

我が国における塩素系難燃剤 Dechlorane Plusの汚染について

先山孝則（大阪市立環境科学研究所）

- ☆ 分析化学, 61 (9), 745-754 (2012)
- ☆ Organohalogen Compounds, 74, 146-149 (2012)
- ☆ 第20-22環境化学討論会(2011-2013)
- ☆ 19th International Mass Spectrometry Conference (Kyoto, 2012)

発表概要

★分析方法について

- 前処理と測定方法
- 操作上の注意点

★Dechlorane Plusの汚染実態

- これまでの国内の概要調査結果
- 諸外国での調査事例との比較

★今後の研究課題

Dechlorane Plus[®] とは？

塩素系難燃剤：Mirex(Dechlorane:1970年代禁止) の代わりに開発

● 開発・製造

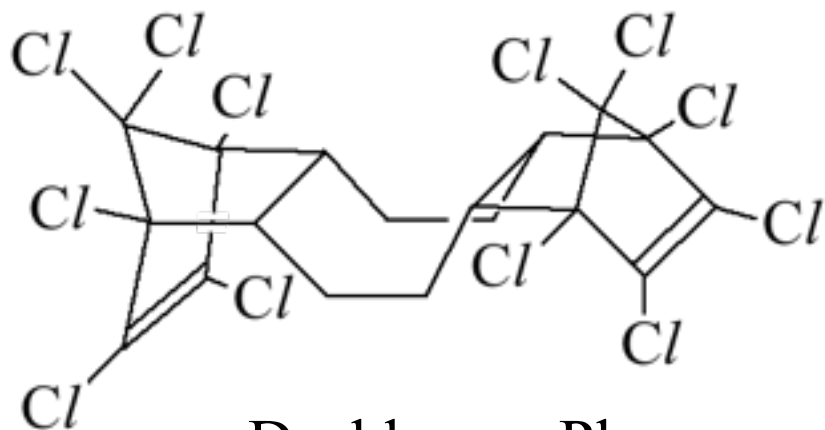
- OxyChem(USA)で開発 → Anpon社 (中国)でも2003年から製造：>2,000t/年？
- Hexachlorocyclopentadieneと1,5- cyclooctadiene のDiels-Alder反応により生成

● 特性

- 耐候性(UV安定性：電線用PE、TVケース用ABSやHIPS)
- 耐熱性 (290°Cまで安定)
- 耐トラッキング性 (400～600Vにも適合)
- 低煙性 (BFRより低煙)
- 着色性 (白色粉末)
- 難燃助剤の削減 (三酸化アンチモンの削減が可能)
- ダイオキシンプリー (燃焼時にDXNの発生問題が無い)

