

都内水環境におけるリン酸エステル系難燃剤の実態について

西野貴裕・加藤みか・下間志正

【要約】都内河川におけるリン酸エステル系難燃剤について、都内の主要な河川及び下水処理場をフィールドとして、その排出源まで含めた環境実態を調査した。都内河川においては、TCPPが最大4,300ng/Lで検出される地点も存在していた。PNECのある物質について水生生物に対する生態リスク評価を行ったところ、いずれの物質もPNECを大きく下回る濃度であった。また、下水処理場における処理性の評価を行ったところ、TCEPやTDCPPなど、オゾン処理を通じても分解除去されにくい物質も存在していた。

【目的】

リン酸エステル系難燃剤(PFRs)は、臭素化ジフェニルエーテル等の臭素系難燃剤の規制に伴い2000年頃から使用量が増えている化学物質である。これらの物質について、都内水環境における実態把握を水生生物に対するリスク評価を実施するとともに、下水処理場における処理性の考察も行うこととした。

【方法】

(1) 測定対象物質

測定対象物質は、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)、リン酸トリプロピル(TPP)、リン酸トリス(2-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)、リン酸トリフェニル(TPhP)、リン酸トリブチル(TBP)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)(TBOEP)の8種類とした。

(2) 採水地点

採水地点を図1に示す。採水は、2018年5~8月の夏期に実施した。地点は、多摩川、荒川、隅田川、中川、柳瀬川から14地点選定し、橋の上からステンレスバケツを下ろして表流水を採取した。採水は1日とし、1日あたり午前、午後の2回実施した。また、下水処理場では都内1か所の流入水、放流水、オゾン処理水について、それぞれ24時間混合したものを分析試料とした。

(3) 分析方法

水試料200mLにサロゲート溶液(上記測定対象物質の重水素ラベル化体8種混合溶液)を添加し、固相カートリッジ(InertSep Glass PLS-3, GL Sciences)に10mL/minで通水した。超純水で洗浄、窒素気流による乾燥後、アセトン8mLで溶出した。溶出液は乾固直前まで濃縮後、窒素で乾固寸前まで濃縮後、50%メタノール水溶液で1mLまでメスアップし、高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS: Waters製 Xevo-TQS)を用いて測定した。なお、使用器具については、可能な限り樹脂製を避けてガラス製とし、使用直前に溶媒洗浄、乾燥して使用することとした。

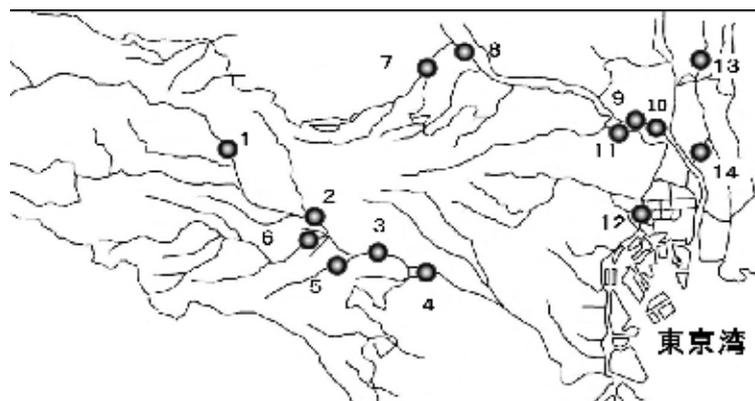
【結果の概要】

(1) 河川における実態調査

河川における測定データ(午前、午後の平均値)を表1に示す。物質別には、TCPP、TBOEPが1,000ng/Lを超える濃度で検出された一方、TPPは全地点で検出下限値未満(N.D.)であった。PFRsのうち、予測無影響濃度(PNEC)の設定されている物質は4種類ある(TCEP: 100,000ng/L、TPhP: 3,000ng/L、TBP: 21,000ng/L、TBOEP: 21,000ng/L)が、いずれの物質もPNEC未満であった。

(2) 下水処理場での処理性の評価

下水処理場における水質試料を工程別(流入水、放流水、オゾン処理水)に分析したデータを図2に示す。TBOEPは放流水の段階で大きく濃度が低減していた。一方、塩素系のPFRsである(TCEP、TCPP、TDCPP)は、オゾン処理においても濃度が低減せず、排水として流れた場合、処理が困難であると示唆された。ただし、いずれの工程水もPNEC未満であった。



