

II. 令和元年～令和3年度 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

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

課題 2. 食品を介した農薬等の摂取量推定に関する研究

研究分担者 鈴木美成 国立医薬品食品衛生研究所 食品部第四室長

研究要旨

有害物質の摂取量推定値は、健康リスクの管理を目的とする規格値策定等の行政施策の検討、及び効果検証のための科学的根拠となる。本研究では、食品以外の経路から国民が平均的に摂取する残留農薬の量を把握するため、大気中農薬による経気暴露に注目した。調査対象とした農薬等には、これまで ADI に対する推定摂取量の割合が高いことが報告されている農薬を選定した。

令和元年度は、大気中農薬を評価するための分析系の構築を行った。農薬を捕集するためのフィルターには、石英フィルターとエムポアディスク C18 FF オクタデシルを用いて、アセトンにより対象化合物の抽出を行った。11 種類の農薬は LC/MS/MS にて、4 種類の農薬は GC/MS にて分析を行った。その結果、1.08 m³ の空気吸引後の対象化合物の抽出効率はいずれも 90%以上の回収率が得られ、フィルターでの農薬のトラップならびに抽出工程での溶出が十分であることが確認できた。また、サンプリング後のフィルターを 1 週間冷蔵保存しても測定には影響ないことが確認できた。本法における定量限界は、いずれの農薬に対しても ADI の 5%に相当する暴露量を評価するも低い濃度を定量できることが示された。

令和 2 年度は、実地における分析係について検討した。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、ピフェントリン、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。

令和 3 年度は、構築した分析系を用いて継続的なモニタリングを行った。愛媛大学の食堂、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。その結果、春から夏にかけて果樹等に使用される殺虫剤のブプロフェジンが 4 月、6 月、7 月に約 2.1～6.0 ng/m³の濃度で検出された。ブプロフェジンは本対象農薬中では愛媛県で最も多く使用される農薬であり、測定地点の周囲にある果樹園等で使用されたものが飛散し検出されたものと考えられる。検出濃度はいずれも低濃度であり、1 日に 6 ng/m³、24 時間暴露と仮定しても暴露量は 103.8 ng/day となり、許容量の数の 1000 分の 1 であるため健康影響はほぼないと考えられた。

研究協力者

愛媛大学 川嶋文人

A. 研究目的

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%を超えないよう食品中残留農薬等の基準値を設定している。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%を超える農薬等を主な調査対象物質とし、令和元年度は大気中農薬の測定系の構築を行った。測定系のバックグラウンドの確認、フィルターでの農薬の吸脱着の確認、空気吸引条件下での農薬回収率の確認、サンプルの保管試験等の検討を行い、以下に示す測定系を構築した。令和 2 年度は実地での回収試験を行い、令和 2 年度から令和 3 年度においては構築した測定系を用いて、地方部(愛媛県)を対象とした大気中農薬濃度の分析並びに吸入曝露量の推定を行った。

B. 研究方法

1 分析法の検討

1-1. 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、ブプロフェジン、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 は関東化学製を、フェニトロチオン-d₆ は林純薬工業製を、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。

1-2. 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

3 L/min(柴田科学製ミニポンプ MP-Σ300NII)で6時間捕集し、捕集量は 1.08 m³とした。

1-3. 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、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 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。

1-3-1. 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。

1-3-2. GC/MS 測定用の試料調製方法

バイアルインサートに 20μL のアセトンを入れ、手書きで目安線を引いた。上記の方法にて抽出したアセトン溶液を精確に 100μL 分取し、バイアルインサートに入れた。内部標準液(13C10-ヘプタクロル、13C10-ヘプタクロルエポキシド B 各 0.2 ng)10μL を添加し、窒素にて緩やかに約 20μL 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。

C. 研究結果及び考察

1. 測定系の構築

1-1. LC/MS/MS 対象化合物の測定条件の検討

LC/MS/MS では、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、ブプロフェジン、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、メタミドホス、インドキサカルブを測定対象とした。標準溶液や試料溶液の液性は、LC の移動相として一般的に使用されるメタノールとアセトニトリル、さらに農薬の抽出効率が高いとされるアセトンを検討した。アセトニトリルとアセトンでは LC カラムからの溶出力が強く、保持の弱い化合物のピーク形状が悪いため今回の化合物の測定には適さなかった。そこで水の添加を行い、ピーク形状の改善を試みたが効果はほとんどなかった。以上のことから LC/MS/MS での検量線溶液及び試料溶液はメタノールとした。

