環境大気中デクロランプラスの高分解能 MS (EI モード) 及び低分解能 MS (NCI モード) による分析方法の検討

松本幸一郎^{1,2)}, 梶 史生¹⁾, 小田嶋優子¹⁾, 鹿島 勇治¹⁾, 先山 孝則³⁾, 中野 武⁴⁾

¹⁾一般財団法人日本環境衛生センター環境科学部 (〒210-0828 神奈川県川崎市川崎区四谷上町10-6)

²⁾現職: 北九州市環境局環境監視部環境監視課 (〒803-8501 福岡県北九州市小倉北区城内1-1)

³⁾大阪市立環境科学研究所 (〒543-0026 大阪府大阪市天王寺区東上町8-34)

⁴⁾大阪大学環境安全研究管理センター (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-4)

[平成27年12月28日受付, 平成28年5月9日受理]

Analytical Methods of Dechlorane Plus in Ambient Air for HRMS-EI and LRMS-NCI

Koichiro MATSUMOTO^{1,2)}, Fumio KAJI¹⁾, Yuko ODASHIMA¹⁾, Yuji KASHIMA¹⁾,
Takanori SAKIYAMA³⁾ and Takeshi NAKANO⁴⁾

¹⁾Environmental Science Department, Japan Environmental Sanitation Center
(10-6 Yotsuyakami, Kawasaki, Kawasaki, Kanagawa 210-0828)

²⁾Control and Inspection Division, Control and Inspection Department,
Environment Bureau, City of Kitakyushu
(1-1 Jonai, Kokurakita, Kitakyushu, Fukuoka 803-8501)

³⁾Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences
(8-34 Tojo, Tennoji, Osaka, Osaka 543-0026)

⁴⁾Research Center for Environmental Preservation, Osaka University
(2-4 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871)

[Received December 28, 2015; Accepted May 9, 2016]

Summary

We examined measurement methods of Dechlorane Plus (DP) for HRMS-EI and LRMS-NCI in this report. Both linearity of the calibration curves were excellent. IDL towards the LRMS-NCI and air samples towards the HRMS-EI were sensitive, respectively. The results of DP analysis for ambient air, *syn*-DP: 0.46–7.7 pg/m³, *anti*-DP: 1.5–16 pg/m³ and Total DP: 2.0–24 pg/m³ were detected, by two of the measurement method. The difference of the measured values had within permissible range. Surrogate recoveries obtained ranged from 90 to 120%. DP concentrations detected in this study was not a particular high value when compared to the concentrations of such POPs that have been literature reports. However, there were detected at a higher concentration than brominated flame retardants.

Key words: Dechlorane Plus, ambient air, GC-MS, HRMS-EI, LRMS-NCI

1. はじめに

デクロランプラス (DP) は1960年代から製造されてきた塩素系難燃剤である¹⁾。米国環境保護庁 (U.S.EPA) では高生産量化学物質 (HPV) に指定されており¹⁾, 年間450 t以上が製造されている。海外では湖沼底質²⁾, 魚類³⁾や貝類³⁾, 大気⁴⁻⁸⁾等様々な環境媒体から検出されている事例が報告されている。国内では都市域周辺の底質, 土壌, 屋内粉塵および屋外沈着物を調査した結果, 屋外沈着物は74 ~ 270 ng/g-dry といった比較的高い濃度であることがわかってきている⁹⁾。このように多くの研究によって徐々に水中での半減期^{2, 10)}や底質¹¹⁾及び魚¹²⁾への残留が明らかとなっており, 極

域や外洋にも存在することが判明し, 潜在的な長距離大気輸送性 (LRAT) が示されている¹³⁻¹⁵⁾。このように大気輸送性が示唆されているが, 国内での調査事例はないため, 本研究では環境大気中濃度の把握を目的として, 分析法を検討した。

今回, 我々は環境大気中の DP を測定するために, 磁場型 (高分解能質量分析計 (HRMS): 電子イオン化法 (EI) モード, 分解能 10,000, 以下 HRMS-EI) 及び四重極型 (低分解能質量分析計 (LRMS): 負化学イオン化法 (NCI) モード, 以下 LRMS-NCI) の二種類のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) の測定方法について検討を行った。DP の測定方法として, 電子捕獲負イオン化法質量分析計 (MS-ECNI), 負化学イオン化法質量分析計 (MS-NCI), 負化学

