

大気中微量カルバリル (NAC) の 高速液体クロマトグラフ定量*

西川 治 光**安田 裕**渡辺 憲人**
加藤 邦夫**早川 友邦**

1. 緒 言

松食い虫被害の対策として、農薬の空中散布が広く実施されており、カルバリル (1-Naphthyl-N-methylcarbamate, NAC) はフェニトロチオン (MEP) と並んで代表的な散布農薬の一つである。NAC は食品衛生法で農作物中の残留基準が定められており、農作物や食品中の分析法についても種々の検討がなされている¹⁻⁴⁾。また、環境への影響や残留性を評価するため、河川水や土壌中の NAC についても多くの分析例が報告されており⁵⁻¹⁰⁾、空中散布時の降下量も報告されている¹¹⁾。しかし、大気中濃度の直接測定については見受けられない。

一方、NAC の分析法としては GC または GC/MS 法^{2, 8, 12)}や、UV 検出^{3-4, 7, 11, 14)}または蛍光検出^{1-3, 5-6, 13)}による HPLC 法などが報告されており、筆者らも蛍光検出—HPLC 法による水試料中の NAC の迅速定量法¹⁰⁾を報告したところである。本法では、大気中の微量の NAC を測定するため、ろ紙捕集—蛍光検出 HPLC 法について検討し、高感度で迅速な定量法を確立した。

2. 実 験

2・1 試 薬 類

メタノール、アセトンは残留農薬試験用を用いた。NAC は市販 NAC 標準品を用いた。また、NAC 標準溶液は NAC の一定量をアセトンに溶かして標準原液とし、これをメタノールで順次希釈して 10～1000 ng/ml の標準溶液を調製した。

ろ紙は東洋ガラス繊維ろ紙 GB 100 R (47 mmφ) を用いた。

2・2 捕 集 装 置

捕集器は島津 AMC-1 型を用い、これに、柴田 AS 用ろ紙ホルダー (有効径 35 mm) 及び品川製作所乾式

テストガスメーター DP-2 A-1 型を連結して捕集装置とした。

2・3 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

装置及び測定条件を表 1 に示す。

2・4 捕集及び分析方法

大気試料の捕集は、ろ紙ホルダーにガラス繊維ろ紙を取り付け、81 /min の流速で約 100 l 吸引する。

捕集後、ろ紙を取り出し細かく分割したのち、アセトン 30 ml を加えて、15 分間超音波抽出する。抽出後、No. 5 B ろ紙を用いて吸引ろ過し、アセトンで洗浄する。ろ液をナス型フラスコに移し入れ、ロータリーエバポレーターを用いて 45—50°C で乾固近くまで減圧濃縮する。残渣をメタノールに溶解して全量を 5 ml とする。この液を、メンブランフィルターでろ過し、HPLC に注入して定量する。

3. 結果と考察

3・1 HPLC 分析条件

HPLC による分析については、感度及び選択性の両方に優れている直接蛍光検出法^{2, 3)}を採用した。測定条件は表 1 に示したとおりである。

本測定条件における NAC の保持時間は図 1 に示すように約 3.1 分であり、実試料の分析においても、一試

表 1 HPLC 分析条件

ポ ン プ	日本分光 880-PU
カ ラ ム	Finepak SIL C ₁₈ S 4.6mmI.D.×15cm
カラム温度	40°C
溶 離 液	メタノール/水 (7:3)
流 速	1 ml/min
検 出 器	蛍光検出器 (日本分光 820-FP) Ex=286 nm, Em=330 nm

* Determination of Trace Amounts of Carbaryl (NAC) in Air by High Performance Liquid Chromatography

** Harumitsu NISHIKAWA, Yutaka YASUDA, Norito WATANABE, Kunio KATO, Tomokuni HAYAKAWA, (岐阜県公害研究所) Gifu Prefectural Research Institute for Environmental Pollution

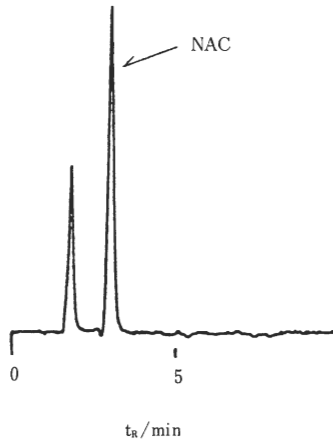


図1 NAC標準液のクロマトグラム
(NAC: 20ng/ml, 注入量20 μ l)

