

臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)の河川堆積物中濃度と

想定される排出源

○榎本郁¹, 真名垣聡¹, 益永茂樹¹

(¹横浜国立大学環境情報研究院)

【はじめに】

ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は、樹脂や繊維等に添加されている臭素系難燃剤のひとつで、その需要は年々増加傾向にある。優れた性質をもつ一方で、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。我が国では化審法第一種監視化学物質に指定されており、汚染実態に関する研究も進められている。

HBCD は水環境中の堆積物や室内環境中のダスト等広い範囲から検出される。これらの結果は工業使用過程や日常生活など複数の経路から環境中へ排出されていることを示唆している。しかしこれまで我が国では都市河川での調査報告が主で、想定される排出源と環境中濃度を関連付けて評価した知見は少ない。HBCD の排出経路や寄与率を詳細な観測結果から把握することは、排出源に基づく適切な管理・対策をする上での基礎データを提供すると考えられる。

そこで本研究では、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、排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。

【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、神奈川県・鶴見川(n=4)、建築用断熱材を排出源に想定した河川として大阪府・淀川(n=6)、繊維染色工場を排出源に想定した河川として福井県・九頭竜川及び日野川(n=8)を選定し、2008 年 10 月から 12 月に底質試料を採取した。また 2008 年 10 月に、神奈川県内の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それぞれ採取した。

採取した試料は凍結乾燥し、高速溶媒抽出装置(ASE)にて抽出した。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、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計(LC-MS/MS; Micromass)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 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$ を、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、定容時に $d_{18}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$ をそれぞれ添加した。

【結果と考察】

各河川における HBCD の総濃度分布を Fig.1 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)は欧米各国の都市河川中の濃度と同程度であった^{1),2)}。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。活性汚泥粒子中にも HBCD を高濃度

Spatial distribution of HBCD in river sediment and its source

Iku Enomoto, Satoshi Managaki, Shigeki Masunaga

Yokohama National University Graduate School of Environment and Information Sciences

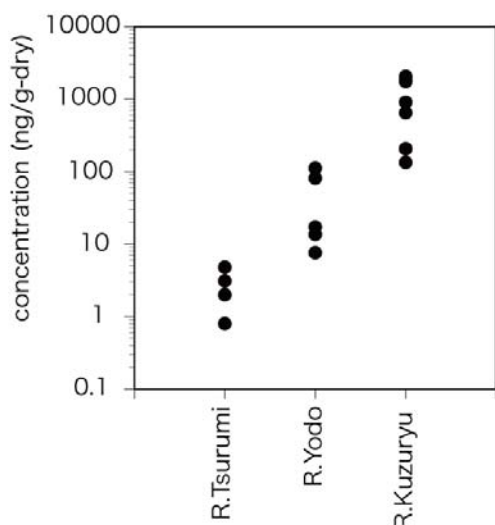


Fig.1 Total HBCD concentrations in river sediment

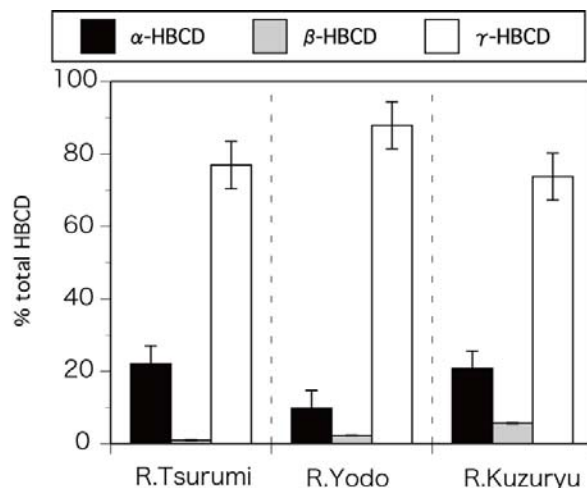


Fig.2 Stereoisomer distributions of HBCD in river sediment

で検出したことから、除去機構として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唆された。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 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。淀川には建築用断熱材や繊維染色工場が、九頭竜川には主に繊維染色工場が隣接している一方で鶴見川流域には HBCD 使用工場はない。そのため、淀川や九頭竜川では HBCD の使用工場からの排出が寄与している可能性が考えられた。また、HBCD は建築用断熱材に対する利用が約 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ことが特徴的である。今後対象河川での使用割合を考慮にいれ、排出量との関係を議論する必要がある。異性体別に見ると 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；α 22.1%、γ 76.9%、淀川；α 9.8%、γ 87.2%、九頭竜川；α 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。

【結論】

流域人口の多い都市河川流域に比べ HBCD 使用工場等の排出源を持つと想定される河川流域で 1~2 オーダー高濃度の HBCD が検出された。このことは工場等からの排出の重要性を示唆している。また、HBCD の異性体組成は物理的・化学的性質に加え、排出源の違いによって異なるパターンを示すことが考えられる。今後は、地域的な差異を考慮したリスク評価をおこなっていく必要がある。

【参考文献】

- 1) Tomy et al., Environ Sci Technol., 38(2004), 2298-2303
- 2) Covaci et al., Environ Sci Technol., 40(2006), 3679-3688