

臭素系ダイオキシン類の排出実態及び抑制対策
に関する中間取りまとめ

令和3年3月

環境省 水・大気環境局 総務課

目次

1.	はじめに.....	1
2.	臭素系ダイオキシン類とは.....	4
2.1	臭素系ダイオキシン類の定義.....	4
2.2	臭素系ダイオキシン類の物性.....	4
2.3	臭素系ダイオキシン類の毒性.....	5
2.4	臭素系ダイオキシン類の発生源.....	6
2.5	塩素化ダイオキシン類の排出基準等について.....	6
3.	これまでの実態調査結果.....	9
3.1	臭素系ダイオキシン類の実態調査対象施設.....	9
3.2	臭素系ダイオキシン類の検出濃度レベル.....	10
3.2.1	排出実態調査結果.....	10
3.2.2	周辺環境調査結果.....	16
3.3	臭素系ダイオキシン類の排出メカニズム及び排出実態状況.....	21
3.4	臭素系難燃剤等における臭素系ダイオキシン類含有状況.....	29
3.5	臭素系ダイオキシン類毒性等量相当値と塩素化ダイオキシン類基準値との比較.....	31
3.6	臭素系ダイオキシン類の暫定排出インベントリー.....	36
3.7	臭素系ダイオキシン類の排出実態に関する知見の整理.....	37
4.	臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策(技術的事項).....	38
4.1	臭素系ダイオキシン類の大気系への排出抑制対策技術について.....	38
4.2	臭素系ダイオキシン類の水系への排出抑制対策技術について.....	47
4.3	臭素系難燃剤含有製品及び再資源化工程における臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策 56	
4.4	臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策に関する知見の整理.....	59
5.	現状の課題.....	67

英文略語

英文略語	英文	和文
BFRs	brominated flame retardants	臭素系難燃剤
COP	Conference of Parties	締約国会議
Co-PCBs	co-planar polychlorinated biphenyls	コプラナーポリ塩化ビフェニル
DBDPE	decabromodiphenylethane	デカブロモジフェニルエタン
DeBDE	decabromo diphenyl ether	デカブロモジフェニルエーテル
DiBPCDD/Fs	dibromopolychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/furans	ジ臭素化塩素化ダイオキシン類
HBCDs	hexabromocyclododecanes	ヘキサブロモシクロドデカン
IPCS	International Program on Chemical Safety	国際化学物質安全計画
LPC	low POP cotents	低 POP 含有量
MoBPCDD/Fs	monobromopolychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/furans	モノ臭素化塩素化ダイオキシン類
MoClPBDD/Fs	monochloropolybrominated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/furans	モノ塩素化臭素化ダイオキシン類
PBDD/Fs	polybrominated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/furans	臭素化ダイオキシン類
PBDDs	polybrominated dibenzo- <i>p</i> -dioxins	臭素化ダイオキシン類
PBDEs	polybrominated diphenyl ethers	臭素化ジフェニルエーテル類
PBDFs	polybrominated dibenzofurans	臭素化ジベンゾフラン類
PBPhs	polybromophenols	ブロモフェノール類
PCBs	polychlorinated biphenyls	塩素化ビフェニル類
PCDD/Fs	polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/furans	塩素化ダイオキシン類
PCDDs	polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins	塩素化ダイオキシン類
PCDFs	polychlorinated dibenzofurans	塩素化ジベンゾフラン類
POPs	Persistent Organic Pollutants	残留性有機汚染物質
ppb	parts per billion	10 億分のいくらかの割合
ppm	parts per million	100 万分のいくらかの割合
PXDD/Fs(X=Cl,Br)	polyhalogenated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/furans	ハロゲン化ダイオキシン類
RPF	refuse paper and plastics fuel	廃棄物固形化燃料
SS	suspended solids	浮遊物質
TBBPA	tetrabromo bisphenol A	テトラブロモビスフェノール A
TeCDD	tetrachlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins	四塩素化ダイオキシン類
TEF	Toxicity Equivalency Factor	毒性等価係数
TEQ	Toxicity Equivalency Quantity	毒性等量または毒性当量
TrBPhs	tribromophenols	トリブロモフェノール類
UNEP	United Nations Environment Programme	国連環境計画
WHO	World Health Organization	世界保健機関

略語

略語	説明
安衛法	労働安全衛生法
海洋汚染防止法	海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律
化管法	特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律
化審法	化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律
家電リサイクル法	特定家庭用機器再商品化法
環境基準	大気の汚染、水質の汚濁、土壌の汚染及び騒音の望ましい基準
管理濃度	安衛法第 65 条の 2 第 2 項の作業環境評価基準
小型家電リサイクル法	使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律
最終処分場維持管理基準令	ダイオキシン類対策特別措置法に基づく廃棄物の最終処分場の維持管理の基準を定める省令
最終処分場基準令	一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める省令
自動車リサイクル法	使用済自動車の再資源化等に関する法律
臭素系ダイオキシン	PCDD/Fs の全ての塩素が臭素に置換した PBDD/Fs、PCDD/Fs の塩素が 1 つ以上臭素に置換した置換した臭素化塩素化ダイオキシン類(PXDD/Fs)等の総称。
水濁法	水質汚濁防止法
ストックホルム条約	残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約
ダイオキシン類	塩素化ダイオキシン類(PCDD/Fs、Co-PCBs)
ダイ特則	ダイオキシン類対策特別措置法施行規則
ダイ特法	ダイオキシン類対策特別措置法
ダイ特令	ダイオキシン類対策特別措置法施行令
大防法	大気汚染防止法
バーゼル条約	有害廃棄物の国境を越える移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約
バーゼル法	特定有害廃棄物等の輸出入等の規制に関する法律
排出基準	水濁法、大防法、ダイ特法における排ガスや排水の許容濃度
廃掃則	廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行規則
廃掃法	廃棄物の処理及び清掃に関する法律
廃掃令	廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令
判定基準	<ul style="list-style-type: none"> ・ 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令における産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準 ・ 海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律施行令第五条第一項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令 ・ 特別管理産業廃棄物の判定基準

図及び表の目次

図 1	臭素系ダイオキシン類(PBDD/Fs 及び PXDD/Fs)の化学構造	4
図 2	難燃繊維加工施設の排水処理フロー	47
図 3	最終処分場浸出液処理設備の排水処理フロー	48
図 4	排ガス中の PBDEs 濃度と PBDD/Fs 濃度の相関	56
図 5	排水中の PBDEs 濃度と PBDD/Fs 濃度の相関	56
図 6	排ガス中の PBDD/Fs 濃度とばいじん濃度の相関	59
図 7	排ガス中の PBDD/Fs 濃度と燃焼温度の相関	60
図 8	排ガス中の PBDD/Fs 濃度と一酸化炭素濃度の相関	60
図 9	工程温度と排ガス PBDD/Fs 濃度の相関	61
図 10	工程温度と建屋内空気 PBDD/Fs 濃度の相関	61
図 11	排水処理前排水 PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の相関	62
図 12	排水処理後排水 PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の相関	62
図 13	排水処理後排水(活性汚泥処理のみ)PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の相関	63
図 14	建屋内空気の PBDD/Fs 濃度と粉じん濃度の相関	65
表 1	PBDD/Fs に対応する TEF	5
表 2	塩素化ダイオキシン類の大気排出基準(ダイ特令、ダイ特則)	7
表 3	塩素化ダイオキシン類の水質排出基準(ダイ特令、ダイ特則)	7
表 4	塩素化ダイオキシン類の環境基準(環境庁告示第 68 号)	8
表 5	廃棄物等のその他の塩素化ダイオキシン類の基準等	8
表 6	調査対象施設一覧表	9
表 7	排ガス中の PBDD/Fs 検出状況	11
表 8	排水中の PBDD/Fs 検出状況	12
表 9	建屋内空気中の PBDD/Fs 検出状況	13
表 10	排ガス中の MoBPCDD/Fs 検出状況	14
表 11	排水中の MoBPCDD/Fs 検出状況	15
表 12	建屋内空気中の MoBPCDD/Fs 検出状況	15
表 13	施設敷地境界付近の大気中における PBDD/Fs 検出状況	17
表 14	施設敷地境界付近の降下ばいじん中における PBDD/Fs 検出状況	18
表 15	施設周辺の公共用水域水質中における PBDD/Fs 検出状況	19
表 16	施設周辺の公共用水域底質中における PBDD/Fs 検出状況	20
表 17	DeBDE 製剤及び調合品、使用加工品から検出された DeBDE 及び PBDD/Fs 濃度	29
表 18	HBCD 製剤及び調合品、使用加工品から検出された HBCD 及び PBDD/Fs 濃度	30

表 19	TBBPA 製剤及び調合品、使用加工品から検出された TBBPA 及び PBDD/Fs 濃度	30
表 20	他の BFR 製剤から検出された PBDEs 及び PBDD/Fs 濃度	30
表 21	排ガスの塩素化ダイオキシン類排出基準値との比較	31
表 22	排ガスの PBDD/Fs 毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類排出基準値より高かった施設 一覧表	31
表 23	排水の塩素化ダイオキシン類排出基準値との比較	32
表 24	排水の PBDD/Fs 毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類排出基準値より高かった施設一 覧表	33
表 25	建屋内空気の PBDD/Fs 毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類管理濃度より高かった施 設一覧表	34
表 26	臭素系ダイオキシン類暫定排出インベントリー	36
表 27	臭素系ダイオキシン類の大気系への排出抑制対策技術	39
表 28	臭素系ダイオキシン類の排ガス処理設備における挙動について	43
表 29	臭素系ダイオキシン類の水系への排出抑制対策技術	51
表 30	主な排水処理工程別の PBDD/Fs 実測濃度の除去率	54
表 31	排水処理施設における汚泥調査結果	55
表 32	BFR 含有廃棄物の再資源化処理状況	57
表 33	バーゼル条約における BFR 含有廃棄物の LPC 状況(COP14)	58
表 34	熱工程における排ガスと建屋内空気を同時採取した PBDD/Fs 濃度と工程温度	61
表 35	難燃繊維加工施設における処理工程毎の PBDD/Fs 実測濃度除去率	64

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、ダイ特法)では、PCDD/Fs及びコプラナーポリ塩化ビフェニル(Co-PCBs)が法的規制の対象物質となっている。ダイ特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結果、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^[1]に基づくと、2018年の塩素化ダイオキシン類(PCDD/Fs、Co-PCBs)の排出量は、毒性等量(TEQ)換算で117~119 g-TEQ/年となっており、約99%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、ダイ特法附則第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。臭素系ダイオキシン類の毒性は、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、世界保健機関(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/UNEP(国際環境計画)合同専門家会議により、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塩素化ダイオキシン類(PCDD/Fs、Co-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^[2]。

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ため、環境省では、上記のダイ特法附則第2条に基づき、2000年度から臭素系ダイオキシン類排出実態を調査し、調査結果を公開してきた。

このたび、臭素系ダイオキシン類排出実態の調査を開始してから20年が経過し、一定の知見が集まってきたことから、臭素系ダイオキシン類の排出実態及び抑制対策に関する知見の中間取りまとめを行った。なお、今回の中間取りまとめは、臭素系難燃剤(BFR)製造・取扱施設のデカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)を中心とした調査データであり、2018年4月に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)によるDeBDE規制後、DeBDEの代替となるBFR製造・取扱施設に関する調査データは一部しか含まれていないことを留意されたい。

【中間とりまとめ概要】

臭素系ダイオキシン類排出実態の調査からわかった、PBDD/Fs の排出実態及び抑制対策に関する知見の概要は以下のとおり。

【PBDD/Fs の排出実態について】

- PBDD/Fs は、DeBDE などの BFRs に不純物として含有されており、BFRs の熱分解等を通じて非意図的に生成していることが確認された。
- 主要な大気への排出源は、セメント製造施設や難燃プラスチック製造加工施設であった。水への排出源は、下水道終末処理施設や難燃剤製造・取扱施設であった。
- PBDD/Fs 年間排出量(g-TEQ/年)は、塩素化ダイオキシン類(2018 年度)の約 1/40 であると推計され、大気と水への排出が半々であった。塩素化ダイオキシン類と比較して、相対的に水への排出量が多いことが確認された。
- 塩素化ダイオキシン類の TEF を使用して計算した PBDD/Fs の毒性等量相当値について、参考までに塩素化ダイオキシン類の排出基準と比較した結果、DeBDE を取扱う難燃繊維加工施設や DeBDE 含有製品を中間処理する家電リサイクル施設の排水において、PBDD/Fs の毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類の排出基準を大幅に上回る事例が確認された。
- DeBDE は 2018 年 4 月に化審法で製造や使用が禁止されており、DeBDE を由来とする PBDD/Fs の環境排出は減少すると考えられる。

【臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策について】

1. 大気系への排出抑制対策について

- 製造加工工程において、DeBDE などの BFR に熱を加える難燃繊維加工施設や難燃プラスチック製造加工施設では、工程温度の上昇とともに排ガス及び建屋内空気中の PBDD/Fs 濃度の増加が確認された。
- DeBDE 含有製品の解体時に粉じんを発生する家電リサイクル施設では、集じん機などの除じん設備によって粉じんの飛散を防止することで、建屋内空気中の PBDD/Fs 濃度の低減が確認され、建屋外への PBDD/Fs を含む粉じんの散逸も防止できると考えられる。
- 大気系の排出では、DeBDE を含む PBDEs と PBDD/Fs の排出濃度に正の相関関係が認められ、PBDEs の排出抑制が PBDD/Fs の排出削減に繋がると考えられる。

2. 水系への排出抑制対策について

- 各種施設の排水処理法として広く利用されている活性汚泥法を対象とした調査では、排水中浮遊物質(SS)を 10 mg/L 以下にすることで、排水中 PBDD/Fs 濃度が低減する傾向であった。また、高濃度の PBDD/Fs を十分に低減させるには、砂ろ過などの物理化学処理プロセスを組み合わせることが効果的と考えられる。
- DeBDE 規制の約 3 年後の調査において、過去に DeBDE を使用していた難燃繊維加工施設の活性汚泥のうち、返送汚泥中に高濃度の PBDEs や PBDD/Fs が検出される事例

があった。過去に DeBDE を使用した施設では、DeBDE を由来とする PBDD/Fs が活性汚泥に集積している可能性が高い。

- 水系の排出においても、PBDEs と PBDD/Fs の排出濃度に正の相関が認められ、PBDEs 排出濃度の抑制が PBDD/Fs の排出削減に繋がると考えられる。

【今後の課題について】

- 化審法によって DeBDE の製造・使用が禁止されたことから、過年度調査で排水中に高濃度の PBDD/Fs 濃度が検出されている難燃繊維加工施設の追加調査を行い、臭素系ダイオキシン類の暫定排出インベントリーの更新が必要である。また、DeBDE の代替難燃剤と考えられるデカブロモジフェニルエタン (DBDPE) 取扱施設からの PBDD/Fs の排出実態も注視していく必要がある。DeBDE 規制後においても、DeBDE 含有廃棄物からの臭素系ダイオキシン類の環境排出は継続することが予測され、廃プラスチック中間処理施設、再生プラスチック加工施設や非鉄金属精錬施設などの未調査施設の調査が必要である。
- 過去に DeBDE を使用しており、排水処理に活性汚泥を使用している難燃繊維加工施設では汚泥対策が課題である。また、DeBDE を使用していた施設の排水が流入する終末下水処理施設についても同様であると考えられる。
- 排ガス処理設備では、燃焼温度の影響、排ガス温度の影響、燃焼滞留時間の影響、除じん設備の効果、排ガス処理別の効果などの詳細調査ができていない。排水処理設備では、活性汚泥処理法以外の処理法の調査データが少ない。今後、排出抑制対策を充実化するためには、排ガスや排水処理設備の工程別のプロセス挙動を把握する調査が必要である。
- 臭素系ダイオキシン類の毒性の評価については、国内外の最新の研究成果を注視し、WHO や UNEP など国際機関の動向を踏まえてリスク評価・管理に反映させてしていくことが必要である。

2. 臭素系ダイオキシン類とは

2.1 臭素系ダイオキシン類の定義

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臭素化ダイオキシン類(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。図 1 に臭素系ダイオキシン類の化学構造を示す。

PBDD/Fs には、PCDD/Fs と同様に計 8 種の同族体が存在し、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-位置換異性体は、PBDDs で 7 種、PBDFs で 10 種が存在する。

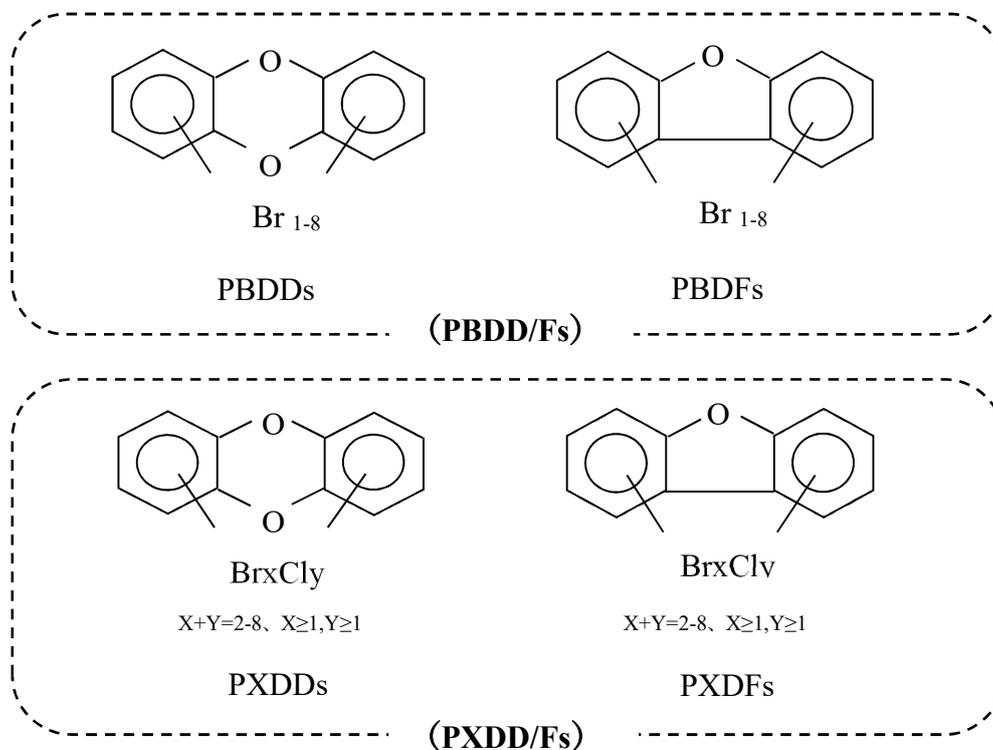


図 1 臭素系ダイオキシン類(PBDD/Fs 及び PXDD/Fs)の化学構造

2.2 臭素系ダイオキシン類の物性

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。

また、臭素系ダイオキシン類は、炭素原子-塩素原子間の結合エネルギーよりも、炭素原子-臭素原子の結合エネルギーが小さいため、脱臭素化しやすく、光分解しやすい。

2.3 臭素系ダイオキシン類の毒性

世界保健機関(WHO)と国際化学物質安全性計画(IPCS)の合同専門家会合は、強度が異なるものの同様の機序で毒性を発現する 29 種類の塩素化ダイオキシン類に個別に毒性等価係数(TEF)を付与している。TEF は、塩素化ダイオキシン類の中で最も毒性が強い 2,3,7,8-TeCDD の毒性を基準として、PCDD/Fs で 1.0~0.0003、Co-PCBs で 0.1~0.00003 とされている。塩素化ダイオキシン類の毒性等量(TEQ)は、実測濃度に TEF を掛け合わせて算出されており、29 種の塩素化ダイオキシン類を総合的に評価することを可能にしている。TEF は、WHO/IPCS 合同専門家会合により、1998 年に公表されたが、その後集積された科学的知見に基づいて 2006 年に改訂されている。

臭素系ダイオキシン類は、塩素化ダイオキシン類の毒性と同等と考えられており、急性毒性、生殖毒性、免疫毒性、発生毒性を示すことが知られている。臭素系ダイオキシン類については、2011 年に開催された WHO/UNEP 合同専門家会議において、塩素化ダイオキシン類と同等の扱いでリスクを管理することが推奨された^[2]。

取りまとめでは、表 1 に示すとおり、2007 年までは PCDD/Fs の WHO/IPCS-TEF(1998)を使用し、2008 年以降は WHO/IPCS-TEF(2006)を使用して、PBDD/Fs の毒性等量相当値を算出している。

表 1 PBDD/Fs に対応する TEF

PCDD/Fs	WHO/IPCS-TEF (1998)	WHO/IPCS-TEF (2006)	対応する PBDD/Fs
2,3,7,8-TeCDD	1	1	2,3,7,8-TeBDD
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	1,2,3,7,8-PeBDD
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	1,2,3,4,7,8-HxBDD
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	1,2,3,6,7,8-HxBDD
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	1,2,3,7,8,9-HxBDD
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpBDD
OCDD	0.0001	0.0003	OBDD
2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.1	2,3,7,8-TeBDF
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03	1,2,3,7,8-PeBDF
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3	2,3,4,7,8-PeBDF
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	1,2,3,4,7,8-HxBDF
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	1,2,3,6,7,8-HxBDF
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	1,2,3,7,8,9-HxBDF
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	2,3,4,6,7,8-HxBDF
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	1,2,3,4,7,8,9-HpBDF
OCDF	0.0001	0.0003	OBDF

2.4 臭素系ダイオキシン類の発生源

臭素系ダイオキシン類は、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^[3]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、または化学反応、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。

臭素系ダイオキシン類の発生源としては、主に次の3つに大別される。

① BFR及びBFR含有工業における製品製造時の副生成^{[4], [5], [6]}

BFRs中には、BFR製造時にppb~ppmオーダーで副生成物として、PBDD/Fsが含有しているものがある^{[7], [8]}(表17~表20参照)。さらに、それらのBFRsを用いて、防災カーテン、織、車両シート等の難燃繊維製品や難燃プラスチックを用いた電気製品を製造する時に、PBDD/Fsが副生成する。

② 熱反応による生成^{[9], [10], [11]}

PBDEsやTBBPA等の代表的なBFR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。例えば、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。また、BFRを含有する製品やその廃棄物の燃焼試験においても、燃焼条件によってPBDD/Fsが生成する。これらの燃焼において、非鉄金属及びそれらの金属酸化物の触媒作用により、PBDD/Fsの生成量が増える。海外途上国では、先進国から輸出された廃家電を再資源化する時に、野焼きによりPBDD/Fs等による汚染が問題となっている。

③ 光反応による生成^{[12], [13]}

PBDEsやPBPhsの光照射試験で、PBDD/Fsが生成することが確認されている。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。

