

大気中メチルイソチオシアネートの簡易分析法の検討

野村 誠・市原 勝・小原裕三*

Simple Analysis Method of Atmospheric Methyl Isothiocyanate

Makoto NOMURA, Masaru ICHIHARA and Yuso KOBARA

要 約

ダゾメット微粒剤やカーバムナトリウム塩液剤の処理によって生成する有効成分メチルイソチオシアネート (MITC) の大気中濃度の簡易分析法を確立した。以下の条件で測定してもモニタリングとして有効な回収率と安定した精度を確保できる。

1. MITC の捕集管にはヤシ殻活性炭 (400mg/200mg) を充填したガラス製捕集カラムを用いる。
2. エアサンプラー (AirChek XR5000) を用いた大気捕集条件は、0.4L/分で240分間捕集管を通して吸引する。
3. 捕集管内に吸着した MITC をアセトン15mL で溶媒抽出する。
4. 回収率が低下するため、エバポレーターによる濃縮操作は行わない。

キーワード：MITC, カーバムナトリウム塩液剤, ダゾメット微粒剤, 大気中濃度, 簡易分析法

はじめに

土壌くん蒸剤は、連作障害や雑草による損失を回避するために必要不可欠な生産資材である。くん蒸処理後、ガスとなった有効成分が土壌内に拡散することで病害虫や雑草種子に対して薬効を示す特性を持つが、有効成分の直接の蒸発（または揮散）や土壌表面に被覆した農業用ポリエチレンフィルム（農ポリ）を通して大気中へも放出されることにより環境と健康に関するリスクの懸念がある。そのため、居住区域が農地に近接する我が国の農業環境において、土壌くん蒸剤のリスク削減に向けた管理技術の開発が求められている。

高知県で使用されている土壌くん蒸剤は、露地栽培品目ではショウガのダゾメット微粒剤、施設栽培品目ではニラのカーバムナトリウム塩液剤が最も多い（高知県農業振興部環境農業推進課調べ）。これら両薬剤を処理すると、ガス化して有効成分のメチルイソチオシアネート（以後 MITC と表記）が発生し薬剤効果を発揮するが⁶⁾、同時に大気中へ放出されるリスクも生じる。MITC の放出抑制技術を

開発するためには、農業処理後に大気へ漏えいした MITC を測定する方法が必要である。一般的に MITC の大気中濃度測定法として、エアサンプラーと接続した捕集管に MITC を吸着させ、酢酸エチルと二硫化炭素の混液で溶出する方法^{1,3,7)}が執られている。しかし、二硫化炭素は揮発性が高く非常に引火しやすい特殊引火物に指定されている。また、人に対して有毒（劇物指定）で、保存法も特殊なため取り扱いに細心の注意を払う必要があることから、分析法も煩雑で分析点数が多いモニタリングでは多くの労力を有する。

そこで、本研究では MITC の安全で簡易なモニタリング法の確立に向け、二硫化炭素を用いない分析法を検討したので、その結果を報告する。

なお、本研究は環境省環境研究総合推進費第5部会「安全が確保される社会」(5-1303)日本型農業環境条件における土壌くん蒸剤のリスク削減と管理技術の開発」において実施した。

材料および方法

1. 試薬

1) 有機溶媒

有機溶媒（アセトン，酢酸エチル，*n*-ヘキサン）はいずれも残留農薬分析用（和光純薬工業社製）を使用した。

2) 標準品

MITC 標準品は残留農薬分析用（純度99.0%，和光純薬工業社製）を使用した。MITC20mg を電子天秤で秤量し，アセトン，酢酸エチル，あるいは酢酸エチル/*n*-ヘキサン混液（1：1 v/v）100mL に溶解して200mg/L の標準液を調製した。また，MITC 標準品200mg をアセトン20mL に溶解して10,000mg/L の標準溶液も調製した。

3) 検量線

2) で調製したアセトン，酢酸エチル，酢酸エチル/*n*-ヘキサン混液（1：1 v/v）を溶媒とする MITC 標準液を，それぞれの溶媒を用いて段階希釈し，検量線用標準液を調製した。

