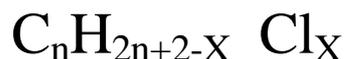


中鎖塩素化パラフィン Medium-Chain Polychlorinated Paraffins(C₁₄~C₁₅)

【対象物質及び化学式】

塩素化パラフィン (CPs) 別名：クロロパラフィン
塩化パラフィン



n は炭素数：10~30、 x は塩素数

中鎖：n = 14~19 (15)	塩素化率 = 40~50%、50~60%、60~70%
短鎖：n = 10~13 (12)	塩素化率 = 40~50%、50~60%、60~70%
長鎖：n = 20~30 (24)	塩素化率 = 40~50%、50~60%、60~70%

【物性】

区分	Cl%	C	H	Cl	分子量	比重	分解温度	logPow	外 観
短鎖	38.9	12	23	3	273.7	1.13	250	—	低粘性液体
短鎖	51.7	12	21	5	342.6	1.22	250	4.39-6.93	低粘性液体
短鎖	63.6	12	18	8	445.9	1.40	250	5.47-7.3	粘稠性液体
中鎖	40.5	15	28	4	350.2	1.17	260	5.5-8.2	粘稠性液体
中鎖	50.8	15	26	6	419.1	1.26	260	5.5-8.2	粘稠性液体
中鎖	58.1	15	24	8	488.0	—	—	—	粘稠性液体
長鎖	39.0	24	44	6	545.3	1.16	300	—	高粘稠性液体
長鎖	51.9	24	40	10	683.1	1.26	300	—	高粘稠性液体
長鎖	70.1	24	29	21	1062.0	1.65	—	—	白色固体

【用途】

塩素化パラフィン類 (CPs) は、塩化ビニルポリマーの二次可塑剤として拡張特性や耐老化性の改善に用いられるほか、防燃性、撥水性に優れ、塗料添加剤、ゴム配合剤、布地の防炎、防水剤にも使用される。電気絶縁性が良いことから、可塑剤として電線の被覆材に配合され、また、極圧添加剤として、切削油、潤滑油にも配合される。

中鎖CPsは主として塩化ビニールポリマーの可塑剤として使用され、短鎖CPsは主として切削油、金属加工油剤、封止剤、ゴム、繊維等の難燃剤、皮革処理剤、塗料、コーティング剤等の用途に使用されている。

§ 1 分 析 法

(1) 分析法の概要

本分析法は、中鎖塩素化パラフィン（CPs、炭素数：14～15）を分析対象とする。水質試料は、ジクロロメタンで抽出後、アルミナカートリッジカラムでクリーンアップし、底質及び生物試料は、アセトンで抽出後、アセトニトリル／ヘキサン分配、硫酸洗浄を行った後、アルミナカートリッジカラム及びGPC（Gel Permeation Chromatography）でクリーンアップし、LC/MS（APCI-Negative）を用いて定量する方法であり、短鎖CPs（炭素数：10～13）も同時分析可能である。

(2) 試薬及び器具

【試薬・器具】（注1）

〔試薬〕

工業用中鎖塩素化パラフィン

東ソー社製トヨパラックス145（C14.8、44%Cl）、150（C14.8、50%Cl）
ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、アセトニトリル、シクロヘキサン、無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農薬分析用またはHPLC分析用

硫酸：精密分析用、その他試薬は、特級試薬を用いる。

精製水：超純水製造装置（ミリポア社製 Milli-Q SP.TOC.）による精製水をジクロロメタンで2回洗浄して用いる。

アルミナカートリッジカラム：Supelclean LC-Alumina-N 6ml Tube, 2g（SUPELCO社製）
ディスポーザブルシリンジフィルター：PURADISK 25GD(25mmφ、1μm、GMF-150)（Whitman社製）

〔試薬の安全性・毒性〕

硫酸：皮膚等に触れると有害であり、腐食性も有する。

〔器具〕

ロータリエバポレータ（恒温槽付き）：抽出液の濃縮に用いる。

振とう器：液々抽出に用いる。

超音波洗浄器：底質試料の超音波照射に用いる。

マイクロシリンジ：標準液の添加及びLC/MSの注入に用いる。

注射筒（10ml）：シリンジフィルターを用いたろ過に用いる。

試料採取瓶（共栓付き全ガラス製）、分液ロート（2L、200ml、250ml）、トールビーカー（100ml、200ml）、ナス型フラスコ（50ml、100ml、200ml）、共栓付き三角フラスコ（100ml）、スピッツ型共栓付き試験管（10ml）、パストゥールピペット：アセトンで洗浄し、乾燥して用いる。

GPCカラム：昭和電工 CLNpak PAE-2000 AC（プレカラム：PAE-G AC）

テフロン製ラインフィルター（オシネ型：ジューエルサイエンス社製、プレカラムの前に装着する）

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

「化学物質環境調査試料採取要領」に従う。前処理操作は、試料採取後、速やかに行う。

【試料の前処理】

〔水質〕

試料1Lを2Lの分液ロートに採取し、塩化ナトリウム50gを加えて十分混合・溶解する。試料容器（ガラス製）をジクロロメタン用いて数回洗浄し（ジクロロメタン総容量100ml、注2）、得られたジクロロメタン洗液を分液ロート内の試料水に合わせ、約10分間振とう抽出し、十分静置してジクロロメタン抽出液を採取する。水層はジクロロメタン50mlを用いて振とう抽出操作を更に1回繰り返し、得られたジクロロメタン抽出液は200mlのトールビーカーに合わせ、ヘキサン20mlを添加した後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する（注3）。抽出液をデカンテーションにより200mlのナス型フラスコに移し、残渣の無水硫酸ナトリウムはヘキサンを用いて数回洗浄し、洗液はナス型フラスコ中の抽出液に合わせる。抽出液は、ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で減圧濃縮乾固後（注4）、ヘキサン5mlを添加して再度減圧濃縮乾固し、ヘキサン約1mlを添加した後、超音波を照射して溶解（注5）し、試料抽出液とする。

〔底質及び生物〕

試料約20g（底質は乾泥換算試料量として10g相当、注6）を100mlの遠心分離管に採取し、精秤する。アセトン50mlを加え、密栓して10分間振とう（注7）した後、10分間超音波抽出する。遠心分離（3,000rpm、10分）を行い、得られたアセトン抽出液は、予めアセトンで洗浄したガラス繊維ろ紙（GF/A、110mmφ）でろ過（注8）した後、200mlのナス型フラスコに移す。残渣にアセトン50mlを加え、振とう（注7）・超音波抽出・遠心分離・ろ過操作を繰り返し、得られた抽出液は先の抽出液と合わせる。

アセトン抽出液は、ロータリーエバポレータを用いて約20mlまで減圧濃縮し、予め5%塩化ナトリウム溶液50mlを加えた200mlの分液ロートに移し、濃縮に用いたナス型フラスコは、ジクロロメタン50mlを用いて洗浄し（数回に分けて洗浄）、洗液は分液ロートに移し、10分間振とうを行い、十分静置後、分液する（注9）。水層は、再度ジクロロメタン25mlを用いて再抽出し、抽出液は先のジクロロメタン試料抽出液と合わす。ヘキサン20mlをジクロロメタン試料抽出液に添加した後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する（注3）。抽出液をデカンテーションにより200mlのナス型フラスコに移し、残渣の無水硫酸ナトリウムはヘキサンを用いて数回洗浄し、洗液はナス型フラスコ中の抽出液に合わせる。抽出液は、ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で減圧濃縮乾固（注4）した後、5mlのヘキサンを添加して超音波照射により溶解する（注5）。

抽出液を100mlの分液ロートに移し、更にヘキサン5ml及びヘキサン飽和アセトニトリル50mlを用いて抽出液を分液ロートに洗い込み（数回に分けて洗い込む）、10分間振とうを行い、十分静置後、アセトニトリル層を分液し、200mlのナス型フラスコに移す。ヘキサン層は、再度ヘキサン飽和アセトニトリル50mlを添加後、10分間振とうし、十分静置後、分液し、先のアセトニトリル抽出液と合わす（注10）。

アセトニトリル抽出液は、ロータリーエバポレータを用いて約35℃以下で乾固寸前まで減圧濃縮し（注4）、ノナン1ml及びヘキサン10mlを添加して再度減圧濃縮（注4）した後、ヘキサン10mlを添加し、超音波照射を照射して溶解する（注5）。

試料液は、ヘキサン90mlを用いて250mlの分液ロートに移し（注11）、濃硫酸10mlを加え、穏やかに振とうする。分液により硫酸層を除去した後、更に濃硫酸5mlを加え振とう

洗浄する。この操作を硫酸層が着色しなくなるまで繰り返す（注12）。洗浄後、ヘキサン試料液は、予め5%塩化ナトリウム溶液30mlを加えた250mlの分液ロートに移し（注13）、穏やかに振とうして洗浄する（注14）。ヘキサン試料液は、再度5%塩化ナトリウム溶液20mlを用いて再度振とうして洗浄する。得られたヘキサン試料液は、200mlのトールビーカーに移して無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する。試料液を200mlのナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で減圧濃縮乾固（注4）し、ヘキサン約1mlを添加した後、超音波を照射して溶解（注5）し、試料抽出液とする。

【試料液の調製】

予めヘキサン10mlで洗浄したアルミナカートリッジカラム（注15）にスピッツ型試験管（10ml）をセットした後、試料抽出液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、2%ジクロロメタン含有ヘキサン10mlを用いて濃縮容器及びカラム壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する。スピッツ型試験管（10ml）を交換し、更に30%ジクロロメタン含有ヘキサン10mlを用いて中鎖CPsを溶離（第2分画）する（注16）。第2分画の溶出液は、窒素吹きつけにより0.5mlまで濃縮し、アセトンを用いて2mlとする（注17、注18）。

試料液（アセトン溶液）をGPC装置（注19）に注入し、CPsの溶出する分画（12.75～14.5min、注20）を分取する。分取液は、窒素吹きつけにより溶媒を除去（注4）した後、アセトニトリル0.5mlを正確に添加した後、超音波を照射して溶解（注5）し、試料液とする。

GPC装置の操作条件は、下記のとおりである。

カラム：昭和電工 CLNpak PAE-2000 AC（プレカラム：PAE-G AC）

ラインフィルター：ジーエルサイエンス テフロン製ラインフィルター（注21）

移動相及び流速：シクロヘキサン／アセトン（5：95） 4ml/min（注22）

カラム温度：40℃

注入量：2ml（サンプルループ容量：2ml）

サイクルタイム：30min（洗浄時間を含めると1時間）

検出器：紫外吸収検出器（UV：330nm）または示差屈折検出器（RI）

なお、分取開始前及び分取終了の度に、テトラヒドロフラン（THF）／トルエン（1：1）2mlをGPC装置に注入し、カラムを洗浄する。

【空試料液の調製】

[水質試料]

予めジクロロメタンで2回洗浄した精製水1000mlを試料として、【試験の前処理】及び【試料液の調製】の項に従った操作をして得た試料液を空試料液とする。

[底質・生物試料]

予めジクロロメタンで2回洗浄した精製水10mlを試料として、【試験の前処理】及び【試料液の調製】の項に従った操作をして得た試料液を空試料液とする。

【標準液の調製】

市販工業製品を標準品とする場合は、各標準物質100mgを正確に秤取り、ジクロロメタンを用いて溶解し、正確に100mlに定容して、1000µg/mlの標準原液とする。

標準原液10mlを正確に採取し、窒素吹きつけにより乾固直前まで濃縮（注4）した後、希釈用溶媒（ヘキサン：固相シリカ等添加回収試験用、アセトン：GPC等添加回収試験用、アセトニトリル：添加回収試験及び検量線用）を用いて正確に100mlに定容して、100

μg/mlの標準液を作成する（注23）。

検量線は、東ソー社製トヨパラックス145（C15、44%Cl）及び150（C15、50%Cl）標準液を混合した後、アセトニトリルを用いて希釈し、各物質の濃度が0.01 μg/ml～1 μg/mlの検量線用標準液を作成する。

【測定】

〔LC/MSの条件〕

使用機種	アプライドバイオシステムズ社製 API3000
使用カラム	GLサイエンス ODS-3 (2.0mmI.D. x 50 mm、3 μm)
移動相A	超純水
移動相B	アセトニトリル
グラジエント	50%B (2min) →100%B (10min) →100%B (25minまで保持) 100%B (25min) →50%B (26min) → 50%B (40minまで保持)
移動相流量	0.2 mL/min
カラム温度	40°C
試料注入量	20 μL
MS測定条件	ネフライザーガス (NEB) : 14.0 カーテンガス (CUR) : 9.0 ニードル電圧 (NC) :-2.0 APCI probe温度 (TEM) : 500°C 引き出し電圧 (EP) : -10.0 オリフスプレート電圧 (DP) :-11.0～-16.0 フォーカシング電圧 (FP) : -180.0～-200.0
イオン化法	負イオン大気圧化学イオン化法 (APCI-Negative)、SIM
モニターイオン	モニターイオンとイオンの組成を次表に示す（注24）。

測定対象異性体のモニターイオンと組成

鎖長	塩素数	イオンの組成	定量イオン	確認イオン
14	5	C14H26Cl4O2	368.1	366.1 370.1
14	6	C14H25Cl5O2	402.0	400.0 404.0
14	7	C14H24Cl6O2	436.0	434.0 438.0
14	8	C14H23Cl7O2	469.9	468.0 471.9
15	5	C15H28Cl4O2	382.1	380.1 384.1
15	6	C15H27Cl5O2	416.0	414.0 418.0
15	7	C15H26Cl6O2	450.0	448.0 452.0
15	8	C15H25Cl7O2	484.0	482.0 486.0
15	9	C15H24Cl8O2	519.9	517.9 521.9

〔検量線〕

標準液20 μlをLC/MSに注入し、各物質のモニターイオンの示すピーク面積値を用いて検量線を作成する。濃度は、検量線用標準液中に含まれる標準物質の総量で表示する。

〔定量〕

試料液20 μlをLC/MSに注入し、得られた各物質のモニターイオンの示すピーク面積値から検量線により定量する。

〔計 算〕

標準物質として用いる東ソー社製トヨパラックス145 (C15、44%Cl) 及び150 (C15、50%Cl) は、塩素化率の異なる異性体の混合物であることから、各標準品が示す主要イオン (M/Z 368.1、m/z 402.0、m/z 436.0、m/z 469.9) を各標準溶液ごとに測定し、各イオンの示すピーク面積値の比を用いて、測定対象異性体 (モニターイオンに選定されている物質) の検量線用標準液中における含有率を計算する (解説編3 (2) 項 表5参照)

以下の式により計算を行う。

$$\text{計算値}(\mu\text{g/Lまたは}\mu\text{g/g}) = \text{含有率} \times \text{検出量}(\text{ng}) / \text{注入量}(\mu\text{l}) \\ \times \text{最終液量}(\text{ml}) / \text{試料量}(\text{Lまたはg})$$

〔装置検出下限 (IDL) 〕

本分析法に用いたLC/MSの装置検出下限を以下に示す (注25)。

物 質 名	IDL($\mu\text{g}/\mu\text{l}$)	濃縮率(倍)	IDL 試料濃度
			換算値 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
5塩素化物(CI5)	10	2000	0.005
6塩素化物(CI6)	19	2000	0.009
7塩素化物(CI7)	10	2000	0.005
8塩素化物(CI8)	10	2000	0.005

〔検出下限〕

本分析法の検出下限及び定量下限を下記に示す (注26)。底質は乾泥換算値を示した。

なお、添加回収実験に用いた底質中には、添加量の2倍以上の中鎖塩素化パラフィンが存在したため、検出下限が大きくなったが、中鎖塩素化パラフィンが存在しない試料を用いた場合には、生物と同等の検出下限が得られると考えられる。

検出下限及び定量下限(水質、底質)

	水 質				底 質			
	CI5	CI6	CI7	CI8	CI5	CI6	CI7	CI8
	$\mu\text{g}/\text{L}$	$\mu\text{g}/\text{L}$	$\mu\text{g}/\text{L}$	$\mu\text{g}/\text{L}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
検出下限	0.011	0.011	0.018	0.003	2.3	4.1	3.0	2.0
定量下限	0.034	0.034	0.054	0.010	6.9	12.4	9.0	6.1

検出下限及び定量下限(生物)

	生 物			
	CI5	CI6	CI7	CI8
	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
検出下限	0.28	0.65	0.62	0.20
定量下限	0.84	1.95	1.86	0.59

注 解

- 1) 本分析法で使用するジクロロメタン、アセトニトリル等の有機溶媒及び標準物質は、健康に有害であり、健康障害と周辺環境の汚染防止に努める必要がある。
使用する試薬については予めブランクの有無をチェックしておく必要がある。
- 2) CPsは極めて疎水的なため、懸濁物質に吸着して存在する可能性がある。このため、試料容器に残存した懸濁物質やガラス壁から目的物質を溶出する目的で溶媒洗浄操作を行う。容器内に残存した水分が抽出率を下げる可能性があるため、容器を転倒させ、容器内の水分を予め除去してから洗浄する。洗浄により得られたジクロロメタン洗液は、水試料の抽出溶媒となる。
- 3) 脱水を促進する目的で、ヘキサンを添加している。無水硫酸ナトリウムは、添加後は直ちに攪拌し、無水硫酸ナトリウムの固化を防止する。過剰の無水硫酸ナトリウムは、空試験値を増大させる可能性があるため、できるだけ少量で脱水する。抽出液が透明になり、無水硫酸ナトリウムが固化しなくなると脱水は完了している。
- 4) 中鎖CPsは、濃縮乾固によって損失する可能性があるため、強度な乾固は避ける。窒素吹きつけにより乾固することが望ましい。アセトニトリル溶液の濃縮の際に添加するノナンはキーパーの目的で添加するが、アルミナカラムクロマトグラフィーの第1フラクションに溶出するため、最終的に除去される。
- 5) CPsは、有機溶媒等に溶解しにくい傾向があるため、超音波照射により溶解させる。
- 6) 底質は、予め水分含量を測定しておき、乾泥として10gに相当する量を採取する。
- 7) 遠沈管中の残渣は、振とう操作、ホモジナイズ操作等のみでは完全に混合しないため、ステンレス製スパーテル等を用いて十分に攪拌し、抽出用溶媒に分散させてから抽出する。
- 8) ガラス線維ろ紙 (GF/A) でろ過して、固形物に起因する突沸を防止する。
- 9) エマルジョンが生成した場合は、遠心分離を行う。希釈用の5%塩化ナトリウム溶液の量を200ml程度に増加させ、少量のアセトンを添加するとエマルジョン防止に効果がある場合がある。
- 10) アセトニトリル/ヘキサン分配は、底質中の鉱物油、生物試料中の脂質の除去を目的とする。分配では、ヘキサン層に鉱物油、脂質等が残存することから、十分に静置してから分液を行う。アセトニトリルへのヘキサンの飽和が不十分な場合には、分配操作中にヘキサン層が消失する場合があるので、注意を要する（消失した場合には、ヘキサン10mlを再度添加して振とうする。）。アセトニトリルへのヘキサンの飽和は、アセトニトリルにヘキサンを振とうしながら濁りが生じるまで添加する。水分が混入すると回収率が低下するため、分配に用いる分液ロートは乾燥しておく。
- 11) 水分が混入すると硫酸洗浄時に回収率が低下する可能性があるため、試料液の脱水を行い、使用する分液ロートも予め乾燥する。また、硫酸洗浄は危険な操作なので水分の混入による発熱、漏洩等に十分注意する必要がある。
脱水時に用いた無水硫酸ナトリウムが混入すると、硫酸洗浄時にエマルジョンを生成しやすくなるので、混入は避ける。
- 12) 最初の洗浄時に強く振とうするとエマルジョンが生成して、分液が困難となるため、手で軽く振とうする。エマルジョンの生成が収まった場合は、10分間の機械振とうを行う。脂肪量の多い生物試料、夾雑物の多い底質試料等では、5回程度の洗浄が必要となる。
- 13) 硫酸洗浄操作で使用した分液ロート中で水洗操作を行うと、濃硫酸に含まれる成分が水洗時にヘキサン層に抽出されてくること、発熱の危険もあるため、洗浄の終了

