

資料 (Data)

神奈川県におけるリン酸エステル系難燃剤の汚染実態

中山 駿一, 黒澤 のりあ, 長谷川 敦子
(調査研究部)

Pollution of phosphate ester flame retardants in Kanagawa prefecture

Shunichi NAKAYAMA, Noria KUROSAWA and Atsuko HASEGAWA
(Research Division)

キーワード：難燃剤, リン酸エステル, ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)

1 はじめに

かつて建材の断熱材, 難燃繊維等に用いられていた臭素系難燃剤であるヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) が2014年10月より「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」で第一種特定化学物質に指定されたため, 代替品としてリン酸エステル系難燃剤の利用が拡大した¹⁾。このリン酸エステル系難燃剤(PFRs)の中には, 化学物質過敏症の原因物質と考えられるリン酸トリフェニル(TPhP), あるいは発がん性が疑われるリン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)がある。リン酸エステル系難燃剤自体は150年以上前から産業利用されてきたものであるが, HBCDの規制により代替物質としての使用量が増加しているものであり, 最近の環境実態調査事例は少ない。

そこで当センターでは, 国立環境研究所と連携のもと, 全国的な取組みとしての汚染実態調査に参画し, 分析技術の共有と環境実態の把握を図ることが必要と考え, 調査を行った。

2 方法

2.1 調査地点及び調査時期

事業所及び家庭由来の排水の影響を推定するため, 境川沿いの大和市北部浄化センター, 同中部浄化センター及び藤沢市大清水浄化センターの3か所の下水処理場排水口上下流において, 令和2年5月21日から令和3年12月22日まで計12回サ

ンプルングを行った(図1)。試料は, 処理場排水口からおよそ2m上下流の地点で500mL褐色ガラス瓶に直接採取した。

2.2 測定方法

2.2.1 対象物質及び試薬等

本調査においては, PFRsのうち, リン酸トリエチル(TEP), リン酸トリプロピル(TPP), リン酸トリブチル(TBP), TCEP, TPhP, リン酸トリス(1-クロロイソプロピル)(TCPP), リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)(TDCPP), リン酸トリス(2-ブトキシエチル)(TBOEP)及びリン酸トリクレジル(TCP)を対象物質とした。PFRsの分析には林純薬工業製のリン酸エステル混合標準液(8種)10 μ g/mL及びリン酸トリクレジル標準溶液10 μ g/mLを用いた。

分析の補正に用いたサロゲート内標準物質は,

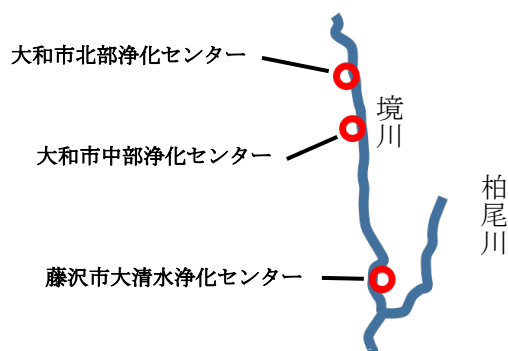


図1 境川と各浄水場

林純薬工業製の安定同位体りん酸エステル混合標準液（8種）100µg/mL及び安定同位体りん酸トリクレジル標準溶液100µg/mLを用いた。

各PFRsの標準液の調製，抽出溶媒に使用したアセトン，メタノールは富士フィルム和光純薬製を使用した。水試料から対象物質を抽出するための固相カートリッジは，ジーエルサイエンス製のInertSep® Glass PLS-3 (PLS-3)を使用した。LC/MSの溶離液に用いたメタノール及び酢酸アンモニウムについては富士フィルム和光純薬製のLC/MS用を用いた。

2. 2. 2 装置及び測定条件

PFRsの定量にはLC/MS/MS（島津製作所製LCMS-8050）及び，令和3年8月以降のサンプルについてはLC/QToFMS（WATERS製Xe-voG2-XS QToF）を用いた。

