

川崎市の水環境中におけるリン酸エステル系難燃剤の実態調査

Research on phosphate ester flame retardants concentration of water environment in Kawasaki City

鈴木 義浩
江原 均SUZUKI Yoshihiro
EHARA Hitoshi山根 尚子
喜内 博子YAMANE Shoko
KINAI Hiroko

要旨

川崎市内河川及び川崎港におけるリン酸エステル系難燃剤 8 物質の環境濃度の実態把握を行った。いずれの物質においても明確な季節変動はみられなかった。一方、下水処理場下流の地点で濃度が高く、各成分の比率が時期を問わずほぼ一定であることから、生活排水や事業排水を通じて定期的に排出されている可能性が考えられる。本調査結果から予測無影響濃度(以下、PNEC)が算出されている 4 物質について PNEC に対する環境濃度(以下、EC)を算出すると、いずれも 0.1 を大きく下回ることから、現時点では生態リスク評価を行う必要はないとされる濃度であった。

キーワード：リン酸エステル、液体クロマトグラフ質量分析法、難燃剤

Key words : Phosphate ester , LC/MS/MS , Flame retardants

1 はじめに

リン酸エステル系難燃剤の多くは、リン酸が持つ 3 個の水素が有機基で置き換わった構造をもち、150 年以上前から高分子材料の難燃剤及び可塑剤として利用されている¹⁾。近年では、臭素系難燃剤へキサブロモシクロドデカン(化審法に基づき国内での製造・使用が禁止)の代替品としての利用が進んでいる²⁾が、使用や排出に伴う環境汚染実態は把握されておらず、環境リスクは十分に評価されていない。そのため、全国規模での環境実態や排出源の解明が求められている。したがって、本市における汚染実態を把握することは重要な課題である。

水環境中におけるリン酸エステル系難燃剤の実態を把握するため、川崎市内河川(水質)及び川崎港(水質及び底質)において環境調査を行ったので、結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

市内河川については次の日程にて調査を実施した。

2018 年：6 月 5 日、7 月 4 日、8 月 16 日、
9 月 20 日、10 月 3 日、11 月 19 日、
12 月 20 日

2019 年：1 月 10 日、2 月 5 日、3 月 6 日、
4 月 19 日、5 月 14 日

川崎港については次の日程にて調査を実施した。

2019 年 11 月 25 日

2.2 調査対象物質

調査対象物質は図 1 に示す 8 物質とした³⁾。なお、本報告においては、成分名は略称で表記する。

2.3 調査地点及び試料採取

調査地点は図 2 に示す 10 地点とした。なお、試料採取は、水質試料についてはステンレス製バケツを用いて表層水を採取し、冷暗状態で研究所に持ち帰り、分析時まで 4℃以下で保存した。底質試料については、エクマンバジ採泥器を用いて海底表面の泥を採取した。⁴⁾

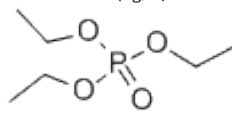
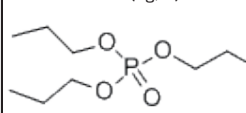
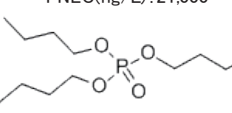
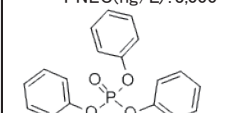
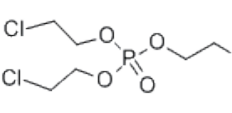
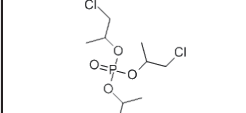
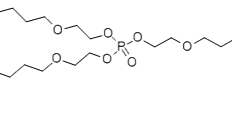
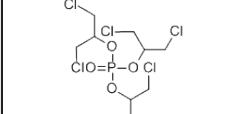
リン酸トリエチル(TEP) CAS No. 78-40-0 PNEC(ng/L):- 	リン酸トリプロピル(TPP) CAS No. 513-08-6 PNEC(ng/L):- 
リン酸トリブチル(TBP) CAS No. 126-73-8 PNEC(ng/L):21,000 	リン酸トリフェニル(TPhP) CAS No. 115-86-6 PNEC(ng/L):3,000 
リン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP) CAS No. 115-96-8 PNEC(ng/L):100,000 	リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) (TCPP) CAS No. 13674-84-5 PNEC(ng/L):- 
リン酸トリス (2-ブトキシエチル) (TBOEP) CAS No. 78-51-3 PNEC(ng/L):6,800 	リン酸トリス (1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP) CAS No. 13674-87-8 PNEC(ng/L):- 

