

Ⅱ．分担研究報告

課題 2．食品以外の暴露要因である環境中の 農薬濃度の評価に関する研究

研究分担者 鈴木 美成
大河内 博

令和2年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業

食品や環境からの農薬等の摂取量の推計と国際標準を導入するための研究

研究分担報告書

食品以外の暴露要因である環境中の農薬濃度の評価に関する研究

研究分担者

国立医薬品食品衛生研究所食品部 鈴木美成

研究要旨

経気経由の暴露評価を行うべき農薬等として、推定暴露量が ADI の 70%以上の農薬 14 種を対象とし、空気中の農薬等の分析法を開発し、添加回収試験による妥当性評価を実施した。分析対象農薬 14 種類のうち、フェニトロチオンとヘプタクロルは GC-MS、その他 12 種類の農薬は LC-MS/MS で測定を行った。空気の捕集は一段目に石英繊維フィルター、二段目にオクタデシル (C18) フィルターを 1 枚設置したホルダーに 0.36 m³の空気を 6 時間かけてポンプで吸引して行った。添加回収試験を実地にて行ったところ、LC-MS/MS 測定農薬ではクロルピリホス、メタミドホス、ピリダベン、ビフェントリン、GC-MS 測定農薬ではヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド A において回収率が低くなる傾向がみられた。そこで、空気の吸引流量を 1 L/min、オクタデシル (C18) フィルターを 2 枚に変更し、さらに吸着フィルターを遮光して空気の捕集を行った。その結果、農薬の回収率が向上し、ヘプタクロル以外の農薬においてはほぼ 80%以上の回収率が得られることを確認した。ヘプタクロルについては 50%程度の回収率であったため、測定値を補正する必要があると考えられる。本分析法を用いて食堂、農場近傍、建物近傍の 3 か所にて空気中農薬の分析を行ったところ、10 月から 3 月までの計 6 回の測定では対象農薬はすべて定量下限未満であった。

研究協力者

愛媛大学 川嶋文人

A. 目的

厚生労働省では食品を介した残留農薬等の暴露量を推定し、ADIの80%を超えないことを確認している。しかし、国際的にはADIの100%を基に食品中の残留農薬基準値が設定されているのが現状である。

日本においてADIの80%としているのは、農薬摂取は80%が食品から、残りの20%は環境由来の経気暴露あるいは経皮暴露によるものとの仮定の元に成り立つ。食品以外の暴露経路として、室内で家庭用殺虫剤を使用する、あるいは家庭菜園等に散布した農薬の経気暴露の可能性がある。

しかしながら、全農薬摂取量の20%と設定するに足る科学的な根拠は充分ではない。したがって、食品を介した農薬等の暴露推定のみを根拠とした食品中残留農薬の基準値設定は、食品以外の暴露量に不確定な要素があるため、精密なリスク管理には食品以外の経路も含めた総合的評価が必要である。

本研究班においては、ADIが低く設定されている成分かつ、一日推定摂取量試算でのADI占有率が70%を超える農薬等に加えて、国民の関心の高いネオニコチノイド系農薬を主な調査対象物質とし、本年度は、昨年度に構築した大気中農薬の測定系を用いて実地での回収試験を行い、測定系の性能評価と改良を行った。また、改良した本分析法を用いて、地方(愛媛県)において食堂、農場近傍、建物近傍の3か所にて空气中農薬の分析を行った。

B. 試料と方法

1 試薬

フルアジホップ、フルアジホップブチル、アセフェート、クロルピリホス、ヘキサジノン、ボスカリド、プロフェジン、ノバルロン、ピリダベン、フルベンジアミド、ビフェントリンの11種類の標準物質については富士フィルム和光純薬製を使用した。ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシドA、ヘプタクロルエポキシドBについてはAccuStandard製を使用した。メタミドホス、フェニトロチオン、インドキサカルブは、Dr.Ehrenstorfer GmbH製を使用した。内部標準物質は、チアメトキサム-d4、クロルピリホス-d10は関東化学製、フェニトロチオン-d6は林純薬工業製、¹³C₁₀-ヘプタクロル、¹³C₁₀-ヘプタクロルエポキシドBはCambridge Isotope Laboratories製を使用した。アセトン、メタノール、アセトニトリル、ヘキサンは富士フィルム和光純薬製の残留農薬・PCB試験用(300倍)を使用した。LC/MS/MSの移動層に用いるメタノール及び蒸留水は関東化学製のLC/MS用、酢酸アンモニウムはシグマアルドリッチ製のLC/MS用を使用した。

