

淀川下流域における臭素系難燃剤 HBCD の汚染実態

大阪市立環境科学研究所 市原 真紀子

1. はじめに

ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) は臭素系難燃剤のひとつであり、同じ臭素系難燃剤であるポリ臭化ジフェニルエーテルの製造・使用が規制されたことから、1990 年代以降その需要量は増加傾向にある¹⁾。2010 年度における国内の製造・輸入数量は 3,019 トンであり²⁾、使用製品中に含有される HBCD の国内蓄積量は 2000 年時点で累積約 16,000 トンと推定されている³⁾。難燃剤として優れた性質を持つ一方、環境残留性や生物蓄積性を有しており、2010 年には厚生労働省・環境省・経済産業省の 3 省合同審議会において鳥類への有害性調査指示が出されるなど、ヒトや生態系に対する悪影響が懸念されている。我が国では 2004 年に化学物質審査規制法の第一種監視化学物質 (現・監視化学物質) に指定されており、国際的には残留性有機汚染物質 (POPs) に関するストックホルム条約の次回締結国会議において POPs 物質に指定される見通しであるなど、国内外において関心の高い物質である。

HBCD の用途は、主に建材の発泡ポリスチレン樹脂への使用が約 8 割、難燃カーテンなどの繊維製品への使用が約 2 割と推定されている⁴⁾。これらの用途では、国内の業界団体による自主的な環境排出削減が始められているが⁵⁾、上記製品はいずれも長い耐用年数を持つため、今後も含有製品の使用や廃棄に伴い長期間にわたり環境中に排出されると考えられる³⁾。HBCD は大気・底泥・ハウスダスト・野生生物など様々な媒体から検出されているが⁶⁾、一方では生態リスク初期評価のために用いるフィールドデータの不足が指摘されており⁴⁾、とりわけ淡水域に関する報告は極めて少ないのが現状である⁷⁾。

淀川水系では既報の河川底質調査において、流域負荷から算出された推定値と比べ 1~2 桁高い値の HBCD が検出されており、生活排水などの排出源以外に未確認の排出源の存在が示唆されている⁴⁾。しかし、淀川水系の水環境中における HBCD の調査事例は乏しく、その濃度分布や挙動について明らかにする必要があると考えられる。そこで、本研究では近畿 1600 万人の流域人口を抱える淀川下流域において HBCD 調査を行い、その存在実態を明らかにすることを目的とした。はじめに、液体クロマトグラフ/タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS) を用いた環境水中 HBCD の異性体別分析法について検討・確立し、次に 2012 年 6 月~2013 年 1 月にかけて淀川下流域 (大阪市内河川) を対象に河川水中 HBCD の実態調査を行った。

2. 環境水中の HBCD 分析方法

2.1 環境水中 HBCD 分析方法について

HBCD には理論上 16 種の立体異性体が存在するが、そのうち工業製品中や環境中で検出されるのは主に α 、 β 、 γ の 3 種である (図 1)。一般的な工業用 HBCD の組成比は α : 10~13%、 β : 1~12%、 γ : 75~89%とされているが⁶⁾、環境中では検出される組成比が異なる例も報告されており、異性体組成比の把握により発生源解析に有用な情報を得ることができると考えられる。また、工業用には低濃度の δ および ϵ -HBCD も含まれると報告されているが⁶⁾、上記 5 種類についての測定例は少ないため、本研究では上記 5 種類の異性体を対象として検討を行った。

環境水中の HBCD 分析法は、環境省の平成 21 年度化学物質環境実態調査において分析法が開発されており⁸⁾、その定量下限値は各異性体により 4.0～10ng/L と報告されている。しかし、我々が調査地域の河川水を用いて予備検討を行ったところ、その濃度の大半は 10ng/L 以下であった。そのため、既報より濃縮倍率を上げることで高感度化を図り、それと同時に最適な前処理方法の検討を行った。確立した分析法により河川水を用いた予備試験を行い、分析法の精度を評価した。

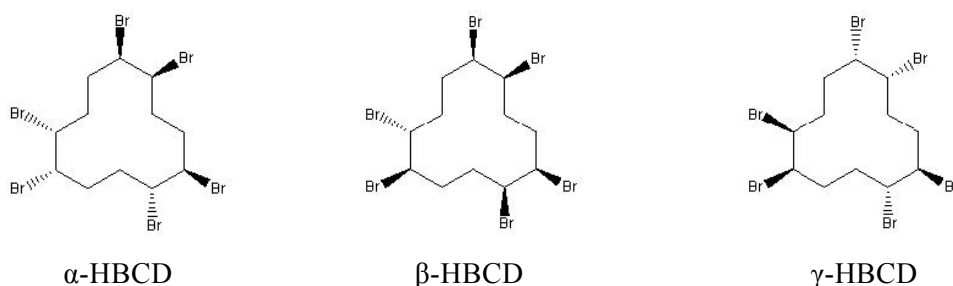


図 1 HBCD の主な異性体

2.2 本研究で確立した環境水中 HBCD の分析方法

まず本研究で確立した水中の HBCD 分析法を示し、次に前処理方法の各検討内容について述べる。

水試料 5L にサロゲート ($^{13}\text{C}_{12}$ - α , β , γ -HBCD 各 25ng) を添加し、ガラス繊維ろ紙 (GA100, ADVANTEC 製) と固相ディスク (Empore Disk C18, 3M 製) を重ね通水した。ガラス繊維ろ紙および固相ディスクは、あらかじめメタノール 20mL および逆浸透膜ろ過水 (RO 水) 200mL でコンディショニングしたものを使用した。通水後、試料ビンおよびガラス製ファンネル (ろ過器) は 60%メタノール 100mL で洗浄し、合わせて固相に通水した。固相およびろ紙はヘキササン 150mL で 3 時間ソックスレー抽出を行った後、エバポレーターおよび窒素気流下で約 1mL に濃縮した。この濃縮液を固相カラム (ENVI-Carb 500mg, Supelco 製) に負荷し、25%ジクロロメタン/ヘキササン 10mL で溶出した。これを窒素気流下で乾固直前まで濃縮後、80%メタノール 0.5mL に溶解し、超音波を 5 分間照射後シリンジスパイク (d_{18} - γ -HBCD 25ng) を添加し試験液とした。なお、試験液が懸濁している場合はろ過操作を行った後分析に供した。これを LC/MS/MS (Xevo TQ, Waters 製) により測定し、 α , β , γ , δ , ϵ -HBCD について定量した。定量下限は標準液のクロマトグラムにおいて SN 比が 10 以上である濃度とした。分析フローを図 2 に、LC/MS/MS 測定条件を表 1 に示す。

