

大気中農薬の一斉分析法

Simultaneous Determination of Airborne Pesticides

鈴木 茂 Shigeru SUZUKI

張山 嘉道 Yoshimichi HARIYAMA

緒方 行治 Yukiji OGATA

1 はじめに

ゴルフ場で使用された農薬の水源地汚染を契機に、農薬による環境汚染の把握が全国的に求められている。農薬の種類は多く、わが国で登録されている殺虫剤、殺菌剤、除草剤の合計は300種を超えている¹⁾。著者らは、環境大気中化学物質調査のひとつとして、多種類の低濃度レベルの農薬の一括検索を検討し、平成2年度末に農薬30余種について有効な一斉分析方法を得た。そこでゴルフ場、農地における大気中農薬の分析に資するため、これを大気中農薬の分析法マニュアルとして平成3年6月に公表した²⁾。ここではマニュアル作成の根拠となった大気中農薬の分析法の検討結果について報告し、本編の末尾にそのマニュアルを付記する。

2 実 験

2.1 試薬及び器具

2.1.1 試 薬

実験に使用して35種の農薬及び代謝物(以下、農薬と称す)の標準品(acephate, benzoepinsulfate, BPMC, bromacil, captan, CAT, chlorpyrifos, chlorpyrifosmethyl, CNP, CYAP, DCPA, DDVP, DEP, diazinon, dimethoate, echlomezole, EPN, iprodione, isoprothiolane, isoxathion, MCP ethylester, malathion, MEP, MPP, NAC, NIP, PAP, PCNB, pendimethalin, piperophos, propaphos, TPN, triadimefon, α -benzoepin, β -benzoepin)及び有機溶媒(残留農薬試験用アセトン, 同ジクロロメタン, 同ベンゼン)は、和光純薬工業製である。農薬標準品はアセトンに溶かしてそれぞれ1000~5000mg/lの標準原液とし、これらを混合してアセトンで希

釈し10mg/lの混合標準溶液を調製した。この標準液を適宜希釈して実験に使用した。

内部標準物質として用いた6個の¹³C標識体のヘキサクロロベンゼン(HCB)は、CIL社製のもをトルエンに溶解し濃度約5.5mg/lとしたもので、(財)日本環境衛生センターより提供を受けた。

捕集剤に使用した活性炭素繊維フェルトはTOYOBO製KF1600で、直径47mmの円形に切り抜き、ソクスレー抽出器によりジクロロメタン及びベンゼンでそれぞれ16時間以上洗浄し、室温で乾燥して使用した。また、石英繊維濾紙も直径47mmに切り抜き、活性炭素繊維と同様に洗浄して使用した。

2.1.2 器 具

試料捕集装置の概要を図1に示す。捕集装置に使用した濾紙ホルダは四フッ化エチレン樹脂製の市販品(住友電工製フロロポア HF-047)を改良したもので、これに図1のように石英繊維濾紙2枚と活性炭素繊維フェルトを収め、アルミニウム製の金具で空気漏れのないよう強く締め付けた。農薬捕集に用いた図1に示す2枚の濾紙とフェルトのうち、先頭の石英繊維濾紙はおもに空気中の粒子状物質中の農薬捕集を、2枚目の活性炭素繊維フェルトは先頭の濾紙を通過した主として気体状農薬の捕集を、3枚目の石英繊維濾紙は活性炭素繊維の保持をそれぞれ目的としている。

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 測定装置

農薬の一斉分析に使用した装置は、E-B型二重集束質量分析計(日本電子 JMS-DX303)の後ろ

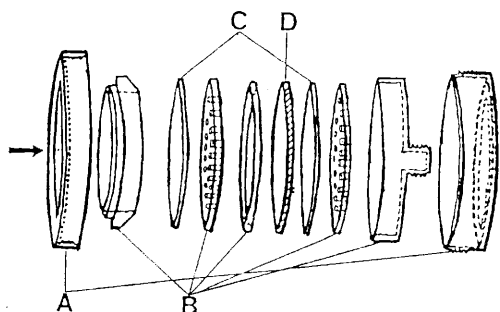


図1 農薬の捕集装置

A: アルミニウム合金締め付け金具, B: PTFE製濾紙ホルダー,
 C: 石英繊維濾紙(直径47**),
 D: 活性炭素繊維フェルト(TOYOBO KF1600,直径47**)

にコリジョンチャンバと第二電場(日本電子TA-09)を取り付けたE-B-E型MS/MS装置で、GC部はオンカラム注入口を備えたHP5890J型ガスクロマトグラフが付属している。この装置はGC/MS-SIMとGC/MS/MS-SIMの2つの測定モードがあり、農薬の一斉分析にはGC/MS-SIMモードを用いた。また本編では省略するが、さらに選択性を高めて極微量農薬の検索を行うためGC/MS/MS-SIMモードの高選択的分析法も検討し良好な結果を得ている³⁾。

2.2.2 測定条件

GC/MS-SIMによる農薬の一斉分析法を検討した際のGC及びMSの測定条件を表1に示す。農薬試料のGC/MSへの導入は、内径が0.53mmの薄膜のプレカラムにマイクロシリンジでオンカラム注入し、プレカラムとガラス製フィットコネクタで中継された内径0.25mmのメインカラムで分析した。この導入方法を選択した理由は、①熱安定性の低い農薬を含む試料ではオンカラム注入が適当であり、また②これまでの著者らの経験では、オンカラム注入の定量性は、穴開きセプタムを介して内径0.25mmのメインカラムに直接注入するより、メインカラムの前に内径0.53mmの薄膜のプレカラムをつなぎ、これにディスクセプタムを介してマイクロシリンジで注入する方法が優れていると考えられるためである。

