

化学物質に関する調査研究(第3報)

—還元によるクロルデン類の簡易確認法—

Studies on The Chemicals (III) Simplified Confirmation Method of Chlordanes by Reduction

藤田 淳二 山本 務 冠野 禎男
Junji FUJITA Tsutomu YAMAMOTO Yoshio KANNO
浮田 和也 中野 智
Kazuya UKITA Satoru NAKANO

Trans-Chlordane, Cis-Chlordane, trans-nonachlor, Cis-nonachlorはZn-Hclで容易に還元されてガスクロマトグラム上元のピークが消失し新しくretention timeの短い位置にピークを生じる。この還元により各クロルデンを確認することができる。土壌試料に適用したところ容易にクロルデンを確認することができ本法はクロルデンの簡易確認法として有用であることがわかった。

はじめに

有機塩素系殺虫剤であるクロルデンはシロアリ防除剤として広く西日本を中心に多量に使用されていたが、その毒性、残留性が懸念され、1986年化学物質審査規制法に基づく特定化学物質に指定され、その指定に伴い製造、輸入及び使用が規制された。

これまで、このクロルデンの汚染調査は河川水¹⁾、底泥²⁾³⁾、魚介類⁴⁾⁷⁾の母乳⁸⁾、血液⁹⁾などさまざまな試料について行われてきている。筆者らも分析法の検討を行い、さらに県下の河川水及び家屋周辺土壌中クロルデンの検出例を報告した。¹⁰⁾¹¹⁾

そもそもクロルデンはシクロペンタジェンとペンタクロシクロジェンのDiels-Alder反応によって合成された化合物をさらに塩素化して製造するため、その組成は複雑で数十の物質の混合物である。しかし、その主成分はtrans-chlordane(C₁₀H₆Cl₈;以下t-Cと略す)、cis-Chlordane(C₁₀H₆Cl₈;c-C)、trans-nonachlor(C₁₀H₅Cl₉;t-NC)、cis-nonachlor(C₁₀H₅Cl₉;c-NC)などである。

これらクロルデンの分離定量は難しく、しかも、その確認にはGC-MSを用いたりGC(ECD)で数種のカラム充てん剤の併用などが用いられている。

そこでクロルデンを容易に確認する方法を検討した。すでに、一部の有機塩素系農薬では還元を行って確認する方法が報告されている¹²⁾¹⁵⁾。がt-C、c-C、t-NC、c-NCを還元して、確認する方法はこれまで報告されてい

ない。そこで今回、Zn Hclでt-C、c-C、t-NC、c-NCを還元して確認する方法を試みたところ有用な方法であることがわかったので報告する。

実験方法

1. 試薬

粉末亜鉛	和光純薬工業	特 級
n-ヘキサン	" "	残留農薬試験用
Florisil	ガスクロ工業	残留農薬用
trans-Chlordane		
	和光純薬工業	標 準 品
cis-Chlordane	" "	"
trans-nonachlor		
	Velsicol Chemical co	"
cis-nonachlor	" "	"

2. 装置

ガスクロマトグラフ 島津GC-4 CM(ECD⁶³Ni)
ガスクロマトグラフ質量分析計 島津QP-1000

3. 操作法

クロルデンの還元操作を図1に示す。

10mlの共栓付試験管に粉末亜鉛1gを入れ、これに0.01mg/ℓ、クロルデン含有ヘキサン1mlを添加しヘキサンを溜去しする。その後40℃に加温した0.5NHcl 5mlを添加し、時々攪拌しながら40℃水浴中で5分間放置して還元を行う。還元後直ちに室温まで水冷し、n-ヘキサン4mlを加えて2分間激しく振とう抽出する。n-

ヘキサン層を別の共栓付き試験管に移し、水層に再度 n-ヘキサン 4 ml を添加して 2 分間振とうする。その後、3000 rpm で 1 分間遠心分離し、n-ヘキサン層を試験管に移し、1 回目と合わす。この n-ヘキサンを蒸留水 5 ml で水洗した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し一定容とする。この試料について GC-ECD 測定を行う。