1-1-1. LC/MS/MS 対象化合物のろ過方法および抽出条件の検討

捕集フィルターから溶媒抽出を行った後、遠心分離で得られた上澄み液を分析に用いた。上澄み液に懸濁物質が目視で確認できない場合でも、LC/MS/MS 測定における安全を考慮ろ過処理を行うことにした。その際に用いるろ過用フィルターの検討を行った。0.01 mg/L 混合標準メタノール溶液を調製し、ろ過フィルターに通し、吸着等の不具合が起きないか確認した。ポリプロピレン製のディスポジリングと 0.45 μm PTFE フィルターユニットを用いてろ過を行ったところ、ポリプロピレン製のディスポジリングへのビフェントリンの吸着が顕著にみられた。そこでガラスシリンジを用いて上記と同じ 0.45 μm PTFE フィルターユニットでのろ過処理を行ったが、若干ではあるが吸着が確認された。0.45μm PTFE フィルターユニットにもポリプロピレンが使用されていることから、ポリプロピレンへの吸着が疑われた。そのため、ポリプロピレンに直接接触しないろ過作業が可能なバイアルフィルター[GE

ヘルスケア製 ミニユニ G2 (PVDF 0.2 μm)]でろ過することにより吸着等の影響がなく測定用溶液の調製が可能であることが確認できた。

次いで、各フィルターからの添加回収試験を行い、抽出溶媒の検討を行った。1 mg/L 混合標準液 0.1 mL を石英フィルターとエムポアディスクにそれぞれ添加し、1 時間放置することで溶媒を除去した。農薬添加フィルターをねじ口試験管に入れ、内部標準添加 (クロルピリホス-d10、チアトキサム-d4、フェニトロチオン-d6 各 100 ng)、メタノール 10 mL、アセトニトリル 10 mL、アセトン 10 mL のいずれかを正確に加え、蓋の間にナフロン PTFE シートをはさみこみ、蓋を閉めた。その後、軽く手で振り混ぜ、10 秒程度 vortex ミキサーで攪拌し、フィルター全体が溶媒に浸かるようにした。さらに、10 分間超音波処理を行った。遠心分離機で 1000 g にて 10 分間処理を行った。この上澄み液をフィルターからの抽出液とした。メタノールで抽出したものは、バイアルフィルターでろ過を行い測定に用いた。アセトンもしくはアセトニトリルで抽出を行った抽出液はそのままの液性ではピーク形状が悪いため測定できないため、窒素の吹き付けにより緩やかに溶媒を揮発・乾固し、メタノール 1 mL で再溶解した。その後、バイアルフィルターでろ過を行い測定に用いた。各溶媒からの回収率は、どの溶媒でも抽出効率に大きな違いが無いことが確認できた。

1-1-2. LC/MS/MS 対象化合物の保管試験

捕集後から分析までの期間を考慮するために保管試験を行った。1 mg/L 混合標準液 0.1 mL を石英フィルターとエムポアディスクにそれぞれ添加し、1 時間放置することで溶媒を除去した。その後、ねじ口試験管にそれぞれの捕集フィルターを入れ、ナフロン PTFE シートを挟み込み、蓋を閉めた。その試験管を冷蔵庫 (4°C) にて 7 日間保管した。保管

後、前述のアセトンを用いた測定試料調製法により測定試料を調製し分析を行った。その結果、表 3 に示すように 1 週間程度の冷蔵庫での保管では試料に影響がないことが確認できた。

