

【調査研究】

環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究

- LC/MS 法を用いた短鎖塩素化パラフィン類分析のための基礎的検討 -

劔持堅志，伊藤安紀\*，山本 潤\*，林 隆義，浦山豊弘，杉山広和，藤原博一（水質第二科）

\*国土環境(株)環境創造研究所

要 旨

短鎖及び中鎖塩素化パラフィン類（CPs）についてLC/MS及びGC/MS-NCI法を用いた測定法と前処理法における挙動を検討した。短鎖CPsは，APCI法のネガティブモードでのみ検出できたが，そのマススペクトルは，測定に用いるLC/MS装置によって異なるなど，使用する測定機種間の差が大きいことが判明した。短鎖塩素化パラフィン類の分析前処理法における挙動は，長鎖塩素化パラフィン類と類似し，長鎖塩素化パラフィン類の分析法で同時分析可能であり，水質試料で85～100%の回収率が得られた。また，環境省の配布した共通底質（東京湾底質）から，C11～C13と考えられる短鎖CPsを検出した。

[ キーワード：短鎖塩素化パラフィン，LC/MS，環境試料，分析法 ]

1 はじめに

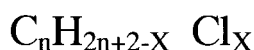
塩素化パラフィン類（CPs）は，パラフィン系炭化水素に塩素を付加して製造されるが，図1及び表1に示すように個々の炭化水素に対する塩素置換量及び置換位置は塩素化条件によってそれぞれ異なるとともに，基礎原料である炭化水素の炭素数もある一定の分布を持つ異性体混合物となっている。短鎖CPsは主として切削油，金属加工油剤，封止剤，ゴム，繊維等の難燃剤，皮革処理剤，塗料，コーティング剤等の用途に，中鎖CPsは主として塩化ビニールポリマーの可塑剤として使用されている。

CPsは，環境省の化学物質環境汚染実態調査（平成14年度）において，底質から40%塩素化長鎖CPsが42～2,000ng/g（検出率

17/21），70%塩素化長鎖CPsが11～390ng/g（検出率16/21）検出されている。また，Coelhan<sup>2)</sup>らは，GC/ECNI-MS（electron capture negative ion mass spectrometry）法で短鎖CPsを測定し，魚類中から，11～1217ng/g（脂肪あたり）検出するなど，環境汚染が懸念される物質<sup>3-5)</sup>となっている。

短鎖CPsは長鎖CPsに比較して毒性が高いことが

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

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

図1 塩素化パラフィン類の構造と物性

表1 塩素化パラフィン類の塩素化率と物性

区分	Cl%	C	H	Cl	分子量	比重	分解温度	log Pow	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	-	粘稠性液体
中鎖	50.8	15	26	6	419.1	1.26	260	-	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

報告<sup>1)</sup>されていることから、既開発の LC/MS を用いた長鎖 CPs の分析法<sup>6,7)</sup>及び前報<sup>8)</sup>の検討結果を基礎に、LC/MS を用いた短鎖 CPs の分析法を検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬

Promochem 社製標準品(短鎖: C10, C11, C12, C13)

味の素ファインテクノ社製エンパラ

短鎖: L-45 (C12, 45%Cl), L-50 (C12, 51%Cl), K-65 (C12, 63%Cl)

東ソー社製トヨパラックス

短鎖: 250 (C12, 50%Cl), 265 (C12, 64%Cl)  
中鎖: 145 (C15, 44%Cl), 150 (C15, 50%Cl), 270 (C15, 69%Cl)

長鎖: A40S (C24, 41%Cl), A50 (C24, 51%Cl)

和光純薬製40%及び70%塩素化物(長鎖)

シリカゲルカートリッジカラム: Supelclean LC-Si 12ml Tube, 2g (SUPELCO 社製)

フロリジルカートリッジカラム: Supelclean Florisil 12ml Tube, 2g (SUPELCO 社製)

その他試薬は、残留農薬分析用、HPLC 分析用試薬及び特級試薬を用いた。

### 2.2 測定法

LC/MS の測定条件

使用機種: アプライドバイオシステムズ社製 API 3000

使用カラム: GL サイエンス ODS - 3 (2.0mmI.D. × 50mm, 3µm)

移動相 A: 超純水

移動相 B: セトニトリル

グラジエント: 50%B (2min) 100%B (2~10min) 100% (30min まで保持)

移動相流量: 0.2mL/min

カラム温度: 25℃, 試料注入量: 5~20µL

MS 測定条件: NEB: 10.0 CUR: 10

NC: -2.0 APCI probe: 400

DF: -20.0 FF: -200.0 EF: -10.0

イオン化法: 負イオン大気圧化学イオン化法 (APCI-Negative)

