

した。操作のフローを図2に示した。

## B-5. 分析方法

### GC/MS 分析

測定用試料 2 $\mu$ L をスプリットレス方式（高圧注入）で GC/MS に注入し、SIM 法又は MRM 法 (GC/MS/MS 法) を用いて定量を行った。内部標準法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。

装置：Varian 450-GC, 300-MS

カラム：Varian VF-5MS (30m  $\times$  0.25mmID、膜厚 0.25 $\mu$ m)

注入方式：スプリットレス (高圧注入)、2 $\mu$ L

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

カラム温度：50 $^{\circ}$ C (2 分)  $\rightarrow$  (35 $^{\circ}$ C/分)  $\rightarrow$  120 $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  (6 $^{\circ}$ C/分)  $\rightarrow$  300 $^{\circ}$ C (2 分)

内部標準物質：アセナフテン-d10

キャリアガス：ヘリウム (カラム流量 1.2mL/分 定流量モード)

コリジョンガス：アルゴン

モニターイオン：表2に示した。

### LC/MS/MS 分析

測定用試料 5 $\mu$ L を LC/MS/MS に注入し、MS/MS で定量を行った。絶対検量線法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。

装置：Waters Acquity UPLC、Xevo TQ MS

カラム：Waters Acquity UPLC HSS T3 (2.1mmID $\times$ 100mm、粒径 1.8 $\mu$ m)

溶離液： A:0.2%ギ酸/アセトニトリル (95:5) B:アセトニトリル

A(100%) $\rightarrow$ (5.5 分) $\rightarrow$ A(5%)(1.5 分

保持)

カラム流量：0.35mL/分

コリジョンガス：アルゴン

脱溶媒ガス：窒素 1000L/hr、500 $^{\circ}$ C

モニターイオン：表3に示した。

(倫理面への配慮)

本研究は室内環境質 (空気及びハウスダスト) を対象とする調査・研究であり、人あるいは実験動物を対象とするものではない。ただし、試料採取に当たっては研究目的を含む研究の実施内容について説明し、所有者等の同意を得た上で実施する。

## C. 結果

### C-1. GC/MS 条件の検討

GC/MS 法では、アレスリン、ピフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、シラフルオフェン、エトフェンプロックス、クロルフェナピルを測定対象とした。各対象物質の標準溶液 (10mg/L) を GC/MS に注入し、スキャンモードでマススペクトルの測定を行った。得られたマススペクトルから各物質に特徴的なフラグメントを選択して SIM 法で用いるイオンとした。ペルメトリン、アレスリン、フタルスリン、フェノトリンは異性体が存在するため、ピークが二つに分かれた。ペルメトリンについては cis 体及び trans 体の個別の標準物質が入手できたため、それぞれを定量した。その他の化合物については異性体混合物の標準物質であったため、大きい方のピークを対象に定量を行った。

実際に試料採取では多量の空気を吸引することが想定され、目的成分以外の夾雑物が多く含まれる試験溶液の分析が行われることを想定し、夾雑物共存下でも目的成分だけを有効に分離定量が可能な GC/MS/MS を用いた MRM 法による定量メソッドについても開発した。

各対象物質の標準溶液(10mg/L)を GC/MS に注入し、スキャンモードでマススペクトルの測定を行った。得られたマススペクトルから各物質に特徴的な、できるだけ高質量数側のフラグメントを選択してこれを一段目四重極通過のイオン(プリカーサーイオン)とした。次に、数種類のコリジョンエネルギーでプリカーサーイオンを開裂させ、二段目四重極をスキャンモードで走査させて(プロダクトイオンスキャン)、開裂イオン(プロダクトイオン)のスペクトルデータを採取した。プロダクトイオンのマススペクトルから特徴的なイオンを選択して MRM 法で用いるイオンとした。

検量線は各化合物の 5、10、50、100 $\mu$ g/L アセトン溶液を測定して作成した。定量方法は、SIM 法、MRM 法いずれもアセナフテン-d10 を内部標準とする内部標準法を用いた。各化合物の定量下限値は検量線の最小濃度である 5 $\mu$ g/L とした。これは、空気 14.4m<sup>3</sup> を採取した場合、サンプル濃度としておよそ 0.35ng/m<sup>3</sup> に相当する。

## C-2. LC/MS/MS 条件の検討

LC/MS/MS 法では、チアクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、クロチアニ

ジン、チアメトキサム、フィプロニル、フロニカミド、エチプロール、ヒドラメチルノン、ピリプロキシフェン、ルフェヌロンを測定対象とした。平成 25 年度に新たに標準物質を入手したチアメトキサムとフィプロニルを測定対象物質をして追加した。各対象物質の標準溶液(1mg/L)を LC/MS/MS の MS/MS 部分に直接注入し、スキャンモードでマススペクトルの測定を行い、特徴的なイオンをプリカーサーイオンとした。次にコリジョンエネルギーを連続的に変化させてプリカーサーイオンを開裂させ、二段目四重極をプロダクトイオンスキャンモードで走査させてプロダクトイオンのマススペクトルを採取した。この中から特徴的なイオンを選択して MRM 法で用いるイオンとした。各イオンの選択、キャピラリー電圧、コーン電圧、コリジョンエネルギーの最適化は全て装置が自動的に行った。

