大量注入 GC/MS システムによる 大気中農薬の分析

陰地 義樹, 平井佐紀子, 宇野 正清, 佐々木美智子

奈良県衛生研究所

(〒630 奈良市大森町 5 7 - 6)

[平成 6 年10月 7 日受理]

Measurement of Airborne Pesticides by GC/MS with Large-volume Sample Injection System

Yoshiki ONJI, Sakiko HIRAI, Masakiyo UNO,

and Michiko SASAKI

Nara Prefectural Institute of Public Health

(57-6 Oomori-cho, Nara 630)

[Received October, 7, 1994]

Summary

A large-volume sample injection to capillary column by multi-dimensional column system has been developed for analysis of a low concentration of airborne pesticides.

Air was pumped through a cartridge column (SEP-PAK PS -2) for several hours at a flow rate of 1.0L/min. The trapped organics were eluted with 5mL of acetone and the eluate was concentrated to 0.5mL. A 112.5 μ L of sample injection by autosampler to capillary column could be done.

Distortion of peak profiles generated in the precolumn was eliminated by cryo-focussing, and the samples were then successfully introduced to the main-column. As a result, sufficient chromatographic separation and sensitivity and good linearity between injection volume and MS response of 23 golf course pesticides were obtained with an injection volume of 1 to 100 μ L.

Key Words: large-volume sample injection, multidimensional GC/MS, trace analysis, airborne pesticides, solid sorvent

1. はじめに

近年、公園、ゴルフ場など農場以外でも農薬の散布がひんぱんに行われるようになった。散布された農薬は大気中にも拡散、輸送され、周辺住民が知らずに農薬に暴露されることも考えられることから、農薬による健康障害を未然に防止するための十分な対策をとる必要がある。そこで、散布された農薬がどのように伝播され、消長するのか把握することは農薬の安全使用の観点からも環境衛生の観点からも非常に重要なことである。

大気中の微量な農薬を測定するためには大量の空気を採集して高倍率の濃縮をすることで目的が達成されるように思えるが、サンプルサイズを大きくするとサンプリングが大がかりになり能率が低下するばかりでなく使用器具等に由来するコンタミネーションの危険性が增大する。このようなことから、一般的には種々の吸着管を用いた加熱脱着方法¹⁾⁻³⁾が取られているが、この方法は繰り返し分析が制限されることと加熱気化されにくい物質の分析に向かないことが明かになり、新たな技術の開発が急がれている。そこで筆者等は、入手がたやすくてコ

ンパクトな捕集材の選定とマルチディメンショナル GC システムを用いて GC への試料の大量注入による問題の解決を試みたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬及び器具

農薬標準品および有機溶媒：(株)和光純薬製残留農薬試験用を用いた。農薬標準液はアセトンに 1 mg/mL となるように溶かした。この標準液を混合、希釈して用いた。

捕集材：日本 Waters 社製 Sep-Pak PS-2 をアセトン 10 mL で洗浄し、窒素ガスを通気して乾燥してから使用した。
プレカラム：0.31 mm i.d. × 25 m (0.33 μ m) Ultra-2 (Hewlett Packard)

メインカラム：0.20 mm i.d. × 25 m (0.11 μ m) Ultra-2 (Hewlett Packard)

注入口ライナー：GC のオンカラム注入口に収まる大きさにパスツールピペットを切断し、その一端をキャピラリーカラムに接続できるようにバーナーで加工して内容積が 100 μ l の注入口ライナーを作製した (Fig. 1 の円内)。

マイクロシリンジ：JADE バルブの寸法にあわせてニードルが長くバルブが短く、さらにプラージャーの摺動性とフレキシビリティをそなえた 250 μ L 容のマイクロシリンジを特別に注文製作した ((株)伊藤製作所製)。

ハンディーエアースンプラー：紀本電子製 HS-6N-T 型

ローボリュームエアースンプラー：紀本電子製 157 型

2.2 装置

大量注入が可能なマルチディメンショナル GC システムの概略を Fig. 1 に示した。大量注入用のセプタムレスオンカラム注入口、プレカラム、オープン内の流体式カラムスイッチング部、炭酸ガスによるクライオフォーカスおよび高速昇温による再注入部、メインカラムと質量分析計で構成されており、システム全体が GC/MS ケミステーションの支配下にあり連続自動運転が可能である。システムは以下の装置によって構成されている。

