

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

山崎隆博・吉川昌範

Distribution of Phosphate Ester Flame Retardants in River Water in Fukui.

Takahiro YAMAZAKI, Masanori YOSHIKAWA

1. はじめに

リン酸エステル系難燃剤は、臭素系難燃剤ヘキサブROMシクロドデカン (HBCD: $C_{12}H_{18}Br_6$) が平成 26 年 3 月に化審法により規制されたことから、その代替物質として使用が増加してきている。また、神経毒性が指摘されている物質であり、かつ難分解性の物質もあるため、環境や健康への影響が懸念されている。

リン酸エステル系難燃剤は、近年注目され始めた物質であり、河川を対象とした調査を行った実績は全国的にみてもほとんどない。本県では、これまでの研究において河川水や底質から HBCD が比較的高濃度で検出されていることもあり、その代替物質であるリン酸エステル系難燃剤による水環境中への影響が懸念される。

このことから、表 1 のリン酸エステル系難燃剤 9 物質を対象としたリン酸エステルの多成分同時分析法を確立し、福井県内の 30 河川 32 地点の河川水を対象としたリン酸エステル系難燃剤の実態把握を行った。

表 1 対象としたリン酸エステル 9 物質

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

2. 方法

2. 1 試料前処理方法

試料の前処理方法は、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参考に、通水量を変更して分析した。試料の前処理フローを図 1 に示す。

水試料 200mL を三角フラスコに入れ、サロゲート溶液を $10\mu\text{L}$ 添加した。その水試料をアセトン 20mL、超純水 10mL でコンディショニングした固相カートリッジ (OASIS-HLB-Plus) に、コンセンレーターを用い通水した。通水後、超純水約 20mL を追加し洗浄した。洗浄後、カートリッジを取り外し、注射器を使用して水を抜き、遠心分離 (3000rpm、10min) した後、窒素気流で乾燥した。乾燥後、アセトン 8mL を使用し、バックフラッシュ法で溶出した溶液を窒素吹き付け装置により乾固直前まで濃縮し、メタノールで 1mL までメスアップした。これをシリンジフィルター (MILLIPORE Millex-LG) でろ過し、分析試料とした。

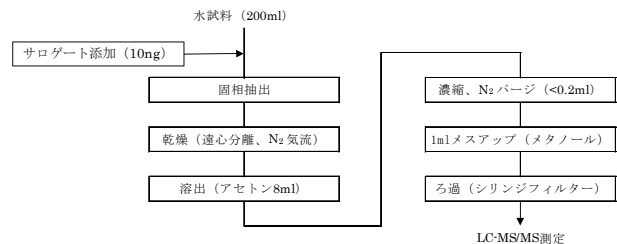


図 1 試料の前処理フロー

2. 2 分析条件

分析対象のリン酸エステルのプロダクトイオン、サロゲートのプロダクトイオン、LC-MS/MS の分析条件をそれぞれ表 2、表 3、表 4 に示す。LC-MS/MS の分析条件は、アジレントテクノロジー株式会社滝埜らの方法¹⁾を参考にした。滝埜らの方法を使用したところ、ピークの分離がうまくいかなかったため、A 相 B 相の割合等を検討した。

表 2 リン酸エステルのプロダクトイオン

	プリカーサー	プロダクト
リン酸トリエチル	183	99
リン酸トリプロピル	225	99
リン酸トリブチル	267	99
リン酸トリス (2-クロロエチル)	285	63
リン酸トリス (2-クロロイソプロピル)	327.3	99
リン酸トリフェニル	327.5	152
リン酸トリス (2-ブトキシエチル)	420	321
リン酸トリス (1,3-ジクロロ-2-プロピル)	431	99
リン酸トリクレジル	369	91

表 3 サロゲート (d-体) のプロダクトイオン

	プリカーサー	プロダクト
リン酸トリエチル	198	102
リン酸トリプロピル	246	102
リン酸トリブチル	294	102
リン酸トリス (2-クロロエチル)	297	67
リン酸トリス (2-クロロイソプロピル)	345	102
リン酸トリフェニル	342	82
リン酸トリス (2-ブトキシエチル)	433	330
リン酸トリス (1,3-ジクロロ-2-プロピル)	446	102
リン酸トリクレジル	390	98

表 4 LC-MS/MS の分析条件

装置	(株) 島津製作所製 LC-MS/MS LP-8050
カラム	CORETECS™ (φ2.1 mm×100 mm、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

3. 結果と考察

3. 1 分析条件の検討

3. 1. 1 LC-MS/MS 条件の検討

検討前の条件（移動相 B の初期割合 10%、5 分後からの上昇率 3%/min）では図 2 のとおりピークが分離できなかったため、表 4 のとおり条件を変更（移動相 B の初期割合 30%、5 分後からの上昇率 2.8%/min）したところ、図 3 のとおりピークが分離した。

