ノート

HBCD の溶出・分解試験について

山崎隆博・吉川昌範

Dissolution and Degradation Tests of Hexabromocyclododecane

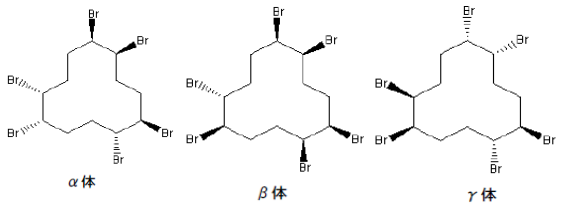
Takahiro YAMAZAKI, Masanori YOSHIKAWA

１．はじめに

ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD : $C_{12}H_{18}Br_6$）は臭素系難燃剤として優れた性質から、毎年 3000 トン弱が樹脂製品・繊維製品などに使用されてきた。一方で POPs としての有害性に関する報告もあり、2013 年 5 月にストックホルム条約の規制対象物質、2014 年 5 月に化審法第一種特定化学物質に指定され、現在は原則的に製造・輸入が禁止されている。

これまでの研究で、福井県内河川の水質および底質中に、高濃度の HBCD が検出された。また、高濃度河川を対象に流域を区切った調査の結果、発生源と思われる事業所を推定できた。

HBCD の環境実態に関する研究事例は多いが、HBCD の溶出や分解についての知見に乏しいのが現状である。そこで平成 28 年度は、HBCD の底質から水質への移行に関する知見を得ることを目的として溶出試験を実施した。また、難分解性である HBCD の水質濃度を低減化する方法を検討するため、分解試験を実施した。



生物濃縮係数（BCF）	α体	β体	γ体
	3,390～16,100	3,350～8,950	479～2,030

図１ ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）の構造式

２．方法

２．１　溶出試験

過去の調査[1)]において高濃度の HBCD が検出された県内河川の底質を用いて、HBCD の溶出試験を実施した。

底質(乾泥)2.5g と純水 300ml をビーカーに入れ（アルミ箔で遮光）、マグネチックスターラーで底質が巻き上がらない程度に 24 時間攪拌した場合と、攪拌しない（静置）場合について試験した。24 時間攪拌した試料を、ろ過により水質試料と底質試料とに分離し、その際、底質試料は 20ml 程度の超純水で洗浄し、洗浄水を水質試料に加えた。

各試料中の HBCD（α、β、γ）について、過去に報告した分析法[2)]を用いて LC-MS/MS で測定し、異性体毎の溶出率を求めた。

なお、溶出率は、底質中と水質中の HBCD の合計量に対する水質中の HBCD の 割合から算出した。

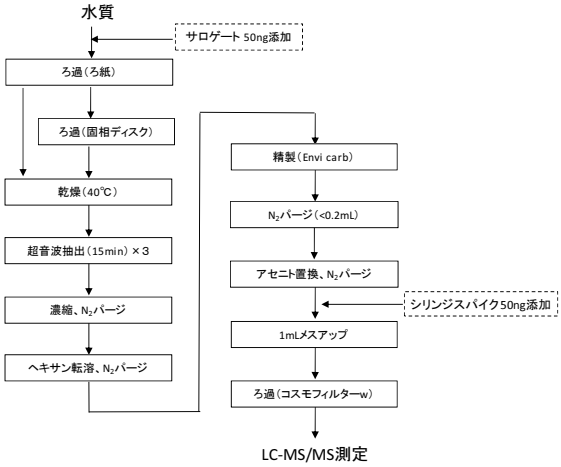


図２ 水質試料分析フロー

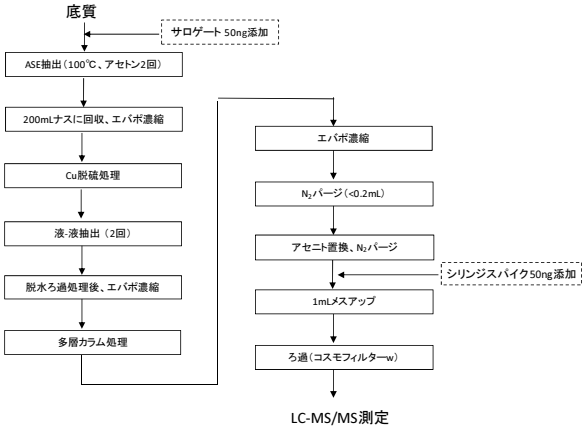


図３　底質試料分析フロー

２．２　分解試験

県内河川で採取した河川水 5L を紫外線オゾン分解装置（セン特殊光源㈱製　UZ1101G-34　光量：ランプから 5cm の距離で 120μW/cm²　ポンプ出力：8L/min）を用いて、分解試験を行った。分解試験開始時、15 分、30 分、45 分、60 分経過時に水を各 800mL 採取し、当該試料にサロゲートを 50ng 加えて、溶出試験の水質試料と同様の分析法により、LC-MS/MS で測定した。

