

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 飯田 有香

要 旨

リン酸エステル系難燃剤(PFRs)8種類について、2017~2019年度の3か年にわたり、都内の水環境をフィールドとして、河川の水質試料、下水処理場の各工程水、底質試料を媒体として濃度実態を解明するとともに生態リスク評価まで進めてきた。水質、底質いずれの媒体からも多くの物質が検出されたものの、水生生物に対する予測無影響濃度(PNEC)を十分下回っており、生態系に対する影響は小さいと考えられた。

キーワード：リン酸エステル系難燃剤、生態リスク評価、予測無影響濃度 (PNEC)

1 はじめに

リン酸エステル系難燃剤 (PFRs) は、難燃剤だけでなく可塑剤等、幅広い用途で利用されており、とく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。これらの物質は電気電子機器等の身の回りの製品に含有されていることから、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、都内水環境における PFRs の汚染実態を把握するため、2017 年度は流域河川における実態調査を、2018 年度は下水処理場からの排出実態を把握するとともにその処理性に関する調査を、2019 年度は底質における実態調査ならびに生態へのリスク評価を実施した。

2 調査方法

(1) 分析対象物質

分析対象とした PFRs 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。

これらを分析するため、(林純薬工業株式会社製「リン酸エステル混合溶液(8種)」：特注品 1mg/mL メタノール溶液)を購入し、調製したものを使用した。同様にサロゲートも、前述の8種類のPFRsの重水素ラベル化体混合溶液として林純薬工業株式会社製「安定同位元素リン酸エステル混合溶液(8種)」(特注品各 100 μ g/mL)を使用した。

(2) 都内河川における実態調査と生態リスク評価

2017年4月~9月に、都内の江戸川や荒川及び多摩川水域の河川の表層水を採取した(図1、表1)。

採取した水質試料 200 mL に対してサロゲート混合メタノール溶液(前述の「安定同位元素リン酸エステル混合溶液(8種)」を 1 μ g/mL にメタノールで希釈したもの)を 10 ng 相当添加後、固相カートリッジカラム (GLサイエンス社製：InertSep PLS-3) を使用して 10 mL/min の流速で通水した。その後、窒素気流により乾燥させ、アセトン 8 mL で溶出、再び窒素気流で乾固寸前まで濃縮後、メタノールで 1 mL 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 AQUITY UPLC H-Class-Xevo-TQS) 分析を行った。