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)：ヒューレットパッカード社製 5890GC/5971MSD

オートサンプラー：ヒューレットパッカード社製 7673。

シリンジキャリアジはバルブの長さにあわせてピストン行程が小さくなるように加工した。

セプタムレス注入口：JADE システム社製 JADE バルブ
カラムスイッチング装置：クロムバック社製 MUSIC

2.3 大気の採集と試験液の調製

エアースンプラーの吸引側のゴムホースの先端に Sep-Pak PS-2 カートリッジを取り付け、ハンディーエアースンプラーでは 1 L/min の速度で、ローボリュームエアースンプラーでは 6 L/min の速度で吸引採集した。カートリッジの吸引側に注射筒を取り付けアセトン 5 mL でバックフラッシュ溶出し、窒素気流下で 0.5 mL ま

Fig. 1 Multi-dimensional GC/MS system for large volume sample injection.

で濃縮して一部を0.3mL容のバイアルに移し試験液とした。

2. 4 測定

GC/MSでの測定に際して、試料の注入はオートサンプラーで90 μ Lの大量注入を行い、シーケンスラインによる複数サンプルの連続測定を行った。データの採取はSCAN法、SIM法を併用した。

装置の運転条件はTable 1のとおりに行った。すなわち、注入口から注入された液体試料は注入口ライナーを介してただちにプレカラムに導入されオープン温度の上昇とともに気化し分離される。注入口圧力は200KPaでありカラムスイッチ点にも100KPaのヘリウムガスラインが接続されている。溶媒フラッシュ時は圧力バランスによってプレカラム溶出成分はTCD側に流れてモニターされる。目的成分がスイッチ点に到達する直前に流路を切り替えてメインカラム側に導入しメインカラム直前のクライオフォーカス部で炭酸ガスによる冷却トラップをする。目的成分が全てトラップされたら流路を切り替えてカラムの焼きだしとオープンの冷却を待つ。次に、クライオフォーカス部のヒーターに通電するとトラップ部が急速加熱され目的成分がメインカラムに導入される。オープンの温度上昇とともに再度クロマト分離されてMSで分析される。

3. 結果

3. 1 農薬の捕集効率とサンプリング装置

Sep-Pak PS-2カートリッジを捕集剤として使用した場合、農薬が捕集剤から再揮散、破過せずに回収できるかどうかの検討を行った。ゴルフ場で使用される農薬のうちGCで測定可能な26農薬のアセトン溶液をSep-Pak PS-2カートリッジに染み込ませて窒素気流で乾燥させ、さらにバックアップのためもう1つのPS-2カートリッジを直列に接続した。これをハンディーエアーサ

ンプラーにセットし、約20度の室温で0.8L/minの流速にて空気を1000L通気して試験した。Sep-Pak PS-2カートリッジをアセトン5mLで溶出して農薬の回収率を求めた。バックアップのSep-Pak PS-2カートリッジからはいずれの農薬も検出されず、すべての農薬が第1のPS-2カートリッジからほぼ定量的に回収された(Table 2a)。

次に、実際の気象条件においても捕集効率を保つことが可能であるか確認するために約26度の外気温で、1L/minの流速で大気を1000L吸引してSep-Pak PS-2カートリッジからの回収率を求めた。この場合にも農薬は定量的に回収された(Table 2b)。

さらに、大流量での吸引時にも農薬が再揮散、破過しないかどうか確認するためにローボリュームエアーサンプラーを使用して、6L/minの流速で大気を2000L吸引してSep-Pak PS-2カートリッジからの回収率を求めた。この場合にも農薬は定量的に回収された(Table 2c)。

3. 2 マルチディメンショナルGCシステムでの最大注入量の検討

注入されたサンプルがオーバーフローしないで全量注入されているか、注入可能な量、更に、ハートカットのタイミングを調べるために、6農薬の混合標準液を用いプレカラムでの分離の様子をTCD(熱伝導検出器)でモニターした(Fig. 2)。注入した6農薬のうちpencycuronだけが分解を伴ってテーリングしたが、他はピーク割れを起こしてはいるものの112.5 μ Lまで注入量に比例したピーク面積が得られピークの境界も明確であった。