イオン化法タンデム質量分析計 (MS/MS-NCI), 及び HRMS-EI が報告されている¹⁶⁻²¹⁾。EI モードについては分子イオンが小さいため推奨しないという報告^{16, 17)}がある一方, 成功している報告¹⁸⁻²¹⁾もある。しかしながら, EI と NCI による測定方法について同一試料で比較した報告はないため, 今後の調査への適用・応用していくために両測定方法について比較検討を行なった。また, 本検討の結果, 国内環境大気中から DP が初検出された。

なお, 本稿は松本ら (2012) の報告²²⁾に加筆, 修正したものである。

2. 試料と方法

2. 1 試薬類

検討には以下の試薬を用いた。

ジクロロメタン, ヘキサン: 残留農薬・ポリ塩化ビフェニル (PCB) 試験用 (和光純薬工業製)

ノナン: ダイオキシン類測定用 (和光純薬工業製)

捕集用固相: Sep-Pak Plus PS Air (Waters 社製)

DP 標準原液: *syn*- 体及び *anti*- 体 (Cambridge Isotope Laboratories 社製)

DP-¹³C₁₀標準原液: *syn*- 体及び *anti*- 体 (Cambridge Isotope Laboratories 社製)

マイレックス -¹³C₁₀標準原液 (Cambridge Isotope Laboratories 社製)

2. 2 標準液の調製

標準液: *syn*- 体及び *anti*- 体の DP 標準原液をトルエンで希釈, 混合して, *syn*- 体, *anti*- 体 各100 pg/μL の混合標準液を作成した。

サロゲート内標準液: *syn*- 体及び *anti*- 体の DP-¹³C₁₀標準原液をトルエンで希釈, 混合して, *syn*- 体, *anti*- 体 各100 pg/μL の混合サロゲート内標準液を作成した。

シリンジスパイク内標準液: マイレックス -¹³C₁₀標準原液をトルエンで希釈して, 100 pg/μL のシリンジスパイク内標準液を作成した。

検量線標準液: DP が0.1 ~ 10 pg/μL, DP-¹³C₁₀が5 pg/μL の濃度になるように検量線用標準液を調製した。

2. 3 試料採取

試料採取は PS Air にサロゲート内標準液を 5 μL 添加し, 3 L/min の流速で24時間捕集とした。捕集用のポンプは, GL サイエンス製の SP208-10L を使用した。

試料は, 日本環境衛生センター (川崎市) 屋上で採取し, 2012年 4月18 ~ 19日, 19 ~ 20日, 23 ~ 24日, 24 ~ 25日の4日間行い, 全日程において二重測定を実施した。

2. 4 前処理

捕集済み PS Air から10%ジクロロメタン / ヘキサン 8 mL で溶出し, 窒素吹き付けにより乾固寸前まで濃縮した後, シリンジスパイク用内標準液 5 μL を添加し, ノナン100 μL を加えて試験液とした。

2. 5 測定

HRMS-EI における測定は, GC : Agilent 製 6890, MS : Micromass 製 AutoSpec Ultima NT (電子イオン化法, 分解能10,000以上) を使用した。

LRMS-NCI における測定は, GC : Agilent 製 7890, MS : Agilent 製 5975C (負化学イオン化法, 試薬ガスはメタン) を使用した。

