

(様式 1-2)

調査研究 中間報告書

平成 30 年 8 月 7 日作成

研究者（所属・氏名）：環境部 川村 恭平

研究課題名 (継 続)	化学物質対策調査研究事業 ー福井県におけるリン酸エステル系難燃剤の実態把握と処理技術に関する研究ー				コードNo. Ⅱ-2
共同研究者 (担当分野)	平成 29 年度 山崎 隆博、吉川 昌範（全般調整） 平成 30 年度 西澤 憲彰（全般調整）				
研究期間	平成 29 年度から 31 年度まで（ 3 年間） （本報告対象期間： 29 年度まで）				
研究予算 見込額 (千円)	全体	29 年度	30 年度	31 年度以降	
	消耗品 9,324 旅費 523	消耗品 2,718 旅費 126	消耗品 3,806 旅費 197	消耗品 2,800 旅費 200	
研究目的 および 必要性	〔衛生・環境行政上または県民福祉の視点で〕 リン酸エステル系難燃剤（PFRs）は、防災を目的として、繊維製品や生活用品などに幅広く使用されている。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、臭素系難燃剤 HBCD が河川から高濃度で検出されており、PFRs の使用量増加に伴う水環境への影響が懸念される。 本研究では、県内河川の PFRs 汚染の実態を把握し、処理技術を検討することで、環境影響や健康被害のリスク軽減を目的とする。				
進捗状況	・リン酸エステル系難燃剤の多成分（9 成分）同時分析法を確立 ・県内主要河川において河川水を分析（秋期、冬期各 1 回×32 地点）				
研究内容 および これまでの 成果	【リン酸エステル系難燃剤の多成分同時分析法の検討】 1. 調査対象物質および分析方法 （1）対象物質 PFRs は、使用される繊維製品や生活用品などの種類に応じ、様々な物質が使用されている。 環境中に存在する PFRs については、全国的に河川を対象とした調査は近年ほとんど行われていないが、住宅やオフィスビルなどの一般大気を対象とした調査では報告実績がある。 本研究では、東京都立衛生研究所の斎藤らの一般大気環境中からの検出報告をもとに、難燃剤としての使用が示唆され、県内河川で検出される可能性のある下記の 9 物質を選定した。				

- ①リン酸トリエチル ⑦リン酸トリス(2-ブトキシエチル)
- ②リン酸トリプロピル ⑧リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)
- ③リン酸トリブチル ⑨リン酸トリクレジル
- ④リン酸トリス(2-クロロエチル)
- ⑤リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)
- ⑥リン酸トリフェニル

(2) 分析方法

①前処理方法

国立環境研究所のⅡ型共同研究「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に関する研究」で例示された方法をもとに前処理を行った。前処理のフローを図1に示す。

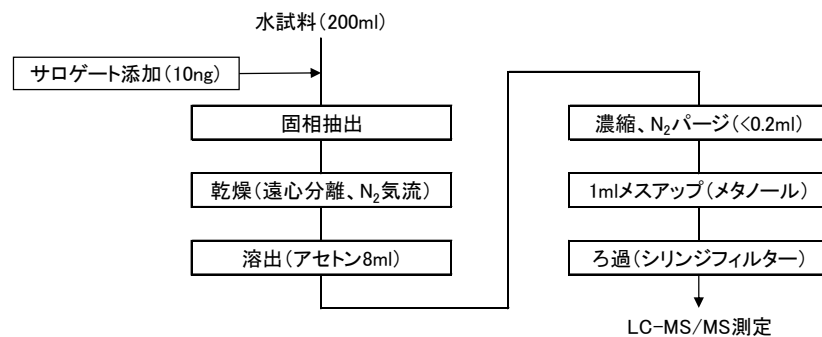


図1 前処理のフロー

②測定方法

アジレントテクノロジー株式会社の滝埜らの報告をもとに LC-MS/MS を用いて測定を行った。測定に使用した条件を表1に示す。

表1 LC-MS/MS の測定条件

装置	(株)島津製作所製 LC-MS/MS LP-8050
カラム	CORETECS™ (φ 2.1mm × 100mm、粒径1.6 μm)
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%
流速	0.2 mL/min
カラム温度	40℃
試料注入量	20 μL

2. 検討結果

(1) 添加回収試験

表2に、標準物質を用いた添加回収試験の結果を示す。対象9物質の回収率 (n = 4) は 81~118%の範囲であり、環境省の「化学物質環境実態調査」の許容目安 70~120%の範囲内に収まり、良好な結果が得られた。

表2 各対象物質の添加回収試験結果

	回収率 [%]
① リン酸トリエチル	101～117
② リン酸トリプロピル	81～116
③ リン酸トリブチル	109～117
④ リン酸トリス(2-クロロエチル)	90～99
⑤ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	99～117
⑥ リン酸トリフェニル	97～118
⑦ リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	91～102
⑧ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	89～106
⑨ リン酸トリクレジル	95～108

(2) 検出下限値、定量下限値

表3に、標準試料の最低濃度をもとに算出した検出下限値および定量下限値を示す。対象9物質の検出下限値は0.20～3.5 ng/lであり、環境省の「化学物質の環境リスク初期評価」に報告のある対象物質(③④⑥⑨)については、予測無影響濃度(PNEC)(3000～100000 ng/l)を十分に下回る下限値が得られた。