2.5 塩素化ダイオキシン類の排出基準等について

現在、国内の臭素系ダイオキシン類の排出基準等はないが、塩素化ダイオキシン類の同等のリスク管理が必要な観点から、比較対象として、塩素化ダイオキシン類の排出基準等を表2~表5に示す。

表 2 塩素化ダイオキシン類の大気排出基準(ダイ特令、ダイ特則)

施設の種類	規模要件	排出基準 (ng-TEQ/m ³)	
		新設	既設
焼結炉	1トン/h	0.1	1
製鋼用電気炉	1,000kVA	0.5	5
亜鉛回収施設	0.5トン/h	1	10
アルミニウム合金製造施設	0.5トン/h	1	5
廃棄物焼却炉	4トン/h 以上	0.1	1
	2トン/h 以上 4トン/h 未満	1	5
	2トン/h 未満	5	10

表 3 塩素化ダイオキシン類の水質排出基準(ダイ特令、ダイ特則)

施設の種類	排出基準
塩素系漂白施設	10 pg-TEQ/L
アセチレン洗浄施設	
硫酸カリウム製造廃ガス洗浄施設	
アルミナ繊維製造廃ガス洗浄施設	
担体付触媒製造焼成炉廃ガス洗浄施設	
塩化ビニルモノマー製造二塩化エチレン洗浄施設	
カプロラクタム製造用硫酸濃縮施設、シクロヘキサン分離施設、廃ガス洗浄施設	
クロロベンゼン又はジクロロベンゼン製造水洗施設、廃ガス洗浄施設	
4-クロロフタル酸水素ナトリウム製造ろ過施設、乾燥施設、廃ガス洗浄施設	
2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン製造ろ過施設、廃ガス洗浄施設	
ジオキサジンバイオレット製造用ニトロ誘導体分離施設、還元誘導体分離施設、還元誘導体洗浄施設、ジオキサジンバイオレット洗浄施設、熱風乾燥施設	
アルミ合金製造施設に係る廃ガス洗浄施設、湿式集じん施設	
亜鉛回収施設に係る廃ガス洗浄施設、湿式集じん施設	
担体付触媒金属回収施設のろ過施設、精製施設、廃ガス洗浄施設	
廃棄物焼却炉に係る廃ガス洗浄施設、湿式集じん施設及び灰の貯留施設	
廃 PCB 分解・洗浄施設	
フロン破壊施設のプラズマ反応施設、廃ガス洗浄施設、湿式集じん施設	
水質基準対象施設から排出される水を処理する下水道終末処理施設	
水質基準対象施設から排出される水の処理施設	

表 4 塩素化ダイオキシン類の環境基準(環境庁告示第 68 号)

媒体	基準値	適用範囲
環境大気	0.6 pg-TEQ/m ³	工業専用地域、車道その他の一般公衆が通常生活していない地域または場所について適用しない。年平均値。
水質	1 pg-TEQ/L	公共用水域及び地下水に適用。年平均値。
底質	150 pg-TEQ/g	公共用水域の底質に適用。
土壌	1,000 pg-TEQ/g	廃棄物の埋立地その他の場所であって、外部から適切に区分されている施設に係る土壌については適用外。

表 5 廃棄物等のその他の塩素化ダイオキシン類の基準等

媒体	基準値	適用法令
燃えがら、ばいじん	3 ng-TEQ/g	特定施設の廃棄物焼却炉から排出される燃えがら、ばいじんの含有基準(ダイ特則)
燃えがら、ばいじん、汚泥		産業廃棄物の埋立処分に関する判定基準(総理府令第 5 号)
鉍さい等を処分するために処理したもので廃酸又は廃アルカリ以外のもの		特別管理産業廃棄物の判定基準(廃掃則第 1 条の 2)
鉍さい等を処分するために処理したもので廃酸又は廃アルカリであるもの	100 pg-TEQ/L	
水底土砂(溶出)	10 pg-TEQ/L	海洋汚染等及び海洋災害防止に関する法律で
燃え殻、ばいじん、鉍さい	3 ng-TEQ/g	規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に係る判定基準(総理府令第 6 号)
汚泥		
廃酸、廃アルカリ	10 pg-TEQ/L	最終処分場の浸出液処理設備の放流水の維持管理基準(総理府・厚生省令第 2 号)
放流水		
建屋内空気(作業環境)	2.5 pg-TEQ/m ³	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の管理濃度(厚生労働省労働基準局基発 401 号の 2)

3. これまでの実態調査結果 [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29]

3.1 臭素系ダイオキシン類の実態調査対象施設

臭素系ダイオキシン類については、BFR 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いる。そのため、排出実態等調査では、BFR 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。これまで調査してきた対象施設の一覧を表 6 に示す。

表 6 調査対象施設一覧表

調査年度	調査対象施設	調査対象施設使用 BFR
2002(H14)	家電リサイクル施設	—
	難燃樹脂製造施設(PS、ABS、エポキシ樹脂)	—
2003(H15)	難燃剤製造施設 (TBBPA、TBBPA ポリカーボネートオリゴマー)	TBBPA、TBBPA ポリカーボネートオリゴマー
	難燃繊維加工施設	DeBDE、HBCDs
2004(H16)	難燃プラスチック製造加工施設	DeBDE
	下水道終末処理施設	—
2005(H17)	難燃樹脂製造施設 (TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)	TBBPA、2,4,6-TrBPh
	難燃繊維加工施設	DeBDE、HBCDs
2006(H18)	難燃剤製造施設(DeBDE)	DeBDE
	難燃繊維加工施設	DeBDE、HBCDs
2007(H19)	難燃繊維加工施設	DeBDE、HBCDs
2008(H20)	難燃樹脂製造施設(TBBPA エポキシ樹脂)	TBBPA
	難燃プラスチック製造加工施設(発泡ポリスチレン)	HBCDs
2009(H21)	アルミニウム第二次精練・精製施設	—
2010(H22)	セメント製造施設	—
2011(H23)	家電リサイクル施設	—
2012(H24)	廃棄物焼却施設	—
2013(H25)	難燃繊維加工施設	DeBDE
2014(H26)	下水道終末処理施設	—
2015(H27)	難燃繊維加工施設	DeBDE
2017(H29)	難燃繊維加工施設	DeBDE、DBDPE
2018(H30)	産業廃棄物管理型最終処分場	—
2019(R1)	下水終末処理施設	—
	製鋼用電気炉	—
2020(R2)	難燃繊維加工施設	DBDPE
	難燃プラスチック製造加工施設	DBDPE

3.2 臭素系ダイオキシン類の検出濃度レベル

ここでは実態調査結果については、PBDD/Fs の調査結果を中心について述べる。また、PXDD/Fs のうち MoBPCDD/Fs の調査結果についても、参考値として示す。

3.2.1 排出実態調査結果

(1) 排ガス

排ガス中における PBDD/Fs 検出状況を表 7 に示す。

PBDD/Fs 実測濃度では、全データ(検体数 72、平均値 420 ng/ m³、検出範囲 ND～24,000 ng/ m³)のうち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)、難燃樹脂製造(TrBPhs 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)施設(2005 年)であった。

なお、本報告書において、排ガスにおける単位m³は、標準状態(0℃、101.32 kPa)の体積を示す。

(2) 排水

排水中における PBDD/Fs 検出状況を表 8 に示す。

PBDD/Fs 実測濃度では、全データ(検体数 86、平均値 20,000 pg/L、検出範囲 ND～420,000 pg/L)のうち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)、難燃繊維加工施設(2003 年、2005 年、2007 年、2013 年、2015 年)、家電リサイクル施設(2002 年、2011 年)であった。

(3) 建屋内空気

建屋内空気中における PBDD/Fs 検出状況を表 9 に示す。

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)のうち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、2011 年)、難燃剤製造施設(DeBDE)(2006 年)であった。

表 7 排ガス中の PBDD/Fs 検出状況

調査対象施設 (工程排ガスは除く)	調査 年度	実測濃度 (ng/m ³)			毒性等量相当値 (ng-TEQ/m ³)	
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲
難燃樹脂製造	2002 (H14)	5/5	980	ND~4,900	0.0036	0~0.018
難燃剤製造	2003 (H15)	5/5	0.12	0.012~0.18	0.0002	0~0.0006
難燃繊維加工		6/7	3.4	ND~13	0.046	0~0.21
難燃プラスチック製造加工	2004 (H16)	2/4	110	ND~430	0.39	0~1.4
下水道終末処理(焼却炉)*		1/3	0.013	ND~0.039	0	0
難燃樹脂製造(TrBPh 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)	2005 (H17)	3/3	8,100	1.5~24,000	0.0013	0~0.0039
難燃剤製造(DeBDE)	2006 (H18)	6/6	6.5	0.16~13	0.0061	0.00033~0.011
難燃樹脂製造(TBBPA エポキシ 樹脂)	2008 (H20)	1/1	—	0.10	—	0.00016
難燃プラスチック製造加工(発泡 ポリスチレン)		1/1	—	0.079	—	0.00024
アルミニウム第二次精錬・精製	2009 (H21)	4/4	0.44	0.085~1.3	0.0015	0~0.0056
セメント製造(焼却炉)*	2010 (H22)	2/2	0.076	0.0021、0.15	0.000037	0、0.000074
家電リサイクル(TV 破砕機集じん)	2011 (H23)	5/6	1.4	ND~7.7	0.0048	0~0.027
家電リサイクル(TV 手解体集じん)		5/5	0.028	0.019~ 0.039	0.00063	0~0.00010
家電リサイクル(TV 建屋内集合)		0/1	ND	ND	0	0
家電リサイクル(その他)		3/4	0.044	ND~0.11	0.00014	0~0.00032
廃棄物焼却炉	2012 (H24)	6/6	0.028	0.0009~ 0.13	0.00036	0~0.021
難燃繊維加工	2013 (H25)	4/4	2.1	0.44~4.3	0.0079	0.0027~0.019
下水道終末処理(焼却炉)*	2014 (H26)	2/2	0.076	0.15、0.0011	0.0036	0、0.0018
製鋼用電気炉	2019 (R1)	2/2	0.078	0.11、0.046	0.000065	0.00008、0.00005
難燃プラスチック製造加工	2020 (R2)	1/1	—	8.4	—	0.15

*酸素換算濃度

表 8 排水中の PBDD/Fs 検出状況

調査対象施設 (工程排水は除く)	調査 年度	実測濃度 (pg/L)			毒性等量相当値 (pg-TEQ/L)	
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲
家電リサイクル	2002(H14)	6/6	5,600	790~14,000	31	2.5~65
難燃樹脂製造		6/6	32,000	2.0~190,000	1.5	0~8.5
難燃剤製造	2003(H15)	2/2	460	280、630	0.92	0.54、1.3
難燃繊維加工		3/3	80,000	320~170,000	77	3.6~130
難燃プラスチック製造 加工	2004(H16)	5/6	600	ND~3,000	2.8	0~14
下水道終末処理		1/3	470	ND~1,400	0.73	0~2.2
難燃樹脂製造 (TrBPh 末端処理 TBBPA 型エ ポキシ樹脂)	2005(H17)	3/3	30	14~55	0.062	0.022~0.096
難燃繊維加工		4/4	89,000	10,000~250,000	390	26~1,200
難燃剤製造 (DeBDE)	2006(H18)	2/2	2,600	340、4,900	14	0.69、27
難燃繊維加工		4/4	2,500	95~4,700	9.3	0.37~19
難燃繊維加工	2007(H19)	8/8	12,000	18~37,000	20	0.15~62
難燃樹脂製造 (TBBPA エポキシ樹 脂)	2008(H20)	0/1	ND	ND	0	0
難燃プラスチック製造 加工 (発泡ポリスチレ ン)		0/1	ND	ND	0	0
アルミニウム第二次精 錬・精製	2009(H21)	3/3	140	3.3~320	0.44	0~1.1
セメント製造	2010(H22)	2/3	31	ND~85	0.18	0~0.50
家電リサイクル	2011(H23)	10/10	33,000	320~230,000	88	1.4~530
廃棄物焼却炉	2012(H24)	3/3	20	1.4~50	0.067	0.002~0.18
難燃繊維加工	2013(H25)	5/5	86,000	1,400~420,000	510	2.0~2,500
下水道終末処理	2014(H26)	6/6	200	1.1~1,200	0.56	0.0043~3.2
難燃繊維加工	2015(H27)	2/2	6,100	270、12,000	0.59、36	18
難燃繊維加工	2017(H29)	1/1	—	10	—	0.019
産業廃棄物管理型最 終処分場	2018(H30)	1/1	—	5.1	—	0.011
下水道終末処理	2019(R1)	1/1	—	190	—	0.19
難燃繊維加工	2020(R2)	1/1	—	4,400	—	10
難燃プラスチック製造 加工	2020(R2)	1/1	—	920	—	3.1

表 9 建屋内空气中の PBDD/Fs 検出状況

調査対象施設	調査年度	実測濃度 (pg/m ³)			毒性等量相当値 (pg-TEQ/m ³)	
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲
家電リサイクル	2002 (H14)	10/10	13,000	930~75,000	37	3.2~180
難燃剤製造	2003 (H15)	2/2	2,000	17、4,000	11	0.052、21
難燃繊維加工		7/7	160	1.3~950	0.86	0~5.6
難燃プラスチック製造加工	2004 (H16)	9/9	580	0.49~2,200	3.1	0~13
難燃剤製造 (DeBDE)	2006 (H18)	2/2	27,000	16,000、 38,000	47	16、78
難燃プラスチック製造加工 (発泡ポリスチレン)	2008 (H20)	1/1	—	5.3	—	0.0081
アルミニウム第二次精錬・精製	2009 (H21)	3/3	64	16~160	0.29	0.072~0.69
家電リサイクル (TV 手解体)	2011 (H23)	9/9	880	130~2,400	3.4	0.50~9.8
家電リサイクル (TV 破砕機)		3/3	1,100	520~2,500	4.1	0.78~9.8
家電リサイクル (薄型 TV 解体)		2/2	610	330、880	2.2	1.1、3.3
家電リサイクル (その他)		2/2	330	100、560	1.0	0.34、1.7
廃棄物焼却炉	2012 (H24)	8/8	27	0.5~140	0.080	0.0011~0.45
難燃繊維加工	2013 (H25)	3/3	850	83~2,300	8.6	0.32~25

(4) MoBPCDD/Fs について

排ガス中における検出状況を表 10 に、排水中における検出状況を表 11 に、建屋内空気における検出状況を表 12 に示す。

MoBPCDD/Fs は、PCDD/Fs 濃度が高いときに検出され易いが、濃度レベルは、PBDD/Fs よりも低い傾向が見られた。

また、近年の海外での廃家電等の野焼きサイトでの土壌汚染研究によれば、TEQ に対して PXDFs が主体であり、同族体プロファイルより PXDFs が主に連続的な Cl から Br への交換により PBDFs から生成されたことを示唆しており^[30]、モノ塩素化臭素化ダイオキシン類 (MoClPBDD/Fs) も臭素系ダイオキシン類の一つとして、注視していく必要がある。

なお、これらの MoClPBDD/Fs を含む PXDD/Fs の測定は、PBDD/Fs と比較して、標準物質が少なく、異性体数が非常に多いので、測定に課題がある。

表 10 排ガス中の MoBPCDD/Fs 検出状況

調査対象施設 (工程排ガスは除く)	調査年度	実測濃度 (ng/m ³)		
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲
難燃樹脂製造	2002(H14)	1/5	0.0066	ND~0.033
難燃剤製造	2003(H15)	0/5	ND	ND
難燃繊維加工		2/7	4.0	ND~28
難燃プラスチック製造加工	2004(H16)	2/4	0.009	ND~0.033
下水道終末処理*		3/3	0.063	0.015~0.16
難燃樹脂製造 (TrBPh 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)	2005(H17)	1/3	0.067	ND~0.20
難燃剤製造 (DeBDE)	2006(H18)	0/6	ND	ND
難燃樹脂製造 (TBBPA エポキシ樹脂)	2008(H20)	0/1	ND	ND
難燃プラスチック製造加工 (発泡ポリスチレン)		0/1	ND	ND
アルミニウム第二次精錬・精製	2009(H21)	4/4	0.062	0.012~0.12
セメント製造*	2010(H22)	1/2	0.0085	ND、0.017

*酸素換算濃度

表 11 排水中の MoBPCDD/Fs 検出状況

調査対象施設 (工程排水は除く)	調査年度	実測濃度 (pg/L)		
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲
家電リサイクル	2002(H14)	2/6	5.1	ND~21
難燃樹脂製造		2/6	0.86	ND~4.4
難燃剤製造	2003(H15)	0/2	ND	ND
難燃繊維加工		3/3	500	66~1,300
難燃プラスチック製造加工	2004(H16)	4/6	0.3	ND~0.5
下水道終末処理		0/3	ND	ND
難燃樹脂製造 (TrBPh 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)	2005(H17)	1/3	3.0	ND~9.0
難燃繊維加工		4/4	1,500	160~4,100
難燃剤製造 (DeBDE)	2006(H18)	1/2	3	ND、5
難燃樹脂製造 (TBBPA エポキシ樹脂)	2008(H20)	0/1	ND	ND
難燃プラスチック製造加工 (発泡ポリスチレン)		0/1	ND	ND
アルミニウム第二次精錬・精製	2009(H21)	1/3	10	ND~30
セメント製造	2010(H22)	0/3	ND	ND

表 12 建屋内空気中の MoBPCDD/Fs 検出状況

調査対象施設	調査年度	実測濃度 (pg/m ³)		
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲
家電リサイクル	2002 (H14)	9/10	4.7	ND~30
難燃剤製造	2003 (H15)	0/2	ND	ND
難燃繊維加工		3/7	0.67	ND~3.2
難燃プラスチック製造加工	2004 (H16)	2/9	0.30	ND~2.5
難燃剤製造 (DeBDE)	2006 (H18)	0/2	ND	ND
難燃プラスチック製造加工 (発泡ポリスチレン)	2008 (H20)	1/1	—	0.17
アルミニウム第二次精錬・精製	2009 (H21)	3/3	22	4.1~53

3.2.2 周辺環境調査結果

(1) 環境大気

環境大気中における PBDD/Fs 検出状況を表 13 に示す。

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)のうち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)、難燃剤製造施設周辺(2003 年)、難燃剤製造施設(DeBDE)周辺(2006 年)であった。

(2) 降下ばいじん

降下ばいじん中における PBDD/Fs 検出状況を表 14 に示す。

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)のうち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)、難燃樹脂製造施設(2002 年)であった。

(3) 公共用水域水質

公共用水域水質中における PBDD/Fs 検出状況を表 15 に示す。

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)のうち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、下水道終末処理施設周辺であった。

(4) 公共用水域底質

公共用水域底質中における PBDD/Fs 検出状況を表 16 に示す。

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)のうち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、難燃樹脂製造施設(TBBPA エポキシ樹脂)周辺、家電リサイクル施設周辺、難燃繊維加工周辺であった。

表 13 施設敷地境界付近の大気中における PBDD/Fs 検出状況

調査対象施設	調査年度	実測濃度 (pg/m ³)			毒性等量相当値 (pg-TEQ/m ³)	
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲
家電リサイクル	2002(H14)	7/7	10	3.6~26	0.058	0.011~0.15
難燃樹脂製造		8/8	140	0.88~990	0.11	0.0028~0.65
難燃剤製造	2003(H15)	4/4	23	0.10~88	0.095	0~0.37
難燃繊維加工		6/6	4.1	0.56~8.8	0.011	0~0.042
難燃プラスチック製造加工	2004(H16)	12/12	8.9	0.12~47	0.010	0~0.10
下水道終末処理		6/6	4.5	1.3~7.9	0.0064	0~0.022
難燃樹脂製造 (TrBPh 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)	2005(H17)	5/5	3.3	0.87~7.6	0.0028	0.0015~0.0044
難燃剤製造 (DeBDE)	2006(H18)	4/4	110	8.2~390	0.37	0.010~1.4
難燃樹脂製造 (TBBPA エポキシ樹脂)	2008(H20)	2/2	5.6	5.5、5.8	0.024	0.0045、0.044
難燃プラスチック製造加工 (発泡ポリスチレン)		2/2	4.4	4.1、4.8	0.019	0.016、0.022
アルミニウム第二次精錬・精製	2009(H21)	6/6	5.8	2.1~12	0.022	0.0050~0.044
セメント製造	2010(H22)	4/4	1.6	0.73~2.2	0.0020	0.00095~0.0040
家電リサイクル	2011(H23)	18/18	20	0.94~110	0.073	0.0015~0.45
廃棄物焼却炉	2012(H24)	11/11	2.6	0.38~12	0.0096	0.00074~0.046
難燃繊維加工	2013(H25)	8/8	8.7	4.2~18	0.031	0.011~0.066
下水道終末処理	2014(H26)	4/4	0.43	0.25~0.62	0.00062	0.00043~ 0.00089

表 14 施設敷地境界付近の降下ばいじん中における PBDD/Fs 検出状況

調査対象施設	調査年度	実測濃度 (pg/m ² /day)			毒性等量相当値 (pg-TEQ/m ² /day)	
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲
家電リサイクル	2002(H14)	7/7	47,000	2,000~180,000	250	3.5~960
難燃樹脂製造		7/7	34,000	1,100~120,000	150	2.8~660
難燃剤製造	2003(H15)	2/2	3,000	500、5,400	19	1.7、36
難燃繊維加工		3/3	2,300	900、3,300	14	2.6、20
難燃プラスチック製造加工	2004(H16)	6/6	670	140~1,600	1.3	0~3.2
下水道終末処理		3/3	410	240~680	0.3	0~0.5
難燃樹脂製造 (TrBPh 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)	2005(H17)	3/3	1,300	460~2,500	2.0	0.67~3.2
難燃剤製造 (DeBDE)	2006(H18)	2/2	13,000	8,500、17,000	41	33、49
難燃樹脂製造 (TBBPA エポキシ樹脂)	2008(H20)	1/1	—	4,900	—	23
難燃プラスチック製造加工 (発泡ポリスチレン)		1/1	—	610	—	1.9
アルミニウム第二次精錬・精製	2009(H21)	3/3	1,500	430~2,400	5.3	1.2~7.9
セメント製造	2010(H22)	2/2	660	380、930	2.0	0.82、3.2

