

福井県内の河川における HBCD の実態について

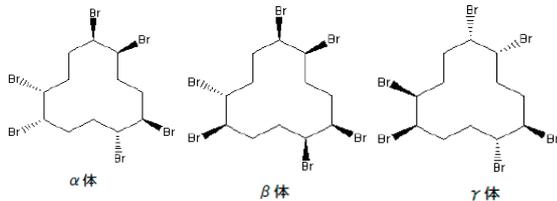
三木 崇・吉川 昌範

Distribution of Hexabromocyclododecane in River Water and Sediment in Fukui.

Takashi MIKI, Masanori YOSHIKAWA

1. はじめに

樹脂製品やカーテン素材に使用されている臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD : C₁₂H₁₈Br₆) は 2013 年 5 月にストックホルム条約の規制対象物質に追加され、2014 年 5 月に化審法第一種特定化学物質に指定された。繊維産業が盛んな福井県では、嶺北地方の平野部を中心として多数の繊維染色加工事業所が操業していることから、工場排水による HBCD 汚染が懸念され、他機関の研究報告¹⁻³⁾でも九頭竜川の底質から、主要異性体である γ -HBCD が高濃度で検出されている。また、環境中の分解過程においては、より毒性が高いとされる分解産物 (PBCDs) による汚染も懸念される。このため、県内における HBCD 汚染実態の把握を目的として、平成 26 年度に県内全域の 30 河川を対象とした河川水および底質試料の分析を実施した。



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

ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) の構造式

2. 方法

2.1 河川水分析法

河川水 (0.5~1L) に内部標準物質 (¹³C-HBCD) 50ng を添加し、ガラス繊維ろ紙で懸濁物をろ過した後、試料溶液を再度固相ディスク (Empore Disk C18) にて約 50mL/min で吸引ろ過を行った。1 時間の 40°C 乾燥と風乾により試料を完全に乾燥させ、超音波抽出 (アセトン 1 回、ジクロロメタン 2 回、各 20mL) により得られた抽出液を濃縮してヘキサン 5mL に転溶し、1mL まで窒素パーージ濃縮を行った。クリーンアップ用固相カートリッジ (Envi-Carb) に固定後、25%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 10mL で溶出させ、窒素パーージ濃縮後、ヘキサン 3mL 程度に転溶し、乾固寸前まで濃縮した。アセトニトリル 3mL に転溶後、再度 0.5mL まで濃縮し、シリンジスパイク用内部標準物質 (^d₁₈- α HBCD) 50ng を添加後、1mL にメスアップし、シリンジフィルターで懸濁物を

を除去して LC-MS/MS 測定 (Shimadzu 社製 LP-8050) を行った。(図 1)