分析カラムについては、Acquity UPLC HSS T3 の他に、同じく ODS 系の Acquity UPLC BEH C18 カラム(2.1mmID $\times$ 100mm、粒径 1.7 $\mu$ m)も用いて測定を行ったが、ピーク形状は HSS T3 カラムの方が良好であったため、HSS T3 を分析カラムとして用いることとした。

検量線は各化合物の 0.5、1、5、10、50 $\mu$ g/L メタノール溶液を用いて作成した。平成 24 年度にはベンゾフェノン-d10 を内部標準とする内部標準法を用いて GC/MS 法、LC/MS 法とも定量を行ったが、後述するようにベンゾフェノンを用いる方法は不都合があったため、内部標準物質をアセナフテン-d10 に変更した。アセナフテン-d10 は LC/MS/MS では検出でき

ないため、LC/MS/MS 法の定量方法は絶対検量線法とした。

各化合物の定量下限値は検量線の最小濃度である 0.5 $\mu\text{g/L}$  とした。これは、空気 14.4 $\text{m}^3$  を採取した場合、サンプル濃度としておよそ 0.035 $\text{ng/m}^3$  に相当する。

### C-3. 内部標準物質の検討

本研究においては、対象化合物の気中濃度はかなり低濃度になると推定され、試料抽出、濃縮後の最終液量は 1 $\text{mL}$  以下となると予想された。そのため、定量値の信頼性を確保するために内部標準法を用いることとした。また、GC/MS 用の測定試料と LC/MS 用の測定試料を別個にサンプリングすることはサンプリング依頼者に多大な負担をかけることとなるため、同一の試料を GC/MS 用及び LC/MS 用に分割する必要があると思われた。そのため、内部標準物質についても GC/MS、LC/MS いずれでも測定が可能な物質が好ましいと思われた。そこで、手持ちのサロゲート化合物の中から検討した結果、ベンゾフェノン-d10 がいずれの方法でも検出が可能であった。

しかし、ベンゾフェノン-d10 を抽出段階で添加すると、濃縮・乾固作業を行う際に、殺虫剤・防蟻剤成分は濃度の変化は見られないものの、ベンゾフェノン-d10 において濃度の減少が観察された。平成 24 年度ではベンゾフェノン-d10 の損失を防止するためにポリエチレングリコール (PEG) を添加する方法を採用したが、PEG 由来の妨害ピークの出現や質量分析計に負担がかかることが懸念された。

そこで、平成 25 年度は、内部標準物質

をアセナフテン-d10 に変更した。アセナフテン-d10 は GC/MS 法では検出可能であるが、LC/MS/MS 法では検出できないため、GC/MS 法は内部標準法で、LC/MS/MS 法は絶対検量線法で定量することとした。

### C-4. 検出されたピークの同定

実サンプルの測定を実施すると、目的物質の溶出予測時間周辺にピークが出現するケースがしばしば見受けられた。そこで、クロマトグラム上にピークが検出され、その保持時間が標準物質と若干異なる場合 (概ね $\pm 0.1$  分以内)、目的とする物質か否かの確認のため、試料と標準溶液を混合して co-injection 測定を実施した。co-injection 測定によりピークが 2 本に分かれた場合は目的物質以外とし、ピークが分かれなかった場合は目的物質と判定した。

### C-5. 実態調査結果

国立医薬品食品衛生研究所及び全国 12 ケ所の地方衛生研究所の協力により、21 軒の一般家庭における室内空気のサンプリングを行った。結果を表 4 に示した。9 軒の家庭の検体から殺虫剤成分が検出された。検出された殺虫剤についての結果を抜粋して表 5 に示した。

ネオニコチノイド系の殺虫剤ではネオニコチノイド様のエチプロールが 2 検体から検出された。検出濃度は 0.04 $\text{ng/m}^3$  及び 0.20 $\text{ng/m}^3$  で、いずれも ODS フィルターから検出された。その他のネオニコチノイド系殺虫剤は定量下限値未満であった。

ピレスロイド系殺虫剤では、アレスリ

ン、トラロメトリン、ペルメトリン、エトフェンプロックス、シラフルオフエンが延べ 12 検体から検出された。検出濃度は  $0.41\text{ng}/\text{m}^3 \sim 3.05\text{ng}/\text{m}^3$  であった。検出された 12 検体のうち、6 検体は石英フィルターから、6 検体は ODS フィルターから検出された。他のピレスロイド系殺虫剤は定量下限値未満であった。

その他の農薬類についても定量下限値未満であった。

#### D. 考察

今回検出された殺虫剤のうち、アレスリンは常温における蒸気圧が比較的高く気化しやすいため ODS フィルターで捕捉されたものと考えられた。ペルメトリンもアレスリンと同程度の蒸気圧を持つが、石英フィルターに捕捉されている検体と ODS フィルターで捕捉されている検体とに分かれている。これは、空気中にペルメトリンが吸着しやすいような粒子状物質が存在していたか否かによる違いによる可能性が考えられた。

