# 平成 25 年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業

## 総合研究報告書

廃棄物焼却施設におけるハロゲン化多環芳香族炭化水素類 の生成機構解析とリスクベース管理手法の提案

(3K113032)

# 平成 26 年 3 月

# 静岡県立大学 三宅 祐一

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成23年度~平成25年度)

- 所管 環境省
- 国庫補助金 24,856,000 円(複数年度の総計)
- 研究課題名 廃棄物焼却施設におけるハロゲン化多環芳香族炭化水素類の生成機構解析と リスクベース管理手法の提案
- 研究期間 平成 23 年 6 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日
- 研究代表者名 三宅祐一(静岡県公立大学法人静岡県立大学)
- 研究分担者 堀井勇一(埼玉県環境科学国際センター)

# 目 次

総合研究報告書概要 ····································
本文 1.研究背景と目的
2. 研究方法142.1 既存廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験炉の整備及び燃焼条件の設定142.2 ハロゲン化 PAHs の生成機構解析のための燃焼実験方法162.3 実施設におけるハロゲン化 PAHs の排出実態の調査方法172.4 廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量及び大気への影響調査方法24
<ul> <li>3. 結果と考察</li></ul>
4. 結論
5. 参考文献
6.研究発表       95         6.1 論文発表       95         6.2 学会等発表       96         6.3 受賞等       100
7. 研究概要図 ······ 101
8. 英文概要 ······ 102

#### 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名:廃棄物焼却施設におけるハロゲン化多環芳香族炭化水素類の生成機構解析と リスクベース管理手法の提案

研究番号 : 3K113032

国庫補助金清算所要額:24,856,000円(複数年度の総計)

**研究期間:** 平成 23 年 6 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名: 三宅祐一(静岡県公立大学法人静岡県立大学)

研究分担者: 堀井勇一(埼玉県環境科学国際センター)

#### 研究目的

多環芳香族炭化水素類(PAHs)は、ダイオキシン類と同様に燃焼に伴い非意図的に発生し、一部 が大気汚染防止法の優先取組物質に指定されるなど、発ガン性や変異原性を示す物質が含まれてい る。また、ハロゲン化 PAHs は、従来の PAHs に塩素又は臭素が置換した新規の有害化学物質であり、 PAHs と同等以上に発がん性を有し、PAHs にハロゲン原子が置換することで環境残留性が増すことが 報告されていることから、新規 POPs 候補となり得る化学物質である。我々は大気環境及び焼却灰に おいてハロゲン化 PAHs がダイオキシン類と同等以上のリスク因子となり得ることを指摘している <sup>8,9)</sup>が、発生源、生成機構及び詳細なリスクに関する研究が十分行われていない。そこで、本研究で は、我々が合成した 21 種の塩素化 PAHs 及び 11 種の臭素化 PAHs を用いて、廃棄物焼却施設におけ るハロゲン化 PAHs の生成機構及び生成速度を明らかにし、この知見を活用したリスクベースの排出 抑制手法及び管理手法を提案する。

具体的には、既存施設の焼却条件を参考に、室内燃焼実験装置を作製し、気相中のハロゲン化 PAHs の生成機構及び生成速度について明らかにする。また、廃棄物焼却施設から採取した排ガス及び焼 却灰を用いて、ハロゲン化 PAHs の排出実態を調査する。さらに、リスクベースの排出濃度から、リ スクレベルを低減できる燃焼条件や排ガス処理方法等を提案する。これにより、将来、残留性有機 汚染物質 (POPs)に指定される可能性もあるハロゲン化 PAHs に関して、他国に先駆けて情報集積が 可能となり、我が国の環境保全技術開発の優位性向上に貢献する。

#### 研究方法

1) ハロゲン化 PAHs の生成機構解析のための燃焼実験方法

本研究で作成した実験炉を用いて、廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験を行った。燃焼試料は、 ポリ塩化ビニル (PVC) (和光純薬)を用いた。また、金属触媒反応の影響を考慮するために、静岡 県内の一般廃棄物から製造された廃棄物固形燃料 (RDF)も燃焼試料として加えた。PVC 及び RDF の燃 焼条件は、炉内温度を 800℃、900℃、950℃とし、滞留時間を 2 秒、4 秒、8 秒とした。また、温度 及びガス滞留時間の影響を解析するため、ガス雰囲気を窒素 80%、酸素 20%、燃焼試料量を計 185 mg と固定し、同一条件で 2 回の繰り返し実験を行った。なお、燃焼実験炉の容積は 2.22×10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup> ( $\phi$ 28 mm×330 mm、 $\phi$  18 mm×75 mm)であり、燃焼は 30 秒ごとに 18.5 mg の試料を燃焼実験炉に投入 する方法で行った。

試料の燃焼によって副生成した化学物質をロスなく捕集するために、炉の出口付近に粒子状物質 を捕集するためのテフロンフィルターを設置し、その後ポリウレタンフォーム (PUF) 及び樹脂 (XAD-2) でガス状物質を捕集した (図 1)。

捕集後のフィルター、PUF 及び XAD-2 に、内標準物質として<sup>13</sup>C ラベル化 PAHs・塩素化 PAHs (フ ェナントレン、フルオランテン、クリセン、ベンゾ[a] ピレン、1-クロロピレン、7-クロロベンゾ[a] アントラセン:各 20 ng)を添加し、ジクロロメタンを用いてソックスレー抽出を行った。抽出液を 1mL まで濃縮した後に、カートリッジ式のシリカゲル(Supelclean LC-Si, 1g)と活性炭(Carboxen1016, 200 mg)の連結カラムを用いて、試料の精製を行った。分析は、BPX-DXN (60m×0.25mm)を用いて、 高分解能 GC/MS (日本電子: JMS-700V) による SIM (EI)分析を行った。

分析対象とした塩素化 PAHs は、クロロフルオレン(ClFle)、クロロフェナントレン(ClnPhe:n=1 ~3)、クロロアントラセン(ClAnt:n=1~3)、クロロフルオランテン (ClnFlu:n=1~2)、クロロピレン(ClnPyr:n=1~4)、クロロベンゾ[a]アントラセン(ClnBaA:n=1~2)、クロロベンゾ[a]ピレン (ClBaP)であった。



図1 実験炉と捕集方法の概略図

2) 実施設におけるハロゲン化 PAHs の排出実態の調査方法

実施設における排ガス及び焼却灰中のハロゲン化 PAHs 濃度を分析し、ハロゲン化 PAHs の排出実態を調査した。調査対象物質は 26 種 C1PAHs、15 種 BrPAHs、及びハロゲン化 PAHs の骨格である親PAHs を含む 12 種 PAHs とした。塩素化及び臭素化 PAHs の構造式の一部を図 2 に示した<sup>9)</sup>。



図2 塩素化及び臭素化 PAHs の構造式

廃棄物焼却施設の排ガス試料には、2002年から2009年に採取した47施設の抽出保存液を用いた。 排ガス試料の採取及び抽出は、排ガス中のダイオキシン類の測定方法(JIS K 0311)に準拠した。 試料採取は等速吸引により4時間行い、採取装置にはJIS I 形を用いた。表1に示したように、焼 却廃棄物の種類には、建設系、都市ゴミ、下水汚泥、化学系等が含まれる。各施設の焼却炉には、 バッチ炉、ストーカー炉、流動床炉、ロータリーキルン等、焼却能力が時間当たり数百 kg の小規模 炉から数千 kg の大中規模の炉が含まれる。これら施設の焼却能力や廃棄物種の違いにより、生成さ れるハロゲン化 PAHs やその排出パターンに違いを有するか解析した。

現在は、合成標準を有する低塩素化体の約40物質についてモニタリングを行っているが、環境中 に潜在するこれらの未規制汚染物質について環境リスクを評価するためには、低~高ハロゲン化芳 香族群含む包括的なスクリーニングが必要である。そこで本研究では、ガスクロマトグラフ/高分解 能飛行時間型質量分析計(GC/HRTOF-MS)(Waters、GCT Premier)を用いて排ガスなど焼却施設試料 を分析し、排出源について潜在するハロゲン化芳香族群の検索を行った。

12	「一	ミリがなり心心の小主族とり	他改致
成弃物括	調査回数	小規模	大・中規模
<u> </u>	(延べ)	(1000 kg/h 未満)	(1000 hg/h以上)
建設系	21	15	6
都市ゴミ	11	0	11
医療系	4	4	0
汚泥	4	0	4
化学系	2	1	1
その他	5	3	2
合計	47	23	26

表1 調査した廃棄物焼却施設の種類と施設数

3) 廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量及び大気への影響調査方法

廃棄物焼却施設から排出されるハロゲン化 PAHs 量を算出するために、実測した 40 ヶ所の廃棄物 焼却施設の煙突排ガス中ハロゲン化 PAHs 濃度を用いた。計算対象物質は、煙突排ガスから排出され ている 34 種のハロゲン化 PAHs (9-ClFle、9-ClPhe、2-ClAnt、9-ClAnt、3,9-Cl<sub>2</sub>Phe、1,9-Cl<sub>2</sub>Phe、 9,10-Cl<sub>2</sub>Ant、9,10-Cl<sub>2</sub>Phe、3-ClFlu、8-ClFlu、1-ClPyr、3,9,10-Cl<sub>3</sub>Phe、1,5,9-Cl<sub>3</sub>Ant、5,7-Cl<sub>2</sub>Flu、 3,8-Cl<sub>2</sub>Flu、3,4-Cl<sub>2</sub>Flu、Cl<sub>2</sub>Pyr-1、Cl<sub>2</sub>Pyr-2、6-ClChr、7-ClBaA、Cl<sub>3</sub>Pyr、6,12-Cl<sub>2</sub>Chr、7,12-Cl<sub>2</sub>BaA、 Cl<sub>4</sub>Pyr、6-ClBaP、9-BrPhe、1-BrAnt、2-BrAnt、9-BrAnt、1,5-Br<sub>2</sub>Ant、9,10-Br<sub>2</sub>Ant、2,6-Br<sub>2</sub>Ant、 1-BrPyr、7-BrBaA) とした。ハロゲン化 PAHs の排出量は、排ガス中ハロゲン化 PAHs 濃度、排ガス 流量、及び施設の運転条件から、式(1)を用いて算出した。

#### $\mathbf{Q} = \mathbf{C} \times \mathbf{F} \times \mathbf{H} \times \mathbf{D} \times \mathbf{52} \times \mathbf{1,000,000,000}$ (1)

Q:排出量(g·year<sup>-1</sup>) C:計算する化合物の排ガス中濃度(ng·m<sup>-3</sup>) F:排ガス流量(m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>) H:毎日稼動時間数(h·day<sup>-1</sup>) D:毎週稼動日数(day·week<sup>-1</sup>)

また、AIST-ADMER (Version 2.5)を用いた推算対象として、廃棄物焼却施設と大気中における濃 度が高い4種類の化合物(9-CIPhe、3-CIFlu、1-CIPyr、6-CIBaP)と毒性係数が高い3種類の化合物(3,8-Cl<sub>2</sub>Flu、6-ClChr、7-ClBaA)を選定した。ADMER による計算には、対象化合物の分解係数、 洗浄比、乾性沈着速度、大気中のバックグラウンド濃度が必要である。しかし、これらの物性に関 する報告がないので、ここでは、バックグラウンド濃度を0、分解係数と洗浄比をEPI Suite を使用 した推算値とした。また、乾性沈着速度は、比較的物性値が近いと考えられる2,3,7,8-TCDF(テト ラクロロジベンゾフラン)の乾性沈着速度<sup>23)</sup>を使用し、推算を行った。具体的には、分解係数は、 大気中 OH ラジカル平均濃度(9.4×10<sup>5</sup> mol·cm<sup>-3</sup>)<sup>24)</sup>と EPI Suite v4.10 により推算した OH ラジカル との反応速度定数から算出した。また、気象データは気象庁アメダスデータ(2009 年度版)を用いた。

表 2	ADMER	によ	る	推算に	こ用し	いたい	ペラ	メータ	7
-----	-------	----	---	-----	-----	-----	----	-----	---

	9-ClPhe	3-ClFlu	1-ClPyr	3,8-Cl <sub>2</sub> Flu	6-ClChr	7-ClBaA	6-ClBaP
Degradation rate( $s^{-1}$ )	8.60×10 <sup>-6</sup>	1.12×10 <sup>-5</sup>	3.31×10 <sup>-5</sup>	1.06×10 <sup>-5</sup>	3.31×10 <sup>-5</sup>	3.31×10 <sup>-5</sup>	3.31×10 <sup>-5</sup>
Washout ratio(-)	6.44×10 <sup>2</sup>	3.98×10 <sup>3</sup>	4.00×10 <sup>3</sup>	5.36×10 <sup>3</sup>	6.60×10 <sup>3</sup>	6.59×10 <sup>3</sup>	4.08×10 <sup>4</sup>
Dry deposition rate(m/s)	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>

#### 結果と考察

1)実験炉を用いたハロゲン化 PAHs の生成機構及び生成速度解析

実施設のハロゲン化 PAHs の調査結果から、母核となる PAHs 濃度とハロゲン化 PAHs 濃度に正の相 関関係が認められることや、塩素付随位置がフロンティア電子密度に依存していることなどが明ら かになっている。これらのことから、PAHs の塩素化体は母核となる PAHs が塩素化する反応が主であ ると考えられてる<sup>15)</sup>。その仮説を実証するために、主要な生成物質である塩素化 Pyr について、生 成反応速度式と分解反応速度式を組み合わせた総括反応速度式を構築することとした。

まず、反応速度式を構築するためには、反応経路を仮定する必要がある。上記で述べたように、 一塩素化の ClPyr の生成反応は母核となるピレンが塩素化する反応が主であると考えられている。 また、生成した一塩素化の ClPyr が分解または多塩素化体を生成することが推定できるため、式(2) に示したような逐次反応が考えられる。



また、炉内気相中の Cl<sub>2</sub>ガスや HCl の濃度は、Pyr 濃度に対して過剰であると考えられるため、Pyr の塩素化は一次反応(擬一次反応)と仮定できる。生成反応速度式と分解反応速度式を組み合わせた総括反応速度式は下記のようになる。

$$\frac{d[\Pr e]}{dt} = -k_{1}[\Pr e] + k_{1}'[Pyr]$$

$$\frac{d[Pyr]}{dt} = k_{1}[\Pr e] - k_{2}[Pyr] - k_{1}'[Pyr] + k_{2}'[ClPyr]$$

$$\frac{d[ClPyr]}{dt} = k_{2}[Pyr] - k_{3}[ClPyr] - k_{2}'[ClPyr] + k_{3}'[Cl_{2}Pyr]$$

$$\vdots$$

$$\frac{d[Cl_{n}Pyr]}{dt} = k_{n+1}[Cl_{n-1}Pyr] - k_{n+2}[Cl_{n}Pyr] - k_{n+1}'[Cl_{n}Pyr] + k_{n+2}'[Cl_{n+1}Pyr] \cdot \cdot \cdot (3)$$

このように、反応速度式が複雑な微分式であるため、その解法として差分法を用いることとした。 微小時間  $dt (t_n - t_{n-1})$ を 0.01s とし、Pyr 前駆体の濃度を 1000 nmol/m<sup>3</sup>と仮定した。また、反応速 度定数をフィッティングパラメータとして、実測値と計算値がより一致するようにフィッティング を行った。

燃焼実験から得られた実測値と速度解析から求めた推算値の比較を図3に示す。800℃、900℃、 950℃の燃焼実験から得た母核となる Pyr や ClPyr 濃度の実測値は、仮定した反応速度式から求めた 計算値とよく一致していた。また、アレニウス式を用いてフィッティングで求めた反応速度定数の 温度依存性を確認したところ、決定係数が0.98以上となり、非常に良い直線性を示していた。この ように、実験値と計算値が一致し、反応速度定数の温度依存性が確認できたことから、仮定した反 応式(2)が主要な反応経路であることが考えられる。つまり、気相中で Pyr が逐次的に塩素化してい く反応経路が主であることが示された。



図3 燃焼実験から得られた実測値と速度解析から求めた推算値の比較(燃焼温度:800°C)

2) 実施設におけるハロゲン化 PAHs の排出実態調査

焼却排ガス試料について、25種の CIPAHs, 11種の BrPAHs, 12種の PAHs 濃度を異性体別に明らか にした。PAH 類総濃度の平均は、それぞれ CIPAHs: 620 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>, BrPAHs: 100 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>, PAHs: 13000 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub> であり、CIPAHs 濃度は、概ね PAH 濃度の 1/20 倍、BrPAHs 濃度の 6 倍であった。CIPAHs の濃度範囲 は、0.1 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>(都市ゴミ) ~5200 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>(建設系)と、調査施設により大きな差がみられた。ハロ ゲン化 PAH 総濃度の分布は、建設系(1600 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)、医療系(170 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)、化学系(22 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)、都 市ゴミ(5.8 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)、汚泥(5.7 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)の順であり、廃棄物種による濃度差が確認された。この傾 向は、PAH やダイオキシン類についても同様であった。中でも建設系廃棄物について 2~3 桁濃度が 高い傾向がみられた。焼却炉のタイプ別にみると、建設系廃棄物処理に用いられる焼却能力の低い バッチ式固定炉(~1000 kg/h)では、排ガス中のハロゲン化 PAHs 濃度が数百から数千 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>と高 い傾向にあった。一方で、大中規模のストーカー炉(都市ゴミ)では、バッチ式固定炉と比較して 3 桁程度低い傾向にあり、その原因として両者の燃焼温度安定性の差が挙げられた。 排ガスから検出されたハロゲン化 PAHs の異性体組成を図4に示した。全試料の平均濃度から得ら れた C1PAHs 異性体の濃度組成は、6-C1BaP の割合が全体の23%、次いで1-C1Pyr が20%、7-C1BaA が 9.4%を占める。C1PAH の異性体組成は廃棄物種別に特徴がみられ、建設系では6-C1BaP 及び1-C1Pyr が、都市ゴミでは1-C1Pyr 及び9-C1Phe が高く、汚泥及び化学系ではともに9-C1Phe の割合が高い。 BrPAHs の分析異性体数はC1PAH と比較して少ないものの、その濃度組成は1-BrPyr 及び9-BrPhe の 割合が高く、廃棄物種別の特徴もC1PAHs と同様に臭素置換位置の対応する異性体が高い傾向にあっ た。このように廃棄物種により異性体組成が大きくことなることから、廃棄物種や焼却条件により ハロゲン化 PAH 異性体の生成量は異なるものと推察された。

また、実験炉を用いた焼却実験では、9-C1Phe、1-C1Pyr、C1<sub>2</sub>Pyr、C1<sub>4</sub>Pyr が主要な異性体 であったが、実施設において主要な異性体である 7-C1BaA は 0.27%以下となり、6-C1BaP は 0.73%以 下となっていた。実験炉においても、9-C1Phe、1-C1Pyr は主要な異性体であるため、7-C1BaA と 6-C1BaP の生成機構が 9-C1Phe や 1-C1Pyr の生成機構とは異なる可能性が考えられる。室内燃焼実験 では、RDF を燃焼試料としていることから、燃焼部における金属触媒反応は考慮されていると考えら れるが、飛灰が発生しないため飛灰上の触媒反応は考慮されていない。このため、実施設の主要化 合物である 6-C1BaP と 7-C1BaA は、ダイオキシン類と同様にバグフィルターで金属触媒反応により、 BaP と BaA が塩素化された可能性があると考えられる。そこで、飛灰中の金属触媒反応に関連したハ ロゲン化 PAH の生成機構を調査するため、排ガス中ハロゲン化 PAH と金属元素の濃度について比較 した。ばいじん(排ガス)中の金属元素の濃度は、総じて Fe、Pb、Zn の濃度が高く、廃棄物焼却施 設のばいじんに特徴的な分布であった。14 施設から得られた金属元素濃度について、選択した 3~5 環の塩素化 PAH 異性体、C1PAH 総濃度、BrPAH 総濃度、ハロゲン化 PAH 総濃度との相関をそれぞれ解

析したところ、特に Pb 濃 度とハロゲン化 PAH の異 性体別及び総濃度の間に 有意な正の相関(有意水準 α <0.05)が認められた。</p> また、特異的な高濃度割合 がみられた 6-ClBaP と金 属元素との関係について は、Zn についてのみ有意 な正の相関 (r=0.829, α <0.001)が得られた。これ ら解析結果から、廃棄物焼 却施設におけるハロゲン 化PAHの生成には、ばいじ ん中に含まれるPbやZn等 の金属触媒としての関与 が示唆された。特に BaPの ハロゲン化反応には Zn 触



媒に特有の反応系の存在が示唆された。しかしながら、今回ばいじん中の金属元素について解析した施設数は限られるため、解析結果は不十分な部分もあり、ハロゲン化 PAH の生成機構の詳細解明については、追加検討が必要である。

GC/HRTOF-MS により得られたデータから、検出頻度の高い PAHs に塩素、臭素、塩素及び臭素が付加したハロゲン化芳香族群の理論 m/z について 0.02 Da の質量幅でマスクロマトグラムを抽出し、ハロゲン化芳香族群の検索を行った。排ガス及び飛灰試料からは、標準品を有する 40 種のハロゲン 化 PAH 異性体のほか、高塩素化や塩素・臭素混合の PAHs が多数検出され、合計 122 本のピークがハロゲン化 PAHs と同定された。これらハロゲン化 PAHs の検出傾向は、各 PAH の母核について低ハロゲン化物のピーク強度が高く、ハロゲン置換数が増えるに従い、そのピーク強度が低くなる傾向が 観察されたことから、標準品のない多数のハロゲン化 PAHs についても母核 PAHs のフロンティア電子密度に依存したハロゲン原子の求電子置換反応を反映した生成パターンが優位であると推察された。

3) リスクベースのハロゲン化 PAHs の排出抑制及び管理手法

40 施設の合計ハロゲン化 PAHs の年間排出量を計算すると、C1PAHs が 690 g・year<sup>-1</sup>、BrPAHs が 120 g・year<sup>-1</sup>であることがわかった。年間排出量の範囲は 0.021 g・year<sup>-1</sup>(WI 28)~240 g・year<sup>-1</sup>(WI 35) であり、1 万倍以上の差があった。その内、100 g・year<sup>-1</sup>以上の量を排出した施設は 2 ヶ所、10 g・year<sup>-1</sup> ~99 g・year<sup>-1</sup>の量を排出した施設は 9 ヶ所あり、ハロゲン化 PAHs の総量はこれらの施設に大きく影響されることが示された。特に、排出量が非常に多い WI 35 と WI 19 の合計量 (390 g・year<sup>-1</sup>) は、総量 (810 g・year<sup>-1</sup>) の約 48%を占める。つまり、全施設のハロゲン化 PAHs 排出総量は、数カ所の高排出量の施設に大きく影響されており、その高排出量の施設に対して、燃焼条件の改善及び排ガス処理方法の改善を行えば、大気中へのハロゲン化 PAHs 排出総量が効率的に削減できると考えられる。

廃棄物焼却施設から排出されたハロゲン化 PAHs の大気中濃度への影響を解明するために、廃棄物 焼却施設のみを排出源として、大気中のハロゲン化 PAHs 濃度を推算した。本研究では、排出量が多 い9-C1Phe、1-C1Pyr、3-C1Flu、6-C1BaP、及び実測した大気中 TEQ 濃度への寄与率が高い 3,8-C1<sub>2</sub>Flu、 6-C1Chr、7-C1BaA に対し、産総研一曝露・リスク評価大気拡散モデル(ADMER)を用いて推算を行っ た。推算した 7 種類の化合物の年間平均推算濃度と平均実測濃度の比較結果を図 5 に示す。ただし、 今回調査した廃棄物焼却施設数(計 40 ヶ所)が埼玉県内に存在する全施設の 1/6 程度であったこと から、推算濃度が 6 倍になると仮定し、推算濃度の 6 倍値を加えて併せて比較した。年間平均推算 濃度は、平均実測濃度の 0.39% (9-C1Phe)、1.4% (3-C1Flu)、1.0% (1-C1Pyr)、6.5% (3,8-C1<sub>2</sub>Flu)、 2.7% (6-C1Chr)、3.9% (7-C1BaA)、4.8% (6-C1BaP)、であり、推算濃度が実測濃度と比較し大幅に 低くなった。年間平均推算濃度を 6 倍としても、平均実測濃度の 2.1% (9-C1Phe)、8.6% (3-C1Flu)、 5.9% (1-C1Pyr)、39% (3,8-C1<sub>2</sub>Flu)、16% (6-C1Chr)、21% (7-C1BaA)、37% (6-C1BaP)、であった。 このうち、廃棄物焼却施設から排出された 3,8-C1<sub>2</sub>Flu、6-C1BaP などの化合物は大気中濃度への影響 が大きく、9-C1Phe に対しては、廃棄物焼却施設の影響が小さいなど、化合物の種類により、主要発 生源が異なる可能性があることが示された。



#### 環境政策への貢献

ハロゲン化 PAHs の一部は、PAHs と同様またはそれ以上に有害性を有し、PAHs にハロゲン原子が 置換することで環境残留性が増すことが報告されており、新規残留性有機汚染物質(POPs)となり 得る化合物群である。本研究では、ハロゲン化 PAHs の生成機構や排出実態を調査しており、廃棄物 焼却で副生成する新規有害化学物質に関する包括的な情報提供を行った。また、環境中の組成と毒 性を考慮したプライオリティが高いハロゲン化 PAHs から標準物質(Native 体及びラベル化体)を作 成し、平成 24 年度から市場供給している(計 8 物質)。これにより、一般環境の汚染実態調査や他 の汚染源調査が行われるなどの包括的なハロゲン化 PAHs 研究の促進が期待される。さらに、リスク ベースの排出抑制方法や環境中濃度予測モデルを用いた一般環境への影響評価手法を提案しており、 他の環境分野におけるリスクベース管理の促進への貢献が期待される。

#### 研究成果の実現可能性

廃棄物焼却施設から採取した排ガス及び飛灰・焼却灰を用いて、ハロゲン化 PAHs の排出実態を調 査したことで、新たなリスク因子となり得る化合物群であることが明らかになった。本研究におい て、廃棄物焼却施設におけるハロゲン化 PAHs の生成機構及び生成速度を明らかにしていることから、 任意の温度、任意の滞留時間における燃焼ガス中の濃度が推算可能であり、様々な廃棄物焼却施設 の状況と対策を迅速にシミュレーションできると考えられる。また、燃焼条件(燃焼温度安定性) の改善及び排ガス処理方法の改善(活性炭等の噴霧)を行えば、大気へのハロゲン化 PAHs 排出量が 効率的に削減できることを示すなど、現実的に実行可能な対策方法による削減効果も示している。 本研究は、廃棄物焼却施設から排出されるハロゲン化 PAHs のリスクレベルを低減することに大きく 貢献すると考えられる。

#### 結論

本研究により以下の結論を得た。

- 燃焼実験から得た母核となる Pyr や ClPyr 濃度の実測値は、仮定した反応速度式から求めた計算 値とよく一致していた。また、アレニウス式により反応速度定数の温度依存性が確認できたこと から、仮定した反応式が主要な反応経路であることを明らかにした。
- RDFの室内燃焼実験では、いずれの条件からも実施設の主要化合物である 6-C1BaP と 7-C1BaA は 検出されなかった。すなわち、実験炉では飛灰が発生しないので金属触媒反応が起こらなかった が、実炉ではバグフィルターに捕捉された飛灰上で金属触媒反応が起こり、BaP と BaA が塩素化 された可能性が考えられる。
- 実態調査結果から焼却炉のタイプ別にみると、建設系産業廃棄物処理に用いられる焼却能力の低いバッチ式固定炉(~1000 kg/h)では、排ガス中のハロゲン化 PAHs 濃度が数百から数千 ng/m<sup>3</sup>、と高い傾向にあった。一方で、大中規模のストーカー炉(都市ゴミ)では、バッチ式固定炉と比較して3桁程度低い傾向にあり、その原因として両者の燃焼温度安定性の差が挙げられた。
- 活性炭と消石灰を十分に吹き込んでいる実施設では、ほとんどの化合物が 90%以上固相(飛灰) に分配していることが示されたため、十分な量の消石灰と活性炭の吹き込みは、ハロゲン化 PAHs を排ガスから除去するために非常に有効な方法であると言える。
- ・ 標準品を有する 40 種のハロゲン化 PAHs ほか、高塩素化や塩素・臭素混合の PAHs が多数検出さ れ、合計 122 本のピークがハロゲン化 PAHs と同定された。今後、高い環境リスク因子となりう る未規制のハロゲン PAHs の選定といった新たな研究が必要と考える。
- 廃棄物焼却施設から排出されるハロゲン化 PAHs は数カ所の高排出量の施設に大きく影響されて おり、その高排出量の施設に対して、燃焼条件(燃焼温度安定性)の改善及び排ガス処理方法の 改善(活性炭等の噴霧)を行えば、大気へのハロゲン化 PAHs 排出量が効率的に削減できると考 えられる。
- 廃棄物焼却施設のみを排出源として大気中のハロゲン化 PAHs 濃度を推算し結果、一部の化合物 については推算濃度が実測濃度と比較し大幅に低くなった。廃棄物焼却施設以外の発生源につい ても、今後調査する必要があると考えられる。

1. 研究背景と目的

1.1 全体の背景・目的

ダイオキシン類は塩素で置換された2個のベンゼン環を含む構造を持ち、その一部は毒性が強い 有機化合物として注目され、最も毒性が強い2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin (TCDD)は世 界保健機関(WHO)に属する国際がん研究機構(IARC)の分類で、グループ1(ヒトに対して発がん 性がある)となった<sup>1),2)</sup>。大気中ダイオキシン類の主要発生源の一つは廃棄物焼却炉と知られている が、これは塩素存在下で有機物の燃焼過程中に非意図的に生じたものであり、焼却された廃棄物の 種類、焼却炉のタイプ、焼却温度などの条件により生成量が異なる<sup>3),4)</sup>。

