母乳中の有機塩素化合物の GC/MS 及びキャピラリー GC による残留レベルの確認

(昭和 60 年 7 月 5 日受理)

宮崎 奉之* 山岸 達典* 松本 昌雄*

Confirmation of Residue Levels of Organochlorine Compounds in Human Milk by Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Capillary Gas Chromatography

Tomoyuki MIYAZAKI, Tatsunori YAMAGISHI and Masao MATSUMOTO

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

The residues of organochlorine compounds in yearly pooled human milk samples, which had been collected in the Tokyo Metropolitan area in 1979-1983, were evaluated by capillary gas chromatography using an electron capture detector (ECD/GC) and gas chromatography/mass spectrometry with packed columns.

The concentrations of these compounds determined by selected ion monitoring (SIM) were identical to those determined by capillary ECD/GC.

The concentrations on a whole milk basis (fat basis) by SIM were as follows: α -HCH, 0.10-0.31 ppb (6-9 ppb); β -HCH, 14.9-39.2 ppb (837-1140 ppb); γ -HCH, 0.10-0.16 ppb (3-7 ppb); *o,p'*-DDE, 0.06-0.11 ppb (3 ppb); *p,p'*-DDE, 18.2-56.4 ppb (1020-1630 ppb); *o,p'*-DDT, 0.11-0.41 ppb (6-12 ppb); *p,p'*-DDT, 2.22-7.86 ppb (125-228 ppb); *p,p'*-DDD, 0.03-0.10 ppb (2-3 ppb); HCB, 1.30-3.03 ppb (73-93 ppb), S-421 (a synergist for pyrethroid insecticides), 0.24-0.80 ppb (10-23 ppb); dieldrin, 0.36-1.55 ppb (20-45 ppb). However, no residues of δ -HCH and *o,p'*-DDD were detected (<0.01 ppb on a whole milk basis). In addition, residues of chlordane-related compounds on a whole milk basis (fat basis) were determined to be as follows by SIM: oxychlordane, 0.36-0.60 ppb (16-20 ppb); heptachlor epoxide, 0.39-1.12 ppb (22-33 ppb); *trans*-nonachlor, 0.80-0.91 ppb (24-45 ppb); *cis*-nonachlor 0.13-0.16 ppb (4-7 ppb); *trans*-chlordane, 0.01-0.02 ppb (1 ppb); *cis*-chlordane, 0.02-0.03 ppb (1 ppb); compound 2(dihydroheptachlor isomer), 0.03-0.04 ppb (1-2 ppb); compound 5 (chlordane isomer), 0.02-0.03 ppb (1-2 ppb); compound 6 (nonachlor isomer) 0.14-0.17 ppb (5-8 ppb).

(Received July 5, 1985)

Key words: 母乳 human milk; 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides; PCB polychlorinated biphenyl; キャピラリーガスクロマトグラフィー capillary gas chromatography; ガスクロマトグラフィー/質量分析法 gas chromatography/mass spectrometry; クロルデン類 chlordanes

緒 言

母乳の有機塩素系農薬やポリ塩化ビフェニル (PCB) などによる汚染は欧米では 1960 年代より^{1)~3)}, 我が国においては 1970 年代に入ってから報告されるようになって

た^{4)~7)}. それ以来, 我が国の母乳中のこれら化合物の残留レベルのデータは極めて多くが蓄積されている^{8)~10)}. さらに大阪府立公衆衛生研究所のグループ等により, これらの汚染物質の年次の推移や挙動などについても活発な研究が進められている^{11)~15)}. ところで, これまで著者

* 東京都立衛生研究所: 東京都新宿区百人町 3-24-1

らは東京湾及びその流入河川で採取した魚介類中に残留している有機ハロゲン化合物の同定を試みてきた^{19)~20)}。本報告はその手法を母乳について試みたもので、母乳中に残留している有機ハロゲン化合物の確認と残留レベルのチェックをキャピラリーカラムと電子捕獲型検出器を使用したガスクロマトグラフィー (ECD/GC) 及びパックドカラムを使用したガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) を用いて実施したものである。

