

環境中の臭素化難燃剤について

環境保全部 長谷川敦子

1 はじめに

家電製品や OA 機器，自動車など身の回りの多くの製品に使用されている合成樹脂類には難燃剤が含まれている。難燃剤には環境汚染物質として高い関心を集めている有機ハロゲン系化合物が多く，なかでもテトラブロモビスフェノール A (TBBP-A) が大きな割合を占めている。近年 TBBP-A の世界の年間需要は約 6 万トン¹⁾で，そのうち日本の国内需要は 3 万トン前後である²⁾。プラスチック製品などに添加された TBBP-A は，製品の使用や廃棄物処理過程で加熱されることによって大気中に揮散してくると考えられる。また TBBP-A が使用された製品が廃棄され埋め立て処分された場合，浸出水中に溶けだして環境中に放出される可能性がある。近年 TBBP-A を含む臭素化難燃剤が環境中や人体から検出されている³⁾。TBBP-A は実験動物に対して顕著な毒性を示さないことが報告されているが¹⁾，継続的な実態把握と排出抑制，曝露の低減が必要と考えられる。これらの物質についての神奈川での環境調査を実施した。

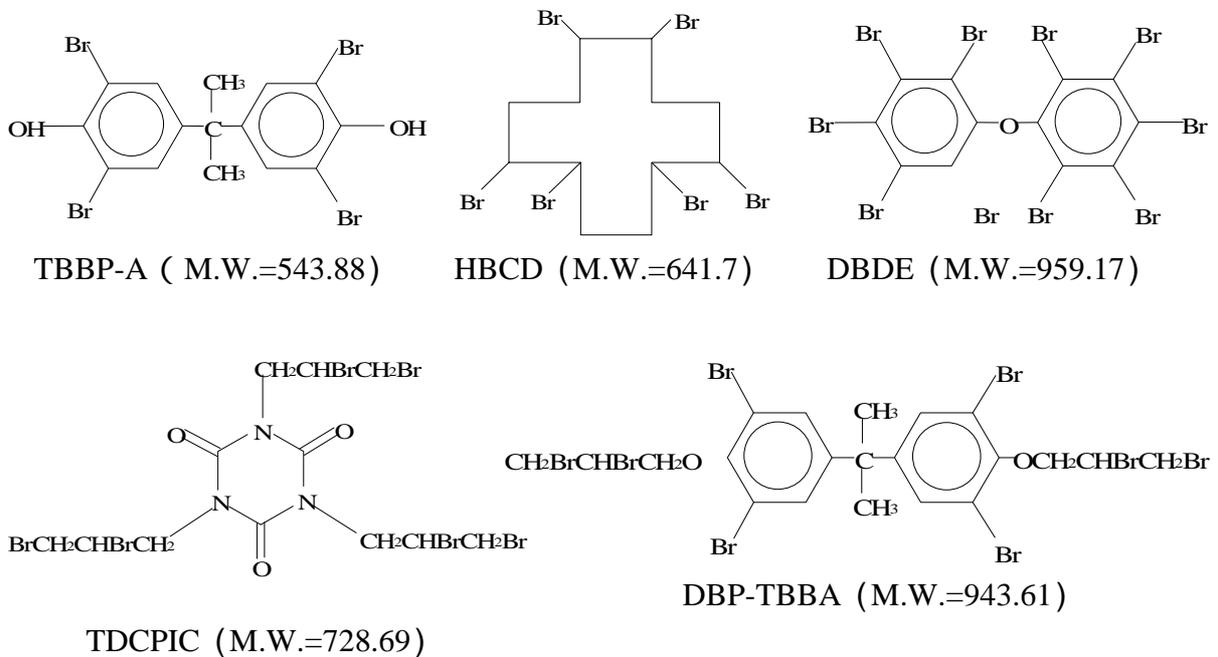


図1 対象物質 TBBP-A, HBCD(ヘキサブロシクロヘキサン), DBDE(デカブロジフェニールエーテル), TDCPIC(トリシブロンピロリジアネート), DBP-TBBA(ジブロンピロリ-TBBP-A)