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の概要を図2に、また、数

表1 大気中農薬一斉分析のためのGC及びMSの条件

GC(HP5890J):		
プレカラム	0.53mm(I.D.), 50cm(Length), 0.15μm(film thickness) of DB-1	
メインカラム	0.25mm(I.D.), 24m(Length), 0.25μm(film thickness) of SPB-1	
カラム温度	100°C(20°C/min)→150°C(10°C/min)→280°C(2min)	
試料注入法	on-column 注入(一部の農薬を除けば splitless 注入も可)	
キャリアーガス	He(60kpa)	
MS(JMS-DX303):		
イオン化モード		EI
イオン化電圧		70V
イオン源温度		200°C
SIM switching field		magnetic field

● 注入口温度に注意(210~220°C程度)

種の抽出溶媒による活性炭素繊維からの農薬の抽出率の比較を表2に示す。対象農薬の大部分はジクロロメタンにより捕集剤から抽出されるが、TPN, DCPA, NACなど一部の農薬はジクロロメタンによる抽出率が低い。このうちTPNとDCPAは後記のとおり試料添加・通気・抽出の全行程での回収率が低いため効果はないが、NACを分析対象とする場合はジクロロメタン抽出後さらにベンゼン抽出することで回収率が向上する。

2.3.2 捕集率の検討

本報告で言う捕集率とは、試料の添加・通気・抽出を含む全行程を通じての回収率である。捕集実験装置の概要を図3に示す。対象農薬は全体として揮発性が低く、また熱安定性の良くない物質を含むため、捕集剤へ気体状で農薬標準の添加を行うことが困難であった。そこで、10mg/lの混合標準溶液100μlを捕集剤の先頭の石英繊維濾紙に添加し、濾紙上の溶媒が乾くのを待ってこれに別の清浄な活性炭素繊維と濾紙を通した空気を一定量通気し、捕集剤に残留する農薬量と添加し

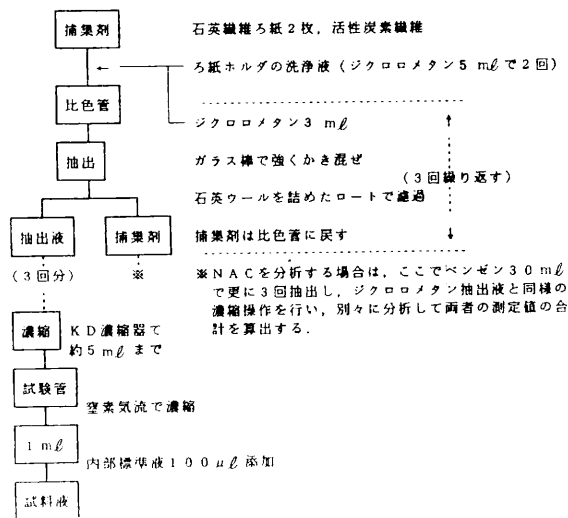


図2 試料処理のフローチャート

表2 抽出溶媒による活性炭素繊維からの農薬の抽出率の比較*

農薬名	抽出溶媒			
	アセトン	CH ₂ Cl ₂	ベンゼン	メタノール
DOPP	101%	102%	98%	10%
acephate	109	105	5	-
echlomezole	91	84	83	24
DEP	126	102	7	11
BPMC	111	92	7.6	74
MCP ethylester	86	94	90	2
dimethoate	81	117	40	24
CAT	91	64	11	0
CYAP	94	106	7.8	0
PCNB	22	5.8	7.0	8
TPN	7	11	2.5	4
diazinon	113	104	84	63
DCPA	10	6	5	16
chlorpyrifosmethyl	52	8.9	8.0	0
NAC	12	7	2.6	1
bromacil	91	8.5	3	5
MEP	83	10.6	6.7	3
malathion	100	12.2	9.7	2.6
MPP	8.6	4.0	8.3	1
chlorpyrifos	6.6	9.3	8.2	4
triadimefon	9.3	10.3	4.4	6.2
captan	11.0	10.2	7.4	2.7
pendimethalin	8.4	10.0	7.1	7
PAP	10.2	11.1	9.2	9
propaphos	7.4	9.3	8.9	11
isoprothiolane	9.5	11.1	9.7	9.7
α -benzoepin	10.9	8.6	7.1	2.5
isoxathion	1.8	9.9	10.2	3.7
NIP	2.2	6.8	6.4	7
β -benzoepin	10.4	9.5	6.5	1.7
CNP	3.1	8.5	6.4	6
benzoepinsulfate	10.3	9.6	3.7	1.6
iprodione	6.2	10.2	4.9	0
EPN	10.4	7.9	5.4	6
piperophos	8.0	10.6	6.9	1.2

* 農薬はそれぞれ50mlの溶媒で1回抽出

た農薬量から捕集率を求めた。この方法では、添加した先頭の濾紙に不揮発性の農薬が気化しないまま相当量残留するため、実試料の捕集の場合とは捕集条件が異なる。しかし実際の環境大気の捕集でも、このような農薬の大部分は粒子に吸着するか石英繊維に吸着して先頭の濾紙に捕捉されると考えられ、また前記のようにこれら農薬を安定に気化させる適当な方法が見あたらないため、現状では最も妥当な捕集実験方法と考えられる。