今回の分解試験では、紫外線とオゾンによる分解効果を見るため、「紫外線+ばっ気」、「紫外線のみ」、「ばっ気のみ」の 3 条件で試験を行い、その結果を比較した。

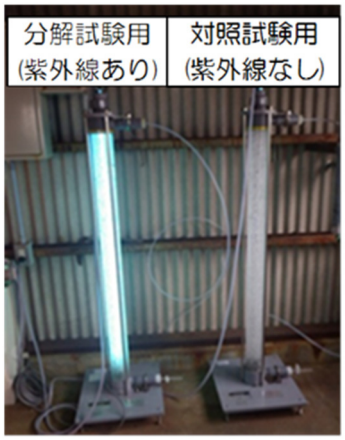


図 4 紫外線オゾン分解装置

３．結果と考察

３．１　溶出試験

溶出試験の結果を以下に示す。攪拌した場合（n=３）の溶出率の平均値は、α体 6.9%、β体 5.6%、γ体 4.3%であった。α体の溶出率が最も高く、次いでβ体、γ体と異性体毎に底質から水質への溶出率に差があった。また、攪拌しない場合（静置時）の結果（n=３）では、α体 2.9%、β体 3.1%、γ体 2.2%とγ体が最も溶出しにくいという結果であった。いずれの試験でも、底質から水質への HBCD の溶出が確認され、その割合は攪拌時の方が静置時に比べ大きかった。また、異性体別では攪拌時、静置時共にγ体が最も溶出されにくいという結果であった。

表 1 攪拌時の分析結果

n		α体	β体	γ体
1	水質(ng)	30.6	5.3	49.3
	底質(ng)	371.0	77.8	1050.3
	溶出率(%)	7.6	6.4	4.5
2	水質(ng)	26.1	4.9	45.5
	底質(ng)	323.7	83.1	1245.1
	溶出率(%)	7.5	5.6	3.5
3	水質(ng)	29.6	5.3	66.5
	底質(ng)	483.4	102.2	1262.4
	溶出率(%)	5.8	4.9	5.0

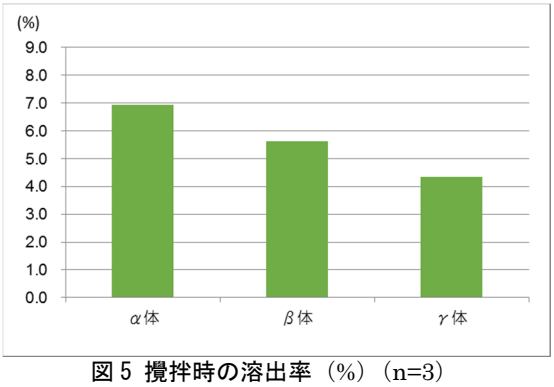


図 5 攪拌時の溶出率（%）（n=3）

表 2 静置時の分析結果

n		α体	β体	γ体
1	水質(ng)	15.4	3.6	50.7
	底質(ng)	354.6	75.1	1323.4
	溶出率(%)	4.2	4.6	3.7
2	水質(ng)	7.8	1.7	20.9
	底質(ng)	282.8	59.9	1300.5
	溶出率(%)	2.7	2.7	1.6
3	水質(ng)	5.3	1.3	15.9
	底質(ng)	299.5	63.2	1254.3
	溶出率(%)	1.7	2.1	1.3

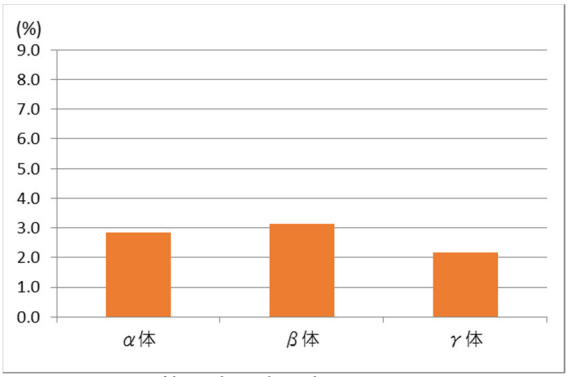


図 6 静置時の溶出率（%）（n=3）

当センターの過去の報告 [1]によると、福井県において HBCD が比較的高濃度で検出された地点における底質、水質中の HBCD 異性体比率は、底質中のα体が概ね 10%未満であったのに対し、水質中では 10%以上を占める河川が多かった。また、底質中のγ体は概ね 90%を超えていたのに対し、水質中のγ体は概ね 70%から 80%であった。(一般的な工業用 HBCD の組成比は、γ体が最も多く、α: 10-13%、β: 1-12%、γ: 75-89% といわれている。)

福井県内の底質中の HBCD の異性体比は、水質の異性対比に比べγ体の割合が大きく、α体が溶出しやすく、γ体が溶出しにくいという試験結果と一致していた。このことから、今後、底質中の HBCD はα体がより減少することでγ体の割合が徐々に高くなっていくと推定される。

