

〔報 文〕

石川県内の水環境中におけるポリブロモジフェニルエーテル類の分布について

石川県保健環境センター 環境科学部 安田 和弘・高田 啓子・宮田 朋子
健康・食品安全科学部 柿澤 隆一・川畑 俊之
山森 泰大

〔和文要旨〕

平成23～24年度の環境省の化学物質環境実態調査（黒本調査）において、金沢市内の犀川河口付近の水質・底質及び能登半島の珠洲沖で採取したムラサキイガイからPBDEsが検出された。今回、水質、底質及びムラサキイガイにおけるPBDEsの分析方法を検討して確立し、平成29年度に石川県内の河川及び海域10か所の水質・底質、平成30年度に6か所で採取したムラサキイガイを調査した。その結果、PBDEsは全調査地点の水質、底質及びムラサキイガイから検出された。

キーワード：ポリブロモジフェニルエーテル類，PBDEs，臭素系難燃剤

本報については以下の学会等で一部発表

第59回北信越薬剤師大会・第52回北信越薬剤師学術大会
第34回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会

2019年9月23日 福井県福井市
2020年1月23日 大阪府大阪市

1 はじめに

ポリブロモジフェニルエーテル類（以下、PBDEsとする。）は、難燃剤として電子機器類のプラスチックや防災対応の繊維製品に添加されており、国内においてはデカブロモジフェニルエーテル（以下、10BDEとする）が使用されてきた¹⁾²⁾。

しかし、PBDEsは難分解性で環境中に蓄積されることから、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（以下、化審法とする。）において、平成22年には4～7BDEが、平成30年には10BDEが第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入等が原則禁止された。

環境省では化学物質環境実態調査（以下、黒本調査とする。）のモニタリング調査においてPBDEsの調査を

実施しているが、平成23年度に実施された調査結果では、石川県の犀川の水質試料中のPBDEs濃度が全国で4番目に高く、珠洲沖のムラサキイガイ中のPBDEs濃度は全国5か所のうち最も高かった³⁾。

珠洲市は能登半島の先端に位置し、人口が1万3千人程度と自然豊かな環境にあり、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（以下、PRTR法とする。）に基づく届出ではPBDEsを使用する工場等がないことから、ムラサキイガイ中のPBDEs濃度が比較的高い理由は不明であった。そこでPBDEsのより精度の高い分析法を検討・確立し、県内各地の河川と海域において、水質、底質及びムラサキイガイ中のPBDEs濃度の実態把握を目的として調査を行った。

Distribution of Polybromodiphenyl Ethers in Aquatic Environment in Ishikawa Prefecture. by YASUDA Kazuhiro, TAKADA Keiko, MIYATA Tomoko, KAKIZAWA Ryuichi, and KAWABATA Toshiyuki (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), YAMAMORI Yasuhiro (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Polybromodiphenyl Ethers, PBDEs, Brominated Flame Retardants

2 材料と方法

2.1 調査地点

調査地点を図1-1、1-2及び表1に示す。水質、底質については、黒本調査の調査地点の犀川に加え、ダイオキシン類環境調査の調査地点の河川5地点と海域2地点を、さらに、志賀沖と珠洲沖を調査地点とした。なお、犀川の水質は図1-2のA-1地点で、底質はA-1～A-3地点で調査した。

ムラサキイガイについては、黒本調査の調査地点である珠洲沖に加え、各河川近辺でムラサキイガイが生息する場所を調査地点とした。なお、七尾南湾中央部については、ムラサキイガイを採取できなかつたため、宇出津新港を調査地点とした。

2.2 標準溶液及び試薬

(1) 標準溶液

検量線用としてBDE-CVS-G (BDE-CS1-G～BDE-CS5-G) を、Clean-up SpikeとしてMBDE-MXGを、Syringe SpikeとしてMBDE-ISS-Gを、Native SolutionとしてBDE-MXE (いずれも Wellington Laboratories 社製) を用いた。

(2) 試薬等

試薬については、トルエン、n-ヘキサン、アセトン、無水硫酸ナトリウム、2%水酸化カリウムシリカゲル、44%硫酸シリカゲル、22%硫酸シリカゲル、10%硝酸銀シリカゲル、シリカゲルはダイオキシン類分析用を、30%塩酸はPCB定量用を、硫酸は試薬特級 (いずれも富士フイルム和光純薬株式会社製) を用いた。n-ノナン、ジクロロメタンはダイオキシン類分析用 (関東化学株式会社製) を、活性炭分散シリカゲルリバースカラムは関東化学株式会社製を、ダイオフロックは三浦工業株式会社製を用いた。

2.3 GC/MS測定

分析カラムはENV-5MS (膜厚0.1 μ m, 長さ15m, 内径0.25mm, 関東化学株式会社製), DB-5 (膜厚0.1 μ m, 長さ15m, 内径0.25mm, Agilent社製) 及びDB-17ht (膜厚0.1 μ m, 長さ30m, 内径0.25mm, Agilent社製) を用いて測定条件を検討し、適切なものを選んで用いた。

