

【調査研究】

食品中の有害化学物質等に関する研究
 — 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 —

劔持堅志, 難波順子, 武 志保, 今中雅章 (衛生化学科)
 吉岡敏行, 林 隆義, 山辺真一, 斎藤直己 (水質第二科)

[キーワード: 塩素化パラフィン, LC/MS, GC/MS-NCI]

要 旨

短鎖及び中鎖塩素化パラフィン類について 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。LC/MS 法では、短鎖塩素化パラフィン類は、長鎖塩素化パラフィン類と同様に、ESI 法では検出できず、APCI 法でネガティブモードでのみ検出できたが、長鎖塩素化パラフィン類に比較して感度が低く、その傾向は低塩素化物で著しかった。GC/MS 法では、短いカラム (15m 以下) と膜厚の薄いカラムを用いることにより短鎖及び中鎖塩素化パラフィンを検出できたが、EI 法では特徴的なマススペクトルが得られなかった。一方、ネガティブ/CI 法では、分子イオンが検出されるなど、塩素化パラフィン類に特徴的なスペクトルが得られたが、低塩素化物ではイオン化効率が低下する傾向を示し、またイオン源圧力及び温度が感度に大きく影響した。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と推定された。

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。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ルポリマーの可塑剤として使用されている。環境省の化学物質環境調査 (平成 14 年度)¹⁾では、底質から 40% 塩素化長鎖 CPs を 42~2,000 ng/g (検出率 17/21)、70% 塩素化長鎖 CPs を 11~390

ng/g (検出率 16/21) を検出している。また、Coelhan²⁾らは、非常に短いキャピラリーカラム (65 cm, DB-5) を用いて、GC/ECNI-MS (electron capture negative ion mass spectrometry) 法で短鎖 CPs を測定し、魚類中から、11~1,217 ng/g (脂肪あたり) 検出している。

短鎖 CPs は長鎖 CPs に比較して毒性が高いことが報告³⁾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^{3,4)}を基礎に、LC/MS 及び GC/MS-ネガティブ CI 法 (GC/MS-NCI) を用いた短鎖 CPs の分析法を検討したので報告する。

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
$C_nH_{2n+2-x}Cl_x$	
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分類

表1 塩素化パラフィン類の物性

区分	Cl%	C	H	CI	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

2 実験方法

2.1 試 薬

- ① Promochem 社製標準品
短鎖：C10, C11, C12, C13 (塩素含量は不明)
- ② 味の素ファインテクノ社製エンバラ
短鎖：L-45 (C12, 45%Cl), L-50 (C12, 51%Cl), K-65 (C12, 63%Cl)
- ③ 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)
長鎖：A40S (C24, 41%Cl), 150 (C24, 51%Cl)
- ④ AccuStandard 社製テクニカル標準品
短鎖：Diablo 700X, Chlorowax 500C, Unichlor 502-50 (鎖長, 塩素含量は不明)
長鎖：Unichlor 70 AX, Chlorafin 40, Unichlor 40-90 (鎖長, 塩素含量は不明)

その他試薬は、残留農薬分析用または HPLC 用試薬を用いた。

2.2 測定法

2.2.1 LC/MS の測定条件

装置 HP-1100MSD (G1946A)
使用カラム 昭和電工 Mspak GF-310 4 B
(4.6mm I.D. × 50mm)
移動相A 超純水
移動相B メタノール/アセトン (70/30)
移動相流速 1 mL/min
カラム温度 60℃
グラジエント B60%→B94% (17min)
注入量 10 μL

イオン化法 APCI-Negative, SIM

乾燥ガス N₂, 350℃, 4.0L/min

ベーパーライザ温度 400℃ ネブライザ：N₂, 60 psig

コロナ電流 40 μA フラグメント電圧：70 V

2.2.2 GC/MS の測定条件

装置 Thermoquest, POLARIS (NCI 測定)

日本電子 Automass 20 (EI 測定)

