ノ ー ト

活性炭素繊維紙捕集/ガスクロマトグラフィーによる大気中の
殺菌剤キャプタン及びクロロタロニルの簡易分析方法川田 邦明[®], 森 山 登, 漆山 佳雄^{*}

(1990 年 5 月 7 日受理)

1 緒 言

代表的な殺菌剤キャプタン {*N*-(trichloromethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide; captan} 及び TPN (tetrachloroisophthalonitrile; chlorothalonil) は、稲、果樹、野菜生産のみでなく¹⁾、ゴルフ場の芝生管理にも使用されており、特に呼吸による人体影響が懸念されている。しかし、両殺菌剤の空气中濃度の測定例は少ない^{2)~5)}。分析方法として、キャプタンをポリウレタンフォーム²⁾、XAD-4 樹脂又は XE-340 樹脂⁵⁾で、又、TPN をポリウレタンフォーム²⁾³⁾や Tenax GC 樹脂⁴⁾で、各々捕集後、GC で定量する方法があるが、いずれも取り扱いの煩雑さや回収率の点で問題があり、簡便な方法の開発が望まれていた。

著者らは、大気中又は地表に落下した殺菌剤を活性炭素繊維紙で捕集後、GC で測定する方法を開発した⁶⁾⁷⁾。そこで、大気中のキャプタン及び TPN を自動大気採取装置を使用し、活性炭素繊維紙で捕集後、GC で測定する方法を検討したところ、良好な結果を得たので報告する。

2 実 験

2・1 装置及び試薬

自動大気採取装置は東京ダイレック製 10 ライングローバルサンプラー GS-10D を用いた。GC 装置は島津製作所製 GC-9A (ECD, 電子捕獲型検出器付き) を、カラムは Hewlett Packard 製シリーズ 530 μ カラム HP-1 (メチルシリコンを厚さ 2.65 μ m で被覆した長さ 10 m, 内径 0.53 mm の溶融シリカキャピラリーカラム) を用いた。その他の装置は既報のものを用いた⁶⁾⁷⁾。

殺菌剤標準品は和光純薬工業製標準品を使用した。キシレンは和光純薬工業製特級試薬を全ガラス製蒸留装置で蒸留して使用した。トルエン及びエチルベンゼンは和光純薬工業製特級試薬を、その他の溶媒は和光純薬工業製残留農薬試験用を使用した。

捕集用紙は、既報⁶⁾と同様に直径 47 mm に切り抜いた活性炭素繊維紙 (東洋紡績製 KF ペーパー P-175) に、キシレンを加え、15 分間超音波を照射後、別のキシレンで洗浄し、100°C で 8 時間減圧乾燥させたものを用いた。

2・2 捕集及び定量方法

捕集用紙を 2 枚重ねて自動大気採取装置にセットし、10~20 l min⁻¹ で 3 時間大気を吸引する。回収した捕集用紙は各々別に細片とし、10 ml 共栓付き遠沈管に入れ、キシレン 3 ml を加え、10 分間超音波抽出後、3000 rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みの一部を GC に直接注入法で注入し、ピーク高さから絶対検量線により試料中のキャプタン及び TPN 濃度を定量する。GC 条件を以下に示す。カラム温度: 240°C; 注入口及び検出器温度: 270°C; キャリヤーガス: 窒素 5 ml min⁻¹; 検出器: ECD (⁶³Ni)。

3 結果と考察

3・1 分析方法の検討

捕集用紙に既知量のキャプタン及び TPN をベンゼン溶液として添加後、風乾したものを用いて、種々の溶媒の抽出率を求めた。その結果、Table 1 に示すように、著者らが既報⁶⁾⁷⁾で殺菌剤の抽出に使用したベンゼン-エタノール (4:1 v/v) では、TPN が十分回収されなかったが、キシレンを用いれば両殺菌剤とも良好に抽出できることが分かった。

次に、捕集用紙に 2 μ g のキャプタン及び TPN をベ

* 新潟県衛生公害研究所: 950-21 新潟県新潟市曽和 314-1

Table 1 Extraction efficiencies for fungicides from an activated carbon fiber paper

