

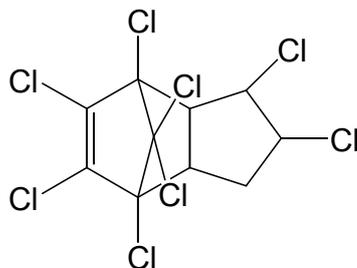
クロルデンの分析

大阪市立環境科学研究所 森脇 洋

1 はじめに

工業用クロルデンは農薬、非農耕用地用害虫の防除シロアリ駆除及び木材の防虫加工などに広く用いられた有機塩素系殺虫剤である。一般に工業用クロルデンは単一の化合物を示すのではなく、十数種に及ぶ様々な異性体と関連物質からなる。主成分はトランス-クロルデン、シス-クロルデン、オキシクロルデン、トランス-ノナクロル、シス-ノナクロルなどである。（ここでは、シス-クロルデンとトランス-クロルデンをクロルデンおよびトランス-ノナクロルとシス-ノナクロルをノナクロルとして、記述する。）とくにクロルデンのLC/MSによる検出法について解説したい。

クロルデンは1970年代より魚介類への蓄積が明らかになり始め、1970年代後期に行われた調査では東京湾の他に、大阪湾、伊勢湾、駿河湾で採取した魚からも検出され、汚染が広がっていることが明らかになった。クロルデンは難分解性で、生物に対して高い濃縮性を持つ。また、その曝露により、吐き気、食欲不振、震え、けいれん等の急性毒性や強い経皮毒性を示すことが知られている他に、慢性毒性では中枢神経系刺激、肝腎障害、肺水腫、消化管刺激といった症状を示すことが明らかになっている。FAO/WHOによる設定では一日摂取許容量（ADI）は0.0005mg/kg/dayとされている。このため、化学物質審査規制法第1種特定化学物質、毒物及び劇物取締法等の規制を受けており、日本では、農薬取締法に基づく登録が昭和44年度に失効しており、現在では使用されていない。



物質名	分子量	log P _{ow}	水溶解度 (mg/L)	用途
クロルデン	409.8	4.79(trans), 5.01(cis)	0.056	殺虫剤・白蟻駆除剤

図1 クロルデンの化学構造式

しかしながら、廃棄物として処理される木材にはクロルデン類を含有するものも少なくなく、廃材の再利用において、クロルデン類の有無を迅速に判断する分析手法が求められている。また、不法投棄された廃材などにクロルデン類が含有していることがあり、不法

投棄廃棄物からの環境へのクロルデン類の拡散が不安視されている。こうした状況の中、様々な媒体に対応できる簡易なクロルデン類の分析法の開発が求められている。

クロルデンは従来、GC/MS を用いた検出法が用いられてきている。GC/MS による分析法では、一般的にヘキサンによる抽出後、クリーンアップを行い、濃縮した溶液を GC/MS に注入する手法が用いられる。しかしながら、様々な環境媒体や環境マトリックス中のクロルデン分析において、簡易で迅速な手法を適用させるためにクロルデンの新規な検出方法を開発することは重要な意味がある。

ここでは、LC/MS を用いたクロルデンの検出方法について述べたい。LC/MS はメタノールなどの極性溶媒を注入し、分析することが可能である。従って、木材などの廃棄物からメタノールにより抽出した溶液をろ過後、そのまま分析に供することができる可能性がある。

2 クロルデンの検出方法

クロルデンの検出方法としては、GC/MS 法が一般的な手法であるが、クロルデン分析法の手段を増やすことを目的に LC/MS による検出を検討した。LC/MS は低極性化合物の感度が通常、低く、クロルデンの検出は困難なことが予想される。実際、ESI/MS 法ではポジティブ、ネガティブイオンモードでも検出できなかった。しかしながら、APCI/MS のネガティブイオンモードでクロルデンおよびノナクロルの $[M+H]^-$ イオンが検出された。観測されたマススペクトルを図 2 に示す。

