

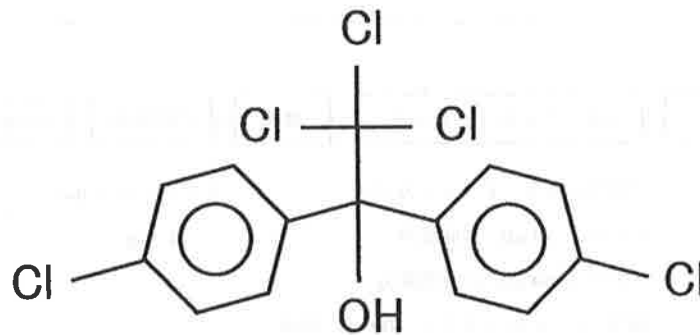
(株) 島津テクノリサーチ

2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス (4-クロロフェニル) エタノール

(別名: ケルセン、ジコホル)

2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol

【対象物質の構造】



CAS 番号 : 115-32-2

【物理化学的性状】

分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (mmHg,)	水溶解度 (mg/L)	Log Pow
370.48	193 (360 mmHg)	0.053 (3.98×10^{-7} mmHg, 25°C)	0.8 (25°C)	3.54* ¹ 3.54* ² 4.28* ³

*1: National Library of Medicine (1994) Hazardous substances data bank (HSDB), STN online

*2: Richardson, M.L., ed. (1993) The dictionary of substances and their effects, Royal Society of Chemistry

*3: Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman. Exploring QSAR – Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants.

Washington, DC: American Chemical Society., 1995. 118

【毒性、用途】

毒性 : 急性経口毒性 (75%ジブチルフタレート希釈) LD50, ラット 12,918 (mg/kg)

用途 : 殺ダニ剤

§1 分析法

(1) 分析法の概要

生物試料 20 g をアセトニトリルで抽出しヘキサンに転溶後、水洗、脱水、濃縮する。この一部をフロリジルカラムクロマトグラフィーで分画して GC/MS-SIM 法で測定する。スプリット/スプリットレス注入法では熱分解するため、オンカラム注入法を用いる。

(2) 試薬・器具

【試薬】

2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール： 残留農薬試験用 95%
和光純薬工業株式会社製

ディルドリン-¹³C₁₂： Cambridge Isotope Laboratories 社製 100 µg/mL ノナン溶液、
1.2 mL

フルオランテン-d₁₀： Cambridge Isotope Laboratories 社製 98%

アセトン： 残留農薬試験・PCB 試験用 (5000 倍濃縮) 関東化学株式会社製

ヘキサン： 残留農薬試験・PCB 試験用 (5000 倍濃縮) 関東化学株式会社製

トルエン： 残留農薬試験・PCB 試験用 (5000 倍濃縮) 関東化学株式会社製

アセトニトリル： 残留農薬試験・PCB 試験用 (5000 倍濃縮) 関東化学株式会社製

デカン： 試薬特級 和光純薬工業株式会社製

塩化ナトリウム： 残留農薬試験用 和光純薬工業株式会社製

無水硫酸ナトリウム： 残留農薬試験用 和光純薬工業株式会社製

フロリジル PR： 和光純薬工業株式会社製 130℃で 5 時間活性化したもの

【試薬の安定性・毒性】

暴露されないよう取り扱いに注意する。

【器具】

ホモジナイザー： 試料からの抽出に用いる。

遠心分離器： 試料と抽出液の分離に用いる。

ロータリーエバポレーター： 濃縮に用いる。

振とう器： 振とうに用いる。

フロリジルカラム： 長さ 30 cm、内径 15 mm のガラス製クロマト管に
フロリジル 10 g、ヘキサンで湿式充てんしたもの。

分液ロート、遠心分離管、カラム管、その他のガラス器具は使用前にアセトン及びヘキサンで洗浄した後、乾燥して使用する。

(3) 分析法

【試料採取及び保存】

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。

【試料の前処理】

均一化した試料 20 g に、サロゲート物質として 100 ng/mL ディルドリン-¹³C₁₂ (注 1) を 0.2 mL (20 ng 相当) 添加し十分混合して 1 時間放置後、アセトニトリル 50 mL を加えホモジナイザーで 2 分間ホモジナイズする。これを 3000 rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みを 1 L 分液ロートに入れる。この抽出分離操作を計 2 回行う。これに 5%塩化ナトリウム水溶液 500 mL 及びヘキサン 50 mL を加えて 5 分間振とう抽出し、ヘキサン層を回収する。この抽出操作を計 2 回行い、回収したヘキサン層に精製水 100 mL を加えて回転するように緩やかに揺り動かす。静置後、水層を捨て、同様の水洗を繰り返して、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、20 mL に定容したものを試料前処理液とする。

【試料液の調製】

試料前処理液 1 mL をフロリジルカラムに負荷し、20%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 80 mL を通過させて洗浄し、この画分は捨てる。その後、ジクロロメタン 150 mL で溶出させる (注 2)。溶出液はロータリーエバポレーターで数 mL まで濃縮した後、ディルドリン-¹³C₁₂ の回収を確認するための内標準物質として 500 ng/mL フルオランテン-d₁₀ を 0.02 mL (10 ng 相当) 添加し、窒素気流 (純度：99.999%以上) で濃縮してデカン 0.1 mL に転溶したものを測定試料液とする。

【空試験液の調製】

試料を用いずに【試料の前処理】及び【試料液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール (以下ケルセン) を正確に 20 mg 秤量し、トルエンを加えて正確に 20 mL として 1000 µg/mL の標準原液とする。ディルドリン-¹³C₁₂ は、100 µg/mL のノナン溶液を用いる。フルオランテン-d₁₀ は、正確に 20 mg を秤量し、トルエンを加えて正確に 10 mL として 2000 µg/mL の内標準原液とする。これらを、デカンで順次希釈し、2 ng/mL から 200 ng/mL の検量線作成用標準液 (ディルドリン-¹³C₁₂ : 200 ng/mL、フルオランテン-d₁₀ : 200 ng/mL)

を作成する。但し、試料に添加するケルセンやデイルドリン-¹³C₁₂ の溶液は、アセトンで調製する。

【測定】

[GC/MS 条件]