測定法: SIM

モニターイオン

C10 (C10H18Cl4O2): m/z 312.0

C11 (C11H19Cl5O2): m/z 360.0

C12 (C12H21Cl5O2): m/z 374.0

C13 (C13H23Cl5O2): m/z 388.0

## 3 結果及び考察

### 3.1 LC/MS イオン化条件の検討

当初検討した LC/MS 装置 (Quattro Ultima) では、図 2 に示すように C10 標準品のイオン化は、含水アセトニトリルを移動相に使用した場合は、イオン強度が非常に弱く、また、コロナ電流値を変化させることでマススペクトルのパターンが変わるなどの現象が生じた。

このような Quattro Ultima で生じる現象は、炭素数と塩素数が少なくなるほど顕著になることから、イオン化効率の改善を検討し、移動相を純アセトニトリルにし、ネフライザーガスを純窒素することで、イオン化効率を改善するとともに、図 3 に示す明瞭なスペクトルを得ることができた。

一方、API3000 の場合は、このような現象は認められず、50% 含水アセトニトリルまたはメタノールを移動相としても、Quattro Ultima と同じスペクトルが得られた、イオン化効率の変化も認められなかった (図 3)。鎖長の一定した短鎖 CPs で得られるイオンは、 $M+32 = [M+O_2]$  と考えられ、GC/MS-NCI 測定のスペクトルと非常に類似していた。

なお、島津 LCMS - 2010, HP - 1100MSD 等で高感度に検出できた長鎖 CPs は、今回使用した LC/MS/MS 装置では検出感度が劣る傾向が認められた。

### 3.2 検出イオンの組成と工業用短鎖 CPs のマススペクトルパターンについて

検出された各イオンの組成は、短鎖 CPs の示す各イオンの同位体パターン (図 4) から、イオンに含まれる塩素数を推定した後、使用した標準品の鎖長 (炭素数) とスペクトルの示す各イオンの質量数を理論的に計算し (表 2)、その組成を推定した。

一方、工業的に使用されている短鎖 CPs (味の素エンパラ L-45) の場合は、鎖長の異なる炭化水素が原料となっており、鎖長と塩素化率の異なった異性体の

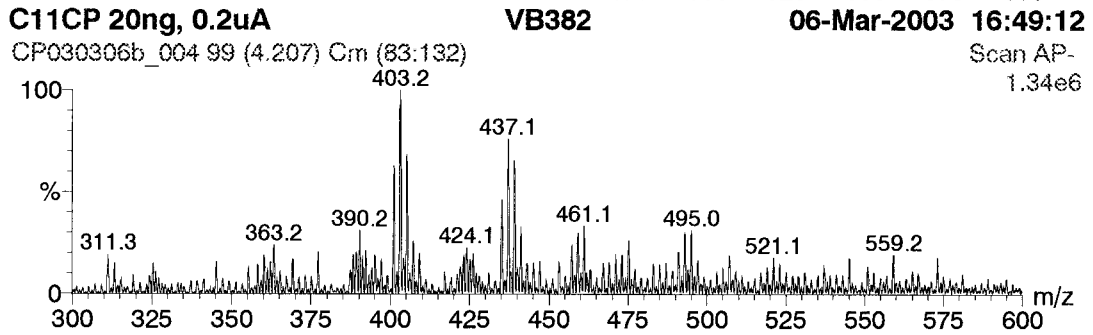
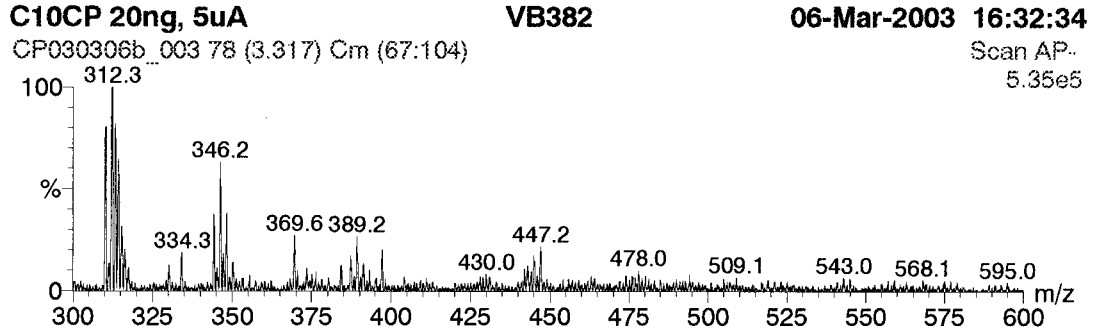
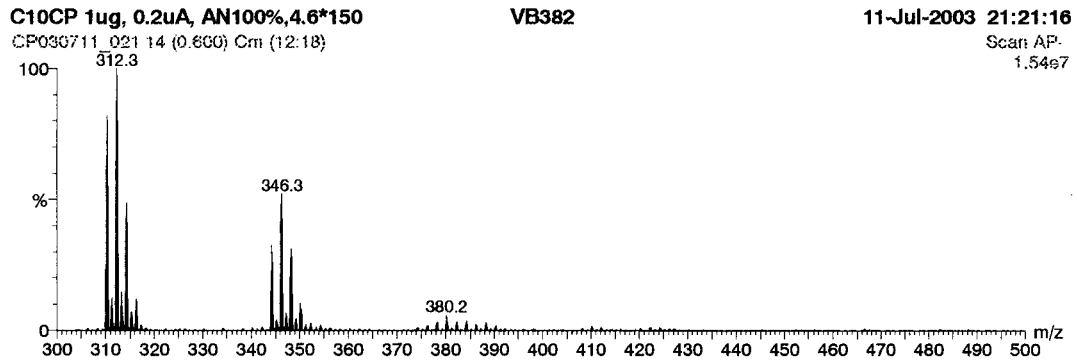