なお、PFRs は、プラスチック可塑剤としての用途もあるため、前処理や分析に使用した器具や機器の配管等は、可能な限りガラスや金属製のものを使用した。

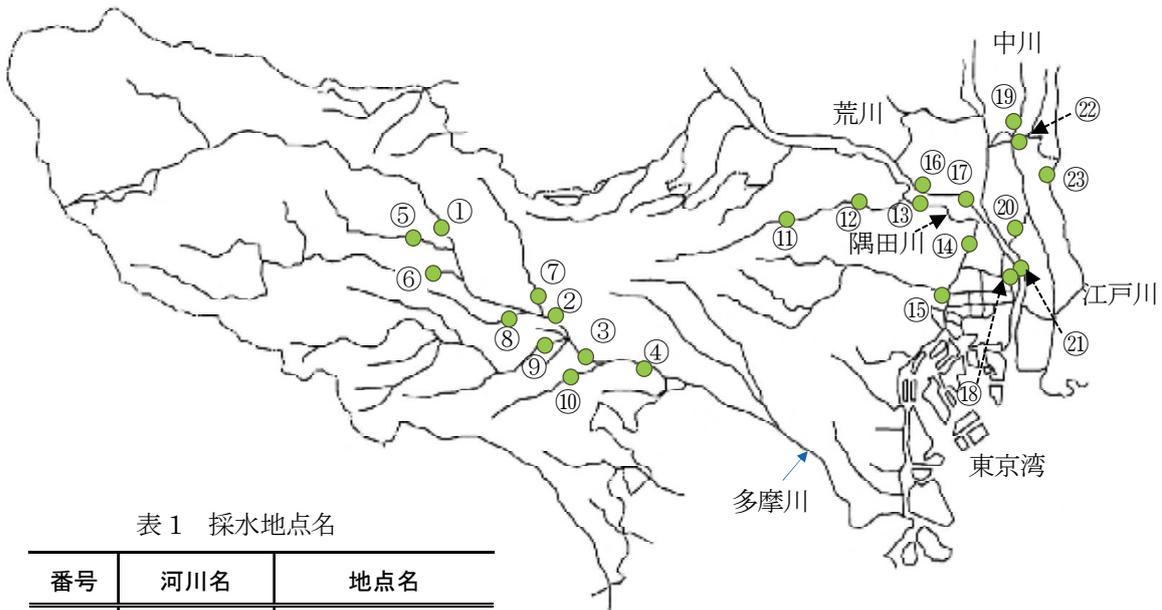


表 1 採水地点名

| 番号 | 河川名 | 地点名 |
|----|------|-------|
| ① | 多摩川 | 永田橋 |
| ② | | 日野橋 |
| ③ | | 関戸橋 |
| ④ | | 多摩川原橋 |
| ⑤ | 秋川 | 東秋川橋 |
| ⑥ | 平井川 | 多西橋 |
| ⑦ | 残堀川 | 立日橋 |
| ⑧ | 谷地川 | 新旭橋 |
| ⑨ | 浅川 | 高幡橋 |
| ⑩ | 大栗川 | 報恩橋 |
| ⑪ | 新河岸川 | 芝宮橋 |
| ⑫ | | 徳丸橋 |
| ⑬ | 隅田川 | 小台橋 |
| ⑭ | | 白鬚橋 |
| ⑮ | | 両国橋 |
| ⑯ | 荒川 | 扇大橋 |
| ⑰ | | 堀切橋 |
| ⑱ | 中川 | 平井大橋 |
| ⑳ | | 潮止橋 |
| ㉑ | | 平和橋 |
| ㉒ | 大場川 | 葛三橋 |
| ㉓ | 江戸川 | 新葛飾橋 |

図 1 採水地点

表 2 LC-MS/MS による分析条件

| LC部 | |
|----------------|--|
| 機種名 | Waters AQUITY UPLC H-Class |
| カラム | Waters CORETECS™ UPLC® C18+ (Φ2.1mm × 100mm, particle size 1.6 μm) |
| リテンションギャップ用カラム | Waters UPLC® BEH C18 (Φ2.1mm × 50mm, particle size 1.7 μm) |
| 移動相 | A: 1mM 酢酸アンモニウム水溶液、B: メタノール 0→0.5min A: 70% B: 30% 0.5→7min A: 70→1% B: 30→99% Linear gradient 7→10.5min A: 1% B: 99% 10.51min A: 1→70% B: 99→30% 10.51→15min A: 70% B: 30% |
| 流速 | 0.15mL/min |
| カラム温度 | 50℃ |
| インジェクション量 | 1 μL |
| MS部 | |
| 機種名 | Waters Xevo-TQS |
| イオン化法 | ESI(Positive Mode) |
| モニター法 | Multiple Reaction Monitoring (MRM) |
| キャピラリー電圧 | 0.8kV |
| 脱溶媒ガス温度 | 550℃ |

また、LC-MS/MS 装置に由来するブランクによる定量値の過大評価を避けるため、リテンションギャップ用カラムとして Waters 社製の UPLC® BEH C18 (Φ2.1 mm×50 mm, particle size 1.7 μm) を溶媒ライン上に設置した。LC-MS/MS による分析条件を表 2 に示す。

分析データを算出後、水域生態系に対するリスク評価を行うため、文献等から水生生物に対する予測無影響濃度 (Predicted No-Effect Concentration : PNEC) の情報を収集し、分析データと比較した。

(3) 下水処理場における各工程水の分析

下水処理場の流入水、放流水とともに、放流水の一部にオゾン処理を施したオゾン処理水を採取、分析し、下水処理における工程別の濃度実態を把握した。

(4) 東京湾底質における実態調査と生態リスク評価

PFRs は、その物性上、底質中への蓄積も懸念されたため、東京都内湾の荒川河口、隅田川河口、京浜運河の京浜大橋、中川の平和橋にてエッグマンバース式採泥器で採取した底質を分析した。遠心分離機で脱水した底質

