

河川水中のテトラクロロイソフタロ ニトリルの分析法の検討

Studies on Analytical Method of Tetrachloroisophthalonitrile in River Water

武口 裕 横田 秀幸 田坂 克明

Yutaka Takeguchi Hideyuki Yokota and Katsuaki Tasaka

1. 緒 言

有機合成農薬の発展に伴って、散布された農薬が風や雨水等により河川湖沼へ混入し、そこに生息する魚介類に対する農薬の被害が大きな問題になってきている。

テトラクロロイソフタロニトリル (TPN) は近年ゴルフ場において殺菌剤として広く使用されており、人畜に対する毒性は弱いが魚介類などいわゆる水生動植物に対する毒性はかなり強いとされている。¹⁾

農作物中の残留 TPN の分析法としては、環境庁告示²⁾や寺西ら³⁾の報告がある。

我々は、河川水中の TPN の分析法⁴⁾を検討し他の有機塩素系農薬、フタル酸エステル類、ポリ塩化ビフェニル等との分離定量を行い、河川水中での TPN の保存による経日変化について調べ、更に市内ゴルフ場付近の河川水について汚染調査を行った。

また、TPN の有機溶媒中での安定性について寺西ら⁵⁾は芳香族炭化水素中での光化学反応について、塚野ら⁶⁾はメタノール溶媒中で加熱による反応について各々報告しているが、我々の実験で n-ヘキサンやアセトン中での安定性について若干の知見が得られたのであわせて報告する。

II 実験方法

1 試 薬

- 蒸留水：全ガラス製蒸留装置により蒸留したもの
- アセトン、n-ヘキサン、ベンゼン、無水硫酸ナトリウム：和光純薬製残留農薬試験用
- クロロホルム：和光純薬製吸光分析用
- 塩酸：和光純薬製 PCB 定量用
- シリカゲル：和光純薬製ワコーゲル C-200 (カラムクロマト用) を 130℃ で 16 時間加熱活性化し、デシケータ中で放冷したもの
- TPN 標準品：ガスクロ工業製農薬標準品
- TPN 標準溶液：TPN 標準品を n-ヘキサン、アセトン、ベンゼン、蒸留水に溶解したもの
- フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸 (2-エチルヘキシル) (DEHP) 標準品：東京化成工業製
- DBP、DEHP 標準溶液：DBP、DEHP 標準品をアセトンに溶解したもの
- ポリ塩化ビフェニル (PCB) 標準品：和光純薬製
- PCB 標準溶液：PCB 標準品を n-ヘキサンに溶解したもの
- 有機塩素系農薬標準品 (α , β , γ , δ , -BHC, o p'-DDT, p p'-DDT, p p'-DDE, p p'-DDD, アルドリノ、エンドリン、ディルドリン)：和光純薬製

○有機塩素系農薬標準溶液：有機塩素系農薬標準品をn-ヘキサンに溶解したもの

2. 装置及び器具

○ガスクロマトグラフ：日立 073 型ガスクロマトグラフ (E・C・D付)

○紫外線照射器：ミツミ製紫外線鑑別器 (3650 Å)

○カラムクロマト用ガラス管 (クロマト管)：内径20mm長さ300mmのガラスコック付ガラス管

○濃縮器：クデルナダニッシュ濃縮器 (キャピラリー使用)

○振とう器：イワキ製K-Mシェーカー

3. 実験操作

○ガスクロマトグラフ条件

カラム：3mm×2mガラスカラム

充填剤：2%OV-17 Chromosorb W, AW-DMCS (80~100mesh)

カラム温度：210℃

試料注入口及び検出器温度：230℃

キャリアガス：N₂ (50ml/min)

アンプ増巾度：10×4, 8

チャート速度：10mm/min

○抽出

蒸留水 500 ml に TPN 標準水溶液を添加してよく混合する。この検水に n-ヘキサン 50 ml を加えて 10 分間振とう 2 回抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器を用いて 40℃ 以下で 5 ml に濃縮する。

○クリーンアップ

シリカゲル 15 g を溶出溶媒を用いてクロマト管に充填し、シリカゲルの上部に 2 g の無水硫酸ナトリウムをのせる。このカラムに TPN n-ヘキサン標準溶液 (TPN として 50 μg) を加える。溶出溶媒として、n-ヘキサン、クロロホルム含有 n-ヘキサン、エタノール含有 n-ヘキサン、エーテル含有 n-ヘキサ

