Selected Ion Monitoring (SIM) 法によるクロルデン類の残留分析法

(昭和 60 年 3 月 4 日受理)

宮崎 奉之* 山岸 達典* 松本 昌雄*

Selected Ion Monitoring Method for the Determination of Residues of Chlordanes

Tomoyuki MIYAZAKI, Tatsunori YAMAGISHI and Masao MATSUMOTO

(Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health:
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

A method for the determination of chlordanes (total of 19 compounds: heptachlor, compound C, compound K, α -chlordene, β -chlordene, γ -chlordene, *trans*-chlordane, *cis*-chlordane, *trans*-nonachlor, *cis*-nonachlor, oxychlordane, heptachlor epoxide, compounds 1, 2, 3, 5, 6, 7 and 8) by mass spectrometry with selected ion monitoring (SIM) was developed. Chlordanes were extracted from samples with organic solvents (*e.g.* hexane-acetone), partitioned with hexane-acetonitrile, cleaned-up by Florisil column chromatography with a hexane-dichloromethane-ethyl ether solvent system, and determined by SIM. The determination of chlordanes by SIM was carried out under the following conditions: 1% OV-210+1% OV-275 and 2% OV-210 columns; column temperature, 175-220°C; He, 40 ml/min; mainly M-Cl ions; ionization voltage of 27 or 30 eV. Recoveries of chlordanes added to samples (water, fish and shellfish, beef and cow's milk) were in the range of 76-102%.

(Received March 4, 1985)

Key words: クロルデン類 chlordanes; SIM 法 selected ion monitoring method; 残留分析 residue analysis; ガスクロマトグラフィー-質量分析 gas chromatography mass spectrometry

緒 言

我が国において、クロルデンはシロアリ、ヒラタキクイムシの駆除剤及び防除剤として広く使用されており^{1),2)}, 1982年には米国から 1,659 トンが輸入されている³⁾. 著者らは 1979 年に東京湾のマハゼ中から、その主成分(*trans*-, *cis*-chlordane, *trans*-, *cis*-nonachlor) と代謝産物(oxychlordane) の計 5 化合物を同定して以来^{4),5)}, 主に電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ (ECD/GC) により、この 5 化合物を測定し⁶⁾, クロルデンによる魚介類、母乳及びイヌ、ネコの脂肪組織中の汚染実態を調査してきた⁷⁾⁻⁹⁾. ところで、クロルデン(工業用クロルデン: technical chlordane) は少なくとも数十成分

からなる混合物であり¹⁰⁾⁻¹²⁾, クロルデン汚染を把握する場合、どの成分まで含めて測定するかは 1 つの問題となる. これまで報告されているクロルデンの残留分析法としては、前述の 5 化合物程度について測定している例が多く¹³⁾⁻¹⁶⁾, これ以上の多成分についてはモデル実験の例¹⁷⁾ (9 化合物) を除いてほとんど見当たらない. すでに、著者らは technical chlordane 中より分離した化合物の構造解析について報告^{*1)} したが、ここではこれらの化合物とすでに構造が明らかにされている成分の計 17 化合物と 2 つの代謝産物の合計 19 化合物(クロルデン類) について、selected ion monitoring (SIM) 法を用いて食品中の残留分析法の検討を行ったものである.

実験方法

1. 試 料

添加回収実験の試料として、水は水道水を、魚(マハゼ)及び貝(アサリ)は東京湾で採取したもの、牛肉及

* 東京都立衛生研究所: 東京都新宿区百人町 3-24-1

*1 宮崎奉之ら: 第 43 回日本食品衛生学会学術講演会 p. 11 (1982). (Arch. Environ. Contam. Toxicol. 投稿中)

Compound	1	2	3	4	5	6	7	8
R ₁	H	H	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl
R ₂	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl	H	H
R ₃	H	Cl	H	H	Cl	H	H	Cl
R ₄	H	H	H	H	H	H	Cl	H
R ₅	H	H	H	^a H	H	Cl	^b H	H
R ₆	Cl	H	Cl	^a Cl	Cl	Cl	^b Cl	Cl

a-b: These functional groups may be interchanged.