カラム J & W社 DB-1 HT (膜厚：0.1 μm, 長さ：15m, 内径：0.25mm)

昇温条件 50℃ (2分)→20℃/分→310℃ (5分),
カラム流速：2 ml/分

注入法 スプリットレス法, 注入口温度：270℃,
ページ開始時間：1.5分

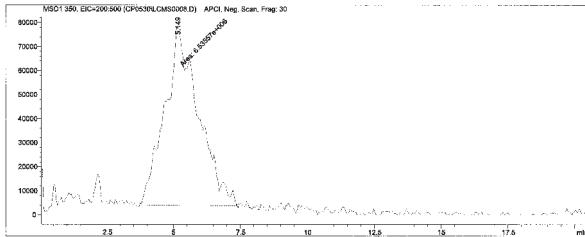
3 結果及び考察

3.1 LC/MS 法による測定

長鎖 CPs は極めて疎水的であることから、通常の長さ (150mm) のカラムや炭素含量の大きい C18系の固定相では吸着性が高く、ピークを検出することはできなかったため、GFC系カラム (Mspak GF-310 4 B) を使用し、カラム長を短く (50mm) することにより長鎖 CPs を安定的に検出することができた^{3,4)}。短鎖 CPs も図2に示すように同一測定条件で分離できるが、鎖長が長くなるほど、また、塩素数が増加するほど保持時間 (Rt) が大きくなる傾向があった。

工業製品として市販されている CPs は、鎖長と塩素化率の異なる異性体の混合物であることから、そのスペクトルは極めて複雑となる可能性がある。このため、最近になり市販されてきた鎖長の定まった短鎖 CPs (C10~13) を用いて、選択イオンの選定と測定条件の影

45%CPs (短鎖:エンパラル-45、炭素数12、20mg/L)



65%CPs (短鎖:エンパルク-65、炭素数12、20mg/L)

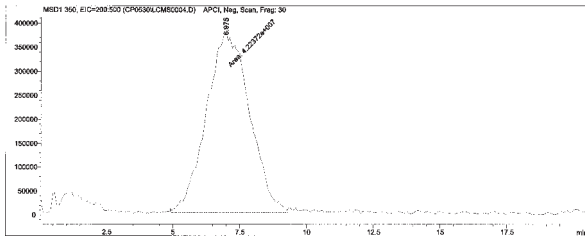


図2 短鎖 CPs の LC クロマトグラム
Shodex MSPak GF-310 4 B
(4.6mmI. D. ×50mmL)

響を検討した。短鎖 CPs は、炭素数が少なくなるほど感度が低下し、また、保持時間が遅いほど塩素化率の高い異性体が検出されたが、そのスペクトルは、図3に示すようにコロナ電流値の違いによっても異なり、コロナ電流値が小さいほど高質量のイオンが検出されるなど、複雑なイオン化が生じているものと考えられた。

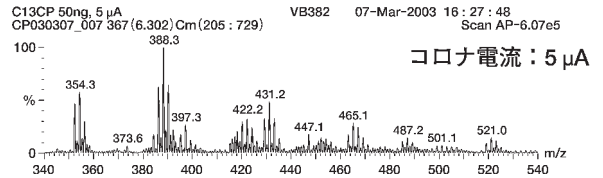
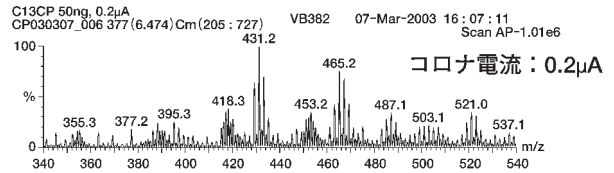