図2 含水アセトニトリルを移動相とした場合のC10標準品のスペクトル(上段5μA, 下段:0.2μA)



■ -C1: 0.201 to 0.334 min from Sample 24 (C10 CH3CN 0.2ml/min APCI-Neg007) of DataSET1.wif, subtracted (3.709 to 4.612 min)

Max: 1.3e6 cps.

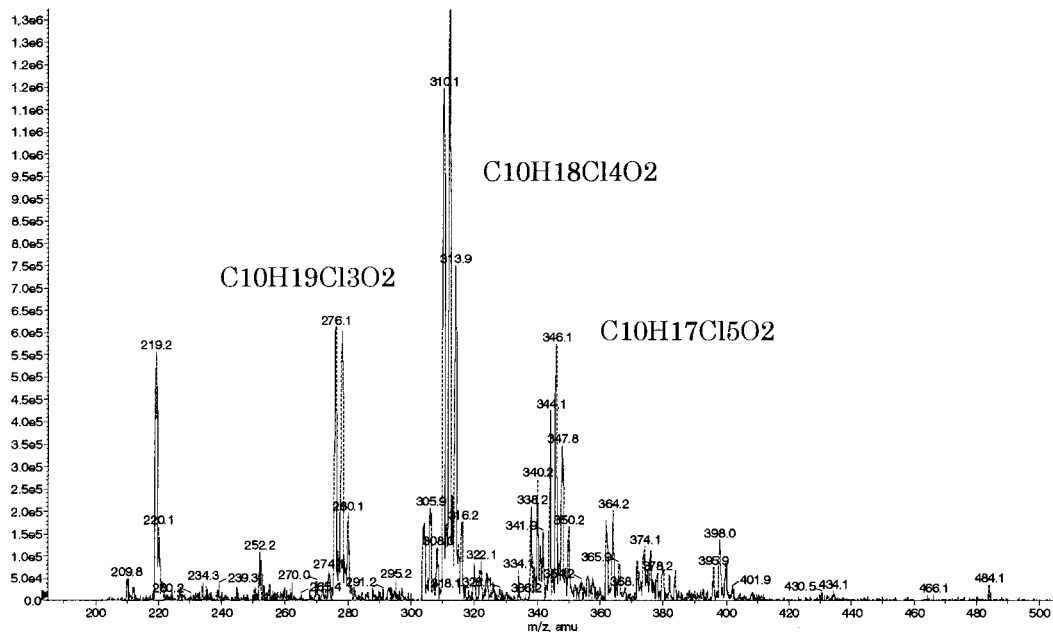


図3 C10標準品のスペクトル(上段:Quattro Ultima, 下段:API3000)

混合物となっていた（図5）

このため、実際の定量では、今回までに検討した標準品のモニターイオン以外にこれら工業製品に含まれる異性体のイオンを測定するとともに、工業製品に含まれる主要異性体の混合比を求めておく必要があることが判明した。

一方、工業用短鎖CPsの中で塩素数が7を越える味の素エンパラK-65では、奇数イオンM-15=[M-CH<sub>3</sub>]が検出されるなど、CPsのイオン化機構は

複雑であった（図6）

### 3.3 HPLC分離の検討

Quattro Ultimaでは、純アセトニトリルを移動相とする必要があることから、排除限界の小さい分子ふるい（SEC）カラムを用いて、炭素数・塩素数の異なる塩素化パラフィン（CPs）の分離を試みたが、CPsを相互に分離することはできなかった（図7）