GC 部	: Agilent 社製 HP 6890 Series GC System
分離カラム	: J&W 社製 DB-5MS (15 m×0.25 mm i.d., 0.1 μm) (熔融シリカキャピラリーカラムに 5%フェニルメチルポリシロキサンを被膜したもの)
カラム昇温条件	: 120°C(1 min)→10°C/min→300°C(5 min)
注入方法	: オンカラム (注 3)
ガードカラム	: 不活性処理済 熔融シリカキャピラリーカラム (0.5 m×0.53 mm i.d.)
注入口昇温条件	: 120°C→100°C/min→300°C(15 min)
注入量	: 2 μL
キャリアーガス	: ヘリウム (1.0 mL/min) (純度 99.9999%以上)

MS 部	: ThermoElectron/Finnigan 社製 MAT95XL
イオン化方法	: EI 法
イオン化電圧	: 40 V
トラップ電流	: 450 μA
加速電圧	: 5 kV
インターフェイス温度	: 300°C
イオン源温度	: 300°C
検出モード	: SIM
分解能	: M/ΔM >10,000 (注 4)
モニターイオン (注 5)	
ケルセン	: 253.0003 (定量イオン), 251.0030 (確認イオン)
デイルドリン- ¹³ C ₁₂	: 269.8804 (定量イオン), 271.8775 (確認イオン)
フルオランテン-d ₁₀	: 212.1411 (定量イオン), 213.1444 (確認イオン)
ロックマス	: 180.9883

[検量線]

検量線用の標準液 2 μL を GC/MS に注入し、対象物質のサロゲート物質に対する相対ピーク面積と濃度の比から検量線を作成する。

[定量]

試料 2 μL を GC/MS に注入し、標準液と同様にサロゲート物質に対する相対ピーク面積を求め、検量線と比較して得られた濃度比から内部標準法により定量値を求める。

[濃度の算出]

以下に示す式を用いて相対感度係数 (RRF) を算出し、検量線作成用標準液の濃度範囲における RRF の平均を求める。

$$RRF = \frac{A_S \times C_{SIS}}{A_{SIS} \times C_S}$$

A_S : 標準液中の対象物質のピーク面積

A_{SIS} : 標準液中のサロゲート物質のピーク面積

C_S : 標準液中の対象物質の濃度 (ng/mL)

C_{SIS} : 標準液中のサロゲート物質の濃度 (ng/mL)

RRF を用いて以下の式から定量値を求める。

$$\text{濃度 } (\mu\text{g/kg}) = \frac{A \times C_{IS}}{A_{IS} \times RRF} \times \frac{1}{\text{試料量 (kg)}}$$

A : 対象物質のピーク面積

A_{IS} : サロゲート物質のピーク面積

C_{IS} : サロゲート物質の添加量 (μg)

RRF : 相対感度係数

[装置検出下限 (IDL)]

本分析に用いた GC/MS の IDL を以下に示す (注 6)。(分解能 M/ΔM > 10,000 測定)

物質	IDL (ng/mL)	試料量 (g)	IDL 試料換算値 (μg/kg)
ケルセン	0.40	20	0.040

[測定方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL)]

本測定法における MDL 及び MQL を以下に示す (注 7)。

物質	試料量 (g)	検出下限値 (μg/kg)	定量下限値 (μg/kg)
ケルセン	20	0.048	0.13

注 解

- (注1) ケルセンは ^{13}C 体、あるいは重水素化体が市販されていないため、他の物質をサロゲート物質として使用する必要がある。本法では、注入口での熱分解を補正するサロゲート物質を見出すのは困難と考えられたため、前処理での挙動及び GC/MS 測定でのモニターイオンに着目し、ケルセンと比較的類似しているディルドリン- $^{13}\text{C}_{12}$ を使用した。ディルドリン- $^{13}\text{C}_{12}$ が入手困難な場合は、前処理での挙動及び GC/MS 測定でのモニターイオンがケルセンと比較的類似していることを確認した上で、他の物質をサロゲート物質として使用することも可能である。
- (注2) フロリジルカートリッジカラムを使用することも可能である。その場合は、試料前処理液 1 mL をフロリジルカートリッジカラムに負荷し、ヘキサン 10 mL を通過させて洗浄し、この画分は捨てる。その後、ジクロロメタン 5 mL で溶出させる。
- (注3) スプリット/スプリットレス注入法では熱分解し 4,4'-ジクロロベンゾフェノンに変化するため、オンカラム注入法を用いる。また、オンカラム注入法でも、ガードカラム及び分離カラム内に蓄積した高沸点・高極性物質等の汚れや、分離カラムの劣化による影響で熱分解する場合がある。ガードカラム及び分離カラムの汚染した箇所を切断するか、回復しない場合は交換するとよい。
- (注4) 分解能 $M/\Delta M > 1,000$ 測定での装置検出下限 (IDL) から IDL 試料換算値を算出すると、試料前処理液全量进行处理して 50 μL まで濃縮することにより 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg-wet}$ レベルの定量が計算上可能である (表 2 参照)。ただし、負荷する試料量が増加することにより、前処理操作が煩雑となる。また、除去不可能な高沸点・高極性物質等の汚れがガードカラム及び分離カラム内に蓄積し、ケルセンが熱分解する要因ともなる。そのため、試料負荷量が 20 分の 1 と、より少ない高分解能 $M/\Delta M > 10,000$ での測定の方が望ましい。
- (注5) ケルセンの熱分解の有無を確認するため、熱分解生成物である 4,4'-ジクロロベンゾフェノンをモニターすることも可能である。本 GC/MS 条件の場合、保持時間はおよそ 6 分付近で、モニターイオンには $m/z = 138.9951$ (イオン 1)、140.992251 (イオン 2) を用いるとよい。

(注6) 装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 17 年 3 月) に従って、表 1 及び表 2 のとおり算出した。

表 1. 装置検出下限 (IDL) の算出 (分解能 M/ΔM > 10,000 測定)

対象物質名	ケルセン
試料量 (g)	20
試料前処理液量 (mL)	20
試料前処理液分取量 (mL)	1
最終液量 (mL)	0.1
注入濃度 (ng/mL)	2
装置注入量 (μL)	2
結果 1 (ng/mL)	2.126
結果 2 (ng/mL)	1.826
結果 3 (ng/mL)	1.904
結果 4 (ng/mL)	1.896
結果 5 (ng/mL)	1.950
結果 6 (ng/mL)	1.893
結果 7 (ng/mL)	2.042
平均値 (ng/mL)	1.948
標準偏差	0.102
IDL ^{*1} (ng/mL)	0.40
IDL 試料換算値 ^{*2} (μg/kg)	0.040
S/N	7.1
CV (%)	5.3