Fig. 1. Structure of compounds 1~8

び牛乳は市販品を使用した。

2. 試薬

有機溶媒類 (ヘキサン, エチルエーテル, ジクロロメタン, アセトニトリル, アセトン, エタノール及び無水硫酸ナトリウムはいずれも市販の残留農薬分析用を用いた。

水, 2% 硫酸ナトリウム溶液及び 20% シュウ酸カリウム溶液はヘキサンで洗浄したもの。

クロルデン類標準品: heptachlor, heptachlor epoxide は和光純薬工業 (株) より購入したもの。α-chlordene, γ-chlordene はベルシコールパシフィックリミテッド社より供与されたもの。trans-Chlordane, cis-chlordane, oxychlordane は nanogen 社 (米国) からの購入品。trans-nonachlor, cis-nonachlor 及び compound 8 は合成により得たもの⁴⁾*1。β-chlordene, compound C, compounds 1, 2, 3, 5, 6, 7 (構造式を Fig. 1. に示す) は technical chlordane より分離し, 精製したもの*1。いずれもヘキサンで希釈して標準溶液とした。ただし, 添加回収実験をする場合はアセトン溶液として行った。

活性フロリジル: フロリジル (Floridin 社), 60~100 mesh, は 120° で 1 夜 (15 時間) 活性化し, デンケーター中で 1 時間放冷したもの。この 15 g を内径 1.5 cm, 長さ 30 cm のガラスフィルター付きカラムクロマト管にヘキサンで充てんし, さらに無水硫酸ナトリウム (4 g) をのせてカラムを作成した。

3. 装置及び器具

ホモジナイザー: Ultra Turrax TP 18-10 (Janke & Kunkel 社製)

ガスクロマトグラフ: (株) 島津製作所製 GC-5 A 型及び GC-9 A 型, 水素炎イオン化検出器 (FID), ECD 付きのもの。これにデータ処理装置, (株) 島津製作所製クロマトパック C-RIB を接続して使用した。

ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC/MS), Hewlett Packard 社製 5710 A 型ガスクロマトグラフに日本電子 (株) 製 JMS-D 300 型質量分析計を接続し, MID 装置または JMA 2000 ディスクシステムで測定した。

4. p-値の測定法

Bowman らにより報告された方法¹⁸⁾により測定した。

5. 試料溶液の調製法

5-1. 抽出法

水: 試料 (3.2 L) を 800 ml ずつ, ヘキサン 150 ml, 100 ml で次つぎに抽出する。この抽出液を合せ, 2% 硫酸ナトリウム溶液 (50 ml), 水 (50 ml) で洗浄後, 脱水し, 濃縮する。

魚介類及び肉類: 均一化した試料 (30 g) にアセトン 30 ml を加え, ホモジナイズし, さらにヘキサン 60 ml を加えて混合し, 1 晩放置後, 遠心分離して抽出液を得る。残留物はさらにアセトン 20 ml, ヘキサン 60 ml で抽出する。抽出液を合せ, 2% 硫酸ナトリウム溶液 (30 ml), 水 (30 ml) で洗浄, 脱水, 濃縮する。

牛乳: 試料 (30 g) に 20% シュウ酸カリウム溶液 1.5 ml を加え, これにエタノール (30 ml), エチルエーテル (15 ml), ヘキサン (30 ml) を加えて 10 分間振とうし, 30 分以上静置後有機層を得る。水層はさらにヘキサン (30 ml) を加え抽出する。この有機層を合せ, 2% 硫酸ナトリウム溶液 (30 ml), 水 (30 ml) で洗浄, 脱水後, 濃縮する。

5-2. ヘキサン-アセトニトリル分配

上記の抽出により得た濃縮液をヘキサンに溶解して 15 ml とし, ヘキサン飽和アセトニトリル (30 ml) で 4 回抽出を行う。この抽出液を 2% 硫酸ナトリウム溶液 (300 ml) に入れ, ヘキサン 80 ml, 50 ml で抽出する。このヘキサン溶液を合せた後, 2% 硫酸ナトリウム溶液 (30 ml), 水 (30 ml) で洗浄後, 脱水, 濃縮する。

