

## 1-6 まとめ及び考察

臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設及び難燃繊維加工施設における臭素系ダイオキシン類等の排出実態及び周辺環境の状況についての調査結果のまとめ及び考察を以下に示す。

なお、臭素系ダイオキシン類については、国際的に同意が得られた毒性等価係数(TEF)はないが、IPCS環境保健クライテリアにおいて、ある種の臭素化ダイオキシン類同族体とその対応する塩素化物の間には、毒性学的な類似性が存在するように考えられており、塩素化ダイオキシン類異性体に用いられているTEFを、対応する臭素化ダイオキシン類異性体に暫定的に適用してもよいのではないかと考えられている。このため、ここでは、臭素化ダイオキシン類については、実測濃度とともに、実測濃度に塩素化ダイオキシン類のWHO-TEF(1998)を掛けて求めた毒性等量相当値についても、参考値として併せて示している。

### (1) DeBDE取扱施設

#### 1) 施設からの排出実態

##### 排出ガス

##### a. 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、6検体中全検体で検出され、実測濃度は、PBDDs/DFsが平均 $6.5\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ( $0.16 \sim 13\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )、PBDDsはND(検出下限未満)、PBDFsは平均 $6.5\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ( $0.16 \sim 13\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )であった。

また、毒性等量相当値は、平均 $0.0060\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ( $0.00033 \sim 0.011\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )であった。

(1)平均値の算出は、NDの検体も含めて算出している。

(2)まとめ及び考察で用いた毒性等量/毒性等量相当値は、検出下限未満を「0」として算出した値を用いた。

但し、2)周辺環境状況の塩素化ダイオキシン類については、検出下限未満を検出下限の1/2として算出した値を用いた。

同族体パターンは、OBDFの比率が高かった。(別図-1 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-1)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度は難燃剤使用材料製造工場(押出機出口:平均 $8.8\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )及び難燃繊維加工工場(平均 $3.4\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )と同程度の低い値で、毒性等量相当値についても、低い値であった。

(3)別表-2 過去の調査結果一覧

##### b. モノ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(MoBPCDDs/DFs)

MoBPCDDs/DFsは、6検体中全検体NDであった。

##### c. ジ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(DiBPCDDs/DFs)

DiBPCDDs/DFsは、6検体中1検体で検出され、実測濃度は、平均 $0.0003\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ (ND $\sim 0.002\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )<sup>(1)</sup>であった。

同族体パターンは、DiBDiCDFのみが検出された。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-13)。

##### d. 塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、6検体中全検体で検出され、実測濃度は、PCDDs/DFs及びCo-PCBが平均 $0.33\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ( $0.12 \sim 1.3\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )、PCDDs/DFsが平均 $0.23\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ( $0.04 \sim 1.1\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )、Co-PCBが平均 $0.11\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ( $0.06 \sim 0.25\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )であった。

また、毒性等量は、平均 $0.00083\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ( $0.000045 \sim 0.0046\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )であった。

同族体パターンは、OCDDの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-19)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度は難燃剤使用材料製造工場(総合排出口:平均 $0.81\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )や家電リサイクル工場( $0.83\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$ )と同程度で低い値であった。また、毒性等量についても低い値であった。

## 排水水

### a. 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、5検体中全検体で検出され、実測濃度は、総合排水でPBDDs/DFsが平均2,600pg/L(340及び4,900pg/L)、PBDDsが平均260pg/L(ND及び510pg/L)、PBDFsが平均2,400pg/L(340及び4,400pg/L)、工程水でPBDDs/DFsが220,000pg/L、PBDDsが840pg/L、PBDFsが220,000pg/Lであった。

また、毒性等量相当値は、総合排水で平均14pg-TEQ/L(0.69及び27pg-TEQ/L)、工程水で360pg-TEQ/Lであった。

同族体パターンは、HpBDFs OBDFなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-2)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度について総合排水は、難燃プラスチック成形加工工場(その他工程等:2,400pg/L)と同程度の値で、工程水は過去の調査結果で最も高い値であった難燃剤製造工場(2,4,6-TBP)(工程水:650,000pg/L)や難燃剤使用材料製造工場(工程水:470,000pg/L)よりやや低い値であった。また、毒性等量相当値は、総合排水は難燃プラスチック成形加工工場(その他工程等:16pg-TEQ/L)と同程度の値であった。工程水は、過去の調査結果で最も高い値であった家電リサイクル工場(工程水:420pg-TEQ/L)や難燃繊維加工工場(その他工程水等:390pg-TEQ/L)と同程度の高い値であった。

### b. モノ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(MoBPCDDs/DFs)

MoBPCDDs/DFsは、5検体中2検体で検出され、実測濃度は、総合排水で平均2.5pg/L(ND及び5.0pg/L)、工程水はNDであった。

同族体パターンは、MoBHpCDDsのみが検出された。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-8)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、難燃剤製造工場(2,4,6-TBP)(総合排水:3pg/L)と同程度で低い値であった。

### c. ジ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(DiBPCDDs/DFs)

DiBPCDDs/DFsは、5検体中3検体で検出され、実測濃度は、総合排水で平均0.5pg/L(0.3及び0.7pg/L)、工程水で0.59pg/Lであった。

同族体パターンは、DiBDiCDFのみが検出された。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-14)。

### d. 塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、5検体中全検体で検出され、実測濃度は、総合排水でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均1,200pg/L(49及び2,400pg/L)、PCDDs/DFsが平均910pg/L(23及び1,800pg/L)、Co-PCBが340pg/L(26及び650pg/L)、工程水でPCDDs/DFs及びCo-PCBが640pg/L、PCDDs/DFsが390pg/L、Co-PCBが260pg/Lであった。

また、毒性等量は、総合排水で平均1.6pg-TEQ/L(0.17及び3.0pg-TEQ/L)、工程水で1.6pg-TEQ/Lであった。

同族体パターンは、OCDDの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-20)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度について総合排水は、家電リサイクル工場(雑排水:1,100pg/L、雑排水:1,500pg/L)、難燃剤製造工場(2,4,6-TBP)(総合排水:1,100pg/L)と同程度の値であった。工程水は、難燃繊維加工工場(総合排水出口等:590pg/L)、下水道終末処理施設(流入水:520pg/L)と同程度の値であった。また、毒性等量は、総合排水及び工程水は下水道終末処理施設(流入水:1.4pg-TEQ/L)と同程度の値であった。

## 建屋内空気

### a. 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、2検体中全検体で検出され、実測濃度は、PBDDs/DFsが平均27,000pg/m<sup>3</sup>(38,000

及び16,000pg/m<sup>3</sup>)、PBDDsが平均160pg/m<sup>3</sup>(220及び110pg/m<sup>3</sup>)、PBDFsが平均26,000pg/m<sup>3</sup>(37,000及び16,000pg/m<sup>3</sup>)であった。

また、毒性等量相当値は、平均47pg-TEQ/m<sup>3</sup>(16及び78pg-TEQ/m<sup>3</sup>)であった。

同族体パターンは、OBDFsの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-3)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度は、過去の調査結果で最も高かった家電リサイクル工場(13,000pg/m<sup>3</sup>)よりもやや高い値であった。また、毒性等量相当値についても、過去の調査結果で最も高い値であった家電リサイクル工場(37pg-TEQ/m<sup>3</sup>)と同程度の値であった。

b. モノ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(MoBPCDDs/DFs)

MoBPCDDs/DFsは、2検体中全検体NDであった。

c. ジ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(DiBPCDDs/DFs)

DiBPCDDs/DFsは、2検体中1検体で検出され、実測濃度は、平均0.02pg/m<sup>3</sup>(ND及び0.04pg/m<sup>3</sup>)であった。

同族体パターンは、DiBTrCDFsのみが検出された。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-15)。

d. 塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、2検体中全検体で検出され、実測濃度は、PCDDs/DFs及びCo-PCBが平均13pg/m<sup>3</sup>(12及び14pg/m<sup>3</sup>)、PCDDs/DFsが平均3.8pg/m<sup>3</sup>(3.5及び4.0pg/m<sup>3</sup>)、Co-PCBが平均8.8pg/m<sup>3</sup>(7.6及び10pg/m<sup>3</sup>)であった。

また、毒性等量は、平均0.059pg-TEQ/m<sup>3</sup>(0.046及び0.072pg-TEQ/m<sup>3</sup>)であった。

同族体パターンは、OCDD、TeCDFs、PeCDFs、HxCDFs、HpCDFsなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-21)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度は過去の調査結果で最も低い難燃繊維加工工場(38pg/m<sup>3</sup>)よりもやや低い値であった。また、毒性等量も過去の調査結果で最も低い難燃プラスチック成形加工工場(0.072pg-TEQ/m<sup>3</sup>)と同程度の値であった。

## 2) 周辺環境状況

### 環境大気

#### a. 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、4検体中全検体で検出され、実測濃度は、PBDDs/DFsが平均110pg/m<sup>3</sup>(8.2～390pg/m<sup>3</sup>)、PBDDsが平均5.0pg/m<sup>3</sup>(ND～9.7pg/m<sup>3</sup>)、PBDFsが平均100pg/m<sup>3</sup>(6.7～390pg/m<sup>3</sup>)であった。また、毒性等量相当値は、平均0.37pg-TEQ/m<sup>3</sup>(0.01～1.4pg-TEQ/m<sup>3</sup>)であった。

同族体パターンは、OBDD、HxBDFs、HpBDFs、OBDFの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-3)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度は、難燃プラスチック製造工場周辺(140pg/m<sup>3</sup>)と同程度の高い値であった。また、毒性等量相当値については、過去の調査結果で最も高い値であった難燃プラスチック製造工場周辺(0.11pg-TEQ/m<sup>3</sup>)よりもやや高い値であった。

#### b. モノ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(MoBPCDDs/DFs)

MoBPCDDs/DFsは、4検体中1検体で検出され、実測濃度は、平均0.0018pg/m<sup>3</sup>(ND～0.007pg/m<sup>3</sup>)であった。

同族体パターンは、MoBTrCDDsのみが検出された。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-9)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、下水道終末処理施設周辺(0.03pg/m<sup>3</sup>)と同程度の値であった。

#### c. ジ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(DiBPCDDs/DFs)

DiBPCDDs/DFsは、4検体中1検体で検出され、実測濃度は、平均0.0095pg/m<sup>3</sup>(ND～0.038pg/m<sup>3</sup>)であった。

同族体パターンは、DiBDiCDFsのみが検出された。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-16)。

#### d. 塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、4検体中全検体で検出され、実測濃度は、PCDDs/DFs及びCo-PCBが平均4.7pg/m<sup>3</sup>(3.9～5.2pg/m<sup>3</sup>)、PCDDs/DFsが平均2.2pg/m<sup>3</sup>(2.0～2.5pg/m<sup>3</sup>)、Co-PCBが平均2.5pg/m<sup>3</sup>(2.0～2.9pg/m<sup>3</sup>)であった。

