

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 12~102 ng/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 $>\alpha$ 体 $>\beta$ 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デカン（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され、事業場だけで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を試料とした。

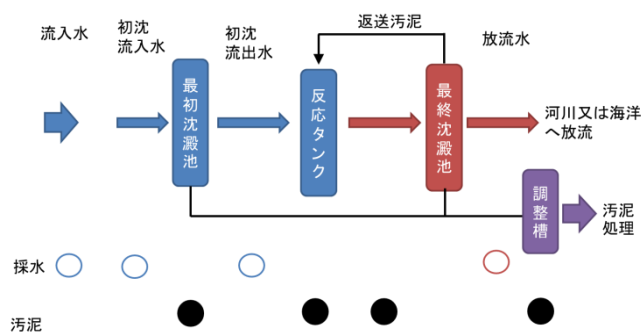


図 1 下水処理場の処理過程及び採水・採泥箇所

（○：採水箇所、●：採泥箇所）

2) 試薬及び器材

・ HBCD 標準試薬

HBCD 標準液 ($\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \delta$ -HBCD)、HBCD ^{13}C 標準液 ($^{13}\text{C}_{12}$ - α, β, γ -HBCD)、HBCD D_2 標準液 (d_{18} - 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)	

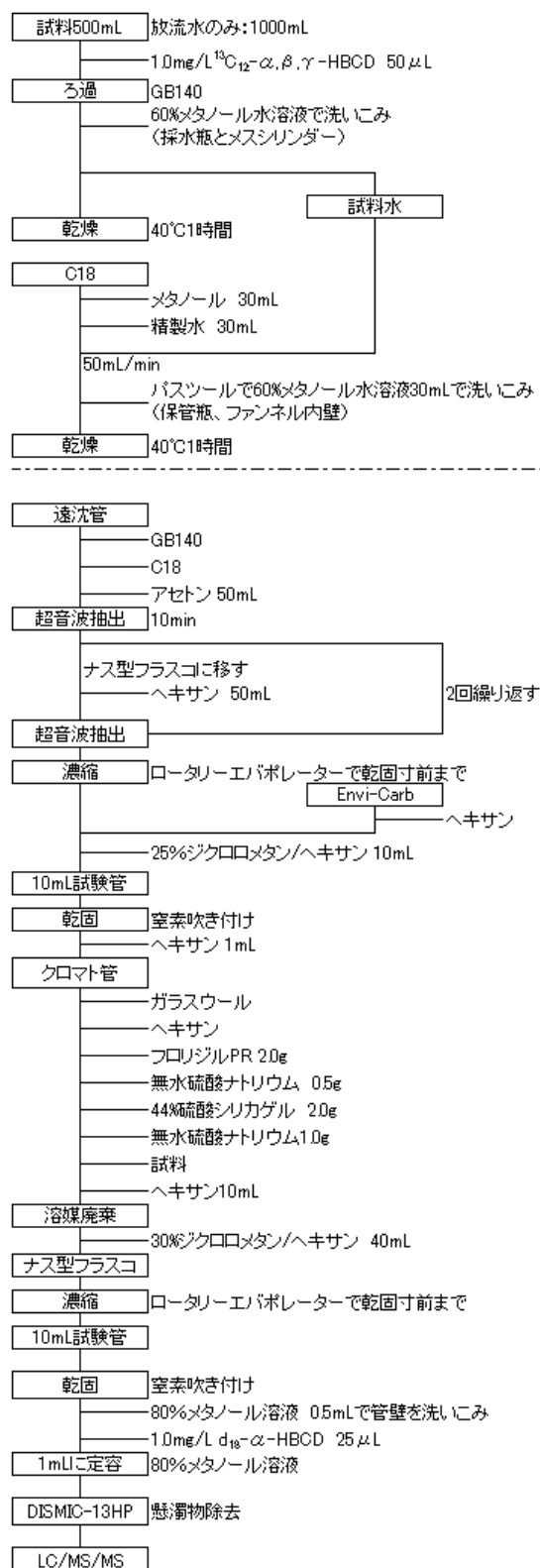


図2 水質試料操作フロー

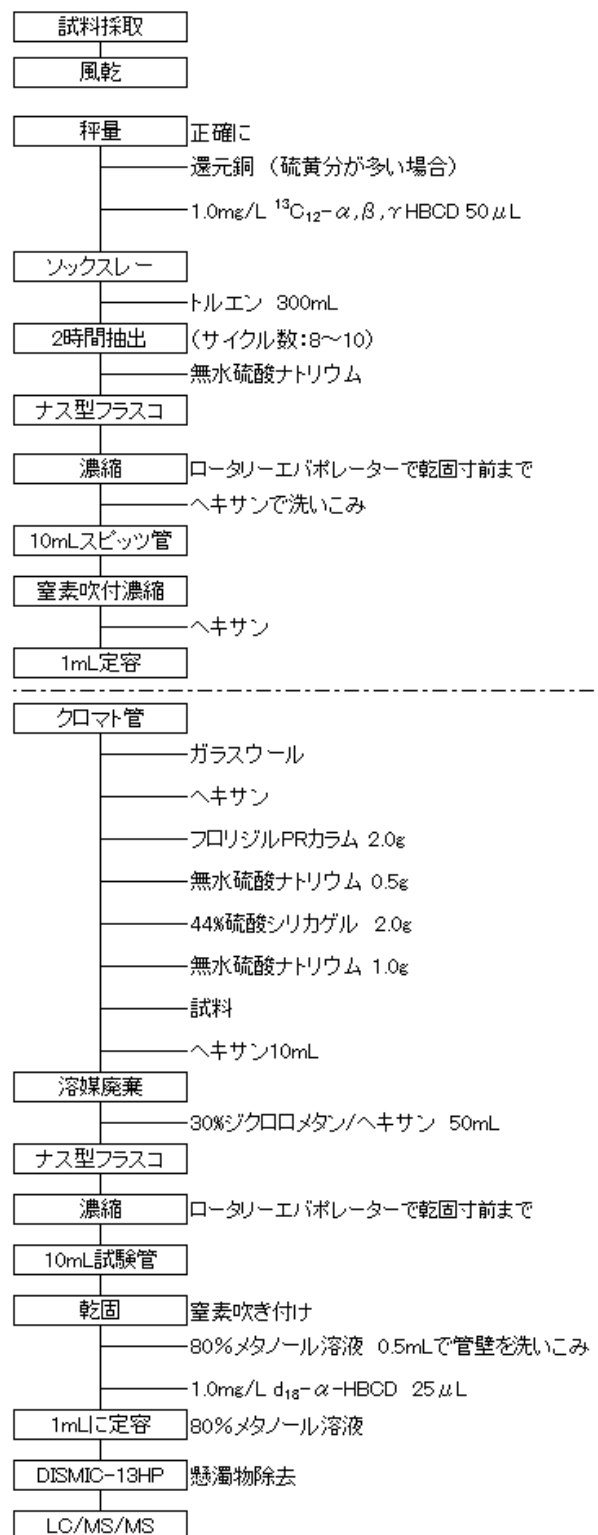


図3 汚泥試料操作フロー

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。

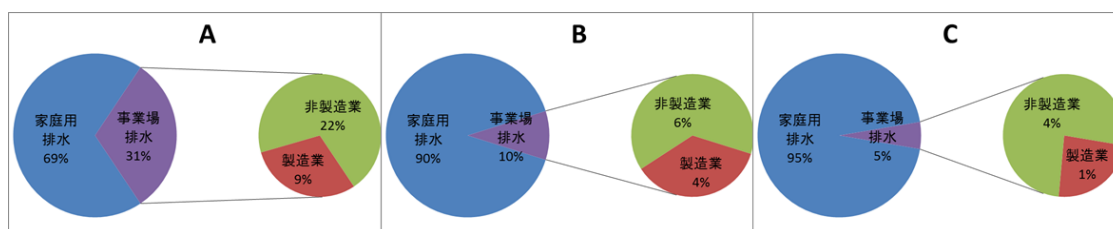


図 4 各下水処理場に流入する排水の業種別割合 (平成 26 年度)

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 $>\alpha$ 体 $>\beta$ 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
最初沈澱池	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)