

加熱脱着法による室内空気中有機リン系殺虫剤の微量分析法

岡本 寛*, 川本厚子*, 有賀孝成*
押田裕子*, 安田和男*

Determination of Trace Organophosphorous Pesticides in Indoor Air using Thermal Desorption GC/MS System

Yutaka OKAMOTO*, Atsuko KAWAMOTO*, Takanari ARIGA*
Hiroko OSHIDA* and Kazuo YASUDA*

Keywords: 加熱脱着 thermal desorption, フェニトロチオン Fenitrothion, クロルピリホス Chlorpyrifos, ピリダフェンチオン Pyridaphenthion, 室内空気 indoor air, 定量法 determination

緒言

近年、シックハウス症候群が社会問題となってきた。その原因物質としては、ホルムアルデヒド、トルエン等の揮発性有機化合物 (VOC) や有機リン系殺虫剤、フタル酸エステル類、有機リン酸トリエステル類等の半揮発性有機化合物 (以下SVOCと略す) が考えられている¹⁻²⁾。

この内SVOCの分析法としては固体吸着 - 溶媒抽出 - GC/MS法が開発されているが³⁻⁵⁾、空気中のSVOC濃度が低いため、大量のサンプルが必要なこと、大型ポンプによる騒音の問題、ブランク値の低減化が困難なこと及び高度の分析技術を要すること等の問題がある。さらにサンプリング装置が空気清浄機として働くため、狭い空間では大量にサンプリングすると実際の汚染レベルより低い測定値が得られるおそれがある。これらの問題をクリアするために、少量のサンプルで測定できる固体吸着 - 加熱脱着 - GC/MS法によるSVOCの分析法を開発することが必要である。

今回筆者らはSVOCのうち木材の防虫処理剤又は防蟻剤として使用されている有機リン系殺虫剤3物質 (フェニトロチオン, クロルピリホス, ピリダフェンチオン) について加熱脱着法による分析法の検討を行ったので報告する。

実験

1. 試薬 標準物質: フェニトロチオン, クロルピリホス, ピリダフェンチオン (残留農薬試験用, 和光純薬) 内標準物質: フルオランテン-d₁₀ (CDN ISOTOPS) その他の試薬: アセトン, 酢酸エチル (残留農薬試験用, 和光純薬), ジエチレングリコール (以下DEGと略す) (特級, 和光純薬), ポリエチレングリコール-200 (以下PEG-200と略す), ポリエチレングリコール-300 (以下PEG-300と略す) (一級, 和光純薬), Tenax-TA (60-80メッシュ, パーキンエ

ルマー)

2. 捕集管及び2次トラップ管 捕集管: ガラス製サンプルチューブ (4 mm i.d. × 3.5", パーキンエルマー社製) の中央部にTenax-TA 100 mgを充填し, 両端をシラン処理した石英ウール (ジーエルサイエンス社製) で固定し, 使用前に純ヘリウムを毎分50 ml流しながら, 320 °Cで1時間加熱しコンディショニングを行った。

2次トラップ管: コールドトラップ用チューブにシラン処理した石英ウールを詰め, 使用前に純ヘリウムを毎分30 ml流しながら, 320 °Cで1時間加熱しコンディショニングを行った。

3. 装置 加熱脱着装置: ATD400 (パーキンエルマー社製, トランスファーラインのヒーターがGCのオープン内に入る様に改造し, コールドトラップ用フィルターディスクを取り除いて使用した)

ガスクロマトグラフィー質量分析計: HP6890, HP5973 (ヒュレットパッカー社製)

吸引ポンプ: HIBLOW AIR PUMP SPP-6GAS (テクノ高槻社製)

積算流量計: WET GAS METER W-NK-0.5A (シナガワ社製)

