

川崎市内水環境中におけるヘキサブロモシクロドデカンの実態調査結果

Research of Hexabromocyclododecane in Water Environment in Kawasaki City

財原 宏一 Koichi SAIHARA 千室 麻由子 Mayuko CHIMURO 原 美由紀 Miyuki HARA

要旨

ヘキサブロモシクロドデカンは、難分解性及び生体内での高蓄積性などの性質から化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の第1種特定化学物質に指定されている。本市では、2014年度から2015年度にかけて市内河川及び海域の水質、海域の底質を対象に調査を行った。調査の結果、麻生川・耕地橋の水質及び京浜運河の底質においてヘキサブロモシクロドデカンが検出されたが、京浜運河の水質からヘキサブロモシクロドデカンは検出されないこと及び底質の強熱減量の値から、ヘキサブロモシクロドデカンが底質中に蓄積され易くなっていることが示唆された。

キーワード:ヘキサブロモシクロドデカン、液体クロマトグラフ質量分析、残留性有機汚染物質

Key words: Hexabromocyclododecane, LC/MS/MS analysis, Persistent Organic Pollutants

1 はじめに

臭素系難燃剤であるヘキサブロモシクロドデカン（以下、HBCD）は、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の第6回締約国会議（2013年4月30日～5月2日）において、新たに同条約の附属書A（廃絶）に追加された物質である。日本でも、2014年5月1日、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の第1種特定化学物質に指定され、製造、輸入及び使用等が禁止されている。市内水環境中における汚染実態を把握することを目的として調査を行ったので報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質の構造式を図1に物理化学的性状を表1に示す¹⁾。

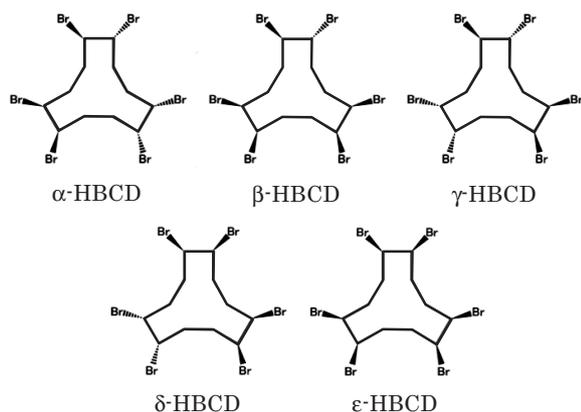


図1 構造式

表1 物理化学的性状

分子式 : C ₁₂ H ₁₀ Br ₆	蒸気圧 : 5.8 × 10 ⁻⁵ Pa (20°C)
分子量 : 641.7	水溶解度 : 0.066 mg/L (20°C)
CAS No. : 25637-99-4	分配係数 (log Pow) : 5.625
化審法 : 特定第1種	ヘンリー係数 : 0.57 Pa · m ³ / mol
化管法 : -	土壌吸着係数 : 2.7 × 10 ⁴ L/kg
性状 : 白色、粉体 (常温)	生物濃縮係数 : 13,050 (B)、6,478 (C)、3,652 (加重平均)
沸点 : > 190°C (101.325 kPa)	用途 : 樹脂用難燃剤、繊維用難燃剤
融点 : 190°C	

2.2 調査地点

調査地点を図2に示す。調査媒体は水質及び底質とした。水質の調査地点は河川4地点（多摩川水系2地点及び鶴見川水系2地点）及び海域3地点（京浜運河2地点及び扇島沖）、底質の調査地点は海域3地点（京浜運河2地点及び扇島沖）とした。

