大気中のカルタップ及びチオファネート メチルの分析について

神浦 俊一, 中土井 隆
大阪市立環境科学研究所
(〒543 大阪市天王寺区東上町 8-34)

[平成 4 年 9 月 16 日受理]

Analysis of Cartap and Thiophanate-methyl in Air

Toshikazu KAMIURA and Takashi NAKADOI
Osaka City Institute of Public Health
and Environmental Sciences
(8-34, Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543)

[Received September, 16, 1992]

Summary

Cartap in air, which was collected on the CarbotrapTM sorbent and introduced into GC/MS by using the TCT instrument, was determined as nereistoxin. The analytical method for thiophanate-methyl in air was composed of sampling with the ascorbic acid-impregnated paper and high-performance liquid chromatography with UV detection. The detection limit of nereistoxin was 0.3ng/m³ for 30 L of air sampled, and that of thiophanate-methyl was 22ng/m³ for sum of 5 samples, where 200 L of air was collected in each. Both compounds were not detected in any samples.

Key Word: カルタップ, ネライストキシン, チオファネートメチル, GC/MS, HPLC/UV

1. はじめに

今日, 我々の生活のまわりで農業を含めて非常に多くの化学物質が使用され, その結果として水や大気などの環境中から種々の化合物が検出されている¹⁾。

現在, 検索可能な物質の数は, 使用されているもののほんの一部であり, 技術的解決は困難だとしてもこのギャップをできるだけ埋めることは重要なことである。そのための一つの基本的な対応として GC/MS による一斉分析法の開発が行われている^{2,3)}。

しかしながら物質によつては熱的安定性が良くないものや酸化を受けやすいもの, あるいは非常に極性の強いものなど GC/MS による一斉分析を行えないものもあり, これらは個別の対応をせざるを得ない。たとえば今

回検討したカルタップは空気酸化を受けて18時間後にはネライストキシンに変化してしまい⁴⁾, チオファネートメチルは熱的に不安定であるため GC による分析ができないので, 高速液体クロマトグラフィーによる分析が行われている⁵⁾。しかしチオファネートメチルは幅広い紫外吸収を持つため, 共存物質の影響を受けやすいので, 大気中のチオファネートメチルの分析にそのまま適用できない。また後述するように試料捕集の際, 空気酸化を受けるためそれを防ぐ工夫も必要である。

本報では, 大気中のカルタップの分析法として, 大気試料を CarbotrapTM に吸着捕集し TCT (サーマルデソープションコールドトラップ) 法により GC/MS に導入し, ネライストキシンとして測定する方法を, またチオファネートメチルの分析法としてアスコルビン酸含浸石英纖

維ろ紙による捕集と HPLC-UV 法による測定法を検討したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 装置と試薬

ネライストキシシン (Ner と略す) の測定に用いた GC/MS システムは、HP5890 ガスクロマトグラフ (ヒューレットパッカード社製)、DX303 マススペクトロメーター (日本電子社製) 及び TCT 導入装置 (クラムパック社製) からなる。分析カラムは化学結合型 DB-5 (30m × 0.25mm i.d. 膜厚 0.25 μ m) を用いた。その昇温プログラムは次の通りである。80℃ から 5℃/min で 165℃ まで、更に 10℃/min で 250℃ まで昇温し、4.5 分間保持した。注入温度は 230℃ である。モニタリングイオンとして、定量用に m/z149 を、確認用に m/z70, 103 を用いた。イオン源及びセパレーター温度は 250℃ であり、イオン化電圧は 70eV である。ヘリウムは定圧 0.76kgf/cm² である。

チオファネートメチル (TM と略す) の分析には、島津液体クロマトグラフ LC-3A 及び島津分光光度計 SPD-1 を用いた。使用したカラムは SupelcosilTM LC-18-DB (25cm × 4.6mm, 5 μ m) であり、50% メタノール水溶液を移動相として 1.0ml/min の流速で用いた。恒温槽温度は 30℃ で、検出器波長は 270nm である。

ネライストキシシンシュウ酸塩 (和光純薬工業社製、含量 98.4%) の標準溶液はメタノールで調製した。TM (和光純薬工業社製、含量 99.2%) はその 100mg を 100ml のメタノール/アセトン (90/10) に溶解し標準原液とした。100ppm 前後までメタノールで溶解し、その後ジクロロメタンで希釈し HPLC 用標準溶液とした。この標準溶液は用時調製する。

使用した溶媒はすべて残留農薬試験用である。

2. 2 方法

Ner の分析はピリジン、2-ビニルピリジンの測定⁶⁾と同様に CarbotrapTM 0.1g を充填した捕集管に 0.5 L/min の流量で大気を 30 L 吸引し、吸着されたサンプルを 230℃ で 5 分間加熱脱着し、TCT 装置により GC/MS に導入した。検量線は各濃度の標準溶液 1 μ l をマイクロシリンジにとり捕集管に注入し、純化した窒素ガスで 2、3 分展開後、同様の方法により GC/MS に導入して得られたピーク面積と注入量とから作成した。

