

印旛沼における HBCD の実態調査

栗原正憲 清水明 藤村葉子 本田恵理 飯村晃

1 はじめに

ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は発泡断熱材や繊維に添加され、住宅や自動車等に広く用いられてきた臭素系難燃剤である。しかし、環境中で難分解性であり、生物への高蓄積性や毒性が明らかとなったため、2013年に POPs 条約の附属書 A(廃絶)に追加された。国内では2014年5月に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)の第一種特定化学物質に指定され、今後は原則として製造・輸入・使用が禁止される。

2011 年度に環境省が行った化学物質環境実態調査¹⁾によると、HBCD の環境水の濃度は α 、 β 、 γ 体いずれも幾何平均値 0.6ng/L 未満と低い傾向にあり、調査した 47 地点のうち、検出されたのは α 体 4 地点、 β 体 4 地点、 γ 体 5 地点と少なかった。一方で、底質の濃度は幾何平均値で α 体 430ng/kg、 β 体 170ng/kg 未満、 γ 体 670ng/kg であり、調査した 62 地点のうち α 体が 35 地点、 β 体が 21 地点、 γ 体が 36 地点で検出された。昨年度に当センターが実施した千葉県内の河川における実態調査²⁾でも、河川水の HBCD は異性体の合計濃度(Σ HBCD)で 0.3~3.4ng/L であったが、底質は 48~7700ng/kg と比較的高濃度の地点が見られ、環境水に比べて底質の汚染が顕著であった。

過去に当センターで実施した有機フッ素化合物 (PFCs) を用いた土壌分配試験では、オクタノール/水分配係数(logPow)が大きな PFCs ほど、土壌への分配定数が大きくなる傾向にあった³⁾。疎水性の強い化学物質ほど土壌に吸着しやすく、水質濃度に対する濃縮倍率が高くなる傾向にあると考えられる。分子量が 642 と大きく logPow が 5.6 と疎水性の強い HBCD は⁴⁾、河川湖沼等においては底質へ吸着して蓄積しやすいと推測された。

法律による規制で、今後の HBCD 排出量は減少すると考えられるが、これまでに排出されたものは環境中に蓄積しており、難分解性のために長期間沈着する

懸念があり、その動態について検討する必要があると考えられる。特に底質等への濃縮の状況は把握しておく必要があると思われる。今回、印旛沼において沼水及び底質の実態調査を行ったので報告する。

2 方法

2・1 調査概要

調査地点の位置を図1に示した。地点①は新川，地点③は鹿島川（最大の流入河川）から印旛沼への流入地点である。地点⑧は長門川への流出地点である。平常時において沼内の平均的な水の流れは地点①，③→②→④→⑤→⑦→⑧である。地点⑥付近はわずかに水路からの流入出があり，緩やかではあるが地点⑦へ向かって流れている。

2014 年 9 月 2 日に、各地点で表層付近から沼水を採水した。採水容器はポリプロピレン製のものを使い、HBCD 分析用にグラブ採水で 1.5～2L を 2 本採水して二重測定とし、その他の分析項目用に 500mL を採水した。地点①,②,③,④,⑦,⑧では底質を採取した。底質の採取にはエクマンバージ採泥器を用い、底質の積層状態を極力乱さないように沼底表面から約 10～20cm を採取した。採取した底質の表面から 5cm の深さまでを上層とし、5cm 以下を下層としてそれぞれを分析に供した。

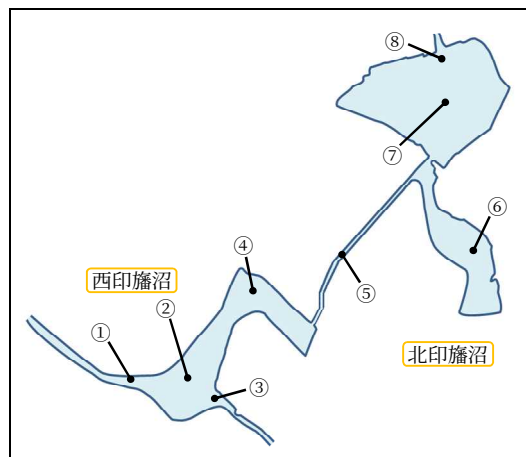


図1 調査地点図

2・2 分析方法

採水時に沼水の電気伝導率(EC), pH, 水温, 透視度, 溶存酸素(DO), 及び各地点の水深を測定した。DO は表層付近と沼底から 40cm の 2 箇所測定した。