また、ENV-5MSには不活性処理フューズドシリカカラム (Agilent社製, 高温 (400 $^{\circ}$ C) 対応) を検出器側に約1m接続した。両カラムの接続には、SilTite μ -Union (SGE社製) 又はウルトライナート汎用プレスフィットコネクタ (Agilent社製) を用いた。

測定には高分解能GC/MS分析装置 (GC:Agilent社製7890B GCシステム, MS:日本電子株式会社製JMS-700D) を用いて分析を行った。

測定したPBDEsは標準溶液BDE-CVS-Gに含まれる

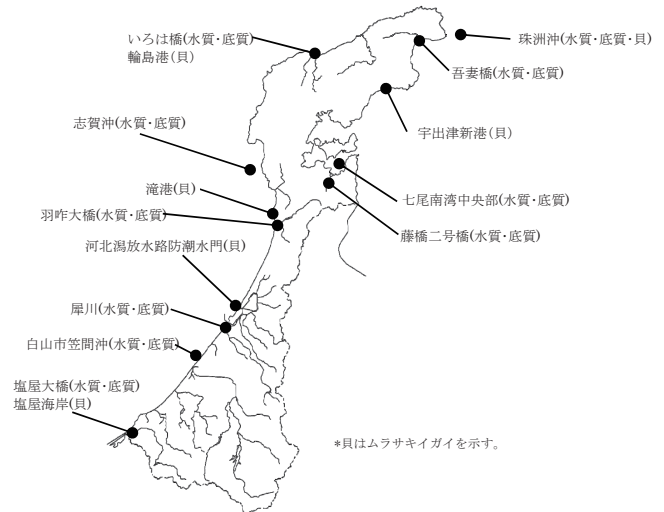


図1-1 調査地点

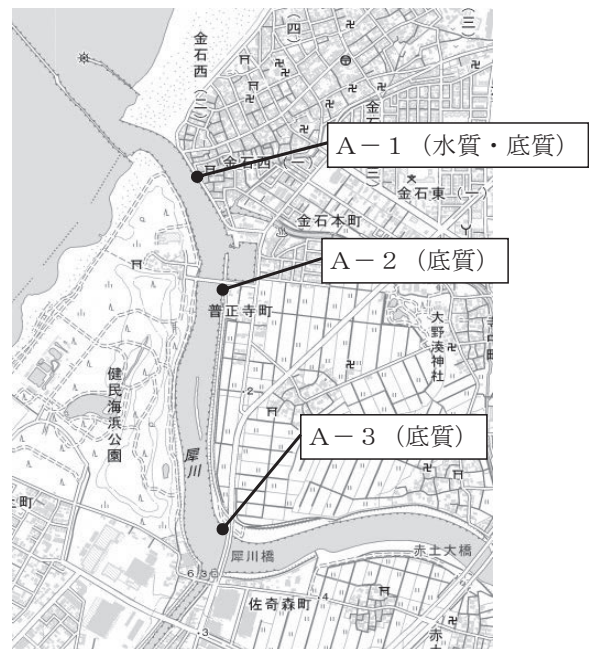


図1-2 犀川における水質及び底質の調査地点

表1 調査地点

河川名	水質・底質調査地点	ムラサキイガイ調査地点
大聖寺川	塩屋大橋	塩屋海岸
—	白山市笠間沖	—
犀川	(図1-2を参照)	河北潟放水路防潮水門
羽咋川	羽咋大橋	滝港
—	志賀沖	—
河原田川	いろは橋	輪島港
—	珠洲沖	珠洲沖
若山川	吾妻橋	—
七尾湾	南湾中央部	宇出津新港
御祓川	藤橋二号橋	—

珠洲沖のムラサキイガイについては定置網に付着しているものを採取した。

22物質である（表2参照）。

表2 測定対象のPBDEs

物質名	IUPAC	装置の 検出下限 (pg/ μ L)*
4BDE	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	#47 0.26
	2,2',4,5'-Tetrabromodiphenyl ether	#49 0.24
	2,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	#66 0.43
	2,3',4',6-Tetrabromodiphenyl ether	#71 0.19
	3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	#77 0.22
5BDE	2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenyl ether	#85 0.25
	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	#99 0.29
	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	#100 0.29
	2,3',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	#119 0.21
	3,3',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	#126 0.34
6BDE	2,2',3,4,4',5'-Hexabromodiphenyl ether	#138 0.39
	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	#153 0.50
	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	#154 0.39
	2,3,3',4,4',5-Hexabromodiphenyl ether	#156 0.56
7BDE	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether	#183 0.47
	2,2',3,4,4',6,6'-Heptabromodiphenyl ether	#184 0.42
	2,3,3',4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether	#191 0.25
8BDE	2,2',3,3',4,4',5,6'-Octabromodiphenyl ether	#196 0.21
	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodiphenyl ether	#197 0.30
9BDE	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether	#206 1.29
	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonabromodiphenyl ether	#207 0.43
10BDE	Decabromodiphenyl ether	#209 0.29

