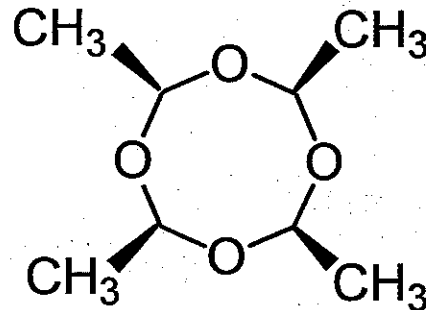


農薬登録保留基準公定分析法検討会資料(水質汚濁)

メタアルデヒド(metaldehyde)

構造式



種類名	メタアルデヒド
商品名	ナメトックス、ナメキール等
用途	ナメクジ、カタツムリ誘殺剤
分子式	$C_8H_{16}O_4$
分子量	176.2
化学名(IUPAC)	2,4,6,8-tetramethyl-1,3,5,7-tetraoxacyclo-octane
外観	結晶状粉末
融点	246 °C(封管)
蒸気圧	6.6×10^3 mPa(25 °C)
溶解性	水 222 mg/l(20 °C) トルエン 530、メタノール 1730 (以上 mg/l、20 °C)
1-オクタノール/水分配係数	logP=0.12
安定性	112 °C以上で解重合、昇華する。

出典：The e-Pesticide Manual ver. 4.0

1. 概要

メタアルデヒドを規制対象成分とする。試料から酢酸エチルで抽出を行い、GC/MSで定量する方法を提案する。

基準値案	0.5 mg/l
目標検出限界	0.001 mg/l

2. 提案法

2.1. 分析対象成分

メタアルデヒド

2.2. 装置

GC/MS

2.3 分析操作

秤 取

↓ 試料 100 ml

酢酸エチル抽出

↓ 塩化ナトリウム 20 g
酢酸エチル 50 ml+50 ml
脱水ろ過
約10 mlまで濃縮

GC/MS

酢酸エチル 20 ml定容、1 µl注入

2.4. GC/MS操作条件

分離管	: 5 %フェニルメチルシリコン化学結合型 内径 0.2~0.3 mm、長さ 20~30 m、膜厚 0.2~0.3 µm
温度	: 分離管 50 °C(1分)→20 °C/分→200 °C 注入口 150 °C インターフェイス部 200~270 °C、イオン源 150 °C以上
キャリアーガス	: ヘリウムガス 線速度 30~60 cm/秒
測定質量数	: 89、45
保持時間	: 4~9分
注入方式	: スプリットレス方式(パージ開始時間 注入後1分)

2.5. 検量線の作成

メタアルデヒドの0.005~0.1 mg/l酢酸エチル溶液を調製。各溶液の1 µlを注入し、ピーク高又はピーク面積とメタアルデヒド重量から検量線を作成。

2.6. 検出限界

検出限界：0.001 mg/l

最小検出量 0.005 ng、最終液量 20 ml、注入量 1 μ l、試料 100 ml

3. 提案法の根拠

水田水中残留試験実施例、厚生労働省通知試験法(農産物)、作物残留試験実施例及び基礎データから提案法を作成した。

3.1. 水田水中残留試験実施例(平成14年、化学分析コンサルタント)

クロロホルム抽出

硫酸酸性下蒸留(アセトアルデヒドに分解)

DNPHミニカラム吸着、溶出(Sep-Pak DNPH-Silica)

HPLC-UV

3.2. 厚生労働省通知試験法(農産物)

アセトン抽出

多孔性けいそう土カラム精製

グラファイトカーボンミニカラム精製

ケイ酸マグネシウムミニカラム精製

GC/MS

3.3. 作物残留試験実施例

キャベツ(平成13年、日本食品分析センター)

アセトン抽出

ジクロロメタン転溶

ケイ酸マグネシウムミニカラム精製(Sep-Pak Plusフロリジル)

