

# 土壌及び底質中のクロルデン類の

## ECDガスクロマトグラフィーによる定量法

水質課 光武隆久・村山卓雄<sup>※1</sup>・馬場千枝子・首藤俊雄  
 公門 勉<sup>※2</sup>・原口貞雄<sup>※3</sup>・石橋保馬

### 1 はじめに

クロルデンは、有機塩素系の殺虫剤で主に白アリ防除に広く使用されているが最近、霞ヶ浦などの湖沼および東京湾などの底質から検出されて問題となっている<sup>2)</sup>。

クロルデン製剤中には cis-および trans-体 Chlordane のほか Nonachlor (cis-および trans-)、Chlordene など構造の類似した多数の化合物を含むといわれ<sup>3)</sup>ガスクロマトグラフィーで PCB 様のピークを示している<sup>3)4)</sup>。環境試料中のクロルデンの分析は cis-および trans-Chlordane などの限られた成分のみ測定する方法<sup>5)</sup>、アルカリ分解による方法<sup>6)</sup>が行われている。前者については標準品のない成分については数値化が難しいこと、また後者については同時に測定することが望ましい代謝物の一部まで分解してしまうことが考えられる。

筆者らは、土壌および底質中のクロルデンおよびディルドリンを同時に分析する必要から、これらのカラムグリッドアップ条件を中心として ECD ガスクロマトグラフィーによる定量法を検討した結果、若干の知見が得られたので報告する。

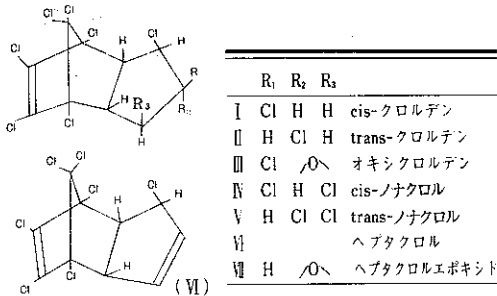


図1 クロルデンに含まれる成分と代謝物の構造式<sup>1)</sup>

### 2 試薬・器具および装置

#### 2-1 試薬

n-ヘキサン：和光純薬工業製、残留農薬試験用150。  
 エチルエーテル、ベンゼン、アセトンおよびアセトニトリル：和光純薬工業製、残留農薬試験用

エチルアルコール：片山化学工業製、残留農薬試験用  
 無水硫酸ナトリウム：片山化学工業製、試薬特級。

シリカゲル：和光純薬工業製、ワコーゲル S-1。

クロルデン標準品：ガスクロ工業製、テクニカルグレード。

クロルデン標準原液：クロルデン標準品50mgをアセトニトリルに溶解して100mlとした。

クロルデン添加用および定量用標準液：クロルデン標準原液を順次アセトニトリルで希釈して5ppmまたは10ppmの添加回収試験液を調製した。標準原液をn-ヘキサンで希釈して5~0.02ppmのカラム添加回収試験液および定量用標準液を調製した。なお、n-ヘキサン溶液は水洗して、微量のアセトニトリルを除いて使用した。

ディルドリンおよびヘプタクロルエポキシド標準品：和光純薬工業製、残留農薬試験用。添加用および定量用標準液の調製はクロルデンに準じて行った。

#### 2-2 器具および装置

共栓三角フラスコ：200ml容。

分液ろ斗：300ml容。

クデルナ・ダニッシュ濃縮器 (KD濃縮器)

コック付きクロマト管：200ml容分液ろ斗付き、内径10または15mm、長さ30cm。

※1 佐賀県公害対策課

※2 " 鹿島保健所

※3 " 環境衛生課

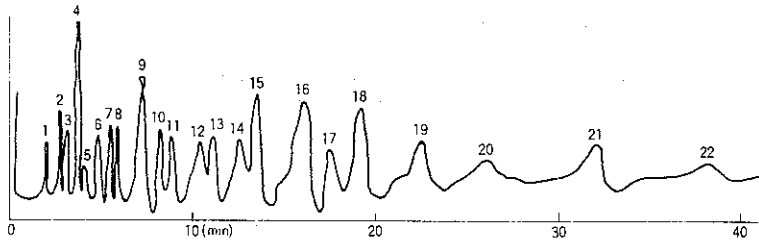


図2 PCBのガスクロマトグラフィー  
 PCB: KC-300+400+500+600 (1:1:1:1) 0.4 ppm 1 μl  
 GC条件  
 GC: 島津 GC-4BM (<sup>63</sup>Ni)  
 カラム: 2%シリコン OV-1, Chromosorb W AW-DMCS 80~100 mesh, 3mm×2m ガラス, 温度190℃  
 N<sub>2</sub>: 45ml/min

