

堺市内における排水中のHBCD実態調査

伊原 裕、宮川 肇、松田史郎、中村 玄、神藤正則、小林和夫

要旨

堺市内におけるHBCDの実態調査を行うため、本市3ヶ所の下水処理場の流入水、工程水及び放流水を調査した。その結果、流入水及び工程水においてHBCDが12~102ng/L検出されたが、放流水では検出されても非常に低濃度であった。HBCDは処理過程において除去されたと考えられる。検出されたHBCDの異性体別存在比は γ 体> α 体> β 体の順となり、工業製品として使用されているHBCDの異性体組成比とよい一致を示した。

キーワード：HBCD、下水処理場、難燃剤、異性体

1. 諸言

1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカノン（以下、「HBCD」）は難分解性、高蓄積性を有していることから平成26年5月に化審法において第一種特定化学物質に指定された。

HBCDは難燃剤として断熱建材や難燃カーテン等に使用¹⁾され、事業場だけではなく一般家庭で使用されるものにも利用されている。そのため、河川水や大気、底泥、ハウスダストといったさまざまな媒体から検出されている²⁾。しかし、実態調査を行った例は少なく、データの不足が指摘されている。そこで、一般家庭及び事業場の排水を受け入れている下水処理場に着目し、この流入水及び工程水、放流水を調査することにより排水中のHBCDの実態および環境への負荷を明らかにすることを目的とした。

2. 材料および方法

1) 試料

調査は平成26年12月に実施し本市3ヶ所の下水処理場（下水処理場A、B、Cとする。）の流入水、工程水、放流水を水質試料とした。追加調査として、平成28年2

月に下水処理場Aの流入水、工程水、放流水及び各工程の汚泥を試料とした。それぞれの採取箇所を図1に示す。

水質試料については自動採水器にて13時から翌日9時まで4時間ごとに通日採水を行い、各時間の試料を当量混合したものと試料とした。

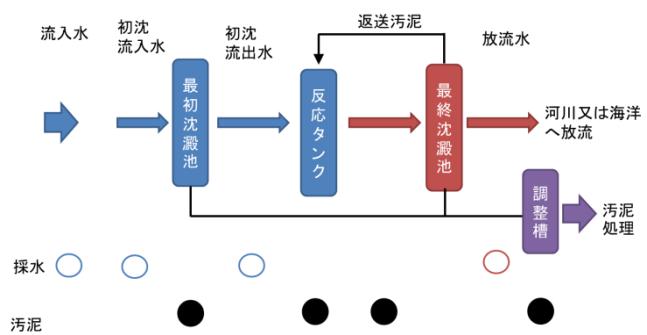


図1 下水処理場の処理過程及び採水・採泥箇所

(○：採水箇所、●：採泥箇所)

2) 試薬及び器材

・ HBCD標準試薬

HBCD標準液 ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -HBCD)、HBCD¹³C標準液 (¹³C₁₂- α,β,γ -HBCD)、HBCD D₂標準液 (d₁₈- α -HBCD) Wellington社製

・固相カラム類

Empore Disk C18 (3M 社製)、Envi-carb (Supelco 社製)、フロリジル PR (残留農薬試験用、和光純薬工業(株)社製)、44%硫酸シリカゲル (ダイオキシン類分析用、和光純薬工業(株)社製)

・その他試薬

アセトン、ジクロロメタン、トルエン、ヘキサン (残留農薬・PCB 試験用、和光純薬工業(株)社製)、メタノール (LC/MS 用、和光純薬工業(株)社製)、還元銅、線状 (和光純薬工業(株)社製)、無水硫酸ナトリウム (PCB・フタル酸エステル試験用、和光純薬工業(株)社製)

3) 分析方法

水質試料における pH、電気伝導率、SS、n-ヘキサン抽出物質、COD、TOC、T-N、T-P といった基本項目は JIS K0102:2013 工場排水試験方法に従って分析を行った。HBCD 分析は、他文献のとおり行った³⁾。操作フローを水質試料は図 2、汚泥試料は図 3 に示す。前処理は当所にて実施した。