また、毒性等量は、平均0.030pg-TEQ/m<sup>3</sup>(0.024～0.039pg-TEQ/m<sup>3</sup>)であった。

同族体パターンは、TeCDDs、TeCDFs、PeCDFsなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-22)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度は難燃剤製造工場周辺(TBBPA/TBBPAホリカホネトリコマ-) (4.7pg/m<sup>3</sup>)、難燃繊維加工施設周辺(5.9pg/m<sup>3</sup>)などと同程度の値であった。また、毒性等量も難燃剤製造工場周辺(TBBPA/TBBPAホリカホネトリコマ-) (0.037pg-TEQ/m<sup>3</sup>)、難燃繊維加工施設周辺(0.045pg-TEQ/m<sup>3</sup>)と同程度の値であった。

### 降下ばいじん

#### a. 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、2検体中全検体で検出され、実測濃度は、PBDDs/DFsが平均13,000pg/m<sup>2</sup>/day(8,500及び17,000pg/m<sup>2</sup>/day)、PBDDsが平均2,200pg/m<sup>2</sup>/day(150及び4,300pg/m<sup>2</sup>/day)、PBDFsが平均11,000pg/m<sup>2</sup>/day(8,300及び13,000pg/m<sup>2</sup>/day)であった。

また、毒性等量相当値は、平均41pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day(33及び49pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day)であった。

同族体パターンは、OBDDs、OBDFsなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-5)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度は家電リサイクル工場周辺(15,000pg/m<sup>2</sup>/day)と同程度の値であった。また、毒性等量相当値についてもは家電リサイクル工場周辺(62pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day)と同程度の値であった。

b. モノ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(MoBPCDDs/DFs)

MoBPCDDs/DFsは、2検体中1検体で検出され、実測濃度は、平均16pg/m<sup>2</sup>/day(ND及び31pg/m<sup>2</sup>/day)であった。

同族体パターンは、MoBTrCDFsなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a. 臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-10)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、難燃プラスチック成形加工工場周辺(18pg/m<sup>2</sup>/day)、下水道終末処理施設周辺(18pg/m<sup>2</sup>/day)と同程度の値であった。

c. ジ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(DiBPCDDs/DFs)

DiBPCDDs/DFsは、2検体中1検体で検出され、実測濃度は、平均1.5pg/m<sup>2</sup>/day(ND及び3pg/m<sup>2</sup>/day)であった。

同族体パターンは、DiBDiCDFs、DiTrCDFsの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a. 臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-17)。

d. 塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、2検体中全検体で検出され、実測濃度は、PCDDs/DFs及びCo-PCBが平均2,600pg/m<sup>2</sup>/day(1,900及び3,400pg/m<sup>2</sup>/day)、PCDDs/DFsが平均1,100pg/m<sup>2</sup>/day(780及び1,400pg/m<sup>2</sup>/day)、Co-PCBが平均1,600pg/m<sup>2</sup>/day(1,100及び2,000pg/m<sup>2</sup>/day)であった。

また、毒性等量は、平均16pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day(10及び22pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day)であった。

同族体パターンは、OCDD、TeCDFsなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a. 臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-23)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度は難燃繊維加工工場周辺(2,300pg/m<sup>2</sup>/day)、難燃プラスチック成形加工工場周辺(3,000pg/m<sup>2</sup>/day)などと同程度の値であった。また、毒性等量は、難燃プラスチック成形加工工場周辺(18pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day)、下水道終末処理施設周辺(16pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day)などと同程度の値であった。

### 公共用水域水質

a. 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、4検体中全検体で検出され、実測濃度については、海域(排水口付近)及び河川(下流)でPBDDs/DFsが平均85pg/L(73及び97pg/L)、PBDDsが平均5.5pg/L(ND及び11pg/L)、PBDFsが平均80pg/L(62及び97pg/L)、海域及び河川(上流)でPBDDs/DFsが平均27pg/L(22及び32pg/L)、PBDDsは2検体ともND、PBDFsが平均27pg/L(22及び32pg/L)であった。

また、毒性等量相当値は、海域(排水口付近)及び河川(下流)で平均0.10pg-TEQ/L(0.073及び0.13pg-TEQ/L)で、海域及び河川(上流)で平均0.055pg-TEQ/L(0.051及び0.059pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、OBDFなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a. 臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-6)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度について海域(排水口付近)及び河川(下流)は、難燃剤製造工場周辺(TBBPA/TBBPA<sup>o</sup>リカーボネートリゴマー)(排出口から離れた海域:95pg/L)と同程度の値、海域及び河川(上流)では、家電リサイクル工場周辺(河川下流:29pg/L)、難燃繊維加工工場周辺(排出口から離れた海域:23pg/L)と同程度の値であった。また、毒性等量相当値については、海域(排水口付近)及び河川(下流)、海域及び河川(上流)で家電リサイクル工場周辺(0.055及び0.057pg-TEQ/L)、難燃繊維加工工場周辺(排出口から離れた海域:0.072pg-TEQ/L)、下水道終末処理施設周辺(河川下流:0.5pg-TEQ/L)などと同程度の値であった。

b. モノ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(MoBPCDDs/DFs)

MoBPCDDs/DFsは、4検体中2検体で検出され、実測濃度は、海域(排水口付近)及び河川(下流)で平均2.6pg/L(ND及び5.2pg/L)、海域及び河川(上流)で平均2.7pg/L(ND及び5.4pg/L)あった。

同族体パターンは、MoBHpCDDsが検出された。(別図-2 媒体別同族体組成 a. 臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-11)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、海域(排水口付近)及び河川(下流)で難燃剤製造工場周辺(TBBPA/TBBPAホリカホネットリコマ)(排出口から離れた海域:2.5pg/L)、難燃剤製造工場周辺(排出口付近海域:1.5pg/L)と同程度の値であった。

c. ジ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(DiBPCDDs/DFs)

DiBPCDDs/DFsは、4検体中全検体NDであった。

d. 塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、4検体中全検体で検出され、実測濃度については、海域(排水口付近)及び河川(下流)でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均820pg/L(31及び1,600pg/L)、PCDDs/DFsが平均810pg/L(24及び1,600pg/L)、Co-PCBが平均36pg/L(6.6及び65pg/L)、海域及び河川(上流)でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均910pg/L(21及び1,800pg/L)、PCDDs/DFsが平均860pg/L(14及び1,700pg/L)、Co-PCBが平均37pg/L(7.0及び67pg/L)であった。

また、毒性等量は、海域(排水口付近)及び河川(下流)で平均1.1pg-TEQ/L(0.55及び1.7pg-TEQ/L)、海域及び河川(上流)で平均1.0pg-TEQ/L(0.28及び1.8pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、OCDDの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-24)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度について海域(排水口付近)及び河川(下流)、海域及び河川(上流)は、家電リサイクル工場周辺(河川上流:990pg/L)、難燃繊維加工工場周辺(排出口付近海域:770pg/L)、難燃剤製造工場周辺(2,4,6-TBP)(排出口付近海域:710pg/L)などと同程度の値であった。また、毒性等量は、海域(排水口付近)及び河川(下流)、海域及び河川(上流)で、家電リサイクル工場周辺(河川上流:0.96pg-TEQ/L)、下水道終末処理施設(河川上流:0.83pg-TEQ/L)、難燃剤製造工場周辺(2,4,6-TBP)(1.0pg-TEQ/L)と同程度の値であった。

### 公共用水域底質

a. 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、4検体中全検体で検出され、実測濃度については、海域(排水口付近)及び河川(下流)でPBDDs/DFsが平均2,200pg/g-dry(32及び4,300pg/g-dry)、PBDDsは平均48pg/g-dry(ND及び97pg/g-dry)、PBDFsが平均2,100pg/g-dry(32及び4,200pg/g-dry)、海域及び河川(上流)でPBDDs/DFsが平均370pg/g-dry(88及び660pg/g-dry)、PBDDsは平均12g/g-dry(ND及び24pg/g-dry)、PBDFsが平均360pg/g-dry(88及び640pg/g-dry)であった。

また、毒性等量相当値は、海域(排水口付近)及び河川(下流)で平均10pg-TEQ/g-dry(1.8及び20pg-TEQ/g-dry)、海域及び河川(上流)で平均2.5pg-TEQ/g-dry(1.7及び3.3pg-TEQ/g-dry)であった。

同族体パターンは、OBDFなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a.臭素系難燃剤(DeBDE)取扱施設 図-7)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度について海域(排水口付近)及び河川(下流)は、難燃剤製造工場周辺(TBBPA/TBBPAホリカホネットリコマ)(1,800pg/g-dry)と同程度の値で、海域及び河川(上流)は下水道終末処理施設(河川下流:570pg/g-dry)などと同程度の値であった。また、毒性等量相当値について海域(排水口付近)及び河川(下流)は、難燃剤使用材料製造工場周辺(排出口付近海域:14pg-TEQ/g-dry)、難燃剤製造工場周辺(排出口付近海域:8.2pg-TEQ/g-dry)と同程度の値、海域及び河川(上流)は、難燃プラスチック製造工場(河川下流、排出口付近海域:2.1pg-TEQ/g-dry)、下水道終末処理施設(河川下流:2.5pg-TEQ/g-dry)などと同程度の値であった。

b. モノ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類(MoBPCDDs/DFs)

MoBPCDDs/DFsは、4検体中全検体で検出され、実測濃度は、海域(排水口付近)及び河川(下流)で平均130pg/g-dry(1.2及び260pg/g-dry)、海域及び河川(上流)で平均38pg/g-dry(0.84及び76pg/g-dry)であった。

同族体パターンは、MoBHpCDDs、MoBHpCDFsなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組

成 a. 臭素系難燃剤 (DeBDE) 取扱施設 図-12)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、海域(排水口付近)及び河川(下流)で難燃プラスチック製造工場周辺(河川上流、排出口から離れた海域: 90pg/g-dry)などと同程度の値であった。

c. ジ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類 (DiBPCDDs/DFs)

DiBPCDDs/DFsは、4検体中2検体で検出され、実測濃度は、海域(排水口付近)及び河川(下流)で平均18pg/g-dry(ND及び36pg/g-dry)、海域及び河川(上流)で平均2.4pg/g-dry(ND及び4.9pg/g-dry)であった。