図3 短鎖 CPs (C13) の平均化マススペクトルとコロナ電流値の影響

3.2 GC/MS-EI 法による短鎖及び中鎖 CPs の測定

長鎖 CPs は高沸点であること、注入口部における熱分解も生じることから、キャピラリー GC/MS による測定は不可能であった^{3,4)}。しかし、短鎖及び中鎖 CPs は、分子量が比較的小さいことから、カラム長を20m以下、膜厚0.25μm以下のキャピラリーカラムを使用することで、比較的短い保持時間 (Rt) で分離、検出できた。短鎖及び中鎖 CPs は、図4に示すように PTRI 値1,500~3,000の範囲で検出され、PCBs, 有機塩素系農薬、多環芳香族炭化水素類 (PAHs), 鉱物油成分等

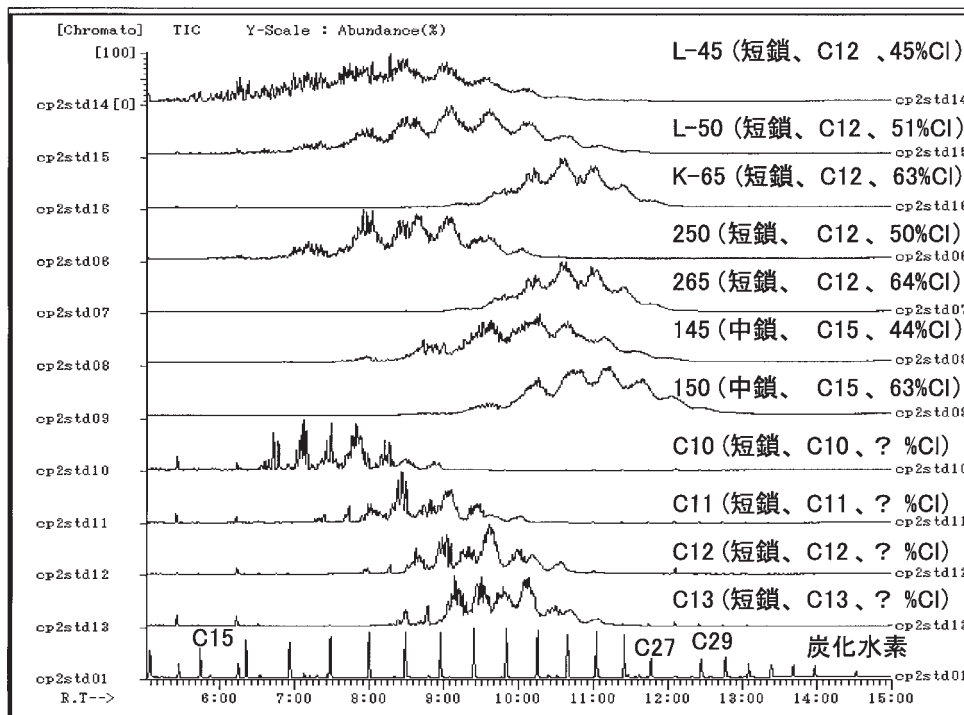


図4 GC/MS-EI 法による CPs の測定
(DB-1 HT, 15m, 50°C-20/min-310°C)

と重なる Rt を示した。短鎖 CPs の Rt 及びピーク幅は製品により異なり、また、炭化水素の鎖長の分布と塩素化率の違いが Rt 及びピーク幅に大きな影響を与えていた。

