

# 繊維製品中の有機塩素系防虫剤（ディルドリン）の定量（第1報）

## Determination of Organochlorine Insecticide (Dieldrin) in Textile Products

理化学課 大谷 倫子 立野 英嗣  
水木 徹生 富所 謙吉  
疫学課 小山 義夫

### 1. はじめに

昭和49年9月26日付で“有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則”が公布されたが、我々は、公定法の公布に先立ち自主的に分析法の検討と市販品の実情を知るために実験を重ねてきた。

昭和49年には、ホルムアルデヒド<sup>1)</sup>、昭和50年には、有機水銀化合物の実験・検討<sup>2)</sup>を行なった。その一連の研究として、繊維製品に防虫の目的で使われ<sup>3)</sup>、今後追加規制されると思われる有機塩素系化合物（ディルドリン）について検査体制の確立のための基礎研究とあわせて札幌市内で市販されている繊維製品中の有機塩素系防虫剤の調査（羊毛製品を中心に20点を試買）を行ない若干の知見を得たので報告する。

### 2. 実験方法

#### 1) 使用機器

- シバタSPCロータリーエバポレーター
- 電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ（線源<sup>63</sup>Ni）  
島津GC-5A  
島津GC-4BM

#### 2) 試薬・試液

- アセトン・n-ヘキサン150・エチルエーテル・メチルアルコール・硫酸ナトリウム（無水）は和光純薬製残留農薬試験用を使用した。
- フロリジルは、130℃で15～16時間加熱して活性化し、そのあと1時間放冷したものを使用した。ここで、市販のフロリジルでそれぞれのLotでディルドリンが0.1μgにおいて実験操作を加えた上でほとんど完全に回収されることを確認したものをを使用することにした。
- ディルドリン標準品は、和光純薬製（含量98%以上）を使用した。

#### 3) 抽出

身体と接触する繊維の部分を細かく切ったものを1g、500mlのナス型フラスコ（I）には

かりとり、アセトン-メタノール(1:1)混液250mlを加えたのち還流冷却器をつけて、70℃の水浴中で30分間抽出し、温時G2-ガラスフィルターを用いて抽出液を500mlナス型フラスコ(II)に取る。

還流冷却器およびナス型フラスコ(I)をアセトン-メタノール(1:1)混液100mlで洗い、洗液は抽出液に合わせてロータリーエバポレーターを用いて40℃でアセトン-メタノール混液を留去する。

#### 4) 精製

内径15mm、長さ300mmのクロマト管にカラムクロマト用合成ケイ酸マグネシウム10g、ついでその上に硫酸ナトリウム(無水)約5gをn-ヘキサンに懸濁したものを入れ、カラムの上端に少量のn-ヘキサンが残る程度までn-ヘキサンを流す。

溶媒を留去したナス型フラスコ(II)に15%エチルエーテル-n-ヘキサン溶液10mlを加え、よく振り混ぜたものをこのカラムに流し込み、さらに15%エチルエーテル-n-ヘキサン溶液10mlずつで5回ナス型フラスコ(II)を洗い、洗液をそれぞれカラムに流し込んだ後、15%エチルエーテル-n-ヘキサン溶液250mlを流し込む。最初の流出液約300mlをロータリーエバポレーターを用いて40℃で溶媒を留去する。

このナス型フラスコ(II)にn-ヘキサン5mlを入れ内部を洗い共栓試験管に移す。これを試験溶液とする。

#### 5) GCの条件

GCの条件を表1に示した。

	カラム	液相	担体	温度 (°C)			Sensitivity (MΩ)	Range (V)	Carrier Gas
				カラム	Injection	Detector			
A	3mm × 2m	5% SE-30	ShimaliteW (201D) 60~80mesh	200	250	250	2 10	4 × 10 <sup>-2</sup>	60ml/min
B	3mm × 1.5m 3mm × 3m	2% DEGS + 0.5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Chromosorb W(AW-DMCS) 80~100mesh	185	250	250	2 10	4 × 10 <sup>-2</sup>	3.4Kg/cm <sup>2</sup>
C	3mm × 2m	1.5% QF-1	Chromosorb W(AW-DMCS) 60~80mesh	180	200	280	2 10	8 × 10 <sup>-2</sup>	25ml/min

