

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

平成 27-29 年度総合研究報告書

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

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

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、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等 9 物質、ネオニコチノイド及び類似の殺虫剤としてイミダクロプリド等 9 物質とした。

空气中的 SVOC の捕集には、石英フィルターと ODS ディスク（エムポアディスク C18）を積層して使用し（ピレスロイド系殺虫剤の捕集用にはいずれも酸化防止剤として BHT を含浸）1L/分で 24 時間空気を吸引してフィルター上に捕集した。

抽出には、GC/MS 測定対象化合物はアセトンによる超音波抽出、LC/MS 測定対象化合物はアセトニトリル、次いで 20%アセトニトリル水溶液による超音波抽出を使用した。

測定はアレスリン、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、クロルフェナピルについては GC/MS 法(SIM 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、フィプロニルについては LC/MS 法を使用した。GC/MS 法では内部標準としてペルメトリン-d5 を用いる内部標準法、LC/MS 法では内部標準としてイミダクロプリド-d4 を用いる内部標準法で定量を行った。

以上の分析法の分析法について妥当性評価を実施したところ、いずれの物質についても真度・併行精度・室内精度は目安とした食品や水道の妥当性評価ガイドラインの目標値を満足しており、分析法の妥当性を確認することができた。

ODS ディスクの代わりに、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検討し、概ね良好な回収率が得られた。ただし、ODS ディスク法よりも抽出に用いる溶媒量が多くなり、LC/MS 分析法用の前処理では最終溶液量が増えて定量下限が上がってしまうため、ODS ディスク法の方がより環境に優しく、高感度の分析法であると考えられる。

A. 研究目的

室内空気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、室内空気中の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 ディスク）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。

平成 27 年度は GC/MS 法で分析する化合物（主としてピレスロイド系殺虫剤）を対象に分析法の構築を行った。

平成 28 年度は LC/MS 法で分析する化合物（主としてネオニコチノイド系殺虫剤）を対象に分析法の構築を行った。

平成 29 年度は前 2 年度で構築した分析法について、その妥当性を評価するとともに、PUF フィルター法と ODS ディスク法の比較を行った。

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、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、フェントリン、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を対象とした。

ネオニコチノイド系及び類似の殺虫剤はジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルを対象とした。

内部標準物質にはペルメトリン-d5 及びイミダクロプリド-d4 を用いた。

各化合物の構造式を図 1～図 3 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、フェントリン、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、シラフルオフエン、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、フィプロニルを使用した。内部標準物質は C/D/N Isotope 社製のイミダクロプリド-d4 及びシグマアルドリッチ社製のペルメトリン-d5 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。アセトニトリルは和光純薬工業製 LC/MS 用を使用した。蒸留水は和光純薬工業製 HPLC 用を使用した。ブチルヒドロキシルエン(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 μ m：東京ダイレック製 Model 2500 QAT-UP）及び ODS ディスク（エムポアディスク C18（直径 47mm：住友 3M 製））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。PUF フィルターは東京ダイレック製 PUF サンプラーを使用し、使用前にアセトン洗浄して不純物を除去した。

GC/MS 分析対象化合物の捕集に用いる石英フィルター、ODS ディスク及び PUF フィルターは 1ppm 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た後使用した。

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、石英フィルターと ODS ディスクを重ねて紙ホルダー（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。

PUF フィルターを用いる場合は石英フィルターをセットした紙ホルダーと PUF サンプラーを接続し、石英フィルター側から空気を吸引した。吸引条件は ODS ディスクを用いる場合と同じである。

B-4. 測定用試料の調製

ODS ディスク法

GC/MS 測定用の試料の調製方法は以下のとおりである。

石英フィルター及び ODS ディスクをあわせて共栓試験管に入れ、アセトン 7~8mL を加え、10 分間超音波抽出を行った。遠心分離（3000 rpm 10 分）してアセトンを分取後、再度アセトン 10mL で抽出・遠心分離を行い、アセトンを合わせた。アセトンになお懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター（0.2 μ m 又は 0.45 μ 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（ペルメトリン-d5 アセトン溶液、1mg/L）100 μ 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 4 に示した。

LC/MS 測定用の試料調製方法は以下のとおりである。

石英フィルター及び ODS ディスクをあわせて共栓遠沈管に入れ、アセトニトリル 7~8mL を加え、10 分間超音波抽出を行い、遠心分離（3000 rpm 10 分）してアセトニトリルを分取した。その後、フィルターを 20%アセトニトリル水溶液 7~8mL で 2 回、同様の抽出を行い、抽出液をあわせた。あわせた抽出液に内部標準溶液（イミダクロプリド-d4 1mg/L アセトン溶液）2.5mL を添加し、20%アセトニトリル水溶液で 50mL とした。懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター（0.2 μ m 又は 0.45 μ m）でろ過し、この溶液を LC/MS 測定用試料とした。操作のフローを図 5 に示した。

PUF フィルター法

PUF 法における抽出法は、基本的に ODS 法と同じであるが、以下の点が異なる。

GC/MS 測定用試料では石英フィルターと共に 100mL ビーカーに入れ、アセトン約 60mL を加えて 10 分間超音波抽出を行い、フィルターを絞ってアセトンを分取後、再度アセトン約 60mL 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。

LC/MS 測定用試料では石英フィルターと共に 50mL ビーカーに入れ、アセトニトリル約 30mL を加えて 10 分間超音波抽出を行い、フィルターを絞ってアセトニトリルを分取後、20%アセトニトリル水溶液約 30mL で 2 回、同様の抽出を行い、抽出液をあわせた。あわせた抽出液に内部標準溶液(イミダクロプリド-d4 1mg/L アセトン溶液) 2.5mL を添加し、20%アセトニトリル水溶液で 100mL とした。懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター (0.2 μ m 又は 0.45 μ m) でろ過し、この溶液を LC/MS 測定用試料とした。

