

悪影響を与える物質として室内濃度指針値が設定されているスチレンやエチルベンゼンなどが用いられている<sup>1)</sup>。主原料物質であるスチレンモノマーの毒性については、動物実験による様々な報告をはじめ、ヒトの短期曝露、長期曝露に対する調査もなされている<sup>2)</sup>。さらに国際がん研究機関 (IARC) により発ガン性 2B が設定されている。職業安全衛生局および米国産業衛生専門家会議は許容濃度 (PEL, TLV) として 50 ppm (215 mg/m<sup>3</sup>)、短時間曝露許容濃度 (STEL) として 100 ppm (426 mg/m<sup>3</sup>) を、日本でも日本産業衛生学会より曝露許容濃度として 50 ppm が定められている。スチレンは室内環境中の濃度の低減化を求められている物質の一つである。

一方で発泡ポリスチレンからの有害物質、とくにスチレンの放散についての報告もされ始めている。中田らは食品包装材として用いられているものからスチレンダイマーやトリマーが溶出したことを報告した<sup>3)</sup>。また内山らは断熱材として用いられている発泡ポリスチレン表面からのスチレン、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC-142b)、ペンタンの放散を報告した<sup>4)</sup>。しかし、現時点では発泡ポリスチレンからのスチレンの放散の報告は少ない。

発泡ポリスチレンからスチレンなどの有害物質が環境中に放出される可能性として、他の化学物質に接触することに起因する状態の変化や化学変化などが考えられる。例えば発泡ポリスチレンは有機溶媒に溶解することが知られており、リモネンを用いて発泡ポリスチレンを溶解させ、回収およびリサイクルする装置が開発されている<sup>5)</sup>。

そこで本研究では発泡ポリスチレンの溶解により、実験的にどのような物質がどの程度放散されるかを定性的および定量的に測定し、室内環境中に存在する発泡ポリスチレン由来の化学物質が居住空間内に最大限どの程度の濃度になるか評価することを目的とし、以下のような実験を行った。

## 2. 実験

### 2.1 対象物質

発泡ポリスチレンは押し出し法とビーズ法の2種類の発泡法によって製造されているので、測定対象試料として、両製造法によるポリスチレンを選択した。これに溶媒としてトルエン、リモネンの2種類を選択した。リモネンは緒言に記載の通り発泡ポリスチレンを溶解させる物質であり、トルエンは溶剤として一

般的に使用され、居住空間内にも日常的に存在する物質である。ポリスチレンは市販のもの (断熱材用、密度 42.3 kg/m<sup>3</sup>) を用い、実験に用いるまでは購入時のままビニール袋の中に密閉、保管した。

### 2.2 捕集

本研究で使用したサンプラーは吸着剤として、低沸点成分 (C2 ~ C5) 用の Carboxen 564 (スペルコ社製)、中沸点成分 (C5 ~ C12) 用の Carbotrap B (スペルコ社製)、高沸点成分 (C12 ~ C20) 用の Carbotrap C (スペルコ社製) の3種類の吸着剤を用い、それぞれ 0.080 g, 0.071 g, 0.42 g 秤量してステンレス捕集管に詰めた。吸着剤の間にガラスウールを挿入して仕切りを作り、また両端には金属製のガーゼを入れ、中身が外側にもれないようにした。捕集管は2個直列に接続することにより、捕集部と破過部を設けた。