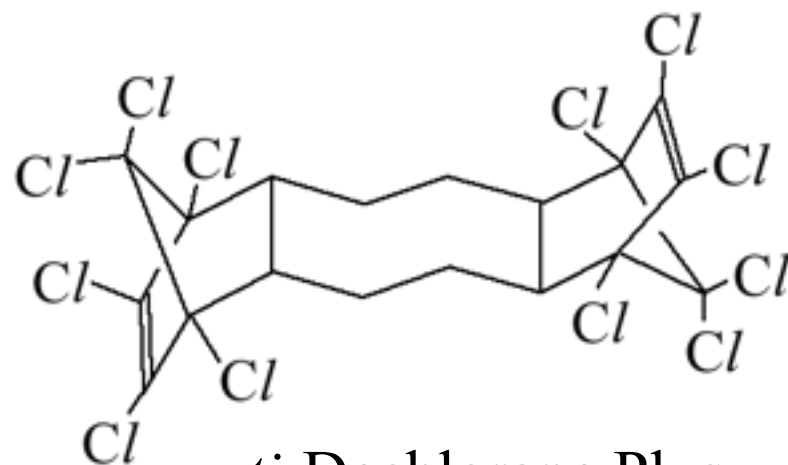
● 用途

- 電気電子部品、特殊電線、自動車、接着剤の分野で、熱可塑性や熱硬化性の樹脂や合成ゴムなどに添加



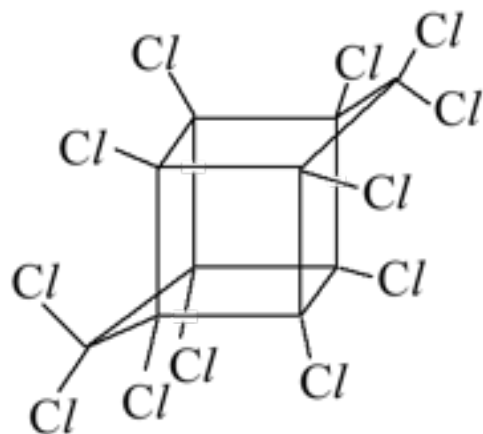
syn-Dechlorane Plus

CAS No.135821-03-3



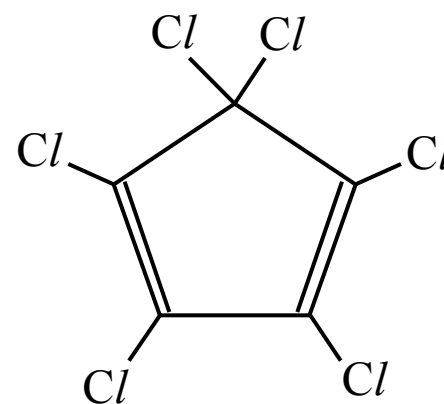
anti-Dechlorane Plus

CAS No.135821-74-8



Dechlorane (Mirex)

CAS No. 2385-85-5



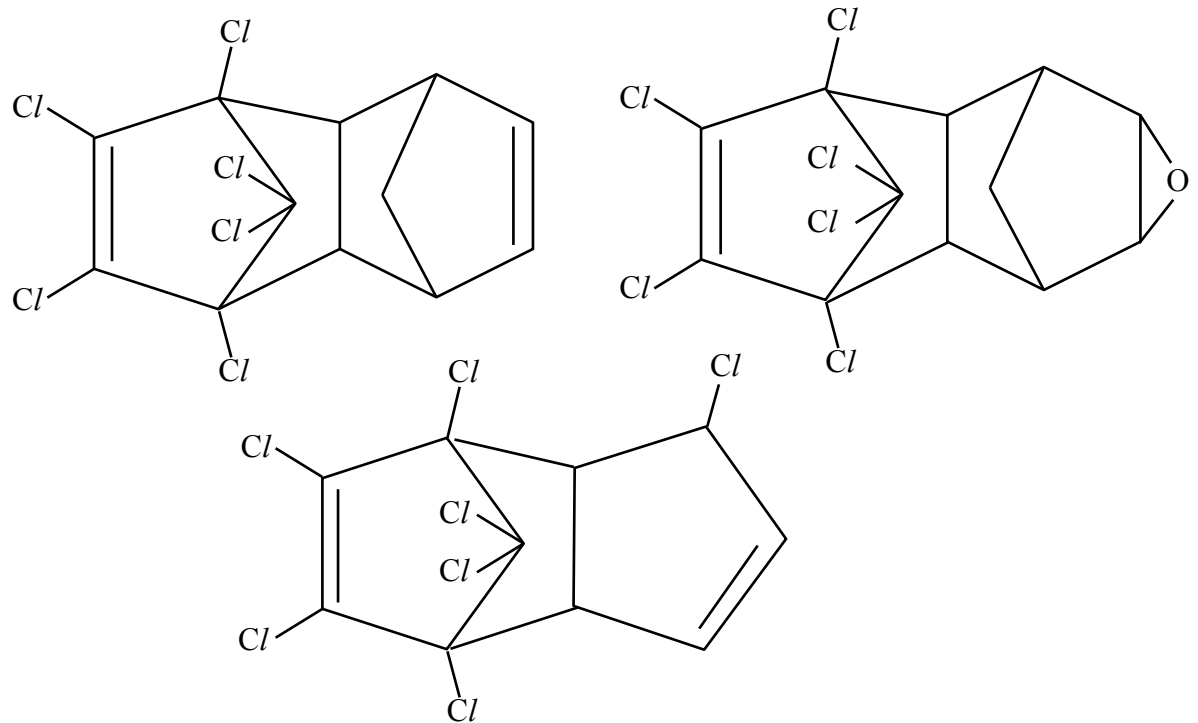
Hexachlorocyclopentadiene

CAS No. 77-47-4

POPs条約対象物質(条約発効当初)

