

—博士論文—

廃棄物焼却によるハロゲン化多環芳香族炭化水素類の
生成と排出に関する研究

Formation and emission of
halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons
from waste incineration

平成 29 年 2 月

静岡県立大学大学院
薬食生命科学総合学府 環境科学専攻
博士後期課程 大気環境研究室

王 齊

目次

第一章 序論	1
1-1 廃棄物焼却の目的、および歴史と現状	1
1-2 廃棄物の焼却処理に伴う環境問題	2
1-3 廃棄物焼却から生じるハロゲン化多環芳香族炭化水素類 (XPAHs)	3
1-3-1 XPAHs の毒性情報	3
1-3-2 XPAHs の残留性情報	4
1-3-3 XPAHs の環境中の検出例	4
1-3-4 廃棄物焼却処理により放出された XPAHs	4
1-4 本研究の目的	6
第二章 廃棄物焼却施設での XPAHs の生成量と排出量に及ぼす影響要因	25
2-1 はじめに	25
2-2 分析対象物質	25
2-3 分析試料の情報	26
2-4 試薬と溶媒	32
2-5 分析装置	32
2-6 分析方法	35
2-7 精度管理	36
2-8 XPAHs の毒性等量 (TEQ) の計算方法	38

2-9	廃棄物焼却施設からの XPAHs の排出量の計算方法	40
2-10	結果と考察	41
2-10-1	廃棄物焼却施設の排ガス、飛灰および焼却灰中の XPAHs の合計濃度	41
2-10-2	排ガス、飛灰および焼却灰中の XPAHs の相対濃度	44
2-10-3	XPAHs の TEQ 濃度	47
2-10-4	廃棄物焼却炉から環境中への XPAHs の排出量	48
2-11	本章のまとめ	53
第三章	埼玉県における廃棄物焼却施設群からの XPAHs の 排出実態および抑制方法	73
3-1	はじめに	73
3-2	47 ヶ所の廃棄物焼却施設の排ガス試料	73
3-3	埼玉県内の大気試料	74
3-4	分析方法	74
3-5	XPAHs 年間生成量の計算方法	75
3-6	結果と考察	78
3-6-1	廃棄物焼却施設の排ガス中における XPAHs の濃度	78
3-6-2	排ガスを經由した大気中への XPAHs 排出量	84
3-6-3	排ガスを經由した大気中への XPAHs 排出毒性等量	84

3-6-4	埼玉県で測定された大気中の XPAHs 濃度	89
3-7	本章のまとめ	90
第四章	ベトナムの E-waste リサイクル周辺地における XPAHs の環境汚染実態調査	97
4-1	はじめに	97
4-2	E-waste リサイクル活動周辺地域の土壌、および河川底質試料	97
4-3	分析方法	98
4-4	土壌と底質試料中の XPAHs プロファイル類似度の計算方法	100
4-5	結果と考察	101
4-5-1	E-waste リサイクル活動周辺地域における 土壌および底質中の XPAHs 濃度	101
4-5-2	E-waste リサイクル活動周辺地域の XPAHs 濃度への影響	105
4-5-3	臭素系難燃剤 (BFRs) の燃焼による BrPAHs 生成	107
4-5-4	各サンプル中における XPAHs の TEQ 濃度	109
4-5-5	未同定の XPAHs 異性体の環境リスクに関する検討	111
4-6	本章のまとめ	115
第五章	総括	117
5-1	個別の廃棄物焼却施設について	117
5-2	埼玉県内における 47 ヶ所の廃棄物焼却施設について	118

5-3 E-waste リサイクル活動周辺地域について	118
謝辞	120
引用文献	121

第一章 序論

1-1 廃棄物焼却の目的、および歴史と現状

我々の生活や産業から発生する廃棄物は、主に資源化、埋立および焼却などの方法により処理される。日本では、一部の廃棄物が無害化処理され、資源として再利用されるが、これらは年間廃棄物排出総量の約 19%にすぎない[1]。それ以外は、埋立と焼却により処理される。埋立処理は、埋立地の場所が必要であるほか、土壌の汚染や水質の汚染などの問題点があることから、現在、実際に埋立処理される廃棄物は、排出総量の 2%以下である[1]。すなわち、ほとんどの廃棄物は焼却により処理されている。

廃棄物焼却の目的は、主に減量化、無害化および無臭化の 3 項目に集約することができる。減量化は、廃棄物の可燃分と水分を焼却または蒸発によって、二酸化炭素と水蒸気として大気中に拡散させることで、廃棄物の容積を 5-10%に減らし、埋立地の寿命を延ばす効果がある。無害化は、廃棄物の中の腐敗物や病原菌などの感染性有機物質などを焼却により殺菌することで、有害化学物質も焼却によって分解無害化できるものが多い。また、700℃以上で高温焼却することにより有機性の臭気成分は熱分解し、無臭化できる[2]。

日本では、廃棄物の焼却処理は 100 年以上の歴史を持つ。初期の公衆衛生を主眼とした衛生処理の確立の時代では、伝染病予防の対策法としてゴミの焼却主義が確立し、1900 年に制定された「汚物掃除法」により、ゴミは可能な限り焼却することが義務づけられた。これを受けて、1901 年から、東京市ではごみを屋外に積み上げて原始的な露天焼却を行いはじめ、1924 年に最初の屋内焼却施設を稼働させた。一方、1903 年に、大阪市では自然通風式の炉を用いた廃棄物焼却場を本格的に稼働し始めた。この 100 年間、廃棄物焼却に対して、さまざまな支持する声や反対する住民運動が起こったが、技術の発展に伴い、有害汚染物の排出をコントロールし、健康被害を低減し、更にエネルギーとして有効利用できるようになってきた[3]。環境省のデータによると、平成 25 年度には、全国の家計や事務所から排出される、いわゆる一般廃棄物の年間総処理量は約 4,237 万トンであり、その約 79.6% (3,373 万トン) が焼却処理されている（災害廃棄物を除く値を用いた）[1]。

ヨーロッパにおいても、1999 年の欧州指令（1999/31/EC）以後、廃棄物の埋立処理を抑え、焼却処理施設の計画・建設が進められている。欧州委員会によると、EU 27 カ国では、2000 年から 2014 年の間、一人当たりの廃棄物埋立処理量が 288 kg から 131 kg に減少したにも係わらず、一人当たりの焼却処理量が 80 kg から 128 kg に増加していたことが報告されている[4]。

アジアでは近年、中国を中心として、経済の発展に伴い廃棄物量が増加していくことにより、廃棄物の焼却処理が強力に推進されている。

このように、有効な廃棄物の処理方法として、焼却処理は極めて重要な技術であり、今後もその必要性は変わらないと考えられる。

1-2 廃棄物の焼却処理に伴う環境問題

焼却を通して、廃棄物に含まれる有機物の無害化ができるが、焼却過程で副生成した新たな有害物質が生成することもあり得る[2]。例えば、多環芳香族炭化水素類（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs）やダイオキシン類（PCDD/DFs）などが挙げられる。

有機物の不完全燃焼により、PAHs が生成し、環境中へ排出されるが、これらは異性体が多く、一部には発がん性や変異原性があることが知られている[5-7]。例えば、benzo[a]pyrene (BaP) が世界保健機関（WHO）に属する国際がん研究機関（IARC）の発がん性評価でグループ 1（ヒトに対して発がん性がある）に分類されている。ヒトがこれらの PAHs および PAHs の骨格を持つ誘導体に曝露されることにより、細胞内の芳香族炭化水素受容体（AhR）を介して、発がんリスクが増加することが知られている[8]。また、塩素や臭素などのハロゲン原子を含む有機物の不完全燃焼により、PAHs のほか、ダイオキシン類が生成する。ダイオキシン類はベンゼン環の水素が塩素で置換された 2 個のベンゼン環を含む構造を持ち、その一部は強い有害性を持つことが注目され[9-11]、最も毒性が強い 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TCDD) は IARC の分類で、グループ 1 となった[12]。

近年、廃棄物のような塩素や臭素を含む有機物の焼却により、PAHs やダイオキシン類のほか、ハロゲン化 PAHs (XPAHs) が生成することが報告され、新たな環境汚染物質として注目されている[13-15]。

1-3 廃棄物焼却から生じるハロゲン化多環芳香族炭化水素類

1-3-1 XPAHs の毒性情報

XPAHs は、PAHs に塩素や臭素が置換した、最近発見された有害化学物質群である。Ohura et al.,は YCM3 cell bioassay を利用して 28 種類の XPAHs の AhR 活性を算出し、物質によっては、従来の PAHs と同等以上の AhR 感受性があることを報告している[16-17]。例えば、mono-trichlorophenanthrene (Cl_nPhe , $n=1-3$) の AhR 感受性は phenanthrene (Phe) より高く、塩素の個数が増加すると、AhR 感受性がさらに高くなる[16]。Hori et al. は、ラット肝がん細胞を用いた XPAHs の AhR 活性試験から対 TCDD の相対毒性[18]を求め、その値は WHO が 2005 年に報告した 8 種類のモノオルトポリ塩化ビフェニル (PCB) [19]と同程度であること[18]を報告した。さらに、Sakakibara et al.[20]や Kido et al.[21]により、ラットへの 7-chlorobenzo[a]anthracene (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、心臓および肺に分布していることが報告された。また、7-ClBaA が、母核となる benzo[a]anthracene (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た。また、2 環の XPAHs であるポリ塩化ナフタレン (PCNs) に関しては非常に多くの報告があり、置換塩素数が多くなるとともに、毒性が高くなることが知られている[22-23]。

1-3-2 XPAHs の残留性情報

毒性だけではなく、塩素化 PAHs (ClPAHs) は、塩素の数に応じた光安定性の増加

が確認されている。例えば fluoranthene (Flu) の半減期は 22.4 h であるのに対し、3-chlorofluoranthene (3-ClFlu) および 3,8-dichlorofluoranthene (3,8-Cl₂Flu) の半減期はそれぞれ 158 h および 198 h と報告され[24]、環境中において残留性が増加することが示唆された。

1-3-3 XPAHs の環境中の検出例

近年、3~5 環の XPAHs が環境中から検出された事例がいくつか報告されている。例えば、Ohura et al.[25]は大気中の 12 種類の ClPAHs の年平均濃度が 31.3 pg/m³であり、1-chloropyrene (1-ClPyr) は最も高濃度 (7.5 pg/m³) で検出され、その次は 6-chlorobenzo[a]pyrene (6-ClBaP, 5.6 pg/m³) であることを報告した。Ohura et al.[17]は 2005 年 9 月から 2006 年 6 月までの大気サンプルを分析し、大気中の 11 種類の臭素化 PAHs (BrPAHs) と 16 種類の ClPAHs の濃度を調査した結果、平均濃度は 23.8 pg/m³であり、ClPAHs の中では 6-ClBaP (7.17 pg/m³) が最も高濃度で、次は 1-ClPyr (3.99 pg/m³) であった。また、BrPAHs では 5,7-dibromobenzo[a]anthracene (5,7-Br₂BaA, 8.68 pg/m³) が最も高濃度で、次は 7,12-Br₂BaA (6.27 pg/m³) であることなどを報告した。

1-3-4 廃棄物焼却処理により放出された XPAHs

ダイオキシン類については、1983 年 11 月 19 日の朝日新聞に掲載された「毒性強いダイオキシン ごみ焼却場から検出 愛媛大分析結果 プラスチック生焼け時に化学反応」を皮切りに、1990 年代に大きな関心が持たれるようになった。ダイオキシン類は塩素存在下の有機物の燃焼過程で非意図的に生じたものであり、焼却炉のタイプ、焼却温度、排ガス処理方法、焼却された廃棄物の種類などの条件により、焼却炉からの生成・排出量が異なることが知られている[26-27]。現在、日本では、ダイオキシン対策特別措置法などの法律により、廃棄物焼却施設から生成したダイオキシン類の排出量が低下しており、環境リスクも低くなりつつある。

近年の研究では、環境中の XPAHs の主要発生源の一つは、ダイオキシン類と同様に、廃棄物焼却施設であることが報告されている[13-15]。廃棄物焼却施設の飛灰中の CIPAHs の毒性等量 (TEQ) は $<0.00003 - 104 \text{ ng-TEQ/g}$ であり、飛灰中の PCDD/DFs の TEQ 濃度より約 1.5 倍から 30 倍高かった[15, 28, 29]。Eklund et al. と Horii et al. は、廃棄物焼却施設の排ガスから、それぞれ $10\text{-}23,000 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$ と $0.29\text{-}5,200 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$ の XPAHs の検出例を報告した[31, 32]。しかし、廃棄物焼却施設からの XPAHs が環境中への排出経路と排出率、および排出量を低減する方法に関する報告はない。

一方、近年、臭素系難燃剤 (BFRs) が含まれる電気電子機器廃棄物 (E-waste) や家具などの焼却処理が、ダイオキシン類の新たな発生源であることが報告されている[33-36]。特に、途上国における不適切な E-waste リサイクル活動に伴う野焼きにより、PBDD/DFs および塩素・臭素混合のダイオキシン類 (PXDD/DFs) が発生することが注目されている[37-39]。このとき、同時に XPAHs もダイオキシン類のように、E-waste の野焼きにより生成し、周辺環境を汚染していると考えられる。このような E-waste 処理に伴う環境汚染についての報告は、次の 1 報があるのみである。すなわち、Ma et al. は E-waste リサイクル処理施設の周辺の植物の葉 (361 pg-TEQ/g)、表層土壌 (92.3 pg-TEQ/g) に含まれる CIPAHs の TEQ 濃度[15]が同サンプル中の PCDD/DFs の TEQ 濃度 (それぞれ 147 pg-TEQ/g および 49.3 pg-TEQ/g) [30]より 1.9-2.5 倍高いことを報告した。ただし、この報告では BrPAHs の測定は行われていない。

日本の廃棄物焼却施設は国により管理されているにもかかわらず、XPAHs が環境中へ放出されていることが明らかになっており、途上国における管理されていない E-waste の野焼きによって生成した XPAHs の局所的な高濃度汚染や周辺住民への曝露などが懸念される。しかし、これまで E-waste の野焼きによる XPAHs に関する研究例はほとんどないのが現状である。

1-4 本研究の目的

本研究では、廃棄物焼却から非意図的に生成する XPAHs による環境負荷の低減を

目的として次のような検討を行った。

まず、廃棄物焼却施設からの XPAHs が環境中への排出経路に着目して、特徴的な数ヶ所の廃棄物焼却施設において、排ガス、飛灰および焼却灰を採取し、排ガス流量、時間当たりの飛灰、焼却灰生成量および施設の稼働条件などの情報を用い、各媒体からの XPAHs の排出量を計算した。異性体ごとに、気相—固相への分配比と分配パターンを明らかにした上で、その分配状況に影響を与える要因を考察した。その結果により、廃棄物焼却による XPAHs の環境負荷を削減する方法を提案した。

さらに、XPAHs の排出量を削減する方法に着目し、実際に稼働している埼玉県内の 47 ヶ所廃棄物焼却施設について網羅的に調査し、排ガスを経由した XPAHs の排出量を下げるときの効率的な方法について考察し、提案した。

また、適切に管理されていないベトナムの E-waste リサイクル活動の周辺地域において、32 ヶ所の土壌サンプルと 8 ヶ所の河川底質サンプルを採集し、E-waste リサイクル活動による XPAHs の環境汚染実態を調査した。

なお、本研究で調査した XPAHs の物質名、略称、構造式、分子量、蒸気圧などの情報を (表 1.1) に示す。ClPAHs は 25 種類であり、BrPAHs は 10 種類であった。XPAHs のオクタノール／水分配係数 ($\log K_{ow}$) と蒸気圧は、実測のデータがないため、EPI-Suite[40]を用いて推算した値を使用した。また、蒸気圧は 25℃の時の推算値である。

表 1.1 XPAHs の構造と物性値

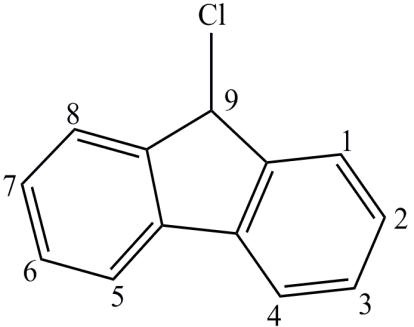
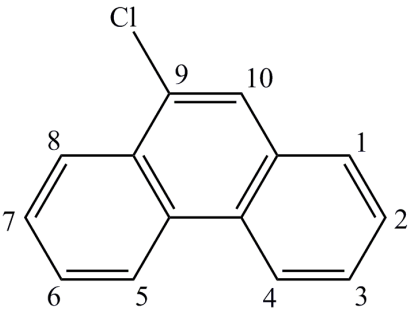
 <p style="text-align: center;">C₁₃H₉Cl</p>	<p>化合物名：9-chlorofluorene</p> <p>略称：9-ClFle</p> <p>CAS 番号：6630-65-5</p> <p>分子量：200.67</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：3.91</p> <p>蒸気圧 (Pa)：2.57×10⁻²</p>
 <p style="text-align: center;">C₁₄H₉Cl</p>	<p>化合物名：9-chlorophenanthrene</p> <p>略称：9-ClPhe</p> <p>CAS 番号：947-72-8</p> <p>分子量：212.68</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：4.99</p> <p>蒸気圧 (Pa)：3.42×10⁻³</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

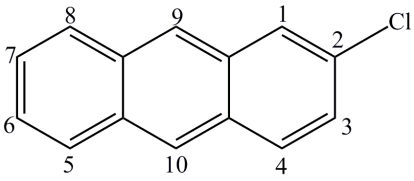
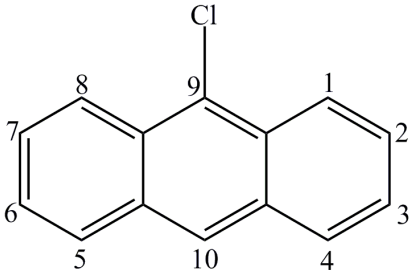
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_9Cl$</p>	<p>化合物名：2-chloroanthracene</p> <p>略称：2-ClAnt</p> <p>CAS 番号：17135-78-3</p> <p>分子量：212.68</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：4.99</p> <p>蒸気圧 (Pa)：3.42×10^{-3}</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_9Cl$</p>	<p>化合物名：9-chloroanthracene</p> <p>略称：9-ClAnt</p> <p>CAS 番号：716-53-0</p> <p>分子量：212.68</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：4.99</p> <p>蒸気圧 (Pa)：3.42×10^{-3}</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

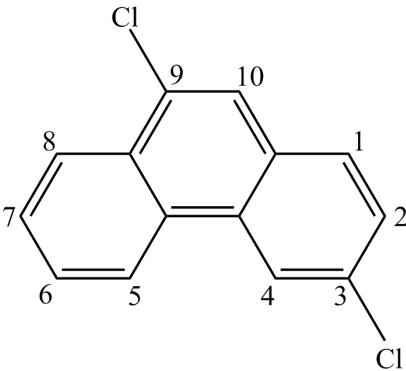
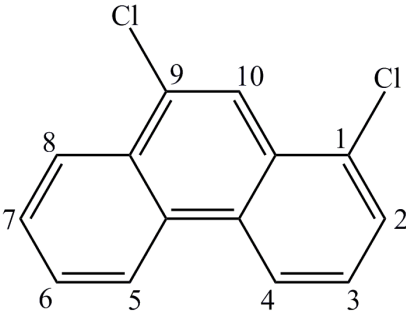
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：3,9-dichlorophenanthrene</p> <p>略称：3,9-Cl₂Phe</p> <p>CAS 番号：7473-66-7</p> <p>分子量：247.13</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.63</p> <p>蒸気圧 (Pa)：8.27×10⁻⁴</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：1,9-dichlorophenanthrene</p> <p>略称：1,9-Cl₂Phe</p> <p>CAS 番号：1006693-48-6</p> <p>分子量：247.13</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.63</p> <p>蒸気圧 (Pa)：8.27×10⁻⁴</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

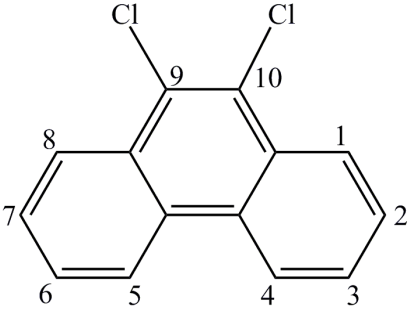
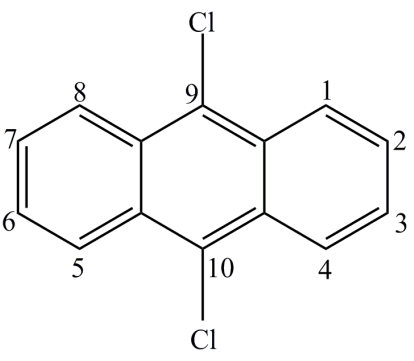
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：9,10-dichlorophenanthrene</p> <p>略称：9,10-Cl₂Phe</p> <p>CAS 番号：17219-94-2</p> <p>分子量：247.13</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.63</p> <p>蒸気圧 (Pa)：8.27×10⁻⁴</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：9,10-dichloroanthracene</p> <p>略称：9,10-Cl₂Ant</p> <p>CAS 番号：605-48-1</p> <p>分子量：247.13</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.63</p> <p>蒸気圧 (Pa)：8.27×10⁻⁴</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

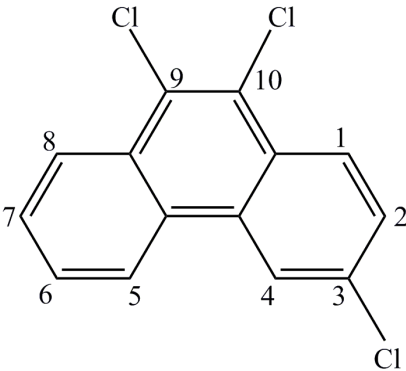
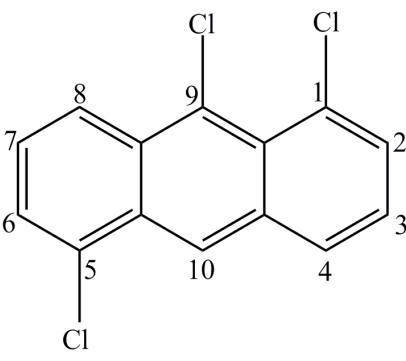
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_7Cl_3$</p>	<p>化合物名：3,9,10-trichlorophenanthrene</p> <p>略称：3,9,10-Cl₃Phe</p> <p>CAS 番号：800409-57-8</p> <p>分子量：281.57</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.28</p> <p>蒸気圧 (Pa)：2.10×10⁻⁴</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_7Cl_3$</p>	<p>化合物名：1,5,9-trichloroanthracene</p> <p>略称：1,5,9-Cl₃Ant</p> <p>CAS 番号：82843-46-7</p> <p>分子量：281.57</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.28</p> <p>蒸気圧 (Pa)：2.10×10⁻⁴</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

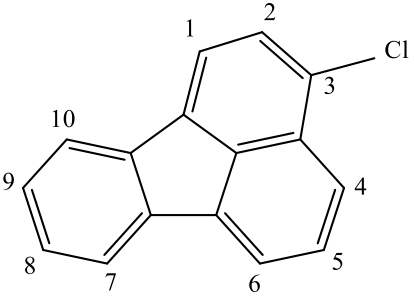
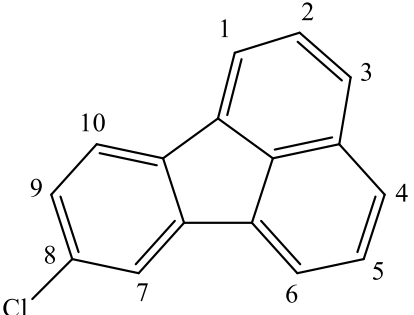
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_9Cl$</p>	<p>化合物名：3-chlorofluoranthene</p> <p>略称：3-ClFlu</p> <p>CAS 番号：25911-51-7</p> <p>分子量：236.70</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.58</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.49×10^{-4}</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_9Cl$</p>	<p>化合物名：8-chlorofluoranthene</p> <p>略称：8-ClFlu</p> <p>CAS 番号：145730-31-0</p> <p>分子量：236.70</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.58</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.49×10^{-4}</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

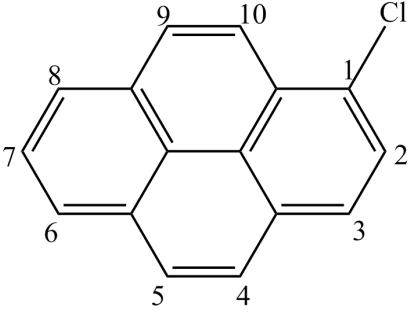
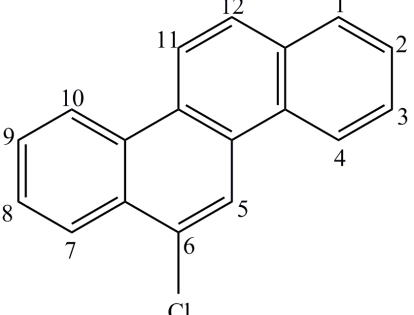
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_9Cl$</p>	<p>化合物名：1-chloropyrene</p> <p>略称：1-ClPyr</p> <p>CAS 番号：34244-14-9</p> <p>分子量：236.70</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.58</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.49×10^{-4}</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{18}H_{11}Cl$</p>	<p>化合物名：6-chlorochrysene</p> <p>略称：6-ClChr</p> <p>CAS 番号：95791-46-1</p> <p>分子量：262.74</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.17</p> <p>蒸気圧 (Pa)：2.14×10^{-5}</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

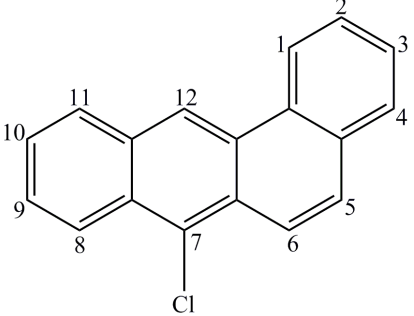
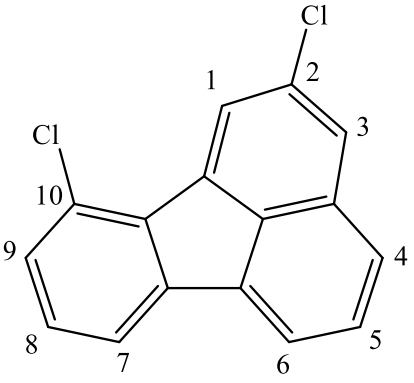
 <p style="text-align: center;">$C_{18}H_{11}Cl$</p>	<p>化合物名：7-chlorobenzo[a]anthracene</p> <p>略称：7-ClBaA</p> <p>CAS 番号：20268-52-4</p> <p>分子量：262.74</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.17</p> <p>蒸気圧 (Pa)：2.14×10^{-5}</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：2,10-dichlorofluoranthene</p> <p>略称：2,10-Cl₂Flu</p> <p>CAS 番号：800409-58-9</p> <p>分子量：271.15</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.22</p> <p>蒸気圧 (Pa)：3.23×10^{-5}</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

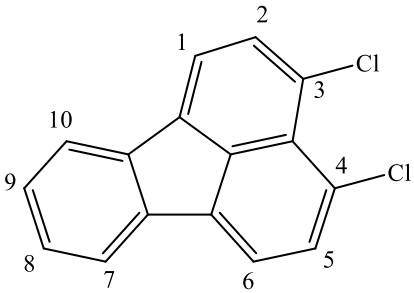
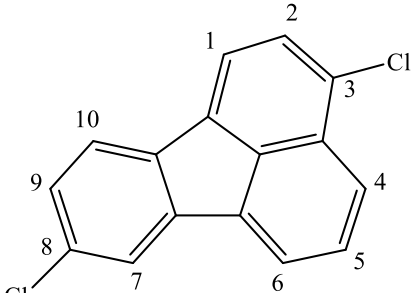
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：3,4-dichlorofluoranthene</p> <p>略称：3,4-Cl₂Flu</p> <p>CAS 番号：108079-33-0</p> <p>分子量：271.15</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.22</p> <p>蒸気圧 (Pa)：3.23×10⁻⁵</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：3,8-dichlorofluoranthene</p> <p>略称：3,8-Cl₂Flu</p> <p>CAS 番号：25911-52-8</p> <p>分子量：271.15</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.22</p> <p>蒸気圧 (Pa)：3.23×10⁻⁵</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

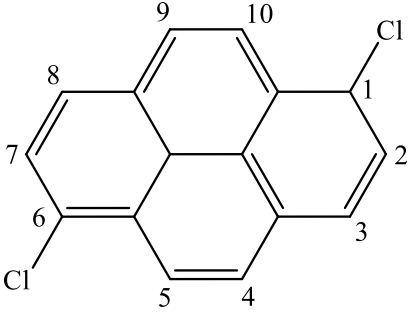
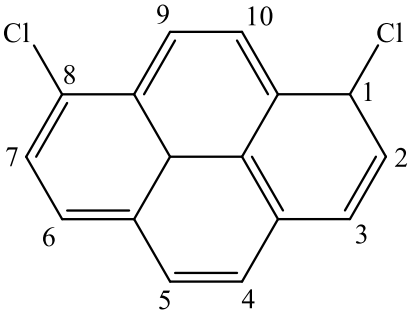
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：1,6-dichloropyrene</p> <p>略称：1,6-Cl₂Pyr</p> <p>CAS 番号：89315-21-9</p> <p>分子量：271.15</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.22</p> <p>蒸気圧 (Pa)：3.23×10⁻⁵</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_8Cl_2$</p>	<p>化合物名：1,8-dichloropyrene</p> <p>略称：1,8-Cl₂Pyr</p> <p>CAS 番号：89315-22-0</p> <p>分子量：271.15</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.22</p> <p>蒸気圧 (Pa)：3.23×10⁻⁵</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

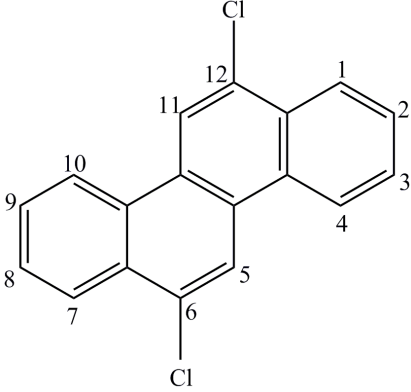
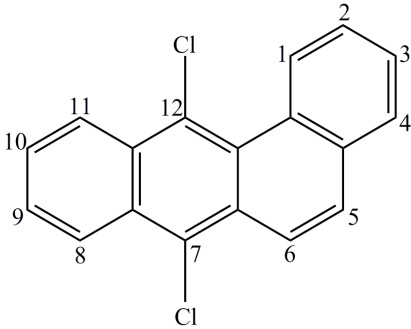
 <p style="text-align: center;">$C_{18}H_{10}Cl_2$</p>	<p>化合物名：6,12-dichlorochrysene</p> <p>略称：6,12-Cl₂Chr</p> <p>CAS 番号：144757-71-1</p> <p>分子量：297.19</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.81</p> <p>蒸気圧 (Pa)：5.26×10⁻⁶</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{18}H_{10}Cl_2$</p>	<p>化合物名：7,12-dichlorobenz[<i>a</i>]anthracene</p> <p>略称：7,12-Cl₂BaA</p> <p>CAS 番号：63021-10-3</p> <p>分子量：297.19</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.81</p> <p>蒸気圧 (Pa)：5.26×10⁻⁶</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

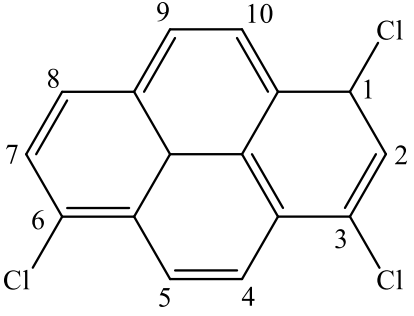
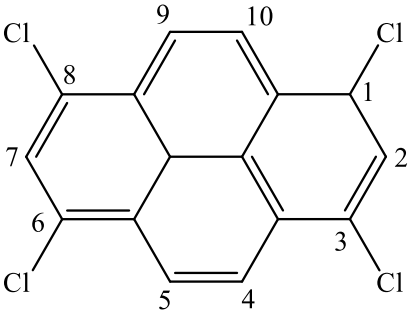
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_7Cl_3$</p>	<p>化合物名：1,3,6-trichloropyrene</p> <p>略称：1,3,6-Cl₃Pyr</p> <p>CAS 番号：33070-25-6</p> <p>分子量：305.59</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.87</p> <p>蒸気圧 (Pa)：8.33×10⁻⁶</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_6Cl_4$</p>	<p>化合物名：1,3,6,8-tetrachloropyrene</p> <p>略称：Cl₄Pyr</p> <p>CAS 番号：81-29-8</p> <p>分子量：340.04</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：7.51</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.83×10⁻⁶</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

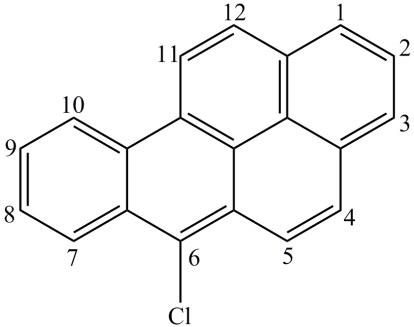
 <p style="text-align: center;">$C_{20}H_{11}Cl$</p>	<p>化合物名：6-chlorobenzo[<i>a</i>]pyrene</p> <p>略称：6-ClBaP</p> <p>CAS 番号：21248-01-1</p> <p>分子量：286.76</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.75</p> <p>蒸気圧 (Pa)：7.92×10^{-7}</p>
--	--

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

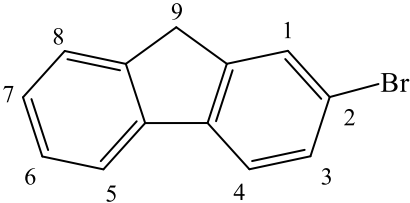
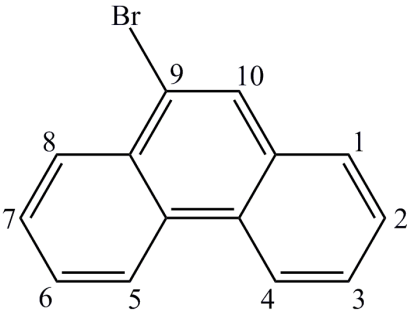
 <p style="text-align: center;">$C_{13}H_9Br$</p>	<p>化合物名：2-bromofluorene</p> <p>略称：2-BrFle</p> <p>CAS 番号：1133-80-8</p> <p>分子量：245.12</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：4.91</p> <p>蒸気圧 (Pa)：7.20×10^{-3}</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_9Br$</p>	<p>化合物名：9-bromophenanthrene</p> <p>略称：9-BrPhe</p> <p>CAS 番号：573-17-1</p> <p>分子量：257.13</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.24</p> <p>蒸気圧 (Pa)：4.59×10^{-3}</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

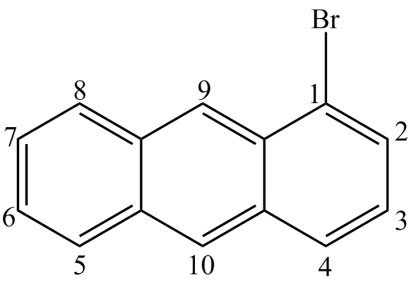
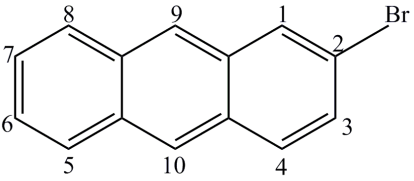
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_9Br$</p>	<p>化合物名：1-bromoanthracene</p> <p>略称：1-BrAnt</p> <p>CAS 番号：7397-92-4</p> <p>分子量：257.13</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.24</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.41×10^{-3}</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_9Br$</p>	<p>化合物名：2-bromoanthracene</p> <p>略称：2-BrAnt</p> <p>CAS 番号：7321-27-9</p> <p>分子量：257.13</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.24</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.41×10^{-3}</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