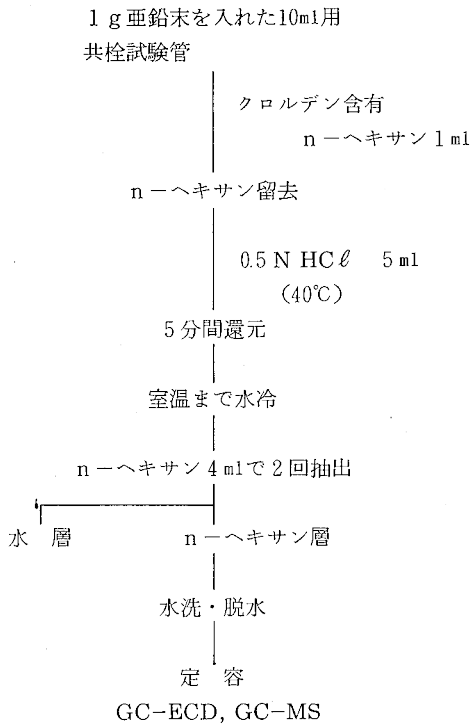


図 1 クロルデンの還元

結果および考察

1. t-C, c-C, t-NC, c-NC の還元生成物

0.1 μg の t-C, c-C, t-NC, c-NC を用い図 1 に示したフローに従って還元を行ない、その還元生成物のガスクロマトグラムを図 2 に示した。還元後各クロルデンの元のピークがクロマトグラム上より消失し新しく還元物質の単一ピークが現われる。さらにそれらの retention time が一致した。なお還元剤として LiAlH₄, NaBH₄ 還元鉄/HCl についても検討を加えたが、これらでは数種のピークが生じ単一ピークを生じるのは Zn/HCl 系のみであった。

ガラスカラム 3mm φ × 2m
 充てん剤 2% OV-1 chromosorb W AW DMCS
 カラム温度 165 °C
 検出器温度 200 °C
 N₂ 60 ml/min

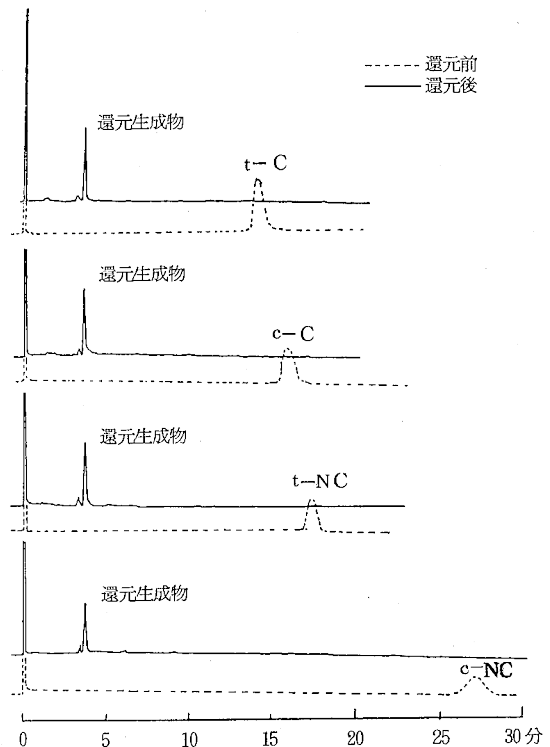


図 2 t-C, c-C, t-NC, c-NC の還元前・後のクロマトグラム

つぎに、t-C還元生成物のGC-MS(EI, CI)測定を行い、そのスペクトルを図3, 4に示した。

GC-MS(EI)スペクトルでは(M)⁺: 302, retro Diels Alder fragmentの(C₅Cl₅H)⁺: 236, (C₆H₆)⁺: 66が測定された。さらにGC-MS(CI)スペクトルでは(M+I)⁺: 303が測定された。