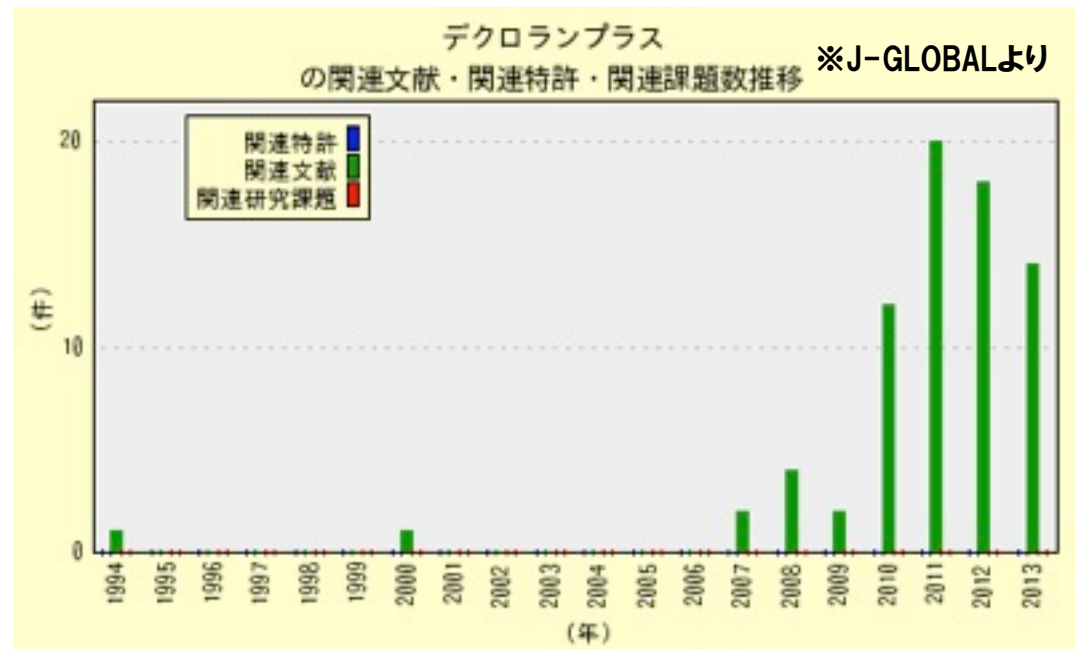
＊付属書A記載物質：製造・使用禁止(廃絶)

- アルドリン
- ディルドリン
- エンドリン
- クロルデン
- ヘプタクロル
- トキサフェン
- マイレックス
- ヘキサクロロベンゼン(HxCBz)
- ポリ塩化ビフェニル (PCB)