2 捕集方法

捕集フィルターには、石英フィルター(東京ダイレック製 Model 2500 QAT-UP、47 mm)及びエムポアディスク C18 FF オクタデシル(3M製、47 mm)を用いた。捕集フィルターは事前に測定対象化合物が無いことを確認し、そのまま用いた。捕集時に使用するフィルターホルダーは、使用前にアセトン及びヘキサンで溶媒洗浄を行い、乾燥させた後サンプリングに用

いた。前段に石英フィルター、後段にエムポアディスクを配置し、吸引速度 1~3 L/min（柴田科学製ミニポンプ MP-Σ300NII）で 6 時間捕集した。

3 測定用試料の調製方法

捕集後の石英フィルター及びエムポアディスクはそれぞれねじ口試験管に入れ、内部標準（クロルピリホス-d10、チアメトキサム-d4、¹³C₁₀-ヘプタクロル、¹³C₁₀-ヘプタクロルエポキシド B、フェニトロチオン-d6、各 100 ng）添加アセトン 10 mL を正確に加え、蓋の間にナフロン PTFE シートをはさみこみ、蓋をしめた。その後、軽く手で振り混ぜてから vortex ミキサーで攪拌し、フィルター全体がアセトンに浸かるようにした。さらに、10 分間超音波処理を行った。遠心分離機にて 1000×g で 10 分間遠心処理を行い、上澄み液を各捕集フィルターからの抽出液として各分析に使用した。

3-1 LC-MS/MS 測定用の試料調製方法

上記の方法にて抽出したアセトン溶液 1 mL を分取し、窒素にて緩やかに濃縮乾固させた。その後、メタノールを 1 mL 添加し、内容物を再溶解させた。バイアルフィルター（GE ヘルスケアライフサイエンス製 ミニユニ G2（PVDF 0.2 μm））でろ過し、LC-MS/MS 測定用試料とした。

3-2 LC-MS/MS 分析条件

測定用試料 2 μL を LC-MS/MS に注入し、MRM 法で定量を行った。内部標準法により作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。モニターイオン及び定

量に用いた内部標準物質を表 1 に示した。検量線濃度は 0.5、1、2、5、10、20 μg/L（メタノール溶液）を測定し検量線を作成した。

装置：Thermo Fisher Scientific Vanquish、TSQ Quantis

カラム：Imtakt Cadenza CD-C18(2 mmID×150 mm、粒径 3μm)

溶離液：A:5mM 酢酸アンモニウム水溶液
B:メタノール

A (98%) → (5 min)→A (50%) → (15 min) →A (2%) 8 分保持)

カラム流量：0.25 mL/分

コリジョンガス：アルゴン

脱溶媒ガス：窒素 (350°C)

3-3 GC-MS 測定用の試料調製方法

上記の方法にて抽出したアセトン溶液を精確に 1000 μL 分取しバイアルインサートに入れた。窒素にて緩やかに約 100 μL に濃縮し、ボルテックスミキサーで攪拌、均一化したものを GC-MS 測定用サンプルとした。

3-4 GC-MS 分析条件

測定用試料 2 μL をスプリットレス方式で GC-MS に注入し、SIM 測定を行い定量した。内部標準法により作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。モニターイオン及び定量に用いた内部標準物質を表 2 に示す。検量線は各化合物の 5、10、20、50、100 μg/L（アセトン溶液）を測定し作成した。

装置：Agilent Technologies 7890A, 5975C

カラム：DB-5MS (30m×0.25mmID、膜厚 0.25μm)

注入方式：スプリットレス、2 μL

注入口温度：250℃

イオン源温度：230℃

カラム温度：50℃ (1 min 保持) → (25℃ /min) → 125℃ → (10℃/min) → 300℃ (10 min 保持)

キャリアガス：ヘリウム (Constant Flow 1.0 mL/min)

C.D. 結果と考察

1 実地での添加回収試験と測定系構築

昨年度の空气中農薬の測定系の構築においては添加回収試験を実験室内にて行い、いずれの農薬においても良好な回収率が得られることを確認した。そこで本年度は検討の開始にあたり測定予定の 3 つのサンプリング地点のうち、建物近傍において添加回収試験を行ない、本測定系の実地での性能評価を行った。石英フィルター上に 1 mg/L 混合標準液 0.1 mL を添加し、1 時間放置することで溶媒を除去し農薬を石英フィルター上に保持させた。前段に対象化合物を添加後の石英フィルター、後段にエムポアディスクを配置し、実地にて空気を吸引速度 1~3 L/min で 6 時間捕集した。その後、前述のアセトン抽出ならびに測定試料調製方法により試料を調製し各装置にて分析を行った。

初めに、前段に対象化合物を添加後の石英フィルター 1 枚、後段にエムポアディスク 1 枚を配置し、実地にて空気を吸引速度 3L/min で 6 時間、合計 1.08 m³ の空気を捕集した。フィルターから農薬を抽出

