

臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) の環境中分布と動態に関する研究

益永・中井&松田研究室 榎本 郁

緒言

臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は主として建築用断熱材発泡ポリスチレン(PS)ボードやカーテン等室内装飾品の繊維の難燃化に使用されている。優れた性質から世界中で使用され、年々その需要が増加しているが、一方で、環境中における残留性・生物蓄積性から人や生態に対するリスクが懸念されている。我が国でも化審法第一種監視化学物質に指定され、現在、詳細なリスク評価が求められている。

HBCDはその構造から物理的・化学的に性質の異なる立体異性体が存在する(Fig. 1)。現在、異性体別毒性は明らかになっていないが、生物への蓄積性は異性体ごとに大きく異なり α 体が卓越することが知られている¹⁾。また、工業用途・商用品に利用されるHBCD異性体存在比(α 体10%以下、 γ 体が約80%)と、環境中で検出される異性体の存在比が異なるケースも報告されている²⁾。これらの結果は工業使用過程や環境中での変質の可能性を示唆しているが、環境動態や発生源に関する情報が限定的でありその要因は判明していない。HBCDの人や生態へのリスクを正確に評価するためには、HBCD総量の環境中濃度分布や動態と共に、各異性体別の情報も併せて解析する必要があると考えられる。

そこで本研究では、高速液体クロマトグラフータンデム質量分析計(LC-MS/MS)によるHBCD異性体別分析法を確立し、HBCDの環境中における分布及びその動態についての知見を得ることを目的とした。特に本研究ではHBCDの想定される排出源に着目し、環境中の濃度分布や異性体組成に与える影響について考察を行った。

試料及び方法

研究対象試料として、河川底質、流入下水、二次処理後の放流水、及び活性汚泥を採取した。調査対象地点は都市河川として神奈川県・鶴見川、PSボード工場を排出源に想定した河川として大阪府・淀川、繊維染色工場を排出源に想定した河川として福井県・丸頭竜川及び日野川を選定し、2008年10月から12月に底質を採取した。また2008年10月に河川へのHBCD流入要因と想定される下水処理場(神奈川県・北部第一水再生センター)にて、流入下水、二次処理後の放流水(24時間コンポジット)及び活性汚泥試料を採取した。

HBCDの分析フローをFig. 2に示す。HBCD異性体別分析法の確立のため、LC-MS/MSのパラメータ(or測定条件)の最適化、及び前処理方法の検討をおこなった。試料は凍結乾燥し、高速溶媒抽出装置(ASE)にて抽出した。その後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製・分画した後、メタノールに転溶しLC-MS/MSにて同定・定量をおこなった。尚、前処理操作における回収率補正の為 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCDを、定容時にLC-MS/MSのイオン化サプレッションによる回収率補正の為 d_{18} - γ -HBCDをそれぞれ10ng添加した。

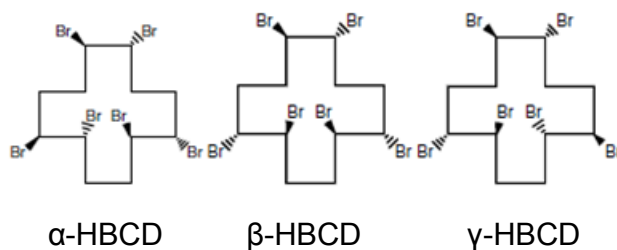


Fig. 1 HBCDの立体異性体別構造式

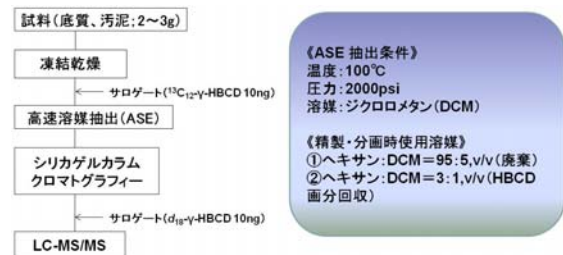


Fig. 2 分析フロー

結果及び考察

各河川におけるHBCDの総濃度分布をFig. 3に示した。全ての地点でHBCDが検出され、HBCDの使用が想定される流域で広く分布していることが示された。鶴見川で検出されたHBCDの濃度範囲(0.8~4.8 ng/g-dry)はスウェーデンやイギリスなど欧州各国の都市河川と同程度であった。さらに都市河川への流入源として下水処理場からの寄与が報告されているため、処理場内でのHBCDの挙動を調査した。流入水及び放流水中のHBCD濃度を比較すると、減少傾向が観測された。除去機構として、活性汚泥粒子中にもHBCDを高濃度で検出したことから、活性汚泥による吸着が考えられる。但し、放流水中にもHBCDが一部残存することから、河川におけるHBCDの流入源として下水処理水の寄与が示された。

一方、河川ごとに濃度を比較すると、九頭竜川が最も高く 134~2060 ng/g-dry の濃度範囲で検出された。この濃度範囲は世界各国の河川底質から検出される濃度と比較して非常に高いレベルにあった。河川の流域人口(鶴見川 184 万人、淀川 1100 万人、九頭竜川 66 万人)との関連性は低いことから、淀川や九頭竜川で検出された HBCD の排出源は日常生活行為に起因した下水処理水による寄与だけではないことが考えられる。したがって本研究において想定した断熱材発泡 PS ボード工場や繊維染色工場からの排出が汚染に影響している可能性が高いものと考えられる。

