

ジチオりん酸 **O,O**-ジエチル-**S**-(2-エチルチオエチル)

測定・分析手法に関する検討結果報告書

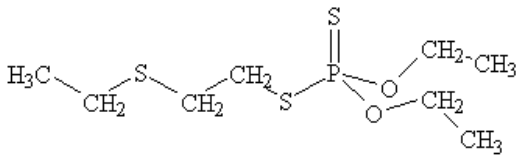
## 目次

1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	1
3. 捕集及び分析条件.....	2
4. ブランク.....	4
5. クロマトグラム.....	4
6. 検出下限及び定量下限.....	7
7. 添加回収率（通気試験 2016年検討時）.....	7
8. まとめ.....	7
9. 検討機関.....	8
10. 参考文献.....	8

## 1. はじめに

ジチオリン酸 O,O-ジエチル-S-(2-エチルチオエチル)の物理化学的性状を示した<sup>1),2),3)</sup>(表 1)。

表 1 ジチオリン酸 O,O-ジエチル-S-(2-エチルチオエチル)の物理化学的性状

CAS No.	298-04-4	
別名	ジスルホトン	
用途	農薬 (殺虫剤)	
構造式	 $C_{18}H_{19}O_2PS_3$	
分子量	274.41	
物性	比重	1.14
	沸点	132-133°C
	融点	32-33°C
	蒸気圧	0.02 Pa (20°C)
	形状	特徴的臭気、油状無色液体
ばく露限界値等	日本産業衛生学会	—
	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	0.05 mg/m <sup>3</sup>

## 2. 文献調査

現在、ジチオリン酸 O,O-ジエチル-S-(2-エチルチオエチル) (以下、別名ジスルホトンとする。) の測定及びその分析方法に関する公定法としては OSHA Method PV2105 に、グラスファイバーフィルター内蔵の XAD-2 捕集管を用いた GC/FPD 分析法が提示されており、480L 捕集の場合、0.002 mg/m<sup>3</sup> まで測定可能としている。今回、公定法を参考にしつつ、環境中に粒子として存在した場合を考慮して C-18C 系充填剤にグラスファイバーフィルター内蔵のデバイス型捕集管を用いて検討を実施した。ACGIH TWA-TLV、0.05 mg/m<sup>3</sup> を暫定 2 次評価値 (E) とし、1/1000E を目指して検討を行った。

### 3. 捕集及び分析条件

捕集管には C-18C の充填剤にグラスファイバーフィルター内蔵のデバイス型捕集管（写真 1）を用いて検討を行った。

この捕集管をポンプ（ポケットポンプ SKC 社製）に接続して 0.2 L/min の流量で捕集を行うこととした。検討する濃度としては 0.00005～0.1 mg/m<sup>3</sup>（捕集量；0.0025～5.0 µg）とした。脱着溶媒はアセトンとして、内部標準物質（トルエン-d8）をあらかじめ 2 µg/mL の濃度となるよう添加して用いた。脱着は捕集管に脱着溶媒を通液させる方法で行った。