し各農薬の回収率を解析した。LC-MS/MS 対象農薬の測定結果ならびに GC-MS 対象農薬の測定結果を表 3、表 4 に示す。LC-MS/MS 対象農薬ではクロルピリホス、メタミドホス、ピリダベン、ビフェントリンが、GC-MS 対象農薬ではヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド A において回収率が低い傾向がみられた。後段のエムポアディスクで十分なトラップができていない可能性、あるいは、対象農薬が光により分解している可能性が考えられたため、空気流量を 2L/min で 6 時間の捕集とし、サンプリング時に遮光をして添加回収試験を行った。その結果を表 5、表 6 に示す。ピリダベンにおいては遮光したことにより回収率の向上がみられたが、その他の 5 農薬においては改善効果が見られなかった。そこで、空気流量を 1 L/min とし、後段のエムポアディスクを 2 枚配置して遮光下にて添加回収試験を行った。その結果を表 7、表 8 に示す。ヘプタクロル以外の農薬においてはほぼ 80% 以上の回収率を得られることが確認された。ヘプタクロルについては 50% 程度の回収率しか得られなかったため、測定値を補正する必要があると考えられる。

以上の検討結果をもとに実地での測定条件を以下のように決定した。前段に石英フィルター 1 枚、後段にエムポアディスク 2 枚を配置し、空気の吸引速度は 1 L/min で 6 時間、合計 0.36 m³ の空気を捕集することとした。また、GC-MS 測定対象農薬についてはサンプリング空気量の低下により定量下限が高くなるため、GC-MS 測定サンプルの最終溶液濃度を 2 倍濃縮することにより、いずれの農薬につ

いても定量下限の目標値をクリアできることを確認した。

2 実地での空气中農薬の測定

本分析法を用いて愛媛大学の食堂、農場近傍、建物近傍の3か所にてn=2で空气中農薬の測定を行った。その結果、10月から3月までの計6回の測定では対象農薬はいずれの測定地点においてもすべて検出下限未満であった。

E. 結論

経気経由の暴露評価を行うべき農薬等として、推定暴露量がADIの70%以上の農薬14種を対象とし、空气中の農薬等の分析法を開発し、添加回収試験による妥当性評価を実施した。分析対象農薬14種類のうち、フェニトロチオンとヘプタクロルはGC-MS、その他12種類の農薬はLC-MS/MSで測定を行った。空気の捕集は一段目に石英繊維フィルター、二段目にオクタデシル(C18)フィルターを1枚設置したホルダーに0.36 m³の空気を6時間かけてポンプで吸引して行った。添加回収試験を実地にて行ったところ、LC-MS/MS測定農薬ではクロルピリホス、メタミドホス、ピリダベン、ビフェントリン、GC-MS測定農薬ではヘプタクロル、ヘプ

タクロルエポキシドAにおいて回収率が低くなる傾向がみられた。そこで、空気の吸引流量を1 L/min、オクタデシル(C18)フィルターを2枚に変更し、さらに吸着フィルターを遮光して空気の捕集を行った。その結果、農薬の回収率が向上し、ヘプタクロル以外の農薬においてはほぼ80%以上の回収率が得られることを確認した。ヘプタクロルについては50%程度の回収率であったため、測定値を補正する必要があると考えられる。本分析法を用いて食堂、農場近傍、建物近傍の3か所にて空气中農薬の分析を行ったところ、10月から3月までの計6回の測定では対象農薬はすべて定量下限未満であった。

F. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

H. 知的財産権の出願, 登録状況

なし

I. 健康危機情報

なし

表 1 LC-MS/MS 対象化合物の測定条件

	保持時間(分)	定量イオン	確認イオン	極性	内部標準
フルアジホップチル	20.22	384.100 → 282.100	384.100 → 328.100	Positive	チアマトキサム-d4
フルアジホップ	11.75	328.080 → 282.000	328.080 → 238.000	Positive	チアマトキサム-d4
アセフェート	6.10	184.020 → 143.000	184.020 → 95.000	Positive	チアマトキサム-d4
クロルピリホス	21.40	349.930 → 198.000	349.930 → 97.000	Positive	クロルピリホス-d10
メタミドホス	5.20	142.010 → 94.000	142.010 → 125.000	Positive	チアマトキサム-d4
ヘキサジノン	11.65	253.124 → 171.071	253.124 → 71.071	Positive	チアマトキサム-d4
インドキサカルブ	19.26	528.080 → 203.000	528.080 → 150.000	Positive	チアマトキサム-d4
ボスカリド	15.43	343.040 → 307.000	343.040 → 140.000	Positive	チアマトキサム-d4
プロフェジン	20.63	306.160 → 201.100	306.160 → 116.000	Positive	チアマトキサム-d4
ノバルロン	19.66	491.000 → 471.000	491.000 → 305.000	negative	チアマトキサム-d4
ピリダベン	22.51	365.100 → 309.000	365.100 → 147.000	Positive	チアマトキサム-d4
フルベンジアミド	17.49	681.000 → 254.000	681.000 → 274.000	negative	チアマトキサム-d4
ビフェントリン	23.49	440.160 → 181.000	440.160 → 166.000	Positive	チアマトキサム-d4
チアマトキサム-d4	7.83	296.000 → 215.000	296.000 → 183.000	Positive	-
クロルピリホス-d10	21.32	360.000 → 199.000	360.000 → 99.000	Positive	-