実験方法

1. 試料

母乳は東京都に在住の授乳婦から 1979 年 (20 検体), 1980 年 (10 検体), 1981 年 (10 検体) に都内 4 か所 A, B, F, T) の産院より, 1983 年 (17 検体) には G 産院で提供を受けたものである。これら検体をそれぞれ年毎にプールし混合したものを試料とした。なお, 試料は分析に供するまで -20° に保存した。

2. 試薬及び標準品

有機溶媒類及び活性フロリジル: 前報に準じた²¹⁾。

農薬類標準品: hexachlorocyclohexane (HCH, 一般名 BHC) (α -, β -, γ -, δ -異性体), p,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDT, p,p' -DDT, ディルドリンは和光純薬工業(株)より, hexachlorobenzene (HCB) は東京化成工業(株)よりの購入品。cis-, trans-chlordane, oxychlordane は Nanogen 社 (米国) よりの購入品。o,p'-DDD, o,p'-DDE は Unilab Research Corporation (米国) の製品である。cis-, trans-nonachlor¹⁶⁾ 及び S-421 [1,1'-oxybis (2,3,3,3-tetrachloropropane)]²²⁾ は合成により得たもの。Compounds 2, 5, 6 は technical chlordane より分離, 精製したもの²³⁾。PCB はカネクロール 300, 400, 500 及び 600 の等量混合物である。2,4,4'-trichlorobiphenyl, 2,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl (Foxboro Company の製品) はガスコロ工業(株)より購入したもの。

いずれもヘキサンで希釈して標準溶液とした。

3. 装置

ガスクロマトグラフ: Shimadzu GC-9A 型 (島津製作所 (株) 製) ECD 付きのものに, SPL-7 型ムービングプレカラム式試料導入装置とデータ処理装置クロマトバック C-R1B を接続した。

キャピラリーカラム: Hewlett Packard 社製ウルトラカラム: Cross-linked methyl silicone (膜厚: 0.33 μ m), 0.20 mm $\times$ 25 m

パックドカラム: 1.5% OV-17+1.95% OV-210, Uniport HP, 80-100 mesh (2.6 mm $\times$ 2 m)

ガスクロマトグラフ/質量分析計: Hewlett-Packard 社 (米国) 製 5710A 型ガスクロマトグラフに日本電子(株)製 JMS-D300 型質量分析計を接続した JMA 2000 ディスクシステム及び MID 装置

4. 測定条件

キャピラリー ECD/GC: 注入口温度及び検出器温度 300° , キャリヤーガス (N_2): 線速度 25 cm/sec, メーカーアップガス (N_2) 60 ml/min. カラム昇温条件: 150° で 4 分間保った後, $15^{\circ}/\text{min}$ の速度で 210° とし, 2 分間恒温後 $4^{\circ}/\text{min}$ の速度で 260° まで昇温し, この温度で 13 分間保った。注入法: 試料溶液 (6 μ l) をムービングプレカラム (3% OV-1, Gas Chrom Q 60/80) に付け溶媒を除去 (1 分間) 後, このプレカラムを注入口へ移動させ 4 分間 (300°) 加熱して試料を導入した。

パックドカラム ECD/GC: 注入口温度 230° , 検出器温度 300° , キャリヤーガス (N_2) 75 ml/min. カラム温度 205°

GC/MS: 注入口及びエンリッチャー温度 250° , イオン源温度 220° , キャリヤーガス (He) 40 ml/min, EI モード, イオン化電圧 70 eV, イオン化電流 300 μ A, (1) 2% Silicone OV-1 カラム (Uniport HP 80/100 mesh)

Table 1. SIM-MS Conditions for Organochlorine Compounds

Compound	Ion (m/z)	Ionization voltage (eV)	Column ^{a)} (Liquid phase)	Column ($^{\circ}$ C) temperature
α -HCH	217, 219	26	2% OV-17	210
β -HCH	217, 219	26	2% OV-17	210
γ -HCH	217, 219	26	2% OV-17	210
δ -HCH	217, 219	26	2% OV-17	210
o,p'-DDE	316, 318	30	2% OV-210	200
p,p'-DDE	316, 318	30	2% OV-210	200
o,p'-DDD	235, 237	30	2% DEGS+0.5% H_3PO_4	220
p,p'-DDD	235, 237	30	2% DEGS+0.5% H_3PO_4	220
o,p'-DDT	235, 237	30	2% DEGS+0.5% H_3PO_4	220
p,p'-DDT	235, 237	30	2% DEGS+0.5% H_3PO_4	220
HCB	284, 286	30	2% OV-210	180
S-421	130, 132	26	2% OV-210	190
Dieldrin	380, 382	26	2% OV-210	210

