報 文

ガスクロマトグラフ/化学イオン化質量分析法による大気中
アセフェート及びトリクロルホンの分析

鈴木 茂*

(1994 年 7 月 7 日受付)

(1994 年 9 月 17 日審査終了)

化学イオン化を用いた選択イオン検出法 (CI-SIM) により、電子イオン化 (EI) では選択性の乏しい大気中のアセフェート、トリクロルホン (DEP) を選択的に分析する方法を開発した。試料の捕集及び前処理は、既に開発した大気中農薬の一斉分析法と全く同様に、捕集剤には活性炭素繊維フェルトと石英繊維濾紙を用い、捕集した試料はジクロロメタンとベンゼンで抽出しその抽出液を濃縮して試料溶液とした。この溶液をオンカラム注入によりキャピラリー GC に導入し、イソブタンを試薬ガスとする CI-SIM で測定した。0.1 及び 1 μg を添加し、35°C で相対湿度 60% 以上の空気を 5 m^3 通気したときの回収率は、アセフェートがそれぞれ 94% (RSD=3%) 及び 99% (RSD=7%)、トリクロルホンが 77% (RSD=9%) 及び 98% (RSD=13%) であった。このことから、EI-SIM による大気中農薬の一斉分析を行った試料をそのまま CI-SIM に供することで、20 ng/m^3 程度以上の大気中のアセフェート及びトリクロルホンを精度よく測定できる。

1 緒 言

農薬による環境汚染が顕在化している今日、環境中の農薬汚染実態の把握が急務になっている。しかし、我が国で使用される農薬は殺虫剤・殺菌剤・除草剤を合わせて 300 種以上¹⁾に及び、これらの農薬数に比べ対応する分析法は少なく²⁾、多種類の農薬の効率的な分析法やヒトへのリスクの大きい農薬の分析法の開発がとくに望まれる。

アセフェート (*O,S*-ジメチルアセチルホスホロアミドチオエート)、トリクロルホン (ジメチル 2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシエチルホスホネート、別名 DEP) はともに使用頻度の高い殺虫剤で、アセフェートは発がん性があり³⁾、環境濃度の把握が急がれる農薬であるが、これらの分析法は水を対象にした報告^{4)~7)}がわずかにあるのみで、大気中における分析法は見当たらない。

環境中の農薬分析には多成分分離、高感度及び高選択検出が求められるため、キャピラリーカラムによる GC/MS 分析が多用されるが、アセフェート及びトリクロルホンの場合、以下の理由により同法の適用が困難になっているものと考えられる。すなわち、(1) GC の試

料注入に際し、アセフェートは吸着しやすくトリクロルホンは分解しやすいため、GC で最も普及しているスプリットレス試料注入による分析が容易でないこと、及び (2) GC/MS で多用される電子イオン化法 (EI) による選択イオン検出法 (SIM) では、選択性の高いモニターイオンがないため、アセフェート及びトリクロルホンは環境試料中の共存物と分離が困難なこと、の 2 点である。

著者は GC/MS 分析における試料の分解、吸着を抑制するためオンカラム注入法を用い、アセフェート及びトリクロルホンを含む 30 余種の大気中農薬の一斉分析法⁸⁾の検討を行った。その結果、アセフェート及びトリクロルホンの標準試薬添加による回収率は良好であったが、実試料の EI による SIM では共存成分の分離が不良で満足な選択性が得られなかった。

本研究では、GC/MS において化学イオン化質量分析法 (CIMS) を用い、SIM による大気中のトリクロルホン及びアセフェートの分析法を検討した。その結果、これらの農薬の大気分析について満足な選択性と定量性が認められ、前記の大気中農薬の一斉分析法⁸⁾に用いた試料をそのまま CI による SIM で測定することで、トリクロルホン及びアセフェートの選択的な分析が可能になったので報告する。なお、この結果を含め大気中農薬