一方、その他の殺虫剤はどれも比較的蒸気圧は低いため、粒子状物質に吸着して石英フィルターで捕捉されるものと予想された。しかし、実際には石英フィルターの検体で検出されるケースと ODS フィルターの検体で検出されるケースに分かれた。これは、各殺虫剤が吸着した粒子の粒径が小さかったものについては石英フィルターを通過して ODS フィルター上で捕捉された可能性が考えられた。今回用いた石英フィルター（ワットマン QM-A）は粒子保持能が  $2.2\mu\text{m}$  で、これより小さな粒子については捕捉できなかつ

た可能性がある。今後、サンプリングを行う際はより小さな粒子に対して保持能を持つ石英フィルター（たとえば東京ダイレック Model 2500 QAT-UP）を用いる必要があると考えられた。

#### E. 結論

室内空気中に存在する可能性のある準揮発性有機化合物のうち、防蟻剤・殺虫剤について、測定法を検討し、以下に示す方法を構築した。

対象化合物はピレスロイド系及び類似の殺虫剤としてアレスリン、ビフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、シラフルオフエン、エトフェンプロックス、ネオニコチノイド及び類似の殺虫剤としてチアクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、チアメトキサム、クロチアニジン、フロニカミド、エチプロール、クロルフェナピル、その他、家庭用の毒餌式殺虫剤に用いられるヒドラメチルノン、ペットのノミ駆除薬として配合される昆虫成長阻害剤であるピリプロキシフェン、ルフェヌロンとした。捕集には BHT を含浸させた石英フィルターとエムポアディスク C18 を積層して使用した。抽出にはアセトンによる超音波抽出を使用した。測定はアレスリン、ビフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、シラフルオフエン、エトフェンプロックス、クロルフェナピルについては GC/MS 法 (SIM 法) 及び GC/MS/MS 法 (MRM 法) を使用し、チクロプリド、ア

セタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、チアメトキサム、クロチアニジン、フロニカミド、エチプロール、ヒドラメチルノン、ピリプロキシフェン、ルフェヌロンについては LC/MS/MS 法を使用した。GC/MS 法では内部標準としてアセナフテン-d10 を用いる内部標準法、LC/MS/MS 法では絶対検量線法で定量を行った。

以上の分析法で定量下限値は測定段階で GC/MS 法において 5 $\mu$ g/L、LC/MS/MS 法において 0.5 $\mu$ g/L であり、サンプル捕集量 14.4m<sup>3</sup> の場合、サンプル濃度としてそれぞれおよそ 0.35 ng/m<sup>3</sup>、0.035 ng/m<sup>3</sup> と見積もられた。

全国 21 軒の一般家庭における実態調査の結果、9 軒の家庭の検体から殺虫剤成分が検出された。検出されたのはエチプロール、アレスリン、トラロメトリン、ペルメトリン、エトフェンプロックス、シラフルオフェンであった。濃度範囲は 0.04ng/m<sup>3</sup>~3.05ng/m<sup>3</sup> であった。一部の検体では ODS フィルターから殺虫剤成分が検出されている。これは、ガス状の成分が捕捉されたケースと、石英フィルターのメッシュを通過した粒子が ODS フィルター上に捕捉されたケースが考えられたが、どちらのケースに由来しているのかは不明である。今後は、より小さい粒子に対して保持能を持つ石英フィルターを使用する必要があると考えられた。

#### F. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表 なし

#### G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得 なし
2. 実用新案登録 なし
3. その他 なし

#### H. 参考文献

辻 清美：空気質中のピレスロイド系殺虫剤、防虫剤の分析法の検討と放散試験に関する研究，厚生労働科学研究費補助金 化学リスク研究事業 化学物質、特に家庭内の化学物質の曝露評価手法の開発に関する研究 平成 18—20 年度 総合研究報告書，48-68 (2009)

表1 測定対象とした防蟻剤・殺虫剤

ネオニコチノイド	イミダクロプリド	ピレスロイド	アクリナトリン
	クロチアニジン		アレスリン
	ジノテフラン		トラロメトリン
	ニテンピラム		ビフェントリン
	アセタミプリド		フェノトリン
	チアクロプリド		ペルメトリン
	チアメトキサム		フタルスリン
ネオニコチノイド様	エチプロール		エトフェンプロックス
	フロニカミド		シラフルオフエン
	フィプロニル		その他
	クロルフェナピル	ルフェヌロン	
	ヒドラメチルノン		

