

博士論文

論文題目 難燃製品中の有害物質とその代替品の
環境動態に関する研究

(Environmental fate of hazardous chemicals and
their alternatives in flame-retarded products)

氏 名 松神 秀徳

目次

第1章 序論.....	4
1.1 研究の背景.....	4
1.2 研究の目的.....	5
1.3 博士論文の構成.....	6
第2章 臭素系およびリン系難燃剤に関する既往研究の論点整理.....	7
2.1 はじめに.....	7
2.2 環境媒体中濃度に関する既往研究.....	7
2.2.1 大気中濃度.....	7
2.2.2 水中濃度.....	8
2.2.3 堆積物中濃度.....	8
2.2.4 土壌中濃度.....	9
2.2.5 野生生物中濃度.....	9
2.2.6 水生生物中濃度.....	10
2.2.7 屋内環境中濃度.....	10
2.2.8 作業現場と周辺環境中濃度.....	11
2.3 健康影響および生態リスクに関する既往研究.....	12
2.3.1 ポリ臭素化ジフェニルエーテル類.....	12
2.3.2 リン系難燃剤.....	14
2.4 二次生成物.....	15
2.5 まとめ.....	15
第3章 リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法の確立.....	17
3.1 はじめに.....	17
3.2 ガスクロマトグラフィー/質量分析計を用いた環境試料中のリン系難燃剤および可塑剤 の定量分析法の検討と国際相互検定研究による検証.....	18
3.2.1 目的.....	18
3.2.2 実験方法.....	19
3.2.3 結果と考察.....	24
3.3 液体クロマトグラフィー/タンデム型質量分析計を用いた環境試料中のリン系難燃剤 成分の一斉分析法の開発と技術的知見の整理.....	30
3.2.1 目的.....	30
3.2.2 実験方法.....	31
3.2.3 結果と考察.....	34
3.4 まとめ.....	44

第4章 臭素系およびリン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の把握: ベトナム北部における E-waste のリサイクル地域でのケーススタディー.....	45
4.1 はじめに.....	45
4.2 調査方法.....	46
4.2.1 調査対象地域.....	46
4.2.2 表層土壌および河川堆積物試料.....	47
4.2.3 魚類筋肉試料.....	53
4.2.4 化学分析.....	54
4.2.5 分析精度.....	57
4.2.6 統計解析.....	57
4.3 結果と考察.....	57
4.3.1 臭素系およびリン系難燃剤の排出実態.....	57
4.3.2 臭素系およびリン系難燃剤の空間的分布および発生要因の特定.....	65
4.3.3 臭素系およびリン系難燃剤の環境動態.....	68
4.3.4 臭素系およびリン系難燃剤の魚類筋肉中濃度.....	69
4.4 まとめ.....	72
第5章 リン系難燃剤含有廃棄物の焼却処分による難燃剤自体の熱分解挙動とその二次生成物の濃度と挙動の把握.....	74
5.1 はじめに.....	74
5.2 実験方法.....	74
5.2.1 リン系難燃剤.....	74
5.2.2 模擬廃棄物.....	75
5.2.3 実験装置の仕様.....	75
5.2.4 焼却条件.....	76
5.2.5 排ガス、焼却主灰、飛灰の採取.....	77
5.2.6 リン系難燃剤および全リンの化学分析.....	78
5.2.7 POPs の化学分析.....	79
5.2.8 ダイオキシン類の毒性当量.....	80
5.2.9 燃焼試験の再現性.....	81
5.3 結果と考察.....	82
5.3.1 模擬廃棄物中のリン系難燃剤の濃度.....	82
5.3.2 リン系難燃剤の分解および環境排出.....	82
5.3.3 POPs の二次生成、分解、環境排出.....	86
5.4 まとめ.....	90
第6章 縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分解析: 縮合体および不純物の含有量および環境排出ポテンシャルの把握.....	92

6.1	はじめに.....	92
6.2	実験方法.....	92
6.2.1	縮合型リン系難燃剤	92
6.2.2	試料の調製.....	93
6.2.3	ゲル浸透クロマトグラフィー/示差屈折率検出器を用いた化学分析.....	94
6.2.4	ゲル浸透クロマトグラフィー/四重極飛行時間型質量分析計を用いた化学分析.....	95
6.3	結果と考察.....	97
6.3.1	市販製剤の構成成分解析	97
6.3.2	CR-733S の縮合体および不純物の同定.....	106
6.3.3	CR-741 の縮合体および不純物の同定	111
6.3.4	PX-200 の縮合体および不純物の同定	114
6.3.5	CR-504L の縮合体および不純物の同定	117
6.3.6	不純物の含有量.....	123
6.3.7	縮合体および不純物の環境排出ポテンシャル.....	125
6.4	まとめ.....	127
第7章	結論.....	128
	参考文献.....	132

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

難燃剤は、製品の火災予防や人命保護の観点から、可燃性の高分子材料に難燃性を付与する重要な役割を演じているが、その一方で、臭素系難燃剤の一種であるポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (polybrominated diphenyl ethers; PBDEs) については、毒性、有害性が問題となり、その削減、廃絶が課題となっている (UNEP, 2009)。PBDEs は 2 つのベンゼン骨格の間を酸素原子で結んだ分子構造に 1-10 個の臭素原子が置換した有機臭素化合物である。テレビやパソコンなどの電気電子機器の筐体やプリント基板、カーテンや家具などの室内装飾材、自動車の内装材などの製造過程で幅広く使用されてきた (Alaee et al., 2003)。PBDEs の市販製剤には、ペンタ BDE 製剤、オクタ BDE 製剤、デカ BDE 製剤の 3 種類がある。デカ BDE 製剤の国内消費量は、最盛期には年間 10,000 トン (1990 年) であったが、2004 年では年間 2,000 トンほどである (The Chemical Daily of Japan, 1991; 2005)。1990 年以降、PBDEs 自体の潜在的な毒性の高さや、環境媒体 (大気、河川水や海水、河川や海底の堆積物、土壌など) および曝露媒体 (大気、食品、飲料水など) 中濃度が近年まで経時的に増加していること、PBDEs を使用した難燃製品の使用・循環・廃棄段階で臭素化ダイオキシン類等の有害性が懸念される二次生成物が発見されたこと (Watanabe and Tatsukawa, 1987; Weber and Kuch, 2003; Kajiwara et al., 2008)、PBDEs の市販製剤から臭素化ダイオキシン類等の有害性が懸念される不純物が発見されたこと (Hanari et al., 2006) が問題視されるようになった。2006 年に、欧州の WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment, 廃電気電子機器に関する指令)、RoHS (The Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, 特定有害物の使用制限に関する指令) の導入に伴い、PBDEs は難燃製品への含有量の規制対象候補となった (EU, 2003)。さらに、2009 年 5 月には、ペンタ BDE およびオクタ BDE 製剤が残留性有機汚染物質 (persistent organic pollutants; POPs) に関するストックホルム条約 (POPs 条約) における廃絶対象物質 (附属書 A) に指定され、POPs として国際的に規制されることになった (UNEP, 2009)。デカ BDE 製剤については、これまでに多くの国々で段階的に廃止されてきたが、2015 年 10 月の「残留性有機汚染物質検討委員会」(POPRC) の第 11 回会合で、自動車および航空機用の特定の交換部品を適用除外にした上で、POPs 条約上の廃絶対象物質に追加することを締約国会議に勧告することが決定された (UNEP, 2015)。過去 10 年間にわたる PBDEs に対する WEEE や RoHS 指令による使用規制や POPs 条約による廃絶対象物質への登録に伴い、ペンタ BDE 製剤やオクタ BDE 製剤については、他の臭素系難燃剤やモノマー型リン系難燃剤に物質代替されていることが報告されている (Stapleton et al., 2009, 2012)。また、Pakalin et al. (2007) により、デカ BDE 製剤については、他の臭素系難燃剤や縮合型リン系難燃剤に物質代替されていることが報告されている。

モノマー型リン系難燃剤は、1 個のリン酸 ($O=P(OH)_3$) が持つ 3 個の水素原子が有機基で置き換わった分子構造を持つ難燃剤の総称である。ハロゲン分子構造を持たないモノマー型リン系難燃剤は、プラスチック製品の難燃剤のみならず潤滑油や可塑剤としても使用され、塩素原子

を分子構造に持つモノマー型リン系難燃剤は、ポリウレタンフォームの難燃剤として使用されている。モノマー型リン系難燃剤が縮合した分子構造を持つ難燃剤は、縮合型リン系難燃剤に分類される。縮合型リン系難燃剤は、各種エンジニアリングプラスチック（耐熱性等特定の機能を強化しているプラスチックの総称）や合成繊維の難燃剤として使用されており、特に、モノマー型リン系難燃剤では適用が困難とされる、高い熱安定性および低い揮発性が要求される用途に適用されていることが多い。Van der Veen and de Boer (2012) により、2006 年に欧州で消費された難燃剤の総消費量のうち、リン系難燃剤は 20%を占めており、臭素系難燃剤の 10%を上回っていたことが報告されている。難燃製品への添加量は、両者とも重量比で数%から 20%程度に及ぶ (Alaee et al., 2003) ことを考えると、代替物質のリン系難燃剤については、過去 10 年間にわたる臭素系難燃剤の適正管理のための国際的な取組に伴い、使用量の増加が予想される。

PBDEs は添加型難燃剤であり、高分子材料と化学的には結合していないため、難燃製品の摩耗や表面からの放散によって環境中に比較的容易に排出される可能性が指摘されている (Webster et al., 2009)。また、難燃製品の生産や使用に限らず、循環・廃棄過程においても環境中に排出される可能性が指摘されている (梶原・滝上, 2011)。代替物質のリン系難燃剤もまた添加型難燃剤である。そうであるならば、各種リン系難燃剤の物理化学的特性によっては、難燃製品の使用・循環・廃棄過程において環境中に排出されている可能性がある。難燃製品中の臭素系およびリン系難燃剤の適正管理のため、代替物質のリン系難燃剤については、難燃剤自体の環境排出実態の把握が求められている。特に、開発途上地域における使用済み電気電子機器 (E-waste) のリサイクル現場と周辺環境では、PBDEs による深刻な環境汚染が報告されており (Robinson, 2009)、このような発生源近傍の高濃度エリアにおいては、難燃剤の曝露源としての重要度が高く、難燃剤の発生原因の特定や、排出制御方策の必要性の議論に資する科学的知見の蓄積が求められている。さらに、臭素系難燃剤からリン系難燃剤への物質代替を環境動態の観点から評価する上では、臭素系難燃剤で課題となっていたがこれまでに報告されていない、リン系難燃剤の二次生成物や含有不純物を解明するための調査研究の実施が求められている。

1.2 研究目的

以上の研究背景を踏まえて、本研究では難燃製品中の臭素系およびリン系難燃剤の適正管理に向けて、以下の研究目的のもとに調査研究を行った。

① リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法の確立

モノマー型および縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法を開発し、正確な定量値を獲得するための技術的知見の整理を試みた。

② 臭素系およびリン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の把握

開発途上地域における E-waste のリサイクル現場を対象とした調査研究を実施し、臭素系難燃剤、モノマー型リン系難燃剤、縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の実測値を獲得するとともに、作業内容と環境媒体中濃度に関する科学的知見に基づいて、難燃剤の環境排出を引き起こす発生要因となる作業の特定を試みた。

③ リン系難燃剤含有廃棄物の焼却処分による難燃剤自体の熱分解挙動とその二次生成物の濃度と挙動の把握

モノマー型および縮合型リン系難燃剤含有廃棄物の焼却処分時の二次生成物に着目した調査研究を実施し、難燃剤自体および二次生成物の濃度や挙動の把握を試みた。

④ 縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分解析: 縮合体および不純物の含有量および環境排出ポテンシャルの把握

縮合型リン系難燃剤の市販製剤の含有不純物に着目した調査研究を実施し、主成分と含有不純物の濃度、蒸気圧、水溶解度の比較検討に基づいて、主成分と含有不純物の環境排出ポテンシャルの把握を試みた。

1.3 博士論文の構成

博士論文の章構成を Fig. 1-1 に示す。第 1 章である本章では、本研究の背景と目的、論文の章構成について記した。第 2 章では、臭素系およびリン系難燃剤に関する既往研究の論点についてまとめた。第 3 章では、モノマー型および縮合型リン系難燃剤の定量分析法を開発し、正確な定量値を獲得するための技術的知見を整理した。第 4 章では、ベトナム北部の E-waste のリサイクル現場における臭素系難燃剤、モノマー型リン系難燃剤、縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度を明らかにした上で、各種難燃剤の環境排出を引き起こしている発生要因となる作業を特定した。第 5 章では、モノマー型および縮合型リン系難燃剤含有廃棄物の適正管理下の焼却処分を検討し、難燃剤自体の熱分解挙動とその二次生成物の濃度や挙動を解明した。第 6 章では、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分を同定し、主成分および含有不純物の濃度と環境排出ポテンシャルを評価した。第 7 章では、論文の結論を記した。

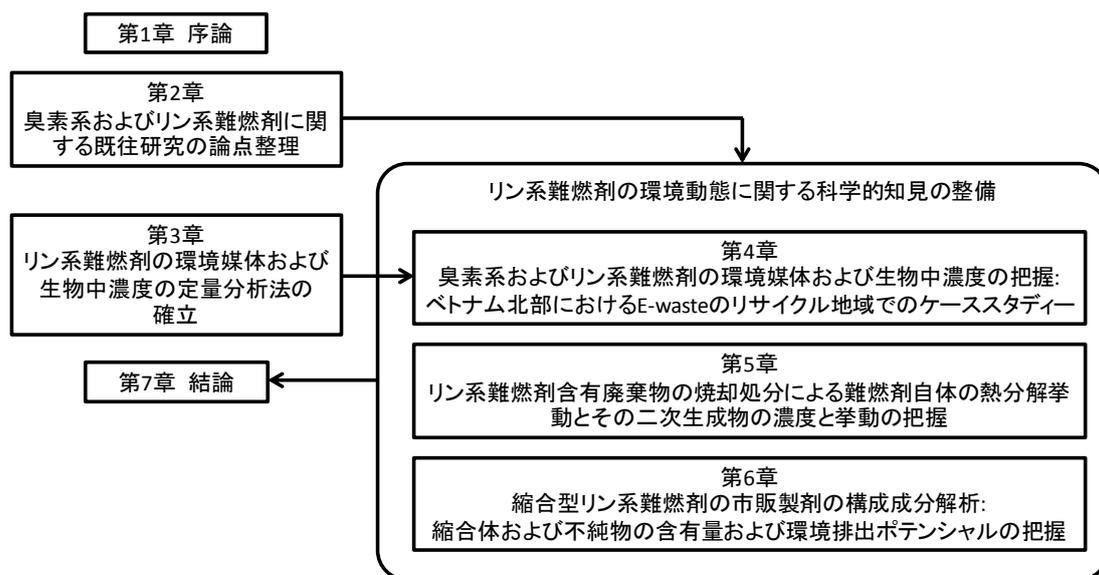


Fig. 1-1 Contents of this thesis

第2章 臭素系およびリン系難燃剤に関する既往研究の論点整理

2.1 はじめに

置換臭素数が多い臭素系難燃剤ほど蒸気圧や水溶解度は低く、粒子吸着性が高い (Watanabe and Sakai, 2003)。そのため、高臭素化合物は環境中での移動性が低く、発生源の近傍の土壌や底質、ダスト粒子などに長期間残留する可能性がある。その一方で、置換臭素数が低い臭素系難燃剤や、臭素系難燃剤の製品使用・循環・廃棄過程における二次生成物としての低臭素化合物は、高臭素化合物よりも蒸気圧、水溶解度、生物蓄積性が高いと考えられている (Watanabe and Sakai, 2003)。また、このような低臭素化合物については、ポリ塩化ビフェニル類やポリ塩化ダイオキシン類と類似した有害性や蓄積性を持つ可能性が懸念されている (Watanabe and Sakai, 2003)。

環境省は、2000年度から「ダイオキシン類対策特別措置法」の附則第2条に基づき、臭素系ダイオキシン類による人の健康に対する影響の程度、臭素系ダイオキシン類の発生過程に関する調査研究を推進している。その調査研究における分析項目には、一般環境における大気、大気沈着量、土壌、水質、底質中のポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (polybrominated diphenyl ethers; PBDEs) の測定も含まれている。本章では、環境省の調査に基づいて PBDEs の環境媒体および生物中濃度、有害性評価をまとめた総説 (中西ら, 2008)、臭素系難燃剤に関する総説 (de Wit, 2002; Watanabe and Sakai, 2003; Hites, 2004)、リン系難燃剤に関する総説 (Van der Veen and de Boer, 2012) などから、臭素系およびリン系難燃剤の環境動態に関する論点整理を行った。

2.2 環境媒体中濃度に関する既往研究

2.2.1 大気中濃度

国内の大気中の PBDEs の濃度レベルに関する報告値は以下の通りであった。中西ら (2008) により、大気中から検出された PBDEs のうち、デカ BDE 製剤の主成分である 10 臭素化体の大気中濃度および大気沈着量が最も高かったことが報告されている。10 臭素化体の大気中濃度の最大値は 0.34 ng/m^3 、大気沈着量の最大値は $1,500 \text{ ng/m}^2/\text{day}$ であり、2003 年の 10 臭素化体の大気中濃度の平均値は $6.72 \times 10^{-3} \text{ ng/m}^3$ (濃度の範囲は $2.0 \times 10^{-3} - 1.6 \times 10^{-2} \text{ ng/m}^3$)、大気沈着量の平均値は $24.8 \text{ ng/m}^2/\text{day}$ (沈着量の範囲は $3.4 - 86 \text{ ng/m}^2/\text{day}$) であった (環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 2005)。大気中から検出された PBDEs の総濃度に占める 10 臭素化体と他の異性体の組成は、10 臭素化体が 47–83% で、次に 9 臭素化体、4 臭素化体が多くなっていた。大気沈着量では、10 臭素化体が 83–94% で、次に 9 臭素化体が多く、10 臭素化体と 9 臭素化体が 90% 以上を占めていた (中西ら, 2008)。また、国内の山間部 (対照地域)、焼却施設周辺、市街地、住宅地、工業地域に分類した調査の結果では、どの地域においても大気中濃度は、2000 年度から 2002 年度にかけて減少していたが、2002 年度から 2007 年度までは同程度の濃度レベルで推移していた (環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 2001, 2002, 2004, 2005, 2006)。Hites (2004) によると、UK、カナダ、米国五大湖周辺的一般環境における大気中の PBDEs の総濃度の平均値は $7.68 \times 10^{-2} \text{ ng/m}^3$ (濃度の範囲は $5.27 \times 10^{-3} - 3.01 \times 10^{-1} \text{ ng/m}^3$) であった。ただし、Watanabe

and Sakai (2003) によると、海外における大気中の PBDEs の濃度レベルに関する報告値は、4 臭素化体から 6 臭素化体に限定されており、10 臭素化体が含まれていない知見が多いとされている。

一般環境の大気中のリン系難燃剤の濃度レベルに関する報告値は極めて少なかった。Lassen and Lokke (1999) によると、都市部の大気中からモノマー型リン系難燃剤のひとつであるリン酸トリフェニルがしばしば検出されるが、その濃度レベルは低かった。

2.2.2 水中濃度

国内の水中の PBDEs の濃度レベルに関する報告値は以下の通りであった。2002 年度における水中の 10 臭素化体の濃度の平均値(範囲)は 0.35 ng/L (0.12–0.72 ng/L) であった(中西ら, 2008)。全体として水中濃度の実測値は少ないが、これは、河川水中での 10 臭素化体の存在形態として溶存態の割合が小さく、検出下限以上の値を得るには、大量の試料が必要となり、化学分析に使用できる試料量に限界があることなど調査分析上の困難さが関係していると報告されている(中西ら, 2008)。ペンタ BDE 製剤の主成分である 4 臭素化体や 5 臭素化体といった低臭素化物の方が、デカ BDE 製剤の主成分である 10 臭素化体といった高臭素化物よりも水溶解度が高い。そのため、水中での移動性が高い可能性が考えられた。しかしながら、水中の PBDEs の濃度レベルに関する報告値は極めて少なかった。

Van der Veen and de Boer (2012) により、数種類のモノマー型リン系難燃剤の水中濃度が報告されている。リン酸トリフェニルの水中濃度の最高値はイタリアのテヴェレ川で 165 ng/L、リン酸トリス (2-クロロエチル) およびリン酸トリス (2-クロロイソプロピル) の水中濃度の最高値は、ドイツのニッダ湖で 184 ng/L および 379 ng/L であった。リン系難燃剤の方が臭素系難燃剤より水中濃度が高く、これは、リン系難燃剤の方が臭素系難燃剤より水溶解度が高いという知見を裏付ける結果となっている可能性が考えられた。現状ではモノマー型リン系難燃剤に関する報告に限られており、縮合型リン系難燃剤に関する報告は全くなかった。

2.2.3 堆積物中濃度

国内の堆積物中の PBDEs の濃度レベルに関する報告値は以下の通りであった。2003 年に採取した堆積物中から検出された PBDEs のうち、10 臭素化体の濃度が最も高かった(環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 2005)。10 臭素化体の堆積物中濃度の平均値は 7.24 ng/g (濃度の範囲は<0.1–18 ng/g) であったと報告されている(環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 2005)。また、10 臭素化体の濃度は、経年的に減少傾向にあった(中西ら, 2008)。2003 年度の堆積物中から検出された PBDEs の総濃度に占める 10 臭素化体と他の異性体の組成をみると、10 臭素化体が最も高く、次に 9 臭素化体で、両者で全体の 84–100% を占めていた(中西ら, 2008)。De Wit (2002) によると、欧州、北米、日本の河川および海洋の堆積物から検出された PBDEs の濃度レベルは、ng/g から µg/g オーダーの範囲であり、工業地帯や都市部で濃度が高い傾向があった。Mai et al. (2005) によると、中国の珠江デルタの河川で採取された堆積物中の PBDEs

の濃度レベルは ng/g から µg/g オーダーの範囲であった。堆積物中から検出された PBDEs の総濃度に対して 10 臭素化体が最も高い割合を占めていたといった実測値は国内外で共通していたことから、高臭素化物は環境中での移動性が低く、発生源の近傍の堆積物に長期間残留している可能性が考えられた。また、欧州、北米、中国、日本の一般環境の河川堆積物の調査結果 (Watanabe et al., 1983; Quade et al., 2003; Morris et al., 2004; Zhang et al., 2009; Guerra et al., 2010) によると、臭素系難燃剤のひとつであるテトラブロモビスフェノール A の河川堆積物中濃度は、ng/g から µg/g オーダーの濃度レベルであった。

Van der Veen and de Boer (2012) により、数種類のモノマー型リン系難燃剤の堆積物中濃度が報告されていた。Martínez-Carballo et al. (2007) によると、オーストリアの一般環境の河川堆積物中のリン酸トリフェニルの濃度は<0.79–160 ng/g、リン酸トリス (メチルフェニル) では<1.5–39 ng/g、リン酸トリス (2-クロロエチル) では<7.7–160 ng/g、リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) は<0.61–1300 ng/g、リン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) では<0.64 ng/g であった。また、Brandsma et al. (2013) によると、オランダの西スヘルト川の堆積物中のモノマー型リン系難燃剤の濃度は 1.9–26 ng/g の範囲であった。堆積物中のモノマー型リン系難燃剤の濃度レベルは、臭素系難燃剤と同様に、ng/g から µg/g オーダーの範囲であると考えられた。現状ではモノマー型リン系難燃剤に関する報告に限られており、縮合型リン系難燃剤に関する報告は全くなかった。

2.2.4 土壌中濃度

国内の土壌中の PBDEs の濃度レベルに関する報告値は以下の通りであった。国内の土壌においても大気中濃度、堆積物中濃度と同様に、10 臭素化体の濃度が最も高かった (中西ら, 2008)。しかしながら、2000 年から 2004 年の 10 臭素化体の濃度は年々減少しており、2003 年の土壌中濃度の平均は、0.81 ng/g (範囲は 0.07–4.0 ng/g) であった (環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 2005)。土壌中の PBDEs の組成をみると、10 臭素化体が最も高く、次に 9 臭素化体が多い。10 臭素化体は全体の 63–100%を占めていた。全体として一般環境の土壌中濃度の実測値は少ないが、欧州の都市部および郊外で採取した土壌中の PBDEs および臭素系難燃剤のひとつであるテトラブロモビスフェノール A の濃度は、0.0732–5.6 ng/g および 0.34–32.2 ng/g の範囲であった。(Hassanin et al., 2004; Harrad and Hunter, 2006; Sánchez-Brunete et al., 2009)。

リン系難燃剤の一般環境の土壌中濃度については、ドイツの大学構内で採取した土壌において、リン酸トリフェニルは 3.61 ng/g、リン酸トリス (2-クロロエチル) は 4.96 ng/g、リン酸トリス (2-クロロイソプロピル) は 1.23 ng/g、リン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) は<0.18 ng/g であった (Mihajlovic et al., 2011)。現状ではモノマー型リン系難燃剤に関する報告に限られており、縮合型リン系難燃剤に関する報告は全くなかった。

2.2.5 野生生物中濃度

鳥類、哺乳類を対象とした野生生物の調査結果 (環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課,

2005, 2006) によると、野生生物では、10 臭素化体よりも 4 臭素化体や 5 臭素化体の濃度が高かった(中西ら, 2008)。PBDEs の濃度の範囲は、エゾシカ、ドバト、カモシカ、イノシシでは<0.01–2.4 ng/g であったが、スナメリでは桁違いに高く 820 ng/g であった(中西ら, 2008)。一方で、欧州では鳥類、哺乳類といった野生生物から、脂肪重量当たり ng/g~µg/g オーダーの濃度レベルであった(de Wit., 2002)。各種鳥類の脂肪重量当たりの PBDEs の濃度は、バルト海で採取されたオジロワシでは 350 ng/g、バルト海および北海のウミガラスでは 370 および 80 ng/g、北極圏のハシブトウミガラスでは 130 ng/g (Jansson et al., 1987)、UK の沿岸域のカワウの肝臓では 300–6,400 ng/g (Allchin et al., 2000) であった。de Boer et al. (1998) によると、オランダ沿岸のマッコウクジラ、ミンククジラ、ハナジロカマイルカ、ゼニガタアザラシの脂皮中の 4 臭素化体の濃度は 130–5,500 ng/g であった。これまでに野生生物中のモノマー型および縮合型リン系難燃剤の濃度レベルに関する報告は全くなかった。

2.2.6 水生生物中濃度

水生生物では、野生生物と同様に 10 臭素化体より、4 臭素化体や 5 臭素化体が主成分であり、4 臭素化体および 5 臭素化体で全体の 50%を占めていた(中西ら, 2008)。環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課(2005)によると、ウグイ、カレイ、クロダイ、コイ、フナ、ボラ、ワカサギの PBDEs の濃度の平均値は、2.0 ng/g (濃度の範囲は 0.034–9.6 ng/g) であった。欧州では、魚介類中の PBDEs の濃度レベルは、脂肪重量当たりで ng/g から µg/g オーダーであり、魚介類中のポリ塩化ビフェニルの濃度レベルより低かった(de Wit., 2002)。その一方で、北米では、魚介類中の PBDEs の濃度レベルは、魚介類中のポリ塩化ビフェニルの濃度レベルと同等あるいは高かった(Hale et al., 2000)。

Sundkvist et al. (2010) によると、魚介類中のモノマー型リン系難燃剤の濃度レベルは、脂肪重量当たりで ng/g から µg/g オーダーであった。調査の対象とした魚介類のうち、モノマー型リン系難燃剤の最高濃度を示したのは、Eelpout (ハダカゲンゲ属の一種) 中のリン酸(2-エチルヘキシル)ジフェニルの濃度であり、脂肪重量当たり 14,000 ng/g であった。また、リン酸トリフェニルの濃度の最高値は 180 ng/g、リン酸トリス(メチルフェニル)では 110 ng/g、リン酸トリス(2-クロロエチル)では 83 ng/g、リン酸トリス(2-クロロエチル)では 750 ng/g、リン酸トリス(1,3-ジクロロイソプロピル)では<8.1 ng/g であった。現状ではモノマー型リン系難燃剤に関する報告に限られており、縮合型リン系難燃剤に関する報告は全くなかった。

2.2.7 屋内環境中濃度

屋内環境で測定された PBDEs 濃度の実測値は、ほとんどがハウスダスト中の濃度であり、屋内空气中濃度の実測値は少ない(中西ら, 2008)。10 臭素化体の濃度が最も高く、ハウスダスト中濃度の最高値は 24,000 ng/g であった(産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター, 2005)。環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課(2005)によると、2003 年度の 10 臭素化体のハウスダスト中濃度の平均値は、一般家庭で 1,985 ng/g (濃度範囲は 170–6,600 ng/g)、事業

所で 860 ng/g (濃度の範囲は 450–2,000 ng/g) であった。Hites (2004) により、欧州の屋内空気中の PBDEs の総濃度の平均値は、 $8.35 \times 10^{-1} \text{ ng/m}^3$ (濃度の範囲は 8.26×10^{-2} – 1.78 ng/m^3) であり、一般環境の大気中濃度と比較すると、約 1 桁高い可能性が示唆されていた。

2000 年代以降、リン系難燃剤の屋内環境中濃度に関する調査が進められており、屋内空気やハウスダストから高濃度で検出される事例が報告されていた。Takigami et al. (2009) によると、国内のホテルのダストの調査結果から、モノマー型リン系難燃剤に加えて、フローワークス用可塑剤として使用されているリン酸トリス (2-ブトキシエチル) が $\mu\text{g/g}$ オーダーで検出されていた。Stapleton et al. (2009) によると、米国のハウスダストの調査結果から、リン酸トリフェニルの濃度レベルが mg/g オーダーであった。また、Brandsma et al. (2013a) によると、オランダ、ギリシャ、スウェーデンのハウスダストの調査結果から、モノマー型リン系難燃剤のみならず、縮合型リン系難燃剤もまた $\mu\text{g/g}$ オーダーで検出されていた。以上のように、屋内環境に関しては、ハウスダストを媒体としたモノマー型および縮合型リン系難燃剤の曝露実態に関する科学的知見が蓄積されつつあった。

2.2.8 作業現場と周辺環境中濃度

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 (2003, 2005) によると、難燃剤加工品を取り扱う施設 (難燃プラスチック製造施設)、家電リサイクル施設、難燃繊維の製造施設を対象とした 2001 年度から 2004 年度までの調査結果から、排ガス中濃度、建屋内濃度、排水中濃度の平均値、最大値とも 10 臭素化体の濃度が最も高かった。これは日本で使用されていた PBDEs の市販製剤がデカ BDE 製剤のみであり、ペンタ BDE 製剤やオクタ BDE 製剤は使用されていなかったという実態を裏付ける結果となっていた。2002 年度の 10 臭素化体の大気中濃度 (平均値: $6.4 \times 10^{-3} \text{ ng/m}^3$ (範囲: 0.8×10^{-3} – $1.2 \times 10^{-2} \text{ ng/m}^3$)) および大気沈着量 (平均値: $12.1 \text{ ng/m}^2/\text{day}$ (範囲: 0.3 – $43 \text{ ng/m}^2/\text{day}$)) と比較すると、各施設の建屋内濃度は約 3 桁高く、施設周辺大気中濃度は約 2 桁高く、大気沈着量は約 1–2 桁高かった (中西ら, 2008)。また、2002 年度の 10 臭素化体の一般環境の水中濃度 (0.35 ng/L (0.12 – 0.72 ng/L)) および堆積物中濃度 (2.72 ng/g (<0.02 – 210 ng/g)) と比較すると、各施設の用水中濃度は約 2 桁高く、排水中濃度は 3–7 桁高く、周辺水中濃度は 1–5 桁高く、周辺堆積物中濃度は約 1–2 桁高かった (中西ら, 2008)。Sjödin et al. (1999, 2001) によると、スウェーデンの電気電子機器廃棄物 (E-waste) の解体および破碎施設の建屋内空気中の PBDEs の総濃度は、 31.36 ng/m^3 (9.3×10^{-2} – 67 ng/m^3) であり、作業者に対する継続的・慢性的な有害物質の高濃度曝露の影響が懸念されていた。Sellström and Jansson (1995) によると、スウェーデンのプラスチック製造施設の下流域で採取した河川堆積物から、PBDEs のみならず TBBPA もまた ng/g – $\mu\text{g/g}$ オーダーの濃度レベルで検出されており、水生生物に対する影響が懸念されていた。近年では、開発途上地域にある E-waste のリサイクル地域において臭素系難燃剤による深刻な環境汚染が報告されていた (Robinson, 2009)。中国広東省貴嶼 (グイユ) にある E-waste のリサイクル地域を対象とした調査結果から、作業施設の周辺土壌中の PBDEs の濃度は 2.0 – $4,250 \text{ ng/g}$ の範囲であり、周辺堆積物中濃度は 52 – $16,088 \text{ ng/g}$ の範囲であった (Leung et al.,

2007; Luo et al., 2007)。中国広東省清遠でも、作業施設の周辺土壌中の PBDEs の濃度が 2.9–9,156 ng/g の範囲であった (Luo et al., 2009)。また、E-waste のリサイクルの初期プロセスである難燃製品の手解体・機械破碎工程では、PBDEs を高濃度に含有するダストの飛散が問題となることが報告されていた (梶原・滝上, 2011)。アジアの開発途上地域の E-waste のリサイクル現場および日本国内で採取したダスト中の PBDEs の濃度は、一般的なハウスダストやオフィスダスト (Suzuki et al., 2006) より、1 桁高濃度の PBDEs が検出されていた。特に、タイの E-waste 保管施設のフロアダスト中の PBDEs の濃度に基づいて作業員への曝露量を見積もった研究 (Muenhor et al., 2010) では、一部の PBDE 異性体の濃度が健康影響の閾値を超過する可能性が指摘されていた。

Sjödin et al. (2001) によると、スウェーデンの E-waste の解体および破碎施設の建屋内空気を調査した結果から、リン系難燃剤もまた PBDEs と同等の ng/m^3 オーダーの濃度レベルであった。先進国の作業施設においては、臭素系難燃剤とともに数種類のモノマー型リン系難燃剤もまた、作業員に対する継続的・慢性的な有害物質の高濃度曝露の影響が懸念されていた。その一方で、これまでに開発途上地域の E-waste のリサイクル現場におけるリン系難燃剤の濃度レベルに関する報告は全くなかった。

2.3 健康影響および生態リスクに関する既往研究

2.3.1 ポリ臭素化ジフェニルエーテル類

中西ら (2008) では、PBDEs の既存の有害性評価書のポイントを整理するとともに、キー文献を精査した上で、遺伝毒性、非発がん性、発がん性の観点から有害性評価の要点をまとめていた。ここでは、PBDEs の健康影響および生態リスクに関する情報について、中西ら (2008) から要点を紹介する。なお、ヒトへの PBDEs 曝露による皮膚および眼刺激性、短期および長期投与毒性についての有用な情報は確認されていなかった。

国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer; IARC) によると (IARC, 1999)、ペンタ BDE 製剤、オクタ BDE 製剤、デカ BDE 製剤は、遺伝毒性試験でも *in vivo* の試験でも陰性であった。欧州化学品局 (European Chemical Bureau; ECB) によると (ECB, 2002)、ペンタ BDE 製剤、オクタ BDE 製剤、デカ BDE 製剤は、遺伝毒性の警告構造を欠いていた。高生産量化学物質のためのスクリーニング用情報データセット (SIDS, 2003) によると、デカ BDE 製剤は、*in vivo* の評価も含めて遺伝毒性を持たなかった。

ペンタ BDE 製剤およびオクタ BDE 製剤の発がん性についての評価可能なデータは入手できなかった。米国環境保護庁 (United States Environmental Protection Agency; US EPA) によると (US EPA, 1995)、デカ BDE 製剤は、動物実験による限られたデータからクラス C (ヒトに発がん性の可能性がある) に分類されていた。しかしながら、米国国家毒性プログラム (National Toxicology Program; NTP)、米国連邦労働安全衛生局、IARC によると、デカ BDE 製剤は発がん性に分類されていなかった (Illinois EPA, 2006)。

PBDEs の非発がん性に関するヒト健康リスクについては、動物実験の結果から、肝臓、甲状腺

腺、腎臓、脾臓、リンパ器官に有害影響がみられていた(中西ら, 2008)。生殖発生毒性試験では、皮下浮腫、骨化遅延、体重抑制などの異常が胎児にみられていた(中西ら, 2008)。発達時期の投与では、脳と生殖器、甲状腺ホルモンと肝酵素活性に影響がみられていた(中西ら, 2008)。

ペンタ BDE 製剤(製剤名: DE-71、成分構成: 4 臭素化体 24–38%、5 臭素化体 50–62%、6 臭素化体 4–8%)をラットへ 90 日間混餌投与した試験では、10 mg/kg/day 投与以上で相対肝重量が増加し、最低用量 2 mg/kg/day 投与群から肝細胞肥大と甲状腺の肥大がみられ、24 週間の回復期後検査では、小葉中心性の肝細胞の肥大と経度の変性と壊死が雌の 2 mg/kg/day からみられていた(Great Lakes Chemical Corporation, 1984)。30 日間混餌投与した試験では、1 mg/kg/day 投与で肝臓に異常はみられていなかった(Great Lakes Chemical Corporation, 1984)。中西ら(2008)によると、これらのことからペンタ BDE 製剤の標的臓器は肝臓であり、ラットでの 90 日間混餌投与試験をエンドポイントとしたペンタ BDE 製剤の最小毒性量(LOAEL; Lowest Observed Adverse Effect Level)を 2 mg/kg/day(無毒性量(NOAE; No Observed Adverse Effect Level)に変換すると 0.2 mg/kg/day)と判断していた。

オクタ BDE 製剤(成分構成: 5 臭素化体 1.1%、6 臭素化体 8.5%、7 臭素化体 45.1%、8 臭素化体 30.7%、9 臭素化体 13%、10 臭素化体 1.6%)をラットへ 90 日間強制経口投与した試験では、投与最低用量の 0.62 mg/kg/day から肝酵素が誘導されるが、肝臓の病理組織学的変化は 2.51 mg/kg/day までみられなかった(Carlson, 1980a,b)。ラットの 13 週間混餌投与、6 か月間回復試験(Great Lakes Chemical Corporation, 1977; 1987)では、7.2 mg/kg/day から雄の肝臓への影響(病理組織学的変化、肝重量の増加)がみられ、LOAEL は 7.2 mg/kg/day であった。吸入試験においても肝臓への影響がみられた(Great Lakes Chemical Corporation, 2002)。中西ら(2008)では、これらのことから標的組織は肝臓であり、ラットでの 90 日間強制経口投与での肝酵素誘導試験をエンドポイントとしたオクタ BDE 製剤の NOAEL は 2.51 mg/kg/day と判断していた。

純度 77.4%のデカ BDE 製剤(成分構成: 8 臭素化体 0.8%、9 臭素化体 21.8%、10 臭素化体 77.4%)の NOAEL は、ラット 2 年間混餌投与試験(Kociba et al., 1975)と 30 日間混餌投与試験での肝臓の病理組織学的検査(Norris et al., 1975)から、1.0 mg/kg/day と判断していた。また、純度 94–97%のデカ BDE 製剤のラット混餌投与試験(NTP, 1986)では、5,000 ppm、13 週間投与で影響はみられなかったが、103 週間投与で、雄 50,000 ppm(2,240 mg/kg/day 相当)の肝臓において血栓症と変性がみられ NOAEL は 1,120 mg/kg/day であった(NTP, 1986)。中西ら(2008)では、現在販売されているデカ BDE 製剤の純度が 97%以上であることを考慮し、純度の高い条件でなされた試験で、かつ主な評価機関が全身毒性の標的臓器としている肝臓への影響をエンドポイントとして、デカ BDE 製剤の NOAEL を 1,120 mg/kg/day と判断していた。

さらに、ペンタ BDE 製剤、オクタ BDE 製剤、デカ BDE 製剤については、マウスの自発行動への影響が問題提起されていた(Viberg et al. 2003; 2004; 2006)。定量的なリスク評価に耐える精度にはさらなる調査研究が必要であるが、マウスの自発行動への影響の NOAEL はそれぞれ、ペンタ BDE 製剤で 0.4 mg/kg、オクタ BDE 製剤で 1.68 mg/kg、デカ BDE 製剤で 2.22 mg/kg と推定されていた(中西ら, 2008)。

PBDEs の生態リスクに関する情報は極めて少なかった。EU リスク評価書 (ECB, 2000; 2003; 2004) では、ペンタ BDE 製剤、オクタ BDE 製剤、デカ BDE 製剤ともに、水圏、土圏、大気圏、食物連鎖を介した二次毒性について、無影響濃度 (NOEC; No Observed Effect Concentration) に関するデータを調査しており、水圏においては、藻類、水中無脊椎動物、魚類、底生生物、微生物を取り上げ、土圏においては、植物、ミミズを取り上げていた。大気圏では、該当する評価対象生物はなしとしていた。測定値が少ないため、NOEC を定量構造活性相関 (QSAR; Quantitative Structure-Activity Relationship) によった推定値も検討されたが、すべて、水溶解度以上の値が算出されており、信頼性はないと判断していた (ECB, 2000; 2003; 2004)。

2.3.2 リン系難燃剤

リン系難燃剤に関するレビュー論文 (Van der Veen and de Boer, 2012) では、リン酸トリフェニルとリン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) について既存の有害性評価の要点を十分にまとめていた。ここでは、Van der Veen and de Boer (2012) から、リン酸トリフェニルとリン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) の健康影響および生態リスクに関する情報を紹介する。なお、モノマー型および縮合型リン系難燃剤の健康影響や生態リスクについては、今後もデータの蓄積が必要と判断された。

リン酸トリフェニルの健康影響については、神経毒性およびアレルギーの増感物質の観点から報告があった。Andresen et al. (2004)、Ni et al. (2007)、Pakalin et al. (2007) によると、リン酸トリフェニルは神経毒性を引き起こす可能性が指摘されていたが、その一方で、Danish EPA (Lassen and Lokke, 1999) によると、動物実験においてリン酸トリフェニルが神経毒性を引き起こしていた証拠はみつかっていなかった。Hartmann et al. (2004) では、リン酸トリフェニルはアレルギーの増感物質である可能性が指摘されていた。リン酸トリフェニルの生態リスクについては、魚類への毒性影響を懸念する報告があった (McPherson et al., 2004)。Lassen and Lokke (1999) によると、リン酸トリフェニルの魚類急性毒性試験における半数致死量 (96 時間) は、ニジマスの 0.36 mg/L からブルーギルの 290 mg/L の範囲であった。

リン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) の健康影響については、発がん性、遺伝毒性、神経毒性の観点から報告があった。WHO (1998a) および Andresen et al. (2004) によると、リン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) には発がん性がある可能性が指摘されていたが、リン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) の曝露と発がんとの間に有意な関係は確認できていなかった (ATSDR, 2009)。WHO (1998a) によると、リン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) は、変異原性試験から遺伝毒性を持たないことが確認されていた。Dishaw et al. (2011) によると、リン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) は神経毒性を引き起こす可能性が指摘されていた。リン酸トリス (1,3-ジクロロイソプロピル) の生態リスクについては、魚類急性毒性試験における半数致死量 (96 時間) が 1.1 mg/L であり (Fisk et al., 2003)、ミジンコ急性遊泳阻害試験における急性毒性値 (48 時間) が 4.6 mg/L であった (EU, 2008) との報告値があった。

2.4 二次生成物

梶原・滝上（2011）によると、PBDEs による環境汚染や人体曝露を考える際には、PBDEs そのものの挙動のみならず、PBDEs から二次生成される臭素化ダイオキシン類（PBDD/Fs; polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans）の濃度や挙動を把握することが重要であると報告されていた。PBDD/Fs は塩素化ダイオキシン類とほぼ同様の毒性や残留性を有し（WHO, 1998b）、PBDEs よりも強いダイオキシン様活性を示すことが報告されていた（Behnisch et al., 2003）。こうした PBDD/Fs は PBDEs から容易に二次生成されることが以下の研究で明らかになっていた。難燃プラスチック製品の熱ストレスによる PBDD/Fs の生成（Ebert and Bahadir, 2003）、PBDEs の燃焼による PBDD/Fs の生成（Weber and Kuch, 2003）、デカ BDE 製剤の光分解による低臭素化体および PBDFs の生成（Watanabe and Tatsukawa, 1987; Kajiwara et al., 2008）といったように、臭素系難燃剤の製品使用・循環・廃棄過程における二次生成物としての PBDD/Fs については科学的知見が蓄積されていた。また、Hanari et al.（2006）によると、そもそも PBDEs の市販製剤の不純物として PBDD/Fs が ng/g から µg/g オーダーで含有されていたことが報告されていた。

さらに、Suzuki et al.（2008）によると、ハウスダストに含有する有害性が懸念される物質のひとつとして同定された 2,4,6-トリブロモフェノールの発生源は、臭素系難燃剤の市販製剤の不純物である可能性が高かった。市販製剤中の 2,4,6-トリブロモフェノールの含有量は 1% 以下であったが、その蒸気圧は主成分よりも 6 桁程度高いため、環境中への排出ポテンシャルは高くなる可能性があることが示唆されていた。

このように臭素系難燃剤においては、難燃製品の使用・循環・廃棄過程における二次生成物や、市販製剤の隠れた含有不純物に関する科学的知見の蓄積が進んでいた。その一方で、リン系難燃剤においては、難燃製品の使用・循環・廃棄過程における二次生成物や、市販製剤の隠れた含有不純物に関する報告はこれまでになかった。

2.5 まとめ

臭素系難燃剤については、一般環境中の大気、水、堆積物、土壌といった環境媒体、野生生物や水生生物から、難燃剤自体の検出事例が多数報告されていた。屋内環境、難燃製品を取り扱う作業現場と周辺環境では、作業員に対する継続的・慢性的な有害物質の高濃度曝露の影響が懸念されており、特に、開発途上地域の E-waste のリサイクル現場の周辺環境では難燃剤による深刻な環境汚染が報告されていた世界的なホットトピックスとなっていた。このような発生源近傍の高濃度エリアにおいては、臭素系難燃剤の環境動態の解明に基づいた発生原因となる作業の特定と、現場に即した排出制御方策の提案が急務である。また、臭素系難燃剤については、難燃製品の使用・循環・廃棄過程における二次生成物や、市販製剤の含有不純物の観点から科学的知見の蓄積が進んでおり、臭素系難燃剤の国際規制をめぐる調査検討の中では、難燃剤自体の環境媒体および曝露媒体中濃度の増加のみならず、二次生成物や含有不純物についても注目されていた。

数種類のモノマー型リン系難燃剤については、臭素系難燃剤と同様に、環境媒体および水生生物から検出された事例が報告されていた。しかしながら、デカ BDE 製剤の代替物質として消費

量が伸びている縮合型リン系難燃剤に関しては、屋内環境中濃度を除いて、環境媒体中濃度に関する報告はなかった。臭素系難燃剤からリン系難燃剤への物質代替を考えると、モノマー型リン系難燃剤のみならず、縮合型リン系難燃剤の使用量もまた増加していると予想される。難燃製品中の臭素系およびリン系難燃剤の適正管理のため、代替物質のモノマー型および縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の把握が求められていると考えられた。特に、開発途上地域の E-waste のリサイクル現場での調査研究は、難燃剤の曝露源としての重要度が高く、難燃剤の発生原因の特定や、排出制御方策の必要性の議論に資する科学的知見の蓄積が求められている。さらに、臭素系難燃剤からリン系難燃剤への物質代替を環境動態の観点から評価する上では、臭素系難燃剤で課題となっていたが、これまでにリン系難燃剤では報告されていなかった、リン系難燃剤の二次生成物や含有不純物を解明するための調査研究の実施が求められている。

そこで本論文の研究では、リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法を確立した上で、開発途上地域の E-waste のリサイクル現場におけるリン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度を先駆的に把握するためのフィールド調査を試みることにした。また、リン系難燃剤を含有する廃棄物の環境上適正な処理方法のひとつとしての適正管理下の焼却処分を検討し、その際のリン系難燃剤の熱分解挙動とその二次生成物の濃度や挙動の把握を試みることにした。さらに、リン系難燃剤の市販製剤の構成成分解析を行い、含有不純物の濃度や環境放出ポテンシャルの把握を試みることにした。

第3章 リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法の確立

3.1 はじめに

モノマー型および縮合型リン系難燃剤の環境動態を適切に評価できるかどうかは、環境分析値などの基礎データの正確さに左右される。しかしながら、河川水、海水、土壌、堆積物、生物といった環境試料に含有する微量なモノマー型および縮合型リン系難燃剤の正確な定量分析は容易ではない。それは、環境試料、特に、堆積物や生物試料に含有する鉱物油や脂質等の直鎖炭化水素類、色素類などの夾雑成分が、モノマー型および縮合型リン系難燃剤の正確な定量分析を妨げる可能性があるためである。

これまでにモノマー型および縮合型リン系難燃剤の定量分析法は、室内空気やハウスダスト試料を中心に開発されてきた (Otake et al., 2001; Sjödin et al., 2001; Marklund et al., 2003; Marklund et al., 2005a; Marklund et al., 2005b; Saito et al., 2007; Takigami et al., 2009; Stapleton et al., 2009; Sundkvist et al., 2010; Matsukami et al., 2010; Brandsma et al., 2013a; Tajima et al., 2014)。そのため、これらの方法に従って環境試料を分析したとしても、モノマー型および縮合型リン系難燃剤の正確な定量値を獲得することができない可能性が考えられた。その一方で、モノマー型リン系難燃剤については、河川水、海水、堆積物、生物試料を対象とした定量分析法が報告されていた (環境庁環境保健部環境安全課, 1998; 環境庁水質保全局水質管理課, 2000)。しかしながら、この環境試料中のモノマー型リン系難燃剤の定量分析法は、実際の環境試料への適用事例が極めて少なく、定量値の精度に係る技術的知見は整理されていないため、正確な定量分析が可能かどうか検証する必要があると考えられた。また、この環境試料中のモノマー型リン系難燃剤の定量分析法は、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (gas chromatograph/mass spectrometer; GC/MS) を用いて測定するため、蒸気圧が低く、極性が高い縮合型リン系難燃剤の測定は困難であると考えられた。

環境試料に含有する微量なモノマー型および縮合型リン系難燃剤の正確な定量分析法を行うためには、まず、環境試料を対象に確立されてきたモノマー型リン系難燃剤の定量分析法の精度に係る技術的知見を獲得し整理する必要があると考えられた。次に、この技術的知見に基づいて、環境試料中の縮合型リン系難燃剤の定量分析法を確立する必要があると考えられた。

そこで本章では、3.2 項において、環境試料を対象に確立されてきたモノマー型リン系難燃剤の定量分析法 (GC/MS 法) について検討した上で、6 種類のリン系難燃剤および 4 種類のリン系可塑剤の定量分析に関する国際相互検定研究に参加して、GC/MS 法を用いた定量結果の妥当性を評価するとともに、環境試料中のリン系難燃剤を正確に定量するための精度に係る技術的知見を整理した。さらに、3.3 項において、GC/MS 法では測定不可能であった 3 種類の縮合型リン系難燃剤を含めた全 11 種類のモノマー型および縮合型リン系難燃剤について、液体クロマトグラフ/タンデム型質量分析計 (Liquid chromatograph/tandem mass spectrometer; LC/MSMS) を用いた定量分析法 (LC/MSMS 法) を開発するとともに、定量値の精度に係る技術的知見を整理した。3 章の構成を Fig. 3-1 に示す。

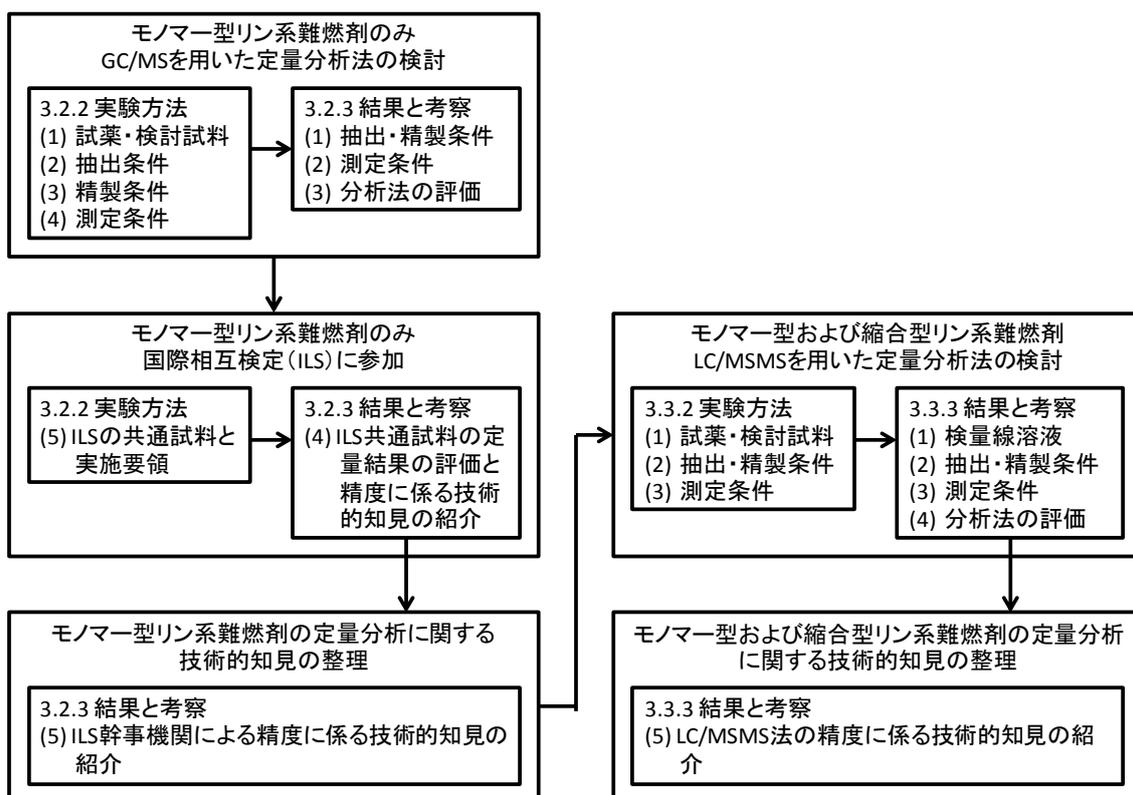


Fig. 3-1 Contents of Chapter 3.

3.2 ガスクロマトグラフィー/質量分析計を用いた環境試料中のリン系難燃剤および可塑剤の定量分析法の検討と国際相互検定研究による検証

3.2.1 目的

本項では、環境試料中のリン系難燃剤を正確に定量分析における精度管理に係る技術的知見を獲得することを目的として、リン系難燃剤および可塑剤分析に係る国際相互検定研究（ILS; The first worldwide interlaboratory study on organophosphorus flame retardants）に参加した。この ILS は、室内ダスト、堆積物、魚油、標準試料から成る 4 種類の共通試料（ILS 共通試料）中のリン系難燃剤および可塑剤の定量結果を考察した結果に基づいて、定量値の精度改善に有用な技術的知見を獲得することを目的としており、アムステルダム自由大学環境研究所（Institute for Environmental Studies, VU University Amsterdam）が幹事機関となり、欧米および日本の研究機関を対象に実施された相互検定研究であった（Brandsma et al., 2013b）。筆者らは、はじめに GC/MS を用いたリン系難燃剤および可塑剤の定量分析法（GC/MS 法）を確立し、GC/MS 法を用いて ILS 共通試料中のリン系難燃剤および可塑剤の定量分析を行った。また、幹事機関による ILS 全体の結果報告（Brandsma et al., 2013b）を参照し、環境試料中のリン系難燃剤および可塑剤の定量値の精度管理に係る技術的知見を整理した。

3.2.2 実験方法

(1) GC/MS 法における試薬

ILS の幹事機関から分析対象物質として指定された 10 種のリン系難燃剤および可塑剤の名称、略称、CAS 番号を Table 3-1 に示し、構造式を Fig. 3-2 に示す。略称は、Bergman et al. (2012) の報告に倣って記載した。和光純薬工業製の TNBP、TBOEP、TEHP、TCIPP、TDCIPP、TMPP、東京化成工業製の TCEP、Accustandard 製の TPHP、Chiron AS 製の TIBP、Fluka 製の EHDPP を標準物質として使用した。また、Cambridge Isotope Laboratories 製の重水素化 TNBP (TNBP-d₂₇)、重水素化 TPHP (TPHP-d₁₅)、林純薬工業製の重水素化 TEHP (TEHP-d₅₁)、重水素化 TCEP (TCEP-d₁₂)、重水素化 TMPP (TMPP-d₂₁) をサロゲート物質として使用し、和光純薬工業製の重水素化フェナントレン (フェナントレン-d₁₀) を内標準物質として使用した。標準溶液の調製や測定用試料の前処理に用いたアセトン、トルエンは和光純薬工業製のダイオキシン類分析用を、*n*-ヘキサン、ジクロロメタンは関東化学製のダイオキシン類分析用を、無水硫酸ナトリウムは関東化学製の PCB 分析用を使用した。精製に用いたフロリジルは関東化学製のカラムクロマトグラフィー用を、活性炭は Supelco 製のスペルクリン ENVI-Carb 120/400 を使用した。GC 部における熱分解や吸着を抑制するためのポリエチレングリコールは和光純薬工業製のポリエチレングリコール 300 を使用した。標準物質、サロゲート物質、内標準物質、ポリエチレングリコールの原液および希釈液はアセトンで調製した。検量線溶液は 6 水準を準備し、各水準における標準物質の濃度は 5、10、20、50、100、200 ng/mL、サロゲート物質および内標準物質の濃度は全て 50 ng/mL、ポリエチレングリコールの濃度は全て 0.05% (v/v) となるようにトルエンで希釈調製した。

GC/MS 法を検討する際に使用した室内ダスト、堆積物、生物試料は下記の通りであった。室内ダスト試料は、認証標準物質 NIST SRM 2585 (organic contaminants in house dust) を使用した。堆積物試料は、Takahashi et al. (2006) の相互検定研究で使用した風乾底質を使用した。生物試料は、市販のマダイの可食部をホモジナイズした後、無水硫酸ナトリウムとともに磁製の乳鉢および乳棒で磨り潰して脱水した粉末を使用した。

Table 3-1. Physicochemical properties of organophosphorus flame retardants and plasticizers (PFRPs) analyzed by GC/MS method in this study.

CAS number	Name	PRABs*	Previously used abbreviations	Molecular weight	Boiling point (°C)	Vapor pressure (mm Hg) at 25°C	Solubility in water (mg/L) at 25°C	Log K_{ow}
126-71-6	Tris(isobutyl) phosphate	TIBP	TiBP	266.31	264	1.3×10^{-2}	3.72	3.6
126-73-8	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	TNBP	TBP	266.31	289	1.1×10^{-3}	280	4.00
78-51-3	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP	TBEP, TBXP	398.47	414	2.1×10^{-7}	1.2×10^3	3.65
78-42-2	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	TEHP	434.64	220**	2.0×10^{-6}	0.6	4.22
115-96-8	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	TCEP	285.49	351	1.1×10^{-4}	7.0×10^3	1.44
13674-84-5	Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TCIPP	TCPP	327.57	359	0.75	1.6×10^3	2.59
13674-87-8	Tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate	TDCIPP	TDCPP	430.90	457	7.4×10^{-8}	1.50	3.8
115-86-6	Triphenyl phosphate	TPHP	TPP	326.28	370	1.2×10^{-6}	1.9	4.59
1241-94-7	2-Ethylhexyldiphenyl phosphate	EHDPP	EHDPP	362.41	421	6.5×10^{-7}	1.90	5.73
1330-78-5	Tris(methylphenyl) phosphate	TMPP	TCP	368.36	439	1.8×10^{-7}	0.36	5.11

* Abbreviations for PFRPs in this study are the practical abbreviations (PRABs) which were proposed in Bergman et al. (2012).

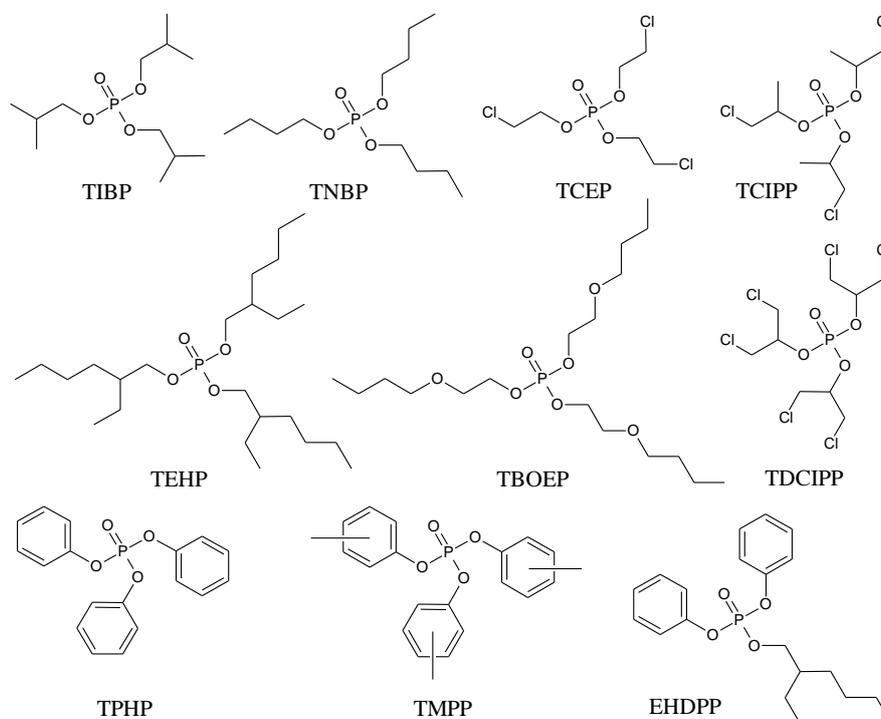


Fig. 3-2. Structures of organophosphorus flame retardants and plasticizers (PFRPs) analyzed by GC/MS method in this study. Compound names of PFRPs are shown in Table 3-1.