また、一般に吸着剤を用いた捕集実験では気温や湿度が高い場合、捕集率の低下が予想される⁴⁾。そこで、捕集実験は高温多湿の条件を満足するようGCの恒温槽の中に捕集装置と加湿器を入れ、気温35°C、相対湿度77%以上の条件で、通気量5及び10m³（通気速度40ℓ/min以下）の捕集率を求めた。

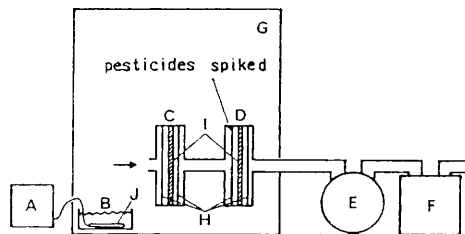


図3 捕集実験装置の概要

A: 温度調節器, B: 加湿器, C: プレフィルター (Dと同じ捕集装置), D: 農薬の捕集装置

2.3.3 保存安定性の検討

捕集剤に農薬を捕集した状態での農薬の安定性を知るため、空気を5~10m³吸引した捕集剤及び清浄な捕集剤に10mg/ℓの混合標準溶液100μℓを添加し、それぞれ1日後、3日後、8日後、17日後の残存率を求めた。

3 結果と考察

3.1 GC/MS-SIMによる農薬の一斉分析条件

GC/MS-SIMによる農薬の一斉分析法に於けるSIMの選択イオンと保持指標(PTRI)を表3に、農薬標準品のSIMクロマトグラムの一例を図4に示す。

農薬の一斉分析は、表3に示すように対象とする農薬を保持時間で4群に分割し、それぞれの群で6~12種のイオンを選択した。この条件で35種の農薬の一斉分析の所用時間は15分である。

また、表3に示したPTRIは、カラムの種類が同一であってもカラムオープンの温度プログラム、その他の条件の変化で多少変動する。とくにNAC, bromacilは試料量の減少とともにPTRIの増加が顕著で、表3に示した値は、試料量1ng~10pgの範囲での変動である。一方、acephateはカラムの汚れに敏感で、カラムの汚れが進むにつれてPTRIが増加し、ピークも次第に小さくなる。acephateを分析対象とする場合はとくにカラムの汚れに留意し、PTRIの増加とピーク面積の減少が認められたらプレカラムを新品と交換する必要がある。プレカラムの交換は試料の状態にも依るが、著者らの経験では30~50回の繰り返しの試料注入でその必要を認めた。