試料約 5g を遠沈管に入れ、硫黄分が多い試料には銅粉末を入れ、その除去作業を行った。そこに水質試料の分析で用いたサロゲート溶液を添加し、メタノール 20mL で 20 分間超音波抽出、遠心分離 (2500rpm、10 分間) 後、ナス型フラスコに移し替えた。この操作をもう 1 度繰り返した後、ロータリーエバポレーターで 5mL 程度まで濃縮し、超純水 100mL で希釈したものを固相カートリッジ(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、メタノールで 1mL に定容し、表 1 の条件で LC-MS/MS にて分析した。

3 結果と考察

(1) ブランク低減の検討

LC-MS/MS 装置に由来するブランクについては、リテンションギャップ法を用いることで、図 2 に示すように装置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°C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、通常的环境水試料ではろ紙によるろ過は省略し、固相カートリッジ(シリンジ型)の上部に石英ウールを詰めて試料の通水を行った。さらに、固相カートリッジをガラス製に変更し、溶液濃縮時の窒素配管に活性炭等を設置し、使用器具の溶媒洗浄も使用直前に行ったところ、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) 都内河川における実態調査と生態リスク評価

都内河川における有機リン酸エステル類濃度の調査結果を表 3 に示す。

分析対象 8 物質のうち、含塩素の TCEP, TCPP, TDCPP が多摩川上流地点(永田橋)を除き、数~百 ng/L の濃度で広範囲に検出された。また、測定対象物質のうち TPP は全地点で検出下限値未満(N.D.)であったため、表の記載から省略した(以下同様)。多摩川に着目すると中流域に位置する日野橋から濃度が高くなり、その支川では大栗川の報恩橋や浅川の高幡橋等にて、定量下限値以上で検出される物質が目立っていた。

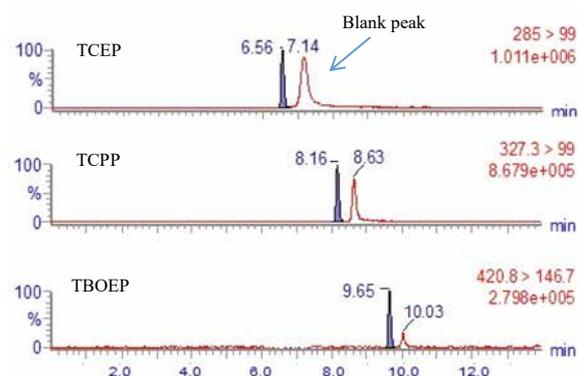


図 2 リテンションギャップ法を通じた LC-MS/MS クロマトグラム

水域生態系へのリスク評価を行う上で、収集した情報として、環境省環境リスク初期リスク評価書¹⁾や欧州化学機関(ECHA)のホームページ²⁾等に記載の PNEC と実測値とを比較したところ、いずれの物質も実測値は十分低く、水生生物への影響は小さいと考えられた。

(3) 下水処理場における各工程水の分析

ここでは、下水処理場のうち放流水の一部にオゾンを添加している処理場をフィールドとして各工程における濃度を図 3 にまとめた。物質別には、TBP と TBOEP では、流入水と比較して放流水中濃度が、ある程度低減していた。一方、多くの物質がオゾン処理を通じても除去されず、PFRs の多くはオゾンに対しても安定であった。PFRs に関して、TBOEP、TCEP、TDCPP は、オゾン単独では分解速度が極めて遅かったものの、過酸化水素や真空紫外線を組み合わせることで発生する OH ラジカルの作用により速やかに分解したという報告事例³⁾がある。今回のデータは、既報で示された傾向を反映したものと考えられる。しかし、いずれの処理工程における濃度も PNEC を下回っていた。

(4) 東京湾底質における実態調査と生態リスク評価

データを表 4 に示す。ここでは底質試料中の実態データに合わせ、水の PNEC 値から平衡分配法を用いて算出した底生生物に対する PNEC (PNEC_{sed}) を算出し、底生生物に対するリスク評価を実施した。いずれの地点も PNEC_{sed} と比較して十分に低く (TCPP : 60,295-91,877ng/g-dry、TDCPP : 11,153ng/g-dry、TPhP : 3,233ng/g-dry、TBP : 5,010 ng/g-dry、TBOEP : 885 ng/g-dry)、底生生物への影響は小さいと考えられた。