(2) GC/MS 法における試料の抽出条件

GC/MS 法における試料の抽出には、固体試料からのダイオキシン類等高沸点有機物の抽出が確認されている三菱化学アナリテック製の高速加熱流下抽出装置 (SE-100) (加藤ら, 2003) を使用した。SE-100 のステンレス製抽出カラムは、長さ 190 mm、内径 15 mm (容量 30 mL) のタイプを使用し、カラムキャップに用いるガラス繊維濾紙は、アドバンテック製の GF-75 ϕ 19 mm を使用した。ハウスダスト試料では約 0.1 g、堆積物試料では約 2 g-dry、生物試料では約 1 g-wet

を秤量し、サロゲート物質を 50 ng 添加して無水硫酸ナトリウム 10 g と混合した後、ステンレス製抽出カラムに入れて SE-100 に供し、第 1 回目の抽出では、ステンレス製抽出カラム温度を 35°C で保持した状態で 50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液を毎分 2 mL の流速で 40 分間流下させ、第 2 回目の抽出では、カラム温度を 80°C で保持した状態でトルエンを毎分 2 mL の流速で 40 分間流下させた。第 1 回目および第 2 回目の抽出液をナス型フラスコで受け、これをロータリーエバポレーターと窒素气流により 0.1 mL 程度まで濃縮し、*n*-ヘキサン 1 mL に転溶したものを試料前処理液とした。

(3) GC/MS 法における試料前処理液の精製条件

GC/MS 法における試料前処理液の精製には、ガラス製カラムクロマトグラフ管 (長さ 100 mm, 内径 10 mm) に下層から無水硫酸ナトリウムを 0.5 g、活性炭を 0.25 g、無水硫酸ナトリウムを 0.5 g、フロリジルを 1 g、無水硫酸ナトリウムを 0.5 g 積層したミニカラム (フロリジル/活性炭積層ミニカラム) を作成し、あらかじめアセトン 20 mL および *n*-ヘキサン 20 mL でコンディショニングしたものを使用した。試料前処理液をフロリジル/活性炭積層ミニカラムにパスツールピペットを用いて負荷し、少量の 20% (v/v) ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液で試験管内部とカラム内壁を洗いこみ、その後、20% (v/v) ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液を 10 mL 流下させ、この画分は廃棄した。次に、少量の 50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液で試験管内部とカラム内壁を洗いこみ、その後、50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液を 20 mL 流下させ、この画分を 20 mL 試験管で受け、これを窒素气流により 0.1 mL 程度まで濃縮後、内標準物質としてフェナントレン-*d*₁₀ を 50 ng 添加した後、ポリエチレングリコールを 0.5 μL 添加し、トルエンで 1 mL に定容したものを測定用試料液とした。

(4) GC/MS 法における測定用試料液の測定条件

GC/MS 法における測定用試料液の測定には、Agilent Technologies 製のガスクロマトグラフ/質量分析計 (6890N Network GC System / 5973 Network Mass Selective Detector) を使用し、選択イオンモニタリング (Selected ion monitoring; SIM) 法で行った。分離カラムは、Agilent Technologies 製の DB-5MS (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm) を使用した。キャリアーガスは、ヘリウムを用いて、流量を毎分 1 mL とした。注入は、スプリットレス注入法で行い、注入口温度は 280°C で保持した。カラムオーブンの温度は、90°C で 1 分間保持し、300°C まで毎分 10°C で昇温した後、300°C で 10 分間保持した。インターフェイスは 300°C で保持した。イオン化には EI 法、イオン化電圧は 70 eV、イオン源温度は 250°C とした。また、モニターイオンは、分析対象物質、サロゲート物質、内標準物質のマススペクトルから確認された次の定量用イオン (下線) と確認用イオンを選定した: TIBP: *m/z* 211, 212; TNBP: *m/z* 211, 212; TBOEP: *m/z* 199, 299; TEHP: *m/z* 113, 211; TCEP: *m/z* 249, 251; TCIPP: *m/z* 277, 279; TDCIPP: 383, 379; TPHP: 325, 327; EHDPP: *m/z* 251, 170; TMPP: *m/z* 368, 367; TNBP-*d*₂₇: 231, 232; TEHP-*d*₅₁: *m/z* 130, 231; TCEP-*d*₁₂: 261, 263; TPHP-*d*₁₅: 339, 340; TMPP-*d*₂₁: 389, 387; フェナントレン-*d*₁₀: 188, 160。定量用イオンおよび確認用

イオンの面積比率が標準物質とほぼ同じで、クロマトグラフ上の保持時間が標準物質と一致するものを分析対象物質として同定した。検量線溶液の測定結果から算出した相対感度係数を用い、サロゲート物質の添加量を基準に内標準法により、シグナルノイズ比 (S/N) 3 以上のピークについて面積で定量した。

TCIPP および TMPP の市販製剤は、複数の異性体の混合物であることが知られている。TCIPP の市販製剤には、主成分として 2 種類の異性体が確認されており、リン酸トリス(クロロイソプロピル)を 75%程度、リン酸ビス(1-クロロ-2-プロピル)-2-クロロプロピルを 15~30%程度含有していると報告されている (Leisewitz et al., 2000)。TMPP の市販製剤には、主成分として 4 種類の異性体が確認されており、リン酸トリス(3-メチルフェニル)、リン酸ビス(3-メチルフェニル)-4-メチルフェニル、リン酸ビス(4-メチルフェニル)-3-メチルフェニル、リン酸トリス(4-メチルフェニル)を含有していると報告されている (De Nola et al., 2008)。個々の異性体構造の違いから検出感度が異なることを考慮すると、定量値の精度向上を目指す上で、異性体の個別定量法が最善策と考えられるが、個々の異性体に対応した標準物質は市販されていない。Fig. 3-3 および 3-4 に示す GC/FID (島津製作所製 GC-2010) のクロマトグラムのように、TCIPP および TMPP の市販の標準物質は、市販製剤と同様に複数の異性体の混合物である。そこで、GC/MS 法では、標準物質に含まれる TCIPP および TMPP の主要異性体を利用して異性体の個別定量を行うこととした。各標準物質につき、GC/FID で繰り返し 3 回測定したときのピーク面積比の平均値を個々の異性体の含有量 (Table 3-2 および 3-3) とし、定量計算の際は、この含有量を標準物質の量に乗ずることで各異性体成分を定量することとした。

Table 3-2. Concentrations of constituents in commercial TCIPP reference substance of used in this study.

Peak no.	Compound	Peak area	Concentration (%)
1	TCIPPa	628917	75.26
2	TCIP Pb	187356	22.42
3	TCIP Pc	19392	2.32
Total		835665	100.00
Sum of TCIPPs		835665	100.00

Table 3-3. Concentrations of constituents in commercial TMPP reference substance used in this study.

Peak no.	Compound	Peak area	Concentration (%)
1	TMPPa	481442	25.07
2	TMPPb	841424	43.81
3	TMPPc	497561	25.91
4	TMPPd	100118	5.21
Total		1920546	100.00
Sum of TMPPs		1920546	100.00

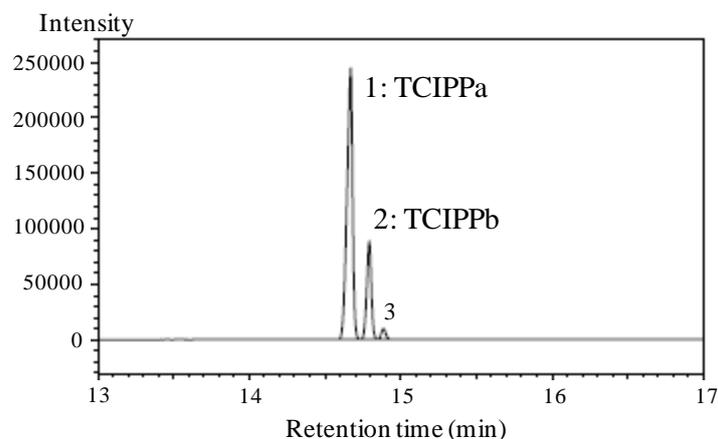


Fig. 3-3. GC/FID chromatogram of commercial TCIPP reference substance used in this study.

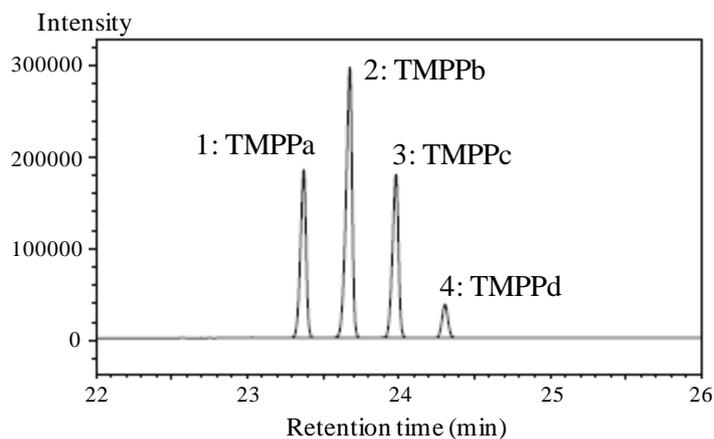


Fig. 3-4. GC/FID chromatogram of commercial TMPP reference substance used in this study.

(5) ILS の共通試料と実施要領

ILS には、次の 14 機関（アルファベット順）が参加した: Centre for Environment, fisheries and Aquaculture (CEFAS), Lowestoft, United Kingdom; Center for Marine Environmental Studies (CMES), Ehime University, Matsuyama, Japan; Duke University, Durham, USA; Eurofins, Hamburg, Germany; German Federal Institute of Hydrology, Koblenz, Germany; IDAEA-CSIC, Barcelona, Spain; Institute for Environmental Studies (IVM), VU University Amsterdam（幹事機関）, The Netherlands; National Institute for Environmental Studies (NIES), Tsukuba, Japan; NILU, Tromso, Norway; Organic Contaminants Research Laboratory, Ottawa, Canada; TNO Earth Environmental Life and Sciences, Utrecht, The Netherlands; Umweltbundesamt, Vienna, Austria; University of Antwerp, Antwerp, Belgium; VITO, Mol, Belgium。ILS の共通試料は、幹事機関から次の 4 種が配布された。室内ダスト試料は、多環芳香族炭化水素 33 種、ポリ塩素化ビフェニル類 30 種、有機塩素系農薬 4 種および PBDEs 異性体 15 種の認証標準物質 NIST SRM2585（約 20 g）であった。堆積物試料は、西

スヘルデ川（オランダ）で採取後、滅菌および凍結乾燥、ふるい分け（ $<90\ \mu\text{m}$ ）および攪拌混合したもので、6種類のポリ臭素化ジフェニルエーテル類の異性体（BDE47、BDE99、BDE100、BDE154、BDE153、BDE209）の分析結果から試料の均一性が確認された粉末試料（約 25 g）であった。魚油試料は、市販の魚油（シグマアルドリッチ製）に Table 3-1 の標準物質 10 種を既知濃度添加したもの（約 1.2 mL）であった。GC 用および LC 用標準試料は、それぞれトルエンおよびメタノールに Table 3-1 の標準物質 10 種を既知濃度添加したもの（約 1.4 mL）であった。室内ダストおよび堆積物試料は、 15°C から 30°C で直射日光を避けた状態で保管し、魚油試料および標準試料は、 4°C で暗所保管することが求められた。ILS の共通試料の分析は、各参加機関で実施している方法で行い、各試料媒体につき操作ブランクを作成し、三重測定 of 定量値を幹事機関に提出した。また、GC を使用する機関は、TCIPP の 2 異性体および TMPP の 3 異性体を個別定量した濃度を報告し、その一方で、LC を使用する機関は、TCIPP および TMPP の異性体分離が不可能なため、TCIPP 異性体および TMPP 異性体の総濃度を報告した。

3.2.3 結果と考察

(1) GC/MS 法における抽出および精製条件の検討結果

GC/MS 法における試料の調製から測定用試料液の測定までの手順の概要を Fig. 3-5 に示す。室内ダスト、堆積物、生物試料中の分析対象物質の抽出条件は、既知濃度の分析対象物質を添加した室内ダスト、堆積物、生物試料を繰り返し抽出することで条件を検討した。3.2.2 節に示す方法により、第 1 回目および第 2 回目の抽出後、第 3 回目として第 2 回目のトルエン抽出を繰り返した。各試料の第 1 から第 3 回目の抽出液に含有する分析対象物質の回収率を確認した結果、いずれの試料においても 50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液を用いた第 1 回目の抽出で 95% 以上の回収率が得られ、トルエンを用いた第 2 回目の抽出で残りの 5% 程度を回収し、第 3 回目の抽出からはほとんど回収されなかった。したがって、第 1 回目と第 2 回目の抽出を行う条件を採用した。この抽出条件の操作ブランクとして、ステンレス製抽出カラムに使用するガラス繊維濾紙から TIBP、TNBP、TCIPP が検出されたため、予めアセトンで洗浄した濾紙を使用することとした。

堆積物および生物試料には、鉱物油や脂質等の直鎖炭化水素類や色素類が含まれており、これらの夾雑成分が分析対象物質の定量分析を行う際の測定パフォーマンスに影響を与える可能性がある。そのため、抽出液の精製段階で、分析対象物質と直鎖炭化水素類をフロリジルで分画し、活性炭で色素を除去することとした。市販のプラスチック製のカートリッジカラムでは、GC/MS 測定上の妨害成分が多数確認されたため、フロリジルおよび活性炭のカラムクロマトグラフ用担体をガラス製のカラムクロマト管に積層したフロリジル/活性炭積層ミニカラムを作成した。このミニカラムの操作ブランクとして、TIBP、TNBP、TCEP、TCIPP、TDCIPP、TPHP が確認されたが、アセトン 20 mL および *n*-ヘキサン 20 mL でコンディショニングすることで除去することが可能であった。精製条件は、試料前処理液を負荷した後、20% (v/v) ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液を 10 mL 流下させた第 1 画分を廃棄し、50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液を 20 mL

流下させた第2画分を回収した。第2画分の回収率は、86～99%の範囲で良好な結果であった。

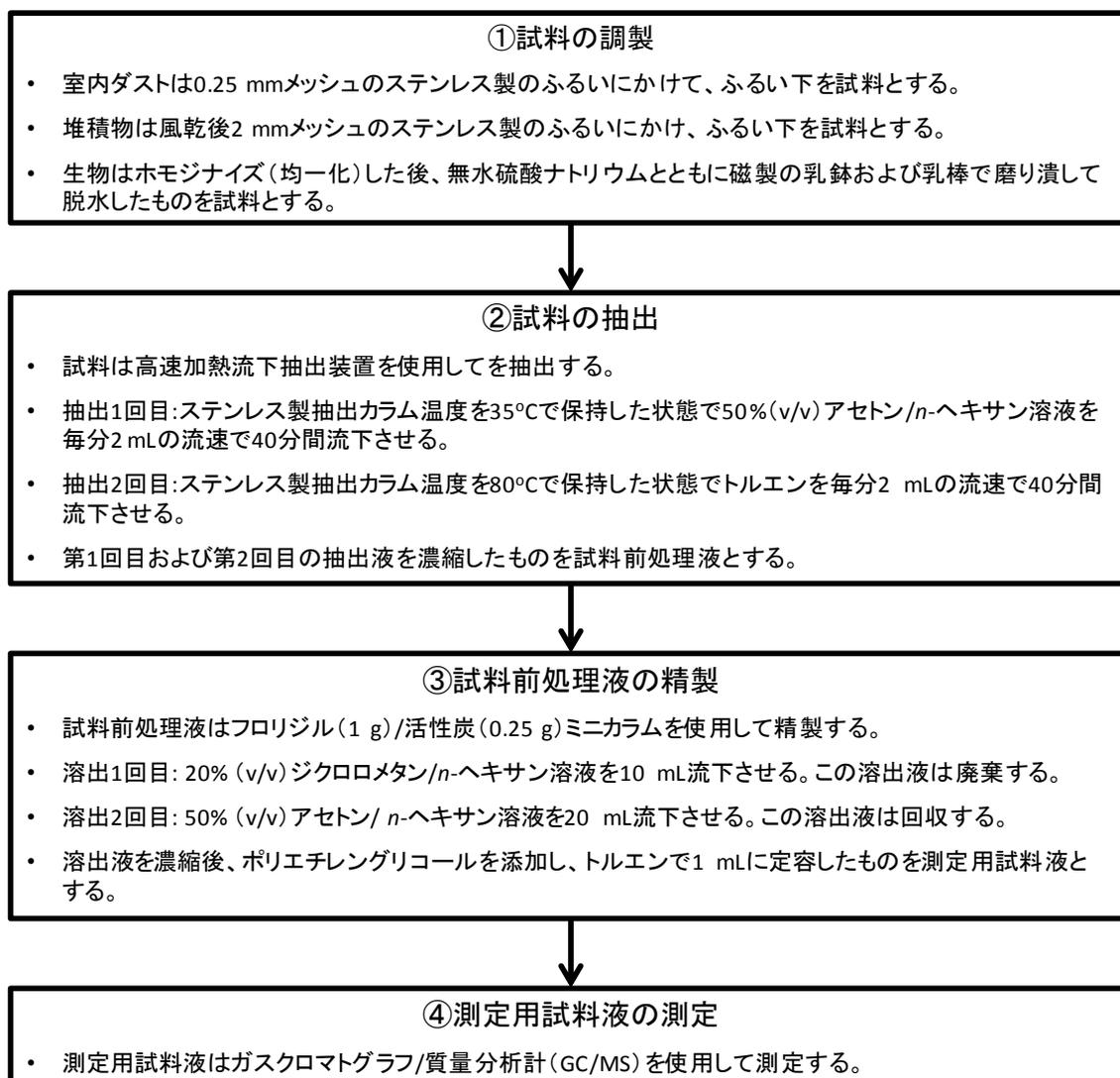


Fig. 3-5 Protocol for GC/MS method

(2) GC/MS 法における測定条件の検討結果

リン系難燃剤および可塑剤の SIM クロマトグラムを Fig. 3-6 に示す。GC/MS 測定には、分析対象物質に特有なフラグメントイオンで、定量の際に妨害成分の影響が少ないイオンを選定した。特に、TIBP、TNBP、TBOEP、TEHP、TCEP、TCIPP、TDCIPP のモニターイオンについては、イオン強度が高い低質量側のフラグメントイオンではなく、イオン強度は低い試料測定に妨害が少なく誤同定の可能性が低いイオンを選定する必要があった。

測定用試料液の測定においては、サロゲート物質である TPHP-d₁₅、TMPP-d₂₁、TEHP-d₅₁ の回収率が 100%から大きく外れる異常値が確認された (Fig. 3-5)。こうした現象は、GC 部への分析対象物質と、環境試料に含有する夾雑成分の吸着が関与している可能性が指摘されている (外海

ら, 1992; Grob, 1993; Erney et al., 1993; 奥村, 1995; 環境庁環境保健部環境安全課, 1998; 環境庁水質保全局水質管理課, 2000)。夾雑成分が共存しない検量線溶液を測定した際は、分析対象物質の一部が GC 部で熱分解や吸着を起こして検出感度が低下した状態にあるのに対し、夾雑成分が共存する測定用試料液を測定した際は、夾雑成分が GC 部に吸着することで分析対象物質の測定パフォーマンスが回復し、本来の感度で検出される状態になったと考えられた。測定パフォーマンスの変動を緩和する方法には、従来から汎用されている同位体希釈法と標準添加法があるが、前者は全ての対象物質の安定同位体を入手することができず、後者は多大な時間と労力を要するため現実的でない。そこで本項では、検量線溶液の測定時に夾雑成分と同様な効果が期待できるポリエチレングリコール共注入法（奥村, 1995）を適用し、検量線溶液の測定時も測定用試料液の測定時もポリエチレングリコールを共注入することとした。その結果、回収率は正常な回収率を示すようになり（Fig. 3-7）、分析対象物質によっては、感度が 150~450 倍改善された状態のまま安定して測定することが可能となった。分析対象物質の定量には、サロゲート物質を複数使用して相対感度係数で算出する内標準法で行った。市販のサロゲート物質がない分析対象物質に関しては、精製時の挙動や GC/MS 測定時の保持時間を考慮した適切なサロゲート物質を選定し、次の組合せで定量することとした: TIBP: TNBP-d₂₇、TBOEP: TEHP-d₅₁、TCIPP: TCEP-d₁₂、TDCIPP: TEHP-d₅₁、EHDPP: TEHP-d₅₁。

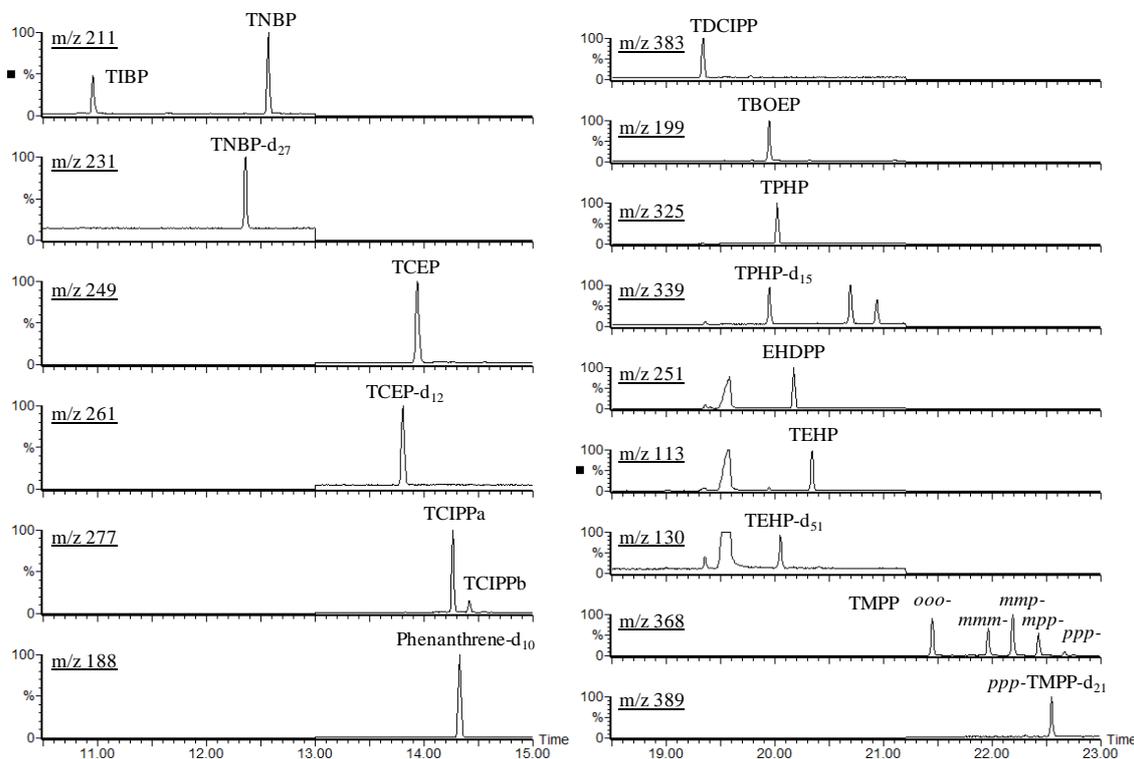


Fig. 3-6. SIM chromatograms of organophosphorus flame retardants and plasticizers acquired by GC/MS. Compound names of PFRPs are shown in Table 3-1.

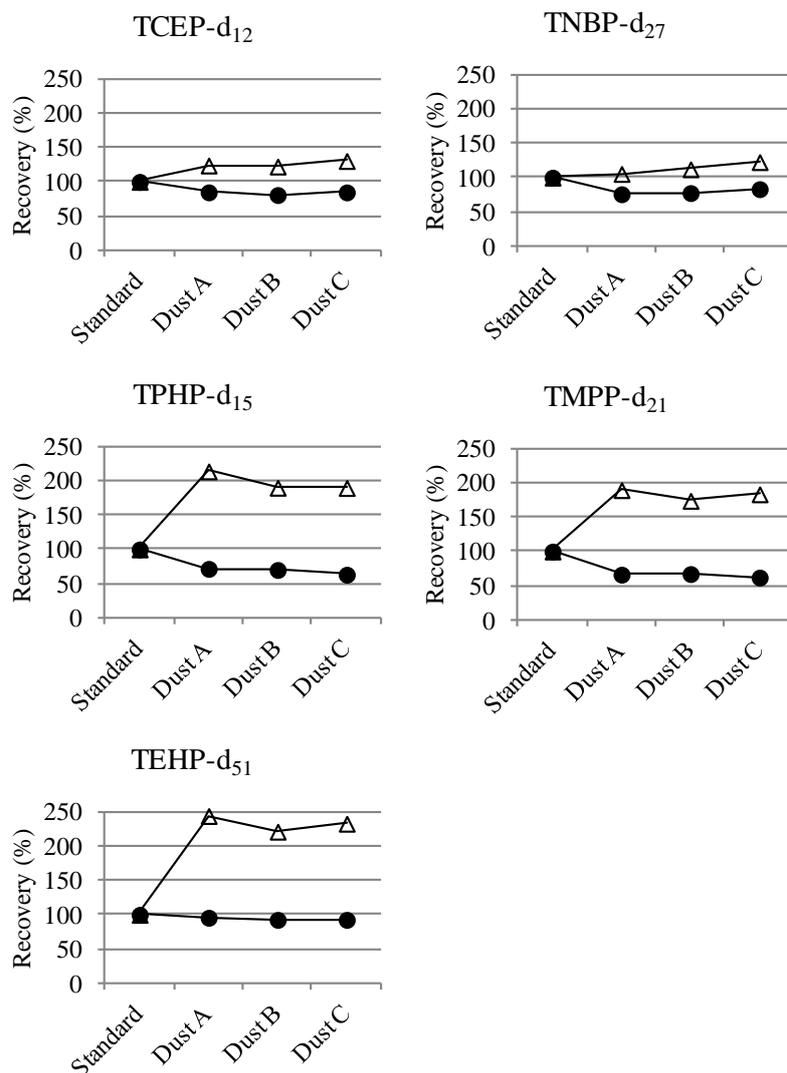


Fig. 3-7. Comparison of the recoveries of surrogate substances of organophosphorus flame retardants and plasticizers (PFRPs) in standard solution and house dust samples between with polyethylene glycol (PEG, ●) and without PEG (△). Compound names of PFRPs are shown in

Table 3-1.

(3) 環境試料を使用した GC/MS 法の評価

検量線は、5 ng/mL から 200 ng/mL までの 6 水準の濃度範囲において、相対感度係数の変動係数は 1.6~5.4% であり、良好な直線性が得られた。また、化学物質環境実態調査実施の手引き（環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 2009）に記載される方法に従い、検量線溶液の最低濃度の繰り返し測定の結果から算出した装置検出限界は 0.18~2.3 ng/mL であり、環境試料を用いた測定方法の定量限界（検出限界）は、室内ダスト試料では 8.0~12 ng/g（3.1~45 ng/g）、堆積物試料では 0.34~5.3 ng/g（0.13~2.1 ng/g）、生物試料では 2.9~51 ng/g（0.74~13 ng/g）の範囲であつ

た。また、環境試料を用いた添加回収試験の回収率は、室内ダスト試料では 85–115%、堆積物試料では 88–129%、生物試料では 74–133%の範囲であった。さらに、これらの試料の定量分析において操作ブランクの検出および測定パフォーマンスの低下は見られなかった。したがって、本項で検討した GC/MS 法は、複雑な夾雑成分を持つ環境試料においても、リン系難燃剤十分に定量分析を確保することができる方法であると考えられた。

(4) ILS 共通試料の定量結果と精度管理に係る技術的知見

ILS では、配布された共通試料のうち、室内ダスト試料では 0.1 g、堆積物試料では 2 g-dry、魚油試料では 0.1 g を使用して GC/MS 法を用いて定量した。GC/MS 法による ILS 共通試料の定量結果を Table 3-4 に示す。Z-スコアは概ね 1.0 以下、機関内変動係数は概ね 10%以下、サロゲート物質の回収率は 83–128%であった。定量値の精度管理に係る技術的知見としては、操作ブランクおよび測定パフォーマンスに関する十分な予備検討が重要であるが、特に、複雑な夾雑成分を持つ環境試料においては、ポリエチレングリコールの共注入に加えて、環境試料を使用した分析精度の確認といった測定パフォーマンスに関する予備検討が重要であると考えられた。

Table 3-4. Results from our laboratory in the interlaboratory study. Compound names of organophosphorus flame retardants and plasticizers are shown in Table 3-1.

Compound name	House dust				Sediment				Fish oil				GC solution			
	LOQ ng/g	Conc. ng/g	CV %	Z-score	LOQ ng/g	Conc. ng/g	CV %	Z-score	LOQ ng/g	Conc. ng/g	CV %	Z-score	LOQ ng/mL	Conc. ng/mL	CV %	Z-score
TIBP	<200	<200	-	-	<6	<6	-	-	<200	<200	-	-	<12	92	2.2	-0.5
TNBP	<40	270	4.1	0.1	<3	3.4	6.6	0.5	<40	<40	-	-	<6	45	1.1	0.1
TBOEP	<80	73000	0.8	-0.1	<4	7.7	2.5	0.8	<70	120	2.1	1.0	<8	66	0.4	-1.1
TEHP	<70	290	2.5	0.6	<5	16	5.8	-0.6	<100	<100	-	-	<10	110	0.5	0.4
TCEP	<40	890	4.5	1.0	<2	4.1	9.8	-0.3	<50	128	0.4	-0.1	<4	120	0.5	0.0
TCIPP	<70	970	12.6	0.2	<4	31	5.2	1.6	<60	<60	-	-	<8	83	0.8	-0.4
TDCIPP	<60	1700	0.0	0.9	<3	<3	-	-	<60	<60	-	-	<6	120	0.5	0.9
TPHP	<30	1100	0.5	-0.1	<2	4.2	7.0	-	<40	<40	-	-	<4	45	1.7	0.4
EHDPP	<20	770	1.2	-1.6	<2	2.3	4.6	-	<30	63	3.6	2.6	<4	48	1.5	1.2
TMPP	<90	560	4.2	-	<5	<5	-	-	<100	<100	-	-	<10	68	1.3	-
Recovery																
TNBP-d ₂₇	-	99%	1.4	-	-	93%	1.4	-	-	102%	1.6	-	-	100%	1.3	-
TEHP-d ₅₁	-	128%	2.4	-	-	96%	1.5	-	-	98%	4.5	-	-	97%	1.0	-
TCEP-d ₁₂	-	103%	2.5	-	-	98%	1.9	-	-	102%	1.8	-	-	98%	0.2	-
TPHP-d ₁₅	-	101%	3.5	-	-	98%	2.1	-	-	96%	6.0	-	-	98%	1.9	-
TMPP-d ₂₁	-	87%	4.1	-	-	83%	2.0	-	-	91%	7.4	-	-	94%	1.7	-

(6) ILS 幹事機関による精度管理に係る技術的知見の紹介

Brandsma et al. (2013b) により、ILS 幹事機関は、全参加機関の定量値に関する統計解析の結果をもとに、定量値の機関間変動係数が高くなる要因を考察したと報告されている。ILS 幹事機関が報告した全参加機関の定量値の統計解析の結果を Table 3-5 に示す。全参加機関の定量値の平均値を assigned value として、このうちデータ数が 4 以下、あるいは機関間変動係数が 100% を超えるものを indicative value とした。参加した全 14 機関のうち、8 機関からは GC/MS、5 機

関からは液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (liquid chromatograph/tandem mass spectrometer; LC/MSMS)、残り 1 機関からは GC/MS および LC/MSMS を使用した測定結果が提出された。GC 用および LC 用標準試料の定量値に関しては、機関間変動係数が概ね許容範囲内 (< 25%) であったが、GC 用標準試料の TMPP の機関間変動係数は 43% であった。TMPP は 4 種の主要異性体からなる混合物であり、個々の異性体の検出感度が異なるため、検量線作成に使用した標準物質や異性体の個別定量方法の違いが定量値に影響していたと報告された (Brandsma et al., 2013b)。室内ダスト、魚油、堆積物試料における定量値に関しては、低濃度になるほど機関間変動係数が高くなる傾向が確認され、室内ダスト (265–73,464 ng/g) < 魚油 (26–130 ng/g) < 堆積物 (1.9–26 ng/g) の順であった。機関間変動係数が高かった分析対象物質に着目すると、TIBP では操作ブランク値の加算、TEHP では試料由来の妨害成分による誤同定、TDCIPP および TBOEP では GC 部 (注入口、ライナー、カラム) での熱分解による検出感度の低下が定量値に影響した可能性が報告された (Brandsma et al., 2013b)。また、分析対象物質に対応したサロゲート物質の種類が多い分析法ほど良好な Z-スコアが確認され、定量値の更なる精度向上には、サロゲート物質の種類拡充と市販化が必要であることも報告された (Brandsma et al., 2013b)。ILS 幹事機関の結論から、定量値の品質に係る技術的知見として、操作ブランクと測定パフォーマンスに関連する次の 10 項目が紹介された (Brandsma et al., 2013b) : ①試料採取時の接触を最小限に留める; ②ガラス器具を有機溶媒で洗浄してから使用する; ③可能であればクリーンルームで作業する; ④試料や器具をアルミホイルで包み、実験室内のダストの混入を防ぐ; ⑤高速溶媒抽出 (Accelerate solvent extraction; ASE) 装置やソックスレー管を有機溶媒で洗浄してから使用する。特に ASE セルのメタルフリッツやソックスレーのガラス繊維円筒ろ紙に関しては十分な洗浄が必要である; ⑥試料前処理液を精製する際に使用する、シリカ、フロリジル、アミノプロピルシリカ、アルミナといった固相抽出カラムを有機溶媒で洗浄してから使用する; ⑦実験室内での PTFE/シリコンセプタム、ゴム栓、床用洗剤の使用を控える; LC/MSMS システムからの汚染を確認する; ⑧必要に応じて LC ポンプと試料注入部との間にリテンションギャップ用の LC カラムを追加する; ⑨GC カラム内および注入部における TCEP、TDCIPP、TBOEP の熱分解を防ぐ; ⑩分析対象物質に特徴的なモニターイオンを選択する。

Table 3-5. Results from all laboratories which participated in the interlaboratory study (Brandsma et al., 2013b). Compound names of organophosphorus flame retardants and plasticizers are shown in Table 3-1.

<i>House dust</i>						<i>GC solution</i>					
Compound name	Assigned value	Indicative value	Between lab CV	<i>p</i>	NObs	Compound name	Assigned value	Indicative value	Between lab CV	<i>p</i>	NObs
	ng/g	ng/g	%				ng/g	ng/g	%		
TIBP	NA	17	91	65	3	TIBP	113	NA	18	77	6
TNBP	269	NA	7	62	10	TNBP	51	NA	17	75	8
TBOEP	73464	NA	44	66	8	TBOEP	87	NA	25	69	7
TEHP	265	NA	42	61	10	TEHP	122	NA	32	84	8
TCEP	792	NA	16	61	11	TCEP	141	NA	11	70	9
TCIPP	944	NA	28	79	10	TCIPP	101	NA	23	77	8
TDCIPP	1556	NA	34	64	11	TDCIPP	119	NA	19	73	9
TPHP	1104	NA	9	53	11	TPHP	50	NA	9	65	9
EHDPP	963	NA	21	76	9	EHDPP	48	NA	21	75	7
TMPP	NA	843	48	80	10	TMPP	NA	128	43	77	6
<i>Sediment</i>						<i>LC solution</i>					
TIBP	NA	2.9	121	57	4	TIBP	NA	59	27	65	3
TNBP	3.2	NA	62	64	10	TNBP	NA	75	25	63	6
TBOEP	7.0	NA	35	68	11	TBOEP	140	NA	10	66	6
TEHP	18	NA	15	65	9	TEHP	139	NA	17	85	5
TCEP	4.2	NA	33	33	11	TCEP	143	NA	10	66	6
TCIPP	26	NA	41	41	11	TCIPP	NA	83	29	77	5
TDCIPP	NA	1.9	96	59	8	TDCIPP	NA	129	23	64	6
TPHP	NA	4.2	86	62	11	TPHP	NA	65	25	81	6
EHDPP	NA	3.6	39	62	8	EHDPP	NA	59	15	59	5
TMPP	NA	3.5	53	67	10	TMPP	105	NA	25	73	6
<i>Fish oil</i>						NA: Not analyzed					
TIBP	NA	42	123	64	3	<i>p</i> : Probability factor					
TNBP	37	NA	20	71	6	NObs = Total number of observations from each laboratories.					
TBOEP	107	NA	13	13	15						
TEHP	NA	46	68	87	7						
TCEP	130	NA	23	69	10						
TCIPP	NA	57	50	73	7						
TDCIPP	57	NA	26	65	8						
TPHP	26	NA	30	77	9						
EHDPP	47	NA	37	83	8						
TMPP	NA	130	38	70	7						

3.3 液体クロマトグラフィー/タンデム型質量分析計を用いた環境試料中のリン系難燃剤 11 成分の一斉分析法の開発と技術的知見の整理

3.3.1 目的

縮合型リン系難燃剤については、河川水や海水、土壌、堆積物、生物といった環境試料を対象とした定量分析法が開発されていなかった。そこで 3.3 項では、縮合型リン系難燃剤 3 成分を含む全 11 成分のリン系難燃剤について、土壌、堆積物、生物試料を対象とした定量分析法の確立を目的とした。具体的には、LC/MSMS を用いたリン系難燃剤 11 成分の一斉分析法 (LC/MSMS 法) を開発した上で、既知濃度のリン系難燃剤を添加した土壌、堆積物、生物試料の分析精度はどの程度なのか、また、環境動態の観点から元物質の臭素系難燃剤と比較する上で、定量可能な

濃度レベルはどの程度なのか、といった分析法の妥当性の考察や精度管理に係る技術的知見の整理を試みた。

3.3.2 実験方法

(1) LC/MSMS 法における試薬

LC/MSMS 法で分析対象物質とした全 11 成分のリン系難燃剤の名称、略称、CAS 番号を Table 3-6 に示し、構造式を Fig. 3-8 に示す。略称は、Bergman et al. (2012) の報告に倣って記載した。和光純薬工業製の TCIPP、TDCIPP、TMPP、東京化成工業製の MPDPP、TCEP、林純薬工業製の TDMPP、Accustandard 製の TPHP、Fluka 製の EHDPP を標準物質として使用した。PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP については、標準物質が市販されていないため、大八化学工業製の市販製剤を標準物質として使用した。Cambridge Isotope Laboratories 製の重水素化 TPHP (TPHP-d₁₅)、林純薬工業製の重水素化 TCEP (TCEP-d₁₂)、重水素化 TMPP (TMPP-d₂₁)、重水素化 TDMPP (TDMPP-d₉) をサロゲート物質として使用した。標準溶液の調製および LC の移動相には、和光純薬工業製の LC/MS 用のアセトニトリルおよびメタノールを使用した。測定用試料の前処理には、和光純薬工業製のダイオキシン類分析用のアセトンおよびトルエン、関東化学製のダイオキシン類分析用の *n*-ヘキサンおよびジクロロメタンを使用した。脱水処理には、関東化学製の PCB 分析用の無水硫酸ナトリウムを使用した。精製には、関東化学製のカラムクロマトグラフィー用のフロリジルと、シグマアルドリッチ製のオクタデシルシリル化シリカゲル (Discovery DSC-18Lt) を使用した。検量線溶液は 7 水準を準備し、各水準における分析対象物質の濃度は 0.5、1、2、5、10、50、100 ng/mL、サロゲート物質の濃度は全て 20 ng/mL となるようにアセトニトリルで希釈調製した。LC/MSMS 法を検討する際に使用した土壌および堆積物試料については、4 章で述べるベトナム北部で採取した水田あぜ道の表層土壌および河川下流域の堆積物を使用し、生物試料は、市販のマダイの可食部をホモジナイズした後、無水硫酸ナトリウムとともに磁製の乳鉢および乳棒で磨り潰して脱水した粉末を使用した。

Table 3-6. Physicochemical properties of organophosphorus flame retardants (PFRs) analyzed by LC/MSMS method in this study.

CAS number	Name	PRABs*	Previously used abbreviations	Molecular weight	Boiling point (°C)	Vapor pressure (mm Hg) at 25°C	Solubility in water (mg/L) at 25°C	Log <i>K_{ow}</i>
115-96-8	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	TCEP	285.49	351	1.1 × 10 ⁻⁴	7.0 × 10 ³	1.44
13674-84-5	Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TCIPP	TCPP	327.57	359	0.75	1.6 × 10 ³	2.59
13674-87-8	Tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate	TDCIPP	TDCPP	430.90	457	7.4 × 10 ⁻⁸	1.50	3.8
115-86-6	Triphenyl phosphate	TPHP	TPP	326.28	370	1.2 × 10 ⁻⁶	1.9	4.59
26444-49-5	Methylphenyl diphenyl phosphate	MPDPP	CDP	340.31	235	4.7 × 10 ⁻⁶	0.24	4.51
1241-94-7	2-Ethylhexyldiphenyl phosphate	EHDPP	EHDP	362.41	421	6.5 × 10 ⁻⁷	1.90	5.73
1330-78-5	Tris(methylphenyl) phosphate	TMPP	TCP	368.36	439	1.8 × 10 ⁻⁷	0.36	5.11
25155-23-1	Tris(dimethylphenyl) phosphate	TDMPP	TXP	410.44	491	5.2 × 10 ⁻⁸	1.86 × 10 ⁻²	5.63
57583-54-7	1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate)	PBDPP	RDP	574.45	587	2.1 × 10 ⁻⁸	1.11 × 10 ⁻⁴	7.41
5945-33-5	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)	BPA-BDPP	BDP	692.63	680	9.0 × 10 ⁻⁶	0.4151	4.5
139189-30-3	1,3-Phenylene bis(dimethylphenyl phosphate)	PBDMPP	RDX	686.67	-	-	-	-

* Abbreviations for PFRs in this study are the practical abbreviations (PRABs) which were proposed in Bergman et al. (2012).

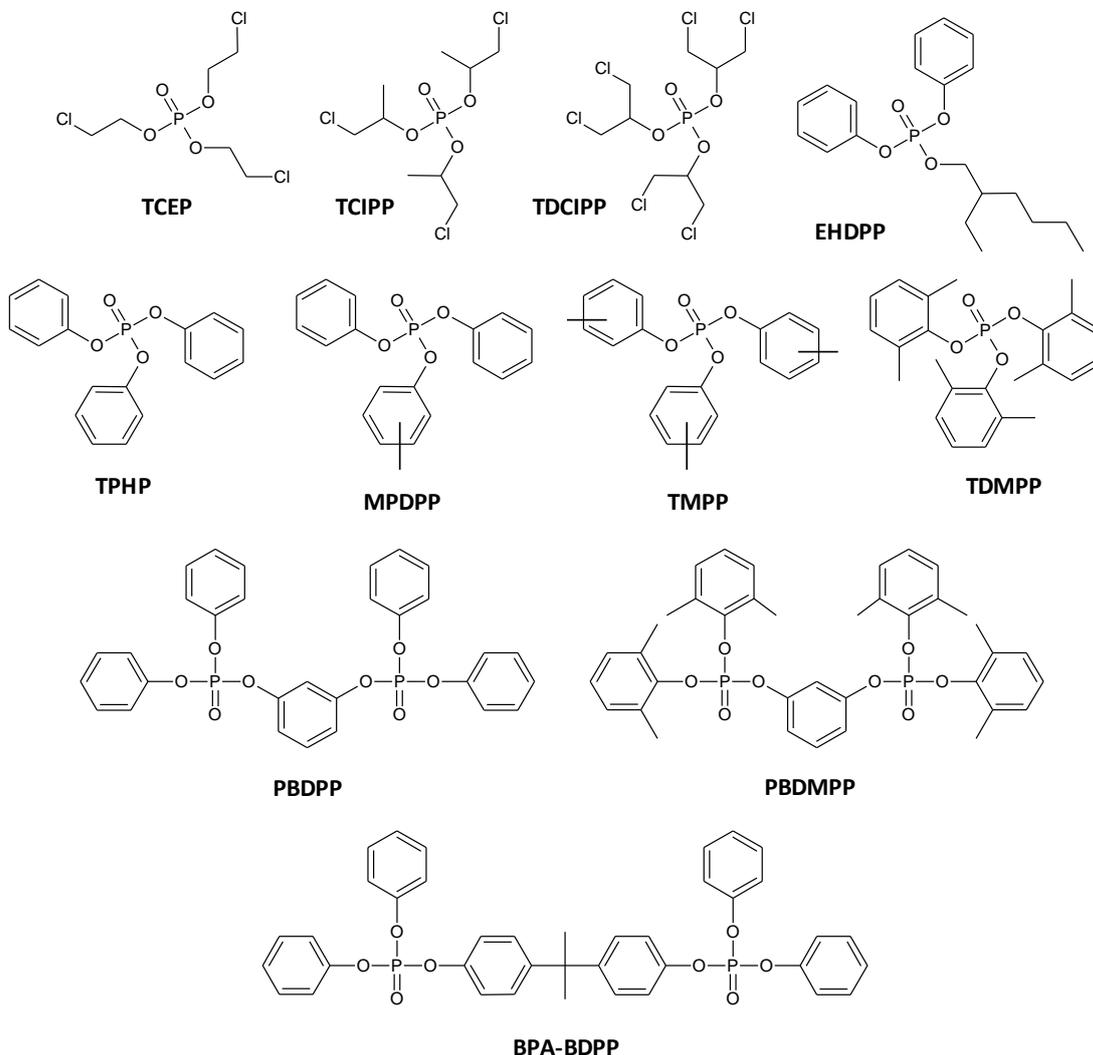


Fig. 3-8. Structures of organophosphorus flame retardants (PFRs) analyzed by LC/MSMS method.

Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

(2) LC/MSMS 法における試料の抽出および精製条件

LC/MSMS 法では、3.3.2 節の(2)で述べた SE-100 を用いた方法で抽出した。抽出後の操作も同様に行い、*n*-ヘキサン 1 mL の試料前処理液を作成した。試料前処理液の精製には 2 種類のカラムクロマトグラフィーを行った。まず始めに、ガラス製カラムクロマトグラフ管（長さ 100 mm, 内径 10 mm）に下層から無水硫酸ナトリウムを 0.5 g、フロリジルを 1 g、無水硫酸ナトリウムを 0.5 g 積層したフロリジルミニカラムを作成し、あらかじめアセトン 20 mL および *n*-ヘキサン 20 mL でコンディショニングしたものを使用して精製した。パスツールピペットを用いて試料前処理液をフロリジルミニカラムに負荷し、少量の 20% (v/v) ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液で試験管内部とカラム内壁を洗いこんだ後、20% (v/v) ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液を 10 mL 流

下させ、この画分は廃棄した。続いて、少量の 50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液で試験管内部とカラム内壁を洗いこんだ後、50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液を 20 mL 流下させ、この画分を 20 mL 試験管に回収した。これを窒素気流により 0.1 mL 程度まで濃縮後、アセトニトリルで 1 mL に定容した。次に、パスツールピペット (長さ 146 mm, 内径 7 mm) に下層から無水硫酸ナトリウムを 0.1 g、DSC-18Lt を 0.1 g、無水硫酸ナトリウムを 0.1 g 積層した DSC-18Lt ミニカラムを作成し、あらかじめアセトニトリル 10 mL でコンディショニングしたものを使用して精製した。パスツールピペットを用いてフロリジルカラム処理液を DSC-18Lt ミニカラムに負荷し、少量のアセトニトリルで試験管内部とカラム内壁を洗いこんだ後、アセトニトリルを 2 mL 流下させ、この画分を 10 mL 試験管に回収した。窒素気流により濃縮後、土壌および堆積物試料では 1 mL、生物試料では 0.2 mL に定容したものを測定用試料液とした。

(3) LC/MSMS 法における測定用試料液の測定条件

LC/MSMS 法での測定には、Waters 製の MSMS (Quattro Ultima) に Agilent Technologies 製の LC (1290 Infinity) を接続した LC/MSMS システムを使用し、多重反応モニタリング (multiple reaction monitoring; MRM) 法で行った。分離カラムには、Agilent Technologies 製の Eclipse Plus C18 RRHD (長さ 100 mm、内径 2.1 mm、粒子径 1.8 μm) を使用した。また、リテンションギャップ用のカラムには、LC の移動相には、Agilent Technologies 製の Eclipse Plus C18 RRHD (長さ 50 mm、内径 2.1 mm、粒子径 1.8 μm) を使用した。10 mM 酢酸アンモニウム水溶液 (A) と 10 mM 酢酸アンモニウム含有メタノール (B) を使用した。移動相は、次のグラジエント溶離を行った: 0 min (60% B)、15 min (99% B)、20 min (99% B)、20.1 min (60% B)。移動相の流量は 0.3 mL/min、測定用試料液の注入量は 2 μL に設定した。イオン化法には、エレクトロスプレーイオン化法を用い、正イオンモードで行った。キャピラリー電圧は 3000 V、イオン源の温度は 120°C に設定した。脱溶媒ガスには窒素を使用し、温度は 400°C、流速は 700 L/h に設定した。ネブライザーガスには窒素を使用した。コーンガスには窒素を使用し、50 L/h に設定した。コリジョンガスにはアルゴンを使用し、ガス圧をおよそ 3.0×10^{-3} mbar に設定した。MRM 法でのモニターイオンは、分析対象物質およびサロゲート物質のプリカーサーイオンから生成したプロダクトイオンを定量用イオンとして選定し、クロマトグラフ上の保持時間が標準物質と一致するものを分析対象物質として同定した。分析対象物質およびサロゲート物質の保持時間、プリカーサーイオンの質量、プロダクトイオンの質量、コーン部の電圧値、コリジョンセル内の電子衝突エネルギー値を Table 3-7 に示す。

Table 3-7. LC/MSMS retention times and ion transitions monitored for organophosphorus flame retardants (PFRs). Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

Flame retardant	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
TCEP	1.63	302.1	99.1	45	20
TCEP-d ₁₂	1.63	314.1	102.1	45	20
TCIPP	3.65	344.1	99.1	45	15
TDCIPP	5.92	447.9	99.1	45	20
TPHP	6.14	344.3	152.2	45	40
TPHP-d ₁₅	5.96	359.3	159.2	45	50
MPDPP	7.42	358.3	152.2	45	40
PBDPP	9.46	592.1	419.2	45	40
TMPP	9.75	386.3	165.2	45	50
TMPP-d ₂₁	9.57	407.3	173.2	45	50
EHDPP	10.65	380.3	152.2	45	15
TDMPP	12.29	428.3	179.2	45	30
TDMPP-d ₉	12.5	437.3	183.2	45	50
BPA-BDPP	12.35	710.3	327.3	45	40
PBDMPP	14.62	704.2	565.3	45	40

3.3.3 結果と考察

(1) 検量線溶液中のリン系難燃剤 11 成分の設定濃度

検量線溶液には、分析対象物質であるリン系難燃剤 11 成分の標準物質および市販製剤を既知量添加した混合溶液を用いて調製した。しかしながら、MPDPP の標準物質に関しては、Fig. 3-9 に示すように、GC/FID（島津製作所製 GC-2010）のクロマトグラム上に複数のピークが認められ、全 21 成分で構成されていることが確認された。MPDPP の標準物質を GC/MS で測定した結果から、ピーク 2 および 5 については、 $m/z = 340$ のイオンがマススペクトル中に認められたため、MPDPP に該当することが確認された。その一方で、ピーク 1 については、 $m/z = 325$ のイオン、その他のピークについては、 $m/z = 354$ や $m/z = 368$ のイオンがマススペクトル中に認められた。これらのマススペクトル解析の結果から、MPDPP の標準物質には、リン酸トリフェニル、リン酸ビス（メチルフェニル）フェニル、リン酸トリス（メチルフェニル）といった MPDPP の類縁物質もまた混在していることが明らかとなった。そのため、検量線溶液中の MPDPP 濃度は、標準物質の量に、標準物質中の MPDPP の含有量を乗ずることで算出した。GC/FID で繰り返し 3 回測定したときのピーク面積比の平均値から算出した標準物質中の MPDPP の含有量を Table 3-8 に示す。GC/FID 測定の結果から、標準物質中の MPDPP の含有量は、37.85% と算出され、これらの含有量を用いて検量線溶液中の MPDPP の濃度を設定した。

Table 3-8. Concentrations of constituents in commercially available reference standard of MPDPP used in this study.

Peak no.	Compound	Peak area	Concentration (%)
1	TPHP	457725	27.37
2	MPDPP	405033	24.22
3	BMPPP	4895	0.29
4	BMPPP	32498	1.94
5	MPDPP	227987	13.63
6	BMPPP	49776	2.98
7	BMPPP	132564	7.93
8	TMPP	3856	0.23
9	TMPP	20697	1.24
10	BMPPP	144272	8.63
11	TMPP	13851	0.83
12	BMPPP	72037	4.31
13	TMPP	15420	0.92
14	TMPP	24213	1.45
15	TMPP	26526	1.59
16	TMPP	3230	0.19
17	TMPP	20357	1.22
18	TMPP	2167	0.13
19	TMPP	8926	0.53
20	Unknown	3199	0.19
21	Unknown	3252	0.19
Total		1672481	100.00
TPHP		457725	27.37
Sum of MPDPPs		633020	37.85
Sum of BMPPPs		436042	26.07
Sum of TMPPs		139243	8.33

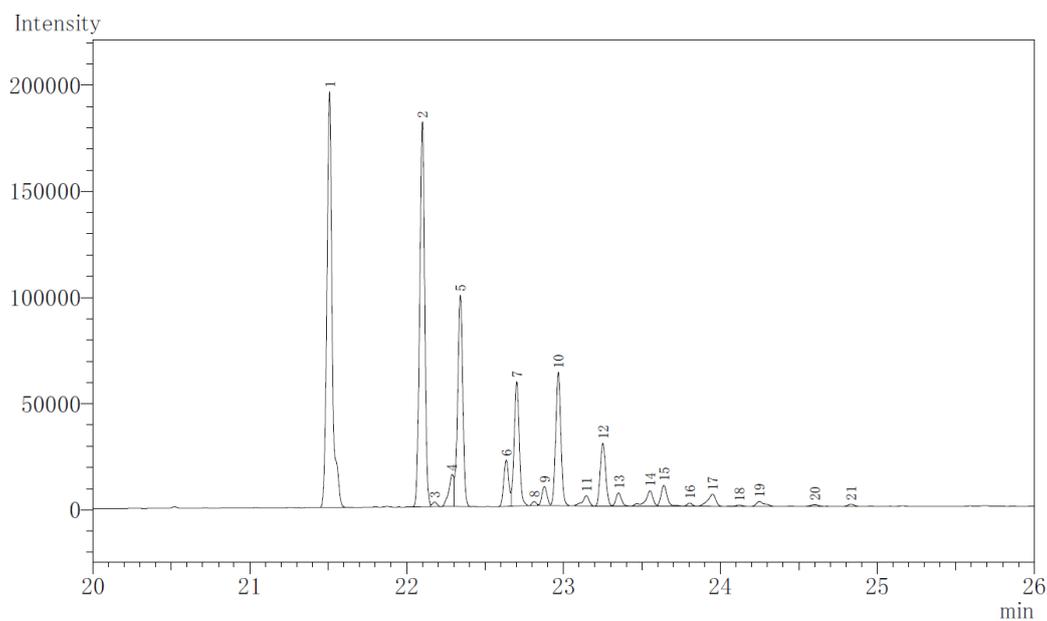


Fig. 3-9. GC/FID chromatogram of commercially available reference substance of MPDPP.

PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPPについては、標準物質が市販されていない。そのため、市販製剤を標準物質の代わりに使用した。そのため、検量線溶液中の PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP の濃度は、各市販製剤の量に、各市販製剤中の PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP の含有量を乗ずることで算出した。各市販製剤中の PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP の含有量の算出方法の詳細は、3章で述べる (Matsukami et al., 2015b)。3章の結果から、各市販製剤中の PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP の含有量はそれぞれ、71.09%、88.15%、96.14%と算出され、これらの含有量を用いて検量線溶液中の PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP の濃度を設定した。

さらに、本項での検討結果から、MPDPP の標準物質には、TPHP および TMPP が不純物として 27.37% および 8.33% 程度含有していた。また、3章の結果から、PBDPP および BPA-BDPP の市販製剤には、TPHP が不純物として 2.0% および 1.2% 程度含有しており、PBDMPP の市販製剤には、TDMPP が不純物として 2.8% 程度含有していることが明らかとなっている (Matsukami et al., 2015b)。したがって、検量線溶液中の TPHP、TMPP、TDMPP の濃度については、各標準物質の量に加えて上述の不純物の含有量を考慮する必要があった。検量線溶液中のリン系難燃剤 11 成分の設定濃度を Table 3-9 に示す。

Table 3-8. Concentrations of organophosphorus flame retardants (PFRs) in calibration solution in this study. Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

Flame retardant	Factor	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
		0.5 ng/mL (ng/mL)	1 ng/mL (ng/mL)	2 ng/mL (ng/mL)	5 ng/mL (ng/mL)	10 ng/mL (ng/mL)	50 ng/mL (ng/mL)	100 ng/mL (ng/mL)
TCEP	1	0.5	1	2	5	10	50	100
TCIPP	1	0.5	1	2	5	10	50	100
TDCIPP	1	0.5	1	2	5	10	50	100
TPHP	1.31	0.655	1.31	2.62	6.55	13.1	65.5	131
MPDPP	0.379	0.1895	0.379	0.758	1.895	3.79	18.95	37.9
EHDPP	1	0.5	1	2	5	10	50	100
TMPP	1.08	0.54	1.08	2.16	5.4	10.8	54	108
TDMPP	1.03	0.515	1.03	2.06	5.15	10.3	51.5	103
PBDPP	0.711	0.3555	0.711	1.422	3.555	7.11	35.55	71.1
BPA-BDPP	0.882	0.441	0.882	1.764	4.41	8.82	44.1	88.2
PBDMPP	0.961	0.4805	0.961	1.922	4.805	9.61	48.05	96.1
TCEP-d ₁₂	1	20	20	20	20	20	20	20
TPHP-d ₁₅	1	20	20	20	20	20	20	20
TMPP-d ₂₁	1	20	20	20	20	20	20	20
TDMPP-d ₉	1	20	20	20	20	20	20	20

(2) LC/MSMS 法における試料の抽出および精製条件の検討結果

LC/MSMS 法における試料の調製から測定用試料液の測定までの手順の概要を Fig. 3-10 に示す。既知濃度の分析対象物質を添加した土壌、堆積物、生物試料を繰り返し抽出することで SE-100 を用いた抽出条件を検討した。各試料の分析対象物質の回収率を確認したところ、3.2 項で得られた結果と同様に、50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液を用いた第 1 回目の抽出で 95% 以上の回収率が得られ、トルエンを用いた第 2 回目の抽出で残りの数%を回収していた。したがって、第 1 回目と第 2 回目の抽出液を混合したものを試料前処理液とした。

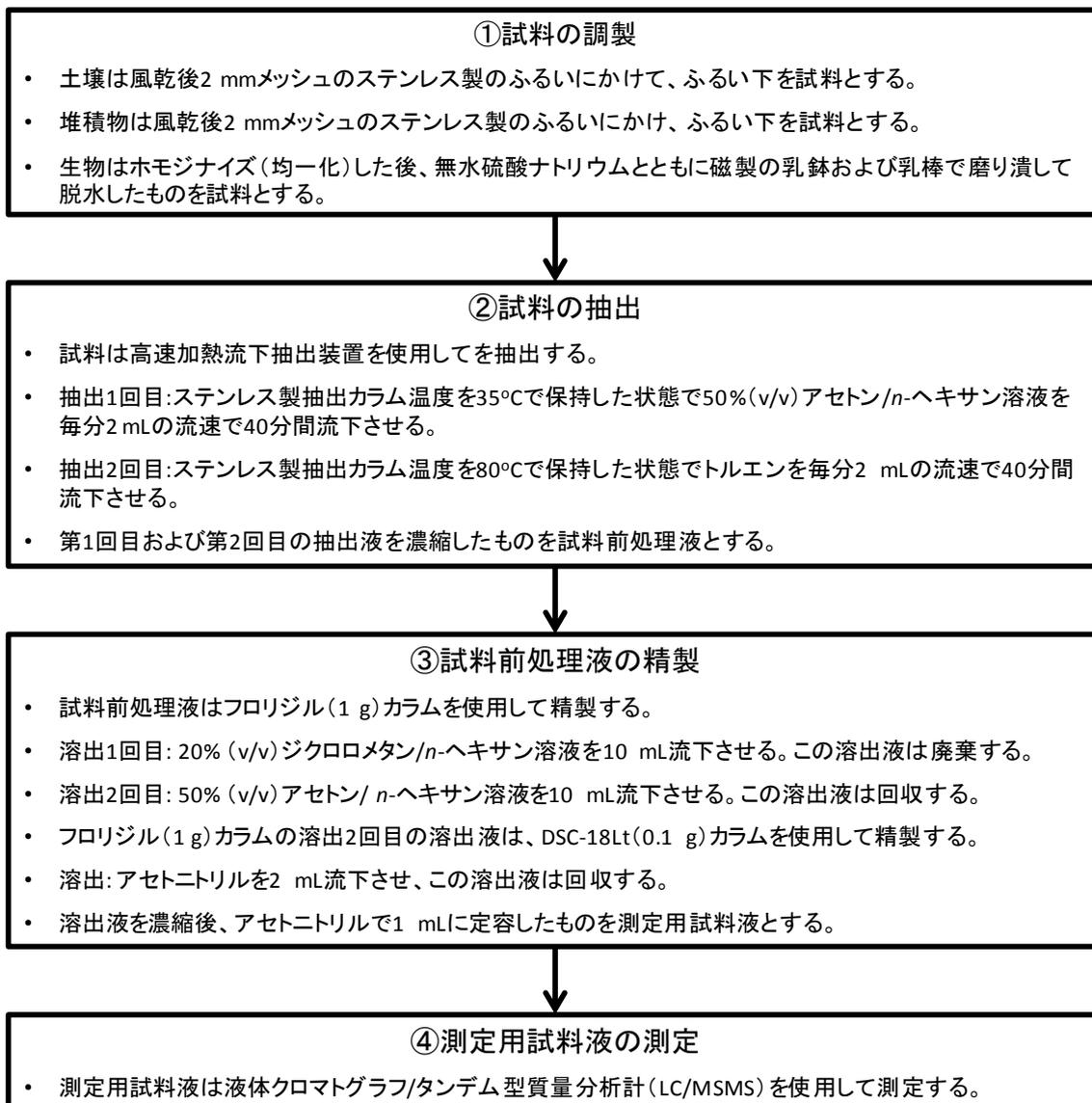


Fig. 3-10 Protocol for LC/MSMS method

土壌、堆積物、生物試料の試料前処理液には、分析対象物質であるリン系難燃剤とともに、鉱物油や脂質等の直鎖炭化水素類、色素類などの夾雑成分が抽出されている。夾雑成分によっては、分析対象物質のイオン化を抑制あるいは促進させるため、正確な定量分析ができない可能性がある。そのため、試料前処理液中の夾雑成分を可能な限り除去する精製処理が必要となる。まず始めに、3.2 項で検討した技術的知見をもとに、カラムクロマトグラフ用のフロリジル 1 g および活性炭 0.25 g をそれぞれガラス製のカラムクロマト管に積層したフロリジルカラムおよび活性炭カラムについて検討を行った。フロリジルカラムおよび活性炭カラムにおける分析対象物質の回収率を Figs. 3-11 および 3-12 に示す。回収率が 100% を超えている要因としては、分析対象物質の添加量の誤差、測定装置の変動による測定値のばらつき等が考えられた。

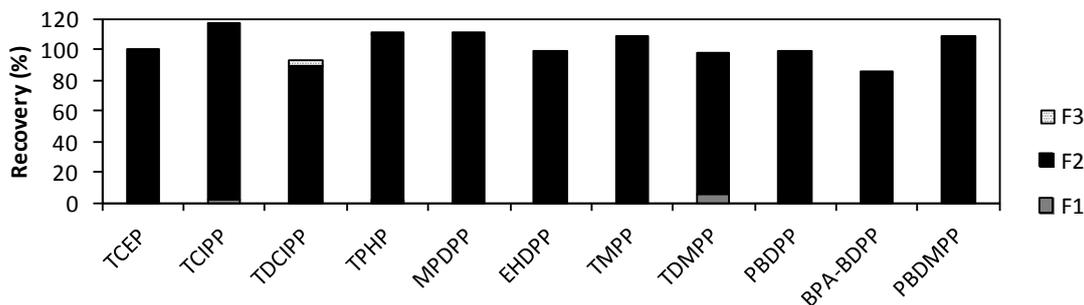


Fig. 3-11 Recoveries of organophosphorus flame retardants (PFRs) from Florisil column using three fractions as follows: F1 – first fraction with 10 mL of 20% (v/v) dichloromethane/*n*-hexane, F2 – second fraction with 10 mL of 50% (v/v) acetone/*n*-hexane, and F3 – third fraction with 10 mL of 50% (v/v) acetone/*n*-hexane. Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

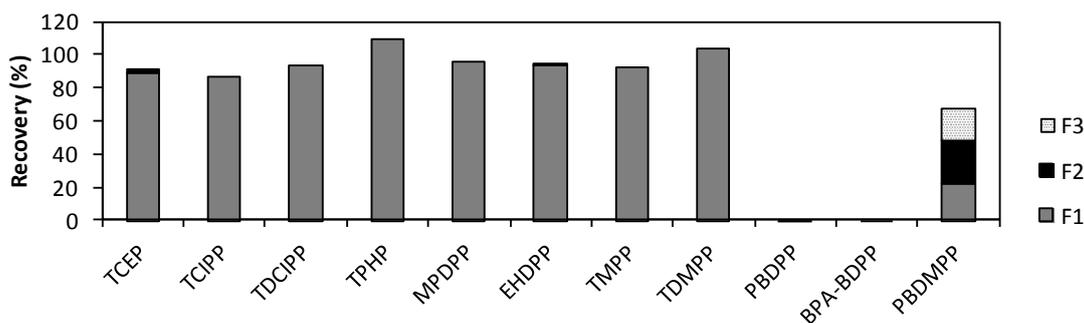


Fig. 3-12. Recoveries of organophosphorus flame retardants (PFRs) from activated carbon column using three fractions as follows: F1 – first fraction with 20 mL of 50% (v/v) acetone/*n*-hexane, F2 and F3 – each second and third fraction with 10 mL of 50% (v/v) acetone/*n*-hexane. Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

フロリジルカラムからの溶出条件については、3.2 項と同じ溶出液を使用して検討した。第 1 画分 (F1) では、20% (v/v) ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液を 10 mL 流下させ、第 2 画分 (F2) および第 3 画分 (F3) では、50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液をそれぞれ 10 mL ずつ流下させた。その結果、縮合型リン系難燃剤の PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP は、他のリン系難燃剤と同様に、F2 のみで 85–107% の良好な回収率が得られた (Fig. 3-11)。フロリジルカラムを使用することで、堆積物や生物試料に含有する鉱物油や脂質等の直鎖炭化水素類を F1 に溶出させて除去し、分析対象物質のリン系難燃剤 11 成分を F2 に溶出させて回収可能であることが確認された。3.2 項で確認されたように、F2 については、色素類などの夾雑成分もまた回収されてしまうため、活性炭カラム等の精製処理を組み合わせる必要がある。そこで、活性炭カラムからの溶出条件についても、3.2 項と同じ溶出液を使用して検討した。第 1 画分 (F1) で、50% (v/v)

アセトン/*n*-ヘキサン溶液を 20 mL 流下させたところ、PBDMPP の回収率は 22%であり、PBDPP および BPA-BDPP は全く回収されなかった (Fig. 3-12)。さらに、第 2 画分 (F2) および第 3 画分 (F3) で 50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液をそれぞれ 10 mL ずつ流下させたが、PBDMPP の総回収率は 67%であり、PBDPP および BPA-BDPP については、全く回収されなかった。活性炭カラムに吸着した成分を溶出させるためには、一般に溶出液としてトルエンを使用する方法が考えられる。しかしながら、活性炭に吸着した色素類などの夾雑成分もまた溶出してしまい、リン系難燃剤の正確な定量分析が妨げられる可能性が示唆された。したがって、環境試料中の縮合型リン系難燃剤 3 成分を含む全 11 成分のリン系難燃剤の一斉分析においては、活性炭カラムではなく、他の精製処理を組み合わせることを行った。

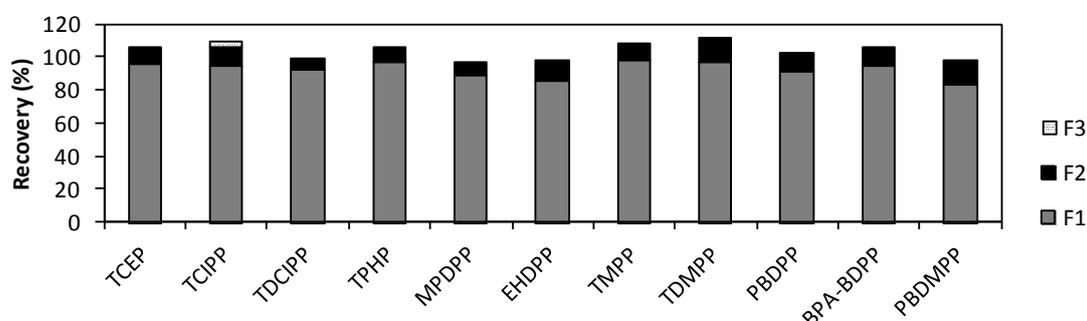


Fig. 3-13. Recoveries of organophosphorus flame retardants (PFRs) from octadecylsilyl silica gel column using acetonitrile as an eluent. 1 mL of acetonitrile is used for each fraction of F1–F3.

Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

Discovery DSC-18Lt を 0.1 g 秤量し、ガラス製のカラムクロマト管に充填した DSC-18Lt カラムについて検討を行った。DSC-18Lt カラムにおける分析対象物質の回収率を Fig. 3-13 に示す。DSC-18Lt カラムからの溶出条件については、第 1 画分 (F1) から第 5 画分 (F5) までアセトニトリルをそれぞれ 1 mL ずつ流下させた。その結果、F1 および F2 のみで、97–111% の良好な回収率が得られた。分析対象物質が F1 および F2 に溶出したことを考慮すると、色素類などの夾雑成分は DSC-18Lt カラム内に保持されたまま溶出しないことが望ましい。実際、堆積物および生物試料の試料前処理液にフロリジルカラムおよび DSC-18Lt カラムを適用した結果、色素類は、フロリジルカラムの F2 に溶出されたが、DSC-18Lt カラムの F1 および F2 に溶出されることが確認された。以上の検討結果より、試料前処理液の精製にはフロリジルカラムおよび DSC-18Lt カラムを用いることとした。

(3) LC/MSMS 法における測定用試料の測定条件の検討結果

分析対象物質のリン系難燃剤 11 成分のプリカーサーイオンは、移動相成分のアンモニウムイオンが付加したアンモニウムイオン付加型分子であった。これらのプリカーサーイオンは、45

V に設定したコーン部の電圧値で質量分析部の真空系に引き込まれた後、コリジョンセル内で 15–50 eV に設定した電子衝突エネルギー値で開裂し、各成分に特徴的なプロダクトイオンを生成した (Table 3-7)。設定した LC/MSMS 条件を用いた分析結果から、分析対象物質は LC カラム内で完全に分離され、1.63–14.62 分の間に溶出した。5 ng/mL の検量線溶液を測定した際の MRM クロマトグラムを Fig. 3-14 に示す。検量線溶液中の分析対象物質の濃度と、検量線溶液を測定した際の分析対象物質のピーク面積から検量線を作成した。0.5 ng/mL から 100 ng/mL の濃度範囲において相関係数が 0.99 以上で十分な直線性を示した。

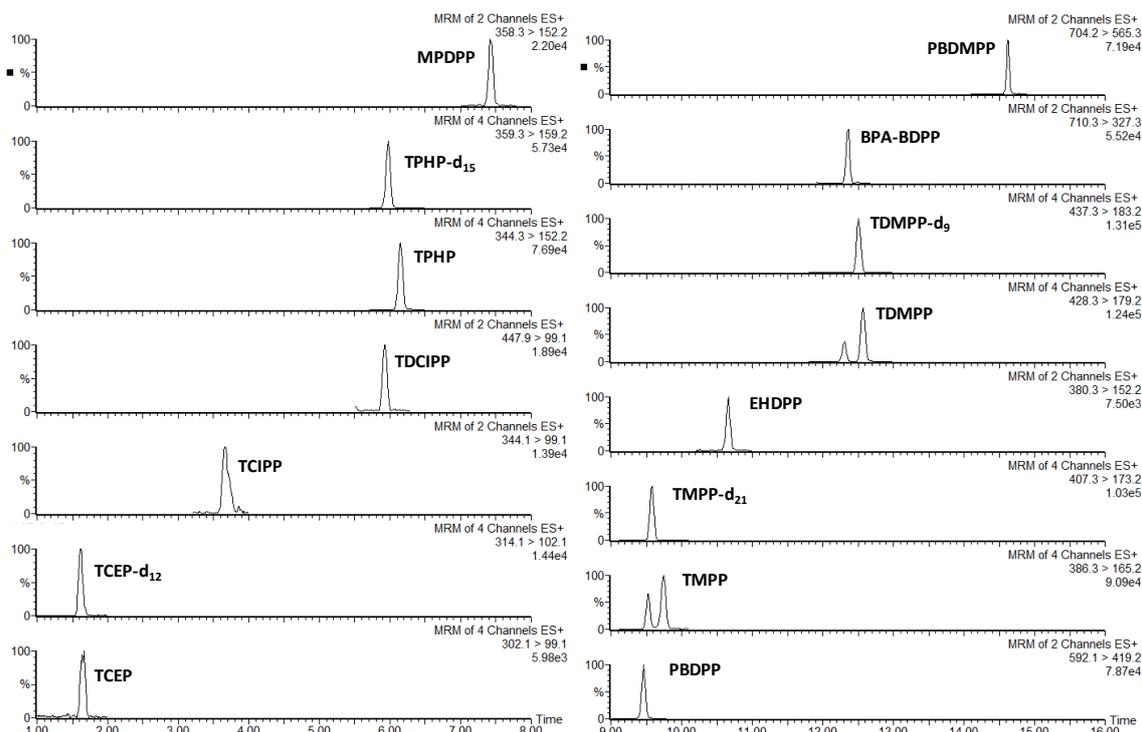


Fig. 3-14. MRM chromatograms of organophosphorus flame retardants (PFRs) acquired by LC/MSMS. Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

リン系難燃剤および可塑剤分析に関する国際相互検定研究の結果によると、LC システムに由来するブランクが定量値の機関間変動係数が高くなる要因のひとつとして報告されている (Brandsma et al., 2013b)。本項で使用した LC システムにおいては、リン系難燃剤を含有しないアセトニトリルを測定した際に、PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP の保持時間には、0.13 ng/mL、0.34 ng/mL、0.050 ng/mL 相当のピークが検出され、TMPP の保持時間には、ブロードなピークが確認された (Fig. 3-15)。したがって、これらは LC システムに由来するブランクであると考えられた。そこで本分析法では、リテンションギャップ法を採用することとした。リテンションギャップ法とは、LC ポンプと試料注入部との間にリテンションギャップ用の LC カラムを追加して LC システムに由来するブランクのピークの保持時間を後方に移動させることで、LC システム

に由来するブランクと試料中の分析対象物質のピークを分離し、試料中の分析対象物質のみを正確に定量するための方法である。有機フッ素化合物の定量分析時に採用されてきたことが報告されている（吉田ら, 2011）。本項では、リテンションギャップ法を採用することで、LC システムに由来する PBDPP、BPA-BDPP、TMPP のピークの保持時間を 0.5 分程度後方に移動させ、試料中の分析対象物質と良好な分離を示した (Fig. 3-15)。リテンションギャップ用の LC カラムを追加した後のシステム圧力の最大値は 950 bar 程度であり、LC システムの最高耐圧 (1050 bar) の範囲内であった。

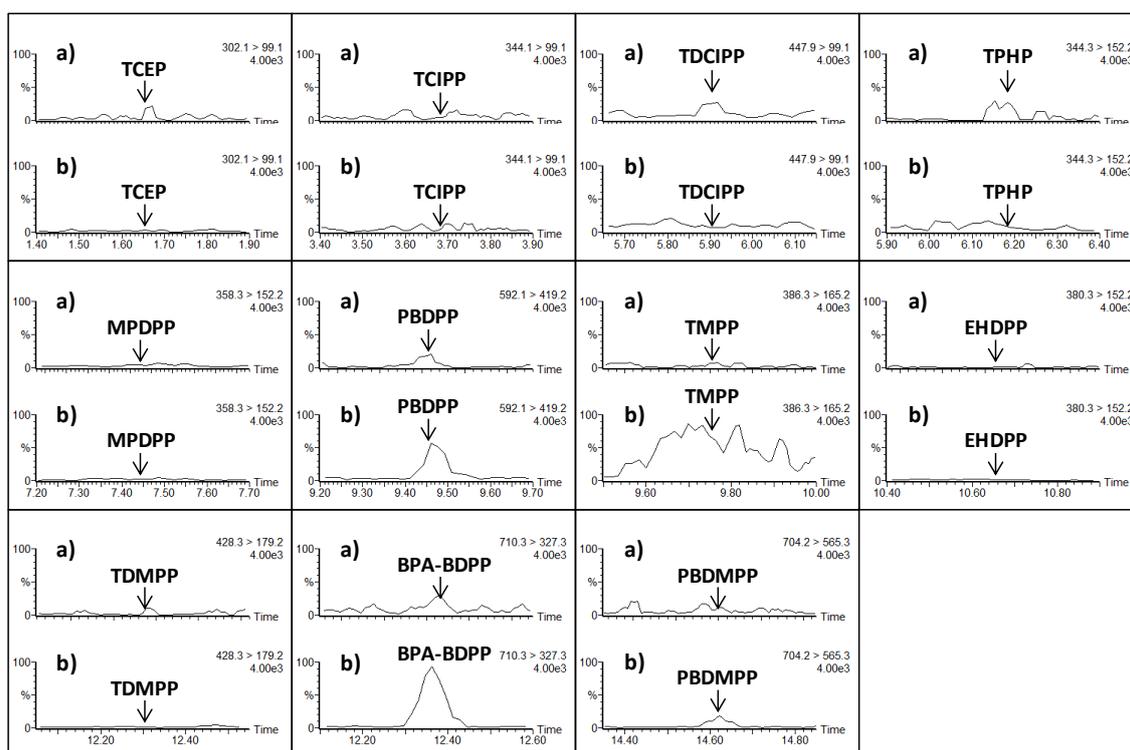


Fig. 3-15 MRM chromatograms of organophosphorus flame retardants (PFRs) detected from blank injection containing acetonitrile using LC/MSMS (a) with and (b) without retention-gap column.

Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

(4) 環境試料を使用した LC/MSMS 法の評価

土壌、堆積物、生物試料に、それぞれ既知量の分析対象物質を添加した回収率実験の結果を Table 3-10 に示す。分析対象物質の回収率はそれぞれ、土壌試料では 56–104%、堆積物試料では 59–103%、生物試料では 66–121% の範囲であった。また、サロゲート物質の回収率は、全試料で 56–106% の範囲であった。これらの回収率実験の結果から、分析対象物質およびサロゲート物質の回収率が 50% 以下となるような異常値（環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 2009）は確認されなかった。そのため、環境試料中の夾雑成分による分析対象物質のイオン化抑制および促進はほとんど発生していないと考えられた。フロリジルカラムおよび ODS カラムを用いた

精製により、鉱物油や脂質等の直鎖炭化水素類、色素類などの夾雑成分は効果的に除去されていることが示唆された。また、3回繰り返し分析で得られた定量値の変動係数は20%以下であった。そのため、土壌、堆積物、生物試料においても安定した定量分析を実施することが可能であると考えられた。さらに、いずれの試料においても、操作ブランクは各試料の検出下限以下であり、クロマトグラム上に妨害ピークも認められなかったことから、選択性が高い分析法であると考えられた。これらの環境試料を使用した検討結果から、本項で開発したLC/MSMS法は、複雑な夾雑成分を持つ土壌、堆積物、生物試料であっても、11種類のリン系難燃剤を正確に定量することができる分析法である可能性が示唆された。

Table 3-10. Results of triplicate spike experiment for organophosphorus flame retardants (PFRs) in soil, sediment, and fish muscle samples. Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

Flame retardant	Soil				Sediment				Fish muscle			
	Amount spiked	Average (n = 3)	Recovery	Coefficient of variation	Amount spiked	Average (n = 3)	Recovery	Coefficient of variation	Amount spiked	Average (n = 3)	Recovery	Coefficient of variation
	(ng)	(ng)	(%)	(%)	(ng)	(ng)	(%)	(%)	(ng)	(ng)	(%)	(%)
TCEP	50	28	56	8.3	50	29	59	1.4	80	78	98	16.1
TCIPP	53	41	78	1.3	53	39	73	5.1	85	52	61	17.9
TDCIPP	50	37	74	2.1	50	37	74	2.3	80	69	87	18.0
TPHP	64	56	88	3.7	64	55	87	0.6	100	57	57	13.3
MPDPP	19	16	86	0.5	19	17	88	2.2	30	25	85	14.7
EHDPP	50	35	69	4.8	50	35	70	0.9	80	80	101	1.6
TMPP	50	37	74	2.0	50	37	74	0.2	80	96	120	13.0
TDMPP	50	33	67	2.1	50	34	67	0.8	80	56	70	6.2
PBDPP	35	31	87	0.5	35	31	88	1.3	57	57	99	2.9
BPA-BDPP	44	41	94	1.7	44	41	93	1.3	70	55	78	1.9
PBDMPP	49	50	104	1.5	49	50	103	1.6	77	50	65	1.3
TCEP-d ₁₂	20	20	100	6.7	20	19	95	11.5	10	6	57	19.6
TPHP-d ₁₅	20	20	101	3.1	20	21	103	4.6	10	8	82	16.7
TMPP-d ₂₁	20	21	104	5.8	20	21	106	2.2	10	6	56	0.7
TDMPP-d ₉	20	19	96	5.2	20	20	98	3.6	10	9	91	4.6

本項で開発したLC/MSMS法における分析対象物質の装置検出限界は、MRMクロマトグラムのシグナルノイズ比(S/N)に基づいて算出すると、0.3–1.5 ng/mLであった。また、各種試料中の分析対象物質の検出限界は、乾燥重量(dry weight; dw)で1.5 g相当量の風乾土壌および風乾堆積物を処理した場合には、0.2–1 ng/g dwであり、脂肪重量(lipid weight)で0.02 g相当量の生物試料を処理した場合には、3–15 ng/g lwであった。土壌、堆積物、生物試料中のリン系難燃剤の分析事例は少ないものの、一般環境における土壌および堆積物試料から検出されたリン系難燃剤の濃度レベルは1.23–1300 ng/g dwであり、生物試料では、1.5–14000 ng/g lwであったことが報告されている(Table 3-11)。環境試料中のリン系難燃剤の濃度レベルに関する報告値から考えると、本項で開発したLC/MSMS法は、リン系難燃剤の環境動態を評価する上で妥当な分析法であると考えられた。一方で、臭素系難燃剤に関するレビュー論文によると、堆積物および生物試料から検出されたポリ臭素化ジフェニルエーテル類の濃度レベルに関する報告値は、ng/g dwあるいはng/g lwオーダーであったことが報告されている(de Wit, 2002; Hites, 2004)。また、欧州

の一般環境における土壌試料中の臭素系難燃剤の濃度レベルは、ng/g dw からサブ ng/g dw オーダーであった (Hassanin et al., 2004; Harrad and Hunter, 2006; Sánchez-Brunete et al., 2009)。これらの環境試料中の臭素系難燃剤の濃度レベルに関する報告値から考えると、本項で開発した LC/MSMS 法は、リン系および臭素系難燃剤の環境動態を比較検証する上でも、妥当な分析法である可能性が示唆された。

Table 3-11. Concentrations (ng/g dry weight or ng/g lipid weight) of organophosphorus flame retardants (PFRs) in soil, sediment, and biological samples obtained in previous studies around the world. Compound names of PFRs are shown in Table 3-6.

Location	Type	TCEP	TCIPP	TDCIPP	TPHP	EHDPP	TMPP	References
Germany	Soils in the university campus	4.96	1.23	<0.18	3.61	n.r. ^c	n.r. ^c	Mihajlovic et al., 2011
Austria	Sediments in Danube River	<7.7	<0.61–20	<0.64	<0.79	n.r. ^c	<1.5	Martínez-Carballo et al., 2007
	Sediments in Schwechat River	160	1300	<0.64	160	n.r. ^c	39	Martínez-Carballo et al., 2007
	Sediments in Liesig River	<7.7	95	<0.64	4.3	n.r. ^c	6.3	Martínez-Carballo et al., 2007
Netherlands	Sediments in Western Scheldt	4.2	26	1.9	4.2	3.6	3.5	Brandsma et al., 2013
Sweden	Marine herring	2.0–3.4	42–150	n.d. ^b	7.1–34	3.0–7.5	n.d. ^b	Sundkvist et al., 2010
	Marine perch	43–69	140–250	n.d. ^b	64–81	37–78	20–23	Sundkvist et al., 2010
	Marine mussels	55	1300	<8.1	93	16	110	Sundkvist et al., 2010
	Marine mussels	<2.0	130	<3.4	18	14	11	Sundkvist et al., 2010
	Marine eelpout	59	310	<8.1	400	14000	19	Sundkvist et al., 2010
	Marine salmon	1.5	23	<1.1	4.2	1.5	1.8	Sundkvist et al., 2010
	Freshwater perch	n.d. ^b to 83	220–750	n.d. ^b	21–180	8.9–150	n.d. ^b to 43	Sundkvist et al., 2010
	Freshwater perch (close to sources)	39–160	170–770	49–140	100–170	160–190	22–137	Sundkvist et al., 2010
	Freshwater carp (close to sources)	23	110	36	810	n.a. ^a	n.a. ^a	Sundkvist et al., 2010

^a n.a. = not analyzed; ^b n.d. = not detected; ^c n.r. = not reported

(5) LC/MSMS 法の精度管理に係る技術的知見

環境試料中のモノマー型および縮合型リン系難燃剤の抽出および精製処理に伴い発生する操作ブランクを低減するための技術対策としては、3.2 項におけるモノマー型リン系難燃剤の定量分析法の検討結果、並びに ILS の幹事機関による報告 (Brandsma et al., 2013b) の技術対策が必要と考えられた。つまり、実験器具類は有機溶媒を用いて予め洗浄してから使用すること、LC システムに由来する操作ブランクを低減する必要があった。さらに、環境試料中の鉱物油や脂質等の直鎖炭化水素類、色素類などの夾雑成分を効果的に除去するための精製条件を検討すること、環境試料に既知量の分析対象物質を添加した回収率実験を行い、分析対象物質のイオン化抑制および促進に伴う回収率の異常値が発生していないこと、3 回繰り返し分析で得られた定量値が安定していること、クロマトグラム上に妨害ピークが認められないことを確認する必要があった。本項における検討結果から得られた操作ブランクおよび測定パフォーマンスに係る技術的知見は、環境試料中のモノマー型および縮合型リン系難燃剤に関する正確な定量的知見を獲得する上で基本となる技術対策と考えられた。その一方で、GC カラム内および注入部における TCEP、TDCIPP、TBOEP の熱分解を防ぐこと、ポリエチレングリコールの共注入を行うことなど、GC システムに由来する測定パフォーマンスを維持するための技術対策については、3.2 項におけるモノマー型リン系難燃剤を対象とした分析法の検討結果、並びに ILS の幹事機関による報告

(Brandsma et al., 2013b) で紹介されているが、本項で開発した LC/MSMS を用いた分析法では考慮する必要がないと考えられた。

3.4 まとめ

本章では、今後の更なるモノマー型および縮合型リン系難燃剤に関する環境動態の解明に向けて、環境試料を対象としたリン系難燃剤の定量分析法に関する二つの課題を抽出し、定量値の精度管理に係る技術的知見の整理、および GC/MS 法では測定不可能であった 3 種類の縮合型リン系難燃剤を含めた全 11 種類のリン系難燃剤の新規の定量分析法 (LC/MSMS 法) を確立した。

本章における GC/MS 法および LC/MSMS 法の検討結果から得られた技術的知見を整理すると、環境試料中のモノマー型および縮合型リン系難燃剤の定量分析においては、試料の抽出や精製操作に伴う分析対象物質の損失に留意した各種処理方法が必要であるが、その一方で、各種処理過程や測定装置に伴う操作ブランクを低減するための対策と測定パフォーマンスを維持するための対策が必要であると考えられた。本章における GC/MS 法および LC/MSMS 法での検討結果から、試料の抽出処理に使用するガラス繊維濾紙や LC システムに由来する操作ブランクが確認されたが、実験器具を有機溶媒で洗浄してから使用すること、並びにリテンションギャップ法を採用することで、操作ブランクを低減することが可能であった。これらの操作ブランクに関する技術的知見については、ILS の幹事機関が報告した内容 (Brandsma et al., 2013b) と一致していた。その一方で、3.2 項における GC/MS 法の検討結果から、TCIPP および TMPP 異性体の個別定量、ポリエチレングリコールの共注入は、環境試料中のモノマー型リン系難燃剤をより正確に定量する上で重要であると考えられた。これらの操作ブランクおよび測定パフォーマンスに係る技術的知見によって環境試料中のリン系難燃剤の分析精度が向上することが期待された。

50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液およびトルエンを用いた抽出条件、フロリジルおよび ODS カラムを用いた精製条件、リテンションギャップカラムを追加した LC/MSMS 測定条件を検討した結果から、3.3 項で開発した LC/MSMS 法は、複雑な夾雑成分を持つ土壌、堆積物、生物試料であっても、11 種類のリン系難燃剤を正確に定量することができる分析法であることが確認された。また、リン系および臭素系難燃剤の環境動態を比較検証する上でも、妥当な分析法であると考えられた。3.3 項で開発した LC/MSMS 法が今後の調査研究に活用され、正確な定量値に基づく環境動態の解明につながることを期待された。

第4章 臭素系およびリン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の把握: ベトナム北部における E-waste のリサイクル地域でのケーススタディー

4.1 はじめに

テレビやパソコン等の電気電子機器の短寿命化とユーザーの拡大に伴い、使用済みとなった電気電子機器 (E-waste) の発生量が地球規模で増加している (Huisman et al., 2008)。2005年に地球上で発生した E-waste の総量は年間 2,000 万から 5,000 万トンと見積もられており、E-waste の廃棄処理は、地球規模の環境問題のひとつとして考えられている (UNEP, 2005)。

E-waste には、貴金属などの有価物が含有している。そのため、E-waste をそのまま最終処分するのではなく、資源性の有価物のみを回収した後で最終処分することが、E-waste にとって最適な廃棄手段として考えられている (Scharnhorst et al., 2005; Rousis et al., 2008)。しかしながら、E-waste には、有害性が懸念されている重金属や臭素系難燃剤が含有されている (Robinson, 2009)。そのため、有価物を回収する作業を行うには、労働安全衛生や環境排出抑制対策を考慮する必要がある。しかしながら、アジア (中国、インド、フィリピン、ベトナム、タイ) やアフリカ、中南米の開発途上地域では、労働安全衛生や環境排出抑制対策を考慮しない形で、E-waste から有価物を回収しているのが実情である (The Basel Action Network and Silicon Valley Toxics Coalition, 2002; Widmer et al., 2005; Terazono and Yoshida, 2008; Shinkuma and Nguyen, 2009)。こうした有価物の回収作業を日常的に行った結果、有害性が懸念されている重金属や臭素系難燃剤による深刻な環境汚染が引き起こされた事例が発生している。The Basel Action Network and Silicon Valley Toxics Coalition (2002) によると、中国広東省の貴嶼 (グイユ) では、プリンタトナーの洗浄、ブラウン管ガラスの破碎と投棄、プリント基板に含有する貴金属の酸抽出などが日常的に行われており、廃液や汚泥は野外もしくは河川に未処理のまま廃棄されていた。さらに、ケーブル類やプラスチックと金属の混合物については、金属を分離・回収するために野焼きが頻繁に行われていた。その結果、有害性が懸念されている重金属や臭素系難燃剤のみならず、野焼きによって二次生成したダイオキシン類による環境汚染もまた引き起こされていた。梶原・滝上 (2011) によると、ポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs; polybrominated diphenyl ethers) といった臭素系難燃剤の環境排出において特に問題となるのは、臭素系難燃剤を含有するプラスチック筐体やプリント基板等の①野積みによる保管・投棄、②解体・粉碎作業、③加熱処理や野焼きであることが報告されている。また、こうした処理は、自宅とその周辺で継続的に行われることが多く、職住近接による作業場や廃棄物からの長期的曝露に伴う作業員や周辺住民への健康影響が危惧されている (Wong et al., 2007; Leung et al., 2007; Luo et al., 2007, 2009; Bi et al., 2007; Tue et al., 2010, 2013; Labunska et al., 2013, 2014, 2015)。

E-waste のマスマルスを地球規模で推計した結果 (Breivik et al., 2014) によると、先進工業地域から開発途上地域に向けた中古の電気電子機器の国際貿易が盛んになったこと、開発途上地域での経済成長に伴って E-waste の発生量が急激に増加したこともあって、2005年に地球上で発生した E-waste の総量のうち、非 OECD 諸国で処理された総量 (51.9%) は、OECD 諸国で処理

された総量（48.1%）を上回っていた。さらに、中古パソコンの発生量を地球規模で推算した結果（Yu et al., 2010）によると、開発途上地域で発生する総量が先進工業地域で発生する総量を2030年までに上回る可能性が示唆された。このようなE-wasteの発生量に関する知見を考慮すると、開発途上地域におけるE-wasteの処理現場に根差した労働安全衛生や環境負荷抑制対策が急務であるが、環境調査に基づく具体的な技術対策はほとんど提案されていない。

その一方で、電気電子機器へのPBDEsの使用を規制したRoHS指令が2006年に施行されてから5年以上が経過した現時点において、開発途上地域のE-wasteの処理現場では、PBDEsの環境媒体中濃度が低下しているのか、あるいはPBDEsの代替物質であるリン系難燃剤の環境の環境媒体中濃度は増加しているのか、といった環境排出された難燃剤の現況について決定的な知見はこれまでに報告されていない。また、環境排出後のリン系難燃剤の環境動態に関する知見は極めて少ない。こうしたリン系難燃剤の環境排出実態に関する知見を獲得する上では、このような処理現場は重要なケースとなると考えられた。そこで本章では、臭素系およびリン系難燃剤の環境排出実態を把握するためのケーススタディとして、ベトナム北部のE-wasteのリサイクル地域で、2012年1月から2014年12月までの3カ年のフィールド調査研究を実施した。

4.2 調査方法

4.2.1 調査対象地域

本章では、ベトナム北部のHung Yen省のBui DauにあるE-wasteのリサイクル地域で環境調査を行った（Fig. 4-1）。この調査対象地域は、ベトナムの首都ハノイの東南東30 kmに位置する。北緯20度55分32秒から20度56分21秒まで南北1.6 km、東経106度5分6秒から106度6分23秒まで東西2.3 kmの範囲に、2012年1月時点で283世帯約1000人が住んでいる小さな農村である（Suzuki et al., 2013）。なお、2015年10月のインタビュー調査では、この調査対象地域の人口は約3000人まで増加していたことが確認されている。この調査対象地域は、紅河（Song Hong River）デルタ地域にある。紅河デルタは平坦な低地で、標高は0.4–12 mの範囲にあり、面積の半分以上（56%）は2 m以下である（Vu et al., 2002; World Bank, 1995）。紅河流域は温暖冬季少雨気候に属する（FAO-SDRN Agrometeorology Group, 1997）。The World Bank Groupの統計データ（World Bank, 2015）によると、この調査対象地域の1990年から2012年までの平均の月別気温および降水量はそれぞれ16.16°C（1月）から28.53°C（7月）および21.82 mm（1月）から360.08 mm（7月）の範囲であった。この調査対象地域の主要な産業は水稲栽培の二期作である。紅河デルタでは、12月から2月の気温は20°C以下となるため、この時期における水稲栽培は困難であると報告されている（黒澤・江頭, 2004）。この調査対象地域の中心部には、幅5 m深さ1 m程度の河川が流れている。この河川の上流は、紅河またはDuong Riverと考えられる（Fig. 4-1）。この河川の水は、ポンプ場で汲み上げられて水稲栽培に利用されているが、その一方で住宅地からの道路排水や生活廃水が流入している。

2013年のインタビュー調査の結果によると、この調査対象地域でのE-wasteの処理は、水稲栽培の二期作の副業として、10年以上前（2000年代前半）から貴金属や高価なプラスチックとい

った有価物を回収するための解体や選別作業を中心に行われてきた。また、E-waste の処理による収入は、水稻栽培による収入を上回るとの回答があった。3 年間の調査の間にみられた具体的な作業状況を次に述べる: 居住空間から 20 m 以内にある自宅の軒先や庭、屋上、路地、換気システムのない小さな作業場で子供や妊産婦を含む作業者がマスクや手袋といった汚染防護用品を身につけて作業に従事していた; 使用済みのパソコン、テレビ、ビデオプレイヤー、電話、プリンターといった E-waste が作業施設内に集められ、手作業で解体および選別されていた; 解体前および選別後の E-waste は作業施設内で保管されていた; 選別されたプラスチックについては、必要に応じて粉碎される場合があった; 選別された電線については、有価物の銅線を回収するために被覆を除去することが望まれており、手作業で剥ぎ取る場合と、Bui Dau の居住地区の周辺にある水田のあぜ道で野焼きが行われる場合があった; 野焼き後の残渣物から銅線のみを回収する手段として、残渣物を Bui Dau 内の河川や農業用水路で洗浄する場合があった。

4.2.2 表層土壌および河川堆積物試料

本章では、Bui Dau で行われているリサイクル作業に伴い環境中に排出されている臭素系およびリン系難燃剤の環境媒体中濃度を把握するため、2012 年 1 月、2013 年 1 月、2014 年 1 月に表層土壌および河川堆積物を採取した (Fig. 4-2)。表層土壌 (深さ 0-5 cm 程度) については、Bui Dau の住宅地を取り囲む水田のあぜ道から 19 試料 (試料番号: SS-1 から SS-19)、廃電線の野焼き現場 6 か所のおよそ 10 m² の範囲からそれぞれ 1 試料ずつ (試料番号: SS-20~SS-22、SS-33~SS-35)、Bui Dau の住宅地内にある作業施設 10 か所のおよそ 10 m² の範囲からそれぞれ 1 試料ずつ (試料番号: SS-23 から SS-32) を採取した。さらに、作業施設および野焼き作業現場の近傍での臭素系およびリン系難燃剤の空間的分布と発生要因を特定するため、2013 年 1 月には、作業施設 2 か所 (試料番号: SS-26-1~SS-26-7 (Fig. 4.4)、および SS-29-1~SS-29-6 (Fig. 4.5)) および野焼き作業現場が集中する地域 (試料番号: SS-20-1~SS-20-7、SS-33-1~SS-33-8) の表層土壌を採取した (Fig. 4-3)。河川堆積物については、作業施設の廃水の流入域から 3 試料 (試料番号: RS-2 から RS-4)、上流域から 1 試料 (試料番号: RS-1)、下流域から 4 試料 (試料番号: RS-5 から RS-8) を採取した (Fig. 4-7)。ステンレス製のショベルを用いて採取地点のおよそ 10 m² の範囲から深さ 5 cm までの範囲で 5 試料を採取し、これらをステンレス製のバット内で混合したものを試料とした。各試料の運搬には、ポリエチレン製のチャック袋を使用した。各試料を風乾後、小石や草木や枝を取り除いてから、木製のハンマーで粉碎したものを 2.0 mm メッシュのステンレス製のふるいにかけて、ふるい下を試料とした。各試料の保存には、-20°C 以下に設定した冷凍庫を使用した。

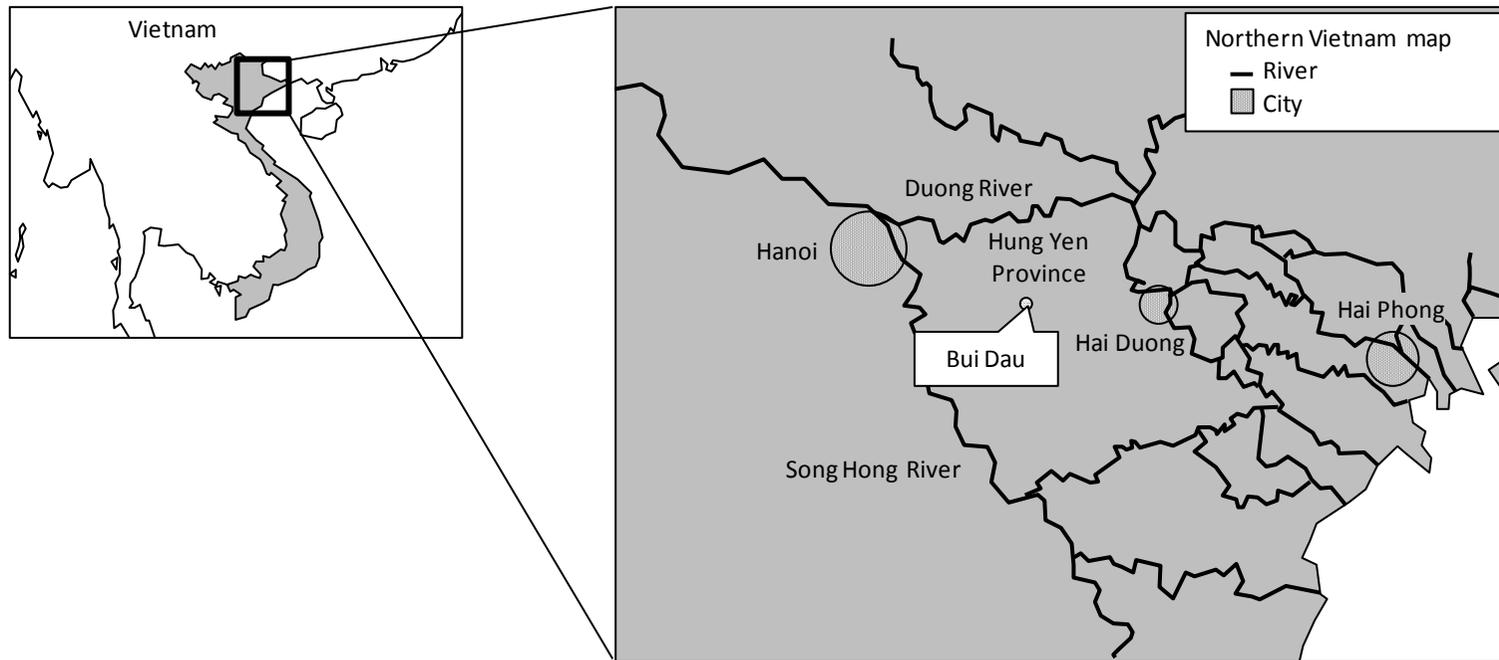


Fig. 4-1 Map of Bui Dau, Hung Yen province, northern Vietnam.



Fig. 4-2 Map of surface soil and river sediment sampling points in Bui Dau. SS-1 to SS-32: surface soil samples. RS-1 to RS-8: river sediment samples.

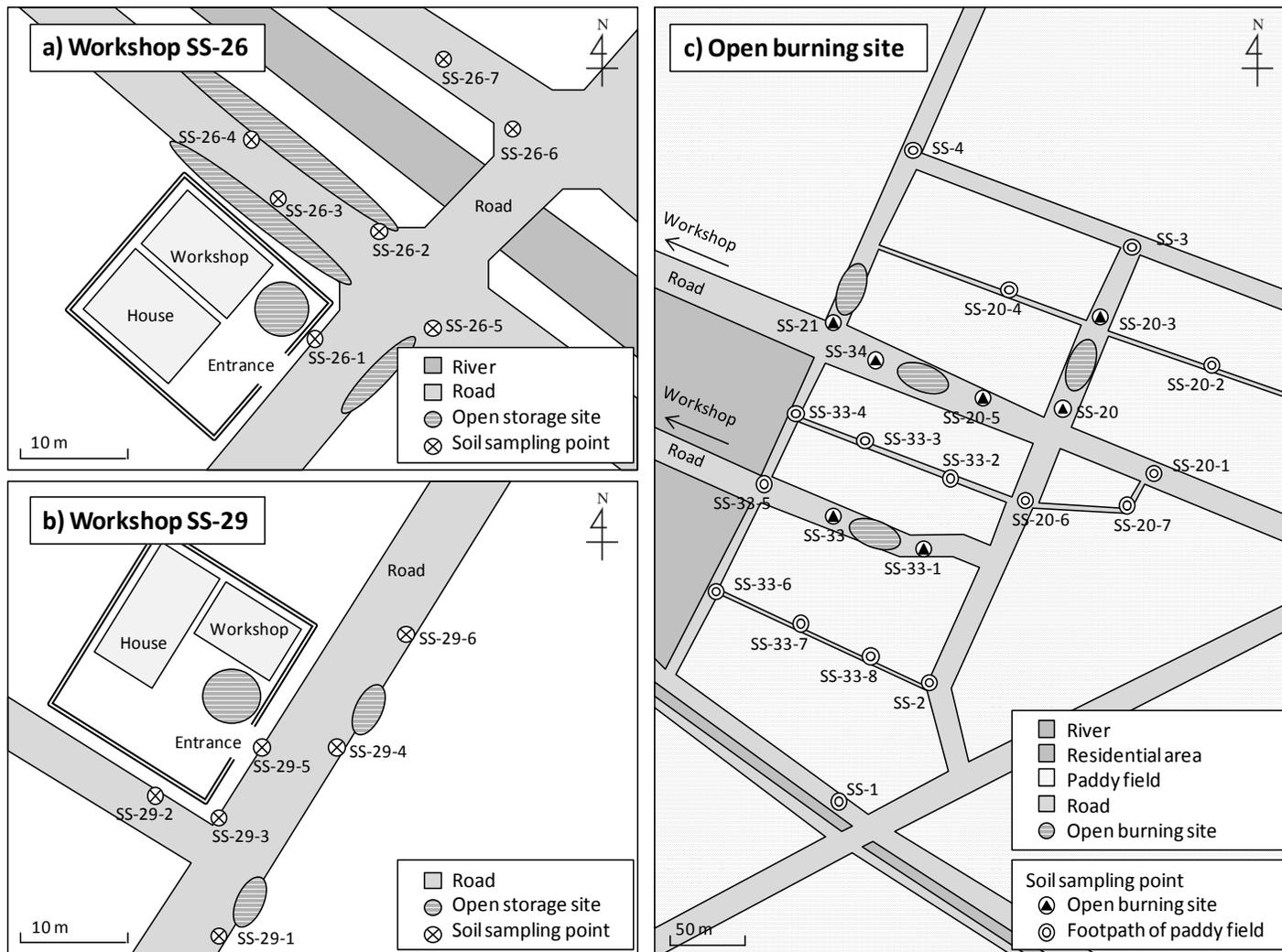


Fig. 4-3 Map of surface soil sampling points around two workshops ((a) SS-26 and (b) SS-29) and (c) open burning sites.



Fig. 4-4 Surface soil sampling around a workshop SS-26



Fig. 4-5 Surface soil sampling around a workshop SS-29

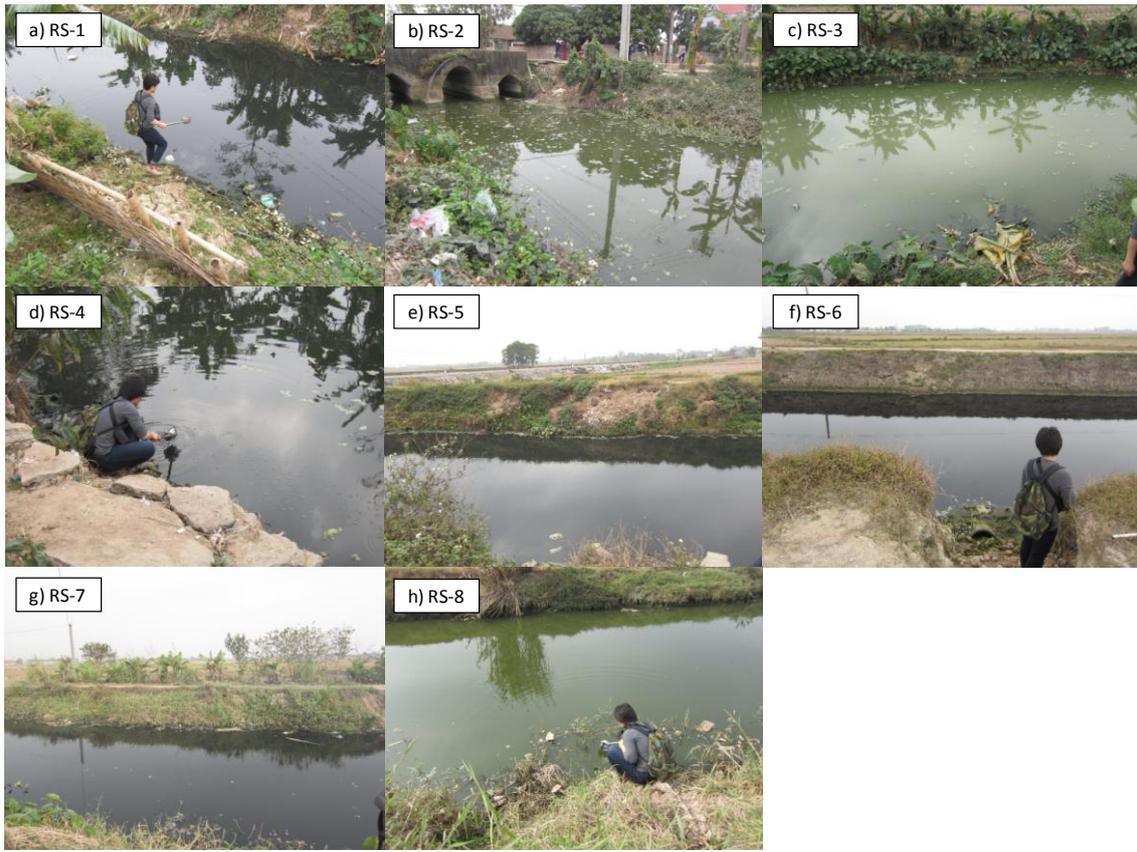


Fig. 4-6 River sediment sampling.

4.2.3 魚類筋肉試料

本章では、臭素系およびリン系難燃剤の魚類筋肉中濃度を把握するため、2014年12月にベトナム北部のE-wasteのリサイクル地域のBui Dau内を流れる河川から魚類個体を15匹（試料番号: BDR-1からBDR-15）、Bui Dau内の食用魚の養殖池から5匹（試料番号: BDP-1からBDP-5）、対照区としてHanoi市内の生鮮市場から4匹（試料番号: HM-1からHM-4）を採取した。各個体の運搬には、ポリエチレン製のチャック袋を使用した。各個体をステンレス製の包丁で解体後、筋肉組織を分取し、無水硫酸ナトリウムとともに磁製の乳鉢および乳棒で磨り潰して脱水した粉末を試料とした。各試料の保存には、-20℃以下に設定した冷凍庫を使用した。筋肉中の脂肪含量は次の方法で測定した；各試料を無水硫酸ナトリウムと混ぜ、50%アセトン/*n*-ヘキサンおよびトルエンで抽出し、エバポレーターで濃縮後、抽出液を水で2回洗った後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を除去して得た残留物を脂質とした。各個体の採取地点、種類、体長、体重、筋肉中の脂肪含量をTable. 4-2に示す。

Table 4-1 Fish muscle samples collected from a river and a farming pond in Bui Dau, and a fresh market in Hanoi, northern Vietnam. BDR-1 to BDR-15: fish muscle samples from a river in Bui Dau. BDP-1 to BDP-5: fish muscle samples from a farming pond in Bui Dau. HM-1 to HM-4: fish muscle samples from a market in Hanoi.

Location	Sample number	Fish species	Body length (cm)	Body weight (g)	Lipid content (%)
River in Bui Dau	BDR-1	Tilapia	15.0	58.82	0.53
	BDR-2	Tilapia	13.0	41.26	0.54
	BDR-3	Tilapia	13.0	44.82	0.69
	BDR-4	Tilapia	12.5	37.03	0.90
	BDR-5	Tilapia	20.0	154.49	0.87
	BDR-6	Tilapia	15.5	77.63	0.84
	BDR-7	Tilapia	13.5	53.43	0.55
	BDR-8	Tilapia	12.5	39.60	0.69
	BDR-9	Tilapia	12.0	35.72	0.71
	BDR-10	Tilapia	14.0	61.24	1.02
	BDR-11	Tilapia	13.5	51.10	1.09
	BDR-12	Tilapia	12.0	35.90	0.64
	BDR-13	Tilapia	11.5	28.08	0.71
	BDR-14	Tilapia	11.0	25.77	0.65
	BDR-15	Tilapia	11.0	28.47	0.77
Farming pond in Bui Dau	BDP-1	Crucian carp	17.0	88.03	0.78
	BDP-2	Rohu	23.5	151.61	1.52
	BDP-3	Crucian carp	20.5	126.48	1.20
	BDP-4	Crucian carp	12.0	31.70	0.67
	BDP-5	Tilapia	10.0	23.10	1.10
Fresh market in Hanoi	HM-1	Crucian carp	18.0	117.28	0.81
	HM-2	Crucian carp	17.5	128.49	1.44
	HM-3	Climbing perch	20.5	235.02	3.06
	HM-4	Climbing perch	21.0	233.34	2.62

4.2.4 化学分析

テレビやパソコン等のプラスチック筐体やプリント基板に含有していると予想されるリン系難燃剤および臭素系難燃剤を化学分析の対象物質として選定した。リン系難燃剤については、3章で選定した8種類のモノマー型リン系難燃剤および3種類の縮合型リン系難燃剤を分析対象物質として選定し、3章で確立したLC/MSMS法を用いて、表層土壌、河川堆積物、魚類筋肉試料中濃度の定量分析を行った。臭素系難燃剤については、テレビやパソコン等のプラスチック筐体やプリント基板中難燃剤に関する既報 (Kajiwara et al., 2011) を参考に、3-10 臭素化体の PBDEs (12 種類の PBDE 異性体) およびテトラブロモビスフェノール A (TBBPA; tetrabromobisphenol A) を分析対象物質として選定した。分析対象物質とした臭素系難燃剤、モノマー型リン系難燃剤、縮合型リン系難燃剤を Table 4-2 に示す。

Table 4-2 Brominated flame retardants (BFRs), monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) analyzed in this study.

Frame retardant	Abbreviation	Isomer name		
BFRs	Polybrominated diphenyl ethers	PBDEs	2,4,4'-Tribromodiphenyl ether (BDE-28)	
			2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether (BDE-47)	
			2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether (BDE-99)	
			2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether (BDE-100)	
			2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE-153)	
			2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether (BDE-154)	
			2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether (BDE-183)	
			2,2',3,3',4,4',5,6-Octabromodiphenyl ether (BDE-196)	
			2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodiphenyl ether (BDE-197)	
			2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether (BDE-206)	
			2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonabromodiphenyl ether (BDE-207)	
		Decabromodiphenyl ether (BDE-209)		
	Tetrabromobisphenol A	TBBPA		
m-PFRs			Triphenyl phosphate	TPHP
			Methylphenyl diphenyl phosphate	MPDPP
			2-Ethylhexyldiphenyl phosphate	EHDPP
			Tris(methylphenyl) phosphate	TMPP
			Tris(dimethylphenyl) phosphate	TDMPP
			Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP
			Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TCIPP
		Tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate	TDCIPP	
o-PFRs			1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate)	PBDPP
			Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)	BPA-BDPP
			1,3-Phenylene bis(dimethylphenyl phosphate)	PBDMPP

Wellington Laboratories 製の 12 種類の PBDE 異性体 (BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183、BDE-196、BDE-197、BDE-206、BDE-207、BDE-209) および TBBPA を標準物質として使用した。また、Wellington Laboratories 製の 9 種類の ^{13}C ラベル化 PBDE 異性体 ($^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-28、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-47、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-99、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-153、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-154、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-183、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-197、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-207、 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209) をサロゲート物質として使用し、Wellington Laboratories 製の $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-138 を内標準物質として使用した。

PBDEs の表層土壌、河川堆積物、魚類筋肉試料中濃度の定量分析は、次の手順で行った: 3.3.2 節の(2)で述べた SE-100 を用いた方法で抽出した。抽出後の操作も同様に行い、*n*-ヘキサン 1 mL の試料前処理液を作成した。試料前処理液の精製には、2 種類のカラムクロマトグラフィーを使用した。表層土壌および河川堆積物試料の試料前処理液の場合は、ガラス製カラムクロマトグラフ管 (長さ 300 mm, 内径 10 mm) に下層から 2% (w/w) 水酸化カリウム/シリカゲル 2 g、44% (w/w) 硫酸/シリカゲル 3 g、22% (w/w) 硫酸/シリカゲル 5 g を積層した多層シリカゲルカラムを作成し、あらかじめ 20% (v/v) ジクロロメタン/*n*-ヘキサン 100 mL でコンディショニングしたものを使用した。パスツールピペットを用いて試料前処理液を多層シリカゲルカラムに負荷し、サロゲート物質を添加して、少量の 20% ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液で試験管内部とカラム内壁を洗いこんだ後、20% ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液を 100 mL 流下させ、この画分を回収した。これをエバポレーターおよび窒素気流により濃縮後、内標準物質を添加して、ノナンで 0.1 mL に定容したものを測定用試料液とした。魚類筋肉試料の試料前処理液の場合は、ガラス製カラムクロマトグラフ管 (長さ 300 mm, 内径 10 mm) に、130 °C で 5 時間活性化させた関東化学製のフロリジル 10 g を積層したフロリジルカラムを作成し、あらかじめ 20% (v/v) ジクロロメタン/*n*-ヘキサン 50 mL でコンディショニングしたものを使用した。パスツールピペットを用いて試料前処理液をフロリジルカラムに負荷し、サロゲート物質を添加して、少量の 20% ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液で試験管内部とカラム内壁を洗いこんだ後、20% ジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液を 70 mL 流下させ、この画分を回収した。これをエバポレーターおよび窒素気流により濃縮後、内標準物質を添加して、ノナンで 0.1 mL に定容したものを測定用試料液とした。測定用試料液の測定には、Agilent Technologies 製の GC/MS (6890N Network GC System/5973 Network Mass Selective Detector) を使用し、選択イオンモニタリング (Selected ion monitoring; SIM) 法で行った。分離カラムは、Agilent Technologies 製の DB-1 (長さ 15 m, 内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm) を使用した。キャリアーガスは、ヘリウムを用いて、流量を毎分 1 mL とした。注入は、クールオンカラム注入法で行い、注入口温度は、100°C で 0.1 分間保持し、300°C まで毎分 15°C で昇温した後、300°C で 15 分間保持した。カラムオープンの温度は、100°C で 1 分間保持し、300°C まで毎分 10°C で昇温した後、300°C で 10 分間保持した。インターフェイスは 300°C で保持した。イオン化には EI 法、イオン化電圧は 70 eV、イオン源温度は 250°C とした。また、モニターイオンは、分析対象物質、サロゲート物質、内標準物質のマスマスペクトルから確認された次の定量用イオン (下線) と確認用イオンを選定した: BDE-3: m/z 248.0, 250.0; $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-3: m/z 260.1, 262.1; BDE-15: m/z 327.9, 325.9; $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-15: m/z 340.0, 338.0; BDE-28: m/z 405.8, 407.8;

¹³C₁₂-BDE-28: m/z 417.8, 419.8; BDE-47: m/z 485.8, 483.8; ¹³C₁₂-BDE-47: m/z 497.8, 495.8; BDE-99 および BDE-100: m/z 563.7, 565.7; ¹³C₁₂-BDE-99: m/z 575.7, 577.7; BDE-153 および BDE-154: m/z 483.7, 485.7; ¹³C₁₂-BDE-153, ¹³C₁₂-BDE-154, ¹³C₁₂-BDE-138: m/z 495.8, 497.8; BDE-183: m/z 561.7, 563.7; ¹³C₁₂-BDE-183: m/z 573.7, 575.7; BDE-196 および BDE-197: m/z 641.7, 639.7; ¹³C₁₂-BDE-197: m/z 653.7, 651.7; BDE-206 および BDE-207: m/z 719.6, 721.6; ¹³C₁₂-BDE-207: m/z 731.6, 733.6; BDE-209: m/z 639.7, 641.7; ¹³C₁₂-BDE-209: m/z 651.7, 653.7。定量用イオンおよび確認用イオンの面積比率が標準物質とほぼ同じで、クロマトグラフ上の保持時間が標準物質と一致するものを分析対象物質として同定した。検量線溶液の測定結果から算出した相対感度係数を用い、サロゲート物質の添加量を基準に内標準法により、シグナルノイズ比 (S/N) 3 以上のピークについて面積値を用いて定量した。

TBBPA の表層土壌、河川堆積物、魚類筋肉試料中濃度の定量分析は、次の手順で行った: 3.3.2 節の(2)で述べた SE-100 を用いた方法で抽出した。抽出後の操作も同様に行い、*n*-ヘキサン 1 mL の試料前処理液を作成した。試料前処理液を入れた 10 mL のねじ口試験管にアセトニトリル 2 mL を加えて 5 分間振とう抽出した。この抽出操作を計 2 回行い、アセトニトリル層を 10 mL 試験管に合わせて、これを窒素気流により 0.1 mL 程度まで濃縮後、アセトニトリルで 1 mL に定容した。次に、パストゥールピペット (長さ 146 mm, 内径 7 mm) に下層から無水硫酸ナトリウムを 0.1 g、DSC-18Lt を 0.1 g、無水硫酸ナトリウムを 0.1 g 積層した DSC-18Lt ミニカラムを作成し、あらかじめアセトニトリル 10 mL でコンディショニングしたものを使用して精製した。パストゥールピペットを用いてフロリジルカラム処理液を DSC-18Lt ミニカラムに負荷し、少量のアセトニトリルで試験管内部とカラム内壁を洗いこんだ後、アセトニトリルを 2 mL 流下させ、この画分を 10 mL 試験管に回収した。窒素気流により濃縮後、土壌および堆積物試料では 1 mL、生物試料では 0.2 mL に定容したものを測定用試料液とした。測定用試料液の測定には、Waters 製の MSMS (Quattro Ultima) に Agilent Technologies 製の LC (1290 Infinity) を接続した LC/MSMS システムを使用し、多重反応モニタリング (multiple reaction monitoring; MRM) 法で行った。分離カラムには、Agilent Technologies 製の Eclipse Plus C18 RRHD (長さ 100 mm, 内径 2.1 mm, 粒子径 1.8 μm) を使用した。LC の移動相には、10 mM 酢酸アンモニウム水溶液 (A) と 10 mM 酢酸アンモニウム含有メタノール (B) を使用した。移動相は、次のグラジエント溶離を行った: 0 min (60% B)、15 min (99% B)、20 min (99% B)、20.1 min (60% B)。移動相の流量は 0.3 mL/min、測定用試料液の注入量は 2 μL に設定した。イオン化法には、エレクトロスプレーイオン化法を用い、負イオンモードで行った。キャピラリー電圧は -3000 V、イオン源の温度は 120°C に設定した。脱溶媒ガスには窒素を使用し、温度は 300°C、流速は 700 L/h に設定した。ネブライザーガスには窒素を使用した。コーンガスには窒素を使用し、50 L/h に設定した。コリジョンガスにはアルゴンを使用し、ガス圧をおよそ 3.0×10^{-3} mbar に設定した。MRM 法でのモニターイオンは、分析対象物質およびサロゲート物質のプリカーサーイオンから生成したプロダクトイオンを定量用イオンとして選定し、クロマトグラフ上の保持時間が標準物質と一致するものを分析対象物質として同定した。分析対象物質およびサロゲート物質の保持時間、プリカーサーイオンの

質量は m/z 542.7、プロダクトイオンの質量は m/z 455.8、コーン部の電圧値は 45 V、コリジョンセル内の電子衝突エネルギー値は 30 eV に設定した。クロマトグラフ上の保持時間が標準物質と一致するものを分析対象物質として同定した。検量線溶液の測定結果から算出した相対感度係数を用い、サロゲート物質の添加量を基準に内標準法により、シグナルノイズ比 (S/N) 3 以上のピークについて面積で定量した。

4.2.5 分析精度

表層土壌、河川堆積物、魚類筋肉試料におけるリン系難燃剤の定量値の分析精度については 3.3.3 節の(3)で述べた。 ^{13}C ラベル化 PBDE 異性体の回収率は、表層土壌および河川堆積物試料では 65–130%、魚類筋肉試料では 51–135% の範囲であった。また、表層土壌、河川堆積物、魚類筋肉試料に既知量の TBBPA を添加した回収率実験の結果から、TBBPA の回収率は、表層土壌および河川堆積物試料では 90–100%、魚類筋肉試料では 120–130% の範囲であった。また、PBDE 異性体および TBBPA の 3 回繰り返し分析で得られた定量値の変動係数は 20% 以下であった。いずれの試料においても、操作ブランクは各試料の検出下限以下であり、クロマトグラム上に妨害ピークも認められなかった。

4.2.6 統計解析

2012 年 1 月、2013 年 1 月、2014 年 1 月に同一地点で採取した作業施設近傍の表層土壌試料中の PBDEs、TBBPA、モノマー型リン系難燃剤、縮合型リン系難燃剤が占める割合を各採取年で比較する際は、マン・ホイットニーの U 検定を行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 臭素系およびリン系難燃剤の環境排出の実態

2012 年 1 月、2013 年 1 月、2014 年 1 月に同一地点で採取した表層土壌中の各種難燃剤の濃度を Table 4-3 に示す。各種難燃剤の表層土壌中濃度は、E-waste の保管、解体、選別を行う作業施設の周囲およそ 10 m^2 の範囲から採取した表層土壌で最高値を示した。特に、デカ BDE 製剤の主成分である 10 臭素化ジフェニルエーテル (Sjödín et al., 1998; Korytár et al., 2005; La Guardia et al., 2006)、TBBPA、モノマー型リン系難燃剤の市販製剤の主成分であるリン酸トリフェニル (TPHP; triphenyl phosphate)、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の主成分である 1,3-フェニレンビス (ジフェニルホスフェート) (PBDPP; 1,3-phenylene bis(diphenyl phosphate)) やビスフェノール A ビス (ジフェニルホスフェート) (BPA-BDPP; bisphenol A bis(diphenyl phosphate)) の濃度は、調査の対象とした難燃剤の総濃度に占める割合が高く、3 カ年の調査期間にわたって ppm オーダーで検出された。ケーブル類やプラスチックと金属の混合物の野焼きを行う作業現場の周囲およそ 10 m^2 の範囲から採取した表層土壌では、市販の PBDE 製剤の主成分とそれ以外の異性体、TPHP、PBDPP、BPA-BDPP がサブ ppm オーダーで検出された。3 カ年の調査期間において、作業施設および野焼き作業現場の周囲およそ 10 m^2 の範囲から採取した表層土壌中の各種難燃剤

Table 4-3. Concentrations of brominated flame retardants (BFRs), monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) in surface soil samples collected from e-waste recycling area in Bui Dau from January 2012 to January 2014.