表 2 GC-MS 対象化合物の測定条件

	保持時間(分)	定量イオン	確認イオン	内部標準
フェントロチオン	13.93	277	260	フェントロチオン-d6
ヘプタクロル	13.63	337	339	¹³ C ₁₀ -ヘプタクロル
ヘプタクロルエポキシドA	15.17	353	351	¹³ C ₁₀ -ヘプタクロルエポキシドB
ヘプタクロルエポキシドB	15.10	353	351	¹³ C ₁₀ -ヘプタクロルエポキシドB
フェントロチオン-d6	13.88	283	266	-
¹³ C ₁₀ -ヘプタクロル	13.63	347	349	-
¹³ C ₁₀ -ヘプタクロルエポキシドB	15.10	400	402	-

表3 各フィルターにおける LC-MS/MS 対象化合物の回収率 (3L /min 6h, 遮光無し, n=2)

	回収率 (%)		(n=2)
	石英フィルター	エムポアディスク	合計
フルアジホップブチル	102	0	103
フルアジホップ	100	0	100
アセフェート	105	0	105
クロルピリホス	67	6	73
メタミドホス	75	1	77
ヘキサジノン	107	0	106
インドキサカルブ	106	0	106
ボスカリド	106	0	106
ブプロフェジン	100	1	100
ノバルロン	110	0	110
ピリダベン	57	0	57
フルベンジアミド	106	1	107
ビフェントリン	85	0	86

表4 各フィルターにおける GC-MS 対象化合物の回収率 (3L /min 6h, 遮光無し, n=2)

	回収率 (%)		(n=2)
	石英フィルター	エムポアディスク	合計
フェニトロチオン	92	2	95
ヘプタクロル	1	43	44
ヘプタクロルエポキシドA	23	46	69
ヘプタクロルエポキシドB	32	55	87

表5 各フィルターにおける LC-MS/MS 対象化合物の回収率 (2L /min 6h, 遮光有, n=3)

	回収率(%)			(n=3)
	石英フィルター	エムポアディスク	合計	CV(%)
フルアジホップチル	91	0	91	1.2
フルアジホップ	95	0	95	0.2
アセフェート	102	1	103	1.7
クロルピリホス	67	7	74	0.1
メタミドホス	73	1	74	5.2
ヘキサジノン	109	0	109	0.9
インドキサカルブ	88	0	88	0.5
ボスカリド	96	0	97	0.1
ブプロフェジン	93	0	93	1.6
ノバルロン	96	0	96	0.7
ピリダベン	76	0	76	0.6
フルベンジアミド	97	1	98	1.5
ピフェントリン	79	0	79	0.7

表6 各フィルターにおける GC-MS 対象化合物の回収率 (2L /min 6h, 遮光有, n=3)

	回収率(%)			(n=3)
	石英フィルター	エムポアディスク	合計	CV(%)
フェニトロチオン	90	2	93	1.8
ヘプタクロル	2	48	49	4.4
ヘプタクロルエポキシドA	24	62	86	1.3
ヘプタクロルエポキシドB	32	59	91	1.2

表7 各フィルターにおける LC-MS/MS 対象化合物の回収率 (1L /min 6h, 遮光有, エムポア 2 枚, n=2)

	回収率 (%)			(n=2)
	石英フィルター	エムポアディスク-1	エムポアディスク-2	合計
フルアジホップチル	91	0	0	92
フルアジホップ	101	1	1	103
アセフェート	100	0	0	101
クロルピリホス	89	6	1	96
メタミドホス	83	1	1	85
ヘキサジノン	108	1	1	109
インドキサカルブ	97	0	0	98
ボスカリド	105	1	1	106
ブプロフェジン	91	1	0	92
ノバルロン	101	0	0	101
ピリダベン	83	0	0	83
フルベンジアミド	103	1	1	104
ピフェントリン	75	1	1	78

表8 各フィルターにおける GC-MS 対象化合物の回収率 (1L /min 6h, 遮光有, エムポア 2 枚, n=2)