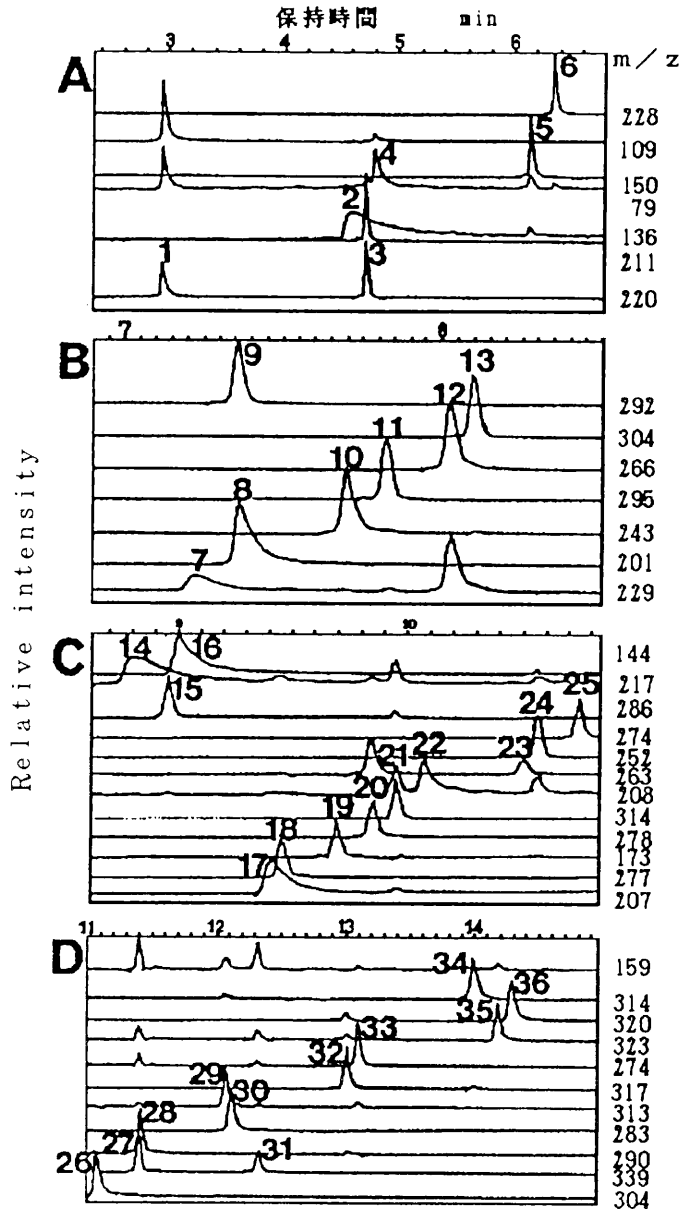


図4 農薬標準品のSIMクロマトグラフ

Pre-column: 0.53mm i.d. × 50cm, film thickness = 0.15 μm DB-1
 Main column: 0.25mm i.d. × 24m, film thickness = 0.25 μm SPB-1
 Temperature program: 100°C - 20°C/min -> 150°C - 10°C/min -> 280°C
 A: SIM group 1 (tr = 0 ~ 6.8 min); B: SIM group 2 (tr = 6.9 ~ 8.55 min);
 C: SIM group 3 (tr = 8.65 ~ 10.9 min); D: SIM group 4 (tr = 11.05 ~ 14.95 min)
 1: DDVP; 2: acephate; 3: echloromezole; 4: DBP; 5: BPMC; 6: MCP-
 ethylester; 7: dimethoate; 8: CAT; 9: HCB-¹³C₆ (internal standard);
 10: CYAP; 11: PCNB; 12: TPN; 13: diazinon; 14: DCPA; 15: chlorpyrifos-
 methyl; 16: NAC; 17: bromacil; 18: MEP; 19: malathion; 20: MPP;
 21: chlorpyrifos; 22: triadimefon; 23: captan; 24: pendimethalin;
 25: PAP; 26: propaphos; 27: α-benzoepin; 28: isoprothiolane;
 29: isoxathion; 30: NIP; 31: β-benzoepin; 32: CNP; 33: benzoepin-
 sulfate; 34: iprodione; 35: EPN; 36: piperophos

表3 一斉分析の対象農薬のSIMモニターイオンと保持指標(PTRI)

農薬の名称	プライオリティリスト番号*1	組成式	選択イオン		P T R I #2	
			m/z	(組成)	SPB-1	DB-210
(SIM group 1:PTRI=1200~1600)						
DDYP	55010	C ₄ H ₇ O ₄ PCl ₂	219.946	(C ₄ H ₇ O ₄ P ³⁵ Cl ₂ ⁺)	1208	1778
acephate	50038	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	136.016	(C ₃ H ₇ NO ₃ P ⁺)	1378	2245
echlomezole		C ₅ H ₅ N ₂ O ₃ SCl ₃	210.950	(C ₅ H ₅ N ₂ O ₃ S ³⁵ Cl ₂ ⁺)	1424	1717
DEP	55011	C ₄ H ₈ O ₄ PCl ₃	109.006	(C ₂ H ₆ O ₃ P ⁺)	1426	2133
BPMC	30267	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	150.056	(C ₆ H ₈ NO ₂ ⁺)	1572	2096
MCP ethylester		C ₁₃ H ₁₇ O ₃ Cl	228.055	(C ₁₁ H ₁₃ O ₃ ³⁵ Cl ⁺)	1593	2577
(SIM group 2:PTRI=1600~1800)						
dimethoate	50060	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.000	(C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂ ⁺)	1674	2237
HCB-13C6(internal std.)		¹³ C ₆ Cl ₆	291.830	(¹³ C ₆ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ ⁺)	1682	
CAT	35062	C ₇ H ₁₂ N ₅ Cl	201.078	(C ₇ H ₁₂ N ₅ ³⁵ Cl ⁺)	1689	2237
CYAP		C ₉ H ₁₀ NO ₃ PS	243.012	(C ₉ H ₁₀ NO ₃ PS ⁺)	1726	2620
PCNB	35088	C ₆ NO ₂ Cl ₅	294.837	(C ₆ NO ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ⁺)	1751	2248
TPN	35087	C ₈ N ₂ Cl ₄	265.882	(C ₈ N ₂ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ⁺)	1766	2694
diazinon	50044	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.101	(C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS ⁺)	1773	2173
(SIM group 3:PTRI=1800~2050)						
DCPA	35074	C ₉ H ₉ NOC1 ₂	217.006	(C ₉ H ₉ NO ³⁵ Cl ₂ ⁺)	1834	2635
chlorpyrifosmethyl		C ₇ H ₇ NO ₃ PSCl ₃	285.926	(C ₇ H ₇ NO ₃ PS ³⁵ Cl ₂ ⁺)	1845	2398
NAC	30265	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	144.058	(C ₁₀ H ₈ O ⁺)	1852-1880	2717
bromacil	35072	C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₂ Br	206.961	(C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ ⁸¹ Br ⁺)	1894-1902	2760
MEP	50041	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	277.017	(C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS ⁺)	1899	2740
malathion	50056	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	173.081	(C ₈ H ₁₃ O ₄ ⁺)	1921	2696
MPP	50055	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278.020	(C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂ ⁺)	1942	2544
chlorpyrifos	55020	C ₉ H ₁₁ NO ₃ PSCl ₃	313.957	(C ₉ H ₁₁ NO ₃ PS ³⁵ Cl ₂ ⁺)	1951	2481
triadimefon		C ₁₄ H ₁₆ N ₃ O ₂ Cl	208.028	(C ₉ H ₇ N ₃ O ³⁵ Cl ⁺)	1962	2711
captan	45010	C ₉ H ₈ NO ₂ SCl ₃	262.958	(C ₉ H ₇ NO ₂ S ³⁵ Cl ₂ ⁺)	2012	2796
pendimethalin		C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	252.098	(C ₁₁ H ₁₄ N ₃ O ₄ ⁺)	2018	2745
PAP		C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂	273.989	(C ₁₀ H ₁₁ O ₃ PS ₂ ⁺)	2034	2702
(SIM group 4:PTRI=2050~2500)						
propaphos	50036	C ₁₃ H ₂₁ O ₄ PS	304.090	(C ₁₃ H ₂₁ O ₄ PS ⁺)	2065	2908
isoprothiolane	40053	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	290.065	(C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂ ⁺)	2099	2917
α-benzoepin	45014	C ₉ H ₆ O ₃ SCl ₆	338.855	(C ₉ H ₆ OS ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ⁺)	2112	2696
isoxathion	50045	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS	313.054	(C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS ⁺)	2184	3028
NIP		C ₁₂ H ₇ NO ₃ Cl ₂	282.980	(C ₁₂ H ₇ NO ₃ ³⁵ Cl ₂ ⁺)	2192	3050
β-benzoepin	45014	C ₉ H ₆ O ₃ SCl ₆	338.855	(C ₉ H ₆ OS ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ⁺)	2214	2958
CNP	35085	C ₁₂ H ₆ NO ₃ Cl ₃	316.941	(C ₁₂ H ₆ NO ₃ ³⁵ Cl ₃ ⁺)	2283	3134
benzoepinsulfate		C ₉ H ₆ O ₄ SCl ₆	273.807	(C ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ ⁺)	2298	
iprodione		C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃ Cl ₂	314.010	(C ₁₂ H ₁₀ N ₃ O ₃ ³⁵ Cl ₂ ⁺)	2396	
EPN	50047	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323.038	(C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS ⁺)	2414	3403
piperophos	50069	C ₁₄ H ₂₈ NO ₃ PS ₂	320.145	(C ₁₄ H ₂₇ NO ₃ PS ⁺)	2427	3408