* 川崎市公害研究所: 210 川崎市川崎区田島町 20-2

の一斉分析法の追加検討も行ったので併せて報告する。

2 実 験

2・1 試薬及び器具

実験に使用した農薬標準品は、アセフェート、トリクロロホンを含め既報⁸⁾にある 34 種 (いずれも和光純薬工業製) 及び新たに一斉分析法に追加したモリネート (*S*-エチルパーヒドロアゼピン-1-カルボチオエート)、ベンチオカーブ (*S*-4-クロロベンジルジエチルチオカルバメート) (Aldrich Chemical 製) である。アセフェート、トリクロロホンを含むこれら 36 種の農薬をそれぞれアセトンに溶かして 1000~100 mg/l の一次標準液とし、一次標準液を更にアセトンに溶かして混合し、各成分の濃度が 10 mg/l の二次標準液を調製した。

有機溶媒は残留農薬試験用アセトン、同ジクロロメタン、同ベンゼン (いずれも和光純薬工業製) を用いた。

内標準物質はヘキサクロロベンゼンの ¹³C 標識体 (¹³C₆Cl₆, Cambridge Isotope Laboratories 製) をトルエンに溶解し約 100 mg/l としたもので、神奈川県環境科学センターから提供を受けた。

CI の試薬ガスには、純イソブタン (高千穂化学工業製、純度 99.5%) を使用した。

試料捕集剤は既報⁸⁾と同様である。

2・2 装 置

測定には EI/CI 共用イオン源付きの E-B-E 型 GC/MS 装置 (日本電子製 JMS-DX303 に TA09 付属) を使用し、アセフェート、トリクロロホンの測定はイオン化モードを CI とし、他の農薬は EI として測定した。

GC/MS による測定条件を Table 1 に示す。GC 装置内での農薬の分解・吸着を少なくするため、内径 0.53 mm、長さ 50 cm、膜厚 0.15 μm のメチルシリコンプレカラムを付けたメチルシリコンカラム (内径 0.25 mm、長さ 25 m、膜厚 0.25 μm) に、試料をオンカラム注入する方法を用いた。プレカラムの使用は、(1) 難揮発性成分から分離カラムを保護する、(2) 金属針付きシリンジによる再現性の高い注入が可能なカラム内径を確保する、(3) メインカラムより薄膜のプレカラムを使用してメインカラム先端でのピークの先鋭化を図る、を目的としている。CI の試薬ガスに用いたイソブタンは、反応イオン (CH₃)₃C⁺ がアセフェート、トリクロロホンに対しそれぞれ

Table 1 GC and MS conditions for Acephate and Trichlorfon analyses

GC(HP5890J):	
Precolumn;	0.53 mm (i.d.), 50 cm (length), 0.15 μm (film thickness) of DB-1
Main column;	0.25 mm (i.d.), 24 m (length), 0.25 μm (film thickness) of SPB-1
Column temperature programming;	100°C (20°C/min) → 150°C (10°C/min) → 280°C
Inj. mode;	on-column injection
Carrier gas;	He (60 kPa)
MS(JMS-DX303):	
Ionization mode	CI positive
Reagent gas	isobutane
Ionization pressure	0.1 Torr
Electron accelerating voltage	70 V
Ion source temperature	200°C
SIM switching field	magnetic field (resolution ≤ 1000)

等の反応によりプロトンを与えイオン化するが、メタンを試薬ガスとした場合に比べ生成する共役塩基のプロトン親和力が高い {イソブタンでは (CH₃)₂C=CH₂ で 195.5 kcal/mol, メタンでは CH₄ で 132 kcal/mol}⁹⁾ ため、イソブタンによる CI では生成する農薬のプロトン化イオンの量は少ないが、プロトン転移における反応熱が小さいためイオン化がソフトに行われる。その結果メタンに比べ生成するイオン種が比較的少なく、SIM において他の成分から生成したイオンによる妨害が少ないと考えられる。