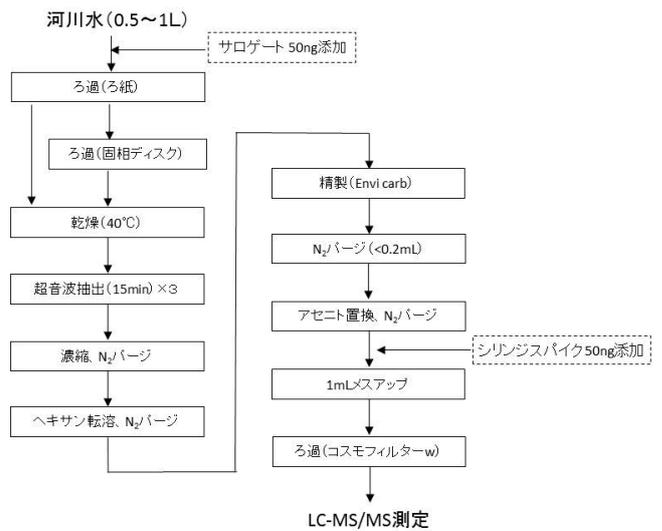


図 1 河川水分析フロー

2.2 底質分析法

底質の分析法に関しては、既存の分析法検討結果⁴⁻⁶⁾を参考に、高速溶媒抽出装置 (ASE) による抽出操作 (表 1) と硫酸シリカゲルによる精製操作を行った。風乾処理後の底質 2g を分取し、抽出セル内に珪藻土と底質試料を入れて内部標準物質 (¹³C-HBCD) 50ng を添加し、アセトン抽出 (100°C、1500psi) を 2 回行った。アセトン抽出液を濃縮後、銅片 1g を加えて 45°C にて 1 時間以上加温処理した後、精製水 100mL とヘキサン 40mL で液-液抽出し、再度精製水 100mL を加え液-液抽出を行った。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過して 1 mL 程度まで濃縮し、多層カラム (硫酸シリカゲル 22% 6g、44% 4.5g、ワコーゲル・硫酸ナトリウム適量) に固定させ、25%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 140mL で溶出し、精製液を濃縮してヘキサン溶液に転溶した。窒素パーージ濃縮で乾固寸前まで濃縮し、アセトニトリル 3mL に転溶後、再度 0.5mL まで濃縮し、シリンジスパイク用内部標準物質 (^d₁₈- α HBCD) 50ng を添加後、1mL にメスアップし、シリンジフィルターで懸濁物を除去して LC-MS/MS 測定を行った。(図 2)

なお、河口付近の底質の多くはヘドロ状のシルト質であることが多く (表 2)、濃縮時には硫黄と思われる多量の針状結晶が析出したため Cu 処理 (45°C) を行うこととした。この操作により針状結晶の析出が大きく抑制さ

れ、100%近い回収率を安定して得ることができた。今回採取した底質試料の性状を表2に示す。

3. 結果と考察

表1 高速溶媒抽出条件 (DIONEX ASE-350)

項目	条件
セル容量	22 mL
空隙充填	珪藻土
セル圧力	10.3 MPa(1500psi)
加熱温度	100 °C
静置時間	7 min
フラッシュ溶媒量	13.2 mL
パーズ時間	60 sec
抽出溶媒	アセトン

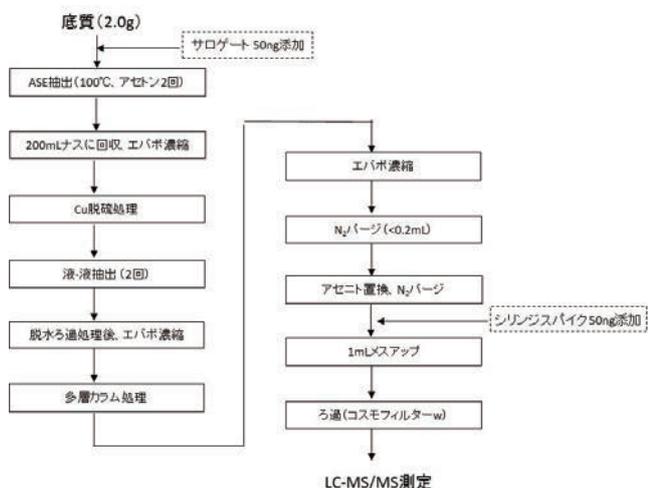


図2 底質分析フロー

表2 底質試料の性状 (H26.10-H27.1 採取)