その他の注入口, 昇温条件, 使用カラムなどは同一条件で測定を実施した。

シリンジスパイク内標準物質には, HRMS-EI で DP-¹³C₁₀と同じ質量電荷比で測定できるマイレックス -¹³C₁₀を使用した。

測定条件を Table 1に示す。

これら2種類の GC/MS で同一の試験液を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 検量線

0.10 ~ 10 pg/μL の範囲の検量線用標準液を測定し, 検量線を作成した。Fig. 1に DP の検量線を異性体ごとに示す。縦軸は A_s/A_{ss} (DP のピーク面積 / DP-¹³C₁₀のピーク面積), 横軸は Q_s/Q_{ss} (DP 濃度 / DP-¹³C₁₀濃度) である。HRMS-EI, LRMS-NCI ともに直線性の高い検量線が得られた。

anti-DP は検量線の傾きが1に近い値が得られなかった。*anti*-DP は -25℃ 冷凍保存下では濃度低下が起こる²³⁾ことが報告されており, 本検討においても冷凍保存していた *anti*-DP-¹³C₁₀標準原液に同様の事象が起き, *anti*-DP の *anti*-DP-¹³C₁₀に対する濃度比が増加したことが原因と考えられる。

なお, 本検討において, 上述の報告²³⁾に記されているように, 希釈調製後のサロゲート内標準液は室温で保存していたため, *anti*-DP-¹³C₁₀の濃度低下は起きていない。よって, 検量線用標準液や試料へ添加の際には, 正確な濃度は分からないものの一定量の *anti*-DP-¹³C₁₀を添加できている。また, ネイティブ DP 標準原液は冷凍

Table 1 GC/MS conditions

GC/MS	6890 / AutoSpec (HRMS-EI)	7890 / 5975 (LRMS-NCI)
Column	DB-17HT (30 m, 0.32 mm, 0.15 μm)	
Oven Temp.	100°C(1min)→20°C/min→160°C (0min)→3°C/min→220°C (0min)→10°C/min→330°C (3min)	
Injector Temp.	280°C	
Injection Port Type	Splitless	
Injection Vol.	1 μL	
Interface Temp.	320°C	
Source Temp.	280°C	150°C
Ionization Mode	EI	NCI (Reagent Gas : Methane)
Monitor Ion (DP)	<i>m/z</i> 271.8102, 273.8072	<i>m/z</i> 653.8, 651.8
Monitor Ion (DP- ¹³ C ₁₀)	<i>m/z</i> 276.8270, 278.8240	<i>m/z</i> 663.8, 665.8
Monitor Ion (Mirex- ¹³ C ₁₀)	<i>m/z</i> 276.8270, 278.8240	<i>m/z</i> 413.8, 411.8

保存していないので、*anti* 体の濃度低下は生じていない。サロゲート内標準液の調製に使用した *anti*-DP- $^{13}\text{C}_{10}$ 標準原液の正確な濃度は不明であるが、*anti*-DP と *anti*-DP- $^{13}\text{C}_{10}$ の相対感度が一定であるため、検量線作成における *anti*-DP- $^{13}\text{C}_{10}$ サロゲート内標準液濃度を便宜上 100 pg/ μL と扱っても定量には問題は生じない。

3. 2 装置の検出下限 (IDL)

0.10 pg/ μL の標準液を 7 回測定して装置の検出下限を求めた。試

料量 4.3 m³、最終液量 100 μL として計算した。Table 2 に装置の検出下限の測定結果、Fig. 2 に装置の検出下限測定時のクロマトグラムを示す。クロマトグラムは左図が HRMS-EI による測定、右図が LRMS-NCI による測定で得られたもので、それぞれ上段が DP の定量イオン、下段が DP- $^{13}\text{C}_{10}$ の定量イオンである。

DP の S/N (信号/ノイズ) 比は、*syn*-DP では HRMS-EI : 11, LRMS-NCI : 52, *anti*-DP では HRMS-EI : 14, LRMS-NCI : 60 となり、LRMS-NCI の方が 4 ~ 5 倍高感度であった。IDL も LRMS-NCI の

Fig. 1 Calibration curve

As/Ass: Peak area of DP/Peak area of DP- $^{13}\text{C}_{10}$

Qs/Qss: Concentration of DP/Concentration of DP- $^{13}\text{C}_{10}$

Upper: Calibration curve of HRMS-EI

Lower: Calibration curve of LRMS-NCI

Table 2 Instrument detection limits (IDL)