JIS K0102 に基づき TOC と SS を測定した。SS 測定で生じたろ液の TOC を測定して溶存有機炭素(DOC)とした。SS を 600℃で加熱し、減少した分を揮発性懸濁物(VSS)とした。クロロフィル a(Chl-a)を上水試験方法に基づき測定した。

沼水及び底質の HBCD の α , β , γ 各異性体の濃度を図 2 に示した方法で測定した。なお、底質は乾燥重量で 10g の湿泥を用い、サロゲート物質として各異性体の ^{13}C ラベル化体を 20ng 添加した。また、CN コーダー(ヤナコテクニカルサイエンス(株)製)により底質の炭素濃度を測定した。

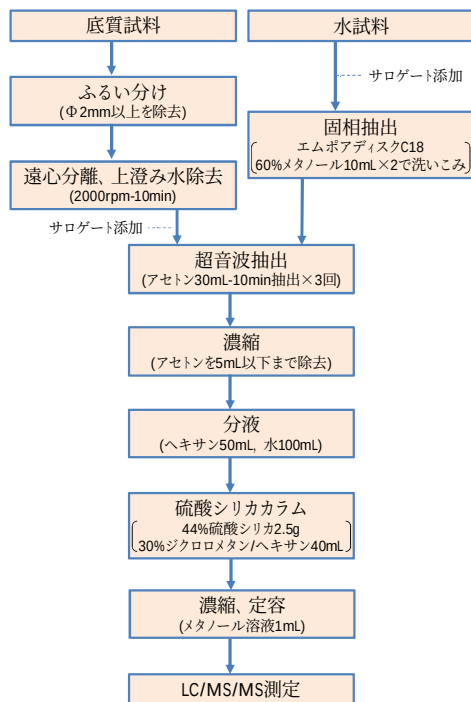


図2 HBCDの分析方法

3 結果

3・1 沼水の調査結果

3・1・1 基本水質項目

調査日の沼水は淡緑色でありプランクトンが多く発生していることが窺えた。表1に沼水の分析結果を示した。HBCD濃度は二重測定の両方の分析結果を示した。水温は 24~26℃と暖かく、DO は過飽和の地点が多く、Chl-a は地点③を除いて 90 $\mu\text{g/L}$ 以上であり、

透視度は 10~22cm と低いなど、沼内に植物プランクトンが多く発生していることを示していた。地点③は他地点に比べて EC, DOC, Chl-a, DO, SS の濃度が低く、鹿島川からの流入水があるためと思われた。

SS と他の分析項目との比較を図3に示した。SS は 15~61mg/L と地点間で4倍の差があるが、透視度と良く対応しており、Chl-a とも相関が見られた。SS 中の揮発性成分の割合(VSS/SS)は、新川から流入のある地点①を除いた地点では同程度の比率であり、沼内の SS の多くは植物プランクトン由来の似かよったものであると考えられた。また TOC とも相関が見られたが、北印旛沼の地点⑦,⑧(図中番号)は沼全体の傾向から見てわずかに TOC が高い傾向にあった。回帰式は 2mg/L 程度の切片を持ち、溶存体の有機物(1 μm 未満の懸濁体を含む)が存在することを示していた。DOC についても地点⑤,⑦,⑧は他地点より高い傾向にあった。

Chl-a と TOC, DOC 及び VSS の比較を図4に示した。西印旛沼の地点①~④を○印で示し、傾向を破線で示した。北印旛沼の地点⑥,⑦,⑧を白抜き印と番号で示し、沼間の水路の地点⑤を△印で示した。北印旛沼と西印旛沼の傾向を比較すると、Chl-a に対する比率は TOC 及び DOC とともに北印旛沼が西印旛沼より少し高かった。一方で VSS は地点⑦と⑧に関してはわずかに低い傾向にあった。VSS の減少と DOC の増加、または Chl-a の減少が生じる原因としては、VSS の成分であるプランクトンの死骸等が破碎され、VSS として定量されない 1 μm 未満の大きさの微細な有機性懸濁物が増えることが挙げられた。図5に各地点の (TOC-DOC)/VSS を示した。(TOC-DOC)/VSS は VSS 中の炭素の割合を示すが、北印旛沼は西印旛沼より割合が高い傾向にあり、VSS 成分に違いがあった。これらのことより、西印旛沼と北印旛沼では水質の組成に違いがあるといえた。ただし、DOC/TOC の割合は地点③と⑥以外は同じ程度であり(図6), VSS/SS(図3)も地点①と③以外は近い割合であり、地点⑦と⑧の水質変化を示す特徴は見られなかった。そのため、他にも関連する挙動があることや、把握できていない流入水の影響について今後検討する必要がある。