表一 1 G C の条件

### 3 結果及び考察

#### 1) 検査法の検討

厚生省試験に基づき、5% SE-30, 2% DEGS + 0.5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の2種類のガラスを使用し、各々の測定条件のもとで検量線を作成した。0~0.10 ppm の範囲でいずれのガラスの場合にも直線性を示した。図1~図3にこれらを示した。

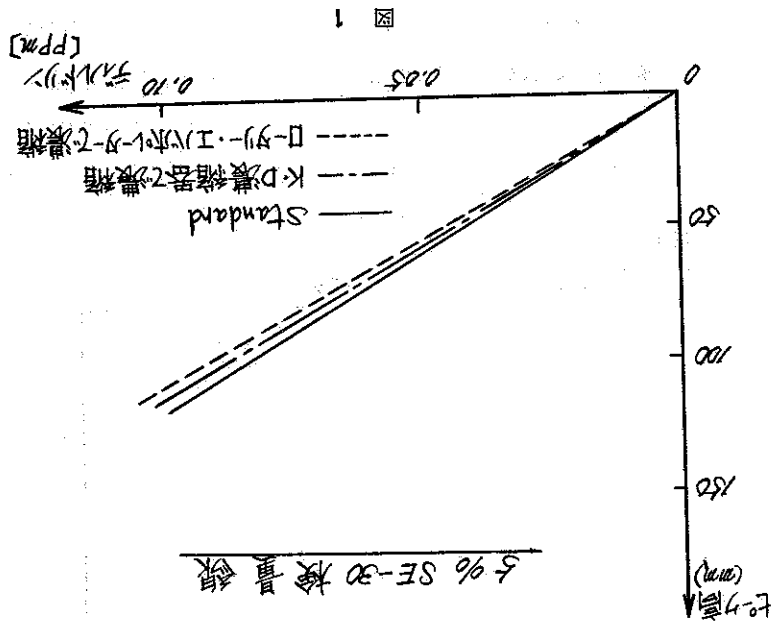


図 1

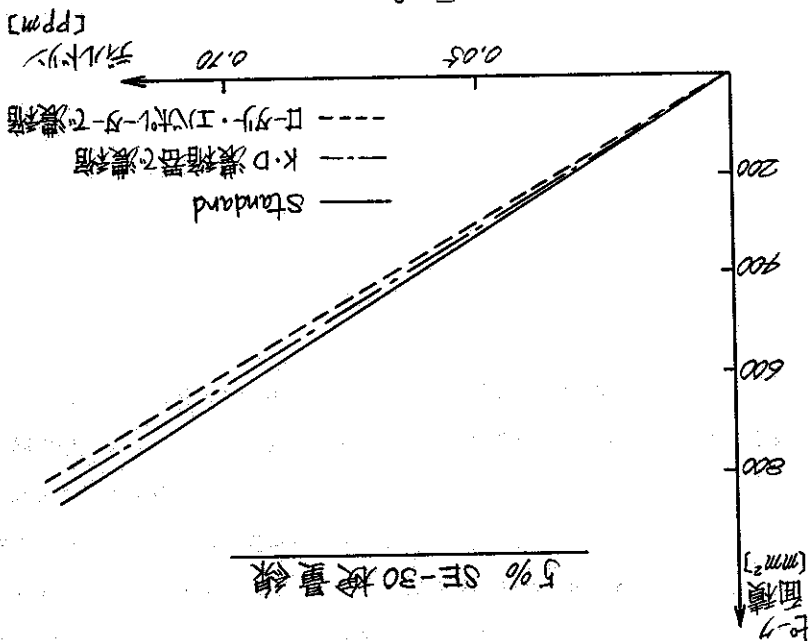


図 2

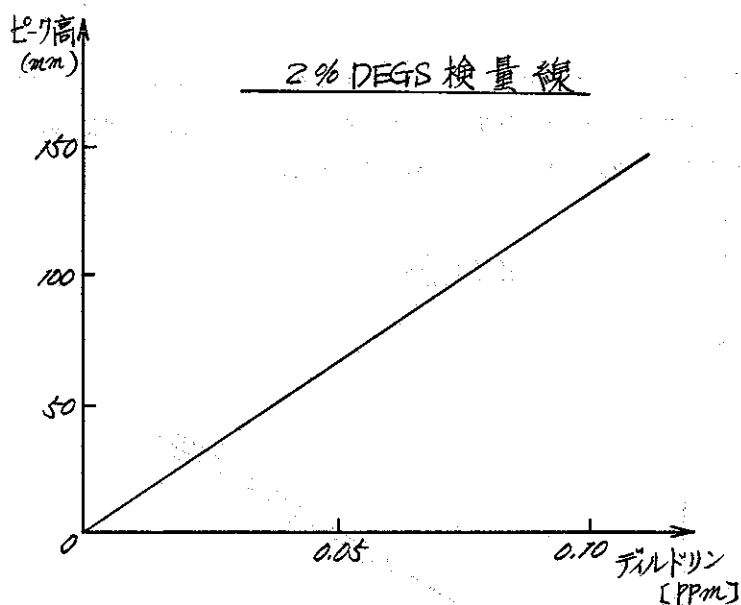


図 3

回収率は、5% SE-30で94%、2% DEGS + 0.5%  $H_3PO_4$ で93%であり、検出限界は、0.02 ppmであった。

つぎに、厚生省試案では、クーデルナー＝ダーニッシュ濃縮する方法をとっているが、我々は濃縮時間の短縮をはかるためロータリーエバポレーターで溶媒を留去する方法について検討した。結果は図1、図2に示したグラフの点線の通りであった。

回収率は、クーデルナー＝ダーニッシュ濃縮器の場合は94%、ロータリーエバポレーターで行なった場合で92%でほぼ同じであった。

## 2) 市販品の実態調査

札幌市内のデパートで羊毛製品を中心に20検体を購入して厚生省試案にある5% SE-30を使用してこれらの繊維製品中のディルドリンを定量した結果を表2に示した。

	Sample	ダイルドリン ( $\mu\text{g/g}$ )
1	ドスキン	N. D.
2	タキシードクロス	0.09
3	モスリン	4.60
4	毛 芯	0.06
5	毛 (布地)	0.03
6	おしめカバー	0.05
7	"	0.07
8	"	0.04
9	靴 下	N. D.
10	"	0.03
11	"	N. D.
12	"	0.03
13	はらまき	—
14	毛 糸	0.12
15	"	0.16
16	"	0.12
17	セーター	0.08
18	"	0.03
19	婦人用パンツ	N. D.