一方、主に燃焼由来の大気中汚染物質は、ダイオキシン類の他、IARCの発がん性評価でグループ
 1 に分類された発がん物質 benzo[a]pyrene を代表とする多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs) なども数多く存在する。これらの PAHs には、発がん性、変異原性
 を示す化合物が含まれていることも報告されている<sup>5),6),7)</sup>。

さらに、ハロゲン化多環芳香族炭化水素類(ハロゲン化 PAHs)は、従来の PAHs にハロゲン原子が置換することにより、新たな化学物質として有害性が従来の PAHs より強くなる場合がある<sup>8),9)</sup>。また、 その内の一部は、ダイオキシンのような毒性や変異原性が示されたことから、新規残留性有機汚染 物質(POPs)になり得る物質群である。一方、実際に都市の大気<sup>10),11)</sup>、廃棄物焼却施設の排ガス<sup>12),13),14)</sup>、 飛灰・焼却灰<sup>15)</sup>からハロゲン化 PAHs が検出されたことが報告されているが、発生源、生成機構及び 詳細なリスクに関する研究が十分行われていない。

そこで本研究では、申請者らが合成した塩素化 PAHs 及び臭素化 PAHs を用いて、既存の産業廃棄 物焼却施設を想定したハロゲン化 PAH s の生成機構及び生成速度の解析を行う。また、実施設からの 排出実態等を基にしたリスクベース管理手法を提案する。具体的には、既存施設の焼却条件を参考 に、室内燃焼実験装置を作製し、気相中のハロゲン化 PAHs の生成機構及び生成速度を明らかにする。 また、数十施設の廃棄物焼却施設から採取した排ガス及び焼却灰を用いて、ハロゲン化 PAHs の排出 実態を調査する。さらに、リスクベースの排出濃度から、リスクレベルを低減できる燃焼条件や排 ガス処理方法等を提案する。

1.2 実施体制

新規有害化学物質についての研究に着手する際、大きな課題として標準物質の入手が挙げられる。 これはハロゲン化 PAHs についても同様で、現状では研究室レベルでの合成標準物質を利用するしか なく、これがハロゲン化 PAHs 研究を難しくしている。本研究は、計 30 種類以上の塩素化 PAHs、及 び臭素化 PAHs の合成実績を有している静岡県立大学を中心機関として、実施設の排出実態調査に関 する多くの実績を有している埼玉県環境科学国際センターとが共同で実施するものである。

また、トレーサビリティーの確保された標準品の作成・使用、及びサロゲート法による分析精度の向上を期待して、試薬メーカー(大塚製薬株式会社)との協力体制の下、Native標準物質と共に、 分析精度の向上に必要なラベル化された標準物質を作成及び市場供給することが可能な体制を構築 した。 なお、本研究は、35歳以下の研究者のみによって構成されており、積極的な成果発表や国内外の 若手研究者との連携の活性化も期待できる。

1.3 全体の研究内容

1)実験炉を用いたハロゲン化 PAHs の生成機構及び生成速度解析

既存の産業廃棄物焼却施設の焼却条件を参考に、温度、滞留時間、ガス雰囲気を自由に制御でき、 また特別な試料導入用石英ボートを作成することで、特に制御が難しい固形状の試料の炉内投入速 度(試料負荷量)を制御できる室内高温・燃焼実験装置を作成する。塩素系樹脂等の燃焼試料につ いて、温度(800~1000℃)、滞留時間(2~8 s)、ガス雰囲気、試料負荷量(5~10 kg/h/m<sup>3</sup>)を変化 させて分解実験を行い、生成するハロゲン化 PAHs の物質種、環数の違い等を解析し、分析可能な異 性体については塩素置換場所の変化についても解析する。また、副生成したハロゲン化 PAHs につい て、生成反応速度式と分解反応速度式を組み合わせた総括反応速度式を構築する。これにより、任 意の温度、任意の滞留時間における燃焼ガス中の濃度が推算可能となる。

2) 廃棄物焼却施設におけるハロゲン化 PAHs の排出実態及び生成機構解析

廃棄物焼却施設において、排ガス及び焼却灰を採取し、ハロゲン化 PAHs の排出実態を調査する。 また、研究グループが保有する保管抽出液を有効活用し、数十以上の施設について、過去も含めた ハロゲン化 PAHs の排出実態について評価する。さらに、調査対象施設については、廃棄物の種類、 施設の構造、規模、運転状況等の詳細な情報が整理されているため、室内実験で明らかにした生成 機構解析結果と比較・解析する。

3) リスクベースのハロゲン化 PAHs の排出抑制及び管理手法の提案

これまで我々や連携研究者らが実施してきた、ハロゲン化PAHsの毒性情報を有効活用することで、 排出濃度をリスクベースの排出濃度に変換し、リスクレベルを低減できる燃焼条件や排ガス処理方 法等を提案する。さらに、METI-LIS等の環境中濃度予測モデルを用いることで、周辺環境のリスク レベルを評価し、この評価結果を基にした管理手法を提案する。

#### 表 1.1 年次計画



2. 研究方法

2.1 既存廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験炉の整備及び燃焼条件の設定

焼却処理に伴い副生成する有害物質の生成傾向を調査するために、既存の廃棄物焼却施設を模擬 した燃焼実験炉の整備及び燃焼条件の検討を行った。廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験炉を構築 するためには、温度(800~1000℃)、ガス滞留時間(2~8秒)、ガス雰囲気(窒素・酸素混合比)、 試料負荷量(5~10 kg/h/m<sup>3</sup>)を自由に制御する必要がある。市販の昇温型電気炉(QF-02、三菱化学 アナリテック株式会社)は、温度、ガス雰囲気は容易に制御が可能であった(図2.1)。そこで、ガ ス滞留時間の設定方法と、特に制御が難しい固形状試料の試料負荷量の設定方法について検討を行 った。



図 2.1 燃焼実験に使用した昇温型電気炉

1) ガス滞留時間の設定

炉内のガス滞留時間は、ガス流量と炉内容積の関係から計算できるが、炉内においては温度が大幅に変化することから、ガス体積の膨張を考慮する必要がある。炉内温度が変化した場合のガス流量は以下の計算式(1)を用いて設定した。

$$R = V \times 1000 \div F \times 60 \times \frac{298}{273 + T}$$
 .....(1)  
ここで、 R:ガス滞留時間(s)  
F:炉内へのガス流入量(L/min)  
T:炉内温度(℃)  
V:本研究で用いた実験炉の容積(m<sup>3</sup>)

一般的な廃棄物焼却施設のガス滞留時間 R は 2~8 秒であり、実験炉の容積が 2.22×10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup> ( φ 28 mm×330 mm、 φ 18 mm×75 mm) であることから、500℃の場合は、流入量 2.57 L/min で滞留時間が 2

秒となる。800℃の場合、流入量1.85 L/min で滞留時間が2 秒となる。式(1)よりガス滞留時間ごとの炉内温度とガス流量の関係を図2.2 に示す。



図 2.2 ガス滞留時間ごとの炉内温度とガス流量の関係

2) 試料負荷量の設定

一般的な廃棄物焼却施設においては、廃棄物の不完全燃焼を起こさないために、炉の容積当たりの廃棄物投入速度(試料負荷量)をほぼ一定に管理して運転している。容積 V (m<sup>3</sup>)の炉に m (g)の有機物を投入したときに、ある温度条件では t (s)で焼却されるとすると、有機物のガス化速度をほぼ一定とみなせば、そのときの試料負荷量 W (kg/h/m<sup>3</sup>) は以下のように表すことができる。

W = m×3600÷(t×V×1000) .....(2)
ここで、W:試料負荷量(kg/h/m<sup>3</sup>)
m:投入した有機物量(g)
t :燃焼にかかる時間(s)
V:本研究で用いた実験炉の容積(m<sup>3</sup>)

一般的な廃棄物焼却施設の試料負荷量 Wは 5~10 kg/h/m<sup>3</sup>であり<sup>16)</sup>、また、予備実験から樹脂のような一般的な有機物の場合、約 30 秒以内で 90wt%以上がガス化することがわかっている。実験炉の 容積が 2.22×10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup> ( $\phi$ 28 mm×330 mm、 $\phi$ 18 mm×75 mm) であることから、式(2)から燃焼実験炉 に投入する試料 m は、30 秒ごとに 9.25~18.5 mg となった。具体的な試料導入方法としては、1cm 間隔に特殊な溝加工を行った石英ボート(耐熱温度:1100℃)(図 2.3)の10ヶ所の溝に順番に 9.25~18.5 mg の試料を入れ、ボートを 1cm/30 秒の速度で炉内に投入することとした。この試料導入方法により試料負荷量を一定にすることが可能であった。



図 2.3 特殊な溝加工を行った試料導入用石英ボート

2.2 ハロゲン化 PAHs の生成機構解析のための燃焼実験方法

本研究で作成した実験炉を用いて、廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験を行った。燃焼試料は、 ポリ塩化ビニル(PVC)(和光純薬)を用いた。また、金属触媒反応の影響を検討するために、静岡 県内の一般廃棄物から製造された廃棄物固形燃料(RDF)も燃焼試料として加えた。PVC 及び RDF の燃 焼条件は、炉内温度を 800℃、900℃、950℃とし、滞留時間を 2 秒、4 秒、8 秒とした。また、温度 及びガス滞留時間の影響を解析するため、ガス雰囲気を窒素 80%、酸素 20%、試料負荷量を 10 kg·h<sup>-1</sup>·m<sup>-3</sup><sub>N</sub> と固定し、同一条件で 2 回の繰り返し実験を行った<sup>17)</sup>。

試料の燃焼によって副生成した化学物質をロスなく捕集するために、炉の出口付近に粒子状物質 を捕集するためのテフロンフィルターを設置し、その後ポリウレタンフォーム (PUF) 及び樹脂 (XAD-2) でガス状物質を捕集した<sup>18</sup> (図 2.4)。

捕集後のフィルター、PUF 及び XAD-2 に、内標準物質として <sup>13</sup>C ラベル化 PAHs・塩素化 PAHs (フ ェナントレン、フルオランテン、クリセン、ベンゾ[a] ピレン、1-クロロピレン、7-クロロベンゾ[a] アントラセン:各 20 ng)を添加し、ジクロロメタンを用いてソックスレー抽出を行った。抽出液を 1mL まで濃縮した後に、カートリッジ式のシリカゲル(Supelclean LC-Si, 1g)と活性炭(Carboxen1016, 200 mg)の連結カラムを用いて、試料の精製を行った<sup>19)</sup>。分析は、BPX-DXN (60m×0.25mm)を用い て、高分解能 GC/MS (日本電子: JMS-700V) による SIM (EI)分析を行った<sup>20)</sup>。

分析対象とした塩素化 PAHs は、クロロフルオレン(ClFle)、クロロフェナントレン(ClnPhe:n=1 ~3)、クロロアントラセン(ClAnt:n=1~3)、クロロフルオランテン (ClnFlu:n=1~2)、クロロピレン(ClnPyr:n=1~4)、クロロベンゾ[a]アントラセン(ClnBaA:n=1~2)、クロロベンゾ[a]ピレン (ClBaP)であった。



図 2.4 実験炉と捕集方法の概略図

2.3 実施設におけるハロゲン化 PAHs の排出実態の調査方法

廃棄物焼却施設において、排ガス及び焼却灰を採取し、ハロゲン化 PAHs の排出実態を調査した。 また、研究グループが保有する保管抽出液を有効活用し、過去も含めたハロゲン化 PAHs の排出実態 について評価した。さらに、調査対象施設については、廃棄物の種類、施設の構造、規模、運転状 況等の詳細な情報が整理されているため、室内実験で明らかにした生成機構解析結果と比較・解析 した。本研究において延べ 47 施設の排ガス試料について、ハロゲン化 PAHs の異性体別詳細分析を 行い、その濃度レベルや組成を明らかにした。

#### 1) 対象物質

(Cl-/Br-Pyr)

対象物質である PAH 類の構造式及び化合物一覧をそれぞれ図 2.5 及び表 2.1 に示した<sup>9</sup>。C1PAHs については、fluorene (Fle), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flu), pyrene (Pyr), benz[a] anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[a] pyrene の 1~4 塩素化物の 26 種を、 BrPAHs については、Fle, Phe, Ant, Pyr, BaA, BaP の 1~2 臭素化物の 15 種をそれぞれ対象とした。 PAHs については、ハロゲン化 PAHs の母核 PAHs を含む 12 種: Phe, Ant, Flu, Pyr, BaA, Chr, benzo[b] fluoranthene (BbF), benzo[k] fluoranthene (BkF), BaP, indeno[1, 2, 3-cd] pyrene (IDP), dibenz[a, h] anthracene (DBahA), benzo[g, h, i] perylene (BghiP) を対象とした。ハロゲン化 PAH 標 準試料の大部分は我々により作成されたものである。1, 5-Br<sub>2</sub>Ant, 1-BrAnt, 2, 6-Br<sub>2</sub>Ant, 2-BrAnt の4種は東京化成工業から、1, 5, 9-Cl<sub>3</sub>Ant, 1, 5, 9, 10-Cl<sub>4</sub>Ant の2種はジグマアルドリッチからそれ ぞれ購入した。内標準物質として、Cambridge Isotope Laboratories 社製の <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Flu, <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Chr,  $^{13}C_4$ -BaP をそれぞれ準備した。



chloro-/bromo-benzo[*a*]pyren (Cl-/Br-BaP)

図 2.5 ハロゲン化 PAHs の構造式

benz[*a*]anthracene (Cl-/Br-BaA)

(ClChr)

### 表 2.1 対象化合物一覧

chlorinated PAHs (CIF	PAHs)	brominated PAHs (BrP	PAHs)	PAHs	
Compound	Abbreviation	Compound	Abbreviation	Compound	Abbreviation
9-monochlorofluorene	9-CIFle	2-monobromofluorene	2-Br Fle	phenanthrene	Phe
9-monochlorophenanthrene	9-CIPhe	1-monobromoanthracene	1-BrAnt	anthracene	Ant
2-monochloroanthracene	2-CIAnt	2-monobromoanthracene	2-BrAnt	fluoranthene	Flu
9-monochloroanthracene	9-CIAnt	9-monobromophenanthrene	9-BrPhe	pyrene	Pyr
3,9-dichlorophenanthrene	3,9-Cl2Phe	9-monobromoanthracene	9-BrAnt	benz[a]anthracene	BaA
9,10-dichloroanthracene	9,10-Cl₂Ant	1,5-dibromoanthracene	1,5-Br₂Ant	chrysene	Chr
1,9-dichlorophenanthrene	1,9-Cl₂Phe	2,6-dibromoanthracene	2,6-Br₂Ant	benzo[b]fluoranthene	BbF
9,10-dichlorophenanthrene	9,10-Cl₂Phe	9,10-dibromoanthracene	9,10-Br <sub>2</sub> Ant	benzo[k]fluoranthene	BkF
3-monochlorofluoranthene	3-CIFlu	1-monobromopyrene	1-Br Pyr	benzo[a]pyrene	BaP
8-monochlorofluoranthene	8-CIFlu	7-monobromobenz[a]anthracene	7-Br BaA	indeno[1,2,3-cd]pyrene	IDP
1-monochloropyrene	1-CIPyr	7,11-dibromobenz[a]anthracene	7,11-Br₂BaA	dibenz[a,h]anthracene	DBahA
3,9,10-trichlorophenanthrene	3,9,10-Cl₃Phe	7,12-dibromobenz[a]anthracene	7,12-Br <sub>2</sub> BaA	benzo[g,h,i]perylene	BghiP
1,5,9-trichloroanthracene	1,5,9-Cl₃Ant	4,7-dibromobenz[a]anthracene	4,7-Br₂BaA		
5,7-dichlorofluoranthene	5,7-Cl₂Flu	5,7-dibromobenz[a]anthracene	5,7-Br₂BaA		
3,8-dichlorofluoranthene	3,8-Cl₂Flu	6-monobromobenzo[a]pyrene	6-Br BaP		
3,4-dichlorofluoranthene	3,4-Cl₂Flu				
dichloropyrene (1)	Cl₂Pyr(1)				
dichloropyrene (2)	Cl <sub>2</sub> Pyr(2)				
6-chlorochrysene	6-CIChr				
1,5,9,10-tetrachloroanthracene	1,5,9,10- Cl₄Ant				
trichloropyrene	Cl₃Pyr				
7-chlorobenz[a]anthracene	7-CIBaA				
6,12-dichlorochrysene	6,12-Cl₂Chr				
7,12-dichlorobenz[a]anthracene	7,12-Cl₂BaA				
tetrachloropyrene	Cl₄Pyr				
6-monochlorobenzo[a]pyrene	6-CIBaP				

2) 排ガス試料

廃棄物焼却施設の排ガス試料には、2002 年から 2009 年に採取した 47 施設の抽出保存液(トルエン溶液)を用いた(表 2.2、図 2.6)。排ガス試料の採取及び抽出は、排ガス中のダイオキシン類の 測定方法(JIS K 0311)に準拠した。試料採取は等速吸引により 4 時間行い、採取装置には JIS I 形を用いた。焼却廃棄物の種類には、建設系、都市ゴミ、下水汚泥、化学系等が含まれる。各施設 の焼却炉には、バッチ炉、ストーカー炉、流動床炉、ロータリーキルン等、焼却能力が時間当たり 数百 kg の小規模炉から数千 kg の大中規模の炉が含まれる。各廃棄物焼却施設について、採取年、 廃棄物種、炉タイプ、処理能力、排ガス処理方式等の情報を表 2.3 にまとめた。

成弃肠括	調査施設数	小規模	大・中規模
<u> </u>	(延べ)	(1000 kg/h 未満)	(1000 hg/h以上)
建設系	21	15	6
都市ゴミ	11	0	11
医療系	4	4	0
汚泥	4	0	4
化学系	2	1	1
その他	5	3	2
合計	47	23	26

表 2.2 調査した廃棄物焼却施設の種類と施設数

	挥散在	恒々イプ	座臺物積	処理能力	酸素濃度	乾排ガス流 量		排ガン	ス処理		稼働	状況
	- M-W-T		<b>远</b> 未1371王	kg/h	%	m³ <sub>N</sub> ∕h	ばい	じん	吹き	込み	h/日	週日数
H178	2002	ガス化 バッチ	医療系	240	11.4	1,640	MC				10	5
H179	2002	キルン	建設系	170	16.7		MC				10	5
H180	2002	流動	汚泥	1,042	16.5	4,980	EP	MC			24	5
H181	2002	固定 バッチ	建設系	600	13.2	37,000	BF	MC	消石灰		7	7
H182	2002	ガス化 バッチ	その他	70	14.7		BF		消石灰	活性炭	8.5	5
H183	2002	固定 連続	建設系	600	11.0		MC				8	
H184	2003	固定 バッチ	建設系	600	16.6	39,300	BF		消石灰	活性炭	8	5
H185	2003	固定 バッチ	建設系	600	12.9	27,200	スクラバー	)			8	5
H186	2003	ガス化 バッチ	医療系	240	13.1	1,640	BF	МС			8	5
H032	2003	固定 連続	化学系	150	10.5	3,557	BF				5	7
H188	2003	ストーカ	都市ゴミ	3,333	9.8	17,000	BF		消石灰	活性炭	24	7
H171	2004	ストーカ	都市ゴミ	5,000	12.4	33,400	BF		消石灰	活性炭	24	5
H172	2004	ルーカス式 連続	化学系	2,000	13.4	12,200	BF		消石灰	活性炭	8.5	
H173	2004	固定 連続	建設系	600	15.4	27,200	(スクラパー)				11	5
H174	2004	ストーカ	都市ゴミ	1,667	14.7	17,100	BF		消石灰		24	7
H175	2004	ガス化 バッチ	医療系	240	12.5						12	
H176	2004	ストーカ	都市ゴミ	3,750	10.3	16,800	BF		消石灰	活性炭		
H177	2004	キルン バッチ	汚泥	2,100	17.4	10,300	BF	MC			24	7
H164	2005	固定 連続	建設系	176	18.8	6,620	BF	MC	消石灰			
H165	2005	固定 連続	建設系	600	16.2	19,800	BF	MC	(スクラハ・ー	- )	10.5	
H166	2005	固定 連続	建設系	1,500	13.2	8,130	BF	MC	活性炭		8	
H169	2005	固定 バッチ	建設系	1,100		17,000	BF スクラル	MC	消石灰	活性炭	9.5	
H168	2005	固定 バッチ	建設系	550	9.0	7,960	BF		(無	)	10~11	
H170	2005	固定 バッチ	建設系	546	15.5	6,010	BF		消石灰	活性炭	8	
H036	2005	固定 バッチ	建設系	550	13.2	7,960	BF		(無	)	10~11	
H037	2005	固定 連続	建設系	1,500	13.2	8,130	BF	MC	活性炭		9	
H138	2006	流動	都市ゴミ	1,875	16.9	23,000			消石灰	活性炭	16	
H137	2006	ストーカ	都市ゴミ	4,500	18.3	92,200	BF		消石灰		24	6
H204	2006	ガス化 バッチ	建設系	266	11.1		BF		消石灰		12	6
H135	2006	ストーカ	都市ゴミ	3,750	10.3	14,300	BF		その他		24	7
H134	2006	ストーカ	都市ゴミ	6,250	11.1	40,700	BF		消石灰	アンモニス	<b>7</b>	
H133	2006	ガス化 バッチ	医療系	240	11.8	9,660	BF スクラノ	<b>`</b> -	消石灰	活性炭	12	
H132	2007	流動	汚泥	4,167	15.6	21,500	BF					
H033	2007	固定 バッチ	建設系	1,000	14.4						8	
H063	2007	流動	汚泥	4,583	14.7	20,140	EP	MC	消石灰			
H062	2008	ストーカ	都市ゴミ	3,750	17.5	68,900					24	
H061	2008	流動	その他	2,000	15.0	36,710	BF				24	7
H019	2008	固定 バッチ	建設系	546	14.1	6,240	BF		消石灰	活性炭	8	
H038	2008	ストーカ	都市ゴミ	2,083	16.9	24,600	BF		消石灰	アンモニア	24	7
H034	2008	固定 連続	建設系	200	12.9	5,780					8	
H203	2008	ガス化 バッチ	建設系	270	8.8	6,820	BF				20	
H035	2009	固定 バッチ	その他	400	15.6	8,530	BF					
H060	2009	固定 バッチ	その他	500	15.5	11,300	BF		(None	)	10	5
H039	2009	流動	都市ゴミ	3,750	11.9	25,100	BF				16	5
H059	2009	固定 連続	建設系	2,000	14.8						9	
H058	2009	キルン	その他	12,000	12.8	24,000	BF		消石灰	活性炭	24	
H020	2009	固定 バッチ	建設系	1,000	9.9	18,200	BF	MC	消石灰	活性炭	8	

## 表 2.3 調査した廃棄物焼却施設の諸元

BF: バグフィルター, MC: マルチサイクロン, EP: 電気集塵機



図 2.6 調査した焼却施設の例



(a)と排ガス試料採取の様子(b)

#### 4) 分析方法

排ガス中 PAH 類の定量は、<sup>13</sup>C ラベル化 PAHs (Flu, Chr, BaP)を用いる内標準法により行った。 分析フローを図 2.7 に示した。排ガス試料の抽出は JIS K 0311 に準拠した。まず、トルエン抽出液 を分取し(試料量約 0.75 m<sup>3</sup><sub>N</sub>相当)、これに各 2 ng の内標準物質(ノナン溶液)を添加した。この 抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮し、ヘキサン置換した。試料精製には、カートリッジ式 のシリカゲル (Supelclean LC-Si, 2g, スペルコ社製)と活性炭 (Carboxen1016, 200 mg, スペル コ社製)を連結したカラムを用いた。また、硫黄除去の目的で粒状還元銅(5 g, 和光純薬, ダイオ キシン類分析用)をシリカゲル上に詰めて使用した。活性炭カラムは予め、トルエン 40 mL、ヘキサ ン 20 mL の順で洗浄・コンディショニングを行い、続いて 10 mL の 10%ジクロロメタン/ヘキサンで 洗浄済みのシリカゲルカラムを上部に接続した。ヘキサン置換抽出液をシリカゲルカラムに添加し、 20 mL の 10%ジクロロメタン/ヘキサンを流して夾雑物を除去した。続いてシリカゲルカラムを取り 外し、活性炭カラムを 120 mL のトルエンでバックフラッシュして目的物質を溶出した。トルエン画 分はロータリーエバポレーター及び窒素パージで濃縮し、シリンジスパイクとして <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Phe (2 ng) を添加、最終液量を 100 μL とした。ハロゲン化 PAHs 及び PAHs の同定・定量にはガスクロマトグラ フ-高分解能質量分析計(HRGC-HRMS, JMS800-D, JEOL 社製)を用いた。装置分析条件の詳細を表 2.4 に、対象化合物のモニターイオンを表 2.5 に示した<sup>15</sup>。



Modified Horii et al. 2009 Arch Environ Contam Toxicol 57 651

図 2.7 ハロゲン化 PAHs の分析手順

表 2.4	高分解能	GC/MS	の分析条件
-------	------	-------	-------

Parameter	Conditions
Instrument	JEOL JMS-800D
GC column	DB-5ms (J&W Scientific), 60 m length $\times$ 0.25 mm i.d., 0.25 $\mu$ m film
GC oven temperature	For Cl-/Br-PAHs: 80°C (1 min), 170°C at 20°C/min, 260°C at 4°C/min, 270°C at 1°C/min, 320°C at 8°C/min (10 min)
	For PAHs: 60°C (1 min), 130°C at 20°C/min, 280°C at 5°C/min, 300°C at 2°C/min, 320°C at 10°C/min (10 min)
Injector	Splitless mode at 280°C
lon source	El positive
Source temperature	280°C
Transfer line temperature	280°C
lonization energy	38 eV
Trap current	500 µ A
Accel. voltage	10 kV
Resolution	> 10000

#### 表 2.5 高分解能 GC/MS 分析におけるハロゲン化 PAHs の

	monito	red ions
	М	M+2
CIPAHs		
CIFle	200.0393 (100)	202.0366 (32.9)
CIPhe/Ant	212.0393 (100)	214.0367 (33.1)
CI2Phe/Ant	246.0003 (100)	247.9975 (65.1)
CI3Phe/Ant	279.9613 (100)	281.9585 (97.1)
Cl4Phe/Ant	313.9224 (77.5)	315.9195 (100)
CIFlu/Pyr	236.0393 (100)	238.0368 (33.5)
Cl2Flu/Pyr	270.0003 (100)	271.9976 (65.4)
Cl3Flu/Pyr	303.9613 (100)	305.9585 (97.4)
Cl4Flu/Pyr	337.9224 (77.3)	339.9195 (100)
ClChr/BaA	262.0549 (100)	264.0525 (33.9)
Cl2Chr/BaA	296.0160 (100)	298.0133 (65.9)
ClBaP	286.0549 (100)	288.0526 (34.3)
BrPAHs		
BrFle	243.9888 (100)	245.9868 (98.2)
BrPhe/Ant	255.9888 (100)	257.9868 (98.4)
Br2Phe/Ant	333.8993 (51.1)	335.8973 (100)
BrFlu/Pyr	279.9888 (100)	281.9868 (98.8)
BrBaA	306.0044 (100)	308.0025 (99.2)
Br2BaA	383.9149 (50.9)	385.9130 (100)
BrBaP	330.0044 (100)	332.0026 (99.6)

#### モニターイオンとその理論強度比率

#### 4) 精度管理

確立した分析法を用いて添加回収試験を行った結果、その回収率の平均は91±11% (n=5)と良好で あった。実試料分析における内標準物質の回収率は ${}^{13}C_6$ -Flu: 95±6%,  ${}^{13}C_6$ -Chr: 104±11%,  ${}^{13}C_4$ -BaP: 88±17%であった。また、低濃度添加試料の繰り返し測定から得られた方法の検出下限は0.006~0.05 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>の範囲であった。排ガス中のハロゲン化 PAHs 濃度が検出下限未満であった場合、その値をゼ ロとして以後のデータ解析を行った。本研究では保存抽出液を試料として使用するため、予め抽出 工程のみのハロゲン化 PAH 回収率を確認したところ、一部対象化合物について低回収率が認められ た。そのため回収率が 50%以下であった 6 化合物 (1,4,9,10-Cl<sub>4</sub>Ant, 7,11-Br<sub>2</sub>BaA, 7,12-Br<sub>2</sub>BaA, 4,7-Br<sub>2</sub>BaA, 5,7-Br<sub>2</sub>BaA, 6-BrBaP) については測定結果から除外することとした。また、得られた 濃度はすべて式(3)により、排ガス中の酸素濃度による補正を行った。

 $C = (21-0_{p}) / (21-0_{s}) \times C_{s}$  .....(3)

- ここで、 C: 酸素の濃度 0<sub>n</sub>における濃度 (0℃, 101.32 kPa) (ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)
  - 0<sub>n</sub>: 換算する酸素の濃度(%)
  - 0<sub>s</sub>: 排ガス中の酸素の濃度(%)
  - C<sub>s</sub>: 排ガス中の実測濃度 (0℃, 101.32 kPa) (ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)

ただし、排ガス中の酸素濃度が20%を超える場合は、0<sub>s</sub>=20とする。0<sub>n</sub>は12%として酸素換算した。

#### 5) 未知ハロゲン化 PAH の探索

ガスクロマトグラフ/高分解能飛行時間型質量分析計(GC/HRTOF-MS)は、高感度、高分解能、かつ広質量範囲について揮発〜半揮発性成分の包括的な分析が可能であり、得られたミリマススペクトルを用いた元素組成演算により、高精度な化合物推定を行うことができる<sup>21)</sup>。これまで行ってきたGC/HRMS分析において、ハロゲン化PAHsモニターイオンのマスクロマトグラム上には、理論同位体比と一致する未同定ピークが多数確認されている。現在は、合成標準を有する低塩素化体の約40物質についてモニタリングを行っているが、環境中に潜在するこれらの未規制汚染物質について環境リスクを評価するためには、低〜高ハロゲン化芳香族群含む包括的なスクリーニングが必要である。そこで本研究では、GC/HRTOF-MSを用いて排ガスなど焼却施設試料を分析し、排出源について潜在するハロゲン化芳香族群の検索を行った。