B-5. 分析方法

GC/MS 分析

測定用試料 2 μ 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 又は

DB-5MS (30m \times 0.25mmID、膜厚 0.25 μ m)

注入方式 : スプリットレス (高圧注入)
2 μ 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 : ペルメトリン-d5

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。

LC/MS 分析

測定用試料 5 μ L を LC/MS に注入し、MRM 法で定量を行った。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 : Waters Aquity UPLC、Xevo TQ
MS

カラム : Waters Aquity UPLC HSS T3
(2.1mmID \times 100mm、粒径 1.8 μ m)

溶離液 : A:5%アセトニトリル B:アセト
ニトリル

A(100%) (5.5 分) A(5%)(1.5 分保持)

カラム流量 : 0.32mL/分

コリジョンガス : アルゴン

脱溶媒ガス : 窒素 (1000L/時、500)

内部標準物質 : イミダクロプリド-d4

モニターイオン等 : 表 3 に示した。

B-6. 妥当性評価

標準物質をそれぞれアセトンに溶解し、100mg/L の標準原液を調製した。標準原液を混合、希釈し、GC/MS 測定対象殺虫剤、LC/MS 測定対象殺虫剤それぞれ 1mg/L の

混合標準液を調製した。それぞれ 0.1mL を石英ろ紙上に添加し、アセトン除去した。添加量（絶対量）は 0.1 μ g となる。

妥当性評価は、食品検査や水道水検査の妥当性評価ガイドラインに従い、GC/MS 測定項目については各回 2 併行で 6 回試行し、LC/MS 測定項目については各回 2 併行で 5 回試行して真度、併行精度、室内精度を求めた。

（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、フェノブカルブ、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 4 に想定した濃度を示した。

GC/MS 法測定対象化合物では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/m³ 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 626 μ g/L となる。よって、その約 1/10 濃度である、50 μ g/L を測定できることを条件とした。

一方、LC/MS 法測定対象化合物では想定される指針値が最も低かったのはフィプロニルの 11.6ng/m³ 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、LC/MS に注入する試験溶液濃度は 0.334 μ g/L となる。よって、フィプロニルについてはその 1/10 濃度を十分満足する、0.02 μ g/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。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。本条件で測定した標準溶液のクロマトグラム例を図 6 に示した。

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。

検量線は各化合物の 50、100、200、500 μ g/L アセトン溶液を測定して作成した。定量方法は、ペルメトリン-d5 を内部標準とする内部標準法を用いた。

C-3. LC/MS 条件の検討

ジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルを測定対象とした。各対象物質の標準溶液(1mg/L)を LC/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。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、コリジョンセルで開裂させたのち、二段目四重極でスキャン測定して MRM 分析のためのマストレースを決定した。キャピラリー電圧、コーン電圧、各選択フラグメントイオン、コリジョンエネルギーの決定は装置の最適化プログラムを使用して行った。

本条件で測定した標準溶液のクロマトグラム例を図 7 に示した。

検量線は各化合物の 0.02、0.1、0.2、0.4、1、2、5、10、20、50 μ g/L (溶媒は 20% アセトニトリル水溶液)を測定して作成した。定量方法は、イミダクロプリド-d4 を内部標準とする内部標準法を用いた。

溶媒に 100%アセトニトリルを用いたところ、各化合物のピーク形状が悪かったが、溶媒に水を加えることによりピーク形状は良好なものになった。

C-4. 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。

GC/MS 分析対象化合物

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、定量に妨害を与えるピークが検出され、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と振とう抽出(水平振とう 200rpm)の場合、それぞれ抽出回数を 1 回~3 回で比較した。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。最終的に確定した前処理操作のフローは図 4 の通りである。

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。

LC/MS 分析対象化合物

GC/MS 分析対象化合物と同様、フィルターを溶媒抽出(10 分間 超音波抽出)し、回収率を求めた。

フィルターを 10mL 遠沈管に入れ、抽出溶媒 7~8mL を入れ、10 分間超音波抽出を行った。その後、遠心分離(3000rpm 10 分間)を行い、溶媒層を採取した。

抽出溶媒にアセトン、アセトニトリル、メタノールを用いて比較したところ、アセトンとアセトニトリルはほぼ全量が回収できたが、メタノールでは回収率が悪かった。LC/MS 分析の溶離液にアセトニトリル系の溶液を使用することを考慮し、抽出溶媒にはアセトニトリルを使用することとした。

ジノテフランとニテンピラムはアセトニトリル抽出では回収率が悪かった（15～60%程度）。各化合物の水-オクタノール分配係数（log Pow）は表5の通りで、この2化合物の値は他の化合物に比べて低い値となっており、アセトニトリルのみでは抽出溶媒の極性が足りない可能性が考えられた。そこで、20%アセトニトリル水溶液で同様の抽出を行ったところ、ジノテフランとニテンピラムの回収率は良好な値を示したが、他の化合物の回収率は悪かった。

以上の状況を勘案し、まずアセトニトリルで超音波抽出を行い、抽出液を回収後、溶媒を20%アセトニトリル水溶液にかえて2回超音波抽出を行うこととした。この抽出方法を用いることにより、対象成分全てについて良好な回収率を得ることができた。

抽出溶媒に水を含む溶液を用いたことにより、抽出液を濃縮することは困難となったが、LC/MSの感度が良いことから50mLへのメスアップを行っても測定が可能であった。

