

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究年度終了報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する  
室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中準揮発性有機化合物試験法の開発（防蟻剤・殺虫剤）

研究分担者 上村 仁 神奈川県衛生研究所 理化学部 主任研究員

研究要旨

室内空气中に存在する可能性のある準揮発性有機化合物（SVOC）のうち、防蟻剤・殺虫剤について測定法を検討した。本年度は GC/MS 法によって測定可能な化合物を対象とした。ピレスロイド系及び類似の殺虫剤としてアレスリン等 9 物質、ネオニコチノイド系類似の殺虫剤としてクロルフェナピルの計 10 物質について測定法を構築した。

空气中的 SVOC の捕集には、酸化防止剤として 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、1L/分で 24 時間空気を吸引してフィルター上に捕集した。フィルターからの抽出にはアセトンを使用した。測定は GC/MS 法(SIM 法)を使用した。内部標準としてアセナフテン-d10 及びクリセン-d12 を用いる内部標準法による定量とした。ISO 等で検討されているポリウレタン樹脂フォーム（PUF）を用いる方法についても検討し、エムポアディスクを用いる方法と同様、使用可能であることがわかった。これらの方法で上記 SVOC と共に従来からの規制項目であるフェノブカルブ、クロロピリホス、ダイアジノンについても測定可能であった。

GC/MS 分析の際に、フィルター抽出物中の夾雑物質に由来すると思われるマトリクス効果が認められ、ピーク面積が増大する現象が現れた。その影響は使用する機器にも依存する可能性が考えられたが、検量線作成用の標準液調製の際にブランクフィルターの洗浄アセトン等を用いることにより、ある程度マトリクス効果を相殺することが可能であった。

A. 研究目的

室内空气中の揮発性有機化合物（VOC）や準揮発性有機化合物（SVOC）についての測定方法は現状では必ずしも十分に整備されている状況ではない。室内濃度指針値の見直し作業を進める上で多くの検体を地方衛生研究所の協力のもと分析することが必要不可欠であるが、統一的な妥当性が検証された分析法が確立

されていない。そこで、室内空气中の SVOC のうち、殺虫剤（ピレスロイド系及びネオニコチノイド系）について、測定方法を確立することを目的とする。わが国で汎用されている石英フィルターとオクタデシルシリル固相抽出ディスク（ODS フィルター）を併用する方法を標準に、ISO 等で検討されているポリウレタン樹脂フォーム（PUF）を用いる方法についても

比較を行う。また、確立した方法が従来からの規制項目であるフェノカルブ、クロルピリホス、ダイアジノンの分析にも適用できるかについて検討を行う。

平成 27 年度は GC/MS 法で分析可能な殺虫剤について分析法の確立を目指した。

## B. 研究方法

### B-1. 対象とする防蟻剤・殺虫剤の選定

家庭用殺虫剤・防蟻剤として汎用されるピレスロイド系殺虫剤、ネオニコチノイド系殺虫剤の中から、本年度は GC/MS 法で測定可能で、標準物質が入手できた化合物を選定した。表 1 に選定した化合物名を示した。

ピレスロイド系及び類似の殺虫剤は、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を対象とした。

ネオニコチノイド系及び類似の殺虫剤のうち、GC/MS 法による測定が可能であったクロルフェナピルについても対象とした。

また、現在指針値が設定されているクロルピリホス、フェノカルブ、ダイアジノンについて、同一メソッドで測定できるのかを検討した。

各化合物の構造式を図 1 に示した。

### B-2. 試薬及び捕集剤

#### 試薬

標準物質はいずれも和光純薬工業製のアレスリン、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、クロルフェナピル、エトフェンプロックス、シラフルオフェン、クロルピリホス、フェノカルブ、ダイアジノンを使用した。内部標準物質は C/D/N Isotope 社製のアセナフテン-d10 及びクリセン-d12 を使用した。アセ

トンは和光純薬工業製の残留農薬・PCB 試験用(5000 倍)を使用した。ジブチルヒドロキシトルエン(2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール：BHT)は和光純薬工業製試薬特級を使用した。

#### 捕集剤

石英フィルター(直径 47mm、粒子保持能 0.3 $\mu$ m：東京ダイレック製 Model 2500 QAT-UP)及びエムポアディスク(直径 47mm：住友 3M 製 C18 以下、ODS ディスクと表記)を用いた。石英フィルターは使用前に電気炉で 450、4 時間加熱し、ODS ディスクはアセトン洗浄して不純物を除去した。

石英フィルター及び ODS ディスクは捕集物質の酸化を防止するため、以下の方法で BHT を含浸させた後、使用した。各フィルターを 1mg/L BHT アセトン溶液に浸漬後、真空デシケーター中でアセトンを揮発させ、BHT を含浸させた。

PUF 法に用いる捕集剤は以下の通りである。石英フィルターは直径 32mm のものを用いた。上記と同様の処理を行い、BHT を含浸させた。PUF フィルターはあらかじめ洗浄されている製品はそのまま、洗浄されていない製品ではアセトンに浸し、超音波洗浄を行った後、真空デシケーター中でアセトンを除去した。さらに、1mg/L BHT アセトン溶液に浸漬し、軽く絞った上で真空デシケーター中でアセトンを揮発させて BHT を含浸させた。

### B-3. 捕集方法

室内空気の捕集方法は辻の方法に準じた。すなわち、石英フィルター(加熱して汚染を除去後 BHT 含浸)と ODS ディスク(アセトン洗浄後 BHT 含浸)2 枚を重ねてる紙ホルダー(ジーエルサイエンス EMI-47)にセットし、サンプリングポンプ(ジーエルサイエンス SP208 10L)により石英フィルター側から空気を吸引した。吸引速度は 1L/分、吸引時間は 24

時間とし、吸引量は 1440L であった。

以上の捕集方法と合わせ、石英フィルターと PUF の組み合わせによる捕集についても検討した。吸引速度、吸引時間、吸引量は上記と同一である。

#### B-4. 測定用試料の調製

サンプリング終了後、石英フィルター、ODS ディスクをそれぞれ共栓試験管に入れ、アセトン 10mL を加え、5 分間超音波抽出又は振とう抽出を行った。アセトンを分取後、再度アセトン 10mL で抽出を行い、アセトンを合わせた。アセトンに懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター (0.2 $\mu$ m 又は 0.45 $\mu$ m あらかじめアセトン 20mL 程度で洗浄したもの) でろ過した後、内部標準溶液 (アセナフテン-d10 及びクリセン-d12 アセトン溶液。いずれも 1mg/L) 100 $\mu$ L を添加し、ロータリーエバポレーターで 3mL 程度まで濃縮し、10mL 遠沈管に移した。これを窒素吹きつけ又は遠心エバポレーターで 1mL 以下まで濃縮し、アセトンで 1mL とした。この溶液を GC/MS 測定用試料とした。操作のフローを図 2 に示した。