具体的には写真 2 のように、ストップバルブ付マニーホールドに取り付け（ストップバルブは閉）、下部のマニーホールド内に目盛り試験管、捕集管上部には溶媒を入れるために注射筒をセットして吸引ポンプでマニーホールド内を減圧する。捕集管上部の注射筒に約 2 mL の脱着溶媒を入れ、ストップバルブを一瞬開き、高速で捕集管内に溶媒を通液させる。下部の試験管に約 0.5～1 mL 溶出され、かつ捕集管の上部に溶媒が十分残留していることを確認（溶媒がない場合は追加）して約 1 分間浸漬時間をとる。その後、マニーホールド内を常圧に戻し、ストップバルブを開放、調節して 1 mL/min 以下の速度で試験管の目盛り約 5 mL まで溶媒を通液し、最終的に 5 mL にメスアップする。概ね 10 分間程度を要する。分析には、DB-5MS カラムを使用し、感度・精度の高いガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS 法）、内部標準法で行うこととした。しかしながら、ジスルホトン GC/MS 分析の際に、検量線が低濃度領域で直線とまらない現象がみられるため、マトリックスとして最終試料液にポリエチレングリコール（PEG-300 和光純薬）を添加して分析を行うこととした。マトリックスの添加（あるいは共注入）については、食品中や水中の農薬（GC/MS）分析において、ガスクロマトグラフ注入口、カラム、MS 室などの活性点が影響し、検量線異常となる際にしばしば用いられている手法である<sup>4),5),6)</sup>。今回、添加する PEG-300 の量は最終試料液 PEG 濃度 0.1% となるように設定した。本法の分析条件では GC 注入口に 1,000 ng 強の PEG-300 が注入されることになる。PEG 量については、酒井らの GC/MS/MS による農産物中の残留農薬一斉分析法<sup>5)</sup>では注入量として約 600 ng、奥村らのキャピラリー・GC/MS による水中の農薬及びその酸化生成物の定量<sup>4)</sup>では PEG 濃度として 1,000 µg/mL であった。PEG-300 を加えた場合の検量線の改善例を図 1 に示す。0～27 µg/mL の検量線範囲においては、PEG-300（0.1%）で直線性の改善が見られた。また注入口への吸着が生じやすいため、注入口ライナー（低吸着仕様）内のグラスウールを 1/2 に減量して用いた。試料液については、捕集管を内部標準入りアセトンで通液脱着した後に、試料液中の PEG-300 の濃度が 0.1% となるように添加する。本検討では、通液する際に目盛り試験管にあらかじめ PEG-300 を 1 µL 入れて通液脱着を行った。GC/MS による分析条件は上記 4)、5)の文献のほか、GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）<sup>6)</sup>を参考に作成し、表 2 のとおりとした。



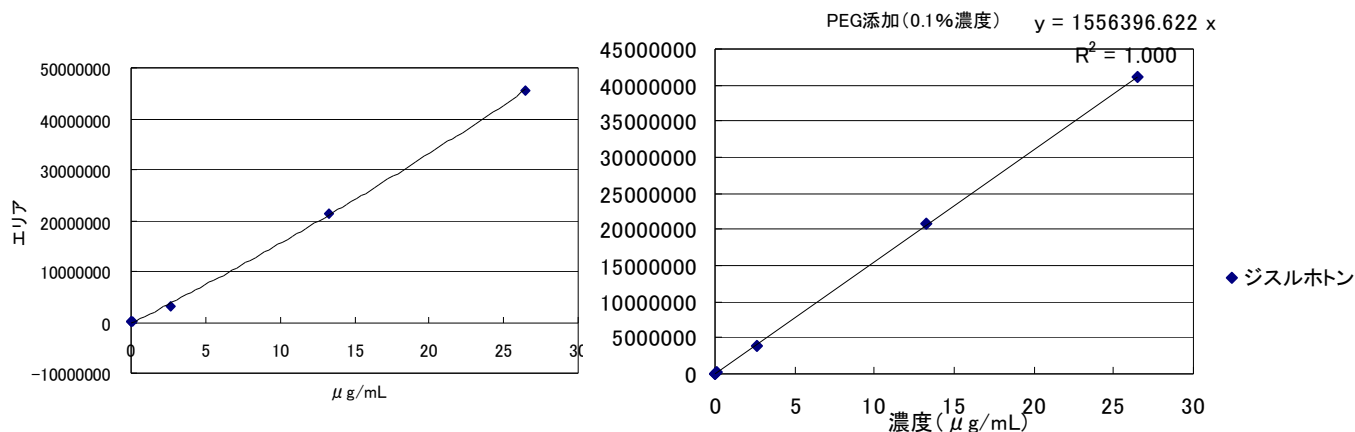


図1 PEG-300 添加による検量線直線性の改善例

気中濃度の算出は次のようになる。以上の捕集及び分析条件については表2にまとめた。

$$C = c \times 5 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\epsilon}$$

