

臭素系ダイオキシン類排出実態調査報告書
(平成 14～28 年度)

平成 29 年 3 月
環境省水・大気環境局総務課
ダイオキシン対策室

目 次

略語一覧

1. はじめに	1
2. 臭素系ダイオキシン類に関する基本事項	2
2.1 構造情報	2
2.2 物理化学的性状	6
2.3 毒性	8
2.4 臭素系難燃剤の製造等に関する情報	14
2.5 生成機構	15
3. 臭素系ダイオキシン類に関する排出実態調査	17
3.1 調査目的	17
3.2 調査対象施設	17
3.3 施設工程概要	18
3.4 試料採取方法	32
3.5 測定対象物質	33
3.6 測定方法	34
3.7 検出下限と精度管理	47
4. 排出実態の調査結果の要点と暫定排出インベントリー	54
4.1 排出実態調査結果(発生源)	54
4.2 環境調査結果	60
4.3 臭素化ダイオキシン類の暫定排出インベントリー	70
5. 臭素系ダイオキシン類の排出実態の特徴と今後の課題	79
5.1 臭素系ダイオキシン類の排出実態の特徴	79
5.2 今後の課題	79
引用文献	81
参考資料	84

略語一覧

本報告書に使用した主な略語の説明を以下に示す。

DiBPCDD/Fs (dibromopolychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans)	: ジブロモホルクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	(ジ臭素化塩素化ジオキシン類)
DiBPCDDs (dibromopolychlorinated dibenzo-p-dioxins)	: ジブロモホルクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン /ジベンゾフラン	(ジ臭素化塩素化ダイオキシン類)
DiBPCDFs (dibromopolychlorinated dibenzofurans)	: ジブロモホルクロロジベンゾフラン	(ジ臭素化塩素化ジベンゾフラン類)
HBCDs (hexabromocyclododecanes)	: ヘキサブロモシクロドデカン	(六臭素化シクロドデカン類)
MoBPCDD/Fs (monobromopolychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans)	: モノブロモホルクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン /ジベンゾフラン	(モノ臭素化塩素化ダイオキシン類)
MoBPCDDs (monobromopolychlorinated dibenzo-dioxins)	: モノブロモホルクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	(モノ臭素化塩素化ジオキシン類)
MoBPCDFs (monobromopolychlorinated dibenzofurans)	: モノブロモホルクロロジベンゾフラン	(モノ臭素化塩素化ジベンゾフラン類)
PBBs (polybrominated biphenyls)	: ホリブロモビフェニル	(臭素化ビフェニル類)
PBDD/Fs (polybrominated dibenzo-p-dioxins/furans)	: ホリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン/ジベン ゾフラン	(臭素化ダイオキシン類)
PBDDs (polybrominated dibenzo-p-dioxins)	: ホリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン	(臭素化ジオキシン類)
TeBDDs (tetrabromo dibenzo-p-dioxins)	: テトラブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン	(四臭素化ジオキシン類)
PeBDDs (pentabromo dibenzo-p-dioxins)	: ペンタブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン	(五臭素化ジオキシン類)
HxBDDs (hexabromo dibenzo-p-dioxins)	: ヘキサブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン	(六臭素化ジオキシン類)
HpBDDs (heptabromo dibenzo-p-dioxins)	: ヘプタブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン	(七臭素化ジオキシン類)
OBDD (octabromo dibenzo-p-dioxin)	: オクタブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン	(八臭素化ジオキシン)
PBDFs (polybrominated dibenzofurans)	: ホリブロモジベンゾフラン	(臭素化ジベンゾフラン類)
TeBDFs (tetrabromo dibenzofurans)	: テトラブロモジベンゾフラン	(四臭素化ジベンゾフラン類)
PeBDFs (pentabromo dibenzofurans)	: ペンタブロモジベンゾフラン	(五臭素化ジベンゾフラン類)
HxBDFs (hexabromo dibenzofurans)	: ヘキサブロモジベンゾフラン	(六臭素化ジベンゾフラン類)
HpBDFs (heptabromo dibenzofurans)	: ヘプタブロモジベンゾフラン	(七臭素化ジベンゾフラン類)
OBDF (octabromo dibenzofuran)	: オクタブロモジベンゾフラン	(八臭素化ジベンゾフラン)
PBDEs (polybrominated diphenyl ethers)	: ホリブロモジフェニルエーテル	(臭素化ジフェニルエーテル類)
MoBDEs (monobromo diphenyl ethers)	: モノブロモジフェニルエーテル	(一臭素化ジフェニルエーテル類)
DiBDEs (dibromo diphenyl ethers)	: ジブロモジフェニルエーテル	(二臭素化ジフェニルエーテル類)
TrBDEs (tribromo diphenyl ethers)	: トリブロモジフェニルエーテル	(三臭素化ジフェニルエーテル類)
TeBDEs (tetrabromo diphenyl ethers)	: テトラブロモジフェニルエーテル	(四臭素化ジフェニルエーテル類)
PeBDEs (pentabromo diphenyl ethers)	: ペンタブロモジフェニルエーテル	(五臭素化ジフェニルエーテル類)
HxBDEs (hexabromo diphenyl ethers)	: ヘキサブロモジフェニルエーテル	(六臭素化ジフェニルエーテル類)
HpBDEs (heptabromo diphenyl ethers)	: ヘプタブロモジフェニルエーテル	(七臭素化ジフェニルエーテル類)
OBDEs (octabromo diphenyl ethers)	: オクタブロモジフェニルエーテル	(八臭素化ジフェニルエーテル類)
NoBDEs (nonabromo diphenyl ethers)	: ノナブロモジフェニルエーテル	(九臭素化ジフェニルエーテル類)
DeBDE (decabromo diphenyl ether)	: デカブロモジフェニルエーテル	(十臭素化ジフェニルエーテル)
PBPhs (polybrominated phenols)	: ホリブロモフェノール	(臭素化フェノール類)
MoBPhs (monobromophenols)	: モノブロモフェノール	(一臭素化フェノール類)
DiBPhs (dibromophenols)	: ジブロモフェノール	(二臭素化フェノール類)

TrBPhs (tribromophenols)	: トリブロモフェノール	(三臭素化フェノール類)
TeBPhs (tetrabromophenols)	: テトラブロモフェノール	(四臭素化フェノール類)
PeBPh (pentabromophenol)	: ペンタブロモフェノール	(五臭素化フェノール)
PCBs (polychlorinated biphenyls)	: ホリクロロビフェニル	(塩素化ビフェニル類)
DL-PCBs (dioxin-like polychlorinated biphenyls)	:	(ダイオキシン様塩素化ビフェニル類)
TeCBs (tetrachloro biphenyls)	: テトラクロロビフェニル	(四塩素化ビフェニル類)
PeCBs (pentachloro biphenyls)	: ペンタクロロビフェニル	(五塩素化ビフェニル類)
HxCBs (hexachloro biphenyls)	: ヘキサクロロビフェニル	(六塩素化ビフェニル類)
HpCBs (heptachloro biphenyls)	: ヘプタクロロビフェニル	(七塩素化ビフェニル類)
PCDD/Fs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans)	: ホリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン/ジベンゾフラン	(塩素化ダイオキシン類)
PCDDs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins)	: ホリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	(塩素化ジオキシン類)
TeCDDs (tetrachloro dibenzo-p-dioxins)	: テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	(四塩素化ジオキシン類)
PeCDDs (pentachloro dibenzo-p-dioxins)	: ペンタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	(五塩素化ジオキシン類)
HxCDDs (hexachloro dibenzo-p-dioxins)	: ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	(六塩素化ジオキシン類)
HpCDDs (heptachloro dibenzo-p-dioxins)	: ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	(七塩素化ジオキシン類)
OCDD (octachloro dibenzo-p-dioxin)	: オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	(八塩素化ジオキシン)
PCDFs (polychlorinated dibenzofurans)	: ホリクロロジベンゾフラン	(塩素化ジベンゾフラン類)
TeCDFs (tetrachloro dibenzofurans)	: テトラクロロジベンゾフラン	(四塩素化ジベンゾフラン類)
PeCDFs (pentachloro dibenzofurans)	: ペンタクロロジベンゾフラン	(五塩素化ジベンゾフラン類)
HxCDFs (hexachloro dibenzofurans)	: ヘキサクロロジベンゾフラン	(六塩素化ジベンゾフラン類)
HpCDFs (heptachloro dibenzofurans)	: ヘプタクロロジベンゾフラン	(七塩素化ジベンゾフラン類)
OCDF (octachloro dibenzofuran)	: オクタクロロジベンゾフラン	(八塩素化ジベンゾフラン)
PXDD/Fs (X=Br, Cl) (polyhalogenated dibenzo-p-dioxins/furans)	: ホリハロゲンジベンゾ-パラ-ジオキシン/ジベンゾフラン	(臭素化塩素化ダイオキシン類)
TBBPA (tetrabromo bisphenol A)	: テトラブロモビスフェノール A	(四臭素化ビスフェノール A)
ABS (acrylonitrile butadiene styrene)	: アクリロニトリル, ブタジエン, スチレンの共重合体	
BFRs (brominated flame retardants)	: 臭素系難燃剤	
EI (electron impact)	: 電子衝撃イオン化	
ESI (electrospray ionization)	: エレクトロスプレーイオン化	
GC/MS (gas chromatography / mass spectrometry)	: ガスクロマトグラフ質量分析計	
HRGC/HRMS (high resolution gas chromatography / high resolution mass spectrometry)	: 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計	
IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)	: 国際純正・応用化学連合	
LC/MS/MS (liquid chromatography / tandem mass spectrometry)	: 高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計	
LD50 (Lethal dose 50%)	: 50%[半数]致死量	
LOEL (Lowest observed effect level)	: 無毒性量	
NOAEL (No observed adverse effect level)	: 最小作用量	
POPs (Persistent Organic Pollutants)	: 残留性有機汚染物質	

PS (polyester)	: ポリスチレン樹脂
REPs (relative effect potencies)	: 相対毒性強度
RRF (Relative Response Factor)	: 相対感度係数
RSD (relative standard deviation)	: 相対標準偏差
SARs (structure activity relationships)	: 構造活性相関
SIM (selected ion monitoring)	: 選択イオン検出
TEF (Toxicity Equivalency Factor)	: 毒性等価係数
TEQ (Toxicity Equivalency Quantity)	: 毒性等量(又は毒性当量)
UNEP (United Nations Environment Programme)	: 国連環境計画
WHO (World Health Organization)	: 世界保健機構

1. はじめに

ダイオキシン類には、塩素が置換した塩素化ダイオキシン類(PCDD/Fs)の他、臭素が置換した臭素化ダイオキシン類(PBDD/Fs)や塩素と臭素が置換した臭素化塩素化ダイオキシン類(PXDD/Fs)などがある。1999年に制定されたダイオキシン類対策特別措置法(以下、特措法)¹⁾では、PCDD/Fs及びダイオキシン様塩素化ジフェニル(DL-PCBs)が法的規制の対象物質となっている。このうち、PCDD/FsやDL-PCBsに関しては、1990年代の廃棄物処理法改正や大気汚染防止法改正から、その発生源や環境動態、曝露実態、毒性影響、制御対策などに関する知見が集積されており、上記特措法によって発生源からの大気や水への排出や環境媒体について基準が設定され、さまざまな排出削減方策が講じられてきた特措法により1999年から実施された全国の排出インベントリーの調査結果に基づくと、2014年のダイオキシン類(PCDD/Fs+DL-PCBs)の排出量は、毒性当量(TEQ)換算で121~123 g/年²⁾となっており、約98%の低減が認められている。

一方、PBDD/Fs及びPXDD/Fsを含む‘臭素系ダイオキシン類’については、特措法の附則第2条において、「人の健康に対する影響の程度、その発生過程等に関する調査研究を推進し、その結果に基づき必要な措置を講ずる」との検討規定が設けられている。PBDD/Fsは、1980年代後半に臭素系難燃剤(BFRs)などの製造・加工時の加熱やそれらを含む廃棄物の焼却処理等において発生することが明らかにされた。その毒性は、類似の化学構造を示すPCDD/Fsと同程度であると考えられたことから、臭素系ダイオキシン類の問題は国際的にも重要な検討課題と認識され、世界保健機構(WHO)などの国際機関を中心に情報収集やリスク削減の調査研究が進められてきた。2011年3月には、WHOと国連環境計画(UNEP)により、毒性等価係数(TEF)によるリスク管理の必要性が指摘され、PBDD/FsやPXDD/Fsなどの臭素系ダイオキシン類も従来のダイオキシン類(PCDD/Fs, DL-PCBs)と同等の扱いで国際的に管理すべきことが提案されている³⁾。

国内では、塩素化ダイオキシン類と比較して、臭素系ダイオキシン類の発生源、環境挙動や動態、曝露実態、毒性影響、制御対策などに関する知見が非常に少ない状況であった。このような背景のもと、環境省では、上記の特措法の附則第2条に基づき、2002年から各施設における臭素系ダイオキシン類排出実態を調査してきた。

環境省では、「臭素系ダイオキシン類の排出源情報の収集・整理調査検討会」を設置し、臭素系ダイオキシン類の物理化学性状や毒性、生成機構などに関する既存の情報を収集・整理するとともに、上記の臭素系ダイオキシン類排出実態調査結果をもとに、暫定排出インベントリーを算出した。また、臭素系ダイオキシン類の発生源や排出実態に関する特徴をまとめ、さらなる実態解明や詳細なインベントリーの把握などに向けた今後の課題を検討・整理した。本報告書は、これらの検討結果を同検討会において取りまとめたものである。

2. 臭素系ダイオキシン類に関する基本的事項

2.1 構造情報

臭素系ダイオキシン類とは、PCDD/Fs の塩素が1つ以上臭素に置換したものであり、PCDD/Fs の全ての塩素が臭素に置換したPBDD/Fs、塩素が1つだけ臭素に置換したモノ臭素化塩素化ダイオキシン類(MoBPCDD/Fs)、塩素が2つ臭素に置換したジ臭素化塩素化ダイオキシン類(DiBPCDD/Fs)等の総称である。

PBDD/Fs には、PCDD/Fs と同様に計8種と同族体が存在し、異性体は理論的にPBDDsで75種、PBDFsで135種が存在する。また、2,3,7,8-位置置換異性体は、PBDDsで7種、PBDFsで10種が存在する。表2.1にPBDD/Fsの同族体、異性体数及び分子量を示す。

表 2.1 PBDD/Fs の同族体、異性体数及び分子量

臭素(Br)数	PBDDs			PBDFs		
	同族体名	異性体数	分子量	同族体名	異性体数	分子量
1 (mono)	MoBDDs	2	263.1	MoBDFs	4	247.1
2 (di)	DiBDDs	10	342.0	DiBDFs	16	326.0
3 (tri)	TrBDDs	14	420.9	TrBDFs	28	404.9
4 (tetra)	TeBDDs	22	499.8	TeBDFs	38	483.8
5 (penta)	PeBDDs	14	578.7	PeBDFs	28	562.7
6 (hexa)	HxBDDs	10	657.6	HxBDFs	16	641.6
7 (hepta)	HpBDDs	2	736.5	HpBDFs	4	720.5
8 (octa)	OBDD	1	815.4	OBDF	1	799.4

臭素化塩素化ダイオキシン類(PXDD/Fs) (X=Br, Cl(Br=0を除く))は、MoBPCDD/Fs及びDiBPCDD/Fsを含む全ての臭素化塩素化異性体の総称である。PXDD/Fsには、計36種と同族体が存在し、異性体は理論的にPXDDsで1,625種、PXDFsで3,185種が存在する。2,3,7,8-位置置換異性体は、PXDDsで347種、PXDFsで657種が存在する。PBDD/Fs及びPXDD/Fsの化学構造を図2.1に示す。

次に、PBDD/Fsの発生源として関連のあるBFRsの物質群として、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、臭素化ビフェニル類(PBBs)、テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)、ヘキサブロモシクロデカン(HBCDs)、トリブロモフェノール(TrBPhs)などがある。

主なBFRsの化学構造を図2.2に示す。また、PBDEs、PBBs、TBBPA、HBCDs及びPBPhsの同族体、異性体数及び分子量を表2.2~2.6に示す。

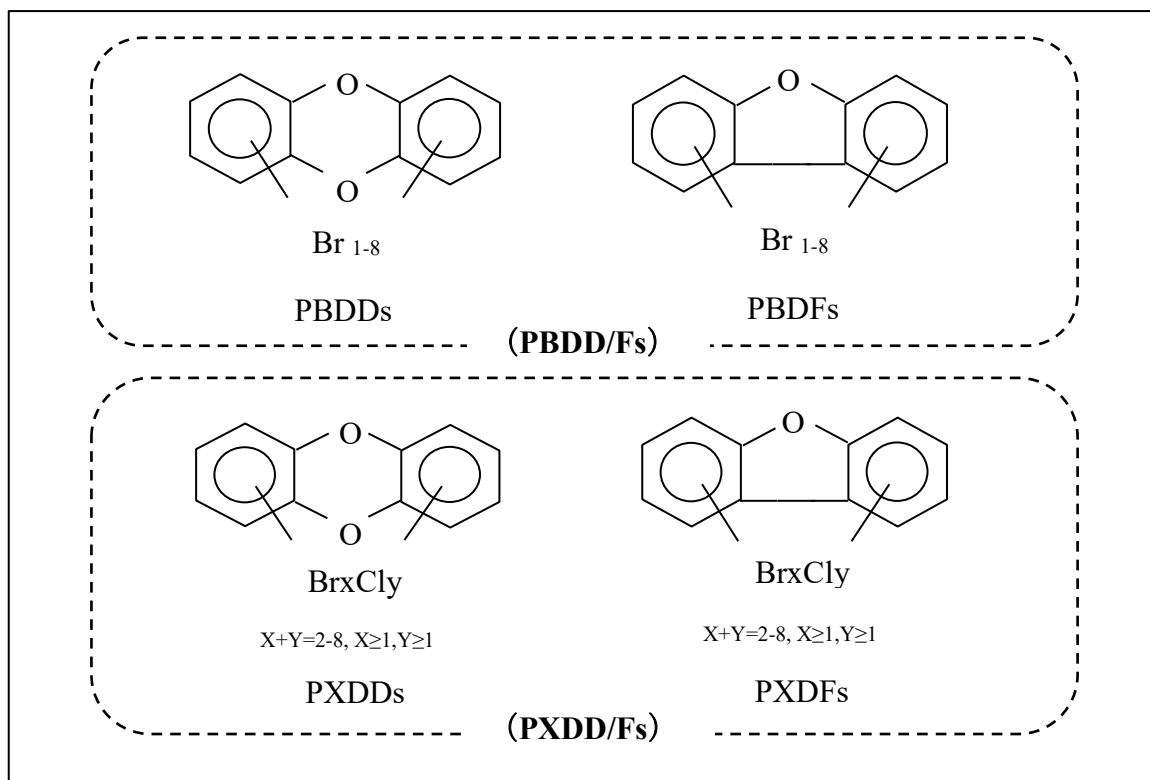


図 2.1 臭素系ダイオキシン類(PBDD/Fs 及び PXDD/Fs)の化学構造

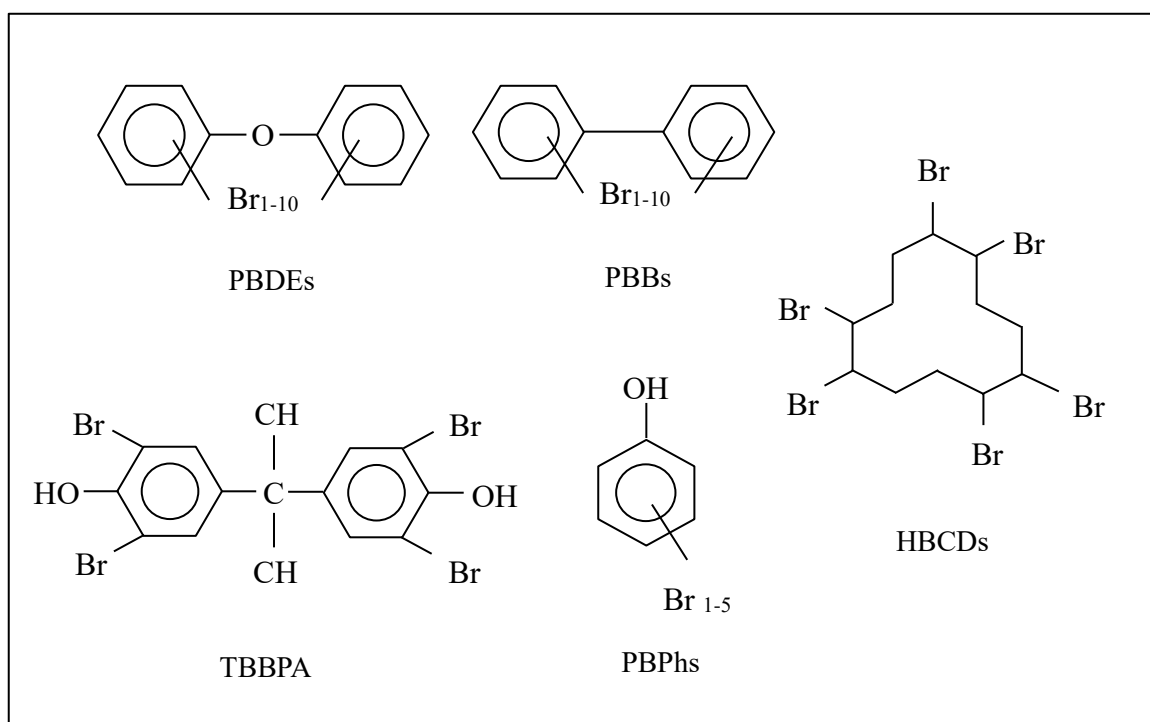


図 2.2 主な BFRs の化学構造

表 2.2 PBDEs の同族体, 異性体数及び分子量

臭素(Br)数	PBDEs		
	同族体名	異性体数	分子量
1 (mono)	MoBDEs	3	249.1
2 (di)	DiBDEs	12	328.0
3 (tri)	TrBDEs	24	406.9
4 (tetra)	TeBDEs	42	485.8
5 (penta)	PeBDEs	46	564.7
6 (hexa)	HxBDEs	42	643.6
7 (hepta)	HpBDEs	24	722.5
8 (octa)	OBDEs	12	801.4
9 (nona)	NoBDEs	3	880.3
10 (deca)	DeBDE	1	959.2

表 2.3 PBBs の同族体, 異性体数及び分子量

臭素(Br)数	PBBs		
	同族体名	異性体数	分子量
1 (mono)	MoBBs	3	233.1
2 (di)	DiBBs	12	312.0
3 (tri)	TrBBs	24	390.9
4 (tetra)	TeBBs	42	469.8
5 (penta)	PeBBs	46	548.7
6 (hexa)	HxBBs	42	627.6
7 (hepta)	HpBBs	24	706.5
8 (octa)	OBBs	12	785.4
9 (nona)	NoBBs	3	864.3
10 (deca)	DeBB	1	943.2

表 2.4 TBBPA の分子量

臭素(Br)数	TBBPA
	分子量
4 (tetra)	543.9

表 2.5 HBCDs の異性体数及び分子量

臭素(Br)数	HBCDs	
	異性体数	分子量
6 (hexa)	16	641.7

表 2.6 PBPhs の同族体, 異性体数及び分子量

臭素(Br)数	PBPhs		
	同族体名	異性体数	分子量
1 (mono)	MoBPhs	3	173.0
2 (di)	DiBPhs	6	251.9
3 (tri)	TrBPhs	6	330.8
4 (tetra)	TeBPhs	3	408.7
5 (penta)	PeBPh	1	488.6

図 2.2 の化学構造をみると、芳香族炭化水素骨格に水酸基、臭素原子、エーテル結合などを有しており、これらの化学構造から臭素系ダイオキシン類の生成に関する前駆体として考えられている。これらの BFRs の製造やそれらを使用した製品製造工程、それらを処分する工程では、臭素系ダイオキシン類の生成に深く関与していることが予測され、我が国では臭素系ダイオキシン類の排出実態調査において BFRs も測定している。

2.2 物理化学的性状

臭素系ダイオキシン類は、一般的に PCDD/Fs と同様に水溶性が低く、脂肪、油、有機溶剤には溶けやすい。一方で、同じハロゲン化数の PCDD/Fs と比較して、分子量が大きく、融点は高く、蒸気圧は低く、粒子吸着性が高くなる性質をもつ。PBDD/Fs の主な物理化学的性状を表 2.7 に示す。

表 2.7 PBDD/Fs の物理化学的性状^{4), 5)}

化合物名	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度 [log S](mol/L)	飽和蒸気圧 Pa(25°C)	オクタノール/分 配係数[log Kow]	吸着係数 [log Koc] (mol/L)
1-MoBDD	104-106 ⁴⁾	338.2 ⁴⁾		3.5×10^{-3} ⁴⁾	3.73 ⁵⁾	
2-MoBDD	93-94.5 ⁴⁾	338.2 ⁴⁾	-6.12 ⁴⁾	4.0×10^{-3} ⁴⁾	5.62 ⁴⁾	4.39 ⁴⁾
1,6-DiBDD	207 ⁴⁾	375 ⁴⁾		1.5×10^{-4} ⁴⁾	3.79-6.12 ⁵⁾	
2,3-DiBDD	157.2-158 ⁴⁾	375 ⁴⁾	-6.90 ⁴⁾	1.6×10^{-4} ⁴⁾	6.25 ⁴⁾	4.74 ⁴⁾
2,7-DiBDD	174-176 ⁴⁾ 193-194 ⁴⁾	375 ⁴⁾		1.5×10^{-4} ⁴⁾	5.18 ⁴⁾	
2,8-DiBDD	149.5-151 ⁴⁾	375 ⁴⁾		1.7×10^{-4} ⁴⁾	5.03 ⁵⁾	
3,7-DiBDD			-7.24, -7.99 ⁴⁾		6.53, 7.14 ⁴⁾	4.89, 5.22 ⁴⁾
1,2,3,4-TeBDD	227(179-255) ⁵⁾	406(386-427) ⁵⁾		6×10^{-7} ⁴⁾	6.00 ⁵⁾	
2,3,7,8-TeBDD	334-336 ⁴⁾	438.3 ⁴⁾	-8.72, -9.45 ⁴⁾	6.4×10^{-7} ⁴⁾	7.74, 6.50, 7.73 ⁴⁾	5.54 ⁴⁾
1,2,3,7,8-PeBDD	263(193-331) ⁵⁾	425(398-458) ⁵⁾	-10.89 ⁴⁾	1.4×10^{-8} ⁵⁾	8.32 ⁴⁾	5.87 ⁴⁾
1,2,3,6,7,8-HxBDD	285(207-350) ⁵⁾	465(446-489) ⁵⁾		7.8×10^{-10} ⁵⁾	7.55 ⁵⁾	
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	305(222-371) ⁵⁾	477(446-519) ⁵⁾		3.9×10^{-11} ⁵⁾	9.50 ⁴⁾ , 8.38 ⁵⁾	6.50 ⁴⁾
OBDD	376 ⁴⁾	523.2 ⁴⁾	-11.69 ⁴⁾	4.1×10^{-11} ⁴⁾ 9.3×10^{-16} ⁴⁾	10.08 ⁴⁾ , 8.52 ⁵⁾	6.82 ⁴⁾
MoBDF						4.08 ⁴⁾
2-MoBDF	103(82.5-120) ⁵⁾	316(285-333) ⁵⁾	-5.42 ⁴⁾	8.5×10^{-3} ⁵⁾	5.05 ⁴⁾	
DiBDF					5.58-6.09 ⁴⁾	
2,7-DiBDF	123(69.6-164) ⁵⁾	343(321-370) ⁵⁾	-6.25 ⁴⁾	2.0×10^{-4} ⁵⁾	5.95 ⁴⁾	4.47 ⁴⁾
3,7-DiBDF	123(69.5-167) ⁵⁾	343(321-370) ⁵⁾		2.1×10^{-4} ⁵⁾	4.35 ⁵⁾	
TriBDF					6.49-6.79	
1,2,8/2,3,8-TrBDF	144-148 ⁴⁾		-7.26 ⁴⁾		6.55 ⁴⁾	4.90 ⁴⁾
TeBDF					7.72-8.72 ⁴⁾	
1,2,3,4-TrBDF	193(182-204) ⁵⁾	368(367-370) ⁵⁾		4.0×10^{-6} ⁵⁾	5.13 ⁵⁾	
1,2,7,8-TrBDF	240.5-242 ⁴⁾	392(372-425) ⁵⁾		2.4×10^{-6} ⁵⁾	6.20 ⁴⁾	
2,3,7,8-TeBDF	301-302 ⁴⁾	397(374-431) ⁵⁾	-7.99 ⁴⁾	1.2×10^{-6} ⁵⁾	7.14, 5.98 ⁴⁾	5.22 ⁴⁾
2,3,4,6-TeBDF	203(200-207) ⁵⁾	375(372-378) ⁵⁾	-7.99 ⁴⁾	1.0×10^{-6} ⁵⁾	7.14 ⁴⁾	5.22 ⁴⁾
1,2,3,7,8-PeBDF					7.04, 7.56 ⁴⁾	
2,3,4,7,8-PeBDF	219(195-249) ⁵⁾	420(397-462) ⁵⁾	-8.71 ⁴⁾	2.0×10^{-7} ⁵⁾	7.73 ⁴⁾	5.54 ⁴⁾
2,3,4,6,7,8-HxBDF	255(225-285) ⁵⁾	456(422-491) ⁵⁾	-9.43 ⁴⁾		8.31 ⁴⁾	5.86 ⁴⁾
1,2,3,4,6,7-HxBDF	232(209-262) ⁵⁾	470(428-492) ⁵⁾		5.6×10^{-8} ⁵⁾	7.12 ⁵⁾	
1,2,3,4,6,8-HxBDF	255(225-285) ⁵⁾	456(422-491) ⁵⁾		1.3×10^{-8} ⁵⁾	7.13 ⁵⁾	
1,2,3,4,7,8-HxBDF	237(209-277) ⁵⁾	463(405-492) ⁵⁾		3.3×10^{-8} ⁵⁾	7.10 ⁵⁾	
1,2,3,6,7,8-HxBDF	234(209-267) ⁵⁾	467(417-492) ⁵⁾		3.3×10^{-8} ⁵⁾	7.08 ⁵⁾	
1,2,3,4,6,7,8- HpBDF	250(222-306) ⁵⁾	497(453-523) ⁵⁾		9×10^{-11} ⁴⁾	7.88 ⁵⁾	
1,2,3,4,6,7,9- HpBDF	257(222-293) ⁵⁾	489(462-516) ⁵⁾		5.2×10^{-10} ⁵⁾	7.36 ⁵⁾	
1,2,3,4,6,8,9- HpBDF	270(222-318) ⁵⁾	479(442-516) ⁵⁾		2.2×10^{-10} ⁵⁾	7.36 ⁵⁾	
OBDF	298(238-349) ⁵⁾	517(497-554) ⁵⁾		5.3×10^{-11} ⁵⁾	8.52 ⁵⁾	

次に、PBDEs, TBBPA, HBCDs 及び PBPhs の物理化学的性質を表 2.8~2.11 に示す。

表 2.8 PBDEs の物理化学的性質^{5), 6), 7)}

化合物名 (#:IUPAC No.)	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度[mg/L] (25°C)	飽和蒸気圧 Pa(25°C)	オクタノール/分配 係数[log Kow]
2-MoBDE(#1)				0.163 ⁶⁾	
4-MoBDE(#3)	53.3 ⁵⁾	302 ⁵⁾		0.128 ⁶⁾	4.16 ⁵⁾
4,4'-DiBDE(#15)	56 ⁶⁾	328 ⁵⁾	0.13 ⁶⁾	1.73 × 10 ⁻² ⁶⁾ 9.84 × 10 ⁻³ ⁶⁾ 2.00 × 10 ⁻² ⁶⁾	5.86 ⁶⁾ 5.74 ⁶⁾ 5.55 ⁶⁾
2,4,4'-TrBDE(#28)	64 ⁶⁾	346 ⁵⁾	0.07 ⁶⁾	2.19 × 10 ⁻³ ⁶⁾ 1.57 × 10 ⁻³ ⁶⁾	5.94 ⁶⁾ 5.98 ⁶⁾
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	80.5 ⁶⁾	373 ⁵⁾	0.001-0.002 ⁶⁾	2.50 × 10 ⁻⁴ ⁶⁾ 1.86 × 10 ⁻⁴ ⁶⁾ 2.15 × 10 ⁻⁴ ⁶⁾	6.01-6.77 ⁶⁾
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	92.3 ⁶⁾	391 ⁵⁾	9 × 10 ⁻⁷ -8 × 10 ⁻⁵ ⁶⁾ 0.006 ⁶⁾	6.82 × 10 ⁻⁵ ⁶⁾ 1.76 × 10 ⁻⁵ ⁶⁾ 3.63 × 10 ⁻⁵ ⁶⁾	6.53-7.66 ⁶⁾ 7.32 ⁶⁾ 7.21 ⁶⁾ 7.13 ⁶⁾ 7.66 ⁶⁾
2,2',4,4',6-PeBDE(#100)	98 ⁶⁾	398 ⁵⁾	0.009 ⁶⁾	2.86 × 10 ⁻⁵ ⁶⁾ 3.68 × 10 ⁻⁵ ⁶⁾	7.24 ⁶⁾ 6.86 ⁶⁾
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)	183 ⁶⁾	422 ⁵⁾	0.001 ⁶⁾ 0.0009 ⁶⁾	5.80 × 10 ⁻⁶ ⁶⁾ 2.09 × 10 ⁻⁶ ⁶⁾ 8.87 × 10 ⁻⁶ ⁶⁾	7.9 ⁶⁾ 7.83 ⁶⁾ 7.62 ⁶⁾
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	143 ⁶⁾	424 ⁵⁾	0.001 ⁶⁾ 0.0009 ⁶⁾	3.80 × 10 ⁻⁶ ⁶⁾	7.82 ⁶⁾ 7.39 ⁶⁾
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	211-238 ⁵⁾	461 ⁵⁾	0.002 ⁶⁾ 0.0015 ⁶⁾	4.68 × 10 ⁻⁷ ⁶⁾	8.27 ⁶⁾
DeBDE(#209)	300-310 ⁶⁾	>320 分解 ⁶⁾ 290-306 ⁷⁾ (製品)	<0.0001 ⁶⁾	4.63 × 10 ⁻⁶ ⁶⁾	6.27 ⁶⁾

表 2.9 TBBPA の物理化学的性質⁸⁾

化合物名	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度[mg/L] (25°C)	飽和蒸気圧 Pa(25°C)	オクタノール/分配 係数[log Kow]
TBBPA	178 ⁸⁾ 181-182 ⁸⁾	200-300 ⁸⁾ 分解	pH5 0.148 ⁸⁾ pH7 1.26 ⁸⁾ pH9 2.34 ⁸⁾ pure water 0.24 ⁸⁾	6.24 × 10 ⁻⁶ ⁸⁾	5.90 ⁸⁾

表 2.10 HBCDs の物理化学的性質⁹⁾

化合物名	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度[mg/L](20°C)	飽和蒸気圧 Pa(21°C)	オクタノール/分配 係数[log Kow]
HBCDs		>190 分解 ⁹⁾	0.066(α, β, γ の総和) ⁹⁾	6.3 × 10 ⁻⁵ ⁹⁾	5.62 ⁹⁾
αHBCDs	179-181 ⁹⁾		0.0488 ⁹⁾		5.07 ± 0.09 ⁹⁾
βHBCDs	170-172 ⁹⁾		0.0147 ⁹⁾		5.12 ± 0.09 ⁹⁾
γHBCDs	207-209 ⁹⁾		0.0021 ⁹⁾		5.47 ± 0.10 ⁹⁾

表 2.11 PBPhs の物理化学的性質^{5),10)}

化合物名	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度 (mg/L) (25°C)	蒸気圧 [mmHg] (25°C)	オクタノール/分配 係数[log Kow]
2-MoBPh	5.6 ¹⁰⁾	194.5 ¹⁰⁾	2230 ¹⁰⁾	3.7×10 ^{-2 10)}	2.35 ¹⁰⁾
3-MoBPh	33 ¹⁰⁾	236.5 ¹⁰⁾	23000 ¹⁰⁾	3.7×10 ^{-2 10)}	2.63 ¹⁰⁾
4-MoBPh	66.4 ¹⁰⁾	238 ¹⁰⁾	14000 ¹⁰⁾	1.17×10 ^{-2 10)}	2.59 ¹⁰⁾
2,3-DiBPh			135 ¹⁰⁾	1.34×10 ^{-3 10)}	3.29 ¹⁰⁾
2,4-DiBPh	38 ¹⁰⁾	238.5 ¹⁰⁾	1900 ¹⁰⁾	1.34×10 ^{-3 10)}	3.22 ¹⁰⁾
2,5-DiBPh	68.1 (53.8-79.0) ⁵⁾	265 (254-273) ⁵⁾	135 ¹⁰⁾	1.34×10 ^{-3 10)}	3.29 ¹⁰⁾
2,6-DiBPh	56.5 ¹⁰⁾	255 ¹⁰⁾	119 ¹⁰⁾	1.34×10 ^{-3 10)}	3.36 ¹⁰⁾
3,4-DiBPh	74.8 (71.3-81.4) ⁵⁾	270 (255-285) ⁵⁾	135 ¹⁰⁾	1.34×10 ^{-3 10)}	3.29 ¹⁰⁾
3,5-DiBPh	81 ¹⁰⁾	274 ¹⁰⁾	135 ¹⁰⁾	1.34×10 ^{-3 10)}	3.29 ¹⁰⁾
2,3,6-TrBPh	104 ⁵⁾	286 ⁵⁾			3.22 ⁵⁾
2,4,5-TrBPh	103 ⁵⁾	294 ⁵⁾			3.57 ⁵⁾
2,4,6-TrBPh	95.5 ¹⁰⁾	286 ¹⁰⁾	70 ¹⁰⁾	3.03×10 ^{-4 10)}	4.13 ¹⁰⁾
2,3,4,6-TeBPh	113.5 ¹⁰⁾	323 (275-349) ⁵⁾	1.98 ¹⁰⁾	6.70×10 ^{-6 10)}	5.07 ¹⁰⁾
PeBPh	229.5 ¹⁰⁾	352 ⁵⁾	0.0261 ¹⁰⁾	3.85×10 ^{-7 10)}	5.96 ¹⁰⁾

2.3 毒性

2.3.1 WHO 環境保健クライテリアに整理された一般毒性⁴⁾

1998 年に WHO より出版された環境保健クライテリア 205 (PBDD/Fs) による毒性について、以下に概要を示す。

(1) 急性毒性

Wistar 系ラットに、2,3,7,8-TeBDD を単回経口投与すると、LD₅₀ (28 日の観察期間) は、雌では約 100 µg/kg-体重、雄では約 300 µg/kg-体重であった。

Sprague-Dawley 系ラットに、2,3,7,8-TeBDD 及び 2,3,7,8-TeBDF を単回経口投与すると、LD₅₀ (28 日の観察期間) は、>500 µg/kg-体重であった。

モルモットにおいて、等モル用量の 2,3,7,8-TeBDF 及び 2,3,7,8-TeCDF を投与すると、同程度の死亡率を示した。

2,3,7,8-TeCDD と 2,3,7,8-TeCDF と同様に、2,3,7,8-TeBDD と 2,3,7,8-TeBDF も、種や系統によって大きな感受性の差があり、モルモットはラットと比較して感受性が高い。

(2) 生殖毒性

雄の Wistar 系ラットに、2,3,7,8-TeBDD を単回経口投与すると、28 日後、精巣/体重比の用量依存性の増大が 300 µg/kg-体重以上で認められ、体重増は用量依存的に抑制されたが、体重減少は見られなかった。

Wistar 系ラットに、2,3,7,8-TeBDD を 13 週間、毎日経口投与すると、精巣における造精機能の低下及び精巣上体における欠陥あるいは壊死した精母細胞が、3 又は 10 µg/kg-体重で認められた。10 µg/kg-体重/日を投与した場合には重度の作用が観察され、1 µg/kg-体重/日を投与した場合には中程度の作用が観察され、最小無毒性量 (NOAEL) は、0.1 µg/kg-体重/日であった。

(3) 発生毒性

妊娠9日目のNMRIマウスに、2,3,7,8-TeBDD又は2,3,7,8-TeCDDを5~90 µg/kg-体重、単回皮下投与し、母体毒性と胎仔毒性について妊娠18日目に評価すると、投与量に依存して、口蓋裂の発生数及び口蓋裂の生じた腹数が有意に増加した。等モル量で比較すると、口蓋裂を誘発する2,3,7,8-TeBDDの効力は、2,3,7,8-TeCDDの0.6であった。

妊娠10日目のC57BL/6Nマウスに、2,3,7,8-TeBDDを0~192 µg/kg-体重、2,3,7,8-TeBDF、1,2,3,7,8-PeBDF及び2,3,4,7,8-PeBDFを0~4,000 µg/kg-体重、単回経口投与し、妊娠18日目に屠殺して催奇形性作用を観察すると、水腎症及び口蓋裂の最小影響量(LOELs)は、2,3,7,8-TeBDDは3と48、2,3,7,8-TeBDFは25と200、2,3,4,7,8-PeBDFは400と2,400、1,2,3,7,8-PeBDFは500と3,000~4,000 µg/kg-体重であった。母親への投与が行われた仔において、等モル量で比較すると2,3,7,8-TeBDDと2,3,7,8-TeCDDは水腎症の誘発において、ほぼ同じ効力であった。