PUF 法においては、石英フィルターの抽出方法は上記と同様である。PUF フィルターはビーカーに入れてアセトン 100mL を加えて 5 分間超音波抽出を行い、アセトンを分取後、再度アセトン 100mL で超音波抽出を行った。アセトンを合わせ、内部標準液を添加後、ロータリーエバポレーターで 3mL 程度まで濃縮し、10mL 遠沈管に移した。これを窒素吹きつけ又は遠心エバポレーターで 1mL 以下まで濃縮し、アセトンで 1mL として GC/MS 測定用試料とした。

#### B-5. 分析方法

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 : Thermo Fisher Scientific TRACE 1310, TSQ-8000

カラム : アジレント 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 : 280

イオン源温度 : 230

カラム温度 : 50 ( 2 分 ) ( 35 / 分 ) 120

( 6 / 分 ) 310 ( 2 分 )

内部標準物質 : アセナフテン-d10 及びクリセン-d12

キャリアガス : ヘリウム ( カラム流量 1.0mL/ 分 定流量モード )

モニターイオン : 表 2 に示した。

#### (倫理面への配慮)

本研究は室内環境質を対象とする調査・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. 対象とする濃度域の設定

分析法を構築するに当たり、どの程度までの濃度を測定する必要があるのかについて検討した。

対象とする化合物には現在、室内濃度指針値は設定されていない。そこで、現在指針値が設定されている殺虫剤 ( クロルピリホス、フェノプロカルブ、ダイアジノン ) の指針値と同化合物の ADI 値を参考とした。すなわち、指針値と ADI 値の比をとると、その比はダイアジノンが一番小さく、ダイアジノンが他の化合物に比べて ADI 値に対して指針値が低く ( 厳しく )

設定されていた。そこで、ダイアジノンの指針値/ADI値(58)を他の対象化合物のADI値に乗じて指針値として想定される濃度を見積もった。本研究においてはその1/10程度の濃度が測定できることを目標に分析法を検討した。表3に想定した濃度を示した。想定される指針値が最も低かったのはトラロメトリンの435ng/m<sup>3</sup>で、この濃度の検体を今回検討した前処理で抽出、濃縮した場合、GC/MSに注入する試験溶液濃度は626μg/Lとなる。よって、その約1/10濃度である、50μg/Lを測定できることを条件とした。

### C-2. GC/MS条件の検討

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ен、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を図3に示した。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。それぞれ大きい方のピークを対象に定量を行った。

以上の化合物と併せ、従来からの規制項目であるクロルピリホス、フェノブカルブ、ダイアジノンについても同じ方法で測定可能であった。本条件で測定した標準溶液のクロマトグラム例を図4に示した。

検量線は各化合物の50、100、200、500μg/Lアセトン溶液を測定して作成した。定量方法は、アセナフテン-d10及びクリセン-d12を内部標準とする内部標準法を用いた。クロルピリホス、フェノブカルブ、ダイアジノンについてはアセナフテン-d10を内部標準として、

その他の化合物についてはクリセン-d12を内部標準として用いた。

### C-3. 前処理方法の検討

フィルターの抽出条件について検討した。

抽出溶媒にアセトン、アセトニトリル、ヘキサン/ジエチルエーテル(9:1)を用いてそれぞれ比較した。その結果、アセトニトリル抽出の場合、アセナフテン-d10付近に同じ質量数において妨害があり、ヘキサン/エーテル抽出の場合はトラロメトリンがほとんど回収されなかったため、抽出溶媒にはアセトンを用いることとした。

アセトン抽出する際の条件について検討した。アセトン10mLで抽出を行い、抽出方法を超音波抽出(5分)と振とう抽出(水平振とう200rpm 5分)の場合、それぞれ抽出回数を1回~3回で比較した。結果を図5-1~図5-5に示した。いずれの場合も2回目の抽出でほぼ全量が回収できていたため、抽出回数は2回とした。

PUFフィルターの抽出の際は、PUFが多量のアセトンを含んでしまうため、ガラス棒等でPUFを絞ってアセトンを回収した。

### C-4. 試料採取方法の検討

ODSフィルター、PUFフィルターそれぞれの方法における捕集率について検討した。

ODSフィルターが1枚のみの場合、化合物によっては破過する可能性があると考え、ODSフィルターを2枚重ねとした。各フィルターを試料採取時と同様にセットし、石英フィルター上に1mg/L混合標準溶液0.1mLを添加し、1L/分で24時間空気を吸引し、それぞれのフィルターにおける捕集率を測定した。

ODSフィルター法の結果を図6に示した。ピフェントリン、アクリナトリン、ペルメトリン、エトフェンプロックス、シラフルオフен、

トラロメトリンはほぼ石英フィルター上に残留していた。フェノブカルブ、クロルピリホス、フタルスリンは1枚目の ODS フィルターまでで捕集された。アレスリン、フェノトリンは2枚目の ODS フィルターまでで捕集されていた。

PUF フィルター法の結果を図7に示した。フェノブカルブ、クロルピリホス、アクリナトリンは一部が PUF フィルターまで移動し、その他の化合物は石英フィルター上に残留していた。

#### C-5. GC/MS 分析時のマトリクス効果

回収率検討の際に、フィルターからの回収率が 200~300%という異常な値を示すことがあった。アセトンのみを溶媒とした標準溶液に対し、捕集用のフィルターのブランク抽出アセトンやろ過用のフィルターのアセトン洗浄液を使用して希釈した標準溶液でピーク強度が上昇する傾向が見られ、マトリクス効果による感度上昇が生じている可能性が示唆された。注入口の活性点をマスクするためにトリメチルシリル(TMS)化剤を事前に注入あるいは混合して注入したが、効果は見られなかった。また、ポリエチレングリコールをマトリクスとして添加して注入しても顕著な効果は認められなかった。インサート管の種類によりマトリクス効果の程度に差が見られた。

フィルターの洗浄液を使用して希釈した標準溶液を使用して検量線を作成することにより、マトリクス効果を相殺することが可能であった。

#### D. 考察

試料の捕集方法については、石英フィルターと ODS フィルターの組合せ法、石英フィルターと PUF フィルターの組合せ法いずれでも対象成分の回収は可能であった。ODS フィルター法の場合、一部の成分は2枚目の ODS フ

ィルターまで移行する可能性があるため、ODS フィルターを2枚重ね(石英フィルターとあわせて3枚重ね)とすることが望ましいと思われた。吸引空気量は 1L/分、24 時間(1440L)で想定される指針値濃度の 1/10 程度の濃度まで測定することが可能であった。

フィルターの抽出は PUF の場合はアセトン 100mL×2 回、その他のフィルターではアセトン 10mL×2 回で捕集した成分をほぼ回収可能であった。抽出は振とう抽出でも超音波抽出でも同程度であった。超音波抽出では ODS フィルターからのシリカゲル担体の漏出が多く、ろ過に手間がかかるため、ODS フィルターについては振とう抽出の方が作業効率が良いかもしれない。