Extraction solvent	Extraction efficiency, %		Added/ μg
	Captan	TPN	
Benzene-ethanol ^{a)}	92	51	2.0
Ethanol	47	0.7	2.0
Benzene	86	40	2.0
Hexane	1.8	0.8	2.0
Acetone	92	3.4	2.0
Ethyl ether	21	0.5	2.0
Ethyl acetate	87	3.6	2.0
Acetonitrile	104	18	2.0
Dichloromethane	92	21	2.0
Ethylbenzene	89	48	2.0
Toluene	90±3.7 ^{b)}	89±2.4 ^{b)}	2.0
	98±5.7 ^{b)}	74±6.4 ^{b)}	0.2
Toluene-ethanol ^{a)}	84	79	2.0
Xylene	97±1.5 ^{b)}	97±1.7 ^{b)}	2.0
	96±5.6 ^{b)}	90±3.6 ^{b)}	0.2

a) 4 : 1 v/v; b) mean ± standard deviation (n=5)

Table 2 Recoveries of fungicides from the activated carbon fiber papers

Fungicide	Recovery ^{a)} , %		Flow rate/ l min ⁻¹
	Front	Front+back	
Captan	93±4.9	94±4.3	10
	93±4.3	94±2.8	20
TPN	93±3.2	97±1.9	10
	93±2.3	95±4.4	20

a) mean ± standard deviation (n=5)

ンゼン溶液として添加し、風乾後、殺菌剤を添加していない別の捕集濾紙を下流側に重ねて2段とし、3時間吸引した場合の2枚の捕集濾紙からの殺菌剤の回収率をTable 2に示す。吸引流量が10~20 l min⁻¹で両殺菌剤とも良好な回収結果が得られた。そこで、実際の捕集では捕集濾紙を2枚重ねて捕集することとし、2枚の捕集濾紙を別々に分析し、捕集率を確認することとした。なお、キャプタン及びTPNはいずれもGCで0.004 ngまで定量可能であったことから、抽出液の1 μlをGCに注入した場合、定量下限値は4 ng m⁻³であった。

更に、一定量のキャプタン及びTPNを添加した捕集濾紙を-20°Cで保存した場合の安定性を検討した。その結果、Table 3に示すように1週間の保存が可能なが

Table 3 Stabilities of fungicides on the activated carbon fiber paper

Added/ μg	Storage time/d	Recovery ^{a)} , %		n
		Captan	TPN	
0.2	0	96±5.6	90±3.6	2
2.0	0	97±1.5	97±1.7	2
2.0	2	90±2.1	98±1.1	2
0.2	7	96±3.6	92±7.0	3
2.0	7	90±3.2	94±4.9	3

a) mean ± standard deviation

Fig. 1 Typical gas chromatograms of fungicides

(A) standard; (B) two samples (B1 and B2); a: chlorothalonil; b: captan. Operating conditions for GC—Column: fused silica capillary column coated with methyl silicone ($d_i=2.65 \mu\text{m}$, $0.53 \text{ mm i.d.} \times 10 \text{ m}$); Column temperature: 240°C; Injection and detector temperature: 270°C; Carrier gas: N₂, 5 ml min⁻¹; Detector: ECD (⁶³Ni)

3・2 実環境への応用

本法を用いてキャプタン及びTPNが散布されたゴルフ場周辺で調査した。測定例をTable 4に示す。一部の試料から、散布された殺菌剤が4~40 ng m⁻³と微量ながら検出された。使用した2枚の濾紙の両方から殺菌剤が検出された例について、捕集率を $\{(A_{\text{front}} - A_{\text{back}})/A_{\text{front}}\} \times 100$ により算出し、Table 4にあわせて示す。ただし、 A_{front} 及び A_{back} は、それぞれ、前段及び後段の捕集濾紙に捕集された殺菌剤の量である。その結果、捕集率はいずれも95%以上と良好であった。ガスクロマトグラム例をFig. 1に示す。いずれの試料とも、特に妨害もなく定量可能であった。