2・3 分析操作

2・3・1 捕集試料の処理操作 捕集試料の処理操作は既報⁸⁾の農薬の一斉分析法における処理と同一で、処理した試料のうちジクロロメタン抽出液を GC/CIMS による SIM で測定した。

2・3・2 捕集率の検討 既報⁸⁾に示した大気中農薬の捕集率の測定は、捕集剤に通じる空気は別の清浄な捕集剤を通して浄化したものを用いた。しかし、空気を浄化する過程で除去される物質が農薬の捕集に影響を及ぼす可能性も考えられるため、本研究では空気を浄化せず

Fig. 1 Apparatus for the determination of collection efficiencies of a solid phase

A: thermostat; B: humidifier; C: same device as "D" for control experiment; D: device for pesticides sampling; E: suction pump; F: gas flow meter; G: GC oven; H: quartz filter; I: activated carbon felt; J: heater

に使用して捕集実験を行った。捕集実験装置の概要を Fig. 1 に示す。捕集実験には複数の試料捕集装置を並行使用し、そのうちの一つで通気する空气中にバックグラウンドとして存在する農薬量を測定し、その他の装置に農薬標準液を添加して通気し捕集率を測定した。捕集剤に保持された農薬量から通気した空気中のバックグラウンド農薬量を差し引いた量を捕集量とし、捕集量の添加量に対する割合を捕集率とした。この方法では添加試料と対照試料の測定値の変動があるため、回収率の変動は増加するが、空気中のマトリックス成分の影響も含めた捕集率が得られる。農薬標準液の添加は、アセフェート、トリクロルホンを含む 36 種の農薬の二次標準溶液(濃度は各々 10 mg/l)の 100 μ l 又は 10 μ l を、農薬捕集剤に使用する石英繊維濾紙にマイクロシリンジでほぼ均一に添加する方法で行った。又、捕集剤への通気は、農薬を添加した濾紙上の溶媒が乾くのを待ち、この濾紙を捕集剤の先頭にして捕集装置に取り付け、それに 35°C に加温し相対湿度 60% に加湿した空気を通じる方法で行った。

3 結果と考察

3・1 EI 及び CI による SIM 測定の選択性

アセフェートの EI と CI による質量スペクトルの比較を Fig. 2 に、トリクロルホンの EI と CI による質量スペクトルの比較を Fig. 3 に、それぞれ示す。

EI による分子イオンは不対電子を持つため、不対電子を安定化する構造を取り得ない場合、その分子イオン

Fig. 2 Mass spectra of Acephate standard

Fig. 3 Mass spectra of Trichlorfon (DEP) standard

は不安定であり分子イオン強度は低い。他方 CI では、試薬ガスイオンと分子の間の反応により MH^+ 、 $(M-H)^+$ 等の擬分子イオンを生成するが、このイオンは一般に EI で生成するラジカルイオンに比べ内部エネルギーが小さく、又不対電子を持たないため安定である場合が多い。

アセフェートの EI と CI の質量スペクトルを比較すると、EI の場合不対電子を持たないフラグメントイオンの強度が高く、 $m/z=138$ ($C_2H_5NO_2PS^+$) がベースピーク、 $m/z=94$ ($CH_5NO_2P^+$)、 $m/z=42$ ($C_2H_2O^+$) がベースピークの 3 割程度であるが、分子イオン強度はベースピークの 1 割未満である。他方 CI ではプロトンの付加した擬分子イオン (QM^+ : MH^+) の $m/z=184$ ($C_4H_{11}NO_3PS^+$) がベースピークで、フラグメントイオンは少なくイオン強度もベースピークの 2 割未満である。

トリクロルホンの EI と CI の質量スペクトルを比較

Fig. 4 SIM chromatograms of an air sample extract spiked with Acephate and Trichlorfon (DEP) by electron ionization and chemical ionization
A: SIM of air sample by electron ionization; B: SIM of the same sample as "A" by chemical ionization