(4) 免疫毒性

ラットに、2,3,7,8-TeBDD、いくつかのPBDDs及びPXDDsを10 µg/kg-体重以上で単回曝露、2,3,7,8-TeBDDを3カ月間、毎日1 µg/kg-体重以上で亜慢性曝露すると、用量依存性の胸腺重量低下、胸腺の委縮及びリンパ組織の委縮が観察された。胸腺萎縮能における効力の強い順は、2,3-Br-7,8-DiCDD > 2,3,7,8-TeCDD / 2,3,7,8-TeBDD / 2-Br-3,7,8-TrCDD > 1,2,3,7,8-PeBDD > 1,2,4,7,8-PeBDD > 1,3,7,8-TeBDDの順であった。

マーモセットサルに、2,3,7,8-TeBDDを30 ng/kg-体重、単回皮下投与すると、静脈中のTヘルパ一誘導因子サブグループの比率及び絶対数が有意に低下し、B細胞数の低下も観察された。2,3,7,8-TeCDDの場合は、10 ng/kg-体重以上の投与量になると明らかな用量依存性が認められた。

等モル数で比較すると、ラットとサルにおける2,3,7,8-TeBDDの効力は、2,3,7,8-TeCDDの効力に似ていると結論された。

(5) 半減期

数種のPBDD/FsとPXDDsについてラットの諸組織と糞便における半減期が算出され、それらの値は、1日(全身からの1,2,7,8-TeBDF)と99日(肝臓からの2,3,4,7,8-PeCDF)の範囲であった。肝臓、糞便及び脂肪組織における2,3,7,8-TeBDDの推定半減期は、それぞれ17、18及び58日であり、肝臓と糞便は、2,3,7,8-TeCDDの報告されている値と同じであったが、脂肪組織は2倍以上高かった。

ヒトについて算出された半減期は、ラットについての半減期よりかなり長く2,3,7,8-TeBDDは、3~11年(平均5.9年)、2,3,7,8-TeBDFは、1~2年(平均1.5年)と推定されている。

2.3.2 WHO-UNEP 専門家会合の総説³⁾

次に、2013年に発表されたWHO-UNEP 専門家会合の総説「TOXICOLOGICAL SCIENCES 133(2), 197-208(2013)」により、PBDD/Fs及びDL-PBBsにおけるダイオキシン様毒性に関する知見を紹介する。

(1) 哺乳類及び魚類における毒性影響

PBDD/Fs及びPBBsのヒトの健康リスク評価及び生態毒性リスク評価を行うに際して、哺乳類のTEF値と鳥類及び魚類のTEF値を区別したWHO-TEF(1998)と同様の手法を用いた。大部分

のデータは哺乳類の個体及び試験管内試験を用いた研究である。魚類に関するデータは数少ないが利用できる。しかし、鳥類を用いた実験モデルデータは不十分と結論されている。

1) 哺乳類モデルにおける構造-活性相関

PCDD/Fs との構造活性相関(SARs)は、環境汚染物質の中で最もよく調べられたもので、ヒトの組織を含む広範な生体内外システムの毒性影響指標(エンドポイント)に対して SARs がまとめられている。2,3,7,8-臭素置換体にもこの SARs が適合できると考えられている。

2) 哺乳類モデルにおける毒性発現と強度

2,3,7,8-臭素置換体の毒性発現は、2,3,7,8-TeCDD と同様に Ah レセプターに依存して引き起こされる。WHO-UNEP 評価において、文献を再調査して PBDD/Fs 及び DL-PBBs の REPs(REPs とは、2,3,7,8-TeCDD に対する相対毒性強度)を求め、それらの塩素化異性体と比較した。図 2.3 は、生体内外の研究データから集積した臭素化化合物の REPs 範囲を示す。また、ニジマスの胚発達異常をエンドポイントとした研究で測定された塩素化化合物と比較した REPs の数値範囲を表 2.12(モル基準で計算)に示す。一般に、塩素化及び臭素化異性体の REPs 範囲には、わずかな差異があるが、毒性の高い異性体では範囲に重なりがある。最も差があったのは、PBB(#77) と PCB(#77)であり、前者は後者より毒性が著しく高かった。モノオルソ DL-PBBs のデータは少なく、塩素化異性体と比較してその REPs 範囲の定量的評価はできないが、SARs がその塩素化類似体と同等である可能性を示唆していた。

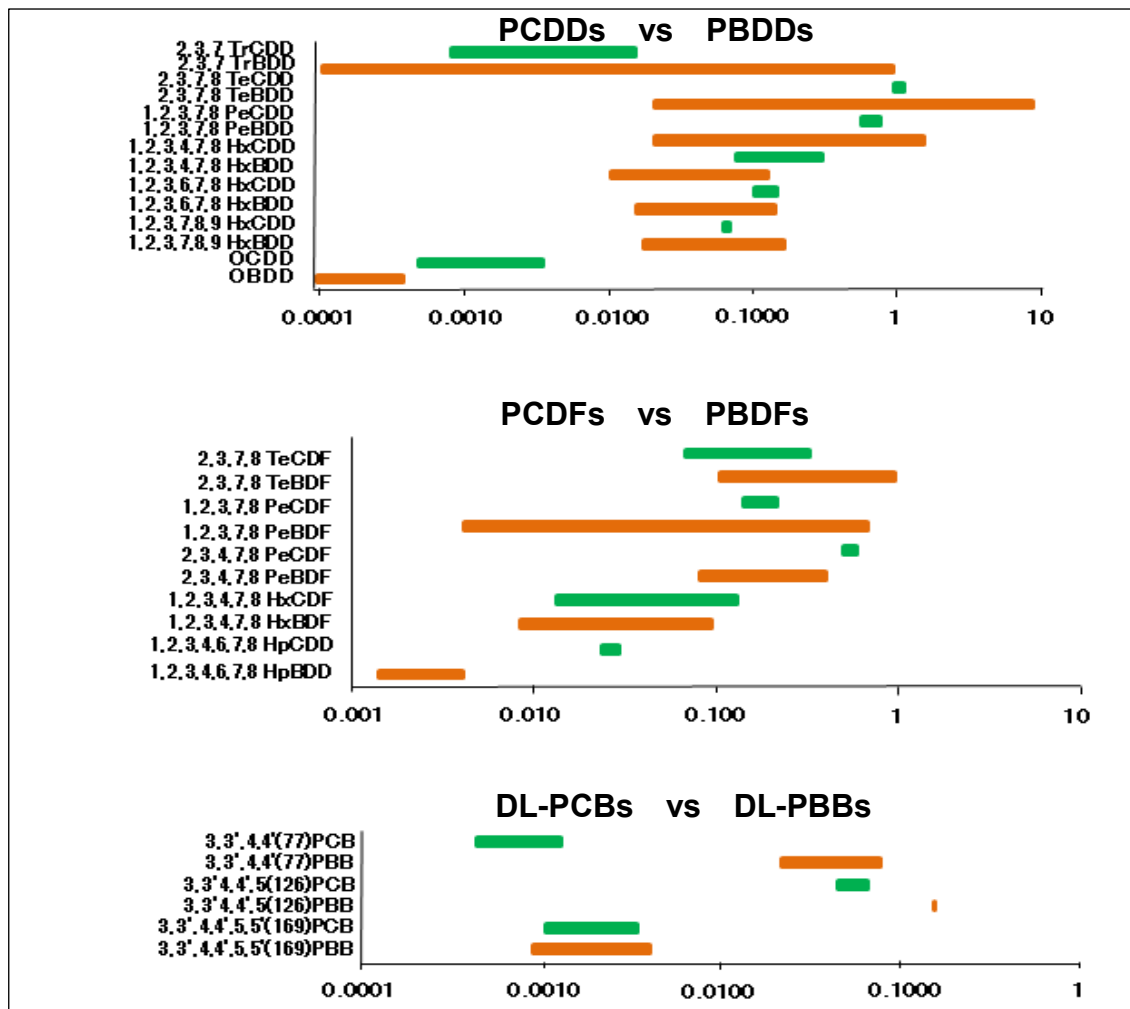


図 2.3 個体及び試験管内試験を用いた研究により蓄積された PXDD/Fs 及び DL-PXBs の REPs (塩素化合物を緑色棒、臭素化合物を褐色棒で示す。)

表 2.12 異なる系統のニジマス a, b の幼生死亡の原因としての PXDD/Fs
及び DL-PXB の REPs 比較

異性体	REPs 塩素化異性体	REPs 臭素化異性体	マスの系統
PXDD			
2,3,7		0.017 ^c	Erwin
		0.018 ^c	McConoughy
1,3,7,8		0.013 ^c	Erwin
2,3,7,8	1 ^d		Shasta
	1 ^e	2.54 ^c	Arlee
	1 ^d	2.22 ^c	Erwin
	1 ^d	1.90 ^c	Eagle Lake
		1.14 ^c	Eagle Lake
1,2,3,7,8	0.730 ^c	0.082 ^c	Arlee
		0.140 ^c	Eagle Lake
1,2,3,4,7,8	0.319 ^c	0.009 ^c	Arlee
1,2,3,6,7,8	0.024 ^d		Shasta
1,2,3,4,6,7,8	0.002 ^d		Shasta
PXDF			
2,3,7,8	0.028 ^c	0.250 ^c	Erwin
1,2,3,7,8	0.034 ^c	0.041 ^c	Erwin
2,3,4,7,8	0.359 ^c	0.071 ^c	Erwin
1,2,3,4,7,8	0.280 ^c	0.002 ^c	Erwin
DL-PXB			
3,3',4,4' (77)	0.0002 ^e	0.002 ^c	Erwin
		0.001 ^c	Eagle Lake
		0.001 ^c	Shasta
		0.002 ^c	Arlee
3,4,4',5 (81)	0.001 ^d		Eagle Lake
3,3',4,4',5 (126)	0.005 ^{e,f}		Arlee
3,3',4,4',5,5' (169)	0.00004 ^d		Erwin
		0.0001 ^c	Arlee

a. ブルーサック症候群に酷似し、卵黄嚢浮腫、心膜浮腫、多発性出血、頭蓋顔面奇形、及び死亡前成長遅延に特徴付けられる初期生活段階の 2,3,7,8-TeCDD 類似評価項目が、本表に示す全ての異性体について成長の幼生段階を通じて観察された。

b. PBDD/Fs, DL-PBBs, PCDD/Fs 又は DL-PCBs 異性体の LD₅₀ に対する 2,3,7,8-TeCDD の LD₅₀ (pmol/g egg) の比として計算した。

c. Hornung *et al.* (1996a).

d. Zabel *et al.* (1995a).

e. Walker and Peterson (1991).

f. レイクトラウトにおける幼生死亡原因の PCB126 の REPs は 0.0030 (Zabel *et al.*, 1995c)

3) 哺乳類モデルにおける毒性

PBDD/Fs の個体を用いた毒性は、げっ歯類において、胸腺、体重及び肝臓に対して、2,3,7,8-TeBDD は 2,3,7,8-TeCDD と比較して明らかに大きな毒性影響が観察される一方、水腎症や口蓋裂などの催奇性影響は、2,3,7,8-TeCDD と同一である。

経口、腹腔内及び皮下投与では、げっ歯類における 2,3,7,8-TeBDD の毒性強度は、2,3,7,8-TeCDD と同じ用量範囲にある。体重増加の減少及び胸腺萎縮における PBDDs の REPs は、2,3,7,8-TeBDD > 1,2,3,7,8-PeBDD > 1,2,4,7,8-PeBDD > 1,3,7,8-TeBDD の順で塩素化異性体に類似していた。

マウスでは、2,3,7,8-TeBDD / 2,3,7,8-TeBDF / 1,2,3,7,8-PeBDF 及び 2,3,4,7,8-PeBDF の催奇性の REPs は同族体グループ間で異なっていたが、臭素化及び塩素化異性体間では類似していた。肝臓、肺及び皮膚における 2,3,7,8-TeBDD の CYP1A1 誘導の REPs は、2,3,7,8-TeCDD と比較して 0.03~0.15 の範囲にあった。

2,3,7,8-TeCDD 又は 2,3,7,8-TeBDD は、免疫学的エンドポイント(胸腺重量、脾臓重量など)について、ほぼ同一の毒性強度であった。子宮内及び授乳により TeCDDs 又は TeBDDs に曝露したマウスは、恐怖記憶試験にほぼ等しい対応を示し、TeCDDs 及び TeBDDs の両者が記憶及び情動を阻害することを示す。

これらの広範囲な実験から、32 の異なる個体及び試験管内試験を用いた 2,3,7,8-TeBDD の REPs の平均値は 10.2(中央値: 0.64, 最小: 0.02, 最大: 8.45)であった。2,3,7,8-TeCDD と比較して、大きい差異が 2,3,7,8-TeBDD の研究データにおいて観察されたが、2,3,7,8-TeBDD の REPs の平均及び中央値は、2,3,7,8-TeCDD に類似していることから、暫定手法として、両異性体に同様の(TEF = 1)を用いることが妥当とされた。

4) 魚類モデルにおける毒性

異なる系統のニジマスの幼生を用いた試験管内試験により、PBDD/Fs 及び DL-PBBs 異性体の REPs が検討されている。観察された毒性エンドポイントは、卵黄嚢浮腫、心膜浮腫、出血、頭蓋顔面奇形及び死亡前の成長遅延であった。表 2.12 は、ニジマスにおける幼生死亡に基づいた PCDD/Fs 及び DL-PCBs と PBDD/Fs 及び DL-PBBs の魚類特定な REPs を示す。表 2.12 に示す REPs は哺乳類でみられた傾向と明らかに異なっている。また、PBDD/Fs 及び DL-PBBs の SARs は塩素化異性体と異なる可能性があることから、一般的な魚類毒性について塩素化異性体の TEF の臭素化異性体への適用は推奨されていない。

5) PBDDs, PBDFs, DL-PBBs 及びそれらの塩素化異性体の混合物の複合作用

PBDD/Fs 及び DL-PBBs の混合物の複合作用の魚類の胚の致死影響に関して、4 つの混合物の組み合わせの試験が行われた(2,3,7,8-TeBDD / 1,2,3,7,8-PeBDD, 2,3,7,8-TeBDD / 1,2,3,7,8-PeBDF, 1,2,3,7,8-PeBDD / 2,3,4,7,8-PeBDF 及び 3,3',4,4'-TeBB / 2,3,4,7,8-PeBDF)。結果は、全ての場合、複合作用は加算的で、同じ稚魚のバイオアッセイにおける塩素化異性体の組について行われた観察と同等であった。

(2) 反応速度論及び代謝

1) 吸収

2,3,7,8-TeBDD 及び 2,3,7,8-TeBDF の胃腸、肺及び皮膚からの摂取は、塩素化及び臭素化異性体間で大きな違いがない。

2) 組織分布

PBDD/Fs は、主に肝臓及び脂肪組織内に保持され、2,3,7,8-TeBDD 及び 2,3,7,8-TeCDD と同様に、組織間分布は用量に依存している。また、皮膚吸収後の差異では、2,3,7,8-TeBDD の方がより脂肪親和性及び分子の大きさの両方に起因している。

3) 代謝

2,3,7,8-TeCDD と同様に、げっ歯類において 2,3,7,8-TeBDD の消失は比較的遅い。モノ-及びジ-ヒドロキシ代謝物への代謝的変換は両異性体で起こっているが、酸素架橋開裂は 2,3,7,8-TeCDD の方が優先的に現れる。

4) 消失と排泄

ラットの肝臓、脂肪及び全身における 2,3,7,8-TeBDD の消失半減期は、それぞれ 15~25 日、40~55 日及び 15~20 日であった。消失速度は、げっ歯類中 2,3,7,8-TeCDD について報告されている速度と同等であった。

ヒトの血液における 2,3,7,8-TeBDD 及び 2,3,7,8-TeBDF の消失半減期は、それぞれ 2.9~10 (平均値 5.9) 年及び 1.1~1.9 (平均値 1.5) 年と報告されている。したがって、ヒトにおいて 2,3,7,8-TeBDD の消失半減期は、2,3,7,8-TeCDD (5~11 年) と同等と推定されている。

(3) TEF

WHO は、臭素化及び塩素化 2,3,7,8-置換異性体が同様な影響があると結論付けた。

PCDD/Fs 及び幾つかのノンオルソ DL-PCBs と同様に臭素化異性体は、免疫抑制、酵素誘導、甲状腺ホルモン、ビタミン A 摂動、抗エストロゲン性、催奇性及び神経行動障害などで同等の毒性影響を示し、これらの影響は、2,3,7,8-塩素置換異性体と同様の低用量で見られており、2,3,7,8-臭素置換異性体の同等な効力を示している。塩素化及び臭素化異性体間の REPs 範囲には差異があり、DL-PBBs は DL-PCBs と著しく異なるものの、2,3,7,8-臭素置換異性体の REPs は哺乳類において対応する塩素化異性体とほぼ同等であることから、PBDD/Fs 及びノンオルソ DL-PBBs に関する哺乳類からの REPs に関する実験データを用いて、ヒトの健康リスク評価に関する暫定値と塩素化体と同様の TEFs を用いることが適当と考えられている。

また、専門家会議は、PBDD/Fs 及び DL-PBBs のヒトのバックグラウンド曝露の総 TEQs に顕著に寄与する可能性があり、その結果、WHO-UNEP の TEF 概念に PBDD/Fs の 2,3,7,8-臭素置換体を含めることは、ダイオキシン類縁化合物に対するヒトのリスク評価の改良に欠くことができないとしている。DL-PBBs については情報が極めて少ないが、予防原則として、ノンオルソ DL-PBBs (#77, #81, #126 及び #169) もダイオキシン類縁化合物として WHO-UNEP の TEF 概念に含めることを推奨している。対照的に、モノオルソ DL-PBBs に関する曝露及び毒性情報は不足しており、モノオルソ PBBs にモノオルソ PCBs の TEF 値を与えるのは時期尚早であるとしている。

ヒトの食物、組織及び母乳中の PBDD/Fs の 2,3,7,8-臭素置換異性体及びいくつかのノンオルソ DL-PBBs の濃度が総 TEQ 量に著しく寄与する。哺乳類において、PBDD/Fs 及びノンオルソ DL-PBBs の毒性のエンドポイントと作用メカニズムは、塩素化異性体と類似し、個体及び試験管内毒性試験から得られた PBDD/Fs の REPs の値は塩素化異性体と類似、又は少なくとも一桁以内の範囲であった。したがって、ヒトの健康リスク評価のための臭素化異性体及び塩素化異性体に同様の暫定 TEF 値の使用が推奨されている。

(4) 存在及び曝露

PBDFs は、PBDEs の主要な不純物である。市販混合物の製造中に、PBDFs の世界の排出量 (2001 年) は数千 kg と推定されたが、PBDDs は検出されていない。性能が低い廃棄物焼却炉などにおける燃焼過程や廃棄物の屋外燃焼及び火災などにより PBDD/Fs が発生し、熱分解、光化学的分解、日光照射及び TBBPA などの他の BFRs のリサイクルでの PBDFs の生成が報告されている。自然過程による海洋環境中の TrBDDs 及び TeBDDs の生成も報告されており、反応性の BPhs 及び水酸化 PBDEs が天然に存在する PBDDs の前駆体であると推定されている。

ヒトの曝露経路は、粉じんからと食事からの曝露がある。粉じんからの曝露は、一般家庭用品などのさまざまな由来の粉じん、たとえば PBDEs などの BFRs を含む電子機器や電気機器の使用中に起こる。日本において、その曝露量は、PCDD/Fs と同様の TEF 値を PBDD/Fs の 2,3,7,8-臭素置換異性体に適用すると、室内粉じんの総 TEQ 量の 17% に達する¹¹⁾。食事からの曝露量は、海産食物、乳製品及び肉製品の中において、PCDD/Fs よりも PBDFs の寄与が高い。

PBDD/Fs の 2,3,7,8-置換異性体はその人体中の総 TEQ 量への寄与する濃度で検出された例がある^{12), 13)}。

2.4 臭素系難燃剤の製造等に関する情報^{4), 7)}

PBDD/Fsの関連物質としてBFRsがあるが、BFRsは、プラスチック製品、電気機器・電子基板、自動車・電車・航空機などの輸送機、カーテンなどの繊維製品、住宅の壁紙などの多様な製品に安全上火災防止を意図して難燃化するために使用されているハロゲン系難燃剤の一つである。

これらのBFRsのうち、PBDEsの4~7臭素化物、PBBsの6臭素化物及びHBCDsは、近年ストックホルム条約¹⁴⁾で規制された物質群に含まれる。ストックホルム条約とは、環境中での残留性、生物蓄積性、ヒトや生物への毒性が高く、長距離移動性が懸念されるダイオキシン類、PCBsなどの残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)の製造及び使用の廃絶・制限、排出の削減、これらの物質を含む廃棄物等の適正処理等を規定している国際条約である。ストックホルム条約で規制された物質は、国内では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(以下、化審法)において第一種特定化学物質に指定され、原則、製造・使用が禁止されている。

主要なBFRs(TBBPA, PBDEs, TrBPhs, HBCDs)の主な用途を表2.13に示す。PBBsの国内の製造、輸入、使用の実態はない。

日本国内における主要なBFRsの需要量推移を図2.4に示す。

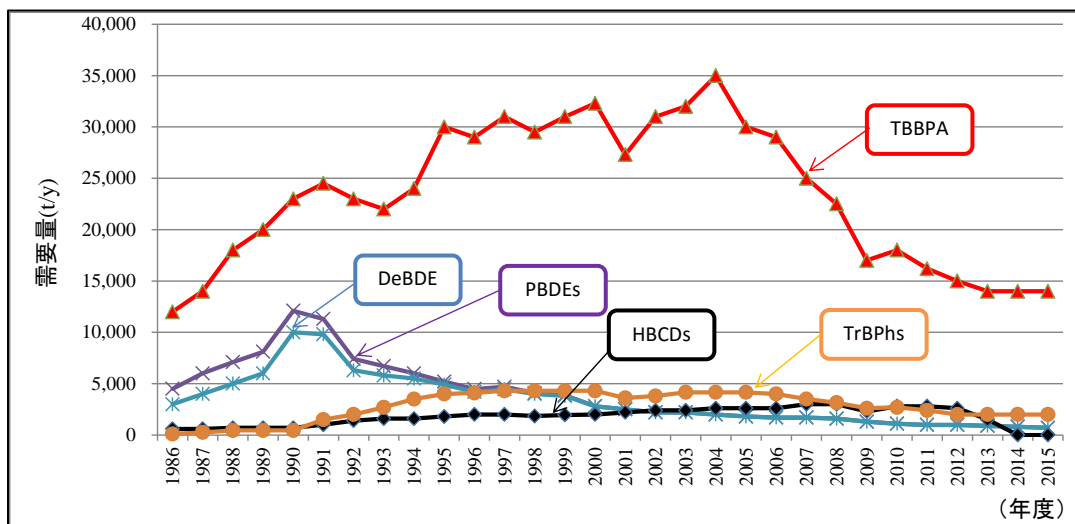
2016年の化学工業日報¹⁶⁾によると、BFRsの中で使用量が最も多いのはTBBPAであり、電気・電子機器のエポキシ積層板が最大の用途であるが、2004年をピークに需要は減っており、その理由は、家電製品・部品メーカーが生産の海外シフトを進めているためと考えられ、TrBPhsも同様な傾向が認められる。

主に建築用の難燃性発泡ポリスチレンに使用されるHBCDsは、ストックホルム条約で廃絶対象物質に指定されており、日本においても化審法により第一種特定化学物質に指定され、2014年には製造・使用が禁止された。

さらに、ストックホルム条約で規制対象候補にあがっているPBDEsの中のDeBDEは、自動車及び航空機の特定交換部品の適用を除いて、廃絶対象候補物質に指定され、締結国会議に勧告されることが決定された。今後、締結会議で廃絶が決定されれば、国内の化審法で第一種特定化学物質に指定され、特定用途以外の製造・使用が禁止される見込みである。

表 2.13 主要なBFRsの主な用途^{4), 15), 16), 17)}

	TBBPA	PBDEs	TrBPh	HBCDs
主な用途	<ul style="list-style-type: none"> ・プリント基板及び積層板 ・ABS樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂などの原料 ・添加型用途(ABS樹脂の筐体) 	<ul style="list-style-type: none"> ・電気、電子機器用のプラスチック ・運輸機器(自動車、航空機) ・建設資材(電線、ケーブル、管) ・繊維 	<ul style="list-style-type: none"> ・樹脂用の添加剤 ・防腐剤 ・殺菌剤 ・難燃剤の中間体 ・エポキシ樹脂の末端封止剤 	<ul style="list-style-type: none"> ・EPS(発泡スチロール) ・XPS(押出法ポリスチレン) ・電気、電子機器使用のHIPS(耐衝撃性ポリスチレン) ・繊維 ・家具



※PBDEs は、DeBDE、OBDEs、TeBDEs の合計値

TeBDEs は、1991 年以降、OBDEs は、2000 年以降需要量は 0 となっている。

図 2.4 日本国内における主要な BFRs の需要量推移(化学工業日報¹⁶⁾より作成)

2.5 生成機構⁴⁾

PBDD/Fs は、1998 年に WHO により出版された環境保健クライテリア 205:PBDD/Fs によると、意図的に生産されるものではなく、種々の反応過程での副産物として、又は化学反応、光化学反応及び熱反応やデノボ合成により非意図的に生成されると報告されている。特に、BFRs の一つである PBDEs の熱分解は、PBDD/Fs の重要な発生源となっていると考えられている。

主な発生源を以下に示す。

(1) 製剤や製品製造時の副生成

1) BFRs は、プラスチック製品、防災カーテン、電子基板などの様々な身の回りの製品に、難燃効果を高めて火災を防止するために使用されている。BFRs 中の PBDD/Fs 濃度は、PBDEs 中に PBDFs が最大濃度(～8,000 μg/kg)で検出されており、1,2-ビス(三臭素化フェノキシ)エタン中に PBDDs が最大濃度(～8,500 μg/kg)で検出されている。また、BFRs を含む難燃化製品を製造する際に、副生成物として PBDD/Fs が生成する。BFRs からの生成例として、2,4,6-TrBPh の縮合反応による PBDDs の生成例を図 2.5 に示す。

2) 難燃繊維を製造するために、繊維製品を防災加工するが、BFRs を使用した防災加工工程において PBDD/Fs が生成する。¹⁸⁾

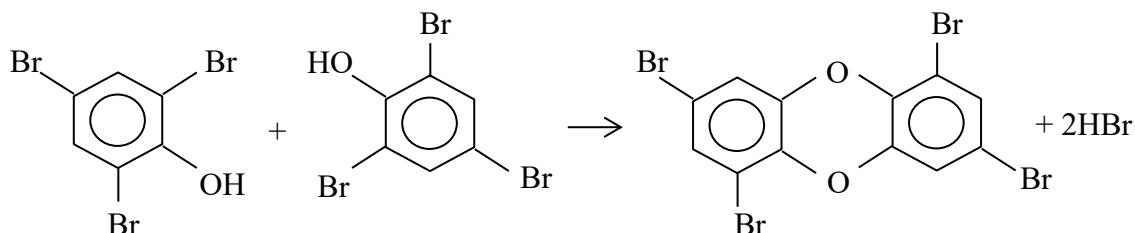


図 2.5 2,4,6-TrBPh の縮合反応による 1,3,6,8-TeBDD の生成例

(2) 熱反応による生成

1) PBDEs や TBBPA 等の代表的な BFRs からの PBDD/Fs の生成については、様々な熱分解試験によって実証されている。熱分解条件に依存するものの、一般的に PBDDs の生成量は少なく、PBDFs の生成量の方が多い。一方、ブロモフェノール骨格を有する BFRs からは、PBDFs より PBDDs の生成量が多い。

BFRs の熱分解による PBDD/Fs の生成例として、PBDEs の熱分解による PBDFs の生成例を図 2.6 に示す。

2) 難燃製品の製造における加熱工程では、難燃ポリマーの押出及び射出成形等において PBDD/Fs が生成する。OBDEs 及び DeBDE を含むポリマーより最も多く生成し、大部分が PBDFs である。

3) BFRs を含有する難燃化製品の燃焼試験では、燃焼残渣物やガス中に PBDD/Fs が生成する。また、BFRs を含有している難燃化製品などが廃棄物として最終的に廃棄物焼却炉に投入されると、燃焼条件によって PBDD/Fs が生成する。

焼却施設からの排ガスの臭素系ダイオキシン類の排出実態調査¹⁹⁾では、排ガス(75 施設の内 26 施設で検出)で PBDD/Fs(4 臭素化体～6 臭素化体)が検出され、PBDFs の方が PBDDs よりも濃度は高かった。

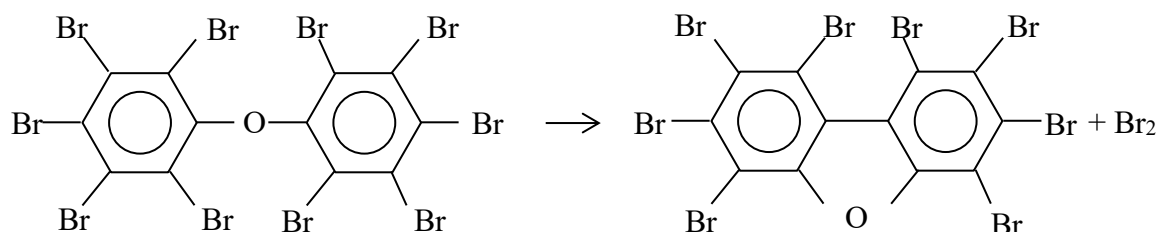


図 2.6 DeBDE の熱分解による OBDF の生成例

(3) 光反応による生成

これまでに PBDEs 又は PBPhs の光照射に伴う PBDD/Fs の生成が報告されている。例えば、ヘキサン溶媒中の DeBDE は、UV 及び太陽光照射により脱臭素され、低臭素化 PBDE 異性体及び PBDFs を生成することが明らかとなっている。同様の現象は DeBDE 含有プラスチックを対象とした太陽光照射試験でも確認されている。²⁰⁾ また、PBPhs への UV 照射による PBDD/Fs(1～5 臭素化体)の生成も認められている。

3. 臭素系ダイオキシン類に関する排出実態調査

3.1 調査目的

環境省による臭素系ダイオキシン類の排出実態等調査は、国内における臭素系ダイオキシン類の排出の現状やインベントリーの整備及び排出削減に向けた技術・政策の検討に資する基礎的情報の収集を目的として、2002年から2015年にかけて潜在的な発生源を対象として実施されてきた。2章で述べた通り、臭素系ダイオキシン類については、BFRsの製造と使用に関連したプロセスが重要な発生源になることが分かってきた。そのため、排出実態等調査では、BFRsが使用されている製品のライフサイクル(製造、使用、廃棄、再資源化)に着目して関連施設を選定した。

3.2 調査対象施設

2002年から2015年にかけて実施した環境省による臭素系ダイオキシン類の排出実態等調査^{21)~34)}で対象とした施設を表3.1に示す。

表 3.1 臭素系ダイオキシン類の排出実態等調査の調査年、対象施設及び関連 BFRs

調査年	調査対象施設*	調査対象施設使用 BFRs	調査施設数
2002 (H14)	家電リサイクル施設⑨	—	7
	難燃樹脂製造施設 (PS, ABS, エポキシ樹脂)③	—	8
2003 (H15)	難燃剤製造施設 (TBBPA, TBBPA polycarbonate oligomer)①	TBBPA, TBBPA polycarbonate oligomer	2
	難燃繊維加工施設⑧	DeBDE, HBCDs	3
2004 (H16)	難燃プラスチック製造加工施設⑥	DeBDE	6
	下水道終末処理施設⑭	—	3
2005 (H17)	難燃樹脂製造施設 (TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)⑤	TBBPA, 2,4,6-TrBPh	3
	難燃繊維加工施設⑧	DeBDE, HBCDs	3
2006 (H18)	難燃剤製造施設 (DeBDE)②	DeBDE	2
	難燃繊維加工施設⑧	DeBDE, HBCDs	3
2007 (H19)	難燃繊維加工施設⑧	DeBDE, HBCDs	3
2008 (H20)	難燃樹脂製造施設 (TBBPA エポキシ樹脂)④	TBBPA	1
	難燃プラスチック製造加工施設 (発泡ポリスチレン)⑦	HBCDs	1
2009 (H21)	アルミニウム第二次精練・精製施設⑩	—	3
2010 (H22)	セメント製造施設⑪	—	2
2011 (H23)	家電リサイクル施設⑨	—	10
2012 (H24)	廃棄物焼却施設⑫, ⑬	—	6
2013 (H25)	難燃繊維加工施設⑧	DeBDE	4
2014 (H26)	下水道終末処理施設⑭	—	5
2015 (H27)	難燃繊維加工施設⑧	DeBDE	2

※丸付き数字は、3.3 施設工程概要及び図 4.31 PBDD/Fs 暫定排出インベントリー概念図の施設に対応した番号

3.3 施設工程概要

排出実態調査を実施した各施設の製造及び処理等の工程概要例を以下に示す(図 3.1～3.14)。

なお、各工程例は、調査対象施設を中心に述べており、この代表例が一般的とするものではない。

(1) 難燃剤製造施設(テトラブロモビスフェノール A(TBBPA))①

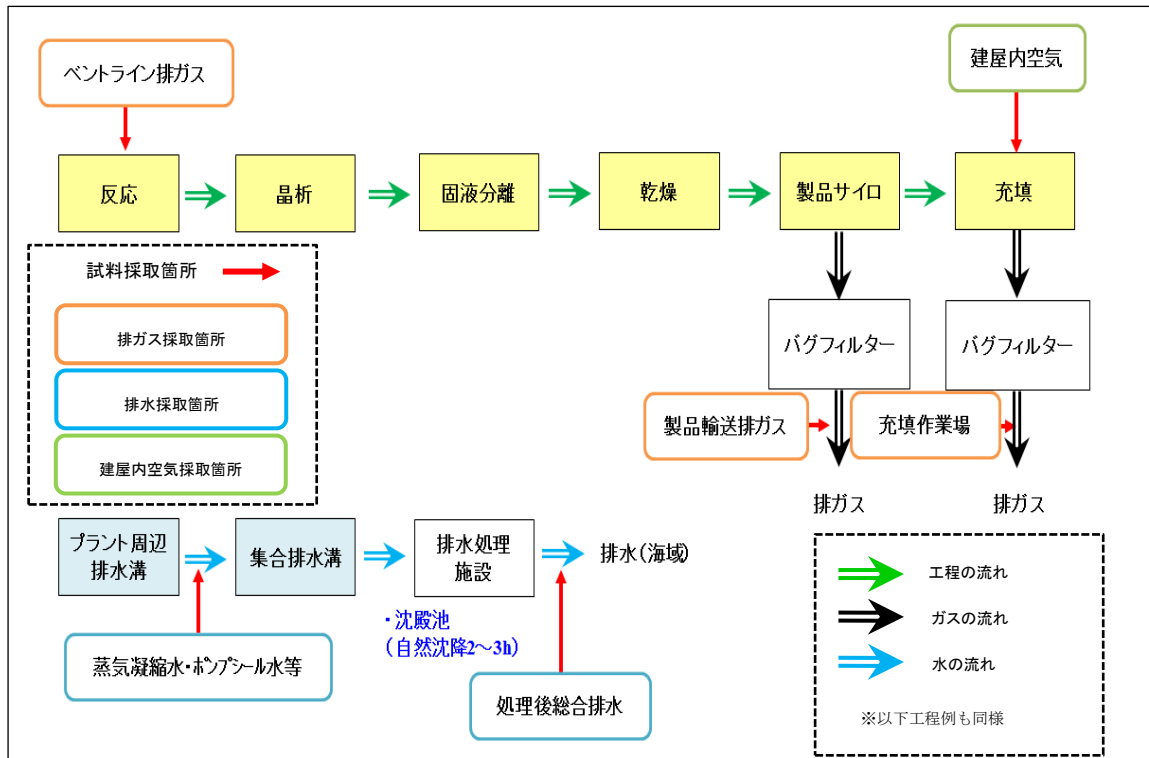


図 3.1 難燃剤製造(TBBPA)工程例

(工程概要)

メタノール溶媒中でビスフェノール A と臭素を連続で反応させ、BFRs(TBBPA)溶液を生成する。TBBPA 溶液は、晶析することで固液分離し、固体を乾燥機で乾燥した後、フレコンに充填して出荷する。

(排気処理)

排ガスは、バグフィルター、電気集塵機などで除塵して大気へ放出する。

(排水処理)

施設内排水(蒸気凝縮水及びポンプシール水を除く)は、沈殿池で排水中浮遊物質を自然沈降した後、上澄みを施設外に放流する。沈殿池での滞留時間は 2～3 時間程度である。

(原料)

主にメタノール、ビスフェノール A、臭素。

(熱工程)

乾燥工程で温度は 110～120 °C。

(2) 難燃剤製造施設(デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE))②

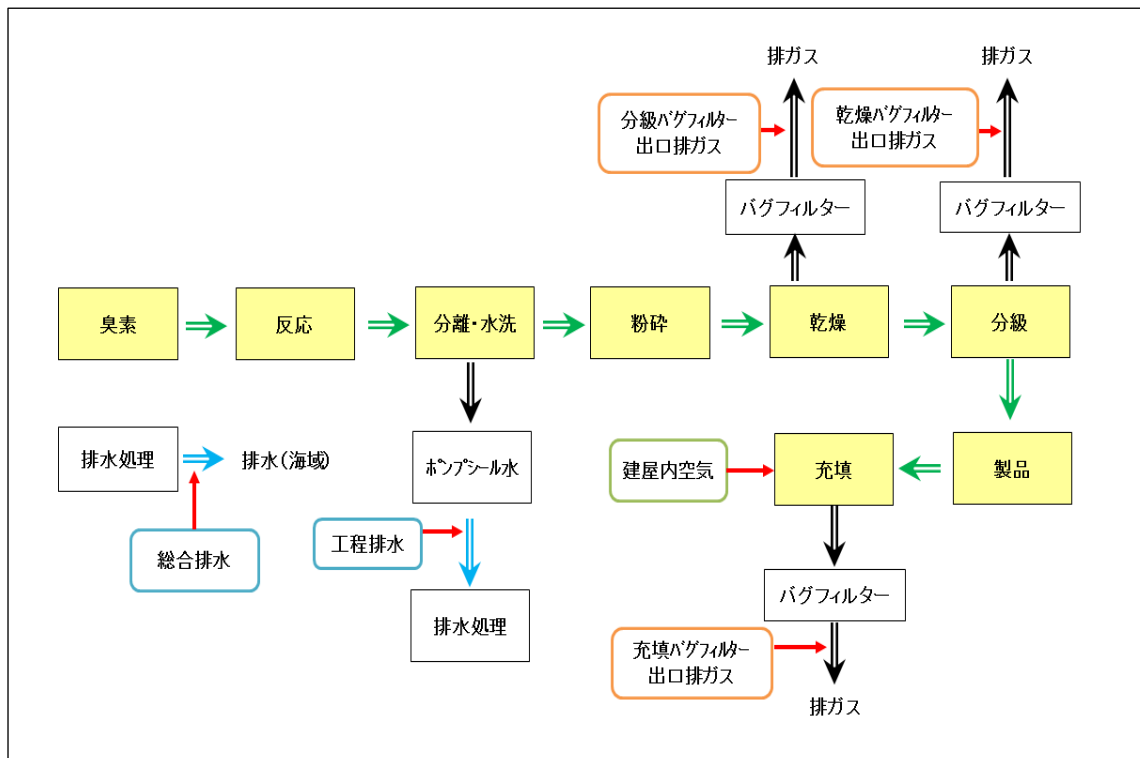


図 3.2 難燃剤製造(DeBDE)工程例

(工程概要)

ジフェニルエーテルに臭素を付加反応させ、BFRs(DeBDE)を合成する。合成した DeBDE 結晶物を固液分離し、水洗した後、粉碎して、乾燥する。DeBDE 乾燥粉末を分級し、フレコンに充填して出荷する。

(排気処理)

排ガスは、バグフィルター、電気集塵機などで除塵して大気へ放出する。

(排水処理)

排水は、ポンプシール水以外に、施設内排水があり、沈殿池で排水中浮遊物質を自然沈降した後、上澄みを施設外に放流する。沈殿池の滞留時間は2～3時間程度である。

(原料)

主にジフェニルエーテル、臭素。

(熱工程)