GC/MS 分析においてはフィルター抽出物由来物質に起因するとみられるマトリクス効果が顕著に現われた。過去に他の GC/MS で行った分析ではこのような現象は観察されなかったため、装置固有の現象である可能性が考えられた。検量線を作成する際の標準液の希釈溶媒にフィルター洗浄液等のマトリクスを含有するアセトンを用いることにより、マトリクス効果のある程度相殺することが可能であった。農薬類はマトリクス効果を受けてピーク面積の上昇がみられたが、内部標準物質はマトリクス効果を受けなかったために定量値に異常が生じた。内部標準として、対象化合物と同じようにマトリクス効果を受ける農薬類の重水素化置換体を用いる等によりマトリクス効果を相殺することも可能であろうかと思われるが、効果の検証については今後の課題である。今回測定対象とした化合物の中ではエトフェンプロックス-d5、クロルピリホス-d10、ダイアジノン-d10、ペルメトリン-d6 といった重水素化した化合物(サロゲート化合物)が市販されているので、次年度はこれらのいずれかの化合物を入手し、内部標準として効果を検証する予定で

ある。

## 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、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、ネオニコチノイド及び類似の殺虫剤のうち GC/MS 法による分析が可能であるクロルフェナピルとした。

空気中の SVOC の捕集には BHT を含浸させた石英フィルターと ODS ディスクを積層して使用し、1L/分で 24 時間 (計 1440L) 空気を吸引してフィルター上に捕集した。

抽出にはアセトンを使用した。抽出方法は超音波抽出と振とう抽出を検討したが、どちらも十分な回収率が得られた。測定は GC/MS 法 (SIM 法) を使用した。内部標準としてアセナフテン-d10 及びクリセン-d12 を用いる内部標準法で定量を行った。

ISO 等で検討されている PUF を使用した捕集法についてもあわせて検討した。PUF フィルターについてはアセトンで超音波抽出することで対象化合物を抽出することが可能であった。

本方法で従来からの規制物質であるフェノブカルブ、クロルピリホス、ダイアジノンについても測定可能であった。

GC/MS 分析の際に、フィルター抽出物等に含まれる夾雑物に由来するとみられるマトリクス効果が認められ、対象化合物のピーク面積が増大する現象が生じた。使用する機器固有の現象の可能性があったが、マトリクスを含有す

るアセトンを使用して標準溶液を希釈して検量線を作成することにより、マトリクス効果がある程度相殺することが可能であった。サロゲート化合物等、対象化合物と同程度のマトリクス効果を受ける内部標準を用いることでマトリクス効果を相殺することも可能であると思われる。

## 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

## 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 化学物質リスク研究事業 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)
- 上村 仁: 防蟻剤・殺虫剤による室内環境汚染と曝露評価, 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業 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 平成 24-26 年度総合研究報告書, 54-76(2015)

表 1 測定対象とした殺虫剤

ピレスロイド	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
	フェノトリン
	ペルメトリン
	フタルスリン
	エトフェンプロックス
	シラフルオフェン
	ネオニコチノイド様
現規制項目	フェノブカルブ
	クロルピリホス
	ダイアジノン

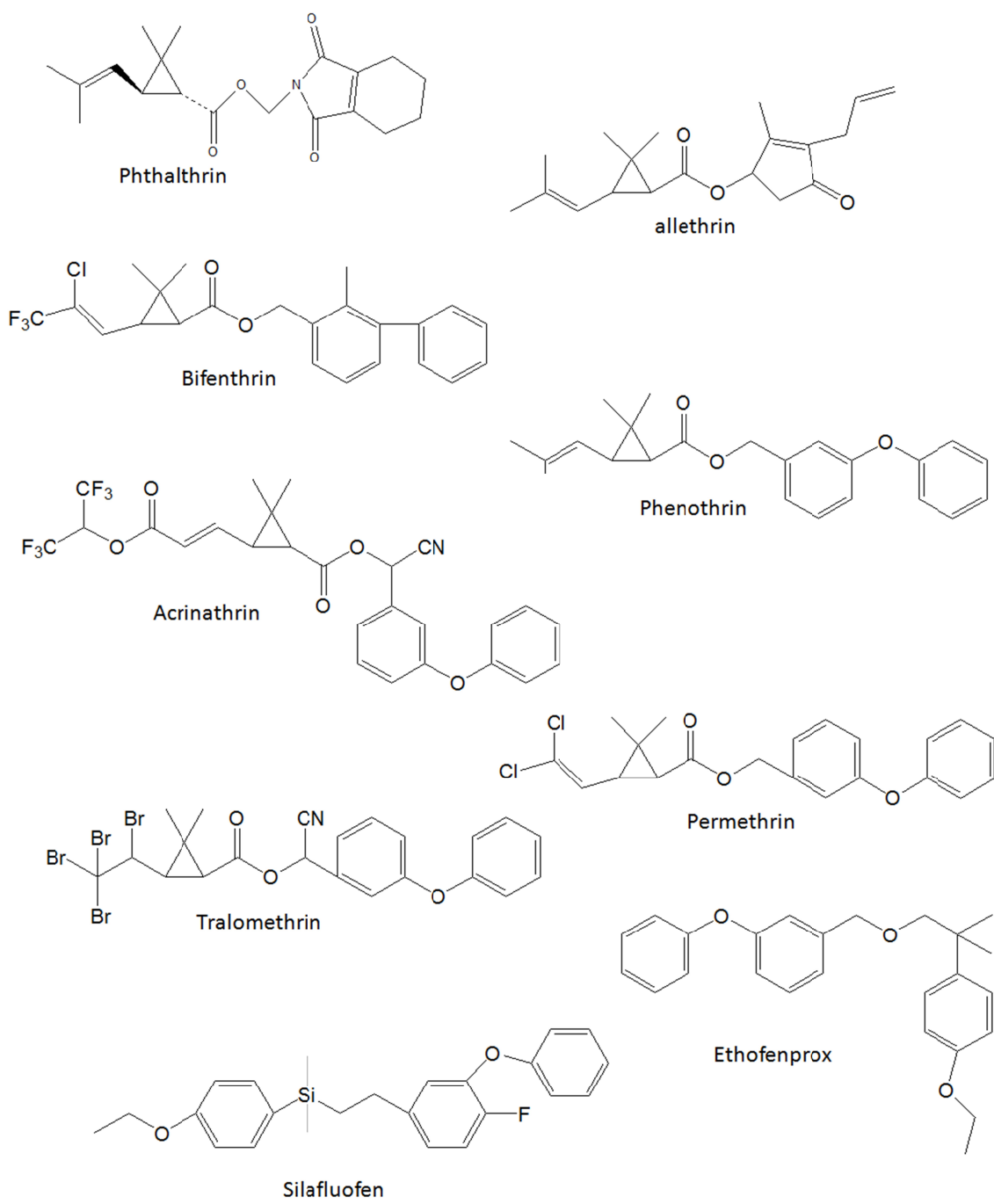


図1 分析対象化合物の構造式(1)



