

チウラムの分解性の検討*

松 井 利 夫**

キーワード ①チウラム ②分解性 ③液体クロマトクロマトグラフィー・質量分析計
④紫外線照射 ⑤次亜塩素酸

要 旨

種々の条件下でのチウラムの分解性を検討した。試験液を直接もしくはアセトニトリルで希釈し、LC/MSを用いて正確かつ迅速にチウラムを測定した。その結果を以下に示す。①チウラムは水中(酸性, 中性)においては安定であったが, アルカリ性では不安定であった。②室内(明/暗所)・常温放置の5日後の水中チウラムはpH4ではほとんど分解せず, pH9でかなり分解した。③紫外線照射下で容易に分解したが, 蛍光灯下では分解しなかった。④次亜塩素酸で容易に分解し, アスコルビン酸添加で分解が一部抑制された。⑤EDTAやアスコルビン酸による分解は認められなかった。⑥アセトニトリルやジクロロメタン中で安定であった。

1. はじめに

殺菌剤のチウラム¹⁻²⁾は, 水中では加水分解し, 光ですばやく分解するといわれ, 環境水の分析法でも, このことを強調する記述が多く, 「酸により分解される」や「土壌での分解も他の農薬に比べ早い」との報告がある。

他方, チウラムはジメチルカルバメートナトリウムと過酸化水素, 硫酸から合成されることもあり³⁾, 有機合成化学的には比較的「安定」と考えられ, 環境分野で「比較的安定である」とか「希酸で安定である」⁴⁾といった記述も散見されるが, 現時点で「チウラムの分解性」についての知見が必ずしも定まっていないように思われる。

本研究では, 主として水試料中でのチウラムの分解性および紫外線照射や各種添加剤・酸化剤による分解条件について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 対象物質と使用溶媒

チウラム($C_6H_{12}N_2S_4$: MW=240.4)標準液は, チウラム(和光純薬工業社製)100mgを正確に測り, アセトニトリルで溶解して100mlとし, 標準原液(1,000 μ g/ml)を作成した。次に標準液(10 μ g/ml)は, 標準原液をアセトニトリルで希釈して作成した。

アセトニトリル, ジクロロメタン, ヘキサン, 酢酸エチルなどの有機溶媒はチウラム用, LC/MS用もしくは同等品(関東化学社製)を用い, EDTA-2Na(同仁化学)およびアスコルビン酸, 次亜塩素酸ナトリウム液(和光純薬工業社製)を用いた。

2.2 機器と操作条件

分析⁵⁾は, LC/MS〔WATERSのLC(2695, separation module alliance)とmicromass ZQ2000(質量

*Study on the Degradation of Thiuram

**Toshio MATSUI (福井県衛生環境研究センター) Fukui Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

検出器)]で行い、測定はESI(positive)で、分析カラムはWATERSのGolf-Pak HR(3 μ m)を用い、定量はSIM(m/z=241)で行った。

2.3 分解性試験

2.3.1 水試料中での経時変化

チウラム標準原液(10 μ g/ml) 5 ml を、精製水またはpHを3.4から10.0に調整した液に加えて500 mlとし、0.1 μ g/mlの標準液を作成した。この試験液を常温または70 $^{\circ}$ Cで17時間もしくは5日間明所・暗所に放置し、経時的に試験液中のチウラム濃度を直接LC/MSで測定した。

2.3.2 次亜塩素酸ナトリウム、EDTA-Naおよびアスコルビン酸による分解性

精製水のpHを酸(HCl)・アルカリ(NaOH)で調整した。また、次亜塩素酸ナトリウム液等を加えた後、チウラム標準液(10 μ g/ml) 1 ml を添加し、試験液の全量を100mlとし、チウラム濃度を経時的に測定した。次亜塩素酸ナトリウム液等の作成方法および添加方法は、以下のとおりである。

次亜塩素酸ナトリウム液(5%)を精製水で1,000倍に希釈し、10~30 μ lを、0.2M EDTA-2Na液または0.2Mアスコルビン酸液とし、0.1~2.0 mlを添加した。アスコルビン酸液を作成した後、チウラム標準液を添加・混合し、その後、次亜塩素酸ナトリウム液を加え、チウラム濃度を測定した。いずれの場合も、チウラム測定は試薬添加後、概ね30分以内に行った。