液体試料の大量注入システムがトータルシステムとして実際に機能するかどうかを25農薬を用いて確認した。注入量とMSの応答の関係をTable 3に示した。benfluralin, propyzamide, diazinon, isoprothiolan, pyridaphenthionは22.5 μ Lから112.5 μ Lまで良好な比例性を示した。

Table 1 Apparatus and Operation Condition

GC/MS	HP 5890 GC/5971 MSD, 7673 autosampler
pre-column	0.31 mm i.d. X 25 m (0.33 μ m) Ultra-2
main column	0.20 mm i.d. X 25 m (0.11 μ m) Ultra-2
oven temp.	90°C-10°C/min-270°C-45°C/min-90°C(2 min)-10°C/min-300°C
inj. temp.	90°C(0.3 min)-300°C/min-250°C(5 min)
press.	inlet 200 KPa, switch point 100 KPa
Column switching device	CHROMPACK MUSIC
solvent flash	0-5.0 min(5min), trap 5.0-17.0 min(12min), waiting 17.0-22.0 min(5 min), re-inject 22.0-24.0 min (2 min)

Table 2 Extraction Efficiencies of SEP PSK PS-2 cartridge with Golf Course Pesticides

pesticide	recovery ^a	recovery ^b		recovery ^c
	mean (n=2)	mean	(c.v. %) (n=4)	mean (n=2)
1 etriziazol	112	111	(23)	120
2 DEP	166	100	(22)	100
3 chloroneb	129	105	(15)	101
4 pencycuron	128	108	(15)	96
5 benfluralin	101	105	(10)	91
6 CAT	79	114	(12)	112
7 propyzamide	119	112	(12)	92
8 diazinon	105	100	(12)	85
9 TPN	90	108	(10)	100
10 terbucarb	104	106	(9)	88
11 tolclofos-methyl	105	103	(7)	87
12 fenitrothion	131	115	(13)	96
13 chlorpyrifos	101	104	(11)	87
14 pendimethalin	114	106	(10)	88
15 captan	101	114	(16)	102
16 methyldymuron	96	105	(9)	91
17 isofenphos	84	84	(6)	69
18 napropamide	85	100	(16)	86
19 butamifos	112	93	(9)	73
20 isoprothiolan	92	95	(7)	77
21 flutolanil	97	109	(11)	93
22 isoxathion	153	142	(37)	101
23 mepronil	113	110	(13)	98
24 pyridaphenthion	118	111	(16)	95
25 iprodione	102	108	(12)	87
26 SAP	120	96	(29)	79

- a Air was pumped for 1125min at the rate of 0.8L/min(1000l) with another cartridge as a back-up, at room temp.
b Air was pumped for 1000 min at the rate of 1L/min(1000L), in the open air: 26 °C, 72% in the beginning of pumping.
c Air was pumped for 330 min at the rate of 6l/min(2000L), at 28°C 80%.

その他の農薬も概ね良好な比例性を示し、メインカラムでの農薬の分離も良好であった (Fig. 3)。DEP, pencycuron, methyldymuron は分解をともない、測定は不可能であったが、112.5 μ L にもおよぶ大量注入システムとして十分に機能することが確認できた。

3. 3 マルチディメンジョナル GC システムの定性、定量再現性と検出限界

測定可能な農薬のリテンションタイムと質量分析計の応答の再現性を Table 4 に示した。リテンションタイム

の再現性は非常に良く、注入量を変えてもリテンションタイムに変化が無かった。定量再現性も iprodione 以外は良好であり、濃度と質量分析計の応答も良い直線性を示した (Table 5)。90 μ L 注入時の検出限界は SIM 法では概ね 0.01–0.1 ng/m³, SCAN 法でも 30 ng/m³ であった。

4. 考察

一般的な環境の大気中農薬濃度は、農場などでの特殊な場合を除いて、非常に低い値を示すのが普通であるため高感度な測定手段が必要である^{1), 3)}。ところが、測定

Fig. 2 Effect of injection volume on a separation of pesticides in pre-column of multi-dimensional GC/MS. Monitor detector: TCD, column: $0.32 \times 25\text{m}$ ultra-2.
1 : etriziazol, 2 : pencycuron, 3 : tolclophos-methyl, 4 : chlorpyrifos, 5 : flutolanil,
6 : pyridaphenthion.