試料には、建設系廃棄物焼却施設の排ガス及び飛灰の最終検液を用いた。飛灰については、ダイ オキシン分析に用いた最終検液を併せて準備し、試料クリーンナップ法の違いによるハロゲン化 PAHsの検出状況を比較した。分析には、Waters 社製 GCT Premier を用いた(図 2.8)。分析条件を表 2.6 に示した。



図 2.8 ハロゲン化 PAH のスクリーニングに使用した GC/HRTOF-MS

Parameter	Conditions
Instrument	GCT Premier (Waters)
GC column	DB-5ms (J&W Scientific) 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film
GC oven temp.	60°C (1 min), 180°C at 20°C/min, 300°C at 5°C/min (15 min)
Injector	Splitless mode at 280°C
lon source	El positive
Source temp.	280°C
MS interface temp.	280°C
lonization energy	70 eV
Trap current	200 µ A
Resolution	7000 (FWHM)
Mass range ( <i>m/z</i> )	60-800
Scan rate	2 scan/sec

表 2.6 GC/HRTOF-MS の分析条件

2.4 廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量及び大気への影響調査方法

これまでの研究において、廃棄物焼却施設からハロゲン化 PAHs が排出されていることが明らかに なっており、また焼却排ガスと大気中のハロゲン化 PAHs の組成比が類似していることから、廃棄物 焼却施設が主要な発生源の一つであると示唆されている。しかし、廃棄物焼却施設から排出される ハロゲン化 PAHs による、大気中のハロゲン化 PAHs 濃度への影響は定量的に評価されていない。

そこで、埼玉県内における 40 ヶ所(約県内総施設の 1/6)の廃棄物焼却施設(WI1~40)の排ガス 中ハロゲン化 PAHs の分析結果を用い、廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量を算出し た。また、埼玉県内にある地点で、大気中のハロゲン化 PAHs 濃度を実測した。さらに、大気中から 検出されたハロゲン化 PAHs の BaP に対する毒性係数を用い、毒性等量濃度(TEQ 濃度)を算出した。 次に、40 ヶ所の廃棄物焼却施設だけを発生源と設定し、AIST-ADMER(産総研—曝露・リスク評価大 気拡散モデル)を用い、埼玉県全域大気中 9-C1Phe、3-C1Flu、1-C1Pyr、3, 8-C12Flu、6-C1Chr、7-C1BaA、 6-C1BaP の濃度推計を行い、埼玉県内で実測した大気中濃度と比較・考察した。

1) 廃棄物焼却施設から排出されるハロゲン化 PAHs 量の算出方法

廃棄物焼却施設から排出されるハロゲン化 PAHs 量を算出するために、実測した 40 ヶ所の廃棄物 焼却施設の煙突排ガス中ハロゲン化 PAHs 濃度を用いた。計算対象物質は、煙突排ガスから排出され ている 34 種のハロゲン化 PAHs (9-C1F1e、9-C1Phe、2-C1Ant、9-C1Ant、3,9-C1<sub>2</sub>Phe、1,9-C1<sub>2</sub>Phe、 9,10-C1<sub>2</sub>Ant、9,10-C1<sub>2</sub>Phe、3-C1F1u、8-C1F1u、1-C1Pyr、3,9,10-C1<sub>3</sub>Phe、1,5,9-C1<sub>3</sub>Ant、5,7-C1<sub>2</sub>F1u、 3,8-C1<sub>2</sub>F1u、3,4-C1<sub>2</sub>F1u、C1<sub>2</sub>Pyr-1、C1<sub>2</sub>Pyr-2、6-C1Chr、7-C1BaA、C1<sub>3</sub>Pyr、6,12-C1<sub>2</sub>Chr、7,12-C1<sub>2</sub>BaA、 C1<sub>4</sub>Pyr、6-C1BaP、9-BrPhe、1-BrAnt、2-BrAnt、9-BrAnt、1,5-Br<sub>2</sub>Ant、9,10-Br<sub>2</sub>Ant、2,6-Br<sub>2</sub>Ant、 1-BrPyr、7-BrBaA) とした。ハロゲン化 PAHs の排出量は、排ガス中ハロゲン化 PAHs 濃度、排ガス 流量、及び施設の運転条件から、式(4)を用いて算出した。40 ヶ所の廃棄物焼却施設の排ガス流量、 運転条件を表 2.7 に示す。

#### $\mathbf{Q} = \mathbf{C} \times \mathbf{F} \times \mathbf{H} \times \mathbf{D} \times \mathbf{52} \times \mathbf{1,000,000,000}$ (4)

Q:排出量(g·year<sup>-1</sup>)

C:計算する化合物の排ガス中濃度(ng·m<sup>-3</sup>)

F: 排ガス流量(m<sup>3</sup>・h<sup>-1</sup>)

H: 毎日稼動時間数(h·day<sup>-1</sup>)

D: 毎週稼動日数(day·week<sup>-1</sup>)

(m <sup>3</sup> /h)(hday)(h		Gas flow rate	Operatin	g condition		Gas flow rate	Operating	g condition
WI $1640$ $10$ $5$ WI2 $7960$ $11$ $6^{6}$ W12 $4980$ $24$ $5$ W123 $8130$ $9$ $6^{6}$ W13 $37000$ $7$ $7$ W123 $23000$ $16$ $6^{6}$ W14 $39300$ $8$ $5$ W124 $92200$ $24$ $7$ W15 $27200$ $8$ $5$ W125 $14300$ $24$ $7$ W16 $1640$ $8$ $5$ W125 $14300$ $24$ $7$ W1 $3357$ $5$ $7$ $W127$ $9660$ $12$ $6^{6}$ W1 $33570$ $24$ $7$ $7$ $7$ W17 $3357$ $5$ $W126$ $21500$ $12^{2}$ $6^{6}$ W18 $17000$ $24$ $7$ $W126$ $21400$ $12^{2}$ $6^{6}$ W11 $27200$ $11$ $5$ $W130$ $68900$ $24$ $7$ W11 $27200$ $11$ $5$ $W130$ $68900$ $24$ $7$ W11 $27200$ $11$ $5$ $W130$ $68700$ $24$ $7$ W114 $10300$ $24$ $7$ $7$ $W133$ $6620$ $24$ $7$ W114 $10300$ $24$ $7$ $7$ $W134$ $5780$ $24$ $7$ W114 $10300$ $24$ $7$ $7$ $W134$ $5780$ $20$ $6^{6}$ W114 $10300$ $24$ $7$ $7$ $W134$ $57100$ $12^{7}$ $6^{6}$ W114<		$(m^3/h)$	(h/day)	(day/week)		(m <sup>3</sup> /h)	(h/day)	(day/week)
W12         4980         24         5         W123         8130         9         6 <sup>6</sup> W13         37000         7         7         W123         23000         16         6 <sup>6</sup> W14         39300         8         5         W124         92200         24         6 <sup>7</sup> W15         27200         8         5         W125         14300         24         7           W16         1640         8         5         W125         92200         24         7           W16         1640         8         5         W125         9660         12 <sup>°</sup> 6 <sup>°</sup> W18         17000         24         7         W125         9660         12 <sup>°</sup> 6 <sup>°</sup> W19         33400         24         7         W133         36710         12 <sup>°</sup> 6 <sup>°</sup> W11         27200         11         5         W133         36710         24         7           W11         27200         11         5         W133         36710         24         6 <sup>°</sup> W11         27200         12 <sup>°</sup> 6 <sup>°</sup> W133         24600         24	WI 1	1640	10	5	WI 21	7960	11	6*
W13         37000         7         W123         23000         16         6*           W14         39300         8         5         W124         92300         16         6*           W15         27200         8         5         W125         14300         2.4         7           W16         1640         8         5         W125         92000         2.4         7           W17         3557         5         7         W127         9660         12*         6*           W18         17000         2.4         7         W128         2.1500         12*         6*           W19         33400         2.4         7         W128         2.1500         12*         6*           W19         33400         2.4         7         W128         2.1500         12*         6*           W11         2.7200         11         5         W131         3.6710         2.4         7           W11         2.7200         11         6*         W133         2.6400         2.4         6*           W11         2.7200         11         6         W133         2.600         2.4         7 <th><b>WI 2</b></th> <th>4980</th> <th>24</th> <th>5</th> <th>WI 22</th> <th>8130</th> <th>6</th> <th>6*</th>	<b>WI 2</b>	4980	24	5	WI 22	8130	6	6*
W14         39300         8         5         W124         92200         24         6 <sup>+</sup> W15         27200         8         5         W125         14300         24         7           W16         1640         8         5         W126         40700         12 <sup>+</sup> 6 <sup>+</sup> W17         3557         5         7         W127         9660         12 <sup>+</sup> 6 <sup>+</sup> W18         17000         24         7         W129         20140         12 <sup>+</sup> 6 <sup>+</sup> W19         33400         24         7         W130         68900         24         7           W11         27200         11         5         W130         68900         24         7           W11         27200         11         5         W130         68900         24         7           W11         27200         11         5         W131         36710         24         7           W11         27200         12 <sup>+</sup> 6 <sup>+</sup> W133         24600         24         7           W11         27200         12 <sup>+</sup> 6 <sup>+</sup> W133         24600         24	WI 3	37000	7	L	WI 23	23000	16	ę*
WI5         27200         8         5         WI25         14300         24         7           WI6         1640         8         5         WI26         40700         12*         6*           WI7         3557         5         7         WI27         9660         12         6*           WI8         17000         24         7         WI27         9660         12         6*           WI9         33400         24         7         WI27         9660         12*         6*           WI9         33400         24         7         WI23         6500         24         7           WI1         27200         11         5         W131         36710         24         7           W11         27200         11         5         W131         36710         24         7           W11         27200         11         5         W131         36710         24         7           W11         27200         12*         6*         W133         36710         24         7           W13         16800         24         7         W133         24600         24         7	WI 4	39300	8	S	WI 24	92200	24	÷9
W16         1640         8         5         W126         40700         12*         6*           W17         3557         5         7         W127         9660         12         6*           W18         17000         24         7         W127         9660         12         6*           W19         33400         24         7         W128         21500         12*         6*           W19         33400         24         7         W139         68900         24         7           W11         27200         11         5         W131         36710         24         7           W11         27200         11         5         W131         36710         24         7           W11         27200         11         5         W131         36710         24         7           W11         27300         12*         6*         W133         24600         24         7           W14         10300         22*         6*         W133         24600         24         7           W14         13300         10.30         27*         6*         W133         6*         6*	<b>WI 5</b>	27200	8	S	WI 25	14300	24	7
WI7355757WI279660126#WI817000247WI282150012*6#WI933400245WI292014012*6#WI10122008.56*WI3068900246#WI1127200115WI3136710247WI1217100247WI3336710247WI131680012*6*WI3324600247W11410300247WI3324600247W1410300247WI3324600247W1410300247WI3324600247W15662012*6*WI3324600247W161980010.56*WI3324600247W17813086*WI3324600266*W18170009.56*WI3324600266*W18170009.56*WI3325100165W18170009.56*WI3324000246*W197960116*W13325100165W197960116*W1301820086*W19796086*W13018200246*W1986*<	<b>WI 6</b>	1640	8	S	WI 26	40700	12*	*9
WI817000247WI282150012*6*WI933400245WI306900246*WI10122008.56*WI3068900247WI1127200115WI3136710247WI1217100247WI336400247WI131680012*6*WI3324600247W1410300247WI3324600247W15662012*6*WI356820206*W161980010.56*WI356820206*W17813086*WI36853012*6*W18170009.56*WI3711300105W197960116*WI3925100165W197960116*WI3925100165W19796086*WI3925100165W19796086*W13974000246*W19796086*W13925100165W19796086*W13925100165W19796086*W13974000246*W1986*W1301820086*6*W19796086* <td< th=""><th>VI 7</th><th>3557</th><th>S</th><th>L</th><th>WI 27</th><th>9660</th><th>12</th><th>*9</th></td<>	VI 7	3557	S	L	WI 27	9660	12	*9
WI933400245WI292014012*6*WI10122008.56*WI3068900247WI1127200115WI3136710247W1217100247WI32624086*W131680012*6*WI3324600247W1410300247WI3324600247W1410300247WI34578086*W15662012*6*WI356820206*W161980010.56*WI35853012*6*W17813086*W136853012*6*W18170009.56*W13711300105W187960116*W13924000246*W197960116*W130165W120601086*W1301820086*	WI 8	17000	24	L	WI 28	21500	12*	*9
WI10122008.56*WI3068900246*W11127200115W13136710247W11217100247W132624086*W131680012*6*W13324600247W1410300247W13324600247W15662012*6*W133578086*W15662012*6*W1356820206*W15813086*W136853012*6*W17813086*W136853012*6*W18170009.56*W13711300105W187960116*W13925100165W120601086*W1301820086*W120601086*W130182006*6*	6 IM	33400	24	S	WI 29	20140	12*	*9
WII27200115WI3136710247WI1217100247WI32624086WI131680012*6*WI3324600247WI1410300247WI3324600247WI15662012*6*WI356820206WI161980010.56*WI356820206WI17813086*WI3511300105WI18170009.56*WI3711300105W187960116*WI3825100165W197960116*WI3924000246*W120601086*WI3924000246*	WI 10	12200	8.5	ę*	WI 30	68900	24	*9
W1217100247W132624086*W131680012*6*W13324600247W1410300247W134578086W15662012*6*W1356820206*W161980010.56*W1356820206*W17813086*W136853012*6*W18170009.56*W13711300105W197960116*W13924000246*W108000.16*W130240006*6*W197960116*W1302400056*W120801086*W1308006*6*	WI 11	27200	11	S	WI 31	36710	24	Г
WI131680012*6*WI3324600247WI1410300247WI34578086W115662012*6*WI356820206*W1161980010.56*WI35683012*6*W117813086*WI36853012*6*W11781309.56*WI3711300105W118170009.56*WI3711300105W1197960116*W13925100165W120601086*W13925100165	WI 12	17100	24	L	WI 32	6240	8	<b>6</b> *
WI1410300247WI34578086*W115662012*6*W1356820206*W161980010.56*W136853012*6*W17813086*W13711300105W18170009.56*W13711300105W197960116*W13924000246*W120601086*W1401820086*	WI 13	16800	12*	6*	WI 33	24600	24	7
WII5662012*6*WI356820206*WI161980010.56*WI36853012*6*WI17813086*WI3711300105WI18170009.56*WI3825100165WI197960116*WI3924000246*W120601086*WI401820086*	WI 14	10300	24	L	WI 34	5780	8	6*
WI 161980010.56*WI 36853012*6*WI 17813086*WI 3711300105WI 18170009.56*WI 3825100165WI 197960116*WI 3924000246*WI 20601086*WI 401820086*	WI 15	6620	12*	6*	WI 35	6820	20	6*
WI 17813086*WI 3711300105WI 18170009.56*WI 3825100165WI 197960116*WI 3924000246*WI 20601086*WI 401820086*	WI 16	19800	10.5	6*	WI 36	8530	$12^*$	6*
WI 18         17000         9.5         6*         WI 38         25100         16         5           WI 19         7960         11         6*         WI 39         24000         24         6*           WI 20         6010         8         6*         WI 40         18200         8         6*	WI 17	8130	8	6*	WI 37	11300	10	5
WI 19         7960         11         6*         WI 39         24000         24         6*           WI 20         6010         8         6*         WI 40         18200         8         6*	WI 18	17000	9.5	6*	WI 38	25100	16	5
<b>WI 20</b> 6010 8 6* <b>WI 40</b> 18200 8 6*	WI 19	7960	11	6*	WI 39	24000	24	6*
	WI 20	6010	8	6*	WI 40	18200	8	ę*

表 2.7 40 ヶ所の廃棄物焼却施設の排ガス流量、運転条件

3) 埼玉県の大気中ハロゲン化 PAHs 濃度及び TEQ 濃度の測定

2. 3に述べた分析方法に基づき、2009年の各月の一週目に、埼玉県内にある地点で採取した大気サンプルの保管液を使用し、20種のXPAHs (9-C1Fle、9-C1Phe、2-C1Ant、9-C1Ant、3,9-Cl<sub>2</sub>Phe、1,9-Cl<sub>2</sub>Phe、9,10-Cl<sub>2</sub>Ant、9,10-Cl<sub>2</sub>Phe、3-C1Flu、8-C1Flu、1-C1Pyr、3,9,10-Cl<sub>3</sub>Phe、1,5,9-Cl<sub>3</sub>Ant、3,8-Cl<sub>2</sub>Flu、3,4-Cl<sub>2</sub>Flu、6-C1Chr、7-C1BaA、6,12-Cl<sub>2</sub>Chr、7,12-Cl<sub>2</sub>BaA、6-C1BaP) について測定した。Ohura et al. は、ヒト乳がん細胞(MCF-7)を用いて BaPを基準にしたハロゲン化 PAHs の AhR 活性を求め、さらに BaP に対する相対毒性から TCDD ベースに変換するために REP<sub>BaP</sub>を係数で割る方法を提案している  $8^{3,22}$ 。ここでは、BaP に対する毒性係数(17種類)と実測した大気中 XPAHs 濃度を用い、TCDD に対する毒性等量を式(5)により算出した。

TEQ<sub>CIPAHs</sub>= ΣC×REP<sub>BaP</sub>/60 ・・・(5) TEQ<sub>CIPAHs</sub>: ハロゲン化 PAHs の毒性等量(pg-TEQ·m<sup>-3</sup>) C:各化合物の大気中推算濃度(pg·m<sup>-3</sup>) REP<sub>BaP</sub>: BaP に対する各異性体の相対毒性

3) シミュレーションモデルを用いた大気中ハロゲン化 PAHs 濃度の推算方法

AIST-ADMER (Version 2.5)を用いた推算対象として、廃棄物焼却施設と大気中における濃度が高 い4 種類の化合物 (9-ClPhe、3-ClFlu、1-ClPyr、6-ClBaP)と毒性係数が高い3 種類の化合物 (3,8-Cl<sub>2</sub>Flu、6-ClChr、7-ClBaA)を選定した。ADMER による計算には、対象化合物の分解係数、洗 浄比、乾性沈着速度、大気中のバックグラウンド濃度が必要である。しかし、これらの物性に関す る報告がないので、ここでは、バックグラウンド濃度を0、分解係数と洗浄比を EPI Suite を使用し た推算値とした。また、乾性沈着速度は、比較的物性値が近いと考えられる2,3,7,8-TCDF(テトラ クロロジベンゾフラン)の乾性沈着速度<sup>23)</sup>を使用し、推算を行った。具体的には、分解係数は、大 気中 0H ラジカル平均濃度(9.4×10<sup>5</sup> mol·cm<sup>-3</sup>)<sup>24)</sup>と EPI Suite v4.10 により推算した 0H ラジカルと の反応速度定数から算出した。また、洗浄比は EPI Suite v4.10 により推算したへンリー定数の逆 数から算出した(表 2.8)。さらに、気象データは気象庁アメダスデータ(2009 年度版)を用いた。

	9-ClPhe	3-ClFlu	1-ClPyr	3,8-Cl <sub>2</sub> Flu	6-ClChr	7-ClBaA	6-ClBaP
Degradation rate( $s^{-1}$ )	8.60×10 <sup>-6</sup>	1.12×10 <sup>-5</sup>	3.31×10 <sup>-5</sup>	1.06×10 <sup>-5</sup>	3.31×10 <sup>-5</sup>	3.31×10 <sup>-5</sup>	3.31×10 <sup>-5</sup>
Washout ratio(-)	6.44×10 <sup>2</sup>	3.98×10 <sup>3</sup>	4.00×10 <sup>3</sup>	5.36×10 <sup>3</sup>	6.60×10 <sup>3</sup>	6.59×10 <sup>3</sup>	4.08×10 <sup>4</sup>
Dry deposition rate(m/s)	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>

表 2.8 ADMER による推算に用いたパラメータ

3. 結果と考察

3.1 実験炉を用いたハロゲン化 PAHs の生成機構及び生成速度解析

既存の産業廃棄物焼却施設の焼却条件を参考に、温度、滞留時間、ガス雰囲気を自由に制御でき、 また特別な試料導入用石英ボートを作成することで、特に制御が難しい固形状の試料の炉内投入速 度(試料負荷量)を制御できる室内高温・燃焼実験装置を作成した。塩素系樹脂(PVC)や静岡県内 の一般廃棄物から製造された廃棄物固形燃料(RDF)を燃焼試料として、温度(800、900、950℃)、滞 留時間(2、4、8 s)を変化させて分解実験を行い、生成するハロゲン化 PAHs の物質種、環数の違 い等を解析した。主要な生成物質については、生成機構を仮定し、生成反応速度式と分解反応速度 式を組み合わせた総括反応速度式を構築した。また、構築した総括反応速度式の妥当性についても 検証を行った。

1) 実験炉を用いた燃焼実験で生成した C1PAHs の濃度組成

炉内温度を 800℃、900℃、950℃とし、また滞留時間を 2 秒、4 秒、8 秒と変化させた燃焼条件に おいて、PVC を室内実験炉で燃焼した。PVC 燃焼によって生成した C1PAHs のガス中濃度を図 3.1 及 び表 3.1 に示す。

800℃、900℃、950℃でガス滞留時間 2s の条件での C1PAHs 合計濃度は、それぞれ 2,200 ng/m<sup>3</sup>、 34,900 ng/m<sup>3</sup>、56,900 ng/m<sup>3</sup>となり、燃焼温度の上昇に伴い濃度が上昇する傾向が見られた。また、 800℃において、ガス滞留時間を変化させた 2s、4s、8s の場合では、C1PAHs 合計濃度がそれぞれ 2,200 ng/m<sup>3</sup>、5,420 ng/m<sup>3</sup>、8,140 ng/m<sup>3</sup>となり、同様に滞留時間の増加に伴い濃度が上昇する傾向が見ら れた。

PCBs などの有機物を 800℃以上で燃焼した場合、生成速度を無視できるほど分解速度が速くなっ ているが<sup>25),26)</sup>、本研究の結果は、C1PAHs の分解速度より生成速度が上回っていることを示唆してお り、PCBs の生成・分解挙動とは異なる傾向を示していた。また、ガス滞留時間が長くなると共に、 1-C1Pyr、C1<sub>2</sub>Pyr、C1<sub>3</sub>Pyr、C1<sub>4</sub>Pyr の存在比が上昇し、9-C1Phe の存在比が比較的小さくなった。こ れは、Pyr の塩素化体の生成速度が、9-C1Phe の生成速度より早い、または Pyr の塩素化体の分解速 度が、9-C1Phe の分解速度より遅いことを示している。燃焼温度のみを変化した際に、組成比に大き な変化がなかったことから、異性体の違いによる分解速度の違いは大きくはないことが推測できる ため、Pyr の塩素化体の生成速度が、9-C1Phe の生成速度より早いことが主要因であることが考えら れる。なお、主要な生成物質である Pyr の塩素化体に関して、反応速度解析を行うことでより詳し く解析を行う。

27







Compounds	800°C			900°C			950°C		
-	2s	4s	8s	2s	4s	8s	2s	4s	8s
9-ClFle	0	0	0	0	0	42.9	0	0	0
9-ClPhe	101	1000	771	281	337	886	130	292	323
2-ClAnt	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9-ClAnt	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,9-Cl2Phe	7.86	53.2	62.1	39.1	28.1	69.3	13.8	31.3	33.2
1,9-Cl2Phe	3.36	14.3	15.3	10.2	8.68	26.0	3.45	8.90	9.30
9,10-Cl2Ant	1.70	12.6	10.2	8.54	7.27	12.9	3.24	8.63	9.49
9,10-Cl2Phe	11.4	53.1	58.1	38.4	28.9	87.8	16.5	36.8	45.0
3-ClFlu	14.2	87.8	82.7	50.6	43.0	124	23.9	73.2	76.2
8-ClFlu	1.75	7.66	8.36	2.56	2.73	12.2	2.08	5.99	5.27
1-ClPyr	1202	1700	2535	270	267	558	247	487	419
3,9,10-Cl3Phe	5.67	31.8	32.1	25.1	18.6	37.5	11.5	24.4	45.1
1,5,9-Cl3Ant	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,8-Cl2Flu	6.39	56.8	48.6	55.2	30.1	86.0	15.2	54.8	60.3
3,4-Cl2Flu	7.09	14.4	6.86	6.73	42.0	17.9	16.2	26.0	7.11
Cl2Pyr-1	75.9	132	101.3	72.9	42.2	74.0	16.7	39.7	30.8
Cl2Pyr-2	123	223	123.7	128	50.7	138	39.3	83.1	62.1
6-ClChr	1.31	5.89	0	0	0	1.99	0	0	0
7-ClBaA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl3-Pyr	402	1020	1690	15500	25100	23900	26500	18400	26700
6,12-Cl2Chr	7.80	7.13	12.11	1.31	0	0	0	0	0
7,12-Cl2BaA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl4Pyr	227	995	2580	18400	34900	39000	29900	34100	50400
6-ClBaP	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	2200	5420	8140	34900	60900	65100	56900	53700	78200

表 3.1 各燃焼条件における各 CIPAHs のガス中濃度

2) 燃焼試料の違いによる生成する C1PAHs への影響

PVC のみの燃焼に加えて、金属触媒反応の影響を考慮するために、静岡県内の一般廃棄物から製造 された廃棄物固形燃料(RDF)を燃焼試料に加え、燃焼試料の違いにより C1PAHs 生成に対する影響を 調査した。室内燃焼実験は、PVC、RDF 及び 50%PVC+50%RDF を試料とし、炉内温度を 800℃、滞留時 間を 2 秒とした。

各燃焼試料における C1PAHs の濃度組成と、3.2 で調査した 47 施設の煙突排ガス中 C1PAHs の平 均濃度組成を図 3.2 に示す。47 施設の煙突排ガス中の C1PAHs 平均濃度の中では、6-C1BaP の濃度(139 ng/m<sup>3</sup>) が最も高かった。つづいて、1-C1Pyr (122 ng/m<sup>3</sup>)、C1<sub>2</sub>Pyr (62.3 ng/m<sup>3</sup>)、7-C1BaA (58.0 ng/m<sup>3</sup>)、 9-C1Phe (45.7 ng/m<sup>3</sup>)、3-C1F1u (44.5 ng/m<sup>3</sup>)、C1<sub>3</sub>Pyr (29.1 ng/m<sup>3</sup>)、C1<sub>4</sub>Pyr (23.4 ng/m<sup>3</sup>)が高濃度 となった。一方、室内実験炉を用いた燃焼実験では、C1nPyr (n=1~4)、9-C1Phe 、3-C1F1u が主要 な化合物であった。しかし、いずれの条件からも 6-C1BaP (4.2 ng/m<sup>3</sup>以下) と 7-C1BaA (0.28 ng/m<sup>3</sup>) 以下) は検出されなかった。室内燃焼実験では、RDF を燃焼試料としていることから、燃焼部におけ る金属触媒反応は考慮されていると考えられるが、飛灰が発生しないため飛灰上での触媒反応は考慮されていない。このため、実施設の主要化合物である 6-C1BaP と 7-C1BaA は、ダイオキシン類と 同様にバグフィルターに捕捉された飛灰上での金属触媒反応により、BaP と BaA が塩素化された可能 性があると考えられる。

RDF を燃焼した場合のみ、1 ng/m<sup>3</sup>以上の化合物の種類が少なくなったが、室内燃焼実験による 6-C1BaP と 7-C1BaA 以外の C1PAHs 生成濃度パターンは、実施設のものと類似していた。飛灰上の触 媒反応が疑われる物質以外の C1PAHs の生成機構は、燃焼試料の種類との関連性が少ないことが示唆 された。



図 3.2 各燃焼試料における CIPAHs の濃度組成

3) 生成・分解速度解析に基づく塩素化ピレンの生成機構調査

3.3で詳細に述べる実施設のハロゲン化 PAHs の調査結果から、母核となる PAHs 濃度とハロゲン化 PAHs 濃度に正の相関関係が認められることや、塩素付随位置がフロンティア電子密度に依存していることなどが明らかになっている。これらのことから、PAHs の塩素化体は母核となる PAHs が塩素化する反応が主であると考えられる<sup>15)</sup>。その仮説を実証するために、主要な生成物質である塩素化 Pyr について、生成反応速度式と分解反応速度式を組み合わせた総括反応速度式を構築することとした。

まず、反応速度式を構築するためには、反応経路を仮定する必要がある。上記で述べたように、 一塩素化の ClPyr の生成反応は母核となるピレンが塩素化する反応が主であると考えられてる。ま た、生成した一塩素化の ClPyr が分解または多塩素化体を生成することが推定できるため、式(6)に 示したような逐次反応が考えられる。



また、炉内気相中の Cl<sub>2</sub>ガスや HCl の濃度は、Pyr 濃度に対して過剰であると考えられるため、Pyr の塩素化は一次反応(擬一次反応)と仮定できる。生成反応速度式と分解反応速度式を組み合わせた総括反応速度式は下記のようになる。

$$\frac{d[\Pr e]}{dt} = -k_{1}[\Pr e] + k_{1}'[Pyr]$$

$$\frac{d[Pyr]}{dt} = k_{1}[\Pr e] - k_{2}[Pyr] - k_{1}'[Pyr] + k_{2}'[ClPyr]$$

$$\frac{d[ClPyr]}{dt} = k_{2}[Pyr] - k_{3}[ClPyr] - k_{2}'[ClPyr] + k_{3}'[Cl_{2}Pyr]$$

$$\vdots$$

$$\frac{d[Cl_{n}Pyr]}{dt} = k_{n+1}[Cl_{n-1}Pyr] - k_{n+2}[Cl_{n}Pyr] - k_{n+1}'[Cl_{n}Pyr] + k_{n+2}'[Cl_{n+1}Pyr] \cdot \cdot \cdot (7)$$