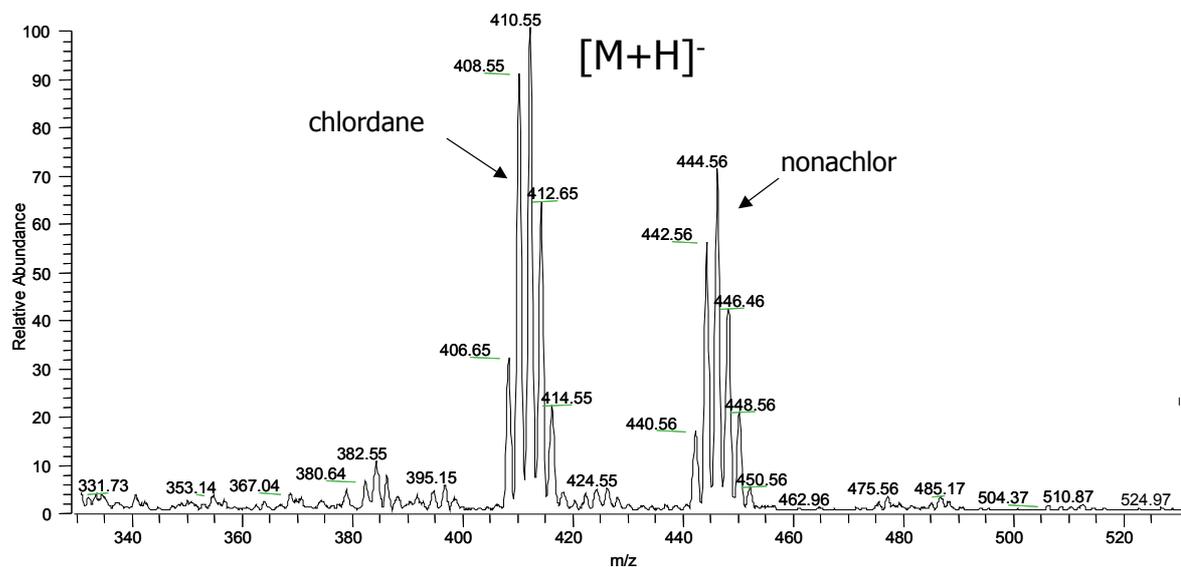


図 2 APCI/MS (negative ion mode) で得られたマススペクトル

通常、APCI/MS のネガティブイオンモードではプロトンが脱離した[M-H]⁻イオンが検出されることが多い。しかしながら、クロルデンについては[M+H]⁻イオンというこれまであまり報告例の無いイオンが検出された。このイオンはクロルデンの二重結合部位に APCI インターフェイスで生成した水素ラジカルが付加後、さらにコロナ放電により水素付加クロルデンがアニオンとなることにより生成したか、コロナ放電によりラジカルアニオンとなったクロルデンに水素ラジカルが付加して生成したという機構が考えられる。また、APCI インターフェイスで生成した水素アニオンがクロルデンに付加したという機構も可能性が否定できないが、その場合、クロルデンへの水素アニオン付加のドライビングフォースが説明できない。考えられるイオン生成機構を図 3 に示した。

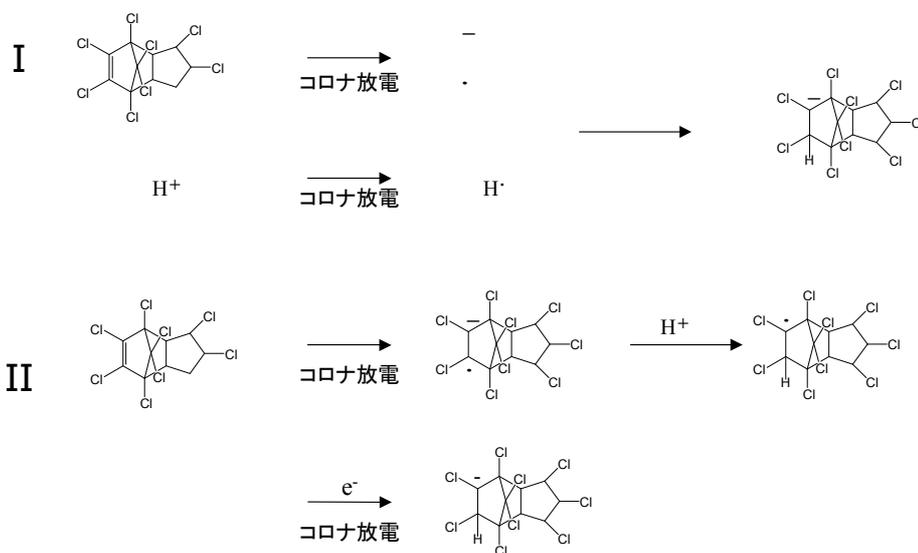


図 3 考えられるクロルデンの[M+H]⁻イオン生成機構

LC による分離は逆相系 C8 カラムを用いて達成した。クロルデンの LC/MS 検出の最適条件を表 1 にまとめた。また得られたマスクロマトグラムを図 4 に示す。