水系	No	採取河川・地点	含水率 (%)	強熱減量 (%)	粒径
九頭竜川 (本川)	1	九頭竜川 荒鹿橋	28.2	1.3	粗砂
	2	日野川 豊橋	16.0	2.5	粗砂
	3	竹田川 清間橋	24.3	2.3	粗砂
	4	竹田川 栄橋	68.2	14.1	シルト
	5	兵庫川 新野中橋	55.6	11.3	シルト
	6	荒川 水門	25.3	1.2	粗砂
	7	吉野瀬川 高見橋	44.7	5.2	細砂
	8	浅水川 天神橋	32.7	3.3	粗砂
	9	真名川 土布子橋	28.4	2.1	粗砂
	10	磯部川 安沢橋	26.1	2.5	粗砂
九頭竜川 (支派川)	11	底喰川 西野橋	26.4	1.2	粗砂
	12	狐川 狐橋	25.1	1.8	粗砂
	13	鞍谷川 浮橋	57.9	9.9	シルト
	14	清滝川 新在家橋	23.5	1.5	粗砂
	15	赤根川 東大月橋	26.5	1.7	粗砂
	16	穴田川 榎木橋	26.4	3.2	粗砂
	17	田島川 長屋橋	23.2	2.9	粗砂
	18	八ヶ川 水門	64.5	12.4	シルト
	19	五領川 熊堂橋	25.5	1.3	粗砂
	20	馬渡川 末端	41.2	4.1	シルト
笙の川・井の口川	21	大納川 末端	23.4	1.6	粗砂
	22	黒津川 水門	28.4	4.0	粗砂
	23	笙の川 三島橋	24.4	0.3	粗砂
	24	木の芽川 木の芽橋	23.4	2.1	粗砂
	25	深川 木の芽橋	24.1	1.8	粗砂
	26	二夜の川 末端	(採取不可)	(採取不可)	(採取不可)
	27	井の口川 豊橋	25.6	1.5	粗砂
	28	井の口川 穴地藏橋	32.7	3.8	粗砂
耳川	29	耳川 和田橋	21.3	1.7	粗砂
	30	北川 新道大橋	23.6	2.6	粗砂
北川・南川	31	鳥羽川 末端	61.2	10.8	シルト
	32	南川 湯岡橋	30.0	3.1	粗砂

3.1 分析条件の検討

3.1.1 LC-MS/MSパラメータの検討

HBCDには $\alpha \sim \epsilon$ まで5種類の異性体があり、環境試料の測定の際には各々についてピーク分離・定量可能な精度が必要である。移動相として水・アセトニトリル系を選択し、グラジエント条件と機器パラメータの調整を行った。他報と比べて異性体毎の感度差が大きく、同一濃度において $\beta \cdot \epsilon$ のピーク面積は $\alpha \cdot \gamma \cdot \delta$ の約7~10倍であった(図3)。ヒートブロック温度やヒーティングガス流量などの機器パラメータを調整したが、各々のピーク面積は一樣に増加・減少しており、感度比に目立った変化は認められなかった(図4、5)。移動相の流速を上げるとMS感度は低下するが、流速0.4mL/minで5異性体の分離が可能となり、グラジエント条件はアセトニトリル62%が最適であった(図6)。また、移動相のアセトニトリル濃度とともに感度が増加する傾向が認められた。試料溶液の注入量を5 μ Lまで減らした結果、ピーク形状・異性体分離の良いクロマトが得られた。(図7)

諸条件の検討の結果、流速0.4mL、注入量5 μ L、グラジエント62→72% (0-20min)、ヒートブロック温度375°C、ガス流量7.5L/minを採用することとした。(表3)

表3 LC-MS/MS測定条件

HPLC	
Column	CELI L-column2 ODS 2.1mm×150mm×2 μ m
Mobile phase	A: H ₂ O B: CH ₃ CN
Flow rate	400 μ L/min
Column oven temp	40°C
Injection volume	5 μ L
Gradient condition	0 → 20 min A : B = 38 → 28 : 62 → 72 20 → 20.2min A : B = 28 → 0 : 72 → 100 20.2 → 21.6min A : B = 0 : 100 21.6 → 21.8min A : B = 0 → 28 : 100 → 72 21.8 → 25 min A : B = 28 : 72
MS/MS	
Ionization	ESI
Polarity mode	negative
Scan type	MRM
DL temp	250°C
Heater temp	375°C
Nebulizer gas	3 L/h
Heater gas	7.5 L/min

