

臭素系難燃剤等の分析 及び環境汚染

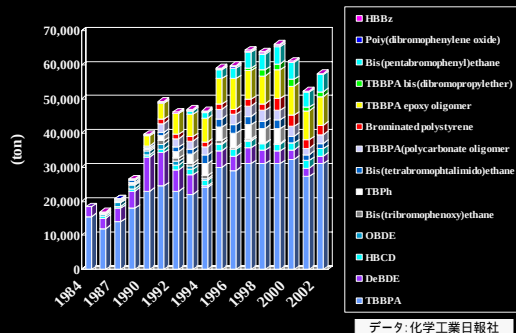
(株)ニッテクリサーチ

宮崎 徹

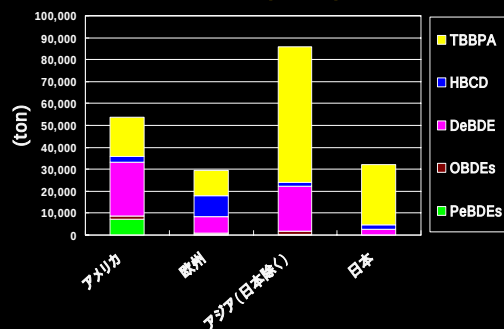
はじめに

臭素系難燃剤は、プラスチック、ゴム、燐物などに添加や化学結合させることにより、燃焼速度の低下・抑制を目的に使用される化学物質であり、他の難燃剤と比べて難燃効果や価格の点で優れているため、幅広く使用されている。したがって、製造過程、使用(加工・成形)あるいは廃棄処理時に環境中へ放出される可能性が高く、また、加熱や燃焼によって臭素化ダイオキシン類が生成するなど環境問題として国際的な関心が高まってきている。

臭素系難燃剤の需要(国内)



臭素系難燃剤の需要(世界)



難燃剤に関する EURiskアセスメントの現状と予定

	終了	結 果	今後の予定	
			2003	2004
PeBDEs		使用禁止 (Directive 76/769)		
OBDEs		使用禁止 (Directive 76/769)		
DeBDE			12月	
TBBPA				12月
HBCD				12月

● 各物質の分析について

- ・PBDEs
- ・TBBPA/TBP
- ・PBDDs/DFs

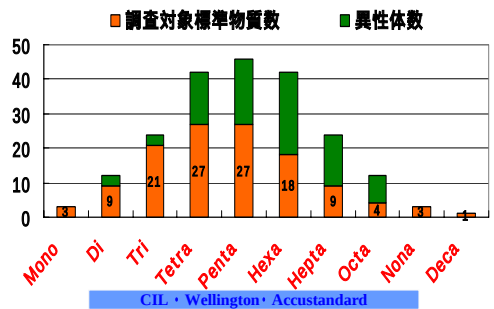
● 検出例、検出状況等について

- ・環境大気
- ・降下ばいじん
- ・公共用水域水質
- ・底質

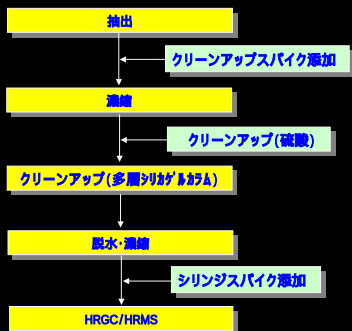
PBDEs

- ・現状の標準物質
- ・分析フロー
- ・GC/MS条件
- ・異性体溶出
- ・同族体検出パターン
- ・異性体検出パターン
- ・検出状況

現状の市販PBDEs標準



PBDEs分析フロー



GC/MS条件

HRGC/HRMS : HPGC 6890 - JMS-700

注入方法 : スプリットレス法

イオン化法 : EI

分解能 : > 10000

[1~7臭素化物]

GCカラム : DB-17HT(30m × 0.25mm id × 0.15 μm)

