

## GC 大量注入法を用いたゴルフ場農薬分析への応用

さいか (雑賀技術研究所) ささのりょういち こん よんきる しげふじかずあき なかにし ゆたか  
佐々野僚一、権 永吉、重藤和明、中西 豊

### 【はじめに】

近年、いくつかの GC 大量注入技術とその大量注入法を用いた分析手法が報告されており、その有用性が検討されている。GC 大量注入法の利点として、第一に感度向上が挙げられる。従来の注入法(スプリットレス; 1~2 $\mu$ l)に比べ、大量の試料(数十~数百 $\mu$ l)を注入できることから当然感度も数十~数百倍向上することになる。感度が低い検出器においては感度を向上させたり、MS による SIM 測定を SCAN 測定に切り上げることにより定性・定量を同時に行ったりすることで、分析値の信頼度を上げることが可能となる。第二に、この感度向上を利用して試料量を少量化することで、前処理の簡易化および迅速化を可能にすることができ、時間・費用の節約・コンタミネーションの防止につながる。第三に自動固相抽出装置(SPE)や GPC、LC などと GC および GC/MS のハイフネーション技術のインターフェースとしての利用である。本報では第二の試料量の少量化できる利点を用いて、ゴルフ場農薬分析へ応用したときの実例を従来の分析手法と比較しながら大量注入法の有用性について報告する。

### 【装置】

本大量注入法は、胃袋型ライナーを取り付けた PTV 注入口装置(エミネット社製、Fig.1)を用いた。

GC/MS は QP5050A(島津社製)、注入には 50  $\mu$ L のシリンジを備えたオートサンプラー AOC20i(島津社製)を用いた。設定条件は Table 1 に示す。

### 【分析方法】

分析手法を Fig.2 に示す。試料中での分散や容器への吸着防止、固相への親和性をよくするために採取してきたゴルフ場排水にメタノールを加え、SDB 固相カートリッジ(PLS-2; ジーエルサイエンス社製)に通水する。通水終了後、20%メタノール水で洗浄し、吸引乾燥させ、残水を除去する。20%アセトン溶液で溶出し、窒素パージで濃縮・定容した。従来の溶出にはジクロロメタンが用いられているが、分析者に対する人体への影響やその廃液処理などを考えて、本法では 20%アセトン溶液を用いた。

### 【大量注入法】

まず、低い注入口温度で試料を注入し、液体状態で胃袋形状部分に保持させた。次にスプリットモードにおいて揮発してくる溶媒蒸気を排出しながら、濃縮させ(窒素パージ濃縮と同様の原理である)、その後、スプリットモードにて注入口温度を上げ目的物質をカラムへ導入し、分析を行った。

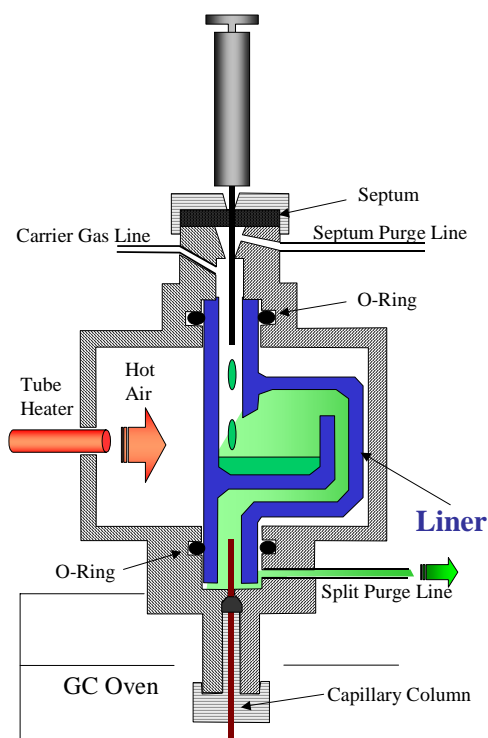


Fig. 1 Plan of injection device

Table 1 Condition of GC/MS

|                    |  |
|--------------------|--|
| Injection Port     | LaviStoma(Eminet)  |
| Injection Temp.    | 69 -80 /min-260 (20min)  |
| Solvent Purge Time | 12 sec   |
| GC/MS              | QP5050A (Shimadzu)   |
| Pre-column         | Deactivated silica capillary tube 0.53mm × 0.5m                                |
| Column             | DB-5MS 0.25mm × 30m, 0.25μm  |
| Column Oven Temp.  | 60 (5min)-15 /min-210 -4 /min-245 -<br>15 /min-290 (3.25min)                   |
| Carrier Gas Press  | 20kPa-70kPa(5min)-6kPa/min-130kPa-<br>2kPa/min-147kPa-7kPa/min-170kPa(3.21min) |
| Detector Temp      | 280  |
| MS Method          | SIM, SCAN;60-500   |
| Splitpurge Flow    | 150 ml/min(7min)-50ml/min  |
| Splitless Time     | 4 min  |

