

東京都多摩川水系におけるヘキサブロモシクロデカンの実態調査

西野貴裕・加藤みか・内田恭平*・下間志正

(*元・東京医薬専門学校)

【要 約】2013 年に POPs 条約対象物質に追加されたヘキサブロモシクロデカン (HBCD) について、多摩川本川及びその主要支川等の水試料を採取し、多摩川水系における汚染実態を調査した。さらに本調査で得たデータを、オオミジンコの繁殖阻害に関する予測無影響濃度と比較し、水生生物への影響に関する考察を行った。HBCD は、規制後も水環境中へ排出されているものの、水生生物に対するリスクは非常に小さいと想定された。

【目 的】

臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロデカン (HBCD) は、2013 年 5 月に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POP 条約)」の対象物質に、2014 年 5 月には、化審法の第一種特定化学物質に指定され、国内でも製造・使用等が禁止となった。しかし、規制後も HBCD を使用した製品の使用や洗浄、または廃棄を通じて環境へ流出する可能性が否定できない。そこで、本研究では、都内河川のうち多摩川をフィールドとして、本川と主要支川及び多摩川へ処理水を流している下水処理場の放流水を採取し、多摩川水系における HBCD の汚染実態を調査するとともに、水生生物への影響に関する考察を行った。

【方 法】

採取地点を図 1 に示す。多摩川本川 4 地点とその主要支川 5 地点及び多摩川へ処理水を放流している下水処理場 6 カ所の放流水 (以下「下水処理場放流水」) を採取した。採取には、容量 500mL のポリプロピレン製試料保存ビンを使用した。分析フローを図 2 に示す。サロゲートとして ^{13}C ラベル化体 α 、 β 、 γ -HBCD 三種混合メタノール溶液 (各 1ng/mL) を添加後、固相ディスク (3M 社製: EmporeDiskC18) に約 50mL/min の速度で通水した。固相ディスクは、60%メタノール水溶液で洗浄後、40℃に設定した乾燥機内で乾燥し、アセトン、ヘキサンを用いて超音波抽出を行った。抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮後、クリーンアップ用カラム (SUPELCO 社製: ENVI-Carb 0.5g) に負荷し、5%アセトン/ヘキサン溶液 10mL で溶出した。これを窒素吹付で乾固寸前まで濃縮後、シリジンスパイク溶液として D ラベル化体 α -HBCD メタノール溶液 (1ng/mL) を 10 μL 添加した。最後に 80%メタノール水溶液で 1mL に定容したものを LC/MS/MS (Waters 社製 Xevo TQS) で分析した。

【結果の概要】

(1) 河川水及び下水処理場放流水中の HBCD データ

結果を表 1 に示す。多摩川本川では、本調査最上流地点である永田橋では全ての異性体が不検出 (N.D.) であったが、下流 (日野橋、関戸橋、多摩川原橋) へ向かうにしたがって、支川や下水処理場放流水の影響を受け γ -HBCD が検出されるようになった。一般的な工業用 HBCD の組成比は、 γ 体が最も多く、 γ : 75-89%、 α : 10-13%、 β : 1-12%との報告がある。上記地点での比率は、この組成比をほぼ反映しているものと考えられた。一方、支川のうち、平井川の多西橋、谷地川の新旭橋では、 α -HBCD の比率が高く検出された。これらの地点の試料は、他の地点と比較して SS 成分が多かった。水環境中へ流入した HBCD は、底質へ堆積しやすい性質を持つが、異性体ごとの分解速度の違いにより α -HBCD の比率が高くなる傾向にある。前述の 2 地点は、過去に堆積した底質の巻上げに伴う SS 成分の増加により、 α -HBCD の比率が高くなったと想定された。

(2) 水生生物への影響に関する考察

本調査で得たデータと水生生物への影響に関する毒性データを比較した。HBCD の主な生体毒性データとして、藻類 (Skeletonema Costatum) の増殖阻害に関する半数影響濃度 (EC50) は、9.3~12 $\mu\text{g/L}$ (暴露時間: 72 時間)、甲殻類 (オオミジンコ) の繁殖阻害に関する予測無影響濃度 (PNEC): 0.31 μL 等の報告がある。本調査で最大濃度を示した下水処理場 E の放流水中データは、オオミジンコに対する PNEC と比較して 1/300 程度と非常に低いうえに、河川へ放流後、希釈されることでリスクはさらに小さくなると想定される。