最終的に確定した前処理操作のフローは図5の通りである。

C-5. GC/MS 分析時のマトリクス効果

GC/MS 分析の際に内部標準としてアセナフテン-d10 やクリセン-d12 を使用した場合、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。対象とする殺虫剤がマトリクス効果を受けてピーク強度が増大するのに対して、内部標準がマトリクス効果を受けないため、算出される濃度が異常に高い値となることが考えられた。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ある程度可能であったが十分ではなかった。

そこで、内部標準に対象としている成分のサロゲート化合物であるペルメトリン-d5を用いることにより、内部標準も同様のマトリクス効果を受けることとなり、効果が相殺され、正しい定量値を得ることができるようになった。

なお、LC/MS 分析においてはマトリクス効果は受けなかった。LC/MS 分析用の内部標準として使用したイミダクロプリド-d4 溶液について、調製から時間が経過したもの（2年以上経過）を使用した際に、イミダクロプリドのピークが検出された。保存中に重水素と水素の交換が起こり、イミダクロプリド-d4 からイミダクロプリドが生成してしまったものと考えられた。

C-6 妥当性評価結果

各化合物の妥当性評価結果を表6及び表

7に示した。いずれの化合物の評価項目(真度、併行精度、室内精度)も食品検査あるいは水道水質検査の妥当性評価ガイドラインに示された目標値を満足していた。

C-7 PUF フィルター法との比較

各化合物を PUF フィルターから抽出した際の回収率を表 8 に示した。

いずれの化合物も概ね良好な回収率を示した。

D. 考察

GC/MS 分析においてはしばしばアセナフテン-d10 やクリセン-d12 といった多環芳香族炭化水素の重水素置換体が内部標準として用いられる。しかし、農薬のようなマトリクス効果を受けやすい化合物の測定の際には対象化合物と内部標準物質のマトリクス効果の度合いが異なり、正確な定量値を得られない事態が起こりがちである。そのようなケースでは対象化合物のサロゲート化合物を用いることで正確な定量値を得ることが可能であった。ただし、測定対象となっている化合物のサロゲート化合物を使用すると、万一 D と H の交換が起きてしまった場合、検出されないはずの化合物が誤検出される恐れがある。サロゲート化合物を使用する場合は、試薬の使用期限を定めるとともに、定期的に試薬の純度に変化がないのかを確認することが必要であると思われた。

LC/MS 分析においては、物性の異なる化合物を同時分析したため、抽出の際に異なる抽出溶媒を使用する必要が生じ、濃縮操作ができないため、試料液の濃度は低くならざるを得なかったが、各化合物の

LC/MS における感度が良いため、必要な定量下限を得ることができた。

今回構築した分析法について妥当性評価を行った結果、いずれの化合物についても真度、併行精度、室内精度は妥当性評価ガイドラインの目標値を満足しており、分析法の妥当性が確認できた。

PUF フィルターを用いた測定法については、回収率等は良好であったが、容積があり、溶媒を非常に含みやすいため、抽出に用いる溶媒量が ODS ディスク法に比較すると多くなり、環境に優しい方法とは言い難かった。また、抽出後の濃縮操作ができない LC/MS 分析項目の分析においては最終溶液量が多くなることから、感度面で不利となる。今回使用した測定項目、測定装置、濃度範囲では支障がなかったが、感度の悪い項目や装置の場合には必要とされる感度が得られない恐れがある。以上のことを総合的に考慮すると、ODS ディスク法の方がより好ましい分析方法と言えるのではないかと思われた。

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(SVOC)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等 9 物質、ネオニコチノイド及び類似の殺虫剤としてイミダクロプリド等 9 物質とした。

空気中の SVOC の捕集には、石英フィルターと ODS ディスク(エムポアディスク C18)を積層して使用し(ピレスロイド系殺虫剤の捕集用にはいずれも酸化防止剤と

してBHTを含浸し、1L/分で24時間空気を吸引してフィルター上に捕集した。

抽出には、GC/MS 測定対象化合物はアセトンによる超音波抽出、LC/MS 測定対象化合物はアセトニトリル、次いで20%アセトニトリル水溶液による超音波抽出を使用した。

測定はアレスリン、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、クロルフェナピルについてはGC/MS法(SIM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、フィプロニルについてはLC/MS法を使用した。GC/MS法では内部標準としてペルメトリン-d5を用いる内部標準法、LC/MS法では内部標準としてイミダクロプリド-d4を用いる内部標準法で定量を行った。

以上の分析法の分析法について妥当性評価を実施したところ、いずれの物質についても真度・併行精度・室内精度は目安とした食品や水道の妥当性評価ガイドラインの目標値を満足しており、分析法の妥当性を確認することができた。

ODS ディスクの代わりに、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検討し、概ね良好な回収率が得られた。ただし、ODS ディスク法よりも抽出に用いる溶媒量が多くなり、LC/MS 分析法用の前処理では最終溶液量が増えて定量下限が上がってしまうため、ODS ディスク法の方がより環境に優しく、高感度の分析法であると考えられる。

F. 研究発表

1. 論文発表

佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之: 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査. 水環境学会誌, 39(5), 153-162 (2016).

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)

佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之: 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査. 水環境学会誌, 39(5), 153-162 (2016).