*装置の検出下限値は標準溶液BDE-CS1-G(1~5pg/ μ L)を5回測定し、その標準偏差を3倍した。

3 結果と考察

3・1 分析カラムの検討

杉山らの報告⁴⁾をもとにENV-5MSを用いてGC/MSの測定条件の検討を行った。最初は検出器側に不活性処理フェーズドシリカカラムを接続して測定したが、9~10BDEが検出できなかった。そこで、不活性処理フェーズドシリカカラムを外し、ENV-5MSを直接イオン化室に接続したところ、9~10BDEは検出できたが、100ng/mL未満の標準溶液を安定的に測定することができなかった。

次に、平成22年度の要調査項目マニュアル⁵⁾と芦塚らの報告⁶⁾をもとに、DB-5を使用して測定したところ、低濃度の9~10BDEを測定することができた。

分析カラムの検討の結果、4~6BDEの測定にはDB-17htを、7~10BDEの測定にはDB-5を用いることとした。GCの測定条件及びMSのグルーピング条件は表3-1、3-2及び3-3のとおりである。

3・2 前処理条件の検討

(1) 夾雑物の少ない試料の前処理方法

PBDEsの前処理法は当センターのダイオキシン類環境調査の前処理法⁷⁾⁻⁹⁾に次のとおり若干の改良を加えた。ダイオキシン類環境調査の前処理の場合、多層シリカゲルカラムによるクリーンアップ操作において、試料添加後にn-ヘキサン200mLでダイオキシン類の溶出を行っている。しかし、PBDEsの前処理の場合、図2のとおり200~300mLの画分にもPBDEsが溶出していたため、n-ヘキサン300mLでPBDEsの溶出を行うこととした。

また、活性炭シリカゲルカラム操作による分画操作において、ダイオキシン類環境調査の前処理では、n-ヘキサン70mLで溶出した画分(Fr.1)を廃棄し、次の25%トルエン/n-ヘキサン30mLで溶出した画分(Fr.2)に主にDL-PCBが溶出し、カラムを反転後にトルエン40mLで溶出した画分(Fr.3)に主にPCDDs/PCDFsが溶出する⁷⁾。しかし、PBDEsはFr.1とFr.2に溶出が見られるため(図2)、この2つの画分を合わせた溶液を分析に用いた。

なお、PBDEsは光により分解すると報告⁴⁾されているため、前処理操作全般において、室内の照明は最低限度とし、実験台から離れたドラフト等の間接的な照明下で操作を行い、直接試料に光が当たらないようにした。

(2) 夾雑物の多い試料における前処理方法

(1)の前処理条件で測定を行ったところ、底質の一部及びムラサキイガイでは、DB-5での測定において図3のようにロックマス用標準物質(パーフルオロケロセン:

表3-1 DB-17ht及びDB-5におけるGC/MS測定条件

測定対象物質	4~6BDE	7~10BDE
カラム	DB-17ht	DB-5
昇温条件	180℃(2min) → (3℃/min) → 240℃(0min) → (10℃/min) → 260℃(3min) → (20℃/min) → 340℃(10min)	125℃(1min) → (20℃/min) → 200℃(0min) → (10℃/min) → 300℃(10min)
ヘリウムガス流速	1.2mL/min	1.0mL/min
注入口温度	280℃	260℃
GC接続管・ガラス管・イオン化室温度	280℃	270℃
注入法	スプリットレス	
注入量	1 μ L	
イオン化エネルギー	45eV	
イオン化電流	700 μ A	
加速電圧	10kV	

表 3-2 DB-17htにおけるMSのグルーピング条件

開始時間 (分)*	グループ番号	セグメント番号	チャンネル数	サイクル時間 (ミリ秒)	ロックマス
0.0	1	1	7	430	454.9729
25.0	2	1	10	700	604.9633

グループ番号	セグメント番号	チャンネル番号	質量	デレター時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	1	1	454.9729	20	35	Lock Mass
		2	454.9729	10	20	Lock Check
		3	483.7132	15	40	4BDE
		4	485.7112	10	40	4BDE
		5	495.7535	10	90	4BDE-13C12
		6	497.7515	10	90	4BDE-13C12
		7	499.7495	10	30	4BDE-13C12
2	1	1	563.6217	20	90	5BDE
		2	565.6197	10	90	5BDE
		3	575.6620	10	40	5BDE-13C12
		4	577.6600	10	40	5BDE-13C12
		5	604.9633	15	35	Lock Mass
		6	604.9633	10	20	Lock Check
		7	641.5322	20	90	6BDE
		8	643.5302	10	90	6BDE
		9	653.5725	10	40	6BDE-13C12
		10	655.5705	10	40	6BDE-13C12

* 開始時間はカラム切断等により多少の調整を行っている。

表 3-3 DB-5におけるMSのグルーピング条件

開始時間 (分)*	グループ番号	セグメント番号	チャンネル数	サイクル時間 (ミリ秒)	ロックマス
0.0	1	1	11	705	780.9505
12.5	1	2	7	405	
14.3	2	1	10	655	780.9505