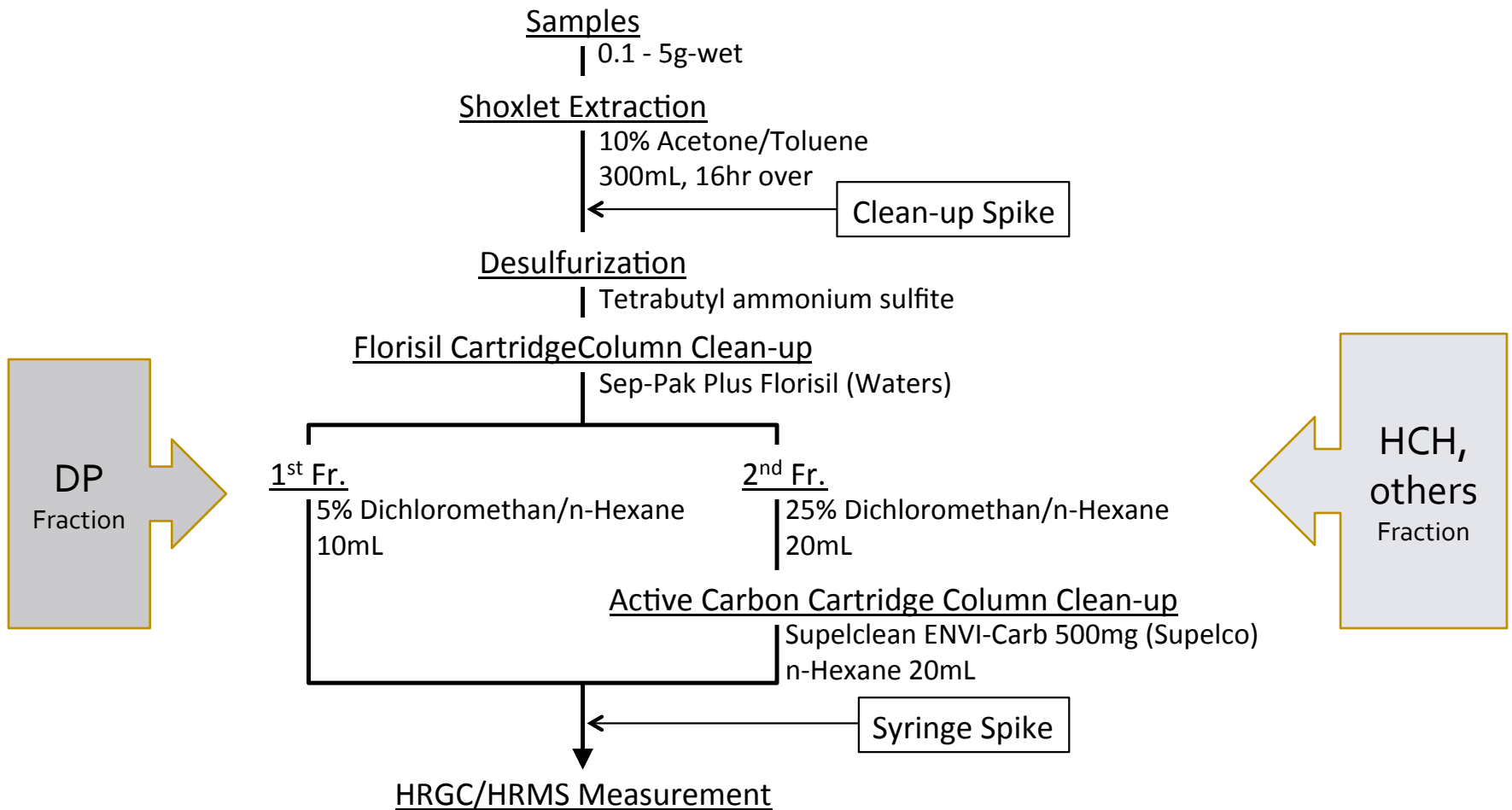


Dechlorane Plusに関する調査研究

- Hoh ら が2006年に五大湖周辺で残留を確認
→2010年頃から欧米や中国で研究報告が急増
- 日本での研究 →2010年時点では報告なかった
 - 2011年より調査開始
 - 環境中でng/gレベルの残留を確認
 - 国内報告例増える
 - 底質・土壌・ダスト
 - 生物(魚、母乳)
 - 大気・植物
 - 食品