Compound	<i>syn</i> -DP		<i>anti</i> -DP	
Method	HRMS-EI	LRMS-NCI	HRMS-EI	LRMS-NCI
Concentration (pg/ μL)	0.1			
Injection Volume (μL)	1			
Result 1 (pg/ μL)	0.0984	0.107	0.105	0.102
Result 2 (pg/ μL)	0.098	0.103	0.101	0.108
Result 3 (pg/ μL)	0.108	0.101	0.101	0.106
Result 4 (pg/ μL)	0.102	0.104	0.105	0.104
Result 5 (pg/ μL)	0.0948	0.100	0.098	0.102
Result 6 (pg/ μL)	0.101	0.105	0.101	0.108
Result 7 (pg/ μL)	0.102	0.102	0.093	0.104
Average (pg/ μL)	0.1005	0.1032	0.1006	0.1049
Standard deviation (pg/ μL)	0.004034	0.002297	0.004176	0.002701
IDL equivalent of sample (pg/m ³)	0.37	0.21	0.39	0.25
IQL equivalent of sample (pg/m ³)	0.96	0.55	0.99	0.64
Sampling Volume (m ³)	4.3			
Last Volume (μL)	100			
Signal to Noise ratio	11	52	14	60
Coefficient of variation (%)	4.0	2.2	4.2	2.6

方がより低濃度であった。

なお、今回は測定方法の検出下限（MDL）は測定、算出していなかったため、試料の測定結果はIDL試料換算値未満であった場合に不検出とした（実際に不検出となった環境大気試料はなかった）。

3. 3 環境大気の測定結果

環境大気試料の採取時における1日ごとの気象条件、採取量などの条件をTable 3に、環境大気中のDP濃度の測定値を、1日ごとに測定方法別にまとめたものをTable 4に示す。本研究の測定値は国内環境大気中からDPが検出された初の事例である。操作ブランクはIDL試料換算値未満であった。

サロゲート回収率は、何れの試料、測定方法においても良好な結

Fig. 2 Chromatograms of IDL (Left: HRMS-EI, Right: LRMS-NCI)

Table 3 Sampling conditions

	18-19, April, 2012	19-20, April, 2012	23-24, April, 2012	24-25, April, 2012
Pump	SP208-10L (GL Science)			
Flow Rate	3 L/min			
Sampling Time	24h			
Air Temp.	18.4°C	17.7°C	19.0°C	20.8°C
Humidity	60.0%	59.7%	82.6%	73.5%
Atmospheric Pressure	1019.2 hPa	1022.5 hPa	1008.7 hPa	1011.2 hPa
Sampling Vol. (A)	4268.6 L	4271.9 L	4271.7 L	4270.2 L
Sampling Vol. (B)	4269.0 L	4268.5 L	4268.9 L	4269.3 L
Weather	Fine / Cloudy	Fine / Cloudy	Rainy / Fine	Slight Rain / Fine

Table 4 DP concentrations and *anti*-/total-DP concentration ratio (f_{anti}) in ambient air measured by two methods

		HRMS-EI				LRMS-NCI			
		<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	Total DP	f_{anti}	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	Total DP	f_{anti}
		pg/m ³				pg/m ³			
Operation Blank		<0.37	<0.39	-	-	<0.21	<0.25	-	-
18-19,	Sample A	0.46	1.5	2.0	0.77	0.49	1.7	2.2	0.78
April, 2012	Sample B	0.54	1.5	2.1	0.74	0.56	1.8	2.3	0.78
19-20,	Sample A	0.69	1.7	2.4	0.71	0.70	1.8	2.5	0.72
April, 2012	Sample B	0.73	2.0	2.8	0.74	0.95	2.1	3.0	0.69
23-24,	Sample A	3.3	9.6	13	0.75	3.1	9.5	13	0.75
April, 2012	Sample B	7.7	16	24	0.68	7.7	16	24	0.67
24-25,	Sample A	1.1	5.5	6.6	0.84	1.3	5.6	6.9	0.81
April, 2012	Sample B	1.1	5.1	6.2	0.82	1.4	5.6	7.0	0.80