2.3.3 紫外線(UV)照射による分解性

UV照射計(UVP社製Chromato-VUE, C-709, UV viewing system)を用い、上記の試験液を常温にて20分~2時間UV照射(0.9~1.3mW/cm²)し、チウラム濃度を測定した。

3. 結 果

3.1 水中での分解性試験

標準試験液のpH範囲を3.4~10.0とし、常温明所における分解性を検討し、**図1**に示した。その結果、pH3.4~8.1では、少なくとも17時間は安定であった。次に標準試験液を70 $^{\circ}$ Cにした場合の分解性を**図2**に示した。その結果、pH3.4, pH6では安定であったが、pH8.1以上のアルカリ性では、速やかに分解した。

さらに5日間(明所と暗所)常温放置した時の残

留量は、pH4では96.2%と99.1%であり、pH9では84.0%と91.6%であった。

3.2 次亜塩素酸ナトリウム、EDTA-2Na, アスコルビン酸による分解性試験

次亜塩素酸ナトリウム液添加でチウラムは速やかに分解し、還元剤であるアスコルビン酸を加えたところ、分解を一部抑制する効果が認められた。これらの結果を**図3**に示した。次亜塩素酸ナトリウム液を多量に添加するとpHがアルカリ性となるが、本試験では30 μ l以下の微量添加の

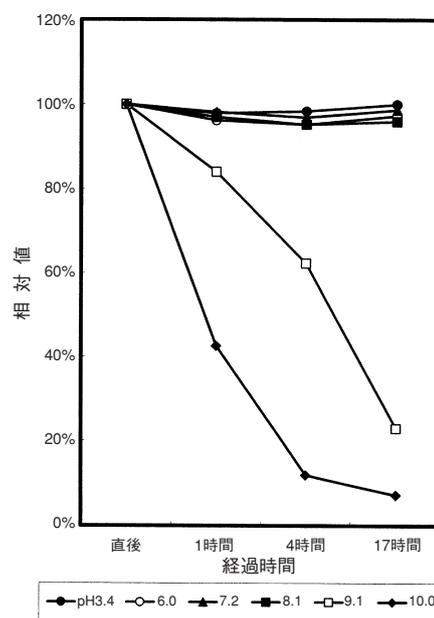


図1 各種pHにおけるチウラムの分解性(室温)

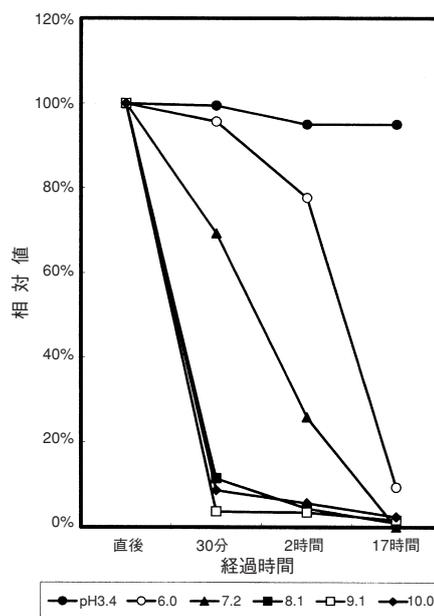


図2 各種pHにおけるチウラムの分解性(70 $^{\circ}$ C)

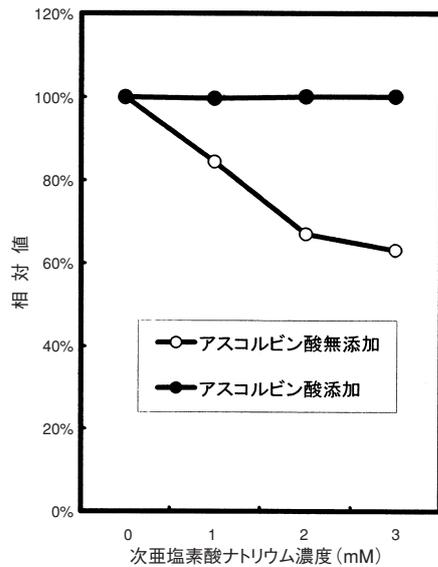


図3 次亜塩素酸ナトリウムとアスコルビン酸による分解性

ため、pHはすべて酸性域であった。

ところで、水質試料からチウラムを固相抽出する場合、EDTA液の添加が一般的に行われていることから、EDTA-2Naによる分解性を検討したが、チウラムの分解は認められなかった。また、アスコルビン酸を単独添加しても同様に分解しなかった。