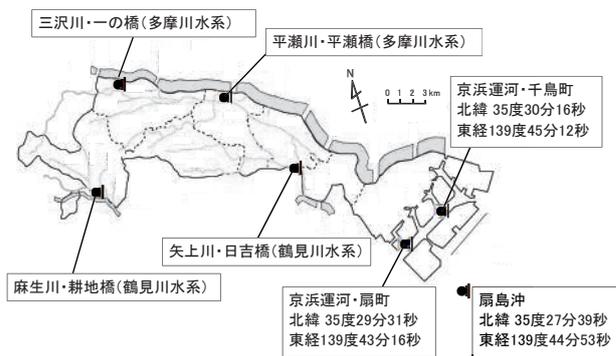


図2 調査地点

2.3 調査年月日

2014年度から2015年度にかけて調査を行った。

河川水質 : 2014年10月29日

海域水質 : 2014年10月28日

海域底質 : 2015年10月19日

2.4 試料採取及び保存方法

採取した試料は、冷暗状態で試験室に持ち帰り、分析に供するまで冷蔵保存した。

3 分析方法

3.1 液体クロマトグラフ質量分析装置条件の最適化

HBCDの分析には液体クロマトグラフ質量分析装置（以下、LC/MS/MS）を用いた。

試料の分析に先立ち、LC/MS/MSの最適化を行った。

2014年度は、MS/MSの条件を検討するため、カラムを通

さずにLCのインジェクタから直接サンプルを注入するフローインジェクション分析を行い、感度に関わるパラメータとして、コーン電圧、脱溶媒温度、脱溶媒ガス流量及びコリジョン電圧の最適値を検討した。フローインジェクション分析によるコーン電圧の感度変化を図3に示す。コーン電圧の値を変化させながら分析を行い、得られたクロマトグラムの応答値が最大となるコーン電圧の値を最適値とした。同様に脱溶媒温度、脱溶媒ガス流量及びコリジョン電圧の値についても条件検討を行った。その結果を図4～6に示す。本市では本調査に関連する研究としてII型共同研究「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」に参画しており、その推進会議において、脱溶媒温度が400℃を超えるとγ-HBCDの応答値が低下すると報告があったため、脱溶媒温度は400℃とした。以上より、MS/MS条件を表2のように決定した。

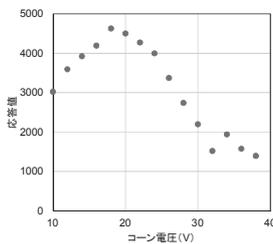


図3 コーン電圧の変化

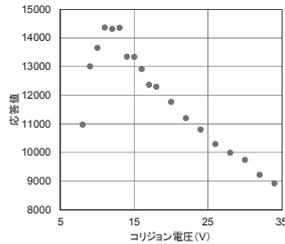


図4 コリジョン電圧の変化

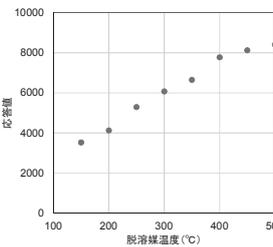


図5 脱溶媒温度の変化

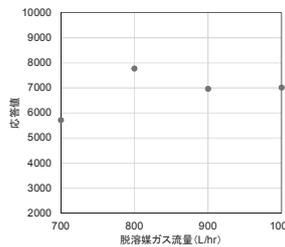


図6 脱溶媒ガス流量の変化

なお、2015年も底質調査を行うにあたり、MS/MSの条件を再度検討した。II型共同研究「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」において、LM Resolutionの値を下げることで感度が向上すると報告があったため、LM Resolution1及びLM Resolution2の最適値を検討した。その結果を図7に示す。MS/MS条件の検討は、カラムを用いて分析を行い各異性体の応答値が最大となる値を最適値とした。底質分析に用いたMS/MS条件は表3のとおりである。

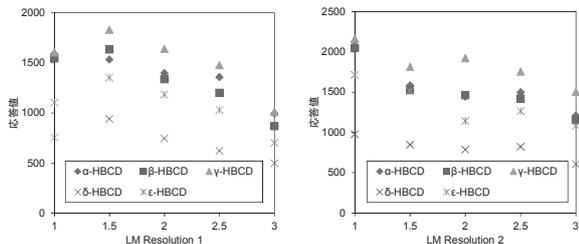


図7 LM Resolutionの変化

表2 分析条件 (水質)

装置	LC: Waters H-CLASS	MS/MS: Waters Xevo-TQ
LC条件		
カラム	CERI L-column2(2.1mm I.D. × 150mm, 2 μm)	
移動相	A: 水 B: 90%メタノール、10%アセトニトリル	
	0~16分	A: 25→21 B: 75→79
	16~18分	A: 21→0 B: 79→100
	18~21分	A: 0 B: 100
	21~26分	A: 25 B: 100
流速	0.3mL/min	
カラム槽温度	50℃	
注入量	10 μL	
MS条件		
コーン電圧	18V	
コリジョン電圧	12V	
キャピラリー電圧	2.9kV	
コーンガス流量	50L/hr	
脱溶媒ガス流量	800L/hr	
ソース温度	150℃	
脱溶媒温度	400℃	
イオン化法	ESI(-)MRM	
LM Resolution1	2.9	
LM Resolution2	2.9	
モニターイオン	対象物質 α, β, γ, δ, ε-HBCD (640.7>78.9) サロゲート内標準 ¹³ C α, β, γ-HBCD (652.7>78.9) シリンジスパイク内標準 α-HBCD-d ₁₈ (657.7>78.9)	

