

〔資料〕

## 大気中のアセタミプリドの分析法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 下田 啓介・森杉 侑紀・河本 公威  
宮田 朋子

### 〔和文要旨〕

ネオニコチノイド系農薬アセタミプリドについて、松くい虫防除等での散布を想定し、操作性を重視した大気試料分析法の検討を行った。固相抽出カートリッジにはSep-Pak PS Airを用い、アセトン溶出し、窒素ガス吹付け濃縮とした。

ガスクロマトグラフ質量分析装置及び熱イオン化検出器付きガスクロマトグラフ分析装置で測定を行ったところ、検出下限値はヒトへの影響を確認する上で十分な精度を確保し、添加回収試験結果は化学物質環境実態調査実施の手引きの許容範囲を満足した。なお、前者はマトリックス効果対策のため操作が煩雑であり、後者の方が使いやすかった。本分析法を用いれば、アセタミプリドの大気中濃度の把握に適用できると考えられた。

キーワード：アセタミプリド，大気中濃度，農薬，松くい虫被害

### 1 はじめに

松くい虫被害（マツ材線虫病）は依然として我が国最大の森林病虫害であり、北海道を除く46都府県で発生が確認されており、全国の被害量は近年減少傾向であったものの、2023年度は12年ぶりに増加した<sup>1)</sup>。発生メカニズムは、北米原産で明治以降に侵入したマツノザイセンチュウ（線虫）がマツの樹体内で活動することにより、通水障害を起こしてマツが衰弱・枯死する。衰弱・枯死したマツから別の健全なマツへは、マツノマダラカミキリが媒介するため、松くい虫被害の防除にはマツノマダラカミキリを駆除する農薬散布が有効とされている。

ネオニコチノイド系殺虫剤であるアセタミプリドは、他のネオニコチノイド系殺虫剤に比べミツバチやマルハナバチに対する影響が小さいとされており<sup>2)</sup>、国内では1995年に初回登録された<sup>3)</sup>。これまで松くい虫防除で主に使われていた1961年初回登録<sup>4)</sup>の有機リン系殺虫剤フェニトロチオンと比較すると、許容一日摂取量（ADI）がフェニトロチオンでは0.0049mg/kg体重/日<sup>4)</sup>なのに

対し、アセタミプリドでは0.071mg/kg体重/日<sup>3)</sup>となっているように、ヒトへの毒性が低いと考えられている。また、2018年の農薬取締法改正<sup>5)</sup>により再評価制度が導入されたことから、有機リン系のような旧来の農薬は今後登録失効する可能性もあって転換が進んでおり、本県においても今後、アセタミプリドの使用が拡がると考えられる。当センターではこれまで、松くい虫防除に係る農薬散布時の大気中濃度について、「航空防除農薬の気中濃度の測定方法」<sup>6)</sup>に基づき測定を実施しているが、フェニトロチオンは調査実績があるものの、アセタミプリドについては経験がなかった。

アセタミプリドの分析法としては、当該物質が環境省の定める「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」<sup>7)</sup>に含まれており、環境水について分析法マニュアル<sup>8)</sup>があるほか、上水では「水道水質管理目標設定項目の検査方法」<sup>9)</sup>に記載がある。また、農産物・畜産物に関しては「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法」<sup>10)</sup>があるものの、大気については定められていない。そこで、アセタ

Analytical Method of Acetamiprid in Atmospheric Samples. by SIMODA Keisuke, MORISUGI Yuki, KAWAMOTO Tomotake and MIYATA Tomoko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Acetamiprid, Atmospheric Concentration, Pesticide, Pine Wilt Disease

ミプリド散布に際して大気中濃度を測定できる体制を整えるため、上記の分析法を参考にしつつ、捕集条件、前処理方法及び分析機器について検討を行った。

## 2 材料と方法

### 2・1 対象物質

対象物質は、アセタミプリドとした。内標準物質として、「水質管理目標設定項目の検査方法」<sup>9)</sup>を参考に、9-プロモアントラセンを用いた。

### 2・2 標準品及び試薬

#### (1) 標準品

アセタミプリドは富士フィルム和光純薬製の残留農薬試験用を用いた。9-プロモアントラセンは富士フィルム和光純薬製の環境分析用を用いた。

標準原液は、アセタミプリド10mgを正確に秤りとり、アセトン10mLに溶解して1000mg/Lとした。

内標準液は、9-プロモアントラセン10mgを正確に秤りとり、アセトン10mLに溶解して1000mg/Lとした後、1  $\mu$  g/mLまでアセトンで希釈した。

検量線用標準液は、アセタミプリドの標準原液をアセトンで順次希釈し、5～200ng/mLの検量線用標準液を作製した。

#### (2) 試薬

アセトンは関東化学製の残留農薬試験・PCB試験用(5000倍濃縮)を、ポリエチレングリコール200は富士フィルム和光純薬製の和光一級(平均分子量180～200)を用いた。

