

短報 (Short Report)

神奈川県における臭素系難燃剤の環境実態

三島聡子
(調査研究部)

Survey on brominated flame retardants in the water environment of Kanagawa prefecture
Satoko MISHIMA
(Research Division)

キーワード：臭素系難燃剤，水質，底質，道路堆積物

1 はじめに

生活用品，家電製品及び建材等の中には，火災時の延焼防止や使用時の発火防止の目的で様々な難燃剤が使用されている。そのうち臭素系難燃剤であるヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) は，発泡ポリスチレン押出条件の 230℃では比較的安定であり，かつ，ポリスチレンの分解温度の 300℃では効率良く分解し，少ない添加量で高度な難燃性能を発現することができるため，難燃剤として広く使われてきた。しかし，近年，表 1 に示す有害性等¹⁾が明らかとなり，地球規模で残留性²⁾や蓄積性^{1,2)}についても問題となったため，平成 25 年 5 月に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) において世界的に製造・輸出入・使用の規制等が規定された。これを受けて，我が国でも平成 26 年 5 月に改正化審法施行令が施行され，第一種特定化学物質として，製造及び輸入が事実上禁止され，全国で汚染状況の把握のための調査が行われてきた³⁻⁵⁾。本報では平成 27 年度に県内の主要 17 河川における HBCD の水質調査を行い，その結果，HBCD 濃度が一番高かった小出川については底質等の調査を行った。

表 1 HBCD の有害性

| 項目 | 判定等 |
|------------------|--|
| 分解性 好氣的分解 | 難分解性 |
| 濃縮性 生物濃縮係数 (BCF) | 高濃縮性 コイ98日間試験における最大値: 16,100倍(成分1), 8,950倍(成分2), 3,280倍(成分3) |
| 毒性 生態毒性 | ラット2世代繁殖毒性: 無毒性当量150ppm (10mg/kg/day, 児動物に対する被験物質投与の影響) |

2 調査方法

2.1 調査地点

県内の代表的な 17 河川について，平成 27 年度に水質調査を行った。調査は，取水堰，本川合流点及び河口部の手前の地点を選定した。また，HBCD は道路堆積物中の濃度が比較的高いという報告があり^{6,7)}，水質調査で最も高い濃度であった小出川を対象に，道路堆積物の影響を確認するため，新湘南バイパス排水が流入する地点の底質調査を行った。あわせて，比較対象として，自動車交通量の多い配送センター(平塚市内)脇の道路側溝堆積物及び道路堆積物の影響がないと考えられる当センター植込土壌の調査を行った。水質調査の地点を図 1，また底質等の調査地点を図 2 に示す。

2.2 分析法

水質の分析は加藤らの方法³⁾，底質，道路側溝堆積物等の分析は栗原らの方法⁴⁾に準じて行った。

水質については，試料 1000mL に分析全般における補正のための内標準物質としてサロゲートを 10ng 添加し，EmporeDisk C18 (3M 社製)に通液後，60%メタノール水溶液 30mL で洗浄し，EmporeDisk C18 を取り出してアセトン 20ml で 10 分間，ヘキサン 20ml で 10 分間，超音波抽出した。得られたアセトン及びヘキサン抽出液は合わせ，ロータリーエバポレーター及び窒素吹きつけで濃縮し，乾固直前に 5%アセトン含有ヘキササンで 1mL に定容して EnviCarb(Supelco 社製)に通し，5%アセトン含有ヘキササン 10mL で溶出しクリーンナップした。溶出液は，窒素吹きつけで濃縮し，乾固直前に 80%メタノール水

