

福井県内の河川におけるリン酸エステル系難燃剤の実態について (第2報)

川村恭平・西澤憲彰

Distribution of Phosphate Ester Flame Retardants in River Water in Fukui.(2)

Kyohei KAWAMURA, Noriaki NISHIZAWA

1. はじめに

リン酸エステル系難燃剤 (PFRs) は、防災などを目的として、繊維製品や生活用品などに幅広く使用されている¹⁾。これら PFRs は、臭素系難燃剤の規制等により、代替物質として使用量が増加している。本県では、これまでの研究において 2014 年に規制された臭素系難燃剤 (HBCD) が河川から高濃度で検出されており²⁾、その代替物質の一つである PFRs の使用量増加に伴う水環境への影響が懸念される。このことから、県内 30 河川で PFRs 9 物質を対象に調査を実施した。その結果、多種の PFRs を検出し、物質ごとの検出傾向や濃度傾向などを把握したので報告する。

2. 方法

2. 1 調査対象物質

既存の報告^{3,4)}をもとに、難燃剤としての使用が示唆され、県内河川から検出される可能性のある 9 物質を選定した。表 1 に調査対象物質を示す。

表 1 調査対象物質

対象物質番号	名称 略称：化学式	水溶解度 (mg/l)	オクタノール/水分分配係数 log Pow
①	リン酸トリエチル TEP: OP(OC ₂ H ₅) ₃	120,000	0.09
②	リン酸トリプロピル TPP: OP(OC ₃ H ₇) ₃	-	-
③	リン酸トリブチル TBP: OP(OC ₄ H ₉) ₃	6,000	4.00
④	リン酸トリフェニル TPhP: OP(OC ₆ H ₅) ₃	1.9	4.63
⑤	リン酸トリクレジル TCP: OP(OC ₆ H ₄ CH ₃) ₃	0.36	5.1
⑥	リン酸トリス (2-ブトキシエチル) TBXP: OP(OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉) ₃	1,100	3.76
⑦	リン酸トリス (2-クロロエチル) TCEP: OP(OCH ₂ CH ₂ Cl) ₃	8,300	1.7
⑧	リン酸トリス (2-クロロプロピル) TCPP: OP(OCH(CH ₃)(CH ₂ Cl)) ₃	1,300	2.75
⑨	リン酸トリス (1,3-ジクロロプロピル) TDCPP: OP(OCH(CH ₂ Cl) ₂) ₃	100	3.76

注 1) 水溶解度とオクタノール/水分分配係数の数値は文献 5)による。

2. 2 調査対象河川と調査年月

2. 2. 1 概況調査

県内の様々な業種からの影響を把握するため、水濁法に基づく環境基準点等 32 地点 (30 河川) を対象に、秋季 (平成 29 年 10~12 月)、冬季 (平成 30 年 1~3 月)、春季 (平成 30 年 4~6 月)、夏季 (平成 30 年 7~9 月) の季節毎に各 1 回ずつ調査を実施した。なお、採水は、

比較的晴天が続き、天候の安定している日に実施した。冬季の地点番号 9 の吉野瀬川については、河川工事のため欠測とした。概況調査地点図を図 1 に、概況調査地点名を表 2 に示す。



図 1 概況調査地点図

表 2 概況調査地点名

地点番号	河川名	地点名	地点番号	河川名	地点名
1	大納川	末端	17	八ヶ川	高江橋
2	清滝川	新在家橋	18	磯部川	安澤橋
3	赤根川	東大月橋	19	田島川	長屋橋
4	真名川	土布子橋	20	竹田川	清間橋
5	九頭竜川	荒鹿橋	21	兵庫川	新野中橋
6	五領川	熊堂橋	22	竹田川	栄橋
7	馬渡川	末端	23	木の芽川	木の芽橋
8	日野川	豊橋	24	深川	木の芽橋
9	吉野瀬川	高見橋	25	笙の川	三島橋
10	鞍谷川	浮橋	26	二夜の川	末端
11	穴田川	榎木橋	27	井の口川	豊橋
12	黒津川	水門	28	井の口川	穴地藏橋
13	浅水川	天神橋	29	耳川	和田橋
14	狐川	狐橋	30	北川	新道大橋
15	荒川	水門	31	北川	鳥羽川末端
16	底喰川	西野橋	32	南川	湯岡橋

2. 2. 2 詳細調査

(1) 追加調査

概況調査において高濃度で検出された PFRs の推移を把握するため、比較的高濃度の PFRs が検出された 10 地点 (10 河川) を対象に、平成 30 年 11 月、平成 31 年 1 月および 3 月に追加調査を実施した。なお採水は、比較的晴天が続き、天候の安定している日に実施した。追加調査地点名と高濃度対象物質を表 3 に示す。

表 3 追加調査地点名

地点番号	河川名	地点名	高濃度対象物質番号
5	九頭竜川	荒鹿橋	⑤、⑨
6	五領川	熊堂橋	⑨
7	馬渡川	末端	①、③、④
9	吉野瀬川	高見橋	⑤
10	鞍谷川	浮橋	⑤
12	黒津川	水門	①、⑤
13	浅水川	天神橋	①、⑥、⑧
17	八ヶ川	高江橋	⑧
23	木の芽川	木の芽橋	⑧
26	二夜の川	末端	⑦

(2) 負荷源調査

概況調査において高濃度で検出された PFRs の負荷源を推定するため、追加調査地点 10 地点の上流 1~3 地点を対象に、平成 31 年 3 月の追加調査と同一日に負荷源調査を実施した。

2. 3 分析方法

(1) 試薬

- ・混合標準原液：有機リン系難燃剤 9 種類混合標準溶液 (100µg/mL) (林純薬工業株)
- ・混合標準液：混合標準原液を 1mL 取り、メタノールで希釈して 100mL とした。(1.0µg/mL)
- ・混合内部標準原液：有機リン系難燃剤 9 種類 (ラベル体) 混合標準溶液 (100µg/mL) (林純薬工業株)
- ・混合内部標準液：混合内部標準原液を 1mL 取り、メタノールで希釈して 100mL とした。(1.0µg/mL)
- ・固相カートリッジ：Oasis HLB Plus LP Extraction Cartridge (Waters)
- ・シリンジフィルター：Millex®-LG (Merck)
- ・アセトン：残留農薬試験・PCB 試験用 (5,000 倍濃縮) (関東化学株)
- ・メタノール：残留農薬試験・PCB 試験用 (5,000 倍濃縮) (関東化学株)

(2) 装置

- ・高速液体クロマトグラフ：Nexera X2 シリーズ (株)島津製作所)
- ・高速液体クロマトグラフ質量分析計：LCMS-8050 (株)島津製作所)