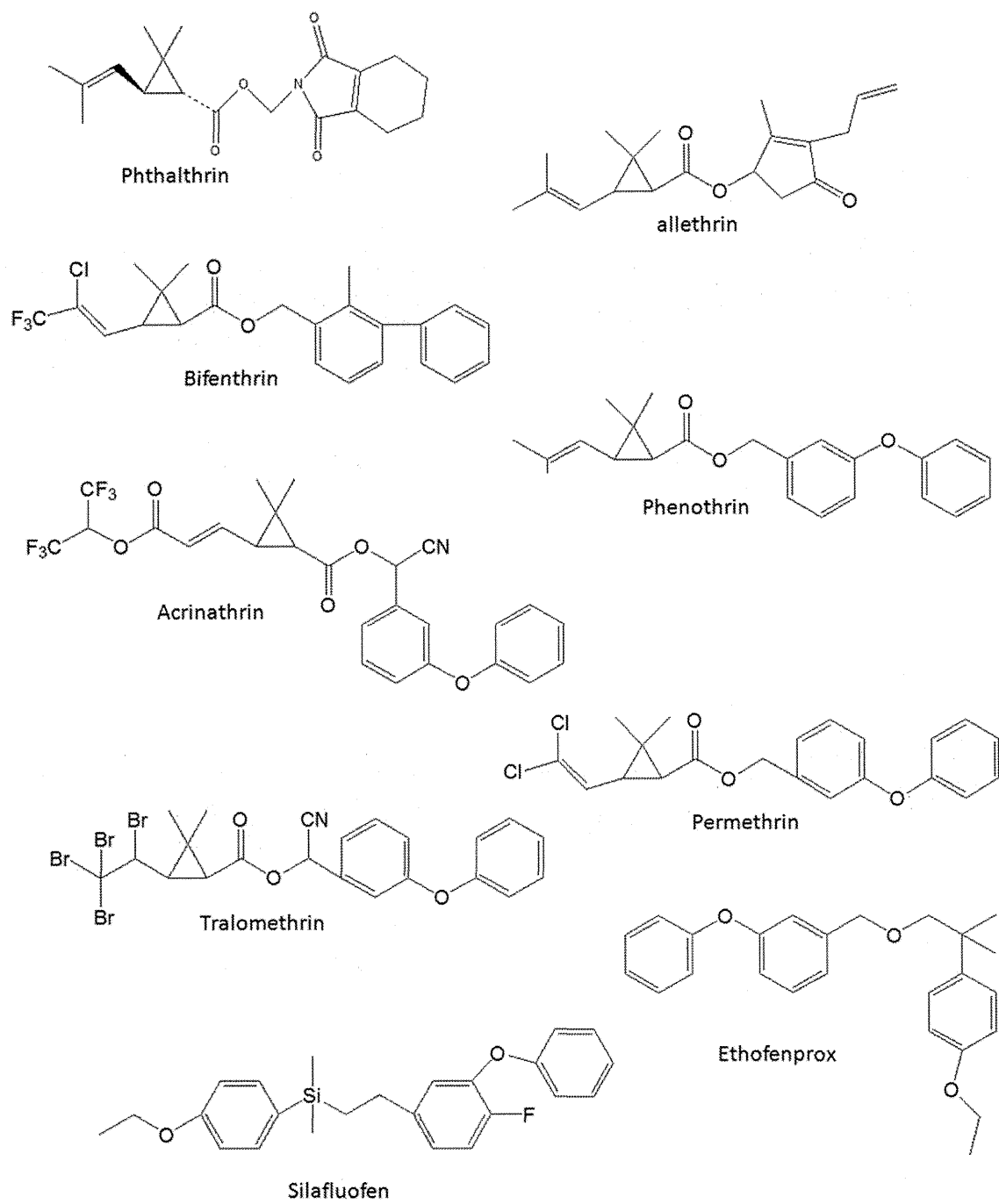


図1 分析対象化合物の構造式(1)

