報 文

食品中の残留農薬に関する研究 (第3報)

日光および紫外線による Aldrin の分解

(昭和40年8月22日受理)

川 城 巖* 細貝 祐太郎* 二 郷 俊 郎*

Studies on Pesticide Residues in Food (III)
On the Decomposition of Aldrin by
Sunlight and Ultraviolet Ray

Iwao KAWASHIRO, Yutaro HOSOGAI, and Toshiro NIGO

(National Institute of Hygienic Sciences: Tamagawayoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo)

The decomposition of Aldrin by sunlight and ultraviolet ray was studied and the decomposed product was isolated.

The residual Aldrin was determined by gas chromatography. The decomposed product was examined with gas chromatography, thin-layer chromatography and infrared absorption spectra. After this experiment, we found that the product was not Dieldrin but other aromatic compound containing chlorine.

(Received August 22, 1965)

まえがき

Aldrin は殺虫剤として広く使用されており、植物および動物体内ではその epoxide である Dieldrin に変ることが知られている¹⁾。Aldrin を農作物に適用した場合、植物体で変化をうけるまえに日光あるいは紫外線により、どのように変るかということについてはまだ完全な解明は得られていない。そこで著者らは Aldrin の光分解について研究を行なった。まず基礎実験として Aldrin の分解の程度を測定するため、Aldrin 溶液をロ紙にしみこませて常温で乾燥させたものと、Aldrin のアセトンおよび酢酸エチル溶液を日光および紫外線にさらして分解減少率を測定し、同時に分解生成物を単離して、その化学的性質を追究したので報告する。

I 実験方法

1. 試料の作製

(1) ロ紙の場合: *n*-hexane から再結晶を3回行なっ

て精製した Aldrin(融点103°) 500 mg を acetone 100 ml に溶かし、その1 ml をロ紙(東洋ロ紙 No. 5 A, 直径9 cm)にしみこませ室温で乾燥させた。

(2) 溶液の場合: acetone および ethyl acetate 50 ml に前記の Aldrin 100 mg を溶かした溶液を使用した。

2. 試料の照射

(1) ロ紙の場合: 暗室において波長2536Åおよび3650 Åの紫外線灯(大沢紫外線工業製)を用いロ紙より約10 cmの距離より一定時間照射した。

(2) 溶液の場合: acetone および ethyl acetate については反応用紫外線発生装置(波長2537~3100 Å, 大沢紫外線工業製)により溶液中に紫外線灯をそう入、一定時間照射した。

(3) 日光にさらした場合: 39年10月より40年2月までの晴天の日を選び屋外に一定時間放置した。

3. 分析方法

(1) 分解物の分析

* 国立衛生試験所食品部: 東京都世田谷区玉川用賀町2-203

分解物の分析はガスクロマトグラフィーによった。

カラムはつぎのものを自製し島津GC-1B型、水素炎検出器を使用した。

a. (Aldrin 定量用)

3.5%SE-30/Gas-Chrom P (60/80 mesh)

カラム温度 180°, ディテクター温度 220°,

キャリアーガス 窒素 100 ml/min

b. (Aldrin 分解物の確認用)

2%QF-1/Chromosorb W (60/80 mesh)

カラム温度 180°, ディテクター温度 210°,

キャリアーガス 窒素 150 ml/min

(2) 分解物の単離

分解物の単離は薄層クロマトグラフィーによって行なった。

吸着剤には Silica gel G (Merck) を用いプレートの厚さを0.25mmとした。展開溶媒は *n*-hexane, 展開時間30分で行なった。発色法は *o*-tolidine の0.5%エタノール溶液²⁾ を噴霧したのち、紫外線 (波長2536 Å) を照射して確認を行なった。そして同様な展開を試料抽出液 (*n*-hexane) について繰返し行ない、相当する R_f 値の薄層をけずりと、*n*-hexane によって分解物を抽出し、濃縮後、benzene・methanol (70:30) 混液から再結晶を行なった。