同族体パターンは、DiBDiCDFs、DiPeCDFsの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a. 臭素系難燃剤 (DeBDE) 取扱施設 図-18)。

d. 塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、4検体中全検体で検出され、実測濃度は、海域(排水口付近)及び河川(下流)でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均3,300pg/g-dry(840及び5,800pg/g-dry)、PCDDs/DFsが平均2,700pg/g-dry(510及び4,900pg/g-dry)、Co-PCBが平均610pg/g-dry(330及び890pg/g-dry)、海域及び河川(上流)でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均2,700pg/g-dry(360及び5,100pg/g-dry)、PCDDs/DFsが平均2,300pg/g-dry(180及び4,500pg/g-dry)、Co-PCBが平均380pg/g-dry(180及び580pg/g-dry)であった。

また、毒性等量は、海域(排水口付近)及び河川(下流)で平均12pg-TEQ/g-dry (0.76及び24pg-TEQ/g-dry)、海域及び河川(上流)で平均5.7pg-TEQ/g-dry (0.47及び11pg-TEQ/g-dry)であった。

同族体パターンは、OCDDなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 a. 臭素系難燃剤 (DeBDE) 取扱施設 図-25)。

過去の調査結果<sup>(3)</sup>との比較では、実測濃度について海域(排水口付近)及び河川(下流)、海域及び河川(上流)は、難燃剤製造工場周辺(排出口から離れた海域: 3,400pg/g-dry、排出口付近: 2,600pg/g-dry)と同程度の値であった。また、毒性等量について海域及び河川(上流)は、難燃プラスチック製造工場(河川下流、排出口付近海域: 13pg-TEQ/g-dry)と同程度の値で、河川(下流)、海域は、難燃剤使用材料製造工場周辺(排出口付近海域: 6.6pg-TEQ/g-dry)、難燃剤製造工場周辺(TBBPA/TBBPAホリカーボネートオリゴマー)(排出口付近海域: 5.9pg-TEQ/g-dry)などと同程度の値であった。

### 3) 考察

#### 臭素化ダイオキシン類の発生源

排出ガスについては、6 検体中全検体から PBDDs/DFs が検出され、図-12 に示す過去の調査結果（排出ガス：実測濃度）との比較では、平均で  $6.5\text{ng}/\text{m}^3_{\text{N}}$  とやや低い値で、毒性等量相当値についても平均  $0.0060\text{ng-TEQ}/\text{m}^3_{\text{N}}$  で、図-13 に示す過去の調査結果（排出ガス：毒性等量相当値の平均値）との比較では、やや低い値であった。

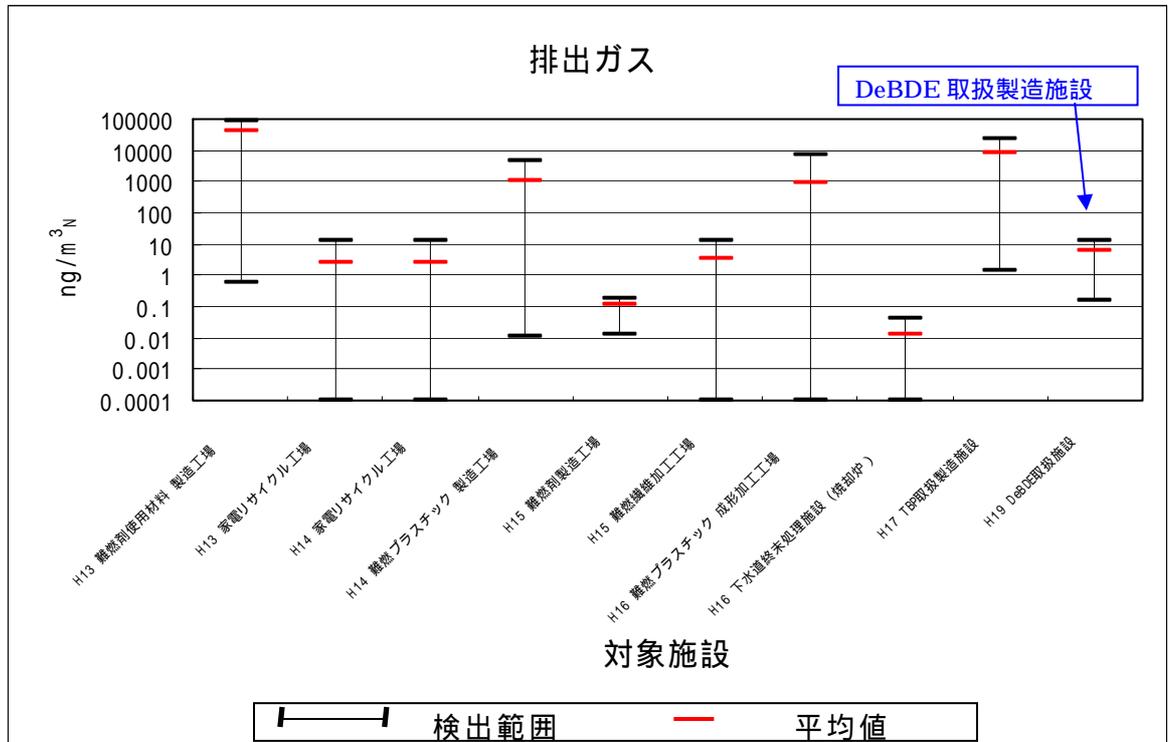


図-12 過去の調査結果との比較（排出ガス：PBDDs/DFs 実測濃度）

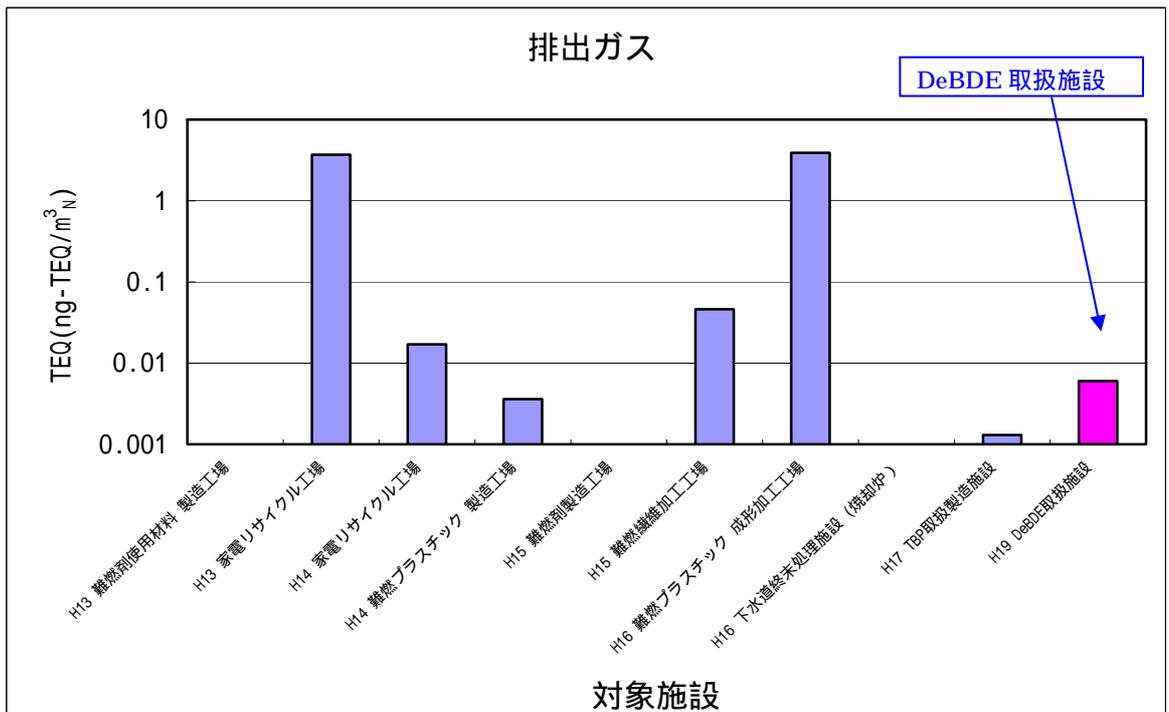


図-13 過去の調査結果との比較（排出ガス：PBDDs/DFs 毒性等量相当値）

排水水については、1施設の工程水について調査を行い、PBDDs/DFsが検出され、実測濃度では、220,000pg/Lと高濃度で検出され、毒性等量相当値についても平均360pg-TEQ/Lで、図-14及び図-15に示す過去の調査結果（排水水：実測濃度、毒性等量相当値）との比較でも、高い値であった。

また、総合排水についても2検体中全検体から検出され、毒性等量相当値は平均で14pg-TEQ/Lで図-15に示す過去の調査結果（排水水：毒性等量相当値の平均値）との比較では、やや高い値であった。