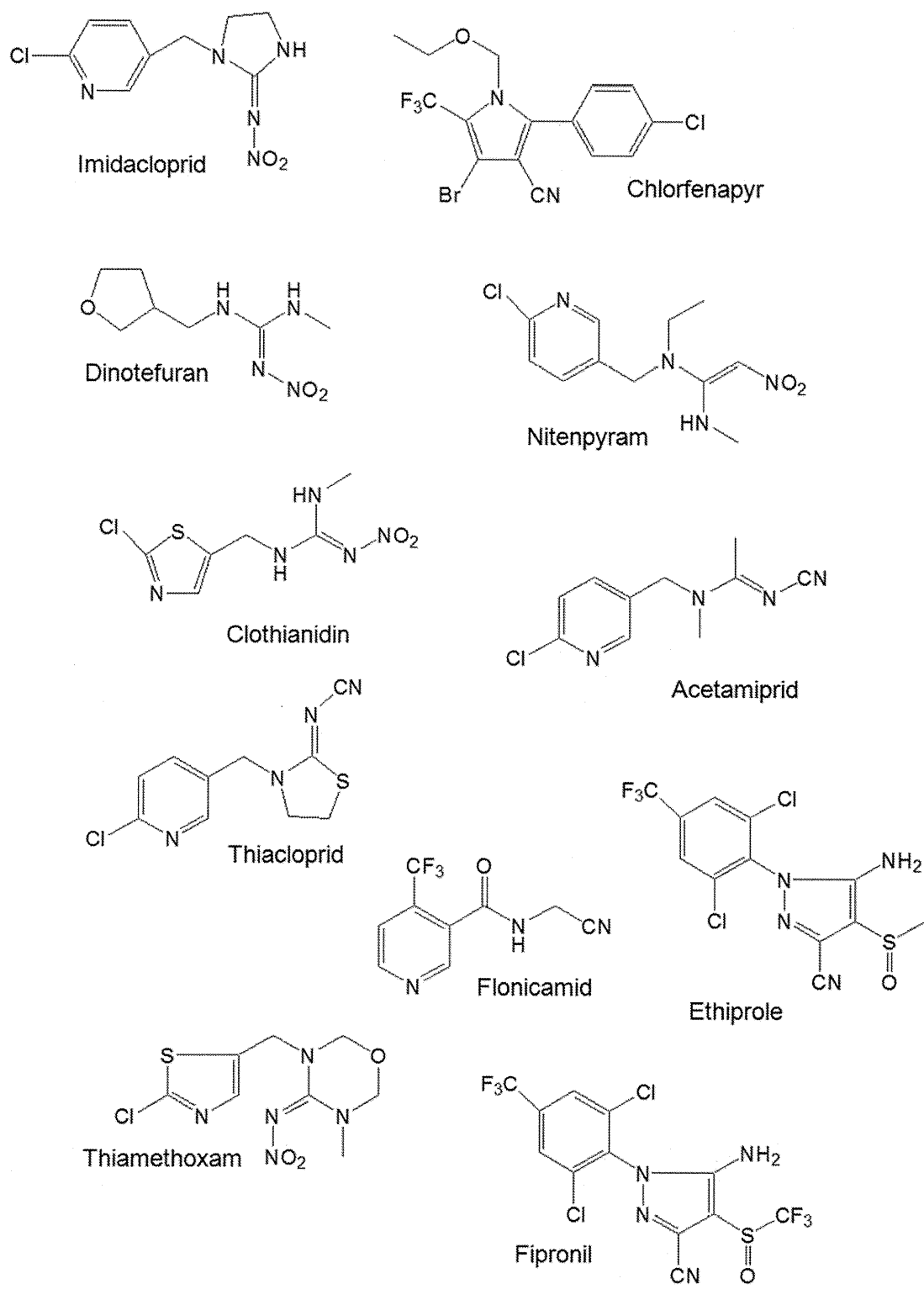


図1 分析対象化合物の構造式(2)



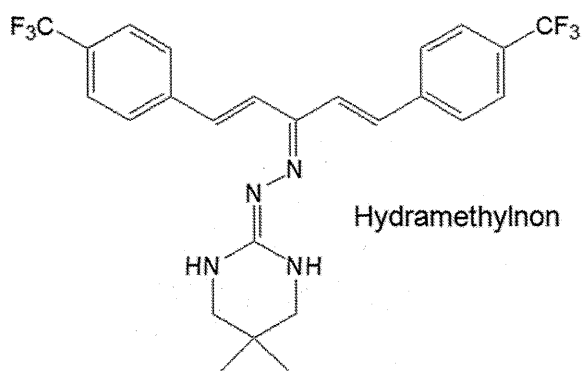
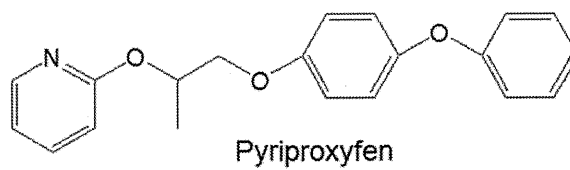
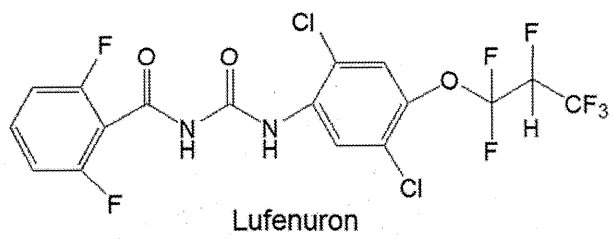


図1 分析対象化合物の構造式(3)