乾燥工程で約 100 °C。

(3) 難燃樹脂製造施設(ポリスチレン樹脂(PS))③

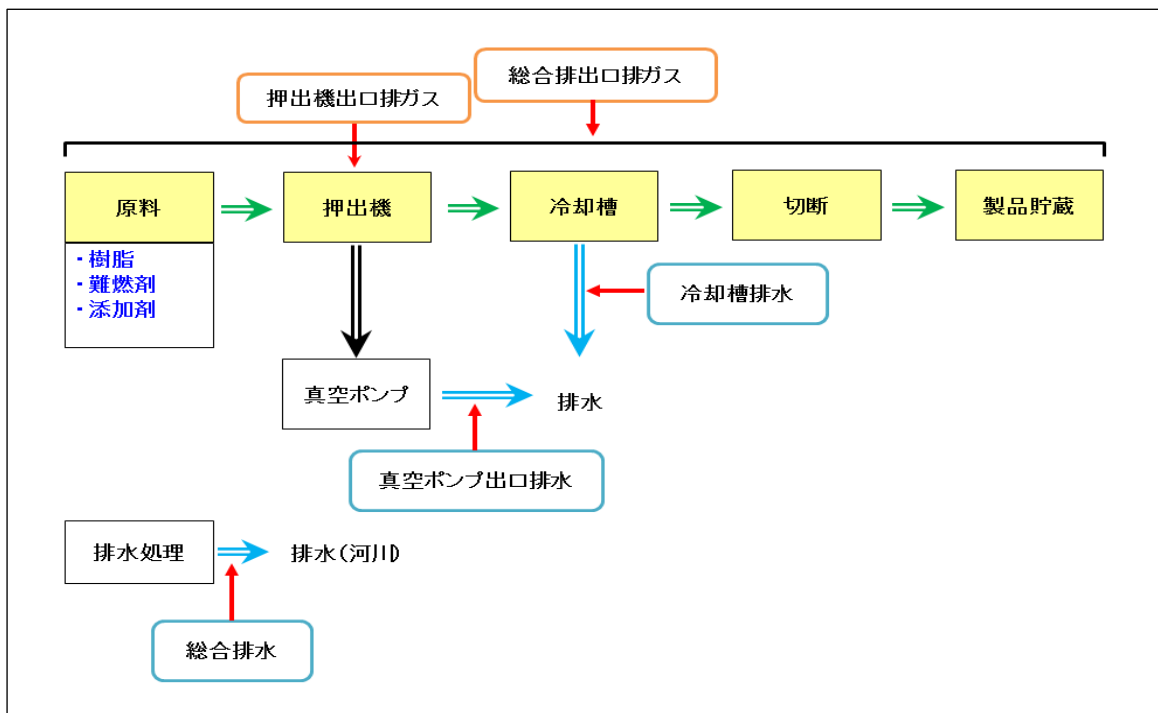


図 3.3 難燃樹脂製造(PS 樹脂)工程例

(工程概要)

様々なプラスチック樹脂原料に添加剤及び BFRs を混ぜ、熱をかけて溶かし押出機で押出成形[※]加工し、冷却後、ペレット状に切断し、出荷する。

※押出成形・・・押出機の注入口からプラスチック樹脂をシリンダーに入れ、加熱しながらスクリーを回して樹脂を前方に送り、樹脂は送られながら練られ、溶けて口金から押し出される加工方法。(日本工業プラスチック連盟 http://www.jpif.gr.jp/2hello/conts/dekiru2_c.htm)より引用

(排気処理)

排ガスは、排気ダクトから大気へ放出する。

(排水処理)

施設内排水(真空ポンプ出口排水及び冷却槽排水を除く)は、活性汚泥法による処理後に施設外に放流する。

(原料)

主にプラスチック樹脂原料、添加剤、BFRs(DeBDE)。

(熱工程)

押出成形工程で約 100～120 °C。

(4) 難燃樹脂製造施設(TBBPA エポキシ樹脂)④

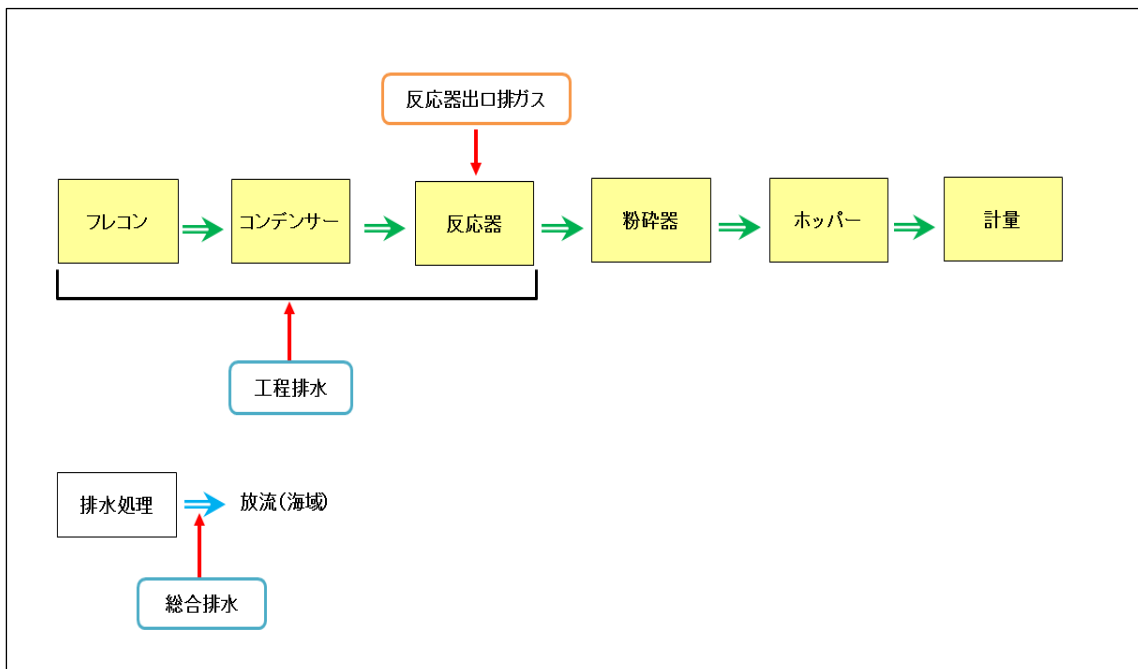


図 3.4 難燃樹脂製造(TBBPA エポキシ樹脂)工程例

(工程概要)

TBBPA にエピクロロヒドリンを反応させ、TBBPA 型エポキシ樹脂を製造している。

(排気処理)

排ガスは、反応器出口から大気へ放出する。

(排水処理)

工程排水(10 m³/日以下)及び施設内のその他の工程等の排水がある。

(原料)

TBBPA, エピクロロヒドリン。

(熱工程)

反応器の温度約 60 °C。

(5) 難燃樹脂製造施設(TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)⑤

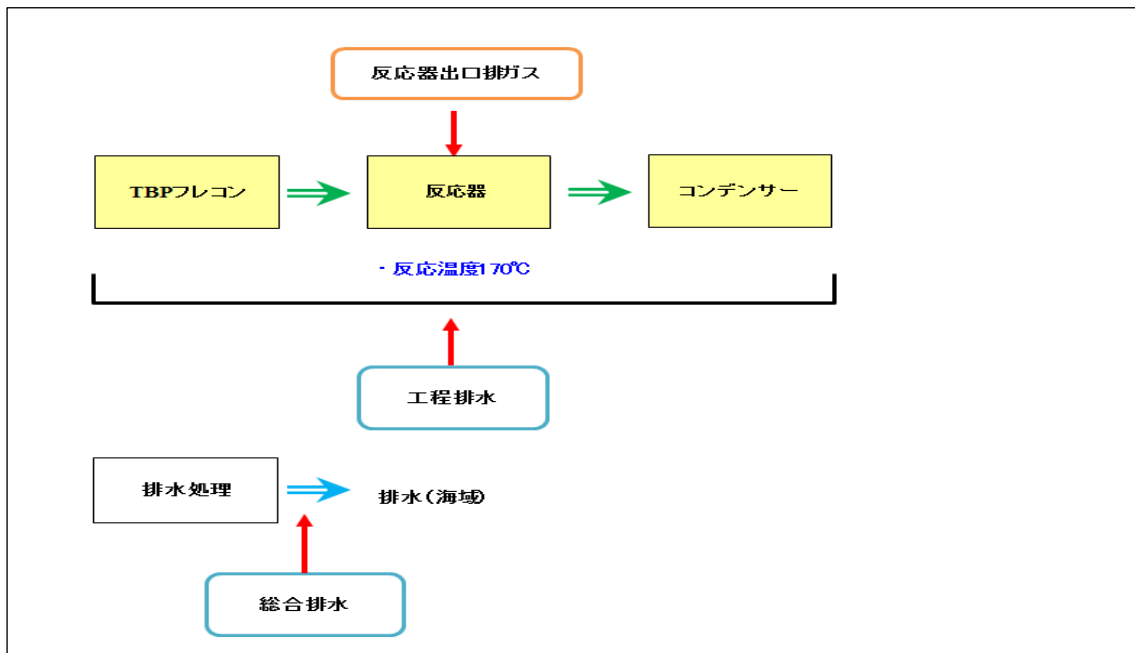


図 3.5 難燃樹脂製造(TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)工程例

(工程概要)

BFRs(TBBPA)とエピクロロヒドリンをアルカリ条件下で混合反応させ TBBPA 型エポキシ樹脂を作り、そこに末端付止剤として TrBPhs を入れて反応器で反応させ、難燃樹脂(TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)を製造する。

(排気処理)

排ガスは、反応器出口から大気へ放出する。

(排水処理)

工程排水及び施設内のその他の工程等の排水がある。

(原料)

主に TBBPA, 2,4,6-TrBPh, エピクロロヒドリン。

(熱工程)

反応器の温度は、約 150~200 °C。

(6) 難燃プラスチック製造加工施設(折板屋根用断熱シート)⑥

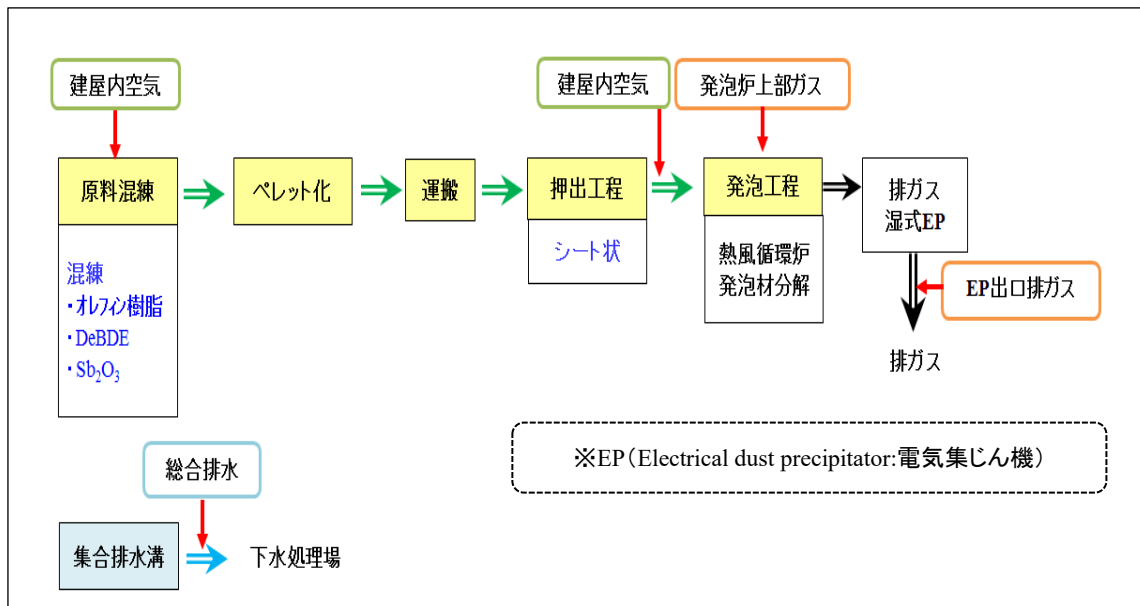


図 3.6 難燃プラスチック製造加工(折板屋根用断熱シート)工程例

(工程概要)

オレフィン樹脂に BFRs (DeBDE) を混ぜて押出機でシートに加工後、熱風乾燥炉で加熱・発泡して製品を製造する。

(排気処理)

排ガスは、バグフィルター、電気集塵機などで除塵して大気へ放出する。

(排水処理)

難燃樹脂成形加工における工程排水はないが、施設内のその他の工程を含む排水がある。

(原料)

主にオレフィン樹脂、三酸化アンチモン (Sb_2O_3)、BFRs (DeBDE)。

(熱工程)

押出工程で温度は不明。

発泡工程で温度は約 230 °C。

(7) 難燃プラスチック製造加工施設(発泡ポリスチレン樹脂)⑦

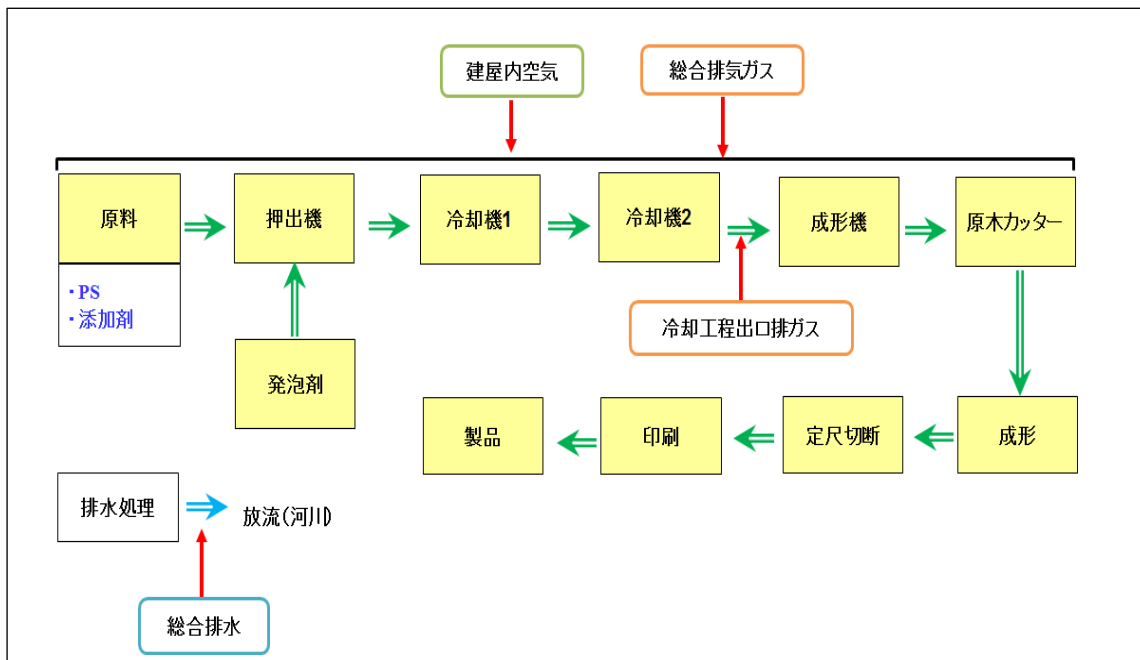


図 3.7 難燃樹脂製造加工(発泡ポリスチレン樹脂)工程例

(工程概要)

ポリスチレン樹脂、添加剤及び BFRs(HBCDs)を混ぜ、発泡剤を入れて、押出成形する。冷却後にカッターで定尺切断し、難燃樹脂製品として出荷する。

(排気処理)

排ガス及び建屋内空気は、排気ダクトから大気へ放出する。

(排水処理)

難燃樹脂成形加工における工程排水はないが、施設内のその他の工程等の排水がある。

(原料)

主にポリスチレン(PS)樹脂、発泡剤、添加剤、BFRs(HBCDs)。

(熱工程)

押出機の温度約 100 °C。

(8) 難燃繊維加工施設⑧

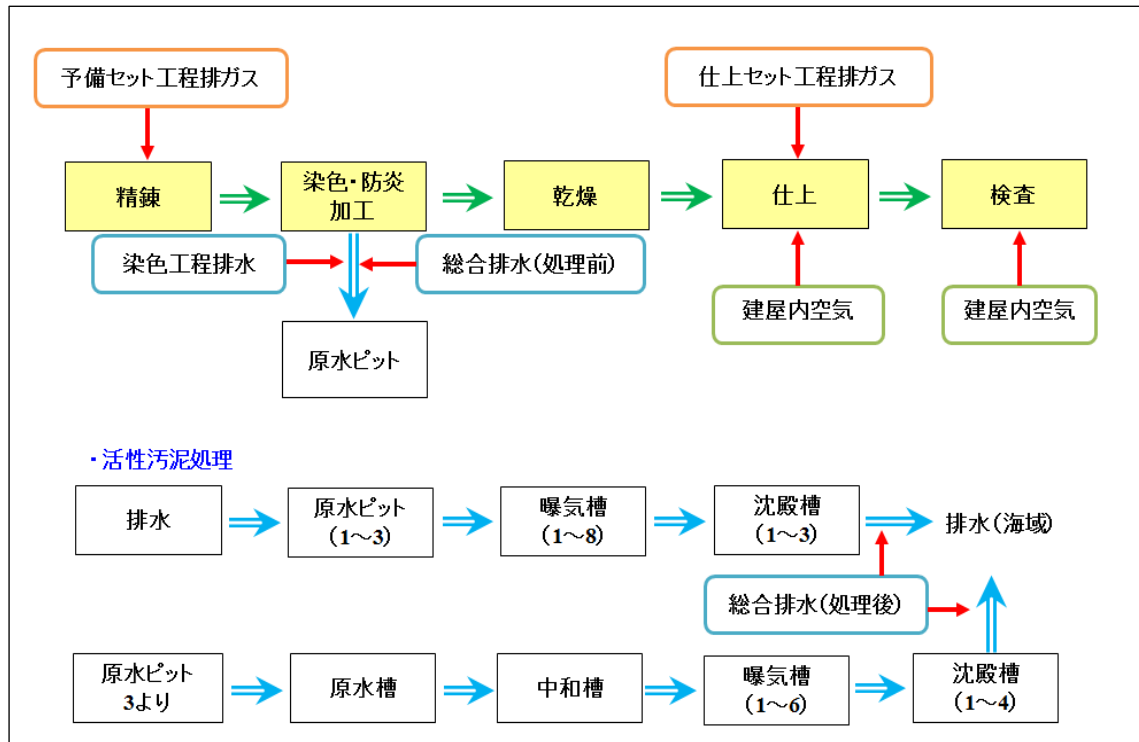


図 3.8 難燃繊維加工工程例

(工程概要)

繊維表面の夾雑物を取り除き、水となじませ、染料及び難燃剤(HBCDs又はDeBDE)を分散させた水に繊維を含浸させて染色及び防炎加工を施す。その後、繊維を乾燥炉で乾燥させ、外觀美化及び形態保持のための仕上処理を行い、出荷する。染色及び防炎加工工程で大量に水を使用する。

(排気処理)

排ガス及び建屋内空気は、排気ダクトから大気へ放出する。

(排水処理)

施設内排水は、活性汚泥法による処理後に施設外に放流する。活性汚泥処理における滞留時間は約1日である。汚泥の返送率は約70～100%である。

(原料)

主に合成繊維(ポリエステル繊維など)、染料、助剤、分散剤、柔軟剤、BFRs(DeBDE, HBCDs)。

(熱工程)

染色工程で約80～130℃。

乾燥炉で約180℃前後。

(9) 家電リサイクル施設⑨

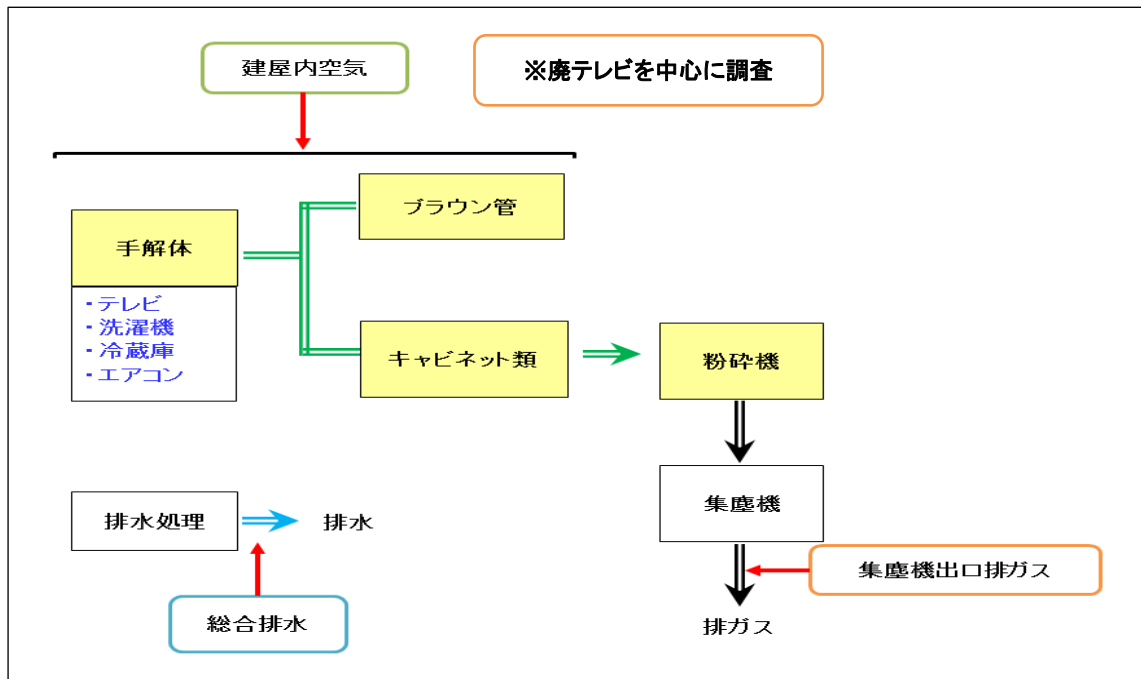


図 3.9 家電リサイクル工程例

(工程概要)

家電リサイクル法で対象となっている廃家電製品(テレビ, エアコン, 洗濯機, 冷蔵庫)を解体して, 各部品に分別した後, 再利用できないものは焼却・埋立処分し, 再利用できる金属くずやプラスチックなどは粉碎してペレット状にする。廃家電の中でもテレビについては, バックキャビネットに BFRs (DeBDE) が使用されているものがあり, 臭素系ダイオキシン類の発生に関与している。

(排気処理)

排ガス及び建屋内空気は, バグフィルター, 電気集塵機などで除塵して大気へ放出する。

(排水処理)

家電リサイクル過程における工程排水はないが, 施設内の粉じん等がその他排水や雨水とともに施設外へ排出する。

(解体対象)

主にテレビ(ブラウン管式, 液晶プラズマ式), エアコン, 洗濯機, 冷蔵庫・冷凍庫などの廃家電 4 品目。

(熱工程)

なし。

(10) アルミニウム第二精練・精製施設⑩

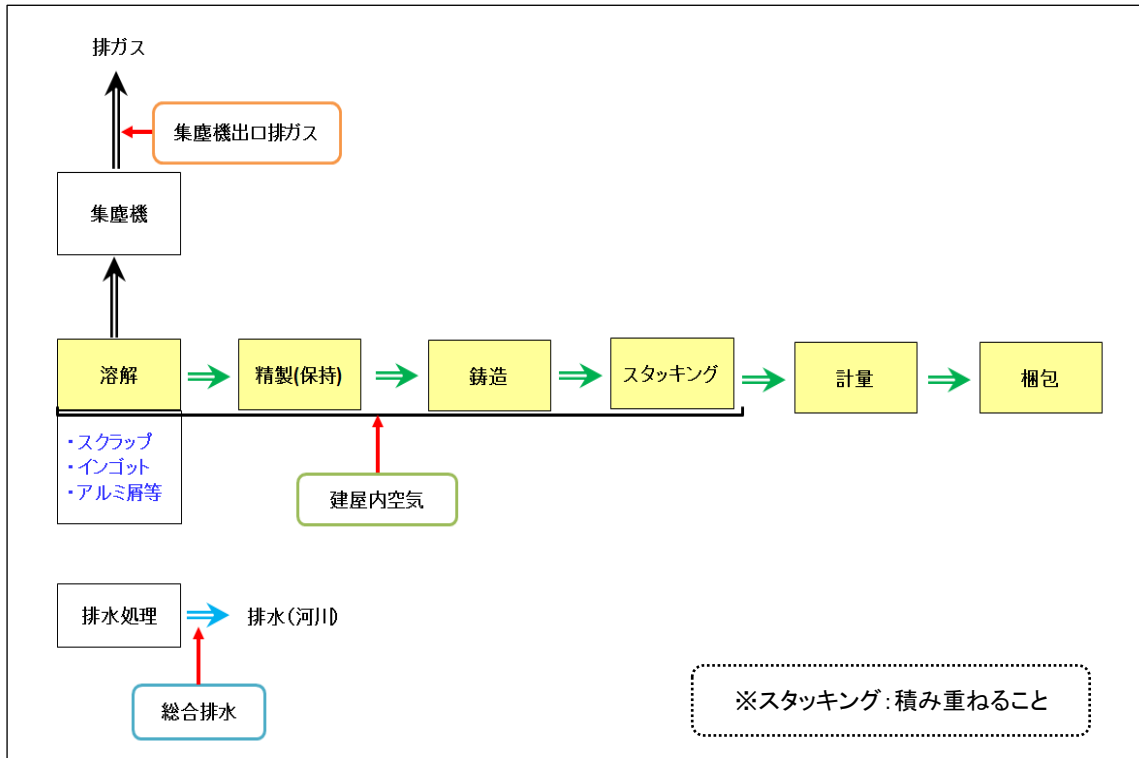


図 3.10 アルミニウム第二精練・精製工程例

(工程概要)

スクラップ、インゴット、アルミ屑などのアルミの原料を約 900 °C で溶解し、脱ガス、非金属介在物の除去をして精製した後、鑄造したものを製品として出荷する。

(排気処理)

排ガスは、バグフィルター、電気集塵機などで除塵して大気へ放出する。

(排水処理)

当該精練・精製過程における工程排水はないが、施設内のその他の工程等の排水がある。

(原料)

アルミ屑、産業廃棄物など。

(熱工程)

溶解時に、約 650～800 °C。

(11) セメント製造施設①

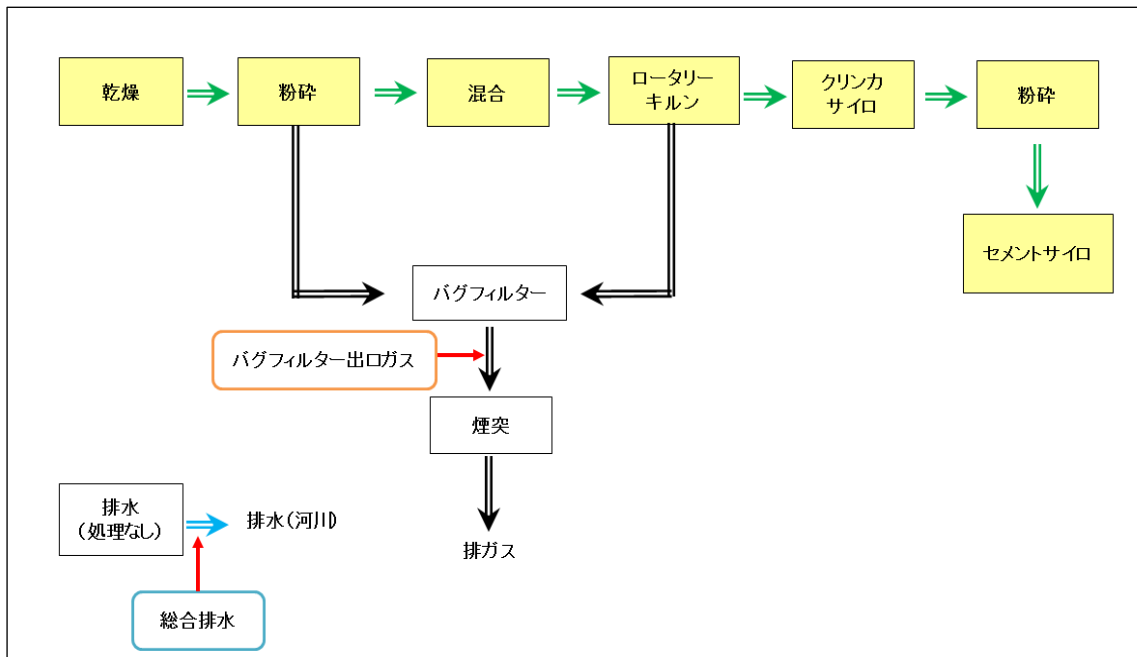


図 3.11 セメント製造工程例

(工程概要)

主な原料である石灰石、産業廃棄物(焼却灰など)を乾燥・粉砕した後、サイロに送り均斉化する。粉体原料は、ロータリーキルンに投入し、約 1,450 °Cで焼成する。その後、クーラーで一気に冷却してセメントの中間原料であるクリンカを製造する。そのクリンカに、セメントの硬化温度を調整する役割を果たす石膏を加え、微粉砕したものをセメントとして出荷する。

(排気処理)

排ガスは、バグフィルター、電気集塵機などで除塵して大気へ放出する。

(排水処理)

セメント製造工程における工程排水はないが、施設内のその他の工程等の排水がある。

(原料)

主に石灰石、産業廃棄物。

(熱工程)

ロータリーキルンでの焼成時に、約 1,450 °C。

(12) 廃棄物焼却施設(一般廃棄物焼却炉(ストーカ式))⑫

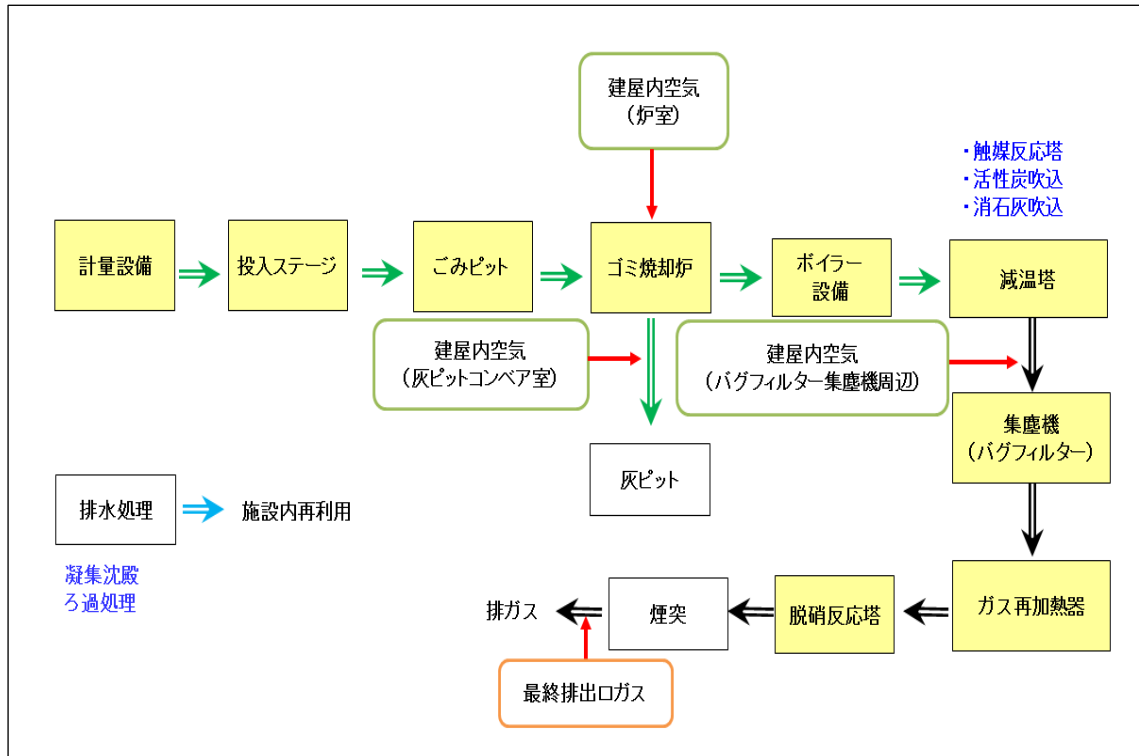


図 3.12 廃棄物焼却施設(一般廃棄物焼却炉(ストーカ式))工程例

(工程概要)

ごみピットに投入された一般廃棄物をストーカ式焼却炉※で燃焼して、排ガスを急速冷却した後、集塵機で重金属類やダイオキシン類を含むばいじんを、ガス洗浄塔で水銀等を、脱硝反応器で窒素酸化物をそれぞれ除去した後、煙突から大気にガスを放出する。

※ストーカ式焼却炉・・・ストーカとは火格子を階段状に並べた燃焼装置であり、階段状の火格子が前後に動くことで、ごみと空気が効率的に接触でき、ごみという不均質な性状なものでも安定して燃焼可能な焼却炉。

(排気処理)

工程概要に記述した通り。

(排水処理)

関連排水は、凝集沈殿した後、砂ろ過を行って、循環利用する。

(原料)

生ごみなどの一般廃棄物。

(熱工程)

焼却工程で、約 800～950 °C。

(13) 廃棄物焼却施設(産業廃棄物焼却炉(ロータリーキルン式))⑬

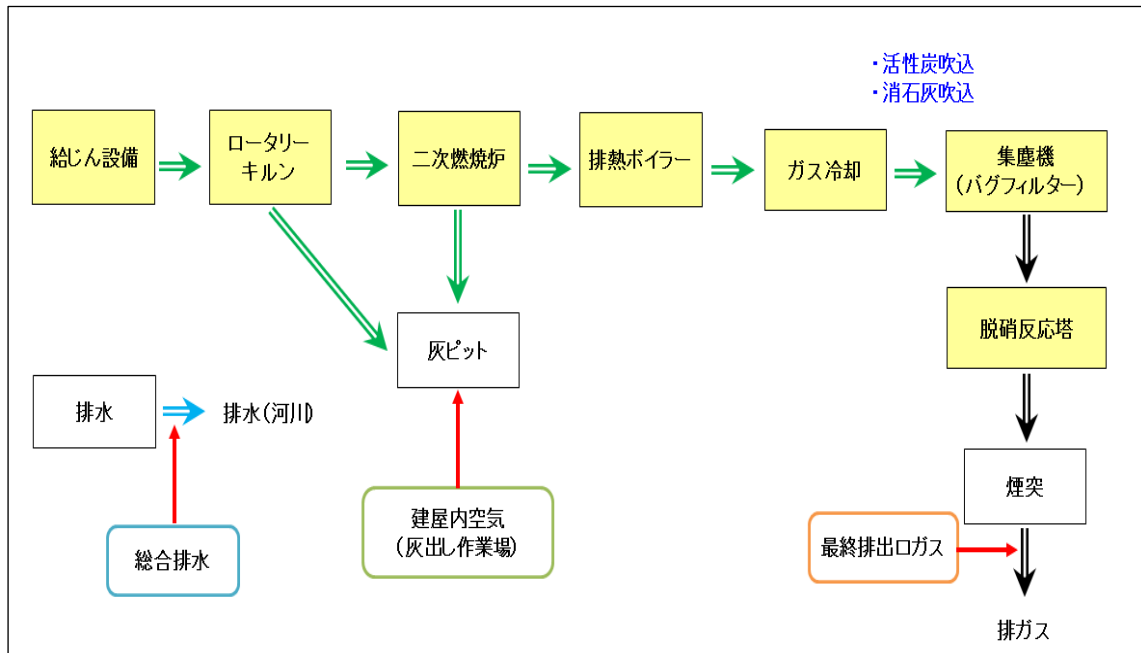


図 3.13 廃棄物焼却施設(産業廃棄物焼却(ロータリーキルン式))工程例

(工程概要)

産業廃棄物をロータリーキルン式焼却炉[※]で燃焼し、排ガスを急速冷却した後、集塵機で重金属類やダイオキシン類を含むばいじんを、ガス洗浄塔で水銀等を、脱硝反応器で窒素酸化物をそれぞれ除去した後、煙突から大気にガスを放出する。

※ロータリーキルン式焼却炉・・・燃焼室であるロータリーキルンの回転により、流動性のある油泥や廃プラスチックなどの産業廃棄物を効率良くガス化させ燃焼可能な焼却炉。

(排気処理)

工程概要に記述した通り。

(排水処理)

工程排水はないが、施設内のその他の工程等の排水がある。また、排水処理はない。

(原料)

主に廃油、汚泥、廃プラスチックなどの産業廃棄物。

(熱工程)

焼却工程で、約 800～950 °C。

(14) 下水道終末処理施設⑭

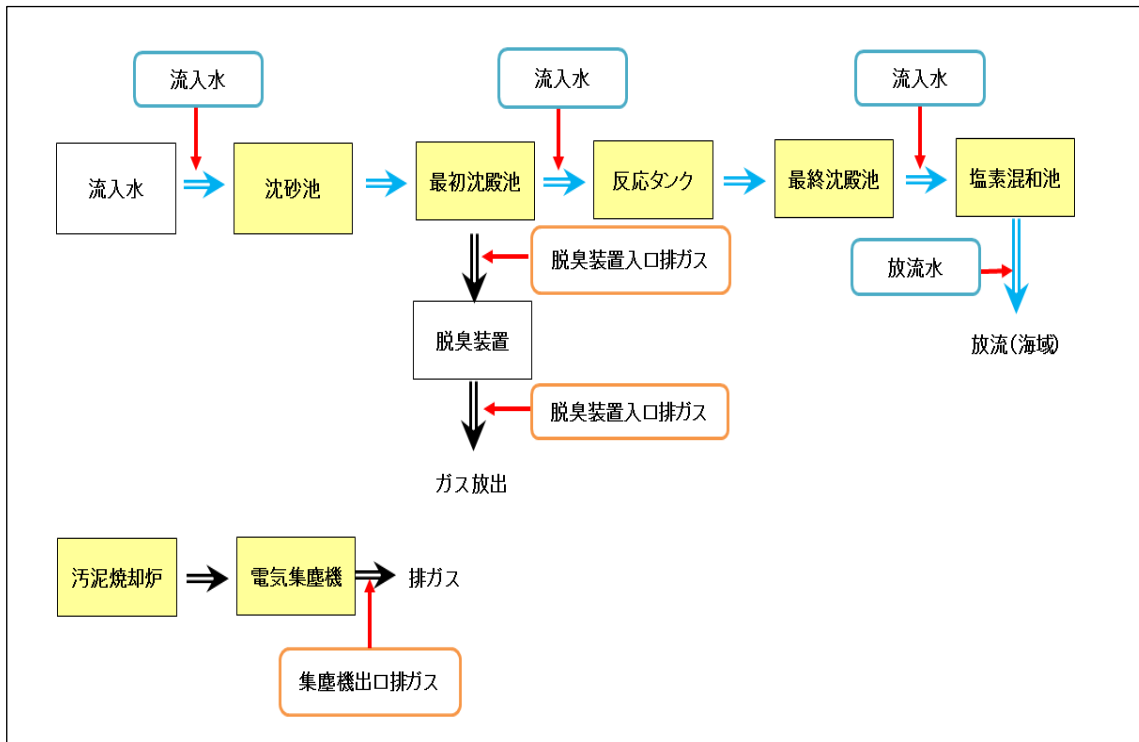


図 3.14 下水道終末処理工程例

(工程概要)

一般的な下水終末処理施設では、沈殿池に流入後、最初沈殿池に入り、その後、反応槽に入り微生物による活性汚泥処理後、最終沈殿池で上澄みと汚泥に分離し、その上澄みを塩素処理して放流する。最終沈殿池の汚泥は、返送率約 70～80 %で、返送汚泥として再び反応槽に戻る。残りの汚泥は、最終的に脱水し、施設内焼却炉において焼却処理される。

(排気処理)

最初沈殿池周辺の空気は、脱臭装置により脱臭後、大気に放出されている。また、施設内の汚泥を焼却処理する焼却炉は、バグフィルター、電気集塵機などで排ガスを処理して大気へ放出される。

(排水処理)

工程概要に記述した通り

(原料)

主に塩素。

(熱工程)

汚泥を焼却処理する流動焼却炉の熱処理工程で約 850 °C。

3.4 試料採取方法

試料採取は、次に示す環境省調査マニュアル及び JIS 等の方法に準じて実施した。試料採取、運搬及び保管等の各工程においては、光分解を防ぐため、茶褐色瓶やアルミホイル等を用いて極力遮光した。

- ① 排ガス、水質(排水・環境水)、環境大気、底質：「ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法」³⁵⁾
- ② 排ガス：「排ガス中のダイオキシン類測定方法」(JIS K 0311:2008)³⁶⁾
- ③ 排水：「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法」(JIS K 0312:2008)³⁷⁾
- ④ 建屋内空気：「廃棄物焼却施設関連作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱」³⁸⁾
- ⑤ 環境大気：「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」³⁹⁾
- ⑥ 降下ばいじん：「大気降下物中のダイオキシン類測定分析指針」⁴⁰⁾
- ⑦ 公共用水域底質：「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」⁴¹⁾

(1) 排ガス

排ガスは、ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法及び JIS K 0311 に準じて採取管部、フィルタ捕集部、液体捕集部、吸着捕集部、吸引ポンプ及び流量測定部からなる採取装置を用いて採取した。

(2) 排水

排水は、ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法及び JIS K 0312 に準じてステンレス製バケツ類及び杓により水をくみ取り、褐色ガラス瓶に 10 % の空間が残る程度まで採水した。

また、大量採水による検出下限値の改善が必要な場合は、ポンプで水を毎分 0.5~0.7 L 程度で 200 L 以上吸引して、懸濁態をガラス繊維ろ紙(捕捉粒子:0.5 μm , ろ紙直径:約 150 mm)により捕捉した後、溶存態をポリウレタンフォーム 4 個(直径 90 mm ϕ , 高さ 50 mm)に吸着した。

(3) 建屋内空気

建屋内空気は、廃棄物焼却施設関連作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱に準じてハイポリウムエアサンプラーに石英ろ紙 1 枚とポリウレタンフォーム 2 個(直径 90 mm ϕ , 高さ 50 mm)を装着し、毎分 500 L 程度の一定流量で 6 時間連続吸引し、採取空気量として約 180 m^3 を採取した。

(4) 環境大気

環境大気は、ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法及びダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアルに準じてハイポリウムエアサンプラーに石英ろ紙 1 枚とポリウレタンフォーム 2 個(直径 90 mm ϕ , 高さ 50 mm)を装着し、毎分 100 L 程度の一定流量で 7 日間連続吸引し、採取空気量として約 1,000 m^3 を採取した。

(5) 降下ばいじん

降下ばいじんは、大気降下物中のダイオキシン類測定分析指針に準じて降下物採取装置(高さ:200 mm, 直径:460 mm ϕ)にガラス繊維ろ紙 1 枚(捕捉粒子:0.5 μm , ろ紙直径:約 150 mm)とポリウレタンフォーム 2 個(直径 90 mm ϕ , 高さ 50 mm)装着し、約 1 ヶ月間採取した。なお、装置には、純水約 5 L を入れ、循環速度約 2 L/min で運転した。