測定は LC-MS/MS で行い、大阪府立環境農林水産総合研究所に依頼した。

測定条件は表 1 の通り。

表 1 測定条件

MS	QTRAP 4500 (AB SCIEX)	LC	Prominence LC-20AD (SHIMADZU)
分析カラム	Ascentis express C18(2.1mm×100mm×2.7μm) supelco		
測定モード	MRM ESI(-)	流速、注入量	0.2mL/min、5μL
モニター イオン	native HBCD 640.4 > 80.8 ¹³ C ₁₂ -HBCD 652.5 > 80.8 d ₁₈ -HBCD 657.6 > 80.8		
グラジエント 条件	A : water B : メタノール : アセトニトリル = 9:1	0-16min B : 75-79% 16-18min B : 79-100% 18-20min B : 100% 20-25min B : 100-75% (平衡化 5 分)	

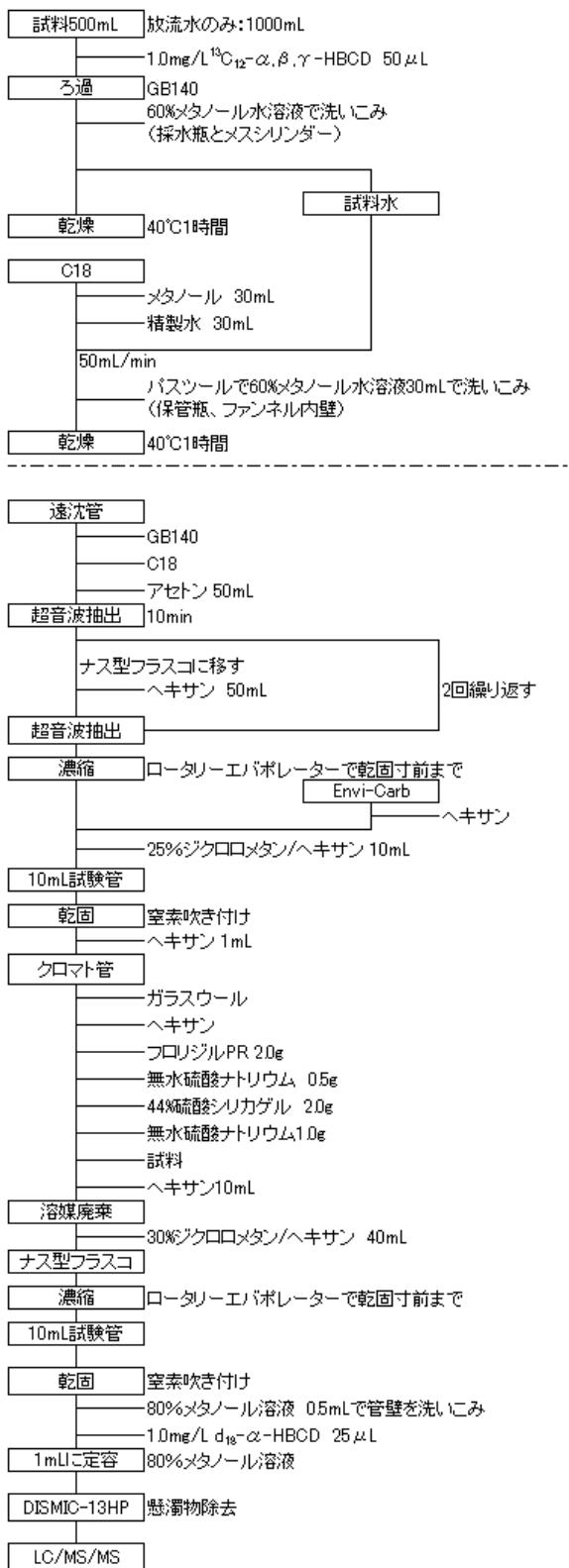


図2 水質試料操作フロー

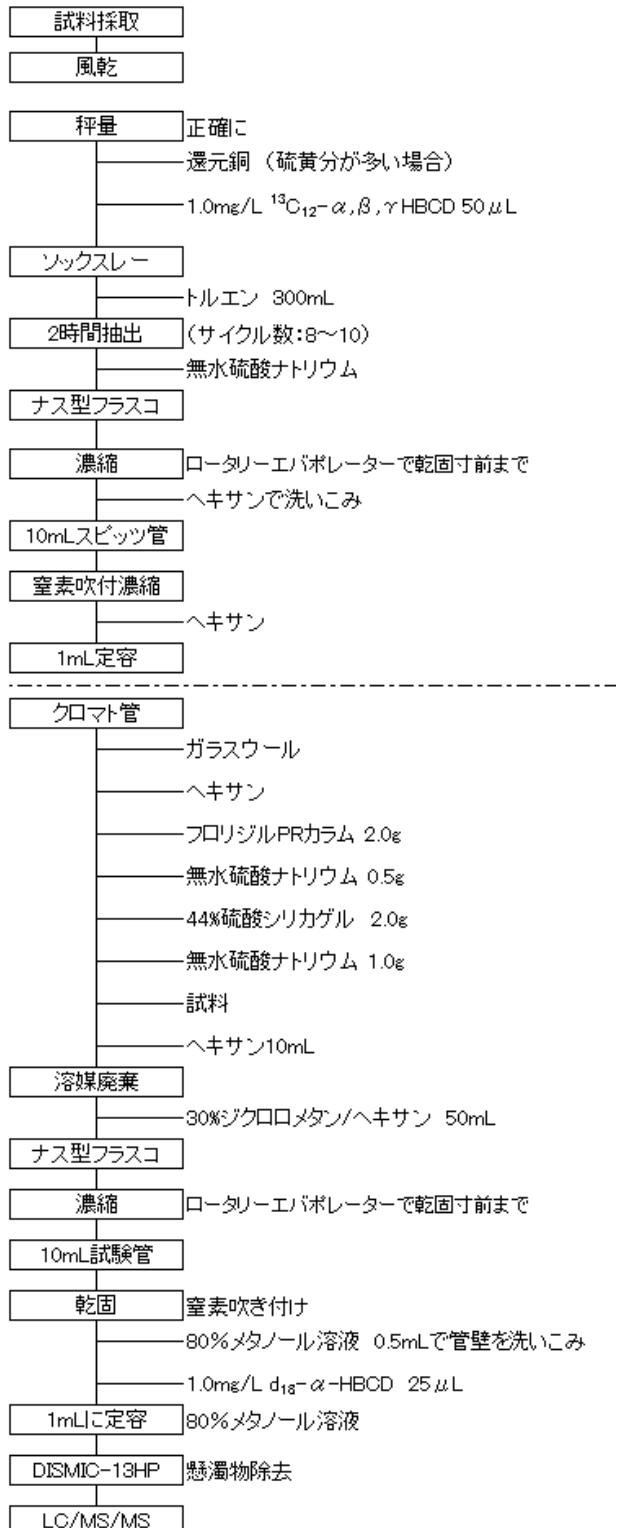


図3 汚泥試料操作フロー

3. 結果と考察

1) 各下水処理場の HBCD の実態把握について

平成 26 年度に行った市内 3 下水処理場の流入水および各工程水、放流水の HBCD 濃度結果と基本項目の測定結果を表 2 に示す。

