

## チウラムの分解性と固相抽出カラムを用いた前処理法の検討

### Studies on the Degradation of Thiuram and Pretreatments using the Solid-Phase Extraction Column

三好益美

Masumi MIYOSHI

#### 要 旨

環境中でのチウラムの分解性と固相抽出における挙動を把握するため、種々の条件下でのチウラムの分解性を検討した。チウラム標準液を添加した蒸留水は室温、明所保存では4時間後に初期濃度の85%、24時間後に48%まで減少した。室温、暗所保存では4時間後に初期濃度の84%、24時間後には69%に減少した。チウラム標準液を添加した蒸留水を冷暗所保存した場合、少なくとも2日間は安定であったがそれ以後は徐々に分解した。また、チウラム標準液を3%NaCl 溶液に添加したものは冷暗所保存した場合、4日間は安定であった。

固相抽出における条件を変えてチウラムの挙動を調べた結果、チウラムはpH 2~4 で回収率が高かった。また、減圧吸引乾燥により回収率が約11%低下した。固相抽出の流速については、10ml/min が最も回収率がよく、抽出後アセトニトリルで溶出するまでの時間が15分以上経過すると分解が進むことがわかった。

産業廃棄物最終処分場放流水等に EDTA-2Na を添加して固相抽出を行ったところ回収率が8%~22%向上したことから、EDTA-2Na の添加は高濃度マトリックスを含有する水試料についても有効であると考えられる。

キーワード：チウラム 分解性 固相抽出 マトリックス

## I はじめに

産業廃棄物最終処分場の放流水、浸出水、地下水の管理基準項目の農薬類として、シマジン、チオベンカルブ、チウラムが指定されている。なかでも、チウラムは水中及び土壌中で分解しやすく、土壌や汚泥等の吸着性も高いと言われている<sup>1)</sup>。構造上、ジメチルジチオカーバメートがS-S結合したものであるため、水中では2分子のジメチルジチオカーバメートに分解し、さらにジメチルアミンに分解する<sup>1)</sup> (図1)。このように、チウラムは水中では非常に不安定な物質であり、殊に産業廃棄物最終処分場放流水等は高濃度のマトリックスを含有する試料も多く、回収率が低下するケースが多い。このようなことから、産業廃棄物最終処分場放流水等の高濃度のマトリックスを含有する試料について、チウラムの分解性および前処理法の条件について検討を行ったので報告する。

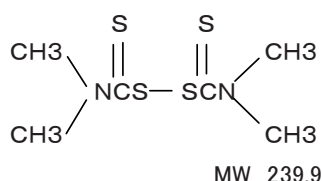


図1 チウラム

## II 方法

### 1 試薬

チウラム標準品は関東化学(株)の残留農薬試験用標準品を使用し、アセトニトリルに溶かして10mg/Lとしたものを標準原液とし、適宜希釈して使用した。アセトニトリルは和光純薬工業(株)チウラム測定用及び高速液体クロマトグラフ用を使用した。EDTA-2Naは(株)同仁化学研究所の試験研究用を使用した。

### 2 機器及び操作条件

HPLCは島津製作所製LC-10Aを使用した。さらに産業廃棄物最終処分場放流水等の実試料の分析においては有機性の不純物を含みHPLCでの分析に支障をきたす場合があるため、LC-MSを用いた。LC-MSは島津製作所製LC-2010を使用した。それらの条件を表1、表2に示す。また、図2にチウラムのマススペクトルを示す。

### 3 前処理操作

固相抽出操作は、水試料(200mL)にチウラム標準液を0.005mg/Lとなるよう添加し、pH3.5とした後、コンディショニングを行った固相に5~20mL/minで通水し、遠心分離後アセトニトリル5mLで溶出し、濃縮後1mLとした(図3)。

固相カラムは Waters 製 Sep-Pak PS-2 を用いた。

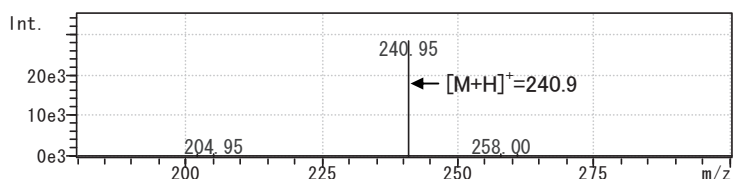


図2 チウラムのマススペクトル

## 4 分解性試験

## (1) 水中での分解性について

チウラム標準液を蒸留水または 3%NaCl 溶液に直接添加し、保存条件を変えて7日間のチウラムの分解性について実験を行った。保存条件は①蒸留水に添加、室温(24℃)・明所保存②蒸留水に添加、室温(24℃)・暗所保存③蒸留水に添加、冷暗所(5℃)保存④3%NaCl 溶液に添加、冷暗所(5℃)保存の条件で行った。