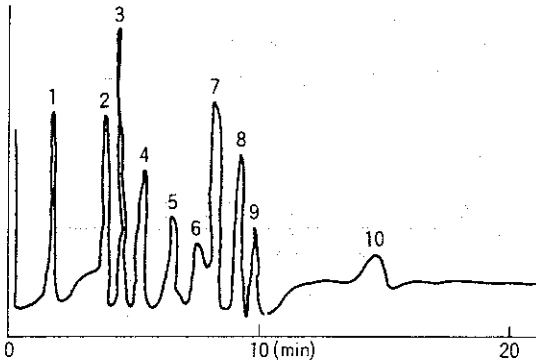


図3 クロルデンのガスクロマトグラフィー  
 クロルデン: 0.1 ppm 1 μl  
 GC条件は図2に同じ

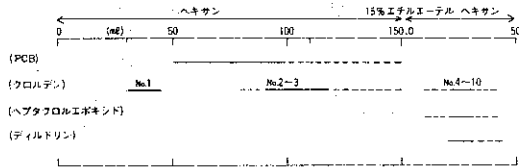


図4 クロルデン等のシリカゲルカラムからの溶出パターン。シリカゲル 4g

振とう機: 柴田科学器械工業製, MS-8型。

電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ(ECD-GC)  
 : 島津製作所製, GC-4BM型, 線源は <sup>63</sup>Ni。

### 3. 分析法の検討

#### 3-1. クロルデン等の GC 条件

クロルデンの定量はカラム充てん剤の液相を 2%シリコン OV-1, カラム長さ 2m カラム温度 190℃, 窒素流量 45ml/min に設定し, 得られたピークに 1~10の番号を付けた。

クロルデンの 2~9 番のピークは BHC 各異性体とデイルドリンおよび DDI 化合物の間にはいるが, PCB

表1 クロルデンの溶離液の検討

溶 離 液	クロルデン 回収率 (%)
15%エチルエーテル-ヘキサン 50ml (1st)	71.8
ベンゼン 50ml (2nd)	29.2
2%エタノール-ヘキサン 50ml	nd
5%アセトン-ヘキサン 50ml	12.9
5%ベンゼン-ヘキサン 50ml	91.1
10%	104.9
20%	106.9

クロルデン 10 μg 添加。シリカゲル 2.5g。

表2 クロルデン, PCB等のシリカゲルカラム回収率(%)

試 料	n-ヘキサン 100 ml	20%ベンゼンヘキサン 50ml	30%エチルエーテルヘキサン 50ml
PCB 40 μg	95.4	nd	—
クロルデン 10 μg	—	96.0	—
{ PCB 40 μg クロルデン 10 μg } 混液	127.6 (PCB) (注)	101.9 (クロルデン)	—
{ デイルドリン 3 μg ヘプタクロルエポキシド 3 μg } 混液	nd nd	nd nd	91.2 88.3

注) クロルデンの No. 2, 3 及び 4 の一部を含む (PCB の No. 4, 5, 7 と重なる)。シリカゲル 2.5g。

表3 クロルデン等のn-ヘキサンへの転溶率

アセトニトリル(mℓ)	水(mℓ)	転 溶 率 (%)		
		クロルデン	ディルドリン	ヘプタクロルエポキシド
40	20	93.1	80.4	79.4
40	40	94.1	93.1	93.1
40	80	100.0	98.0	96.0