３．２　分解試験

分解試験の結果を表 3、図 7~図 9 に示す。いずれの条件でも 60 分間の分解試験において濃度の減少が見られた。

「紫外線＋ばっ気」では 60 分間で 70%以上の HBCD が減少し、「紫外線のみ」の試験でも 60 分間で 60%以上の HBCD が減少した。異性体別では、α体の減少率が最も大きく、次いでγ体、β体であった。また、「ばっ気のみ」でも、HBCD の減少がみられ、特にα体が約 30%減少した。これは、水質中に含まれる HBCD が、ばっ気により大気中に放出されたためと推測された。

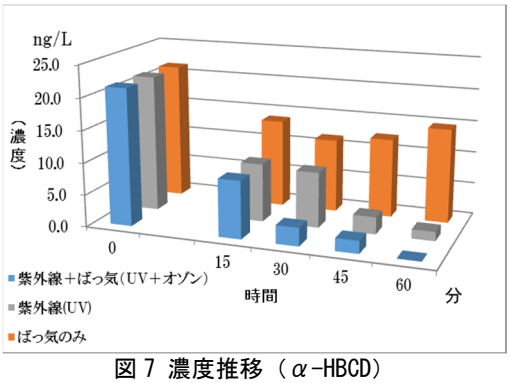


図 7 濃度推移（α-HBCD）

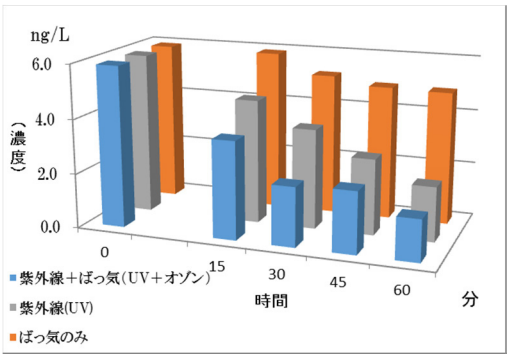


図 8 濃度推移（β-HBCD）

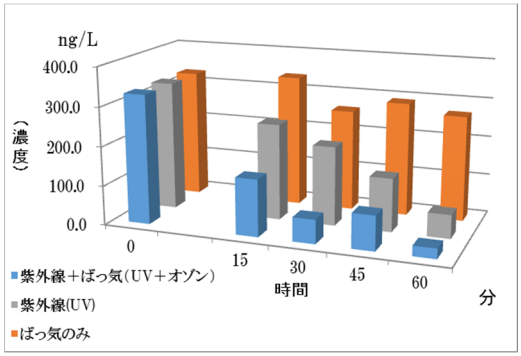


図 9 濃度推移（γ-HBCD）

4．まとめ

4．1　溶出試験

溶出試験では、攪拌時、静置時ともに HBCD の底質から水質への溶出が見られ、その割合は攪拌時の方が大きかった。また、異性体毎では、γ体が最も溶出されにくいという結果であった。今後、底質中の HBCD はα体が減少することでγ体の割合が徐々に高くなっていくものと推定される。

4．2　分解試験

水質中の HBCD は紫外線オゾン分解装置による 60 分間の試験で、「紫外線＋ばっ気」の場合で、70%以上減少した。また、「紫外線のみ」の試験でも 60%以上減少した。

HBCD の低減化に紫外線が有効であることが判明した。

謝辞

本研究は文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により、「化学物質対策調査研究事業（平成 26～28 年度）」として実施したものであり、御協力を賜りました関係者の方々に感謝申し上げます。

参考文献

1) 三木崇 他：福井県内における HBCD の実態について（第 2 報）,福井県衛生環境研究センター年報，14, 64-68(2015)
2) 三木崇 他：福井県内における HBCD の実態について，福井県衛生環境研究センター年報, 13, 74-78(2014)

表 3　分解試験による HBCD 濃度（ng/L）

条件 ＼ 分解時間		0 分	15 分	30 分	45 分	60 分	60 分での減少率
α体	ばっ気＋紫外線（O_3+UV）	21.4	9.0	2.9	2.0	ND	100%
	紫外線(UV)	21.4	9.1	8.7	2.7	1.4	93.3%
	ばっ気	21.4	13.8	11.5	12.4	14.7	31.2%
β体	ばっ気＋紫外線（O_3+UV）	5.9	3.6	2.2	2.3	1.5	74.2%
	紫外線(UV)	5.9	4.5	3.7	2.8	2.0	66.2%
	ばっ気	5.9	5.9	5.2	4.9	4.9	17.8%
γ体	ばっ気＋紫外線（O_3+UV）	329.3	144.8	61.1	87.9	25.9	92.1%
	紫外線(UV)	329.3	245.2	201.3	135.8	60.4	81.7%
	ばっ気	329.3	336.8	259.1	290.4	268.4	18.5%