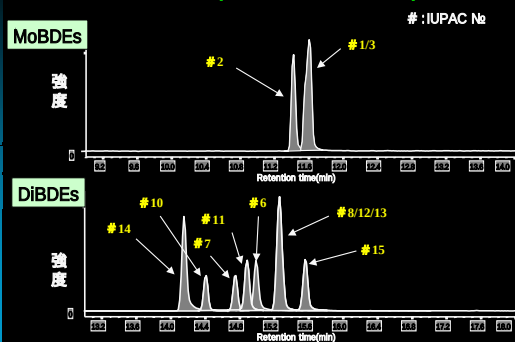
GC温度 : 90 (2min) → 10 /min → 190 → 5 /min → 280 (33min) → 10 /min → 310 (14min)

[8~10臭素化物]

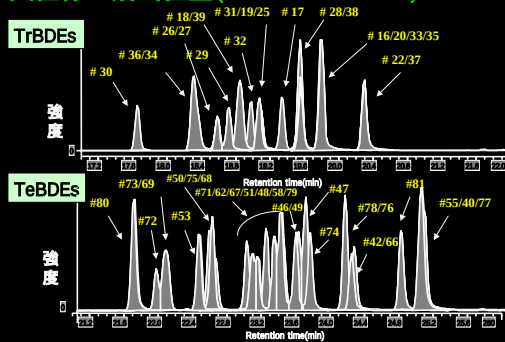
GCカラム : DB-5MS(15m × 0.25mm id × 0.10 μm)

GC温度 : 170 (1min) → 15 /min → 260 → 10 /min → 310 (8min)

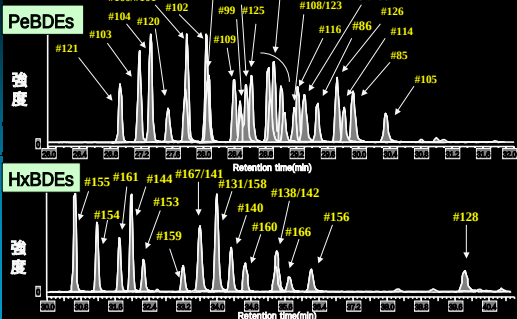
異性体の溶出位置(MoBDEs・DiBDEs)



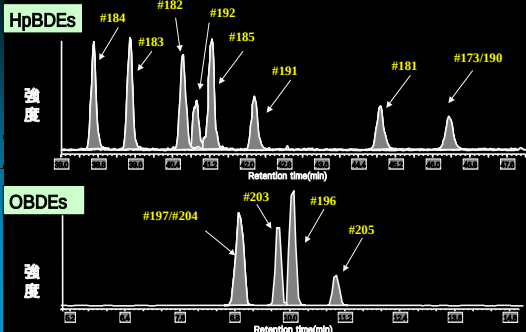
異性体の溶出位置(TrBDEs・TeBDEs)



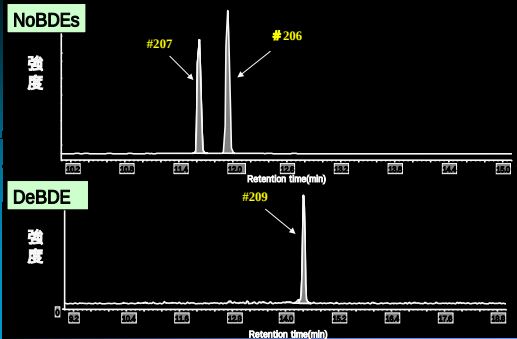
異性体の溶出位置 (PeBDEs・HxBDEs)



異性体の溶出位置 (HpBDEs・OBDEs)



異性体の溶出位置 (NoBDEs・DeBDE)

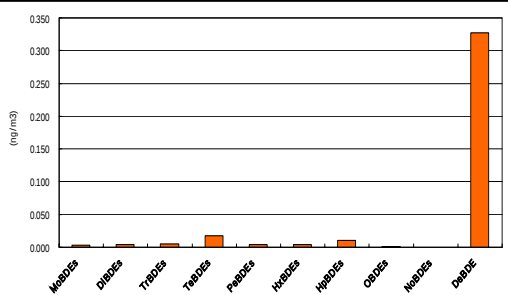


GCカラムによる異性体分離

カラム 長さ × 内径 膜厚	DB-17HT 30m × 0.25mm 0.15 μm	HP-5 MS 30m × 0.25mm 0.25 μm	HT-8 50m × 0.22mm 0.25 μm
2,4,4'-TrBDE (#28)	#38	#16	#38
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	#46,49,74	—	#74
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	#42	#42	#42
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	#101	—	#120, #109