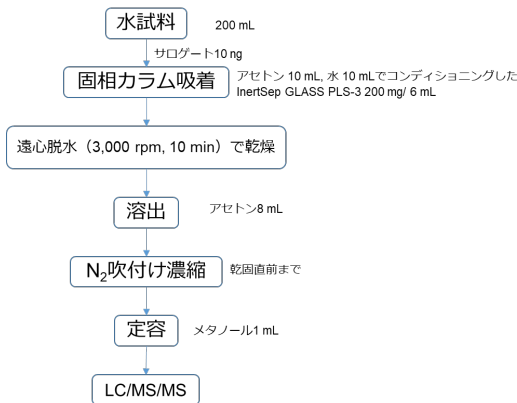


図2 分析フロー

2. 3 分析方法

サンプル200mLにサロゲートを10ngとなるように添加し，アセトン10mLと蒸留水10mLでコンディショニングしたPLS-3に約20mL/minの流速で通水した。このPLS-3を2000rpm/minで10分間遠心脱水した後，アセトン8mLで溶出し，この溶液を窒素吹付けにより乾固直前まで濃縮後，メタノールで1mLに定容した。

分析全般における補正，測定イオンの分離条

件及び開裂条件は表1及び表2のとおりである。

表1 分離条件及びMS設定

(1) HPLC Condition(Shimadzu Nexera X2)	
Column	CORTECS UPLC C18(2.7 µm, Φ3 mm×100 mm)
Retention Gap Column	CORTECS UPLC C18(2.7 µm, Φ3 mm×50 mm)
Mobile phase	A:5 mM Ammonium acetate water solution B:Methanol
Gradient	0 - 0.25 min A:98% B:2% 0.25 - 12.25 min A:98% → 1% B:2% → 99% 12.25 - 13.00 min A:1% B:99% 13.00 - 13.01min A:1% → 98% B:99% → 2% 13.01 - 16.5 min A:98% B:2%
Flow	200 µL/min
Oven temperature	40 °C
Injection volume	1 µL
(2)MS/MS conditions(Shimadzu LCMS-8050)	
Ionization mode	Positive-ESI
Interface voltage	4 kV
Heat block temperature	500 °C
Interface temperature	400 °C
Desolvation line temperature	200 °C
Drying gas	10 L/hr
Heating gas	10 L/hr
Nebulizer gas	3 L/min

表2 MS/MS 開裂条件

Compound	m/z	Surrogate	m/z
TEP	183.00 > 99.05	TEP-d ₁₅	198.10 > 102.10
TCEP	284.80 > 63.00	TCEP-d ₁₂	296.90 > 232.05
TPP	225.00 > 99.05	TPP-d ₂₁	245.50 > 102.10
TDCPP	430.75 > 99.15	TDCPP-d ₁₅	447.80 > 102.15
TPhP	327.00 > 152.15	TPhP-d ₁₅	342.00 > 160.20
TCPP	328.80 > 99.05	TCPP-d ₁₈	346.90 > 102.10
TBP	267.00 > 99.00	TBP-d ₂₇	294.20 > 102.10
TBOEP	399.10 > 299.15	TBOEP-d ₁₂	411.20 > 308.25
TCP	369.00 > 91.00	TCP-d ₂₁	390.00 > 98.00
NAC-d ₇ (Sytinge spike)	209.00 > 152.00		

る。

3 結果及び考察

3. 1 通年で分析結果

各地点で濃度を測定した結果は，図3及び図4のとおりであった。これを見ると，2019年度は冬季に顕著にTBOEPが上昇し，また，下流に行くほど一様に上昇することがわかった。さらに，TCPは春季と冬季の2回上昇することがわかった。これにより，TBOEPは冬季に多く使われる製品由来であることが推察された。また，TCPは下流よりもむしろ上流である大和市北部浄化センターにおいて高濃度で検出されることから，下水排水以