用することとし、ろ紙焼成(400 $^{\circ}$ C, 3時間)の有無による夾雑ピークやブランク値の差を比較検討した。この結果、本実験に用いたろ紙は焼成の有無にかかわらず、HPLCにおけるNACのピークに妨害となるピークは出現せず、ブランク値を考慮する必要はないことが判明した。したがって、本法においてはろ紙を焼成せずそのまま使用することとした。

3・4 ろ紙からのNACの回収率

NAC標準溶液の一定量をろ紙に添加し、2・4に示す方法に従って、抽出・分析した場合の回収率を調べた。この結果、表2に示すように良好な回収率が得られ、繰り返しの変動係数も2%以下であった。

3・5 捕集効率

本法における捕集効率を求めるため、ガラス繊維ろ紙を2枚直列に連結し、第1段のろ紙にNACの一定量を添加して大気を吸引し、第2段への移行量(C₂)及び第1段のろ紙の残存量(C₁)から次式によって捕集効率(E)を求めた。

$$E = (1 - C_2/C_1) \times 100(\%)$$

この結果を表3に示したが、吸引流速2—10 l/minの範囲で捕集効率は100%であった。なお、確認のため第2段ろ紙の代わりにTenax GC管を用いて同様の実験を行ったが、Tenax GC管への移行はまったく認められなかった。さらに、実際の農薬空中散布後の測定において、先の直列2段ろ紙捕集を行った結果、実試料においても第1段ろ紙の捕集効率は、100%であった。したがって、大気中NACの捕集には一段ろ紙で十分であることがわかった。

3・6 安定性

NACのろ紙上における安定性を検討したところ、室温で少なくとも24時間は安定であった。また、アセトンもしくはメタノール溶液中では7日間以上安定であった。したがって、測定にあたっては捕集後24時間以内に前処理を完了すれば、数日間は保存可能であ

料約10分で測定を完了できる。

3・2 検量線及び分析精度

検量線は図2に示すように、溶液濃度として、0—1000 ng/mlの広い範囲で良好な直線性を示すが、大気試料を分析するには通常0—100 ng/mlの濃度範囲を使用する。なお、標準液(40 ng/ml)の繰り返しの分析精度は変動係数で0.79% (n=5)であった。

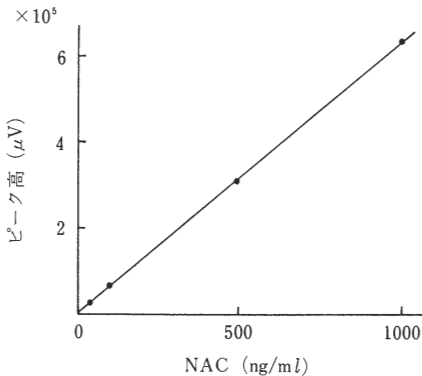


図2 検量線

3・3 捕集用ろ紙のブランク

捕集用ろ紙としてガラス繊維ろ紙(GB 100 R)を使

表3 捕集効率

吸引流速 (l/min)	捕集効率 (%)
2	100
5	100
10	100

表2 ろ紙からの回収率

NAC添加量 ng	測定値 ng					平均 ng	回収率 %	CV %
	1	2	3	4	5			
50	47.3	45.5	46.6	47.7	47.0	46.8	93.6	1.8
200	197.2	196.3	194.2	195.3	199.6	196.5	98.3	1.0

る。

3.7 定量下限

本法の定量下限値はS/N比を2とすると、溶液濃度として0.3 ng/mlであり、大気試料100 l吸引した場合、大気中濃度として0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

3.8 実測例

実測例として、NAC空中散布前後の測定値を表4に、また、そのクロマトグラムの一例を図3に示した。なお、図3には、比較のためろ紙ブランクのクロマトグラムも示した。これらの結果、本法により夾雑物の影響を受けずに大気中のNACを感度よく測定できることが分かった。

表4 実測例

試料	大気中NAC濃度	
地点	No.	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
A	1	ND
	2	0.28
	3	ND
B	1	ND
	2	0.11