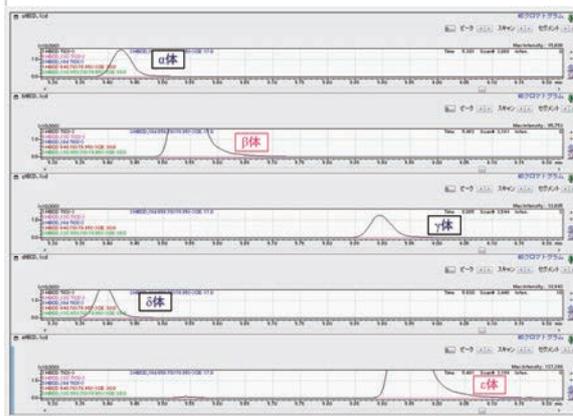


図3 HBCD異性体ピーク ($\alpha \sim \epsilon$)

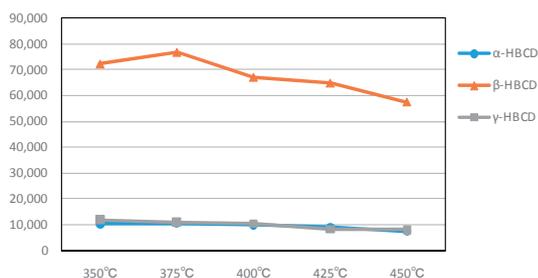


図4 ヒートブロック温度による感度変動

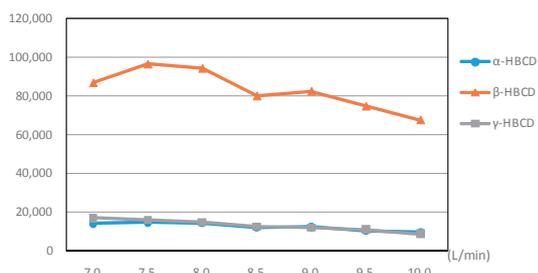


図5 ヒーティングガス流量による感度変動



図6 グラジエント分離条件

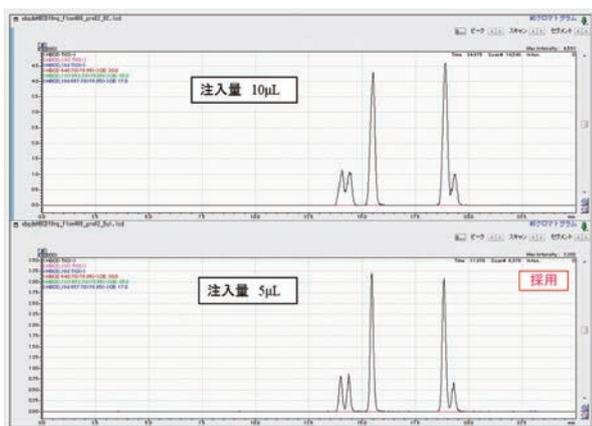


図7 注入量とピーク形状

3. 1. 2 検出下限値

0.5ng/mL の標準混合溶液の繰り返し測定により算出した装置の検出下限値 (IDL) を表 4 に示す。α~γ体の検出下限値は溶液濃度で 0.13~0.22 ng/mL であり、環境省の化学物質環境実態調査結果⁷⁾と比較しても妥当な水準といえる。

表 4 定量下限値の算出

	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD
注入液濃度 (ng/mL)	0.5	0.5	0.5
注入量 (μL)	5	5	5
測定値1 (ng/mL)	0.576	0.581	0.518
測定値2 (ng/mL)	0.511	0.560	0.554
測定値3 (ng/mL)	0.530	0.603	0.646
測定値4 (ng/mL)	0.620	0.643	0.513
測定値5 (ng/mL)	0.534	0.629	0.535
測定値6 (ng/mL)	0.532	0.570	0.624
測定値7 (ng/mL)	0.589	0.632	0.618
平均値 (ng/mL)	0.556	0.603	0.573
標準偏差 (ng/mL)	0.039	0.033	0.055
IDL (ng/mL)	0.153	0.128	0.215
IQL (ng/mL)	0.395	0.330	0.554
CV (%)	7.1	5.5	9.7