表 2 各下水処理場の HBCD 濃度と水質基本項目の測定結果

	HBCD (ng/L)	pH	電気伝導率 (mS/cm)	SS (mg/L)	n-ヘキ (mg/L)	COD (mg/L)	TOC (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
A・流入水	53.5	7.5	1.4	104	18	85	45	24	2.7
A・初沈流入水	101	7.6	1.3	114	18	79	41	24	2.8
A・初沈流出水	60.5	7.4	1.3	52	15	66	34	22	2.3
A・放流水	<0.7	7.6	1.1	3	<1	10	6.3	3.8	0.1
B・流入水	66.9	7.6	0.89	155	26	88	45	36	3.6
B・初沈流出水	102	7.5	0.88	57	20	68	31	32	3.2
B・放流水	3	7.8	0.88	3	<1	14	10	27	0.4
C・流入水	12.8	7.2	0.86	90	34	81	44	30	3.0
C・初沈流入水	12.1	7.1	0.77	122	27	66	45	28	3.2
C・初沈流出水	6.83	7.2	0.80	48	20	58	34	29	2.9
C・放流水	<0.7	6.8	0.63	1	<1	10	6.2	11	0.2

表 2 より、市内 3 下水処理場の HBCD 濃度は定量下限値未満から 102 ng/L であった。また下水処理場 C は下水処理場 A と下水処理場 B に比べ HBCD 濃度は低い傾向であった。