以上の結果より、沼水は植物プランクトンが SS や

にごりの主な原因となっており、有機成分は植物プランクトンに由来するものが多いと考えられ、北印旛沼の地点⑦と⑧は西印旛沼と水質の組成に違いがあると

いえた

表 1 沼水の分析結果一覧

地点番号	pH	EC (mS/m)	水温 (°C)	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)	SS (mg/L)	VSS (mg/L)	Chl-a (μg/L)	上層DO (mg/L)	下層DO (mg/L)	透視度 (cm)	水深 (m)	α-HBCD (ng/L)	β-HBCD (ng/L)	γ-HBCD (ng/L)
1	8.29	27.9	24.2	3.6	2.3	19	17	93.4	9.2	9.9	22	1.41	0.7 0.3	<0.2 <0.2	1.0 1.9
2	8.83	28.3	24.4	3.9	2.4	31	13	97.8	12.2	9.6	14	1.44	0.5 0.3	<0.2 <0.2	0.7 0.7
3	7.62	22.2	24.0	3.0	2.7	15	4.0	7.5	7.3	7.2	21	1.10	0.4 0.2	<0.2 <0.2	0.2 0.2
4	8.37	30.7	24.0	4.1	2.9	39	14	125	8.6	6.2	15	1.43	0.8 0.2	0.2 <0.2	<0.2 0.2
5	8.40	30.4	24.3	4.5	3.0	36	13	139	10.3	8.7	15	2.66	1.1 <0.2	0.3 <0.2	0.5 <0.2
6	8.87	26.0	24.6	6.2	3.0	61	23	151	12.3	12.1	10	1.19	0.9 0.5	0.3 <0.2	0.2 <0.2
7	9.10	29.6	26.1	5.1	3.4	30	12	118	16.7	8.8	17	1.39	2.4 6.3	<0.2 1.7	<0.2 1.6
8	9.10	29.7	25.3	5.9	3.5	43	16	170	15.1	13.4	18	2.00	2.1 0.2	<0.2 <0.2	0.2 0.2