^{a)} Coated on 80-100 mesh Uniport HP (2 mm $\times$ 6 feet column)

Table 2. Reproducibility (5 Runs) of Retention Time and Absolute Area ($\mu\text{V}/\text{sec}$) of Pesticides in Splitless Mode of Capillary ECD/GC

Peak	RT (min)	$\pm\text{S.D.}$	(%)	Area	$\pm\text{S.D.}$	(%)
α -HCH	11.242	0.020	(0.18)	4.39	0.13	(2.9)
β -HCH	11.528	0.022	(0.19)	5.32	0.27	(5.0)
HCB	12.042	0.020	(0.17)	7.89	0.25	(3.2)
γ -HCH	12.308	0.022	(0.18)	4.02	0.08	(2.0)
δ -HCH	13.068	0.032	(0.17)	7.38	0.17	(2.3)
Aldrin	16.272	0.030	(0.18)	8.59	0.14	(1.7)
H.E.	17.844	0.029	(0.16)	16.22	0.59	(3.6)
<i>p,p'</i> -DDE	20.214	0.029	(0.14)	18.43	0.68	(3.7)
Dieldrin	20.520	0.032	(0.16)	16.83	0.53	(3.1)
Endrin	21.512	0.031	(0.14)	7.61	0.31	(4.0)
<i>p,p'</i> -DDD	22.074	0.031	(0.14)	24.58	0.81	(3.3)
<i>o,p'</i> -DDT	22.268	0.033	(0.15)	18.73	0.56	(3.0)
<i>p,p'</i> -DDT	23.820	0.033	(0.14)	20.10	0.58	(2.9)

^{a)} H.E.: Heptachlor epoxide

2 mm $\times$ 9 ft), カラム温度は 170° から 250° まで 4°/min で昇温後 250° を保った。(2) 1% Silicone OV-210+1% Silicone OV-275 カラム (Uniport HP 80/100 mesh, 2 mm $\times$ 6 ft), カラム温度は 180-220° を 4°/min で昇温した。Selected ion Monitoring (SIM) 測定条件は Table 1 に示した。

5. 試料溶液の調整法

5.1. 抽出法

前報の牛乳の試料に準じた²¹⁾。

5.2. ヘキサン-アセトニトリル分配

前報に準じた²¹⁾。

5.3. クリーンアップ法

前報に準じた²¹⁾。第1分画 (ヘキサン: 150 ml) には PCB, HCB, *p,p'*-DDE と一部の *o,p'*-DDE, *o,p'*-, *p,p'*-DDT が溶出した。第2分画 (15% ジクロロメタン-ヘキサン: 150 ml) には HCH 類 (α -, β -, γ -, δ -), *p,p'*-, *o,p'*-DDD, S-421 と一部の *o,p'*-DDE, *o,p'*-, *p,p'*-DDT が溶出した。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) にはディルドリンが溶出した。得られた検液を前述の キャピラリー-ECD/GC (第3分画はバックドカラム使用) 及び SIM 法で測定した。クロルデン類の測定は前報に準じた。GC/MS 測定は ECD/GC 及び SIM 測定が終了した後本溶液を合せて、再び 5.2. ヘキサン-アセトニトリル 分配及び 5.3. クリーンアップ法に従い約 0.2 ml まで濃縮して行った。

結果及び考察

1. 本分析法の SIM による回収率

牛乳 30 g に農薬類の標準品を各 1 μg 添加したときの SIM を用いた本分析法による回収率は ($n=3$, 平均値) 次の通りであった; HCB (79%), α -HCH (100%), β -HCH (96%), γ -HCH (101%), δ -HCH (97%), *p,p'*-

DDE (96%), *o,p'*-DDE (83%), *p,p'*-DDD (86%), *o,p'*-DDD (86%), *p,p'*-DDT (99%), *o,p'*-DDT (95%), ディルドリン (98%), S-421 (95%)。クロルデン類の本分析法による回収率はすでに報告した²¹⁾。