1-2. GC/MS 対象化合物の測定条件の検討

GC/MS では、フェニトロチオン、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 を測定対象とした。検討初期では低濃度まで測定可能な GC/MS/MS を用いクロルピリホス-d10 を内部標準として抽出液を直接注入することを想定して検討を行った。検討の結果、低濃度領域ではカラムでの吸着の影響が大きく、濃度が高くなるにつれピーク面積が大きくなり、絶対検量線法では二次曲線になる傾向が顕著に見られた。また、クロルピリホス-d10 を内部標準として用いた場合には、内部標準と測定対象化合物の吸着挙動が異なり、正しい定量ができなかった。そのため、GC/MS 対象化合物においては、濃縮を行いカラムでの吸着の影響を減らすとともに、各測定対象化合物の d 体もしくは ^{13}C ラベル体を内部標準として用い測定系構築の検討を行った。濃縮を行うことで GC/MS で測定可能な濃度レベルとなったため、GC/MS の SIM 測定で検討を行った。フェニトロチオンはフェニトロチオン-d₆ を抽出液にあらかじめ添加しておき定量に用いた。ヘプタクロル及びヘプタクロルエポキシド B については、入手した ^{13}C ラベル体の濃度が薄く量に限りがあったため、抽出液に添加して使用するのではなく抽出液を分取した後に添加し分析を行った。抽出条件の検討については、濃縮作業が容易であるアセトンを用いて検討を行った。

1-2. GC/MS 対象化合物の抽出条件ならびに保管試験の検討

1 回のサンプリングから得られる捕集フィルターから

抽出した同一の抽出液を用いて LC/MS/MS および GC/MS の両方に使用できるようアセトン抽出溶媒として検討を行った。なお、本検討では保管試験の結果からアセトンでの抽出が可能であるか、7日間の保管が可能であるかを同時に評価した。捕集後、分析までの期間を考慮するため保管試験の手順は以下のように行った。1 mg/L 混合標準液 0.1 mL を石英フィルターとエムポアディスクにそれぞれ添加し、1 時間放置することで溶媒を除去した。その後、ねじ口試験管にそれぞれ捕集フィルターを入れ、ナフロン PTFE シートを挟み込み蓋を閉めた。その試験管を冷蔵庫(4°C)にて 7 日間保管した。保管後、内部標準 (クロルピリホス-d₁₀、チアトキサム-d₄、フェントロチオン-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閉めた。その後、軽く手で振り混ぜ、10 秒程度 vortex ミキサーで攪拌し、フィルター全体が溶媒に浸かるようにした。さらに、10 分間超音波処理を行った。遠心分離機で 1000×g にて 10 分間処理を行った。この上澄み液をフィルターからの抽出液とした。バイアルインサートに 20 μL のアセトンを入れ、手書きで目安線を引いた後、アセトン抽出液を正確に 100 μL 分取しバイアルインサートに入れた。内部標準液 (¹³C₁₀-ヘプタクロル、¹³C₁₀-ヘプタクロルエポキシド B 各 0.2 ng) を 10 μL 添加し、窒素にて緩やかに約 20 μL まで濃縮し、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。各フィルターからの回収率は良好な範囲内に入り抽出方法、作業手順、冷蔵庫(4°C)にて 7 日間保管に問題がないことが確認できた。

1-3. 捕集性能評価

本検討では実際の捕集作業に近い状況で農薬がフィルター上に保持されるか確認を行った。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、実験室内の空気を吸引速度 3 L/min で 6 時間、合計 1.08 m³ の空気を捕集した。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測定試料を調製し各装置にて分析を行った。その結果、表 6、7 に示すように各測定対象化合物は 1.08 m³ の空気を捕集しても石英フィルターとエムポアディスクに保持されていることが確認できた。

2. 実地での添加回収試験と測定系構築

令和元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。そこで令和 2 年度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。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。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。

3. 実地での空気中農薬の測定

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 で空気中農薬の測定を行った。サンプリングは 2020 年 10 月～2022 年 2 月の期間に月 1 回、晴天または曇りの日の 10 時～17 時の間に行った。測定結果を表 3 に示す。4 月、6 月、7 月の農場近傍と建物近傍の 2 か所において対象農薬のうちブプロフェジンのみが検出され、6 月、7 月の検出濃度は定量下限 (0.73

ng/m³、1.14 ng/m³) 以上の 5.2～6.2 ng/m³であった。食堂では全期間において対象農薬は検出されなかった。また、7 月のサンプリング時に建物近傍にて 24 時間サンプリングも行き、ブプロフェジン 1.8 ng/m³を検出した。日中の 6 時間サンプリングの濃度が高く、24 時間サンプリングの検出濃度が低いことからブプロフェジンの夜間の揮散は少ないものと推測された。

ブプロフェジンは蒸気圧 4.2×10^{-5} Pa (20 °C) の比較的揮発しやすい農薬である。また、分解性については pH7 での加水分解半減期 378 日 (25 °C)、水中光分解における自然水中での半減期 14 日 (25 °C) と報告されている。これらの物性から散布形態等によっては飛散が予想され、本サンプリング方法における検出は十分に可能と考えられる。