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		フェントリン
	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		シラフルオフェン
	フィプロニル		
	クロルフェナピル		

※網掛けなしの項目はLC/MS測定対象、網掛けの項目はGC/MS測定対象項目

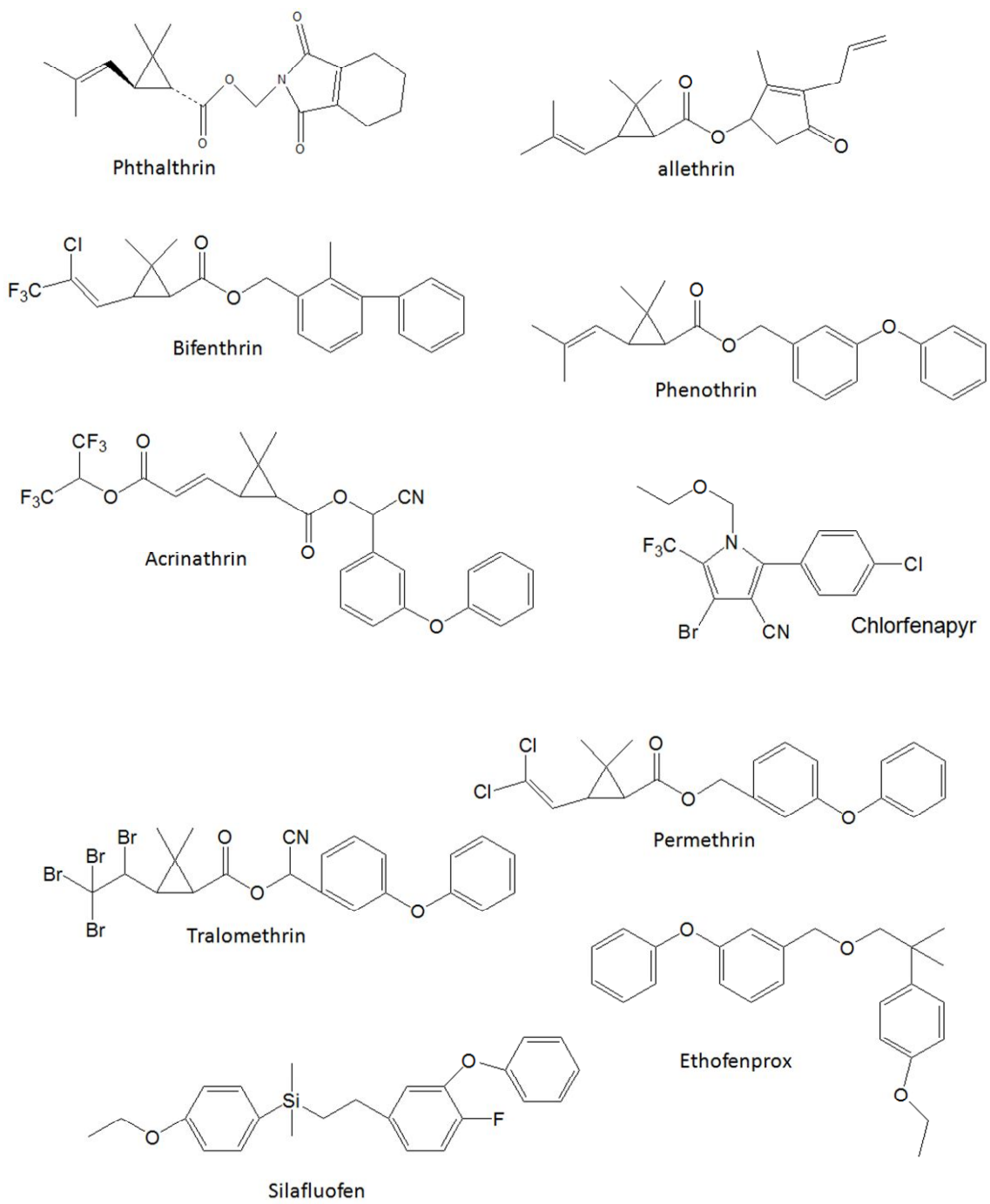


図1 対象とした殺虫剤の構造式(ピレスロイド系)