Measurement method; Sample treatment



Measurement method; Instruments

【GC Condition】

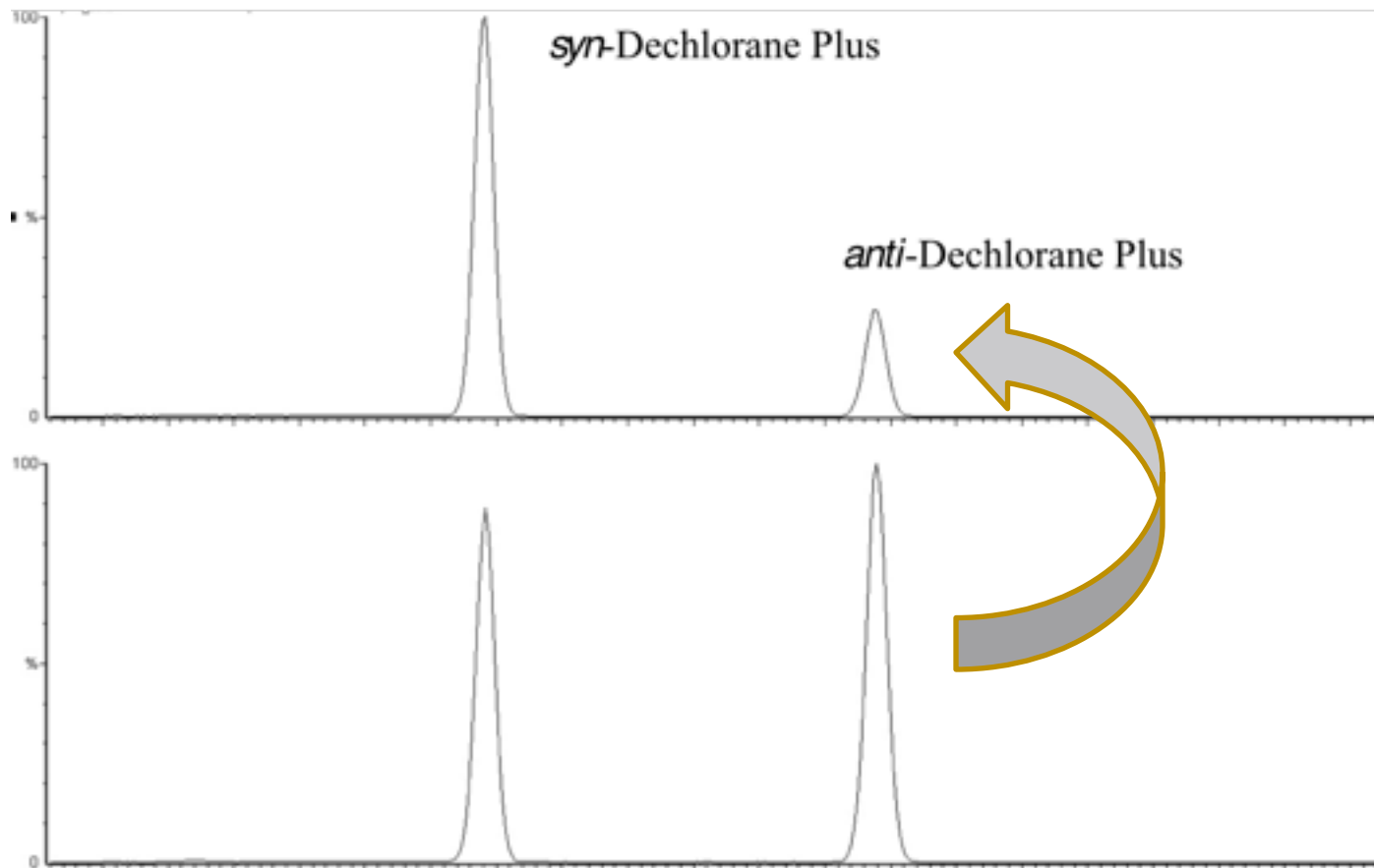
GC System : Agilent 6890
Column : HT8-PCB (Kanto Chemical Co.,Inc, Length:60m, I.D.:0.25mm)
Injection Mode : Split less (Purge on :1.0min)
Injectoin Temperature : 290°C
Carrier Gas, Column Flow : Helium, 1.0mL/min (Constant Flow Mode)
Oven Temperature : 120 °C (2min) - 20 °C/min - 180 °C - 2 °C/min -
- 250 °C - 20 °C/min - 340 °C (Hold)

【MS Condition】

MS System : Micromass Autospec Ultima
Ionizatin Mode : EI
Ion Source Temperature : 290°C
Monitor Ion
Native : 271.8102 , 273.8072
¹³C Labeled : 276.8269 , 278.8240
Syringe Spike : 303.9597 , 301.9626
Lock Mass (PFK) : 292.9824
GC Retention Time(min)
Syringe Spike : 26.22
Mirex (Dechlorane) : 42.17
syn-Dechlorane Plus : 53.89
anti-Dechlorane Plus : 54.86

Accuracy of quantitative measurement

What happened in this study



Accuracy of quantitative measurement

Our suggestion about DP solution

- **DP in n-nonane product (100ug/mL)**
 - Decreasing anti-DP concentration of DP product during low temperature storage.
 - This mechanism has not yet been fully clarified.
- **Dilution of product**
 - anti-DP might be decreased by concentration dependence.
- **Torre et al. reported**
 - anti-DP decreased in nonane solution but nothing mentioned about concentration.

Accuracy of quantitative measurement

Most appropriate standard solution

**The product (100ug/mL)
should be stored at room temperature.**

**Freezer storage
should be taken diluted solution.**

Our investigation:

**Nonane product (100ug/mL),
anti-DP concentration decreased during Freezer storage (-25°C).**

**Diluted solution (10ug/mL),
No decrease during one month storage in Freezer.**

Environmental overview

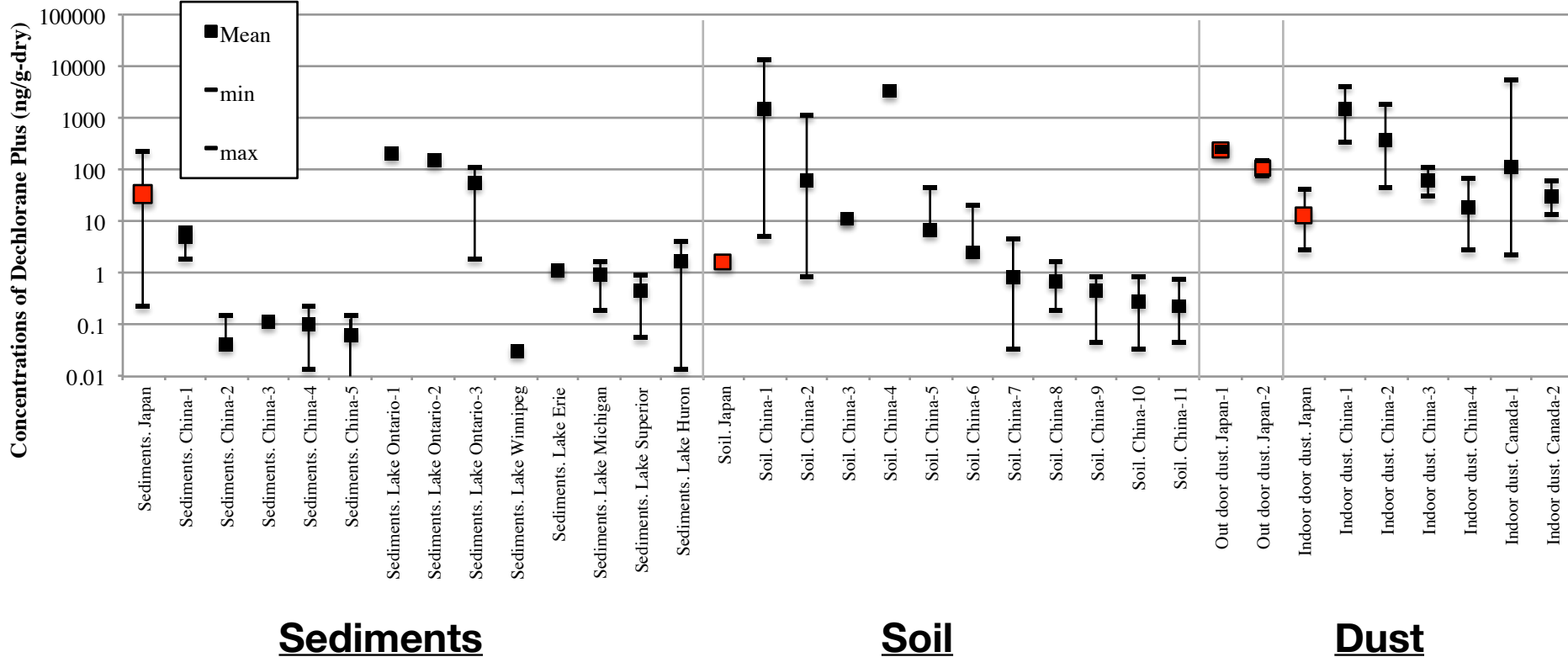
Dechlorane Plus in Japanese various matrices.

Sample matrix	Sampling location	Number of sample	Dechlorane Plus Conc.		f_{anti}		Sampling year
			Mean	Range	Mean	Range	
Ambient air (pg/m ³)	Urban sites, Kanagawa	4	7.3	2.0 - 18	0.75	0.71 - 0.83	2012
Sediments (ng/g-dry)	Urban rivers, Osaka	30	33	0.24 - 230	0.76	0.69 - 0.84	2008-2011
Soil (ng/g-dry)	Urban area, Home garden, Osaka	1	1.7	-	0.81	0.81	2011
Outdoor dust (ng/g-dry)	Deposits of window, Urban area, Osaka	2	250	240 - 270	0.83	0.81 - 0.85	2011
	Road sediments, Urban area, Osaka	2	110	74 - 150	0.80	0.78 - 0.82	2011
Indoor dust (ng/g-dry)	Residential homes, Urban area, Osaka and Hyogo	5	13	2.9 - 42	0.65	0.41 - 0.77	2011
Plant leaf (pg/g-wet) (ng/g-dry)	Urban area, Osaka	7	180 (0.52	24 - 460 0.082 - 1.2)	0.64	0.56 - 0.76	2013
Food stuff (pg/g-wet)	Fish	20	-	<0.2 - 14.2	0.62	0.56 - 0.72	2012
	Vegetable	2	6.7	5.5 - 8.0	0.68	0.65 - 0.71	2013
Human milk (pg/g-fat)	Urban area, Osaka	11	-	<0.5 - 660	-	-	1983-2011

f_{anti} : Ratio of the anti-Dechlorane Plus to the Dechlorane Plus concentration.