しかし、GC/MS-EI 法では図 5 に示すように、CPs は著しいフラグメンテーションを引き起こし、高感度な測定は困難と考えられた。

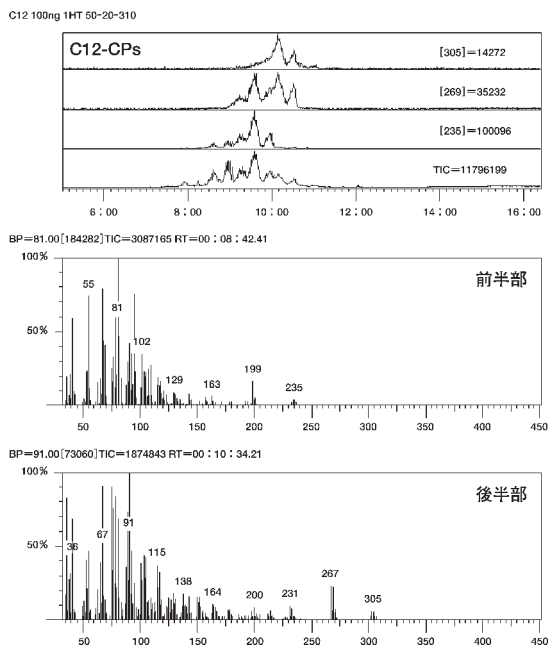


図 5 GC/MS-EI 法による短鎖 CPs (C12) のマススペクトル

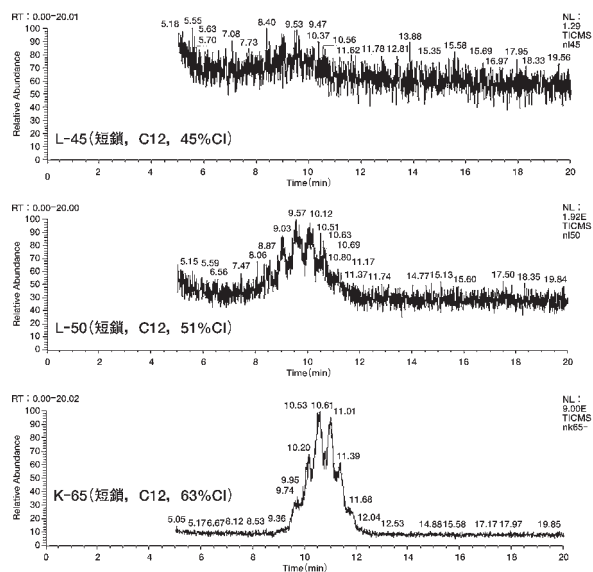


図 6 GC/MS-NCI 法による短鎖 CPs のマスプロトグラム

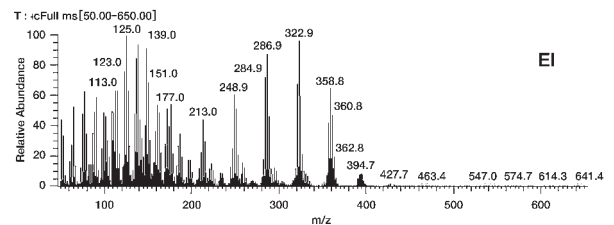
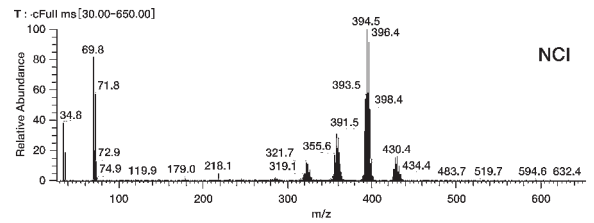


図 7 エンパラ K-65 の EI 及び NCI スペクトル (中央部付近)

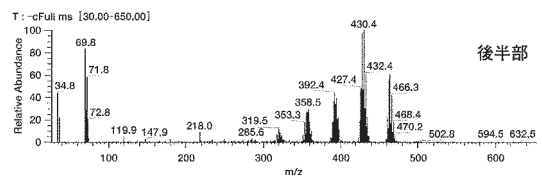
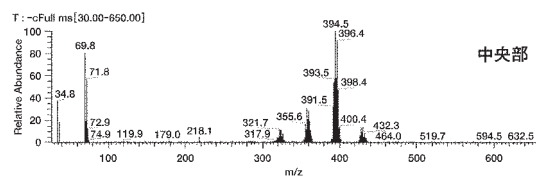
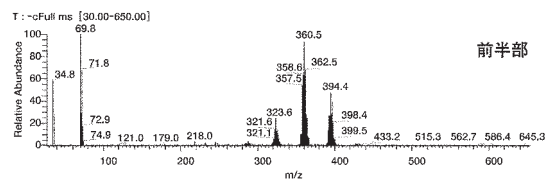