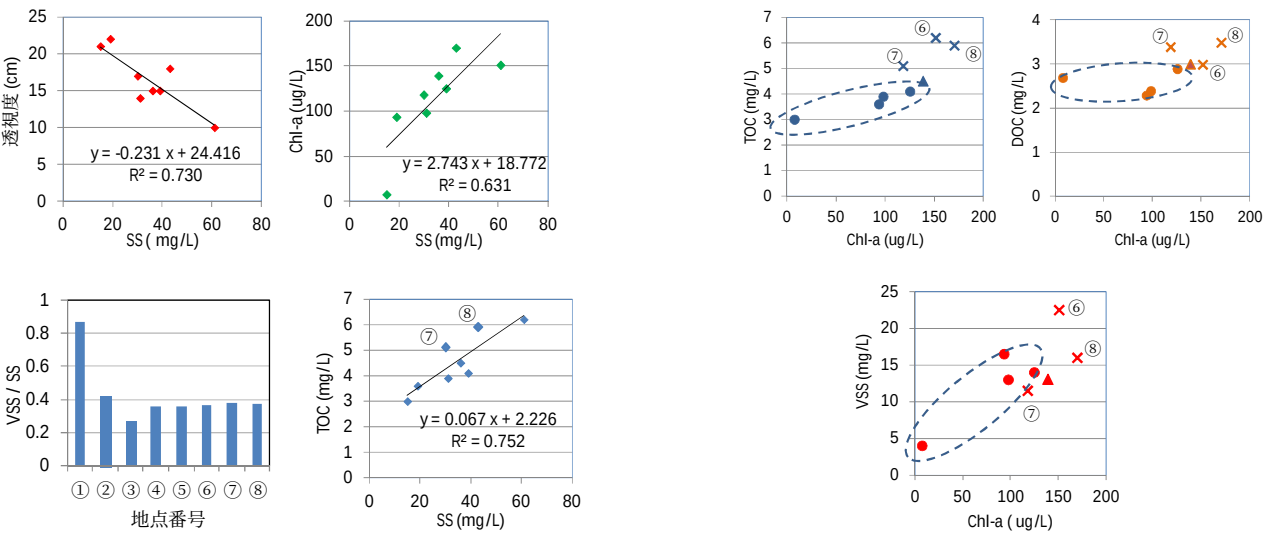


図 3 SS と他分析項目の比較

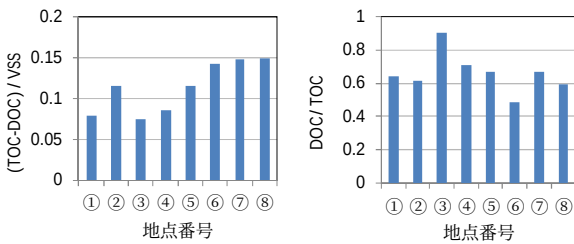


図 5 各地点の(TOC-DOC)/VSS 図 6 各地点の DOC/TOC

図 4 Chl-a と他分析項目の比較

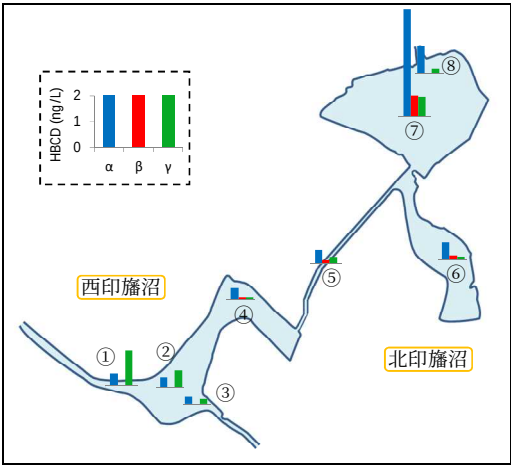


図 7 沼水の HBCD 濃度(二重測定平均)

3・1・2 沼水の HBCD 濃度

調査地点の各異性体濃度を図7に示した。沼水の HBCD 濃度は、 α 体 0.2 未満～6.3ng/L, β 体 0.2 未満～1.7ng/L, γ 体 0.2 未満～1.6ng/L であった(サロゲート回収率 α 体 50～78%, β 体 36%～62%, γ 体 27～48%)。幾何平均値で α 体 0.60ng/L, β 体 0.24ng/L, γ 体 0.36ng/L と多くの地点で 1ng/L 未満であったが、地点⑦では他地点よりも顕著に高濃度であった。

α -HBCD 及び γ -HBCD について SS,VSS,DOC,TOC,Chl-a との比較を図8, 9に示した。 α 体は地点⑦(図中番号)を除けば相関関係があり、地点⑦を除いた相関係数は VSS 0.54, TOC 0.83, DOC 0.81, Chl-a 0.77 と中～強い相関が認められた。一方で γ 体は α 体よりも相関は弱かった。沼水中の α -HBCD は、プランクトン等の有機性懸濁物に付着して存在しているものが多く、有機性懸濁物の他にも DOC 成分の濃度が HBCD 濃度に影響していたと考えられた。

HBCD の二重測定の結果には定量値に差があるものが見られ、特に地点⑦の α -HBCD は 2.4, 6.3ng/L と大きな差があった。地点⑦の α -HBCD は他地点に比べ突出して大きく、採水及び分析の過程で何らかの影響を受けた可能性がある。採水時に底質の巻き上げが生じた可能性が考えられるが、底質濃度(3・2節参照)は少量の混入では分析結果に大きな影響を与えるほど高濃度ではなかった。地点⑦と⑧では二重測定の α -HBCD の測定値に大きな差があるが、前述したように両地点は西印旛沼と水質に違いがあることのほか、他地点に比べて DO が高いことが特徴であり、特に地点⑦は上層の DO が 16.7mg/L なのに対し下層が 8.8mg/L と、上下層で大きな差があった。そのため上下層の混合が滞っていたことが推察され、プランクトン量及びその他の水質濃度が不均一だった可能性があり、その場合グラブ採水での試料にばらつきが生じることが考えられた。また、HBCD を含む製品は様々なものが考えられ、分析過程での接触・汚染があった可能性もありさらに検討する必要がある。