2. キャピラリー ECD/GC の再現性

キャピラリー ECD/GC による農薬類 (13 化合物) の定性及び定量の再現性をチェックした。その結果を Table 2 に示す。各化合物の保持時間 (相対標準偏差の平均値: 0.162%) は比較的良好であったが、定量 (相対標準偏差の平均値: 3.13%) については多少のばらつきが見られた。ところで、キャピラリー ECD/GC により実際の試料を測定した場合、第3分画は負のピークを示すことがあったことから、この定量にはバックドカラムを使用した。

3. キャピラリー ECD/GC による分析

母乳の第1分画, 第2分画及び PCB (カネクロール 300:400:500:600=1:1:1:1) の標準品のキャピラリーガスクロマトグラムを Fig. 1 に示す。第1分画からは PCB, HCB, *trans*-nonachlor, *p,p'*-DDE の標準品とそれぞれ一致するピークが確認された。また, *o,p'*-DDE, compound 6, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT に一致するピークも比較的小さいピークとして存在していた。しかし, HCB と *p,p'*-DDE の間に見られるピーク群の保持時間は PCB や農薬類の標準品とも一致せず, これらのピーク群がなにかはこのクロマトグラムからは明らかではない。第2分画からは α -, β -, γ -HCH, S-421, oxychlordane, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, *cis*-nonachlor の標準品と保持時間が一致するピークが確認された。また, oxychlordane と *p,p'*-DDD のピークの間になんらかのピーク群が認められた。これら微少なピークの保持時間は *cis*-, *trans*-chlordane, compound 5 等に一致していた。

Fig. 1. Typical capillary gas chromatograms of Fraction 1 and Fraction 2 from human milk and PCB standard

Gas chromatographic conditions: cross-linked methyl silicone column (0.2 mm $\times$ 25 m); ECD; column temp., 150-210°C (15°C/min) and then 210-260°C (4°C/min); N_2 , 25 cm/sec. Peak identification: 1, 2,4,4'-trichlorobiphenyl; 2, 2,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl; 3, *o,p'*-DDE; 4, compound 6 (nonachlor isomer); 5, *o,p'*-DDT; 6, *p,p'*-DDT; 7, compound 2 (dihydroheptachlor isomer); 8, *trans*-chlordane; 9, compound 5 (chlordane isomer); 10, *cis*-chlordane; 11, *trans*-nonachlor; 12, *p,p'*-DDE; 13, *p,p'*-DDD

4. GC/MS による分析

4.1. 第1分画の *p,p'*-DDE の前に見られるピーク群の確認

キャピラリーカラム (cross-linked methyl silicone) の液層とはほぼ同じ性質の 2% OV-1 カラムを用いて HCB と *p,p'*-DDE の間に溶出する物質について, GC/MS により検索した。その結果, 分子内に塩素を 3, 4, 5 個を含む PCB のマススペクトルが得られた。しかしながら, 同位体パターンからの検索では PCB 以外の塩素及び臭素化合物は認められなかった。このことから, こ

Fig. 2. Mass chromatogram of PCB compounds in human milk (Fraction 1)

The darkend peaks indicate the presence of PCB isomers (Cl_3 - Cl_8) 2% OV-1, 9 feet, 170-250°C (4°C/min), EI, 70 eV.

れらピーク群の多くは PCB 成分に由来するものと推定された。母乳試料の第1分画の PCB 成分の塩素数別によるマスプロマトグラムを Fig. 2 に示す。母乳中の *p,p'*-DDE の前に見られる低塩素化 PCB 成分について, すでに薬師寺らにより 3 塩素化物は 2,4,4'-異性体, 4 塩素化物は 2,4,3',4'-及び 2,4,5,4'-異性体であることが報告されている¹⁹⁾。そこで, 市販の標準品の 2,4,4'-及び 2,4,3',4'-異性体を用いてキャピラリーGC でチェックしたところ, Fig. 1 に示すように良く保持時間が一致したピークの存在が認められた。