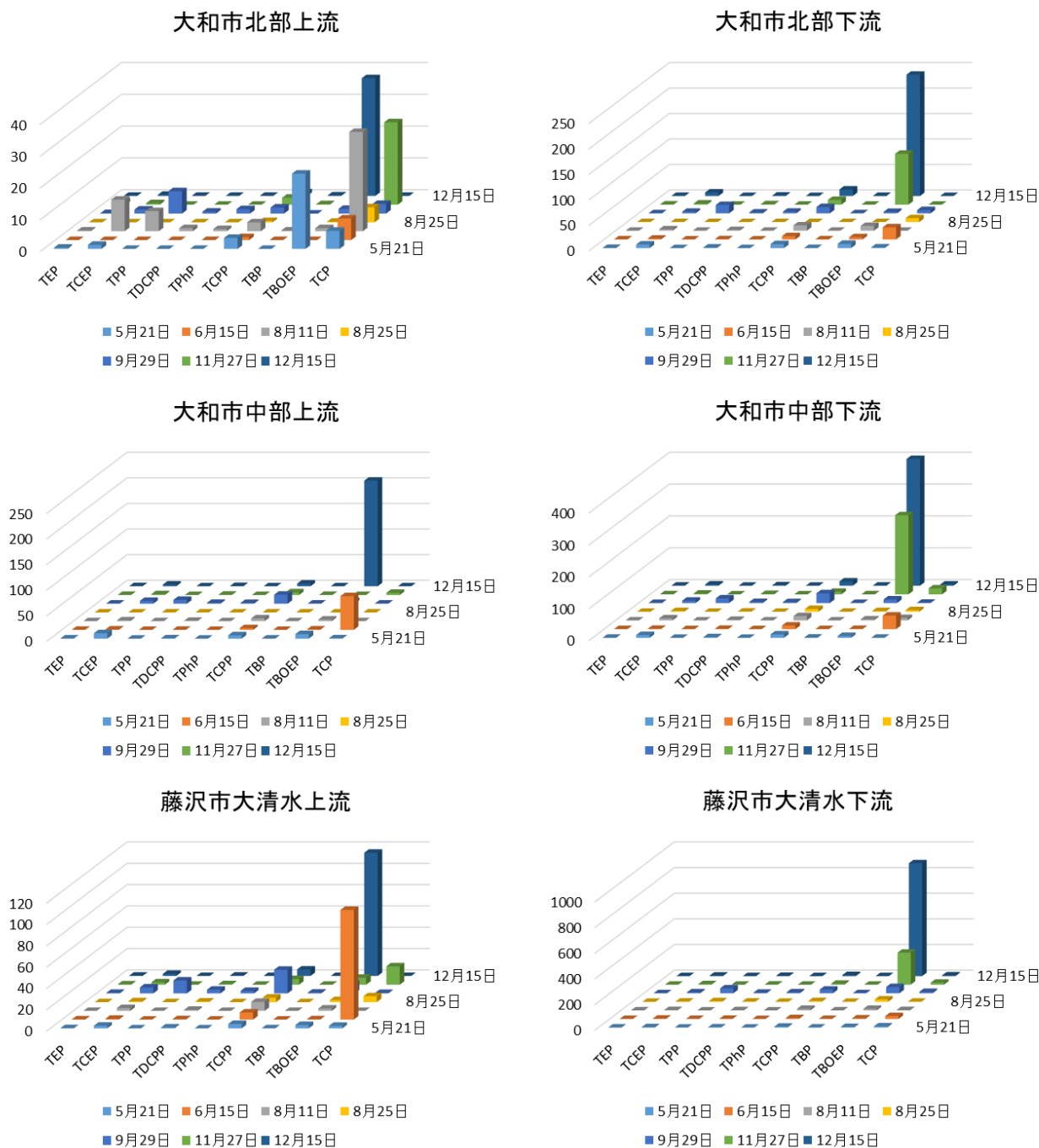


図3 令和2年度下水処理場上下流PFAS濃度

外から流れ込んでいることが示唆された。また、2020年度のTOBEPについては、2019年度と同様の季節変化の傾向が見られた。TCPについては、春季と冬季の2回上昇することがわかったが、下水処理場上下流共に濃度が低く、変化が見られなかった。

3. 2 化学物質別の濃度変化の傾向

化学物質別の傾向として、分子内に塩素を持つTCEP, TCP, TDCPP及びTDCPPと、ポリオキシエチレン鎖を持つTBOEPは分布の範囲が他と比べて広いことがわかった(図5)。さらに、これらの物質は、下水処理場の上下流で濃度を比較したとき、下流側で濃度が高かった(図6)。物質別に処理場毎に上下流における濃度の比を取り、これを濃縮倍率とした場合には、藤沢市大清水浄