表3 都内河川におけるPFRs濃度 (ng/L)

| 番号 | 河川名 | 地点名 | TEP | TCEP | T CPP | TDCPP | TPhP | TBP | TBOEP |
|-------|------|-------|------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| ① | 多摩川 | 永田橋 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| ② | | 日野橋 | 1.9 | 19 | 56 | 10 | N.D. | 9.8 | N.D. |
| ③ | | 関戸橋 | 4.2 | 43 | 110 | 19 | N.D. | 7.3 | 6.4 |
| ④ | | 多摩川原橋 | 4.3 | 48 | 99 | 18 | N.D. | (4.9) | 2.9 |
| ⑤ | 秋川 | 東秋川橋 | N.D. | 1.9 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| ⑥ | 平井川 | 多西橋 | N.D. | N.D. | 10 | (0.4) | N.D. | N.D. | N.D. |
| ⑦ | 残堀川 | 立日橋 | N.D. | N.D. | (2.8) | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| ⑧ | 谷地川 | 新旭橋 | 1.5 | (11) | 13 | 3.3 | N.D. | N.D. | 8.6 |
| ⑨ | 浅川 | 高幡橋 | 1.2 | 24 | 17 | 3.1 | N.D. | (2.4) | 24 |
| ⑩ | 大栗川 | 報恩橋 | 1.0 | 18 | 18 | (0.6) | N.D. | (1.2) | 38 |
| ⑪ | 新河岸川 | 芝宮橋 | 1.8 | 19 | 53 | 8.5 | N.D. | 10 | 36 |
| ⑫ | | 徳丸橋 | 2.5 | 24 | 71 | 11 | N.D. | 13 | 44 |
| ⑬ | | 小台橋 | 3.3 | 34 | 87 | 14 | (5.9) | 3.6 | 71 |
| ⑭ | 隅田川 | 白鬚橋 | 7.2 | 66 | 120 | 14 | N.D. | 5.5 | 90 |
| ⑮ | | 両国橋 | 4.6 | 48 | 93 | 12 | N.D. | 4.8 | 86 |
| ⑯ | 荒川 | 扇大橋 | 3.3 | 19 | 9.9 | 12 | N.D. | 7.2 | 88 |
| ⑰ | | 堀切橋 | 3.4 | 18 | 61 | 9.4 | N.D. | 9.2 | 67 |
| ⑱ | | 平井大橋 | 3.0 | 24 | 53 | 9.6 | (8.3) | 16 | 59 |
| ⑲ | 中川 | 潮止橋 | 1.7 | (6.0) | 25 | 3.2 | N.D. | (1.2) | 13 |
| ⑳ | | 平和橋 | 2.6 | 29 | 74 | 15 | N.D. | (2.6) | 19 |
| ㉑ | | 平井小橋 | 2.4 | 22 | 53 | 8.4 | N.D. | 2.8 | 20 |
| ㉒ | 大場川 | 葛三橋 | 4.5 | 56 | 120 | 4.8 | N.D. | 8.3 | 33 |
| ㉓ | 江戸川 | 新葛飾橋 | 1.0 | 17 | 53 | 14 | N.D. | N.D. | 5.2 |
| 検出下限値 | | | 0.32 | 4.1 | 2.2 | 0.4 | 3.6 | 1.0 | 1.1 |
| 定量下限値 | | | 0.83 | 11 | 5.6 | 1.1 | 9.2 | 2.6 | 2.9 |
| PNEC | | | — | 100,000 ¹⁾ | 420,000- 640,000 ²⁾ | 10,000 ³⁾ | 3,000 ¹⁾ | 21,000 ¹⁾ | 6,800 ⁴⁾ |

