

古くて新しい環境汚染物質～デクロランプラス

化学物質・環境放射能担当 蓑毛 康太郎

1 はじめに

難燃剤は、樹脂製品や繊維製品に添加して、その製品を燃えにくくする物質であり、現代の私たちの生活には欠かせないものです。しかし難燃剤の中には環境に悪影響を与えるものもあります。過去に使用されていたポリ臭素化ビフェニル、ポリ臭素化ジフェニルエーテル、ヘキサブロモシクロドデカン、短鎖塩素化パラフィンといった臭素や塩素を含むハロゲン系難燃剤は、ストックホルム条約で残留性有機汚染物質（POPs）^{注1)}に指定され、現在では国際的に使用が禁止されています。そのような中で、新たに環境汚染物質として注目されているハロゲン系難燃剤にデクロランプラス（DP）があります。「新たに」と書きましたが、実はDPは1960年代中頃に発売され¹⁾、その後現在に至るまで半世紀以上にも渡って使用されてきました。DPに対する規制はありませんが、DP生産工場のある北米五大湖周辺的环境中から高濃度で検出された¹⁾ことから環境化学の分野で注目されるようになりました。

DPは耐熱性、耐候性が高く、高電圧下でも電気絶縁性を保持する性質があり、さらに白色で製品を容易に着色できるため工業材料として優れ、電線やケーブルの被覆材などの難燃剤に使われています²⁾。国内にDPの生産工場はありませんが、年間600トン程度の需要があります³⁾。DPを含むハロゲン系難燃剤は、燃焼時の酸化反応で生じたラジカル（反応しやすい状態の原子や分子）を捕捉することで連鎖反応を抑制し、難燃性を示します³⁾（図1にイメージ）。

DPは図2のaおよびbのような構造をしており、2種類の立体異性体^{注2)}（*syn*-体と*anti*-体）があります。すでにPOPsに登録され使用禁止となっているアルドリンやクロルデンなどの殺虫剤（図2のc～g）と構造が似ています。DPはこれらの殺虫剤のような強い毒性はないようですが、難分解性で長期間環境中に残留すること、生物蓄積性を有することから、2018年にはEUのREACH規則^{注3)}で高懸念物質に指定されました。また2019年にはPOPs登録に向けた審議が始められたということです。

日本国内の環境中DPに関する報告は非常に少なく、埼玉県における汚染実態は全く分かっていませんでした。そこで、私たちは県内の環境中のDPの濃度を調査したので報告します。



図1 ハロゲン系難燃剤の働きのイメージ
火消しのように小さな炎（ラジカル）を消して、延焼（連鎖反応）を食い止めます

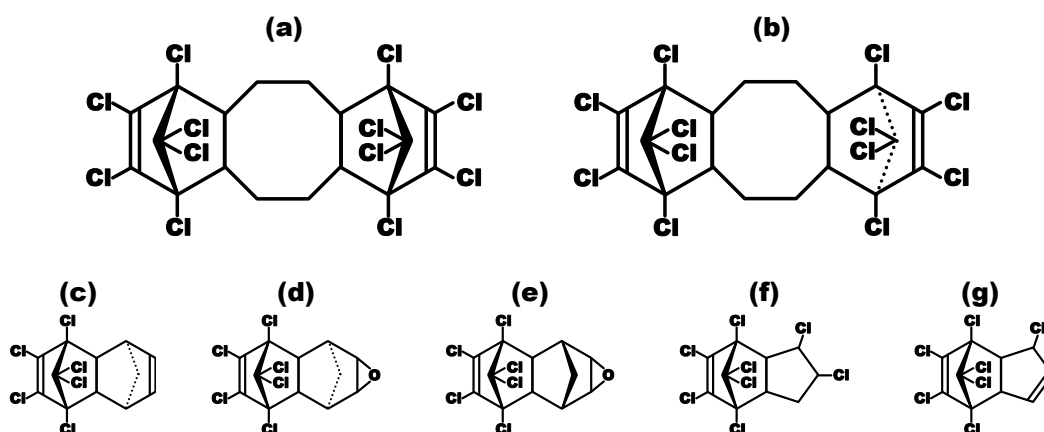


図2 DP (a: *syn*-体、b: *anti*-体) および POPs 登録されている殺虫剤 (c: アルドリン、d: デイルドリン、e: エンドリン、f: クロルデン、g: ヘプタクロル) の構造

