

- Bergh C, Torgrip R, Emenius G, Ostman C (2011) Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust—a multi-location indoor study. *Indoor Air* 21:67–76
- Bertelsen RJ, Carlsen KCL, Calafat AM, Hoppin JA, Håland G, Mowinckel P, Carlsen K-H, Løvik M (2013) Urinary biomarkers for phthalates associated with asthma in Norwegian children. *Environ Health Perspect* 121:251–256
- Bönisch U, Böhme A, Kohajda T, Mögel I, Schütze N, von Bergen M, Simon JC, Lehmann I, Polte T (2012) Volatile organic compounds enhance allergic airway inflammation in an experimental mouse model. *PLoS One* 7:e39817
- Bornehag CG, Lundgren B, Weschler CJ, Sigsgaard T, Hagerhed-Engman L, Sundell J (2005) Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics. *Environ Health Perspect* 113:1399–1404
- Brown DM, Donaldson K, Borm PJ, Schins RP, Dehnhardt M, Gilmour P, Jiménez LA, Stone V (2004) Calcium and ROS-mediated activation of transcription factors and TNF- α cytokine gene expression in macrophages exposed to ultrafine particles. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol* 286:L344–L353
- Carlstedt F, Jönsson BAG, Bornehag C-G (2013) PVC flooring is related to human uptake of phthalates in infants. *Indoor Air* 23:32–39
- Committee on Sick House Syndrome: Indoor Air Pollution, 2002. Committee on Sick House Syndrome: Indoor Air Pollution. Available from: <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/kentoukai/rep-eng4.html>. Accessed 14 March 2015
- Hoffman K, Garantziotis S, Birnbaum LS, Stapleton HM (2015) Monitoring indoor exposure to organophosphate flame retardants: hand wipes and house dust. *Environ Health Perspect* 123:160–165
- Kamijima M, Sakai K, Shibata E, Yamada T, Itoharu S, Ohno H, Hayakawa R, Sugiura M, Yamaki K, Takeuchi Y (2002) 2-Ethyl-1-hexanol in indoor air as a possible cause of sick building symptoms. *J Occup Health* 44:186–191
- Kanazawa A, Saito I, Araki A, Takeda M, Ma M, Saijo Y, Kishi R (2010) Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings. *Indoor Air* 20:72–84
- Kobayashi S, Takeuchi S, Kojima H, Takahashi T, Jin K, Akitsu H, Isaji S (2010) Indoor air pollution in a newly constructed elementary school caused by 1-methyl-2-pyrrolidone and Texanol emitted from water-based paints. *Indoor Environ* 13:39–54
- Kojima H, Takeuchi S, Uramaru N, Sugihara K, Yoshida T, Kitamura S (2009) Nuclear hormone receptor activity of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated metabolites in transactivation assays using Chinese hamster ovary cells. *Environ Health Perspect* 117:1210–1218
- Kojima H, Takeuchi S, Itoh T, Ikda M, Kobayashi S, Yoshida T (2013) In vitro endocrine disruption potential of organophosphate flame retardants via human nuclear receptors. *Toxicology* 314:76–83
- Meeker JD, Stapleton HM (2010) House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters. *Environ Health Perspect* 118:318–323
- Nagorka R, Conrad A, Scheller C, Süßenbach B, Moriske H-J (2011) Diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid (DINCH) and Di (2-ethylhexyl) terephthalate (DEHT) in indoor dust samples: concentration and analytical problems. *Int J Hyg Environ Health* 214:36–35
- Pope III, Kanner RE (1993) Acute effects of PM10 pollution on pulmonary function of smokers with mild to moderate chronic obstructive pulmonary disease. *Am Rev Respir Dis* 147:1336–1340
- Rudel RA, Perovich LJ (2009) Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmos Environ* 43:170–181
- Rudel RA, Spengler JD (2001) Identification of selected hormonally active agents and animal mammary carcinogens in commercial and residential air and dust samples. *J Air Waste Manag Assoc* 51:466–513
- Saito I, Onuki A, Seto H (2007) Indoor air pollution by alkylphenols in Tokyo. *Indoor Air* 17:28–36
- Schossler P, Schripp T, Salthammer T, Bahadir M (2011) Beyond phthalates: gas phase concentrations and modeled gas/particle distribution of modern plasticizers. *Sci Total Environ* 409:4031–4038
- Schwartz J, Dockery DW (1992) Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentrations. *Am Rev Respir Dis* 145:600–604
- Seki A, Takigawa T, Kishi R, Sakabe K, Torii S, Tanaka M, Yoshimura T, Morimoto K, Katoh T, Kira S, Aizawa Y (2007) Review of ‘sick house syndrome’. *Jpn J Hyg* 62:939–948 (in Japanese)
- Takeuchi S, Kojima H, Kobayashi S, Jin K (2004) Survey of indoor air chemicals related with the symptoms of one patient with multiple chemical sensitivity. *Rep Hokkaido Inst Pub Health* 54:31–36 (in Japanese)
- Takeuchi S, Kojima H, Kobayashi S, Jin K (2005a) Survey of indoor air chemicals related with the symptoms of a patient with multiple chemical sensitivity (Part II)—a case study of a house wife who lives in Sapporo-. *Rep Hokkaido Inst Pub Health* 55:7–14 (in Japanese)
- Takeuchi S, Iida M, Kobayashi S, Jin K, Matsuda T, Kojima H (2005b) Differential effects of phthalate esters on transcriptional activities via human estrogen receptors α and β , and androgen receptor. *Toxicology* 210:223–233
- Takeuchi S, Kojima H, Kobayashi S, Jin K (2007) Survey of indoor air chemicals related with the symptoms of a patient with multiple chemical sensitivity (Part III)—a case study of a woman living in Sapporo city-. *Rep Hokkaido Inst Pub Health* 57:29–34 (in Japanese)
- Takeuchi S, Kojima H, Saito I, Jin K, Kobayashi S, Tanaka-Kagawa T, Jinno H (2014) Detection of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan. *Sci Total Environ* 491–492:28–33
- Wieslander G, Norbäck D (2010) Ocular symptoms, tear film stability, nasal patency, and biomarkers in nasal lavage in indoor painters in relation to emissions from water-based paint. *Int Arch Occup Environ Health* 83:733–741
- Wilke O, Jann O, Brodner D (2004) VOC- and SVOC-emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures. *Indoor Air* 14:98–107

シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内環境汚染

齋藤育江^a, 大貫 文^a, 鈴木俊也^a, 栗田雅行^b

シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内汚染の現状を把握するため、室内空気中及びハウスダスト中の濃度測定法を確立し、住宅の調査を行った。空気採取は、石英繊維フィルターを用い、ミニポンプにより72時間行った。空気採取後のフィルターは、アセトンで超音波抽出し、窒素気流下で濃縮後、メタノールに転溶して分析用試料とした。ハウスダストは、掃除機で部屋の床全面を吸引して採取し、メタノールで超音波抽出後、ろ過して分析用試料とした。分析装置にはLC-MS/MSを用い、Positive-ESIモードで分析した。住宅調査は、使用したシロアリ駆除剤の薬剤名が分かっている木造一戸建7軒で行い、室内空気(n=16)及びハウスダスト(n=12)を採取した。調査の結果、シロアリ駆除剤に含有されていたイミダクロプリド及びクロチアニジンが検出され、空気からの検出率は56%、ハウスダストからの検出率は100%であった。濃度最大値は、室内空気ではイミダクロプリド17.6 pg/m³、クロチアニジン1,090 pg/m³、ハウスダストではイミダクロプリド98,900 ng/g、クロチアニジン1,790 ng/gであった。これらの値を用いて、室内空気及びハウスダスト由来の両薬剤の曝露量最大値を試算し、それらがADIに占める割合を算出したところ、ADIに占める割合は最大で0.87%であった。

キーワード：ネオニコチノイド系殺虫剤、シロアリ駆除、イミダクロプリド、クロチアニジン、室内空気、ハウスダスト、トリアゾール系木材保存剤

はじめに

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¹⁾、その後は、ピレスロイド系あるいはネオニコチノイド系殺虫剤(以下ネオニコチノイドと略す)が代替として使用されている。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^{2,3)}や白米への吸着⁴⁾などが報告されているが、代替殺虫剤では、室内環境中の濃度について報告が少ない。シロアリ駆除剤は、使用目的により、土壤に散布する土壌処理剤と木部に塗布する予防駆除剤に分けられるが、予防駆除剤には、殺虫成分以外に木材保存剤(防腐剤)が配合されている⁵⁾。ネオニコチノイドと共に使用される主な木材保存剤はトリアゾール系薬剤(以下トリアゾールと略す)であるが、このトリアゾールは、肝臓の薬物代謝酵素であるチトクロームP-450の阻害作用を有し、ネオニコチノイドの代謝を阻害して、その毒性を高めるとの報告がある⁶⁾。

また、ネオニコチノイドは農薬としても広く用いられており、近年、ミツバチの大量死や大量失踪が社会問題となり、欧州委員会は2013年12月より、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサムの3種について、2年間の暫定的使用制限を開始した⁷⁾。ネオニコチノイドは、ニコチン性アセチルコリン受容体に対するアゴニスト作用を有し、昆虫には神経毒として働く⁸⁾。しかし、アセチルコリンはヒトにおいても、自律神経、神経筋接合部、中枢神経など、全身に広く存在する神経伝達物質であり⁹⁾、近年は、ネオ

ニコチノイドが、子どもの神経発達に悪影響を及ぼす可能性が指摘されている¹⁰⁻¹²⁾。

そこで、本研究では、ネオニコチノイド及びトリアゾールについて、室内空気中及びハウスダスト中の濃度測定法を検討し、7軒の住宅について調査を行った。また、調査結果より、これらの薬剤による室内環境由来の曝露量推計を試みたので報告する。

実験方法

1. 試薬

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、シプロコナゾール及びプロピコナゾール(残留農薬試験用 和光純薬工業製)、メタノール(LC/MS用 和光純薬工業製)、酢酸アンモニウム(JIS試薬特級 和光純薬工業製)。

2. 装置

液体クロマトグラフ-質量分析計(以下LC-MS/MSと略す):液体クロマトグラフ ACQITY UPLC(日本Waters製)、質量分析計 Triple Quad™ 5500(AB SCIEX製)、ミニポンプ:MP-Σ 500(柴田科学製)、ろ紙ホルダー:EMO-47(GLサイエンス製)、ダストサンプラー:直径5 cmの16メッシュ(1,000 μm)及び200メッシュ(75 μm)の2段フィルター付き(シントーファイン社製)。