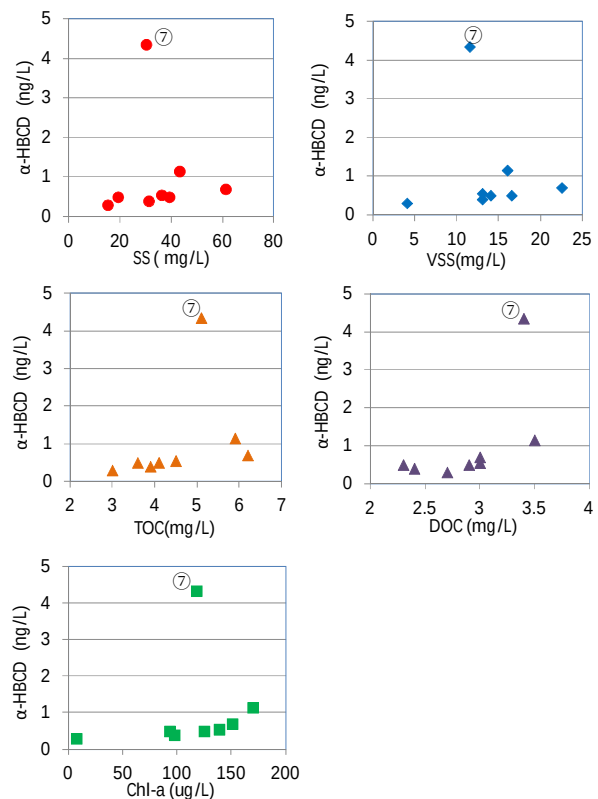


図8 α -HBCD と水質項目の比較

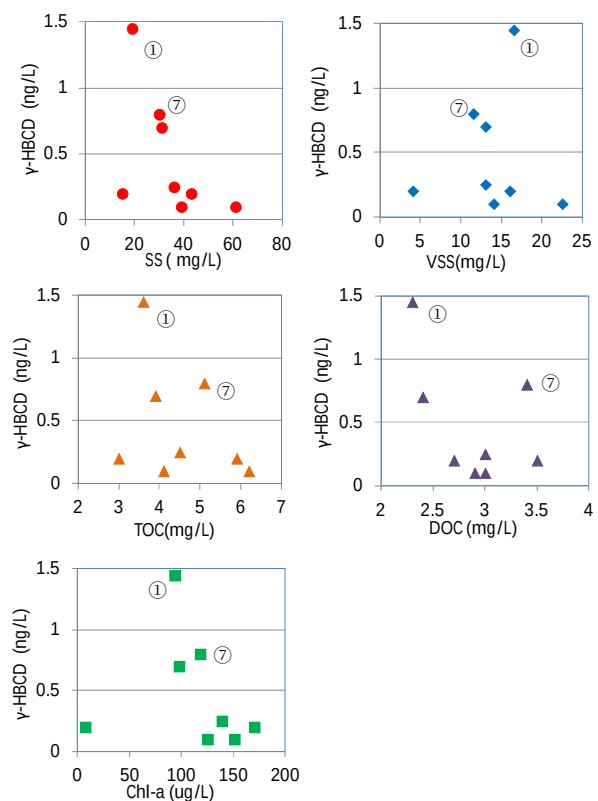


図9 γ -HBCD と水質項目の比較

3・1・3 沼水の HBCD 組成

沼水の HBCD 組成を図 10 に示した。地点①と②は γ 体の濃度が高いが、沼内下流側では α 体の濃度が高かった。製品加工に用いられる HBCD 製剤の組成は α 体 8～9%、 β 体 6%、 γ 体 80～90% であり、 γ 体が主成分であるが⁵⁾、沼水では α 体の割合が高い地点も見られ、HBCD 製剤の組成とは異なっていた。

HBCD 組成の変化は、製品製造の過程及び沼内に流入してからの両方で起こりうると考えられる。HBCD は熱転移により γ 体から α 体へ異性化し、製造工程での異性化により HBCD を含む製品の異性体の組成は多様であることが報告されている⁵⁾。製造工程が異なれば、出来上がった製品中の HBCD 組成は異なると考えられる。HBCD の負荷源としては、流域の事業場の排水や、製品からの溶出や飛散など多様なものが考えられる。そのため環境中の HBCD 組成は、HBCD 製剤のほか多種多様な製品の HBCD 組成が反映したものであり、地域により特徴が異なると考えられる。

また、富栄養化により植物プランクトンが多量に発生する印旛沼においては、生物濃縮や生物を媒介した輸送が組成に影響していると考えられる。HBCD の生物濃縮係数は魚類の値ではあるが、 α 体 13,050 L/kg、 β 体 6,478 L/kg、 γ 体 1,695 L/kg と異性体ごとに異なり、異性体のなかでは α 体が最も高い⁵⁾。沼内で α 体が選択的に濃縮され、割合が高くなることが考えられた。