### 2.3 実験方法

Fig.1a に示すような実験装置を用いて発泡ポリスチレンから発生する化学物質の捕集を行った。洗浄ビン (250mL ガス洗浄ビン, 円筒フィルター, 柴田科学機械工業製) の中で発泡ポリスチレン (ビーズ法発泡ポリスチレン (白色) は 60 cm<sup>3</sup>, 押し出し法発泡ポリスチレン (青色) は 30 cm<sup>3</sup>) を溶媒 30 mL に溶解させた。発泡ポリスチレンから発生する全量を測定するため、サンプリングは気相と液相の両方を行った。気相については実験開始から2時間後、ポンプ (MP-15CF, 柴田科学製) を用いて洗浄ビン内の気相を吸引 (捕集流量 120 ml/min, 捕集時間 20 min) し、含まれる化学物質を捕集管に吸着させた。実験は室温 (エアコンによりおおよそ 20 °C に設定) 条件下で行った。また液相については時間経過によりポリスチレンのポリマー鎖が切れてモノマーが発生する可能性がある。よって実験開始から2時間後及び24時間後の液相 30  $\mu$ L をパストゥールピペットを用いてサンプリングした。サンプリングした液相中には鎖状の長いポリマーが存在しており、GC/MS のカラムを詰まらせてしまう可能性があるため、サンプリングした液相をガラス管の中に詰め込んだガラスウールに打ち込み、ポンプを用いて吸引し、蒸発した化学物質を捕集管に吸着させた (Fig.1b 参照)。

### 2.4 分析方法

分析は微量分析が可能な TD-GC/MS 法を用いた。

分析条件を Table1 に示す。

### 2.5 解析方法

検出物質の定性は National Institute of Standards and Science (NIST) のライブラリによる検索により、適合率が 80% 以上になるものを同定物質とした。適合率が条件を満たすものでも実験データのマススペクトルとライブラリのマススペクトルを比較し、確認を行った。また、検出が予め予想されていたスチレンモノマーについてはスチレンモノマー標準溶液 (シグマアルドリッチ社製) によって作成した検量線を用いて定量を行った。スチレンの定量下限値及び検出下限値はそれぞれ  $8.95 \times 10^{-1} \text{ ng}$  及び  $2.68 \times 10^{-1} \text{ ng}$  であっ

た (室内大気分析用 VOC 混合標準溶液 (52 種) を用いた場合)。その他の同定物質についてもスチレンモノマー検量線の値を用いて、検出されたアバンダンスからスチレン換算値として定量を行った。

検出された各化学物質について、捕集管の破過部から定量された値が捕集部の 10% を超えた場合、破過が生じていると考え、定性のみを行うこととした。

### 3. 結果

#### 3.1 ビーズ法発泡ポリスチレンからの発生

ビーズ法発泡ポリスチレンのトルエンおよびリネンへの溶解によって検出された化学物質のポリスチレン 1.00 g あたりの発生量を Table2, 3 に示す。ペンタン、スチレンの 2 種類の物質が検出された。ペンタンは発泡剤として、スチレンは発泡ポリスチレンの原料として使用されている物質である。また、ペンタ

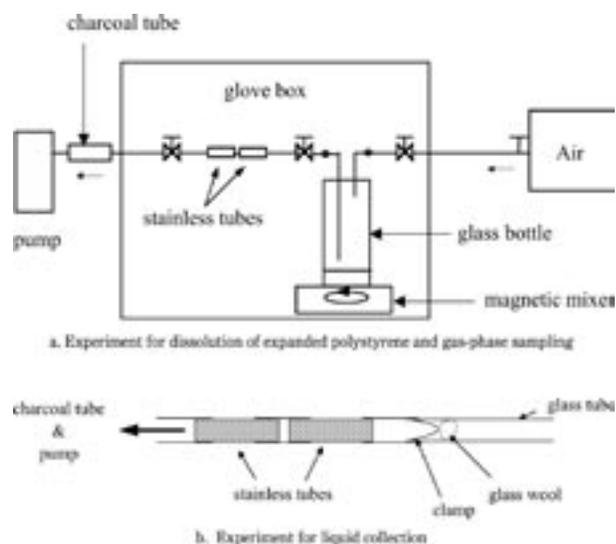


Fig. 1 Experiment

Table 1 Condition of TD-GC/MS

Instrument	ATD400 (Perkin Elmer Japan)
Primary desorption	320 °C, 10 min
Secondary desorption	300 °C, 10 min
Ratio of primary split	None
Ratio of secondary split	1:10 ~ 1:15
Inlet pressure	13 ~ 14 psi
Temperature of transfer line	225 °C
Purge time	1.0 min
GC	HP6890Series (Hewlett Packard)
Column	HP5-MS
Condition of warm-up of Column	50 °C (5 min) → (2.5 °C /min) → 170 °C → (15 °C /min) → 280 °C
MS	HP5973Series (Hewlett Packard)

Table 2 Compounds emitted by dissolution of expanded polystyrene (beads method) into toluene. Abundance of chemicals by the dissolutions of expanded polystyrene (beads method) into toluene per 1.00 g of the polystyrene.

