

水蒸気蒸留による繊維製品中のディルドリンの 分析法の検討

望月 恵美子 清水 源治

深澤 喜延 久保田寿々代

はじめに

家庭用品による化学的な被害から消費者を守る目的で「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」が昭和49年に施行され、以来6年になる。この間、有害物質として規制された品目は11種類にのぼり、今後この数はさらに増加するものと予想される¹⁾。

従来、羊毛に防虫の目的で使用されていたディルドリンは、昭和53年に家庭用品としての基準(30 $\mu\text{g/g}$)²⁾が定められた。ディルドリンは、かつて農薬として広範に使用されていたが、農作物における残留基準が昭和44年に食品衛生法で定められ³⁾、農薬としての使用も昭和46年に禁止されている⁴⁾。

家庭用品におけるディルドリンの基準値は、食品衛生法に定める基準値と比較すると著しく高いが、試験法は類似しており、色素、油脂などを除去するための精製操作が不可欠とされている。従って、精製に伴う濃縮操作も必要とされ、一般に分析操作は長時間を要する。

他方、繊維製品中のディルドリンの試験法についてはメタノール・ソックスレー抽出法⁵⁾、アルカリ分解抽出法⁶⁾が検討されている。有機塩素系農薬の試験法については、水蒸気蒸留による方法^{6,7)}、改良型精油定量器を用いた方法⁸⁾が簡易法として報告されている。簡易法は試験に要する時間が大幅に短縮され、ことに後者は濃縮も兼ね、使用溶媒量が少なくてすむ利点を有している。

これらの報告をもとに、繊維製品のディルドリンの試験法について試験操作の迅速簡略化を目的として水蒸気蒸留による方法(以下、蒸留法とする)を検討した。また、ディルドリン加工布について家庭用品におけるディルドリンの試験法(以下、公定法とする)と比較したところ、良好な結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 試 薬

n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウム、ディルドリン：和光純薬工業(株)製・残留農薬試験用。

塩化ナトリウム、キシレン：和光純薬工業(株)製・試験特級。

フロリジル：フロリジン社製

界面活性剤(エマルゲン 913, ABSハード型)：花王石鹼(株)提供。

ディルドリン標準溶液：ディルドリン 20 mg を精秤し、n-ヘキサン 50 ml に溶かし、これを標準原液とし、用時希釈して 20 $\mu\text{g/ml}$ の標準液を調製した。

ディルドリン乳剤：ディルドリン約 50 mg をキシレン 1 ml に溶かし、0.01% 界面活性剤(エマルゲン 913：ABSハード型 1:1) 溶液を加えて 100 ml とした。

2. 試 料

洋服地(毛 100%)：あらかじめ、ディルドリンによる防虫加工がされていないことを確認したもの。

3. 装 置

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-4CM・PEE (⁶³Ni ECD)

4. 定 量 法

(1) 公定法²⁾

(2) 蒸留法

細切した試料 1 g を精秤し、500 ml のナス型フラスコに入れ、蒸留水 100 ml を加え、水蒸気蒸留を行う。10 ml/min の速度で、留出液 300 ml を 500 ml の分液ろうとに採取する。ついで、n-ヘキサン 80 ml を加え、5 分間振とう抽出する。n-ヘキサン層は少量の無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた後、正確に 100 ml とし、適宜希釈して試験溶液とする。

ディルドリンの定量は、試験溶液の 2 μl をガスクロマトグラフに注入し、ピーク高比法で、絶対検量線法により行った。ガスクロマトグラフ操作条件は表 1 に示したとおりである。

結果および考察

1. 蒸留、抽出条件の検討

(1) 振とう時間および抽出回数

標準溶液 1.5 ml (ディルドリンとして 30 μg) を 500 ml ナス型フラスコに正確にとり、窒素ガスを通じて溶媒を揮散させる。このフラスコに蒸留水 100 ml を加え、水

蒸気蒸留を行う。留出液 300 ml を採取し、n-ヘキサン 80 ml を加え、振とう抽出を行う。振とう時間は、5分と10分について、抽出回数、各々2回目までの抽出について検討した。その結果、30 µg のディルドリンは、1回目の抽出で全量回収され、振とう時間による回収量に有意差 ($\alpha=0.05$) はなかった(表2)。なお、n-ヘキサンの量については、原溶剤の $1/10$ 以上であること、500ml の分液ろうとで振とう可能な量となること、定容にしやすい量であることなどを考慮して、80ml とした。

(2) 留出液量

標準溶液 1.5 ml をとり、(1)と同様にして水蒸気蒸留を行う。留出液は 50 ml ずつ6回に分けてとり、その各々について、n-ヘキサン抽出を行い、脱水乾燥し、必要に応じて、ロータリーエバポレーターで溶液を留去した後、定容とする。ディルドリンは、留液 250 ml までに99%留出し、300 ml で完全に留出した(図)。

2. ディルドリン加工布の作成と回収

(1) 染浴処理による加工布の作成

鹿庭らの方法⁹⁾に準じて加工布を作成した。羊毛防虫加工剤ディルモス XC-E3・H/C が入手できなかったので、試薬の項に示したとおり、0.5mg/ml の濃度のディルドリン乳剤を作り、加工に用いた。

(2) 加工布からの回収

ディルドリンの被吸着性は、羊毛製品の素材によって異なり、同一の方法で加工しても、種々の濃度の加工布が得られた。そこで、最も規制値に近い濃度の加工布 (36.8 µg/g) で、公定法と蒸留法による回収量を比較した。両法に有意差 ($\alpha=0.05$) はなく、良好な結果が得られた。

定量操作は5検体を連続して処理したが、1検体あたりの処理に要した時間は、公定法3時間、蒸留法1時間であった。使用溶媒量についてはなお検討の余地があるが、今回定量に要した溶媒量は、公定法700ml、蒸留法150mlであった。なお、繊維製品のディルドリン規制値が30 µg/g と農作物における場合に比べて非常に高濃度であり、濃縮操作を必要としないため、水蒸気発生装置に入れる水は水道水を用い、沸とう開始後、15分ほど水蒸気を放散させた。

以上の結果から、操作の簡易さ、試験時間、使用溶媒量の点で、家庭用品のディルドリンの限度試験として、蒸留法は公定法に比較して優れていると考える。ひきつづき、本法の定量試験としての可否を検討中である。また、家庭用毛糸、その他種々の繊維製品についても検討する予定である。

表1 ガスクロマトグラフ操作条件

Column	Temperature (°C)		Sens (MΩ)	Range ($\times 10^{-2}$)	Carrier gas N ₂ ml/min
	Column	Injector			
DEGS-H ₃ PO ₄ (2+0.5%) Chromosorb W 80-100 mesh	205	250	10	2	55
DC QF-1 (1.5%) Chromosorb W 60-80 mesh	205	250	10	2	50

表2 抽出条件と回収量

振とう時間 (分)	n	抽出	Recovery µg		
			\bar{x}	s	CV %
5	5	1 st	30.7	0.86	2.8
		2 nd	0.006	—	—
10	5	1 st	31.7	0.88	2.8
		2 nd	0.008	—	—

Dieldrin 30 µg

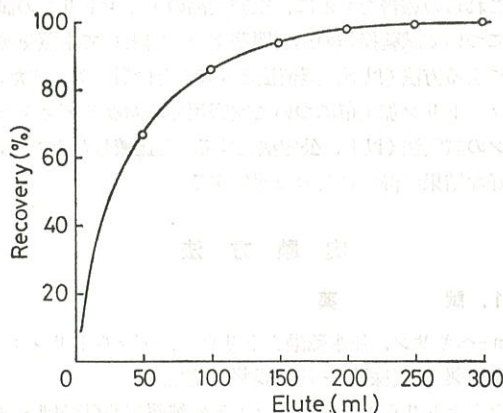


図 水蒸気蒸留によるディルドリンの留出曲線

表3 加工布からの回収

定量法	n	Recovery $\mu\text{g/g}$		
		\bar{x} (%)	s	CV %
公定法	5	36.5(99)	1.89	5.2
蒸留法	5	37.0(100)	1.79	4.8

加工布のディルドリン濃度 36.8 $\mu\text{g/g}$

ま と め

繊維製品のディルドリン試験に水蒸気蒸留を適用し、公定法と比較した。その結果、蒸留法は操作が簡易であり、試験時間も短縮されることがわかった。なお、回収率のばらつき、平均値とも両法に有意差はなかった。よ

って、蒸留法は、さらに検討することにより、繊維製品中のディルドリン定量法として、有用であると考え

文 献

- 1) 家庭用品安全対策係長会議資料 昭和55年2月28, 29日
- 2) 厚生省令第40号 昭和52年9月24日
- 3) 厚生省告示410号 昭和44年12月26日
- 4) 農林省令第26号 昭和46年4月17日
- 5) 吉原武俊ら：東京衛研報 27-1, 96~99 (1976)
- 6) 畑中久勝, 瀬戸正夫, 蒔田政見：兵庫衛研報 6, 56~58 (1971)
- 7) 河村典久ら：愛知衛研報 23, 61~66 (1973)
- 8) 松本 浩ら：食衛誌 16, 165~171 (1975)
- 9) 鹿庭正昭ら：衛生化学 23, 7~12 (1977)

表 式

この表は、繊維製品のディルドリン濃度を測定するための式を示している。式(1)は、蒸留法による回収率の計算式であり、式(2)は、公定法による回収率の計算式である。式中の各変数は、それぞれ以下の通り定義されている。

参考文献

- この参考文献は、繊維製品のディルドリン濃度を測定するための式を示している。式(1)は、蒸留法による回収率の計算式であり、式(2)は、公定法による回収率の計算式である。式中の各変数は、それぞれ以下の通り定義されている。