4. 標準液の調製 標準原液: フェニトロチオン, クロルピリホス及びピリダフェンチオンをそれぞれアセトンに溶解して500 µg/mL溶液を調製した。

内標準原液: フルオランテン-d₁₀をアセトンに溶解して500 µg/mL溶液を調製した。

DEG液: DEGを酢酸エチルに溶解して10% (v/v) 溶液を調製した。

PEG混合液: PEG-200及びPEG-300を酢酸エチルに溶解して10% (v/v) 混合溶液を調製した。

標準液A: フルオランテン-d₁₀ 1 µg/mLを含む, 殺虫剤

* 東京都立衛生研究所多摩支所 190-0023 東京都立川市柴崎町3-16-25

* Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo, 190-0023, Japan

濃度がそれぞれ0-10 $\mu\text{g/mL}$ 酢酸エチル溶液を調製した。

標準液B：フルオランテン-d₁₀ 1 $\mu\text{g/mL}$ 及びDEG，PEG-200，PEG-300をそれぞれ2% (v/v) を含む，殺虫剤濃度がそれぞれ0-10 $\mu\text{g/mL}$ 酢酸エチル溶液を調製した。

標準液C：標準液BのPEG-200及びPEG-300の濃度を変更してそれぞれ1% (v/v) を含む，殺虫剤濃度がそれぞれ0-10 $\mu\text{g/mL}$ 酢酸エチル溶液を調製した。

標準液D：標準液BのPEG-200及びPEG-300の濃度を変更してそれぞれ0.5% (v/v) を含む，殺虫剤濃度がそれぞれ0-10 $\mu\text{g/mL}$ 酢酸エチル溶液を調製した。

添加回収実験用標準液：殺虫剤濃度がそれぞれ5 $\mu\text{g/mL}$ の酢酸エチル溶液を調製した。

5. 分析操作 吸引ポンプを用い，流量毎分200 mL程度で室内空気を捕集管に通気し24時間試料の採取を行った。(吸引空気量：300 L)。試料採取後の捕集管はガラス製の密閉容器に入れ，活性炭入りのデシケータに入れて分析直前迄室温で保存した。分析時に捕集管に標準液Bの0 $\mu\text{g/mL}$ 溶液を1 μL 添加した後，加熱脱着装置によりGC/MSに試料を導入して分析した。空試験については，未使用の捕集管を用い同様の操作を行った。なお，試料又は標準液測定後は，加熱脱着装置内にピリダフェンチオンが2%程度残留するので，測定後空試験を1回行い，ピリダフェンチオンを追い出した後，次の測定を行った。加熱脱着装置の分析条件を表1に，GC/MSの分析条件を表2に示す。

表1. ATD 400の分析条件

オ - プン温度	: 300
脱着流量	: 50mL/min
脱着時間	: 10min
2次トラップ温度	: 10
2次脱着温度	: 300
2次トラップ管加熱速度	: 5 /s
2次脱着時間	: 30min
2次スプリット比	: 20
トランスファ温度	: 225
バルブ温度	: 225

表2. GC/MSの分析条件

カラム	DB-1 30m (長さ)×0.25mm (内径)×0.25 μm (膜厚)
カラム温度	40 (15min) - 20 /min - 200 - 7 /min - 260 (1min) - 15 /min - 310
キャリアガス	He (カラムヘッド圧 12psi)
トランスファ温度	260
イオン源温度	250
モニタイオン	

	定量用	確認用
フェニトロチオン	m/z 277	m/z 125
クロルピリホス	m/z 314	m/z 316
ピリダフェンチオン	m/z 340	m/z 199
フルオランテン-d ₁₀	m/z 212	

結果及び考察

1. 相対感度及びその再現性とPEG濃度の関係 捕集管に添加回収実験用標準液を1 μL 添加し室内空気300 Lを採取した後さらに内標準物質1 ngを添加し，DEG及びPEGを含まない標準液(標準液A)で作成した検量線を用いて回収率を求めたところ，フェニトロチオン114.0%，クロルピリホス102.1%，ピリダフェンチオン317.2%であった。次に標準液を測定したところ，内標準物質に対する相対感度は空気試料分析前と比較してかなり上昇した(フェニトロチオン1.3倍，クロルピリホス1.1倍，ピリダフェンチオン2.7倍)。