また、ブプロフェジンは本暴露評価の測定対象農薬 14 種の内、愛媛県で最も使用される農薬である。令和元年度(2019 年度)愛媛県の農薬に係る適用対象別・対象化学物質別の排出量推計結果によると、年間推定使用量 1803 kg であり、農薬 155 種における使用順位 18 位となっている。県内での使用内分けとしては果樹が 74%と最も多く、次に家庭 10%、田 9%となっている。使用時期としては、平成 23 年度の愛媛県の農作物病害虫等防除指針によると 4 月～10 月であり、特に 5 月～8 月にかけての使用作物種(柑橘類、水稻、桃、栗、キウイフルーツ、イチジク等)での使用が多い。サンプリング地点である農場近傍、建物近傍は果樹(柑橘類)や田が多い。また、これらの防除指針における散布時期は柑橘 5 月～10 月、田 4 月中旬～8 月までである。以上のことから、今回のサンプリングで検出したブプロフェジンは物性、散布時期の観点からも検出は妥当であると考えられる。

次に、健康影響について検討した。ブプロフェジンの ADI は 0.009 mg/kg 体重/日である。体重約

52.7 kg の成人が 1 日に取り込む空気量を約 17.3 m³とすると、今回の検出量の最大値である 6 ng/m³を暴露濃度とすると 24 時間の暴露量は約 103.8 ng/day となる。これは体重 52.7kg の人の ADI 474300 ng/day の 4570 分の 1 である。このことから、今回の検出量による健康影響はないと考えられる。

D. 結論

本検討では空气中農薬の測定系の構築を行った。捕集フィルターは石英フィルターとエムポアディスク C18 FF オクタデシルを用い、アセトンにより対象化合物の抽出を行った。11 種類の LC/MS/MS 対象化合物ではクロルピリホス-d10、チアトキサム-d₄ を内部標準とし、4 種類の GC/MS 対象化合物ではフェントロチオン-d₆、¹³C₁₀-ヘプタクロル、¹³C₁₀-ヘプタクロルエポキシド B を内部標準として分析を行った。その結果、1.08 m³ の空気吸引後の対象化合物の抽出効率はいずれも 90%以上の回収率が得られ、フィルターでの農薬のトラップならびに抽出工程での溶出が十分であることが確認できた。また、サンプリング後のフィルターを 1 週間冷蔵保存しても測定には影響ないことが確認できた。本法における各農薬の定量限界はいずれも目標値よりも低い値であった。

2020 年 10 月～2022 年 2 月の期間に愛媛大学の食堂、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。その結果、春から夏にかけて果樹等に使用される殺虫剤のブプロフェジンが 4 月、6 月、7 月に約 2.1～6.0 ng/m³の濃度で検出された。7 月の 24 時間サンプリングにおいてもブプロフェジンのみが観測され、その検出濃度は 6 時間サンプリングよりも低い濃度であり、夜間の農薬の飛散は少ないものと推定された。ブプロフェジンは本対象農薬中では愛媛県で最も多く使用される農薬であり、測定地点の周囲にある果樹園等で使用されたものが飛散したのと考えられる。検出濃度はいずれも低濃度であり、1 日に 6 ng/m³、24 時間暴露と仮定しても暴露量は 103.8 ng/day であり、ADI の 4570 分の 1 であるため、健康影響はほぼないと考えられた。

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

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

課題 2. 食品を介した農薬等の摂取量推定に関する研究

研究分担者 大河内 博 早稲田大学

研究要旨

有害物質の摂取量推定値は、健康リスクの管理を目的とする規格値策定等の行政施策の検討、及び効果検証のための科学的根拠となる。本研究では、食品以外の経路から国民が平均的に摂取する残留農薬の量を把握するため、大気中農薬による経気暴露に注目した。調査対象とした農薬等には、これまで ADI に対する推定摂取量の割合が高いことが報告されている農薬を選定した。

令和2年度より研究分担者として研究班に参画した。令和元年の研究成果に基づき、測定系を構築した後、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。

令和3年度は、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 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季節変動を評価した。また、ウェア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) を用いた検討も行った。

