

# クロルデンの分析について (1)

## Technical Chlordane中の5成分の比率

衛生化学室 大城 善昇

### はじめに

クロルデンの測定値は、1970年代の初期まではほとんど Technical chlordane (以下 T. chlordane という) の量で表わされ、定量法も GC を用いた total peak area 法、total peak height 法でなされてきた。分析機器の発達と分析技術の進歩によって、最近では主要成分の濃度で発表される文献が多くなった。

クロルデンの各成分が環境や生体内で分解される割合は、生体の種類や環境条件によって異なり、これらに蓄積されている成分の比率は一定でない。そのために環境試料中のクロルデンを T. chlordane で表示することは適当ではないと考える。

著者は前報<sup>1)</sup>でアルカリ分解法を用いて環境試料中の T. chlordane 量を測定した結果を報告した。これらの値をどのように評価し、また主要成分量との相関性について検討する必要を感じた。今回 Velsicol から Heptachlor を含む 5 物質の単一標品と T. chlordane を入手することが出来たので、GC を用いて T. chlordane 中に占めるこれら 5 物質の比率を測定した。その結果、過去の文献値と差があること等若干の知見を得たので報告する。

### 実験の部

#### 1. 試薬

- (1) ヘキサン 残留農薬用
- (2) ワコーゲル S-1 130°C で一夜活性化
- (3) 標準液

T. chlordane (100%, Lot B-8113)  
Heptachlor (99.8% GC, RS-HEP-62878)  
 $\gamma$ -chlordene (99.2% GC, RS-G237-121779)  
 $\gamma$ -chlordane (99.5% IR, RS-Gamma-81575)  
 $\alpha$ -chlordane (100% IR, RS-Alpha-82075)  
t-nonachlor (98.3% GC, RS-DC-13237-101376)

上記の標準品を各々ヘキサンに溶解して 10ppm 溶液を調製した。

#### 2. 操作

10×300mm のガラスカラムを 6 本用意し、これにワコーゲル S-1 2g をヘキサンを用いて湿式充填し、その上に残農用無水硫酸ナトリウム 2g を積層した。次に各標準液 1 ml を注ぎヘキサン 140ml を用いて 1 分間に 2 ml の割合で溶出した。溶出液は KD 濃縮器で濃縮し、T. chlordane は 50ml に希釈して 0.2ppm とした。他の 5 物質は 500ml に希釈して 0.02ppm に調製し、それぞれ ECD ガスクロマトグラフィーを行った。

#### 測定条件

島津ガスクロマトグラフ 4 CM ECD  
3mm×2.5m ガラスカラム  
OV-1 2% Gas Chrom Q 60/80  
Col. T 200°C detect. T 270°C  
N<sub>2</sub> 40ml/min

#### 定量法 ピーク面積法

- (1) 実測半値巾法 ピーク高×実測半値巾
- (2) 標準半値巾法 ピーク高×標準品の半値巾

#### 結果と考察

単一標品の 5 物質の検量線は表-1 のとおりである。また T. chlordane のクロマトグラムは図-2 に示す。図-2 のクロマトグラムから相当するピークを実測半値巾と標準品の半値巾で測定した。(表-2) ⑥の  $\alpha$ -chlordane と ⑦の t-nonachlor のピークは分離が不充分であり、図-1 のように単品と混合物でピーク高が変らないためいずれも標準半値巾を採用した。 $\gamma$ -chlordane のピークについて実測半値巾は 2.8mm (表-2) であるのに対し標準半値巾は 2.1mm (表-1) である。Parlar 等<sup>2)</sup>が SE-30 のキャピラリーカラムを用いて測定した T. chlordane のクロマトグラム (図-3) によると、26 ピークが  $\gamma$ -chlordane である。OV-1 と SE-30 はほぼ同様なクロマトグラムを示すので、図-2 の