ンをを用い、毎秒 1 滴の流速で流下させ、0~200 ml 画分を 10 ml 単位で分画し溶出範囲を調べた。

○保存による経日変化

蒸留水、河川水各々 500 ml に TPN 標準水溶液 (TPN として 0.1 μg) を添加し、室温と冷暗室で保存した場合の経日変化、さらに塩酸添加 (5 ml) による pH の影響を調べた。

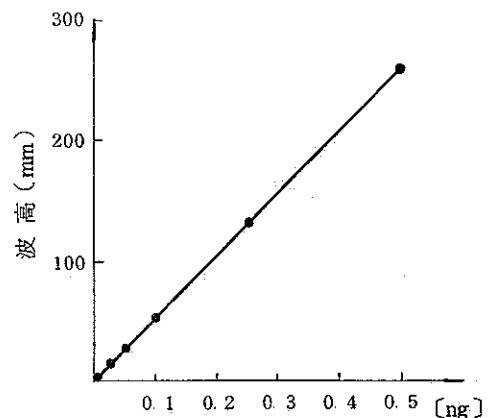
○TPN の各種溶媒中での安定性

TPN の n-ヘキサン、アセトン、ベンゼン蒸留水の各々 0.1 (μg/ml) 標準溶液を白色透明のメスフラスコに入れ、紫外線照射、太陽光照射 (窓際に放置)、冷暗室保存の各条件下での安定性を測定した。

III 結果と考察

1. 検量線

TPN n-ヘキサン標準溶液の絶対検量線を図一(1)に示す。0.5 ng まで直線範囲にあり、最小検出量は 0.01 ng である。



図一(1) TPN の絶対検量線

2. 抽出

蒸留水 500 ml に TPN 標準水溶液 (TPN として 0.025 μg 及び 0.25 μg) を添加した場合の

回収率を表一(1)に示す。

表一(1) 蒸留水中のTPN添加回収率

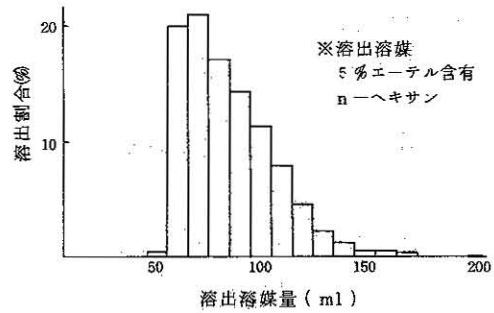
回数	TPN添加量	
	0.025 μg	0.25 μg
1 回	100 (%)	103 (%)
2 回	100	100
3 回	106	101
平均	102	101

表一(1)の結果より、n-ヘキサン抽出で満足できる回収率が得られた。

3. クリーンアップ

シリカゲルカラムクロマトグラフィーにおける溶出溶媒は、n-ヘキサン、10%クロロホルム含有n-ヘキサンでは溶出が確認できず、10%エタノール含有n-ヘキサン、10%エーテル含有n-ヘキサンでは溶出が早すぎ、5%エーテル含有n-ヘキサンが溶出溶媒として最も良好であり、その溶出範囲を図一(2)に示す。図一(2)の結果より、5%エーテル含有n-ヘキサンを溶出溶媒とした場合は、初めの溶出液40mlは捨て、次の130ml

を回収する。



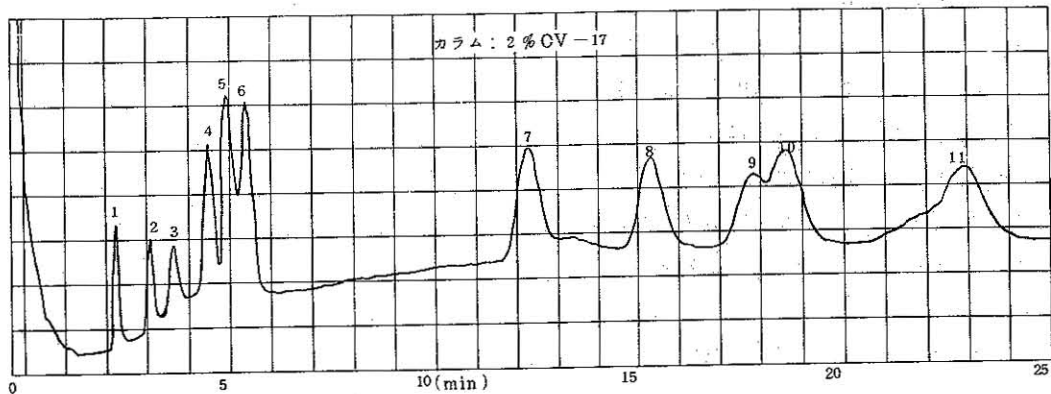
図一(2) シリカゲルカラムからの溶出状況

4. 全操作回収率

蒸留水 500 ml に TPN 標準水溶液 (TPN として 0.025 μg 及び 0.25 μg) を添加し、抽出・クリーンアップ・ガスクロマトグラフィーの全操作における回収率を表一(2)に示す。