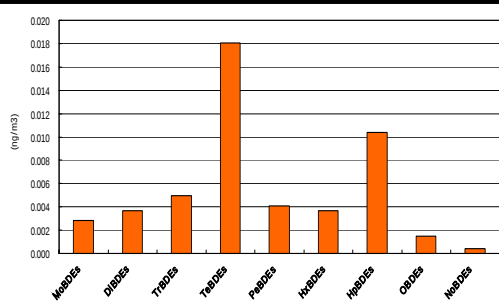
環境大気 (同族体組成例-1)

MoBDEs ~ DeBDE

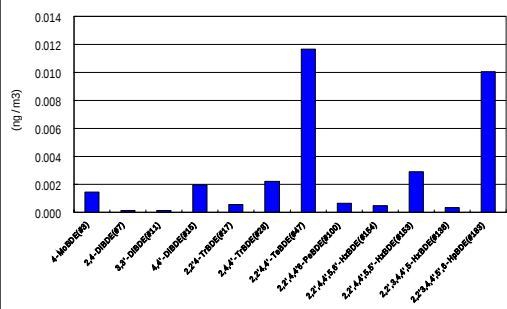


環境大気 (同族体組成例-1)

MoBDEs ~ NoBDEs

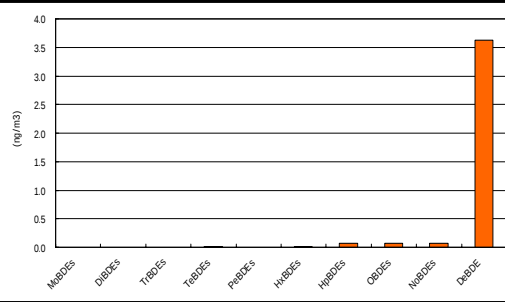


環境大気(異性体組成例)



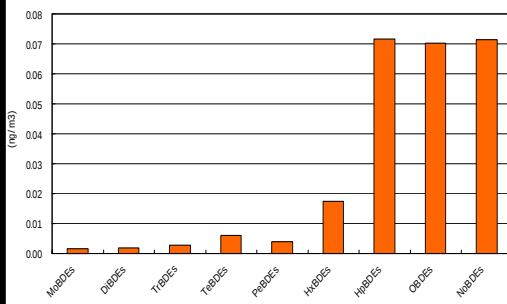
環境大気(同族体組成例-2)

MoBDEs ~ DeBDE

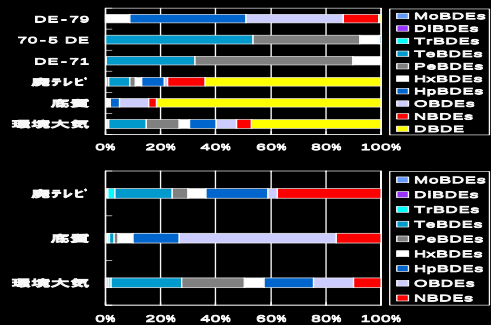


環境大気(同族体組成例-2)

MoBDEs ~ NoBDEs



環境媒体及び工業製品等との同族体組成比較



検出状況(PBDEs)

媒体	調査年度	実測値		
		検出頻度	検出濃度	平均値
環境大気 ng/m³	H12(*1)	1/1	0.034	0.034
	H13(*2)	7/7	0.00050 ~ 0.035	0.017
	H14(*3)	15/15	0.026 ~ 41	0.90
降下ばいじん ng/m²/day	H12(*1)	7/7	5.1 ~ 260	110
	H13(*2)	6/7	ND ~ 77	26
	H14(*3)	14/14	94 ~ 28000	3100
水質 pg/L	H14(*3)	16/16	0.30 ~ 79	18
底質 ng/g	H12(*1)	4/5	ND ~ 200	32
	H13(*2)	3/5	ND ~ 9.5	4.0
	H14(*3)	16/16	0.038 ~ 510	150

定量異性体 (IUPAC No.): #28,47,100,99,154,153,183,209の8異性体

*1: 平成12年度 奥羽系ダイオキシン類に関する調査結果(環境省環境保健部環境リスク評価室)