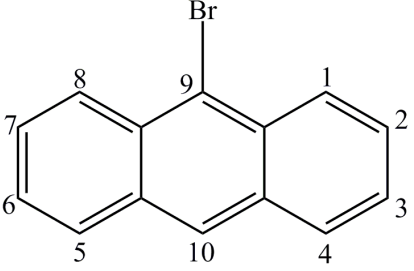
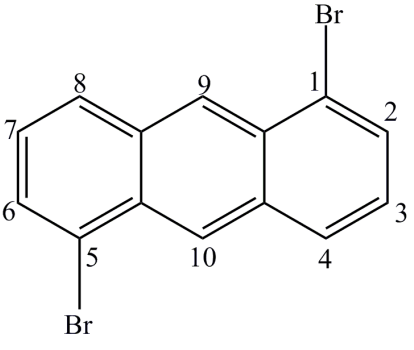
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_9Br$</p>	<p>化合物名：9-bromoanthracene</p> <p>略称：9-BrAnt</p> <p>CAS 番号：1564-64-3</p> <p>分子量：257.13</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.24</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.41×10^{-3}</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_8Br_2$</p>	<p>化合物名：1,5-dibromoanthracene</p> <p>略称：1,5-Br₂Ant</p> <p>CAS 番号：3278-82-8</p> <p>分子量：336.03</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.13</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.32×10^{-4}</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

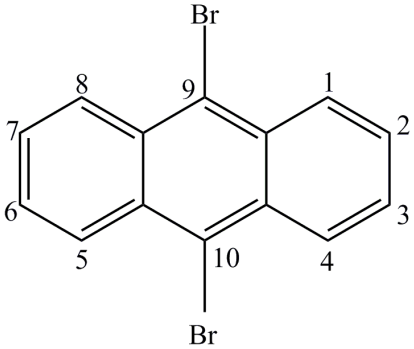
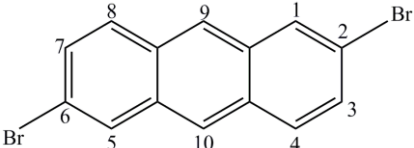
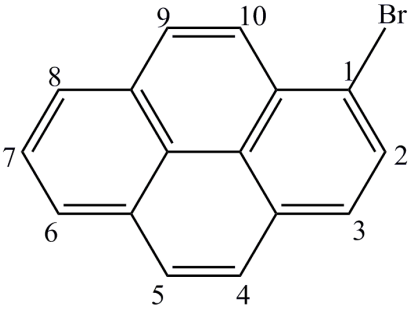
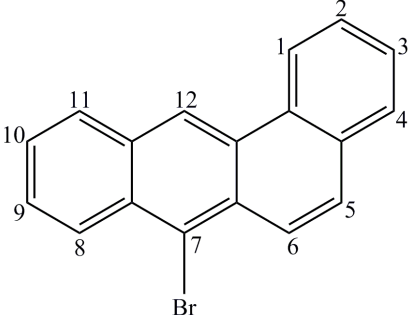
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_8Br_2$</p>	<p>化合物名：9,10-dibromoanthracene</p> <p>略称：9,10-Br₂Ant</p> <p>CAS 番号：523-27-3</p> <p>分子量：336.03</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.13</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.38×10⁻⁵</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{14}H_8Br_2$</p>	<p>化合物名：2,6-dibromoanthracene</p> <p>略称：2,6-Br₂Ant</p> <p>CAS 番号：186517-01-1</p> <p>分子量：336.03</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.13</p> <p>蒸気圧 (Pa)：1.32×10⁻⁴</p>

表 1.1 XPAHs の構造と物性値（続き）

 <p style="text-align: center;">$C_{16}H_9Br$</p>	<p>化合物名：1-bromopyrene</p> <p>略称：1-BrPyr</p> <p>CAS 番号：1714-29-0</p> <p>分子量：281.15</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：5.82</p> <p>蒸気圧 (Pa)：5.50×10^{-5}</p>
 <p style="text-align: center;">$C_{18}H_{11}Br$</p>	<p>化合物名：7-bromobenz[a]anthracene</p> <p>略称：7-BrBaA</p> <p>CAS 番号：32795-84-9</p> <p>分子量：307.19</p> <p>オクタノール／水分配係数 (Log K_{ow})：6.41</p> <p>蒸気圧 (Pa)：7.78×10^{-6}</p>

第二章 廃棄物焼却施設での XPAHs の生成量と排出量に及ぼす影響要因

2-1 はじめに

廃棄物には塩素や臭素化合物が含まれており、この燃焼により XPAHs が生成することが報告されている。しかし、これまでは飛灰や焼却灰に関する報告しかなく、煙突排ガスから環境中に放出される XPAHs の量はわかっていない。XPAHs の環境負荷の低減をはかるためには、このように環境中に放出される排ガス中の XPAHs を含めた生成量と排出量を検討する必要があると考え、以下の検討を行った。

本章では、廃棄物焼却施設からの XPAHs の生成・排出挙動を把握するため、3 ヶ所の一般廃棄物焼却施設（MSWI）および 4 ヶ所の産業廃棄物焼却施設（IWI）で採取した煙突排ガス（stack gas）、飛灰（fly ash）および焼却灰（bottom ash）を用い、廃棄物焼却施設からの XPAHs の生成・排出物の濃度や濃度組成を調査した。

各施設の XPAHs 生成濃度を比較することで、バッチ式固定燃焼炉、連続式の流動床あるいはストーカ焼却炉からの、XPAHs の生成量の違いを検討した。

排ガス中および飛灰、焼却灰中の XPAHs の濃度組成を解析することにより、XPAHs の生成・排出機構を考察した。

さらに、IWI の 3 施設の排ガス、飛灰および焼却灰中の XPAHs 濃度とその施設の稼働、および排出情報を用い、XPAHs の気相—固相分配比を計算し、その結果により、廃棄物焼却施設から環境中への XPAHs の排出量を削減する方法を検討した。

2-2 分析対象物質

本章では、24 種類の ClPAHs、9 種類の BrPAHs を分析対象物質とした。対象とした ClPAHs は、9-ClFlu, 9-ClPhe, 2-ClAnt, 9-ClAnt, 3,9-Cl₂Phe, 1,9-Cl₂Phe, 9,10-Cl₂Ant, 9,10-Cl₂Phe, 3-ClFlu, 8-ClFlu, 1-ClPyr, 3,9,10-Cl₃Phe, 1,5,9-Cl₃Ant, 3,8-Cl₂Flu, 1,6-Cl₂Pyr, 1,8-Cl₂Pyr, 3,4-Cl₂Flu, 6-ClChr, 7-ClBaA, 1,3,6-Cl₃Pyr, 6,12-Cl₂Chr, 7,12-Cl₂BaA,

1,3,6,8-Cl₄Pyr および 6-ClBaP であり、BrPAHs は、9-BrPhe, 1-BrAnt, 2-BrAnt, 9-BrAnt, 1,5-Br₂Ant, 9,10-Br₂Ant, 2,6-Br₂Ant, 1-BrPyr および 7-BrBaA とした。

2-3 分析試料の情報

廃棄物焼却施設としては、都市ゴミを焼却処理する 3 ヶ所の施設 (municipal solid waste incinerators, MSWI)、およびプラスチック、木材、繊維、汚泥、廃油、紙くずおよび塗料などの産業廃棄物を焼却処理する 4 ヶ所の施設 (industrial waste incinerators, IWI) を対象とした。各施設の焼却炉種類および焼却能力などを表 2.1 に示す。サンプルは、7 施設において 2012 年に採取した煙突排ガス、飛灰および焼却灰試料の抽出保存液 (トルエン溶液) を用いた。対象施設は、排ガス、飛灰および焼却灰の試料がすべて揃っている (合計 21 サンプル) 7 ヶ所を選択した。排ガス、飛灰および焼却灰の試料の採取および抽出は、排ガス中の PCDDs/DFs と Co-PCBs の測定方法 (JIS K 0311) に準拠して行った。

本章で調査対象とした 7 ヶ所の廃棄物焼却施設には、ストーカ焼却炉 (図 2.1)、流動床焼却炉 (図 2.2) および固定床焼却炉 (図 2.3) が使用されている。ストーカ焼却炉は、廃棄物をストーカの上で転がして乾燥・加熱し、攪拌・移動しながら燃やす仕組みの焼却炉であり、24 時間連続稼働し、炉の処理状況に応じて次の廃棄物が投入され続ける。流動床焼却炉は、流動化させた高温の砂の中で破碎した廃棄物を燃やす仕組みの焼却炉であり、ストーカ焼却炉と同様に、連続して稼働する。固定床焼却炉は、廃棄物を固定した火格子の上で燃やす仕組みの焼却炉である。調査した 3 ヶ所の固定床焼却炉の稼働方式は、ストーカおよび流動床焼却炉と異なり、炉内へ間欠的に廃棄物を投入するが、これをバッチ式という。調査した全 7 ヶ所の施設のうち、3 ヶ所の MSWI は、いずれも時間当たりの処理量が 1000 kg/h 以上の中規模のストーカ式焼却炉を用いて、連続的に廃棄物を炉内に導入する施設である。IWI 1 と IWI 4 は、それぞれ連続式の流動床焼却炉とバッチ式の固定床焼却炉であり、いずれも 1000 kg/h 以上の焼却能力がある。IWI 2 と IWI 3 は、時間当たりの処理量が 1000 kg/h 以下の小規模のバッチ式の固定床焼却炉である。

一般的に、焼却炉内において廃棄物の焼却により生成した粒子状とガス状の物質は、煙突から排出される前に、バグフィルターによりろ過される。バグフィルターに捕集された粒子状の物質を飛灰と定義し、バグフィルターに捕集されずに、煙突から排出されたガスを排ガスと定義する。燃え残った灰を焼却灰と定義し、この焼却灰は焼却炉の外へ搬出される。施設により、炉内に消石灰を噴霧して塩化水素（HCl）などの酸性ガスを中和し、また、活性炭を噴霧してその他の有害物質を吸着除去した後、バグフィルターでこれらの消石灰や活性炭を飛灰として捕集する排ガス処理方法を行っている場合がある。本章において、施設 MSWI 1-3 と IWI 1-2 は消石灰および活性炭噴霧とバグフィルターを併用して排ガスを処理し、IWI 3 は消石灰および活性炭噴霧をせずに、バグフィルターのみで排ガス処理を行っている。IWI 4 の排ガス処理方法に関する情報は得られなかった。

表 2.1 特徴的な 7 ヶ所の廃棄物焼却施設の焼却炉種類、時間当たりの処理量、排ガス処理方法などの情報

	廃棄物の種類	焼却炉の種類	稼働方式	時間当たり の処理量 (kg/h)	排ガス処理方法	排ガスの 流量 (m ³ /h)	飛灰の 生成速度 (kg/h)	焼却灰の 生成速度 (kg/h)	週間 稼働時間数 (h/week)
MSWI 1	都市ゴミ	ストーカ	連続式	1875	バグフィルター 活性炭 消石灰	- ^a	-	-	-
MSWI 2	都市ゴミ	ストーカ	連続式	2292	バグフィルター 活性炭 消石灰	-	-	-	-
MSWI 3	都市ゴミ	ストーカ	連続式	3750	バグフィルター 活性炭 消石灰	-	-	-	-
IWI 1	廃塗料 廃油	流動床	連続式	2000	バグフィルター 活性炭 消石灰	11,600	53	176	42.5
IWI 2	プラスチック 木屑 繊維	固定床	バッチ式	200	バグフィルター 活性炭 消石灰	5780	6	34	48
IWI 3	汚泥 廃油 木屑 紙屑	固定床	バッチ式	546	バグフィルター	9670	0.524	16.4	40
IWI 4	木屑 繊維	固定床	バッチ式	2000	-	-	-	-	-

^a 情報なし

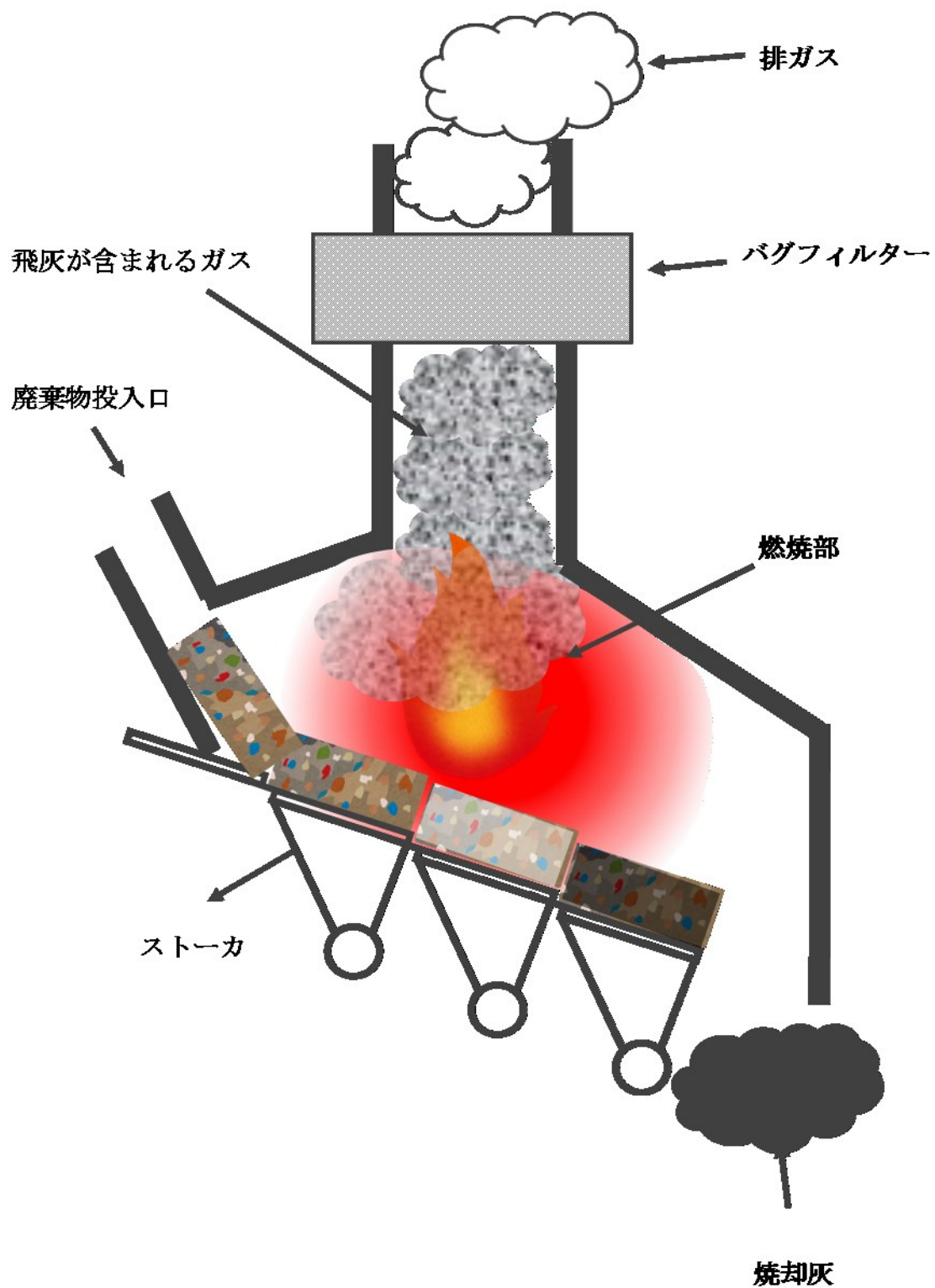


図 2.1 ストーカ焼却炉イメージ

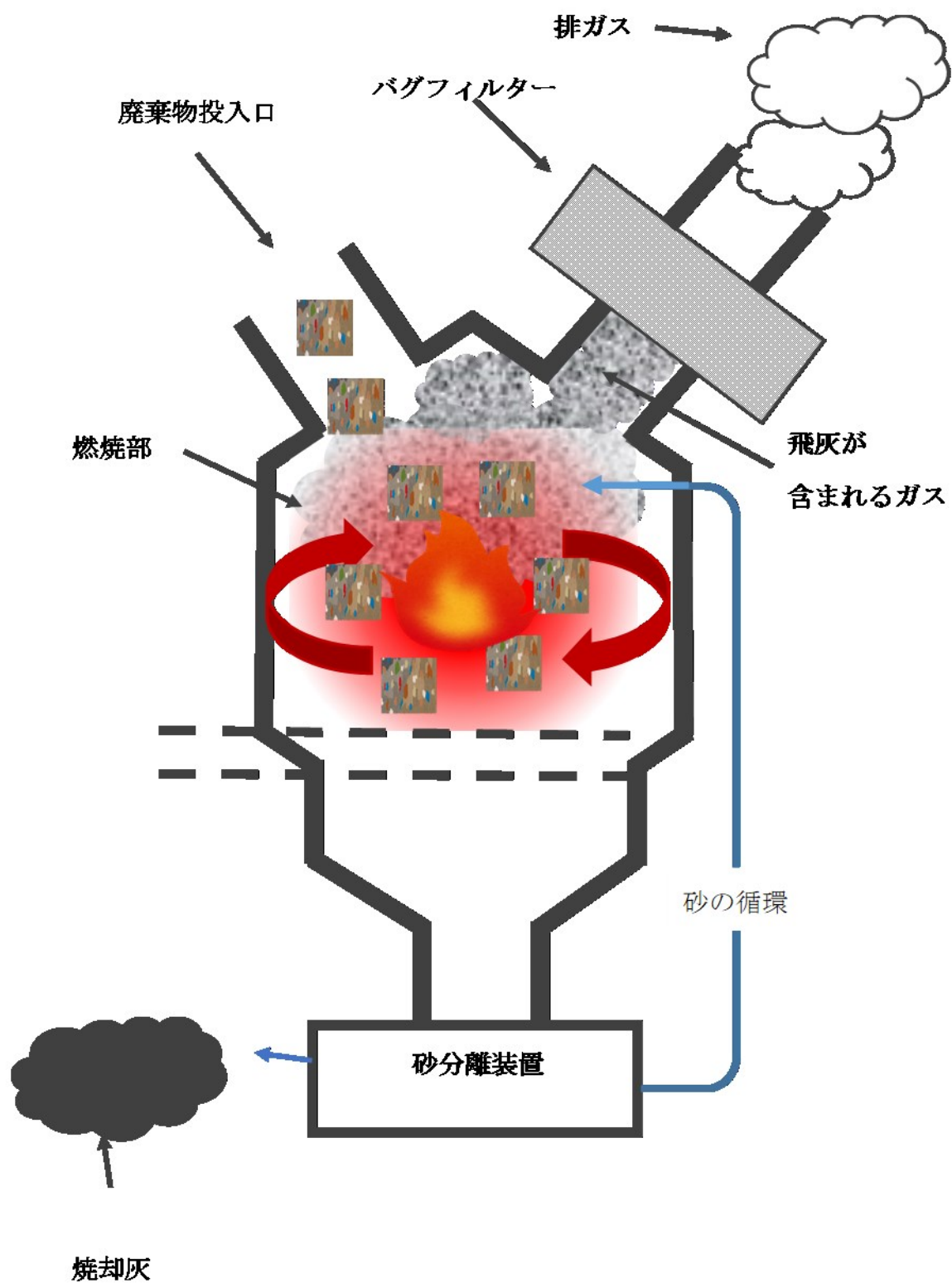


図 2.2 流動床焼却炉イメージ

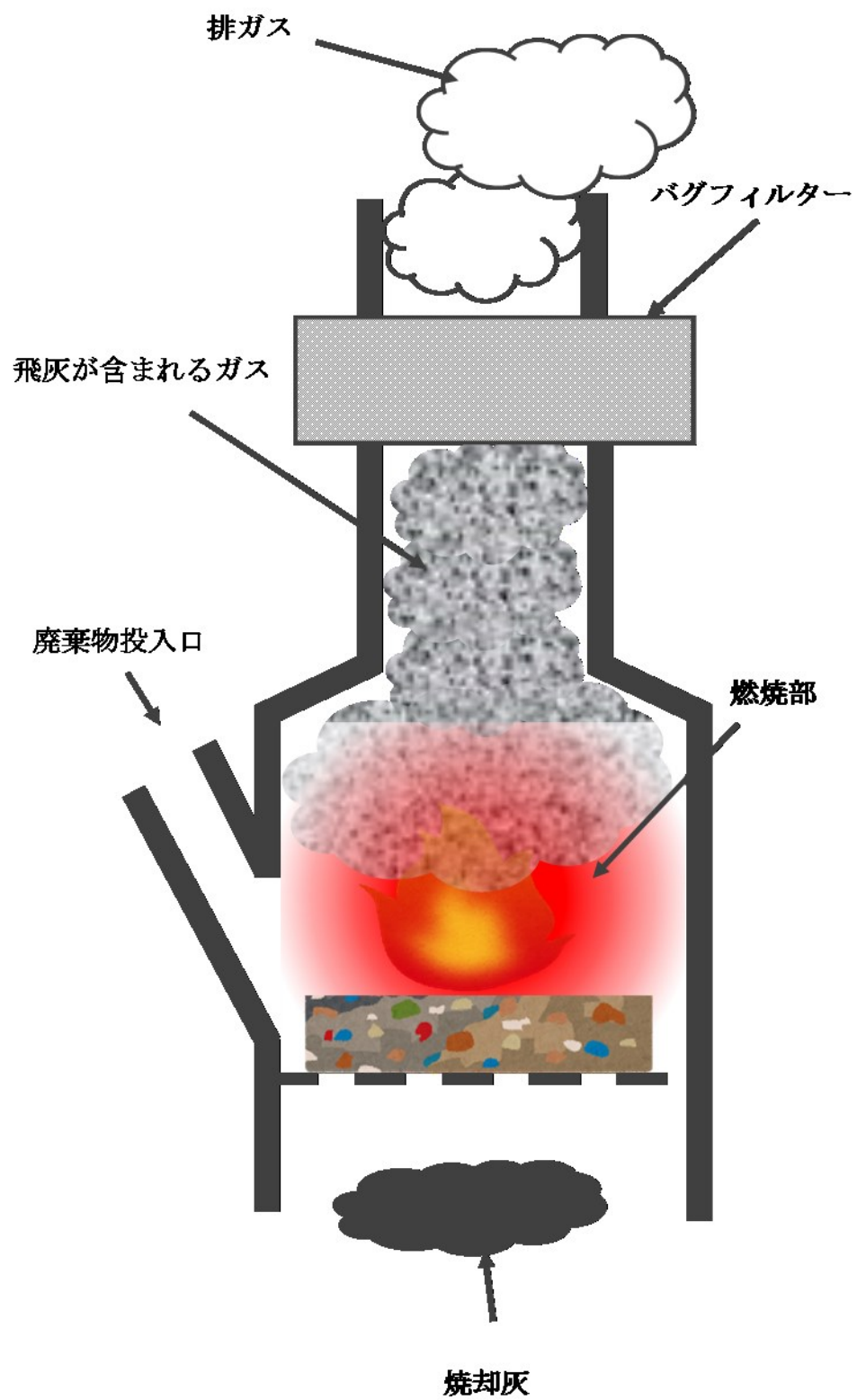


図 2.3 固定床焼却炉イメージ

2-4 試薬と溶媒

XPAHs の標準試料は、2-ClAnt、9-ClAnt、1,5,9-Cl₃Ant および 9,10-Br₂Ant は Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) から購入したものであり、1-BrAnt、2-BrAnt、9-BrAnt、1,5-Br₂Ant、2,6-Br₂Ant、9-BrPhe および 7-BrBaA は東京化成工業株式会社（東京、日本）から購入した。また、9-ClPhe は Acros Organics (Geel, Belgium) から購入したものである。その他の XPAHs は本研究の共同研究者により合成されたものを使用した[13, 18, 25]。クリーンアップスパイクとした phenanthrene-¹³C₆、fluoranthene-¹³C₆、chrysene-¹³C₆、benzo[*a*]pyrene-¹³C₄、1-chloropyrene-¹³C₆ および 7-chlorobenz[*a*]anthracene-¹³C₆ は、Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA) から購入したものであり、シリンジスパイクとした fluoranthene-*d*₁₀、Chrysene-*d*₁₂ および benzo[*a*]pyrene-*d*₁₂ は AccuStandard (New Haven, CT) から購入した。なお、各標準試薬の純度は 95% 以上であった。

分析対象化合物の抽出およびクリーンアップ溶媒は、和光純薬工業株式会社製の残留農薬試験用のトルエン、ノナン、ジクロロメタンおよびヘキサンを使用した。また、硫黄除去の目的で粒状還元銅（5 g, 和光純薬, ダイオキシソ類分析用）を使用した。試料の精製には、スペルコ社製の Supelclean LC-Si, 2 g カートリッジ式シリカゲルと同社製 Carboxen1016、200 mg 活性炭を連結したカラムを用いた。

2-5 分析装置

対象化合物の同定・定量には、HRGC-HRMS (JMS800-D, JEOL 社製) を用いた。カラムには 60 m の DB-5ms 分離カラムを用い、カラムオープン温度条件は、はじめ 80 °C で 1 分間保持し、次に、20 °C/min で 170 °C まで昇温、さらに 4 °C/min で 260 °C まで昇温、その後 1 °C/min で 270 °C まで昇温、最後に 8 °C/min で 320 °C まで昇温し、10 分間保持した。装置分析条件の詳細を表 2.2 に、対象化合物のモニターイオンを表 2.3 に示す。参考のため、標準試料の分析から得られた XPAHs のマスクロマトグラムを本章最後の添付資料 2.3 (図 2.10) に示す。

表 2.2 分析装置および分析条件

パラメーター	分析条件
装置	日本電子 JMS-800D
GC カラム	DB-5ms (J&W Scientific) , 長さ : 60 m, 内径 : 0.25 mm, フィルム厚さ : 0.25 μ m
GC オーブン温度	80°C (1 min) —20°C/min—170°C—4°C/min—260°C—1°C/min— 270°C—8°C/min—320°C (10 min)
インジェクター	スプリットレス, 280°C
イオン化式	EI+
イオン源温度	280°C
イオントランスファーライン温度	280°C
イオン化エネルギー	38 eV
トラップ電流	500 μ A
加速電圧	10 kV
分解能	>10000

表 2.3 高分解能 GC/MS 分析における XPAHs のモニタリングイオンとその強度比率

	モニタリングイオン	
	M	M+2
<i>ClPAHs</i>		
ClFlu	200.0393(100)	202.0366(32.9)
ClPhe/Ant	212.0393(100)	214.0367(33.1)
Cl ₂ Phe/Ant	246.0003(100)	247.9975(65.1)
Cl ₃ Phe/Ant	279.9613(100)	281.9585(97.1)
ClFlu/Pyr	236.0393(100)	238.0368(33.5)
Cl ₂ Flu/Pyr	270.0003(100)	271.9976(65.4)
Cl ₃ Flu/Pyr	303.9613(100)	305.9585(97.4)
Cl ₄ Flu/Pyr	337.9224(77.3)	339.9195(100)
ClChr/BaA	262.0549(100)	264.0525(33.9)
Cl ₂ Chr/BaA	296.0160(100)	298.0133(65.9)
ClBaP	286.0549(100)	288.0526(34.3)
<i>BrPAHs</i>		
BrPhe/Ant	255.9888(100)	257.9868(98.4)
Br ₂ Phe/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)

2-6 分析方法

使用した排ガス、飛灰および焼却灰の試料は、2012年に埼玉県環境科学国際センターにより採取され、試料の採取および抽出は、排ガス中のダイオキシン類の測定方法（JIS K 0311:2005）に準拠して行われた。具体的には、排ガス中の粒子状物質を円筒ろ紙で捕集した後に、ガス状物質を水、ジエチレングリコールおよび樹脂吸着剤で捕集した。排ガス試料の採取は、等速吸引により4時間行った。排ガスを捕集した吸収液は、ジクロロメタンを用いた液-液振とう抽出を行い、円筒ろ紙および吸着剤はジクロロメタン/ヘキサンの混合液（体積比=3:1）を用いたソックスレー抽出を18時間行った。吸収液、円筒ろ紙および吸着剤の抽出液を混合し、排ガスの抽出液とした。次に、飛灰および焼却灰を無水硫酸ナトリウムで脱水・均質化してから、円筒ろ紙および吸着剤と同様に、ジクロロメタン/ヘキサンの混合液（体積比=3:1）を用いたソックスレー抽出を18時間行った。

試料中のXPAHsの定量は、 ^{13}C ラベル化および重水素ラベル化したPAHsまたはXPAHs（Phe, Flu, Chr, BaP, 1-ClPyr および 7-ClBaA）を用いる内標準法により行った。上記の抽出液にクリーンアップスパイクとして各2.5 ngの ^{13}C ラベル化した内部標準物質を添加し、ロータリーエバポレーターを用いて溶液を濃縮し、溶媒をノナンに置換した。試料の精製には、5 gの粒状還元銅をシリカゲル上に詰めたカートリッジを使用した。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/ヘキサンで洗浄済のシリカゲルカラムを上部に接続した。ノナ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、活性炭カラムに120 mLのトルエンでバックフラッシュをかけて目的物質を溶出した。溶出液はロータリーエバポレーターおよび窒素パージで濃縮し、2.5 ngのchrysene- d_{12} とbenzo[a]pyrene- d_{12} またはfluoranthene- d_{10} をシリンジスパイクとして添加し、最終液量を100 μL とした。分析前処理手順を図2.4に示す。

分析対象物質の同定は、ピークがサンプルと標準液において同じ保持時間で検出され、シグナル/ノイズ比（S/N）>3、かつ定量イオン/参照イオン比が理論比と比較

して 15%以内という条件で行った。

2-7 精度管理

XPAHs の検量線は 0.4-100 ng/mL (0.4、1、4、20、100 ng/mL) の範囲で作成し、良い直線性が得られた ($R^2 > 0.99$)。本分析法の添加回収試験の回収率は、 $91 \pm 11\%$ ($n = 5$) と良好であり、各サンプルに添加されたクリーンアップスパイクの回収率も 69-107%と良好であった。ブランク試料からは測定対象とした全ての XPAHs は検出されなかった。

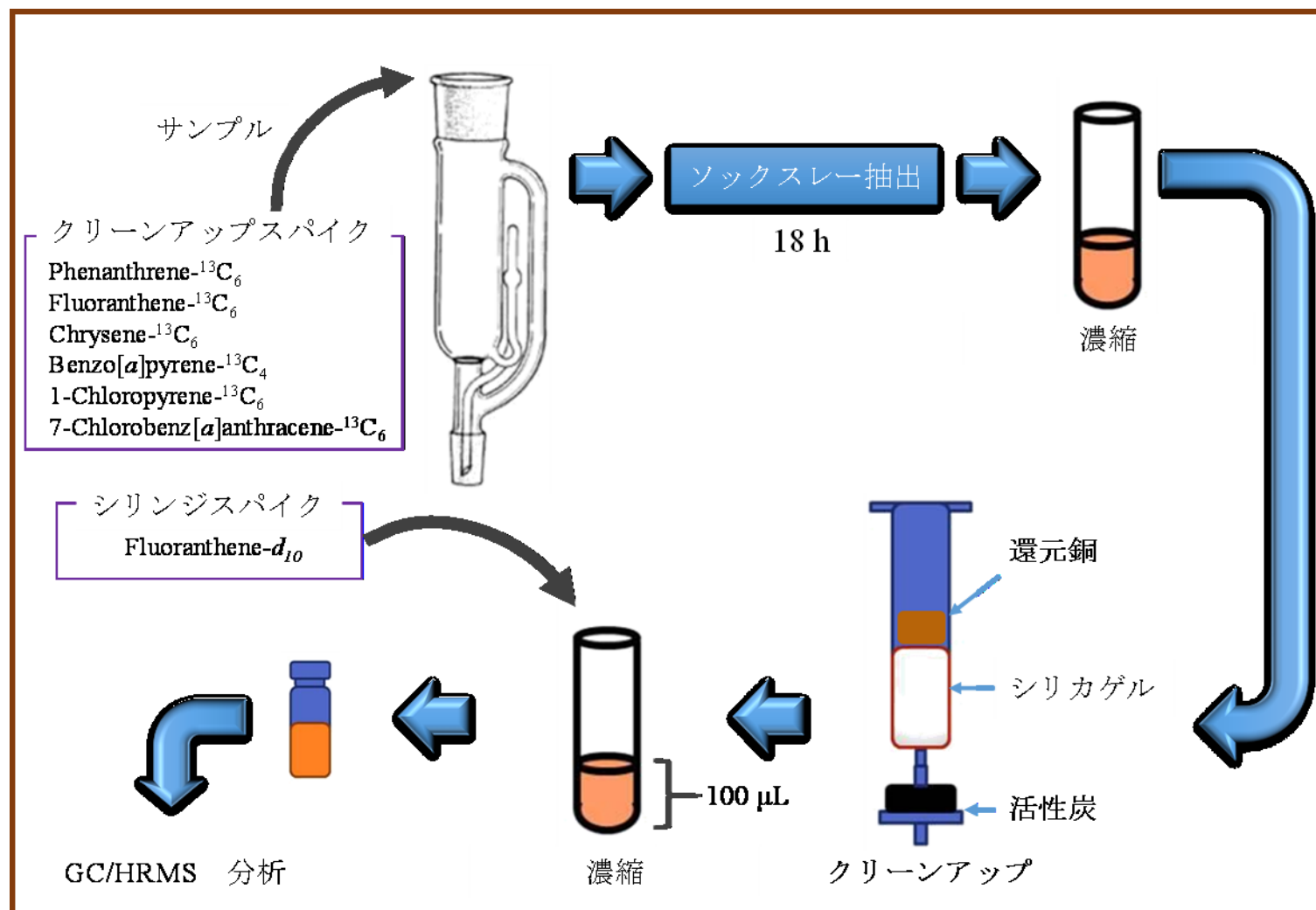


図 2.4 分析手順

2-8 XPAHs の毒性等量 (TEQ) の計算方法

Ohura et al.は、YCM3 バイオアッセイを用いて BaP を基準にした XPAHs の AhR 活性を評価し、BaP に対する相対毒性 (REP_{BaP}) を求めた[16]。YCM3 バイオアッセイのシステムでは、BaP のヒト AhR に対する活性は 2,3,7,8-TCDD の 1/60 であった[41]。そのため、XPAHs の TEQ を計算する場合、2,3,7,8-TCDD ベースに変換するために各 XPAHs の REP_{BaP} (表 2.4) を係数 (60) で割る方法が提案されている[16-17]。また、Ma et al.も XPAHs の TEQ 濃度の算出において、上記の方法を用いていることから[15]、本研究においても同様の方法を用いることとし、各 XPAHs の REP_{BaP} (21 種類) と実測した廃棄物焼却炉の排ガス、飛灰、および焼却灰中の XPAHs 濃度を用いて、2,3,7,8-TCDD に対する毒性等量を式 1 により算出した。

$$TEQ_{XPAHs} = \sum C \times REP_{BaP} / 60 \quad (\text{式 1})$$

TEQ_{XPAHs} : XPAHs の毒性等量 (ng-TEQ/m³)

C : 各異性体の排ガスまたは灰中の濃度 (ng/m³_N または ng/g)