(a) Compounds contained in gas phase after 2 hours

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
Pentane	$7.09 \times 10^2$	$7.80 \times 10^2$	$1.49 \times 10^3$	1.10
Styrene	$3.83 \times 10^2$	41.4	$4.25 \times 10^2$	0.11

(b) Compounds contained in liquid phase after 2 hours

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
Pentane	$8.36 \times 10^4$	$4.50 \times 10^4$	$1.29 \times 10^5$	0.54
Styrene	$9.91 \times 10^5$	$2.10 \times 10^4$	$1.01 \times 10^6$	0.02

(c) Compounds contained in liquid phase after 24 hours

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
Pentane	$1.08 \times 10^5$	$1.29 \times 10^5$	$2.37 \times 10^5$	1.20
Styrene	$7.37 \times 10^5$	N.D.	$7.37 \times 10^5$	0.00

ンでは全ての場合において、スチレンでも実験開始2時間後の場合において破過部/捕集部比が10%を超え、破過が確認された。

### 3.2 押し出し法発泡ポリスチレンからの発生

押し出し法発泡ポリスチレンのトルエン、リモネンへの溶解によって検出された化学物質のポリスチレン 1.00 g あたりの発生量を Table4, 5 に示す。HCFC-142b, ジクロロエタン, スチレンの3種類の物質が検出された。HCFC-142b, ジクロロエタンについては発泡剤として、スチレンについては発泡ポリスチレンの原料として使用されている物質である。また、HCFC-142b 及びジクロロエタンについては破過の発生などにより定量出来なかった。スチレンはトル

エンに溶解させたとき実験開始2時間後の気相の値に破過が確認されたが、それ以外では破過は確認されなかった。

## 4. 考察

### 4.1 製法の違いによる発生物質の比較

ビーズ法と押し出し法の2つの製法による発生物質を Table2~5 に示す。溶媒がトルエン, リモネンのどちらの場合においても、ペンタンはビーズ法発泡ポリスチレンからのみ発生しており、逆にHCFC-142b とジクロロエタンは押し出し法発泡ポリスチレンから発生していることが確認できる。これらの物質は発泡ポリスチレンの発泡剤として使用されている物質である。

Table 3 Compounds emitted by dissolution of expanded polystyrene (beads method) into limonene. Abundance of chemicals by the dissolutions of expanded polystyrene (beads method) into limonene per 1.00 g of the polystyrene.

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
(a) Compounds contained in gas phase after 2 hours				
Pentane	$1.26 \times 10^4$	52.6	$1.27 \times 10^4$	0.004
Styrene	$1.19 \times 10^3$	N.D.	$1.19 \times 10^3$	0.00
(b) Compounds contained in liquid phase after 2 hours				
Pentane	$9.36 \times 10^5$	N.D.	$9.36 \times 10^5$	0.00
Styrene	$5.06 \times 10^5$	N.D.	$5.06 \times 10^5$	0.00

Table 4 Compounds emitted by dissolution of expanded polystyrene (extrusion method) into toluene. Abundance of chemicals by the dissolutions of expanded polystyrene (extrusion method) into toluene per 1.00 g of the polystyrene.