5-3. クリーンアップ

上記の分配した濃縮液をフロリジルカラムクロマトグラフィーにより 3 分画する。第 1 分画 (ヘキサン 150 ml で溶出) には heptachlor, compound C, compound K, α-chlordene, β-chlordene, γ-chlordene, compound 6, trans-nonachlor が溶出する。第 2 分画 (15% ジクロロメタン-ヘキサン: 150 ml) には trans-chlordane, cis-chlordane, cis-nonachlor, oxychlordane, compounds 1, 2, 3, 8 が溶出する。また, compounds 5 及び 7 は第 1, 2 分画に溶出する。第 3 分画 (20% ジクロロメタン-5% エチルエーテル-ヘキサン: 150 ml) には heptachlor epoxide が溶出する。各分画を適当量に濃縮して試料溶液とする。

Table 1. Operating Conditions of Selected Ion Monitoring for Determination of Chlordanes

Compound	Ion used for SIM (m/z)	eV	Column (Liquid phase)	Column (°C) temperature
Compound C	303, 305	26	1% OV-210+1% OV-275	180
α -Chlordene	303, 305	26	1% OV-210+1% OV-275	180
β -Chlordene	303, 305	26	1% OV-210+1% OV-275	180
γ -Chlordene	303, 305	26	1% OV-210+1% OV-275	180
Compound 1	337, 339	30	1% OV-210+1% OV-275	200
Compound 2	337, 339	30	1% OV-210+1% OV-275	200
Compound 3	337, 339	30	1% OV-210+1% OV-275	200
<i>trans</i> -Chlordane	373, 375	30	1% OV-210+1% OV-275	195
<i>cis</i> -Chlordane	373, 375	30	1% OV-210+1% OV-275	195
Compound 5	373, 375	30	1% OV-210+1% OV-275	195
Compound 6	407, 409	30	1% OV-210+1% OV-275	200
Compound 7	373, 375	30	1% OV-210+1% OV-275	195
Compound 8	373, 375	30	1% OV-210+1% OV-275	220
<i>trans</i> -Nonachlor	407, 409	30	1% OV-210+1% OV-275	200
<i>cis</i> -Nonachlor	407, 409	30	1% OV-210+1% OV-275	210
Compound K	408, 410	26	2% OV-210	210
Oxychlordane	387, 389	26	2% OV-210	200
Heptachlor	272, 274	26	2% OV-210	175
Heptachlor epoxide	351, 353	26	2% OV-210	200

Table 2. *p*-Values of Chlordanes in Hexane-acetonitrile (1:1) Solvent System

Compound	<i>p</i> -Value	Compound	<i>p</i> -Value
Compound C	0.58	Oxychlordane	0.45
Heptachlor	0.55	Heptachlor epoxide	0.25
α -Chlordene	0.50	Compound 1	0.20
β -Chlordene	0.50	Compound 2	0.11
γ -Chlordene	0.44	Compound 3	0.18
<i>trans</i> -Chlordane	0.37	Compound 5	0.16
<i>cis</i> -Chlordane	0.36	Compound 6	0.70
<i>trans</i> -Nonachlor	0.41	Compound 7	0.33
<i>cis</i> -Nonachlor	0.30	Compound 8	0.12
Compound K	0.46		

6. 定 量 法

5-3. で得た試料溶液を GC/MS を用いて SIM 法により測定する。各化合物の測定に用いる質量数, イオン化電圧, 使用カラム (内径 2.0 mm, 長さ 6 フィート, ガラス製) 及びカラム温度は Table 1 に記載したとおりである。その他の条件は GC 注入口温度 250°, キャリアーガス (He): 40 ml/min, エンリッチャー温度: 250°, イオン化電圧: 300 μ A である。

結果及び考察

クロルデン類は環状ジエン化合物に属する有機塩素系化合物であり, その性質から一般の有機塩素系農薬の分析法が^{19)~21)} 応用できると考えられる。そこで, その分析法に基づいて検討を加えた。抽出は次の方法とした。

