

## 東京都内水域における有機リン系難燃剤等の実態調査

加藤みか・西野貴裕・下間志正

\*\*\*\*\*

【要約】 難燃剤等で広く用いられている有機リン酸エステル類について、測定値の信頼性向上のために、分析時の課題であったブランク低減を図った。また、東京都内河川調査を実施したところ、分析対象 8 物質が検出下限値未満～600ng/L で広範囲に検出される等、河川の濃度レベルや組成等の汚染実態を把握できた。

\*\*\*\*\*

### 【目的】

有機リン酸エステル類は樹脂類の難燃剤や可塑剤等の幅広い用途で利用されているが、特に臭素系難燃剤の規制等により、その代替物質として 2000 年頃から使用が増大している。しかし、TCEP や TDCPP といった発がん性が指摘されている物質もあり、様々な有機リン系難燃剤等が電気電子機器や建材等の身の回りの製品に含有していることから、使用や廃棄に伴う環境汚染によるヒトの健康や生態系への影響も懸念されている。そこで、水環境における有機リン系難燃剤等の汚染実態を把握するため、都内河川の環境調査を実施した。

### 【方法】

分析対象は表 1 に示した 8 種類の有機リン酸エステル類とした。水試料は、2017 年 4 月～11 月に多摩川、荒川、隅田川、中川、江戸川等の図 1 に示した約 30 地点の表層水をガラス瓶に採取した。

採取した水試料は、図 2 に示した方法で前処理を行い、LC/MS/MS (XevoTQ-S, Waters) にて分析した。

また、有機リン酸エステル類は樹脂の可塑剤等で広く使用されていることから、LC/MS/MS のシステムブランクや操作ブランクが比較的大きくなり、測定値の信頼性低下の原因となった。そこで、装置や前処理操作におけるブランクの低減化を検討した。

### 【結果の概要】

(1) ブランク低減の検討 LC/MS/MS システムのブランクについては、リテンションギャップ法<sup>1)</sup>を用いることで、図 3 に示すようにシステム由来のブランクと試料の対象物質のピークを分離することができた。

前処理操作においては、水試料のろ過で使用する石英繊維ろ紙(500℃加熱処理済)からのブランク値が大きく、とくに TCEP で顕著であった。そこで、通常の環境水試料ではろ紙によるろ過は省略し、懸濁物質の多い試料については固相カートリッジ(シリンジ型)の上部に少量の石英ウールを詰めて通水を行った。さらに、図 2 に示すような前処理操作の変更を行ったところ、各物質のブランク値は、全体として 1/5 程度以下に低減できた。なお、操作ブランク試験は一連の分析毎に実施し、測定値からブランク値を差し引くこととした。

(2) 都内河川の環境調査 都内河川における有機リン系難燃剤等の調査結果の例を図 4 に示す。

分析対象 8 物質のうち、TPP はほとんどの地点で定量下限値以下となり、TEP や TPhP は 50ng/L 以下で比較的低濃度で検出される地点が多かった。また、含塩素の TCEP や TCPP が多摩川上流地点を除き、数～600ng/L の濃度で広範囲に比較的高濃度で検出される傾向が見られた。今後は使用・排出実態を調査して、環境濃度との関係を調べていきたい。全体的には、多くの有機リン系難燃剤等は下水処理水の影響が大きい地点で濃度が高くなる傾向が見られたが、多摩川下流における TBOEP はやや他の物質と異なる挙動を示し、流入源や下水処理性能等が異なる可能性が示唆された。

環境省環境リスク初期評価書に記載の予測無影響濃度(PNEC)と本調査における最大実測値とを比較したところ、TPhP では PNEC(3 $\mu$ g/L)に比べて最大実測値は約 1/70 となった。その他、TCEP や TBP についても同様に十分低く、水生生物への影響は小さいと考えられた。

今後は、排出実態調査や対象物質毎の特性や季節・時間変動等を考慮した環境実態調査を行う予定である。

### 【参考文献】

1) 滝埜ら：第 26 回環境化学討論会講演要旨集, P-028(2017)、2) ke van der Veen *et al.* : *Chemosphere* 88, 1119-1153(2012)

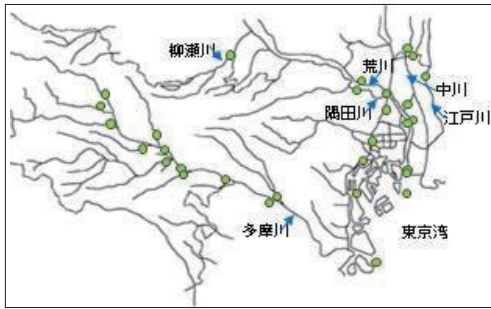


図1 調査地点

表1 分析対象の有機リン酸エステル類<sup>2)</sup>

化合物名	略称	化学式	沸点 (°C)	水溶解度 (mg/L-25°C)	LogKow	BCF
Triethyl phosphate	TEP	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	216	5.00×10 <sup>5</sup>	0.8	3.88
Tripropyl Phosphate	TPP	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	254	827	2.67	63.1
Tributyl phosphate	TBP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	289	280	4	1.03×10 <sup>3</sup>
Triphenyl phosphate	TPhP	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	370	1.9	4.59	113
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	TBOEP	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P	414	1.2×10 <sup>3</sup>	3.65	1.08×10 <sup>3</sup>
Tris(2-chloroethyl)phosphate	TCEP	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	351	7.00×10 <sup>3</sup>	1.44	1.37
Tris(2-chloroisopropyl)phosphate	TCPP	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	359	1.6×10 <sup>3</sup>	2.59	8.51
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)Phosphate	TDCPP	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	457	1.5	3.8	13.5