3.3 紫外線照射による分解性試験

標準試験液のpHを4.0, 6.0, 9.0の3段階に調整し、UV照射による分解性を図4に示した。いずれのpH域でも分解し、pHが高いほど分解速度は早くなった。

4. 考 察

JEMの論文¹⁾によると、チウラムの水中での半減期(DL50)は128日(22℃:pH4)、DL50(pH9)は18時間であり、またアルカリ性で容易に分解されるとの記載⁴⁾もある。これらの半減期をもとに5日後の分解率を計算すると、pH4では2.7%、pH7では17.6%となる。本実験においても、酸性(pH4)では容易に分解しないが、アルカリ性(pH9)では分解が認められたことや5日間(明所と暗所)常温放置した時の残留量が、pH4では96~99%であり、pH9では84~92%であったことから判断して、チウラムは精製水や希酸ではかなり安定であると思われた。他方、JEMには「チウ

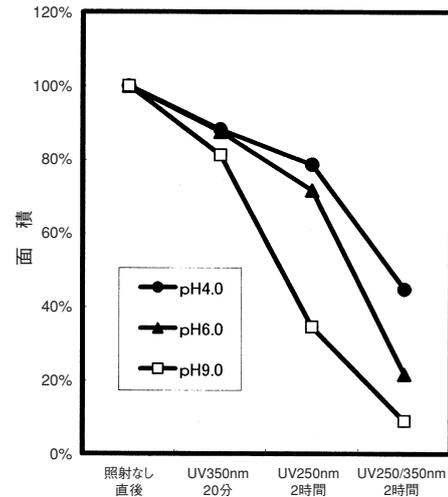


図4 紫外線照射による分解性

ラムは分解しやすい」との矛盾した記述もあり、これについては引用論文が示されず、著者も検索したが、見つけることはできなかった。

以下に、チウラムの分解性を有機系と水系に分けて考察する。

チウラム用アセトニトリル溶媒が市販されている現状は、特別に製造されたアセトニトリル以外はチウラム分析に適していないことを示しており、さらには「チウラムは有機溶媒(アセトニトリル)中で不安定である」との記述⁶⁾が示すように、試薬会社や一部の研究者間でこうした認識が共有されている。たとえばポリスチレンゲル PS-2抽出後のアセトニトリル液中標準液を測定し、W社は作成直後に1割分解し、K社は4か月間安定であったとの報告がある⁷⁾。

筆者は、アセトニトリル中標準液を冷蔵庫にて保存した場合、かなりの期間安定であることを確認し、さらにJIS⁸⁾の「ジクロロメタン⁹⁾中でも安定でない」との記載を受けて追試したが、ジクロロメタン中でもかなり安定であったことも確認した。さらに、標準液をアンプル中(アセトニトリル液)で保存すると直ちに分解するが、バイアルビン中では安定であるとの論文⁶⁾から、少なくともバイアルビンでの安定性を確認したと考えている。

次に、水系での分解性に関する報告について考察する。たとえば、土屋¹⁰⁾やKodamaら¹¹⁾は、残留塩素、次亜塩素酸(酸化剤)によるチウラムの分解性を詳細に検討し、報告した。また、上水質

試験方法(1993年度)¹²⁾にも分解すると記載してある。筆者も次亜塩素酸で容易に分解されることを追認した。また、アスコルビン酸などの還元剤による分解も報告されている^{10,13)}が、これについては確認できなかった。この原因は不明であるが、添加濃度の影響も考えられる。

環境水における「不安定性」に関する論文や報告で、直接にチウラムを測定して「分解性」を検討した実験はほとんどなく、固相抽出—HPLC法の標準的な方法^{14~15)}を用いてチウラムを分析している。ところが固相抽出に関わる先行研究からも明らかなように、市販固相抽出剤の品質にはかなりばらつきがあり、固相抽出のコンディショニング、通水条件および液相のpHの影響などで回収率が変動し、回収率も低くなるといわれている。