Compound names of flame retardants are shown in Table 4-2.

Flame retardant	Rice paddy site (ng/g dw)			Open burning site (ng/g dw)			Workshop site (ng/g dw)			LOQ	
	2012	2013	2014	2012	2013	2014	2012	2013	2014		
BFRs	BDE-28	<LOQ-0.41	<LOQ-0.11	<LOQ-0.22	<LOQ-1.1	<LOQ-1.8	<LOQ-8.1	0.066-21	<LOQ-24	0.036-6	0.02
	BDE-47	<LOQ-2.2	<LOQ-0.39	<LOQ-0.56	<LOQ-3.7	<LOQ-6.2	0.032-21	0.47-120	0.12-120	0.44-53	0.02
	BDE-99	<LOQ-1.5	<LOQ-0.3	<LOQ-0.65	<LOQ-3.9	<LOQ-4.8	<LOQ-26	0.33-130	0.12-110	0.54-75	0.04
	BDE-100	<LOQ-0.11	<LOQ-0.038	<LOQ-0.12	<LOQ-0.69	<LOQ-1.2	<LOQ-6	<LOQ-8.4	<LOQ-12	0.045-4.4	0.04
	BDE-153	<LOQ-0.39	<LOQ-0.18	<LOQ-0.38	<LOQ-1.2	<LOQ-2.3	<LOQ-20	0.13-40	0.33-36	0.28-100	0.04
	BDE-154	<LOQ-0.16	<LOQ-0.12	<LOQ-0.22	<LOQ-1.2	<LOQ-1.7	<LOQ-27	<LOQ-9	0.03-7.9	0.072-15	0.04
	BDE-183	<LOQ-2	<LOQ-0.16	<LOQ-0.32	<LOQ-4.2	<LOQ-4.5	<LOQ-9.5	0.46-230	0.79-180	0.74-250	0.07
	BDE-196	<LOQ-0.2	<LOQ-0.13	<LOQ-0.22	<LOQ-2.9	<LOQ-3.1	<LOQ-7.6	0.19-65	0.41-40	0.45-190	0.02
	BDE-197	<LOQ-0.23	<LOQ-0.16	<LOQ-0.25	<LOQ-3.3	<LOQ-4	<LOQ-10	0.28-82	0.36-84	0.53-230	0.02
	BDE-206	<LOQ-0.32	<LOQ-0.53	<LOQ-0.8	<LOQ-5.4	<LOQ-15	0.17-6.6	2.1-350	2.9-170	2.8-260	0.02
	BDE-207	<LOQ-0.5	<LOQ-0.48	<LOQ-0.77	<LOQ-8.8	<LOQ-25	0.12-12	1.3-180	1.7-190	1.7-200	0.02
	BDE-209	<LOQ-7.1	<LOQ-11	<LOQ-8.4	<LOQ-26	<LOQ-170	1.8-39	62-8200	30-3300	31-1600	0.09
	Total PBDEs	<LOQ-8.2	<LOQ-12	<LOQ-12	<LOQ-63	<LOQ-230	2.1-190	68-9200	37-4000	39-2900	0.09
	TBBPA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ-14	2.5-2900	11-1300	24-14000	5
m-PFRs	TPHP	<LOQ-10	<LOQ-3.6	<LOQ-8	<LOQ-51	<LOQ-70	<LOQ-250	11-3300	5.3-1300	9.9-4100	3
	MPDPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ-1.2	<LOQ-9.4	<LOQ-9.2	<LOQ-20	<LOQ-140	<LOQ-200	1.6-180	1
	EHDPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ-69	<LOQ	<LOQ	<LOQ-67	<LOQ-7.2	<LOQ-60	2
	TMPP	<LOQ-2.3	<LOQ	<LOQ-2.5	<LOQ-190	<LOQ-36	<LOQ-53	<LOQ-67	<LOQ-46	<LOQ-230	2
	TDMPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ-20	<LOQ-35	<LOQ-34	<LOQ-18	<LOQ-73	2
	TCEP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ-2.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ-5.2	<LOQ-23	<LOQ-20	2
	TCIPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ-36	<LOQ-130	<LOQ-300	4
	TDCIPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ-2.5	<LOQ-6.6	<LOQ-5.8	<LOQ-40	<LOQ-31	<LOQ-99	2
o-PFRs	PBDPP	<LOQ-7.3	<LOQ-5.3	<LOQ-4.2	<LOQ-1.1	<LOQ-3.8	<LOQ-170	6.6-14000	15-8500	31-10000	0.7
	BPA-BDPP	<LOQ-6.3	<LOQ-7.3	<LOQ-5.3	<LOQ	<LOQ-82	<LOQ-100	<LOQ-1500	2.8-1600	13-8900	2
	PBDMPP	<LOQ-2.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ-2.8	<LOQ-7	<LOQ-320	<LOQ-220	2.3-1500	0.7

Table 4-4. Concentrations of brominated flame retardants (BFRs), monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) in river sediment samples collected from e-waste recycling area in Bui Dau from January 2012 to January 2014. Compound names of flame retardants are shown in Table 4-2.

Flame retardant	Upstream site (ng/g dw)			Workshop site (ng/g dw)			Downstream site (ng/g dw)			LOQ	
	2012	2013	2014	2012	2013	2014	2012	2013	2014		
BFRs	BDE-28	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.083–0.26	0.19–0.73	0.12–1.2	<LOQ–0.023	<LOQ	<LOQ–0.024	0.02
	BDE-47	<LOQ	0.06	<LOQ	0.6–2	0.78–1.9	0.6–4	<LOQ–0.16	<LOQ–0.082	<LOQ–0.32	0.02
	BDE-99	<LOQ	0.073	0.067	0.47–1.6	0.93–3.7	0.7–3.9	<LOQ–0.13	<LOQ–0.098	0.035–0.28	0.04
	BDE-100	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.052–0.14	0.12–1.1	0.13–0.58	<LOQ	<LOQ–0.017	<LOQ–0.085	0.04
	BDE-153	<LOQ	0.12	0.36	0.29–1	1.8–7.5	3.3–16	<LOQ–0.091	<LOQ–0.12	0.069–1.1	0.04
	BDE-154	<LOQ	0.039	0.029	0.062–0.27	0.33–3.8	0.61–3.4	<LOQ	<LOQ–0.037	<LOQ–0.24	0.04
	BDE-183	<LOQ	0.69	4.8	1.1–5.8	10–34	32–98	<LOQ–0.86	0.077–0.74	0.56–6.3	0.07
	BDE-196	<LOQ	0.36	0.71	0.35–1.6	4.6–19	6.6–36	<LOQ–0.23	<LOQ–0.39	0.36–3	0.02
	BDE-197	<LOQ	0.54	2	0.51–2.5	6–26	11–46	<LOQ–0.41	0.082–0.47	0.43–4.3	0.02
	BDE-206	0.1	1.5	1.2	3.4–11	35–74	93–180	<LOQ–2.1	0.36–2.4	2.4–18	0.02
	BDE-207	0.08	1.3	1.6	2.2–7.6	21–68	45–130	<LOQ–1.2	0.3–1.4	1.4–13	0.02
	BDE-209	2.6	31	27	90–320	440–900	540–3300	<LOQ–56	6.8–57	46–190	0.09
	Total PBDEs	2.8	36	38	100–350	570–1100	730–3800	<LOQ–61	7.6–63	51–220	0.09
	TBBPA	<LOQ	7.4	<LOQ	6–44	190–1000	380–2400	<LOQ–11	<LOQ–15	41–130	5
m-PFRs	TPHP	<LOQ	3.8	4.4	4.3–38	56–140	86–1600	<LOQ–4.1	<LOQ–5.2	<LOQ–41	3
	MPDPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ–2.7	1.1–3.8	4.2–10	<LOQ	<LOQ	<LOQ–14	1
	EHDPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ–8.4	3.2–6.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2
	TMPP	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ–2.9	7.8–61	7–75	<LOQ	<LOQ–3.9	<LOQ–5.2	2
	TDMPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ–7	6.3–28	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2
	TCEP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ–2.1	<LOQ–3.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2
	TCIPP	<LOQ	4	5.5	<LOQ–4.5	7.6–23	15–140	<LOQ	<LOQ–5.6	<LOQ–29	4
	TDCIPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ–2.5	2.8–4.4	3.6–10	<LOQ	<LOQ–2.4	<LOQ–3	2
o-PFRs	PBDPP	<LOQ	4.2	2.3	1.7–78	46–78	250–1300	<LOQ–4.4	<LOQ–2.9	2.3–53	0.7
	BPA-BDPP	<LOQ	5.8	5.7	<LOQ–20	130–210	250–630	<LOQ–3.5	<LOQ–12	5.7–69	2
	PBDMPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ–1.1	16–53	24–190	<LOQ	<LOQ	<LOQ–12	0.7

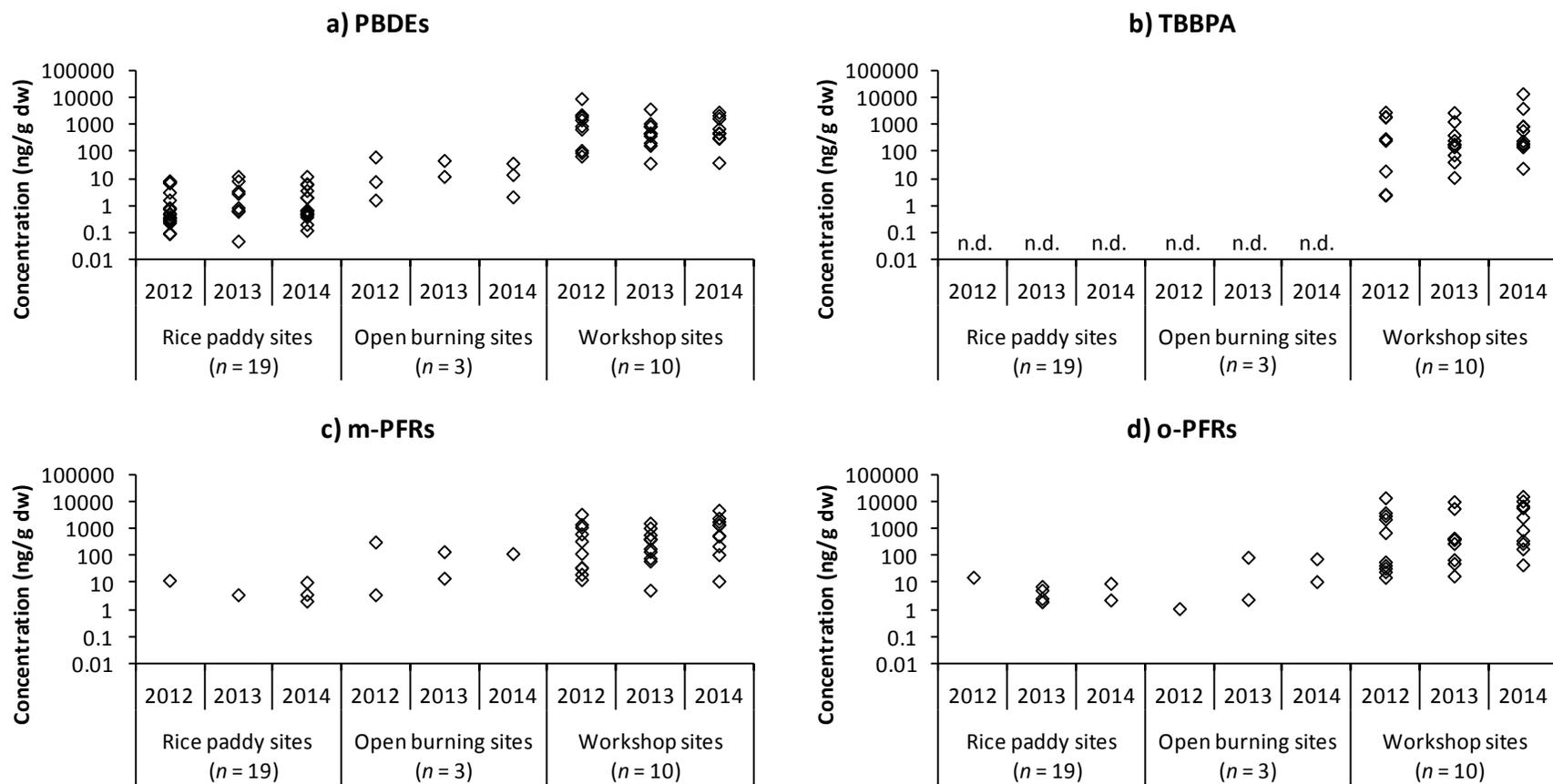


Fig. 4-7 Concentrations of (a) polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), (b) tetrabromobisphenol A (TBBPA), (c) monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and (d) oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) in surface soil samples collected from rice paddy sites (SS-1 to SS-19), open burning sites (SS-20 to SS-22), and workshop sites (SS-23 to SS-32) in Bui Dau from January 2012 to January 2014. n.d. = not detected.

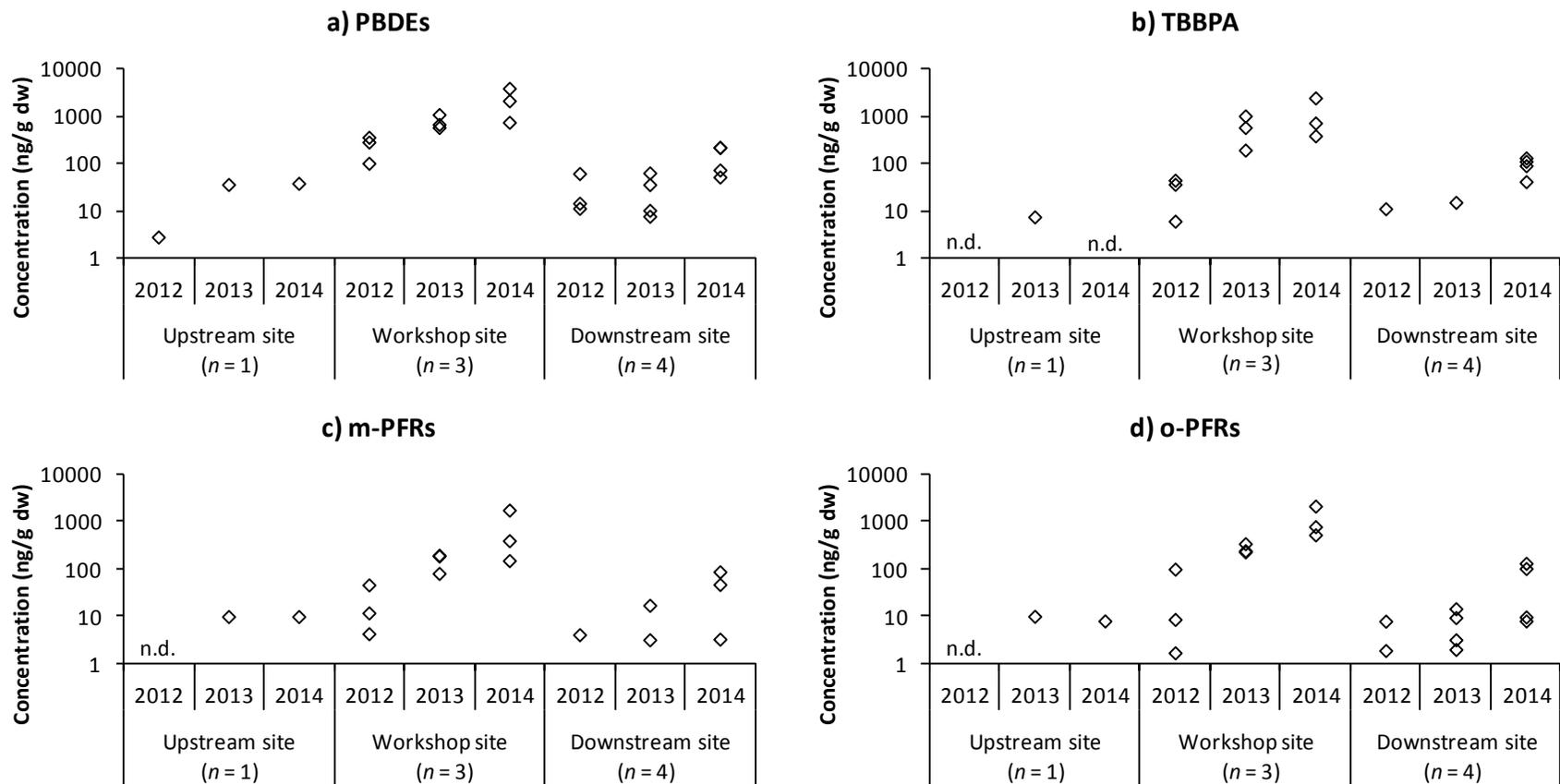


Fig. 4-8 Concentrations of (a) polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), (b) tetrabromobisphenol A (TBBPA), (c) monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and (d) oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) in river sediment samples collected from upstream sites (RS-1), workshop sites (RS-2 to RS-4), and downstream sites (RS-5 to RS-8) in Bui Dau from January 2012 to January 2014. n.d. = not detected.

の濃度レベルは維持されていた (Fig. 4-7)。その一方で、作業施設や野焼き作業現場から 100 m 以上離れた水田のあぜ道の表層土壌から難燃剤が検出される地点はほとんど確認されず、難燃剤がわずかに検出された地点の濃度レベルは、ppt から ppb オーダーの範囲がであった (Fig. 4-7)。3 カ年の調査期間に採取した表層土壌中の各種難燃剤の濃度レベルに関する結果から、作業施設および野焼き作業現場の周囲およそ 10 m² の範囲では各種難燃剤が偏在し続けていたものの、作業施設や野焼き作業現場から 100 m 以上離れた水田まで各種難燃剤が拡散している様子は認められなかった。

2012 年 1 月、2013 年 1 月、2014 年 1 月に同一地点で採取した河川堆積物中の各種難燃剤の濃度を Table 4-4 に示す。各種難燃剤の河川堆積物中濃度は、Bui Dau 内の住宅地からの道路排水や生活廃水が流入する地点で最高値を示した。作業施設の周囲で採取した表層土壌と同様に、10 臭素化ジフェニルエーテル、TBBPA、TPHP、PBDPP、BPA-BDPP の濃度は、調査の対象とした難燃剤の総濃度に占める割合が高く、2014 年には ppm オーダーで検出された。さらに、2012 年 1 月から 2014 年 1 月までの 3 年間で、調査の対象とした臭素系、モノマー型リン系、縮合型リン系難燃剤の各合計濃度の中央値はそれぞれ 8.7 倍、33 倍、91 倍に増加した (Fig. 4-8)。下流域で採取した河川堆積物についても、臭素系、モノマー型リン系、縮合型リン系難燃剤の各合計濃度の中央値は、18 倍、11 倍、11 倍に増加した (Fig. 4-8)。作業施設の道路排水や生活廃水とともに各種難燃剤が継続的に流入された結果、各種難燃剤は水に溶解せず、生分解や加水分解を受けずに懸濁物質に強く吸着されて河川堆積物中に移行した可能性が考えられた。

本章の調査対象地域の作業施設や野焼き作業現場の周囲で採取した表層土壌および河川堆積物中の各種難燃剤の濃度レベルは、国内や欧州諸国の都市部や農村部で採取した表層土壌および河川堆積物の報告値と比べて 1-3 桁以上高い濃度レベルであった。UK、ノルウェー、スペインといった欧州諸国の都市部や農村部で採取した表層土壌中の PBDEs および TBBPA の濃度はそれぞれ、0.015-5.6 ng/g dw および 0.34-32.2 ng/g dw の範囲であり (Hussain et al., 2004; Harrad and Hunter, 2006; Sánchez-Brunete et al., 2009)、ドイツの一般環境 (大学構内) で採取した表層土壌中の各種モノマー型リン系難燃剤の濃度は 1.23-4.96 ng/g dw の範囲であった (Mihajlovic et al., 2011)。国内、中国、欧州諸国、米国の都市部で採取した河川堆積物中の PBDEs および TBBPA の濃度はそれぞれ、0.1-11,600 ng/g dw および 0.6-9,750 ng/g dw の範囲であり (Watanabe et al., 1983; Sellström et al., 1998; Allchin and de Boer, 2001; de Wit, 2002; de Boer et al., 2003; Quade et al., 2003; Eljarrat et al., 2004; Morris et al., 2004; Mai et al., 2005; Zhang et al., 2009; Guerra et al., 2010)、オーストリアやオランダの都市部で採取した河川堆積物中の各種モノマー型リン系難燃剤の濃度は 1.9-1,300 ng/g dw の範囲であった (Martínez-Carballo et al., 2007; Brandsma et al., 2015)。また、本章の調査対象地域の作業施設や野焼き作業現場のおよそ 10 m² の範囲から採取した表層土壌および河川堆積物中の PBDE 異性体および TBBPA の濃度は、これまでに中国広東省の貴嶼 (グイユ) や清遠といった E-waste のリサイクル地域で採取した表層土壌および河川堆積物の報告値に匹敵していた。中国の E-waste のリサイクル地域での表層土壌中の PBDEs および TBBPA の濃度はそれぞれ、2.9-9156 ng/g dw および 26-104 ng/g dw の範囲であり (Leung et al., 2007; Luo et al.,

2009; Xu et al., 2012)、河川堆積物中の濃度はそれぞれ、52–445 ng/g dw および 0.2–22 ng/g dw の範囲であった (Luo et al., 2007; Xu et al., 2012)。これらの既往研究との各種難燃剤の濃度レベルの比較から、E-waste 中に含有されていた臭素系およびリン系難燃剤は、作業施設での E-waste の野積み保管、E-waste の解体や選別作業、E-waste の野焼き作業によって作業施設や野焼き現場の周辺環境に排出されている実態が明らかとなった。その一方で、作業施設や野焼き作業現場から 100 m 以上離れた水田のあぜ道で採取した表層土壌、Bui Dau 内の住宅地からの道路排水や生活廃水が流入する地点から 1 km 以上下流域で採取した河川堆積物中の各種難燃剤の濃度は、国内や欧州諸国の都市部や農村部で採取した表層土壌および河川堆積物の報告値とほぼ同等の濃度レベルであった。したがって、現時点での各種難燃剤の拡散範囲は、作業施設や野焼き作業現場の 100 m 以内、道路排水や生活廃水の流入口から 1 km 以内と考えられた。しかしながら、道路排水や生活廃水の流入口の近傍のみならず下流域でも、河川堆積物中の各種難燃剤の濃度は増加傾向にあったことから、現時点では作業施設や野焼き作業現場の周辺に残留している各種難燃剤も、今後、土壌や河川堆積物に強く吸着した状態で徐々に拡散していく可能性が考えられた。

さらに本章の調査結果から、E-waste 中に含有されていた TBBPA、モノマー型リン系難燃剤、縮合型リン系難燃剤もまた、PBDEs と同等の濃度レベルで作業施設の周辺環境に排出されていたことが明らかとなった。2012 年 1 月、2013 年 1 月、2014 年 1 月に作業施設の近傍の同一地点で採取した表層土壌および河川堆積物中の PBDEs、TBBPA、モノマー型リン系難燃剤、縮合型リン系難燃剤の割合を各採取年で比較したところ (Figs. 4-9 および 4-10)、PBDEs が占める割合は 2012 年 1 月から 2014 年 1 月にかけて有意に減少していた ($p < 0.05$)。この結果は、RoHS 指令が 2006 年に施行されてから 5 年以上が経過した 2012 年から 2014 年の調査期間に、PBDEs を含有した E-waste の処理量の減少を反映していると考えられた。RoHS 指令により PBDEs の使用が規制されたことで、労働安全衛生や環境排出抑制対策を考慮しない形で行われている開発途上地域の E-waste の処理現場でも、PBDEs の環境排出量は今後減少する可能性が示された。

その一方で、Figs. 4-9 および 4-10 に示すように、2012 年 1 月から 2014 年 1 月にかけて、表層土壌および河川堆積物中の縮合型リン系難燃剤が占める割合は有意に増加していた ($p < 0.05$)。この結果は、PBDEs に代わって縮合型リン系難燃剤を含有した E-waste の処理量の増加を反映していると考えられた。Van der Veen and de Boer (2012) によると、2006 年の欧州諸国で消費された各種難燃剤の割合は、臭素系難燃剤よりリン系難燃剤の方が高かった。また、Kajiwara et al. (2011) によると、2008 年に日本国内で市販されていた電気電子機器の筐体やプリント基板には、PBDEs に代わって TBBPA などの臭素系難燃剤やリン系難燃剤が使用されていた。さらに、Ballesteros-Gómez et al. (2014) によると、2012 年に購入した電気電子機器の筐体には、PBDPP や BPA-BDPP といった縮合型リン系難燃剤が使用されていた。これらの既往研究の結果から、縮合型リン系難燃剤を含有した E-waste の処理量の増加している可能性が考えられた。また、本章で確認された結果から、E-waste の処理に伴う縮合型リン系難燃剤の環境排出量は今後増加する可能性が示された。しかしながら、2 章の既往研究を整理した結果によると、縮合型リン系難燃剤の有害性に係る知見は極めて少なかった。今後の課題として、縮合型リン系難燃剤の有害性

評価に資する知見の獲得、並びにリン系難燃剤を含有する廃棄物を労働安全衛生や環境排出抑制対策を考慮した形で処理するための技術の確立が必要である。

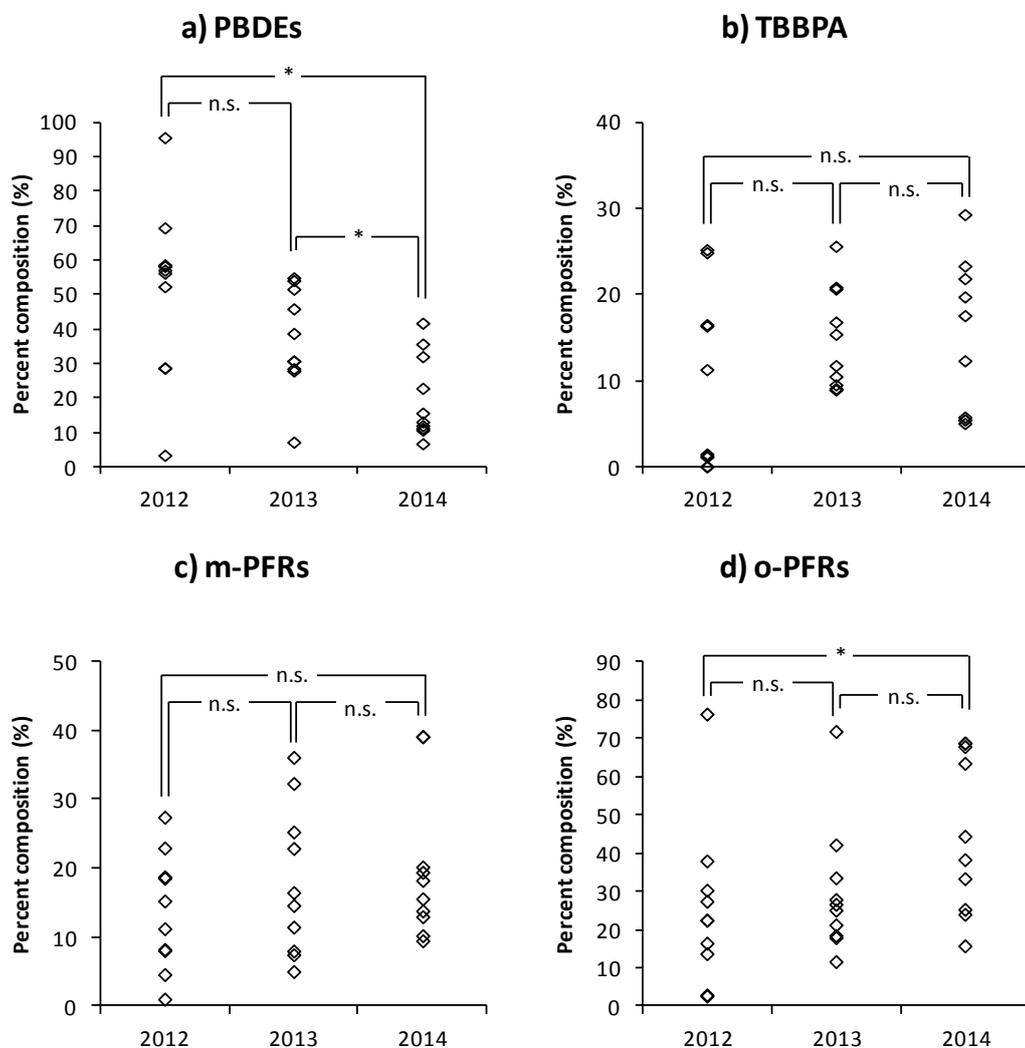


Fig. 4-9 Compositions of (a) polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), (b) tetrabromobisphenol A (TBBPA), (c) monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and (e) oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) in surface soil samples collected around workshops during 2012 through 2014. Surface soil samples in which analytes were not detected were excluded from the statistical analysis. Asterisk (*) indicates statistically significant differences with p-value less than 0.05. n.s. = not significant.

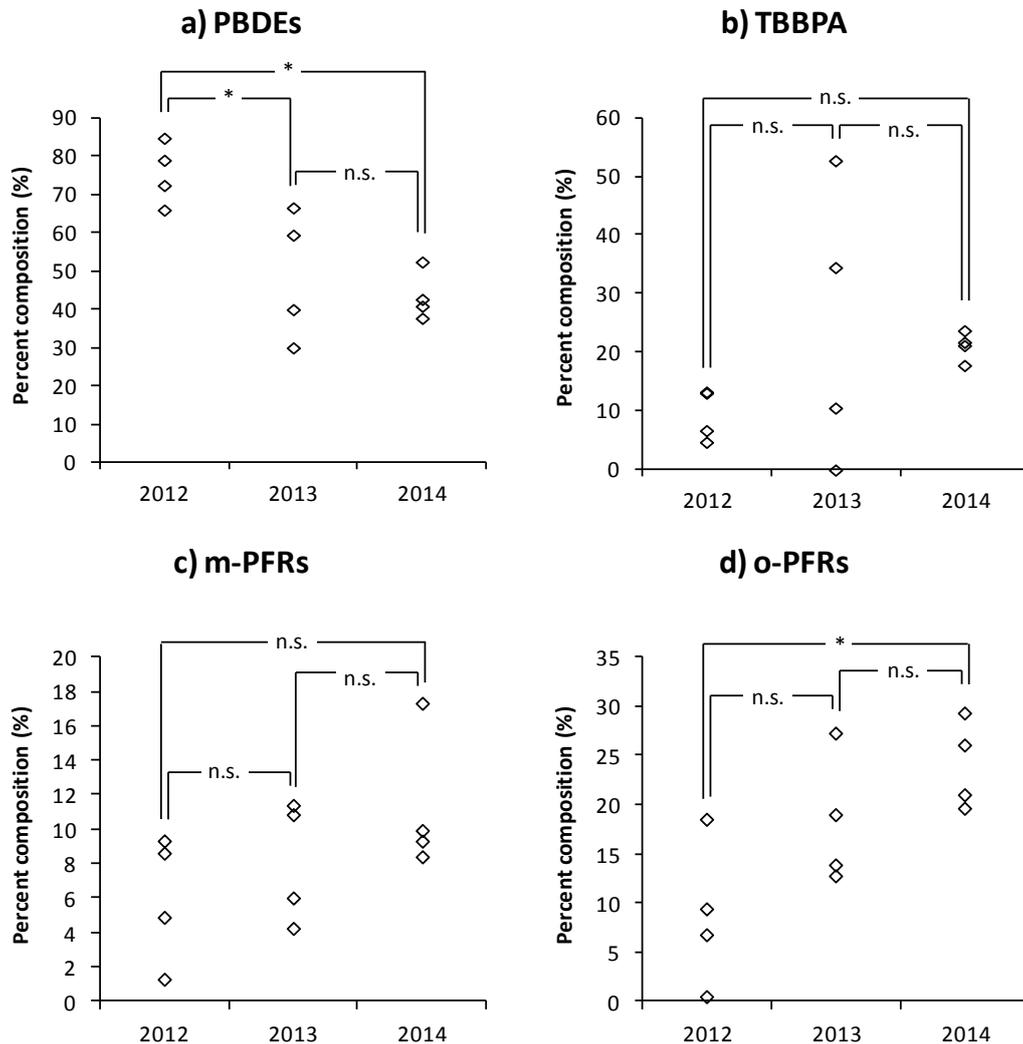


Fig. 4-10 Compositions of (a) polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), (b) tetrabromobisphenol A (TBBPA), (c) monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and (e) oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) in river sediment samples collected around workshops during 2012 through 2014. Surface soil samples in which analytes were not detected were excluded from the statistical analysis. Asterisk (*) indicates statistically significant differences with p-value less than 0.05. n.s. = not significant.

4.3.2 臭素系およびリン系難燃剤の空間的分布および発生要因の特定

作業施設 2 カ所 (SS-26 および SS-29) および野焼き作業が活発に行われてい地域を対象に、2013 年 1 月に詳細調査を行い、各種難燃剤の空間的分布の解明と発生要因の特定を試みた。なお、SS-26 および SS-29 の作業施設と SS-27 や SS-28 の作業施設との間には、数件の住宅があるため、SS-27 や SS-28 の作業施設から SS-26 および SS-29 の作業施設への影響は少ないと考えられる。また、SS-29 では E-waste の野焼き作業は行っていない。そのため、SS-35 の野焼き作業

現場から SS-29 の作業施設への影響は少ないと考えられる。

作業施設近傍での表層土壌中の各種難燃剤の合計濃度の空間的分布を Fig. 4-11 に示す。SS-26 の作業施設で各種難燃剤の合計濃度の最高値を示した地点は、入口の近傍であった。その一方で、作業施設の入口から離れているが、各種難燃剤が高濃度で存在している地点も確認された。SS-29 の作業施設で各種難燃剤の合計濃度の最高値を示した地点は、入口の近傍ではなく、作業施設の入口から離れた地点であった。2013 年 1 月の試料採取時の現場の状況によると、各種難燃剤が高濃度で存在していた地点は、E-waste が野積みで保管されていた場所と一致していた (Fig. 4-4 および Fig. 4-5)。各種難燃剤の濃度の空間的分布と E-waste の野積み保管場所との関係を考えてみると、作業施設内で行われている E-waste の解体や破砕、選別作業のみならず、作業施設外の野積み保管が、各種難燃剤の環境排出を促す重要な発生要因となっている可能性が考えられた。

E-waste に含有していた各種難燃剤が、解体や破砕、選別、野積み保管に伴い表層土壌に移行するまでのメカニズムは解明されていない。Suzuki et al (2009) によると、室内環境において PBDEs が高濃度で検出される原因を追究した研究では、ハウスダストが室内で使用している難燃製品から放散・剥離などにより排出した難燃剤の吸着の場であることを示し、難燃製品とハウスダスト中難燃剤の関連性を指摘している。室内環境における難燃製品からハウスダストへの難燃剤の移行メカニズムを考えると、表層土壌が E-waste に含まれていた難燃製品から放散・剥離などにより排出した難燃剤の吸着の場となっている可能性が考えられた。その一方で、表層土壌が E-waste の解体や破砕、選別作業に伴い発生した難燃剤を含有する微細粒子や、土壌や雨水との直接接触で移行した難燃剤を含有する微細粒子の集積の場となっている可能性も考えられた。今後の課題として、E-waste の解体や破砕、選別作業に伴い発生した微細粒子と各種難燃剤との関係や難燃製品から環境媒体への移行メカニズムを解明する必要がある。

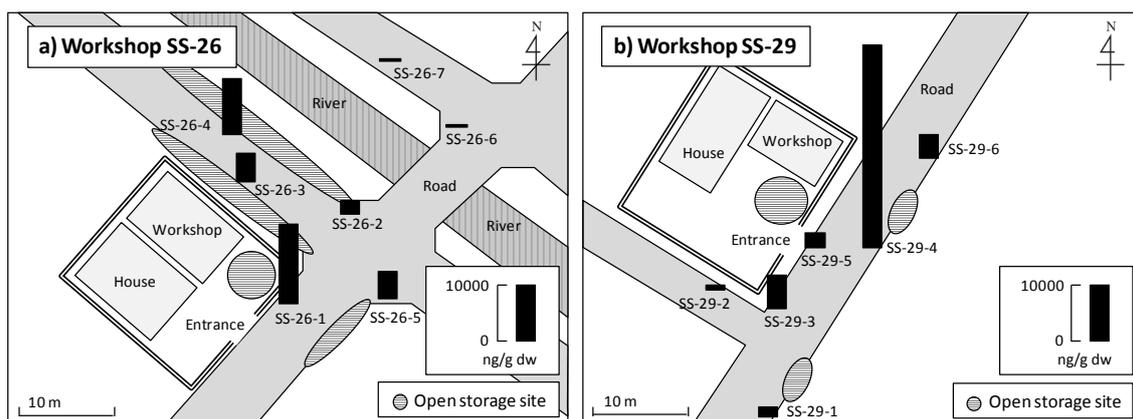


Fig. 4-8 Total concentrations of brominated and organophosphorus flame retardants detected in surface soil samples collected around two e-waste recycling workshops of (a) SS-26 and (b) SS-29.

野焼き作業現場近傍で採取した表層土壌中の各種難燃剤の合計濃度の空間的分布を Fig. 4-11 に示す。野焼き作業現場近傍で採取した表層土壌中の各種難燃剤の濃度は、ケーブル類やプラス

チックと金属の混合物などの焼却残渣が残る野焼き作業現場の周囲およそ 50 m から採取した 7 地点 (SS-20、SS-20-3、SS-20-5、SS-21、SS-33、SS-33-1、SS-34) で比較的高い濃度を示した。野焼き作業現場から 100 m 以上離れた採取地点のうち、道路上の 3 地点 (SS-20-6、SS-33-5、SS-33-6) では各種難燃剤が検出されていたのに対して、水田と水田の間にある細いあぜ道上の地点では各種難燃剤はほとんど検出されなかった。難燃剤が検出された道路上の 3 地点は、作業施設がある住宅地とつながっている。作業者が E-waste の野焼き作業を行うために、E-waste を荷台に乗せ、作業施設から野焼き作業現場までの道路を通って運搬し、野焼き後の残渣を荷台に乗せ、野焼き作業現場から作業施設まで運搬した可能性が考えられた (Fig 4-12)。各種難燃剤の空間的分布と運搬との関係を考えると、E-waste の野焼き作業とそのための運搬作業は各種難燃剤の重要な発生要因となっている可能性が考えられた。

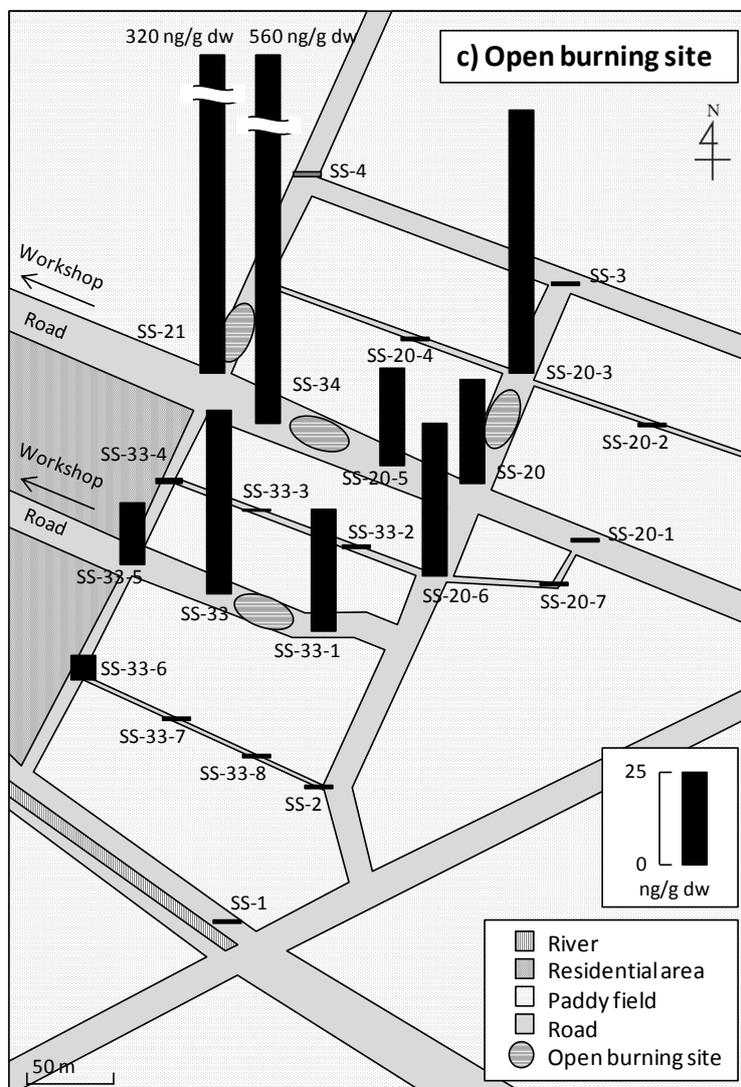


Fig. 4-11 Total concentrations of brominated and organophosphorus flame retardants detected in surface soil samples collected around open burning sites.



Fig. 4-12 Open burning, carrying and washing of e-wastes.

作業施設近傍の表層土壌では、PBDE 異性体の合計濃度に対する 10 臭素化体の濃度の割合が 60%以上であり、PBDEs の市販製剤のひとつであるデカ BDE 製剤に特徴的な同族体組成を示した (Table 4-3)。また、作業施設近傍の表層土壌では、デカ BDE 製剤の代替物質である PBDPP や BPA-BDPP といった縮合型リン系難燃剤の検出頻度および濃度レベルが高いことが確認された。そのため、作業施設内におけるデカ BDE 製剤やその代替物質等を含有する E-waste の解体、選別、破碎、あるいは作業施設内外の野積み保管が作業施設における各種難燃剤の発生要因として考えられた。

E-waste の野焼き作業現場近傍の表層土壌では、PBDE 異性体の合計濃度に対する 10 臭素化体の濃度の割合が低下したのに対して、残留性有機汚染物質 (POPs) に関するストックホルム条約で製造・使用・輸出入が原則禁止されている 4-7 臭素化体の PBDE 異性体 (POP-BDEs) の濃度の割合が増加した (Table 4-3)。Watanabe et al. (2008) により、PBDEs を含有するプリント基板の非制御燃焼試験の結果、デカ BDE 製剤の主成分の 10 臭素化体が高温によって脱臭素化されて、POP-BDEs が非意図的に生成された可能性が報告されている。本章において野焼き現場近傍で確認された PBDEs の異性体組成を考えると、E-waste の野焼き作業の間に POP-BDEs が非意図的に生成された可能性が示唆された。また、2013 年 1 月の調査では、河川堆積物を採取した RS-4 の地点の近傍にある作業施設では、廃電線の野焼き残渣を洗浄し、銅線を回収する作業が行われていた (Fig. 4-12)。洗浄作業で発生した廃水は、直接河川に流入していたことを考えると、野焼き残渣中の POP-BDEs が河川に流入していたと考えられた。POP-BDEs は、環境中で分解されにくく、生物体内に蓄積しやすく、地球上で長距離を移動して遠い国の環境にも影響を及ぼすおそれがあり、一旦環境中に排出されると人健康に有害な影響を及ぼしかねない (UNEP, 2009)。意図せず生成してしまう場合は、出来る限り廃絶することを目標として削減することが求められている。野焼き作業は、E-waste のリサイクル地域に POP-BDEs の環境排出を引き起こす重要な発生要因となると考えられた。E-waste のリサイクル作業に伴う難燃剤によるリスクを低減するためには、本章で推定された発生要因となる作業に対して排出制御対策が必要である。

4.3.3 臭素系およびリン系難燃剤の環境動態

臭素系難燃剤の PBDEs の土壌中生物分解性は極めて低く、Sellström et al. (2005) によると、デカ BDE 製剤の主成分である BDE-209 の土壌中生物分解性を調査した結果、20 年以上分解し

なかったことを報告している。さらに、Gerecke et al. (2006) によると、BDE-209 の嫌気性分解を調査した結果、脱臭素化した複数の分解物が副生成される。したがって、環境中に排出された PBDEs は長期間分解されにくく、仮に分解されたとしても脱臭素化した低臭素化体として残留している可能性が考えられた。その一方で、Gerecke et al. (2006) によると、臭素系難燃剤の TBBPA の嫌気性分解を調査した結果、半減期は 1 日未満であった。リン系難燃剤の土壤中生物分解性に関する知見は報告されていないが、Jurgens et al. (2014) によると、活性汚泥を用いて TPHP、PBDPP、BPA-BDPP の分解性を調査した結果、TPHP および PBDPP については数日で完全に分解されたが、BPA-BDPP の半減期は 56 日以上であった。残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の規制物質の選別基準 (土壤中の半減期が 6 カ月以上) と比較すると、短い日数であった。したがって、環境中に排出された TBBPA やリン系難燃剤は、PBDEs より分解しやすいと考えられた。しかしながら、本章の表層土壌および河川堆積物中の各種難燃剤の定量結果では、PBDEs とともに TBBPA やリン系難燃剤についても表層土壌や河川堆積物中に ppm オーダーで存在していたことが確認された。各種難燃剤が高分子材料に使用されていたことを考えると、表層土壌および河川堆積物中では、難燃剤のみならず、高分子材料に練り込まれたまま、分解されにくい状態で存在している可能性が予想された。今後の課題として、表層土壌および河川堆積物中の各種難燃剤の存在状態を解明する必要があると考えられた。さらに、TPHP や PBDPP の生物濃縮係数は、132–1,743 (US EPA, 2005) および 316–3,000 (Washington State Department of Ecology and Department of Health, 2006) と報告されている。この数値は POPs 条約の選別基準 (5,000 以上) より低い値である。しかしながら、中国広東省の貴嶼 (グイユ) や浙江省の台州の E-waste のリサイクル地域では、水生生物、地域で生産された食品、作業者や近隣住民から、生物濃縮性が低いと推定されていた 10 臭素化ジフェニルエーテル (Burreau et al., 2004) が検出されていた (Zhao et al., 2009; Ni et al., 2012; Chan et al., 2013; Su et al., 2012; Yu et al., 2011; Labunska et al., 2013, 2014, 2015)。これらの既往研究での結果を考えると、モノマー型リン系難燃剤および縮合型リン系難燃剤を対象とした生物中濃度の調査が必要である。

4.3.4 臭素系およびリン系難燃剤の魚類筋肉中濃度

本章で調査された魚類筋肉中から、ペンタ BDE 製剤、オクタ BDE 製剤、デカ BDE 製剤を構成する PBDE 異性体 (Sjödín et al., 1998; Korytár et al., 2005; La Guardia et al., 2006) とともに、TBBPA、モノマー型リン系難燃剤、縮合型リン系難燃剤が検出された (Table 4-5)。本章で調査された魚類筋肉中の臭素系難燃剤およびモノマー型リン系難燃剤の濃度は、4.3.1 項で河川堆積物中濃度に増加傾向がみられた Bui Dau 内の河川で採取した魚類で最高値を示した。Bui Dau 内の河川で採取した魚類の筋肉中の PBDEs、TBBPA、各種モノマー型リン系難燃剤の濃度はそれぞれ、26–2,300 ng/g lw、11–190 ng/g lw、10–300 ng/g lw の範囲であった。Bui Dau 内の河川で採取した魚類の筋肉中の臭素系難燃剤およびモノマー型リン系難燃剤の濃度は ppm からサブ ppm レベルであり、欧州諸国や北米の河川、湖沼、海洋で採取された水生生物の濃度 (de Wit, 2002; Hites, 2004; Sundkvist et al., 2010) より高い濃度レベルであった。Fig. 4-13 に示すように、臭素系

難燃剤およびモノマー型リン系難燃剤については、河川堆積物中濃度の増加によって、その流域に生息している魚類の筋肉組織に蓄積された可能性が示された。その一方で、Bui Dau 内の河川で採取した魚類の筋肉中の縮合型リン系難燃剤の最高濃度は 10 ng/g lw であった。縮合型リン系難燃剤の水生生物中濃度に関する報告は、本章での結果が世界で初めてである。Fig. 4-13 に示すように、縮合型リン系難燃剤については、河川堆積物中濃度の増加によって、その流域に生息している魚類の筋肉組織に蓄積された可能性が示されなかった。

魚類筋肉から検出された PBDEs の異性体に着目すると、養殖池では、4 臭素化体 (BDE-47) の割合が最も大きく、総濃度の 40%以上を占めていた。これに対して、河川では、15 試料中 6 試料で、PBDE 異性体の 10 臭素化体の割合が最も大きく、総濃度の 39–84%を占めていた。Bureau et al. (2004) により、環境調査に基づく窒素同位体比解析によって、PBDEs の食物連鎖による生物への濃縮性は、5 臭素化体が最も高く、これより臭素数が大きくなるにつれ低下し、9 臭素化体および 10 臭素化体ではみられなくなると推定されている。コイを用いた流水式の室内実験 (OECD TG-305C) の結果では、4 臭素化体および 5 臭素化体の高い濃縮性と、6 臭素化体での中程度の、7 臭素化体および 10 臭素化体での低い濃縮性が報告されている (ECB, 2002; 製品評価技術基盤機構・化学物質評価研究機構, 2005)。さらに、魚類への食餌経由の曝露による生物利用性は、臭素数の少ない同族体で大きく、臭素数の多い同族体では小さいという一般的な傾向が報告されている (Bureau et al., 1997, 2000; Stapleton et al., 2002, 2004)。PBDEs の生物濃縮性に関する既往研究の結果から、10 臭素化体は生物濃縮性が低いと考えられている。しかしながら、本章では、Bui Dau 内を流れる河川で採取した魚類筋肉から 10 臭素化体が検出された。生物濃縮性が低いと考えられている 10 臭素化体が魚類筋肉中から検出された要因は、河川堆積物中の 10 臭素化体の濃度が増加したことに他ならない。中国広東省の貴嶼 (グイユ) や浙江省の台州の E-waste のリサイクル地域での既往研究では、10 臭素化体の環境媒体中濃度の増加とともに、水生生物のみならず、地域で生産される食品や作業者の血液から 10 臭素化体が検出されたことが報告されている (Zhao et al., 2009; Ni et al., 2012; Chan et al., 2013; Su et al., 2012; Yu et al., 2011; Labunska et al., 2013, 2014, 2015)。このような既往研究での結果を考えると、たとえ生物濃縮性が低いと推定されている化学物質であっても、環境媒体中濃度が大きく増加した場合においては、生物体内に蓄積することが示された。

モノマー型および縮合型リン系難燃剤の生物蓄積性に関する知見は極めて少ない。だが、モノマー型リン系難燃剤の TPHP と縮合型リン系難燃剤の PBDPP のオクタノール/水分配係数 (化学物質の疎水性の指標のひとつ) はそれぞれ、4.59 および 7.08 と報告されており (Bergman et al., 2012)、縮合型リン系難燃剤の PBDPP の方が脂肪組織に蓄積しやすい。また、モノマー型リン系難燃剤の TPHP と縮合型リン系難燃剤の PBDPP の生物濃縮係数はそれぞれ、132–1,743 (US EPA, 2005) および 316–3,000 (Washington State Department of Ecology and Department of Health, 2006) と報告されており、PBDPP の方が生物中に濃縮されやすい。しかしながら、モノマー型リン系難燃剤の TPHP の河川堆積物中濃度と縮合型リン系難燃剤の PBDPP の河川堆積物中濃度は同等の濃度レベルであったにも関わらず、本章で魚類筋肉中濃度を調査した結果では、モノマー型リ

Table 4-5 Concentrations of brominated flame retardants (BFRs), monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) in fish muscle samples collected from river in Bui Dau, farming pond in Bui Dau, and fresh market in Hanoi in December 2014. Compound names of flame retardants are shown in Table 4-2.

Flame retardant	Fresh market in Hanoi (ng/g lw)				Farming pond in Bui Dau (ng/g lw)				River in Bui Dau (ng/g lw)				LOQ	
	Mean	Median	Range	% detection	Mean	Median	Range	% detection	Mean	Median	Range	% detection		
BFRs	BDE-28		<LOQ	0	5	5	<LOQ-5	20	18	15	<LOQ-60	93	1	
	BDE-47		<LOQ	0	8.1	3.8	2.1-27	100	90	68	8.1-360	100	1	
	BDE-99		<LOQ	0	2.6	2.6	<LOQ-2.6	20	15	7	<LOQ-75	73	1	
	BDE-100		<LOQ	0	3.5	3.5	<LOQ-3.5	20	10	8.6	1.3-41	100	1	
	BDE-153		<LOQ	0	7.3	7.3	<LOQ-7.3	20	29	16	<LOQ-110	93	1	
	BDE-154		<LOQ	0	6.7	1.9	<LOQ-22	80	83	56	5.6-400	100	1	
	BDE-183		<LOQ	0			<LOQ	0	21	10	<LOQ-71	33	1	
	BDE-196		<LOQ	0			<LOQ	0	9.1	9.1	<LOQ-9.1	7	1	
	BDE-197		<LOQ	0			<LOQ	0	18	18	<LOQ-18	7	1	
	BDE-206		<LOQ	0			<LOQ	0	47	45	<LOQ-59	20	1	
	BDE-207		<LOQ	0			<LOQ	0	24	23	<LOQ-33	27	1	
	BDE-209		<LOQ	0			<LOQ	0	600	420	<LOQ-1500	40	1	
	Total PBDEs		<LOQ	0	67	67	<LOQ-67	20	500	210	26-2300	100	10	
	TBBPA		<LOQ	0	180	180	<LOQ-310	40	75	37	<LOQ-190	73	10	
m-PFRs	TPHP	57	40	<LOQ-120	75	55	56	<LOQ-94	80	100	92	43-230	100	10
	MPDPP	38	38	<LOQ-59	50	20	17	<LOQ-31	60	29	24	11-68	100	10
	TMPP	14	14	<LOQ-16	50	35	33	<LOQ-61	60	43	37	11-94	100	10
	EHDPP			<LOQ	0	12	12	<LOQ-12	20	11	11	<LOQ-11	7	10
	TDMPP			<LOQ	0			<LOQ	0			<LOQ	0	10
	TCEP	22	22	<LOQ-29	50	53	54	29-85	100	52	46	12-160	100	10
	TCIPP	36	27	<LOQ-72	75	170	170	68-290	100	160	130	63-300	100	10
	TDCIPP	26	25	<LOQ-42	75	27	28	<LOQ-40	80	32	27	12-79	100	10
o-PFRs	PBDPP			<LOQ	0			<LOQ	0			<LOQ	0	10
	BPA-BDPP			<LOQ	0			<LOQ	0	10	10	<LOQ-10	13	10
	PBDMPP			<LOQ	0			<LOQ	0			<LOQ	0	10

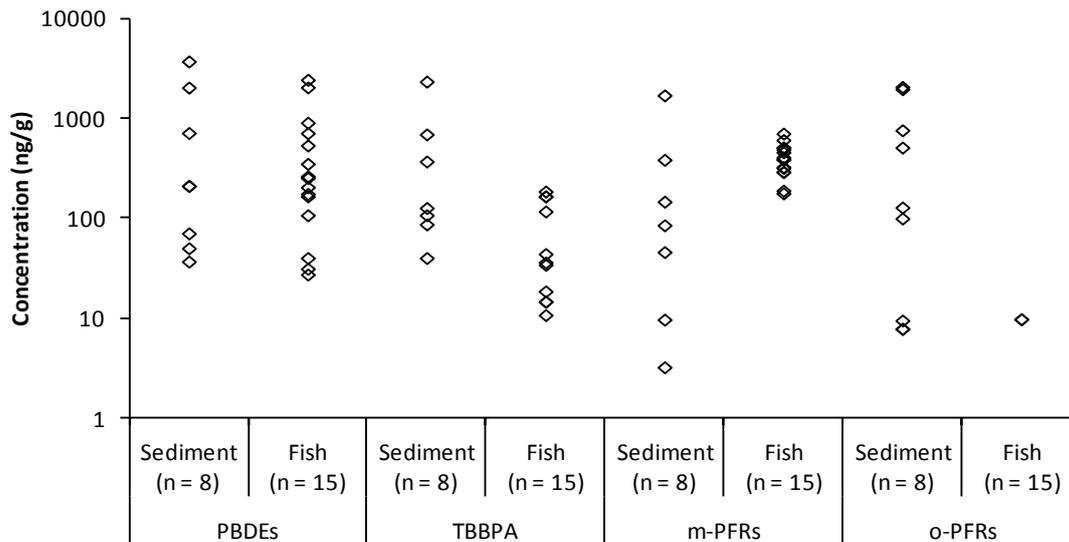


Fig. 4-13 Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), tetrabromobisphenol A (TBBPA), monomeric organophosphorus flame retardants (m-PFRs), and oligomeric organophosphorus flame retardants (o-PFRs) in river sediment and fish muscle samples collected from river in Bui Dau in 2014.