REP_{BaP} : BaP に対する各異性体の相対毒性

表 2.4 21 種類の XPAHs の REP_{BaP}[16-17]

化合物名	REP _{BaP}	化合物名	REP _{BaP}
9-ClPhe	0.03	3,8-Cl ₂ Flu	5.7
2-ClAnt	0.1	6-ClChr	2.1
9-ClAnt	0.03	7-ClBaA	0.08
3,9-Cl ₂ Phe	0.32	6,12-Cl ₂ Chr	0.03
1,9-Cl ₂ Phe	0.12	7,12-Cl ₂ BaA	0.1
9,10-Cl ₂ Ant	0.2	6-ClBaP	0.09
9,10-Cl ₂ Phe	0.16	9-BrPhe	0.02
3-ClFlu	0.17	9-BrAnt	0.01
8-ClFlu	0.18	1-BrPyr	0.04
1-ClPyr	0.1	7-BrBaA	0.84
3,9,10-Cl ₃ Phe	0.77		

2-9 廃棄物焼却施設からの XPAHs の排出量の計算方法

排ガス、飛灰および焼却灰に含まれる XPAHs の年間生成量を算出するために、排ガスの時間当たりの流量、飛灰と焼却灰の生成速度、焼却炉の年間稼働時間などの焼却炉稼働情報を調査した。一般廃棄物焼却施設（MSWI 1、MSWI 2 および MSWI 3）と一部の産業廃棄物焼却施設（IWI 4）の排ガス流量、飛灰および焼却灰の生成速度に関する情報が得られなかったため、情報が得られた 3 施設（IWI 1、IWI 2 および IWI 3）について計算を行った。表 2.1 に示したように、IWI 1 の排ガスの流量、飛灰と焼却灰の生成速度はそれぞれ $11,600 \text{ m}^3_{\text{N dry/h}}$ 、 53 kg/h と 176 kg/h であり、この施設は週 42.5 時間稼働している。また、IWI 2 の排ガスの流量、飛灰と焼却灰の生成速度はそれぞれ $5,780 \text{ m}^3_{\text{N dry/h}}$ 、 6 kg/h と 34 kg/h であり、この施設は週 48 時間稼働している。さらに、IWI 3 排ガスの流量、飛灰と焼却灰の生成速度はそれぞれ $9,670 \text{ m}^3_{\text{N dry/h}}$ 、 0.524 kg/h と 16.4 kg/h であり、施設は週 40 時間稼働している。これらの条件で、年間 52 週間（364 日）として、XPAHs の年間生成総量および排ガス、飛灰、焼却灰を経由する排出量を算出した。すなわち、XPAHs の排出量は、排ガス流量または飛灰、焼却灰の生成速度および媒体中の XPAHs 濃度、廃棄物焼却施設の稼働日数などの条件を式 2 に代入して算出した。

$$Q = C \times F \times H \times 52 / 1,000,000,000 \quad (\text{式 2})$$

Q : 排出量 (g/year)

C : 各異性体の排ガス中濃度 (ng/m^3)

F : 排ガス流量 (m^3/h)

H : 週間稼働時間数 (h/week)

2-10 結果と考察

2-10-1 廃棄物焼却施設の排ガス、飛灰および焼却灰中の XPAHs の合計濃度

調査した 7 ヶ所の廃棄物焼却炉における排ガス、飛灰、焼却灰中の各 XPAHs 異性体の合計濃度を図 2.5 に示す。異性体ごとの濃度を本章最後の添付資料 2-1 に示す。

排ガス、飛灰および焼却灰中の XPAHs 濃度は、それぞれ 2.16-14,800 ng/m³_N、26.8-51,300 ng/g、0.224-629 ng/g であった。これらは、これまでに報告された廃棄物焼却施設の排ガス、飛灰、および焼却灰中の XPAHs 濃度（排ガス：0.29-5,200 ng/m³_N、飛灰：<0.14-7,400 ng/g、焼却灰：<0.14-69 ng/g）[14, 32]と同レベルであった。飛灰中の XPAHs 平均合計濃度（12,100 ng/g）は焼却灰中の平均合計濃度（91.1 ng/g）の約 130 倍で検出されたが、これは Horii et al.の報告[14]と同様の結果となった。

IWI 2、IWI 3、IWI 4 の排ガスおよび飛灰中の XPAHs 合計濃度は MSWI のそれらより数百から数千倍高かった（図 3.4）。排ガスの場合、XPAHs が最も高濃度であったのは IWI 4 であり、一方、飛灰と焼却灰の場合、XPAHs が最も高濃度であったのは IWI 2 であった。バッチ式の固定床焼却炉を用いている IWI 3 においても、IWI 2 と IWI 4 と同様に、排ガスと飛灰中の XPAHs 濃度が高い傾向が示された。また、排ガスと飛灰で XPAHs が最も低濃度であったのは連続式のストーカ式の炉である MSWI 3 であり、焼却灰で XPAHs 濃度が最も低かったのは連続式の流動床炉である IWI 1 であった。これらの 7 施設の場合、連続式のストーカ炉と流動床炉の排ガス、および灰中の XPAHs 濃度が低かった。一方、バッチ式固定床焼却炉は流動床式またはストーカ式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 XPAHs 濃度を上昇させたことが示唆された。

また、バッチ式の固定床焼却炉である IWI 2 と IWI 4 では、IWI 4 の時間当たりの処理量が IWI 2 より 10 倍高いが、排ガスと飛灰中の XPAHs 濃度が同レベルであった。一方、連続式のストーカ式の炉である MSWI 1、MSWI 2 および MSWI 3 では、MSWI 1、MSWI 2 および MSWI 3 の時間当たりの処理量が IWI 2 より約 10 倍以上高かったが、排ガスと飛灰中の XPAHs 濃度が IWI 2 や IWI 4 の 1/100 以下と低濃度であったこ

とから、処理量と XPAHs 濃度間の相関は低いことが示唆された。

これらの結果から、焼却炉のタイプによる XPAHs 濃度への影響が大きいことが示唆されたが、焼却炉の時間当たりの処理量による XPAHs の濃度への影響は小さいと考えられた。なお、IWI 2 において、活性炭を噴霧して排ガス処理したにもかかわらず、排ガス中の XPAHs 濃度が高かった。これは、噴霧した活性炭が XPAHs を吸着しているものの、バッチ式固定床焼却炉である IWI 2 での XPAHs 生成量が IWI 1 や IWI 3 の 10 倍以上多いため、排ガス中への XPAHs の分配量が上昇し、濃度が高くなったことが考えられる。この結果については、XPAHs の生成量と環境中への排出量に関連しているため、2-10-4 で詳細に述べる。

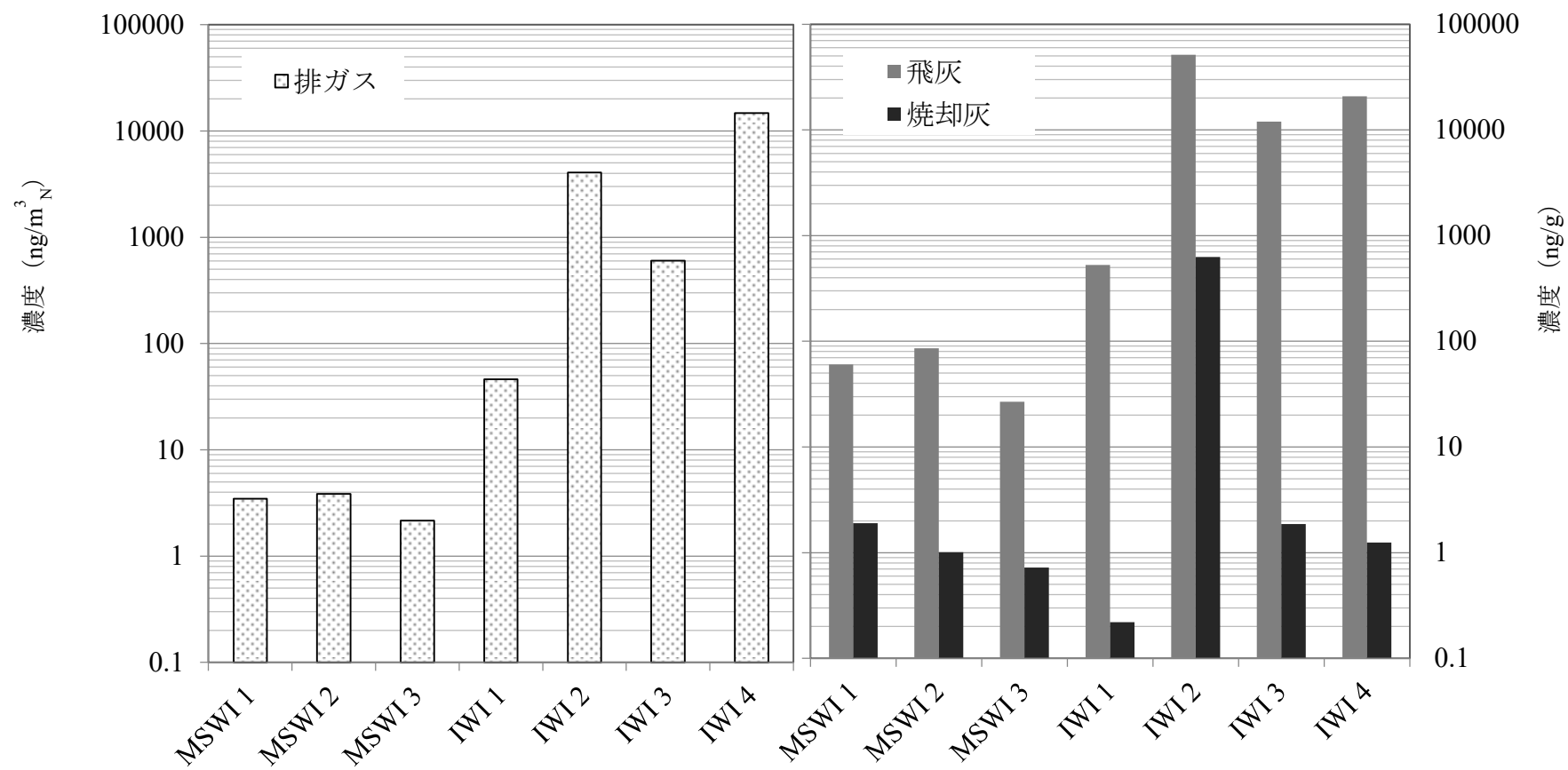


図 2.5 7ヶ所の廃棄物焼却炉における排ガス、飛灰、焼却灰中の各 XPAHs 異性体の合計濃度

2-10-2 排ガス、飛灰および焼却灰中の XPAHs の相対濃度

排ガス、飛灰および焼却灰中の XPAHs 主要異性体の組成比は施設により異なる (図 2.6) が、概して排ガスでは、9-ClPhe (3.4 – 42%)、1-ClPyr (0.76 – 39%)、9-BrPhe (2.2 – 24%) および 1-BrPyr (0.70 – 39%) の組成比が高かった。飛灰では、1-ClPyr (3.0 – 49%) および 1-BrPyr (4.4 – 20%) の組成比が高かった。焼却灰では、9-ClPhe (1.9 – 29%)、1-ClPyr (10 – 30%) および 6-ClBaP (1.7 – 38%) の組成比が高かった。1-ClPyr は大気中において、粒子状とガス状で存在し、9-ClPhe は主にガス状で存在すること[42]、また、廃棄物焼却炉の飛灰において、6-ClBaP と 1-ClPyr の組成比が高かったことが報告されているが[14]、これらは本研究の結果と一致している。そこで、EPI-Suite を用いて 9-ClPhe、9-BrPhe、1-ClPyr および 1-BrPyr の蒸気圧 (25℃の場合) を推算したところ[40]、9-ClPhe (3.42×10^{-3} Pa) と 9-BrPhe (4.59×10^{-3} Pa) の蒸気圧は 1-ClPyr (1.49×10^{-4} Pa) と 1-BrPyr (5.50×10^{-5} Pa) より高く、前 2 者は排ガスに分配しやすいと考えられ、これは本研究の結果と一致した。

各焼却炉の飛灰における Cl_nPyr (n=1-4) の濃度を図 2.7 に示す。ほとんどの焼却炉の飛灰において、Cl_nPyr (n=1-4) は塩素付加数の増加とともに、濃度が減少していくパターンであったが、IWI 3 においてそのパターンが逆転した。すなわち、塩素付加数が 1 から 4 に増加するとともに Cl_nPyr の濃度も増加し、361 ng/g (ClPyr)、477 ng/g (ΣCl₂Pyr)、486 ng/g (Cl₃Pyr) および 875 ng/g (Cl₄Pyr) となった。ClPAHs は母核である PAHs が塩素化する反応で生成する経路がある[14, 25, 43]。MSWI 1、2、3 および IWI 1、2 の焼却炉では、消石灰の吹き込みを十分に行っており、母核の Pyr および低塩素化 Pyr と反応する HCl や Cl₂ の濃度が低くなるため、高塩素化 Pyr の生成割合が減少したことが示唆された。一方、IWI 3 では、消石灰を排ガス中に吹き込まない排ガス処理方法であったため、Pyr または低塩素化 Pyr の塩素化反応が進んでおり[44]、Cl₃Pyr や Cl₄Pyr が生成しやすくなったと考えられた。この結果から、排ガス処理方法は、異性体の組成に大きく影響することが示された。

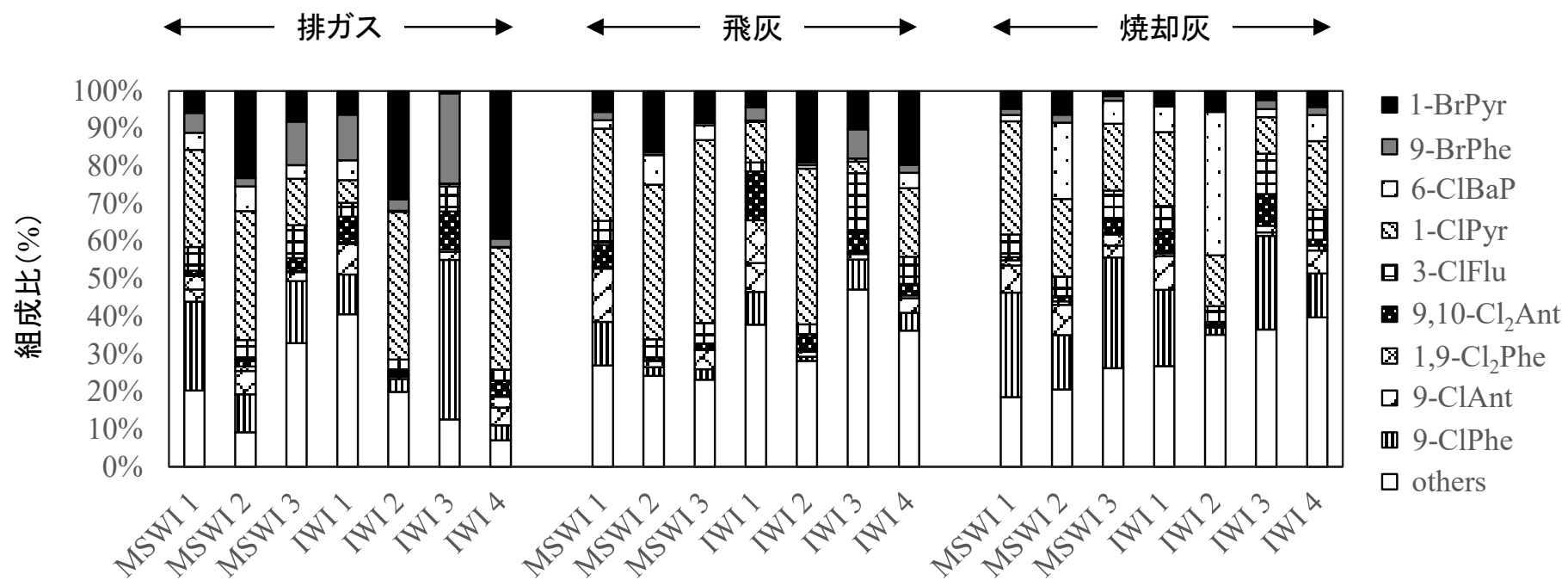


図 2.6 排ガス、飛灰、焼却灰中の XPAHs 主要異性体の組成比

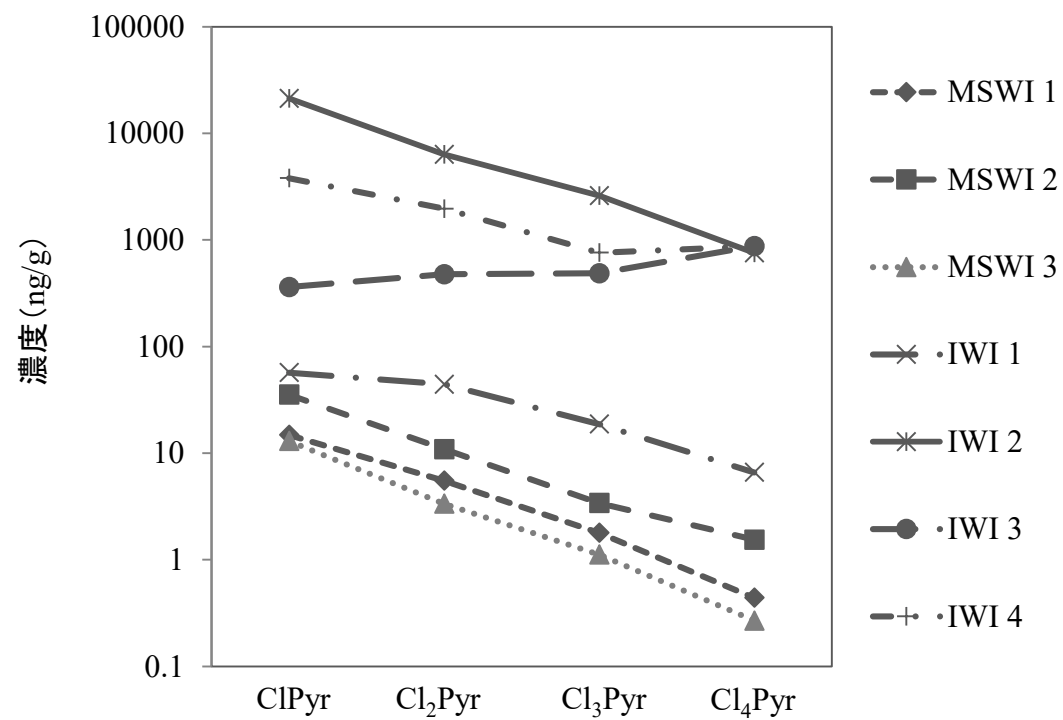


図 2.7 各焼却炉の飛灰中の Cl_nPyr (n=1-4) の濃度

2-10-3 XPAHs の TEQ 濃度

廃棄物焼却炉の飛灰、および焼却灰中の XPAHs の TEQ 濃度は報告例がある[14]。しかし、排ガス中の XPAHs の TEQ 濃度に関する報告はない。本研究では、7ヶ所の廃棄物焼却炉の排ガス、飛灰、および焼却灰中における 21 種類の XPAHs の TEQ 濃度を算出した（表 2.5）。排ガス、飛灰、焼却灰中の XPAHs の TEQ 濃度はそれぞれ 0.00497–20.5 ng-TEQ/m³_N、0.0541–101 ng-TEQ/g、0.000914–2.00 ng-TEQ/g であった。この結果は Horii et al.が報告した飛灰（<0.00003–104 ng-TEQ/g）、および焼却灰（<0.00003–0.7 ng-TEQ/g）中の XPAHs の TEQ 濃度と同レベルであった[14]。排ガス中の XPAHs の TEQ 濃度は、報告された PCDD/DFs の TEQ 濃度（0.500–10.6 ng-TEQ/m³_N [28], 0.01–5 ng-TEQ/m³_N [29]）より高い場合があった。さらに、XPAHs の異性体は数多く存在しているが、標準試薬が少ないため、同定できない異性体が多数存在している[45, 46]。加えて、同定できる異性体であっても、毒性データがない XPAHs が多く、それらの TEQ 濃度の計算は不可能であることから、廃棄物焼却炉の排ガス、飛灰、焼却灰中の XPAHs の TEQ 濃度は過小評価されていると考えられる。これらのことから、既存の廃棄物焼却施設から生成された XPAHs の TEQ 濃度は PCDD/DFs の TEQ 濃度より高い可能性があると考えられた。

表 2.5 排ガス、飛灰、焼却灰中の XPAHs の TEQ 濃度

	排ガス (ng-TEQ/m ³ _N)	飛灰 (ng-TEQ/g)	焼却灰 (ng-TEQ/g)
MSWI 1	0.00755	0.146	0.00384
MSWI 2	0.00497	0.191	0.00207
MSWI 3	0.00769	0.0541	0.00221
IWI 1	0.115	1.36	0.000914
IWI 2	6.14	101	2.00
IWI 3	0.824	72.6	0.0112
IWI 4	20.5	87.9	0.00567

2-10-4 廃棄物焼却炉から環境中への XPAHs の排出量

一般廃棄物焼却施設（MSWI 1、MSWI 2 および MSWI 3）と一部の産業廃棄物焼却施設（IWI 4）の排ガス流量、飛灰および焼却灰の生成速度に関する情報が得られなかったため、情報が得られた 3 施設（IWI 1、IWI 2 および IWI 3）での XPAHs の年間生成総量および排ガス、飛灰および焼却灰を経由した環境中への排出量を図 2.8 に示す。添付資料 2-2 に、各異性体の排出量の詳細を示す。

IWI 1 において XPAHs の年間生成量は 63.1 g/year であり、排ガス、飛灰および焼却灰中にそれぞれ 1.18 g/year (1.9%)、61.8 g/year (98.0%) および 0.0872 g/year (0.1%) 分配されていた。IWI 2 において XPAHs の年間生成量は 881 g/year であり、排ガス、飛灰および焼却灰中に、それぞれ 58.8 g/year (6.7%)、769 g/year (87.3%) および 53.4 g/year (6.1%) 分配されていた。IWI 3 において XPAHs の年間生成量は 25.1 g/year であり、排ガス、飛灰および焼却灰中に、それぞれ 12.1 g/year (48.1%)、13.0 g/year (51.6%) および 0.0640 g/year (0.3%) 分配されていた。IWI 2 から生成した XPAHs 量は、IWI 3 と IWI 1 よりそれぞれ 73 倍、14 倍多くなった。同一施設において 1 日 4 時間捕集した場合、ダイオキシン類濃度の日間変動は、0.015–0.041 ng-TEQ/m³_N（活性炭噴霧有り；4 日間）、0.72–1.0 ng-TEQ/m³_N（活性炭噴霧無し；3 日間）であるとの報告[47]があり、XPAHs 濃度の日間変動がダイオキシン類と同等であると仮定すると、他の 2 施設に比較し IWI 2 から生成した XPAHs 量は明らかに多いことがわかる。

また、消石灰や活性炭を噴霧していない IWI 3 とは異なり、十分な量の消石灰と活性炭が吹き込まれている IWI 1 と IWI 2 では、XPAHs の飛灰への分配率が高かった。それは、活性炭噴霧により燃焼ガス中の XPAHs が活性炭に吸着され、飛灰への分配率が上昇したと考えられた。実際に、バグフィルターを使用した上で、活性炭噴霧により、廃棄物焼却施設排ガス中のダイオキシン類の除去効率が顕著に高くなることが [48-49] 報告されており、本研究の結果から、XPAHs もダイオキシン類と同様に、活性炭噴霧とバグフィルターを併用して排ガス処理すれば、排ガス中の分配量を有効に削減できることがわかった。しかし、IWI 2 において、活性炭を噴霧して排ガス処理したにもかかわらず、排ガス中の XPAHs 濃度が高くなった。飛灰への分配率が 87.3%

と高いことから、噴霧した活性炭が XPAHs を吸着しているものの、バッチ式固定床焼却炉である IWI 2 での XPAHs 生成量が IWI 1 や IWI 3 の 10 倍以上多いため、排ガス中への XPAHs の分配量が上昇し、濃度が高くなったことが考えられる。また、IWI 2 での焼却灰への XPAHs 分配率が 6.1%と他の施設より大きな値となった。炉内の高温域での滞留時間が長い焼却灰への分配率としては大きな値であり、燃焼が一部不完全であることを示している可能性もある。これらの結果から、IWI 2 のような施設において排ガス中 XPAHs 濃度を減少させるためには、通常、活性炭は排ガス中に過剰に噴霧されているため、活性炭の噴霧量を増加させることでは排ガス中 XPAHs 濃度を減少させることはできないと考えられ、適切な燃焼管理をすることで生成量自体を減少させることが重要である。

次に、廃棄物焼却後の飛灰と焼却灰は最終的に埋め立て処分されていることが知られており、埋め立て地から環境へ XPAHs の排出も考慮し、XPAHs の環境への排出量を概算した。廃棄物最終処分場である埋め立て地におけるダイオキシン類の収支情報により、浸出液と蒸発を通して環境へ排出されたダイオキシン類の総量は搬入総量の約 0.00005%であり[50]、XPAHs の排出量もダイオキシン類と同様であると仮定すると、IWI 1、IWI 2、および IWI 3 の場合、埋め立て地から排出された XPAHs の量はそれぞれ約 0.0000309 g/year、0.000411 g/year、および 0.00000653 g/year であり、排ガスを経由して排出された XPAHs の量（それぞれ 1.18 g/year、58.8 g/year、および 12.1 g/year）と比較すると、無視できる程度であった。つまり、廃棄物焼却炉から生成した XPAHs が環境への排出経路は主に排ガスである。これらのことから、IWI 3 のようなバグフィルターのための排ガス処理法の場合、XPAHs はバグフィルターで十分に捕集されていないため、生成した XPAHs の約 50%が排ガスを経由し、直接大気中に排出されている。一方、IWI 1 と IWI 2 のように、活性炭の噴霧を行うと、XPAHs が活性炭に吸着することで 9 割以上飛灰に分配し、回収される。その後、二次焼却や埋め立て等の処理が可能になり、環境中の排出量が有効に削減できることがわかった。

XPAHs の環数およびハロゲン原子の付加個数と XPAHs の気相—固相の分配率を図 2.9 に示す。IWI 1 と IWI 2 ではほとんどの異性体が固相中に分配していた。一方、IWI 3 では、IWI 1、IWI 2 と異なり、3 環の C1PAHs の排ガスへの分配率は 39.2% - 98.7%

と高くなったが、4 環、5 環の ClPAHs については 1.2% - 26.5% となり、3 環の ClPAHs より排ガスへの分配率が減少した。3 環の $Cl_n\text{Ant/Phe}$ ($n=1-3$) を見ると、排ガスへの分配比は $Cl\text{Ant/Phe} > Cl_2\text{Ant/Phe} > Cl_3\text{Ant/Phe}$ という傾向が見られる。4 環の $Cl_n\text{Flu/Pyr}$ ($n=1-4$) 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割合が少なくなった。BrPAHs については標準物質の種類が少ないため、データも少ないが、判っている範囲では ClPAHs と同様の傾向を示している。XPAHs は常温でガス状と粒子状の両方の状態で存在しており、化合物により沸点および蒸気圧 (表 1.1) が大きく異なることが知られている[51]。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ことが知られているが[52]、XPAHs も同様に、環数とハロゲン原子数が少ない化合物は沸点が低く、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 (IWI 3)。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[53]や、PCNs は飛灰における金属触媒反応で生じることが知られている[54]。同様に、XPAHs 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。

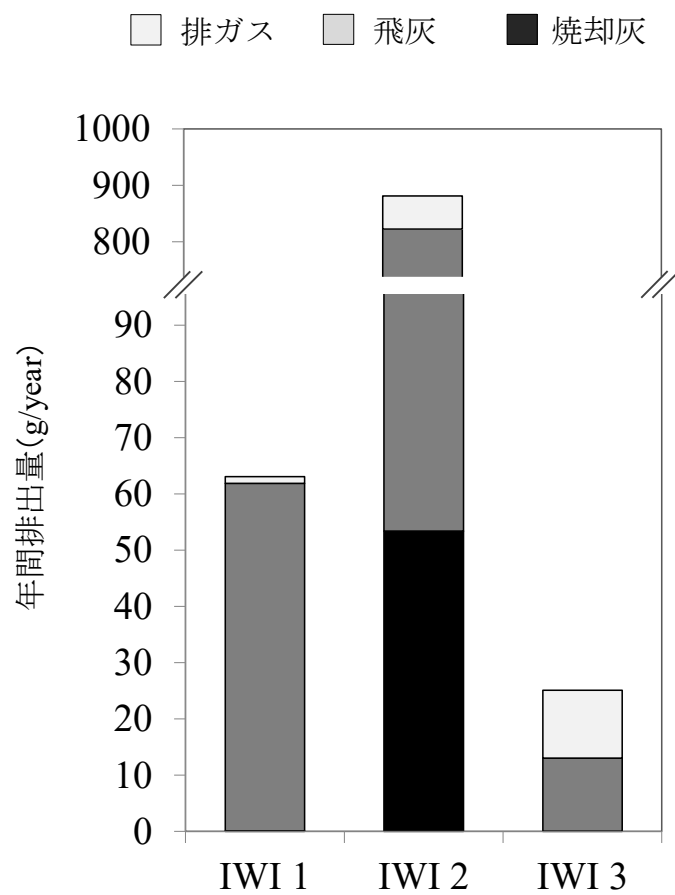


図 2.8 XPAHs の排ガス、飛灰、焼却灰を経由しての年間排出量

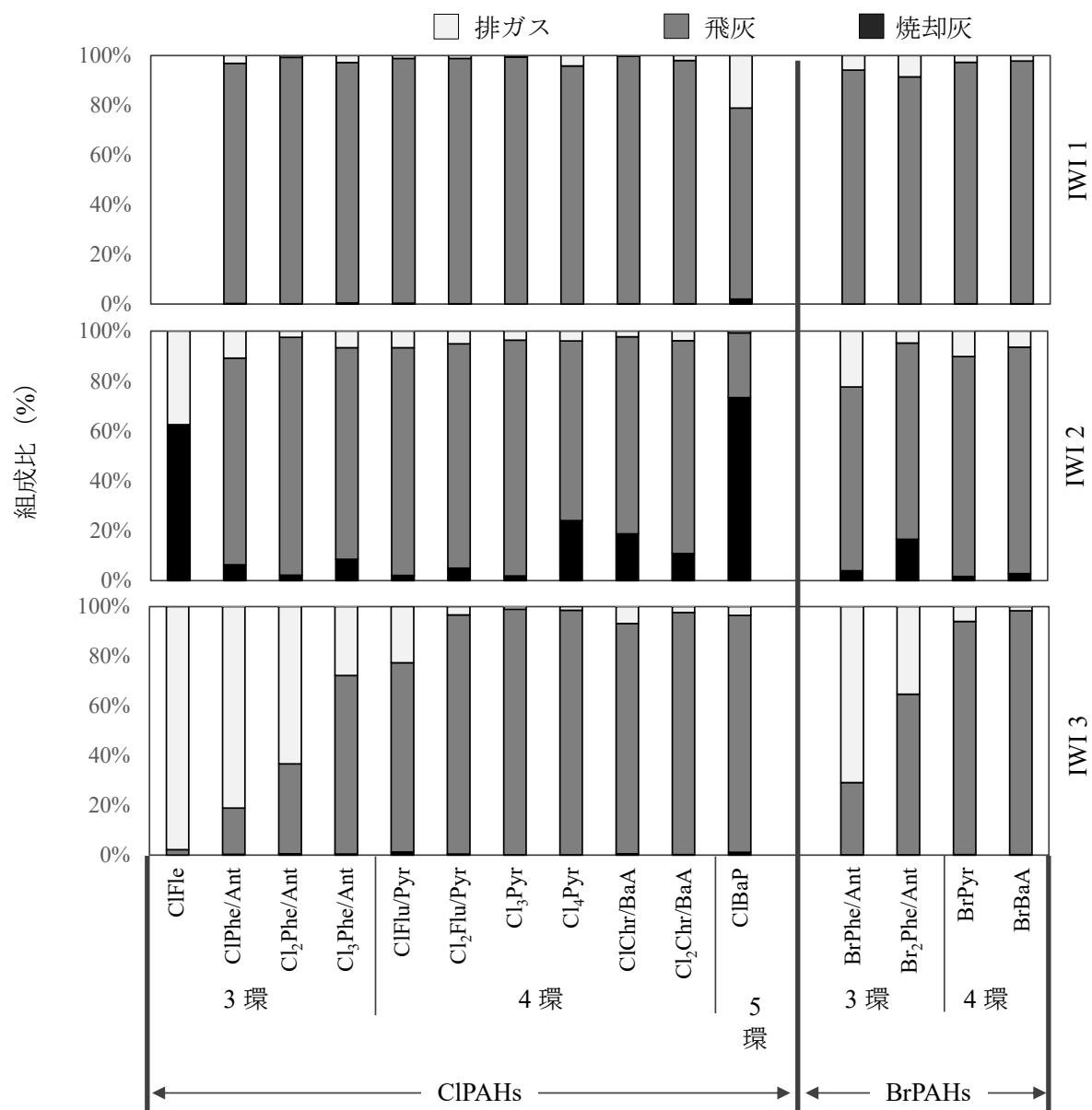


図 2.9 XPAHs の気相—固相への分配率

2-11 本章のまとめ

本章では、廃棄物焼却施設に焦点を当て、3ヶ所の MSWI および 4ヶ所の IWI の排ガス、飛灰および焼却灰における 33 種類の XPAHs の濃度を調査した。IWI の排ガス、飛灰中の XPAHs の合計濃度は MSWI より明らかに高かった。一方、連続式のストーカ炉と流動床炉の排ガス、灰中の XPAHs 濃度は低かった。バッチ式固定炉は流動床式またはストーカ式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 XPAHs 濃度を上昇させたと考えられる。

IWI 3 のようなバグフィルターのみの排ガス処理法では、XPAHs を十分に捕集できず、生成した XPAHs の約 50%が、排ガスから直接大気中に排出された。一方、IWI 1 と IWI 2 では、燃焼ガスに活性炭を噴霧することにより、ほとんどの XPAHs が灰に分配されることがわかった。

これらの結果から、焼却炉のタイプ、排ガス処理方法による XPAHs の濃度への影響が大きいことが示唆され、一方、焼却炉の時間当たりの処理量による XPAHs の濃度への影響は小さいと考えられた。

また、燃焼ガスを活性炭で処理することにより XPAHs が効果的に回収され、二次焼却や埋め立て等の処理が可能になり、環境中への排出量を有効に削減できると考えられる。