- したヘキサン抽出液は別の分液ロートに移して水洗する。
- 14) ヘキサン抽出液中に混入した硫酸、酸性成分等を除去する目的で行う。激しく振とうするとエマルジョンが生成する場合があるので、手で軽く振とうする。
 - 15) カラムは、ロットによって溶離パターンが変化する場合があるので、予め、溶離パターン、コンタミネーション及び妨害物質の有無等を必ず確認しておくこと。
また、注射筒形の固相カートリッジカラムでは、少量の無水硫酸ナトリウムを固相の上部に積層することにより、水分の影響とカラムの目詰まり防止に効果がある。
 - 16) 底質中の鉱物油、PCBs等の非極性成分、単体硫黄等は2%ジクロロメタン含有ヘキサンの溶出するため、除去される。
 - 17) 移動相（シクロヘキサン/アセトン(5:95)）と性質の異なる溶媒を多量に注入するとGPCの分離が乱れる可能性があるため、アセトン溶液とする。
 - 18) アセトンに溶解した際に析出する固形物は、配管の詰まりを生じるばかりでなく、カラムの劣化の原因となるため、固形物が生成した場合には、予めアセトンで洗浄したディスポーザブルシリンジフィルターを用いてろ過する。なお、単体硫黄はアルミナカラムで除去され、GPCで18~20minの分画に溶出するため、本分析法では妨害とならない。
 - 19) 市販の高速液体クロマトグラフ（HPLC）が使用できる。移動相の流速が大きいと、余熱ループを設けて、移動相の温度をカラム温度と同じにするのが望ましい。
オートサンプラーを用いる場合は、全量注入は困難なため、実注入量を測定し、補正する。
 - 20) カラムの劣化の程度、装置の仕様により、CPsの保持時間は大きく変化するので、予め溶離パターンをチェックする必要がある。今回の操作条件では、中鎖CPsは、12.75~14.5の保持時間を示した。
 - 21) カラムの劣化、配管の詰まりを防止するため、ラインフィルターをプレカラムの前に装着する。
フィルターが詰まった場合は、フィルターを交換または逆洗する。
操作中は、カラムヘッド圧の変動を監視し、ヘッド圧が上昇して回復しない場合は、ラインフィルターの洗浄・交換を行い、更にプレカラムの交換の可否を判断する。
 - 22) カラムが劣化すると、例えば、ポリ塩化ナフタレン（PCNs）は一部異性体の保持時間が遅くなったため、シクロヘキサンを5%添加した。シクロヘキサンの添加は、PCNs、PCBs等の疎水性物質のGPC分離において、カラムの劣化防止と性能維持に効果があった。カラムの劣化は、UV吸収のあるNaphthalen、Biphenyl等の指標化合物を用いて、使用前にGPCの分離状況を確認すると良い。
 - 23) CPsは、各種溶媒に100 μ g/ml程度は可溶なため、標準物質を直接各種溶媒に溶解して標準液を作成しても良い。
 - 24) API3000で測定対象とするイオンは、目的物質から塩素が脱離したイオンを測定しているため、定量結果等を記載する際には、異性体が本来持っている塩素数で記述した。標準品として用いた中鎖CPs（トヨパラックス145及び150）の平均鎖長はMSD Sに14.8であると記載されているが、LC/MSのマスペクトルから得られる主成分は、鎖長が14であったため、添加回収率等の検討は鎖長14の成分についてのみ実施した。

25) 装置検出下限 (IDL) は、平成11年度第16回環境科学セミナー「分析法開発時におけるIDL算定基準の具体案」に従い、以下のとおり算出した。

表1 装置検出下限(IDL)

物質名 注入量	Cl5 0.764ng	Cl6 1.634ng	Cl7 1.138ng	Cl8 0.462ng
第1回	0.886	1.515	1.184	0.462
第2回	0.932	1.565	1.095	0.480
第3回	0.735	1.912	1.012	0.467
第4回	0.665	1.814	0.991	0.476
第5回	0.688	1.732	1.090	0.458
第6回	0.743	1.993	1.127	0.471
第7回	0.751	1.542	1.131	0.467
標準偏差	0.100	0.191	0.068	0.008
IDL [ng/μl]	0.010	0.019	0.0066	0.0008
換算値 [μg/L]	0.0049	0.0093	0.0033	0.0004
S/N 比	10	10	10	10
S/N 適否	O	O	O	O
平均値 [ng]	0.77	1.72	1.09	0.47
CV% [%]	12.94	11.05	6.23	1.67

注) 標準液注入濃度: 0.1 μg/ml、注入液量: 20 μl、最終液量: 0.5ml、試料量: 1L

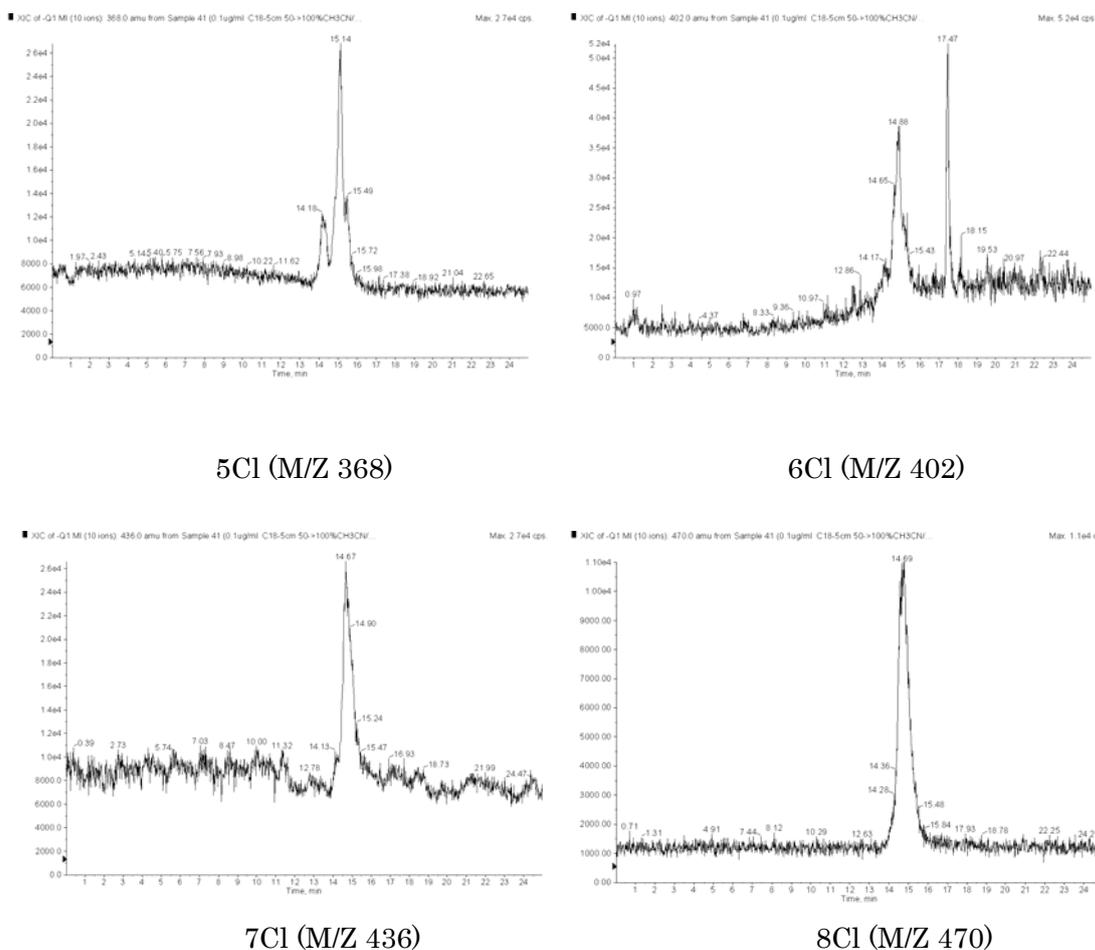


図1 IDL付近のクロマトグラム (測定濃度: 0.1 μg/ml)

26) 検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、「モニタリング調査マニュアル」に従い、以下のとおり算出した。

表2-1 検出下限及び定量下限(水質、底質)

	水 質				底 質			
	CI5	CI6	CI7	CI8	CI5	CI6	CI7	CI8
	0.0382	0.0817	0.0569	0.0231	3.82	8.17	5.69	2.31
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$
ブランク	0.0034	0.0009	0.0019	0.0003	0.42	0.39	0.24	0.10
無添加	0.0047	0.0034	0.0035	0.0013	4.75	12.23	10.06	5.78
添加1	0.0433	0.0819	0.0537	0.0223	7.18	15.59	13.28	6.27
添加2	0.0372	0.0801	0.0528	0.0244	6.75	16.34	12.64	6.79
添加3	0.0429	0.0796	0.0661	0.0224	6.71	16.97	13.94	7.63
添加4	0.0486	0.0901	0.0572	0.0221	8.12	15.84	11.93	6.16
添加5	0.0448	0.0815	0.0581	0.0246	6.70	14.21	13.69	6.84
添加6	0.0429	0.0844	0.0638	0.0236	7.35	14.87	12.20	6.85
添加7	0.0468	0.0839	0.0509	0.0242	8.55	18.14	14.51	7.90
平均値	0.0438	0.0831	0.0575	0.0234	7.34	15.99	13.17	6.92
標準偏差	0.0036	0.0036	0.0057	0.0011	0.74	1.31	0.95	0.64
t(n-1,0.01)	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
n	7	7	7	7	7	7	7	7
検出下限	0.011	0.011	0.018	0.003	2.32	4.12	2.99	2.02
定量下限	0.034	0.034	0.054	0.010	6.9	12.4	9.0	6.06

表2-2 検出下限及び定量下限(生物)

	生 物			
	CI5	CI6	CI7	CI8
	1.91	4.09	2.85	1.16
	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$
ブランク	0.31	0.23	0.43	0.04
無添加	0.59	0.95	1.05	0.69
添加1	2.14	4.04	3.46	1.44
添加2	2.24	4.12	2.95	1.62
添加3	2.01	4.03	3.19	1.58
添加4	2.05	3.95	2.89	1.56
添加5	2.21	3.76	2.96	1.57
添加6	2.21	4.23	3.18	1.61
添加7	2.18	3.63	3.00	1.53
平均値	2.15	3.97	3.09	1.56
標準偏差	0.09	0.21	0.20	0.06
t(n-1,0.01)	3.143	3.143	3.143	3.143
n	7	7	7	7
検出下限	0.28	0.65	0.62	0.20
定量下限	0.84	1.95	1.86	0.59

§ 2 解 説

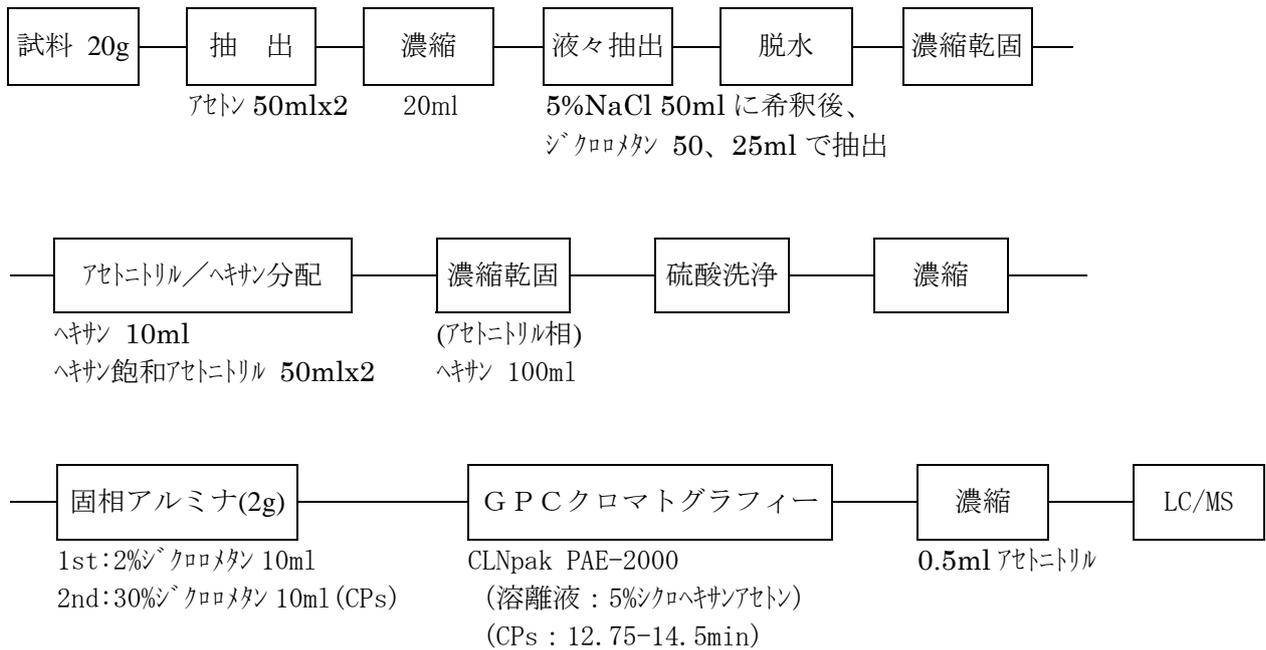
【分析法】

〔分析法フローチャート〕

①水質



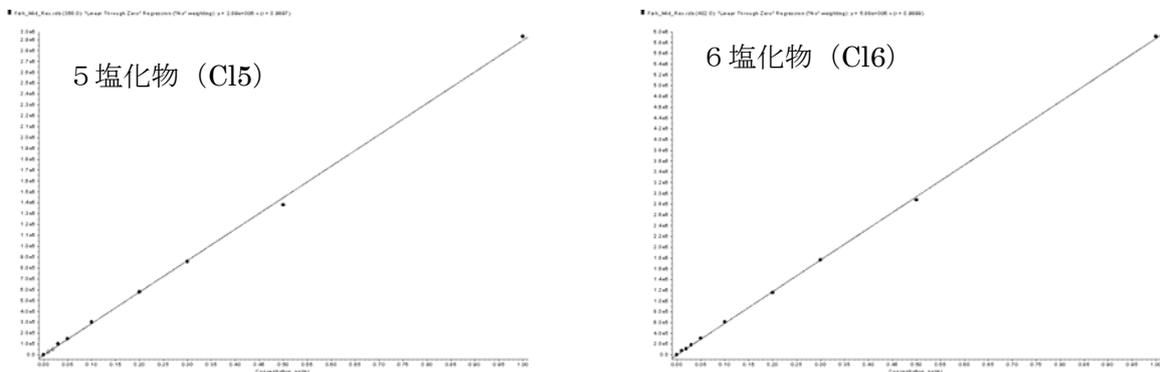
②底質・生物



〔分析法の検討〕

1. 検量線

図2に検量線の例を示す。



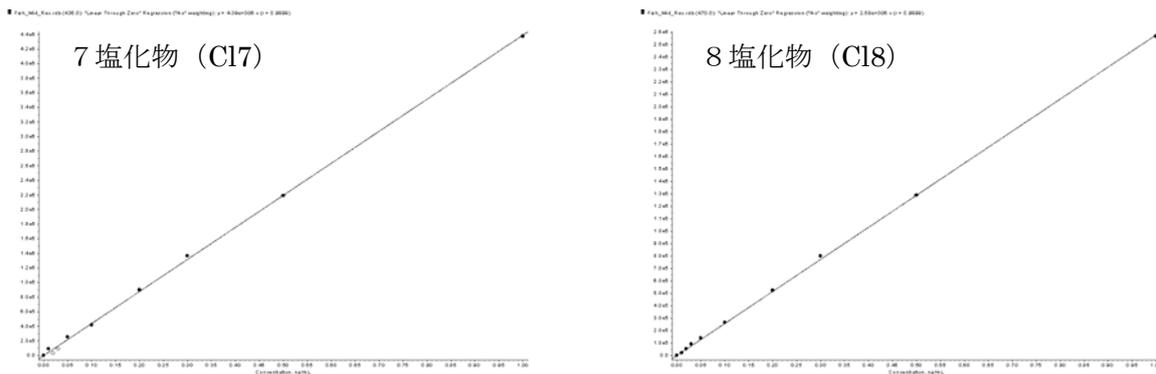


図2 ODS系カラム (C18、50mm) における中鎖CPsの検量線
濃度範囲 (総量 10ng/ml~1000ng/ml、注入量 : 20 μ L)

2. 低濃度添加回収実験

中鎖CPsの低濃度回収実験の結果を表3に示した。

表3 低濃度添加回収結果

媒体	試料量	添加量	n	5塩素化物		6塩素化物		7塩素化物		8塩素化物	
				回収率	変動率	回収率	変動率	回収率	変動率	回収率	変動率
海水	1L	0.1 μ g	7	101.0	9.5	97.4	4.9	96.7	9.7	94.8	5.1
底質	20g	0.1 μ g	7	67.8	28.5	46.0	36.9	54.7	30.6	49.3	56.4
生物	20g	0.1 μ g	7	81.8	5.7	73.8	6.9	71.9	9.7	75.0	7.2

注1: 添加量は、トヨパラックス145及び150の添加量を示す。

注2: 底質試料には、添加量の2倍以上の中鎖CPsが存在したため、変動率が大きくなった。

3 測定法の検討

(1) LC/MSイオン化条件の検討とモニターイオンの選定

中鎖CPsは、短鎖及び長鎖と同様にAPCI-Negativeモードにおいてのみイオン化が認められた。モニターイオンの候補となる各イオンの組成は、中鎖CPsの示す各イオンの同位体パターン (図3) から、イオンに含まれる塩素数を推定し、その組成を検討した (表4)。

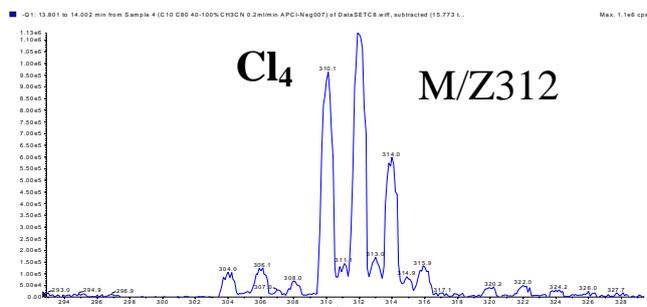


図3 各イオンの示す塩素同位体パターン

表4 塩素化パラフィンの分子量と各分子種の存在比

C14								C15							
C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	O	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	O	塩素化率	分子量	存在比
14	26	4	0	2	38.2	366.1	78.2	14	25	5	0	2	43.7	400.0	62.5
14	26	3	1	2	38.5	368.1	100.0	14	25	4	1	2	44.0	402.0	100.0
14	26	2	2	2	38.9	370.1	48.0	14	25	3	2	2	44.3	404.0	64.0
14	26	1	3	2	39.2	372.1	10.2	14	25	2	3	2	44.5	406.0	20.5
14	26	0	4	2	39.5	374.1	0.8	14	25	1	4	2	44.8	408.0	3.3
								14	25	0	5	2	45.1	410.0	0.2
C16								C17							
C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	O	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	O	塩素化率	分子量	存在比
14	24	6	0	2	48.3	434.0	52.1	14	23	7	0	2	52.3	468.0	44.7
14	24	5	1	2	48.6	436.0	100.0	14	23	6	1	2	52.5	469.9	100.0
14	24	4	2	2	48.8	438.0	79.9	14	23	5	2	2	52.7	471.9	95.9
14	24	3	3	2	49.0	440.0	34.1	14	23	4	3	2	52.9	473.9	51.1
14	24	2	4	2	49.3	442.0	8.2	14	23	3	4	2	53.1	475.9	16.4
14	24	1	5	2	49.5	444.0	1.0	14	23	2	5	2	53.3	477.9	3.1
14	24	0	6	2	49.7	446.0	0.1	14	23	1	6	2	53.5	479.9	0.3
								14	23	0	7	2	53.7	481.9	0.0

API3000で観測される中鎖CPsのイオンの組成は、Waters社製LC/MS装置 (ZQ) で得られるイオンに比較して塩素数が1個少ないことから、短鎖と同様に塩素が脱離して二次的に生じた分子イオン[M]⁻に酸素[O₂]⁻イオンが付加したM+32=[M+O₂]⁻イオンが生成しているものと推定された。また、マススペクトルの示す鎖長は、標準品として用いた工業用製品のMSDSに記載されている平均鎖長 (14.8) に比べてC14の成分が多く検出された。