大気中の TM の捕集はアスコルビン酸含浸ろ紙により 5 L/min で 200 L 吸引した。このろ紙は直径 47mm の石英繊維ろ紙 (東洋ろ紙社製) に塩酸酸性アスコルビン酸 (10g/L, pH = 2) をビペットで均一に含浸させ、一晩風乾した後、使用した。捕集した試料 3 ~ 5 個を、50ml の比色管に切り取り、氷水中で 50ml の 10% アセトン水溶液で 2 回超音波抽出し、メンブランフィルターでろ

過後 (東洋ろ紙社製, 0.45 μ m), 約 100ml のろ液を 10 ~ 15ml/min の速度で Carbopack B (120-400 メッシュ, 250mg, 内径 12mm, スペルコ社製) 上に流下させる。2 ml のメタノールで洗浄後、アンモニアを含むジクロロメタン/メタノール (70/30, 10ml 当り 100 μ l の 28% アンモニア水を添加) 溶液 5 ml で溶出させ、分解を防ぐためすぐに 10% HCl 水溶液 2 ml を添加する。手で激しく振とうし、2 層分離したジクロロメタン層 (下層) を分離し、さらに上層のメタノールに等量のジクロロメタンを加えて再度抽出後、ジクロロメタン層を分離する。ジクロロメタン層をあわせ、N₂ 気流下で 0.2ml まで濃縮する。このうちの 50 μ l あるいは 100 μ l を HPLC に注入する。各濃度の TM 標準液 50 μ l を HPLC に注入して得た検量線から濃度を算出する。

3. 結果と考察

3. 1 捕集法と脱離操作

カルタップの分解物質であるネライストキシシンは熱的に安定であり⁷⁾、一般環境においては濃度が低いと予想されるので、全量分析の可能な CarbotrapTM による捕集と TCT 法による GC/MS 導入による測定を行った。

TM は熱、酸化物、光、金属などに対して敏感であり、特に表 1 に示すように空気を吸引するのに伴って分解しその回収率が低下したので、還元剤であるアスコルビン酸含浸ろ紙による捕集を行った。UV 検出器を使用するため共存物質による干渉を考慮して 10% アセトン水溶液で抽出した後、Carbopack B による液固抽出処理⁸⁾を行った。当初、10% メタノール水溶液を使用したのが、低濃度において回収率が低くなったので、TM はメタノールよりアセトンにより溶解しやすいことから 10% アセトン水溶液に変更した。

Table 1 Effect of air volume on the recovery (%)

Air volume	75	150	200	300	500
Quartz filter ¹⁾	94	92	-	64	29
Impregnated filter ¹⁾	-	-	-	94	60
Impregnated filter ²⁾	-	-	86	85	-

1) TM (9.45 μ g) was extracted with aqueous 10% methanol solution. Aqueous 10% HCl solution (1.25ml) was added to the eluent immediately.

2) TM (0.94 μ g) was extracted with aqueous 10% acetone solution. Aqueous 10% HCl solution (2.0ml) was added to the eluent immediately.

3. 2 吸引空気量と回収率

捕集管を2本直列につなぎ、最初の捕集管にNerを2 ng添加し、精製したボンベ空気(Zero-U)を30 L通気後、回収率を測定した。すべて最初の捕集管に保持されていた。回収率は $97 \pm 6.1\%$ ($N=3$)であった。

TM $9.45 \mu\text{g}$ を石英ろ紙上に担持させ、室内空気に通気すると表1に示すように、吸引空気量の増加と共に回収率は急激に減少する。これはTMの反応性が非常に高く、空気酸化を受けるものと思われる。アスコルビン酸を含浸させたろ紙ではかなりの回復が見られるが、それでも500 L吸引すると60%程度しか回収されない。(10%メタノール水溶液抽出, 1.25 mlの10% HCl水溶液で処理) 担持量 $0.94 \mu\text{g}$ では回収率が更に悪くなったので、10%アセトン水溶液抽出, 2.0 mlの10% HCl水溶液処理に変更した。200 L及び300 Lで85%程度の回収率が得られた。よって約5 L/minで40分間200 L程度の空気を吸引することとした。

3. 3 検量線と検出限界

Ner ($m/z=149$)の注入量とピーク面積は、少なくとも0.1-0.8 ngで良好な直線関係を示した。ただし0.1 ng以下では吸着に基づくと思われる不完全回収が生じ、検量線は原点を通らない。

TMの検量線は少なくとも0-5.0 ppmまで原点を通る良好な直線関係を示した。

検出下限を $S/N=3$ とすると、Nerでは試料採取量30 Lとした場合 $0.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ であり、TMでは200 L採取試料を5個処理した場合で、 $22 \text{ ng}/\text{m}^3$ である。