ン系難燃剤の TPHP の魚類筋肉中濃度よりも縮合型リン系難燃剤の PBDPP の魚類筋肉中濃度の方が 1 桁低い濃度レベルであった (Table 4-5)。その要因のひとつとして、縮合型リン系難燃剤の分子サイズの大きさが考えられた。縮合型リン系難燃剤の分子構造は、モノマー型リン系難燃剤が縮合した構造のため分子サイズが大きい。そのため、縮合型リン系難燃剤は細胞内に取り込まれにくい可能性が考えられた。また、他の要因として、縮合型リン系難燃剤は魚類の体内で代謝されて速やかに排泄されていた可能性が考えられた。Ballesteros-Gómez et al. (2015) によると、ヒト肝ミクロソームを用いた *in vitro* 試験の結果から、PBDPP は速やかに代謝されて複数の代謝物を精製したことが報告されている。さらに、河川堆積物中の縮合型リン系難燃剤は、生物体内に取り込まれにくい形態であった可能性も考えられた。縮合型リン系難燃剤は電気電子機器の筐体などに添加されていたことを考えると、河川堆積物中の縮合型リン系難燃剤は微細なプラスチック片の内部に含有していたため、生物体内で溶出されなかった可能性がある。今後の課題として、E-waste の処理作業によって環境排出された難燃剤の存在形態、水系での溶出性、生物体内での溶出性に関する知見の獲得が必要である。その一方で、モノマー型リン系難燃剤については、臭素系難燃剤と同様に、環境媒体および生物中濃度の増加が確認された。臭素系およびモノマー型リン系難燃剤については、発生要因となる作業への技術対策が必要である。

4.4 まとめ

臭素系およびリン系難燃剤の環境排出実態を把握するためのケーススタディーとして、ベトナム北部にある使用済み電気電子機器廃棄物 (E-waste) のリサイクル地域 (Bui Dau) を対象とし

た3カ年(2012年1月(表層土壌および河川堆積物)、2013年1月(表層土壌および河川堆積物)、2014年1月(表層土壌および河川堆積物)、2014年12月(魚類))のフィールド調査を実施した。2012年1月、2013年1月、2014年1月に同一地点で採取した表層土壌および河川堆積物中の臭素系およびリン系難燃剤の定量結果から、作業施設や野焼き作業現場でのE-wasteの処理に伴い、PBDEsのみならず、TBBPA、モノマー型リン系難燃剤、縮合型リン系難燃剤といったPBDEsの代替物質もまた環境中に排出されており、周辺環境中にppmオーダーで存在していたことが明らかとなった。特に、作業施設の近傍で採取した表層土壌および河川堆積物中から検出された難燃剤のうち、PBDEsが占める割合は2012年から2014年までの調査期間で有意に減少したのに対して、縮合型リン系難燃剤が占める割合は有意に増加した。RoHS指令が2006年に施行されてから5年以上が経過しており、PBDEsを含有したE-wasteの処理量は減少し、縮合型リン系難燃剤を含有したE-wasteの処理量は増加したことを反映していると考えられた。RoHS指令がもたらした難燃剤の物質代替によって、E-wasteの処理に伴うPBDEsの環境排出量は今後減少し、縮合型リン系難燃剤の環境排出量は増加する可能性が考えられた。縮合型リン系難燃剤の有害性評価に資する知見の獲得、並びに縮合型リン系難燃剤の有害性評価に応じた廃棄物処理技術の確立が必要である。

2014年12月に臭素系およびリン系難燃剤の濃度の増加が確認された河川堆積物の採取地点(住宅地からの道路排水や生活廃水が流入する地点)で、魚類個体(ティラピア)を採取し、その魚類筋肉中の臭素系およびリン系難燃剤を定量した。魚類筋肉中に臭素系難燃剤とモノマー型リン系難燃剤は同等の濃度レベルで存在していたが、縮合型リン系難燃剤は、臭素系およびモノマー型リン系難燃剤と比較すると1桁低い濃度レベルで存在していた。縮合型リン系難燃剤のオクタノール/水分配係数や生物濃縮係数から、魚類筋肉中の脂肪組織に蓄積する可能性が考えられたが、縮合型リン系難燃剤の分子サイズや代謝クリアランスに関する知見を考えると、生物体内に蓄積しにくい可能性が示唆された。さらに、河川堆積物中の縮合型リン系難燃剤は、生物体内に取り込まれにくい形態であった可能性も考えられた。縮合型リン系難燃剤は電気電子機器の筐体などに添加されていたことを考えると、河川堆積物中の縮合型リン系難燃剤は微細なプラスチック片の内部に含有していたため、生物体内で溶出されなかった可能性がある。今後の課題として、E-wasteの処理作業によって環境排出された難燃剤の存在形態、水系での溶出性、生物体内での溶出性に関する知見の獲得が必要である。

2013年1月の作業施設や野焼き作業現場での臭素系およびリン系難燃剤の空間的分布の調査結果から、臭素系およびモノマー型リン系難燃剤の発生要因となり、技術対策が必要な作業の候補として、作業施設外での解体や破砕作業、野積み保管、野焼き作業があげられた。特に、野焼き作業とその残渣の運搬や洗浄は、有害性が懸念されているPOP-BDEsの偏在を引き起こす発生要因であることが示された。開発途上地域の実情に即した環境上適正な処理に向けて、発生要因に対する環境排出の低減策が必要である。

第5章 リン系難燃剤含有廃棄物の焼却処分による難燃剤自体の熱分解挙動とその二次生成物の濃度と挙動の把握

5.1 はじめに

4章のフィールド調査の結果から、リン系難燃剤を含む廃棄物は、環境排出を制御した形で処理することが望ましく、そのための処理技術の確立が必要であると考えられた。廃棄物の処理および清掃に関する法律等の維持・運転管理基準に準じ、ダイオキシン類排出削減対策に従った、現行の廃棄物焼却条件は、廃棄物の環境上適正な廃棄方法として推奨されている(UNEP, 2007)。しかしながら、燃焼温度、酸素濃度、重金属の混入、塩素原子や臭素原子を含有する物質の混入などによっては、塩素化ダイオキシン類や臭素化ダイオキシン類等の残留性有機汚染物質(persistent organic pollutants; POPs)が非意図的に二次生成されることが以下のように指摘されている。臭素系難燃剤を含有する廃棄物の燃焼試験の結果によると、900℃に保持された燃焼炉内で、臭素系難燃剤の99.9%以上は熱分解したが、臭素系難燃剤が臭素化ダイオキシン類の二次生成に寄与していた可能性が示唆されている(Sakai et al., 2001)。また、ポリ臭素化ジフェニルエーテル類(polybrominated diphenyl ethers; PBDEs)の燃焼による臭素化ダイオキシン類の生成が、これまでに多くの室内実験で報告されている(Weber and Kuch, 2003)。こうした焼却処分による既往研究の結果を考えると、分子構造に塩素原子を持つリン系難燃剤は、塩素化ダイオキシン類等のPOPの二次生成に寄与している可能性が考えられる。しかしながら、これまでにリン系難燃剤を含む廃棄物の焼却時におけるリン系難燃剤と二次生成物の挙動は解明されていない。

そこで本章では、現行の廃棄物焼却条件は、リン系難燃剤を含有する廃棄物の環境上適正な処理技術であるかどうかについて検証するために、分子内に塩素原子を持つリン系難燃剤と分子内に塩素原子を持たないリン系難燃剤をそれぞれ添加した模擬廃棄物試料を用いて、現行の廃棄物焼却条件下でのリン系難燃剤と二次生成物の分解および生成挙動を明らかにする実験を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 リン系難燃剤

大八化学工業から市販されているリン酸トリス(2-クロロイソプロピル)(tris(2-chloroisopropyl) phosphate; TCIPP、製品名 TMCPP) およびジエチレングリコールビス[ジ(2-クロロイソプロピル)ホスフェート](diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]; DEG-BDCIPP、製剤名 CR-504L)を分子内に塩素原子を持つリン系難燃剤として使用した。大八化学工業から市販されているリン酸トリフェニル(triphenyl phosphate; TPHP、製剤名 TPP) およびビスフェノール A ビス(ジフェニルホスフェート)(bisphenol A bis(diphenyl phosphate); BPA-BDPP、製剤名 CR-741)を分子内に塩素原子を持たないリン系難燃剤として使用した。Fig. 5-1 に主成分の構造式を示す。常温では、TMCPP、CR-504L、TPP、CR-741 は液状である。TMCPP や CR-504L は、主にポリウレタンフォームに使用されている難燃剤である。TPP と CR-741 については、各種エンジニアリングプラスチックや合成繊維に使用されている難燃剤である。

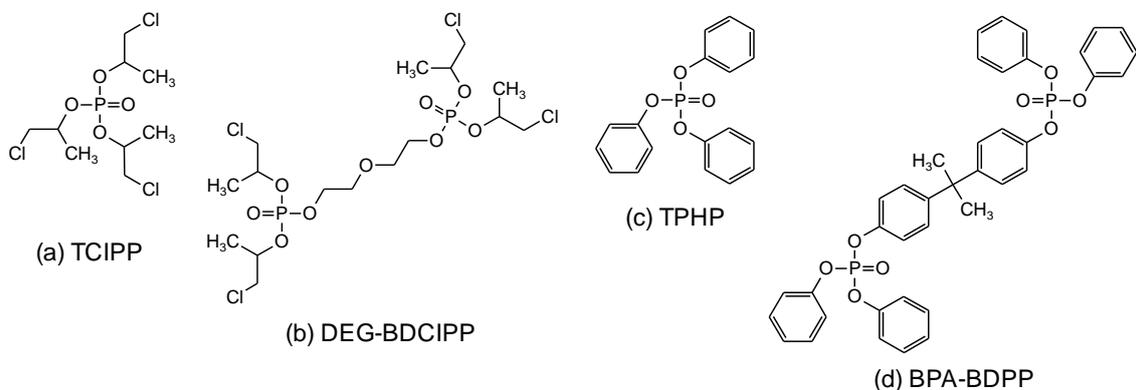


Fig. 5-1. Chemical structures of (a) TCIPP, (b) DEG-BDCIPP, (c) TPHP, and (d) BPA-BDPP.

TCIPP – tris(2-chloroisopropyl) phosphate; DEG-BDCIPP – diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]; TPHP – triphenyl phosphate; BPA-BDPP – bisphenol A bis(diphenyl phosphate).

5.2.2 模擬廃棄物

本章では、リン系難燃剤を含有した実製品の入手は困難であった。そのため、実際の一般廃棄物を主原料に製造した廃棄物固形燃料（refuse derived fuel; RDF）に各種リン系難燃剤を約 1%（w/w）となるように添加した模擬廃棄物を 15 kg ずつ調製した。RDF は、一軸破砕機により破砕したものを使用した。RDF の破砕物を所定量分取し、加水・混合攪拌後、造粒機により径 8 mm のペレット状にし、自然乾燥後のものを用いた。なお、RDF をペレット化したのは、燃焼炉への投入量を安定化させるためである。RDF の元素組成は、炭素 49%、水素 7.6%、窒素 0.9%、塩素 0.95%、リン 0.092%であった。

5.2.3 実験装置の仕様

Fig. 5-2 に示す国立環境研究所内にある熱処理プラントを使用した。本施設は、実際の産業廃棄物焼却炉をスケールダウンした構造であり、廃棄物の処理及び清掃に関する法律等の構造・維持管理基準に準じている。ロータリーキルン回転型電気炉の一次燃焼炉、竪型二次燃焼電気炉およびガス冷却ダクト、排ガス処理装置としてバグフィルタ、活性炭吸着塔、スクラバを組み合わせた構成となっている。装置のフローは、Fig. 4-2 に示すように、廃棄物の投入機、一次燃焼炉、二次燃焼炉、ガス冷却ダクト、バグフィルタ、活性炭吸着塔、スクラバの順であった。各装置の仕様を次に示す。

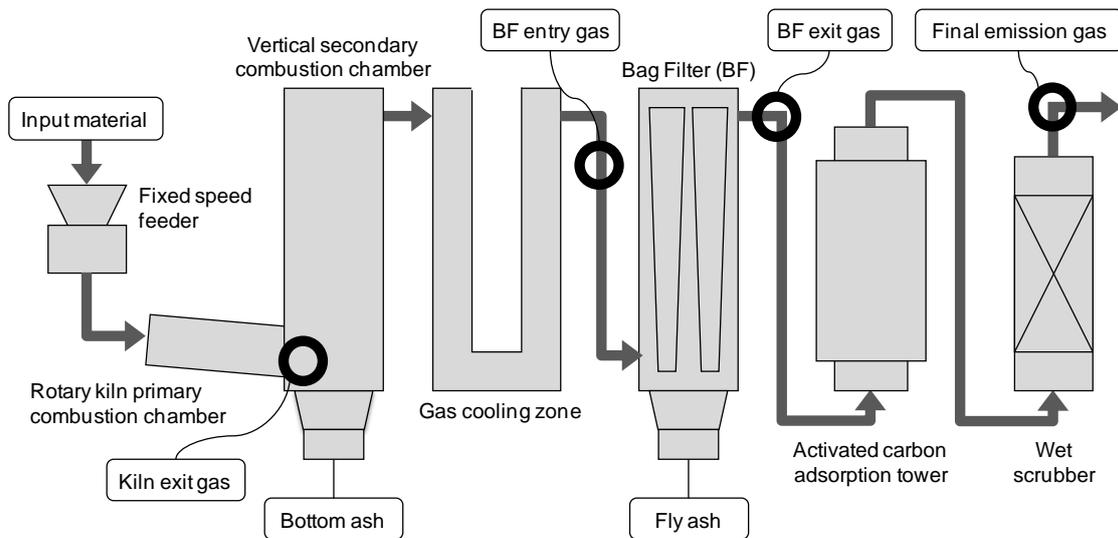


Fig. 5-2. Scheme showing thermal treatment plant equipment and sampling points.

- 一次燃焼炉
 キルン回転型電気炉、サイズ：170 mmφ × 860 mm、処理能力：通常 1-2 kg/hr、設定可能温度域：500-900 °C（最大 950 °C）、傾斜角度：3 °、回転数：0.5 rpm、L/D：5.0、滞留時間：15-150 min、外熱式
- 二次燃焼炉
 電気炉、サイズ：180 mm × 400 mm × 1000 mm、設定可能温度域：800-1200 °C、ガス滞留時間：1-3 sec、外熱式
- ガス冷却ダクト
 サイズ：139.8 mmφ × 3700 mm、設定可能温度域（冷却ダクト出口温度）：200-500 °C、冷却方式：間接冷却（壁面を空冷または水冷）、ガス滞留時間：1-3 sec
- バグフィルタ
 ガス入口温度：50-200 °C、ろ布材質：テフアイヤ
- 活性炭吸着塔
 サイズ：267.4 mmφ × 1000 mm、活性炭充填量：20 kg（5 mmφ の活性炭を充填）、ガス入口温度：60-100 °C、空間速度：400/hr
- スクラバ
 サイズ：100 mmφ × 2720 mm

5.2.4 焼却条件

廃棄物の処理および清掃に関する法律等の維持・運転管理基準に準じ、ダイオキシン類排出削減対策に従った焼却条件で行った。なお、全燃焼試験間ではほぼ同じ条件になるように実施した。設定した焼却条件を Table 5-1 に示す。

Table 5-1. Experimental conditions of thermal treatment experiments.

Experiment	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
Input material	RDF with TCIPP	RDF with DEG-BDCIPP	RDF with TPHP	RDF with BPA-BDPP	RDF
PFR contents (µg/kg)	6700000	7600000	6200000	9300000	-
Total input amount (kg)	11.0	10.9	10.7	10.7	10.4
Combustion time (h)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Feeding rate (kg/h)	2.21	2.18	2.14	2.14	2.09
Temperature (°C)					
Primary combustion	841	841	841	841	842
Secondary combustion	900	900	900	900	900
Bag filter	149	149	149	149	149
Air flow rate (m ³ /h)	18.8	18.8	18.7	18.8	18.6
Flue gas at bag filter exit					
O ₂ (%)	9.0	8.4	9.0	8.8	9.3
CO (ppm)	<3	<3	<3	<3	<3
NOx (ppm)	44	41	40	39	42
Acid gas treatment					
HCl before (ppm)	210	300	100	31	200
HCl after (ppm)	1	<1	<1	1	1
Ash volume					
Bottom ash (kg)	1.00	0.998	0.954	0.988	0.930
Fly ash (kg)	0.559	0.557	0.580	0.572	0.428

^a Concentrations are converted for 12% oxygen value.

試験 1 では TCIPP を添加した RDF、試験 2 では DEG-BDCIPP を添加した RDF、試験 3 では TPHP を添加した RDF、試験 4 では BPA-BDPP を添加した RDF、試験 5 ではブランク試験として RDF のみを焼却した。各燃焼試験では、スクリュウ投入機を用いて模擬廃棄物を約 2 kg/h の投入速度で一次燃焼炉に投入して 840 °C で焼却した。一次燃焼炉で発生した排ガスは、二次燃焼炉で約 3 秒間 900 °C で加熱した後、ガス冷却ダクトでおよそ 230 °C/sec の冷却速度で 150 °C まで急冷した。バグフィルタ出口部で連続測定した酸素濃度は 8.4–9.3%、一酸化炭素濃度は 3 ppm 以下、窒素酸化物濃度は 39–42 ppm、塩化水素濃度は 1 ppm 以下であった。バグフィルタ上の酸性物質を中和するため、炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) を噴霧した。模擬廃棄物の供給速度、各部の温度、排ガスの組成、灰の排出量といったパラメータについて、5 試験間でほぼ一致しており、安定した焼却が行えたと判断した。

5.2.5 排ガス、焼却主灰、飛灰の採取

本章では、リン系難燃剤の TCIPP、DEG-BDCIPP、TPHP、BPA-BDPP に加えて、これらの熱分解で生成したリン化合物、二次生成物の POPs の挙動を調査する必要がある。したがって、リ

ン系難燃剤、全リン、POPs を対象とした排ガスの採取を行った。排ガス中のリン系難燃剤と全リンの捕集方法を Fig. 5-3 に示す。

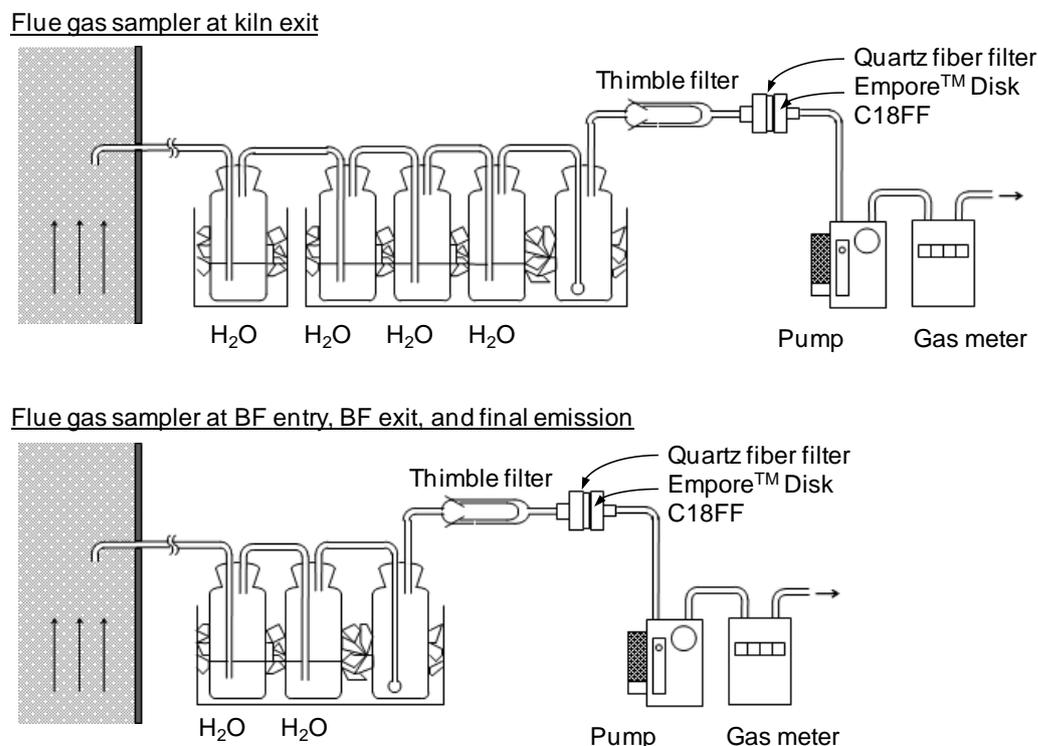


Fig. 5-3. Scheme of flue gas sampler used for organophosphorus flame retardants and total phosphorus.

日本工業規格 JIS K0311 排ガス中のダイオキシン類の測定方法 (JIS, 2005) を基本として、捕集剤に、石英繊維ろ紙 (47 mmφ : Whatman plc., UK) および Empore™ ディスク C18 FF (47 mmφ; 3 M Co., St. Paul, MN, USA) を使用した (Matsukami et al., 2010)。捕集に使用した器材や超純水については、リンが検出されないことを事前に確認したものを使用した。排ガス中の POPs の捕集方法は、日本工業規格 JIS K0311 排ガス中のダイオキシン類の測定方法 (JIS, 2005) に準拠した。排ガスは、一次燃焼炉の出口、バグフィルタの入口、バグフィルタの出口、スクラバ後の最終出口で採取した。燃焼試験を開始して燃焼状態が安定してから、排ガスの採取を開始した。焼却主灰は、二次燃焼炉の下部に設置した灰ピット内に溜まった全量を採取した。飛灰は、バグフィルタのろ布に付着した全量を採取した。焼却主灰および飛灰は、各燃焼試験が完全に終了した後で採取した。

5.2.6 リン系難燃剤および全リンの化学分析

排ガスを採取した後の捕集瓶内の水、円筒ろ紙、石英繊維ろ紙、Empore™ ディスク C18 FF を 2 分割し、一方をリン系難燃剤の定量分析に、もう一方を全リンの定量分析に使用した。模擬

廃棄物、円筒ろ紙、石英繊維ろ紙、Empore™ ディスク C18 FF、焼却主灰、飛灰といった固体試料中のリン系難燃剤については、アセトンおよびトルエンを用いて超音波抽出を行った。捕集瓶内の水中のリン系難燃剤については、酢酸エチルを用いて溶媒抽出を行った。TCIPP および TPHP の定量分析は、Supelclean™ ENVI-Carb SPE カートリッジカラム (250 mg/6 mL; Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA) にフロリジル™ (Wako Pure Chemical Industries Ltd., Osaka, Japan) を 1 g 積層したミニカラム (フロリジル/活性炭積層ミニカラム) を用いて抽出液を精製し、1 mL まで濃縮したものを、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GCMS-QP2010 Plus; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) で測定した。DB-17MS (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm; Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) を分離カラムとして使用した。BPA-BDPP および DEG-BDCIPP の定量分析では、Sep-Pak™ plus PS-2 カートリッジカラム (Waters Corp. Milford, MA, USA) で抽出液を精製し、1 mL まで濃縮したものを、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC-20A Prominence; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan/ API3200; AB SCIEX, MA, USA) で測定した。Inertsil ODS-3 (長さ 50 mm、内径 2.1 mm、粒子径 3 μm; GL Science Inc., Tokyo, Japan) を分離カラムとして使用した。全リンの定量分析では、各固体試料および捕集瓶内の水を硝酸および過塩素酸で酸分解したものを、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICPS-8100; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) を用いて測定した。

5.2.7 POPs の化学分析

固体試料中の POPs については、アセトンおよびトルエンを用いてソックスレー抽出を行った。捕集瓶内の水およびジエチレングリコール中の POPs については、ジクロロメタンを用いて溶媒抽出を行った。ポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins; PCDDs)、ポリ塩素化ジベンゾフラン類 (polychlorinated dibenzofurans; PCDFs)、ダイオキシン様ポリ塩素化ビフェニル類 (dioxin-like polychlorinated biphenyls; dl-PCBs の定量分析では、多層シリカゲルカラム、アルミナカラム、活性炭分散シリカゲルカラムで抽出液を精製し、0.1 mL まで濃縮したものを、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (6890 series; Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA / Autospec Ultima; Waters Corp. Milford, MA, USA) で測定した。PCDDs および PCDFs の測定には、SP-2331 (長さ 60 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.20 μm; Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA) および DB-17HT (長さ 30 m、内径 0.32 mm、膜厚 0.15 μm; Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) といった 2 種類の分離カラムを使用した。dl-PCBs の測定には、HT8-PCB (長さ 60 m、内径 0.25 mm; SGE, Victoria, Australia) を分離カラムとして使用した。ヘキサクロロベンゼン (hexachlorobenzene; HCB) およびペンタクロロベンゼン (pentachlorobenzene; PeCB) の定量分析では、抽出液を精製せずに、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計で測定した。ペンタクロロフェノール (pentachlorophenol; PCP) の定量分析では、抽出液に N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセタミド (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide; Wako Pure Chemical Industries Ltd., Osaka, Japan) を加えて PCP を誘導体化した後、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計で測定した。HCB、PeCB、PCP の測定には、DB-5MS (長さ 60 m、内径 0.32 mm、膜

厚 0.25 μm ; Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) を分離カラムとして使用した。PCDDs、PCDFs、dl-PCBs、HCB、PeCB、PCP の構造を Fig. 5-4 に示す。

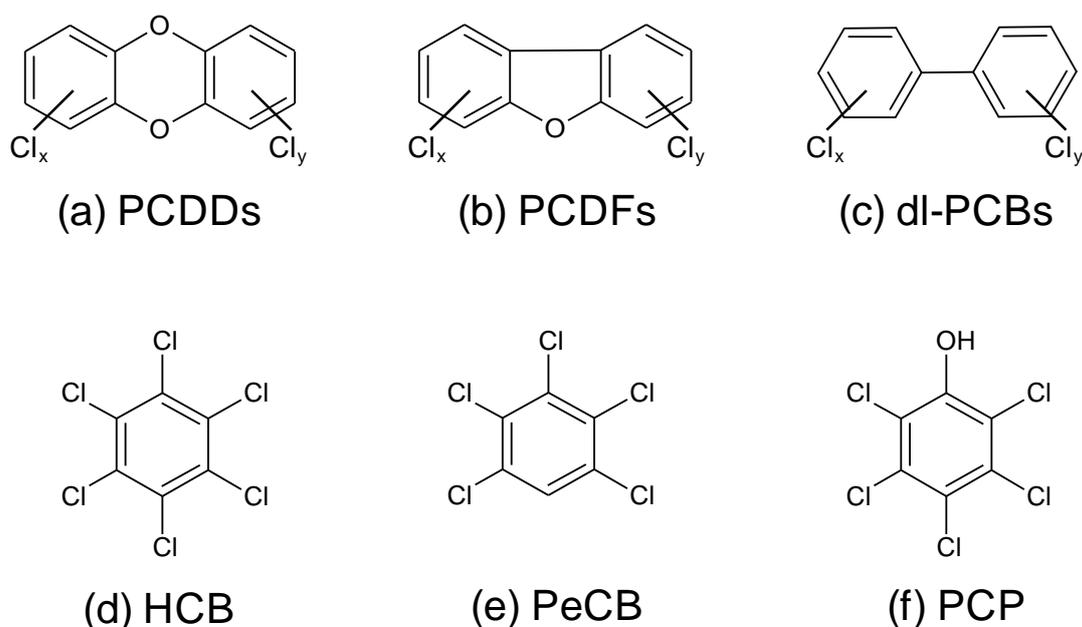


Fig. 5-4. Chemical structures of (a) PCDDs, (b) PCDFs, (c) dl-PCBs, (d) HCB, (e) PeCB, and (f) PCP analyzed in this study. PCDDs – polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins; PCDFs – polychlorinated dibenzofurans; dl-PCBs – dioxin-like polychlorinated biphenyls; HCB – hexachlorobenzene; PeCB – pentachlorobenzene; PCP – pentachlorophenol.

5.2.8 ダイオキシン類の毒性当量

ダイオキシン類は、PCDDs、PCDFs、dl-PCBs という分子構造と物理化学的性質が似た化合物や異性体の総称である。全部で 234 種類ある。このうち、Table 5-2 に示す毒性が強い 29 種類について毒性等価係数 (toxic equivalency factor; TEF) が設定されている (Van den Berg et al., 2006)。世界保健機構 (WHO) は、ダイオキシン類の急性毒性や慢性毒性、生体内や試験管内での生化学反応性について総合的に判断した結果、ダイオキシン類の中で最も毒性が強い 2,3,7,8-TeCDD (2 と 3 と 7 と 8 の位置に塩素が付いた四塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン) の毒性を「1」として、残りの 28 物質の TEF を設定している (Van den Berg et al., 2006)。例えば、1,2,3,4,7,8-HxCDD の毒性の強さは、2,3,7,8-TeCDD の 10 分の 1 なので、その TEF は「0.1」ということになる。個々の異性体の TEF とその存在量を乗じることで毒性量を算出し、これらを足し合わせ、ダイオキシン類の毒性影響をあらわす毒性等量 (toxic equivalency quantity; TEQ) を算出した。

Table 5-2. Toxic equivalency factor (TEF) of dioxin related compounds.

	Name of isomer	TEF (WHO 2006 TEF)
PCDDs	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1
	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1
	1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1
	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1
	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.01
	Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.0003
	PCDFs	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran		0.03
2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran		0.3
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran		0.1
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran		0.1
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran		0.1
2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran		0.1
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran		0.01
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran		0.01
Octachlorodibenzofuran	0.0003	
dl-PCBs	3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl	0.0003
	3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	0.0001
	3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	0.1
	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	0.03
	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl	0.00003
	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	0.00003
	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	0.00003
	2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	0.00003
	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	0.00003

5.2.9 燃焼試験の再現性

本章で使用した熱処理プラントでの過去の研究では、同一の RDF を同一の焼却条件で燃焼試験を行った際に、副生物であるダイオキシン類およびクロロベンゼン類の測定値は、1 桁以内の誤差に収まったことが報告されている (Watanabe and Noma 2010)。このため、本章では、各燃焼試験は 1 回のみとした。また、各燃焼試験の排ガス試料は 4 時間連続で採取しており、灰試料は燃焼試験後の全ての灰を取り出し均一化しているため、それぞれの測定値は燃焼時間内における平均濃度となる。

5.3 結果と考察

5.3.1 模擬廃棄物中のリン系難燃剤の濃度

本章で使用した模擬廃棄物中のリン系難燃剤の濃度を Table 5-3 に示す。試験 5 (RDF のみ) で使用した模擬廃棄物中の TCIPP、DEG-BDCIPP、TPHP、BPA-BDPP の濃度はそれぞれ、310、2,100、600、<500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。本章で使用した RDF は実際の一般廃棄物から製造されていたため、これらの濃度は、国内の一般廃棄物に実際に含まれているリン系難燃剤の濃度レベルを反映していると考えられた。この結果から、TCIPP、DEG-BDCIPP、TPHP を含有する製品が廃棄物処理過程に到達し、数 mg/kg オーダーで一般廃棄物に混入している実態が明らかとなった。Yasuhara et al. (1997) により、国内の有害廃棄物処分場の浸出水から TCIPP および TPHP が検出されたと報告されていたが、廃棄物自体に含まれる濃度に関しては、本章での結果が世界で初めての報告である。本章で使用した RDF 自体のリン系難燃剤の濃度は、下水汚泥 (Marklund et al., 2005a; Celano et al., 2014) および室内ダスト (Marklund et al., 2003; Stapleton et al., 2009; Takigami et al., 2009; Matsukami et al., 2010; Brandsma et al., 2013a; Tajima et al., 2014) 中から検出された濃度と同等の濃度レベルであった (Table 5-3)。試験 1 から試験 4 で使用した模擬廃棄物中の TCIPP、DEG-BDCIPP、TPHP、BPA-BDPP の濃度はそれぞれ、6,700,000、7,600,000、6,200,000、9,300,000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、模擬廃棄物中の設定濃度の 1% (w/w) と同等の濃度レベルであった。

5.3.2 リン系難燃剤の分解および環境排出

模擬廃棄物、排ガス、焼却主灰、飛灰中のリン系難燃剤の濃度を Table 5-3 に示す。排ガス量 (m^3) は、標準状態の乾燥空気 (0 °C, 101.325 kPa) に換算して表示した。また、Fig. 5-5 は、燃焼試験におけるリン系難燃剤の分解挙動を示す。各試料採取箇所を通過する、単位時間当たりのリン系難燃剤の総量を平均フラックス ($\mu\text{g}/\text{h}$) として示した。リン系難燃剤の濃度が化学分析上の定量下限値未満であった場合、その定量下限値を用いて平均フラックスを算出した。

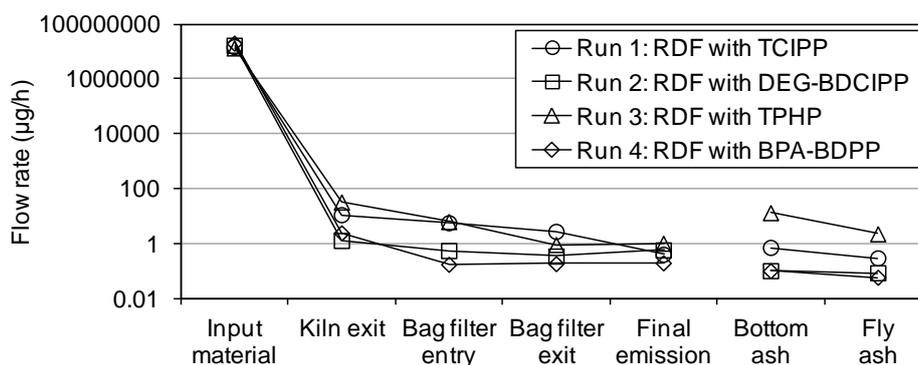


Fig. 5-5. Substantial flow rates of TCIPP, DEG-BDCIPP, TPHP, and BPA-BDPP in the flue gases and the ash. RDF – refuse derived fuel; TCIPP – tris(2-chloroisopropyl) phosphate; DEG-BDCIPP – diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]; TPHP – triphenyl phosphate; BPA-BDPP – bisphenol A bis(diphenyl phosphate).

Table 5-3. Concentrations of organophosphorus flame retardants, phosphorus, HCB, PeCB, PCP and TEQs of dioxin-related compounds (DRCs) in input material, flue gas, and ash samples.

Compound	Unit ^a	Input material	Flue gas			Final emission	Ash	
			Kiln exit	Bag filter entry	Bag filter exit		Bottom ash	Fly ash
Run 1: RDF with TCIPP								
TCIPP	µg/kg or µg/m ³	6.7 × 10 ⁶	0.61	0.31	0.15	0.02	3.5	2.6
Phosphorus	µg/kg or µg/m ³	1 × 10 ⁶	33000	14000	38	14	12 × 10 ⁶	3.1 × 10 ⁶
HCB	µg/kg or µg/m ³	<1	12	0.017	0.012	0.0004	2.7	<1
PeCB	µg/kg or µg/m ³	<1	50	0.031	0.022	0.0005	12	<1
PCP	µg/kg or µg/m ³	36	6.8	0.0039	0.0009	<0.0005	0.65	5
PCDDs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0011	120	0.011	0.0086	0.00049	0.068	0.0019
PCDFs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.00072	210	0.03	0.025	0.0016	0.13	0.0033
dI-PCBs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0009	22	0.0034	0.0045	0.00059	0.011	0.0002
DRCs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0027	350	0.045	0.038	0.0026	0.2	0.0055
Run 2: RDF with DEG-BDCIPP								
DEG-BDCIPP	µg/kg or µg/m ³	7.6 × 10 ⁶	<0.07	<0.03	<0.02	<0.03	<0.5	<0.75
Phosphorus	µg/kg or µg/m ³	2.6 × 10 ⁶	19 000	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	13 × 10 ⁶	2.8 × 10 ⁶
HCB	µg/kg or µg/m ³	<1	35	0.065	0.03	0.0005	2	<1
PeCB	µg/kg or µg/m ³	<1	140	0.11	0.054	0.0007	9.3	<1
PCP	µg/kg or µg/m ³	30	11	0.037	0.0018	<0.0005	0.46	7
PCDDs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0016	160	0.074	0.022	0.00014	0.066	0.0046
PCDFs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0011	340	0.17	0.057	0.00011	0.11	0.0047
dI-PCBs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0013	34	0.025	0.013	0.000074	0.0072	0.00032
DRCs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.004	530	0.27	0.091	0.00033	0.19	0.0097
Run 3: RDF with TPHP								
TPHP	µg/kg or µg/m ³	6.2 × 10 ⁶	1.7	0.33	0.048	0.046	68	19
Phosphorus	µg/kg or µg/m ³	1.7 × 10 ⁶	2100	22 000	78	25	12 × 10 ⁶	6.6 × 10 ⁶
PCDDs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.002	97	0.019	0.025	0	0.056	0.00021
PCDFs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0025	220	0.047	0.064	0	0.12	0.0025
dI-PCBs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.00098	25	0.0089	0.014	0.0000037	0.009	0.00000032
DRCs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0056	340	0.075	0.1	0.0000037	0.18	0.0027
Run 4: RDF with BPA-BDPP								
BPA-BDPP	µg/kg or µg/m ³	9.3 × 10 ⁶	0.14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.5	<0.75
Phosphorus	µg/kg or µg/m ³	2 × 10 ⁶	50000	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	12 × 10 ⁶	6.9 × 10 ⁶
Run 5: RDF only								
TCIPP	µg/kg or µg/m ³	310	<0.07	0.02	0.021	<0.01	<2	<2
DEG-BDCIPP	µg/kg or µg/m ³	2100	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b
TPHP	µg/kg or µg/m ³	600	0.29	0.046	0.009	0.049	<1	<1
BPA-BDPP	µg/kg or µg/m ³	<500	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b	n.a. ^b
Phosphorus	µg/kg or µg/m ³	920 000	590	230	<20	<20	9.9 × 10 ⁶	160 000
PCDDs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0025	620	0.029	0.023	0	0.18	0.0085
PCDFs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0018	1300	0.085	0.048	0.00092	0.42	0.036
dI-PCBs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0011	110	0.0038	0.0098	0.00078	0.034	0.0006
DRCs	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	0.0055	2100	0.12	0.08	0.0017	0.63	0.045
Emission standard ^c	ng-TEQ/g or ng-TEQ/m ³	(3)			5 (1, 0.1) ^d	5 (1, 0.1) ^d	3	3

^a Flue gas volume (m³) is expressed under dry standard conditions (0°C, 101.325 kPa)

^b n.a. = not analyzed

^c Emission standard for DRCs. Enforcement Regulation of the Law Concerning Special Measures against Dioxins, Japan

^d Incineration capacity of less than 200 kg/h: 5 ng-TEQ/m³

Incineration capacity of 200–4000 kg/h: 1 ng-TEQ/m³

Incineration capacity of more than 4000 kg/h: 0.1 ng-TEQ/m³

試験 1 から試験 4 の模擬廃棄物中の TCIPP、DEG-BDCIPP、TPHP、BPA-BDPP の平均フラックスはそれぞれ、14,000,000、16,000,000、13,000,000、20,000,000 $\mu\text{g/h}$ であった。これらの平均フラックスに対して、試験 1 から試験 4 の一次燃焼炉の出口で採取した排ガス中のリン系難燃剤の平均フラックス量は、1.3–32 $\mu\text{g/h}$ であり、焼却主灰中のリン系難燃剤の平均フラックスは、0.099–13 $\mu\text{g/h}$ であった。模擬廃棄物中のリン系難燃剤の平均フラックスは一次燃焼炉で劇的に低下し、一次燃焼炉でのリン系難燃剤の平均フラックスは 6 桁以上低い数値となった。これらの結果から、模擬廃棄物中のリン系難燃剤のほとんどが一次燃焼炉で分解されたことが示唆された。一次燃焼炉でのリン系難燃剤の分解率を式 1 に基づいて算出した。

$$\text{一次燃焼炉でのリン系難燃剤の分解率 (\%)} = (A_i - (A_g + A_b + A_f)) / A_i \times 100 \quad (1)$$

A_i は廃棄物中のリン系難燃剤の平均フラックス ($\mu\text{g/h}$)、 A_g はバグフィルタの入口で採取した排ガス中のリン系難燃剤の平均フラックス ($\mu\text{g/h}$)、 A_b は焼却主灰中のリン系難燃剤の平均フラックス ($\mu\text{g/h}$)、 A_f は飛灰中のリン系難燃剤の平均フラックス ($\mu\text{g/h}$) を表す。 A_i 、 A_g 、 A_b 、 A_f はそれぞれ、式 2–式 5 に基づいて算出した。

$$A_i = C_i \times B_i \quad (2)$$

C_i は廃棄物中のリン系難燃剤の濃度 ($\mu\text{g/kg}$)、 B_i は廃棄物の投入速度 (kg/h) を表す。

$$A_g = C_g \times B_g \quad (3)$$

C_g はバグフィルタの入口で採取した排ガス中のリン系難燃剤の濃度 ($\mu\text{g/kg}$)、 B_g は排ガス中の流速 (kg/h) を表す。

$$A_b = C_b \times B_b \quad (4)$$

C_b は焼却主灰中のリン系難燃剤の濃度 ($\mu\text{g/kg}$)、 B_b は焼却主灰の生成速度 (kg/h) を表す。

$$A_f = C_f \times B_f \quad (5)$$

C_f は飛灰中のリン系難燃剤の濃度 ($\mu\text{g/kg}$)、 B_f は飛灰の生成速度 (kg/h) を表す。

式 1 を用いて算出した一次燃焼炉でのリン系難燃剤の分解率は、99.999% であり、一次燃焼炉での焼却過程で分解されていることが示された。一次燃焼炉で発生した排ガス中に残留したリン系難燃剤は、二次燃焼炉で分解され、排ガス処理過程でさらに除去された。試験 1 から試験 4

で採取したスクラバ後の最終出口排ガス中の TCIPP、DEG-BDCIPP、TPHP、BPA-BDPP の濃度はそれぞれ、0.020、<0.03、0.046、<0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、室内空気検出された濃度と同等の濃度レベルであることが確認された (Table 5-4)。

また、試験 1 から試験 4 で採取した焼却主灰中の TCIPP、DEG-BDCIPP、TPHP、BPA-BDPP の濃度はそれぞれ、3.5、<0.5、68、<0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、飛灰中の濃度はそれぞれ、2.6、<0.75、19、<0.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。試験 1 から試験 4 で採取した焼却主灰および飛灰中のリン系難燃剤の濃度は、RDF 自体や室内ダストから検出された濃度より低い濃度レベルであった (Table 5-5)。

Table 5-4. Comparison of concentration range of TCIPP, DEG-BDCIPP, TPHP, and BPA-BDPP in air samples with literature data (ng/m^3).

Matrix	Location	Compound				References
		TCIPP	DEG-BDCIPP	TPHP	BPA-BDPP	
Exhaust gas at bag filter exit	Japan	150	<20	48	<10	Run 1–4 in this study
Exhaust gas at final emission	Japan	20	<30	46	<10	Run 1–4 in this study
Indoor air	Japan	n.r. ^a	n.r. ^a	<1.2–10	n.r. ^a	Otake et al., 2001
	Plant for Recycling Electronic Products	14–28	n.r. ^a	12–40	n.r. ^a	Sjödín et al., 2001
	Sweden	91–850	n.r. ^a	3–5	n.r. ^a	Björklund et al., 2004
	Switzerland	<1.2–260	n.r. ^a	0.36–3.1	n.r. ^a	Hartmann et al., 2004
	Sweden	10–570	n.r. ^a	<0.1–23	n.r. ^a	Marklund et al., 2005b
	Japan	<0.9–1,260	n.r. ^a	<5.4	n.r. ^a	Saito et al., 2007
	Japan	13	<2	<0.5	<0.9	Matsukami et al., 2010

^a n.r. = not reported

Table 5-5. Concentrations of TCIPP, DEG-BDCIPP, TPHP, and BPA-BDPP in sludge and dust samples with literature data ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Matrix	Location	Compound				References
		TCIPP	DEG-BDCIPP	TPHP	BPA-BDPP	
RDF	Japan	310	2,100	600	<500	Run 5 in this study
Bottom ash	Japan	3.5	<0.5	68	<0.5	Run 1–4 in this study
Fly ash	Japan	2.6	<0.75	19	<0.75	Run 1–4 in this study
Sludge	Sweden	61–1,900	n.r. ^a	52–220	n.r. ^a	Marklund et al., 2005a
	Spain	270–1,570	n.r. ^a	38–144	n.r. ^a	Celano et al., 2014
Indoor dust	Sweden	470–7,300	n.r. ^a	850–11,000	n.r. ^a	Marklund et al., 2003
	U.S.	<140–5,490	n.r. ^a	<150–1 798,000	n.r. ^a	Stapleton et al., 2009
	Japan	1000–9,800	n.r. ^a	110–2,600	n.r. ^a	Takigami et al., 2009
	Japan	14,000	1,300	260	100	Matsukami et al., 2010
	Netherlands	n.r. ^a	n.r. ^a	~30 000 ^b	<2–1.3 $\times 10^6$	Brandsma et al., 2013
	Greece	n.r. ^a	n.r. ^a	n.r. ^a	<100–680,000	Brandsma et al., 2013
	Sweden	n.r. ^a	n.r. ^a	n.r. ^a	60–490,000	Brandsma et al., 2013
	Japan	<560–621,230	n.r. ^a	<800–27,470	n.r. ^a	Tajima et al., 2014

^a n.r. = not reported

^b No exact concentration is given

模擬廃棄物中の全リン量に対する排ガスおよび灰中の全リン量から、燃焼試験後のリンの回収率を算出した。Table 5-6 にその回収率を示す。模擬廃棄物中のリンの 51–125% は、灰、特に、焼却主灰に移行していたことが明らかとなった。その一方で、わずかではあるが、環境排出ガスに移行していたことも確認され、燃焼時に発生した揮発性のリン化合物として排出する可能性が示唆された。難燃化機構として、リン系難燃剤のリン自体は、燃焼反応の初期段階でリン酸を形成して固相の炭化を促進し、可燃性ガスの発生を低減する役割を果たすことが報告されている (WHO, 1997)。9,10-ジヒドロ-オキサ-10-ホスファフェナントレンというリン系難燃剤を添加した化成品の熱分解実験の結果によると、およそ 300 °C でポリリン酸に分解したことが報告されている (Chen et al., 2008)。また、一般廃棄物焼却炉の飛灰中のリンに共通して観察された形態は、 KCaPO_4 であったことが報告されている (Kalmykova and Fedje, 2013)。これらの既報を考慮すると、本章の焼却主灰および飛灰中のリンの形態は、燃焼時におけるリン系難燃剤の反応機構によってリン酸、あるいはポリリン酸である可能性が考えられた。

Table 5-6. Recovery rates of phosphorus in the exhaust gases and ash with respect to input materials.

Experiment	Recovery rate (% of input amount)		
	Exhaust gas	Bottom ash	Fly ash
Run 1: RDF with TCIPP	0.01	109	16
Run 2: RDF with DEG-BDCIPP	n.a. ^a	46	5.5
Run 3: RDF with TPHP	0.01	63	21
Run 4: RDF with BPA-BDPP	n.a. ^a	55	18
Run 5: RDF only	0.01	96	0.71

^a n.a. = not analyzed

5.3.3 POPs の二次生成、分解、環境排出

試験 1 (TCIPP 添加 RDF)、試験 2 (DEG-BDCIPP 添加 RDF)、試験 3 (TPHP 添加 RDF)、試験 5 (RDF のみ) の模擬廃棄物、排ガス、焼却主灰、飛灰中のダイオキシン類の TEQ を Table 5-3 に示す。ダイオキシン類の TEQ は、5.2.8 項で述べたように、WHO が公表している TEF (Van den Berg et al., 2006) を用いて算出した。ダイオキシン類の異性体濃度が化学分析上の定量下限値未満であった場合、その TEQ はゼロとした。TCIPP および DEG-BDCIPP を添加した模擬廃棄物中のダイオキシン類の TEQ はそれぞれ、0.0027 および 0.0040 ng-TEQ/g であり、RDF のみの模擬廃棄物中の TEQ とほぼ同等であった。したがって、TCIPP および DEG-BDCIPP の市販製剤には、ダイオキシン類が含まれていないことが確認された。分子内に塩素原子を持つ TCIPP および DEG-BDCIPP を使用した試験 1 および試験 2 の一次燃焼炉出口の排ガス中のダイオキシン類の TEQ はそれぞれ、350 および 530 ng-TEQ/m³ であった。また、試験 1 および試験 2 の焼却主灰中

のダイオキシン類の TEQ はそれぞれ、0.20 および 0.19 ng-TEQ/g であった。これらの結果に対し、分子内に塩素原子を持たない TPHP と RDF のみを使用した試験 3 および試験 5 の一次燃焼炉出口の排ガス中のダイオキシン類の TEQ はそれぞれ、340 および 2,100 ng-TEQ/m³ であった。また、試験 3 および試験 5 の焼却主灰中のダイオキシン類の TEQ はそれぞれ、0.18 および 0.63 ng-TEQ/g であった。分子内に塩素原子を持つリン系難燃剤によって、ダイオキシン類の TEQ が増加する傾向は確認されなかった。Fig. 5-6 にダイオキシン類の TEQ に対する各異性体の寄与率を示す。

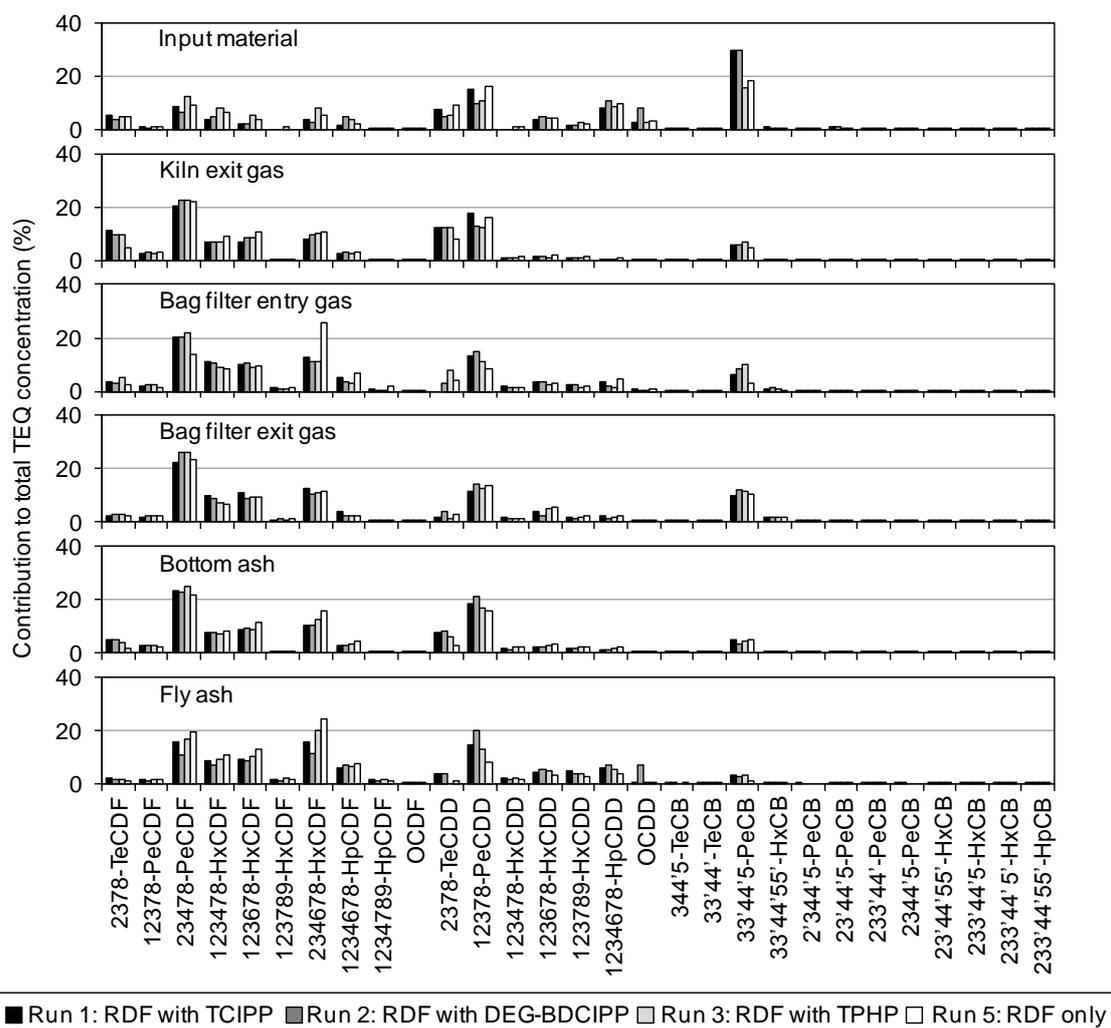


Fig. 5-6. Contributions of PCDD, PCDF, and dl-PCB isomers to TEQ concentrations in input materials, flue gases, and ash. TCIPP – tris(2-chloroisopropyl) phosphate; DEG-BDCIPP – diethylene glycol bis(di(2-chloroisopropyl) phosphate); TPHP – triphenyl phosphate; CDF – chlorodibenzofuran; CDD – chlorodibenzo-*p*-dioxin; CB – chlorobiphenyl; TEQ – toxic equivalency quantity; RDF – refuse derived fuel.

全試験に使用した模擬廃棄物において、ダイオキシン類の TEQ に対して最も高い寄与率を示した異性体は 3,3',4,4',5-PeCB であり、その TEQ の寄与率は、15.6–29.9%であった。その一方で、一次燃焼炉の排ガスおよび焼却主灰において、高い寄与率を示した異性体は、2,3,4,6-PeCDF、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF であった。これらのダイオキシン類の異性体組成についても、分子内に塩素原子をもつリン系難燃剤を使用した試験でも RDF のみの試験でも一致していた。Yasuhara et al. (2001) によると、新聞紙のみ、木の枝のみ、塩化ナトリウムを添加した枝木、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルについて燃焼試験を行った結果、塩素原子を含有する試料（塩化ナトリウムを添加した枝木とポリ塩化ビニル）でダイオキシン類が生成されたことを報告している。また、塩素原子の含有量とダイオキシン類の発生量との間に相関関係がみられたことも報告している。既報で得られた知見を踏まえて、本章で得られた結果を考察すると、一次燃焼時にダイオキシン類は生成されていたが、1%程度添加した分子内に塩素原子を持つリン系難燃剤ではなく、RDF の構成成分（炭素 49%、水素 7.6%、窒素 0.9%、塩素 0.95%）がダイオキシン類の発生に寄与していた可能性が示唆された。Fig. 5-7 は、燃焼試験におけるダイオキシン類の生成および分解挙動を示す。各試料採取箇所を通過する、単位時間当たりのダイオキシン類の総 TEQ 量を平均 TEQ フラックス ($\mu\text{g-TEQ/h}$) として示した。模擬廃棄物中のダイオキシン類の平均 TEQ フラックスは、0.0088–0.012 $\mu\text{g-TEQ/h}$ であった。これらの模擬廃棄物中の平均フラックスに対して、一次燃焼炉の出口で採取した排ガス中のダイオキシン類の平均 TEQ フラックスは、6.3–38 $\mu\text{g-TEQ/h}$ であり、焼却主灰中のダイオキシン類の平均 TEQ フラックスは、0.037–0.12 $\mu\text{g-TEQ/h}$ であった。特に、排ガス中のダイオキシン類については、模擬廃棄物より 2 桁以上高い平均 TEQ フラックスであり、一次燃焼時にダイオキシン類は生成されていることが確認された。その一方で、二次燃焼炉およびガス冷却ダクトを通過した後のバグフィルタの入口で採取した排ガス中のダイオキシン類の平均 TEQ フラックスは、0.00081–0.0048 $\mu\text{g-TEQ/h}$ であった。一次燃焼炉の出口で採取した排ガス中のダイオキシン類の平均 TEQ フラックスと比べると、2 桁以上低下した。バグフィルタの出口およびスクラバ後の最終出口で採取した排ガス中のダイオキシン類の平均 TEQ フラックスはそれぞれ、0.00068–0.0016 $\mu\text{g-TEQ/h}$ および 0.000062–0.000052 $\mu\text{g-TEQ/h}$ であった。一次燃焼炉で生成したダイオキシン類は、二次燃焼炉で熱分解され、バクフィルタおよび排ガス処理でさらに除去されていることが確認された。HCB、PeCB、PCP についても、ダイオキシン類と同様の挙動が確認された。試験 1 (TCIPP 添加 RDF) および試験 2 (DEG-BDCIPP 添加 RDF) の模擬廃棄物、排ガス、焼却主灰、飛灰中の HCB、PeCB、PCP の濃度を Table 5-3 に示す。また、燃焼試験における HCB、PeCB、PCP の生成および分解挙動を Fig. 5-8 に示す。模擬廃棄物中の HCB および PeCB の濃度は定量下限値未満であったため、その定量下限値を用いて平均フラックスを算出した。模擬廃棄物中の PCP の平均フラックスは、65–79 $\mu\text{g/h}$ であった。これらの模擬廃棄物中の平均フラックスに対して、一次燃焼炉の出口で採取した排ガス中の HCB、PeCB、PCP の平均フラックスはそれぞれ、220–630 $\mu\text{g/h}$ 、900–2,500 $\mu\text{g/h}$ 、120–200 $\mu\text{g/h}$ 、であった。

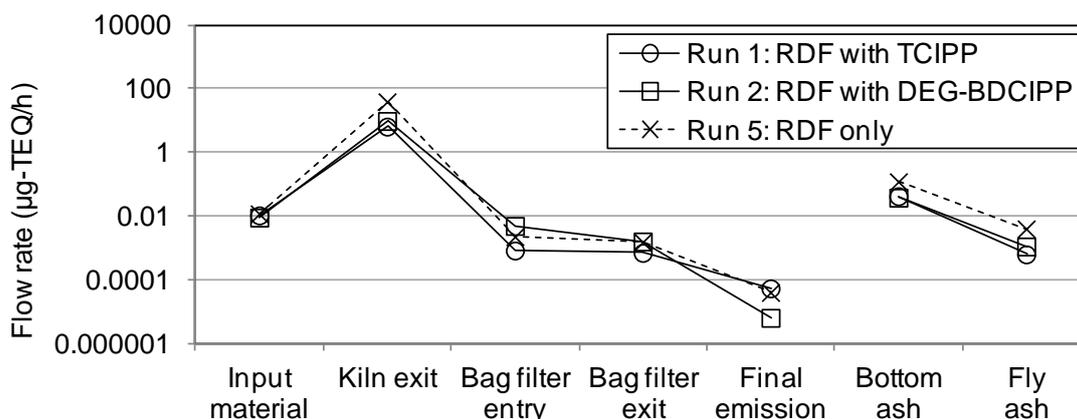


Fig. 5-7. TEQ flow rates of dioxin-related compounds including PCDDs, PCDFs, and dl-PCBs in the flue gases and ash using TEQ flow rates. TCIPP – tris(2-chloroisopropyl) phosphate; DEG-BDCIPP – diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]; TEQ – toxic equivalency quantity; RDF – refuse derived fuel.