グループ番号	セグメント番号	チャンネル番号	質量	デレター時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	1	1	641.5322	20	80	6BDE**
		2	643.5302	10	80	6BDE**
		3	653.5725	10	40	6BDE-13C12**
		4	655.5705	10	40	6BDE-13C12**
		5	657.5685	10	30	6BDE-13C12**
		6	721.4407	20	80	7BDE
		7	723.4386	10	80	7BDE
		8	733.4810	10	40	7BDE-13C12
		9	735.4789	10	40	7BDE-13C12
		10	780.9505	20	35	Lock Mass
		11	780.9505	10	20	Lock Check
2	2	1	780.9505	20	35	Lock Mass
		2	780.9505	10	20	Lock Check
		3	799.3512	10	80	8BDE
		4	801.3491	10	80	8BDE
		5	803.3471	10	30	8BDE
		6	811.3915	10	40	8BDE-13C12
		7	813.3894	10	40	8BDE-13C12
2	1	1	719.4250	20	80	9BDE-2Br
		2	721.4230	10	80	9BDE-2Br
		3	731.4653	10	40	9BDE-2Br_13C12
		4	733.4633	10	40	9BDE-2Br_13C12
		5	780.9505	20	35	Lock Mass
		6	780.9505	10	20	Lock Check
		7	797.3355	10	80	10BDE-2Br
		8	799.3335	10	80	10BDE-2Br
		9	809.3758	10	40	10BDE-2Br_13C12
		10	811.3738	10	40	10BDE-2Br_13C12

* 開始時間はカラム切断等により多少の調整を行っている。

** 確認のため測定を行った。

PFK) の質量数781におけるクロマトグラムの大きな変動等が観察された。一方、底質のうち、白山市笠間沖、志賀沖、珠洲沖、犀川A-3地点についてはクロマトグラ

ムの大きな変動等は観察されなかった。また、DB-17htの測定においても同様にクロマトグラムの大きな変動等が確認された。

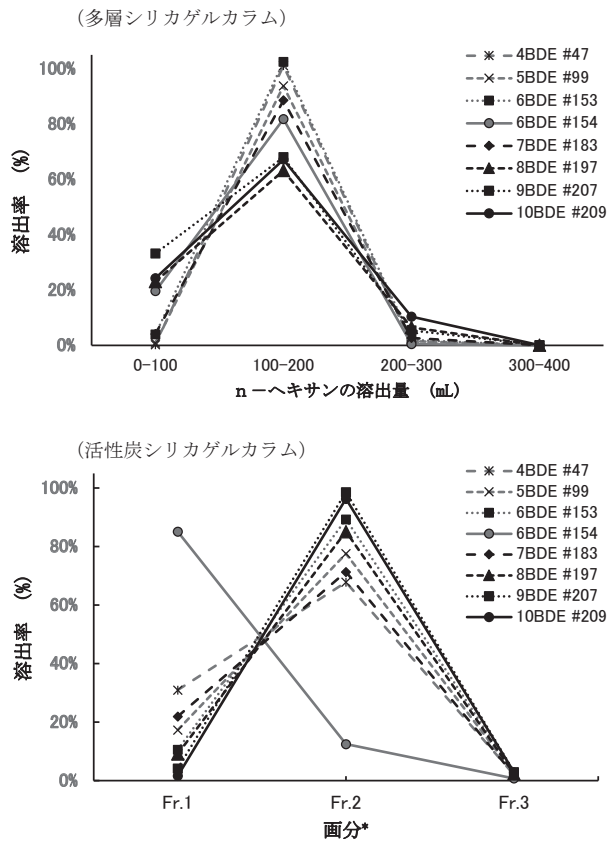
平成14年度の要調査項目マニュアル¹⁰⁾ではPBDEsの前処理において多層シリカゲルカラム処理を行う際、最初にヘキサンで夾雑物を溶出させ、続いて10%ジクロロメタン/ヘキサンによってPBDEsを溶出させている。この方法を参考として、多層シリカゲルカラム処理の最初のn-ヘキサン60mLにはPBDEsが溶出しなことが確認できたことから、最初のn-ヘキサン60mLと60-300mLに分画して測定した。その結果、60-300mLの画分ではロックマスのクロマトグラムが安定して得られており(図3)、最初の60mLの画分ではロックマスのクロマトグラムに落ち込み等が確認できた。これらの結果より、最初の60mLに夾雑物が含まれており、60-300mLの画分からは夾雑物を取り除くことができたことが明らかとなった。

以上から、底質及びびムラサキガイの多層シリカゲルカラム処理では60-300mL画分を測定に用いることにした。水質試料、底質試料及びびムラサキガイの分析フロー図を図4に示す。

3.3 測定結果

(1) 測定結果

測定結果を表4-1~6-2及び図5~7に示す。今回調査したすべての地点の河川、海域の水質、底質及びびムラサキガイからPBDEsが検出された。平成29年度の黒本調査¹¹⁾では水質においては全国47地点中46地点から、底質においては、62地点すべてから10BDEが検出され



* Fr.1: n-ヘキサン70mLで溶出した画分
Fr.2: 25%トルエン/n-ヘキサン30mLで溶出した画分
Fr.3: カラムを反転し、トルエン40mLで溶出した画分