	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
(a) Compounds contained in gas phase after 2 hours				
HCFC-142b	$4.18 \times 10^2$	$5.39 \times 10^2$	$9.57 \times 10^2$	1.29
Dichloroethane	81.3	57.3	$1.38 \times 10^2$	0.70
Styrene	$6.24 \times 10^2$	$1.01 \times 10^2$	$7.25 \times 10^2$	0.16
(b) Compounds contained in liquid phase after 2 hours				
HCFC-142b	N.D.	N.D.	N.D.	—
Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	—
Styrene	$1.07 \times 10^6$	$3.37 \times 10^4$	$1.11 \times 10^6$	0.03
(c) Compounds contained in liquid phase after 24 hours				
HCFC-142b	N.D.	N.D.	N.D.	—
Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	—
Styrene	$8.79 \times 10^5$	N.D.	$8.79 \times 10^5$	0.00

Table 5 Compounds emitted by dissolution of expanded polystyrene (extrusion method) into limonene. Abundance of chemicals by the dissolutions of expanded polystyrene (extrusion method) into limonene per 1.00 g of the polystyrene.

(a) Compounds contained in gas phase after 2 hours				
	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
HCFC-142b	$4.36 \times 10^4$	$4.48 \times 10^4$	$8.84 \times 10^4$	1.03
Dichloroethane	$2.77 \times 10^3$	$3.03 \times 10^3$	$5.80 \times 10^3$	1.10
Styrene	$4.27 \times 10^2$	19.8	$4.47 \times 10^2$	0.05

(b) Compounds contained in liquid phase after 2 hours				
	Abundance [ng/g]			Breakthrough / Collection
	Collection	Breakthrough	Total	
HCFC-142b	$4.43 \times 10^4$	$6.69 \times 10^4$	$1.11 \times 10^5$	1.51
Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	—
Styrene	$2.62 \times 10^5$	N.D.	$2.62 \times 10^5$	0.00

#### 4.2 溶媒の違いによる発生物質の比較

溶媒がトルエンおよびリモネンの場合の発生物質を Table2~5 に示す。溶媒の違いによる発生する物質に違いが無いことが確認できる。また2時間経過後で両者を比較した場合、溶媒によって発生量はやや異なっているが、大きな違いは見られない。したがって発生物質は反応等のプロセスによって生じたものではなく、単に発泡ポリスチレンの中に残留していたものであると示唆された。

#### 4.3 時間の経過による液相のスチレン量の変化

ビーズ法発泡ポリスチレンと押し出し法発泡ポリスチレンをそれぞれトルエンに溶解させて2時間後と24時間後の液相に存在するスチレンを Fig.2 に示す。いずれの発泡ポリスチレンもトルエンに対しては10分程度で溶解するのに対し、24時間後のトルエン中のスチレン量に直線的な増加が見られず、かつ発生量も全ポリスチレン量に比べて1000分の1以下であることから、スチレンの発生の大部分はポリスチレンの鎖が切れたことによって生じたものではなく、単に発泡ポリスチレン内に残留していたスチレンであることが示唆された。

#### 5. スチレンの室内濃度の試算

前述のように、有機溶媒（リモネン、トルエン）がポリスチレンと反応して有害な物質であるスチレンを生成するような反応はその寄与が小さいか、あるいは起こっておらず、発生したスチレンの大部分はポリスチレン内部に含まれていたものが溶出したものであると考えられる。従って、実験に使用した発泡ポリスチレンからは、スチレンが時間の経過とともに徐々に環

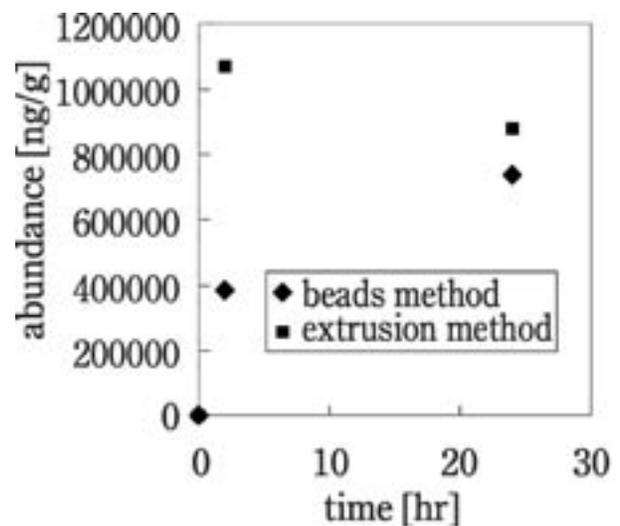


Fig. 2 Changes in abundance of chemicals from expanded polystyrene by reaction time. A linear increase of styrene abundance was not observed.