HCB と PeCB については、模擬廃棄物より 2 桁以上高い平均フラックスであり、一次燃焼時に HCB および PeCB が生成されていることが確認された。その一方で、PCP については、模擬廃棄物と一次燃焼炉の出口で採取した排ガス中の平均フラックスがほぼ同等であった。その原因の一つとして、一次燃焼炉でのダイオキシン類、HCB、PeCB、PCP の生成速度と分解速度の違いに由来していると推測された。また、一次燃焼炉で生成した HCB、PeCB、PCP については、ダイオキシン類と同様に、二次燃焼炉で熱分解され、バクフィルタおよび排ガス処理でさらに除去されていることが確認された。ダイオキシン類排出削減対策に従った現行の廃棄物焼却条件では、バクフィルタ等による排出制御が求められているため、活性炭吸着塔およびスクラバを追加した排ガス処理がなされずに環境排出されている場合がある。Table 5-3 に示すように、本章で得られた結果から、バクフィルタ後に活性炭吸着塔およびスクラバを追加した排ガス処理によって、排ガス中のダイオキシン類の濃度は $0.0000037\text{--}0.0017\text{ ng-TEQ/m}^3$ まで低減されたが、活性炭吸着塔およびスクラバを追加した排ガス処理がなされずに環境排出された場合であっても、排ガス中のダイオキシン類の濃度は $0.038\text{--}0.10\text{ ng-TEQ/m}^3$ であった。

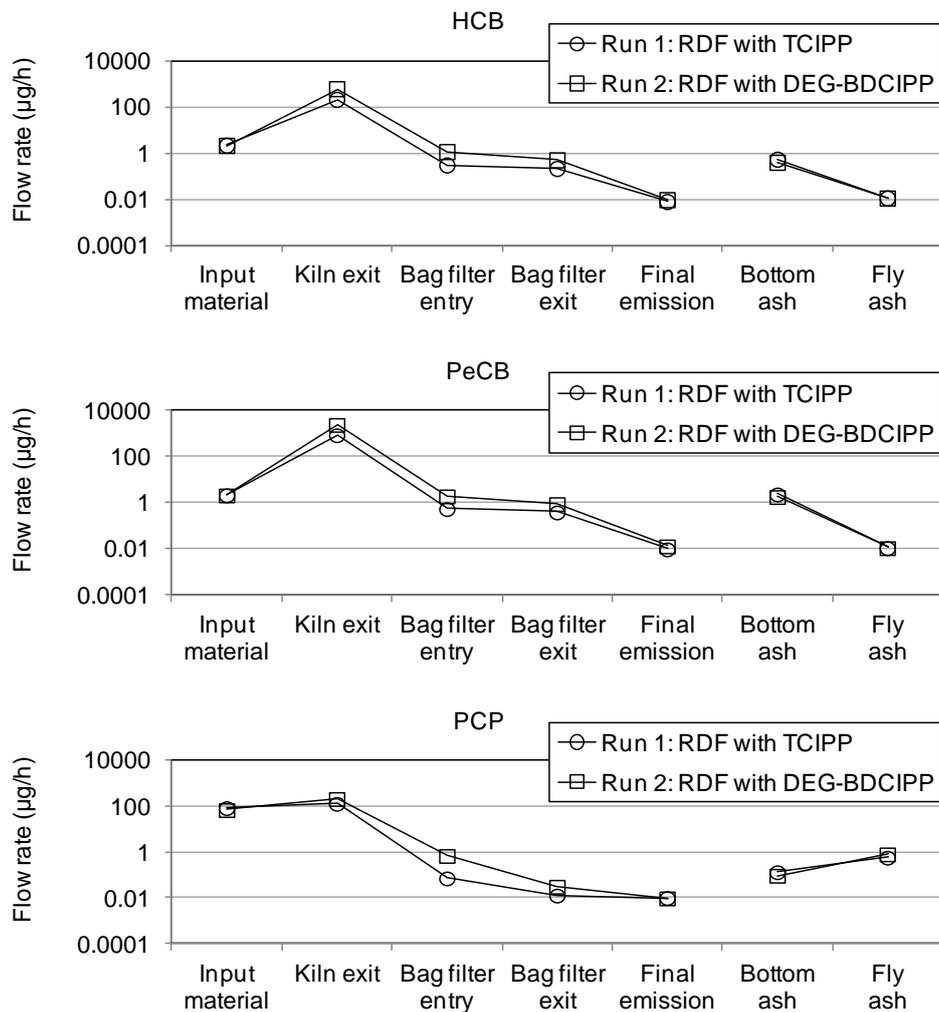


Fig. 5-8. Substantial flow rates of HCB, PeCB, and PCP in the flue gases and ash. TCIPP – tris(2-chloroisopropyl) phosphate; DEG-BDCIPP – diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]; HCB – hexachlorobenzene; PeCB – pentachlorobenzene; PCP – pentachlorophenol; RDF – refuse derived fuel.

5.4 まとめ

本章では、実際の一般廃棄物で作成した RDF を使用した。この RDF から検出されたリン系難燃剤の濃度は、 $\mu\text{g/g}$ オーダーから mg/g オーダーの濃度レベルであった。臭素系難燃剤の代替物質としてリン系難燃剤の消費が増加している現状を考慮すると、一般廃棄物中のリン系難燃剤の含有量は、今後、本章で検出された濃度レベルより増加するかもしれない。しかしながら、本章では、1%という極めて高い濃度でリン系難燃剤を含有する模擬廃棄物を使用して燃焼実験を行った。その結果として、廃棄物中のリン系難燃剤は熱分解し、焼却主灰や飛灰中にリン酸、あるいはポリリン酸の形態で存在している可能性が示唆された。また、分子内に塩素原子を持つリン系難燃剤を含有する廃棄物の一次燃焼に伴うダイオキシン類等の POPs の生成および分解挙動に

関する結果から、分子内に塩素原子を持つリン系難燃剤がダイオキシン類等の POPs の生成に寄与する可能性は低いと示唆された。

リン系難燃剤含有廃棄物の一次燃焼に伴うリン系難燃剤の分解挙動に関する本章の結果から、ベトナム北部にある使用済電気電子機器のリサイクル地域で確認されたリン系難燃剤含有廃棄物の野焼きについても、リン系難燃剤は、ダイオキシン類等の POPs の二次生成に寄与せず、熱分解された後、焼却残渣中にリン酸、あるいはポリリン酸の形態で存在し続ける可能性が示唆された。しかしながら、野焼きの場合、本研究のように燃焼温度や酸素濃度が制御されていない。野焼きを想定した非制御下の燃焼過程を模擬した焼却条件下の臭素系難燃剤含有廃棄物の燃焼実験の結果によると、臭素系難燃剤自体とその二次生成物の排出量は、制御下の燃焼過程と比べて高くなることが示唆されている（酒井ら, 2001）。

今後の課題として、非制御下の燃焼過程を模擬した焼却条件下でのリン系難燃剤含有廃棄物の焼却処分におけるリン系難燃剤とその二次生成物の挙動に関する研究が必要と考えられた。その一方で、本章では、廃棄物の処理および清掃に関する法律等の維持・運転管理基準に準じ、ダイオキシン類排出削減対策に従った、現行の廃棄物焼却条件で燃焼実験を行った。その結果、リン系難燃剤を 1% 含有する廃棄物中のリン系難燃剤の 99.999% は一次燃焼炉で熱分解され、二次生成物（リン原子を含むもの）のほとんどは灰に残留し、排気ガスとして環境排出されることはほぼないと考えられた。また、Table 5-3 に示すように、環境排出ガス、焼却主灰、飛灰中のダイオキシン類の TEQ は、国内のダイオキシン類対策特別措置法で廃棄物焼却炉に要求されている最も低い排出基準（排出ガス：0.1 ng-TEQ/m³、煤塵および燃え殻：3 ng-TEQ/g）（MOE of Japan, 2012）や、バーゼル条約の国際基準（15 ng-TEQ/g）（UNEP, 2006）と同等かそれ以下の濃度レベルであった。また、HCB の濃度は、バーゼル条約の国際基準（50 mg/kg）（UNEP, 2006）を下回っていた。これらの国内外の基準値との比較から、たとえ高濃度のリン系難燃剤を含有する廃棄物であっても、現行の廃棄物焼却条件であれば、焼却時に非意図的に二次生成された POPs の環境排出を制御することができると考えられた。したがって、現行の適正管理下の焼却条件での焼却処分は、利用可能な最良の技術である可能性が確認された。本章で得られた結果は、廃棄物焼却施設の実炉を用いた実証試験を行う際の有用な情報となることが期待された。

第 6 章 縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分解析：縮合体および不純物の含有量および環境排出ポテンシャルの把握

6.1 はじめに

縮合型リン系難燃剤は、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、軟質ポリウレタンフォーム等の高分子材料の難燃化に使用されている高分子添加剤である。縮合型リン系難燃剤は、臭素系難燃剤の使用規制に伴い、国内外で生産量が伸びている新たなリン系難燃剤の一種である (Syracuse Research Corporation, 2006; Pakalin et al., 2007; Rossi and Heine, 2007)。4 章のベトナム北部にある使用済電気電子機器 (E-waste) のリサイクル地域を対象とした臭素系およびリン系難燃剤の環境排出実態に関する調査結果から、使用済み電気電子製品 (electronic waste; E-waste) の保管および各種処理を行う作業施設近傍の表層土壌および河川堆積物に縮合型リン系難燃剤の市販製剤の主成分である縮合体が遍在していることが明らかとなった。縮合型リン系難燃剤を含有する製品がすでに廃棄処理段階まで到達し、環境への配慮が少ない E-waste のリサイクル作業によって、環境排出されている実態を表していると考えられた。将来的に縮合型リン系難燃剤を含有する製品が増加していく可能性を考慮すると、今後、縮合型リン系難燃剤の環境排出量が増加することも考えられる。今後の課題として、縮合型リン系難燃剤の環境排出性や分解性、生物体内への蓄積性の考察に資する更なる研究が必要である。

縮合型リン系難燃剤の市販製剤の主成分である縮合体は、熱安定性が高く、揮発性が低いため、環境排出しにくいと考えられた。また、有害性の観点においても、縮合体については、分子量が大きくなることで、生物利用能が下がり、毒性発現能も低下していることが期待される。したがって、難燃剤の縮合化は、環境上適切な化成品のデザインの在り方と捉えることが出来る。その一方で、縮合型リン系難燃剤は縮合反応により合成されるため、市販製剤には縮合体よりも分子量が小さな低分子成分が不純物として混在している可能性がある (Daihachi Chemical Industry, 1988, 1996)。一般に、低分子成分の環境排出性は、縮合体と比べて高いと考えられるため、縮合体よりも不純物の方が環境中に排出されやすいかもしれない。また、臭素系難燃剤中の臭素系ダイオキシン類 (酒井・滝上, 2013) や 2,4,6-トリブロモフェノール (Suzuki et al., 2008; 鈴木ら, 2013) を例として、臭素系難燃剤自体よりも有害性が懸念される不純物が含まれることがあり、含有不純物によるリスク性が無視できない場合がある。しかしながら、これまでに縮合型リン系難燃剤の市販製剤に含有する構成成分は解明されていない。

そこで本章では、縮合型リン系難燃剤のうち、国内外で広く販売されている 4 種類の市販製剤の構成成分解析を行い、各成分の含有量、蒸気圧、水溶解度に基づいて環境排出ポテンシャルに関する考察を試みた。

6.2. 実験方法

6.2.1 縮合型リン系難燃剤

大八化学工業から市販されているレゾルシノール ビス(ジフェニルホスフェート)

(1,3-phenylene bis(diphenyl phosphate); PBDPP、製剤名 CR-733S)、ビスフェノール A ビス(ジフェニルホスフェート) (bisphenol A bis(diphenyl phosphate); BPA-BDPP、製剤名 CR-741)、レゾルシノール ビス[ジ(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート] (1,3-phenylene bis[di(2,6-dimethylphenyl) phosphate]; PBDMPP、製剤名 PX-200)、ジエチレングリコール ビス[ジ(2-クロロイソプロピル)ホスフェート] (diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]; DEG-BDCIPP、製剤名 CR-504L) を使用した。常温では、CR-733S 製剤、CR-741 製剤、CR-504L 製剤が液状、PX-200 製剤が粉状である。Fig. 6-1 に主成分の分子構造を示す。CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤は、各種エンジニアリングプラスチック(耐熱性等特定の機能を強化しているプラスチックの総称) や合成繊維に使用されている難燃剤である。CR-504L 製剤は、主にポリウレタンフォームに使用されている難燃剤である。

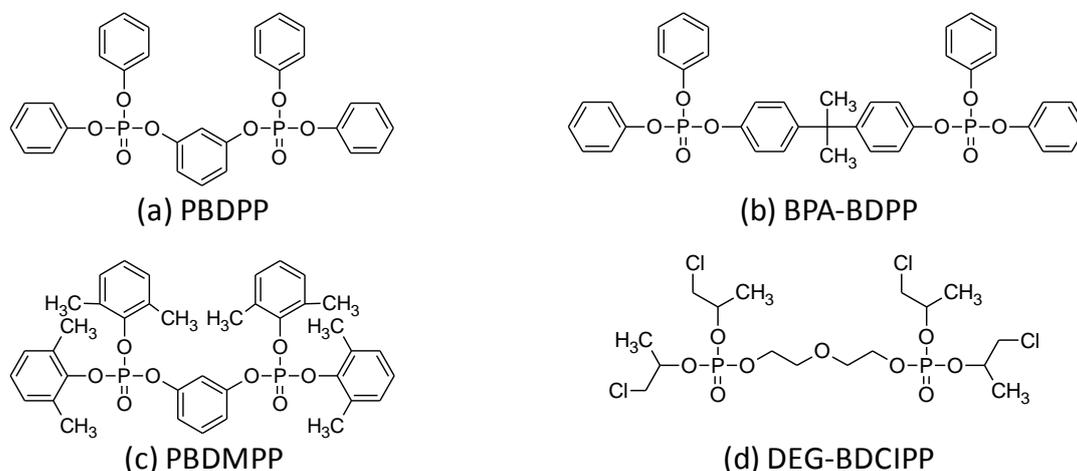


Fig. 6-1. Chemical structures of (a) PBDPP, (b) BPA-BDPP, (c) PBDMPP, and (d) DEG-BDCIPP.

PBDPP – 1,3-phenylene bis(diphenyl phosphate); BPA-BDPP – bisphenol A bis(diphenyl phosphate); PBDMPP – 1,3-phenylene bis[di(2,6-dimethylphenyl) phosphate]; DEG-BDCIPP – diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate].

6.2.2 試料の調製

4種の縮合型リン系難燃剤の市販製剤を10 mgずつ秤量した後、各市販製剤を和光純薬工業製のテトラヒドロフラン(高速液体クロマトグラフ用、安定剤不含)10 mlに溶解し、1000 µg/mlの製剤原液を調製した。各製剤原液をテトラヒドロフランで100倍希釈した10 µg/mlの製剤希釈液を調製した。製剤中不純物と想定されるモノマー型リン系難燃剤のリン酸トリフェニル(triphenyl phosphate; TPHP)、リン酸トリス(2,6-ジメチルフェニル)(tris(2,6-dimethylphenyl) phosphate; TDMPP)、リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)(tris(2-chloroisopropyl) phosphate; TCIPP)の同定及び定量には、それぞれ東京化成工業製、林純薬工業製、和光純薬工業製の標準物質を使用した。各標準物質を正確に10 mgずつ秤量した後、テトラヒドロフラン10 mlに溶解した1000 µg/mlの標準原液を調製した。各標準原液をテトラヒドロフランで20倍希釈した後(濃

度: 50 µg/ml)、5 水準の濃度 (0.01、0.05、0.2、1、及び 5 µg/ml) に希釈した標準希釈液を調製した。テトラヒドロフランによる縮合型およびモノマー型リン系難燃剤の分解は確認されなかった。化学分析の間、製剤希釈液および標準希釈液は、10 °C で保管した。

6.2.3 ゲル浸透クロマトグラフィー/示差屈折率検出器を用いた化学分析

縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分を特定して、その含有量を算出するためには、低分子成分から高分子成分までの幅広い質量範囲の成分を検出する必要がある。しかしながら、化学物質の分離分析技術としてしばしば用いられるキャピラリーガスクロマトグラフィーや逆相液体クロマトグラフィーは、縮合物や重合物に含有する高分子成分の分離分析に対応していない。ゲル浸透クロマトグラフィー (gel permeation chromatography; GPC) /示差屈折率 (refractive index; RI) 検出器は、このような縮合物や重合物の構成成分解析にしばしば用いられる分離分析技術の一つである。GPC に使用する分離カラム内には、粒状ゲルが固定相として充填されており、水や有機溶剤といった移動相が一定の流速で流れている。分子サイズが大きい高分子成分は、ゲル表面の細孔内部まで浸透することができないため、移動相とともに分離カラムを通過するまでの移動時間が短くなる。分子サイズが小さい低分子成分は、ゲル表面の細孔の内部まで浸透するため、分離カラムを通過するまでの移動時間が長くなる。GPC は、成分の大きさに依存した移動時間の差を利用して、全ての溶存成分を分離することが可能な技術である (Yau et al., 1979; Balke, 1991)。RI 検出器は、溶液中で光が屈折することを利用して成分を検出する。GPC の分離カラムから成分が溶出した際に、光の屈折度合が変化した量をピークとして検出する。つまり、RI 検出器は、全ての溶存成分の量を測定することが可能な技術である。したがって、GPC-RI システムは、縮合型リン系難燃剤の市販製剤中の高分子成分から低分子成分までの構成成分を分離して、その量を測定することが可能な化学分析技術と考えられた。

そこで本章では、高速液体クロマトグラフ LC-2000 Plus シリーズおよびインテリジェント示差屈折計 RI-2031 (Jasco Corp., Tokyo, Japan) で構成される GPC-RI システムを使用して、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分を特定した上で、主成分である縮合体および不純物の含有量の算出を試みた。分離カラムには、KF-402HQ (長さ 250 mm、内径 4.6 mm; Showa Denko K.K., Tokyo, Japan) を使用した。ポリスチレンで検定した KF-402HQ カラムの排除限界は 5,000 であり、分子量が 5,000 以下の化合物の分離分析に適したカラムであった。縮合型リン系難燃剤を対象に GPC-RI システムで分離カラムの検討を行った結果から、KF-402HQ が構成成分の分離分析に最適であると判断された。移動相には、テトラヒドロフランを使用した。分離カラムの温度、移動相の流速、製剤希釈液の注入量はそれぞれ、40 °C、0.3 mL/min、2 µL に設定した。4 種の製剤希釈液について GPC-RI 分析を行った結果から、面積百分率法を用いて縮合体と不純物の定量を行った。具体的には、各市販製剤のクロマトグラム上の個々のピークを構成成分として特定し、それぞれのピーク的面積値を算出した。市販製剤ごとに各構成成分のピーク的面積値の割合を算出し、これらの結果から縮合体および不純物の含有量を算出した。

6.2.4 ゲル浸透クロマトグラフィー/四重極飛行時間型質量分析計を用いた化学分析

縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分の同定および定量を行うためには、構成成分の分子構造の特定に資する情報を取得できること、低分子成分から高分子成分まで測定可能な質量範囲が広いこと、主成分から不純物まで測定可能な濃度範囲が広いこと、GPC と連結可能であることが求められた。そのために本章では、大気圧光イオン化 (atmospheric pressure photoionization; APPI) /四重極飛行時間型質量分析計 (quadrupole time-of-flight mass spectrometer; QTOF-MS) を用いた化学分析を行った。APPI 法は、液体クロマトグラフ/質量分析法のイオン化技術の一つである。エレクトロスプレーイオン化法や大気圧化学イオン化法と比較して、中性物質や熱に不安定な化合物のイオン化に長けていること (Robb et al., 2000)、共存成分による影響で分析対象物質のイオン化を促進したり抑制したりするといったことが少ないため、分析対象物質のイオン化を安定して行うことができること (Hsieh et al., 2003) が報告されている。さらに、APPI 法には、GPC と連結することによるメリットもある。Cai et al. (2009) によると、GPC の移動相として使用するテトラヒドロフランが分析対象物質の検出感度を改善する作用があったことが報告されている。QTOF-MS 法は、分析対象物質自体とそのフラグメント (断片) の精密質量を測定することができる化学分析技術の一つである (Chernushevich et al., 2001)。取得した精密質量情報に基づいて分析対象物質自体とそのフラグメントの元素組成を決定することで、組み立てパズルのように、分析対象物質の分子構造を推定することができる。したがって、GPC-APPI-QTOF-MS システムは、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分の同定を行う上で最適な化学分析技術と考えられる。

そこで本章では、超高速液体クロマトグラフ 1290 Infinity /6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) で構成される GPC-APPI-QTOF-MS システムを用いて、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分の同定を試みた。分離カラムの種類と温度、移動相の種類と流速は、GPC-RI 分析と同じ条件とした。製剤希釈液の注入量は 5 μ L に設定した。このときの測定条件の詳細を次に示す。キャピラリー電圧: 3,500 V (正イオン測定) および -3,500 V (負イオン測定)、フラグメンター: 150 V、スキマー: 65 V、乾燥ガス: 350 $^{\circ}$ C (5 L/min)、気化ガス: 300 $^{\circ}$ C、ネブライザー: 50 psi、コリジョンガス用アルゴン (> 99.9999%; Japan Fine Products Co. Ltd., Kawasaki, Japan)。

まず始めに、GPC-APPI-QTOF-MS を用いて製剤希釈液を分析し、構成成分自体の精密質量測定を行った (以下、MS 測定と記載する)。MS 測定では、低分子成分から高分子成分までの幅広い分子量に対応した精密質量の測定範囲を設定する必要がある。そのため、精密質量の測定範囲は、質量電荷比 (m/z) 100–3,200 と幅広く設定した。製剤希釈液の MS 測定を行った結果から、全ての構成成分は、分子にプロトンイオン (H^+) が付加したプロトンイオン付加型分子となり、正イオンとして検出された。負イオンとして検出された構成成分は確認されなかった。また、構成成分のプロトンイオン付加型分子の精密質量は、最大でも 1,500 以下であることが確認された。

次に、MS 測定で確認された構成成分のプロトンイオン付加型分子を対象として GPC-APPI-QTOF-MS/MS 分析を行い、構成成分のプロトンイオン付加型分子のフラグメントイ

オンの精密質量を測定した（以下、MS/MS 測定と記載する）。MS/MS 測定では、MS 測定の結果から構成成分のプロトンイオン付加型分子が 1,500 以下と判明していたため、精密質量の測定範囲を m/z 50–1,500 と設定した。Table 6-1 には、MS/MS 測定を行う際に設定した、個々の構成成分のプロトンイオン付加型分子の質量とそのフラグメンテーションのための電子衝突エネルギー値を示す。本章では、構成成分のプロトンイオン付加型分子とそのフラグメントイオンの精密質量情報に基づいて元素組成を決定した上で、構成成分の同定を行った。

本章では、市販製剤の不純物と想定される TPHP、TDMPP、TCIPP を対象に、GPC-APPI-QTOF-MS を用いた同定および定量分析を行った。具体的には、標準希釈液と製剤希釈液の MS 測定を行い、市販製剤の構成成分のうち、標準物質のプロトンイオン付加型分子の精密質量と保持時間が一致した成分を TPHP、TDMPP、TCIPP として特定した。標準希釈液と製剤希釈液の MS/MS 測定を行い、標準物質で確認されたフラグメントイオンが一致することを確認した上で、TPHP、TDMPP、TCIPP として同定した。

TPHP、TDMPP、TCIPP の定量分析は次の手順で行った。標準希釈液と製剤希釈液の MS 測定を行い、その結果から、TPHP (m/z 327.0786)、TDMPP (m/z 411.1725)、TCIPP (m/z 327.0087) のプロトンイオン付加型分子の精密質量を用いて抽出イオンクロマトグラムを ± 20 ppm の質量範囲で作成した。TPHP、TDMPP、TCIPP のピーク面積を求め、標準希釈液の濃度比から絶対検量線法に基づき定量値を求めた。当該測定法では、0.01–5 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で作成した標準物質の検量線の相関係数が 0.99 以上であり良好な直線性が確認されたため、正確な定量分析を実施することができたと考えられた。3 回繰り返し測定で得られた定量値の変動係数 (C.V.) は、0.9–6.6% の範囲であり、安定した定量分析を実施することができたと考えられた。本章での TPHP、TDMPP、TCIPP の定量下限値は、検出されたピークのシグナルノイズ比に基づいて算出した (Table 6-7)。分析操作による汚染は検出下限以下であった。

Table 6-1. Precursor ion and collision voltage in MS/MS investigation.

Flame retardant	Constituent name	Precursor ion m/z	Collision voltage (eV)
CR-733S 1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate) (PBDPP)	PBDPP-O4	1319.2	65
	PBDPP-O3	1071.1	55
	PBDPP-O2	823.1	40
	PBDPP-IM1	591.1	30
	PBDPP-O1	575.1	30
	PBDPP-IM2	343.1	15
	PBDPP-IM3	327.1	15
CR-741 Bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BPA-BDPP)	BPABDPP-O3	1425.4	40
	BPABDPP-O2	1059.3	30
	BPABDPP-IM1	827.3	10
	BPABDPP-O1	693.2	15
	BPABDPP-IM2	461.2	10
PX-200 1,3-Phenylene bis[di(2,6-dimethylphenyl) phosphate] (PDMPP)	BPABDPP-IM3	327.1	15
	PBDMPP-O2	963.3	40
	PBDMPP-O1	687.2	25
	PBDMPP-IM1	399.1	20
CR-504L Diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate] (DEG-BDCIPP)	PBDMPP-IM2	411.2	15
	DEGBDCIPP-O4	1303.1	20
	DEGBDCIPP-O3	1059.1	15
	DEGBDCIPP-O2	815.1	10
	DEGBDCIPP-IM1	785	10
	DEGBDCIPP-IM2	629.1	5
	DEGBDCIPP-IM3	601	5
	DEGBDCIPP-O1	571	5
	DEGBDCIPP-IM4	489.1	5
DEGBDCIPP-IM5	357	5	
DEGBDCIPP-IM6	327	5	
DEGBDCIPP-IM7	245	5	

6.3 結果と考察

6.3.1 市販製剤の構成成分解析

本章では、CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤、CR-504L 製剤といった縮合型リン系難燃剤の市販製剤に含有する縮合体および不純物の同定を行った。GPC-RI および GPC-APPI-QTOF-MS を用いた分析結果から、市販製剤を構成する全成分は 6.10–8.11 分間に溶出していた。GPC-RI 分析で検出された各市販製剤のクロマトグラムを Fig. 6-2 に示す。GPC-RI 分析で取得したデータから、縮合体の含有量を面積百分率法で算出した。GPC-RI 分析で特定が困難な微量成分については、GPC-APPI-QTOF-MS 分析で発見することが可能であった。その結果、CR-733S 製剤では 7 成分、CR-741 製剤では 6 成分、PX-200 製剤では 4 成分、CR-504L 製剤では 9 成分が、構成成分として特定された (Figs. 6-3–6-6)。このうち、CR-733S 製剤の 1 成分および CR-741 製剤の 1 成分は TPHP であった。PX-200 製剤の 1 成分は TDMPP であり、CR-504L 製剤の 1 成分は TCIPP であった。GPC-APPI-QTOF-MS 分析を用いた各市販製剤の MS 測定で取得した、TPHP、TDMPP、TCIPP のプロトンイオン付加型分子の精密質量の実測値と理論値との

間の質量誤差が 1.57–3.51 ppm 程度であり、さらに、各市販製剤の MS/MS 測定で取得した、TPHP、TDMPP、TCIPP のフラグメントイオンと標準物質のフラグメントイオンが一致していたことから、これらの同定精度は高いと考えられた。

Table 6-2 は、CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤、CR-504L 製剤の構成成分の元素組成と含有量を示す。CR-733S 製剤は、含有量 93%以上の PBDPP 縮合体（二量体：71%、三量体：19%、四量体：3.6%、五量体：0.57%）と TPHP などの不純物で構成されていた。CR-741 製剤は、含有量 98%以上の BPA-BDPP 縮合体（二量体：88%、三量体：10%、四量体：0.66%）と TPHP などの不純物で構成されていた。PX-200 製剤は、含有量 96%以上の PBDMPP 縮合体（二量体：96%、三量体：0.65%）と TDMPP などの不純物で構成されていた。CR-504L 製剤は、含有量 93%以上の DEG-BDCIPP 縮合体（二量体：64%、三量体：21%、四量体：6.5%、五量体：2.2%）と TCIPP などの不純物で構成されていた。各市販製剤の構成成分の同定結果の詳細は、6.3.2 項から 6.3.5 項で述べる。

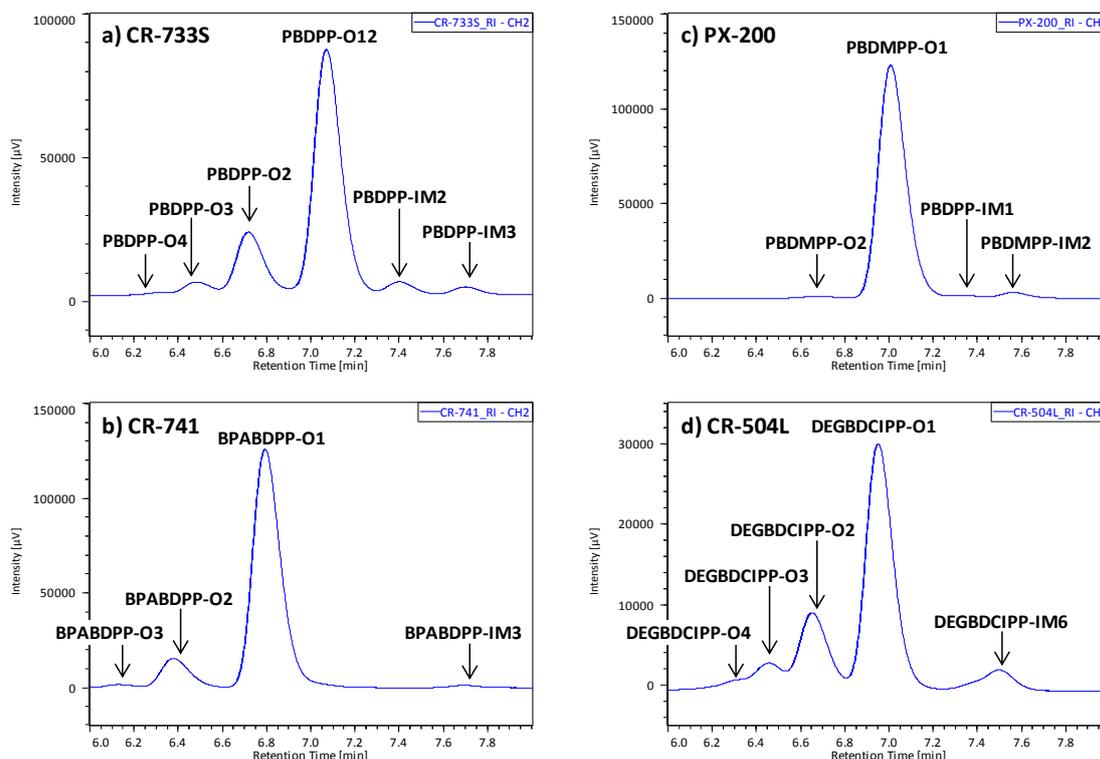


Fig. 6-2. Chromatograms of (a) CR-733S, (b) CR-741, (c) PX-200, and (d) CR-504L using GPC-RI analysis. Constituent names are shown in Table 6-2.

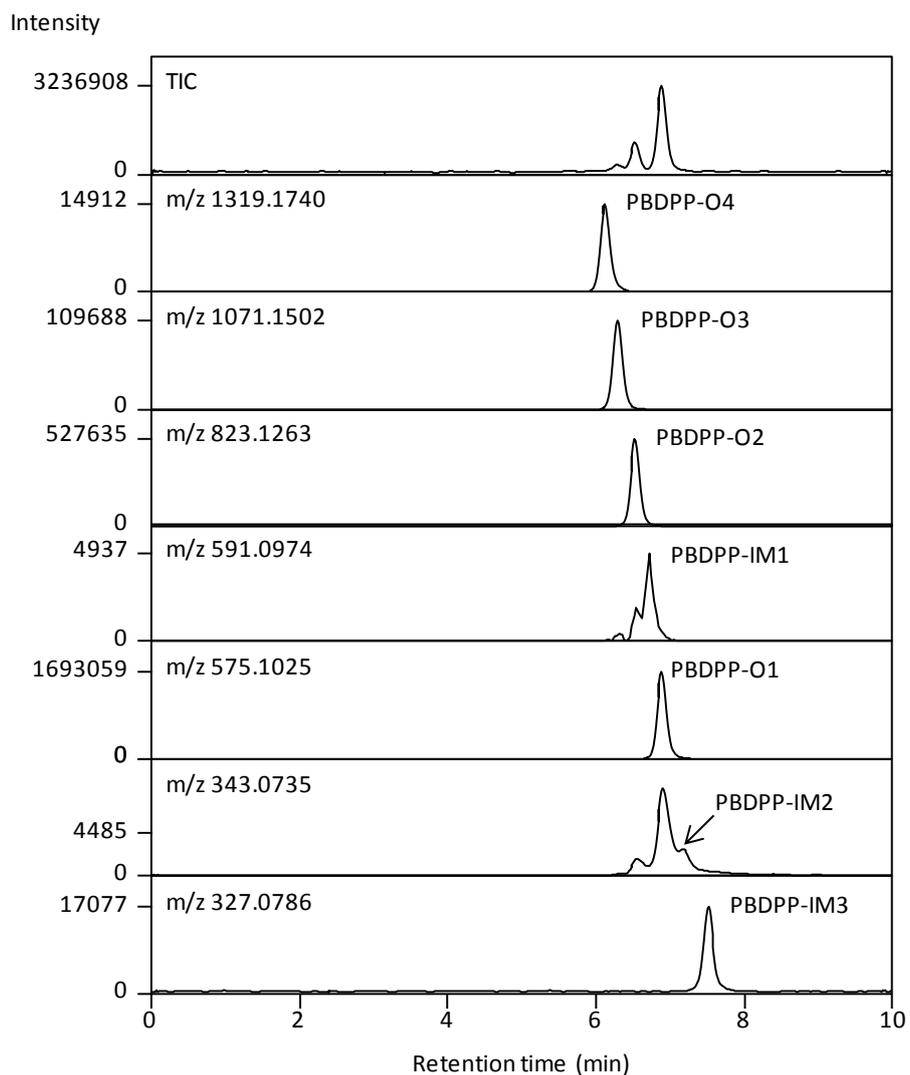


Fig. 6-3. Total and extracted ion chromatograms of constituents in CR-733S using GPC-APPI-QTOF-MS analysis. Constituent names are shown in Table 6-2.

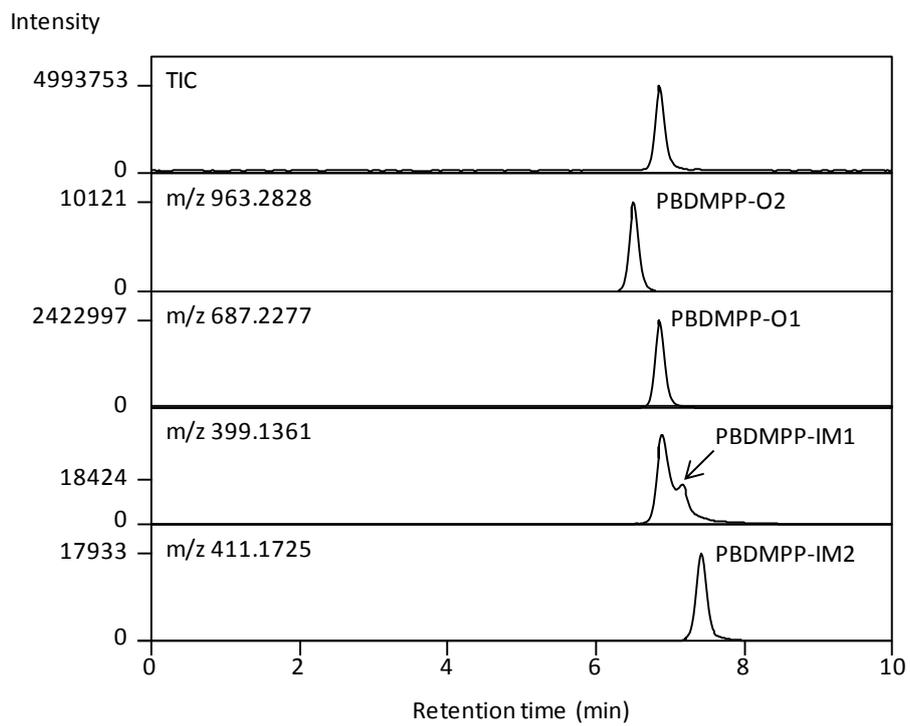


Fig. 6-5. Total and extracted ion chromatogram of constituents in PX-200 using GPC-APPI-QTOF-MS analysis. Constituent names are shown in Table 6-2.

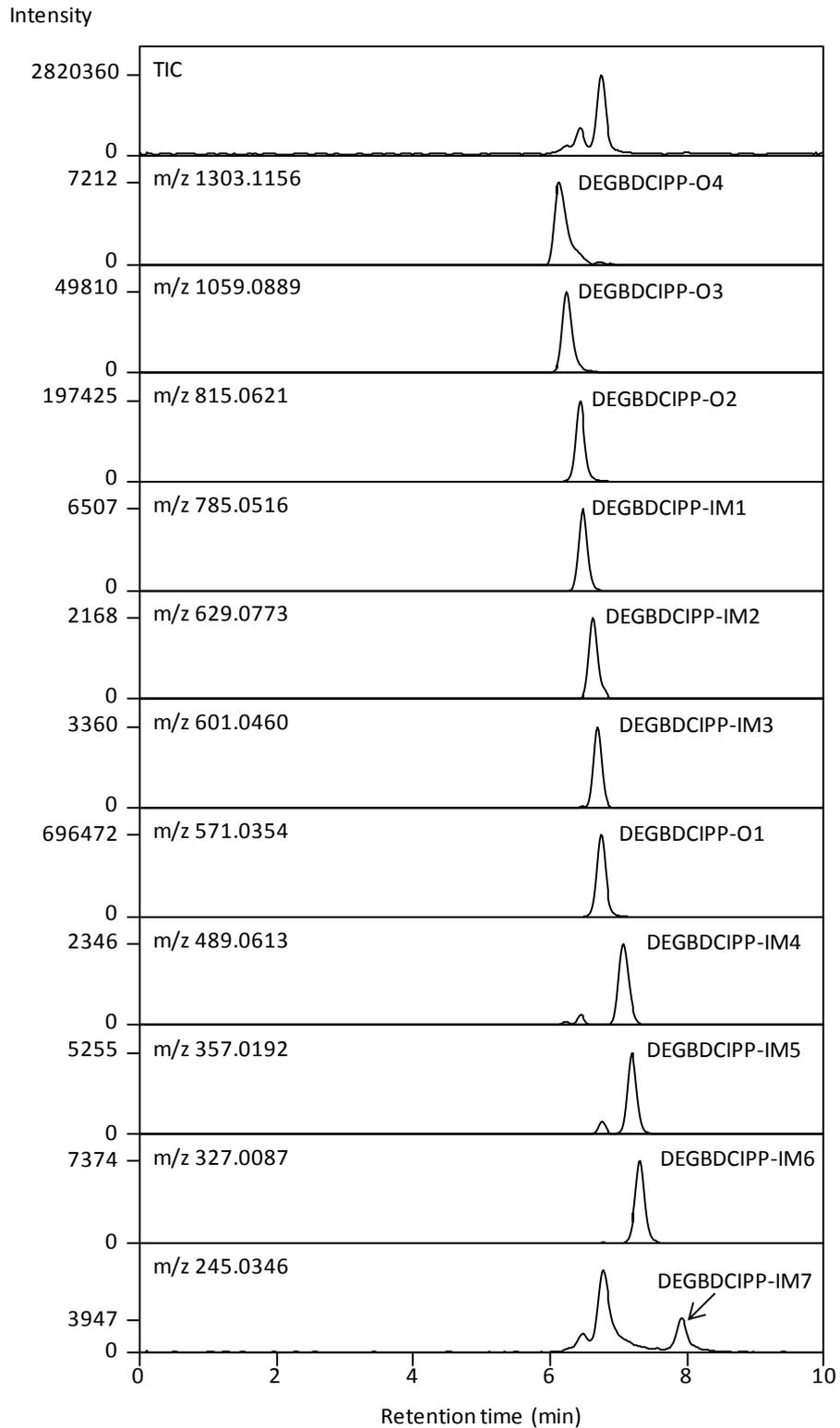


Fig. 6-6. Total and extracted ion chromatogram of constituents in CR-504L using GPC-APPI-QTOF-MS analysis. Constituent names are shown in Table 6-2.

Table 6-2. Elemental compositions and concentrations of oligomers (O) and impurities (IM) in CR-733S and CR-741, PX-200, and CR-504L characterized using an RI detector and an APPI-QTOF-MS compatible with GPC method.

Flame retardant	Constituent component				GPC-RI analysis		GPC-APPI-QTOF-MS analysis			
	Peak No.	Type	Compound	Acronym	Retention time (min)	Concentration (%)	Proposed formula [M+H] ⁺	Calculated m/z	Observed m/z	Error (ppm)
CR-733S	PBDPP-O4	Pentamer			6.28	0.57	C66H52O20P5+	1319.1740	1319.1736	-0.30
	PBDPP-O3	Tetramer			6.46	3.6	C54H43O16P4+	1071.1502	1071.1499	-0.24
	PBDPP-O2	Trimer			6.69	19	C42H34O12P3+	823.1263	823.1262	-0.17
	PBDPP-IM1	Impurity	Phosphoric acid, [3-[(diphenoxyphosphinyloxy]phenyl] 3-hydroxyphenyl phenyl ester	HP-PHP-HP-DPHP	6.83		C30H25O9P2+	591.0976	591.0974	0.34
	PBDPP-O1	Dimer	1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate)	PBDPP	7.06	71	C30H25O8P2+	575.1025	575.1013	-1.97
	PBDPP-IM2	Impurity	3-Hydroxyphenyl diphenyl phosphate	HP-DPHP	7.36	3.8	C18H16O5P+	343.073	343.0735	-1.66
	PBDPP-IM3	Impurity	Triphenyl phosphate	TPHP	7.70	2.1	C18H16O4P+	327.0786	327.0780	-1.94
CR-741	BPABDPP-O3	Tetramer			6.10	0.66	C81H73O16P4+	1425.3849	1425.3838	-0.78
	BPABDPP-O2	Trimer			6.36	10	C60H54O12P3+	1059.2828	1059.2831	0.29
	BPABDPP-IM1	Impurity	Phosphoric acid, [4-[1-[4-[(diphenoxyphosphinyloxy]phenyl]-1-methylethyl]phenyl] [4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenyl] phenyl ester	BPA-PHP-BPA-DPHP	6.49		C48H45O9P2+	827.2539	827.2518	-2.52
	BPABDPP-O1	Dimer	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)	BPA-BDPP	6.78	88	C39H35O8P2+	693.1807	693.1797	-1.44
	BPABDPP-IM2	Impurity	4-[2-(4-Hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenyl diphenyl phosphate	BPA-DPHP	7.03		C27H26O5P+	461.1518	461.1506	-2.66
	BPABDPP-IM3	Impurity	Triphenyl phosphate	TPHP	7.70	0.74	C18H16O4P+	327.0786	327.0781	-1.57
	PX-200	PBDMPP-O2	Trimer			6.68	0.65	C52H54O12P3+	963.2828	963.2811
PBDMPP-O1		Dimer	1,3-Phenylene bis[di(2,6-dimethylphenyl) phosphate]	PBDMPP	7.04	96	C38H41O8P2+	687.2277	687.2270	-0.93
PBDMPP-IM1		Impurity	3-Hydroxyphenyl di(2,6-dimethylphenyl) phosphate	HP-DDMPP	7.37	1.1	C22H24O5P+	399.1361	399.1352	-2.27
PBDMPP-IM2		Impurity	Tris(dimethylphenyl) phosphate	TDMPP	7.61	2.2	C24H28O4P+	411.1725	411.1716	-2.20
CR-504L	DEGBDCIPP-O4	Pentamer			6.29	2.3	C37H75Cl7O24P5+	1303.1156	1303.1148	-0.61
	DEGBDCIPP-O3	Tetramer			6.41	7.0	C30H61Cl6O19P4+	1059.0889	1059.0880	-0.85
	DEGBDCIPP-O2	Trimer			6.60	22	C23H47Cl5O14P3+	815.0621	815.0614	-0.97
	DEGBDCIPP-IM1	Impurity			6.64		C22H45Cl5O13P3+	785.0516	785.0499	-2.17
	DEGBDCIPP-IM2	Impurity			6.79		C19H39Cl4O10P2+	629.0773	629.0738	-5.50
	DEGBDCIPP-IM3	Impurity			6.85		C17H35Cl4O10P2+	601.0460	601.0452	-1.33
	DEGBDCIPP-O1	Dimer	Diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]	DEG-BDCIPP	6.92	68	C16H33Cl4O9P2+	571.0354	571.0351	-0.45
	DEGBDCIPP-IM4	Impurity			7.25		C14H29Cl2O10P2+	489.0613	489.0601	-2.57
	DEGBDCIPP-IM5	Impurity			7.37		C10H21Cl3O5P+	357.0192	357.0189	-0.87
	DEGBDCIPP-IM6	Impurity	Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TCIPP	7.50	6.3	C9H19Cl3O4P+	327.0087	327.0075	-3.51
	DEGBDCIPP-IM7	Impurity			8.11		C7H15ClO5P+	245.0346	245.0340	-2.23

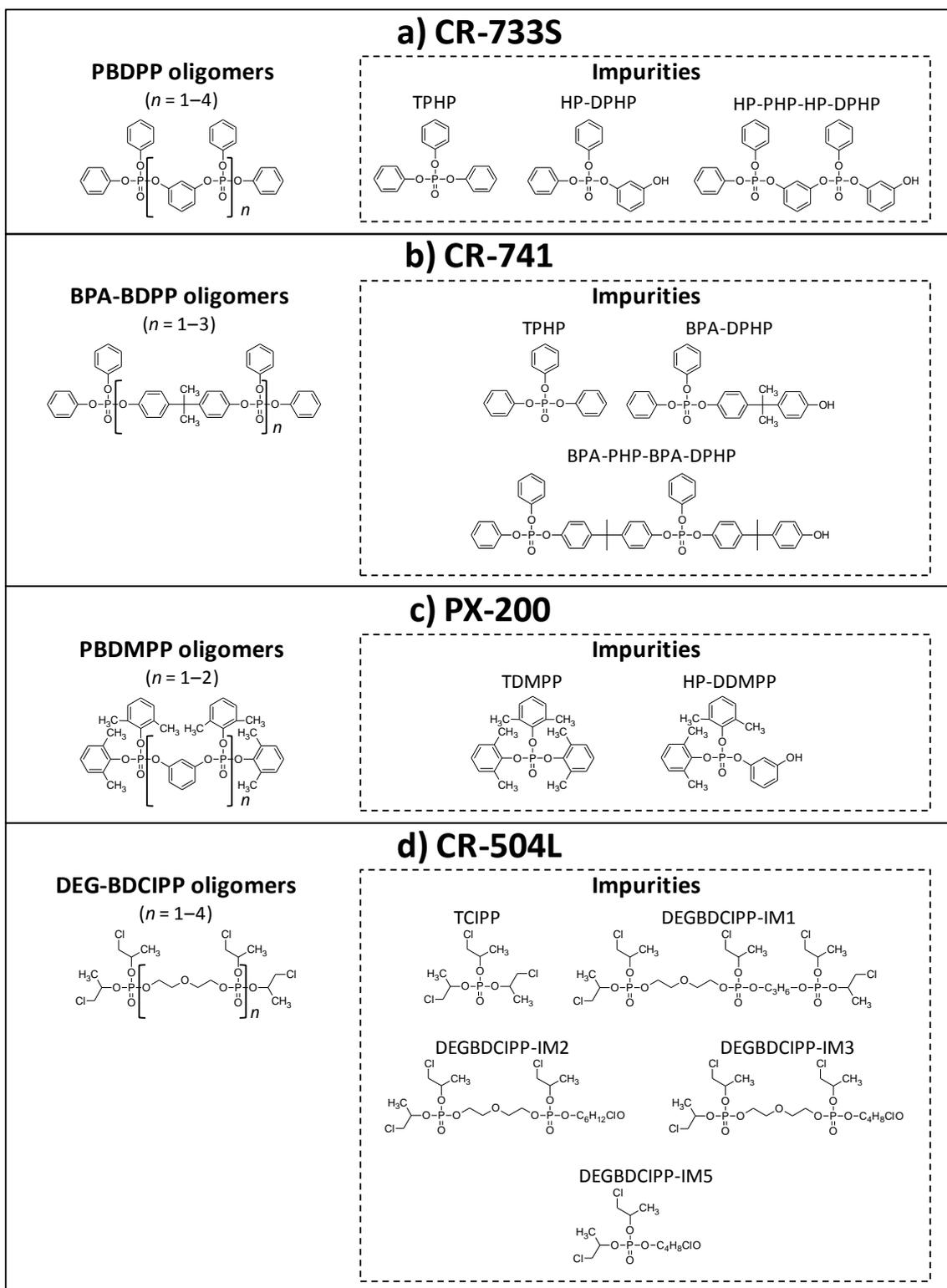


Fig. 6-7. Structures of constituents identified in (a) CR-733S, (b) CR-741, (c) PX-200, and (d) CR-504L. Constituent names of impurities are shown in Table 6-2.

PBDPP の市販製剤の構成成分に関する既報によると、二量体の PBDPP を 65–80%、三量体を 15–30%、TPHP を 5% 以下で含有していることが報告されていた (Rossi and Heine, 2007)。また、BPA-BDPP の市販製剤の構成成分については、二量体の BPA-BDPP を 85%、三量体を 11%、TPHP を 3% 以下で含有していることが報告されていた (Rossi and Heine, 2007)。これらの既報で特定された構成成分の CAS 番号および化合物名を Table 6-3 に示す。本章で特定された CR-733S 製剤中の主成分である PBDPP や CR-741 製剤中の主成分である BPA-BDPP の含有量は、上述の既報値と同等の濃度レベルであることが確認された。その一方で本章では、Rossi and Heine (2007) で報告されていた構成成分に加えて、数種の縮合体および不純物に関する包括的な知見を得ることができた。特に、PBDMPPP および DEG-BDCIPP の市販製剤の構成成分に関しては、世界初の知見である。

本章では、市販製剤に含有する TPHP、TDMPP、TCIPP 以外の不純物を対象とした同定を GPC-APPI-QTOF-MS 分析で試みた。Fig. 6-7 は、本章で使用した 4 種の市販製剤に含有する縮合体および不純物の分子構造を示す。CR-733S 製剤に含有していた TPHP 以外の不純物は、3-hydroxyphenyl diphenyl phosphate (HP-DPHP) および phosphoric acid, [3-[(diphenoxyphosphinyl)oxy]phenyl] 3-hydroxyphenyl phenyl ester (HP-PHP-HP-DPHP) と同定された。CR-741 製剤に含有していた TPHP 以外の不純物は、4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenyl diphenyl phosphate (BPA-DPHP) および phosphoric acid, [4-[1-[4-[(diphenoxyphosphinyl)oxy]phenyl]-1-methylethyl]phenyl] [4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenyl] phenyl ester (BPA-PHP-BPA-DPHP) と同定された。PX-200 製剤に含有していた TDMPP 以外の不純物は、3-hydroxyphenyl di(2,6-dimethylphenyl) phosphate (HP-DDMPP) と同定された。CR-504L 製剤に含有していた TCIPP 以外の不純物として 6 成分が確認されたが、それぞれの分子構造を確定するには、核磁気共鳴法による詳細な分子構造の同定作業を追加する必要があった。

本章で新たに発見された TPHP、TDMPP、TCIPP 以外の不純物の分子構造に着目すると、そのうちのいくつかの不純物に関しては、各市販製剤の主成分である縮合体の部分構造と一致していた。CR-733S 製剤の不純物として特定された HP-DPHP および HP-PHP-HP-DPHP の分子構造は、主成分である PBDPP 縮合体の二量体および三量体の分子構造からリン酸ジフェニルが欠損した構造と一致していた。CR-741 製剤の不純物として特定された BPA-DPHP および BPA-PHP-BPA-DPHP の分子構造は、主成分である BPA-BDPP 縮合体の二量体および三量体の分子構造からリン酸ジフェニルが欠損した構造と一致していた。PX-200 製剤の不純物として特定された HP-DDMPP の分子構造は、主成分である PBDMPPP 縮合体の二量体の分子構造からリン酸ジ(2,6-ジメチルフェニル)が欠損した構造と一致していた。これらの不純物の分子構造に関する結果から、新たに特定された不純物は、縮合体の製造時の二次生成物であると示唆された。

さらに、CR-733S 製剤の不純物として特定された HP-DPHP および HP-PHP-HP-DPHP に関しては、Ballesteros-Gómez et al. (2015) によると、主成分である PBDPP 縮合体の加水分解生成物の可能性がある。CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤の縮合体の合成段階では、オキシ塩化リン、レゾルシノールあるいはビスフェノール A、フェノールあるいは 2,6-ジメチルフェノール

ルが原料として使用され、合成後に余った原料は、弱アルカリ性水溶液を使用して取り除かれる (Daihachi Chemical Industry Co. Ltd., 1988)。CR-733S 製剤中の HP-DPHP および HP-PHP-HP-DPHP は、弱アルカリ性水溶液を使用する精製段階で発生した PBDPP 縮合体の加水分解生成物である可能性が考えられた。そうであるならば、本章で同定された CR-741 製剤および PX-200 製剤中の不純物もまた、精製段階で発生した縮合体の加水分解生成物であるかもしれない。縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分は、製造過程に依存して大きく変化する可能性が考えられた。縮合体および不純物の同定結果から、含有不純物の生成は、市販製剤の製造過程に深く関係している可能性が示唆された。

6.3.2 CR-733S の縮合体および不純物の同定

Table 6-3 は、CR-733S の製剤希釈液の MS 測定および MS/MS 測定で検出された構成成分のプロトンイオン付加型分子およびそのフラグメントイオンの精密質量を示す。また、Fig. 6-7 は、MS/MS 測定で検出された構成成分のプロトンイオン付加型分子のフラグメントイオンから推定された開裂経路を示す。CR-733S の製剤希釈液の MS 測定の結果から、構成成分の PBDPP-O1、PBDPP-O2、PBDPP-O3、PBDPP-O4 のプロトンイオン付加型分子の質量は、 m/z 575、 m/z 823、 m/z 1071、 m/z 1319 と判明した。これらの精密質量に基づいて元素組成を算出した結果から、PBDPP-O1、PBDPP-O2、PBDPP-O3、PBDPP-O4 については、PBDPP 縮合体の二量体から五量体と推定された。これらのプロトンイオン付加型分子について MS/MS 測定を行った結果から、次に述べる質量のフラグメントイオンは、PBDPP 縮合体の二量体から五量体の分子構造に帰属された： m/z 1225 (五量体 (PBDPP-O4) のプロトンイオン付加型分子から C_6H_4 および H_2O の開裂)、 m/z 1069 (m/z 1225 のフラグメントイオンから C_6H_4 および HPO_3 の開裂)、 m/z 977 (m/z 1069 のフラグメントイオンから C_6H_4O の開裂、並びに四量体 (PBDPP-O3) のプロトンイオン付加型分子から C_6H_4 および H_2O の開裂)、 m/z 821 (m/z 977 のフラグメントイオンから C_6H_4 および HPO_3 の開裂)、 m/z 729 (m/z 821 のフラグメントイオンから C_6H_4O の開裂、並びに三量体 (PBDPP-O2) のプロトンイオン付加型分子から C_6H_4 および H_2O の開裂)、 m/z 573 (m/z 729 のフラグメントイオンから C_6H_4 および HPO_3 の開裂)、 m/z 481 (m/z 573 のフラグメントイオンから C_6H_4O の開裂、並びに二量体 (PBDPP-O1) のプロトンイオン付加型分子から C_6H_4 および H_2O の開裂)、 m/z 325 (m/z 481 のフラグメントイオンから C_6H_4 および HPO_3 の開裂)、 m/z 233 (m/z 325 のフラグメントイオンから C_6H_4O の開裂)、 m/z 153 (m/z 233 のフラグメントイオンから HPO_3 の開裂)、 m/z 77 (m/z 153 のフラグメントイオンから C_6H_4 の開裂)。したがって、PBDPP-O1、PBDPP-O2、PBDPP-O3、PBDPP-O4 は、PBDPP 縮合体の二量体から五量体と同定された。

PBDPP-IM3 については、MS 測定および MS/MS 測定の結果から、TPHP の標準物質の保持時間、プロトンイオン付加型分子およびそのフラグメントイオンの精密質量と一致した。したがって、PBDPP-IM3 は、TPHP と同定され、CR-733S の不純物として特定された。

PBDPP-IM1 および PBDPP-IM2 については、MS 測定で検出されたプロトンイオン付加型分子の精密質量から、 $C_{30}H_{24}O_9P_2$ および $C_{18}H_{15}O_5P$ といった元素組成の不純物と推定された。MS/MS

測定の結果から、PBDPP-IM1のプロトンイオン付加型分子のフラグメントイオンの質量(m/z 499、m/z 481、m/z 419、m/z 405、m/z 387、m/z 343、m/z 325、m/z 311、m/z 307、m/z 251、m/z 233、m/z 215、m/z 153、m/z 77)が、PBDPP-O1のフラグメントイオンの質量と一致していることが確認された。そのため、PBDPP-IM1は、PBDPPと類似した分子構造と考えられた。さらに、次に述べる質量のフラグメントイオンは、phosphoric acid, [3-[(diphenoxyphosphinyl)oxy] phenyl] 3-hydroxyphenyl phenyl ester (HP-PHP-HP-DPHP)の分子構造に帰属された：m/z 169 (m/z 343のフラグメントイオンから $C_6H_7PO_4$ の開裂)、m/z 141 (m/z 169のフラグメントイオンから COの開裂)、m/z 93 (m/z 169のフラグメントイオンから C_6H_4 の開裂)、m/z 93 (m/z 169のフラグメントイオンから C_6H_4 の開裂)。したがって、PBDPP-IM1はHP-PHP-HP-DPHPと同定され、CR-733Sの不純物と特定された。PBDPP-IM2については、MS/MS測定の結果から、次に述べる質量のフラグメントイオンは、3-hydroxyphenyl diphenyl phosphate (HP-DPHP)の分子構造に帰属された：m/z 251 (HP-DPHPのプロトンイオン付加型分子から C_6H_4O の開裂)、m/z 249 (HP-DPHPのプロトンイオン付加型分子から C_6H_6O の開裂)、m/z 231 (m/z 249のフラグメントイオンから H_2O の開裂)、m/z 151 (m/z 231のフラグメントイオンから HPO_3 の開裂)、m/z 169 (HP-DPHPのプロトンイオン付加型分子から $C_6H_7PO_4$ の開裂)、m/z 141 (m/z 169のフラグメントイオンから COの開裂)、m/z 93 (m/z 169のフラグメントイオンから C_6H_4 の開裂)、m/z 93 (m/z 169のフラグメントイオンから C_6H_4 の開裂)。これらの結果から、PBDPP-IM2は、HP-DPHPと同定され、CR-733Sの不純物と特定された。

Table 6-3. Protonated molecule and fragment ions of constituents in CR-733S. Constituent names are shown in Table 6-2.