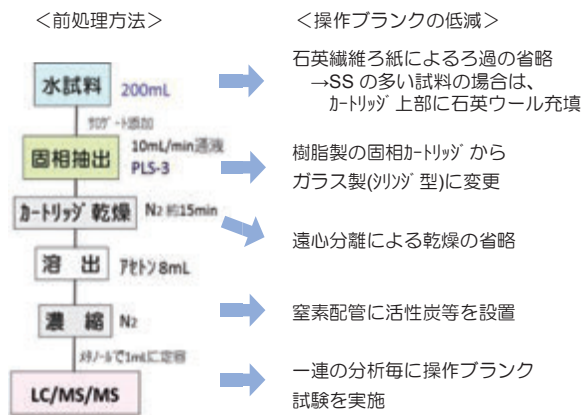


図2 有機リン系難燃剤の前処理方法と操作ブランクの低減

さらに、使用器具は使用前に溶媒洗浄・乾燥し、保護具(手袋等)は塩ビ製を避けて、シリコンキャップ等のゴム製品の取扱いに注意したところ、操作ブランクを低減できた。

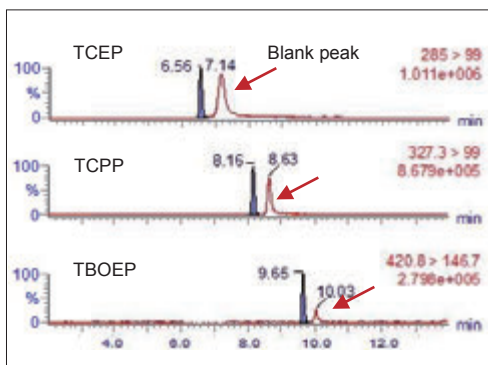


図3 システムブランク分離のクロマトグラムの例

分析装置由来のシステムブランクを新たに接続したLCカラムに保持させて、試料由来の対象物質より遅く溶出させる「リテンションギャップ法」を適用することで、LCシステム由来のブランクと試料の対象物質のピークを分離できた。

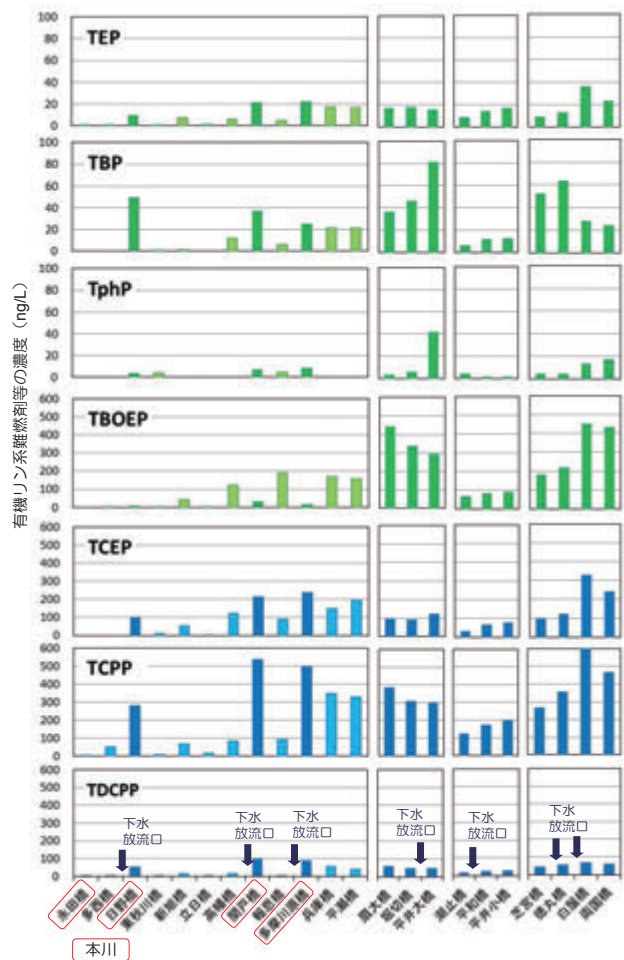


図4 都内河川における有機リン系難燃剤等の濃度

ほとんどの地点でTPPは定量下限値以下であった。塩素化有機リン系難燃剤のTCEPやTCPPはポリウレタン発泡剤や塗装用難燃剤等、幅広く使用されていることもあり、多摩川上流地点を除き、比較的高濃度で広範囲に検出された。

本調査のTBP及びTCEPについては、環境省の全国化学物質環境実態調査(TBP 8~94ng/L(2008)、TCEP 50~1,200ng/L(1993))とほぼ同レベルであることが分かった。