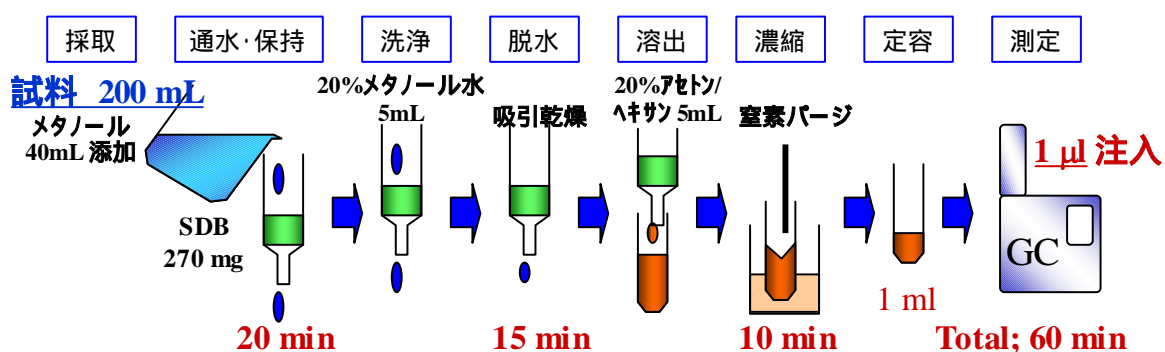


Fig. 2-A 従来のゴルフ場農薬分析

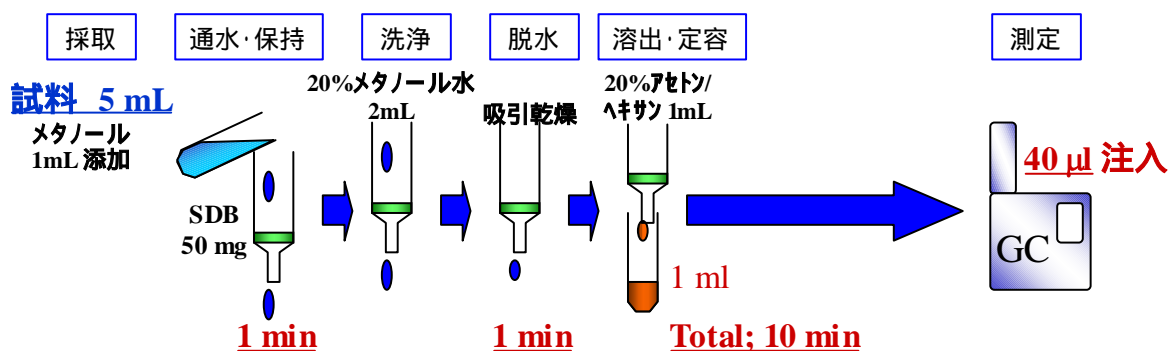


Fig. 2-B 大量注入法を用いたゴルフ場農薬分析

【結果と考察】

従来のゴルフ場農薬分析は 200mL の試料量を 1mL まで濃縮し、GC/MS へ 1 μl 注入している。本研究では、大量注入法を用いて GC/MS へ 40μl 注入することから試料量をその 1/40 である 5mL に少量化した。また、試料量の少量化に伴い固相への負荷量が減ることから固相の量も少量化(例; 270mg → 50mg)した。試料 5mL に添加するメタノールの最適濃度と固相 SDB 50mg の保持力を調べた結果を Table 2 に示す。Log Kow 値の低い Simazine(Log Kow=2.1)や Metalaxyl(Log Kow =1.9)はメタノール 2mL の添加で保持力が低下していることがわかった。よって、メタノールの添加は 1mL とした。次に固相 SDB 50mg からの 20%アセトン/ヘキサンによる最適溶出量を調べた結果を Table 3 に示す。0.75mL でほぼ溶出されており、溶出量は 1mL とした。このように溶出量が少量化できたことから、結果的に窒素パーズなどによる濃縮工程を省くことができた。また、試料量を少量化したことで、通水時間が短くなっただけでなく固相に通水する際が目詰まりが起きにくくなった。固相カートリッジも小型化したことで簡単な吸引乾燥で十分に水分除去が可能となった。全体を通して、通常 1 時間はかかる前処理が 10 分程で終了することがわかった。また、使用する器具も小型化および減少できた。精製水およびゴルフ場排水に標準溶液を添加して分析した場合の回収率および再現性を Table 4 に示す。また、ゴルフ場排水へ添加して得られたときのトータルイオンクロマトグラムを Fig.3 に示す。TPN と Methyldymron 以外の農薬についてはほぼ良好な値を得ることができた。

大量注入の有用性について

今回、大量注入による試料量の少量化を目的としているため従来の分析手法と理論的に検出感度が同じではあるが、前処理における迅速化および簡易化が可能となった。また、使用器具の小型化および減少により、コンタミや器具の洗浄の手間も省け、コストダウンにつながると考えられる。

大量注入で懸念される事として汚れの問題がよく挙げられる。これは前述し

た第一の利点である感度向上として大量注入すれば、避けて通れない問題だと言える。ところが、本法で行ったように検出感度は同じにして試料量の少量化を図れば、GC へ与える汚れなどのダメージは従来(1μl 注入)と同じであると言える。

しかしながら、ただ単に大量に注入すればよいというものでもなく、分析する目的に合わせて前処理や機器の感度などを考慮しながら適度の注入量を定めて利用すべきであると感じた。

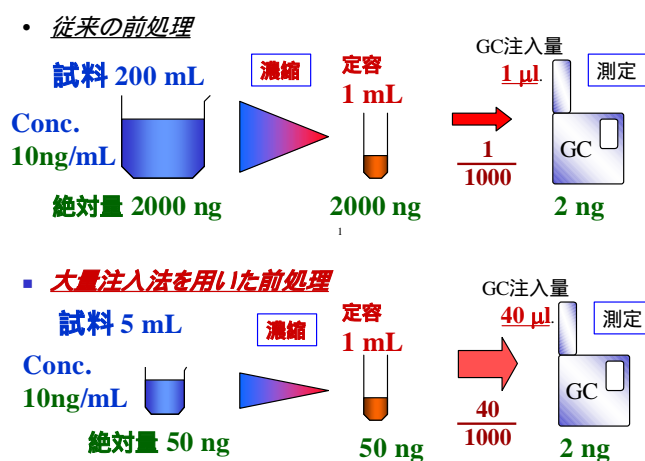


Table 2 Recoveries (%) obtained by adding MeOH to the 5 mL loading purified water with 50 mg SDB