II 実験結果および考察

1. 日光および紫外線による Aldrin の分解

Aldrin の定量には内部標準物質として γ -BHC を使用した。そのクロマトグラムは Fig. 1のとおりであり、Fig. 2 にはその定量結果を示した (この場合は口紙を使用; I-1)。減少率の激しいものは紫外線 2536 Å の照射によるものであり、1時間後には63%, 2時間後では72%, さらに4時間経過後には82%と急激に減少し、16時間後には検出できなかった。紫外線照射は日光よりも分解減少率が大きい。また同じ紫外線でも長波長側の3650 Å では Aldrin の分解率はかんまんである。

2. Aldrin の分解物

口紙 (I-1, (1)) の場合、日光、紫外線3650 Å の照射では長時間 (~24時間) 行なっても全く Aldrin 以外のピークは認めることができなかったが、紫外線2536 Å の照射では30分後には t_R 6.7 および 10.1に明りょうなピークが出現する (Fig. 3)。そしてこれらのピークは1時間後に最高となり、以後次第に減少しはじめる。またアセトン溶液中の紫外線 2537~3100 Å の照射では t_R 10.1および14.8, 酢酸エチル溶液の場合には t_R 3.2, 6.1および10.1の3つのピークが現われる。Fig. 3 には Dieldrin の標準品の t_R 5.8のピーク位置を示しておいたが、いずれの場合にも Dieldrin に相当する物質は得られていない。これらの結果から日光および紫外線の作用では溶媒のあるなしにかかわらず、Aldrin→Dieldrin の反応は起こらない。

Fig. 1. Gas chromatogram of Aldrin and γ -BHC (internal standard)
Column, SE-30, 3.5% on Gas Chrom P;
column temp. 180°C; detector temp. 220°C;
carrier gas N₂ 100 ml/min

Fig. 2. Degradation of Aldrin by sunlight and ultraviolet ray

3. 分解物の性質

口紙上の分解物、すなわち Fig. 3 の t_R 6.7 および 10.1 の物質に着目し、この2つの物質 (かりに A-1, A-2 と名づける) を薄層クロマトグラフィーにより、分離、抽出を行なった。まず10%の分解物抽出液0.01 ml を原点にスポットし前述の方法により展開すると Fig. 4 のように未分解 Aldrin, A-1, A-2 が明りょうに区別される。A-1, および A-2 はいずれも *o*-tolidine 反応陽性であるので塩素と芳香環を有するものと思われる。つぎに分解物抽出液を原点に帯状に付着させて展開し、*n*-hexane で A-1, A-2 を抽出し、さらにもう一度展開

Fig. 3. Gas chromatograms of degradates of Aldrin by ultraviolet ray
Column, QF-1, 2% on Chromosorb W; column temp. 180°C;
carrier gas N₂ 150 ml/min; detector temp. 210°C

を行なったあと、抽出物を benzene-methanol(70:10) 混液から再結晶した。融点を測定(柳本マイクロ融点測定装置による)すると A-1 は 178~179°, A-2 は 187~189° であった。これに対し Aldrin(標準品)は 103°, Dieldrin(標準品)は 165° である。Fig. 5 には Aldrin, A-1, A-2 の IR スペクトル(KBr)を示した。なお A-1 および A-2 の毒性については目下検討中である。

総括

有機溶媒溶液中とろ紙上における Aldrin の日光および紫外線を使用した分解について研究を行なった。その分解減少率の測定にはガスクロマトグラフィーを、また分解物の単離には薄層クロマトグラフィーを行なった。その結果、日光にさらしたものより紫外線照射のほうが分解が早かった。また分解物より単離して得た結晶は 2

Fig. 4. Thin-layer chromatogram of Aldrin degraded mixture

種類で従来報告されている植物での Aldrin の変化生成物すなわち、Dieldrin とはその融点、赤外線スペクトルなどが異なりまったく新しい物質であることがわかった。

文献

- 1) Gunter Zweig: "Pesticides Plant Growth Regulators and Food Additives" Vol. I, 450 (1963), Acad. Press.
- 2) I. Kawashiro, Y. Hosogai: J. Food Hyg. Soc. Japan 5, 54 (1964).

Fig. 5. Infrared spectra of Aldrin, A-1 and A-2 (KBr)