(3) 前処理方法

前処理のフローチャートを図 2 に示す。水質試料 200mL をガラス容器に量り取りサロゲート標準溶液 (10ng) を添加する。この試料溶液を固相カートリッジ

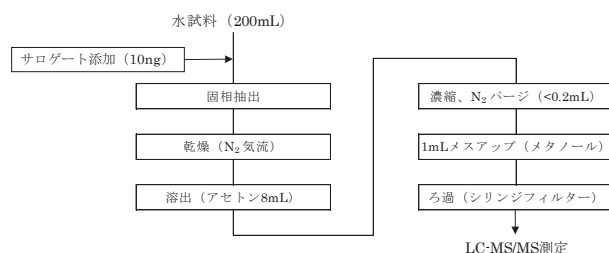


図 2 前処理のフローチャート

に通水した後、シリンジにより間隙水を除去し、さらに窒素ガスを通して十分に乾燥する。乾燥後、アセトン 8mL で抽出し、窒素気流下で 0.2mL 程度まで濃縮する。メタノールで 1mL に定容し、試験液とする。

(4) 測定方法

既存の報告⁶⁾を参考に、移動相の溶媒割合等の条件を変更し⁷⁾、LC-MS/MS 装置を用いて測定を行った。LC-MS/MS 装置の測定条件を表 4 に示す。また、同測定条件における PFRs の検出下限値と定量下限値を表 5 に示す。

表 4 LC-MS/MS の測定条件

LC 装置	(株)島津製作所製 Nexera X2 シリーズ
カラム	CORETECS™ (φ2.1 mm×100 mm、粒径1.6 µm)
カラム温度	40 °C
流速	0.2 mL/min
移動相	A : 0.1%ギ酸 B : メタノール 0 ~ 5 min A : 70% B : 30% 5 ~ 30 min A : 70→0% B : 30→100%
試料注入量	20 µL
MS 装置	(株)島津製作所製 LCMS-8050
イオン源	ESI(+)
測定モード	MRM

表 5 PFRs の検出下限値と定量下限値

	[ng/L]	
	検出下限値	定量下限値
① リン酸トリエチル	0.30	0.95
② リン酸トリプロピル	0.55	1.8
③ リン酸トリブチル	0.40	1.4
④ リン酸トリフェニル	0.75	2.5
⑤ リン酸トリクレジル	0.20	0.75
⑥ リン酸トリス (2-プトキシエチル)	0.85	2.9
⑦ リン酸トリス (2-クロロエチル)	3.5	12
⑧ リン酸トリス (2-クロロプロピル)	0.45	1.5
⑨ リン酸トリス (1,3-ジクロロプロピル)	0.90	3.0

3. 結果および考察

3. 1 概況調査

(1) 検出頻度

① 対象物質ごとの検出率

図 3 に、対象物質ごとの検出検体数を示す。②リン酸トリプロピルを除く 8 物質を検出し、県内河川中における存在が認められた。検出率 (検出検体数/調査検体数) は、⑧リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) が 92%と 1 番高く、次いで⑤リン酸トリクレジルが 65%、①リン酸トリエチルが 63%と高かった。日本難燃剤協会の報告書⁸⁾には、②リン酸トリプロピルは「世界市場において生産、流通実績がない」、⑦リン酸トリス (2-クロロエチル) は⑧リン酸トリス (2-クロロプロピル) への切り替えが進んでいると記述がある。本調査結果においても上記と矛盾のない傾向が見られており、社会的な影響も PFRs の検出率に影響していることが推察された。

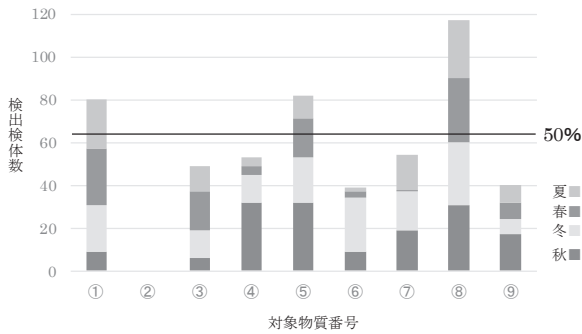


図3 対象物質ごとの検出検体数

②季節ごとの検出傾向

図4に、季節ごとの各対象物質の検出地点数と福井地方気象台における降水量を示す。対象物質の中には同じ検出傾向を示すのがみられ、化学構造が類似している①③、④⑤および⑧⑨で同じ傾向がみられた。また、化学構造が類似したものの同士の比較では、水溶性の高い物質ほど検出地点数が多い傾向にあった。この他、降水量と関係性が示唆されるものもあり、対象物質の①③については降水量と負の相関 ($R^2: 0.64$ 、 0.92)、⑦については正の相関 ($R^2: 0.88$) がみられた。PFRsの排出源は、工場等の特定汚染源が予想される一方⁹⁾、道路上堆積物や家庭用製品などからも検出されており^{5,9)}、非特定汚染源としても存在していると推測されている。事実、PFRsは、水系への流出が降雨に依存しており、降雨時において対象物質①③④⑤⑥⑦の濃度が上昇し、非特定汚染源の性質を示すことが報告されている^{4,5,10)}。本調査においては、対象物質④⑤の秋冬春、対象物質⑦に降水量の増減と類似の検出傾向がみられた。福島ら⁵⁾は水系に流入するPFRsは、底泥汚染の実態から、「雨水の流入と流量の増加による底泥表層の攪乱と巻き上げが濃度の上昇に原因している」と述べている。概況調査は、全ての調査地点において天候が安定した非降雨時に採水していることから、降雨時に伴う直接流の掃流力による流出はほとんどないと考えられる。このことから、水溶性が低く懸濁物質に吸着し易いと考えられる対象物質④⑤については、河川流量の増加による底泥表層の攪乱と巻き上げの影響を受けていると推察した。対象物質⑦については、水溶性が高いにもかかわらず、降水量の増減と類似の検出傾向がみられており、特有の要因があると推察した。対象物質①③については、水溶性が比較的高く、基底流または中間流によって比較的一定量の流出となっているため、降雨が希釈効果として働いたものと推察した。この他、物質個々にも特徴的な検出傾向がみられており、対象物質④⑤の夏と対象物質⑥の冬で降水量の傾向との逸脱がみられた。対象物質④⑤の夏については、降水量の傾向とは異なり、検出地点数の低下が見られた。河合は、アリール系の④リン酸トリフェニルと⑤リン酸トリクレジルは生物分解性があり、温度の違いでは、15℃よりも30℃の方が分解され易いと報告している¹¹⁾。福井地方気象台における季節ごとの月平均気温をみると、秋冬春夏の順に11、4、19、27℃となり、夏季は気温が最も高く分解されやすい条件にあったことがわかった。対象物質④⑤の夏の検出地点数が降水量の傾向と異なり低かった理由は、気温