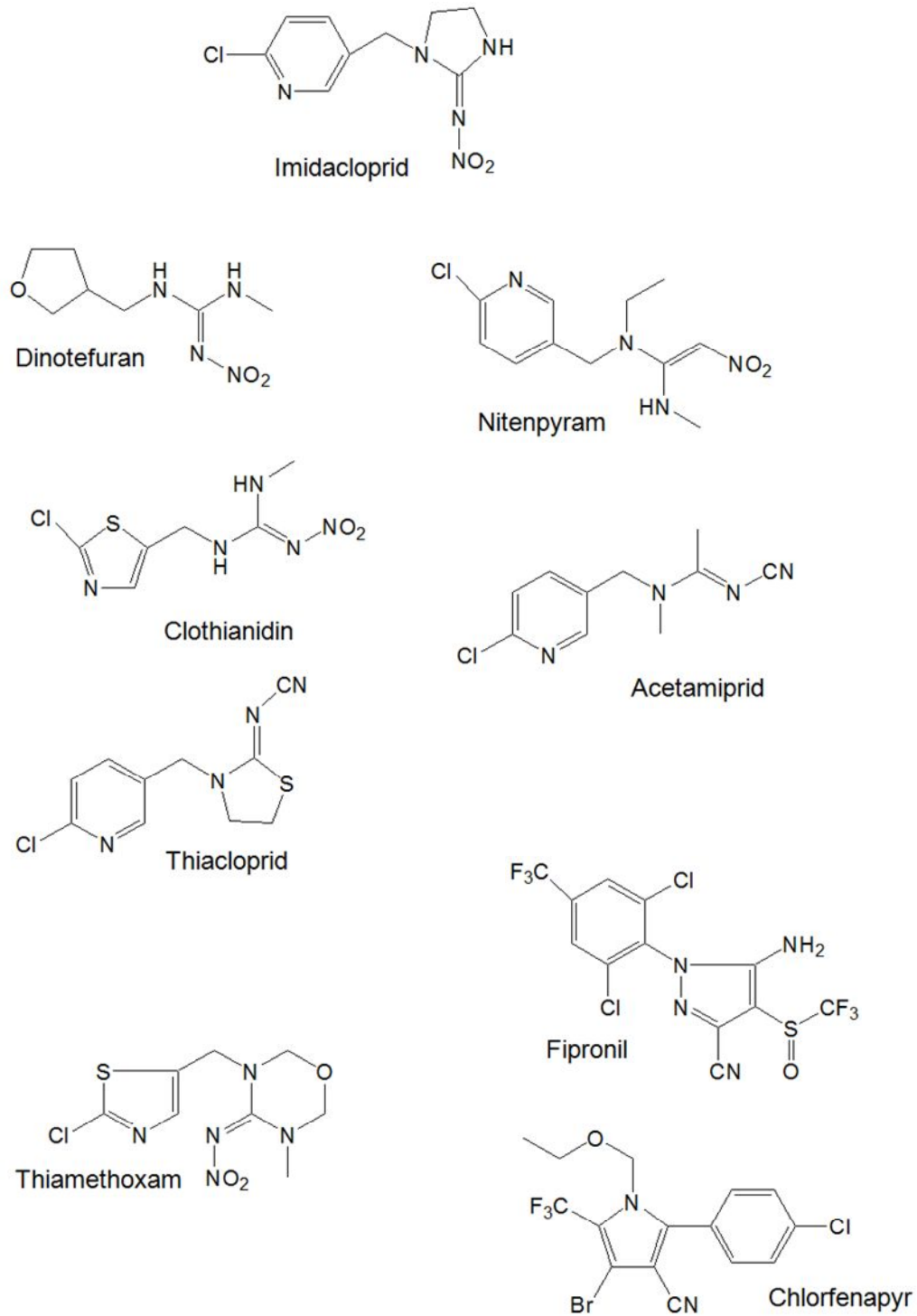


図2 対象とした殺虫剤の構造式(ネオニコチノイド系)

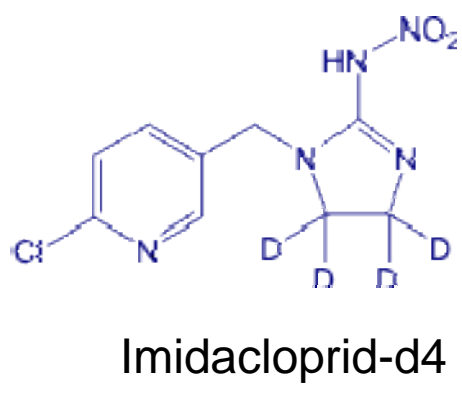
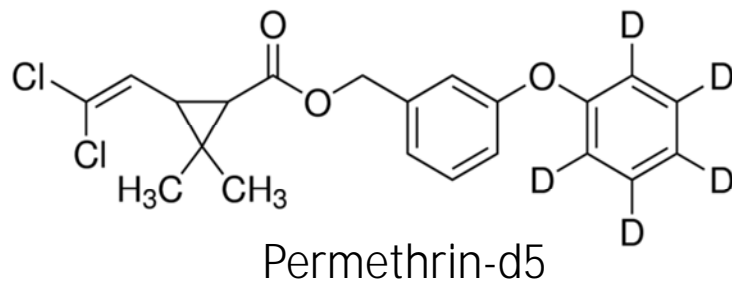