2 目的

この研究では、TBBP-A などの臭素化難燃剤が環境大気中に残留しているかどうか、そのような素材を使用した製品を置いた室内空気はどうか、また廃棄されて埋め立て処分された場合周辺にしみ出してくるかどうか、といった環境実態を把握するために、大気や水から臭素化難燃剤を分析する手法を開発した。開発した分析法を用いて、神奈川県内の大気や廃棄物埋め立て処分場からの浸出水を分析し、環境影響の程度を調査した。

3 臭素化難燃剤の需要推移

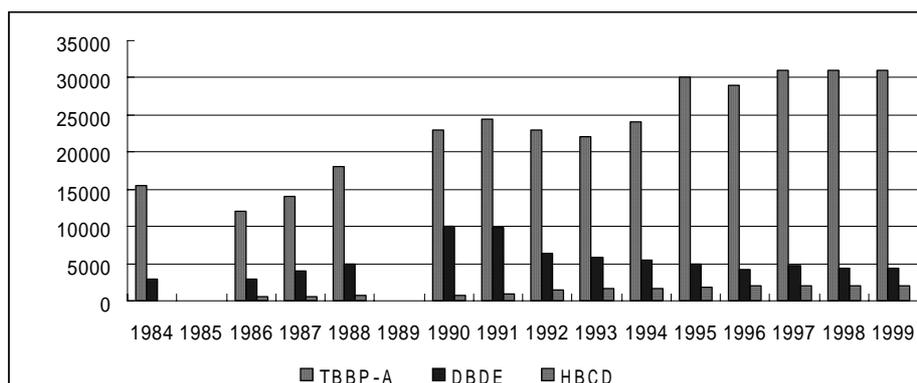


図2 臭素化難燃剤の国内需要推移

臭素化難燃剤需要は TBBP-A が大部分を占め、近年は年間 3 万トン前後で推移している。DBDE は臭素化ダイオキシン発生問題が忌避されて需要が減少しつつある。

4 分析方法

環境中の化学物質分析で最も多く使用されているのはガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)である。この機器は測定対象物質をガス化してクロマト分離し(GC)、質量分析計のイオン源で生成したイオンを質量ごとにモニターすることによって物質を定性、定量することができる。しかし TBBP-A などの臭素化難燃剤は、分子量が大きいうえ揮発性が低いものが多くガス化しにくいいため、今回は液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)を用いた。LC/MS は近年装置の性能が急速に向上し、難揮発性、高極性物質や熱に不安定な物質など、GC/MS では分析困難であった化学物質を測定対象にすることができる分析方法である。大気試料は石英繊維濾紙に、水質試料は抽出用カートリッジに通して対象物質を濃縮し、有機溶剤で溶出させて LC/MS で分析した。

5 調査方法

神奈川県内の大気、実験室などの屋内空気、廃棄物埋め立て処分場浸出水や周辺の河川水を採取して分析した。調査期間は 2002 年 2 月～ 03 年 7 月である。

6 結果

6.1 環境大気および屋内空気

環境科学センターの屋内空気（各 1 回）と県内各地点の環境大気（平塚 18 回、他は各 4 回）の測定結果を表 1 に示す。環境大気の測定値は平均値である。このように TBBP-A のみわずかに検出された。屋内外の差もほとんどなかった。事務室内空気がやや高めであったが、ちょうど OA 機器の更新時期に当たり新品のパソコン、プリンターなどが多く持ち込まれていた。これらの機器の素材に含まれていた TBBP-A の影響と思われる。約 1 ヶ月後に再調査したが、TBBP-A は不検出であった。（1ng は 10 億分の 1g）

表 1 環境大気及び屋内空気中の臭素化難燃剤測定結果 (ng/m³)

	TBBP-A	HBCD	DBDE	TDBPIC	DBP-TBBA
環境科学センター - 内					
2F LC/MS	0.008	<0.07	<0.2	<0.01	<0.2
BF DXN	<0.005	<0.07	<0.2	<0.01	<0.2
2F 事務室	0.03	<0.07	<0.2	<0.01	<0.2
BF 格納庫	0.006	<0.07	<0.2	<0.01	<0.2
環境大気					
平塚	0.01	<0.07	<0.2	<0.01	<0.2
厚木	0.02	-	-	-	-
小田原	0.008	-	-	-	-
足柄	0.02	-	-	-	-
大和	0.02	-	-	-	-

6.2 浸出水および河川水

神奈川県内の廃棄物埋め立て処分場浸出水と周辺河川水を分析した結果を表 2 に、クロマトグラムの一例を図 3 に示した。一例を除きすべての浸出水試料から TBBP-A が検出され、最大値は 43ng/? であった。不検出だったのは石炭の燃え殻のみ埋め立てている処分場であった。河川水からは TBBP-A は検出されなかった。その他の物質は何れも検出されなかった。

表 2 浸出水および河川水中の臭素化難燃剤測定結果 (ng/?)