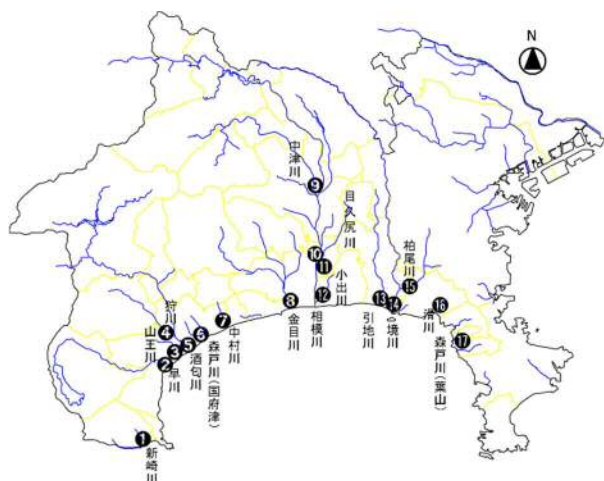


図1 水質調査地点

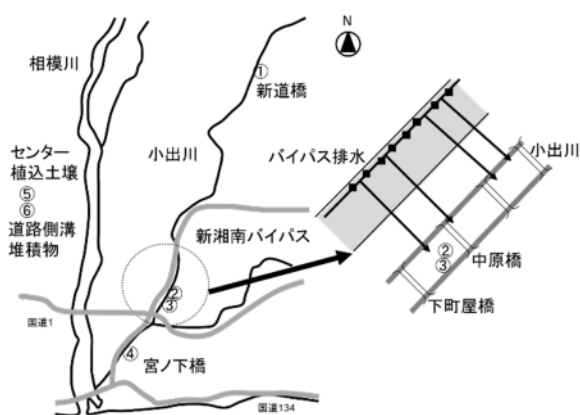


図2 小出川底質等調査地点

溶液で0.5mLに定容し、分析装置における変動を確認するための内標準物質としてシリジンスパイクを10ng添加し、LC/MS/MS（株式会社島津製作所製 LCMS-8050）で分析した。

底質については、試料5g分取した後、サロゲートを10ng添加し、アセトン20mlで10分間、ヘキサン20mlで10分間超音波抽出を行った。ヘキサンについては、超音波抽出を2回行った。その後、3000rpmで10分間遠心分離を行い、上澄み液を分取、この抽出操作を2回繰り返した。得られたアセトン及びヘキサン抽出液は合わせ、ロータリーエバポレーター及び窒素吹きつけで濃縮し、乾固直前に5%アセトン含有ヘキサンで1mLに定容してEnviCarbに通し、5%アセトン含有ヘキサン10mLで溶出、窒素吹きつけで濃縮し、乾固直前にヘキサンで1mLに定容してSep-Pak Florisil Plus(Waters社製)に通し、20%アセトン含有ヘキサン10mLで溶出しクリーンアップした。溶出液は、窒素吹きつけで濃縮し、

乾固直前に80%メタノール水溶液で0.5mLに定容し、シリジンスパイクを10ng添加し、LC/MS/MSで分析した。HBCDには α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD、 δ -HBCD、 ϵ -HBCDの5つの異性体があるが、本報においてはそれら全ての異性体を分析した。また、水質及び底質に添加したサロゲートについては、 α -HBCD及び δ -HBCDの補正に、 α -HBCDの12箇所の炭素を ^{13}C で置換された安定同位体置換物質の α -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ を、 β -HBCDの補正に、 β -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ を、 γ -HBCD及び ϵ -HBCDの補正に、 γ -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ を使用した。シリジンスパイクについては、 α -HBCD-d $_{18}$ を使用した。

3 結果及び考察

3.1 水質調査結果

水質調査結果を表2に示す。小出川宮ノ下橋、境川境川橋及び柏尾川川名橋で γ -HBCDが検出され、最大値は小出川の宮ノ下橋の1.1ng/Lであり、その他の地点は不検出であった。なお、環境省化学物質環境実態調査⁵⁾では、平成23年度の最大値が73ng/L、平成26年度の最大値が1.9ng/Lである。

表2 水質調査結果

| 地点 | HBCD濃度 (ng/L) | | | | |
|-----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|------------------|
| | α -HBCD | β -HBCD | γ -HBCD | δ -HBCD | ϵ -HBCD |
| ① 新崎川(真砂橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ② 早川(早川橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ③ 山王川(山王橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ④ 狩川(狩川橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑤ 酒匂川(飯泉取水堰) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑥ 森戸川(親木橋(国府津)) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑦ 中村川(押切橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑧ 金目川(花水橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑨ 中津川(第一鮎津橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑩ 相模川(寒川取水堰) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑪ 目久尻川(河原橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑫ 小出川(宮ノ下橋) | <0.3 | <0.2 | 1.1 | <0.3 | <0.2 |
| ⑬ 引地川(富士見橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑭ 境川(境川橋) | <0.3 | <0.2 | 0.5 | <0.3 | <0.2 |
| ⑮ 柏尾川(川名橋) | <0.3 | <0.2 | 1.0 | <0.3 | <0.2 |
| ⑯ 滑川(上河原橋) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |
| ⑰ 森戸川(亀井戸橋(葉山)) | <0.3 | <0.2 | <0.2 | <0.3 | <0.2 |

3.2 小出川底質等調査結果

小出川の底質等の調査結果を表3に示す。新湘南バイパス排水の小出川への流入口(以下「バイパス流入口」という。)の底質は α -HBCDが1.4 ng/g、 β -HBCDが0.20 ng/g及び γ -HBCDが0.53 ng/gの合計2.1 ng/g、宮ノ下橋底質は α -HBCDが0.33 ng/g、 β -HBCDが0.07 ng/g及び γ -HBCDが0.20ng/gの合計0.60ng/g、道路側溝堆積物は α -HBCDが4.1 ng/g、 β -HBCDが0.92 ng/g