「チウラムの不安定性」の背景や根拠の結果について、これまでの先行研究論文を引用し考えてみる。たとえば「チウラムは水溶液での分解性が高く、保存には十分な注意が必要である」、「固相抽出時の減圧吸引乾燥時チウラムの分解が考えられ」、「『乾燥なし』でアセトニトリル溶出し、窒素気流下で濃縮するのがよい」と述べられている¹⁶⁾が、チウラムは不安定な物質であるとの前提があり、固相抽出から出てくる問題点(ばらつき、回収率など)を考慮していないので、分解性を判断するデータとはならない^{17,18)}。さらに、環境水の分析で、EDTA添加による錯体形成の抑制効果が固相抽出での回収率を上げたとしているが、これだけでチウラムによるキレート作用を想定するには、根拠が乏しいと考える。

妨害マトリックス(金属イオン)をEDTAで抑制することで、固相抽出—HPLC法において91%以上の回収率を得て、チウラムの金属塩形成をEDTA添加で河川水中や固相の金属イオンとの塩形成を抑制し、回収率向上に寄与したと推測し¹⁹⁾、EDTAの添加で固相抽出の回収率が上昇した原因の解釈に、金属塩と錯体形成とのメカニズムを想定している²⁰⁾が、水中のチウラムを直接に測定していないので「分解性の有無」については判断できないと考える。

チウラムは水中で金属と錯体を形成し、固相抽出の回収率が低くなるとの考えから、EDTA添加

でEDTA—金属錯体形成させ、チウラムの回収率を向上させようとのアイデアがあるが、そもそも「チウラムが錯体を形成している」との直接的な証拠が示されていない。チウラムと構造の似ている、ジチオカルバメートナトリウム塩やFerbam, Ziramはキレート系農薬であり、チウラムによる「キレート能」を完全に否定はできないが、EDTA添加で固相抽出での回収率が上がったことが錯体形成阻止に強く影響したかどうかには、疑問が残る。仮に、チウラム自らが水中で錯体を形成したのであれば、水中での安定化に寄与することになる。

田口ら²¹⁾は、アスコルビン酸を添加してチウラムを分解し、硫酸銅の銅イオンと反応させ錯体を形成するメカニズムを利用して、微量のチウラムを測定していることからみても、チウラムの錯体形成より、その分解物であるカルバミン酸による金属錯体形成が容易かつ強力であることを示唆している。さらに、チウラムを分解するには強力な化学反応を用いていることから、「チウラム自体はかなり安定な化学物質である」ことを示している。

ところで、固相抽出法でSSや有機物の多いサンプルに標準液を添加した場合、回収率が低い、まったく回収されないとの報告⁶⁾がある。EDTAを添加していないので錯体形成の有無に関する議論はできないが、添加したチウラムが速やかに分解するような環境水であったことも推測され、たとえば、アルカリ性や酸化条件の強い状態であったのかも知れない。同様に、EDTAや塩化ナトリウムを添加して試料の保存法や回収率を検討した実験²⁰⁾で、無処理(無添加)の試料水への標準液添加で回収率が低かったことは、試料水自体に何らかの原因があったことを示唆しており、チウラムを分解もしくは吸着する化学物質の存在が疑われる。

これまでの実験から、チウラムは環境水中の酸化物質やアルカリ性で容易に分解され、紫外線による光分解についても確認しており、「チウラムが不安定である」との指摘は必ずしも間違いではない。現実の環境水中には、浮遊物質による吸着も起こり、環境水にチウラム添加した実験で速やかに分解する場合も考えられ、さらには不可逆的

もしくは強固に吸着した結果、溶媒や固相で抽出できない場合が想定される⁶⁾。化学的な分解・吸着のほかに酵素分解、微生物による分解などの複数メカニズムが起り得るので、環境水中のチウラムが容易に分解することもあり得る。汚濁の進んだ河川や有機物やさまざまなマトリックスを含む環境水のチウラムの分解性は予測できないが、河川水質試験方法(案)(1997年版)²²⁾では環境水中での寿命は5.3日であると記載している。