Fig. 3 Total ion chromatogram of golf course pesticides with MUSIC. Injection volume, $112.5 \mu\text{L}$.
Standard concn, $0.1 \mu\text{g/ml}$.
Mass range, m/z 45-450.
1. etriziazol, 2. DEP, 3. chloroneb, 4. pencycuron, 5. benfluralin, 6. CAT,
7. propyzamide, 8. diazinon, 9. TPN, 10. terbucarb, 11. tolclophos-methyl,
12. fenitrothion, 13. chlorpyrifos, 14. pendimethalin, 15. capta n, 17. isofenphos,
18. napropamide, 19. butamifos, 20. isoprothiolane, 21. flutolanil, 22. isoxathion,
23. mepronil, 24. pyridaphenthion, 25. iprodione.

Table 3 Relationship Between Injection Volume^a and Relative Response by Multidimensional GC/MS(SIM)

pesticide	injection volume, stroke(μ L)				
	1 (22.5)	2 (45)	3 (67.5)	4 (90)	5 (112.5)
1 etriziazol	28.5	74.5	93.0	90.6	100
3 chloroneb	19.8	46.1	79.1	105.1	100
5 benfluralin	15.9	37.2	62.3	87.0	100
6 CAT	11.6	32.3	58.8	85.6	100
7 propyzamide	17.1	38.8	64.4	91.1	100
8 diazinon	20.6	42.9	67.8	89.4	100
9 TPN	11.4	34.8	67.2	87.2	100
10 terbucarb	21.9	44.0	69.5	90.9	100
11 tolclorophos-methyl	20.5	42.0	67.5	91.3	100
12 fenitrothion	8.9	30.0	57.8	87.3	100
13 chlorpyrifos	20.3	41.9	68.1	90.8	100
14 pendimethalin	15.9	37.8	62.9	89.7	100
15 captan	2.4	26.8	63.5	88.1	100
17 isofenphos	20.6	43.4	68.2	91.6	100
18 napropamide	21.7	45.1	69.3	90.8	100
19 butamifos	15.1	36.3	62.1	88.7	100
20 isoprothiolane	21.9	43.8	68.5	90.5	100
21 flutolanil	37.0	45.3	64.3	90.3	100
22 isoxathion	1.9	17.7	49.9	87.4	100
23 mepronil	18.5	39.6	64.5	89.3	100
24 iprodione	32.3	28.5	71.5	120.5	100
25 pyridaphenthion	23.7	35.8	54.9	84.4	100

a one stroke of micro syringe is 22.5 μ L.

対象とする農薬の同定確認のための分子情報の得ることのできる測定装置は、現在のところGC/MSがほとんど唯一のものであるが、SCANモードでのGC/MSは決して十分な感度を有していない。またサンプルサイズを大きくして高倍率の濃縮を行うことも、能率の低下と器具からのコンタミネーション等の不都合な問題が生じるだけで、解決策にはならない。そこで、筆者等はGCへ試料を大量注入することで、分析の高感度化とサンプリング装置の小型化という相対立する問題の解決を試みた。

大気中農薬の小型の捕集材料には様々なものがあり、それぞれの材料の捕集効率、農薬の破過、回収され易さについて比較検討がなされている^{4)・6)}、が決定的なものとは報告されていない。捕集材の材質と形状は通気性能とも関係する⁶⁾ことでもあり、その選択には十分な検討が必要である。

今回使用したSep-Pak PS-2カートリッジは水中農薬の固相抽出材としても優れた性能を示すことが確認されており、多種多様な農薬のセットであるゴルフ場の26農薬で完璧な捕集性能を示したことから、大気中の農薬の