*1: $IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*2: $IDL \text{ 試料換算値 } (\mu\text{g/kg}) = IDL \text{ (ng/mL)} \times \text{最終液量 (mL)} \div \text{分取量 (mL)} \times \text{抽出液量 (mL)} \div \text{試料量 (g)}$

表 2. 装置検出下限(IDL)の算出 (分解能 $M/\Delta M > 1,000$ 測定)

対象物質名	ケルセン
試料量 (g)	20
試料前処理液量 (mL)	20
試料前処理液分取量 (mL)	20
最終液量 (mL)	0.05
注入濃度 (ng/mL)	50
装置注入量 (μ L)	2
結果 1 (ng/mL)	44.0
結果 2 (ng/mL)	46.7
結果 3 (ng/mL)	43.7
結果 4 (ng/mL)	38.5
結果 5 (ng/mL)	53.8
結果 6 (ng/mL)	41.7
結果 7 (ng/mL)	49.0
平均値(ng/mL)	45.4
標準偏差	5.01
IDL ^{*1} (ng/mL)	19.5
IDL 試料換算値 ^{*2} (μ g/kg)	0.0487
S/N	4.3
CV (%)	11.1

*1: $IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*2: $IDL \text{ 試料換算値 } (\mu\text{g/kg}) = IDL \text{ (ng/mL)} \times \text{最終液量 (mL)} \div \text{分取量 (mL)} \times \text{抽出液量 (mL)} \div \text{試料量 (g)}$

(注7) 測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成17年3月)に従って、表3のとおり算出した。

表3. 測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)の算出

対象物質名	ケルセン
試料量 (g)	20
標準品添加量 (ng)	4
試料換算濃度 (µg/kg)	0.2
最終液量 (mL)	0.1
注入濃度 (ng/mL)	2
装置注入量 (µL)	2
操作ブランク平均 (µg/kg)	0
無添加平均 (µg/kg)	0
結果 1 (µg/kg)	0.213
結果 2 (µg/kg)	0.196
結果 3 (µg/kg)	0.212
結果 4 (µg/kg)	0.194
結果 5 (µg/kg)	0.225
結果 6 (µg/kg)	0.200
結果 7 (µg/kg)	0.221
平均値 (µg/kg)	0.206
標準偏差	0.0123
MDL ^{*1} (µg/kg)	0.0478
MQL ^{*2} (µg/kg)	0.123
S/N	19
CV (%)	5.9

*1: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*2: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

① 操作ブランク平均:

試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い、測定した値の
平均値

② 無添加平均:

MDL 算出用試料に標準品を添加していない状態で含まれる濃度の平均値

§ 2 解 説

【分析法】

【フローチャート】

ケルセンの分析のフローチャートを図 1 に示す。

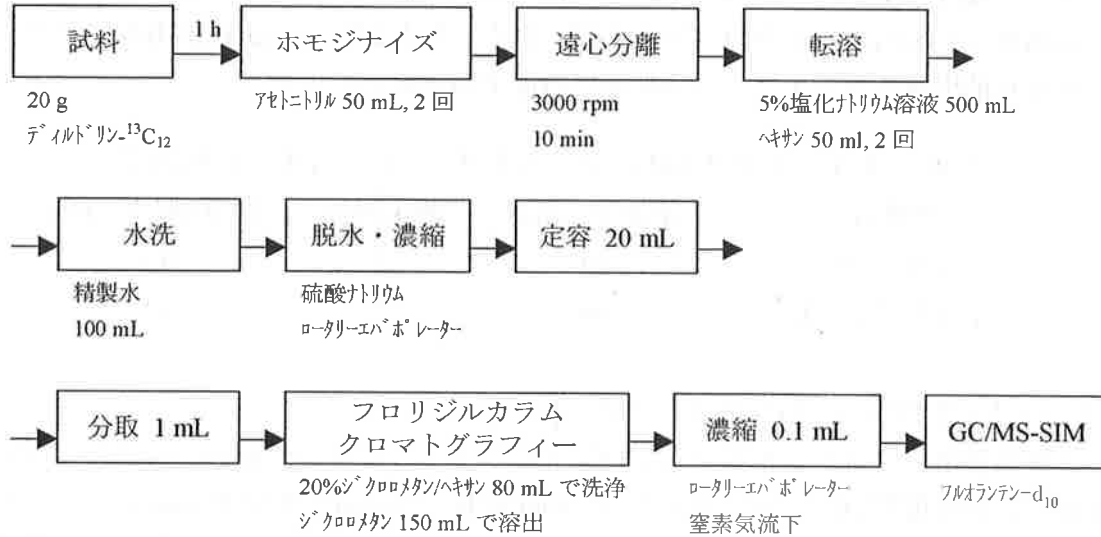


図 1. 分析フロー

【検量線】

図 2 にケルセンの検量線の例を示した。

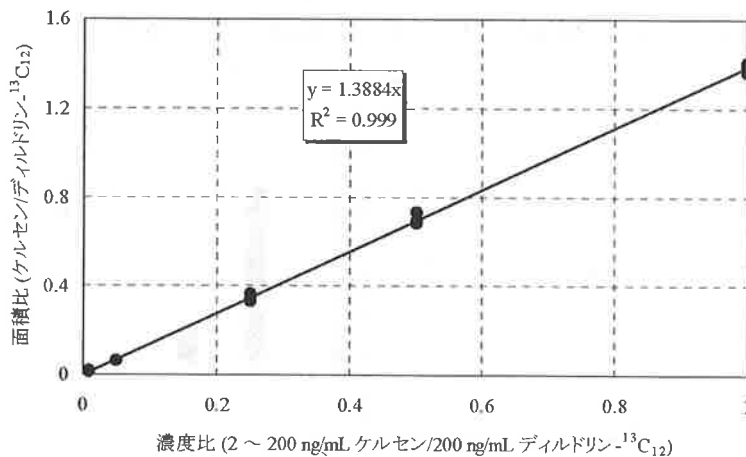


図 2. ケルセンの検量線

【ヘキサン転溶の検討】

アセトニトリル抽出液からヘキサンへの転溶について検討した(表 4 参照)。アセトニトリル 100 mL を 5%塩化ナトリウム溶液 500 mL を入れた 1 L 分液ロートに入