一方、ODS系カラムでも、短鎖及び中鎖CPsの完全分離はできなかったが、水系溶媒による妨害物質除

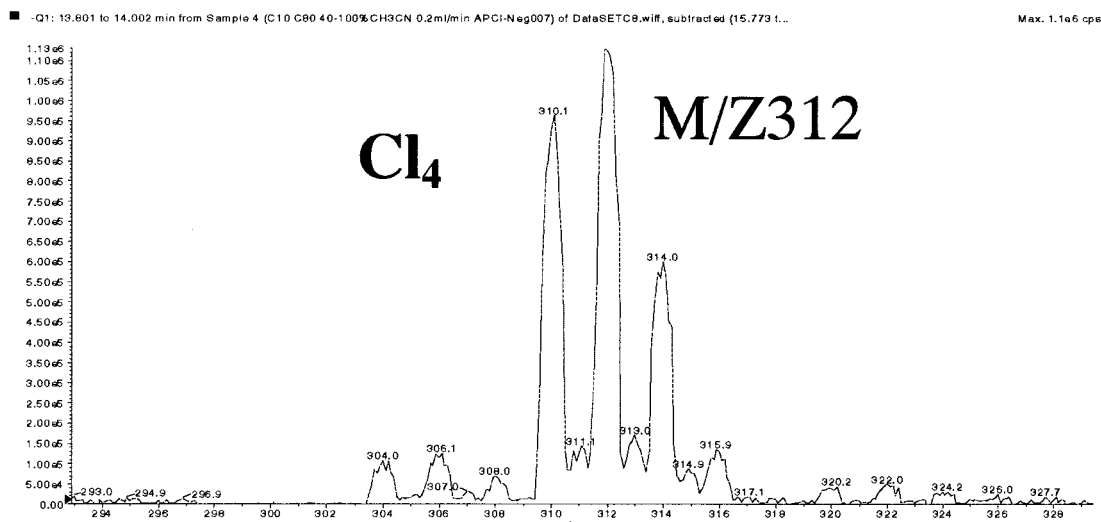


図4 各イオンの示す塩素同位体パターン

表2 塩素化パラフィンの分子量と各分子種の存在比

C10								C12							
C	H	<sup>35</sup> Cl	<sup>37</sup> Cl	O	塩素化率	分子量	存在比	C	H	<sup>35</sup> Cl	<sup>37</sup> Cl	O	塩素化率	分子量	存在比
10	18	4	0	2	45.1	310.0	78.2	12	21	5	0	2	47.0	372.0	62.5
10	18	3	1	2	45.5	312.0	100.0	12	21	4	1	2	47.3	374.0	100.0
10	18	2	2	2	45.8	314.0	48.0	12	21	3	2	2	47.6	376.0	64.0
10	18	1	3	2	46.2	316.0	10.2	12	21	2	3	2	47.8	378.0	20.5
10	18	0	4	2	46.5	318.0	0.8	12	21	1	4	2	48.1	380.0	3.3
								12	21	0	5	2	48.4	382.0	0.2
C11								C13							
C	H	<sup>35</sup> Cl	<sup>37</sup> Cl	O	塩素化率	分子量	存在比	C	H	<sup>35</sup> Cl	<sup>37</sup> Cl	O	塩素化率	分子量	存在比
11	19	5	0	2	48.8	358.0	62.5	13	23	5	0	2	45.3	386.0	62.5
11	19	4	1	2	49.1	360.0	100.0	13	23	4	1	2	45.6	388.0	100.0
11	19	3	2	2	49.4	362.0	64.0	13	23	3	2	2	45.9	390.0	64.0
11	19	2	3	2	49.7	364.0	20.5	13	23	2	3	2	46.1	392.0	20.5
11	19	1	4	2	50.0	366.0	3.3	13	23	1	4	2	46.4	394.0	3.3
11	19	0	5	2	50.2	368.0	0.2	13	23	0	5	2	46.7	396.0	0.2
								13	23	0	5	2	46.7	396.0	0.2

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 8）。

### 3.4 分析法の検討

図 9 に示す既開発の長鎖 CPs 分析法<sup>3,4)</sup>について，短鎖 CPs (C10~13) の挙動を検討した。

アセトニトリル/ヘキサン分配では，短鎖 CPs は長鎖と同様に，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。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。

