

[自主研究]

県内における有機ハロゲン難燃剤の汚染実態の把握

茂木守 蓑毛康太郎 大塚宜寿 堀井勇一 野尻喜好

1 目的

有機臭素系難燃剤であるヘキサブromシクロドデカン(HBCD)は2013年にPOPs登録され、製造・使用等を禁止するための措置が講じられている。有機塩素系難燃剤であるデクロンプラス(DP)は電線やケーブルの被覆樹脂などに添加され、現在も特に規制されずに使用されているが、近年汚染物質として注目され始めている。両難燃剤の環境分析に関する公定法は確立されていない。国内での調査事例も少なく、埼玉県における環境汚染実態に関する情報はほとんどない。本研究では、これら難燃剤の環境汚染実態及び環境動態の把握を目的としている。H26年度は、大気試料の測定法を検討したので報告する。

2 方法

HBCDやDPには多数の異性体や類縁物質が存在する。そこで5種のHBCD類(α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -体)をLC/MS/MSで、2種のDP(anti-、sin-体)および9種の類縁化合物(Dechlorane 601、Dechlorane 602(Dec-602)、Dechlorane 603(Dec-603)、Dechlorane 604、Dechlorane 604 Component B、Chlordene Plus(CPlus)、Dibromochlordene、Dibromoaldrin、Hexachloro(phenyl)norbornene)を高分解能GC/MSで可能な限り一斉に分析できる前処理方法、測定条件等を検討した。国内大気中のHBCDおよびDPの濃度は pg/m^3 のオーダーであることから、試料採取にはハイボリウムエアサンプラ(HVAS)のような大容量の空気を吸引できる装置が必要である。一方、大気中のダイオキシン類は全国の自治体がモニタリング調査を行っており、埼玉県でも例年県内20数カ所でHVASを用いた調査を実施している。ダイオキシン類調査では通常抽出液の半量しか使われず、この抽出液の一部を目的の難燃剤の測定に用いることができれば、試料採取の手間や経費を削減でき、また県内全域の汚染概況を確認できると期待される。そこで、石英繊維ろ紙(QFF)およびポリウレタンフォーム(PUF)を用いたHVASによる難燃剤の捕集の可否を確認した。

3 結果と考察

大気試料の分析フローを図1に示す。試料の前処理には夾雑物の除去効果が高い硫酸処理を採用した。44%硫酸シリカゲル+5%含水シリカゲルのカラムクリアップ工程では、

HBCD類とDP類を分画でき、試料を有効に利用できることが確認できた。5種のHBCD類をLC/MS/MSで、11種のDP類を高分解能GC/MSで一斉に検出する条件を見だし、得られた測定方法の検出下限値は、HBCD類で $0.2\sim 0.8\text{pg}/\text{m}^3$ 、DP類で $0.01\sim 0.09\text{pg}/\text{m}^3$ となった。

添加回収試験の結果、すべての対象物質がQFF/PUFで捕集でき(HBCD類:80~105%、DP類:83~123%)、大気中ダイオキシン類測定用の抽出液をHBCD類およびDP類の分析に利用できることが確認できた。

埼玉県加須市における大気中濃度を試験的に測定したところ、HBCD類では α -、 β -、 γ -体が検出された。DP類では、DPのsin体、anti体が pg/m^3 のオーダーで観測されたほか、Dec-602、Dec-603、CPlusがわずかに検出された。

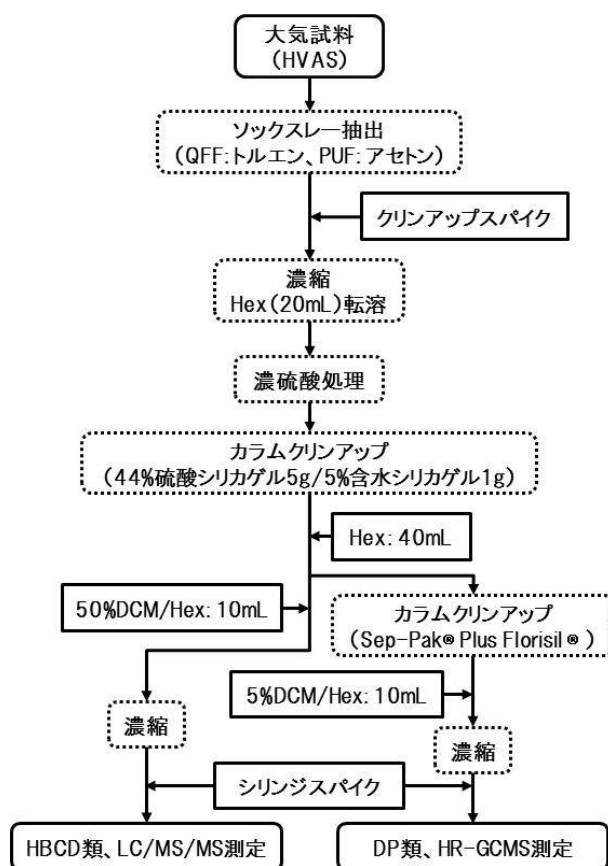


図1 HBCD類およびDP類の分析フロー