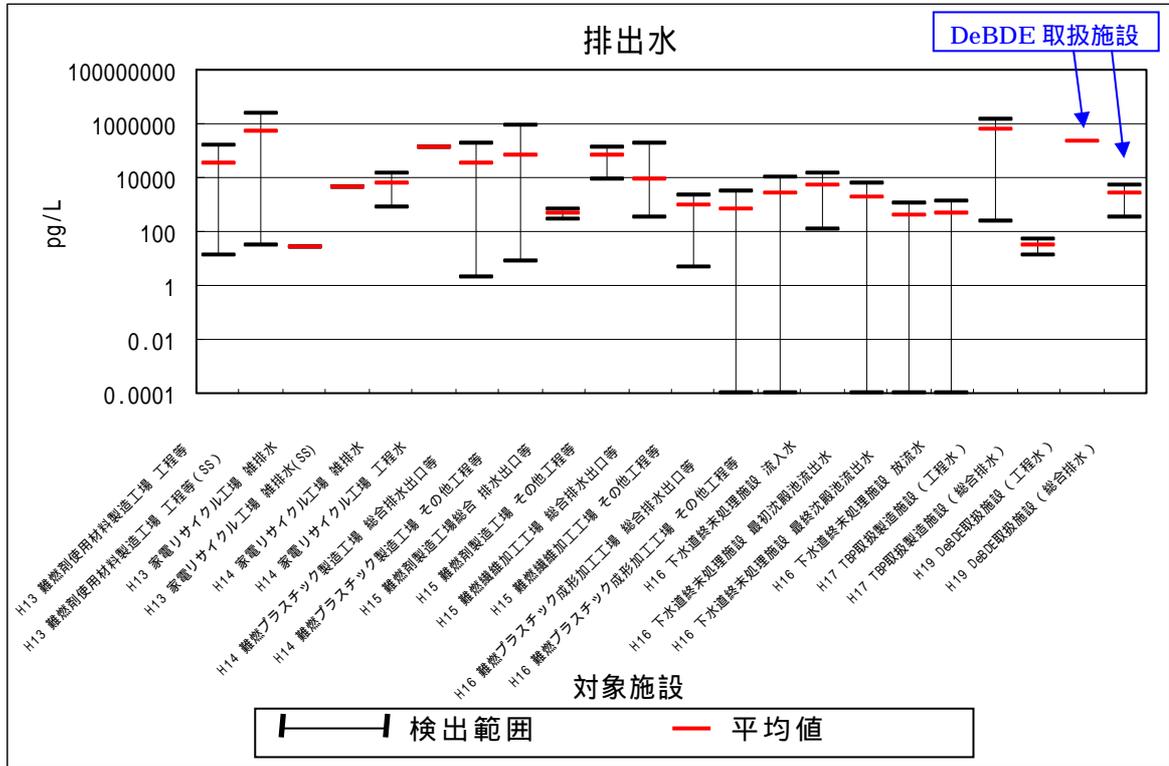
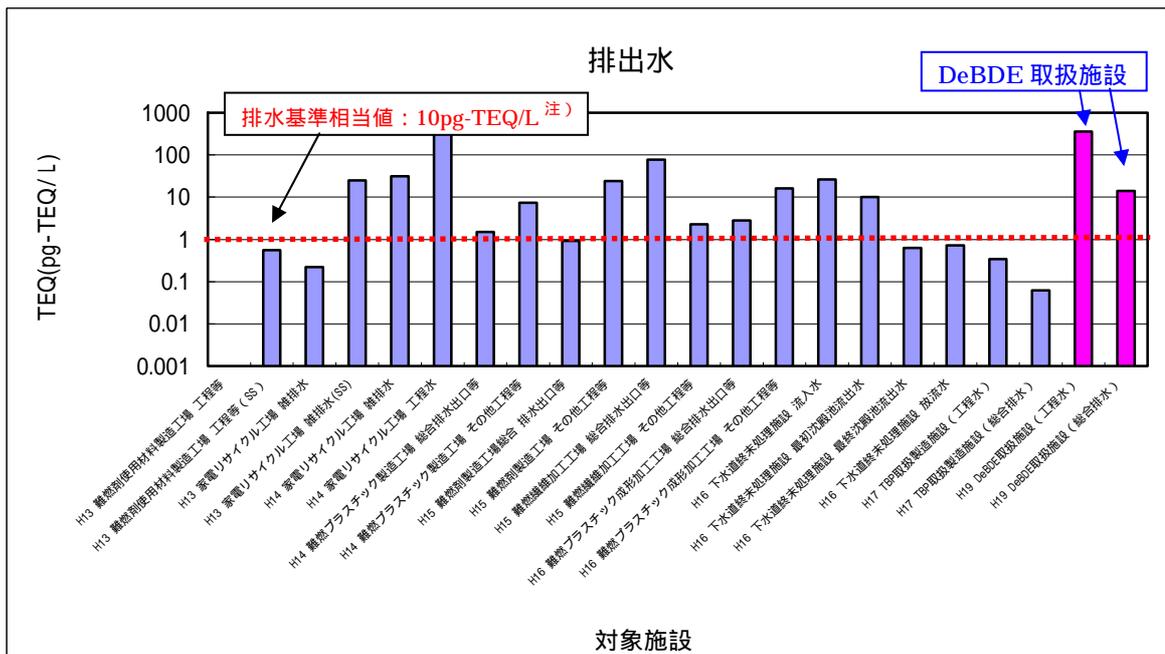


図-14 過去の調査結果との比較（排水水：PBDDs/DFs 実測濃度）



注) 10pg-TEQ/Lは、塩素化ダイオキシン類の排水基準相当値

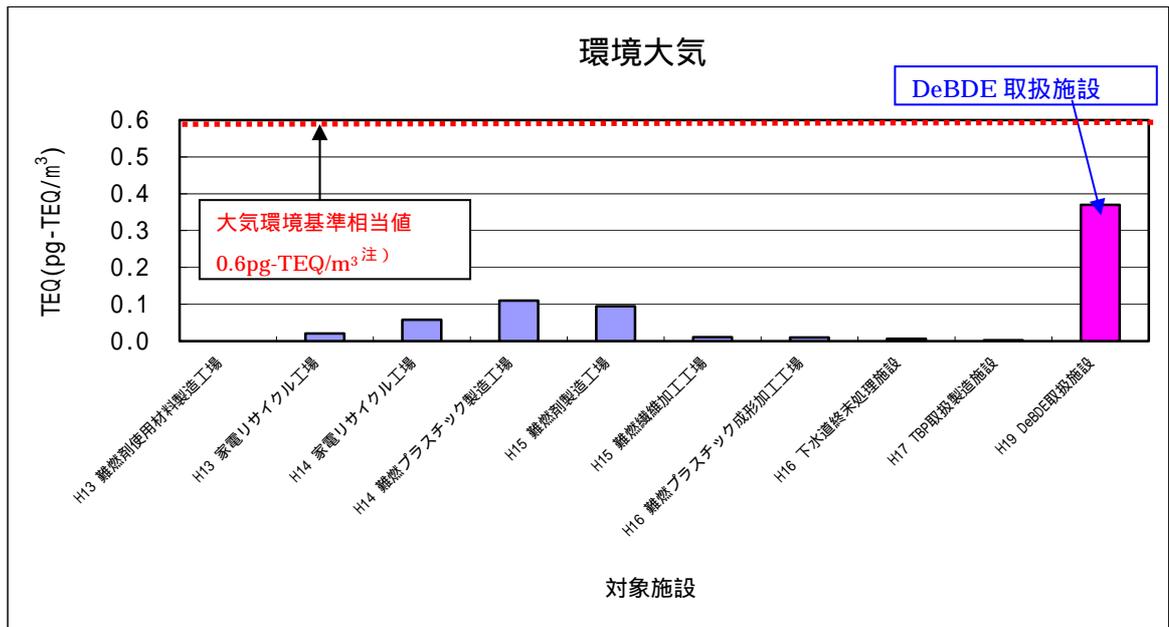
図-15 過去の調査結果との比較（排水水：PBDDs/DFs 毒性等量相当値）

### 施設からの排出による周辺環境への影響

排出ガス中の PBDDs/DFs 濃度（毒性等量相当値）は低く、周辺環境への影響は小さいものと考えられる。

施設周辺の環境大気については、PBDDs/DFs の毒性等量相当値は平均 0.37pg-TEQ/m<sup>3</sup> で、図-16 に示す過去の調査結果（環境大気：毒性等量相当値の平均値）との比較では、高い値であった。また、1 地点において塩素化ダイオキシン類の大気基準相当値（平均 0.6pg-TEQ/m<sup>3</sup>）よりやや高い値 1.4 pg-TEQ/m<sup>3</sup> であったが、試料採取地点が DeBDE 取扱対象場所に非常に近接した場所であり、同一施設での他の地点では、0.033 pg-TEQ/m<sup>3</sup> であった。

施設周辺の降下ばいじんについても、PBDDs/DFs の毒性等量相当値は、平均 41pg-TEQ/m<sup>2</sup>/day で、図-17 に示す過去の調査結果（毒性等量相当値の平均値）と比べてやや高い値であった。



注) 0.6pg-TEQ/m<sup>3</sup> は、塩素化ダイオキシン類の大気環境基準相当値

図-16 過去の調査結果との比較（環境大気：PBDDs/DFs 毒性等量相当値）

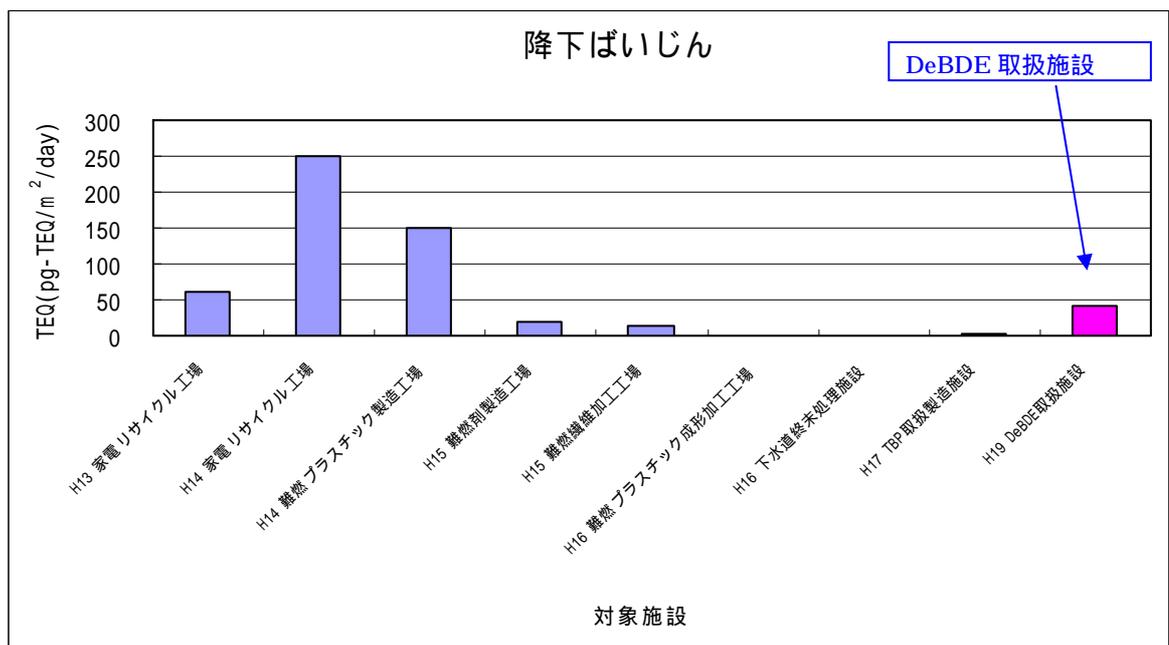
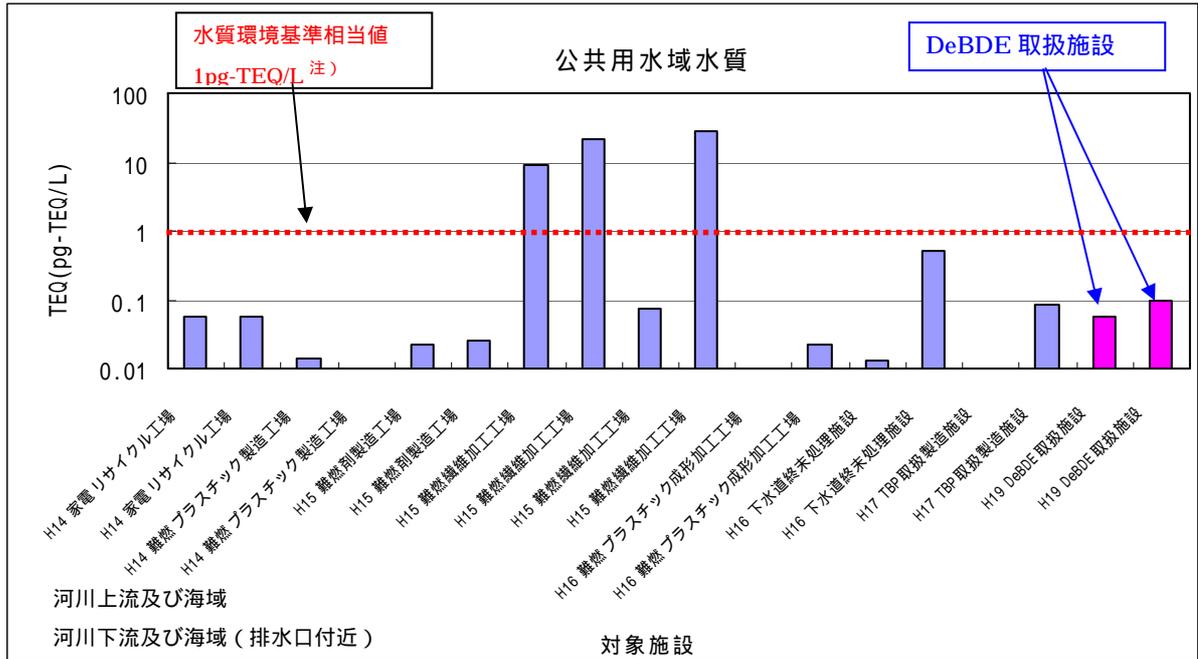


