

臭化メチルのジチオリン酸エステル化による残留分析法

誌名	日本農薬学会誌
ISSN	03851559
著者	浅香, 匹郎 瀬口, 宏一郎
巻/号	5巻3号
掲載ページ	p. 413-415
発行年月	1980年8月

臭化メチルのジチオリン酸エステル化による残留分析法

浅香 四郎, 瀬口 宏一郎

日本化薬株式会社農薬事業部上尾研究所

(昭和54年11月10日受理)

Analytical Method of Methyl Bromide Residue in Crops by Dithiophosphoryl Derivatization

Shiro ASAKA and Koichiro SEGUCHI

*Ageo Research Laboratory, Agrochemicals Division, Nippon Kayaku Co., Ltd.,
Ageo, Saitama 362, Japan*

This report presents the modified method of our previous paper where methyl bromide (MB) liberated from crops by Malone's method was determined with *glc* after its derivatization to *O,O*-diethyl *S*-methyl dithiophosphate with ammonium *O,O*-diethyl dithiophosphate. In the previous procedure, using acetone, it was proved that *O,O*-diethyl *S*-methyl dithiophosphate was produced by means of sunlight irradiation or occasionally by means of heating in the absence of MB. Hence, by using *N,N*-diethyl formamide instead of acetone it became possible to avoid this undesirable phenomenon. Recoveries were 75.7–87.0% from hay and eggplant fortified at a level of 0.05–0.25 ppm, with a detection limit of 0.0003–0.002 ppm. This method made it possible to eliminate the drying tube from Malone's apparatus, and also possible to carry out the operation without excessive cooling of the MB scavenger reaction tubes.

緒 言

さきにわれわれは作物中の臭化メチル (MB) の残留分析法として, Malone^{1,2)} の sweep codistillation 法, あるいは acid reflex 法により遊離した MB をアセトン中で *O,O*-ジエチルジチオリン酸アンモニウムにより *O,O*-ジエチル *S*-メチルジチオリン酸に導き FPD, あるいは FTD 付きガスクロマトグラフにより定量する方法³⁾ を提案した。このジチオリン酸エステル化による方法は選択性の高い検出器が使用できることからクリーンアップが省略できる簡便な方法であるが, 反応のさいに光の照射, あるいはときには加熱やアセトンの品質によって, 目的とする誘導体の *O,O*-ジエチル *S*-メチルジチオリン酸を生成して, はたしてコンタミネーションによるものか, 残留によるものか判断に迷うことが見いだされた。そこでこの方法について検討を行なったところ, アセトンの代わりに *N,N*-ジエチルホルムアミドを用

いることにより, この問題がさけられるばかりでなく装置および MB の捕集についても簡略化が可能であることがわかったので報告する。

試薬および装置

MB: 三光化学工業 (株) 社より入手した。

N,N-ジエチルホルムアミド (DEF): 関東化学 (株) 社より入手。使用直前に蒸留した。沸点 76°C/20 mmHg。

O,O-ジエチルジチオリン酸 (DP): 和光純薬工業 (株) 社より入手した。

O,O-ジエチルジチオリン酸アンモニウム (DPA): DP 5g をベンゼン 100 ml にとかし, 10°C に冷却して乾燥アンモニアガスを過剰にならぬように注意しながら導入する (途中で一度, DPA を濾取すると導入操作が楽になる)。生成物を濾過, ベンゼンで DP 臭がなくなるまで洗浄, デシケーター中で乾燥し保存する。このようにして DPA の白色結晶 5g を得た。収率 91.2%。

O,O-ジエチル *S*-メチルジチオリン酸 (DMP): DPA 10g をアセトン 50 ml にとかし, 25°C 以下で沃化メチル 8g を滴下する。さらに同温度で1時間かきまぜたのち, 濾過しアセトンを留去する。残った油状物質を減圧下蒸留して DMP 9.8g を得た。収率 91.7%。沸点 58~60°C/1 mmHg。

ガスクロマトグラフ (*glc*): 島津 GC-5A (P フィルター付 FPD)。 *glc* 条件: 固定相 5% XE 60/ガスクロム Q。分離管: ガラス製 2m×2mm i.d。分離管温度: 100°C。キャリアーガス (N₂): 70 ml/分。 H₂: 110 ml/分。 空気 45 ml/分。記録紙速度: 5 mm/分。

作物から MB を遊離する装置: 前報⁴⁾の方法を準用した。

実施例

乾草 (アルファルファ・ペレット) の場合。装置は前報⁴⁾の acid reflux 法を準用した (Fig. 1)。おのおの DPA 20 mg を含む DEF 30 ml の溶液を入れた捕集反応管 2 本 (B) と連結した試料容器 (A) に粉碎試料 20 g を入れ, 硫酸で pH 3 に調整した蒸留水 250 ml を加え 50~60°C に加熱しながら窒素を 60 ml/分の速度で1時間導入する。反応溶液は1昼夜室温で放置するか, また

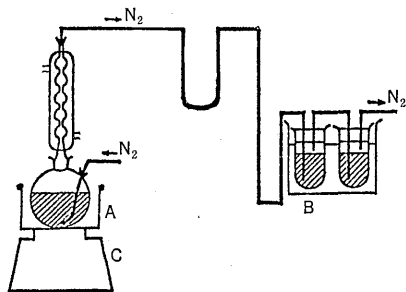


Fig. 1 Apparatus for vegetable and hay.

