

添付資料 1.

本試験に適する捕集材の予備検討結果

1. 目的

航空防除農薬環境影響評価検討会報告書（平成 9 年 12 月、環境庁水質保全局）においては、気中濃度の測定方法として捕集カラムにシリカゲルを用いることが推奨されているが、最近の気中濃度測定には Tenax カラム等も用いられるようになっている。一方、今回の調査では通常の気中濃度の測定よりも短時間の捕集を行ったり、小規模な試験区で製剤間の気中濃度を精緻に比較する必要があることから、できるだけ感度の高い捕集材を採用する必要がある。このため、シリカゲルを含む 4 種類の捕集材について、捕集効率を検討する。

2. 検討 I

(1) 供試した捕集材

シリカゲルカラム：シリカゲル 60（メルク製）5g をポリエチレンチューブに詰めた物
石英繊維フィルター：φ 47mm（GL Sciences 製）
PS-Air：（Waters 製、大気中農薬濃度分析用途ミニカラム）

(2) 試験場所

日本植物防疫協会研究所（茨城県牛久市） 所内ビニルハウス（100 m²）

(3) 供試農薬

フェニトロチオン（MEP）50%乳剤 商品名：スミチオン乳剤
エトフェンプロックス 20%乳剤 商品名：トレボン乳剤

(4) 散布方法

所定圧力条件下での噴霧量を予め調べたヤマホ・新広角タテ 2 頭口ノズルを高さ 1m の位置から水平に散布するよう設置した。MEP 乳剤 1,000 倍液およびエトフェンプロックス乳剤 1,000 倍の混合散布液を調製し、ハウスを密閉した後、60 秒間（5.55L）散布した。

(5) 調査方法

捕集カラムは高さ 1.5m もしくは 0.5m の位置に設置し、ミニポンプ（MP-Σ 500 柴田科学製）を用いて 1 分間当たり 2L の吸引速度で大気を捕集した。

使用できるミニポンプが 1 台であったため、散布直後から交互に捕集カラムを交換して吸引を行うこととした。すなわち、散布直後から 5 分間は石英繊維フィルター、その後の 5 分間はシリカゲル、散布 2 時間後の 30 分間は石英繊維フィルター、その後の 30 分間はシリカゲルによって吸引を行った。

また、散布 2 日後（48 時間後）には 3 種類の捕集カラムを供試した。すなわち、最初

の 30 分間は石英繊維フィルター、その後の 30 分間はシリカゲル、その後の 30 分間は PS-Air によって吸引を行った。

散布 30 分後まではハウスを密閉して調査を実施し、30 分後以降はハウスを開放し捕集時のみ密閉して調査を実施した。

(6) 分析方法

捕集材からアセトン 30mL で各薬剤を抽出し、抽出液を減圧濃縮、乾固した。残留物をメタノール 2mL に溶解し、フェニトロチオンはガスクロマトグラフ (GC/FPD)、エトフェンプロックスは液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS) を用いて定量した。分析結果と実吸引量から、各農薬の気中濃度は農薬有効成分の大気 1m³ 当たりの μg として結果を表示した。

(7) 分析結果

分析結果を表 1 に示す。

散布 3 時間までの調査では、石英繊維フィルターとシリカゲルカラムはほぼ同様の感度と考えられた。しかしながら、2 日後の低濃度条件下では供試した 3 種類の捕集材で感度差がみられ、石英繊維フィルターが最も感度 (捕集効率) が高かった。

表 1. 分析結果まとめ

散布後経過時間	捕集材/捕集量/捕集高さ	気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		MEP	エトフェンプロックス
0-5分	石英繊維フィルター	193.52	74.54
5-10分	シリカゲルカラム/10L/1.5m	187.25	96.89
120-150分	石英繊維フィルター	4.20	0.08
150-180分	シリカゲルカラム/60L/0.5m	4.49	0.07
2日後	石英繊維フィルター	0.89	0.29
2日後+30分	シリカゲルカラム/60L/0.5m	0.21	0.11
2日後+60分	PS-Air/60L/0.5m	0.18	<0.02