が高かったことによる生分解の促進が原因であると推察した。対象物質⑥の冬については、降水量の傾向とは異なり、検出地点数の増加がみられた。河合ら¹²⁾は淀川下流における月ごとの濃度変化を報告しているが、この報告によると対象物質⑥の濃度は11月が最も高く、次いで12月が高くなる傾向であり、本季節傾向と類似の傾向が見られた。また、冬季に高い傾向が見られたことから、気温に関連した用途を調べたところ、対象物質⑥の用途に「合成ゴム用耐寒可塑剤」があることが確認された¹³⁾。この他、一般環境中における道路上堆積物において、対象物質⑥が比較的高濃度で検出されたという報告も確認した⁵⁾。対象物質⑥の冬の検出地

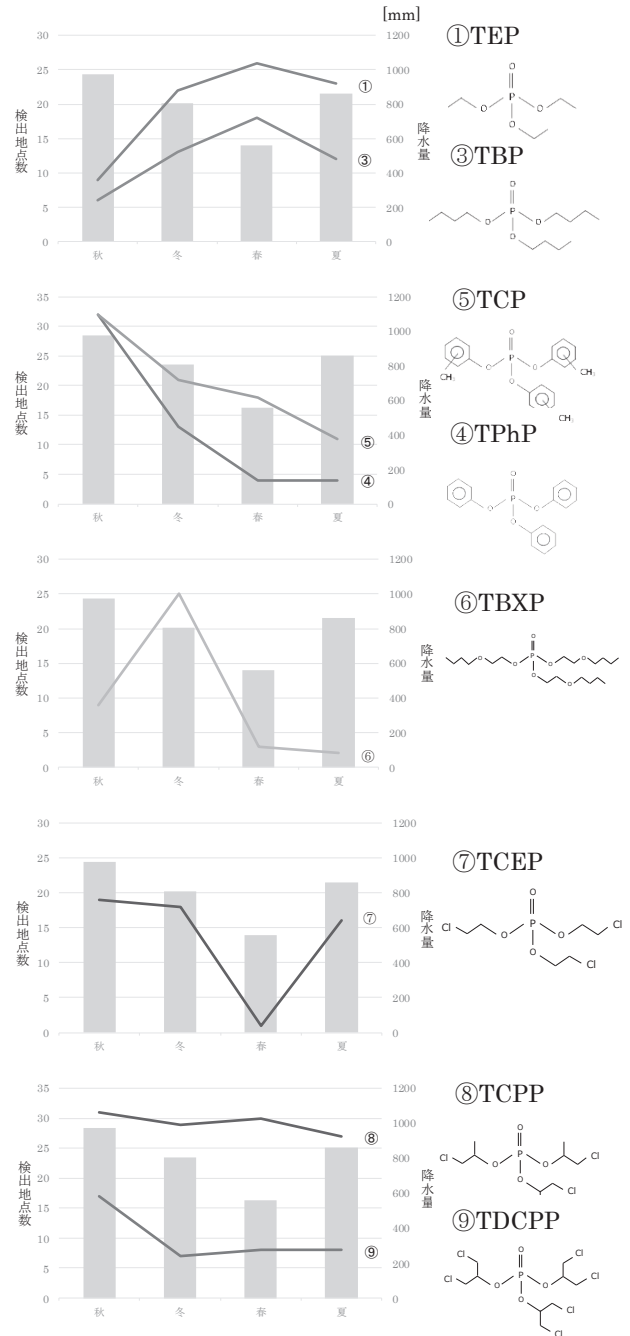


図4 季節ごとの各対象物質の検出地点数と福井地方気象台における降水量

点数が降水量の傾向と異なり高かった理由は、全国的にも同じ季節使用傾向があり、冬季において広域的に野外使用が顕著となる合成ゴム製品であるスノータイヤが負荷源の一つになっていると推察した。

(2) 検出濃度

図5に、対象物質ごとの各季節における濃度範囲を示す。また、表6に、概況調査における濃度範囲と平成30年度以前における環境省の「化学物質環境実態調査結果」に基づく水質試料の濃度範囲および「化学物質の環境リスク初期評価」に基づく予測無影響濃度（PNEC）を示す。本概況調査では、②リン酸トリプロピルを除く8物質を検出し、濃度範囲は1~1,000ng/L程度であった。化学物質環境実態調査との比較では、同実態調査で不検出であった対象物質①④⑤⑧⑨についても本概況調査で検出しており、比較的多種のPFRsが県内河川水に存在していることが明らかとなった。また、PNECとの比較では、5地点において⑤リン酸トリクレジル濃度がPNECを超過し水生生物への影響が懸念されたが、その他の物質についてはPNECを下回っており、全体的にみて水生生物への影響は低いと考えられた。

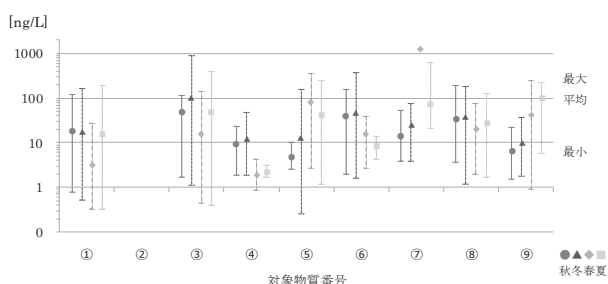


図5 対象物質ごとの各季節における濃度範囲

表6 概況調査における濃度範囲と環境省の化学物質環境実態調査結果（水質）および予測無影響濃度（PNEC）

対象物質	概況調査 (濃度範囲)	環境省実態調査 (濃度範囲)	PNEC
① TEP	ND~110	ND	-
② TPP	ND	-	-
③ TBP	ND~870	ND~560	21,000
④ TPhP	ND~49	ND	3,000
⑤ TCP	ND~360	ND	150
⑥ TBXP	ND~370	ND~2,800	-
⑦ TCEP	ND~1,200	ND~1,200	100,000
⑧ TCPP	ND~190	ND	-
⑨ TDCPP	ND~250	ND	-