図-17 過去の調査結果との比較（降下ばいじん：PBDDs/DFs 毒性等量相当値）

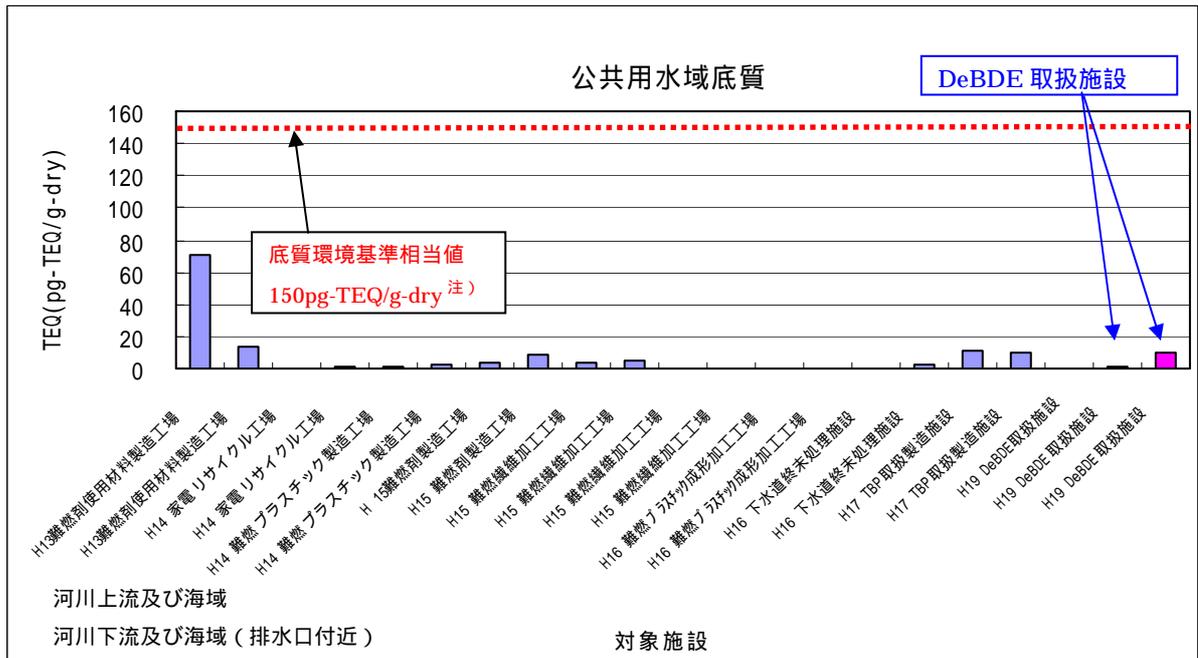
施設周辺の公共用水域水質については、4 検体中全検体で検出され、PBDDs/DFs の毒性等量相当値は、海域（排水口付近）及び河川（下流）で平均 0.10pg-TEQ/L、海域及び河川（上流）は平均 0.055pg-TEQ/L で、図-18 に示す過去の調査結果（公共用水域水質：毒性等量相当値の平均値）との比較では、やや低い値であった。また、塩素化ダイオキシン類の水質基準相当値（平均 1pg-TEQ/L）より 1 桁程度低い値であった。

施設周辺の公共用水域底質については、4 検体中全検体で検出され、PBDDs/DFs の毒性等量相当値は、海域（排水口付近）及び河川（下流）で平均 10pg-TEQ/g-dry 海域及び河川（上流）で平均 2.5pg-TEQ/g-dry で、図-19 に示す過去の調査結果（公共用水域底質：毒性等量相当値の平均値）との比較では、やや低い値であった。また、塩素化ダイオキシン類の底質基準相当値（平均 150pg-TEQ/g-dry）より 1 桁程度低い値であった。



注) 1pg-TEQ/L は、塩素化ダイオキシン類の水質環境基準相当値

図-18 過去の調査結果との比較（公共用水域水質：PBDDs/DFs 毒性等量相当値）



注) 150pg-TEQ/g-dry は、塩素化ダイオキシン類の底質環境基準相当値

図-19 過去の調査結果との比較（公共用水域底質：PBDDs/DFs 毒性等量相当値）

## まとめ

今回の調査から、DeBDE 取扱施設で PBDDs/DFs の排出が確認された。排出ガス中の実測濃度及び毒性が強いと考えられている 2,3,7,8-位置換異性体濃度については、低値であったが、環境大気の濃度は 1 施設で 2 地点中取扱場所に近い 1 地点（施設の中央に位置する場所）で高値であった。しかし、同一施設での施設外に近い 1 地点については、低値であることから周辺環境への影響は小さいものと考えられる。

排水水についても、工程水及び総合排水で PBDDs/DFs が検出され、1 施設では工程水については、高濃度で検出されたが、総合排水では低値であった。また、1 施設では、総合排水が高濃度で検出され、塩素化ダイオキシン類の排出基準相当値よりもやや高い値であったが、周辺の公共用水域水質においても濃度が低いことから、周辺環境への影響は大きくないものと考えられる。

## (2) 難燃繊維加工施設における排出実態等

今回の難燃繊維加工施設における排出実態調査は、H15年度の排出実態調査結果の排水処理後総合排水においてPBDDs/DFsが高濃度で検出されたことから、H17年度に排水経路別の追加調査を行った。しかし、発生源の明確な経路が判らなかった。そこで、H18年度及びH19年度は、排水処理を中心とした追加調査及び小型染色試験機等による各種調査を実施した。

### 1) 施設からの排出実態及び小型染色試験機等による各種調査結果

#### 排水水

##### a. 臭素化ダイオキシン類 (PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、17検体中全検体で検出され、実測濃度は、処理前総合排水 (B-1施設の脱硫前・後排水を含む) でPBDDs/DFsが平均50,000pg/L(150~270,000pg/L)、PBDDsが平均100pg/L(ND~510pg/L)、PBDFsが平均50,000pg/L(150~270,000pg/L)であった。

排水処理中の曝気槽<sup>(4)</sup>については、懸濁態でPBDDs/DFsが平均170,000pg/L(9,100~460,000pg/L)、PBDDsが平均1,700pg/L(190~4,100pg/L)、PBDFsが平均170,000pg/L(8,900~460,000pg/L)、溶存態でPBDDs/DFsが平均330pg/L(ND~880pg/L)、PBDDsは全てND、PBDFsが平均330pg/L(ND~880pg/L)であった。処理後総合排水でPBDDs/DFsが平均2,500pg/L(95~4,700pg/L)、PBDDsが平均42pg/L(ND~62pg/L)、PBDFsが平均2,500pg/L(95~4,700pg/L)であった。

また、毒性等量相当値は、処理前総合排水で平均240pg-TEQ/L(1.4~1,300pg-TEQ/L)、曝気槽の懸濁態で平均390pg-TEQ/L(59~810pg-TEQ/L)、溶存態で平均1.0pg-TEQ/L(0~2.7pg-TEQ/L)、処理後総合排水で平均9.3pg-TEQ/L(0.37~19pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、OBDF、HpBDFs、HxBDFsなどの比率が高かった(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-26~28)。

##### b. 塩素化ダイオキシン類 (PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、17検体中全検体で検出され、実測濃度は、処理前総合排水でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均2,200pg/L(840~5,500pg/L)、PCDDs/DFsが平均1,300pg/L(460~3,900pg/L)、Co-PCBが平均940pg/L(210~2,000pg/L)であった。

排水処理中の曝気槽<sup>(4)</sup>については、懸濁態でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均56,000pg/L(19,000~110,000pg/L)、PCDDs/DFsが平均46,000pg/L(14,000~94,000pg/L)、Co-PCBが平均10,000pg/L(3,600~18,000pg/L)、溶存態でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均420pg/L(230~760pg/L)、PCDDs/DFsが平均170pg/L(94~310pg/L)、Co-PCBが平均250pg/L(140~570pg/L)であった。

処理後総合排水でPCDDs/DFs及びCo-PCBが平均1,300pg/L(230~2,600pg/L)、PCDDs/DFsが平均390pg/L(130~580pg/L)、Co-PCBが平均880pg/L(100~2,200pg/L)であった。

また、毒性等量は、処理前総合排水で平均9.8pg-TEQ/L(3.0~31pg-TEQ/L)、曝気槽の懸濁態で平均160pg-TEQ/L(130~200pg-TEQ/L)、溶存態で平均0.81pg-TEQ/L(0.079~1.5pg-TEQ/L)、処理後総合排水で平均2.3pg-TEQ/L(0.90~3.0pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、HpCDDs、OCDD、PeCDFs、HxCDFsの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-31~33)。

##### c. ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)

PBDEsは、17検体中全検体で検出され、実測濃度は処理前総合排水で平均70,000ng/L(340~380,000ng/L)、排水処理中の曝気槽<sup>(4)</sup>については、懸濁態で平均920,000ng/L(22,000~2,200,000ng/L)、処理後総合排水で平均140ng/L(13~420ng/L)であった。

(4) 処理前総合排水及び処理後総合排水と曝気槽については、検出下限が異なる。(1-4 分析方法(5)検出下限値)