れ、これにケルセン 10 ng 及びディルドリン- $^{13}\text{C}_{12}$ 10 ng を添加し、ヘキサン 50 mL を加えて 5 分間振とう抽出した。この抽出操作を計 2 回行い、ヘキサン層を 1 L 分液ロートに合わせて、精製水 100 mL で振とう洗浄した。これを硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターで数 mL まで濃縮した後、内標準物質(フルオランテン- d_{10}) を添加して窒素気流で 0.1 mL まで濃縮し測定試料液とした。

両物質とも 85%以上の良好な回収が得られた。したがって、試料抽出後のアセトニトリル抽出液からヘキサンへの転溶は可能であった。

表 4. アセトニトリル抽出液からヘキサンへのケルセンの転溶率

物質名	添加量 (ng)	測定回数	平均回収率 (%)
ケルセン	10	2	89
ディルドリン- $^{13}\text{C}_{12}$	10	2	92

[フロリジルカラムクロマトグラフィー]

試料精製用のフロリジルカラムクロマトグラフィーについて検討した(図 3 参照)。130℃で 5 時間活性化させたフロリジル 10 g を長さ 30 cm、内径 15 mm のガラス製クロマト管にヘキサンで湿式充填した。20%ジクロロメタン/ヘキサン溶液を 120 mL まで 20 mL 毎に分画し、ジクロロメタンを 210 mL まで 30 mL 毎に分画した。

ケルセンは 20%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 80 mL では溶出せず、ジクロロメタン 150 mL で溶出した。したがって、試料前処理液を負荷し、20%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 80 mL を流してこの画分を捨て、ジクロロメタン 150 mL で溶出させることとした。また、ディルドリン- $^{13}\text{C}_{12}$ と溶出パターンが比較的類似していることが確認されたため、この物質をサロゲート物質として使用することとした。

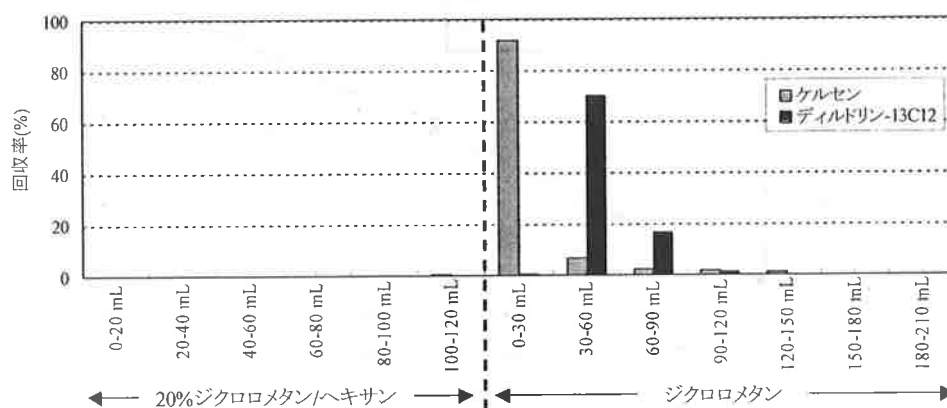


図 3. フロリジルカラムクロマトグラフィーでのケルセンの溶出パターン

[フロリジルカートリッジカラム]

試料精製用のフロリジルカートリッジカラム (Sep-Pak Plus Florisil, Waters 社製)

について検討した(図4参照)。Sep-Pak Florisil はジクロロメタン 10 mL 及びヘキサン 20 mL でコンディショニングしたものを使用した。まず、ヘキサン 5 mL で試料負荷した後、ヘキサンを 10 mL まで 5 mL 毎に分画し、ジクロロメタンを 15 mL まで 5 mL 毎に分画した。

ケルセンはヘキサン 10 mL では溶出せず、ジクロロメタン 5 mL で溶出した。したがって、試料前処理液を負荷し、ヘキサン 10 mL を流してこの画分を捨て、ジクロロメタン 5 mL で溶出させることとした。また、フロリジルカラムクロマトグラフィーと同様に、ディルドリン- $^{13}\text{C}_{12}$ と比較的類似していることが確認されたため、この物質をサロゲート物質として使用することとした。

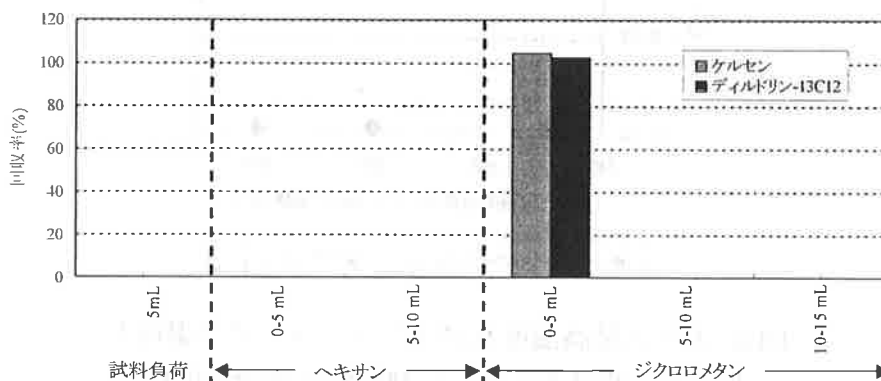


図4. フロリジルカートリッジカラムでのケルセンの溶出パターン

[オンカラム注入口温度]

図5にオンカラム注入における初期温度と最高温度に対するケルセン及びケルセンの熱分解生成物である 4,4 -ジクロロベンゾフェノンのピーク面積との関係を示した。昇温初期温度については、130℃以上でケルセンの熱分解が確認されたため、120℃とした。昇温最高温度については、250~300℃まで変化させたが、ケルセンの熱分解はほとんど認められなかったため、300℃とした。