すなわち, 水はヘキサン抽出法を, 魚介類及び肉類についてはアセトン-ヘキサン混合液抽出法²²⁾ を, 牛乳については井上らの抽出法²³⁾ を応用した。

1. ヘキサン-アセトニトリル分配

脂肪の除去法としてヘキサン-アセトニトリル分配法が^{19)~21)} よく用いられる。ヘキサン-アセトニトリル分配による各化合物の回収率は *p*-値より計算できる^{18), 24)}。Table 2 にクロルデン類の *p*-値を示す。*p*-値が大きい化合物ほど, アセトニトリル層への移行が少なく回収率が低下する。表に示したように compound 6, compound C, heptachlor, α -chlordene, β -chlordene の *p*-値が 0.5 以上を示している。特に compound 6 は 0.70 と大きい。そこで本化合物の回収率が 90% 以上で得られるようにヘキサンに対して 2 倍量のアセトニトリルで 4 回抽出する条件とした。

2. フロリジルカラムクロマトグラフィー

河野ら¹⁶⁾によるとフロリジルの活性化温度を上昇させると heptachlor の回収率が低下するため 120° の活性化条件が望ましいという。そこで活性化条件を 120°, 15 時間とした。この条件で活性化したフロリジル 15 g のカラム (内径 1.5 cm, 長さ 30 cm) での各クロルデン類の溶出パターンを Fig. 2 に示す。溶出溶媒はヘキサン, ジクロロメタン, エチルエーテルを用いる系とした。heptachlor epoxide (第 3 分画に溶出) を除いたクロルデン類は第 1 分画 (ヘキサン: 150 ml) と第 2 分画 (15% ジクロロメタン-ヘキサン: 150 ml) に溶出した。compounds 5, 7 は両分画にまたがって溶出した。ところで, フロリジルの Lot No. の違いやその他の要因で

Fig. 2. Elution pattern of chlordanes by Florisil column chromatography

Table 3. Retention Times, Relative to Aldrin, of Chlordanes (aldrin=1.00)

Column	3% OV-1	3% OV-17	1.5% OV-17+ 1.95% OV-210	2% OV-210	1% OV-210+ 1% OV-275	2% OV-275 _a
Support	Gas chrom Q	Chromosorb W, AW- DMCS	Uniport HP	Shimalite W, AW- DMCS	Uniport HPS	Chromosorb W, AW- DMCS
Mesh	80/100	100/120	100/120	80/100	80/100	80/100
Temp.	180°C	220°C	200°C	175°C	180°C	175°C
Size (i.d. x L)	2.6 mm x 2.1 m	3.0 mm x 2 m	2.6 mm x 2.1 m	3.0 mm x 2 m	2.6 mm x 2.1 m	3.0 mm x 2 m
Carrier gas (N ₂)	40 ml/min	50 ml/min	40 ml/min	40 ml/min	40 ml/min	40 ml/min
Injection temp.	250°C	250°C	220°C	230°C	220°C	220°C
GC type (shimazu)	GC-9A	GC-5A	GC-9A	GC-5A	GC-9A	GC-5A
Compound C	0.70	0.71	0.75	0.93	1.03	1.08
Heptachlor	0.80	0.81	0.82	0.87	0.97	1.02
α-Chlordene	0.81	0.87	0.91	1.02	1.28	1.48
β-Chlordene	0.97	1.09	1.17	1.28	1.65	2.05
γ-Chlordene	0.95	1.09	1.17	1.29	1.77	2.26
trans-Chlordane	1.43	1.58	1.71	1.78	2.46	3.19
cis-Chlordane	1.60	1.72	1.88	2.01	2.72	3.67
trans-Nonachlor	1.65	1.64	1.77	1.84	2.31	2.97
cis-Nonachlor	2.31	2.79	3.03	3.02	5.88	9.32
Compound K	2.44	3.12	3.45	3.34	a)	a)
Oxychlordanes	1.27	1.28	1.39	1.57	1.73	1.98
Heptachlor epoxide	1.24	1.40	1.55	1.96	2.65	3.59
Compound 1	1.19	1.38	1.53	1.83	3.26	4.85
Compound 2	1.33	1.78	1.99	2.47	6.76	12.1
Compound 3	1.37	1.66	1.86	2.29	4.22	6.58
Compound 5	1.46	1.70	1.88	2.13	4.39	7.04
Compound 6	1.63	1.51	1.62	1.62	1.54	1.60
Compound 7	1.75	2.03	2.21	2.33	3.62	5.22
Compound 8	2.27	3.00	3.46	3.70	9.83	15.7
Aldrin (min)	(9.70)	(5.23)	(6.07)	(5.65)	(1.77)	(2.93)
	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