(6) 公共用水域水質

公共用水域水質は、ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法及びJIS K 0312に準じて河川及び海域の各採水地点にて、ステンレス製バケツにより採取場所の水をくみ取り、褐色ガラス瓶に10%の空間が残る程度まで採水した。

(7) 公共用水域底質

公共用水域底質は、ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法及びダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアルに準じて採泥地点にて、エクマンバー型採泥器又はステンレス製スコップにより、底質表面から10 cm程度の泥を3回以上採取した。採泥作業が終了後、採泥試料から小石、貝殻、動植物片などの異物を除いた後、均一に混合した。

(8) その他

原材料などは、調査施設の提供物を試料とした。また、必要に応じて粗破碎及び凍結粉碎より微粉碎を行い、試料を調製した。

廃棄物試料については、JIS K 0060「産業廃棄物のサンプリング方法」⁴²⁾に準じて試料を採取して、粗破碎及び凍結粉碎機にて微粉碎を行い、試料調製を行った。

3.5 測定対象物質

2002年から2015年に実施した臭素系ダイオキシン類の排出実態等調査では、ダイオキシン類としてPBDD/Fs, MoBPCDD/Fs, DiBPCDD/Fs及びPCDD/Fs, DL-PCBsを、臭素系難燃物質としてPBDEs, TBBPA, HBCDs及びPBPhsを測定対象とした。各調査年における測定対象物質を表3.2に示す。

表 3.2 臭素系ダイオキシン類の排出実態等調査における測定対象物質

調査年	ダイオキシン類				臭素系難燃物質			
	PBDD/Fs	MoBPCDD/Fs	DiBPCDD/Fs	PCDD/Fs DL-PCBs	PBDEs	TBBPA	HBCDs	PBPhs (TrBPhs)
2002(H14)	○	○		○	○	○		
2003(H15)	○	○		○	○	○	○	○
2004(H16)	○	○		○	○	○	○	○
2005(H17)	○	○		○	○	○	○	○
2006(H18)	○	○	○	○	○			
2007(H19)	○			○	○			
2008(H20)	○	○	○	○	○	○	○	○
2009(H21)	○	○	○	○	○	○	○	○
2010(H22)	○	○	○	○	○	○	○	○
2011(H23)	○				○	○	○	○
2012(H24)	○				○	○	○	○
2013(H25)	○			○	○	○	○	○
2014(H26)	○				○	○	○	○
2015(H27)	○				○	○	○	○

3.6 測定方法

3.6.1 前処理方法

採取した試料は、対象媒体毎に抽出し、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作、活性炭カラムクロマトグラフ操作などにより精製分画した。図 3.15～3.18 に主な媒体の抽出フローの一例を示し、図 3.19 及び 3.20 にクリーンアップの基本フローを示す。

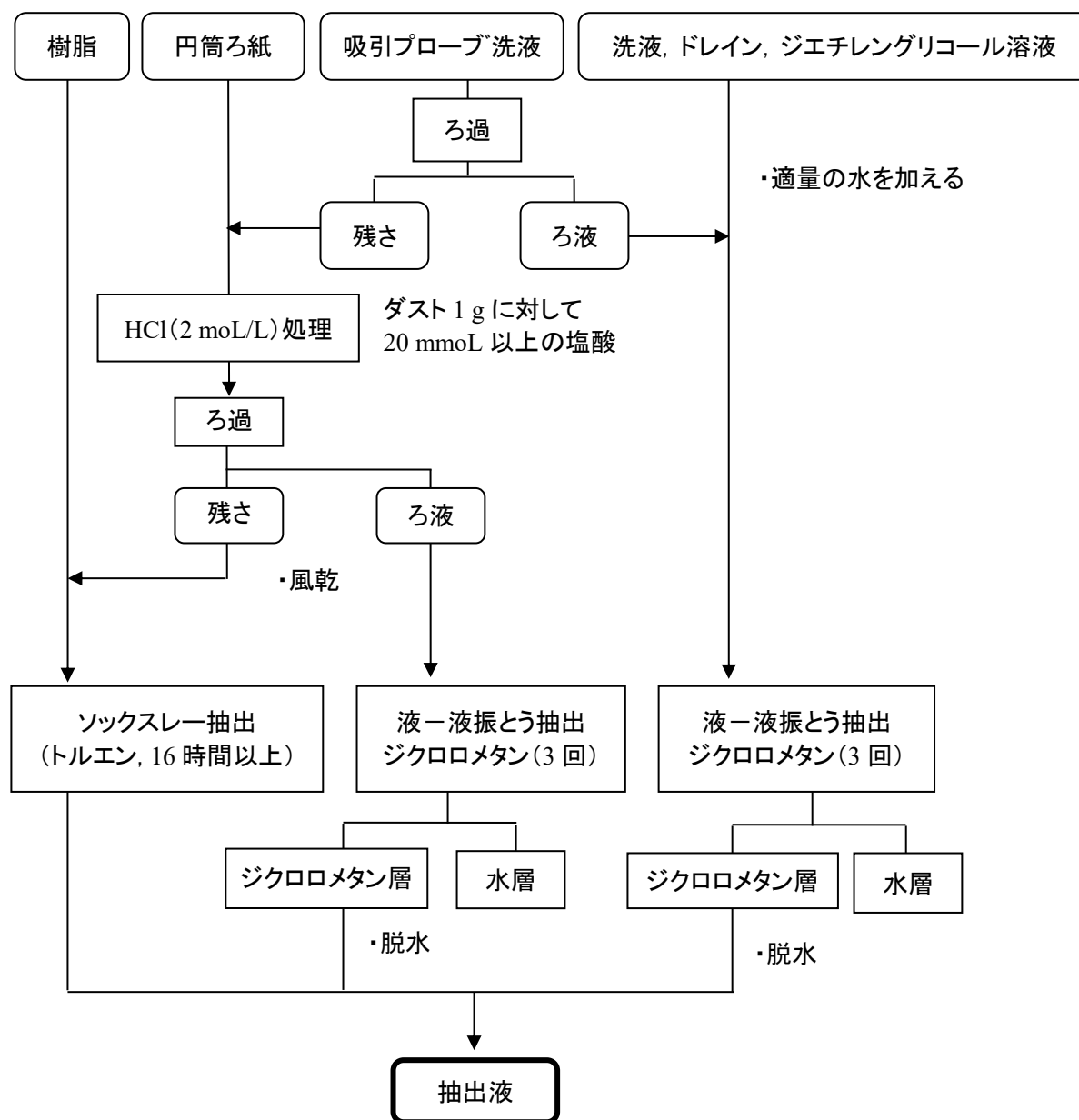


図 3.15 排ガス試料基本抽出分析フロー

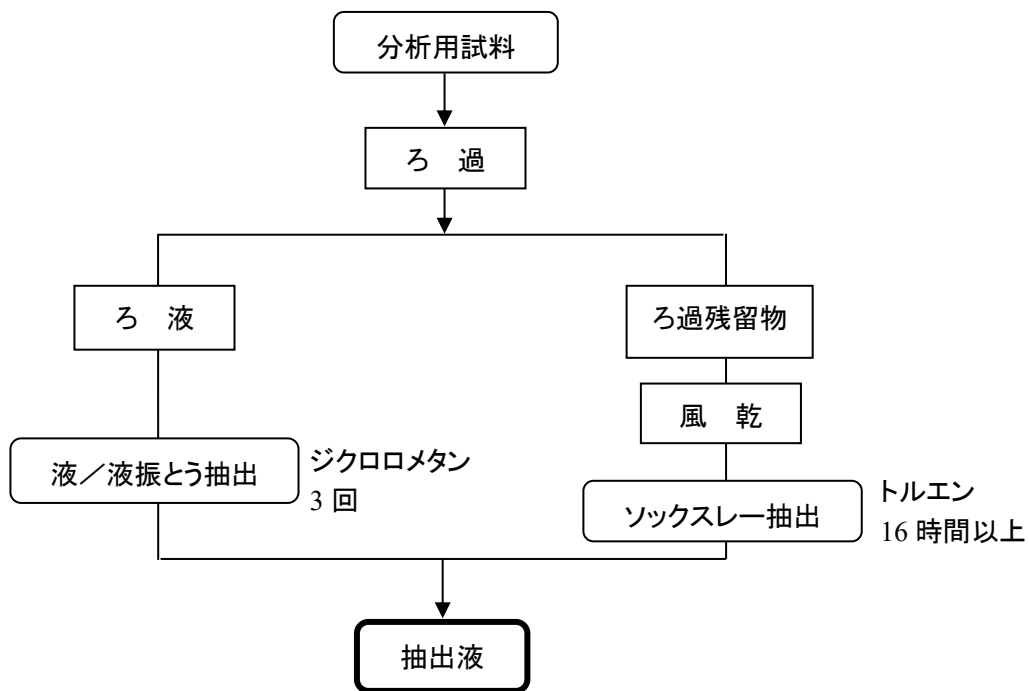


図 3.16 排水試料基本抽出分析フロー(1)

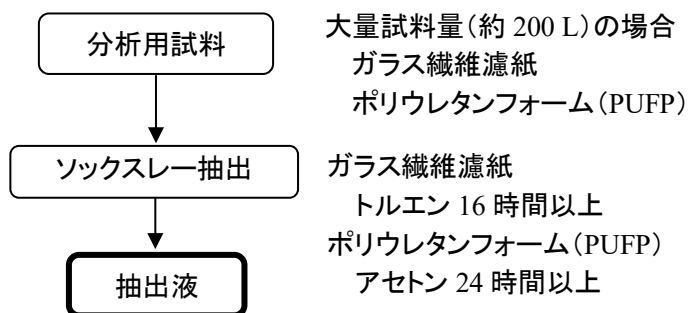


図 3.17 排水試料基本抽出分析フロー(2)

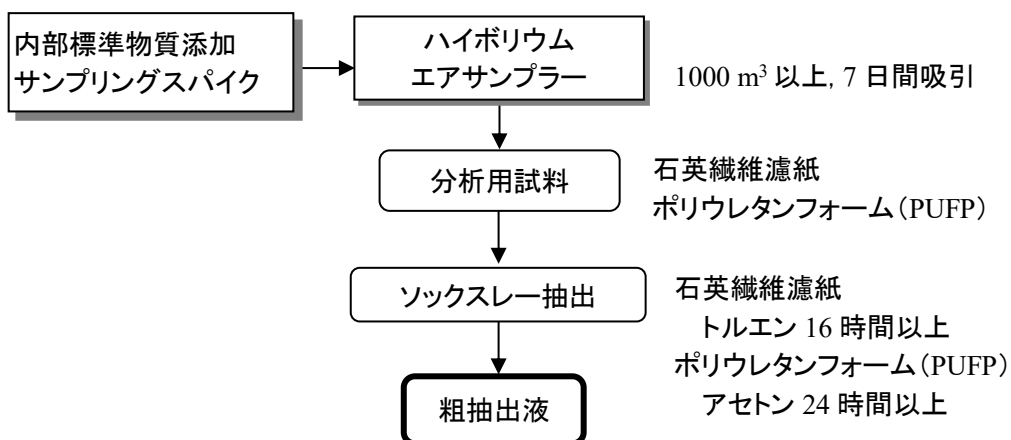


図 3.18 環境大気試料基本抽出分析フロー

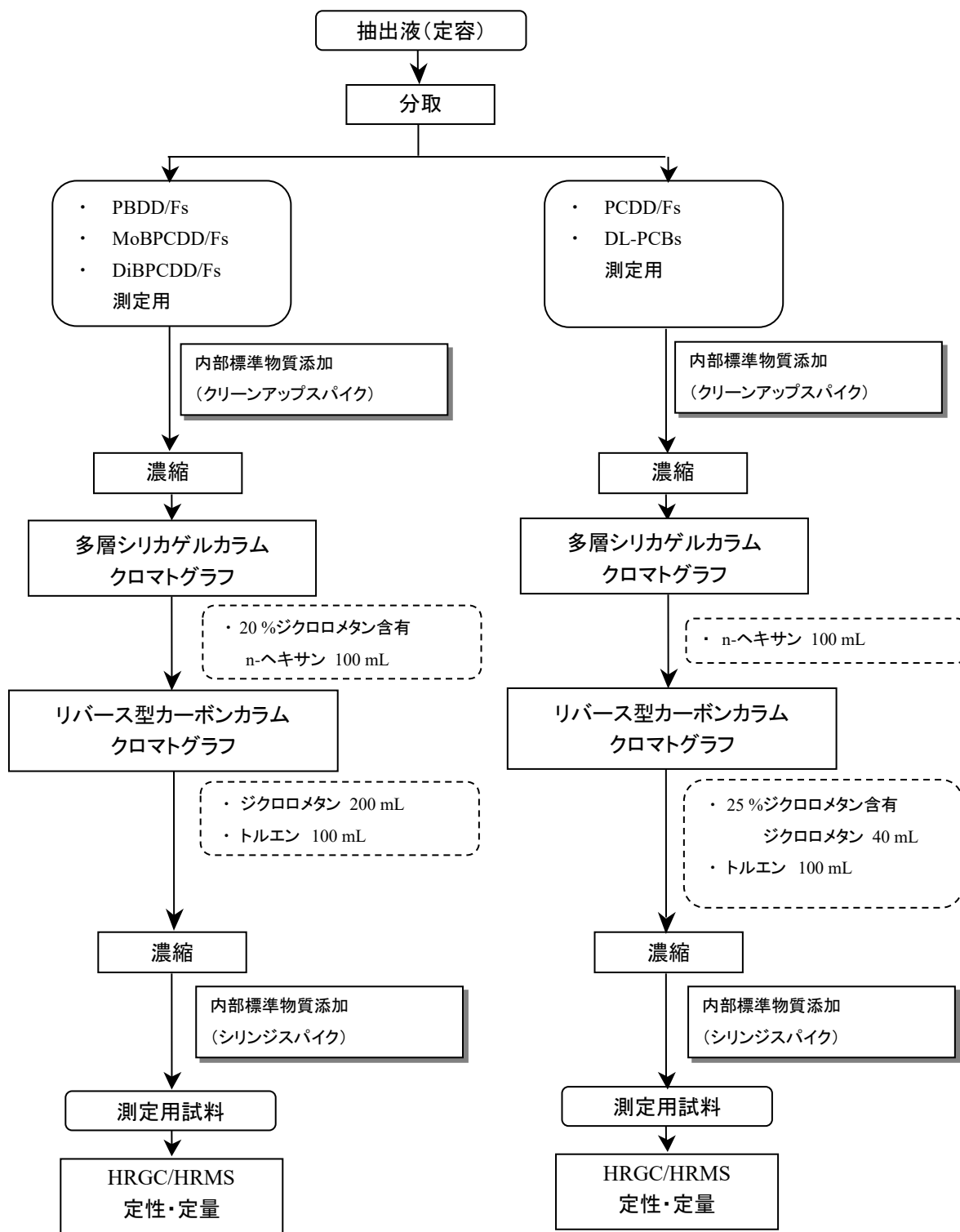


図 3.19 クリーンアップの基本フロー(1)

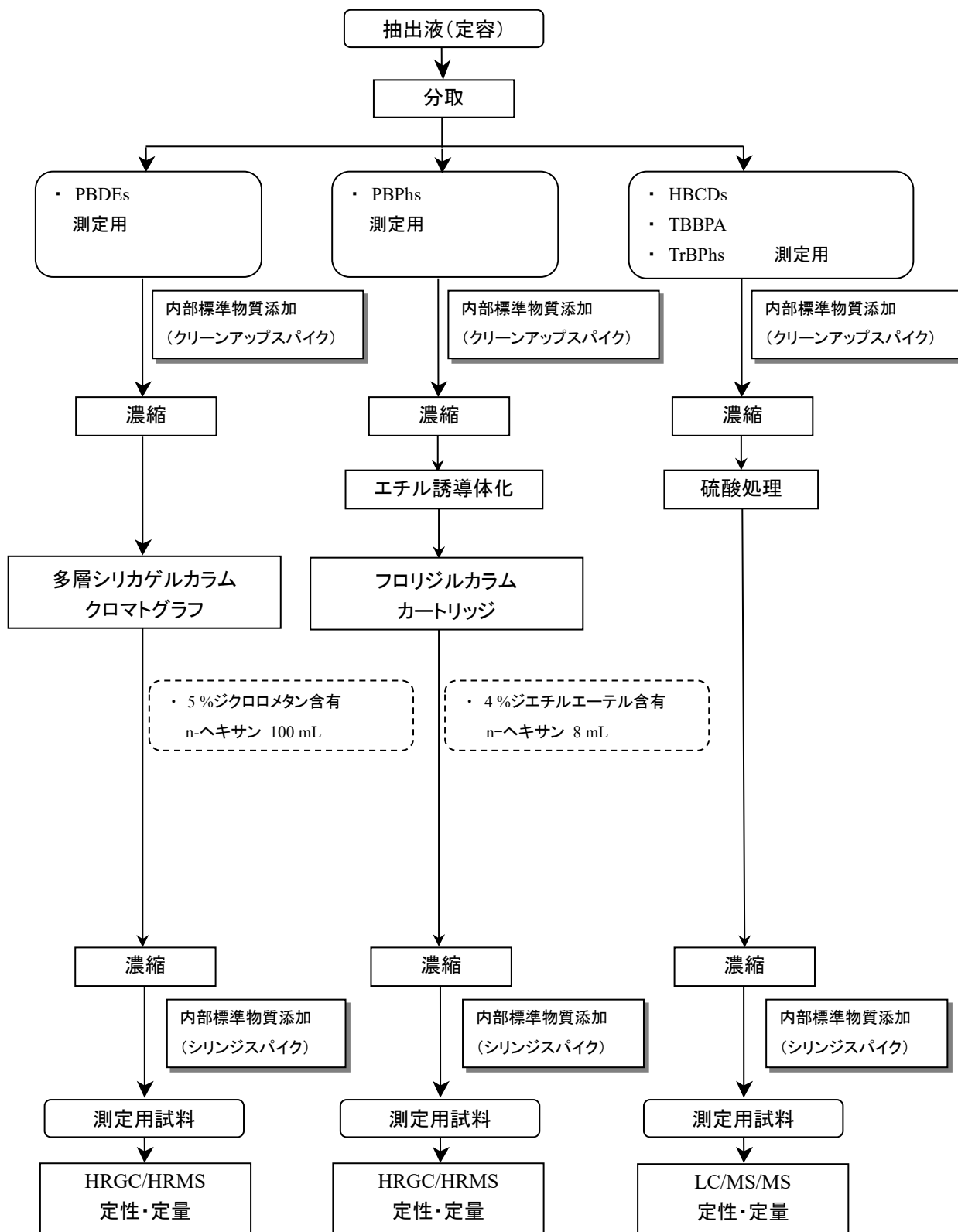


図 3.20 クリーンアップの基本フロー(2)

3.6.2 定性定量

ダイオキシン類, BFRsのPBDEs及びPBPhsの定性定量は, HRGC/HRMSを用いて実施した。また, BFRsのTBBPA, HBCDs, TrBPhsの定性定量は, LC/MS/MSを用いて実施した。

現在入手可能な標準物質及び内部標準物質を, 表3.3～表3.8に示す。

PBDDs/DFs, MoBPCDDs/DFs, DiBPCDDs/DFs, PCDDs/DFs, DL-PCBs, PBDEs及びPBPhsのHRGC/HRMS測定条件を表3.9～表3.14に示す。TBBPA, HBCDs及びTrBPhsのLC/MS/MS測定条件例を表3.15に示す。また, 測定の設定質量/電荷数(モニターイオン)例を表3.16～表3.22に示す。

表 3.3 PBDD/Fs 標準物質一覧

PBDDs		PBDFs	
TeBDDs	2,3,7,8-TeBDD 1,3,6,9-TeBDD 1,3,7,8-TeBDD 1,3,7,9-TeBDD	TeBDFs	1,2,7,8-TeBDF 2,3,7,8-TeBDF 2,4,6,8-TeBDF
PeBDDs	1,2,3,7,8-PeBDD	PeBDFs	1,2,3,7,8-PeBDF 2,3,4,7,8-PeBDF
HxBDDs	1,2,3,4,7,8-HxBDD 1,2,3,6,7,8-HxBDD 1,2,3,7,8,9-HxBDD	HxBDFs	1,2,3,4,7,8-HxBDF
HpBDDs	1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	HpBDFs	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF
OBDD	OBDD	OBDF	OBDF

表 3.4 PBDD/Fs 内部標準物質一覧

PBDDs		PBDFs	
TeBDDs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDD	TeBDFs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDF ¹³ C ₁₂ -2,4,6,8-TeBDF
PeBDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDD	PeBDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDF ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeBDF
HxBDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxBDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxBDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxBDD	HxBDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxBDF
HpBDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	HpBDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDF
OBDD	¹³ C ₁₂ -OBDD	OBDF	¹³ C ₁₂ -OBDF

表 3.5 MoBPCDD/Fs 標準物質一覧

MoBPCDDs		MoBPCDFs	
MoBDiCDDs	2-Br-7,8-DiCDD	MoBDiCDFs	2-Br-7,8-DiCDF
MoBTrCDDs	2-Br-3,7,8-TrCDD	MoBTrCDFs	3-Br-2,7,8-TrCDF 2-Br-6,7,8-TrCDF
MoBTeCDDs	2-Br-1,3,7,8-TeCDD 1-Br-2,3,7,8-TeCDD	MoBTeCDFs	1-Br-2,3,7,8-TeCDF
MoBPeCDDs	2-Br-3,6,7,8,9-PeCDD		
MoBHxCDDs	1-Br-2,3,6,7,8-HxCDD		
MoBHpCDDs	1-Br-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD		

表 3.6 MoBPCDD/Fs 内部標準物質一覧

MoBPCDDs		MoBPCDFs	
MoBDiCDDs	¹³ C ₁₂ -8-Br-2,3-DiCDD	MoBDiCDFs	¹³ C ₁₂ -8-Br-2,3-DiCDF
MoBTrCDDs		MoBTrCDFs	¹³ C ₁₂ -3-Br-2,7,8-TriCDF
MoBTeCDDs		MoBTeCDFs	¹³ C ₁₂ -4-Br-2,3,7,8-TeCDF

表 3.7 DiBPCDD/Fs 標準物質一覧

DiBPCDDs		DiBPCDFs	
DiBDiCDDs	2,3-DiB-7,8-DiCDD	DiBDiCDFs	1,2-DiB-7,8-DiCDF 2,3-DiB-7,8-DiCDF

表 3.8 DiBPCDD/Fs 内部標準物質一覧

DiBPCDDs		DiBPCDFs	
DiBDiCDDs	¹³ C ₁₂ -2,3-DiB-7,8-DiCDD	DiBDiCDFs	¹³ C ₁₂ -2,3-DiB-7,8-DiCDF

表 3.9 PBDD/Fs の HRGC/HRMS 測定条件(例)

ガスクロマトグラフ条件	① 測定対象物質	TeBDDs, PeBDDs, HxBDDs, TeBDFs, PeBDFs, HxBDFs
	GC カラム	DB-17HT (J&W 社製) 長さ 30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.15 μm
	カラム温度	150 °C (2 min) → 10 °C/min → 220 °C → 5 °C/min → 280 °C (20 min) → 20 °C/min → 310 °C (14 min)
	注入方法	スプリットレス法
	注入口温度	240 °C
	② 測定対象物質:	HpBDDs, OBDD, HpBDFs, OBDF
	GC カラム	DB-5MS (J&W 社製) 長さ 15 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.10 μm
	カラム温度	170 °C (1 min) → 15 °C/min → 260 °C → 10 °C/min → 310 °C (8 min)
	注入方法	スプリットレス法
	注入口温度	240 °C
質量分析条件	イオン化方法	電子衝撃イオン化 (EI)
	イオン化電圧	38 eV
	イオン化電流	600 μA
	加速電圧	9 kV, 10 kV
	イオン源温度	280 °C
	分解能	10,000 以上
	検出方法	ロックマス方式による選択イオン検出 (SIM) 法

表 3.10 MoBPCDD/Fs の HRGC/HRMS 測定条件(例)

ガスクロマトグラフ条件	① 測定対象物質	MoBTrCDDs, MoBTeCDDs, MoBPeCDDs MoBTrCDFs, MoBTeCDFs, MoBPeCDFs
	GC カラム	SP-2331 (Supelco 社製) 長さ 60 m × 内径 0.32 mm × 膜厚 0.20 μm
	カラム温度	150 °C (1 min) → 20 °C/min → 200 °C → 5 °C/min → 260 °C (50 min)
	注入方法	スプリットレス法
	注入口温度	250 °C
	② 測定対象物質	MoBHxCDDs, MoBHpCDD, MoBHxCDFs, MoBHpCDF DB-17HT (J&W 社製)
GC カラム	長さ 30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.15 μm	
カラム温度	130 °C (1 min) → 15 °C/min → 280 °C → 1 °C/min → 290 °C (2 min)	
注入方法	スプリットレス法	
注入口温度	250 °C	
質量分析条件	イオン化方法	電子衝撃イオン化 (EI)
	イオン化電圧	35 eV, 38 eV
	イオン化電流	600 μA
	加速電圧	8 kV, 10 kV
	イオン源温度	250 °C, 250 °C
	分解能	10,000 以上
検出方法	ロックマス方式による選択イオン検出 (SIM) 法	

表 3.11 DiBPCDD/Fs の HRGC/HRMS 測定条件(例)

ガスクロマトグラフ条件	測定対象物質	DiBDiCDDs, DiBTrCDDs, DiBTeCDDs, DiBPeCDDs, DiBHxCDDs, DiBDiCDFs, DiBTrCDFs, DiBTeCDFs, MoBPeCDFs, MoBHxCDFs
	GC カラム	DB-17HT (J&W 社製) 長さ 30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.15 μm
	カラム温度	130 °C (1 min) → 20 °C/min → 200 °C → 5 °C/min → 250 °C (10 min) → 310 °C (13.5 min)
	注入方法	スプリットレス法
	注入口温度	250 °C
質量分析条件	イオン化方法	電子衝撃イオン化 (EI)
	イオン化電圧	35 eV
	イオン化電流	600 μA
	加速電圧	8 kV
	イオン源温度	280 °C
	分解能	10,000 以上
検出方法	ロックマス方式による選択イオン検出 (SIM) 法	

表 3.12 PCDD/Fs, DL-PCBs の HRGC/HRMS 測定条件(例)

ガスクロマトグラフ条件	① 測定対象物質	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, HxCDFs, HxCBs
	GC カラム	BPX-DXN(SGE 社製) 長さ 60 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 不明
	カラム温度	130 °C(1 min)→15 °C/min→210 °C→3 °C/min→310 °C →5 °C/min→320 °C(8 min)
	注入方法	スプリットレス法
	注入口温度	300 °C
	② 測定対象物質	PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF, HpCDDs, OCDD, TeCBs, PeCBs, HxCBs, HpCBs
GC カラム	RH-12MS(Inventx 社製) 長さ 60 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 不明	
カラム温度	130 °C(1 min)→15 °C/min→210 °C→3 °C/min→310 °C →5 °C/min→320 °C(8 min)	
注入方法	スプリットレス法	
注入口温度	300 °C	
質量分析条件	イオン化方法	電子衝撃イオン化(EI)
	イオン化電圧	35 eV, 38 eV
	イオン化電流	600 μA
	加速電圧	8 kV, 10 kV
	イオン源温度	250 °C, 280 °C
	分解能	10,000 以上
	検出方法	ロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法

表 3.13 PBDEs の HRGC/HRMS 測定条件(例)

ガスクロマトグラフ条件	① 測定対象物質	MoBDEs, DiBDEs, TrBDEs, TeBDEs, PeBDEs, HxBDEs, HpBDEs
	GC カラム	HP-5MS(Agilent 社製) 長さ 30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.25 μm
	カラム温度	90 °C(2 min)→10 °C/min→190 °C→5 °C/min→ 280 °C(13 min)→15 °C/min→310 °C(20 min)
	注入方法	スプリットレス法
	注入口温度	240°C
	② 測定対象物質	HpBDEs, OBDEs, NoBDEs, DeBDE
GC カラム	DB-5MS(J&W 社製) 長さ 15 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.10 μm	
カラム温度	170 °C(1 min)→15 °C/min→260 °C→10 °C/min→310 °C(8 min)	
注入方法	スプリットレス法	
注入口温度	240 °C	
質量分析条件	イオン化方法	電子衝撃イオン化(EI)
	イオン化電圧	38 eV
	イオン化電流	600 μA
	加速電圧	10 kV, 9 kV
	イオン源温度	280 °C
	分解能	10,000 以上
	検出方法	ロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法

表 3.14 PBPhs の HRGC/HRMS 測定条件(例)

ガス クロマト グラフ 条件	測定対象物質	MoBPhs, DiBPhs, TrBPhs, TeBPhs, PeBPh
	GC カラム カラム温度 注入方法 注入口温度	HP-5MS (Agilent 社製) 長さ 30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.15 μm 60 °C (1 min) → 15 °C / min → 220 °C → 25 °C / min → 320 °C (5 min) スプリットレス法 250°C
質量 分析 条件	イオン化方法	電子衝撃イオン化 (EI)
	イオン化電圧	38 eV
	イオン化電流	600 μA
	加速電圧	10 kV
	イオン源温度	250 °C
	分解能	10,000 以上
	検出方法	ロックマス方式による選択イオン検出 (SIM) 法

表 3.15 TBBPA, HBCDs 及び TrBPhs の LC/MS/MS 測定条件(例)

液体 クロマト グラフ 条件	測定対象物質	TBBPA, HBCDs, TrBPhs
	LC カラム カラム温度 移動相 流速	C30-UG-5 (野村化学社製) 長さ 150 mm × 内径 2.1 mm 40 °C A: 10 mM 酢酸アンモニウム溶液 B: アセトニトリル A:B = 65:35 (1 min) → (15 min) → 0:100 (5 min) 0.2 mL / min
質量 分析 条件	イオン化方法	エレクトロスプレー (ESI)
	モード	Negative
	カーテンガス	40 psi
	イオンスプレー電圧	-4,500 V
	プローブ温度	600 °C
	コリジョンガス	5 psi

表 3.16 PBDD/Fs 測定の設定質量/電荷数 (モニターイオン)(例)

		(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺
分析対象物質	TeBDDs	497.6924	499.6904		
	PeBDDs		577.6009	579.5989	
	HxBDDs		655.5114	657.5094	
	HpBDDs			735.4199	737.4179
	OBDD			813.3304	815.3284
	TeBDFs	481.6975	483.6955		
	PeBDFs		561.6060	563.6039	
	HxBDFs		639.5165	641.5145	
	HpBDFs			719.4250	721.4230
	OBDF			797.3355	799.3335
内部標準物質	¹³ C ₁₂ -TeBDDs	509.7327	511.7307		
	¹³ C ₁₂ -PeBDDs		589.6412	591.6391	
	¹³ C ₁₂ -HxBDDs		667.5517	669.5496	
	¹³ C ₁₂ -HpBDDs			747.4601	749.4581
	¹³ C ₁₂ -OBDD			825.3706	827.3686
	¹³ C ₁₂ -TeBDFs	493.7378	495.7357		
	¹³ C ₁₂ -PeBDFs		573.6462	575.6442	
	¹³ C ₁₂ -HxBDFs		651.5568	653.5547	
	¹³ C ₁₂ -HpBDFs			731.4651	733.4631
	¹³ C ₁₂ -OBDF			809.3756	811.3736

表 3.17 MoBPCDD/Fs 測定の設定質量/電荷数 (モニターイオン)(例)

		(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺
分析対象物質	MoBTrCDDs	365.8435	367.8408	
	MoBTeCDDs	399.8045	401.8018	
	MoBPcCDDs	433.7655	435.7628	
	MoBHxCDDs	467.7265	469.7237	
	MoBHpCDD		503.6847	505.6819
	MoBTrCDFs	349.8486	351.8459	
	MoBTeCDFs	383.8096	385.8069	
	MoBPcCDFs	417.7706	419.7678	
	MoBHxCDFs	451.7316	453.7678	
	MoBHpCDF		487.6898	489.6870
内部標準物質	¹³ C ₁₂ -PeCDDs		367.8949	369.8949
	¹³ C ₁₂ -MoBTeCDDs	411.8448	413.8420	
	¹³ C ₁₂ -HpCDDs		435.8169	437.8140
	¹³ C ₁₂ -OCDD		469.7783	471.7753
	¹³ C ₁₂ -PeCDFs		351.9000	353.8970
	¹³ C ₁₂ -HxCDFs		385.8612	387.8582
	¹³ C ₁₂ -HpCDFs		419.8220	421.8191
¹³ C ₁₂ -OCDF		453.7830	455.7801	

表 3.18 DiBPCDD/Fs 測定の設定質量/電荷数 (モニターイオン) (例)

		(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺
分析対象物質	DiBDiCDDs	409.7933	411.7910	
	DiBTrCDDs	443.7542	445.7518	
	DiBTeCDDs	477.7152	479.7127	
	DiBPeCDDs		513.6736	515.6711
	DiBHxCDD		547.6346	549.6320
	DiBDiCDFs	393.7984	395.7960	
	DiBTrCDFs	427.7593	429.7569	
	DiBTeCDFs	461.7203	463.7178	
	DiBPeCDFs		497.6787	499.6761
	DiBHxCDF		531.6396	533.6370
内部標準物質	¹³ C ₁₂ -DiBDiCDDs	421.8334	423.8311	
	¹³ C ₁₂ -DiBDiCDFs	405.8885	407.8361	

表 3.19 PCDD/Fs 及び DL-PCBs 測定の設定質量/電荷数 (モニターイオン) (例)

		M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺
分析対象物質	TeCDDs	319.8965	321.8936	
	PeCDDs	353.8576	355.8546	
	HxCDDs		389.8156	391.8127
	HpCDDs		423.7767	425.7737
	OCDD		457.7377	459.7348
	TeCDFs	303.9016	305.8986	
	PeCDFs		339.8597	341.8568
	HxCDFs		373.8207	375.8178
	HpCDFs		407.7818	409.7788
	OCDF		441.7428	443.7398
	TeCBs	289.9224	291.9194	
	PeCBs		325.8804	327.8775
	HxCBs		359.8415	361.8367
	HpCBs		393.8025	395.7995
内部標準物質	¹³ C ₁₂ -TeCDDs	331.9368	333.9339	
	¹³ C ₁₂ -PeCDDs	365.8978	367.8949	369.8919
	¹³ C ₁₂ -HxCDDs	399.8589	401.8559	403.8530
	¹³ C ₁₂ -HpCDDs		435.8169	437.8140
	¹³ C ₁₂ -OCDD		469.7780	471.7750
	¹³ C ₁₂ -TeCDFs	315.9419	317.9389	
	¹³ C ₁₂ -PeCDFs		351.9000	353.8970
	¹³ C ₁₂ -HxCDFs		385.8610	387.8580
	¹³ C ₁₂ -HpCDFs		419.8220	421.8191
	¹³ C ₁₂ -OCDF		453.7830	455.7801
	¹³ C ₁₂ -TeCBs	301.9626	303.9597	
	¹³ C ₁₂ -PeCBs		337.9207	339.9178
¹³ C ₁₂ -HxCBs		371.8817	373.8788	
¹³ C ₁₂ -HpCBs		405.8428	407.8398	

表 3.20 PBDEs 測定の設定質量/電荷数 (モニターイオン) (例)

		M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺	(M+10) ⁺
分析対象物質	MoBDEs	247.9837	249.9816				
	DiBDEs	325.8942	327.8921				
	TrBDEs		405.8027	407.8006			
	TeBDEs		483.7132	485.7111			
	PeBDEs			563.6216	565.6196		
	HxBDEs			641.5321	643.5301		
	HpBDEs				721.4406	723.4386	
	OBDEs	※[(M+6)-2Br] ⁺ 641.5145		※[(M+8)-2Br] ⁺ 643.5125		801.3491	803.3471
	NoBDEs	※[(M+8)-2Br] ⁺ 719.4250		※[(M+10)-2Br] ⁺ 721.4230		879.2596	881.2576
DeBDE	※[(M+8)-2Br] ⁺ 797.3355		※[(M+10)-2Br] ⁺ 799.3335		957.1701	959.1681	
内部標準物質	¹³ C ₁₂ -MoBDEs	260.0239	262.0219				
	¹³ C ₁₂ -DiBDEs	337.9344	339.9324				
	¹³ C ₁₂ -TrBDEs		417.8429	419.8409			
	¹³ C ₁₂ -TeBDEs		495.7534	497.7514			
	¹³ C ₁₂ -PeBDEs			575.6619	577.6599		
	¹³ C ₁₂ -HxBDEs			653.5724	655.5704		
	¹³ C ₁₂ -HpBDEs				733.4809	735.4789	
	¹³ C ₁₂ -OBDEs	※[(M+4)-2Br] ⁺ 651.5568		※[(M+6)-2Br] ⁺ 653.5547		813.3894	815.3874
	¹³ C ₁₂ -NoBDEs	※[(M+8)-2Br] ⁺ 731.4652		※[(M+10)-2Br] ⁺ 733.4632		891.2999	893.2979
¹³ C ₁₂ -DeBDE	※[(M+8)-2Br] ⁺ 809.3757		※[(M+10)-2Br] ⁺ 811.3737		969.2104	971.2084	

※フラグメントイオン

表 3.21 PBPhs 測定の設定質量/電荷数 (モニターイオン) (例)

		M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺
分析対象物質	MoBPhs	171.9524	173.9504		
	DiBPhs	249.8629	251.8609		
	TrBPhs		329.7714	331.7693	
	TeBPhs		407.6819	409.6798	
	PeBPh			487.5903	489.5883
内部標準物質	¹³ C ₆ -MoBPhs	177.9725	179.9705		
	¹³ C ₆ -DiBPhs	255.8830	257.8810		
	¹³ C ₆ -TrBPhs		335.7915	337.7894	
	¹³ C ₆ -TeBPhs		413.7020	415.6999	
	¹³ C ₆ -PeBPh			493.6104	495.6084

表 3.22 TBBPA, HBCDs 及び TrBPhs 測定の設定質量/電荷数 (モニターイオン) (例)

		プレカーサーイオン	プロダクトイオン
分析対象物質	TBBPA	542.5	78.8
	HBCDs	640.3	81.0
	TrBPhs	330.5	80.8
内部標準物質	¹³ C ₁₂ -TBBPA	554.6	80.7
	¹³ C ₁₂ -HBCDs	652.5	78.9
	¹³ C ₁₂ -TrBPhs	334.6	78.9
	d ₁₆ -BPA (ビスフェノール A)	241.0	141.9

3.6.3 実測濃度と毒性等量相当値について

(1) 実測濃度

実測濃度の算出及び表示は、各化合物の検出下限値以上の値を算出して表示している。検出下限以下の値については、ND(Not detected)で表示している。

(2) 毒性等量相当値

ダイオキシン類として全体の毒性を評価するためには、合計した影響を考えるための手段が必要であり、多くのダイオキシン類の量や濃度のデータは、最も毒性が強い2,3,7,8-TeCDDの毒性を1として、他の同族体の毒性の強さを換算した係数である毒性等価係数(TEF:Toxic Equivalency Factor)を用いてダイオキシン類の毒性を足しあわせた値である毒性等量(TEQ: Toxic Equivalent)により表されている。

現在、塩素化ダイオキシン類の毒性等価係数は、1998年にWHOから公表されたTEFがあったが、新たな科学的知見を基に見直しされ、2005年にWHOにより提案、2006年に正式に決定されたものである。表3.23に示すとおり、PCDDs7種、PCDFs10種について設定されており、PBDD/Fsについては、2007年まではPCDD/FsのWHO-TEF(1998)を使用し、2008年以降は、WHO-TEF(2006)を使用して、毒性等量相当値を算出している。

また、毒性等量相当値の算出は、実測濃度の検出下限値未満を「0」として算出したものと検出下限未満を検出下限の1/2として算出する場合がある。なお、4.1 排出実態調査結果(発生源)及び4.2 環境調査結果については、実測濃度の検出下限値未満を「0」として算出した値を使用し、4.3 暫定排出インベントリーについては、検出下限未満を検出下限の1/2として算出した値を使用している。

表 3.23 PCDD/Fs の毒性等価係数(TEF)

化合物	WHO-TEF(1998)	WHO-TEF(2006)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0001
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0001

3.7 検出下限と精度管理

3.7.1 精度管理の項目及び留意点と相互検定等に基づく評価

臭素系ダイオキシン類の測定にあたっては、ダイオキシン類の測定方法に係る既存の JIS K 0311 及び JIS K 0312 に準じて、以下の 5 項目に関する精度管理を実施した。

- 1) 内標準物質の回収率
- 2) 操作ブランク試験
- 3) トラベルブランク試験
- 4) 二重測定
- 5) 検出下限及び定量下限

調査全体を通して、項目 1)～4) について、測定方法が上記 JIS における精度管理の基準を満たすことを確認した。一方、項目 5) については、初期の調査では排水試料に関して、PBDD/Fs 異性体の検出下限値(及び定量下限値)が高くなる傾向がみられた。検出下限値が高い場合、試料によっては、検出されない PBDD/Fs 異性体が増加するため、後述する暫定排出インベントリーの毒性等量相当値算出などにおいて、不確実性が大きくなる。よって、平成 26 年度の調査において、排水試料の採水・抽出量を増やすなどの測定方法の改善を行い、検出下限値を低減させた(詳細は次節 3.7.2 を参照)。