境中に放散される可能性があり、本実験は結果的にこの加速試験を行ったものであると位置づけることができる。そこで、発泡ポリスチレンが家屋の断熱材として使用された場合を想定し、実験において発生したスチレンの全量がある期間をかけて一定速度で室内に放散されると仮定して、室内空気にどのような影響を与えるかを検討した。スチレン溶出量は実験間にそれほど大きな差はないが、ここでは得られた結果の範囲の最悪ケースを想定する為、ビーズ法発泡ポリスチレンをリモネンで溶解させた場合の実験結果を採用した。この場合発泡ポリスチレン重量比  $5.07 \times 10^{-2} \%$  のスチレンが放散されると試算される。この値を用いて、ある平均的な一戸建て家屋から断熱材として用いられていた発泡ポリスチレンから一般的に建物の寿命である30年間一定の放散量で放散された場合、室内濃度

がどの程度になるかの試算を行った。今回は断熱材として使われているもののみを仮定しているため、部屋を仕切る壁は考慮しないこととした。

まず、外壁の中に存在する発泡ポリスチレンの質量を求めた。平成11年度における住宅の総床面積を全国の住宅戸数で割ると<sup>6)</sup>、1戸あたりの床面積97.5 m<sup>2</sup>が算出され、1辺の長さは9.87 mとなる。天井までの高さを2.40 mとすると、室内空間の容積は2.34 × 10<sup>2</sup> m<sup>3</sup>、表面積(壁, 床, 天井)は2.90 × 10<sup>2</sup> m<sup>2</sup>となる。断熱材の厚さを50.0 mmとし、壁, 床, 天井に入れるとすると、その体積は14.5 m<sup>3</sup>と計算される。発泡ポリスチレンの密度を実験で用いた試料の値42.3 kg/m<sup>3</sup>とすると、質量は6.13 × 10<sup>2</sup> kgとなる。

続いて発泡ポリスチレンから放散されるスチレンの量を試算した。この発泡ポリスチレンから質量比5.07 × 10<sup>-2</sup> %のスチレンが30年間一定の速度で放散されるとすると、その放散速度は4.08 μg/m<sup>2</sup>/hとなる。また室内空間を完全混合状態とし、換気回数を0.50/hとすると、室内のスチレンの定常状態における濃度は10.1 μg/m<sup>3</sup>となる。旧厚生省の平成10年度における居住空間中の揮発性化合物の全国実態調査によると、スチレンの室内濃度の平均値は4.9 μg/m<sup>3</sup>となり<sup>7)</sup>、試算された定常状態における濃度より低い値となっているが、スチレンの室内濃度の指針値は220 μg/m<sup>3</sup>であるため、定められた指針値よりは20分の1以下と、非常に低濃度であるといえる。

だがこの濃度の試算値は過大評価または過小評価をしている可能性がある。過大評価をしている場合としては、実際建物を解体する際に断熱材の構造が崩壊されていることは確認されているが、完全に消失してしまっていることは無いため、発泡ポリスチレン内部のスチレンが全て放散されているということは考えにくい。また過小評価をしている場合としては、今回の試算においてはスチレンが一定の速度で放散されるとしたが、実際には初期段階では高い放散速度となり、時間経過とともに減衰していく過程が考えられ

る。よって新築時やリフォーム直後などは試算濃度より高くなっている可能性がある。

## 6. 結論

ビーズ法発泡ポリスチレンと押し出し法発泡ポリスチレンをトルエンまたはリモネンに溶解させて、そこから発生する化学物質の定性及び定量を行った。その結果発泡剤として用いられていることが予測できるペンタン, HCFC-142b, ジクロロエタン, ポリスチレンの原料であるスチレン, さらにスチレンの原料と考えられるエチルベンゼンの発生が確認された。定量されたスチレンの量に、時間の経過による直線的な増加が確認されないことから、発生したスチレンの大部分は発泡剤によって作られた発泡ポリスチレンの隙間の中に残留していたものであることが示唆された。また、居住環境中に断熱材として発泡ポリスチレンを使用した場合、発泡ポリスチレンから放散されるスチレンの室内空气中濃度は10.1 μg/m<sup>3</sup>と推定された。