a) Abnormal peak

Table 4. Recoveries of Chlordanes from Spiked Water Samples

Compound	Recovery (%) Average $\pm$ S.D. ^{a)}	Compound	Recovery (%) Average $\pm$ S.D. ^{a)}
Compound C	89.7 $\pm$ 4.7	Compound 5	93.4 $\pm$ 1.0
Heptachlor	90.0 $\pm$ 2.3	Compound 6	87.2 $\pm$ 1.1
α -Chlordene	84.3 $\pm$ 3.2	Compound 7	94.0 $\pm$ 3.0
β -Chlordene	86.0 $\pm$ 3.4	Compound 8	91.3 $\pm$ 1.7
γ -Chlordene	86.0 $\pm$ 2.4	<i>trans</i> -Nonachlor	93.5 $\pm$ 2.6
Compound 1	98.1 $\pm$ 3.0	<i>cis</i> -Nonachlor	95.1 $\pm$ 5.1
Compound 2	88.7 $\pm$ 3.2	Compound K	88.7 $\pm$ 4.3
Compound 3	94.4 $\pm$ 2.2	Oxychlordane	95.1 $\pm$ 3.3
<i>trans</i> -Chlordane	93.4 $\pm$ 1.4	Heptachlor epoxide	88.7 $\pm$ 3.4
<i>cis</i> -Chlordane	96.9 $\pm$ 3.8		

^{a)} Fortification level of each compound was 3.13 ppt (10 ng/3.2 L) (triplicate determination)

Table 5. Recoveries of Chlordanes from Spiked Cow's Milk Samples

Compound	Recovery (%) Average $\pm$ S.D. ^{a)}	Compound	Recovery (%) Average $\pm$ S.D. ^{a)}
Compound C	83.1 $\pm$ 0.2	Compound 5	84.7 $\pm$ 1.0
Heptachlor	87.4 $\pm$ 3.2	Compound 6	77.6 $\pm$ 0.7
α -Chlordene	79.6 $\pm$ 3.3	Compound 7	88.9 $\pm$ 2.1
β -Chlordene	75.6 $\pm$ 1.0	Compound 8	88.7 $\pm$ 2.9
γ -Chlordene	81.8 $\pm$ 1.1	<i>trans</i> -Nonachlor	84.6 $\pm$ 1.6
Compound 1	83.1 $\pm$ 2.1	<i>cis</i> -Nonachlor	88.6 $\pm$ 1.5
Compound 2	84.4 $\pm$ 2.1	Compound K	85.1 $\pm$ 0.5
Compound 3	83.9 $\pm$ 1.7	Oxychlordane	85.1 $\pm$ 1.5
<i>trans</i> -Chlordane	84.7 $\pm$ 0.8	Heptachlor epoxide	92.8 $\pm$ 2.5
<i>cis</i> -Chlordane	81.4 $\pm$ 0.8		

^{a)} Fortification level of each compound was 0.33 ppb (10 ng/30 g) (triplicate determination)

しばしば溶出パターンが早められたり、遅くなったりして、多少ずれることがあり特に第1分画と第2分画の間の分画には注意する必要がある。クロルデン類のフロリジカラムクロマトグラフィーでの回収率（標準品のみ添加）はいずれの化合物も94%以上で得られた。

3. ガスクロマトグラフィー

ECD/GC ではポリ塩化ビフェニル (PCBs) や有機塩素系農薬等に由来するピーク群のため、このような多くのクロルデン類の定量は困難である。そこでこれらの妨害を受けることの少ない SIM 法を用いることにした。SIM 法の場合、用いる質量数が重なる物質との分離が問題となる。ところで、クロルデン類は多くの異性体を含むため、まず異性体間の分離が問題となった。Table 3 に FID/GC により測定したクロルデン類の相対保持時間 (aldrin の保持時間を 1.00 としての相対比) を示す。nonachlor 類 (*trans*-, *cis*-体, compound 6) では *trans*-体と compound 6 が 2% OV-1 カラムでは分離しないが、他のカラムでは分離する。しかも極性カラムほど分離が良好となる。chlordane 化合物 (*trans*-, *cis*-体, compounds 5, 7, 8), compound K の中では compound 5 と *trans*-, *cis*-体との分離が問題となり、