注1) 環境省実態調査（濃度範囲）の数値は、文献14)による。

注2) PNECの数値は、文献15,16)による。

(3) 濃度分布

図6に、対象物質ごとの各季節における濃度分布（箱ひげ図）を示す。また、表7に、濃度分布における各対象物質の統計データを示す。全体的な傾向としては、第1から第2四分位点の範囲が狭く、数十ng/Lの低濃度側に頻度が偏る傾向がみられた。また、中央値については、①③④⑥⑧の5物質で秋に高く、春に低くなる傾向がみられ、季節ごとの降水量（図4）と正の相関（ R^2 : 0.52~0.70）がみられた。降雨により河川中の化学物質濃度が上昇する現象は非点源的な汚染形態からの負荷の特徴の一つであり¹⁷⁾、各物質の濃度分布における上下ひげの先端までの間（正規分布の98%）に位置する結果は非点源的な汚染源による影響が大きいことが示唆された。またこのことから、分布から高濃度側に外れる内境界点以上の結果（外れ値）については、非点源的な汚染源からの影響は小さく、特定汚染源による影響が大きい可能性が示唆された。対象物質⑤⑦については、既報⁴⁾および季節ごとの検出傾向において降水との関係が示唆されたことから非点源的な汚染形態を持つことが予想されるが、本調査では降水量と負の相関がみられた。この理由については、濃度分布における中央値は検出検体数よりも比較的特定汚染源の影響を受けやすいことから、降水量が少なく濃度の低い非点源的な汚染形態からの検出数が減るにつれ、濃度の高い特定汚染源の影響を大きく受けたと推察された。その他、水溶性の高い対象物質①③においては、検出傾向では降水量と負の相関がみられるが、濃度分布の中央値では正の相関がみられる特徴的な傾向もみられた。降水量と全く相関がみられなかった対象物質⑨については、季節ごとの検出傾向から特に降水量の多い秋に非点源的な汚染源による影響がみられると予想したが、濃度分布からその傾向はみられなかった。福島⁵⁾も、対象物質⑨については、降雨時において他

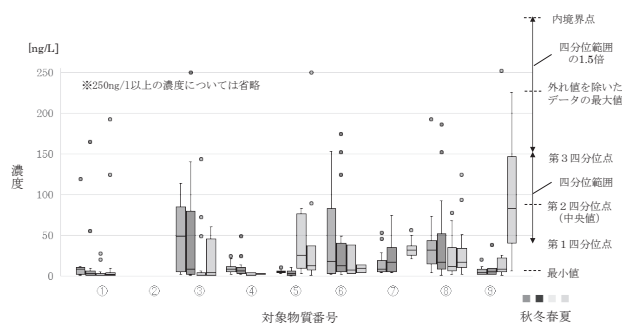


図6 対象物質ごとの各季節における濃度分布

表7 濃度分布における各対象物質の統計データ

対象物質	歪度	中央値	四分位範囲	内境界点範囲	降水量との決定係数 (R^2)
① TEP	4.1	2.0	4.3	ND~12	0.56 (+)
② TPP	-	-	-	-	-
③ TBP	4.8	3.5	43	ND~110	0.52 (+)
④ TPhP	2.8	6.8	7.4	ND~22	0.58 (+)
⑤ TCP	3.8	5.8	9.2	ND~26	0.72 (-)
⑥ TBXP	2.8	14	27	ND~71	0.58 (+)
⑦ TCEP	5.7	22	28	ND~76	0.85 (-)
⑧ TCPP	2.7	19	30	ND~85	0.70 (+)
⑨ TDCPP	2.7	6.3	22	ND~57	0.03 (+)

の PFRs とは異なり希釈による濃度の低下がみられると報告しており、「晴雨天かかわらず定常的な負荷があることを示している」と述べている。対象物質⑨については、降水量と関係性がみられないことおよび福島からの報告から、非点源的な汚染源からの影響よりも特定の汚染源からの影響を強く受けていると推察した。

(4) 採取地点ごとの濃度

図 7 に、各季節における採取地点ごとの濃度を示す。ほとんどの採取地点で、各対象物質の濃度が ND~数十 ng/L の間に収まっており安定した結果が得られているが、いくつかの地点では 100ng/L を超える濃度が検出されており、比較的同一地点で高濃度となる傾向がみられた。

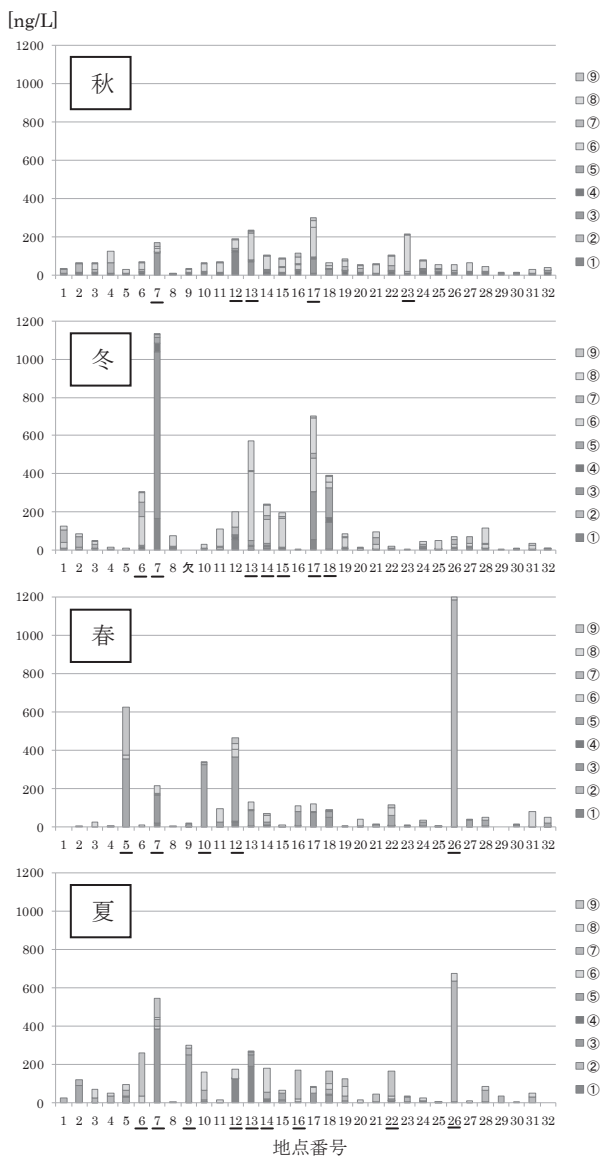


図 7 各季節における採取地点ごとの濃度

(5) 対象物質ごとの季節変動

図 8 に、対象物質ごとの各地点における季節変動を示す。全体的に図 6 の濃度分布における中央値の季節変動と同じ傾向を示す地点が多くみられたが、100ng/L 以上の比較的高濃度の地点では他の地点と傾向の異なる季節が多く見られた。中でも特徴的だった地点は対象物質⑦の地点 26 で、春と夏に他地点と比較して 11 倍以上の濃度差が確認され、地点 26 固有の負荷源の存在が示唆された。