LC-MS/MSの分析条件をTable 1に示す。

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

Table 1. Operation Condition of LC-MS/MS for Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides Analysis

| HPLC: | | ACQITY UPLC | |
|---------------------------------------|--|---|---|
| Column | | BEH C18 | 2.1 mm i.d.×50 mm, 1.7 μm |
| Mobile Phase | | A:5 mmol/L Ammonium Acetate in 10% Methanol, | B:5 mmol/L Ammonium Acetate in 90% Methanol |
| Gradient Program | | A:B=95:5→(1 min)A:B=60:40→(2 min)A:B=35:65→(3 min)B=100 | |
| Flow Rate | | 0.3 mL/min | |
| Oven Temperature | | 40°C | |
| Injection Volume | | 5 μL | |
| Mass Spectral Detector | | Triple Quad™ 5500 | |
| Ionization Mode | | Positive-ESI-MRM | |
| Temperature | | 600°C | |
| Nebulizer Gas | | 70 psi | |
| Nebulizer Current | | 5.5 A | |
| Curtain Gas | | 30 psi | |
| Collision Gas | | 10 psi (Nitrogen) | |
| Compounds | | Product Ion | Precursor Ion |
| Dinotefuran | | 203.0 | 113.0*, 129.0** |
| Thiamethoxam | | 292.2 | 211.0*, 181.0** |
| Imidacloprid | | 256.0 | 208.9*, 175.2** |
| Clothianidin | | 249.6 | 169.1*, 132.0** |
| Acetamiprid | | 223.0 | 125.9*, 98.9** |
| Cyproconazole | | 292.1 | 125.1*, 70.1** |
| Propiconazole | | 342.0 | 159.0*, 161.0** |
| Carbamazepine- <i>d</i> ₁₀ | | 247.0 | 204.1* |

*: Quantitative Ion, **: Confirmation Ion

3. 測定対象物質

ネオニコチノイド系殺虫剤：ジノテフラン、チアメトキサム、イミダクロプリド、クロチアニジン及びアセタミプリド（シロアリ駆除剤として認定されている5物質）。トリアゾール系木材保存剤：シプロコナゾール及びプロピコナゾール。

4. 空気中のネオニコチノイド及びトリアゾール測定法

空気の採取には、直径47 mmの石英繊維フィルター（2500QAT-UP, 東京ダイレック製）を用いた。石英繊維フィルターはメタノールにより浸漬洗浄後、風乾し、ろ紙ホルダーにセットした。空気は、ミニポンプを用い、流速3 L/minで72時間採取した（空気量 約13.0 m³）。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°C）した。分析に際しては、試料を室温に戻した後、アセトン10 mL及び内部標準としてカルバマゼピン-*d*₁₀を0.5 ng加えて10分間超音波抽出した。得られた抽出液から8 mLを分取し、窒素気流下で乾固寸前まで濃縮後、メタノールを加えて0.5 mLとし、フィルター付きバイアル（PTFE製 孔径0.2 μm, ジーエルサイエンス製）を用いてろ過し、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、風乾した後使用した。

5. ハウスダスト中のネオニコチノイド及びトリアゾール測定法

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°C）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を秤量し、メタノール1 mL及び内部標準としてカルバマゼピン-*d*₁₀を1 ng加えて20分間超音波抽出後、フィルター付きバイアルを用いてろ過し、分析用試料とした。

6. 定量計算

測定対象物質の同定については、プレカーサーイオン及びプロダクトイオンのピークが標準物質の保持時間±5秒以内に出現し、2つのプロダクトイオンの相対強度が標準物質の±20%以内であることをより行った。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°Cにおける空气中濃度 (pg/m³), As : 試料中の物質濃度 (pg/mL), At : トラベルブランクの物質濃度 (pg/mL), E : 抽出溶液量 (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 (m³), t : 空気採取時の平均気温 (°C), P : 空気採取時の平均大気圧 (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 (ng/g), As : 試料中の物質濃度 (ng/mL), At : トラベルブランクの物質濃度 (ng/mL), E : 抽出溶液量 (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 (g)

混合標準溶液を分析して得られたクロマトグラムをFig. 1に示す. 測定対象物質のうち, ネオニコチノイド5種の保持時間はいずれも1分~2分以内と近接していたが, プレカーサーイオン及びプロダクトイオン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. また, シプロコナゾールは異性体を含むため, 2本のピークに別れて検出されたが, 定量計算には2本のピーク面積の合計値を用いた.

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.

7. 空气中ネオニコチノイド及びトリアゾールの添加回収試験

添加回収試験は, 石英繊維フィルターに測定対象物質を50 ng添加して前段に配置し, 後段にオクタデシル化シリカゲル (以下ODSと略す) フィルター (エムポアディスク, 3M製) をセットして, 清浄空気を流速3 L/minで72時間 (空気量 13.0 m³) 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, アセトン10 mLを加えて10分間超音波抽出した. 得られた抽出液から1 mLを分取し, 窒素気流下で乾固寸前まで濃縮後, メタノールを加えて1 mLとし, 内部標準としてカルバマゼピン-d₁₀を1 ng添加し, フィルター付きバイアルを用いてろ過して分析用試料とした (n=3).

8. ハウスダスト中ネオニコチノイド及びトリアゾールの添加回収試験

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し, 風乾したものを試料とした. 洗浄済ハウ

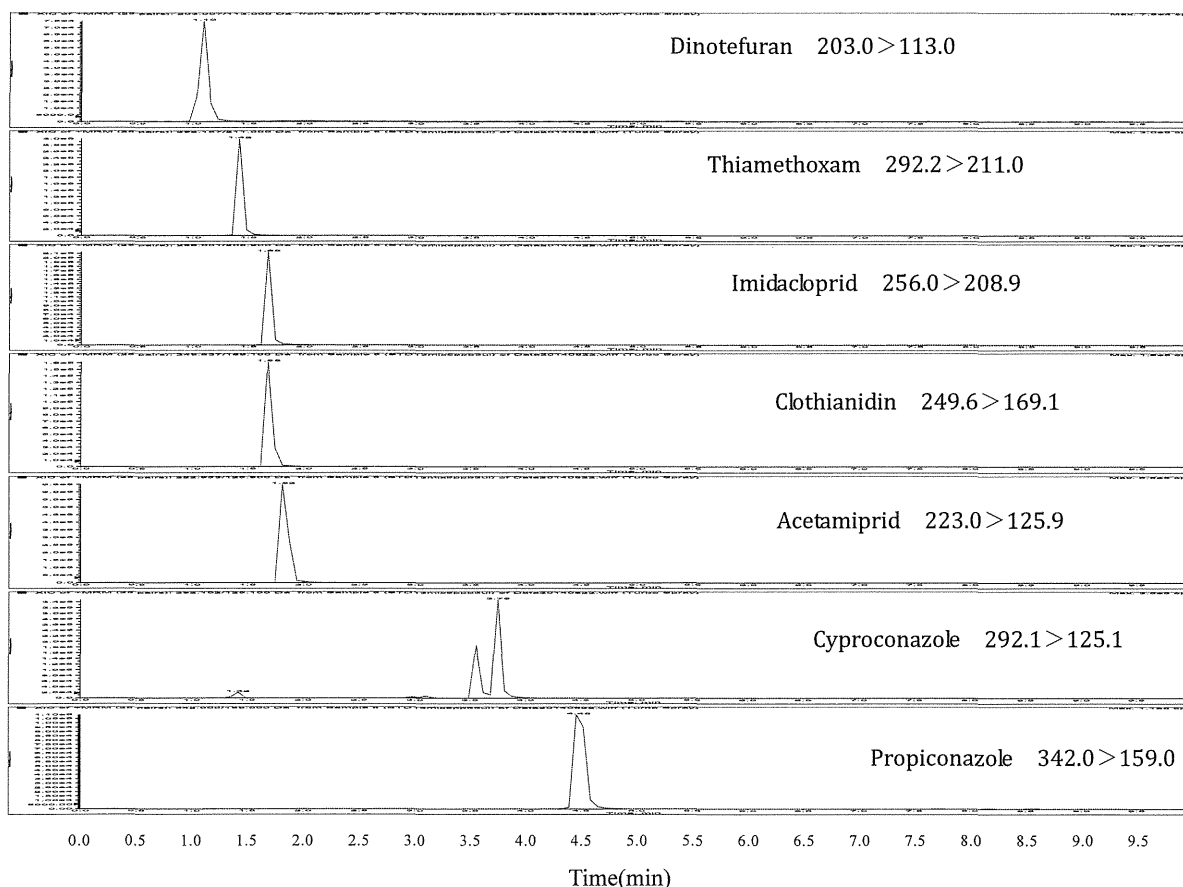


Fig. 1. LC/MS/MS Chromatogram of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides

スダスト50 mgを試験管に秤量し、測定対象物質10 ngを添加して風乾した。その後、メタノール1 mL及び内部標準としてカルバマゼピン-*d*₁₀を1 ng加えて20分間超音波抽出し、フィルター付きバイアルを用いてろ過し、分析用試料とした (n=3)。

9. 調査対象住宅

ネオニコチノイドを含む薬剤によりシロアリ駆除を行い、使用した薬剤名が分かっている木造一戸建て住宅7軒において、2012年2月～2014年9月に、室内空気（延べ16室）及びハウスダスト（延べ12室）の調査を行った。7軒の住宅のうち、4軒はイミダクロプリド、3軒はクロチアニジンを使用していた。調査実施当時、各住宅のシロアリ駆除後の経過期間は2週間～3年7ヵ月であった。

10. 空気中及びハウスダスト中濃度が最大値を示した住宅の概要

空気中濃度が最も高かった住宅（住宅A）は木造一戸建て住宅（2階建て）で、新築時に薬剤処理を行っており、調査を行った2012年3月には、築後3年7ヶ月が経過しており、使用薬剤はクロチアニジンであった。また、ハウスダスト中濃度が最も高かった住宅（住宅B）は木造一戸建て住宅（3階建て）で、築後17年目のリフォーム時に薬剤処理を行っており、処理後2週間（2012年2月）及び6ヶ月（2012年7月）に調査を行った。使用薬剤はイミダクロプリドで

あった。なお、処理後2週間の調査時には未入居、6ヵ月の調査時には、居住の状態であった。A、Bいずれの住宅も調査は、1階及び2階の部屋1室ずつで行い、空気採取については、室内の他、床下においても実施した。

11. 多種類のネオニコチノイドが検出された住宅の概要

ハウスダスト調査において、シロアリ駆除に使用したネオニコチノイド以外に、他のネオニコチノイドが検出された住宅が3軒あった。それらの住宅は、前述の住宅A及び住宅C、Dであった。住宅C、Dはともに木造一戸建て住宅（2階建て）で、住宅Cは新築時に薬剤処理を行っており、調査を行った2013年7月には、築後3年4ヶ月が経過していた。使用薬剤はクロチアニジンであった。住宅Dは築後16年目に薬剤処理を行っており、調査を行った2014年9月には、処理後4ヶ月が経過していた。使用薬剤はイミダクロプリドであった。

結 果

1. 定量下限値

測定対象物質の定量下限値をTable 2に示す。空気中ネオニコチノイドの定量下限値は1.0 pg/m³～15.0 pg/m³、トリアゾールの定量下限値は2.0 pg/m³～5.0 pg/m³であった。また、ハウスダスト中ネオニコチノイドの定量下限値は0.5 ng/g～4.0 ng/g、トリアゾールの定量下限値は0.6 ng/g～1.5 ng/gであった。いずれの物質も空試験でブランクは検出されなかったため、クロマトグラムのノイズの5倍より定量下限値を算出した。