表 15 施設周辺の公共用水域水質中におけるPBDD/Fs 検出状況

調査対象施設	調査 年度	実測濃度 (pg/L)			毒性等量相当値 (pg-TEQ/L)		
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲	
家電リサイクル	①	2002 (H14)	1/2	14	ND, 28	0.055	0~0.11
	②		2/3	29	ND~87	0.057	0~0.17
難燃樹脂製造	①	2003 (H15)	3/5	5.1	ND~20	0.014	0~0.028
	②		4/6	5.8	ND~31	0.010	0~0.037
難燃剤製造	①	2004 (H16)	2/2	13	0.5、25	0.025	0、0.050
	②		2/2	95	20、170	0.23	0.050、0.41
難燃繊維加工	①	2005 (H17)	3/3	2,200	16~6,600	6.0	0.065~18
	②		3/3	6,800	5,900~7,400	23	18~29
難燃プラスチック製造加工	①	2006 (H18)	1/6	1.2	ND~7.1	0.0067	0.04
	②		3/6	10	ND~49	0.023	0~0.10
下水道終末処理	①	2007 (H19)	3/3	2.4	0.5~5.1	0.013	0~0.04
	②		2/3	330	330~1,000	0.50	0~1.5
難燃樹脂製造 (TrBPh 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)	①	2008 (H20)	1/3	50	ND~50	0.0012	0~0.0036
	②		1/3	120	ND~120	0.083	0~0.25
難燃剤製造 (DeBDE)	①	2009 (H21)	2/2	27	22、32	0.055	0.051、0.059
	②		2/2	85	73、97	0.10	0.073、0.13
難燃樹脂製造 (TBBPA エポキシ樹脂)	①	2010 (H22)	1/1	—	3.3	—	0.010
	②		1/1	—	32	—	0.020
難燃プラスチック製造加工 (発泡ポリスチレン)	①	2011 (H23)	1/1	—	7.3	—	0.010
アルミニウム第二次精錬・精製	①	2012 (H24)	3/3	27	1.0~78	0.072	0~0.21
	②		3/3	12	0.42~34	0.049	0~0.14
セメント製造	①	2013 (H25)	1/3	1.7	ND~5.0	0	0
	②		1/2	4.0	ND、7.9	0	0
家電リサイクル	①	2014 (H26)	3/5	20	ND~72	0.082	0~0.34
	②		5/5	59	1.1~170	0.20	0.004~0.59
廃棄物焼却炉	①	2015 (H27)	2/2	12	0.05、24	0.030	0、0.060
	②		2/2	19	0.12、37	0.070	0、0.14
難燃繊維加工	①	2016 (H28)	1/1	—	8.5	—	0.0099
	②		1/1	—	1,400	—	4.0
下水道終末処理	①	2017 (H29)	6/6	8.9	1.2~20	0.022	0.003~0.062
	②		6/6	260	3.4~1,500	0.96	0.008~5.6
難燃繊維加工	①	2018 (H30)	2/2	77	14、140	0.39	0.15、0.62
	②		2/2	140	130、140	0.56	0.55、0.56

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

表 16 施設周辺の公共用水域底質中におけるPBDD/Fs 検出状況

調査対象施設	調査 年度	実測濃度 (pg/ g-dry)			毒性等量相当値 (pg-TEQ/g-dry)		
		検出頻度 (検出数/ 調査数)	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲	
家電リサイクル	①	2002 (H14)	1/2	75	ND, 150	0.055	0~0.11
	②		2/3	150	ND~410	0.057	0~0.17
難燃剤樹脂製造	①	2003 (H15)	4/5	130	ND~280	0.014	0~0.028
	②		5/6	520	ND~1,400	0.010	0~0.037
難燃剤製造	①	2004 (H16)	2/2	720	30, 1,400	0.025	0, 0.050
	②		2/2	1,800	84, 3,600	0.23	0.050, 0.41
難燃繊維加工	①	2005 (H17)	3/3	440	1.3~1,300	6.0	0.065~18
	②		3/3	680	16~2,000	23	18~29
難燃プラスチック製造加工	①	2006 (H18)	3/6	5.4	ND~27	0.040	0~0.22
	②		5/6	21	ND~27	0.063	0~0.22
下水道終末処理	①	2007 (H19)	2/3	110	ND~190	0.52	0~0.93
	②		3/3	570	16~1,000	2.5	0.05~4.2
難燃樹脂製造 (TrBPh 末端処理 TBBPA 型エポキシ樹脂)	①	2008 (H20)	3/3	570	50~1,500	11	0.31~30
	②		3/3	1,300	1,300	10	7.1~14
難燃剤製造 (DeBDE)	①	2009 (H21)	2/2	370	88, 660	2.5	1.7, 3.3
	②		2/2	2,200	32, 4,300	10	1.8, 20
難燃樹脂製造 (TBBPA エポキシ樹脂)	①	2010 (H22)	1/1	—	1,100	—	11
	②		1/1	—	640	—	7.7
難燃プラスチック製造加工 (発泡ポリスチレン)	①	2011 (H23)	1/1	—	8.5	—	0.0078
	②		1/1	—	120	—	0.50
アルミニウム第二次精錬・精製	①	2012 (H24)	3/3	31	1.4~60	0.09	0~0.18
	②		3/3	100	1.9~200	0.45	0.0086~0.9
セメント製造	①	2013 (H25)	3/3	16	1.2~42	0.094	0~0.28
	②		1/2	4.0	ND, 7.9	0	0
家電リサイクル	①	2014 (H26)	5/5	710	0.4~2,600	2.9	0.0033~11
	②		5/5	1,300	0.51~4,700	4.2	0.0031~16
廃棄物焼却炉	①	2015 (H27)	1/1	—	0.31	—	0.001
	②		1/1	—	12	—	0.045
難燃繊維加工	①	2016 (H28)	1/1	—	180	—	0.26
	②		1/1	—	13,000	—	170
下水道汚泥焼却処理	①	2017 (H29)	6/6	91	13~260	0.35	0.036~1.0
	②		6/6	190	7.0~860	0.82	0.019~3.9
難燃繊維加工	①	2018 (H30)	2/2	950	2.6, 1,900	3.0	0.051, 5.9
	②		2/2	3,500	150, 6,900	17	0.43, 33

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

3.3 臭素系ダイオキシン類の排出メカニズム及び排出実態状況

臭素系ダイオキシン類の排出経路は、主に、BFR(DeBDE、HBCDs、TBBPA、TrBPh、DBDPE等)の使用に伴う製造工程からの副生成物或いは熱処理工程での非意図的生成物としての排出、BFR使用製品の廃棄後の焼却処理工程での非意図的生成物及び廃棄製品の分解・破碎工程で生じる粉じん等に付着した状態での排出が挙げられる。

臭素系ダイオキシン類の調査した施設について、以下に工程概要、排出メカニズム、排出実態及び排ガス・排水処理設備について述べる。

① 難燃プラスチック製造加工施設

難燃プラスチック製造加工施設では、原料と同時に BFR(DeBDE、HBCDs、DBDPE)を混練し、約 100～200℃の熱をかけて溶かして成形加工後、冷却し、製品を製造する。

熱を加える工程で、BFR(DeBDE、HBCDs、DBDPE)中の不純物として、もしくは非意図的に生成した臭素系ダイオキシン類が排ガスとして、製品を冷却する工程で排ガスから臭素系ダイオキシン類が排水に移行して排出される。

2004 年度に調査した DeBDE 使用加工施設では、排ガスでは、4 施設の内 2 施設で PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0～1.4(平均 0.39)ng-TEQ/m³であり、排水では、6 施設の内 5 施設で PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0～14(平均 2.8)pg-TEQ/L であった。排ガス処理は、A-1 施設では、湿式電気集じん機で処理していた。

2008 年度に調査した HBCD を使用して発泡ポリスチレンを製造している施設では、排ガスでは、毒性等量相当値で 0.00024 ng-TEQ/m³であり、排水では、検出されなかった。

2020 年度調査では、2018 年 4 月以降化審法により DeBDE 使用禁止となった規制効果を把握するために、過去 DeBDE を使用していた 2004 年度調査 A-1 施設と同じ施設を再調査した。前回調査時データと比較すると、排ガスでは、毒性等量相当値で 0.15 ng-TEQ/m³→0.15 ng-TEQ/m³であり、排水では、14 pg-TEQ/L→3.1 pg-TEQ/L であった。難燃剤は DeBDE の代替品としてデカブロモジフェニルエタン(DBDPE)を使用していたが、排水中の PBDD/Fs 濃度は前回と比較して低減していたが、排ガス中の PBDD/Fs 濃度は前回とほぼ変わらなかった。排ガス処理は、蓄熱燃焼式排ガス処理であった。

② 難燃樹脂製造施設(TBBPA エポキシ樹脂)

反応器で約 60℃で 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。

反応器で約 60℃で反応させるときに、TBBPA の不純物として臭素系ダイオキシン類が排ガスとして排出される。

2002 年度調査では、工程水を含む排水では、3 施設 6 箇所のうち 3 箇所から PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0～0.24(平均 0.050)pg-TEQ/L であった。

2005 年度調査では、排ガスでは、2 施設 3 箇所のうち全てから PBDD/Fs が検出され、毒

性等量相当値で 0~0.0039(平均 0.0013)ng-TEQ/m³であり、工程水を含む排水では、3 施設 8 箇所のうち 5 箇所から PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0~0.40(平均 0.11) pg-TEQ/L であった。排水処理は、A-2 施設では、凝集沈殿→活性汚泥→加圧浮上→ろ過の処理をしていた。

③ 難燃繊維加工施設

難燃繊維加工施設では、まず、繊維を精練し、染料と BFR(DeBDE、HBCDs、DBDPE)を水中に分散し含浸させて、約 80~130℃で染色・防炎加工工程がある。その後、繊維を乾燥炉で約 180℃で乾燥させ、仕上処理を行い製品ができる。

染色・防炎加工工程では、大量の工程水が発生し、未反応分の染料や BFR(DeBDE、HBCDs、DBDPE)が排出され、工程排水を排水処理して放流する際に、処理しきれない染料や BFR(DeBDE、HBCDs、DBDPE)中に不純物として含まれる臭素系ダイオキシン類が排水として排出される。処理後の繊維を乾燥炉で約 180℃で乾燥させる際に、BFR(DeBDE、HBCDs、DBDPE)中に不純物として、もしくは非意図的に生成した臭素系ダイオキシン類が排ガスとして排出される。さらに、排水処理時に除去された SS 分が汚泥に移行し、汚泥に臭素系ダイオキシン類が濃縮される。

2003 年度に調査した DeBDE や HBCDs を使用して難燃繊維加工を行っている施設では、排ガスでは、3 施設で 7 箇所の内 6 箇所 PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0~2.1(平均 0.046)ng-TEQ/m³であり、排水では、3 施設の内 3 施設で PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 3.6~130(平均 77)pg-TEQ/L であった。

2005 年度調査では、2003 年度と同じ施設で調査を行っており、前回 PBDD/Fs が高濃度に検出されていたので、工程別の詳細調査を実施した。工程排水を含む排水では、全ての排水から PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 1.4~1,200(平均 200) pg-TEQ/L であった。難燃繊維加工施設での排水は、染色防炎工程がバッチ処理のため、BFR を使用による PBDD/Fs 濃度の変動が大きく、排水処理前後の排水で PBDD/Fs 濃度の逆転現象が見られた。

2006 年度調査では、2005 年度調査で排水処理により PBDD/Fs 濃度の逆転現象が見られたので、2 施設の排水処理施設の工程別調査を実施した。工程排水を含む排水では、全ての排水から PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0.37~1,300(平均 250)pg-TEQ/L であった。排水処理施設は、2 施設とも活性汚泥法による排水処理であり、排水中 PBDD/Fs は、曝気槽(曝気槽(複数あり)→汚泥沈殿槽)の排水を懸濁態と溶存態として分別分析すると、ほとんど懸濁態に存在していた。懸濁態の PBDD/Fs 濃度は、毒性等量相当値で 59~810(平均 390)pg-TEQ/L であった。曝気槽内の懸濁態は、汚泥沈殿槽で処理水と汚泥に分離され、汚泥沈殿槽から分離した汚泥は、その 70~100%が返送汚泥として最初の曝気槽に返送されており、曝気槽内を循環している。また処理前排水は、曝気槽に随時供給されているが、BFR 取扱時に生じる排水の有無に応じて、PBDD/Fs 濃度が大きく変動すると考えられる。これらを原因として、排水処理前後で PBDD/Fs 濃度の逆転現象が起きているのではないかと推察され

た。

2007年度調査では、2005年度に実施した3施設の排水処理施設の工程別の詳細調査を実施した。工程排水を含む排水では、全ての排水からPBDD/Fsが検出され、毒性等量相当値で0.15~63(平均24)pg-TEQ/Lであった。排水処理前後で2回ずつ採取し、処理後排水の一つは懸濁態と溶存態として分別分析すると、処理後排水中のPBDD/Fsは懸濁態に6~9割存在しており、残りは微細なSSに吸着した状態や分散剤の影響により溶存態として存在していると考えられた。また、難燃繊維加工に使用される難燃剤や染料を分析すると、ppb~ppmオーダーで不純物としてPBDD/Fsが検出され(表17、表18)、排水中のPBDD/Fsは、難燃剤や染料中の不純物の影響が大きいことが示唆された。

2013年度調査では、DeBDE等を使用して難燃繊維加工を行っている施設で実施しており、そのうち一つの施設は2003~2007年にかけて調査した施設である。排ガスでは、4施設の全てでPBDD/Fsが検出され、排ガスでは、毒性等量相当値で0.0027~0.019(平均0.0079)ng-TEQ/m³であり、排水では、処理前排水を含む4施設の内7箇所全てからPBDD/Fsが検出され、毒性等量相当値で2.0~2,500(平均470)pg-TEQ/Lであった。このうち2施設は、排水処理前後の排水を調査している。A施設の排水処理(活性汚泥法)では、処理前510pg-TEQ/L→処理後21pg-TEQ/Lに低減し、B施設の排水処理(活性汚泥+高分子凝集沈殿+加圧浮上)で、処理前230pg-TEQ/L→処理後2.0pg-TEQ/Lに低減していた。

2015年度調査では、DeBDEを使用した難燃繊維加工施設の排水処理対策として2施設において、排水処理前後の排水を調査した。A施設の排水処理(加圧浮上法+活性汚泥法)では、処理前37,000pg-TEQ/L→処理後36pg-TEQ/Lに低減し、B施設の排水処理(高分子凝集沈殿+砂ろ過+生物活性炭)では、処理前48pg-TEQ/L→処理後0.34pg-TEQ/Lに低減していた。

2017年調査では、2015年度調査した一つの施設で、さらに排水処理施設の工程別調査を行った。対象施設の排水処理(高分子凝集沈殿+砂ろ過+生物活性炭)では、処理前の原水では17pg-TEQ/L→処理後の放流水で0.019pg-TEQ/Lに低減していた。

2020年度調査では、2018年4月以降化審法によりDeBDE使用禁止となった規制効果を把握するために、過去DeBDEを使用していた難燃繊維加工施設の未処理排水が流入する施設(2015年度A施設)を再調査した。前回調査時と比較して、処理後の排水中のPBDD/Fs濃度は、前回36pg-TEQ/L→今回10pg-TEQ/Lに低減していた。DeBDEの代替品はDBDPEを使用しており、排水処理(加圧浮上+活性汚泥法)であったが、PBDD/Fs濃度は処理前180pg-TEQ/L→処理後10pg-TEQ/Lに低減していた。また、排水処理における汚泥中のPBDD/Fs濃度は、脱水汚泥で0.21ng-TEQ/g-dry、返送汚泥で13,000pg-TEQ/Lであった。DeBDE使用終了から約3年間近く経過した調査であったが、今もなお活性汚泥処理の曝気槽の返送汚泥には、高濃度のPBDEs(110,000,000ng/L)が残存しており、この返送汚泥が処理水の高濃度のPBDD/Fs濃度の要因になっていることが示唆された。排水処理施設の脱水汚泥は、産業廃棄物として適切に処分されていた。

④ 難燃剤製造・取扱施設(DeBDE、TBBPA)

DeBDE の難燃剤製造・取扱施設では、ジフェニルエーテルに臭素を付加反応させることにより DeBDE を合成し、DeBDE 結晶を固液分離し水洗する。その後破碎して乾燥後、分級して製品となる。

DeBDE 結晶を固液分離後、これらの水洗される排水に DeBDE が排出され、DeBDE の不純物として臭素系ダイオキシン類が排出される。また、DeBDE 結晶の約 100°Cによる乾燥炉工程で、DeBDE の不純物として、もしくは非意図的に生成した臭素系ダイオキシン類が排ガスとして排出される。

2006 年度に調査した DeBDE 製造・取扱施設では、排ガスでは、2 施設 6 箇所全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0.00033~0.011(平均 0.0061)ng-TEQ/m³ であり、工程排水を含む排水では、2 施設の 3 箇所全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0.69~360(平均 130)pg-TEQ/L であった。排ガス処理は、2 施設ともにバグフィルタによる集じん処理をしていた。排水処理として、A-1 施設では、沈降分離処理しており、A-2 施設では、活性汚泥処理をしていた。

TBBPA の難燃剤製造・取扱施設では、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、TBBPA 溶液を生成する。TBBPA 溶液は、晶析することで固液分離し、固体を乾燥機で約 110~120°Cで乾燥した後、フレコンに充填して出荷する。

TBBPA 溶液を晶析し、固液分離し、水相に排水として TBBPA が排出され、TBBPA の不純物として臭素系ダイオキシン類が排ガスとして排出される。また、TBBPA 結晶を約 110~120°Cによる乾燥炉工程で、TBBPA の不純物として臭素系ダイオキシン類が排ガスとして排出される。

2003 年度に調査した TBBPA 製造・取扱施設では、2 施設 5 箇所のうち全てから排ガスで PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0~0.0006(平均 0.0002)ng-TEQ/m³ であり、工程水を含む排水では、2 施設 6 箇所のうち 4 箇所から PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0~48(平均 8.3) pg-TEQ/L であった。排ガス処理は、バグフィルタによる集じん処理をしていた。排水処理としては、A-1 施設では、沈降分離処理しており、A-2 施設では、「酸析+活性炭+オゾン」の排水処理をしていた。

⑤ 家電リサイクル施設

家電リサイクル施設では、廃家電を手解体後、材質毎に分別し、破碎機で金属くずやプラスチックなどを破碎し再資源化している。

再資源化工程において、手解体時の廃家電中や破碎時の粉じん中に存在する臭素系ダイオキシン類が排ガスとして排出される。廃家電の中でも、ブラウン管 TV のバックキャビネットには DeBDE が使用されており、廃家電中や破碎時のプラスチックの粉じんが臭素系ダイオキシン類の発生源になっている。家電リサイクル施設では、解体時には排水が生じないが、施設内の

粉じんが生活排水や雨水とともに流され、粉じん等に付着している臭素系ダイオキシン類が排水として排出される。ただ、排水量は他の業種と比較すると少ない。

2002 年度に調査した主にブラウン管 TV を処理した家電リサイクル施設では、排ガスでは、7 施設の内 4 施設で PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0~0.11(平均 0.017) ng-TEQ/m³ であり、工程水を含む排水では、7 施設の全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 2.5~420(平均 86) pg-TEQ/L であり、作業場周辺の粉じんも臭素系ダイオキシン類の発生源となる作業場周辺の建屋内空気では、6 施設 14 箇所全てで PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 3.2~180(平均 37) pg-TEQ/m³ であった。

地デジ化の影響でブラウン管 TV の廃棄が最盛期時に調査した 2011 年度の家電リサイクル施設では、排ガスでは、9 施設 16 箇所の内 13 箇所で PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0~0.027(平均 0.0018) ng-TEQ/m³ であり、工程水を含む排水では、9 施設 12 箇所の全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 1.4~530(平均 93) pg-TEQ/L であり、作業場周辺の粉じんも臭素系ダイオキシン類の発生源となる作業場周辺の建屋内空気では、9 施設 16 箇所全てで PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0.34~9.8(平均 3.1) pg-TEQ/m³ であった。排水処理は 3 施設行っており、3 施設とも凝集沈殿法により排水処理していた。これらの施設では、廃プラスチックの比重分離や除じん用に水を使用していた。作業場周辺の建屋内空気は、2002 年度調査と同じ施設が 4 つあり、3 施設は集じん機増設などにより除じん対策により粉じん濃度が減少しており、それに伴い建屋内空気中の PBDD/Fs 濃度も減少傾向を示した。

⑥ アルミニウム第二次精錬・精製施設

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なる。

アルミニウム溶解炉における臭素系ダイオキシン類は、溶解炉で排ガスとして生成、排ガスを急冷時に生成、排ガス処理のスクラバーや脱硫設備での排ガスから排水やダストとして排出される。また、集じん機で集じんされたばいじんとしても排出される。

2009 年度調査では、排ガスでは、3 施設 4 箇所全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0~0.0056(平均 0.0015) ng-TEQ/m³ であり、排水では、2 施設の 2 箇所全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0~1.1(平均 0.055) pg-TEQ/L であった。排ガス処理は、排ガス中のばいじんをバグフィルタで集じん処理していた。

⑦ セメント製造施設

セメント製造施設では、原料である石灰石や産業廃棄物を乾燥・粉砕した後、サイロに送り均斉化し、ロータリーキルンで約 1,450°C で焼成する。その後空冷式クーラーで冷却してセメントの中間原料であるクリンカを製造し、それに石こうを加え均一化したものがセメントとなる。

産業廃棄物の乾燥・破碎時や約 1,450°C で焼成後のクーラーで急冷する際に、非意図的に

生成した臭素系ダイオキシン類が排ガスとして排出される。

2010 年度調査では、排ガスでは、2 施設のうち全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0～0.000074(平均 0.000037)ng-TEQ/m³ であり、製造工程で排水は発生しないが施設内の排水では、2 施設の 3 箇所のうち 2 箇所から PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0～0.50(平均 0.18)pg-TEQ/L であった。排ガス処理はバグフィルタまたは電気集じん機で集じん処理していた。

⑧ 廃棄物焼却施設(一般廃棄物、産業廃棄物)

一般廃棄物及び産業廃棄物焼却施設では、一般廃棄物及び産業廃棄物を約 800～950℃で焼却し、排ガスを急速冷却した後、集じん機でばいじんを除去後、ガス洗浄塔や脱硝反応塔で水銀や窒素酸化物を除去し、煙突から大気に排ガスが放出される。

排ガスを急速冷却する際に、非意図的に生成された臭素系ダイオキシン類が排ガスとして、集じんされたばいじん等として排出される。

2012 年度に調査した一般廃棄物焼却施設では、2 施設のうち全てから排ガスで PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0～0.00001(平均 0.000005)ng-TEQ/m³ であり、排水では、1 施設のうち 1 施設から PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0.002 pg-TEQ/L であった。調査した排ガスの処理フローは、廃棄物焼却炉→ボイラ冷却→バグフィルタ→触媒反応塔→活性炭吹込→消石灰吹込→煙突であった。炉の運転は、塩素化ダイオキシン類の運転管理基準に従い、ストーカ炉で 24 時間連続運転、燃焼温度は 800～950℃以上で燃焼させて、内部温度は 800～950℃以上であった。