及び γ -HBCDが0.53 ng/gの合計5.6ng/g検出され、 δ -HBCD及び ϵ -HBCDは、不検出であった。上流の新道橋及びバイパス流入口付近の流中央部の底質とセンター植込土壌は、全てのHBCDとも不検出であった。なお、環境省化学物質環境実態調査⁵⁾では、平成24年度の最大値が75ng/g、平成27年度の最大値が71ng/gである。今回の調査結果で、HBCDの濃度は道路側溝堆積物が最も高く、次いでバイパス流入口の底質が高かったが、これは自動車に由来する道路堆積物が河川に負荷を与えていると考えられる。

また、押出製法による樹脂は製造過程で加熱処理するが、この加熱処理の際に異性体が熱転移する。熱転移が平衡に達した際の異性体のおおよその構成比は、もとの異性体構成比がどのようであっても、 α 体:78%、 β 体:13%、 γ 体:9% (8.7:1.4:1)になるということが報告されている⁸⁾。道路側溝堆積物の異性体比が、 α 体: β 体: γ 体=7.7:1.7:1と、熱転移平衡に達した異性体比に近かったことから、道路側溝堆積物には、輸送車両の断熱材などに使用される押出製法によるポリスチレン樹脂など、加熱処理されたものが含まれていると考えられる。

表3 小出川底質等調査結果

| 地点 | HBCD濃度 (ng/g) | | | | |
|-------------|----------------|---------------|----------------|----------------|------------------|
| | α -HBCD | β -HBCD | γ -HBCD | δ -HBCD | ϵ -HBCD |
| ① 新道橋 | <0.06 | <0.03 | <0.04 | <0.06 | <0.03 |
| ② バイパス流入口 | 1.4 | 0.20 | 0.53 | <0.06 | <0.03 |
| ③ 流入口付近流中央部 | <0.06 | <0.03 | <0.04 | <0.06 | <0.03 |
| ④ 宮ノ下橋 | 0.33 | 0.07 | 0.20 | <0.06 | <0.03 |
| ⑤ センター植込土壌 | <0.06 | <0.03 | <0.04 | <0.06 | <0.03 |
| ⑥ 道路側溝堆積物 | 4.1 | 0.92 | 0.53 | <0.06 | <0.03 |

4 まとめ

神奈川県の主要17河川について、HBCDの水質調査を実施し、17河川の中で最も高い濃度の γ -HBCDが検出された小出川の底質等の調査を行った。バイパス流入口及び下流の宮ノ下橋の底質から α -HBCD、 β -HBCD及び γ -HBCDが検出された。また、道路側溝堆積物からも同様に3種類が検出され、濃度は小出川で行った底質調査の結果より高かった。

参考文献

1) (独)製品評価技術基盤機構: 化学物質データベース (J-CHECK) 第1

種特定化学物質30ヘキサブROMシクロドデカン

http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/detail.action?cno=3194-55-6&mno=3-2254&request_locale=ja (平成29年9月29日参照)

2) 環境省: 中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会(第103回)資料2「1,2,5,6,9,10-ヘキサブROMシクロドデカン(HBCD)について」(2010)

<https://www.env.go.jp/council/05hoken/y051-103-1/ref02.pdf> (平成29年9月29日参照)

3) 加藤みか, 西野貴裕, 木村匠汰, 下間志正: 東京湾及びその流域河川におけるヘキサブROMシクロドデカン(HBCD)実態調査, 東京都環境科学研究所年報, 2015年版(1), p. 24-25(2015)

4) 栗原正憲, 清水明, 藤村葉子, 本田恵理, 飯村晃: 印旛沼におけるHBCDの実態調査, 千葉県環境研究センター年報, 5章研究報告編, p. 1-8 (2014)

5) 環境省 環境保健部 環境安全課: 平成28年度版化学物質と環境(平成29年3月), 環境調査実施化学物質一覧(昭和49年度~平成27年度)(2017) (平成29年9月29日参照)

<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2016/shosai.html>

6) 栗原正憲, 半野勝正: 道路堆積物中のHBCD及びBUVsの調査事例, 千葉県環境研究センター年報, 4章調査報告編, p. 5-8 (2015)

7) 川村浩明, 小関友紀子, 白寄りか, 東海敬一, 加藤祐子, 奈良美穂, 佐藤津子, 毛利淳子, 吉本守一: 仙台市における環境中の化審法関連物質実態調査, 仙台市衛生研究所報論文と報告, 第45号 平成27年度, p. 81-85 (2015)

8) 環境省: 中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会(第103回)資料11

「HBCD の異性体による違い」 (2010)
<https://www.env.go.jp/council/05hoken/y051-103-1/ref11.pdf> (平成 29 年 9 月 29 日参照)