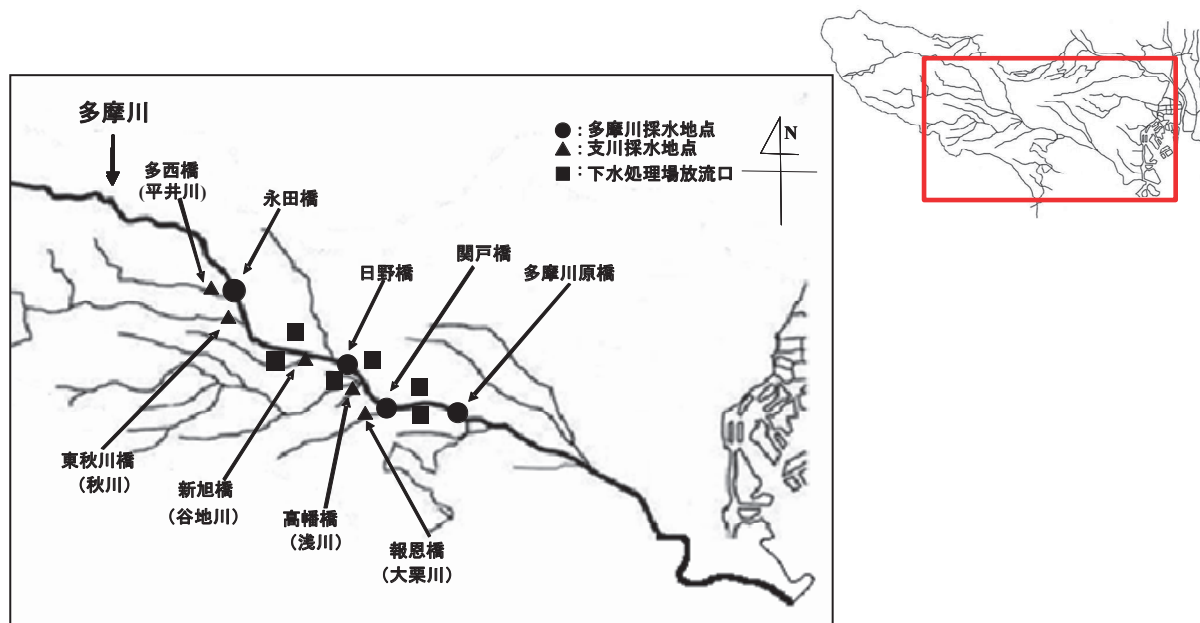


図1 河川水及び下水処理場放流水の採水地点

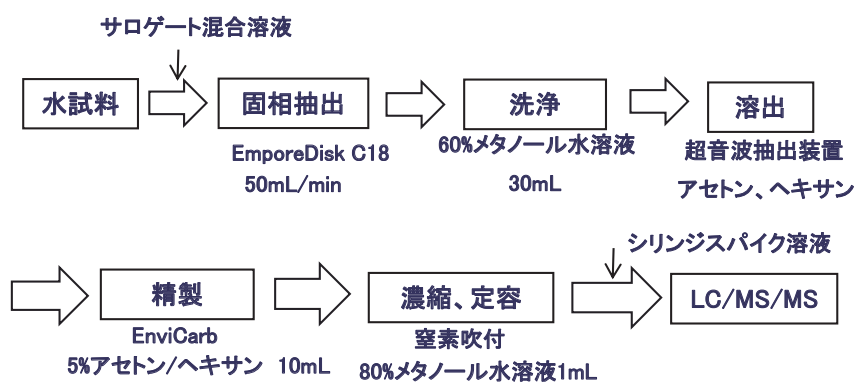


図2 分析フロー

表1 河川水及び下水処理場放流水中の HBCD 濃度 (ng/L)

採取地点	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ε -HBCD	河川
永田橋	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	多摩川
多西橋	0.44	(0.08)	(0.06)	N.D.	N.D.	平井川
東秋川橋	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	秋川
A	N.D.	N.D.	0.75	N.D.	N.D.	下水処理場
B	N.D.	N.D.	0.76	N.D.	N.D.	
新旭橋	0.25	(0.11)	0.14	N.D.	N.D.	谷地川
日野橋	N.D.	N.D.	0.13	N.D.	N.D.	多摩川
C	N.D.	N.D.	1.0	N.D.	N.D.	下水処理場
D	N.D.	N.D.	0.69	N.D.	N.D.	
高幡橋	N.D.	N.D.	(0.09)	N.D.	N.D.	浅川
関戸橋	N.D.	N.D.	(0.08)	N.D.	N.D.	多摩川
E	N.D.	N.D.	1.1	N.D.	N.D.	下水処理場
F	N.D.	N.D.	0.37	N.D.	N.D.	
報恩橋	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	大栗川
多摩川原橋	N.D.	N.D.	0.13	N.D.	N.D.	多摩川

*検出下限値未満をN.D.、検出下限値以上定量下限値未満をカッコ書きの数値で記載

本調査での最大濃度 (下水処理場 E の 1.1ng/L) は、オオミジンコに対する予測無影響濃度 (PNEC : 0.31 μ g/L)

と比較して 1/300 程度で、河川放流後、希釈されることでリスクはさらに小さくなると想定される。