2012 年度に調査した産業廃棄物焼却施設では、4 施設のうち全てから排ガスで PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0～0.0021(平均 0.00056)ng-TEQ/m³ であり、排水では、2 施設のうち全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値で 0.019～0.18(平均 0.10)pg-TEQ/L であった。調査した排ガスの処理フローは、廃棄物焼却炉→水冷+ボイラ冷却→バグフィルタ+マルチサイクロン→触媒反応塔→活性炭吹込→消石灰吹込→煙突であった。炉の運転は、塩素化ダイオキシン類の運転管理基準に従い、キルン炉またはストーカ+キルン炉で 24 時間連続運転、燃焼温度は 850～950℃以上で燃焼させて、内部温度は 850～1,200℃以上であった。

⑨ 下水道終末処理施設

下水道終末処理施設の活性汚泥処理では、沈殿池に流入後、最初沈殿池に入り、その後、反応槽で活性汚泥処理後、最終沈殿池で上澄みと汚泥に分離し、その上澄みを殺菌して放流する。最終沈殿池の汚泥は、返送汚泥として最初沈殿池に返送率 70～80%で戻され、残りの汚泥は脱水処理後、焼却炉で焼却処理される。

下水処理施設に流入する水に非常に高濃度の臭素系ダイオキシン類を含む場合、処理しき

れず排水として排出される。下水処理施設での活性汚泥処理で発生した汚泥に排水中の臭素系ダイオキシン類が移行し、脱水汚泥に濃縮される。また、脱水汚泥の焼却処理時に、非意図的に生成した臭素系ダイオキシン類が排ガス、焼却灰、ばいじんとして排出される。

2004年度調査では、汚泥焼却炉の排ガスでは、3施設のうち1施設のみPBDD/Fsが検出されたが、毒性等量相当値は0であった。工程排水を含む排水では、3施設12箇所のうち7箇所からPBDD/Fsが検出され、毒性等量相当値で0~63(平均9.3)pg-TEQ/Lであった。下水道終末処理施設の排水処理は活性汚泥法であった(以下の調査年度も同様)。

2014年度調査では、汚泥焼却炉の排ガスでは、2施設全てからPBDD/Fsが検出され、毒性等量相当値は0~0.0036(平均0.0018)ng-TEQ/m³であった。工程排水を含む排水では、6施設12箇所のうち全てからPBDD/Fsが検出され、毒性等量相当値で0.0043~200(平均17)pg-TEQ/Lであった。

2019年度調査では、2018年4月以降化審法によりDeBDE使用禁止となった規制効果を把握するために、過去DeBDEを使用していた難燃繊維加工施設の未処理排水が流入する施設(2014年度D施設)を再調査した。工程排水を含む排水では、全てからPBDD/Fsが検出され、毒性等量相当値で0.19~4.0(平均1.8)pg-TEQ/Lであった。流入水中のPBDD/Fs濃度は200pg-TEQ/L→1.3pg-TEQ/L、放流水中のPBDD/Fs濃度は3.2pg-TEQ/L→0.19pg-TEQ/Lに大幅に低減されていた。また、排水処理で発生する脱水汚泥のPBDD/Fs濃度は、7.4ng-TEQ/g-dry→0.0021ng-TEQ/g-dryであり、規制効果により大幅に低減されていた。この施設は、2003年度のB-3施設、2014年度のD施設と同一施設である。

⑩ 産業廃棄物管理型最終処分場

事業者から排出され、中間処理された産業廃棄物が埋立処分される。埋め立てられた産業廃棄物に含有している有害物質が雨水により溶出し浸出液となる。浸出液は浸出液処理設備により排水処理後、公共用水域に放流水として排出される。

埋め立てられた産業廃棄物に含有している臭素系ダイオキシン類が雨水により溶出し浸出液となる。浸出液は浸出液処理設備により排水処理後、処理しきれない臭素系ダイオキシン類が公共用水域に排水として排出される。

2018年度調査では、工程排水を含む排水では、1施設5箇所のうち全てからPBDD/Fsが検出され、毒性等量相当値で0.003~0.45(平均0.095)pg-TEQ/Lであった。2018年調査では、浸出液処理設備の工程別調査を行った。排水処理フローは、凝集沈殿→生物処理→砂ろ過→活性炭であった。処理前浸出液では0.45pg-TEQ/L→処理後放流水で0.011pg-TEQ/Lに低減していた。

⑪ 製鋼用電気炉

電気炉内に鉄スクラップや産業廃棄物を投入し、アーク熱で高温溶解させ、不純物を除き、所要の成分・温度を得るという一連の精錬を行い粗鋼となる。これを圧延加工して、鉄筋コンクリー

ト用棒鋼や形鋼などの普通鋼製品を製造している。

電気炉における臭素系ダイオキシン類は、電気炉での溶解時、冷却塔で排ガス温度を急冷時、付着ダストの触媒作用により非意図的に生成し、排ガスとして排出される。また、電気炉の集じん機で集じんされたばいじんとしても排出される。

2019 年度調査では、製鋼用電気炉集じん機出口の排ガスでは、2 箇所全てから PBDD/Fs が検出され、毒性等量相当値は 0.00005～0.00008(平均 0.000065)ng-TEQ/m³であった。また、集じん機で集じんされたばいじんでは、毒性等量相当値は 0.048 ng-TEQ/g-dry であった。排ガス処理は、直引集じん機出口はバグフィルタ、建屋集じん機出口はバグハウスによる集じんし処理していた。

3.4 臭素系難燃剤等における臭素系ダイオキシン類含有状況

BFRs は、臭素系ダイオキシン類の生成に関する前駆体、あるいはその可能性が懸念される物質である。本実態調査において、施設で使用している BFR 製剤、BFR 調合品及び BFR 使用加工品中の PBDD/Fs 濃度も調査している。

DeBDE 製剤及び調合品、使用加工品から検出された DeBDE 及び PBDD/Fs 濃度を表 17 に、HBCD 製剤及び調合品、使用加工品から検出された HBCD 及び PBDD/Fs 濃度を表 18 に、TBBPA 製剤及び調合品、使用加工品から検出された TBBPA 及び PBDD/Fs 濃度を表 19 に、他の BFR 製剤から検出された PBDEs 及び PBDD/Fs 濃度を表 20 に示す。なお、BFR 製剤とは BFR の製品、BFR 調合品とは BFR 以外に他の化学物質等が混ざっている混合物、BFR 使用加工品とは BFR を使用して製造したものを表している。

DeBDE 含有している DeBDE 製剤、DeBDE 調合品、DeBDE 使用加工品には、ppb～ppm オーダの PBDD/Fs を含有していた。TBBPA や HBCD の製剤中の PBDD/Fs 濃度は、DeBDE 製剤等と比較して、総じて低かった。

表 17 DeBDE 製剤及び調合品、使用加工品から検出された DeBDE 及び PBDD/Fs 濃度

	DeBDE (mg/kg)	PBDDs (ng/g)	PBDFs (ng/g)	PBDD/Fs 毒性等量相当値 (ng-TEQ/g)	調査年度	備考
製剤	930,000	ND	3,700	3.2	H16Fy A-5	
	950,000	ND	42,000	47	H16Fy A-3	
調合品	190,000	1.3	720	1.1	H15Fy B-2	
	87,000	ND	940	2.9	H16Fy A-3	
	440,000	4.8	1,200	1.7	H18Fy B-2	
	84,000	2.3	2,100	4.2	H16Fy A-1	
	150,000	56	4,000	9.4	H19Fy B-2	バックング剤
	230,000	52	4,400	5.0	H18Fy B-2	バックング剤
	170,000	110	7,200	8.5	H18Fy B-2	バックング剤
	180,000	57	7,600	5.6	H18Fy B-2	バックング剤
	160,000	70	6,400	11	H19Fy B-2	バックング剤
	180,000	68	6,800	11	H19Fy B-2	バックング剤
	350,000	160	10,000	25	H19Fy B-2	
使用加工品	51,000	1.1	390	0.54	H15Fy B-2	繊維
	260,000	ND	940	0.50	H16Fy A-5	フィルム
	26,000	2.2	6,100	26	H16Fy A-2	シート
	84,000	3.3	84,000	190	H16Fy A-1	シート

表 18 HBCD 製剤及び調合品、使用加工品から検出された HBCD 及び PBDD/Fs 濃度

	HBCD (mg/kg)	PBDDs (ng/g)	PBDFs (ng/g)	PBDD/Fs 毒性等量相当値 (ng-TEQ/g)	調査年度	備考
製剤	970,000	0.051	0.17	0.00077	H20Fy A-2	
調合品	未測定	ND	ND	0	H18Fy B-3	
	未測定	ND	ND	0	H19Fy B-2	
	未測定	ND	0.06	0.0006	H19Fy B-3	
	420,000	ND	0.13	0.0013	H15Fy B-1	
	650,000	ND	0.18	0.00091	H15Fy B-2	
	未測定	ND	0.50	0.00005	H19Fy B-1	
	140,000	ND	9.0	0.017	H15Fy B-3	
使用加工品	23,000	ND	ND	0	H20Fy A-2	発泡ポリスチレン (XPS)
	20,000	ND	0.64	0.0021	H15Fy B-1	繊維
	28,000	0.012	0.83	0.0020	H15Fy B-3	繊維
	15,000	0.12	1.4	0.0036	H15Fy B-2	繊維

表 19 TBBPA 製剤及び調合品、使用加工品から検出された TBBPA 及び PBDD/Fs 濃度

	TBBPA (mg/kg)	PBDDs (ng/g)	PBDFs (ng/g)	PBDD/Fs 毒性等量相当値 (ng-TEQ/g)	調査年度	備考
製剤	980,000	ND	1.7	0.0022	H20Fy A-1	
使用加工品	97,000	0.044	ND	0	H20Fy A-1	エポキシ樹脂

表 20 他の BFR 製剤から検出された PBDEs 及び PBDD/Fs 濃度

	PBDE (mg/kg)	PBDDs (ng/g)	PBDFs (ng/g)	PBDD/Fs 毒性等量相当値 (ng-TEQ/g)	調査年度	備考
製剤	22	ND	34	0.083	H16Fy A-3	
製剤	7.9	ND	18	0.042	H16Fy A-3	
製剤	7.8	ND	25	0.050	H16Fy A-5	

3.5 臭素系ダイオキシン類毒性等量相当値と塩素化ダイオキシン類基準値との比較

臭素系ダイオキシン類の排出基準や環境基準等は現在設定されていない。本節では塩素化ダイオキシン類のTEFを活用して臭素系ダイオキシン類のTEQ暫定値(毒性等量相当値)を計算し、塩素化ダイオキシン類の排出基準及び管理濃度との比較評価を実施した。

排ガスにおける塩素化ダイオキシン類の排出基準との比較を表 21 と表 22、排水における塩素化ダイオキシン類の排出基準との比較を表 23 と表 24、建屋内空気の管理濃度との比較を表 25 に示す。

表 21 排ガスの塩素化ダイオキシン類排出基準値との比較

調査対象施設	PBDD/Fs 毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類排出基準値より高かった施設数 ()内は総調査施設	PBDD/Fs 毒性等量相当値濃度範囲 (ng-TEQ/m ³)
家電リサイクル	0(16)	0~0.027
難燃樹脂製造	0(10)	0~0.018
難燃剤製造	0(11)	0~0.011
難燃繊維加工	2(11)	0~0.21
難燃プラスチック製造加工	4(5)	0~1.4
下水道終末処理施設	0(5)	0~0.0036
アルミニウム第二次精錬・精製	0(4)	0~0.0056
セメント製造	0(2)	0、0.00007
廃棄物焼却	0(6)	0~0.0021
製鋼用電気炉	0(2)	0.00005、0.00008

*塩素化ダイオキシン類排出基準値:0.1 ng-TEQ/m³

表 22 排ガスの PBDD/Fs 毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類排出基準値より高かった施設一覧表

調査対象施設	調査年度	施設名	測定箇所	PBDD/Fs 毒性等量相当値 (ng-TEQ/m ³)	備考
難燃繊維加工	2003(H15)	B-2	バックング工程	0.11	DeBDE、HBCDs 使用
	2003(H15)	B-3	仕上げセット工程	0.21	HBCDs 使用
難燃プラスチック製造加工	2004(H16)	A-1	湿式集じん機出口	0.15	DeBDE 使用
		A-6	成形加工前工程	0.51	DeBDE 使用
			成形加工後工程	1.4	DeBDE 使用
	2020(R2)	B	排ガス処理出口	0.15	DBDPE 使用

*塩素化ダイオキシン類排出基準値:0.1 ng-TEQ/m³

表 23 排水の塩素化ダイオキシン類排出基準値との比較

調査対象施設	PBDD/Fs 毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類排出基準値より高かった施設数 ()内は総調査施設	PBDD/Fs 毒性等量相当値濃度範囲 (pg-TEQ/L)
家電リサイクル	9(16)	1.4～530
難燃樹脂製造	1(11)	0～74
難燃剤製造	1(4)	0.54～27
難燃プラスチック製造加工	1(6)	0～14
難燃繊維加工	15(29)	0.019～2,500
下水道終末処理	0(10)	0～3.2
アルミニウム第二次精錬・精製	0(3)	0～1.1
セメント製造	0(3)	0～0.50
廃棄物焼却	0(3)	0.002～0.18
産業廃棄物管理型最終処分場	0(1)	0.011

*塩素化ダイオキシン類排出基準値:10 pg-TEQ/L

表 24 排水の PBDD/Fs 毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類排出基準値より高かった施設一覧表

調査対象施設	調査年度	施設名	測定箇所	PBDD/Fs 毒性等量相当値 (pg-TEQ/L)	備考
家電リサイクル	2002 (H14)	R-2	雑排水	17	
		R-5	雑排水	34	
		R-6	雑排水	55	
		R-7	雑排水	65	
	2011 (H23)	D	総合排水	31	
		E	総合排水	170	
		G	総合排水	73	
		I	総合排水	530	
J	総合排水	65	排水処理無		
難燃樹脂製造	2002 (H14)	A-2	雑排水	74	ABS 樹脂
難燃剤製造	2006 (H18)	A-2	総合排水	27	DeBDE 製造
難燃プラスチック製造加工	2004 (H16)	A-1	総合排水	14	DeBDE 使用
難燃繊維加工	2003 (H15)	B-2	総合排水	130	DeBDE、HBCDs 使用
		B-3	総合排水	97	HBCDs 使用
	2005 (H17)	B-1	処理後総合排水-1	57	HBCDs 使用
		B-1	処理後総合排水-2	1,200	HBCDs 使用
		B-2	処理後総合排水	290	DeBDE、HBCDs 使用
		B-3	処理後総合排水	26	HBCDs 使用
	2006 (H18)	B-3	処理後総合排水-1	16	HBCDs 使用
			処理後総合排水-2	19	HBCDs 使用
	2007 (H19)	B-2	処理後総合排水-1	48	DeBDE、HBCDs 使用
			処理後総合排水-2	62	DeBDE、HBCDs 使用
		B-3	処理後総合排水-1	26	HBCDs 使用
			処理後総合排水-2	23	HBCDs 使用
	2013 (H25)	A	総合排水(処理後)	21	DeBDE、HBCDs 使用
		C	総合排水	2,500	DeBDE 使用、下水道へ流入
2015 (H27)	A	総合排水	36	DeBDE 使用	

*塩素化ダイオキシン類排出基準値: 10 pg-TEQ/L

表 25 建屋内空気の PBDD/Fs 毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類管理濃度より高かった施設一覧表

調査対象施設	調査年度	施設名	測定箇所	PBDD/Fs 毒性等量相当値 (pg-TEQ/m ³)	備考
家電リサイクル	2002 (H14)	R-1	テレビ手解体場	3.2	
		R-2	テレビ手解体場	19	
			テレビ破碎集じん機周辺	11	
		R-4	テレビ手解体場	23	
			テレビ破碎集じん機周辺	25	
		R-5	テレビ手解体場	8.4	
			テレビ破碎集じん機周辺	78	
		R-6	テレビ手解体場	9.3	
			テレビ破碎集じん機周辺	180	
R-7	テレビ手解体場	9.1			
難燃剤製造	2003 (H15)	A-1	充填場周辺	21	TBBPA 製造
難燃繊維加工	2003 (H15)	B-2	融着工程周辺	5.6	DeBDE、 HBCDs 使用
難燃プラスチック製造加工	2004 (H16)	A-1	発泡炉周辺	13	DeBDE 使用
		A-2	押出ライン周辺	6.3	DeBDE 使用
		A-6	成形加工後工程周辺	5.0	DeBDE 使用
難燃剤製造	2006 (H18)	A-1	充填場周辺	78	DeBDE 製造
		A-2	充填場周辺	16	DeBDE 製造
家電リサイクル	2011 (H23)	C	テレビ手解体場	4.8	
		D	テレビ手解体場	4.2	
		F	テレビ手解体場	3.5	
		G	薄型テレビ手解体場	3.3	
			テレビ手解体場	3.8	
			テレビ破碎機周辺	9.8	
I	テレビ手解体場	9.8			
難燃繊維加工	2013 (H25)	D	繊維含浸工程周辺	25	DeBDE 使用

*塩素化ダイオキシン類管理濃度: 2.5 pg-TEQ/m³

排ガスでは、800℃以上の高温の燃焼工程を含む廃棄物焼却炉等での塩素化ダイオキシン類の排出基準を上回る濃度で検出されなかったが、DeBDE を使用して 100～300℃程度の熱を加える工程を含む難燃繊維加工施設や難燃プラスチック製造加工施設では、塩素化ダイオキシン類基準値を上回る濃度で検出されていた。

排水では、家電リサイクル施設、DeBDE や HBCDs を使用した難燃樹脂製造施設、難燃剤製造施設、難燃プラスチック製造加工施設及び難燃繊維加工施設で塩素化ダイオキシン類の排出基準を上回る濃度で検出されており、特に、家電リサイクル施設及び難燃繊維加工施設において、塩素化ダイオキシン類の排出基準を上回る割合と排出濃度が高かった。

建屋内空気では、家電リサイクル施設のテレビ解体場、難燃剤製造施設、BFR を使用して 100～300℃程度の熱を加える工程を含む難燃繊維加工施設や難燃プラスチック製造加工施設で塩素化ダイオキシン類の管理濃度を上回る濃度で検出されていた。

全体的に、塩素化ダイオキシン類基準値と比較では、塩素化ダイオキシン類の基準値より高い割合と高い排出濃度は大気系よりも水系への排出の方が大きく、水系への排出抑制対策がより重要と考えられる。

また、基準値より高い施設の特徴として、DeBDE を使用していた施設が中心であったが、国内において、DeBDE は 2018 年 4 月から化審法により製造使用禁止となった。化審法による DeBDE 規制後、2019 年度に過去 DeBDE を使用していた難燃繊維加工施設の未処理排水が流入する下水道終末処理施設を再調査したが、過去調査と比較すると、排水中の PBDD/Fs 濃度は大幅に低減していることを確認した。さらに、2020 年度に過去 DeBDE を使用していた難燃繊維加工施設や難燃プラスチック製造加工施設を再調査した。排水中の PBDD/Fs 濃度は低減していたが、難燃プラスチック製造加工施設の排ガス中の PBDD/Fs 濃度は前回とほぼ同一レベルであった。両施設とも難燃剤は DeBDE から DBDPE に替わっていたが、PBDD/Fs 濃度の減少幅が小さく、DBDPE からの PBDD/Fs の排出に関して、引き続き調査が必要である。

3.6 臭素系ダイオキシン類の暫定排出インベントリー

これまでの排出実態調査結果を用いて、臭素系ダイオキシン類の年間排出量を推計した。推計された臭素系ダイオキシン類の排出量を表 26 に示す。

国内において、PBDD/Fs の主要な排出源である DeBDE は、2018 年 4 月から化審法による規制により、製造使用禁止になった。表 26 において、DeBDE 規制前の年間排出量と DeBDE 規制後の年間排出量の最新値を示す。

推計された臭素系ダイオキシン類の暫定排出インベントリーは、ダイ特法により毎年更新されている塩素化ダイオキシン類の排出インベントリーと量と質が全く異なり、調査規模、調査頻度も少なく、捕捉率の課題もあるので、あくまでも、参考値レベルであることに留意する必要がある。

表 26 臭素系ダイオキシン類暫定排出インベントリー

(2003～2020 年度)		PBDD/Fs 年間排出量 (g-TEQ/年)				
		DeBDE 規制前	調査 年度	DeBDE 規制後	調査 年度	最新値
大 気 へ の 排 出 源	セメント製造施設(廃棄物焼却施設として)	0.51	2010Fy			0.51
	難燃プラスチック製造加工施設(BFR)	1.03	2004Fy	0.462	2020Fy	0.46
	一般廃棄物焼却炉	0.18	2012Fy			0.18
	産業廃棄物焼却炉	0.17	2012Fy			0.17
	製鋼用電気炉	—	2019Fy	0.082	2019Fy	0.082
	アルミニウム第二次精練・精製施設	0.056	2009Fy			0.056
	下水道終末処理場(汚泥焼却炉として)	0.020	2014Fy			0.020
	小計	1.96				1.48
水 へ の 排 出 源	下水道終末処理場	1.05	2014Fy	0.62	2019Fy	0.62
	難燃剤製造・取扱施設(BFR)	0.59	2006Fy			0.59
	難燃繊維加工施設(BFR)	1.37	2013Fy 2017Fy	0.18	2019Fy 2020Fy	0.18
	難燃プラスチック製造加工施設(BFR)	0.045	2004Fy	0.031	2020Fy	0.031
	セメント製造施設	0.029	2010Fy			0.029
	難燃樹脂製造施設(BFR)	0.0071	2008Fy			0.0071
	小計	3.08				1.46
合計	5.0				2.93	