1% OV-210+1% OV-275 及び 2% OV-275 カラムでのみ分離が可能となった。また、compound K はこの2種類のカラムでは正常なピークが得られず 2% OV-210 カラムが良好であった。dihydroheptachlor 類 (compounds 1, 2, 3) では compound 2 と 3 の分離が問題であるが、2% OV-210, 1% OV-210+1% OV-275 及び 2% OV-275 カラムで良好な結果を得る。chlordene 類 (compound C, α -, β -, γ -体) では β -体と γ -体の分離が問題となる。強極性の 1% OV-210+1% OV-275 及び 2% OV-275 カラムでやっと分離してくる。heptachlor, oxychlordane, heptachlor epoxide は使用する質量数が異なることから、異性体の分離については問題がないと思われた。また、農薬の分析に良く使用される 2% DEGS+0.5% H₃PO₄ カラムについても調査したが、*trans*-chlordane と *cis*-chlordane の分離が不十分であった。

4. SIM 法の測定条件

2% OV-275 と 1% OV-210+1% OV-275 の2本のカラムについて SIM 法で比較検討した。その結果、両カラムとも良好な分離を示すが 1% OV-210+1% OV-275 カラムの方が各異性体のピークが接近するため使用

Fig. 3

Fig. 3. Typical SIM-MS chromatograms of chlordanes in blue mussel (*Mytilus edulis*) from Tokyo Bay

しやすい。特に, compound 5 と *trans*-, *cis*-chlordane を同時に測定するのに有利である。このことから, 主に 1% OV-210+1% OV-275 カラムを使用することにした。ただし, β -chlordene と γ -chlordene の分離は 2% OV-275 カラムの方が幾分良かった。また, compound K は前述の理由から 2% OV-210 カラムを用いることとした。異性体間の分離が問題にならない heptachlor, heptachlor epoxide, oxychlordane も同様に 2% OV-210 カラムを使用することとした。GC カラム温度は各異性体の分離にかなりの影響を与えた。特に β -, γ -chlordene の分離はカラム温度が低い方が良い結果を与えた。これらの検討結果から分離度, 感度を考慮して Table 1 に示したカラム条件とした。使用する質量数 (イオン) は強いピーク程感度に有利であるが, さらに試料や液相などによる妨害が少ないものを選択した。その結果, compound K, heptachlor を除いて (M-Cl) イオン群を用いることとなった。さらに, 上記の質量数で測定した場合, 最大のピーク強度を与えるようにイオン化電圧を調節した。一般に使用される 20 eV ではいずれも低い感度しか得られず, nonachlor 類, chlordane 化合物, dihydroheptachlor 類は 30 eV が, 他の化合物は 26 eV が良いことからこの条件とした。

5. 添加回収実験

水の試料 (3.2 L) にクロルデン類の標準物質を各 10 ng (約 3.13 ppt 濃度) を添加して, 実験方法の 5. 試料溶

液の調製法, 及び, 6. 定量法に従って回収率を求めた。Table 4 に示すようにいずれも 80% 以上の回収率 (84~97%) が得られた。次に牛乳に対して 0.33 ppb (10 ng/30 g) 濃度になるように添加して回収率を求めた。Table 5 に示すように 76~93% と比較的良好な回収率を得た。さらに, 魚 (マハゼ) には 10 ppb レベルになるように, 貝 (アサリ) には 10 ppb, 50 ppb レベルになるように, 牛肉には 10 ppb レベルになるように, それぞれクロルデン類を添加して回収実験を行った。その結果, Table 6, 7, 8 に示すように, マハゼでは 89~99% で, アサリでは 88~99% で, 牛肉では 87~102% と良好な回収率が得られた。以上のように, 試料別では牛乳, 水で低い回収率を示しているが, これはこれらの試料に添加したクロルデン類のレベルが低いことに原因していると考えられる。一方, 化合物の中では全体的に回収率の低いものは compound 6, α -chlordene, β -chlordene, compound C, compound K などであり, この原因の一つとして *k*-値から計算されるように, ヘキサン-アセトニトリル分配に基因しているものと推定された。本分析法を実際の試料の測定に用いた。Fig. 3 に東京湾で採取したムラサキガイの例を示す。このように多くの場合, 妨害ピークが極めて少ない良好なクロマトグラムが得られた。しかしながら, Heptachlor の場合, かなりの妨害ピークを示す場合が多く, m/z 272, 274 の他の m/z 337, 339, 372, 374 などを選択しても