図 8 短鎖 CPs (エンパラ K-65) の NCI スペクトル

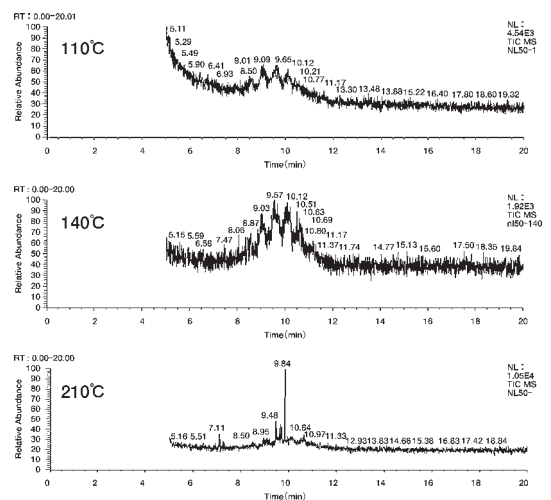


図 9 NCI イオン化に対するイオン源温度の影響 (エンパラ L-50)

3.3 GC/MS-NCI 法による短鎖 CPs の測定

GC/MS-EI 法では、フラグメンテーションが著しく、高感度な測定は困難と考えられたことから、NCI 法による測定を試みた。測定は、イオントラップ型の GC/MS (Thermoquest, POLARIS) を使用したが、図 6 に示すように高塩素の CPs は比較的高感度を示したが、低塩素の CPs は十分な感度が得られなかった。NCI スペクトルは、図 7 に示すように GC/MS (EI) に比較して、シンプルなスペクトルを示すが、イオントラップ型で測定した EI スペクトルは四重極型 MS (図 5) に比較して高質量のフラグメントイオンの強度が高い傾向にあった。また、保持時間が遅いほど高質量の

成分が検出された (図 8), 文献^{2,4,5)}的には、短鎖 CPs の測定は NCI で行われていることから、測定条件の検討を行ったが、図 9 及び 10 に示すように短鎖 CPs はイオン源温度が低く、イオン源圧力を低く (70 mm Torr) することで感度の向上が認められた。このような現象が CPs に特有であるか否かを検証するため、ドリン剤等の有機塩素系農薬について同様な測定条件の変更を試みたが、有機塩素系農薬はイオン源の操作条件の影響をあまり受けず、高感度な分析が可能であった。更に、イオントラップ型 MS を用いた短鎖 CPs の NCI 測定では図 11 に示すように低塩素化合物がほとんどイオン化されていない。この原因として、イオントラップ型 MS は、イオン源内にヘリウムを導入していることから、イオン源圧力が高く、これが高感度分析できな

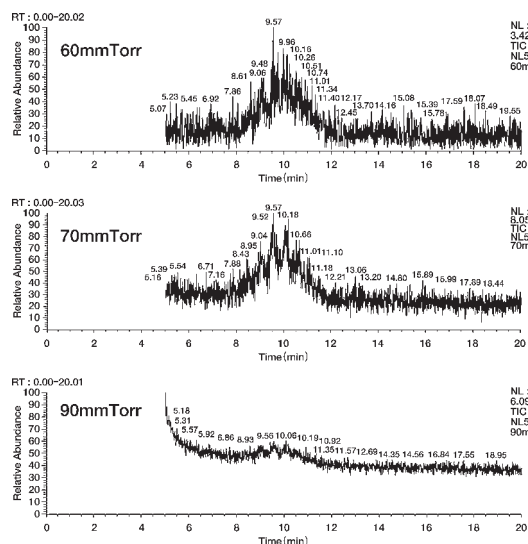


図 10 NCI イオン化に対するイオン源圧力の影響 (エンパラ L-50)