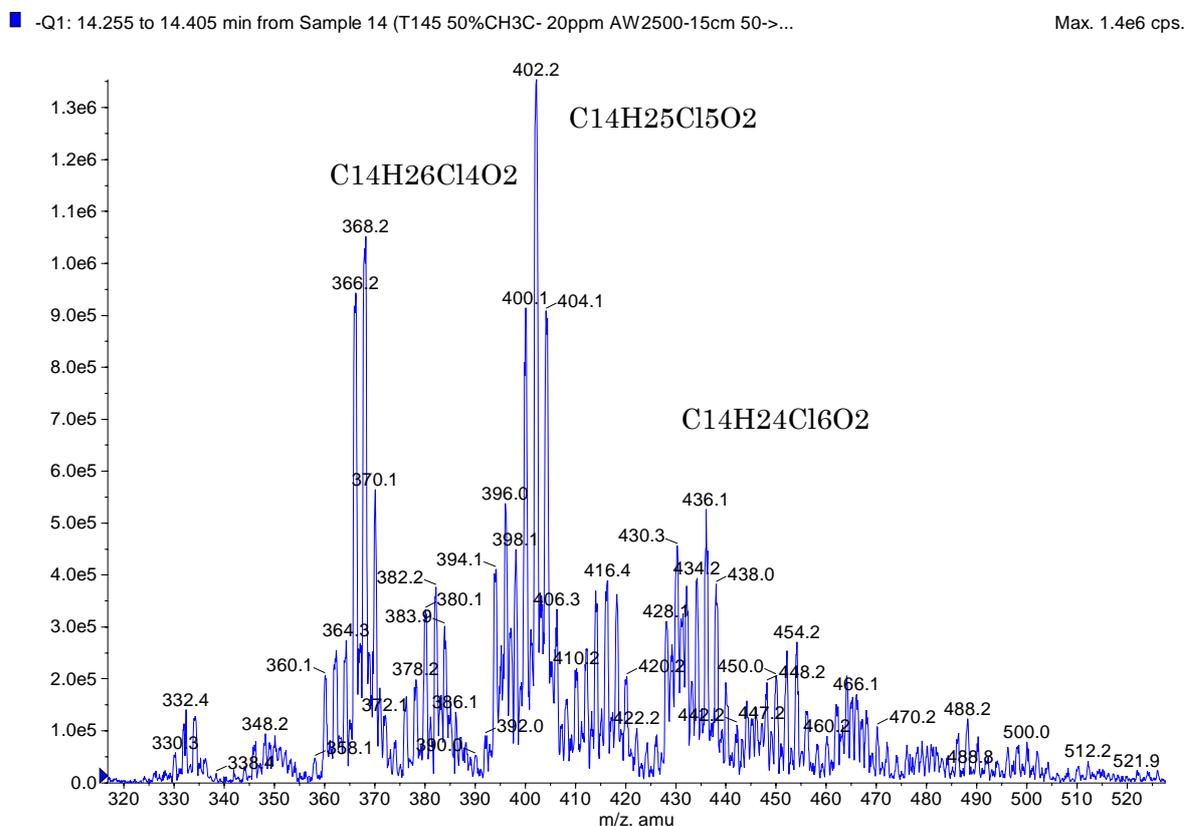


図4 トヨパラックス145のマススペクトル

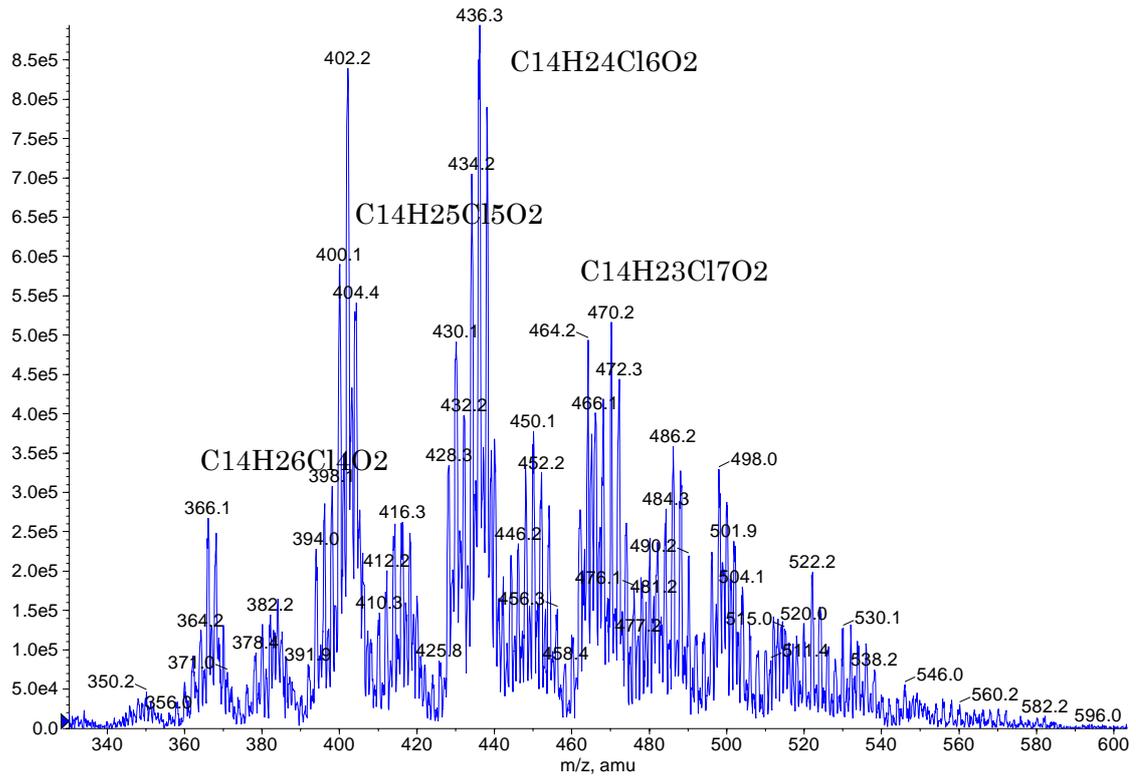


図5 トヨパラックス150のマスペクトル

(2) HPLC分離の検討

ODS系カラムは、短鎖及び中鎖CPsの完全分離はできなかったが(図6)、水系溶媒による妨害物質除去効果が期待できることから、LCカラムとして採用した(図7)。

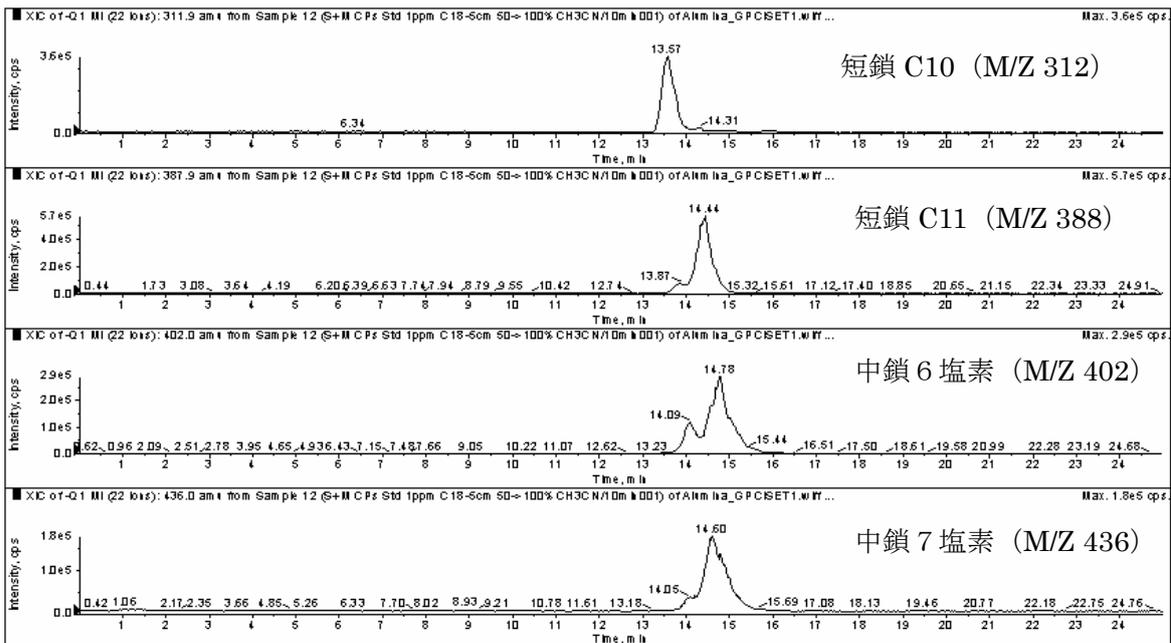


図6 ODS系カラム (C18、50mm) における中鎖及び短鎖CPsの分離状況

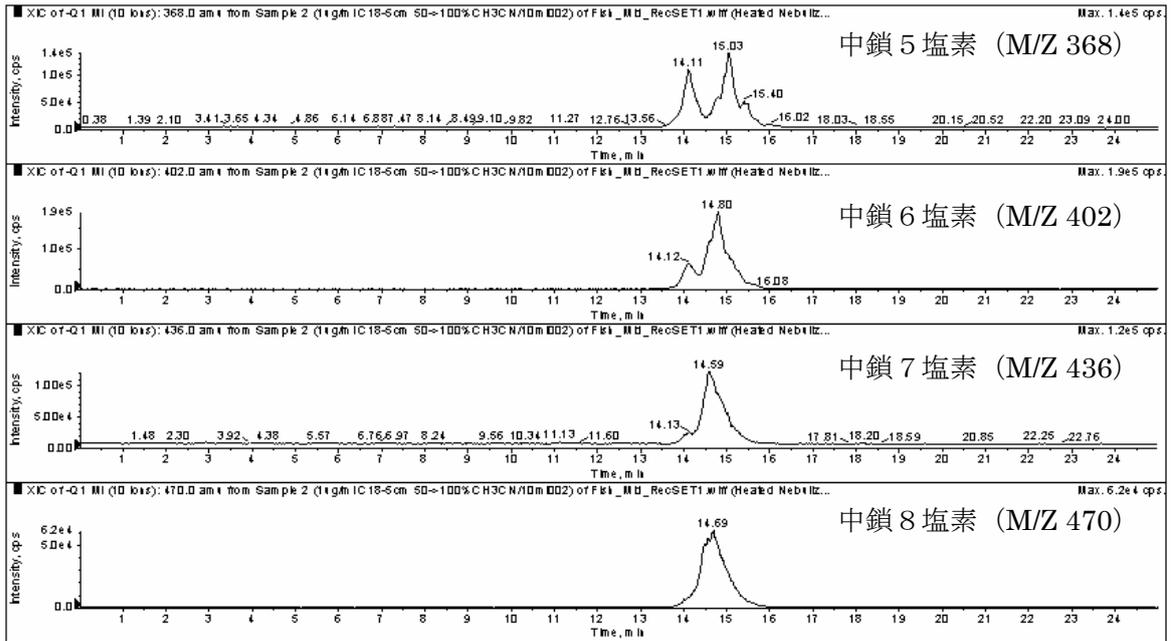


図7 ODS系カラム (C18、50mm) における中鎖CPsの分離状況

(2) 定量法の検討

標準品として用いた中鎖CPs (トヨパラックス145及び150) には、塩素化率の異なる異性体が存在することから、各標準品に存在する各異性体に特有なイオン (図8) の面積 (同位体イオンも積算する) 比を測定し、各標準品に含まれる異性体の含有率を計算し、その結果を表5に示した。

表5に示すように、工業用中鎖CPsには、塩素化率の異なる異性体が存在することから、定量値は、各標準品の総量で作成した検量線から求めた定量結果に表5に示す含有率を乗じて算出することとした。なお、今回の含有率の算定では、C14の成分のみを対象としたが、標準品中には主成分である鎖長C14の成分以外にC15の成分も含有されていることから、含有率を求める際にはC15の成分も考慮して算定することが望ましい。

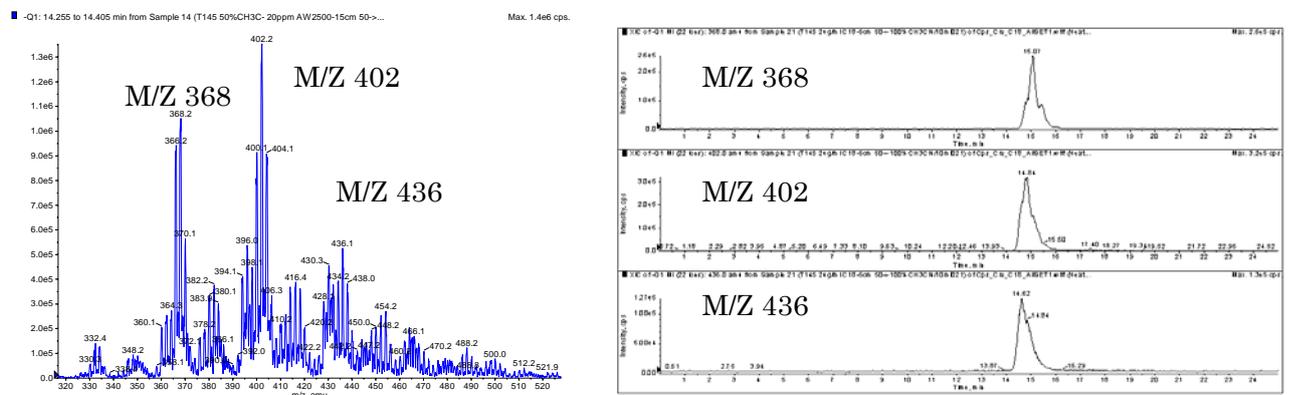


図8 標準品に含まれる異性体とイオン面積比を用いた含有率の算定 (例：トヨパラックス145)

表5 中鎖CPsに含まれる主要異性体の含有率

標準品	M/Z	鎖長	塩素数	含有率	標準品	M/Z	鎖長	塩素数	含有率
T145	368	14	5	0.298	T150	368	14	5	0.084
	402	14	6	0.484		402	14	6	0.333
	436	14	7	0.218		436	14	7	0.351
				470		14	8	0.231	

注: 鎖長及び塩素数は、イオン化しない状態における各異性体の鎖長と塩素数を示した。

4 分析法の検討

(1) 抽出溶媒の検討

共通底質として使用している東京湾底質を対象に、アセトン、ジクロロメタン、ヘキサン及びアセトニトリル50mlで各2回抽出を行い、東京湾底質に含まれている長鎖CPsの抽出量を比較検討した結果を図9に示した。

長鎖CPsは、アセトンのみでは完全に抽出されず、ジクロロメタンの画分に若干残存したが、その後のヘキサン及びアセトニトリル抽出液からは検出されなかった。一方、アセトニトリルで抽出後にジクロロメタンで抽出した場合には、アセトニトリルでの抽出量は低く、全体の抽出量も低下した。このため、長鎖CPsの分析法では、アセトンで湿泥を振とう・超音波抽出後に、更にジクロロメタンで振とう・超音波抽出する方式としたが、短鎖及び中鎖CPsは、長鎖CPsに比較して、アセトンへの溶解性が良好で吸着性も低いことから、アセトンのみを抽出溶媒として採用することとした。

また、水質についても、懸濁物質に吸着したCPsを効率的に抽出する目的で、ジクロロメタンを用いた液々抽出法を採用したが、高い回収率を得るためには、塩析を必要とした。

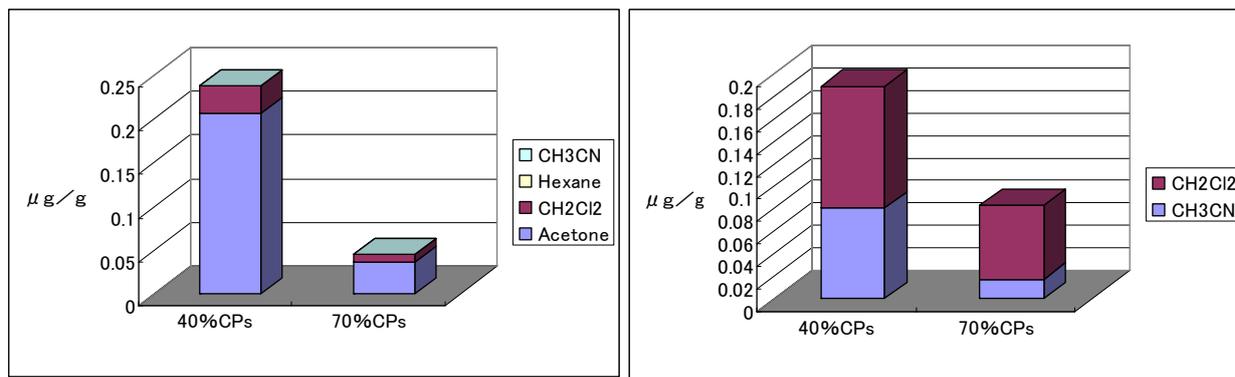


図9 東京湾底質に含まれる長鎖CPsの各種溶媒を用いた抽出効率

(2) アセトニトリル／ヘキサン分配の検討

中鎖CPsは、炭化水素であるにもかかわらずアセトニトリル層に分配された（図10）。アセトニトリル／ヘキサン分配は、底質中の鉱物油成分、生物試料中の脂肪等の夾雑成分の除去に極めて効果的であるため、本操作を行うことで、後の精製操作である硫酸洗浄が極めて容易となった。

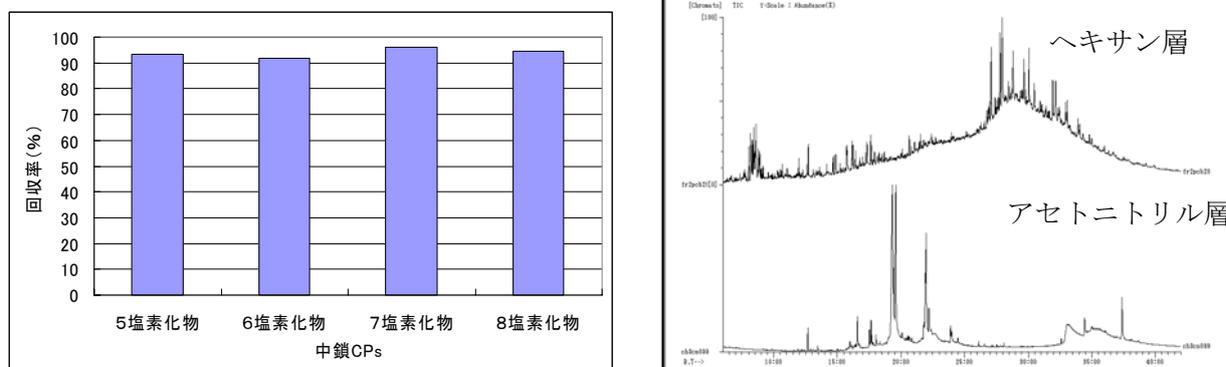


図10 アセトニトリル／ヘキサン分配の回収率と底質試料における効果

(3) 硫酸洗浄及び銅粉処理

CPsは硫酸洗浄を行うこと可能であり、夾雑物の分解・除去に極めて効果的であった。また、底質中に多量に存在する可能性のあるフタル酸エステル類、リン酸トリエステル類等が抽出・除去される効果もあった。なお、硫酸洗浄は底質中の単体硫黄を除去することができないが、単体硫黄はアルミナカラムクロマトグラフィー及びGPC操作で分離できるため、銅粉処理は省略することとした。

(4) アルミナカラムクロマトグラフィーの検討

PCBsは中鎖CPsの測定を妨害しないが、短鎖CPsの場合は図11に示すように妨害が生じることから、PCBsを完全に除去する必要がある。しかし、長鎖CPsの分析法に採用したシリカゲル、フロリジル等のカートリッジカラムでは、PCBsとの分離は不可能であった。このため、保持力の強いアルミナについて検討し、その結果を図11に示した。アルミナカラムでは、中鎖及び短鎖CPsは30%ジクロロメタン含有ヘキサンの分画に溶出し、2%ジクロロメタン含有ヘキサン10mlの分画に溶出するPCBsの妨害を完全に排除することができた。