## (2) 前処理の条件について

## a pHによる分解性

蒸留水にチウラム標準液を添加し、HCl または NaOH で pH を 2~11 に調製し、添加回収試験を行った。

## b 固相抽出条件の検討

蒸留水にチウラム標準液を添加し、固相抽出の条件を変えて添加回収試験を行った。固相抽出の条件については表3に示す。表3の抽出条件1~3は固相抽出剤の減圧吸引乾燥時の分解が考えられることから<sup>3)</sup>、pH調製の有無及びアスピレーターによる減圧吸引乾燥の有無について検討した。抽出条件4~6については通水速度を5ml/min, 10 ml/min, 20 ml/min とし検討を行った。抽出条件6~11は遠心分離後アセトニトリルで溶出するまでの時間を遠心分離直後、5分後、10分後、15分後、30分後、60分後とし分解性を検討した。

## c EDTA-2Na の添加効果について

水質試料からチウラムを固相抽出する際、EDTA-2Na の添加が一般的に行われているが、産業廃棄物最終処分場放流水等のように有機性の懸濁物質や高濃度のマトリックスを含有する試料についても有効であるか、実試料を用いて検討を行った。実試料として、平成20年4月~7月に採水を行った県内の産業廃棄物最終処分場放流水、浸出水を pH3.5 に調製し、EDTA-2Na を 5g/L 添加したものとし、ないものについて添加回収試験を行った。なお実試料として用いた産業廃棄物最終処分場放流水等については、あらかじめチウラムが含有されていないことを固相抽出により確認した後用いた。

## Ⅲ結果および考察

## 1 水中での分解性について

チウラムの保存方法の違いによる水中での分解性試験の結果を図4に示す。

チウラムは室温(24℃)、明所保存の場合、添加後4時間で初期濃度の84.9%となり24時間後に47.5%に低下した。また、室温(24℃)、暗所保存の場合には、添加後4時間で初期濃度の84.2%となり24時間後に68.7%に低下した。一方、蒸留水にチウラムを添加し冷暗所(5℃)保存した場合、2日後の濃度は初期濃度の87.4%であり少なくとも2日間は安定であった。

海水を想定して調製した3%NaCl 溶液は、4日後の濃度が初期濃度の94.0%であり4日間は安定であった。

表1 HPLC条件

装置: 島津製作所製 LC-10A  
 カラム: Inertsil ODS-3 4.6mmi.d. × 150mm  
 カラム温度: 40℃, 流量1.0ml/min, 注入量: 20 μL  
 移動相: アセトニトリル: 水 = 50: 50  
 検出波長: 269nm

表2 LC-MS測定条件

## HPLC部

装置: 島津製作所製 LC-10A  
 カラム: Shim-Pack VP-ODS 2.0mmi.d. × 150mm  
 カラム温度: 40℃, 流量0.2mL/min, 注入量: 10 μL  
 移動相 A: 0.1% ぎ酸, B: 0.1% ぎ酸アセトニトリル

(グラジエント)	時間(min)	A%	B%
	0	60	40
	10	10	90
	15	10	90
	16	60	40

## MS部

装置: 島津製作所製 LC/MS-2010  
 イオン化法: ESI-Positive  
 ガス流量: 4.5L/min  
 CDL温度: 200℃, ブロック温度: 200℃  
 検出器電圧: 1.5V

Quantitation ion: 240.9[M+H]<sup>+</sup>

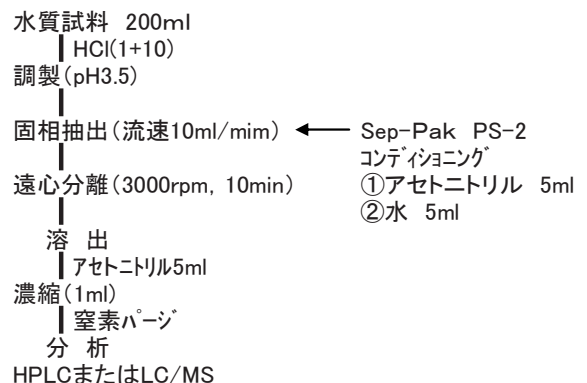


図3 固相抽出操作

表3 固相抽出の条件

抽出条件	pH	流速 (ml/min)	アスピレーターによる吸引乾燥 (min)	遠心分離 (rpm, min)	溶出までの時間 (min)
1	調製なし	10	10	3000, 10	遠心分離直後
2	3.5	10	10	3000, 10	遠心分離直後
3	3.5	10	なし	3000, 10	遠心分離直後
4	3.5	5	なし	3000, 10	遠心分離直後
5	3.5	10	なし	3000, 10	遠心分離直後
6	3.5	20	なし	3000, 10	遠心分離直後
7	3.5	10	なし	3000, 10	遠心分離5分後
8	3.5	10	なし	3000, 10	遠心分離10分後
9	3.5	10	なし	3000, 10	遠心分離15分後
10	3.5	10	なし	3000, 10	遠心分離30分後
11	3.5	10	なし	3000, 10	遠心分離60分後