2. 空気中ネオニコチノイド及びトリアゾールの添加回収試験

フィルター別の添加回収試験結果をTable 3に示す。前段の石英フィルターにおける各測定対象物質の回収率は76.4%～93.9%、後段のODSフィルターでの回収率は定量下限値未満（ND）～18.9%であった。薬剤の種類別では、ネオニコチノイドは、石英フィルターでの回収率が84%以上であり、ODSフィルターへの破過は9%未満であった。一方、トリアゾール系のシプロコナゾールでは石英フィル

Table 2. Limit of Quantification for Indoor Air and House Dust Measurement

| Compounds | Air (pg/m ³) | House Dust (ng/g) |
|---------------|-----------------------------|----------------------|
| Dinotefuran | 15.0 | 4.0 |
| Thiamethoxam | 1.0 | 0.5 |
| Imidacloprid | 2.0 | 0.6 |
| Clothianidin | 2.0 | 1.0 |
| Acetamiprid | 1.0 | 0.5 |
| Cyproconazole | 2.0 | 0.6 |
| Propiconazole | 5.0 | 1.5 |

Table 3 Recoveries of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides from Air Sampling Filter (n=3)

| Compounds | Recovery±S.D.(%)* | | | | | |
|---------------|-----------------------------|---|------|-------------------|---|------|
| | Quartz Fiber Filter (Front) | | | ODS Filter (Back) | | |
| Dinotefuran | 87.2 | ± | 2.4 | ND** | | |
| Thiamethoxam | 89.3 | ± | 0.55 | 4.5 | ± | 0.67 |
| Imidacloprid | 90.9 | ± | 2.5 | 5.4 | ± | 1.2 |
| Clothianidin | 84.2 | ± | 3.0 | 8.7 | ± | 0.82 |
| Acetamiprid | 90.1 | ± | 0.73 | 4.8 | ± | 1.2 |
| Cyproconazole | 76.4 | ± | 1.1 | 18.9 | ± | 4.5 |
| Propiconazole | 93.9 | ± | 3.3 | 1.3 | ± | 0.21 |

*Recoveries from Spiked Filters after Air (13 m³) was Passed Through

**ND: Less than 1.0%

ターでの回収率が76.4%であり、後段のODSへの破過が18.9%であった。住宅調査の際にミニポンプを用いて流速3 L/minで空気採取する場合、石英フィルターとODSフィルターとを重ねて使用すると、背圧が高く、動作音がかなり大きくなる。したがって、空気採取に3日間を要することを考慮し、測定対象住宅の居住者の騒音負担軽減のため、ODSフィルターは使用せず、石英フィルターのみで空気採取を行うこととした。

3. ハウスダスト中ネオニコチノイド及びトリアゾールの添加回収試験

結果をTable 4に示す。各測定対象物質のハウスダストからの回収率は、ジノテフラン 76.4±1.7%、チアメトキサム 66.4±7.9%、イミダクロプリド 79.9±3.7%、クロチアニジン 89.6±11.1%、アセタミプリド 82.6±6.9%、シプロコナゾール 87.5±1.8%、プロピコナゾール 86.1±9.5%であった。チアメトキサムについては、66%と回収率が低かったが、その他の物質については76%以上の回収率で、ほぼ良好な結果であった。

4. 室内空気の調査結果

シロアリ駆除剤に使用されていたイミダクロプリド及びクロチアニジンの測定結果をTable 5に示す。なお、イミダクロプリド及びクロチアニジンの検出率は、それぞれの薬剤によりシロアリ駆除を行った住宅における調査室数を母数として算出し、シプロコナゾールはその合計室数を母数として算出した。イミダクロプリドによる処理を行った住宅では4軒中2軒（10室中4室、検出率40%）、クロチアニジ

ンによる処理を行った住宅では3軒中2軒（6室中5室、検出率83%）の室内空気から、それぞれが使用したネオニコチノイドが検出された。イミダクロプリドとクロチアニジンを合わせると、室内空気中からシロアリ駆除剤由来のネオニコチノイドが検出された住宅は7軒中4軒（16室中9室、検出率 56%）であった。また、シプロコナゾールは7軒中5軒（16室中8室、検出率50%）から検出された。クロチアニジンの最大値（1,090 pg/m³）及びシプロコナゾールの最大値（221 pg/m³）は同じ室内（住宅A）から検出された。

5. ハウスダストの調査結果

すべての住宅から、シロアリ駆除に使用したネオニコチノイドが検出され、シプロコナゾールは7軒中6軒（12室中10室、検出率83%）から検出された（Table 5）。なお、シプロコナゾールが検出されなかった1軒（2室）については、後にプロピコナゾールが使用されたとの情報が得られ、再分析したところ、2室からプロピコナゾールが検出された（14.6~27.6 ng/g）。イミダクロプリドの最大値（98,900 ng/g）は、リフォーム時にシロアリ駆除を行い、駆除後2週間目に調査した住宅（住宅B）から検出された。

6. 空気中及びハウスダスト中濃度が最大値を示した住宅の個別事例

住宅A, Bの調査結果をTable 6に示す。住宅Aからはクロチアニジン、住宅Bからはイミダクロプリドが検出され、シプロコナゾールは両方の住宅から検出された。室内空気中濃度は、住宅Aでは、クロチアニジンが床下 3,130 pg/m³、1階 1,090 pg/m³、2階 662 pg/m³、シプロコナゾールが床下 58.9 pg/m³、1階 221 pg/m³、2階 97.0 pg/m³であった。また、住宅Bの処理後2週間では、イミダクロプリドが床下 58.4 pg/m³、1階 4.8 pg/m³、2階 4.8 pg/m³、シプロコナゾールが床下 4.3 pg/m³、1階及び2階は不検出、処理後6ヵ月では、イミダクロプリドが床下 814 pg/m³、1階及び2階は不検出、シプロコナゾールが床下 85.8 pg/m³、1階 5.3 pg/m³、2階 4.7 pg/m³であった。床下濃度について、処理後2週間の冬期と処理後6ヵ月の夏期の値を比べると、夏期は冬期に比べ、14倍~20倍高濃度であった。次にハウスダスト濃度は、住宅Aで、クロチアニジンが1階 162 ng/g、2階 308 ng/g、シプロコナゾー

Table 4 Recoveries of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides from House Dust Sample (n=3)

| Compounds | Recovery ± S.D. (%) | | |
|---------------|---------------------|---|-----|
| Dinotefuran | 76.4 | ± | 1.7 |
| Thiamethoxam | 66.4 | ± | 7.9 |
| Imidacloprid | 79.9 | ± | 3.7 |
| Clothianidin | 89.6 | ± | 8.1 |
| Acetamiprid | 82.6 | ± | 6.9 |
| Cyproconazole | 87.5 | ± | 1.8 |
| Propiconazole | 86.1 | ± | 9.5 |

Table 5. Indoor Air and House Dust Concentration of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides used as Termite Repellent

| Compounds | Indoor Air (pg/m ³) | | | House Dust (ng/g) | | |
|---------------|---------------------------------|-------|------------------------|-------------------|--------|------------------------|
| | Min. | Max. | Detection Frequency(%) | Min. | Max. | Detection Frequency(%) |
| Imidacloprid | <2.0 | 17.6 | 40 (4/10)* | 4.9 | 98,900 | 100 (7/7) |
| Clothianidin | <2.0 | 1,090 | 83 (5/6) | 3.7 | 1,790 | 100 (5/5) |
| Cyproconazole | <2.0 | 221 | 50 (8/16) | <0.60 | 117 | 83 (10/12) |

*: Number of Rooms where the Compound was detected/Number of Measured Rooms in the Residences where the Compounds was used as Termite Repellent

ルが1階 114 ng/g, 2階 39.9 ng/gであった。住宅Bの処理後2週間では、イミダクロプリドが1階98,900 ng/g, シプロコナゾールが1階143 ng/g, 処理後6ヵ月後では、イミダクロプリドが1階 36.2 ng/g, 2階 35.0 ng/g, シプロコナゾールは、1階2階とも不検出であった。

7. 多種類のネオニコチノイドが検出された住宅の個別事例

住宅A, C及びDのハウスダストから検出された各薬剤の濃度をTable 7に示す。なお、住宅A及びCでは2室で調査を行ったため、高濃度に検出された方の値を示した。シロアリ駆除に使用したネオニコチノイドは、住宅A及びCがクロチアニジン、住宅Dがイミダクロプリドであったが、それ以外に、住宅Aではイミダクロプリド及びアセタミプリド、住宅Cではイミダクロプリド、住宅Dでは、チアメトキサム、クロチアニジン及びアセタミプリドが検出されていた。各住宅で検出されたネオニコチノイドの濃度をみると、いずれの住宅においても、シロアリ駆除に使用された薬剤の濃度が最も高かった。また、これら3軒の住宅では、居住開始後あるいは薬剤処理後に、居住者に不整脈を含む何らかの不快感が起きたとの訴えがあった。なお、

これら3軒の室内空気の測定結果では、住宅Cは、ハウスダストと同様に2種のネオニコチノイドが検出されていたが、住宅A及びDは、シロアリ駆除に使用されたネオニコチノイドのみが検出されていた。

8. 室内環境由来の曝露量評価

調査で得られた濃度の最大値を用い、室内空気及びハウスダスト由来の薬剤曝露量を試算し、その合計が1日許容摂取量⁸⁻¹⁰⁾ (以下ADIと略す) に占める割合を算出した。結果をTable 8に示す。なお、曝露量の算出にあたっては、1日の呼吸量を成人15 m³, 子ども9 m³, ハウスダスト摂取量を成人50 mg/day, 子ども100 mg/day, 体重を成人50 kg, 子ども20 kgと仮定した。試算の結果、ADIに占める割合は、成人がイミダクロプリド0.17%, クロチアニジン0.002%, シプロコナゾール0.002%, 子どもがイミダクロプリド0.87%, クロチアニジン0.010%, シプロコナゾール0.007%であった。また、室内空気由来の曝露量よりも、ハウスダスト由来の曝露量の方が大きく、空気とハウスダストの合計に占めるハウスダスト由来曝露量の割合は63.8%~99.9%であった。なお、今回の曝露量推計では、多量のネオニコチノイドによる混合曝露の評価は行わなかった。

Table 6. Concentration of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides in House A and B where the Maximum Concentration was Detected

| Sampling House | House A | | House B | | | |
|---------------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| | 3 Years and 7 Months | | 2 Weeks | | 6 Months | |
| Periods after Pesticide Spray | Clothianidin | Cyproconazole | Imidacloprid | Cyproconazole | Imidacloprid | Cyproconazole |
| Indoor Air (pg/m ³) | | | | | | |
| 2 nd Floor | 662 | 97.0 | 4.8 | <2.0 | <2.0 | 4.7 |
| 1 st Floor | 1,090 | 221 | 4.8 | <2.0 | <2.0 | 5.3 |
| Underfloor Space | 3,130 | 58.9 | 58.4 | 4.3 | 814 | 85.8 |
| House Dust (ng/g) | | | | | | |
| 2 nd Floor | 308 | 39.9 | n.a. | n.a. | 35.0 | <0.6 |
| 1 st Floor | 162 | 114 | 98,900 | 143 | 36.2 | <0.6 |

n.a.: not analysed

Table 7. Concentration of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides in House Dust at the Residences where Another Neonicotinoids besides the Termite Repellent were Detected

| Compounds | Concentration of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides (ng/g) | | |
|---------------|--|------------------------|------------------------|
| | House A: Clothianidin* | House C: Clothianidin* | House D: Imidacloprid* |
| Thiamethoxam | <0.5 | <0.5 | 4.1 |
| Imidacloprid | 12.6 | 9.7 | 87.7 |
| Clothianidin | 308 | 1,790 | 9.9 |
| Acetamiprid | 6.6 | <0.5 | 2.4 |
| Cyproconazole | 114 | <0.6 | 117 |
| Propiconazole | <1.5 | 27.4 | 5.1 |