*2: 平成13年度 奥羽系ダイオキシン類に関する調査結果(環境省環境保健部環境リスク評価室)

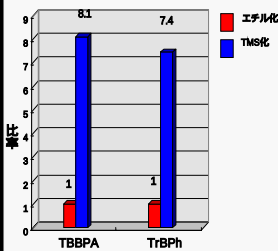
*3: 平成14年度 奥羽系ダイオキシン類排出実態調査結果(環境省環境管理課業務ダイオキシン対策室)

TBBPA・TBP

- ・誘導体化の比較
- ・分析フロー
- ・GC/MS条件
- ・SIMクロマトグラム
- ・検出状況

エチル及びTMS誘導体化の比較検討

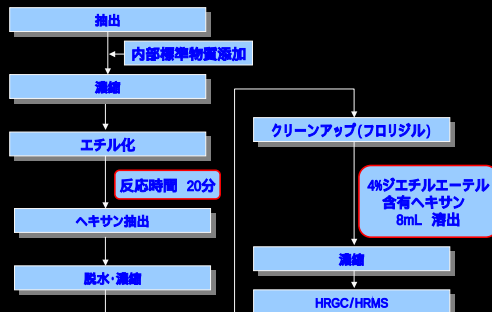
エチル化とTMS化の感度比較



【方法】 TBBPA、TrBPhの標準溶液(1pg/μL)にN,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)を加え、60分放置しTMS化を行った。また、同濃度の標準溶液についてもエチル化を行った。これらの試料を測定し、面積値を比較した。

TMS化では、
・夾雑物の多い試料での
・回収率の低下
・有効なクリーンアップ法がない

分析フロー (エチル誘導体化方法)



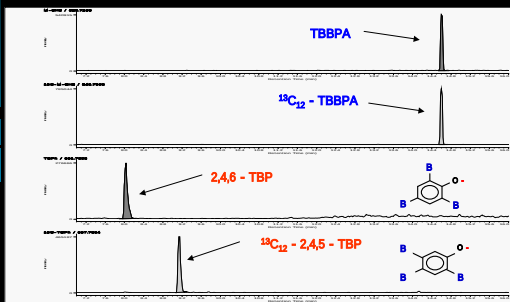
GC/MS条件

HRGC/HRMS : HPGC 6890 - JMS-700
 注入方法 : スプリットレス法
 イオン化法 : EI
 分解能 : > 11000
 GCカラム : HP-5MS(30m × 0.25mm id × 0.25 μm)
 GC温度 : 120 (1min) → 10 /min → 200 → 30 /min
 → 310 (10min)

(設定質量数)

TBBPA : 528.7295 (526.7316)
¹³C₁₂-TBBPA : 540.7698 (538.7719)
 TrBPh : 329.7714 (331.7693)
¹³C₁₂-TrBPh : 335.7915 (337.7894)

エチル化標準溶液SIMクロマトグラム



検出状況(TBBPA)

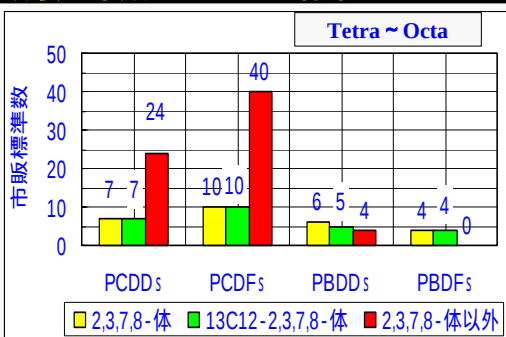
媒体	調査年度	実測値		
		検出頻度	検出濃度	平均値
環境大気(ng/m ³)	H14(*1)	15/15	0.12 ~ 10	2.7
降下ばいじん(ng/m ² /day)	H14(*1)	14/14	130 ~ 3300	1400
水質 (ng/L)	H14(*1)	16/16	0.22 ~ 62	7.6
底質(ng/g)	H14(*1)	16/16	0.020 ~ 66	6.8

*1: 平成14年度 奥多摩河川等排出実態調査結果(環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室)