これらの現象を引き起こす原因として空気中のマトリックス成分が推定され，検量線用標準液及び室内空気採取後の捕集管にDEG，PEG等の極性物質を添加する方法⁶⁾によりマトリックスの影響が少なくできると考えられる。

そこで，標準液中のDEGの濃度を2% (v/v) とし，PEG-200及びPEG-300の濃度をそれぞれ0% (v/v) - 3% (v/v) の範囲で変えた時の，PEG濃度と内標準物質に対する殺虫剤の相対感度の関係を求めた(図1)。微極性物質であるクロルピリホスはPEG濃度に関係なくほぼ一定の

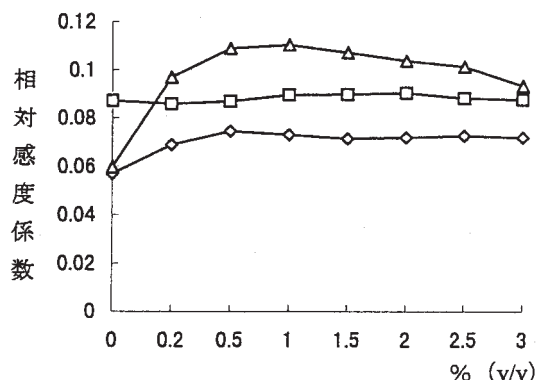


図1. 標準液中のPEG濃度と相対感度係数

◇—◇ フェニトロチオン
□—□ クロルピリホス
△—△ ピリダフェンチオン

相対感度を示した。中極性物質であるフェニトロチオンはPEG濃度が高くなると相対感度が高くなり、PEG濃度0.5% (v/v) 以上で一定になった。強極性物質であるピリダフェンチオンは、PEG濃度が高くなると相対感度が高くなり、0.5% (v/v) - 2% (v/v) でほぼ一定になったがそれ以上では相対感度がやや低くなった。

次に、標準液中のPEG濃度が0.5% (v/v), 1% (v/v) 及び2% (v/v) の時の相対感度の再現性を求めた(表3)。3物質とも、PEG濃度が高くなると再現性が悪くなるが許容範囲内であった。

2. 回収率及び相対感度の変動 捕集管に室内空気300 Lを採取し、フルオランテン-d₁₀ 1 µg/mL及びDEG 2% (v/v) の他にPEGを0.5% (v/v), 1% (v/v) または2% (v/v) 含む、殺虫剤濃度が5 µg/mL標準液(標準液D, CまたはB)のいずれかを1 µL添加し、同濃度のフルオランテン-d₁₀, DEG及びPEGを含むそれぞれの標準液で作成した検量線を用いて回収率を求めた。また、空気試料分析前後の標準液測定における相対感度の変動を求めた(表4)。PEG濃度0.5% (v/v) ではフェニトロチオンの回収率が130%以上であり、フェニトロチオン、ピリダフェンチオンの相対感度の変動率が大きかった。1% (v/v) ではピリダフェンチオンの回収率が120%以上であり、フェニトロチオン、ピリダフェンチオンの相対感度の変動率が大きかった。PEG濃度2% (v/v) では回収率、変動率ともに良好な結果を得たため、以下の実験ではPEG濃度が2% (v/v) の標準液Bを用いた。

3. 検量線 標準液B (0 - 10 mg/mL) 1 µLを未使用の捕集管に添加し、加熱脱着装置によりGC/MSに試料を導入して作成した(図2)。3物質とも0 - 10 µg/mLの範囲では良い直線性を示した。

4. 破過試験 捕集管を直列に2本つなぎ、前段の捕集管に添加回収実験用標準液1 µLを添加した後、35 の恒温槽に入れ前段より室内空気を200 ml/minで300 L 通気した。この条件では3物質とも後段に破過しないことが確認された。

表3. PEG濃度と相対感度の再現性 (n=5)

