

道路堆積物中の HBCD 及び BUVs の調査事例

栗原正憲 半野勝正

1 はじめに

自動車部品には耐火性向上や劣化防止のため難燃剤や紫外線吸収剤等の多種の化学物質が使われており、その中には毒性や高蓄積性を有するものも含まれる可能性がある。タイヤやブレーキ等の自動車部品は車両の走行により摩耗し、粉じんとして周囲に飛散する。幹線道路は通行する車両数が多く、大型車両の割合が高いため自動車由来の粉じんが多いと考えられるが、特に信号機付近は車両の加速や停止が頻繁に行われるために、発生量が多いと考えられる。通行者は粉じんを吸い込む可能性が高く、また近傍の住民は長期間にわたり曝露される可能性がある。

今回、道路脇の堆積物を採取し、化審法の第一種特定化学物質である臭素系難燃剤のヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)およびベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤(BUVs)のうち UV-320,UV-326,UV-327 及び UV-328 の含有量を調査した。

2 方法

2・1 調査概要

試料の採取地点の地図及び写真を図 1 に示す。試料は 2015 年 12 月に、千葉市中央区村田町及び市原市姉崎海岸の国道 16 号の信号機を挟んだ範囲(図中赤色破線)で採取した。平成 22 年度の道路交通センサスより調査地点付近の道路交通データを表 1 に示した。自動車の通行台数は村田町が 61,251 台、姉崎海岸が 36,742 台とどちらも交通量が多く、大型車の混入率が村田町 28.1%、姉崎海岸 29.1%と高いことが特徴である。なお、両地点は道なりに 14km 離れた地点である。

図 2 に試料採取作業の写真を示した。道路脇には砂に混じり黒色の粉末が堆積していた。歩道側の道路堆積物をヒタムファイバー製(シダ繊維)のほうきで集め、金属製の塵取りで採取した。



図 1 試料採取地点の位置

表1 道路交通データ (平成22年度道路交通センサスより)

	村田町	姉崎海岸
観測地点地名	千葉市中央区村田町893-117地先	市原市姉崎海岸6地先
路線名	国道16号	国道16号
自動車類交通量 (24時間)	61,251台	36,742台
自動車類交通量 (昼間12時間)	40,297台	26,445台
大型車混入率 (昼間12時間)	28.1%	29.1%
平均旅行速度 (昼間12時間)	30.5km/h	47.2km/h
車線数	6	4

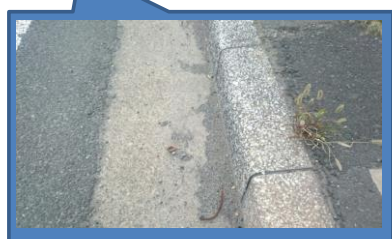


図2 試料採取作業



図3 村田町の採取試料



図4 姉崎海岸の採取試料

2・2 分析方法

採取した試料の写真を図3, 4に示した。採取試料は砂の割合が多いが、黒色の微粉末や固形物が混じっていた。

採取した堆積物は、容易に粉碎できる固形物はおおまかに粉碎した後、図5に示したフローで前処理し、LC/MS/MSで表2の条件でHBCDの α , β , γ 各異性体及びBUVs(UV-320, 326, 327, 328)を分析した。なお、HBCDはサロゲート物質として各HBCD異性体の ^{13}C ラベリ化体を20ng添加し内標法で定量し、BUVsは絶対検量線法で定量した。