3. 検討 II

(1) 供試した捕集材 (図 1)

石英繊維フィルター: ϕ 47mm (GL Sciencis 製)

Tenax カラム: Tenax TA (GL Sciencis 製) 0.5g をガラス管につめた物

(2) 供試農薬

フェニトロチオン (MEP) 50%乳剤 商品名: スミチオン乳剤

イソキサチオン 50%乳剤 商品名: カルホス乳剤

エトフェンプロックス 20%乳剤 商品名: トレボン乳剤

エトフェンプロックス 10%EW 剤 商品名: トレボン EW 剤

(3) 試験場所

(4) 試験区

サイドを開放したハウス内に面積が 5 m² (1m × 5m) の高さが 70cm 程度のトンネル (ビニル被覆) を 2 カ所作成し、トンネル内にこまつなを植えたプランターを 4 台配置した (図 2)。

(5) 散布方法

ひとつのトンネルには MEP 乳剤 1,000 倍、イソキサチオン乳剤 1000 倍、エトフェンプロックス乳剤 2000 倍の混合薬液を 200L/10a、こまつな上に均一に散布した。別のトンネルにはエトフェンプロックス EW 剤 1000 倍を同様に散布した。

(6) 調査方法

ミニポンプ (MP-Σ 500 柴田科学製) に接続した各捕集カラムをトンネル上部に並列設置 (図 2) し、1 分間当たり 2L の吸引速度で散布直後、6 時間後および 24 時間後に 30 分間吸引した。試験区は捕集時のみトンネル被覆し、それ以外は開放状態で管理した。

(7) 分析方法

捕集材からアセトン 30mL で各薬剤を抽出し、抽出液を減圧濃縮、乾固した。残留物をメタノール 2mL に溶解し、フェニトロチオンおよびイソキサチオンはガスクロマトグラフ (GC/FPD)、エトフェンプロックスは液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS) を用いて定量した。分析結果と実吸引量から、各農薬の気中濃度は農薬有効成分の大気 1m³ 当たりの μg として結果を表示した。

(8) 分析結果

分析結果を表 2 にまとめた。処理直後の石英繊維フィルターは設置ミスで十分に捕集できなかつたため、除外して整理した。

検討 I で最も高い感度が示された石英繊維フィルターと Tenax カラムの比較を行った結果、散布 6 時間後、1 日後ともに Tenax のほうが同等～やや高い感度を示した。

表 2. 分析結果まとめ

捕集材/経過時間	気中濃度 (μg/m ³)			
	乳剤		EW 剤	
	フェニトロチオン	イソキサチオン	エトフェンプロックス	エトフェンプロックス
Tenax カラム/直後	52.58	8.74	0.33	0.13
Tenax カラム/6 時間後	31.23	12.76	0.06	0.08
Tenax カラム/1 日後	14.74	5.59	0.02	0.07
石英繊維フィルター/直後	-	-	-	-
石英繊維フィルター/6 時間後	36.95	10.93	0.02	0.03
石英繊維フィルター/1 日後	10.47	3.67	<0.02	0.03



Tenax カラム



石英繊維フィルター

図 1. 検討Ⅱで用いた捕集材



図 2. 検討Ⅱの試験区

添付資料 2.