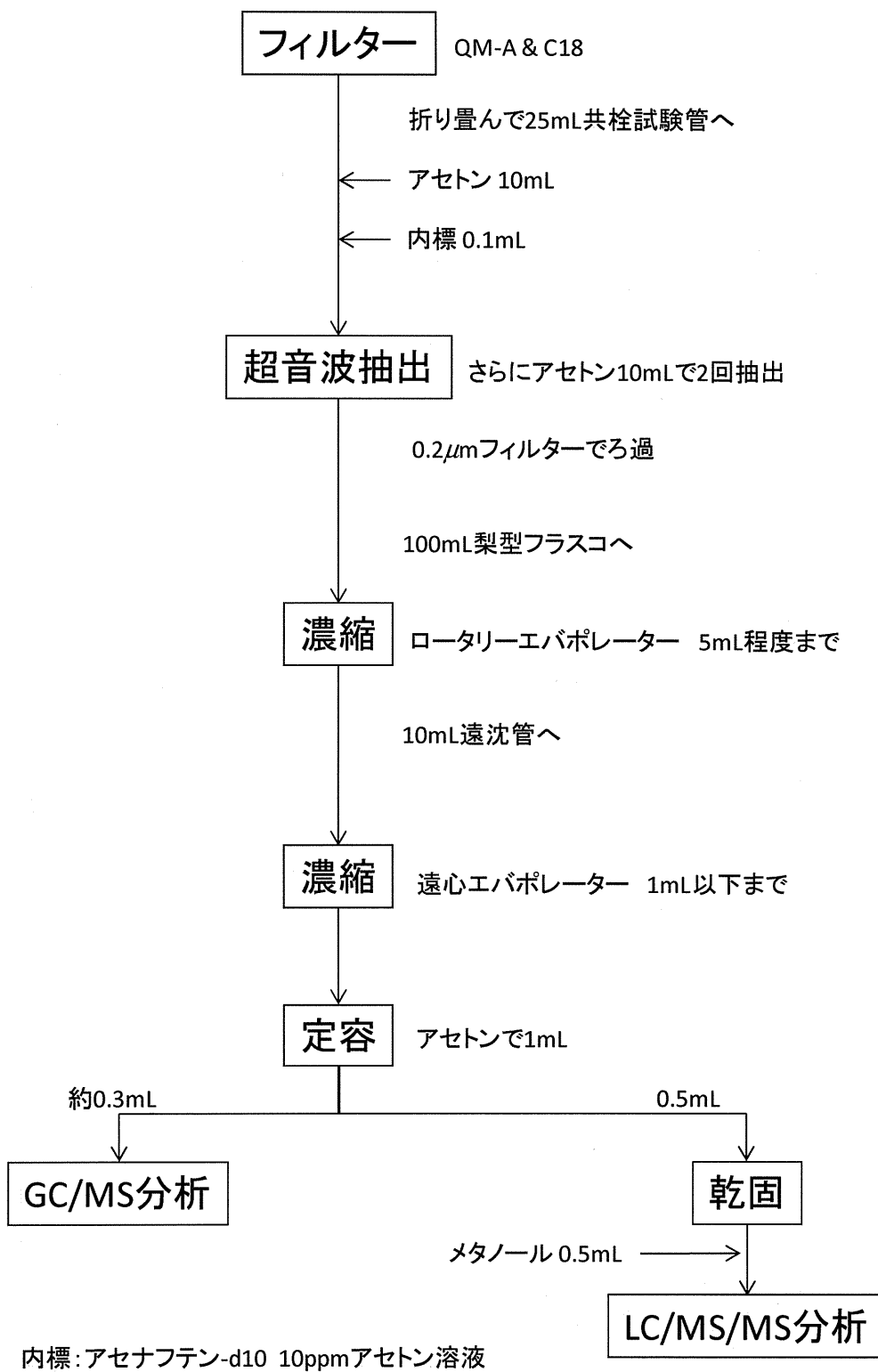


図2 分析フロー

表2 GC/MS法、GC/MS/MS法の測定条件

	保持時間 (分)	SIM法	MRM法		
		測定イオン (m/z)	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コリジョンエネルギー (v)
アセナフテン-d10	10.63	164	164	164	2
アレスリン	20.34	123, 136	302	123	10
クロルフェナピル	22.502	59, 408	408	364	5
ビフェントリン	25.905	181, 166	422	181	10
フタルスリン	26.044	164, 123	164	107	10
フェントリン	26.847	183, 123	350	123	10
アクリナトリン	27.828	208, 181	208	181	5
cis-ペルメトリン	28.842	183, 163	390	163	10
trans-ペルメトリン	29.07	183, 163	390	163	10
エトフェンプロックス	30.798	163, 135	376	163	10
シラフルオフエン	31.013	286, 179	286	258	10
トラロメトリン	32.965	253, 181	253	174	5

表3 LC/MS/MS法の測定条件

	極性	保持時間 (分)	キャピラリー電圧 (kv)	コーン電圧 (v)	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コリジョンエネルギー (eV)
ヒドラメチルノン	positive	4.78	0.5	54	495.26	323.21	30
ピリプロキシフェン	positive	6.01	0.5	22	322.21	96.02	16
チアメトキサム	positive	2.37	0.5	20	291.9	211	12
チアクロプリド	positive	3.28	0.5	28	252.99	126.06	20
アセタミプリド	positive	3.00	0.5	24	223.07	125.99	22
ニテンピラム	positive	2.25	0.5	20	271.05	99.03	18
ジノテフラン	positive	2.00	0.5	16	203.11	129.05	12
イミダクロプリド	positive	2.87	0.5	22	256.09	209.2	16
クロチアニジン	positive	2.76	0.5	18	249.95	168.98	14
フィプロニル	negative	5.21	0.5	24	435.03	330.07	16
エチプロール	negative	4.53	0.5	22	395.02	330.9	12
フロニカミド	positive	2.44	1.3	26	229.98	203.12	14
ルフェヌロン	positive	5.76	1.3	28	511.03	158.03	20
ベンゾフェノン-d10	positive	4.83	1.3	25	193.21	110.14	15

表4 実態調査結果(1)

検体	イミダクロプリド		クロチアニジン		ジノテフラン		ニテンピラム		アセタミプリド		チアクロプリド	
	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表4 実態調査結果(2)

検体	チアメキサム		エチプロール		フロニカミド		フィプロニル		クロルフェナピル	
	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ND	ND	ND	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表4 実態調査結果(3)

検体	アクリナトリン		アレスリン		トラロメトリン		ピフェントリン		フェントリン		ベルメトリン	
	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS
1	ND	ND	ND	ND	ND	2.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	0.49	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.66	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.41
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND	ND	1.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.05	ND
13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ND	ND	ND	2.74	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	ND	ND	ND	1.04	0.66	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
21	ND	ND	ND	ND	2.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表4 実態調査結果(4)