したがって、今後、どのような環境水であったかを調査した上で、チウラムの分解性を検討していく必要がある。

5. ま と め

チウラム標準液を直接もしくはアセトニトリルで希釈後、LC/MS法を用いて分解性試験を実施した。その結果、水中(酸性、中性)においては安定であり、アルカリ性では不安定であった。紫外線照射下で容易に分解したが、明所室内・常温放置の5日後の水試料中チウラムは、pH4ではほとんど分解しなかった。次亜塩素酸で容易に分解し、アスコルビン酸を加えることで、分解が一部抑制された。EDTAやアスコルビン酸による分解は認められず、アセトニトリル、ジクロロメタン中で安定であった。

—引用文献—

- Sharma V. K., Aulakh J. S. D. and Malik A. K.: Thiram, degradation, application and analytical methods, *Journal of environmental monitoring*, 5, 717-723, 2003
- Wauchope R. D., Buttler T. M. and Hornsby A. G., et al: The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision-Making, *Review of environmental contamination and toxicology*, 123, 1-155, 1992
- 長澤正雄, 石井義男: 農薬の化学, p.65-70, 大日本図書, 東京, 1971
- 日本食品衛生協会, 厚生省食品化学課編: 残留農薬分析 Draft, p206. 1986
- 松井利夫: LC/MSを用いたチウラムの測定方法の検討, 福井県衛生環境研究センター年報, 4, 55-55, 2006
- 上村仁, 伊藤伸一: チウラム標準溶液保存時の濃度減少について, 水道協会雑誌, 72(4), 34-37, 2003
- 藤本千鶴: 高速液体クロマトグラフィーを用いた農薬の同時定量, 第28回日本水環境学会年会講演集, 564-565, 1994
- JIS K 0128: 用水・排水中の農薬試験方法, pp.123-125, pp.253-264, 2000
- 土屋悦輝: 環境水中の農薬類の分析, ぶんせき, 5, 373-380, 1994
- 土屋悦輝: 水中チウラムの高速液体クロマトグラフ法による分析, 工業用水, 433, 15-21, 1996
- Kodama S., Yamamoto A., Ohto M. et al: Major degradation pathway of thiram in tap water processed by oxidation with sodium hypochlorite, *Journal of Agricultural food chemistry*, 47(7), 2941-2919, 1999
- 上水試験方法(厚生省生活衛生局水道環境部監修, pp.344-347, 日本水道協会, 東京, 1993
- 環境庁水質保全局水質規制課監修 環境化学研究会, 新しい水質環境基準とその分析方法, pp.346-358, 1993
- 伊藤伸一, 節田節子, 内藤昭治: 固相抽出/高速液体クロマトグラフィーを用いた水中のシマジン, チウラム, チオベンカルブの同時分析法の検討, 水道協会雑誌, 63(5), 22-26, 1994
- 古谷博, 下田秀美, 山口信夫: 固相抽出/高速液体クロマトグラフィーによる水中の微量農薬の測定, 水道協会雑誌, 60(11), 21-28, 1991
- 藤田一誠: 市販固相抽出剤を用いる農薬の定量, 熊本県保健環境科学研究所報, 24, 30-33, 1994
- 藤田一誠: 固相抽出法によるゴルフ場農薬の測定法の検討, 熊本県保健環境科学研究所報, 27, 104-107, 1997
- 佐藤聡美, 藪内礼子, 佐藤弘子他: HPLCによるゴルフ場農薬測定における固相抽出カラム法の検討, 福島県衛生公害研究所年報, 13, 88-93, 1996
- 山田直樹, 富田伴一, 茶谷邦男: 固相抽出法—HPLCを用いた環境水中のゴルフ場農薬チウラム, イプロジオン及びベンスリドの同時分析方法, 衛生化学, 38, 566-570, 1992
- 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法の検討, 水環境学会誌, 18(2), 148-151, 1995
- 田口茂, 柿沼篤志, 夏敏, 笠原一世: 溶媒可溶性メンブランフィルターを用いる水中の微量チウラムの前濃縮/吸光度定量, 分析化学, 46(2), 107-111, 1997
- 建設省建設技術協議会, 河川環境管理財団, 河川水質試験方法(案)(1997年版), 技報堂, 東京, 1997