図3 内部標準化合物の構造式

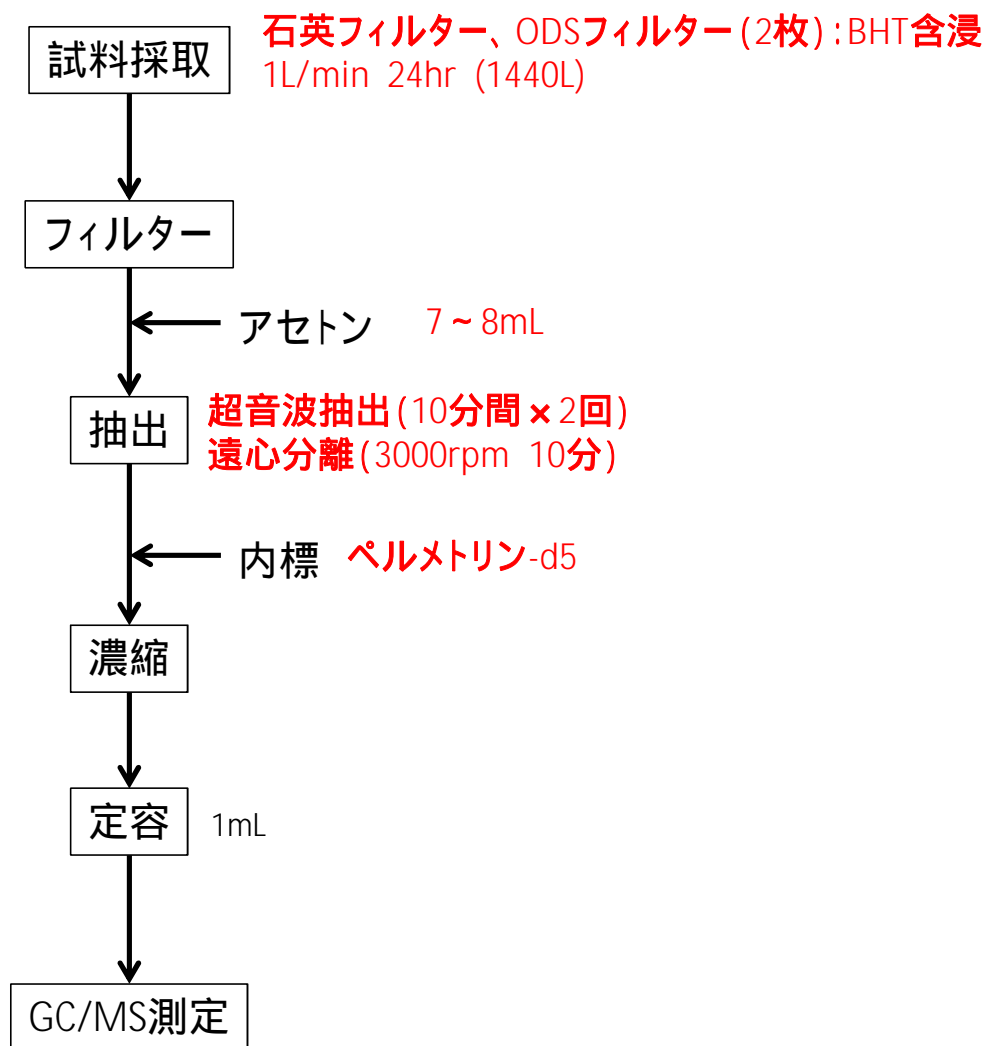


図4 GC/MS分析対象化合物の前処理フロー

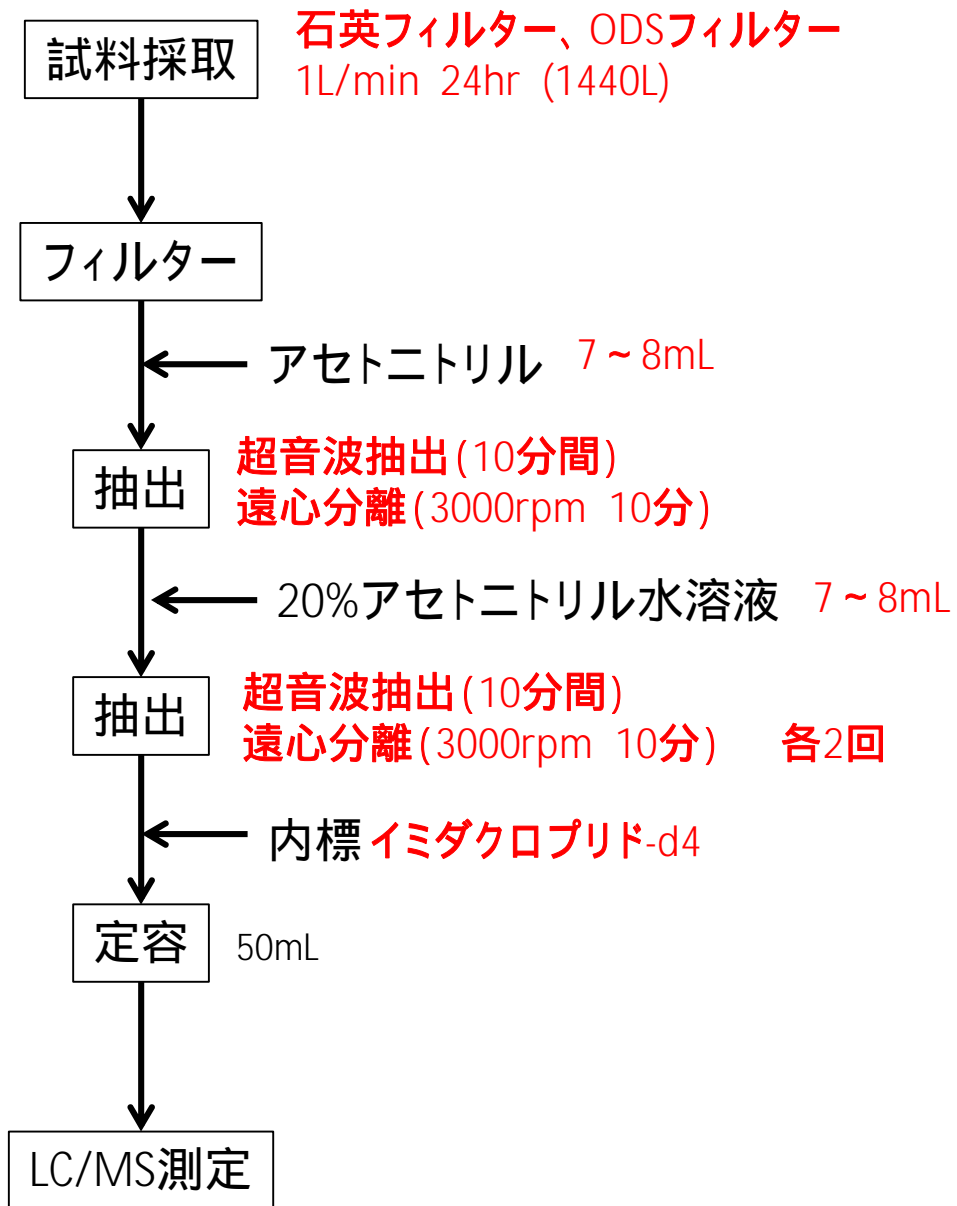


図5 LC/MS分析対象化合物の前処理フロー

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)
アレスリン	21.36	123, 136
クロルフェナピル	23.53	59, 247
ピフェントリン	26.94	181, 166
フタルスリン	27.08	164, 123
フェナトリン	27.89	123, 183
アクリナトリン	28.8	181, 208
ペルメトリン-d5(内標)	30.09	188, 189
ペルメトリン	30.12	183, 184
エトフェンプロックス	31.86	163, 135
シラフルオフエン	32.07	179, 286
トラロメトリン	34.01	181, 253