4.2. クロルデン類の同定

第1分画, 第2分画の 2% OV-1 カラムを用いた GC/MS の検索から, dihydroheptachlor, chlordane, nonachlor のマススペクトルが得られた。1980 年に著者らは都民の母乳中から *trans*-nonachlor, oxychlordane などが残留していることを確認している²⁴⁾。一方, クロルデン類の同定にはこの 2% OV-1 カラムでは分離が不十分であることについてはすでに報告した通りである²¹⁾。そのため著者らが繁用している 1% OV-210+1% OV-275 カラムにより実施した。その結果を Fig. 3 (マスプロマトグラム), Fig. 4 (マススペクトル) に示す。第1分画から *trans*-nonachlor の他に, compound 6 (nonachlor 異性体) を, 第2分画から compound 2 (dihydroheptachlor 異性体), *cis*-, *trans*-chlordane, compound 5 (chlordane 異性体), *cis*-nonachlor をマススペクトル及び保持時間がそれぞれ標準品とはほぼ一致したことから同定した。なお, chlordane 異性体は試料中の濃度が極めて低いため分子イオンピークが検出できなかった。SIM による母乳中のクロルデン類の残留濃度 (全乳当たり: 脂肪当たり) (Table 3) は次の通りであった; *trans*-nonachlor (0.80~0.91 ppb: 24~45 ppb),

Fig. 3. Mass chromatograms of chlordane compounds in human milk

Mass spectra of each peak are shown in Fig. 4. Peak identification: 1, compound 6 (nonachlor isomer); 2, *cis*-nonachlor; 3, *trans*-chlordane; 4, *cis*-chlordane; 5, compound 5 (chlordane isomer); 6, compound 2 (dihydroheptachlor isomer). (1% OV-210+1% OV-275; 180–220°C at 4°C/min)

Table 3. Comparison of Chlorinated Hydrocarbon Residues (ppb, whole milk basis) in Yearly Pooled Samples of Human Milk Determined by Capillary ECD/GC and SIM-MS

Year Method Compound	1979		1980		1981		1983	
	ECD	SIM	ECD	SIM	ECD	SIM	ECD	SIM
α -HCH	0.22	0.20	0.33	0.31	0.22	0.23	0.09	0.10
β -HCH	38.2	39.2	33.4	32.9	28.9	28.1	15.4	14.9
γ -HCH	0.28	0.12	0.27	0.10	0.23	0.16	0.18	0.13
δ -HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>o,p'</i> -DDE	0.19	0.10	0.11	0.11	0.13	0.09	0.10	0.06
<i>p,p'</i> -DDE	54.3	56.4	40.5	43.8	39.2	41.4	18.0	18.2
<i>o,p'</i> -DDD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>p,p'</i> -DDD	0.15	0.10	0.15	0.10	0.10	0.07	0.08	0.03
<i>o,p'</i> -DDT	0.47	0.35	0.49	0.41	0.33	0.28	0.10	0.11
<i>p,p'</i> -DDT	7.95	7.86	7.80	7.63	5.72	5.57	2.28	2.22
HCB	3.13	2.99	3.05	3.03	2.83	2.97	1.32	1.30
S-421	0.80	0.80	0.46	0.42	0.31	0.33	0.22	0.24
Dieldrin	1.39 ^{a)}	1.44	1.51 ^{a)}	1.55	0.78 ^{a)}	0.82	0.40 ^{a)}	0.36
Heptachlor epoxide	1.09 ^{a)}	1.12	0.96 ^{a)}	0.97	0.85 ^{a)}	0.82	0.37 ^{a)}	0.39
Oxychlordane	0.67	0.55	0.69	0.60	0.63	0.58	0.38	0.36
<i>trans</i> -Nonachlor	0.83	0.84	0.90	0.91	0.82	0.89	0.82	0.80
<i>cis</i> -Nonachlor	0.14	0.14	0.14	0.16	0.13	0.15	0.12	0.13
<i>trans</i> -Chlordane	—	0.02	—	0.02	—	0.02	—	0.01
<i>cis</i> -Chlordane	—	0.03	—	0.02	—	0.03	—	0.01
Compound 2	—	0.03	—	0.04	—	0.04	—	0.03
Compound 5	—	0.02	—	0.03	—	0.03	—	0.02
Compound 6	0.20	0.17	0.23	0.16	0.18	0.15	0.12	0.14
% fat in milk	3.45		3.46		3.19		1.78	

^{a)} Determined on a column (2.6 mm × 2 m) packed with 1.5% OV-17+1.95% OV-210 on 80-100 mesh Uniport HP

nd: Not detected (<0.01 ppb)