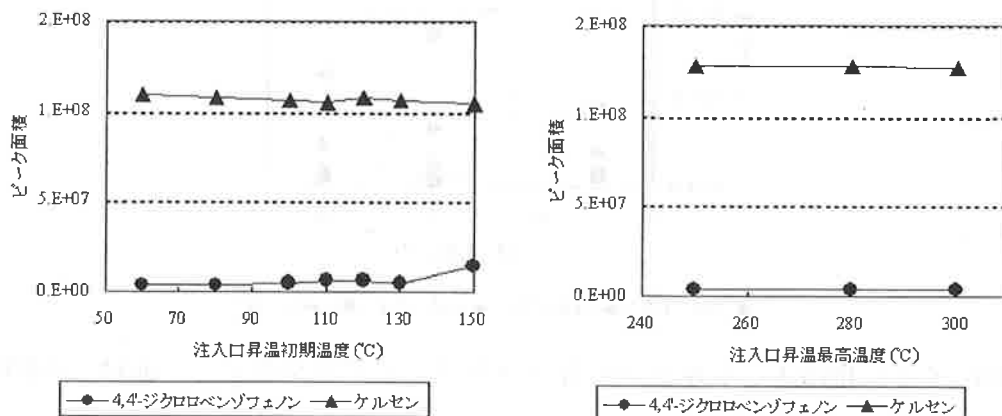


図5. オンカラム注入口温度に対するケルセン及びケルセンの熱分解生成物の関係

[カラム最高温度、インターフェイス温度]

図6にカラム最高温度及びインターフェイス温度とケルセン及びケルセンの熱分解生成物である4,4'-ジクロロベンゾフェノンのピーク面積との関係を示した。カラム最高温度及びインターフェイス温度を250~300℃まで変化させたが、ケルセンの熱分解はほとんど認められなかったため、両者とも300℃とした。

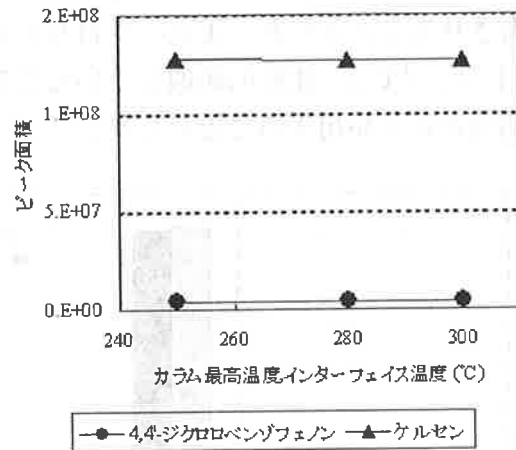


図6. カラム最高温度及びインターフェイス温度とケルセン及びケルセンの熱分解生成物の関係

[イオン化電圧]

図7にイオン化電圧とケルセンの各フラグメントイオンのピーク面積との関係を示した。イオン化電圧が低くなるほどピーク面積が大きくなる傾向が見られたため、イオン化電圧は40Vとした。

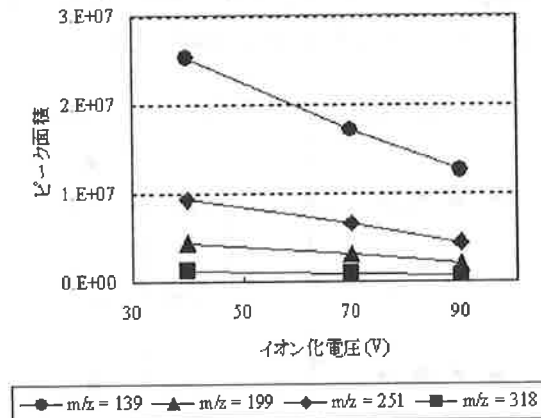


図7. イオン化電圧とケルセンの各フラグメントイオンのピーク面積との関係

[GC カラム]

長さ、内径、膜厚、液相の異なる3種のGCカラム、①DB-5MS、長さ15 m、内径0.25 mm、膜厚0.1 μm、液相:(5%フェニル)メチルポリシロキサン、②DB-5MS、長さ30 m、内径0.25mm、膜厚0.25 μm、液相:(5%フェニル)メチルポリシロキサン、③DB-17HT、長さ30 m、内径0.32 mm、膜厚0.15 μm、液相:(50%フェニル)メチルポリシロキサンを用い、カラム内での熱分解を確認した。得られたクロマトグラムを図8に示す。長さ、膜厚、液相の極性が増加するほど、カラム内での熱分解が進行する傾向が見られたため、分離カラムにはDB-5MS、長さ15 m、内径0.25 mm、膜厚0.1 μm、液相:(5%フェニル)メチルポリシロキサンを使用することとした。

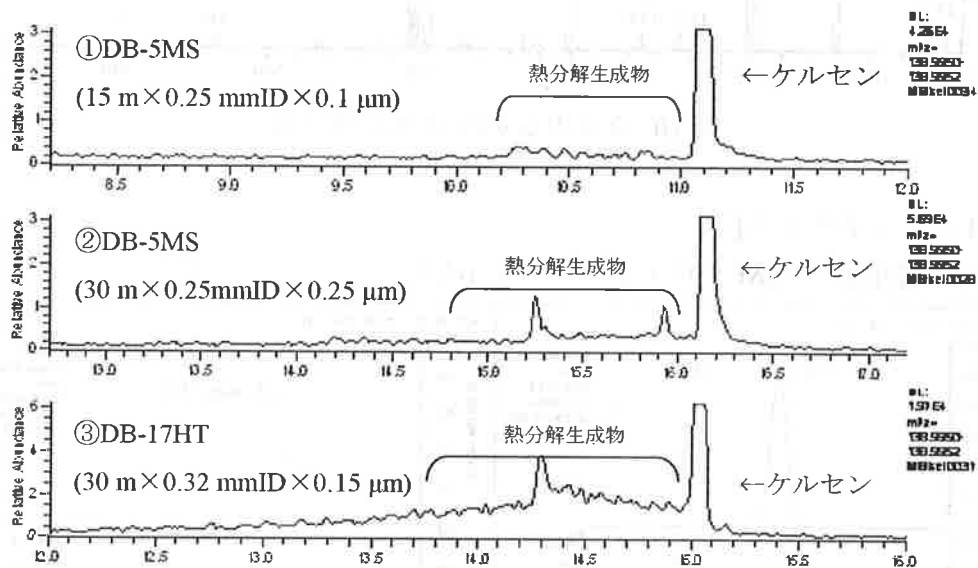


図8. GCカラムにおけるケルセンの熱分解生成物の比較

[TIC クロマトグラム]