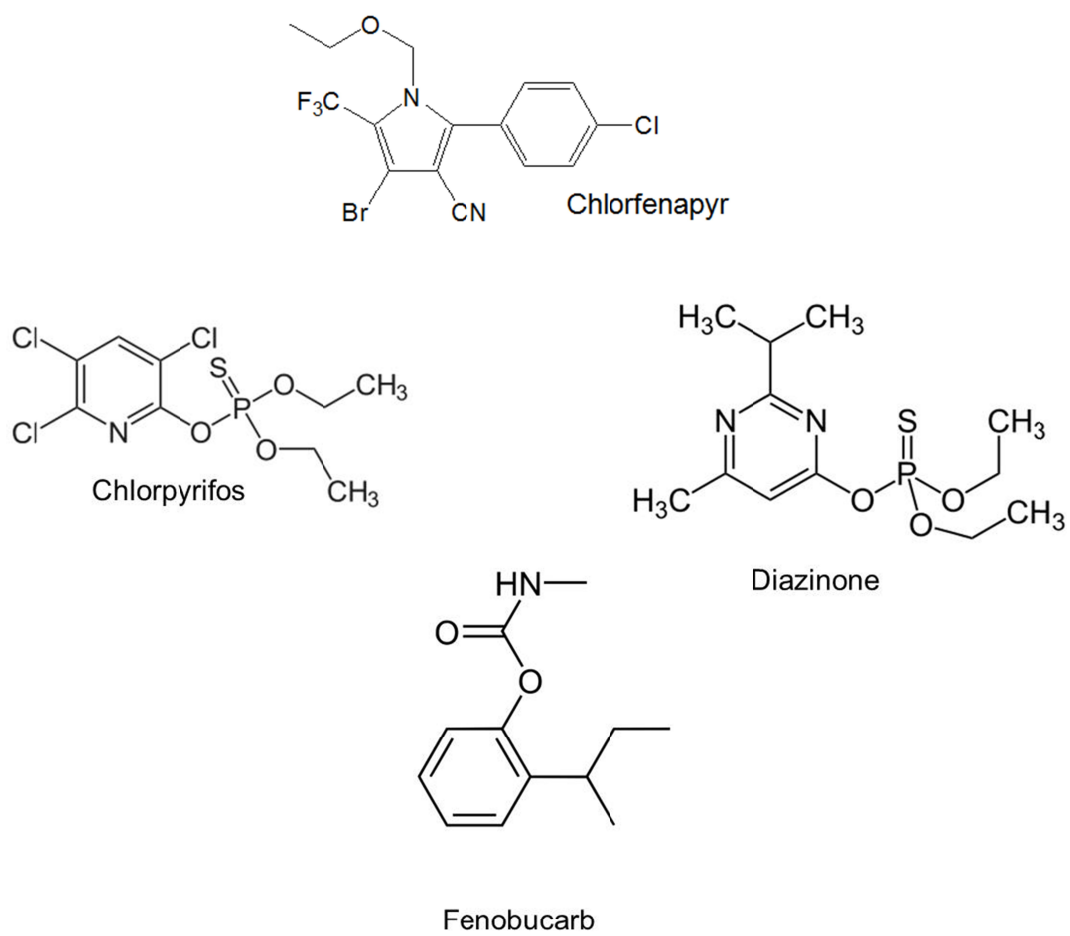


図1 分析対象化合物の構造式(2)

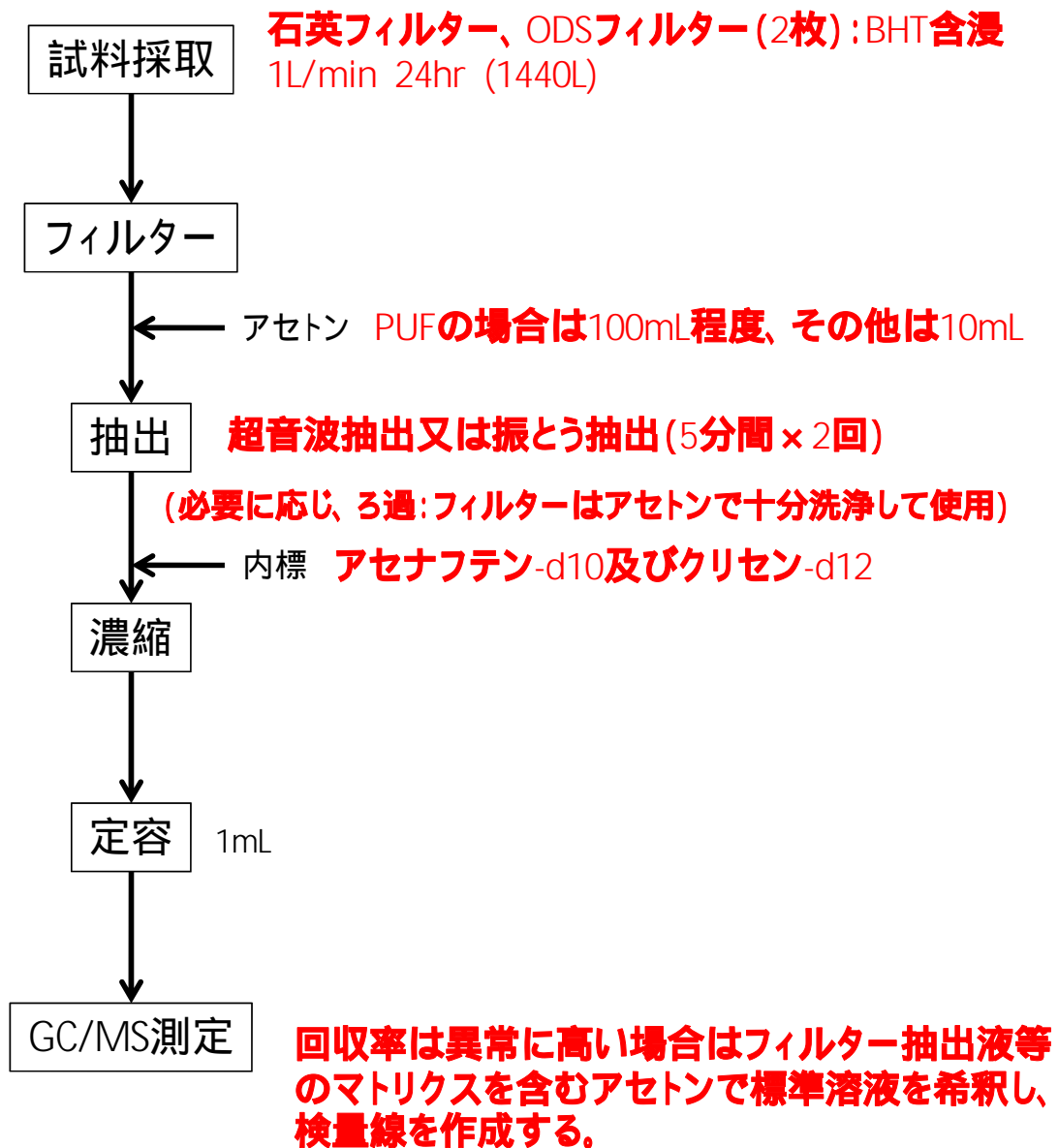


図2 分析フロー

表2 GC/MS測定条件(モニターイオン)