GPC 処理では，短鎖は13~15min，長鎖は11.5~13.5min の分画に溶出した。この分画には，底質中の

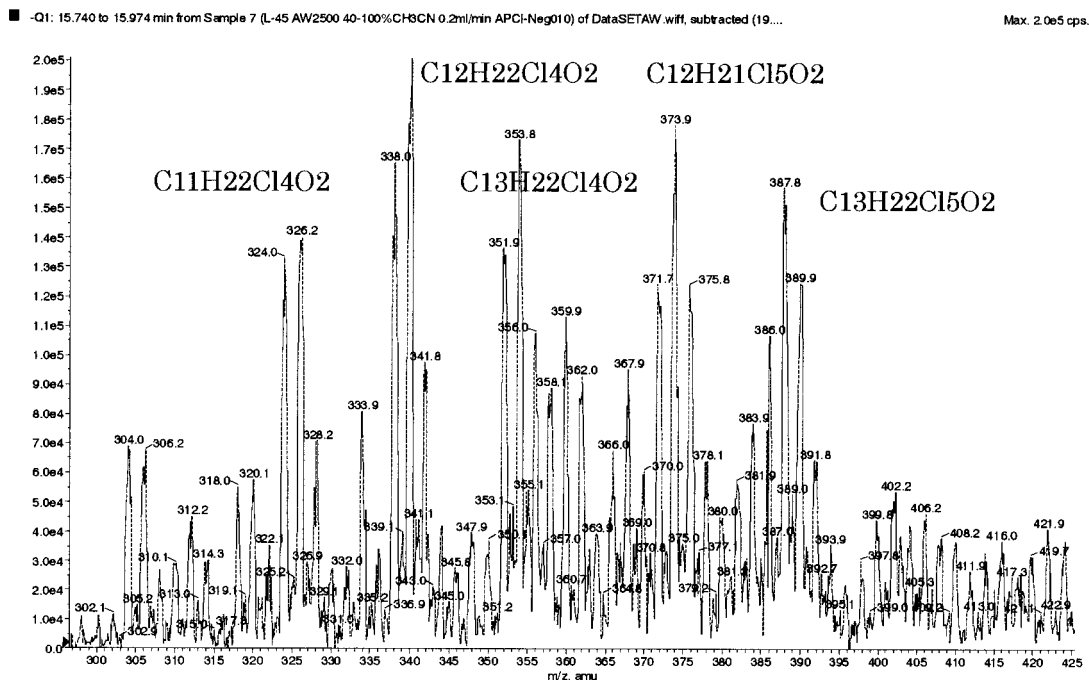


図 5 味の素エンパラ L-45 のスペクトル (API3000)

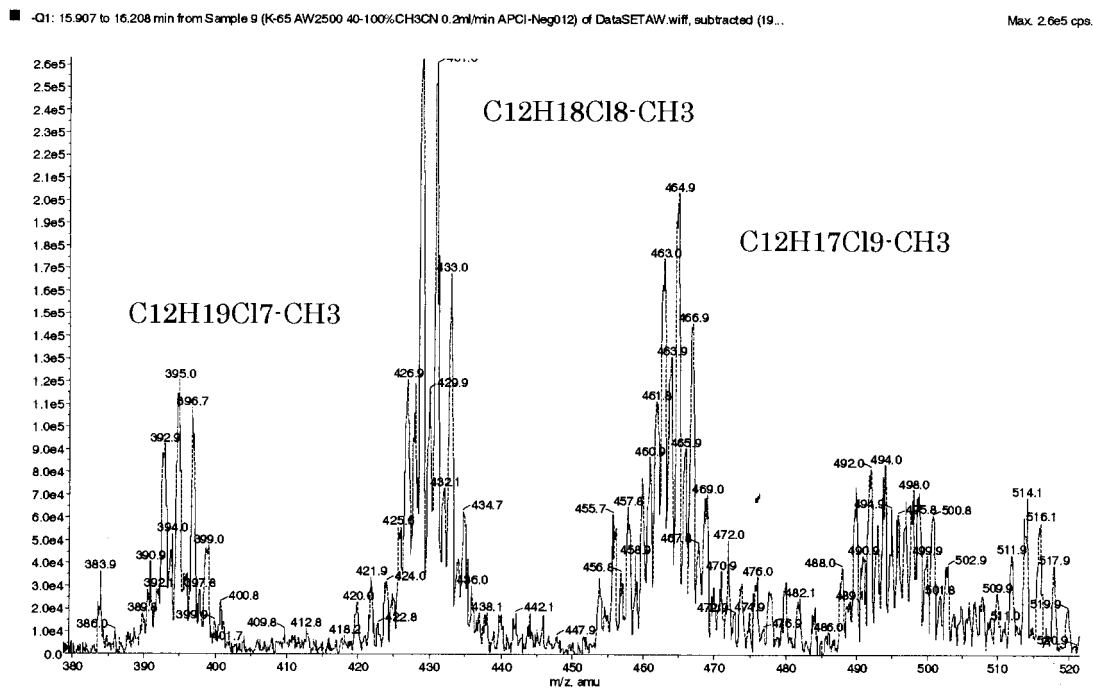


図 6 味の素エンパラ K-65 のスペクトル (API3000)