図2 クロマトグラフィによるPBDEの溶出状況

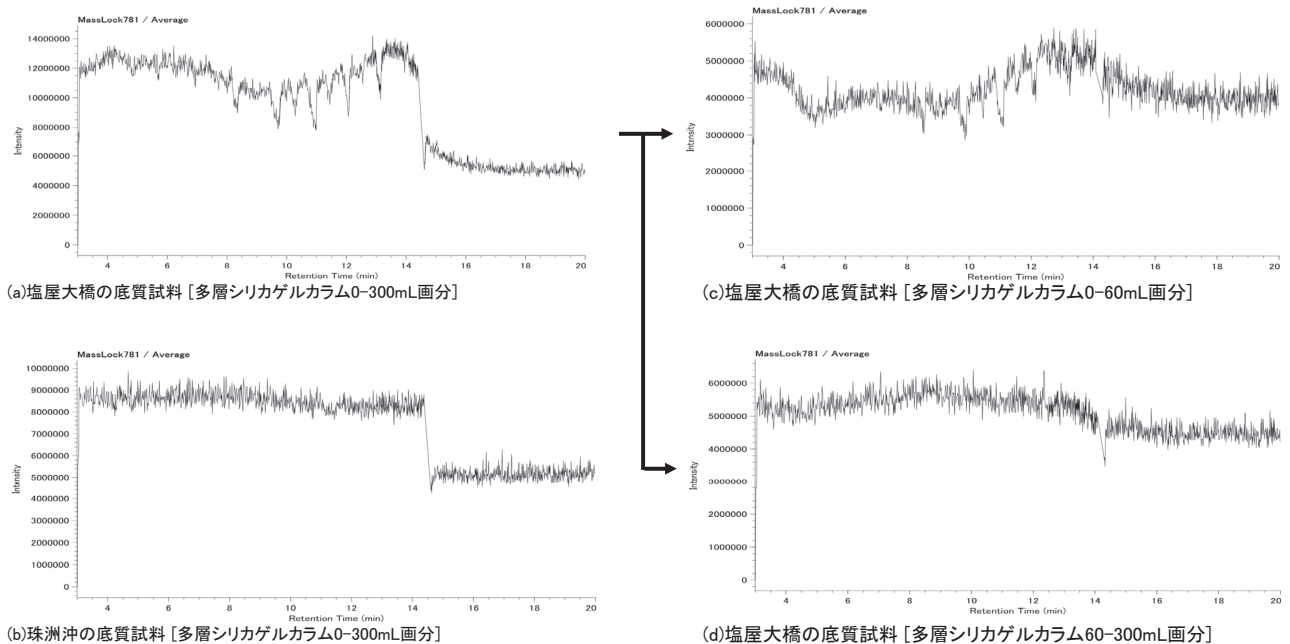


図3 ロックマスのクロマトグラム

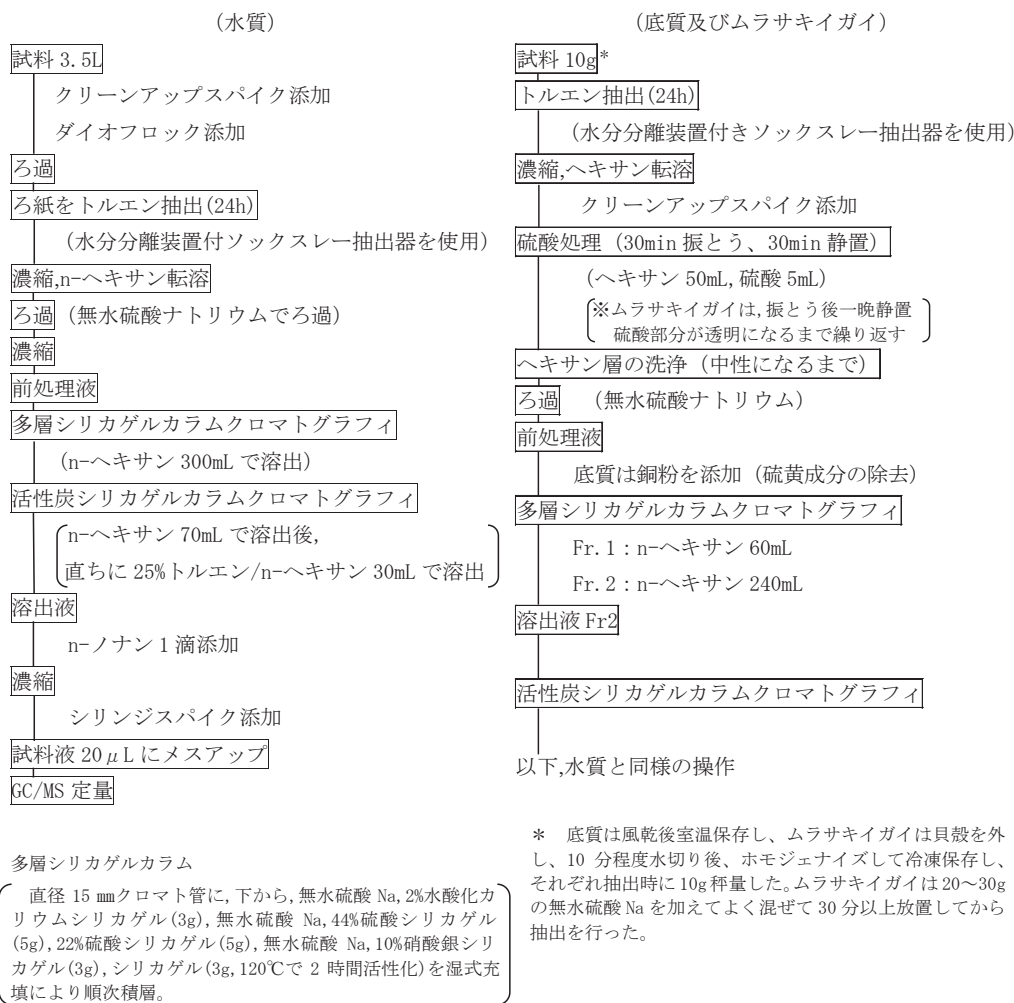


図 4 水質、底質及びムラサキガイの分析フロー図

表 4-1 水質試料の測定結果

	(pg/L)									
	塩屋大橋	犀川	羽咋大橋	いろは橋	吾妻橋	藤橋二号橋	白山市笠間沖	志賀沖	珠洲沖	七尾南湾中央部
4BDE	1.3	7.2	0.7	ND	0.5	1.1	0.8	ND	ND	ND
5BDE	ND	4.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6BDE	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7BDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8BDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7	ND	ND	ND
9BDE	12	39	30	ND	160	ND	36	22	ND	38
10BDE	63	190	190	41	1100	75	380	77	58	350

S/N比 3 未満のピークを ND とした

表 4-2 水質試料の回収率

	(%)									
	塩屋大橋	犀川	羽咋大橋	いろは橋	吾妻橋	藤橋二号橋	白山市笠間沖	志賀沖	珠洲沖	七尾南湾中央部
4BDE #47	86	85	76	92	77	76	76	68	73	81
5BDE #126	106	105	97	114	93	91	100	96	93	103
5BDE #99	119	111	101	123	110	97	103	94	103	104
5BDE #119	102	102	90	108	96	92	89	85	92	91
6BDE #153	102	109	94	104	94	89	95	81	85	86
6BDE #154	107	110	93	107	92	91	96	85	90	97
7BDE #183	107	163	100	120	107	101	90	81	76	88
8BDE #197	99	131	98	112	102	91	83	81	87	80
9BDE #207	105	107	94	113	94	93	91	82	86	90
10BDE #209	54	55	53	60	51	53	66	50	51	57