	保持時間 (分)	測定イオン (m/z)
アセナフテン-d10	11.47	162, 164
フェノブカルブ	13.42	121, 150
ダイアジノン	16.56	179, 137
クロルピリホス	19.64	197, 314
アレスリン	21.19	123, 136
クロルフェナピル	23.36	59, 247
ビフェントリン	26.76	181, 166
フタルスリン	26.91	164, 123
クリセン-d12	26.94	240, 236
フェントリン	27.71	123, 183
アクリナトリン	28.64	181, 208
ペルメトリン	29.73	183, 163
エトフェンプロックス	31.67	163, 135
シラフルオフエン	31.88	179, 286
トラロメトリン	33.82	181, 253

表3 想定した指針値と分析濃度

	ADI (mg/kg weight/day)	指針値想定値 (ng/m <sup>3</sup> )	1L/分 24hr吸引時 (1440L)の試験溶液濃度 (μg/L)
クロルフェナビル	0.026	1508	2172
アクリナトリン	0.024	1392	2004
アレスリン			
トラロメトリン	0.0075	435	626
ピフェントリン	0.01	580	835
フェントリン	0.07	4060	5846
ベルメトリン	0.05	2900	4176
フタルスリン			
エトフェンプロックス	0.031	1798	2589
シラフルオフェン	0.11	6380	9187

	ADI (mg/kg weight/day)	指針値 (μg/m <sup>3</sup> )	指針値/ADI
クロルピリホス	0.01	1	100
フェノブカルブ	0.012	33	2750
ダイアジノン	0.005	0.29	58

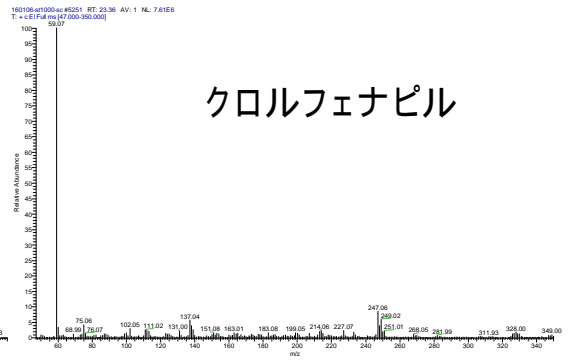
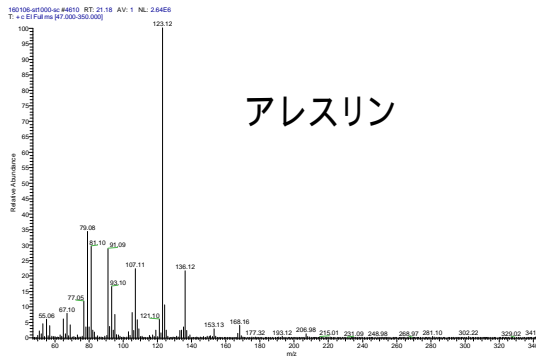
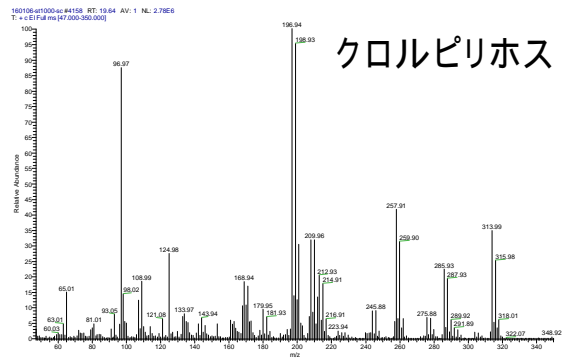
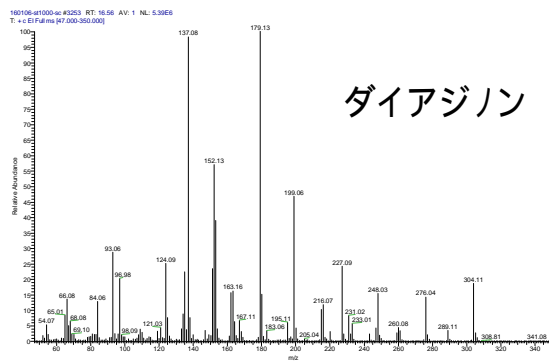
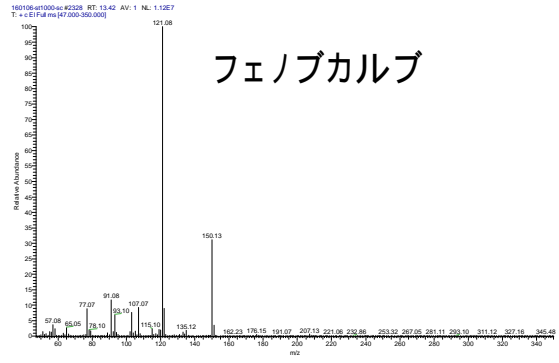
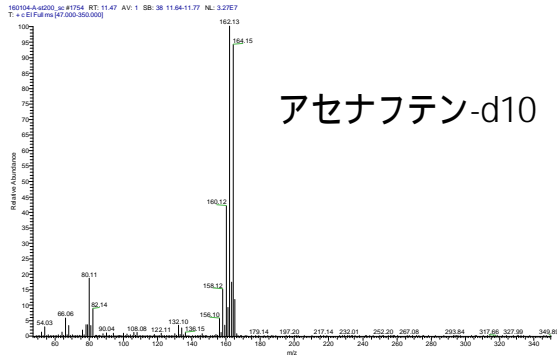


図3 分析対象化合物のマススペクトル(1)