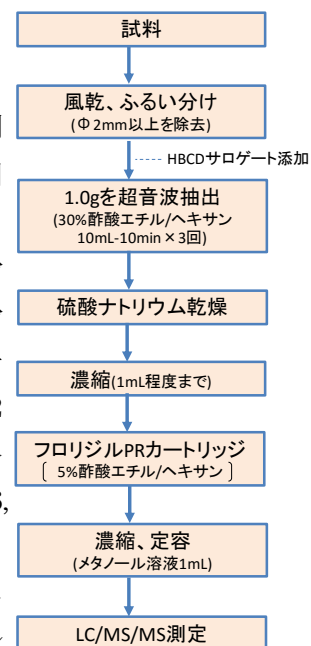


図5 前処理方法

表2 LC/MS/MS 測定条件

BUVs測定条件				HBCD測定条件			
LC/MS機種名: Waters Alliance 2695/Quattro micro API							
(LC条件)				(LC条件)			
カラム: Inertsil C8-3(2.1mm×150mm×3μm)				カラム: Waters atlantis T3(2.1mm×150mm×3μm)			
流量: 0.25mL/min カラム温度: 40℃ 注入量: 5μL				流量: 0.2mL/min カラム温度: 40℃ 注入量: 10μL			
グラジエント条件: A: 0.01%酢酸+0.5mM酢酸アンモニウム B: メタノール				グラジエント条件: A: 水 B: メタノール C: アセトニトリル			
0min A: B = 25: 75				0 → 30min A: B: C = 30: 63: 7			
0 → 5min B: 75 → 85 linear gradient				30 → 35min B: 63→75.6 C: 7→8.4 linear gradient			
5 → 30min B: 75 → 92 linear gradient				35 → 40min A: B: C = 1: 90: 9			
30 → 40min B: 100				40 → 55min A: B: C = 30: 63: 7			
40 → 50min A: B = 25: 75							
(MS条件)				(MS条件)			
イオン化法: ESI(+) SRM				イオン化法: ESI(-) SRM			
キャピラリー電圧: 3.0kV				キャピラリー電圧: 3.0kV			
ソース温度: 110℃				ソース温度: 110℃			
デソルベーション温度: 450℃				デソルベーション温度: 450℃			
コーンガス流量: 50L/hr				コーンガス流量: 50L/hr			
デソルベーションガス流量: 800L/hr				デソルベーションガス流量: 700L/hr			
モニターイオン				モニターイオン			
UV-320 324.2 > 268.2				HBCD 640.7 > 78.7			
UV-326 316.3 > 260.0				確認イオン 640.7 > 80.7			
UV-327 358.2 > 302.1				¹³ C HBCD 652.7 > 78.7			
UV-328 352.3 > 282.1							
コーン電圧				コーン電圧			
UV-320 40V 20eV				18V 15eV			
UV-326 45V 23eV				18V 15eV			
UV-327 45V 24eV				18V 15eV			
UV-328 45V 23eV							

表3 分析結果 (ng/g)

調査地点	BUVs				HBCD		
	UV-320	UV-326	UV-327	UV-328	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
村田町	2.6	32.7	5.6	21.8	29.5	5.2	7.7
姉崎海岸	3.4	32.6	5.0	17.5	6.8	1.6	8.2

3 結果

分析結果の一覧を表 3 に示した。両方の調査地点の試料から分析対象とした 4 種の BUVs 及び HBCD の各異性体が数～数十 ng/g のオーダーで検出された。

図 6 に両地点の BUVs 及び HBCD 組成の比較を示した。BUVs は両地点で近い組成であり、両地点の道路堆積物中の BUVs は類似の製品を由来としている可能性が推察された。一方で、HBCD の組成は α 、 γ 体が異なっており村田町では α 体 70%、 γ 体 20% に対し、姉崎海岸では α 体 40%、 γ 体 50%であった。HBCD は異なる製品もしくは複数の製品を由来としている可能性、また異性化や分解により環境中で組成が変化した可能性が推察された。