*1「第2次化学物質環境安全性総点検調査のためのプライオリティリスト」(環境庁)の番号
 *2 PTRI(Programmed Temperature Retention Index)は、昇温モードでの保持指標で次式で表される。

$$I_p = n \times 1000 + \frac{T_s - T_n}{T_{n+1} - T_n} \times 1000$$

I_p: P T R I

n : 試料成分直前に溶出する直鎖アルカンの炭素数

T_s: 試料成分の保持時間

T_n: 試料成分直前に溶出する直鎖アルカンの保持時間

T_{n+1}: 試料成分直後に溶出する直鎖アルカンの保持時間

なお、PTRIはカラムの種類により異なるのは当然であるが、昇温条件、高濃度の共存物質によってもある程度変動する。しかし、その変動幅はあまり大きくないので、物質同定の補助手段として有用性が高い。

3.2 捕集率の検討結果

本法による大気中農薬の捕集率及び検出限界を表4に示す。検討した農薬35種のうち、acephate, DCPA, DEP, TPNを除く31種の農薬で定量的結果を得た。

捕集剤に5m³の空気を通じた場合、ジクロロメタンによる抽出のみで28種の農薬が回収率70%以上(相対標準偏差,4~17%),ベンゼン抽出を併せると29種の農薬が回収率80%以上であった。

DDVP, captanの回収率は共に60%台で他の農薬に比して低いが、相対標準偏差も10%台でほぼ定量的に取扱いが可能と考えられる。しかし

TPN, DCPAは回収率が低く、また、acephate, DEPは回収率の再現性が低い。これら4種の農薬は何れも定量性に乏しいが、環境中での定性的調査は可能と思われる。

通気量10m³の場合、回収率は5m³通気の場合と概ね同様であったが、iprodioneの回収率が著しく減少した。後述のように、iprodioneは対象とした35種の農薬のうち捕集剤中で分解が最も顕著であることから、回収率の低下は主に空気吸引量の増加に伴い iprodioneの分解量が増加したためと思われる。

表4 大気中農薬の一斉分析法における農薬の添加回収率(各1μg添加)

農薬の名称	5 m ³ (n=6)		10 m ³ (n=5)		検出限界
	CH ₂ Cl ₂ 抽出 回収率 (RSD%)	C ₆ H ₆ 再抽出 回収率	CH ₂ Cl ₂ 抽出 回収率 (RSD%)	C ₆ H ₆ 再抽出 回収率	
DDVP	63 (13)	0	57 (14)	0	0.1ng/m ³
acephate*3	143 (33)	0	104 (-)	0	10
echloomezole	97 (14)	1	115 (11)	0	0.5
DEP*3	*2 (-)	0	*2 (-)	0	3
BPMC	109 (7)	4	112 (3)	4	0.5
MCP ethylester	101 (7)	5	105 (1)	5	0.1
dimethoate	109 (17)	0	120 (10)	0	10
CAT	82 (9)	0	83 (6)	2	0.5
CYAP	86 (10)	0	88 (11)	0	0.5
PCNB	76 (7)	21	80 (5)	20	0.1
TPN	11 (10)	20	11 (11)	16	1
diazinon	105 (9)	1	110 (4)	1	0.1
DCPA	25 (15)	0	34 (14)	0	10
chlorpyrifosmethyl	76 (9)	5	73 (16)	4	0.1
NAC	21 (13)	68(RSD:13%)	25 (19)	43(RSD:11%)	3
bromacil	90 (7)	0	86 (8)	5	3
MEP	81 (14)	2	80 (18)	0	0.5
malathion	99 (8)	1	98 (8)	1	0.5
MPP	92 (11)	3	102 (5)	3	0.5
chlorpyrifos	102 (7)	3	107 (5)	3	0.1
triadimefon	98 (5)	0	96 (3)	0	3
captan	62 (14)	0	59 (18)	0	10
pendimethalin	98 (11)	4	103 (11)	3	0.1
PAP	93 (10)	1	82 (11)	1	0.1
propaphos	93 (9)	8	102 (3)	0	0.5
isoprothiolane	108 (8)	1	111 (3)	1	1
α-benzoepin	104 (4)	1	109 (4)	0	0.1
isoxathion	90 (15)	3	95 (16)	0	3
NIP	73 (15)	22	76 (17)	11	3
β-benzoepin	107 (4)	1	109 (2)	1	0.5
CNP	87 (15)	10	91 (17)	7	0.1
benzoepinsulfate	97 (3)	2	99 (3)	2	0.1
iprodione	97 (8)	4	69 (12)	3	1
EPN	80 (13)	14	81 (16)	0	3
piperophos	103 (5)	0	104 (3)	0	1