散布方法の変更による気中濃度低減効果確認調査分析法の詳細

1. 供試薬剤，被験物質および分析対象物質

1-1. 供試薬剤

課題 I

スミチオン乳剤 M EP50% 乳剤 LotNo. 08.10 A 5C 09

トレボン乳剤 エトフェンプロックス 20% 乳剤 LotNo. 10.10-0 FG 006

1-2. 被験物質および分析対象物質

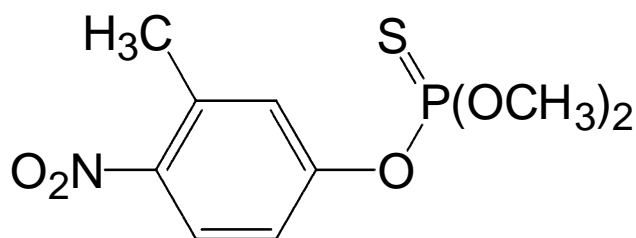
被験物質：M EP

分析対象物質：フェニトロチオン

有効成分：O,O-ジメチル-O-(3-メチル-4-ニトロフェニル)チオホスフェート

ISO 名：fenitrothion

構造式



化学名 (IUPAC)：O,O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate

分子式：C₉H₁₂N O₅PS

分子量：277.2

物理化学的性質

外観：僅かに特徴的な臭いのある黄褐色液体

融点：0.3 °C

蒸気圧：18m Pa (20 °C)

分配係数 (n-オクタノール/水)：logP_{ow} = 3.43 (20 °C)

溶解度：水，14m g/L (30 °C)；アルコール類，エステル類，ケトン類，芳香族炭化水素類，有機塩素類に易溶；ヘキサン，24；イソプロパノール，138 (g/L, 20 °C)

安定性：加水分解に安定

(出典：The Pesticide Manual 15th)

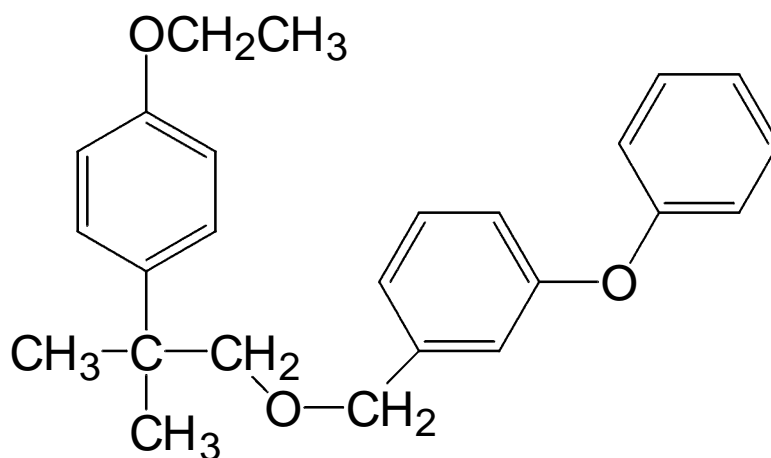
被験物質：エトフェンプロックス

分析対象物質：エトフェンプロックス

有効成分：2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル=3-フェノキシベンジル=エーテル

ISO 名 : etofenprox

構造式



化学名 (IUPAC) : 2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropyl 3-phenoxybenzyl ether

分子式 : $C_{25}H_{28}O_3$

分子量 : 376.5

物理化学的性質

外観 : 白色結晶

融点 : 37.4 ± 0.1 °C

蒸気圧 : 8.13×10^{-4} m Pa (25 °C)

分配係数(n-オクタノール/水) : $\log P_{ow} = 6.9$ (20 °C)

溶解度 : 水, 22.5 μ g/L (25 °C) ; ヘキサン, 667 ; ヘプタン, 621 ; キシレン, 856 ;

トルエン, 862 ; ジクロロメタン, 924 ; アセトン, 877 ; メタノール, 49 ;

エタノール, 98 ; 酢酸エチル, 837 (g/L, 20 °C)

安定性 : 150 °Cで安定.