式(7)は、反応速度式が複雑な微分式であるため、式(8)のように差分化して解析に用いることとした。微小時間 dt ( $t_n$ - $t_{n-1}$ )を 0.01s とし、Pyr 前駆体の濃度を 1000 nmol/m<sup>3</sup>と仮定した。また、反応速度定数をフィッティングパラメータとして、実測値と計算値がより一致するようにフィッティングを行った。

$$\frac{\left[\Pr e\right]_{t_{0}} - \left[\Pr e\right]_{t_{1}}}{t_{1} - t_{0}} = -k_{1} \left[\Pr e\right]_{t_{1}} - k_{1}' \left[Pyr\right]_{t_{0}}$$

$$\vdots$$

$$\frac{\left[\Pr e\right]_{t_{n}} - \left[\Pr e\right]_{t_{n-1}}}{t_{n} - t_{n-1}} = -k_{1} \left[\Pr e\right]_{t_{n}} - k_{1}' \left[Pyr\right]_{t_{n-1}}$$

$$\frac{\left[Cl_{n}Pyr\right]_{t_{n}} - \left[Cl_{n}Pyr\right]_{t_{n-1}}}{t_{n} - t_{n-1}} = k_{n+1} \left[Cl_{n-1}Pyr\right]_{t_{n}} - k_{n+2} \left[Cl_{n}Pyr\right]_{t_{n-1}}$$

$$-k_{n+1}' \left[Cl_{n}Pyr\right]_{t_{n-1}} + k_{n+2}' \left[Cl_{n+1}Pyr\right]_{t_{n-1}} \cdots (8)$$

燃焼実験から得られた実測値と速度解析から求めた推算値の比較を図 3.3 に示す。800℃、900℃、 950℃の燃焼実験から得た母核となる Pyr や ClPyr 濃度の実測値は、仮定した反応速度式から求めた 計算値とよく一致していた。一塩素から三塩素化 Pyr の生成速度定数 ( $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_4$ ) は、四、五塩素 化 Pyr の生成速度定数 ( $k_5$ 、 $k_6$ ) と比較して、30 倍以上大きな値となった ( $k_4 > k_2 \approx k_3 >> k_5 > k_6$ )。 つまり、一塩素化から三塩素化体までは生成速度が速く、四、五塩素化体は生成速度が比較的遅い ことを示しており、反応時間が長くなると三塩素化から五塩素化体の存在比が多くなることが予想 できる。なお、分解速度定数  $k_n$ 'は、生成速度定数  $k_n$ より常に小さな値となっており、ClPyr が生成 しやすい状態であることを示していた。



図 3.3a 燃焼実験から得られた実測値と速度解析から求めた推算値の比較(燃焼温度:800℃)



図 3.3b 燃焼実験から得られた実測値と速度解析から求めた推算値の比較(燃焼温度:900℃)




次に、このように暫定的に求めた  $k_n \ge k_n$  'の妥当性の確認を行った。速度定数の妥当性の確認は、 式(9)に示した反応速度定数と反応温度(燃焼温度)の関係式であるアレニウスの式を用いて行い、 燃焼温度の逆数(1/T) と lnk の値をプロットし、直線性を確認した。

$$k = Aexp(-\frac{E_a}{RT}) \qquad \cdots (9)$$

A: 頻度因子 Ea: 活性化エネルギー R: 気体定数(8.31 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) T: 燃焼温度(絶対温度)

生成速度定数と分解速度定数に関するアレニウスプロットを図 3.4 及び図 3.5 に示す。アレニウ ス式を用いてフィッティングで求めた反応速度定数の温度依存性を確認したところ、決定係数が 0.98 以上となり、非常に良い直線性を示していた。このように、実験値と計算値が一致し、反応速 度定数の温度依存性が確認できたことから、仮定した反応式(6)が主要な反応経路であることが考え られた。つまり、気相中で Pyr が逐次的に塩素化していく反応経路が主であることが示された。

なお、アレニウスプロットの直線性が確認できたため、頻度因子Aと活性化エネルギーEaを求めることができる。これらのパラメータから、任意の温度、任意の滞留時間での ClPyr 濃度が推定できるため、実験では検証できない燃焼条件でのシミュレーションも可能となった。



図3.4 ピレン及び塩素化ピレンの生成速度定数に関するアレニウスプロット



図3.5 ピレン及び塩素化ピレンの分解速度定数に関するアレニウスプロット

4) 高塩素化ピレンの生成調査

室内実験炉を用いた燃焼実験の結果、燃焼温度が 900℃、950℃の条件において、特に高塩素化体 である Cl<sub>3</sub>Pyr と Cl<sub>4</sub>Pyr の濃度が高くなった。この結果から、五塩素化体などの高塩化体の生成が考 えられた。加えて、構築した反応速度式では、Cl<sub>4</sub>Pyr 濃度から Cl<sub>5</sub>Pyr の生成濃度を推算でき、その 濃度は Cl<sub>4</sub>Pyr と同等であることが速度解析結果から予想されていた。このため、標準物質がない五 塩素化以上の高塩素化 Pyr の生成が考えられたため、質量数を設定し、その存在の可能性を確認し た(図 3.6)。

その結果、本研究により初めて五塩素化 Pyr (Cl<sub>5</sub>Pyr)、六塩素化 Pyr (Cl<sub>6</sub>Pyr) と思われるピーク の存在が確認された。また、Cl<sub>5</sub>Pyr のピーク強度は、Cl<sub>4</sub>Pyr のピーク強度の 0.4 倍程度となった。 Cl<sub>5</sub>Pyr の標準物質がないため、厳密な濃度の比較はできないが、Cl<sub>4</sub>Pyr と Cl<sub>5</sub>Pyr のピーク強度が同 程度であることから、これらの濃度も同程度であることが推測できる。このような高塩素化体は、 実施設においても生成している可能性が高いと考えられ、環境残留性や生物蓄積性が増す可能性が あり、今後詳細に調査する必要がある。





3.2 実施設におけるハロゲン化 PAHs の排出実態調査

1) ハロゲン化 PAHs 濃度分布

廃棄物焼却炉排ガス試料について、25種の C1PAHs, 11種の BrPAHs, 12種の PAHs 濃度を異性体別 に明らかにした。全調査施設と廃棄物種別の平均濃度を表 3.2及び表 3.3に示した。PAH 類総濃度の 平均は、それぞれ C1PAHs: 620 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>, BrPAHs: 100 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>, PAHs: 13000 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>であり、C1PAHs 濃 度は、概ね PAH 濃度の 1/20 倍、BrPAHs 濃度の 6 倍であった。C1PAHs の濃度範囲は、0.1 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>(都 市ゴミ) ~5200 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>(建設系)と、調査施設により大きな差がみられた。

同研究グループでは、これまでの調査により、同排ガス試料についてダイオキシン類(ポリクロ ロジベンゾ-パラ-ジオキシン: PCDDs, ポリクロロジベンゾフラン: PCDFs, ダイオキシン様 PCB: DL-PCBs)の濃度を分析している<sup>27)</sup>。ハロゲン化 PAH とダイオキシン類濃度分布の比較を図 3.7 に示 した。ダイオキシン類の平均濃度は、それぞれ PCDDs: 140 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>, PCDFs: 140 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>, DL-PABs: 12  $ng/m_N^3$ であり、ダイオキシン類の総濃度(290  $ng/m_N^3$ )は、C1PAHs 濃度レベルの 1/2 程度であること がわかる。化合物種別の濃度レベルは、概して PAHs > C1PAHs > PCDFs ≈ PCDDs > BrPAHs > DL-PCBs の順であり、化合物種により 2~3 桁の濃度差が確認された。本研究で対象とした ClPAHs の異性体 数は 25 種であるのに対し、定量したダイオキシン類の異性体数は、4~8 塩化物の PCDD/Fs と DL-PCBs を合計した 148 種である。C1PAHs の定量異性体数はダイオキシン類の 1/5 以下であるが、C1PAH 濃 度はダイオキシン類濃度と同等以上である。排ガス分析のクロマトグラム上には、今回定量した C1PAHs 以外にも同化合物と推測されるピークが複数検出されており、これらを評価に含めると排ガ ス中 C1PAH 濃度はさらに高く見積もられる。参考のため、焼却排ガス中の C1-/Br-PAHs のマスクロ マトグラムを図 3.8 に示した。このマスクロマトグラムは、焼却施設 H033 の測定から得られた建設 系廃棄物焼却排ガスにみられる平均的なパターンである。同族体別にみると、塩素又は臭素原子が1 もしくは2個付加された低ハロゲン化の PAHs については、今回定量した異性体が主要ピークである のに対し、3,4塩素化のPhe/Antについては、未同定のピークが複数検出されている。またこれら のピークのパターンがモニターイオンであるM及びM+2で一致すること、それらのピーク面積比は、 3又は4塩素化物の同位体比とそれぞれ±15%以内で一致することからから、これら未同定のピーク は ClPhe/Ant であると推測された。

一般に塩素系有機汚染物質は、塩素化率の高いほど環境中で安定であり、残留性が強い傾向にあ る。実際に PAHs についても、塩素原子の付加数に応じた光安定性の増加が確認されている<sup>28)</sup>。具体 的には、Flu の半減期は 22.4h であるのに対し、3-ClFlu 及び 3、8-Cl<sub>2</sub>Flu の半減期はそれぞれ 158 h、 198 h と長い。高塩素化 PAHs については、標準品が整備されていないため、物理化学特性や毒性試 験のデータは現時点で報告されていない。しかしながら、環境リスク評価をする上で重要な因子と 考えられることから、これら化合物についても焼却施設からの排出実態を明らかにしていくことが 重要である。未知ハロゲン化 PAHs のスクリーニングについては、7)で詳しく述べる。

37

Compound	All (n=47)	Construction (n=21)	MSW (n=11)	Medical (n=4)	Sludge (n=4)	Chemical (n=2)	Other (n=5)
CIPAH							
9-CIFIe	0.23	0.44	0.032	0.079	0.23	0.055	0.025
9-CIPhe	46	96	0.6	12	2.3	8.4	9.8
2-CIAnt	0.56	1.2	0.018	0.28	0.045	0.11	0.046
9-CIAnt	13	28	0.18	2.6	0.18	0.24	1.8
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	8	17	0.09	2	0.16	0.87	0.67
1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	4.3	9.3	0.05	0.68	0.11	1.3	0.28
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	9.7	21	0.063	4.6	0.048	0.66	0.4
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	9.7	21	0.084	0.93	0.13	0.68	1.2
3-CIFlu	44	96	0.36	12	0.67	0.93	3
8-CIFlu	7.5	16	0.07	1.8	0.17	0.25	0.62
1-CIPyr	120	260	1.8	47	0.22	1.5	8.8
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	2.1	4.6	0.018	0.4	0	0.66	0.066
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0.03	0.065	0	0.014	0	0	0.005
5,7-Cl <sub>2</sub> Flu	0.52	1.1	0.003	0.1	0	0.067	0.008
3,8-Cl <sub>2</sub> Flu	6.8	15	0.054	1.7	0.25	0.22	0.17
3,4-Cl <sub>2</sub> Flu	1.6	3.5	0.054	0.48	0	0.072	0.12
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	27	59	0.16	6.2	0	0.14	0.67
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	35	77	0.23	7.4	0	0.15	0.76
6-CIChr	18	39	0.05	6.1	0.2	0.25	0.67
7-CIBaA	58	130	0.18	5.5	0.62	0.39	3.4
Cl <sub>3</sub> -Pyr	29	63	0.17	11	0.002	0.19	0.37
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	4.4	9.3	0.015	3.2	0	0.12	0.031
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	6	13	0.01	3	0.006	0.12	0.053
Cl₄Pyr	23	49	0.2	14	0.004	0.28	0.22
6-CIBaP	140	310	0.26	12	0.007	0.26	6
BrPAH							
2-BrFle	0.4	0.75	0.018	0.008	0	0.9	0.24
9-BrPhe	15	32	0.2	2.8	0.14	0.59	7.1
1-BrAnr	4.4	9	0.04	0.95	0.071	0.19	2.2
2-BrAnt	0.32	0.58	0.009	0	0	0	0.54
9-BrAnt	0.68	1.3	0.009	0.071	0	0	0.96
1,5-Br <sub>2</sub> Ant	0.87	1.9	0.003	0.21	0	0	0.23
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0.23	0.33	0.003	0.039	0	0	0.76
2,6-Br <sub>2</sub> Ant	0.35	0.73	0.002	0.17	0.002	0	0.071
1-BrPyr	73	150	0.75	9.3	0.062	2.9	27
7-BrBaA	8.1	18	0.029	0.6	0.016	0	0.96
Total of CIPAH	620	1300	4.8	160	5.4	18	39
Total of BrPAH	100	220	1.1	14	0.29	4.6	40
Total of CI/BrPAH	720	1600	5.8	170	5.7	22	79

表 3.2 焼却排ガス中ハロゲン化 PAHs の異性体別濃度 (ng/m³<sub>N</sub>)

MSW: Municipal Solid Waste

Compound	All (n=47)	Construction (n=21)	MSW (n=11)	Medical (n=4)	Sludge (n=4)	Chemical (n=2)	Other (n=5)
Phe	4600	9800	63	600	280	200	970
Ant	180	370	7.6	28	56	12	29
Flu	2500	5200	51	630	120	75	1100
Pyr	1400	2900	40	700	73	43	560
BaA	360	740	1.8	16	18	1.6	220
Chr	870	1700	3.3	43	96	17	800
BbF	1600	3100	6.0	63	110	4.4	1500
BkF	330	680	0.85	9.1	16	1.1	260
BaP	130	280	0.82	8.7	1.8	1.7	23
IDP	430	780	2.5	47	3.9	0.13	720
BghiP	230	380	13	100	5.7	0.14	460
DBahA	59	89	0.10	1.4	2.3	0.098	180
Total of parent PAHs	10000	21000	170	2000	640	350	3700
Total of 12PAHs	13000	26000	190	2300	780	350	6800

表 3.3 焼却排ガス中 PAHs 濃度 (ng/m³<sub>N</sub>)

MSW: Municipal Solid Waste



図 3.7 焼却排ガス中のハロゲン化 PAHs 及び関連物質の濃度分布





図 3.8 焼却排ガス中ハロゲン化 PAH のマスクロマトグラム(2)



図 3.8 焼却排ガス中ハロゲン化 PAH のマスクロマトグラム(3)



図 3.8 焼却排ガス中ハロゲン化 PAH のマスクロマトグラム(4)



図 3.8 焼却排ガス中ハロゲン化 PAH のマスクロマトグラム(5)



図 3.8 焼却排ガス中ハロゲン化 PAH のマスクロマトグラム(6)



図 3.8 焼却排ガス中ハロゲン化 PAH のマスクロマトグラム(7)



図 3.8 焼却排ガス中ハロゲン化 PAH のマスクロマトグラム(8)



図 3.8 焼却排ガス中ハロゲン化 PAH のマスクロマトグラム(9)





## 2) 廃棄物や焼却炉の種類による比較

廃棄物種別の PAH 類濃度を表 3.2 及び表 3.3 に示した。ハロゲン化 PAH 総濃度の分布は、建設系 (1600 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)、医療系(170 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)、化学系(22 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)、都市ゴミ(5.8 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)、汚泥(5.7 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>) の順であり、廃棄物種による濃度差が確認された。この傾向は、PAH やダイオキシン類についても同 様であった。中でも建設系廃棄物について濃度が高く、他の廃棄物焼却施設と比較して 2~3 桁も高 濃度である。焼却炉のタイプ別にみると、建設系廃棄物処理に用いられる焼却能力の低いバッチ式 固定炉(~1000 kg/h)では、排ガス中のハロゲン化 PAHs 濃度が数百から数千 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>と高い傾向に あった。一方で、大中規模のストーカー炉(都市ゴミ)では、バッチ式固定炉と比較して 3 桁程度 低い傾向にあった。この原因として両者の燃焼温度安定性の差が挙げられる。この傾向はこれまで 多くのデータを蓄積しているダイオキシン類と類似する。しかしながら、比較的高濃度の CIPAH が 検出された焼却施設(H034)など、PAH 類とダイオキシン類の濃度分布の傾向が必ずしも一致しない 施設がみられた。また全体的に CIPAHs 濃度は BrPAHs 濃度より 5 倍以上高いが、焼却施設 H035(主 に自社から出た紙くずの焼却)については、その濃度分布が逆転しており、BrPAHs 濃度の方が高い。 この様に焼却炉のタイプや廃棄物種が同様であっても、化合物組成に差がみられることから、廃棄 物焼却に伴うハロゲン化 PAHs の生成量の差には、廃棄物組成の若干の差、燃焼温度、塩素・臭素の 含有量、反応触媒となり得る不純物の有無等の様々な要因に依存していると考えられる。

また、3.1 で示した実験炉を用いた焼却実験では、焼却炉のタイプや廃棄物種が同様の条件で、 ガス滞留時間のみを長くすることによって、C1PAHs 濃度が指数関数的に増加することが明らかにな っている。そのため、ガス滞留時間は、ハロゲン化 PAHs の生成量の違いを生じる重要な要因の一つ であると考えられる。

## 3) ハロゲン化 PAHs 濃度組成

塩素化 PAH とその母核 PAH の同族体濃度組成を図 3.9 に示した。母核 PAH の濃度組成は廃棄物種 による差が小さく、平均で Phe (46%)、Flu (25%)、Pyr (14%)の順に優位である。一方で、塩素化 PAH の濃度組成は、建設系、都市ゴミ、医療系廃棄物については ClPyr が高く、汚泥、化学系廃棄物 については ClPhe が高い、といった廃棄物種による明確な違いがみられた。これはハロゲン化 PAH の生成能が、各燃焼条件や同族体により異なることを示している。または、排ガス処理方法の違い により、ガス (気相) と飛灰 (固相) との分配比が異なるため、排ガス中の組成が異なっている可 能性もあるが、詳細は4)で述べる。建設系、都市ゴミ、医療系廃棄物において、母核 PAH と比較 して割合の増加がみられた ClPyr、ClBaP は、他の ClPAH より生成しやすい条件であった。また汚泥、 化学系廃棄物焼却においては、ClPhe が特異的に生成する条件であったと示唆される。

次に、排ガスから検出されたハロゲン化 PAHs の異性体組成を図 3.10 に示した。全試料の平均濃 度から得られた C1PAHs 異性体の濃度組成は、6-C1BaP の割合が全体の 23%、次いで 1-C1Pyr が 20%、 7-C1BaA が 9.4%を占める。C1PAH の異性体組成は廃棄物種別に特徴がみられ、建設系では 6-C1BaP 及び 1-C1Pyr が、都市ゴミでは 1-C1Pyr 及び 9-C1Phe が高く、汚泥及び化学系ではともに 9-C1Phe の割合が高い。BrPAHs の分析異性体数は C1PAH と比較して少ないものの、その濃度組成は 1-BrPyr 及び 9-BrPhe の割合が高く、廃棄物種別の特徴も C1PAHs と同様に臭素置換位置の対応する異性体が 高い傾向にあった。このように廃棄物種により異性体組成が大きくことなることから、廃棄物種や 焼却条件によりハロゲン化 PAH 異性体の生成量は異なるものと推察された。また、3.1で示した 実験炉を用いた焼却実験では、9-ClPhe、1-ClPyr、Cl<sub>2</sub>Pyr、Cl<sub>3</sub>Pyr、Cl<sub>4</sub>Pyr が主要な異性体であった が、実施設において主要な異性体である 7-ClBaA は 0.27%以下となり、6-ClBaP は 0.73%以下となっ ていた。実験炉においても、9-ClPhe、1-ClPyr は主要な異性体であるため、7-ClBaA と 6-ClBaP の 生成機構が 9-ClPhe や 1-ClPyr の生成機構とは異なる可能性が考えられる。室内燃焼実験では、RDF を燃焼試料としていることから、燃焼部における金属触媒反応は考慮されていると考えられるが、 飛灰が発生しないため飛灰上の触媒反応は考慮されていない。実施設の主要化合物である 6-ClBaP と 7-ClBaA は、ダイオキシン類と同様にバグフィルターで金属触媒反応により、BaP と BaA が塩素化 された可能性があると考えられる。また、実験炉及び実施設ともに主要な化合物である 9-ClPhe や ClPyr は気相での生成が主経路であると考えられる。

排ガス中から検出されたハロゲン化 PAH 異性体のハロゲン原子の付随位置は、Ohura et al. 2005 が示した PAHs のフロンティア電子密度の高い位置とよく一致している<sup>10)</sup>。具体的には、ハロゲン化 PAHs の母核である PAHs (親 PAHs) についてフロンティア電子密度の高い位置は、Phe では 9-, 10-位の  $f_r = 0.313$ 、Pyr では 1-, 3-, 6-, 8-位の  $f_r = 0.241$ 、BaP では 6-位の  $f_r = 0.330$  となる(PAH 骨格の位置については図 2.5 を参照)。排ガス中から検出された主要異性体は、9-C1Phe、1-C1Pyr、 6-C1BaP、9-BrPhe、1-BrPyr と、C1PAHs 及び BrPAHs とも塩素又は臭素原子の付随位置が、この  $f_r$ の高い位置と一致している。これらハロゲン化 PAHs の生成機構については、後で詳しく述べる。

環境中ハロゲン化 PAHs の調査研究例は限られるが、静岡市内の都市大気について報告がある<sup>22)</sup>。 大気中から検出された C1PAHs の主要異性体は、1-C1Pyr、6-C1BaP であり、排ガス中の平均組成と類 似することがわかる。このことから廃棄物焼却は大気中ハロゲン化 PAHs の主要発生源の一つである と示唆され、廃棄物焼却施設からの排出実態の把握、及び周辺大気への影響調査が重要である。



図 3.9 焼却排ガス中ハロゲン化 PAHs (a) と親 PAHs (b) の濃度組成



図 3.10 焼却排ガス中の塩素化及び臭素化 PAH 異性体濃度組成

4) 焼却施設内におけるハロゲン化 PAHs の生成・分配傾向

これまでは、煙突排ガスについて調査を行っていたが、より詳細な分配・排出実態を明らかにす るために、特徴的な施設(5 施設)において、排ガス、飛灰、焼却灰を採取し、ハロゲン化 PAHs の 媒体間分配の傾向について追加で調査を行った。調査した施設の条件を表 3.4 に示す。

調査した 5 施設における排ガス、飛灰、焼却灰中のハロゲン化 PAHs 濃度を図 3.11 と表 3.5 に示 す。排ガスにおけるハロゲン化 PAHs の濃度は、施設#1、#2、#3、#4、#5 の順で 599 ng·m<sup>-3</sup><sub>N</sub>、8.39 ng· m<sup>-3</sup><sub>N</sub>、46.1 ng·m<sup>-3</sup><sub>N</sub>、2.16 ng·m<sup>-3</sup><sub>N</sub>、4.03 ng·m<sup>-3</sup><sub>N</sub>であり、飛灰においてはそれぞれ 12000 ng·g<sup>-1</sup>、5.55 ng·g<sup>-1</sup>、528 ng·g<sup>-1</sup>、26.8 ng·g<sup>-1</sup>、2.49 ng·g<sup>-1</sup> であった。施設#1、#3、#4、#5 における焼却灰中の XPAHs 濃度は、それぞれ 1.88 ng·g<sup>-1</sup>、0.221 ng·g<sup>-1</sup>、0.717 ng·g<sup>-1</sup>、1.28 ng·g<sup>-1</sup> であった。一般廃棄 物焼却施設(施設#1、#2、#3、#4)だけではなく、アルミニウムリサイクルの施設#5 からもハロゲ ン化 PAHs が検出された。排ガスにおけるハロゲン化 PAHs の濃度レベルは、排ガスについて施設#1 > 施設#3 > 施設#2 > 施設#5 > 施設#4 であり、飛灰については施設#1 > 施設#3 > 施設#4 > 施設#2 > 施設#5 であり、焼却灰については施設#1 > 施設#4 > 施設#4 > 施設#2 を除い て、飛灰中のハロゲン化 PAHs 平均濃度(3140 ng·g<sup>-1</sup>)は焼却灰中の平均濃度(1.02 ng·g<sup>-1</sup>)の 3080 倍 で検出され、明らかに高かった。Horii et al.の報告では、飛灰中の XPAHs の濃度は焼却灰中より 明らかに高かったと指摘されており、同様の結果となった<sup>15)</sup>。

全サンプルの中で、最大濃度はいずれも施設#1から検出された。施設#1は、汚泥、廃油、木材、 紙くずを焼却する施設であり、処理能力は時間あたり546kg、5施設の中では最も小規模の焼却炉 である。施設#1から#4の排ガス中と飛灰中の最小濃度は、それぞれ施設#4と施設#2から検出され た。施設#1は、排ガスについては施設#4の280倍、飛灰については施設#2の2200倍の高濃度で排 出していた。一般的に、施設#1のような小型のバッチ式固定炉は、流動床式(施設#2)またはスト ーカ式(施設#4)の焼却炉より焼却安定性が低いことが知られており、不安定な燃焼状況がハロゲ ン化PAHs 濃度を上昇させたと考えられる。



図 3.11 各廃棄物焼却施設の排ガス、飛灰、焼却灰中 XPAHs 濃度

	Waste type	Incinerator type	Feed type	Capacity (kg/h)	Exhaust treatment
#1	sludge, oil,	fixed grate	batch	546	bag filter
π1	wood, paper	lixed grate	baten	540	-
#2		flyid had	a antinuo us	2000	bag filter
#2	paper	nuia bea	continuous	2000	unknown
#2		£1-: 1 1 - 1		2000	bag filter
#3	waste solvent	nuia bea	continuous	2000	activated carbon, Ca(OH) <sub>2</sub>
щл	MCXX			2750	bag filter
#4	IVIS W	stoker	continuous	3750	activated carbon, Ca(OH) <sub>2</sub>
#5	aluminum	electric			bag filter
#3	recycling	furnace	unknown	unknown	unknown

表3.4 調査した廃棄物焼却施設の焼却炉情報

_		flue	gas (ng $\cdot$ m <sup>-3</sup> <sub>N</sub>		
Compounds	#1	#2	#3	#4	#5
ClPAHs					
9-CIFle	ND	ND	ND	ND	ND
9-CIPhe	255	5.06	4.86	0.355	2.19
2-ClAnt	ND	ND	4.31	ND	0.120
9-ClAnt	12.7	0.0290	3.75	0.0524	0.104
$3,9-Cl_2Phe$	15.6	0.486	0.787	0.0410	ND
$1,9-Cl_2Phe$	3.90	0.109	0.227	0.00603	ND
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	61.1	0.763	3.12	0.0731	0.0589
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	6.54	0.164	0.313	0.0174	ND
3-CIFlu	39.7	0.251	1.70	0.190	0.196
8-ClFlu	3.16	0.0320	0.310	0.0296	0.0265
1-CIPyr	4.54	0.0420	2.76	0.266	0.202
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	2.14	0.0444	0.0986	ND	ND
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0.151	ND	0.0118	ND	ND
$3,8-Cl_2Flu$	1.55	0.0600	0.279	0.0330	0.0406
$3,4-Cl_2Flu$	0.172	0.0180	0.0594	0.0408	0.00688
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0.939	0.015	0.854	0.0213	0.0311
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	1.09	0.0170	1.16	0.0385	0.0411
6-ClChr	0.451	0.00730	0.850	0.0435	0.0751
7-ClBaA	0.585	0.0138	1.75	0.0692	0.108
Cl <sub>3</sub> Pyr	0.825	0.0312	1.66	0.0511	0.0999
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0.238	0.00588	0.721	0.0428	0.0533
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0.186	0.00512	0.562	0.0385	0.0631
Cl <sub>4</sub> Pyr	0.706	0.0473	1.30	0.100	ND
6-ClBaP	0.217	0.0143	2.45	0.0768	0.112
totalClPAHs	411	7.22	33.9	1.59	3.53
BrPAHs					
9-BrPhe	144	0.819	5.59	0.250	0.100
1-BrAnr	30.9	0.320	1.20	0.0499	0.0407
2-BrAnt	ND	ND	0.00609	ND	0.0118
9-BrAnt	1.12	ND	0.675	0.0176	0.0443
$1,5-Br_2Ant$	3.68	ND	0.591	0.00603	ND
9,10- $Br_2Ant$	1.74	ND	0.379	0.0161	ND
$2,6-Br_2Ant$	1.41	ND	0.229	0.00337	ND
1-BrPyr	4.20	0.0326	2.94	0.177	0.218
7-BrBaA	0.432	0.00493	0.606	0.0527	0.0936
totalBrPAHs	188	1.18	12.2	0.572	0.508
totalXPAHs	599	8.39	46.1	2.16	4.03