3.7 臭素系ダイオキシン類の排出実態に関する知見の整理

これまでの調査結果から得られた PBDD/Fs の排出実態に関する知見は以下の通りである。

- ・ PBDD/Fs は、DeBDE などの臭素系難燃剤(BFRs)に不純物として含有されており、BFRs の熱分解等を通じて非意図的に生成していることが確認された。
- ・ PBDD/Fs 年間排出量(g-TEQ/年)は、塩素化ダイオキシン類(2018 年度)の約 1/40 であると推計され、大気と水への排出が半々であった。塩素化ダイオキシン類と比較して、相対的に水への排出量が多いことが確認された。
- ・ PBDD/Fs の重要な排出源となっている施設は、大気への排出源がセメント製造施設と難燃プラスチック製造加工施設(BFR)であり、水への排出源が下水道終末処理施設や難燃剤製造・取扱施設(BFR)であった。
- ・ 塩素化ダイオキシン類の TEF を使用して計算した PBDD/Fs の毒性等量相当値について、参考までに塩素化ダイオキシン類の排出基準と比較した結果、DeBDE を取扱う難燃繊維加工施設や DeBDE 含有製品を中間処理する家電リサイクル施設の排水において、PBDD/Fs の毒性等量相当値が塩素化ダイオキシン類の排出基準を大幅に上回る事例が確認された。
- ・ 2002 年度の家電リサイクル施設については、建屋内空気では 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の管理濃度を上回る濃度で PBDD/Fs が検出されている例があった。
- ・ 2019 年度及び 2020 年度調査では、過去 DeBDE を使用していた難燃繊維加工施設の未処理排水が流入する下水道終末処理施設及び過去に DeBDE を使用していた難燃繊維加工施設における排水や汚泥中の PBDD/Fs 濃度を調査した。処理後の排水中の PBDD/Fs 濃度は、塩素化ダイオキシン類の排出基準値(10 pg-TEQ/L)よりも低くなっており、これは、2018 年 4 月に化審法により DeBDE が製造使用禁止になったことに起因すると考えられる。しかしながら、一部の返送汚泥中において、高濃度の PBDD/Fs(13,000 pg-TEQ/L)が検出された。
- ・ 2020 年度調査では、難燃プラスチック製造加工施設における排水や排ガス中の PBDD/Fs 濃度を調査した。総合排水中の濃度低減は確認されたが、難燃プラスチック製造加工施設の排ガス濃度は前回と同じ濃度レベルであった。DBDPE 使用でも PBDD/Fs の排出が示唆され、代替難燃剤の DBDPE からの PBDD/Fs 排出も注視していく必要がある。

4. 臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策(技術的事項) [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29]

これまでの調査結果より、臭素系ダイオキシン類の大気への排出は、排ガスを高温で処理する廃棄物焼却炉等の燃焼系の最終排ガスで低濃度であった。しかし、難燃プラスチック製造加工施設や難燃繊維加工施設は、臭素系ダイオキシン類が生成する温度域で BFRs と共に加工するプロセスを有しており、当該プロセスから生じる排ガスや建屋内空気で PBDD/Fs が高い濃度で検出されている事例がある。水への排出は、家電リサイクル施設の粉じん濃度が高い建屋内空気や難燃繊維加工施設の SS 濃度が高い排水で高濃度に検出されている傾向が見られた。また、BFRs の製造・使用施設においては、BFRs と共に臭素系ダイオキシン類の排出濃度が高くなっていた。

従って、臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策については、排ガスや排水共に臭素系ダイオキシン類と挙動を共にする粒子状物質の適切な除去と処理が重要であると考えられる。また、BFRs と同時に熱を加える工程では、排ガス処理、BFRs 排出抑制が重要と考えられた。ここでは、臭素系ダイオキシン類の大気系や水系への排出抑制対策や、BFR 含有製品の製造及び再資源化工程における排出抑制対策についてとりまとめた。

なお、本章では、臭素系ダイオキシン類のデータは、PBDD/Fs のデータのみを用いて考察している。

4.1 臭素系ダイオキシン類の大気系への排出抑制対策技術について

臭素系ダイオキシン類の大気系への排出抑制対策を表 27 に示す。

表 27 の排ガスの燃焼状態を管理する項目では、塩素化ダイオキシン類の排出抑制対策である排ガスの燃焼温度 800℃以上及び排ガスの滞留時間 2 秒以上の項目が重要であると思われるが、臭素系ダイオキシン類の分解に関する十分な知見は得られていない。表 27 の除じん管理では、バグフィルタや電気集じん機の設置が多く、一般廃棄物焼却炉、産業廃棄物焼却炉及び電気炉では、集じん設備に加えて、さらに消石灰、活性炭、触媒処理等の高度処理を実施していた。

さらに、臭素系ダイオキシン類の排ガス処理設備における挙動についての知見を表 28 に示す [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]。ASR、HBCD 含有廃棄物、TBBPA 含有廃棄物、DeBDE 含有廃棄物等を廃棄物焼却炉で分解試験を実施した結果、元の BFR 含有廃棄物はほぼ分解され、排ガスや残渣においても臭素系ダイオキシン類の濃度は低濃度であり、無害化されているデータも得られている。

以上のことから、排ガスの臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策は、一般廃棄物焼却炉や産業廃棄物焼却炉等の調査データから、塩素化ダイオキシン類と比較して、排ガス中の臭素系ダイオキシン類の排出濃度は十分に低いため、塩素化ダイオキシン類の排出抑制と同様の対策で、排ガス処理を行うことが有効であると考えられる。建屋内空気の臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策は、家電リサイクル施設では、作業場の空気中の粉じん濃度を下げするために、付着ダストの吸引除去、解体中の局所排気装置・集じん機の設置が適切であると考えられる。

表 27 臭素系ダイオキシン類の大気系への排出抑制対策技術(1/4)

低減技術	技術概要	過去調査データ					効果及び課題	
		種類	施設名	燃焼温度(°C)	集じん入口温度(°C)	滞留時間(秒)		CO 濃度(volppm)
廃棄物焼却炉 (排ガス) 燃焼温度 800°C以上	・塩素化ダイオキシン類の熱生成の最適温度は 200~400°Cの温度である。 ・800°C以上の高温で塩素化ダイオキシン類の熱分解を促進させる。	アルミ	H21Fy A	不明	不明	不明	14、12	0.0056、0.00016
			H21Fy B	不明	不明	不明	13	0
			H21Fy C	不明	不明	不明	29	0.00015
廃棄物焼却炉 (排ガス) 集じん入口温度 200°C以下	・塩素化ダイオキシン類の熱合成最適温度域を避け、塩素化ダイオキシン類の排出量を抑制する。	セメント	H22Fy A	1,450	145	不明	1,800	0.00007
			H22Fy B	1,450	96	不明	1,800	0
廃棄物焼却炉 (排ガス) 滞留時間 2秒以上	・燃焼時に高温で滞留時間を長くして、塩素化ダイオキシン類の熱分解を促進する。	一廃	H24Fy A	800~850	150	≧2	4	0
			H24Fy B	950	150	≧2	6	0.00001
		産廃	H24Fy C	900	180	≧2	5	0
H24Fy D	850		180	≧2	34	0		
H24Fy E	≧850		170	≧2	9	0.00002		
H24Fy F	850~950		200	≧2	4	0.0021		
廃棄物焼却炉 (排ガス) CO 濃度管理 100ppm 以下	・不完全燃焼状態になると、塩素化ダイオキシン類が生成しやすくなるため、排ガス中の不完全燃焼の指標であるCO 濃度を管理し、塩素化ダイオキシン類の発生を抑制する。	下水	H16Fy B-1	868~883	不明	不明	3	0
			H16Fy B-2	847	不明	不明	3	0
			H16Fy B-3	850	不明	不明	4	0
			H26Fy D	850	不明	不明	2	0.0036
			H26Fy E	803	不明	不明	6	0
電気炉	R1Fy A	不明	180	不明	491	0.00008		
		不明	180	不明	18	0.0005		

表 27 臭素系ダイオキシン類の大気系への排出抑制対策技術(2/4)

低減技術	技術概要	過去調査データ					効果及び課題
除じん管理 (排ガス)	・排ガス中で生成した塩素化ダイオキシン類の粒子態を除じん設備で除去する。	種類	施設名	集じん設備	高度処理	PBDD/Fs 濃度 ng-TEQ/m ³	・集じん設備有する排ガスの最終出口のデータでは、PBDD/Fs 濃度レベルは総じて低い。
活性炭吸着 (排ガス)	・排ガス中で生成した塩素化ダイオキシン類のガス態を活性炭で吸着捕集する。	アルミ	H21Fy A	バグフィルタ	なし	0.0056、0.00016	・活性炭吹込処理を有する排ガスの最終出口のデータでは、PBDD/Fs 濃度レベルは総じて低い。
触媒処理 (排ガス)	・排ガスが触媒と接触すると、気相中の塩素化ダイオキシン類は触媒表面の活性成分に吸着し、共存する酸素と反応して酸化分解させる。	セメント	H21Fy B	バグフィルタ	なし	0.00015	・触媒処理を有する排ガスの最終出口のデータでは、PBDD/Fs 濃度レベルは総じて低い。
		一廃	H22Fy A	バグフィルタ	なし	0.00007	
		一廃	H22Fy B	電気集じん機	なし	0	
		一廃	H24Fy A	バグフィルタ	触媒、活性炭、消石灰	0	
		一廃	H24Fy B	バグフィルタ	触媒	0.00001	
		産廃	H24Fy C	バグフィルタ	触媒、活性炭、消石灰	0	
		産廃	H24Fy D	バグフィルタ、サイクロン	触媒、活性炭、消石灰	0	
		産廃	H24Fy E	バグフィルタ	触媒、活性炭、消石灰	0.00002	
		産廃	H24Fy F	バグフィルタ	触媒、消石灰	0.0021	
		下水	H16Fy B-1	電気集じん機	なし	0	
		下水	H16Fy B-2	電気集じん機	なし	0	
		下水	H16Fy B-3	電気集じん機	なし	0	
		下水	H26Fy D	サイクロン、電気集じん機	なし	0.0036	
		下水	H26Fy E	電気集じん機	なし	0	
		電気炉	R1Fy A	サイクロン、バグフィルタ	触媒、活性炭、消石灰	0.00008	
		電気炉		バグフィルタ(建屋)	なし	0.0005	

表 27 臭素系ダイオキシン類の大気系への排出抑制対策技術(3/4)

低減技術	技術概要	過去調査データ						効果及び課題
除じん管理 (建屋内空気) 局所排気装置 の設備	・作業工程で発生したガス状物質や粒子状の粉じんなどを、局所排気装置で吸引することで、作業者への曝露を抑制する。粉じんには塩素化ダイオキシン類が吸着している。	種類	調査施設名	初回		調査施設名	対策強化後	
				粉じん濃度 mg/m ³	建屋内空気PBDD/Fs濃度 pg-TEQ/m ³		粉じん濃度 mg/m ³	建屋内空気PBDD/Fs濃度 pg-TEQ/m ³
		家電	H14Fy R-1	0.65	3.2	H23Fy I	0.72	9.8
			H14Fy R-2	1.1	19	H23Fy B	0.32	1.7
			H14Fy R-5	1.8	8.4	H23Fy D	0.84	4.2
			H14Fy R-5	1.5	78	H23Fy D	0.26	1.8
			H14Fy R-7	1.7	9.1	H23Fy E	0.06	0.50

・家電リサイクル施設の主な粉じん低減対策は、保管場所の変更(屋外から屋内へ)、作業方法の変更(解体前に家電内の粉じんを吸引除去)、局排の増強(解体前、解体時の作業場の粉じん除去)。粉じん低減対策強化により、粉じん濃度とともに PBDD/Fs 濃度も低減したが、まだ塩素化ダイオキシン類の管理濃度を上回る水準で検出。

表 27 臭素系ダイオキシン類の大気系への排出抑制対策技術(4/4)

低減技術	技術概要	過去調査データ					効果及び課題
無害化処理 (ばいじん、汚泥など)	・排ガス中の集じんしたばいじんや、排水中のSSを含む汚泥などの廃棄物を、高温処理して、塩素化ダイオキシン類を熱分解して、無害化処理する。	種類	調査施設名	燃焼温度	廃棄物	排ガス	残渣等
				℃	PBDD/Fs 濃度		
		セメント	H22Fy A	1,450	0.0012、0.020	0.00007	0
			H22Fy B	1,450	0、0.028	0	0
		下水	H16Fy B-1	868~883	0.0011	0	0
			H16Fy B-2	847	0.0076	0	0
			H16Fy B-3	850	0.29	0	0.0079
			H26Fy D	850	7.4	0.0036	0.00090
			H26Fy E	803	0.0013	0	0.0019、0
		一廃	H24Fy B	950	0.00090	0.00001	未測定
		産廃	H24Fy C	900	0.46	0	未測定
			H24Fy E	≥850	0.35、0.0003	0.00002	未測定
H24Fy F	850~950		0.73	0.0021	未測定		
<ul style="list-style-type: none"> ・産業廃棄物をセメントキルン炉で1,450℃の高温で焼成処理後のセメントやクリンカの製品中のデータでは、PBDD/Fs 濃度レベルは低い。 ・下水汚泥を焼却炉で800℃以上の高温焼却後の残渣中のデータでは、PBDD/Fs 濃度レベルは低い。 							

表 28 臭素系ダイオキシン類の排ガス処理設備における挙動について(1/4)

文献	プラント	処理設備	試験内容	結果概要
(財)廃棄物研究財団(2005) [31]	ガス化溶融炉	<p><排ガス処理フロー></p> <p>投入物 ASR→ガス化溶融炉→ 燃焼室→BF→触媒反応塔→排ガス</p> <p>投入物 ASR(9.4t/24h) ガス化溶融炉(>1,200℃)</p> <p>溶融残渣 (スラグ 260kg/t、金属 120kg/t)</p>	<p>ガス化溶融炉において3つの条件で実施</p> <p>① ASRのみ ② 5%TVと都市ごみ廃棄物を燃焼 ③ 都市ごみ廃棄物のみ</p>	<ul style="list-style-type: none"> 臭素系ダイオキシン類については、インプットに対して99.99%が分解した。 モノ臭素系塩素化ダイオキシン類は、塩素化ダイオキシン類と同様な挙動であった。
滝上ら(2012) [32]	国立環境研究所の産業廃棄物焼却炉試験プラント	<p><排ガス処理フロー></p> <p>投入物(2.2kg/h)→ロータリキルン→ 二次燃焼炉→BF→活性炭→スクラバー→ 排ガス</p> <p>一次燃焼 840℃ 二次燃焼炉 900℃、3秒</p>	<p>都市ごみ廃棄物と DeBDE、TBBPA、HBCDs 分解試験を5つの条件で実施</p> <p>① ベースライン試験:BFRなしで都市ごみ廃棄物を燃焼 ② TBBPA(1%)と都市ごみ廃棄物を燃焼 ③ HBCD(1%)と都市ごみ廃棄物を燃焼 ④ TBBPA,HBCDs,DeBDE(1%毎)と都市ごみ廃棄物を燃焼 ⑤ TBBPA,HBCDs,DeBDE(1%毎)と都市ごみ廃棄物を650℃で燃焼</p>	<ul style="list-style-type: none"> BFR及び臭素系ダイオキシン類の分解率は99.99%以上。 塩素化ダイオキシン類とモノ臭素化塩素化ダイオキシン類は、キルン出口で生成したが、最終排ガスでは、①と②以外は、99%以上分解していた。

表 28 臭素系ダイオキシン類の排ガス処理設備における挙動について(2/4)

文献	プラント	処理設備	試験内容	結果概要																																																																						
Takigamiら (2014) [33]	国立環境研究所の産業廃棄物焼却炉試験プラント	<p><排ガス処理フロー></p> <p>投入物(2.2kg/h)→ロータリキルン→二次燃焼炉→BF→活性炭→スクラバー→排ガス</p> <p>一次燃焼 840℃ 二次燃焼炉 900℃、3秒</p>	<p>HBCD 含有模擬廃棄物ペレット燃焼試験(3条件)</p> <p>① ベースライン試験:都市ごみから不燃物を除いた RDF</p> <p>② EPS 添加試験:HBCD 含有 EPS を RDF に重量比約 3.1%加えた模擬廃棄物</p> <p>③ XPS 添加試験:HBCD 含有 XPS を RDF に重量比約 3.1%加えた模擬廃棄物</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・HBCD の分解率は、99.9999%以上を達成し、バーゼル条約技術ガイドラインの分解率 99.999%以上をクリア。 ・臭素系ダイオキシン類は、定量下限付近の濃度レベルで、分解率は十分に議論できないが、総じて濃度は低い。 																																																																						
Kajiwaraら (2017) [34]	産業廃棄物焼却炉の実炉	<p>産業廃棄物焼却炉設備</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>炉方式</th> <th>処理設備</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>ロータリキルン</td> <td>乾式+2段 BF</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>ロータリキルン</td> <td>湿式+EP</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>ロータリキルン</td> <td>乾式+湿式+BF</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>ロータリキルン</td> <td>湿式+EP</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>ロータリキルン</td> <td>湿式+EP</td> </tr> <tr> <td>F</td> <td>キルンストーカ</td> <td>乾式+BF</td> </tr> <tr> <td>G</td> <td>ストーカ</td> <td>半乾式+BF</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>流動床</td> <td>乾式+2段 BF</td> </tr> <tr> <td>I</td> <td>ガス化熔融</td> <td>湿式+ガス改質</td> </tr> </tbody> </table>		炉方式	処理設備	A	ロータリキルン	乾式+2段 BF	B	ロータリキルン	湿式+EP	C	ロータリキルン	乾式+湿式+BF	D	ロータリキルン	湿式+EP	E	ロータリキルン	湿式+EP	F	キルンストーカ	乾式+BF	G	ストーカ	半乾式+BF	H	流動床	乾式+2段 BF	I	ガス化熔融	湿式+ガス改質	<p>産業廃棄物焼却炉による HBCD 含有 XPS 混焼試験</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>混焼率(%)</th> <th>処理能力(t/日)</th> <th>燃焼温度(℃)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>3</td> <td>350</td> <td>960</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>2.2</td> <td>120</td> <td>950</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>2.1</td> <td>200</td> <td>1,090</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>3</td> <td>150</td> <td>1,170</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>0.39</td> <td>130</td> <td>1,150</td> </tr> <tr> <td>F</td> <td>0.34</td> <td>70</td> <td>900</td> </tr> <tr> <td>G</td> <td>3.2</td> <td>120</td> <td>900</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>3.3</td> <td>80</td> <td>880</td> </tr> <tr> <td>I</td> <td>2.3</td> <td>150</td> <td>1,210</td> </tr> </tbody> </table>		混焼率(%)	処理能力(t/日)	燃焼温度(℃)	A	3	350	960	B	2.2	120	950	C	2.1	200	1,090	D	3	150	1,170	E	0.39	130	1,150	F	0.34	70	900	G	3.2	120	900	H	3.3	80	880	I	2.3	150	1,210	<ul style="list-style-type: none"> ・HBCD の分解率は全ての施設で 99.999%以上を達成。 ・臭素系ダイオキシン類は 9 施設のうち 2 施設検出されたが、ベースライン試験の方の濃度が高く、産業廃棄物焼却炉における HBCD 分解による臭素系ダイオキシン類の発生は無視できるレベル。
	炉方式	処理設備																																																																								
A	ロータリキルン	乾式+2段 BF																																																																								
B	ロータリキルン	湿式+EP																																																																								
C	ロータリキルン	乾式+湿式+BF																																																																								
D	ロータリキルン	湿式+EP																																																																								
E	ロータリキルン	湿式+EP																																																																								
F	キルンストーカ	乾式+BF																																																																								
G	ストーカ	半乾式+BF																																																																								
H	流動床	乾式+2段 BF																																																																								
I	ガス化熔融	湿式+ガス改質																																																																								
	混焼率(%)	処理能力(t/日)	燃焼温度(℃)																																																																							
A	3	350	960																																																																							
B	2.2	120	950																																																																							
C	2.1	200	1,090																																																																							
D	3	150	1,170																																																																							
E	0.39	130	1,150																																																																							
F	0.34	70	900																																																																							
G	3.2	120	900																																																																							
H	3.3	80	880																																																																							
I	2.3	150	1,210																																																																							

表 28 臭素系ダイオキシン類の排ガス処理設備における挙動について(3/4)

文献	プラント	処理設備	試験内容	結果概要
梶原ら (2019) [35]	産業廃棄物 焼却炉の実 炉	<p><排ガス処理フロー></p> <p>キルン炉→燃焼室→二次燃焼炉→廃熱ボ イラ→バグフィルタ→煙突</p> <p><排ガス平均温度></p> <p>キルン入口 616℃、キルン出口 1,082℃、 二次燃焼炉出口 850℃、廃熱ボイラ出口 352℃、バグフィルタ入口 175℃、最終排ガ ス 185℃</p>	<p>ASR 再資源化施設のキルンストーカ炉 (2.5t/h)による ASR 燃焼試験</p> <p>ASR 燃焼試験 2.5 t/h</p> <p>ASR PBDEs 濃度 290 mg/kg</p> <p>ASR HBCDs 濃度 13 mg/kg</p> <p>4~5 時間前から ASR 専焼させ、一定時 間安定燃焼を確認後、工程別排ガス、主 灰、飛灰を採取</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 排ガス処理後の PBDEs 分解率は 99.999%とな り、バーゼル条約技術ガイドラインの分解処理目 安レベル(>99.999%)を満足。 ・ 塩素化ダイオキシン類は一時燃焼過程で非意図 的生成が認められたが、最終排ガスは 0.023 ng-TEQ/m³、主灰は 0.026 ng-TEQ/g、飛灰は 0.37 ng-TEQ/g の濃度であり、全て基準内。 ・ PBDD/Fs についても速やかに分解され、非意 図的生成は認められなかった。
鈴木ら (2020) [36]	非鉄金属精 錬施設	<p><排ガス処理フロー></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 有価金属リサイクル施設 <p>キルン熔融炉(1,200℃)→二次燃焼室 (900℃)→急冷塔(200℃)→バグフィルタ →触媒塔→スクラバー→煙突</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 銅精錬施設 <p>銅熔融炉→精製炉→硫酸工場→煙突 精製炉→サイクロン→バグフィルタ→煙突</p> <p><排水処理施設></p> <p>原水シクナー→1次中和→1次シクナー →2次中和→2次シクナー→3次中和→3 次シクナー→逆中和→放流</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 有価金属リサイクル施設 <p>混合原料(廃電子基板 3,000~4,000 トン/ 月、ASR1,500 トン/月、廃家電 10 トン/月、 スラッジ 100 トン/月、銅滓 200 トン/月)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 銅熔錬施設 <p>調合鉱(銅精鉱 70,000 トン/月、廃電子基 板 4,000~5,000 トン/月、珪砂 10,000 トン /月、スラグメタル 4,000 トン/月)</p> <p>廃電子基板 PBDD/Fs 濃度 4.4 ng-TEQ/g 混合原料 PBDD/Fs 濃度 2.0 ng-TEQ/g 調合鉱 PBDD/Fs 濃度 0.0066 ng-TEQ/g</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 廃電子基板等の投入物に対して、PBDD/Fs 分 解率は>99.999%が得られており、最終排ガス や排水の PBDD/Fs 排出濃度は十分に低い濃 度レベルであったが、一部工程排水で 64 pg- TEQ/L の高濃度で検出しており、非意図的生成 している可能性を示唆。 ・ 排ガスバグフィルタ除去率: 82.7% (処理前 0.044ng-TEQ/m³→処理後 0.0076 ng-TEQ/ m³) ・ 排水シクナー除去率: >99.9% (処理前 64 pg- TEQ/L→処理後 0.0030 pg-TEQ/L)