図 1 調査対象物質及び略称

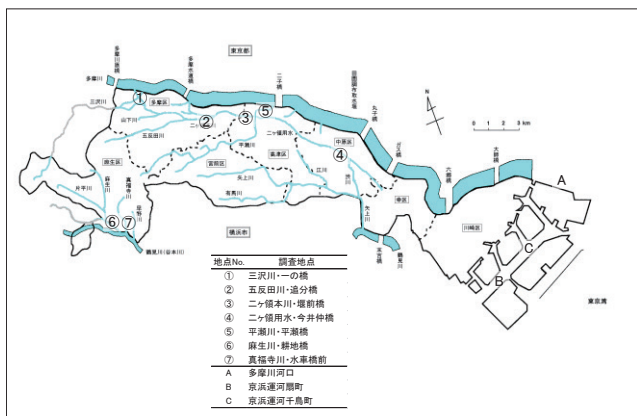


図2 調査地点

2.4 分析方法

水質の分析フローを図3に、底質の分析フローを図4に示す。機器分析条件は表1の通りである。

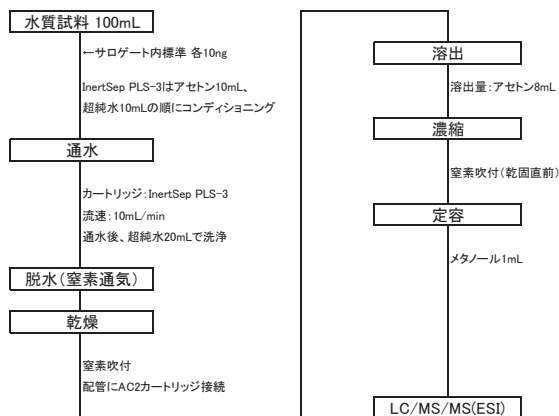


図3 分析フロー(水質)

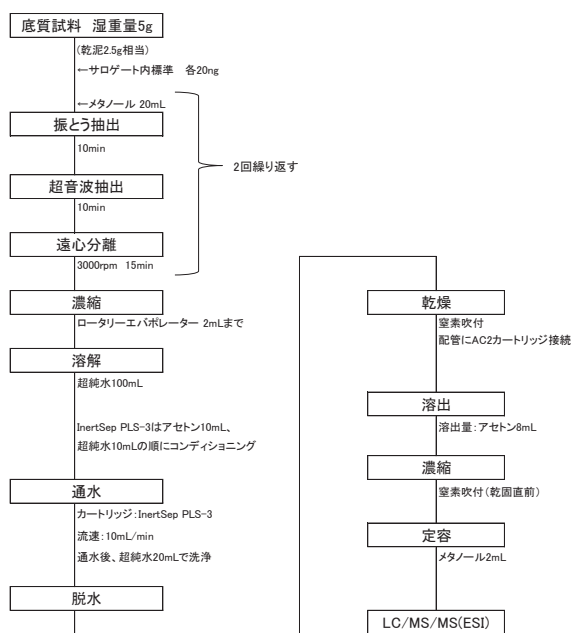


図4 分析フロー(底質)

表1 機器分析条件

時間(min)	移動割合(%)	
	A	B
0 → 0.25	98	2
0.25 → 12.25	98 → 1	2 → 99
12.25 → 13	1	99
13.01	1 → 98	99 → 2
13.01 → 16	98	2

A: 5mM酢酸アンモニウム水溶液
B: メタノール

カラム	Waters CORETECS UPLC C18+
分析用	(φ 2.1mm × 100mm, 1.6μ m)
リテンション	Waters UPLC BEH C18
ギャップ用	(φ 2.1mm × 100mm, 1.7μ m)
流速	0.2mL/min
カラム温度	40°C
注入量	1μ L

分析装置	Sciex QTRAP 4500
イオン化モード	ESI-Positive
カーテンガス(psi)	10
コリジョンガス(psi)	8
イオンスプレー電圧(V)	5500
温度(°C)	300
イオンソースガス1(psi)	70
イオンソースガス2(psi)	80

3 分析結果及び考察

3.1 河川

河川水の調査結果を図5に示す。全体の傾向として、TCPPがが高く、次いでTCEPが高い。また、耕地橋ではTDCPPも常に検出されている。塩素を含む成分は分解されにくい特性があるため⁵⁾ ⁶⁾、環境中に残留しやすいと考えられる。TEP、TPP、TBP、TPhPは総じて低い。TBOEPは突発的な高濃度がみられるほか、堰前橋、平瀬橋では寒冷期に高くなる傾向がある。TEP、TPP、TBP、TPhP、TBOEPは微生物により分解されるが、炭素鎖が長いものは分解されにくい傾向にあること⁵⁾ や、寒冷期は微生物による分解が抑制されること⁶⁾ でこのような傾向になったものと考えられる。ただし、成分ごとの排出源や排出量に関する知見は得られていないため、情報収集を継続し、さらなる検討が必要である。