同族体パターンでは、DeBDEの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-36~38)。

### 汚泥（曝気槽中の返送汚泥）

#### a. 臭素化ダイオキシン類（PBDDs/DFs）

PBDDs/DFsは、5検体中全検体で検出され、実測濃度はPBDDs/DFsが平均260,000pg/L(19,000～1,200,000pg/L)、PBDDsが平均2,900pg/L(260～13,000pg/L)、PBDFsが平均260,000pg/L(19,000～1,200,000pg/L)であった。

また、毒性等量相当値は、平均680pg-TEQ/L(140～2,700pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、OBDF、HpBDFs、HxBDFsなどの比率が高かった(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-26～28)。

#### b. 塩素化ダイオキシン類（PCDDs/DFs及びCo-PCB）

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、5検体中全検体で検出され、実測濃度は、PCDDs/DFs及びCo-PCBが平均120,000pg/L(37,000～400,000pg/L)、PCDDs/DFsが平均94,000pg/L(22,000～330,000pg/L)、Co-PCBが平均22,000pg/L(7,400～63,000pg/L)であった。

また、毒性等量は、平均390pg-TEQ/L(190～730pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、HpCDDs、OCDD、PeCDFs、HxCDFsの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-31～33)。

#### c. ポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）

PBDEsは、5検体中全検体で検出され、実測濃度は平均1,200,000ng/L(41,000～5,900,000ng/L)であった。

同族体パターンでは、DeBDEの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-36～38)。

### 設備洗浄液

#### a. 臭素化ダイオキシン類（PBDDs/DFs）

PBDDs/DFsは、2検体中全検体で検出され、実測濃度はPBDDs/DFsが平均42,000,000pg/L

(5,100,000及び78,000,000pg/L)、PBDDsが平均4,000,000pg/L(770,000及び7,200,000pg/L)、PBDFsが平均38,000,000pg/L(4,400,000及び71,000,000pg/L)であった。

また、毒性等量相当値は、平均6,700pg-TEQ/L(2,700及び11,000pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、OBDFの比率が高かった(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-30)。

#### b. 塩素化ダイオキシン類（PCDDs/DFs及びCo-PCB）

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、2検体中全検体で検出され、実測濃度は、PCDDs/DFs及びCo-PCBが平均2,600pg/L(1,100及び4,000pg/L)、PCDDs/DFsが平均380pg/L(180及び590pg/L)、Co-PCBが平均2,100pg/L(890及び3,400pg/L)であった。

また、毒性等量は、平均0.41pg-TEQ/L(0.099及び0.72pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、OCDDの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-35)。

#### c. ポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）

PBDEsは、2検体中全検体で検出され、実測濃度は平均2,400,000,000ng/L(990,000,000及び3,900,000,000ng/L)であった。

同族体パターンでは、DeBDEの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b. 難燃繊維加工施設 図-40)。

### 小型染色試験による廃液

#### a. 臭素化ダイオキシン類（PBDDs/DFs）

PBDDs/DFsは、8検体中2検体で検出され、実測濃度はPBDDs/DFsが平均380pg/L(ND～1,500pg/L)、PBDDsが平均190pg/L(ND～1,500pg/L)、PBDFsが平均190pg/L(ND～1,500pg/L)であった。

また、毒性等量相当値は、平均1.2pg-TEQ/L(0~9.2pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、PeBDDs、HpBDFsなどの比率が高かった(別図-2 媒体別同族体組成 b.難燃繊維加工施設 図-29)。

b. 塩素化ダイオキシン類 (PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、8検体中全検体で検出され、実測濃度は、PCDDs/DFs及びCo-PCBが平均11,000pg/L(3,700~30,000pg/L)、PCDDs/DFsが平均5,400pg/L(620~23,000pg/L)、Co-PCBが平均5,400pg/L(2,500~13,000pg/L)であった。

また、毒性等量は、平均13pg-TEQ/L(0.40~39pg-TEQ/L)であった。

同族体パターンは、OCDDの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b.難燃繊維加工施設 図-34)。

c. ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)

PBDEsは、8検体中全検体で検出され、実測濃度は平均5,200ng/L(260~11,000ng/L)であった。

同族体パターンでは、DeBDEの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b.難燃繊維加工施設 図-39)。

**難燃剤及び染料等**

a. 臭素化ダイオキシン類 (PBDDs/DFs)

PBDDs/DFsは、7検体中6検体で検出され、実測濃度はPBDDs/DFsが平均2,900ng/g(ND~7,700ng/g) PBDDsが平均32ng/g(ND~110ng/g)、PBDFsが平均2,900ng/g(ND~7,600ng/g)であった。

また、毒性等量相当値は、平均3.0ng-TEQ/g(0~8.5ng-TEQ/g)であった。

同族体パターンは、OBDFなどの比率が高かった。また、染料は、TeBDDs、PeBDFs、HxBDFsなどの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b.難燃繊維加工施設 図-30)。

b. 塩素化ダイオキシン類 (PCDDs/DFs及びCo-PCB)

PCDDs/DFs及びCo-PCBは、7検体中全検体で検出され、実測濃度は、PCDDs/DFs及びCo-PCBが平均1.9ng/g(0.65~5.7ng/g)、PCDDs/DFsが平均0.96ng/g(0.14~4.0ng/g)、Co-PCBが平均0.96ng/g(0.29~1.7ng/g)であった。

また、毒性等量は、平均0.0013ng-TEQ/g(0.00019~0.0060ng-TEQ/g)であった。

同族体パターンは、OCDDの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b.難燃繊維加工施設 図-35)。

c. ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)

PBDEsは、7検体中全検体で検出され、実測濃度は平均150,000,000ng/g(230~450,000,000ng/g)であった。

同族体パターンでは、DeBDEの比率が高かった。また、一部染料は、TeBDEs、DeBDEの比率が高かった。(別図-2 媒体別同族体組成 b.難燃繊維加工施設 図-40)。

## 2) 考察

### 臭素化ダイオキシン類の発生源

過去の調査では、発生源の明確な経路が判明しなかったため、今回の調査は、排水処理を中心に詳細調査を行った。

過去の調査（H15・H17年度）では、処理後総合排水よりも工程排水の濃度が低くなる場合も見受けられたため、排水処理工程の滞留時間を考慮して、排水処理前の排水と処理後の排水を採取して試料の統一性を図った。

B-1施設では、過去調査のH15年度及びH17年度及び今回調査でNo.1処理後総合排水において実測濃度が2,000pg/L 11,000pg/L 95pg/Lであった。また、No.2処理後総合排水においては320pg/L 250,000pg/L 1,100pg/Lであった。今回の調査では、処理前総合排水及び原水槽（排水処理前水）よりも処理後総合排水の方が濃度が低くなっている。また、B-1施設では、排水処理前に排出ガスの脱硫のために排ガスと排水を反応させる工程があることから、排水への影響調査を行ったが、特に影響は認められなかった。図-20にPBDDs/DFsの実測濃度比較を示す。図-21にPBDDs/DFsの毒性等量相当値の比較を示す。

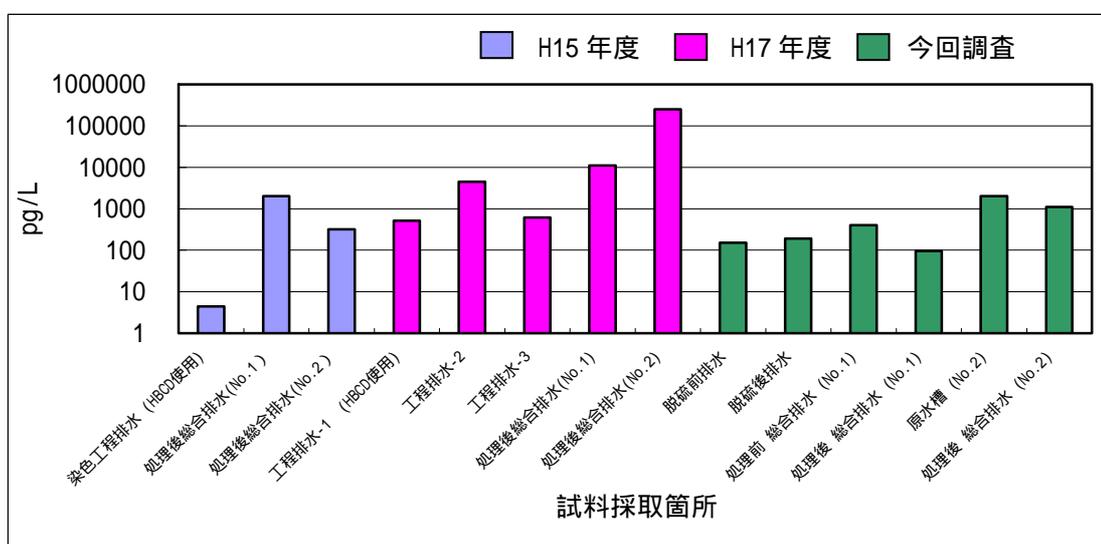
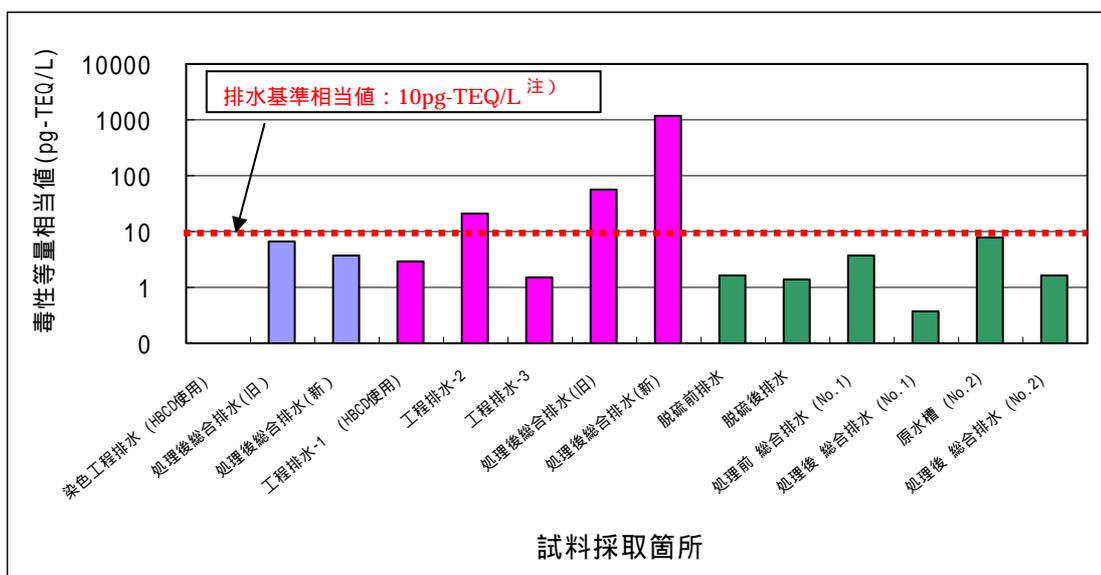