	TBBP-A	HBCD	DBDE	TDBPIC	DBP-TBBA
浸出水					
A-1	4.9	<1	<3	<0.2	<3
A-2	0.5	<1	<3	<0.2	<3
B-1	2.8	<1	<3	<0.2	<3
B-2	15	<1	<3	<0.2	<3
C	14	<1	<3	<0.2	<3
D	2.7	<1	<3	<0.2	<3
E	43	<1	<3	<0.2	<3
F	11	<1	<3	<0.2	<3
G	<0.1	<1	<3	<0.2	<3
河川水					
R-1	<0.1	<1	<3	<0.2	<3
R-2	<0.1	<1	<3	<0.2	<3
R-3	<0.1	<1	<3	<0.2	<3

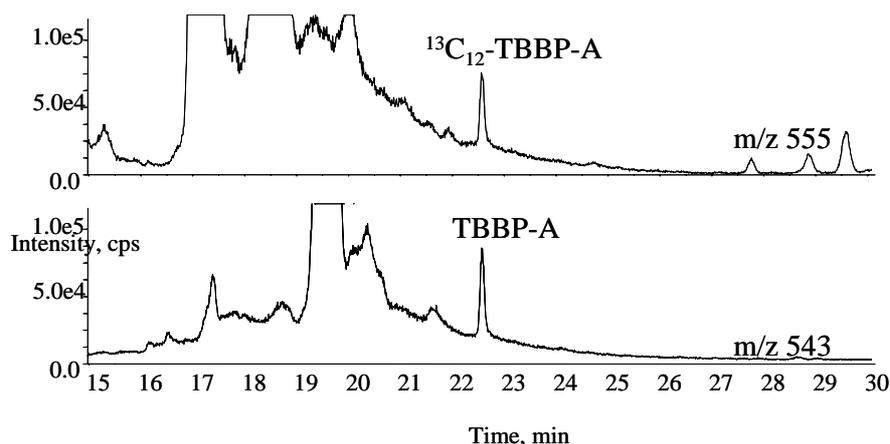


図3 廃棄物埋め立て処分場浸出水から検出された TBBP-A (表2のF)

7 まとめ

神奈川県の大気やパソコンなどを置いた室内からは極微量の TBBP-A が検出されることがあるが問題となるようなレベルではないことがわかった。

河川水，廃棄物処分場浸出水の分析に適用したところ，測定した浸出水試料のほとんどから TBBP-A が検出された。この TBBP-A は，難燃化処理されたプラスチックなどを含む廃棄物が土中で劣化，分解し，しみ込んできた雨水に溶け込んで浸出してきたものと考えられる。検出率の高さから見て，廃棄物処分場からの浸出水に TBBP-A が含まれることは一般的な現象であると考えられる。またいずれの処分場も埋め立てが始まってから 16 ~ 29 年の年月が経過しており，埋め立てが終了してからも長いところでは 25 年経過していることから，TBBP-A は長期間にわたって流出し続けてきたと考えられる。このことは，埋め立てられた状態では TBBP-A は長期間安定に存在することを示唆している。しかし河川水試料からは全検体不検出であったので，廃棄物埋め立て処分場から浸出した TBBP-A は拡散及び分解などによって減少し，一般環境水に影響を及ぼすことはほとんどないと考えられる。これらのことから，環境水から TBBP-A が検出されれば，近傍に TBBP-A を含む廃棄物が埋められていると推定することができる。TBBP-A は，難燃化処理されたプラスチック系廃棄物のマーカーに利用できると考えられる。

引用文献

- 1) WHO, Environmental Health Criteria: 172 tetrabromobisphenol A, 139 (1995)
- 2) 2000 年版 難燃剤・難燃樹脂の市場展望：pp96-97，シーエムシー(2000)
- 3) de Wit, C.A.: An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46, 583-624(2002)