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

$$IQL = 10 \times \sigma_{n-1}$$

3. 1. 3 添加回収試験結果

底質試料の添加回収試験結果を表 5 に示す。大納川の底質 2.0g (α-, β-, γ-HBCD 全て ND) に各異性体 50ng を添加し、前述の底質前処理法にて ASE 抽出・分析前処理を行った。

各異性体の平均値は 26.5~27.8ng/g、平均回収率 102.5% であり、設定濃度より 6~11% 高めであったが、再現性の良い定量結果が確認できた。

表 5 底質試料添加回収試験結果 (大納川 2g)

	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD
設定濃度 (ng/g)	25	25	25
注入量 (μL)	5	5	5
測定値1 (ng/g)	26.39	26.56	26.94
測定値2 (ng/g)	26.82	26.54	28.42
測定値3 (ng/g)	26.74	26.76	27.90
測定値4 (ng/g)	26.00	26.11	27.67
測定値5 (ng/g)	27.82	26.52	28.17
平均値 (ng/g)	26.75	26.50	27.82
標準偏差 (ng/g)	0.681	0.239	0.567
3σ (ng/g)	2.65	0.929	2.20
CV (%)	2.5	0.9	2.0

3. 2 河川水調査結果

平成 26 年 10 月に採水した福井県内 29 河川 31 地点の河川水 (八ヶ川は河川工事中のため欠測) を分析した結果、γ-HBCD が 19 地点で検出された (表 6、図 8)。そのうち 3 地点 (兵庫川、磯部川、狐川) で環境省の化学物質環境実態調査結果 (H23)⁷⁾ の γ-HBCD 最大値 (65ng/L) を超える濃度が確認され、それぞれ 90ng/L、320ng/L、890ng/L であった。異性体組成比はいずれも一般的な工業用 HBCD と同様^{8,9)} で、γ体が 8 割以上を占め、次いで α 体、β 体の順であった。工業用 HBCD に含まれていない δ 体・ε 体は全地点で不検出であった。

表6 河川水調査結果

水系	No	採取河川・地点	αHBCD (ng/L)	βHBCD (ng/L)	γHBCD (ng/L)	異性体比			
						α体	β体	γ体	
九頭竜川 (本川)	1	九頭竜川 荒鹿橋	(ND)	(ND)	0.92	—	—	—	
	2	日野川 豊橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
	3	竹田川 清間橋	0.19	(ND)	0.41	—	—	—	
	4	竹田川 栄橋	0.30	0.20	4.2	0.06	0.04	0.89	
	5	兵庫川 新野中橋 ※	2.8	1.2	90	0.03	0.01	0.96	
九頭竜川 (支派川)	6	荒川 水門	0.39	(ND)	1.1	—	—	—	
	7	吉野瀬川 高見橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
	8	浅水川 天神橋	0.39	(ND)	1.9	—	—	—	
	9	真名川 土布子橋	0.21	(ND)	1.5	—	—	—	
	10	磯部川 安沢橋 ※	11	3.2	320	0.03	0.01	0.96	
	11	底喰川 西野橋	0.87	0.49	5.9	0.12	0.07	0.81	
	12	狐川 狐橋 ※	170	55	890	0.15	0.05	0.80	
	13	鞍谷川 浮橋	0.99	0.44	11	0.08	0.03	0.89	
	14	清滝川 新在家橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
	15	赤根川 東大月橋	0.28	(ND)	0.72	—	—	—	
	16	穴田川 榎木橋	0.33	(ND)	0.83	—	—	—	
	17	田島川 長屋橋	0.31	(ND)	0.63	—	—	—	
	18	八ヶ川 水門	(河川工事中)	(河川工事中)	(河川工事中)	—	—	—	
	19	五領川 熊堂橋	0.52	(ND)	0.80	—	—	—	
	20	馬渡川 末端	2.8	0.65	17	0.14	0.03	0.83	
	21	大納川 末端	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
	22	黒津川 水門	0.32	(ND)	1.1	—	—	—	
	笙の川・ 井の口川	23	笙の川 三島橋	0.24	0.33	0.55	0.21	0.30	0.49
		24	木の芽川 木の芽橋	0.54	0.38	0.61	0.36	0.25	0.40
		25	深川 木の芽橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
26		二夜の川 末端	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
27		井の口川 豊橋	0.25	(ND)	(ND)	—	—	—	
28		井の口川 穴地藏橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
耳川	29	耳川 和田橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
	30	北川 新道大橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
北川・南川	31	鳥羽川 末端	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	
	32	南川 湯岡橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—	