表一 クロルデンの主要成分の検量線

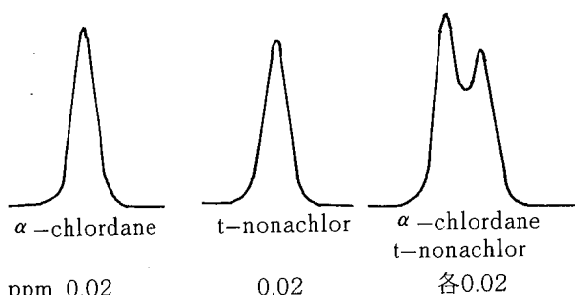
品名	ppm×μl	0.02×2	0.02×5	0.02×8	検量線
Heptachlor		8.5×1.7=14.5	23.0×1.7=39.1	38.5×1.7=65.4	$y=0.002x+0.008$ $r=0.999$
r-chlordane		3.2×2.2=7.0	8.2×2.1=17.2	14.7×2.0=29.4	$y=0.005x+0.005$ $r=0.998$
r-chlordane		5.0×3.0=15.0	14.0×3.0=42.0	24.0×3.0=72.0	$y=0.002x+0.009$ $r=0.999$
α-chlordane		4.0×3.75=15.0	11.0×3.4=37.4	19.1×3.4=64.9	$y=0.002x+0.010$ $r=0.998$
t-nonachlor		(0.02×3) 6.2×3.7=20.5	11.0×3.7=40.7	(0.02×10) 24.8×3.5=86.8	$y=0.002x+0.016$ $r=0.999$

③ ピーク高 (チャート目盛) × 半値幅 (mm)  
2% OV-1, col. T. 200°C

表二 Technical chlordane の主成分の比率

物質名	方法	※1 実測半値巾法 % (ppm)	※2 標準半値巾法 % (ppm)	※3 P. C. Oloffs et al %	※4 H. Parlar et al %
peak② Heptachlor		4.0(0.008)	4.0(0.008)	4.0	8.1
peak③ r-chlordane		7.5(0.015)	5.5(0.011)	8.7	9.0
peak⑤ r-chlordane		11.5(0.023)	11.0(0.022)	11.5	17.5
peak⑥ α-chlordane		7.5(0.015)	7.5(0.015)	10.2	13.0
peak⑦ t-nonachlor		5.5(0.011)	5.5(0.011)	5.3	8.1
計		36.0(0.072)	33.5(0.067)	39.7	55.7

- ※1. OV-1 packed column, peak area method
- ※2. OV-1 packed column, peak area method
- ※3. OV-1 packed column, peak height method
- ※4. SE-30 capillary column, integrator



図一 α-chlordane, t-nonachlorの単独ピークと混合ピーク

③ピークは図-3の24、26、25が混ざったものと考えられる。

また⑤ピークはγ-chlordaneのピークであるが、ピークの裾がブロードであり、実測半値巾と標準

半値巾で僅かな差がある。このピークは図-3の18とe,fピークが分離されずに混じったものと考えられる。このように実測半値巾と標準半値巾で差がある場合は後者を採用して定量した方がより正確だと考える。ところでOloffs等<sup>2)</sup>のデータとParlar等<sup>3)</sup>のデータにも大きな差がある。(表-2)前者はOV-1と他2種類のPacked columnを用いてピークハイト法で定量し、後者はSE-30 capillary columnを用いてintegratorで定量している。測定に使用された T. chlordane は前者がPest Control Products Act No 4982の乳化剤入りの濃原液であるのに対し後者はVelsicolから供与されたものである。定量法としてはParlar等の