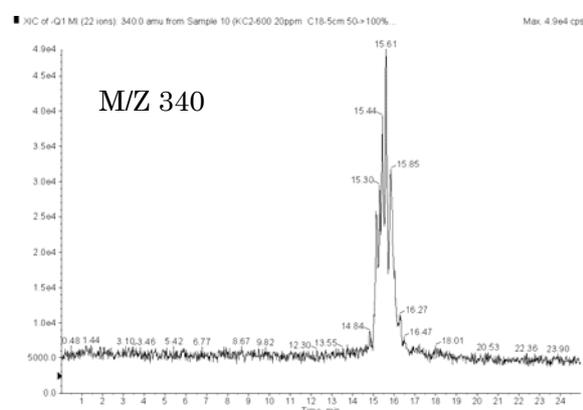


図11 短鎖CPs測定に対するPCBsの妨害

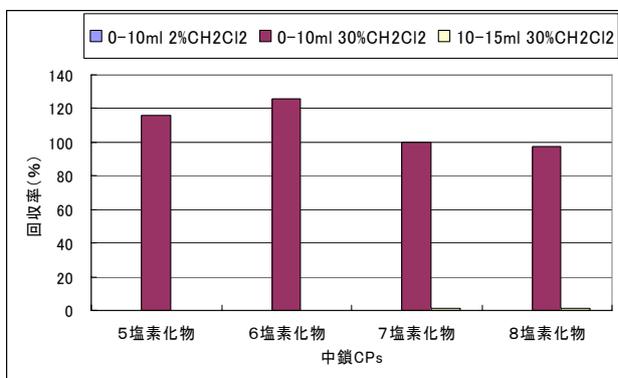


図12 アルミナカラムにおける分離状況

(5) GPCの検討

CPsは、GPC処理で、中鎖及び短鎖は12.75~14.5min、長鎖は11.5~13.5minの分画に溶出した(図13)。この14minより保持時間の短い分画には、図13に示すように、底質中の鉱物油成分や生体成分が溶出するが、これらの夾雑物は、ヘキサン/アセトニトリル分配及びシリカゲルカラム処理で除去することが可能であった。また、底質中の単体硫黄は18~20minに溶出し、14min以後には表6に示すように、PCBs、PCNs、PCTs、PAHs、ダイオキシン類、農薬、フタル酸エステル類、リン酸トリエステル類等の主要な環境汚染物質が溶出することから、これらの物質の妨害を効果的に排除できた。なお、CPsはGPC装置やカラムの劣化程度の違いにより、保持時間が異なる場合があるので注意する必要があった。また、テーリングが著しい場合には、移動相へのシクロヘキサン添加量の増加、ヘキサン、ジクロロメタン等の添加を検討する必要がある。

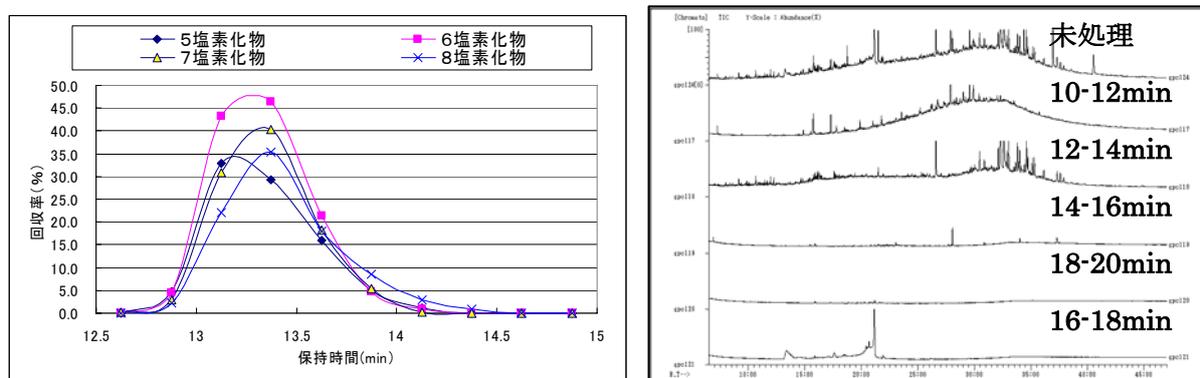


図13 中鎖CPs及び底質試料のGPCにおける分離状況

表6 代表的な環境汚染物質のGPCにおける分離状況(移動相:アセトン)

Rt	Compounds
10min~	n-Paraffin(>C17)、CPs(40%Cl)、Di(2-ethylhexyl) Adipate
12min~	n-Paraffin(<C17)、CPs(70%Cl)、 α -Endsulfan、Diisopropylnaphthalene Tetraphenylethylene、Tetraphenyltin TBP、TCPP-2,3、TNAP、CRP、ODP、TBXP、TOP、TCP、TBPP(OPEs) Di-i-BP、Di-n-BP、Dipent-P、BPBG、Dihexyl-P、Benzyl butyl-P、Di(2-butoxy) Phthalate Dicyclo-P、DihepP、DEHP、Diphenyl-P、DinonyP、Di-n-octyl Phthalate、Pesticides
14min~	PCBs、Biphenyl、PCTs、Terphenyl、4-Nitrotoluene、HCHs、Chlordene、Heptachlor Aldrin、Octachlorostylene、Oxychlordane、Heptachlor-epoxi、Chlordane、Nonachlor DDTs、NIP、Dieldrin、Endrin、 β -Endsulfon、Endsulfan Sulfate、Methoxychlor Mirex、Stylene-Dimers&Trimers、Dimethylnaphthalen、Benzophenone、1-Phenylnaphthalene Triphenylmethane、Reten、4-Benzylbiphenyl、Tetraphenylene、p-Quaterphenyl TEP、TAP、TCEP、TCPP-1、TPP、TDBP(OPEs)、DMP、Dimethyl tere-Phthalate DEP、Diethyl tere-P、Di-iso-Propyl-P、Di-n-propyl-P、Diallyl Phthalate、Pesticides
16min~	PCNs、Naphthalene、1-Naphthol、2,4,8-TCDF、Dibenzofuran、Dibenzo-p-dioxin、PBDEs Stylene-Dimers&Trimers、HCB、Acenaphthene、Fluorene、Dibenzothiophene、Phenanthren Anthracene、Fluoranthene、2,3-Benzofluorene、NAC、Fthalide、MPP-sulfoxide
18min~	Kepone、Benzo[c]cinnoline、Anthraquinone、Pyrene、Benzo[a]anthracene、Chrysene Triphenylene、Naphthacene、Benzo[b+j+k]fluoranthene、3-Methylcholanthrene Dibenz[a,h]anthracen、
20min~	Benzo[a]pyrene、Benzo[e]pyrene、Perylene、Indeno[1,2,3-cd]pyrene、Benzanthrone
22min~	Benzo[ghi]perylene、Anthanthrene、Naphtho[2,3-a]pyrene

[環境試料分析]

底質からは中鎖CPsが検出され（図14～16）、そのマススペクトルは工業用中鎖CPsと極めて類似していた（図17）。また、生物試料からも中鎖CPsが検出された。

図18～27に添加回収実験のクロマトグラムを示した。

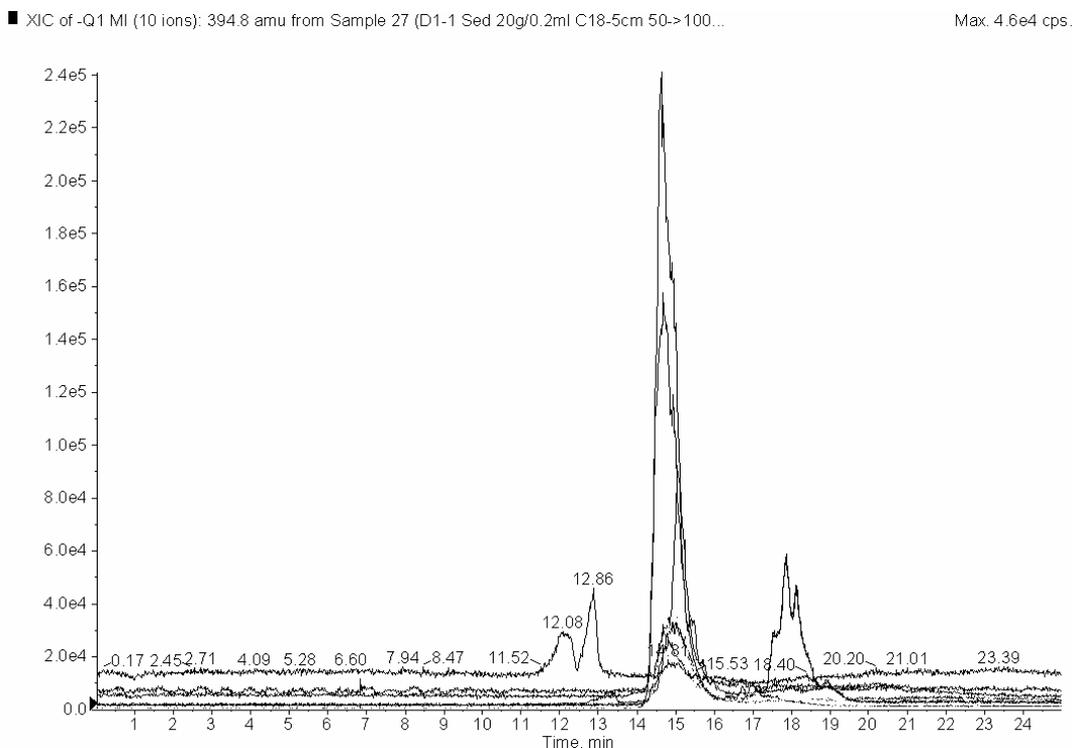


図14 底質（洞海湾底質）の測定例

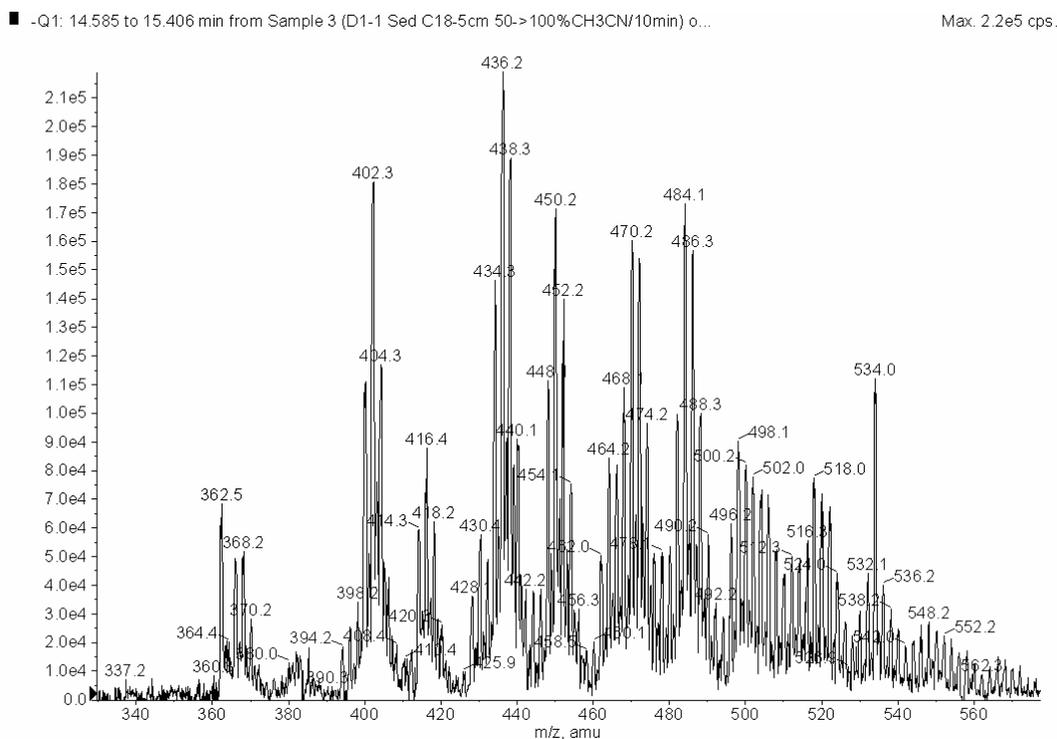


図15 洞海湾底質から検出される中鎖CPsのマススペクトル

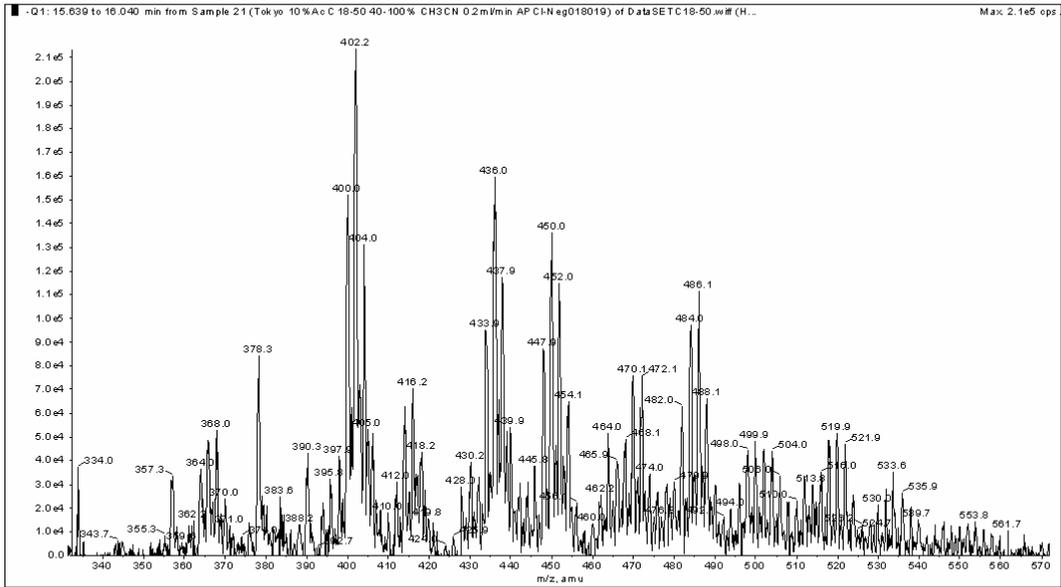


図16 東京湾底質から検出される中鎖CPsのマスペクトル

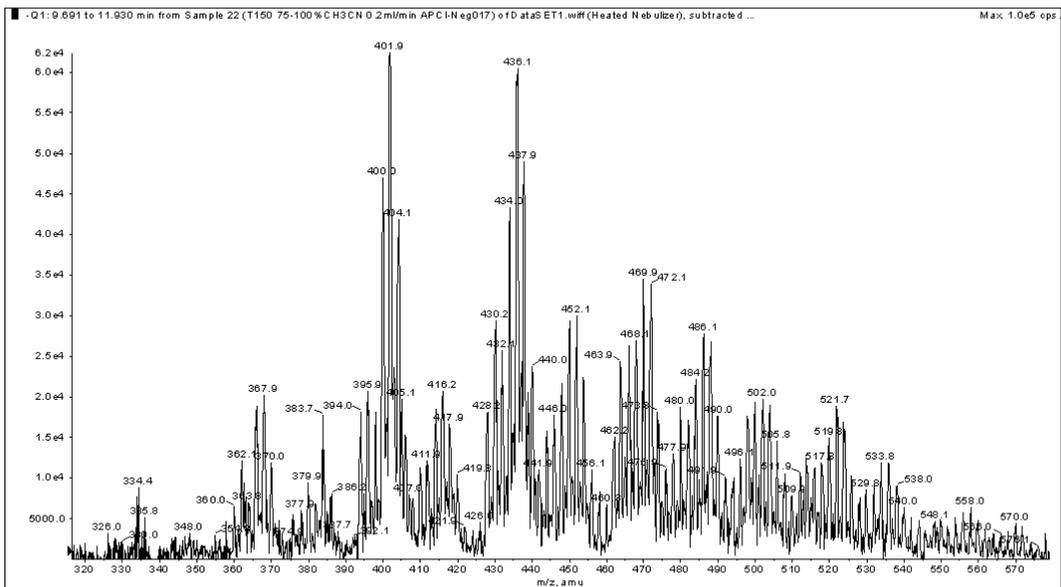


図17 工業用中鎖CPsトヨパラックス150 (C15、50%Cl) のマスペクトル

■ XIC of -Q1 MI (10 ions): 394.8 amu from Sample 29 (1ug/ml C18-5cm 50->100%CH3CN/10...

Max. 6.5e4 cps.

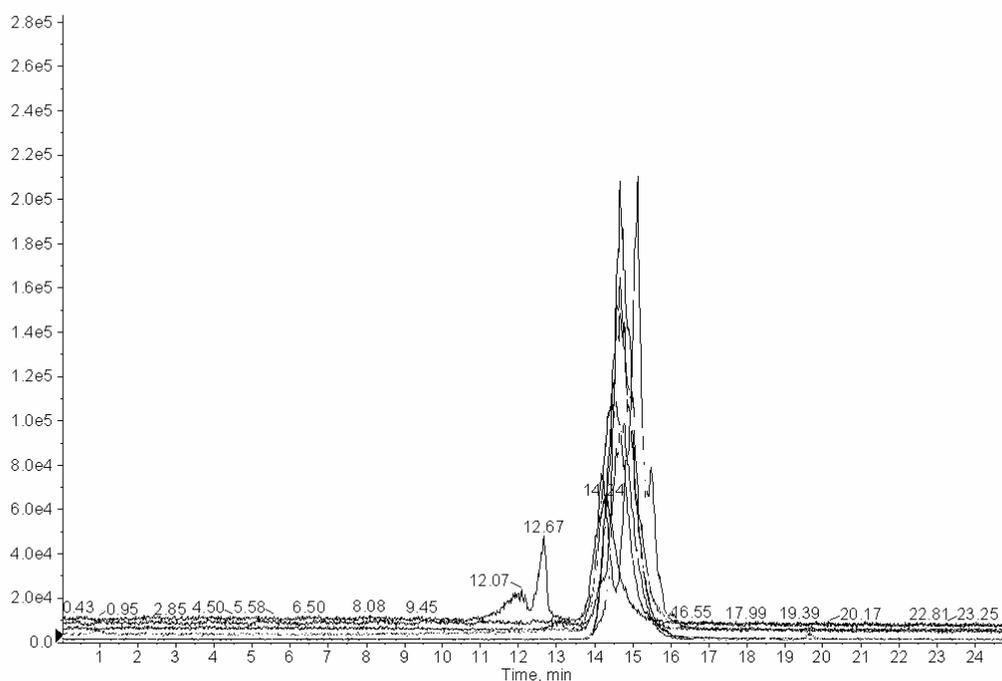


図18 標準品のクロマトグラム (1 μ g/ml)

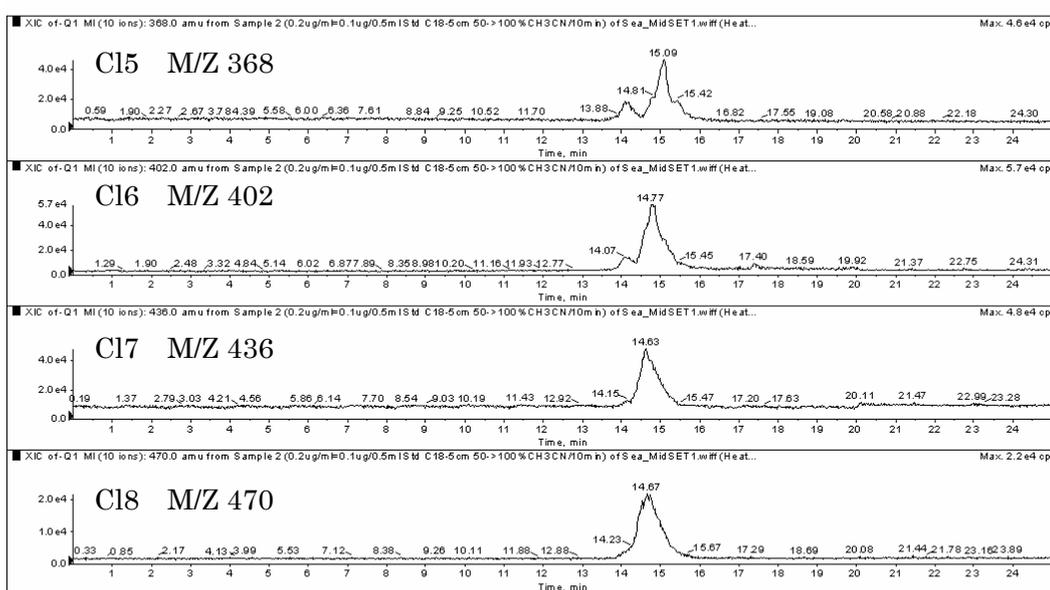


図19 標準品のクロマトグラム (0.2 μ g/ml)