—: Not determined

Fig. 4. Mass spectra of chlordane compounds found in human milk (See Fig. 3, for peak 1-6) (EI, 70 eV)

oxychlordane (0.36~0.60 ppb: 16~20 ppb) ヘプタクロルエポキシド (0.39~1.12 ppb: 22~33 ppb), *cis*-nonachlor (0.13~0.06 ppb: 4~7 ppb), compound 6 (0.14~0.17 ppb: 5~8 ppb), *trans*-chlordane (0.01~0.02 ppb: 1 ppb), *cis*-chlordane (0.02~0.03 ppb: 1 ppb), compound 5 (0.02~0.03 ppb: 1~2 ppb), compound 2 (0.03~0.04 ppb: 1~2 ppb).

4.3. DDT 近縁化合物の確認と残留濃度

DDT 近縁化合物の残留濃度を SIM によりチェックするため、そのピーク強度が強いことから DDE 異性体は m/z 316, 318 イオンを、DDD 及び DDT 異性体は m/z 235, 237 イオンを選択した。この場合、選択するイオンが同じためこれらの化合物が分離しなければならない。DDE 異性体 (*o,p'*-, *p,p'*-体) の分離には 2% OV-1,

Fig. 5. SIM-MS chromatograms of DDE isomers (m/z 316, 318) in human milk (2% OV-210, 200°C)

Fig. 6. SIM-MS chromatograms of DDD and DDT isomers (m/z 235, 237) in human milk (2% DEGS+0.5% H_3PO_4 , 220°C)

2% OV-210 など多くのカラムが適用できた。しかしながら、DDD 及び DDT 異性体の計 4 化合物の分離は 2% OV-1, 2% OV-17 及び 2% OV-210 カラムのような無極性から微極性のものでは不十分で、強極性の 2% DEGS+0.5% リン酸カラムが良好であった。そこで DDE 異性体の測定には 2% OV-210 カラムを DDD, DDT 異性体には 2% DEGS+0.5% リン酸カラムを用いることとした。実際の母乳試料より得られた SIM によるクロマトグラムを Fig. 5, 6 に示す。SIM による母乳中の残留濃度 (全乳当り: 脂肪当り) として *p,p'*-DDE (18~56 ppb: 1.01~1.63 ppm) 及び *p,p'*-DDT (2.2~7.9 ppb: 125~228 ppb) は比較的高いレベルで、*o,p'*-DDT (0.11~0.41 ppb: 6~12 ppb), *o,p'*-DDE (0.06~0.11 ppb: 3 ppb), *p,p'*-DDD (0.03~0.10 ppb: 2~3

ppb) は極めて低いレベルで存在していることが確認された。しかしながら、*o,p'*-DDD (全乳当り 0.01 ppb 以下) はほとんど検出されなかった。

4.4. 有機ハロゲン化合物の残留濃度

キャピラリー ECD/GC (一部バックドカラムによる) により得られた値と、SIM により得られた母乳中の有機塩素化合物の残留濃度を Table 3 に示す。このように両方法により得られた値はほぼ一致していた。しかし、低レベルの場合ほどその誤差が大きい傾向を示した。前述の DDT 近縁化合物とクロルデン類を除いた SIM での母乳中の有機塩素化合物の残留濃度 (全乳あたり: 脂肪当り) は次の通りである; α -HCH (1.10~1.31 ppb: 6~9 ppb), β -HCH (2.22~7.86 ppb: 0.927~1.14 ppm), γ -HCH (0.10~0.16 ppb: 3~7 ppb), HCB (1.30~3.03 ppb: 73~93 ppb), S-421 (0.24~0.80 ppb: 10~23 ppb), デイルドリン (0.36~1.55 ppb: 20~45 ppb)。

ところで、S-421 はピレスロイド殺虫剤の共力剤として使用されている化合物でその年間生産量は 203 トンであり²⁵⁾、すでに著者らにより²²⁾、また最近、宇野らにより²⁶⁾母乳中からその残留が確認されている。その汚染の由来は使用実態などから家庭用殺虫剤などによるものと推定されている²⁷⁾。さらに、その用途から季節的な変動があることが推定されるため、この点も含めて継続的な調査が望まれる。

要 約

1. 母乳中の第 1 分画から 2% OV-1 カラム (ECD/GC) で *p,p'*-DDE の前に見られるピークの多くは塩素数 3, 4, 5 個からなる PCB 成分に由来するものであることが確かめられた。