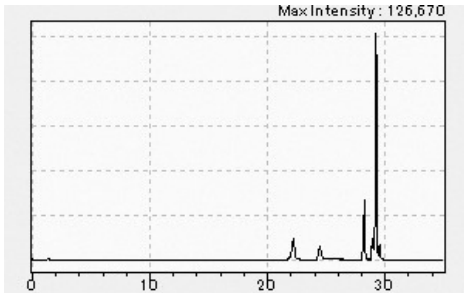


図 2 検討前のピーク

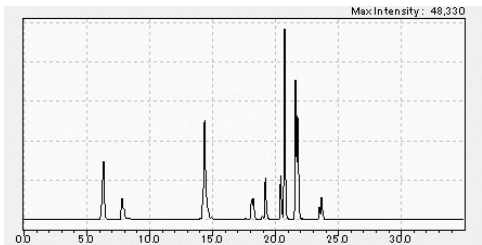


図 3 検討後のピーク

3. 1. 2 添加回収試験

添加回収試験を行った結果（試料数 n=4）を表 5 に示す。回収率は 81～118%であり、許容範囲の目安 70～120 %の範囲内に収まっていた。

表 5 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

3. 1. 3 検出下限値

標準混合溶液の繰り返し測定により算出した検出下限値、定量下限値を表 6 に示す。9 物質の検出下限値の範囲は、河川水濃度で 0.20～3.5ng/L であった。

表 6 検出下限値、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 リン酸トリス(2-クロロエチル)	3.5	12
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
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

3. 2 河川水調査結果

調査対象地点は図 4 の 30 河川 32 地点とし、秋（平成 29 年 10～11 月）および冬（平成 30 年 2～3 月）に実施した（冬は護岸工事のため 1 地点欠測）。その結果、県内河川からはリン酸トリプロピルを除く 8 物質が検出された（図 5）。また、2 回の調査で濃度が最も高かった物質はリン酸トリブチルであり、その濃度は 870 ng/L であった。

そこで、リン酸エステル系難燃剤が検出される河川に特徴があるのかを調査した。リン酸エステル系難燃剤は、HBCD の代替物質として使用量が増加しているといわれていることから、県内河川で HBCD 濃度が高かった河川におけるリン酸エステルの検出頻度についてまとめた。その結果が表 7,8 である。

リン酸トリブチルは、他の物質と比べ比較的高濃度で検出された物質であり、繊維関連事業所の寄与が推定される HBCD が高濃度で検出された河川 6 地点のうち 5 地点で検出されていることから、事業所からの排水が排出源の一つである可能性が示唆された。

リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)は HBCD ではほとんど検出されなかった嶺南の河川でも検出され、HBCD の代替以外の用途の排出源があることが示唆された。



図 4 調査対象地点

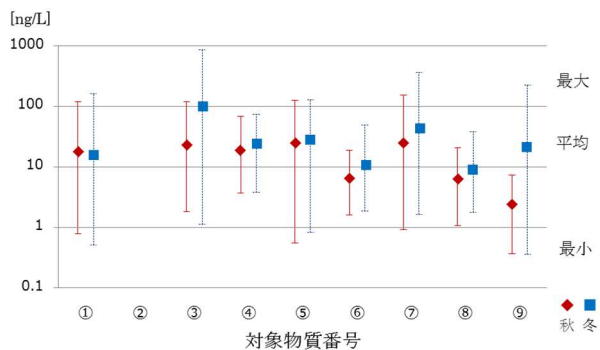


図5 分析結果(濃度範囲)

表7 県内河川検出状況(秋季)

	検出地点数 (32地点)	HBCD濃度の高い 河川 (6地点)
		検出地点数
①リン酸トリエチル	9	5
②リン酸トリプロピル	0	0
③リン酸トリブチル	17	5
④リン酸トリス(2-クロロエチル)	12	4
⑤リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	26	6
⑥リン酸トリフェニル	22	2
⑦リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	14	5
⑧リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	14	5
⑨リン酸トリクレジル	12	1

表8 県内河川検出状況(冬季)

	検出地点数 (31地点)	HBCD濃度の高い 河川 (6地点)
		検出地点数
①リン酸トリエチル	22	6
②リン酸トリプロピル	0	0
③リン酸トリブチル	13	5
④リン酸トリス(2-クロロエチル)	18	4
⑤リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	29	5
⑥リン酸トリフェニル	13	3
⑦リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	25	5
⑧リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	7	4
⑨リン酸トリクレジル	21	5

4. まとめ

リン酸エステル系難燃剤の多成分同時分析を行うため、先行研究をもとに分析条件を検討したところ、移動相の初期割合や流速を変更することにより、リン酸エステル系難燃剤 9 物質を対象とした多成分同時分析法を確立した。

河川水調査では、県内 30 河川 32 地点を対象に、リン酸エステル系難燃剤の概況を調査した結果、リン酸トリプロピルを除く 8 種類の物質が検出された。

今後は、県内河川の季節変動を把握するため、春と夏に採水を行うとともに、高濃度河川や特徴が見受けられた河川の詳細調査を行い主要な発生源の推定を行う。

また、リン酸エステル系難燃剤の環境への影響を低減させることを目的として、排水処理技術の検討を行っていく予定である。

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 29 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) 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,環境化学討論会要旨集(2017)