*1 気温 35°C 相対湿度 77% 以上の空気を吸引。

*2 この実験時にはプレカラムの状態により再現性が不良、検討中。

*3 splitless 注入では測定困難な農薬

また、表4に示す検出限界は、GC/MS-SIM法による農薬の検量線の下限値の1/2を検出限界量とし、空気吸引量を10m³とした場合の大気中農薬の検出限界濃度の計算値である。ただし、TPN、とDCPAは回収率が低いため、検量線の下限値の1/2をそのまま利用せず、それぞれ回収率による補正を行っている。検討した農薬の検出限界濃度の範囲は1.1~10ng/m³と、農薬のMSでの感度に依存して最大で100倍程度の相違があるが、何れの農薬も環境大気中の農薬の検出に概ね十分な感度を有しており、また、前記のように31種の農薬はほぼ満足な定量性を示した。

3.3 保存安定性

捕集剤に添加した農薬の保存安定性の検討結果を表5に示す。空気を吸引した捕集剤に添加した場合と清浄な捕集剤に添加した場合で、添加した

農薬の保存安定性の相違は殆ど認められない。

捕集剤に添加した農薬の回収率は、保存期間が長くなるにつれ全体的に減少し、保存期間1~3日間では多くの農薬の回収率が80%以上であるが、17日間の保存では回収率が60%を下回る農薬が多数となる。物質別にみると、iprodi-one、captan、NACの保存安定性が低く、とくにiprodi-oneは添加の24時間後には回収率が30%台に低下する。一方、echlomezole、BPMC、PCNB、isoprothiolane、 α -benzoepin、isoxathion、NIP、 β -benzoepin、CNP、EPNは保存安定性が高く、17日間の保存でも約9割以上の回収率がある。

最後に、著者らはここに示した分析法により環境大気中の農薬約30種について、一斉検索・定量を行っている。これまでの調査では、比較的高揮発性の成分で使用量の多い農薬、(MEP、BPMC、

表5 捕集剤に添加した農薬の保存安定性 (添加量: μ g) *1

Pesticides	未使用のフェルト					空気を吸引したフェルト #2				
	0hour	1day	3days	8days	17days	0hour	1day	3days	8days	17days
DDVP	100%	89%	69%	33%	14%	100%	66%	53%	9%	13%
echlomezole	100	93	94	97	110	100	95	99	87	-
BPMC	100	89	91	104	87	100	99	91	106	93
MCP ethylester	100	97	96	105	79	100	94	96	102	83
dimethoate	100	85	76	98	34	100	86	101	68	36
CAT	100	91	82	115	71	100	93	89	101	79
CYAP	100	90	80	75	10	100	83	80	40	9
PCNB	100	98	98	102	103	100	92	94	87	102
diazinon	100	96	92	102	72	100	95	103	99	74
chlorpyrifosmethyl	100	88	80	69	8	100	82	74	38	7
NAC	100	-	94	0	-	100	66	58	0	-
bromacil	100	86	88	103	-	100	90	101	94	-
MEP	100	82	73	62	14	100	77	77	27	13
malathion	100	93	82	85	9	100	84	92	56	6
MPP	100	87	81	77	18	100	93	91	89	29
chlorpyrifos	100	95	93	97	74	100	96	103	100	78
triadimefon	100	96	85	106	39	100	97	123	121	56
captan	100	58	61	34	87	100	77	74	52	63
pendimethalin	100	88	89	96	80	100	94	111	94	84
PAP	100	69	59	19	0	100	81	68	46	1
propaphos	100	91	73	82	23	100	95	104	120	39
isoprothiolane	100	111	93	122	96	100	102	127	-	86
α -benzoepin	100	95	96	95	93	100	100	97	99	96
isoxathion	100	99	91	105	89	100	87	84	97	93
NIP	100	92	90	109	105	100	91	104	92	91
β -benzoepin	100	101	97	98	94	100	99	95	103	95
CNP	100	89	89	101	93	100	95	110	98	93
benzoepinsulfate	100	98	95	84	35	100	95	97	86	66
iprodi-one	100	31	17	0	0	100	36	8	14	0
EPN	100	86	82	93	112	100	95	109	95	92
piperophos	100	102	88	127	95	100	99	111	120	75
Mean value	100	89	83	84	60	100	88	91	78	59
Standard deviation	-	14	16	33	38	-	13	23	34	35

*1 各試料は室温保存(n=1)

*2 標準を添加する前に5または10m³の空気を吸引したフェルト

DDVPなど)の検出頻度が高く、検出範囲は農薬散布直後の測定例も含めて $10 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.1 \text{ng}/\text{m}^3$ と幅広い。調査のなかで予期しない農薬が検出される場合も度々あり、一斉検索ならではの利点と思われる。しかし、冒頭に記したように農薬の一斉分析法は少なく、また対象となる農薬に比して分析法が少ないため、農薬汚染の概要を把握するには一斉分析法をはじめさらに多数の農薬分析法の開発が望まれる。