(出典 : The Pesticide Manual 15th)

2.分析方法

2-1 試薬および機器

フェニトロチオン標準品 : 純度 97.7% (和光純薬工業製)

エトフェンプロックス標準品 : 純度 99.3% (和光純薬工業製)

アセトン : 残留農薬試験用 (関東化学製)

メタノール : 高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業製)

酢酸アンモニウム : 特級 (関東化学製)

水 : 脱イオン水を E-pure-4 超純水製造装置 (Barnstead 製) で精製したもの

Tenax TA カラム : ガラス管に Tenax TA (GL Sciences 製) 0.5g を詰めたもの

使用前に 300 °C で 12 時間以上加熱し活性化

減圧濃縮機 : ロータリーエバポレーター R-134 (柴田化学製)

ガスクロマトグラフ (GC/FPD) : HP-6890/FPD (Agilent 製)
液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS) :
Agilent 1200, Agilent 6410Q/QQ (Agilent 製)
データ処理ソフトウェア : GC/FPD, Chem Station (Agilent 製)
LC/MS/MS, Mass Hunter (Agilent 製)

2-2 操作条件

a. ガスクロマトグラフ (GC/FPD)

注入口 : パルスドスプリットレス

カラム : RTX-50 (Restek 製)

カラム : 内径, 0.53mm ; 長さ, 15m ; 膜厚, 1.0 μ m

検出器 : FPD

温度 : カラム槽温度, 100 $^{\circ}$ C \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 260 $^{\circ}$ C (2分) ;

注入口, 250 $^{\circ}$ C ; トランスファーライン, 280 $^{\circ}$ C ; 検出器, 250 $^{\circ}$ C

ガス流量 : カラム, キャリアー (He) 10mL/分 ;

検出器, 水素 120mL/分, 空気 100mL/分

保持時間 : フェニトロチオン ; 約 5分

b. 液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS)

液体クロマトグラフ部

カラム : XDB-C18 (シリカ ODS, ZORBAX 製) ; 内径, 2.1mm ; 長さ, 50mm ; 粒径, 1.8 μ m

カラム槽温度 : 40 $^{\circ}$ C

移動相 : メタノール/4mM酢酸アンモニウム含有 0.1%ギ酸水溶液

90:10 (v/v) 混液 0.2mL/分

注入量 : 1 μ L

保持時間 : エトフェンプロックス, 約 4.6分

質量分析計部

イオン化モード : API-ES (ポジティブモード)

乾燥ガス (窒素) : 温度, 350 $^{\circ}$ C ; 流量, 12L/分

ネブライザー : 35psi

フラグメント電圧 : 100V

コリジョンエネルギー : 15V

MRM モード

プレカーサーイオン : m/z 394.1

プロダクトイオン : m/z 177.1

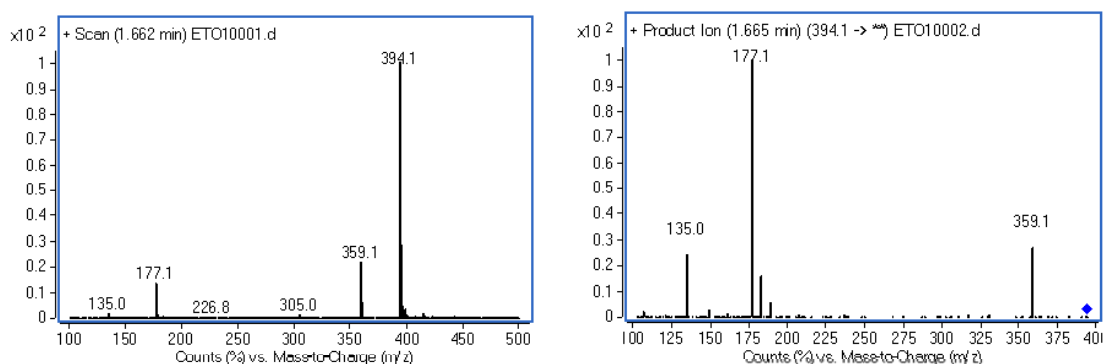


図1.エトフェンプロックスマススペクトル

2-3.検量線の作成

フェニトロチオン標準品 10.23mg を 20mL 容のメスフラスコに精秤し、アセトンで定容して 500mg/L 溶液を調製した。この溶液をメタノールで順次希釈して、0.0125, 0.025, 0.1, 0.25mg/L および 0.5mg/L 溶液を調製した。各溶液の 4 μ L を前述の GC/FPD に注入し、データ処理装置を用いてフェニトロチオンのピーク高さを測定し、横軸に重量、縦軸に高さをとって検量線を作成した。