果 (90 ~ 120%) を得た。なお、シリンジスパイク内標準物質として使用したマイレックス- $^{13}\text{C}_{10}$ の保持時間は、DPの保持時間に対し9分以上前であるため、それぞれ別のマトリックスの影響を受ける可能性があり、試料によっては精製操作を行うか、シリンジスパイク内標準物質を変更することも適宜必要と考えられる。

DPの測定値は、Total DPとして晴天時(4月18~19日, 19~20日): $2.0 \sim 2.8 \text{ pg/m}^3$, 小雨時(4月24~25日) $6.2 \sim 7.0 \text{ pg/m}^3$, 雨天(4月23~24日) $13 \sim 24 \text{ pg/m}^3$ となり、湿度が高くなるに従って濃度が高くなる傾向が見られたが、DPと物理化学的性質が類似しているPOPsにおいては環境大気中濃度と湿度との関連についての報告は無く、湿度以外の何らかの交絡因子等が関連している可能性等について今後検討が必要である。

また、 f_{anti} (anti-DP 濃度 / 総DP濃度) は、試料A, Bの平均が $0.70 \sim 0.83$ であり、工業用DPと同様な比率 ($0.75 \sim 0.80$)³⁾であることから、製剤由来による汚染が示唆された。

3. 4 環境大気の測定結果による測定法の比較

環境大気試料測定例として、4月18~19日に採取した環境大気試料のクロマトグラムをFig. 3に示す。クロマトグラムは左図がHRMS-EIによる測定、右図がLRMS-NCIによる測定で得られたもので、それぞれ上段がDPの定量イオン、下段がDP- $^{13}\text{C}_{10}$ の定量イオンである。

S/N比は syn-DP ではHRMS-EI: 7.5に対し、LRMS-NCI: 6.2とほぼ同等であった。一方で、 anti-DP ではHRMS-EI: 42に対し、LRMS-NCIは付近に大きなノイズがあるため15となり、HRMSの方が約3倍高くなった。LRMS-NCIは実試料においては妨害の影響やベースラインのノイズが大きいことなどから、精製操作の必要性が示唆される。

測定法による測定値の差は、各測定法の測定値と両測定法の測定値の平均値との差で評価した。Table 4より、測定値の差は $0.14 \sim 12\%$ であり、測定法による測定値の違いは小さいと考えられる。

3. 5 二重測定の比較

二重測定についても個々の測定値 (SampleA, SampleB) と平均値との差で評価した。測定法による測定値の差は小さかったため、HRMS-EIによる測定結果についてのみ比較した。

Table 4より、4月23~24日の試料を除くと、差は最大で syn-DP : 8.0%, anti-DP : 8.1%, Total DP: 7.7%であり、二重測定の結果は良好であった。4月23~24日の試料は、 syn-DP : 40%, anti-DP :

DP: 25%, Total DP: 30%と他の日と比べて差が大きかった。

4月23~24日は雨天による高湿度の影響で、試料採取時の吸引流量の変動が大きくなった可能性等が考えられる。

3. 6 環境大気の測定結果と文献報告値の比較

今回の環境大気中Total-DPの測定値と文献報告値との比較をTable 5に示す。本研究で検出されたDP濃度 ($2.0 \sim 24 \text{ pg/m}^3$) は、五大湖のDP製造施設東方250 km地点にあるSturgeon Point²⁴⁾ (20 pg/m^3) を除く環境大気 ($0.8 \sim 7.4 \text{ pg/m}^3$)⁴⁾や中国のDP製造施設近隣大気 ($7737 \sim 26,734 \text{ pg/m}^3$)⁷⁾を除く環境大気 ($0.5 \sim 66 \text{ pg/m}^3$)^{5,6)}と類似したレベルであり、東グリーンランド海上大気⁸⁾ ($0.05 \sim 4.2 \text{ pg/m}^3$) より高い傾向であった。

今回の環境大気中DPの測定値と、国内環境大気中POPs (残留性有機汚染物質) 濃度との比較をFig. 4に示す。POPs濃度は環境省が実施した平成22~24年度モニタリング調査²⁵⁻²⁸⁾より温暖期の大気濃度を引用した (クロルデコン及びヘキサプロモビフェニル類は平成23年度²⁶⁾, DDT類は平成22年度²⁷⁾, ドリン類, マイレックス, トキサフェン類は平成21年度²⁸⁾の結果)。DPは多くの有機塩素系農薬よりも濃度は低かったものの、用途が類似する臭素系難燃剤であるポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) やポリ臭素化ジフェニル (PBBs) よりも濃度は高かった。