| No. | Compound         | MeOH (mL)   |             |             |             |
|-----|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|     |                  | 0           | 1           | 2           | 3           |
| 1   | Etridiazole      | 105.7       | 104.6       | 106.2       | 104.7       |
| 2   | Simazine         | <b>97.9</b> | <b>96.1</b> | <b>81.6</b> | <b>67.5</b> |
| 3   | Diazinon         | 100.3       | 97.7        | 98.8        | 101.9       |
| 4   | Propyzamide      | 109.1       | 107.2       | 105.1       | 105.1       |
| 5   | TPN              | 143.1       | 157.3       | 150.2       | 136.6       |
| 6   | Terbucarb        | 99.3        | 96.8        | 97.1        | 100.0       |
| 7   | Tolclofos-methyl | 106.3       | 106.2       | 105.1       | 107.7       |
| 8   | Metalaxyl        | <b>92.7</b> | <b>92.2</b> | <b>88.2</b> | <b>80.6</b> |
| 9   | Dithiopyl        | 97.5        | 101.0       | 102.0       | 103.6       |
| 10  | Fenitrothion     | 115.6       | 113.3       | 112.1       | 117.6       |
| 11  | Chlorpyrifos     | 111.1       | 114.5       | 112.6       | 115.5       |
| 12  | Pendimethalin    | 96.2        | 98.1        | 99.2        | 104.6       |
| 13  | Isophenphos      | 101.7       | 103.1       | 102.9       | 104.8       |
| 14  | Methyldymron     | 80.8        | 77.4        | 80.4        | 58.4        |
| 15  | Butamifos        | 100.7       | 101.2       | 101.7       | 108.4       |
| 16  | Napropamide      | 100.0       | 96.9        | 98.2        | 99.9        |
| 17  | Flutolanil       | 106.7       | 105.3       | 103.2       | 105.3       |
| 18  | Isoprothiolane   | 100.6       | 101.4       | 99.2        | 102.2       |
| 19  | Isoxathion       | 108.3       | 110.8       | 112.0       | 115.0       |
| 20  | Mepronil         | 104.5       | 103.6       | 102.3       | 106.4       |
| 21  | Pyributhylcarb   | 94.1        | 99.8        | 99.5        | 105.0       |
| 22  | Pyridaphenthion  | 99.2        | 97.4        | 99.7        | 102.1       |
| 23  | Iprodione        | 106.8       | 106.0       | 104.4       | 105.7       |

Table 3 Recoveries (%) and elution volume (mL)

| No. | Compound         | 20% Acetone/Hexane (mL) |       |       |       |
|-----|------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
|     |                  | 0.25                    | 0.5   | 0.75  | 1     |
| 1   | Etridiazole      | 91.8                    | 97.5  | 103.8 | 102.5 |
| 2   | Simazine         | 61.2                    | 88.8  | 99.9  | 99.0  |
| 3   | Diazinon         | 90.0                    | 102.1 | 106.7 | 105.3 |
| 4   | Propyzamide      | 80.5                    | 103.5 | 108.9 | 108.2 |
| 5   | TPN              | 86.1                    | 112.3 | 119.8 | 111.5 |
| 6   | Terbucarb        | 84.6                    | 102.1 | 105.5 | 105.9 |
| 7   | Tolclofos-methyl | 82.5                    | 102.3 | 106.0 | 107.0 |
| 8   | Metalaxyl        | 56.5                    | 84.1  | 97.0  | 98.2  |
| 9   | Dithiopyl        | 91.3                    | 102.3 | 105.0 | 106.8 |
| 10  | Fenitrothion     | 67.5                    | 110.7 | 119.8 | 119.1 |
| 11  | Chlorpyrifos     | 93.1                    | 106.8 | 108.3 | 109.4 |
| 12  | Pendimethalin    | 81.6                    | 98.5  | 104.6 | 107.4 |
| 13  | Isophenphos      | 87.7                    | 104.1 | 107.0 | 107.5 |
| 14  | Methyldymron     | 63.4                    | 50.7  | 45.4  | 66.0  |
| 15  | Butamifos        | 76.3                    | 108.4 | 113.5 | 113.5 |
| 16  | Napropamide      | 66.2                    | 97.7  | 106.8 | 108.0 |
| 17  | Flutolanil       | 58.2                    | 99.7  | 109.6 | 109.4 |
| 18  | Isoprothiolane   | 65.2                    | 99.6  | 106.5 | 107.4 |
| 19  | Isoxathion       | 71.4                    | 111.2 | 116.7 | 116.6 |
| 20  | Mepronil         | 60.3                    | 102.9 | 112.9 | 112.6 |
| 21  | Pyributhylcarb   | 77.2                    | 102.3 | 108.2 | 110.1 |
| 22  | Pyridaphenthion  | 44.6                    | 83.7  | 105.3 | 111.1 |
| 23  | Iprodione        | 53.5                    | 95.8  | 108.4 | 108.9 |