*Neonicotinoid Insecticides used as Termite Expellent at the House

Table 8. The Maximum Human Daily Intake of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides from Indoor Air and House Dust

| Compounds | Max. Daily Intake ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) | | | ADI ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) | Max. Daily Intake/ADI (%) |
|---------------|--|------------|--------|---|---------------------------------|
| | Air | House Dust | Total | | |
| Adult* | | | | | |
| Imidacloprid | 0.00001 | 0.099 | 0.10 | 57 | 0.17 |
| Clothianidin | 0.00033 | 0.0018 | 0.002 | 97 | 0.002 |
| Cyproconazole | 0.00007 | 0.0001 | 0.0002 | 9.9 | 0.002 |
| Child** | | | | | |
| Imidacloprid | 0.000008 | 0.49 | 0.49 | 57 | 0.87 |
| Clothianidin | 0.00049 | 0.0089 | 0.01 | 97 | 0.010 |
| Cyproconazole | 0.000099 | 0.0006 | 0.001 | 9.9 | 0.007 |

*: Each Factor was supposed as follows; Breathing Quantity 15m^3 , House Dust Intake $50\text{ mg}/\text{day}$, Body Weight 50kg .

** : Each Factor was supposed as follows; Breathing Quantity 9m^3 , House Dust Intake $100\text{ mg}/\text{day}$, Body Weight 20kg

考 察

室内空気からクロチアニジンが最も高濃度で検出された住宅Aは、外張り断熱工法の建物で、外壁と内壁の間に通気層を有する構造であった。住宅構造の概要をFig.2に示す。床下空気はこの通気層を通過して壁伝いに上昇し、屋根の換気口から抜ける構造になっており、通気層を有する工法は、断熱効果が高く、建物内部で結露しにくい長所がある。一方、居住者からの聞き取りでは、内壁に設置してある配電盤や電気ソケットのわずかな隙間から、通気層の空気が室内に流入している状況が確認され、このことがシロアリ駆除剤による室内汚染に寄与していると推察された。なお、住宅Bは通気層の無い構造であった。

住宅Bでは、薬剤処理後2週間の1階ハウスダスト中イミダクロプリドが約 100 ppm という高濃度で検出された。住宅Bでは、直近の薬剤処理がリフォーム時であり、シロアリ駆除業者は床に設置された点検口から床下に入り、薬剤を散布していた。したがって、薬剤散布前後に何らかの理由で床のフローリングが薬剤で汚染されたことが、ハウスダストの高濃度汚染につながったと推察された。なお、薬剤処理後2週間目の測定結果を居住者に伝え、汚染除去のために床の拭き掃除を勧めたところ、居住者が入居後、毎日拭き掃除をしたとのことで、6ヵ月目の測定ではハウスダスト中イミダクロプリド濃度は、処理後2週間目の $1/2,700$ と大幅に低下していた。

住宅Aで検出されたクロチアニジンについては、空気中濃度とハウスダスト中濃度で、空気では1階が高く、ハウスダストでは2階が高い結果が得られた。この原因としては、ハウスダスト採取場所の掃除の頻度が1階と2階とで異なっていたことが一因と考えられた。住宅Aでは、ハウスダスト採取を居住者が行ったが、1階は定期的に掃除する場所からハウスダストを採取したのに対し、2階では通常掃除しない本棚背面と壁の間も掃除したとの報告があった。ネオニコチノイドは、蒸気圧が低く、拡散係数も低いことから、一旦ハウスダストに吸着されると、長期間ハウスダ

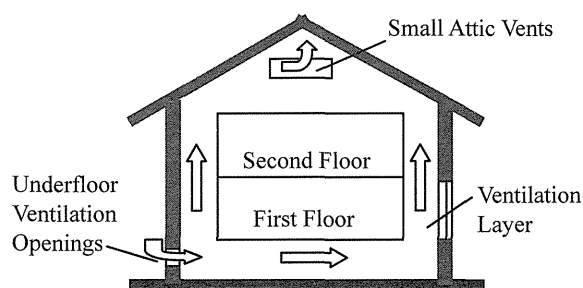


Fig.2 Schematic Drawing of Vertical Section of a House where has a Ventilation Layer between the Outside and the Inside of wall by Outer Wall Insulator Design

スト中に留まる傾向があると考えられる。したがって、2階で採取したハウスダストは、通気層に近い壁際に長期間堆積していたためにクロチアニジン濃度が高くなり、1階のハウスダストよりも高濃度になった可能性が考えられた。

ハウスダストから、複数のネオニコチノイドが検出された住宅が3軒あったが、住宅Cについては、構造合板に防虫加工を施した製品を使用していたとの情報があり、その薬剤がイミダクロプリドであった。したがって、シロアリ駆除に使用したクロチアニジン及び防虫合板に使用したイミダクロプリドがハウスダストから検出されたと考えられたが、他の2軒の住宅については、詳細は不明であった。また、住宅A及びCは住宅地に立地していたのに対し、住宅Dは近隣に田畑や果樹園があった。したがって、住宅Dから検出された多種のネオニコチノイドについては、屋外での薬剤散布の影響を受けた可能性が考えられた。

住宅調査で得られた最大値より試算した室内環境由来曝露量は、ネオニコチノイド、トリアゾールとも、個々の薬剤がADIに占める割合は 0.9% 未満と低かった。しかし、今回調査を行った7軒の住宅のうち、3軒では居住開始後あるいはシロアリ駆除剤散布後に、居住者に不整脈を含む何らかの不快感が起きたとの訴えがあり、これらの住宅で

は、いずれも2種類以上のネオニコチノイド及び1種類のトリアゾールが検出されていた。今回の住宅調査で検出されたトリアゾールは、ネオニコチノイドと相乗作用を有し、ミツバチでは、プロピコナゾールの投与により、チアクロプリド（ネオニコチノイド系殺虫剤）の毒性が559倍高まるとの報告がある¹³⁾。しかし、人に対する2薬剤の相乗効果については報告がない。また、これらの薬剤はいずれも農薬として広く使用されていることから、室内環境以外に、野菜、果物、茶などから摂取する可能性もある^{7,13)}。したがって、健康影響評価には、複合曝露や薬剤の相乗効果についても考慮する必要があると考えられた。

ま と め

シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイドによる室内汚染を調査するため、室内空気及びハウスダストの測定法を検討し、7軒の住宅で調査を行った。空気の採取は、石英フィルターを用い、ミニポンプにより流速3 L/minで72時間採取した。空気採取後のフィルターは、アセトンで超音波抽出し、窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、メタノールに転溶して分析用試料とした。本測定法による定量下限値は1.0 pg/m³～15.0 pg/m³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メタノールで超音波抽出し、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の定量下限値は0.5 ng/g～4.0 ng/gであった。住宅調査は2012年2月～2014年9月に行い、室内空気 (n=16) 及びハウスダスト (n=12) を採取した。なお、住宅7軒中4軒はイミダクロプリド、3軒はクロチアニジンを使用していた。調査の結果、室内空気及びハウスダストから、シロアリ駆除剤に含まれているネオニコチノイドが検出され、空気からの検出率は56%、ハウスダストからの検出率は100%であった。濃度最大値は、室内空気ではイミダクロプリド17.6 pg/m³、クロチアニジン1,090 pg/m³、ハウスダストではイミダクロプリド98,900 ng/g、クロチアニジン1,790 ng/gであった。これらの値より、室内環境由来の曝露量最大値を試算し、それらがADIに占める割合を算出したところ、

ADIに占める割合は0.9%未満と低かった。しかし、ネオニコチノイドとともに、シロアリ駆除剤に含まれるトリアゾールがすべての住宅から検出されており、この薬剤は酵素阻害によりネオニコチノイドの毒性を高めるとの報告があることから、健康影響評価のためには、薬剤の複合曝露についての考慮が必要と考えられた。

付記 本研究の概要は、平成 26 年室内環境学会学術大会 2014 年 12 月で発表した。

文 献

- 1) 国土交通省：建築基準法第28条の2，平成15年7月1日
- 2) 斎藤育江，大貫 文，瀬戸 博 他：大気環境学会誌，**38(2)**，78-88，2003.
- 3) 松村年郎，浜田実香，伊藤健司 他：室内環境学会，**1(1)**，11-17，1998.
- 4) 吉田精作，田口修三，堀 伸二郎：室内環境学会誌，**7(2)**，7-15，2004.
- 5) 社団法人日本しろあり対策協会：しろあり防除薬剤等認定一覧 (H23.7.16現在)
<http://www.hakutaikyo.or.jp/ninte/> (2015年7月1日現在，なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 6) 岩佐孝男：農薬時代，**190**，30-36，2008.
- 7) European Commission Bees & Pesticides: Commission to proceed with plan to better protect bees, Brussels, 29 April 2013.
- 8) Simon-Delso, N., Amaral-Rogers, V., et al.: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, 5-34, 2015.
- 9) 平 久美子：臨床環境医学，**21(1)**，35-45，2012
- 10) Abou-Donia, M. B., Goldstein, L. B., et al.: *J Toxicol. Environ. Health A*, **71**, 119-130, 2008.
- 11) Rodrigues, K. J., Santana, M. B., et al.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **73**, 101-107, 2010.
- 12) 木村一黒田純子 小牟田 緑，川野 仁：臨床環境医学，**21(1)**，p46-56，2012.
- 13) 岩越 景子，小林 麻紀，大塚 健治 他：東京都健康安全研究センター研究年報，**62**，183-189，2011.

Indoor Pollution by Neonicotinoid Insecticides used in Termite Controlling AgentsIkue SAITO^a, Aya ONUKI^a, Toshinari SUZUKI^a, and Masayuki KURITA^a

The use of chlorpyrifos, an organophosphate insecticide, as a termite repellent was prohibited by the Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, in 2002. Hence, neonicotinoid insecticides are now commonly substituted for chlorpyrifos. Although termite repellents are sprayed under the floor space, chlorpyrifos is reported to diffuse to indoor areas and pollute the indoor environment. There have been a few reports related to the substitute agents in an indoor environment. In this study, in order to investigate the concentrations of neonicotinoids in an indoor environment, an analytical method for the determination of dinotefuran, thiamethoxam, imidacloprid, clothianidin, and acetamiprid in indoor air and house dust was developed. Air sampling was conducted using a quartz fiber filter (diameter 47 mm) through which air was passed at a flow rate of 3 L/min for 72 h (13 m³). The analytes collected on the filter were extracted by ultrasonication with acetone, and the extract was concentrated to near dryness under a stream of nitrogen and then dissolved with methanol. House dust was collected from the floor using a vacuum cleaner, extracted by ultrasonication with methanol, and then filtered using a 0.2 µm filter. The test samples were analyzed using LC-MS/MS with positive-ESI mode. The method detection limit for neonicotinoids in this study was 1.0–15.0 pg/m³ for indoor air and 0.5–4.0 ng/g for house dust. In a survey of residences, indoor air (n = 16) and house dust (n = 12) were sampled in seven detached houses for which the product name of the termite repellent used was known. The survey results showed the presence of imidacloprid and clothianidin, which are used as housing termite repellents. The detection frequency of neonicotinoids in indoor air was 56% and that in house dust was 100%. The maximum concentrations of imidacloprid and clothianidin were 17.6 pg/m³ and 1,090 pg/m³, respectively, in indoor air and 98,900 ng/g and 1,790 ng/g, respectively, in house dust. The maximum exposure levels of imidacloprid and clothianidin in the indoor environment, estimated using the maximum concentrations in indoor air and house dust, were a maximum of 0.87% of their ADI.