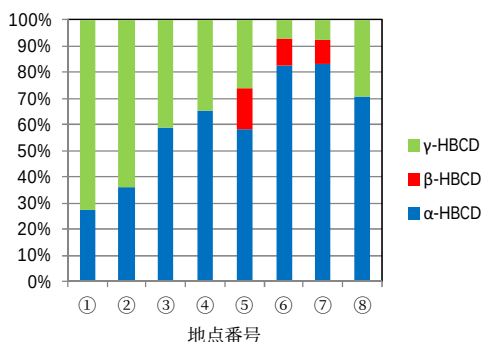


図 10 沼水の HBCD 組成

3・2 底質の調査結果

3・2・1 底質の分析結果

採取した底質の外観は、目視での観察では全地点で

シルト～泥状であり、地点間に大きな違いは見られなかった。

表 2 に底質の分析結果の一覧を、図 11 に調査地点の各異性体濃度を上下層平均値で示した(サロゲート回収率： α 体 57～79%、 β 体 55%～87%、 γ 体 47～88%)。Σ HBCD は 464～19,900 ng/kg の範囲であり、沼内で 43 倍の濃度差があった。最も高濃度だったのは西印旛沼中央の地点②であり、上層は α 体 13,000 ng/kg、 β 体 2,400 ng/kg、 γ 体 2,200 ng/kg、下層は α 体 15,000 ng/kg、 β 体 2,800 ng/kg、 γ 体 2,100 ng/kg であった。地点①及び③も同程度の高濃度であった。一方で地点④、⑦、⑧は各異性体ともに 1,000 ng/kg 未満であり、河川の流入地点から沼内下流側に向けて急激に HBCD 濃度が下がっていた。河川の流入地点付近で特徴的に高濃度であることから、HBCD は懸濁物に付着して沼に流入した後、流速が低下して地点①～③付近で沈降し、沼底に留まるものが多いと考えられた。

底質の HBCD 濃度に影響する因子として、他に底質の有機物含有量が挙げられる。当センターで行った有機フッ素化合物(PFCs)の土壌吸着試験³⁾では図 12 のような関係が得られ、PFCs の土壌分配定数は土壌の有機炭素濃度の増加、及び PFCs の分子量の増加により指数関数的に増大していた。河川調査²⁾においても、炭素濃度の高い泥状の底質から HBCD が高濃度に検出され、底質が含む有機物との相互作用が化学物質の吸着に寄与していることが示唆された。図 13 に底質の炭素濃度と底質の HBCD 濃度(ng/kg)との比較を示した。図 14 には底質と沼水の HBCD 濃度比との比較を示した。沼水の HBCD 濃度には二重測定の前平均値を使用した。なお、底質への HBCD の吸着量には、底質の間隙水の HBCD 濃度が影響していると思われるが、ここでは代わりに沼水の HBCD 濃度を用いて比較を行った。全体の傾向としては、底質の炭素濃度が高いほど、HBCD の濃度及び濃度比とも高くなる傾向とも見えるが、ばらつきは大きく、流入と堆積により生じる濃度差と思われる寄与が大きいため、炭素濃度の違いが HBCD 濃度に寄与しているか判断できなかった。また、地点②の下層(図中破線)についてはこの傾向からかい離が大きくなって

いた。地点②の炭素濃度は上層が 5.4%，下層が 3.7% と差が大きかったため、再分析して確認したが分析結果に再現性があり、地点②の下層が他地点の傾向と異なる理由は不明である。

以上のことから、印旛沼に流入した HBCD は流入した後に沈降堆積して留まるものが多いため沼内で濃度差を生じていると考えられた。

表 2 底質の分析結果

地点番号		α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	ΣHBCD	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	炭素
		(ng/kg)	(ng/kg)	(ng/kg)	(ng/kg)	組成%	組成%	組成%	(%)
1	上層	7,000	1,300	2,300	11,000	66	12	22	5.4
	下層	2,900	520	1,500	4,920	59	11	30	5.9
2	上層	13,000	2,400	2,200	17,600	74	14	13	5.4
	下層	15,000	2,800	2,100	19,900	75	14	11	3.7
3	上層	6,000	1,100	1,600	8,700	69	13	18	5.3
	下層	9,300	1,800	2,900	14,000	66	13	21	5.9
4	上層	610	130	670	1,410	43	9	48	5.5
	下層	440	79	180	699	63	11	26	5.4
7	上層	160	36	360	556	29	6	65	4.8
	下層	350	52	110	512	68	10	21	4.9
8	上層	220	44	200	464	47	9	43	4.1
	下層	500	91	88	680	74	13	13	4.3