Constituent name	Observed m/z	Theoretical m/z	Error (ppm)	Proposed formula	Proposed neutral loss
PBDPP-O4	1319.1697	1319.174	-3.26	C ₆₆ H ₅₂ O ₂₀ P ₅	-
	1225.1275	1225.1321	-3.75	C ₆₀ H ₄₆ O ₁₉ P ₅	C ₆ H ₆ O
	1163.1695	1163.1764	-5.93	C ₆₀ H ₄₇ O ₁₇ P ₄	C ₆ H ₅ O ₃ P
	1069.1306	1069.1345	-3.65	C ₅₄ H ₄₁ O ₁₆ P ₄	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ P
	977.1035	977.1083	-4.91	C ₄₈ H ₃₇ O ₁₅ P ₄	C ₁₈ H ₁₅ O ₅ P
	975.087	975.0926	-5.74	C ₄₈ H ₃₅ O ₁₅ P ₄	C ₁₈ H ₁₇ O ₅ P
	915.1479	915.1525	-5.03	C ₄₈ H ₃₈ O ₁₃ P ₃	C ₁₈ H ₁₄ O ₇ P ₂
	883.0607	883.0664	-6.45	C ₄₂ H ₃₁ O ₁₄ P ₄	C ₂₄ H ₂₁ O ₆ P
	821.1086	821.1107	-2.56	C ₄₂ H ₃₂ O ₁₂ P ₃	C ₂₄ H ₂₀ O ₈ P ₂
	729.082	729.0845	-3.43	C ₃₆ H ₂₈ O ₁₁ P ₃	C ₃₀ H ₂₄ O ₉ P ₂
	727.0675	727.0688	-1.79	C ₃₆ H ₂₆ O ₁₁ P ₃	C ₃₀ H ₂₆ O ₉ P ₂
	667.1246	667.1287	-6.15	C ₃₆ H ₂₉ O ₉ P ₂	C ₃₀ H ₂₃ O ₁₁ P ₃
	653.0493	653.0532	-5.97	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₁ P ₃	C ₃₆ H ₂₈ O ₉ P ₂
	635.0414	635.0426	-1.89	C ₃₀ H ₂₂ O ₁₀ P ₃	C ₃₆ H ₃₀ O ₁₀ P ₂
	591.0904	591.0974	-11.84	C ₃₀ H ₂₅ O ₉ P ₂	C ₃₆ H ₂₇ O ₁₁ P ₃
	573.0849	573.0868	-3.32	C ₃₀ H ₂₃ O ₈ P ₂	C ₃₆ H ₂₉ O ₁₂ P ₃
	481.0556	481.0606	-10.39	C ₂₄ H ₁₉ O ₇ P ₂	C ₄₂ H ₃₃ O ₁₃ P ₃
	479.0429	479.045	-4.38	C ₂₄ H ₁₇ O ₇ P ₂	C ₄₂ H ₃₅ O ₁₃ P ₃
	231.0181	231.0211	-12.99	C ₁₂ H ₈ O ₃ P	C ₅₄ H ₄₄ O ₁₇ P ₄
	215.0252	215.0262	-4.65	C ₁₂ H ₈ O ₂ P	C ₅₄ H ₄₄ O ₁₈ P ₄
PBDPP-O3	1071.1477	1071.1502	-2.33	C ₅₄ H ₄₃ O ₁₆ P ₄	-
	977.1054	977.1083	-2.97	C ₄₈ H ₃₇ O ₁₅ P ₄	C ₆ H ₆ O
	915.1494	915.1525	-3.39	C ₄₈ H ₃₈ O ₁₃ P ₃	C ₆ H ₅ O ₃ P
	883.0667	883.0664	0.34	C ₄₂ H ₃₁ O ₁₄ P ₄	C ₁₂ H ₁₂ O ₂
	821.1077	821.1107	-3.65	C ₄₂ H ₃₂ O ₁₂ P ₃	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ P
	729.0824	729.0845	-2.88	C ₃₆ H ₂₈ O ₁₁ P ₃	C ₁₈ H ₁₅ O ₅ P
	727.0678	727.0688	-1.38	C ₃₆ H ₂₆ O ₁₁ P ₃	C ₁₈ H ₁₇ O ₅ P
	667.1248	667.1287	-5.85	C ₃₆ H ₂₉ O ₉ P ₂	C ₁₈ H ₁₄ O ₇ P ₂
	653.0498	653.0532	-5.21	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₁ P ₃	C ₂₄ H ₁₉ O ₅ P
	635.0392	635.0426	-5.35	C ₃₀ H ₂₂ O ₁₀ P ₃	C ₂₄ H ₂₁ O ₆ P
	591.0944	591.0974	-5.08	C ₃₀ H ₂₅ O ₉ P ₂	C ₂₄ H ₁₈ O ₇ P ₂
	573.0857	573.0868	-1.92	C ₃₀ H ₂₃ O ₈ P ₂	C ₂₄ H ₂₀ O ₈ P ₂
	481.0589	481.0606	-3.53	C ₂₄ H ₁₉ O ₇ P ₂	C ₃₀ H ₂₄ O ₉ P ₂
	479.0424	479.045	-5.43	C ₂₄ H ₁₇ O ₇ P ₂	C ₃₀ H ₂₆ O ₉ P ₂
	419.1021	419.1048	-6.44	C ₂₄ H ₂₀ O ₅ P	C ₃₀ H ₂₃ O ₁₁ P ₃
	343.0707	343.0735	-8.16	C ₁₈ H ₁₆ O ₅ P	C ₃₆ H ₂₇ O ₁₁ P ₃
	231.0203	231.0211	-3.46	C ₁₂ H ₈ O ₃ P	C ₄₂ H ₃₅ O ₁₃ P ₃
215.0255	215.0262	-3.26	C ₁₂ H ₈ O ₂ P	C ₄₂ H ₃₅ O ₁₄ P ₃	
PBDPP-O2	823.1248	823.1263	-1.82	C ₄₂ H ₃₄ O ₁₂ P ₃	-
	729.0831	729.0845	-1.92	C ₃₆ H ₂₈ O ₁₁ P ₃	C ₆ H ₆ O
	667.1272	667.1287	-2.25	C ₃₆ H ₂₉ O ₉ P ₂	C ₆ H ₅ O ₃ P
	653.0509	653.0532	-3.52	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₁ P ₃	C ₁₂ H ₁₀ O
	635.0403	635.0426	-3.62	C ₃₀ H ₂₂ O ₁₀ P ₃	C ₁₂ H ₁₂ O ₂
	591.0951	591.0974	-3.89	C ₃₀ H ₂₅ O ₉ P ₂	C ₁₂ H ₉ O ₃ P
	573.085	573.0868	-3.14	C ₃₀ H ₂₃ O ₈ P ₂	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ P
	481.0592	481.0606	-2.91	C ₂₄ H ₁₉ O ₇ P ₂	C ₁₈ H ₁₅ O ₅ P
	479.0433	479.045	-3.55	C ₂₄ H ₁₇ O ₇ P ₂	C ₁₈ H ₁₇ O ₅ P
	419.1033	419.1048	-3.58	C ₂₄ H ₂₀ O ₅ P	C ₁₈ H ₁₄ O ₇ P ₂
	343.0724	343.0735	-3.21	C ₁₈ H ₁₆ O ₅ P	C ₂₄ H ₁₈ O ₇ P ₂
	231.0202	231.0211	-3.9	C ₁₂ H ₈ O ₃ P	C ₃₀ H ₂₆ O ₉ P ₂
	215.0255	215.0262	-3.26	C ₁₂ H ₈ O ₂ P	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₀ P ₂

Table 6-3. (Continued)

Constituent name	Observed m/z	Theoretical m/z	Error (ppm)	Proposed formula	Proposed neutral loss
PBDPP-IM1	591.0976	591.0974	0.34	C ₃₀ H ₂₅ O ₉ P ₂	-
	499.0705	499.0712	-1.4	C ₂₄ H ₂₁ O ₈ P ₂	C ₆ H ₄ O
	481.0597	481.0606	-1.87	C ₂₄ H ₁₉ O ₇ P ₂	C ₆ H ₆ O ₂
	435.0991	435.0998	-1.61	C ₂₄ H ₂₀ O ₆ P	C ₆ H ₅ O ₃ P
	419.1047	419.1048	-0.24	C ₂₄ H ₂₀ O ₅ P	C ₆ H ₅ O ₄ P
	405.0286	405.0293	-1.73	C ₁₈ H ₁₅ O ₇ P ₂	C ₁₂ H ₁₀ O ₂
	387.0185	387.0187	-0.52	C ₁₈ H ₁₃ O ₆ P ₂	C ₁₂ H ₁₂ O ₃
	343.0726	343.0735	-2.62	C ₁₈ H ₁₆ O ₅ P	C ₁₂ H ₉ O ₄ P
	325.0617	325.063	-4	C ₁₈ H ₁₄ O ₄ P	C ₁₂ H ₁₁ O ₅ P
	310.9867	310.9874	-2.25	C ₁₂ H ₉ O ₆ P ₂	C ₁₈ H ₁₆ O ₃
	307.0506	307.0524	-5.86	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ P	C ₁₂ H ₁₃ O ₆ P
	251.0467	251.0473	-2.39	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P	C ₁₈ H ₁₃ O ₅ P
	231.0208	231.0211	-1.3	C ₁₂ H ₈ O ₃ P	C ₁₈ H ₁₇ O ₆ P
	215.0255	215.0262	-3.26	C ₁₂ H ₈ O ₂ P	C ₁₈ H ₁₇ O ₇ P
	169.0648	169.0653	-2.96	C ₁₂ H ₉ O	C ₁₈ H ₁₆ O ₈ P ₂
	153.0694	153.0704	-6.53	C ₁₂ H ₉	C ₁₈ H ₁₆ O ₉ P ₂
	141.0699	141.0704	-3.54	C ₁₁ H ₉	C ₁₉ H ₁₆ O ₉ P ₂
	93.0339	93.034	-1.07	C ₁₁ H ₉	C ₂₄ H ₂₀ O ₈ P ₂
	77.0393	77.0391	2.6	C ₆ H ₅ O	C ₂₄ H ₂₀ O ₉ P ₂
	65.0397	65.0391	9.23	C ₅ H ₅	C ₂₅ H ₂₀ O ₉ P ₂
PBDPP-O1	575.1011	575.1025	-2.43	C ₃₀ H ₂₅ O ₈ P ₂	-
	499.069	499.0712	-4.41	C ₂₄ H ₂₁ O ₈ P ₂	C ₆ H ₄
	481.0592	481.0606	-2.91	C ₂₄ H ₁₉ O ₇ P ₂	C ₆ H ₆ O
	419.1037	419.1048	-2.62	C ₂₄ H ₂₀ O ₅ P	C ₆ H ₅ O ₃ P
	405.0279	405.0293	-3.46	C ₁₈ H ₁₅ O ₇ P ₂	C ₁₂ H ₁₀ O
	387.0173	387.0187	-3.62	C ₁₈ H ₁₃ O ₆ P ₂	C ₁₂ H ₁₂ O ₂
	343.0724	343.0735	-3.21	C ₁₈ H ₁₆ O ₅ P	C ₁₂ H ₉ O ₃ P
	325.0618	325.063	-3.69	C ₁₈ H ₁₄ O ₄ P	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ P
	310.986	310.9874	-4.5	C ₁₂ H ₉ O ₆ P ₂	C ₁₈ H ₁₆ O ₂
	307.0516	307.0524	-2.61	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ P	C ₁₂ H ₁₃ O ₅ P
	251.0464	251.0473	-3.58	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P	C ₁₈ H ₁₃ O ₄ P
	231.0204	231.0211	-3.03	C ₁₂ H ₈ O ₃ P	C ₁₈ H ₁₇ O ₅ P
	226.0774	226.0783	-3.98	C ₁₈ H ₁₀	C ₁₂ H ₁₅ O ₈ P ₂
	215.0255	215.0262	-3.26	C ₁₂ H ₈ O ₂ P	C ₁₈ H ₁₇ O ₆ P
	169.0646	169.0653	-4.14	C ₁₂ H ₉ O	C ₁₈ H ₁₆ O ₇ P ₂
	153.0696	153.0704	-5.23	C ₁₂ H ₉	C ₁₈ H ₁₆ O ₈ P ₂
	141.0698	141.0704	-4.25	C ₁₁ H ₉	C ₁₉ H ₁₆ O ₈ P ₂
77.0393	77.0391	2.6	C ₆ H ₅	C ₂₄ H ₂₀ O ₈ P ₂	
PBDPP-IM2	343.0722	343.0735	-3.79	C ₁₈ H ₁₆ O ₅ P	-
	251.0458	251.0473	-5.98	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P	C ₆ H ₄ O
	249.0311	249.0317	-2.41	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ P	C ₆ H ₆ O
	231.0202	231.0211	-3.9	C ₁₂ H ₈ O ₃ P	C ₆ H ₈ O ₂
	169.0647	169.0653	-3.55	C ₁₂ H ₉ O	C ₆ H ₇ O ₄ P
	141.0699	141.0704	-3.54	C ₁₁ H ₉	C ₇ H ₇ O ₅ P
	93.0323	93.034	-18.27	C ₆ H ₅ O	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ P
	65.0389	65.0391	-3.08	C ₅ H ₅	C ₁₃ H ₁₁ O ₅ P
PBDPP-IM3	327.0777	327.0786	-2.75	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ P	-
	251.0462	251.0473	-4.38	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P	C ₆ H ₄
	233.0359	233.0368	-3.86	C ₁₂ H ₁₀ O ₃ P	C ₆ H ₆ O
	229.1006	229.1017	-4.8	C ₁₈ H ₁₃	H ₃ O ₄ P
	228.093	228.0939	-3.95	C ₁₈ H ₁₂	H ₄ O ₄ P
	215.0255	215.0262	-3.26	C ₁₂ H ₈ O ₂ P	C ₆ H ₈ O ₂
	153.0698	153.0704	-3.92	C ₁₂ H ₉	C ₆ H ₇ O ₄ P
	152.0617	152.0626	-5.92	C ₁₂ H ₈	C ₆ H ₈ O ₄ P
	77.0394	77.0391	3.89	C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ P

6.3.3 CR-741 の縮合体および不純物の同定

Table 6-4 は、CR-741 の製剤希釈液の MS 測定および MS/MS 測定で検出された構成成分のプロトンイオン付加型分子およびそのフラグメントイオンの精密質量を示す。また、Fig. 6-8 は、MS/MS 測定で検出された構成成分のプロトンイオン付加型分子のフラグメントイオンから推定された開裂経路を示す。構成成分の BPABDPP-O1、BPABDPP-O2、BPABDPP-O3 については、各プロトンイオン付加型分子の精密質量に基づく元素組成計算の結果から、二量体から四量体までの BPA-BDPP 縮合体と推定された。これらのプロトンイオン付加型分子について MS/MS 測定を行ったところ、次に述べる質量のフラグメントイオンは、BPA-BDPP 縮合体の二量体から四量体の分子構造に帰属された： m/z 1099（四量体（BPABDPP-O3）のプロトンイオン付加型分子から $C_{18}H_{15}PO_4$ の開裂）、 m/z 1059（ m/z 1099 のフラグメントイオンから C_3H_4 の開裂）、 m/z 733（ m/z 1059 のフラグメントイオンから $C_{18}H_{15}PO_4$ の開裂、並びに三量体（BPABDPP-O2）のプロトンイオン付加型分子から $C_{18}H_{15}PO_4$ の開裂）、 m/z 693（ m/z 733 のフラグメントイオンから C_3H_4 の開裂）、 m/z 367（ m/z 693 のフラグメントイオンから $C_{18}H_{15}PO_4$ の開裂、並びに二量体（BPABDPP-O1）のプロトンイオン付加型分子から $C_{18}H_{15}PO_4$ の開裂）、 m/z 327（ m/z 367 のフラグメントイオンから C_3H_4 の開裂）、 m/z 135（ m/z 367 のフラグメントイオンから $C_{18}H_{15}PO_4$ の開裂）、 m/z 107（ m/z 135 のフラグメントイオンから C_3H_4 の開裂）。したがって、BPABDPP-O1、BPABDPP-O2、BPABDPP-O3 は、BPA-BDPP 縮合体の二量体から四量体と同定された。

BPABDPP-IM3 については、MS 測定および MS/MS 測定の結果から、TPHP の標準物質の保持時間、プロトンイオン付加型分子およびそのフラグメントイオンの精密質量と一致した。したがって、BPABDPP-IM3 は、TPHP と同定され、CR-741 の不純物として特定された。

BPABDPP-IM1 および BPABDPP-IM2 については、MS 測定で検出されたプロトンイオン付加型分子の精密質量から、 $C_{48}H_{44}O_9P_2$ および $C_{27}H_{25}O_5P$ といった元素組成の不純物と推定された。MS/MS 測定の結果から、BPABDPP-IM1 のプロトンイオン付加型分子のフラグメントイオンの質量（ m/z 733、 m/z 693）および BPABDPP-IM2 のプロトンイオン付加型分子のフラグメントイオンの質量（ m/z 367、 m/z 327）はそれぞれ、BPABDPP-O2 および BPABDPP-O1 のフラグメントイオンの質量と一致していることが確認された。そのため、BPABDPP-IM1 および BPABDPP-IM2 は、BPA-BDPP 縮合体の分子構造の一部と類似した分子構造と考えられた。また、BPABDPP-IM1 および BPABDPP-IM2 のプロトンイオン付加型分子およびフラグメントイオンはそれぞれ、phosphoric acid, [4-[1-[4-[(diphenoxyphosphinyloxy]phenyl]-1-methylethyl]phenyl][4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenyl]phenyl ester (BPA-PHP-BPA-DPHP) および 4-[2-(4-Hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenyl diphenyl phosphate (BPA-DPHP) の分子構造に帰属された。したがって、BPABDPP-IM1 および BPABDPP-IM2 は、BPA-PHP-BPA-DPHP および BPA-DPHP と同定され、CR-741 の不純物と特定された。

Table 6-4. Protonated molecule and fragment ions of constituents in CR-733S. Constituent names are shown in Table 6-2.

Constituent name	Observed m/z	Theoretical m/z	Error (ppm)	Proposed formula	Proposed neutral loss
BPABDPP-O3	1425.3794	1425.3849	-3.86	C ₈₁ H ₇₃ O ₁₆ P ₄	-
	1099.31	1099.3141	-3.73	C ₆₃ H ₅₈ O ₁₂ P ₃	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P
	1059.2812	1059.2828	-1.51	C ₆₀ H ₅₄ O ₁₂ P ₃	C ₂₁ H ₁₉ O ₄ P
	733.2087	733.212	-4.5	C ₄₂ H ₃₉ O ₈ P ₂	C ₃₉ H ₃₄ O ₈ P ₂
	693.1777	693.1807	-4.33	C ₃₉ H ₃₅ O ₈ P ₂	C ₄₂ H ₃₈ O ₈ P ₂
	407.1379	407.1412	-8.11	C ₂₄ H ₂₄ O ₄ P	C ₅₇ H ₄₉ O ₁₂ P ₃
	367.1091	367.1099	-2.18	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ P	C ₆₀ H ₅₃ O ₁₂ P ₃
BPABDPP-O2	1059.2819	1059.2828	-0.85	C ₆₀ H ₅₄ O ₁₂ P ₃	-
	733.2105	733.212	-2.05	C ₄₂ H ₃₉ O ₈ P ₂	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P
	693.1782	693.1807	-3.61	C ₃₉ H ₃₅ O ₈ P ₂	C ₂₁ H ₁₉ O ₄ P
	407.1396	407.1412	-3.93	C ₂₄ H ₂₄ O ₄ P	C ₃₆ H ₃₀ O ₈ P ₂
	367.1089	367.1099	-2.72	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ P	C ₃₉ H ₃₄ O ₈ P ₂
BPABDPP-IM1	827.2498	827.2539	-4.96	C ₄₈ H ₄₅ O ₉ P ₂	-
	733.21	733.212	-2.73	C ₄₂ H ₃₉ O ₈ P ₂	C ₆ H ₆ O
	693.1783	693.1807	-3.46	C ₃₉ H ₃₅ O ₈ P ₂	C ₉ H ₁₀ O
BPABDPP-O1	693.1795	693.1807	-1.73	C ₃₉ H ₃₅ O ₈ P ₂	-
	367.1087	367.1099	-3.27	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ P	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P
	327.0777	327.0786	-2.75	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ P	C ₂₁ H ₁₉ O ₄ P
BPABDPP-IM2	461.1497	461.1518	-4.55	C ₂₇ H ₂₆ O ₅ P	-
	367.1075	367.1099	-6.54	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ P	C ₆ H ₆ O
	327.0766	327.0786	-6.11	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ P	C ₉ H ₁₀ O
	135.0802	135.081	-5.92	C ₉ H ₁₁ O	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P
	107.0489	107.0497	-7.47	C ₇ H ₇ O	C ₂₀ H ₁₉ O ₄ P
BPABDPP-IM3	327.0776	327.0786	-3.06	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ P	-
	251.046	251.0473	-5.18	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P	C ₆ H ₄
	233.0363	233.0368	-2.15	C ₁₂ H ₁₀ O ₃ P	C ₆ H ₆ O
	229.0993	229.1017	-10.48	C ₁₈ H ₁₃	H ₃ O ₄ P
	228.0929	228.0939	-4.38	C ₁₈ H ₁₂	H ₄ O ₄ P
	215.0255	215.0262	-3.26	C ₁₂ H ₈ O ₂ P	C ₆ H ₈ O ₂
	153.0696	153.0704	-5.23	C ₁₂ H ₉	C ₆ H ₇ O ₄ P
	152.0612	152.0626	-9.21	C ₁₂ H ₈	C ₆ H ₈ O ₄ P
	77.0392	77.0391	1.3	C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ P

6.3.4 PX-200 の縮合体および不純物の同定

Table 6-5 は、PX-200 の製剤希釈液の MS 測定および MS/MS 測定で検出された構成成分のプロトンイオン付加型分子およびそのフラグメントイオンの精密質量を示す。また、Fig. 6-9 は、MS/MS 測定で検出された構成成分のプロトンイオン付加型分子のフラグメントイオンから推定された開裂経路を示す。構成成分の PBDMPP-O1 および PBDMPP-O2 については、各プロトンイオン付加型分子の精密質量に基づく元素組成計算の結果から、PBDMPP 縮合体の二量体および三量体と推定された。これらのプロトンイオン付加型分子について MS/MS 測定を行ったところ、次に述べる質量のフラグメントイオンは、PBDMPP 縮合体の二量体および三量体の分子構造に帰属された： m/z 779 (三量体 (PBDMPP-O2) のプロトンイオン付加型分子から C_8H_8 および HPO_3 の開裂)、 m/z 675 (m/z 779 のフラグメントイオンから C_8H_8 の開裂)、 m/z 503 (m/z 675 のフラグメントイオンから C_6H_4 および HPO_3 の開裂、並びに二量体 (PBDMPP-O1) のプロトンイオン付加型分子から C_8H_8 および HPO_3 の開裂)、 m/z 399 (m/z 503 のフラグメントイオンから C_8H_8 の開裂)、 m/z 209 (m/z 399 のフラグメントイオンから C_6H_6O and HPO_3 の開裂)、 m/z 105 (m/z 209 のフラグメントイオンから C_8H_8 の開裂)。したがって、PBDMPP-O1 および PBDMPP-O2 は、PBDMPP 縮合体の二量体および三量体と同定された。

PBDMPP-IM2 については、MS 測定および MS/MS 測定の結果から、TDMPP の標準物質の保持時間、プロトンイオン付加型分子およびそのフラグメントイオンの精密質量と一致した。したがって、PBDMPP-IM2 は、TDMPP と同定され、PX-200 中の不純物として特定された。

PBDMPP-IM1 については、MS 測定で検出されたプロトンイオン付加型分子の精密質量から、 $C_{22}H_{23}O_5P$ といった元素組成の不純物と推定された。MS/MS 測定の結果から、PBDMPP-IM1 のフラグメントイオンの質量 (m/z 209、 m/z 194、 m/z 179、 m/z 105、 m/z 79) が、PBDMPP-IM2 (TDMPP) や PBDMPP-O1 (PBDMPP) のフラグメントイオンの質量と一致していたため、PBDMPP-IM1 は、PBDMPP 縮合体および TDMPP の分子構造の一部と類似した分子構造と考えられた。また、PBDMPP-IM1 のプロトンイオン付加型分子およびフラグメントイオンは、hydroxyphenyl di(2,6-dimethylphenyl) phosphate (HP-DDMPP) の分子構造に帰属された。したがって、PBDMPP-IM1 は、HP-DDMPP と同定され、PX-200 の不純物と特定された。

Table 6-5. Protonated molecule and fragment ions of constituents in PX-200. Constituent names are shown in Table 6-2.

Constituent name	Observed m/z	Theoretical m/z	Error (ppm)	Proposed formula	Proposed neutral loss
PBDMPP-O2	963.2816	963.2828	-1.25	C ₅₂ H ₅₄ O ₁₂ P ₃	-
	857.2014	857.2046	-3.73	C ₄₄ H ₄₄ O ₁₂ P ₃	C ₈ H ₁₀
	841.2069	841.2097	-3.33	C ₄₄ H ₄₄ O ₁₁ P ₃	C ₈ H ₁₀ O
	779.2517	779.2539	-2.82	C ₄₄ H ₄₅ O ₉ P ₂	C ₈ H ₉ O ₃ P
	737.1455	737.1471	-2.17	C ₃₆ H ₃₆ O ₁₁ P ₃	C ₁₆ H ₁₈ O
	675.189	675.1913	-3.41	C ₃₆ H ₃₇ O ₉ P ₂	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ P
	503.1962	503.1987	-4.97	C ₃₀ H ₃₂ O ₅ P	C ₂₂ H ₂₂ O ₇ P ₂
	399.1357	399.1361	-1	C ₂₂ H ₂₄ O ₅ P	C ₃₀ H ₃₀ O ₇ P ₂
	209.1311	209.133	-9.09	C ₁₆ H ₁₇	C ₃₆ H ₃₇ O ₁₂ P ₃
	194.109	194.1096	-3.09	C ₁₅ H ₁₄	C ₃₇ H ₄₀ O ₁₂ P ₃
	179.0851	179.0861	-5.58	C ₁₄ H ₁₁	C ₃₈ H ₄₃ O ₁₂ P ₃
	105.0701	105.0704	-2.86	C ₈ H ₉	C ₄₄ H ₄₅ O ₁₂ P ₃
	79.0546	79.0548	-2.53	C ₆ H ₇	C ₄₆ H ₄₇ O ₁₂ P ₃
PBDMPP-O1	687.2266	687.2277	-1.6	C ₃₈ H ₄₁ O ₈ P ₂	-
	581.1479	581.1494	-2.58	C ₃₀ H ₃₁ O ₈ P ₂	C ₈ H ₁₀
	565.1529	565.1545	-2.83	C ₃₀ H ₃₁ O ₇ P ₂	C ₈ H ₁₀ O
	503.1976	503.1987	-2.19	C ₃₀ H ₃₂ O ₅ P	C ₈ H ₉ O ₃ P
	194.109	194.1096	-3.09	C ₁₅ H ₁₄	C ₂₃ H ₂₇ O ₈ P ₂
	179.0855	179.0861	-3.35	C ₁₄ H ₁₁	C ₂₄ H ₃₀ O ₈ P ₂
	105.0699	105.0704	-4.76	C ₈ H ₉	C ₃₀ H ₃₂ O ₈ P ₂
	79.0549	79.0548	1.26	C ₆ H ₇	C ₃₂ H ₃₄ O ₈ P ₂
PBDMPP-IM1	399.1348	399.1361	-3.26	C ₂₂ H ₂₄ O ₅ P	-
	293.057	293.0579	-3.07	C ₁₄ H ₁₄ O ₅ P	C ₈ H ₁₀
	277.0627	277.063	-1.08	C ₁₄ H ₁₄ O ₄ P	C ₈ H ₁₀ O
	195.0802	195.081	-4.1	C ₁₄ H ₁₁ O	C ₈ H ₁₃ O ₄ P
	194.1081	194.1096	-7.73	C ₁₅ H ₁₄	C ₇ H ₁₀ O ₅ P
	182.0719	182.0732	-7.14	C ₁₃ H ₁₀ O	C ₉ H ₁₄ O ₄ P
	179.0852	179.0861	-5.03	C ₁₄ H ₁₁	C ₈ H ₁₃ O ₅ P
	105.07	105.0704	-3.81	C ₈ H ₉	C ₁₄ H ₁₅ O ₅ P
	103.0547	103.0548	-0.97	C ₈ H ₇	C ₁₄ H ₁₇ O ₅ P
	79.0549	79.0548	1.26	C ₆ H ₇	C ₁₆ H ₁₇ O ₅ P
	77.0388	77.0391	-3.89	C ₆ H ₅	C ₁₆ H ₁₉ O ₅ P
PBDMPP-IM2	411.1713	411.1725	-2.92	C ₂₄ H ₂₈ O ₄ P	-
	305.0924	305.0943	-6.23	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ P	C ₈ H ₁₀
	289.0984	289.0994	-3.46	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ P	C ₈ H ₁₀ O
	209.1319	209.133	-5.26	C ₁₆ H ₁₇	C ₈ H ₁₁ O ₄ P
	207.1163	207.1174	-5.31	C ₁₆ H ₁₅	C ₈ H ₁₃ O ₄ P
	194.109	194.1096	-3.09	C ₁₅ H ₁₄	C ₉ H ₁₄ O ₄ P
	192.0926	192.0939	-6.77	C ₁₅ H ₁₂	C ₉ H ₁₆ O ₄ P
	179.0855	179.0861	-3.35	C ₁₄ H ₁₁	C ₁₀ H ₁₇ O ₄ P
	105.0701	105.0704	-2.86	C ₈ H ₉	C ₁₆ H ₁₉ O ₄ P
	103.0544	103.0548	-3.88	C ₈ H ₇	C ₁₆ H ₂₁ O ₄ P
	79.0547	79.0548	-1.26	C ₆ H ₇	C ₁₈ H ₂₁ O ₄ P
	77.0392	77.0391	1.3	C ₆ H ₅	C ₁₈ H ₂₃ O ₄ P

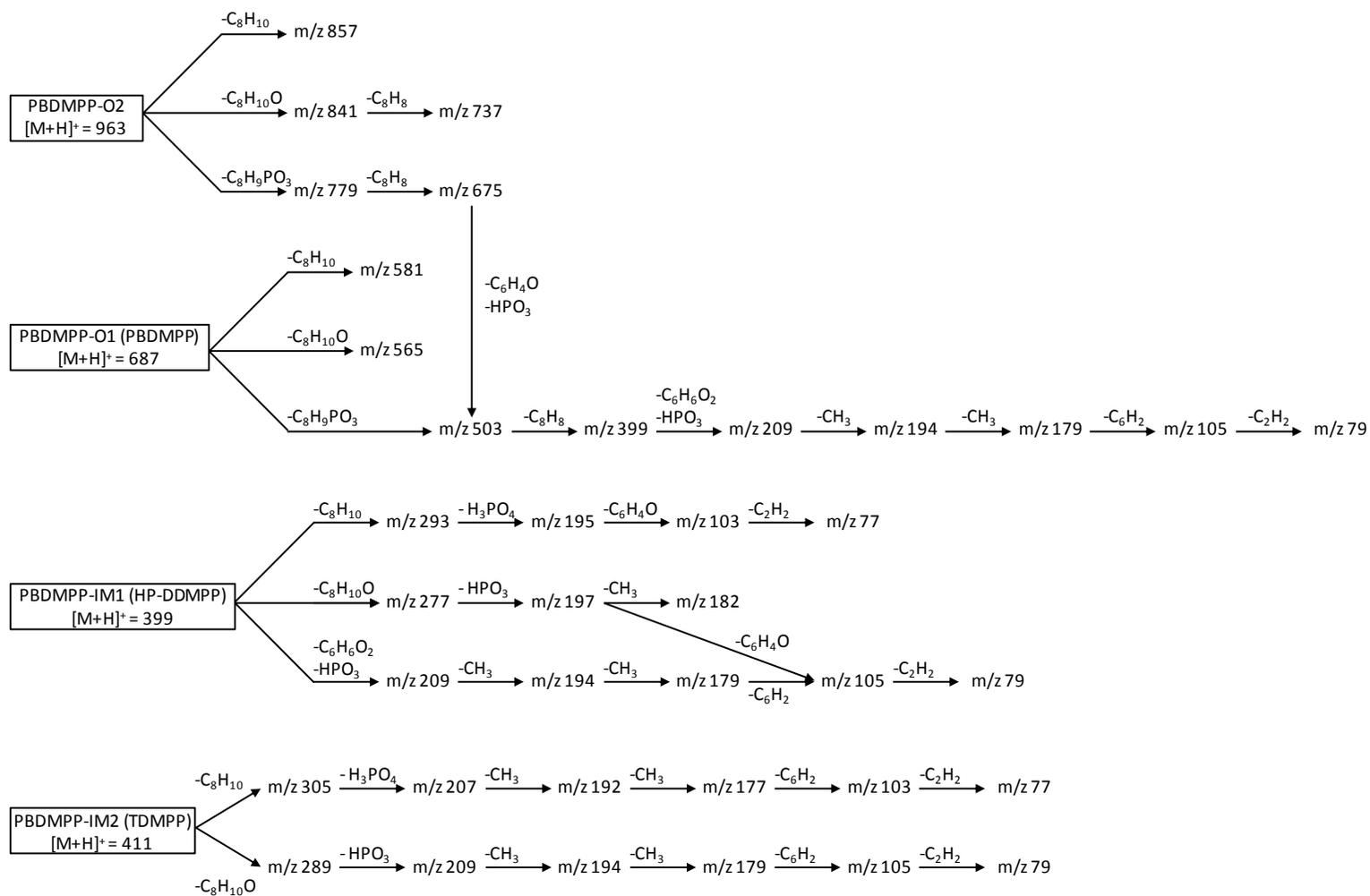


Fig. 6-10. Proposed fragmentation pathways of constituents in PX-200. Constituent names are shown in Table 6-2.

6.3.5 CR-504L の縮合体および不純物の同定

Table 6-6 は、CR-504L の製剤希釈液の MS 測定および MS/MS 測定で検出された構成成分のプロトンイオン付加型分子およびそのフラグメントイオンの精密質量を示す。また、Fig. 6-10 は、MS/MS 測定で検出された構成成分のプロトンイオン付加型分子のフラグメントイオンから推定された開裂経路を示す。CR-504L の製剤希釈液の MS 測定の結果から、構成成分の DEGBDCIPP-O1、DEGBDCIPP-O2、DEGBDCIPP-O3、DEGBDCIPP-O4 については、各プロトンイオン付加型分子の精密質量に基づいて元素組成を算出した結果から、DEG-BDCIPP 縮合体の二量体から五量体と推定された。これらのプロトンイオン付加型分子について MS/MS 測定を行った結果から、次に述べる質量のフラグメントイオンは、PBDPP 縮合体の二量体から五量体の分子構造に帰属された： m/z 1227 (五量体 (DEGBDCIPP-O4) のプロトンイオン付加型分子から C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 1151 (m/z 1227 のフラグメントイオンから C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 1053 (m/z 1151 のフラグメントイオンから H_3PO_4 の開裂)、 m/z 983 (m/z 1053 のフラグメントイオンから C_4H_6O の開裂)、並びに四量体 (DEGBDCIPP-O3) のプロトンイオン付加型分子から C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 907 (m/z 983 のフラグメントイオンから C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 809 (m/z 907 のフラグメントイオンから H_3PO_4 の開裂)、 m/z 739 (m/z 809 のフラグメントイオンから C_4H_6O の開裂)、並びに三量体 (DEGBDCIPP-O2) のプロトンイオン付加型分子から C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 663 (m/z 739 のフラグメントイオンから C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 565 (m/z 663 のフラグメントイオンから H_3PO_4 の開裂)、 m/z 495 (m/z 565 のフラグメントイオンから C_4H_6O の開裂)、並びに二量体 (DEGBDCIPP-O1) のプロトンイオン付加型分子から C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 419 (m/z 495 のフラグメントイオンから C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 321 (m/z 419 のフラグメントイオンから H_3PO_4 の開裂)、 m/z 245 (m/z 321 のフラグメントイオンから C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 169 (m/z 245 のフラグメントイオンから C_3H_5Cl の開裂)、 m/z 125 (m/z 169 のフラグメントイオンから C_2H_4O の開裂)。したがって、DEGBDCIPP-O1、DEGBDCIPP-O2、DEGBDCIPP-O3、DEGBDCIPP-O4 は、DEG-BDCIPP 縮合体の二量体から五量体と同定された。

DEGBDCIPP-IM6 については、MS 測定および MS/MS 測定の結果から、TCIPP の標準物質の保持時間、プロトンイオン付加型分子およびそのフラグメントイオンの精密質量と一致した。したがって、DEGBDCIPP-IM6 は、TCIPP と同定され、CR-504L の不純物として特定された。

DEGBDCIPP-IM1、DEGBDCIPP-IM2、DEGBDCIPP-IM3 については、MS 測定で検出されたプロトン付加イオンの精密質量から、 $C_{22}H_{44}Cl_5O_{13}P_3$ 、 $C_{19}H_{38}Cl_4O_{10}P_2$ 、 $C_{17}H_{34}Cl_4O_{10}P_2$ といった元素組成と推定された。MS/MS 測定の結果から、DEGBDCIPP-IM1、DEGBDCIPP-IM2、DEGBDCIPP-IM3 については、DEGBDCIPP-O1 (DEG-BDCIPP) のフラグメントイオンの質量 (m/z 495、 m/z 419、 m/z 321、 m/z 245、 m/z 169、 m/z 125) と一致していることが確認された。そのため、DEGBDCIPP-IM1、DEGBDCIPP-IM2、DEGBDCIPP-IM3 は、DEG-BDCIPP の分子構造の一部と類似した分子構造と考えられた。さらに、 $C_9H_{18}Cl_2PO_4$ 、 $C_6H_{12}ClO$ 、 C_4H_8ClO といったフラグメントイオンは、DEGBDCIPP-IM1、DEGBDCIPP-IM2、DEGBDCIPP-IM3 の特徴的な部分構造に帰属された。DEGBDCIPP-IM5 については、プロトンイオン付加型分子の精密質量に基づい

て元素組成を算出した結果から、 $C_{10}H_{21}Cl_3O_3P$ といった元素組成の不純物と推定された。MS/MS 測定の結果から、DEGBDCIPP-IM5 については、DEGBDCIPP-IM6 (TCIPP) のフラグメントイオンの質量 (m/z 175、 m/z 99) と一致していることが確認された。そのため、DEGBDCIPP-IM5 は、TCIPP の分子構造の一部と類似した分子構造と考えられた。また、DEGBDCIPP-IM5 のフラグメントイオンの C_4H_8ClO は、DEGBDCIPP-IM5 の特徴的な部分構造に帰属された。したがって、DEGBDCIPP-IM1、DEGBDCIPP-IM2、DEGBDCIPP-IM3、DEGBDCIPP-IM5 はそれぞれ、Fig. 6-7 に示す分子構造の不純物と特定された。DEGBDCIPP-IM4 および DEGBDCIPP-IM7 については、プロトンイオン付加型分子の精密質量から、 $C_{14}H_{28}Cl_2O_{10}P_2$ および $C_7H_{14}ClO_5P$ といった元素組成の不純物と推定された。さらに、DEGBDCIPP-O1 (DEG-BDCIPP) のフラグメントイオンの質量 (m/z 245、 m/z 169、 m/z 125) と一致していることが確認された。そのため、DEGBDCIPP-IM4 および DEGBDCIPP-IM7 は、DEG-BDCIPP の分子構造の一部と類似した構造と考えられた。しかしながら、DEGBDCIPP-IM4 および DEGBDCIPP-IM7 の同定には、核磁気共鳴法を用いた更なる構造解析が必要視された。

Table 6-6. Protonated molecule and fragment ions of constituents in CR-504L. Constituent names are shown in Table 6-2.

Constituent name	Observed m/z	Theoretical m/z	Error (ppm)	Proposed formula	Proposed neutral loss
DEGBDCIPP-O4	1303.1139	1303.1156	-1.3	C ₃₇ H ₇₅ Cl ₇ O ₂₄ P ₅	-
	1227.1061	1227.1076	-1.22	C ₃₄ H ₇₀ Cl ₆ O ₂₄ P ₅	C ₃ H ₅ Cl
	1151.0961	1151.0997	-3.13	C ₃₁ H ₆₅ Cl ₅ O ₂₄ P ₅	C ₆ H ₁₀ Cl ₂
	1053.1224	1053.1228	-0.38	C ₃₁ H ₆₂ Cl ₅ O ₂₀ P ₄	C ₆ H ₁₃ Cl ₂ O ₄ P
	983.0889	983.0809	8.14	C ₂₇ H ₅₆ Cl ₅ O ₁₉ P ₄	C ₁₀ H ₁₉ Cl ₂ O ₅ P
	977.1068	977.1148	-8.19	C ₂₈ H ₅₇ Cl ₄ O ₂₀ P ₄	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P
	809.0906	809.096	-6.67	C ₂₄ H ₄₈ Cl ₄ O ₁₅ P ₃	C ₁₃ H ₂₇ Cl ₃ O ₉ P ₂
	739.0477	739.0542	-8.8	C ₂₀ H ₄₂ Cl ₄ O ₁₄ P ₃	C ₁₇ H ₃₃ Cl ₃ O ₁₀ P ₂
	733.0859	733.088	-2.86	C ₂₁ H ₄₃ Cl ₃ O ₁₅ P ₃	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₄ O ₉ P ₂
	657.0735	657.0801	-10.04	C ₁₈ H ₃₈ Cl ₂ O ₁₅ P ₃	C ₁₉ H ₃₇ Cl ₅ O ₉ P ₂
	565.0625	565.0693	-12.03	C ₁₇ H ₃₄ Cl ₃ O ₁₀ P ₂	C ₂₀ H ₄₁ Cl ₄ O ₁₄ P ₃
	489.0613	489.0613	0	C ₁₄ H ₂₉ Cl ₂ O ₁₀ P ₂	C ₂₃ H ₄₆ Cl ₅ O ₁₄ P ₃
	321.0417	321.0425	-2.49	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₅ P	C ₂₇ H ₅₅ Cl ₅ O ₁₉ P ₄
	245.0313	245.0346	-13.47	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	C ₃₀ H ₆₀ Cl ₆ O ₁₉ P ₄
	239.0662	239.0685	-9.62	C ₈ H ₁₆ O ₆ P	C ₂₉ H ₅₉ Cl ₇ O ₁₈ P ₄
	169.0243	169.0266	-13.61	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₃₃ H ₆₅ Cl ₇ O ₁₉ P ₄
124.9994	125.0004	-8	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₃₅ H ₆₉ Cl ₇ O ₂₀ P ₄	
DEGBDCIPP-O3	1059.0873	1059.0889	-1.51	C ₃₀ H ₆₁ Cl ₆ O ₁₉ P ₄	-
	983.0781	983.0809	-2.85	C ₂₇ H ₅₆ Cl ₅ O ₁₉ P ₄	C ₃ H ₅ Cl
	907.065	907.0729	-8.71	C ₂₄ H ₅₁ Cl ₄ O ₁₉ P ₄	C ₆ H ₁₀ Cl ₂
	809.0942	809.096	-2.22	C ₂₄ H ₄₈ Cl ₄ O ₁₅ P ₃	C ₆ H ₁₃ Cl ₂ O ₄ P
	739.0496	739.0542	-6.22	C ₂₀ H ₄₂ Cl ₄ O ₁₄ P ₃	C ₁₀ H ₁₉ Cl ₂ O ₅ P
	733.0843	733.088	-5.05	C ₂₁ H ₄₃ Cl ₃ O ₁₅ P ₃	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P
	565.0671	565.0693	-3.89	C ₁₇ H ₃₄ Cl ₃ O ₁₀ P ₂	C ₁₃ H ₂₇ Cl ₃ O ₉ P ₂
	489.0593	489.0613	-4.09	C ₁₄ H ₂₉ Cl ₂ O ₁₀ P ₂	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₄ O ₉ P ₂
	413.0504	413.0533	-7.02	C ₁₁ H ₂₄ ClO ₁₀ P ₂	C ₁₉ H ₃₇ Cl ₅ O ₉ P ₂
	321.0415	321.0425	-3.11	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₅ P	C ₂₀ H ₄₁ Cl ₄ O ₁₄ P ₃
	245.033	245.0346	-6.53	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	C ₂₃ H ₄₆ Cl ₅ O ₁₄ P ₃
	239.0672	239.0685	-5.44	C ₈ H ₁₆ O ₆ P	C ₂₂ H ₄₅ Cl ₆ O ₁₃ P ₃
	169.0257	169.0266	-5.32	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₂₆ H ₅₁ Cl ₆ O ₁₄ P ₃
	124.9996	125.0004	-6.4	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₂₈ H ₅₅ Cl ₆ O ₁₅ P ₃
DEGBDCIPP-O2	815.0607	815.0621	-1.72	C ₂₃ H ₄₇ Cl ₅ O ₁₄ P ₃	-
	739.0524	739.0542	-2.44	C ₂₀ H ₄₂ Cl ₄ O ₁₄ P ₃	C ₃ H ₅ Cl
	663.0437	663.0462	-3.77	C ₁₇ H ₃₇ Cl ₃ O ₁₄ P ₃	C ₆ H ₁₀ Cl ₂
	565.0665	565.0693	-4.96	C ₁₇ H ₃₄ Cl ₃ O ₁₀ P ₂	C ₆ H ₁₃ Cl ₂ O ₄ P
	489.0585	489.0613	-5.73	C ₁₄ H ₂₉ Cl ₂ O ₁₀ P ₂	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P
	321.041	321.0425	-4.67	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₅ P	C ₁₃ H ₂₇ Cl ₃ O ₉ P ₂
	245.033	245.0346	-6.53	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₄ O ₉ P ₂
	169.0258	169.0266	-4.73	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₁₉ H ₃₇ Cl ₅ O ₉ P ₂
	124.9996	125.0004	-6.4	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₂₁ H ₄₁ Cl ₅ O ₁₀ P ₂

Table 6-6. (Continued)

Constituent name	Observed m/z	Theoretical m/z	Error (ppm)	Proposed formula	Proposed neutral loss
DEGBDCIPP-IM1	785.0502	785.0516	-1.78	C ₂₂ H ₄₅ Cl ₅ O ₁₃ P ₃	-
	709.0436	709.0436	0	C ₁₉ H ₄₀ Cl ₄ O ₁₃ P ₃	C ₃ H ₅ Cl
	535.0573	535.0587	-2.62	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₃ O ₉ P ₂	C ₆ H ₁₃ Cl ₂ O ₄ P
	495.0246	495.0274	-5.66	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₃ O ₉ P ₂	C ₉ H ₁₇ Cl ₂ O ₄ P
	459.0477	459.0507	-6.54	C ₁₃ H ₂₇ Cl ₂ O ₉ P ₂	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P
	383.0405	383.0428	-6	C ₁₀ H ₂₂ ClO ₉ P ₂	C ₁₂ H ₂₃ Cl ₄ O ₄ P
	321.0413	321.0425	-3.74	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₅ P	C ₁₂ H ₂₅ Cl ₃ O ₈ P ₂
	291.031	291.032	-3.44	C ₉ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ P	C ₁₃ H ₂₇ Cl ₃ O ₉ P ₂
	245.0328	245.0346	-7.35	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	C ₁₅ H ₃₀ Cl ₄ O ₈ P ₂
	215.0228	215.024	-5.58	C ₆ H ₁₃ ClO ₄ P	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₄ O ₉ P ₂
	209.0549	209.0579	-14.35	C ₇ H ₁₄ O ₅ P	C ₁₅ H ₃₁ Cl ₅ O ₈ P ₂
	169.0253	169.0266	-7.69	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₁₈ H ₃₅ Cl ₅ O ₈ P ₂
	139.0156	139.016	-2.88	C ₃ H ₈ O ₄ P	C ₁₉ H ₃₇ Cl ₅ O ₉ P ₂
125.0004	125.0004	0	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₂₀ H ₃₉ Cl ₅ O ₉ P ₂	
DEGBDCIPP-IM2	629.0756	629.0773	-2.7	C ₁₉ H ₃₉ Cl ₄ O ₁₀ P ₂	-
	495.0251	495.0274	-4.65	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₃ O ₉ P ₂	C ₆ H ₁₁ ClO
	419.0192	419.0194	-0.48	C ₁₀ H ₂₃ Cl ₂ O ₉ P ₂	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ O
	343.0069	343.0115	-13.41	C ₇ H ₁₈ ClO ₉ P ₂	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₃ O
	267.003	267.0035	-1.87	C ₄ H ₁₃ O ₉ P ₂	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₄ O
	245.0359	245.0346	5.31	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	C ₁₂ H ₂₄ Cl ₃ O ₅ P
	169.0254	169.0266	-7.1	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₁₅ H ₂₉ Cl ₄ O ₅ P
	125.0006	125.0004	1.6	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₁₇ H ₃₃ Cl ₄ O ₆ P
DEGBDCIPP-IM3	601.0448	601.046	-2	C ₁₇ H ₃₅ Cl ₄ O ₁₀ P ₂	-
	525.0363	525.038	-3.24	C ₁₄ H ₃₀ Cl ₃ O ₁₀ P ₂	C ₃ H ₅ Cl
	449.0264	449.03	-8.02	C ₁₁ H ₂₅ Cl ₂ O ₁₀ P ₂	C ₆ H ₁₀ Cl ₂
	321.0407	321.0425	-5.61	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₅ P	C ₇ H ₁₅ Cl ₂ O ₅ P
	275.0417	275.0451	-12.36	C ₈ H ₁₇ ClO ₆ P	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P
	245.0337	245.0346	-3.67	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₃ O ₅ P
	169.0264	169.0266	-1.18	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₁₃ H ₂₅ Cl ₄ O ₅ P
	124.9992	125.0004	-9.6	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₁₅ H ₂₉ Cl ₄ O ₆ P
DEGBDCIPP-O1	571.0343	571.0354	-1.93	C ₁₆ H ₃₃ Cl ₄ O ₉ P ₂	-
	495.0259	495.0274	-3.03	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₃ O ₉ P ₂	C ₃ H ₅ Cl
	419.0177	419.0194	-4.06	C ₁₀ H ₂₃ Cl ₂ O ₉ P ₂	C ₆ H ₁₀ Cl ₂
	321.0415	321.0425	-3.11	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ O ₅ P	C ₆ H ₁₃ Cl ₂ O ₄ P
	245.0339	245.0346	-2.86	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P
	169.0259	169.0266	-4.14	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₁₂ H ₂₃ Cl ₄ O ₄ P
	124.9997	125.0004	-5.6	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₁₄ H ₂₇ Cl ₄ O ₅ P
DEGBDCIPP-IM4	489.0595	489.0613	-3.68	C ₁₄ H ₂₉ Cl ₂ O ₁₀ P ₂	-
	413.0522	413.0533	-2.66	C ₁₁ H ₂₄ ClO ₁₀ P ₂	C ₃ H ₅ Cl
	245.0339	245.0346	-2.86	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	C ₇ H ₁₄ ClO ₅ P
	169.026	169.0266	-3.55	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₁₀ H ₁₉ Cl ₂ O ₅ P
	124.9994	125.0004	-8	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₁₂ H ₂₃ Cl ₂ O ₆ P

Table 6-6. (Continued)

Constituent name	Observed m/z	Theoretical m/z	Error (ppm)	Proposed formula	Proposed neutral loss
DEGBDCIPP-IM5	357.0179	357.0192	-3.64	C ₁₀ H ₂₁ Cl ₃ O ₅ P	-
	281.0098	281.0112	-4.98	C ₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₅ P	C ₃ H ₅ Cl
	205.0021	205.0033	-5.85	C ₄ H ₁₁ ClO ₅ P	C ₆ H ₁₀ Cl ₂
	174.9915	174.9927	-6.86	C ₃ H ₉ ClO ₄ P	C ₇ H ₁₂ Cl ₂ O
	107.026	107.0264	-3.74	C ₄ H ₈ ClO	C ₆ H ₁₃ Cl ₂ O ₄ P
	98.9844	98.9847	-3.03	H ₄ O ₄ P	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₃ O
	63.0001	63.0002	-1.59	C ₂ H ₄ Cl	C ₈ H ₁₇ Cl ₂ O ₅ P
DEGBDCIPP-IM6	327.007	327.0087	-5.2	C ₉ H ₁₉ Cl ₃ O ₄ P	-
	250.9995	251.0007	-4.78	C ₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ P	C ₃ H ₅ Cl
	174.992	174.9927	-4	C ₃ H ₉ ClO ₄ P	C ₆ H ₁₀ Cl ₂
	98.9844	98.9847	-3.03	H ₄ O ₄ P	C ₉ H ₁₅ Cl ₃
DEGBDCIPP-IM7	245.0329	245.0346	-6.94	C ₇ H ₁₅ ClO ₅ P	-
	169.0257	169.0266	-5.32	C ₄ H ₁₀ O ₅ P	C ₃ H ₅ Cl
	124.9993	125.0004	-8.8	C ₂ H ₆ O ₄ P	C ₅ H ₉ ClO

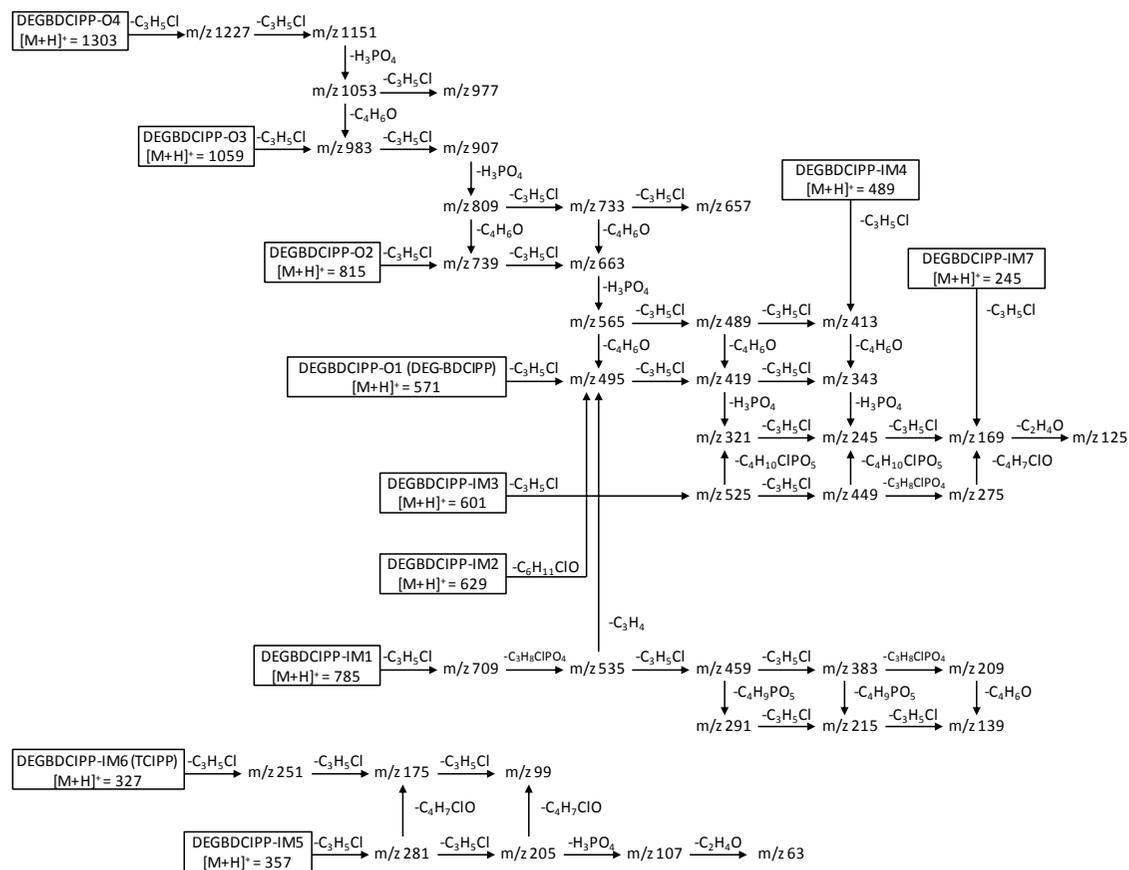


Fig. 6-11. Proposed fragmentation pathways of constituents in CR-504L. Constituent names are shown in Table 6-2.

6.3.6 不純物の含有量

CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤、CR-504L 製剤中の TPHP、TDMPP、TCIPP の含有量を Table 6-7 に示す。これらの含有量は、GPC-APPI-QTOF-MS 分析で取得したデータをもとに、標準物質を用いた絶対検量線法で定量した結果である。6.3.1 節で GPC-RI 分析により算出された CR-733S 製剤中の TPHP の含有量は 2.1 mg/g、CR-741 製剤中の TPHP の含有量は 0.74 mg/g、PX-200 製剤中の TDMPP の含有量は 2.2 mg/g、CR-504L 製剤中の TCIPP 含有量は 7.5 mg/g (Table 6-2) であり、GPC-APPI-QTOF-MS 分析による TPHP、TDMPP、TCIPP の含有量 (Table 6-7) とほぼ同等の濃度レベルであった。

Table 6-7. Concentrations (mg/g) of TPHP, TDMPP, and TCIPP in CR-733S, CR-741, PX-200, and CR-504L acquired by GPC-APPI-QTOF-MS analysis.

Compound	CR-733S 1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate) (PBDPP)		CR-741 Bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BPA-BDPP)		PX-200 1,3-Phenylene bis[di(2,6- dimethylphenyl) phosphate] (PBDMPP)		CR-504L Diethylene glycol bis[di(2- chloroisopropyl) phosphate] (DEG-BDCIPP)		
	Mean (<i>n</i> = 3) (mg/g)	Standard deviation	Mean (<i>n</i> = 3) (mg/g)	Standard deviation	Mean (<i>n</i> = 3) (mg/g)	Standard deviation	Mean (<i>n</i> = 3) (mg/g)	Standard deviation	LOQ (mg/g)
TPHP	20	0.55	12	0.11	n.a. ^a		n.a. ^a		0.3
TDMPP	n.a. ^a		n.a. ^a		28	0.88	n.a. ^a		0.3
TCIPP	n.a. ^a		n.a. ^a		n.a. ^a		57	3.8	3

^a n.a. = not analyzed

本章で新たに同定された TPHP、TDMPP、TCIPP 以外の不純物の濃度レベルについては、TPHP、TDMPP、TCIPP の含有量から推算した。具体的には、GPC-APPI-QTOF-MS 分析で検出された各不純物のピークの面積値を比較することで、TPHP、TDMPP、TCIPP 以外の不純物の濃度レベルを推算した。CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤、CR-504L 製剤の GPC-APPI-QTOF-MS 分析で検出された各不純物のピーク的面積値を Fig. 6-11 に示す。本章では、分析対象物質のイオン化を安定して行うことができる APPI 法を採用しており (Hsieh et al., 2003)、TPHP、TDMPP、TCIPP の分子構造に近い分子構造を持つ不純物であれば、これらの推算値の濃度レベルは把握できると考えられた。

CR-733S 製剤の GPC-APPI-QTOF-MS 分析で検出された TPHP ピークに対する HP-DPHP ピークの面積比は 35% であった。CR-741 製剤における TPHP と BPA-DPHP の面積比は 75%、PX-200 製剤における TDMPP と HP-DDMPP の面積比は 33%、CR-504L 製剤における TCIPP とそれ以外の不純物の面積比は最大で 66% であった。本章で新たに同定された不純物の正確な含有量を測定するには、標準物質を用いた絶対検量線法を行う必要がある。だが、TPHP、TDMPP、TCIPP の含有量との比較から、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の含有不純物は、パーセントからサブパーセントオーダーの濃度レベルで含まれている可能性が示唆された。本章で得られた含有量に関する結果から、CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤、CR-504L 製剤に含有する不純物のうち、TPHP、TDMPP、TCIPP については、市販製剤に 1 重量%以上の含有量で混在されていた。その一方で、本章で新たに同定された不純物の一部は、1 重量%未満の含有量で混在されていた。

可能性が示唆された。

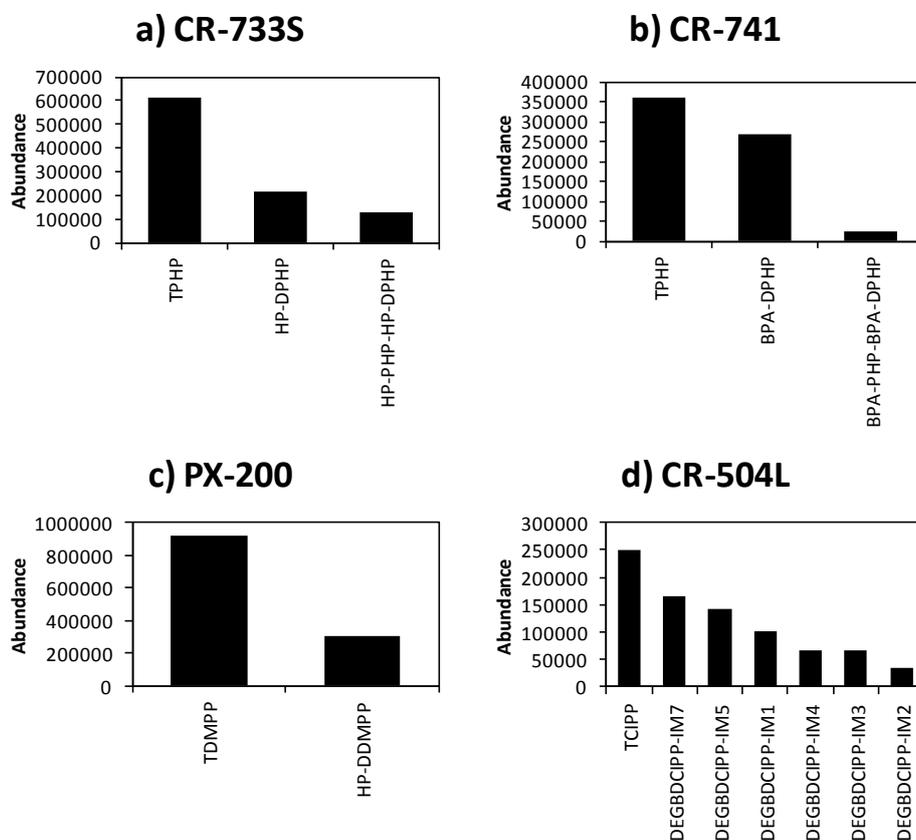


Figure 6-12. Abundances of impurities in CR-733S, CR-741, PX-200, and CR-504L acquired by GPC-APPI-QTOF-MS analysis. Constituent names of impurities are shown in Table 6-2.

化学物質による環境負荷および有害性を明らかにする上で、未反応原料、反応触媒、指示薬、非意図的に生成された二次生成物などの不純物の特定が国際的に必要視されている。国内の「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」および欧州連合の「Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical (REACH)」では、1重量%以上の含有量で混在されている不純物を新規化学物質として取り扱い、EC番号やEC名、CAS番号やCAS名、IUPAC名などの化学識別子で特定する必要がある (METI, 2015; ECHA, 2015)。米国の「The Toxic Substances Control Act (TSCA)」では、化学物質の二次生成物に関する記述が求められている (US EPA, 2015)。CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤、CR-504L 製剤の TPHP、TDMPP、TCIPP に関しては、製造者により 1 重量%以上の含有量で混在されていることが化学物質等安全データシート (Material Safety Data Sheet; MSDS) などに記述されており、これらの管理規制に適合していた。その一方で、本章では、含有量が 1 重量%未満であったため、製造者により特定されない「隠れた不純物」が混在している可能性が示唆された。縮合型リン系難燃剤によるリスク性を考える上

では、隠れた不純物の存在を注視する必要があると考えられた。

6.3.7 縮合体および不純物の環境排出ポテンシャル

TPHP、TDMPP、TCIPP については、住宅やオフィスなどの室内ダストに ppm オーダーの濃度レベルで遍在していることが過去 10 年以上にわたって数多く報告されており、室内曝露の観点から重要な懸念事項のひとつとなってきた (Sjödin et al., 2001; Otake et al., 2001; Marklund et al., 2003; Hartmann et al., 2004; Björklund et al., 2004; Marklund et al., 2005; Saito et al., 2007; Stapleton et al., 2009; Takigami et al., 2009; Tajima et al., 2014; Mizouchi et al., 2015)。さらに、Brandsma et al. (2013a) によると、TPHP が高濃度で検出された室内ダストについては、縮合型リン系難燃剤の PBDPP および BPA-BDPP もまた高濃度で検出されており、これらの濃度に正の相関関係が確認されている。実際には、TPHP 自体も難燃剤や可塑剤として使用されているのだが、その一方で、PBDPP あるいは BPA-BDPP が含有されていた難燃製品に TPHP もまた含有されていたことが報告されている (Ballesteros-Gómez et al., 2014)。こうした既報の結果から、PBDPP あるいは BPA-BDPP の市販製剤の含有不純物である TPHP が室内環境に排出されている可能性が示唆された。さらに本章では、ベトナム北部にある E-waste のリサイクル地域での環境排出実態調査の結果から、E-waste の保管および各種処理を行う作業施設近傍の表層土壌および河川堆積物に、PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP が遍在していることが確認された (Matsukami et al., 2015a)。縮合型リン系難燃剤の縮合体が室内環境のみならず屋外環境でも遍在していたことを考慮すると、縮合型リン系難燃剤の市販製剤を添加したエンジニアリングプラスチックや合成繊維、ポリウレタンフォームなどの難燃製品が、降雨や湿気、太陽光、熱などに曝されていると考えられた。そうであるならば、縮合型リン系難燃剤の縮合体のみならず市販製剤の不純物もまた室内環境および屋外環境に排出している可能性がある。特に、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の不純物は、主成分の縮合体より分子量が低く、水酸基を持つ化合物であった。一般に、化学物質の環境排出ポテンシャルを把握する上で、蒸気圧および水溶解度といった物理化学的性状は有益な情報となる。分子量が低い化学物質ほど揮発性は高く、水酸基を持つ化学物質ほど水溶解度は高い傾向がある。そうであるならば、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の低分子量不純物の含有量は主成分の縮合体よりも少ないが、その環境排出性は主成分の縮合体よりも高い可能性が考えられた。

本章では、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の縮合体および不純物を対象として、含有量、蒸気圧、水溶解度に基づいて環境排出ポテンシャルを推算した。縮合体の PBDPP、BPA-BDPP、PBDMPP、不純物の TPHP、TCIPP の蒸気圧は、Bergman et al. (2012) による推算値を使用した。TPHP、TCIPP 以外の不純物の蒸気圧および水溶解度は、EPI Suite ver. 4.11 (米国 EPA と Syracuse 社が共同開発したソフトウェア; <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuitedl.htm>) を用いて算出した推算値を使用した。EPI Suite は、化学物質の分子構造に基づいて物理化学的性状を推算するソフトウェアである。そのため、蒸気圧および水溶解度を推算する不純物は、分子構造が明確に推定された 8 種 (TPHP、TDMPP、TCIPP、HP-DPHP、HP-PHP-HP-DPHP、BPA-DPHP、BPA-PHP-BPA-DPHP、HP-DDMPP) に限定された。また、Kuramochi et al. (2014a) によると、

分子量が 440 g/mol 以上のリン系難燃剤については、EPI Suite で算出した蒸気圧の推算値と実測値との間に大きな誤差があったことが報告されている。そのため、蒸気圧を推算する不純物は、分子量が 440 g/mol 未満の 3 種 (TDMPP、HP-DPHP、HP-DDMPP) に限定された。縮合型リン系難燃剤の市販製剤の縮合体および不純物の蒸気圧および水溶解度を Table 6-8 に示す。

Table 6-8. Estimated values of vapor pressure and water solubility of oligomers and impurities in CR-733S, CR-741, PX-200, and CR-504L.