一方c-C, t-NC, c-NC還元生成物のGC-MS(EI, CI)スペクトルからもt-Cのそれと同じフラグメントイオンが測定された。

これらの事からt-c, c-c, t-NC, c-NCはZn/HCl還元により同一の物質を生成することがわかる。なお当該物質の同定は今後の検討課題である。

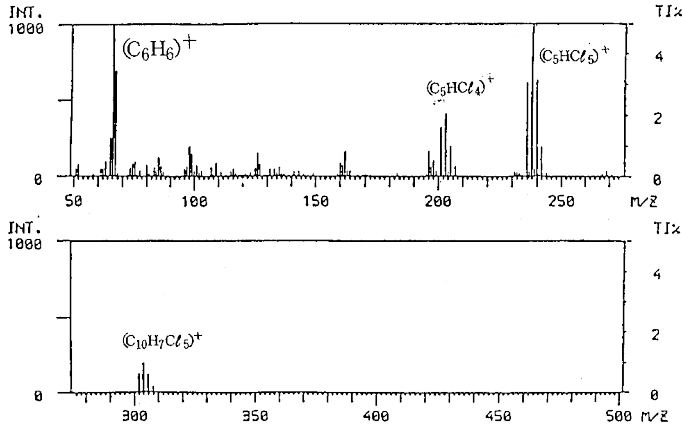


図3 還元生成物のGC-MS(EI)スペクトル
 ガラスカラム 3mmφ×2m
 充てん剤 2% OV-1 Chromosorb w Aw DMCS
 カラム温度 165℃
 He 30 ml/min
 イオン化電圧 70 eV

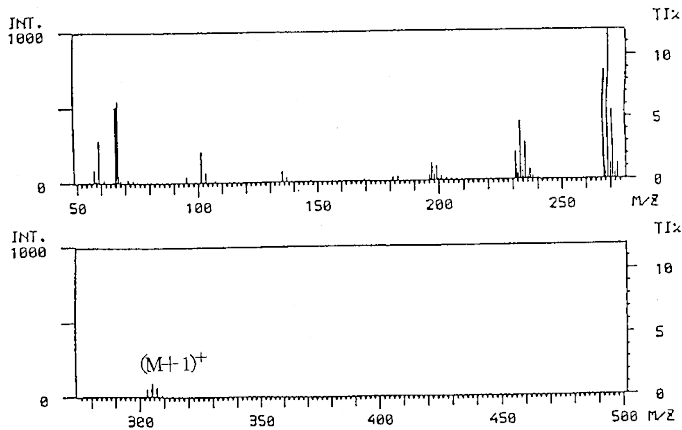


図4 還元生成物のGC-MS(CI)スペクトル
 ガラスカラム 3mmφ×2m
 充てん剤 2% OV-1 Chromosorb W AW DMCS
 カラム温度 165℃
 He 30 ml/min
 イオン化ガス CH₄

2. 還元条件の検討

t-Cを用いた、亜鉛・塩酸による還元を与える亜鉛量、反応時間、反応温度、酸濃度の影響を調べその結果を、図5～8に示した。亜鉛量は0.5g以上あればよいことがわかる。反応時間は5分で還元生成物の生成が最も良

く、時間と共に少し減少する傾向を示した。反応温度は40℃以上であれば良い。塩酸濃度は0.5～1Nが最も良く、酸濃度が高くなるに従って生成物の生成が低下した。c-C, t-NC, c-NCについてもt-Cの場合と同じパターンを示した。