捕集材としても十分に使用できると考えられる。

大気中農薬分析でのGCへの試料の導入方法としては、加熱脱着方法がサンプリングが容易であり、全量導入による高感度な測定が可能である理由から従来から採用されてきたが^{1)・2)}、くり返し分析と気化しにくい農薬には向かないことから再び溶媒溶出方法が採用されつつある⁶⁾。しかし、この方法で高感度な分析を行うためには、液体試料の大量注入の技術が不可欠となる。GCへの大量注入方法としては、長いリテンションギャップを使用する方法^{7)・8)}とマルチディメンジョナルGCでの溶媒カット法⁹⁾、PTV法¹⁰⁾等が知られており、それぞれに特徴ある機能を持っている。筆者等は、そのうちのマルチディメンジョナルGCの溶媒カット法を採用した。注入量の最大量は、ガラスライナーの容量とオートサンプラーの注入速度に関係しており、手動でゆっくりと注入すると注入量をさらに増やすことが可能であった。液体試料の大量注入方法はこれまでも Tuinstraら⁹⁾、田嶋ら⁸⁾によって成功例が報告されているがいずれも手動注入であるために分析操作の省力化を達成できるもので

Table 4 Reproducibility of Retention Time and MS responses by Multidimensional GC/MS(SIM)

pesticide	Retention time		MS Response	
	mean	RSD(%)	mean	RSD(%)
1 etriziazol	29.33	0.02	102.7	2.2
3 chloroneb	30.09	0.02	100.5	7.3
5 benfluralin	32.17	0.00	99.3	2.2
6 CAT	32.92	0.02	93.0	4.0
7 propyzamide	33.33	0.00	97.8	1.8
8 diazinon	33.46	0.00	99.3	1.0
9 TPN	33.71	0.00	95.5	4.3
10 terbucarb	34.40	0.00	99.3	1.5
11 tolclorophos-methyl	34.45	0.00	98.3	1.7
12 fenitrothion	34.98	0.01	94.5	4.5
13 chlorpyrifos	35.35	0.00	99.0	1.4
14 pendimethalin	36.00	0.00	98.5	1.8
15 captan	36.16	0.00	105.3	7.9
17 isofenphos	36.19	0.00	98.8	1.0
18 napropamide	36.94	0.00	99.0	1.9
19 butamifos	36.96	0.00	99.0	1.2
20 isoprothiolane	37.13	0.00	99.5	1.0
21 flutolanil	37.13	0.00	98.0	3.4
22 isoxathion	37.60	0.00	91.8	6.8
23 mepronil	38.33	0.01	92.3	6.0
24 pyridaphenthion	39.58	0.01	90.2	8.7
25 iprodione	39.54	0.00	84.3	36.7

90 μ L of standard mixture (0.1 ppm) was injected, n=4.

は無かった。したがって筆者等はオートサンプラーでの自動連続運転のための摺動性の高い大容量マイクロシリンジの作製、セプタムレス注入口の採用とオートサンプラー部品の改造を行い、省力化分析に耐えるシステムの完成を目指した。

以上のようにして捕集材にPS-2カートリッジを使用し、ハンディーエアーサンプラーまたはローボリュウムエアーサンプラーで大気を100-500L捕集し、300 μ Lまで濃縮後、100 μ LをマルチディメンショナルGCでの溶媒カット法でGC/MSに導入することで、非常に簡単迅速な高感度分析が可能となった。この場合、SCAN法でも10-30ng/m³の大気中農薬の測定が可能である。ところで、大気中農薬の安全値は空中散布時のfenitrothionを例にとれば1 μ g/m³¹¹⁾あるいは20 μ g/m³¹²⁾と考えられており、その1/100の濃度を分析できることから、本法による一般環境とりわけ居住環境の大気中農薬の監視を容易に行うことが可能となった。

要 約

大気中農薬分析の捕集材にPS-2カートリッジを使用

しハンディーエアーサンプラーまたはローボリュウムエアーサンプラーで大気を捕集後に溶媒溶出し、マルチディメンショナルGCでの溶媒カット法で液体試料100 μ LをGC/MSに導入することで省力的な高感度分析システムを完成させた。ゴルフ場農薬を対象に100-500Lの大気を捕集した場合にSIM法では0.01-0.1ng/m³、SCAN法でも30ng/m³の農薬の測定が可能であった。