2. 供試資材

1) 捕集管

Coconuts Charcoal チューブ（充填剤：ヤシ殻活性炭，400mg/200mg，SKC 社製，以後 CC と表記）を用いた（図1）。

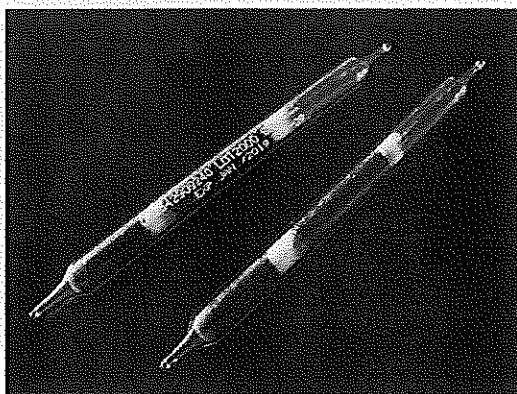


図1 Coconuts Charcoal チューブ

2) エアサンプラー

AirChek XR5000 (SKC 社製，吸引条件：0.4L/分) を用いた（図2）。

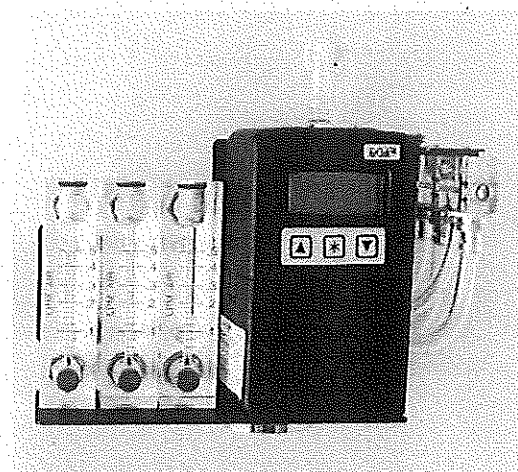


図2 AirChek XR5000

3) 実験装置

ガスクロマトグラフは GC-14A（検出器：FTD，島津製作所社製），ロータリーエバポレーターは N-2 型，ウォーターバスは SB-55 型（いずれも東京理科学器械社製），アスピレーターはソルキャッチ・ミニ SC907D 型，マイクロシリンジは 1750TLL（いずれも GL Sciences 社製）を用いた。

4) ガスクロマトグラフ条件

カラム：Supelco wax-10 (SUPELCO 社製：内径 0.53mm，厚膜 1.0 μ m，長さ 30m)
 温度：注入口 200℃，検出器 280℃，カラム槽 70℃
 ガス流量：ヘリウム 20mL/分，空気 150mL/分，水素 4 mL/分
 最小検出量：0.02ng
 注入量：2 μ L

3. 検討事項

試験1 溶出溶媒の検討

酢酸エチルに溶解した MITC100mg/L 標準溶液 0.1mL (MITC10 μ g 相当量) を CC にマイクロシリンジで添加し，アセトン，酢酸エチル，および酢酸エチル/*n*-ヘキサン（1：1 v/v）混合液を流下して，それぞれ 15mL 定容とした。溶出液中濃度を測定して求めた各溶媒の MITC 量から回収率を算出し，最も高い回収率を得られた溶媒を検討した ($n=3$)。

試験2 溶出溶媒量の検討

酢酸エチルに溶解した MITC100mg/L, 10,000mg/L 標準溶液を0.1mL (添加量はそれぞれ 10 μ g, 1,000 μ g) ずつ CC にマイクロシリンジで添加し, アセトンを流下した. 溶出液 5mL ずつ分画し, 6 画分まで採取した. 溶出液中濃度を測定して求めた各画分の MITC 量の和から, 流下量別の回収率を求めた (n=3).

試験3 濃縮操作の検討

酢酸エチルに溶解した MITC100mg/L 標準溶液 0.1mL を CC にマイクロシリンジで添加し, アセトンを流下して15mL 定容したものを溶出液とした. この溶出液10mL を目盛付き梨型フラスコに入れ, ロータリーエバポレーターを用いて 2mL まで減圧濃縮したものを濃縮液とした. 溶出液および濃縮液中 MITC 濃度を測定して求めた各液中の MITC 量から, 濃縮前後の回収率を算出・比較することで濃縮操作の可否を判定した (n=3).

試験4 エアサンプラー吸引時間の検討

アセトンに溶解した MITC100mg/L 標準溶液 0.1mL を CC にマイクロシリンジで添加し, エアサンプラーと接続して 1, 10, 30, 60, 120, 240, 480, 720, および1,440分間吸引した. 吸引後, CC にアセトンを流下し, それぞれ15mL 定容とした. 各吸引時間の溶出液中濃度を測定して求めた MITC 量から, 回収率を算出した. なお, 対照区として, 標準溶液を負荷した後直ちに溶出したものを用いた (n=3).