2 環境中の DP 濃度

2.1 大気

加須市にある埼玉県環境科学国際センター (CESS) で継続的に大気試料を採取し、分析した結果を図3に示します。2013年度と2015年度に1週間連続の採取を1年間継続しました (それぞれ51および50試料)。DPの濃度 (*syn*-体と*anti*-体の合計) は、2013年度で1.2~8.8 pg/m³ (平均: 4.5 pg/m³)、2015年度で1.5~6.7 pg/m³ (平均: 4.3 pg/m³) で^{注4)} 経年的な変化はなく、また、季節変動も観測されませんでした。

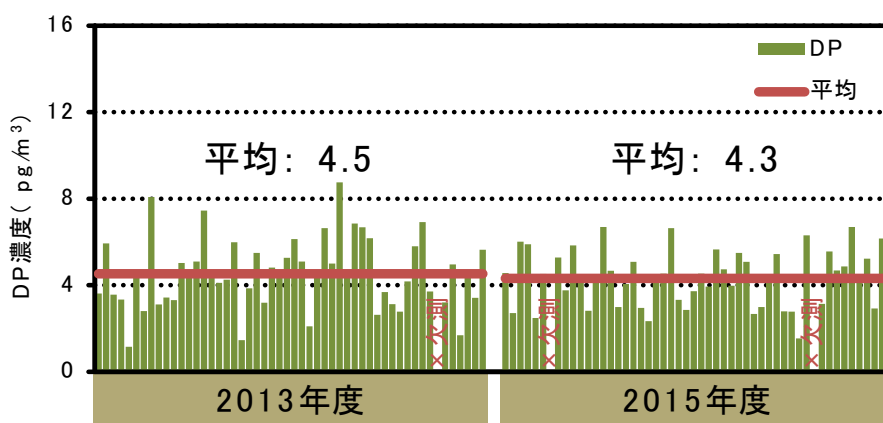


図3 CESSで観測した大気中DPの季節変動

県全域における大気中DPの分布を図4に示します。これは、2014年から2017年にかけて採取し、分析したもので、各地点で7日間採取を4~8回行った平均値です。平均値の範囲は2.2~31 pg/m³で、概して県南東部の人口密集地で濃度が高くなる傾向が見られました。各地点の濃度と人口密度と比較したところ、両者の間には有意な相関が見られました。

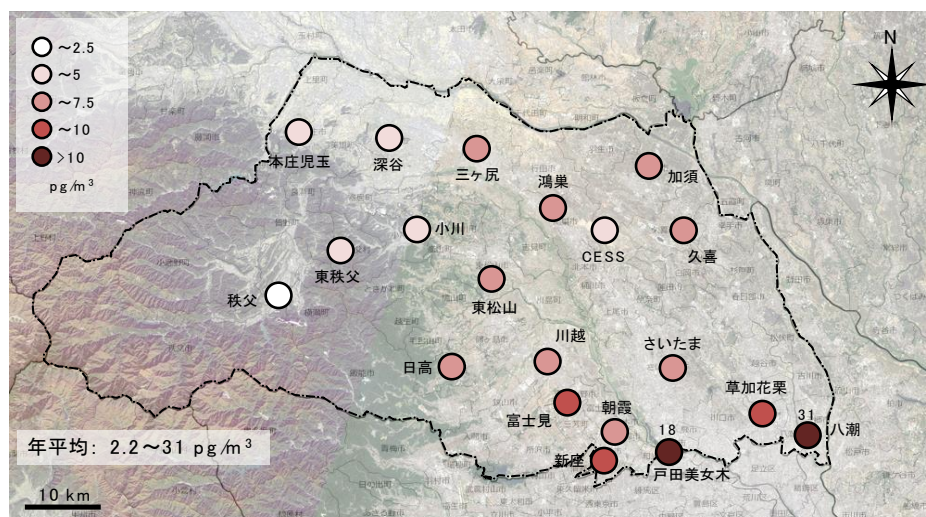


図4 埼玉県全域の大気中 DP 濃度

大気中 DP の異性体組成は、*anti*-体が占める割合 ($f_{anti} = anti-DP / (syn-DP + anti-DP)$) が 0.69 ~0.81 でした。 f_{anti} 値は大気長距離輸送時に紫外線等の影響で低下する⁴⁾ことが指摘されていますが、得られた f_{anti} 値は DP 製品のもの (0.59~0.80^{1,5)}) と変わりませんでした。