表 28 臭素系ダイオキシン類の排ガス処理設備における挙動について(4/4)

文献	プラント	処理設備	試験内容	結果概要
Kajiwaraら (2021) [37]	産業廃棄物 焼却炉の実 炉(2炉)	<ul style="list-style-type: none"> ・プラント A(ロータリキルン炉) 焼却能力:200トン/日 ＜排ガス処理フロー＞ ロータリキルン炉(1,000℃)→2次 燃焼(900℃)→ボイラ→冷却塔→ (消石灰+活性炭)噴霧→バグフィル ター→湿式スクラバー→煙突 ・プラント B(ストーカ炉) 焼却能力:95トン/日 ＜排ガス処理フロー＞ ストーカ炉(1,100℃)→2次燃焼 (900℃)→ガスエアヒーター→冷却塔 →(消石灰+活性炭)噴霧→バグフィ ルター→煙突 	<p>産業廃棄物焼却炉で通常廃棄物に DeBDE 廃棄物 を 3%程度混焼した試験を実施し、通常廃棄物のみ を焼却したベースライン試験と比較</p> <ul style="list-style-type: none"> ・DeBDE 廃棄物 <p>プラント A TVハウジング DeBDE 濃度:5.9 % 供給量:約 1,500 kg</p> <p>プラント B TVハウジング DeBDE 濃度:4.9% 供給量:約 400 kg</p> <ul style="list-style-type: none"> ・焼却条件 <p>プラント A 燃焼温度:1,000℃ 通常廃棄物供給速度:7,490 kg/h DeBDE 廃棄物供給速度:245 kg/h DeBDE 廃棄物混焼率 3.2%</p> <p>プラント B 燃焼温度:1,100℃ 通常廃棄物供給速度:1,670 kg/h DeBDE 廃棄物供給速度:63 kg/h DeBDE 廃棄物混焼率:3.6%</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ DeBDE 混焼試験の PBDEs 分解 率は、プラント A で 99.999945%、プ ラント B で 99.999976%であり、バ ーゼル条約技術ガイドラインの分解 処理目安レベル(>99.999%)を十 分に満足 ・ 排ガス中の HBr または Br₂ は、消 石灰に吸収され、CaBr₂ として飛灰 に移行していることを示唆 ・ 混焼試験中の排ガスや飛灰中の PBDD/Fs 濃度は十分に低く、 DeBDE 廃棄物の混焼による PBDD/F 排出は無視できるレベル ・ 分解されずに残った DeBDE は底 灰に排出 ・ ベースライン試験と比較して、混焼 試験では、シーリング水や底灰中の PBDD/Fs 濃度が高い傾向あり

4.2 臭素系ダイオキシン類の水系への排出抑制対策技術について

臭素系ダイオキシン類の水系への排出抑制対策を表 29 に示す。

表 29 の物理化学的排水処理技術の中で、実態調査のデータから見ると、一番効果的な処理方法と考えられるのは、凝集沈殿処理である。それに加えて、単独の処理効果は不明だが、加圧浮上処理も有効な処理方法であると思われる。生物処理に関しては、一般的な下水道終末処理場に流入する排水濃度レベルでは十分な効果が得られているが、流入する排水中の PBDD/Fs 濃度が 1,000 pg-TEQ/L を超え、かつその排水量が多いと、生物処理には限界があるため、追加の物理化学処理が必要になるとと思われる。

これまでの排出実態調査結果から、臭素系ダイオキシン類の排出は、塩素化ダイオキシン類と比較して、水系への負荷が大きく、難燃繊維加工施設や家電リサイクル施設では、塩素化ダイオキシン類の排水基準(10 pg-TEQ/L)を上回る排出濃度で検出されている。

水系への排出抑制対策として、調査実例をふまえながら、有効だと考えられる排水処理対策について述べる。

2017 年度調査では、難燃繊維加工施設の排水処理工程別に調査した。排水処理フローを図 2 に示す。なお本調査は、2018 年 4 月からの化審法による DeBDE 使用規制前の過渡期であり、DeBDE の使用を抑え、代替物質である DBDPE やリン系難燃剤などに移行時期中の調査である。

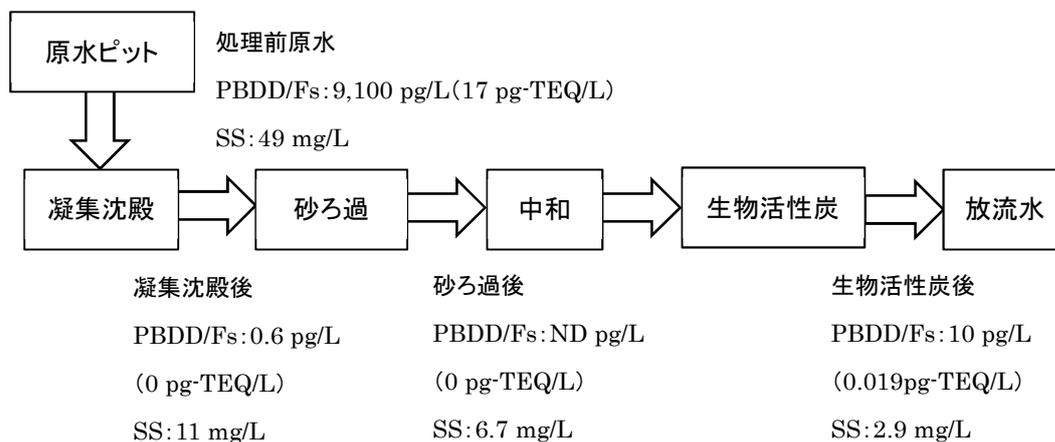


図 2 難燃繊維加工施設の排水処理フロー

排水処理施設における全体の除去率は、PBDD/Fs 実測濃度では、除去率 99.9%、毒性等量相当値 (ND=0) では、99.9%、SS 濃度では、94%、PBDEs 実測濃度では、除去率 99.8%、DBDPE 実測濃度では、除去率 99.7%であった。

処理工程別にみると、最初の凝集沈殿処理により、排水中の SS 成分に吸着して存在して

いる PBDD/Fs 等が凝集沈殿により汚泥に移行し、汚泥を分離した排水では、PBDD/Fs 実測濃度で除去率 99.9%、PBDEs 実測濃度で除去率 98.2%、DBDPE 実測濃度で除去率 96.8%、SS 濃度で除去率 77.6%であった。凝集沈殿後の砂ろ過処理では、排水中の SS 成分はさらに 39.1%除去され、さらに、PBDEs 実測濃度で除去率 30.2%、DBDPE 実測濃度で除去率 34.1%であり、PBDD/Fs 実測濃度では 0.6pg/L から ND に減少した。最後の生物活性炭吸着処理では、PBDEs 実測濃度で除去率 82.5%、DBDPE 実測濃度で除去率 87.8%であり、PBDD/Fs 実測濃度では ND から 10 pg/L に増加した。

PBDD/Fs では、凝集沈殿処理で 99.9%以上減少しており、その後の砂ろ過処理、生物活性炭処理で明確な効果は計算できなかったが、PBDEs や DBDPE では、砂ろ過処理で 30.2%と 34.1%、生物活性炭処理で 82.5%と 87.8%減少し、十分に効果があった。ただ、PBDD/Fs は生物活性炭処理後に濃度が増加しており、生物活性炭から PBDD/Fs が溶出している可能性が示唆され、適切な活性炭の維持管理が必要だと思われる。

また、本調査では排水処理工程で除去された汚泥も調査しており、汚泥はセメント製造施設で処分されていた。汚泥はセメント製造施設に搬出する前に、約 160~180℃で乾燥しており、その乾燥前後の汚泥を調査したが、乾燥後で PBDD/Fs 濃度が増加した。この要因は、汚泥中の DeBDE、その分解物などが前駆物質となり PBDD/Fs が生成した可能性が示唆される。汚泥の処理工程は熱を加える場合注意を要するが、汚泥を処理しているセメント製造施設や産業廃棄物焼却炉では、排ガスの燃焼温度が 800℃以上の高温により分解されていることが過去の調査データから確認されている。

さらに、2018 年度調査では、管理型産業廃棄物最終処分場浸出液処理設備の排水処理工程別に調査をした。排水処理フローを図 3 に示す。

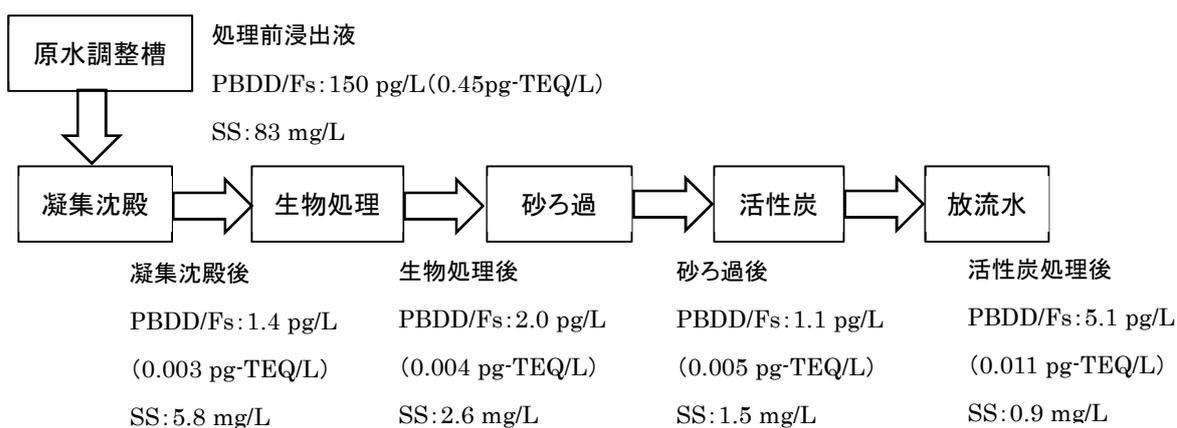


図 3 最終処分場浸出液処理設備の排水処理フロー

浸出液処理設備における全体の除去率は、PBDD/Fs 実測濃度では、除去率 96.6 %、毒

性等量相当値 (ND=0) では、97.6%、SS 濃度では、98.9%、PBDEs 実測濃度では、除去率 91.5 %であった。

処理工程別にみると、最初の凝集沈殿処理により、浸出液中の SS 成分に吸着して存在している PBDD/Fs 等が凝集沈殿により汚泥に移行し、汚泥を分離した排水では、PBDD/Fs 実測濃度で 99%、PBDEs 実測濃度で 97%、SS 濃度で 87%の除去率であった。凝集沈殿後の生物処理では、排水中の SS 成分はさらに 55%除去されたが、反対に PBDD/Fs 実測濃度で 43%、PBDEs 実測濃度で 596%増加した。次の砂ろ過工程では、再びろ過処理により、PBDD/Fs 実測濃度で 45%、PBDEs 実測濃度で 70%の除去率であった。最後の活性炭吸着処理では、PBDEs 実測濃度で 364%、PBDEs 実測濃度で 75%増加した。

管理型最終処分場の浸出液処理設備の排水処理は、一般的な排水処理と比較して、高度処理設備を有している。これらの処理工程における排水中の PBDD/Fs 濃度は、最初の凝集沈殿処理により 99%以上の除去率により除去され、凝集沈殿処理により分離した脱水汚泥に移行していた。また、凝集沈殿処理とセットで組み込まれやすい砂ろ過処理でも除去されていた。前工程より PBDD/Fs 濃度が増加した工程の詳細な要因は不明だが、生物処理の場合、PBDD/Fs が吸着している汚泥の適切な管理、活性炭処理の場合、PBDD/Fs が吸着している活性炭の維持管理が必要だと思われる。

次にこれまでの実態調査により得られた主な排水処理工程別の PBDD/Fs 実測濃度の除去率を表 30 に示す。処理工程の除去率は、排水処理前後の排水を採取しているときのみ算出し、ただし、ND のデータは除外した。除去率が 99%以上得られている工程に着目した。除去率 99%以上であれば、原水中の PBDD/Fs 濃度が 1,000 pg-TEQ/L を超える高濃度事例であっても、塩素化ダイオキシン類の排出基準値 (10 pg-TEQ/L) 以下にすることが可能である。

表 30 を見ると、99%以上除去率が得られている処理工程は、凝集沈殿処理、活性汚泥処理、活性汚泥→凝集沈殿→加圧浮上処理、活性汚泥→加圧浮上処理、凝集沈殿→砂ろ過→生物活性炭の 5 つである。生物処理 (活性汚泥処理) のみの場合、除去率の差が見られた。この要因は、製造工程がバッチ処理のための流入する排水濃度の変動や、高濃度排水の処理によって活性汚泥中の PBDD/Fs 濃度が高くなっていることが考えられる。

難燃繊維加工施設では、かつて DeBDE を使用した施設の排水であり、排水処理後でも、PBDD/Fs 毒性等量相当値で、塩素化ダイオキシン類の排水基準 10 pg-TEQ/L を上回る濃度レベルで検出されていた。しかし、2018 年 4 月から化審法により DeBDE 製造使用禁止となった。

2019 年度の過去 DeBDE 使用していた難燃繊維加工施設の未処理排水やそれが流入する下水道処理場の排水調査では、前回調査よりも大幅に排水や脱水汚泥中の PBDD/Fs 濃度が低減し、排水中の PBDD/Fs 毒性等量相当値は塩素化ダイオキシン類の排水基準を下回っており、脱水汚泥中の PBDD/Fs 毒性等量相当値も、塩素化ダイオキシン類の特別

管理産業廃棄物の判定基準を下回っていた(表 31)。

2020年度の過去 DeBDE を使用していた難燃繊維加工施設の排水処理施設(加圧浮上処理+活性汚泥処理)の調査では、前回調査と比較すると、排水中の PBDD/Fs 濃度が低減し、排水中の PBDD/Fs 毒性等量相当値は塩素化ダイオキシン類の排水基準を下回っていたが、返送汚泥中に高濃度の PBDEs や PBDD/Fs が検出されており、活性汚泥により処理水中の PBDD/Fs 濃度に影響を及ぼしていることが示唆された(表 31)。

ゆえに、臭素系ダイオキシン類の水への排出抑制対策は、水中では SS に吸着して存在している臭素系ダイオキシン類を排水処理により SS を除去して、固液分離して臭素系ダイオキシン類を汚泥に移行させることが重要である。実態調査から、SS 除去方法として、凝集沈殿処理、加圧浮上処理、活性汚泥法の除去が有効な処理方法と示唆された。しかし、SS が低くても PBDD/Fs 濃度が高いこと、凝集沈殿処理は比重が軽い微小な SS に対して凝集効果が小さいこと、活性汚泥法のみでは流入原水の PBDD/Fs 濃度が高濃度で排水量が多い場合の除去率のバラつきがあることなどの課題もある。これらの排水処理で、排水中の PBDD/Fs 濃度が十分に処理できない場合、PBDD/Fs が吸着している微小の粒子を含む SS を除去する方法として、砂ろ過処理や活性炭処理などの高度処理を組み合わせることが効果的と考えられた。

表 29 臭素系ダイオキシン類の水系への排出抑制対策技術(1/3)

低減技術	技術概要	過去調査データ						効果及び課題	
		種類	調査施設名	PBDD/Fs 濃度 (pg-TEQ/L)		SS 濃度 (mg/L)			排水処理
処理前	処理後			処理前	処理後				
凝集沈殿処理 (排水、汚泥)	・ 0.001~1μm の微粒子を、粒子表面の荷電中和により凝集フロック化し、水からSS分を除去する。SS には塩素化ダイオキシン類が吸着している。	難燃繊維	H25Fy D	230	2.0	730	10	活性汚泥→凝集沈殿→加圧浮上	<ul style="list-style-type: none"> ・ 難燃繊維加工施設では、生物処理のみと比較して、凝集沈殿処理の効果が大きい(表 30)。 ・ 最終処分場水処理施設では、最初の凝集沈殿の効果が大きい(表 30)。 ・ 比重が軽い SS に対しては、凝集効果は小さい。
			H27Fy A	37,000	36	690	5.1	加圧浮上→活性汚泥	
加圧浮上処理 (排水、汚泥)	・ 水中に空気による微細な気泡を大量に発生させ、気泡の浮力により、水からSS分を除去する。	難燃繊維	H27Fy B	48	0.34	72	1.0	凝集沈殿→砂ろ過→生物活性炭	<ul style="list-style-type: none"> ・ 難燃繊維加工施設では、凝集沈殿に加え、加圧浮上処理をしている施設では、効果が大きい(表 30)。
			H29Fy A	17	0.019	49	2.9	凝集沈殿→砂ろ過→生物活性炭	
砂ろ過処理 (排水、汚泥)	・ 一般的には凝集沈殿の後段に設置され、凝集沈殿後の水中に含まれる微細なSS成分の除去をする。	難燃繊維		17	0	49	11	凝集沈殿のみ	<ul style="list-style-type: none"> ・ 難燃繊維加工施設及び最終処分場水処理施設では、砂ろ過前後で効果あり(表 30)。 ・ 比重が軽く粒子径の小さい SS に対しては、ろ過効果が小さい。
				0	0	11	6.7	砂ろ過のみ	
				0	0.019	6.7	2.9	生物活性炭のみ	
			R2Fy A	180	10	150	9.0	加圧浮上→活性汚泥	
活性炭処理 (排水)	・ 高度処理として、後工程に設置されることが多い。一般的に水溶解度が小さいほど活性炭に吸着されやすいため、溶解性の塩素化ダイオキシン類を除去する。	最終処分場	H30Fy A	0.45	0.011	83	0.9	凝集沈殿→生物処理→砂ろ過→活性炭	<ul style="list-style-type: none"> ・ 難燃繊維加工施設では、凝集沈殿+砂ろ過後の活性炭前で濃度が低減しており、単独での効果は不明。 ・ 最終処分場処理施設では、凝集沈殿+生物処理+砂ろ過後の活性炭処理前後で濃度が逆転し、詳細は不明。
				0.45	0.003	83	5.8	凝集沈殿のみ	
				0.003	0.004	5.8	2.6	生物処理のみ	
				0.004	0.005	2.6	1.5	砂ろ過のみ	
				0.005	0.011	1.5	0.9	活性炭のみ	

表 29 臭素系ダイオキシン類の水系への排出抑制対策技術(2/3)

低減技術	技術概要	過去調査データ						効果及び課題
生物処理 (活性汚泥、脱窒) (排水、汚泥)	・多数の好気性微生物や有機・無機性の粒子などからなるゼラチン状のフロックと排水を接触させることによって、排水中に含まれる有機物を吸着して酸化分解させる。生物処理後、排水と汚泥を固液分離し、水中の塩素化ダイオキシン類は汚泥側に吸着移行する。	種類	調査施設名	PBDD/Fs 濃度 (pg-TEQ/L)		SS 濃度 (mg/L)		排水処理
				処理前	処理後	処理前	処理後	
		難燃繊維	H15Fy B-1	6.6	3.6	28	53	活性汚泥法
		下水	H16Fy B-1	14	0	110	3.0	活性汚泥法
			H16Fy B-2	0.25	0	130	2.4	活性汚泥法
			H16Fy B-3	63	2.2	65	2.6	活性汚泥法
		難燃繊維	H17Fy B-2	250	290	8.3	24	活性汚泥法
			H17Fy B-3	7.2	26	56	120	活性汚泥法
			H18Fy B-1	3.7	0.37	43	20	活性汚泥法
			H18Fy B-1	8.1	1.7	32	26	活性汚泥法
			H18Fy B-3	1,300	16	110	39	活性汚泥法
			H18Fy B-3	150	19	55	40	活性汚泥法
			H19Fy B-1	1.3	0.21	9	11	活性汚泥法
			H19Fy B-1	6.6	0.15	5	8	活性汚泥法
		H19Fy B-1	1.3	0.57	9	42	活性汚泥法	
H19Fy B-1	6.6	0.43	5	25	活性汚泥法			

- ・ 難燃繊維加工施設及び下水処理終末処理施設では、生物処理のみでは、高濃度の場合、除去されていない施設があり(表 30)。
- ・ 一般の下水道終末処理施設では、生物処理のみで、効果を示すデータあり(表 30)。
- ・ 最終処分場水処理施設では、凝集沈殿で濃度が低減されているため、生物処理のみの場合は、効果は不明。

表 29 臭素系ダイオキシン類の水系への排出抑制対策技術(3/3)

低減技術	技術概要	過去調査データ						効果及び課題
生物処理 (活性汚泥、脱窒) (排水、汚泥)	・多数の好気性微生物や有機・無機性の粒子などからなるゼラチン状のフロックと排水を接触させることによって、排水中に含まれる有機物を吸着して酸化分解させる。生物処理後、排水と汚泥を固液分離し、水中の塩素化ダイオキシン類は汚泥側に吸着移行する。	種類	調査施設名	PBDD/Fs 濃度 (pg-TEQ/L)		SS 濃度 (mg/L)		排水処理
				処理前	処理後	処理前	処理後	
		難燃繊維	H19Fy B-2	63	48	17	17	活性汚泥法
			H19Fy B-2	31	62	21	18	
			H19Fy B-3	43	26	18	21	
			H19Fy B-3	25	23	12	23	
		下水	H26Fy A	0.31	0.0065	78	2.3	活性汚泥法
			H26Fy B	0.14	0.034	180	3.8	
			H26Fy C	0.78	0.011	78	2.4	
			H26Fy D	200	3.2	120	1.8	
			H26Fy E	0.39	0.0043	120	1.2	
			H26Fy F	0.12	0.098	450	2.0	
下水	R1Fy A	1.3	0.19	50	1.6	活性汚泥法		

- ・ 難燃繊維加工施設及び下水処理終末処理施設では、生物処理のみでは、高濃度の場合、除去されていない施設があり(表 30)。
- ・ 一般の下水道終末処理施設では、生物処理のみで、効果を示すデータあり(表 30)。
- ・ 最終処分場水処理施設では、凝集沈殿で濃度が低減されているため、生物処理のみの場合は、効果は不明。