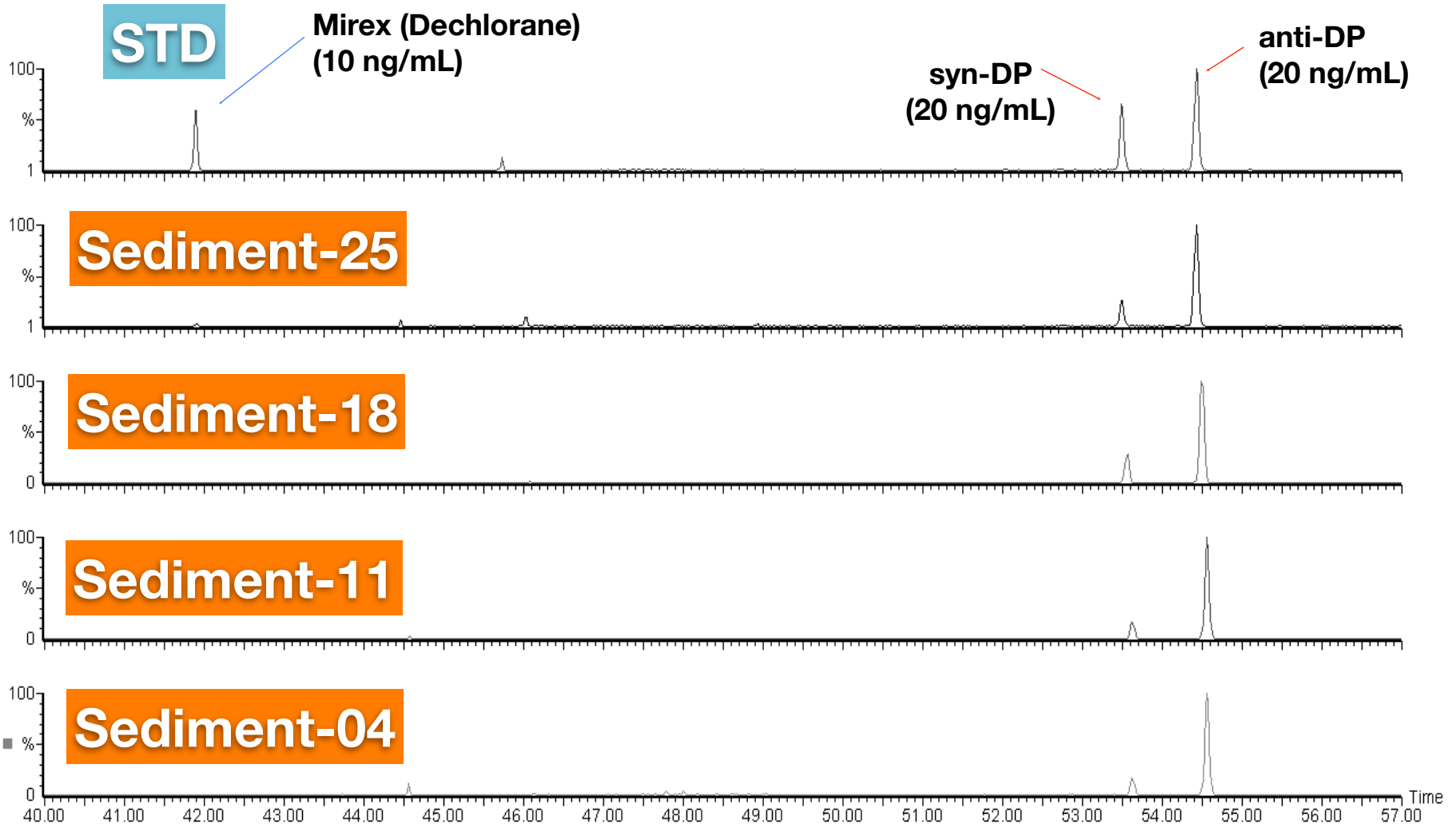
Environmental overview:

Comparison with worldwide data



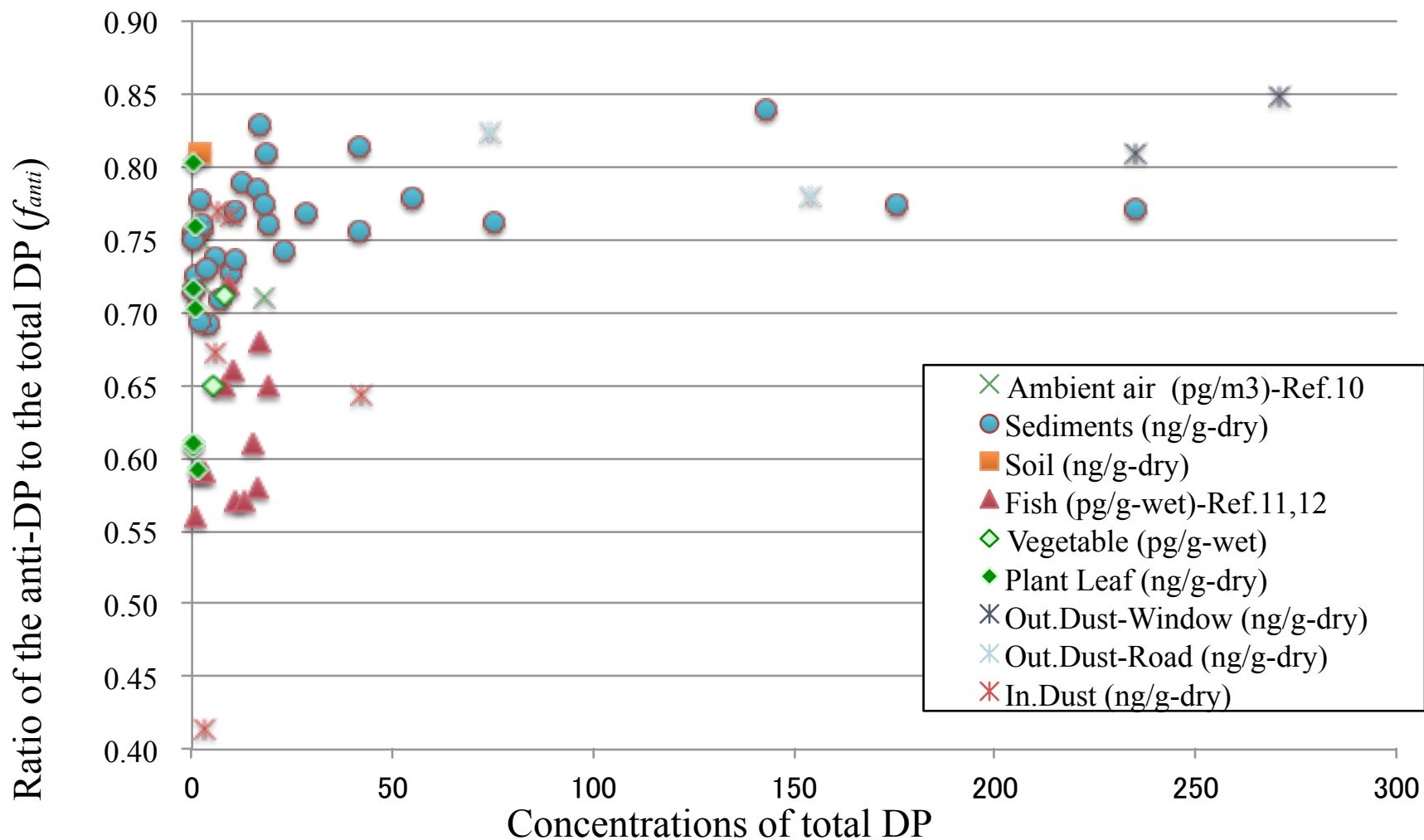
Environmental overview:

GC/MS Chromatogram (m/z: 271.8102) of Dechlorane Plus(DP) and Mirex(Dechlorane)



Environmental overview:

Relationship of DP Concentrations to the Ratio of $anti\text{-DP}(f_{anti})$ in Various Samples.



今後の課題

★ 人や生物への影響

→ 暴露経路と量、残留蓄積性、毒性

★ 環境挙動

→ 給源、媒体別濃度分布、経年変化、越境汚染

★ 使用実態

→ 用途、使用量、流通量

★ 関連物質

→ 類似構造を持つハロゲン化難燃剤