耕地橋は他の測定地点に比べて濃度が高い傾向にあり、各成分の比率が時期を問わずほぼ一定であった。すぐ上流側に大規模な下水処理場が存在していることから、リン酸エステル系難燃剤は生活排水や事業排水を通じて定常的に排出されている可能性が高いと考えられる。

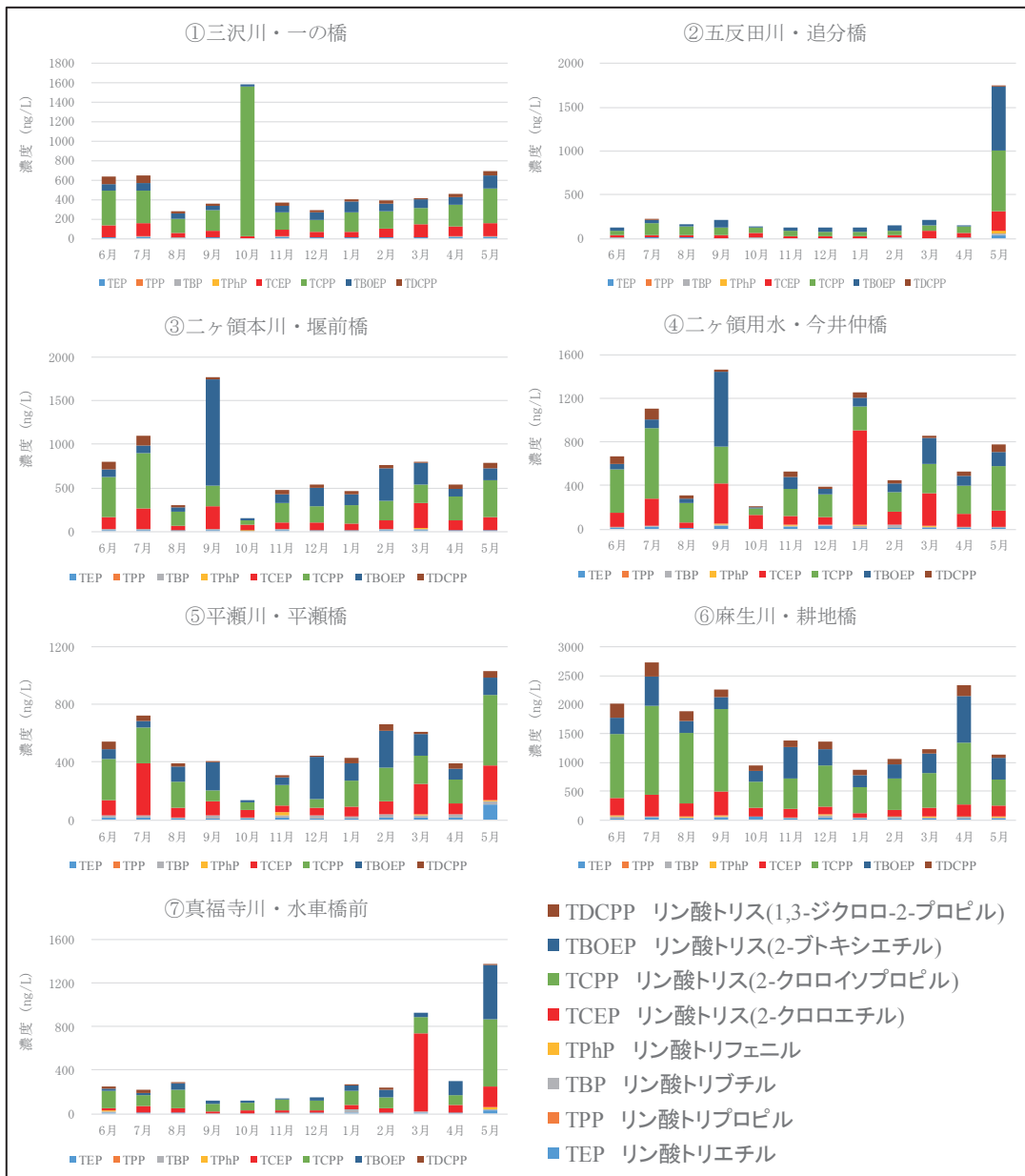


図5 河川水の調査結果

3.2 川崎港

海水の調査結果を図6に示す。先に述べた河川水と比べて低い傾向であった。この中で多摩川河口の濃度が高いのは、他2地点と比べ河川から流れ出る生活排水や事業排水の寄与が大きいと考えられる。

底質の調査結果を図7に示す。海水中の組成とは異なるものであった。多摩川河口の濃度が特に低い結果となった。扇町及び千鳥町の底質は泥状なのに対し多摩川河口における底質は砂状であるため、リン酸エステル系難燃剤が吸着しにくい特性であることが考えられる。京浜運河千鳥町ではTPhPが特に高かった。TPhPは水に不溶であることから、排出された後粒子状物質に付着するなどして沈降し、底質に吸着した状態で存在しているものと考えられる。