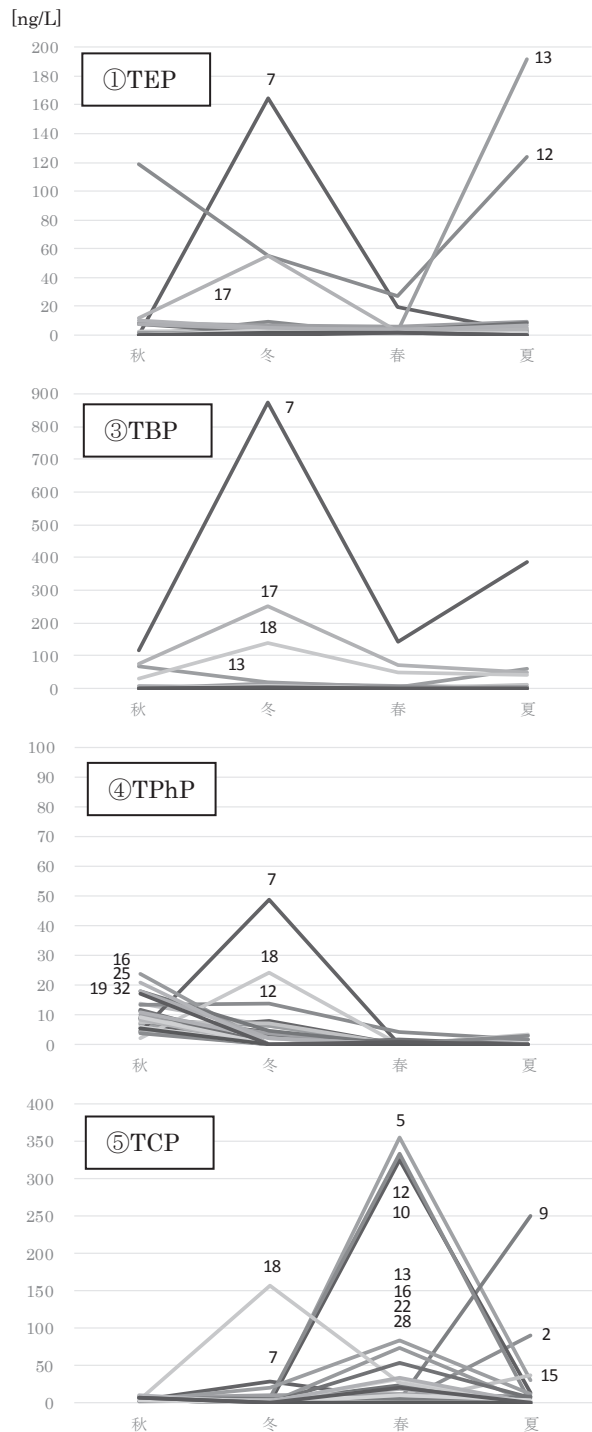


図 8 対象物質ごとの各地点における季節変動

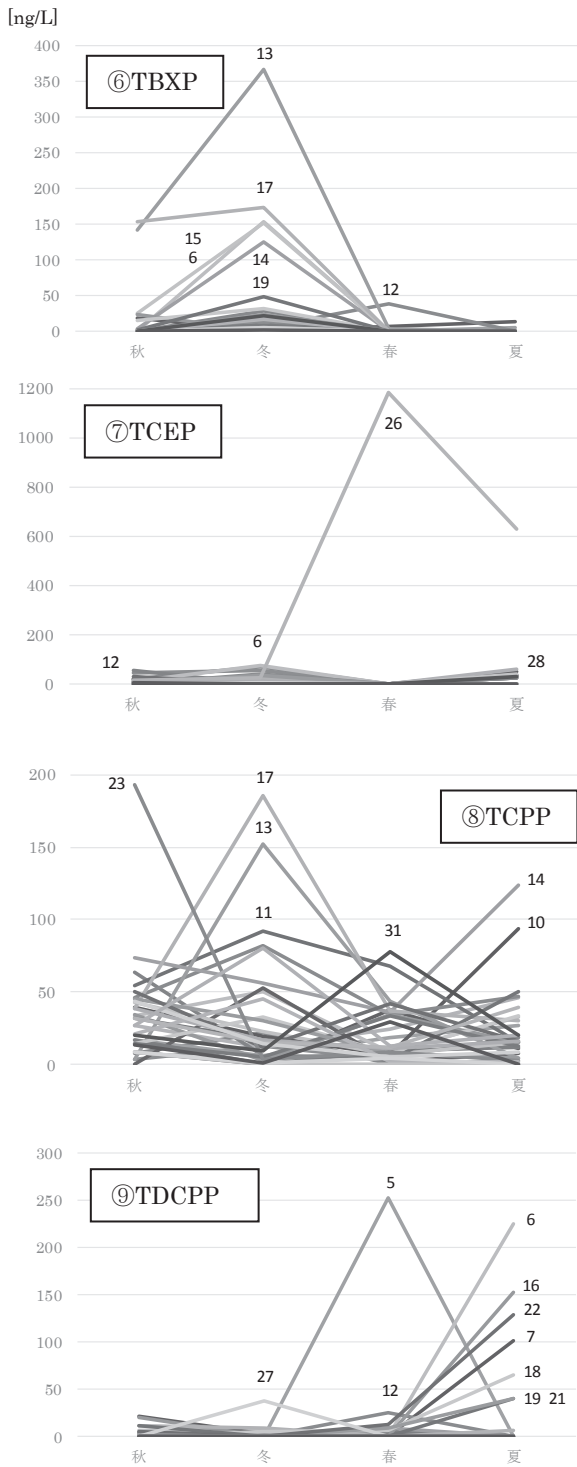


図8 対象物質ごとの各地点における季節変動 (続き)

3.2 詳細調査

(1) 追加調査

図9に、追加調査地点における対象物質の濃度変動を示す。概況調査において高濃度で検出された対象物質は、追加調査でも比較的高濃度で検出され易い傾向にあった。特に地点9の対象物質⑤、地点12の象物質①、地点13の対象物質①⑧、地点17の対象物質⑥は、概況調査よりも高い濃度で検出された。この他、地点7と12では新たに高濃度の物質が検出され、地点7では対象物質⑤⑥、