※: γ-HBCD濃度が、化学物質実態調査結果(河川水:H23)の最大値を超えた地点。

H23 化学物質実態調査結果(環境省)			
	α体	β体	γ体
最大値	6.3ng/L	1.3ng/L	65ng/L
検出頻度(検体)	4/47	4/47	5/47
検出頻度(地点)	4/47	4/47	5/47



図8 河川水濃度分布(γ-HBCD)

表7 底質調査結果

水系	No	採取河川・地点	αHBCD (ng/g)	βHBCD (ng/g)	γHBCD (ng/g)	異性体比		
						α体	β体	γ体
九頭竜川 (本川)	1	九頭竜川 荒鹿橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	2	日野川 豊橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	3	竹田川 清間橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	4	竹田川 栄橋 ※	13	9.3	1100	0.01	0.01	0.98
	5	兵庫川 新野中橋 ※	69	60	6800	0.01	0.01	0.98
	6	荒川 水門	4.1	1.9	26	0.13	0.06	0.81
	7	吉野瀬川 高見橋	(ND)	(ND)	0.64	—	—	—
	8	浅水川 天神橋	24	13	57	0.25	0.14	0.61
	9	真名川 土布子橋	0.17	0.39	1.4	0.09	0.20	0.72
	10	磯部川 安沢橋	9.8	2.8	230	0.04	0.01	0.95
	11	底喰川 西野橋	0.56	(ND)	2.5	—	—	—
	12	狐川 狐橋 ※	310	63	1200	0.20	0.04	0.76
九頭竜川 (支派川)	13	鞍谷川 浮橋	1.1	(ND)	3.1	—	—	—
	14	清滝川 新在家橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	15	赤根川 東大月橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	16	穴田川 榎木橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	17	田島川 長屋橋	2.3	1.0	9.3	0.18	0.08	0.73
	18	八ヶ川 水門 ※	180	30	2900	0.06	0.01	0.93
	19	五領川 熊堂橋	1.7	(ND)	9.2	—	—	—
	20	馬渡川 末端 ※	58	23	710	0.07	0.03	0.90
	21	大納川 末端	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	22	黒津川 水門	81	3.8	240	0.25	0.01	0.74
笙の川・ 井の口川	23	笙の川 三島橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	24	木の芽川 木の芽橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	25	深川 木の芽橋	(ND)	(ND)	0.53	—	—	—
	26	二夜の川 末端	採取不可	採取不可	採取不可	—	—	—
	27	井の口川 豊橋	(ND)	(ND)	0.65	—	—	—
	28	井の口川 穴地藏橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
耳川	29	耳川 和田橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	30	北川 新道大橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
北川・南川	31	鳥羽川 末端	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—
	32	南川 湯岡橋	(ND)	(ND)	(ND)	—	—	—

※: γ-HBCD濃度が、化学物質環境実態調査結果(底質:H23-24)の最大値を超えた地点。

H23-H24 化学物質環境実態調査結果(環境省)			
	α体	β体	γ体
最大値	24ng/g	14ng/g	570ng/g
検出頻度(検体)	125/249	77/249	141/249
検出頻度(地点)	82/125	50/125	88/125