添付資料 2-1 各試料中の XPAHs 異性体ごとの濃度

異性体	MSWI 1			MSWI 2		
	排ガス	焼却灰	飛灰	排ガス	焼却灰	飛灰
<i>CIPAHs</i>						
9-ClFlu	0.025	0.0052	0.0154	<LOQ	0.0042	0.0033
9-ClPhe	0.820	0.530	7.00	0.388	0.146	1.93
2-ClAnt	0.015	0.0411	0.382	<LOQ	0.0128	0.0864
9-ClAnt	0.111	0.138	8.55	0.237	0.0812	1.44
3,9-Cl ₂ Phe	0.070	0.0462	0.798	0.027	0.0150	0.480
1,9-Cl ₂ Phe	0.126	0.0260	0.330	0.047	0.0089	0.188
9,10-Cl ₂ Ant	0.048	0.0153	3.45	0.076	0.0147	0.619
9,10-Cl ₂ Phe	0.043	0.0183	0.506	0.019	0.0094	0.189
3-ClFlu	0.217	0.116	3.87	0.193	0.0519	4.10
8-ClFlu	0.056	0.0433	0.741	0.034	0.0176	0.876
1-ClPyr	0.898	0.572	14.8	1.32	0.209	35.3
3,9,10-Cl ₃ Phe	<LOQ	<LOQ	0.149	<LOQ	0.0024	0.108
1,5,9-Cl ₃ Ant	<LOQ	<LOQ	0.0417	<LOQ	<LOQ	0.0594
3,8-Cl ₂ Flu	0.021	0.0112	0.399	<LOQ	0.0064	0.764
3,4-Cl ₂ Flu	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1,8-Cl ₂ Pyr	0.108	0.0200	2.10	0.055	0.0147	3.95
1,6-Cl ₂ Pyr	0.136	0.0352	3.41	0.078	0.0292	6.95
6-ClChr	0.038	0.0102	0.850	0.006	0.0044	0.358
7-ClBaA	0.065	0.0409	3.02	0.047	0.0257	1.34
1,3,6-Cl ₃ Pyr	0.040	0.0235	1.79	0.022	0.0106	3.40
6,12-Cl ₂ Chr	<LOQ	0.0175	0.118	<LOQ	<LOQ	0.0737
7,12-Cl ₂ BaA	<LOQ	0.0100	0.150	<LOQ	<LOQ	0.0582
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	0.024	0.0069	0.440	0.015	0.0050	1.54
6-ClBaP	0.157	0.0318	1.34	0.254	0.204	6.73

BrPAHs

9-BrPhe	0.181	0.0323	1.36	0.085	0.0214	0.604
1-BrAnt	0.062	0.0092	0.526	0.035	0.0141	0.209
2-BrAnt	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9-BrAnt	<LOQ	<LOQ	0.400	0.016	0.0014	0.145
1,5-Br ₂ Ant	<LOQ	0.0085	0.0281	<LOQ	0.0212	0.0181
9,10-Br ₂ Ant	<LOQ	0.0018	0.0502	<LOQ	0.0023	0.0059
2,6-Br ₂ Ant	<LOQ	0.0025	0.118	<LOQ	0.0088	<LOQ
1-BrPyr	0.205	0.0905	3.37	0.891	0.0642	14.1
7-BrBaA	<LOQ	<LOQ	0.250	<LOQ	0.0022	0.177
Σ ClPAHs	3.02	1.76	54.3	2.81	0.873	70.6
Σ BrPAHs	0.448	0.145	6.10	1.03	0.136	15.2
Σ XPAHs	3.47	1.90	60.4	3.84	1.01	85.8

添付資料 2-1 各試料中の XPAHs 異性体ごとの濃度 (続き)

異性体	MSWI 3			IWI 1		
	排ガス	焼却灰	飛灰	排ガス	焼却灰	飛灰
<i>C1PAHs</i>						
9-ClFlu	<LOQ	0.0032	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9-ClPhe	0.355	0.212	0.754	4.86	0.0445	45.9
2-ClAnt	<LOQ	0.0212	0.0495	4.31	0.0041	1.49
9-ClAnt	0.052	0.0227	1.37	3.75	0.0199	40.7
3,9-Cl ₂ Phe	0.041	0.0163	0.0952	0.788	0.0048	2.16
1,9-Cl ₂ Phe	0.006	0.0216	0.0306	0.227	0.0016	59.8
9,10-Cl ₂ Ant	0.073	0.0267	0.428	3.12	0.0140	68.6
9,10-Cl ₂ Phe	0.017	0.0100	0.0364	0.313	0.0036	1.44
3-ClFlu	0.190	0.0573	1.488	1.70	0.0137	12.4
8-ClFlu	0.030	0.0213	0.246	0.310	0.0049	3.28
1-ClPyr	0.266	0.128	13.0	2.76	0.0433	57.0
3,9,10-Cl ₃ Phe	<LOQ	<LOQ	0.0090	0.0986	0.0013	0.360
1,5,9-Cl ₃ Ant	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0118	<LOQ	0.194
3,8-Cl ₂ Flu	0.033	0.0093	0.165	0.279	0.0050	1.33
3,4-Cl ₂ Flu	0.041	0.0014	0.0870	0.0594	0.0021	26.3
1,8-Cl ₂ Pyr	0.021	0.0143	1.35	0.854	0.0051	19.6
1,6-Cl ₂ Pyr	0.039	0.0206	2.00	1.16	0.0050	24.7
6-ClChr	0.044	0.0103	0.122	0.850	0.0029	14.0
7-ClBaA	0.069	0.0243	0.468	1.75	0.0119	35.1
1,3,6-Cl ₃ Pyr	0.051	0.0174	1.12	1.66	0.0051	18.7
6,12-Cl ₂ Chr	0.043	0.0017	0.0242	0.721	<LOQ	7.08
7,12-Cl ₂ BaA	0.039	0.0033	0.0105	0.562	0.0015	20.5
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	0.100	0.0108	0.269	1.30	<LOQ	6.60
6-ClBaP	0.077	0.0436	1.04	2.45	0.0150	1.96

BrPAHs

9-BrPhe	0.250	0.0087	0.206	5.59	<LOQ	18.6
1-BrAnt	0.050	<LOQ	0.0610	1.20	<LOQ	3.61
2-BrAnt	<LOQ	<LOQ	0.0033	<LOQ	<LOQ	0.0132
9-BrAnt	0.016	<LOQ	0.0766	0.675	<LOQ	4.35
1,5-Br ₂ Ant	0.006	0.0023	<LOQ	0.591	<LOQ	1.33
9,10-Br ₂ Ant	0.016	<LOQ	<LOQ	0.379	<LOQ	0.681
2,6-Br ₂ Ant	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.229	<LOQ	0.806
1-BrPyr	0.177	0.0106	2.27	2.94	0.0091	23.1
7-BrBaA	0.053	0.0012	0.0265	0.606	0.0017	6.00
Σ ClPAHs	1.59	0.698	24.2	33.9	0.209	469
Σ BrPAHs	0.569	0.0228	2.65	12.2	0.0108	58.5
Σ XPAHs	2.16	0.721	26.8	46.1	0.220	528

添付資料 2-1 各試料中の XPAHs 異性体ごとの濃度 (続き)

異性体	IWI 2			IWI 3		
	排ガス	焼却灰	飛灰	排ガス	焼却灰	飛灰
<i>CIPAHs</i>						
9-ClFlu	0.174	0.0493	<LOQ	2.32	<LOQ	0.944
9-ClPhe	140	12.0	556	255	0.465	958
2-ClAnt	<LOQ	1.07	9.77	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9-ClAnt	27.6	3.81	670	12.7	0.0173	174
3,9-Cl ₂ Phe	7.31	4.22	257	15.6	0.114	153
1,9-Cl ₂ Phe	21.3	1.77	211	3.90	0.0330	57.5
9,10-Cl ₂ Ant	42.7	3.55	2170	61.1	0.156	633
9,10-Cl ₂ Phe	5.60	2.33	212	6.54	0.0540	75.8
3-ClFlu	117	26.5	1390	39.7	0.200	1890
8-ClFlu	18.3	3.67	312	3.16	0.112	165
1-ClPyr	1570	85.2	21200	4.54	0.182	361
3,9,10-Cl ₃ Phe	0.906	1.16	41.4	2.14	0.0341	58.2
1,5,9-Cl ₃ Ant	3.25	0.160	85.3	0.151	<LOQ	6.03
3,8-Cl ₂ Flu	6.75	9.63	232	1.55	0.0660	350
3,4-Cl ₂ Flu	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.172	0.0071	86.0
1,8-Cl ₂ Pyr	166	24.6	2510	0.939	0.0290	206
1,6-Cl ₂ Pyr	243	37.7	3820	1.09	0.0339	270
6-ClChr	20.9	10.0	343	0.451	0.0336	537
7-ClBaA	113	17.9	2580	0.585	0.0822	636
1,3,6-Cl ₃ Pyr	120	55.6	2600	0.825	0.0410	486
6,12-Cl ₂ Chr	3.32	4.05	68.9	0.238	0.0076	312
7,12-Cl ₂ BaA	5.21	0.466	125	0.186	0.0048	323
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	41.9	44.4	753	0.706	0.0248	875
6-ClBaP	12.7	239	480	0.217	0.0395	106

BrPAHs

9-BrPhe	124	3.29	353	144	0.0450	934
1-BrAnt	27.7	1.21	92.9	30.9	0.0150	242
2-BrAnt	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	80.3
9-BrAnt	1.18	0.125	41.8	1.12	<LOQ	78.0
1,5-Br ₂ Ant	0.745	0.457	12.2	3.68	0.0028	67.2
9,10-Br ₂ Ant	0.180	0.0526	2.60	1.74	<LOQ	135
2,6-Br ₂ Ant	0.250	0.194	4.02	1.41	<LOQ	29.6
1-BrPyr	1170	32.1	9790	4.20	0.0457	1220
7-BrBaA	26.3	1.98	362	0.432	0.0186	479
Σ ClPAHs	2720	590	40700	413	1.74	8720
Σ BrPAHs	1350	39.4	10700	188	0.127	3270
Σ XPAHs	4070	629	51300	601	1.86	12000

添付資料 2-1 各試料中の XPAHs 異性体ごとの濃度 (続き)

異性体	IWI 4			LOQ	
	排ガス	焼却灰	飛灰	排ガス	灰
<i>C1PAHs</i>					
9-ClFlu	0.546	<LOQ	0.0425	0.012	0.0022
9-ClPhe	583	0.146	983	0.005	0.0003
2-ClAnt	4.45	0.0128	17.7	0.010	0.0004
9-ClAnt	701	0.0764	806	0.006	0.0003
3,9-Cl ₂ Phe	198	0.0349	502	0.015	0.0013
1,9-Cl ₂ Phe	422	0.0164	155	0.002	0.0004
9,10-Cl ₂ Ant	621	0.0187	641	0.005	0.0006
9,10-Cl ₂ Phe	111	0.0161	147	0.004	0.0005
3-ClFlu	445	0.0991	1530	0.011	0.0010
8-ClFlu	70.7	0.0236	217	0.011	0.0008
1-ClPyr	4820	0.227	3800	0.014	0.0011
3,9,10-Cl ₃ Phe	14.0	0.0122	114	0.014	0.0007
1,5,9-Cl ₃ Ant	11.6	<LOQ	5.81	0.011	0.0004
3,8-Cl ₂ Flu	9.19	0.0317	453	0.019	0.0012
3,4-Cl ₂ Flu	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.011	0.0005
1,8-Cl ₂ Pyr	102	0.0253	582	0.010	0.0010
1,6-Cl ₂ Pyr	158	0.0537	1380	0.020	0.0014
6-ClChr	11.2	0.0276	366	0.005	0.0013
7-ClBaA	105	0.0595	889	0.006	0.0018
1,3,6-Cl ₃ Pyr	17.3	0.0362	759	0.011	0.0018
6,12-Cl ₂ Chr	0.868	0.0123	164	0.011	0.0012
7,12-Cl ₂ BaA	2.02	0.0027	53.1	0.010	0.0010
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	4.38	0.123	873	0.012	0.0012
6-ClBaP	12.8	0.0870	854	0.011	0.0016

BrPAHs

9-BrPhe	335	0.0269	444	0.023	0.0012
1-BrAnt	113	0.0137	319	0.019	0.0016
2-BrAnt	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.019	0.0012
9-BrAnt	56.7	0.0031	73.6	0.011	0.0011
1,5-Br ₂ Ant	4.84	<LOQ	35.5	0.005	0.0006
9,10-Br ₂ Ant	5.88	<LOQ	6.34	0.012	0.0014
2,6-Br ₂ Ant	2.16	<LOQ	13.7	0.008	0.0015
1-BrPyr	5810	0.0531	4080	0.025	0.0015
7-BrBaA	37.3	0.0058	547	0.009	0.0005
Σ ClPAHs	8410	1.14	15300		
Σ BrPAHs	6360	0.103	5520		
Σ XPAHs	14800	1.24	20800		

^a 排ガス中の XPAHs 濃度単位 : ng/m³_N

^b 焼却灰および飛灰中の XPAHs 濃度単位 : ng/g

^c 定量下限値

添付資料 2-2 IWI 1、IWI 2、IWI 3 の排ガス、飛灰、焼却灰を経由した環境中への XPAHs の年間排出量 (g/year)

	IWI 1			IWI 2			IWI 3		
	排ガス	焼却灰	飛灰	排ガス	焼却灰	飛灰	排ガス	焼却灰	飛灰
ClFle	N.D. ^a	N.D.	N.D.	0.00250	0.00419	N.D.	0.0467	N.D.	0.00103
ClPhe/Ant	0.332	0.0266	10.3	2.42	1.43	18.6	5.38	0.0165	1.23
Cl ₂ Phe/Ant	0.114	0.00934	15.5	1.11	1.01	43.1	1.75	0.0122	1.00
Cl ₃ Phe/Ant	0.0516	0.00724	1.83	2.00	2.56	25.4	0.862	0.0107	2.24
ClFlu/Pyr	0.0735	0.0174	6.74	23.1	7.34	320	0.138	0.00737	0.464
Cl ₂ Flu/Pyr	0.118	0.00969	10.9	7.80	7.67	138	0.0616	0.00609	1.80
Cl ₃ Pyr	0.0144	0.000583	2.40	0.0752	0.0395	1.95	0.00375	0.000165	0.352
Cl ₄ Pyr	0.0334	N.D.	0.773	0.604	3.77	11.2	0.0142	0.000847	0.953
ClChr/BaA	0.00868	0.00276	3.23	0.0974	0.817	3.45	0.0346	0.00249	0.475
Cl ₂ Chr/BaA	0.0611	0.00198	3.02	1.78	5.07	40.0	0.0214	0.00166	0.871
ClBaP	0.0627	0.00583	0.229	0.184	20.4	7.19	0.00436	0.00135	0.116
BrPhe/Ant	0.191	N.D.	3.12	2.21	0.392	7.31	3.54	0.00205	1.45
Br ₂ Phe/Ant	0.0307	N.D.	0.330	0.0169	0.0597	0.282	0.138	0.0000940	0.253
BrPyr	0.0754	0.00354	2.70	16.9	2.73	147	0.0846	0.00156	1.33
BrBaA	0.0155	0.000661	0.702	0.380	0.168	5.42	0.00868	0.000636	0.522
Total XPAHs	1.18	0.0856	61.8	58.8	53.4	769	12.1	0.0636	13.1

^a 不検出

添付資料 2-3

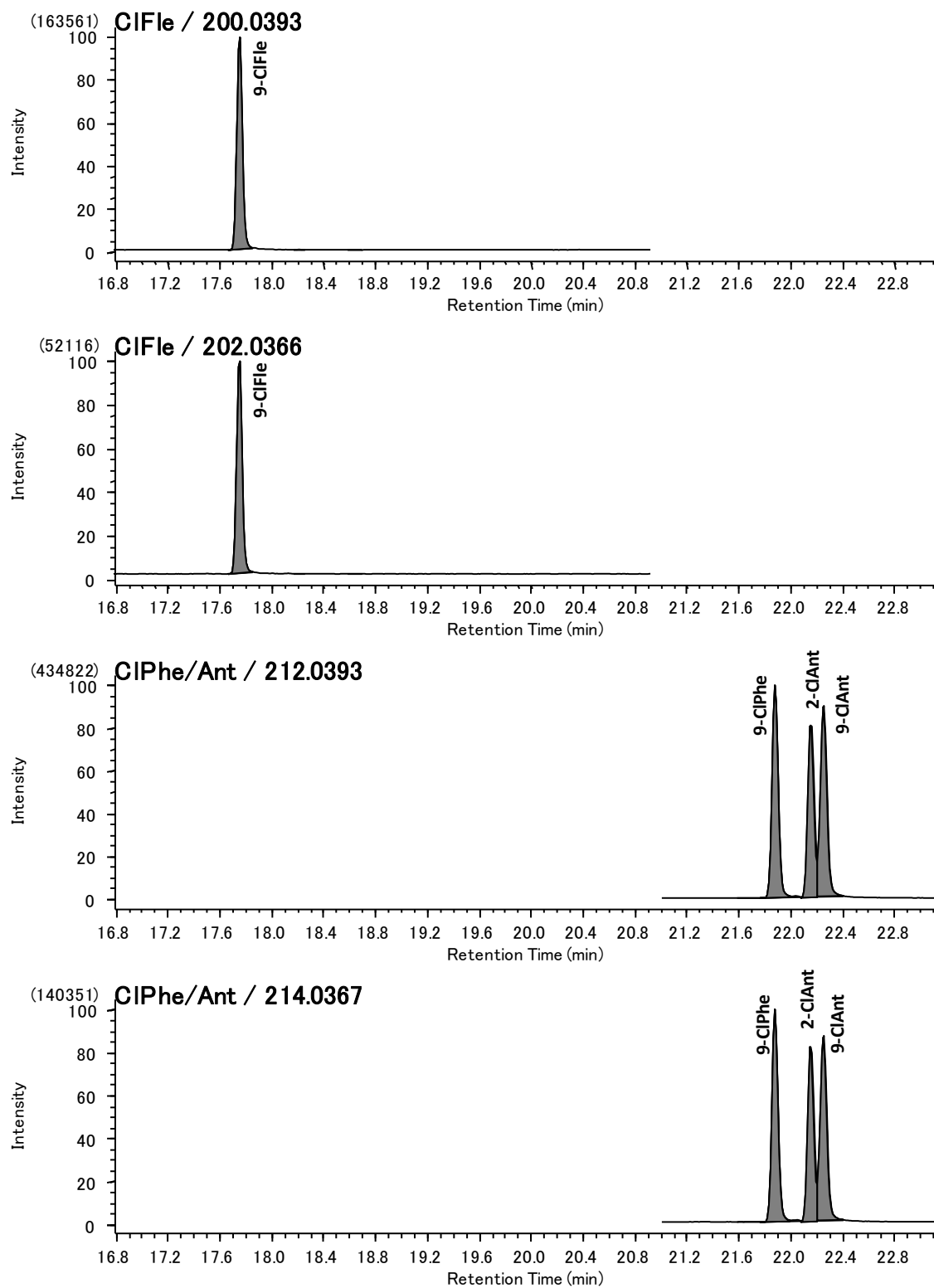


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (1)

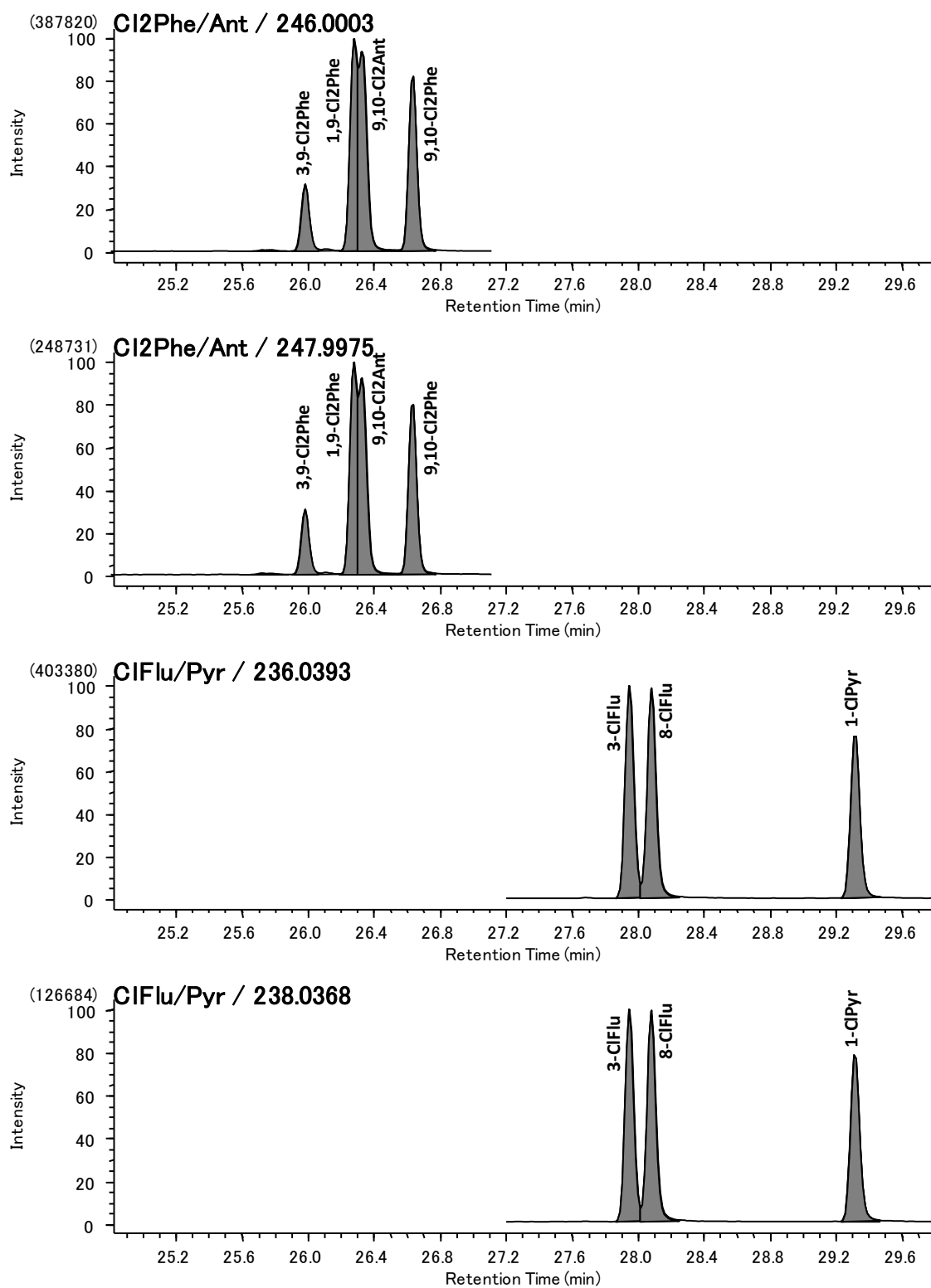


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (2)

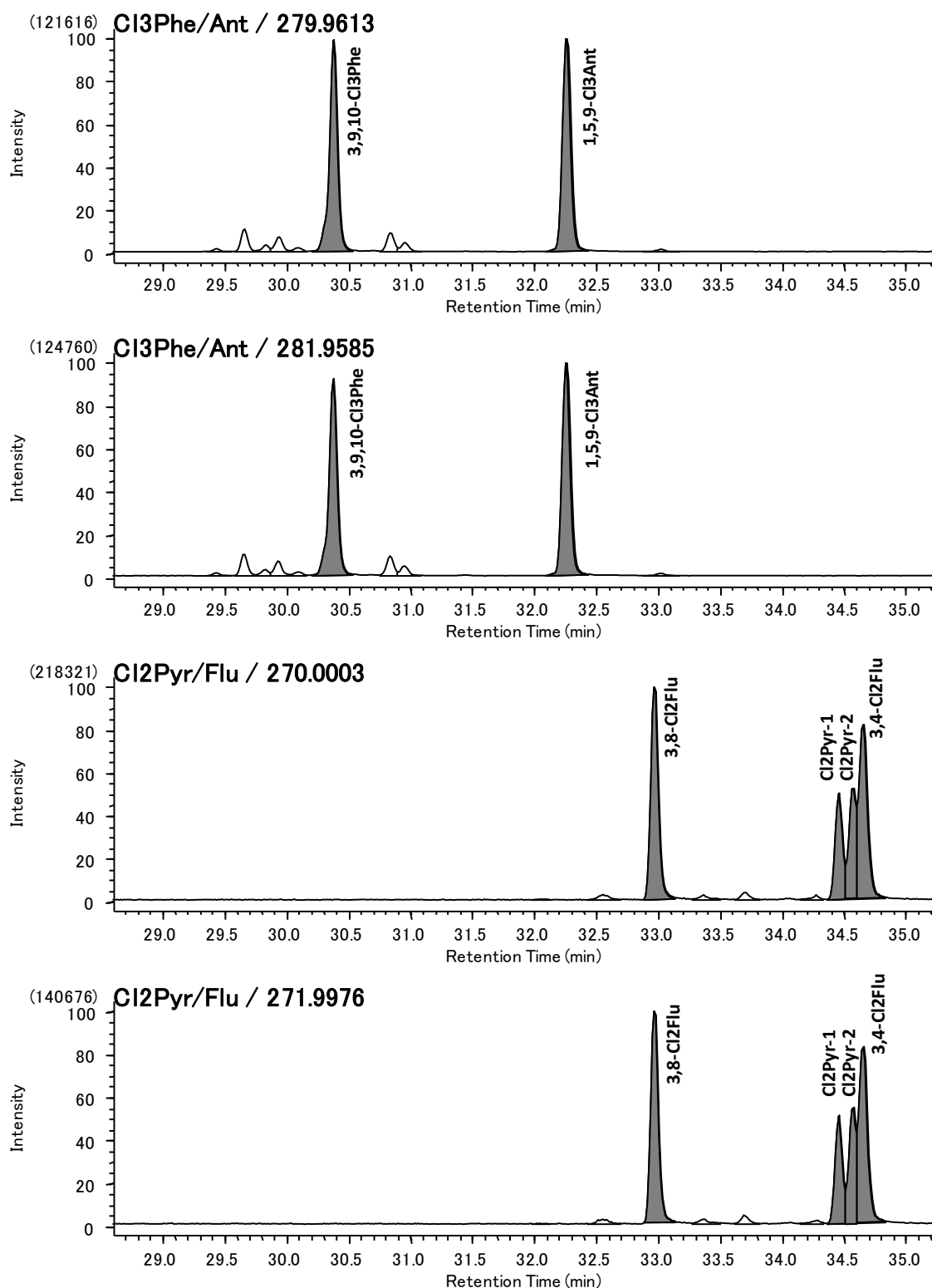


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (3)

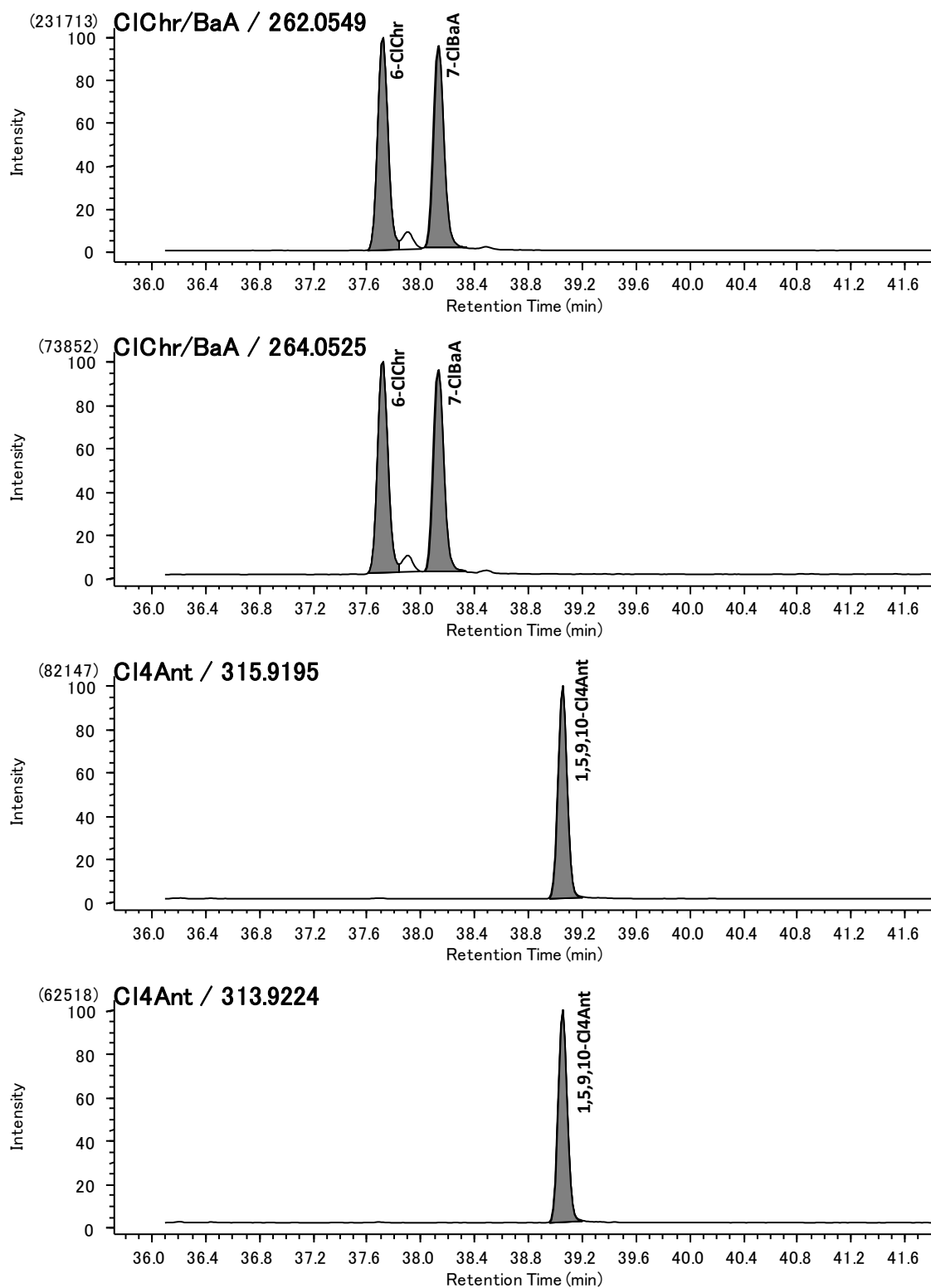


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (4)

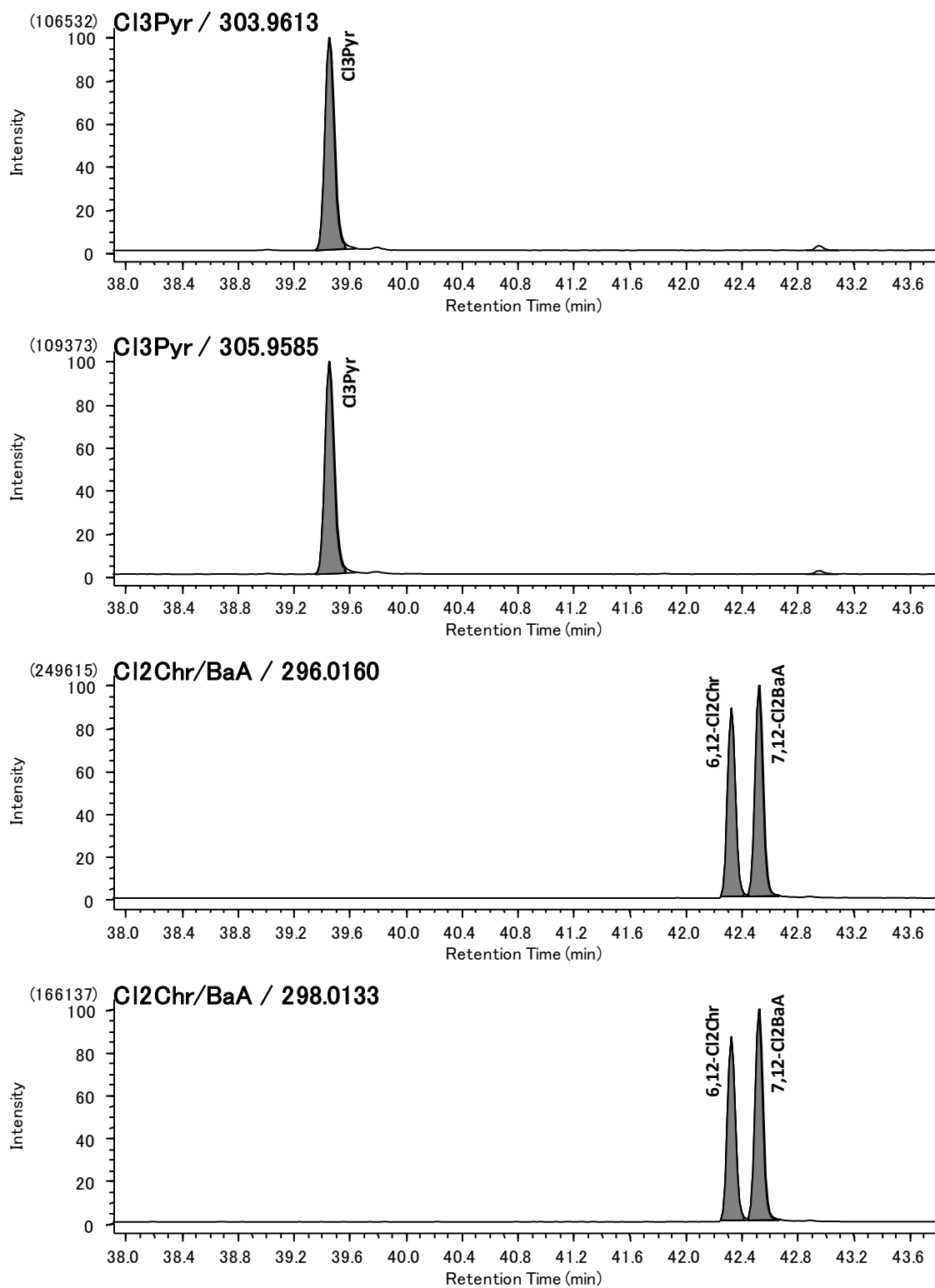


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (5)

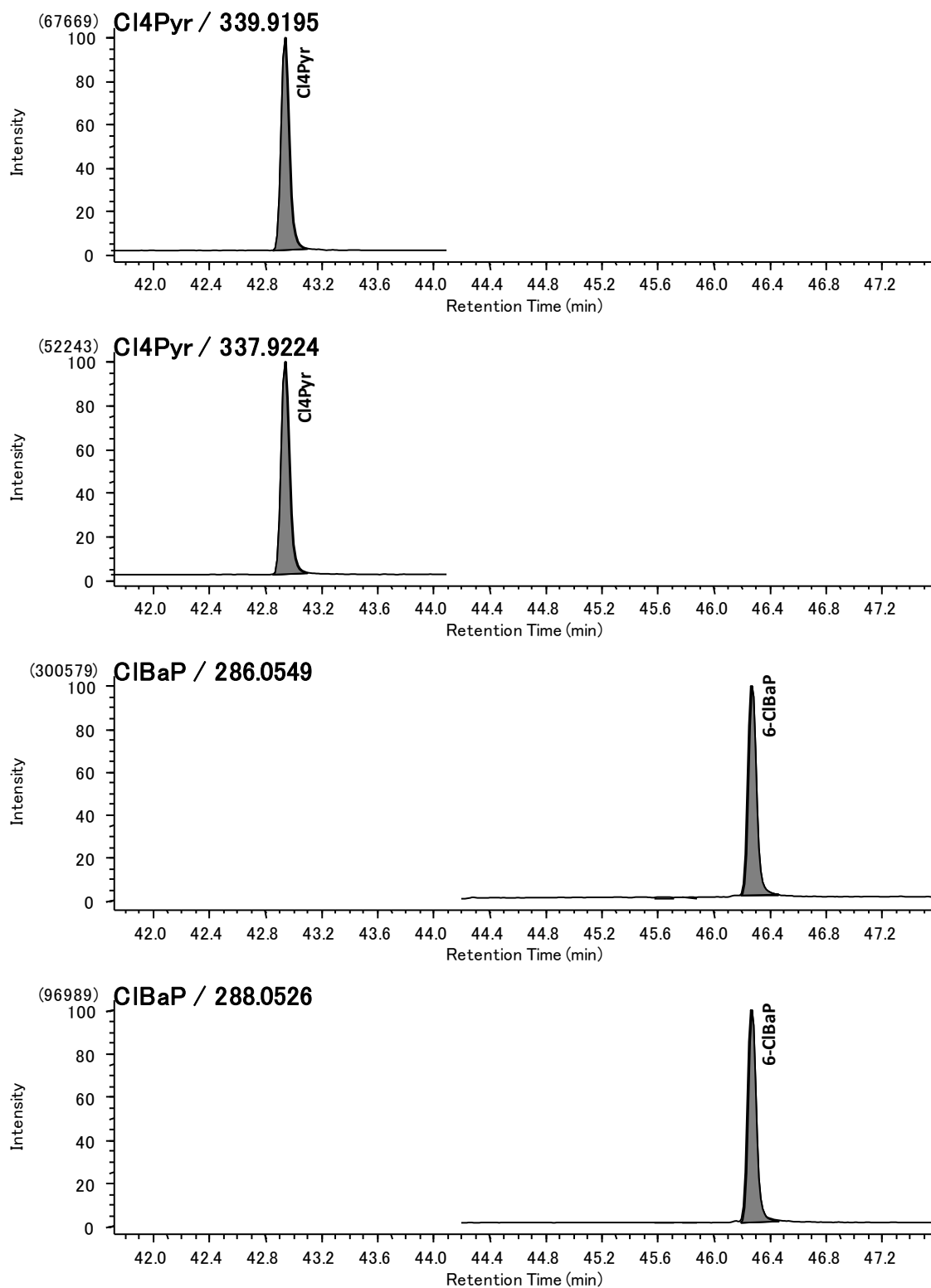


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (6)