PBDDs/DFs

- ・現状の標準物質
- ・紫外線による分解
- ・GC/MS条件
- ・GCカラムによる感度比較
- ・高臭素化標準物質
- ・クリーンアップ
- ・検出状況等

現状の市販PBDDs/DFs標準



GC/MS条件

HRGC/HRMS : HPGC 6890 - JMS-700

注入方法 : スプリットレス法

イオン化法 : EI

分解能 : > 11000

[4~6臭素化物]

GCカラム : DB-17HT(30m × 0.25mm id × 0.15 μm)

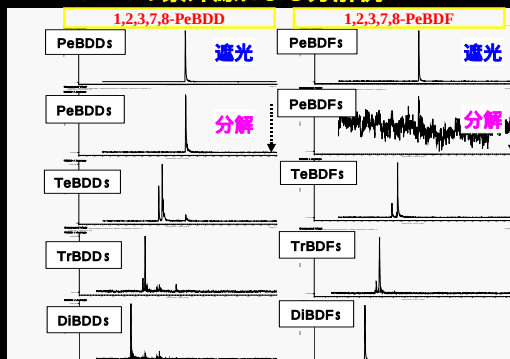
GC温度 : 90 (2min) → 10 /min → 190 → 5 /min → 280 (33min) → 10 /min → 310 (14min)

[7,8臭素化物]

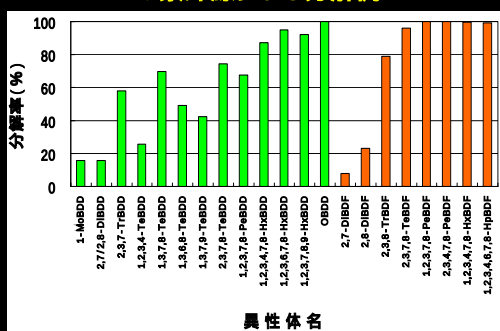
GCカラム : DB-5MS(15m × 0.25mm id × 0.10 μm)

GC温度 : 170 (1min) → 15 /min → 260 → 10 /min → 310 (8min)

PBDDs/DFsの紫外線による分解例-1



PBDDs/DFsの紫外線による分解例-2



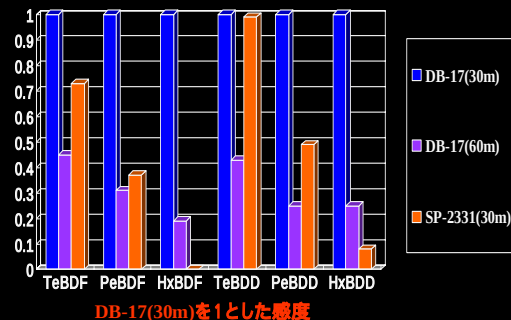
紫外線照射による分解率(2,3,7,8-体への移行)

標準物質名	TeBDDs		PeBDDs		HxBDDs	
	2,3,7,8-体	その他の異性体	2,3,7,8-体	その他の異性体	2,3,7,8-体	その他の異性体
OBDD			5.2	94.8	0	100
1,2,3,7,8,9-HxBDD	19.8	80.2	55.6	44.4		
1,2,3,6,7,8-HxBDD	13.3	86.7	54.4	45.6		
1,2,3,4,7,8-HxBDD	9.3	90.7	43.3	56.7		
1,2,3,7,8-PeBDD	35.9	64.1				

紫外線照射による分解率(2,3,7,8-体への移行)

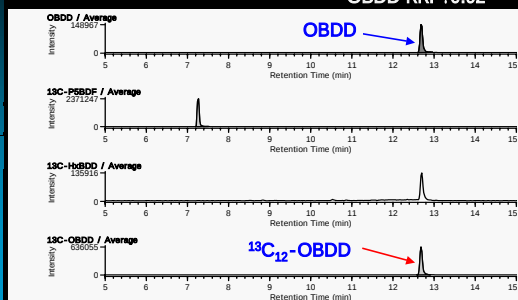
標準物質名	TeBDFs		PeBDFs		HxBDFs	
	2,3,7,8-体	その他の異性体	2,3,7,8-体	その他の異性体	2,3,7,8-体	その他の異性体
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	1.6	98.4	0	100	0	100
1,2,3,4,7,8-HxBDF	2.3	97.7	0	100		
1,2,3,7,8-PeBDF	80.4	19.6				
2,3,4,7,8-PeBDF	24.6	75.4				