2.3 固相からの抽出方法の検討

水中の HBCD 分析法については液液抽出⁹⁾、固相抽出⁷⁾などの報告例があるが、我々は固相抽出について検討を行った。試料量を 5L としたため、固相は大容量を比較的短時間で通水可能であるディスク型を用いることとし、以降の検討は固相ディスク Empore Disk C18 について行った。

固相からの抽出方法は、調査地域の河川水および海水 5L を固相ディスクに通水後、以下の 3 方法について検討した ($n=2$)。

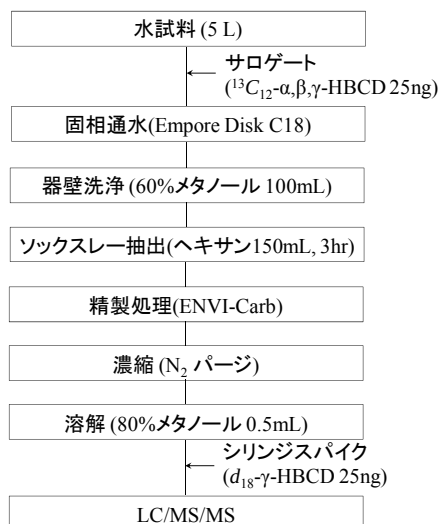


表 1 LC/MS/MS 測定条件

分析装置	Waters ACQUITY UPLC/ Waters Xevo TQ
分析カラム	CERI L-column2 ODS (2.1mm×150mm, 2μm)
移動相	A; 水、B; メタノール: アセトニトリル = 9 : 1
グラジエント	(0~15min) A:B =22:78 (15~17min) A; 22→0, B; 78→100 (17~20min) A:B = 0:100 (20~23min) A; 0→22, B; 100→78
注入量	10μL
イオン化法	ESI-ネガティブ
コーン電圧	16V
コーンガス流量	50L/hr
コリジョン電圧	12V
キャピラリー電圧	2.9kV
デゾルベーション温度	350°C
デゾルベーションガス流量	700L/hr
モニターイオン	native HBCD ; 640.8 > 80.8 (640.8 > 78.8) ¹³ C ₁₂ -HBCD; 652.8 > 80.8 (652.8 > 78.8) d ₁₈ -HBCD; 657.9 > 80.8 (657.9 > 78.8)

図 2 HBCD 分析フロー

検討① ソックスレー抽出 (ヘキサン 150mL で 3 時間抽出)

検討② 固相上から溶媒を流して溶出 (アセトン 20mL およびヘキサン 20mL で溶出。溶出液は RO 水を加え振とうし、ヘキサン層に転溶後に濃縮)

検討③ 超音波抽出 (アセトン 50mL およびヘキサン 50mL で各 10 分抽出。抽出液は RO 水を加え振とうし、ヘキサン層に転溶後に濃縮)

各抽出法による測定結果およびサロゲート回収率を図 3 に示す。サロゲート法による定量では、河川水および海水とも各抽出法による結果の差異はほぼ見られなかった(図 3 左)。サロゲート回収率は各抽出法を通じて 60%以上であったが、なかでも α-HBCD の回収率はソックスレー抽出 (検討①) が他と比べ良好であった (図 3 右)。そこで、固相からの抽出はソックスレー抽出を用いることとした。

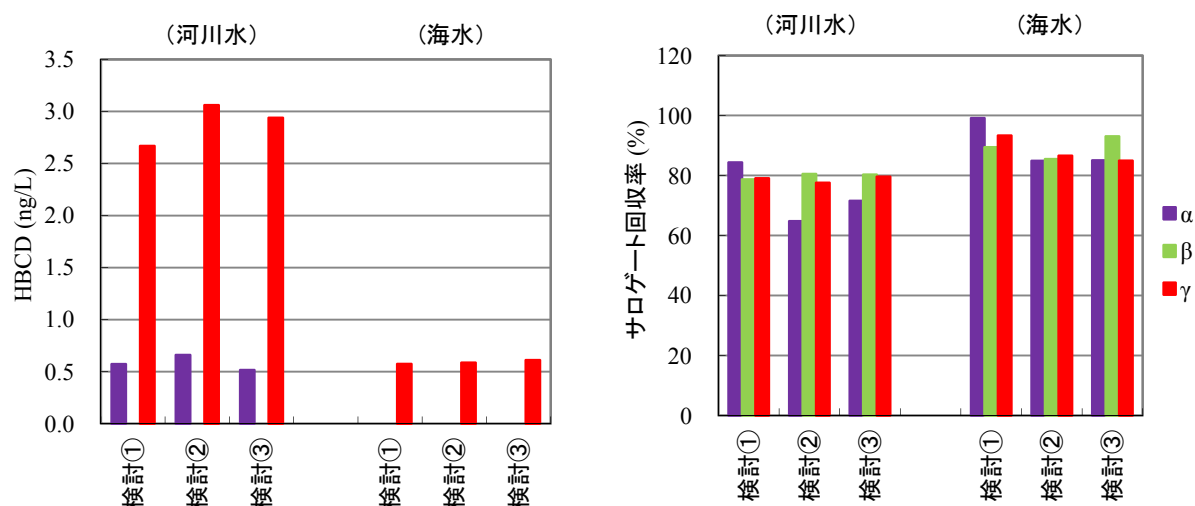


図 3 各抽出法による測定結果およびサロゲート回収率の比較 (左)HBCD 濃度, (右)サロゲート回収率

検討①: ソックスレー抽出、検討②: 固相上から溶媒を流し溶出、検討③: 超音波抽出

棒グラフは平均値 (n =2)