4. 結論

HRMS-EI及びLRMS-NCIの二つの測定法で作成した検量線の直線性はいずれも良好であった。IDLの算出においてはLRMS-NCIの方がHRMS-EIと比べ低い値になり、標準液のS/N比はLRMS-NCIの方がHRMS-EIと比べ、約4~5倍高かった。大気試料では二つの測定法におけるS/N比は anti-DP においてほぼ同等であったが、 syn-DP においてHRMS-EIの方がLRMS-NCIより約3倍高かった。環境大気試料の測定値の比較では、HRMS-EIとLRMS-NCIの間で良く一致した。LRMS-NCIにおけるDPの感度そのものはHRMS-EIと同等以上で、かつ測定値にHRMS-EIと差は見られないが、ノイズや妨害に対するDPの選択性が低いため、低濃度試料の測定においては、精製操作が必要な場合があると考えられる。

環境大気試料の測定値は、国内環境大気中からDPが検出された初の事例である。測定値は湿度が高くなるにつれて高濃度となり、同時に二重測定のばらつきが大きくなる傾向がみられた。サロゲート回収率は90~120%の範囲であり、良好であった。本研究で検出

Fig. 3 Chromatograms of ambient air sample (18-19, April, 2012)

(Left: HRMS-EI, Right: LRMS-NCI)

Table 5 DP concentrations in air samples reported in other studies

Country	Sampling location	Number of sample	Concentration (pg/m ³)		Ref.
			Mean	Range	
USA	Great Lakes	Urban	2	4.9	4)
		Rural	3	7.2	
China		Urban	32	15.6	5)
		Rural	69	3.5	
China	Harbin	Urban	3	6.9	6)
China	Huai'an (Near DP anufacturer)		3	15555	7)
North Europe	East Greenland sea	20	-	0.05 - 4.2	8)
Japan	Kawasaki	8	7.4	2.0 - 24	This study (HRMS-EI)

Fig. 4 DP and POPs concentrations in ambient air in Japan

PCBz: Pentachlorobenzene, HCB : Hexachlorobenzene

PCB: Polychlorinated biphenyl, HCH: Hexachlorocyclohexane

DDT: Dichloro-diphenyl-trichloroethane

DDD: Dichloro-diphenyl-dichloroethane

DDE: Dichloro-diphenyl-dichloroethylene

PFOA: Perfluorooctanoate

PFOS: Perfluorooaribuoctanesulfonate

PBDE: Polybrominated diphenyl ether

HBCD: Hexabromocyclododecane

PeBDE: Pentabromodiphenyl ether

HxBBs: Hexabromobiphenyl

Atmospheric concentrations are quoted from 2012 fiscal monitoring survey (Ministry of the Environment, JAPAN) in the warm season ²⁵⁾.

Atmospheric concentration of Chlordecone, and HxBBs are quoted from 2011 fiscal monitoring survey (Ministry of the Environment, JAPAN) ²⁶⁾.

Atmospheric concentrations of DDTs, DDDs, and DDEs are quoted from are quoted from 2010 fiscal monitoring survey (Ministry of the Environment, JAPAN) in the warm season ²⁷⁾.

Atmospheric concentration of Drins, Mirex, and Toxaphenes are quoted from 2009 fiscal monitoring survey (Ministry of the Environment, JAPAN) ²⁸⁾.