GCカラムによる感度比較



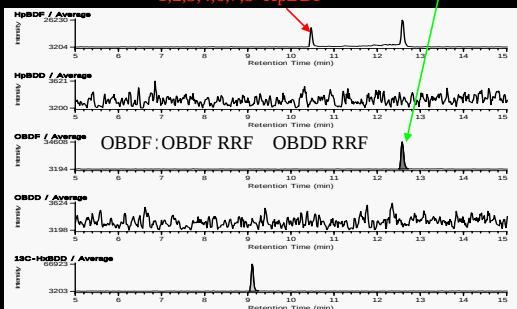
OBDD内標準について

$^{13}\text{C}_{12}$ -OBDD及びOBDDクロマト(各500pg/μl)
OBDD RRF:0.92



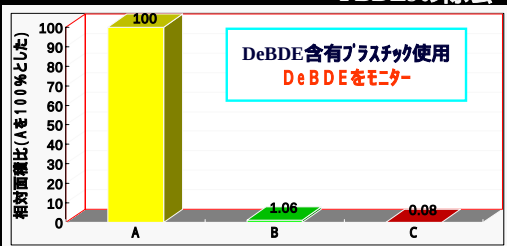
OBDF標準について

OBDF 標準 (250pg/μL)
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF



各種クリーニング法による妨害物質除去調査

PBDEsの除去



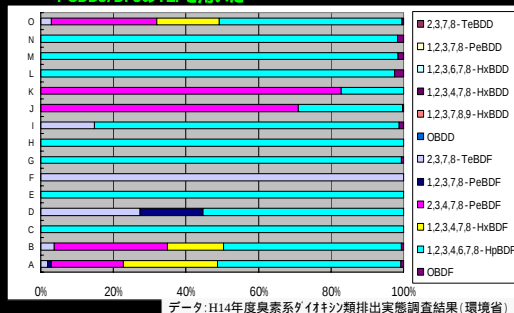
検出状況(PBDDs/DFs)

媒体	調査年度	同族体 実測濃度			2378体 実測濃度			毒性等価 参考値*3	備考
		検出濃度	検出濃度	平均値	検出濃度	検出濃度	平均値		
環境大気 pg/m ³	H13(*1)	7/7	1.6~4.6	2.3	5/7	ND~0.14	0.034	0~0.029	4~6異素化
	H14(*2)	15/15	0.34~910	67	8/15	ND~2.2	0.24	0~0.12	4~6異素化
	H15/15	0.88~980	77	15/15	0.04~84	10	0.0028~0.65	4~8異素化	
	H16/16	100~300	220	0/7	ND	ND	0		
降下ばいじん pg/m ² /day	H13(*1)	14/14	680~130000	24000	11/14	ND~4400	840	0~840	4~6異素化
	H14(*2)	14/14	1100~180000	41000	14/14	420~67000	17000	2.8~980	4~8異素化
	H15/15	1100~180000	41000	14/14	420~67000	17000	2.8~980		
	H16/16	100~300	220	0/7	ND	ND	0		
水質 pg/L	H13(*1)	5/5	0.11~2.7	1.5	2/5	ND~0.16	0.050	0~0.016	4~6異素化
	H14(*2)	8/16	ND~70	5.4	1/16	ND~0.25	0.014	0~0.025	4~6異素化
	H15/15	ND~87	11	7/16	ND~31	5.6	0~0.17	4~8異素化	
	H16/16	ND~75	23	1/5	ND~0.7	0.14	0~0.35	4~6異素化	
底質 pg/g	H13(*1)	4/5	ND~1100	200	9/16	ND~37	5.9	0~5.5	4~6異素化
	H14(*2)	12/16	ND~1400	270	11/16	ND~320	78	0~8.0	4~8異素化
	H15/15	ND~1400	270	11/16	ND~320	78	0~8.0		
	H16/16	ND~1400	270	11/16	ND~320	78	0~8.0		

*1: 平成13年度 奥都系タイキシン類に関する調査結果(環境省環境保健部環境リスク評価室)
*2: 平成14年度 奥都系タイキシン類排出実態調査結果(環境省環境保健部環境リスク評価室)
*3: PCDDs/PCDFsを用いて算出した参考値