試験5 破過確認試験

直列に接続した CC とエアサンプラーを用いて図3のように実験装置を組み上げた. アセトンに溶解した MITC100mg/L, 10,000mg/L 標準溶液0.1mL を CC の第1段にマイクロシリンジを用いて添加した. その後, エアサンプラーを起動し 1, 10, 30, 60, および240分吸引した. 吸引後, CC にアセトンを流下し, 第1段は15mL, 第2段は 5mL 定容とした. 溶出液中濃度から求めた MITC 量から回収率を算出した (n=2).

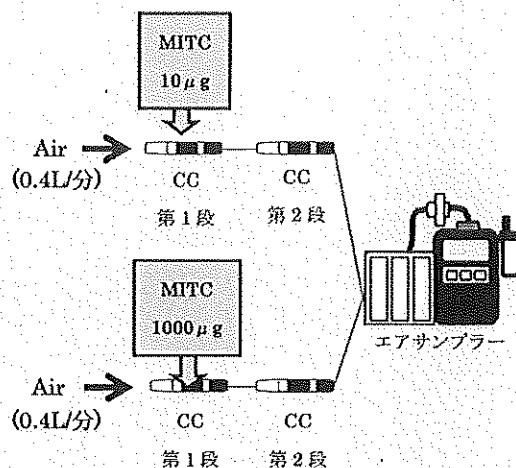


図3 破過試験実験装置

CC: Coconuts Charcoal チューブ

試験6 定量下限値算出

試験2, 4の結果とガスクロマトグラフの条件(最小検出量, 注入量)を用いて, 大気 1m³ あたりで算出した定量下限値を次式^{5,11)}に従って算出した.

$$\text{大気中の MITC 濃度 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(M_1 - M_2) \times V_2}{V_1 \times V_3} \div 1000$$

 V_1 : GC 注入量 (mL) V_2 : 溶出液量 (mL) V_3 : 空気の採取量 (m³) M_1 : GC ピークから検量線によって求めた量 (ng) M_2 : 同じ方法によって求めたブランクの量 (ng)

結 果

試験1 溶出溶媒の検討

アセトン, 酢酸エチル, 酢酸エチル/n-ヘキサン (1:1 v/v) の順に回収率が高かった (表1).

表1 各溶媒の平均回収率

捕集管	溶出溶媒			
	酢酸エチル	アセトン	酢酸エチル /n-ヘキサン (1:1)	
CC	回収率	59.8	69.1	50.4
	標準 偏差	0.6	3.5	1.4
	変動 係数	1.1	5.1	2.8

単位: %
n=3

表2 各画分の回収率と総回収率の平均値

画分	流下量 (mL)	MITC 添加量							
		10 μ g				1,000 μ g			
		回収率	総回収率	標準 偏差	変動 係数	回収率	総回収率	標準 偏差	変動 係数
1	0-5	58.1	58.1	4.6	7.8	82.0	82.0	8.3	10.1
2	5-10	12.5	70.6	4.6	6.5	5.3	87.4	8.3	9.5
3	10-15	6.0	76.6	4.8	6.3	2.1	89.5	8.0	8.9
4	15-20	3.3	79.9	4.8	6.0	0.6	90.1	8.0	8.8
5	20-25	2.2	82.1	4.8	5.9	0.5	90.7	8.0	8.9
6	25-30	1.7	83.8	5.0	5.9	0.3	90.9	7.9	8.7

単位：%

n=3

総回収率は、各画分の回収率の和の平均値

標準偏差は総回収率より算出

変動係数は総回収率の標準偏差/総回収率 $\times 100$ で算出

試験2 溶出溶媒量の検討

負荷した MITC のうち50%以上を第1画分で回収した。第4画分以降の回収率が少なくなったが、各画分の結果を加えて計算すると、溶媒量の増加とともに平均回収率が増加した(表2)。