表 1 クロルデン検出における LC/MS の最適条件

カラム	Xtera C8 2.0 × 150 mm
カラム温度	45°C
HPLCシステム	HP1100シリーズ MICRO TWIN INTELLIGENT PUMP(モーレ) ポストカラム用
流速	0.2mL/min 0.1mL/min(ポストカラム)
グラジエント	0 → 3 minにB : 50 → 50, 3 → 8 minにB : 50 → 100, 8 → 15 minに B : 100 → 100, 15 → 16 minにB : 100 → 50, 16 → 20 minまで90 %
移動相	A : 水, B:MeOH
キャピラリー温度	150°C
Vaporizertemperature	100°C
コロナ電流	9 μA
シーガス	80psi
アクチュアリーガス	40

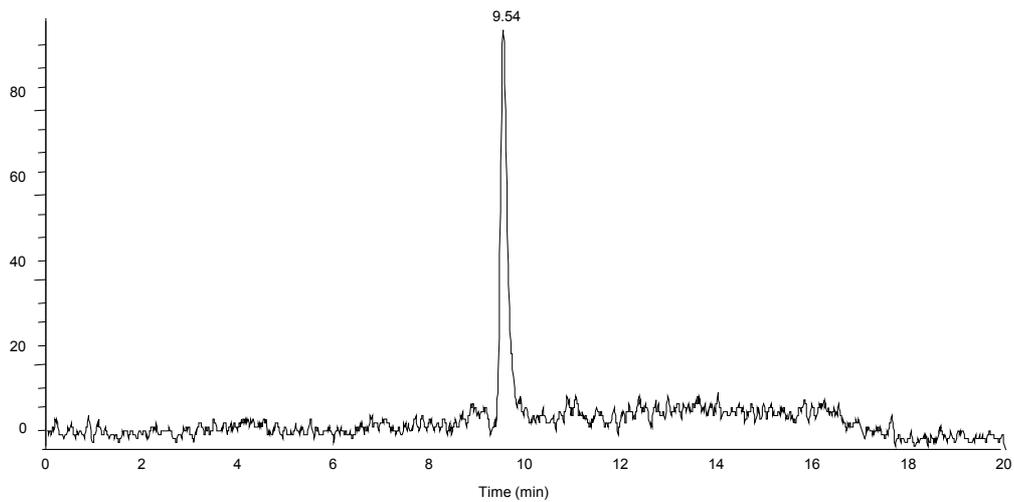


図4 クロルデン(25ng/mL)のマスキロマトグラム

次に、検量線を作成した。検量線を図5に示す。検量線は25-400ng/mLの範囲で良好な直線性を示した。

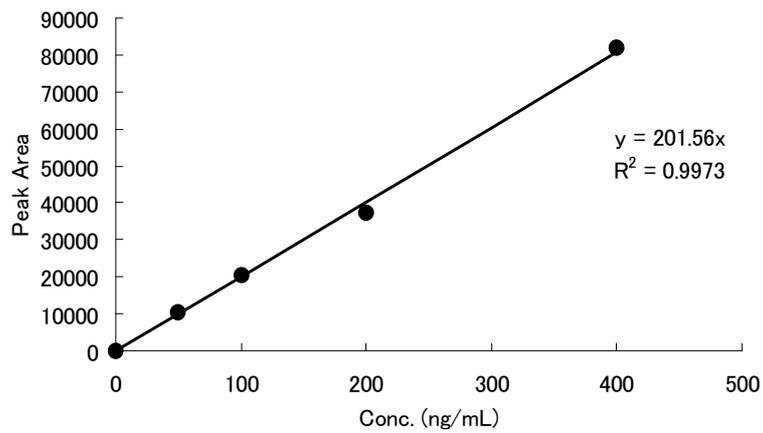


図5 クロルデンの検量線

検出限界はS/N 3で5ng/mLであった。LC/MSによりクロルデンの検出、測定が可能であることが分かった。

3 おわりに

クロルデンの LC/MS による検出法について解説した。今後は、実際に環境試料についてこの手法が用いることができるか検討する必要がある。

参考文献

Hiroshi Moriwaki, Masashi Yamaguchi, Hiroyuki Hashimoto and Ryuichi Arakawa; Detection of technical chlordane by liquid chromatography / atmospheric pressure chemical ionization / mass spectrometry; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2004 , **18**, 225-227.