固相抽出カートリッジは、Waters製のSep-Pak PS Air(以下「PS Air」という。)を用いた。また、固相抽出カートリッジの検討のためWaters製のSep-pak Silica(690mg)(以下「Silica」という。)、Sep-pak PS-2(265mg)(以下「PS-2」という。)及びOasis HLB(225mg)(以下「HLB」という。)を用いた。

添加回収試験時に使用した石英綿は、富士フィルム和光純薬製(径:1～6  $\mu$  m)を用いた。

### 2・3 試験方法

#### (1) 試料捕集機器及び捕集条件

試料捕集機器はミニポンプ(MP- $\Sigma$ 100HN II, 柴田科学製)を用いた。

大気試料の採取は、あらかじめアセトン10mLで洗浄し窒素ガスを1時間以上通気して乾燥させたPS Airをミニポンプに装着し、流量1.5L/minで、「航空防除農薬の気中濃度の測定方法」<sup>6)</sup>を参考に1時間捕集した。なお、添加回収試験では、「化学物質環境実態調査実施の手引き」<sup>11)</sup>(以下「手引き」という。)に従い、固相抽出カートリッジの吸入口に石英綿を少量詰め、そこに標準液を添加して1時間捕集した。

#### (2) 前処理方法

大気捕集後の固相抽出カートリッジをガラス製シリンジに接続し、アセトン5mLを注ぎ入れ、自然流下でガラス製濃縮管に溶出させた。これを窒素吹付で濃縮し、アセトンで1mLに定容し、試験液とした。

#### (3) 測定機器及び測定条件

ガスクロマトグラフ質量分析装置(以下、GC-MSという。)及び熱イオン化検出器付きガスクロマトグラフ分析装置(以下、GC-FTDという。)を用い、表1の測定条件で測定した。ただし、GC-MS測定時は内標準物質及び疑似マトリックスを添加することとし、試験液と検量線用標準液それぞれに、1  $\mu$  g/mLの9-プロモアントラセンを10  $\mu$  L(10ng)、2%のポリエチレングリコールを10  $\mu$  L(200  $\mu$  g)添加し、測定に供した。

表 1-1 測定条件 (GC-FTD)

GC	
GC機種	島津製作所 GC-2010 plus
カラム	Agilent DB-1MS 30m $\times$ 0.32mm, 0.25 $\mu$ m
カラム温度	70°C (2min) $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 280°C (8min)
注入口温度	260°C
注入法	スプリットレス (パージ開始時間 2min)
ヘッド圧	キャリアーガス: He (50kPa)
試料注入量	1 $\mu$ L
FTD	
温度	280°C
メイクアップ流量	27.5 mL/min
H <sub>2</sub> 流量	1.5 mL/min
Air流量	145 mL/min

表 1-2 測定条件 (GC-MS)

GC	
GC機種	Agilent 7890B
カラム	Agilent DB-5MS 30m $\times$ 0.25mm, 0.25 $\mu$ m
カラム温度	50°C (1min) $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 310°C (6min)
注入口温度	250°C
注入法	スプリットレス (パージ開始時間 1min)
ヘッド圧	キャリアーガス: He (1.0 mL/min)
インターフェース温度	280°C
試料注入量	1 $\mu$ L
MS	
MS機種	日本電子 JMS-Q1500MS
イオン源温度	250°C
イオン化電圧	70eV
イオン化電流	50 $\mu$ A
イオン化法	EI
検出モード	SIM
モニターイオン	152 (定量用), 126 (確認用)
(内標準物質)	256 (定量用), 176 (確認用)

表2 固相抽出カートリッジからの回収率

Sep-pak Silica long		Sep-pak PS-2		Oasis HLB		Sep-Pak PS Air	
82%	83%	110%	88%	101%	108%	102%	111%

(添加量 100 ng, n=2)

### 3 結果と考察

#### 3・1 固相抽出カートリッジの選択

Silica, PS-2, HLB及びPS Air 4種の固相抽出カートリッジについて検討した。Silicaはこれまでフェニトロチオンの分析に用いており、他の3種についてはアセタミプリドの調査事例<sup>12,13)</sup>があることから、候補とした。また、抽出溶媒については、「水質管理目標設定項目の検査方法」<sup>9)</sup>ではジクロロメタンが用いられているが、労働安全衛生法における特定化学物質であることから、大気の調査事例<sup>12)</sup>で用いられたアセトンを選択した。これらのカートリッジに標準液 (10 μg/mL) を10 μL (100ng) 直接添加して30分間静置し、アセトン10mLで溶出後、窒素吹付で濃縮し、アセトンで1mLに定容し、試験液とした (n=2)。操作ブランクはいずれからも不検出であり、回収率は表2の通りであった。Silicaは他のカートリッジより回収率が悪く、PS-2は他のカートリッジより回収率にばらつきが見られたほか、洗浄や溶出時の流下速度が遅く、操作性が悪かった。HLBとPS Airで良好な回収率が得られたが、HLBではミニポンプに装着した際に抵抗が大きく、流速が設定値の1.5L/minまで上がらずに1.2~1.3L/min程度となったため、本分析法ではPS Airを選択することとした。