対象物質のTICクロマトグラム (SCAN範囲: m/z = 70 - 400) を図9に示した。対象物質のピーク面積に対する熱分解生成物の4,4'-ジクロロベンゾフェノンのピーク面積の割合はおよそ3%であった。

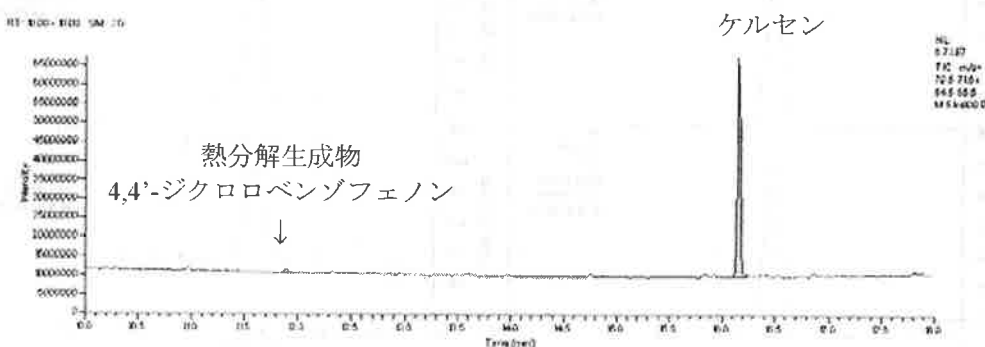


図9. ケルセンのTICクロマトグラム

[マススペクトル]

対象物質のマススペクトルを図10に示した。モニターイオンにはM-CCl₃(m/z = 251.0030, 253.0003)を用いることとした。

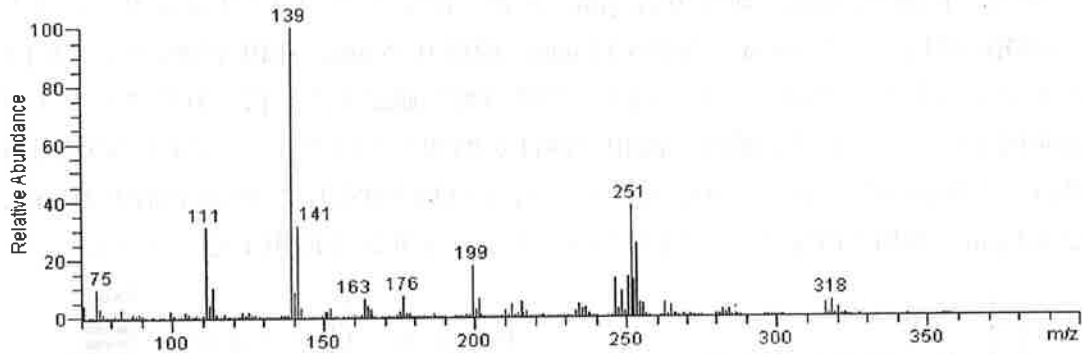


図10. ケルセンのマススペクトル

[SIM クロマトグラム]

図11に標準液のSIMクロマトグラムを示した。

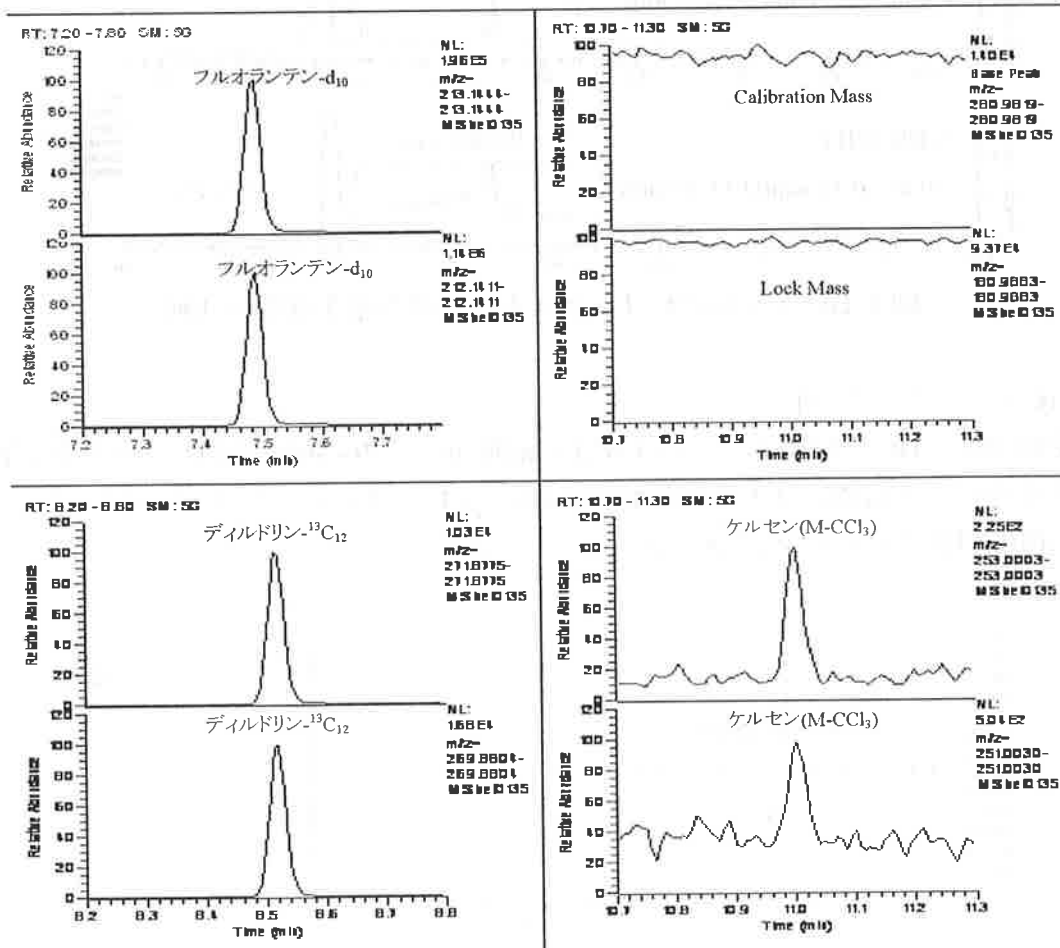


図11. 2 ng/mL ケルセン標準液のクロマトグラム

[添加回収実験結果]