## 文 献

- 1) 厚生省, シックハウス(室内環境汚染)問題に関する検討会中間報告書-第4回~第5回のまとめについて,(2000)。
- 2) Clayton, George D. and Clayton, Florence E., 化学物質毒性ハンドブック, II, 丸善株式会社,(2000)。
- 3) 中田有紀, 阪井麻里, 日向正文, 鈴木照雄:ポリスチレン製食品容器のスチレンモノマー, ダイマー, トリマー溶出量及び含有量のガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量, 分析化学, 49(10), 775-780, (2000)。
- 4) 内山茂久, 秋元孝之, 田辺新一:発泡プラスチック系断熱材から放散する化学物質の同定と放散速度の測定, 日本建築学会計画系論文集, 544, 25-30, (2001)。
- 5) 今井茂博, リモネンによる発泡スチロール再生回収装置, プラスチックス, 47(8), 83-86, (1996)。
- 6) 建設省建設経済局調査情報課監修, 建築統計年報-平成12年度版,(2000)。
- 7) 厚生省, 居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について,(1999)。

原著論文

## シロアリ防除剤クロルピリホスと S-421 の 処理後約 9 年間の室内空气中及び精白米中濃度

吉田精作, 田口修三, 堀伸二郎

[受付 2003. 11. 19] [受理 2004. 3. 18]

### Chlorpyrifos and S-421 Residues in Indoor Air and Polished Rice around Nine Years after Application for Termite Control

Seisaku YOSHIDA, Shuzo TAGUCHI and Shinjiro HORI

[Received Nov 19, 2003] [Accepted Mar 18, 2004]

#### 要 旨

シロアリ防除家屋における有機リン系殺虫剤クロルピリホスと有機塩素系共力剤 S-421 のヒト曝露の程度についての研究を、空気および貯蔵米中残留レベルを調査することにより行った。防除処理後 5 年間の調査結果は既に報告した。今回、防除処理後 5～7 年間 (家屋 B) と 5～9 年間 (家屋 F) の空気および貯蔵精白米中クロルピリホスと S-421 レベルを報告する。家屋 B リビング空气中のクロルピリホスと S-421 濃度はそれぞれ 0.005～0.09  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.15～1.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の範囲であった。家屋 F 和室空气中のクロルピリホスと S-421 濃度はそれぞれ 0.05～0.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.01～0.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の範囲であった。室内空气中防除剤濃度は季節変動し、夏期に高く、冬期に低かった。貯蔵精白米中防除剤濃度は空气中濃度を反映して変動した。家屋 B の室内空气中クロルピリホスと S-421 濃度は夏期においては 7 年間減少せず、家屋 F におけるそれらの濃度は防除後 9 年間で若干の低下傾向を示した。

#### Abstract

We investigated the extent of human exposure to chlorpyrifos (an organophosphorus insecticide) and S-421 (an organochlorine synergist) by examining the residue levels in air and stored rice in two houses treated for termite control. Data for the five years following termiticide application were reported in a previous paper. In this paper, we report on the chlorpyrifos and S-421 levels in ambient air and polished rice, measured during the fifth to seventh (house B) and fifth to ninth (house F) years after termiticide application. Chlorpyrifos and S-421 levels detected in the air of the dining room of house B ranged from 0.005 to 0.09  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and from 0.15 to 1.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. Chlorpyrifos and S-421 levels detected in the air of a Japanese-style room in house F ranged from 0.05 to 0.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and from 0.01 to 0.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. Termiticide concentration in the air depended on the season, being higher in summer and lower in winter. Variation in termiticide concentration in polished rice reflected the concentration in the air. Summertime levels of chlorpyrifos and S-421 in the indoor air of house B did not decrease throughout the seven years while those in house F showed a slight decrease during the nine years after application of the termiticide.