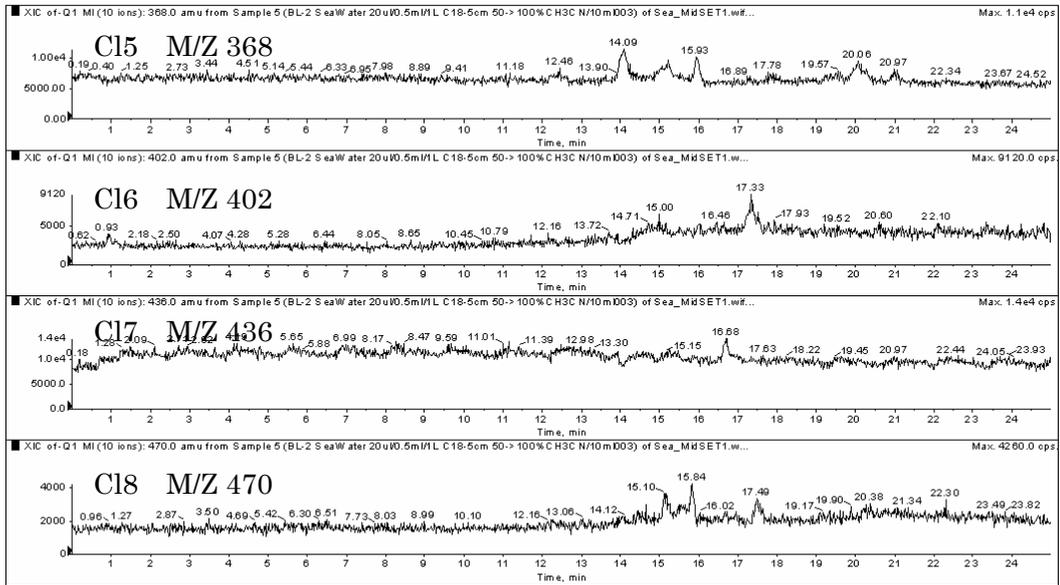


図20 水質ブランク試料のクロマトグラム

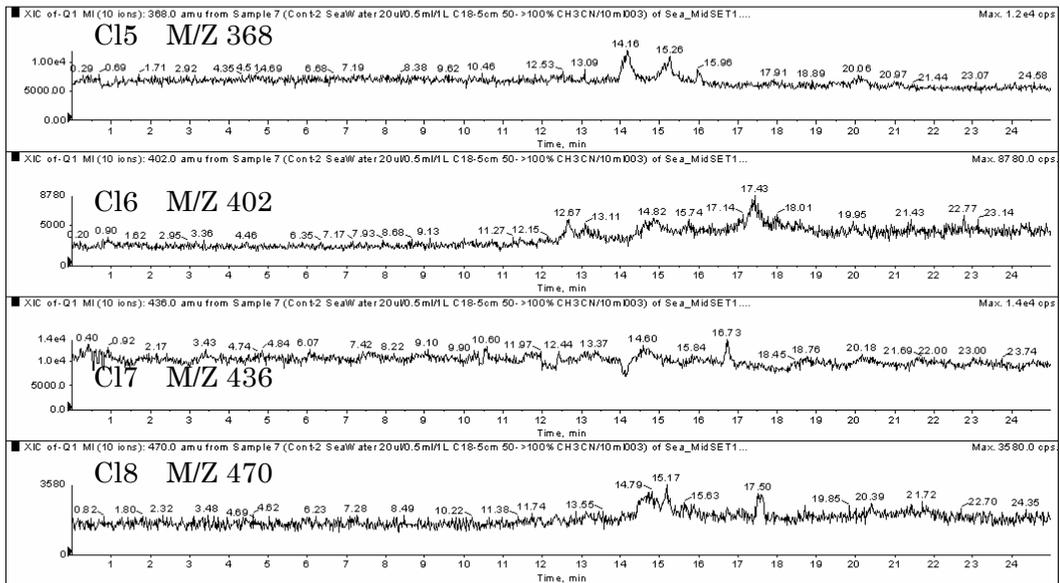


図21 海水無添加試料のクロマトグラム

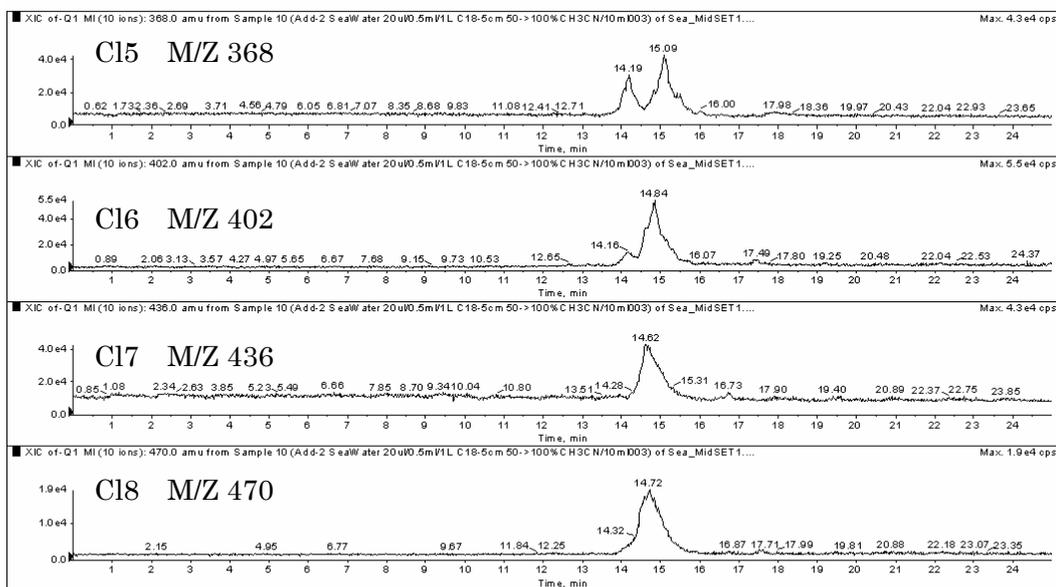


図22 海水添加試料のクロマトグラム (添加量: 0.1 μ g/L)

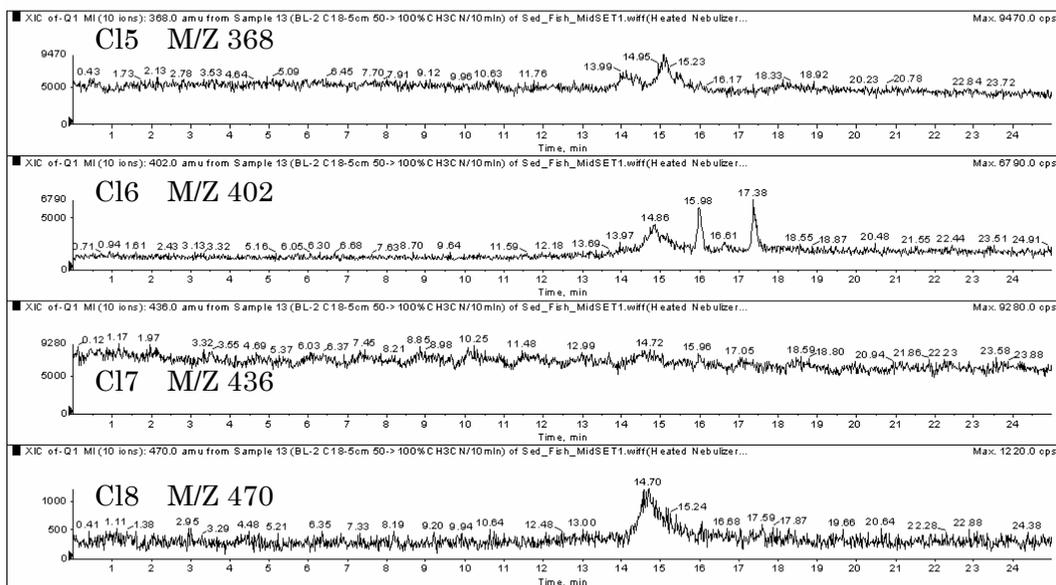


図23 底質・生物ブランク試料のクロマトグラム

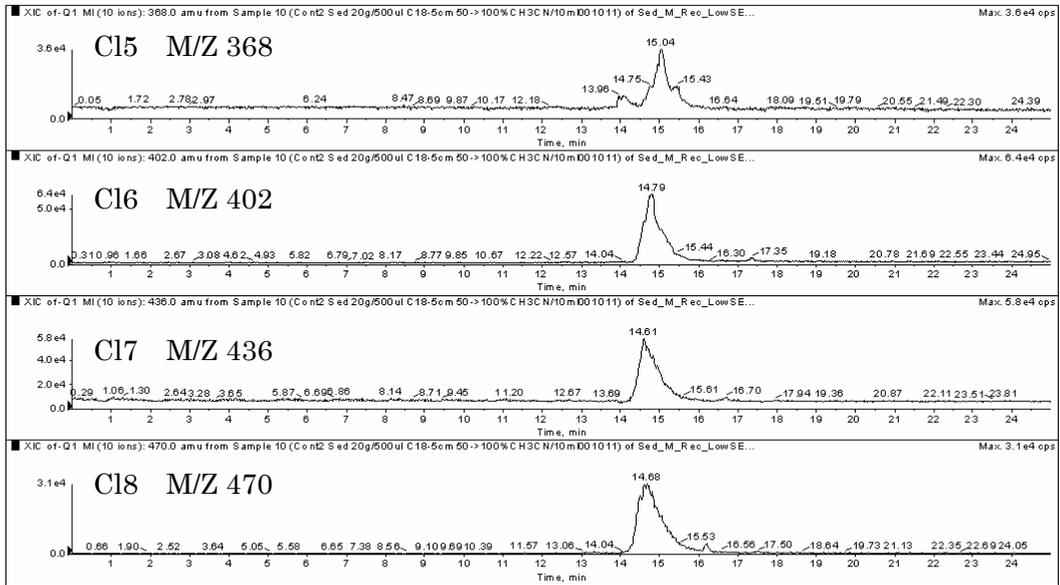


図24 底質無添加試料のクロマトグラム

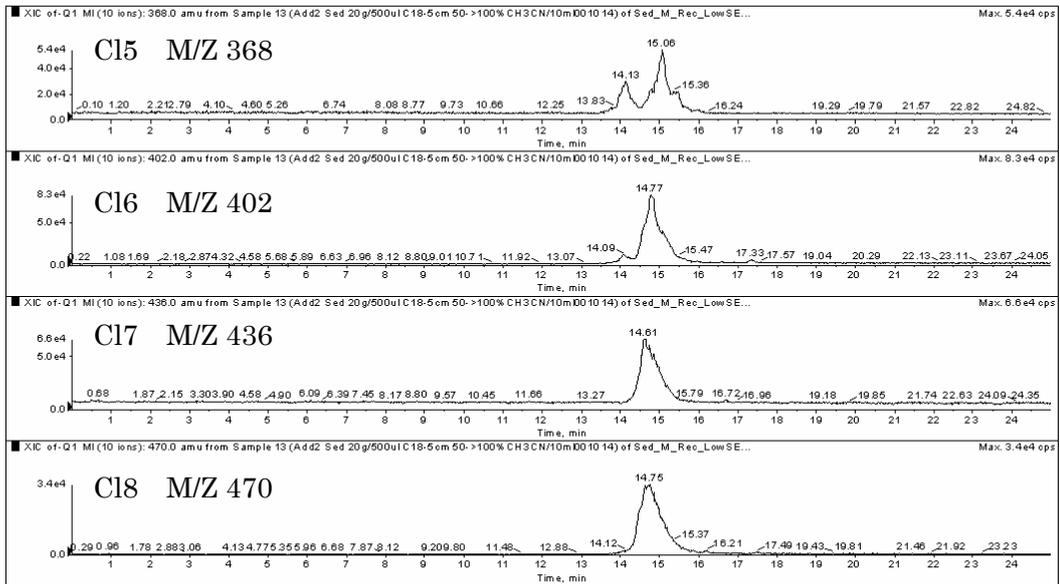


図25 底質添加試料のクロマトグラム (添加量: 0.1 μ g/湿泥20g)

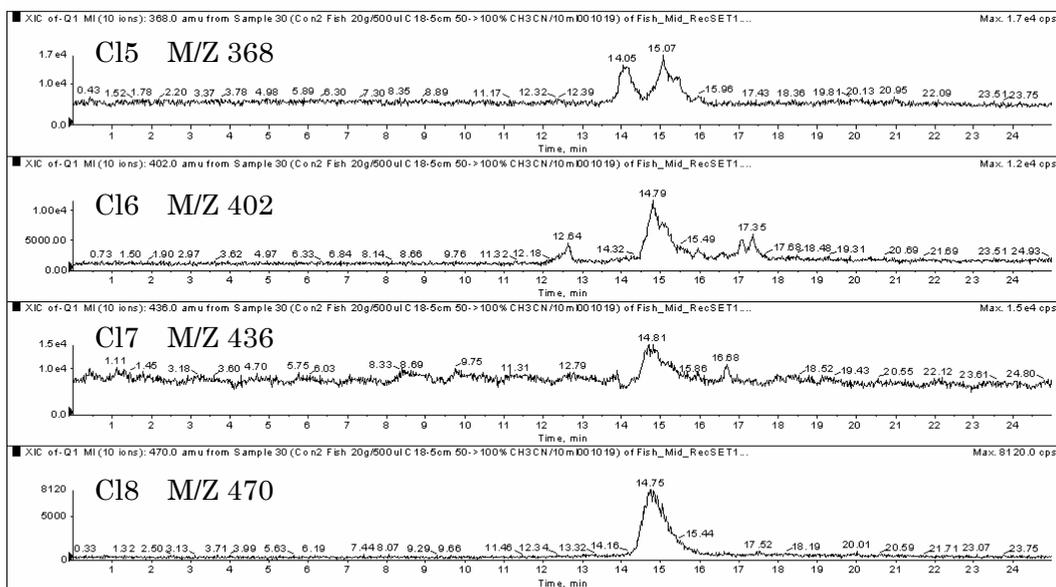


図26 生物（ボラ）無添加試料のクロマトグラム

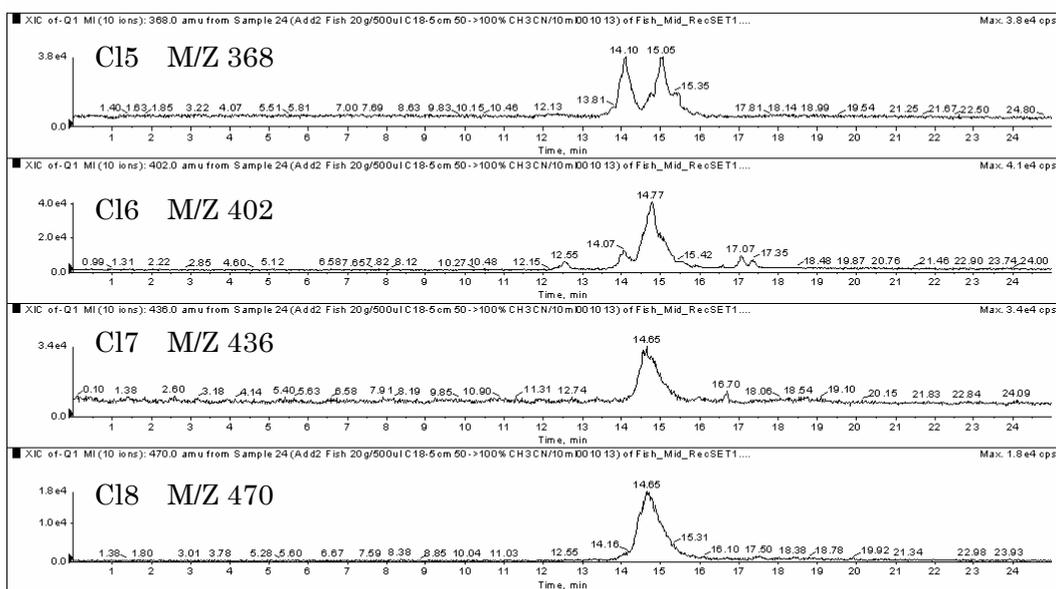


図27 生物添加試料のクロマトグラム（添加量：0.1 μg/20g）

§ 3 LC/MSの機種間差

別の機種（Waters社製 Z Q4000）で測定した場合の測定条件及び結果等について、以下に示す。

[LC/MSの条件]

LC条件

使用機種	Waters社製 Alliance2690
使用カラム	GLサイエンス ODS-3 (2.0mmI. D. x 50 mm、3 μm)
移動相A	超純水
移動相B	アセトニトリル
グラジエント	50%B (2min) →100%B (10min) →100%B (27.5minまで保持) 100%B (27.5min) →50%B (28min) → 50%B (40minまで保持)
移動相流量	0.2 mL/min
カラム温度	40℃
試料注入量	20 μL

MS条件

使用機種	Waters社製 Z Q4000
イオン化法	負イオン大気圧化学イオン化法 (APCI-Negative)、SIM
Cone:20V, Ion source:100℃, APCI probe:480℃, Corona currnt:3.00 μA	
Cone gas:50L/hr (N2), Desolvation gas:500L/hr (N2)	
モニターイオン モニターイオンとイオンの組成を次表に示す。	

測定対象異性体のモニターイオンと組成

鎖長	塩素数	イオンの組成	定量イオン	確認イオン
14	4	C14H26Cl4 + 42	378.1	376.1 (380.1)
14	5	C14H25Cl5 + 42	412.0	414.0 (410.1)
14	6	C14H24Cl6 + 42	446.0	448.0 (444.1)
14	7	C14H23Cl7 + 42	482.0	480.0 (484.0)
14	8	C14H22Cl8 + 42	516.0	514.0 (518.0)
15	5	C15H27Cl5 + 42	426.0	428.1 (424.0)
15	6	C15H26Cl6 + 42	460.0	462.0 (464.1)
15	7	C15H25Cl7 + 42	494.1	496.0 (498.0)
15	8	C15H24Cl8 + 42	530.0	527.9 (531.9)

[装置検出下限 (IDL)]

本分析法に用いたWatersZQの装置検出下限を以下に示す (注)。

装置検出下限 (IDL)				
物 質 名	IDL (pg/ μ l)	濃縮率 (倍)	IDL 試料濃度 換算値 (μ g/L)	
1 4 炭素 4 塩素化物 (C ₁₄ H ₂₆ Cl ₄)	7	2000	0.003	
1 4 炭素 5 塩素化物 (C ₁₄ H ₂₅ Cl ₅)	3	2000	0.002	
1 4 炭素 6 塩素化物 (C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆)	6	2000	0.003	
1 4 炭素 7 塩素化物 (C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇)	5	2000	0.003	
1 4 炭素 8 塩素化物 (C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈)	5	2000	0.003	
1 5 炭素 5 塩素化物 (C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅)	6	2000	0.003	
1 5 炭素 6 塩素化物 (C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆)	3	2000	0.002	
1 5 炭素 7 塩素化物 (C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇)	4	2000	0.002	
1 5 炭素 8 塩素化物 (C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈)	3	2000	0.001	

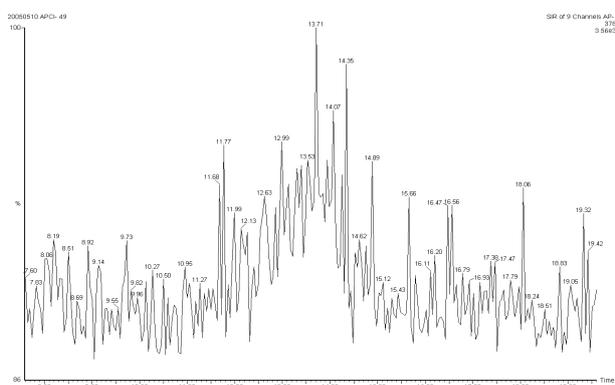
(注) 装置検出下限 (IDL) は、平成11年度年度第16回環境科学セミナー「分析法開発時におけるIDL算定基準の具体案」に従い、以下のとおり算出した。