Keywords: neonicotinoid insecticides, termite control agent, imidacloprid, clothianidin, indoor air, house dust, triazole fungicides

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

原 著 会長賞受賞発表論文

ネオニコチノイド系殺虫剤の大気中への拡散に及ぼす水分、 温湿度及び粒子状物質の影響

齋藤育江 大貫文 鈴木俊也 栗田雅行

東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部

Influence of moisture, temperature, and particle matter on the diffusion of neonicotinoid insecticides into the atmosphere

Ikue Saitou Aya Onuki Toshinari Suzuki Masayuki Kurita

Department of Medicine and Environment, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

要約

ネオニコチノイドは蒸気圧の低い薬剤であるが、住宅のシロアリ駆除に使用された場合、床下から拡散し、室内を汚染することが報告されている。そこで、ネオニコチノイドの拡散に水分、温湿度及び粒子状物質が及ぼす影響を調査するため、モデル実験を行った。屋外散布のモデル実験では、土壌の代替に石英繊維フィルターを用い、4種のネオニコチノイドを添加して屋外に3日間静置した。その結果、降雨を想定して、フィルターに少量の蒸留水を加えたもので、薬剤残存率が有意に低下した。床下散布のモデル実験では、薬剤添加フィルターを異なる温湿度条件に28日静置したところ、高温乾燥の条件で薬剤残存率が低かった。また、粒子状物質を除去した空気と、除去しない空気と比較したところ、除去しない方が薬剤残存率が低かった。したがって、ネオニコチノイドの大気中への拡散は、散布場所の水分の蒸発によって促進され、高温乾燥及び粒子状物質によっても促進されると考えられた。

(臨床環境 24 : 37-47, 2015)

《キーワード》ネオニコチノイド系殺虫剤、拡散、水分、粒子状物質、温度

Abstract

According to previous research, neonicotinoid insecticides diffuse into indoor environment from the under-floor where they are sprayed as termite controller though they have low vapor pressure. In this study, several model experiments were performed to investigate the influence of water, temperature-humidity, and particle matter on neonicotinoid diffusion. In a model experiment for outdoor spraying, a

受付：平成27年7月1日 採用：平成27年7月18日

別刷請求宛先：齋藤育江

〒169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

Reprint Requests to Ikue Saitou, Department of Pharmaceutical and Environmental Section, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, 3-24-1 Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

quartz fiber filter was used as a substitute for soil and four compounds of neonicotinoids, clothianidin, imidacloprid, acetamiprid, and thiacloprid were added to the filter. The filter was then placed in a glass beaker and kept outdoors for three days, and a little amount of distilled water was added to the filter to simulate rainfall. The residual ratio of neonicotinoids in the filter with water was lower than in filters without water. In a model experiment for under-floor spraying in houses, filters with neonicotinoids were placed in four chambers, and they were kept under different temperature and humidity conditions. After 28 days from starting, the filters placed in a hot and low-humidity chamber had the lowest residual ratio of neonicotinoids. In another chamber experiment involving indoor air, particle matter was removed from one chamber while retained in another; the residual ratio of neonicotinoids was lower in the chamber where particle matter was not removed. From the results, it was revealed that in locations where neonicotinoids are sprayed, water content, high temperature, and particle matter influence the diffusion of neonicotinoids into the atmosphere.

(Jpn J Clin Ecol 24 : 37 - 47, 2015)

《Key words》neonicotinoid insecticides, diffusion, water, temperature, particle matter

I . 緒言

ネオニコチノイド系殺虫剤（以下、ネオニコチノイドと略す）は、有機リン系殺虫剤の代替として、1990年代初頭から使用されるようになり、現在では世界120カ国以上で使用されている¹⁾。近年、ネオニコチノイドによるミツバチの大量死や大量失踪が社会問題となっており、欧州委員会はミツバチへの危害を防止するため、2013年12月より、クロチアニジン、イミダクロプリド、チアメトキサムの3種について、2年間の暫定的使用制限を開始した²⁾。ネオニコチノイドは、ニコチン性アセチルコリン受容体に対するアゴニスト作用を有し、昆虫には神経毒として働く¹⁾。また、この作用は、昆虫に対して選択的であり、ヒトなど哺乳類への毒性は低いとされている³⁾。しかし、アセチルコリンはヒトにおいても、自律神経、神経筋接合部、中枢神経など、全身に広く存在する神経伝達物質であり、近年では、ネオニコチノイドが、子どもの神経発達に悪影響を及ぼす可能性が指摘され^{4,5)}、薬剤の空中散布に起因すると考えられる健康被害が報告されている⁶⁾。また、ネオニコチノイドは、農薬としてだけでなく、シロアリ駆除剤や木材防腐剤としても使用されており、においが少なく、蒸散性の無い安全な薬剤として紹介されている^{7,9)}。しかし、著者らのこれまでの住宅調査では、ネオニコチノイドを含むシロアリ駆除剤を散布したすべての住宅の室内（空気及びハウスダス

ト）から、当該ネオニコチノイドが検出されており¹⁰⁾、蒸気圧が低い薬剤ではあるが、散布場所からの拡散が起こることが確認された。しかし、現在のところ、その拡散にどのような因子が影響しているかについて、詳細な報告がほとんどない。そこで、本研究では、農薬及びシロアリ駆除の両方に使用されているネオニコチノイドを中心に4種の薬剤（クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド及びチアクロプリド）を対象物質とした。これらの薬剤が土壌または床下に散布された後、大気中へ拡散する際に、水分、温湿度及び粒子状物質が、薬剤の残存率にどのような影響を及ぼすかを把握することを目的としてモデル実験を行ったので、その結果を報告する。

II . 材料と方法

試薬：クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド及びチアクロプリドは、残留農薬試験用試薬を用いた（和光純薬、大阪）。メタノールは残留農薬 PCB 試験用試薬を用いた（和光純薬、大阪）。液体クロマトグラフ/質量分析計（以下、LC/MS/MSと略す）の溶離液には、LC/MS用メタノール及び特級試薬の酢酸アンモニウムを用いた。石英繊維フィルターは、高純度石英から成る大気捕集用フィルターを用いた（直径47 mm、2500QAT-UP、東京ダイレック、東京）。

以下のモデル実験では、土壌の代替として石英

繊維フィルターを使用した。その理由としては、土壌に含まれる最も多い成分が二酸化ケイ素 (SiO_2) であり、石英繊維フィルターは、ほぼ100%が SiO_2 から構成されているためである。モデル実験では、屋外散布を想定した実験と、住宅床下散布を想定した実験の2つを行った。

屋外散布のモデル実験：ネオニコチノイドが屋外で散布された場合、薬剤の大気中への拡散に及ぼす降雨の影響を調査するための実験を行った。各ネオニコチノイドの100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ メタノール溶液をそれぞれ別の石英繊維フィルターに20 μL 添加して風乾燥した後 (薬剤添加量2 μg 添加)、1枚のフィルターを1つのガラス製ビーカー (容量100 mL、外径50 mm、高さ6 cm) に入れて、屋外に3日間 (連続72時間) 静置した。静置する間、何も手を加えないもの以外に、薬剤散布後の降雨を想定して、フィルターに蒸留水を1回添加 (実験開始時のみ)、蒸留水を3回添加 (実験開始時、24時間後、48時間後) の条件を設けて実験を行った (各 $n=3$)。なお、蒸留水の添加量はフィルター全体が浸る量 (1.5 mL) とし、ビーカーは、雨のあたらない場所に設置した。静置期間終了後、フィルター及びビーカーをメタノール5 mL で超音波抽出して LC/MS/MS により分析した。次に、薬剤2 μg をメタノールで5 mL とした標準溶液を LC/MS/MS により分析し、得られた薬剤のピーク面積を100%として、3日間静置後の薬剤残存率 (%) を求めた。また、薬剤の分解など、大気への拡散以外の要因による薬剤の減少を確認するため、上記と同様に薬剤を添加した石英繊維フィルターを試験管に入れ、蒸留水1.5mLを加えたものと、加えないものを調製して密栓し、ビーカーとともに3日間屋外に静置した (各 $n=3$)。なお、実験は2回行い、実験 A はチアクロプリドを使用して2013年5月21日~24日に、実験 B は、クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド及びチアクロプリドの4種を用いて2014年7月15日~18日に実施した。

床下散布のモデル実験：ネオニコチノイドはシロアリ駆除剤にも使用されていることから、薬剤が住宅の床下に散布された場合、薬剤の大気中への

拡散に、温湿度及び粒子状物質がどのような影響を及ぼすかを調査するための実験を行った。クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド及びチアクロプリドを用い、これらの薬剤をそれぞれ、1/4にカットした別々の石英繊維フィルターに0.5 μg 添加し、同一の薬剤を添加した4枚のフィルター片を1つのガラス製ビーカー (容量100 mL、外径50 mm、高さ6 cm) に重ねるように入れた。温湿度の影響をみるために、4つのチャンバー (容量15 L) を用意し、温湿度条件 (温度、相対湿度) を、高温乾燥 (30 $^{\circ}\text{C}$ 、15%)、高温多湿 (30 $^{\circ}\text{C}$ 、85%)、低温乾燥 (10 $^{\circ}\text{C}$ 、22%) 及び低温多湿 (10 $^{\circ}\text{C}$ 、85%) とした。これらのチャンバーには、粒子状物質を含まない清浄空気を換気回数2回/hで通気し、フィルター中の薬剤残量を、7日ごとに28日間後まで調査した (各 $n=3$)。また、実験期間中の薬剤の分解などによる薬剤の減少を確認するため、上記と同様に薬剤を添加した石英繊維フィルターを試験管に入れて密栓し、高温乾燥及び低温乾燥のチャンバー内に28日間静置した (各 $n=3$)。粒子状物質の影響を調査するためには、チャンバー (容積15 L) を2つ用意し、上述と同様に薬剤添加フィルターを設置した後、片方には室内空気をそのまま通気、もう片方は粒子状物質除去用のフィルター (石英繊維フィルター、直径47 mm、2500QAT-UP、東京ダイレック製、東京) を通した室内空気を通気し (いずれも換気回数2回/h)、フィルター中の薬剤残量を、7日ごとに28日間後まで調査した。チャンバー内の温湿度は成り行きとした。各チャンバーから取り出したフィルターは、メタノール2 mL で超音波抽出し、LC/MS/MS により分析した。次に、薬剤0.5 μg をメタノールで2 mL とした標準溶液を LC/MS/MS により分析し、得られた薬剤のピーク面積を100%として、フィルター中の薬剤残存率 (%) を求めた。