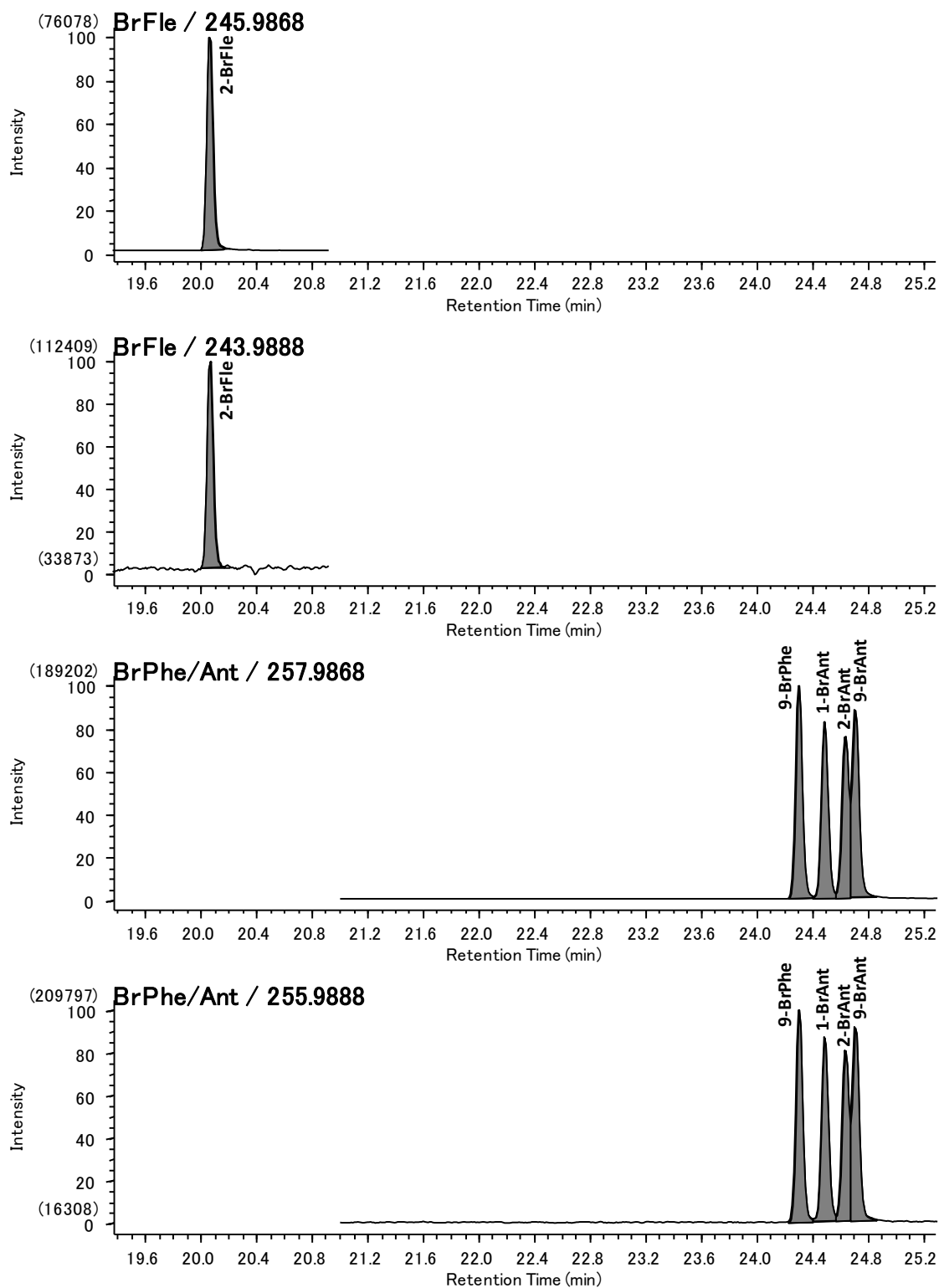


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (7)

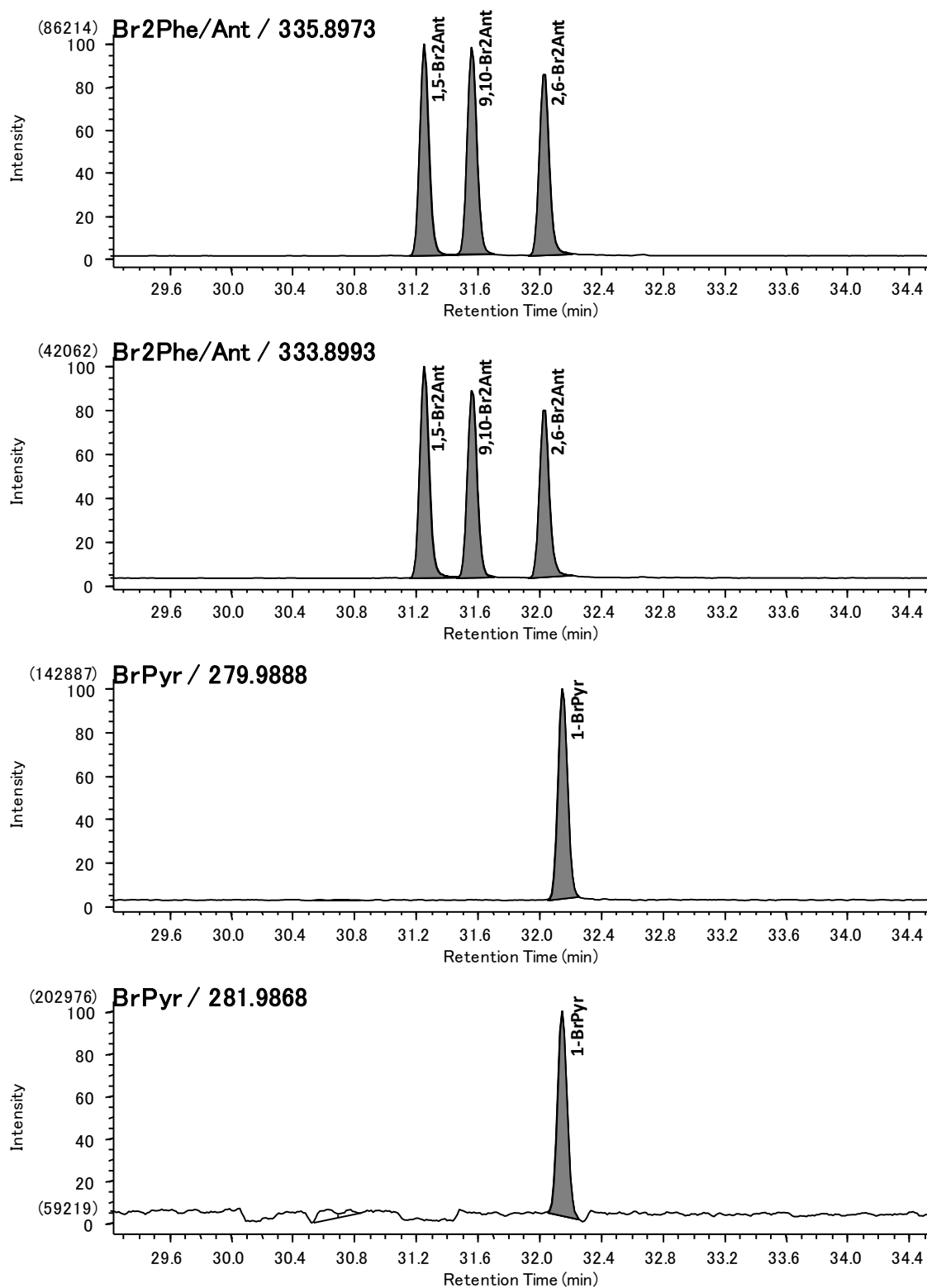


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (8)

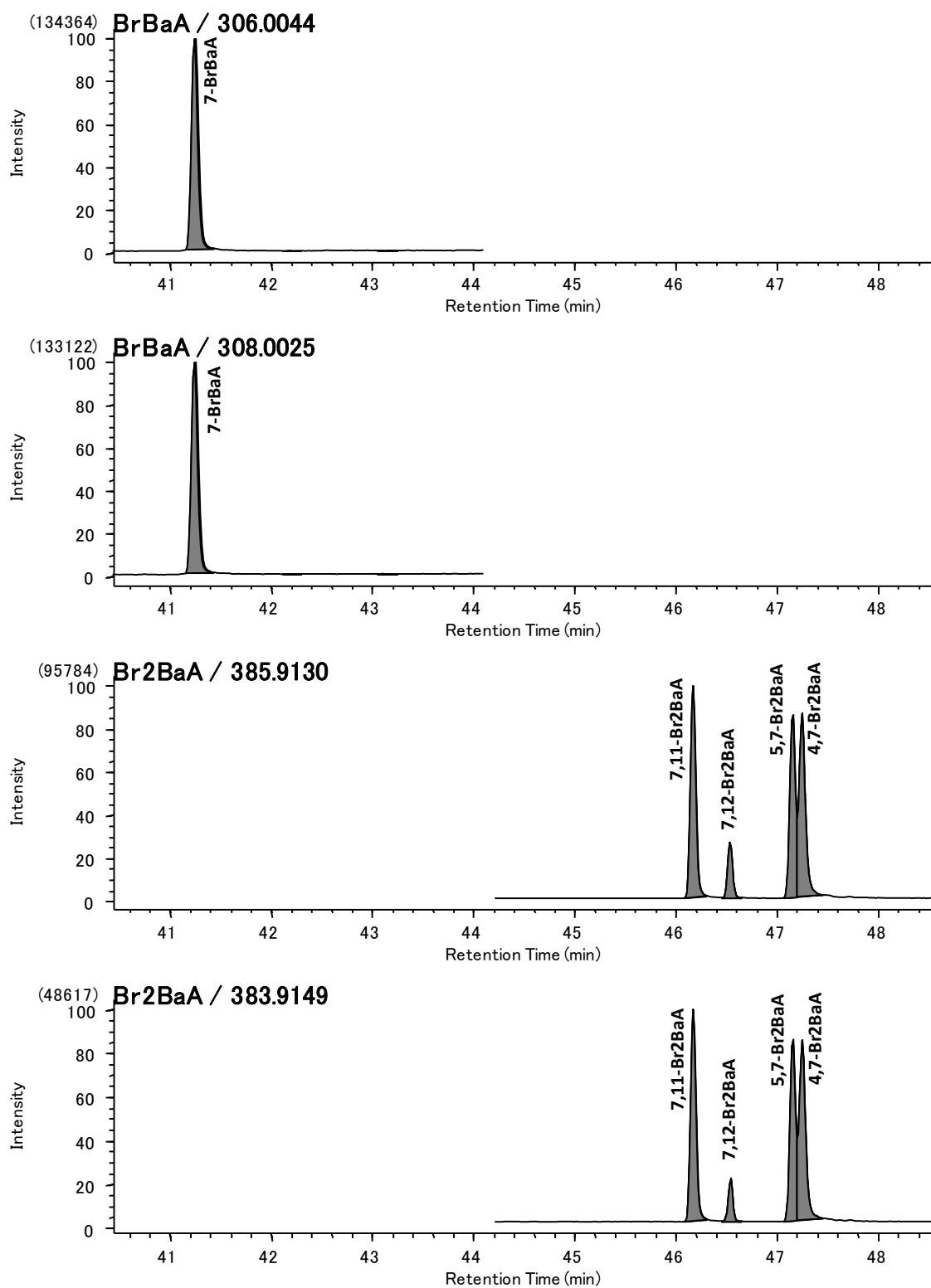


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスキロマトグラム (9)

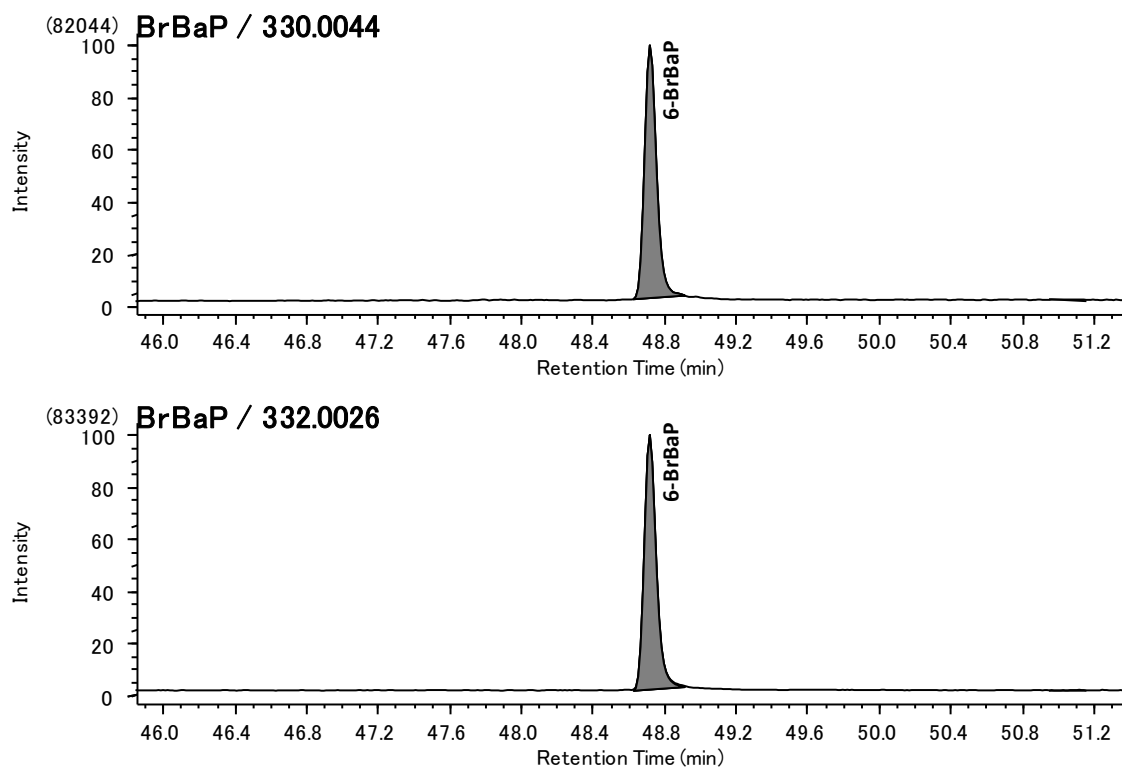


図 2.10 ハロゲン化 PAH 混合標準溶液のマスクロマトグラム (10)

第三章 埼玉県における廃棄物焼却施設群からの XPAHs の排出実態および抑制方法

3-1 はじめに

第二章では、廃棄物焼却炉の種類、排ガス処理方法などについて、廃棄物焼却施設から環境中への XPAHs 排出量に影響を与える要因を検討した。本章では、埼玉県内における 47 ケ所の廃棄物焼却施設を調査し、排ガス中 XPAHs 濃度とこれらの施設の稼働情報から、廃棄物焼却施設からの XPAHs 年間排出量を算出した。その結果により、埼玉県内における廃棄物焼却施設からの XPAHs 排出量の削減方法を検討した。

また、2009 年に共同研究者が埼玉県環境科学国際センターで採取した大気サンプルを用い、大気中の XPAHs 年間平均濃度を測定した。大気中の XPAHs 濃度組成を 47 ケ所の廃棄物焼却施設からの排出量が多い化合物の濃度組成と比較し、その結果により、両者の関連性を調べた。

3-2 47 ケ所の廃棄物焼却施設の排ガス試料

廃棄物焼却施設の排ガス試料としては、2002 年から 2009 年に採取された 47 施設 (WI 1 - WI 47) の抽出保存液 (トルエン溶液) を用いた。排ガス試料の採取および抽出は、第二章の 2-6 で述べた方法と同様である。

各施設の焼却炉は、固定床焼却炉 21 ケ所 (バッチ式 12 ケ所、連続式 9 ケ所)、ストーカ焼却炉 9 ケ所、流動床焼却炉 6 ケ所であった。これらの調査した施設で使用された焼却炉は、第二章で述べた固定床焼却炉、ストーカ焼却炉および流動床焼却炉の 3 種類のほか、ロータリーキルン、ガス化溶融炉とルーカス式の焼却炉がそれぞれ 3 ケ所、7 ケ所、1 ケ所であった。ロータリーキルン式の焼却炉は、耐火物を内張りした円筒状の横型炉で、傾斜と回転により廃棄物を移動させ、乾燥、着火、燃焼させる。廃棄物と空気の混合が不十分であるが、産業廃棄物用の炉として使用されている。ガス化溶融炉は、廃棄物を熱分解し、炭状の未燃物をさらに高温で燃焼させ、その燃焼熱で灰分・不燃物等を溶融する技術である。施設により、ガス化溶融炉はロータリー

キルンの形式を有することや、流動床、ストーカなどの焼却炉を組み合わせて使用されることがある。ルーカス式の焼却炉は、炉本体、加熱脱臭装置、サイクロン集じん機などを一体化した炉である。ガス化熔融炉は種類が多く、情報が不足しているため、ロータリーキルンとルーカス式の焼却炉と同様に、その他の形式に分類した。各施設の焼却炉の焼却能力は、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。調査した廃棄物焼却施設の種類と施設数を表 3.1 にまとめた。

3-3 埼玉県内の大気試料

2009 年の各月の一週目に、埼玉県環境科学国際センターで採取した大気サンプルの保管液を使用した。この大気サンプルは粒子状物質とガス状物質を捕集できることを考慮し、ガラス繊維フィルターとポリウレタンフォームを使用して、100 L/min の流量で一週間捕集した。サンプリング量は約 1008 m³であった。ガラス繊維フィルターとポリウレタンフォームは、ジクロロメタン／ヘキサンの混合液（体積比＝3：1）を用いたソックスレー抽出を 18 時間行った。

3-4 分析方法

本章において、第二章で述べた同様の精製・分析方法を用いて、各試料中の XPAHs の濃度を分析した。

47 ヶ所の排ガス試料に含まれる 25 種類の ClPAHs と 9 種類の BrPAHs を分析対象物質とした。ClPAHs の種類は、9-ClFle, 9-ClPhe, 2-ClAnt, 9-ClAnt, 3,9-Cl₂Phe, 1,9-Cl₂Phe, 9,10-Cl₂Ant, 9,10-Cl₂Phe, 3-ClFlu, 8-ClFlu, 1-ClPyr, 3,9,10-Cl₃Phe, 1,5,9-Cl₃Ant, 5,7-Cl₂Flu, 3,8-Cl₂Flu, 3,4-Cl₂Flu, 1,6-Cl₂Pyr, 1,8-Cl₂Pyr, 6-ClChr, 7-ClBaA, 1,3,6-Cl₃Pyr, 6,12-Cl₂Chr, 7,12-Cl₂BaA, 1,3,6,8-Cl₄Pyr, 6-ClBaP であり、BrPAHs の種類は、9-BrPhe, 1-BrAnt, 2-BrAnt, 9-BrAnt, 1,5-Br₂Ant, 9,10-Br₂Ant, 2,6-Br₂Ant, 1-BrPyr, 7-BrBaA であった。各試料に添加されたクリーンアップスパイクの回収率は 71-115%であった。

大気試料では、20種のC1PAHsを分析対象物質とした。具体的には9-ClFlu、9-ClPhe、2-ClAnt、9-ClAnt、3,9-Cl₂Phe、1,9-Cl₂Phe、9,10-Cl₂Ant、9,10-Cl₂Phe、3-ClFlu、8-ClFlu、1-ClPyr、3,9,10-Cl₃Phe、1,5,9-Cl₃Ant、3,8-Cl₂Flu、3,4-Cl₂Flu、6-ClChr、7-ClBaA、6,12-Cl₂Chr、7,12-Cl₂BaA、6-ClBaPであった。各試料に添加されたクリーンアップスパイクの回収率は72-117%であった。排ガスおよび大気のブランク試料からは測定対象としたXPAHsは検出されなかった。

3-5 XPAHs 年間生成量の計算方法

排ガス中におけるXPAHsの年間生成量を算出するために、各施設におけるサンプリングする時に実測した排ガスの流量、焼却炉稼働情報などを調査した(表3.2)。排ガス流量に関する情報がある40施設について、式3を用い、年間52週間(364日)として、排ガスからのXPAHs年間排出量を算出した。

$$Q = C \times F \times H \times D \times 52 / 1,000,000,000 \quad (\text{式 3})$$

Q : 年間排出量 (g/year)

C : 各異性体の排ガス中濃度 (ng/m³_N)

F : 排ガス流量 (m³_N/h)

H : 一日当たり稼働時間数 (h/day)

D : 週間稼働日数 (day/week)

表 3.1 調査した 47 ヶ所の廃棄物焼却施設の種類と施設数

焼却炉	稼働方式	施設数
固定床	連続	9
	バッチ	12
ストーカ	連続	9
流動床	連続	6
ロータリーキルン	連続	2
	バッチ	1
ガス化溶融	バッチ	7
ルーカス式	連続	1
合計		47

表 3.2 埼玉県内における 47 ヶ所の廃棄物焼却施設の排ガス流量と稼働情報

排ガス流量				稼働条件				排ガス流量				稼働条件				排ガス流量				稼働条件			
(m ³ N/h)				(h/day) (day/week)				(m ³ N/h)				(h/day) (day/week)				(m ³ N/h)				(h/day) (day/week)			
WI 1	1640	10	5					WI 17	16800	12	6					WI 33	21500	12	6				
WI 2	-	-	-					WI 18	10300	24	7					WI 34	-	-	-				
WI 3	4980	24	5					WI 19	6620	12	6					WI 35	20140	12	6				
WI 4	37000	7	7					WI 20	19800	10.5	6					WI 36	68900	24	6				
WI 5	-	-	-					WI 21	8130	8	6					WI 37	36710	24	7				
WI 6	-	-	-					WI 22	17000	9.5	6					WI 38	6240	8	6				
WI 7	39300	8	5					WI 23	7960	11	6					WI 39	24600	24	7				
WI 8	27200	8	5					WI 24	6010	8	6					WI 40	5780	8	6				
WI 9	1640	8	5					WI 25	7960	11	6					WI 41	6820	20	6				
WI 10	3557	5	7					WI 26	8130	9	6					WI 42	8530	12	6				
WI 11	17000	24	7					WI 27	23000	16	6					WI 43	11300	10	5				
WI 12	33400	24	5					WI 28	92200	24	6					WI 44	25100	16	5				
WI 13	12200	8.5	6					WI 29	-	-	-					WI 45	-	-	-				
WI 14	27200	11	5					WI 30	14300	24	7					WI 46	24000	24	6				
WI 15	17100	24	7					WI 31	40700	12	6					WI 47	18200	8	6				
WI 16	-	-	-					WI 32	9660	12	6												

3-6 結果と考察

3-6-1 廃棄物焼却施設の排ガス中における XPAHs の濃度

47ヶ所の廃棄物焼却施設の排ガス中 XPAHs 異性体合計濃度およびこれらの濃度の累積頻度を図 3.1 に示す。この図から、横軸を XPAHs 濃度の対数としたときに、データが直線上に載ることがわかるが、これはデータが対数正規分布していることを示している。また、施設ごとの詳細情報および排ガス中 XPAHs 異性体合計濃度値を表 3.3 に示す。

検出された XPAHs の濃度は $0.117 - 5,690 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$ であり、バッチ式固定炉を用いて建設系廃棄物を焼却する WI 23 の排ガス中の XPAHs 濃度が最も高かった。また、ストーカ炉を用いて都市ゴミを焼却する WI 17 の排ガス中 XPAHs 濃度が最も低く、最大濃度と最小濃度の比は約 50,000 倍であった。数千 ng/m^3_{N} の高濃度の XPAHs が検出された施設は、ほとんどが固定式焼却炉であった。その他の形式の焼却炉からの XPAHs 濃度も高かったが、濃度が高かった施設はいずれもバッチ式の稼働方式であった (WI 29、WI 41)。一方、ストーカ炉の排ガスから検出された XPAHs の濃度は数 ng/m^3_{N} レベルと低かった。

焼却炉の種類による排ガス中の XPAHs 濃度への影響の有無を検証するために、ストーカ、流動床および固定床焼却炉からの XPAHs の濃度値に対して、一元配置分散分析 (ANOVA) を行った。結果を図 3.2 に示す。XPAHs の濃度分布は対数正規分布であることから、この分散分析は、各 XPAHs 濃度の対数値に対して行った。その結果、まずストーカ焼却炉の排ガス中の XPAHs 濃度は、固定床焼却炉のそれと比較して有意に ($p < 0.01$) 低かった。同様に、流動床焼却炉の排ガス中の XPAHs 濃度値は、固定床焼却炉のそれと比較して有意に ($p < 0.01$) 低かった。一方、ストーカ焼却炉と流動床焼却炉からの XPAHs の濃度値に有意差は見られなかった。

また、活性炭噴霧で排ガス処理する施設の排ガス中における XPAHs 濃度は低く、ほとんどが $1,000 \text{ ng/m}^3_{\text{N}}$ 以下 (WI 22 を除く) であった。

これらの結果から、焼却炉の種類、活性炭噴霧の有無により、排ガス中の XPAHs

の濃度に大きな影響があることが示唆された。第二章の結果から、廃棄物焼却炉から生成した XPAHs の濃度については、バッチ式の固定床焼却炉がストーカ焼却炉より数千倍高いことが示されており、本章における数多くの廃棄物焼却施設を網羅的に調査した結果と一致していた。

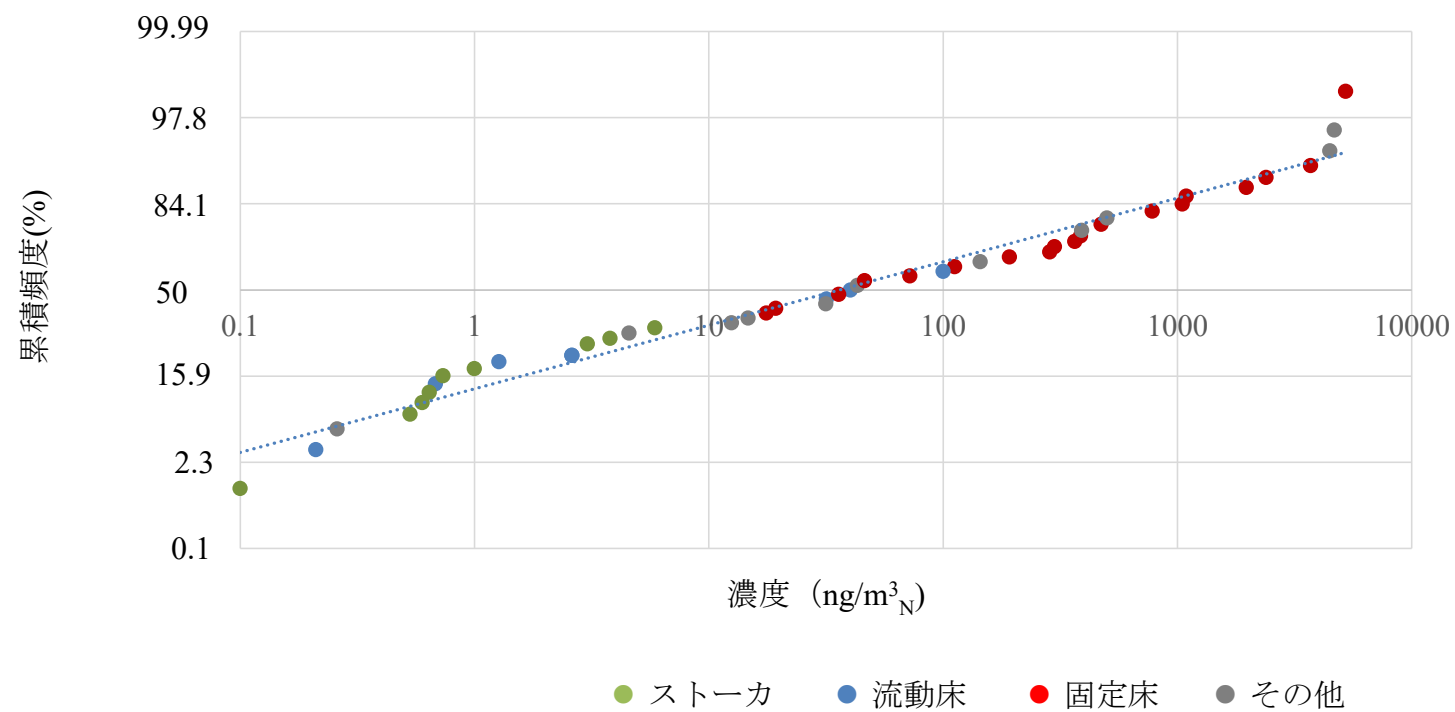


図 3.1 焼却炉の種類別の排ガス中における XPAHs 濃度の対数正規確率紙へのプロット

表 3.3 廃棄物焼却施設の詳細情報および排ガス中 XPAHs 異性体合計濃度

	炉タイプ	廃棄物種	処理能力 (kg/h)	排ガス処理	排ガス中のXPAHs濃度 (ng/m ³ _N)
WI 1	ガス化溶融 バッチ	医療系	240	MC	123
WI 2	ロータリーキルン 連続	建設系	170	MC	393
WI 3	流動床 連続	汚泥	1,042	EP、MC	0.744
WI 4	固定床 バッチ	建設系	600	BF、MC、消石灰	20.9
WI 5	ガス化溶融 バッチ	その他	70	BF、消石灰、活性炭	50.8
WI 6	固定床 連続	建設系	600	MC	902
WI 7	固定床 バッチ	建設系	600	BF、消石灰、活性炭	224
WI 8	固定床 バッチ	建設系	600	スクラバー	1240
WI 9	ガス化溶融 バッチ	医療系	240	BF、MC	38.0
WI 10	固定床 連続	化学系	150	BF	40.8
WI 11	ストーカ 連続	都市ゴミ	3,333	BF、消石灰、活性炭	1.39
WI 12	ストーカ 連続	都市ゴミ	5,000	BF、消石灰、活性炭	0.708
WI 13	ルーカス式 連続	化学系	2,000	BF、消石灰、活性炭	3.98
WI 14	固定床 連続	建設系	600	スクラバー	316
WI 15	ストーカ 連続	都市ゴミ	1,667	BF、消石灰	0.598
WI 16	ガス化溶融 バッチ	医療系	240	不明	512
WI 17	ストーカ 連続	都市ゴミ	3,750	BF、消石灰、活性炭	0.117
WI 18	ロータリーキルン バッチ	汚泥	2,100	BF、MC	19.9
WI 19	固定床 連続	建設系	176	BF、MC、消石灰	518
WI 20	固定床 連続	建設系	600	BF、MC、スクラバー	51.4
WI 21	固定床 連続	建設系	1,500	BF、MC、活性炭	80.3
WI 22	固定床 バッチ	建設系	1,100	BF、MC、消石灰、活性炭、 スクラバー	1240
WI 23	固定床 バッチ	建設系	550	BF	5690
WI 24	固定床 バッチ	建設系	546	BF、消石灰、活性炭	175

表 3.3 廃棄物焼却施設の詳細情報および排ガス中 XPAHs 異性体合計濃度（続き）

	炉タイプ	廃棄物種	処理能力 (kg/h)	排ガス処理	排ガス中のXPAHs濃度 (ng/m ³ _N)
WI 25	固定床 バッチ	建設系	550	BF	2670
WI 26	固定床 連続	建設系	1,500	BF、MC、活性炭	298
WI 27	流動床 連続	都市ゴミ	1,875	消石灰、活性炭	45.2
WI 28	ストーカ 連続	都市ゴミ	4,500	BF、消石灰	5.15
WI 29	ガス化熔融 バッチ	建設系	266	BF、消石灰	5070
WI 30	ストーカ 連続	都市ゴミ	3,750	BF、その他	3.03
WI 31	ストーカ 連続	都市ゴミ	6,250	BF、消石灰、アンモニア	0.613
WI 32	ガス化熔融 バッチ	医療系	240	BF、消石灰、活性炭、 スクラバー	6.12
WI 33	流動床 連続	汚泥	4,167	BF	0.246
WI 34	固定床 バッチ	建設系	1,000	不明	2540
WI 35	流動床 連続	汚泥	4,583	EP、MC、消石灰	1.68
WI 36	ストーカ 連続	都市ゴミ	3,750	不明	1.23
WI 37	流動床 連続	その他	2,000	BF	53.4
WI 38	固定床 バッチ	建設系	546	BF、消石灰、活性炭	440
WI 39	ストーカ 連続	都市ゴミ	2,083	BF、消石灰、アンモニア	3.09
WI 40	固定床 連続	建設系	200	不明	4700
WI 41	ガス化熔融 バッチ	建設系	270	BF	5540
WI 42	固定床 バッチ	その他	400	BF	236
WI 43	固定床 バッチ	その他	500	BF	54.2
WI 44	流動床 連続	都市ゴミ	3,750	BF	2.75
WI 45	固定床 連続	建設系	2,000	不明	26.7
WI 46	ロータリーキルン 連続	その他	12,000	BF、消石灰、活性炭	0.326
WI 47	固定床 バッチ	建設系	1,000	BF、MC、消石灰、活性炭	533

BF：バグフィルター、MC：マルチサイクロン、EP：電気集じん機

3-6-2 排ガスを経由した大気中への XPAHs 排出量

排ガス流量の情報がある 40 ヶ所の廃棄物焼却施設に対して、排ガス中の XPAHs 濃度を用いて、XPAHs の年間排出量（添付資料 3-1）を算出した。その結果、XPAHs の年間排出量は 0.00736 g/year（WI 17） - 236 g/year（WI 41）となり、施設により、30,000 倍以上の差があることがわかった。そのうち、100 g/year 以上の量を排出した施設は 2 ヶ所、10 g/year - 99 g/year の量を排出した施設は 9 ヶ所あり、XPAHs の総量はこれらの施設に大きく影響されることが示唆された。特に、排出量が非常に多い WI 23 と WI 41 の合計量（391 g/year）は、総量（808 g/year）の約 48%を占めた。つまり、全施設の XPAHs 排出総量は、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排ガス処理方法の改善等の対応をすれば、大気中への XPAHs 排出総量が有効に削減できる。