フェニトロチオンは春季、アセフェート、フルアジホップブチル、ノバルロンは夏季、クロルピリホスとブプロフェジンは夏季と冬季、ボスカリドは秋季と冬季に高いことが分かった。また、室内からは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。

検出できた濃度の最大値と、日本人の平均呼吸率 (17.3 m³/day) を用いて、東京における吸入暴露量を評価したところ次のように推定された; フェニトロチオン: 0.630 µg/person/day, アセフェート: 0.036 µg/person/day, フルアジホップブチル: 0.025 µg/person/day, ノバルロン: 0.049 µg/person/day, クロルピリホス: 0.008 µg/person/day, ブプロフェジン: 0.002 µg/person/day, ボスカリド: 0.005 µg/person/day, インドキサカルブ: 0.003 µg/person/day, ヘキサジノン: 0.003 µg/person/day。

検出された大気中農薬濃度はいずれも低値であり、1日に最大濃度の大気中農薬を24時間暴露したと仮定しても、対 ADI 比は最大でフェニトロチオンの 0.23%であった。以上の結果より、都市部において一般的な生活をしている限り、農薬の吸入暴露による健康影響はほぼないと考えられた。

A. 研究目的

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%を超えないよう食品中残留農薬等の基準値を設定している。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%を超える農薬等を主な調査対象物質とし、令和元年度は大気中農薬の測定系の構築を行った。測定系のバックグラウンドの確認、フィルターでの農薬の吸脱着の確認、空気吸引条件下での農薬回収率の確認、サンプルの保管試験等の検討を行い、以下に示す測定系を構築した。令和 2 年度は実地での回収試験を行い、令和 2 年度から令和 3 年度においては構築した測定系を用いて、地方部(愛媛県)を対象とした大気中農薬濃度の分析並びに吸入曝露量の推定を行った。

B. 研究方法

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 65 m)で行った。室内環境中農薬を調べるため、2021 年 4 月 22 日から 23 日、12 月 15 日から 19 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 24 時間毎の採取を行った。

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に石英繊維フィルター、ガス態捕集用エムポアディスクを重ねて大気捕集を行った。

さらに、ウェア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、屋外での採取を行った。

3. 試料調製方法

採取した試料は、25 mL 試験管にフィルターを導入し、アセトンを約 7 mL 加え、超音波抽出を行った。Twister については、アセトンを約 5 mL 加え、超音波抽出を行った。その後、25 mL 試験管内の溶液を褐色遠沈管に移し替えた。このとき、ガラスシリンジに 0.45 μm メンブランフィルターを取り付け、溶液を汙過しながら移し替えた。フィルターの入っていた 25 mL 試験管を 3 回ほど洗浄した溶液も汉過して遠沈管に移した。その後、窒素(純度 99.9999%)を吹き付けて、遠沈管内の溶液が 0.2 mL 以下となるまで濃縮した。そして、LC-MS 用メタノールを使用し、1 mL に定容し、GC-MS、LC-MS に導入した。

C. 研究結果及び考察

1. 測定系の構築

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 6 mm とすることにより、5 つの

農薬の0.1 ppm 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、0~0.1 ppm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8 µg/L(ビフェントリン)~48 µg/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%(クロルピホス)~114%(アセフェート)、86%(クロルピホス)~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%(クロルピホス)~124%(メタミドホス)、54%(ビフェントリン)~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、クロルピホス、ビ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

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枚重ねて抽出を行った。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。

季節変化を明らかにすることを目的として、春季として2021年3月29日 - 4月2日、夏季として7月19 - 24日、8月23 - 28日、秋季として10月18 - 21日、冬季として2022年1月5 - 8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、最大濃度に着目すると、フェニトロチオン36.44 (ng/m³) は春季、アセフェート2.10 (ng/m³)、フルアジホップブチル1.43 (ng/m³)、ノバルロン2.81 (ng/m³) は夏季、クロルピリホス(夏季:0.47 ng/m³、冬季:0.38 ng/m³) とブプロフェジン(夏季:0.12 ng/m³、冬季:0.13 ng/m³) は夏季と冬季、ボスカリド(秋季:0.26 ng/m³、冬季:0.29 ng/m³) は秋季と冬季に高いことが分かった。なお、インドキサカルブ、ヘキサジンは秋季にのみ検出され、それぞれ0.16 ± 0.031 ng/m³、0.15 ± 0.100 ng/m³であった。ボスカリドは気温が低下する秋季と冬季に高いなることから、粒子態として大気中に存在している可能性が考えられる。アセフェートはすべての季節を通じて夜間にのみ検出されることが明らかになった。