表3 各対象物質の検出下限値と定量下限値

	[ng/l]		
	検出下限値	定量下限値	PNEC
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	21000
④ リン酸トリス(2-クロロエチル)	3.5	12	100000
⑤ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	0.45	1.5	
⑥ リン酸トリフェニル	0.75	2.5	3000
⑦ リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	0.85	2.9	
⑧ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	0.90	3.0	
⑨ リン酸トリクレジル	0.20	0.75	3000

【県内主要河川における河川水の概況調査】

1. 調査対象地点と頻度

(1) 対象河川

県内河川のPFRs汚染の実態を把握するため、県内主要30河川の環境基準点32地点を対象とした。調査地点を図2に示す。

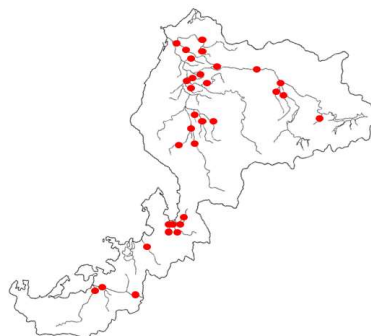


図2 調査地点

	(2) 調査頻度 秋・冬の2回 2. 調査結果 (1) 秋・冬の河川調査結果 図3に、県内河川から検出された対象物質とその濃度範囲を示す。対象9物質の内、リン酸トリプロピルを除く8物質が検出され、その濃度は0.25～870 ng/l の範囲内であった。 「化学物質の環境リスク初期評価」の予測無影響濃度（PNEC）との比較では、報告のある対象物質③④⑥⑨の PNEC はそれぞれ 21000、100000、3000、3000 ng/l であり、最大でも 1/13 以下と低く、水生生物への影響は小さいと考えられた。 図3 県内河川から検出された対象物質とその濃度範囲 <table><caption>Figure 3 Data (Approximate values from graph)</caption><thead><tr><th>対象物質番号</th><th>最小 (ng/l)</th><th>平均 (ng/l)</th><th>最大 (ng/l)</th></tr></thead><tbody><tr><td>①</td><td>~1.5</td><td>~15</td><td>~100</td></tr><tr><td>②</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>③</td><td>~10</td><td>~100</td><td>~1000</td></tr><tr><td>④</td><td>~10</td><td>~15</td><td>~100</td></tr><tr><td>⑤</td><td>~10</td><td>~15</td><td>~100</td></tr><tr><td>⑥</td><td>~10</td><td>~10</td><td>~100</td></tr><tr><td>⑦</td><td>~10</td><td>~100</td><td>~1000</td></tr><tr><td>⑧</td><td>~10</td><td>~10</td><td>~100</td></tr><tr><td>⑨</td><td>~10</td><td>~10</td><td>~100</td></tr></tbody></table>	対象物質番号	最小 (ng/l)	平均 (ng/l)	最大 (ng/l)	①	~1.5	~15	~100	②	-	-	-	③	~10	~100	~1000	④	~10	~15	~100	⑤	~10	~15	~100	⑥	~10	~10	~100	⑦	~10	~100	~1000	⑧	~10	~10	~100	⑨	~10	~10	~100
対象物質番号	最小 (ng/l)	平均 (ng/l)	最大 (ng/l)																																						
①	~1.5	~15	~100																																						
②	-	-	-																																						
③	~10	~100	~1000																																						
④	~10	~15	~100																																						
⑤	~10	~15	~100																																						
⑥	~10	~10	~100																																						
⑦	~10	~100	~1000																																						
⑧	~10	~10	~100																																						
⑨	~10	~10	~100																																						
本 年 度 の 計 画	・ 県内主要河川における河川水の概況調査 平成 29 年度に引き続き、河川水の調査を行う。 (春期、夏期各 1 回×32 地点) ・ 高濃度河川における詳細調査 春夏秋冬の 4 回×32 地点の調査結果をもとに、有意に濃度の高い河川を選別し、上流から下流にかけての詳細調査を 1 回／2 月の頻度で行う。排出源が想定される際には、上流および下流を調査し、原因の絞り込みを行う。 ・ 排水処理技術を検討するに当たっての予備調査 模擬試料等を用いて、PFRs の光酸化分解や凝集沈殿処理等の適用可能性を検討するに当たっての予備調査を行う。																																								
研究の特色	[独創性や新規性等] 最近注目され始めた物質であり、河川における先行事例はここ数年見受けられない。他県の先駆けとなる研究である。																																								

期待される 成 果	1. 県民生活や産業社会への波及効果 生活に密接に係わる河川の状況を把握することで住民不安の軽減や環境保全に関する意識向上が図られる。				
	2. 業務遂行のレベルアップへの寄与等 分析技術の確立により、職員の技術力の向上が見込まれる。				
本年度の 所 要 経 費 (概 算)	1. 報償費	千円	4. 使用料および賃借料	千円	合計
	2. 旅 費	197 千円	5. 備品購入費	千円	4,003
	3. 需用費	3,806 千円	6. その他	千円	千円
外部（県民等） への効果的な 発信実績 (予定可)	題名	発信媒体、方法等		発信年月	
	1. 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 27 回 環境化学討論会 ポスター発表		平成 30 年 5 月 22 日	
	2. 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	福井県衛生環境研究センター年報 第 16 巻		平成 30 年 11 月(予定)	
	3. 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 (仮)	第 33 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会		平成 31 年 1 月(予定)	
備 考					