

## クロルデンの分析について (2)

### 魚肉試料の分析値の比較

衛生化学室 大城 善昇

クロルデンの簡易定量法としてアルカリ分解法を用いて沖縄県下の河川、海域の水質と底質、米軍基地排水及び一部沿岸海域の魚のクロルデン汚染について前報<sup>1)</sup>で報告した。この方法は操作が簡便で妨害物の影響も少なく、未変化の T.chlordane を定量するには充分実用に耐える方法である。しかし環境や生体試料中で変化した残留クロルデンをこの方法で定量した値がどのような挙動を示すかは明らかでない。1981年7月 Velsicol 東京支社の協力で、沖縄県の4地点のボラと1地点のティラピアを採取し、これを大阪府立公衆衛生研究所の樫本博士と著者の両方で分析し、データを交換する機会を得たのでその結果について考察する。

#### 分析の部

##### 1. 試料の採取と前処理

試料は表-1の5地点において直接著者等が3枚刺し網又は投網を用いて採取した。採取された試料は冷凍保存したまま大阪府立公衆衛生研究所へ送付した。そこで解体、ホモゲナイズされ、その一部が返送された筋肉部分を用いた。

##### 2. 分析方法

**[K-1]**, **[K-2]** この方法は樫本等の方法で、

**[K-1]**はpacked column 法、**[K-2]**はGC-MS法である。抽出、分離操作の概要は次の通りである。試料をアセトンとヘキサンの混合溶媒で抽出し、クリーンアップ操作としてフロリジルドライカラムクロマト、アセトニトリル分配、活性炭カラムクロマトを経て最後にフロリジルウェットクロマトを行い、ヘキサン流出液と6%エーテルヘキサン流出液の2つのフラクションを取りGC及びGC-MSで定量している。

**[M-1]** 試料10gをとり、アルカリ分解法<sup>2)</sup>で

処理し、GCを行ってピーク面積法で定量した。

GCの条件

2% OV-17 Gas chrom Q 3mm × 2.5m  
Col.T. 200°C N<sub>2</sub> 40ml/min

**[M-2]** この方法は東京都立衛生研究所の宮崎等<sup>2)</sup>の方法を準用して抽出し、カラムクロマト以下の操作は**[M-1]**と同じ。即ち試料10gを5倍量の残農用硫酸ナトリウムと乳鉢中で混ぜ、共栓三角フラスコに移してアセトン20mlとヘキサン80mlを加え、時々振り混ぜながら20分間静置したのち上澄をとる。次にヘキサン60ml、50mlで同様に操作して抽出し全抽出液を合し、水洗脱水、濃縮して15mlとする。これをヘキサン飽和アセトニトリル30mlで10分間振とう抽出する。この操作を更に2回行う。アセトニトリル抽出液を2% NaCl溶液350ml中に移し、ヘキサン100mlずつで2回抽出し、水洗、脱水、濃縮操作をしたのちカラムクロマトグラフィーを行いGCで定量した。標準品はT. chlordane をカラムクロマト以下の操作をしたものを用いた。

GCの条件

2% OV-1, Gas chrom Q 3mm × 2.5m ·  
Col.T. 200°C N<sub>2</sub> 40ml/min 定量はピークハイト法

**[M-3]**, **[M-2]**で得たクロマトグラムについて次の標品5物質の検量線を作成してピーク面積法で定量した。Heptachlor,  $\gamma$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane,  $\alpha$ -chlordane 及び t-nonachlor の10ppm 溶液各1mlをワコーゲルS-1カラムで処理したのち、それぞれ0.02ppm 溶液に調製して標準液とし、ピーク高×半値巾で算出した面積から最小2乗法で検量線を作成した。試料のピークについても標準品ピークの半値巾を用いて計算した。

結果と考察

5つの方法で測定した結果は表-1に掲げる。な関連性を持つかについて、少ない例数ではあるが比較検討する。  
 楡本等のデータは高度の技術を駆使した精度の高いものとして扱い、アルカリ分解法がどのよう

表-1 分析法別による魚類中クロルデン残留量の測定結果 (ppm)

