技術論文

高分離能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計を用いる 大気中農薬の高感度及び高選択的測定

村山 等^{®*}, 向井 博之*, 田邊 顕子*, 森山 登*, 北山 淑江**

Sensitive and selective determination of pesticides in air using a high-resolution gas chromatograph/high-resolution mass spectrometer

Hitoshi MURAYAMA, Hiroyuki MUKAI, Akiko TANABE, Noboru MORIYAMA* and Yoshie KITAYAMA**

* Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 314-1, Sowa, Niigata 950-2144

** Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Igarashi2nocho, Niigata 950-2181

(Received 18 April 2001, Accepted 26 June 2001)

Applications of a high-resolution gas chromatograph/high-resolution mass spectrometer (HRGC/HRMS) have been examined with regard to the precise determination of various kinds of pesticides in air to low concentrations. The results for a comparison of the resolution of mass spectrometry indicated that the signal-noise ratio for pesticides in the standard solution improved for 21 of 28 kinds of pesticides at high resolution ($R = 5000$). In addition, interfering substances readily influence the chromatograms of actual samples, though these substances were excluded from almost all of the pesticides due to improved resolution. This HRGC/HRMS method allowed an actual determination of pesticides in air. The collection of 10 m³ of air was performed with activated carbon tube collection. Following extraction, fractionation was performed with a florasil column. Sensitive and selective determinations to the order of 10⁻³ µg/m³ proved to be possible with respect to samples concentrated to 1 ml.

Keywords : high-resolution gas chromatograph/high-resolution mass spectrometer; pesticides; air; determination.

1 はじめに

近年、環境試料や生体試料中の化学物質を測定する方法として、高分離能ガスクロマトグラフ/質量分析計（以下、HRGC/MS という）が広く用いられるようになってきた¹⁾。中でも四重極又はイオントラップ型の高分離能ガスクロマトグラフ/低分解能質量分析計（以下、HRGC/LRMS という）は、二重収束型の高分離能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計（以下、HRGC/HRMS という）に比べて①操作が簡便、②全質量範囲掃引測定（全走査）でも比較的高感度、③安価である、などの特徴を有しており、

はん用装置として定着しつつある。他方、HRGC/LRMS は分解能が低いため、試料に含まれるきょう雑物等の影響を受けやすい欠点を有する。これに対し、HRGC/HRMS は高分解能で検出を行うため、きょう雑物等の影響を抑えることができ、前処理の簡略化が可能となる。しかし、HRGC/HRMS は最近でこそダイオキシン類の極微量分析²⁾に用いられるようになってきたが、一般の化学物質や農薬の測定に適用した例^{3)~9)}は少ない。

試料中のきょう雑物を除くためには、試料の前処理においてシリカゲルやフロリジル等を用いたカラムクロマトグラフィーによる分画操作や、液液分配による分離操作などを施すことが有効であるが、これらの前処理操作を適用する際には、十分な回収率が得られるようあらかじめ適用条件を確認しておく必要がある。また、これらの前処理操作

* 新潟県保健環境科学研究所: 950-2144 新潟県新潟市曾和 314-1

** 新潟大学工学部: 950-2181 新潟県新潟市五十嵐二ノ町 8050

には時間を要するだけでなく、物性の異なる化合物を同時に効率良く測定しようとした場合、逆にきょう雑物の除去を困難にすることにもなりかねず、前処理操作によって必ずしもきょう雑物が適正に除去されるとは限らない。更に、GC/MS 測定時のモニターイオンが分析カラムからのブリーディング等によって妨害を受け、モニターイオンを変更するなどの対応がとれない場合、測定が困難となる。HRGC/LRMS ではしばしば上記のケースが生じ、分析に支障をきたすことが少なくない。

HRGC/HRMS では、測定時の質量イオンを狭い範囲に限定するため、試料中に含まれるきょう雑物や分析カラムからの妨害イオンを高選択的に除くことのできる可能性が高い。しかも前処理操作を簡略化することにより、より広範囲の化学物質を同時に測定することが可能となる。

そこで本研究では、大気中農薬濃度を測定する方法として HRGC/HRMS を適用し、質量分析計の分解能を 1000 から 5000 に上げた際の感度 (SN 比) の変化、妨害物質の影響等について比較検討を行ったところ、多くの農薬に対し良好な結果を得た。更にこの方法を実際の環境測定に応用したところ、簡単な前処理操作のみで $10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダーまでの大気中農薬の測定が可能であった。

2 実験方法

2.1 対象農薬

現在、水稻や畑作等で使用されている農薬 20 種類、及び過去に使用されていた有機塩素系農薬とその代謝物 8 種類、計 28 種類の農薬を対象とした。これらを Table 1 に示した。

2.2 試薬及び器材

使用した農薬はいずれも市販の標準品又は混合標準溶液を用いた。これらを用いて各農薬 50～500 pg/ μl を含む混合溶液を調製 (以下、標準溶液という) した。溶媒は関東化学製又は和光純薬製の残留農薬試験用を用いた。フロリジルカラムは Waters 製 Sep-Pak Plus を用いた。GC/MS は Hewlett Packard 製 5890GC 付き日本電子製 SX-102A を用いた。

2.3 試料の捕集及び溶出方法

大気試料の捕集は、活性炭チューブを用いた¹⁰⁾。これに大気を 1 l/min の吸引速度で 7 日間連続採取した。捕集後、アセトン 100 ml 及び 25% エタノール-トルエン 150 ml で農薬成分を溶出した。

2.4 前処理方法

2.3 で得られた溶出液を濃縮、ジクロロメタンに転溶後、水洗した。ジクロロメタン相を脱水し、再び濃縮した後、

Table 1 Target compounds

No.	Compounds	MW	PTR ^{a)}	Type ^{b)}
Currently used pesticide				
1	Dichlorvos (DDVP)	221.0	1258	Ins
2	Fenobucarb (BPMC)	207.3	1621	Ins
3	Pencycuron	328.8	1700	Fun
4	Diazinon	304.3	1816	Ins
5	Iprobenphos (IBP)	288.4	1859	Fun
6	Fenitrothion (MEP)	277.2	1970	Ins
7	Malathion	330.4	1988	Ins
8	Thiobencarb	257.8	1991	Her
9	Dimethylvinphos	331.5	2009	Ins
10	Chlorpyrifos	350.6	2011	Ins
11	Fthalide	271.9	2049	Fun
12	Flutolanil	323.3	2183	Fun
13	Tricyclazole	189.2	2194	Fun
14	Isoprothiolane	290.4	2194	Ins, Fun
15	Buprofezin	305.4	2229	Ins
16	Isoxathion	313.3	2247	Ins
17	Mepronil	269.4	2323	Fun
18	Pyridaphenthion	340.3	2478	Ins
19	Ethofenprox	376.5	2880	Ins
20	Silafluofen	408.6	2903	Ins
Organochlorine pesticide				
C-1	α -HCH	290.8	1724	Ins
C-2	HCB	284.8	1739	Ins
C-3	γ -HCH	290.8	1788	Ins
C-4	t-Chlordane	409.8	2113	Ins
C-5	c-Chlordane	409.8	2140	Ins
C-6	DDE	318.0	2208	Met
C-7	DDD	320.0	2297	Met
C-8	DDT	354.5	2378	Ins

a) Programmed temperature retention index using HP-5 column.

b) Ins: insecticide; Fun: fungicide; Her: herbicide; Met: DDT metabolite

ヘキサンに溶かし、フロリジルカラムクロマトグラフィーを行った。はじめにヘキサン 10 ml を流して不要な低極性化合物を除去した後、30% アセトン-ヘキサン 10 ml を流し、トリシクラゾール以外の農薬成分を分取した。最後にアセトン 10 ml を流し、トリシクラゾールを分取した。各分画液を 1 ml に濃縮し、内標準 (9-プロモアントラセン) 及びポリエチレングリコールを添加して GC/MS 用試験液とした。極性の高い化合物であるトリシクラゾール及びペンシクロンについては、J&W 製 DB-1301 カラムを用いて GC/MS 測定を行った。それ以外の農薬については、Hewlett Packard 製 HP-5 カラムを用いて GC/MS 測定を行った。GC/MS 測定条件を Table 2 に示す。MS の測定は、分解能 1000 及び 5000 で行った。分解能 1000 の場合、ピークアジャストによる選択イオンモニタリング (SIM) 法で、分解能 5000 の場合、ロックマスによる SIM 法を適用した。

Table 3 に定量イオン (Q-ion) 及び確認イオン (I-ion) それぞれの精密質量数とその組成式を示す。測定イオンの精密質量数は、あらかじめ各農薬に対し高分解能での走査測定を行い、得られた測定対象イオンの精密質量数から組

Table 2 GC/MS conditions

GC Conditions	
Apparatus: HP5890	
Carrier gas: Helium 1 ml/min	
Injection temp.: 200°C	
Column temp.:	
① 50°C (1 min) → 20°C/min → 220°C → 10°C/min → 280°C (8 min)	
② 50°C (1 min) → 15°C/min → 290°C (10 min)	
Column:	
① DB-1301 30 m × 0.32 mm i.d. 1 µm	
② HP-5 30 m × 0.32 mm i.d. 0.25 µm	
Injection mode: Splitless	
Injection volume: 1 µl	
Interface temp.: 250°C	
MS conditions	
Apparatus: JEOL SX-102A	
Ionization voltage: 70 eV	
Ionization current: 300 µA	
Acceleration voltage: 10 kV	
Ion source temp.: 240°C	
Resolution: 1000 and 5000	
Measuring mode:	
SIM (R = 1000) and Lock mass SIM (R = 5000)	

成式を求め、組成式から算出した。

3 結果と考察

3.1 標準試料における質量分析計の分解能の影響

各農薬 50 又は 500 µg/ml を含む標準溶液を用いて、MS の分解能 1000 及び 5000 での測定を行った。この際、GC 分析の条件は分解能によらず同一とした。典型的な例として Fig. 1 にペンシクロン及びトリシクラゾールのクロマトグラムを示す。

ペンシクロンの分解能 1000 のクロマトグラムにおいて、 $m/z = 180$ のクロマトグラムは $m/z = 125$ のクロマトグラムよりノイズも少なく、ベースラインも低い。他方、分解能 5000 のクロマトグラムは両者ともにノイズがほとんど検出されず、ベースラインも低い。トリシクラゾールの分解能 1000 の $m/z = 189$ 及び 162 のクロマトグラムは、ノイズが大きく、特に $m/z = 162$ のクロマトグラムはピークとノイズの区別が不可能に近い。分解能 5000 のクロマトグラムはノイズが小さく、ベースラインも低いが、ピーク強度は分解能 1000 のピーク強度の 1/5 となった。これら 2 物質では分解能の違いによってピークの検出能力に顕著な差が見られた。

そこで、農薬の標準溶液を Q-ion で測定したクロマトグラムから、これらのピークのシグナル強度/ノイズ強度 (S/N) = 3 のときの濃度を算出し、これを検出下限値とすることにした。得られた検出下限値を Table 4 の左欄に示した。質量分析計の分解能を 1000 から 5000 に高くすることにより、大半の農薬の検出下限値は 1/2 ~ 1/10 となり、感度は向上した。一方で、DDVP (No.1), イソキ

Table 3 Q-ions and I-ions of target compounds

No.	Q-ions ^{a)}		I-ions ^{b)}	
	Formula	m/z	Formula	m/z
1	C ₄ H ₇ O ₄ P ³⁵ Cl ⁺	184.977	C ₃ H ₆ O ₂ ³⁵ Cl ⁺	109.006
2	C ₁₀ H ₁₄ O ⁺	150.104	C ₈ H ₉ O ⁺	121.065
3	C ₁₁ H ₁₃ ³⁵ Cl ⁺	180.071	C ₇ H ₆ ³⁵ Cl ⁺	125.016
4	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS ⁺	304.101	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ P ⁺	199.064
5	C ₁₁ H ₉ O ₂ P ⁺	204.034	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS ⁺	288.095
6	C ₉ H ₁₂ NO ₅ S ⁺	277.017	C ₉ H ₁₁ NO ₄ S ⁺	260.015
7	C ₈ H ₁₃ O ₄ ⁺	173.081	C ₆ H ₇ O ₃ ⁺	127.040
8	C ₁₂ H ₁₆ NOS ³⁵ Cl ⁺	257.064	C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ⁺	125.016
9	C ₁₀ H ₁₀ NO ₄ ³⁵ Cl ⁺	294.969	C ₁₀ H ₁₀ NO ₄ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺	296.966
10	C ₅ H ₂ NO ³⁵ Cl ₃ ⁺	196.920	C ₅ H ₂ NO ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ⁺	198.917
11	C ₇ HO ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ⁺	242.875	C ₈ H ₂ O ₂ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ⁺	271.878
12	C ₁₇ H ₁₆ NO ₂ F ₃ ⁺	323.113	C ₈ H ₄ OF ₃ ⁺	173.021
13	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂ ⁺	290.065	C ₆ H ₅ O ₃ S ₂ ⁺	188.968
14	C ₉ H ₇ N ₃ S ⁺	189.036	C ₈ H ₆ N ₂ S ⁺	162.025
15	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS ⁺	305.156	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ ⁺	172.100
16	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS ⁺	313.054		
17	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂ ⁺	269.142	C ₈ H ₇ O ⁺	119.050
18	C ₁₄ H ₇ N ₂ O ₄ PS ⁺	340.065	C ₇ H ₁₁ NO ₃ P ⁺	188.048
19	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ ⁺	163.076	C ₉ H ₁₁ O ⁺	135.081
20	C ₁₆ H ₁₅ O ₂ FSi ⁺	286.083	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ Si ⁺	258.108
C-1	C ₆ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ⁺	218.912	C ₆ H ₄ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ⁺	182.935
C-2	C ₆ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ⁺	283.810	C ₆ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ ⁺	285.807
C-3	C ₆ H ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ⁺	182.935	C ₆ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ⁺	218.912
C-4	C ₁₀ H ₆ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ⁺	372.826	C ₁₀ H ₆ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂ ⁺	374.823
C-5	C ₁₀ H ₆ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ⁺	372.826	C ₁₀ H ₆ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂ ⁺	374.823
C-6	C ₁₄ H ₈ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ⁺	317.935	C ₁₄ H ₈ ³⁵ Cl ₂ ⁺	246.000
C-7	C ₁₃ H ₉ ³⁵ Cl ₂ ⁺	235.008	C ₁₃ H ₉ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺	237.005
C-8	C ₁₃ H ₉ ³⁵ Cl ₂ ⁺	235.008	C ₁₃ H ₉ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺	237.005
IS	C ₁₄ H ₉ ⁷⁹ Br ⁺	255.989	C ₁₄ H ₉ ⁸¹ Br ⁺	257.987

a) Quantification ions. b) Identification ions

サチオン (No.16), メプロニル (No.17) 及びシラフルオフェン (No.20) では、検出下限値は分解能の影響を受けなかった。また、ダイアジノン (No.4), フルトラニル (No.12), ピリダフェンチオン (No.18) では、分解能 5000 の検出下限値が分解能 1000 の 2 ~ 5 倍に増大し、感度は低下した。

低分解能では目的イオンだけでなく、カラムからのブリーディング¹¹⁾やイオン源からの汚れなどが加わることで、ベースラインが上昇するが、質量分析計の分解能を高くすることにより、フラグメントイオンのきょう雑物との分離能が向上するため、単一物質の質量の追跡が可能となる。その結果、クロマトグラムのベースラインは低下し、SN 比は向上する。したがって、HRMS による分析では、ピーク強度は減少するにもかかわらず感度を向上させることができる。

農薬の検出に HRMS を使用することにより、ベースラインの低下と安定化が起こり S/N が向上する結果、大部分の農薬では検出感度を向上させることができた。一方、一部の農薬では検出感度に差がないか、もしくは検出感度が低下したが、これは測定対象イオンでは分解能の向上で

Fig. 1 Typical chromatograms of pencycurone and tricyclazole in standard solution

もブリーディング等の影響を除くことができない、もしくはブリーディング等の影響が少ないことによるものと推察された。前者の場合、分解能を更に上げることによってブリーディング等の影響を除くことができる。

3・2 大気中から捕集した試料における質量分析計の分解能の影響

3・2・1 検出感度の比較 環境大気中から捕集した試料（以下、捕集試料という）の GC/MS による測定を、上

Table 4 Detection limits of standard and sample solutions (pg)

No.	Standard solution		Sample solution ^{a)}	
	R = 1000	R = 5000	R = 1000	R = 5000
1	0.8	0.7	1	1
2	0.8	0.4	100	20
3	60	5	— ^{b)}	— ^{b)}
4	0.02	0.1	0.3	0.4
5	0.7	0.3	4	1
6	4	0.9	70	0.6
7	1	0.5	50	20
8	2	0.4	6	1
9	3	0.5	2	0.6
10	0.2	0.08	6	0.2
11	2	0.2	1	0.2
12	0.2	0.5	1	0.7
13	400	40	1000	400
14	6	0.4	5	0.5
15	2	0.6	2	0.9
16	2	2	4	6
17	4	4	10	3
18	2	4	3	4
19	0.9	0.3	2	1
20	1	1	3	2
C-1	0.7	0.1	2	0.2
C-2	0.04	0.01	0.1	0.01
C-3	3	0.3	3	0.4
C-4	0.2	0.02	1	0.4
C-5	0.2	0.05	2	0.8
C-6	0.2	0.04	0.4	0.07
C-7	1	0.08	3	0.1
C-8	3	0.2	3	0.2

a) Average of 4~6 samples. b) Quantification limit could not be measured due to the interfering substances.

述の標準試料と同様の方法で行った。農薬の種類によっては、HRMSの使用により著しい検出能力の改善が見られた。捕集試料中のMEP及びイソプロチオランのGC/MSクロマトグラムをFig. 2に示す。MEPの $m/z=260$ ($R=1000$)及び 260.0146 ($R=5000$)では、ピーク数も分解能の向上に従って減少し、 S/N の改善も見られた。また、 $m/z=277.0174$ ($R=5000$)では 277 ($R=1000$)に比べ著しいクロマトグラムの改善が見られた。同様に、イソプロチオランのクロマトグラムでは $R=5000$ のクロマトグラムにおいて相対的なきょう雑ピークの減少が観測された。捕集試料における質量分析計の分解能の影響を表すため、3・1と同様に分解能1000及び5000における試料溶液における検出下限値を比較することとした。捕集試料中の農薬濃度は3・1で使用した標準溶液による1点検量線から求めた。捕集試料における目的ピーク強度とベースラインのノイズから S/N を求め、 $S/N=3$ となる濃度を検出下限値とした。捕集した4~6試料の検出下限値を求め、平均値をTable 4の右欄に示した。捕集試料に含まれる農薬の検出下限値は質量分析計の分解能により次の三つのグループに分類される:

(1) 分解能1000より5000のほうが低くなる(感度が高くなる): No.2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 20, C-1~8 (No.はTable 1に示すものと同じ、以下同様)。

(2) 分解能1000と5000がほぼ同じ値を示す: No.1

(3) 分解能1000より5000のほうが高くなる(感度は低くなる): No.16, 18

捕集試料中の農薬の検出下限値は、一部を除けば分解能の高いほうが小さくなり、検出能力が増大することが分かった。また、ほとんどの農薬の検出下限値は、捕集試料のほうが標準試料より大きくなった。但し、トリシクラゾール(No.13)の検出下限濃度は、高分解能においてもピークの前後に妨害物質のピークが現れたためほかの農薬に比べて著しく大きくなった。また、ペンシクロン(No.3)では、目的ピーク付近に大きな妨害物質のピークが現れたため、質量分析計による定量が不可能となった。捕集試料における検出下限値の増大(感度の低下)は、Fig. 2に例示されているように、試料中に存在するきょう雑物によるノイズに起因するものと考えられる。質量分析計の分解能5000においてもBPMC(No.2)、マラソン(No.7)、トリシクラゾール(No.13)、 ϵ -クロロデン(No.C-4)、 ϵ -クロロデン(No.C-5)の検出下限値は、標準溶液に比べて捕集試料のほうが著しく高かったが、分解能1000に比べれば低い値であった。また、大半の農薬の分解能5000における捕集試料の検出下限値は標準溶液のそれと大差ないので、これらの農薬のGC/MSによる定量は質量分析計の分解能5000で行えば、かなり高感度・高選択性で実施できるものと考えられる。

3・2・2 定量値の比較 環境大気中の農薬の測定を行ったところ、MEPとフサライドの検出頻度が高かった。そこで、これらの捕集試料を分解能1000と5000で測定を行い、定量値の比較を行った。分解能1000と5000での定量値の相関関係をFig. 3に示す。MEPでは低濃度側において定量値の差が大きくなるのに対し、フサライドでは両者の値が比較的良好に一致していた。Fig. 2に示したように、MEPの分解能1000のクロマトグラムはきょう雑物との分離が悪く、妨害物質のピークが重なるため、低濃度での分析値の精度が低下したものと推察される。一方、フサライドのクロマトグラムはFig. 4に示すように、分解能1000においてもきょう雑ピークが比較的少なかった。このため、フサライドでは分解能による差があまり見られなかったものと推察される。

3・3 採取試料の分析

新潟県西蒲原郡巻町において、1998年6月から9月にかけて1週間ごとに大気中の農薬を活性炭チューブにより採取した。HRGC/HRMSを用いて、比較的検出頻度の

Fig. 2 Typical chromatograms of MEP and isoprothiorane in sample solution

高かった6種類の農薬について測定を行った結果を Fig. 5 に示す。試料の定量下限値は、トラベル空試験値も考慮するとジメチルビンホスが $0.0003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、メプロニルが $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、それ以外の農薬は $0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。調

査地点の周辺地域の水田では、7月5日（ピリダフェンチオン、フサライド）、7月26日（フサライド、メプロニル、MEP）及び8月10日（MEP、ブプロフェジン）に航空防除が行われた。

Fig. 3 Comparison between the concentrations measured in LR mode ($R = 1000$) and HR mode ($R = 5000$)

Fig. 4 Typical chromatograms of fthalide in sample solution

ピリダフェンチオンは航空防除の行われた期間である7月1～7日の試料でのみ検出され、その後は検出されなかった。フサライドは航空防除の行われた7月1～7日及び7月22～29日の試料で高濃度を示したが、その後も9月末まで大気中に存在した。MEP及びメプロニルは7月22～29日の試料で最高濃度を示した。プロフェジンは8月5～19日までの捕集試料に含まれていた。以上5種の農薬についてはいずれも航空散布の影響が顕著に反映さ

れていることが分かった。但し、これらの濃度は、航空防除農薬が周辺部の住民の健康に影響を及ぼすかどうかの目安となる気中濃度評価値¹²⁾に比べて最高でも1/100以下であった。ジメチルビンホスは航空防除による散布は行われなかったが、MEPやメプロニルと同様に7月22～29日の間に最高濃度が検出され、同時期に手まき作業によって地上散布されたものと推測される。Fig. 5によれば、農薬が散布された採取期間に大気中の農薬の濃度が上昇し、

Fig. 5 Variation in atmospheric concentrations of pesticides at Maki (1998)
Arrows represent the aerial spraying practiced.

その後急激に、もしくは徐々に減衰している。散布1か月後ではいずれの農薬も定量下限値未満又はその付近の濃度まで減少した。この調査において、HRGC/HRMS法を用いることにより低濃度域 ($10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$) まで定量でき、大気中の農薬の濃度は、散布後長期間残存することはないことを確認できた。

(1999年7月、第8回環境化学
学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 田辺信介, 中田晴彦: ぶんせき (Bunseki), 1998, 638.
- 2) 例えば, JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法 (1999).
- 3) J. Koistinen, J. Paasivirta, T. Nevalainen, M. Lahtiperae: *Chemosphere*, **28**, 1261 (1994).
- 4) S. Schneider, S. Hashimoto, T. Yamamoto, M. Morita: *Chemosphere*, **30**, 81 (1995).
- 5) N. V. Heeb, I. S. Dolezal, T. Bouhrer, P. Mattrel, M. Wolfenberger: *Chemosphere*, **31**, 3033 (1995).
- 6) Z. Cai, V. M. S. Ramanujam, D. E. Giblin, M. L. Gross: *Anal. Chem.*, **65**, 21 (1993).
- 7) J. Caixach, J. Rivera, M. T. Galceran, F. J. Santos: *J. Chromatogr. A*, **675**, 205 (1994).
- 8) M. Oehme, John-Erik Haugen, M. Schlabach: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2294 (1996).
- 9) V. Y. Taguchi, S. W. D. Jenkins, D. T. Wang, Jean-Paul. F. P. Palmentier, E. J. Reiner: *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **39**, 87 (1994).
- 10) K. Kawata, H. Mukai, A. Yasuhara: *J. Chromatogr. A*, **710**, 243 (1995).
- 11) 土屋正彦, 大橋 守, 上野民夫: “質量分析法の展開”, p. 63 (1988), (東京化学同人).
- 12) 環境庁水質保全局: 航空防除農薬環境影響評価検討会報告書, 平成9年12月 (1997).

要 旨

大気中に存在する種々の農薬を低濃度まで正確に測定する方法として, 高分離能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) の適用を検討した. 質量分析計の分解能を変えて標準溶液でのシグナル-ノイズ比 (SN 比) を比較したところ, 高分解能 ($R = 5000$) において 28 種類中 21 種類の農薬で SN 比が向上し, 定量下限を下げることができた. また, 実際の試料ではクロマトグラム上で種々の妨害物質の影響を受けやすいが, 分解能を向上させることによって, ほとんどの農薬に対しこれらの妨害物質の影響を除くことができた. この方法を実際の大気環境の測定に応用した. 10 m^3 の環境大気を活性炭チューブで捕集し, 抽出後フロリジルカラムによる分画を行い, 1 ml まで濃縮した試料に対し, $10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダーまで大気中農薬の測定が可能であった.