室内環境中農薬を調べるため、2021年4月22日から23日、12月15日から19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24時間毎の採取を行った。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。

4. 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(液相:PDMS)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った。2021年度には室内実験により Twister による農薬吸着特性を調べた。30°Cに設定した密閉恒温槽内で農薬の揮発を行って Twister で捕集し、アセトンで超音波抽出を行って LCMS および GCMS で各種農薬を定量した。GCMS で定量したクロルピリホス、フェニトロチオン、ヘプタクロルは蒸気圧に応じた回収量が得られた(相関係数 $r=0.979$)。一方、LCMS で定量したフルアジホップ、ピリダベン、アセフェート、ブプロフェジン、メタミドホス、クロルピリホスは、蒸気圧が低いことからバラツキが大きいものの、蒸気圧とともに回率が増加する傾向が見られた。

次に、最適暴露日数の検討を行ったところ、蒸気圧の高いクロルピリホス、フェニトロチオン、ヘプタクロルは 14 日までは日数とともに直線的に回収率が增大したが、これ以降は減少することが分かった。したがって、蒸気圧の高いクロルピリホス、フェニトロチオン、ヘプタクロルは二週間程度の屋外暴露によりパッシブサンプラーにより大気中濃度を計測できるものと考えられた。今後、屋外暴露試験により大気中農薬の広域濃度分布を調べ、都内における発生源解明を行って行く予定である。

4. 吸入暴露による農薬摂取量の推定とリスク評価

検出できた濃度の最大値と、日本人の平均呼吸率 (17.3 m³/day) を用いて、吸入暴露量を評価したところ次のように推定された; フェニトロチオン: 0.630 μg/person/day, アセフェート: 0.036 μg/person/day, フルアジホップブチル: 0.025 μg/person/day, ノバルロン: 0.049 μg/person/day, クロルピリホス: 0.008 μg/person/day, ブプロフェジン: 0.002 μg/person/day, ボスカリド: 0.005 μg/person/day, インドキサカルブ: 0.003 μg/person/day, ヘキサジノン: 0.003 μg/person/day。

体重 55 kg とすると、対 ADI 比は次のように推定された; フェニトロチオン: 0.23%, アセフェート: 0.03%, フルアジホップブチル: 0.01%, ノバルロン: 0.01%, クロルピリホス: 0.01%, ブプロフェジン: $4.5 \times 10^{-4}\%$, ボスカリド: $2.1 \times 10^{-4}\%$, インドキサカルブ: $9.7 \times 10^{-4}\%$, ヘキサジノン: $9.6 \times 10^{-5}\%$ 。

季節変動及び日内変動が観察された点および室内では検出されなかった点を踏まえると、上記の推定は平均的な吸入暴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。しかしながら、調査対象とした全ての農薬について、対 ADI 比は 1%未満であったことから、都市部において一般的な生活をしている限り、農薬の吸入暴露による健康影響はほぼないと考えられた。

D. 結論

空气中農薬を測定するための分析系の構築を行い、2020~2021年に東京都における大気中農薬の実態について解明を試みた。その結果、複数の農薬が検出されたものの、検出された濃度は低く、検出された最大値を用いて推定した吸入暴露量はすべての農薬で ADI の 1%未満であった。以上の結果から、都市部において一般的な生活をしている限り、農薬の吸入暴露による健康影響はほぼないと考えられた。

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 駒場啓祐, 大河内博, 鈴木美成, 川嶋文人; 都市大気中農薬の実態解明と個人曝露評価のためのウェアラブルサンプラーの開発 (1), 第 29 回環境化学討論会, 2021 年 6 月。

- 2) 駒場啓祐, 大河内博, 鈴木美成, 川嶋文人;
都市大気中農薬の実態解明と個人暴露評価のためのウェアブルサンプラーの開発
(3), 第62回大気環境学会年会, 2021年
9月.
- 3) Keisuke KOMABA, Hiroshi OKOCHI,
Yoshinari SUZUKI, Ayato KAWASHIMA;
Pesticides in the urban atmosphere and

the development of wearable samplers to
assess personal exposure (2), The 2021
International Chemical Congress of
Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2021
年12月.

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし