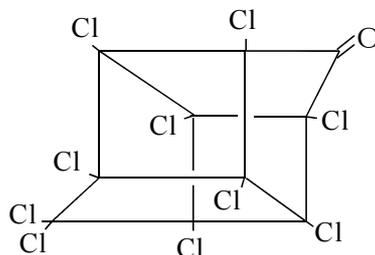


大気中のクロルデコンの分析

神奈川県環境科学センター
長谷川敦子



chlordecone
 $C_{10}Cl_{10}O$
[143-50-0]

1. はじめに

クロルデコンは日本では登録されていないが、有機塩素系殺虫剤として世界で使用され、内分泌攪乱作用を持つと疑われる物質である。また強い環境残留性を持ち、POPsに準ずる環境監視が必要と考えられる物質であり、その高感度測定法が必要とされている。

【従来法との比較】

GC/MSと比較すると数十倍高感度分析ができる。

【物理化学的性状】

別名	分子量	融点 ($^{\circ}C$)	溶解度 (mg/l)	用途
ケボン, キーボン	490.63	350	2.7	殺菌剤, 殺虫剤など 内分泌攪乱作用を持つと疑われる物質のひとつ。

【取り扱い上の注意】

経口摂取, 皮膚接触などで毒性があり, IARCのグループ2 (人に対する発ガン性の可能性あり) に分類されているので, 必要に応じて適切な保護具を使用し, 局所排気装置を利用する。密栓して冷暗所に保管する。

2. 分析方法

大気試料は, 石英繊維濾紙に環境大気を一定流量で24時間通気して対象物質を採取し, 抽出, 濃縮してLC/MSで分析する。

【大気試料捕集法】

47mmφの石英繊維濾紙をアセトン10mlで洗浄し、乾燥させて用いる。図1に示すように石英繊維濾紙を濾紙ホルダー(注1)に装着し、10l/minの流量で24時間大気試料を捕集する。

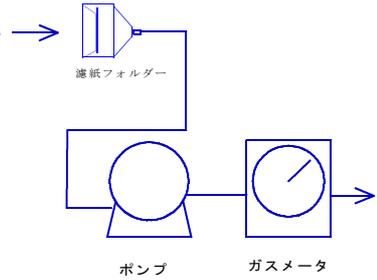


図1 試料採取装置

【試験溶液の調製】

大気試料を採取した石英繊維濾紙からアセトン5mlで抽出する(注2)。抽出液に内標準溶液(クロルデコン-¹³C₈の0.1μg/mlアセトン溶液)5μlを加えて、ほとんど乾固するまで窒素ガスを吹きつける。メタノール1.0mlを加えて溶解したものを試験溶液とする。沈殿、濁りなどが生じた場合は、フィルターをつけた注射筒に入れて濾過する。未使用の濾紙を同様に処理したものを空試験溶液とする。LC/MS/MS-MRM(multiple reaction monitoring)モードで分析し定量する。

【標準溶液の調製】

クロルデコン標準試薬をトルエンに溶解し、1mg/mlの標準原液を調製する。この標準原液を適宜メタノールで希釈して0.05~1.0ng/mlの検量線作成用標準溶液とする。各濃度の標準溶液には、内標準物質としてクロルデコン¹³C₈体を0.5ng/mlの濃度となるよう添加する。

【測定条件】

(1)分析条件

- ・ LC条件

機種	: Agilent 1100
カラム	: 野村化学 Develosil C30-UG-5 5μm 2.0mm×150mm
溶離液	: 5%メタノール/水(1min)⇒100%メタノール(10min) 0.2ml/min
カラム温度	: 40°C
注入量	: 10μl

- ・ MS条件

機種	: Applied Biosystems API3000
イオン化法	: ESI negative
モニターイオン	: クロルデコン 507 [M+OH] ⁻ → 427 [C ₉ Cl ₉] ⁻
	: クロルデコン- ¹³ C ₈ 515 [M+OH] ⁻ → 434 [¹³ C ₈ ¹² C ₁ Cl ₉] ⁻

(2)検量線

標準溶液10μlをLC/MSに注入して分析する。得られた標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

(3)定量

試験溶液10μlをLC/MSに注入して分析する。得られた物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

(4)濃度の算出

大気試料中の各項目の濃度 (ng/m³) は次式から算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = (W - W_b) \times \frac{(273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{101.3}{P}$$

W : 検量線から求めた測定物質質量 (ng)

W_b : 空試験溶液の測定物質質量 (ng)

t : 試料採取時の平均気温 (°C)

V : 大気採取量 (m³)

P : 試料採取時の気圧 (kPa)

(5) 検出限界及び定量限界

検量線作成時の最低濃度の標準溶液と空試験溶液をMRM法で分析し、求めた装置検出限界 (IDL), 検出限界及び定量限界を表 1 に示す。(大気採取量14m³で換算) (注 3)