	回収率 (%)			(n=2)
	石英フィルター	エムポアディスク-1	エムポアディスク-2	合計
フェニトロチオン	96	1	0	98
ヘプタクロル	2	46	0	48
ヘプタクロルエポキシドA	37	53	1	90
ヘプタクロルエポキシドB	44	48	0	92

令和 2 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業

食品や環境からの農薬等の摂取量の推計と国際標準を導入するための研究

研究分担報告書

食品以外の暴露要因である環境中の農薬濃度の評価に関する研究

研究分担者

早稲田大学 大河内 博

研究要旨

早稲田大学西早稲田キャンパス（東京都新宿区）のある研究棟屋上（高さ 65 m）においてエムポアフィルター、石英繊維フィルターを用いて大気中農薬の捕集を行い、大気中農薬濃度を測定した。9 月 15～16 日にはガス態のフェニトロチオンが検出され、その濃度は 2.21 ng/m³であった。一方で、測定した他の農薬は全て検出下限以下であった。昼夜の濃度変動について評価したところ、フェニトロチオンは昼間に検出され、アセフェートは夜間にのみ検出され、その他の農薬 10 種は検出されなかった。

検出できたフェニトロチオン（濃度範囲: 2.21–36.4 ng/m³）およびアセフェート（濃度範囲: 0.160–0.846 ng/m³）濃度と、日本人の平均呼吸率 (17.3 m³/day) を用いて、吸入曝露量を評価した。フェニトロチオンおよびアセフェートの吸入曝露量は、それぞれ 0.038–0.630、0.003–0.015 µg/person/day と推定された。体重 55 kg とすると、対 ADI 比はフェニトロチオン: 0.01–0.23%、アセフェート: 0.002–0.011%であった。食品からの農薬摂取量と比較すると、吸入曝露の寄与は、フェニトロチオン: 16.4–76.4%、アセフェート: 1.1–5.3%であった。この結果は、場合によっては大気経由の吸入曝露量が 20%を超過する可能性があることを示しており、どのような場合に吸入曝露を評価する必要があるかの検討が必要であることが示された。

A. 目的

厚生労働省では食品を介した残留農薬等の暴露量を推定し、ADIの80%を超えないことを確認している。しかし、食品以外の暴露経路も懸念され、例えば、家庭用殺虫剤を使用することで経気暴露の可能性がある。食品を介した農薬等の暴露推定のみを根拠とした食品中残留農薬の基準値設定は、食品以外の暴露量に不確定な要素があるため、精密なリスク管理には食品以外の経路も含めた総合的評価が必要である。

本研究班においては、食品以外の残留農薬摂取量の把握を目的として、大気中農薬の実態解明を行った。そのために、簡易採取および迅速分析法の確立を行うとともに、経皮および経気道曝露評価のためにウェラブルサンプラーの検討を行った。

B. 試料と方法

1 捕集地点

採取地点は、早稲田大学西早稲田キャンパス（東京都新宿区）のある研究棟屋上（高さ65m）で行った。分析法を確立後、アクティブサンプラーによる日中6時間、3L/minの採取（吸引空気量：約1m³）を、2020年8月11日～9月9日の間で計10回の測定を行ったが、対象成分は検出されなかった。そのため、採取時間を6時間から24時間に変更し、2020年9月15～16日、9月21～22日、9月22～23日、9月25～26日に24時間採取（吸引空気量：約4m³）を実施した。

2 捕集方法

2019年度の研究成果に基づき、エアロゾル態捕集用エムポアディスクを重ねて大

気捕集を行った。新型コロナウイルス感染拡大のため3月から7月まで研究室立ち入りを禁止されたことから、特にADI比の高い農薬5成分（メタミドホス、アセフェート、フェニトロチオン、クロルピリホス、ピフェントリン）についてGCMSで分析した。

さらに、ウェラブルサンプラーに用いる捕集材として、ポリジメチルシロキサン（PDMS）をコーティングさせたTwister（ゲステル社製）を用いて屋内、屋外における10日間（屋内；9月26日～10月6日、屋外；11月11日～11月21日）採取を行った。

C.D. 結果と考察

1 GCMSによる大気中農薬の分析手法の確立

各農薬成分の再現性は、検量線溶液にポリエチレングリコールを添加し、質量分析装置のエクストラクタレンズ口径を6mmとすることにより、5つの農薬の0.1ppm溶液に対して4.08%（フェニトロチオン）～8.31%（クロルピリホス）（平均：5.87%）であり、再現性の目安となるCV値で10%未満を得ることができた。

農薬5成分について、0～0.1ppmの範囲で相関係数0.99以上の良好な直線性が得られた。なお、上記農薬5成分に加えて、ボスカリド、ピリダベン、ブプロフェジンについても相関係数0.99以上で良好な直線性が得られている。これらの農薬8成分の定量下限値は8μg/L（ピフェントリン）～48μg/L（メタミドホス）であり、ADIの5%に相当するLCMSによる目標定