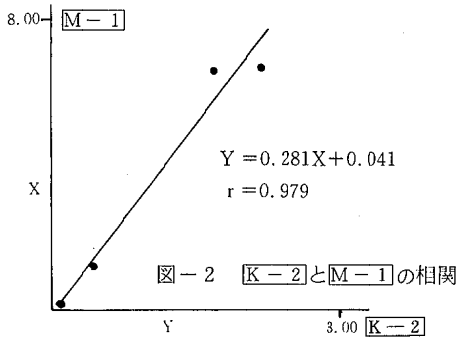
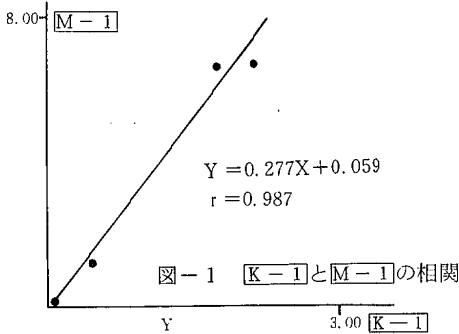
試料番号	採取場所 種別 採取年月日	※ 分析法	heptachlor	<i>r</i> -chlordene	<i>r</i> -chlordane	$\alpha$ -chlordane	nonachlor	heptachlor epoxide	oxychlordane	計	総計	
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(1)~(5)	(1)~(7)	
OK-1	MSA海岸 ボラ '81.7.3	[K-1]	0.110	0.032	0.079	0.114	0.125			0.460		
		[K-2]	N D	0.027	0.098	0.158	0.148	0.015	N D	0.431	0.446	
		[M-1]									1.26	
		[M-2]									1.06	
		[M-3]	N D	0.025	0.077	0.083	0.092				0.277	
OK-2	久茂地川 ボラ '81.7.2	[K-1]	0.200	0.177	0.331	0.485	0.535			1.728		
		[K-2]	N D	0.122	0.445	0.553	0.557	0.055	0.023	1.677	1.732	
		[M-1]									6.69	
		[M-2]									5.40	
		[M-3]	N D	0.150	0.360	0.420	0.480				1.410	
OK-3	安謝川 ボラ '81.7.3	[K-1]	0.170	0.214	0.459	0.631	0.634			2.108		
		[K-2]	N D	0.193	0.702	0.409	0.879	0.081	0.034	2.183	2.264	
		[M-1]									6.76	
		[M-2]									7.50	
		[M-3]	N D	0.210	0.510	0.501	0.540				1.761	
OK-4	安波川 ボラ '81.3.1	[K-1]	N D	N D	0.012	0.025	0.038			0.075		
		[K-2]	N D	N D	0.016	0.024	0.032	N D	N D	0.072	0.072	
		[M-1]									0.206	
		[M-2]									0.16	
		[M-3]	N D	0.002	0.012	0.015	0.022				0.051	
OK-5	国場川 ティラピア '81.7.3	[K-1]	0.095	0.177	0.193	0.178	0.973			1.616		
		[K-2]	N D	0.117	0.294	0.197	0.520	0.050	0.050	1.123	1.178	
		[M-1]									1.48	
		[M-2]									3.40	
		[M-3]	0.003	0.130	0.190	0.120	0.280				0.723	

※[K-1] Kashimoto method ECD-GC (OV-1, 2m) [K-2] GC-MS (OV-1, 1m, 1.5m)  
 [M-1][M-2] represented as technical chlordane

1. ボラについて

(1)  $\overline{K-1}$ ,  $\overline{K-2}$ と $\overline{M-1}$ の相関性

ボラ 4 試料について $\overline{K-1}$ と $\overline{M-1}$ の相関を見ると $\gamma=0,987$ の相関がある(図-1)。また $\overline{K-2}$ と $\overline{M-1}$ においても $\gamma=0,979$ の相関が見られる(図-2)。これは $\overline{K-1}$ と $\overline{K-2}$ が $Y=0,975 \times +0,029$  ( $\gamma=0,998$ ) の高い相関を示すことから納得できる。



(2).  $\overline{K-2}$ と $\overline{M-2}$ の相関性

$\overline{M-2}$ は宮崎等<sup>2)</sup>の方法を準用したものであるが、回収率については追試を行っていない。そのため $\overline{K-1}$ ,  $\overline{K-2}$ より全体的に低い値が得られている。 $\overline{K-2}$ と $\overline{M-2}$ の相関式は $Y=0,285 \times +0,081$  ( $\gamma=0,998$ ) で高い相関がある。

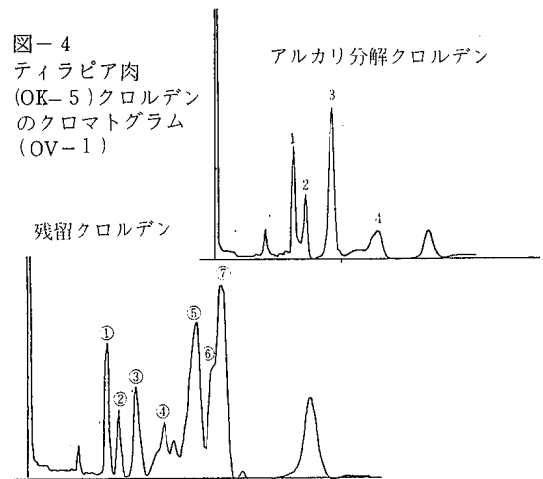
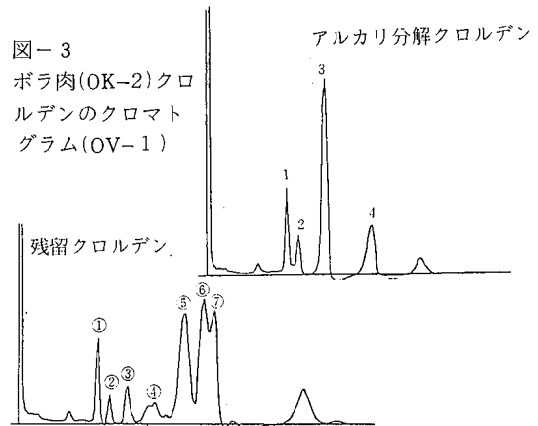
(3) 残留T. chlordane量と5物質量の関係