Table 4 Analytical results for fungicides in air near golf courses

Sample site		Date	Amount/ng				Concentration/ng m ⁻³		Collection efficiency ^{c)} , %	
Golf course	Site		A_{front} ^{a)}		A_{back} ^{b)}		Captan	TPN	Captan	TPN
			Captan	TPN	Captan	TPN				
A	1	Aug. 18 ~19, 1989	<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			36	<14	1.4	<1.4	10	<4	96	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			22	<14	<1.4	<1.4	6	<4	—	—
			25	<14	<1.4	<1.4	7	<4	—	—
B	1	Sep. 4 ~5, 1989	<14	40	<1.4	<1.4	<4	11	—	—
			<14	44	<1.4	2.2	<4	13	—	95
			<14	15	<1.4	<1.4	<4	4	—	—
			<14	29	<1.4	<1.4	<4	8	—	—
			<14	18	<1.4	<1.4	<4	5	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
B	2	Sep. 4 ~5, 1989	<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	140	<1.4	2.9	<4	40	—	98
			<14	50	<1.4	<1.4	<4	14	—	—
			<14	32	<1.4	<1.4	<4	9	—	—
			<14	94	<1.4	4.0	<4	27	—	96
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
Background ^{d)}		Aug. 2 ~3, 1989	<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—
			<14	<14	<1.4	<1.4	<4	<4	—	—

a) amount of fungicide collected by the front activated carbon fiber paper; b) amount of fungicide collected by the back activated carbon fiber paper; 2 ml of xylene extract was condensed to 0.2 ml; c) $\{(A_{\text{front}} - A_{\text{back}})/A_{\text{front}}\} \times 100$; d) at the Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment

文 献

- 1) 農業ハンドブック, pp. 183, 191 (1986), (日本植物防疫協会).
- 2) J. H. Stamper, H. N. Nigg, W. D. Mahon, A. P. Nielsen, M. D. Royer: *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 240 (1989).
- 3) 正田慶夫, 垂井不二男: 農作業研究, **21** (3), 40 (1986).
- 4) 花井義道, 加藤龍夫, 槌田 博: 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, **12**, 47 (1985).
- 5) P. O. Yeboah, W. W. Kilgore: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **32**, 629 (1984).

6) 森山 登, 村山 等, 北島永一, 漆山佳雄, 川田邦明: 衛生化学, **36**, 299 (1990).

7) 川田邦明, 森山 登, 笠原 貢, 漆山佳雄: 分析化学, **39**, 425 (1990).

☆

Simple GC determination of fungicides captan and chlorothalonil in air using activated carbon fiber paper for sampling. Kuniaki KAWATA, Noboru MORIYAMA and Yoshio URUSHIYAMA (Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment, 314-1, Sowa, Niigata-shi, Niigata 950-21)

A simple method was developed for the determination

of captan and chlorothalonil (TPN) in air. Air was taken through two round shaped activated carbon fiber papers with diameter of 47 mm (Toyobo KF Paper P-175) using an automated sequential air sampler (Tokyo Dylec 10-line Global Sampler GS-10D) at 10 to 20 l min⁻¹ for 3 h. Each the sampled paper was extracted ultrasonically with 3 ml of xylene for 10 min followed by centrifugation at 3000 rpm for 10 min. An aliquot of the supernatant was analyzed by GC equipped with ECD (⁶³Ni) on a fused-silica capillary column coated with methyl silicone (*d*_f=2.65 μm, 0.53 mm i.d.×10 m). The collection efficiencies and recoveries of captan

and TPN were quantitative; the minimum detectable concentrations were 4 ng m⁻³ for captan and TPN. The fungicides were stable on the paper for a week at -20°C. This method was applied to determine captan and TPN in air near golf courses.

(Received May 7, 1990)

Keyword phrases

fungicides in air; GC; captan; chlorothalonil; activated carbon fiber paper for air sampling.