GC-FID

4. 検討事項

4.1. 溶媒抽出について

メタアルデヒドの各溶媒への抽出率及び塩化ナトリウム使用量についての検討結果を以下に示した。メタアルデヒドは試料からジクロロメタンに良好に抽出されたが、環境問題も考慮し、試料100 mlに塩化ナトリウム20 gを加えた後、酢酸エチル50 mlで2回抽出を行うこととした。

溶媒への抽出率(単位：%)

溶媒	NaCl	1回目+2回目	3回目	合計
ジクロロメタン	—	92	11	103
酢酸エチル-ヘキサン(1:1)	—	63	13	76
酢酸エチル	—	85	8	93
酢酸エチル-ヘキサン(1:1)	10 g	86	7	93
酢酸エチル	10 g	91	3	94
酢酸エチル	20 g	96	Tr.	96

溶媒：各50 ml 水層：水 100 ml 供試量：2 µg

4.2. 濃縮、乾固の操作での損失について

メタアルデヒドには昇華性があり、濃縮、乾固の操作で揮散し、回収率が低下することがある。このため、酢酸エチル抽出液の濃縮は約10 mlまでとし、これを酢酸エチルで20 mlに定容としたものを、試験溶液とした。

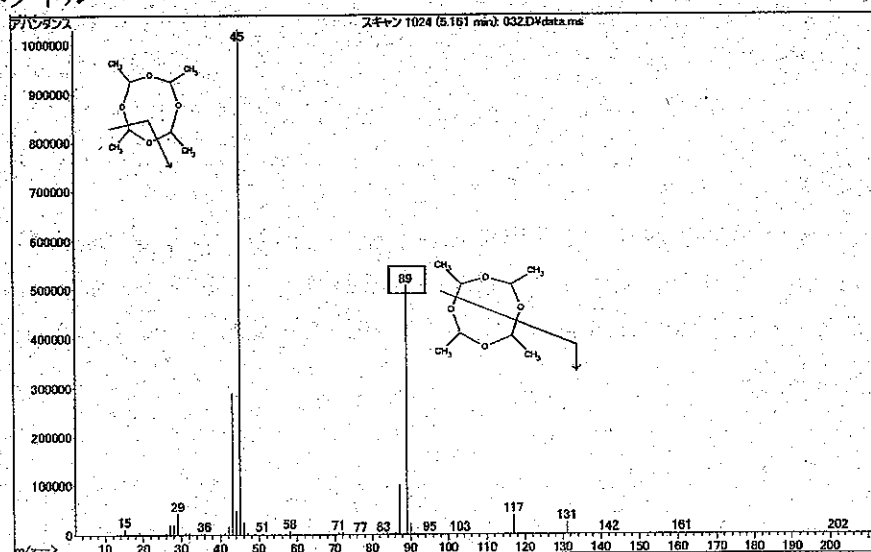
4.3. 定量法について

メタアルデヒドにはCHOの原子しか存在せず、UV吸収も非常に弱いため、通常の機器では高感度に検出することができない。作物残留試験実施例ではGC-FIDを使用していた。高感度で測定可能なGC/MSを用いてメタアルデヒドを定量した。

メタアルデヒドをGC/MSに注入したところ、少量ではあったが分解物に由来すると思われるピークが出現した。このため、注入口温度を150 °Cとした場合と250 °Cとした場合とでクロマトグラムの比較を行った。その結果、分解物に由来すると思われるピークは150 °Cに比べて250 °Cの方が大きく、注入口温度には150 °Cを選択した。

5. 基礎データ

5.1. MSスペクトル



5.2. ガスクロマトグラフ質量分析計測定条件例

・ガスクロマトグラフ

分離管 : HP-5MS (J&W製, 5 %フェニルメチルポリシロキサン化学結合型)

内径 0.25 mm×長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm

温度 : 分離管 50 °C (1分)→20 °C/分→200 °C

注入口 150 °C, インターフェイス部 280 °C, イオン源 230 °C

ガス流量: キャリヤーガス(ヘリウム) 1 ml/分(定流量モード)