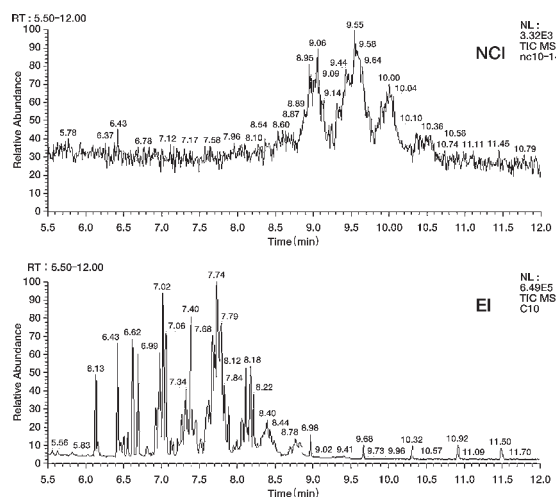


図 11 C10短鎖標準品のマスククロマトグラム

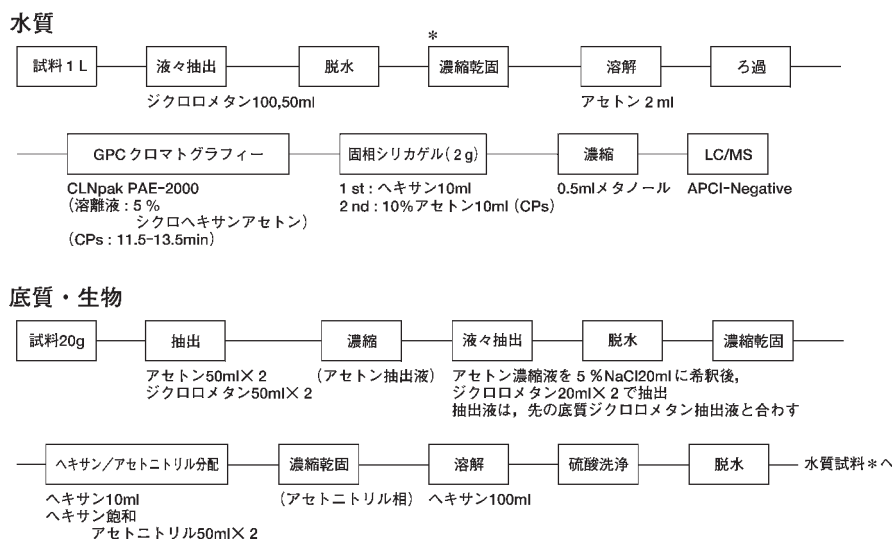


図 12 長鎖 CPs の分析法フローチャート

かった原因の可能性があるため、今後、高真空下での NCI 測定が可能な磁場型 MS を用いた検討が必要と考えられた。

3.4 長鎖 CPs 前処理法における短鎖 CPs の挙動

図12に示す長鎖 CPs 分析法^{3,4)}について、GC/ECD を用いて短鎖 CPs (エンパラ：L-45, L-50, K-65) の挙動を検討した。短鎖 CPs は、この分析フローにおいて長鎖 CPs と類似した挙動を示したことから、若干の操作条件の変更で同時分析可能と考えられた。

4 まとめ

短鎖及び中鎖 CPs の LC/MS 及び GC/MS-NCI 法による基礎的検討を行い、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から、モニターイオンの選定に今後十分な検討を要する。
2. 短鎖及び中鎖 CPs は、比較的短く (15m 程度) 膜厚の薄い (0.1 μ m 程度) キャピラリーカラムを用いることで GC/MS 分析が可能であった。
3. GC/MS-NCI 測定は、シンプルなスペクトルを示すが、その感度はイオン源温度、圧力等の影響を強く受けることから、使用する機種により大きく感度が異なる可能性があった。
4. 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 の分析法で同時分析可能と推定された。

なお、本研究は環境省委託の平成14年度化学物質分析法 (LC/MS) 開発調査 (環境安全課) の一環として実施した。

また、LC/MS の分析について協力をいただいた伊藤安紀氏及び山本 潤氏 (国土環境(株)) 並びに村田英明氏 (株島津製作所) に深謝します。

文 献

- 1) 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) 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
- 4) 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 (予定)
- 5) 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
- 6) 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