表7 装置検出下限(IDL)

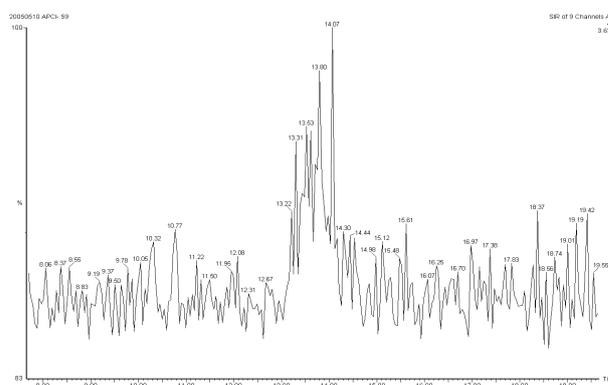
物質名	14C-4Cl	14C-5Cl	14C-6Cl	14C-7Cl	14C-8Cl
注入量	0.66	0.39	0.49	0.37	0.30
第1回	0.634	0.447	0.679	0.448	0.275
第2回	0.846	0.475	0.840	0.496	0.320
第3回	0.788	0.504	0.693	0.499	0.318
第4回	0.758	0.467	0.753	0.496	0.389
第5回	0.706	0.536	0.794	0.410	0.407
第6回	0.783	0.457	0.693	0.488	0.405
第7回	0.715	0.445	0.687	0.593	0.319
標準偏差	0.069	0.033	0.063	0.056	0.052
IDL [ng/μl]	0.0067	0.0032	0.0061	0.0055	0.0051
換算値 [μg/L]	0.0033	0.0016	0.0031	0.0027	0.0025
S/N 比	7.2	12.5	13.8	14.1	12.4
S/N 適否	○	○	○	○	○
平均値 [ng]	0.75	0.48	0.73	0.49	0.35
CV% [%]	9.2	7.0	8.6	11.5	15.0

物質名	15C-5Cl	15C-6Cl	15C-7Cl	15C-8Cl
注入量	0.39	0.19	0.16	0.13
第1回	0.483	0.208	0.233	0.127
第2回	0.468	0.244	0.308	0.174
第3回	0.516	0.257	0.263	0.158
第4回	0.475	0.284	0.318	0.188
第5回	0.608	0.259	0.211	0.175
第6回	0.487	0.324	0.273	0.207
第7回	0.604	0.259	0.277	0.134
標準偏差	0.060	0.036	0.038	0.029
IDL [ng/μl]	0.0059	0.0035	0.0037	0.0028
換算値 [μg/L]	0.0029	0.0017	0.0018	0.0014
S/N 比	13.7	7.4	12.3	11.1
S/N 適否	○	○	○	○
平均値 [ng]	0.52	0.26	0.27	0.17
CV% [%]	11.6	13.7	14.1	17.3

注) 注入液量: 20 μl、最終液量: 0.5ml、試料量: 1L



14C-4Cl (M/Z 378)



14C-5Cl (M/Z 412)

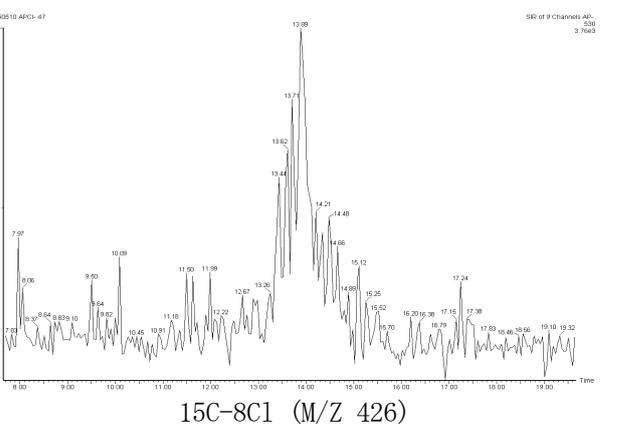
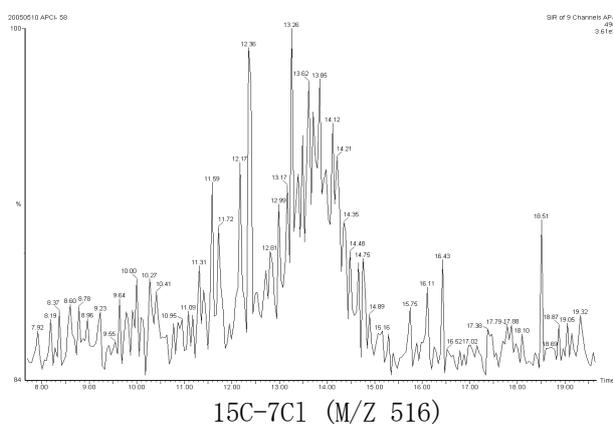
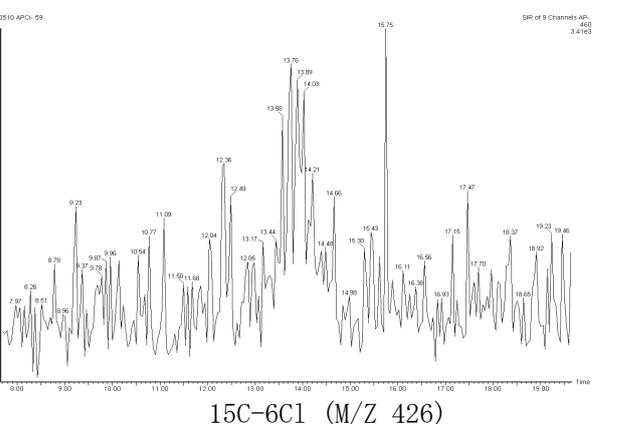
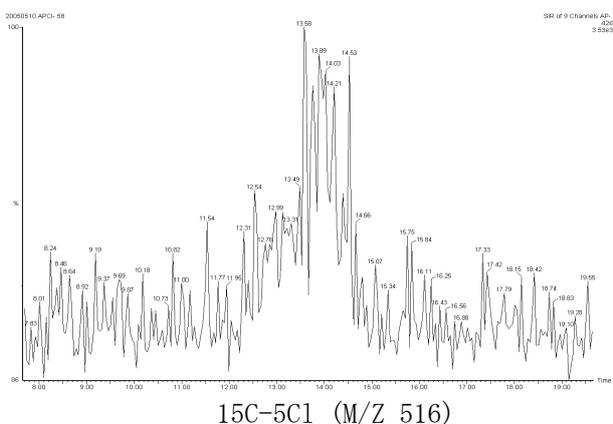
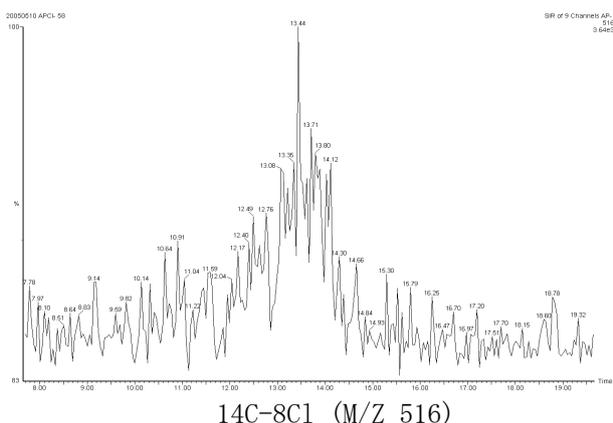
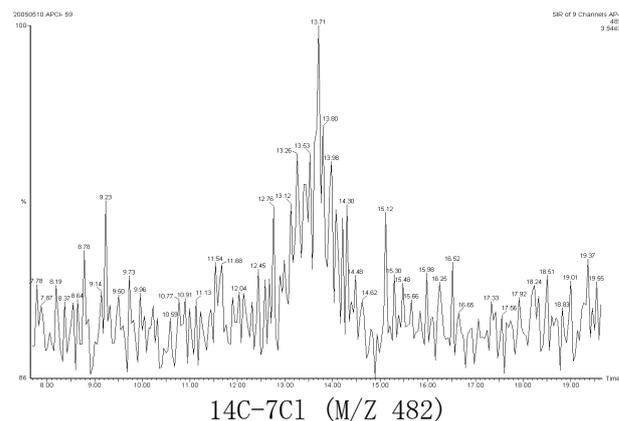
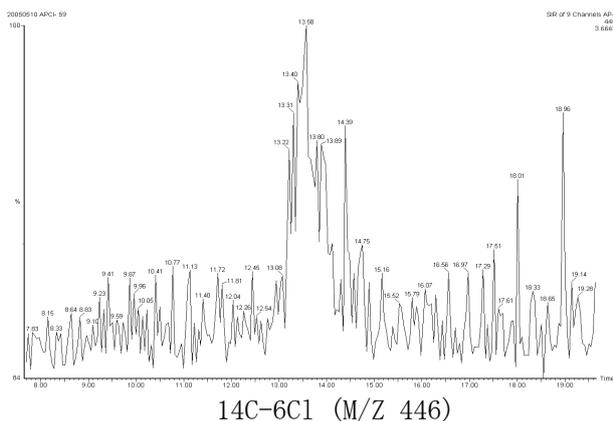


図28 I D L付近のクロマトグラム (測定濃度 : 0.05+0.05~0.3+0.3 μ g/ml)

・モニターイオンの選定

モニターイオンの候補となる各イオンの組成は、中鎖CPsの示す各イオンの同位体パターン (図29) から、イオンに含まれる塩素数を推定し、その組成を検討した (表8)。

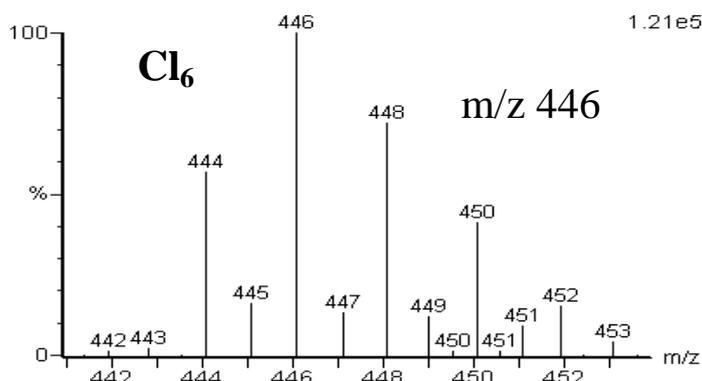


図29 各イオンの示す塩素同位体パターン

表8 塩素化パラフィンの分子量と各分子種の存在比

14C-4Cl								14C-5Cl								14C-6Cl									
C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比		
14	26	4	0	42	37.2	376.1	78.2	14	25	5	0	42	42.6	410.0	62.5	14	24	6	0	42	47.3	444.0	52.1		
14	26	3	1	42	37.5	378.1	100.0	14	25	4	1	42	42.9	412.0	100.0	14	24	5	1	42	47.5	446.0	100.0		
14	26	2	2	42	37.9	380.1	48.0	14	25	3	2	42	43.2	414.0	64.0	14	24	4	2	42	47.7	448.0	79.9		
14	26	1	3	42	38.2	382.1	10.2	14	25	2	3	42	43.5	416.0	20.5	14	24	3	3	42	48.0	450.0	34.1		
14	26	0	4	42	38.5	384.1	0.8	14	25	1	4	42	43.7	418.0	3.3	14	24	2	4	42	48.2	452.0	8.2		
								14	25	0	5	42	44.0	420.0	0.2	14	24	1	5	42	48.4	454.0	1.0		
																14	24	0	6	42	48.6	456.0	0.1		
14C-7Cl								14C-8Cl								15C-5Cl									
C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比		
14	23	7	0	42	51.2	478.0	44.7	14	22	8	0	42	54.6	511.9	34.9	15	27	5	0	42	41.2	424.1	62.5		
14	23	6	1	42	51.4	480.0	100.0	14	22	7	1	42	54.8	513.9	89.3	15	27	4	1	42	41.5	426.1	100.0		
14	23	5	2	42	51.6	482.0	95.9	14	22	6	2	42	55.0	515.9	100.0	15	27	3	2	42	41.8	428.0	64.0		
14	23	4	3	42	51.8	484.0	51.1	14	22	5	3	42	55.2	517.9	64.0	15	27	2	3	42	42.1	430.0	20.5		
14	23	3	4	42	52.0	486.0	16.4	14	22	4	4	42	55.3	519.9	25.6	15	27	1	4	42	42.3	432.0	3.3		
14	16	2	5	42	53.0	480.9	3.1	14	16	3	5	42	56.2	515.9	6.5	15	27	0	5	42	42.6	434.0	0.2		
14	16	1	6	42	53.2	482.9	0.3	14	16	2	6	42	56.3	517.9	1.0										
14	16	0	7	42	53.4	484.9	0.0	14	16	1	7	42	56.5	519.9	0.1										
								14	16	0	8	42	56.7	521.9	0.0										
15C-6Cl								15C-7Cl								15C-8Cl									
C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比		
15	26	6	0	42	45.8	458.0	52.1	15	25	7	0	42	49.8	492.0	44.7	15	24	8	0	42	53.2	525.9	34.9		
15	26	5	1	42	46.0	460.0	100.0	15	25	6	1	42	50.0	494.0	100.0	15	24	7	1	42	53.4	527.9	89.3		
15	26	4	2	42	46.3	462.0	79.9	15	25	5	2	42	50.2	496.0	95.9	15	24	6	2	42	53.5	529.9	100.0		
15	26	3	3	42	46.5	464.0	34.1	15	25	4	3	42	50.4	498.0	51.1	15	24	5	3	42	53.7	531.9	64.0		
15	26	2	4	42	46.7	466.0	8.2	15	25	3	4	42	50.6	500.0	16.4	15	24	4	4	42	53.9	533.9	25.6		
15	26	1	5	42	47.0	468.0	1.0	15	16	2	5	42	51.7	492.9	3.1	15	16	3	5	42	54.9	527.9	6.5		
15	26	0	6	42	47.2	470.0	0.1	15	16	1	6	42	51.9	494.9	0.3	15	16	2	6	42	55.1	529.9	1.0		
								15	16	0	7	42	52.1	496.9	0.0	15	16	1	7	42	55.2	531.9	0.1		
																15	16	0	8	42	55.4	533.9	0.0		

WatersZQで観測される中鎖CPsのイオンの組成は、同位体パターンから[M+42]イオンが生成しているものと推定された。

また、マススペクトルの示す鎖長は、標準品として用いた工業用製品のMSDSに記載されている平均鎖長（14.8）に比べてC14の成分が多く検出された。

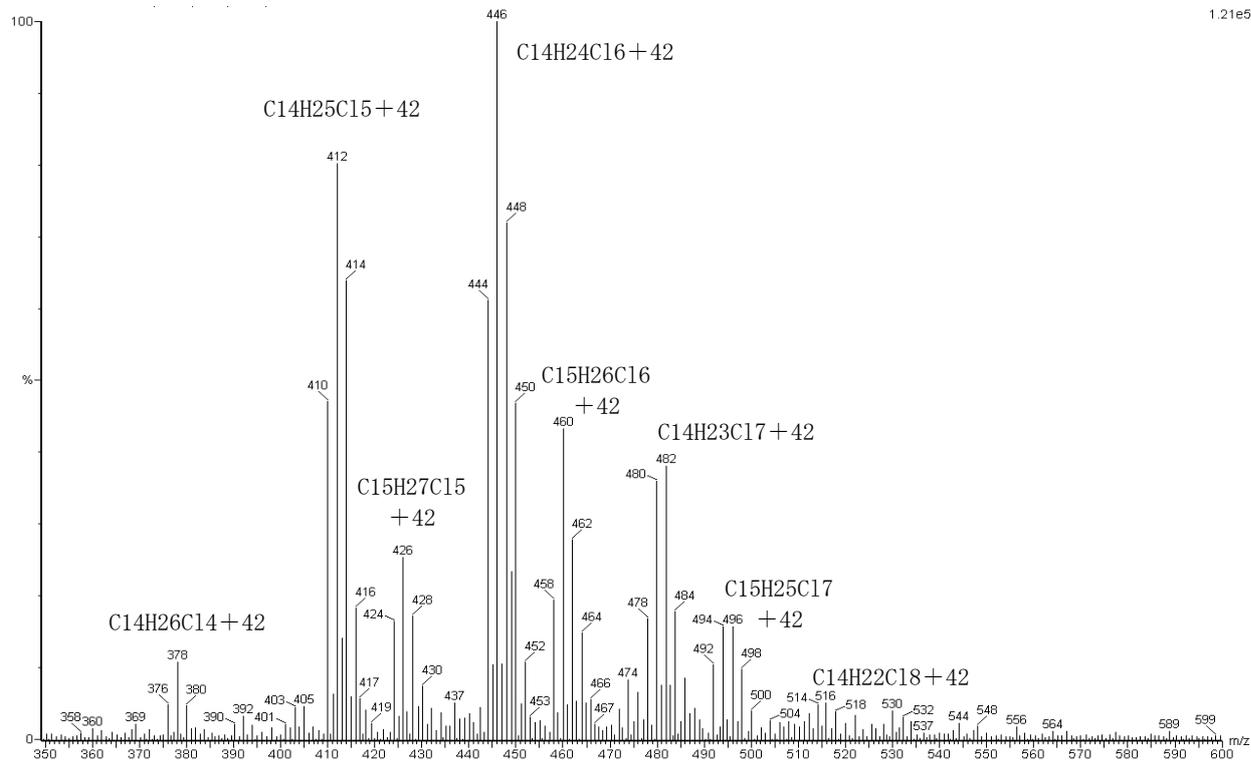


図30 トヨパラックス145のマススペクトル

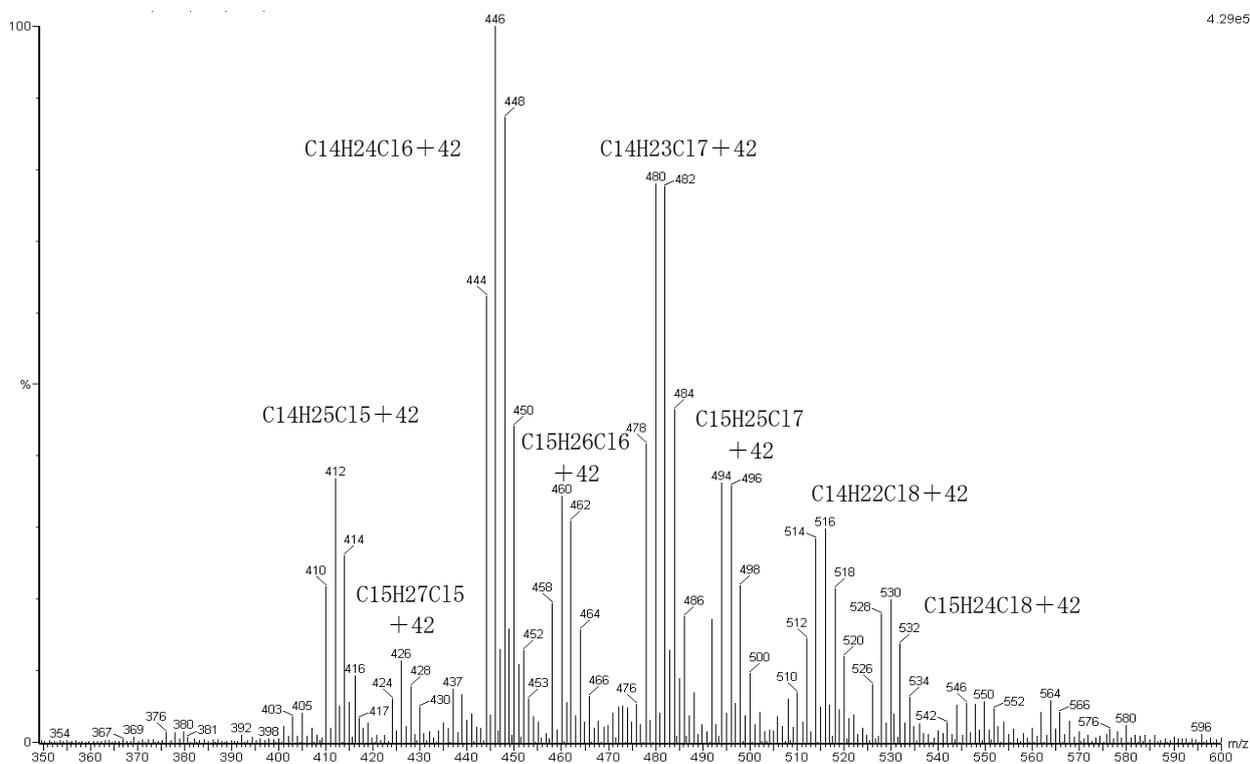


図31 トヨパラックス150のマススペクトル

・移動相Bがメタノールのスペクトル

移動相をメタノールに変更すると、アセトニトリルとは異なるスペクトルとなり、同位体パターンからAPI3000と同じ[M+32]⁻イオンが生成しているものと推定された。