C : 環境気中のジスルホトン濃度 (mg/m<sup>3</sup>)

c : 最終試料液中のジスルホトン濃度 (μg/mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

E : 脱着率

表2 捕集及び分析条件

捕集材	InertSep Slim-J (C-18C FF) ジーエルサイエンス社製
捕集	0.2 L/min 10~240 分間
脱着溶媒	アセトン 5 mL ; 残留農薬試験用 5000 和光純薬
内部標準物質	内部標準物質濃度 ; 2 μg/mL ※脱着用試験管に PEG をあらかじめ添加 (最終試料液濃度 0.1%) トルエン d8 (TOL-d8 1 mg/mL ; 和光純薬)
装置	Agilent GC6890N + Agilent 5973 inert
カラム	DB-5MS 30 m×0.25 mm, 0.25 μm (Agilent 社製)
カラム温度	50°C(0.5 min) - 18°C/min - 225°C(1 min) - 18°C/min - 270°C(5 min) ランタイム 18.7 min, ポストラン : 310°C (5 min)
注入方法	スプリットレス、1 μL 注入
ライナー	シングルテーパーライナー (不活性処理) ※Agilent5100-2293 (ウルトラライナーとスプリットレス用ライナー) ライナー内のグラスウールを 1/2 に減量して使用
注入口温度	250°C
MS インターフェイス	280°C、ポストラン時 310°C (5 min)
MS イオン源温度	230°C
イオン化法	EI 法 (70 eV)

測定モード	SIM
m/z	定量イオン ; 88、確認イオン ; 153、125 (TOL-d8 定量イオン ; 98、確認イオン ; 100)
キャリアーガス	He ; 1.0 mL/min 注入口圧力 ; 7.5 psi

#### 4. ブランク

内部標準物質入り脱着溶媒及び捕集材のブランクの確認を行ったところ、ジスルホトンのリテンションタイム及び定量イオン 88m/z に妨害を与えるピークの検出は認められなかった。しかしながら添加した PEG-300 のフラグメントイオンに 88m/z が存在し、ジスルホトンの直近に大きく検出するピーク（図 2 参照）があることから、GC 分離が完全ではない場合は影響を与える恐れがある。

#### 5. クロマトグラム

標準液のクロマトグラムの例を図 2 に示す。Scan モードで分析を行うと PEG-300（平均分子量 300）の同族体のピークが確認出来る。ジスルホトンのリテンションタイムは 10.9 min である。しかしながら、ジスルホトンの定量イオンは 88m/z であり、PEG のスペクトルに 88m/z のフラグメントイオンが存在することから、Sim モードでの分析においてジスルホトンの直近にピークが検出され、低濃度での分析に大きく影響を与えることが危惧される。