表3 分析条件 (底質)

装置	LC: Waters H-CLASS	MS/MS: Waters Xevo-TQ
LC条件		
カラム	CERI L-column2(2.1mm I.D. × 150mm, 2 μm)	
移動相	A: 水 B: 90%メタノール、10%アセトニトリル	
	0~12分	A: 17 B: 83
	12~14分	A: 17→0 B: 83→100
	14~17分	A: 0 B: 100
	17~27分	A: 17 B: 83
流速	0.2mL/min	
カラム槽温度	50℃	
注入量	10 μL	
MS条件		
コーン電圧	18V	
コリジョン電圧	12V	
キャピラリー電圧	2.9kV	
コーンガス流量	50L/hr	
脱溶媒ガス流量	800L/hr	
ソース温度	150℃	
脱溶媒温度	400℃	
イオン化法	ESI(-)MRM	
LM Resolution1	1.5	
LM Resolution2	1.0	
モニターイオン	対象物質 α, β, γ, δ, ε-HBCD (640.7>78.9) サロゲート内標準 ¹³ C α, β, γ-HBCD (652.7>78.9) シリンジスパイク内標準 α-HBCD-d ₁₈ (657.7>78.9)	

3.2 IDLの算出

検量線作成用の低濃度標準液を繰り返し分析し、装置検出下限値 (以下、IDL) 及び装置定量下限値 (以下、IQL) を算出した。IDL算出のための低濃度標準液は、S/N比が10程度となる濃度が目安となる²⁾。2014年は0.2ng/mLのδ-HBCDのS/N比が約5程度と小さかったため、δ-HBCDのみ0.5ng/mL、それ以外は0.2ng/mLの標準物質を用いて算出した。2015年は応答値のばらつきを考慮して相対標準偏差 (CV値) が10%程度となる1ng/mLの標準物質を用いてIDLを算出した。IDL及びIQLの算出時に得られたクロマトグラムの一例を図8に、分析結果を表4及び表5に示す。

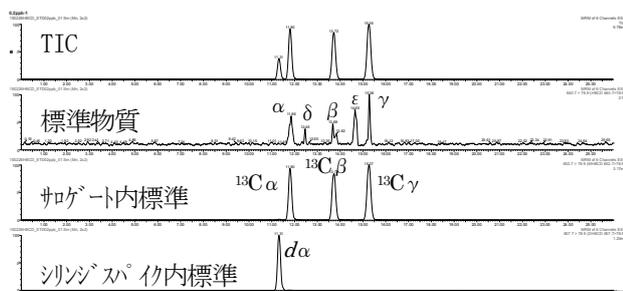


図8 IDL算出時のクロマトグラム

表4 IDL (水質)

	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ϵ -HBCD
IDL (ng/mL)	0.30	0.10	0.14	0.49	0.22
IQL (ng/mL)	0.64	0.20	0.30	1.05	0.46
試料量 (L)	3	3	3	3	3
最終液量 (mL)	1	1	1	1	1
IDL試料換算値 (ng/L)	0.10	0.032	0.048	0.16	0.072
IQL試料換算値 (ng/L)	0.21	0.067	0.10	0.35	0.15

表5 IDL (底質)

	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ϵ -HBCD
IDL (ng/mL)	0.46	0.26	0.41	0.26	0.20
IQL (ng/mL)	1.18	0.68	1.06	0.68	0.52
試料量 (g-dry)	20	20	20	20	20
最終液量 (mL)	1	1	1	1	1
IDL試料換算値 (ng/g-dry)	0.023	0.013	0.021	0.013	0.010
IQL試料換算値 (ng/g-dry)	0.059	0.034	0.053	0.034	0.026

3.3 試料の前処理方法

水質分析のフローを図9に示す。懸濁物質を含む水質試料は、ガラス繊維フィルター(GB140)でろ過した後、ろ液を固相ディスク(Empore Disk C18)に通水した。ガラス繊維フィルターと固相ディスクを併せて超音波抽出を行い、固相カラム(ENVI-Carb)でクリーンアップを行った後、LC/MS/MSにより分析を行った。使用したLC/MS/MSはXevo TQ(Waters製)、LCカラムはL-column 2(2.1mm I.D. × 150mm, 2 μ m)(CERI製)である。