量下限値と比較して一桁程度高かった。

エムポアフィルター、石英繊維フィルターからの5種農薬の回収率はそれぞれ93%（クロリピホス）～114%（アセフェート）、86%（クロリピホス）～114%（メタミドホス）であり、良好であった。一方、添加回収率はそれぞれ66%（クロリピホス）～124%（メタミドホス）、54%（ピフェントリン）～100%（メタミドホス）であった。石英繊維フィルターからのフェニトロチオン、クロリピホス、ピフェントリンの添加回収率が低いのは、大気エアロゾルに含まれる共存物質の影響を受けていたことが考えられた。大気エアロゾルには元素状炭素やフミン用物質などの高分子量有機化学物が含まれていることはよく知られており、疎水性有機化合物を吸着しやすい。これらに吸着した農薬の一部が抽出溶媒として用いたアセトンでは脱着できなかつた可能性がある。一方、これら3種はエムポアフィルターからの添加回収率は高く、メタミドホスとアセフェートよりは低いものの、比較的高い回収率であり、ガス態の実態解明には問題がないと考えられる。大気中農薬は主にガス態として存在していることから、大気中農薬の実態解明には問題はないものと考えられる。

2 都市大気中農薬の実態解明

図2には、2020年9月における大気中フェニトロチオン濃度を粒子態とガス態に分けて示している。測定期間において9月15～16日にガス態のフェニトロチオンが検出され、大気中濃度は2.21 ng/m³であった。他の4成分は全て検出下限以

下であった。大気中濃度から計算される健康影響評価はADIの約0.02%であり、健康影響は小さいことが考えられる。

図3にはフェニトロチオンが検出された9月15～16日の気象条件および主要な大気汚染物質濃度を示す。これらのデータは採取地点に最も近い新宿のデータを使用している。これをみると、日中（図3青枠）は気温、日射、PM2.5、オキシダント濃度が高かった。24時間採取であるため、フェニトロチオンの昼夜変動は不明であるが、フェニトロチオンの光化学分解による半減期は61分であり、日中の大気寿命は短い。さらに、オゾン存在下で半減期は24分であり、OHラジカルによる半減期は約6.4時間（速度定数： 6.0×10^{-11} cm³/分子・sec、OHラジカル濃度： 5×10^5 分子/cm³）である（環境省，2014）。したがって、日中にフェニトロチオンは光分解が促進されるため、日中の大気中濃度は低いことが予想される。採取地点近傍にはフェニトロチオンの排出源はないことから、フェニトロチオンは夜間の陸風によって北西方向から輸送されたことが考えられる。2020年度は新型コロナウイルス感染拡大のため、採取は秋に限定されていることから、2021年度は農薬散布が活発になる春先から夏にかけては大気観測を行うことを計画している。

Twisterを用いて屋外大気に一週間程度の暴露実験を行ったが、観測期間に農薬散布イベントの発生がなかつたためかすべての大気中農薬5成分は検出されなかつた。

3 今後検討すべき点

3-1 アクティブ採取による大気中農薬濃度の解明

2020年度は石英繊維フィルター、エムポアフィルターの個別抽出を行ったが、簡便性かつ迅速性を高めるために2021年度からはフィルターを分けずに2枚重ねて抽出を行う方針である。3月にすでに検討を行い、良好な回収率が得られている。また、LCMSを用いた農薬分析条件の検討も行い、12種類の分析が可能となった。

以上を踏まえて、2021年3月29日から4月2日にかけて昼夜12時間採取(6:00-18:00、18:00-6:00)を行った。その結果、フェニトロチオン(LCMSで分析)は昼間に検出され、アセフェート(GCMSで分析)は夜間にのみ検出され、その他の農薬10種は検出されなかった。フェニトロチオンの大気中濃度は3月30日6:00-18:00に36.4 ng/m³、3月31日6:00-18:00に15.4 ng/m³であり、これ以降は検出されなかった。一方、アセフェートは3月29日18:00-6:00に0.846 ng/m³、3月30日18:00-6:00に0.794 ng/m³、3月31日18:00-6:00に0.160 ng/m³、4月2日18:00-6:00に0.414 ng/m³であり、4月1日の夜間を除いて観測期間中にほぼ検出された。

さらに、室内環境中農薬を調べるため、2021年4月22日から23日にかけて、横浜市中川スクウェア(住宅展示場)で築17年の住宅内のウォークインクローゼット内で採取を行った。クロルピリホスの明瞭なピークが検出されたものの検出下限であった。クロルピリホスの回収率に問題が残っていることから、今後、分析法