チウラムが紫外線照射により容易に分解することは既に報告されている<sup>2)</sup>が、以上の結果より、チウラムは自然光においても分解しやすく、塩類濃度の高い試料のほうが若干分解速度が遅い傾向にあった。産業廃棄物最終処分場放流水等は海水に近い濃度の塩類を含有する試料も多く、チウラムの分解性に影響を及ぼす可能性がある。直ぐに試験が行なえない場合は冷暗所保存で少なくとも2日程度は基準値判定の結果に影響を及ぼすことはないとする。

2 前処理の条件について

(1) pH による分解性について

pH2 から pH11 までの添加回収試験の結果を図5に示した。チウラムは pH3 を頂点に pH4 以下で回収率が高く、pH7 以上では殆ど回収されなかった。固相抽出操作において、場合によっては pH 無調製でもよい<sup>1)</sup>との記載があるが、産業廃棄物最終処分場放流水の場合、pHの基準が5.5~8.6に定められていること、さらに、次の(2)の結果より pH 調製は必要と考える。

(2) 固相抽出条件の検討

表3の抽出条件1~3;pH調整なしまたは pH3.5 に調整し固相抽出後アスピレーターで10分間減圧吸引乾燥したもの、pH3.5 に調整し固相抽出後減圧吸引乾燥なしの条件で添加回収実験を行った。

図6の結果から pH 無調製のものより pH3.5 に調製を行ったもののほうが回収率が約41%改善した。さらに減圧吸引乾燥を省略することにより回収率が約11%向上した。

次に、表3の抽出条件4~6; 固相抽出における通

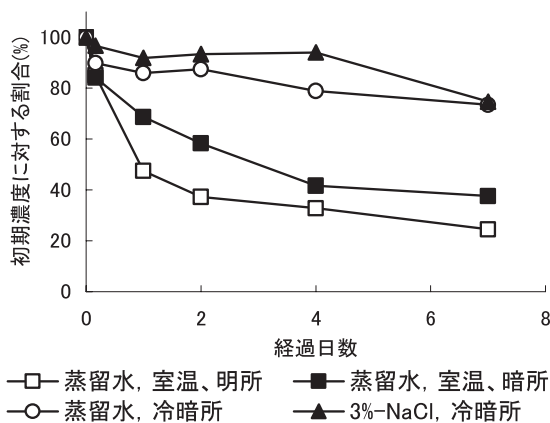


図4 チウラムの分解性試験

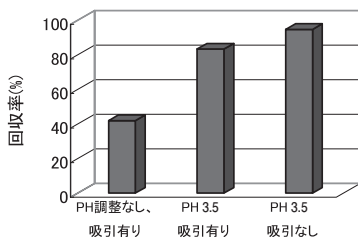


図6 pH調整及び吸引乾燥による回収率の変化

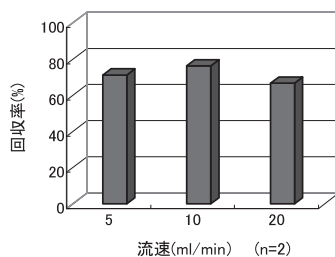


図7 流速による回収率の変化

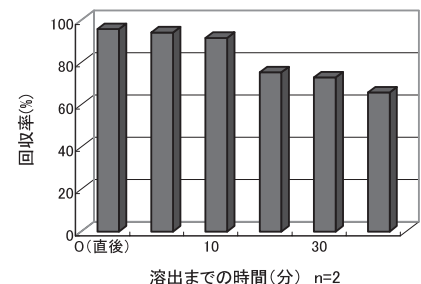


図8 溶出までの時間による回収率の変化

水速度について検討を行った(図7)。今回は蒸留水にチウラム標準液を添加して行ったため、通水速度10ml/minでの回収率が最も高かったが、マトリックス等の影響により回収率・再現性が悪い試料の場合、或いは有機物濃度が高い試料の場合、通水速度を5ml/min以下にしても問題はないと考えられた。