スズキへの標準物質添加回収実験結果を表5に示す。

表5. ケルセンの添加回収実験結果

試料名	試料量 (g)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
スズキ	20	無添加	5	0.100	—	8.8
	20	20	5	1.02	102	9.3

[環境試料分析例]

スズキから $0.099 \mu\text{g}/\text{kg}$ のケルセンが検出された。

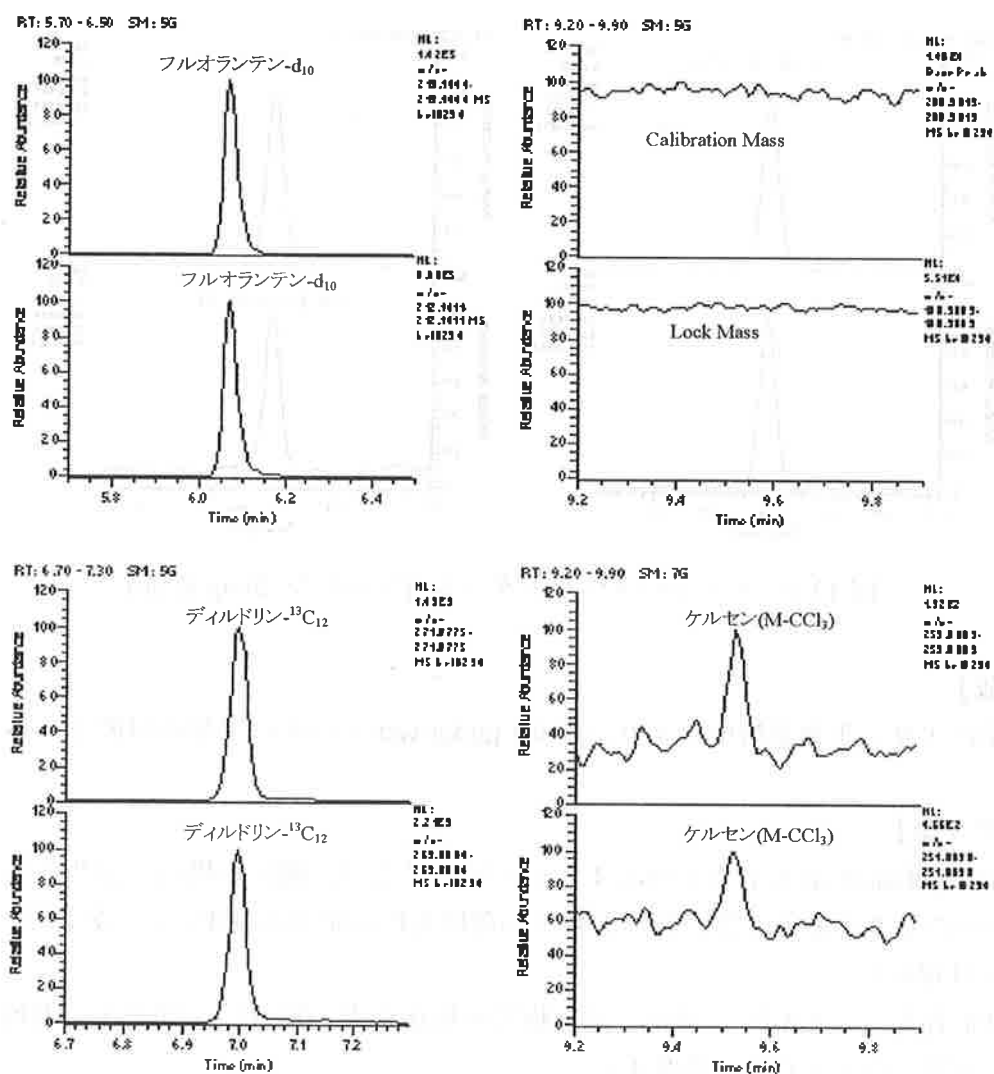


図 12-1. スズキのクロマトグラム (ケルセン無添加)