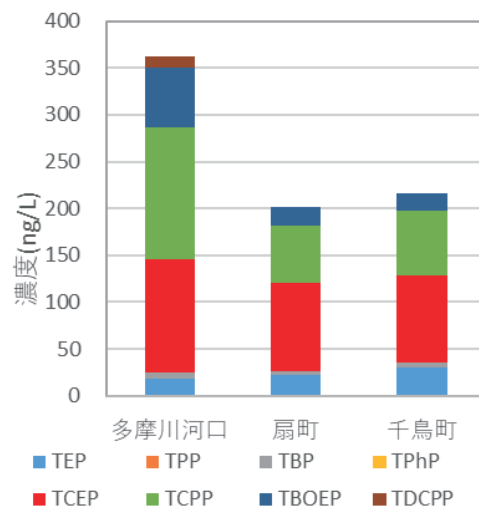


図6 海水の調査結果

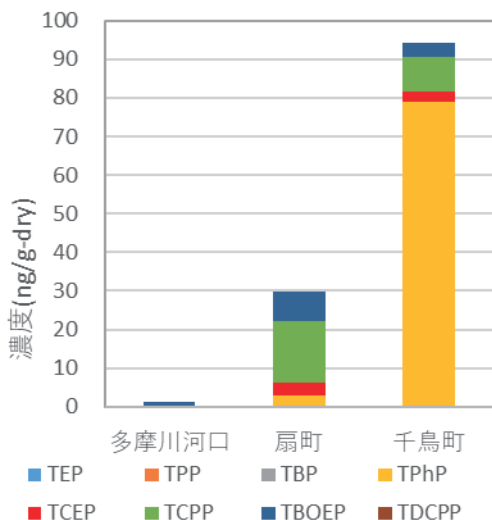


図7 底質の調査結果

3.3 生態リスク評価

生態リスクでは情報収集の必要性に関する総合的な判定として予測環境濃度（以下、PEC）をPNECで除したPEC/PNECを表2のとおり分類している⁷⁾。今回の検出濃度をECとしてPECの代わりに用いて、PNECが算出されている³⁾TBP、TPhP、TCEP、TBOEPについて本調査結果(水質)からEC/PNECを算出すると、いずれも0.1を大きく下回る。よって生態リスクに関しては「現時点では作業の必要はないと考えられる」と判定されるが、PNECが算出されていないTEP、TPP、TCPP、TDCPPについては引き続き情報収集が必要である。

表2 生態リスク評価基準

PEC/PNEC	判定
1以上	詳細な評価を行う候補と考えられる
0.1以上1未満	情報収集に努める必要があると考えられる
0.1未満	現時点では作業の必要はないと考えられる

4 まとめ

市内水環境中におけるリン酸エステル系難燃剤の実態を把握できた。

河川水、海水においては、分解されにくいTCPPやTCEPの濃度が高い特徴がみられた。また、下水処理場の下流で濃度が高い傾向がみられることから、生活排水や事業排水は環境への影響が大きい発生源であるものと考えられる。

海域底質においては、海水中とは組成が異なっており、TPhPが特異的に高い地点がみられた。また、底質の性状により吸着度合いが大幅に異なり、砂状の地点では低濃度であった。

TBP、TPhP、TCEP、TBOEPのEC/PNECを算出すると、いずれも0.1を大きく下回ることから、現時点では生

態リスク評価を行う必要はないとされる濃度であった。しかしながら、ハロゲン系難燃剤の代替利用が今後も進むと見込まれることから、環境濃度の推移には注意が必要である。また、具体的な発生源及び排出量について知見を得ていくことは今後の課題である。

文献

- 1) 松神 秀徳ら、リン酸エステル系難燃剤の定量分析法の開発と国際相互検定研究による検証、環境化学 Vol. 24, No. 2(2014)
- 2) Pakalin, S. et al, Review on production processes of decabromodiphenyl ether (decaBDE) used in polymeric applications in electrical and electronic equipment, and assesment of the availability of potential alternatives to decaBDE, European Report EUR 22693 EN, Brussel, Belgium
- 3) 化学物質データベース Webkis-plus (2015) <http://w-chemdb.nies.go.jp/>
- 4) 化学物質環境実態調査実施の手引き、環境省 (2016)
- 5) 服部 幸和ら、環境水中における有機リン酸エステル類の減衰、水質汚濁研究 第4巻第3号 (1981)
- 6) 川合 真一郎ら、河川および港湾域の水中と底泥中の細菌による有機リン化合物の分解、環境技術 Vol. 23 No. 2(1994)
- 7) 化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン <https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/02.pdf>