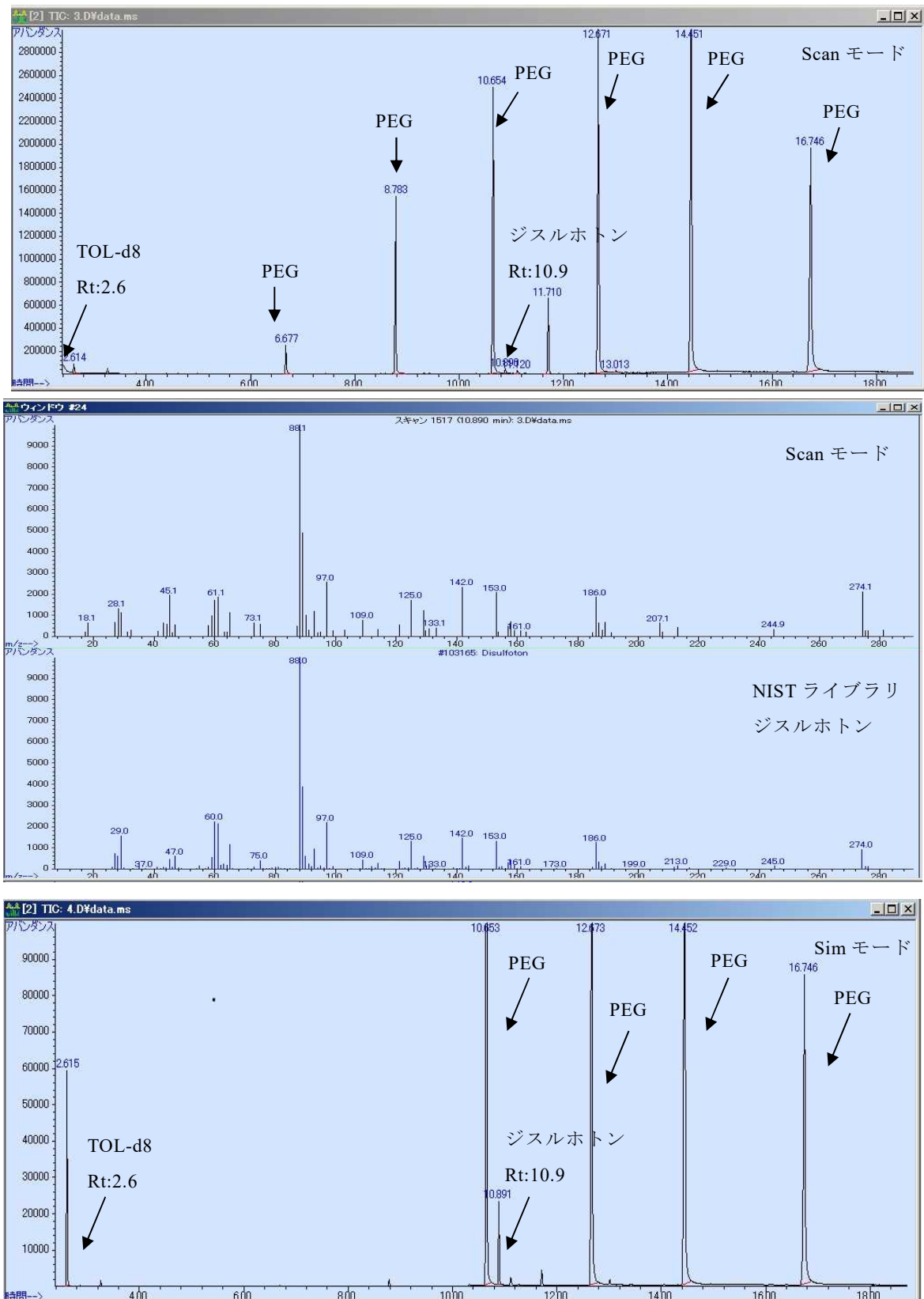


図2 ジスルホトン (1.0 µg/mL アセトンベース) のクロマトグラム例

## 5. 検量線

ジスルホトンに内部標準物質(トルエン-d8)入り0.1%PEGアセトンで溶解、希釈し、0.000、0.0005、0.005、0.025、0.05、0.25、0.5、1.0 µg/mLの8段階の標準系列を調製した。検量線の直線性について確認を行った結果、低濃度領域(0.0005、0.005 µg/mL)については安定的に検出できず、0.025-1.0 µg/mLの範囲において確認したところ、図3のようになり、良好な直線性が得られていない。