Compound	Acronym	Molecular weight (g/mol)	Vapor pressure (Pa, 25 °C)	Water solubility (mg/L, 25 °C)
1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate)	PBDPP	574.45	5.01E-11 ^a	1.11E-04 ^b
Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)	BPA-BDPP	692.63	1.97E-15 ^a	1.09E-07 ^b
1,3-Phenylene bis[di(2,6-dimethylphenyl phosphate)]	PBDMPP	686.67	4.44E-13 ^a	3.70E-09 ^b
Diethylene glycol bis[di(2-chloroisopropyl) phosphate]	DEG-BDCIPP	572.18	n.c. ^c	9.33E-01 ^b
Triphenyl phosphate	TPHP	326.29	8.37E-04 ^a	1.90E+00 ^b
Tris(dimethylphenyl) phosphate	TDMPP	410.44	4.72E-09 ^b	4.00E-04 ^b
Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TCIPP	327.56	2.69E-03 ^a	1.20E+03 ^b
3-Hydroxyphenyl diphenyl phosphate	HP-DPHP	342.28	5.07E-07 ^b	6.52E+00 ^b
Phosphoric acid, [3-[(diphenoxyphosphinyloxy]phenyl] 3-hydroxyphenyl phenyl ester	HP-PHP-HP-DPHP	590.45	n.c. ^c	8.55E-04 ^b
4-[2-(4-Hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenyl diphenyl phosphate	BPA-DPHP	460.46	n.c. ^c	7.14E-03 ^b
Phosphoric acid, [4-[1-[4-[(diphenoxyphosphinyloxy]phenyl]-1-methylethyl]phenyl] [4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenyl] phenyl ester	BPA-PHP-BPA-DPHP	826.81	n.c. ^c	7.93E-10 ^b
3-Hydroxyphenyl di(2,6-dimethylphenyl) phosphate	HP-DDMPP	398.39	3.93E-07 ^b	4.00E-02 ^b
4,4'-Dibromodiphenyl ether	BDE-15	328.00	3.12E-03 ^d	2.16E-01 ^e
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE-47	485.79	3.26E-05 ^f	1.47E-02 ^e
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE-99	564.69	3.67E-06 ^f	4.37E-03 ^e
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE-153	643.61	1.28E-08 ^f	5.04E-05 ^e
Decabromodiphenyl ether	BDE-209	959.17	9.02E-13 ^d	n.a. ^g
Tetrabromobisphenol A	TBBPA	543.88	4.72E-09 ^h	1.71E-01 ^h

^a Value from ACD/Labs software version 11.02 in Bergman et al. (2012).

^b Value from EPI Suite software ver. 4.11 in this study.

^c n.c. = not calculated.

^d Experimental value in Fu and Suuberg (2011).

^e Experimental value in Kuramochi et al. (2007).

^f Experimental value in Kuramochi et al. (2014b).

^g n.a. = not available.

^h Experimental value in Kuramochi et al. (2008).

CR-733S 製剤の構成成分の蒸気圧および水溶解度に関しては、縮合体の PBDPP よりも不純物の TPHP および HP-DPHP の方が 4-7 桁高いと推算された。CR-741 製剤および PX-200 製剤に関しても同様に、縮合体よりも不純物の方が数桁以上高いと推算された。蒸気圧および水溶解度の推算値に関する縮合体と不純物の関係を考えると、たとえ縮合体の含有量より不純物の含有量の

方が数桁低いとしても、縮合体の環境排出ポテンシャルより不純物の環境排出ポテンシャルの方が高くなる可能性が示唆された。また、Table 6-8 に示すように、縮合型リン系難燃剤の市販製剤のうち、CR-733S 製剤、CR-741 製剤、PX-200 製剤の縮合体の蒸気圧および水溶解度は、有害性が懸念されている POP-BDEs (BDE-47、BDE-99、BDE-153) やテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) といった臭素系難燃剤より低い可能性が確認された。その一方で、本章で同定された低分子量不純物の蒸気圧および水溶解度は、これらの臭素系難燃剤と同等あるいは高い可能性が確認された。したがって、縮合型リン系難燃剤のリスク性を評価する上で、市販製剤の含有不純物の存在は注視する必要があると考えられた。

6.4 まとめ

本章では、有害性が懸念された臭素系難燃剤に代わって、近年、生産量が伸びている縮合型リン系難燃剤の市販製剤を対象として、GPC-RI 法および GPC-APPI-QTOF-MS 法を適用して構成成分解析を行い、縮合体および不純物の含有量と分子構造を特定した。また、縮合体および不純物の含有量、蒸気圧、水溶解度に基づいて、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の環境排出ポテンシャルに関する考察を行った。本章で得られた含有量および環境排出ポテンシャルに関する知見から、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の主成分である縮合体については、元物質の臭素系難燃剤と比べて環境上適切な化学物質のデザインである可能性が考えられた。その一方で、縮合型リン系難燃剤の市販製剤には、パーセントからサブパーセントオーダーで不純物を含有していることが確認された。これらの不純物の環境排出ポテンシャルは、主成分である縮合体より高く、元物質の臭素系難燃剤より高い可能性が考えられた。さらに、これらの不純物の分子構造と縮合型リン系難燃剤の市販製剤の製造過程から推測した結果から、TPHP、TDMPP、TCIPP 以外の不純物については、縮合体の加水分解生成物である可能性が考えられた。もしそうであるならば、縮合型リン系難燃剤の市販製剤を添加した難燃製品が降雨や湿気、太陽光、熱などに曝される間に、TPHP、TDMPP、TCIPP 以外の不純物の含有量は徐々に増加し、環境排出ポテンシャルもまた徐々に増加するかもしれない。縮合型リン系難燃剤のリスク性の評価には、主成分である縮合体のみならず、市販製剤の含有不純物も対象とした環境動態及び有害性の評価が今後の課題と考えられた。

第7章 結論

過去 10 年間にわたる難燃製品中の臭素系難燃剤の適正管理のための国際的な取組に伴い、代替物質のリン系難燃剤については、使用量が増加していることが予想されている。難燃製品中の臭素系およびリン系難燃剤の適正管理のため、代替物質のリン系難燃剤については、難燃剤自体の環境媒体および曝露媒体中濃度の把握を目的とした調査研究の実施が求められている。特に、開発途上地域における使用済み電気電子機器（E-waste）のリサイクル現場と周辺環境では、PBDEs による深刻な環境汚染が世界的なホットトピックスとなっており、このような発生源近傍の高濃度エリアにおいては、難燃剤の曝露源としての重要度が高く、難燃剤の発生原因の特定や、排出制御方策の必要性の議論に資する科学的知見の蓄積が求められている。さらに、臭素系難燃剤からリン系難燃剤への物質代替を環境動態の観点から評価する上では、臭素系難燃剤で課題となっていたがこれまでに未着手であった、リン系難燃剤の二次生成物や含有不純物を解明するための調査研究の実施が求められている。そこで本研究では、第一にモノマー型および縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法を新たに開発し、検討結果に基づいて正確な定量値を獲得するための技術的知見の整理を試みた。第二に開発途上地域における E-waste のリサイクル現場を対象とした調査研究を先駆的に実施し、臭素系、モノマー型リン系、縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の実測値を獲得するとともに、作業内容と環境媒体中濃度に関する科学的知見に基づいて、難燃剤の偏在を引き起こしている発生原因となる作業の特定を試みた。第三にモノマー型および縮合型リン系難燃剤含有廃棄物の焼却処分時の二次生成物に着目した調査研究を実施し、難燃剤自体および二次生成物の濃度や挙動の把握を試みた。第四に縮合型リン系難燃剤の市販製剤の含有不純物に着目した調査研究を実施し、主成分と含有不純物の濃度、蒸気圧、水溶解度の比較検討に基づいて、含有不純物の環境放出ポテンシャルの把握を試みた。

①リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法の確立

50% (v/v) アセトン/*n*-ヘキサン溶液およびトルエンを用いた抽出条件、フロリジルおよび ODS カラムを用いた精製条件、リテンションギャップカラムを追加した LC/MSMS 測定条件を検討した結果から、本研究で開発した LC/MSMS を用いたモノマー型および縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法は、複雑な夾雑成分を持つ土壌、堆積物、生物試料であっても、11 種類のリン系難燃剤を正確に定量することができる分析法である可能性が示唆された。また、リン系および臭素系難燃剤の環境動態を比較検証する上でも、妥当な分析法である可能性が示された。

GC/MS 法および LC/MSMS 法の検討結果から得られた技術的知見を整理すると、環境試料中のモノマー型および縮合型リン系難燃剤の定量分析においては、試料の抽出や精製操作に伴う分析対象物質の損失に留意した各種処理方法が必要であるが、その一方で、各種処理過程や測定装置に伴う操作ブランクを低減するための対策と測定パフォーマンスを維持するための対策が必

要であると考えられた。本研究における GC/MS 法および LC/MSMS 法での検討結果から、試料の抽出処理に使用するガラス繊維濾紙や LC システムに由来する操作ブランクが確認されたが、実験器具を有機溶媒で洗浄してから使用すること、並びにリテンションギャップ法を採用することで、操作ブランクを低減することが可能であった。これらの操作ブランクに関する技術的知見については、ILS の幹事機関が報告した内容と一致していた。その一方で、本研究における GC/MS 法の検討結果から、TCIPP および TMPP 異性体の個別定量、ポリエチレングリコールの共注入といった GC/MS 法における測定パフォーマンスに係る技術的知見の必要性が新たに示唆された。また、GC/MS 法および LC/MSMS 法に共通して考えられることとして、環境試料を使用し、測定パフォーマンスに係る技術的知見を整理することが必要と考えられた。これらの操作ブランクおよび測定パフォーマンスに係る技術的知見によって環境試料中のリン系難燃剤の分析精度が向上することが期待された。本研究で開発した LC/MSMS 法が今後の調査研究に活用され、正確な定量値に基づく環境動態の解明につながることを期待された。

②臭素系およびリン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の把握：ベトナム北部における E-waste のリサイクル地域でのケーススタディー

臭素系およびリン系難燃剤の環境排出実態を把握するためのケーススタディーとして、ベトナム北部にある E-waste のリサイクル地域（Bui Dau）を対象とした3カ年（2012年1月（表層土壌および河川堆積物）、2013年1月（表層土壌および河川堆積物）、2014年1月（表層土壌および河川堆積物）、2014年12月（魚類））のフィールド調査を実施した。2012年1月、2013年1月、2014年1月に同一地点で採取した表層土壌および河川堆積物中の臭素系およびリン系難燃剤の定量結果から、作業施設や野焼き作業現場の周辺環境における各種難燃剤の排出実態が明らかとなった。特に、作業施設の近傍で採取した表層土壌中および河川堆積物から検出された各種難燃剤のうち、PBDEs が占める割合は2012年から2014年までの調査期間で有意に減少したのに対して、縮合型リン系難燃剤が占める割合は有意に増加した。RoHS 指令が2006年に施行されてから5年以上が経過しており、PBDEs を含有した E-waste の処理量は減少し、縮合型リン系難燃剤を含有した E-waste の処理量は増加したことを反映していると考えられた。RoHS 指令がもたらした難燃剤の物質代替によって、E-waste の処理に伴う PBDEs の環境排出量は今後減少し、縮合型リン系難燃剤の環境排出量は増加する可能性が考えられた。今後の課題として、縮合型リン系難燃剤の有害性評価に資する知見の獲得、並びに縮合型リン系難燃剤の有害性評価に応じた廃棄物処理技術の確立が必要であると考えられた。

住宅地からの道路排水や生活廃水が流入する地点で採取した魚類個体（ティラピア）の筋肉から臭素系およびリン系難燃剤を検出した。魚類筋肉中に臭素系難燃剤とモノマー型リン系難燃剤は同等の濃度レベルで存在していたが、縮合型リン系難燃剤は、臭素系およびモノマー型リン系難燃剤と比較すると1桁低い濃度レベルで存在していた。縮合型リン系難燃剤のオクタノール/水分配係数や生物濃縮係数から、魚類筋肉中の脂肪組織に蓄積する可能性が考えられたが、縮合型リン系難燃剤の分子サイズや代謝クリアランスに関する知見を考えると、生物体内に蓄積し

くい可能性が示唆された。また、河川堆積物中の縮合型リン系難燃剤は、生物体内に取り込まれにくい形態であった可能性も考えられた。縮合型リン系難燃剤は電気電子機器の筐体などに添加されていたことを考えると、河川堆積物中の縮合型リン系難燃剤は微細なプラスチック片の内部に含有していたため、生物体内で溶出されなかった可能性がある。今後の課題として、E-wasteの処理作業によって環境排出された難燃剤の存在形態、水系での溶出性、生物体内での溶出性に関する知見の獲得が必要であると考えられた。

さらに、作業施設や野焼き作業現場での臭素系およびリン系難燃剤の空間的分布の調査結果から、臭素系およびモノマー型リン系難燃剤の発生要因となり、技術対策が必要な作業の候補として、作業施設外での解体や破砕作業、野積み保管、野焼き作業があげられた。特に、野焼き作業とその残渣の運搬や洗浄は、有害性が懸念されている POP-BDEs の偏在を引き起こす発生要因であることが示された。開発途上地域の実情に即した環境上適正な処理に向けて、発生要因に対する環境排出の低減策が必要であると考えられた。

③リン系難燃剤含有廃棄物の焼却処分による難燃剤自体の熱分解挙動とその二次生成物の濃度と挙動の把握

リン系難燃剤を 1% 含有する廃棄物中のリン系難燃剤は、一次燃焼炉で 99.999% 以上の分解率で熱分解され、リン原子を含む二次生成物は灰に残留し、排気ガスとして環境排出されることはほぼないと考えられた。また、分子内に塩素原子を持つリン系難燃剤を含有する廃棄物の一次燃焼に伴うダイオキシン類等の POPs の生成および分解挙動に関する結果から、分子内に塩素原子を持つリン系難燃剤がダイオキシン類等の POPs の二次生成に寄与する可能性は低いと考えられた。高濃度のリン系難燃剤を含有する廃棄物であっても、現行の廃棄物焼却条件であれば、焼却時に非意図的に二次生成された POPs の環境排出を制御することが可能であり、リン系難燃剤含有廃棄物の適正管理に向けた利用可能な最良の技術である可能性が実証された。

④縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分解析：縮合体および不純物の含有量および環境排出ポテンシャルの把握

近年、生産量が伸びている縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分解析を行い、主成分である縮合体および複数の不純物の含有量と分子構造を特定した。また、縮合体および不純物の含有量、蒸気圧、水溶解度に基づいて、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の環境排出ポテンシャルに関する考察を行った。本研究で得られた含有量および環境排出ポテンシャルに関する知見から、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の主成分である縮合体については、元物質の臭素系難燃剤と比べて環境排出ポテンシャルが低く、環境上適切な化学物質のデザインである可能性が考えられた。その一方で、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の不純物の環境排出ポテンシャルは、主成分である縮合体より高く、さらに、元物質の臭素系難燃剤より高い可能性が考えられた。これらの不純物の分子構造と縮合型リン系難燃剤の市販製剤の製造過程から推測した結果から、TPHP、TDMPP、TCIPP 以外の不純物については、縮合体の加水分解生成物である可能性が考えられた。もしそう

であるならば、縮合型リン系難燃剤の市販製剤を添加した難燃製品が降雨や湿気、太陽光、熱などのストレス条件に曝される間に、TPHP、TDMPP、TCIPP 以外の不純物の含有量は徐々に増加し、環境排出ポテンシャルもまた徐々に増加するかもしれない。縮合型リン系難燃剤のリスク性の評価には、主成分である縮合体のみならず、市販製剤の含有不純物も対象とした環境動態及び有害性の評価が今後の課題と考えられた。

⑤難燃剤の適正管理に向けた提案

RoHS 指令に応じた難燃剤の物質代替によって、E-waste の処理に伴う PBDEs の環境排出量は今後減少し、縮合型リン系難燃剤の環境排出量は増加する可能性が示された（第 4 章）。しかしながら、縮合型リン系難燃剤の主成分は、環境中に排出されたものの、生物が摂取した場合に蓄積しにくい可能性が示され（第 4 章）、焼却処分に伴いダイオキシン類等の二次生成に寄与しない可能性が示され（第 5 章）、環境排出ポテンシャルが低い可能性が示された（第 6 章）ことを考えると、縮合型リン系難燃剤の主成分は、難燃剤にとって環境上適切なデザインの可能性が考えられた。つまり、縮合型リン系難燃剤の主成分は、環境中に排出されたとしても生態系や人への影響は少ない可能性が考えられた。しかしながら、縮合型リン系難燃剤の市販製剤には、主成分より環境排出ポテンシャルが高い可能性があるモノマー型リン系難燃剤等の不純物が含有していた（第 6 章）。また、縮合型リン系難燃剤の主成分の生分解や代謝により、モノマー型リン系難燃剤等の不純物が二次生成する可能性が考えられた（第 6 章）。モノマー型リン系難燃剤は、環境中に排出された後、生物が摂取した場合に体内に蓄積する可能性が示された（第 4 章）。難燃剤の製造側での環境影響を配慮した技術対策として、環境排出ポテンシャルが懸念される不純物に関しては、生態系や人への影響の未然防止の観点から、市販製剤中に存在する可能性や、その環境放出ポテンシャル等の情報を製品安全シート等に記載することが望ましいと考えられた。

参考文献

奥村為男 (1995): キャピラリー・GC/MS による水中の農薬及びその酸化生成物の定量: 標準液の PEG 共注入法. 環境化学, 5, 575–583.

梶原夏子, 滝上英孝 (2011): 不適正な E-waste 処理に伴うポリ臭素化ジフェニルエーテル汚染の現状と課題. 廃棄物資源循環学会誌, 22(2), 159–168.

加藤みか, 浦野紘平, 清水優子, 小口正弘, 伊藤日本男, 栗原浩 (2003): 固体試料からのダイオキシン類等高沸点有機物の高速流下抽出装置. 第 12 回環境化学討論会講演要旨集, 616–617.

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 (2001): 平成 12 年度 臭素系ダイオキシン類に関する調査結果.

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 (2002): 平成 13 年度 臭素系ダイオキシン類に関する調査結果.

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 (2004): 平成 14 年度 ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類に関する調査結果について.

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 (2005): 平成 15 年度 ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類に関する調査結果について.

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 (2006): 平成 16 年度 ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類に関する調査結果について.

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 (2009): 化学物質環境実態調査実施の手引き.

環境庁環境保健部環境安全課 (1998): 有機リン酸トリエステル類 (OPEs) の分析法. 化学物質分析法開発調査報告書, 2, 71–114.

環境庁水質保全局水質管理課 (2000): 置換ベンゼン類, 有機酸エステル類, 有機リン酸エステル類及び農薬類の分析法. 要調査項目等調査マニュアル, 81–99.

黒澤靖, 江頭和彦 (2004): ベトナム紅河流域の地水環境と農林業並びにそれらを巡る今日の諸

問題. 熱帯農業, 48, 49–56.

酒井伸一, 安原昭夫, 橋本俊次, 鈴木規之, 高月紘, 山崎秀夫, 田辺信介 (2001): 非制御燃焼過程におけるダイオキシン類等の残留性有機汚染物質の生成と挙動. 厚生科学研究費補助金総括研究報告書概要版 (平成 13 年度) .

酒井伸一, 滝上英孝 (2013): 臭素系ダイオキシン類の発生と制御に関する現状と展望. 環境化学, 23, 129–135.

産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター (2005): 血液等の臭素化難燃剤分析業務報告書, (株)島津テクノリサーチ.

鈴木剛, 滝上英孝, 渡部真文, 酒井伸一 (2013): 臭素系難燃剤に含まれる不純物としての 2,4,6-トリブロモフェノールの同定. 環境化学, 23, 123–127.

製品評価技術基板機構, 化学物質評価研究機構 (2005): デカブロモジフェニルエーテル, 化学物質の初期リスク評価書 ver. 1.0, No. 56.

外海泰秀, 津村ゆかり, 中村優美子, 松木宏晃, 伊藤誉志男 (1992): 定量操作中に分解し易いキヤプタン, カプタホール等 12 種殺菌剤の一斉分析法の検討. 衛生化学, 38, 270–281.

中西準子, 東海明宏, 岩田光夫 (2008): デカブロモジフェニルエーテル, 詳細リスク評価書シリーズ 23, 丸善.

松神秀徳, 戸舘侑孝, Sicco H. Brandsma, Pim E.G. Leonards, 滝上 英孝 (2014): リン酸エステル系難燃剤の定量分析法の開発と国際相互検定研究による検証. 環境化学, 24 (2), 41–49.

吉田光方子, 竹峰秀祐, 松村千里, 中野武, 高田光康, 東海明宏, 盛岡通 (2011): 廃棄物試料における有機フッ素化合物 (PFCs) の含有及び溶出状況. 環境化学, 21(2), 135–140.

Alaee, M., Arias, P., Sjodin, A., Bergman, A. (2003): An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environmental International*, 29, 683–689.

Allchin, C.R., Morris, S., Bennett, M., Law, R.J., Russell, I. (2000): Polybrominated diphenyl ether residues in cormorant (*Phalacrocorax carbo*) livers from England, UK. *Organohalogen Compound*, 47,

190–193.

Allchin, C., de Boer, J. (2001): Results of a comprehensive survey for PBDEs in the river tees, UK. *Organohalogen Compounds*, 52, 30–34.

Andresen, J.A., Grundmann, A., Bester, K. (2004): Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. *Science of The Total Environment*, 332, 155–166.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2009): United States Department of Health and Human Services 2009. Draft Toxicological Profile for Phosphate Ester Flame Retardants (September).

Balke, S.T. (1991): In *Modern Methods of Polymer Characterization*; Barth, H.G., Mays, J.W., Eds., John Wiley and Sons, New York, Chap. I.

Ballesteros-Gómez, A., Brandsma, S.H., de Boer, J., Leonards, P.E.G. (2014): Analysis of two alternative PFRs in electronic and plastic consumer products: Resorcinol bis-(diphenylphosphate) (PBDPP) and bisphenol A bis (diphenylphosphate) (BPA-BDPP). *Chemosphere*, 116, 10–14.

Ballesteros-Gómez, A., Van den Eede, N., Covaci, A. (2015): In vitro human metabolism of the flame retardant resorcinol bis(diphenylphosphate) (RDP). *Environmental Science & Technology*, 49, 3897–3904.

Behnish, P.A., Hosoe, K., Sakai, S.I. (2003): Brominated dioxin-like compounds: in vitro Assessment in comparison to classical dioxin-like compounds and other polyaromatic compounds. *Environmental International*, 29, 861–877.

Bergman, Å., Rydén, A., Law b, R.J., de Boer, J., Covaci, A, Alae, M, Birnbaum, L., Petreas, Mg., Rose, M, Sakai, SI., van den Eede N. and van der Veen, I. (2012): A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environmental International*, 49, 57–82.

Bi, X.H., Thomas, G.O., Jones, K.C., Qu, W.Y., Sheng, G.Y., Martin, F.L., Fu, J.M. (2007): Exposure of electronics dismantling workers to polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides in south china. *Environmental Science & Technology*, 41, 5647–5653.

Björklund, J., Isetun, S., Nilsson, U. (2004): Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air by gas chromatography, positive-ion chemical ionization and collision-induced dissociation mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18, 3079–3083.

Brandsma, S.H., Sellstrom, U., de Wit, C.A., de Boer, J., Leonards, P.E.G. (2013a): Dust measurement of two organophosphorus flame retardants, resorcinol bis(diphenylphosphate) (RBDPP) and bisphenol A bis(diphenylphosphate) (BPA-BDPP), used as alternatives for BDE-209. *Environmental Science & Technology*, 47, 14434–14441.

Brandsma, S.H., de Boer, J., Cofino, W.P., Covaci, A. and Leonards, P.E.G. (2013b): Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, 217–228.

Brandsma, S.H., Leonards, P.E.G., Leslie H.A., de Boer, J. (2015): Tracing organophosphorus and brominated flame-retardants and plasticizers in an estuarine food web. *Science of the Total Environment*, 505, 22–31.

Burreau, S., Axelman, J., Roman, D., Jakobsson, E. (1997): Dietary uptake in pike (*Esox Lucius*) of some polychlorinated biphenyls, polychlorinated naphthalenes and polybrominated diphenyl ethers administered in natural diet. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 2508–2513.

Burreau, S., Broman, D., Örn, U. (2000): Tissue distribution of 2,2',4,4'-tetrabromo [¹⁴C] diphenyl ether ([¹⁴C]-PBDE 47) in pike (*Esox Lucius*) after dietary exposure – a time series study using whole body autoradiography. *Chemosphere*, 40, 977–985.

Burreau, S., Zebühr, Y., Broman, D., Ishaq, R. (2004): Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere*, 55, 1043–1052.

Cai, Y., McConnell, O., Bach, A. C. (2009): Suitability of tetrahydrofuran as a dopant and the comparison to other existing dopants in dopant-assisted atmospheric pressure photoionization mass spectrometry in support of drug discovery. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 2283–2291.

Carlson, G.P. (1980a): Induction of xenobiotic metabolism in rats by short-term administration of brominated diphenyl ethers. *Toxicology Letters*, 5, 19–25.

- Carlson, G.P. (1980b): Induction of xenobiotic metabolism in rats by brominated diphenyl ethers administered for 90 days. *Toxicology Letters*, 6, 207–212.
- Celano, R., Rodriguez, I., Cela, R., Rastrelli, L., Piccinelli, A.L. (2014): Liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry quantification and screening of organophosphate compounds in sludge. *Talanta*, 118, 312–320.
- Chan, J.K.Y., Man, Y.B., Wu, S.C., Wong, M. H. (2013): Dietary intake of PBDEs of residents at two major electronic waste recycling sites in China. *Science of the Total Environment*, 463, 1138–1146.
- Chen, X., Hu, Y., Song, L. (2008): Thermal behaviors of a novel UV cured flame retardant coatings containing phosphorus, nitrogen and silicon. *Polymer Engineering & Science*, 116–123.
- Chernushevich, I.V., Loboda, A.V., Thomson, B.A. (2001): An introduction to quadruple-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 36, 849–865.
- Daihachi Chemical Industry Co. Ltd. (1988): Japan Patent, 227632.
- Daihachi Chemical Industry Co. Ltd. (1996): Japan Patent, 259577.
- Darnerud, P.O. (2003): Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International*, 29, 841–853.
- de Boer, J., Wester, P.G., Klammer, H.C., Lewis, W.E., Boon, J.P. (1998): Do flame retardants threaten ocean life? *Nature*, 394, 28–29.
- de Boer, J., Wester, P.G., Van der Horst, A., Leonards, P.E.G. (2003): Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution*, 122, 63–74.
- De Nola, G., Kibby, J. and Mazurek, W. (2008): Determination of ortho-cresyl phosphate isomers of tricresyl phosphate used in aircraft turbine engine oils by gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1200, 211–216.
- de Wit, C.A. (2002): An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46, 583–624.

de Wit, C.A., Herzke, D., Vorkamp, K. (2010): Brominated flame retardants in the Arctic environment — trends and new candidates. *Science of the Total Environment*, 408, 2885–2918.

Dishaw, L.V., Powers, C.M., Ryde, I.T., Roberts, S.C., Seidler, F.J., Slotkin, T.A., Stapleton, H.M. (2011): Is the PentaBDE replacement, tris(1,3-dichloropropyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 256, 281–289.

European Chemical Bureau (ECB) (2000): European Union Risk Assessment Report: Diphenyl Ether, Pentabromo Derivative.

European Chemical Bureau (ECB) (2002): European Union Risk Assessment Report: Bis(pentabromophenyl) ether.

European Chemical Bureau (ECB) (2003): European Union Risk Assessment Report: Diphenyl Ether, Octabromo Derivative.

European Chemical Bureau (ECB) (2004): Update of Bis(pentabromophenyl) ether Final Environmental Draft of May 2004..

Ebert, J., Bahadir, M. (2003): Formation of PBDD/F from flame retarded plastic materials under thermal stress. *Environment International*, 29, 711–716.

Eljarrat, E., de la Cal, A., Raldua, D., Duran, C., Barcelo, D. (2004): Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca river, a tributary of the Ebro River (Spain). *Environmental Science & Technology*, 38, 2603–2608.

Erney, D. R., Gillespie, A.M., Gilvydis, D.M. and Poole, C.F. (1993): Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection. *Journal of Chromatography*, 638, 57–63.

European Union (EU) (2003): EU Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether), *Official Journal L* 2003, 42, 15/02/2003, 45–46.

European Chemical Bureau (ECB) (2002): European Union Risk Assessment Report:

Bis(pentabromophenyl) ether.

European Chemicals Agency (ECHA) (2015): Guidance for identification and naming of substances under REACH and CLP. http://echa.europa.eu/documents/10162/13643/substance_id_en.pdf (accessed July 16, 2015)

FAO-SDRN Agrometeorology Group (1997): FAO's Environment and Natural Resources Service (SDRN) global climate maps series. United Nations Food and Agricultural Organization SDRN Agrometeorology Group.

Fisk, P.R., Girling, A.E., Wildey, R.J. (2003): Prioritisation of Flame Retardants for Environmental Risk Assessment. Produced for Environment Agency, United Kingdom.

Fu, J., Suuberg, E.M. (2011): Vapor pressure of solid polybrominated diphenyl ethers determined via Knudsen effusion method. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30, 2216–2219.

Gerecke, A.C., Giger, W., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H-P.E., Schmid, P., Zennegg, M., Kohler, M. (2006): Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere*, 64, 311–317.

Great Lakes Chemical Corporation (1977): Toxicity data on OBDPO (DE-79). Thirteen week feeding study in rats. Unpublished Laboratory Report, Intl. Res. & Dev. Corp. Great Lakes Chemical Corporation, West Lafayette. (中西ら (2008) からの引用)

Great Lakes Chemical Corporation (1984): 90-day dietary study in rats with pentabromodiphenyl oxide (DE-71) (Final Report). Submitted to the U.S. Environmental Protection Agency under TSCA Section 8 D. OTS 0524336. (中西ら (2008) からの引用)

Great Lakes Chemical Corporation (1987): Toxicity data on OBDPO (DE-79). Acute Oral Toxicity in the male Albino Rat. Unpublished Laboratory Report, Intl. Res. & Dev. Corp. West Lafayette. (中西ら (2008) からの引用)

Great Lakes Chemical Corporation (2002): A 90-day inhalation toxicity study of octabromodiphenyloxide in albino rats, dated 04/04/02. Submitted to the U.S. Environmental Protection Agency under TSCA Section 8 D. OTS 05741714-1. (中西ら (2008) からの引用)

Grob, K (1993): "Split and splitless injection in capillary GC" p.362, Huthig.

Guerra, P., Eljarrat, E., Barceló, D. (2010): Simultaneous determination of hexabromocyclododecane, tetrabromobisphenol A, and related compounds in sewage sludge and sediment samples from Ebro River Basin (Spain). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 2817–2824.

Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E.P., Mainor, T.M., Duff, W.H., Gaylor, M.O., Jacobs, E.M., Mears, G.L. (2000): Comparison of brominated diphenyl ether fire retardant and organochlorine burdens in fish from Virginia Rivers (USA). *Organohalogen Compounds*, 47, 65–68.

Hanari, N., Kannan, K., Miyake, Y., Okazawa, T., Kodavanti, P.R., Aldous, K.M., Yamashita, N. (2006): Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environmental Science & Technology*, 40, 4400–4405.

Harrad, S., Hunter, S. (2006): Concentrations of polybrominated diphenyl ethers in air and soil on a rural–urban transect across a major UK conurbation. *Environmental Science & Technology*, 40, 4548–4553.

Hartmann, P.C., Burgi, D., Giger, W. (2004): Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. *Chemosphere*, 57, 781–787.

Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O., Jones, K.C. (2004): PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution. *Environmental Science & Technology*, 38, 738–745.

Hites, R.A. (2004): Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations. *Environmental Science & Technology*, 38, 945–956.

Hsieh, Y., Merkle, K., Wang, G., Brisson, J-M., Korfmacher, W. A. (2003): High-performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization/tandem mass spectrometric analysis for small molecules in plasma. *Analytical Chemistry*, 75, 3122–3127.

Huisman, J., Magalini, F., Kuehr, R., Maurer, C., Ogilvie, S., Poll, J., Delgado, C., Artim, E., Szlezak, J., Stevels, A. (2008): Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), Final Report; United Nations University.

Illinois EPA (2006): A Report to the General Assembly and the Governor In Response to Public Act 94–110, “DecaBDE Study: A Review of Scientific Research”.

International Agency for Research on Cancer (IARC) (1999): IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Volume 71 Decabromodiphenyl oxide 1365–1368.

Jansson, B., Asplund, L., Olsson, M. (1987): Brominated flame retardants – ubiquitous environmental pollutants? *Chemosphere*, 16, 2343–2349.

Japanese Industrial Standard (JIS). (2005): K0311 Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in stationary source emissions, Japanese Standards Association, 2005.

Jurgens, S. S., Helms, R., Waaijers, S. L., Uittenbogaard, D., Dunnebie, D., Vleugel, M., Kraak, M.H.S., de Voogt, P., Parsons, J.R. (2014): Mineralisation and primary biodegradation of aromatic organophosphorus flame retardants in activated sludge. *Chemosphere*, 111, 238–242.

Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H. (2008): Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. *Environmental Science & Technology*, 42, 4404–4409.

Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H. (2011): Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1250–1259.

Kalmykova, Y., Fedje, K.K. (2013): Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash. *Waste Management*, 33, 1403–1410.

Kociba, R.J., Frauson, L.O., Humiston, C.G., Norris, J.M., Wade, C.E., Lisowe, R.W., Quast J.F., Jersey, G.C., Jewett, G.L. (1975): Results of a two-year dietary feeding study with decabromodiphenyl oxide (DBDPO) in rats. *Journal of Combustion Toxicology* 2, 267–285.

Korytár, P., Covaci, A., de Boer, J., Gelbin, A., Brinkman, U.A.Th. (2005): Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven gas chromatographic columns. *Journal of Chromatography A*, 1065, 239–249.

Kuramochi, H., Maeda, K., Kawamoto, K. (2007): Physicochemical properties of selected polybrominated diphenyl ethers and extension of the UNIFAC model to brominated aromatic compounds. *Chemosphere*, 67, 1858–1865.

Kuramochi, H., Kawamoto, K., Miyazaki, K., Nagahama, K., Maeda, K., Li, X-W., Shibata, E., Nakamura, T., Sakai, S-I. (2008): Determination of physicochemical properties of tetrabromobisphenol A. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 2413–2418.

Kuramochi, H., Takigami, H., Scheringer, M., Sakai, S. (2014a): Estimation of physicochemical properties of 22 organophosphate esters and evaluation of their overall persistence and long-range transport potential. *Organohalogen Compounds*, 76, 1597–1600.

Kuramochi, H., Takigami, H., Scheringer, M., Sakai, S. (2014b): Measurement of vapor pressures of selected PBDEs, hexabromobenzene, and 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane at elevated temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59, 8–15.

Labunska, I., Harrad, S., Santillo, D., Johnston, P., Yun, L. (2013): Domestic duck eggs: An important pathway of human exposure to PBDEs around e-waste and scrap metal processing areas in eastern China. *Environmental Science & Technology*, 47, 9258–9266.

Labunska, I., Harrad, S., Wang, M., Santillo, D., Johnston, P. (2014): Human dietary exposure to PBDEs around e-waste recycling sites in eastern China. *Environmental Science & Technology*, 48, 5555–5564.

Labunska, I., Abdallah, M.A.-E., Eulaers, I., Covaci, A., Tao, F., Wang, M., Santillo, D., Johnston, P., Harrad, S. (2015): Human dietary intake of organohalogen contaminants at e-waste recycling sites in Eastern China. *Environmental International*, 74, 209–220.

La Guardia, M.J., Hale, R.C., Harvey E. (2006): Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environmental Science & Technology*, 40, 6247–6254.

Lassen, C., Lokke, S. (1999): Danish Environmental Protection Agency (EPA), Brominated Flame Retardants: Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives. DK EPA Report No. 494 1999.

Leisewitz, A., Kruse, H. and Schramm, E.: Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants (2000): Assessment Fundamentals. Results and Summary Overview. Environmental Research Plan of the

German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, Research, Report 297, 44, 542 (December).

Leung, A.O., Luksemburg, W.J., Wong, A.S., Wong, M.H. (2007): Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China. *Environmental Science & Technology*, 41, 2730–2737.

Luo, Q., Cai, Z. W., Wong, M.H. (2007): Polybrominated diphenyl ethers in fish and sediment from river polluted by electronic waste. *Science of the Total Environment*, 383, 115–127.

Luo, Y., Luo, X.J., Lin, Z., Chen, S.J., Liu, J., Mai, B.X., Yang, Z.Y. (2009): Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China: Concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition. *Science of the Total Environment*, 407, 1105–1119.

Mai, B., Chen, S., Luo, X., Chen, L., Yang, Q., Sheng, G., Peng, P., Fu, J., Zeng, E. Y. (2005): Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea. *Environmental Science & Technology*, 39, 3521–3527.

Marklund, A., Andersson, B. and Haglund, P. (2003): Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*, 53, 1137–1146.

Marklund, A., Andersson, B. and Haglund, P. (2005a): Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments. *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 814–819.

Marklund, A., Andersson, B. and Haglund, P. (2005b): Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. *Environmental Science & Technology*, 39, 7423–7429.

Martínez-Carballo, E., González-Barreiro, C., Sitka, A., Scharf, S., Gans, O. (2007): Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria. *Science of the Total Environment*, 388, 290–299.

Matsukami, H., Honda, M., Nakamura, A., Takasuga, T. (2010): Analysis of Monomeric and oligomeric phosphate esters in indoor air and house dust by GC-MS and LC-MS. BFR 2010 Workshop Abstract, Kyoto, Japan.

Mihajlovic, I., Miloredov, M.V., Fries, E. (2011): Application of twisselmann extraction, SPME, and GC–MS to assess input sources for organophosphate esters into soil. *Environmental Science & Technology*, 45, 2264–2269.

Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) (2015): Implementation of the Act on the Evaluation of Chemical Substances and Regulation of Their Manufacture, etc.
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/english/cscl/files/laws/laws_notice_implementation.pdf (accessed July 16, 2015).

Ministry of the Environment (MOE) of Japan. (2012): Information Brochure Dioxins 2012. Available on <http://www.env.go.jp/en/chemi/dioxins/brochure2012.pdf> (accessed Feb. 2014).

Mizouchi, S., Ichiba, M., Takigami, H., Kajiwara, N., Takamuku, T., Miyajima, T., Kodama, H., Someya, T., Ueno, D. (2015): Exposure assessment of organophosphorus and organobromine flame retardants via indoor dust from elementary schools and domestic houses. *Chemosphere*, 123, 17–25.

Morris, S., Allchin, C.R., Zegers, B.N., Haftka, J.J.H., Boon, J.P., Belpaire, C., Leonards, P.G., van Leeuwen, S.P.J., de Boer, J. (2004): The distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environmental Science & Technology*, 38, 5497–5504.

McPherson, A., Thorpe, B., Blake, A. (2004): Brominated Flame Retardants in Dust on Computers: The Case for Safer Chemicals and Better Computer Design. Clean Production Action Report.
<http://www.computertakeback.com/problem/bfr_report_pages1-43.pdf>.

Muenhor, D., Harrad, S., Ali, N., Covaci, A. (2010): Brominated flame retardants (BFRs) in Air and Dust from Electronic Waste Storage Facilities in Thailand. *Environment International*, 36, 690–698.

National Toxicology Program (NTP) (1986): Toxicology and Carcinogenesis Studies of Decabromodiphenyl Oxide (CAS No. 1163-19-5) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Feed Studies). National Toxicology Program Technical Report Series No. 309.

Ni, H.G., Ding, C., Lu, S.Y., Yin, X.L., Samuel, S.O. (2012): Food as a main route of adult exposure to PBDEs in Shenzhen, China. *Science of the Total Environment*, 437, 10–14.

Noma, Y., Yamamoto, T., Giraud, R., Sakai, S-I. (2006): Behavior of PCNs, PCDDs, PCDFs, and

dioxin-like PCBs in the thermal destruction of wastes containing PCNs. *Chemosphere*, 62, 1183–1195.

Norris, J.M., Ehrmantraut, J.W., Kociba, R.J., Schwetz, B.A., Rose, J.Q., Humiston, C.G., Jewett, G.L., Gehring, P.J., Mailhes, J.B. (1975): Toxicology of octabromodiphenyl and dacobromodiphenyloxide, *Environmental Health Perspectives*, 11, 153–161.

Otake, T., Yoshinaga, J. and Yanagisawa, Y. (2001): Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC-MS and GC-FPD. *Environmental Science & Technology*, 35, 3099–3102.

Pakalin, S., Cole, T., Steinkellner, J., Nicolas, R., Tissier, C., Munn, S. and Eisenreich, S. (2007): Review on production processes of decabromodiphenyl ether (decaBDE) used in polymeric applications in electrical and electronic equipment, and assessment of the availability of potential alternatives to decaBDE, European Report EUR 22693 EN, Brussel, Belgium.

Quade, S.C., Alae, M., Marvin, C., Hale, R., Solomon, K., Bunce, N.J., Fisk, A.T. (2003): Determination of tetrabromobisphenol A in Detroit river sediment and sewage sludge. *Organohalogen Compounds*, 62, 327–330.

Robb, D. B., Convey, T. R., Bruins, A. P. (2000): Atmospheric pressure photoionization: An ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 72, 3653–3659.

Robinson, B.H. (2009): E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 408 (2), 183–191.

Rossi, M., Heine, L. (2007): The green screen for safer chemicals: Evaluating flame retardants for TV enclosures. *Clean Production Action*.

Rousis, K., Moustakas, K., Malamis, S., Papadopoulos, A., Loizidou, M. (2008): Multi-criteria analysis for the determination of the best WEEE management scenario in Cyprus. *Waste Management*, 28 (10), 1941–1954.

Sakai, S-I, Watanabe, J., Honda, Y., Takatsuki, H., Aoki, I., Futamatsu, M., Shiozaki, K. (2001): Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere*, 42, 519–531.

Saito, I., Onuki, A., Seto, H. (2007): Indoor organophosphate and polybrominated flame retardants in Tokyo. *Indoor Air*, 17, 28–36.

- Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., Tadeo, J. L. (2009): Determination of tetrabromobisphenol-A, tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5497–5503.
- Scharnhorst, W., Althaus, H.-J., Classen, M., Jolliet, O., Hilty, L.M. (2005): The end of life treatment of second generation mobile phone networks: Strategies to reduce the environmental impact. *Environmental Impact Assessment Review*, 25 (5), 540–566.
- SIDS (2003): Bis(pentabromophenyl) ether.
- Sellström, U., Jansson, B. (1995): Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples. *Chemosphere*, 31, 3085–3092.
- Sellström, U., Kierkegaard, A., de Wit, C., Jansson, B. (1998): Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocycododecane in sediment and fish from a Swedish river. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 1065–1072.
- Sellström, U., de Wit, C.A., Lundgren, N., Tysklind, M. (2005): Effect of sewage-sludge application on concentrations of higher-brominated diphenyl ethers in soils and earthworms. *Environmental Science & Technology*, 39, 9064–9070.
- Shinkuma, T., Nguyen, T.M.H. (2009): The flow of E-waste material in the Asian region and a reconsideration of international trade policies on E-waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 29, 25–31.
- Sjödin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., Sellström, U. (1998): Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE. *Journal of Chromatography A*, 822, 83–89.
- Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E., Bergman, Å. (1999): Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environmental Health Perspectives*, 107, 643–648.
- Sjödin, A., Carlsson, H., Thuresson, K., Sjödin, S., Bergman, Å., Östman, C. (2001): Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and other work environments. *Environmental Science & Technology*, 35, 448–454.

Stapleton, H.M., Letcher, R.J., Baker, J.E. (2002): Uptake, metabolism and depuration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by the common carp (*Cyprinus carpio*). *Organohalogen Compounds*, 58, 201–204.

Stapleton, H.M., Alaei, M., Letcher, R.J., Baker, J.E. (2004): Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by Juvenile Carp (*Cyprinus Carpio*) following dietary exposure. *Environmental Science & Technology*, 38, 112–119.

Stapleton, H.M., Klosterhaus, S., Eagle, S., Fuh, J., Meeker, J.D., Blum, A. and Webster, T.F. (2009): Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and U.S. house dust. *Environmental Science & Technology*, 43, 7490–7495.

Stapleton, H.M., Sharma, S., Getzinger, G., Ferguson, P.L., Gabriel, M., Webster, T.F. and Blum, A. (2012): Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out. *Environmental Science & Technology*, 46, 13432–13439.

Su, G., Liu, X., Gao, Z., Xian, Q., Feng, J., Zhang, X., Giesy, J.P., Wei, S., Liu, H., Yu, H. (2012): Dietary intake of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) from fish and meat by residents of Nanjing, China. *Environmental International*, 42, 138–143.

Sundkvist, M.A., Olofsson, U. and Haglund, P. (2010): Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk. *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 943–951.

Suzuki, G., Nose, K., Takigami, H., Takahashi, S., Sakai, S.I. (2006): PBDEs and PBDD/Fs in house and office dust from Japan. *Organohalogen Compounds*, 68, 1843–1846.

Suzuki, G., Takigami, H., Watanabe, M., Takahashi, S., Nose, K., Asari, M., Sakai, S.I. (2008): Identification of brominated and chlorinated phenols as potential thyroid-disrupting compounds in indoor dusts. *Environmental Science & Technology*, 42, 1794–1800.

Suzuki, G., Kida, A., Sakai, S-I., Takigami, H. (2009): Existence state of bromine as an indicator of the source of brominated flame retardants in indoor dust. *Environmental Science & Technology*, 43, 1437–1442.

Suzuki, G., Someya, M., Matsukami, H., Uchida–Noda, N., Tue, N.M., Fujimori, T., Tuyen, L.H., Agusa,

T., Viet, P.H., Takahashi, S., Tanabe, S., Takigami, H. (2013): Emissions dioxin-like compounds from primitive e-waste recycling activities in the northern part of Vietnam – 1st report –. *Organohalogen Compounds*, 75, 1273–1277.

Syracuse Research Corporation. (2006): Flame Retardant Alternatives (An assessment of potential health and environmental impacts of RDP and BAPP, two phosphate-based alternatives to Deca-BDE for use in electronics); Conducted by Syracuse Research Corporation for the Washington State Department of Health and submitted to Washington State Department of Ecology.

Tajima, S., Araki, A., Kawai, T., Tsuboi, T., Bamai, Y.A., Yoshioka, E., Kanazawa, A., Cong, S., Kishi, R. (2014): Detection and intake assessment of organophosphate flame retardants in house dust in Japanese dwellings. *Science of the Total Environment*, 478, 190–199.

Takahashi, S., Sakai, SI. and Watanabe, I. (2006): An intercalibration study on organobromine compounds: Results on polybrominated diphenylethers and related dioxin-like compounds. *Chemosphere*, 64, 234–244.

Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Ishikawa, Y., Sunami, M. and Sakai, SI. (2009): Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. *Environment International*, 35, 688–693.

Terazono, A., Yoshida, A. (2008): Management of secondhand home appliances exported from Japan. In: *Proceedings of the Eighth International Conference on EcoBalance*, The Society of Non-traditional Technology, Tokyo.

The Basel Action Network and Silicon Valley Toxics Coalition. (2002): *Exporting harm: The high-tech trashing of Asia*; BAN and SVTC: San Jose, CA, February 25.

The Chemical Daily of Japan. (1991): *Annual of Chemical Industry*.

The Chemical Daily of Japan. (2005): *Annual of Chemical Industry*.

The European Flame Retardants Association (EFRA). (2007): *Flame Retardants Frequently Asked Questions*.

The European Flame Retardants Association (EFRA). <http://www.cefic-efra.com/> (accessed November 9, 2013).

The World Bank Group. (2015):

http://sdwebx.worldbank.org/climateportal/index.cfm?page=country_historical_climate&ThisRegion=Asia&ThisCCode=VNM (accessed February 4, 2016).

Tue, N.M., Sudaryanto, A., Minh, T.B.; Isobe, T., Takahashi, S., Viet, P.H., Tanabe, S. (2010):

Accumulation of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in breast milk from women living in Vietnamese e-waste recycling sites. *Science of the Total Environment*, 408, 2155–2162.

Tue, N.M., Takahashi, S., Suzuki, G., Isobe, T., Viet, P.H., Kobara, Y., Seike, N., Zhang G., Sudaryanto, A., Tanabe, S. (2013): Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants and relevance of non-dietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites. *Environmental International*, 51, 150–157.

United Nations Environment Programme (UNEP). (2005): E-waste, the Hidden Side of IT Equipment's Manufacturing and Use. *Environment Alert Bulletin 5*, UNEP: Nairobi, Kenya.

http://www.grid.unep.ch/product/publication/download/ew_ewaste.en.pdf

United Nations Environment Programme (UNEP). (2006): Guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

United Nations Environment Programme (UNEP). (2007): Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes containing or contaminated with unintentionally produced polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), hexachlorobenzene (HCB) or polychlorinated biphenyls (PCBs).

United Nations Environment Programme (UNEP). (2009): Outcome of the Fourth Meeting of the Conference of the Parties Relevant to the Work of the Persistent Organic Pollutants Review Committee. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. UNEP/POPS/POPRC.5/INF/3.

United Nations Environment Programme (UNEP). (2011): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its Seventh Meeting. UNEP/POPS/POPRC.7/19.

United Nations Environment Programme (UNEP). (2015): Draft risk management evaluation: decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE). UNEP/POPS/POPRC.11/2.

U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (1995):IRIS database. Decabromodiphenyl ether.

U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (2005): Environmental profiles of chemical flame-retardant alternatives for low-density polyurethane foam–Volume 1. In: Furniture Flame Retardancy Partnership (ed). P 153.

U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (2015): The Toxic Substances Control Act: History and Implementation. <http://www.epa.gov/oppt/newchems/pubs/chem-pmn/appendix.pdf> (accessed July 16, 2015).

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, F., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E. (2006): The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93, 223–241.

Van der Veen, I. and de Boer, J. (2012): Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88, 1119–1153.

Viberg, H., Fredriksson, A., Jakobsson, E., Orn, U., Eriksson, P. (2003): Neurobehavioral derangements in adult mice receiving decabrominated diphenyl ether (PBDE 209) during a defined period of neonatal brain development. *Toxicological Sciences*, 76, 112–120.

Viberg, H., Fredriksson, A., Eriksson, P. (2004): Investigations of strain and/or gender differences in developmental neurotoxic effects of polybrominated diphenyl ethers in mice. *Toxicological Sciences*, 81, 344–353.

Viberg, H., Johansson, N., Fredriksson, A., Eriksson, J., Marsh, G., Eriksson, P. (2006): Neonatal Exposure to Higher Brominated Diphenyl Ethers, Hepta-, Octa-, or Nonabromodiphenyl Ether, Impairs Spontaneous Behavior and Learning and Memory Functions of Adult Mice. *Toxicological Sciences*, 92, 211–218.

Vu, T.C., Nguyen, T.D., Ngo, D.T. (2002): *Atlas Địa Lý Việt Nam* (in Vietnamese). Education Publishing House (Ha Noi) pp.20.

Washington State Department of Ecology and Department of Health (2006): Washington State

polybrominated diphenyl ether (PBDE) chemical action plan: final plan. Department of Ecology
Publication No. 05-07-048, Department of Health Publication No. 334-079, Olympia, WA. P 307.

Watanabe, I., Kashimoto, T., Tatsukawa, R. (1983): Identification of the flame retardant
tetrabromobisphenol-A in the river sediment and the mussel collected in Osaka. *Bulletin of
Environmental Contamination and Toxicology*, 31, 48-52.

Watanabe, I., Tatsukawa, R. (1987): Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame
retardant decabromodiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light. *Bulletin of Environmental
Contamination and Toxicology*, 39, 953-959.

Watanabe, I., Tatsukawa, R. (1990): Anthropogenic brominated aromatics in the Japanese environment.
Proceedings of the Workshops on Brominated Flame Retardants. Stockholm, Sweden: National
Chemicals Inspectorate (KEMI), 63-71.

Watanabe, I., Sakai, S-I. (2003): Environmental release and behavior of brominated flame retardants.
Environmental International, 29, 665-682.

Watanabe, M., Kajiwara, N., Takigami, H., Noma, Y., Kida, A. (2008): Formation and degradation
behaviors of brominated organic compounds and PCDD/Fs during thermal treatment of waste printed
circuit boards. *Organohalogen Compounds*, 70, 78-81.

Watanabe, M., Noma, Y. (2010): Behavior of polychlorinated benzenes, PCDD/Fs and dioxin-like PCBs
during incineration of solid waste contaminated with mg/kg levels of hexachlorobenzene. *Journal of
Environmental Science and Health, Part A.*, 45, 846-854.

Weber, R., Kuch, B. (2003): Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of
brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International*, 29,
699-710.

Webster, T.F., Harrad, S., Millette, J.R., Holbrook, R.D., Davis, J.M., Stapleton, H.M., Allen, J.G.,
McClellan, M.D., Ibarra, C., Abdallah, M.A.E., Covaci, A. (2009): Identifying transfer mechanisms and
sources of decabromo diphenyl ether (BDE 209) in indoor environments using environmental forensic
microscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 3067-3072.

Widmer, R., Oswald-Kraph, H., Sinha-Khetriwel, D., Schnellmann, M., Boni, H. (2005): Global

perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 25, 436–458.

Wong, M.H., Wu, S.C., Deng, W.J., Yu, X.Z., Luo, Q., Leung, A.O.W., Wong, C.S.C., Luksemburg, W.J., Wong, A.S. (2007): Export of toxic chemicals – A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. *Environmental Pollution*, 149, 131–140.

World Bank (1995): Red River Delta master plan Vol.2: The present situation. Ministry of Science, Technology and Environment (Ha Noi) pp.171.

World Health Organization (WHO). (1991a): Tri-n-butyl phosphate. *Environmental Health Criteria* 112.

World Health Organization (WHO). (1991b): Triphenyl phosphate. *Environmental Health Criteria* 111.

World Health Organization (WHO). (1994): Brominated Diphenyl Ethers. *Environmental Health Criteria* 162.

World Health Organization (WHO). (1995): Tetrabromobisphenol A and Derivatives. *Environmental Health Criteria* 172.

World Health Organization (WHO). (1997): Flame retardants: A general introduction. *Environmental Health Criteria* 192.

World Health Organization (WHO). (1998a): Flame retardants: tris(chloropropyl) phosphate and tris(2-chloroethyl) phosphate. *Environmental Health Criteria* 209.

World Health Organization (WHO). (1998b): Polybrominated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans. *Environmental Health Criteria* 205.

World Health Organization (WHO). (2000): Flame retardants: tris(2-butoxyethyl) phosphate, tris(2-ethylhexyl) phosphate and tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium salts. *Environmental Health Criteria* 218.

Xu, T., Wang, J., Liu, S.Z., Lü, C., Shelver, W.L., Li, Q.X., Li, J. (2012): A highly sensitive and selective immunoassay for detection of tetrabromobisphenol A in soil and sediment. *Analytica Chimica Acta*, 751, 119–127.

Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Uehiro, T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., Ono, Y., Kawagoshi, Y., Baba, K., Noma, Y. (1997): Determination of organic compounds in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 774, 321–332.

Yasuhara, A., Katami, T., Okuda, T., Ohno, N., Shibamoto, T. (2001): Formation of dioxins during the combustion of newspapers in the presence of sodium chloride and poly(vinyl chloride). *Environmental Science & Technology*, 35, 1373–1378.

Yau, W.W., Kirkland, J.J., Bly, D.D. (1979): *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*. Wiley: New York, Chap. I.

Yu, Y.X., Huang, N.B., Zhang, X.Y., Li, J.L., Yu, Z.Q., Han, S.Y., Lu, M., Van de Wiele, T., Wu, M.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M. (2011): Polybrominated diphenyl ethers in food and associated human daily intake assessment considering bioaccessibility measured by simulated gastrointestinal digestion. *Chemosphere* 83, 152–160.

Zhang, X.L., Luo, X.J., Chen, S J., Wu, J.P., Mai, B.X. (2009): Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China. *Environmental Pollution*, 157, 1917–1923.

Zhao, G., Zhou, H., Wang, D., Zha, J., XU, Y., Rao, K., Ma, M., Huang, S., Wang, Z. (2009): PBBs, PBDEs, and PCBs in foods collected from e-waste disassembly sites and daily intake by local residents. *Science of the Total Environment*, 407, 2565–2575.

謝辞

本論文は、著者が東京大学大学院新領域創成科学研究科自然環境学専攻博士課程に在学中（平成 25 年 4 月から平成 28 年 3 月）の研究成果をまとめたものです。

はじめに、本論文は主査として、鑑迫典久教授、副査として福田健二教授、須貝俊彦教授、鈴木牧准教授、環境システム学専攻の吉永淳准教授に審査していただきました。本論文の執筆および口頭発表に対して、有益なご助言ご指導をいただいたことに大変感謝いたします。

指導教員の鑑迫先生にはご多忙の中、勉強会や個別の打ち合わせを通じて、コースゼミや環境化学討論会での研究発表の内容、本論文のまとめ方についても、的確なご指導をいただきました。研究活動を続けてこられたのは誠に先生のお陰であり、大変感謝いたします。

国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センターの梶原夏子氏および鈴木剛氏には、研究内容についてご相談に乗っていただいたり、研究発表や論文投稿の際に添削していただいたりと、研究活動のあらゆる面でご支援いただきました。研究活動を続けてこられたのはお二人のお陰であり大変感謝いたします。また、高木博夫氏、中澤久美子氏、野田奈津代氏、染矢雅之氏、道中智恵子氏、戸舘侑孝氏、米岡恭子氏、橋本顕慎氏には、国立環境研究所での研究生生活において、多大なご支援をいただきました。

愛媛大学沿岸環境科学研究センターの田辺信介教授、Nguyen Minh Tue 氏、愛媛大学農学部の高橋真准教授、ハノイ自然科学大学環境技術持続開発研究センターの Pham Hung Viet 教授、Le Huu Tuyen 氏、サンプリングの際にお手伝いいただいた愛媛大学およびハノイ自然科学大学の学生の皆様、そして、Le Van Luyen 氏をはじめとしてベトナム北部の Bui Dau で暮らす皆様には、フィールド調査研究にご協力いただき、大変お世話になりました。

新潟薬科大学応用生命科学部の小瀬知洋准教授、国立環境研究所の資源循環・廃棄物研究センターの渡部真文氏、藤田勲氏には、焼却処分の実証実験の実施から投稿論文の添削まで多大なご支援をいただきました。

自然環境循環学分野の卒業生の中村さん、阿部さん、岡本さん、修士課程 2 年生の大木さん、藤川さん、梅本さん、川久保さん、菅原さん、修士課程 1 年生の夏さんには、たくさんのお応援をいただきました。おかげで楽しく研究生生活を送ることができました。

妻の麻美には、博士課程に進学した私に理解を示し、研究生生活を支えてくれたことに心より感謝します。充実した時間を過ごせたのは、妻のおかげであり、いくら感謝をしてもしたりないと思っています。

最後に、長期にわたる闘病生活を余儀なくされ、平成 27 年 7 月に永眠された滝上英孝先生には、厳しくご助言ご指導をいただきました。研究活動を開始できたのは滝上先生のお陰であり大変感謝しております。永眠される数週間前に投稿論文の内容を高く評価していただいたことは私の研究活動の励みになっています。滝上先生のご冥福を祈り、この論文を捧げます。

松神 秀徳