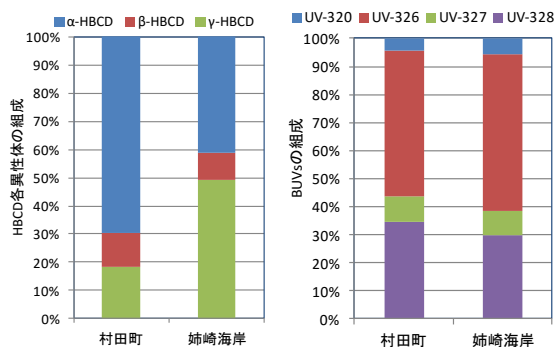


図 6 組成比較

4 他環境試料との比較

図 7 に当センターでこれまでに調査した河川底質、

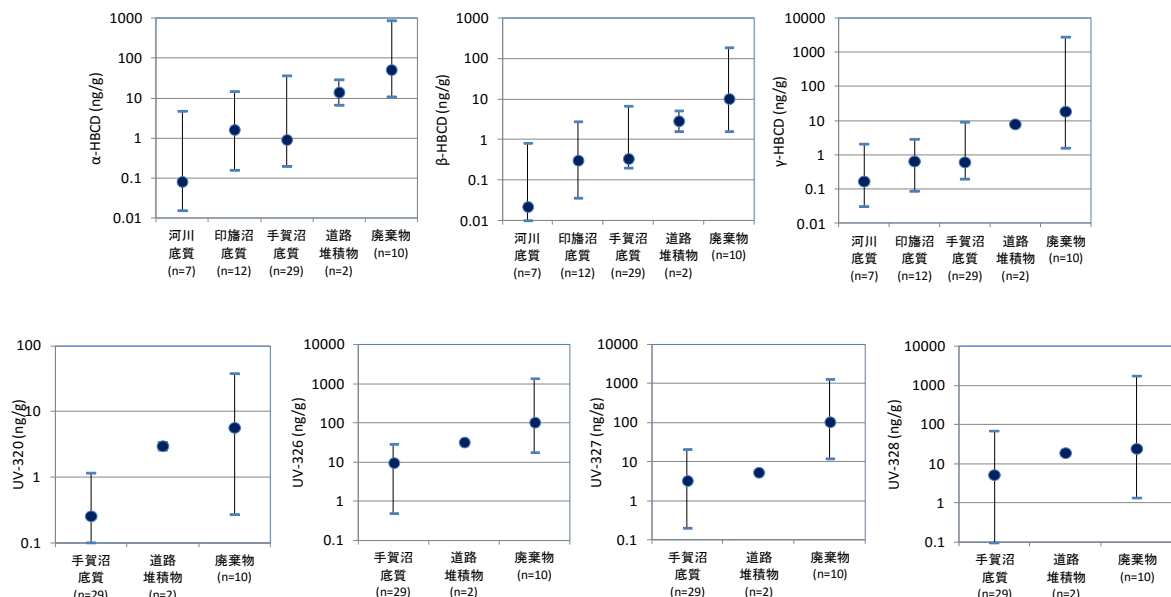


図 7 他環境試料との比較

沼底質及び埋立廃棄物の濃度範囲及び幾何平均値を示し 1)2)3)4), 今回調査した道路堆積物と比較した。道路堆積物の濃度は沼底質の幾何平均値に比べて高い傾向にあり, 10 倍程度濃度が高いものも見られ, 埋立廃棄物の幾何平均値に近い濃度の項目も見られた。

5 まとめ

県内 2 地点で道路堆積物の分析を行ったところ, BUVs 4 種類及び HBCD 各異性体が比較的高濃度で検出された。周辺住民等が継続して長期間曝露される可能性があるため, 大気中濃度や曝露量について検討しておくことが望ましいと思われた。

引用文献

- 1) 栗原正憲, 清水明: 河川水および底質の HBCD, PFCs 組成. 千葉県環境研究センター年報, (2015).
- 2) 栗原正憲, 清水明, 藤村葉子, 本田恵理, 飯村晃: 印旛沼における HBCD の実態調査. 千葉県環境研究センター年報, (2016).
- 3) 栗原正憲, 中田利明, 飯村晃: 手賀沼における底質中 HBCD 及び BUVs の鉛直分布調査. 第 25 回環境化学討論会要旨集, (2016).
- 4) 栗原正憲, 大石修, 藤村葉子: 最終処分場浸出水及び埋立廃棄物の HBCD 及び BUVs の実態調査. 千葉県環境研究センター年報, (2017).