Table 6. Recoveries of Chlordanes from Spiked Fish (*Acanthogobius flavimanus*) Samples

Compound	Recovery (%) Average±S.D. ^{a)}	Compound	Recovery (%) Average±S.D. ^{a)}
Compound C	96.5±2.0	Compound 5	91.6±3.5
Heptachlor	93.8±4.9	Compound 6	90.3±0.6
α-Chlordene	92.7±2.9	Compound 7	92.9±0.9
β-Chlordene	93.1±1.6	Compound 8	97.9±1.7
γ-Chlordene	96.3±0.9	trans-Nonachlor	90.2±1.8
Compound 1	93.2±0.9	cis-Nonachlor	93.4±4.0
Compound 2	99.0±1.2	Compound K	88.5±1.3
Compound 3	96.6±1.4	Oxychlordane	91.1±1.8
trans-Chlordane	96.9±3.1	Heptachlor epoxide	90.5±1.6
cis-Chlordane	95.4±3.2		

^{a)} Fortification level of each compound was 10 ppb (300 ng/30 g) (triplicate determination)

Table 7. Recoveries of Chlordanes from Spiked Short-necked Clam (*Tapes philippinarum*) Samples

Compound	Recovery (%) Average±S.D.		Compound	Recovery (%) Average±S.D.	
	(10 ppb)	(50 ppb) ^{a)}		(10 ppb)	(50 ppb) ^{a)}
Compound C	94.7±0.9	94.3±1.6	Compound 5	96.3±1.5	95.7±1.9
Heptachlor	93.8±3.9	92.3±1.6	Compound 6	91.7±2.0	88.1±2.4
α-Chlordene	95.6±1.2	93.9±1.6	Compound 7	93.5±1.5	94.3±2.3
β-Chlordene	91.9±1.9	92.6±2.1	Compound 8	92.4±1.0	92.1±2.2
γ-Chlordene	93.9±1.9	94.6±2.1	trans-Nonachlor	96.4±2.0	93.1±2.3
Compound 1	92.2±2.5	93.2±3.5	cis-Nonachlor	98.6±2.1	95.8±1.4
Compound 2	95.0±2.5	94.5±2.6	Compound K	94.1±2.1	91.3±1.4
Compound 3	95.7±2.2	93.2±3.5	Oxychlordane	94.3±2.4	93.8±2.0
trans-Chlordane	96.6±2.2	94.9±2.3	Heptachlor epoxide	91.4±0.6	93.0±2.2
cis-Chlordane	99.1±1.5	95.0±2.2			

^{a)} Fortification levels of each compound (10 ppb: 300 ng/30 g, 50 ppb: 1.5 μg/30 g) (triplicate determination)

Table 8. Recoveries of Chlordanes from Spiked Beef Samples

Compound	Recovery (%) Average±S.D. ^{a)}	Compound	Recovery (%) Average±S.D. ^{a)}
Compound C	87.4±2.8	Compound 5	98.3±1.0
Heptachlor	91.1±3.0	Compound 6	86.5±2.3
α-Chlordene	92.3±4.3	Compound 7	100.3±0.6
β-Chlordene	86.9±3.2	Compound 8	102.0±2.4
γ-Chlordene	90.0±3.5	trans-Nonachlor	97.9±1.7
Compound 1	92.7±1.1	cis-Nonachlor	96.0±5.1
Compound 2	96.7±1.1	Compound K	86.3±1.5
Compound 3	92.8±0.9	Oxychlordane	94.5±1.4
trans-Chlordane	93.0±1.4	Heptachlor epoxide	89.9±2.1
cis-Chlordane	100.3±3.4		

^{a)} Fortification level of each compound was 10 ppb (300 ng/30 g) (triplicate determination)