2015 年度に大気降下物中の DP を測定したところ、DP の平均降下量は 3.8 ng/m²/日でした。大気降下量を大気中濃度で除することで得られる見かけの降下速度は 1.0 cm/秒となりました。過去にダイオキシン類で行った同様の観測結果⁶⁾と比較したところ、DP の降下速度は燃焼由来ダイオキシン類に比べて約 10 倍速いことが分かりました。大気中の燃焼由来ダイオキシン類は細かいばいじんと共に存在していると考えられることから、大気中 DP はばいじんよりも比較的大きく沈降しやすい粒子に吸着あるいは含有された状態で存在していると推察されました。

季節変動がなく、人口密集地で濃度が高く、異性体構成に変化がなく、大きく沈降しやすい粒子として存在することから、埼玉県の大気中で観測された DP は国外からの越境汚染ではなく、県内の身近な人間活動に由来することが示唆されました。

2. 2 河川水・底質

河川水中の DP 濃度は 12~2400 pg/L でした (図5)。概して、県南東部の下流域で濃度が高くなる傾向がありました。大場川が突出して高い濃度 (2400 pg/L) を示しました。大場川では油の流出事故が散発していることから、過去に採取された流出油中の DP 濃度を測定しました。その結果、水質の約 1 万倍の高濃度 (23 μg/kg)^{注4)}で検出され、流出油がこの河川水の DP 汚染原因の一つである可能性が示唆されました。

河川底質中の DP 濃度は不検出~170 ng/g^{注4)}、古綾瀬川 (58~170 ng/g) や伝右川 (74 ng/g) で高い濃度を検出しました。古綾瀬川や伝右川の底質ではダイオキシン類も比較的高い濃度で観測されています。DP は疎水性、不揮発性、難分解性といった性質がダイオキシン類と類似しているため、河川中での挙動もダイオキシン類と類似している可能性があります。これらの河川ではこのような化学物質が滞留しやすいのかも知れません。

3 一般環境リスク

本研究で得られた埼玉県内の環境中 DP のレベルは、国内他地域の報告値と同程度でした。また、

毒性データから想定した予測無影響濃度^{注5)}と比較したところ、環境レベルはこれを大きく下回ったため、DPの一般環境におけるリスクは低いと考えられました。



図5 埼玉県の河川水中 DP 濃度（河川は流域ごとに色分けしています）

用語解説

注1) **残留性有機汚染物質**：Persistent Organic Pollutants（略して POPs、ポップス）。環境中での残留性、生物蓄積性、人や生物への毒性が高く、長距離移動性が懸念される化学物質で、ポリ塩化ビフェニル(PCB)、ダイオキシン類、DDT 等が挙げられます。製造及び使用の廃絶・制限、排出の削減、これらの物質を含む廃棄物等の適正処理等が国際的に規定されています。

注2) **立体異性体**：構成する原子の種類・数が同じ物質同士を異性体といいます。そのうち原子同士のつながり方は同じ（構造式が同じ）でも、立体的な配置が異なるものを立体異性体と呼びます。

注3) **REACH 規則**：化学物質の登録・評価・認可・制限に関する EU 法です。Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals の頭文字から REACH（リーチ）と呼ばれます。

注4) **重さの単位**：pg（ピコグラム）=1兆分の1グラム、ng（ナノグラム）=10億分の1グラム、 μ g（マイクログラム）=100万分の1グラム。

注5) **予測無影響濃度**：生態系に対して有害影響を及ぼさないと予想される濃度。

文献

- 1) Hoh, E., Zhu, L. and Hites, R.A. (2006) Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1184-1189
- 2) Betts, K.S. (2006) A new flame retardant in the air. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1090-1091
- 3) 西澤仁 (2004) 「難燃剤・難燃材料の活用技術」シーエムシー出版、東京
- 4) Möller, A., Xie, Z., Strum, R. and Ebinghaus, R. (2010) Large-scale distribution of Dechlorane Plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8977-8982
- 5) Wang, D.-G., Yang, M., Qi, H., Sverko, E., Ma, W.-L., Li, Y.-F., Alaei, M., Reiner, E.J. and Shen, L. (2010) An Asia-specific source of Dechlorane Plus: Concentration, isomer profiles, and other related compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6608-6613
- 6) 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 野尻喜好, 松本利恵 (2015) 埼玉県における大気および降下物中ダイオキシン類, 第24回環境化学討論会 P-015