表一(2) 全操作の回収率

TPN添加量	0.025 μg	0.25 μg
回収率	95 (%)	94 (%)



図一(3) TPN, 有機塩素系農薬, フタル酸エステル類のガスクロマトグラム

1 α -BHC, 2 γ -BHC, 3 β -BHC, 4 δ -BHC, 5 TPN, 6 アルドリン+DBP, 7 デルドリン+pp'-DDE, 8 エンドリン, 9 op'-DDT, 10 pp'-DDD, 11 pp'-DDT, 12 DOP (DEHP) \rightarrow R-T (30分以上) 注入量 5 \rightarrow 0.1 ng, 1 2 6 \rightarrow 0.03 ng, DBP \rightarrow 2 ng, 3 4 7 \rightarrow 0.06 ng, 8 9 10 11 \rightarrow 0.18 ng

表一(2)の結果より全操作の回収率もほぼ満足できる。

また、全操作のブランクも同時に行い、TPNにかさなるピークはない。

5. 他の有機塩素系農薬、フタル酸エステル類、PCBとの分離定量

前記のガスクロマトグラフ条件で、11種類の有機塩素系農薬及びDBP、DEHPとTPNを分別して定量することができる。そのガスクロマトグラムを図一(3)に示す。なお、DBP及びアルド

リンはTPNピークに近接し、ガスクロマトグラフ条件によっては定量を妨害するので注意しなければならない。

PCBは前記のガスクロマトグラフ条件でTPNのピークにかさなり定量を妨害する。しかし、共存する場合は、クリーンアップの操作で溶出溶媒の極性を変えることにより分離定量することが可能である。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにおいて、TPNとPCBの混合標準溶液を添加し分離定量した結果を表一(3)に示す。

表一(3) シリカゲルカラムクロマトグラフィーにおけるTPNとPCBの分離定量

溶出溶媒		添加	回収溶出液	回収率
1次	n-ヘキサン	TPN 0.25 μg + PCB 5 μg	30 → 250 (ml)	PCB 90 (%)
2次	5% エーテル含有 n-ヘキサン	(n-ヘキサン混合標準溶液)	40 → 170 (ml)	TPN 95 (%)

6. 保存による経日変化

TPNの蒸留水と河川水中での経日変化を図一(4)に、その時のpHの影響を図一(5)に示す。

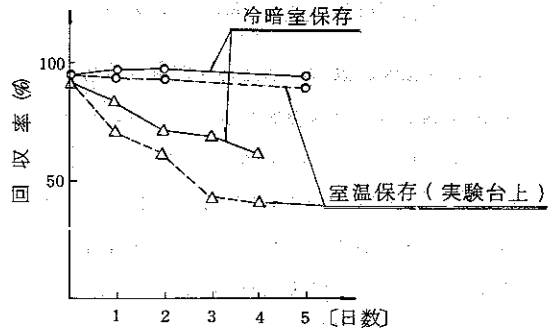
図一(4)、図一(5)の結果より、TPNは河川水中において主に水中微生物により急速に分解されると推定され、汚濁した河川水中ほど経日変化は顕著である。

検水の保存には、塩酸でpHを下げ(pH=1)冷暗室に入れておくことにより数日間は安定である。

7. 汚染実態調査

市内8ヶ所のゴルフ場付近の河川水で、汚染をうけると思われる地点の水質について調査を行ったが、すべて定量下限(0.0001 $\mu\text{g}/\text{ml}$)以下であった。

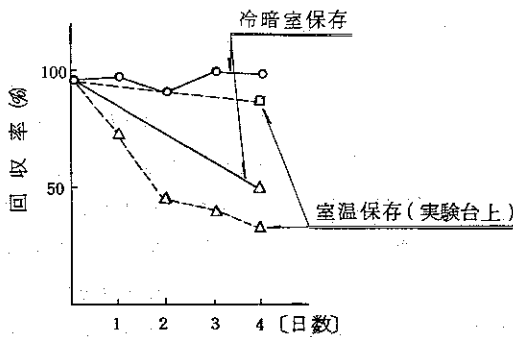
したがって、定常的な汚染はないものと思われるが、今後は薬剤散布の時期や天候(降雨)などの条件を考慮し、さらに調査を行う必要があると考えられる。