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)
ジノテフラン	positive	2.62	0.5	16	203.11	129.05	12
ニテンピラム	positive	2.98	0.5	20	271.05	99.03	18
チアメトキサム	positive	3.22	0.5	20	291.9	211	12
クロチアニジン	positive	3.48	0.5	18	249.95	168.98	14
イミダクロプリド-d4	positive	3.59	0.5	52	213.1	177.06	24
イミダクロプリド	positive	3.59	0.5	22	256.09	209.2	16
アセタミプリド	positive	3.72	0.5	24	223.07	125.99	22
チアクロプリド	positive	4.01	0.5	28	252.99	126.06	20
フィプロニル	negative	5.92	0.5	24	435.03	330.07	16

表4 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 ³)	1L/分 24hr吸引時 (1440L)の試験溶液濃度 (µg/L)
クロルフェナピル	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
フェノトリン	0.07	4060	5846
ペルメトリン	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
イミダクロプリド	0.057	3306	95.2
クロチアニジン	0.097	5626	162
ジノテフラン	0.22	12760	367
ニテンピラム	0.53	30740	885
アセタミプリド	0.071	4118	119
チアクロプリド	0.012	696	20.0
チアメトキサム	0.018	1044	30.1
フィプロニル	0.0002	11.6	0.334

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

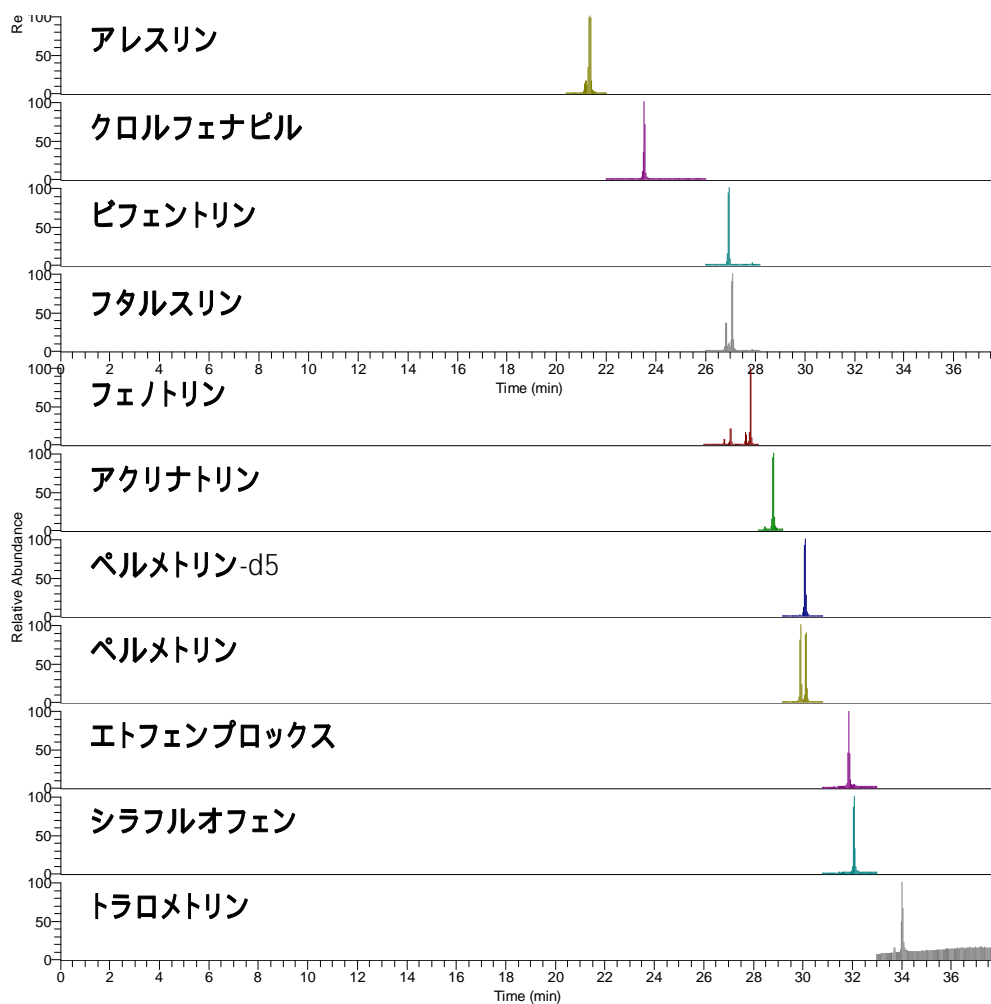


図6 GC/MS分析対象化合物のクロマトグラム

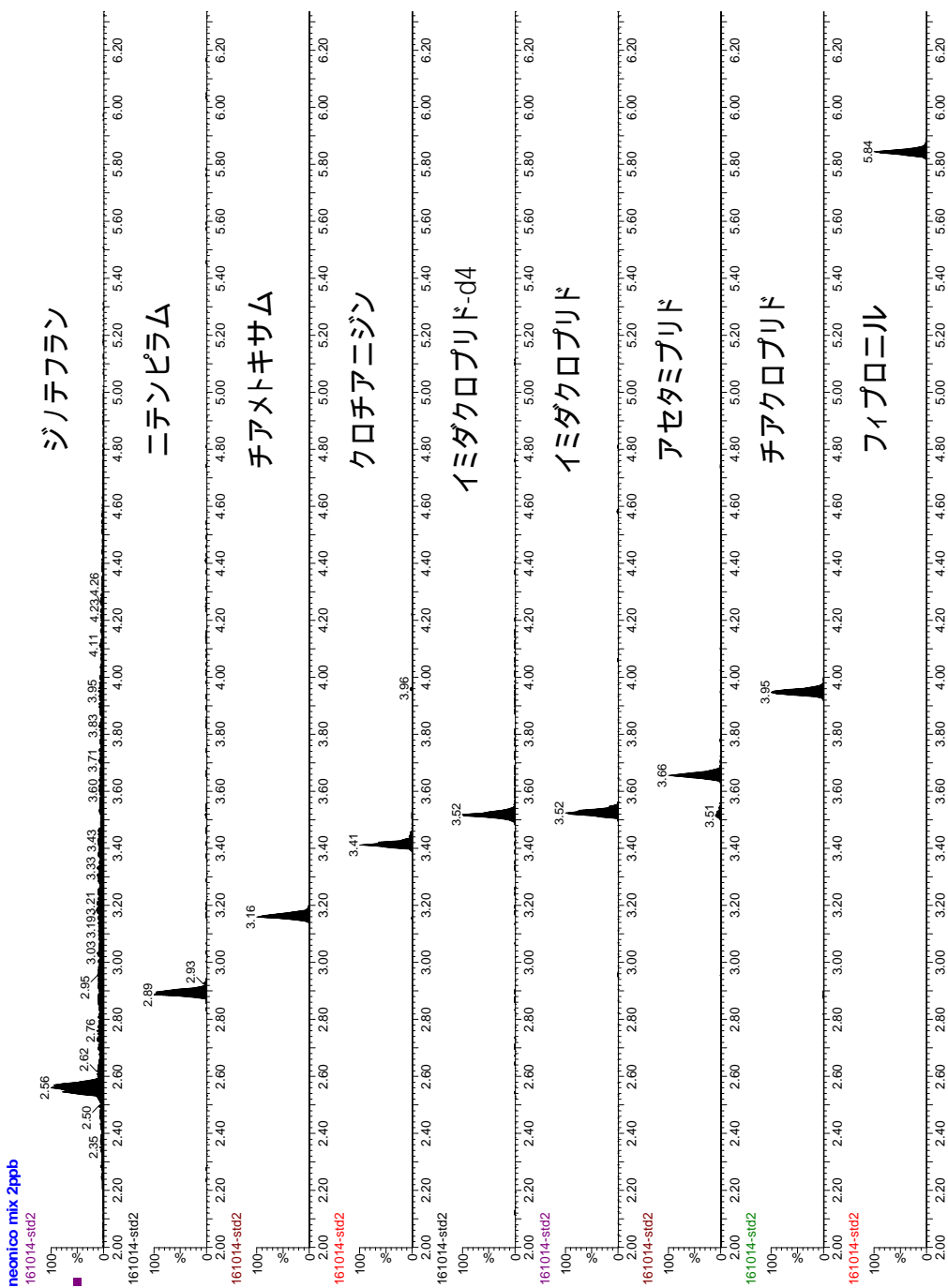


図7 LC/MS分析対象化合物のクロマトグラム

表5 各化合物の水-オクタノール分配係数

化合物名	水-オクタノール分配係数 (logPow)
ジノテフラン	-0.549
ニテンピラム	-0.66
チアメトキサム	-0.13
イミダクロプリド	0.57
アセタミプリド	0.80