エトフェンプロックス標準品 20.14mg を 20mL 容のメスフラスコに精秤し、メタノールで定容して 1000mg/L 溶液を調製した。この溶液をメタノールで順次希釈して、0.25, 0.5, 1.0, 10, 50 μ g/L および 100 μ g/L 溶液を調製した。各溶液の 1 μ L を LCMSMS に注入し、データ処理装置を用いてエトフェンプロックスのピーク面積を測定し、横軸に重量、縦軸に面積をとって検量線を作成した。

2-4.分析操作

回収した Tenax カラムにアセトン 10mL を 3 回流し込み、フェニトロチオンおよびエトフェンプロックス（以下、薬剤）を溶出させた。溶出液を合わせて、エバポレーターを用いて 40℃ 以下の水浴中で約 1mL まで減圧濃縮を行い、窒素気流下で溶媒を留去した。

残留物はメタノール 2mL に溶解した。フェニトロチオンは 2 μ L を GC/FPD に注入しピーク面積を求め、データ処理装置を用いて検量線からそれぞれの薬剤量を算出した。エトフェンプロックスは 1 μ L を LCMSMS に注入しピーク面積を求め、データ処理装置を用いて検量線からエトフェンプロックス量を算出した。分析結果と実吸引量（60L）から、各薬剤の大気中濃度を 1m³ 当たりの μ g として表示した。

2-4-1.検出限界

薬剤	最小検出量 ng	希釈量 mL	注入量 μ L	試料量 L	検出限界 μ g/m ³
フェニトロチオン	0.01	2	4	60	0.08
エトフェンプロックス	0.0005	2	1	60	0.02

3. 添加回収試験

Tenax カラムに標準品のフェニトロチオン 10 μg (気中濃度換算, 約 170 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当), エトフェンプロックス 2.0 μg (気中濃度換算, 約 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当) を各々添加し, ミニポンプ (MP- Σ 500 柴田科学製) を用いて 2L/分の吸引速度で 30 分間吸引後, 前述の分析方法に従って定量を行い回収率を求めた。試験は 3 反復で行った。

表 1. 各薬剤の添加回収試験結果

薬剤/添加量	回収率(%)	平均 (%)	CV (%)
フェニトロチオン/10 μg	106, 102, 102	103	1.9
エトフェンプロックス/2.0 μg	104, 103, 102	103	1.0

4. 気中濃度分析結果

気中濃度分析結果を表 2 にまとめた。

表 2. 各薬剤の気中濃度分析結果

薬剤/経過時間	無処理区	慣行区		飛散低減区	
		A点 (ハウス奥)	B点 (ハウス手前)	A点 (ハウス奥)	B点 (ハウス手前)
フェニトロチオン/直前	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
直後		48.67	45.89	7.40	29.29
5分後		38.72	12.61	10.66	20.16
10分後		27.50	22.55	9.74	14.68
30分後		12.34	12.48	5.57	5.16
1時間後	<0.08	0.93	2.20	0.79	0.60
3時間後	<0.08	0.66	1.62	0.67	0.53
6時間後	<0.08	0.33	0.63	0.26	0.20
12時間後	<0.08	0.29	0.50	0.16	0.17
24時間後	<0.08	0.12	0.25	0.19	0.18
48時間後	<0.08	0.09	0.19	<0.08	0.12
72時間後	<0.08	<0.08	0.10	<0.08	<0.08
エトフェンプロックス/直前	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
直後		15.26	16.95	2.33	9.13
5分後		13.29	5.39	3.59	7.35
10分後		11.13	10.29	4.29	6.15
30分後		8.22	8.19	3.40	3.79
1時間後	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
3時間後	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
6時間後	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
12時間後	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
24時間後	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
48時間後	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
72時間後	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)