地点12では対象物質⑥が高濃度で検出された。概況調査において春と夏に他地点と比較して11倍以上の濃度差が検出された地点26の⑦リン酸トリス(2-クロロエチル)については、経時的に濃度が低下しており、人為的な負荷量の減少である可能性が考えられた。

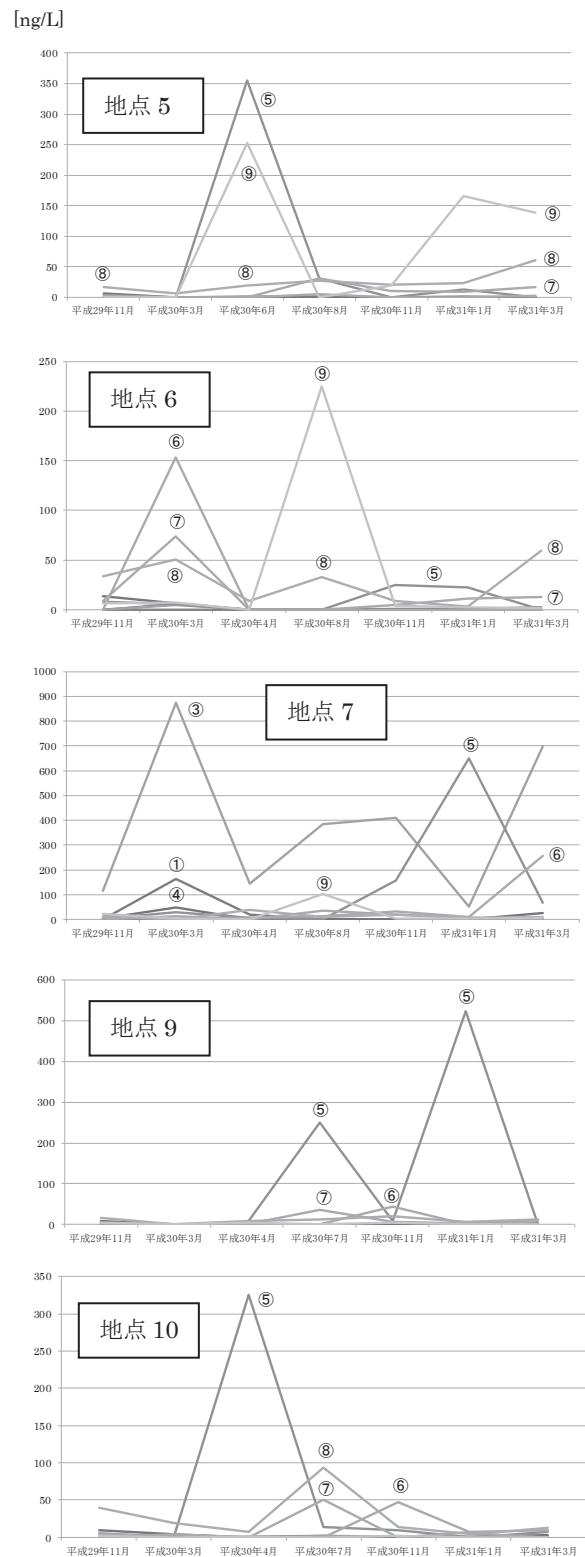


図9 追加調査地点における対象物質の濃度変動

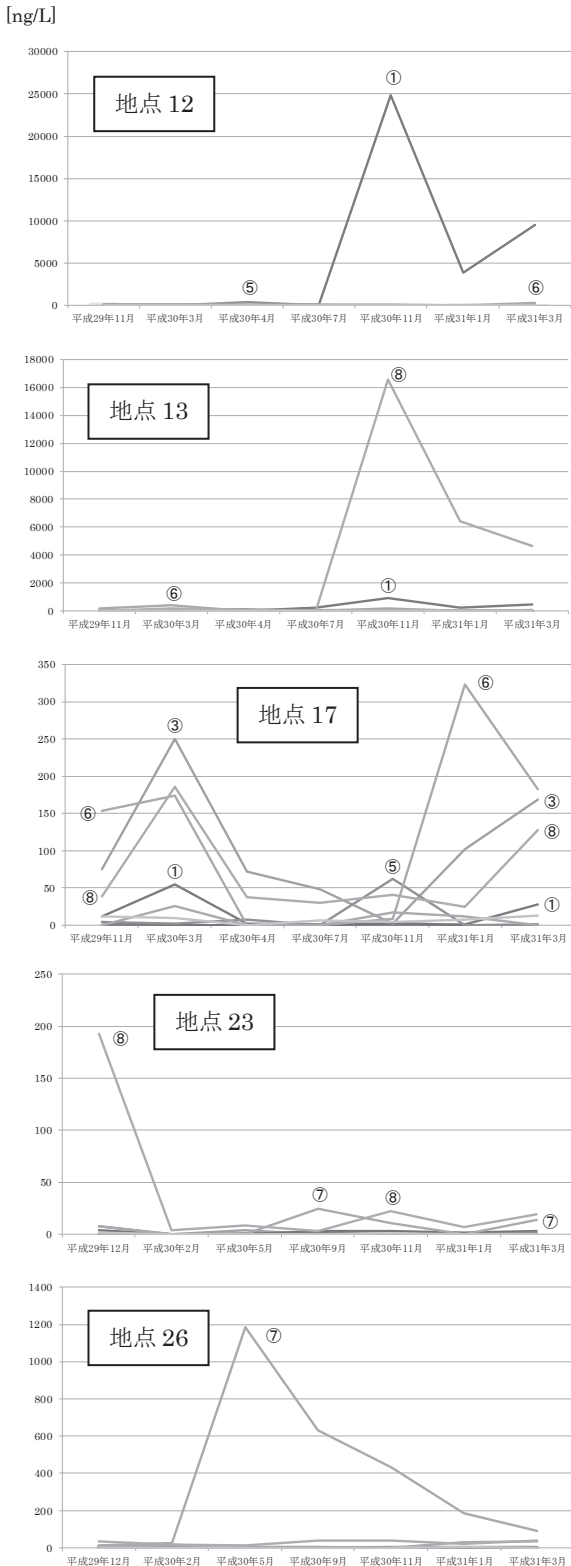


図9 追加調査地点における対象物質の濃度変動(続き)

(2) 負荷源調査

① 地点5・九頭竜川・荒鹿橋

図10に、荒鹿橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑤については、全調査地点で不検出のため、負荷源を推定することができず、一過性の強い負荷源であることが推測された。対象物質⑨については、