についてさらに検討を行っていく予定である。

3-2 ウェラブルサンプラーによる大気中農薬濃度の暴露量評価

Twisterを用いた暴露実験でも一週間程度で農薬は捕集されていない。これはアクティブ捕集でも検出限界が多いことを考えれば妥当であることから、暴露時間をより長くすることを検討する。また、より適切な捕集媒体についても文献調査を行って検討を継続する。

4 吸入曝露による農薬摂取量の推定

検出できたフェニトロチオン(濃度範囲: 2.21-36.4 ng/m³)およびアセフェート(濃度範囲: 0.160-0.846 ng/m³)濃度と、日本人の平均呼吸率(17.3 m³/day)を用いて、吸入曝露量を評価した。フェニトロチオンの吸入曝露量は、0.038-0.630 µg/person/dayと推定された。体重55 kgとすると、0.70-11.4 ng/kg-bw/dayであり、対ADI比は0.01-0.23%となった。アセフェートの吸入曝露量は、0.003-0.015 µg/person/dayと推定された。体重当たりの曝露量は、0.05-0.26 ng/kg-bw/dayであり、対ADI比は0.002-0.011%であった。この推定は、検出された数値のみを使用しているため、平均的な吸入曝露量としては過剰推定となっている点には注意が必要であろう。

また、食品からの農薬摂取量(フェニトロチオン: 0.195 µg/person/day; アセフェート: 0.260 µg/person/day)と比較すると、吸入曝露の寄与は、フェニトロチオン: 16.4-76.4%、アセフェート: 1.1-5.3%であ

りった。この結果は、場合によっては吸入曝露の寄与が 20%を超過する可能性があることを示している。どのような場合に吸入曝露による健康リスクが（食事性曝露による健康リスクよりも）大きくなるかについて、農薬の物性（オクタノール水分配係数や蒸気圧等）・使用状況（近隣の散布の有無や回数）・天候などの影響について詳細な検討が必要であろう。

E. 結論

石英繊維フィルターとエムポアフィルターを用いた大気中農薬濃度の測定法を確立した。東京都新宿区において昼夜別に 12 時間採取を行い分析したところ、フェニトロチオンは昼間に、アセフェートは夜間にのみ検出され、その他の農薬 10 種は検出されなかった。ウェラブルサンブラーとして Twister を用いた暴露実験では一週間程度の暴露機関では農薬は捕集されていなかった。検出できたフェニトロチオンおよびアセフェート濃度と、日本人の平均呼吸率を用いて、吸入曝露量

を評価した。フェニトロチオンの吸入曝露量は 0.038–0.630 $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ 、アセフェートの吸入曝露量は、0.003–0.015 $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ と推定された。体重 55 kg とすると、フェニトロチオンの対 ADI 比は 0.01–0.23% であり、アセフェートの対 ADI 比は 0.002–0.011% であった。以上のように過剰な推定であるにもかかわらず吸入曝露による健康リスクは十分に小さいと考えられた。

F. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

H. 知的財産権の出願，登録状況

なし

I. 健康危機情報

なし

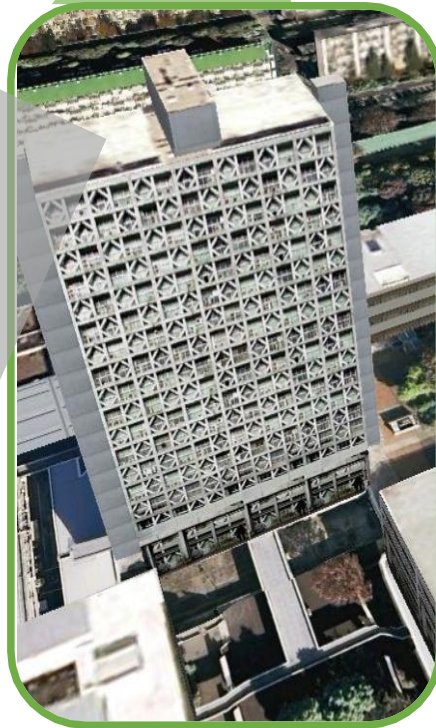


図 1 都市大気の採取地点と採取状況
(左上:アクティブ, 左下:パッシブ)