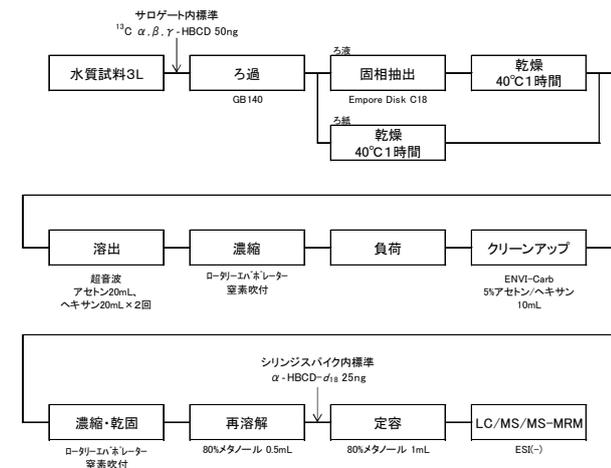


図9 水質分析のフロー

底質分析のフローを図10に示す。底質試料は高速溶媒抽出装置(Thermo製ASE-350)を用いて抽出し、44%硫酸シリカゲル及びフロリジルを用いてカラムクリーンアップ

を行った後、LC/MS/MSにより分析を行った。使用したLC/MS/MS及びLCカラムは水質分析と同様である。

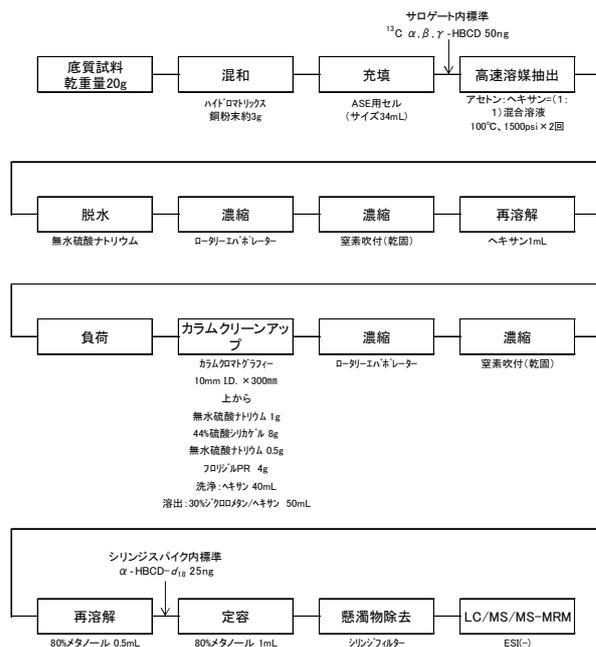


図10 底質分析のフロー

3.4 MDLの算出

一般環境試料を用いて、分析法の検出下限値(以下、MDL)及び分析法の定量下限値(以下、MQL)を算出した。水質の一般環境試料には標準物質を3ng添加した。底質の一般環境試料中からは α -HBCD、 β -HBCD及び γ -HBCDが検出されるため試料量は5gとし、 δ -HBCD及び ϵ -HBCDは検出されないため標準物質をそれぞれ1ng添加して分析を行った。表6及び表7に水質及び底質のMDL及びMQLを示す。水質のMDLは0.37~0.86ng/L、底質のMDLは0.041~1.4ng/g-dryの範囲であった。

表6 MDL (水質)

	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ϵ -HBCD
試料量 (L)	3	3	3	3	3
最終液量 (mL)	1	1	1	1	1
添加量 (ng)	3	3	3	3	3
MDL試料換算値 (ng/L)	0.37	0.59	0.37	0.68	0.86
MQL試料換算値 (ng/L)	0.96	1.5	0.95	1.8	2.2

表7 MDL (底質)

	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ϵ -HBCD
試料量 (g-dry)	5	5	5	5	5
最終液量 (mL)	1	1	1	1	1
添加量 (ng)	-	-	-	1	1
MDL試料換算値 (ng/g-dry)	1.4	0.30	0.88	0.11	0.041
MQL試料換算値 (ng/g-dry)	2.9	0.63	1.9	0.22	0.088

3.5 添加回収試験

水質の添加回収試験を行ったところ、78~103%であった。サロゲート回収率は84~109%であった。底質の添加回収試験は環境試料中から検出されない δ -HBCD及び ϵ -HBCDについて試験を行ったところ、94~111%であった。