図-2 T. chlordane のクロマトグラム (OV-1)  
S-1 カラム処理  
0.2ppm 5 $\mu$ l

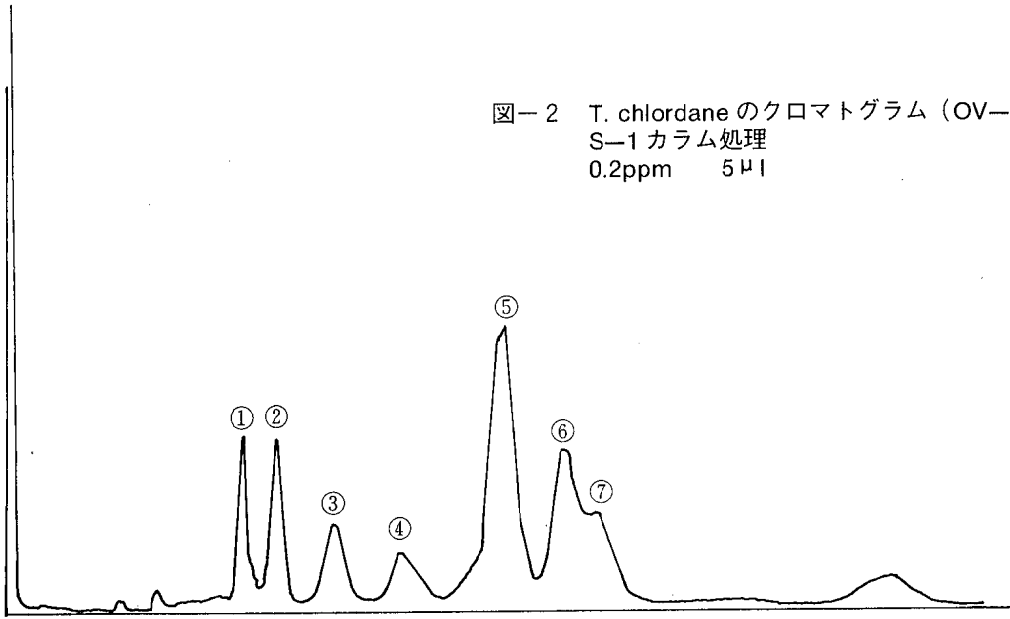


図-3 T. chlordane のクロマトグラム  
(SE-30 WCOT)

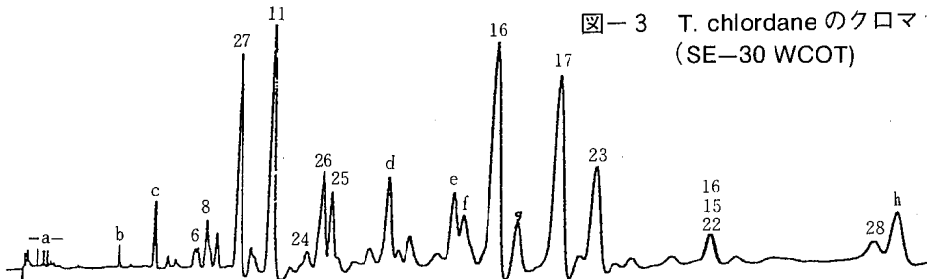


Figure1. Capillary chromatogram of technical chlordane (SE 30 WCOT column length, 30 m; i. d., 0.24 mm; column temperature, 190°C; flow rate, 1 mL/min), (H. parlar et. al より)

Capillary カラムが分離能が良く、同じ製品のクロルデンであれば Oloffs 等の定量値より低くなる筈であるが、定量値は Parlar 等の方が 16% も高い。今回実測半値巾法で測定した 5 物質のうち Oloffs 等のデータと比較して  $\alpha$ -chlordane と  $\gamma$ -chlordane が低いものの他の 3 物質はよく一致し、Total でも近似している。著者は 1981 年 10 月にも packed column OV-1 を用いて測定したことがあるが、その時の 5 物質の比率も 38% (実測半値巾) であった。

今回の追試測定からクロルデンの残留値を T. chlordane として測定するには標品の Lot 差、安定性、主要成分の構成比等数々の問題があると考ええる。

#### まとめ

(1). T. chlordane 中の Heptachlor,  $\gamma$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane,  $\alpha$ -chlordane 及び t-nonachlor の占める比率は、実測半値巾法で 36%、標準半

値巾法で 33.5% であった。前者の値は過去に Oloffs 等が測定した値に近似するが、Parlar 等の 55.7% と大きな差異を示した。

(2). これに関連した問題は次報の魚肉試料の測定例で検討する。

#### 謝辞

この研究に関し、文献、資料及び標品を供与していただいた Velsicol 東京支社の井上、木村の両氏に厚く感謝します。

1982.6.

#### 文献

- 1) 大城善昇、沖縄県公衛衛生研究所報 第14号 1~16 昭和55年
- 2) P.C. Oloffs et al, J. Environ. Sci. Health, B 13(1) 47~58 (1978)
- 3) H.Parlar et al, J. Agric. Food Chem. 27(2) (1979)