N.D.は検出下限値未満、()内の数値は定量下限値未満
測定対象物質のうちTPPIは全ての地点で検出下限値未満であったため省略

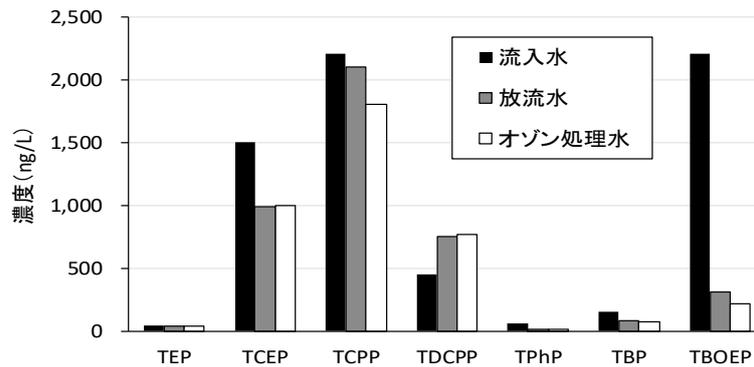


図3 下水処理場処理工程別PFRs濃度

表4 底質試料におけるPFRs濃度 (ng/g-dry)

| サンプル名 | TEP | TCEP | T CPP | TDCPP | TPhP | TBP | TBOEP |
|----------------------|-------|------|-------------------|--------|-------|-------|-------|
| 荒川河口① | 0.29 | 1.5 | 7.3 | N.D. | 1.2 | 0.41 | 6.5 |
| 荒川河口② | 0.13 | 0.81 | 10 | 0.59 | 1.4 | 0.52 | 7.2 |
| 荒川河口③ | N.D. | 1.1 | 4.8 | 0.15 | 1.0 | 0.42 | 3.8 |
| 隅田川河口① | 2.8 | 2.3 | 14 | 0.52 | 1.8 | 0.69 | 15 |
| 隅田川河口② | 0.56 | 1.5 | 11 | 1.2 | 2.5 | 0.46 | 11 |
| 隅田川河口③ | 0.39 | 0.82 | 22 | 3.1 | 2.5 | 0.39 | 13 |
| 京浜運河 京浜大橋 | 4.1 | 22 | 36 | 2.1 | 3.1 | 0.59 | 8.7 |
| 中川 平和橋 | 0.086 | 2.8 | 6.8 | 0.79 | 1.2 | 0.38 | 4.3 |
| 荒川河口① (2018年採取) | 0.73 | 6.9 | 35 | 1.2 | 1.6 | 0.89 | 6.7 |
| 荒川河口② (2018年採取) | 0.11 | 0.91 | 14 | 0.84 | 0.91 | 0.26 | 5.1 |
| 荒川河口③ (2018年採取) | 0.25 | 3.1 | 12 | 1.4 | 0.79 | 0.17 | 7.4 |
| 隅田川河口① (2018年採取) | 0.59 | 15 | 60 | 0.95 | 0.98 | 1.36 | 24 |
| 隅田川河口② (2018年採取) | 1.7 | 7.9 | 41 | 1.6 | 1.6 | 1.01 | 22 |
| 隅田川河口③ (2018年採取) | 0.90 | 10 | 27 | 1.5 | 1.7 | 0.78 | 25 |
| PNECs _{sed} | — | — | 60,295- 91,877 | 11,153 | 3,233 | 5,010 | 885 |

4 まとめ

都内水環境における PFRs の実態調査として河川の水質試料、下水処理場の各工程水、底質試料を媒体として濃度実態を解明するとともに生態リスク評価まで進めてきた。水質試料、底質試料、いずれの媒体においても、多くの物質が定量下限値以上の濃度で検出されていたものの、水生生物に対する予測無影響濃度 (PNEC) を十分下回っており、水域生態系に対する影響は小さいと考えられた。

参考文献

- 1) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価関連
<http://www.env.go.jp/chemi/risk/>
- 2) ECHA ホームページ：
<https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/1285/6/1>
- 3) European Union Risk Assessment Report
TRIS[2-CHLORO-1-(CHLOROMETHYL)ETHYL]
PHOSPHATE (TDCP)
https://echa.europa.eu/documents/10162/13630/trdrar_ireland_tdep_en.pdf
- 4) 産総研－汎用生態リスク評価管理ツール
AIST-MeRAM
<https://meram.aist-riss.jp/>
- 5) 越後信也, 山田晴美, 松井三郎, 穴田健一：有機リン酸トリエステル類をモデル物質とした促進酸化プロセスの特性に関する基礎的研究, 第 29 回日本水環境学会年会講演集, 39 (1995)