表 5-1 底質試料の測定結果

	(pg/g-dry)												
	塩屋大橋*	犀川 A-1*	犀川 A-2*	犀川 A-3	羽咋大橋	いろは橋	吾妻橋	藤橋二号橋	白山市笠間沖	志賀沖	珠洲沖	七尾南湾中央部	
4BDE	63	15	18	2.0	2.6	2.5	2.8	2.9	2.4	1.0	0.2	3.2	
5BDE	130	46	39	ND	3.5	1.8	1.1	2.7	1.2	1.7	ND	6.5	
6BDE	460	180	100	ND	5.9	0.5	1.1	4.8	1.2	ND	ND	8.2	
7BDE	82	76	74	0.6	1.5	5.5	0.9	24	1.6	1.8	0.8	ND	
8BDE	220	420	530	22	41	21	1.7	15	2.9	5.8	2.9	22	
9BDE	7900	12000	18000	280	630	210	15	100	48	110	26	370	
10BDE	180000	97000	160000	1100	3200	730	120	1100	480	1100	110	2200	

S/N比3未満のピークをNDとした
*7～10BDEは20倍希釈した溶液を前処理、測定した。

表 5-2 底質試料の回収率

	(%)												
	塩屋大橋	犀川 A-1	犀川 A-2	犀川 A-3	羽咋大橋	いろは橋	吾妻橋	藤橋二号橋	白山市笠間沖	志賀沖	珠洲沖	七尾南湾中央部	
4BDE #47	66	68	75	82	75	75	77	73	77	87	79	79	
5BDE #126	67	64	68	97	76	113	78	70	98	104	90	87	
5BDE #99	60	65	69	107	76	116	80	75	95	103	96	85	
5BDE #119	33	56	62	100	62	106	70	70	89	97	85	54	
6BDE #153	45	67	76	93	79	88	83	84	90	95	85	69	
6BDE #154	70	75	80	97	84	96	83	80	91	108	92	92	
7BDE #183	78	81	71	119	90	123	73	72	100	111	129	88	
8BDE #197	73	83	68	118	87	132	56	55	102	114	137	80	
9BDE #207	92	90	88	89	76	97	57	74	87	97	99	49	
10BDE #209	117	92	92	40	41	44	59	91	72	69	49	20	

表 6-1 ムラサキガイの測定結果 (pg/g-wet)