PEG濃度	CV(%)		
	フェニトロチオン	クロルピリホス	ピリダフェンチオン
0.5% (v/v)	2.74	0.50	2.76
1% (v/v)	3.02	0.67	3.51
2% (v/v)	3.20	0.85	4.43

表4. PEG濃度と回収率及び相対感度の変動率

PEG濃度	回収率			相対感度の変動率 (%)*		
	フェニトロチオン	クロルピリホス	ピリダフェンチオン	フェニトロチオン	クロルピリホス	ピリダフェンチオン
0.5% (v/v)	131.2	109.8	103.5	119.3	102.4	111.8
1% (v/v)	118.9	106.0	126.3	114.7	102.2	112.8
2% (v/v)	112.1	104.9	113.5	99.7	100.4	103.8

*変動率(%) : 空気試料分析後の標準液における相対感度 ÷ 空気試料分析前の標準液における相対感度 × 100

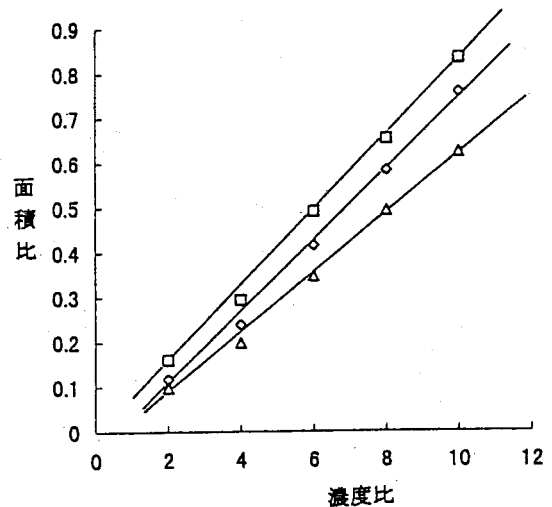


図2. 有機リン系殺虫剤の検量線

◇—◇ フェニトロチオン
□—□ クロルピリホス
△—△ ピリダフェンチオン

5. 添加回収実験 捕集管に添加回収実験用標準液1 µLを添加し、室内空気を200 mL/minで300 L 通気して回収率を求めた(表5)。いずれの殺虫剤についても回収率、変動係数は良好な結果が得られた。

6. 検出限界 ピリダフェンチオンについては空試験でピークが認められたため、5 µg/mL標準液測定後、空試験を2回行い、2回目の空試験値の標準偏差 (n=3) の10倍を検出限界とした。他の2物質については空試験値が無かったのでS/N=3を検出限界とした。室内空気300 Lを採取した時の検出限界を表5に示す。

7. 室内空気分析例 当研究所室内環境実験室の空気試料と標準品のSIMクロマトグラムを図3, 4, 5に示す。いずれの殺虫剤も検出限界以下であった。

まとめ

シックハウス症候群の原因物質の一つとして考えられる有機リン系殺虫剤について、少量の空気試料で測定でき、分析操作が簡易な加熱脱着法を検討した。

加熱脱着法により空気試料を分析する際に、標準液及び空気採取後の捕集管にDEG及びPEGを添加することにより、検量線は安定化し、直線性が得られた。また、添加回収率もほぼ100%となり、精度も上昇した。本法は空気中の微量の有機リン系殺虫剤をng/m³レベル(フェニトロチオン0.31 ng/m³, クロルピリホス0.066 ng/m³, ピリダフ

表5 . 添加回収率 (n=4) 及び検出限界

	回収率 (%)	変動係数 (%)	検出限界 (ng/m ³)
フェニトロチオン	98.9	3.3	0.31
クロルピリホス	92.0	1.7	0.066
ピリダフェンチオン	116.0	1.3	0.090