LC/MS/MS の分析条件：分析装置は、液体クロマトグラフ (LC) に ACQITY UPLC (日本 Waters 社、東京) 質量分析計 (MS) に Triple QuadTM 5500 (AB SCIEX 社、米国マサチューセッツ) を用い、ESI - ポジティブモードにより分析

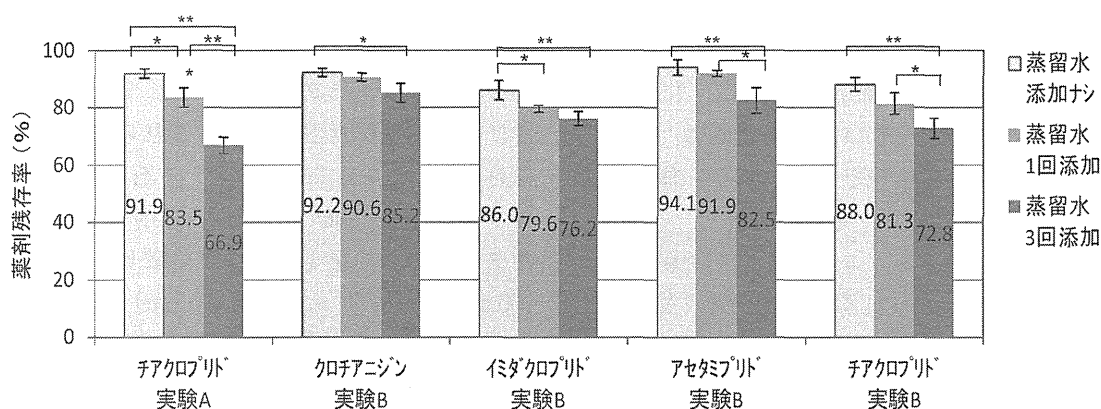


図1 蒸留水の添加回数によるビーカー中薬剤残存率比較

実験A：2013年5月21日～24日、実験B：2014年7月15日～18日

薬剤残存率は、薬剤2 μgをメタノールで5 mLとした溶液を100%として算出した

*P<0.05、**P<0.01、表中の数値は平均値を表す

を行った。分析条件は次のとおり。カラム：AC-QITY BEH C₁₈ 2.1 mm i.d.×50 mm、粒径1.7 μm（日本 Waters 社、東京）、移動相：A液 5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有10% メタノール、B液 5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有90% メタノール、グラジエント条件 A:B=95:5 →1分 A:B=60:40 →2分 A:B=35:65 →8分 B=100、流速0.3 mL/min、カラム温度40℃。各薬剤のプリカーサーイオン、定量用プロダクトイオン及び確認用プロダクトイオンは、それぞれクロチアニジン m/z 249.6、m/z 169.1及び m/z 132.0、イミダクロプリド m/z 256.0、m/z 208.9及び m/e 175.2、アセタミプリド m/z 223.0、m/z 125.9及び m/z 98.9、チアクロプロリド m/z 252.9、m/z 126.0及び m/z 73.0であった。

統計解析：統計解析には、CRANのミラーサイトである統計数理研究所から、オープンソースのR (R-3.2.1の64ビット Windows 版) を入手して使用した¹¹⁾。分散分析には、aov関数を利用した。また、一元配置の分散分析及び多重比較については、青木繁伸によるサイトで定義された関数パッケージを用いた¹²⁾。

Ⅲ. 結果

屋外散布のモデル実験：蒸留水添加回数による、ビーカー中試料の薬剤残存率比較を図1に、蒸

留水添加の有無による、試験管中試料の薬剤残存率比較を図2に示す。実験中3日間の設置場所の平均温湿度は、実験A (2013年5月21日～24日) が、温度 23.1℃、相対湿度 48.4%、実験B (2014年7月15日～18日) が、温度 28.4℃、相対湿度 64.9%であった。なお、ビーカー中に蒸留水を添加した試料については、実験Aでは、24時間後にはフィルターが乾燥していたが、実験Bではわずかに水分が残り、フィルターが湿った状態であった。フィルターを試験管に入れて蒸留水を加えた試料では、3日後にも試験管中に蒸留水が全量残っていた。調査の結果、実験Aのビーカーでは、蒸留水の添加回数が増えるにつれて、チアクロプロリド残存率が低下しており、蒸留水添加ナシの残存率は91.9±1.6%であったのに対し、蒸留水3回添加では、66.9±2.9%であった。そこで、蒸留水添加ナシ、1回添加、3回添加の薬剤残存率について、多重比較を行ったところ、蒸留水ナシと1回添加 (p<0.05)、蒸留水ナシと3回添加 (p<0.01) 及び1回添加と3回添加 (p<0.01) のそれぞれ間に有意差がみられた。なお、フィルターを試験管に入れて密栓した試料では、チアクロプロリドの残存率は、蒸留水添加ナシが92.3±1.8%、蒸留水添加アリが84.7±2.7%と、蒸留水を加えた方がチアクロプロリドの残存率が有意に低く (p<0.05)、水分の存在によりチアクロプロリドの分解が促進されたと考

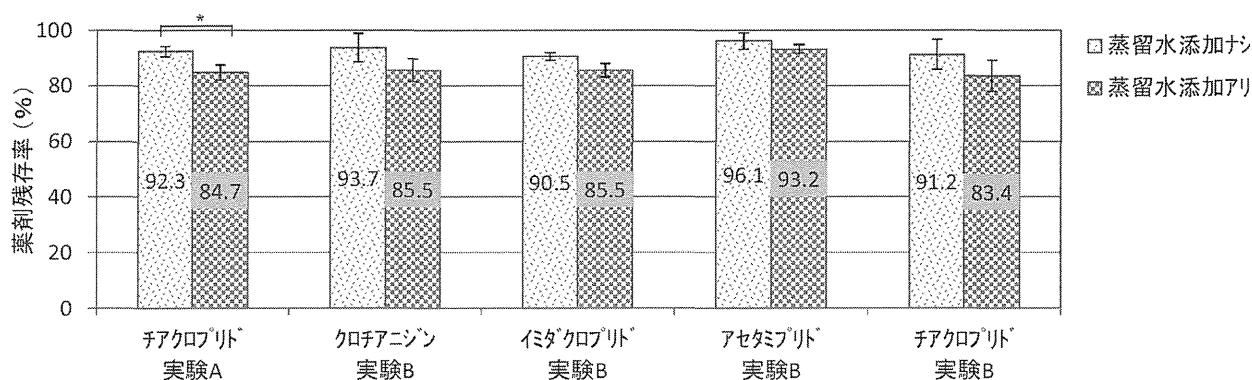


図2 蒸留水添加の有無による試験管中薬剤残存率比較

実験A：2013年5月21日～24日、実験B：2014年7月15日～18日

薬剤残存率は、薬剤0.5 μgをメタノールで2 mLとした溶液を100%として算出した

*P<0.05、表中の数値は平均値を表す

えられた。次に、ビーカー中と試験管中の試料で薬剤残存率を比較すると、蒸留水添加ナシではその差が0.4ポイント¹⁴⁾とわずかであったが、蒸留添加アリでは、ビーカー（蒸留水3回添加）の方が17.8ポイント低く、蒸留水の蒸発に伴い、チアクロプリドの大気中への拡散が促進された可能性が考えられた。

次に、実験Bでは、いずれの薬剤においても、蒸留水の添加回数が増えるにしたがって、薬剤残存率が低下する傾向がみられ、蒸留水添加ナシと3回添加を比較すると、すべての薬剤で、3回添加の方が薬剤残存率が有意に低かった（クロチアニジン $p < 0.05$ 、その他3種 $p < 0.01$ ）。また、イミダクロプリドについては、蒸留水ナシと蒸留水1回添加、アセタミプリド及びチアクロプリドについては、蒸留水1回添加と3回添加の間にも有意差がみられた ($p < 0.05$)。4種の薬剤で蒸留水3回添加時の残存率を比較すると、高かったものから順に、クロチアニジン $85.2 \pm 3.4\%$ > アセタミプリド $82.5 \pm 4.5\%$ > イミダクロプリド $76.2 \pm 2.4\%$ > チアクロプリド $72.8 \pm 3.5\%$ であった。なお、フィルターを試験管に入れて密栓した試料では、蒸留水添加アリの方が、添加ナシに比べ、薬剤残存率が2.9～8.2ポイント低く、水分による薬剤の分解が考えられたが、有意差はみられなかった。次に、ビーカー中と試験管中の試料で薬剤残存率を比較すると、蒸留水添加ナシではビーカーの方が1.5

～4.5ポイント低く、3日間、開放型の容器に入れて静置する間に少量の薬剤が大気中に拡散したと考えられた。次に、蒸留水添加アリでは、ビーカー（蒸留水3回添加）の方が0.3～10.7ポイント低く、低下の大きかったものから順に、アセタミプリド10.7ポイント > チアクロプリド10.6ポイント > イミダクロプリド9.3 > クロチアニジン0.3ポイントであった。これらの薬剤については、蒸留水の蒸発に伴い、各薬剤の大気中への拡散が促進された可能性が考えられた。ただし、クロチアニジンについては、試験管の蒸留水添加アリとビーカーの蒸留水3回添加の差が小さく、蒸留水の蒸発に伴う薬剤の大気中への拡散はわずかだったと考えられた。

チアクロプリドは2回の実験で共通して使用したことから、両者の結果を比較すると、ビーカー中での実験では、実験Aの方が、実験Bに比べて、蒸留水の添加回数増加による薬剤残存率の低下が大きく、蒸留水ナシと3回添加の残存率の差は、実験Aが25.0ポイント、実験Bが15.2ポイントであった。また、試験管中の試料では、蒸留水添加アリ、ナシともに、実験Aの方が残存率が約1ポイント高かった。

以上の結果より、ネオニコチノイドの大気中への拡散は、薬剤散布場所の水分の影響を受け、水分の蒸発とともに薬剤の大気中への拡散が促進されると考えられた。

床下散布のモデル実験：温湿度の異なる条件で、薬剤残存率を比較した結果を図3に示す。なお、図中の三角印（△及び▽）は、薬剤添加フィルターを試験管に入れて、10℃（△）及び30℃（▽）で28日間静置した場合の薬剤残存率を表し、図中右下の数値は、ビーカー内で28日間静置した場合の薬剤残存率を表す。10℃あるいは30℃で、ビーカー中に保存した試料の28日間後の薬剤残存率は、いずれの薬剤も試験管中の試料よりも低かったことから、石英繊維フィルターが空気に触れることにより、石英繊維フィルターから大気中への薬剤拡散が推察された。

次に、温湿度条件によって比較すると、薬剤残存率の高い順に、低温多湿（10℃、85%）>高温多湿（30℃、85%）≥低温乾燥（10℃、22%）>高温乾燥（30℃、15%）という傾向がみられ、各薬剤の低温多湿と高温乾燥の差は2.8～5.2ポイントであった。また、本モデル実験で得られた薬剤残存率の経時的な変化は、(式1)に示すような一次減衰モデルに従うことが予測されたことから、Microsoft Excel 2010の「近似曲線の追加」より