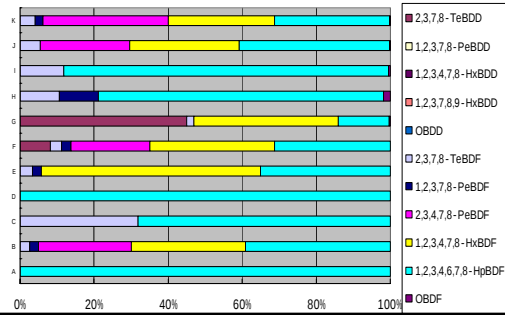
PBDDs/DFs(TEQ寄与率) 環境大気

PCDDs/DFsのTEFを用いた

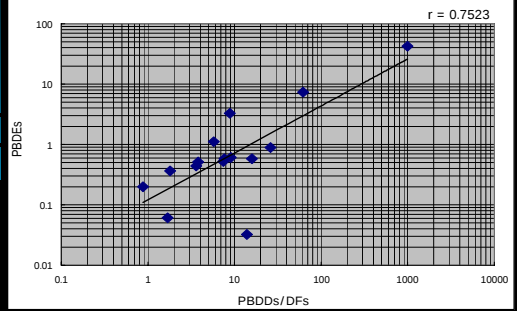


PBDDs/DFs(TEQ寄与率) 底質

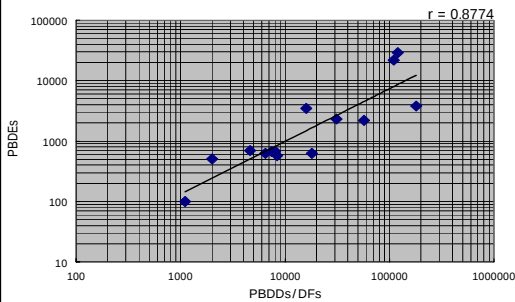
PCDDs/DFsのTEFを用いた参考値



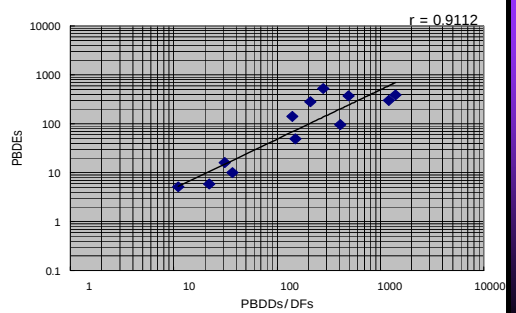
PBDDs/DFs:PBDEs相関(環境大気)



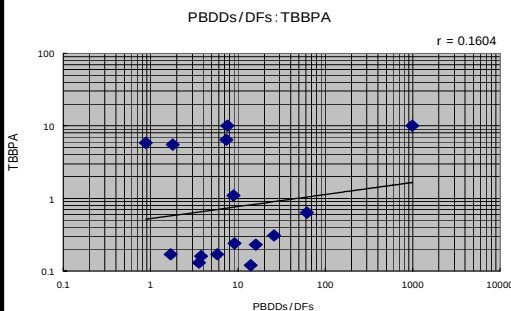
PBDDs/DFs:PBDEs相関(降下ばいじん)



PBDDs/DFs:PBDEs相関(底質)



PBDDs/DFs:TBBPA相関(環境大気)



まとめ

- ・PBDEsの検出は、大部分がDeBDE
- ・TBBPAの濃度は、PBDEsの1/3 ~ 1/10程度(水質除く)
- ・PBDDs/DFsの標準品作成が急務(主に高臭素化体)
- ・PBDDs/DFs分析時、PBDEs(DeBDE)の除去が必要
- ・臭素系物質測定は、光分解・熱分解に注意が必要
- ・PBDDs/DFsは、1,2,3,4,6,7,8-HpBDFの検出比率が高い
- ・PBDDs/DFsの濃度は、PBDEsの1/10 ~ 1/1000程度
- ・PBDDs/DFsとPBDEsは相関が高い
- ・PBDDs/DFsとTBBPAは相関は低い