注入方式: スプリットレス注入法(ページ開始時間 注入後1.1分)

保持時間: 約5.1分

・質量分析計

イオン化法: 電子衝撃法

イオン化電圧: 70 eV

測定モード: SIM

設定質量数: m/z=89、45

この条件でのクロマトグラム例を次頁に示した。供試試料には多摩川中流の稲城大橋付近で採水した水を用いた。

5.3. 保存中の安定性試験

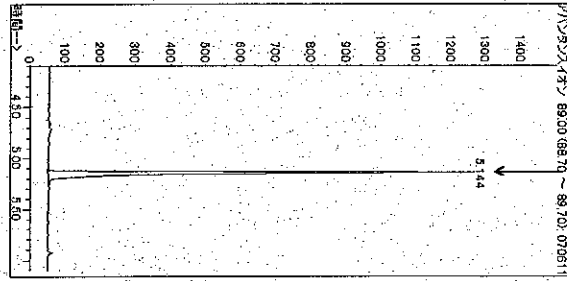
メタアルデヒドの河川水中での4 °C保存安定性を調査した。

河川水100 mlを三角フラスコにはかりとる。これにメタアルデヒドの500 mg/lアセトン溶液200 μlを添加し、4 °Cに保存した。これを2.3.の分析法と同様に操作し、次の結果を得た。メタアルデヒドは4 °Cの河川水中で7日間安定であった。

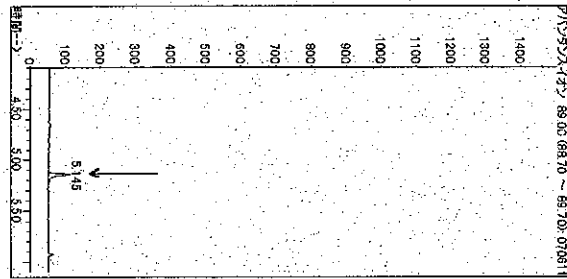
試料	添加濃度	保存期間	回収率	平均回収率
100 ml	1 ppm	7日('07/ 6/27~ 7/ 4)	82 %, 81 %	82 %

クロマトグラム例

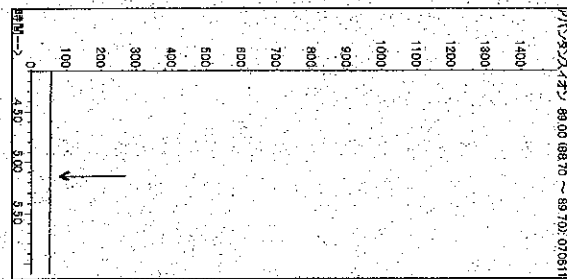
標準溶液0.1 ng



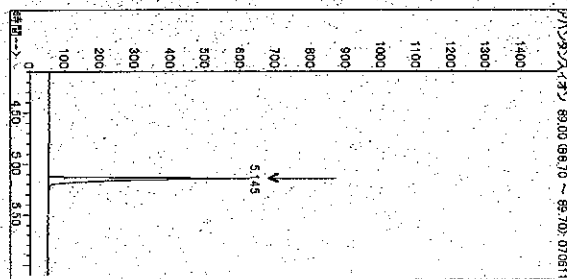
標準溶液0.005 ng



無添加(河川水)

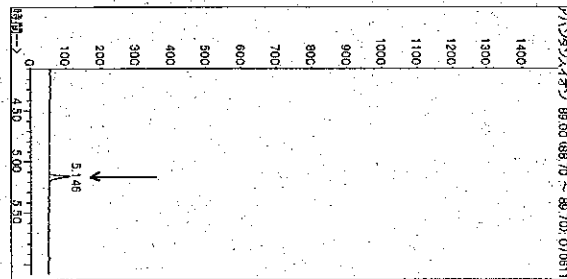


河川水0.02 mg/l添加
(2倍希釈)



回収率 100 %

河川水0.001 mg/l添加



回収率 94 %