試験3 濃縮操作の検討

濃縮前の回収率は73.7%であったのに対し、濃縮後の回収率は35.7%であった(表3)。濃縮を行うことで MITC の回収率が低下した。

表3 濃縮前後の平均回収率

区分	回収率	標準偏差	変動係数
濃縮前	73.7	4.9	6.6
濃縮後	35.7	8.0	22.3

単位：%

n=3

試験4 エアサンプラー吸引時間の検討

吸引時間の経過とともに回収率が減少した(表4)。吸引時間を240分以下とすることで、回収率を60%以上確保できた。

試験5 破過確認試験

各吸引時間において10 μ g, 1,000 μ g 負荷したいずれも第2段の CC から MITC は検出されなかった(表5)。以上のことから CC に MITC を1,000 μ g 負荷しても破過しないことを確認した。

表5 各添加濃度における平均回収率

吸引時間 (分)	MITC 添加量			
	10 μ g		1,000 μ g	
	第1段	第2段	第1段	第2段
1	81.5	0.0	96.9	0.0
10	75.1	0.0	96.0	0.0
30	69.5	0.0	95.9	0.0
60	73.1	0.0	94.9	0.0
240	65.2	0.0	88.9	0.0

単位：%

n=2

試験6 定量下限値算出

最小検出量0.02ng, ブランク0ng, GC 注入量2 μ L (0.002mL), 溶出液量15mL, 空気の採取量96L (0.096m³) の時の定量下限値は1.6 μ g/m³ であった。

表4 エアサンプラー吸引時間別の平均回収率

捕集管		吸引時間(分)									
		0	1	10	30	60	120	240	480	720	1,440
CC	回収率	74.6	74.8	73.0	70.1	69.5	63.7	66.5	57.5	51.9	39.5
	標準 偏差	3.5	2.8	4.1	1.1	5.2	1.8	2.5	0.5	4.7	2.9
	變動 係數	4.7	3.8	5.6	1.5	7.5	2.8	3.8	0.9	9.0	7.4

単位：%

n=3

考 察

ダズメット微粒剤、カーバムナトリウム塩液剤処理圃場周辺大気中 MITC 濃度のモニタリング法の確立に向け、簡易分析法を検討した。ヤシ殻活性炭を充填した Coconuts Charcoal チューブに添加した MITC を最も溶出することができた溶媒は、アセトンであった。溶質に対して有効な溶出溶媒を選択するための指標のひとつに溶解性パラメーター (Solubility Parameter、以後 SP 値と表記) がある。SP 値とは、「溶媒と溶質間では分子間力のみ作用する」と仮定した正則溶液論において用いることができる値である。物質各々は異なる SP 値を有しており、溶媒と溶質の SP 値の差が小さいほど溶けやすいと評価できる^{4,9)}。MITC と本試験で用いた溶媒の SP 値を比較したところ、アセトンの SP 値が最も MITC に近かった (表 6)。この点からアセトンで最も高い回収率が得られたと考えた。

表 6 MITC と本試験に供した溶媒の SP 値

物質名	SP 値
メチルイソチオシアネート (MITC)	20.1
アセトン	19.7
酢酸エチル	18.6
酢酸エチル/n-ヘキサン (1 : 1 v/v)	16.8

単位: (MPa)^{1/2}

溶媒量を検討した結果、溶媒量を増やすと回収率も増加した。一方で、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮を行うと回収率が減少した。MITC の蒸気圧は 27.5kPa (20℃) と蒸発しやすい性質を持つ⁶⁾ため、溶媒とともに MITC も留去したと考えた。このことから MITC の分析ではエバポレーターによる減圧濃縮を行わず、溶媒流量を可能な限り抑えることとした。溶媒 10mL 以上あれば負荷量の 70% 以上を回収できたこと、MITC を 10 μ g および 1,000 μ g 負荷したいずれにおいても、第 4 画分以降の回収率が低かったことから、溶出溶媒の流量を 15mL に決定した。

CC に MITC を 1,000 μ g 添加しても破過しなかった。圃場におけるモニタリングにて、想定される捕集管への吸着量は最大でも 1,000 μ g 未満であること^{7,8)}から充填量も十分であることが分かった。

エアサンプラーの吸引時間を検討した結果、吸引時間が増加すると回収率が減少した。これは吸引時

間の経過とともに活性炭表面の微細な部分に MITC が入り込むことで脱離できなくなった画分の増加、もしくは分解によって消失したことが原因であると考えた^{2,12)}。生産現場でのモニタリング調査を実施する際には、現場への移動時間や調査回数等も考慮すると、1 捕集管あたりの吸引時間を長く設定することで効率よくデータを採取することが可能となる。回収率の結果と調査に用意できる労力の都合を考慮した結果、240分を簡易分析法での吸引時間とした。