荒鹿橋のみ比較的高濃度(140ng/L)が検出されていることから、主要負荷源は荒鹿橋から勝山橋の間に存在することが推定された。荒鹿橋から勝山橋の間には複数事業所および下水処理場が位置しており、荒鹿橋における⑨リン酸トリス(1,3-ジクロロプロピル)の濃度は、特定汚染源からの負荷が寄与しているものと推察された。



図10 荒鹿橋上流における負荷源調査結果

※棒グラフにおける濃度軸は、すべての地点において左端の濃度軸に統一している。
(以下詳細調査地点についても同様とする。)

② 地点6・五領川・熊堂橋

図11に、熊堂橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑤については、全調査地点で不検出のため、負荷源を推定することができず、一過性の強い負荷源であることが推測された。

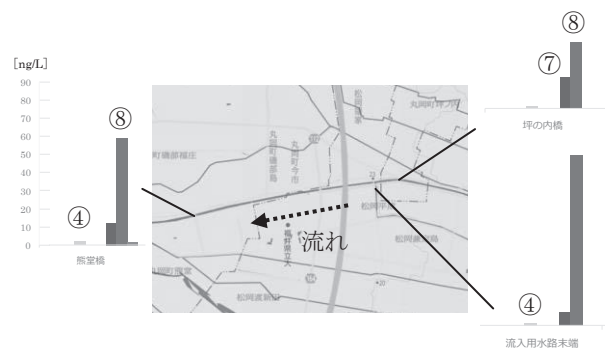


図11 熊堂橋上流における負荷源調査結果

③ 地点7・馬渡川・末端

図12に、馬渡川末端における負荷源調査の結果を示す。対象物質①については、馬渡北橋の濃度(2.4ng/L)が最も高く馬渡北橋から馬渡橋の間に負荷源が存在する可能性があるが、馬渡橋からも同程度の濃度(2.0ng/L)が検出されており、複数の負荷源の存在が示唆された。対象物質③については、末端のみ比較的高濃度(700ng/L)が検出されていることから、主要負荷源は末端から馬渡北橋の間に存在することが推定された。対象物質④については、末端の濃度(26ng/L)が最も高く末端から馬渡北橋の間に負荷源が存在する可能性があるが、馬渡北橋および馬渡橋からも同程度の濃度(8.3, 9.9ng/L)が検出されており、複数の負荷源の存在が示唆された。この他、上記高濃度対象物質以外の物質⑥についても、末端のみ比較的高濃度(260ng/L)が検出されており、主要負荷源は末端から馬渡北橋の間に存在することが推定された。馬渡川末端から馬渡北橋の間には繊維関連事業所が位置しており、馬渡川末端における③リン酸トリブチル

および⑥リン酸トリス (2-ブトキシエチル) の濃度は、特定汚染源からの負荷が大きく寄与しているものと推察された。



図 12 馬渡川末端上流における負荷源調査結果

④ 地点 9・吉野瀬川・高見橋

図 13 に、高見橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑤については、家久大橋のみ検出 (4.1ng/L) されており、家久大橋から吉野瀬橋近傍の間に負荷源の存在が示唆された。

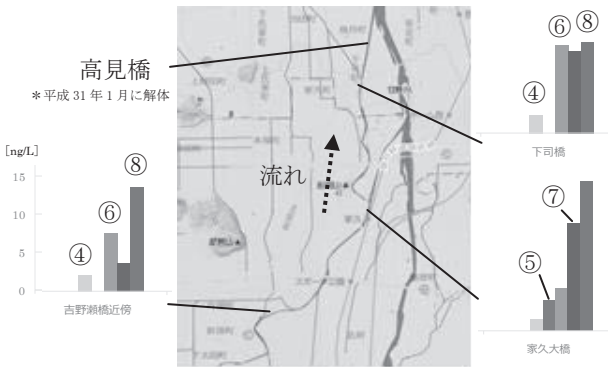


図 13 高見橋上流における負荷源調査結果

⑤ 地点 10・鞍谷川・浮橋

図 14 に、浮橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑤については、橋 1 の濃度 (24ng/L) が最も高く橋 1 から橋 2 の間に負荷源の存在が示唆された。

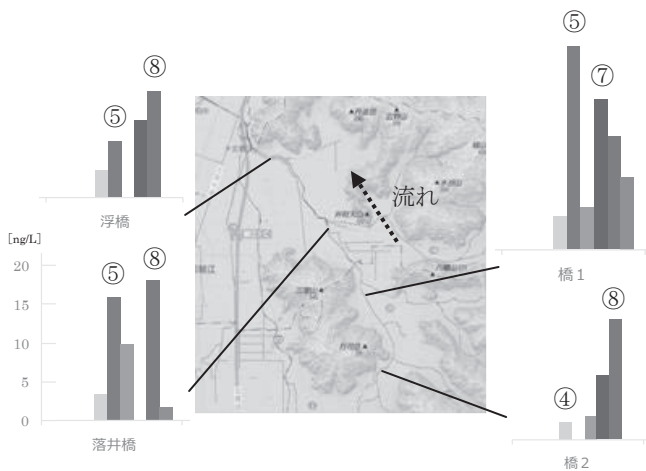


図 14 浮橋上流における負荷源調査結果

⑥ 地点 12・黒津川・水門

図 15 に、黒津川水門上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質①については、水門のみ比較的高濃度 (9,500ng/L) が検出されていることから、主要負荷源は水門から橋 1 の間に存在することが推定された。対象物質⑤については、橋 1 の濃度 (24ng/L) が最も高く橋 1 の上流に負荷源の存在が示唆された。この他、上記高濃度対象物質以外の物質⑥についても、水門のみ比較的高濃度 (230ng/L) が検出されており、主要負荷源は水門から橋 1 の間に存在することが推定された。水門から橋 1 の間には繊維関連事業所が位置しており、黒津川水門における①リン酸トリエチルおよび⑥リン酸トリス (2-ブトキシエチル) の濃度は、特定汚染源からの負荷が大きく寄与しているものと推察された。



図 15 黒津川水門上流における負荷源調査結果

⑦ 地点 13・浅水川・天神橋

図 16 に、天神橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質①については、天神橋のみ比較的高濃度 (470ng/L) が検出されていることから、主要負荷源は天神橋から 8 号道路橋の間に存在することが推定された。対象物質⑥については、天神橋の濃度 (41ng/L) が最も高いことから天神橋から 8 号道路橋の間に負荷源の存在が示唆された。上記 2 物質については、同日の黒津川水門の調査で天神橋の濃度を超える高濃度 (①: 9,500ng/L、②: 230 ng/L) が検出されていることから、黒津川からの負荷であることが示唆された。対象物質⑧については、天神橋のみ比較的高濃度 (4,600ng/L) が検出されていることから、主要負荷源は天神橋から 8 号道路橋の間に存在することが推定された。