表 3.5a 排ガスから検出された CIPAHs、BrPHAs 及び XPAHs の総濃度

		fly	$v \operatorname{ash}(\operatorname{ng} \cdot \operatorname{g}^{-1})$		
Compounds	#1	#2	#3	#4	#5
ClPAHs					
9-ClFle	ND	ND	ND	ND	ND
9-ClPhe	958	1.16	45.9	0.754	0.691
2-ClAnt	ND	0.0749	1.49	0.0495	0.0335
9-ClAnt	174	0.599	40.7	1.37	0.0682
$3,9-Cl_2Phe$	153	0.192	2.16	0.0952	0.0212
$1,9-Cl_2Phe$	57.5	0.0689	59.8	0.0306	0.00467
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	633	1.07	68.6	0.428	0.0274
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	75.8	0.0866	1.44	0.0364	0.0142
3-ClFlu	1890	0.279	12.4	1.48	0.166
8-ClFlu	165	0.0586	3.28	0.246	0.0404
1-ClPyr	361	0.595	57.0	13.0	0.547
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	58.2	0.0300	0.360	0.00900	0.00269
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	6.03	0.00703	0.193	ND	ND
$3,8-Cl_2Flu$	350	0.0673	1.33	0.165	0.0186
$3,4-Cl_2Flu$	86.0	0.0113	26.3	0.0870	0.00644
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	206	0.161	19.6	1.35	0.0495
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	270	0.215	24.7	2.00	0.0621
6-ClChr	537	0.0474	14.0	0.122	0.0996
7-ClBaA	636	0.0867	35.1	0.468	0.160
Cl <sub>3</sub> Pyr	486	0.202	18.7	1.12	0.0334
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	312	0.0131	7.08	0.0242	0.00905
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	323	0.00753	20.5	0.0105	0.00373
Cl <sub>4</sub> Pyr	875	0.0929	6.60	0.269	0.0170
6-ClBaP	106	0.0158	1.96	1.04	0.350
totalClPAHs	8720	5.14	469	24.2	2.43
BrPAHs					
9-BrPhe	934	0.187	18.6	0.206	0.00650
1-BrAnr	242	0.0819	3.61	0.0610	ND
2-BrAnt	80.3	0.00264	0.0132	0.00327	ND
9-BrAnt	78.0	0.0421	4.35	0.0766	ND
$1,5-Br_2Ant$	67.2	ND	1.33	ND	0.00315
9,10- $Br_2Ant$	135	ND	0.681	ND	0.000638
$2,6-Br_2Ant$	29.6	ND	0.806	ND	0.00199
1-BrPyr	1220	0.0894	23.1	2.27	0.0424
7-BrBaA	479	0.00619	6.00	0.0265	0.00594
totalBrPAHs	3270	0.409	58.5	2.65	0.0606
totalXPAHs	12000	5.55	528	26.8	2.49

表 3.5b 飛灰中から検出された C1PAHs、BrPHAs 及び XPAHs の総濃度

	bottom ash $(ng \cdot g^{-1})$						
Compounds	#1	#2	#3	#4	#5		
ClPAHs							
9-ClFle	ND		ND	ND	ND		
9-ClPhe	0.465		0.0445	0.212	0.796		
2-ClAnt	0.0142		0.00413	0.0212	ND		
9-ClAnt	0.0173		0.0199	0.0227	0.0257		
$3,9-Cl_2Phe$	0.114		0.00478	0.0163	0.0125		
$1,9-Cl_2Phe$	0.0330		0.00162	0.0216	0.00237		
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.156		0.0140	0.0267	0.0224		
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0.0540		0.00364	0.0100	0.0115		
3-ClFlu	0.200		0.0137	0.0573	0.0599		
8-ClFlu	0.112		0.00492	0.0213	0.0201		
1-ClPyr	0.182		0.0433	0.128	0.132		
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0.0341		0.00132	ND	0.00187		
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	ND		0.000395	ND	ND		
$3,8-Cl_2Flu$	0.0660		0.00500	0.00933	0.00658		
$3,4-Cl_2Flu$	0.00705		0.00212	0.00142	0.00736		
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0.0288		0.00508	0.0143	0.00783		
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	0.0339		0.00496	0.0206	0.00694		
6-ClChr	0.0336		0.00293	0.0103	0.0163		
7-ClBaA	0.0822		0.0119	0.0243	0.0344		
Cl <sub>3</sub> Pyr	0.0410		0.00506	0.0174	0.00732		
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0.00755		0.000554	0.00171	0.00187		
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0.00483		0.00148	0.00327	0.00129		
Cl <sub>4</sub> Pyr	0.0248		ND	0.0108	0.00698		
6-ClBaP	0.0395		0.0150	0.0436	0.0659		
totalClPAHs	1.75		0.210	0.695	1.25		
<b>BrPAHs</b>							
9-BrPhe	0.0450		ND	0.00869	0.00791		
1-BrAnr	0.0150		ND	ND	ND		
2-BrAnt	ND		ND	ND	ND		
9-BrAnt	ND		ND	ND	ND		
$1,5-Br_2Ant$	0.00276		ND	0.00233	0.00266		
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	ND		ND	ND	ND		
$2,6-Br_2Ant$	ND		ND	ND	ND		
1-BrPyr	0.0457		0.00908	0.0106	0.0168		
7-BrBaA	0.0186		0.00174	0.00124	0.00225		
totalBrPAHs	0.127		0.0108	0.0228	0.0296		
<i>totalXPAHs</i>	1.88		0.221	0.717	1.28		

表 3.5c 焼却灰中から検出された C1PAHs、BrPHAs 及び XPAHs の総濃度

施設#1 と施設#3 は今回調査した施設の中で、高濃度のハロゲン化 PAHs が生成されたことから、 この2ヶ所の施設の排ガス量、飛灰と焼却灰の排出量、焼却炉稼動情報等を用い、それぞれの排ガ ス、飛灰、焼却灰におけるハロゲン化 PAHs の年間排出量を算出した。具体的には、施設#1 の 2012 年の排ガス量は9,670  $m_N^3$  dry・h<sup>-1</sup>、飛灰量は0.524 kg・h<sup>-1</sup>、焼却灰量は16.4 kg・h<sup>-1</sup>であり、1 日稼 動時間を8 時間、年間稼動日を260 日としてハロゲン化 PAHs の排ガス、飛灰、焼却灰中の分配・排 出量を算出した。同様に、施設#3 については、2012 年の排ガス量が11,600  $m_N^3$  dry・h<sup>-1</sup>、飛灰量が 53 kg・h<sup>-1</sup>、焼却灰量が176 kg・h<sup>-1</sup>であり、1 日稼働時間を8.5 時間、年間稼働日を260 日としてハ ロゲン化 PAHs 類の排ガス、飛灰、焼却灰中の分配・排出量を算出した。施設#1 及び施設#3 におけ る排ガス、飛灰、焼却灰へのハロゲン化 PAHs の分配量を表 3.6 及び表 3.7 に示す。

施設#1 については、ハロゲン化 PAHs 年間排出量は 25.2 g·year<sup>-1</sup>であり、排ガス中に 12.1 g·year<sup>-1</sup>、 飛灰中に 13.1 g·year<sup>-1</sup>、焼却灰中に 0.0635 g·year<sup>-1</sup>ずつ分配されていることがわかった。施設#3 については、ハロゲン化 PAHs 年間生成量は 63.0 g·year<sup>-1</sup>であり、排ガス中に 1.18 g·year<sup>-1</sup>、飛灰 中に 61.7 g·year<sup>-1</sup>、焼却灰中に 0.0862 g·year<sup>-1</sup>で分配されていた。

図 3.12 に示したように、焼却灰中のハロゲン化 PAHs の量は排ガスや飛灰より非常に少なく、施設#1 と施設#3 における分配率はそれぞれ約 0.25%と 0.14%であった。施設#1 では、排ガス中の分配率は約 47%であり、飛灰中に約 52.8%であった。施設#3 では、排ガス中の分配率は約 1.88%であり、飛灰中に約 97.99%であった。

施設#1 と#3 のハロゲン化 PAHs が気相一固相への分配比が異なる原因の一つとして、消石灰や活性炭を噴霧していない施設#1 とは異なり、施設#3 では十分な量の消石灰と活性炭が吹き込まれていることがあげられる。このように、活性炭の吹き込みによりガス中のハロゲン化 PAHs が活性炭に吸着され、飛灰への分配率が上昇した可能性が考えられる。



図 3.12 施設#1 と施設#3 における XPAHs の排ガス、飛灰、焼却灰中の分配

- Compounds	flue gas	fly ash	bottom ash	Total
ClPAHs				
9-ClFle	0.0791	0.00103	ND	0.0801
9-CIPhe	5.12	1.04	0.0158	6.18
2-ClAnt	ND	ND	ND	-
9-ClAnt	0.256	0.190	0.000590	0.447
$3,9-Cl_2Phe$	0.315	0.167	0.00388	0.486
$1,9-Cl_2Phe$	0.0784	0.0626	0.00112	0.142
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	1.23	0.690	0.00530	1.92
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0.131	0.0826	0.00184	0.216
3-ClFlu	0.799	2.06	0.00683	2.86
8-ClFlu	0.0636	0.180	0.00381	0.248
1-CIPyr	0.0913	0.394	0.00620	0.491
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0.0430	0.0634	0.00116	0.108
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0.00304	0.00658	ND	0.00962
$3,8-Cl_2Flu$	0.0311	0.381	0.00225	0.414
$3,4-Cl_2Flu$	0.00346	0.0938	0.000240	0.0975
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0.0189	0.225	0.000981	0.245
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	0.0219	0.295	0.00115	0.318
6-ClChr	0.00907	0.585	0.00115	0.596
7-ClBaA	0.0118	0.693	0.00280	0.707
Cl <sub>3</sub> Pyr	0.0166	0.530	0.00140	0.548
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0.00478	0.341	0.000257	0.346
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0.00375	0.352	0.000165	0.356
Cl <sub>4</sub> Pyr	0.0142	0.953	0.000846	0.968
6-ClBaP	0.00436	0.115	0.00134	0.121
TotalClPAHs	8.35	9.50	0.0591	17.9
BrPAHs				
9-BrPhe	2.90	1.02	0.00153	3.92
1-BrAnr	0.621	0.264	0.000510	0.885
2-BrAnt	ND	0.0875	ND	0.0875
9-BrAnt	0.0225	0.0850	ND	0.108
$1,5-Br_2Ant$	0.0741	0.0733	0.0000939	0.147
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0.0349	0.147	ND	0.182
$2,6-Br_2Ant$	0.0284	0.0322	ND	0.0607
1-BrPyr	0.0846	1.33	0.00156	1.42
7-BrBaA	0.00868	0.522	0.000635	0.531
TotalBrPAHs	3.77	3.56	0.00433	7.34
TotalXPAHs	12.1	13.1	0.0635	25.2

表 3.6 施設#1 における排ガス、飛灰、焼却灰へのハロゲン化 PAHs の分配量 (g·year<sup>-1</sup>)

Compounds	flue gas	fly ash	bottom ash	Total
ClPAHs				
9-ClFle	ND	ND	ND	-
9-ClPhe	0.125	5.37	0.0173	5.52
2-ClAnt	0.111	0.174	0.00161	0.287
9-ClAnt	0.0962	4.76	0.00774	4.87
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.0202	0.253	0.00187	0.275
1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00582	7.00	0.000632	7.01
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.0799	8.03	0.00547	8.11
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00802	0.168	0.00142	0.178
3-ClFlu	0.0436	1.45	0.00536	1.50
8-ClFlu	0.00794	0.384	0.00192	0.394
1-ClPyr	0.0707	6.67	0.0169	6.76
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0.00253	0.0421	0.000517	0.0452
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0.000303	0.0226	0.000154	0.0231
$3,8-Cl_2Flu$	0.00716	0.156	0.00195	0.165
$3,4-Cl_2Flu$	0.00152	3.07	0.000825	3.07
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0.0219	2.29	0.00198	2.31
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	0.0298	2.89	0.00194	2.92
6-ClChr	0.0218	1.64	0.00114	1.66
7-ClBaA	0.0449	4.10	0.00465	4.15
Cl <sub>3</sub> Pyr	0.0426	2.19	0.00197	2.23
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0.0185	0.829	0.000216	0.848
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0.0144	2.40	0.000578	2.41
Cl <sub>4</sub> Pyr	0.0334	0.772	ND	0.806
6-ClBaP	0.0627	0.229	0.00586	0.298
TotalClPAHs	0.869	54.9	0.0820	55.8
BrPAHs				
9-BrPhe	0.143	2.18	ND	2.32
1-BrAnr	0.0307	0.422	ND	0.453
2-BrAnt	0.000156	0.00155	ND	0.00171
9-BrAnt	0.0173	0.509	ND	0.526
$1,5-Br_2Ant$	0.0152	0.156	ND	0.171
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0.00971	0.0796	ND	0.0893
$2,6-Br_2Ant$	0.00588	0.0943	ND	0.100
1-BrPyr	0.0754	2.70	0.00354	2.78
7-BrBaA	0.0155	0.701	0.000679	0.718
TotalBrPAHs	0.313	6.84	0.00422	7.16
TotalXPAHs	1.18	61.7	0.0862	63.0

表 3.7 施設#3 における排ガス、飛灰、焼却灰へのハロゲン化 PAHs の分配量 (g·year<sup>-1</sup>)

次に、各化合物の排ガス、飛灰、焼却灰中の分配率を図 3.13 に示す。施設#1 では、3 環の ClPAHs (2-ClAnt を除く)の排ガス中の分配率は 31% - 99%と高くなったが、4 環、5 環の ClPAHs は 1% - 28% となり、3 環より排ガス中分配率が減少した。3 環の ClnAnt/Phe (n=1~3)を見ると、排ガス中の分 配比は ClAnt/Phe > Cl<sub>2</sub>Ant/Phe > Cl<sub>3</sub>Ant/Phe という傾向が見られる。4 環の ClnFlu/Pyr (n=1~4)も 同様な傾向であった。つまり、ClPAHs の環数と塩素原子数の増加とともに、排ガス中に存在してい る量が少なくなった。BrPAHsの標準物質の種類が少ないため、データも少ないが、BrPAHs も ClPAHs と同様の傾向を示している。一方、施設#1 と異なり、施設#3 では各異性体における気相中への分配 比は、2-ClAnt、6-ClBaP、9, 10-Br<sub>2</sub>Ant 以外の異性体は 10%以下となり、主に飛灰(固相)中に分配 されていた。

ハロゲン化 PAHs は常温でガス状と粒子状で存在しており、化合物により沸点及び蒸気圧が大きく 異なることが知られている<sup>29)</sup>。ダイオキシン類では塩素数が少なくなるほど蒸気圧が高くなる<sup>30)</sup>。 同様に、ハロゲン化 PAHs 類も環数とハロゲン原子数が少ない化合物ほど沸点が低く、気化しやすい ことが考えられ、排ガス中に多く分配されたと考えられる(施設#1)。その他、ダイオキシン類は飛 灰の表面でデノボ合成されること<sup>31)</sup>、また PCNs は飛灰で金属触媒合成されることが知られている<sup>32)</sup>。 同様に、ハロゲン化 PAHs の生成が飛灰上で促進され、排ガスよりも分配率が大きくなった可能性も 考えられる。しかし、室内実験炉を用いた研究から、6-C1BaP と 7-C1BaA 以外は主に気相で生成され ていることがわかっているため、飛灰中に分配している 6-C1BaP と 7-C1BaA 以外の物質については、 気相で生成し、固相である飛灰に分配したことが考えられる。

また、活性炭を十分に吹き込んでいる施設#3 では、ほとんどの化合物が 90%以上固相(飛灰)に 分配していることが示されことから、このような排ガス処理により排ガス中のハロゲン化 PAHs を有 効に除去できると考えられる。つまり、十分な量の消石灰と活性炭の吹き込みは、ハロゲン化 PAHs を排ガスから除去するために非常に有効な方法であると言える。



図 3.13 施設#1 と施設#3 の排ガス、飛灰、焼却灰中 XPAHs の分配率

5) ハロゲン化 PAHs 生成機構解析

焼却排ガス中のハロゲン化 PAHs 生成機構を考える場合、ハロゲン化 PAHs だけでなくその母核と なる親 PAHs の濃度情報が重要である。それら化合物について焼却排ガス中の濃度の相関をみると(図 3.14)、C1PAHs 又は BrPAHs と親 PAHs 濃度間の相関係数は、それぞれ r<sup>2</sup>=0.75、r<sup>2</sup>=0.73 と、有意な 正の相関がみられた。同族体別については、特に濃度の高かった C1Phe と Phe 及び C1Pyr と Pyr の 間に強い正の相関が確認された。

芳香族化合物については、フロンティア電子密度の高い位置の反応性が高いことが知られている。 これはハロゲン化 PAH についても 1-CIPyr や 9-CIPhe といった母核のフロンティア電子密度の高い 位置に塩素置換した異性体が排ガス中に優位にみられることと一致する。そこでハロゲン化 PAH の 生成機構解析のため、排ガスから比較的高濃度で検出され、かつ複数の異性体標準品が揃っている CIPhe に注目し、その生成濃度と塩素付加位置の関係について調べた。図 3.15 に示したように、Phe のフロンティア電子密度は、9-位及び 10-位で f<sub>r</sub>=0.313 と高く、次いで 3-位, 6-位で f<sub>r</sub>=0.212 の 順である<sup>100</sup>。排ガス中の CIPhe の濃度レベルは、mono-CIPhe > di-CIPhe > tri-CIPhe の順であり、 塩素数の増加に伴う濃度の低下が確認された。また、9-CIPhe や 9,10-CIPhe の濃度が高く、フロン ティア電子密度の高い位置に塩素の付いた異性体の濃度が高い傾向が明確に示された。焼却施設に おけるダイオキシン類の生成は、燃焼ガスの冷却過程で de novo 合成により起こることが知られて いる。ハロゲン化 PAHs については、高塩素化物よりも低塩素化合物の割合が顕著に高いこと、塩素 付随位置がフロンティア電子密度に依存すること、さらに親 PAHs とハロゲン化 PAHs 濃度に優位な 相関が得られることから、まず排ガス中で親 PAHs が de novo 合成され、続いてこれに反応性の高い 位置から順に塩素置換されることで生成するものと示唆された。

調査した排ガス試料中のハロゲン化 PAH 濃度組成は、総じて 3-4 環 PAH の割合が高いものの、一 部焼却施設については、6-C1BaP 等の5環 PAH が高い割合を占める試料もみられた。そこで、実験炉 を用いた実験結果から示唆された飛灰中の金属触媒反応に関連したハロゲン化 PAH の生成機構を調 査するため、排ガス中ハロゲン化 PAH と金属元素の濃度について比較した。一部試料(14 施設)に ついては、過去に同時に採取したばいじん中の金属元素分析を行っているため、その測定結果を解 析に用いた<sup>33)</sup>。これらばいじん(排ガス)中の金属元素の濃度は、総じて Fe、Pb、Zn の濃度が高く、 廃棄物焼却施設のばいじんに特徴的な分布である。これら 14 施設から得られたハロゲン化 PAHs と 金属元素濃度について、Pearsonの相関係数を表 3.8 に示した。選択した 3~5 環の塩素化 PAH 異性 体、C1PAH 総濃度、BrPAH 総濃度、ハロゲン化 PAH 総濃度について解析したところ、特に Pb 濃度と ハロゲン化 PAH の異性体別及び総濃度の間に有意な正の相関(有意水準 α <0.05)が認められた。 また、特異的な高濃度割合がみられた 6-C1BaP と金属元素との関係については、Zn についてのみ有 意な正の相関(r=0.829, α < 0.001)が得られた。PAHの塩素化反応としては、金属錯体のルイス酸 による触媒反応が挙げられるが、本研究において反応効率の高い FeCl<sub>3</sub>や CuCl に含まれる金属元素 については、ハロゲン化 PAH 濃度との間に有意な相関はみられなかった。唯一、6-C1BaP 濃度と有意 な相関を示した Zn については、有機酸と亜鉛を用いるアセナフテンの塩素化についての報告がある <sup>34)</sup>。後藤らは Zn、Fe、Sn の金属触媒を用いるアセナフテンの塩素化収率について調査しており、氷 酢酸、塩素、Zn 存在下の 90℃で反応させた場合に塩素化が最も促進されると報告している。これら 解析結果から、廃棄物焼却施設におけるハロゲン化 PAH の生成には、ばいじん中に含まれる Pb や Zn 等の金属触媒としての関与が示唆された。特に BaP のハロゲン化反応には Zn 触媒に特有の反応系の存在が示唆された。しかしながら、今回ばいじん中の金属元素について解析した施設数は限られるため、解析結果は不十分な部分もあり、ハロゲン化 PAH の生成機構の詳細解明については、追加検討が必要である。

	Na	Mg	Al	Κ	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Pb	Zn
9-CIPhe	0.233	-0.130	0.178	0.309	-0.124	0.057	0.275	-0.187	0.009	.544*	0.243
3,9-Cl2Phe	0.254	-0.126	0.171	0.330	-0.119	-0.033	0.310	-0.175	0.016	.525*	0.244
1-CIPyr	0.279	-0.047	0.155	0.357	-0.039	-0.133	0.314	-0.173	0.021	.575*	0.329
3,9,10-Cl3Phe	0.291	-0.117	0.146	0.367	-0.110	-0.115	0.358	-0.165	0.018	.493*	0.239
Cl2Pyr	0.083	-0.093	0.261	0.157	-0.090	-0.098	0.103	-0.152	0.060	.633**	0.338
7-ClBaA	0.224	-0.014	0.189	0.303	-0.008	-0.124	0.238	-0.171	0.035	.640**	0.383
Cl3-Pyr	0.052	-0.107	0.278	0.125	-0.105	-0.001	0.061	-0.161	0.054	.647**	0.327
7,12-Cl2BaA	0.000	-0.094	0.318	0.071	-0.093	-0.094	0.010	-0.147	0.071	.659**	0.352
Cl4Pyr	0.087	-0.120	0.257	0.161	-0.118	0.088	0.097	-0.174	0.036	.630**	0.297
6-ClBaP	.484*	.561*	0.028	.564*	.566*	-0.091	0.305	-0.205	-0.031	.914**	.829**
Sum of CIPAHs	0.180	-0.069	0.216	0.257	-0.064	-0.046	0.199	-0.174	0.034	.626**	0.337
Sum of BrPAHs	0.224	-0.099	0.207	0.302	-0.093	-0.116	0.275	-0.175	0.024	.561*	0.289
Sum of Cl/BrPAHs	0.184	-0.072	0.215	0.261	-0.067	-0.052	0.206	-0.174	0.033	.620**	0.333

表 3.8 ハロゲン化 PAH 濃度と金属元素濃度との相関係数(r)

\* α<0.05, \*\* α<0.01



焼却排ガス中ハロゲン化 PAHs と親 PAHs 濃度の相関 図 3.14







フェナントレンのフロンティア電子密度(a)と 図 3.15 排ガス中塩素化フェナントレンの異性体濃度(b)

## 6) ハロゲン化 PAHs の毒性等量

ハロゲン化 PAHs 毒性等量の評価法として、2 種類の試験法により得られたハロゲン化 PAHs の毒性 等価係数が報告されている。Ohura et al. 20078<sup>9</sup>、2009<sup>22)</sup> は、ヒト乳ガン細胞(MCF-7)を用いて BaP を基準にしたハロゲン化 PAHs の AhR 活性を求め、さらに BaP に対する相対毒性から TCDD ベース に変換する方法を提案した。Horii et al. 2009 は、ラット肝ガン細胞を用いたハロゲン化 PAH の AhR 活性試験から対 TCDD の相対毒性を求め、その値はモノオルト PCB と同程度であることを報告し ている 9<sup>9</sup>。それぞれの毒性等価係数から排ガス中ハロゲン化 PAH の毒性等量(TEQ)を式(10)、(11) により算出した。

TEQ  $_{C1-/Br-PAH} = \Sigma [Ci] REP_{BaP, i} / 60$  .....(10) ここで、TEQ  $_{C1-/Br-PAH}$ : ハロゲン化 PAH の毒性等量  $(ng-TEQ/m_N^3)$  $Ci : 各異性体の濃度 <math>(ng/m_N^3)$ REP  $_{BaP, i}$ : BaP に対する各異性体の相対毒性

TEQ  $_{C1-/Br-PAH} = \Sigma [Ci]REP_{TCDD}$ 

 $\cdots \cdots (11)$ 

ここで、TEQ CI-/Br-PAH: ハロゲン化 PAH の毒性等量 (ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)

Ci: 各異性体の濃度 (ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>)

REP TCDD: TCDD に対する各異性体の相対毒性

各毒性等価係数から得られた排ガス中ハロゲン化 PAHs の毒性等量(TEQ <sub>CI-/Br-PAH</sub>)とダイオキシン 類測定から得られた毒性等量(TEQ <sub>Dioxin</sub>)を図 3.16 に示した。式5及び式6から得られた TEQ <sub>CI-/Br-PAH</sub> の平均値は、それぞれ3.0 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>及び0.0010 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>であった。式(10)または式(11)の評価 法の違いにより、得られる TEQ <sub>CI-/Br-PAH</sub>に 3~4 桁の大きな差が確認された。両者評価法において、 毒性等価係数の与えられる異性体数は異なるものの、この差は単に評価可能な異性体数の違いによ るものではなく、毒性評価試験法の差によるものと推察される。例えば 7-C1BaP に与えられた毒性 等価係数は、それぞれ REP <sub>BaP</sub>/60 の場合:  $1.4 \times 10^{-2}$ 、REP <sub>TCDD</sub>の場合:  $6.3 \times 10^{-6}$ であり、式4又は 式5から得られた TEQ と同様に4桁の差がみられる。このことから、今後はハロゲン化 PAHs 異性体 毒性値の補完だけでなく、評価法の精査や統一に向けた検討が必要ではあることが示された。

このように TEQ 評価法の問題点は残されてはいるものの、式(10)から得られた結果において解析 すると、焼却施設によりハロゲン化 PAH から与えられる TEQ が、ダイオキシン類の TEQ を上回るこ とが確認された。これはリスクベースでのハロゲン化 PAHs の環境負荷量が、施設によってはダイオ キシン類を上回る可能性を示している。式(10)から得られた塩素化及び臭素化 PAH の TEQ の平均値 は、それぞれ 2.8 ng-TEQ/m<sup>3</sup>、0.17 ng-TEQ/m<sup>3</sup>であり、C1PAH の TEQ 値が全体の 9 割以上を占めた。 さらに C1PAH 異性体について詳しくみると、その TEQ 値は概して 7-C1BaA、3,8-C1<sub>2</sub>Flu、6-C1Chr の 順に高く、その平均値はそれぞれ 27%, 19%, 16%であった(図 3.17)。特に 7-C1BaA の異性体濃度は、 廃棄物種や焼却施設によって大きく異なることがわかってきたため、これら異性体に注目して各焼 却条件におけるハロゲン化 PAHs 生成量の変化について解析することが重要と考える。 同施設において 2005 年、2008 年、2012 年の 3 回調査を行っているため、排ガス中のハロゲン化 合物について、濃度と TEQ 値の経年変化を示した(図 3.18)。まず濃度については、C1PAHs 及び BrPAHs が 2005 年から 2012 年にかけて増加傾向にあるのに対し、PCDDs 及び PCDFs は減少傾向がみられる。 次に TEQ 値については、ダイオキシン類が年々減少しているのに対し、C1PAHs の値は顕著な減少傾 向はなかった。このようにダイオキシン類については、濃度及び TEQ 値とも減少傾向を示している が、ハロゲン化 PAHs については、その総濃度と TEQ 値の経年変化が必ずしも一致しない。また濃度 の経年変化については、ダイオキシン類とハロゲン化 PAHs に対照的な変動がみられるため、前述の ように双方で異なる生成機構をもつことが示唆された。



図 3.16 ハロゲン化 PAHs とダイオキシン類の毒性等量 (TEQ)の比較



図 3.17 塩素化 PAHの TEQ 値に占める各異性体の割合



図 3.18 焼却排ガス中ハロゲン化合物の(a)濃度と(b) TEQ 値の経年変化

7) 未知ハロゲン化 PAH の探索

GC/HRTOF-MS により得られたデータから、検出頻度の高い PAHs に塩素、臭素、塩素及び臭素が付加したハロゲン化芳香族群の理論 m/z について 0.02 Da の質量幅でマスクロマトグラムを抽出し、 ハロゲン化芳香族群の検索を行った。例として、飛灰から得られたピレン/フローランテン類

(Flu/Pyr)の理論 m/z についてマスクロマトグラムを図 3.19 に示した。まず標準品を有する化合物について、保持時間の比較によるピーク同定を行い(青字)、残りの未同定ピークについては、元素組成演算により化合物を推定した(赤字)。その結果、その一部は質量誤差±5 mDa 以内で塩素化または塩素化臭素化 Flu/Pyr のもつ理論 m/z と一致した。Peak A の同位体パターンと C16H6C13Br の理論同位体パターンを比較したところ(図 3.19)、両者の精密質量同位体パターンは酷似することから、このピークは trichloro-monobromo-Flu/Pyr と推定された。

同様の手順で表 3.9 に示したハロゲン化 PAHs の理論 m/z すべてについて解析し、排ガス及び飛灰 抽出中に存在するハロゲン化 PAHs を検索した。飛灰については、通常のハロゲン化 PAHs 分析のク リーンナップ法に従い処理したものと、ダイオキシン類分析のクリーンナップ法により処理したも のの 2 つを測定した。排ガス及び飛灰測定から得られたマスクロマトグラムと同定されたハロゲン 化 PAHs 異性体を、それぞれ図 3.20 及び表 3.10 に示した。これら排ガス及び飛灰試料からは、標準 品を有する 40種のハロゲン化 PAH 異性体のほか、高塩素化や塩素・臭素混合の PAHs が多数検出さ れ、合計 122本のピークがハロゲン化 PAHs と同定された。これらハロゲン化 PAHs の検出傾向は、 各 PAH の母核について低ハロゲン化物のピーク強度が高く、ハロゲン置換数が増えるに従い、その ピーク強度が低くなる。この傾向は塩素・臭素混合化合物についても同様であった。飛灰について 異なるクリーンナップ法により処理した抽出液のマスクロマトグラムについては、ダイオキシン類 分析法を用いた場合に、1塩素及び1臭素化 PAHs がほとんど検出されず、これら異性体は硫酸や硝 酸銀シリカゲル処理により容易に分解されると示唆された。対して、この試料からは多数の高塩素 化物ピーク(例えば 4~5塩素化 Phe/Ant)が検出されており、高ハロゲン化物は酸処理に対して安 定であることが示された。このことから高ハロゲン化 PAHs は、環境中での難分解性や生体内での安 定性をもつと予測される。

GC/HRTOF-MS を用いることで、通常の定量分析ではわからなかった複数の高ハロゲン化芳香族の一 斉分析が可能であり、廃棄物焼却施設の試料について、これら化合物の存在が明らかになった。今 後、環境・生物試料を含めた分析を進め、高い環境リスク因子となりうる未規制のハロゲン PAHs の 選定といった新たな研究が必要と考える。