次に、表3の抽出条件6~11; 固相抽出後アセトニトリルで溶出するまでの時間によるチウラムの分解性について検討を行った。結果を図8に示す。固相抽出後アセトニトリルで溶出するまでの時間が10分までは回収率はほとんど低下しなかったが、15分以上経過すると徐々に回収率は低下した。このことから、一連の前処理は時間をおかずに処理することが重要であると考えられる。

(3) EDTA-2Na の添加効果について

無機性の懸濁物質が多く存在する試料については金属イオンによる回収率の低下を招くことから EDTA-2Na によるマスキングで安定化させるとの記述がある<sup>1)</sup>。また、EDTA を添加することにより、河水や湖沼水で良好な回収率を得たとの報告もある<sup>4), 5)</sup>。産業廃棄物最終処分場放流水等の場合、高濃度の有機性及び無機性の懸濁物質を含む試料も少なくなく、EDTA-2Na の添加効果について検討することとした。結果を図9に示す。産業廃棄物最終処分場放流水 (A, B, C) については EDTA-2Na 無処理のものに比較して10%~11%回収率が改善した。産業廃棄物最終処分場浸出水 (D, E, F) については EDTA-2Na 無処理のものより8%~22%回収率が向上した。

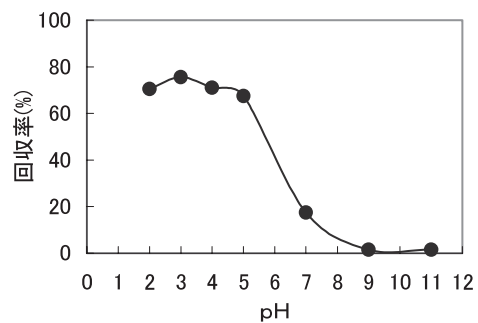


図5 pHによるチウラムの回収率

産業廃棄物最終処分場浸出水については、EDTA-2Naの添加により回収率が向上したものの十分な回収率が得られなかった。これは図9に示したとおり BOD, COD 値が高く、有機性または無機性の懸濁物質への吸着や微生物による分解など多様な要因が介在し、回収率に影響を及ぼしていると推察する。今後は、有機性及び無機性の懸濁物質からのチウラムの抽出における性質、挙動を把握する必要があると思われる。

- 3) 藤田一城: 市販固相抽出材を用いる農薬の定量, 熊本県保健環境科学研究所報, 24, 30-34, (1994)
- 4) 山田直樹, 富田伴一, 茶谷邦男 固相抽出-HPLC を用いた環境水中のゴルフ場農薬とチウラム, イプロジオン及びベンズリドの同時分析法, 衛生化学, 38, 566-570, (1992)
- 5) 大谷仁己, 林 治稔, 秋山 重太郎: 環境水中のチウラム等を抽出する際の前処理方法の検討, 水環境学会誌, 18(2), 148-151, (1995)

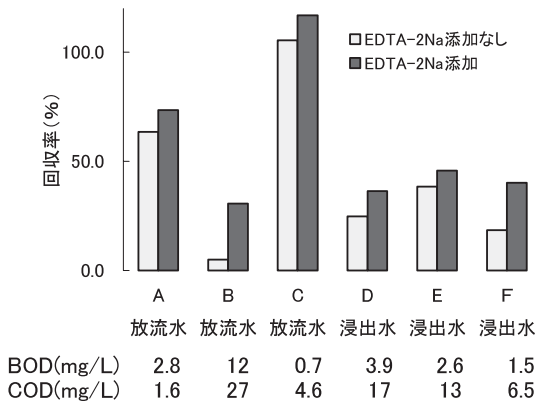


図9 EDTA-2Na添加効果

#### IVまとめ

1 蒸留水及び海水を想定した 3%NaCl 溶液についてチウラムの分解性試験を行った。その結果, pH 無調製の場合, チウラムは室温で急速に分解し, 光により分解が促進されることが分かった。

冷暗所 (5°C) 保存では, 蒸留水に添加した場合は少なくとも 2 日間, 3%NaCl 溶液に添加した場合は 4 日間安定であった。

2 固相抽出の条件として, チウラムは pH4 以下で安定であり, 通水速度が 10ml/min 以下で効率よく抽出されることが分かった。また, 固相抽出の一連の操作については急激な分解が予想されるため, 時間をおかずに処理することが重要である。

3 産業廃棄物最終処分場放流水等高濃度のマトリックスを含有する水試料についても EDTA-2Na の添加は有効であったが, BOD, COD 値の高い試料については十分な回収率が得られなかった。

#### 文献

- 1) 環境庁水質保全局 海洋汚染・廃棄物対策室: 産業廃棄物分析マニュアル, 216-242, 社団法人 日本環境測定分析協会, (東京都), (1996)
- 2) 松井利夫: チウラムの分解性の検討, 全国環境研会誌, 32(2), (2007)