なお、異性体の含有率をみるとAPI3000より1塩素多いことから、API3000と異なり脱塩素していないと推定された。

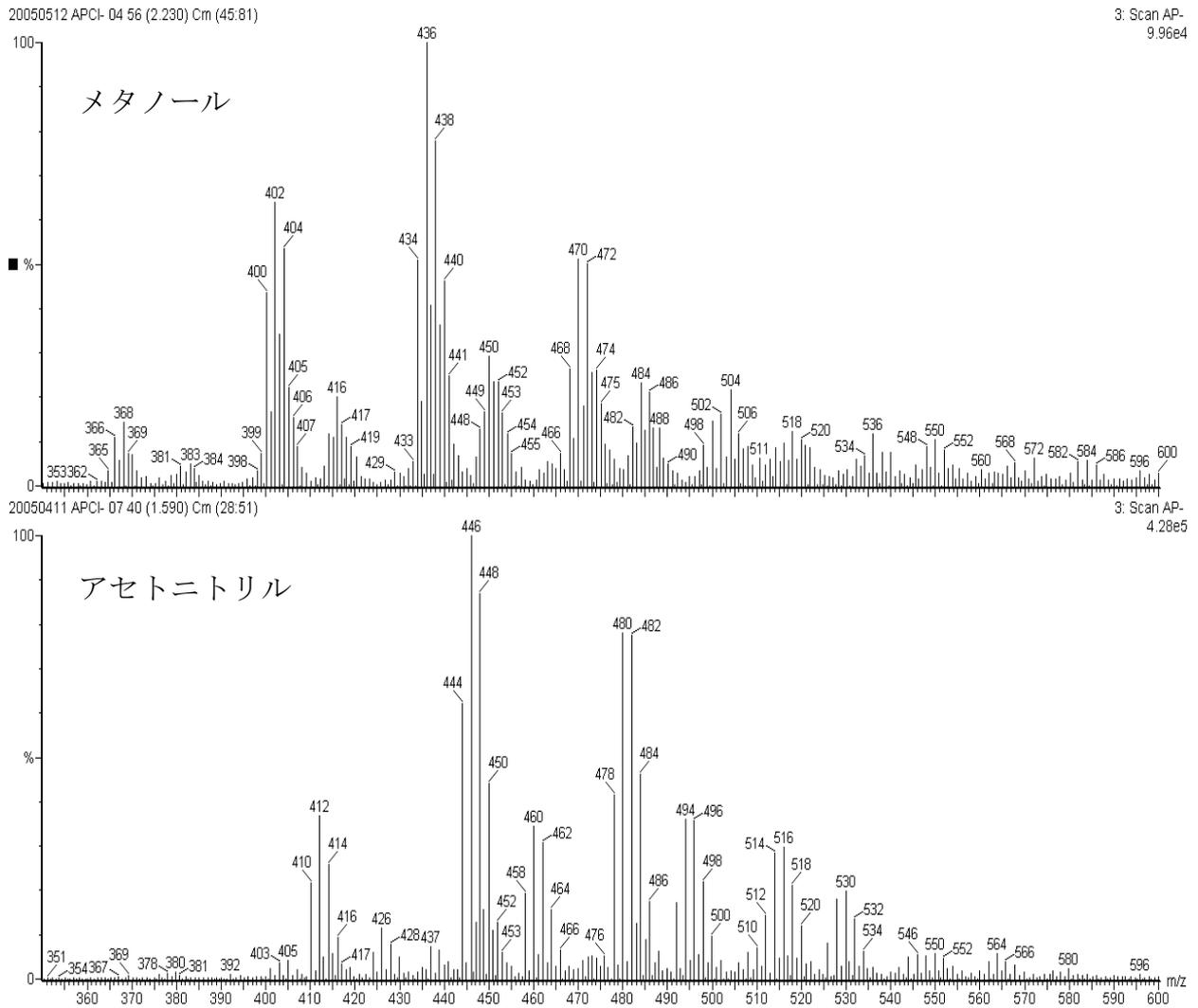


図32 移動相Bがメタノールのスペクトル (T 1 5 0)

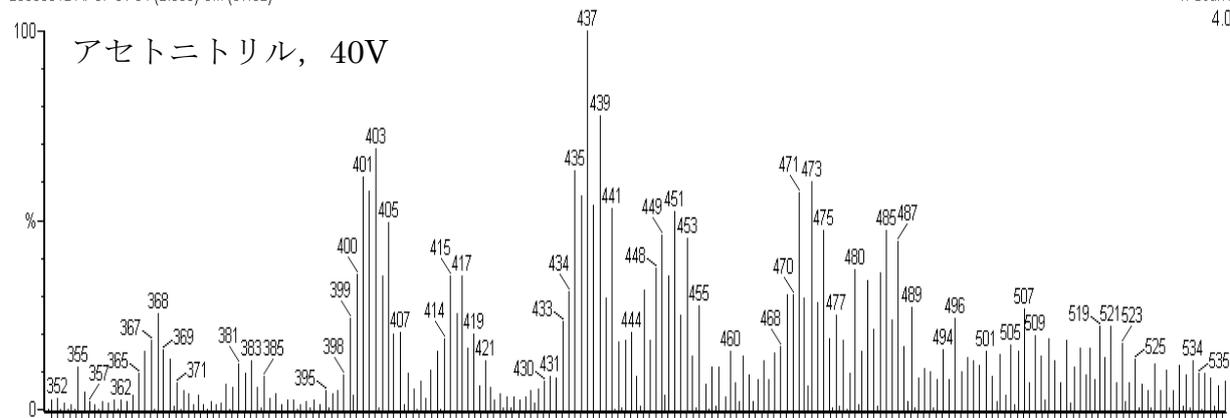
・奇数イオンのスペクトル

コーン電圧を高くするにすれ、 $[M+33]^-$ と考えられる奇数イオンのスペクトルが現われ、40Vでは奇数イオンが中心となる。

このスペクトルは、メタノールでもアセトニトリルでも同じであった。

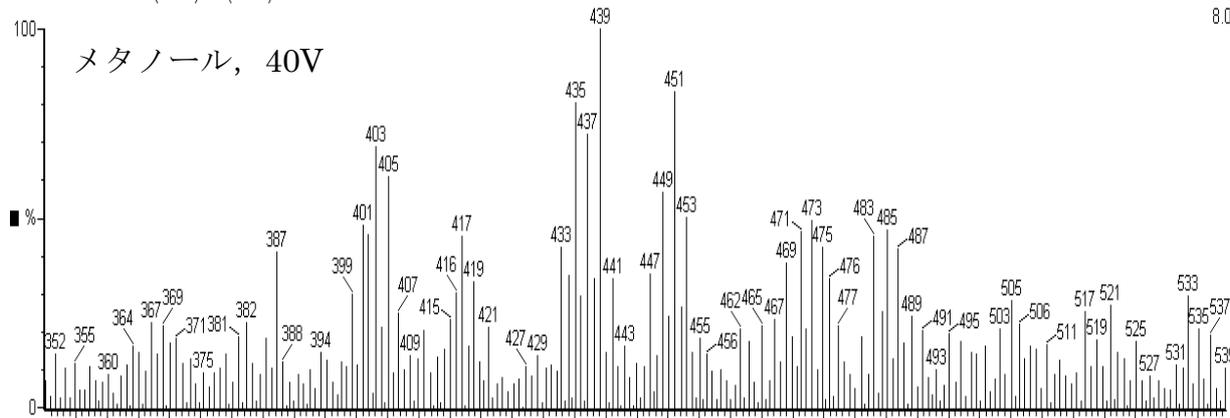
20050512 APCI- 01 64 (2.530) Cm (37.82)

1: Scan AP-
4.01e4



20050512 APCI- 04 61 (2.410) Cm (38.75)

1: Scan AP-
8.02e3



20050512 APCI- 04 56 (2.230) Cm (45.81)

3: Scan AP-
9.96e4

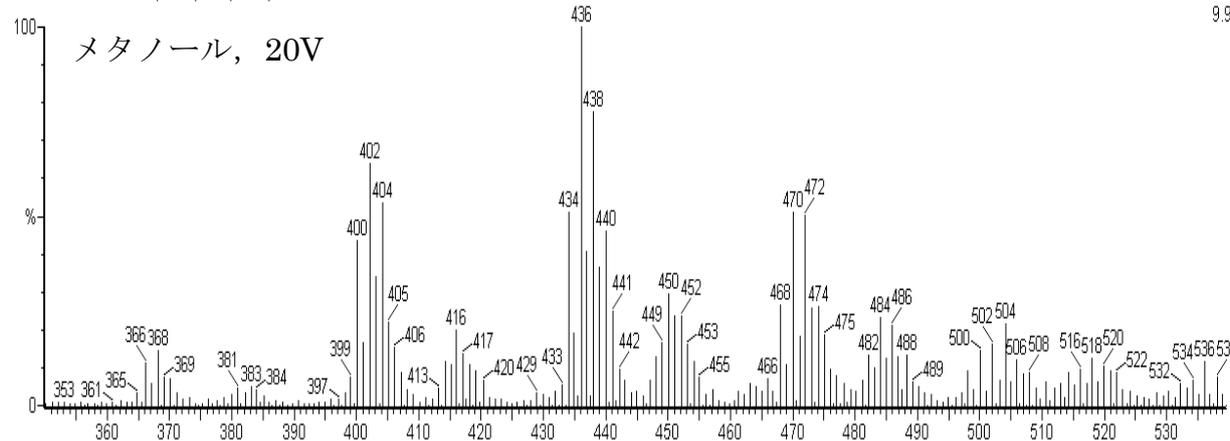


図33 奇数イオンのスペクトル (T 1 5 0)

・ 主要異性体の含有率

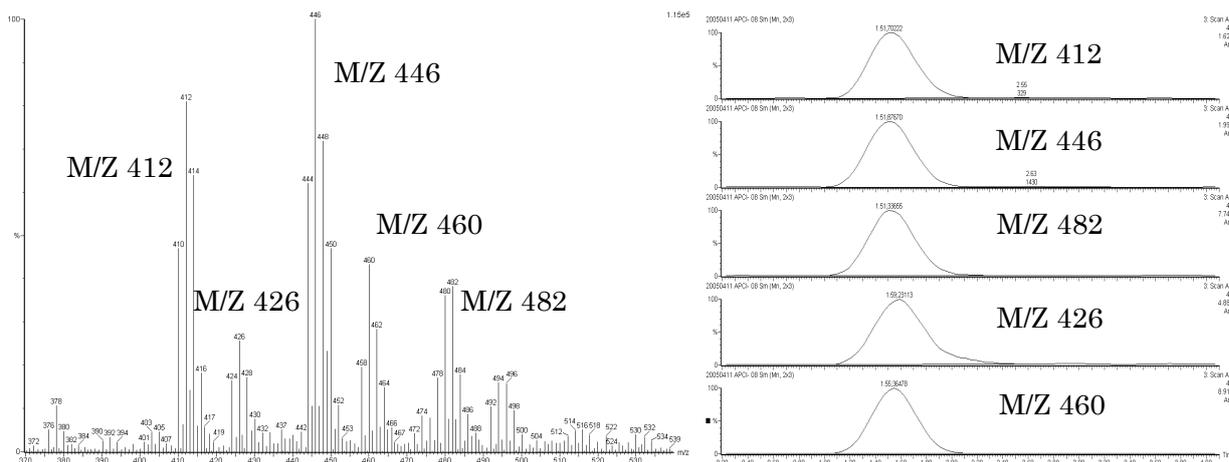


図34 標準品中に含まれる異性体とイオン面積比を用いた含有率の算定
(例：トヨパラックス145)

表9 中鎖CPsに含まれる主要異性体の含有率

標準品	M/Z	鎖長	塩素数	含有率	標準品	M/Z	鎖長	塩素数	含有率
T145	378	14	4	0.054	T150	378	14	4	0.057
	412	14	5	0.303		412	14	5	0.082
	446	14	6	0.283		446	14	6	0.208
	482	14	7	0.090		482	14	7	0.283
	516	14	8	0.019		516	14	8	0.130
	426	15	5	0.097		426	15	5	0.097
	460	15	6	0.101		460	15	6	0.094
	496	15	7	0.042		496	15	7	0.039
	530	15	8	0.012		530	15	8	0.010

[環境試料分析]

底質からは中鎖CPsが検出され (図35)、そのマススペクトルは工業用中鎖CPsと極めて類似していた (図36)。

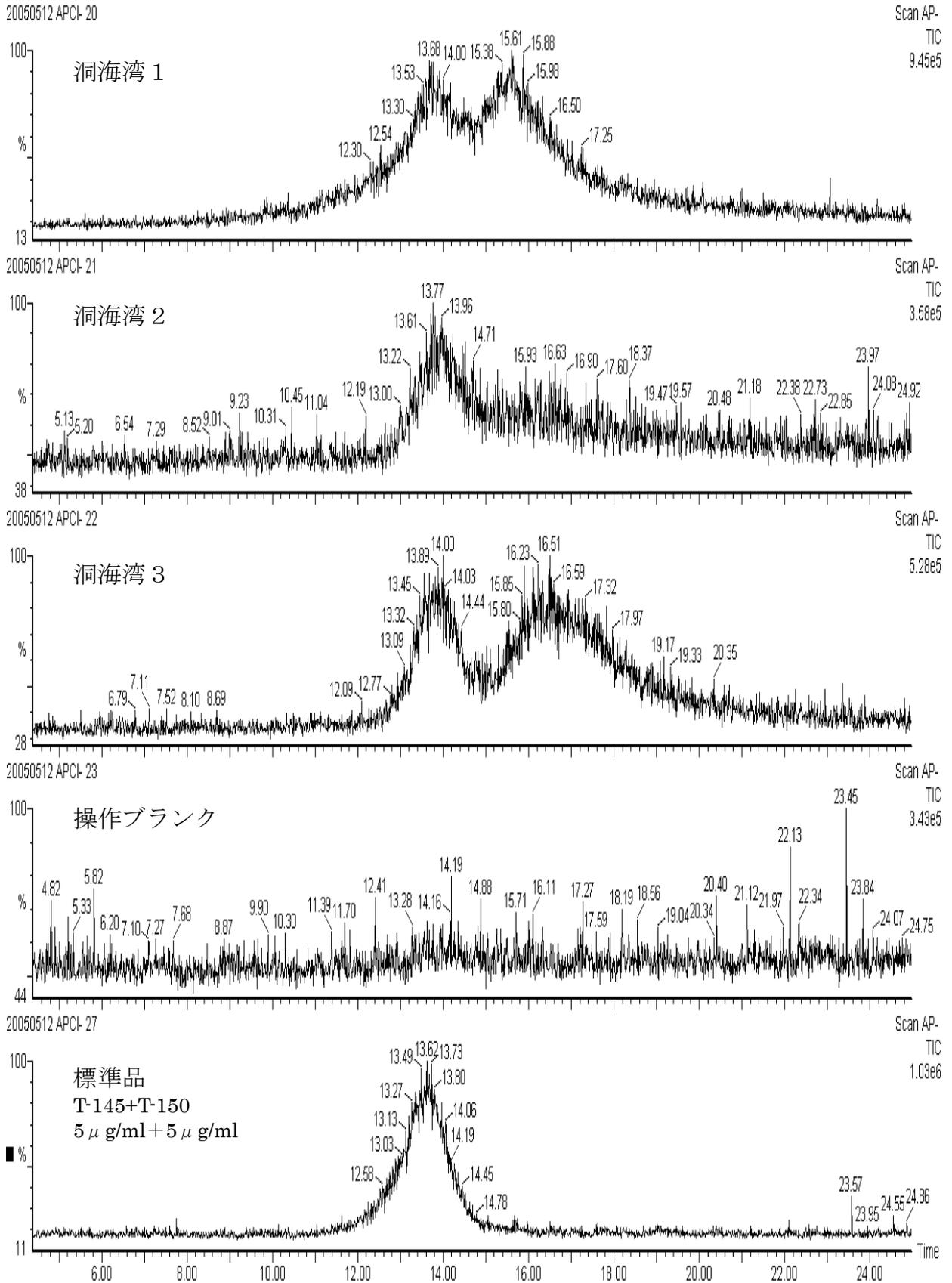
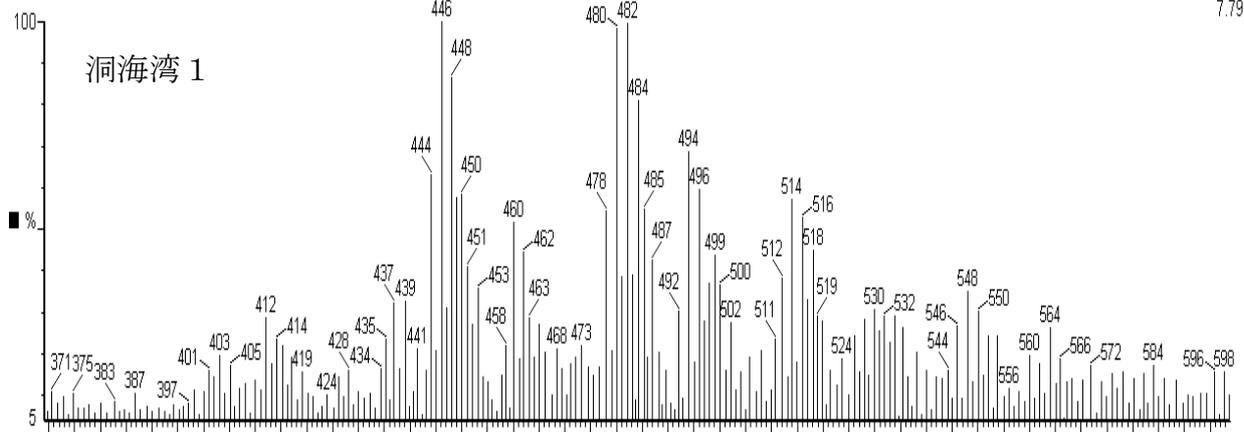


図35 底質 (洞海湾底質) の測定例

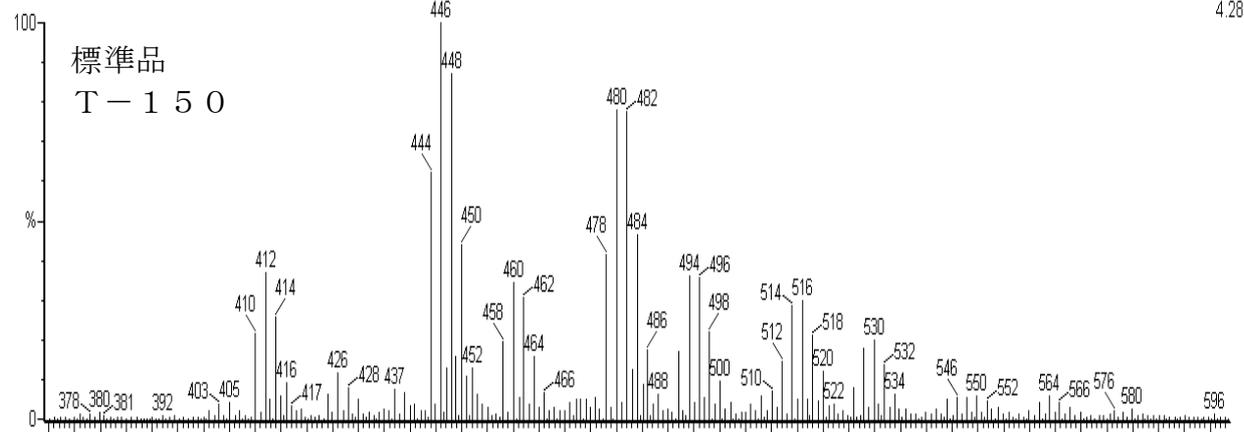
20050512 APCI- 20 185 (1.850) Cm (129.224)