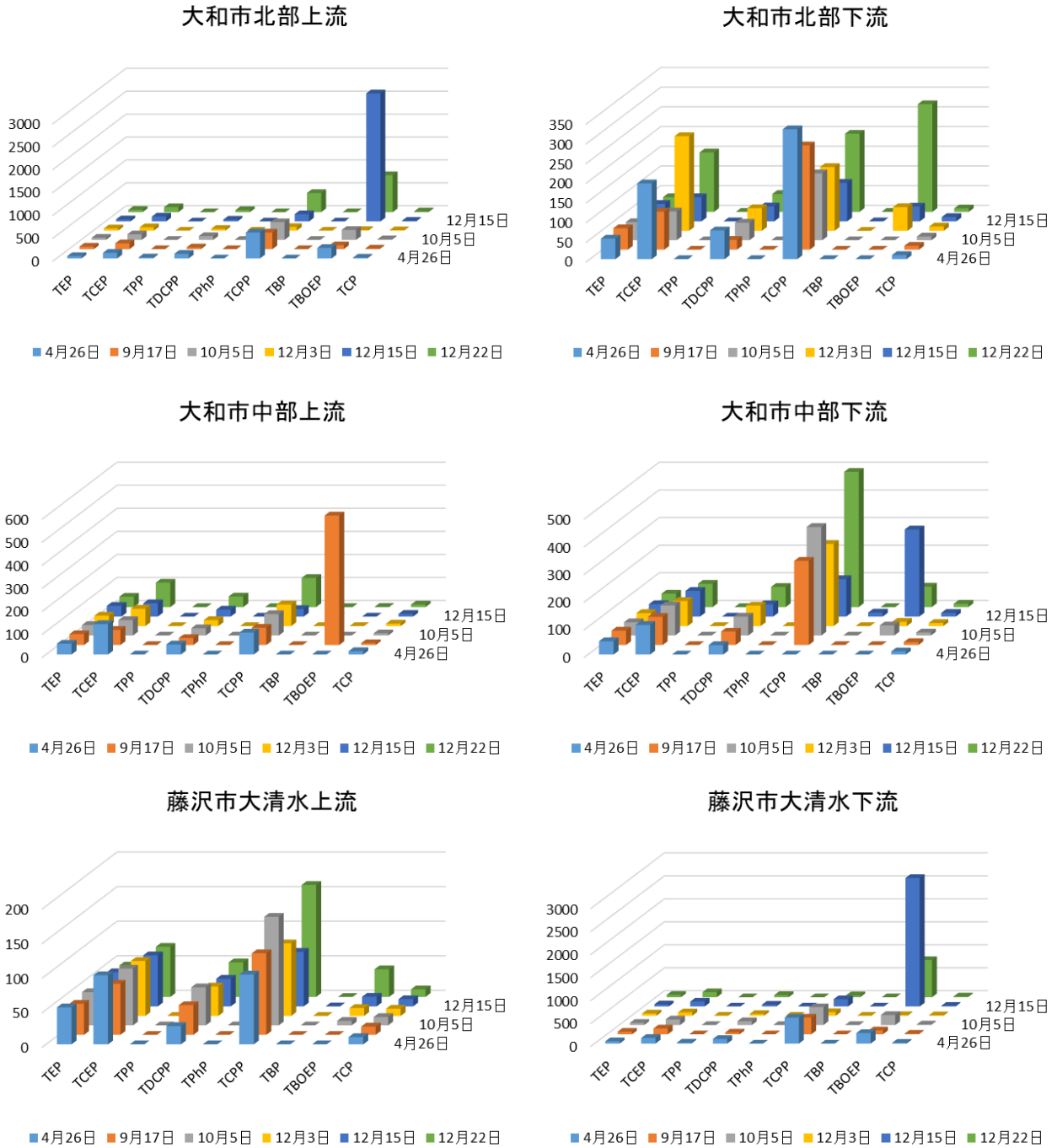


図4 令和3年度下水処理場上下流 PFRs 濃度

化センターにおいてTBOEPが50倍以上濃縮された可能性があった(図7)。これにより、当該処理場に流入する下水を追跡することで、TBOEPの高濃度発生源を捕捉出来る可能性がある。