Table 4 Recoveries and RSDs (%)

| No. | Compound         | Purified water |           | Waste water |
|-----|------------------|----------------|-----------|-------------|
|     |                  | Rec.           | RSD (n=4) | Rec.        |
| 1   | Etridiazole      | 98.1           | 1.4       | 80.8        |
| 2   | Simazine         | 99.4           | 1.1       | 94.9        |
| 3   | Diazinon         | 102.8          | 2.5       | 110.4       |
| 4   | Propyzamide      | 103.0          | 1.7       | 96.5        |
| 5   | TPN              | 92.2           | 3.2       | 31.6        |
| 6   | Terbucarb        | 104.8          | 1.7       | 111.9       |
| 7   | Tolclofos-methyl | 100.5          | 1.4       | 94.1        |
| 8   | Metalaxyl        | 96.3           | 1.1       | 86.9        |
| 9   | Dithiopyl        | 101.2          | 1.8       | 103.2       |
| 10  | Fenitrothion     | 109.9          | 3.5       | 96.9        |
| 11  | Chlorpyrifos     | 98.3           | 2.4       | 88.5        |
| 12  | Pendimethalin    | 101.2          | 2.4       | 103.7       |
| 13  | Isophenphos      | 101.6          | 2.0       | 101.4       |
| 14  | Methyldymron     | 80.2           | 13.1      | 36.5        |
| 15  | Butamifos        | 105.0          | 2.8       | 115.8       |
| 16  | Napropamide      | 104.2          | 1.8       | 107.1       |
| 17  | Flutolanil       | 103.7          | 2.4       | 103.6       |
| 18  | Isoprothiolane   | 105.1          | 2.3       | 107.2       |
| 19  | Isoxathion       | 109.5          | 4.4       | 82.0        |
| 20  | Mepronil         | 105.4          | 3.0       | 108.5       |
| 21  | Pyributhylcarb   | 100.4          | 2.8       | 103.5       |
| 22  | Pyridaphenthion  | 102.3          | 0.8       | 101.8       |
| 23  | Iprodione        | 103.1          | 1.8       | 94.7        |

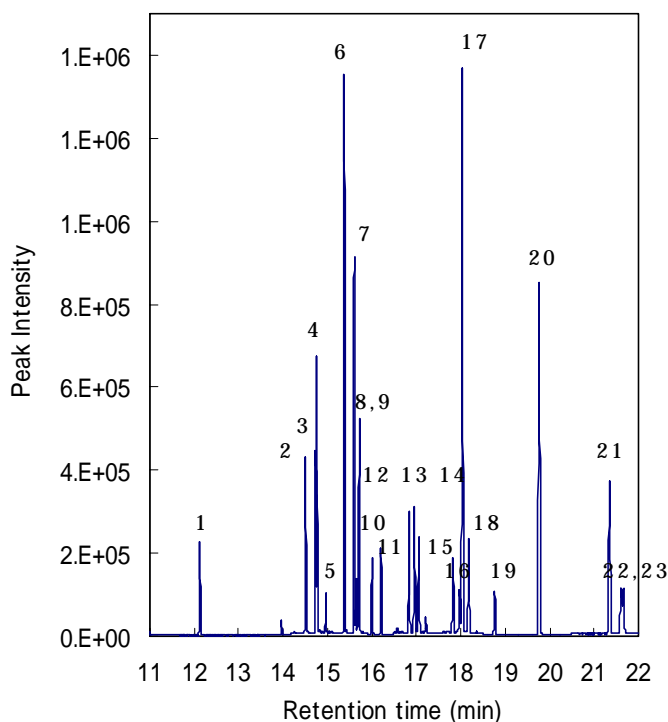


Fig. 3 GC/MS total ion chromatogram of 0.01mg/L pesticides spiked to waste water

## GC大量注入法を用いた ゴルフ場農薬分析への応用

雑賀技術研究所

佐々野僚一、権永吉、重藤和明、中西豊

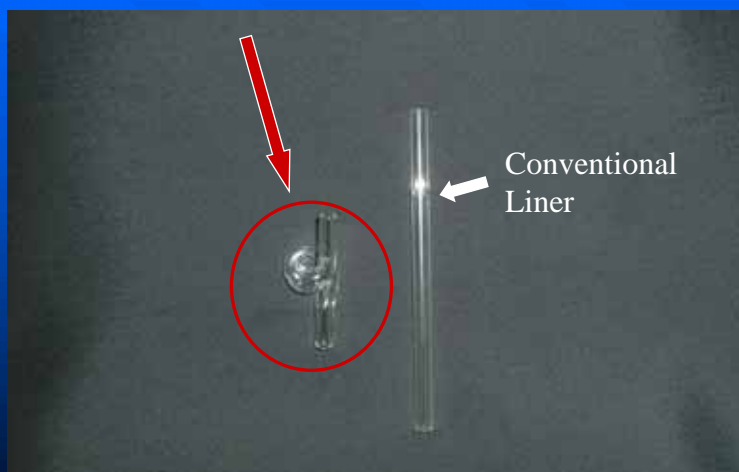
## GC大量注入について

従来の注入法(スプリットレス注入)ではそのライナーの容積から2 $\mu$ lまでしか注入できなかったが、最近、20 $\mu$ l以上の注入を可能とする大量注入法が開発されている。

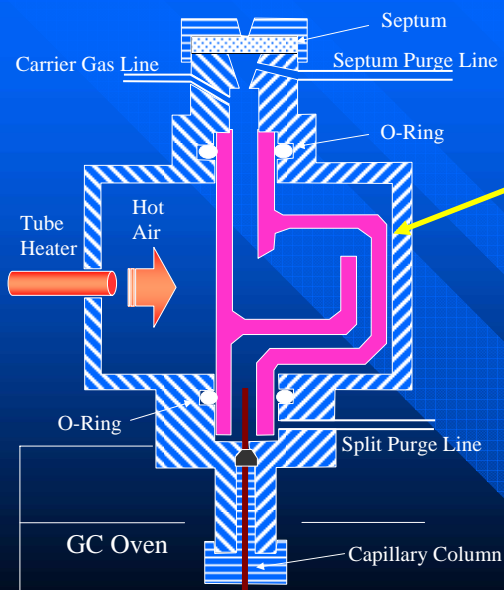
### 大量注入の利点

- 高感度分析が可能
  - ・感度向上(10倍から100倍の感度向上が期待できる)
  - ・SCAN分析(一斉分析、データ信頼性の向上)
- 前処理操作の迅速化および簡易化
  - ・試料量の少量化
  - ・濃縮操作の省略
- ハイフネーション技術のインターフェース
  - ・前処理装置との連結、オンラインGC/MS分析システム(SPE - GC、LC-GC、GPC-GC等)

## “Stomach” Shaped Liner



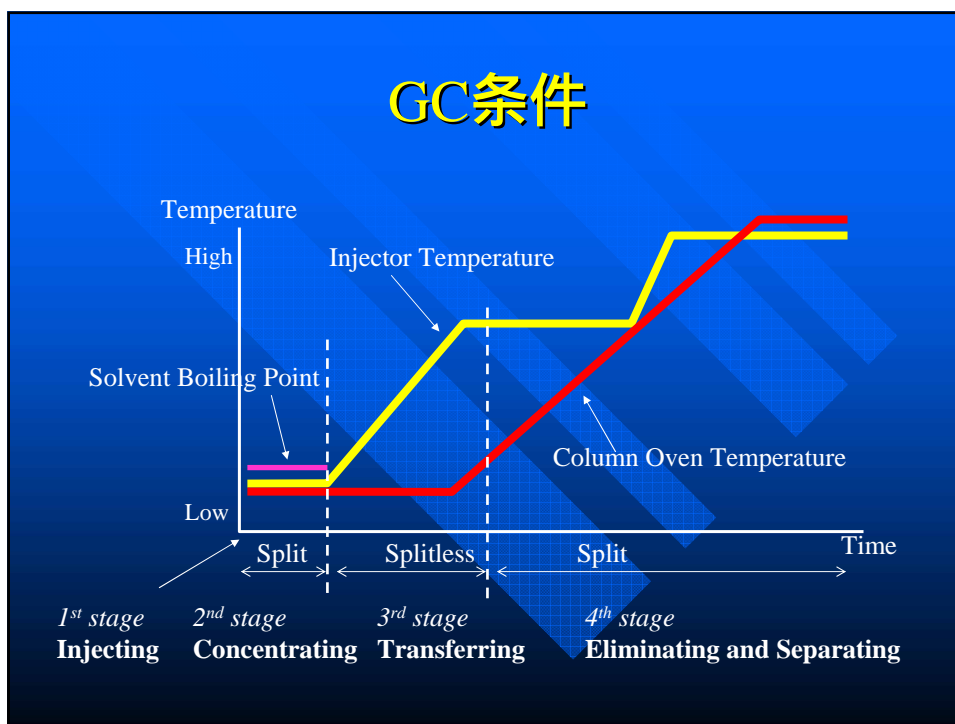
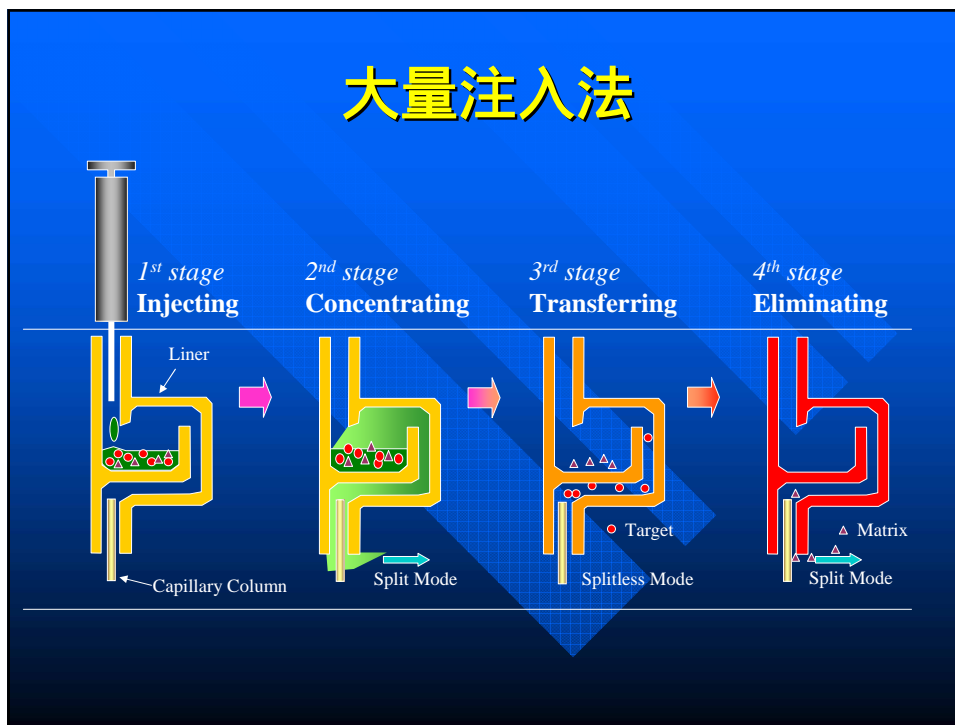
## GC注入口装置



The injection system consisted of a programmed-temperature vaporizing injector with **“stomach” shaped liner.**