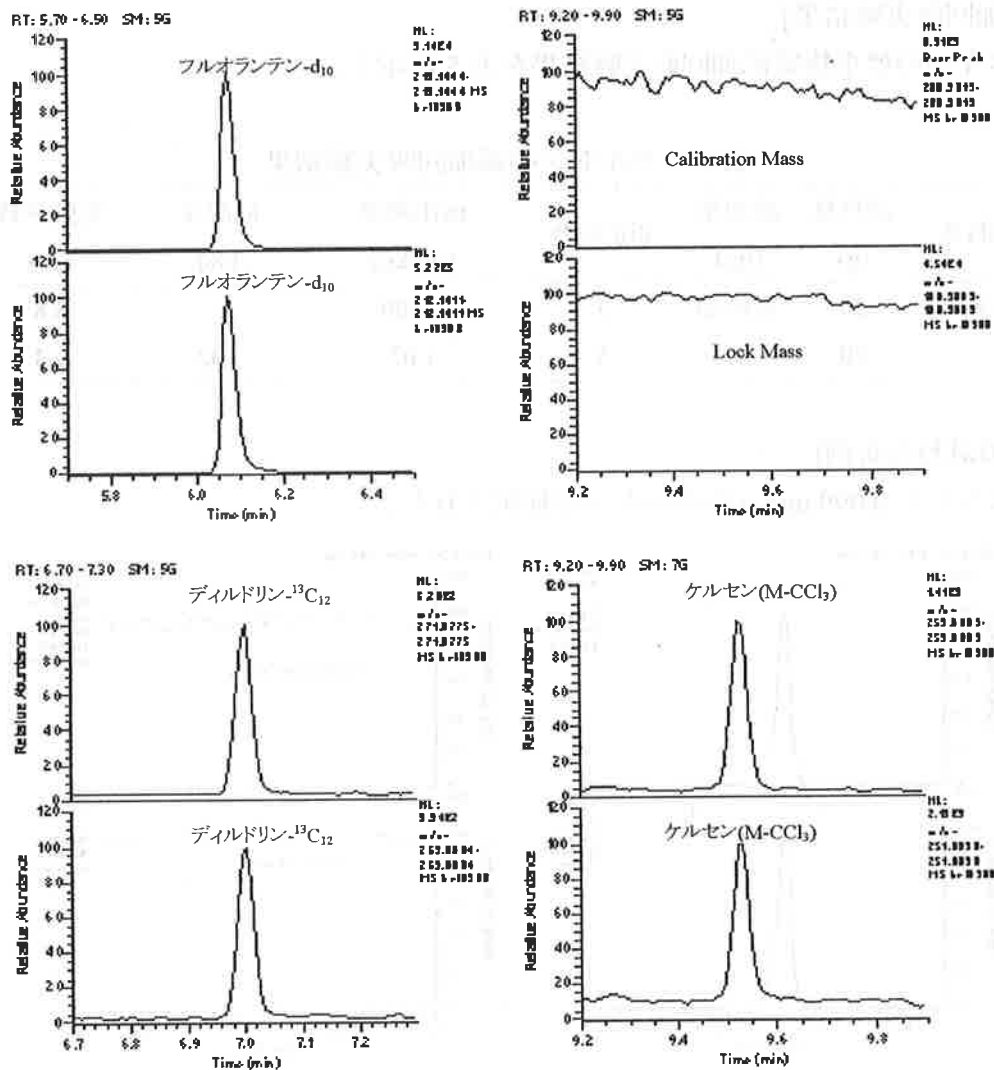


図 12-2. スズキのクロマトグラム (ケルセン 20 ng 添加)

【評価】

本法により、生物試料中ケルセンの 0.1 μg/kg-wet レベルの定量が可能である。

【参考文献】

1. 「農薬取締法第 3 条第 1 項第 4 号から第 7 号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の件第 1 号イの環境大臣の定める基準」(平成 15 年 4 月 10 日現在)
2. 厚生省告示第 221 号「食品、添加物等の規格基準」(昭和三十四年十二月厚生省告示第三百七十号の一部改正)
3. 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物) (平成 10 年 10 月) 環境庁水質保全局水質管理課

【担当者氏名・連絡先】 担当 株式会社島津テクノリサーチ
住所 〒604-8436 京都市中京区西ノ京下合町1番地
TEL : 075-811-3182 FAX : 075-811-3278
担当者 松神秀徳 h_matsukami00@shimadzu-techno.co.jp
大井悦雅 e_ohi00@shimadzu-techno.co.jp

2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol

Biological sample extraction, cleanup and analytical methodology was developed for 2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol. Briefly, in 20 g biological sample, Dieldrin-¹³C₁₂ was spiked and homogenized with 50 mL of acetonitrile and centrifuge for 10 min. at 3000 rpm. This homogenization and centrifugation extraction was repeated for 2 times. The extract was then extracted with 50 mL of hexane after the addition of 500 mL of 5% sodium chloride solution. This extract was repeated for 2 times. The extract was washed with 100 mL of water and dehydrated with sodium sulfate and rotary evaporated to 20 mL. 1 mL of sample extract was subjected to Florisil column chromatography and eluted with 80 mL of 20% of dichloromethane in hexane and 150 mL of dichloromethane that was rotary evaporated and analyzed with GC/MS.

The recoveries of 2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol in Sea bass containing 0.2 µg/kg were 97-113%. These relative standard deviations were 5.9%. The detection limit was 0.048 µg/kg. The recoveries of 2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl) ethanol in Sea bass containing 1 µg/kg were 95-116%. The relative standard deviation was 9.3%.

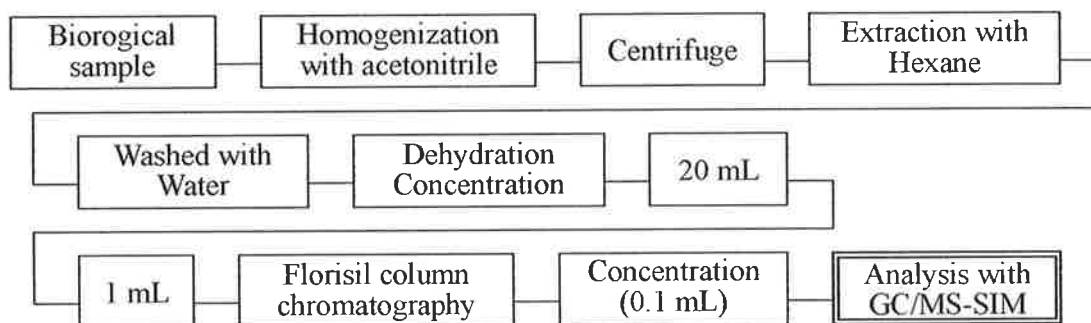


Figure 1. Flow chart illustrate sampling, cleanup and analytical method for 2,2,2-Trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol in biological sample

物質名	分析法フローチャート	備考
2,2,2-トリクロロ-1,1- ビス (4-クロロフェニ ル) エタノール デルト [®] リン- ¹³ C ₁₂	<p style="text-align: center;">1 h</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;">試料</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;">ホモジナイズ</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;">遠心分離</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;">転溶</div> </div> <p style="font-size: small;">20 g アセトニトリル 50 ml 3000 rpm 5% NaCl 溶液 500 ml デルト[®]リン-¹³C₁₂ 2 回 10 min ヘキサン 50 ml, 2 回</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;">水洗</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;">脱水・濃縮</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;">定容 20 ml</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;">分取 1 ml</div> </div> <p style="font-size: x-small;">精製水 硫酸ナトリウム 100 ml ローターエバポレーター</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 30%;"> フロリジルカラム クロマトグラフィー 20%DCM/Hex 80 ml で洗浄 ジクロロメタン 150 ml で溶出 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;"> 濃縮 0.1 ml ローターエバポレーター 窒素気流下 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 15%;"> GC/MS-SIM フォランテン-d₁₀ </div> </div>	<p>カラム J&W DB-5MS (15m×0.25mm ×0.1μm)</p> <p>注入方法 オンカラム</p> <p>検出モード SIM</p> <p>分解能 M/ΔM >10,000</p> <p>検出下限 <生物> 0.048 μg/kg</p>