なお本研究の一部は第3回クロマトグラフィー科学会議国際シンポジウム(1992年10月、東京)ならびに第30回全国衛生化学技術協議会年会(1993年10月、熊本)で発表した。

文 献

- Wallace, B. G. and Sherren, A. j.: Measurement of Aldrin in Air by Gas Chromatography with Sorbent-Filled Trapping Tube, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 93-97 (1986)
- 鈴木茂: 固相捕集/マルチディメンショナルガスクロマトグラフィー/選択イオン検出法による空気中クロルデン類の定量, *分析化学*, **37**, 524-529 (1988)

Table 5 MS Responses of Golf Course Pesticides by Multidimensional GC/MS(SIM)

pesticide	concn., ppm			
	0.001	0.01	0.1	1
1 etriziazol	-	4.0	102.7	1280
3 chloroneb	-	12.0	100.5	1446
5 benfluralin	0.6	10.3	99.3	1424
6 CAT	-	8.8	93.0	168
7 propyzamide	1.7	12.9	97.8	1364
8 diazinon	0.9	17.4	99.3	1096
9 TPN	0.3	11.0	95.5	1339
10 terbucarb	0.9	14.5	99.3	1107
11 tolclophos-methyl	1.4	18.0	98.3	1133
12 fenitrothion	-	10.5	94.5	996
13 chlorpyrifos	-	21.9	99.0	1092
14 pendimethalin	0.5	10.9	98.5	1388
15 captan	-	11.5	105.3	319
17 isofenphos	0.7	13.8	99.5	1118
18 napropamide	-	14.3	98.8	1057
19 butamifos	0.4	10.2	99.0	1324
20 isoprothiolane	0.9	14.4	99.5	1121
21 flutolanil	5.7	26.7	98.0	1037
22 isoxathion	-	5.7	91.8	1951
23 mepronil	1.8	14.5	92.3	1011
24 pyridaphenthion	1.9	21.5	90.2	1229
25 iprodione	1.4	11.0	84.3	658

injection volume, 90 μ L.

-:not detected.

- 3) 槌田博, 花井義道, 加藤龍夫: 大気中農薬の連続分析法と自動採取法の開発, 大気汚染学会誌, **25**, 133-142 (1990)
- 4) Roper, E. M. and Wright, C. G.: Sampling Efficiency of Five Solid Sorbents for Trapping Airborne Pesticides, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **33**, 476-483 (1984)
- 5) Leidy, R. B. and Wright C. G.: Trapping Efficiency of Selected Adsorbents for Various Airborne Pesticides, *J. Environ. Sci. Health*, **B26**, 367-382 (1991)
- 6) 小田淳子, 野村茂, 市川省吾, 森忠繁: 大気中農薬測定における効率的な捕集剤と抽出溶媒の検討, 大気汚染学会誌, **29**, 133-142 (1994)
- 7) Hu, H., Zhu, M., He., Y., and Sun, K.: Study of Large Sample Volume Injection in a Capillary Gas Chromatographic-Fourier Transform Infrared System Using a Retention Gap Column, *Journal of Chromatography*, **547**, 494-500 (1991)
- 8) 田嶋晴彦, 嶋村直美, 高岡三奈子, 中園金吾: キャピラリーガスクロマトグラフィー用新大量試料導入法による農薬の高感度分析, 環境化学, **3**, 761-769 (1993)
- 9) Tuinstra, L. G. M. Th., Traag, W. A., and Van Munsteren, A. J.: Tandem Capillary Gas Chromatography in Pesticides Residue Analysis, *Journal of Chromatography*, **395**, 307-315 (1987)
- 10) Poy, F., Visani, S., and Terrosi, F.: A Universal Sample Injection System for Capillary Column Using a Programmed Temperature Vaporizer (PTV), *Journal of High Resolutional Chromatography & Chromatography Communications*, **5**, 355-359 (1982)
- 11) 槌田博, 花井義道, 加藤龍夫: 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, **15**, 29-48 (1988)
- 12) 農薬環境動態 影響調査 (大気) 検討会—中間とりまとめについて—, 環境庁水質保全局 (1991)