69


図 3.19 飛灰抽出液から得られたマスクロマトグラムと測定値及び理論値の同位体パターンの比較

Naphtha	alene	Phe//	Int	Flu/P	yr	BaA/C	hr	BbF/BkF	/BaP
Formula	m/z	Formula	m/z	Formula	m/z	Formula	m/z	Formula	m/z
C10 H8	128.0626	C14 H10	178.0783	C16 H10	202.0783	C18 H12	228.0940	C20 H12	252.0940
C10 H7 Cl1	162.0237	C14 H9 CI1	212.0393	C16 H9 CI1	236.0393	C18 H11 Cl1	262.0550	C20 H11 Cl1	286.0550
C10 H6 Cl2	195.9847	C14 H8 Cl2	246.0003	C16 H8 Cl2	270.0003	C18 H10 Cl2	296.0160	C20 H10 Cl2	320.0160
C10 H5 Cl3	229.9457	C14 H7 CI3	279.9614	C16 H7 Cl3	303.9614	C18 H9 Cl3	329.9770	C20 H9 Cl3	353.9770
C10 H4 Cl4	263.9067	C14 H6 Cl4	313.9224	C16 H6 Cl4	337.9224	C18 H8 Cl4	363.9380	C20 H8 Cl4	387.9380
C10 H3 CI5	297.8677	C14 H5 CI5	347.8834	C16 H5 Cl5	371.8834	C18 H7 CI5	397.8991	C20 H7 CI5	421.8991
C10 H2 Clb	331.8288		381.8444		405.8444		431.8601		455.8601
	303.7696	C14 H3 CI7	415.0054	C16 H2 CI8	439.0034		403.0211	C20 H3 CI7	523 7821
C10 H7 Br1	205 9732	C14 H1 CI9	483 7275	C16 H1 CI9	507 7275	C18 H3 CI9	533 7431	C20 H3 CI9	557 7431
C10 H6 Cl1 Br1	239.9342	C14 CI10	517,6885	C16 CI10	541,6885	C18 H2 CI10	567,7042	C20 H2 CI10	591,7042
C10 H5 Cl2 Br1	273.8952	C14 H9 Br1	255,9888	C16 H9 Br1	279,9888	C18 H1 CI11	601.6652	C20 H1 CI11	625.6652
C10 H4 Cl3 Br1	307.8562	C14 H8 Cl1 Br1	289.9498	C16 H8 Cl1 Br1	313.9498	C18 CI12	635.6262	C20 CI12	659.6262
C10 H3 Cl4 Br1	341.8172	C14 H7 Cl2 Br1	323.9109	C16 H7 Cl2 Br1	347.9109	C18 H11 Br1	306.0045	C20 H11 Br1	330.0045
C10 H2 Cl5 Br1	375.7783	C14 H6 Cl3 Br1	357.8719	C16 H6 Cl3 Br1	381.8719	C18 H10 Cl1 Br1	339.9655	C20 H10 Cl1 Br1	363.9655
C10 H1 Cl6 Br1	409.7393	C14 H5 Cl4 Br1	391.8329	C16 H5 Cl4 Br1	415.8329	C18 H9 Cl2 Br1	373.9265	C20 H9 Cl2 Br1	397.9265
C10 Cl7 Br1	443.7003	C14 H4 CI5 Br1	425.7939	C16 H4 CI5 Br1	449.7939	C18 H8 Cl3 Br1	407.8875	C20 H8 Cl3 Br1	431.8875
C10 H6 Br2	283.8837	C14 H3 CI6 Br1	459.7549	C16 H3 Cl6 Br1	483.7549	C18 H7 Cl4 Br1	441.8486	C20 H7 Cl4 Br1	465.8486
C10 H5 Cl1 Br2	317.8447	C14 H2 CI7 Br1	493.7160	C16 H2 CI7 Br1	517.7160	C18 H6 CI5 Br1	475.8096	C20 H6 Cl5 Br1	499.8096
C10 H4 CI2 BI2	351.8057	C14 H1 CI8 Br1	527.6770	C16 H1 Cl8 Br1	551.6770	C18 H5 Cl6 Br1	509.7706	C20 H5 Cl6 Br1	533.7706
	385.7667	C14 CI9 Bri	222 9002		257 9002	C18 H4 CI7 BF1	577 6026	C20 H4 CI7 BFI	601.6026
C10 H2 CI4 BI2	419.7277	C14 H7 C11 Br2	367 8603	C16 H7 C11 Br2	301.6993	C18 H2 Cl0 Br1	611 6537	C20 H3 Clo Br1	635 6537
C10 CI6 Br2	487 6498	C14 H6 Cl2 Br2	401 8214	C16 H6 Cl2 Br2	425 8214	C18 H1 CI10 Br1	645 6147	C20 H1 CI10 Br1	669 6147
C10 H5 Br3	361,7942	C14 H5 Cl3 Br2	435.7824	C16 H5 Cl3 Br2	459,7824	C18 C11 Br1	679.5757	C20 C11 Br1	703.5757
C10 H4 CI Br3	395.7552	C14 H4 Cl4 Br2	469.7434	C16 H4 Cl4 Br2	493.7434	C18 H10 Br2	383.9150	C20 H10 Br2	407.9150
C10 H3 Cl2 Br3	429.7162	C14 H3 CI5 Br2	503.7044	C16 H3 CI5 Br2	527.7044	C18 H9 Cl1 Br2	417.8760	C20 H9 Cl1 Br2	441.8760
C10 H2 Cl3 Br3	463.6772	C14 H2 CI6 Br2	537.6654	C16 H2 Cl6 Br2	561.6654	C18 H8 Cl2 Br2	451.8370	C20 H8 Cl2 Br2	475.8370
C10 H1 Cl4 Br3	497.6383	C14 H1 CI7 Br2	571.6265	C16 H1 Cl7 Br2	595.6265	C18 H7 Cl3 Br2	485.7980	C20 H7 Cl3 Br2	509.7980
C10 CI5 Br3	531.5993	C14 Cl8 Br2	605.5875	C16 Cl8 Br2	629.5875	C18 H6 Cl4 Br2	519.7591	C20 H6 Cl4 Br2	543.7591
C10 H4 Br4	439.7047	C14 H7 Br3	411.8098	C16 H7 Br3	435.8098	C18 H5 Cl5 Br2	553.7201	C20 H5 Cl5 Br2	577.7201
C10 H3 CI Br4	473.6657	C14 H6 Cl1 Br3	445.7709	C16 H6 Cl1 Br3	469.7709	C18 H4 Cl6 Br2	587.6811	C20 H4 Cl6 Br2	611.6811
C10 H2 Cl2 Br4	507.6267	C14 H5 Cl2 Br3	479.7319	C16 H5 Cl2 Br3	503.7319	C18 H3 CI7 Br2	621.6421	C20 H3 CI7 Br2	645.6421
C10 H1 CI3 Br4	541.5877	C14 H4 CI3 Br3	513.6929	C16 H4 CI3 Br3	537.6929	C18 H2 CI8 Br2	655.6031	C20 H2 CI8 Br2	679.6031
C10 CI4BI4	5/5.5488	C14 H3 CI4 BI3	547.0539	C 16 H3 CI4 BI3	571.0539	C18 FT CI9 BIZ	089.0042	C20 FT CI9 BIZ	713.5642
C10 H2 CI Br5	551 5762	C14 H2 CI5 BI5	615 5760	C16 H1 CI6 Br3	639 5760	C18 H9 Br3	123.3232	C20 C110 B12	141.5252
C10 H1 Cl2 Br5	585 5372	C14 CI7 Br3	649 5370	C16 CI7 Br3	673 5370	C18 H8 Cl1 Br3	495 7865	C20 H8 Cl1 Br3	519 7865
C10 Cl3 Br5	619 4983	C14 H6 Br4	489 7203	C16 H6 Br4	513 7203	C18 H7 Cl2 Br3	529 7475	C20 H7 Cl2 Br3	553 7475
C10 H2 Br6	595.5257	C14 H5 Cl1 Br4	523.6814	C16 H5 Cl1 Br4	547.6814	C18 H6 Cl3 Br3	563,7086	C20 H6 Cl3 Br3	587,7086
C10 H1 CI Br6	629.4867	C14 H4 Cl2 Br4	557.6424	C16 H4 Cl2 Br4	581.6424	C18 H5 Cl4 Br3	597.6696	C20 H5 Cl4 Br3	621.6696
C10 Cl2 Br6	663.4477	C14 H3 Cl3 Br4	591.6034	C16 H3 Cl3 Br4	615.6034	C18 H4 CI5 Br3	631.6306	C20 H4 CI5 Br3	655.6306
C10 H1 Br7	673.4362	C14 H2 CI4 Br4	625.5644	C16 H2 Cl4 Br4	649.5644	C18 H3 Cl6 Br3	665.5916	C20 H3 Cl6 Br3	689.5916
C10 Cl Br7	707.3972	C14 H1 CI5 Br4	659.5254	C16 H1 CI5 Br4	683.5254	C18 H2 CI7 Br3	699.5526	C20 H2 CI7 Br3	723.5526
C10 Br8	751.3467	C14 Cl6 Br4	693.4865	C16 Cl6 Br4	717.4865	C18 H1 Cl8 Br3	733.5137	C20 H1 Cl8 Br3	757.5137
		C14 H5 Br5	567.6309	C16 H5 Br5	591.6309	C18 Cl9 Br3	767.4747	C20 CI9 Br3	791.4747
		C14 H4 Cl1 Br5	601.5919	C16 H4 Cl1 Br5	625.5919	C18 H8 Br4	539.7360	C20 H8 Br4	563.7360
		C14 H3 CI2 Br5	635.5529	C16 H3 CI2 Br5	659.5529	C18 H7 CI1 Br4	5/3.69/0	C20 H7 CI1 Br4	597.6970
			702 4740		727 4740	C18 H6 CI2 Br4	641 6101	C20 H6 CI2 Br4	665 6101
		C14 CI5 Br5	703.4749	C16 CI5 Br5	761 4260		675 5901	C20 H3 CI3 BI4	600.5901
		C14 H4 Br6	645 5414	C16 H4 Br6	669 5414	C18 H3 CI5 Br4	709 5411	C20 H3 CI5 Br4	733 5411
		C14 H3 Cl1 Br6	679.5024	C16 H3 Cl1 Br6	703.5024	C18 H2 Cl6 Br4	743.5021	C20 H2 Cl6 Br4	767.5021
		C14 H2 Cl2 Br6	713.4634	C16 H2 Cl2 Br6	737,4634	C18 H1 Cl7 Br4	777.4631	C20 H1 Cl7 Br4	801.4631
		C14 H1 Cl3 Br6	747.4244	C16 H1 Cl3 Br6	771.4244	C18 Cl8 Br4	811.4242	C20 Cl8 Br4	835.4242
		C14 Cl4 Br6	781.3854	C16 Cl4 Br6	805.3854	C18 H7 Br5	617.6465	C20 H7 Br5	641.6465
		C14 H3 Br7	723.4519	C16 H3 Br7	747.4519	C18 H6 Cl1 Br5	651.6075	C20 H6 Cl1 Br5	675.6075
		C14 H2 CI1 Br7	757.4129	C16 H2 Cl1 Br7	781.4129	C18 H5 Cl2 Br5	685.5686	C20 H5 Cl2 Br5	709.5686
		C14 H1 Cl2 Br7	/91.3739	C16 H1 Cl2 Br7	815.3739	C18 H4 Cl3 Br5	/19.5296	C20 H4 Cl3 Br5	/43.5296
			825.3349		849.3349		753.4906	C20 H3 CI4 Br5	111.4906
			001.3024 835.3334		020.3024 850.2224		101.4010 821.4100		011.4010 8/5 /100
		C14 Cl2 Br8	869 2844	C16 Cl2 Br8	893 2811	C18 CI7 Br5	855 2727	C20 CI7 Br5	879 2727
		C14 H1 Br9	879,2729	C16 H1 Br9	903,2729	C18 H6 Br6	695,5570	C20 H6 Br6	719,5570
		C14 Cl1 Br9	913.2339	C16 Cl1 Br9	937.2339	C18 H5 Cl1 Br6	729.5180	C20 H5 Cl1 Br6	753.5180
		C14 Br10	957.1834	C16 Br10	981.1834	C18 H4 Cl2 Br6	763.4791	C20 H4 Cl2 Br6	787.4791
						C18 H3 Cl3 Br6	797.4401	C20 H3 Cl3 Br6	821.4401
						C18 H2 Cl4 Br6	831.4011	C20 H2 Cl4 Br6	855.4011
						C18 H1 Cl5 Br6	865.3621	C20 H1 Cl5 Br6	889.3621
						C18 Cl6 Br6	899.3231	C20 CI6 Br6	923.3231
							//3.4675	C20 H5 Br/	/9/.4675
						C18 H3 C12 Pr7	8/1 2006	C20 H3 CI2 Br7	865 2906
						C18 H2 Cl3 Br7	875 3506	C20 H2 CI3 Br7	899,3506
						C18 H1 Cl4 Br7	909,3116	C20 H1 Cl4 Br7	933,3116
						C18 CI5 Br7	943.2726	C20 CI5 Br7	967.2726
						C18 H4 Br8	851.3780	C20 H4 Br8	875.3780
						C18 H3 Cl1 Br8	885.3391	C20 H3 Cl1 Br8	909.3391
						C18 H2 Cl2 Br8	919.3001	C20 H2 Cl2 Br8	943.3001
						C18 H1 Cl3 Br8	953.2611	C20 H1 Cl3 Br8	977.2611
						C18 Cl4 Br8	987.2221	C20 Cl4 Br8	1011.2221
						C18 H3 Br9	929.2886	C20 H3 Br9	953.2886
						C18 H2 CI1 Br9	963.2496	C20 H2 CI1 Br9	987.2496
						C18 H1 Cl2 Br9	997.2106	C20 H1 Cl2 Br9	1021.2106
						C18 H2 Pr10	1031.1/16	C20 H2 Pr10	1035.1/16
						C18 H1 Cl1 Br10	1041 1601	C20 H1 Cl1 Br10	1065 1601
						C18 Cl2 Br10	1075.1211	C20 Cl2 Br10	1099.1211
						C18 H1 Br11	1085.1096	C20 H1 Br11	1109.1096
						C18 CI Br11	1119.0706	C20 CI Br11	1143.0706
						C18 Br12	1163.0201	C20 Br12	1187.0201

## 表 3.9 ハロゲン化 PAHs の化学組成とその理論 m/z



図 3.20a GC/HRTOF-MSのマスクロマトグラム(排ガス)



図 3. 20b GC/HRTOF-MS のマスクロマトグラム(飛灰:ハロゲン化 PAH 分析のクリーンナップ)



図 3.20c GC/HRTOF-MS のマスクロマトグラム(飛灰:ダイオキシン類分析のクリーンナップ)

Group Peak RT Form		Formula	Measured m/z	Theoretical m/z	Mass error (ppm)	standard identification	
	1	14.45	C14H9CI	212.0402		4.2	
	2	14.58	C14H9CI	212.0402	212 0202	4.2	9-CIPhe
	3	14.68	C14H9CI	212.0404	212.0393	5.2	
	4	14.83	C14H9CI	212.04		3.3	2-CIAnt, 9-CIAnt
	5	17.45	C14H8Cl2	246.0004		0.4	3,9-Cl <sub>2</sub> Phe
	6	17.68	C14H8Cl2	246.0011	246.0003	3.3	9,10-Cl <sub>2</sub> Ant
	7	17.76	C14H8Cl2	246.0013		4.1	9,10-Cl <sub>2</sub> Phe
	8	17.99	C14H8Cl2	246.0013		4.1	
	9	19.95	C14H7Cl3	279.9618	-	1.8	
	10	20.02	C14H7Cl3	279.9617		1.4	
	11	20.22	C14H7Cl3	279.9607		-2.1	
	12	20.38	C14H7Cl3	279.9607		-2.1	
	13	20.49	C14H7Cl3	279.9605		-2.9	
	14	20.6	C14H7Cl3	279.9605		-2.9	3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe
	15	20.7	C14H7Cl3	279.9615	279.9613	0.7	
	16	20.8	C14H7Cl3	279.9601		-4.3	
	17	20.95	C14H7Cl3	279.9609	]	-1.4	
	18	21	C14H7Cl3	279.96		-4.6	
CI Phe/Ant	19	21.21	C14H7Cl3	279.9606	]	-2.5	
	20	21.77	C14H7Cl3	ND			1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant
	21	22.46	C14H6Cl4	313.9228		1.3	
	22	22.8	C14H6Cl4	313.9216		-2.5	
	23	23.27	C14H6Cl4	313.9221		-1	
	24	23.33	C14H6Cl4	313.9215		-2.9	
	25	23.44	C14H6Cl4	313.922		-1.3	
	26	23.51	C14H6Cl4	313.9225		0.3	
	27	23.69	C14H6Cl4	313.9218	313.9224	-1.9	
	28	23.76	C14H6Cl4	313.9212	-	-3.8	
	29	23.84	C14H6Cl4	313.9207		-5.4	
	30	24.04	C14H6Cl4	313.9214	-	-3.2	
	31	24.15	C14H6Cl4	313.9223	-	-0.3	
	32	24.32	C14H6Cl4	313.9214		-3.2	
	33	25.39	C14H6Cl4	ND			1,5,9,10-Cl <sub>4</sub> Ant
	34	25.42	C14H5Cl5	347.8845	-	3.2	
	35	26.1	C14H5Cl5	347.8834	247 0024	0	
	36	26.44	C14H5Cl5	347.8837	347.0034	0.9	
	37	26.51	C14H5Cl5	347.8832		-0.6	
	38	16.12	C14H9Br	255.9885		-1.2	
	39	16.27	C14H9Br	255.9893		2	9-BrAnt
	40	16.42	C14H9Br	255.9893	255.9888	2	1-BrAnt
	41	16.52	C14H9Br	ND			2-BrAnt
Br1-2 Phe/Ant	42	16.52	C14H9Br	ND			9-BrAnt
	43	21.15	C14H8Br2	ND	-		1,5-Br <sub>2</sub> Ant
	44	21.32	C14H8Br2	ND	333.8993		9,10-Br <sub>2</sub> Ant
	45	21.65	C14H8Br2	ND			2,6-Br <sub>2</sub> Ant

表 3.10a GC/HRTOF-MS 分析におけるハロゲン化 PAHs の検索結果(1)

Group	Peak No	RT	Formula	Measured m/z	Theoretical m/z	Mass error (ppm)	standard identification
	46	18.64	C16H9CI	236.0395		0.8	
	47	18.87	C16H9CI	236.039		-1.3	3-CIFlu
	48	18.97	C16H9CI	236.0401		3.4	8-CIFlu
	49	19.04	C16H9CI	236.0391	226 0202	-0.8	
	50	19.13	C16H9CI	236.0397	230.0393	1.7	
	51	19.72	C16H9CI	236.0388		-2.1	
	52	19.83	C16H9CI	236.0381		-5.1	1-CIPyr
	53	21.8	C16H8Cl2	270.0004		0.4	
	54	22	C16H8Cl2	270.0003		0	
	55	22.2	C16H8Cl2	270.0009		2.2	3,8-Cl <sub>2</sub> Flu
	56	22.46	C16H8Cl2	270.0022		7	
	57	22.57	C16H8Cl2	270.0001	7	-0.7	
	58	22.77	C16H8Cl2	270.0003	070 0000	0	
	59	22.89	C16H8Cl2	270.0008	270.0003	1.9	
	60	23.01	C16H8Cl2	269.9997		-2.2	Cl <sub>2</sub> Pyr
	61	23.07	C16H8Cl2	269.9994		-3.3	Cl <sub>2</sub> Pyr
	62	23.14	C16H8Cl2	ND			3,4-Cl <sub>2</sub> Flu
	63	23.31	C16H8Cl2	270.0014		4.1	
	64	23.88	C16H7Cl3	303.961		-1	
	65	24.38	C16H7Cl3	303.9613		0	
	66	24.61	C16H7Cl3	303.9619		2	
Cl1-4 Flu/Pyr	67	24.73	C16H7Cl3	303.9612	303.9613	-0.3	
	68	25.23	C16H7Cl3	303.9623		3.3	
	69	25.34	C16H7Cl3	303.9598		-4.9	
	70	25.59	C16H7Cl3	303.961		-0.7	Cl <sub>3</sub> -Pyr
	71	25.77	C16H7Cl3	303.9629	]	5.3	
	72	26.03	C16H7Cl3	303.9606		-2.3	
	73	26.3	C16H7Cl3	303.9611		-0.7	
	74	26.94	C16H7Cl3	303.9617		1.3	
	75	27.07	C16H7Cl3	303.9597		-5.3	
	76	26.59	C16H6Cl4	337.9233		2.7	
	77	26.84	C16H6Cl4	337.9218		-1.8	
	78	26.99	C16H6Cl4	337.9204		-5.9	
	79	27.4	C16H6Cl4	337.9221		-0.9	
	80	27.53	C16H6Cl4	337.9221		-0.9	
	81	27.61	C16H6Cl4	337.9219		-1.5	
	82	27.89	C16H6Cl4	337.9208	337 9224	-4.7	Cl <sub>4</sub> -Pyr
	83	28.51	C16H6Cl4	337.9221	007.0221	-0.9	
	84	28.66	C16H6Cl4	337.9208		-4.7	
	85	28.84	C16H6Cl4	337.921		-4.1	
	86	29.01	C16H6Cl4	337.9232	{	2.4	
	87	29.27	C16H6Cl4	337.921	4	-4.1	
	88	29.4	C16H6Cl4	337.9221	4	-0.9	
	89	29.97	C16H6Cl4	337.9224		0	
	90	30.61	C16H5Cl5	371.8833	371.8834	-0.3	

表 3.10b GC/HRTOF-MS 分析におけるハロゲン化 PAHs の検索結果(2)

Group	Peak No	RT	Formula	Measured m/z	Theoretical m/z	Mass error (ppm)	standard identification
	91	20.7	C16H9Br	279.988		-2.9	
	92	20.82	C16H9Br	279.9874	279.9888	-5	
	93	21.67	C16H9Br	279.9875		-4.6	1-BrPyr
Br1-3 Flu/Pyr	94	26.67	C16H8Br2	357.8998	357 8003	1.4	
	95	26.72	C16H8Br2	357.8986	337.8993	-2	
	96	30.95	C16H7Br3	435.8093	435.8098	-1.1	
	97	24.85	C16H8ClBr	313.949	313 9498	-2.5	
	98	24.92	C16H8ClBr	313.9491	010.0400	-2.2	
CL Br Elu/Dvr	99	27.4	C16H7Cl2Br	347.9103	0.47 0400	-1.4	
	100	27.54	C16H7Cl2Br	347.911	347.9108	0.6	
	101	29.64	C16H6Cl3Br	381.8701	201 0710	-4.5	
	102	30.39	C16H6Cl3Br	381.8709	301.0719	-2.4	
	103	24.73	CI18H11CI	262.0536	000.0540	-5	6-ClChr
Cl1-3 BaA/Chr	104	24.92	CI18H11CI	262.0543	262.0549	-2.3	7-ClBaA
	105	27.45	CI18H10CI2	ND	206.016		6,12-Cl <sub>2</sub> Chr
	106	27.58	CI18H10CI2	296.0148	296.016	-4.1	7,12-Cl <sub>2</sub> BaA
	107	26.7	C18H11Br	306.0062	306.0045	5.9	7-BrBaA
	108	30.47	C18H10Br2	ND			7,11-Br <sub>2</sub> BaA
Br1-2 BaA/Chr	109	30.75	C18H10Br2	ND	292.015		7,12-Br <sub>2</sub> BaA
	110	31.2	C18H10Br2	ND	363.915		5,7-Br <sub>2</sub> BaA
	111	31.28	C18H10Br2	ND			4,7-Br <sub>2</sub> BaA
	112	29.14	C20H11CI	286.0541		-2.8	
	113	29.44	C20H11CI	286.0541		-2.8	
	114	29.82	C20H11CI	286.0545	000.0540	-1.4	
	115	30.21	C20H11CI	286.0537	286.0549	-4.2	
Cl1-3 BaP	116	30.51	C20H11CI	286.0533		-5.2	6-ClBaP
	117	30.78	C20H11CI	286.0541		-2.8	
	118	33.32	C20H10Cl2	320.0155		-1.6	
	119	33.68	C20H10Cl2	320.016	320.016	0	
	120	34.21	C20H10Cl2	320.0167		2.2	
Br BaP	121	31.99	C20H11Br	330.0054	330 0045	3	
ואמ	122	32.32	C20H11Br	330.0057	000.00-0	3.9	6-BrBaP

表 3.10c GC/HRTOF-MS 分析におけるハロゲン化 PAHs の検索結果(3)

3.3 リスクベースのハロゲン化 PAHs の排出抑制及び管理手法

これまでの研究において、廃棄物焼却施設からハロゲン化 PAHs が排出されていることが明らかに なっており、また焼却排ガスと大気中のハロゲン化 PAHs の組成比が類似していることから、廃棄物 焼却施設が主要な発生源の一つであると示唆されている。しかし、廃棄物焼却施設から排出される ハロゲン化 PAHs による、大気中のハロゲン化 PAHs 濃度への影響は定量的に評価されていない。

そこで、埼玉県内における 40 ヶ所(約県内総施設の 1/6)の廃棄物焼却施設(WI1~40)の排ガス 中ハロゲン化 PAHs の分析結果を用い、廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量を算出し た。また、埼玉県内にある地点で、大気中のハロゲン化 PAHs 濃度を実測した。さらに、大気中から 検出されたハロゲン化 PAHs の BaP に対する毒性係数を用い、毒性等量濃度(TEQ 濃度)を算出した。 次に、40 ヶ所の廃棄物焼却施設だけを発生源と設定し、AIST-ADMER(産総研—曝露・リスク評価大 気拡散モデル)を用い、埼玉県全域大気中 9-C1Phe、3-C1Flu、1-C1Pyr、3, 8-C12Flu、6-C1Chr、7-C1BaA、 6-C1BaP の濃度推計を行い、埼玉県内で実測した大気中濃度と比較・考察した。

1) ハロゲン化多環芳香族炭化水素類の毒性情報の収集

3. 2でも述べたように、ハロゲン化 PAHs 毒性等量の評価法として、2種類の試験法により得ら れたハロゲン化 PAHs の毒性等価係数が報告されている。Ohura et al. は、ヒト乳ガン細胞(MCF-7) を用いて BaPを基準にしたハロゲン化 PAHs の AhR 活性を求め、さらに BaP に対する相対毒性から TCDD ベースに変換する方法を提案した<sup>8)</sup>。Horii et al. 2009 は、ラット肝ガン細胞を用いたハロゲン化 PAH の AhR 活性試験から対 TCDD の相対毒性を求め、その値はモノオルト PCB と同程度であることを 報告している<sup>9)</sup>。報告されている毒性情報を表 3.11 に示す。

近年では、Sakakibara et al. 2013<sup>35)</sup>や Kido et al. 2013<sup>36)</sup>において、ラットへの 7-ClBaA の経 口投与試験が行われており、投与された 7-ClBaA が肝臓、筋肉、腎臓、脾臓、心臓、肺に分布して いることが報告されている。また、7-ClBaA が母核となる BaA よりも濃縮性が高く、CYP1A1 や CYP1B1 を含む遺伝子を変化させることなども報告されている。

-	Chlorinated	PAHs		Brominated	PAHs
	ReP-BaP	ReP-2,3,7,8-TCDD		ReP-BaP	ReP-2,3,7,8-TCDD
			2-BrFle	0.02	
9-CIPhe	0.03		9-BrPhe	0.02	
			1-BrAnt	0.01	
2-CIAnt	0.1				
9-CIAnt	0.03		9-BrAnt	0.01	
3,9-Cl2Phe	0.32				
1,9-Cl2Phe	0.12				
9,10-Cl2Ant	0.2				
9,10-Cl2Phe	0.16				
3-CIFlu	0.17				
8-CIFlu	0.18				
1-CIPyr	0.1		1-BrPyr	0.04	
3,9,10-Cl3Phe	0.77				
3,8-Cl2Flu	5.7				
6-CIChr	2.1	2.6 × 10 <sup>-5</sup>			
7-ClBaA	0.83	6.3 × 10 <sup>-6</sup>	7-BrBaA	0.84	2.1 × 10 <sup>-5</sup>
6,12-Cl2Chr	0.03				
7,12-Cl2BaA	0.1				
6-CIBaP	0.09				
			4,7-Br2BaA	0.77	$2.3 \times 10^{-5}$
			5.7-Br2BaA	0.02	
			7.11-Br2BaA	0.06	
			7.12-Br2BaA	0.09	
			,		

表 3.11 ハロゲン化 PAHs の毒性情報

2) 廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量

排ガス中ハロゲン化 PAHs 濃度、排ガス流量、及び施設の運転条件から、40 ヶ所の廃棄物焼却施設 からのハロゲン化 PAHs 年間排出量を計算した。それらの値を図 3.21 と、表 3.12 に示す。

40 施設の合計ハロゲン化 PAHs の年間排出量を計算すると、C1PAHs が 693 g·year<sup>-1</sup>、BrPAHs が 115 g·year<sup>-1</sup>であることがわかった。年間排出量の範囲は 0.0205 g·year<sup>-1</sup>(WI 28)~236 g·year<sup>-1</sup>(WI 35) であり、1 万倍以上の差があった。その内、100 g·year<sup>-1</sup>以上の量を排出した施設は 2 ヶ所、10 g·year<sup>-1</sup> ~99 g·year<sup>-1</sup>の量を排出した施設は 9 ヶ所あり、ハロゲン化 PAHs の総量はこれらの施設に大きく影 響されることが示された。特に、排出量が非常に多い WI 35 と WI 19 の合計量(391 g·year<sup>-1</sup>)は、 総量(808 g·year<sup>-1</sup>)の約 48%を占める。つまり、全施設のハロゲン化 PAHs 排出総量は、数カ所の 高排出量の施設に大きく影響されており、その高排出量の施設に対して、燃焼条件の改善及び排ガ ス処理方法の改善を行えば、大気中へのハロゲン化 PAHs 排出総量が効率的に削減できると考えられ る。