表 30 主な排水処理工程別の PBDD/Fs 実測濃度の除去率

処理工程	PBDD/Fs 実測濃度除去率(%)	調査施設
凝集沈殿処理のみ	9,100→0.6(99.9 %減)	難燃繊維加工(2017Fy、A)
	150→1.4(99.1 %減)	最終処分場(2018Fy、A)
生物処理 (活性汚泥処理) のみ	2,000→320(84 %減)	難燃繊維加工(2003Fy、B-1)
	95,000→85,000(11 %減)	難燃繊維加工(2005Fy、B-2)
	3,900→10,000(260 %増)	難燃繊維加工(2005Fy、B-3)
	400→95(76 %減)、2,000→1,100(45 %減)	難燃繊維加工(2006Fy、B-1)
	270,000→4,300(98 %減)、25,000→4,700(81 %減)	難燃繊維加工(2006Fy、B-3)
	560→91(84 %減)、560→280(50 %減)	難燃繊維加工(2007Fy、B-1)
	1,400→18(98.7 %減)、1,400→110(92 %減)	難燃繊維加工(2007Fy、B-1)
	28,000→35,000(125 %増)、37,000→37,000(0 %)	難燃繊維加工(2007Fy、B-2)
	19,000→13,000(32 %減)、14,000→12,000(14 %減)	難燃繊維加工(2007Fy、B-3)
	79,000→4,400(94 %減)	難燃繊維加工(2013Fy、A)
	13,000→1,400(89 %減)	下水処理(2005Fy、B-3)
	170→1.1(99.3 %減)	下水処理(2014Fy、A)
	44→3.4(92 %減)	下水処理(2014Fy、B)
	92→6.3(93 %減)	下水処理(2014Fy、C)
	170,000→1,200(99.3 %減)	下水処理(2014Fy、D)
	77→1.4(98 %減)	下水処理(2014Fy、E)
	58→4.9(92 %減)	下水処理(2014Fy、F)
	360→190(47 %減)	下水処理(2019Fy、A)
1.4→2.0(142 %増)	最終処分場(2018Fy、A)	
砂ろ過処理のみ	2.0→1.1(45 %減)	最終処分場(2018Fy、A)
活性炭処理のみ	1.1→5.1(464 %増)	最終処分場(2018Fy、A)
活性汚泥→凝集沈殿→加圧浮上	360,000→1,400(99.6 %減)	難燃繊維加工(2013Fy、D)
加圧浮上→活性汚泥	5,600,000→12,000(99.8 %減)	難燃繊維加工(2015Fy、A)
	230,000→4,400(98.1 %減)	難燃繊維加工(2020Fy、A)
凝集沈殿→砂ろ過→生物活性炭	29,000→270(99.1 %減)	難燃繊維加工(2015Fy、B)
	9,100→10(99.9 %減)	難燃繊維加工(2017Fy、A)
凝集沈殿→生物処理→砂ろ過→活性炭	150→5.1(96 %減)	最終処分場(2018Fy、A)

表 31 排水処理施設における汚泥調査結果

調査年度	施設名		試料名	PBDD/Fs		PBDEs	HBCDs	排水処理法	汚泥処理方法	使用 BFRs 等
				実測濃度	毒性等量相当値	実測濃度	実測濃度			
				pg/L	pg-TEQ/L	ng/L	ng/L			
2006Fy (H18Fy)	難燃繊維加工	B-1	返送汚泥	34,000	210	94,000	未測定	活性汚泥処理	余剰汚泥として、脱水汚泥で抜き、脱水汚泥は産廃処理	HBCDs
				30,000	200	75,000	未測定			
				21,000	140	47,000	未測定			
				19,000	160	41,000	未測定			
2020Fy (R2Fy)	A	A	返送汚泥	1,200,000	2,700	5,900,000	未測定	活性汚泥処理	DBDPE	
				6,600,000	13,000	110,000,000	290	加圧浮上+活性汚泥処理		
調査年度	施設名		試料名	PBDD/Fs		PBDEs	HBCDs	排水処理法	汚泥処理方法	使用 BFRs 等
				実測濃度	毒性等量相当値	実測濃度	実測濃度			
				ng/g-dry	ng-TEQ/g-dry	ng/g-dry	ng/g-dry			
2004Fy (H16Fy)	下水処理	B-3	脱水汚泥	170	0.29	500,000	52,000	活性汚泥処理	汚泥焼却炉で焼却処理	DeBDE 未処理排水が流入
2014Fy (H26Fy)		D		560	7.4	670,000	23	活性汚泥処理		DeBDE 未処理排水が流入
2019Fy (R1Fy)		A		0.84	0.0021	16,000	9.6	活性汚泥処理		難燃繊維未処理排水が流入
2020Fy (R2Fy)		繊維		A	140	0.21	220,000	81		加圧浮上+活性汚泥処理

4.3 臭素系難燃剤含有製品及び再資源化工程における臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策

先述の通り、BFRs は、臭素系ダイオキシン類の生成に関する前駆体、あるいはその可能性が懸念される物質である。そのため、実態調査では、臭素系ダイオキシン類の他に、BFR の測定も実施してきた。調査対象施設には、BFR 取扱施設があり、施設からの BFR の排出が PBDD/Fs の排出に相関があるかどうか考察した。排ガス中の PBDD/Fs 濃度と PBDEs 濃度の相関を図 4 に、排水中の PBDD/Fs 濃度と PBDEs 濃度の相関を図 5 に示す。なお、図は排ガスと排水とも最終出口の濃度についての相関で、ND のデータは除外した。

図 4 と図 5 をみると、排ガスと排水ともに、PBDEs と良好な正の相関が認められた。検出される PBDEs の中で、DeBDE は約 8~9 割以上を占める主成分であり、PBDD/Fs の排出は、BFR の中でも DeBDE の寄与が大きいことが示唆された。DeBDE は国内では化審法により、2018 年 4 月から製造使用が禁止されており、製造工程における DeBDE 由来の PBDD/Fs の排出は減少してゆくことが予測される。

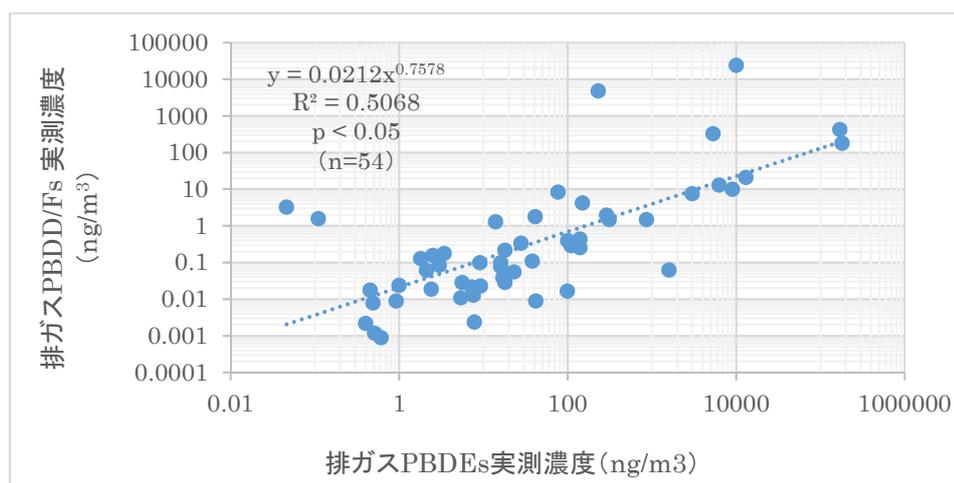


図 4 排ガス中の PBDEs 濃度と PBDD/Fs 濃度の相関

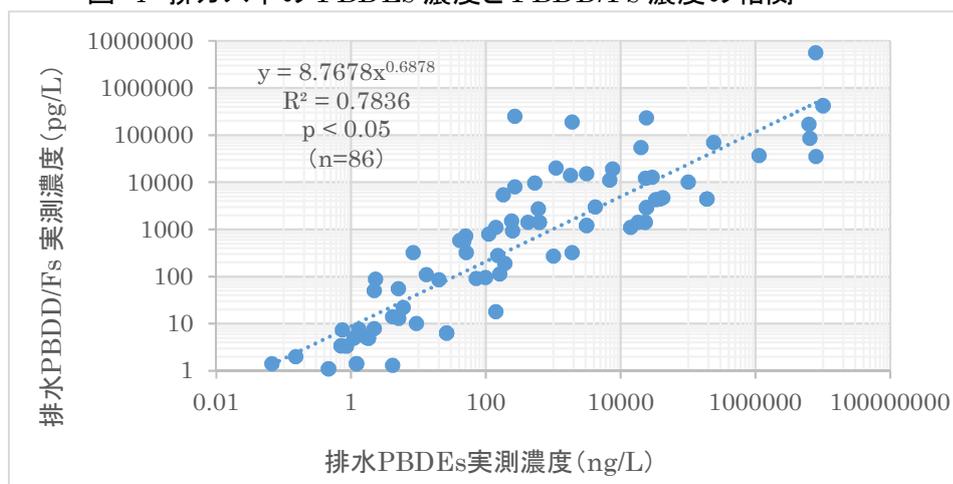


図 5 排水中の PBDEs 濃度と PBDD/Fs 濃度の相関

国内では、化審法により2014年5月にHBCDs、2018年4月にDeBDEの製造使用禁止となり、HBCDsやDeBDEの代替物質としては、現在、リン系難燃剤やDBDPE等のその他のBFRが使用されている。2020年度、DBDPEを使用した難燃プラスチック製造加工施設を調査したが、排ガスからPBDD/Fsが検出されており、DBDPEなどの他のBFRsでも熱分解したときPBDD/Fsの非意図的生成の可能性はあるので、BFRsと同時に熱を加える工程は注意が必要である。

今後は、HBCDs及びDeBDEが化審法により規制され、臭素系ダイオキシン類の排出は、過去のBFRs含有製品廃棄物のリサイクル施設での排出に移行していくことが考えられる。DeBDE含有製品として代表的なものは、ブラウン管TVのバックキャビネット、冷蔵庫・洗濯機の回転モータ部の電源Box、車両のシート、電線の被膜、防災カーテンなどがある。これらのうち、廃家電、廃自動車、廃電線などはそれぞれのリサイクル施設で再資源化処理が実施されている。また、BFRsの中でも一番需要量が多いのはTBBPAであり^[38]、主に電子基板の難燃化のために使用されている。廃電子基板は含有する有価の非鉄金属をマテリアルリサイクルするために、非鉄金属精錬所等のリサイクル施設で再資源化されている。廃電子基板中のTBBPAは熱分解するとPBPhsが生成し、それが前駆体となり、PBDD/Fsなどの臭素系ダイオキシン類が生成する。

これらのBFR含有廃棄物の再資源化状況を表32に示す。ASR、BFR含有製品、廃電子基板の産業廃棄物焼却炉等での焼却試験では、POPsのDeBDEやHBCDsの分解率はバーゼルガイドラインの99.999%以上を達成している試験もあり、排ガス中のPBDD/Fsの排出濃度は総じて低いことが確認されている^{[31], [32], [33], [34], [35], [36], [37]}。BFR含有廃棄物の再資源化での課題は、DeBDE含有廃プラスチックのマテリアルリサイクルである。

表 32 BFR 含有廃棄物の再資源化処理状況

種類	リサイクル施設	主なリサイクル手法	課題
廃家電	家電リサイクル	マテリアルリサイクル	DeBDE含有廃プラスチックのマテリアルリサイクル
廃自動車	ASRリサイクル	サーマルリサイクル	
廃電線	非鉄金属リサイクル	マテリアルリサイクル サーマルリサイクル	DeBDE含有廃プラスチックのマテリアルリサイクル
廃基板	非鉄金属精錬所	マテリアルリサイクル	
廃建築材	RPF製造施設 木材チップ工場	サーマルリサイクル マテリアルリサイクル	

また、海外の途上国では、日本を含む先進国から輸出された廃家電等を再資源化処理施設で野焼き処理することで、高濃度の臭素系ダイオキシン類が生成し、生態系や周辺環境への環境汚染が大きな社会問題となっている。国内では、廃家電等の未解体・未選別スクラップは雑品スクラップと呼ばれ、国内でもこれらにより土壌汚染などの環境汚染が懸念されているため、2018年10月、廃掃法やバーゼル法の改正により、これらの雑品スクラップの輸出規制が大幅に強化された^[39]。海外においても、2018年以降、中国をはじめ、東南アジア諸国等への雑品スクラップの輸入禁止の規制拡大が進んでいる^[40]。

2019年4~5月のバーゼル条約第14回締約国会議(COP14)で提案されているBFR含有廃棄物のLPC(Low POP Contents:低POP含有量)を表33に示す^{[41],[42]}。1,000 mg/kgという数値は、EU(欧州連合)のRoHS指令(電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての指令)と同じ数値である。

近年の研究では、DeBDEが1,000 mg/kg以下の身近な再生プラスチック製品(おもちゃ、ヘアアクセサリ、スマホホルダーなど)から高濃度のPBDD/Fsが検出されたと報告^[43]があり、今後の再生プラスチックの調査研究には注視していく必要がある。バーゼル条約下においてDeBDEのLPCがまだ決定していないことなどもあり、DeBDE含有廃プラスチックのリサイクルが行われている現状がある。リサイクル施設で分別破碎されたDeBDE含有廃プラスチックは、有価資源として売却され、再生プラスチック製品を製造する時に、再生プラスチック樹脂にDeBDE含有廃プラスチック樹脂が材料として混入し、再び製造加工され、市場にプラスチック製品として循環していると推察される。

表 33 バーゼル条約におけるBFR含有廃棄物のLPC状況(COP14)^[41]

POPs	LPC
HBCD	100 mg/kg 又は 1,000 mg/kg (暫定値)
Te, Pe, Hx, Hp-BDE	合計で 50 mg/kg 又は 1,000 mg/kg (暫定値)
Te, Pe, Hx, Hp, De-BDE	[合計で 50 mg/kg、500 mg/kg、1,000 mg/kg] (提案値)

BFR含有廃棄物の取扱・保管・設備等における臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策は、BFR含有廃棄物中のPBDEsとHBCDs含有部品を識別分離除去し、マテリアルリサイクルしないことが重要と考える。BFR部品を保管する際には、飛散しないように屋内の密閉容器に保管し、再資源化施設内の作業場における粉じん対策としては、集じん機や局所排気装置を設置し、作業時には防じんマスク等の保護具を着装して、人へ曝露しない環境にすることが重要である。

4.4 臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策に関する知見の整理

臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策の一つとして、臭素系ダイオキシン類と挙動を共にする粒子状物質の適切な除去と処理が必要であると考えます。この粒子状物質の除去の観点から、排ガス中のばいじん濃度、排水中の SS 濃度、建屋内空気の粉じん濃度との関係を考察した。また、BFR と同時に熱を加える工程では、工程温度と排ガス濃度、建屋内空気濃度との関係も考察した。

排ガス中の PBDD/Fs 濃度とばいじん濃度の挙動を考察するために、排ガス中の PBDD/Fs 濃度とばいじん濃度の相関を図 6 に示す。ただし、排ガス中のばいじん濃度が測定できなかった箇所、ばいじん濃度や PBDD/Fs 濃度が検出下限以下のデータは除外した。

図 6 を見ると、最終排ガス中のばいじん濃度はほとんど下限近辺の 0.001 g/m^3 のデータであり、排ガス中の PBDD/Fs 濃度も非常に低い濃度レベルであるので、排ガス中のばいじん濃度と PBDD/Fs 濃度の相関は認められなかった。

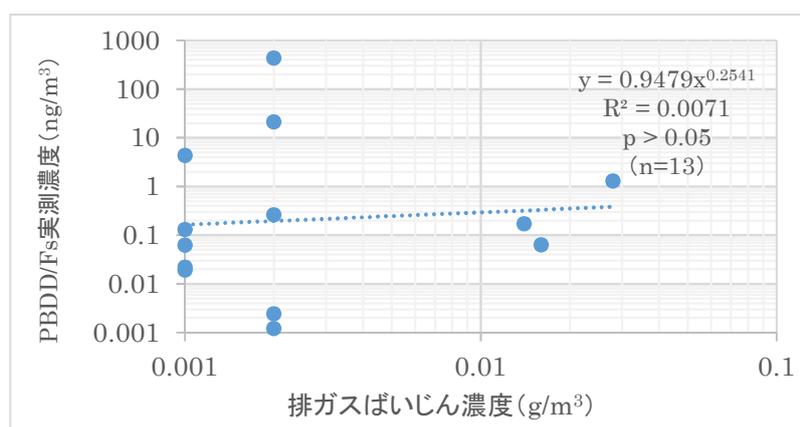


図 6 排ガス中の PBDD/Fs 濃度とばいじん濃度の相関

また、排ガスに関しては、PBDD/Fs の熱生成及び熱分解に一番大きく関与する因子は、排ガス中の燃焼温度だと考える。一般的に、塩素化ダイオキシン類は表 27 に示す通り、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度領域では生成しやすく、 800°C 以上では熱分解しやすい。

廃棄物焼却炉等の燃焼系において、排ガス燃焼温度と PBDD/Fs 濃度の相関を図 7 に、排ガス一酸化炭素濃度と PBDD/Fs 濃度の相関を図 8 に示す。PBDD/Fs 濃度は、全て排ガス処理後の最終出口のデータである。

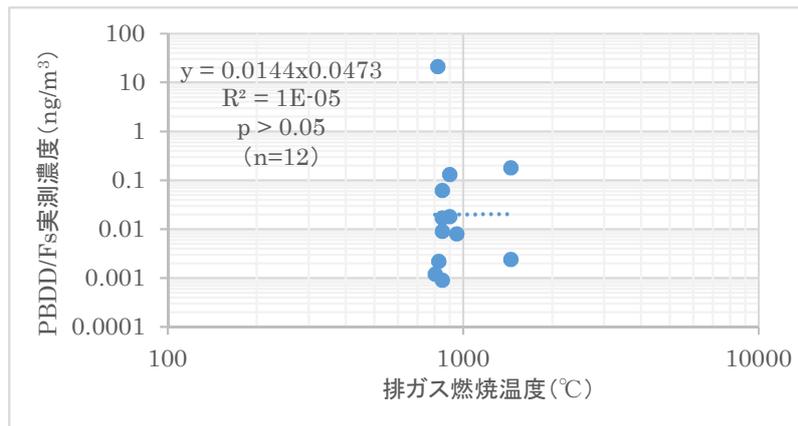


図 7 排ガス中の PBDD/Fs 濃度と燃焼温度の相関

図 7 を見ると、データ数が少なく 800°C 以下の温度域の測定データがないため深く考察はできないが、燃焼温度と最終排ガスの PBDD/Fs 濃度間に相関関係は認められなかった。

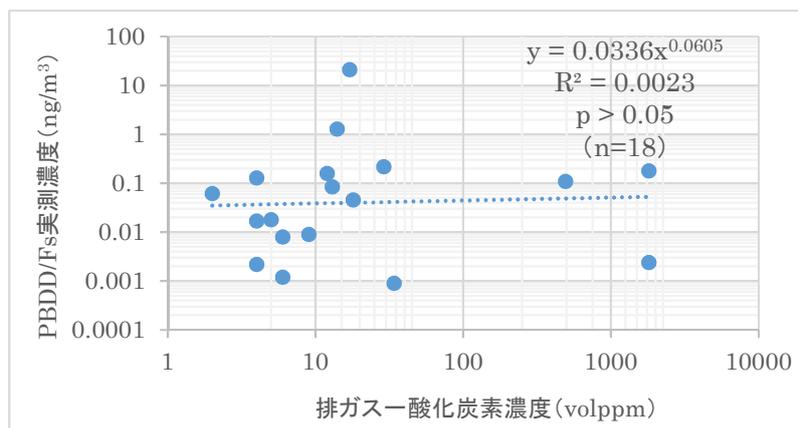


図 8 排ガス中の PBDD/Fs 濃度と一酸化炭素濃度の相関

排ガス中の一酸化炭素濃度は、完全燃焼の指標であり、一酸化炭素濃度が高いと燃焼状態が悪く、塩素化ダイオキシン類が生成しやすい。図 8 を見ると、一酸化炭素濃度と最終排ガスの PBDD/Fs 濃度間に相関関係は認められなかった。

燃焼工程以外で熱工程がある工程は、BFR 製造後の乾燥工程、BFR とプラスチック樹脂を混ぜて難燃プラスチック製造する工程、難燃プラスチックの成型加工する工程、繊維に BFR を塗布する難燃繊維加工する工程等がある。これらの工程において、排ガスと建屋内空気を同時に採取した時の工程温度と PBDD/Fs 濃度のデータを表 34 に示す。また、それぞれの PBDD/Fs 濃度と工程温度との相関を図 9 と図 10 に示す。

表 34 熱工程における排ガスと建屋内空気を同時採取した PBDD/Fs 濃度と工程温度

	工程	工程温度 (°C)	排ガス (ng-TEQ/m ³)	建屋内空気 (pg-TEQ/m ³)
2004Fy A-1 難燃プラスチック	発泡工程	235	33	13
2004Fy A-6 難燃プラスチック	発泡工程	235	1.4	5.0
2013Fy B 難燃繊維加工	繊維含浸工程	91	0.019	0.51
2013Fy C 難燃繊維加工	バックング工程	86	0.0054	0.32
2013Fy D 難燃繊維加工	繊維含浸工程	134	0.0027	25
2020Fy B 難燃プラスチック	発泡工程	235	0.31	未測定

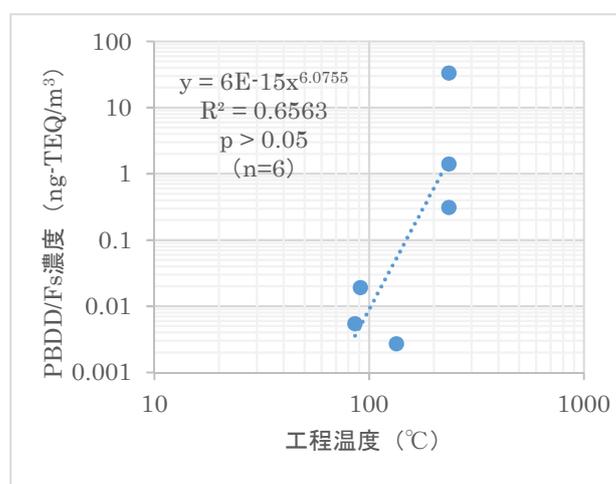


図 9 工程温度と排ガス PBDD/Fs 濃度の相関

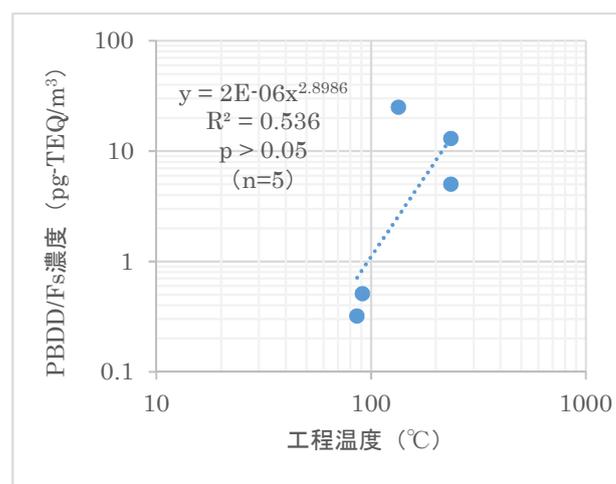


図 10 工程温度と建屋内空気 PBDD/Fs 濃度の相関

図 9 と図 10 を見ると、BFR と同時に熱をかけて製品を製造加工している工程では、データ数が少なく 300℃以上の高温域の測定データがないので深く考察はできないが、温度が高くなるに連れて、排ガスや建屋内空気の PBDD/Fs 濃度も高くなる傾向が見られた。BFR と同時に熱を加える難燃製品の製造加工工程でのデータ数が少ないことから、引き続き調査をして知見の収集が必要である。