#### 3・2 溶出溶媒量の検討

標準液 (10 μg/mL) を10 μL (100ng) PS Airに負荷して30分間静置した後、大気を1時間捕集した。捕集後のPS Airについて、アセトンを溶出溶媒として溶出パターンを調査した (n=2)。溶出液はそれぞれ2mL毎に分画した。ただし、最初はPS Airに溶媒が約1mL残るため、負荷する溶媒量を3mLとした。溶出した分画液は、窒素吹付で濃縮後、アセトンで1mLに定容し、

試験液とした。各分画液の回収率を算出したところ、0~3mLは98%、3~5mLは9%、5mL以降は回収されなかったため、溶出溶媒量は5mLとした。また、洗浄は溶出量の2倍量 (10mL) とし、操作ブランクを確認したところ、不検出であった。

#### 3・3 GC-MS測定時のマトリックス効果対策

GC-MS測定において検量線を作成したところ、曲線になっており (R<sup>2</sup>=0.9878) (図1)、マトリックス効果が考えられた。そこで、代表的な疑似マトリックスであるポリエチレングリコール<sup>14)</sup>を添加し測定したところ、直線性が向上した (R<sup>2</sup>=0.9983)。また、感度についても、S/N比3以上でピークとして捉えることのできる最低濃度が、無添加では10~20ng/mL程度であったが、ポリエチレングリコールを添加したことにより、5~10ng/mL程度まで上昇した。よって、検量線の直線性を保ち、最低濃度を低くするために、GC-MS測定時にはポリエチレングリコールを添加することとした。

#### 3・4 装置検出下限値

GC-FTD及びGC-MSを用いて、手引きに従い、最低濃度の検量線用標準液の繰り返し測定 (n=7) を行い、装置検出下限値 (IDL) を算出した (表3)。IDLは、大気試料換算値で、GC-FTD測定では16ng/m<sup>3</sup>、GC-MS測定では13ng/m<sup>3</sup>であった。

#### 3・5 分析方法の検出下限値と定量下限値

GC-FTD及びGC-MSを用いて、手引きに従い、定量下限値付近の濃度を添加した試料で繰り返し操作 (n=7) を行い、分析方法の検出下限値 (MDL) と分析方法の定量下限値 (MQL) を算出した (表4)。MDLは、GC-FTD測定では20ng/m<sup>3</sup>、GC-MS測定では13ng/m<sup>3</sup>であった。MQLは、GC-FTD測定では51ng/m<sup>3</sup>、GC-MS測定では32ng/m<sup>3</sup>であった。これらの値について、林野庁がア

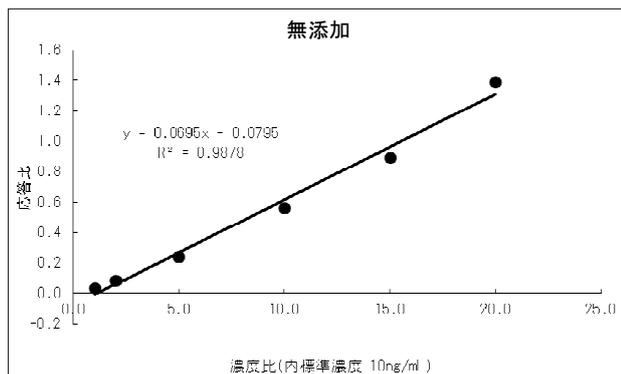


図1 ポリエチレングリコールの添加の有無による検量線の変化

表 3 IDLの算出結果

使用機器	注入液濃度 (ng/mL)	最終液量 (mL)	IDL* (ng/mL)	試料量 (m <sup>3</sup> )	IDL 試料換算値 (ng/m <sup>3</sup> )
GC-FTD	10	1	1.5	0.090	16
GC-MS	5	1	1.2	0.090	13

\*: IDL =  $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

t (n-1, 0.05) : 危険率 5%、自由度 n-1 の t 値 (片側) n=7 の場合は 1.9432

$\sigma_{n-1}$  : IDL 算出のための測定値の標本標準偏差

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

使用機器	最終液量 (mL)	試料量 (m <sup>3</sup> )	試料濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	MDL 試料換算値* (ng/m <sup>3</sup> )	MQL 試料換算値* (ng/m <sup>3</sup> )
GC-FTD	1	0.090	111	20	51
GC-MS	1	0.090	111	13	32