C1PAHs の中では、6-C1BaP(173 g·year<sup>-1</sup>)、1-C1Pyr(128 g·year<sup>-1</sup>)、9-C1Phe(63.4 g·year<sup>-1</sup>)、 3-C1F1u(54.5 g·year<sup>-1</sup>)、7-C1BaA(44. 2 g·year<sup>-1</sup>)の排出量が多くなった。Ohura et al. (2009 年) で報告された静岡の大気中における C1PAHs の主要異性体は、6-C1BaP、 1-C1Pyr であり<sup>10</sup>、今回調 査した廃棄物焼却施設においても、この2種類の化合物の排出量が大きかった。

BrPAHs に関しては、標準物質の種類が C1PAHs より少ないため、情報が限られているが、排出量が 最も多い 1-BrPyr が 81.4 g・year<sup>-1</sup>であり、BrPAHs 総量の約 71%を占めた。これは、1-C1Pyr (128 g・ year<sup>-1</sup>)に対して約 64%となり、臭素化された PAHs も無視できないことを示している。また、廃棄物 中に含有されている臭素絶対量は、塩素の 1%程度以下であることが報告されているにもかかわらず、 1-BrPyr が 1-C1Pyr と同レベルで排出されていることから、Pyr が塩素より臭素と結合しやすい可能 性が考えられる<sup>37)</sup>。



Emission amount of XPAHs (g·year  $^1)$ 

表 3.12a	廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量 (g	•vear <sup>-1</sup>	)
---------	-------------------------------	---------------------	---

	Waste Incinerator (WI)									
Compounds	WI 1	WI 2	WI 3	WI 4	WI 5	WI 6	WI 7	WI 8		
CIPAHs										
9-ClFle	0	0	0	0	0.00735	0.0000682	0.000712	0		
9-ClPhe	0.0512	0.00466	0.189	1.55	1.70	0.00853	0.101	0.0119		
2-ClAnt	0	0	0.00566	0	0.0475	0	0.000971	0		
9-ClAnt	0.00260	0.000777	0.0547	0.572	0.509	0.00109	0.00227	0.00847		
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.0102	0.00112	0.0160	0.114	0.232	0.00249	0.0102	0.00129		
1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00320	0.000932	0	0.0409	0.0962	0.000819	0.0156	0		
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.0298	0.000684	0.132	0.221	0.962	0.00546	0.00763	0.00371		
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00426	0.000870	0.0141	0.0458	0.232	0.000887	0.00812	0.00125		
3-CIFlu	0.0512	0	0.123	0.744	1.98	0.00921	0.0112	0		
8-ClFlu	0.00682	0	0.0113	0.155	0.407	0.00164	0.00302	0		
1-CIPyr	0.0350	0.00342	0.189	6.38	11.3	0.0276	0.0170	0.0223		
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0.00183	0	0.00377	0.00572	0.0735	0.000478	0.00861	0		
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0.000243	0	0	0	0	0	0	0		
$5,7-Cl_2Flu$	0.000358	0	0	0	0.0368	0.000177	0.000865	0		
$3,8-Cl_2Flu$	0.00768	0	0.0170	0.0392	0.396	0.00150	0.00246	0		
$3,4-Cl_2Flu$	0	0	0	0	0	0	0.000930	0		
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0.0316	0	0.0669	0.572	3.22	0.00819	0.00185	0.00386		
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	0.0375	0	0.0877	0.768	4.24	0.00887	0.00191	0.00446		
6-ClChr	0.0401	0	0.0613	0.163	2.04	0.00614	0.00288	0		
7-CIBaA	0.0345	0.00808	0.151	0.899	5.04	0.0102	0.00343	0.0327		
Cl <sub>3</sub> Pyr	0.0469	0	0.0801	0.401	3.39	0.00682	0.00173	0.00297		
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0.0179	0	0.0255	0.0172	0.537	0.00154	0.000629	0.00223		
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0.0260	0.000684	0.0622	0.0482	1.58	0.00287	0.000549	0.00535		
Cl <sub>4</sub> Pyr	0.0409	0	0.0943	0.172	2.83	0.00341	0.00142	0.00832		
6-ClBaP	0	0	0	2.78	18.7	0	0.00139	0		
totalClPAHs	0.480	0.0212	1.38	15.7	59.5	0.108	0.206	0.109		
BrPAHs										
9-BrPhe	0.0158	0	0.151	0.262	0.339	0.00171	0.00673	0.00282		
1-BrAnt	0.00640	0	0.0358	0.0670	0.124	0.000614	0.00206	0.00135		
2-BrAnt	0	0	0	0	0	0	0	0		
9-BrAnt	0.000128	0	0.00255	0.0155	0.0334	0.0000750	0	0		
1,5-Br <sub>2</sub> Ant	0.00124	0	0.0170	0.00499	0.0515	0.0000750	0	0		
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0.000298	0	0.00434	0	0.0447	0.000126	0	0.00223		
2,6-Br <sub>2</sub> Ant	0.00107	0	0.00613	0.00147	0.00679	0.0000375	0	0		
1-BrPyr	0.0162	0	0.321	2.04	9.05	0.0174	0.0378	0.0817		
7-BrBaA	0.00418	0.00202	0.0434	0.196	0.905	0.00157	0	0.00861		
totalBrPAHs	0.04528	0.00202	0.58055	2.59039	10.55765	0.02160	0.04657	0.09670		
XPAHs	0.525	0.0232	1.96	18.3	70.1	0.130	0.253	0.205		

表 3.12b	廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量 (g	•vear <sup>-1</sup>	)
---------	-------------------------------	---------------------	---

				Waste Inci	nerator (WI	)		
Compounds	WI 9	WI 10	WI 11	WI 12	WI 13	WI 14	WI 15	WI 16
CIPAHs								
9-CIFle	0	0	0	0		0 0.0828	0	0.0162
9-CIPhe	0.0750	0.0388	0.506	0.0149	(	0 0.738	3.72	0.973
2-ClAnt	0.00417	0.00226	0.0373	0		0 0.0144	. 0	0.0435
9-ClAnt	0.00771	0.00421	0.233	0.00553	(	0 0.0603	0	0.778
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00667	0.00485	0.0934	0	(	0 0.0468	0.471	0.0246
1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00417	0.00324	0.0366	0.0120	(	0 0.0306	0.154	0.0117
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.00625	0.00453	0.335	0.00792	(	0 0.0126	0.446	0.175
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00417	0.00356	0.101	0.00329	(	0 0.0432	0.144	0.0214
3-CIFlu	0.0125	0.00388	0.335	0	(	0 0.234	2.73	0.117
8-CIFlu	0.00229	0.00110	0.0934	0	(	0 0.0594	0.216	0.0350
1-CIPyr	0.0125	0.0100	1.48	0.0120	(	0 0.0549	0.201	0.389
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0	0	0.0373	0	(	0 0	0.0322	0.00519
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0	0	0	0	(	0 0	0.00620	0
$5,7-Cl_2Flu$	0	0	0.0140	0	(	0 0	0.0136	0
$3,8-Cl_2Flu$	0	0.00194	0.101	0	(	0 0	0.347	0.00973
$3,4-Cl_2Flu$	0	0	0.0583	0	(	0 0	0.0570	0
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0	0	0.607	0	(	0 0	0.208	0.0234
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	0	0	0.723	0	(	0 0	0.248	0.0344
6-ClChr	0	0.00201	0.856	0	(	0 0.0702	0.151	0.0376
7-ClBaA	0	0.00809	3.19	0.0344	0.0062	9 0.198	0.0843	0.162
Cl <sub>3</sub> Pyr	0	0.00356	1.17	0	(	0 0	1.09	0.0234
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0	0.00485	0.358	0		0 0	0.104	0.00714
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0	0.00485	0.934	0		0 0	0.0372	0.0195
Cl <sub>4</sub> Pyr	0	0.0107	1.09	0		0 0	1.98	0.0104
6-ClBaP	0	0.0100	10.9	0		0 0	0	0.0778
totalClPAHs	0.135	0.122	23.3	0.0899	0.0062	9 1.64	12.4	3.00
BrPAHs								
9-BrPhe	0.00896	0.00453	0.0856	0	(	0 0.0396	0.273	0.0571
1-BrAnt	0.00479	0.00168	0.0296	0	(	0 0.0198	0.119	0.0201
2-BrAnt	0	0	0	0		0 0	0	0
9-BrAnt	0	0	0.0163	0		0 0	0	0.0149
1,5-Br <sub>2</sub> Ant	0	0	0.0156	0		0 0	0	0.00292
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0	0	0	0		0 0	0	0
$2,6-Br_2Ant$	0	0	0	0		0 0	0	0
1-BrPyr	0	0	0.708	0		0 0	0	0.214
7-BrBaA	0	0	0.482	0	0.0010	7 0	0.00397	0.0292
totalBrPAHs	0.01376	0.00621	1.33724	0	0.0010	7 0.0594	0.396	0.338
XPAHs	0.149	0.129	24.6	0.0899	0.0073	6 1.70	12.8	3.33

表 3.12c	廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量	(g•vear <sup>-1</sup>	)
---------	----------------------------	-----------------------	---

	Waste Incinerator (WI)								
Compounds	WI 17	WI 18	WI 19	WI 20	WI 21	WI 22	WI 23	WI 24	
CIPAHs									
9-ClFle	0.000406	0.00554	0.0410	0.00135	0.0257	0	0.0402	0	
9-ClPhe	0.0467	2.52	18.0	0.270	11.2	0.0724	0.413	0.387	
2-ClAnt	0.00168	0	0	0	0.0876	0.00200	0.0172	0.0173	
9-ClAnt	0.0191	0.348	1.04	0.0210	0.603	0.150	0.0505	0.518	
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00304	0.191	4.10	0.0750	2.69	0	0.0781	0.0435	
1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0	0.0655	2.02	0.0195	1.45	0.00685	0.0390	0	
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.0164	0.317	5.74	0.123	1.04	0.00161	0.0241	0.117	
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00284	0.101	2.19	0.0270	1.33	0.176	0.0815	0.0373	
3-CIFlu	0.0609	7.56	19.4	0.405	6.34	0.0710	0.344	0.104	
8-CIFlu	0.0103	0.957	3.01	0.0450	1.70	0.0170	0.0712	0.0193	
1-CIPyr	0.386	16.6	25.1	0.240	15.5	1.69	1.72	1.04	
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0.000609	0.0191	1.09	0.0141	0.799	0.00160	0.0207	0	
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0	0	0.0262	0.00180	0	0	0	0	
$5,7-Cl_2Flu$	0	0.0217	0.224	0.00270	0.193	0.00137	0.00342	0	
3,8-Cl <sub>2</sub> Flu	0.00670	0.423	3.55	0.0555	1.57	0.0103	0.0505	0	
3,4-Cl <sub>2</sub> Flu	0	0	0.574	0.0165	0.673	0.00457	0.0528	0.0601	
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0.0710	2.87	7.38	0.0975	2.46	0.0936	0.172	0.0442	
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	0.0873	3.78	9.29	0.120	3.24	0.132	0.230	0.0642	
6-ClChr	0.0467	2.67	4.92	0.0810	1.79	0.0382	0.0551	0	
7-ClBaA	0.203	2.57	8.20	0.0540	3.96	0.736	0.126	0.0898	
Cl <sub>3</sub> Pyr	0.0791	2.92	9.29	0.180	2.75	0.0624	0.172	0.0255	
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0.00893	0.453	1.97	0.0345	0.503	0.00476	0.0138	0	
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0.0203	0.257	1.37	0.0420	0.294	0.0121	0.00861	0	
Cl <sub>4</sub> Pyr	0.0467	2.22	9.56	0.210	3.45	0.0353	0.207	0.0366	
6-ClBaP	0.345	8.06	4.64	0.0195	1.86	3.19	0.126	0.559	
totalClPAHs	1.46	55.0	143	2.16	65.5	6.51	4.12	3.16	
BrPAHs									
9-BrPhe	0.0166	1.21	5.46	0.180	1.48	0.0181	0.195	0.0898	
1-BrAnt	0.00467	0.368	1.50	0.0690	0.456	0.00542	0.0413	0	
2-BrAnt	0.00244	0	0	0	0	0	0.0115	0	
9-BrAnt	0.00110	0.0131	0.0301	0	0.0498	0.00452	0.00976	0	
1,5-Br <sub>2</sub> Ant	0.000528	0.0262	0.437	0.0122	0.0388	0	0.00333	0	
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0.000132	0	0	0.00345	0.00591	0	0.00253	0	
$2,6-Br_2Ant$	0.000193	0.00907	0.197	0.00480	0.0119	0	0.00264	0	
1-BrPyr	0.114	5.54	4.64	0.180	4.98	0.216	0.758	0.297	
7-BrBaA	0.0264	0.428	0.464	0.0140	0.286	0.0465	0.0230	0.0117	
totalBrPAHs	0.166	7.60	12.7	0.463	7.31	0.290	1.05	0.398	
XPAHs	1.63	62.6	155	2.62	72.8	6.80	5.17	3.56	

衣 3.120 筬果初焼却他設からのハロクノル FANS 牛间掛近車 (g.ve	表 3.12d	廃棄物焼却施設か	、らのハロゲン化 P/	AHs 年間排出量	(g·vear
--	---------	----------	-------------	-----------	---------

	XXII 05	117.26				117 20	XX77 01	1177 22
Compounds	WI 25	WI 26	WI 27	WI 28	WI 29	WI 30	WI 31	WI 32
CIPAHs								
9-CIFle	0	0	0	0	0	0	0.00641	0.00358
9-CIPhe	0.0150	0.00457	0.0362	0.00483	0.0656	0.0619	9.25	1.44
2-ClAnt	0.00137	0	0.00434	0.000547	0.00109	0	0	0.00604
9-ClAnt	0.0637	0.00213	0.0651	0.000467	0.00132	0.00968	0.0441	0.155
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0	0	0.00398	0.000749	0.00462	0.0131	0.777	0.224
1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0	0	0.00145	0	0.00377	0	0.292	0.0839
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.0162	0	0.0184	0	0.00228	0	0.213	0.0583
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0	0	0.00250	0.000805	0.00126	0.0208	0.977	0.670
3-CIFlu	0.0100	0.00152	0.00832	0.00161	0.00603	0.0671	0.904	0.970
8-CIFlu	0.00212	0	0.00344	0.000354	0.00099	0.00851	0.0877	0.130
1-CIPyr	0.200	0.0183	0.0543	0.00322	0.00829	0.0980	0.0353	0.545
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0	0	0.000362	0	0	0	0.0706	0.0332
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0	0	0	0	0	0	0	0
$5,7-Cl_2Flu$	0	0	0	0	0	0	0	0.00605
$3,8-Cl_2Flu$	0	0	0	0	0	0.0310	0.122	0.0787
3,4-Cl <sub>2</sub> Flu	0	0	0	0	0	0.0262	0.0157	0.0117
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0.00437	0	0.00119	0	0	0.0190	0.00815	0.242
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	0.00562	0.0350	0.0119	0	0	0	0	0.310
6-ClChr	0	0	0	0	0	0.0243	0.00415	0.107
7-ClBaA	0.00500	0.00610	0.00109	0.000805	0	0.0155	0.0128	0.0966
Cl <sub>3</sub> Pyr	0.00137	0.00229	0	0.000692	0	0.0387	0.0246	0.223
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0	0	0	0	0	0.0101	0	0.0174
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0	0	0	0	0	0	0	0.0225
Cl <sub>4</sub> Pyr	0	0	0	0.00121	0	0.0731	0.0238	0.107
6-ClBaP	0	0.0114	0	0.00233	0	0	0	0.144
totalClPAHs	0.325	0.0814	0.213	0.0176	0.0953	0.517	12.9	5.68
BrPAHs								
9-BrPhe	0.00387	0	0.00184	0	0.0102	0.0317	2.80	0.616
1-BrAnt	0	0	0	0	0.00481	0	1.42	0.184
2-BrAnt	0	0	0	0	0	0	0	0
9-BrAnt	0.00187	0	0.00116	0	0	0	0	0.00601
1,5-Br <sub>2</sub> Ant	0	0	0	0	0	0	0.0303	0.0165
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0	0	0	0	0	0	0	0.00583
$2,6-Br_2Ant$	0	0	0	0.000628	0	0	0	0.00515
1-BrPyr	0.0475	0.0104	0.00579	0.00225	0.0165	0.0853	0	0.306
7-BrBaA	0.00100	0.00213	0	0	0	0	0.00467	0.0164
totalBrPAHs	0.0542	0.0125	0.00879	0.00288	0.0314	0.117	4.26	1.16
XPAHs	0.379	0.0939	0.221	0.0205	0.127	0.634	17.1	6.84

表 3.12e	廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量 (g	:•vear <sup>-1</sup>	)
---------	-------------------------------	----------------------	---

	Waste Incinerator (WI)							
Compounds	WI 33	WI 34	WI 35	WI 36	WI 37	WI 38	WI 39	WI 40
CIPAHs								
9-ClFle	0	0	0.0294	0.00255	0.000881	0	0	0.0409
9-CIPhe	0.157	0.609	5.53	0.354	0.0817	0.0908	0.00539	3.15
2-ClAnt	0	0.00903	0.157	0.00736	0	0	0	0.504
9-ClAnt	0.0170	0.200	1.74	0.0950	0.133	0.00226	0	0.410
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.0110	0.0271	0.894	0.0227	0.00288	0.0138	0	0.520
1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.00645	0.0232	0.409	0.0125	0.00118	0.00940	0	0.163
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.00454	0.0117	2.00	0.00658	0.00124	0.00582	0	0.0257
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0.0121	0.242	0.353	0.0411	0.0466	0.00163	0	2.70
3-ClFlu	0.0279	2.41	8.09	0.142	0.0144	0.0386	0.00359	1.16
8-ClFlu	0.00664	0.447	1.53	0.0523	0.00177	0.00482	0.000885	0.152
1-ClPyr	0.221	15.6	27.2	0.730	0.0256	0.0271	0.0108	0.680
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0	0.00866	0.162	0.00255	0	0.00209	0	0.383
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0	0	0	0	0.000690	0	0	0
5,7-Cl <sub>2</sub> Flu	0	0.0198	0.119	0.00126	0	0	0	0.00342
3,8-Cl <sub>2</sub> Flu	0	0.199	1.40	0.00958	0.00206	0.00940	0	0.178
3,4-Cl <sub>2</sub> Flu	0	0.181	0	0.00681	0.00958	0	0	0.0405
Cl <sub>2</sub> Pyr-1	0	3.32	6.38	0.0345	0.00623	0.0104	0.00289	0.559
Cl <sub>2</sub> Pyr-2	0	4.21	8.09	0.0389	0	0.0134	0	0.645
6-ClChr	0	2.12	3.06	0.0977	0.00385	0.00249	0.00187	1.50
7-ClBaA	0.0107	4.68	11.5	0.519	0.00970	0.00313	0.00719	1.52
Cl <sub>3</sub> Pyr	0.00599	3.05	7.23	0.0261	0.0113	0.0149	0.00378	0.708
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0	0.232	0.766	0.00403	0.000832	0.00126	0	0.675
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0	0.330	1.40	0.00570	0.00147	0	0	0.861
Cl <sub>4</sub> Pyr	0.00787	1.14	4.26	0.0161	0.0125	0.0104	0.00441	1.07
6-ClBaP	0.159	14.3	106	0.962	0	0.00966	0.00701	0.0552
totalClPAHs	0.648	53.3	199	3.19	0.368	0.272	0.0478	17.7
BrPAHs								
9-BrPhe	0.0131	0.149	1.23	0.256	0.503	0.0106	0	1.73
1-BrAnt	0	0.0492	0.468	0.106	0.0659	0.00466	0	0.428
2-BrAnt	0	0	0.336	0	0.0788	0	0	0.0844
9-BrAnt	0	0.0264	0.149	0.0286	0.113	0	0	0.0629
1,5-Br <sub>2</sub> Ant	0	0.00372	0.0681	0.00666	0.0246	0	0	0.0460
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0	0.00120	0.0345	0.00386	0.109	0	0	0.106
$2,6-Br_2Ant$	0	0.00148	0.0319	0.00176	0.00883	0	0	0.0332
1-BrPyr	0	13.0	31.5	3.80	0.271	0	0.0100	3.10
7-BrBaA	0	1.20	3.32	0.128	0.0215	0	0.00217	0.687
totalBrPAHs	0.0131	14.5	37.1	4.33	1.19	0.0152	0.0122	6.28
XPAHs	0.661	67.8	236	7.52	1.56	0.287	0.0600	24.0

3) 埼玉県で測定された大気中ハロゲン化 PAHs 濃度と TEQ 濃度

2009年における各月の一週目で採取した埼玉県内の大気サンプルを用い、大気中のハロゲン化 PAHs年間平均濃度を算出した。さらに、その実測濃度とBaPに対する相対毒性係数を用い、TEQ濃度を算出した(表 3.13)。

大気中から検出されたハロゲン化 PAHs の濃度は、0.0203 pg·m<sup>-3</sup>(1,5,9-Cl<sub>3</sub>Ant)~11.2 pg·m<sup>-3</sup> (9-C1Phe)であった。9-C1Phe の濃度は、他の化合物より明らかに高くなった。続いて 1-C1Pyr(5.49 pg·m<sup>-3</sup>)、3-C1Flu(2.73 pg·m<sup>-3</sup>)、6-C1BaP(1.67 pg·m<sup>-3</sup>)も高濃度となり、3.3の2)で示した 40 ヶ所の廃棄物焼却施設からの排出量が多い化合物と一致した。つまり、埼玉県内大気中で高濃度と なるハロゲン化 PAHs の種類と廃棄物焼却施設から排出されたハロゲン化 PAHs の量は明確な関連が あり、大気中濃度は廃棄物焼却施設に影響されている可能性が高いと考えられる。

また、TEQ 濃度を算出すると、0.0000470 pg-TEQ·m<sup>-3</sup> (6, 12-Cl<sub>2</sub>Chr) ~0.0121 pg-TEQ·m<sup>-3</sup> (6-C1Chr) であった。3, 8-Cl<sub>2</sub>Flu、6-C1Chr、7-C1BaA の濃度はそれぞれ 0.0624 pg·m<sup>-3</sup>、0.346 pg·m<sup>-3</sup>、0.371 pg·m<sup>-3</sup>であり、9-C1Phe に対しそれぞれ 0.56%、3.1%、3.3%と、割合が小さかった。しかし、TEQ 濃度は それぞれ 0.00593 pg-TEQ·m<sup>-3</sup>、0.0121 pg-TEQ·m<sup>-3</sup>、0.00513 pg-TEQ·m<sup>-3</sup>であり、9-C1Phe (0.00562 pg-TEQ·m<sup>-3</sup>) に対しそれぞれ 106%、215%、91.3%となり、割合が高くなった。これは、9-C1Phe の大 気中濃度は高いが、毒性係数が小さいため、TEQ 濃度が低くなったためである。つまり、大気中濃度 が低くても毒性係数が高いものに対しては注目すべきと考えられる。

毒性係数が知られているハロゲン化 PAHs (17 種類)の中では、3,8-Cl<sub>2</sub>Flu、6-ClChr、7-ClBaAの 合計濃度(0.780 pg·m<sup>-3</sup>)は約 3%の割合でしかないが、TEQ 濃度を計算すると、全体の約 40%を占め る。また、今回測定した試料については、ダイオキシン類の TEQ 濃度も調べられており、0.082 pg-TEQ· m<sup>-3</sup>であった。ハロゲン化 PAHs の TEQ 濃度が、0.056 pg-TEQ·m<sup>-3</sup>であることから、ハロゲン化 PAHs はダイオキシン類と同程度のリスク因子であることが示唆された。現状では、ハロゲン化 PAHs につ いて、標準試薬不足や毒性実験が欠けているなどのことから、実際には、大気中におけるハロゲン 化 PAHs のリスクレベルはさらに高いと考えられる。これらの結果から、他のハロゲン化 PAHs に対 しても毒性実験を行う必要があり、今後の課題である。

Compounds	Concentration	REP <sub>BaP</sub>	TEQ concentration
	$(pg \cdot m^{-3})$		$(pg-TEQ \cdot m^{-3})$
9-CIFle	0.256	-	-
9-CIPhe	11.2	0.03	0.00562
2-ClAnt	0.309	0.1	0.000515
9-ClAnt	0.845	0.03	0.000422
3,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.256	0.32	0.00136
1,9-Cl <sub>2</sub> Phe	0.0760	0.12	0.000152
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.392	0.2	0.00131
9,10-Cl <sub>2</sub> Phe	0.170	0.16	0.000453
3-CIFlu	2.73	0.17	0.00774
8-CIFlu	0.636	0.18	0.00191
1-CIPyr	5.49	0.1	0.00914
3,9,10-Cl <sub>3</sub> Phe	0.0944	0.77	0.00121
1,5,9-Cl <sub>3</sub> Ant	0.0203	-	-
3,8-Cl <sub>2</sub> Flu	0.0624	5.7	0.00593
3,4-Cl <sub>2</sub> Flu	0.442	-	-
6-ClChr	0.346	2.1	0.0121
7-ClBaA	0.371	0.83	0.00513
6,12-Cl <sub>2</sub> Chr	0.0939	0.03	0.0000470
7,12-Cl <sub>2</sub> BaA	0.0709	0.1	0.000118
6-ClBaP	1.67	0.09	0.00250
Total	25.6		0.0557

表 3.13 埼玉県内の大気中 XPAHs 平均濃度と TEQ 濃度

4) AIST-ADMER を用いた大気中ハロゲン化 PAHs 濃度の推算

廃棄物焼却施設から排出されたハロゲン化 PAHs の大気中濃度への影響を解明するために、廃棄物 焼却施設のみを排出源として、大気中のハロゲン化 PAHs 濃度を推算した。本研究では、排出量が多 い 9-C1Phe、1-C1Pyr、3-C1F1u、6-C1BaP、及び実測した大気中 TEQ 濃度への寄与率が高い 3, 8-C1<sub>2</sub>F1u、 6-C1Chr、7-C1BaA に対し、産総研一曝露・リスク評価大気拡散モデル(ADMER)を用いて推算を行っ た。推算例を図 3.22 に示す。

推算した7種類の化合物の年間平均推算濃度と平均実測濃度の比較結果を図3.23に示す。ただし、 今回調査した廃棄物焼却施設数(計40ヶ所)が埼玉県内に存在する全施設の1/6程度であったこと から、推算濃度が6倍になると仮定し、推算濃度の6倍値を加えて併せて比較した。年間平均推算 濃度は、平均実測濃度の0.39%(9-ClPhe)、1.4%(3-ClFlu)、1.0%(1-ClPyr)、6.5%(3,8-Cl<sub>2</sub>Flu)、 2.7%(6-ClChr)、3.9%(7-ClBaA)、4.8%(6-ClBaP)、であり、推算濃度が実測濃度と比較し大幅に 低くなった。年間平均推算濃度を6倍としても、平均実測濃度の2.1%(9-ClPhe)、8.6%(3-ClFlu)、 5.9%(1-ClPyr)、39%(3,8-Cl<sub>2</sub>Flu)、16%(6-ClChr)、21%(7-ClBaA)、37%(6-ClBaP)、であった。 このうち、廃棄物焼却施設から排出された3,8-Cl<sub>2</sub>Flu、6-ClBaP などの化合物は大気中濃度への影響 が大きく、9-ClPhe に対しては、廃棄物焼却施設の影響が小さいなど、化合物の種類により、主要発 生源が異なる可能性があることが示された。しかし、今回の推算では、バックグラウンド値を0と したため、周辺の都県からの移流を考慮していないこと、ADMER 自体の推算誤差が1/3~3倍程度あ ること<sup>38)</sup>、分解係数と洗浄比は推算値であることなどが推算精度に大きく影響していることが考え られる。特に、ハロゲン化 PAHs の光分解反応速度は化合物により差が大きく、大気中 0H ラジカル による算出された分解係数に大きく影響される可能性があると考えられる。



図 3.22 AIST-ADMER による埼玉県内の大気中 6-CIBaP 濃度分布図



5) METI-LIS による廃棄物焼却施設の周辺での 6-C1BaP 濃度の推定

廃棄物焼却施設の周辺での 6-C1BaP の濃度を算出するために、ガウス分散モデルの一つである METI-LIS モデル(経済産業省低上昇工業原料分散モデル)を使用した。METI-LIS 計算ではパラメー タとして、6-C1BaP の排出量、及び気象データが必要である。本年度は、モデルケースとして焼却炉 (WI 34)を選定し、6-C1BaP の排出量は 14.3g/year であった。気温、風向、風速、降水量、大気安 定度などの時間ごとの気象データはアメダス(気象庁気象データ収集システム)から得た。

廃棄物焼却施設周辺の推算結果例と煙突からの距離と 6-C1BaP 濃度の関係を図 3.24 に示す。今回の推算に使用した排出量などの条件では、発生源から1km以上離れると、大気中年平均実測濃度(4.2 pg/m<sup>3</sup>)への影響が少ないが、発生源から150m以内の範囲では、大気中年平均実測濃度の9 倍を超えるため、広域の曝露評価だけでなく、周辺住民への曝露評価も必要である。



図 3.24 METI-LIS による焼却施設周辺の 6-CIBaP 濃度分布図と 煙突からの距離と 6-CIBaP 濃度の関係

4. 結論

4.1 実験炉を用いたハロゲン化 PAHs の生成機構及び生成速度解析

既存の廃棄物焼却施設の焼却条件を参考に、任意の温度(500~1000℃)や滞留時間(2~8 s)で、 高温・燃焼分解実験ができる室内装置を作成した。作成した装置を用いて、塩素系樹脂(PVC)及び 静岡県内の一般廃棄物から製造された廃棄物固形燃料(RDF)の燃焼実験を行い、気相中のハロゲン化 PAHs の生成傾向を明らかにした。