表 1 IDL, 検出限界及び定量限界

標準溶液		空試験		IDL	検出限界		定量限界	
定量値	標準偏差	定量値	標準偏差	t (5, 0.05) = 2.132	(ng/ml)	(ng/m ³)	(ng/ml)	(ng/m ³)
(ng/ml)	(ng/ml)	(ng/ml)	(ng/ml)	(ng/ml)	(ng/ml)	(ng/m ³)	(ng/ml)	(ng/m ³)
0.0522		0.0077						
0.0525		0.0088						
0.0514		0.0101						
0.0476		0.0070						
0.0534	0.0023	0.0080	0.0012	0.005	0.007	0.0005	0.002	0.002

【試薬・器具など】

アセトン	: 和光純薬製残留農薬試験用
メタノール	: 和光純薬製高速液クロ用
クロルデコン	: 和光純薬製
クロルデコン- ¹³ C ₈	: CIL製 (200 μg/ml トルエン溶液)
石英繊維濾紙	: 東京ダイレック製
フィルター	: カラムカート LCR4 (Millipore製)

【注解】

(注 1) 濾紙ホルダーはテフロンまたは金属製のものをを用いる。

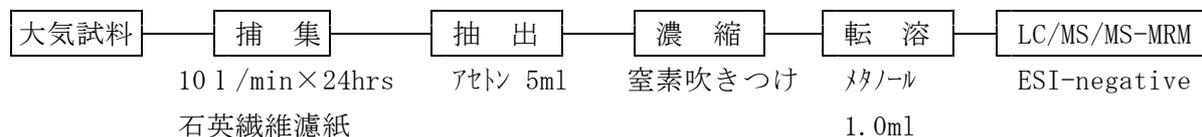
(注 2) エムポアディスク用抽出装置, フィルターホルダーなどを用いるとよい。

(注 3) 検出限界値及び定量限界値は, 「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」 (環境庁大気規制課: 1997年) に定められた方法に準じて算出した。検量線作成時の最低濃度の標

標準溶液(0.05ng/ml)と空試験溶液をそれぞれ5回分析し、得られた定量値の標準偏差(s)のうち大きい方の3倍(3s)を検出限界値、10倍(10s)を定量限界値とした。

3. 解説

【分析法フローチャート】



【添加回収率実験結果】

標準溶液(10ng/ml)を50 μ l添加した石英繊維濾紙と無添加の濾紙に同日同地点で環境大気を採取して分析し、その定量値の差から添加回収率を求めた。回収率と変動係数(C.V.)は表2に示すとおり良好な結果が得られた。

表2 添加回収率

添加量(ng)	大気捕集量(m ³)	定量値(ng)	回収率(%)	平均回収率(%)	変動係数(C.V.,%)
0	0(操作ブランク)	0.008			
0	14.6	0.015		大気中濃度	<0.0005ng/m ³
0.5	14.8	0.522	101		
0.5	15.0	0.517	100		
0.5	15.6	0.468	90.6		
0.5	14.3	0.491	95.2		
0.5	14.0	0.481	93.1	96.1	4.8

(気温10~18度, 晴れ)

【大気試料の保存性】

標準溶液(10ng/ml)を50 μ l添加した石英繊維濾紙に【大気試料捕集法】に従って環境大気を採取した。試料を採取した濾紙をアルミ箔に包んで冷蔵庫内で保存し、数日ごとに分析した。初日の定量値に対する割合は下図に示すとおりとなり、4週間後にもほとんど変化はなく安定に保存されていることがわかった。

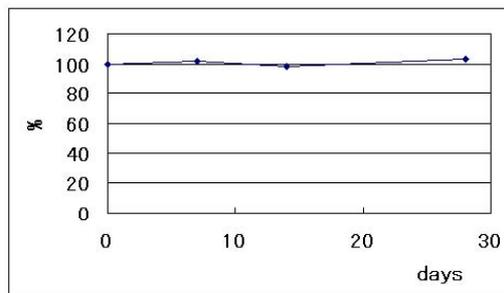
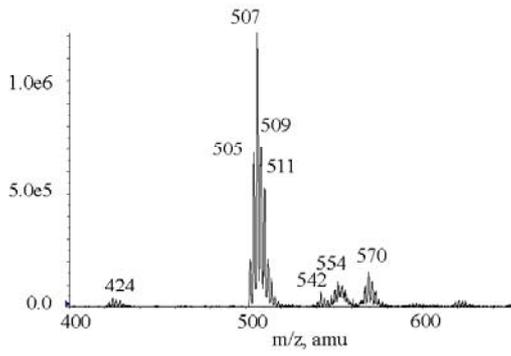
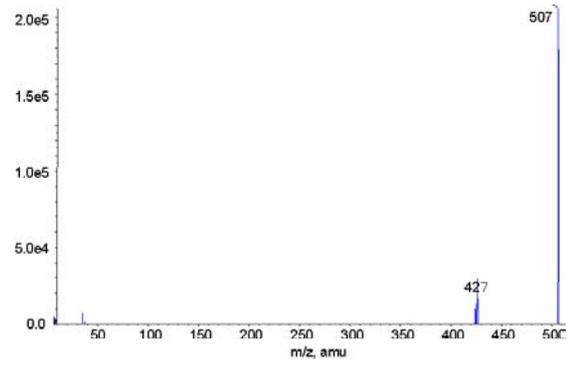