	塩屋海岸	防潮水門	滝港	輪島港	珠洲沖	宇出津新港
4BDE	52	36	46	47	16	36
5BDE	43	35	72	34	14	19
6BDE	35	24	24	8.8	4.3	7.9
7BDE	27	8.7	5.4	3.4	0.7	1.5
8BDE	31	25	9.7	3.8	1.4	1.3
9BDE	9.6	38	72	15	14	3.2
10BDE	39	83	370	50	93	23

表 6-1 ムラサキガイの回収率 (%)

	塩屋海岸	防潮水門	滝港	輪島港	珠洲沖	宇出津新港
4BDE #47	69	66	83	86	80	82
5BDE #126	69	72	206	82	105	87
5BDE #99	73	73	200	90	105	90
5BDE #119	67	64	139	83	99	79
6BDE #153	78	71	105	96	102	92
6BDE #154	77	76	107	96	107	96
7BDE #183	69	54	69	81	100	75
8BDE #197	53	39	76	69	101	61
9BDE #207	67	63	66	84	76	79
10BDE #209	81	79	36	108	50	83

ている。また、同調査においてムラサキガイについては全国3地点中2地点からPBDEsが検出されており、今回の調査結果は検出比率が高いという点で全国的な傾向と一致した。

平成23年度の黒本調査³⁾では、珠洲沖は全国の調査地点と比較してムラサキガイ中のPBDEs濃度が高い結果であったが、今回の調査結果では、珠洲沖は県内の他の地点と比較してムラサキガイ中の4～7BDEの濃

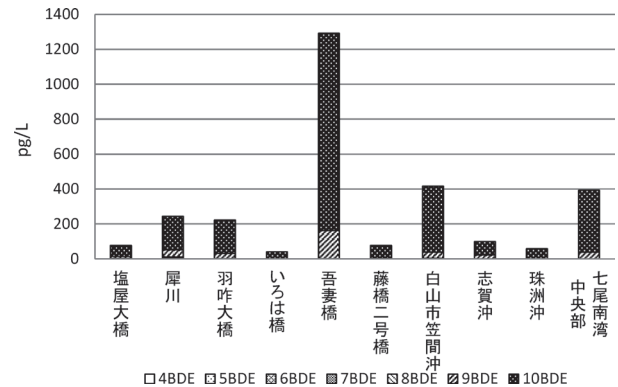


図 5 水質試料の測定結果

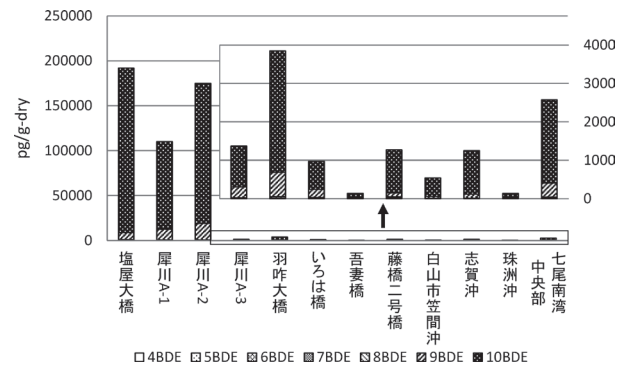


図 6 底質試料の測定結果

度は最も低く、8～10BDEの濃度は概ね同等のレベルであった。

(2) 犀川における底質の性状とPBDEs濃度

犀川における底質では、A-3地点ではA-1及びA-2地

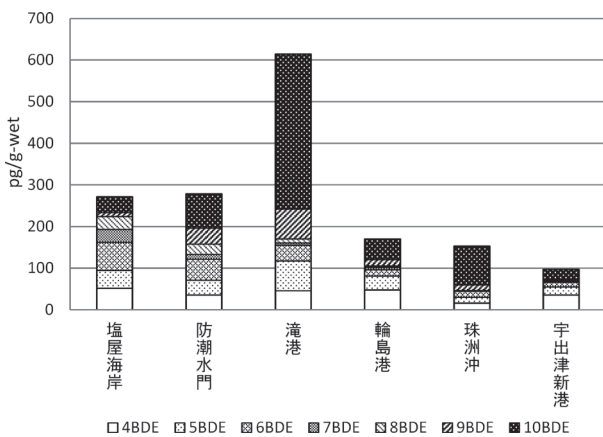


図 7 ムラサキイガイの測定結果

表 7 底質試料における抽出液の希釈による回収率の改善 (%)

	塩屋大橋		犀川 A-1		犀川 A-2	
	希釈なし	20倍希釈	希釈なし	20倍希釈	希釈なし	20倍希釈
7BDE #183	38	78	52	81	55	71
8BDE #197	18	73	43	83	48	68
9BDE #207	2	92	34	90	61	88
10BDE #209	1	117	25	92	85	92

点と比較してPBDEs濃度が非常に低かった。これは下流側に位置するA-1及びA-2地点の底質がシルト状であったのに対し、上流側のA-3地点は砂状であり、PBDEsは底質が砂状では蓄積しにくく、シルト状では蓄積しやすいためと考えられた。PRTR法に基づく届出によれば、過去にA-3地点の上流に10BDEを河川に排出していた事業所があったことから、A-1及びA-2地点のシルト状の底質に、排出されたPBDEsが蓄積されたものと思われる。