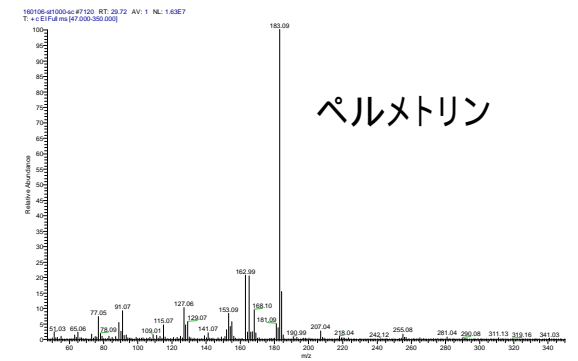
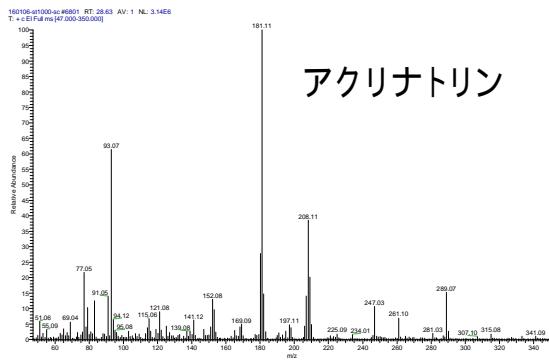
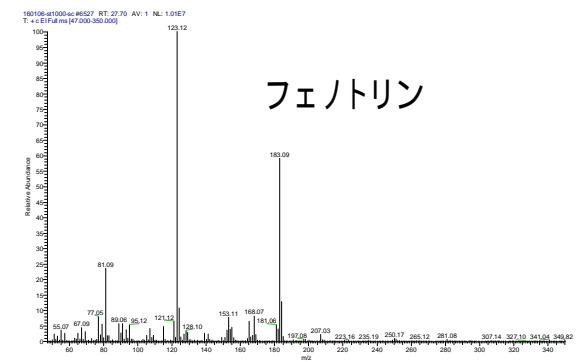
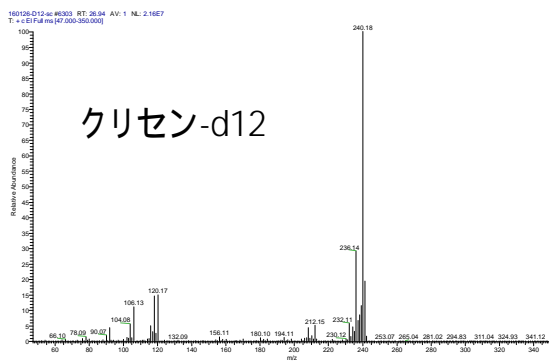
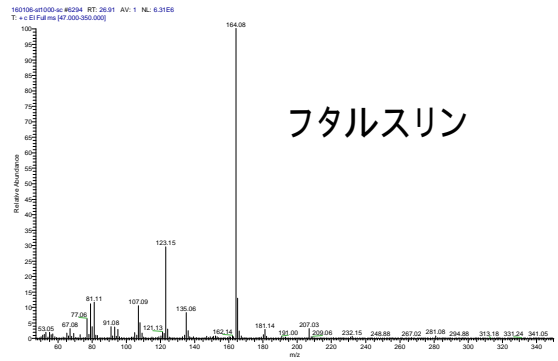
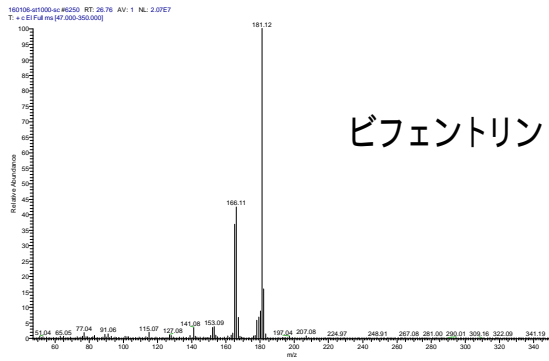


図3 分析対象化合物のマススペクトル(2)

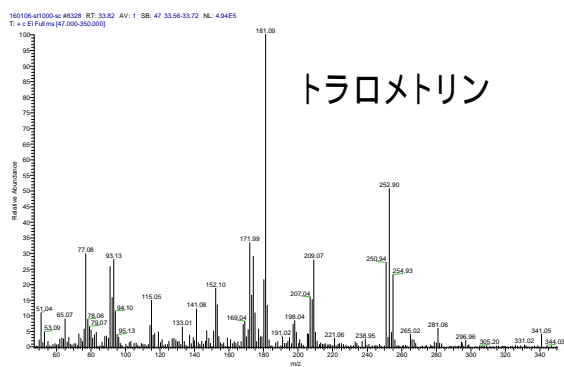
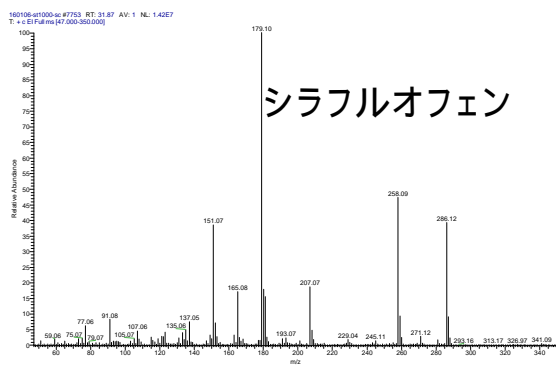
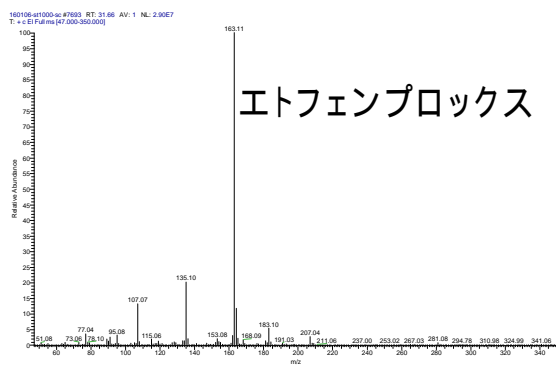


図3 分析対象化合物のマスペクトル(3)