\*: MDL =  $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

MQL =  $\sigma_{n-1} \times 10$

t (n-1, 0.05) : 危険率 5%、自由度 n-1 の t 値 (片側) n=7 の場合は 1.9432

$\sigma_{n-1}$  : MDL 算出のための測定値の標本標準偏差

表 5 添加回収試験結果

使用機器	試験数	試料量 (m <sup>3</sup> )	添加量 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)
GC-FTD	3	0.090	50	90	3.2
GC-MS	5	0.090	50	87	2.0

セタミプリドの許容一日摂取量 (ADI) から算出した数値が 0.024mg / m<sup>3</sup> である<sup>15)</sup> ことから、ヒトへの影響を確認する上で十分な精度を確保できていると示された。

### 3・6 添加回収試験

手引きに従い添加回収試験を行った (表 5)。MDL の 30 倍程度となるよう対象物質 50ng を固相抽出カートリッジに添加した後、当センターの屋上で大気を採取し、GC-FTD 及び GC-MS により測定した。回収率は、GC-FTD 測定では 90%、GC-MS 測定では 87% となり、手引きに記載の許容範囲 70~120% を満足する結果となった。また、変動係数は、GC-FTD 測定では 3.2%、GC-MS 測定では 2.0% であった。

本分析法においては、GC-FTD 測定と GC-MS 測定どちらも良好な結果が得られた。ただし、GC-MS 測定では 9-プロモアントラセンとポリエチレングリコールを添加する分、操作が煩雑となり、また、ポリエチレングリコールによって分析装置に汚れが蓄積しやすいことなど、効率性・操作性の面で、GC-MS 測定より GC-FTD での測定の方が使いやすいと考えられた。なお、今回検討しなかった LC-MS/MS 測定について、より精度よく分析できると考えられるため、今後、検討していきたい。

## 4 ま と め

ネオニコチノイド系農薬アセタミプリドについて、松くい虫防除等での散布を想定し、操作性を重視した大気試料の分析法を検討し、次の結果を得た。

- (1) 4 種の固相抽出カートリッジのうち、添加回収試験結果と操作性の良い PS Air を用いることとした。また、前処理方法は、大気を捕集後、アセトン 5mL で自然流下にて溶出し、窒素ガス吹付け濃縮する方法とした。
- (2) 本分析法の MDL は、ヒトへの影響を確認する上で十分な精度を確保しており、また、添加回収試験結果は、手引きの許容範囲を満足した。
- (3) GC-MS 測定の場合、検量線の直線性を保ち、最低濃度を低くするため、ポリエチレングリコールの添加が必要であったことから、効率性・操作性の面で、GC-MS 測定より GC-FTD での測定の方が使いやすいと考えられた。

本分析法を用いれば、今後アセタミプリド散布時の大気中濃度の把握に適用できると考えられる。

## 文 献

- 1) 林野庁森林整備部研究指導課：令和 5 年度森林病害

- 虫被害の概要，政府統計の総合窓口（e-stat）森林病虫害被害量，2024年12月6日
- 2) 岩佐孝男：モスピラン（アセタミプリド）のミツバチに対する低毒性機構，農薬時代，**190**, 30-36（2008）
  - 3) 食品安全委員会：農薬評価書 アセタミプリド（第3版），2014年12月
  - 4) 食品安全委員会：農薬・動物用医薬品評価書 フェニトロチオン（第3版），2023年11月
  - 5) 農薬取締法の一部を改正する法律（平成30年法律第53号），平成30年6月15日
  - 6) 環境庁水質保全局：航空防除農薬環境影響評価検討会報告書 参考資料12航空防除農薬の気中濃度の測定方法，平成9年12月
  - 7) 環境省水・大気環境局水環境課：「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」の改訂について，平成26年3月31日
  - 8) 環境省水・大気環境局水環境課：AIQS-GCによるスクリーニング分析法暫定マニュアル，令和5年3月
  - 9) 環境省水・大気環境局環境管理課：水質管理目標設定項目の検査方法，令和7年3月26日
  - 10) 厚生労働省医薬食品局食品安全部：食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について，平成17年1月24日
  - 11) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き（令和2年度版），令和3年3月
  - 12) 市川有二郎，盛山充，本山直樹：群馬県で松林にスパウターを用いて散布されたアセタミプリド液剤の飛散状況，日本農薬学会誌，**33**(3)，281-288（2008）
  - 13) 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）
  - 14) 株式会社島津製作所分析計測事業部：GC/MS/MSを用いた残留農薬分析におけるマトリックス効果対策の検討，Application News No.279A（A改訂版），2023年3月
  - 15) 林野庁：松くい虫被害対策にかかる自然環境等影響調査について，平成30年4月