

大気中メチルイソチオシアネートの簡易分析法の開発

農業技術センター

[背景・ねらい]

土壌くん蒸剤は農作物の連作障害を回避するために必要不可欠な資材であるが、ガス化して大気中に放出されやすいため、米国や欧州(EU)ではその使用が厳しく制限されており我が国においても放出量削減が求められている。本県では、臭化メチル代替剤のひとつとしてキルパーおよびダゾメット粉粒剤が使用されているが、これらの有効成分メチルイソチオシアネート(以下、MITC)は、分析操作が煩雑で危険を伴うことから環境中での動態を把握できていない。

そこで、捕集資材および溶出条件を検討し、安全かつ簡便な大気中のMITC分析法を確立する。なお、これまでは、二硫化炭素(人に対して有毒で、引火しやすい特殊引火物)を用いた分析法が大気中MITC濃度測定法として活用されてきた。

[新技術の内容・特徴]

捕集管には、吸着剤として活性炭を充填したCoconuts Charcoalチューブ(以下、CC))を用い、これにアセトン15mLを流下して溶出することにより、大気中のMITC濃度を簡易に分析できる。

1. 捕集管は、吸着剤としてXAD-2(スチレンジビニルベンゼン共重合体)を充填したOSHA Versatile Samplerチューブ(以下、OVS)を用いた場合は溶出溶媒に酢酸エチル、CCを用いた場合は溶出溶媒にアセトンを使用することで、65%以上のMITC回収率が得られる(表1)。
2. 捕集時間は、OVSでは吸引時間が30分以上で回収率が著しく低下し、CCでは240分まで60%以上の回収率を得ることができる(表2)。このため、CCを用いる方がMITCの測定条件の幅が広がり実用的である。
3. CCに吸着したMITCは、溶出溶媒アセトンの流下量が多いほど回収率が向上する(表3)。一方、MITCの蒸気圧は27.5kPa(20℃)と揮発しやすい性質を有するため、ロータリーエバポレーターを用いた濃縮操作により回収率が低下する(図1)。以上から、良好な回収率が得られ、より低濃度まで定量するための分析条件として、アセトン流下量は15mLとする。
4. 吸引量0.4L/分で吸引し、分析条件を最小検出量0.02ng、GC注入量2 μ L、溶出液量15mLとした場合、大気の捕集時間60分での定量下限値は6.3 μ g/m³となり、アメリカ合衆国環境保護省(以下、US EPA)の設定したMITC急性吸入暴露評価値66 μ g/m³の1/10以下まで測定できる。さらに捕集時間240分では1.6 μ g/m³まで定量できる(表4)。

[留意点]

1. 大気の捕集には、エアーサンプラーAirchek XR5000(SKI社製、吸引量；0.4L/分)を用いる。
2. MITCの測定には、ガスクロマトグラフ(GC-FTD)を用いる。
3. 適用範囲は、MITCを分析する全国の調査、研究機関とする。

[評 価]

US EPAの設定したMITC急性吸入暴露評価値 $66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (25°C、1atm) の1/10以下まで検出できるMITCのモニタリング手法を得られたことから、より簡易にMITCの環境中濃度を調査することが可能となる。

[具体的データ]

表1 各捕集管における溶出溶媒とMITCの回収率 (2013)

吸着剤	捕集管	区分	回収率 (%)		
			酢酸エチル	アセトン	酢酸エチル/ヘキサン (1:1)
XAD-2	OVS	R	88.3	59.5	43.5
		SD	1.0	26.6	10.4
		CV	1.1	44.8	24.0
活性炭	CC	R	59.8	69.1	50.4
		SD	0.6	3.5	1.4
		CV	1.1	5.1	2.8
	747	R	50.8	63.3	64.0
		SD	13.7	2.2	5.9
		CV	26.9	3.6	9.3

注) R: 平均回収率 (n=3)、SD: 標準偏差、CV: 変動係数

捕集管 OVS; OSHA Versatile Samplerチューブ (充填剤: XAD-2、270/140mg)

CC; Coconuts Charcoalチューブ (充填剤: 活性炭、400/200mg)

Anasorb 747; (充填剤: 活性炭、140/70mg) 全てSKC社製。

試験法: MITCを酢酸エチルに溶解、100mg/L溶液を調製し0.1mL (10 μg 相当) を各捕集管に添加した。次にアセトン、酢酸エチル、酢酸エチル/ヘキサン (1:1) 混合液をそれぞれ約15mL流下し、溶出液を15mLに定容した。各溶出液をガスクロマトグラフ (FTD) に注入しMITC濃度を測定した。

表2 各捕集管において捕集時間がMITCの回収率に及ぼす影響 (2013)

捕集管	捕集時間別回収率 (%)									
	0分	1分	10分	30分	60分	120分	240分	480分	720分	1440分
OVS	93.7	87.0	75.6	31.6	19.2	-	-	-	-	-
CC	74.6	74.8	73.0	70.1	69.5	63.7	66.5	57.5	51.9	39.5

注) -: 試験未実施、データなし

捕集管 OVS; OSHA Versatile Samplerチューブ (充填剤: XAD-2、270/140m)

CC; Coconuts Charcoalチューブ (充填剤: 活性炭、400/200mg) 以上SKC社製。

試験法: MITC100mg/Lのアセトン溶液を調製し、0.1mL (10 μg 相当) を吸着剤に添加した後、ポンプを用いて所定の時間吸引した。アセトンを流下し溶出液を15mL定容とし、各溶出液をガスクロマトグラフ (FTD) に注入してMITC濃度を測定し、溶出液中のMITC量から回収率を算出した。

表3 流下量の増大に伴う回収率の向上 (2013)

MITC添加量 (μ g)	区分	流下量(mL)					
		5	10	15	20	25	30
10	R	58.1	70.6	76.6	79.9	82.1	83.8
	SD	4.6	4.6	4.8	4.8	4.8	5.0
	CV	7.8	6.5	6.3	6.0	5.9	5.9
1,000	R	82.0	87.4	89.5	90.1	90.7	90.9
	SD	8.3	8.3	8.0	8.0	8.0	7.9
	CV	10.1	9.6	8.9	8.8	8.9	8.7

注) 単位: %

R: 平均回収率、SD: 標準偏差、CV: 変動係数 n=3

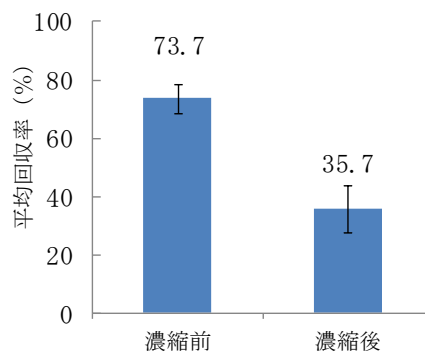


図1 濃縮操作が回収率に及ぼす影響 (2013)

注) ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、40℃で10mLを2mLに濃縮した

表4 大気捕集時間と大気1m³あたりの定量下限値(2013)

捕集時間(分)	1	10	30	60	120	180	240
大気捕集量(L)	0.4	4	12	24	48	72	96
定量下限値(μ g/m ³)	375	37.5	12.5	6.3	3.1	2.1	1.6

注) 吸引量: 0.4L/分、溶出液15mL、注入量2 μ Lのとき

[その他]

研究課題名: 施設内の大気中へ揮散する農薬の挙動とリスク評価((研)農業環境技術研究所他4機関との共同研究)

研究期間: 平成25~27年度

予算区分: 受託(環境研究総合推進費「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」)・県単

研究担当: 農薬管理担当

分類: 普及