チアクロプリド	1.26
フィプロニル	4.00

表6 GC/MS測定対象化合物の妥当性評価結果

No.	検査対象物質	添加濃度	真度	併行精度	室内精度	備考
		(mg/L)	(%)	(%)	(%)	
1	allethrin	0.1	99.3	5.6	12.8	
2	chlorfenapyr	0.1	72.6	14.5	16.7	
3	bifenthrin	0.1	90.3	13.1	13.1	
4	phthalrhtin	0.1	88.6	10.2	13.9	
5	phenothrin	0.1	107.5	4.3	4.9	
6	acrinathrin	0.1	103.1	14.3	14.3	
7	permethrin	0.1	87.8	2.2	9.6	
8	etofenprox	0.1	100.7	1.4	7.8	
9	silafuofen	0.1	87.3	5.2	13.8	
10	tralomethrin	0.1	100.4	2.3	14.1	
	目標値(参考:食品)		70 ~ 120	25	30	
	目標値(参考:水道・農薬)		70 ~ 130	30	35	

表7 LC/MS測定対象化合物の妥当性評価結果

No.	検査対象物質	添加濃度	真度	併行精度	室内精度	備考
		(mg/L)	(%)	(%)	(%)	
1	thiacloprid	0.002	95.2	4.2	8.9	
2	acetamiprid	0.002	95.0	2.6	7.9	
3	dinotefuran	0.002	95.6	4.1	4.3	
4	nitentpyram	0.002	83.8	7.1	7.5	
5	imidacloprid	0.002	94.7	4.9	9.7	
6	clothianidin	0.002	94.0	5.7	7.2	
7	thiamethoxam	0.002	77.0	5.8	15.1	
8	fipronil	0.002	85.6	4.8	4.8	
	目標値(参考:食品)		70 ~ 120	25	30	
	目標値(参考:水道・農薬)		70 ~ 130	30	35	

表8 PUFフィルターからの回収率

化合物	回収率(%)	化合物	回収率(%)
アレスリン	107.1	チアクロプリド	84.5
クロルフェナピル	78.2	アセタミプリド	94.4
ビフェントリン	92.7	ジノテフラン	95.5
フタルスリン	106.7	ニテンピラム	90.2
フェントリン	102.5	イミダクロプリド	84.6
アクリナトリン	130.5	クロチアニジン	84.8
ペルメトリン	113.2	チアメトキサム	72.5
エトフェンプロックス	92.1	フィプロニル	91.5
シラフルオフェン	77.2		
トラロメトリン	111.6		