一方、TCPは変動が不規則であり、下水処理場との関係が不明であった。また、TEP、TPP、TBPおよびTPhPは、時期を問わずほとんどあるいは全く検出されなかった。

なお、検出された物質についても、環境中無影響濃度(PNEC)が設定されているものについて、環境中最高濃度(EC)と比較するとECの方が低かった(表3)。なお、この際PNECとしては、OECD高生産量化学物質のデータベース²⁾と環境省の化学物質の環境リスク初期評価関連のPNEC³⁾のうち低い方の値を採用し、ECとしては、今回の調査で得られた物質毎の最高濃度を採用した。

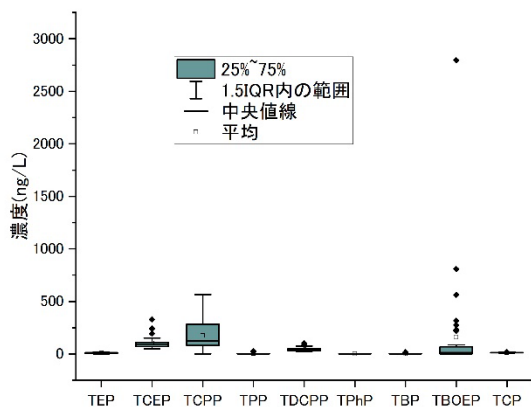


図5 物質毎の濃度分布

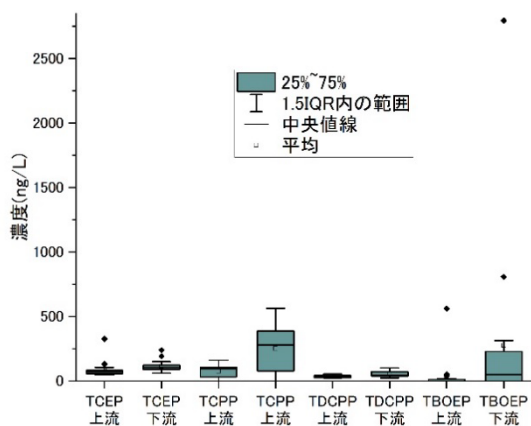


図6 下水処理場上下流における濃度の変動

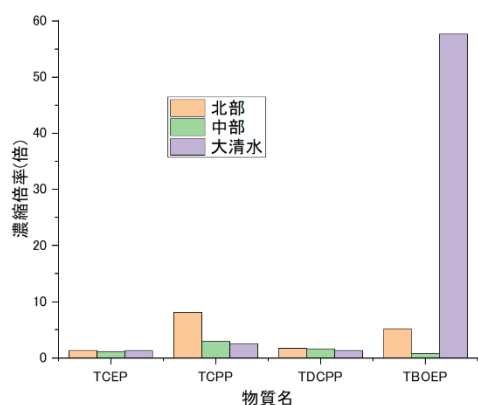


図7 物質別処理場毎の上下流の濃度比

5 まとめ

神奈川県内において、令和2年度から3年度にかけて、下水処理場上下流の水質についてPFRsの濃度分析を行った。その結果、TCEP, TCPP, TDCPP及びTBOEPは下水処理後の濃度が高かった。さらに処理場ごとに傾向を把握すると、特に藤沢市大清水浄化センターでTBOEPの濃度が顕著に上昇した。また、PNECとECを比較したところ、ECの方が低かった。

参考文献

- 1) 環境省：平成29年度臭素系ダイオキシン類の排出源情報の収集・整理調査業務報告書，<https://www.env.go.jp/air/report/h29-03/>（参照；2022.12）
- 2) OECD Existing Chemicals Database：
<https://hpvchemicals.oecd.org/ui/search.aspx>（参照；2022.12）
- 3) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価，<https://www.env.go.jp/chemi/risk/>（参照；2022.12）