図 16 天神橋上流における負荷源調査結果

⑧ 地点 17・八ヶ川・高江橋

図 17 に、高江橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑧については、流入用水路末端および北川流入地点で検出されていることから複数の負荷源の存在が示唆されるが、流入用水路末端の濃度(570ng/L)が最も高く比較的高濃度が検出されたことから、流入用水路末端の上流に主要負荷源が存在することが推定された。その他、上記高濃度対象物質以外の物質⑥についても、高江橋および流入用水路末端で比較的高濃度(130、570ng/L)が検出されており、主要負荷源は流入用水路末端の上流に存在することが推定された。流入用水路末端の上流には工業団地が位置しており、高江橋における⑥リン酸トリス(2-ブトキシエチル)および⑧リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)の濃度は、特定汚染源からの負荷が大きく寄与しているものと推察された。



図 17 高江橋上流における負荷源調査結果

⑨ 地点 23・木の芽川・木の芽橋

図 18 に、木の芽橋上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑧については、木の芽橋の濃度(19ng/L)が最も高く木の芽橋から中村橋の間に負荷源が存在する可能性があるが、中村橋および第三木の芽橋からも同程度の濃度(11、13ng/L)が検出されており、複数の負荷源の存在が示唆された。



図 18 木の芽橋上流における負荷源調査結果

⑩ 地点 26・二夜の川・末端

図 19 に、二夜の川末端上流における負荷源調査の結果を示す。対象物質⑦については、末端および地点 1 で検出されていることから複数の負荷源が存在する可能性があるが、末端で比較的高濃度(89ng/L)が検出されたことから、主要負荷源は末端から地点 1 の間に存在することが推定された。末端から地点 1 の間には

繊維関連事業所が位置しており、末端における⑦リン酸トリス(2-クロロエチル)の濃度は、特定汚染源からの負荷が大きく寄与しているものと推察された。

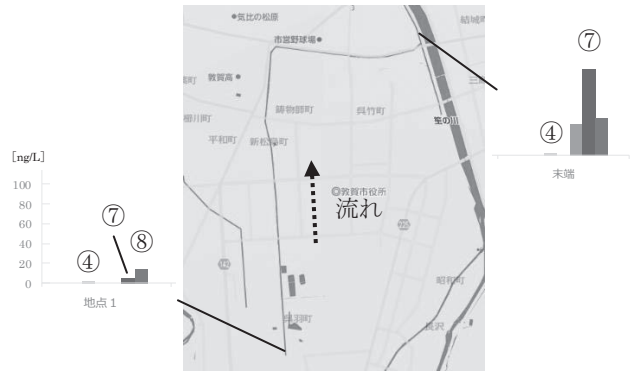


図 19 二夜の川末端上流における負荷源調査結果

4. まとめ

(1) 概況調査

リン酸エステル系難燃剤(PFRs)の使用量増加に伴う水環境への影響が懸念されるため、県内主要河川(環境基準点等 32 地点)において概況調査を実施した。その結果、対象 9 物質中 8 物質を検出(濃度範囲 1~1,000ng/L 程度)し、県内河川水中における存在が認められた。

概況調査における季節ごとの検出傾向の比較では、化学構造が類似している物質で同じ検出傾向がみられ、水溶性の高い物質ほど検出検体数が多い傾向にあった。また降水量と相関がみられる物質もあり、降雨等気象条件が検出率に影響を与えていることが推察された。

概況調査における濃度分布の比較では、5 物質において季節ごとの降水量と相関がみられ、濃度分布(箱ひげ図)におけるひげの先端までの間に位置する結果は、非点源的な汚染源による影響が大きいことが示唆された。

(2) 詳細調査

概況調査において高濃度で検出された PFRs の推移および負荷源を把握するため、比較的高濃度の PFRs が検出された 10 地点(10 河川)を対象に追加調査および負荷源調査を実施した。

その結果、概況調査において高濃度で検出された対象物質は同じ地点で比較的高濃度で検出されやすく、上記 10 地点中 5 地点において、特定汚染源の寄与が推察された。

謝辞

本研究は、文部科学省の「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」として実施した。調査に御協力を賜りました関係者の皆様にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 西沢仁, 武田邦彦: 難燃材料活用便覧, テクノネット社, 千葉(2002)
- 2) 三木崇, 吉川昌範: 福井県衛生環境研究センター年報, **13**, 74-78(2015)
- 3) 斎藤育江 他: 有機リン酸トリエステル類の室内及び外気濃度測定, エアロゾル研究, **16**(3), 209-216(2001)
- 4) 嶋津治希 他: 黒瀬川流域における有機リン酸トリエステルの挙動と濃度予想, 環境工学研究論文集, **38**, 227-237(2001)
- 5) 福島実 他: 有機リン酸トリエステル類の水環境中での動態, 水環境学会誌, **19**(9), 8-15(1996)
- 6) 滝埜昌彦 他: 直接注入-LC-MS/MS法を用いた環境中リン酸エステル系難燃剤の分析, 第26回環境化学討論会講演要旨集, P-028(2017)
- 7) 山崎隆博, 吉川昌範: 福井県衛生環境研究センター年報, **16**, 57-59(2018)
- 8) 日本難燃剤協会 リン部会: リン酸エステル系難燃剤・可塑剤のヒト健康リスク評価に関する報告書(2006)
- 9) 中杉修身: 有機リン酸トリエステルの種類・使用状況と水環境への流出過程, 水環境学会誌, **19**(9), 2-7(2016)
- 10) 曹慶鎮 他: 黒瀬川流域における TCP (リン酸トリクレシル) 異性体の濃度変動と汚染源, 水環境学会誌, **19**(12), 38-46(1996)
- 11) 河合真一郎: 有機リン酸トリエステルの水中細菌による分解と毒性, 水環境学会誌, **19**(9), 16-23(1996)
- 12) 河合真一郎 他: 河川および港湾域の水中と底泥中の細菌による有機リン化合物の分解, 環境技術, **23**(2), 18-23(1994)
- 13) 2018年版 16918の化学商品, 化学工業日報社, 東京(2018)
- 14) 環境省 環境保健部 環境安全課: 平成30年度版 化学物質と環境(2019)
- 15) 環境省 環境保健部 環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第1巻(2002)
- 16) 環境省 環境保健部 環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第4巻(2005)
- 17) 環境省 水・大気環境局 水環境課: 非特定汚染源対策の推進に係るガイドライン (第二版) (2014)