2.4 ソックスレー抽出時間の検討

ソックスレー抽出では抽出溶媒にトルエンが用いられることが多いが、HBCD は 160℃ 以上において異性体の熱転移が報告されている⁶⁾。そのため、抽出溶媒はトルエンより沸点の低いヘキサンを用いることとし、抽出時間の検討を行った。

RO 水 1L に $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ -HBCD を各 50ng および $^{13}\text{C}_{12}$ - α, β, γ -HBCD を各 25ng 添加し、固相に通水した。ソックスレー抽出時に 1 時間毎に抽出液を取り出し、新たにヘキサンを加えて抽出を再開することにより抽出液を分画した。6 時間まで 1 時間毎に分画し ($n=3$)、抽出時間の検討を行った。

ソックスレー抽出時間の検討結果を図 4 に示す。各異性体とも最初の 1 時間で 100% 抽出され、1 時間以降の画分からは検出されなかった。固相およびろ紙に捕捉された HBCD はソックスレー抽出により速やかにヘキサン相に抽出されることが分かった。なお、本検討では RO 水に HBCD を添加して検討を行ったが、環境水の場合は SS からの抽出も考慮する必要があると考えられる。そこで、河川水を用いて 0~3 時間、3~6 時間と分画してソックスレー抽出したところ、3~6 時間の画分には HBCD はほぼ検出されなかったため、ソックスレー抽出時間は 3 時間とした。

2.5 含水メタノールによる固相からの HBCD の溶出と器壁洗浄効果の検討

HBCD はオクタノール/水分配係数が大きいため、ガラス容器の壁面等に吸着しやすいと考えられている⁸⁾。そこで試料ビンおよびファンネルの器壁洗浄方法として含水メタノールで洗浄し、固相に通水する方法を検討した。

2.4 と同様に調製した RO 水 1L を固相に通水した。通水後に 1L ビーカー（試料ビンを想定）とファンネルを 40, 50, 60, 70, 80, 90% メタノール各 100mL で洗浄し、洗浄液を固相に通水した ($n=1$)。また、ビーカーとファンネルを洗浄しない検体も準備した ($n=1$)。洗浄（および未洗浄）後は、使用した各ビーカーとファンネルを更にメタノール 10mL で洗浄し、メタノール洗浄液を回収して分析することによりビーカーおよびファンネルに HBCD が残存するかを確認した。

含水メタノールを用いて器壁洗浄を行った場合のサロゲート回収率を図 5 に示す。70~90% メタノールの器壁洗浄液を固相に通水した場合には回収率の低下が見られ、HBCD の

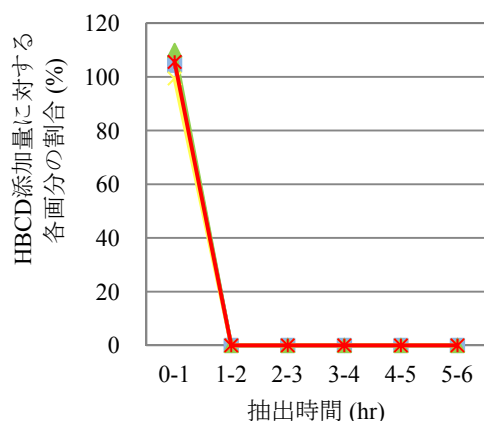


図 4 ソックスレー抽出時間の検討結果
平均値をプロット ($n=3$)

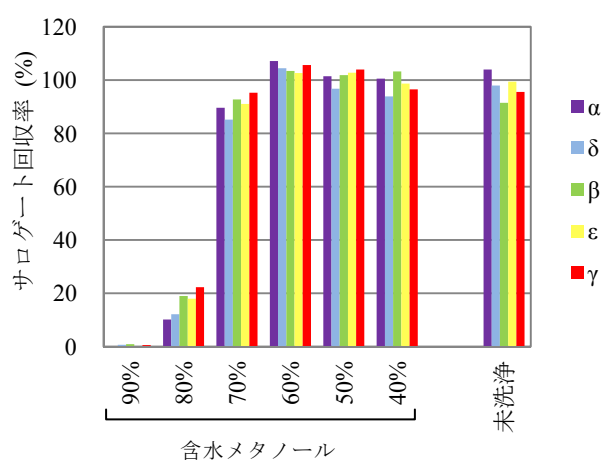


図 5 器壁洗浄に用いた含水メタノール濃度
による HBCD 回収率への影響

固相からの溶出が見られた。40～60%メタノールの通水時には回収率はほぼ 100%であり、これらの通水後は HBCD が固相に保持されていることが確認された。また、40～90%メタノール洗浄後の容器壁面からはいずれも HBCD は検出されなかった。なお、器壁を未洗浄の場合も回収率はほぼ 100%であったが、環境水の場合は器壁に付着した SS 等を洗浄する必要があるため、器壁の洗浄は行うこととした。洗浄には器壁の洗浄効率と固相からの溶出防止を勘案し、60%メタノールを用いることとした。60%メタノールを固相に通水することにより、親水性物質の溶出による精製効果も兼ねることができると考えられた。

2.6 精製時における HBCD 各異性体の溶出画分の確認

本方法では試料水を 1 万倍濃縮するため、夾雑物の影響を強く受けると考えられる。この影響を軽減するため、濃縮液は固相カラム（ENVI-Carb）による精製処理を行った。精製処理を行うに当たり、HBCD の溶出に必要な溶媒量を求めるため、固相からの溶出画分の確認試験を行った。固相カラムに α , β , γ , δ , ϵ -HBCD 各 100ng/ml（ヘキサン溶液）を 1mL 負荷し、25%ジクロロメタン／ヘキサン溶液 15mL で溶出した。溶出液は 1mL 毎に分画し、各画分について濃縮し、分析を行った（ $n=3$ ）。

固相からの HBCD 各異性体の溶出挙動を図 6 に示す。溶出挙動は各異性体により異なり、全異性体が溶出するのに必要な溶媒量は 9mL であった。そこで、固相からの溶出量は 25%ジクロロメタン／ヘキサン溶液 10mL とした。

2.7 河川水を用いた添加回収試験

確立した分析方法について、河川水を用いて添加回収試験を実施した。HBCD の無添加試料 2 検体と、 α,β,γ -HBCD を各 25ng 添加した添加試料 7 検体について分析を行った。なお、この結果はサロゲートの $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma$ -HBCD を用いて定量しており、シリンジスパイクは添加していない。