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", 265, 206, (1989), (三省堂)
- 2) 川崎市公害研究所: 大気中農薬の分析法, (1991)
- 3) 鈴木, 茂: 分析化学 (投稿中)
- 4) K. Anderson, J.O. Levin, R. Lindahl, C.A., Nilsson: Chemosphere, 13, (3), 437 (1984)

(付録)

大気中農薬の分析法マニュアル

1 対象農薬

殺虫剤: BPMC, EPN, MPP, NAC, P AP, イソキサチオン, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, シアノホス (CY AP), ジクロロボス (DDVP), ジメトエート, ダイアジノン, フェニトロチオン (MEP), プロパホス, ベンゾエピン, ベンゾエピンスルフェート, マラチオン

殺菌剤: PCNB, イソプロチオラン, イプロジオン, エクロメゾール, キャプタン, トリアジメホン

除草剤: CNP, MCPB, NIP, シマジン (CAT), ピペロホス, プロマシル, ペンディメタリン

2 分析法要旨

石英繊維ろ紙と活性炭素繊維フェルトから成る捕集剤に、試料空気 $1 \sim 5 \text{m}^3$ 程度を吸引し、空気中の農薬を捕集する。捕集した農薬は、ジクロロメタン(一部はベンゼン)で抽出し、濃縮後GC/

MS (簡易にはGC) で定量する。

3 分析法

3.1 試薬及び器具等

(1) 試 薬

アセトン: 残留農薬試験用

ジクロロメタン: 残留農薬試験用

ベンゼン: 残留農薬試験用

0.5 N 塩 酸: 試薬特級塩酸を蒸留水で約24倍に希釈する。

内部標準液: ^{13}C で分子内のすべての炭素がラベルされたヘキサクロロベンゼンのトルエン溶液 $10 \text{mg}/\text{l}$ 程度のもを用意する。

農薬標準原液: 対象農薬の標準品 10mg をアセトンに溶かし 100ml とする。なお、この溶液は冷暗所に保存する。

農 薬 標 準 液: 農薬標準原液をジクロロメタンで希釈し、容量 1ml 程度で濃度 $10 \sim 1000 \text{ng}/\text{ml}$ とし、内部標準液 $100 \mu\text{l}$ を添加して標準液とする*1)。なお、この標準液は冷暗所に保存し、調製後1週間以内に使用する。

(2) 捕 集 剤

石英繊維ろ紙: 直径 47mm の円形のを、ソクスレー抽出器を用いてジクロロメタン、ベンゼンでそれぞれ16時間以上洗浄し、乾燥する。

活性炭素繊維: TOYOBO製活性炭素フェルトKF1600を直径 47mm に切抜き、ソクスレー抽出器を用いてジクロロメタン、ベンゼンでそれぞれ16時間以上洗浄し、乾燥する。

捕 集 剤: 図1 (本文図1) に示すように、円形ろ紙ホルダに活性炭素繊維を石英繊維ろ紙2枚ではさんで固定し、これを捕集剤とする。

(3) 器 具

比 色 管 : ホウ硅酸ガラス製で共栓付き容量50mℓのものを、中性洗剤、水、0.5N塩酸、水、アセトンで順次洗浄し、乾燥して用いる。

ロ ー ト : ホウ硅酸ガラス製のものを、中性洗剤、水、0.5N塩酸、水、アセトンで順次洗浄し、

共 栓 試 験 管 : ホウ硅酸ガラス製で容量10mℓで目盛り付きのものを、中性洗剤、水、0.5N塩酸、水、アセトンで順次洗浄し、乾燥して用いる。

K D 濃 縮 器 : ホウ硅酸ガラス製で濃縮部の容量500mℓ程度のものを、中性洗剤、水、0.5N塩酸、水、アセトンで順次洗浄する。その後ジクロロメタン、ベンゼンでそれぞれ1回空蒸留し、濃縮部をジクロロメタンで洗浄して用いる。

ソクスレー抽出器 : ホウ硅酸ガラス製で抽出部の容量が100mℓ以上のものを、中性洗剤、水、0.5N塩酸、水、アセトンで順次洗浄する。その後ジクロロメタン、ベンゼンでそれぞれ1回空蒸留し、抽出部をジクロロメタンで洗浄して用いる。

ろ 紙 ホ ル ダ : 直径47mmの円形ろ紙用ホルダで、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)製のものを、中性洗剤、水、0.5N塩酸、水、アセトンで順次洗浄し、乾燥して用いる。

吸 引 ポ ン プ : 負荷250mm H₂Oで3ℓ/min以上の流量が得られるもので、流量変動の少ないもの。

ガ ス メ ー タ : 乾式または湿式のもので、最小目盛りが0.1ℓ以下のもの。

捕 集 剤 収 納 器 : ガラスまたは金属製で機密が良く、捕集剤を3～4個収納できる容器*2)で、その内

部を中性洗剤、水、アセトンで洗浄し、乾燥したもの。

3.2 試料の捕集

試料捕集装置を図1(本文図1)に示す。捕集剤に試料空気を30ℓ/min以下の速度で1～5m³通じ、空気中の農薬を捕集する。試料を採取した捕集剤は、アルミ箔で包んだ後捕集剤運搬容器に入れて持ち帰る。この捕集剤は、試料捕集後6時間以内にジクロロメタンで抽出する*3)。