A-1, B-1: 空中散布前日
A-2, B-2: 空中散布1時間後
A-3: 空中散布2日後
ND: 0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満

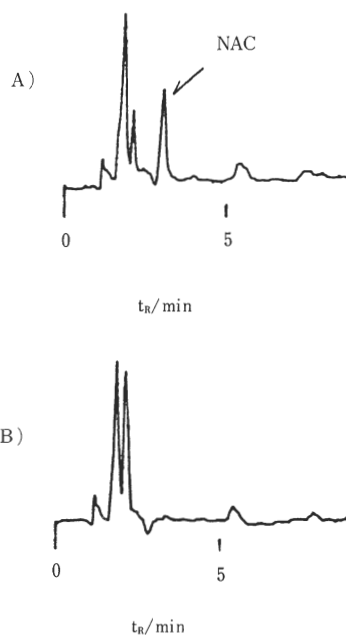


図3 実測例及びろ紙ブランクのクロマトグラム
A) 実測例 NAC大気中濃度: 0.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
B) ろ紙ブランク

4. まとめ

以上の検討結果より、大気中のNACをガラス繊維ろ紙捕集—高速液体クロマトグラフ分析により、迅速にかつ感度よく測定できることが明らかとなり、分析精度も良好であった。

—引用文献—

- 1) R. T. Krause, E. M. August: Applicability of a Carbamate in Sesticide Multiresidue Method for Determining Additional Types of Pesticides in Fruits and Vegetables, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66, 234 (1983).
- 2) T. Cairns, E. G. Siegmund, G. M. Doose, W. S. Langnam, K. S. Chiu: Quantification of Carbaryl in Pineapples by HPLC and GCMS-CI-NH₃, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 32, 310 (1984).
- 3) T. D. Spittler, R. A. Marafioti, G. W. Helfman, R. A. Morse: Determination of Carbaryl in Honeybees and Pollen by High-performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, 352, 439 (1986).
- 4) 神津 公, 細井要一, 大津 修: 高速液体クロマトグラフィーによる清涼飲料に混入されたカルバリルおよびプロパニルの定量, *衛生化学*, 29, 232 (1983).
- 5) L. Nondek, R. W. Frei, U. A. Th. Brinkman: Heterogeneous Catalytic Post-column Reaction Detectors for High-performance Liquid Chromatography Application to N-methyl Carbamate, *J. Chromatogr.*, 282, 141 (1983).
- 6) K. M. Hill, R. H. Hollwell, L. A. D. Cortivo: Determination of N-methylcarbamate Pesticides in Well Water by Liquid Chromatography with Postcolumn Fluorescence Derivatization, *Anal. Chem.*, 56, 2465 (1984).
- 7) E. Grou, V. Radulescu, A. Csuma: Direct Determination of Some Carbamate Pesticides in Water and Soil by High-performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, 260, 502 (1983).
- 8) 犬山義晴, 桐原祥修, 松食い虫薬剤防除散布に伴うスミチオン・NACの残留調査について(第6報), *島根衛公研報*, 25, 73 (1983).
- 9) 犬山義晴: 同上(昭和62年度), 同上, 29, 42 (1987).
- 10) 安田 裕, 渡辺憲人, 早川友邦, 山田雅英, 山崎一広, 船坂鏡三: 高速液体クロマトグラフィーによる河川水中のNACの簡易定量, *水質汚濁研究*, 13, 1889 (1990).
- 11) 河合 聡: 空中散布における飛散カルバリルの高速液体クロマトグラフィーによる簡易測定法, *分化*, 36, 574 (1987).
- 12) 厚生省環境衛生局食品化学課: 厚生省標準残留農薬分析法 Draft その1, pp. 46-51 (1982).
- 13) R. T. Krause: Resolution, Sensitivity and Selectivity of a High-performance Liquid Chromatographic Post-column Fluorometric Labeling Technique for Determination of Carbamate Insecticide, *J. Chromatogr.*, 185, 615 (1979).
- 14) S. A. Ward, G. May, R. A. Branch: Quantitative Determination of Carbaryl and Carbaryl Metabolites by Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography, *ibid.*, 388, 462 (1987).