濃度範囲ごとに検量線を作成したところ図3-①、表3-②となった。

また、GC/MS感度は2016年では0.05 µg/mLの検出にとどまっていたが、今回の分析条件により0.025 µg/mLが検出できるようになった。

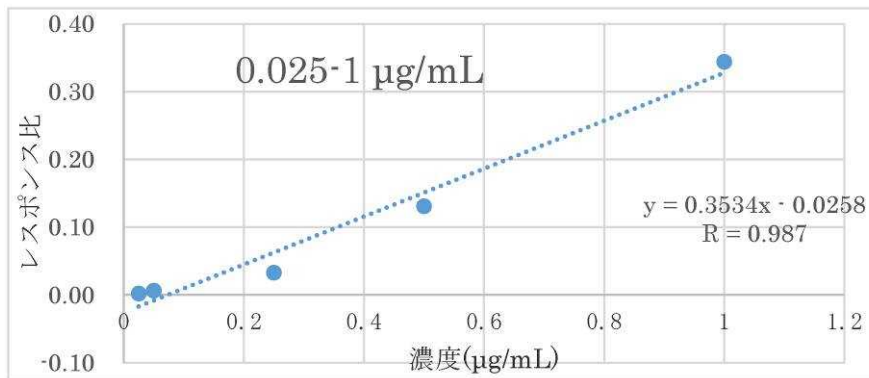


図3 0.025-1.0 µg/mLの検量線

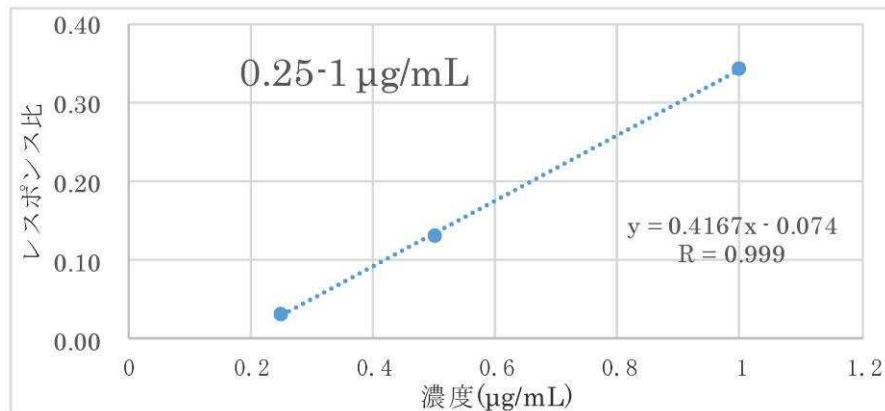


図3-① 0.25-1.0 µg/mLの検量線

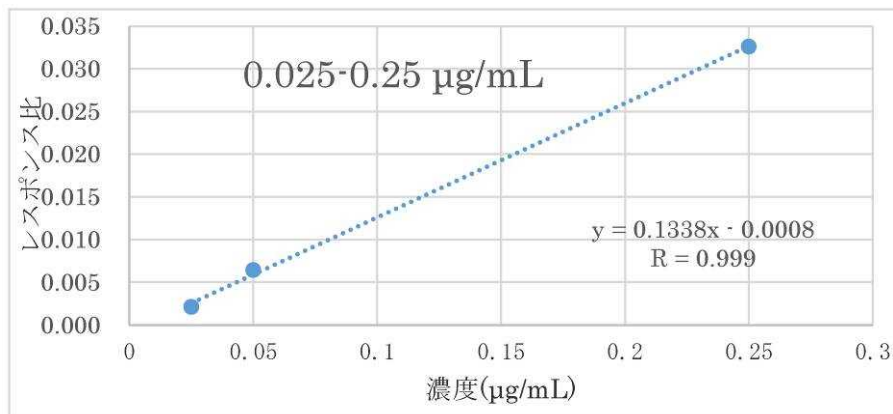


図3-② 0.025-0.25 µg/mLの検量線



## 6. 検出下限及び定量下限

検量線の検出可能であった 0.025 µg/mL を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。次式より検出下限及び定量下限をもとめた。

$$\text{検出下限 (}\mu\text{g/mL)} = 3\text{SD} \qquad \text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD}$$