添加回収試験結果を表 2 に示す。河川水への HBCD 添加濃度と、添加試料から無添加試料を差し引いた濃度を比較して回収率を求めた。その結果、回収率は 98.6～107.2%、変動係数は 3.4～5.0%と良好な結果であることが確認された。なお、表 2 はサロゲート補正した結果であるが、サロゲート補正を行わない絶対検量線による定量では α,β,γ -HBCD の回収率はそれぞれ 82, 91, 84%であった。

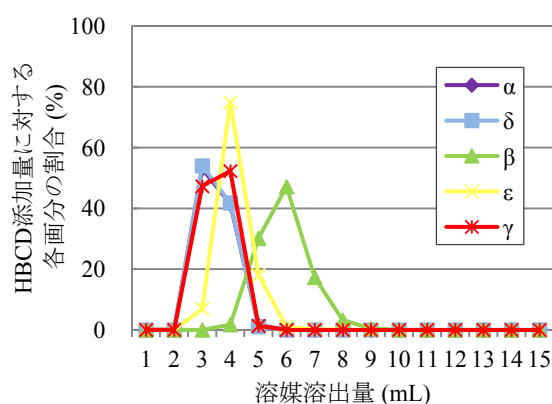


図 6 固相からの HBCD 溶出挙動
平均値をプロット（ $n=3$ ）

表 2 河川水への添加回収試験結果

	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
	(ng/L)		
無添加 (平均)	0.57	0.22	5.04
添加	5.90	5.46	10.2
	5.48	5.58	10.1
	5.40	5.61	10.3
	5.46	5.74	10.8
	5.74	5.88	10.6
	5.03	5.14	10.0
	5.49	5.60	10.9
添加 (平均)	5.50	5.57	10.4
標準偏差	0.274	0.233	0.353
変動係数 (%)	5.0	4.2	3.4
回収率 (%)	98.6	107.0	107.2

3 淀川下流域（大阪市内河川）における HBCD 調査

3.1 調査概要

3.1.1 調査時期および調査地点

淀川下流域（大阪市内河川）における HBCD 調査を実施した。調査地点は大阪府の水質測定計画で定められた水質調査地点に準じることとし、図 7 の 19 地点について調査した。調査地域である大阪市域は下水道普及率がほぼ 100%であり、調査地域内において未処理の下水等が河川へ流入する可能性は低い。しかし、調査地点の大多数は市域外から流入する河川の下流部に位置するため、その水質は上流域等の汚濁物質の影響を受けると考えられる。

調査地域の多くは感潮域であるため、調査は大潮に合わせて実施し、河川流向が順流になる時間帯に採水を行った。ただし時間帯や地点によっては流れが停滞している場合もあった。2012 年 6 月、7 月、9 月、11 月、2013 年 1 月の計 5 回調査を行い、連続した 2 日間で採水を行った。各異性体の定量下限値は α , β , γ , ϵ -HBCD は 0.1ng/L、 δ -HBCD は 0.2ng/L である。

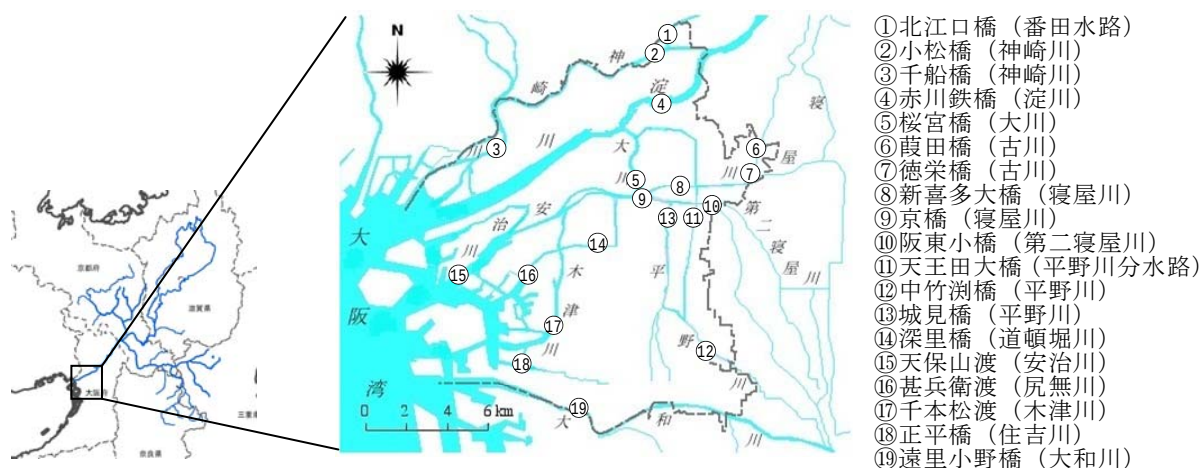


図 7 調査地点図

3.1.2 測定対象項目

α , β , γ , δ , ϵ -HBCD に加え、pH、濁度、SS（浮遊物質）、塩化物イオン、COD、TOC について測定を行った。ただし、TOC は 2012 年 7 月以降測定した。

3.1.3 下水処理場流入水および放流水における HBCD 調査

水環境中で想定される HBCD の排出源としては、HBCD の製造・加工工場のほかに廃棄物処分場浸出水や下水処理場放流水などが挙げられる。そこで、調査地域における下水処理場放流水の HBCD 濃度を把握し、河川に与える影響を評価することを目的として下水処理場放流水の HBCD 調査を行った。また、HBCD は疎水性が高いため、下水処理過程ではその大部分が除去されると推測される。そこで下水処理場流入水と放流水を測定し、HBCD 除去率を算出した。

調査地域の下水処理場を対象として 2012 年 12 月に調査を実施し、各下水処理場の 24 時間コンポジット採水試料を試験に供した。流入水は試料量を 500mL とし、サロゲートを 100ng 添加して分析を行った。放流水は河川水と同様の前処理により分析した。各異性体の定量下限値は、放流水の α , β , γ , δ , ϵ -HBCD は 0.1ng/L、流入水の α , β , γ , δ , ϵ -HBCD は 1ng/L である。