また、HBCD は断熱材発泡 PS ボードに対する利用が 8 割を占めるが、環境中においては 2 割の用途の繊維難燃加工からの排出がある流域でより高濃度であった。また異性体別に見ると概ね γ 体の比率が高いのは既往研究と同様であったが、都市河川・繊維染色工場付近流域の底質試料中では α 体の比率が相対的に見てやや高めの数値であった(鶴見川 $\cdots\alpha$ 22.1%、 γ 76.9%、淀川 $\cdots\alpha$ 9.8%、 γ 87.2%、九頭竜川 $\cdots\alpha$ 20.7%、 γ 73.7%、いずれも平均値)。これらを総合すると濃度差及び異性体比の差は各用途製品の製造工程における異性体熱変換や HBCD の利用形態から考えられる排出シナリオの差異に起因するものと考えられる。

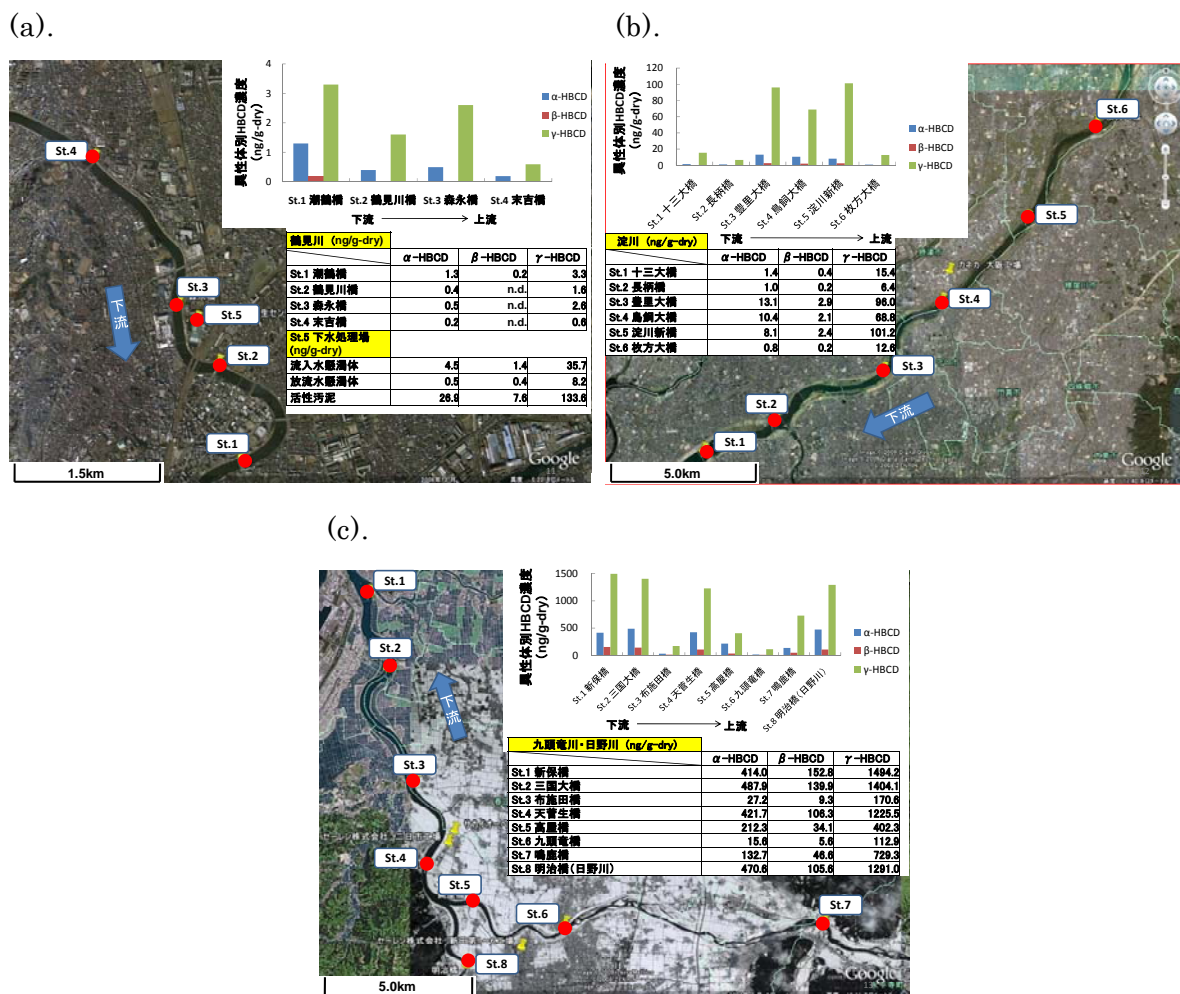


Fig.3 河川底質試料中 HBCD の分析結果とその比較;(a)鶴見川、(b)淀川、(c)九頭竜川・日野川

結論

LC-MS/MS を用いた HBCD の異性体別分析手法を確立し、河川底質、下水処理場流入水・放流水・活性汚泥試料中の濃度分布を明らかにした。HBCD の使用状況や排出経路に関する情報を元に、排出が想定される河川を複数選定し、放出源の違いが河川の底質中濃度に与える影響を調査したところ、結果として都市河川における HBCD の流入は下水処理水の影響が示唆され、さらに、流域人口の多い都市河川流域に比べ HBCD 使用工場等の発生源を持つ河川流域で濃度が高いことから、工場等の排出源としての重要性が示唆された。

参考文献

- 1) Tomy et al., Environ Sci Technol., 38(2004), 2298-2303
- 2) Law et al., Environ Sci Technol., 39(2005), 13, 281A-287A