(3) 10BDEの回収率

10BDEの回収率において、底質では七尾南湾中央部、犀川A-3、羽咋大橋、いろは橋及び珠洲沖で、ムラサキイガイでは滝港で50%を下回った。

塩屋大橋、犀川A-1及びA-2地点の底質において9～10BDEが検出器の検出上限を超えていたため、抽出液を20倍希釈し前処理を行った溶液を測定した結果、表7のとおり回収率が改善したことから、何らかの妨害物質が前処理又は測定において回収率を低下させていると考えられた。

(4) 水質、底質及びムラサキイガイのPBDEs濃度の関連性

水質、底質及びムラサキイガイのPBDEs濃度については、水質で低濃度でも、底質では高濃度である地点(塩屋大橋等)や逆に水質で高濃度でも底質では低濃度である地点(吾妻橋等)が見られた。さらにムラサキイガイでは水質及び底質とは異なり4～6BDEの比率が高い

ことから、各調査地点における水質、底質及びムラサキイガイの濃度に関連性は見られなかった。

現時点では、各調査地点における各調査媒体間の関連性が見られない理由は不明であるが、今後、継続的に調査を実施し、データを蓄積していく必要があると思われる。

(5) 県内各地でPBDEsが検出された理由

今回調査したすべての河川、海域の水質、底質及びムラサキイガイからPBDEsが検出されたが、過去のPRTR法に基づく届出では、10BDEが犀川上流及び笠間沖付近の事業所から河川・海域へ排出された事が確認できたが、それ以外の情報は得られなかった。

経済産業省の工業統計調査¹²⁾によれば、製造品出荷額等のうち繊維工業は全国平均で1.2%であるのに対し石川県では6.5%と繊維工業の占める比率が大きい。

県内の繊維工業に携わる475事業所のうち7割以上がPRTR法に基づく届出の対象とならない、従業員数21人未満の事業所である。

消防法では防災の繊維製品を製造する事業者や、クリーニング業者等で防災加工を行う事業者の登録制度があるが、PRTR制度では捕捉しきれない県内の幅広い事業所から10BDEを主体としたPBDEsが過去に排出されていた可能性が考えられるが詳細は不明である。

4 まとめ

- (1) PBDEsの分析方法を確立した。
- (2) 石川県内で調査した結果、PBDEsは全調査地点の水質、底質及びムラサキイガイから検出された。
- (3) 犀川の3地点の底質の調査結果から、PBDEsは砂状では蓄積しにくく、シルト状では蓄積しやすいと考えられた。
- (4) 10BDEの回収率は七尾南湾中央部等で50%を下回ったが抽出液を20倍希釈した溶液を前処理し測定した結果、回収率は改善した。回収率の低下は妨害物質によるものと考えられた。
- (5) 各調査地点における、水質、底質、ムラサキイガイ間のPBDEs濃度の関連性は見られなかった。
- (6) PBDEsは県内各地のPRTR法に基づく届出対象事業所より規模の小さい事業所からも、環境中に排出された可能性があるが詳細は不明であった。

【謝辞】

測定方法について助言を頂いた、福岡県保健環境研究所 芦塚由紀氏、岡山県環境保健センター吉岡敏行氏、ムラサキイガイの試料採取に協力頂いた石川県水産総合センター池森貴彦氏に深謝する。

文 献

- 1) 環境省:POPs残留性有機汚染物質, 2016年3月
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, 経済産業省製造産業局化学物質管理課, 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室:製品含有化学物質のリスク評価 デカブロモジフェニルエーテル, 平成29年9月
- 3) 環境省環境保健部環境安全課:平成25年度版化学物質と環境, 平成26年3月
- 4) 杉山広和, 剣持堅志, 浦山豊弘, 藤原博一, 鷹野洋:環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究, 岡山県環境保健センター年報**29**, 43-54 (2005)
- 5) 環境省水環境部企画課:要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 平成22年10月
- 6) 芦塚由紀:ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究(3) 食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の汚染調査, 厚生労働科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)分担研究報告書(2009)
- 7) 野口邦雅, 岡秀雄, 清水隆二, 塚林裕, 蔵本和夫:ダイオキシン類の水質環境基準超過事例について考察(その1), 石川県保健環境センター研究報告書, **45**, 23-31 (2008)
- 8) 新川晶子, 岡秀雄, 柿本均, 久堂寛久:石川県における土壤中のダイオキシン類調査結果について, 石川県保健環境センター研究報告書, **42**, 92-96 (2005)
- 9) KAKIMOTO Hitoshi, OKA Hideo, MIYATA Yoshiaki, YONEZAWA Yumiko, NIKAWA Akiko, Ning Tang, TORIBA Akira, KIZU Ryoichi and HAYAKAWA Kazuichi:Homologue and isomer distribution of dioxins observed in water samples collected from Kahokugata Lagoon and inflowing rivers, Japan, Water Research, **40**, 1929-1940 (2006)
- 10) 環境省水環境部企画課:要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 平成14年3月
- 11) 環境省環境保健部環境安全課:平成30年度版化学物質と環境, 平成31年3月
- 12) 経済産業省:工業統計調査, 2018