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、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。

また、シリカゲルカラム処理では、長鎖 CPs は10%アセトンまたはジクロロメタン10mlの分画に溶出したが、短鎖 CPs は極性が弱く、10%ジクロロメタン10mlで溶出可能であった。ヘキサン洗浄が可能なことから、妨害が懸念される鉱物油成分、PCB, 主要な POPs 化合物との分離が可能であった。

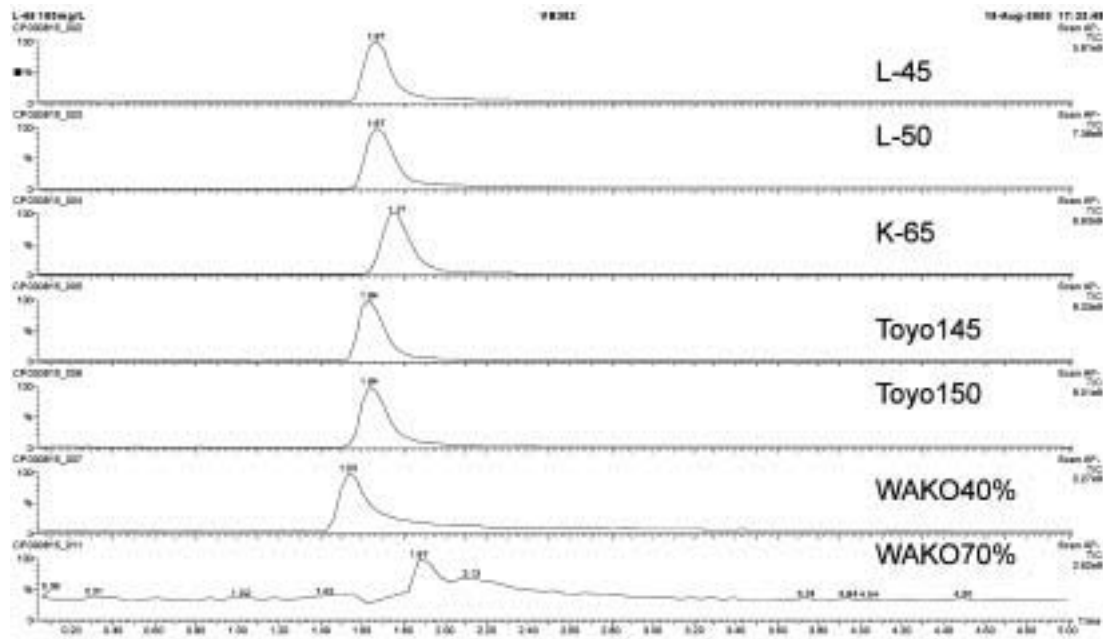


図7 分子ふるい (SEC) 系カラム (Vmpack) のLC分離

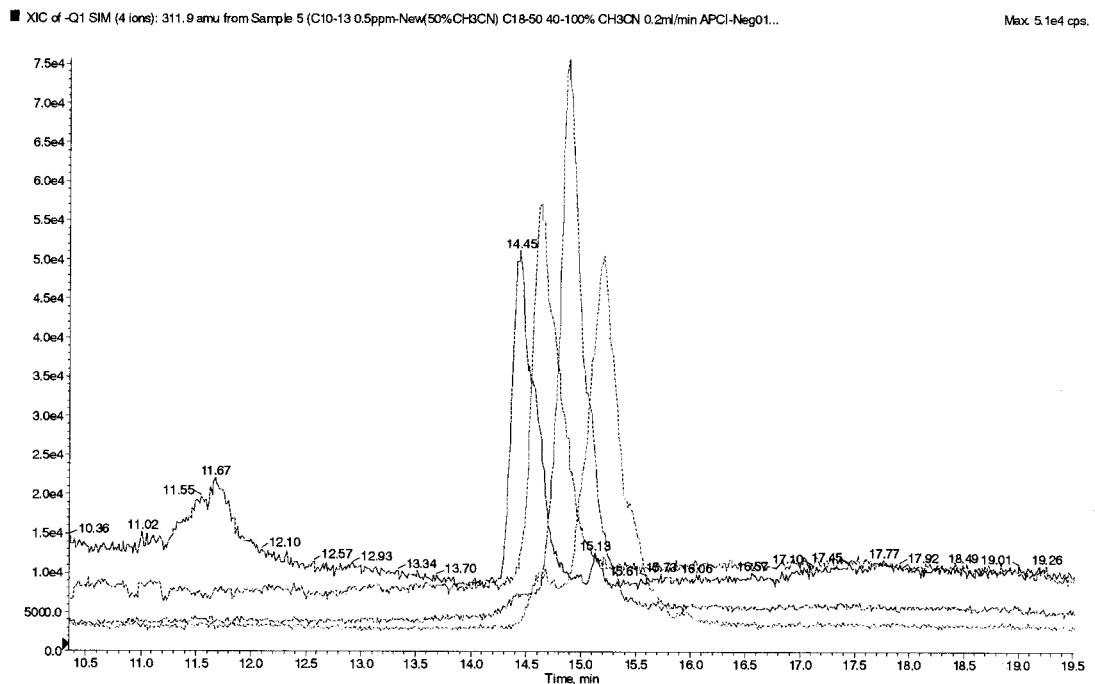


図8 ODS系カラム (C18, 50mm) における短鎖 (C10~C13) の分離状況

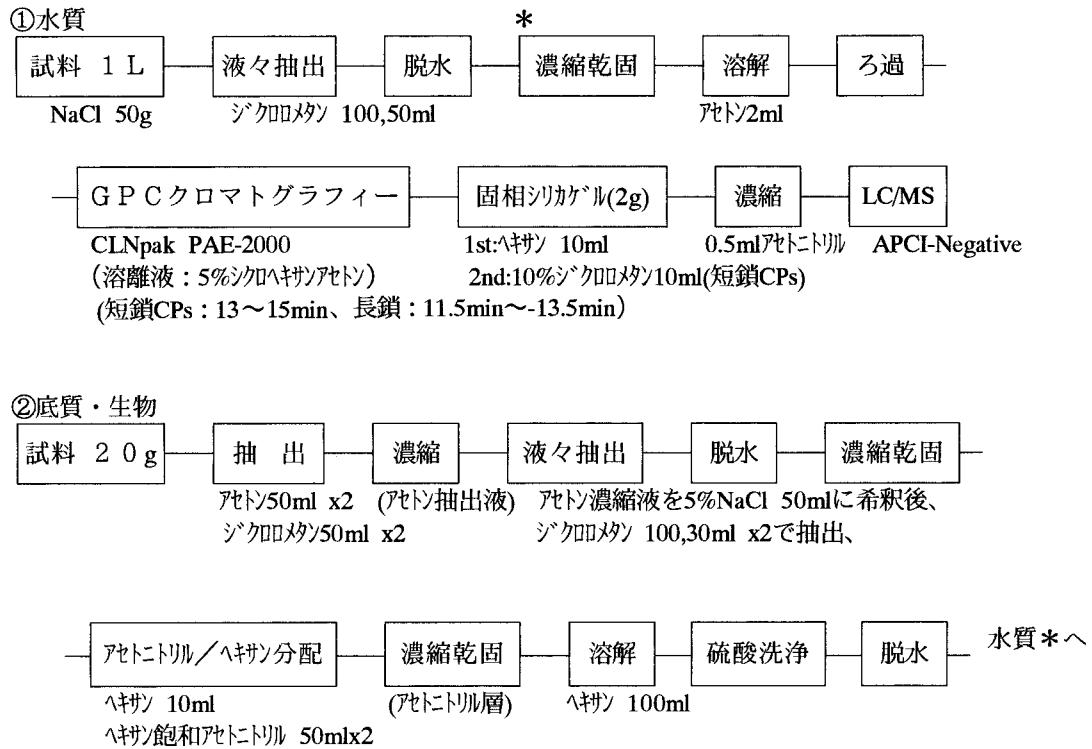


図9 分析法フローチャート

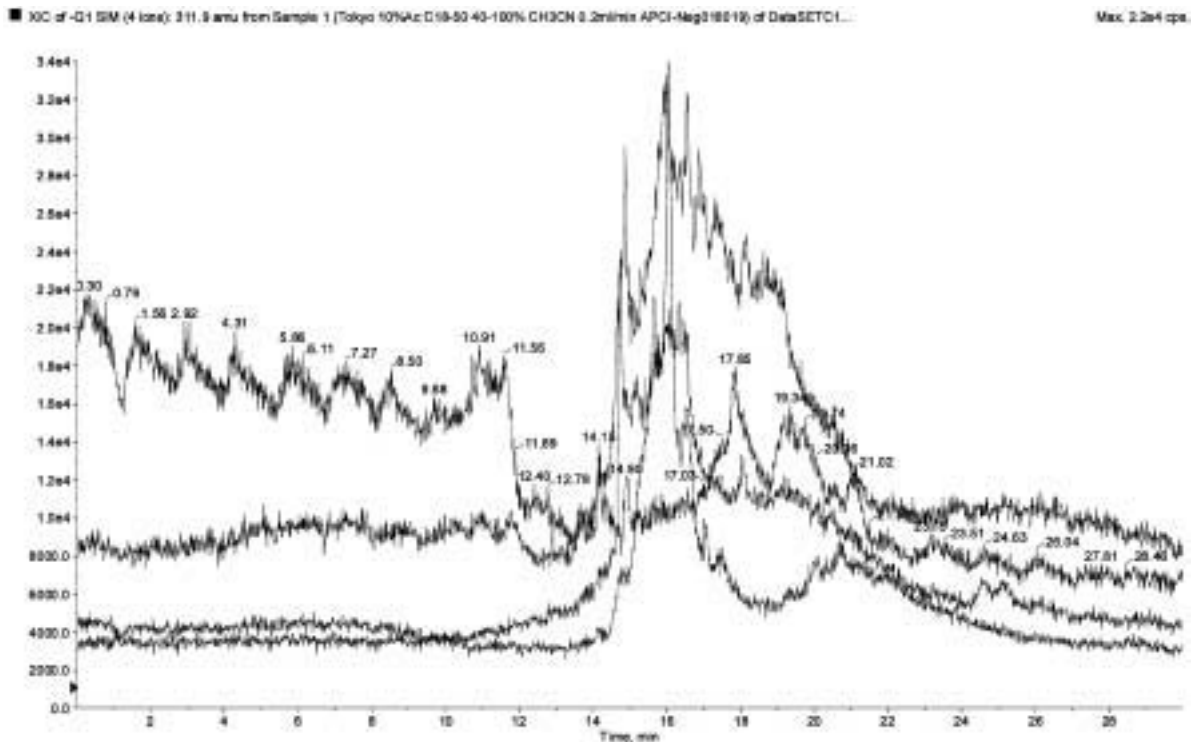


図10 共通底質（東京湾底質）の測定例

なお、水質試料について、鎖長の定まった CPs (C10~C13) を用いて添加回収実験を実施したが、85~100%の回収率が得られた。