**Key words:** indoor air pollution, human exposure, residue analysis, termiticide, chlorpyrifos, S-421

#### 1. はじめに

室内空气中有害化学物質による健康被害が世界的に社会問題となり、WHO 欧州事務局のワーキンググループは 2000 年 7 月に “The Right to Healthy Indoor Air” (健康な室内空気への権利) と題した報告書<sup>1)</sup>を

発表した。日本においても日本建築学会が 2002 年 5 月に「清浄空気・建築憲章」を策定<sup>2)</sup>し、厚生労働省による室内空气中有害化学物質の濃度指針値の設定が順次行われることにより、室内空気汚染問題への対策が進んできた。室内濃度指針値が設定されたものう

ち、クロルピリホス<sup>3)</sup>、ダイアジノン<sup>4)</sup>、フェノバルブ<sup>5)</sup>はシロアリ防除剤等として家屋に使用される殺虫剤である。薬剤によるシロアリ防除処理は、薬剤の放散により、低濃度であっても長期間にわたり居住者への防除剤曝露を起こし、感受性の高い人には健康被害を及ぼす可能性がある。防除剤の居住者曝露評価には数年単位の長期間にわたる家屋内残留状況調査が必要となるが、調査家庭への負担も大きく、これまでに調査例がみられない。我々は、シロアリ防除に使用された有機リン剤クロルピリホスと有機塩素剤 S-421 に着目し、防除後の家屋内防除剤残留状況を追跡調査し、居住者への曝露量と曝露防止方法の検討を進めてきているところである<sup>6-9)</sup>。

そのうち、有機リン系殺虫剤であるクロルピリホスは、それまでシロアリ防除に使用されていた有機塩素剤クロルデンが特定化学物質に指定され 1986 年 9 月に使用禁止となったことに伴い、その代替品としてシロアリ防除によく使用されるようになった。クロルピリホスは急性毒性がクロルデンよりも強いため、使用当初には防除作業者の健康被害<sup>10-12)</sup>が問題となった。近年、クロルピリホスのヒトへの毒性が強いことが再評価され、米国環境保護庁は室内濃度指針値を小さくし、2000 年 6 月に住宅への使用を禁止した<sup>13)</sup>。日本においても 2000 年 12 月に室内空气中濃度指針値が設定<sup>3)</sup>され、2002 年 12 月には建築基準法が改正され<sup>14)</sup>、2003 年 7 月からはクロルピリホスを発散するおそれがある建材は建築物には使用出来ないこととなった。S-421 (8 塩化ジプロピルエーテル) は殺虫効力を有する有機塩素剤であり、農薬としては登録されていないが、殺虫成分として、また、有機リン剤やピレスロイド剤の共力剤 (効力増強剤) として家庭用品、家庭用殺虫剤スプレー、そしてシロアリ防除に広く使用されている。S-421 は化学的に安定で残留性が高く、環境中に常在し<sup>15)</sup>、魚介類<sup>16,17)</sup> や母乳<sup>18,19)</sup> からも検出されている。S-421 の毒性については、急性毒性は低い<sup>7)</sup> とされるが変異原性を有し<sup>20)</sup>、免疫系に悪影響を与える可能性<sup>21)</sup> が示唆された。

われわれは、防除剤として散布されたクロルピリホスと S-421 の防除後 5 年間の屋内残留状況を調査した前報<sup>9)</sup> では、居室室内空气中レベルは床下空气中レベルの約 1/100 レベルで季節変動し、防除の有効期間とされる 5 年後でもそのレベルはあまり低下しないこと、さらに家屋内の貯蔵精白米は屋内空气中に触れることにより空气中防除剤を容易に吸着し、居住者曝露の経路

となることを報告した。今回は、継続調査中の 2 軒の家屋における防除後 5 年以降の家屋内防除剤残留状況について、クロルピリホスと S-421 の空气中濃度の推移を調査したので、これまでの調査結果<sup>6-9)</sup> と併せて約 9 年間分を報告する。さらに、精白米や食器への家屋内二次汚染の発生等を調査し、居住者への防除剤曝露を検討した結果についても報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 調査家屋及び試料

