

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

斎藤 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：斎藤育江

〒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、土壤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) に重ならないように入れた。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

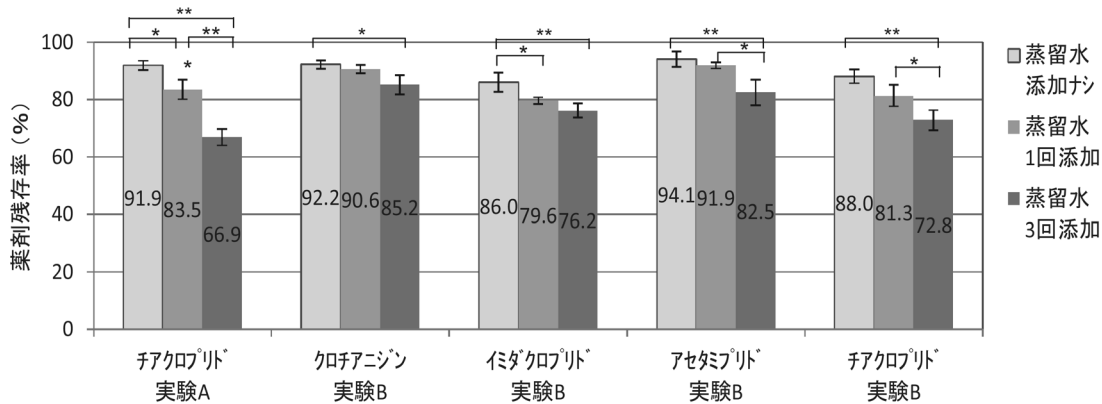


図1 蒸留水の添加回数によるビーカー中薬剤残存率比較

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っており、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) のそれぞれの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