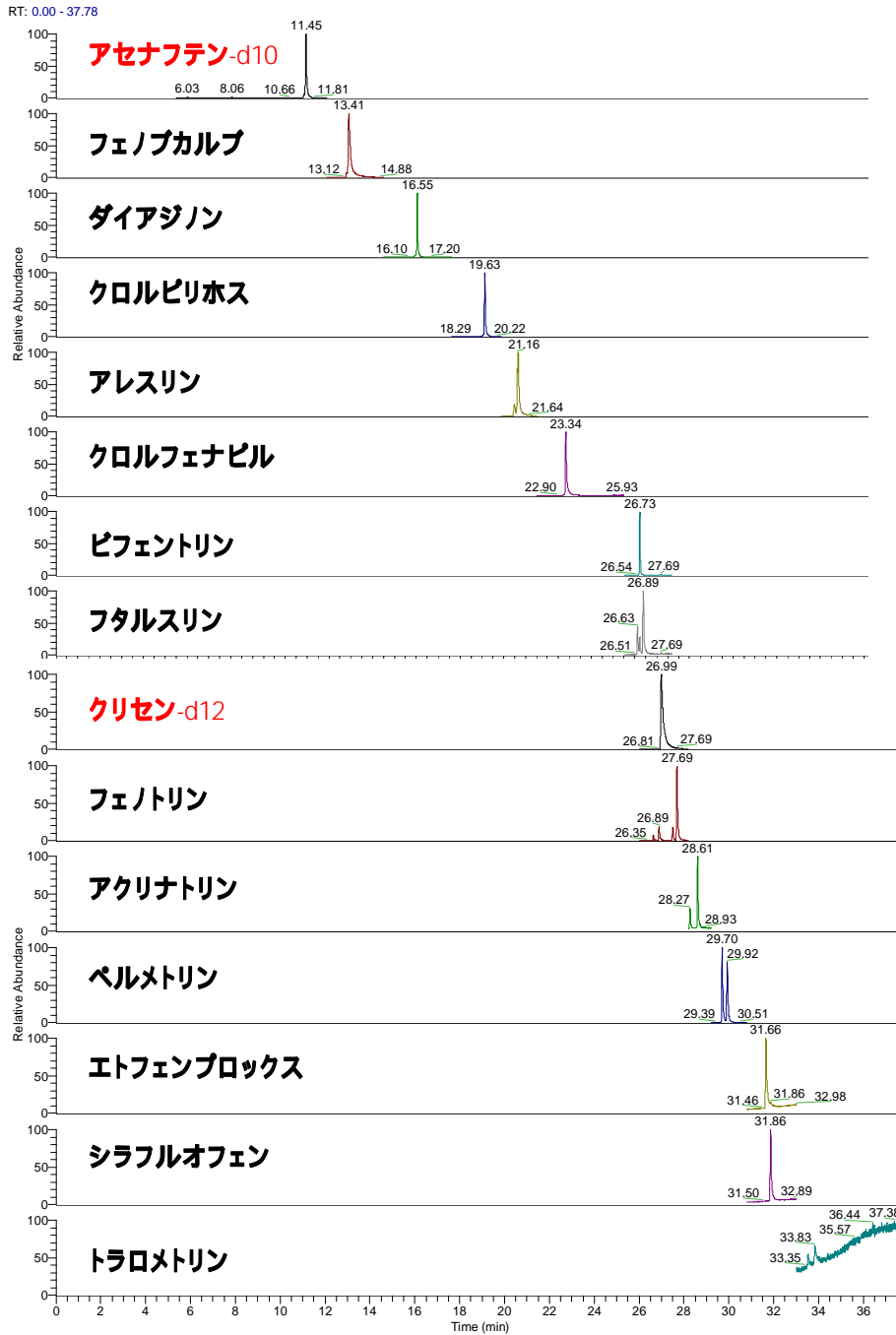


図4 標準溶液のクロマトグラム (100µg/L)



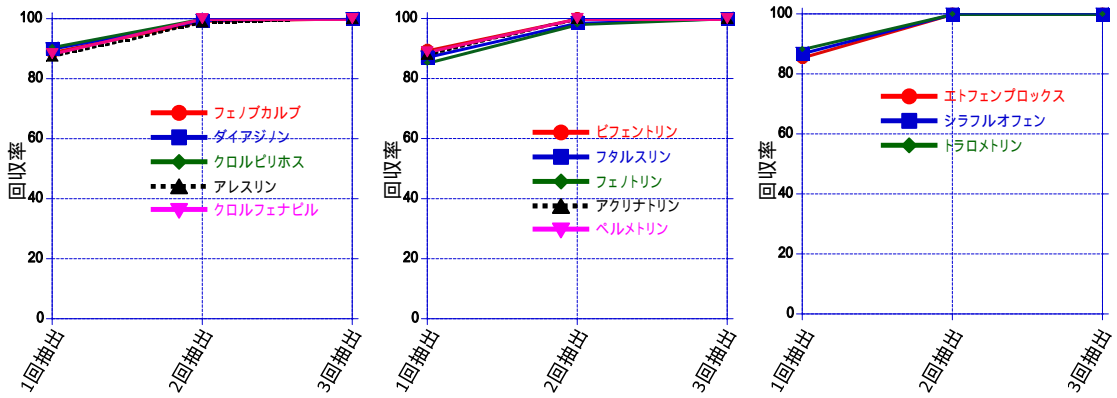


図5-1 振とう抽出による各化合物の回収率(石英フィルター)

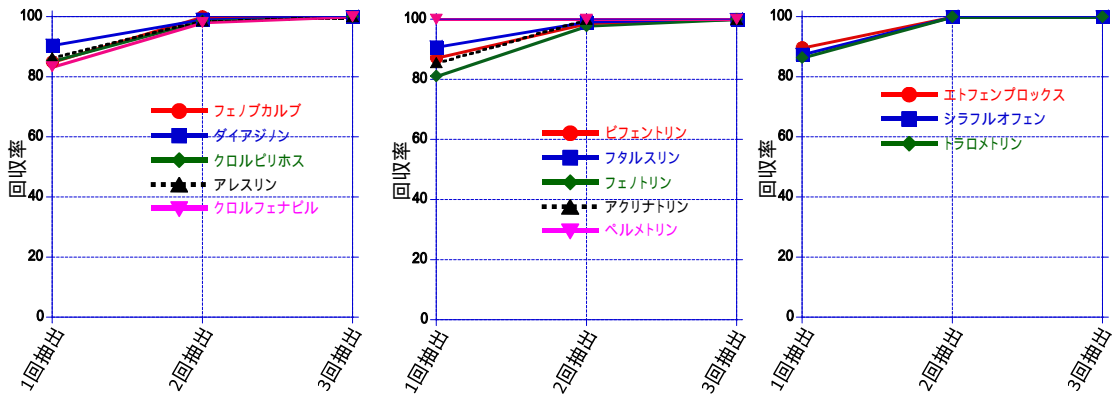


図5-2 振とう抽出による各化合物の回収率(ODSフィルター)

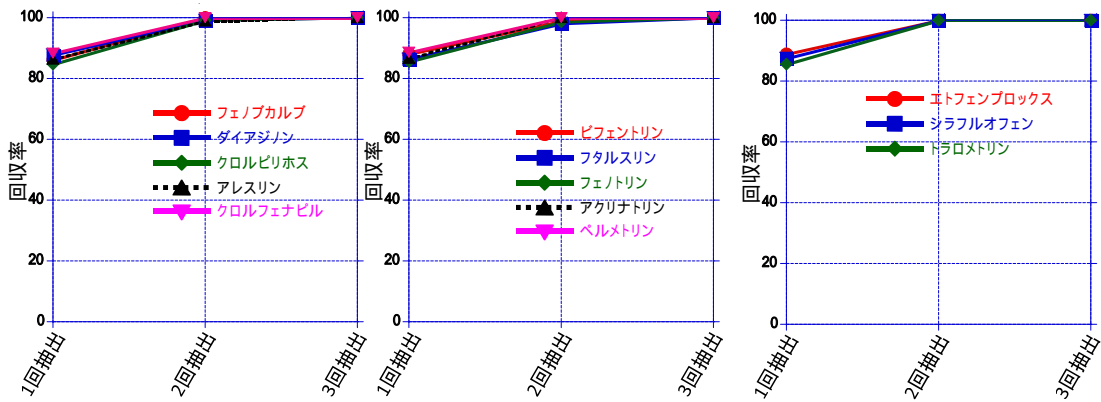


図5-3 超音波抽出による各化合物の回収率(石英フィルター)