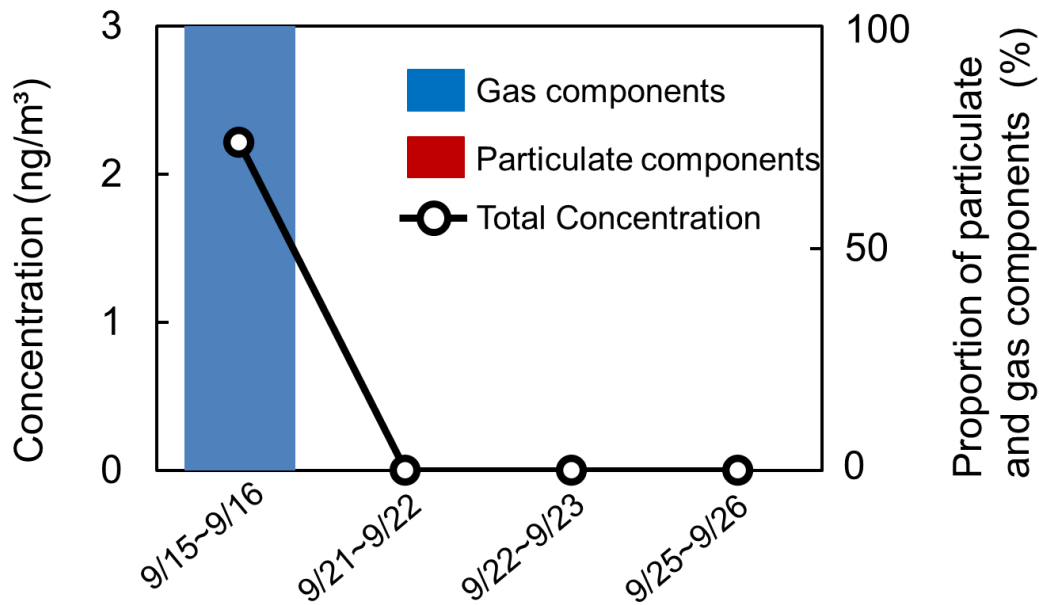


図 2 観測期間中の大気中フェニトロチオン濃度

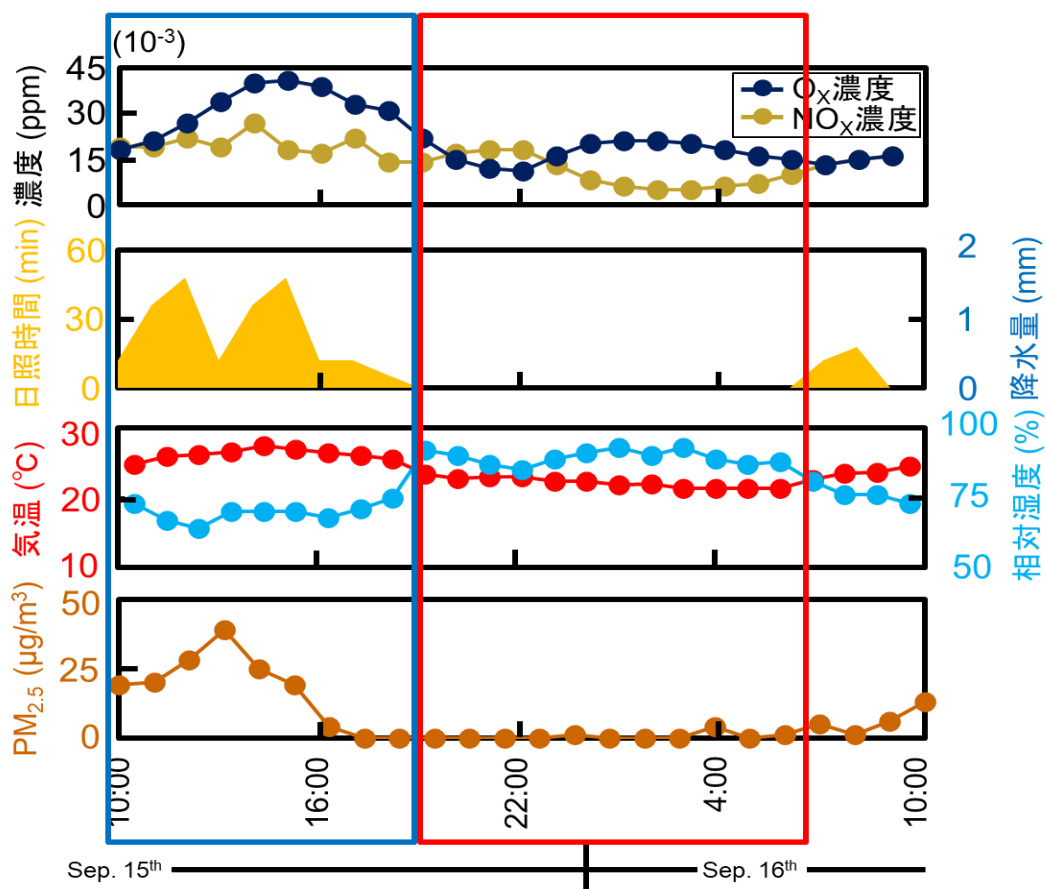


図 3 2020 年 9 月 15～16 日の気象条件