Scan AP-
7.79e3



20050411 APCI- 07 40 (1.590) Cm (28.51)

3: Scan AP-
4.28e5



20050411 APCI- 08 38 (1.510) Cm (32.45)

3: Scan AP-
1.53e5

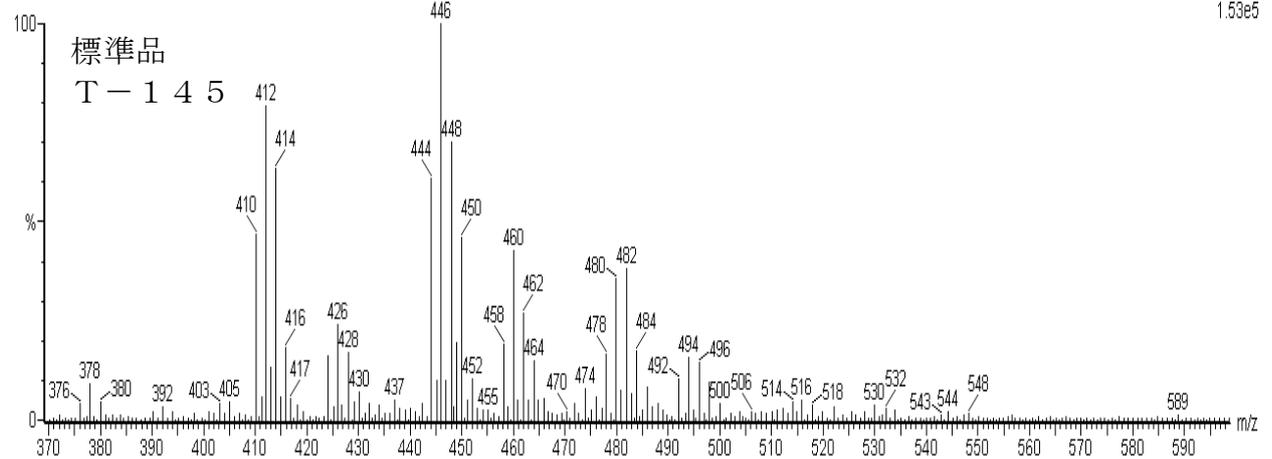


図36 洞海湾底質から検出される中鎖CPsのマススペクトル

・環境試料の後ろのピークのスペクトル

20050512 APCI- 20 1561 (15.610) Cm (1514:1593)

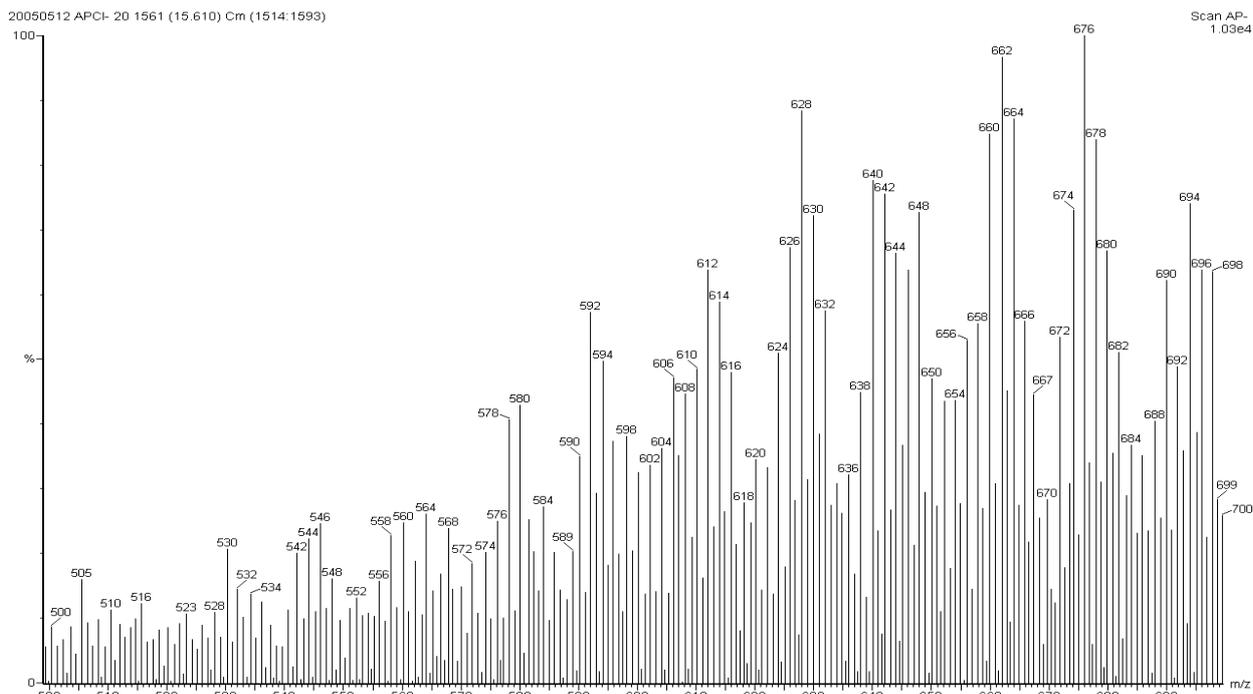


図37 洞海湾底質から検出される中鎖CPsのマススペクトル

各イオンの同位体パターンからイオンに含まれる塩素数を推定し、同様に[M+42]⁻のイオンが生成すると仮定し考えられるその組成を検討したところ(表10)、炭素数21~23塩素数7~9の長鎖の塩素化パラフィン(塩素化率40~50%)を中心とする混合物と推定された。

表10 塩素化パラフィンの分子量と各分子種の存在比

21C-7Cl								22C-7Cl								23C-7Cl							
C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比
21	37	7	0	42	42.5	576.1	44.7	22	39	7	0	42	41.5	590.1	44.7	23	41	7	0	42	40.5	604.1	44.7
21	37	6	1	42	42.7	578.1	100.0	22	39	6	1	42	41.7	592.1	100.0	23	41	6	1	42	40.7	606.1	100.0
21	37	5	2	42	42.9	580.1	95.9	22	39	5	2	42	41.9	594.1	95.9	23	41	5	2	42	40.9	608.1	95.9
21	37	4	3	42	43.1	582.1	51.1	22	39	4	3	42	42.1	596.1	51.1	23	41	4	3	42	41.1	610.1	51.1
21	37	3	4	42	43.3	584.1	16.4	22	39	3	4	42	42.3	598.1	16.4	23	41	3	4	42	41.3	612.1	16.4
21	37	2	5	42	43.5	586.1	3.1	22	39	2	5	42	42.5	600.1	3.1	23	41	2	5	42	41.5	614.1	3.1
21	37	1	6	42	43.7	588.1	0.3	22	39	1	6	42	42.6	602.1	0.3	23	41	1	6	42	41.7	616.1	0.3
21	37	0	7	42	43.9	590.1	0.0	22	39	0	7	42	42.8	604.1	0.0	23	41	0	7	42	41.9	618.1	0.0
21C-8Cl								22C-8Cl								23C-8Cl							
C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比
21	36	8	0	42	45.9	610.0	34.9	22	38	8	0	42	44.8	624.0	34.9	23	40	8	0	42	43.8	638.1	34.9
21	36	7	1	42	46.0	612.0	89.3	22	38	7	1	42	45.0	626.0	89.3	23	40	7	1	42	44.0	640.1	89.3
21	36	6	2	42	46.2	614.0	100.0	22	38	6	2	42	45.2	628.0	100.0	23	40	6	2	42	44.2	642.1	100.0
21	36	5	3	42	46.4	616.0	64.0	22	38	5	3	42	45.4	630.0	64.0	23	40	5	3	42	44.4	644.1	64.0
21	36	4	4	42	46.6	618.0	25.6	22	38	4	4	42	45.5	632.0	25.6	23	40	4	4	42	44.5	646.1	25.6
21	36	3	5	42	46.7	620.0	6.5	22	38	3	5	42	45.7	634.0	6.5	23	40	3	5	42	44.7	648.0	6.5
21	36	2	6	42	46.9	622.0	1.0	22	38	2	6	42	45.9	636.0	1.0	23	40	2	6	42	44.9	650.0	1.0
21	36	1	7	42	47.1	624.0	0.1	22	38	1	7	42	46.0	638.0	0.1	23	40	1	7	42	45.0	652.0	0.1
21	36	0	8	42	47.2	626.0	0.0	22	38	0	8	42	46.2	640.0	0.0	23	40	0	8	42	45.2	654.0	0.0
21C-9Cl								22C-9Cl								23C-9Cl							
C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比	C	H	³⁵ Cl	³⁷ Cl	その他	塩素化率	分子量	存在比
21	35	9	0	42	48.9	644.0	27.2	22	37	9	0	42	47.8	658.0	27.2	23	39	9	0	42	46.8	672.0	27.2
21	35	8	1	42	49.0	646.0	78.2	22	37	8	1	42	48.0	660.0	78.2	23	39	8	1	42	47.0	674.0	78.2
21	35	7	2	42	49.2	648.0	100.0	22	37	7	2	42	48.1	662.0	100.0	23	39	7	2	42	47.1	676.0	100.0
21	35	6	3	42	49.3	650.0	74.6	22	37	6	3	42	48.3	664.0	74.6	23	39	6	3	42	47.3	678.0	74.6
21	35	5	4	42	49.5	652.0	35.8	22	37	5	4	42	48.5	666.0	35.8	23	39	5	4	42	47.5	680.0	35.8
21	35	4	5	42	49.7	654.0	11.4	22	37	4	5	42	48.6	668.0	11.4	23	39	4	5	42	47.6	682.0	11.4
21	35	3	6	42	49.8	656.0	2.4	22	37	3	6	42	48.8	670.0	2.4	23	39	3	6	42	47.8	684.0	2.4
21	35	2	7	42	50.0	658.0	0.3	22	37	2	7	42	48.9	672.0	0.3	23	39	2	7	42	47.9	686.0	0.3
21	35	1	8	42	50.1	660.0	0.0	22	37	1	8	42	49.1	674.0	0.0	23	39	1	8	42	48.1	688.0	0.0
21	35	0	9	42	50.3	662.0	0.0	22	37	0	9	42	49.2	676.0	0.0	23	39	0	9	42	48.2	690.0	0.0

【評 価】

本法により環境試料中に存在するppbレベルの中鎖塩素化パラフィン（CPs）を分析することが可能である。なお、中鎖CPsのLC/MS測定は、機種依存性が極めて強いことから、環境調査の実施においては、調査機関の選定に注意を要する。

参考文献

- 1) 環境庁保健調査室：昭和53及び55年度化学物質分析法開発調査報告書（塩素化パラフィン：兵庫県公害研究所），（1973,1975）
- 2) 環境省環境安全課：平成14年度化学物質分析法開発調査報告書（長鎖塩素化パラフィン：岡山県環境保健センター），（2003）
- 3) Froescheis O, Ballschmiter K: Electron capture negative ion (ECNI) mass spectrometry of complex mixtures of chlorinated decanes and dodecans: An approach to ECNI mass spectra of chlorinated paraffins in technical mixtures, Fresenius J. Anal. Chem., 361, 784-790, (1998)
- 4) Coelhan M: Determination of short-chain polychlorinated paraffins in fish samples by short-column GC/ECNI-MS, Anal. Chem., 71, 4498-4505, (1999)
- 5) Rieger R, Ballschmiter K: Semivolatile organic compounds –polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDD), dibenzofurans(PCDF), biphenyls(PCB), hexachlorobenzene(HCB), 4,4'-DDE, and chlorinated paraffins (CP) – as matters in sewer films, Fresenius J. Anal. Chem., 352, 712-724, (1995)
- 6) 飯野福哉他：短鎖(10-13)塩素化パラフィン類のNCI-HRGC/HRMSによる分析方法の検討、第12回環境化学討論会講演要旨集，712-713，（2003）
- 7) 松神秀徳他：短鎖塩素化パラフィンのNCI-HRGC/HRMSを用いた分析、第13回環境化学討論会講演要旨集，288-289，（2004）
- 8) 環境省環境安全課：平成16年度化学物質分析法開発調査報告書（中鎖塩素化パラフィン：岡山県環境保健センター），（2005）

担 当：岡山県環境保健センター
住 所：〒701-0298 岡山市内尾739-1
電 話：0 8 6 - 2 9 8 - 2 6 8 1
F A X：0 8 6 - 2 9 8 - 2 0 8 8
担当者：劔持 堅志, 浦山 豊弘

担 当：国土環境(株)環境創造研究所
住 所：〒421-0212 静岡県志太郡
大井川町利右衛門1334-5
電 話：0 5 4 - 6 2 2 - 9 5 5 2
F A X：0 5 4 - 6 2 2 - 9 5 2 2
担当者：伊藤 安紀、山本 潤

分析用試料送付方法

- ①分析担当機関と、予め試料の採取日と送付日を協議する。
- ②試料採取後、直ちに送付する。

【水質】

試料瓶はアセトンで洗浄後乾燥した共栓付きガラス瓶（1L）を用い、試料瓶を試料水で2～3回共洗いした後、わずかにヘッドスペースが残るように採取し、冷蔵便で送付する。

【底質、生物】

均一化した試料を200ml褐色耐熱ねじ口瓶（ねじ規格45程度、PTFE張りパッキン付）に満杯にならないように採取し、冷蔵便で送付する。

Analytical Method for Medium-Chain Polychlorinated Paraffins($C_{14}\sim C_{15}$) in Environmental Samples by LC/MS

Abstract

An analytical method was developed for determining of residue of medium-chain polychlorinated paraffins(CPs, $C_{14}\sim C_{15}$), in water, sediment and fish by LC/MS(APCI-Negative).

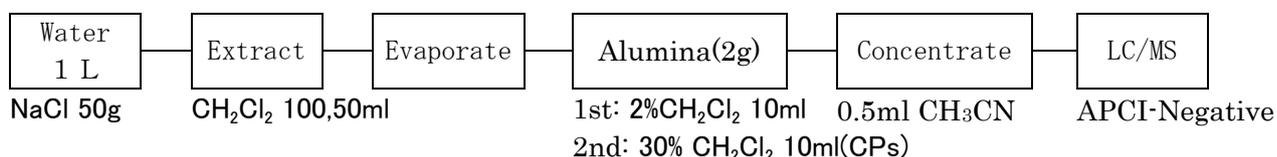
[Water]

A water sample was extracted twice with dichloromethane. The extracts were dehydrated with anhydrous sodium sulfate and then evaporated to dryness. The residue was dissolved in 1ml of hexane and applied to a alumina cartridge column (2g) and then eluted with 10ml of hexane(first fraction) and 10ml of 30% dichloromethane-hexane (second fraction). The second fraction was evaporated to dryness and dissolved in 0.5ml acetonitrile and analyzed by LC/MS-SIM(APCI-negative).

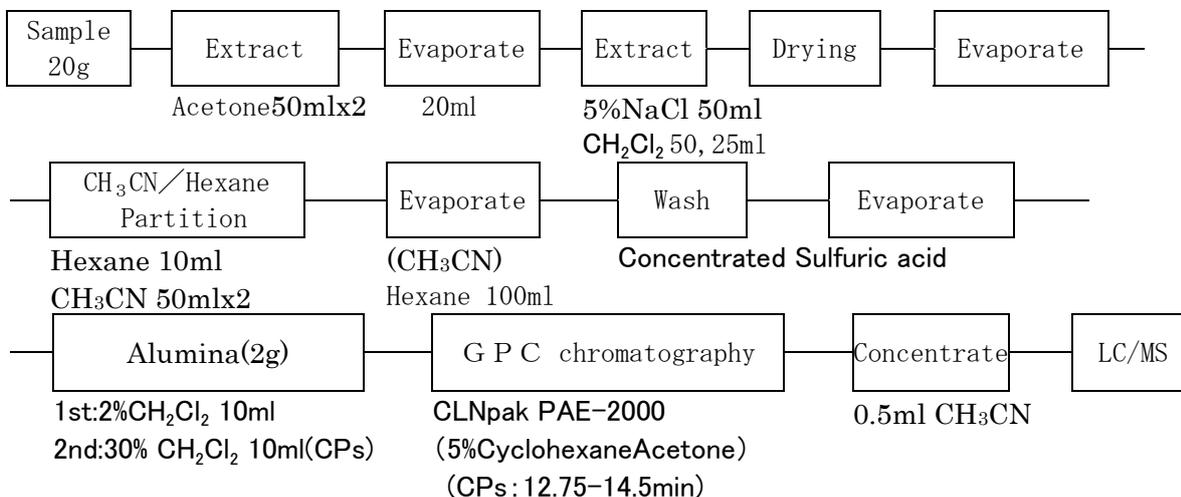
[Sediment and Biological sample]

A sample was extracted twice with acetone. The acetone extracts were evaporated to about 20ml and extracted with dichloromethane. The dichloromethane extracts were dehydrated with anhydrous sodium sulfate and then evaporated to dryness. The residue was dissolved in 10ml of hexane and extracted twice with 50ml of acetonitrile(hexane saturated) . The acetonitrile extracts were evaporated to dryness and dissolved in 100ml of hexane. The solution was washed 5 times with 5ml of concentrated sulfuric acid and washed twice with 30ml of 5% sodium chloride. The solution was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and then evaporated to dryness. The residue was dissolved in 1ml of hexane and applied to a alumina cartridge column (2g) and then eluted with 10ml of 2% dichloromethane-hexane(first fraction) and 10ml of 30% dichloromethane-hexane (second fraction). The second fraction was evaporated and dissolved in 2ml of acetone and applied to a gel permeation chromatography(GPC, CLNpak PAE-2000, 5% Cyclohexane Acetone, 4ml/min). CPs was eluted in the range of 12.75 to 14.5 minutes. The CPs fraction was evaporated to dryness and dissolved in 0.5ml of acetonitrile and analyzed by LC/MS-SIM(APCI-negative).

Water



Sediment and Biological sample



物質名	分析法フローチャート	備考
中鎖塩素化 パラフィン (CPs)	<p>水質</p> <pre> graph LR A[試料 1L] --> B[溶媒抽出] B --> C[脱水・濃縮] C --> D[固相アルミナ] D --> E[濃縮] E --> F[LC/MS] </pre> <p>塩化ナトリウム50g (海水は不要) アセトン 50ml 無水硫酸ナトリウム ヘキサン 100,50ml</p> <p>2%ジクロロメタン10ml アセトニトリル0.5ml APCI-Neg 30%ヘキサン10ml</p> <p>底質・生物</p> <pre> graph LR G[試料20g] --> H[抽出] H --> I[濃縮] I --> J[抽出] J --> K[濃縮] K --> L[抽出] L --> M[濃縮] M --> N[アセトニトリル/ヘキサン分配] N --> O[濃縮] O --> P[硫酸洗浄] P --> Q[固相アルミナ] Q --> R[GPCクロマトグラフィー] R --> S[濃縮] S --> T[LC/MS] </pre> <p>アセトン50mlx2 20ml</p> <p>5%NaCl50ml ヘキサン10ml ジクロロメタン50,30ml アセトニトリル50ml x2</p> <p>(CH₃CN) 2%ジクロロメタン10ml 30%ジクロロメタン10ml</p> <p>CLNpak PAE-2000 アセトニトリル0.5ml APCI-Neg (溶離液：5%シクロヘキサンアセトン) (CPs：12.75-14.5min)</p>	<p>LC/MS APCI-Negative</p> <p>カラム： GLサイエンス ODS-3 (2.0I.D.x50mm)</p> <p>検出下限 水質 C15：0.011 μg/L C16：0.011 μg/L C17：0.018 μg/L C18：0.003 μg/L</p> <p>底質 C15：2.3 μg/kg C16：4.1 μg/kg C17：3.0 μg/kg C18：2.0 μg/kg</p> <p>生物 C15：0.28 μg/kg C16：0.65 μg/kg C17：0.62 μg/kg C18：0.20 μg/kg</p>