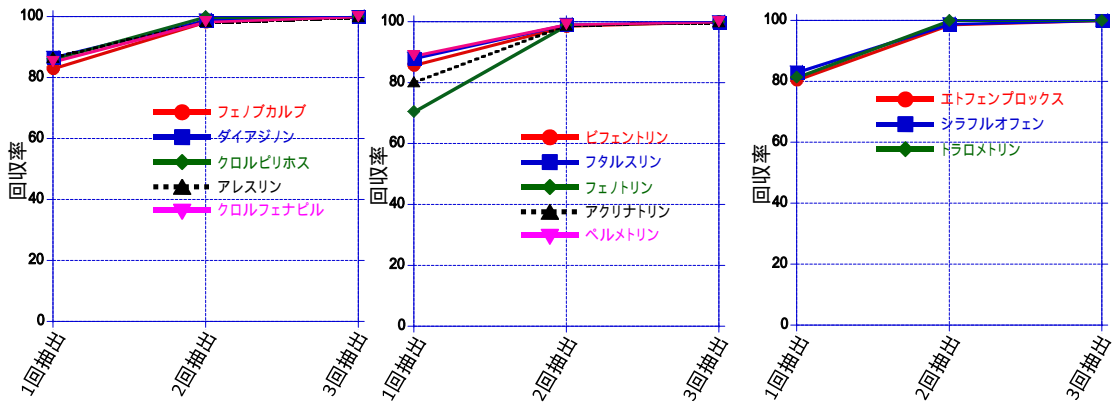


図5-4 超音波抽出による各化合物の回収率(ODSフィルター)

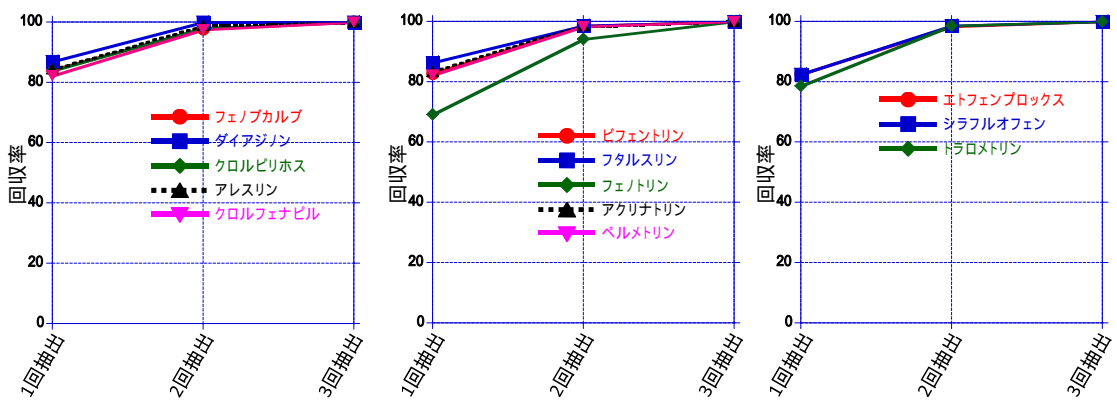


図5-5 超音波抽出による各化合物の回収率(PUFフィルター)

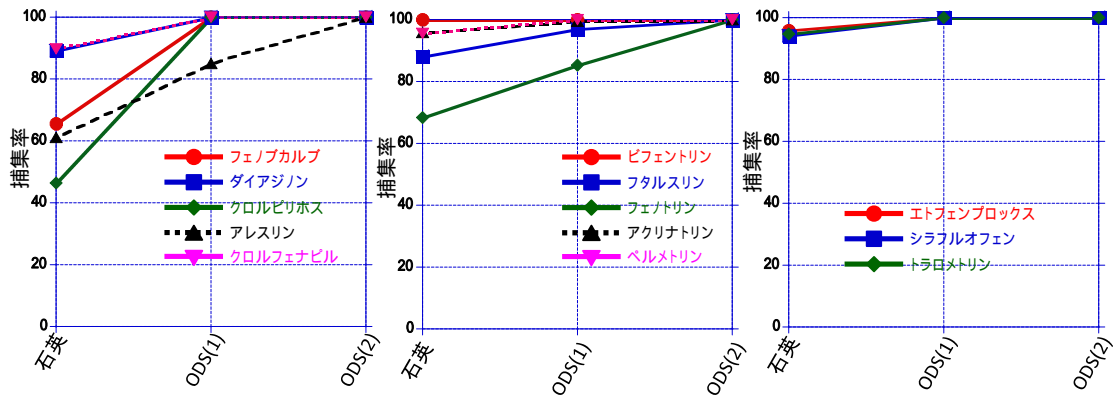


図6 各フィルターによる捕集率(ODSフィルター法)

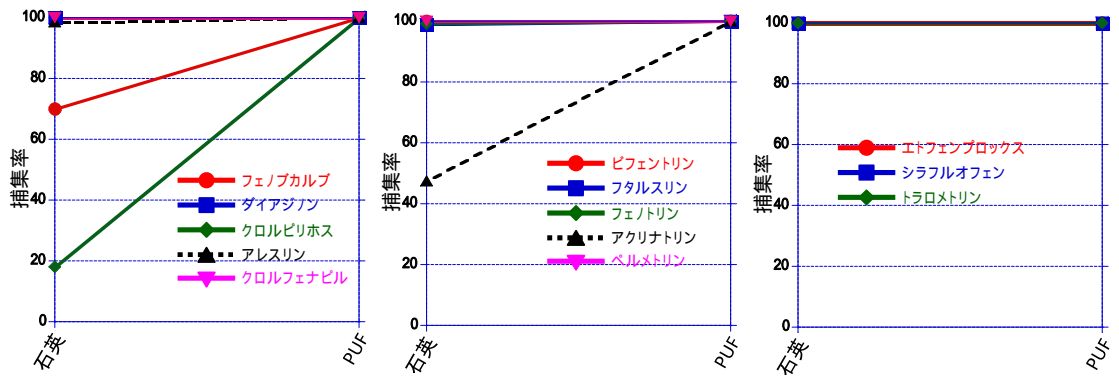


図7 各フィルターによる捕集率(PUFフィルター法)