すると、EI の場合分子イオンはほとんど観測されず、 $m/z=80$ ($\text{CH}_3\text{O}_2\text{P}^+$), $m/z=79$ ($\text{CH}_4\text{O}_2\text{P}^+$), $m/z=109$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}^+$) など多種のフラグメントイオンが高い強度で観測される。CI では、フラグメントイオンの $m/z=111$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{P}^+$) がベースピークで、プロトン付加した擬分子イオンの同位体ピークである $m/z=257$ ($\text{C}_4\text{H}_9^{35}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}^+$), $m/z=259$ ($\text{C}_4\text{H}_9^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClO}_4\text{P}^+$) のイオンがベースピークの 3 割程度の強度である。

EI 及び CI による環境大気中のアセフェート及びトリクロルホンの選択性を比較するため、環境大気を捕集した試料捕集剤にこれらの農薬を添加し、EI 及び CI による SIM 測定を行った。そのクロマトグラムを Fig. 4 に示す。EI による SIM のモニターイオンは、アセフェートの場合 $m/z=138$ 、トリクロルホンの場合 $m/z=79$ 及び $m/z=109$ を選択した。他方 CI による SIM では、アセフェートの場合 MH^+ である $m/z=184$ 、トリクロルホンの場合 MH^+ の二つの同位体である $m/z=257$, $m/z=259$ を選んで測定した。な

Fig. 5 Working curves of Acephate and Trichlorfon (DEP) by selected ion monitoring of chemical ionization

A: working curve of acephate (monitoring ion (m/z), 184.02); B: working curve of trichlorfon (monitoring ion, 258.93)

お、Fig. 4 の EI 測定は 34 種の農薬の一斉分析の一部で、保持時間 7 分でモニターイオンを切り替えているため、内標準の $^{13}\text{C}_6\text{-HCB}$ のピークなど 7 分以降のクロマトグラムを表示していない。

EI による SIM のクロマトグラムでは、アセフェートのピークは妨害ピークと重なり確認できず、またトリクロルホンのピークは $m/z=109$ のクロマトグラムで確認はできるが共存物質に起因するノイズの上に載っているため感度、選択性に乏しい。他方 CI 測定の場合、アセフェートは EI で妨害になった共存成分のピークが出現せず、トリクロルホンもほぼベースラインから立ち上がる良好なピークが得られ、いずれも環境大気調査に適用可能な選択性が得られた。

3.2 検量線

CI-SIM によるアセフェートとトリクロルホンの検量線を Fig. 5 に示す。いずれも 100 pg から 1 ng の範囲で良好な直線を得た。CI-SIM によるアセフェート、トリクロルホンのイオン強度は EI-SIM とほぼ同程度であるが、CI では試薬ガスのイオンに起因するノイズが大きく、50 pg 以下の定量精度は低かった。

3.3 捕集率と保存安定性

アセフェート、トリクロルホンの CI-SIM の捕集率、その他 34 種の農薬の EI-SIM による一斉分析の捕集率を一括して Table 2 に示す。アセフェート、トリクロルホンを $1\text{ }\mu\text{g}$ 及び $0.1\text{ }\mu\text{g}$ それぞれ添加し、気温 35°C 、相対湿度 60% の空気を 5 m^3 吸引した場合、ジクロロメタン及びベンゼン抽出を行うことで 77~100%

Table 2 Monitoring ions and collection efficiencies of acephate and trichlorfon (DEP) with CI-SIM and others with EI-SIM on simultaneous determination of airborne pesticides ($n=3$)