さらに、臭素系ダイオキシン類に関するこれまでの調査・研究から、その測定の精度管理において、いくつかの課題や留意点が指摘されている^{43, 44)}。すなわち、臭素系ダイオキシン類、とくに高臭素化の PBDD/Fs は、PCDD/Fs に比べ、光や熱に対して不安定であり、試料前処理や機器測定において分解・吸着等が生じやすく、また利用できる標準物質が少ないため、測定条件の違いによって結果に大きなばらつきが生じる可能性がある。

PBDEs を高濃度を含む試料の分析に関しては、高分解能質量分析計においても、PBDFs の測定イオンに PBDEs のフラグメントイオンの一部が干渉する可能性がある。そこで本調査では、測定法全体を通して以下の 5 項目に留意して、臭素系ダイオキシン類の測定精度の確保に努めた。

- 1) 試料採取・保管及び前処理時における光分解を避けるために、褐色ビンの利用や冷暗所での保管、カラム等のアルミホイルによる遮光、実験室内の紫外線カットフィルム・紫外線吸収膜付蛍光灯の利用などを徹底した。
- 2) 環境省による暫定調査法³⁵⁾の発表以降に市販された標準物質(1,2,3,4,6,7,8-HpBDD, ¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HpBDD, ¹³C₁₂-OBDF 等)を追加した。標準物質の追加により、相対感度係数(RRF)の変動が抑えられ、検出感度が向上することを確認した。さらに、新たに市販された検量線用作用混合標準溶液を利用することで、希釈操作による誤差を回避した。
- 3) GC/MS の測定においては、事前に注入口の温度やライナーの最適化を行うとともに、キャピラリーカラムの選定を行って、できる限り高臭素化 PBDD/Fs の熱分解が生じない条件を設定した^{43), 44)}。
- 4) PBDFs の測定における PBDEs の干渉を避けるため、使用する GC カラムにおける主要 PBDFs 及び PBDEs 異性体の溶出順位を事前に確認した。PBDEs による妨害の可能性がある試料については、試料前処理において活性炭カラムクロマトなどによる分離・精製操作を追加した。
- 5) GC/MS の測定チャンネルの設定で、PBDEs の M⁺イオンをモニタリングし、PBDFs の測定イオンに対する PBDEs フラグメントイオン[(M-2Br)⁺イオン]による干渉の有無を確認した。さらに測定チャンネルのグルーピングを複数グループ(3 グループなど)とすることで、グループ内の測定イオンのチャンネル数を抑え、各測定イオンに対するサンプリング時間を最適化し、検出感度の向上を図った。

また、精度管理による成果を検証するために、排ガス及び排水について異なる分析担当 2 機関により、同一試料の測定によるデータ比較(クロスチェック)を行った²²⁾。評価基準は、検出下限以上の測定項目について、2 つの機関の測定値が、それらの平均値の±30 %以内となることを目標とした。その結果、排ガスでは PBDD/Fs, MoBPCDD/Fs, PCDD/Fs 及び DL-PCBs の各測定項目とも、検出された異性体については、全て評価基準の±30 %以内であった。排水についても、PBDD/Fs 及び MoBPCDD/Fs の各測定項目は、全て評価基準の±30 %以内であった。PCDD/Fs 及び DL-PCBs も、検出された異性体は全て評価基準の±30 %以内であった。但し、同族体又は異性体の合計値は検出下限未満の値があるため、評価基準の±30 %を超えた試料があった。また、同時に検討した BFRs の PBDEs, TBBPA 及び TrBPhs の測定値についても、全て±30 %以内であったが、HBCDs のみ排水 1 試料について 30 %を超過していた。

加えて、臭素系ダイオキシン類の分析機関は、本調査と平行して実施された相互検定プログラム^{43), 44)}に参加し、分析法の改善や測定精度の評価を行った。相互検定では、共通試料として①混合標準溶液、②風乾底質、③廃テレビケーシング、④動物脂肪の分析を複数機関で実施し、PBDD/Fs, MoBPCDD/Fs, PBDEs の測定値を比較し、機関間のばらつきを評価した(風乾底質と動物脂肪については PCDD/Fs 及び DL-PCBs も測定した)。また、本プログラムでは、1 度目の検定結果を各機関に公表した後、分析法改善に関する検討を行って、各機関で試料の再測定を実施し、改善前と改善後の 2 回の検定結果を取りまとめた。その結果、改善前には PBDFs など一部の測定項目において各機関の測定値のばらつきが相対標準偏差(RSD)で 50 %を超える項目もあったが、改善後にはほとんどの項目において RSD は 40 %以内となった。

臭素系ダイオキシン類や BFRs に関する上記のクロスチェックや相互検定研究の結果(すなわち、RSD 等で示される測定値のばらつき)は、既報のダイオキシン類や POPs に関する国内外の検定結果などとして比較して、概ね同等の範囲内であった^{43), 44)}。したがって、臭素系ダイオキシン類の測定に関して、国内の分析機関の能力は概ね既存のダイオキシン類の測定と同等レベルの精度を担保し得る状況にあると考えられる。本調査で得られた測定結果や暫定排出インベントリーの算出における誤差や不確実性も、上記の測定精度の範囲内にあるものとして解釈するのが妥当である。

3.7.2 検出下限の算出及び改善点と TEQ 算出における取扱

各試料媒体における検出下限の算出には以下の式を用いた。PBDD/Fs, PBDEs, TBBPA, HBCDs, PBPhs の媒体別検出下限値を表 3.24～表 3.30 に示す。

$$C_{DL} = DL \times \frac{v}{V_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{V}$$

C_{DL}	: 試料における検出下限 (pg/試料単位)
DL	: 測定方法の検出下限 (pg)
V_i	: HRGC/HRMS(LC/MS/MS)への注入量 (μL)
v	: 測定試料の液量 (μL)
V_E	: 抽出液量 (mL)
V'_E	: 抽出液の分取量 (mL)
V	: 試料量 (媒体毎の単位: m ³ _N , L, m ³ , g-dry)

各媒体の試料量 V は以下の①～⑧を用いた。

- ①排ガス: 4 m³_N
- ②排水: 40 L～200 L
- ③建屋内空気: 180 m³

- ④環境大気: 1,000 m³
- ⑤公共用水域水質: 40 L
- ⑥公共用水域底質: 100 g-dry
- ⑦降下ばいじん: 5 m²/day
- ⑧汚泥・焼却灰・飛灰など: 20 g-dry

また、排水試料の検出下限値を低減させるため、2014 年の調査時では、排水試料の採水量を従来の 40 L から 200 L に増やし、抽出液の分取量や測定試料の最終液量についても最適化し、濃縮倍率を向上させた。その結果、検出下限値を従来の約 1/10 とすることが可能となった。一例として 2004 年調査時と 2014 年調査時の排水の検出下限値の比較を図 3.21 に示す。排ガス試料においても捕集インピンジャーの数を増やすなどの改善を行い、検出下限値を可能な限り低減させた。

このような検出下限値の改善により、本調査では検出下限未満となる測定項目が減り、より低濃度の PBDD/Fs を検出することが可能となった。また、暫定排出インベントリーの毒性等量相当値の算出においては、測定異性体の検出下限値の 1/2 を採用した。

表 3.24 PBDD/Fs 検出下限値一覧表(1)

試料の種類	排ガス	排水	排水*	建屋内空気	環境大気
単位	ng/m ³ _N	pg/L	pg/L	pg/m ³	pg/m ³
2,3,7,8-TeBDD	0.0002	0.04	0.004	0.004	0.0008
1,2,3,7,8-PeBDD	0.0005	0.1	0.01	0.01	0.002
1,2,3,4,7,8-HxBDD	0.002	0.6	0.06	0.07	0.01
1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.003	0.7	0.07	0.08	0.01
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.002	0.5	0.05	0.06	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	0.002	0.4	0.04	0.05	0.009
OBDD	0.005	1	0.1	0.1	0.02
2,3,7,8-TeBDF	0.0002	0.04	0.004	0.005	0.0008
1,2,3,7,8-PeBDF	0.0007	0.2	0.02	0.02	0.004
2,3,4,7,8-PeBDF	0.001	0.2	0.02	0.03	0.005
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.002	0.5	0.05	0.06	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.002	0.5	0.04	0.05	0.009
OBDF	0.005	1	0.1	0.1	0.03

*平成 26 年度以降の検出下限値

表 3.25 PBDD/Fs 検出下限値一覧表(2)

試料の種類	公共用 水域水質	公共用 水域底質	降下 ばいじん	汚泥・焼却灰・ 飛灰
単位	pg/L	pg/g-dry	pg/m ² /day	ng/g-dry
2,3,7,8-TeBDD	0.02	0.008	0.2	0.00004
1,2,3,7,8-PeBDD	0.06	0.02	0.5	0.0001
1,2,3,4,7,8-HxBDD	0.3	0.1	2	0.0006
1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.4	0.1	3	0.0007
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.3	0.1	2	0.0005
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	0.2	0.09	2	0.00004
OBDD	0.6	0.2	5	0.001
2,3,7,8-TeBDF	0.02	0.008	0.2	0.00004
1,2,3,7,8-PeBDF	0.09	0.04	0.7	0.0002
2,3,4,7,8-PeBDF	0.1	0.05	1	0.0002
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.3	0.1	2	0.0005
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.2	0.09	2	0.0005
OBDF	0.6	0.3	5	0.001

表 3.26 PBDEs 検出下限値一覧表(1)

試料の種類	排ガス	排水	排水*	建屋内空気	環境大気
単位	ng/m ³ _N	ng/L	ng/L	ng/m ³	ng/m ³
MoBDEs	0.006	0.001	0.0001	0.0002	0.00003
4,4'-DiBDE(#15)	0.006	0.001	0.0001	0.0002	0.00003
DiBDEs	0.006	0.001	0.0001	0.0002	0.00003
2,4 4'-TrBDE(#28)	0.009	0.002	0.0002	0.0002	0.00004
TrBDEs	0.009	0.002	0.0002	0.0003	0.00005
2,2',4,4'-TeBDE(#47)	0.008	0.002	0.0002	0.0002	0.00004
TeBDEs	0.02	0.004	0.0004	0.0004	0.00008
2,2',4,4',6-PeBDE(#100)	0.009	0.002	0.0002	0.0002	0.00004
2,2',4,4',5-PeBDE(#99)	0.01	0.003	0.0003	0.0003	0.00006
PeBDEs	0.01	0.003	0.0003	0.0003	0.00006
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	0.01	0.003	0.0002	0.0003	0.00005
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)	0.02	0.004	0.0004	0.0004	0.00008
HxBDEs	0.03	0.007	0.0006	0.0007	0.0001
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.02	0.005	0.0005	0.0006	0.0001
HpBDEs	0.02	0.005	0.0005	0.0006	0.0001
OBDEs	0.01	0.003	0.0003	0.0004	0.00007
NoBDEs	0.03	0.008	0.0007	0.0008	0.0001
DeBDE(#209)	0.05	0.01	0.001	0.001	0.0002

*平成 26 年度以降の検出下限値

表 3.27 PBDEs 検出下限値一覧表(2)

試料の種類	公共用 水域水質	公共用 水域底質	降下 ばいじん	汚泥・焼却灰・ 飛灰
単位	ng/L	ng/g-dry	ng/m ² /day	ng/g-dry
MoBDEs	0.0007	0.0003	0.006	0.001
4,4'-DiBDE(#15)	0.0007	0.0003	0.006	0.001
DiBDEs	0.0007	0.0003	0.006	0.001
2,4,4'-TrBDE(#28)	0.001	0.0004	0.009	0.002
TrBDEs	0.001	0.0005	0.009	0.002
2,2',4,4'-TeBDE(#47)	0.001	0.0004	0.008	0.002
TeBDEs	0.002	0.0008	0.02	0.004
2,2',4,4',6-PeBDE(#100)	0.001	0.0004	0.009	0.002
2,2',4,4',5-PeBDE(#99)	0.002	0.0006	0.009	0.003
PeBDEs	0.002	0.0006	0.01	0.003
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	0.001	0.0005	0.01	0.003
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)	0.002	0.0008	0.02	0.004
HxBDEs	0.003	0.001	0.03	0.007
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	0.003	0.001	0.02	0.005
HpBDEs	0.003	0.001	0.02	0.005
OBDEs	0.002	0.0007	0.01	0.003
NoBDEs	0.004	0.002	0.03	0.008
DeBDE(#209)	0.006	0.002	0.05	0.01

表 3.28 TBBPA 及び HBCDs 検出下限値一覧表(1)

試料の種類	排ガス	排水	排水*	建屋内空気	環境大気
単位	ng/m ³ _N	ng/L	ng/L	ng/m ³	ng/m ³
TBBPA	0.2	0.1	0.005	0.003	0.001
αHBCD	0.3	0.2	0.008	0.004	0.002
βHBCD	0.2	0.1	0.004	0.002	0.0009
γHBCD	0.2	0.2	0.006	0.003	0.001

*平成 26 年度以降の検出下限値

表 3.29 TBBPA 及び HBCDs 検出下限値一覧表(2)

試料の種類	公共用 水域水質	公共用 水域底質	降下 ばいじん	汚泥・焼却灰・ 飛灰
単位	ng/L	ng/g-dry	ng/m ² /day	ng/g-dry
TBBPA	0.02	0.05	0.1	0.2
αHBCD	0.04	0.08	0.2	0.4
βHBCD	0.02	0.04	0.09	0.2
γHBCD	0.03	0.06	0.1	0.3

表 3.30 PBPhs 検出下限値一覧表(1)

試料の種類	排ガス	排水	排水*	建屋内空気	環境大気
単位	ng/m ³ _N	ng/L	ng/L	ng/m ³	ng/m ³
2-MoBPh	1	0.8	0.03	0.03	0.006
3-MoBPh	1	0.8	0.03	0.03	0.006
4-MoBPh	1	0.8	0.03	0.03	0.006
2,3-DiBPh	1	0.8	0.03	0.03	0.006
2,4-DiBPh	1	0.7	0.03	0.03	0.006
2,5-DiBPh	1	0.8	0.03	0.03	0.006
2,6-DiBPh	1	0.7	0.03	0.03	0.006
3,4-DiBPh	1	0.7	0.03	0.03	0.006
3,5-DiBPh	1	0.8	0.03	0.03	0.006
2,3,4-TrBPh	0.9	0.6	0.02	0.03	0.005
2,3,5-TrBPh	1	0.6	0.02	0.03	0.005
2,3,6-TrBPh	0.9	0.6	0.02	0.03	0.005
2,4,5-TrBPh	1	0.6	0.02	0.03	0.005
2,4,6-TrBPh	0.9	0.6	0.02	0.03	0.005
3,4,5-TrBPh	0.9	0.6	0.02	0.03	0.005
2,3,4,5-TeBPh	0.9	0.6	0.02	0.03	0.005
2,3,4,6-TeBPh	0.9	0.6	0.02	0.03	0.005
2,3,5,6-TeBPh	0.9	0.6	0.02	0.03	0.005
PeBPh	0.9	0.6	0.02	0.03	0.004

*平成 26 年度以降の検出下限値

表 3.31 PBPhs 検出下限値一覧表(2)

試料の種類	公共用 水域水質	公共用 水域底質	降下 ばいじん	汚泥・焼却灰・ 飛灰
単位	ng/L	ng/g-dry	ng/m ² /day	ng/g-dry
2-MoBPh	0.2	0.3	1	2
3-MoBPh	0.2	0.3	1	2
4-MoBPh	0.2	0.3	1	2
2,3-DiBPh	0.2	0.3	1	2
2,4-DiBPh	0.1	0.3	1	1
2,5-DiBPh	0.2	0.3	1	2
2,6-DiBPh	0.1	0.3	1	1
3,4-DiBPh	0.1	0.3	1	1
3,5-DiBPh	0.2	0.3	1	2
2,3,4-TrBPh	0.1	0.2	0.9	1
2,3,5-TrBPh	0.1	0.2	1	1
2,3,6-TrBPh	0.1	0.2	0.9	1
2,4,5-TrBPh	0.1	0.2	0.9	1
2,4,6-TrBPh	0.1	0.2	0.9	1
3,4,5-TrBPh	0.1	0.2	1	1
2,3,4,5-TeBPh	0.1	0.2	0.9	1
2,3,4,6-TeBPh	0.1	0.2	0.9	1
2,3,5,6- TeBPh	0.1	0.2	0.9	1
PeBPh	0.1	0.2	0.9	1

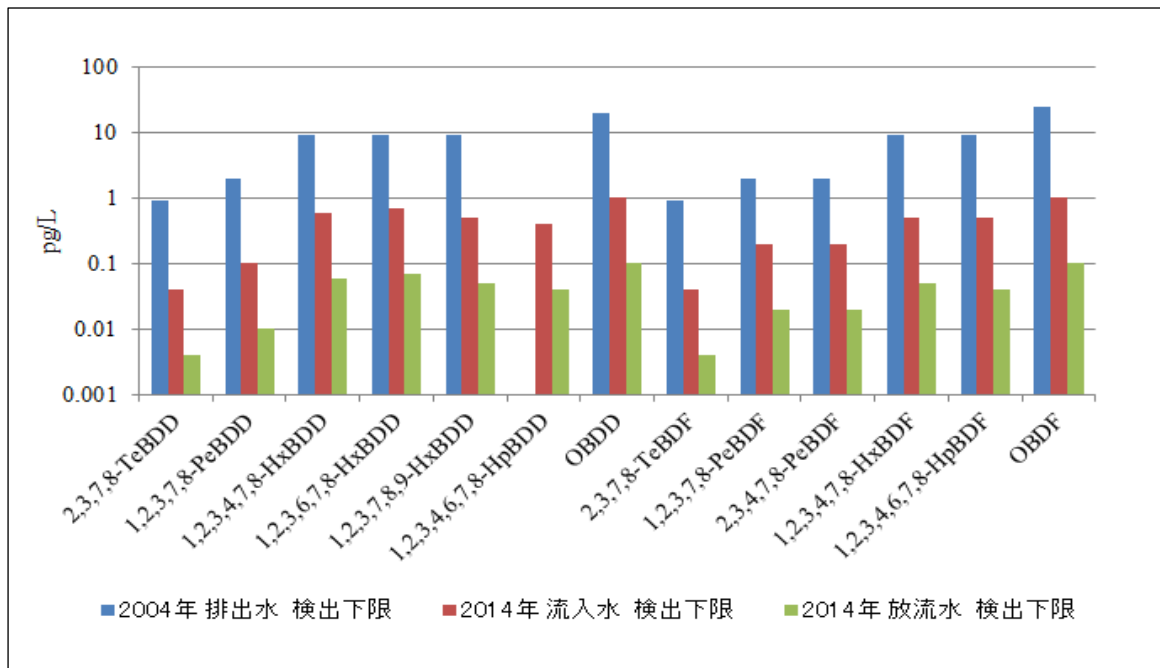


図 3.21 排水の検出下限値の比較 (2004 年と 2014 年度)

4. 排出実態の調査結果と暫定排出インベントリー

4.1 排出実態調査結果(発生源)^{21~34)}

(1) 排ガス

排ガス中のPBDD/Fs実測濃度では、全データ(検体数71, 平均値420 ng/m³_N, 検出範囲ND~7,100 ng/m³_N)から全データの平均値より高い濃度で検出されたのは、難燃樹脂製造施設(2002年; 平均980 ng/m³_N, 検出範囲0.011~4,900 ng/m³_N)、難燃樹脂製造(TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)施設(2005年; 平均8,100 ng/m³_N, 検出範囲1.5~24,000 ng/m³_N)であった。また、PBDD/Fs 毒性等量相当値では、ダイオキシン類の排ガス排出基準値(0.1~10 ng-TEQ/m³_N)と比較すると、排出基準値の10 ng-TEQ/m³_Nを超過する施設はなかったが、難燃プラスチック製造加工施設(2004年; 平均0.41 ng-TEQ/m³_N, 範囲0~1.4 ng-TEQ/m³_N)が調査施設の中で最も高い値であった。検出状況を図4.1に示す。

実測濃度で高い値が検出されている難燃樹脂製造施設(TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)(2005年)及び難燃樹脂製造施設(2002年)では、非2,3,7,8位置換異性体(主にTeBDD)の検出濃度が高く、毒性等量相当値は、低い値であった。一方、毒性等量相当値が高い難燃プラスチック製造加工施設(2004年)では、DeBDEを使用した製品を加工、製造しており、PBDFsの毒性等量相当値が高かった。

また、BFRs(PBDEs, TBBPA, HBCDs, TrBPhs)についても同時に測定を行っているが、PBDFs実測濃度とPBDEs実測濃度、PBDDs実測濃度とTrBPhs実測濃度、PBDDs実測濃度とTBBPA実測濃度は、強い相関があった。これらの結果は、BFRsに不純物として含まれるPBDD/Fsの関与、あるいは、BFRsの使用時におけるPBDD/Fsの非意図的生成の関与を示唆する。図4.2~図4.4にPBDDs濃度及びPBDFs実測濃度とBFRs実測濃度との相関を示す。

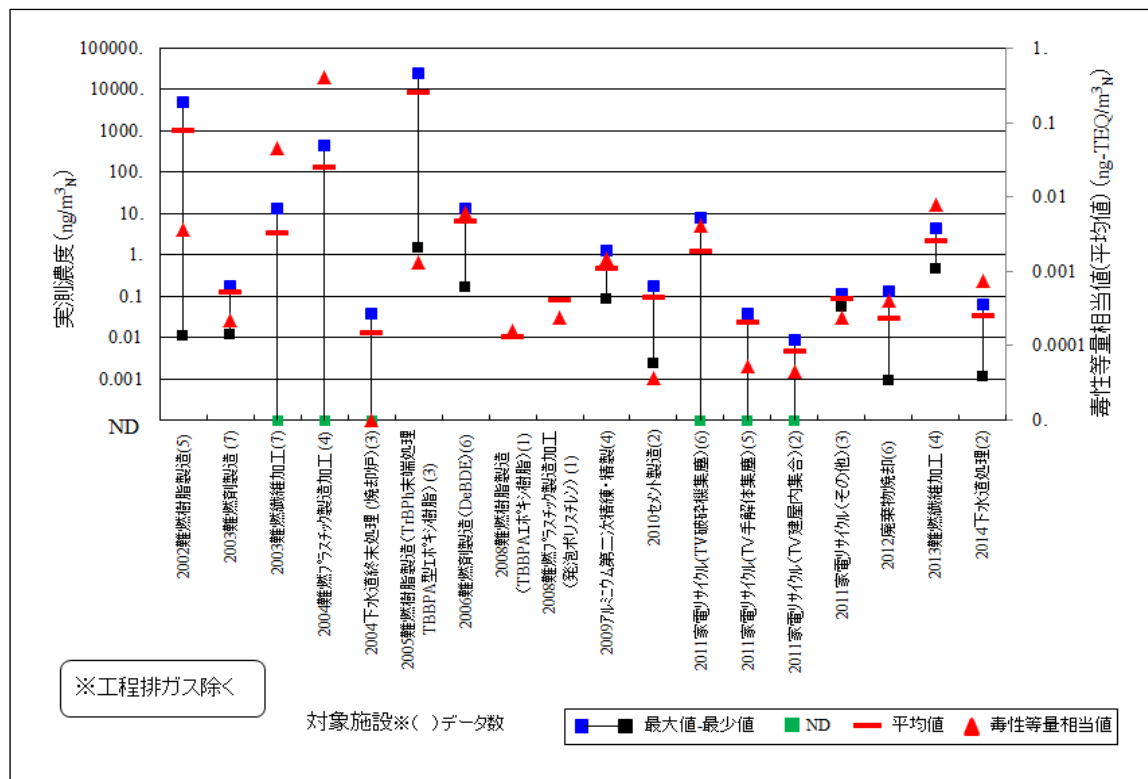


図4.1 排ガス中におけるPBDD/Fs検出状況

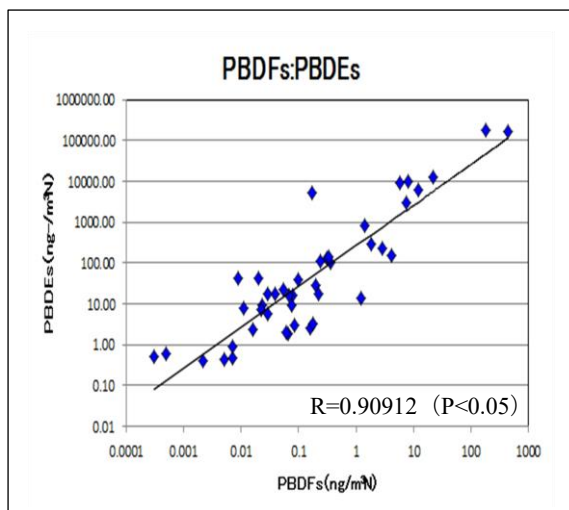


図 4.2 排ガス中における PBDFs と PBDEs の相関

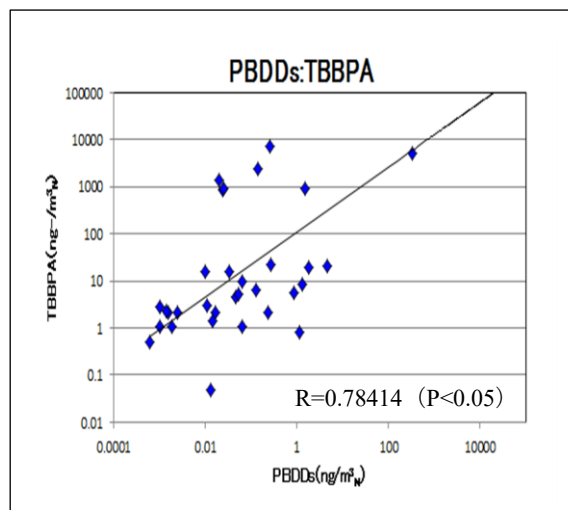


図 4.3 排ガス中における PBDDs と TBBPA の相関

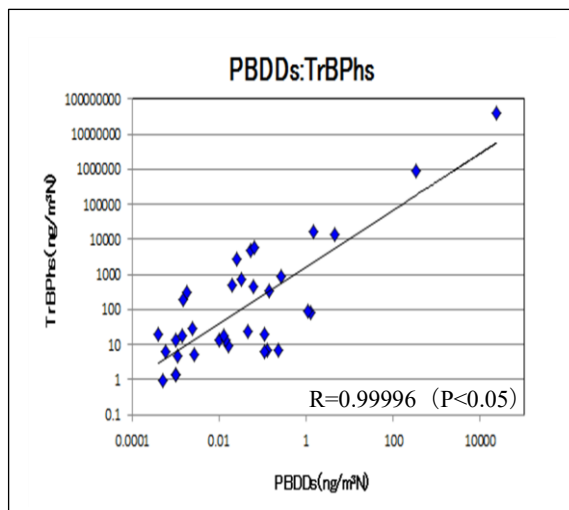


図 4.4 排ガス中における PBDDs と TrBPhs の相関

(2) 排水

排水中の PBDD/Fs 実測濃度では、全データ(検体数 73, 平均値 24,000 pg/L, 検出範囲 ND ~420,000 pg/L)から全データの平均値より高い濃度で検出されたのは、難燃樹脂製造施設(2002 年; 平均 32,000 pg/L, 検出範囲 2.0~190,000 pg/L), 難燃繊維加工施設(2003 年; 平均 80,000 pg/L, 検出範囲 320~170,000 pg/L, 2005 年; 平均 89,000 pg/L, 検出範囲 10,000~250,000 pg/L, 2013 年; 平均 86,000 pg/L, 検出範囲 1,400~420,000 pg/L, 2015 年; 平均 6,100 pg/L, 検出範囲 270~12,000 pg/L), 家電リサイクル施設(2011 年; 平均 330,000 pg/L, 検出範囲 320~230,000 pg/L)であった。

また、PBDD/Fs 毒性等量相当値では、ダイオキシン類の排水排出基準値(10 pg-TEQ/L)と比較すると家電リサイクル施設(2002 年; 平均 31 pg-TEQ/L, 範囲 2.5~65 pg-TEQ/L, 2011 年; 平均 88 pg-TEQ/L, 範囲 1.4~530 pg-TEQ/L), 難燃繊維加工施設(2003 年; 平均 77 pg-TEQ/L, 範囲 3.6~130 pg-TEQ/L, 2005 年; 平均 390 pg-TEQ/L, 範囲 26~1,200 pg-TEQ/L, 2007 年; 平均 20 pg-TEQ/L, 範囲 0.15~62 pg-TEQ/L, 2013 年; 平均 510 pg-TEQ/L, 範囲 2.0~2,500 pg-TEQ/L, 2015 年; 平均 18 pg-TEQ/L, 範囲 0.59~36 pg-TEQ/L), 難燃プラスチック製造加工施設(2004 年; 平均 2.8 pg-TEQ/L, 範囲 0~14 pg-TEQ/L), 難燃剤製造施設(DeBDE)(2006 年; 平

均 14 pg-TEQ/L, 範囲 0.69・27 pg-TEQ/L)において排出基準値を超過している施設があった。検出状況を図 4.5 に示す。

実測濃度で高い値が検出されている難燃樹脂製造施設(2002年)では、排ガスと同様に非2,3,7,8位置換異性体の検出濃度が高く、毒性等量相当値は低い値であった。

家電リサイクル施設の高濃度検出事例については、家電品(特にブラウン管テレビ)に付着した高濃度のPBDFsを含むダストが雨水とともに排水されていることに起因すると考えられた。

複数年の調査を行っている難燃繊維加工施設では、DeBDEやHBCDs等の臭素系の難燃剤を使用して難燃繊維加工や製造を行っており、調査年度及び施設により濃度差はあるが、高い濃度の値が検出されている施設がある。また、工程水の中で高い濃度が検出されている施設があるが、活性汚泥処理と高分子凝集法により排水処理を行い、施設外への排水については、低濃度に管理されている施設もある。一方、排水処理がなく、直接下水道に排水している施設もあり、下水道施設の放流水にも影響している。

また、排ガスと同様にBFRs(PBDEs, TBBPA, HBCDs, TrBPhs)についても同時に測定を行っているが、PBDFs実測濃度及びPBDDs実測濃度とPBDEs濃度については、中程度の相関があったが、他の物質については、相関はなかった。図4.6～図4.7にPBDDs及びPBDFs実測濃度とBFRs実測濃度との相関を示す。

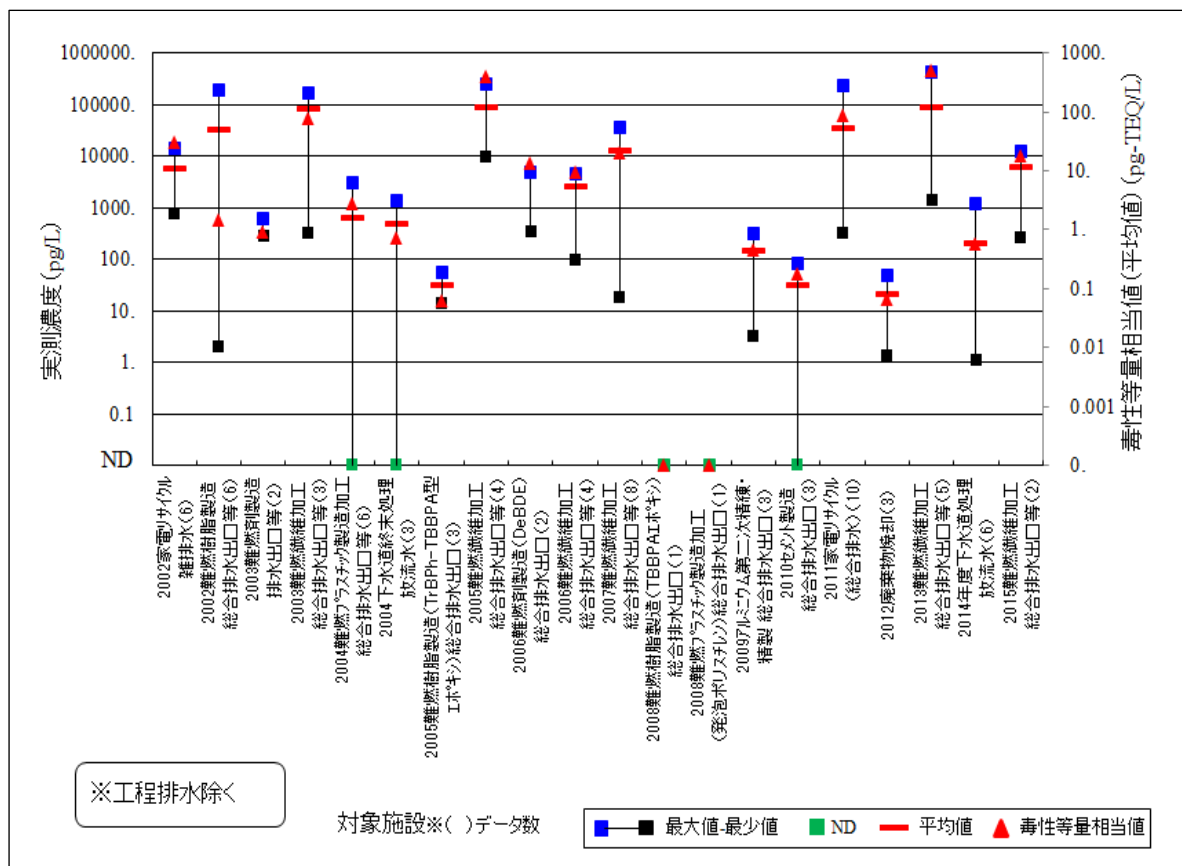


図 4.5 排水中における PBDD/Fs 検出状況

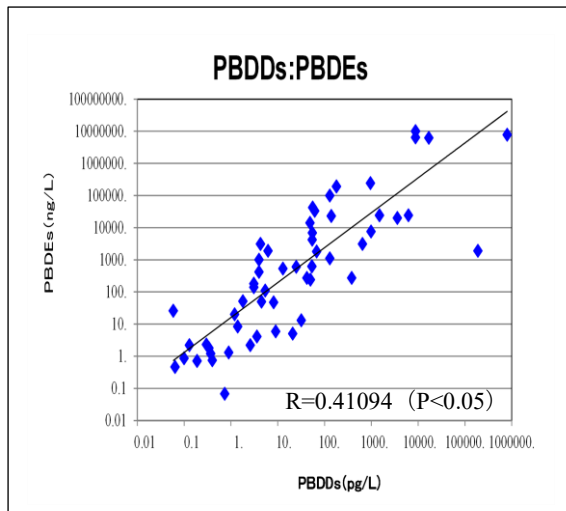


図 4.6 排水中における PBDDs と PBDEs の相関

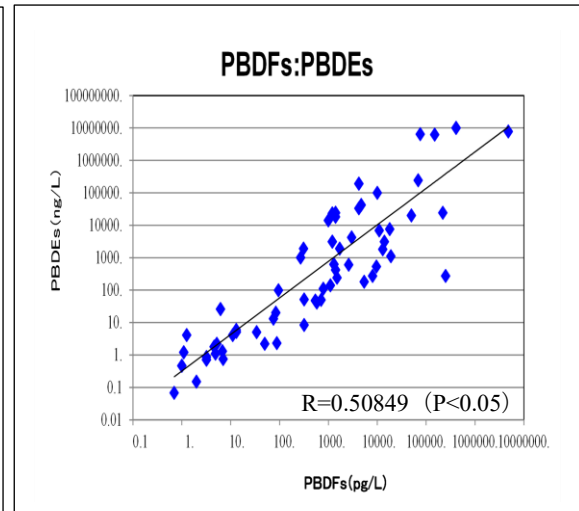


図 4.7 排水中における PBDFs と PBDEs の相関

(3) 建屋内空気

建屋内空気中の PBDD/Fs 実測濃度では、全データ(検体数 61, 平均値 3,500 pg/m³, 検出範囲 0.49~75,000 pg/m³)から全データの平均値より高い濃度で検出されたのは、家電リサイクル施設(2002 年; 平均 13,000pg/m³, 検出範囲 930~75,000 pg/m³), 難燃剤製造施設(DeBDE)(2006 年; 平均 27,000 pg/m³, 検出範囲 16,000~38,000 pg/m³)であった。また, PBDD/Fs 毒性等量相当値では、ダイオキシン類の作業環境管理濃度基準(2.5 pg-TEQ/m³)と比較すると、家電リサイクル施設(2002 年; 平均 37 pg-TEQ/m³, 検出範囲 3.2~180 pg-TEQ/m³, 2011 年; 平均 3.1 pg-TEQ/m³, 検出範囲 0.34~9.8 pg-TEQ/m³), 難燃剤製造(2003 年; 平均 11 pg-TEQ/m³, 検出範囲 0.052~21 pg-TEQ/m³), 難燃プラスチック製造加工施設(2004 年; 平均 3.1 pg-TEQ/m³, 検出範囲 0~13 pg-TEQ/m³), 難燃剤製造施設(DeBDE)(2006 年; 47 pg-TEQ/m³, 範囲 16~78 pg-TEQ/m³), 難燃繊維加工施設(2003 年; 平均 0.86 pg-TEQ/m³, 検出範囲 0~5.6 pg-TEQ/m³, 2013 年; 平均 8.6 pg-TEQ/m³, 検出範囲 0.32~25 pg-TEQ/m³)において管理濃度基準を超過した施設があった。検出状況を図 4.8 に示す。

PBDFs が高い濃度で検出された家電リサイクル施設, 難燃剤製造施設(DeBDE), 難燃繊維加工施設などでは, DeBDE や DeBDE を含む製品及び廃棄物を取扱っている。これらの結果は, DeBDE 中に不純物として含まれる PBDFs の関連, あるいは, DeBDE の使用や DeBDE を含む製品廃棄物の資源化処理時における PBDD/Fs の非意図的生成の可能性を示唆する。

また, PBDD/Fs と BFRs(PBDEs, TBBPA, HBCDs, TrBPhs)との相関では, PBDFs 実測濃度と PBDEs 実測濃度については, 強い相関があったが, 他の物質については, 相関はなかった。図 4.9 に PBDFs 実測濃度と PBDEs 実測濃度との相関を示す。

実測濃度で高い値が検出された家電リサイクル施設では, 2002 年及び 2011 年に調査を実施している。DeBDE がキャビネットに使用されているケースが散見されるブラウン管テレビの国内総処理台数⁴⁵⁾は, 2002 年度で 3,515,000 台(2001 年度; 2,981,000 台), 2011 年度で 10,622,000 台(2010 年度; 15,607,000 台)となっている。アナログ放送が 2013 年 12 月で停止になっていることを考慮すると, ブラウン管テレビからデジタル放送対応の薄型テレビへの移行が進んでいる時期に当該調査が実施されている。図 4.10 に家電リサイクル施設における建屋内空気中の PBDD/Fs 検出状況及び図 4.11 に家電リサイクル施設における PBDD/Fs 実測濃度と総粉じん量を示す。2002 年調査時よりも 2011 年調査時の方が PBDD/Fs 毒性等量相当値度は, 全体的に低くなっている。また, 同一施設での測定でも PBDD/Fs 実測濃度及び粉塵量も低くなっている。PBDD/Fs 濃度と総粉じん量には, 相関が見られ, 2011 年調査時の PBDD/Fs の濃度が低くなった要因としては, プ