サロゲート回収率は93～98%であった。

4 調査結果及び考察

4.1 水質結果

水質の調査結果を表8に示す。河川の水質では麻生川・耕地橋で γ -HBCDが検出され、濃度は0.55ng/Lであった。海域の水質では不検出であった。本調査の結果は、環境省が実施する化学物質環境実態調査(全国調査)の結果の範囲内であり、全国調査においても海域は不検出であった³⁾。

4.2 底質結果

底質の調査結果を表9に示す。海域の底質では京浜運河・扇町及び京浜運河・千鳥町で α -HBCD、 β -HBCD及び γ -HBCDが検出された。 α -HBCD、 β -HBCD及び γ -HBCDの濃度は、京浜運河・扇町では5.9ng/dry、0.87ng/g-dry及び1.6ng/g-dryであり、京浜運河・千鳥町では1.6ng/g-dry、0.32ng/g-dry及び1.0ng/g-dryであった。調査の結果は、環境省が実施する化学物質環境実態調査(全国調査)の結果の範囲内であった⁴⁾。

4.3 水環境におけるHBCDの挙動

海域の水質からHBCDは検出されなかったが、海域の底質からHBCDが検出された。疎水性及び土壌吸着係数の高いHBCDは、強熱減量が10%を超えるような有機物含有量の多い底質試料において濃度が高くなる傾向があると報告されている⁵⁾。本市の海域底質の強熱減量は11.6～

13.8%であるため、本市においてもHBCDが底質中に蓄積し易くなっていることが示唆される。

5 まとめ

2014から2015年度にかけて市内水環境中におけるHBCDの実態調査を行った。

調査の結果、河川の水質からHBCDが検出された。海域の水質では不検出であったが、海域の底質からHBCDが検出された。海域底質の強熱減量の値からHBCDが底質に蓄積し易くなっていることが示唆された。

文献

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：製品含有化学物質のリスク評価 ヘキサブロモシクロドデカン(2014)
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査の手引き(平成20年度版)(2009)
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成24年度版 化学物質と環境(2013)
- 4) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成25年度版 化学物質と環境(2014)
- 5) 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ロモシクロドデカン(HBCD)実態調査、東京都環境科学研究所年報、2015年版、24～25(2015)

表8 水質調査結果

調査地点	濃度(ng/L)					合計値
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ϵ -HBCD	
三沢川・一の橋	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
河平瀬川・平瀬橋	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
川麻生川・耕地橋	N.D.	N.D.	tr(0.55)	N.D.	N.D.	※tr(0.55)
矢上川・日吉橋	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
海 京浜運河・千鳥町	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
域 京浜運河・扇町	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
扇島沖	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
検出下限値(MDL)	0.37	0.59	0.37	0.68	0.86	※2.9
定量下限値(MQL)	0.96	1.5	0.95	1.8	2.2	※7.4
全国調査結果	N.D.～6.3	N.D.～1.3	N.D.～65	N.D.	N.D.	
(検出地点数/調査地点数)	(4/47)	(4/47)	(5/47)	(0/47)	(0/47)	
全国調査MDL	0.6	0.5	0.5	0.3	0.3	※2.2

N.D.は検出下限値未満を示す。

trは検出下限値以上定量下限値未満を示す。

※は各異性体の検出下限値または定量下限値の合計値とした。

表9 底質調査結果

調査地点	濃度(ng/g-dry)					合計値	水分含量(%)	強熱減量(%)
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ϵ -HBCD			
海 京浜運河・扇町	5.9	0.87	tr(1.6)	N.D.	N.D.	8.4	61.5	13.8
域 京浜運河・千鳥町	tr(1.6)	tr(0.32)	tr(1.0)	N.D.	N.D.	tr(2.9)	57.9	11.6
扇島沖	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		61.8	13.1
検出下限値(MDL)	1.4	0.30	0.88	0.11	0.041	※2.7		
定量下限値(MQL)	2.9	0.63	1.9	0.22	0.088	※5.7		
全国調査結果	N.D.～22	N.D.～8.9	N.D.～55	N.D.～0.68	N.D.～0.31	N.D.～75		
(検出地点数/調査地点数)	(35/62)	(21/62)	(36/62)	(6/62)	(1/62)			
全国調査MDL	0.07	0.06	0.06	0.10	0.06	※0.35		

N.D.は検出下限値未満を示す。

trは検出下限値以上定量下限値未満を示す。

※は各異性体の検出下限値または定量下限値の合計値とした。