	フタルスリン		エトフェンプロックス		シラフルオフェン		ピリプロキシフェン		ルフェヌロン		ヒドラメチルノン	
	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS	石英	ODS
1	ND	ND	1.02	ND	1.80	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND



表5 実態調査で検出された化合物

検体	エチプロール		アレスリン		トラロメトリン		ベルメトリン		エトフェンプロックス		シラフルオフエン	
	石英	C18	石英	C18	石英	C18	石英	C18	石英	C18	石英	C18
1	ND	ND	ND	ND	ND	2.11	ND	ND	1.02	ND	1.80	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	0.04	ND	ND	ND	0.49	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.66	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.41	ND	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND	ND	1.47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.05	ND	ND	ND	ND	ND
13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ND	0.20	ND	2.74	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	ND	ND	ND	1.04	0.66	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
21	ND	ND	ND	ND	2.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究

ネオニコチノイド系殺虫剤による室内空気汚染と曝露評価

研究分担者 齋藤育江 東京都健康安全研究センター 主任研究員

研究要旨

近年、シロアリ駆除剤として使用されているネオニコチノイド系殺虫剤について、室内空気中及びハウスダスト中の濃度測定法を検討し、当該薬剤を用いてシロアリ駆除を行った2軒の木造一戸建住宅(住宅A及び住宅B)で調査を実施した。分析にはLC/MS/MSを用い、Positive-ESIモードで測定した。空気の採取は、直径47mmの石英フィルター及びオクタデシルシリカゲルフィルターを用い、ミニポンプにより流速3L/minで72時間採取した。空気採取後のフィルターは、メタノール10mLで超音波抽出し、窒素気流下で20倍濃縮して分析用試料とした。本測定法による空気中ネオニコチノイド系殺虫剤の回収率は87.2%~96.4%、定量下限値は0.005 ng/m<sup>3</sup>~0.060 ng/m<sup>3</sup>であった。ハウスダストの採取は、掃除機にダストサンプラーを装着し、1部屋の床全面を吸引して行った。採取したハウスダストは50mgをメタノール1mLで超音波抽出し、メンブレンフィルターでろ過して分析用試料とした。本測定法によるハウスダスト中ネオニコチノイド系殺虫剤の回収率は76.4%~89.6%、定量下限値は2.0 ng/g~20.0 ng/gであった。住宅調査の結果では、住宅Aからクロチアニジン、住宅Bからイミダクロプリドが検出された。2軒の住宅のうち室内空気中濃度が高かったのは住宅A(薬剤処理後3年7ヵ月)で、クロチアニジンの濃度は、床下:3.1 ng/m<sup>3</sup>、1階:1.1 ng/m<sup>3</sup>、2階:0.66 ng/m<sup>3</sup>であった。住宅Bでは、床下のみからイミダクロプリドが検出され、薬剤処理後1ヵ月の冬期は0.058 ng/m<sup>3</sup>、処理後6ヵ月の夏期は0.81 ng/m<sup>3</sup>と、夏期は冬期に比べ、14倍高濃度であった。また、ハウスダストでは、住宅Bの処理後1ヵ月のイミダクロプリドが98,900 ng/gと高濃度で検出された。

A. 研究目的

有機リン系殺虫剤のクロルピリホスは、平成14年の建築基準法改正により、シロアリ駆除剤としての使用が禁止され<sup>1)</sup>、近年は、ピレスロイド系あるいはネオニコ

チノイド系殺虫剤が代替として使用されるようになってきている。クロルピリホスによる室内汚染については、室内空気中の濃度<sup>2,3)</sup>や白米への吸着<sup>4)</sup>などが報告されているが、近年用いられている代替

殺虫剤では、室内環境中の濃度についての報告が少ない。そこで、本研究では、これらの代替薬剤のうち、ネオニコチノイド系殺虫剤について、高速液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS/MS)を用いた、室内空気中及びハウスダスト中の濃度測定法を検討し、2軒の住宅について調査を行った。

## B. 研究方法

### B-1. 測定対象物質

シロアリ駆除剤として登録されている以下の5物質を測定対象とした。ジノテフラン、チアメトキサム、イミダクロプリド、クロチアニジン、アセタミプリド。

### B-2. 空気中のネオニコチノイド系殺虫剤測定法

空気の採取には、直径47 mmの石英フィルター(2500QAT-UP、東京ダイレック製)及びオクタデシルシリカゲル(ODS)フィルター(Empore Disk C18 Fast Flow、3M製)を用いた。石英フィルター及びODSフィルターはメタノールにより浸漬洗浄後、風乾し、石英フィルターが前段、ODSフィルターが後段となるよう、ろ紙ホルダー(EMO-47、GLサイエンス製)にセットした。空気は、ミニポンプ(MP-Σ500、柴田科学製)を用い、流速3 L/minで72時間採取した(空気量:13.0 m<sup>3</sup>)。空気採取後のフィルターはガラス試験管に移し、密栓して分析直前まで冷蔵保存(4℃)した。分析に際しては、試料を室温に戻した後、メタノール10 mL及び内部標準としてカルバマゼピン-d<sub>10</sub>を0.5 ng加えて10分間超音波抽出した。次に、得られた抽出液