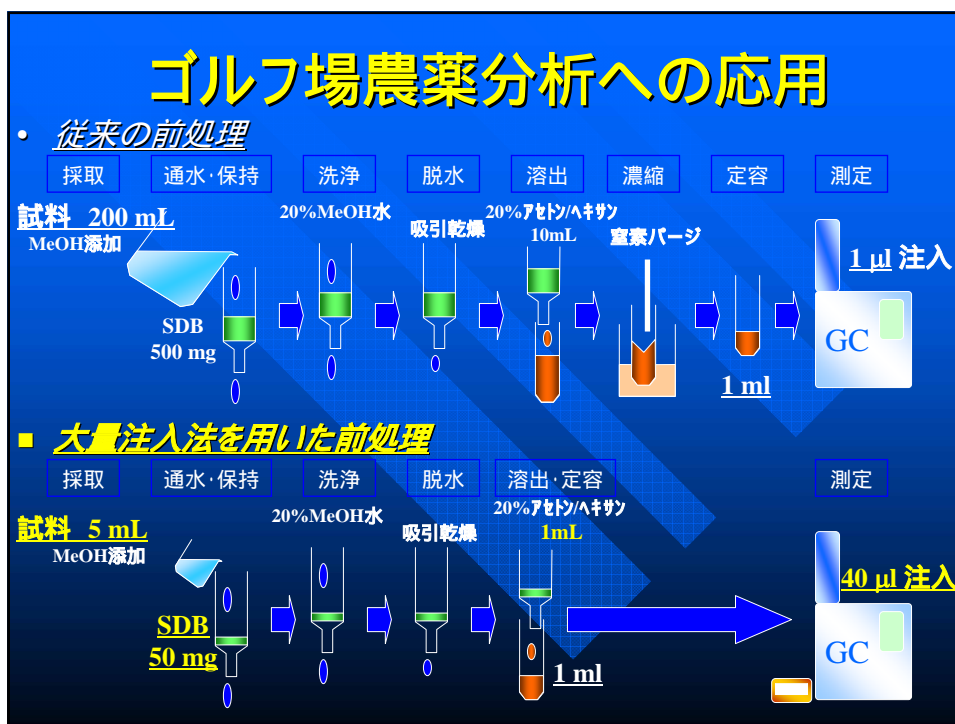
### Multi-Injector

- Split, Splitless Injection
- Cold Split, Cold Splitless
- On-column Injection
- **Large Volume Injection**
- **Derivatizing Injection**
- **Interface of On-Line GC**



## GC/MS条件

|                    |   |
|--------------------|---|
| Injection Port     | LaviStoma (Eminet)  |
| Injection Temp.    | 69°C-80°C/min-260°C(20min)  |
| Solvent Purge Time | 12 sec  |
| GC/MS              | QP5050A (Shimadzu)  |
| Pre-column         | Silica capillary tube 0.53mm × 0.5m                               |
| Column             | DB-5MS 0.25mm × 30m, 0.25µm                                       |
| Oven Temp.         | 60°C(5min)-15°C/min-210°C-4°C/min-245°C-15°C/min-290°C(3min)      |
| Carrier Gas Press. | 20kPa-70kPa(5min)-6kPa/min-130kPa-2kPa/min-147kPa-7kPa/min-170kPa |
| Detector Temp.     | 280°C   |
| MS Method          | SIM, SCAN;60-500  |
| Splitpurge Flow    | 150ml/min(7min)-50ml/min  |
| Splitless Time     | 4 min   |
| Auto Sampler       | AOC-20i (Shimadzu)  |
| Syringe            | 50 µl   |





## メタノール添加 と回収率

Table 2 Recoveries (%) obtained by adding MeOH to the 5 mL loading purified water with 50 mg SDB

| No. | Compound         | MeOH (mL)   |             |             |             |
|-----|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|     |                  | 0           | 1           | 2           | 3           |
| 1   | Etridiazole      | 105.7       | 104.6       | 106.2       | 104.7       |
| 2   | Simazine         | <b>97.9</b> | <b>96.1</b> | <b>81.6</b> | <b>67.5</b> |
| 3   | Diazinon         | 100.3       | 97.7        | 98.8        | 101.9       |
| 4   | Propyzamide      | 109.1       | 107.2       | 105.1       | 105.1       |
| 5   | TPN              | 143.1       | 157.3       | 150.2       | 136.6       |
| 6   | Terbucarb        | 99.3        | 96.8        | 97.1        | 100.0       |
| 7   | Tolclofos-methyl | 106.3       | 106.2       | 105.1       | 107.7       |
| 8   | Metalaxyl        | <b>92.7</b> | <b>92.2</b> | <b>88.2</b> | <b>80.6</b> |
| 9   | Dithiopyl        | 97.5        | 101.0       | 102.0       | 103.6       |
| 10  | Fenitrothion     | 115.6       | 113.3       | 112.1       | 117.6       |
| 11  | Chlorpyrifos     | 111.1       | 114.5       | 112.6       | 115.5       |
| 12  | Pendimethalin    | 96.2        | 98.1        | 99.2        | 104.6       |
| 13  | Isophenphos      | 101.7       | 103.1       | 102.9       | 104.8       |
| 14  | Methyldymron     | 80.8        | 77.4        | 80.4        | 58.4        |
| 15  | Butamifos        | 100.7       | 101.2       | 101.7       | 108.4       |
| 16  | Napropamide      | 100.0       | 96.9        | 98.2        | 99.9        |
| 17  | Flutolanil       | 106.7       | 105.3       | 103.2       | 105.3       |
| 18  | Isoprothiolane   | 100.6       | 101.4       | 99.2        | 102.2       |
| 19  | Isoxathion       | 108.3       | 110.8       | 112.0       | 115.0       |
| 20  | Mepronil         | 104.5       | 103.6       | 102.3       | 106.4       |
| 21  | Pyributhylcarb   | 94.1        | 99.8        | 99.5        | 105.0       |
| 22  | Pyridaphenthion  | 99.2        | 97.4        | 99.7        | 102.1       |
| 23  | Iprodione        | 106.8       | 106.0       | 104.4       | 105.7       |