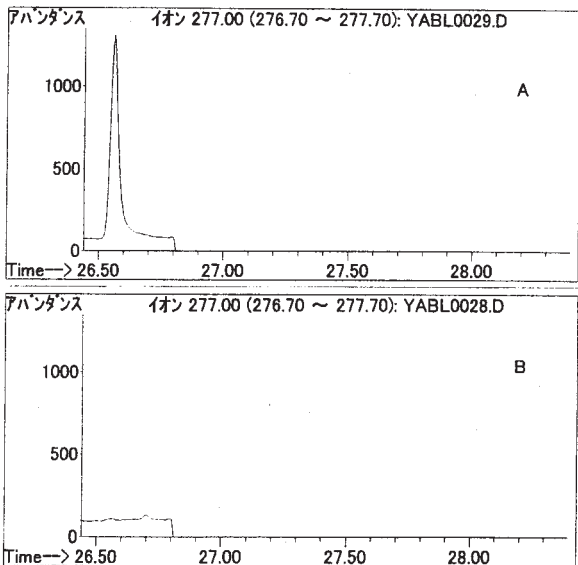


図3 . フェニトロチオンのSIMクロマトグラム
A : 標準品 (5ng)
B : 空気試料 (300L)

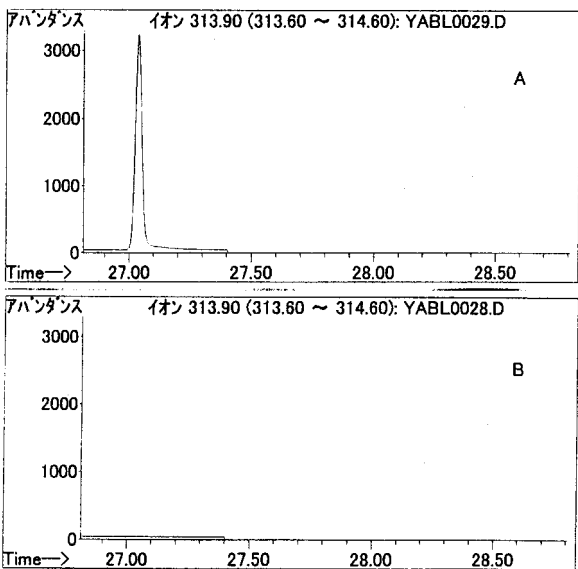


図4 . クロルピリホスのSIMクロマトグラム
A : 標準品 (5ng)
B : 空気試料 (300L)

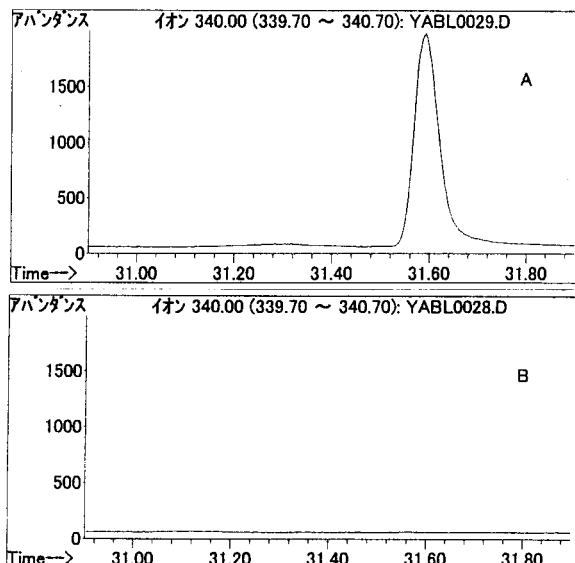


図5 . ピリダフェンチオンのSIMクロマトグラム
A : 標準品 (5ng)
B : 空気試料 (300L)

エンチオン0.090 ng/m³) で検出できる実用的な方法と考える。

文 献

- 1) 石川哲, 宮田幹夫: 化学物質過敏症, 71-79, 2000, (株)かもがわ出版, 京都.
- 2) 村松学: 室内環境学会誌, 1, 10-14, 1998.
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課: 昭和62年度化学物質分析法開発調査報告書, 657-677, 1988.
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成7年度化学物質分析法開発調査報告書, 264-274, 1996.
- 5) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博, 他: 室内環境学会誌, 2, 54-55, 1999.
- 6) 奥村為男: 環境化学, 5, 575-583, 1995.