された環境大気中の DP 濃度は Total DP で $2.0 \sim 24 \text{ pg/m}^3$ であり、報告されている国外の環境大気濃度と同レベルであった。環境省のモニタリング調査で報告されている国内環境大気中 POPs 等の濃度と比較した結果、用途が類似する臭素系難燃剤よりも高濃度で検出された。検出された DP の異性体組成比 (f_{anti}) は $0.70 \sim 0.83$ で、工業用 DP ($0.75 \sim 0.80$) に類似していたことから、製剤由来の汚染が示唆された。

要 約

本研究では国内における環境大気中 DP 濃度の把握を目的として、分析法を検討した。また、HRMS-EI 及び LRMS-NCI による測定方法について同一試料で比較した報告はなかったため、両測定方法について比較検討を行なった。本検討の結果、国内環境大気中から DP が初検出された。

HRMS-EI 及び LRMS-NCI の二つの測定法の測定値に差は見られなかった。LRMS-NCI は HRMS-EI 以上に高感度であるが、ノイズや妨害に対する DP の選択性が低いため、低濃度試料の測定においては、精製操作が必要な場合があると考えられる。

環境大気試料中の DP 濃度は湿度が高くなるにつれて高濃度となり、二重測定の際のばらつきが大きくなる傾向がみられた。DP 測定値は、報告されている国外の環境大気濃度と同レベルであり、国内環境大気中の POPs 等の濃度と比較では臭素系難燃剤よりも高濃度であった。検出された DP の異性体組成比 (f_{anti}) は工業用 DP に類似していたことから、製剤由来の汚染が示唆された。

文 献

- Hoh, E., Zhu, L. and Hites, R.A.: Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1184-1189 (2006)
- Sverko, E., Tomy, G.T., Marvin, C.H., Zaruk, D., Reiner, E., Helm, P.A., Hill, B. and McCarry, B.E.: Dechlorane Plus levels in sediment of the lower Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 361-366 (2008)
- Tomy, G.T., Pleskach, K., Ismail, N., Whittle, D.M., Helm, P.A., Sverko, E., Zaruk, D. and Marvin, C.H.: Isomers of Dechlorane Plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario food webs. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2249-2254 (2007)
- Venier, M. and Hites, R.A.: Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4745-4751 (2008)
- Nanqi, R., Sverko, E., Li, Y.F., Zhang, Z., Harner, T., Wang, D., Wan, X. and McCarry, B.E.: Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in Chinese air. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6476-6480 (2008)
- Ma, W.L., Liu, L.Y., Qi, H., Sun, D.Z., Shen, J.M., Wang, D.G. and Li, Y.F.: Dechlorane plus in multimedia in northeastern Chinese urban region. *Environ. Int.*, **37**, 66 (2011).
- Wang, B., Iino, F., Huang, J., Lu, Y., Yu, G. and Morita, M.: Dechlorane Plus pollution and inventory in soil of Huai'an City, China. *Chemosphere*, **80**, 1285-1290 (2010)
- Möller, A., Xie, Z., Sturm, R. and Ebinghaus, R.: Large-scale distribution of Dechlorane Plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8977-8982 (2010)
- 先山孝則, 中野 武: 高分解能 GC/MS 法を用いる環境中の塩素系難燃剤 Dechlorane Plus の分析. BUNSEKI KAGAKU, **61**, 745-754 (2012)
- OxyChem, 2007. Dechlorane Plus manual. (http://www.oxy.com/OurBusinesses/Chemicals/Products/Documents/dechloraneplus/dechlorane_plus.pdf). (Accessed Apr2016))
- Sverko, E., Tomy, G.T., Reiner, E.J., Li, Y.F., McCarry, B.E., Arnot, J.A., Law, R.J. and Hites, R.A.: Dechlorane Plus and related compounds in the environment: a review. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 5088-5098 (2011)
- Ismail, N., Gewurtz, S.B., Pleskach, K., Whittle, D.M., Helm, P.A., Marvin, C.H. and Tomy, G.T.: Brominated and chlorinated flame retardants in Lake Ontario, Canada, lake trout (*Salvelinus namaycush*) between 1979 and 2004 and possible influences of food-web changes. *Environ. Toxicol. Chem.*, **28**, 910-920 (2009)
- Möller, A., Xie, Z.Y., Sturm, R. and Ebinghaus, R.: Large-scale distribution of Dechlorane Plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8977-8982 (2010)
- Möller, A., Xie, Z.Y., Cai, M., Zhong, G., Huang, P., Cai, M., Sturm, R., He, J. and Ebinghaus, R.: Polybrominated diphenyl ethers vs alternate brominated flame retardants and Dechloranes from East Asia to the Arctic. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 6793-6799 (2011)
- Möller, A., Xie, Z., Cai, M., Sturm, R. and Ebinghaus, R.: Brominated amaretardants and Dechlorane Plus in the marine atmosphere from Southeast Asia toward. *Antarctica. Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3141-3148 (2012)
- Feo, M.L., Baron, E., Eljarrat, E. and Barcelo, D.: Dechlorane Plus and related compounds in aquatic and terrestrial biota: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, **404**, 2625-2637 (2012)
- Sverko, E., Reiner, E.J., Tomy, G.T., McCrindle, R., Shen, L., Arsenault, G., Zaruk, D., MacPherson, K.A., Marvin, C.H., Helm, P.A. and McCarry, B.E.: Compounds structurally related to Dechlorane Plus in sediment and biota from Lake Ontario (Canada). *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 574-579 (2010)
- Brasseur, C., Pirard, C., Scholl, G., De Pauw, E., Viel, J.F., Shen, L., Reiner, E.J. and Focant, J.F.: Levels of dechloranes and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human serum from France. *Environ. Int.*, **65**, 33-40 (2014)
- Shen, L., Reiner, E.J., Macpherson, K.A., Kolic, T.M., Sverko, E., Helm, P.A., Bhavsar, S.P., Brindle, I.D. and Marvin, C.H.: Identification and screening analysis of halogenated norbornene amaretardants in the Laurentian Great Lakes: Dechloranes 602, 603, and 604. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 760-766 (2010)
- Shen, L., Reiner, E.J., Helm, P.A., Marvin, C.H., Hill, B., Zhang, X.M., Macpherson, K.A., Kolic, T.M., Tomy, G.T. and Brindle, I.D.: Historic trends of Dechloranes 602, 603, 604, Dechlorane Plus and other norbornene derivatives and their bioaccumulation potential in Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 3333-3340 (2011)
- Shen, L., Reiner, E.J., MacPherson, K.A., Kolic, T.M., Helm, P.A., Richman, L.A., Marvin, C.H., Burniston, D.A., Hill, B., Brindle, I.D., McCrindle, R. and Chittim, B.G.: Dechloranes 602, 603, 604, Dechlorane Plus, and Chlordene Plus, a newly detected analogue, in tributary sediments of the Laurentian Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 693-699 (2011)
- 松本幸一郎, 小田嶋優子, 鹿島勇治, 先山孝則, 中野 武: Dechlorane Plus の磁場型及び四重極型 MS による検討. 第21