ラウン管テレビに長年使用中に付着したダストを解体前、又は解体時に集塵機により集塵する対策によるものと推察される。

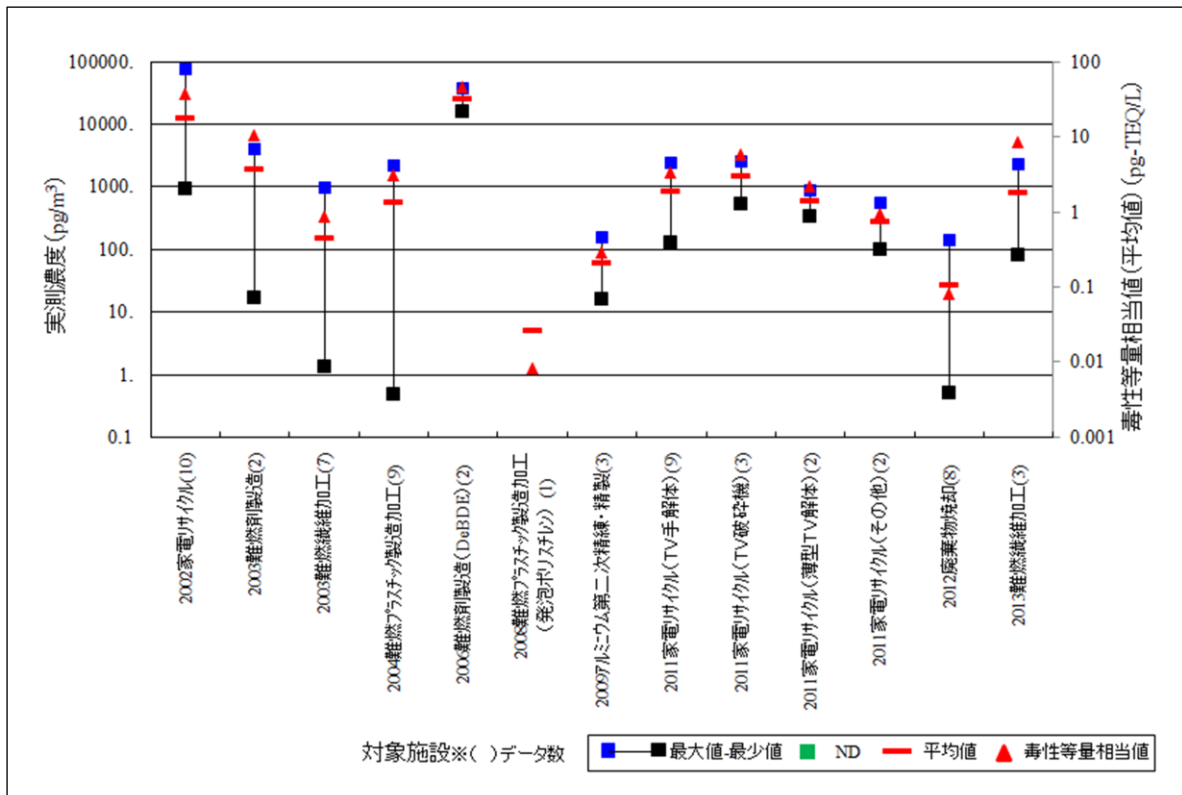


図 4.8 建屋内空気中における PBDD/Fs 検出状況

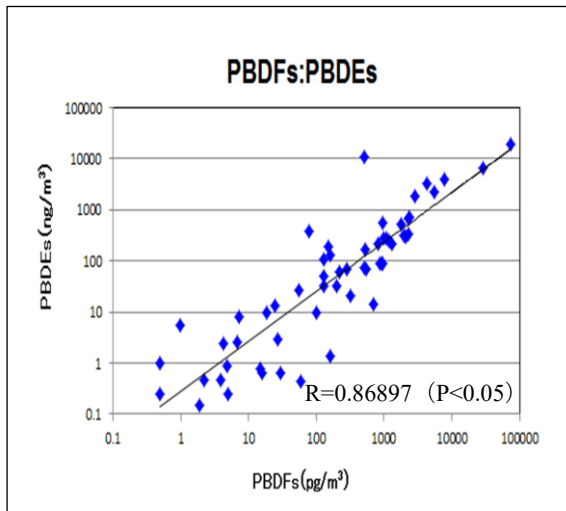


図 4.9 建屋内空気中における PBDFs と PBDEs の相関

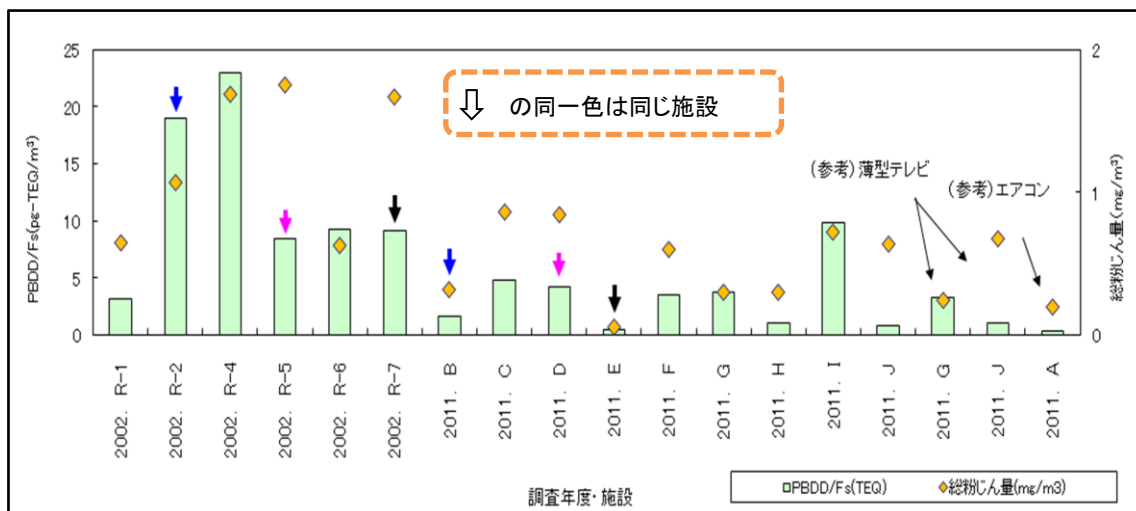


図 4.10 家電リサイクル施設における建屋内空气中の PBDD/Fs 検出状況

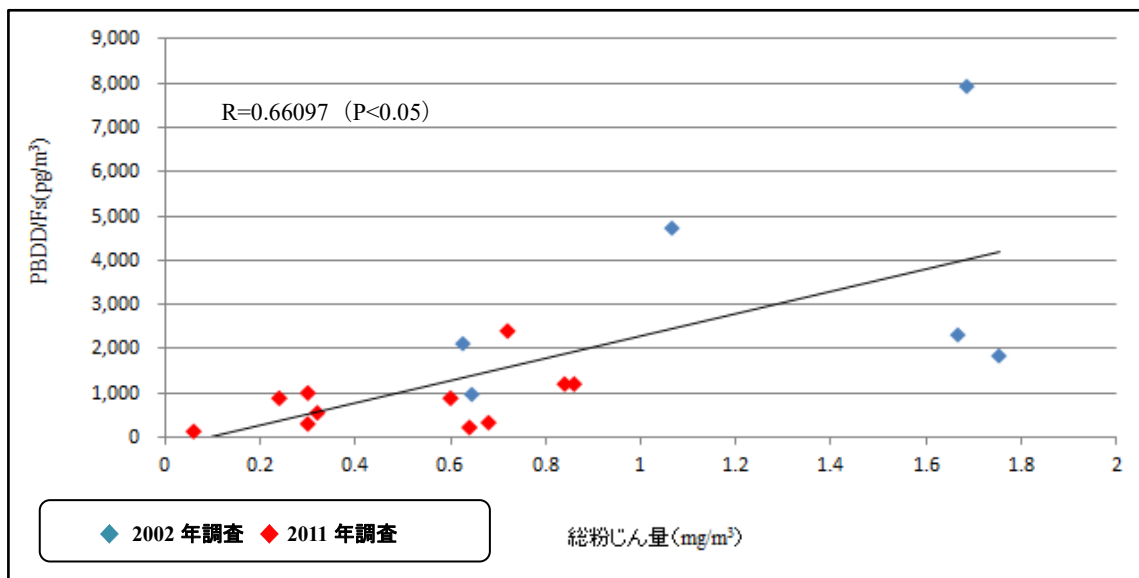


図 4.11 家電リサイクル施設における PBDD/Fs 実測濃度と総粉じん量

4.2 環境調査結果

4.2.1 発生源周辺 ^{21)~25), 27)~34)}

(1) 環境大気

環境大気中のPBDD/Fs実測濃度では、全データ(検体数107, 平均値22 pg/m³, 検出範囲0.10~990 pg/m³)から全データの平均値より高い濃度で検出されたのは、難燃樹脂製造施設周辺(2002年; 平均140 pg/m³, 検出範囲0.88~990 pg/m³), 難燃剤製造施設周辺(2003年; 平均23 pg/m³, 検出範囲0.10~88 pg/m³), 難燃剤製造施設(DeBDE)周辺(2006年; 平均110 pg/m³, 検出範囲8.2~390 pg/m³)であった。また、PBDD/Fs毒性等量相当値では、ダイオキシン類の環境基準値(年平均値0.6 pg-TEQ/m³)と比較すると難燃樹脂製造周辺(2002年; 平均0.11 pg-TEQ/m³, 検出範囲0.0028~0.65 pg-TEQ/m³), 難燃剤製造施設(DeBDE)周辺(2006年; 平均0.37 pg-TEQ/m³, 検出範囲0.010~1.4 pg-TEQ/m³)において環境基準を超過している地点があった。検出状況を図4.12に示す。

実測濃度で非常に高い濃度が検出されていた難燃樹脂製造施設周辺では、排ガスと同様に非2,3,7,8位置換異性体(TeBDD)を主体とした検出濃度が高かった。

また、排ガス等と同様にBFRs(PBDEs, TBBPA, HBCDs, TrBPhs)についても同時に測定を行っており、PBDFs実測濃度とPBDEs実測濃度については、強い相関があり、PBDDs実測濃度とPBDEs及びTrBPhs実測濃度についても、中程度の相関があったが、他の物質については、相関はなかった。図4.13~図4.15にPBDDs及びPBDFs実測濃度とPBDEs, TrBPhs実測濃度との相関を示す。

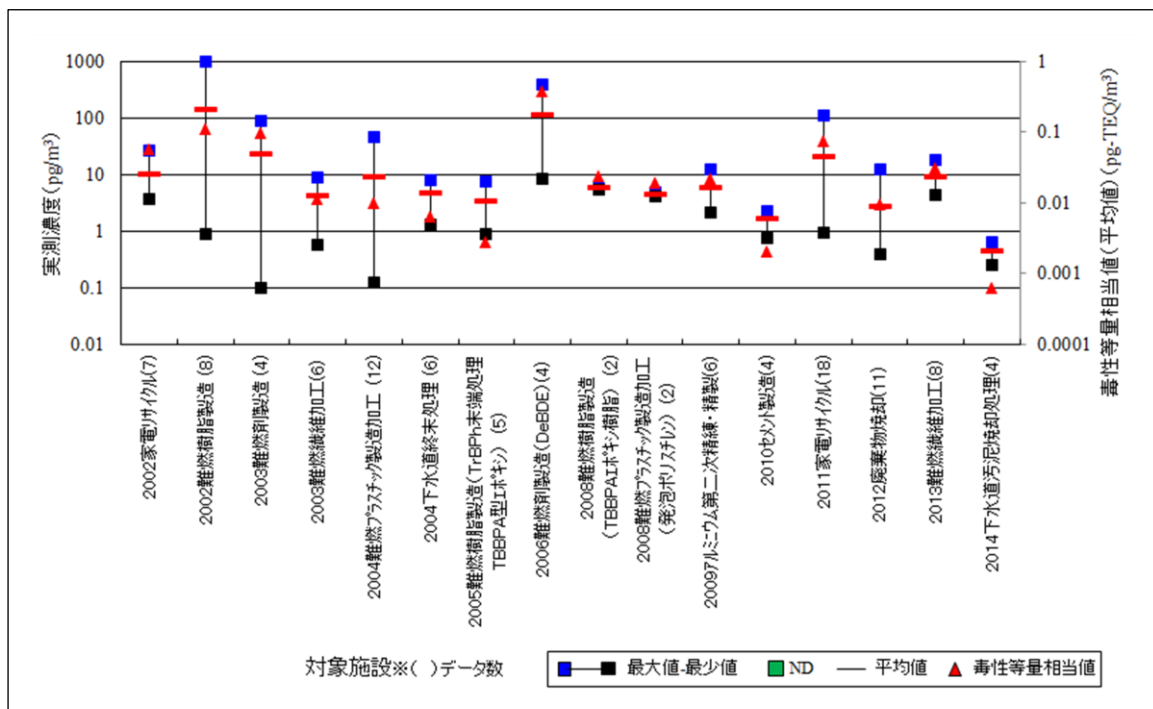


図 4.12 環境大気中におけるPBDD/Fs 検出状況

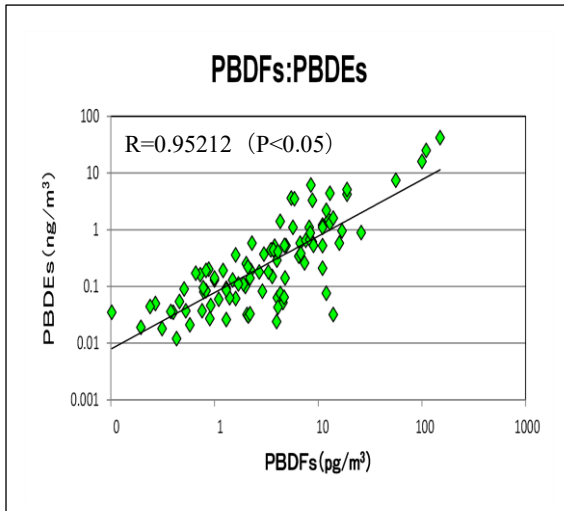


図 4.13 環境大気における PBDFs と PBDEs の相関

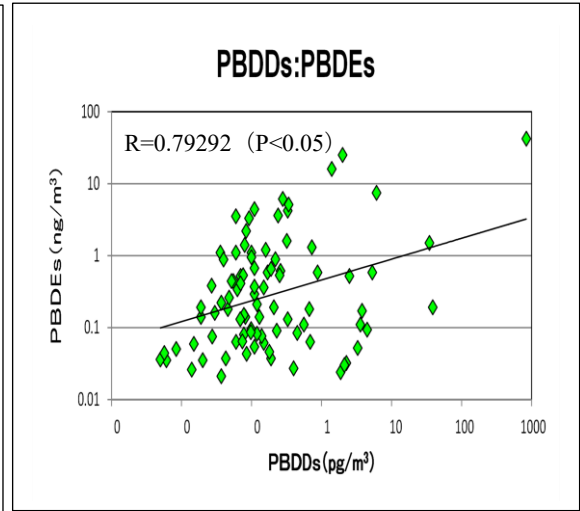


図 4.14 環境大気における PBDDs と PBDEs の相関

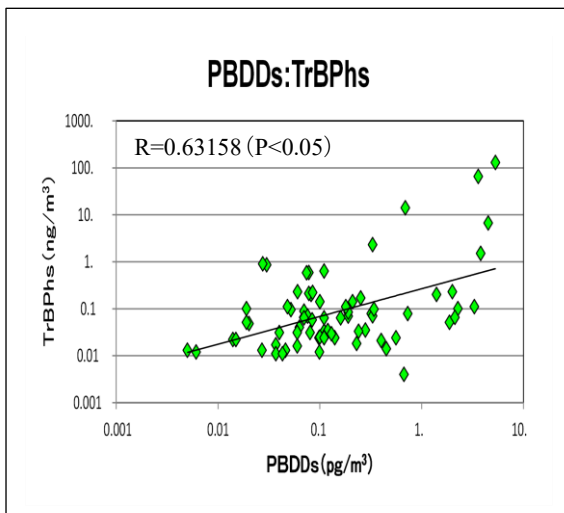


図 4.15 環境大気における PBDDs と TrBPhs の相関

(2) 降下ばいじん

降下ばいじん中の PBDD/Fs 実測濃度では、全データ(検体数 40, 平均値 16,000 pg/m²/day, 検出範囲 140~180,000 pg/m²/day)から全データの平均値より高い濃度で検出されたのは、家電リサイクル施設(2002 年; 平均 47,000 pg/m²/day, 検出範囲 2,000~180,000 pg/m²/day)、難燃樹脂製造施設(2002 年; 平均 34,000 pg/m²/day, 検出範囲 1,100~120,000 pg/m²/day)であった。また、PBDD/Fs 毒性等量相当値では、特にダイオキシン類の基準はないが、全データ(検体数 40, 平均値 74 pg-TEQ/m²/day, 検出範囲 0~960 pg-TEQ/m²/day)の平均値より高い値であったのは、家電リサイクル施設(2002 年; 平均 250 pg-TEQ/m²/day, 検出範囲 3.5~960 pg/m²/day)、難燃樹脂製造施設(2002 年; 平均 150 pg-TEQ/m²/day, 検出範囲 2.8~660 pg/m²/day)で高い値になっている。検出状況を図 4.16 に示す。

BFRs(PBDEs, TBBPA, HBCDs, TrBPhs)との相関は、PBDDs 実測濃度と TrBPhs 実測濃度、PBDFs 実測濃度と PBDEs 実測濃度については、強い相関があり、PBDDs 実測濃度と TBBPA 実測濃度についても中程度の相関があった。図 4.17~図 4.19 に PBDDs 実測濃度と TrBPhs, TBBPA 実測濃度、PBDFs 実測濃度と PBDEs 実測濃度との相関を示す。

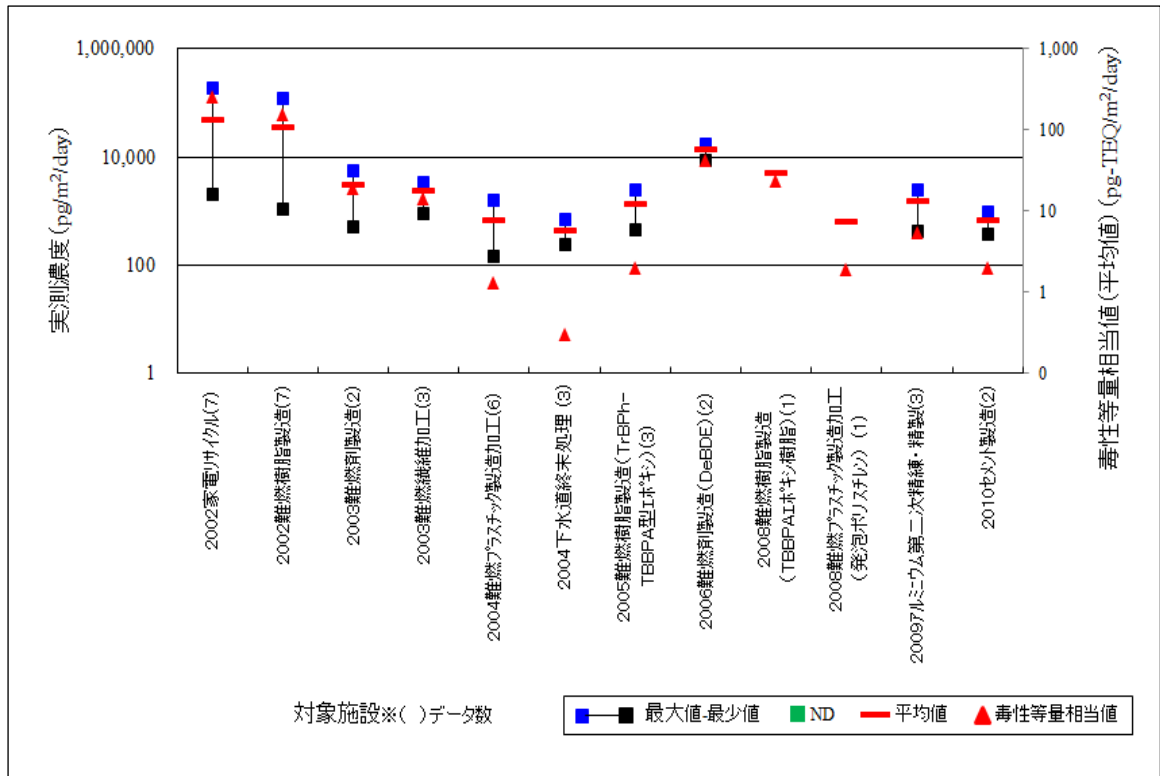


図 4.16 降下ばいじん中における PBDD/Fs 検出状況

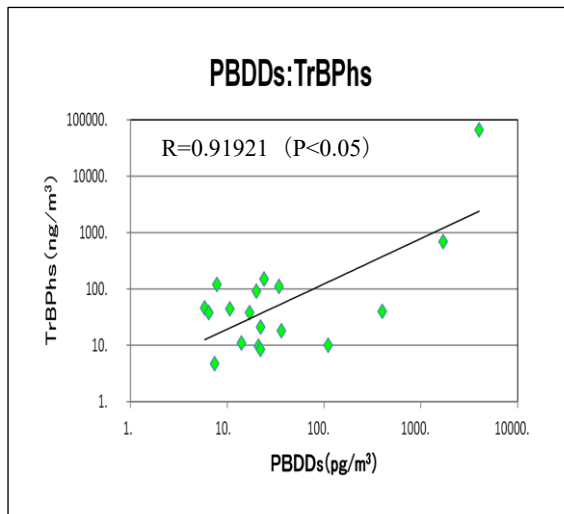


図 4.17 降下ばいじん中における PBDDs と TrBPhs の相関

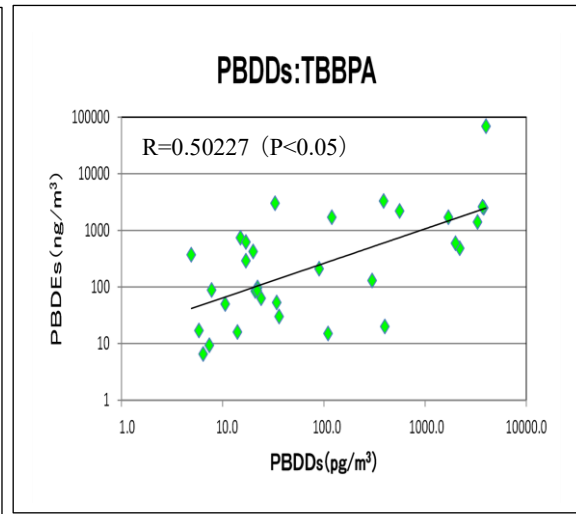


図 4.18 降下ばいじん中における PBDDs と TBBPA の相関

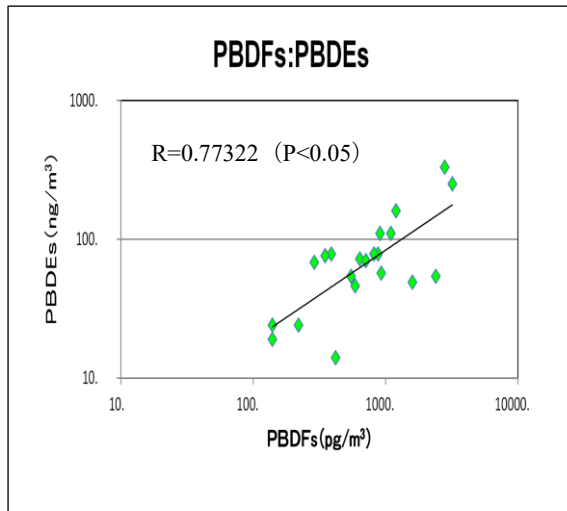


図 4.19 降下ばいじん中における PBDFs と PBDEs の相関

(3) 公共用水域水質

公共用水域水質中の PBDD/Fs 実測濃度では、全データ(検体数 101, 平均値 330 pg/L, 検出範囲 ND~7,400 pg/L)から全データの平均値より高い濃度で検出されたのは、難燃繊維加工施設周辺(2003 年;①平均 2,200 pg/L, 検出範囲 16~6,600 pg/L, ②平均 6,800 pg/L, 検出範囲 5,900~7,300 pg/L, 2013 年;②1,400 pg/L), 下水道終末処理施設周辺(2004 年;②平均 330 pg/L, 検出範囲 ND~1,000 pg/L)であった。また、PBDD/Fs 毒性等量相当値では、ダイオキシン類の環境基準値(年平均値 1 pg-TEQ/L)と比較すると、難燃繊維加工施設周辺(2003 年;①平均 6.0 pg-TEQ/L, 範囲 0.065~18 pg-TEQ/L, ②平均 23 pg-TEQ/L, 範囲 18~29 pg-TEQ/L), 下水道終末処理施設周辺(2004 年;②平均 0.50 pg-TEQ/L, 範囲 0~1.5 pg-TEQ/L)において環境基準値を超過している地点があった。検出状況を図 4.20 に示す。

※①: 河川上流又は排水口から離れた海域, ②: 河川上流又は排水口付近の海域

公共用水域水質については、施設からの放流水が周辺環境に影響しているかどうかを調査した。具体的には、調査施設の排水の影響を受ける可能性がある調査施設の排水が流入する河川の下流又は排水口付近の海域と、調査施設の排水の影響を受けにくいと考えられる河川の上流又は排水口より離れた海域から、それぞれ試料を採取した。一部地点を除き、統計での有意な差は認められないが、調査施設の排水が流入する河川下流又は排水口付近の海域の方が河川上流又は排水口より離れた海域より高値であり、施設からの排水の影響を受けていると考えられた。一方で調査地点の河川上流でも高い値が検出されている地点もある。これは、河川上流側に、当該調査で対象となっていない発生源施設が存在すると考えられた。表 4.1 及び図 4.21 に河川上流又は排水口より離れた海域と河川下流又は排水口付近の海域の PBDD/Fs 実測濃度の比較を示す。

BFRs(PBDEs, TBBPA, HBCDs, TrBPhs)との相関は、PBDDs 実測濃度と PBDEs 実測濃度については、強い相関があり、PBDFs 実測濃度と PBDEs 実測濃度は中程度の相関があった。図 4.22~図 4.23 に PBDDs 実測濃度と PBDEs 実測濃度、PBDFs 実測濃度と PBDEs 実測濃度との相関を示す。

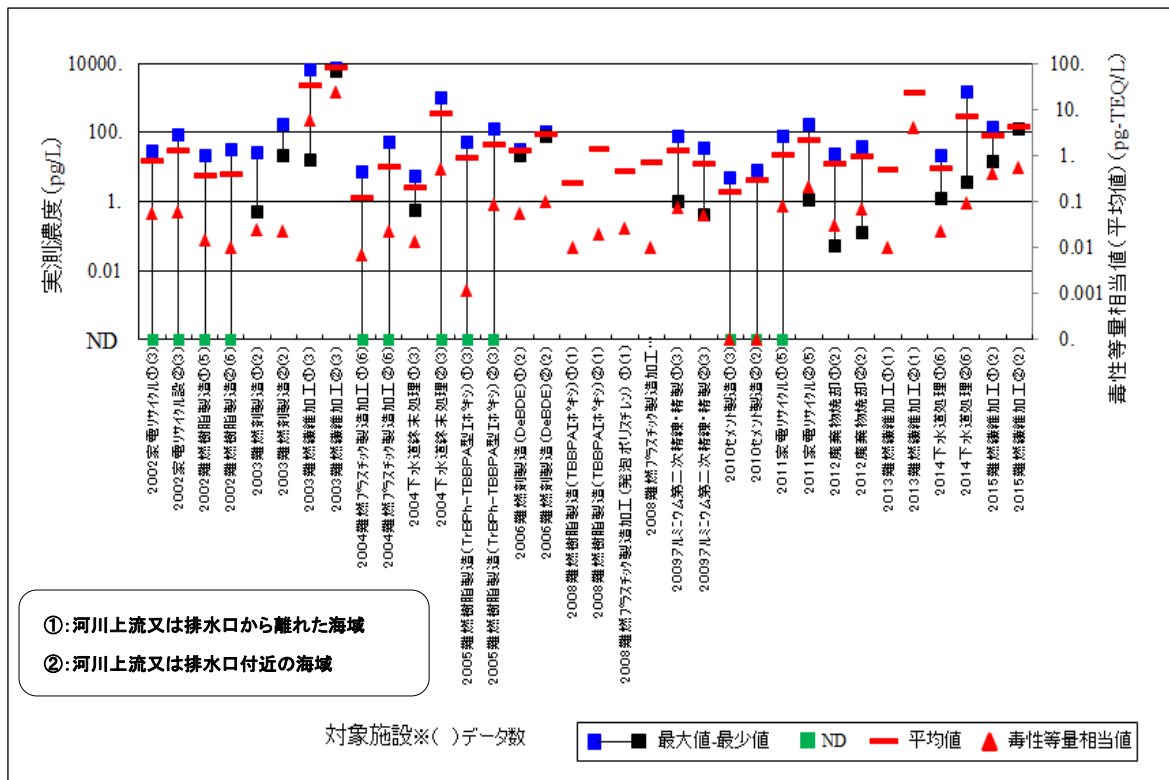


図 4.20 公共用水域水質中における PBDD/Fs 検出状況

表 4.1 河川上流又は海域と河川下流又は排水口付近の海域の PBDD/Fs 実測濃度の比較

(単位: pg/L)	河川上流	河川下流	排水口から離れた海域	排水口付近の海域
n	25	25	11	11
最小値	0.31	0.42	0.12	0.050
最大値	6,600	7,400	5,900	50
平均値	280	770	580	15

(ND データを除く)

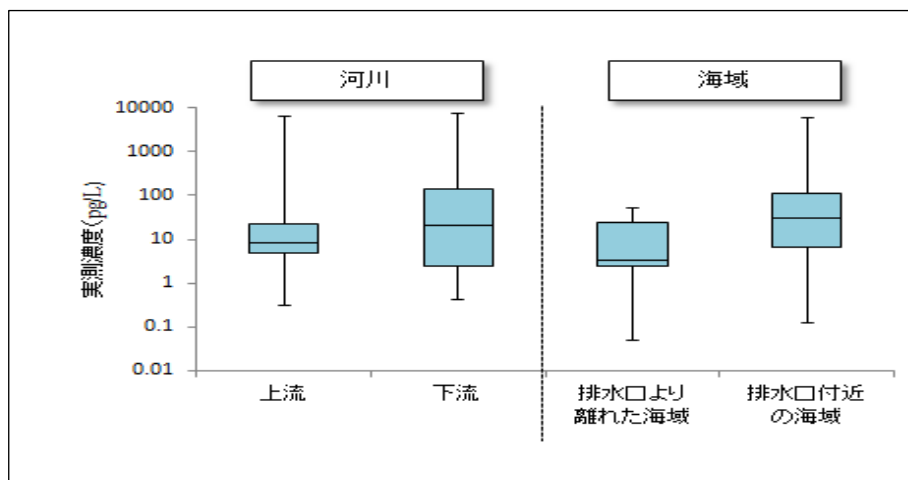


図 4.21 河川上流又は排水口より離れた海域と河川下流又は排水口付近の海域の PBDD/Fs 実測濃度の比較

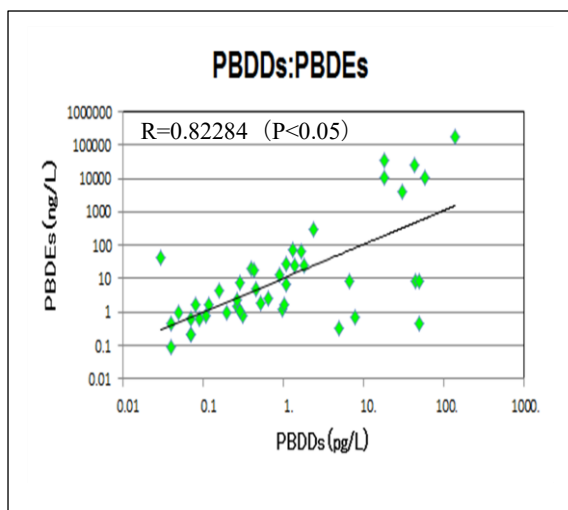


図 4.22 公共用水域水質中における PBDDs と PBDEs の相関

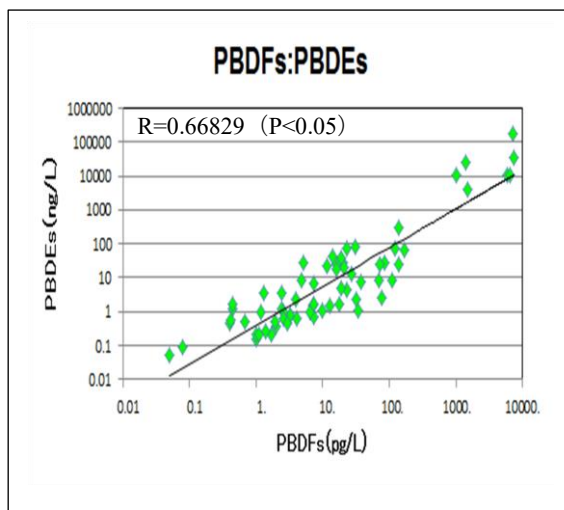


図 4.23 公共用水域水質中における PBDFs と PBDEs の相関

(4) 公共用水域底質

公共用水域底質中の PBDD/Fs 実測濃度では、全データ(検体数 95, 平均値 630 pg/g-dry, 検出範囲 ND~13,000 pg/g-dry)から全データの平均値より高い濃度で検出されたのは、難燃樹脂製造施設(TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)周辺(2005 年;②平均 1,300 pg/g-dry, 検出範囲 1,300~1,300 pg/g-dry), 難燃樹脂製造施設(TBBPA エポキシ樹脂)周辺(2008 年;②1,100 pg/g-dry), 家電リサイクル施設周辺(①2011 年;平均 710 pg/g-dry, 検出範囲 0.40~2,600 pg/g-dry, 2011 年;②平均 1,300 pg/g-dry, 検出範囲 0.51~4,700 pg/g-dry), 難燃繊維加工周辺(2013 年;②13,000 pg/g-dry, 2015 年;平均 3,500 pg/g-dry, 検出範囲 150~6,900 pg/g-dry)であった。また、PBDD/Fs 毒性等量相当値では、ダイオキシン類の環境基準値(150 pg-TEQ/g-dry)と比較すると、難燃繊維加工施設周辺(2013 年②170 pg-TEQ/g-dry)において環境基準値を超過している地点があった。検出状況を図 4.24 に示す。

公共用水域底質についても、公共用水域水質と同様に施設からの放流水が周辺環境に影響しているかどうかを調査するために、同一場所において試料採取を行っており、公共用水域水質と同様に統計での有意な差は認められないが、河川下流又は排水口付近の海域の方が河川上流又は排水口より離れた海域より高値であることから、施設からの排水の影響があるものと考えられる。表 4.2 及び図 4.25 に河川上流又は排水口より離れた海域と河川下流又は排水口付近の海域の実測濃度の比較を示す。BFRs(PBDEs, TBBPA, HBCDs, TrBPhs)との相関は、PBDFs 実測濃度と PBDEs 実測濃度について、強い相関があった。図 4.26 に PBDFs 実測濃度と PBDEs 実測濃度との相関を示す。

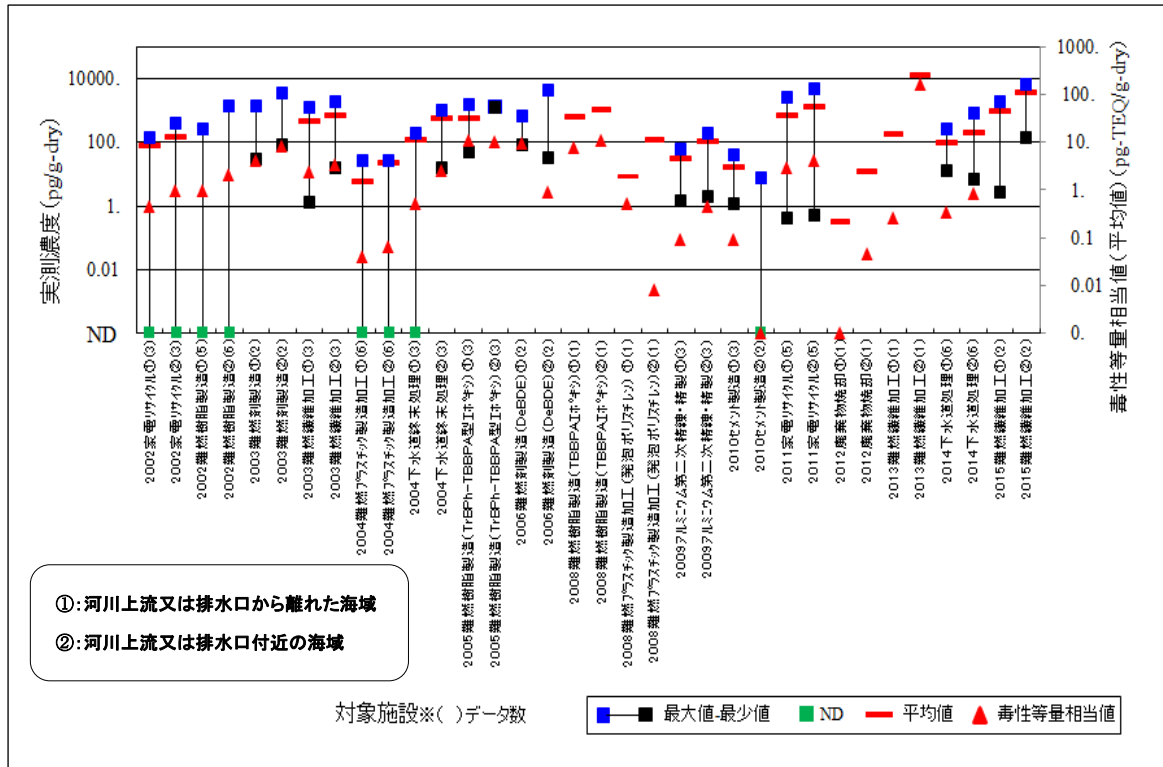


図 4.24 公共用水域底質中における PBDD/Fs 検出状況

表 4.2 河川上流また海域と河川下流又は排水口付近の海域の PBDD/Fs 実測濃度の比較

(単位: pg/g-dry)	河川上流	河川下流	海域	排水口付近の海域
n	22	22	16	16
最小値	0.40	0.51	0.31	12
最大値	2,600	13,000	1,900	6,900
平均値	240	1,100	450	1,500

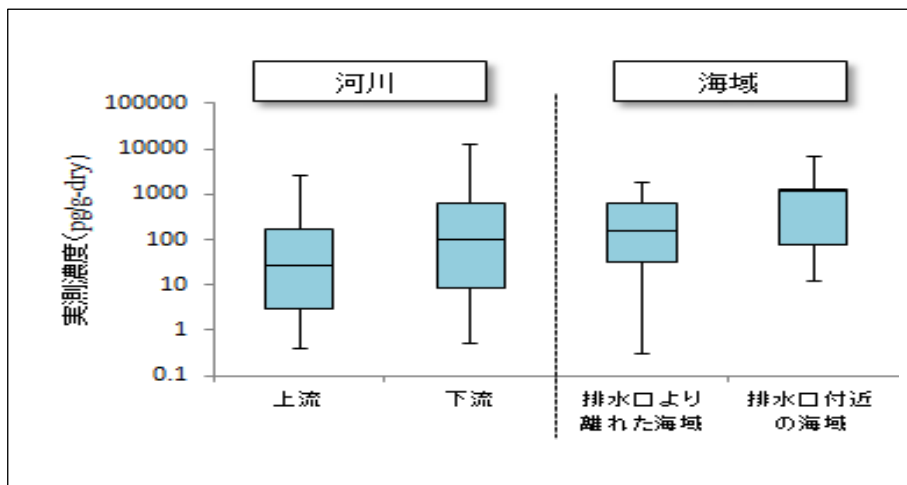


図 4.25 河川上流又は排水口より離れた海域と河川下流又は排水口付近の海域の PBDD/Fs 実測濃度の比較

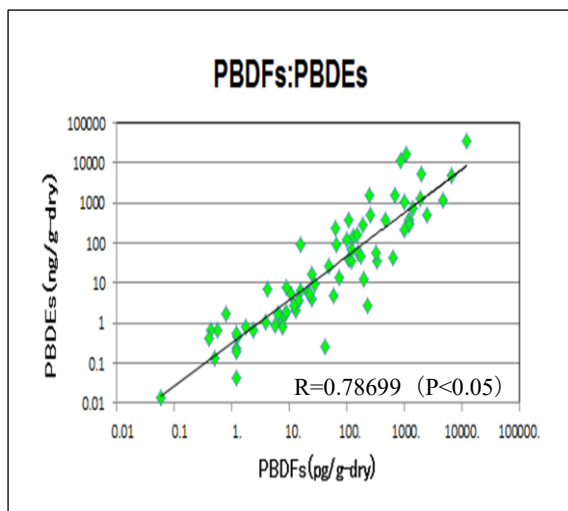


図 4.26 公共用水域底質中における PBDFs と PBDEs の相関

4.2.2 一般環境^{46)~51)}

PBDD/Fs の一般環境挙動については、2001 年度より 2007 年度まで環境省環境総合政策局環境保健部環境安全課環境リスク評価室において、環境大気、室内空気、降下ばいじん、水質、底質、水生生物などの媒体について調査が行われている。以下に 4.2.1 発生源周辺の媒体との比較として同一の媒体の分析方法及び検出結果の概要について示す。

(1) 分析方法

1) 試料採取

(大気・降下ばいじん)

試料採取: 大気 - 24 時間採取を 7 日間連続、降下ばいじん - 1 ヶ月採取したろ紙及びポリウレタンフォームをソックスレー抽出。

(公共用水域水質)

試料採取: 固相抽出装置に試料 200 L 通水
ディスク型固相及びガラス繊維ろ紙をソックスレー抽出。

(公共用水域底質)