## 溶出量と回収率

| No. | Compound         | 20% Acetone/Hexane (mL) |       |       |       |
|-----|------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
|     |                  | 0.25                    | 0.5   | 0.75  | 1     |
| 1   | Etridiazole      | 91.8                    | 97.5  | 103.8 | 102.5 |
| 2   | Simazine         | 61.2                    | 88.8  | 99.9  | 99.0  |
| 3   | Diazinon         | 90.0                    | 102.1 | 106.7 | 105.3 |
| 4   | Propyzamide      | 80.5                    | 103.5 | 108.9 | 108.2 |
| 5   | TPN              | 86.1                    | 112.3 | 119.8 | 111.5 |
| 6   | Terbucarb        | 84.6                    | 102.1 | 105.5 | 105.9 |
| 7   | Tolclofos-methyl | 82.5                    | 102.3 | 106.0 | 107.0 |
| 8   | Metalaxyl        | 56.5                    | 84.1  | 97.0  | 98.2  |
| 9   | Dithiopyl        | 91.3                    | 102.3 | 105.0 | 106.8 |
| 10  | Fenitrothion     | 67.5                    | 110.7 | 119.8 | 119.1 |
| 11  | Chlorpyrifos     | 93.1                    | 106.8 | 108.3 | 109.4 |
| 12  | Pendimethalin    | 81.6                    | 98.5  | 104.6 | 107.4 |
| 13  | Isophenphos      | 87.7                    | 104.1 | 107.0 | 107.5 |
| 14  | Methyldymron     | 63.4                    | 50.7  | 45.4  | 66.0  |
| 15  | Butamifos        | 76.3                    | 108.4 | 113.5 | 113.5 |
| 16  | Napropamide      | 66.2                    | 97.7  | 106.8 | 108.0 |
| 17  | Flutolanil       | 58.2                    | 99.7  | 109.6 | 109.4 |
| 18  | Isoprothiolane   | 65.2                    | 99.6  | 106.5 | 107.4 |
| 19  | Isoxathion       | 71.4                    | 111.2 | 116.7 | 116.6 |
| 20  | Mepronil         | 60.3                    | 102.9 | 112.9 | 112.6 |
| 21  | Pyributhylcarb   | 77.2                    | 102.3 | 108.2 | 110.1 |
| 22  | Pyridaphenthion  | 44.6                    | 83.7  | 105.3 | 111.1 |
| 23  | Iprodione        | 53.5                    | 95.8  | 108.4 | 108.9 |

## 添加回収率 と再現性

Table 4  
Recoveries and RSDs of  
0.01 mg/L pesticides spiked to water

| No. | Compound         | Purified water |           | Waste water |
|-----|------------------|----------------|-----------|-------------|
|     |                  | Rec.           | RSD (n=4) | Rec.        |
| 1   | Etridiazole      | 98.1           | 1.4       | 80.8        |
| 2   | Simazine         | 99.4           | 1.1       | 94.9        |
| 3   | Diazinon         | 102.8          | 2.5       | 110.4       |
| 4   | Propyzamide      | 103.0          | 1.7       | 96.5        |
| 5   | TPN              | 92.2           | 3.2       | 31.6        |
| 6   | Terbucarb        | 104.8          | 1.7       | 111.9       |
| 7   | Tolclofos-methyl | 100.5          | 1.4       | 94.1        |
| 8   | Metalaxyl        | 96.3           | 1.1       | 86.9        |
| 9   | Dithiopyl        | 101.2          | 1.8       | 103.2       |
| 10  | Fenitrothion     | 109.9          | 3.5       | 96.9        |
| 11  | Chlorpyrifos     | 98.3           | 2.4       | 88.5        |
| 12  | Pendimethalin    | 101.2          | 2.4       | 103.7       |
| 13  | Isophenphos      | 101.6          | 2.0       | 101.4       |
| 14  | Methyldymron     | 80.2           | 13.1      | 36.5        |
| 15  | Butamifos        | 105.0          | 2.8       | 115.8       |
| 16  | Napropamide      | 104.2          | 1.8       | 107.1       |
| 17  | Flutolanil       | 103.7          | 2.4       | 103.6       |
| 18  | Isoprothiolane   | 105.1          | 2.3       | 107.2       |
| 19  | Isoxathion       | 109.5          | 4.4       | 82.0        |
| 20  | Mepronil         | 105.4          | 3.0       | 108.5       |
| 21  | Pyributhylcarb   | 100.4          | 2.8       | 103.5       |
| 22  | Pyridaphenthion  | 102.3          | 0.8       | 101.8       |
| 23  | Iprodione        | 103.1          | 1.8       | 94.7        |