番号	河川名	地点名
1		永田橋
2	多摩川	日野橋
3		関戸橋
4		多摩川原橋
5		大栗川 報恩橋
6	浅川 高幡橋	
7	柳瀬川	清柳橋
8		栄橋
9	荒川	扇大橋
10		堀切橋
11	隅田川	小台橋
12		両国橋
13	中川	潮止橋
14		平和橋

図1 採水地点

表1 都内河川におけるリン酸エステル系難燃剤の濃度 (ng/L)

河川名	地点名	TEP	TCEP	TPP	TCPP	TDCPP	TPhP	TBP	TBOEP
多摩川	永田橋	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.8)
	日野橋	21	190	N.D.	680	140	(4.2)	29	430
	関戸橋	23	180	N.D.	610	120	(6.3)	22	410
	多摩川原橋	27	180	N.D.	620	130	(6.2)	20	290
大栗川	報恩橋	8.6	28	N.D.	93	12	(4.8)	N.D.	84
浅川	高幡橋	6.7	40	N.D.	120	21	(5.3)	4.8	15
柳瀬川	清柳橋	10	150	N.D.	63	6.6	N.D.	N.D.	28
	栄橋	15	160	N.D.	4,300	34	(7.2)	7.6	440
荒川	扇大橋	10	100	N.D.	170	18	(4.4)	10	180
	堀切橋	16	180	N.D.	280	29	13	16	260
隅田川	小台橋	17	130	N.D.	420	79	N.D.	16	1,100
	両国橋	19	180	N.D.	430	67	N.D.	15	1,300
中川	潮止橋	6.0	74	N.D.	170	35	(4.4)	7.6	40
	平和橋	12	96	N.D.	270	52	(4.7)	9.1	70
検出下限値		0.3	4.1	0.4	2.2	0.4	3.6	1.0	1.1
定量下限値		0.8	11	1.0	5.6	1.1	9.2	2.6	2.9

注) 検出下限値未満は N.D.、定量下限値未満は () 付の数値で表記した。物質別には、TCPP、TBOEP が 1,000ng/L を超える濃度で検出された一方、TPP は全地点で検出下限値未満 (N.D.) であった。PFRs のうち、予測無影響濃度 (PNEC) の設定されている物質は 4 種類あるが、いずれの物質も PNEC 未満であった。

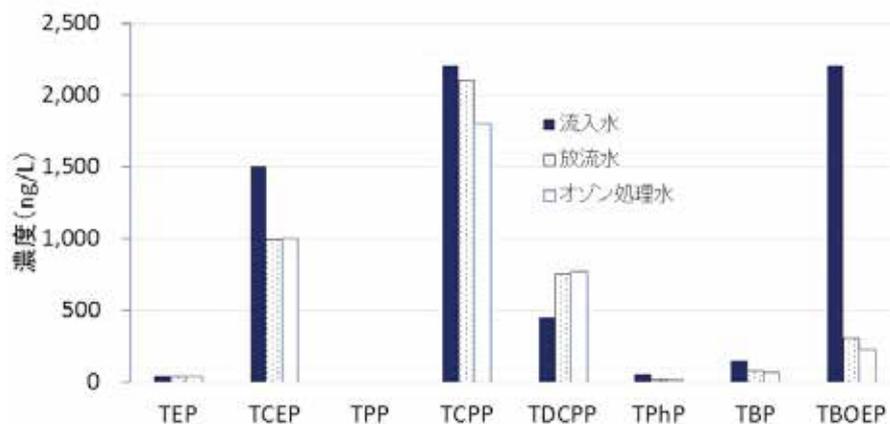


図2 下水処理場工程別 PFRs 濃度 (ng/L)

TBOEP は、放流水の段階で濃度が大きく低減していた一方、塩素系の TCEP、TCPP、TDCPP は、放流水、オゾン処理水の段階でも大きな低減はなく、活性汚泥やオゾン処理でも分解・除去が困難であることが示唆された。しかし、いずれの工程水でも PNEC 未満だった。