3.2 調査結果および考察

3.2.1 淀川下流域周辺（大阪市内河川）における HBCD 調査結果

淀川下流域周辺（大阪市内河川）における HBCD 調査結果を表 3 に、平均値を図 8 に示す。全地点の HBCD 濃度の平均値は 0.2~14.9ng/L（全平均値 3.7ng/L、 $n=95$ ）であり、 δ および ϵ -HBCD は検出されなかった。また、今回は通年調査は実施していないが、調査期間内（6 月～翌年 1 月）において明確な季節変動は見られなかった。調査地点のうち、①北江口橋、⑥葭田橋、⑦徳栄橋、⑯遠里小野橋は最大値と最小値の差が 10ng/L 以上あり、他の地点と比べて濃度変動が大きかった。①北江口橋は番田水路の最下流地点であるが、この水路の上流には廃棄物処理業、建設業、家具・装備品製造業などが立地すると報告されている¹⁰⁾。⑥葭田橋、⑦徳栄橋はともに古川の地点であるが、古川流域には産業廃棄物処理業や一般廃棄物焼却場が存在する。今回はこれらの施設周辺について調査を実施しておらず、HBCD の排出源であるかは不明であるが、環境省の調査では家電リサイクル施設排水中の HBCD 濃度について 1.6~430ng/L（平均 91ng/L、 $n=10$ ）¹¹⁾ と報告されており、上記河川については周辺施設を含めた調査が必要であると考えられた。また、⑯遠里小野橋は大和川下流の地点であるが、岩村らが行った日本全国における魚類（ギンブナ）中の HBCD 調査において、大和川は他の地点と比べ顕著に高い濃度が報告されている¹²⁾。大和川についても発生源等について更なる調査が必要であると考えられた。

次に、塩化物イオン濃度と HBCD 濃度の相関を図 9 に示す。塩化物イオン濃度の高い汽水域の方が HBCD 濃度の低い傾向が見られた。大阪市内水域のダイオキシン類調査結果では、河川上流域から汽水域にかけてダイオキシン類濃度が減少する傾向が見られており¹³⁾、本結果についても同様の傾向を示した。これは、汽水域（河口部）における海水による希釈効果や、流れの停滞による懸濁物質との沈降の促進などの影響が考えられた。ダイオキシン類では汽水域の底質で高濃度の分布を示すことが報告されており、ダイオキシン類の汽水域底質への堆積が示唆されている¹³⁾。HBCD においても同様の傾向が見られるかについては、底質調査の実施を含め今後の検討課題である。