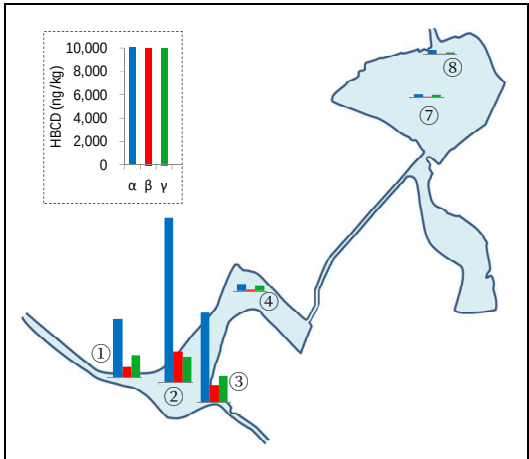


図 1 1 底質の HBCD 濃度（上下層平均）

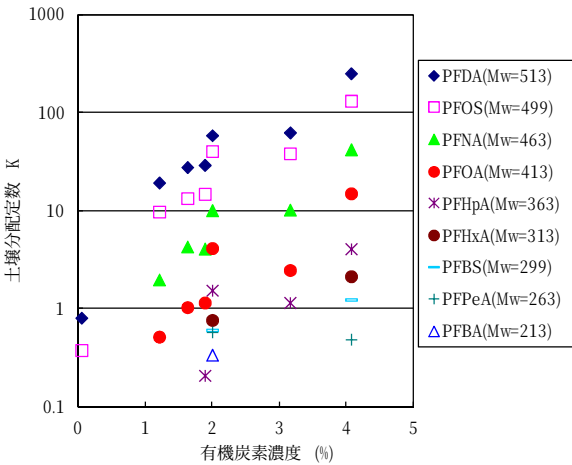


図 1 2 直鎖 PFCs の土壌分配定数

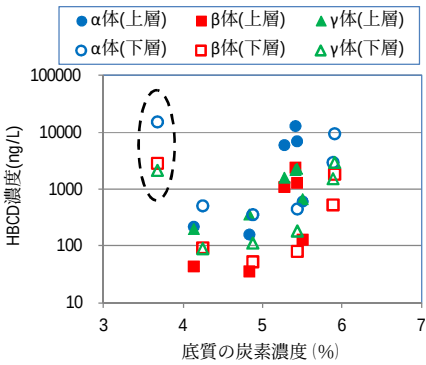


図 1 3 底質炭素濃度と底質 HBCD 濃度の比較

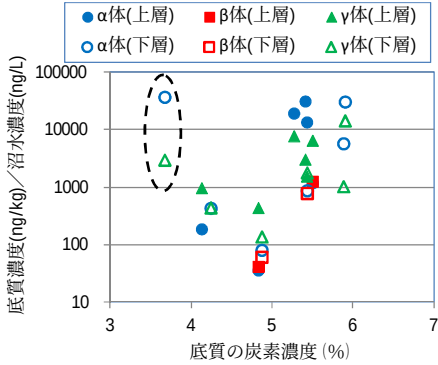


図 1 4 底質炭素濃度と HBCD 濃度比（底質／沼水）の比較

3・2・2 底質の HBCD 組成

図15に底質の HBCD 組成を示した。上層は、地点①,②,③ではα体の割合が高くγ体の割合が低いが、地点④,⑧では両異性体の割合は同じ程度であり、地点⑦ではγ体の割合が高かった。下層は全地点でα体の割合が高かった。β体は上、下層ともに6~14%であり割合は低かった。沼水の HBCD 組成は地点①,②でγ体、地点③~⑧ではα体が高く、底質と沼水の組成は一致しない地点が見られた。HBCD はプランクトン等に取り込まれた場合、生物濃縮係数の最も高いα体が蓄積されやすいと考えられ、安定して堆積している底質下層ではα体の割合が高かったと考えられた。上層の組成が地点ごとに異なる理由としては、底質の表面付近は攪拌を受けやすく安定して堆積していない可能性が考えられ、地点ごとに浸食の受けやすさは異なると思われる。また本調査での採泥方法が深さ5cmで区切る方法であったため、深度方向の組成変化は十分に把握できておらず、今後検討する必要があると考えられた。