図一(4) TPNの保存による経日変化

○: 蒸留水に添加, △: 河川水に添加
河川水の水質(1)

- 透視度 > 30
- pH 7.6
- BOD 0.6 (mg/l)
- S・S 1.5 (mg/l)
- 大腸菌群数 2.0 (MPN/100 ml)

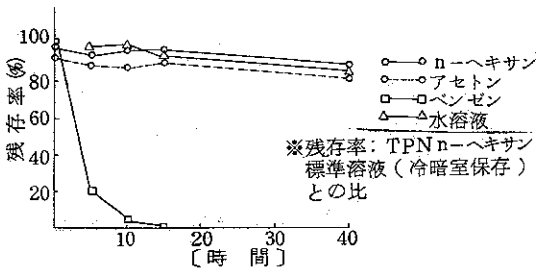


図一(5) TPNの保存による経日変化
(河川水中でのpHの影響)

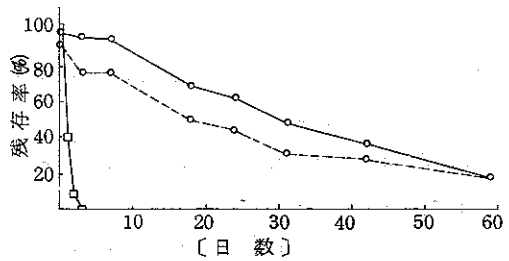
- , □: 塩酸添加 (pH ≒ 1), △: 塩酸無添加
- 河川水の水質(2)
- 透視度 > 30
- pH 7.3
- BOD 2.4 (mg/l)
- S・S 5 (mg/l)
- 大腸菌群数 490 (MPN/100ml)

8. TPN標準溶液の各種溶媒中での安定性

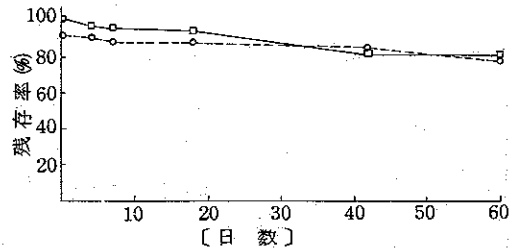
各種溶媒中のTPN標準溶液 (0.1 μg/ml) について、UV光照射、太陽光照射、冷暗室保存の各条件下における経時(日)変化を図一(6)、図一(7)、図一(8)に示す。これら図示された結果よりTPNはベンゼン溶媒中でUV光線又は太陽光線により急速に分解され、アセトン、n-ヘキサン溶媒中でも太陽光線により徐々に分解されてゆることが解った。



図一(6) UV光(3650 Å)照射



図一(7) 太陽光照射



図一(8) 冷暗室保存

冷暗室の保存では、n-ヘキサン標準溶液と比較し、ベンゼン、アセトン標準溶液の残存率がわずかに低下する傾向にある。

したがって、TPN分析時に溶媒としてベンゼンを用いることは好ましくなく、又標準溶液の長期保存には、遮光に十分注意しなければならない。

IV 結 語

- 1 河川水中のTPNの分析は、n-ヘキサン抽出→シリカゲルカラムクロマトグラフィー→ガスクロマトグラフィー、でPPTレベルの分析が可能である。
- 2 TPNは、ガスクロカラム(2%OV-17)で11種類の有機塩素系農薬、フタル酸エステル類と分離でき、PCBとはシリカゲルカラムクロマトグラフィーの際に溶出溶媒の極性を変えることにより分離定量が可能である。
- 3 TPNは、河川水中で主に水中微生物により分解されると推定され、汚濁している河川水中ほどその経日変化は顕著である。保存には、塩

酸酸性 (pH ≒ 1) にして冷暗室に入れておくことにより数日間は安定である。

- 4) TPNの各種溶媒中での光分解性から、分析用溶媒としてベンゼンは好ましくなく、また、標準溶液の長期保存には、遮光に十分注意しなければならない。

V 文 献

- 1) 農薬概説, 321 (1970) 技報堂
- 2) 環境庁告示第25号: 官報 (号外第15号), 13

(1974)

- 3) 寺西葉子, 武田明治, 内山充: 国立衛生試験所報告, 93, 41 (1975)
- 4) 武口裕: 第3回全国公害研東北・北海道研究連絡会議研究発表会 (1977)
- 5) 寺西葉子ら: 日本食品衛生学会第29回学術講演会 (1975)
- 6) 塚野豊, 小林明晴: 日本農薬学会第3回大会 (1978)