図 4 に各処理場に流入する水の業種別割合を示す。図 4 に示すとおり、下水処理場 C は A、B に比べ事業場排水の割合が小さ

く家庭用排水の割合が大きい。したがって、排水から検出される HBCD 濃度は、事業場排水に依存していると考えられる。また、HBCD と各種基本項目の相関係数を調べたところ、n-ヘキサン抽出物質 (A : 0.85、B : 0.83、C : 0.98)、COD (A : 0.79、B : 0.81、C : 0.96)、T-P (A : 0.85、B : 0.88、C : 0.91) といった有機物量とよい正の相関を示した。

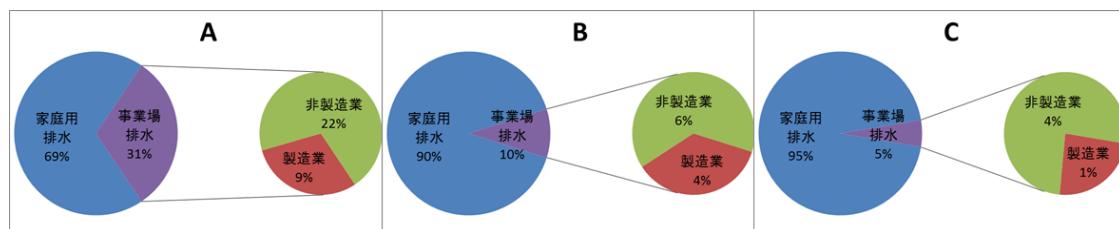


図 4 各下水処理場に流入する排水の業種別割合（平成 26 年度）

出典：平成 26 年度堺市上下水道事業年報

2) 水質試料における HBCD の異性体別存在量について

表3に各下水処理場の流入水および各工程水、放流水の異性体別 HBCD 濃度の結果を示す。

表3 各下水処理場の異性体別 HBCD 濃度結果

水質 (ng/L)	α	β	γ	δ	ε	合計
A-流入水	3.25	0.99	49.2	<2.6	<2.8	53.5
A-初沈流入水	4.81	1.23	94.9	<2.6	<2.8	101
A-初沈流出水	3.33	1.04	56.2	<2.6	<2.8	60.5
A-放流水	<1.4	<0.7	<1.8	<2.6	<2.8	<0.7
B-流入水	6.29	1.73	58.9	<2.6	<2.8	66.9
B-初沈流出水	5.56	2.23	94.5	<2.6	<2.8	102
B-放流水	<1.4	<0.7	3.44	<2.6	<2.8	3.44
C-流入水	<1.4	<0.7	12.8	<2.6	<2.8	12.8
C-初沈流入水	2.44	<0.7	9.69	<2.6	<2.8	12.1
C-初沈流出水	2.08	<0.7	4.75	<2.6	<2.8	6.83
C-放流水	<1.4	<0.7	<1.8	<2.6	<2.8	<0.7

各異性体別にみると、 γ 体は最も高濃度で検出される地点が多く、 α 体、 β 体は γ 体に比べ低濃度であった。また、 δ 体と ε 体はすべての地点で定量下限値未満であった。さらに、下水処理場 A と B の HBCD 検出地点での異性体比は γ 体> α 体> β 体の順となり、流入水、初沈流入水、初沈流出水の γ

体の割合は 90% 前後、 β 体は 2% 前後、 α 体は 5~10% と一般的な工業用 HBCD (γ : 70~90%、 β : <20%、 α : 5~15%) と非常によく似た傾向を示した⁴⁾。

3) 環境中への HBCD 負荷について

各下水処理場における工程ごとの HBCD 除去率を表4に示す。

表4 各下水処理場における工程ごとの HBCD 除去率

	HBCD (ng/L)	除去率		HBCD (ng/L)	除去率		HBCD (ng/L)	除去率
A-流入水	53.5	/	B-流入水	66.9	/	C-流入水	12.8	/
A-初沈流入水	101	-89%				C-初沈流入水	12.1	5%
A-初沈流出水	60.5	-13%	B-初沈流出水	102	-53%	C-初沈流出水	6.8	47%
A-放流水	<0.7	100%	B-放流水	3.4	95%	C-放流水	<0.7	100%

いずれの下水処理場においても、処理工程中に HBCD はほぼ除去されており、環境中への負荷はほとんどなかった。しかしながら、下水処理場 A と B において本来水