次に排水中の PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の挙動を考察するために、表 29 のデータを用いて、排水処理前排水と SS 濃度との相関を図 11、排水処理後排水と SS 濃度との相関を図 12、排水処理後(活性汚泥処理のみ)と SS 濃度との相関を図 13 に示す。ただし、PBDD/Fs 濃度や SS 濃度が下限以下のデータは除外した。

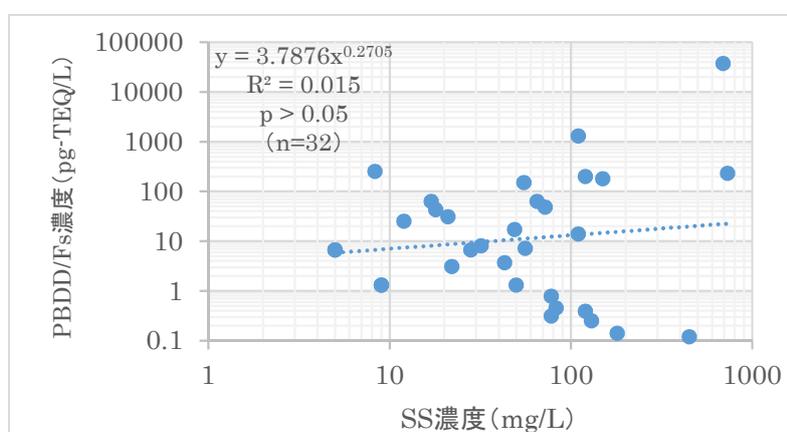


図 11 排水処理前排水 PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の相関

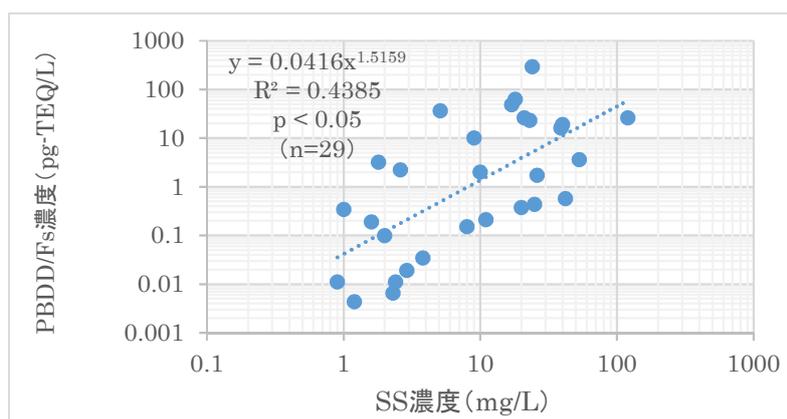


図 12 排水処理後排水 PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の相関

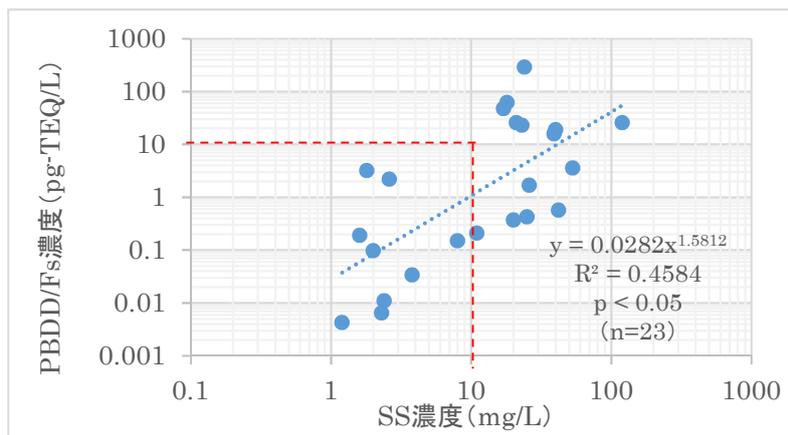


図 13 排水処理後排水(活性汚泥処理のみ)PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の相関

図 11 の排水処理前で排水中の PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の相関が認められない要因として、BFR を使用した工程水の水量や水質が安定していないことや、BFR を使用していない他の排水が流入していることなどが考えられる。図 12 の排水処理後の排水中の PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の間には正の相関が見られた。これは排水処理で一定の滞留時間があり、工程水と比較して水質が安定になり、SS との相関が上がったものと考えられる。図 13 の排水処理後排水 PBDD/Fs 濃度と SS 濃度の相関は、活性汚泥処理のみでは、正の相関が認められた。

さらに、排水処理工程毎の処理効果を考察するために、表 30 の中から抜き出した難燃繊維加工施設の処理工程別の PBDD/Fs 実測濃度除去率を表 35 に示す。

排水処理プロセスでは、表 30 の通り下水終末処理施設においては活性汚泥法の有効性が示唆された。しかし、DeBDE や HBCDs などの BFRs を使用している難燃繊維加工施設では、表 35 を見ると、生物処理のみの施設では、PBDD/Fs 除去率は 260%増～99%減と幅があった。この除去率の大きな変動の要因は、①バッチ式で難燃加工処理するとき、繊維への染料や BFRs の吸尽率が 50%程度であり、残りの 50%は水に排出されるので、工程水の排水量や DeBDE や HBCDs の量の変動すること、②難燃繊維加工施設では、生物処理の曝気槽に流入する前に、大きな流入調整槽がないため、流入水の水量や水質が不均一になりやすいこと、③高濃度の DeBDE や HBCDs の排水のため活性汚泥処理における沈殿槽から曝気槽への返送汚泥比が高いと活性汚泥に高濃度に濃縮されることが予測され、沈殿槽で汚泥の分離が悪いと、汚泥が SS 分として流出し、排水処理後の放流水が高くなっていることなどの要因が考えられるが、詳細は不明である。一方、生物処理に加えて、凝集沈殿処理、加圧浮上処理、砂ろ過処理、活性炭処理等の多段階の排水処理を加えた施設では、ほぼ 99%以上の PBDD/Fs 除去率が得られていた。

ゆえに、DeBDE や HBCDs などの BFRs の使用している施設において、生物処理のみでは排水中の PBDD/Fs 濃度が塩素化ダイオキシン類の排出基準値まで下がりきらない場合、

追加の物理化学的な排水処理が必要だと考える。

表 35 難燃繊維加工施設における処理工程毎のPBDD/Fs 実測濃度除去率

処理工程	PBDD/Fs 実測濃度 除去率(%)	調査施設	主な使用 BFR	
生物処理 (活性汚泥処理)のみ	2,000→320(84 %減)	2003Fy B-1	HBCDs	
	400→95(76 %減)、 2,000→1,100(45 %減)	2006Fy B-1		
	560→91(84 %減)、 560→280(50 %減)	2007Fy B-1		
	1,400→18(98.7 %減)、 1,400→110(92 %減)	2007Fy B-1		
	95,000→85,000(11 %減)	2005Fy B-2	DeBDE、 HBCDs	
	28,000→35,000(125 %増) 37,000→37,000(0 %)	2007Fy B-2		
	79,000→4,400(94 %減)	2013Fy A		
	270,000→4,300(98.4 %減) 25,000→4,700(81 %減)	2006Fy B-3	HBCDs	
	3,900→10,000(260 %増)	2005Fy B-3		
	19,000→13,000(32 %減) 14,000→12,000(14 %減)	2007Fy B-3		
	活性汚泥→凝集沈殿 →加圧浮上	360,000→1,400(99.6 %減)	2013Fy D	DeBDE
	加圧浮上→活性汚泥	5,600,000→12,000(99.8 %減)	2015Fy A	DeBDE
230,000→4,400(98.1 %減)		2020Fy A	DBDPE	
凝集沈殿→砂ろ過→ 生物活性炭	29,000→270(99.1 %減)	2015Fy B	DeBDE	
	9,100→10(99.9 %減)	2017Fy A	DBDPE	

さらに、建屋内空気中の PBDD/Fs 濃度と粉じん濃度の挙動を考察するために、家電リサイクル施設において、5 施設分の粉じん対策前後の表 27 のデータを用いて、建屋内空気中の PBDD/Fs 濃度と粉じん濃度の相関を図 14 に示す。この建屋内空気のデータは、廃家電としてブラウン管 TV 取扱作業場のデータである。

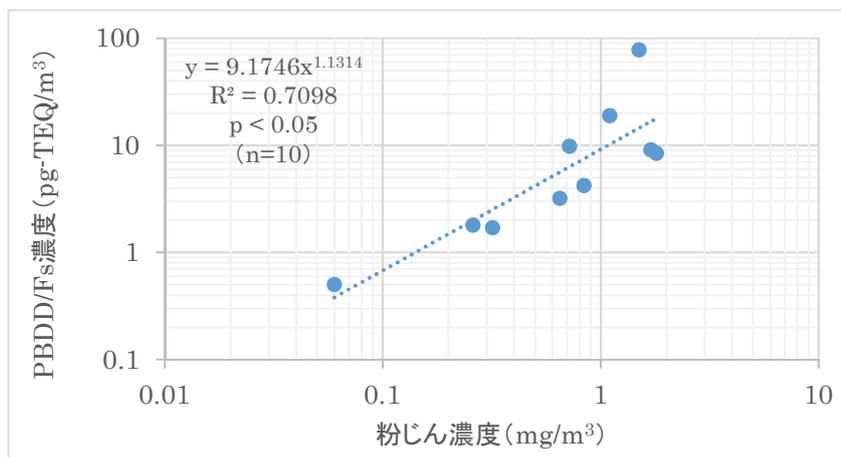


図 14 建屋内空気の PBDD/Fs 濃度と粉じん濃度の相関

図 14 を見ると、データ数は少ないが建屋内空気中の粉じん濃度と PBDD/Fs 濃度に正の相関が認められた。家電リサイクル施設の建屋内中の粉じん成分は、プラスチック微粒子、炭素粒子、土壌由来のシリカやアルミナ等で、いずれも PBDD/Fs との親和力が高いため、空気中の PBDD/Fs の多くは施設内で発生する粉じんに吸着していると考えられる。したがって、建屋内空気に関しては、作業により粉じんが発生する作業場では、破碎機や解体場に集じん機等を設置し、作業場での粉じん濃度を抑制することで、建屋内空気中の PBDD/Fs 濃度の低減が可能であると考えられる。

また、先述の表 34 の通り、難燃製品製造時に BFR と同時に約 100～200℃程度の熱を加える工程の建屋内空気では、塩素化ダイオキシン類の管理濃度を上回る濃度で PBDD/Fs が検出されている作業場があり、工程で発生した PBDD/Fs が物性によって粒子状物質に吸着等して挙動しているので、適切な排気処理の設置も必要と考える。

以上のことから、臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策について、以下のような知見が得られた。

- ・ 大気系の排出では、製造加工工程において、DeBDE などの BFR に熱を加える難燃繊維加工施設や難燃プラスチック製造加工施設では、工程温度の上昇とともに排ガス及び建屋内空気中の PBDD/Fs 濃度の増加が確認された。
- ・ DeBDE 含有製品の解体時に粉じんを発生する家電リサイクル施設では、集塵機などの除じん設備によって粉じんの飛散を防止することで、建屋内空気中の PBDD/Fs 濃度の低減が確認され、建屋外への PBDD/Fs を含む粉じんの散逸も防止できると考えられる。
- ・ 大気系及び水系への排出では、DeBDE を含む PBDEs と PBDD/Fs の排出濃度に正の相関関係が認められ、PBDEs の排出抑制が PBDD/Fs の排出削減に繋がると考えられる。
- ・ 水系への排出では、各種施設の排水処理法として広く利用されている活性汚泥法を対象とした調査において、排水中浮遊物質(SS)を 10 mg/L 以下にすることで、排水中 PBDD/Fs 濃度が低減する傾向であった。一方、高濃度の PBDD/Fs を十分に低減させるには、砂ろ過などの物理化学処理プロセスを組み合わせることが効果的と考えられる。
- ・ DeBDE 規制の約 3 年後の調査において、過去に DeBDE を使用していた難燃繊維加工施設の活性汚泥のうち、返送汚泥中に高濃度の PBDEs や PBDD/Fs が検出される事例があった。過去に DeBDE を使用した施設では、DeBDE を由来とする PBDD/Fs が活性汚泥に集積している可能性が高い。

今回の整理では、実態調査データの中で、BFR 製造・取扱施設は主に DeBDE のデータが中心である。化審法による DeBDE 規制後、DeBDE の代替となる BFR 製造・取扱施設に関して、引き続き調査が必要である。

また、排出抑制対策の課題として、現状、排ガス処理や排水処理施設のプロセス挙動のデータがまだ少ないため、より排出抑制対策を充実化させるためには、今後の実態調査時にプロセス挙動を把握する必要があると考える。

5. 現状の課題

臭素系ダイオキシン類対策の現状の課題を整理し、大きく以下の3点を整理した。

① 臭素系ダイオキシン類の暫定排出インベントリーについて

化審法によって DeBDE の製造・使用が禁止されたことから、過年度調査で排水中に高濃度の PBDD/Fs 濃度が検出されている難燃繊維加工施設の追加調査を行い、臭素系ダイオキシン類の暫定排出インベントリーの更新が必要である。また、DeBDE の代替難燃剤と考えられるデカブロモジフェニルエタン (DBDPE) 取扱施設からの PBDD/Fs の排出実態も注視していく必要がある。

DeBDE 規制後においても、DeBDE 含有廃棄物からの臭素系ダイオキシン類の環境排出は継続することが予測され、廃プラスチック中間処理施設、再生プラスチック加工施設や非鉄金属精錬施設などの未調査施設の調査が必要である。

② 臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策について

臭素系ダイオキシン類の排出抑制対策については、排ガス処理設備では、燃焼温度の影響、排ガス温度の影響、燃焼滞留時間の影響、除じん設備の効果、排ガス処理別の効果などの詳細調査ができていない。排水処理設備では、活性汚泥処理法以外の処理法の調査データが少ない。今後、排出抑制対策を充実化するためには、排ガスや排水処理設備の工程別のプロセス挙動を把握する調査が必要である。

過去に DeBDE を使用しており、排水処理に活性汚泥を使用している難燃繊維加工施設では汚泥対策が課題である。また、DeBDE を使用していた施設の排水が流入する終末下水処理施設についても同様であると考えられる。

③ 臭素系ダイオキシン類の毒性について

臭素系ダイオキシン類の毒性の評価については、国内外の最新の研究成果を注視し、WHO や UNEP など国際機関の動向を踏まえてリスク評価・管理に反映させてしていくことが必要である。

(参考文献)

- [1] 環境省, “ダイオキシン類の排出量目録(排出インベントリー),” 令和 2 年 3 月 27 日.
<https://www.env.go.jp/press/107882.html>. [閲覧日: 2020 年 10 月 16 日].
- [2] 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 Bipheyls :inclusion in the Toxicity equiavalency Factor Concept for Dioxins-Like Compounds,” *Toxicological Siences*, Vol.133, No.2, pp.197-208, 2013.
- [3] WHO/IPCS, polybromodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans Environmental Health Criteria No205, 1998.
- [4] Donnelly JR. Grange AH. Nunn NJ. Sovocool GW. Brumley WC. and Mitchum RK., “Analysis of themoplastic resins for brominated dibenzofurans.,” *Biomedical and Environmetal Mass Spectrometry*, Vol.18, pp.884-896, 1989.
- [5] Brenner KS. and Knies H., “Formation of polybrominated dibenzofurans(PBDFs) and -dioxions(PBDDs) during extrusion production of a polybutlyleneterphthalate (PBTP)/glassfibre resin blended with decabromodipheylether(DBDPE)/Sb₂O₃.,” *Organohalogen Compounds*, Vol.2, pp.319-325, 1990.
- [6] D.Sedlak, R.Dumler-Grادل, H.Thoma, O.Vierle, “Formation of polyhalogenated Dibennzodioxin and Dibenzofurans(PXDD/F) during textile processings,” *Organohalogen Compounds*, Vol.27, 1996.
- [7] Hanari, N.; Kannan, K.; Miyake, Y.; Okazawa, T.; Kodavanti, P. R.; Aldous, K. M.; Yamashita, N., “Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures.,” *Environmental Science & Technology*, Vol.40, No.14, pp.4400-4405, 2006.
- [8] Ren, M.; Peng, P.; Cai, Y.; Chen, D.; Zhou, L.; Chen, P.; Hu, J., “PBDD/F impurities in some commercial deca-BDE.,” *Environmental Pollution*, Vol.159, No.5, pp.1375-1380, 2011.
- [9] Thoma H. and Hutzinger O., “Pyrolysis and GC/MS-analysis of flame retardants in on-line operation.,” *Organohalogen Compounds*, No.634, pp.293-297, 1987.
- [10] Dumler R. Lenoir HTD. and Hutzinger O., “PBDF and PBDD from the combustion of bromine cotaining flame retarded polymers.,” *Chemosphere*, Vol.19, pp.2023-2031,

1989.

- [11] Schafer W. and Ballschmiter K., “Monobromopolychloroderivatives of benzene, biphenyl, dibenzofurans and dibenzodioxin formed in chemical-waste burning.,” *Chemosphere*, Vol.15, pp.755-763, 1986.
- [12] Watanabe I. and Tatsukawa R., “Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light.,” *Bulletin Environmental Contaminations and Toxicology*, Vol.39, pp.953-959, 1987.
- [13] Kajiwara, N.; Noma, Y.; Takigami, H., “Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight.,” *Environmental Science & Technology*, Vol.42, No.12, pp.4404-4409, 2008.
- [14] 環境省, “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,” 平成 15 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [15] 環境省, “平成 15 年度臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書,” 平成 17 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [16] 環境省, “平成 16 年度臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書,” 平成 18 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [17] 環境省, “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,” 平成 19 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [18] 環境省, “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,” 平成 19 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [19] 環境省, “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,” 平成 22 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [20] 環境省, “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,” 平成 22 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [21] 環境省, “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,” 平成 23 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [22] 環境省, “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,” 平成 24 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [23] 環境省, “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,” 平成 24 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [24] 環境省, “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,” 平成 25 年. <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].

- [25] 環境省, “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,” 平成 26 年.
<https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [26] 環境省, “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,” 平成 27 年.
<https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [27] 環境省, “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,” 平成 28 年.
<https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [28] 環境省, “平成 14~28 年度臭素系ダイオキシン類排出実態調査結果報告書,” 平成 29 年.
<https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [29] 環境省, “平成 29 年度臭素系ダイオキシン類排出実態調査結果報告書,” 平成 30 年.
<https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html>. [閲覧日:2020 年 3 月 3 日].
- [30] Nguyen Minh Tue, Takafumi Matsushita, Akitoshi Goto, Takaaki Itai, Kwadwo Ansong Asante, Samuel Obiri, Saada Mohammed, Shinsuke Tanabe, Tatsuya Kunisue, “Complex Mixtures of Brominated/Chlorinated Diphenyl Ethers and Dibenzofurans in Soils from the Agbogbloshie e-Waste Site (Ghana): Occurrence, Formation, and Exposure Implications,” *Environmental Science & Technology*, Vol.53, pp.3010-3017, 2019.
- [31] 財団法人 廃棄物研究財団, 廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究, 平成 17 年.
- [32] 環境省, 臭素系ダイオキシンに係る調査等総括ワークショップ, 平成 24 年.
- [33] H.Takigami, M.Watanabe and N.Kajiwara., “Destruction Behavior of Hexabromocyclododecanes during Incineration of Solid Waste Containing Expanded and Extruded Polystyrene Insulation Foams,” *Chemosphere*, Vol.116, pp. 24-33, 2014.
- [34] N. Kajiwara, Y. Noma and S. Sakai, “Environmentally Sound Destruction of Hexabromocyclododecanes in Polystyrene Insulation Foam at Commercial-scale Industrial Waste Incineration Plants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.5, No.4, pp. 3572-3580, 2017.
- [35] 梶原 夏子, “新規 POPs を含有する廃棄物の環境上適正な管理に関する研究 (3K163005),” 環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書, 2019 年.
- [36] 鈴木 剛, “非意図的に副生成する臭素系ダイオキシン類の包括的なリスク管理と TEF 提示 (5-1705),” 環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書, 2020 年.
- [37] Natsuko Kajiwara, Yukio Noma, Mayumi Tamiya, Tadashi Teranishi, Yuri Kato, Yugo Ito, Shinichi Sakai, “Destruction of decabromodiphenyl ether during

incineration of plastic television housing waste at commercial-scale industrial waste incineration plants,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.9, No. 105172, 2021.

- [38] 化学工業日報, “難燃剤特集,” 化学工業日報, 2019年4月15日.
- [39] 寺園 淳, “中国の輸入規制を受けた日本の資源循環の課題,” 環境と測定技術, Vol.46, No.9, pp. 17-24, 2019年.
- [40] 日本貿易振興機構(JETRO), “東南アジア諸国が廃プラスチック輸入規制を強化、日本の輸出量は減少,” 2019年6月20日. <https://www.jetro.go.jp/biz/areareports/2019/32168afb4b8f0bfe.html>. [閲覧日: 2020年3月3日].
- [41] UNEP, “General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants(UNEP/CHW.14/7/Add.1/Rev.1),” 2019年6月20日. <http://chm.pops.int/Implementation/PFOS/Guidance/tabid/5225/Default.aspx>. [閲覧日: 2020年3月3日].
- [42] 環境省, “バーゼル条約第14回締約国会議の結果の概要,” 令和元年5月14日. <https://www.env.go.jp/press/106784.html>. [閲覧日: 2020年3月3日].
- [43] Petrлік J, Adu-Kumi S, Bell L, Behnisch PA, Straková J, Adogame L, Speranskaya O, Pulkrabová J, Gramblička T, “Occurrence of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans(PBDD/Fs) in consumer products from recycled plastics.,” *Organohalogen Compounds*, 2020.

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 教授
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部 環境生物科学科 客員教授
高橋 真	愛媛大学大学院農学研究科 教授
田辺 信介	愛媛大学 沿岸環境科学研究センター長 特別荣誉教授
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 名誉教授

(所属は令和3年3月現在)

リサイクル適性の表示:印刷用の紙にリサイクルできます。

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料「Aランク」のみを用いて作製しています。