A: Sample container equipped with stirrer (50~60°C), B: Scavenge reaction tubes (<5°C), C: Magnetic stirrer.

Table 1 Recovery test of methyl bromide.

Sample	MB added (ppm)	Recovery (%)
Hay (Alfalfa pellet)	0.25	87.0
Eggplant	0.05	75.7

The MB-methanol solution was added after pouring the homogenized sample into the sample container.

は 55°C で 40 分間加熱して反応を完結させる。反応溶液は 200 ml の水で希釈, 100 ml の *n*-ヘキサンに転溶, *n*-ヘキサン溶液を 30 ml の水で洗い, 脱水後濃縮して FPD 付き *glc* に注入して DMP の量を求め, 係数 0.47 を乗じて MB の濃度を算出する。本試料の回収試験結果は Table 1 に示した。

考察と結論

DPA はアセトン中で光の照射, あるいとはときには加

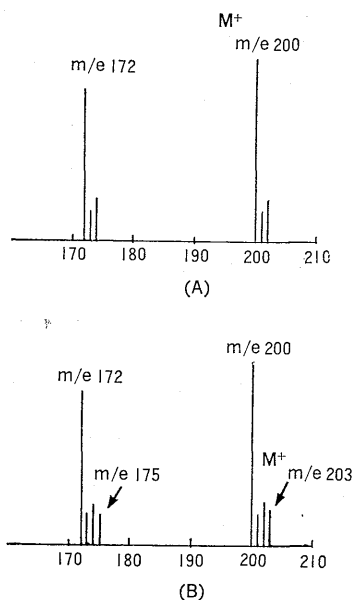


Fig. 2 Mass spectra of (C₂H₅O)₂P(S)SCH₃ (A) and (C₂H₅O)₂P(S)SCD₃ (B).

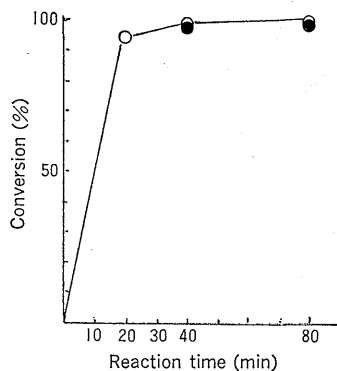


Fig. 3 Times course of derivatization (at 55°C). MB: 4.4 μg, ammonium *O,O*-diethyl dithiophosphate: 20mg, *N,N*-diethyl formamide(DEF): 30 ml.

○ anhydrous DEF, ● DEF containing 10% H₂O.

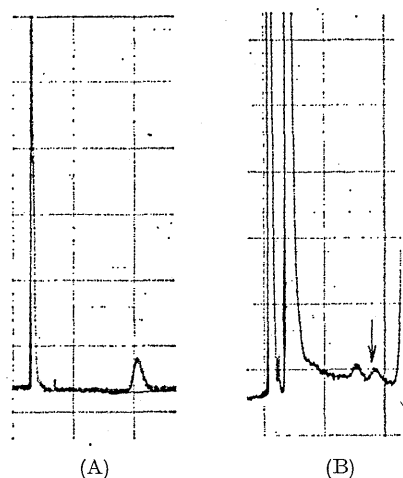


Fig. 4 Gas chromatograms of *O,O*-diethyl *S*-methyl dithiophosphate.

(A) Standard 0.05 ng, (B) Blank test of reagent. Ammonium *O,O*-diethyl dithiophosphate: 20 mg, *N,N*-diethylformamide: 30 ml (at 55°C for 40 min).

熱やアセトンの品質によっても DMP を生成した。これはアセトン分子中のメチル基の移動によるものと考えられ、アセトン・アセトン-D₆ 混合溶媒中で太陽光照射下、還流したとき、DMP と S-CD₃ DMP の混合物が生成することから確認した (Fig. 2)。このアセトンと DPA から DMP を生成する現象は、遮光、室温の緩和

な条件でも少量ながら認められることもあり、DPA がアセトン中では不安定なことが推察される。一方、DEF を用いた場合、太陽光照射下、65°C の加熱条件でも DMP の生成はほとんど認められなかった。MB 4.4 μg, ADP 20 mg, DEF 30 ml を用い、55°C の加熱条件で反応速度を検討したところ Fig. 3 の結果を得た。遮光、還流条件でアセトンを用いた場合は、ジチオリン酸の分解臭をとまなうが、DEF ではまったく感知されず 10% 程度の含水条件でも反応は定量的に進行した。同条件で無水 DEF を用いた場合のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示した。

以上のことから作物から遊離した MB を捕集し誘導体とする場合、反応溶媒としてアセトンの代りに DEF を使用することで Malone の提案した装置から脱水管を除去することが可能であり、また MB 捕集反応管の冷却は 5°C 程度で十分であった。さらに加熱によって DP の分解臭や DMP を生成しないことがわかり、DEF はアセトンに比較して利点は多く、ジチオリン酸エステル化法を行なうにはきわめて優れた溶媒である。

引用文献

- 1) B. Malone: *J. Assoc. Off. Agric. Chem.* **52**, 800 (1969)
- 2) B. Malone: *ibid.* **53**, 742 (1970)
- 3) 浅香四郎・瀬口宏一郎: *農薬科学* **2**, 107 (1974)
- 4) S. Asaka & K. Seguchi: *J. Pesticide. Sci.* **4**, 453 (1979)