3. 4 試料の保存性

TM $0.94 \mu\text{g}$, Ner $0.1 \mu\text{g}$ をそれぞれの捕集装置に担持させ、アルミホイルで遮光後、4℃の低温室に保存し、その安定性について検討した。但しNerについては室温で保存し、その測定はTDI(サーマルデソープションインジェクター, ジーエルサイエンス社製)による加熱脱着後、GC/FIDにより行った。その結果を表2に示す。

Table 2 Recoveries after storing samples

Storage (day)	Recovery (%)	
	Nereistoxin	Thiophanate-methyl
1	99	99
2	102	92
3	110	80
7	88	71

Nerは比較的安定であるが、TMは分解しやすいので、できるだけ速やかに分析する必要がある。

3. 5 大気分析例

図1にNerの標準試料と大気試料のSIM(Selected ion monitoring)クロマトグラムを示す。常温吸着捕集とTCT法によるGC/MS分析は、繰り返し分析ができないという欠点はあるものの、全量分析が可能であるので、GC分析が可能な低濃度物質に対しては非常に有用な方法と思われる。

図2にTMの標準試料と大気試料(サンプル3個を合わせて処理)の分析例を示す。今回TMは検出されなかったが、HPLC/UV法による測定では共存物質による影響も考えられるので、相当する保持時間にピークが現れた場合、以下の方法で確認することが必要である。

(1) 測定波長を変える。(2) 溶離条件を変える。たとえばメタノール濃度を変える。(3) TMはアルカリ性溶液では非常に不安定で分解するので⁹⁾、試料の一部をアルカリ性のまま処理して分析することにより分解の有無を確認する。(4) TMは農作物に散布されると加水分解し、MBC(カルベンダジム)となることから、TMが実際に存在するならMBCも存在すると思われるので、MBCの存在を蛍光分析でたしかめる⁵⁾。以上の方法でさらなる確認は可能と思われるが、多くの手間も

Fig. 1 GC/MS-SIM chromatograms of nereistoxin.

(A): Standard, (B): ambient air. The chromatographic conditions; column temperature 80℃, initial temperature, to 165℃ at 5℃/min and then programmed to 250℃ at 10℃/min, followed by an isothermal hold at this temperature for 4.5 min.

Fig. 2 High performance liquid chromatograms of thiophanate-methyl by using UV detector (wavelength, 270nm). (A): Standard, (B): ambient air.

かかり TM の検出下限も高いため、硫黄選択性化学発光検出器 (sulfur-selective chemiluminescence detector)¹⁰⁾ のような高感度、高選択性の検出器の普及が望まれる。

本研究は環境庁保健調査室の平成 3 年度委託調査として行われ、1992 年 2 月、第 9 回環境科学セミナーにおいて発表したものに加筆したものである。

要 約

大気中のカルタップの分析法として、大気試料を CarbotrapTM に吸着捕集し、TCT 法により GC/MS に導入し、ネライストキシンとして測定する方法を、又チオファネートメチルの分析法としてアスコルビン酸含浸ろ紙による捕集と HPLC/UV 法による測定法を開発した。

ネライストキシンの検出限界は、試料採取量 30 L で $0.3\text{ng}/\text{m}^3$ であり、チオファネートメチルは 200 L 採取試料を 5 個処理した場合で、 $22\text{ng}/\text{m}^3$ である。ネライストキシン、チオファネートメチルの両物質とも大気中では検出されなかった。

文 献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室編：平成 2 年版化学物質と環境，**3**，p.157, 171, (1990)
- 2) 奥村為男：大気中農薬の捕集剤としてのフロリジルおよびシリカゲルの評価，大気汚染学会誌，**27**，45-57, (1992)
- 3) 鈴木 茂：ガスクロマトグラフ質量分析計による農薬の一斉分析，分析化学，**41**，115-124, (1992)
- 4) Osugi, T. and Masuda, K.: A convenient colorimetric determination of cartap hydrochloride and its insecticidal degradation product. *J. Takeda Res. Lab.*, **35**，241-246, (1976)
- 5) Gilvydis, D.M. and Walters, S.M.: Ion-Pairing liquid chromatographic determination of benzimidazole fungicides in foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **73**，753-761, (1990)
- 6) 神浦俊一，中土井 隆：大気中のピリジン，2-ビニルピリジンのキャピラリーガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによる定量，環境化学，**1**，567-570, (1991)
- 7) Nishi, K., Kodo, I. and Tan, N.: Nereistoxin のガスクロマトグラフィー，*J. Takeda Res. Lab.*, **29**，399-405, (1970)
- 8) Corcia, A.D. and Marcello, M.: Multiresidue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, **63**，580-585, (1991)
- 9) Ono, S. and Tohyama, N.: 高速液体クロマトグラフィーによるチオファネートメチルおよび関連化合物の残留分析. *J. Pest. Sci.*, **7**，363-371, (1982)
- 10) Chang, H.-C.K. and Taylor, L.T.: Sulfur-selective chemiluminescence detection after packed-capillary-column high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **63**，486-490, (1991)