$\overline{K-1}$ ,  $\overline{K-2}$ の残留5物質量と $\overline{M-1}$ の残留T. chlordane量の相関を見ると比較的高い相関があり、その比例定数はそれぞれ0,277, 0,281である。そこで $\overline{M-1}$ のデータから残留5物質量を推算することについて検討する。測定したボラ4試料の残留クロルデンのクロマトグラムは図-3のようなクロマトグラムを与える。Heptachlorと $\gamma$ -chlordaneが減少し、 $\alpha$ -chlordaneとt-nonachlorが相対的に高い。この特徴は他の場

所で採取されたボラについても見られる<sup>3)</sup>。このような残留形態のクロルデンの場合、相関式の比例定数から残留クロルデン中の5物質の割合は約28%と見てよいと思う。この値は前報<sup>4)</sup>で測定したT. chlordane中の5物質の割合の33,5%には及ばないがほぼ近似した値である。

2. ティラピアについて

ティラピア(OK-5)の残留クロルデンのクロマトグラムは図-4に示すようにボラのそれとは異っている。このパターンの違いは他の場所で取れたボラとティラピアにおいても見られる。即ちボラのクロマトグラムの⑤⑥⑦ピークが殆んど同じ高さであるのに対しティラピアのそれは⑥の $\alpha$ -chlordaneが相対的に低い。そして⑦のt-nonachlorが相対的に高い。そのことがアルカリ分解法の値が低くなっている大きな理由でないかと考える。そこで分析法別に $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$



表一 2 分析方法別によるクロルデン成分とアルカリ分解法との相関

成分名	分析法	K-1	K-2	M-3
$\alpha$ -chlordane		$y=0.079x+0.026$ $r=0.978$	$y=0.063x+0.061$ $r=0.954$	$y=0.067x+0.005$ $r=0.991$
$\gamma$ -chlordane		$y=0.053x+0.038$ $r=0.939$	$y=0.078x+0.053$ $r=0.908$	$y=0.06x+0.030$ $r=0.946$
t-nonachlor		$y=0.047x+0.306$ $r=0.391$	$y=0.089x+0.133$ $r=0.836$	$y=0.068x+0.059$ $r=0.947$

(OK-1 ~ OK-5)

$\gamma$ -chlordane, t-nonachlor の値と M-1 との相関を調べた (表一 2) 表一 2 からいずれの方法で測定した値においても  $\alpha$ -chlordane は高い相関性を示している。このことはアルカリ分解法で測定されるクロマトグラム (図-3, 4) は残留  $\alpha$ -chlordane が大きなウェイトを占めていることを意味するものと推察する。 $\gamma$ -chlordane, t-nonachlor においても相関が見られるので、各成分がアルカリ分解法においてどのような割合で関与しているかについては今後の検討課題にしたい。また K-1 と K-2 においても OK-5 の t-nonachlor の値で開きがあり、Total 値でもボラに比べてその差は大きい。これはティラピアを採取した地点の底質がクロルデン以外に PCB や他の不明物質のピークでクロマトグラム上をにぎわすことからして、恐らく妨害物質が影響したためではないかと推測される。

#### まとめ

1. 樫本等が packed column 法と GC-MS 法で測定した値と著者がアルカリ分解法で測定した値の間には相関 ( $r=0.979 \sim 0.987$ ) が見られた。また測定したボラに関して言えば、アルカリ分解法で測定した T. chlordane の値の凡そ 28% が残留するクロルデンの 5 成分の合計量と見てよいと考える。この値は著者が前報で測定した T. chlordane 中の 5 物質の合計量の比率 (33.5%) には及ばないが近い値である。

2. アルカリ分解法と残留クロルデン成分との関係については、 $\alpha$ -chlordane が大きく関与していることが予測されるが、それ以外の成分がどの割合で関与しているかを確かめ、それを係数化することによってより相関性を向上させ得るかについては今後検討したい。
3. ティラピア肉に関しては、樫本等の方法とアルカリ分解法ではボラ肉での関係は見られなかった。

#### 謝辞

測定データの使用を諒解していただいた大阪府立公衆衛生研究所食品衛生部長樫本博士、試料の採取に協力いただいた Velsicol の木村氏に厚く感謝します。

#### 文献

- 1) 大城善昇, 沖縄県公害衛生研究所報 第14号 1~16 昭和55年
- 2) MIYAZAKI et al; Bull. Environm. Contam. Toxicol. 25 305~312 ('80)
- 3) 大城善昇他; 沖縄県公害衛生研究所報 第16号 56~61 昭和57年
- 4) 大城善昇; 沖縄県公害衛生研究所報 第16号 49~51 昭和57年