試料採取: 採取量等不明

風乾した試料を 2 mm でふるった後、円筒ろ紙に 50g 採取し、銅粉 20 g を加え、ソックスレー抽出。必要に応じてさらに還元銅による処理。

2) クリーンアップ

シリカゲルカラム、フロリジルカラム及び活性炭分散シリカゲルカラムにより処理。

3) 測定

HRGC/HRMS 測定

調査地域は、市街地、山間部、住宅地、工業地域、焼却施設周辺を選定。

(2) 検出状況

調査結果の概要は、図 4.27~図 4.30 に示す。

1) 環境大気

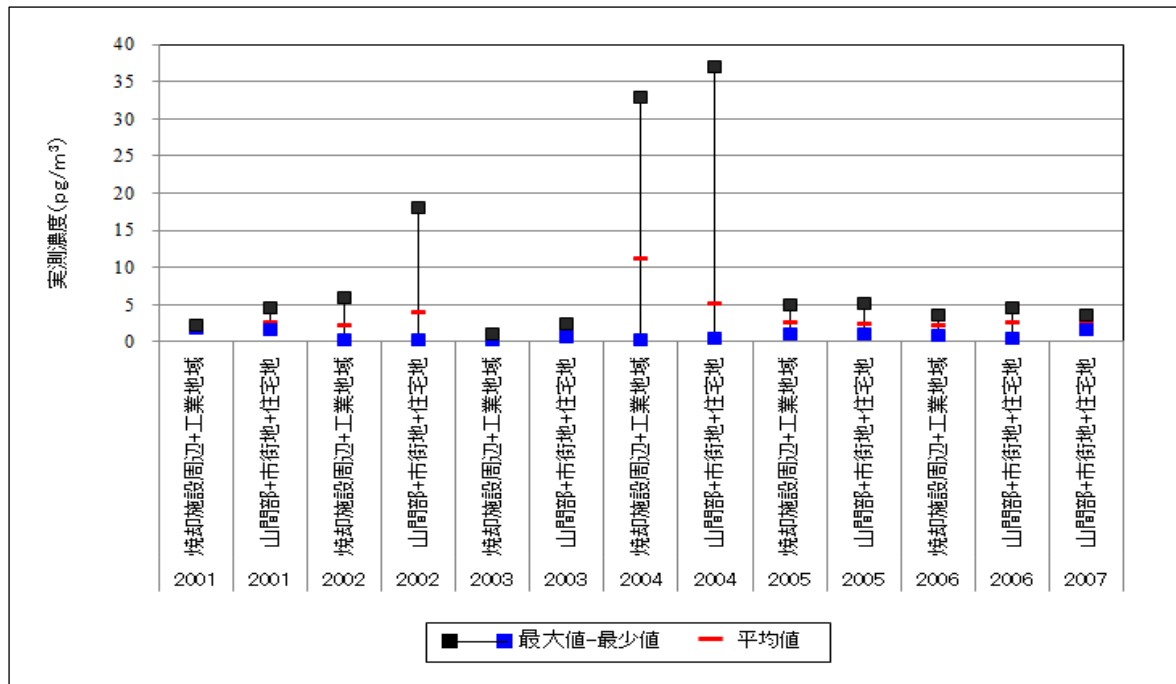


図 4.27 環境大気中におけるPBDD/Fs 検出状況

2) 降下ばいじん

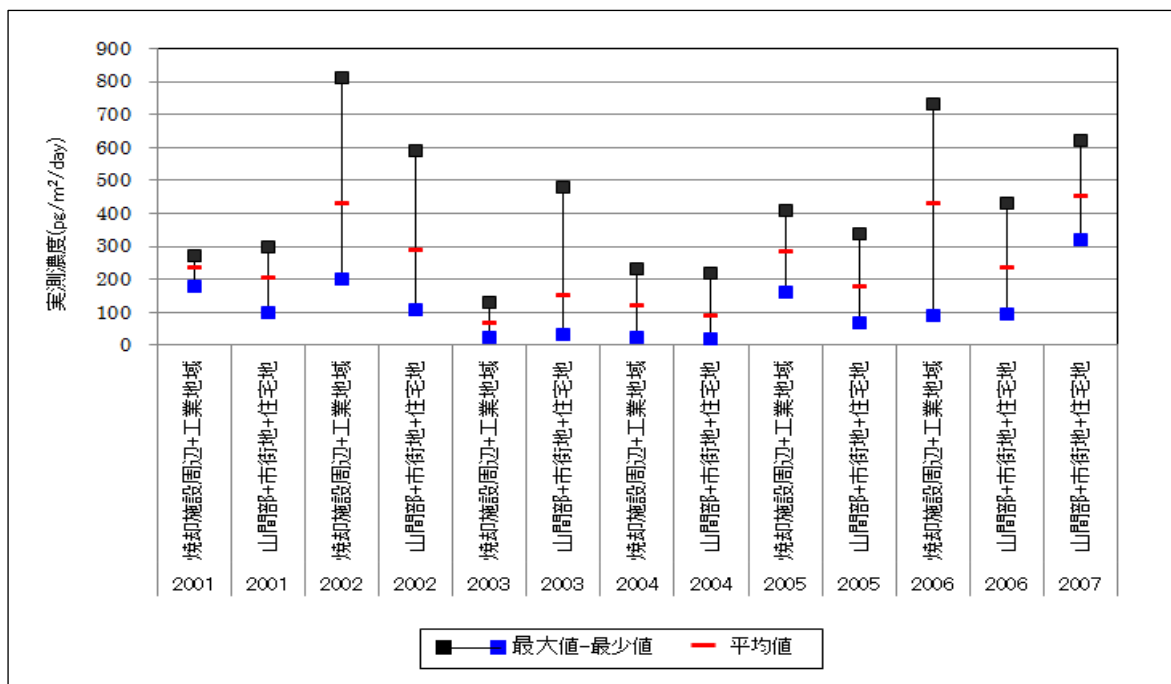


図 4.28 降下ばいじん中におけるPBDD/Fs 検出状況

3) 公共用水域水質

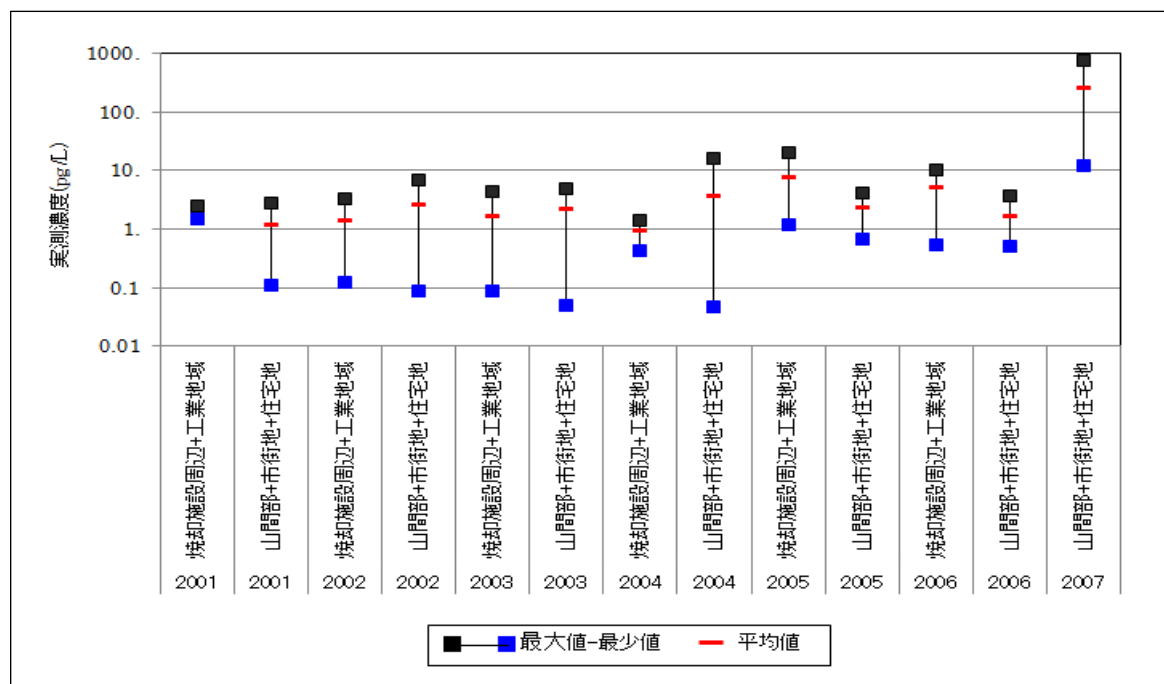


図 4.29 公共用水域水質中における PBDD/Fs 検出状況

4) 公共用水域底質

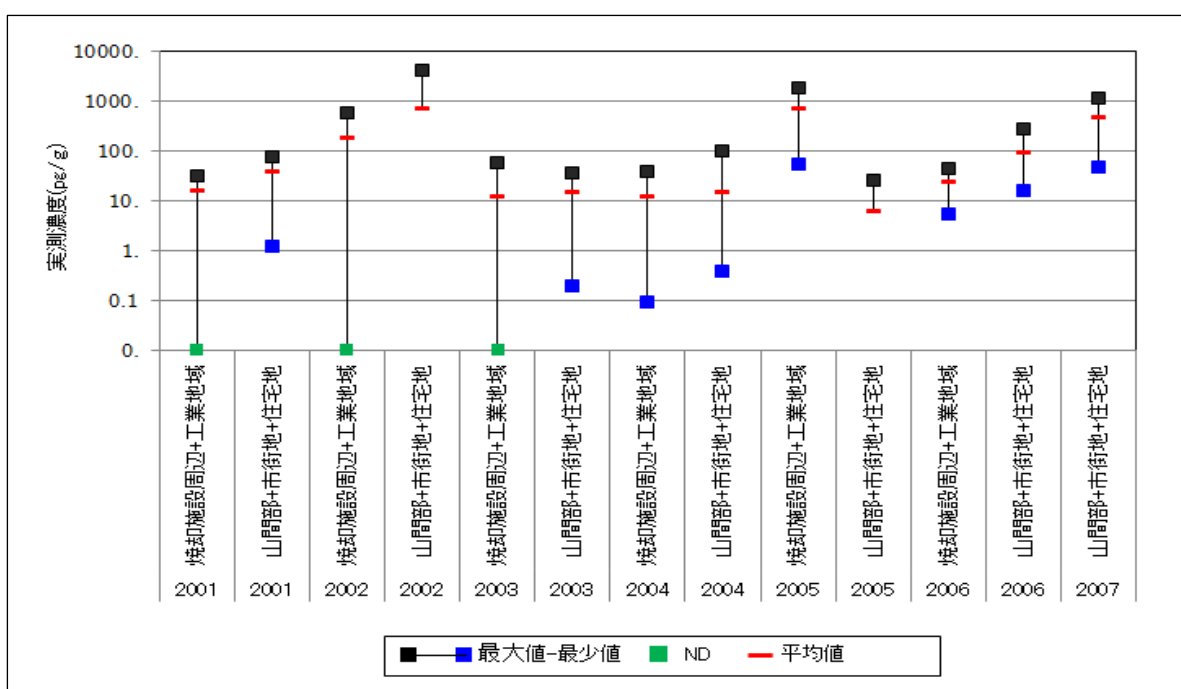


図 4.30 公共用水域水質中における PBDD/Fs 検出状況

臭素系ダイオキシン類排出実態調査(ダイオキシン対策室)①とダイオキシン類の蓄積・曝露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査(環境リスク評価室)②の結果では、全ての媒体で臭素系ダイオキシン類排出実態調査結果の方が高い値が検出されている。臭素系ダイオキシン類

排出実態調査では、臭素系ダイオキシン類の発生源として可能性の高い施設周辺での調査結果であり、非常に高濃度で検出されている地点もあり、汚染源としては、特定地域の汚染が考えられる。表 4.3 に臭素系ダイオキシン類排出実態調査(ダイオキシン対策室)と②ダイオキシン類の蓄積・曝露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査(環境リスク評価室)結果の比較を示す。

表 4.3 臭素系ダイオキシン類排出実態調査(ダイオキシン対策室)と②ダイオキシン類の蓄積・曝露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査(環境リスク評価室)結果の比較

調査媒体	調査結果	単位	n	Min	Max	Ave
環境大気	①	pg/m ³	107	0.10	990	22
	②		64	0.22	7.0	3.1
降下ばいじん	①	pg/m ² /day	40	140	180,000	16,000
	②		64	18	810	220
公共用水域水質	①	pg/L	101 (50)	0 (0)	7,400 (6,600)	320 (150)
	②		62	0.046	750	15
公共用水域底質	①	pg/g	95 (49)	0 (0)	13,000 (2,600)	630 (260)
	②		62	0	4,100	160

※()内は、河川上流又は排水口より離れた海域のデータ

4.3 臭素化ダイオキシン類の暫定排出インベントリー

4.3.1 暫定排出インベントリー算出方法

暫定排出インベントリーの算出は、基本的に排出実態調査結果のデータに基づいて、施設の種類毎の年間 PBDD/Fs 排出量を算出し、これに調査を行った施設の活動量指標の合計で除することにより、施設種類毎の排出量原単位を算出した。年間排出量は、施設種類毎の排出量原単位に全国の活動量指標を乗じることにより全国の排出量を求めた。

(1) 発生源別の原単位の作成

- 1) 測定値:測定された施設のデータ(排ガスは炉毎及び最終排出のデータで、排水は最終出口のデータを使用)
- 2) 施設数:統計データ等
- 3) 年間稼働日数:測定された施設のデータ等
- 4) 排水量及び排ガス量:測定された施設のデータ等
- 5) 年間製品生産量等:施設情報、統計データ等(使用難燃剤量)

(2) 年間排出量の推計方法

1) 排出量原単位の算出

排出量原単位

$$= \frac{\text{調査対象施設}\{\text{対象排ガス(水)濃度} \times \text{年間排ガス(水)量}\}}{\text{調査対象施設}\{\text{活動量指標}\}}$$

2) 年間排出量の算出

$$\text{年間排出量} = \text{排出量原単位} \times \text{全国の活動量指標}$$

4.3.2 PBDD/Fs の年間排出量の試算結果

臭素系ダイオキシン類実態調査(2002年度～2015年度)結果によるPBDD/Fsの暫定排出量は、大気への排出では、難燃プラスチック製造加工施設(DeBDE使用)が最も多く1,030 mg-TEQ/年、セメント製造施設が510 mg-TEQ/年及び廃棄物焼却施設(179 mg-TEQ/年・166 mg-TEQ/年)などが多い。一方、水への排出では、難燃繊維加工施設が最も多く1,370 mg-TEQ/年、下水道終末処理施設が1,110 mg-TEQ/年及び難燃剤製造・取扱施設(DeBDE)588 mg-TEQ/年などが多い。

【大気への排出】

PBDD/Fs 年間排出量の試算より大気への年間排出量を表 4.4 に示す。

表 4.4 PBDD/Fs の大気への年間排出量

施設等		大気 (mg/年)	大気(TEQ) ※1 (mg-TEQ/年)
難燃剤製造・ 取扱施設	TBBPA	10.6	1.08
	TBBPA ポリカーボネートオリゴマー	9.89	1.87
	DeBDE	504	2.07
難燃樹脂製造施設	TBBPA エポキシ樹脂	0.0250	0.00163
	TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂	3,260	0.760
難燃プラスチック製 造加工施設	DeBDE 使用	135,000	1,030
	発泡ポリスチレン	42.1	3.95
難燃繊維加工施設		244	0.766
家電リサイクル施設		175	1.14
アルミニウム二次精錬・精製施設		8,430	55.9
セメント製造施設		20,500	510
廃棄物焼却施設	一般廃棄物焼却施設	1,650	179
	産業廃棄物焼却施設	6,490	166
下水道終末処理施設		192	19.7

※1: TEQ は、検出下限未満を検出下限の 1/2 として算出したデータ。

(1) 難燃剤製造・取扱施設

1) TBBPA 製造施設

2003 年度に調査した TBBPA を製造している 1 施設について、製品輸送排ガスと充填作業場排ガスの 2 データ(0.015, 0.016 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(0.337 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を推定生産能力(10,000 ton)で除することで TBBPA 製造 1 ton 当たりの排出量原単位(33.7 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2003 年度の国内需要量(32,000 ton/年)⁵²⁾を乗じて年間排出量(1.08 mg-TEQ/年)を推計した。

2) TBBPA ポリカーボネートオリゴマー製造施設

2003 年度に調査した TBBPA ポリカーボネートオリゴマーを製造している 1 施設について、溶剤回収装置排ガス 1 データ(0.034 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(1.12 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を生産能力(1,800 ton)で除することで TBBPA 製造 1 ton 当たりの排

出量原単位(623 ng-TEQ/ton)を算出した。これに2003年度の国内需要量(3,000 ton/年)⁵²⁾を乗じて年間排出量(1.87 mg-TEQ/年)を推計した。

3) DeBDE 取扱製造・取扱施設

DeBDEは、1990年度の需要量が最も多く10,000 ton/年であったが、近年は、1,000 ton/年を下回る程度になってきている。現在国内では、主に7社が取扱いを行っていると考えられる。また、主な用途については、電子機器関連が約60%、繊維関連が30%、輸送関連と建築関連が10%と推定されている。⁵³⁾

2006年度に調査したDeBDEを製造及び取り扱っている2施設について、乾燥バグフィルター排ガス、分級バグフィルター排ガス、充填バグフィルター排ガス、粉碎集塵機出口排ガス、分級集塵機出口排ガス、充填集塵機出口排ガスの6データ(0.0034~0.038 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(1.50 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を推定取扱量(1,420 ton)で除することでDeBDE取扱1 ton当たりの排出量原単位(1,060 ng-TEQ/ton)を算出した。これに2006年度のDeBDEの国内製造+輸入量(2,000 ton/年)⁵⁶⁾を乗じて年間排出量(2.07 mg-TEQ/年)を推計した。

(2) 難燃樹脂製造施設

1) TBBPA 型エポキシ樹脂製造施設

2008年度に調査した難燃樹脂製造(TBBPA エポキシ樹脂)を製造している1施設について、反応槽出口排ガス1データ(0.0065 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(0.000309 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量をTBBPA使用量(5,700 ton/年)で除することでTBBPA製造1 ton当たりの排出量原単位(0.0542 ng-TEQ/ton)を算出した。これに2007年度の国内需要量^{*}(30,000 ton/年)を乗じて年間排出量(0.00163 mg-TEQ/年)を推計した。

※施設ヒヤリング情報より

2) TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂製造施設

2005年度に調査したTrBPhsを取扱いTBBPA エポキシ樹脂を製造している1施設について、集塵ファン出口排ガス1データ(0.077 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(0.0732 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量をTrBPhs使用量(400 ton)で除することでTBBPA エポキシ樹脂製品1 ton当たりの排出量原単位(183 ng-TEQ/ton)を算出した。これに2005年度のTrBPhs国内需要量(4,150 ton/年)⁵⁵⁾を乗じて年間排出量(0.760 mg-TEQ/年)を推計した。

(3) 難燃プラスチック製造加工施設

1) DeBDE 使用施設

2004年度に調査したDeBDEを使用して製品類を成形加工している4施設について、湿式集塵機出口排ガス、脱臭装置出口排ガス、成形加工前工程排ガス、成形加工後工程排ガス5データ(0.034~1.5 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(126 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を製品加工に必要なDeBDE量(213 ton/年)で除することで、DeBDE使用1 ton当たりの排出量原単位(592,000 ng-TEQ/ton)を算出した。これに、2004年度のDeBDEの国内製造+輸入量(2,500 ton/年)⁵⁴⁾の内、電子機器関連が約60%、輸送関連と建築関連が10%(合計1,740 ton/年)であることから、2004年度のDeBDEの国内製造+輸入量(電子機器関連及び輸送関連1,740 ton/年)の全てを難燃プラスチック成形加工品と仮定して乗じ、年間排出量(1,030 mg-TEQ/年)として推計した。

2) 発泡ポリスチレン製造施設

2008年度に調査した発泡ポリスチレンを製造している1施設について、冷却槽出口排ガス、総合排出口排ガス2データ(0.0064, 0.0038 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(0.911 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を推定生産能力(15,000 ton/年)で除することでTBBPA

製造 1ton 当たりの排出量原単位(60.7 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2007 年度押出発泡ポリスチレン国内出荷量(65,000 ton/年)⁵⁷⁾を乗じて年間排出量(3.95 mg-TEQ/年)を推計した。

(4) 難燃繊維加工施設

2013 年度に調査した BFRs(DeBDE)等を使用して難燃繊維加工を行っている 3 施設について、排ガス 3 データ(0.0033~0.0071 ng-TEQ/m³N)を用いて、施設の年間排出量(0.173 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を難燃繊維加工に使用した DeBDE 量(67 ton)で除することで、DeBDE 1 ton 当たりの排出量原単位(2,580 ng-TEQ/ton)を算出した。これに、2012 年度の DeBDE の需要量(990 ton/年)⁵⁸⁾の内、繊維関連が約 30 %⁵³⁾(297 ton/年)であることから、排出量原単位に DeBDE の国内製造+輸入量(繊維関連 297 ton/年)を乗じて年間排出量(0.766 mg-TEQ/年)を推計した。

(5) 家電リサイクル施設

2011 年度に調査した家電リサイクル法に基づくリサイクル施設でテレビの解体、破碎等を行っている 8 施設について、排ガス 14 データ(0.0010~0.029 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(0.483 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を 2010 年度の調査施設のテレビの処理量(185,000 ton/年)で除することで、1 ton 当たりの排出量原単位(2.61 ng-TEQ/ton)を算出した。これに、2010 年度全国のリサイクル施設におけるテレビのリサイクル量(435,000 ton/年)⁴⁵⁾を乗じて年間排出量(1.14 mg-TEQ/年)を推計した。

(6) アルミニウム第二次精錬・精製施設

2009 年度に調査したアルミニウム二次合金地金製造を行っている 3 施設について、集塵機出口排ガス 3 データ(0.0021~0.0072 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(10.7 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間生産量(130,000 ton/年)で除することで、製品 1 ton 当たりの排出量原単位(82.4 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2009 年度全国生産量(678,000 ton/年)⁵⁹⁾を乗じて年間排出量(55.9 mg-TEQ/年)を推計した。

(7) セメント製造施設

2010 年度に調査したセメント製造を行っている 2 施設について、バグフィルター出口及び電気集塵機出口排ガス 2 データ(0.0029, 0.0027 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(17.3 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間生産量(1,700,000 ton/年)で除することで、製品 1ton 当たりの排出量原単位(10.2 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2010 年度全国生産量⁶⁰⁾(50,100,000 ton/年)を乗じて年間排出量(510 mg-TEQ/年)を推計した。

(8) 廃棄物焼却施設

1) 一般廃棄物焼却施設

2012 年度に調査した一般廃棄物の焼却を行っている 2 施設について、排ガス 2 データ(0.00056, 0.00057 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(1.12 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間焼却量(219,000 ton/年)で除することで、焼却物 1 ton 当たりの排出量原単位(5.12 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2010 年度全国の一般廃棄物焼却量(34,900,000 ton/年)⁶¹⁾を乗じて年間排出量(179 mg-TEQ/年)を推計した。

2) 産業廃棄物焼却施設

2012 年度に調査した産業廃棄物の焼却を行っている 4 施設について、排ガス 4 データ(0.00054~0.0024 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(1.95 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間焼却量(260,000 ton/年)で除することで、焼却物 1 ton 当たりの排出量原単位

(7.49 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2010 年度全国の産業廃棄物焼却量(22,200,000 ton/年)⁶²⁾を乗じて年間排出量(166 mg-TEQ/年)を推計した。

(9) 下水道終末処理施設

2014 年度に調査した下水道終末処理を行っている 2 施設の汚泥の焼却炉について、焼却炉排ガス 2 データ(0.0043, 0.00098 ng-TEQ/m³N)を用いて、年間排出量(0.518 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間汚泥量(126,000 ton/年)で除することで、汚泥焼却炉 1 ton 当たりの排出量原単位(4.12 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2012 年度全国下水汚泥量(4,800,000 ton/年)⁶³⁾を乗じて年間排出量(19.7 mg-TEQ/年)を推計した。

【水への排出】

PBDD/Fs 年間排出量の試算より水への年間排出量を表 4.5 に示す。

表 4.5 PBDD/Fs の水への年間排出量

施設等		水 (mg/年)	水(TEQ) ^{※1} (mg-TEQ/年)
難燃剤製造・取扱 施設	TBBPA ^{※2}	—	—
	TBBPA ポリカーボネートオリゴマー ^{※3}	—	—
	DeBDE ^{※2}	36,300	588
難燃樹脂製造施設	TBBPA エポキシ樹脂 ^{※4}	—	6.69
	TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂	58.1	7.06
難燃プラスチック製 造加工施設	DeBDE 使用	2,860	44.5
	発泡ポリスチレン ^{※4}	—	0.234
難燃繊維加工施設		231,000	1,370
家電リサイクル施設		546	2.17
アルミニウム二次精錬・精製施設		159	1.10
セメント製造施設		795	29.4
廃棄物焼却施設	一般廃棄物焼却施設	10.2	0.948
	産業廃棄物焼却施設	220	4.32
下水道終末処理施設		211,000	1,110

※1: TEQ は、検出下限未満を検出下限の 1/2 として算出したデータ。

※2: 同一施設 ※3: 情報量不足のため推計不可 ※4: 実測値 ND

(1) 難燃剤製造・取扱施設

2006 年度に調査した DeBDE を取り扱っている 2 施設について、施設からの総合排水 2 データ(5.6, 31 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(428 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を DeBDE 推定取扱量(1,420 ton/年)で除することで DeBDE 製造施設 1 ton 当たりの排出量原単位(0.301 µg-TEQ/ton)を算出した。これに 2006 年度の国内製造+輸入量(2,000 ton/年)⁵⁶⁾を乗じて年間排出量(588 mg-TEQ/年)を推計した。

(2) 難燃樹脂製造施設

1) TBBPA エポキシ製造施設

2008 年度に調査した難燃樹脂製造(TBBPA エポキシ樹脂)を製造している 1 施設について、総合排水 1 データ(0.77 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(1.27 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を TBBPA 使用量(5,700 ton/年)で除することで TBBPA 製造 1 ton 当たりの排出量原単位(0.223 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2007 年度の国内需要量^{※)}(30,000 ton/年)を乗じて年間排出量(6.69 mg-TEQ/年)を推計した。

※施設ヒヤリング情報より

2) TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂製造施設

2005 年度に調査した TrBPhs を取扱い TBBPA エポキシ樹脂を製造している 2 施設について、施設からの総合排水 2 データ(1.7, 1.7 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(2.80 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を TrBPhs 使用量(1,650 ton/年)で除することで TBBPA エポキシ樹脂製品 1 ton 当たりの排出量原単位(1.70 µg-TEQ/ton)を算出した。これに 2005 年度の TrBPhs 国内需要量(4,150 ton/年)⁵⁵⁾を乗じて年間排出量(7.06 mg-TEQ/年)を推計した。

(3) 難燃プラスチック製造加工施設

1) DeBDE 使用施設

2004 年度に調査した DeBDE を使用して製品類を成形加工している 6 施設について、施設からの総合排水 6 データ(3.9~17 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出(5.74 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量に製品加工に必要な DeBDE 量(224 ton/年)を除することで、DeBDE 使用 1 ton 当たりの排出量原単位(25.7 µg-TEQ/ton)を算出した。これに、2004 年度 DeBDE の国内需要量(2,500 ton/年)⁵⁴⁾の内、電子機器関連が約 60%、輸送関連と建築関連 10%(合計 1,740 ton/年)であることから、電子機器関連及び輸送関連と建築関連全てを難燃プラスチック成形加工品と仮定して、DeBDE (1,740 ton/年)を乗じて年間排出量(44.5mg-TEQ/年)を推計した。

2) 発泡ポリスチレン製造施設

2008 年度に調査した発泡ポリスチレンを製造している 1 施設について、総合排水 1 データ(0.77 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(0.0739 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を推定生産能力(15,000 ton/年)で除することで TBBPA 製造 1ton 当たりの排出量原単位(0.00493 ng-TEQ/ton)を算出した。これに 2007 年度押出发泡ポリスチレン国内出荷量⁵⁷⁾(65,000 ton/年)を乗じて年間排出量(0.234 mg-TEQ/年)を推計した。

(4) 難燃繊維加工施設

2013 年度に調査した 3 施設及び 2015 年度に調査された 2 施設について、施設からの総合排水 5 データ(0.50~2,500 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(786 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を施設の DeBDE 使用量(138 ton/年)で除することで DeBDE 1 ton 当たりの排出量原単位(5,700 µg-TEQ/ton)を算出した。これに、DeBDE の 2014 年度需要量⁶⁴⁾(800 ton/年)の内、繊維用 DeBDE 量(240 ton/年)を乗じて年間排出量(1,370 mg-TEQ/年)を推計した。

(5) 家電リサイクル施設

2011 年度に調査した家電リサイクル法に基づくリサイクル施設でテレビ等の破碎を行っている 3 施設について、施設からの排水 3 データ(0.096~230 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(0.275 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量をテレビの処理量(55,600 ton/年)で除することで、家電品の破碎量 1 ton 当たりの排出量原単位(0.00495 µg-TEQ/ton)を算出した。これに、2010 年度全国家電リサイクル施設のテレビの処理量⁴⁵⁾(435,000 ton/年)を乗じて年間排出量(2.17 mg-TEQ/年)を推計した。

(6) アルミニウム第二次精錬・精製施設

2009年度に調査したアルミニウム二次合金地金製造を行っている3施設について、施設からの総合排水3データ(0.45~1.5 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(0.211 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間生産量(130,000 ton/年)で除することで、製品1 ton当たりの排出量原単位(0.00162 µg-TEQ/ton)を算出した。これに2009年度全国生産量⁵⁹⁾(678,000 ton/年)を乗じて年間排出量(1.10 mg-TEQ/年)を推計した。

(7) セメント製造施設

2010年度に調査したセメント製造を行っている2施設について、施設からの総合排水3データ(0.45~0.92 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(0.998 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間生産量(1,700,000 ton/年)で除することで、製品1 ton当たりの排出量原単位(0.000586 µg-TEQ/ton)を算出した。これに2010年度全国生産量⁶⁰⁾(50,100,000 ton/年)を乗じて年間排出量(29.4 mg-TEQ/年)を推計した。

(8) 廃棄物焼却施設

1) 一般廃棄物焼却施設

2012年度に調査した一般廃棄物焼却施設の総合排水1データ(0.13 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量を(0.0218 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間処理水量(125,000 ton/年)で除することで、放流量1 t当たりの排出量原単位(0.000174 µg-TEQ/ton)を算出した。これに2010年度全国一般廃棄物焼却施設の焼却量(放流水のある施設)焼却量⁶⁵⁾(5,450,000 ton/年)を乗じて年間排出量(0.948 mg-TEQ/年)を推計した。

2) 産業廃棄物焼却施設

2012年度に調査した産業廃棄物焼却施設の総合排水2データ(0.27, 0.14 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量を(0.0473 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間処理水量(66,400 ton/年)で除することで、放流量1 t当たりの排出量原単位(0.000712 µg-TEQ/ton)を算出した。これに2010年度全国産業廃棄物焼却施設(排水処理設備のある施設)の焼却量⁶⁵⁾(6,070,000 ton/年)を乗じて年間排出量(4.32 mg-TEQ/年)を推計した。

(9) 下水道終末処理施設

2014年度に調査した6施設について、放流水6データ(0.028~3.3 pg-TEQ/L)を用いて、年間排出量(73.2 mg-TEQ/年)を算出した。また、年間排出量を年間放流量(951,000,000 ton/年)で除することで、放流量1 t当たりの排出量原単位(0.0000770 µg-TEQ/ton)を算出した。これに2010年度全国の下水より公共用水域に排出される放流量⁶³⁾(14,500,000,000 ton/年)を乗じて年間排出量(1,110 mg-TEQ/年)を推計した。

図 4.31 に PBDD/Fs 暫定排出インベントリ概念図を示す。

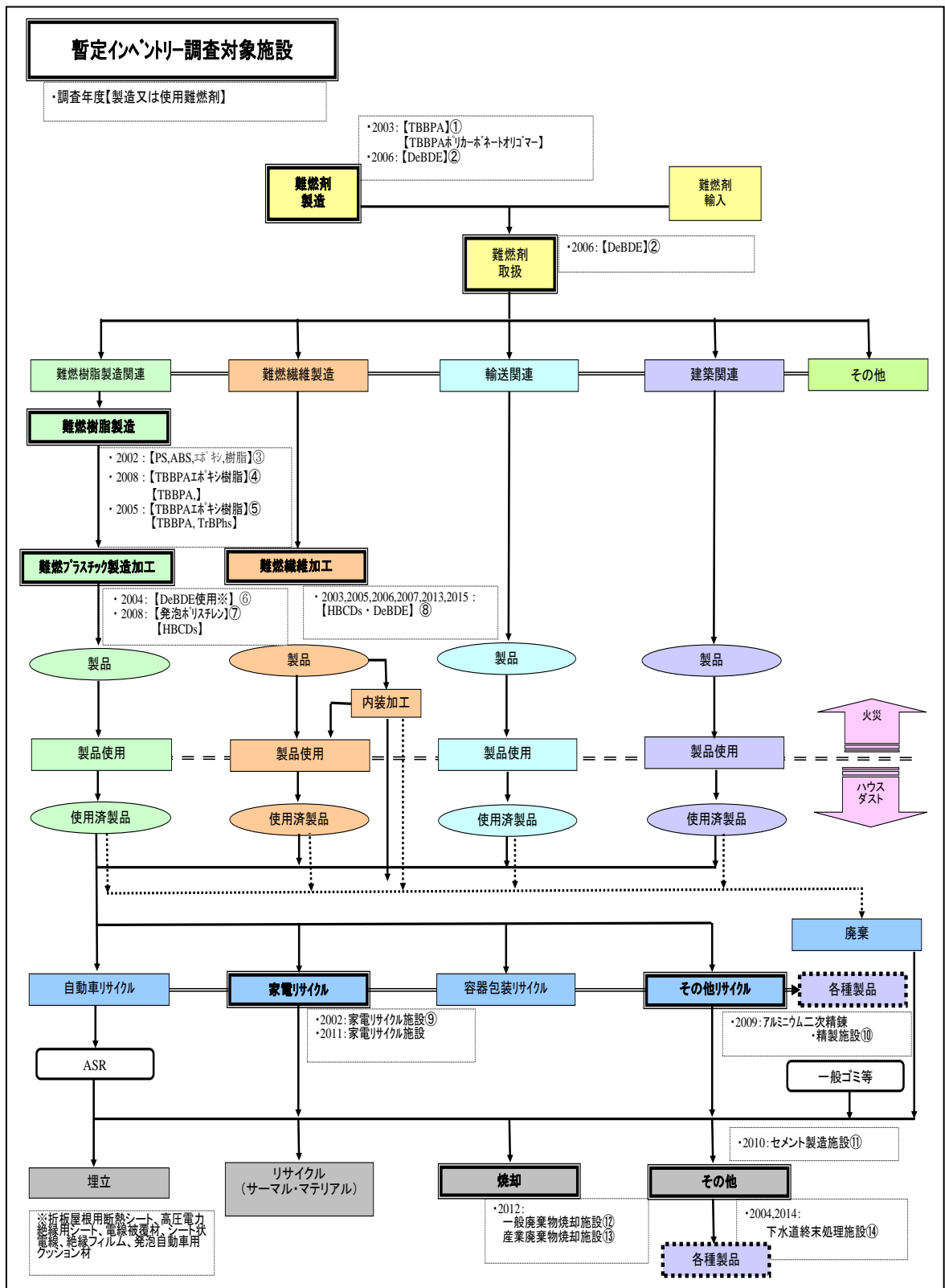


図 4.31 PBDD/Fs 暫定排出インベントリ概念図

4.3.3 塩素化ダイオキシン類の年間排出量との比較

塩素化ダイオキシン類との年間排出量の比較を表 4.6 に示す。大気への排出量は、塩素化ダイオキシン類に比べ、PBDD/Fs は、約 1/50 程度であるが、水への排出量は、約 4 倍と水への排出量が多い。ただし、塩素化ダイオキシン類については、毎年ダイオキシン類の排出量の目録が更新されており、調査施設データも多くあるが、PBDD/Fs については、限られた調査データであり、暫定的な排出量である。

表 4.6 年間排出量の比較

	臭素化ダイオキシン類※ ¹	g-TEQ/年	塩素化ダイオキシン類※ ^{2, 3}	g-TEQ/年
年間排出量		5.14		121-123
大気への排出源 ※排出量の多い 施設	難燃プラスチック 製造加工施設	1.03	一般廃棄物焼却施設	31
	セメント製造施設	0.51	産業廃棄物焼却施設	26
	一般廃棄物焼却施設	0.18	製鋼用電気炉	21.2
	産業廃棄物焼却施設	0.17	小型廃棄物焼却施設 (法規制対象)	14
	アルミニウム第二次精練・ 精製施設	0.056	鉄鋼業焼結工程	14.1
	下水道終末処理施設	0.020	小型廃棄物焼却施設 (法規制対象外)	8.6
			アルミニウム第二次精練・ 精製施設	6.76
大気への排出		1.97		120-122
水への排出源 ※排出量の多い 施設	難燃繊維加工施設	1.37	産業廃棄物焼却施設	0.64
	下水道終末処理施設	1.11	共同排水処理施設	0.26
	難燃剤製造・取扱施設 (DeBDE)	0.59	パルプ製造漂白施設	0.24
	難燃プラスチック 製造加工施設	0.045	下水道終末処理施設	0.11
	セメント製造施設	0.029	塩ビモノマー製造施設	0.051
	難燃剤製造・取扱施設 (TBBPA エポキシ樹脂)	0.0076	アルミニウム合金製造	0.011
水への排出		3.17		0.8
備考	※1:検出下限未満を「1/2」として算出したデータ。		※2:ダイオキシン類の排出量の目録(2016年3月 環境省)2014年結果	

※3:塩素化ダイオキシン類(PCDD/Fs+DL-PCBs)

大気への排出は、DeBDEを使用した難燃プラスチックの成形加工が最も多く、PBDD/Fs特有の発生源であるが、廃棄物を利用、処理を行っているセメント製造施設、廃棄物焼却施設、アルミニウム第二次精練・精製施設については、塩素化ダイオキシン類と同様に排出量が多い業種であった。

水への排出は、大気と同様にDeBDEを使用した業種の1つである難燃繊維加工施設の排出量が多く、下水道終末処理施設については、難燃繊維加工施設からの排水が流入した施設で高値に検出された例があることと、低濃度であっても全国の活動量が多いことから、一定の排出量となっている。

5. 臭素系ダイオキシン類の排出実態の特徴と今後の課題

5.1. 臭素系ダイオキシン類の排出実態の特徴

2002年度から環境省が実施してきた臭素系ダイオキシン類排出実態調査において、主にBFRsのライフサイクルを念頭において、PBDD/Fsの暫定排出インベントリーの推計を試みた。

その中で、得られた知見は以下の通りである。

- ・ PBDD/Fsの年間排出量は、塩素化ダイオキシン類(2014年度)の約1/25であると推計された。
- ・ PBDD/Fsの年間排出量の内訳は、大気への排出が45%程度、水への排出が55%程度であるのに対して、塩素化ダイオキシン類の年間排出量の内訳は、大気への排出が99%程度、水への排出が1%程度であった。
- ・ PBDD/Fsの重要な排出源となっている施設は、難燃プラスチック製造加工施設、難燃繊維加工施設、下水道終末処理施設であった。
- ・ 難燃繊維加工施設については、PBDD/Fsの水への排出が高濃度で検出されており、2003年から2015年にかけて計6回調査を実施しているが、継続して塩素化ダイオキシン類の排出基準を上回る濃度でPBDD/Fsが検出されている。
- ・ 家電リサイクル施設、難燃繊維加工施設については、建屋内空気でPBDD/Fsの高濃度検出事例がみられ、塩素化ダイオキシン類の作業環境基準を上回る濃度でPBDD/Fsが検出されている例があったが、改善傾向も確認されている。

調査の結果、BFRsを取扱う一部の難燃繊維加工施設やBFRs含有製品のリサイクル工場から、塩素化ダイオキシン類の排出基準に相当する値を大幅に超過するPBDD/Fsの排出が確認された。

また、これまでの調査からPBDD/Fsの発生源や排出動態は、PCDD/Fsとは異なっており、特に水系への排出が相対的に多い傾向が認められている。一方、臭素系ダイオキシン類の排出動態に関する情報は未だ限定的であることから、今後も調査を継続し、各種発生源からの排出インベントリーの詳細や今後の制御対策に資する知見を収集する必要がある。

5.2 今後の課題

排出インベントリーの推計における主な課題は、測定濃度や活動量の代表性がある。測定濃度の代表性を保つため、各調査年度に同一業種内での複数の調査を行っているが、当然のことながら施設により測定濃度に差がある。とくに測定データが少ない場合、推計精度が低く、今後更にデータ蓄積が必要である。国内活動量が大きく、全体の排出量に大きく影響する場合には、試料量の増加や測定方法等により検出下限値を低くする必要がある。また、生産量などの情報が推定である場合があり、より正確な情報が必要である。

PBDD/Fs の暫定排出インベントリーについては、データも少なく、推計における仮定の要素も大きいことから暫定的な試算であり、今後更なるデータの蓄積及び情報収集を行う必要があるが、暫定排出インベントリーによって、国内における PBDD/Fs の排出実態の一端が明らかにされ、現状の PBDD/Fs の重要な排出源が特定されつつある。一方、POPs 条約で HBCDs(2012 年 10 月追加)や DeBDE(2017 年追加予定)の使用や製造が抑制される方向にあるため、臭素系ダイオキシン類の主要排出源が変化することも考えられる。従って、臭素系ダイオキシン類の排出実態調査を継続して、PBDD/Fs の暫定排出インベントリーの整備を進め、排出実態の変化を注視していくことが重要と考えられる。特に、これまでの調査を通じて明らかにされた排出負荷の大きな水系排出源については、塩素化ダイオキシン類の規制値を上回る例が多くみられており、規制措置の必要性の検討が重要な課題である。また、発生源となり得る BFRs のライフサイクルにおける臭素系ダイオキシン類の排出実態調査は、継続して重要度の高い課題と考えられる。

今後の施設調査においては、施設内における臭素系ダイオキシン類の挙動や消長を調査することで、排出削減に向けた対策技術の把握を目指す必要がある。本調査の中においても、家電リサイクル施設における粒子状物質制御による削減事例など、対策技術に繋がる知見も得られているが、本格的な対策技術の検討も進められねばならない。