図2 試料保存性

【標準物質のマススペクトル】

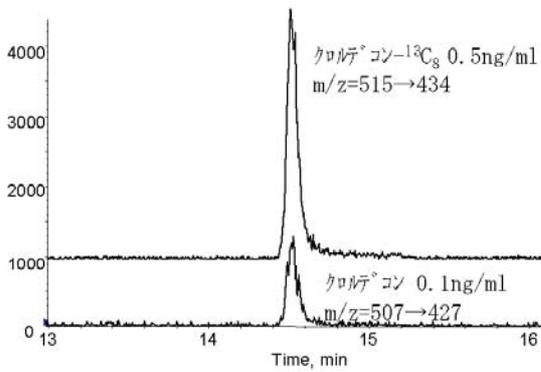


LC/MS-ESI スペクトル

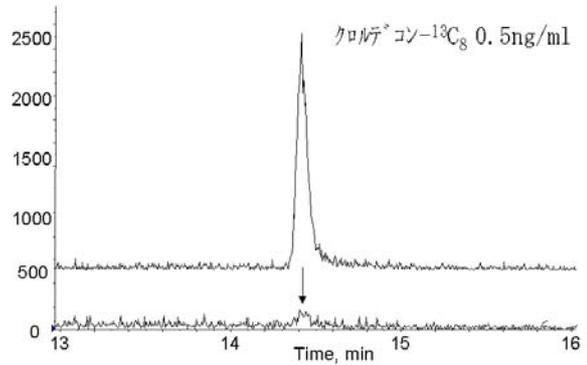


LC/MS/MS スペクトル：前駆イオン m/z=507

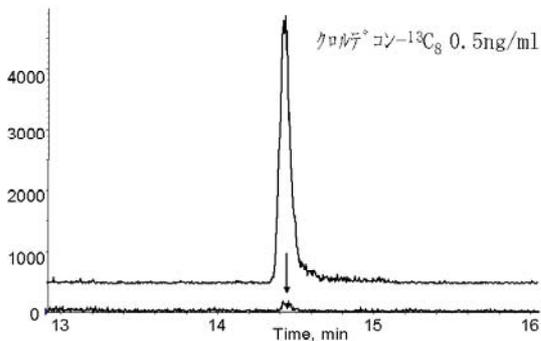
【MRMクロマトグラム】



標準物質

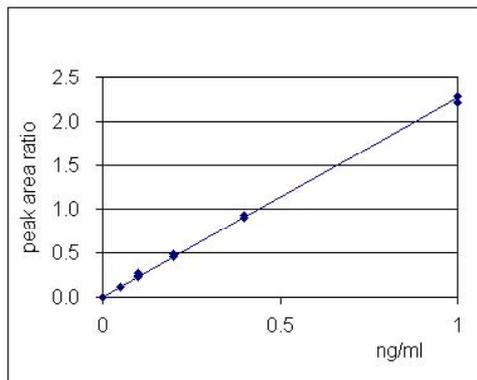


環境大気：14m³，神奈川県平塚市



ブランク

【検量線】



【環境大気の分析例】

本法を用いて神奈川県平塚市内の大気を分析した結果、クロルデコンは検出されなかった。

【分析上注意すること】

未洗浄の濾紙にはコンタミが見られた。洗浄は十分行う必要がある。洗浄ロットごとにブランクを確認し、コンタミが残っている場合は再度洗浄してから使用する。

【分析用試料送付方法】

試料採取した濾紙をアルミ箔で包み、密栓した状態で冷蔵便で送付する。

Determination of chlordecone in the atmosphere by LC/MS/MS

Abstract

An analytical procedure has been developed for the determination of chlordecone in the atmosphere by liquid-chromatography/tandem mass spectrometry(LC/MS/MS). Ionization mode was negative-ESI (electro-spray ionization) and $[M+OH]^-$ ion was formed, which then fragmented by collision with nitrogen. Sample air was drawn for 24 h at a constant flow rate (10L/min) through a quartz fiber filter(47mm ϕ). After, the collected substances were extracted into acetone, chlordecone $^{13}C_8$ was added to that as an internal standard. The sample extract was concentrated under a gentle nitrogen stream to about 50 μ l. Subsequently 1.0ml of methanol was added, filtrated and determined by LC/MS/MS. The recovery, relative standard deviation (RSD) and limit of quantification (LOQ) were 96.1%(n=5), 4.8%(n=5) and 0.002ng/m³, respectively.

Flowchart