「指数近似」を用いて一次減衰式をあてはめ、実測データとの比較を行った。

$$Y_t = Y_0 \cdot e^{-kt} \quad (\text{式1})$$

Y_t ：時間 t における薬剤残存率 (%)、 Y_0 ： $t=0$ における薬剤残存率 (%)、 k ：一次減衰定数 (day^{-1})、 t ：時間 (day)

この指数近似により得られた、各温湿度条件における薬剤の一次減衰式及び一次減衰式の理論値と実測データから求めた R^2 値を表1に示す。いずれの条件においても一次減衰式の近似性が高く ($R^2 = 0.856 \sim 0.976$)、薬剤残存率の経時変化は一次減衰式に従うと考えられた。なお、低温多湿と高温乾燥で、薬剤残存率に差があるかどうかを確認するため、28日間後の薬剤残存率について一元配置の分散分析及び多重比較を行ったところ、いずれの薬剤についても実験を行った温湿度条件では有意な差は認められなかった。ただし、すべての薬剤、温湿度及び薬剤残存率について三元配置の分散分析を行った結果では、有意差 ($p < 0.01$) がみられたことから、全体の傾向としては、低温多湿

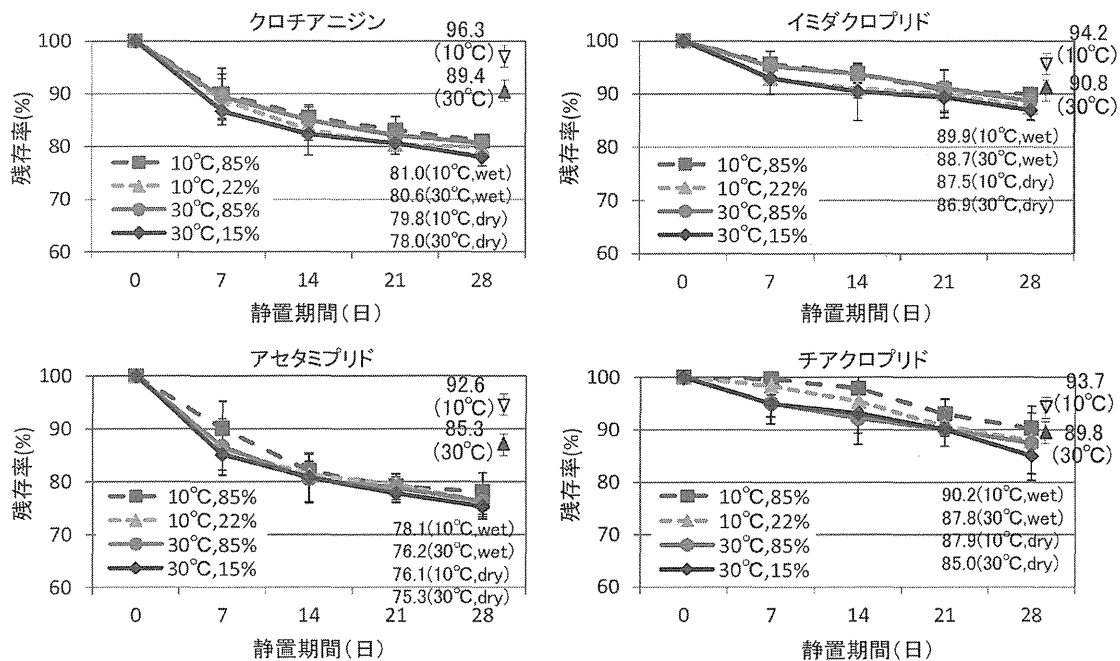


図3 異なる温湿度条件による薬剤残存率の比較

図中右下の数値は、ビーカー中で28日間静置した試料の薬剤残存率を表す

図中の三角印は、薬剤添加フィルターを試験管中に入れ、28日間静置した試料の薬剤残存率を表す (▽10℃) (▲30℃)

よりも高温乾燥の方が、薬剤残存率の減少が大きいことが示された。

4に示す。実験期間中の平均温湿度は、25.1℃ (温度範囲 24.6℃~25.3℃)、45.2% (湿度範囲 39.0%~53.0%) であった。なお、図中の★印は、薬剤

粒子状物質の有無による薬剤残存率の比較を図

表1 薬剤残存率の一次減衰式及び実測データとの近似性

| | 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 |
|--------------------|---|---|---|--|
| 異なる温湿度における薬剤残存率比較 | | | | |
| 10℃, 85% | $Y=96.951e^{-0.0072t}$ ($R^2=0.907$) | $Y=99.088e^{-0.0038t}$ ($R^2=0.959$) | $Y=96.846e^{-0.0089t}$ ($R^2=0.901$) | $Y=101.532e^{-0.0039t}$ ($R^2=0.909$) |
| 10℃, 22% | $Y=96.180e^{-0.0079t}$ ($R^2=0.866$) | $Y=97.896e^{-0.0043t}$ ($R^2=0.883$) | $Y=95.487e^{-0.0092t}$ ($R^2=0.875$) | $Y=101.010e^{-0.0049t}$ ($R^2=0.973$) |
| 30℃, 85% | $Y=96.649e^{-0.0074t}$ ($R^2=0.893$) | $Y=99.160e^{-0.0041t}$ ($R^2=0.972$) | $Y=95.469e^{-0.0091t}$ ($R^2=0.872$) | $Y=99.022e^{-0.0046t}$ ($R^2=0.976$) |
| 30℃, 15% | $Y=95.503e^{-0.0082t}$ ($R^2=0.856$) | $Y=97.906e^{-0.0046t}$ ($R^2=0.897$) | $Y=95.083e^{-0.0094t}$ ($R^2=0.870$) | $Y=99.735e^{-0.0054t}$ ($R^2=0.973$) |
| 粒子状物質の有無による薬剤残存率比較 | | | | |
| 粒子ナシ | $Y=97.433e^{-0.0083t}$ ($R^2=0.948$) | $Y=99.591e^{-0.0047t}$ ($R^2=0.995$) | $Y=96.525e^{-0.0096t}$ ($R^2=0.919$) | $Y=100.777e^{-0.0054t}$ ($R^2=0.982$) |
| 粒子アリ | $Y=95.413e^{-0.0096t}$ ($R^2=0.887$) | $Y=98.961e^{-0.0060t}$ ($R^2=0.978$) | $Y=95.557e^{-0.0118t}$ ($R^2=0.928$) | $Y=99.261e^{-0.0060t}$ ($R^2=0.957$) |

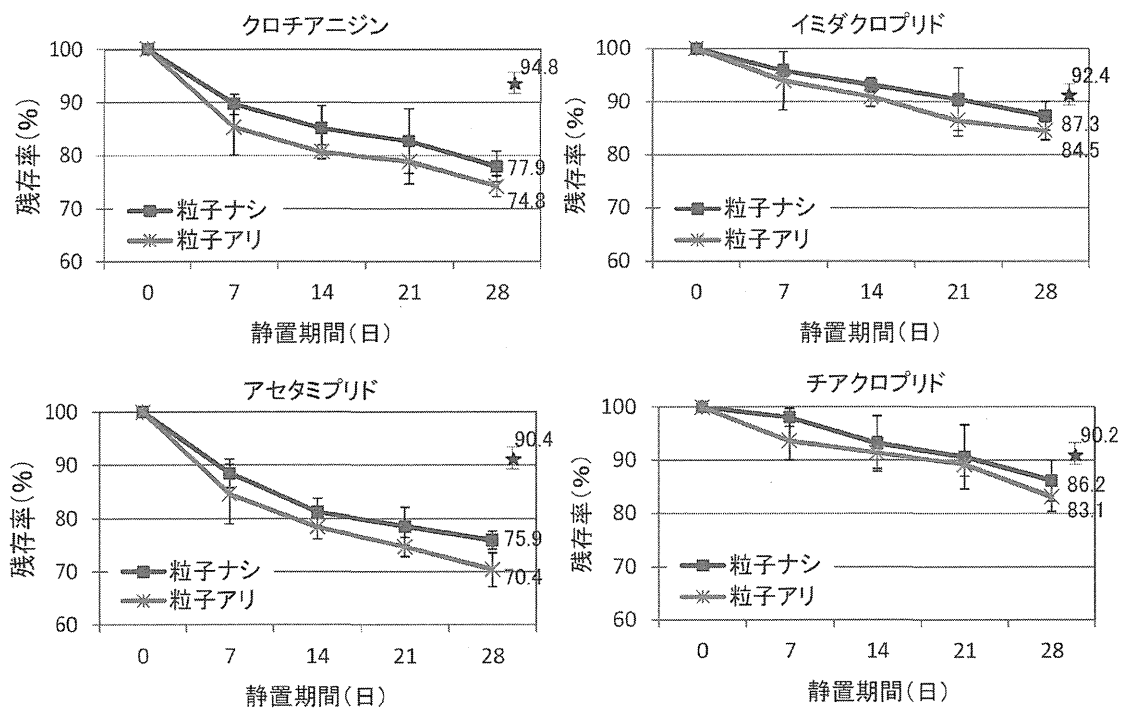


図4 粒子状物質の有無による薬剤残存率の比較

図中の★は、薬剤添加フィルターを試験管中に入れ、28日間静置した試料の薬剤残存率を表す (室温)

添加フィルターを試験管に入れて、室温で28日間静置した場合の薬剤残存率を表す。28日間静置後の薬剤残存率は、いずれの薬剤においても、ビーカー中で静置した試料の方が、試験管中の試料よりも低く、石英繊維フィルターが大気に触れる状態の場合、フィルターから大気中への薬剤拡散が確認された。次に、粒子状物質の有無により比較すると、いずれの薬剤も「粒子アリ」の方が「粒子ナシ」に比べて薬剤残存率が低く、粒子状物質により、ネオニコチノイドの大気中への拡散が促進されたと考えられた。「粒子アリ」と「粒子ナシ」の差は2.8~5.5ポイントであった。28日間静置後の薬剤残存率は、イミダクロプリド（粒子ナシ 87.3±2.7%、粒子アリ 84.5±1.7%）、チアクロプリド（粒子ナシ 86.2±3.8%、粒子アリ 83.1±2.7%）、クロチアニジン（粒子ナシ 77.9±2.9%、粒子アリ 74.8±2.0%）、アセタミプリド（粒子ナシ 75.9±1.7%、粒子アリ 70.4±3.2%）の順に高かった。また、粒子状物質の有無による比較実験は、平均温湿度25.1℃、45.2%で実施したことから、この時の薬剤残存率を各種温湿度で行った実験の結果（図3）と比較すると、28日間静置後の「粒子アリ」の薬剤残存率は、いずれの薬剤についても高温乾燥（30℃、15%）よりも薬剤残存率が少なかった。なお、チャンパーに導入した空気について、粒径分布測定装置（WPS 1000XP、MSP社、米国ミネソタ）を用いて「粒子アリ」、「粒子ナシ」の空気に含まれる粒子状物質の粒径分布を測定した。結果を図5に示す。粒径7 nm~10µmの範囲で