引用文献

- 1) ダイオキシン類対策特別措置法施行規則, 環境省, 1999年12月27日総理府令第六十七号
- 2) ダイオキシン類の排出量の目録((排出インベントリー), 環境省, 平成28年3月(2016)
- 3) Martin van den Berg, Michal S Denison, Linda S. Birnbaum, Michael J. DeVito, Heidelore Fiedler, Jerzy Falandysz, Martin Rose, Dieter Schrenk, Stephen Safe, Chiharu Toyama, Angelika Tritscher, Mats Tysklind, and Richard E. Paterson, Polybrominated Dibenzo-*p*-Dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls: inclusion in the Toxicity equivalency Factor Concept for Dioxin-Like Compounds, TOXICOLOGICAL SCIENCES, 2013, 133(2), p. 197–208.
- 4) WHO IPCS, polybromodibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans Environmental Health Criteria No.205. 1998.
- 5) US-EPA Chemistry Dashboard.
- 6) US-EPA, An Exposure Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers. 2010.
- 7) WHO IPCS, polybrominated diphenyl ethers, Environmental Health Criteria No.162. 1994.
- 8) EU, Risk Assessment 2,2',6,6'-TETRABROMO-4,4'ISOPROPYLIDENEDIPHENOL. 2006.
- 9) EU, Risk Assessment Hexabromocyclododecane. 2008.
- 10) <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus>
- 11) Suzuki, G., Someya, M., Takahashi, S., Tanabe, S., Sakai, S., and Takigami, H. Dioxin-like activity in Japanese indoor dusts evaluated by means of in vitro bioassay and instrumental analysis: Brominated dibenzofurans are an important contributor. *Environmental Science & Technology*. 2010, 44, p. 8330–8336.
- 12) Choi, J. W., Fujimaki, T. S., Kitamura, K., Hashimoto, S., Ito, H., Suzuki, N., Sakai, S., and Morita, M. Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and diphenyl ethers in Japanese human adipose tissue. *Environmental Science & Technology*. 2003, 37, 817–821.
- 13) Ericson Jogsten, I., Hagberg, J., Lindström, G., and Bavel, B. v. Analysis of POPs in human samples reveal a contribution of brominated dioxin of up to 15% of the total dioxin TEQ. *Chemosphere*. 2010, 78, p. 113–120.
- 14) <http://chm.pops.int/default.aspx> (残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs))
- 15) FACT sheet TBBPA, HBCDs, DeBDE BSEF
- 16) 化学工業日報「難燃剤」, 化学工業日報 1987年～2016年
- 17) 日本難燃剤協会 <http://www.frcj.jp/2015/data/>
- 18) D.Sedlak, R.Dumler-Grادل, H.Thoma, O.Vierle: Formation of polyhalogenated Dibenzodioxin and Dibenzofurans (PXDD/F) during textile processings. ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, 1996, Vol.27.
- 19) 平成11年度ダイオキシン等緊急対策調査事業 その1 臭素化ダイオキシン類等の実態調査報告書, 厚生省, (2000)
- 20) Kajiwara, N., et al.: Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42, p. 4404-4409.
- 21) 平成14年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省環境管理局 総務課ダイオキシン対策室) (2002)
- 22) 平成15年度 臭素系ダイオキシン等排出実態調査結果報告書(環境省環境管理局 総務課ダイオキシン対策室) (2003)

- 23) 平成 16 年度 臭素系ダイオキシン等排出実態調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2004)
- 24) 平成 17 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2005)
- 25) 平成 18 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2006)
- 26) 平成 19 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2007)
- 27) 平成 20 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2008)
- 28) 平成 21 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2009)
- 29) 平成 22 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2010)
- 30) 平成 23 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2011)
- 31) 平成 24 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2012)
- 32) 平成 25 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2013)
- 33) 平成 26 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2014)
- 34) 平成 27 年度 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室)(2015)
- 35) ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法(平成 19 年 3 月 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室)
- 36) 排ガス中のダイオキシン類測定方法(JIS K 0311: 2008)
- 37) 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法(JIS K 0312: 2008)
- 38) 廃棄物焼却施設関連作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱(平成 26 年 厚生労働省 基発 0110 第 1 号)
- 39) ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成 20 年 4 月 環境省水・大気環境局 総務課ダイオキシン類対策室 大気環境課)
- 40) 大気降下物中のダイオキシン類測定分析指針(平成 10 年 8 月 環境庁)
- 41) ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成 21 年 3 月 環境省水・大気環境局 水環境課)
- 42) 産業廃棄物のサンプリング方法(JIS K 0060: 1992)
- 43) S. Takahashi, S. Sakai, I. Watanabe: An intercalibration study on organobromine compounds: results on polybrominated diphenylethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDDs/DFs) and mixed polybrominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PXDDs/DFs). *Chemosphere*, 2006, 64, p. 234–244.
- 44) 高橋 真・他: 有機臭素化合物の測定に係る相互検定研究. 平成 16~18 年度廃棄物処理等科学研究総合研究報告書(K1608・K1724・K1836), 2007, p. 39-52.
- 45) 一般財団法人家電製品協会 家電リサイクル年次報告書
- 46) 平成 13 年度 臭素系ダイオキシン類に関する調査結果

- 47) ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果について(平成 16 年 2 月環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課環境リスク評価室)(2004)
- 48) ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果について(平成 17 年 3 月)(2005)
- 49) ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果について(平成 18 年 3 月)(2006)
- 50) ダイオキシン類の蓄積・ばく露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果について(平成 19 年 3 月)(2007)
- 51) ダイオキシン類の蓄積・ばく露状況, 野生生物における蓄積状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果について(平成 20 年 6 月)(2008)
- 52) 主な難燃剤推定需要量, 化学工業日報 2004.5.21
- 53) 化学物質の排出経路データシート: 製品評価技術基盤機構(2003)
- 54) 経済産業省告示第 288 号化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(昭和四十八年法律第百十七号)第二十三条第二項の規定に基づき, 同条第一項の届出に係る平成十六年度の製造数量及び輸入数量を合計した数量, 経済産業省 2005.11.8
- 55) 主な難燃剤推定需要量, 化学工業日報 2006 年 5 月 25 日
- 56) 経済産業省告示第 250 号化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(昭和四十八年法律第百十七号)第二十三条第二項の規定に基づき, 同条第一項の届出に係る平成十八年度の製造数量及び輸入数量を合計した数量, 経済産業省 2007.10.4
- 57) 押出発泡ポリスチレン国内出荷量, 押出発泡ポリスチレン工業会
- 58) 主な難燃剤推定需要量, 化学工業日報, 2013 年 4 月 12 日
- 59) H21 年度アルミニウム二次地金同合金地金等生産実績, (社)日本アルミニウム協会
- 60) ダイオキシン類排出量目録 全国クリンカ生産量, H22.12, 環境省
- 61) H22 年度一般廃棄物国内焼却量, 環境省
- 62) H22 年度産業廃棄物国内焼却量, 環境省
- 63) 下水道統計(平成 24 年度版): 日本下水道協会
- 64) 主な難燃剤推定需要量, 化学工業日報, 2015 年 4 月 17 日
- 65) H22 年度一般廃棄物調査データ, 環境省

参考資料

臭素系ダイオキシン類の排出源の収集・整理調査検討会 委員名簿

(五十音順, 敬称略)

氏 名	所 属
太田 壮一	摂南大学薬学部疾病予防学研究室 教授
梶原 夏子 (座長)	国立研究開発法人 国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター基盤 技術・物質管理研究室 主任研究員
酒井 伸一	京都大学環境安全保健機構附属環境科学センター長
鈴木 剛	国立研究開発法人 国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター基盤 技術・物質管理研究室 主任研究員
鈴木 茂	中部大学応用生物学 環境生物科学科 教授
高橋 真	愛媛大学農学部生物環境学科 准教授
田辺 信介	愛媛大学沿岸環境科学研究センター長
遠山 千春	筑波大学医学医療系 客員教授
益永 茂樹	横浜国立大学大学院環境情報研究院 教授

(所属は平成 29 年 3 月現在)

1. PBDD/Fs 及び BFRs (PBDEs, TBBPA, HBCDs, PBPhs) の主な CAS 登録番号

表 1 主な PBDDs の CAS 登録番号

PBDDs	CAS 登録番号	PBDDs	CAS 登録番号
MoBDDs	103456-34-4	PeBDDs	103456-36-6
1-MoBDD	105908-71-2	1,2,3,4,6-PeBDD	284050-09-5
2-MoBDD	105906-36-3	1,2,3,4,7-PeBDD	284050-05-1
DiBDDs	103456-37-7	1,2,3,6,7-PeBDD	284050-10-8
1,3-DiBDD	132602-68-7	1,2,3,6,8-PeBDD	284050-03-9
1,6-DiBDD	91371-14-1	1,2,3,6,9-PeBDD	284050-06-2
2,3-DiBDD	50585-37-0	1,2,3,7,8-PeBDD	109333-34-8
2,7-DiBDD	39073-07-9	1,2,3,7,9-PeBDD	143106-17-6
2,8-DiBDD	105836-96-2	1,2,3,8,9-PeBDD	136471-65-3
TrBDDs	103456-38-8	1,2,4,6,7-PeBDD	284050-07-3
1,2,3-TrBDD	103456-38-8	1,2,4,6,8-PeBDD	136471-59-5
1,3,8-TrBDD	80246-33-9	1,2,4,6,9-PeBDD	284050-04-0
TeBDDs	103456-39-9	1,2,4,7,8-PeBDD	109333-35-9
1,2,3,4-TeBDD	104549-41-9	1,2,4,7,9-PeBDD	136471-62-0
1,2,3,6-TeBDD	284049-99-6	1,2,4,8,9-PeBDD	284050-08-4
1,2,3,7-TeBDD	284049-97-4	HxBDDs	103456-42-4
1,2,3,8-TeBDD	284049-98-5	1,2,3,4,6,7-HxBDD	136471-66-4
1,2,3,9-TeBDD	284050-01-7	1,2,3,4,6,8-HxBDD	116490-11-0
1,2,4,6-TeBDD	284049-95-2	1,2,3,4,6,9-HxBDD	284050-13-1
1,2,4,7-TeBDD	284049-91-8	1,2,3,4,7,8-HxBDD	110999-44-5
1,2,4,8-TeBDD	284049-92-9	1,2,3,6,7,8-HxBDD	110999-45-6
1,2,4,9-TeBDD	284049-96-3	1,2,3,6,7,9-HxBDD	156300-42-4
1,2,6,7-TeBDD	284050-02-8	1,2,3,6,8,9-HxBDD	156300-45-7
1,2,6,8-TeBDD	284049-93-0	1,2,3,7,8,9-HxBDD	110999-46-7
1,2,6,9-TeBDD	136471-34-6	1,2,4,6,7,9-HxBDD	136471-60-8
1,2,7,8-TeBDD	110999-48-9	1,2,4,6,8,9-HxBDD	156300-44-6
1,2,7,9-TeBDD	146091-34-1	HpBDDs	103456-43-5
1,2,8,9-TeBDD	136471-64-2	1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	110999-47-8
1,3,6,8-TeBDD	76584-71-9	1,2,3,4,6,7,9-HpBDD	136471-61-9
1,3,6,9-TeBDD	113203-20-6	OBDD	2170-45-8
1,3,7,8-TeBDD	109333-31-5		
1,3,7,9-TeBDD	109333-30-4		
1,4,6,9-TeBDD	284050-00-6		
1,4,7,8-TeBDD	284049-94-1		
2,3,7,8-TeBDD	50585-41-6		

表 2 主な PBDFs の CAS 登録番号

PBDFs	CAS 登録番号	PBDFs	CAS 登録番号	PBDFs	CAS 登録番号
MoBDFs	103456-35-5	TeBDFs	106340-44-7	PeBDFs	68795-14-2
1-MoBDF	50548-45-3	1,2,3,4-TeBDF	617707-58-1	1,2,3,4,6-PeBDF	617707-93-4
2-MoBDF	86-76-0	1,2,3,6-TeBDF	617707-59-2	1,2,3,4,7-PeBDF	617707-94-5
3-MoBDF	26608-06-0	1,2,3,7-TeBDF	617707-60-5	1,2,3,4,8-PeBDF	617707-95-6
4-MoBDF	89827-45-2	1,2,3,8-TeBDF	617707-61-6	1,2,3,4,9-PeBDF	617707-96-7
DiBDFs	103456-40-2	1,2,3,9-TeBDF	617707-62-7	1,2,3,6,7-PeBDF	617707-97-8
1,2-DiBDF	103456-40-2	1,2,4,6-TeBDF	617707-63-8	1,2,3,6,8-PeBDF	617707-98-9
1,3-DiBDF	617707-24-1	1,2,4,7-TeBDF	617707-64-9	1,2,3,6,9-PeBDF	617707-99-0
1,4-DiBDF	617707-25-2	1,2,4,8-TeBDF	617707-65-0	1,2,3,7,8-PeBDF	107555-93-1
1,6-DiBDF	617707-26-3	1,2,4,9-TeBDF	617707-66-1	1,2,3,8,9-PeBDF	617708-01-7
1,7-DiBDF	617707-27-4	1,2,6,7-TeBDF	617707-67-2	1,2,4,6,7-PeBDF	617708-02-8
1,8-DiBDF	617707-28-5	1,2,6,8-TeBDF	617707-68-3	1,2,4,6,8-PeBDF	617708-03-9
1,9-DiBDF	617707-29-6	1,2,6,9-TeBDF	617707-69-4	1,2,4,6,9-PeBDF	617708-04-0
2,3-DiBDF	617707-30-9	1,2,7,8-TeBDF	84761-80-8	1,2,4,7,8-PeBDF	617708-05-1
2,4-DiBDF	133953-36-3	1,2,7,9-TeBDF	617707-70-7	1,2,4,7,9-PeBDF	617708-06-2
2,6-DiBDF	617707-31-0	1,2,8,9-TeBDF	617707-71-8	1,2,4,8,9-PeBDF	617708-07-3
2,7-DiBDF	65489-80-7	1,3,4,6-TeBDF	617707-72-9	1,3,4,6,7-PeBDF	617708-10-8
2,8-DiBDF	10016-52-1	1,3,4,7-TeBDF	617707-73-0	1,3,4,6,8-PeBDF	617708-11-9
3,4-DiBDF	617707-32-1	1,3,4,8-TeBDF	617707-74-1	1,3,4,6,9-PeBDF	617708-12-0
3,6-DiBDF	617707-33-2	1,3,4,9-TeBDF	617707-75-2	1,3,4,7,8-PeBDF	617708-13-1
3,7-DiBDF	67019-91-4	1,3,6,7-TeBDF	617707-76-3	1,3,4,7,9-PeBDF	617708-14-2
4,6-DiBDF	201138-91-2	1,3,6,8-TeBDF	617707-77-4	1,3,4,8,9-PeBDF	617708-09-5
TrBDFs	103456-41-3	1,3,6,9-TeBDF	617707-78-5	2,3,4,6,7-PeBDF	124388-77-8
1,2,3-TrBDF	617707-34-3	1,3,7,8-TeBDF	617707-79-6	2,3,4,6,8-PeBDF	617708-17-5
1,2,4-TrBDF	617707-35-4	1,3,7,9-TeBDF	617707-80-9	2,3,4,6,9-PeBDF	617708-16-4
1,2,6-TrBDF	617707-36-5	1,4,6,7-TeBDF	617707-81-0	2,3,4,7,8-PeBDF	131166-92-2
1,2,7-TrBDF	617707-37-6	1,4,6,8-TeBDF	617707-82-1	2,3,4,7,9-PeBDF	617708-15-3
1,2,8-TrBDF	84761-81-9	1,4,6,9-TeBDF	617707-83-2	2,3,4,8,9-PeBDF	617708-08-4
1,2,9-TrBDF	617707-38-7	1,4,7,8-TeBDF	617708-57-3	HxBDFs	103456-33-3
1,3,4-TrBDF	617707-39-8	2,3,4,6-TeBDF	131166-91-1	1,2,3,4,6,7-HxBDF	124388-78-9
1,3,6-TrBDF	617707-40-1	2,3,4,7-TeBDF	617707-86-5	1,2,3,4,6,8-HxBDF	617708-18-6
1,3,7-TrBDF	617707-41-2	2,3,4,8-TeBDF	617707-87-6	1,2,3,4,6,9-HxBDF	617708-19-7
1,3,8-TrBDF	142408-19-3	2,3,4,9-TeBDF	617707-85-4	1,2,3,4,7,8-HxBDF	129880-08-6
1,3,9-TrBDF	617707-42-3	2,3,6,7-TeBDF	617707-88-7	1,2,3,4,7,9-HxBDF	617708-20-0
1,4,6-TrBDF	617707-43-4	2,3,6,8-TeBDF	617707-89-8	1,2,3,4,8,9-HxBDF	617708-21-1
1,4,7-TrBDF	617707-44-5	2,3,7,8-TeBDF	67733-57-7	1,2,3,6,7,8-HxBDF	107555-94-2
1,4,8-TrBDF	617707-45-6	2,4,6,7-TeBDF	617707-90-1	1,2,3,6,7,9-HxBDF	617708-22-2
1,4,9-TrBDF	617707-46-7	2,4,6,8-TeBDF	617707-91-2	1,2,3,6,8,9-HxBDF	617708-23-3
1,6,7-TrBDF	617707-47-8	3,4,6,7-TeBDF	617707-92-3	1,2,3,7,8,9-HxBDF	161880-49-5
1,6,8-TrBDF	617707-48-9			1,2,4,6,7,8-HxBDF	617708-24-4
1,7,8-TrBDF	617707-49-0			1,2,4,6,7,9-HxBDF	617708-25-5
2,3,6-TrBDF	617707-51-4			1,2,4,6,8,9-HxBDF	617708-26-6
2,3,7-TrBDF	131166-84-2			1,3,4,6,7,8-HxBDF	617708-27-7
2,3,8-TrBDF	84761-82-0			1,3,4,6,7,9-HxBDF	617708-28-8
2,4,6-TrBDF	617707-52-5			2,3,4,6,7,8-HxBDF	161880-50-8
2,4,7-TrBDF	617707-53-6			HpBDFs	62994-32-5
2,3,6-TrBDF	617707-51-4			1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	107555-95-3
2,4,8-TrBDF	617707-54-7			1,2,3,4,6,7,9-HpBDF	617708-29-9
2,6,7-TrBDF	617707-55-8			1,2,3,4,6,8,9-HpBDF	617708-30-2
3,4,6-TrBDF	617707-56-9			1,2,3,4,7,8,9-HpBDF	161880-51-9
3,4,7-TrBDF	617707-57-0			OBDF	103582-29-2

表 3 主な PBDEs の CAS 登録番号

化合物名(#:IUPAC No.)	CAS 登録番号
2-MoBDE(#1)	7025-06-1
4-MoBDE(#3)	101-55-3
4,4'-DiBDE(#15)	2050-47-7
2,4,4'-TrBDE(#28)	41318-75-6
2,2',4,4'-TeBDE(#47)	5436-43-1
2,2',4,4',5-PeBDE(#99)	60348-60-9
2,2',4,4',6-PeBDE(#100)	189084-64-8
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)	68631-49-2
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	207122-15-4
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	207122-16-5
DeBDE(#209)	1163-19-5

表 4 主な TBBPA の CAS 登録番号

化合物名	CAS 登録番号
TBBPA	79-94-7

表 5 主な HBCDs の CAS 登録番号

化合物名	CAS 登録番号
HBCDs	25637-99-4
α -HBCD	134237-50-6
β -HBCD	134237-51-7
γ -HBCD	134237-52-8

表 6 主な PBPhs の CAS 登録番号

化合物名	CAS 登録番号
2-MoBPh	95-56-7
3-MoBPh	591-20-8
4-MoBPh	106-41-2
2,3-DiBPh	57383-80-9, 28514-45-6
2,4-DiBPh	615-58-7
2,5-DiBPh	28165-52-8
2,6-DiBPh	608-33-3
3,4-DiBPh	615-56-5
3,5-DiBPh	626-41-5
2,3,6-TrBPh	28165-57-3
2,4,5-TrBPh	14401-61-7
2,4,6-TrBPh	118-79-6
2,3,4,6-TeBPh	14400-94-3
PeBPh	608-71-9

2. 臭素系ダイオキシン類排出実態調査概要一覧

(1) 発生源

表7 臭素系ダイオキシン類排出実態調査概要一覧(発生源)

調査年	調査施設	調査対象施設	使用・関連物質等	試料数(測定点等)		
				排出ガス	排水	建屋内空気
2002	P-1	難燃樹脂製造	ポリスチレン樹脂製造	2(押出機出口, 総合排出口)	3(冷却槽出口, 真空ポンプ出口, 総合排水出口)	
	P-2	難燃樹脂製造	ポリスチレン樹脂製造	2(押出機出口, 総合排出口)	3(冷却槽出口, 冷却塔出口, ブランク水)	
	P-3	難燃樹脂製造	ポリスチレン樹脂製造	2(押出機出口, 総合排出口)	5(冷却槽出口, 真空ポンプ出口, 装置集合, 総合排水出口, ブランク水)	
	A-1 (=P-1)	難燃樹脂製造	ABS樹脂製造	1(押出機出口)	2(冷却槽出口, 真空ポンプ出口)	
	A-2	難燃樹脂製造	ABS樹脂製造	2(押出機出口, 総合排出口)	3(冷却槽出口, 雑排水, ブランク水)	
	A-3	難燃樹脂製造	ABS樹脂製造	2(押出機出口, 総合排出口)	4(冷却槽出口, 真空ポンプ出口, 総合排水出口, ブランク水)	
	E-1	難燃樹脂製造	エポキシ樹脂製造		2(総合排水出口, ブランク水)	
	E-2	難燃樹脂製造	エポキシ樹脂製造		2(総合排水出口, ブランク水)	
	E-3	難燃樹脂製造	エポキシ樹脂製造		2(オイルセパレータ出口, ブランク水)	
	R-1	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破砕機出口)	1(工程水)	1(テレビ手解体場)
	R-2	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破砕機出口)	1(雑排水)	2(テレビ手解体場, テレビ破砕集塵機周辺)
	R-3	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破砕機出口)	1(雑排水)	
	R-4	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破砕機出口)	1(雑排水)	2(テレビ手解体場, テレビ破砕集塵機周辺)
	R-5	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破砕機出口)	1(雑排水)	2(テレビ手解体場, テレビ破砕集塵機周辺)
R-6	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破砕機出口)	1(雑排水)	2(テレビ手解体場, テレビ破砕集塵機周辺)	
R-7	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破砕機出口)	1(雑排水)	1(テレビ手解体場)	
2003	A-1	難燃剤製造	TBBPA	3(ベントライン, 製品輸送, 充填作業場)	3(蒸留凝縮水・ポンプシール水, 処理後総合排水, 工業用水)	1(充填場周辺)
	A-2	難燃剤製造	TBBPA ポリカーボネートオリゴマー	2(溶剤回収装置, パウダー空気輸送ブロワー)	3(蒸留塔, 処理後総合排水, 工業用水)	1(収袋作業場周辺)
	B-1	難燃繊維加工	HBCDs	2(仕上セット, 予備セット)	4(染色工程排水, 処理前総合排水, 処理後総合排水, 工業用水)	2(仕上工程周辺, 検査工程周辺)
	B-2	難燃繊維加工	HBCDs, DeBDE	4(仕上セット, 予備セット, パッキング, 融着)	3(染色工程排水, 処理後総合排水, 工業用水)	3(仕上工程周辺, 検査工程周辺, 融着工程周辺)
	B-3	難燃繊維加工	HBCDs	1(仕上セット)	4(染色工程排水, 染色工程排水(非難燃), 処理後総合排水, 工業用水)	2(仕上工程周辺, 検査工程周辺)
2004	A-1	難燃プラスチック製造加工	DeBDE	2(発泡炉上部, 湿式集塵機出口)	2(総合排水, 工業用水(地下水))	2(樹脂混練作業場周辺, 発泡炉周辺)
	A-2	難燃プラスチック製造加工	DeBDE	1(押出ライン)	2(総合排水, 工業用水(地下水))	1(作業場周辺)
	A-3	難燃プラスチック製造加工	DeBDE	1(集塵機出口)	4(コンパウンド冷却水, 電線冷却水, 総合排水, 工業用水(地下水))	1(電線製造場周辺)
	A-4	難燃プラスチック製造加工	DeBDE	1(電線接着部上部)	2(総合排水, 工業用水)	1(製造加工作業場周辺)
	A-5	難燃プラスチック製造加工	DeBDE	2(脱臭装置入口, 出口)	2(総合排水, 工業用水(地下水))	1(製品巻き取り作業場周辺)

	A-6	難燃プラスチック製造加工	DeBDE	2(成型加工前工程, 加工後工程)	4(真空ポンプ水・シール水, 冷却槽水, 総合排水, 工業用水)	3(押出工程周辺, 成型加工前工程周辺, 加工後工程周辺)
	B-1	下水道終末処理		3(脱臭装置入口, 出口, 焼却炉)	4(流入水, 最初沈殿池流出水, 最終沈殿池流出水, 放流水)	
	B-2	下水道終末処理		3(脱臭装置入口, 出口, 焼却炉)	4(流入水, 最初沈殿池流出水, 最終沈殿池流出水, 放流水)	
	B-3	下水道終末処理		3(脱臭装置入口, 出口, 焼却炉)	4(流入水, 最初沈殿池流出水, 最終沈殿池流出水, 放流水)	
2005	A-1	難燃樹脂製造	TBBPA 型エポキシ樹脂・TrBPhs		2(総合排水, 工業用水)	
	A-2	難燃樹脂製造	TBBPA 型エポキシ樹脂・TrBPhs	1(反応槽出口)	3(工程排水(前工程), 総合排水, 工業用水)	
	A-3	難燃樹脂製造	TBBPA 型エポキシ樹脂・TrBPhs	2(集塵ファン出口, 真空ポンプ出口)	3(工程排水(真空ポンプ出口), 総合排水, 工業用水)	
	B-1	難燃繊維加工	HBCDs		6(工程排水 3, 処理後総合排水 2, 工業用水)	
	B-2	難燃繊維加工	HBCDs, DeBDE		6(工程排水 3, 処理前総合排水, 処理後総合排水, 工業用水)	
	B-3	難燃繊維加工	HBCDs		5(工程排水 2, 処理前総合排水, 処理後総合排水, 工業用水)	
2006	A-1	難燃剤製造	DeBDE	3(乾燥, 分級, 充填バグフィルター出口)	3(工程水, 総合排水, 工業用水(貯水))	1(充填場周辺)
	A-2	難燃剤製造	DeBDE	3(粉碎, 分級, 充填集塵機出口)	2(総合排水, 工業用水(河川水))	1(充填場周辺)
	B-1	難燃繊維加工	HBCDs		10(脱硫前排水, 脱硫後排水, 曝気槽 4, 原水槽, 処理前総合排水, 処理後総合排水 2)	
	B-2	難燃繊維加工	HBCDs, DeBDE			
	B-3	難燃繊維加工	HBCDs		7(曝気槽 3, 処理前総合排水 2, 処理後総合排水 2)	
2007	B-1	難燃繊維加工	HBCDs		6(処理前総合排水 2, 処理後総合排水 4)	
	B-2	難燃繊維加工	HBCDs, DeBDE		4(処理前総合排水 2, 処理後総合排水 2)	
	B-3	難燃繊維加工	HBCDs		4(処理前総合排水 2, 処理後総合排水 2)	
2008	A-1	難燃樹脂製造	エポキシ樹脂・TBBPA	1(反応槽出口)	3(工程排水, 総合排水, 工業用水)	
	A-2	難燃プラスチック製造加工	ポリスチレン樹脂・HBCDs	2(冷却工程出口, 総合排出出口)	2(総合排水, 地下水)	1(製造場周辺)
2009	A	アルミニウム第二次精練・精製	スクラップ等	2(集塵機出口(1), 集塵機出口(2))	2(総合排水, 地下水)	1(製造場周辺(溶解炉))
	B	アルミニウム第二次精練・精製	スクラップ等	1(集塵機出口)	2(総合排水, 地下水)	1(製造場周辺(溶解炉))
	C	アルミニウム第二次精練・精製	スクラップ等	1(集塵機出口)	2(総合排水, 地下水)	1(製造場周辺(溶解炉))
2010	A	セメント製造	廃棄物利用	1(バグフィルター出口)	2(総合排水, 工業用水)	
	B	セメント製造	廃棄物利用	1(電気集塵機出口)	3(総合排水-1, 総合排水-2 工業用水)	
2011	A	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破碎集塵機排出ガス)	1(総合排水)	2(テレビ手解体場, 破碎物搬送集塵機出口)
	B	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(建屋内集合排出ガス)	2(総合排水, 工程排水)	1(テレビ手解体場)
	C	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	3(破碎集塵機排出ガス, ブラッシング集塵機排出ガス, 手解体集塵機排出)	1(総合排水)	1(テレビ手解体場)

				ガス		
	D	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破碎集塵機排出ガス)	1(総合排水)	2(テレビ手解体場, テレビ破碎機周辺)
	E	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	2(建屋内集合排出ガス, 破碎集塵機排出ガス)	1(総合排水)	1(テレビ手解体場)
	F	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	3(建屋内集合排出ガス, 手解体集塵機排出ガス, 破碎集塵機排出ガス)	1(総合排水, 工程排水)	1(テレビ手解体場)
	G	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	2(手解体集塵機排出ガス, 破碎集塵機排出ガス)	1(総合排水)	3(テレビ手解体場, テレビ破碎機周辺, 薄型テレビ手解体場)
	H	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	1(破碎集塵機排出ガス)		
	I	家電リサイクル	テレビ等廃家電品	2(手解体集塵機排出ガス, 破碎集塵機排出ガス)	1(総合排水)	1(テレビ手解体場)
	J	家電リサイクル	廃家電品		2(総合排水, 廃棄物用処理排水)	3(テレビ手解体場, テレビ破碎機周辺, 薄型テレビ手解体場)
2012	A	廃棄物焼却	一般廃棄物	1(最終排出口(煙突)(3号炉))		3(灰コンベア室, バグ集塵機周辺, 炉室)
	B	廃棄物焼却	一般廃棄物	1(最終排出口(煙突))	1(総合排水)	1(炉室)
	C	廃棄物焼却	産業廃棄物	1(最終排出口(煙突))	1(総合排水)	1(灰出し作業場)
	D	廃棄物焼却	産業廃棄物	1(最終排出口(煙突))		1(ゴミビット周辺)
	E	廃棄物焼却	産業廃棄物	1(最終排出口(煙突)1号炉)		2(灰出し作業場, ゴミビット周辺)
	F	廃棄物焼却	産業廃棄物	1(最終排出口(煙突))	1(総合排水)	
2013	A	難燃繊維加工	DeBDE	1(パッキング工程)	2(総合排水(処理前), 総合排水(処理後))	
	B	難燃繊維加工	BFRs	1(繊維含浸工程)	2(総合排水-1), 総合排水-2)	1(繊維含浸工程周辺)
	C	難燃繊維加工	DeBDE	1(パッキング工程)	1(総合排水)	1(パッキング工程周辺)
	D	難燃繊維加工	DeBDE	1(繊維含浸工程)	2(総合排水(処理前), 総合排水(処理後))	1(繊維含浸工程周辺)
2014	A	下水道終末処理			2(流入水, 放流水)	
	B	下水道終末処理			2(流入水, 放流水)	
	C	下水道終末処理			2(流入水, 放流水)	
	D	下水道終末処理		1(焼却炉)	2(流入水, 放流水)	
	E	下水道終末処理		1(焼却炉)	2(流入水, 放流水)	
	F	下水道終末処理			2(流入水, 放流水)	
2015	A	難燃繊維加工	BFRs		2(工程水・総合排水)	
	B	難燃繊維加工	DeBDE		2(工程水・総合排水)	

(2) 周辺環境等

表 8 臭素系ダイオキシン類排出実態調査概要一覧(周辺環境等)

調査年	調査施設	調査対象施設	環境大気	降下ばいじん	公共用水域水質	公共用水域底質
2002	P-1	難燃樹脂製造	1(施設南)	1(施設南)	2(河川(上流 0.5, 下流 0.2))	2
	P-2	難燃樹脂製造	1(施設南)	1(施設南)		
	P-3	難燃樹脂製造	1(施設東)	1(施設東)	1(海域(排水口付近 1.0))	1
	A-1 (=P-1)	難燃樹脂製造	1(施設南(=P-1))	1(施設南(=P-1))		
	A-2	難燃樹脂製造	1(施設北東)	1(施設北東)		
	A-3	難燃樹脂製造	1(施設東)	1(施設東)	2(海域 1.5, 海域(排水口付近 0.1))	2
	E-1	難燃樹脂製造	1(施設北西)		2(海域 1.0, 海域(排水口付近 0.05))	2
	E-2	難燃樹脂製造	1(施設北東)	1(施設北東)	2(海域 2.0, 海域(排水口付近 0.05))	2
	E-3	難燃樹脂製造	1(施設南東)	1(施設南東)	2(海域 2.5, 海域(排水口付近 3.0))	2
	R-1	家電リサイクル	1(施設北)	1(施設北)	2(海域 2.5, 海域(排水口付近 0.05))	2
	R-2	家電リサイクル	1(施設南)	1(施設南)		
	R-3	家電リサイクル	1(施設北東)	1(施設北東)	2(河川(上流 1.0, 下流 0.5))	2
	R-4	家電リサイクル	1(施設南)	1(施設南)		
	R-5	家電リサイクル	1(施設北西)	1(施設北西)	1(河川(下流 0.5))	1
R-6	家電リサイクル	1(施設南東)	1(施設南東)			
R-7	家電リサイクル	1(施設南)	1(施設南)	2(河川(上流 1.0, 下流 0.5))	2	
2003	A-1	TBBPA 製造	2(施設南西, 施設北東)	1(施設北東)	2(海域 3.0, 海域(排水口付近 0.01))	2
	A-2	TBBPA ポリカーボネートオリゴマー製造	2(施設西, 施設東)	1(施設東)	2(海域 0.8, 海域(排水口付近 0.1))	2
	B-1	難燃繊維加工	2(施設東北東, 施設南西)	1(施設南西)	2(海域 1.0, 海域(排水口付近 0.05))	2
	B-2	難燃繊維加工	2(施設北, 施設東)	1(施設東)	2(河川(上流 0.55, 下流 0.05))	2
	B-3	難燃繊維加工	2(施設南, 施設北)	1(施設北)	2(河川(上流 0.17, 下流 0.01))	2
2004	A-1	難燃プラスチック製造加工	2(施設東, 施設西)	1(施設西)	2(河川(上流 2.5, 下流 2.5))	2
	A-2	難燃プラスチック製造加工	2(施設南, 施設北)	1(施設北)	2(河川(上流 0.2, 下流 0.01))	2
	A-3	難燃プラスチック製造加工	2(施設東北東, 施設南西)	1(施設南西)	2(海域 1.5, 海域(排水口付近 0.05))	2
	A-4	難燃プラスチック製造加工	2(施設南西, 施設東)	1(施設東)	2(河川(上流 2.5, 下流 2.5))	2
	A-5	難燃プラスチック製造加工	2(施設南西, 施設北)	1(施設北)	2(河川(上流 0.25, 下流 0.05))	2
	A-6	難燃プラスチック製造加工	2(施設北西, 施設東)	1(施設東)	2(河川(上流 0.65, 下流 0.5))	2
	B-1	下水道終末処理	2(施設北, 施設南)	1(施設南)	2(河川(上流 1.0, 下流 1.5))	2
	B-2	下水道終末処理	2(施設北, 施設南)	1(施設南)	2(河川(上流 1.5, 下流 0.7))	2
	B-3	下水道終末処理	2(施設南西, 施設南東)	1(施設南東)	2(河川(上流 0.2, 下流 0.02))	2
2005	A-1	難燃樹脂製造	2(施設北, 施設南)	1(施設南)	2(海域 1.0, 海域(排水口付近 0.02))	2
	A-2	難燃樹脂製造	2(施設西, 施設東)	1(施設東)	2(海域 4.0, 海域(排水口付近 0.03))	2
	A-3	難燃樹脂製造	1(施設南西)	1(施設南西)	2(海域 5.0, 海域(排水口付近 0.05))	2
2006	A-1	難燃剤製造	2(施設北東, 施設南)	1(施設北東)	2(海域 2.5, 海域(排水口付近 0.05))	2
	A-2	難燃剤製造	2(施設北西, 施設東)	1(施設東)	2(河川(上流 0.2, 下流 0.05))	2
2008	A-1	難燃樹脂製造	2(施設西, 施設東)	1(施設東)	2(海域 1.0, 海域(排水口付近 0.02))	2
	A-2	難燃プラスチック製造加工	2(施設西, 施設東)	1(施設東)	2(河川(上流 4.0, 下流 4.0))	2

2009	A	アルミニウム第二次製錬・精製	2(施設北, 施設南)	1(施設南)	2(河川(上流 1.0, 下流 0.1))	2
	B	アルミニウム第二次製錬・精製	2(施設北, 施設南)	1(施設南)	2(河川(上流 0.02, 下流 0.01))	
	C	アルミニウム第二次製錬・精製	2(施設北, 施設南)	1(施設南)	2(河川(上流 0.1, 下流 1.5))	2
2010	A	セメント製造	2(施設北, 施設南)	1(施設南)	2(河川(上流 1.5, 下流 0.05))	2
	B	セメント製造	2(施設北, 施設南)	1(施設南)	2(河川上流-1 0.2, 上流-2 0.1, 下流 0.2)	2
2011	A	家電リサイクル	2(施設北, 施設南)			
	B	家電リサイクル	2(施設北西, 施設南東)			
	C	家電リサイクル	2(施設北, 施設南)		2(河川(上流 1.5, 下流 0.7))	2
	D	家電リサイクル	2(施設北, 施設南)		2(河川(上流 2.5, 下流 0.6))	2
	E	家電リサイクル	2(施設北, 施設南)		2(河川(上流 0.1, 下流 0.2))	2
	F	家電リサイクル	2(施設北西, 施設南東)		2(河川(上流 0.6, 下流 0.2))	2
	G	家電リサイクル	2(施設南東, 施設北西)		2(河川(上流 0.2, 下流 0.5))	
	I	家電リサイクル	2(施設北東, 施設南西)			
	J	家電リサイクル	2(施設東, 施設西)			
2012	A	廃棄物焼却	2(施設南, 施設北)			
	B	廃棄物焼却	2(施設南東, 施設北東)			
	C	廃棄物焼却	2(施設北, 施設東)		2(河川(上流 0.05, 下流 0.8))	
	D	廃棄物焼却	2(施設北, 施設南)			
	E	廃棄物焼却	2(施設東, 施設西)			
	F	廃棄物焼却	1(施設南)		2(海域 0.02, 海域(排水口付近 1.0))	2
2013	A	難燃繊維加工	2(施設北, 施設南)		2(河川(上流 0.5, 下流 0.05))	2
	B	難燃繊維加工	2(施設北西, 施設南東)			
	C	難燃繊維加工	2(施設東, 施設西)			
	D	難燃繊維加工	2(施設東, 施設西)			
2014	A	下水道終末処理			2(海域 2.5, 海域(排水口付近 0.02))	2
	B	下水道終末処理			2(河川(上流 0.5, 下流 1.0))	2
	C	下水道終末処理			2(河川(上流 0.2, 下流 0.7))	2
	D	下水道終末処理	2(施設北, 施設南)		2(河川(上流 2.0, 下流 0.05))	2
	E	下水道終末処理	2(施設北, 施設南)		2(河川(上流 0.1, 下流 2.0))	2
	F	下水道終末処理			2(海域 2.0, 海域(排水口付近 0.01))	2
2015	A	難燃繊維加工			2(河川(上流 1.2, 下流 1.8))	2
	B	難燃繊維加工			2(河川(上流 0.83, 下流 0.15))	2

※公共用水域水質の()内数字は、排水口よりの距離(km)

※公共用水域底質は、公共用水域水質と同じ地点で試料採取

(3) その他(難燃剤, 製品等)

表9 臭素系ダイオキシン類排出実態調査概要一覧(その他(難燃剤, 製品等)等)

調査年	調査施設	調査対象施設	BFRs	製品等
2002	R-1	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	R-2	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	R-4	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	R-5	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	R-6	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	R-7	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
2003	B-1	難燃繊維加工	1(HBCDs)	1(HBCDs 加工繊維)
	B-2	難燃繊維加工	2(HBCDs, DeBDE)	2(HBCDs, DeBDE 加工繊維)
	B-3	難燃繊維加工	1(HBCDs)	1(HBCDs 加工繊維)
2004	A-1	難燃プラスチック製造加工	1(DeBDE)	1(DeBDE 含有シート)
	A-2	難燃プラスチック製造加工		1(DeBDE 含有シート)
	A-3	難燃プラスチック製造加工	3(DeBDE, BFRs)	3(中間原料(DeBDE 含有, BFRs 含有 2))
	A-5	難燃プラスチック製造加工	2(DeBDE, BFRs)	1(DeBDE 含有フィルム)
	B-1	下水道終末処理		2(汚泥, 焼却灰)
	B-2	下水道終末処理		2(汚泥, 焼却灰)
	B-3	下水道終末処理		2(汚泥, 焼却灰)
2006	B-1	難燃繊維加工		4(汚泥)
	B-2	難燃繊維加工	1(DeBDE)	5(洗浄液 2, パッキング剤 3)
	B-3	難燃繊維加工	1(HBCDs)	11(汚泥, 廃液 8, 染料 2)
2007	B-1	難燃繊維加工	1(HBCDs)	7(廃液 4, 染料 3)
	B-2	難燃繊維加工	2(HBCDs, DeBDE)	3(パッキング剤)
	B-3	難燃繊維加工	1(HBCDs)	
2008	A-1	難燃樹脂製造	1(TBBPA)	1(TBBPA エポキシ樹脂)
	A-2	難燃プラスチック製造加工	1(HBCDs)	1(発泡, ポリスチレン樹脂)
2010	A	セメント製造		3(調製原料, 混合廃棄物, 製品)
	B	セメント製造		3(調製原料, 混合廃棄物, 製品)
2011	A	家電リサイクル		1(冷蔵庫トレー破砕プラスチック)
	B	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	C	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	D	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	E	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	F	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	G	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	H	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	I	家電リサイクル		1(テレビ破砕プラスチック)
	J	家電リサイクル		1(冷蔵庫トレー破砕プラスチック)
2012	B	廃棄物焼却		1(廃棄物(一般廃棄物))
	C	廃棄物焼却		1(廃棄物(産業廃棄物))
	E	廃棄物焼却		2(廃棄物(産業廃棄物: 固体, 液体))
	F	廃棄物焼却		1(廃棄物(産業廃棄物))
2013	A	難燃繊維加工		3(臭素系染料(キノリン系, アントラキノン系, モノアゾ系))
2014	D	下水道終末処理		2(飛灰, 汚泥)
	E	下水道終末処理		3(飛灰, 焼却灰, 汚泥)