Pesticide	Ionization mode	Monitoring ion m/z	Spiking of 1 μg each recovery(RSD%) following		Spiking of 0.1 μg each recovery(RSD%) following	
			CH ₂ Cl ₂ extn.	C ₆ H ₆ extn.	CH ₂ Cl ₂ extn.	C ₆ H ₆ extn.
DDVP	EI	219.946	47% (21%)	0%	30% (20%)	0%
Acephate	CI	184.020	99(7)	1	94(3)	0
Echloomezole	EI	210.950	77(9)	0	92(6)	0
Trichlorfon	CI	256.930	98(13)	0	72(9)	5
Molinate	EI	126.092	98(3)	0	98(9)	0
BPMC	EI	150.056	117(2)	1	126(7)	0
MCP ethylester	EI	228.055	111(1)	1	128(3)	0
Dimethoate	EI	229.000	132(7)	0	95(6)	0
HCB- ¹³ C ₆ (internal standard)	EI	291.830				
CAT	EI	201.078	97(4)	2	94(21)	1
CYAP	EI	243.012	98(2)	1	114(6)	0
PCNB	EI	294.837	83(3)	9	54(14)	6
TPN	EI	265.882	11(13)	2	16(19)	2
Diazinon	EI	304.101	124(3)	1	188(11)	0
Chlorpyrifosmethyl	EI	285.926	79(5)	1	70(7)	0
NAC	EI	144.058	33(5)	30(RSD, 17%)	39(23)	33(RSD, 20%)
Bromacil	EI	206.961	98(5)	0	86(17)	0
MEP	EI	277.017	85(2)	1	104(8)	0
Malathion	EI	173.081	115(1)	1	84(5)	0
Benthiocarb	EI	257.064	106(2)	1	132(7)	0
MPP	EI	278.020	94(1)	1	84(12)	0
Chlorpyrifos	EI	313.957	110(1)	1	126(6)	1
Triadimefon	EI	208.028	164(5)	0	80(12)	0
Captan	EI	262.958	40(10)	0	53(22)	0
Pendimethalin	EI	252.098	106(3)	1	105(7)	1
PAP	EI	273.989	70(9)	0	102(9)	0
Propaphos	EI	304.090	8(5)	0	59(78)	0
Isoprothiolane	EI	290.065	120(3)	0	149(22)	0
α -Benzoepin	EI	338.855	90(1)	1	96(5)	0
Isoxathion	EI	313.054	142(8)	5	125(13)	4
NIP	EI	282.980	87(7)	9	84(6)	10
β -Benzoepin	EI	338.855	91(2)	1	100(4)	1
CNP	EI	316.941	92(4)	3	101(5)	6
Benzoepinsulfate	EI	273.807	86(3)	1	95(3)	0
Iprodione	EI	314.010	110(8)	1	124(11)	0
EPN	EI	323.038	91(6)	5	92(7)	9
Piperophos	EI	320.145	151(4)	1	83(23)	0

Drawing volume, temperature and relative humidity were 5 m³, 35°C and over 60% respectively.

程度の回収率が得られた。このことから、大気中農薬の一斉分析法⁸⁾に使用した試料をそのまま CI-SIM で測定することで、大気中の 20 ng/m³ 程度以上のアセフェート、トリクロルホンを相対標準偏差 3~13% 程度で定量できると考えられる。又、捕集剤にアセフェート、トリクロルホンを 1 μg 添加して室温で 1~17 日間保存したときの回収率を Table 3 に示す。添加後 3 日間以内ではおおむね 80% 程度の回収率があるが 17 日後には

全く回収されないため、アセフェート、トリクロルホンの分析には、捕集した試料は少なくとも 3 日以内に処理する必要がある。

他方、EI-SIM による 34 種の農薬の一斉分析では、新たに追加したモリネート、ベンチオカーブを含む 27 種の農薬の回収率は 149~63% で、空気を浄化せずに捕集実験を行った結果と清浄空気で実験した既報⁸⁾とはおおむね一致した。

Table 3 Preservation recoveries of Acephate and Trichlorfon spiked on activated carbon fiber felts ($n=1$)

Pesticides	Preservation term			
	0 h	1 d	3 ds	17 ds
Acephate	100%	74%	84%	0%
Trichlorfon	100%	114%	86%	0%

each carbon fiber felt was preserved at room temperature.