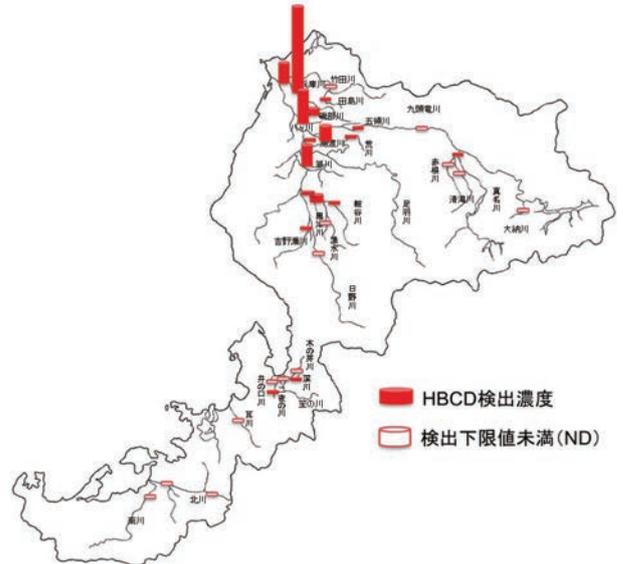


図9 底質濃度分布(γ-HBCD)

3.3 底質調査結果

平成26年10月～27年1月にかけて採取した29河川31地点の底質（二夜の川はコンクリート三面張りのため底質なし）を分析した結果、 γ -HBCDが17地点で検出された（表7、図9）。そのうち高濃度河川を中心に5地点（竹田川、兵庫川、狐川、八ヶ川、馬渡川）で化学物質環境実態調査結果（H23-24）⁷⁾の γ -HBCD最大値（570ng/g-dry）を超える濃度が確認され、最高濃度は兵庫川新野中橋の6,800 ng/g-dryであった。異性体組成比はいずれも一般的な工業用HBCDと同様^{8,9)}であり、 δ 体・ ϵ 体は河川水と同様、全地点で不検出であった。

4. まとめ

県内30河川32地点を対象に、河川水、底質中のHBCDを分析した結果、多数の染色事業所が操業している嶺北地方の平野部に高濃度が確認され、奥越地方、嶺南地方はNDに近い水準であった。河川水・底質がともに比較的高濃度の地点については、両方の組成比が地点毎に似通っている傾向が認められた。

今後は、今回の調査でHBCDが高濃度で検出された5河川（竹田川、兵庫川、磯部川、狐川、八ヶ川）および他研究¹⁻³⁾で高濃度が報告されている九頭竜川を対象に、流域毎に区切った調査を行い、主要な発生源を推定するとともに、HBCDの分解産物であるPBCDs測定条件を確立し、HBCDの分解プロセス、環境動態の解明を行う予定である。

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、ご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) Oh.JK et al. : Profile for Hexabromocyclododekane and its Degradation Product in River Sediment, Japan and Korea, Organohalogen Compounds, Vol 74, 596-599 (2012)
- 2) 呉正根他、第21回環境化学会討論会要旨集、p340-341 (2012)
- 3) Managaki.S et al. : Spatial Distribution of HBCD in Japanese River Sediment and its Source, 29th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2009)
- 4) 長谷川瞳他、名古屋市環境科学研究所年報41、p39-46 (2012)
- 5) 舟橋祐子他、第22回環境化学会討論会要旨集、p568-569 (2013)
- 6) 環境省：平成21年度化学物質分析法開発調査報告書、p699-755 (2010)
- 7) 環境省：化学物質と環境 (2011), (2012)
- 8) 環境省HP：化学物質審査小委員会（第103回）参考資料11
- 9) M. Peled et al. : Thermal Rearrangement of Hexabromocyclododekane(HBCD), Advance in Organobromic Chemistry II, 92-99