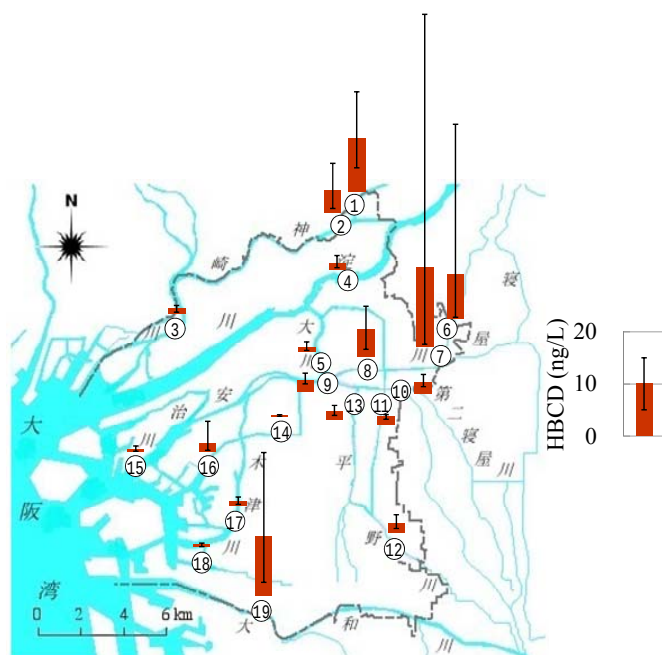


図 8 河川水中の HBCD 調査結果（平均値）

棒グラフは平均値、エラーバーは最大値および最小値を表す

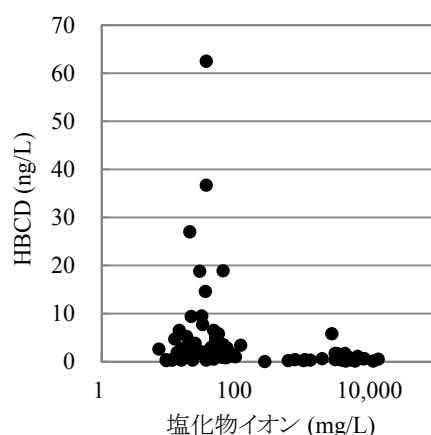


図 9 塩化物イオン濃度と HBCD 濃度の相関

表3 河川水中の異性体別 HBCD 調査結果一覧（2012 年 6 月～2013 年 1 月調査結果）

地点	α -HBCD	δ -HBCD	β -HBCD	ϵ -HBCD	γ -HBCD	total-HBCD (ng/L)
1	2.0 (1.0-4.2)	<0.2	0.4 (0.2-0.8)	<0.1	7.6 (2.6-13.8)	10.0 (4.5-18.8)
2	0.8 (0.3-1.2)	<0.2	0.2 (0.1-0.3)	<0.1	3.2 (0.5-7.9)	4.2 (0.9-9.4)
3	0.3 (0.1-0.5)	<0.2	0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	0.7 (0.2-1.1)	1.1 (0.4-1.7)
4	0.2 (0.1-0.5)	<0.2	<0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	1.0 (0.2-2.3)	1.2 (0.3-2.6)
5	0.2 (<0.1-0.6)	<0.2	<0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	0.6 (0.2-1.2)	0.8 (0.2-1.8)
6	0.5 (0.1-1.0)	<0.2	0.2 (<0.1-0.9)	<0.1	7.7 (0.2-34.8)	8.4 (0.3-36.7)
7	1.1 (0.1-2.9)	<0.2	0.4 (<0.1-1.2)	<0.1	13.4 (0.4-59.8)	14.9 (0.5-62.5)
8	2.4 (0.3-6.7)	<0.2	0.5 (0.1-1.1)	<0.1	2.2 (0.8-4.8)	5.1 (1.4-9.5)
9	0.5 (0.2-0.8)	<0.2	0.1 (<0.1-0.2)	<0.1	1.5 (1.1-2.6)	2.2 (1.5-3.5)
10	0.3 (0.3-0.4)	<0.2	0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	1.8 (0.9-3.2)	2.2 (1.3-3.6)
11	0.4 (0.2-0.9)	<0.2	0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	1.1 (0.7-1.3)	1.6 (1.1-2.0)
12	0.5 (0.2-1.0)	<0.2	0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	1.3 (0.6-2.3)	1.9 (0.8-3.4)
13	0.3 (0.2-0.4)	<0.2	0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	1.3 (0.6-2.4)	1.7 (0.9-2.8)
14	0.1 (<0.1-0.1)	<0.2	<0.1	<0.1	0.1 (<0.1-0.3)	0.2 (<0.1-0.4)
15	0.1 (<0.1-0.2)	<0.2	<0.1	<0.1	0.4 (0.1-0.9)	0.5 (0.1-1.1)
16	0.2 (0.1-0.3)	<0.2	<0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	1.4 (0.2-5.4)	1.6 (0.3-5.8)
17	0.2 (0.1-0.3)	<0.2	<0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	0.6 (0.2-1.4)	0.8 (0.3-1.7)
18	0.1 (<0.1-0.2)	<0.2	<0.1 (<0.1-0.1)	<0.1	0.4 (0.1-0.6)	0.5 (0.1-0.8)
19	2.7 (0.4-6.7)	<0.2	0.5 (0.1-1.6)	<0.1	8.0 (1.7-18.7)	11.2 (2.5-27.0)

表中の各値は、平均値（最小値～最大値）を表す

3.2.2 HBCD の異性体組成比

HBCD の異性体組成比を図 10 に示す。異性体組成比の平均値は、全地点において $\beta < \alpha < \gamma$ の順であり、工業用 HBCD の異性体組成比と同様の傾向を示した。 γ -HBCD の異性体組成比は 52-85%（平均 72%）であり、工業用 HBCD の異性体組成比（ γ ：75-89%）と比べやや低い値であった。調査地点によっては工業用 HBCD の異性体組成比と明らかに異なる結果も見られたが、同一地点においても調査日による変動が大きかったため、異性体組成比から発生源を推定することは困難であった。一方、異性体組成比の算出には課題も見受けられた。今回の異性体組成比の算出時は、定量下限値以下である場合の組成比をゼロとしたため、定量下限付近の濃度が多かった α および β -HBCD については異性体組成比を正確に算出できていないと考えられた。異性体組成比の評価方法については、現在ベイズ統計を用いた手法を検討中である。

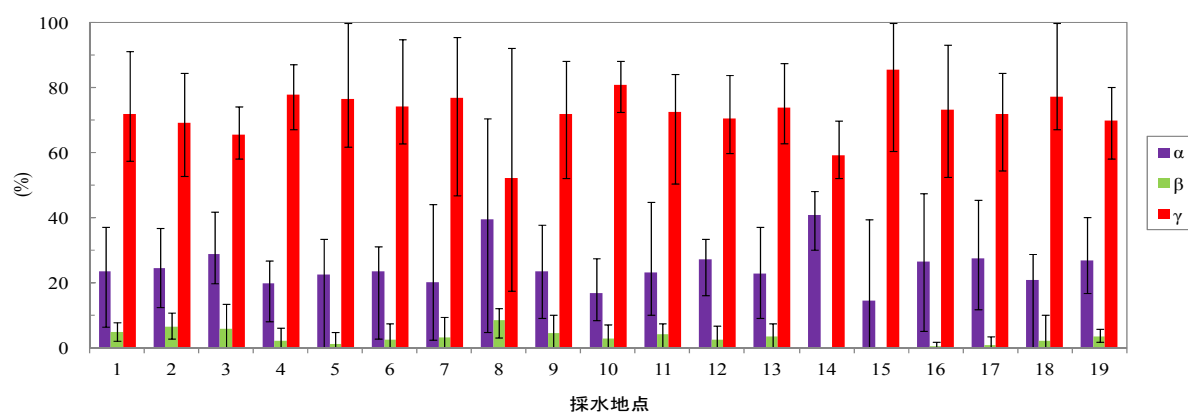


図 10 各地点の異性体組成比

棒グラフは平均値、エラーバーは最大値および最小値を表す

3.2.3 本調査結果と既報との比較

本調査結果と既報との比較を図 11 に示す。図中左が環境水についての結果であるが、平均値で比較すると本結果はイギリスの湖水と比べて 1 桁高い値を示した。また、名古屋の河川水と比べて 1 桁低く、イギリスの河川水と比べて 3 桁低い値であった。ただし、名古屋の河川水調査については周辺に発生源の存在が示唆されており¹⁴⁾、それらの地点を除いた平均値は数 ng/L と、本結果と同程度であった。また、イギリスの河川水については $n=1$ の結果であることから単純な比較は難しいと考えられた。発生源周辺の環境水については、発泡ポリスチレン製造施設周辺下流で 96ng/L ($n=1$)、難燃繊維加工工場周辺下流において 13~440 μ g/L ($n=3$) と報告されており¹⁵⁾、それらと比較すると 1~6 桁低い値であった。

HBCD は水生生物に対して強い毒性を示すと報告されているが、オオミジンコ (*Daphnia magna*) の長期生態毒性試験 (28 日) の NOEC (最大無影響濃度) は 3.1 μ g/L、藻類 (*Skeletonema costatum*) 生長阻害試験において 72hEC₅₀ (72 時間 50% 生長阻害濃度) は 52 μ g/L と報告されている¹⁹⁾。今回検出された濃度はそれらと比較して 3~4 桁低い値であり、直ちに環境に悪影響を及ぼすレベルではないと考えられた。一方、HBCD の生物蓄積係数 (Bioaccumulation Factor) は 310~6000 (平均 2100) と報告されており⁷⁾、環境中への蓄積や生物への影響については今後も注視する必要があると考えられた。