クロルデン：5 μg 添加。1～10番の総ピーク和。

の1～15番ピークと保持時間が重なった。ディルドリンおよびヘプタクロルエポキシドの定量には液相が1.5% OV-17+2% OF-1の2mカラムを用いた。

### 3.2 カラムクロマトグラフィー

内径15mm, 長さ30cmのクロマト管を3本用意し, 120～130℃で2時間以上加熱活性化したシリカゲル4gをn-ヘキサンを用いてつめた。最初のカラムにPCB (KC-300:400:500:600=1:1:1:1)を0.4ppm含むn-ヘキサン溶液を4ml, 次のカラムにクロルデン(0.1ppm 4ml), 最後のカラムにディルドリンとヘプタクロルエポキシド(各々0.06ppm 2mlづつ)をのせたのち, まずn-ヘキサン, 次に15%エチルエーテル含有ヘキサンを流下した。溶出液を10mlづつ分取し, 10μlをECDGCに注入して各化合物の溶出パターンを定性的に調べた。その結果, クロルデンの1～3番のピークはn-ヘキサン画分に溶出し, 4～10番ピークは15%エーテル・ヘキサン画分に溶出した。しかし, クロルデンの回収率は両画分を合わせて約80%と低く, また低塩素PCBのテーリングが大きいため, 溶出溶媒の種類と濃度およびシリカゲルの量についてさらに検討した。

その結果, 120～130℃で2時間活性化したシリカゲル2.5gを内径10mm, 長さ30cmのクロマト管につめたカラムの場合, ①クロルデンの溶離液としては10～20%

ベンゼン含有ヘキサンが適当である。②PCBはn-ヘキサン100mlでほぼ全量溶出する。③ディルドリンおよびヘプタクロルエポキシドは30%エチルエーテル・ヘキサンで溶出することがわかった。また, PCBとクロルデンの混合液を用いて両者の分離状態を調べたところ, クロルデンの1～3番ピークと4番ピークの一部がn-ヘキサン100mlの画分に溶出し, PCBのピークに上乘せられることがわかった。

表4 クロルデンのKD濃縮回収率(%)

ピーク	キャピラリー使用 減圧	ガラス沸石使用 常圧
1	69.7	88.8
2	62.5	95.0
3	70.6	95.6
4	78.4	101.2
5	86.9	88.8
6	85.3	100.0
7	87.5	100.0
8	88.1	98.8
9	86.9	98.0
10	88.8	97.6
平均	80.5	96.4

クロルデン0.1ppm 4ml+15%エチルエーテル・ヘキサン50ml →1mlに濃縮。

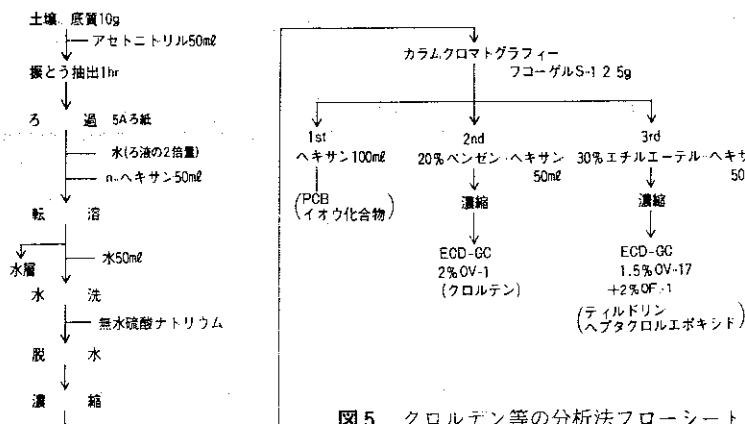


図5 クロルデン等の分析法フローシート

表5 クロルデン等の底質からの回収率

	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	回収量 ( $\mu\text{g}$ )	回収率 (%)	平均 (%)	変動係数 (%)	n
クロルデン	20	20.7~22.0	103.5~110.0	106.8	3.1	3
	40	38.9~43.6	97.3~109.0	102.3	5.9	3
ディルドリン	12	11.2~11.7	93.3~97.5	94.7	2.5	3
	24	20.6~20.8	85.8~86.7	86.1	0.6	3
ヘブタクロル エポキシド	12	9.9~10.6	82.5~88.3	84.7	3.7	3
	24	16.3~18.2	67.9~75.8	72.6	5.8	3