しかし既報⁹⁾と捕集実験の方法が異なったことで、ダイアジノン、トリアジメホン、ピペロホスは150%を超える回収率となり、反対にプロパホスは回収率が極端に低下した。

回収率が100%を大きく上回る現象は、実験に用いた未浄化の空气中にGCカラムの吸着活性を低下させる成分が存在することに起因すると考えられる。これと同様の現象は水質、底質、生物試料についても観測され、奥村¹⁰⁾が考察している。すなわち、捕集実験の試料中には農薬とともに空気中の共存成分の一部が含まれ、それが試料とともにGCに注入されてカラムの吸着活性を一時的に低下させる。カラムに吸着しやすく保持時間がそれら共存成分と近接する農薬では、それらを含まない標準試薬に比べてカラムへの吸着量が少なく、同量の標準試薬より大きなピークを与えるため、計算上100%を超える回収率となったと考えられる。

他方、プロパホスの回収率の低下は、捕集剤に吸着した共存成分による酸化等が原因と考えられるが、添加試料量が微量なためこの現象は解明できていない。

以上のように、空気中の共存成分による農薬捕集率への影響は、ここで検討した36種の農薬の大部分ではほとんど認められないが、ダイアジノン、トリアジメホン、ピペロホスの捕集率は正の誤差を生じ、反対にプロパホスの捕集率は低下した。

3・4 環境測定と定量精度

アセフェート、トリクロロホンなど幾つかの農薬で起こり得るGCの試料注入口での分解・吸着を避けるため、本法ではオンカラム注入法を採用した。しかし環境測定においては、この注入法でも不揮発性成分がプレカラムに残留して定量性が損なわれるおそれがある。Fig. 6は、環境大気試料30件の分析で劣化したプレカラムにアセフェートの標準試薬0.5 ngを注入した場合と、プレカラムを交換後同様の測定をした場合のクロマトグ

Fig. 6 SIM chromatograms of Acephate standard before and after replacement of a precolumn wasted by several times of sample injections[†]

A: SIM of Acephate before precolumn replacement; B: SIM of Acephate after precolumn replacement.

[†] precolumn are replaced after approximate 30 times of sample injections.

ラムの比較例である。プレカラムの汚れがアセフェートのピーク形状の変化に与える影響は顕著で、著者はアセフェートのピーク形状をカラム劣化の指標とし、Fig. 6に示した30試料分析後のピークのテリング状態をプレカラム交換の目安としている。Table 4は、カラムをこの基準で管理し約2年間の環境試料測定を行い、この期間の環境調査に使用した農薬標準10~1000 pgを、各測定ごとに作成した検量線を用いて再定量したときの平均値と相対標準偏差(RSD)である。Table 4は標準品による主にカラム管理を目的としているため、アセフェート、トリクロロホンともEI測定の結果であるが、いずれも100~1000 pgでRSDが12%以下で、精度低下を許容すれば50 pg程度まで定量可能であり、満足な精度が得られた。

又、EI-SIMによる他の農薬の一斉分析も、10~1000 pgの範囲で相対標準偏差10%以下の農薬が21種、20%以下が27種あり、環境大気中の農薬濃度の把握には十分な測定精度と考えられる。

Table 4 Mean weights and RSDs of pesticide standards calculated by working curves drawn on several environmental measurements in two years