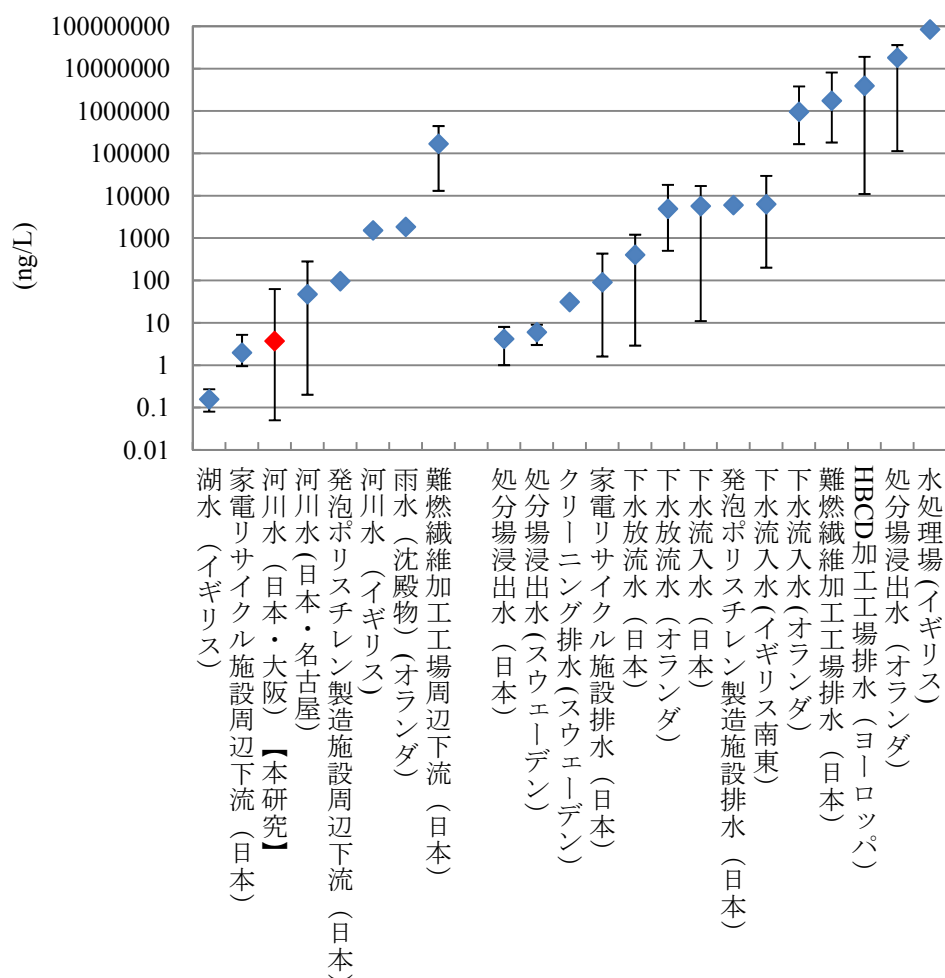


図 11 本研究結果と既報との HBCD 濃度の比較 (図中左が環境水、右が各種排水結果)^{6, 7, 9, 11, 14-18)}

図中の◆は報告値の平均値、エラーバーは最大値および最小値を表す

3.2.4 下水処理場流入水および放流水における HBCD 調査結果

下水処理場流入水および放流水の HBCD 濃度を図 12 に示す。下水処理場放流水の HBCD 濃度は河川水と同程度であった。次に、下水処理場流入水と放流水の HBCD 濃度から各処理場の HBCD 除去率を算出した。流入水と放流水は同一日に採取した 24 時間コンポジット試料であり、処理場内のタイムラグを考えると厳密な除去率を表したのではないが、HBCD 除去率の目安になると考えられる。下水処理場の HBCD 除去率は平均で 90%以上であり、下水処理場において HBCD は 9 割以上除去されていることが確認された。HBCD は疎水性が高いことから、下水処理場の処理過程において下水汚泥に移行し、除去されていると考えられた。

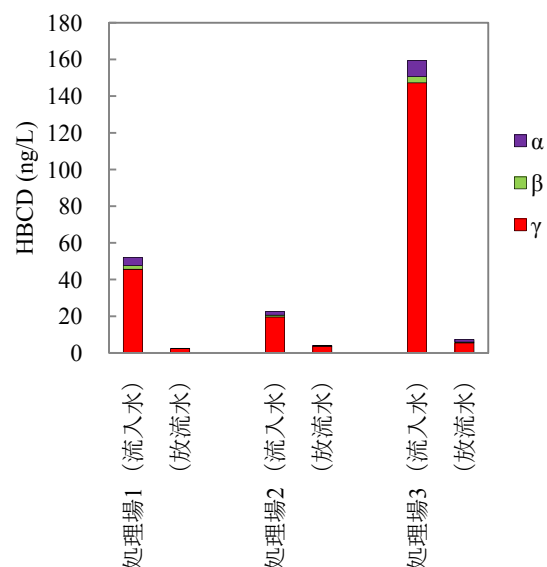


図 12 下水処理場流入水および放流水中の HBCD 濃度

3.2.5 大阪湾に流入する HBCD 負荷量試算

調査地域において流量の大きい河川である淀川、神崎川、大和川について負荷量を算出し、大阪湾に流入する HBCD 負荷量を試算した。なお、寝屋川、平野川などの中小河川については流量が不明のため上記の試算に含まれておらず、今回算出した負荷量はあくまで概算値である。各河川の HBCD 濃度は、淀川は④赤川鉄橋、神崎川は③千船橋、大和川は⑩遠里小野橋の平均値を用いた。流量データは、大阪府の平成 22 年（2010 年）度水質測定結果の年平均値を用い、淀川は④赤川鉄橋上流の枚方大橋、神崎川は③千船橋上流の神崎橋、大和川は⑩遠里小野橋の流量を用いた²⁰⁾。ただし流量データは暫定値である。