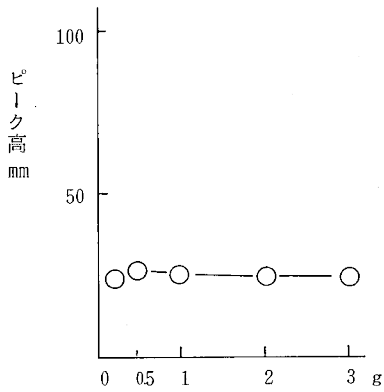


図5 亜鉛量の影響

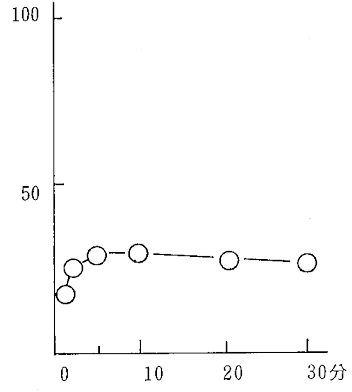


図6 反応時間の影響

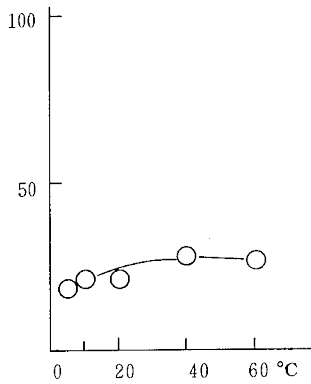


図7 反応温度の影響

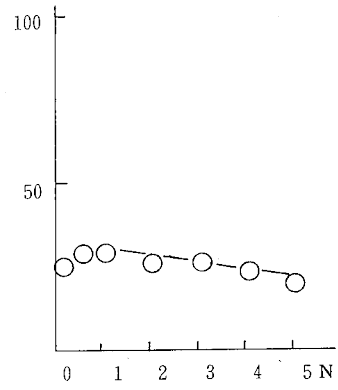


図8 塩酸濃度の影響

3. 実試料への適用

土壌試料を第1報¹⁰⁾で報告したクリーンアップ法で処理した後、図1に示した方法で還元処理を行った。そのクロマトグラムを図9に示す。

還元前の *t*-C, *c*-C, *t*-NC, *c*-NC, のピークが消失し、新しく還元生成物のピークが生じる。この還元生成物を確認することにより容易にクロルデンの存在を知る耳ができる。

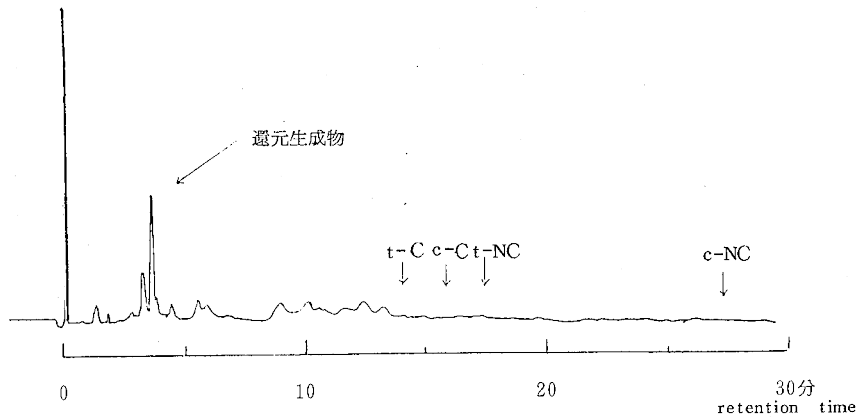


図9 試料還元後のガスクロマトグラム

ま と め

1. t-C, c-C, t-NC, c-NCは Zn.Hclで容易に還元され同一の化合物を生じる。その最適還元条件は Zn 1 g, 0.5 N Hcl 5 ml, 反応温度 40 °C, 反応時間 5 分であった。
2. t-C, c-C, t-NC, c-NC は Zn.Hcl 還元により元のそれぞれのピークがクロマトグラム上より消失し, 新しい retention time の短い位置にピークが生じる。このことにより元のクロルデンの存在を容易に確認することができる。
3. 土壌試料を用いて本方法を適用したところ容易にクロリデンを確認することができ, 今回開発した方法は簡易確認法として有用であることがわかった。

文 献

- 1) 化学物質と環境 58年度版 環境庁
- 2) 大城善昇: 沖縄県公害衛生研究所報, 14, 1 (1981)
- 3) 渡辺正敏, 安藤 良: 名古屋市公害研究所報, 16, 41 (1986)
- 4) 大城善昇: 沖縄県公害衛生研究所報, 16, 58 (1982)
- 5) 宮崎奉之, 秋山和幸, 金子誠二: 東京都衛生研究所年報, 31, 1, 161 (1980)
- 6) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄: 食衛誌, 27, 1, 49 (1986)
- 7) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄: 食衛誌, 27, 5, 481 (1986)
- 8) Miyazaki, T., Akiyama, k.: Environ. Contam. Toxicol., 25 (1980)
- 9) Masanobu Wariishi, Yasuo Suzuki, Keitaro Nishiyama: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 36, 635 (1986)
- 10) 藤田淳二, 山本 務, 細川 仁: 香川県公害研究センター所報, 10, 9 (1985)
- 11) 藤田淳二, 山本 務, 細川 仁: 香川県公害研究センター所報, 11, 9 (1986)
- 12) A.S.Y. Chau: J.A.O.A.C., 52, 6, 1240 (1969)
- 13) A.S.Y. Chau: J.A.O.A.C., 52, 2, 1092 (1969)
- 14) W.P. COCHRANE: J.A.O.A.C., 52, 5, 1100 (1969)
- 15) A.S.Y. Chau: J.A.O.A.C., 52, 6, 1220 (1969)