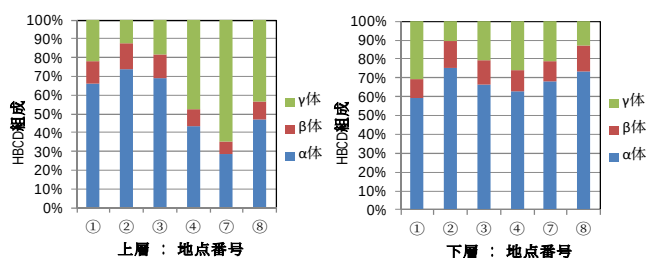


図15 底質の HBCD 組成

4 まとめ

- ・沼水の SS は、透視度, Chl-a, VSS, TOC と相関が見られ、沼水の有機成分はプランクトンに由来するものが多いと考えられた。
- ・北印旛沼の地点⑦,⑧は、沼水の有機物量において西印旛沼と差があった。
- ・沼水の HBCD 濃度は、α体 0.2 未満~6.3ng/L, β体 0.2 未満~1.7ng/L, γ体 0.2 未満~1.6ng/L であった。幾何平均値はα体 0.60ng/L, β体 0.24ng/L, γ体 0.36ng/L であり、多くの地点では1ng/L 未満であった。

- ・地点⑦を除いた地点において、α-HBCD 濃度は VSS, TOC, DOC, Chl-a と相関が見られ、α-HBCD はプランクトン等の有機性懸濁物に付着して存在しているものが多いと考えられた。

- ・沼水の HBCD 組成は、製品製造に用いられる HBCD 製剤と異なり、α体が卓越する地点が見られた。製造工程や排出後の環境中での異性化、沼内での生物濃縮等により組成が変化していることが考えられた。

- ・底質のΣHBCD 濃度は 464~19,900ng/kg であり沼内で 43 倍の濃度差があった。

- ・沼に流入した HBCD は、流入した後に沈降堆積して留まるものが多いため、沼内で濃度分布を生じていると思われる。

- ・底質の HBCD 組成は下層ではα体が卓越しており生物濃縮等によるα体の蓄積が考えられた。上層の組成は地点により異なり、沼底表面の攪拌による影響が考えられた。

引用文献

- 1) 環境省：平成 24 年度版化学物質と環境。
- 2) 栗原正憲，清水明：河川水および底質の HBCD, PFCs 組成. 第 23 回環境化学討論会要旨集, p425,426.
- 3) 栗原正憲，植村匡詞，吉澤正：廃棄物処分場における有機フッ素化合物の実態調査. 千葉県環境研究センター年報,11,(2013).
- 4) 欧州化学品局：EU-RAR—European Chemicals Bureau による HBCD のリスク評価書. (2008)
- 5) 益永 茂樹：HBCD 等の製品中残留性化学物質のライフサイクル評価と代替比較に基づくリスク低減手法. 環境研究総合推進費報告書(平成 22~24 年度).

Survey on pollution of HBCD in Lake Inba-numa

Masanori KURIHARA, Akira SHIMIZU, Yoko FUJIMURA, Eri HONDA, Akira IIMURA

印旛沼において沼水及び底質を調査した。沼水は植物プランクトンがSSやにごりの主な原因となっていた。SS,VSS,TOC,DOC,Chl-aは互いに相関が見られ、有機成分は植物プランクトンに由来する割合が多いと考えられたが、西印旛沼と北印旛沼ではその傾向に違いがあった。

沼水のHBCD濃度は、 α 体0.2未満～6.3ng/L、 β 体0.2未満～1.7ng/L、 γ 体0.2未満～1.6ng/Lであった。組成は地点により異なり、 α 体または γ 体の割合が高かった。 α 体の濃度はTOC,Chl-a等と相関があり、 α -体はプランクトン等の有機性懸濁物に付着しているものが多いと考えられた。

底質は流入河川の河口付近で18,800ng/kg(Σ HBCD) と高濃度であり、沼水に比べて極めて高倍率に濃縮していた。一方で沼内下流側の底質は相対的に低濃度であり、HBCDは懸濁物に付着して沼に流入した後、流速が低下して河口付近で沈降・堆積し、沼底に留まるものが多いと考えられた。底質の下層は全地点で α 体の割合が高く、生物濃縮等により α 体濃度が高くなっていることが考えられた。上層の組成は地点ごとに異なっていた。

キーワード：HBCD, 異性体組成, 底質, 生物濃縮