3.3 試料溶液の調製

捕集した試料から図2(本文図2)に示すフローチャートに従い、試料溶液を調製する。

捕集剤中の、2枚の石英繊維ろ紙と活性炭素繊維を比色管に移し、ジクロロメタン30mℓを加え、ろ紙ホルダを5mℓのジクロロメタンで2回洗浄し、この洗浄液も比色管に加える。ガラス棒で比色管内をよくかき混ぜ、捕集成分をジクロロメタンに抽出する。ロートに石英ウールを固めに詰め、これにジクロロメタン数mℓを通して洗浄し、このロートを用いて抽出液を濾過する。更にジクロロメタン30mℓで2回抽出操作を繰り返し、抽出液をあわせる。ここで、NACの測定を行う場合は、ジクロロメタン抽出後の捕集剤をベンゼン30mℓで3回抽出し、ジクロロメタン抽出液とは別に試料液とする*4)。ジクロロメタン抽出液をKD濃縮器で約5mℓまで濃縮する*5)。濃縮した溶液は共栓試験管に移し、KD濃縮器の内部を少量のジクロロメタンで洗浄してその洗浄液も合わせる。試験管内に窒素ガスを吹き付けて1mℓまで濃縮し、内部標準液100μℓを添加して試料液とする*1)。

3.4 測定方法

ここではGC/MSによる測定方法について示すが、妨害物質の影響がない場合及びスクリーニングを行う場合はGCを用いてもよい。GCの場合の測定方法はここの測定方法に準じて行う*1)。

(1) 測定条件

本分析法におけるGC及びMSの条件は以下のとおりである。なお、ここに示していない条件は、分析装置により適宜設定する。また、感度、選択

性、安定性が満足できれば、他の分析条件でも差し支えない。

GC

試料注入法：クールオンカラム（コールドオン、カラム）*6)

使用カラム：

①内径0.25mm、長さ25～30m 膜厚0.25 μ mのメチルシリコンカラム*7)の注入口側に内径0.53mm、長さ50cm、膜厚0.15 μ mのカラムをガラス製フィットコネクタでつなぐ*6)。

②内径0.25mm、長さ25～30m、膜厚0.25 μ mのメチルシリコンカラム*7)

カラムオープン温度：

100 $^{\circ}$ C-(20 $^{\circ}$ C/min)→150 $^{\circ}$ C-(10 $^{\circ}$ C/min)→280 $^{\circ}$ C

キャリアガール：ヘリウム、60Kpa

MS

イオン源温度：170 $^{\circ}$ C

SIM モニターイオン：表1（本文表3）参照

また、農薬の分析条件のうちSIMのモニターイオン(m/z)、2種類のカラムの保持指標(PT RI)、及び気温35 $^{\circ}$ C、相対湿度77%以上の空気を5 m^3 吸引したときの農薬の添加回収率を表1（本文表3及び表4）に示す。

(2) 検量線

農薬の濃度が10～1000ng/m ℓ の範囲で数種類調製した農薬標準液を、1 μ lづつGC/MSに導入してそれぞれSIM法で測定し、得られたピーク面積から検量線を作成する。

(3) 測定操作

試料液1 μ lをGC/MSに導入し、溶媒ピークがカラムから出終わるまでカラム温度を初期温度(100 $^{\circ}$ C)に保ち、その後「3.4.(1)測定条件」の指示に従ってカラムオープンを昇温し、溶出する成分をSIM法で測定する。

(4) 濃度の算出方法

農薬の濃度C (ng/m 3)は次式から算出する。

$$C(\text{ng}/\text{m}^3) = C_s(\text{ng}/\text{m}\ell) \times 1(\text{m}\ell) \times \frac{(273+t) \times 760}{V \times (273+20) \times P}$$

Cs：検量線から求められた試料液の濃度 (ng/m ℓ)

t：試料捕集時の平均気温($^{\circ}$ C)

V：吸引空気量(m^3)

P：試料捕集時の気圧(mmHg)

(5) 定量限界

本分析法で空気5 m^3 を吸引したときの農薬の定量限界は0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度である。

(6) 測定例

「3.4.(1)測定条件」(使用カラム①)で、農薬標準品を一括分析した例を図4に示す。

【注】

- * 1) 内標準の添加はGC/MSによる分析法の場合に行う。簡易にGCを用いて分析する場合は、絶対検量線法によるため、内標準は使用しない。
- * 2) 運搬中に外気との接触で、多量の炭化水素類を吸着しない程度の機密があればよい。例えば贈答用菓子、のりなどの空かんなどで十分。
- * 3) 6時間以内に検査機関へ運搬できない場合は、ジクロロメタン30m ℓ の入った比色管にろ紙を漬け、ろ紙ホルダを5m ℓ のジクロロメタンで2回洗浄し、この洗浄液も比色管に加えて栓をし、5 $^{\circ}$ C以下で保存する。この方法では、試料は数日程度保存可能である。
- * 4) 抽出後の操作はジクロロメタンと同様である。定量は、ジクロロメタン抽出液中のNACと合算する。
- * 5) 0.5N塩酸、蒸留水、アセトンで洗浄後乾燥したガラス沸石を入れ、外気の吸引はせずに常圧または少し減圧で濃縮する。
- * 6) 注入口に穴開きセプタムを使用した装置のうち、溶融シリカ針のシリンジを挿入したときキャリアガスが漏れるものがある。その場合は、セプタムを穴のないものに替え、①のカラムを使用して、金属針のシリンジでオンカラム注入する。また、注入口での吸着、熱分解のない農薬はスプリットレス注入口を用いてもよい。溶融シリカ針付きシリンジで漏れのないオンカラム注入、スプリットレス注入が可能な場合は、②の

カラムを使用するほうが良い。

- * 7) 例えば, SPB-1, DB-1, CP-Sil-5CB, UL
TRA-1等