

## 河川底質における HBCD とその分解産物の分布

○吳 正根<sup>1</sup>, 小谷 健輔<sup>1</sup>, 真名垣 聡<sup>2</sup>, 益永 茂樹<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 横浜国立大学大学院環境情報学府, <sup>2</sup> 横浜国立大学大学院環境情報研究院)

### 【はじめに】

現在、発泡ポリスチレンやカーテンなどに非常に多く使われている臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は環境中での残留性、長距離移動性、生物蓄積性、及び毒性などが懸念されており、国内及び国際的に使用規制が検討されている。HBCD は 2001 年には世界で 16,700 トンが使用され、また日本においても住宅版エコポイントにより断熱材の発泡ポリスチレン需要が増加したこともあり、HBCD の国内需要量は 2010 年に約 2800 トンとなっている。他方 HBCD の環境中での検出報告が増え、広範囲な環境汚染が懸念されている。最新の報告では、環境中で光分解によってペンタブロモシクロドデセン (PBCDs) とテトラブロモシクロドデカジエン (TBCDs) が生成されたという報告がある。また HBCD の分解産物が HBCD やチロキシンよりヒト甲状腺受容体との高い親和力を持つ可能性が示唆され、HBCD の分解産物による環境汚染も懸念されている。しかし、環境中 HBCD の立体異性体や分解産物の分析方法は確立されておらず、立体異性体別の HBCD とその分解産物による環境汚染がどの程度広まっているかは把握されていない。そこで本研究では、分解産物を含む HBCD の定量分析方法を確立し、環境中での HBCD とその分解産物の汚染実態を把握することを目的とした。

### 【方法】

本研究では検討した分析方法をもとに HBCD 汚染源のある河川の底質サンプルについて HBCD と分解産物のモニタリングを試みた。調査対象としては、PS ボード工場を排出源として想定した河川として大阪府・淀川(n=6)、繊維染色・難燃加工工場を排出源として想定した河川として福井県・九頭竜川(n=7)、および都市河川として神奈川県・鶴見川(n=4)を選択し、2011 年 12 月に採取を行った。採泥器(Ekman-Birdge grap)により採取、凍結乾燥した底質 2 g を取って分析試料とした。次に Accelerated Solvent Extractor (ASE) で抽出し、シリカゲルによる精製を経て濃縮後、LC-MS/MS で測定した(Fig. 1)。他方、2 種類の光分解産物を定性するため、モニタリングイオンをそれぞれ  $m/z$  560.8→79 と  $m/z$  480.4→79 に設定した分析も行った。分解産物はそれらの標準品がないため、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HBCD の平均応答係数を用いた半定量方法で定量した。