- ・ PVC のみを燃焼した場合は、燃焼温度及び滞留時間の増加に伴いハロゲン化 PAHs 合計濃度が上 昇する傾向が見られた。800℃以上の高温域において、ハロゲン化 PAHs の分解速度より生成速度 が上回っていることを示唆していた。
- ・ PVC、RDF 及び 50%PVC+50%RDF を燃焼試料とした場合の C1PAHs 生成濃度パターンは、類似していたため、気相中のハロゲン化 PAHs の生成に関しては、燃焼試料の種類との関連性が少ないことが示唆された。
- 室内燃焼実験のいずれの条件からも、実施設の主要化合物である 6-C1BaP と 7-C1BaA は検出され なかった。室内燃焼実験では、RDF を燃焼試料としていることから、燃焼部における金属触媒反応は起こると考えられるが、飛灰が発生しないため飛灰上の触媒反応は起こらない。このため、 実施設の主要化合物である 6-C1BaP と 7-C1BaA は、ダイオキシン類と同様にバグフィルターでの 金属触媒反応により、BaP と BaA が塩素化されたと考えられる。
- ・ 反応速度解析を行うために、主要な生成物質である Pyr の塩素化体に関して、母核となる Pyr が 逐次的に塩素化する反応式を仮定した。
- 燃焼実験から得た母核となる Pyr や ClPyr 濃度の実測値は、仮定した反応速度式から求めた計算 値とよく一致していた。また、アレニウス式により反応速度定数の温度依存性が確認できたこと から、仮定した反応式が主要な反応経路となる。つまり、気相中で Pyr が逐次的に塩素化してい く反応経路が主であることが示された。
- 4.2 実施設におけるハロゲン化 PAHs の排出実態調査

煙突排ガス(延べ47施設)と飛灰・焼却灰(5施設)について、ハロゲン化 PAHs の異性体別詳細 分析(全41種)を行った。その結果を整理し、廃棄物の種別や規模等の違いによるハロゲン化 PAHs 濃度レベルや組成を示した。

- 焼却排ガス試料における PAH 類総濃度の平均は、それぞれ C1PAHs: 620 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>, BrPAHs: 100 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>,
  PAHs: 13000 ng/m<sup>3</sup><sub>N</sub>であり、C1PAHs 濃度は、概ね PAH 濃度の 1/20 倍、BrPAHs 濃度の 6 倍であった。
- 焼却炉のタイプ別にみると、建設系廃棄物処理に用いられる焼却能力の低いバッチ式固定炉(~ 1000 kg/h)では、排ガス中のハロゲン化 PAHs 濃度が数百から数千 ng/m<sup>3</sup>Nと高い傾向にあった。 一方で、大中規模のストーカー炉(都市ゴミ)では、バッチ式固定炉と比較して3桁程度低い傾向にあり、その原因として両者の燃焼温度安定性の差が挙げられた。
- ・ 活性炭と消石灰を十分に吹き込んでいる施設では、ほとんどの化合物が 90%以上固相(飛灰)に 分配していることが示された。このような排ガス処理により排ガス中のハロゲン化 PAHs を有効 に除去可能である。

- ハロゲン化 PAHs と母核 PAHs 濃度間の正の相関関係やフロンティア電子密度の高い位置への塩素 付加異性体の高濃度傾向を示すこと等が明らかにされた。これらは、排ガス中で母核となる PAHs が合成され、続いてこれが反応性の高い位置から順に塩素置換されることでハロゲン化 PAHs を 生成する可能性を示唆するものである。この反応経路は、室内実験によって実証された。
- ・ ReP<sub>Bap</sub>から得られた結果から焼却施設から排出されるハロゲン化 PAH の TEQ が、ダイオキシン類 の TEQ を上回ることが確認された。これはリスクベースでのハロゲン化 PAHs の環境負荷量が、 施設によってはダイオキシン類を上回る可能性を示していた。
- ・ GC/HRTOF-MS による未知ハロゲン化 PAHs の一斉分析から標準品を有する 40 種のハロゲン化 PAHs ほか、高塩素化や塩素・臭素混合の PAHs が多数検出され、合計 122 本のピークがハロゲン化 PAHs と同定された。今後、環境・生物試料を含めた分析を進め、高い環境リスク因子となりうる未規制のハロゲン PAHs の選定といった新たな研究が必要と考える。

4.3 リスクベースのハロゲン化 PAHs の排出抑制及び管理手法

上記で測定した埼玉県内における 40 ヶ所(約県内総施設の 1/6)の廃棄物焼却施設の排ガス中ハ ロゲン化 PAHs の分析結果を用い、廃棄物焼却施設からのハロゲン化 PAHs 年間排出量とリスクベー ス濃度(TEQ 濃度)を算出した。また、廃棄物焼却施設による大気中ハロゲン化 PAHs 濃度への影響 を定量的に評価するために、大気拡散モデルを用いて濃度推計を行い、埼玉県内で実測した大気中 濃度と比較・考察した。

- ・ ハロゲン化 PAHs の有害性情報を収集・整理した結果、ヒト乳ガン細胞(MCF-7)や、ラット肝ガン細胞を用いたハロゲン化 PAHs の AhR 活性試験からハロゲン化 PAHs の毒性等量(TEQ)を算出 することとした。
- ・ 40 施設のハロゲン化 PAHs の年間排出量を計算すると、排出量が多い2施設のみで全体の約48% を占めており、TEQ 濃度も同様の傾向であった。つまり、廃棄物焼却施設から排出されるハロゲン化 PAHs は数カ所の高排出量の施設に大きく影響されており、その高排出量の施設に対して、 燃焼条件(燃焼温度安定性)の改善及び排ガス処理方法の改善(活性炭等の噴霧)を行えば、大気へのハロゲン化 PAHs 排出量が効率的に削減できると考えられる。
- ・ 大気中のハロゲン化 PAHs を測定した結果、毒性係数が知られているハロゲン化 PAHs (17 種類) の中では、3,8-Cl<sub>2</sub>Flu、6-ClChr、7-ClBaA の合計濃度は約 3%の割合でしかないが、TEQ 濃度を計 算すると、全体の約 40%を占めていた。
- 廃棄物焼却施設のみを排出源として、大気中のハロゲン化 PAHs 濃度を推算し、実測濃度と比較した結果、一部の化合物については推算濃度が実測濃度と比較し大幅に低くなった。廃棄物焼却施設以外の発生源についても、今後調査する必要があると考えられる。
- ・ 廃棄物焼却施設からから1km以上離れると、大気中年平均実測濃度への影響が少ないが、発生源 から150m以内の範囲では、大気中年平均実測濃度の9倍を超えるため、広域の曝露評価だけで なく、周辺住民への曝露評価も必要である。

## 5. 参考文献

- <sup>1</sup> IARC. Polychlorinated dibenzo-para-dioxinsandpolychlorinated dibenzofurans; IARC Monogrograph Eval. Carcinog. RisksHum. 69; IARC: Lyon, 1997.
- <sup>2</sup> WHO. Environ. Health Criter. 1989, 88, 1-409.
- <sup>3</sup> Fiedler, H. : Sources of PCDD/PCDF and Impact on the Environment Organohalogen Compd., 20, 229-236(1994).
- <sup>4</sup> Addink, R. and Olie, K. : Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems. Environ. Sci. Technol., 29, 1425-1435(1995).
- <sup>5</sup> Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N., Perry R., A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. Water, Air, and Soil Pollution., 60, 279-300(1991).
- <sup>6</sup> Mastral, A. M. and Callen, M. S. : A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. Environ. Sci. Technol., 34, 3051-3057(2000).
- <sup>7</sup> Richter, H. and Howard, J. B. : Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways Prog. Energy Combust. Sci., 26, 565-608(2000)
- <sup>8</sup> Ohura, T., Morita, M., Makino, M., Amagai, T. and Shimoi, K. : Aryl hydrocarbon receptor-mediated effects of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons. Chem. Res. Toxicol., 20, 1237–1241(2007).
- <sup>9</sup> Horii Y., Khim J.S., Higley E.B., Giesy J.P., Ohura T., Kannan K. Relative potencies of individual chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons for induction of aryl hydrocarbon receptor-mediated responses, Environ. Sci. Technol., 43, 2159-2165 (2009).
- <sup>10</sup> Ohura, T., Kitazawa, A., Amagai, T. and Makino, M. : Occurrence, profiles, and photostabilities of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulates in urban air. Environ. Sci. Technol., 39, 85-91(2005).
- <sup>11</sup> Kitazawa, A., Amagai, T. and Ohura, T. : Temporal trends and relationships of particulate chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbonsandtheir parentcompounds in urban air. Environ. Sci. Technol., 40, 4592-4598(2006).
- <sup>12</sup> Yoshino, H. and Urano, K. : Formation of chlorinated PAHs in exhaust gas from municipal waste incinerators, and their mutagenic activities. Toxiclo. Environ. Chem., 63, 233-246(1997).
- <sup>13</sup> Abad, E., Caixach, J. and Rivera, J. : Dioxin like compounds from municipal waste incinerator emissions: Assessment of the presence of polychlorinated naphthalenes. Chemosphere., 38, 109-120(1999).
- <sup>14</sup> Weber, R., Lino, Fukuya., Imagawa, T., Takeuchi, M., Sakurai, T. and Sadakata, M. : Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH: Mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators. Chemosphere, 44, 1429-1438 (2001).
- <sup>15</sup> Horii, Y., Ok, G., Ohura, T. and Kannan K., : Occurrence and Profiles of Chlorinated and Brominated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Waste Incinerators. Environ. Sci. Technol., 42, 1904-1909 (2008).
- <sup>16</sup> Sakai, S., Watanabe, J., Honda, Y., Takatsuki, H., Aoki, I., Futamatsu, M., Shiozaki, K., Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts, Chemosphere, 42, 519–531 (2001).

- <sup>17</sup> Miyake Y, Wang Q, Amagai T., Horii Y, Formation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion of polyvinyidene chloride, Organohalogen Compounds, 75, 31-34 (2013).
- <sup>18</sup> Miyake Y., Kanno S., Kawamata Y., Kobayashi T., Kameya T., A preliminary study for combustion of plastics containing brominated flame retardants and behaviors of its by-products, Organohalogen Compounds, 70, 2451-2454 (2008).
- <sup>19</sup> Miyake Y, Tang L, Horii Y, Nojiri K, Ohtsuka N, Fujimine Y and Amagai T, Concentration profiles of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas, bottom ash, and fly ash from waste incinerator, Organohalogen Compounds, 74, 636-639 (2012).
- <sup>20</sup> Takeshi Ohura, Shohoko Fujima, Takashi Amagai and Miho Shinomiya: Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: Seasonal Levels, Gas-Particle Partitioning, and Origin. Environ. Sci. Technol., 42, 3296–3302 (2008).
- <sup>21</sup> Ieda T., Ochiai N., Miyawaki T., Ohura T., Horii Y. Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography. J Chromatogr A, 1218, 3224-3232 (2011).
- <sup>22</sup> Ohura, T., Swada, K., Amagai, T., Shinomiya, M. :Discovery of Novel Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Particulate Matters: Occurrence, Photostability, and AhR Activity. Environ. Sci. Technol., 43, 2269-2275 (2009).
- <sup>23</sup> Carolyn J. Koester and Ronald A. Hltes: Wet and Dry Deposition of Chlorinated Dioxins and Furans. Environ. Sci. Technol. 26, 1375-1382 (1992)
- <sup>24</sup> R. G. Prinn, J. Huang, R. F. Weiss, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, A. McCulloch, C. Harth, P. Salameh, S. O'Doherty, R. H. J. Wang, L. Porter, B. R. Miller : Evidence for Substantial Variations of Atmospheric Hydroxyl Radicals in the Past Two Decades. Science 292, 1882-1888 (2001)
- <sup>25</sup> 竹内正雄, 今川隆, 宮崎章, 荻須吉洋: 微量 PCB を含有する燃料の燃焼時の安全性の検討, 日本 エネルギー学会誌, 第73 巻, 第3 号, pp. 185 - 192 (1994)
- <sup>26</sup>小口正弘, 浦野紘平, 米田和正, 折戸敢, 加藤みか, 小林剛: 微量 PCB 含有油の焼却無害化処理 条件の検討, 廃棄物学会論文誌, 19, 414-419 (2008)
- <sup>27</sup> Minomo K., Ohtsuka N., Nojiri K., Kurata Y., Karaushi M., and Isobe Y. Characteristics of azaarenes and dioxins in gases emitted from waste incinerators, Journal of Material Cycles and Waste Management, 11, 73-81 (2009).
- <sup>28</sup> Takeshi Ohura, Takashi Amagai and Masakazu Makino: Behavior and prediction of photochemical degradation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in cyclohexane. Chemosphere, 70 (11), 2110-2117 (2008).
- <sup>29</sup> Fujima, S., Ohura, T. and Amagai, T. : Simultaneous determination of gaseous and particulate chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in emissions from the scorching of polyvinylidene chloride film. Chemosphere., 65, 1983–1989(2006).
- <sup>30</sup> Clement, R.E. and Karasek, F. W. : Distribution of organic compound adsorbed on size-fractionated municipal incinerator fly-ash particles, J. of Chrom., 234, 395-405(1982).
- <sup>31</sup> Vogg, H. and Stieglitz, L.: Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators. Chemosphere., 15, 1373-1378(1986)
- <sup>32</sup> Lee, C. W.; Kilgroe, J. D.; Raghunathan, K. Effect of soot and copper combustor deposits on dioxin emissions. Environ. Eng. Sci., 15, 71-84 (1998).
- <sup>33</sup> 倉田泰人,野尻喜好,唐牛聖文,大塚宜寿,蓑毛康太郎,磯部友護「大気中における焼却由来化 学物質に関する研究」埼玉県環境科学国際センター報,第7号,94 (2006)

- <sup>34</sup> 後藤信行,永井芳男 「有機酸と金属を用いるアセナフテンの塩素化について」 生産研究, 6(2), p43 (1954).
- <sup>35</sup> Hiroyuki Sakakibara, Takashi Ohura, Taketoshi Kido, Noriko Yamanaka, Nobuhiko Tanimura, Kayoko Shimoi, Keerthi S. Guruge: Organ-specific distribution of 7-chlorinated benz[a]anthracene and regulation of selected cytochrome P450 genes in rats. The Journal of Toxicological Sciences, 38; 137-143 (2013).
- <sup>36</sup> T. Kido, H. Sakakibara, T. Ohura, K. S. Guruge, M. Kojima, J. Hasegawa, T. Iwamura, N. Yamanaka, S. Masuda, M. Sakaguchi, T. Amagai, K. Shimoi: Evaluation of chlorinated benz[a]anthracene on hepatic toxicity in rats and mutagenic activity in Salmonella typhimurium. Environmental Toxicology, 28; 21-31 (2013).
- <sup>37</sup> 三宅祐一、加藤みか、浦野紘平:廃棄物焼却排ガスからの半・難揮発性有機ハロゲン化合物の排 出実態,廃棄物学会論文誌別冊,16,245-255 (2005).
- <sup>38</sup> 東野晴行、北林興二、井上和也、三田和哲、米澤義堯:曝露・リスク評価大気拡散モデル(ADMER) の開発,大気環境学会誌,38(2),100-115 (2003).

6. 研究発表

1) 原著論文(査読付き)	9件 (国外:9件)
2) 上記論文以外による紙面発表	5件 (国内:2件、国外:3件)
3) 口頭・ポスター発表	招待講演:4件
	応募講演:28件 (国内:17件、国外:11件)
4) その他(公開セミナー、展示	公開セミナー等:6件
会、Web 公開、メールマガジン等)	
5) 特許出願	該当なし
6) 受賞件数	1件 (国内:1件、国外:該当なし)

## 6.1 論文発表

- 1) 原著論文(査読付き)
  - Miyake Y, Tang L, Kobayashi T, Kameya T, Managaki S, Masunaga S, Fujimine Y, Horii Y and Amagai T, A Preliminary study for combustion of hexabromocyclododecane (HBCD) and its by-products, *Organohalogen Compounds*, 73, 412-415 (2011).
  - (2) Horii Y, Ohtsuka N, Minomo K, Nojiri K, Ohura T, Miyake Y, Kannan K, Aromatic Hydrocarbons in Flue Gas from Waste Incinerators, Organohalogen Compounds, 73, 108-111 (2011).
  - (3) Ieda T, Ochiai N, Miyawaki T, Ohura T, Horii Y, Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to High-Resolution Time-Of-Flight Mass Spectrometry for Analysis of Cl-/Br-PAHs in Environmental Samples, Organohalogen Compounds, 73, 2155-2158 (2011).
  - (4) Miyake Y, Tang L, Horii Y, Nojiri K, Ohtsuka N, Fujimine Y and Amagai T, Concentration profiles of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas, bottom ash, and fly ash from waste incinerator, *Organohalogen Compounds*, 74, 636-639 (2012).
  - (5) Ma J, Zheng J, Chen Z, Wu M, Horii Y, Ohura T, Kannan K, Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface dust and soil of Shanghai, China, *Advanced Materials Research*, 610-613, 2989-2994 (2012).
  - (6) Ma J, Chen Z, Wu M, Feng J, Horii Y, Ohura T, Kannan K, Airborne PM2. 5/PM10-associated chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and their parent compounds in a suburban

area in Shanghai, China, Environmental Science & Technology, 47, 7615-7623 (2013).

- (7) Miyake Y., Kobayashi T., Kameya T., Amagai T., Design and Development of Comprehensive Exposure Scenarios to Chemicals, *Environment and Natural Resources Journal*, 11, 12-20 (2013).
- (8) Miyake Y, Wang Q, Amagai T., Horii Y, Formation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion of polyvinyidene chloride, *Organohalogen Compounds*, 75, 31-34 (2013).
- (9) Wang Q, Miyake Y, Amagai T., Horii Y, Nojiri K, Ohtsuka N, Profiles and distribution of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons from waste incinerators, Organohalogen Compounds, 75, 27-30 (2013).

2) プロシーディングス

- Miyake Y, Tang L, Fujimine Y, Horii Y and Amagai T, Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Combustion of Polyvinyl Chloride and Polyvinylidene Chloride, *Proceedings of the SETAC North America 32nd Annual Meeting*, 262 (2011)
- (2) Miyake Y, Wang Q, Tang L, Horii Y, Nojiri K, Ohtsuka N, Amagai T, Comparison of Observed and Estimated Concentrations of Chlorinated PAHs Using a Gaussian Dispersion Model in the Vicinity of Waste Incinerator, *Proceedings of the SETAC North America 33rd Annual Meeting*, 268 (2012)
- (3) Horii Y, Nojiri K, Yamashita N, Kannan K, Ohura T, Miyake Y, Screening of novel halogenated aromatic hydrocarbons in environmental samples by GC coupled to high resolution TOFMS, *Proceedings of the SETAC North America 33rd Annual Meeting*, 204 (2012)
- 3) その他論文
  - (1) 三宅祐一, 堀井勇一, 未規制化学物質の測定・評価・管理に関する最新研究課題, 環境科学
    会誌, 25, 459-462 (2012).
  - (2) 堀井勇一,三宅祐一,未規制化学物質の測定・評価・管理に関する最新研究課題 ~高生産量 化学物質から非意図的生成物まで~,環境科学会誌,26,534-537 (2013)

## 6.2 学会等発表

- 1) 国外発表
  - (1) Miyake Y, Tang L, Kobayashi T, Kameya T, Managaki S, Masunaga S, Fujimine Y, Horii Y

and Amagai T, A Preliminary study for combustion of hexabromocyclododecane (HBCD) and its by-products, *31st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs)* (2011)

- (2) Horii Y, Ohtsuka N, Minomo K, Nojiri K, Ohura T, Miyake Y, Kannan K, Aromatic Hydrocarbons in Flue Gas from Waste Incinerators, 31st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs) (2011)
- (3) Ieda T, Ochiai N, Miyawaki T, Ohura T, Horii Y, Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to High-Resolution Time-Of-Flight Mass Spectrometry for Analysis of Cl-/Br-PAHs in Environmental Samples, 31st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs) (2011)
- (4) Miyake Y, Tang L, Fujimine Y, Horii Y and Amagai T, Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Combustion of Polyvinyl Chloride and Polyvinylidene Chloride, *The SETAC North America 32nd Annual Meeting* (2011)
- (5) Tang L, Miyake Y, Amagai T, An Analytical Method for Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (C1PAHs) in Combustion Gas, 4th International Conference on Health and Longevity Sciences (2011)
- (6) Miyake Y, Tang L, Horii Y, Nojiri K, Ohtsuka N, Fujimine Y and Amagai T, Concentration profiles of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas, bottom ash, and fly ash from waste incinerator, 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs) (2012)
- (7) Miyake Y, Wang Q, Tang L, Horii Y, Nojiri K, Ohtsuka N and Amagai T, Comparison of Observed and Estimated Concentrations of Chlorinated PAHs Using a Gaussian Dispersion Model in the Vicinity of Waste Incinerator, *The SETAC North America 33rd Annual Meeting* (2012)
- (8) Horii Y, Nojiri K, Yamashita N, Kannan K, Ohura T, Miyake Y, Screening of novel halogenated aromatic hydrocarbons in environmental samples by GC coupled to high resolution TOFMS, SETAC North America 33rd Annual Meeting (2012)
- (9) Miyake Y, Wang Q, Amagai T., Horii Y, Formation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion of polyvinyidene chloride, *33rd International Symposium on*

Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs) (2013)

- (10) Wang Q, Miyake Y, Amagai T., Horii Y, Nojiri K, Ohtsuka N, Profiles and distribution of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons from waste incinerators, 33rd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs) (2013)
- (11) Horii Y, Minomo K, Ohtsuka N, Nojiri K, Ohura T, Miyake Y, Evaluation of toxic equivalents for halogenated polyaromatic hydrocarbons in waste incinerators, Japan, 33rd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs) (2013)
- 2) 国内発表
  - (1) 唐亮,三宅祐一,雨谷敬史,塩素系樹脂の燃焼による多環芳香族炭化水素類とその塩素化誘 導体の生成調査,平成23年度室内環境学会学術大会,p.132-133 (2011)
  - (2) 三宅祐一,唐 亮,堀井勇一,雨谷敬史,塩素系樹脂の焼却による多環芳香族炭化水素類とその塩素化誘導体の生成特性,第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2011, p.525-526 (2011)
  - (3) 三宅祐一, 唐亮, 小林剛, 亀屋隆志, 真名垣聡, 益永茂樹, 藤峰慶徳, 堀井勇一, 雨谷敬史, 臭素系難燃剤 HBCD の焼却による臭素化多環芳香族炭化水素類の生成調査, 第 52 回大気環境 学会年, p. 525 (2011)
  - (4) 雨谷敬史,三宅祐一,TD-GC(NCI)/MSによるハロゲン化多環芳香族炭化水素の分析,第52回
    大気環境学会年会,p.214 (2011)
  - (5) 唐 亮, 三宅祐一, 雨谷敬史, 塩素系樹脂の焼却による塩素化多環芳香族炭化水素類の生成調 査, 第 52 回大気環境学会年会, p. 526 (2011)
  - (6) 堀井勇一,大塚宜寿, 蓑毛 康太郎,野尻喜好,大浦健,三宅祐一,焼却排ガス中塩素化・臭素化多環芳香族炭化水素の分布とその生成メカニズムに関する研究,第 20 回環境化学討論 会, p. 731-732 (2011)
  - (7) 家田曜世,落合伸夫,宮脇俊文,堀井勇一,大浦健,GC x GC-高分解能 TOF-MS による塩素 化・臭素化 PAHs の分析 その 2-負イオン化学イオン化法の適用-,第20回環境化学討論会 (2011)

- (8) 家田曜世,落合伸夫,宮脇俊文,堀井勇一,大浦健,GC x GC 高分解能 TOF-MS による環 境試料中有機ハロゲン化合物の網羅的分析 - EI/NCI -,第20回環境化学討論会(2011)
- (9) 三宅祐一,唐 亮,王 斉,雨谷敬史,堀井勇一,野尻喜好,大塚宜寿,廃棄物焼却ガス・飛 灰・焼却灰中の塩素化多環芳香族炭化水素類の媒体間挙動,環境科学会 2012 年会,p6 (2012)
- (10) 王 斉, 三宅祐一, 唐 亮, 堀井勇一, 野尻喜好, 大塚宜寿, 雨谷敬史, 廃棄物焼却炉からの ハロゲン化多環芳香族炭化水素類の排出情報に基づく周辺住民への曝露濃度推定, 環境科学 会 2012 年会, p 7 (2012)
- (11) 三宅祐一, 唐 亮, 堀井勇一, 野尻喜好, 大塚宜寿, 雨谷敬史, 廃棄物焼却施設からのハロゲン化多環芳香族炭化水素類の排出傾向, 第21回環境化学討論会要旨集, p. 627-628 (2012)
- (12) 堀井勇一,野尻喜好,大塚宜寿,大浦健,三宅祐一,飛行時間型 GC/MS を用いる焼却施設試料中ハロゲン化芳香族群の検索,第21回環境化学討論会要旨集,p. 593-594 (2012)
- (13) 王 斉,三宅祐一,雨谷敬史,堀井勇一,野尻喜好,大塚宜寿,大気拡散モデルによるハロゲン化多環芳香族炭化水素類の大気中濃度推定と実測濃度との比較,富士山麓アカデミック&サイエンスフェア 2013 (キラメッセ沼津), p. 123 (2013)
- (14) チャン ヴァン マイ, 三宅祐一, 雨谷敬史, 環境汚染物質塩素化ピレンの標準物質について, 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア 2013 (キラメッセ沼津), p. 124 (2013)
- (15) 王 斉, 三宅祐一, 雨谷敬史, 堀井勇一, 野尻喜好, 大塚宜寿, 廃棄物焼却施設から排出され たハロゲン化多環芳香族炭化水素類の大気中濃度推定と実測濃度との比較, 環境科学会 2013 年会(静岡), p 8 (2013)
- (16) 三宅祐一,王 斉,雨谷敬史,堀井勇一,野尻喜好,大塚宜寿,実験炉を用いたハロゲン化多 環芳香族炭化水素類の生成機構調査,第22回環境化学討論会(東京),2PD-12 (2013)
- (17) 王 斉, 三宅祐一, 雨谷敬史, 堀井勇一, 野尻喜好, 大塚宜寿, 廃棄物焼却施設からのハロゲン化多環芳香族炭化水素の排出挙動解析, 第 22 回環境化学討論会(東京), 3-2E-7-5 (2013)
- 3) 公開セミナー等発表
  - (1) 三宅祐一,雨谷敬史,廃棄物焼却施設におけるハロゲン化多環芳香族炭化水素類の生成機構 解析,USフォーラム 2011 (2011)

- (2) 三宅祐一,雨谷敬史,廃棄物焼却施設から排出されるハロゲン化多環芳香族炭化水素類の生成機構解析と毒性濃度換算,USフォーラム 2012 (2012)
- (3) 三宅祐一,ハロゲン化多環芳香族炭化水素類の排出実態とリスク評価への展開,環境科学会 2012 年会(2012) 【依頼講演】
- (4) 三宅祐一,堀井勇一,次世代 POPs:ハロゲン化多環芳香族炭化水素類の最新研究動向,第21回環境化学討論会(2012)【依頼講演】
- (5) 三宅祐一, 化学物質の曝露量と健康へのリスク, 静岡県立大学公開講座(2012)【依頼講演】
- (6) 三宅祐一,廃棄物焼却により副生成するハロゲン化多環芳香族炭化水素類の生成機構解析, 環境科学会 2013 年会(2013) 【依頼講演】

6.3 受賞等

表彰名:社団法人環境科学会 優秀研究企画賞

受賞者:三宅祐一

受賞日: 平成 23 年 9 月 29 日

提案したハロゲン化 PAHs に関する研究企画が、環境科学分野における新規性や注目度、社会的有 用性、これまでの実績に基づく発展性などの観点から高く評価され、受賞した。なお、社団法人環 境科学会の優秀研究企画賞は、環境科学分野の将来を担う若手研究者(満45歳未満)による創意あ る優秀な研究企画に対して贈られるものである。



7. 研究概要図

- 8. 英文概要
- 研究課題名

Formation pathways and health risk assessment of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in waste incinerator

- 研究代表者名及び所属
  Yuichi Miyake (University of Shizuoka)
- 研究分担者名及び所属

Yuichi Horii (Center for Environment Science in Saitama)

要旨

Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (C1PAHs) such as chlorobenz[a]anthracene and chlorobenzo[a]pyrene have received worldwide attention because of their environmental persistence and widespread distribution. Recent reports have showed the occurrence of chlorinated or brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas and fly ash from municipal and industrial waste incinerators. However, little is known about ClPAHs formation from combustion of solid waste. In this study, we measured concentrations of 26 C1PAHs and 15 brominated PAHs (BrPAHs) in flue gas from 16 municipal/hazardous/industrial waste incinerators. 1-ClPyr and 6-ClBaP were the dominant compounds in flue gas samples. The profiles of halogenated PAHs were similar to the profiles reported previously for urban air. Concentrations of chlorinated phenanthren and pyrene in flue gas were significantly correlated with the corresponding parent PAH concentrations. Significant correlation between  $\Sigma$  CIPAH and  $\Sigma$  PAH concentrations suggests that direct chlorination of parent PAHs is the mechanism of formation of ClPAHs during incineration of wastes. The Formation pathways of CIPAhs by the combustions of polyvinyl chloride (PVC) and refuse-derived fuel (RDF) were studied at 800, 900 and 950°C in a cylindrical furnace with a diameter of 28 mm and a length of 405 mm, in order to analyse the influence of both temperature and materials on the by-products such as CIPAHs. The concentrations of parent and chlorinated pyrene estimated from the assumed rate equations were well fitted with their observed concentrations. The arrhenius plot also exhibited good linearity  $(r^2 > 0.98)$ . From analysis of reaction kinetics, the direct chlorination of the parent PAHs can be the major mechanism of formation of ClPAHs in waste incinerators. In addition, we showed countermeasures to reduce the emission amounts and TEQ concentrations of halogeneted PAHs emittied from waste incinerators.

・ キーワード

halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, waste incinerator, risk, by-products