### 3.3 アセトニトリルから n-ヘキサンへの転溶率

土壤・底質の抽出溶媒としてアセトニトリルを用いた場合に、クロルデンをアセトニトリル溶液から n-ヘキサンへ転溶する際の水の添加量について検討した。

クロルデンを 5 ppm 含むアセトニトリル液 1 ml を 300 ml 分液ろ斗にとりアセトニトリル 39 ml と 20~80 ml の水を段階的に加えたのち、n-ヘキサン 50 ml で抽出した。n-ヘキサン層を水洗し無水硫酸ナトリウムで脱水後 GC に供した。

その結果、クロルデンはアセトニトリルの 2 倍量の水を加えると全量 n-ヘキサンへ転溶した。ディルドリンおよびヘブタクロルエポキシドについても同様であった。

### 3.4 KD 濃縮回収率

クロルデンを毛细管をつけた KD 濃縮器で減圧濃縮すると最大 30% 前後の損失が認められた。そこでガラス沸石を加えて沸とう水浴上で常圧で濃縮する方法に変えたところ、回収率が向上した。

## 4 土壤および底質中のクロルデン等の分析法

以上の検討結果から図 5 に示す分析法を組み立てた。土壤または底質 10~20 g (湿泥) をビーカーに秤取し、アセトニトリル 50 ml で 200 ml 共栓三角フラスコに洗い込み 1 時間振とう抽出する。

内容物をろ紙 (No. 5 A) でろ過し得られたろ液に、その 2 倍量の水を加えて n-ヘキサン 50 ml で抽出する。ヘキサン層を水洗し無水硫酸ナトリウムで脱水後、KD 濃縮器で 10 ml に濃縮する。

120~130°C で 2 時間加熱活性化したシリカゲル 2.5 g を秤取し、ヘキサンを用いて内径 10 mm、長さ 30 cm のクロマト管につめる。このカラムに濃縮試料を 4 ml のせる。

PCB が共存すると思われる底質試料については、最初にヘキサン 100 ml を流下する。次に、20% ベンゼン-ヘキサン 50 ml を流下して得られた画分を濃縮後 ECDGC に注入してクロルデンを定量する。白アリ防除処理を行った家屋の床下の土壤など、通常 PCB の汚

染がないと思われる試料については、最初から 20% ベンゼン-ヘキサン 50 ml を流下する。

最後に、30% エチルエーテル-ヘキサン 50 ml を流下して得られた画分を ECD-GC に注入してディルドリンおよびヘブタクロルエポキシドを定量する。

クロルデンの定量は、クロルデン標準品を 0.05~0.3 mg 注入して得られた 4~10 番 (最初から 20% ベンゼン-ヘキサンを流下した場合は 1~10 番) の各ピークの高さの和を用いて検量線を描き、試料中のクロルデン濃度を求める方法で行った。なお、定量下限値は 0.01  $\mu\text{g/g}$  乾である。

ディルドリンおよびヘブタクロルエポキシドの定量も各ピークの高さから絶対検量線法により行った。

## 5 回収率試験

クロルデン 10 ppm、ディルドリン 6 ppm およびヘブタクロルエポキシド 6 ppm を含むアセトニトリル溶液を有明海底質に 2 ml および 4 ml 添加して本法により分析した。

その結果 クロルデンは 106.8~102.3%、ディルドリン 97.4~86.1%、ヘブタクロルエポキシド 84.7~72.6% の回収率 (いずれも 3 個の平均) となった。

## 6 おわりに

クロルデンの各成分の中で標準品の得られるものについては各成分ごとの濃度を併せて表示するなど、定量方法について今後さらに検討したい。

### 一引用文献一

- 1) 日本公衆衛生協会：昭和 56 年度環境庁公害防止等調査研究報告 p. 14 1982
- 2) 日本環境測定分析協会：環境と測定技術 Vol. 9 No. 9 pp. 61-62 1982
- 3) 大城善昇：クロルデンと環境汚染(1) 沖縄県公衆衛生研究所報 Vol. 14, 1981
- 4) 前田浩 郎、中村彰夫、櫻本 隆：クロルデンの分析法について、第 19 回全国衛生化学技術協議会年会講演集 pp. 160-161 1982