質的に流入水と変わらないと考えられる初沈流入水において、HBCD 濃度が高くなる現象が確認された。

本現象の一因として、汚泥の存在が挙げられる。これら 2 下水処理場では、流入水採水地点後に汚泥調整槽からの水が混入されており、汚泥の影響を受けやすいと考えられる。これらを確認するため、追加調査として汚泥中の HBCD についても測定することとした。

4) 下水処理場 A の追加調査

下水処理場 A について、追加調査として平成 28 年 2 月に流入水等を採水し、HBCD 濃度を測定した。さらに各工程における汚泥も同様に採取し HBCD 濃度を測定した。結果を表 5 に示す。

下水処理場 A の流入水及び工程水から HBCD は検出されたが、1 回目の調査時に比べ濃度の減少が見られた。また、放流水

では定量下限値未満となり同様の傾向を示していた。汚泥試料においては、HBCD 濃度は水質試料に比べ非常に高濃度であったことから、初沈流入水における HBCD 濃度の上昇は汚泥によるものである可能性が高い。HBCD はオクタノール・水分配計数 (logPow : 5.62)⁵⁾ が非常に高く、疎水性が高いことから汚泥に高濃度な HBCD が含まれており、汚泥への吸着作用により HBCD は除去されていると考えられる。異性体別に見ると、水質試料は前回と同傾向で、異性体比は γ 体 > α 体 > β 体の順であった。汚泥試料でも γ 体の割合が 90% 前後と高く、 β 体は 2% 前後、 α 体は 10% 前後であり、水質試料と同様、工業用 HBCD と非常によく似た傾向を示した。

表 5 追加調査結果

水質 (ng/L)	α	β	γ	δ	ϵ	合計
A-流入水	2.30	<0.7	54.6	<2.6	<2.8	56.9
A-初沈流入水	1.79	<0.7	53.7	<2.6	<2.8	55.4
A-初沈流出水	1.48	<0.7	47.3	<2.6	<2.8	48.7
A-放流水	<1.4	<0.7	<1.8	<2.6	<2.8	<0.7
汚泥(ng/g)	α	β	γ	δ	ϵ	合計
最初沈殿池	55.4	13.3	459	1.65	0.81	530
反応タンク	66.2	12.1	469	0.82	0.62	549
返送汚泥	23.7	2.66	138	<0.7	0.14	165
調整槽	76.1	15.8	740	1.27	0.83	834

4. まとめ

本市内 3 ヶ所の下水処理場における HBCD の実態を調査した結果、流入水、工程水から HBCD が 12~102 ng/L の範囲で検出されたが、放流水からは検出されても非常に低濃度であった。HBCD は下水処理過程で除去されていたと考えられる。また、HBCD が高濃度に検出された下水処理場 A の汚泥を採取し測定したところ、さらに

高濃度の HBCD が検出されたことから、HBCD は汚泥に吸着することで除去されていると考えられる。異性体別では、水質試料、汚泥とともに γ 体の割合が最も高く、工業製品として使用されている HBCD の異性体組成比と同様の傾向を示した。この傾向は特に下水処理場 A で顕著であり、事業場からの水の流入割合が高いこととよく一

致した。今回の実態調査により、事業場等からの HBCD の排出は続いているが、下水処理過程において HBCD は除去され、環境中への負荷はほとんどないということが分かった。

5. 謝辞

今回の研究に関しまして堺市下水道水質管理課、下水道施設課、三宝下水処理場の関係各位には採水などに協力して頂きました。大阪府立環境農林水産総合研究所 田中徳人様には HBCD の分析を行って頂きました。ここに感謝の意を表します。

6. 参考文献

- 1) 環境省資料 1別添:
<http://www.env.go.jp/council/05hoken/y051-137b.html>
- 2) Hexabromocyclodecans (HBCDs) in the Environment and Humans : A review.
Environ. Sci. Technol. 2006, **40** (12), pp3679-3688
- 3) 加藤みか他, 平成 27 年度東京都環境科学研究所年報, p24-25
- 4) 環境省資料:
http://www.meti.go.jp/committee/summary/0004475/pdf/118_s08_00.pdf
- 5) EU-RAR: European Chemicals and Bureau (欧州化学品局) による HBCD のリスク評価書 (2008)