異性体ごとの排出量（図 3.3）をみると、ClPAHs の中では、6-ClBaP（173 g/year）、1-ClPyr（128 g/year）、9-ClPhe（63.4 g/year）、3-ClFlu（54.5 g/year）および 7-ClBaA（44.2 g/year）の排出量が多かった。静岡の大気中における ClPAHs の主要異性体は、6-ClBaP、1-ClPyr と報告されており [17]、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く、この報告と一致した結果となった。BrPAHs に関しては、標準物質の種類が ClPAHs 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 であり、BrPAHs 総量の約 71%を占めた。1-BrPyr の排出量は、1-ClPyr の量（128 g/year）の約 64%に相当することから、XPAHs の環境汚染を考慮する場合に、BrPAHs も無視できないことを示している。

3-6-3 排ガスを経由した大気中への XPAHs 排出毒性等量

40 ヶ所の廃棄物焼却施設排ガスからの XPAHs 排出量を用いて、第二章の 2-8 に述べた計算方法に基づいて、毒性データがある 21 種類の異性体の排出毒性等量を算出し、結果を表 3.4 に示す。40 施設から排出された XPAHs の毒性等量の総量は約 191 g-TEQ/year（180 g-TEQ/year, ClPAHs; 10.6 g-TEQ/year, ClPAHs）であった。一方、環境

省のデータにより、平成 26 年に、排出量の推計が可能な発生源に対して、日本全国のダイオキシン類の年間排出総量は 121-123 g-TEQ/year[55]であった。つまり、本研究で調査した 40 ヶ所の廃棄物焼却施設のみの XPAHs 排出毒性等量は、平成 26 年のダイオキシン類の排出総量より高かった。前章で述べたように、標準試薬の種類や毒性データ情報の不足などから、現状では、XPAHs の排出量は過小評価されており、実際に廃棄物焼却施設から排出された XPAHs の毒性等量はさらに高い。

3,8-Cl₂Flu、6-ClChr および 7-ClBaA の排出量は、それぞれ XPAHs の排出総量 (808 g/year) の 1.1% (8.62 g/year)、2.5% (20.0 g/year) および 5.5% (44.2 g/year) を占めていた。一方、TEQ に換算すると、3,8-Cl₂Flu、6-ClChr および 7-ClBaA の REP_{BaP} が他の異性体より高いために、それぞれの割合が 26% (49.1 g-TEQ/year)、22% (41.9 g-TEQ/year) および 19% (36.7 g-TEQ/year) と高くなった。これらの物質は 4 環の XPAHs であり、3 環の XPAHs と比較して活性炭での除去効率が高い物質であるため、TEQ ベースの評価においても、廃棄物焼却施設における活性炭噴霧の重要性が示された。

XPAHs は新規汚染物質であり、環境基準値や廃棄物焼却施設からの排出基準値などが規制されていないことにもかかわらず、標準試薬の種類や毒性データ情報の不足などのことから、環境中に存在する未同定物質の存在 (第 4 章で詳細に述べる) により、XPAHs の潜在的な環境リスクが高い可能性がある。本節で得られた結果は、廃棄物焼却施設から排出される XPAHs を管理する必要性の検討、または優先に管理すべきの異性体の検討について、重要な情報となり得る。

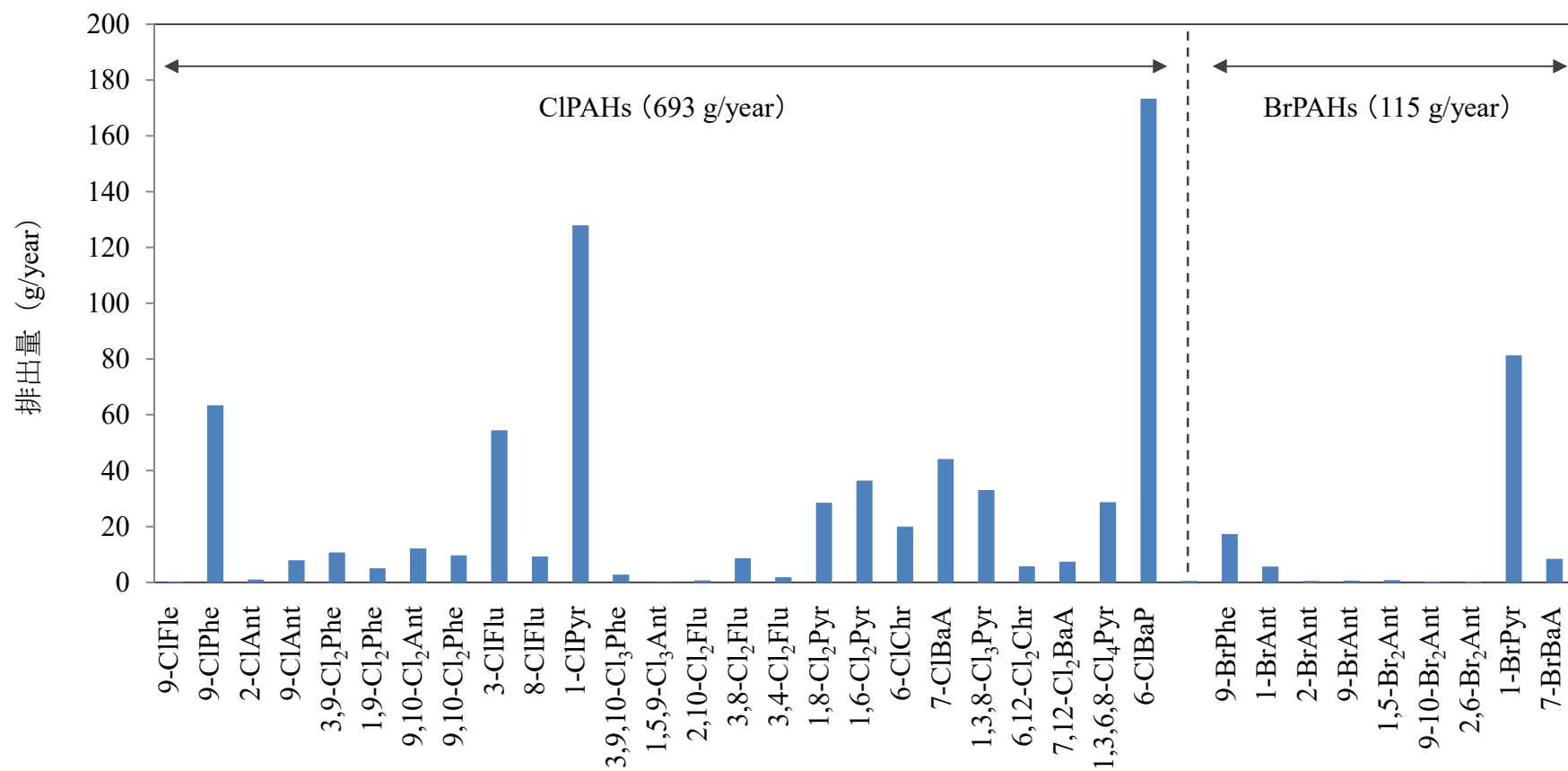


図 3.3 排ガスを経由した XPAHs の排出量

表 3.4 排ガスを経由した大気中への XPAHs 排出毒性等量

化合物	年間排出量 (g/year)	REP _{BaP}	年間排出毒性等量 (g-TEQ/year)	排出量の 割合 (%)	毒性等量の 割合 (%)
9-ClFle	0.305	-	-	0.038%	-
9-ClPhe	63.4	0.03	1.90	7.8%	1.0%
2-ClAnt	0.973	0.1	0.0973	0.12%	0.051%
9-ClAnt	7.93	0.03	0.238	0.98%	0.12%
3,9-Cl ₂ Phe	10.7	0.32	3.43	1.3%	1.8%
1,9-Cl ₂ Phe	5.01	0.12	0.602	0.62%	0.32%
9,10-Cl ₂ Ant	12.1	0.2	2.42	1.5%	1.3%
9,10-Cl ₂ Phe	9.64	0.16	1.54	1.2%	0.81%
3-ClFlu	54.5	0.17	9.26	6.7%	4.8%
8-ClFlu	9.25	0.18	1.66	1.1%	0.87%
1-ClPyr	128	0.1	12.8	16%	6.7%
3,9,10-Cl ₃ Phe	2.78	0.77	2.14	0.34%	1.1%
1,5,9-Cl ₃ Ant	0.0352	-	-	0.0044%	-
5,7-Cl ₂ Flu	0.661	-	-	0.082%	-
3,8-Cl ₂ Flu	8.62	5.7	49.1	1.1%	26%
3,4-Cl ₂ Flu	1.79	-	-	0.22%	-
1,8-Cl ₂ Pyr	28.5	-	-	3.5%	-
1,6-Cl ₂ Pyr	36.5	-	-	4.5%	-
6-ClChr	20.0	2.1	41.9	2.5%	22%
7-ClBaA	44.2	0.83	36.7	5.5%	19%
1,3,6-Cl ₃ Pyr	33.0	-	-	4.1%	-
6,12-Cl ₂ Chr	5.77	0.03	0.173	0.71%	0.091%
7,12-Cl ₂ BaA	7.35	0.1	0.735	0.91%	0.38%
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	28.7	-	-	3.6%	-
6-ClBaP	173	0.09	15.6	21%	8.2%

2-BrFle	0.432	-	-	0.053%	-
9-BrPhe	17.3	0.02	0.345	2.1%	0.18%
1-BrAnt	5.61	-	-	0.69%	-
2-BrAnt	0.513	-	-	0.063%	-
9-BrAnt	0.580	0.01	0.00580	0.072%	0.0030%
1,5-Br ₂ Ant	0.807	-	-	0.10%	-
9,10-Br ₂ Ant	0.324	-	-	0.040%	-
2,6-Br ₂ Ant	0.324	-	-	0.040%	-
1-BrPyr	81.4	0.04	3.26	10%	1.7%
7-BrBaA	8.36	0.84	7.03	1.0%	3.7%
ΣClPAHs	692		180		
ΣBrPAHs	116		10.6		
ΣXPAHs	808		191		

3-6-4 埼玉県で測定された大気中の XPAHs 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 XPAHs 年間平均濃度を測定し（図 3.4）、3-4-2 で記述した廃棄物焼却施設からの排出量が多い化合物濃度と比較した。

大気中から検出された XPAHs の濃度は 0.0203 pg/m^3 (1,5,9-Cl₃Ant) ～ 11.2 pg/m^3 (9-ClPhe) であった。9-ClPhe の濃度は他の化合物より高かった。それに続いて 1-ClPyr (5.49 pg/m^3)、3-ClFlu (2.73 pg/m^3)、6-ClBaP (1.67 pg/m^3) も高濃度となり、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 XPAHs の種類と廃棄物焼却施設から排出された XPAHs の種類は一致しており、大気中濃度が廃棄物焼却施設に影響されていることが示唆された。すなわち、高排出量の施設に対して、燃焼ガスへの活性炭噴霧などの排出抑制対策をとれば、大気中の XPAHs 濃度を低減できると考えられた。

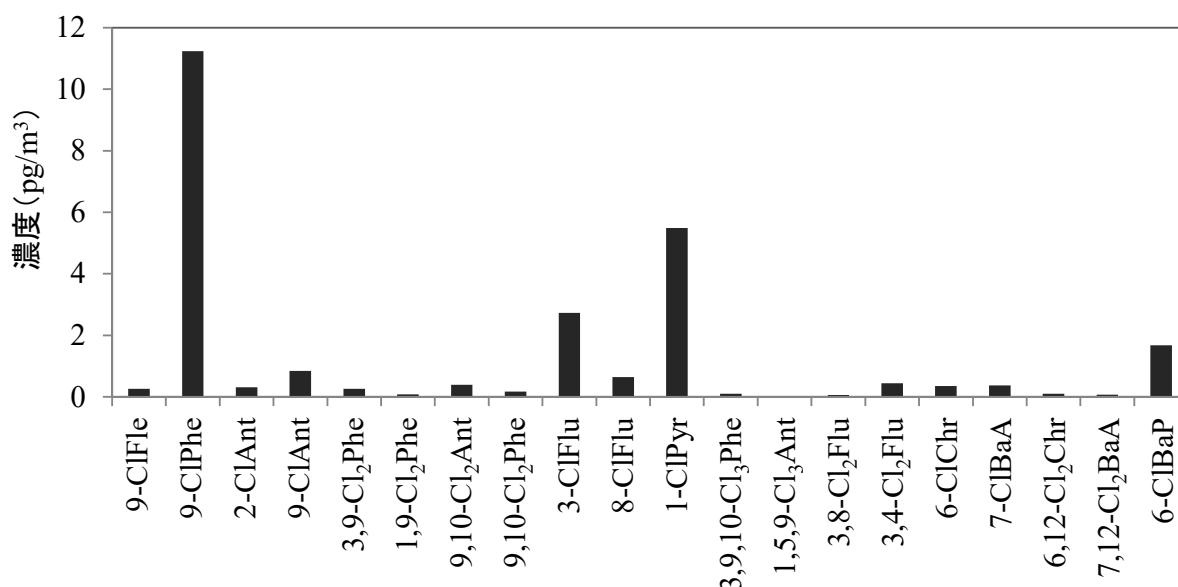


図 3.4 大気中の XPAHs 年間平均濃度

3-7 本章のまとめ

本章は、大規模にある地域における廃棄物焼却施設群からの XPAHs の排出量を初めて調査したものであり、以下の結果が得られた。

47 ヶ所の廃棄物焼却施設ごとの排ガス中 XPAHs 異性体合計濃度は、施設により約 50,000 倍の濃度差があることがわかった。このうち、排ガス中の XPAHs 濃度が最も高い施設はバッチ式固定炉を用いており、一方、最も低濃度であったのは、ストーカ炉を用いた施設であった。また、活性炭噴霧で排ガス処理する施設の排ガス中における XPAHs 濃度は低い傾向があった。これらの結果から、焼却炉の種類と活性炭噴霧の有無が、排ガス中の XPAHs 濃度に大きな影響を与えることが示唆された。

47 施設のうち、排ガス流量がわかった 40 ヶ所の廃棄物焼却施設について、XPAHs の年間排出量を算出した結果、その年間排出量は 0.00736 g (WI 17) - 236 g (WI 41) の範囲内にあり、施設によって 3 万倍以上の差があることがわかった。また、排出量が非常に多い WI 23 と WI 41 の合計量 (391 g/year) は、総量 (808 g/year) の約 48% を占めた。これらの結果から、廃棄物焼却施設群から排出された XPAHs の総量は、数施設の高排出量施設に大きく影響されていることが、初めて示された。それらの結果から、その高排出量の施設に対して、燃焼ガスへの活性炭噴霧を導入するなどの排ガス処理方法の改善等の対応をすれば、埼玉県にある廃棄物焼却施設群から大気中への XPAHs 排出総量を有効に削減できる。

また、埼玉県内の 40 施設から排出された XPAHs の毒性等量の総量は約 191 g-TEQ/year であり、日本全国のダイオキシン類の年間排出総量 (121-123 g-TEQ/year) [55] より高かった。3,8-Cl₂Flu、6-ClChr および 7-ClBaA の排出量は、それぞれ XPAHs の排出総量 (808 g/year) の 1.1% (8.62 g/year)、2.5% (20.0 g/year) および 5.5% (44.2 g/year) を占めていた。一方、TEQ に換算すると、それぞれの割合が 26% (49.1 g-TEQ/year)、22% (41.9 g-TEQ/year) および 19% (36.7 g-TEQ/year) と高くなった。これらの結果は、廃棄物焼却施設から排出される XPAHs を管理する必要性の検討、または優先に管理すべきの異性体の検討について、重要な情報となり得る。

添付資料 3.1 XPAHs の年間排出量 (g)

化合物	WI 1	WI 2	WI 3	WI 4	WI 5	WI 6	WI 7	WI 8
CIPAHs								
9-ClFlu	0	-	0	0	-	-	0	0.00735
9-ClPhe	0.0512	-	0.00466	0.189	-	-	1.55	1.70
2-ClAnt	0	-	0	0.00566	-	-	0	0.0475
9-ClAnt	0.00260	-	0.000777	0.0547	-	-	0.572	0.509
3,9-Cl ₂ Phe	0.0102	-	0.00112	0.0160	-	-	0.114	0.232
1,9-Cl ₂ Phe	0.00320	-	0.000932	0	-	-	0.0409	0.0962
9,10-Cl ₂ Ant	0.0298	-	0.000684	0.132	-	-	0.221	0.962
9,10-Cl ₂ Phe	0.00426	-	0.000870	0.0141	-	-	0.0458	0.232
3-ClFlu	0.0512	-	0	0.123	-	-	0.744	1.98
8-ClFlu	0.00682	-	0	0.0113	-	-	0.155	0.407
1-ClPyr	0.0350	-	0.00342	0.189	-	-	6.38	11.3
3,9,10-Cl ₃ Phe	0.00183	-	0	0.00377	-	-	0.00572	0.0735
1,5,9-Cl ₃ Ant	0.000243	-	0	0	-	-	0	0
5,7-Cl ₂ Flu	0.000358	-	0	0	-	-	0	0.0368
3,8-Cl ₂ Flu	0.00768	-	0	0.0170	-	-	0.0392	0.396
3,4-Cl ₂ Flu	0	-	0	0	-	-	0	0
1,8-Cl ₂ Pyr	0.0316	-	0	0.0669	-	-	0.572	3.22
1,6-Cl ₂ Pyr	0.0375	-	0	0.0877	-	-	0.768	4.24
6-ClChr	0.0401	-	0	0.0613	-	-	0.163	2.04
7-ClBaA	0.0345	-	0.00808	0.151	-	-	0.899	5.04
1,3,6-Cl ₃ Pyr	0.0469	-	0	0.0801	-	-	0.401	3.39
6,12-Cl ₂ Chr	0.0179	-	0	0.0255	-	-	0.0172	0.537
7,12-Cl ₂ BaA	0.0260	-	0.000684	0.0622	-	-	0.0482	1.58
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	0.0409	-	0	0.0943	-	-	0.172	2.83
6-ClBaP	0	-	0	0	-	-	2.78	18.7
totalCIPAHs	0.480	-	0.0212	1.38	-	-	15.7	59.5
BrPAHs								
9-BrPhe	0.0158	-	0	0.151	-	-	0.262	0.339
1-BrAnt	0.00640	-	0	0.0358	-	-	0.0670	0.124
2-BrAnt	0	-	0	0	-	-	0	0
9-BrAnt	0.000128	-	0	0.00255	-	-	0.0155	0.0334
1,5-Br ₂ Ant	0.00124	-	0	0.0170	-	-	0.00499	0.0515
9,10-Br ₂ Ant	0.000298	-	0	0.00434	-	-	0	0.0447
2,6-Br ₂ Ant	0.00107	-	0	0.00613	-	-	0.00147	0.00679
1-BrPyr	0.0162	-	0	0.321	-	-	2.04	9.05
7-BrBaA	0.00418	-	0.00202	0.0434	-	-	0.196	0.905
totalBrPAHs	0.0453	-	0.00202	0.581	-	-	2.59	10.6
XPAHs	0.525	-	0.0232	1.96	-	-	18.3	70.1

添付資料 3.1 XPAHs の年間排出量 (g) (続き)

化合物	WI 9	WI 10	WI 11	WI 12	WI 13	WI 14	WI 15	WI 16
CIPAHs								
9-ClFlu	0.0000682	0.000712	0	0	0	0	0	-
9-ClPhe	0.00853	0.101	0.0119	0.0750	0.0388	0.506	0.0149	-
2-ClAnt	0	0.000971	0	0.00417	0.00226	0.0373	0	-
9-ClAnt	0.00109	0.00227	0.00847	0.00771	0.00421	0.233	0.00553	-
3,9-Cl ₂ Phe	0.00249	0.0102	0.00129	0.00667	0.00485	0.0934	0	-
1,9-Cl ₂ Phe	0.000819	0.0156	0	0.00417	0.00324	0.0366	0.0120	-
9,10-Cl ₂ Ant	0.00546	0.00763	0.00371	0.00625	0.00453	0.335	0.00792	-
9,10-Cl ₂ Phe	0.000887	0.00812	0.00125	0.00417	0.00356	0.101	0.00329	-
3-ClFlu	0.00921	0.0112	0	0.0125	0.00388	0.335	0	-
8-ClFlu	0.00164	0.00302	0	0.00229	0.00110	0.0934	0	-
1-ClPyr	0.0276	0.0170	0.0223	0.0125	0.0100	1.48	0.0120	-
3,9,10-Cl ₃ Phe	0.000478	0.00861	0	0	0	0.0373	0	-
1,5,9-Cl ₃ Ant	0	0	0	0	0	0	0	-
5,7-Cl ₂ Flu	0.000177	0.000865	0	0	0	0.0140	0	-
3,8-Cl ₂ Flu	0.00150	0.00246	0	0	0.00194	0.101	0	-
3,4-Cl ₂ Flu	0	0.000930	0	0	0	0.0583	0	-
1,8-Cl ₂ Pyr	0.00819	0.00185	0.00386	0	0	0.607	0	-
1,6-Cl ₂ Pyr	0.00887	0.00191	0.00446	0	0	0.723	0	-
6-ClChr	0.00614	0.00288	0	0	0.00201	0.856	0	-
7-ClBaA	0.0102	0.00343	0.0327	0	0.00809	3.19	0.0344	-
1,3,6-Cl ₃ Pyr	0.00682	0.00173	0.00297	0	0.00356	1.17	0	-
6,12-Cl ₂ Chr	0.00154	0.000629	0.00223	0	0.00485	0.358	0	-
7,12-Cl ₂ BaA	0.00287	0.000549	0.00535	0	0.00485	0.934	0	-
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	0.00341	0.00142	0.00832	0	0.0107	1.09	0	-
6-ClBaP	0	0.00139	0	0	0.0100	10.9	0	-
totalCIPAHs	0.108	0.206	0.109	0.135	0.122	23.3	0.0899	-
BrPAHs								
9-BrPhe	0.00171	0.00673	0.00282	0.00896	0.00453	0.0856	0	-
1-BrAnt	0.000614	0.00206	0.00135	0.00479	0.00168	0.0296	0	-
2-BrAnt	0	0	0	0	0	0	0	-
9-BrAnt	0.0000750	0	0	0	0	0.0163	0	-
1,5-Br ₂ Ant	0.0000750	0	0	0	0	0.0156	0	-
9,10-Br ₂ Ant	0.000126	0	0.00223	0	0	0	0	-
2,6-Br ₂ Ant	0.0000375	0	0	0	0	0	0	-
1-BrPyr	0.0174	0.0378	0.0817	0	0	0.708	0	-
7-BrBaA	0.00157	0	0.00861	0	0	0.482	0	-
totalBrPAHs	0.0216	0.0466	0.0967	0.0138	0.00621	1.34	0	-
XPAHs	0.130	0.253	0.205	0.149	0.129	24.6	0.0899	-

添付資料 3.1 XPAHs の年間排出量 (g) (続き)

化合物	WI 17	WI 18	WI 19	WI 20	WI 21	WI 22	WI 23	WI 24
CIPAHs								
9-ClFlu	0	0.0828	0	0.0162	0.000406	0.00554	0.0410	0.00135
9-ClPhe	0	0.738	3.72	0.973	0.0467	2.52	18.0	0.270
2-ClAnt	0	0.0144	0	0.0435	0.00168	0	0	0
9-ClAnt	0	0.0603	0	0.778	0.0191	0.348	1.04	0.0210
3,9-Cl ₂ Phe	0	0.0468	0.471	0.0246	0.00304	0.191	4.10	0.0750
1,9-Cl ₂ Phe	0	0.0306	0.154	0.0117	0	0.0655	2.02	0.0195
9,10-Cl ₂ Ant	0	0.0126	0.446	0.175	0.0164	0.317	5.74	0.123
9,10-Cl ₂ Phe	0	0.0432	0.144	0.0214	0.00284	0.101	2.19	0.0270
3-ClFlu	0	0.234	2.73	0.117	0.0609	7.56	19.4	0.405
8-ClFlu	0	0.0594	0.216	0.0350	0.0103	0.957	3.01	0.0450
1-ClPyr	0	0.0549	0.201	0.389	0.386	16.6	25.1	0.240
3,9,10-Cl ₃ Phe	0	0	0.0322	0.00519	0.000609	0.0191	1.09	0.0141
1,5,9-Cl ₃ Ant	0	0	0.00620	0	0	0	0.0262	0.00180
5,7-Cl ₂ Flu	0	0	0.0136	0	0	0.0217	0.224	0.00270
3,8-Cl ₂ Flu	0	0	0.347	0.00973	0.00670	0.423	3.55	0.0555
3,4-Cl ₂ Flu	0	0	0.0570	0	0	0	0.574	0.0165
1,8-Cl ₂ Pyr	0	0	0.208	0.0234	0.0710	2.87	7.38	0.0975
1,6-Cl ₂ Pyr	0	0	0.248	0.0344	0.0873	3.78	9.29	0.120
6-ClChr	0	0.0702	0.151	0.0376	0.0467	2.67	4.92	0.0810
7-ClBaA	0.00629	0.198	0.0843	0.162	0.203	2.57	8.20	0.0540
1,3,6-Cl ₃ Pyr	0	0	1.09	0.0234	0.0791	2.92	9.29	0.180
6,12-Cl ₂ Chr	0	0	0.104	0.00714	0.00893	0.453	1.97	0.0345
7,12-Cl ₂ BaA	0	0	0.0372	0.0195	0.0203	0.257	1.37	0.0420
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	0	0	1.98	0.0104	0.0467	2.22	9.56	0.210
6-ClBaP	0	0	0	0.0778	0.345	8.06	4.64	0.0195
totalCIPAHs	0.00629	1.64	12.4	3.00	1.46	55.0	143	2.16
BrPAHs								
9-BrPhe	0	0.0396	0.273	0.0571	0.0166	1.21	5.46	0.180
1-BrAnt	0	0.0198	0.119	0.0201	0.00467	0.368	1.50	0.0690
2-BrAnt	0	0	0	0	0.00244	0	0	0
9-BrAnt	0	0	0	0.0149	0.00110	0.0131	0.0301	0
1,5-Br ₂ Ant	0	0	0	0.00292	0.000528	0.0262	0.437	0.0122
9,10-Br ₂ Ant	0	0	0	0	0.000132	0	0	0.00345
2,6-Br ₂ Ant	0	0	0	0	0.000193	0.00907	0.197	0.00480
1-BrPyr	0	0	0	0.214	0.114	5.54	4.64	0.180
7-BrBaA	0.00107	0	0.00397	0.0292	0.0264	0.428	0.464	0.0140
totalBrPAHs	0.00107	0.0594	0.396	0.338	0.166	7.60	12.7	0.463
XPAHs	0.00736	1.70	12.8	3.33	1.63	62.6	155	2.62

添付資料 3.1 XPAHs の年間排出量 (g) (続き)

化合物	WI 25	WI 26	WI 27	WI 28	WI 29	WI 30	WI 31	WI 32
CIPAHs								
9-ClFlu	0.0257	0	0.0402	0	-	0	0	0
9-ClPhe	11.2	0.0724	0.413	0.387	-	0.0150	0.00457	0.0362
2-ClAnt	0.0876	0.00200	0.0172	0.0173	-	0.00137	0	0.00434
9-ClAnt	0.603	0.150	0.0505	0.518	-	0.0637	0.00213	0.0651
3,9-Cl ₂ Phe	2.69	0	0.0781	0.0435	-	0	0	0.00398
1,9-Cl ₂ Phe	1.45	0.00685	0.0390	0	-	0	0	0.00145
9,10-Cl ₂ Ant	1.04	0.00161	0.0241	0.117	-	0.0162	0	0.0184
9,10-Cl ₂ Phe	1.33	0.176	0.0815	0.0373	-	0	0	0.00250
3-ClFlu	6.34	0.0710	0.344	0.104	-	0.0100	0.00152	0.00832
8-ClFlu	1.70	0.0170	0.0712	0.0193	-	0.00212	0	0.00344
1-ClPyr	15.5	1.69	1.72	1.04	-	0.200	0.0183	0.0543
3,9,10-Cl ₃ Phe	0.799	0.00160	0.0207	0	-	0	0	0.000362
1,5,9-Cl ₃ Ant	0	0	0	0	-	0	0	0
5,7-Cl ₂ Flu	0.193	0.00137	0.00342	0	-	0	0	0
3,8-Cl ₂ Flu	1.57	0.0103	0.0505	0	-	0	0	0
3,4-Cl ₂ Flu	0.673	0.00457	0.0528	0.0601	-	0	0	0
1,8-Cl ₂ Pyr	2.46	0.0936	0.172	0.0442	-	0.00437	0	0.00119
1,6-Cl ₂ Pyr	3.24	0.132	0.230	0.0642	-	0.00562	0.0350	0.0119
6-ClChr	1.79	0.0382	0.0551	0	-	0	0	0
7-ClBaA	3.96	0.736	0.126	0.0898	-	0.00500	0.00610	0.00109
1,3,6-Cl ₃ Pyr	2.75	0.0624	0.172	0.0255	-	0.00137	0.00229	0
6,12-Cl ₂ Chr	0.503	0.00476	0.0138	0	-	0	0	0
7,12-Cl ₂ BaA	0.294	0.0121	0.00861	0	-	0	0	0
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	3.45	0.0353	0.207	0.0366	-	0	0	0
6-ClBaP	1.86	3.19	0.126	0.559	-	0	0.0114	0
totalCIPAHs	65.5	6.51	4.12	3.16	-	0.325	0.0814	0.213
BrPAHs								
9-BrPhe	1.48	0.0181	0.195	0.0898	-	0.00387	0	0.00184
1-BrAnt	0.456	0.00542	0.0413	0	-	0	0	0
2-BrAnt	0	0	0.0115	0	-	0	0	0
9-BrAnt	0.0498	0.00452	0.00976	0	-	0.00187	0	0.00116
1,5-Br ₂ Ant	0.0388	0	0.00333	0	-	0	0	0
9,10-Br ₂ Ant	0.00591	0	0.00253	0	-	0	0	0
2,6-Br ₂ Ant	0.0119	0	0.00264	0	-	0	0	0
1-BrPyr	4.98	0.216	0.758	0.297	-	0.0475	0.0104	0.00579
7-BrBaA	0.286	0.0465	0.0230	0.0117	-	0.00100	0.00213	0
totalBrPAHs	7.31	0.290	1.05	0.398	-	0.0542	0.0125	0.00879
XPAHs	72.8	6.80	5.17	3.56	-	0.379	0.0939	0.221

添付資料 3.1 XPAHs の年間排出量 (g) (続き)

化合物	WI 33	WI 34	WI 35	WI 36	WI 37	WI 38	WI 39	WI 40
CIPAHs								
9-ClFlu	0	-	0	0	0.00641	0.00358	0	0
9-ClPhe	0.00483	-	0.0656	0.0619	9.25	1.44	0.157	0.609
2-ClAnt	0.000547	-	0.00109	0	0	0.00604	0	0.00903
9-ClAnt	0.000467	-	0.00132	0.00968	0.0441	0.155	0.0170	0.200
3,9-Cl ₂ Phe	0.000749	-	0.00462	0.0131	0.777	0.224	0.0110	0.0271
1,9-Cl ₂ Phe	0	-	0.00377	0	0.292	0.0839	0.00645	0.0232
9,10-Cl ₂ Ant	0	-	0.00228	0	0.213	0.0583	0.00454	0.0117
9,10-Cl ₂ Phe	0.000805	-	0.00126	0.0208	0.977	0.670	0.0121	0.242
3-ClFlu	0.00161	-	0.00603	0.0671	0.904	0.970	0.0279	2.41
8-ClFlu	0.000354	-	0.00099	0.00851	0.0877	0.130	0.00664	0.447
1-ClPyr	0.00322	-	0.00829	0.0980	0.0353	0.545	0.221	15.6
3,9,10-Cl ₃ Phe	0	-	0	0	0.0706	0.0332	0	0.00866
1,5,9-Cl ₃ Ant	0	-	0	0	0	0	0	0
5,7-Cl ₂ Flu	0	-	0	0	0	0.00605	0	0.0198
3,8-Cl ₂ Flu	0	-	0	0.0310	0.122	0.0787	0	0.199
3,4-Cl ₂ Flu	0	-	0	0.0262	0.0157	0.0117	0	0.181
1,8-Cl ₂ Pyr	0	-	0	0.0190	0.00815	0.242	0	3.32
1,6-Cl ₂ Pyr	0	-	0	0	0	0.310	0	4.21
6-ClChr	0	-	0	0.0243	0.00415	0.107	0	2.12
7-ClBaA	0.000805	-	0	0.0155	0.0128	0.0966	0.0107	4.68
1,3,6-Cl ₃ Pyr	0.000692	-	0	0.0387	0.0246	0.223	0.00599	3.05
6,12-Cl ₂ Chr	0	-	0	0.0101	0	0.0174	0	0.232
7,12-Cl ₂ BaA	0	-	0	0	0	0.0225	0	0.330
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	0.00121	-	0	0.0731	0.0238	0.107	0.00787	1.14
6-ClBaP	0.00233	-	0	0	0	0.144	0.159	14.3
totalCIPAHs	0.0176	-	0.0953	0.517	12.9	5.68	0.648	53.3
BrPAHs								
9-BrPhe	0	-	0.0102	0.0317	2.80	0.616	0.0131	0.149
1-BrAnt	0	-	0.00481	0	1.42	0.184	0	0.0492
2-BrAnt	0	-	0	0	0	0	0	0
9-BrAnt	0	-	0	0	0	0.00601	0	0.0264
1,5-Br ₂ Ant	0	-	0	0	0.0303	0.0165	0	0.00372
9,10-Br ₂ Ant	0	-	0	0	0	0.00583	0	0.00120
2,6-Br ₂ Ant	0.000628	-	0	0	0	0.00515	0	0.00148
1-BrPyr	0.00225	-	0.0165	0.0853	0	0.306	0	13.0
7-BrBaA	0	-	0	0	0.00467	0.0164	0	1.20
totalBrPAHs	0.00288	-	0.0314	0.117	4.26	1.16	0.0131	14.5
XPAHs	0.0205	-	0.127	0.634	17.1	6.84	0.661	67.8

添付資料 3.1 XPAHs の年間排出量 (g) (続き)

