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 ○川村恭平、西澤憲彰

1 はじめに

リン酸エステル系難燃剤 (PFRs) は、防炎を目的として、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 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、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 物質を対象に概況調査を実施した。その結果、県内から多種の PFRs を検出し、それぞれの物質の濃度範囲および傾向を把握したので報告する。

2 調査方法

(1)対象河川と調査頻度

県内主要 30 河川の環境基準点 32 地点を対象に、秋季 (H29.10~12)、冬季 (H30.1~3)、春季 (H30.4~6)、 夏季 (H30.7~9) の季節毎に各1回 (計127 検体*) 調査を実施した。 *1 検体欠測

(2) 対象物質

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

(3) 分析方法

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、LC/MS/MSで測定する。

3 結果と考察

(1) 検出状況

対象物質ごとの検出数を図1に示す。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。上記3物質の用途としては、ポリウレタンやポリスチレンなどがあり、車のシートや家庭用のプラスチック製品などとして一般環境中に広範囲に存在していることから、発生源の一つとして影響を受けていると考えられた。

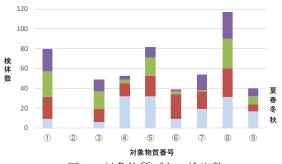


図1 対象物質ごとの検出数

(2) 検出濃度

対象物質ごとの各季節における濃度範囲を図2に示す。②リン酸トリプロピルを除く8物質において、1~1000ng/1程度の濃度で広範囲に検出された。最も高い濃度で検出されたのは、⑦リン酸トリス(2-クロロエチル)の1200ng/1であったが、予測無影響濃度(PNEC)100000 ng/1より低く、全体的にみても水生生物への影響は低いと考えられた。

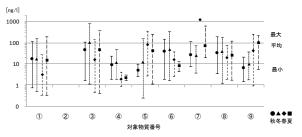
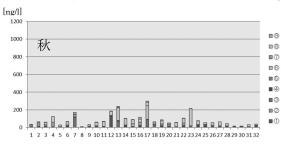
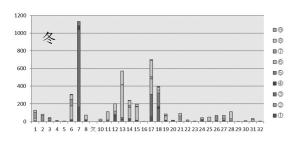


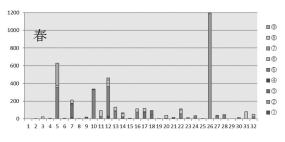
図2 対象物質ごとの各季節における濃度範囲

(3) 採取地点ごとの濃度と傾向

各季節における採取地点ごとの濃度を図3に示す。ほとんどの採取地点で、各対象物質の濃度がND~数10ng/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、特徴的な濃度傾向が見られた。図4に、対象物質ごとの各地点における季節変動を示す。最も特徴的だったのは、地点26の対象物質⑦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た。季節変動をみても他地点と傾向は全く一致せず、春から夏にかけてリン酸トリス(2-クロロエチル)を高濃度で排出する固有の発生源があることが示唆された。







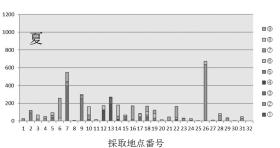


図3 各季節における採取地点ごとの濃度

その他、地点 7 や 17 などについても、共通の濃度傾向を示す物質がみられるなどの特徴がみられ、物質固有の用途の発生源が存在する可能性が示唆された。

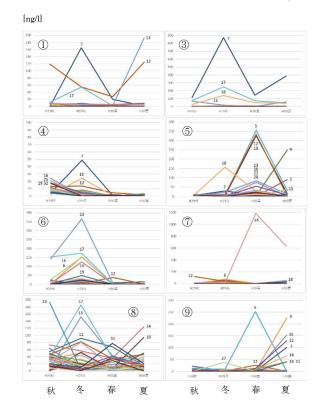


図4 対象物質ごとの各地点における季節変動

4 まとめ

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、県内河川において概況調査を実施した。その結果、対象 9 物質中 8 物質を検出した。これらの検出濃度は、予測無影響濃度 (PNEC) 以下であり、水生生物への影響は低いと考えられた。

採取地点ごとの比較では、いくつかの地点で対象物質ごとに特徴的な濃度変動がみられ、物質固有の発生源の存在が示唆された。