図-20 B-1施設 PBDDs/DFs実測濃度比較



注) 10pg-TEQ/L は、塩素化ダイオキシン類の排水基準相当値

図-21 B-1施設 PBDDs/DFs 毒性等量相当値比較

毒性等量相当値についても今回調査では、処理前総合排水及び原水槽（排水処理前水）よりも処理後総合排水の方が濃度が低くなっている。

通常の繊維加工工程は、バッチ処理のため試料採取時期により大きく濃度が異なることから試料採取時期により排水処理後の排水よりも排水処理前の排水の方が濃度が低い場合があるなど大きく変化することが考えられる。

また、今回調査では、排水処理による影響を調べるために、排水処理前・曝気槽・排水処理後の各排水を採取したが、No.1及びNo.2排水処理とも排水処理前よりも排水処理後の方が低い濃度であったが、曝気槽の濃度は排水処理前及び排水処理後よりも濃度が高かった。図-22にNo.1排水処理、図-23にNo.2排水処理による各PBDDs/DFs濃度を示す。

曝気槽は、SS濃度が高く、また、PBDDs/DFsは図-24に示すとおりSS濃度との相関が非常に高く、SSに吸着され曝気槽内を循環していると考えられる。（返送汚泥についても、曝気槽と同じ傾向を示した。）また、各曝気槽間での濃度差はあまり見られず、排水処理によるPBDDs/DFs生成の可能性は少なく、曝気槽内での処理を含めた排水処理がPBDDs/DFsの排出低減に効果があることが確認された。一方、PBDDs/DFs濃度とPBDEs濃度との間には、非常に高い相関があり、過去の調査と同様の結果であった。図-25にPBDDs/DFs濃度とPBDEs濃度との相関を示す。

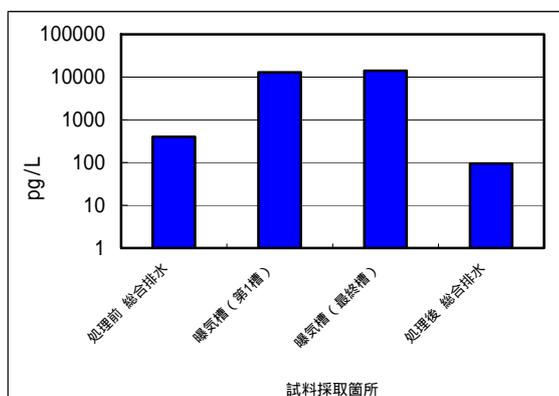


図-22 No.1 排水処理による各 PBDDs/DFs 濃度

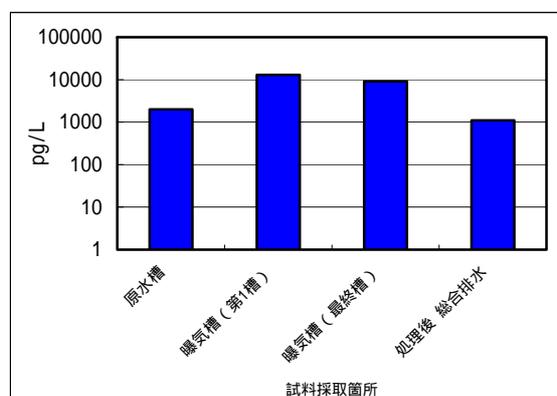


図-23 No.2 排水処理による各 PBDDs/DFs 濃度

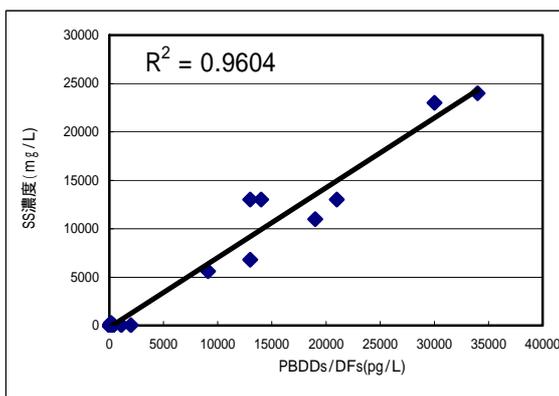


図-24 PBDDs/DFs 濃度と SS 濃度との相関

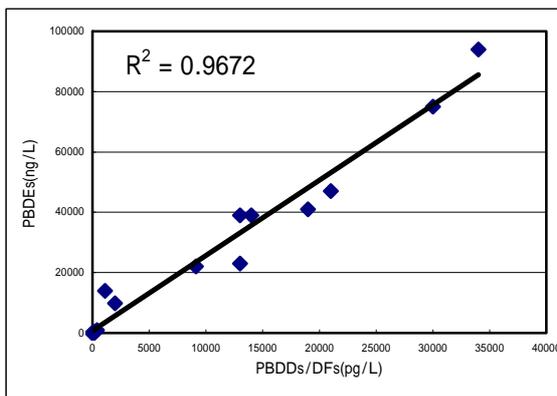


図-25 PBDDs/DFs 濃度と PBDEs 濃度との相関

なお、B-1施設及びB-3施設では、加工工程で使用されていないPBDEsが排水等から検出されており、他物質にPBDEsが不純物として含まれている可能性もあり、さらに詳細な調査が必要と考えられる。

B-3施設では、過去調査のH15年度及びH17年度と今回調査で、処理後総合排水において実測濃度は、70,000pg/L 10,000pg/L 4300及び4,700pg/Lであった。今回の調査では、処理前総合排水よりも処理後総合排水の方が濃度が低くなっている。排水処理前の排水を採取してから排水処理による滞留時間を考慮して、排水処理後の排水を採取したためと考えられ、B-1施設

の場合と同様の傾向であった。また、毒性等量相当値についても、今回の調査では、処理前総合排水よりも処理後総合排水の方が値が低くなっている。

図-26にPBDDs/DFsの実測濃度比較、図-27にPBDDs/DFsの毒性等量相当値の比較を示す。

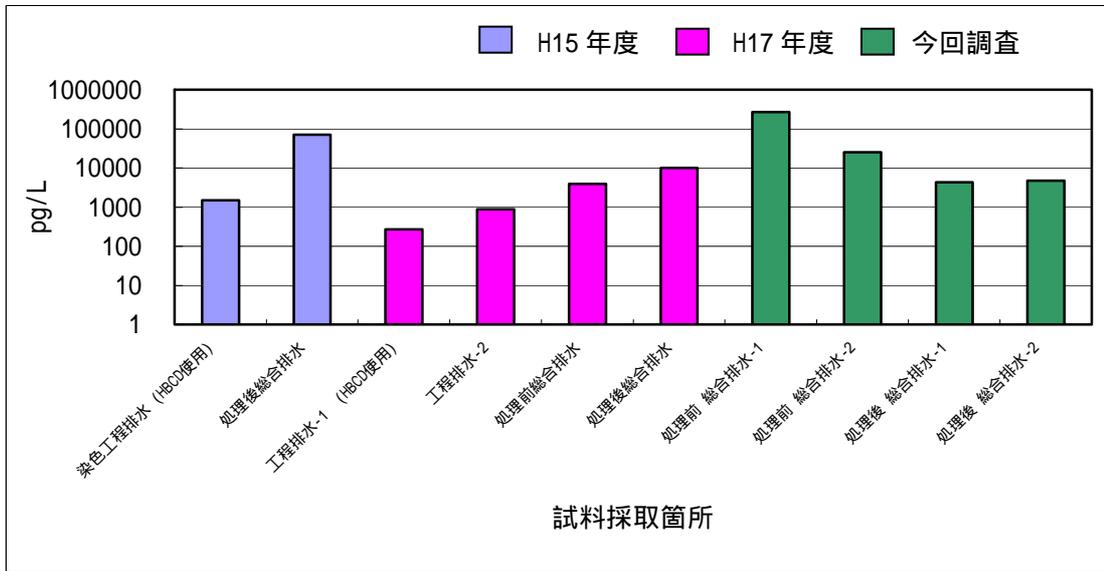
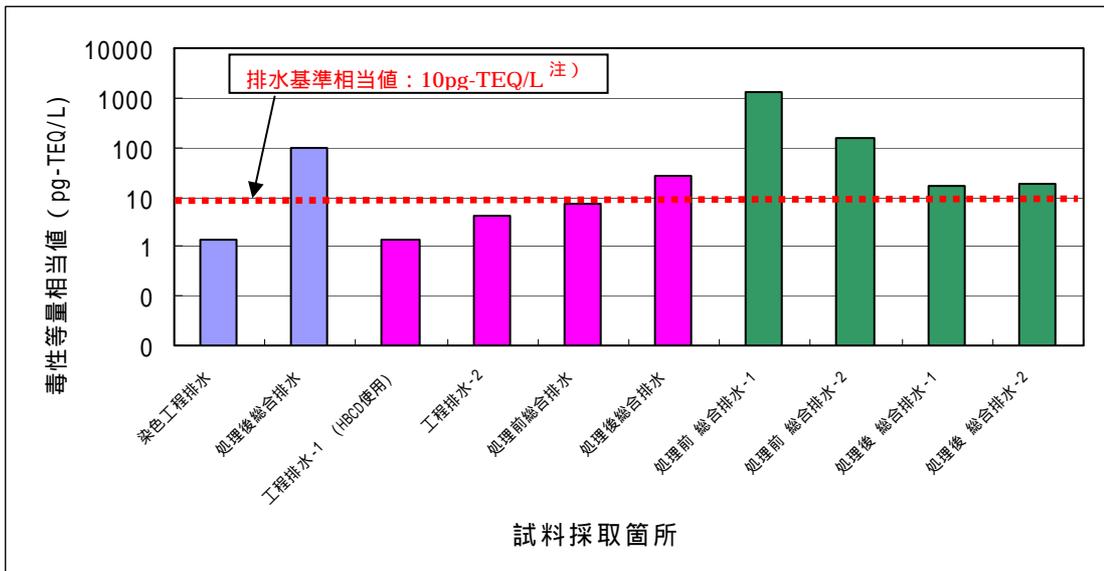


図-26 B-3 施設 PBDDs/DFs 実測濃度比較



注) 10pg-TEQ/L は、塩素化ダイオキシン類の排水基準相当値

図-27 B-3 施設 PBDDs/DFs 毒性等量相当値比較

今回の調査では処理前の排水で同一場所で採取した試料でも採取時期により大きく異なる値が検出され、B-1施設と同様に採取時期により濃度が大きく異なることが考えられる。しかし、排水処理前は大きな濃度差がある排水も排水処理後では、ほぼ同等の濃度まで下がっていることから、施設の排水処理によりPBDDs/DFsの排出が低減されるとともに平均化されていると考えられる。