を窒素気流下で20倍濃縮し、分析用試料とした。空試験は、未使用のフィルターを用いて同様の操作を行った。なお、試験操作に用いる器具はすべて使用直前にメタノールですすぎ、風乾した後に使用した。

### B-3. ハウスダスト中のネオニコチノイド系殺虫剤測定法

ハウスダストの採取は、掃除機にダストサンプラー(シントーファイン社製)を装着し、1部屋の床全面を吸引して行った。採取したハウスダストは、ガラス試験管に入れて密栓し、分析直前まで冷凍保存(-20℃)した。分析に際しては、試料を室温に戻した後、食品、プラスチック片、紙等を除き均一になるよう混合した。その後、試験管中に50 mgを秤り取り、メタノール1 mL及び内部標準としてカルバマゼピン-d<sub>10</sub>を1 ng加えて20分間超音波抽出後、メンブレンフィルター(孔径0.2 µm)でろ過して分析用試料とした。

### B-4. LC/MS/MS分析条件及び定量計算

LC/MS/MSの分析条件を表1に示す。測定対象物質の同定については、プレカーサーイオン(1st MRM)及びプロダクトイオン(2nd MRM)のピークが標準物質の保持時間±5秒以内に出現し、かつ両者の相対強度が標準物質の±20%以内であることにより行った。定量は、測定対象物質と内部標準物質のピーク面積比を求めて、別に作成した検量線より、下記の式を用いて定量計算を行なった。

空気中濃度の計算式

$$Ca = \frac{(As - At) \times E \times 1000}{c \times V \times 298 / (273 + t) \times P / 1013}$$

Ca: 25℃における空気中濃度( $\text{ng}/\text{m}^3$ )、As: 試料中の物質濃度( $\text{ng}/\text{mL}$ )、At: トラベルブランクの物質濃度( $\text{ng}/\text{mL}$ )、E: 抽出溶液量( $\text{mL}$ )、c: 抽出溶液の濃縮倍率(倍)、V: ガスメーターで測定した空気捕集量( $\text{m}^3$ )、t: 空気採取時の平均気温( $^{\circ}\text{C}$ )、P: 空気採取時の平均大気圧( $\text{hPa}$ )

ハウスダスト中濃度の計算式

$$Cd = \frac{(As - At) \times E}{c \times W}$$

Cd: ハウスダスト中濃度( $\text{ng}/\text{g}$ )、As: 試料中の物質濃度( $\text{ng}/\text{mL}$ )、At: トラベルブランクの物質濃度( $\text{ng}/\text{mL}$ )、E: 抽出溶液量( $\text{mL}$ )、c: 抽出溶液の濃縮倍率(倍)、W: 抽出に用いたハウスダスト重量( $\text{g}$ )

混合標準溶液を分析して得られたクロマトグラムを図 1 に示す。測定対象物質のピークの保持時間はいずれも 1 分~2 分以内と近接していたが、1st MRM 及び 2nd MRM がそれぞれ異なっていたため、定量分析に支障はみられなかった。

#### B-5. 検量線

混合標準液をメタノールで希釈し、0.1  $\text{ng}/\text{mL}$ ~20  $\text{ng}/\text{mL}$  の標準系列を調整し、10  $\mu\text{L}$  を LC/MS/MS に注入した。得られたピーク面積を内部標準物質カルバマゼピン- $\text{d}_{10}$  のピーク面積で除して比を求め、この比と標準系列の溶液濃度より検量線を

作成した。

#### B-6. 定量下限値

定量下限値の算出では、空試験のブランク値を求め( $n=6$ )、ブランクの無い物質については、標準溶液のクロマトグラムより、ノイズの 5 倍のシグナル強度 ( $S/N=5$ ) に相当する溶液濃度を求め、ブランクのある物質については、標準偏差の 10 倍を用いて定量下限値を算出した。この濃度を用いて定量下限値を算出した。

#### B-7. 空気中ネオニコチノイド系殺虫剤の添加回収試験

添加回収試験は、前段の石英フィルターに測定対象物質を 50  $\text{ng}$  添加し、2 段目及び 3 段目に ODS フィルターをセットして、清浄空気を流速 3  $\text{L}/\text{min}$  で 72 時間(空気量: 13.0  $\text{m}^3$ ) 通気した。通気後のフィルターは、石英、ODS をそれぞれ別にして試験管に入れ、メタノール 5  $\text{mL}$  及び内部標準としてカルバマゼピン- $\text{d}_{10}$  を 1  $\text{ng}$  加えて 10 分間超音波抽出し、窒素気流下で 5 倍濃縮して分析用試料とした( $n=3$ )。

#### B-8. ハウスダスト中ネオニコチノイド系殺虫剤の添加回収試験

実際の住宅室内から採取したハウスダストをメタノールで超音波洗浄後、風乾したものを試料とした。洗浄済ハウスダスト 50  $\text{mg}$  を試験管に量り取り、測定対象物質 10  $\text{ng}$  を添加し、風乾した後、メタノール 1  $\text{mL}$  及び内部標準としてカルバマゼピン- $\text{d}_{10}$  を 1  $\text{ng}$  加えて 20 分間超音波抽出後、メンブレンフィルター(孔径 0.2  $\mu\text{m}$ )でろ過して分析用試料とした( $n=3$ )。