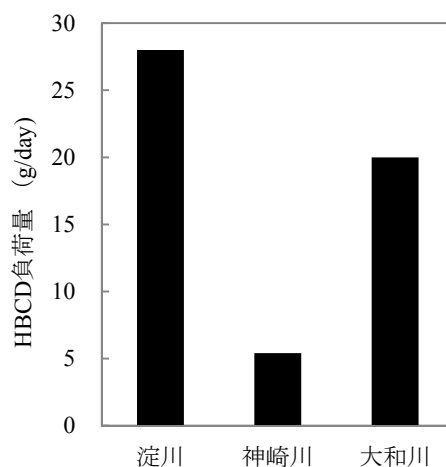


図 13 主な河川からの HBCD 負荷量試算

試算した HBCD 負荷量を図 13 に示す。河川流量は淀川が一番多く、次いで神崎川、大和川の順であったが、負荷量は淀川、大和川、神崎川の順となり、3 河川を合わせた HBCD 負荷量の合計は約 20kg/年であった。

4. まとめ

本研究では、はじめに LC/MS/MS を用いた環境水中の臭素系難燃剤 HBCD の分析法を確立した。河川水への添加回収試験の結果、回収率は 98.6~107.2%、変動係数は 3.4~5.0%

と良好であった。

淀川下流域における調査の結果、HBCD は河川水中から 0.2～14.9ng/L の範囲で検出された。今回検出された濃度は水生生物に対する毒性影響濃度と比較すると 3～4 桁低い値であり、直ちに環境に悪影響を及ぼすレベルではないと考えられた。異性体組成比は $\beta < \alpha < \gamma$ の順となり、工業用 HBCD の異性体組成比と同様の傾向を示した。しかし、定量下限付近の濃度が多い場合は異性体組成比を正確に算出できていないと考えられ、異性体組成比の算出方法には課題も見受けられた。これについては、現在ベイズ統計を用いた推定手法を検討中である。

次に、調査地域の下水处理場を調査したところ、下水処理場放流水の HBCD 濃度は河川水と同程度であった。また、下水処理場において HBCD は 9 割以上除去されていることが確認された。HBCD は疎水性が高いことから、下水処理場の処理過程において下水汚泥に移行し、除去されていると考えられた。

調査地域における主な河川を対象として、HBCD 平均値と河川流量から負荷量を試算した。河川流量は淀川が一番多く、次いで神崎川、大和川の順であったが、負荷量は淀川、大和川、神崎川の順となり、それらを合わせた HBCD 負荷量の合計は約 20kg/年であった。

5. 謝辞

下水処理場流入水および放流水は大阪市建設局下水道河川部より試料を提供いただき、調査にご協力いただきました。また、大阪市立環境科学研究所の高倉耕一氏、山本敦史氏および角谷直哉氏をはじめ、研究所の皆さんに調査および分析、結果の解析など多大なるご協力をいただきました。深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Daisuke Ueno *et al.* (2006) Distribution and transportability of hexabromocyclododecane (HBCD) in the Asia-Pacific region using skipjack tuna as a bioindicator, *Environmental Pollution*, 144(1), 238-247.
- 2) 経済産業省 化学物質審査規制法ホームページ、監視化学物質の製造・輸入数量 http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/information/volume/monitorrev/volume_monitor_h22.xls (2013.02.22 アクセス)
- 3) 真名垣聡 (2010) 臭素系難燃剤 HBCD のライフサイクルを考慮した水環境中への排出経路, *水環境学会誌*, 33(5), 138-141.
- 4) Satoshi Managaki *et al.* (2012) Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment, *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 901-907.
- 5) 経済産業省資料, <http://www.meti.go.jp/committee/materials2/downloadfiles/g100903b25j.pdf> (2013.02.22 アクセス)
- 6) Adrian Covaci *et al.* (2006) Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (12), 3679-3688.
- 7) Stuart Harrad *et al.* (2009) Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediment, and Fish from English Lakes, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (24), 9077-9083.
- 8) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 (2010) 化学物質と環境 平成 21 年度化

学物質分析法開発調査報告書, 699-727.

9) Shigeru Suzuki *et al.* (2006) Determination of Hexabromocyclododecane Diastereoisomers and Tetrabromobisphenol A in Water and Sediment by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, *Analytical Sciences*, 22(3), 469-474.

10) ダイオキシン類に関する環境対策検討委員会底質対策専門部会 (2007) 三箇牧水路底質汚染に関する検討結果報告書.

11) 環境省 水・大気環境局総務課 ダイオキシン対策室 (2012) 平成 23 年度臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書.

12) 岩村幸美他 (2012) 日本全国の淡水域に生息するギンブナ(*Carassius auratus (gibelio) langsdorfii*) 中のヘキサブロモシクロドデカン蓄積量調査-濃度レベル, 地域分布及び産卵期の卵への移行-, *環境化学*, 22 (1), 25-32.

13) 先山孝則他 (2005) 大阪市域の水環境中ダイオキシン類の特徴について, 平成 16 年度大阪市立環境科学研究所報告「調査・研究年報」, 67, 37-46.

14) 長谷川瞳他 (2012) 名古屋市域におけるヘキサブロモシクロドデカンの生物試料および母乳中等の濃度レベル, 第 21 回環境化学討論会ポスター発表

15) 環境省 水・大気環境局総務課 ダイオキシン対策室, 臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書(平成 15, 16, 17, 19, 20 年度の各年度報告書).

16) Mikael Remberger *et al.* (2004) The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden, *Chemosphere*, 54(1), 9-21.

17) Steven Morris *et al.* (2004) Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs, *Environ. Sci. Technol.*, 38(21), 5497-5504.

18) Malte Petersen *et al.* (2004) Comparative GC/MS and LC/MS detection of hexabromocyclododecane (HBCD) in soil and water samples, *Organohalogen Compounds*, 66, 224-231.

19) 平成 20 年度経済産業省委託業務報告書、平成 20 年度環境対応技術開発等（残留性有機汚染物質に関する評価・試験法開発等）別冊 1

20) 大阪府エコギャラリーホームページ、大阪府域河川等水質調査結果

淀川（枚方大橋）；http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/water/keikaku/H22/H22_00101-1.xls

神崎川（神崎橋）；http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/water/keikaku/H22/H22_02352.xls

大和川（遠里小野橋）；http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/water/keikaku/H22/H22_02501.xls

(2013.02.22 アクセス)