化合物	WI 41	WI 42	WI 43	WI 44	WI 45	WI 46	WI 47
CIPAHs							
9-ClFlu	0.0294	0.00255	0.000881	0	-	0	0.0409
9-ClPhe	5.53	0.354	0.0817	0.0908	-	0.00539	3.15
2-ClAnt	0.157	0.00736	0	0	-	0	0.504
9-ClAnt	1.74	0.0950	0.133	0.00226	-	0	0.410
3,9-Cl ₂ Phe	0.894	0.0227	0.00288	0.0138	-	0	0.520
1,9-Cl ₂ Phe	0.409	0.0125	0.00118	0.00940	-	0	0.163
9,10-Cl ₂ Ant	2.00	0.00658	0.00124	0.00582	-	0	0.0257
9,10-Cl ₂ Phe	0.353	0.0411	0.0466	0.00163	-	0	2.70
3-ClFlu	8.09	0.142	0.0144	0.0386	-	0.00359	1.16
8-ClFlu	1.53	0.0523	0.00177	0.00482	-	0.000885	0.152
1-ClPyr	27.2	0.730	0.0256	0.0271	-	0.0108	0.680
3,9,10-Cl ₃ Phe	0.162	0.00255	0	0.00209	-	0	0.383
1,5,9-Cl ₃ Ant	0	0	0.000690	0	-	0	0
5,7-Cl ₂ Flu	0.119	0.00126	0	0	-	0	0.00342
3,8-Cl ₂ Flu	1.40	0.00958	0.00206	0.00940	-	0	0.178
3,4-Cl ₂ Flu	0	0.00681	0.00958	0	-	0	0.0405
1,8-Cl ₂ Pyr	6.38	0.0345	0.00623	0.0104	-	0.00289	0.559
1,6-Cl ₂ Pyr	8.09	0.0389	0	0.0134	-	0	0.645
6-ClChr	3.06	0.0977	0.00385	0.00249	-	0.00187	1.50
7-ClBaA	11.5	0.519	0.00970	0.00313	-	0.00719	1.52
1,3,6-Cl ₃ Pyr	7.23	0.0261	0.0113	0.0149	-	0.00378	0.708
6,12-Cl ₂ Chr	0.766	0.00403	0.000832	0.00126	-	0	0.675
7,12-Cl ₂ BaA	1.40	0.00570	0.00147	0	-	0	0.861
1,3,6,8-Cl ₄ Pyr	4.26	0.0161	0.0125	0.0104	-	0.00441	1.07
6-ClBaP	106	0.962	0	0.00966	-	0.00701	0.0552
totalCIPAHs	199	3.19	0.368	0.272	-	0.0478	17.7
BrPAHs							
9-BrPhe	1.23	0.256	0.503	0.0106	-	0	1.73
1-BrAnt	0.468	0.106	0.0659	0.00466	-	0	0.428
2-BrAnt	0.336	0	0.0788	0	-	0	0.0844
9-BrAnt	0.149	0.0286	0.113	0	-	0	0.0629
1,5-Br ₂ Ant	0.0681	0.00666	0.0246	0	-	0	0.0460
9,10-Br ₂ Ant	0.0345	0.00386	0.109	0	-	0	0.106
2,6-Br ₂ Ant	0.0319	0.00176	0.00883	0	-	0	0.0332
1-BrPyr	31.5	3.80	0.271	0	-	0.0100	3.10
7-BrBaA	3.32	0.128	0.0215	0	-	0.00217	0.687
totalBrPAHs	37.1	4.33	1.19	0.0152	-	0.0122	6.28
XPAHs	236	7.52	1.56	0.287	-	0.0600	24.0

第四章 ベトナムの E-waste リサイクル周辺地における XPAHs の環境汚染実態調査

4-1 はじめに

前章までに、焼却条件が管理されている日本の廃棄物焼却施設から XPAHs が環境中へ放出されていることが明らかになり、生成された XPAHs は PCDD/DFs より TEQ 濃度や排出量より高いことが示唆された。途上国では、E-waste の野焼きなどの、焼却条件が管理できていない焼却が行われており、PCDD/DFs、PBDD/DFs および PXDD/DFs の新たな発生源であることが報告された[37-38]。このため、同様に燃焼によって副生成される XPAHs についても、環境汚染が懸念される。そこで本研究では、E-waste リサイクル活動に伴い生成・排出する XPAHs の周辺地域への汚染実態を調査した。

4-2 E-waste リサイクル活動周辺地域の土壌、および河川底質試料

ベトナムの北部における E-waste リサイクル活動地域でサンプリングを行った (2012 年)。この地域は約 1,000 人が住んでいる 283 ヶ所の住宅がある村であり、住宅地の周辺は水田で、住宅地に河川が流れている。この地域において、西暦 2000 年前後から、住民たちは廃パソコン、テレビ、ビデオプレーヤー、電話機およびプリンターなどの E-waste から、金属とプラスチックをリサイクルしており、これらの E-waste の保管と分解は、住民たちの家の近く (20 m 以内) または自宅の庭で小規模で行っている。金属を回収するために、ケーブルなどを河川付近や水田の歩道で焼却処理している (野焼き)。この地域では、32 個の表層土壌サンプル (0-5 cm) と 8 個の河川底質サンプル (上流 1 個、E-waste リサイクルワークショップ付近 3 個、および下流 4 個) を採取した。サンプリングサイトを図 4.1 に示す。

各サンプルは、採取地点の代表性を考慮して、約 10 m² の範囲内で 5 ヶ所の地点を採取して混合したものである。すべてのサンプルは風乾した後に、ステンレス製の篩 (2.0 mm) をかけて、砂利や雑草を除いて均質化した。分析に供するまでは -20℃ で遮光保管した。処理したサンプルの乾燥重量は 5 g または 10 g とした。

4-3 分析方法

第二章で述べた分析方法を用いて、土壌と河川底質中の 21 種類の ClPAHs と 10 種類の BrPAHs 濃度を分析した。ClPAHs の種類は、9-ClFle, 9-ClPhe, 2-ClAnt, 9-ClAnt, 3,9-Cl₂Phe, 1,9-Cl₂Phe, 9,10-Cl₂Ant, 9,10-Cl₂Phe, 3-ClFlu, 8-ClFlu, 1-ClPyr, 3,9,10-Cl₃Phe, 1,5,9-Cl₃Ant, 3,8-Cl₂Flu, 3,4-Cl₂Flu, 6-ClChr, 7-ClBaA, 1,5,9,10-Cl₄Ant, 6,12-Cl₂Chr, 7,12-Cl₂BaA, 6-ClBaP であった。BrPAHs の種類は、2-BrFle, 9-BrPhe, 1-BrAnt, 2-BrAnt, 9-BrAnt, 1,5-Br₂Ant, 9,10-Br₂Ant, 2,6-Br₂Ant, 1-BrPyr, 7-BrBaA であった。各サンプルに添加されたクリーンアップスパイクの回収率は 72-119%であった。ブランク試料からは測定対象とした XPAHs は検出されなかった。

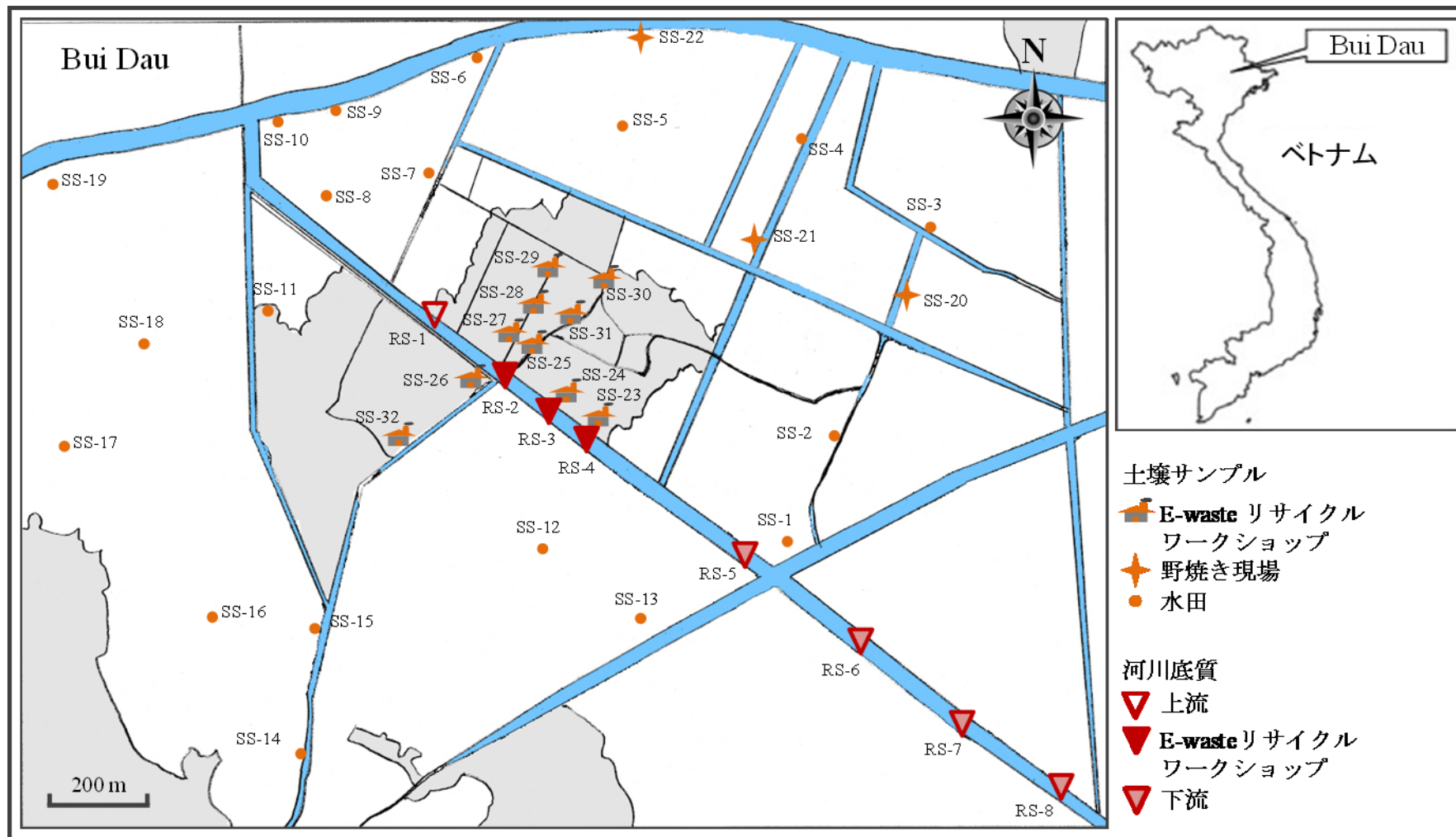


図 4.1 ベトナム北部における E-waste リサイクル地域の地図およびサンプリングサイトの情報

4-4 土壌と底質試料中の XPAHs プロファイル類似度の計算方法

ベトナム北部の E-waste リサイクル活動に伴う周辺地域への XPAHs 汚染実態を評価するために、高濃度の XPAHs が検出された土壌と底質試料中の各 XPAHs 異性体のプロファイルと比較し、クラスター分析—最短距離法を用いてサンプル間の XPAHs プロファイル類似度を式 4 により算出した。 P_n は同試料中のある $XPAH_i$ の濃度と XPAHs 合計濃度の比率を座標表示したものであり、 $|P_n|$ は座標の距離を示している。

$$S = 1 - |P_1 - P_2| / (|P_1| + |P_2|) \quad (\text{式 4})$$

$$|P_n| = (\sum r_i^2)^{1/2}$$

r_i = 同試料中のある $XPAH_i$ の濃度と XPAHs 合計濃度の比率

$$P_n = (r_1, r_2, \dots, r_i)$$

4-5 結果と考察

4-5-1 E-waste リサイクル活動周辺地域における土壌および底質中の XPAHs 濃度

ベトナム北部の E-waste リサイクル活動による XPAHs の周辺地域への汚染実態を調査するために、32 ヶ所の土壌サンプルと 8 ヶ所の河川底質サンプル中の XPAHs の濃度を調査した。各種のサンプル中において検出された XPAHs の濃度分布を図 4.2、と表 4.1-4.2 に示す。

最も高濃度の XPAHs 濃度を示したのは、野焼き現場近傍の土壌サンプル、および E-waste リサイクルワークショップ近傍の河川底質サンプルであった。水田の土壌や河川上流で採取した河川底質サンプル中の XPAHs 濃度は、E-waste リサイクルワークショップ周辺と比較し、低かった。具体的には、表層土壌と河川底質から検出された XPAHs の総濃度は、それぞれ 25.4 ~ 3,960 pg/g dry wt、20.3 ~ 3,930 pg/g dry wt の範囲内であり、平均濃度はそれぞれ 421 pg/g dry wt、および 561 pg/g dry wt であった。この濃度レベルは、既報の底質中の XPAHs 濃度（584 pg/g dry wt, Tokyo Bay, Japan[56]; 1,140 pg/g dry wt, Saginaw River, USA[56]; 764 pg/g, Yellow Sea, between China and Korea[57]; 808 pg/g, Negombo Lagoon, Sri Lanka[57]; 1,210 pg/g, Kandy Lake, Sri Lanka[57]）と同程度であった。しかし、韓国の廃棄物焼却炉の飛灰（<0.06-6,990 ng/g dry wt）[14]、日本の廃棄物焼却炉の飛灰（2.49-12,000 ng/g dry wt）[58]、日本の塩素アルカリ工場近傍で採取した土壌（1,000-210,000 ng/g dry wt）[45]等、環境中 XPAHs の主要発生源で採取した試料中の濃度より低かった。また、Ma et al.は中国の東部における大型の E-waste リサイクル施設周辺で採取した土壌中の XPAHs 濃度は 26.8 ng/g dry wt であり、本研究の結果より 2 桁高い値を報告した[15]。中国の東部における大型の E-waste リサイクル施設は 30 年の歴史を持ち、E-waste の年間処理量は約 2,200,000 t である[15]。これに対して、本研究のサンプリング地域は西暦 2,000 年前後からはじまり、自宅周辺で小規模の E-waste リサイクル作業を行っていた[37, 59]。これらのことを考え合わせると、本研究での XPAHs 濃度が Ma et al.の結果より 2 桁程度低くなったのは、ベトナムのサンプリング地域における E-waste 処理量とリサイクル活動の歴史が短いことが原因と考えられる。

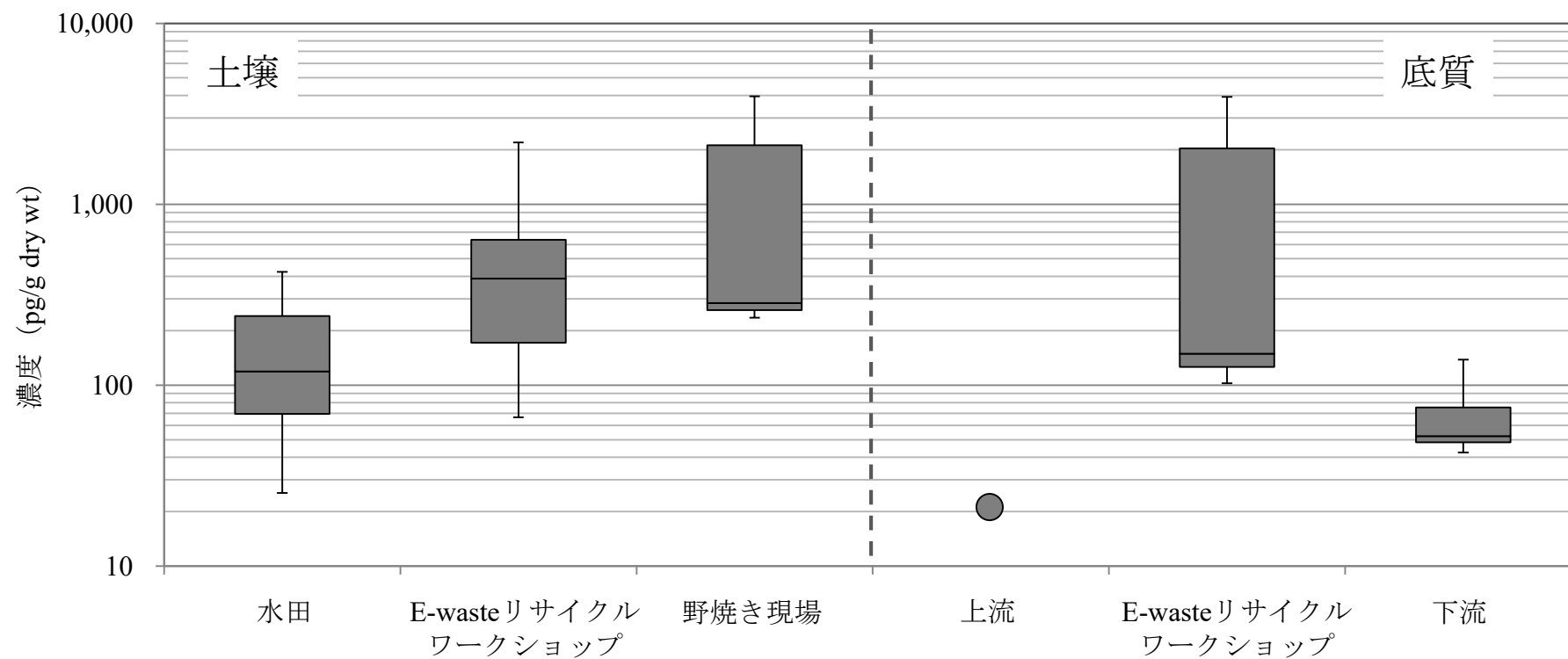


図 4.2 各種のサンプル中から検出された XPAHs 濃度分布

表 4.1 土壌サンプルから検出された XPAHs 濃度 (pg/g dry wt)

	水田(n = 19)			E-wasteリサイクルワークショップ(n = 10)			野焼き現場(n = 3)			LOQ
	平均	濃度範囲	検出個数 (n)	平均	濃度範囲	検出個数 (n)	平均	濃度範囲	検出個数 (n)	
9-ClFle	19.0	< LOQ - 1000	18	9.34	< LOQ - 42.6	7	33.7	7.49 - 77.6	3	0.6
9-ClPhe	35.2	1.21 - 156	19	169	19.6 - 860	10	288	48.4 - 756	3	1
2-ClAnt	2.42	< LOQ - 19.5	6	9.97	< LOQ - 67.8	3	31.5	< LOQ - 94.3	1	0.7
9-ClAnt	0.348	< LOQ - 4.69	3	10.2	< LOQ - 45.2	6	34.8	< LOQ - 101	2	0.4
3,9-Cl2Phe	12.2	< LOQ - 68.2	13	14.3	4.52 - 43.8	10	124	22.5 - 320	3	1
1,9-Cl2Phe	2.05	< LOQ - 7.87	10	9.92	3.55 - 34.2	10	36.1	5.52 - 95.8	3	1
9,10-Cl2Ant	1.84	< LOQ - 13.5	8	8.08	< LOQ - 17.3	9	125	21.9 - 329	3	0.01
9,10-Cl2Phe	1.11	< LOQ - 3.56	14	13.0	2.36 - 42.3	10	68.8	6.68 - 186	3	0.03
3-ClFlu	17.0	7.48 - 34.7	19	27.6	10.7 - 60.0	10	28.6	10.3 - 62.8	3	2
8-ClFlu	4.54	0.0187 - 13.8	19	14.3	1.18 - 39.2	10	17.3	4.35 - 42.4	3	0.01
1-ClPyr	19.5	< LOQ - 82.1	12	65.7	< LOQ - 206	9	78.9	14.4 - 198	3	1
3,9,10-Cl3Phe	0.140	< LOQ - 2.65	1	3.23	< LOQ - 9.56	8	4.87	2.75 - 6.66	3	1
1,5,9-Cl3Ant		< LOQ	0	0.0371	< LOQ - 0.371	1	0.808	< LOQ - 2.43	1	0.3
3,8-Cl2Flu	0.844	< LOQ - 5.56	4	2.07	< LOQ - 7.79	4	6.29	< LOQ - 14.0	2	2
3,4-Cl2Flu		< LOQ	0	0.865	< LOQ - 8.65	1		< LOQ	0	8
6-ClChr	2.57	< LOQ - 15.3	5	47.9	< LOQ - 285	6	22.8	7.62 - 45.4	3	5
7-ClBaA	6.17	< LOQ - 26.7	14	89.8	< LOQ - 640	8	39.0	< LOQ - 98.1	2	3
1,5,9,10-Cl4Ant		< LOQ	0		< LOQ	0		< LOQ	0	6
6,12-Cl2Chr		< LOQ	0	1.51	< LOQ - 5.35	5	5.11	< LOQ - 7.72	2	0.2
7,12-Cl2BaA		< LOQ	0	2.13	< LOQ - 6.62	6	3.01	< LOQ - 6.06	2	0.9
6-ClBaP	2.35	< LOQ - 13.2	6	22.0	< LOQ - 202	2	5.64	< LOQ - 10.4	2	2
2-BrFle		< LOQ	0		< LOQ	0		< LOQ	0	6
9-BrPhe	0.786	< LOQ - 5.68	4	8.37	< LOQ - 40.5	7	68.4	3.50 - 188	3	1
1-BrAnr	0.456	< LOQ - 4.33	3	6.62	< LOQ - 30.7	6	72.2	< LOQ - 204	2	1
2-BrAnt		< LOQ	0		< LOQ	0		< LOQ	0	6
9-BrAnt	1.09	< LOQ - 9.97	3		< LOQ	0	0.411	< LOQ - 1.23	1	1
1,5-Br2Ant	3.83	< LOQ - 22.7	8	21.2	< LOQ - 106	9	162	1.91 - 466	3	0.4
9,10-Br2Ant	2.30	< LOQ - 22.1	2	18.7	< LOQ - 96.2	6	130	2.10 - 365	3	2
2,6-Br2Ant	1.50	< LOQ - 9.17	5	15.2	< LOQ - 79.9	5	96.1	< LOQ - 273	2	0.8
1-BrPyr	15.0	< LOQ - 57.9	16	10.5	< LOQ - 26.0	9	10.7	< LOQ - 20.8	2	2
7-BrBaA	2.64	< LOQ - 23.2	4	4.84	< LOQ - 34.0	4		< LOQ	0	1
Σ CIPAHs	127	25.4 - 411		521	63.9 - 2170		954	192 - 2440		
Σ BrPAHs	27.6	< LOQ - 90.4		85.4	2.44 - 402		539	7.51 - 1520		
Σ XPAHs	155	25.4 - 423		606	66.4 - 2200		1490	236 - 3960		

表 4.2 河川底質サンプルから検出された XPAHs 濃度 (pg/g dry wt)

	上流	E-wasteリサイクルワークショップ				下流				LOQ
	RS-1	RS-2	RS-3	RS-4	RS-5	RS-6	RS-7	RS-8		
9-ClFle	6.94	61.6	11.5	22.5	16.9	7.78	9.77	42.9	0.6	
9-ClPhe	4.90	403	24.2	36.4	12.3	9.22	25.4	2.20	1	
2-ClAnt	< LOQ	< LOQ	6.21	< LOQ	< LOQ	7.58	11.8	< LOQ	0.7	
9-ClAnt	< LOQ	89.7	2.26	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.4	
3,9-Cl ₂ Phe	1.81	498	6.58	6.53	< LOQ	< LOQ	7.41	< LOQ	1	
1,9-Cl ₂ Phe	1.60	153	3.83	5.32	< LOQ	4.29	2.35	< LOQ	1	
9,10-Cl ₂ Ant	< LOQ	519	2.24	5.67	< LOQ	0.471	9.01	< LOQ	0.01	
9,10-Cl ₂ Phe	0.0342	319	2.04	5.61	0.736	< LOQ	3.59	0.166	0.03	
3-ClFlu	2.55	32.9	9.43	12.1	9.82	11.0	11.1	9.01	2	
8-ClFlu	1.19	12.8	3.08	3.21	1.16	2.36	3.33	< LOQ	0.01	
1-ClPyr	1.31	107	11.4	8.87	1.59	7.58	17.0	< LOQ	1	
3,9,10-Cl ₃ Phe	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1.47	< LOQ	1	
1,5,9-Cl ₃ Ant	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.3	
3,8-Cl ₂ Flu	< LOQ	9.62	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2.36	< LOQ	2	
3,4-Cl ₂ Flu	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	8	
6-ClChr	< LOQ	33.5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5	
7-ClBaA	< LOQ	72.6	4.91	4.22	< LOQ	< LOQ	7.04	< LOQ	3	
1,5,9,10-Cl ₄ Ant	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6	
6,12-Cl ₂ Chr	< LOQ	5.72	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.2	
7,12-Cl ₂ BaA	< LOQ	7.31	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.9	
6-ClBaP	< LOQ	32.9	9.64	9.64	< LOQ	< LOQ	8.68	< LOQ	2	
2-BrFle	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6	
9-BrPhe	< LOQ	102	< LOQ	5.03	< LOQ	< LOQ	3.22	< LOQ	1	
1-BrAnr	< LOQ	158	< LOQ	5.47	< LOQ	< LOQ	1.95	< LOQ	1	
2-BrAnt	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6	
9-BrAnt	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1	
1,5-Br ₂ Ant	< LOQ	532	0.761	5.67	< LOQ	< LOQ	2.99	< LOQ	0.4	
9,10-Br ₂ Ant	< LOQ	410	< LOQ	3.42	< LOQ	< LOQ	3.64	< LOQ	2	
2,6-Br ₂ Ant	< LOQ	344	< LOQ	4.49	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.8	
1-BrPyr	< LOQ	15.7	4.59	5.35	< LOQ	< LOQ	6.23	< LOQ	2	
7-BrBaA	< LOQ	8.53	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1	
Σ CIPAHs	20.3	2360	97.2	120	42.5	50.3	120	54.3		
Σ BrPAHs	< LOQ	1570	5.35	29.4	< LOQ	< LOQ	18.0	< LOQ		
Σ XPAHs	20.3	3930	103	150	42.5	50.3	138	54.3		

4-5-2 E-waste リサイクル活動周辺地域の XPAHs 濃度への影響

ケーブル等の野焼き現場近傍で採取した土壌である SS-20 (3,960 pg/g dry wt) と E-waste リサイクル施設近傍の底質である RS-2 (3,930 pg/g dry wt) から、それぞれ土壌と底質における XPAHs の最大濃度値が検出された。一方、対照試料として、非汚染地域と考えられる水田で採取した土壌サンプル SS-17 (25.4 pg/g dry wt) と、河川上流で採取した底質である RS-1 (20.3 pg/g dry wt) の XPAHs 濃度が最も低かった。つまり、E-waste リサイクル活動を行った場所と対照試料の XPAHs の最大濃度差は200倍であった。また、SS-23 (2,200 pg/g dry wt)、SS-29 (1,220 pg/g dry wt)、SS-30 (640 pg/g dry wt)、SS-32 (630 pg/g dry wt)、SS-28 (472 pg/g dry wt) から高濃度の XPAHs が検出されたが、これらはいずれも E-waste リサイクル施設近傍の土壌であった。各 XPAHs の平均濃度を見ると、9-ClPhe (93.5 pg/g dry wt) が最も高く、続いて 1-ClPyr (35.5 pg/g dry wt)、1,5-Br₂Ant (32.8 pg/g dry wt)、3,9-Cl₂Phe (31.7 pg/g dry wt)、7-ClBaA (30.5 pg/g dry wt)、9,10-Br₂Ant (25.9 pg/g dry wt)、9,10-Cl₂Ant (25.6 pg/g dry wt)、2,6-Br₂Ant (20.5 pg/g dry wt) の順番で低下した。

最短距離法を用いて、SS-20、RS-2、SS-23、SS-29、SS-30、SS-32、SS-28 中の XPAHs のプロファイル類似度 (表 4.3) を計算した。この結果、野焼き現場や E-waste リサイクル施設近傍の地点である SS-20, RS-2, SS-30, SS-29, SS-28 の類似度が高く (60%以上)、特に土壌と底質でそれぞれ最も高濃度である SS-20 と RS-2 の類似度は 79%であった。このように、野焼き現場や E-waste リサイクル施設近傍で高濃度であること、XPAHs プロファイルが類似していることなどから、E-waste リサイクルに伴い XPAHs が生成し、その周辺環境を汚染していること、およびそれ以外の発生源がないことが示唆された。

表 4.3 高濃度サンプル中の XPAHs のプロファイル類似度

SS-20	-						
RS-2	79%	-					
SS-23	49%	38%	-				
SS-30	74%	63%	55%	-			
SS-29	79%	63%	56%	80%	-		
SS-32	41%	36%	47%	47%	44%	-	
SS-28	71%	60%	50%	81%	76%	49%	-
	SS-20	RS-2	SS-23	SS-30	SS-29	SS-32	SS-28

4-5-3 臭素系難燃剤 (BFRs) の燃焼による BrPAHs 生成

前述のように、高濃度で検出された試料中 (試料番号 : SS-20, RS-2, SS-30, SS-29, SS-28) の XPAHs 濃度プロファイルの類似度が高かった (>60%) が、土壌サンプルの SS-23、SS-32 と他の土壌サンプル中の濃度プロファイルの類似度は 36% ~ 56% であり、比較的低い結果であった。この原因として、SS-23 と SS-32 では、BrPAHs の組成比が 1.2% および 3.6% と、SS-20 等の試料 (27 ~ 40%) よりかなり低かったことが挙げられる。燃焼時に、最初に PAHs が生成し、この水素原子がハロゲン原子に置換されて XPAHs になる経路が考えられており [25, 44]、この場合、反応する時の PAHs とハロゲンの絶対量が、XPAHs の生成量を決定することから、SS-23、SS-32 と比較して SS-20 等の E-waste リサイクル施設近傍で燃焼した物質に、臭素の含有量が高いことが示唆された。実際に、同試料を用いた土壌と底質における BFRs の調査で、E-waste リサイクル施設近傍である SS-29 (12,100 ng/g dry wt)、SS-28 (4,320 ng/g dry wt)、SS-30 (4,080 ng/g dry wt)、RS-2 (390 ng/g dry wt) で高濃度の BFRs が検出されており [58]、本研究で高濃度の BrPAHs を検出した試料とほぼ一致した。また、本研究と日本の産業廃棄物焼却炉における飛灰中の XPAHs 組成 [59]、および韓国における一般廃棄物焼却炉の飛灰中の XPAHs 組成を比較した [14]。このとき、一致している分析対象物質のみを選択し、検出された XPAHs の異性体 (Cl-/Br-PAHs) の組成を比較した (図 4.3)。その結果、日本の産業廃棄物焼却炉および韓国の一般廃棄物焼却炉の飛灰における BrPAHs の組成比 (それぞれ 29% および 12%) に対して、E-waste リサイクル施設近傍試料ではそれぞれ 37% および 30% と高くなった。さらに、産業廃棄物である医療系廃棄物中の臭素の平均含有率は 0.014% (n=12) [60] であるが、テレビケーシング材料およびプリンターの基板中の BFRs に由来する臭素の含有率は数% と高いことが報告 [61] されている。つまり、ベトナム北部において処理された E-waste 中に大量の BFRs が含まれ、これにより、臭素含有率が一般廃棄物と産業廃棄物より多くなったことを示唆している。一方、BrPAHs 濃度が低かった SS-23 および SS-32 地点付近では、臭素系化合物を含まない廃棄物を燃焼したことが示唆された。

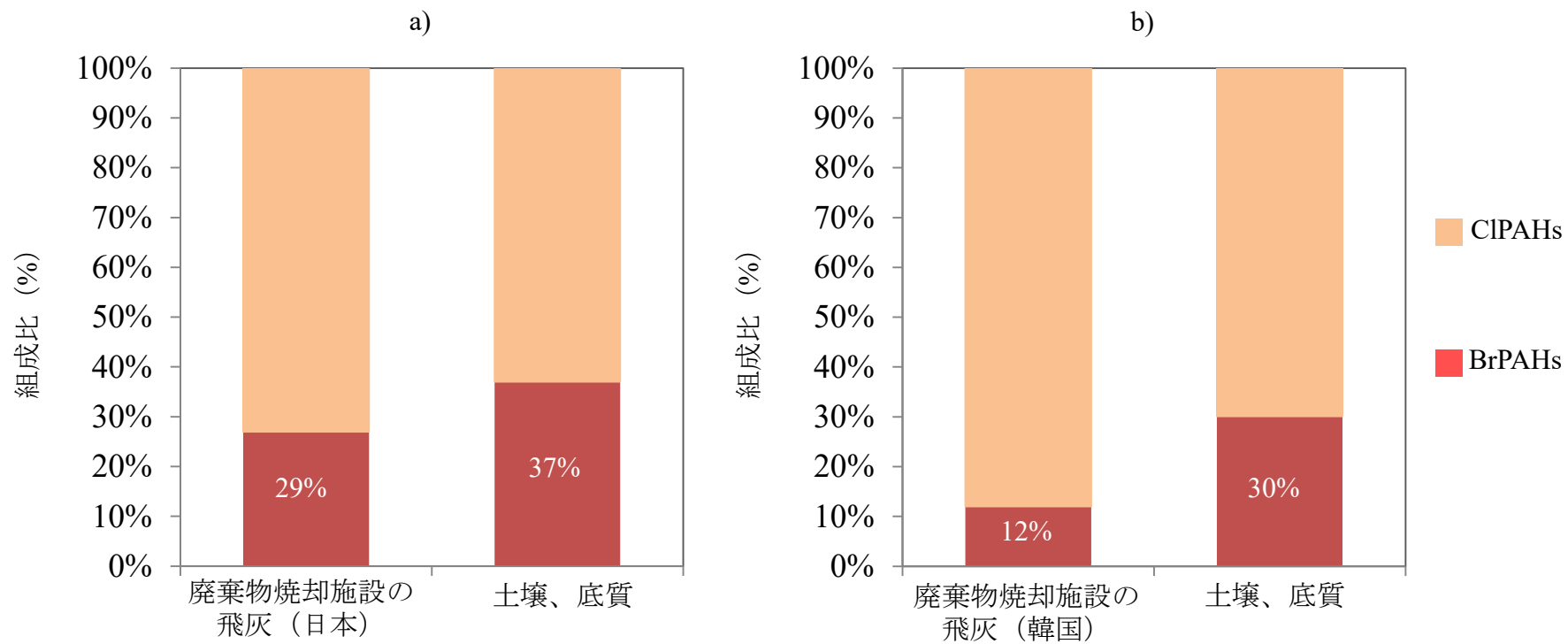


図 4.3 廃棄物焼却施設の飛灰および本研究の調査対象サンプル中の Cl-/Br-PAHs の組成比

4-5-4 各サンプル中における XPAHs の TEQ 濃度

2-7 で示した計算方法を用いて、土壌および河川底質中の XPAHs の TEQ 濃度（計算した XPAHs の種類および REP_{BaP} は表 3.4 と同様）を算出した結果（表 4.4）、その範囲はそれぞれ 0.0309-20.0 pg-TEQ/g dry wt（土壌サンプル）と 0.0271-9.41 pg-TEQ/g dry wt（河川底質）であった。Suzuki et al. は生物検定法（DR-CALUX）を用いて、本研究の同試料中のダイオキシン類縁化合物を総じて、TEQ 濃度のスクリーニング測定を行った結果、DR-CALUX 法での TEQ 濃度範囲はそれぞれ 6.2-2,500 pg-TEQ/g dry wt（土壌サンプル）と 1.7-210 pg-TEQ/g dry wt（河川底質）であった[62]。本研究において算出した XPAHs の TEQ 濃度より 2 桁高かったが、DR-CALUX 法では、PAHs、ポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）やテトラブロモビスフェノール A などの一部の BFRs も活性を示すこと [63] が知られており、 REP_{BaP} の情報がない XPAHs が DR-CALUX 法による TEQ 濃度を上昇させている可能性もある。現在、一部の XPAHs しか標準物質がなく、 REP_{BaP} の情報も不足していることから、今後、XPAHs の標準試薬を合成した上で REP_{BaP} 情報を補完していくことが必要である。

表 4.4 各サンプル中における XPAHs の TEQ 濃度 (pg-TEQ/g dry wt)

土壌サンプル				河川底質	
SS-1	0.278	SS-17	0.0690	RS-1	0.0284
SS-2	0.482	SS-18	0.212	RS-2	9.41
SS-3	0.317	SS-19	0.0654	RS-3	0.220
SS-4	0.738	SS-20	9.16	RS-4	0.234
SS-5	1.10	SS-21	0.689	RS-5	0.0420
SS-6	0.121	SS-22	1.71	RS-6	0.0783
SS-7	0.474	SS-23	20.0	RS-7	0.544
SS-8	1.11	SS-24	0.859	RS-8	0.0271
SS-9	0.901	SS-25	1.31		
SS-10	0.651	SS-26	0.256		
SS-11	0.0309	SS-27	0.375		
SS-12	0.0710	SS-28	2.42		
SS-13	0.257	SS-29	5.95		
SS-14	2.26	SS-30	3.81		
SS-15	1.08	SS-31	0.515		
SS-16	1.07	SS-32	3.24		