### 3.5 環境底質の分析

環境省の配布した共通底質（東京湾底質）から、C

11~C13と考えられる短鎖 CPs が検出された（図10）が、今回使用した鎖長の定まった短鎖 CPs のクロマトと比較してブロードなことから、工業的に使用されている短鎖 CPs による定量法の検討が必要と考えられた。

## 4 まとめ

短鎖 CPs の LC/MS による分析法の基礎的検討を行い、次に示す結果を得た。

- 1) 短鎖 CPs の LC/MS-APCI (ネガティブ) スペクトルは、極めて複雑であること、機種間による差も非常に大きいことから、モニタリングの実施においては、測定装置の選定に十分な検討を要する。
- 2) 工業的に使用されている短鎖 CPs は、鎖長の異なる炭化水素からなり、塩素化率も製品により異なることから、定量においてはモニターイオンの選定と定量法の更なる検討が必要と考えられた。
- 3) 短鎖 CPs は、長鎖 CPs の前処理法において長鎖 CPs と同じ挙動を示すことから、短鎖 CPs は既開発の長鎖 CPs の分析法を若干変更することで、同時分析可能と推定された。また、水質試料について、添加回収実験を実施したが、85~100%の回収率が得られた。
- 4) 環境省の配布した共通底質(東京湾底質)から、C11~C13と考えられる短鎖 CPs を検出した。

なお、本研究は環境省委託の平成15年度化学物質分析法(LC/MS)開発調査(環境安全課)の一環として、貸与されたLC/MSを用いて実施した。

## 文 献

- 1) 環境省環境安全課：化学物質と環境(平成14年度版), 66 - 67, 2003
- 2) Coelhan M: Determination of short-chain

polychlorinated paraffins in fish samples by short-column GC / ECNI-MS, Anal. Chem., 71, 4498-4505, 1999

- 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) 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
- 5) 飯野福哉他：短鎖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)
- 6) 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), 172 - 201, 2003
- 7) 剣持堅志他：LC/MSを用いた塩素化パラフィン類の分析, 岡山県環境保健センター年報, 25, 10 - 21, 2001
- 8) 剣持堅志他：LC/MS及びGC/MS-NCI法を用いた短鎖及び中鎖塩素化パラフィン類分析のための基礎的検討, 岡山県環境保健センター年報, 27, 83 - 88, 2003