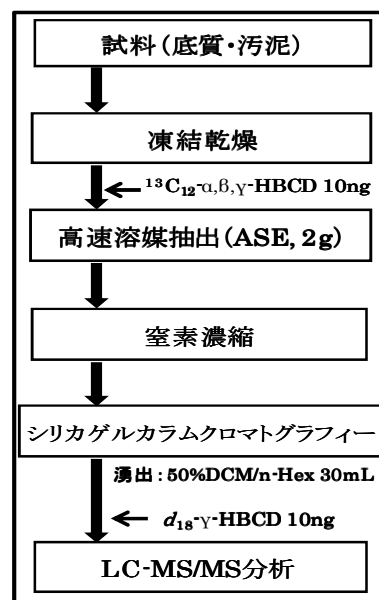


Fig. 1 Flow chart of analytical method

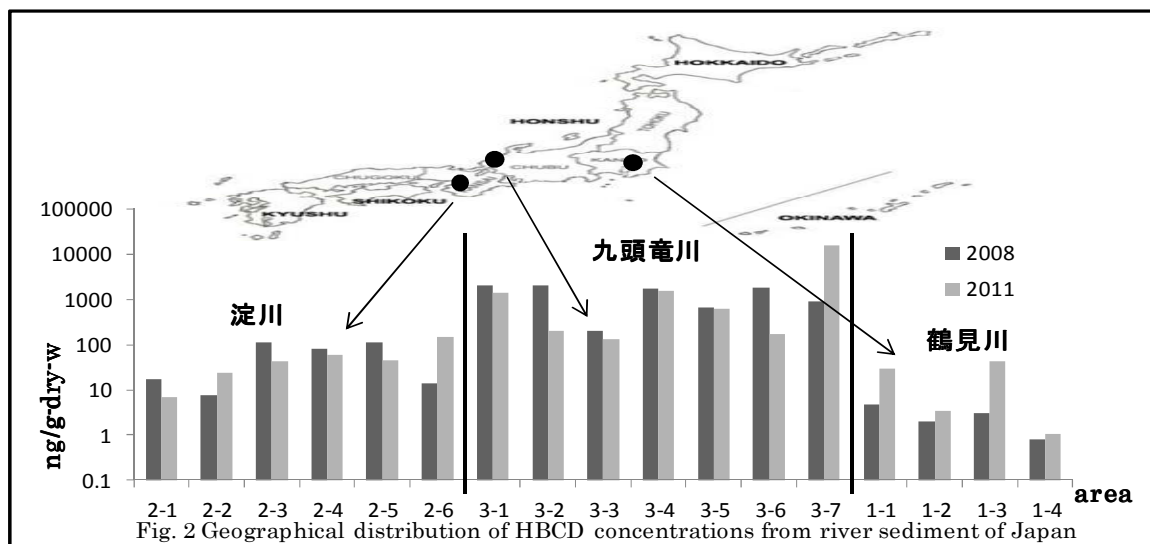
## Distribution of HBCD and its Degradation Product in River Sediment

Oh JungKeun, Kotani Kensuke, Managaki Satoshi, Masunaga Shigeki

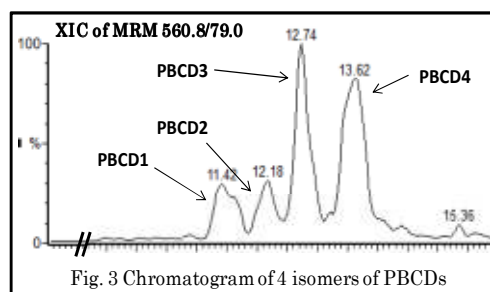
Graduate School of Environmental and Information Sciences; 79-7 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Tel:+81-45-339-4371, Fax:+81-45-339-4373, E-mail:oh-jungkeun-yb@ynu.ac.jp

【結果と考察】

本研究で底質(n=17)から検出頻度 100%で HBCDs が検出され、濃度範囲は 1.04~15,000 ng/g-dry-w であった。また、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HBCD 異性体の存在割合は、ほとんどの試料で工業的に生産された HBCD と同様であった。



繊維染色・難燃加工工場と PS ボード工場がそれぞれ流域に存在している九頭竜川と淀川で高い濃度が検出され、都市河川の鶴見川では低濃度であった。同じ地点で 2008 年に行われた先行研究(Managaki et al., 2012)の分析結果と比べると(Fig. 2)、淀川と九頭竜川の試料では、HBCD 濃度が減少する傾向が見られた一方、鶴見川の試料では増加する傾向が見られた。汚染源のある河川で濃度が減少した理由は、平成 25 年度までに HBCD の使用を中止するという産業界の自主的な取り組みの反映と見られる。増加傾向が見られた鶴見川には特別な汚染源はなく、製品に含まれる HBCD ストック量の増加により家庭排水等から流出する HBCD の量が多くなった可能性がある。一方、本研究ではモニタリングイオン  $m/z$  560.8→79 で PBCDs の異性体だと考えられるピークが検出され(Fig. 3)、検出頻度は 40%であった。半定量方法によって定量した濃度範囲は 0.40~43.1 ng/g-dry-w であった。特に繊維工場が多く分布している九頭竜川の全試料で PBCDs が検出された。TBCDs は本研究の対象地点では観測されなかった。



【結論】

異なる HBCDs 汚染源を持つ 3 つの河川から採取した底質の HBCD を分析した結果、福井県・九頭竜川と大阪府・淀川では濃度が減少する傾向が見られ、工業的な使用量の減少を反映する結果が得られた。しかし、神奈川・鶴見川では濃度が増加する傾向が見られ、家庭にストックされたカーテン等が原因である可能性が示唆された。他方本研究で行った分析方法で分解産物の定性と定量を行った結果、HBCD の濃度が高い地点で PBCDs が検出され、国内で初めて環境中での HBCD 分解産物の存在が確認された。

【謝辞】

本研究は横浜国立大学「リスク共生型環境再生リーダー育成」プログラムの支援を受けて行われた。

【参考文献】

- (1) Harrad S. J. et al., Environ. Sci. Technol. 43, 9077-9083 (2009)
- (2) Weber M et al., Organohalogen Compounds 71, 247-252 (2009)
- (3) Managaki S., J. Environ. Monit. 14, 901-907 (2012)