## クロマトグラム

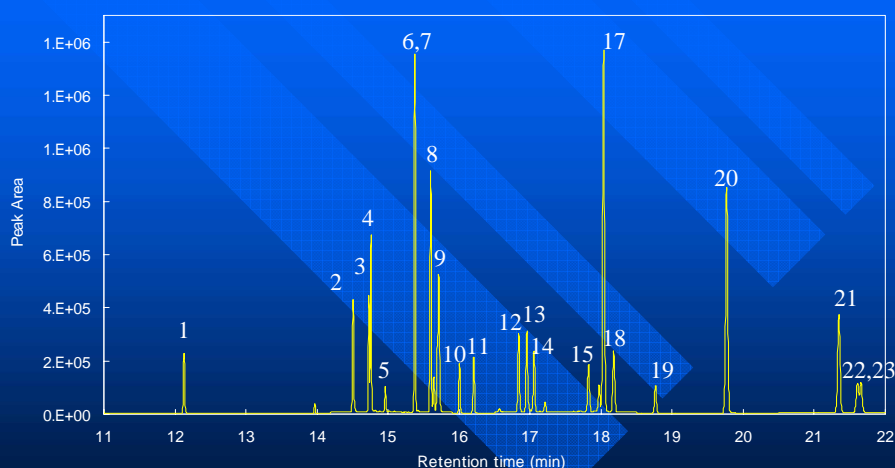
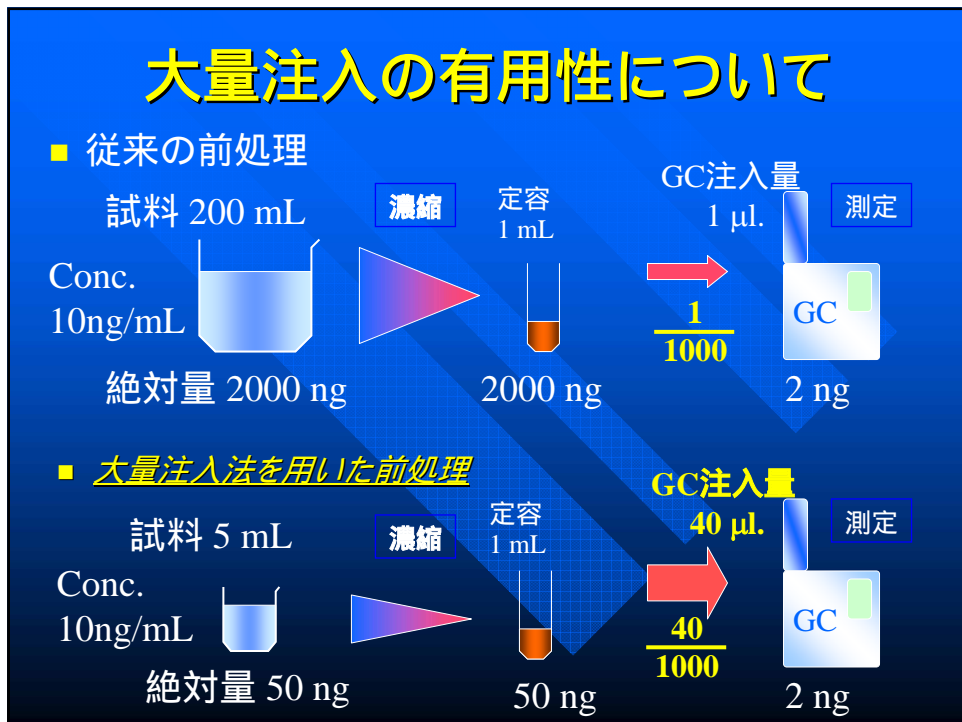
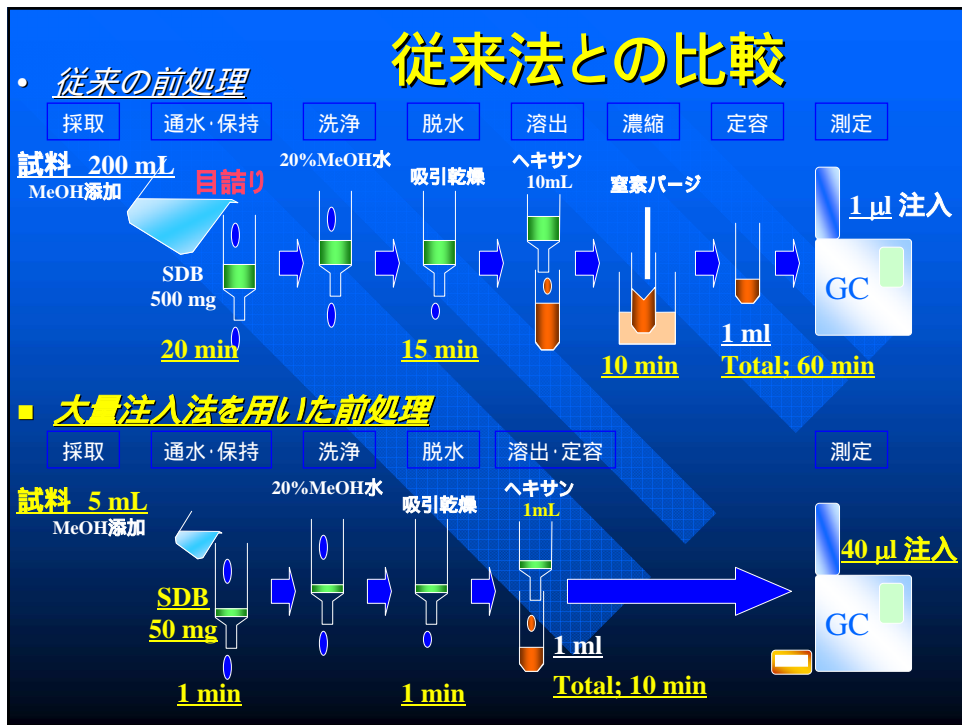


Fig. 3 GC/MS total ion chromatogram of  
0.01 mg/L pesticides spiked to waste water



## まとめ

- 大量注入法を用いることで試料量の少量化が可能となった。
- 窒素パージなどによる濃縮工程を省くことができた。
- 全体を通して、通常1時間かかる前処理が10分程で終了できた。
- 大量注入法を用いることで前処理の迅速化および簡易化が可能となった

## Interface of On-Line GC