Pesticide	Actual weights/pg												n
	1000 pg		500 pg		200 pg		100 pg		50 pg		10 pg		
	Mean	(RSD)	Mean	(RSD)	Mean	(RSD)	Mean	(RSD)	Mean	(RSD)	Mean	(RSD)	
DDVP	981	(7%)	486	(7%)	201	(3%)	103	(7%)	56	(15%)	10	(14%)	9
Acephate	937	(8%)	510	(10%)	210	(6%)	106	(12%)	54	(20%)	11	(24%)	9
Echloomezole	989	(6%)	506	(5%)	193	(5%)	98	(4%)	49	(7%)	11	(7%)	9
Trichlorfon	1047	(12%)	515	(6%)	203	(9%)	97	(7%)	48	(18%)	19	(66%)	8
Molinate	997	(5%)	503	(2%)	198	(5%)	101	(5%)	49	(3%)	10	(5%)	9
BPMC	1007	(13%)	495	(7%)	193	(10%)	101	(9%)	50	(5%)	10	(11%)	9
MCP ethylester	1037	(7%)	498	(3%)	196	(5%)	99	(4%)	48	(6%)	11	(9%)	9
Dimethoate	1079	(11%)	505	(10%)	193	(8%)	100	(10%)	49	(14%)	15	(95%)	9
CAT	1020	(4%)	494	(5%)	200	(4%)	97	(7%)	49	(7%)	10	(7%)	9
CYAP	1008	(3%)	502	(4%)	202	(3%)	98	(5%)	49	(4%)	10	(5%)	9
PCNB	1025	(3%)	516	(2%)	195	(2%)	95	(2%)	48	(5%)	11	(5%)	9
TPN	966	(8%)	498	(9%)	208	(10%)	101	(4%)	48	(5%)	10	(5%)	9
Diazinon	993	(2%)	511	(3%)	201	(4%)	95	(5%)	48	(4%)	11	(7%)	9
Chlorpyrifosmethyl	1015	(3%)	505	(4%)	201	(3%)	97	(5%)	49	(4%)	10	(4%)	9
NAC	1001	(7%)	499	(9%)	205	(10%)	98	(7%)	50	(3%)	13	(33%)	9
Bromacil	986	(9%)	502	(8%)	210	(7%)	104	(6%)	46	(12%)	8	(33%)	8
MEP	1030	(6%)	505	(5%)	198	(7%)	97	(3%)	48	(7%)	11	(6%)	9
Malathion	993	(4%)	516	(5%)	203	(4%)	97	(6%)	48	(5%)	11	(5%)	9
Benthiocarb	1011	(1%)	521	(2%)	198	(1%)	99	(1%)	48	(7%)	11	(4%)	3
MPP	983	(5%)	497	(4%)	203	(5%)	99	(6%)	49	(7%)	10	(9%)	9
Chlorpyrifos	983	(4%)	509	(5%)	201	(5%)	98	(6%)	48	(7%)	10	(8%)	9
Triadimefon	1035	(12%)	534	(7%)	200	(9%)	95	(7%)	44	(20%)	10	(18%)	8
Captan	1102	(16%)	507	(7%)	198	(7%)	103	(7%)	47	(11%)	12	(71%)	8
Pendimethalin	1010	(5%)	517	(4%)	197	(6%)	95	(5%)	48	(5%)	11	(8%)	9
PAP	1018	(5%)	512	(6%)	204	(5%)	93	(10%)	48	(9%)	11	(7%)	9
Propaphos	1033	(7%)	492	(6%)	202	(9%)	99	(10%)	50	(8%)	10	(9%)	8
Isoprothiolane	986	(3%)	501	(5%)	205	(5%)	97	(7%)	51	(8%)	10	(8%)	9
α -Benzoepin	1013	(7%)	491	(6%)	198	(9%)	99	(6%)	51	(7%)	10	(4%)	9
Isoxathion	996	(7%)	512	(5%)	196	(6%)	101	(4%)	50	(10%)	12	(22%)	9
NIP	1000	(8%)	508	(5%)	201	(8%)	99	(9%)	49	(8%)	10	(18%)	9
β -Benzoepin	1024	(6%)	488	(5%)	201	(9%)	98	(8%)	51	(9%)	12	(36%)	9
CNP	1019	(7%)	510	(5%)	197	(9%)	97	(3%)	49	(3%)	11	(8%)	9
Benzoepinsulfate	1026	(10%)	495	(8%)	210	(6%)	96	(3%)	47	(12%)	11	(7%)	9
Iprodione	989	(11%)	494	(8%)	208	(10%)	99	(7%)	49	(9%)	12	(37%)	9
EPN	1067	(14%)	497	(10%)	185	(16%)	100	(6%)	49	(8%)	10	(9%)	9
Piperophos	982	(7%)	510	(6%)	204	(8%)	99	(9%)	50	(8%)	10	(9%)	9