2. GC/MS (マスキロマトグラム, マススペクトル) 及び保持時間よりクロルデン類が同定された。trans-nonachlor, oxychlordane, ヘプタクロルエポキシドの他に、極めて低レベルではあるが compound 6 (nonachlor 異性体), cis-nonachlor, compound 5 (chlordane 異性体), cis-, trans-chlordane, compound 2 (dihydroheptachlor 異性体) の残留が確認された。

3. DDT 近縁化合物として、*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT の他に SIM により極めて低濃度の *o,p'*-DDE (全乳当り; 0.06~0.11 ppb), *p,p'*-DDD (0.03~0.10 ppb) の存在が確認された。しかし、*o,p'*-DDD は検出されなかった。

4. DDT 近縁化合物, HCH 異性体, デイルドリン, クロルデン類, S-421 及び HCB のキャピラリー ECD/GC (一部バックドカラム) による残留濃度は SIM による値とほぼ同じ結果を与えた。

文 献

1) Quinby, G. E., Armstrong, J. F., Durham, W. F.: Nature **207**, 726~728 (1965).

- 2) Westöb, G., Norén, K.: AMBIO. **7**, 62~64 (1978).
- 3) Musial, C. J., Hutzinger, O., Zitko, V.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **12**, 258~267 (1974).
- 4) 西本孝男, 上田雅彦, 田植 栄, 本森良治: 医学のあゆみ **75**, 655~656 (1970).
- 5) 榎本 隆, 福島成彦, 堀 伸二郎, 上出子弥太: 大阪府立公衛研所報. 食品衛生編, **2**, 29~30 (1971).
- 6) 厚生省母乳農薬汚染研究班: 食衛誌. **13**, 422~437 (1972).
- 7) 上田雅彦: 科学 **42**, 553~560 (1972).
- 8) 山岸達彦, 宮崎奉之, 堀井昭三, 金子誠二: 東京衛研年報. **30-1**, 117~122 (1979).
- 9) 上田雅彦, 田植 栄, 近沢紘史, 間崎真典: 高知衛研報, **29**, 86~93 (1982).
- 10) 厚生省汚染物質研究班: 食品汚染物モニタリングデータ 1971~1980 (1982), 1981 (1982), 1982 (1983), 1983 (1984).
- 11) 薬師寺積: 化学と生物 **20**, 495~497 (1982).
- 12) Watanabe, I., Yakushiji, T., Kuwabara, K., Yoshida, S., Maeda, K., Kashimoto, T.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. **8**, 67~75 (1979).
- 13) Yakushiji, T., Watanabe, I., Kuwabara, K., Yoshida, S., Hori, S., Fukushima, S., Kashimoto, T., Koyama, K., Kunita, N.: *ibid.* **8**, 59~66 (1979).
- 14) 榎本 隆: 環境技術 **13**, 389~394 (1984).
- 15) Yakushiji, T., Watanabe, I., Kuwabara, K., Yoshida, S.: J. Chromatogr. **154**, 203~211 (1978).
- 16) Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **23**, 631~635 (1979).
- 17) Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, T.: *ibid.* **24**, 1~8 (1980).
- 18) Miyazaki, T., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, S.: *ibid.* **26**, 577~584 (1981).
- 19) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄: 東京衛研年報. **34**, 155~158 (1983).
- 20) Miyazaki, T., Yamagishi, T., Matsumoto, M.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **32**, 227~232 (1984).
- 21) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄: 食衛誌. **26**, 371~379 (1985).
- 22) Miyazaki, T., Kaneko, S., Horii, S., Yama-

- gishi, T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **26**, 420~423 (1981).
- 23) Miyazaki, T., Yamagishi, T., Matsumoto, M.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. **14**, 475~483 (1985).
- 24) Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **25**, 518~523 (1980).
- 25) 松永和義, 今中雅章, 剣持堅志: 岡山県環境保健センター年報. **5**, 140~144 (1981).
- 26) 宇野正清, 岡田 作, 陰地義樹, 農沢宗利, 中平宏志, 谷川 薫: 奈良衛研年報. **17**, 94~95 (1983).
- 27) Miyazaki, T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **29**, 566~569 (1982).