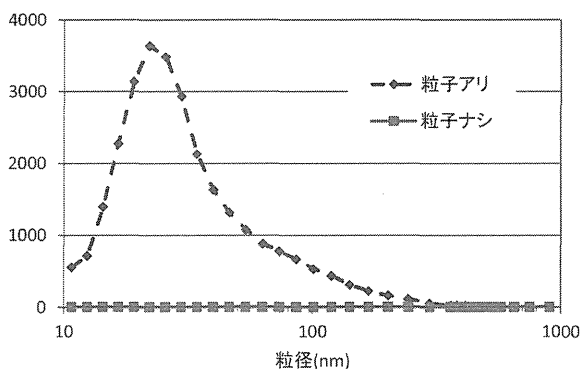


図5 チャンパー内に導入した空気に含まれる粒子状物質の粒径分布

測定した結果、「粒子アリ」では、個数濃度の合計が28,600個/cm³であったが、「粒子ナシ」では、10個/cm³未満であった。

次に、本モデル実験で得られた測定データに、前述と同様の方法で一次減衰式をあてはめ、実測データとの比較を行った。解析により得られた各薬剤の一次減衰式及び一次減衰式からの理論値と実測データから求められたR²値を表1に示す。いずれの薬剤においても一次減衰式の近似性が高く（R²=0.887~0.982）、薬剤残存率の経時変化は一次減衰式に従うと考えられた。なお、粒子アリ、ナシによって薬剤残存率に差があるかどうかを確認するため、二元配置の分散分析を行ったところ、クロチアニジン（p<0.01）、イミダクロプリド（p<0.01）及びアセタミプリド（p<0.05）については有意差がみられ、「粒子アリ」の方が有意に薬剤残存率が低かった。また、すべての薬剤、粒子アリ・ナシ及び薬剤残存率について三元配置の分散分析を行った結果では、有意差（p<0.001）がみられたことから、全体の傾向として、「粒子アリ」の方が、薬剤残存率の減少が大きいことが示された。

以上の結果より、ネオニコチノイドの大気中への拡散は、高温乾燥及び粒子状物質の存在によって促進されると考えられた。

IV. 考察

モデル実験の結果より、使用した4種の薬剤（クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド及びチアクロプリド）は、いずれも蒸気圧は低いが、石英繊維フィルターから大気中への拡散が認められ、拡散を促進する要因として、散布場所の水分の蒸発、高温乾燥及び粒子状物質の寄与が推察された。

屋外散布のモデル実験で実験A及び実験Bを比較すると、実験Bの方が、蒸留水3回添加時の薬剤残存率が高かった。この理由としては、フィルターに添加した水分の蒸発量の違いが考えられた。実験期間中の平均温湿度は、実験Aが温度23.1℃、相対湿度48.4%、実験Bが、温度28.4℃、相対湿度64.9%であり、実験Bでは温度、湿度と

表2 実験に用いたネオニコチノイドの物理学的性状³⁾

| ネオニコチノ イド | 分子量 | 融点 (°C) | 蒸気圧 (mmHg) | 水溶解度 (g/L) | オクタノール/ 水分配比 (Log Pow) |
|-----------------------|-------|------------|------------------------------|---------------|------------------------------|
| クロチアニジン | 249.7 | 176.8 | 9.8×10^{-10} (25°C) | 0.327 (20°C) | 0.7 (25°C) |
| イミダクロプリド [*] | 255.7 | 144 | 7.0×10^{-12} (25°C) | 0.61 (20°C) | 0.57 (21°C) |
| アセタミプリド [*] | 222.7 | 98.9 | 4.4×10^{-5} (25°C) | 4.25 (25°C) | 0.80 (25°C) |
| チアクロプリド [*] | 252.7 | 136 | 6.0×10^{-12} (20°C) | 0.185 (20°C) | 1.26 (20°C) |

もに高かった。蒸留水は24時間毎に3回添加したが、実験Aでは、添加した蒸留水は24時間後にはすべて蒸発しており、2回目及び3回目の蒸留水添加時にはフィルターは乾燥していた。これに対し、実験Bでは、添加した蒸留水が24時間後にも少量残り、フィルターは3日間濡れた状態であった。したがって、実験Bでは、実験Aよりも水分の蒸発量が少なかったことから、水分蒸発に伴う薬剤の大気中へ拡散も少なく、フィルターが乾燥した実験Aに比べて、実験Bでは薬剤残存率が高かったと考えられた。また、試験管中で静置したチアクロプリドについては、蒸留水アリとナシの差が、実験Aでは7.6ポイントで有意差がみられたのに対し ($p < 0.05$)、実験Bでは7.8ポイントであったが有意差はみられなかった。この理由としては、実験Aでは標準偏差が小さかったことが考えられた。

床下散布のモデル実験で、温湿度条件による比較を行った結果では、10°C、30°Cともに、多湿の方が薬剤残存率が高い傾向がみられた。この原因としては、28日間の実験期間中、チャンパー内の温湿度は一定に保たれており、多湿の条件では、石英繊維フィルターが吸湿し、一定量の水分がフィルターに保持されていたと考えられた。そのため、この水分にネオニコチノイドが溶解してフィルターに残留し、乾燥状態よりも多湿状態の方が、薬剤残存率が高かったと考えられた。

また、温湿度条件の違い及び粒子状物質の有無による比較では、28日間後の薬剤残存率の薬剤順が共通しており、残存率の低下が大きかった順にアセタミプリド>クロチアニジン>チアクロプリ

ド>イミダクロプリドであった。なお、各実験の薬剤残存率データについて一元配置の分散分析及び多重比較を行った結果では、アセタミプリドとイミダクロプリド、アセタミプリドとチアクロプリド、クロチアニジンとイミダクロプリド及びクロチアニジンとチアクロプリドの間で有意差がみられるケースが多かった。4種の薬剤の物理学的性状を表2に示す。上記の順番は表2の蒸気圧の大きさ順と同じであり、水分の蒸発が関与しない場合は、薬剤の大気中への拡散の起こり易さは、蒸気圧の順に従うと考えられた。

粒子状物質の有無による比較では、「粒子ナシ」に比べて「粒子状アリ」の方が、薬剤残存率が低かった。この理由としては、固体状薬剤の粒子への付着及びガス状薬剤の粒子への吸着の2つの機構が考えられた。粒子状物質による薬剤拡散機構の推定模式図を図6に示す。固体状薬剤の粒子への付着については、空気中の粒子状物質が、石英繊維フィルター表面の固体状薬剤に接触し、薬剤が粒子に付着して大気中に拡散することが推察された。また、ガス状薬剤の粒子への吸着については、揮発によりガス状となった薬剤が、空気中の粒子状物質に吸着し、大気中に拡散する機構が考えられた。

なお、本研究では、土壌の代替として石英繊維フィルターを用い、ガラス容器に入れて実験を行ったため、薬剤の土壌下層への浸透、土壌中での分解などの要因については考慮していない。したがって、実際の薬剤散布と比較した場合、大気中への拡散割合が多く見積もられている可能性がある。しかし、薬剤の大気中への拡散を促進する

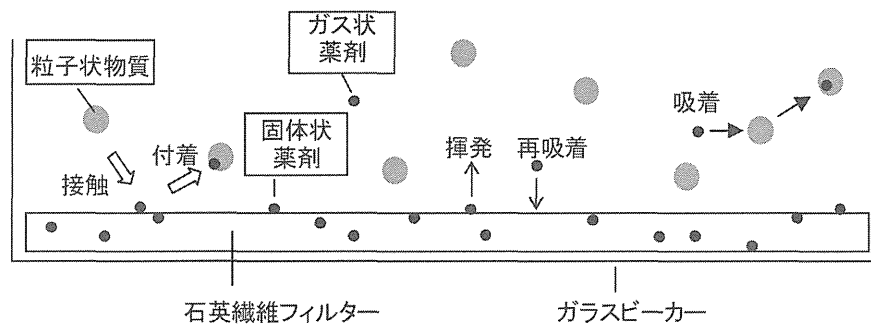


図6 粒子状物質による薬剤拡散機構の推定模式図

因子については、このモデル実験と実際の散布とで共通していると考えられ、散布後のネオニコチノイドの挙動を推測するためには、有用と考える。

V. 結論

モデル実験の結果、ネオニコチノイドの大気中への拡散は、散布場所の水分の蒸発、高温乾燥及び粒子状物質によって促進されると推察された。したがって、実際に屋外で薬剤散布が行われた場合は、降雨後の雨あがりに薬剤の大気中への拡散が促進され、一時的に気中濃度が上昇する可能性が考えられる。また、床下散布では、ネオニコチノイドを含むシロアリ駆除剤は、水で希釈して土壌散布及び木部への塗布が行われることから^{15,16)}、シロアリ駆除後しばらくの間は、水分の蒸発に伴って、床下のネオニコチノイド濃度が高まり、室内汚染が発生しやすい可能性が考えられる。ネオニコチノイドは蒸気圧が低い薬剤であることから、一般的には揮発しないとされているが、大気中への拡散が促進される条件があることから、本研究で得られた知見を活用することにより、薬剤の曝露低減を図ることが可能と考える。

文献

- 1) Simon-Delso N, Amaral-Rogers V et al. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. *Environ Sci Pollut Res* 22: 5-34, 2015
- 2) European Commission Bees & Pesticides: Commission to proceed with plan to better protect bees, Brussels, 29 April 2013
- 3) 采女英樹、高延正人 他 新規殺虫剤クロチアニジンの創薬と開発 住友化学 2006-II: 20-33, 2006
- 4) Abou-Donia M B, Goldstein L B et al. Imidacloprid induces neurobehavioral deficits and increases expression of glial fibrillary acidic protein in the motor cortex and hippocampus in offspring rats following in utero exposure. *J Toxicol Environ Health A*. 71: 119-130, 2008
- 5) Rodrigues K J, Santana M B et al. Behavioral and biochemical effects of neonicotinoid thiamethoxam on the cholinergic system in rats. *Ecotoxicol Environ Saf* 73:101-107, 2010
- 6) 平 久美子 ネオニコチノイド系殺虫剤のヒトへの影響-その1: 物質としての特徴、ヒトにおける知見-. *臨床環境医学* 21:24-34, 2012
- 7) http://www.tt-techno.co.jp/gyoumu_seihin/11-00.html
- 8) <http://shiroarinet.com/method.html>
- 9) http://www.sanwagiken.co.jp/service_01/drug.php
- 10) 斎藤育江、大貫 文 他 室内環境中ネオニコチノイド系殺虫剤及びトリアゾール系木材保存剤の測定 平成26年度室内環境学会学術大会講演要旨集、296-297、2014
- 11) 統計数理研究所 R-3.2.1 64ビット Windows版 <http://cran.ism.ac.jp> (2015.7.27)
- 12) 青木繁伸 R用関数パッケージ <http://aoki2.si.gunma-u.ac.jp/R/src/all.R> (2015.7.27)
- 13) TOXNET (Toxicology Data Network) HSDB(Hazardous Substances Data Bank) Clothianidin: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~ZLPvLK:1> (2015.7.27) Imidacloprid: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~PI4Hqt:1> (2015.7.27)