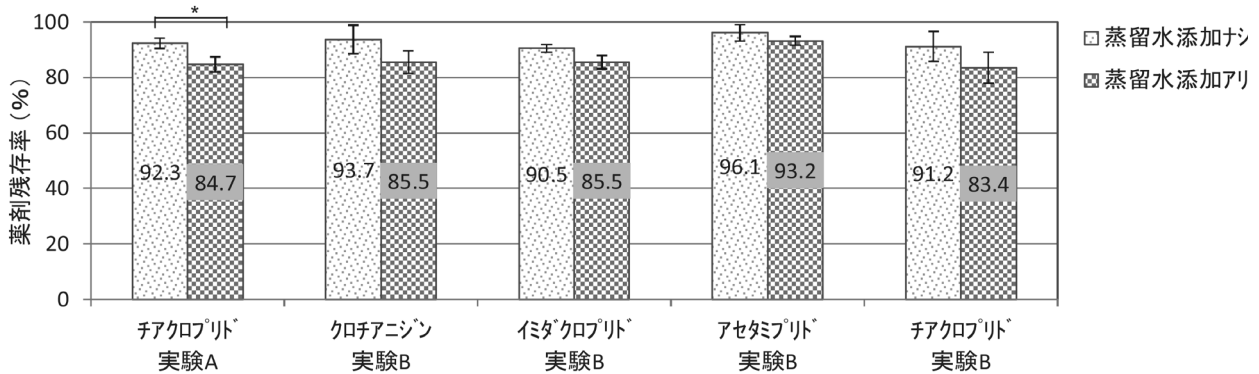


図2 蒸留水添加の有無による試験管中薬剤残存率比較

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

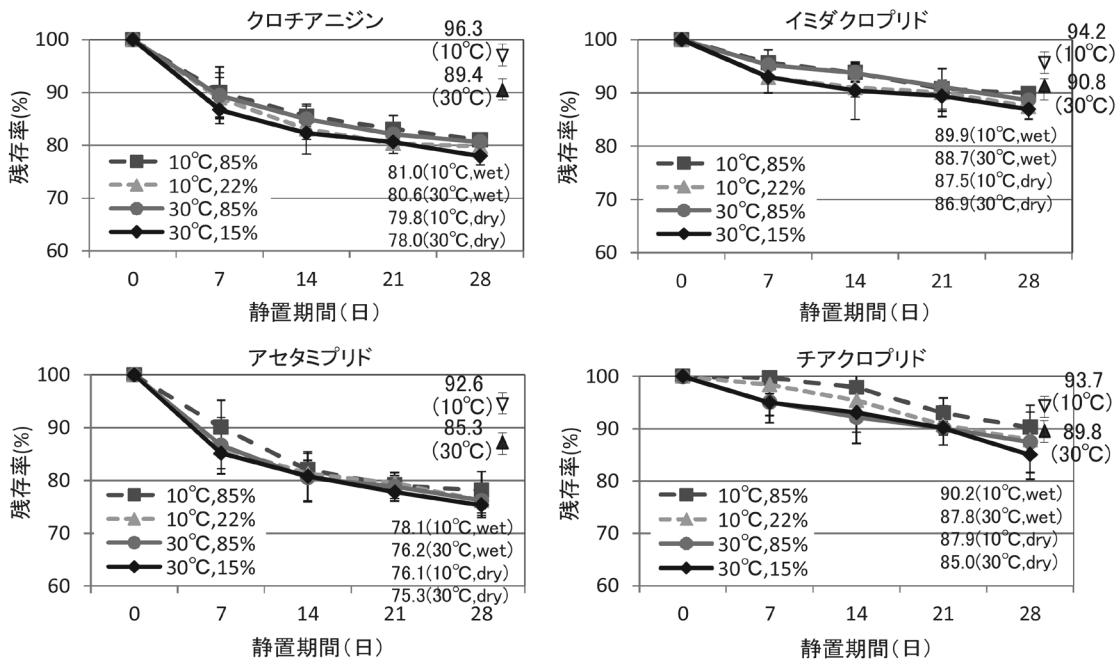


図3 異なる温湿度条件による薬剤残存率の比較

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	$Y=95.413e^{-0.0096t}$ ($R^2=0.887$)	$Y=98.961e^{-0.0060t}$ ($R^2=0.978$)	$Y=95.557e^{-0.0118t}$ ($R^2=0.928$)	$Y=99.261e^{-0.0060t}$ ($R^2=0.957$)