その結果、検出下限は 0.002 µg/mL、定量下限は 0.006 µg/mL となった。しかしながら実際の分析では 0.006 µg/mL の定量は不可能であり、0.025 µg/mL (RSD : 4.0%、n=5) を定量下限とすることが妥当であると考えられる。気中濃度 (5 mL 脱着、48 L 採気として) を換算すると、0.003 mg/m<sup>3</sup> となる。ACGIH のばく露限界値は 0.05 mg/m<sup>3</sup> であるため分析上はその 1/17 までが定量可能となる。

(2016 年検討時 : 0.005mg/m<sup>3</sup>)

表 3 検出・定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値
溶液濃度(µg/mL)	-	0.025
48 L 採気時の気中濃度(mg/m <sup>3</sup> )*	-	0.003

※5 mL 脱着としたとき

## 7. 添加回収率 (通気試験 2016 年検討時)

添加回収率は、MDHS33/2 の方法 7) に従い調べた。すなわち、0.00005~0.1 mg/m<sup>3</sup> 相当の気中空気を 0.2 L/min で 240 分間吸引した時に、捕集管に捕集される絶対量 (捕集率:1 で算出) を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製したジスルホトン標準液を捕集管に添加した。実際の添加量は表 3 のとおりとなった。添加後、直ちに 0.2 L/min で 240 分間室内空気を吸引 (21.0~22.3°C, 33.0~41.2 % (R.H.)) し、その後、脱着・分析を行い、捕集管の回収率を求めた。現状では望む結果が得られていない。

表 4 添加回収率 (240 分間)

添加量 (µg)	換算気中濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	脱着率(%)		
		Mean	SD	RSD (%)
0.0025	0.00005	不可	-	-
0.025	0.0005	不可	-	-
2.5	0.05	37	3.8	12.5
5	0.1	45	14.8	32.9

n=3

## 8. まとめ

2016 年度からの継続検討により、分析の感度、検量線の直線性は若干向上したものの、現状では今回の方法では捕集、GC/MS 分析感度ともに難しい結果となった。GC/MS での感度向上がこれ以上望めないことから、本物質の GC/MS での分析は困難であるといえる。

(H28 年度)

グラスファイバーフィルター+C18C 系充填剤 (0.20 L/min×240min)

検量線の直線範囲 0.05~0.25 µg/mL (48 L 採気で 0.005~0.026 mg/m<sup>3</sup> 1/10E~1/2E)

回収率：0.0005～0.1 mg/m<sup>3</sup> の範囲で 62 %以下

(H29 年度)

検量線の直線範囲 0.025～0.25 μg/mL (48 L 採気で 0.0026～0.026 mg/m<sup>3</sup> 1/19E～1/2E)

## 9. 検討機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター 化学物質調査分析課

## 10. 参考文献

- 1) 職場のあんぜんサイト、製品安全データシート、ジチオリン酸 O,O-ジエチル-S-(2-エチルチオエチル)、厚生労働省、2006  
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0032.html>
- 2) 化学物質の環境リスク評価、ジチオリン酸 O,O-ジエチル-S-(2-エチルチオエチル)、第 5 巻・平成 18 年  
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/pdf/chpt2/2-2-2-24.pdf>
- 3) 国際化学物質安全性カード、ICSC 番号：1408
- 4) 奥村為雄：キャピラリー・GC/MS による水中の農薬及びその酸化生成物の定量－標準液の PEG 共注入法－、環境化学、Vol.5、№3、575-583 (1995)
- 5) 酒井康行ほか：GC/MS/MS による農産物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価、福井県衛生環境研究センター年報、第 12 巻 (2013)
- 6) GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)、厚生労働省  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000075497.html>
- 7) Methods for the Determination of Hazardous Substances, 33/2 sorbent tube standards (Preparation by the syringe injection technique), Health and Safety Executive (HSE), Feb. 1997.