4-5-5 未同定の XPAHs 異性体の環境リスクに関する検討

XPAHs は異性体の種類が多いが、市販されている標準試薬の種類が少なく、環境中および発生源から検出された XPAHs 濃度は過小評価されている可能性がある。実際に、HRGC-HRMS (SIM モード) で分析したサンプルのクロマトグラム上では、検出されたピークのうち、標準試薬のモニタリングイオンの精密質量数 (M , $M+2$, $M+4$) と同位体理論比が一致しても、リテンションタイムが異なるピークが多く存在し、それらは標準試薬がない XPAHs の異性体である可能性が高い。例えば、図 4.4 のように、SS-20 から検出された Cl_n Phe/Ant ($n=1-4$) のクロマトグラムの中で、標準試薬があるため同定された Cl_n Phe/Ant ($n=1-4$) は、 Cl Phe/Ant が 3 種類 (9- Cl Phe、2- Cl Ant、9- Cl Ant)、 Cl_2 Phe/Ant が 4 種類 (3,9- Cl_2 Phe、1,9- Cl_2 Phe、9,10- Cl_2 Ant、9,10- Cl_2 Phe)、 Cl_3 Phe/Ant が 2 種類 (3,9,10- Cl_3 Phe、1,5,9- Cl_3 Ant)、 Cl_4 Phe/Ant が 1 種類 (1,5,9,10- Cl_4 Ant) であった。これらの標準試薬を用いて算出した ΣCl_n Phe/Ant、 ΣCl_2 Phe/Ant、 ΣCl_3 Phe/Ant の濃度はそれぞれ 951 pg/g dry wt、931 pg/g dry wt、6.66 pg/g dry wt であり、1,5,9,10- Cl_4 Ant は検出下限値以下となった。一方、クロマトグラム中には標準試薬がないピークが多数検出され、特に Cl_3 Phe/Ant と Cl_4 Phe/Ant の場合、ほとんどのピークが標準試薬のない異性体と思われるピークであった。そこで、標準試薬がある化合物から同族体の平均的な感度係数を算出し、 ΣCl Phe/Ant、 ΣCl_2 Phe/Ant、 ΣCl_3 Phe/Ant、および ΣCl_4 Phe/Ant を算出した結果、それぞれ 2,290 pg/g dry wt、1,720 pg/g dry wt、1,450 pg/g dry wt、2,740 pg/g dry wt であった。この同族体濃度は、標準試薬を有する異性体と比較し、それぞれ 2.4 倍、1.9 倍、220 倍、460 倍高かった。

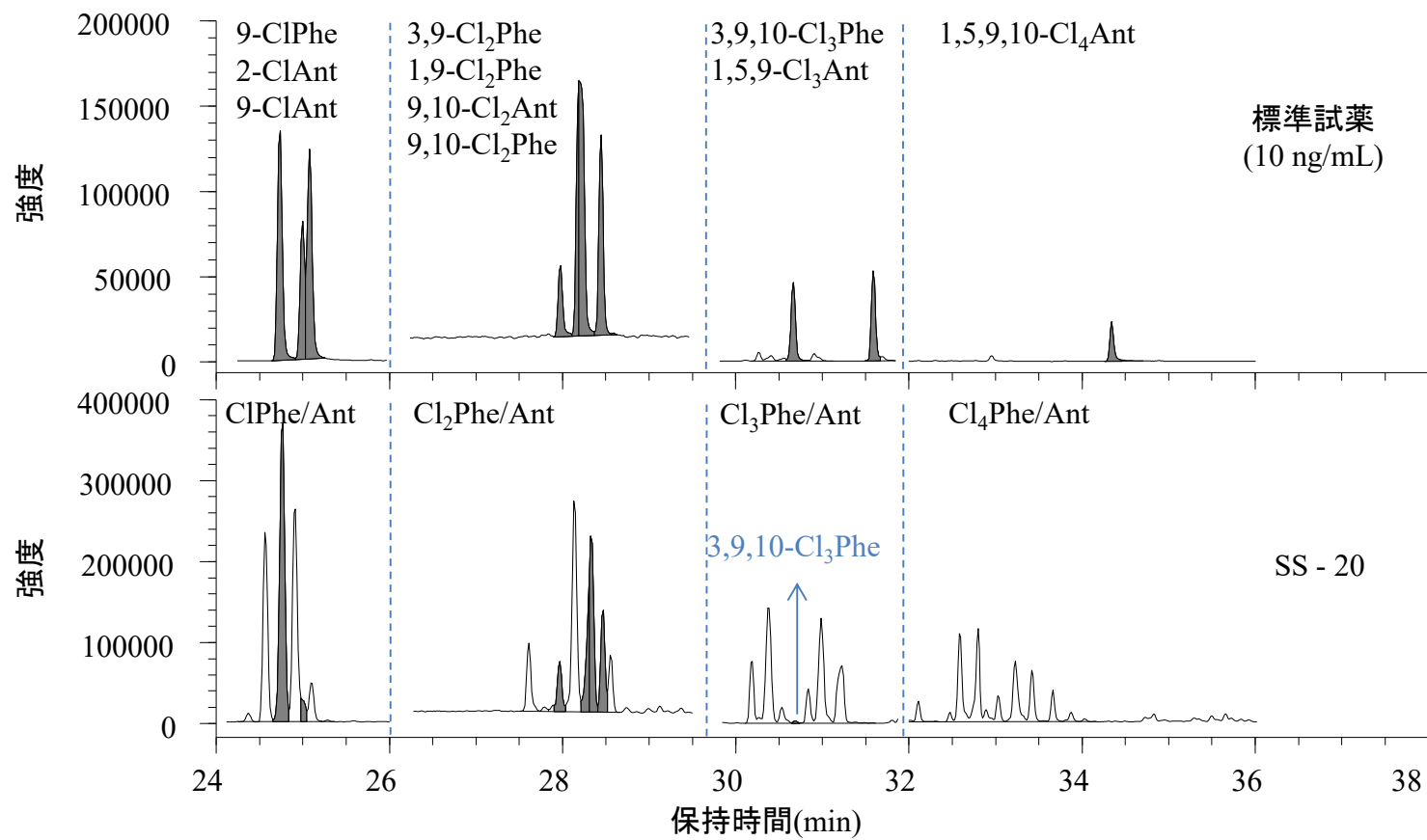


図 4.4 標準液とサンプル中の $\text{Cl}_n\text{Phe/Ant}$ ($n=1-4$) のクロマトグラムの比較

また、この他に、臭素・塩素混合 PAHs の存在も考えられるので、HRGC-HRMS で分子イオンの精密質量数と同位体理論比を設定して、 $X_n\text{Phe}/\text{Ant}$ ($n=1-4$) の異性体をモニタリングした。 $\text{Cl}_n\text{Phe}/\text{Ant}$ ($n=1-4$) と $\text{Br}_n\text{Phe}/\text{Ant}$ ($n=1-4$) 以外に $\text{Cl}_n\text{Br}_n\text{Phe}/\text{Ant}$ ($n=1-3$) の精密質量数を用いて検出されたピークも複数存在し、これらのピークのリテンションタイムは $\text{Cl}_n\text{Phe}/\text{Ant}$ ($n=1-4$) と $\text{Br}_n\text{Phe}/\text{Ant}$ ($n=1-4$) の間であり、相対感度は $\text{Cl}_n\text{Phe}/\text{Ant} < \text{Cl}_n\text{Br}_n\text{Phe}/\text{Ant} < \text{Br}_n\text{Phe}/\text{Ant}$ であった。例えば、 $\text{X}_2\text{Phe}/\text{Ant}$ の場合に、27.6 - 28.6 min、29.3 - 30.1 min、30.8 - 31.6 min のリテンションタイムを持つ $\text{Cl}_2\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{ClBrPhe}/\text{Ant}$ 、 $\text{Br}_2\text{Phe}/\text{Ant}$ と思われるピークが検出された (図 4.5)。同様に、 XPhe/Ant 、 $\text{X}_3\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{X}_4\text{Phe}/\text{Ant}$ では、 ClPhe/Ant 、 BrPhe/Ant 、 $\text{Cl}_3\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{Cl}_2\text{BrPhe}/\text{Ant}$ 、 $\text{ClBr}_2\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{Br}_3\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{Cl}_4\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{Cl}_3\text{BrPhe}/\text{Ant}$ 、 $\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{ClBr}_3\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{Br}_4\text{Phe}/\text{Ant}$ と思われるピークが複数検出された。 $\text{Cl}_n\text{Phe}/\text{Ant}$ のような低分子量の ClPAHs は、塩素の置換個数が増加すると、AhR 活性が強くなること [16, 18]、同母核の BrPAHs が ClPAHs の AhR 活性より強いこと ($6\text{-BrBaP} > 6\text{-ClBaP}$, $7\text{-BrBaA} > 7\text{-ClBaA}$) [18] から、検出されたが同定できなかった臭素・塩素混合 PAHs の中に強い AhR 活性を持つものが存在する可能性が考えられる。このように、XPAHs の標準試薬が少ない一方で、実際に環境中に存在している XPAHs には、未同定の異性体が多いため、これらの未同定の XPAHs のリスク評価が必要と考えられる。そこで、SS-20 から検出された $X_n\text{Phe}/\text{Ant}$ ($n=1-4$) に対して、 $X_n\text{Phe}/\text{Ant}$ ($n=1-4$) のピークの合計面積値と、標準試薬のうち分析装置の感度が最も低い 9-BrAnt の検量線を用いて、それらの濃度を算出した後、9-BrAnt の REP_{BaP} (0.01, 毒性データがある標準物質のうち、 REP_{BaP} 値が最も低い) [16] を用いて、TEQ 濃度を算出した。その結果、 XPhe/Ant 、 $\text{X}_2\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{X}_3\text{Phe}/\text{Ant}$ 、 $\text{X}_4\text{Phe}/\text{Ant}$ の発がんリスク (ECRs) は、標準試薬を有する異性体と比較し、少なくともそれぞれ 1.3、3.3、430、140 倍高くなることがわかった。

これらの結果から、未同定 XPAHs に対する研究が非常に重要であり、特に、塩素・臭素混合 PAHs の潜在的な環境リスクが高いことにもかかわらず、標準試薬がないため、それらに対する報告例がほとんどない。すなわち、将来的に、これらの標準試薬を合成した上で分析方法を開発することが重要である。

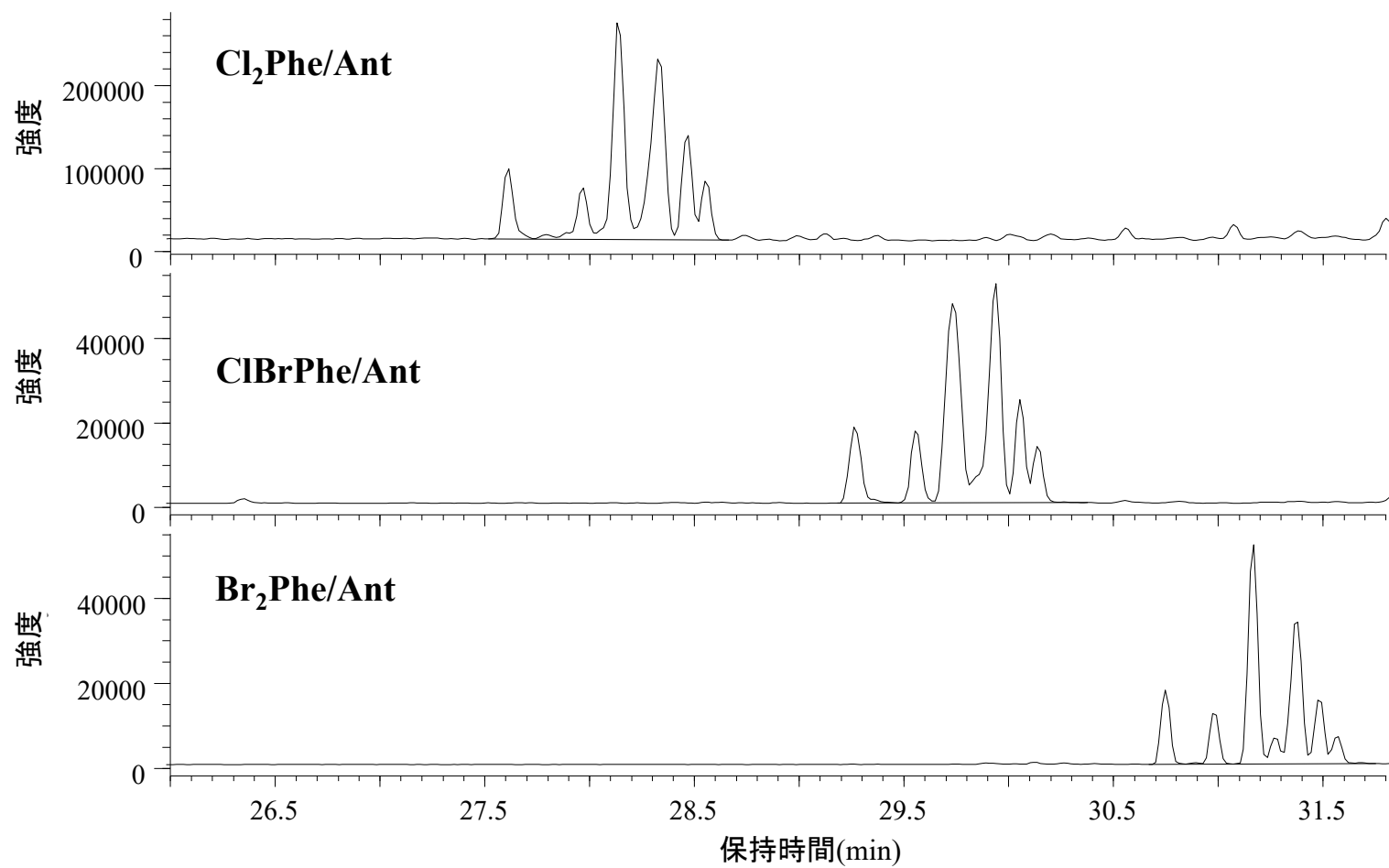


図 4.5 土壌サンプル (SS-20) のクロマトグラムの Cl₂Phe/Ant、ClBrPhe/Ant、Br₂Phe/Ant とと思われるピーク

4-6 本章のまとめ

ベトナム北部における E-waste リサイクル活動による、XPAHs の周辺地域への汚染実態を調査するために、32 ヶ所の土壌サンプルと 8 ヶ所の河川底質サンプル中の XPAHs の濃度について調査した結果、E-waste リサイクル施設近傍で採取したサンプル中の XPAHs が高濃度であり、それらのプロファイルが互いに類似していることから、E-waste リサイクル活動に伴い XPAHs が生成し、その周辺環境を汚染していることが示された。

本研究と日本の産業廃棄物焼却炉の飛灰、および韓国の一般廃棄物焼却炉の飛灰中の XPAHs 組成を比較した[14, 59]。すなわち、本研究と日本の産業廃棄物焼却炉の飛灰[59]の XPAHs 組成について、両者で同一の分析対象物質のみを選択して比較した結果、BrPAHs の割合は、Cl/BrPAHs 全体の 37%（本研究）および 29%（日本の産業廃棄物焼却炉の飛灰）であった。本研究と韓国の一般廃棄物焼却炉の飛灰中[14]の XPAHs 組成について、両者で同一の分析対象物質のみを選択して比較した結果、BrPAHs の割合は、Cl/BrPAHs 全体の 30%（本研究）および 12%（韓国の一般廃棄物焼却炉の飛灰）であった。産業廃棄物である医療系廃棄物中の臭素の平均含有率は 0.014% (n=12)[60]であるが、テレビケーシング材料およびプリンターの基板中の BFRs に由来する臭素の含有率は数%と高いことが報告[61]されていることから、ベトナム北部において処理された E-waste 中に大量の BFRs が含まれ、臭素含有率が日本の産業廃棄物と韓国の一般廃棄物より多かったことが原因と考えられた。

XPAHs には理論的に多くの異性体が存在するが、実際にサンプルから標準試薬がない異性体と思われるピークが多数検出された。さらに、塩素・臭素混合 PAHs である XPhe/Ant、X₂Phe/Ant、X₃Phe/Ant、X₄Phe/Ant の存在も確認された。これらの発がんリスクは、標準試薬を有する異性体と比較し、少なくともそれぞれ 1.3、3.3、430、140 倍高くなることがわかったことから、環境中に存在している XPAHs のリスクは過小評価されていると考えられた。

これらのことを考えあわせると、E-waste に対して不適切な焼却処理を行うことにより、XPAHs 等の有害物質が非意図的に生成することがわかったが、ダイオキシンな

どの生成物とあわせて考えると、E-waste の野焼きを禁止することなどの行政的な管理が必要であり、適切な廃棄物焼却技術の導入が重要である。

第五章 総括

廃棄物の焼却処理由来の XPAHs の環境リスクを削減するために、本研究では、法律により焼却条件が管理されている廃棄物焼却施設、および適切に管理されていない E-waste の野焼き地域を対象として、排ガス、飛灰、焼却灰（廃棄物焼却施設）および土壌、河川底質（E-waste の野焼き地域）中の XPAHs 濃度を調査した。これらの結果から、廃棄物焼却からの XPAHs の生成・排出の抑制方法を検討した。

5-1 個別の廃棄物焼却施設について

廃棄物焼却施設から発生する XPAHs については、特徴的な廃棄物焼却施設の排ガス、飛灰、焼却灰を用い、各媒体中の XPAHs 濃度を測定し、焼却炉のタイプ、排ガス処理方法などの違いが、XPAHs の生成・排出量に与える影響要因を解析した。廃棄物焼却炉のタイプごとにみると、連続式のストーカ炉と流動床炉の排ガス、灰中の XPAHs 濃度が低く、バッチ式の固定燃焼炉の排ガスや灰中の XPAHs 濃度が高いことがわかった。バッチ式固定炉は流動床式またはストーカ式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 XPAHs 濃度を上昇させたと考えられる。

また、排ガス処理方法などの条件により、排ガス、飛灰、および焼却灰における XPAHs の分配率を考察し、環境中への排出量を効果的に削減する方法を検討した。バグフィルターのための排ガス処理法では、XPAHs を十分にフィルター上に捕集できず、生成した XPAHs の約 50%が排ガスを經由し、直接大気中に排出されることがわかった。一方、活性炭噴霧の排ガス処理を行うことにより、ほとんどの XPAHs が活性炭に吸着し、飛灰として回収され、二次焼却や埋め立て等の処理が可能になり、環境中への排出量が有効に削減できることがわかった。

5-2 埼玉県内における 47 ヶ所の廃棄物焼却施設について

次に、埼玉県内における 47 ヶ所の廃棄物焼却施設に対して網羅的に調査した結果、施設の違いにより、大気中への XPAHs 年間排出量が大きく異なることを明らかにした。この排ガス中 XPAHs の濃度差は約 50,000 倍であり、年間排出量の差は 3 万倍以上であった。このうち、XPAHs の年間排出量が非常に多い 2 施設（活性炭噴霧なし）の XPAHs 排出量は、全施設の排出総量の約 48%を占めた。つまり、全施設の XPAHs 排出総量は、少数の高排出量の施設に大きな影響を受けることが示唆され、その高排出量の施設に対策をほどこせば、埼玉県にある廃棄物焼却施設群から大気中への XPAHs 排出総量を有効に削減できると考えられた。

また、埼玉県内の 40 施設から排出された XPAHs の毒性等量の総量は約 191 g-TEQ/year であり、日本全国のダイオキシン類の年間排出総量 (121-123 g-TEQ/year) [55]より高かった。3,8-Cl₂Flu、6-ClChr および 7-ClBaA の排出量は、それぞれ XPAHs の排出総量 (808 g/year) の 1.1% (8.62 g/year)、2.5% (20.0 g/year) および 5.5% (44.2 g/year) を占めていた。一方、TEQ に換算すると、それぞれの割合が 26% (49.1 g-TEQ/year)、22% (41.9 g-TEQ/year) および 19% (36.7 g-TEQ/year) と高くなった。これらの結果は、廃棄物焼却施設から排出される XPAHs を管理する必要性の検討、または優先に管理すべきの異性体の検討について、重要な情報となり得る。

5-3 E-waste リサイクル活動周辺地域について

ベトナムの E-waste リサイクル活動から排出される XPAHs 濃度を調査したところ、周辺地域の 32 個の土壌サンプルと 8 個の河川底質サンプルから高濃度の XPAHs が検出された。XPAHs が高濃度となったサンプルどうしの XPAHs プロファイルが類似していることから、E-waste リサイクルに伴い XPAHs が生成し、その周辺環境を汚染していることが示唆された。

本研究と日本の産業廃棄物焼却炉の飛灰[59]の XPAHs 組成について、両者で同一の分析対象物質のみを選択して比較した結果、BrPAHs の割合は、Cl/BrPAHs 全体の 37%

(本研究) および 29% (日本の産業廃棄物焼却炉の飛灰) であった。本研究と韓国の一般廃棄物焼却炉の飛灰中[14]の XPAHs 組成について、両者で同一の分析対象物質のみを選択して比較した結果、BrPAHs の割合は、Cl/BrPAHs 全体の 30% (本研究) および 12% (韓国の一般廃棄物焼却炉の飛灰) であった。これらのことから、ベトナム北部において処理された E-waste には、大量の BFRs が含まれ、臭素含有率が日本や韓国の廃棄物より多かったことが示唆された。

XPAHs には理論上多くの異性体が存在するが、実際にサンプルからは、標準試薬がない異性体と思われるピークが多数検出された。さらに、塩素・臭素混合 PAHs の存在も確認された。これらの未同定異性体を含めて考えると、同定された化合物によるリスクは、実際よりも過小評価されていると考えられた。

ベトナムの E-waste リサイクル活動で行われる不適切な焼却処理により、XPAHs が大量に副生成されるため、同時に発生するダイオキシン類と合わせると、リサイクル活動に対し、行政的な管理が必要の上、適切な廃棄物焼却技術の導入が重要である。

最後に、本研究により、廃棄物焼却によって XPAHs が非意図的に生成し、環境中に排出されている実態が明らかとなった。これらの XPAHs による環境負荷の低減するために、既存の廃棄物焼却施設に対して、排ガス処理方法の変更すること、および、E-waste リサイクル活動に対して、野焼きを禁止し、適切な廃棄物焼却技術の導入するという対策を提案した。本研究で提案した対策により、XPAHs による環境負荷が地球規模で今後低減されていくことを期待したい。また、標準試薬の種類が少ないことおよび毒性データが限られていることにより、XPAHs に関する研究が少ない現状であるが、本研究では、日本における一部の廃棄物焼却施設から排出された XPAHs の毒性等量が全国のダイオキシン類の排出量より高いことや、環境サンプル中に未同定の XPAHs が存在していることを示し、XPAHs の潜在的な環境リスクが高いことを示した。XPAHs に関する環境基準値や排出基準値を規制する必要性の検討などの行政的なニーズを考慮し、将来の研究では、XPAHs の標準試薬を整備することをはじめ、毒性に関する研究や環境中の濃度データの蓄積が重要である。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導を賜りました静岡県立大学大学院薬食生命科学総合学府 雨谷敬史 准教授、三宅祐一 助教に深く感謝申し上げます。

サンプルの採取、分析にご協力頂きました、埼玉県環境国際科学センター 堀井勇一 博士、国立環境研究所 鈴木剛 博士に深く感謝申し上げます。

学位論文のご審査、ご助言を頂きました静岡県立大学大学院薬食生命科学総合学府 坂田昌弘 教授、谷晃 教授、牧野正和 准教授に深く感謝申し上げます。

また、静岡県立大学大学院薬食生命科学総合学府・環境科学専攻・大気環境研究室の徳村雅弘 博士および皆様に感謝申し上げます。

引用文献

- [1] https://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h25/data/disposal.pdf
- [2] “ごみ焼却技術 絵とき基本用語，改訂 3 版”（タクマ環境技術研究会 編），(2011).
- [3] 小島紀徳：“ごみの百科事典”，丸善，東京，(2003).
- [4] <http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=1&pcode=tsdpc240&language=en>
- [5] Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. and Perry R.: A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, **60**, 279-300 (1991).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] Boström, C.E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K. and Westerholm, R.: Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ Health Perspect.*, **110**(3), 451-88 (2002).
- [9] Fingerhut, M. A., Halperin, W. E., Marlow, D. A., Piacitelli, L. A., Honchar, P. A.,

Sweeney, M.H., Greife, A. L., Dill, P. A., Steenland, K. and Suruda, A. J.: Cancer Mortality in Workers Exposed to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-P-Dioxin. *N. Engl. J. Med.*, **324**, 212-218 (1991).

[10] IARC. Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans; IARC Monograph Eval. Carcinog. Risks Hum. **69**; IARC: Lyon (1997).

[11] U.S. EPA. Locating and estimating air emissions from sources of dioxins and furans; EPA-454/R-97-003; U.S. EPA Office of Air Quality Planning and Standards: Research Triangle Park, NC (1997).

[12] WHO. Environ. Health Criter., **88**, 1-409 (1989).

[13] Kitazawa, A., Amagai, T. and Ohura, T.: Temporal trends and relationships of particulate chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and their parent compounds in urban air. *Environ. Sci. Technol.*, **40**(15), 4592-8 (2006).

[14] 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**(6), 1904-9 (2008).

[15] Ma, J., Horii, Y., Cheng, J., Wang, W., Wu, Q., Ohura, T. and Kannan, K.: Chlorinated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples from an electronic waste recycling facility and a chemical industrial complex in China. *Environ. Sci. Technol.*, **43**(3), 643-9 (2009).

[16] 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**(9), 1237-41 (2007).

- [17] Ohura, T., Sawada, K., Amagai, T. and Shinomiya, M.: Discovery of novel halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matters: occurrence, photostability, and AhR activity. *Environ. Sci. Technol.*, **43**(7), 2269-75 (2009).
- [18] Horii, Y., Khim, J.S., Higley, E.B., Giesy, J.P., Ohura, T. and Kannan, K.: Relative potencies of individual chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons for induction of aryl hydrocarbon receptor-mediated responses. *Environ. Sci. Technol.*, **43**(6), 2159-65 (2009).
- [19] Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H. Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N. and Peterson, R. E.: The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.*, **93**, 223– 241(2006).
- [20] Sakakibara, H., Ohura, T., Kido, T., Yamanaka, N., Tanimura, N., Shimoi, K., Guruge, K.S.: Organ-specific distribution of 7-chlorinated benz[a]anthracene and regulation of selected cytochrome P450 genes in rats. *J. Toxicol. Sci.*, **38**(1), 137-43 (2013).
- [21] Kido, T., Sakakibara, H., Ohura, T., Guruge, K.S., Kojima, M., Hasegawa, J., Iwamura, T., Yamanaka, N., Masuda, S., Sakaguchi, M., Amagai, T. and Shimoi K.: Evaluation of chlorinated benz[a]anthracene on hepatic toxicity in rats and mutagenic activity in *Salmonella typhimurium*. *Environ. Toxicol.*, **28**(1), 21-30 (2013).
- [22] Blankenship, A.L., Kannan, K., Villalobos, S.A., Villeneuve, D.L., Falandysz, J., Imagawa, T., Jakobsson, E. and Giesy, J.P.: Relative Potencies of Individual Polychlorinated Naphthalenes and Halowax Mixtures To Induce Ah Receptor-Mediated Responses. *Environ. Sci. Technol.*, **34**(15), 3153-58 (2000).

- [23] Villeneuve, D.L., Kannan, K., Khim, J.S., Falandysz, J., Nikiforov, V.A., Blankenship, A.L. and Giesy J.P.: Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes to induce dioxin-like responses in fish and mammalian in vitro bioassays. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **39**(3), 273-81 (2000).
- [24] Ohura, T., Amagai, T. and Makino, M.: Behavior and prediction of photochemical degradation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in cyclohexane. *Chemosphere*, **70**(11), 2110-7 (2008).
- [25] 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**(1), 85-91 (2005).
- [26] Fiedler, H. : Sources of PCDD/PCDF and Impact on the Environment *Organohalogen Compd.*, **20**, 229-236 (1994).
- [27] 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).
- [28] Everaert, K. and Baeyens, J.: The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. *Chemosphere*, **46**(3), 439-48 (2002).
- [29] Abad, E., Adrados, M.A., Caixach, J., Fabrellas, B. and Rivera, J.: Dioxin mass balance in a municipal waste incinerator. *Chemosphere*, **40**, 1143-7 (2000).
- [30] Ma, J., Kannan, K., Cheng, J., Horii, Y., Wu, Q. and Wang, W.: Concentrations, profiles, and estimated human exposures for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans

from electronic waste recycling facilities and a chemical industrial complex in Eastern China. *Environ. Sci. Technol.*, **42**(22), 8252-9 (2008).

[31] Eklund, G. and Strömberg, B.: Detection of polychlorinated polynuclear aromatics in flue gases from coal combustion and refuse incinerators. *Chemosphere*, **12**, 657-660 (1983).

[32] Horii, Y., Ohtsuka, N., Minomo, K., Nojiri, K., Ohura, T., Miyake, Y. and Kannan, K.: Characteristics of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas from waste incinerators. *Organohalogen Compd.*, **73**, 108-111 (2011).

[33] Birnbaum, L.S., Staskal, D.F. and Diliberto J.J.: Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environ. Int.*, **29**(6), 855-60 (2003).

[34] Hayakawa, K., Takatsuki, H., Watanabe, I. and Sakai, S.: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere*, **57**(5), 343-56 (2004).

[35] Li, H., Yu, L., Sheng, G., Fu, J. and Peng P.: Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China. *Environ. Sci. Technol.*, **41**(16), 5641-6 (2007).

[36] Ma, J., Addink, R., Yun, S., Cheng, J., Wang, W. and Kannan, K.: Polybrominated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China. *Environ. Sci. Technol.*, **43**(19), 7350-6 (2009).

[37] Tue, N.M., Suzuki, G., Takahashi, S., Isobe, T., Trang, P.T., Viet, P.H. and Tanabe, S.:

Evaluation of dioxin-like activities in settled house dust from Vietnamese E-waste recycling sites: relevance of polychlorinated/brominated dibenzo-p-dioxin/furans and dioxin-like PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, **44**(23), 9195-200 (2010).

[38] Tue, N.M., Takahashi, S., Subramanian, A., Sakai, S. and Tanabe, S.: Environmental contamination and human exposure to dioxin-related compounds in e-waste recycling sites of developing countries. *Environ. Sci. Process. Impacts.*, **15**(7), 1326-31 (2013).

[39] Zhang, W.H., Wu, Y.X., Simonnot, M.O.: Soil contamination due to e-waste disposal and recycling activities: A review with special focus on China. *Pedosphere*, **22**(4), 434-455 (2012).

[40] US EPA, the Estimation Program Interface (EPI) Suite Version 4.11 (November, 2012). <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>

[41] Kawanishi, M., Sakamoto, M., Ito, A., Kishi, K. and Yagi, T.: Construction of reporter yeasts for mouse aryl hydrocarbon receptor ligand activity Mutat. Res., **540**, 99-105(2003)

[42] Ohura, T., Fujima, S., Amagai, T. and Shinomiya, M.: Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: seasonal levels, gas-particle partitioning, and origin. *Environ. Sci. Technol.*, **42**(9), 3296-302 (2008).

[43] Wang, D., Xu, X., Chu, S. and Zhang, D.: Analysis and structure prediction of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons released from combustion of polyvinylchloride. *Chemosphere*, **53**(5), 495-503 (2003).

[44] Miyake, Y., Wang, Q., Amagai, T. and Horii, Y.: Formation mechanism of chlorinated pyrene in combustion of polyvinyl chloride. *Organohalogen Compd.*, **76**, 628-631 (2014).

- [45] Ieda, T., Ochiai, N., Miyawaki, T., Ohura, T. and Horii, Y.: Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, **1218**(21), 3224-32 (2011).
- [46] Wang, Q., Miyake, Y., Amagai, T. Suzuki, G., Matsukami, H., Tue, N.M., Takahashi, S., Tanabe, S., Tuyen, L.H., Viet, P.H. and Takigami, H.: Halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and river sediment from e-waste recycling sites in Vietnam. *Journal of Water and Environment Technology*, **14**(3), 166-176 (2016).
- [47] 藤吉 秀昭、永野 英樹、岩崎 敏彦、平山 雄一、町田 基、立本 英機：廃棄物焼却炉排ガス中ダイオキシン類の連続モニタリングの留意事項．環境技術， **36**(8), 595-601(2007).
- [48] Chang MB and Lin JJ.: Memory effect on the dioxin emissions from municipal waste incinerator in Taiwan. *Chemosphere*, **45**(8), 1151-7(2001).
- [49] Chi KH, Chang SH, Huang CH, Huang HC, Chang MB. : Partitioning and removal of dioxin-like congeners in flue gases treated with activated carbon adsorption. *Chemosphere*, **64**(9), 1489-98(2006).
- [50] 野馬 幸生、松藤 康司、高田 光康、友田 啓二郎：一般廃棄物最終処分場におけるダイオキシン類の収支．廃棄物学会論文誌， **11**(6), 297-306 (2000).
- [51] 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**(11), 1983-9 (2006).
- [52] Clement, R.E. and Karasek, F.W.: Distribution of organic compound adsorbed on

size-fractionated municipal incinerator fly-ash particles. *J. Chromatogr. A.*, **234**(2), 395-405 (1982).

[53] Vogg, H. and Stieglitz, L.: Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere*, **15**, 1373-1378 (1986).

[54] Lee, C.W., Kilgroe, J.D. and Raghunathan, K.: Effect of soot and copper combustor deposits on Dioxin emissions. *Environmental Engineering Science*, **15**(1), 71-84 (1998).

[55] <http://www.env.go.jp/press/files/jp/102405.pdf>

[56] Horii, Y., Ohura, T., Yamashita, N. and Kannan K.: Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from industrial areas in Japan and the United States. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **57**(4), 651-60 (2009).

[57] Ohura, T., Sakakibara, H., Watanabe, I., Shim, W.J., Manage, P.M. and Guruge, K.S.: Spatial and vertical distributions of sedimentary halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in moderately polluted areas of Asia. *Environ. Pollut.*, **196**, 331-40 (2015).

[58] Matsukami, H., Tue, N.M., Suzuki, G., Someya, M., Tuyenle, H., Viet, P.H., Takahashi, S., Tanabe, S. and Takigami, H.: Flame retardant emission from e-waste recycling operation in northern Vietnam: Environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs. *Sci. Total Environ.*, **514**, 492-499 (2015).

[59] Wang, Q., Miyake, Y., Amagai, T., Horii, Y., Nojiri, K. and Ohtsuka N.: Profiles and distribution of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons from waste incinerators. *Organohalogen Compd.*, **75**, 27-30 (2013).

- [60] Çetin, Ş., Veli, S. and Ayberk, S.: An investigation of halogens in Izmit hazardous and clinical waste incinerator. *Waste Manage.*, **24**, 183–191(2004).
- [61] Sakai, S., Watanabe, J., Honda, Y., Takatsuki, H., Aoki, I., Futamatsu, M. and Shiozaki, K.: Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere*, **42**, 519–531(2001).
- [62] Suzuki, G., Someya, M., Matsukami, H., Uchida-Noda, N., Tue, N.M., Fujimori, T., Tuyen, L.H., Agusa, T., Viet, P.H., Takahashi, S., Tanabe, S. and Takigami H.: Emissions of Dioxin-like compounds from primitive E-waste recycling activities in the northern part of Vietnam -1st report, *Organohalogen Compd.*, **75**, 1273-1277 (2013).
- [63] 細江 和典、波戸 義雄 : DR-CALUX[®]法によるダイオキシン類の簡易分析. 環境技術, **31**(8), 600-603(2002).