回環境化学討論会講演要旨集, 649-650 (2012)

- 23) Sakiyama, T., Fujimine, Y. and Nakano, T.: Environmental levels of Dechlorane Plus in Japan: How to control the accuracy of analysis. *Organohalogen Compounds*, **74**, 146-149 (2012)
- 24) Xian, Q., Siddique, S., Li, T., Feng, Y.L., Takser, L. and Zhu, J.: Sources and environmental behavior of dechlorane plus-A review. *Environment International*, **37**, 1273-1284 (2011)
- 25) 環境省 環境保健部 環境安全課：平成24年度 モニタリング調査結果 5. 調査結果の概要, pp264-265, 化学物質と環境 平成25年度版. 環境省 環境保健部 環境安全課, 東京 (2013)
- 26) 環境省 環境保健部 環境安全課：平成23年度 モニタリング調査結果 5. 調査結果の概要, pp211, 化学物質と環境 平成24年度版. 環境省 環境保健部 環境安全課, 東京 (2012)
- 27) 環境省 環境保健部 環境安全課：平成22年度 モニタリング調査結果 5. 調査結果の概要, pp223, 化学物質と環境 平成23年度版. 環境省 環境保健部 環境安全課, 東京 (2011)
- 28) 環境省 環境保健部 環境安全課：平成21年度 モニタリング調査結果 5. 調査結果の概要, pp223, 化学物質と環境 平成22年度版. 環境省 環境保健部 環境安全課, 東京 (2010)