

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、室内空气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、室内空气中の濃度^{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、土壌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、室内空气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 QuadTM 5500(AB SCIEX製)、ミニポンプ：MP-Σ500(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5cm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前にメタノールですすぎ、風乾した後に使用した。

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%以内であることにより行った。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。

空气中濃度の計算式

$$Ca = \frac{(As - At) \times E \times 1000}{c \times V \times 298 / (273 + t) \times P / 1013}$$

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-*d*₁₀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

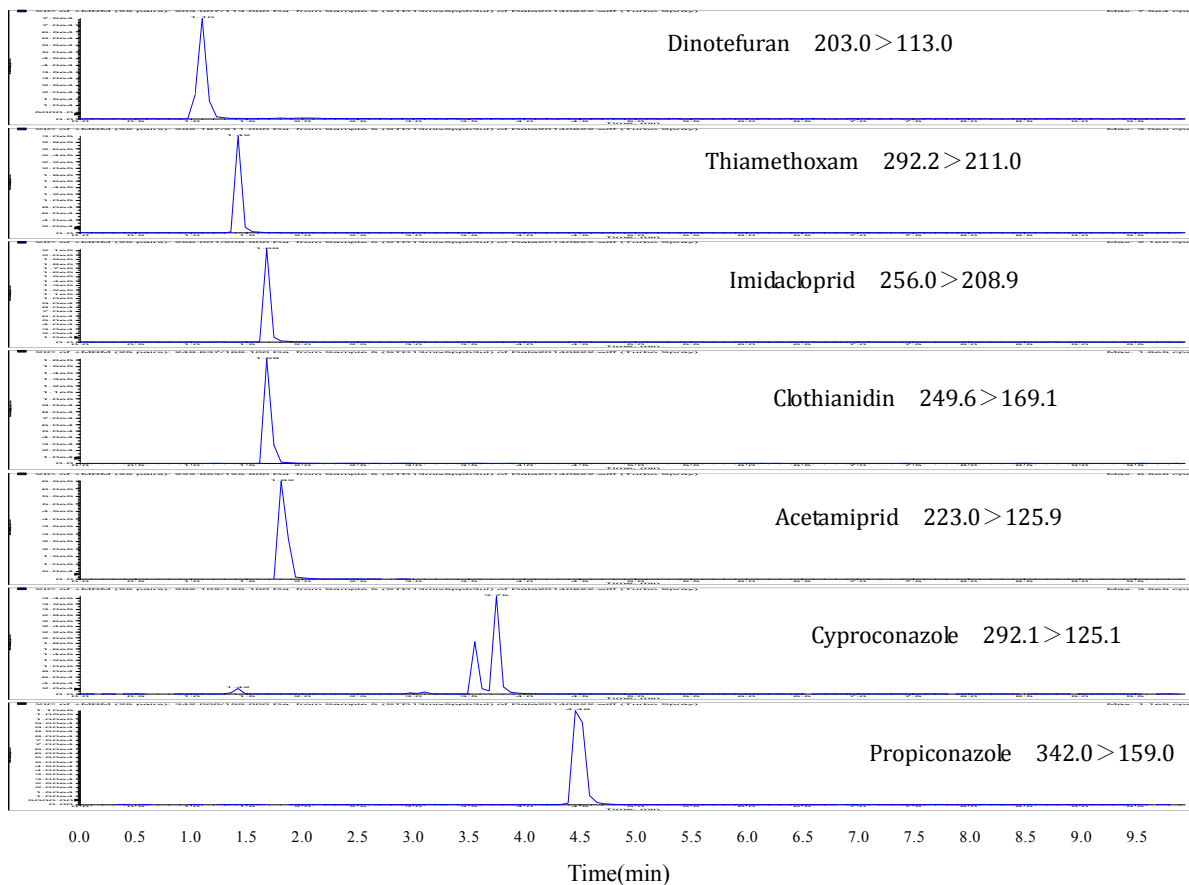


Fig. 1. LC/MS/MS Chromatogram of Neonicotinoid Insecticides and Triazole Fungicides

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ヶ月であった。

10. 空气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

空气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ヶ月の調査時には、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。空气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

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, シプロコナゾール

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	Clothia- nidin	Cypro- conazole	Imida- cloprid	Cypro- conazole	Imida- cloprid	Cypro- conazole
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

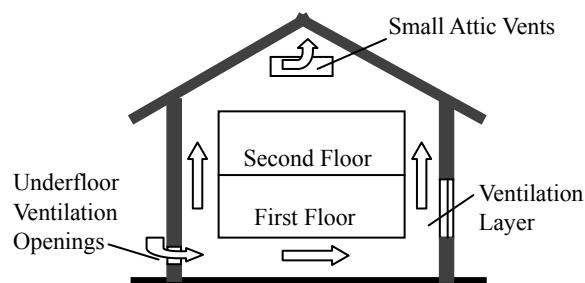


Fig.2 Schematic Drawing of Vertical Section of a House where has a Ventilation Layer between the Outside and the Inside of wall by Outer Wall Insulator Design

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/nintei/>（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