20	毛 布	0.10

表2 N. D.; not detect ( $<0.02 \mu\text{g/g}$ )

— ; 測定不能

20検体中1検体について分離が不能であったが、2%DEGSでは、20検体中3検体で分離が不能で定量できなかった。

Sample 13の“はらまき”は、5%SE-30、2%DEGSともに分離できなかった。そこで従来から残留農薬分析に使用されている、2%DC-200、15%OV-1、15%OV-17、15%QF-1について検討したところ、2%DC-200、15%OV-1、15%OV-17、15%QF-1について検討したところ、2%DC-200、15%QF-1で分離可能であった。定量したところ不検出であった。

繊維製品中には、防水・防虫・衛生加工・帯電防止・表面加工・防微などの目的で数多くの化学物質が含まれているので、抽出溶媒や、クリーンアップの方法についても今後検討の余地があると思われる。

また、公定法としてこの方法を採用した場合、少なくとも、あと一種類以上のカラムの併用（例えば2%DC-200、15%QF-1など）が望ましいと思われる。

#### 4 結 語

- 1) 厚生省試案に基づいてデイルドリンの定量法を検討し市販品についても定量を行なったところ1検体のみ測定不能であったがその他については、良好な結果が得られた。
- 2) クーデルナー＝ダーニッシュ濃縮器による濃縮方法との回収率にほとんど差がないと思われるので、濃縮時間の短縮・簡便さなどから、ロータリーエバポレーターを使う方法を採用した。
- 3) 市販品の定量では、最高460 ppmであり防虫効果を考えれば100 ppm以上含有していなければならないので二次的な混入と考えられる。その他については、毛糸が他の製品に比べ若干高い数値が出た。

#### 文 献

- 1) 多田・和田他；札幌市衛生研究所々報，2，60（1974）
- 2) 和田・大谷他；ibid，3，85（1975）
- 3) 繊維品安全対策会議資料（1972）
- 4) 通産省繊維雑貨局長通達47織局961号（1972）
- 5) 国際羊毛事務局製品管理分析法（1975）
- 6) 第13回全国衛生化学技術者協議会総会講演要旨（1976）