本簡易分析法の定量下限値は 1.6 μ g/m³であった。日本では大気中 MITC 濃度の基準値は設定されていないが、MITC 急性吸入暴露評価値としてアメリカ合衆国環境保護省 (US EPA) で設定されている¹⁰⁾。その濃度は 66 μ g/m³ (25℃, 1 atm) であり、本分析法の定量下限値は評価値の 1/10 以下であることから、MITC の濃度評価において有効な下限値を確保できていると考えた。

Pamela L. Wofford ら⁷⁾によると二硫化炭素と酢酸エチルを混ぜて溶出した場合の回収率は 90% 以上であり、本分析法は 66.5% と回収率の点で劣っている (0.4L/分, 240分吸引時)。しかし、二硫化炭素を使用しなくても変動係数 10% 未満の安定した精度を持ち、アセトン単一の溶媒で溶出を行うことが出来る点から、安全で、容易に、安定した精度で大気中 MITC 濃度を分析出来るようになった。今後は土壌くん蒸圃場周辺での MITC 濃度のモニタリングを進め、土壌くん蒸剤による環境負荷低減のための科学的な実証データに基づいたより効果的な管理技術の開発を努めたい。

引用文献

- 1) D. A. Sullivan · M. T. Holdsworth · D. J. Hlinka (2004). Control of off-gassing rates of methyl isothiocyanate from the application of metam-sodium by chemigation and shank injection. *Atmospheric Environment*. 38: 2457-2470.
- 2) 深見順一・上杉康彦・石塚皓造・富沢長次郎 (1981). 農業実験法 4 環境化学及び分析編. 東京. ソフトサイエンス社. P. 264
- 3) James E. Woodrow · James N. Seiber · James S. Lenoir · Robert I. Krieger (2008). Determination of methyl isothiocyanate in air downwind of fields treated with Metam-sodium by Subsurface

- drip irrigation. *J. Agric. Food Chem.* 56: 7373-7378
- 4) 小原裕三 (2012). 農薬の大気を経由した環境動態評価と大気放出量削減技術. *農環研報*. 31 : 131-162.
- 5) 森山 登・村山 等・北島永一・漆山佳雄・川田邦明 (1990). 石英繊維及び活性炭繊維ろ紙による環境大気中農薬の捕集. *衛生化学*. 36 : 299-303.
- 6) 日本植物防疫協会 (2011): 農薬ハンドブック
- 7) Pamela L. Wofford・Kevin P. Bennett・Jorge Hernandez・Paul Lee (1994). Air monitoring for methyl isothiocyanate during a sprinkler application of metam-sodium. *Environmental hazards assessment program state of California*.
- 8) Shifan Fan・Pamela Wofford・Dave Kim・Randy Segawa・Hsiao Feng・Jean Hsu (2008). Environmental monitoring results of multifumigant applications in Manteca, California 2005. *California Environmental Protection Agency*.
- 9) Solubility Parameters (1984). *Theory and Application*. The book and Paper Group ANNUAL. Volume 3.
<http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- 10) US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs (2008). RED Fact Sheet: Dazomet.
- 11) 保田仁資 (1980). 道後平野および大洲盆地における大気中の有機リン農薬の濃度. *日本化学会誌*. 4 : 645-653.
- 12) Zhou Lu・Vincent R. Hebert・Glenn C. Miller (2014). Gas-phase reaction of methyl isothiocyanate and methyl isocyanate with hydroxyl radicals under static relative rate conditions (2014). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 62: 1792-1795

Summary

A simple analysis method for atmospheric methyl isothiocyanate (MITC) generated from dazomet and metam sodium was developed, as shown below:

1. Glass columns (coconut charcoal tubes, SKC Inc., Cat No.226-09) packed with 400 mg/200 mg of coconut charcoal were used for sampling atmospheric MITC.
2. Air samplings were carried out by air samplers (Airchek XR5000, SKC Inc.) and the air suction rate and sampling duration were 0.4 l/min and 240 min, respectively.
3. The analyte was eluted with 15 mL of acetone.
4. A concentration procedure was not performed, thus preventing MITC recovery losses.

Key word: MITC, metam sodium, dazomet, atmospheric methyl isothiocyanate, simple analysis method