妨害ピークは除去できず、さらに検出感度も低いものであった。また、compound C も用いているイオン（質量数）の強度が弱く、感度が低かった。しかし、他の多くの化合物は一本のイオンを用いる場合、ほぼ ECD/GC の感度に近く、数 pg で十分に検出できた。この SIM 法による合計19化合物の定量はかなり労力のいる測定法であり、少なくとも8回の条件設定の必要がある。さらに試料中の残留レベルの推定がつかないと検量線の範囲に入れるために、より多くの測定回数が必要となる。そこで、著者らはパックドカラム又はキャピラリーカラムを使用した ECD/GC により測定し、濃度を推定した後に SIM 法を実施することになっている。

要 約

1. SIM 法によるクロルデン類（計19化合物）の残留分析法を確立した。

2. 定量に用いるカラムは1% OV-210+1% OV-275 と2% OV-210 の液層を用いた場合が良好な結果を与えた。

3. クロルデン類の中にヘキサン-アセトニトリルの分配率が低い化合物があることから、この分配はヘキサンに対して2倍量のアセトニトリルで4回抽出する必要がある。

4. 本法の水、牛乳、魚、貝及び牛肉に対してのクロルデン類の添加回収率はいずれも76%以上で得られた。また、実際の試料の測定に応用した場合にも良好な結果が得られた。

なお、本報告の要旨は日本食品衛生学会第45回（昭和58年5月）、及び第47回（昭和59年5月）学術講演会で発表したものである。

文 献

- 1) 広瀬忠爾：日本農薬学会誌 2, 187~200 (1977).
- 2) 井上嘉幸：しろあり No. 48, 2~10 (1982).
- 3) 河村 宏：技術と人間 No. 7, 36~48 (1983).
- 4) Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 23, 631~635 (1979).
- 5) Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, T.: *ibid.* 24, 1~8 (1980).
- 6) Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, T., Kadera, K.: *ibid.* 25, 305~312 (1980).
- 7) Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, T.: *ibid.* 25, 518~523 (1980).
- 8) Yamagishi, T., Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S., Horii, S.: J. Food Hyg. Soc. Japan 22, 270~278 (1981).
- 9) Yamagishi, T., Kaneko, S., Miyazaki, T., Akiyama, K., Horii, S.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 26, 407~412 (1981).
- 10) Saha, J. G., Lee, Y. W.: *ibid.* 4, 285~296 (1969).
- 11) Sovocool, G. W., Lewis, R. G., Harless, R. L., Wilson, N. K., Zehr, R. D.: Ann. Chem. 49, 734~740 (1977).
- 12) Parlar, H., Hustert, K., Gáb, S., Korte, F.: J. Agric. Food Chem. 27, 278~283 (1979).
- 13) Bildleman, T. F., Matthews, J. R., Olney, C. E., Rice, C. P.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 61, 820~828 (1978).
- 14) Holedrinet, M. V. H.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 21, 46~52 (1979).
- 15) Atallah, Y. H., Whitacre, D. M., Polen, P. B.: Chemosphere 10, 17~20 (1979).
- 16) 河野公栄, 脇本忠明, 大胡田忠敏, 立川 涼：農化. 56, 531~536 (1982).
- 17) Albright, L. J., Oloffs, P. C., Szeto, S. Y.: J. Environ. Sci. Health, B 15, 333~349 (1980).
- 18) Bowman, M. C., Beroza, M.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 48, 943~952 (1963).
- 19) "Off. Method of Analysis of Assoc. Off. Anal. Chem." 12 Ed. 518~525 (1975).
- 20) FDA: Pesticide Analytical Manual (1968).
- 21) 厚生省母乳農薬汚染研究班：食衛誌. 13, 422~437 (1972).
- 22) 昭和56年度環境庁公害防止等調査研究委託費による報告書：生物試料中の化学物質分析法の確立に関する研究, 17~42 (昭和57年3月) (財)日本公衆衛生協会.
- 24) 井上 清, 薬師寺積, 浜野米一, 村田 弘, 渡辺功：大阪府立公衛研所報. 食品衛生編, 5, 19~23 (1974).
- 25) 金沢 純：“公害分析指針” 7, 食品編 1-b, 有機塩素系殺虫剤, 40~42 (1972) 共立出版.