また、B-1施設と同様に排水処理による影響を調べるために、排水処理前・曝気槽・排水処理後の各排水を採取したが、排水処理前よりも排水処理後の方が低い濃度であり、曝気槽の濃度はB-1施設と同様に排水処理後よりも濃度が高かった。また、各曝気槽間での濃度差はあまり見られず、排水処理によるPBDDs/DFsの生成の可能性は少なく、排水処理によりPBDDs/DFsの排

出低減がされていると考えられる。しかし、B-1施設に比べPBDDs/DFsの曝気槽や返送汚泥の濃度が高く、排水処理後の排水についても濃度が高い傾向にあると考えられる。図-28に排水処理による各PBDDs/DFs濃度を示す。

B-2施設については、DeBDEを使用した工程があり、H15年度及びH17年度の処理後総合排水において、PBDDs/DFsが検出されたことから、工程で使用するDeBDE関連の原材料や設備の洗浄水等について調査を行った。DeBDE及びバッキング剤中に高濃度のPBDDs/DFsが検出され、また、DeBDE使用設備の洗浄水からも高濃度のPBDDs/DFsが検出されたことから、今回調査の各項目が発生源として影響が大きいものと考えられる。

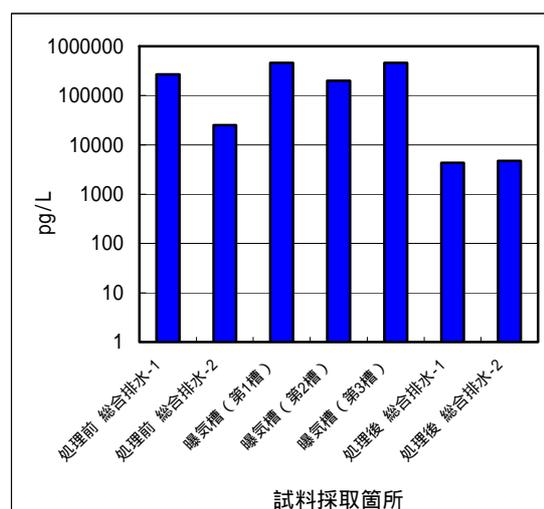


図-28 排水処理による各 PBDDs/DFs 濃度

### 染料、難燃剤分析及び小型染色試験機による調査等

染料及び難燃剤中のダイオキシン類等の確認及び小型染色試験機による各種調査を行った。

染料については、染料A(臭素系含有アゾ系染料)及び染料B(キノロン系染料)の2種について、調査を行った。PBDDs/DFs濃度は、染料A(1.8ng/g)染料B(0.55ng/g)で染料Aの方がやや高い値であった。

難燃剤については、DeBDE及びHBCDについて調査を行い、PBDDs/DFs濃度は、DeBDE(1200ng/g)、HBCD(ND)で、DeBDEから高濃度で検出された。

小型染色試験機による調査については、難燃繊維加工工程はバッチ処理で各排水経路には、施設内の複数工程より様々な加工及び処理排水が混合しており、発生源の特定が困難であることが予想されることから、難燃繊維加工工程において1バッチ内で各種調査が可能であると考えられる小型染色試験機を使用し、各種調査を行った。主な目的について下記に示す。

- 染料の種類による比較(表-85の各液(A)アゾ系と(B)キノロン系)
- HBCD使用による難燃加工処理の有無による比較(表-85の難燃繊維加工後廃液(HBCD使用)と染色後廃液(HBCD使用なし))
- 廃液の液性による比較(表-85の難燃繊維加工後廃液(酸性)とアルカリ性廃液)
- 繊維表面に残存する未染着染料を除去する目的で行う還元洗浄の影響(表-85の還元洗浄廃液)

試験液の作成方法は、ステンレスポットにポリエステル繊維、難燃剤、染料、助剤、水等を入れ、浴温度を上げ(130 × 30分)染色したのちの廃液を調査した。一方、還元洗浄廃液は、上記染上布、ソーダ灰、ハイドロサルファイト、洗浄剤、水により洗浄(80 × 20分)した廃液を調査した。詳細な試験条件については、表-85に示す。

今回の小型染色試験機による調査では、試験液量が少なく、低濃度であったため、PBDDs/DFsについては廃液中の検出下限値未満が多く、明確な比較ができなかった。参考まで、図29及び30にPCDDs/DFs及びCo-PCB、PBDEsの試験結果比較を示すが、還元洗浄廃液のみでは、染料(A)より染料(B)が高い値となる逆転が見られた。

HBCD使用による難燃加工処理の有無による比較では、HBCDを使用した難燃加工時の方が高い値であった。また、PBDEsではその差が顕著であり、PBDDs/DFsではその差にばらつきがあった。

こうした結果から、難燃剤(HBCD)の不純物としてのPBDEs及びPBDDs/DFsの影響については、さらに詳細な調査が必要である。

廃液の液性による比較では、難燃繊維加工後廃液(酸性)よりもアルカリ性廃液の方が低値であった。

繊維表面に残存する未染色染料を除去する目的で行う還元洗浄の影響では、PCDDs/DFs及びCo-PCBは、還元洗浄工程で他の廃液と比べてもやや高い値であるが、PBDEsについては、低い濃度であった。

なお、今回試験に用いた染料中の塩素化ダイオキシン類は、比較的低濃度であったが、福井県衛生環境研究センター(2007)により、染料の種類によっては、非常に高濃度のPCDDs/DFs及びCo-PCBが含まれており、染色排水の検出パターンとも類似していることから、染料が主な排出要因である可能性が高いとする報告例もある。表-86に染料についての報告例(染料中のダイオキシン類濃度の概要<sup>(5)</sup>)について示す。

表-85 小型染色試験機による試験条件

	難燃加工後 廃液(A) (酸性)	難燃加工後 廃液(B) (酸性)	アルカリ性 廃液(A)	アルカリ性 廃液(B)	染色後 廃液(A)	染色後 廃液(B)		還元洗浄 廃液(A)	還元洗浄 廃液(B)
染料	染料(A) 1.2g	染料(B) 0.4g	染料(A) 1.2g	染料(B) 0.4g	染料(A) 1.2g	染料(B) 0.4g	洗浄 添加剤	ソーダ灰 0.7g	ソーダ灰 0.7g
難燃剤	HBCD 4g	HBCD 4g	HBCD 4g	HBCD 4g	なし	なし		ハイドロサルファイト 0.7g	ハイドロサルファイト 0.7g
繊維	ポリエステル繊維 40g	ポリエステル繊維 40g	ポリエステル繊維 40g	ポリエステル繊維 40g	ポリエステル繊維 40g	ポリエステル繊維 40g		洗浄剤 0.7g	洗浄剤 0.7g
助剤等	酢酸 0.28g	酢酸 0.28g	酢酸 0.28g	酢酸 0.28g	酢酸 0.28g	酢酸 0.28g			
水	700g	700g	700g	700g	700g	700g	水	700g	700g
染色温度	130	130	130	130	130	130	洗浄温度	80	80
染色時間	30min	30min	30min	30min	30min	30min	洗浄時間	20min	20min

(A) : アゾ系染料、(B) : キノン系染料

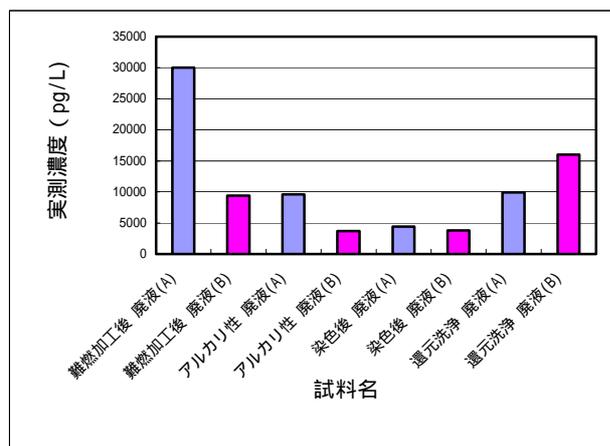


図 - 29 小型染色試験機による試験結果比較  
(PCDDs/DFs, Co-PCB 実測濃度)

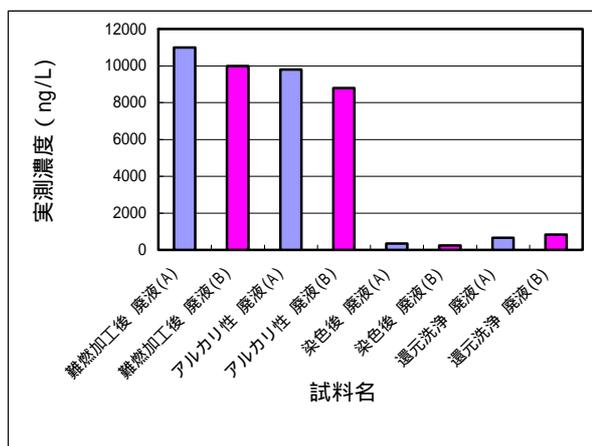


図 - 30 小型染色試験機による試験結果比較  
(PBDEs 実測濃度)

表-86 染料中のダイオキシン類 (PCDDs/DFs, CoPCB) 濃度の概要<sup>(5)</sup>

構造 (発色系)	濃度範囲 (pg-TEQ/g)	備考
アゾ系	<1 ~ 4,300	7種 8試料
アントラキノン系	<1 ~ 45	5種 10試料

(5) 熊谷ら：第16回環境化学討論会要旨集 388-389 (2007)

## まとめ

今回の調査から、難燃繊維加工施設では、排水処理や脱硫設備が PBDDs/DFs の排出源ではないことが示唆され、さらに排水処理において PBDDs/DFs の排出が低減され有効であることも判明した。DeBDE を使用した難燃剤及び使用設備の洗浄水等からは、PBDDs/DFs が検出され、PBDDs/DFs の排出原としての影響が大きいことが示唆された。

小型染色試験機による調査では、HBCD を使用した難燃加工時の方が PBDEs が高くなっているが、PBDDs/DFs の明確な比較はできず排出原については明確になっていない。

HBCD を使用した難燃繊維加工は、各バッチ毎に各種条件が異なるなど非常に複雑であり、このため PBDDs/DFs の排出濃度も大きく変化していることが示唆された。

また、H15 年度及び H17 年度調査よりも低い濃度ではあったが、PBDDs/DFs の排出が確認され、やや高い値の排出も見られることから、今後引き続き各種染料についても調査を行い、臭素系ダイオキシン類の排出実態をより詳細に調査し、発生原因の解明をする必要があると考えられる。