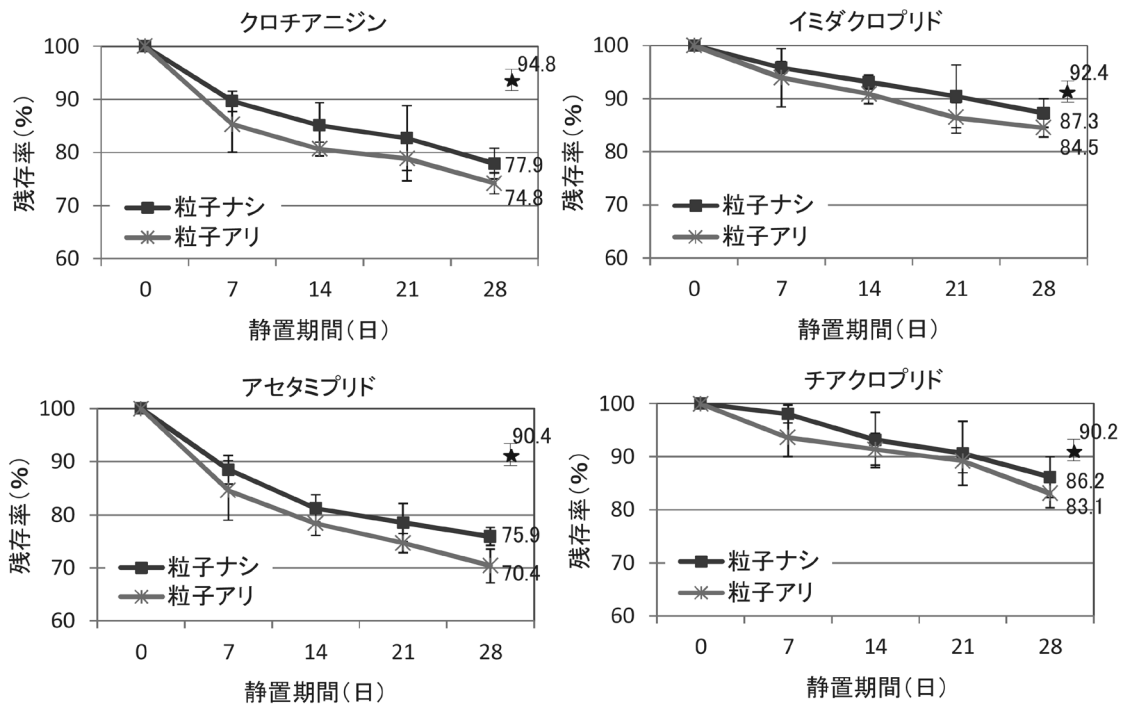


図4 粒子状物質の有無による薬剤残存率の比較

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、チャンバ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

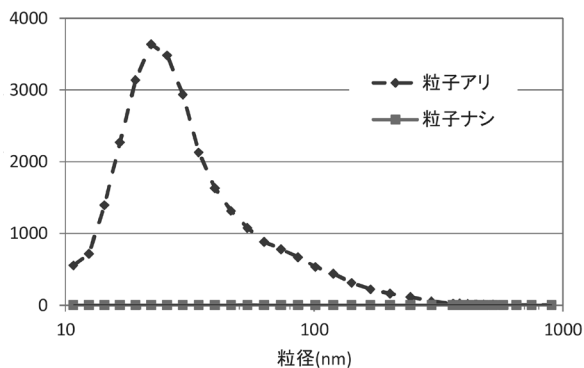


図5 チャンバー内に導入した空気に含まれる粒子状物質の粒径分布

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たと考えられた。

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¹³⁾

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、チャンバ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

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種の薬剤の物理化学的性状を表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

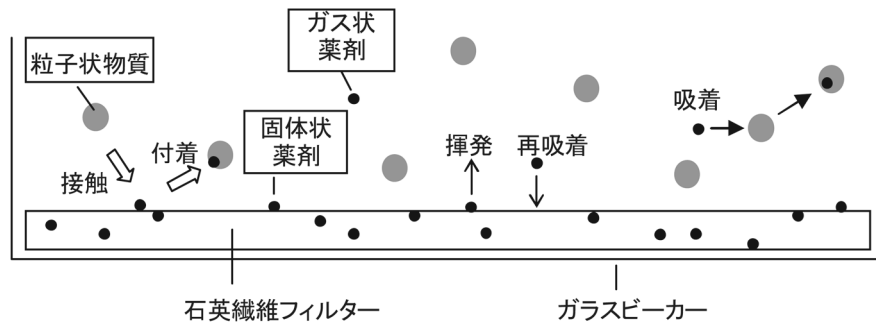


図6 粒子状物質による薬剤拡散機構の推定模式図

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、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:l> (2015.7.27) Imidacloprid: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~PI4Hqt:l> (2015.7.27)

Acetamiprid: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~mMR3TL:1> (2015.7.27)

Thiacloprid: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~F6VhQI:1> (2015.7.27)

14) 総務省統計局 統計学習指導のために (先生向け) 補助教材 基本用語集 <http://www.stat.go.jp/teacher/c2dic.htm> (2015.7.27)

15) バイエルエンバイロサイエンス事業本部 シロアリ

製品 土壌処理剤 ハチクサン® FL、http://www.es.bayer.jp/product_white/termite/hachikusanFL.html (2015.7.27)

16) 日本エンバイロケミカルズ シロアリ駆除剤 タケロック

<http://www.shiroari-kujyo.jp/products/takelock/index.html> (2015.7.27)