以上のように、EI 法を用いた GC/MS による大気中農薬の一斉分析法⁸⁾で測定できなかった大気中のトリクロルホン、アセフェートについて、CI 法を適用することで、上記の一斉分析に用いた試料をそのまま使用して精度よく定量することが可能となった。

又、トリクロルホン、アセフェートの CI 測定を含め新たに加えた農薬を含む 34 種の一斉分析法について、捕集実験、試料添加量をより実際に近い状態で検討を加

え、27 種について良好な結果を得た。しかしダイアジノン、トリアジメホン、ピペロホスでは回収率が 150% を超え、プロパホスは分解に起因すると考えられる回収率の低下があった。

文 献

- 1) 植村振作, 河村 宏, 辻 万千子, 富田重行, 前田静夫: “農薬毒性の事典”, p. 206 (1989), (三省堂)。

- 2) 鈴木 茂: 環境化学, **1**(1), 2, 15 (1991).
- 3) 安藤 満: 環境化学, **1**(1), 23, 24 (1991).
- 4) 早川祥美, 西尾香奈子, 浦嶋幸雄, 前田博之, 菊地由生子: 札幌市衛生研究所年報, **18**, 100, 103 (1991).
- 5) 奥村為男: 環境化学, **2**(1), 31, 35 (1992).
- 6) 倉田泰人, 杉崎三男: 環境化学, **2**(3), 533, 539 (1992).
- 7) 近藤秀治, 村田清康: 環境化学, **3**(2), 253, 259 (1993).
- 8) 鈴木 茂: 分析化学, **41**, 115, 124 (1991).
- 9) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 695, 781 (1984).
- 10) 奥村為男: 第 32 回大気汚染学会講演要旨集, p. 161 (1991).

Determination of airborne acephate and trichlorfon by GC/chemical ionization MS. Shigeru SUZUKI (Kawasaki Municipal Research Institute for Environmental Protection, 20-2, Tajima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

A GC/MS method using chemical ionization (CI) was developed to determine airborne Acephate and Trichlorfon which are not able to be determined selectively using GC/MS with electron ionization (EI). The sample collection and preparation was identical to the previous method used for the simultaneous determination of 34 pesticides by GC/MS with EI: an activated carbon fiber felt (47 mm in diameter) placed between quartz filters in a filter holder was used as a sampling device of airborne pesticides. Dichloromethane was used to extract these species from the sampling device. After extraction, the extractant was concentrated to 1 ml for GC/MS. The retention efficiency was determined as follows; after spiking 1 µg or 0.1 µg of a pesticide standard on the sampling device, 5 m³ of air (at a temperature of 35°C with relative humidity of over 60%) was drawn through it. The overall recoveries of Acephate when spiking with 1 µg and 0.1 µg were 99% (RSD=7%, *n*=3) and 94% (RSD=3%, *n*=3), respectively. And those of Trichlorfon were 98% (RSD=13%, *n*=3) and 77% (RSD=9%, *n*=3), respectively. For comparison, the recovery of other 27 pesticides with GC/EI-MS were ranged from 63 to 149%.

(Received July 7, 1994)

(Accepted September 17, 1994)

Keyword phrases

pesticide analysis; GC/MS with chemical ionization; pesticide in air; Acephate; Trichlorfon.