対象家屋 B は 1994 年 9 月に新築入居した戸建家屋 (大阪市) で、同年 6 月に防除処理 (主剤はピリダフェンチオンと S-421 の 3 対 2 の合剤、クロルピリホスは最初に誤散布されたため散布量は少ないと考えられた) が行われた。今回は 1999 年 9 月～2001 年 9 月の 2 年間の調査結果をこれまでの結果と併せて報告する。空气中防除剤濃度及び精白米汚染の調査は毎年 3, 7, 9, 12 月に行った。対象家屋 F は既築<sup>8)</sup> の戸建家屋 (松原市) で 1993 年 10 月に風呂の改築時に防除処理 (主剤はクロルピリホス) が行われた。今回は 1999 年 11 月、2000 年 10 月、2001 年 10 月、及び 2002 年 10 月に行った 4 回の空气中及び精白米中防除剤濃度の調査結果をこれまでの結果と併せて報告する。

空気は捕集管 (SUPELCO 社製 ORBO-49P) をつけたエアポンプ (柴田科学 (株) 製 ミニポンプ MP-2N) を用いて流量 1 L/min で 8 時間吸引 (0.48 m<sup>3</sup>) して捕集した<sup>9)</sup>。空気の採取場所は家屋 B では台所床下、台所流し台下及びリビング (ダイニング兼用、高さ 1.5 m) の 3 カ所、家屋 F では風呂場付近床下、台所床面及び和室 (高さ 1.5 m) の 3 カ所であった。なお、家屋 B のリビングにおいて 2000 年 12 月から 2001 年 9 月までの 4 回の調査では高さ 50 cm と 1.5 m の 2 カ所で空気を採取した。

精白米への防除剤汚染の調査は既報<sup>9)</sup> と同様に行った。すなわち、精白米 100 g を直径 18 cm 深さ 1.5 cm の紙皿に深さ約 5 mm となるよう入れ、家屋 B では台所流し台下の計量米櫃上に、家屋 F では台所床面の計量米櫃付近に 1 週間静置した。使用した精白米は市販のもので、クロルピリホス、ピリダフェンチオン及び S-421 の汚染がないことを分析・確認後に使用した。また、家屋 B では、居住状態において米櫃中に貯蔵した精白米の防除剤濃度を 2000 年 9 月から 1 年間測定した。米櫃での精白米の保存期間は 2～4 週間であり、新しい精白米を入れる前に残存する精白米を

採取、分析した。

食器への防除剤の吸着実験は、どんぶり（直径155 mm，高さ65 mm）と西洋皿（直径210 mm，高さ30 mm）を用い，2000年3月に家屋Bの流し台下，食器棚（高さ約1.7 m）の内部上段，食器棚外の台所棚上（高さ約1.8 m）に1週間放置後吸着した防除剤量を測定した。

## 2.2 試薬

S-421はRiedel-de Hean社製，クロルピリホスとピリダフェンチオンは和光純薬工業(株)製を使用した。シリカゲルはMERCK社製シリカゲル40 (Art. 10180)を用いた。有機溶媒は和光純薬工業(株)製残留農薬分析用を用いた。ガラス器具はアセトン，ヘキサンで洗浄後使用した。

## 2.3 装置と条件

電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ (ECD-GC) はHewlett Packard社製HP5890Aを使用した。キャピラリーカラムはDB17 (30 m × 0.32 mm，膜厚0.5 μm，J&W Scientific)，注入部温度200℃，検出器温度330℃，キャリアーガスはヘリウム (2 mL/min)，メイクアップガスはアルゴン + メタン (95+5, 60 mL/min) で分析した。カラム温度は50℃ (1分) - 毎分25℃昇温 - 200℃ - 毎分5℃昇温 - 280℃とした。注入量はスプリットレスで2 μLであった。炎光光度検出器付きガスクロマトグラフ (FPD-GC) は島津製作所製GC-14Aを使用した。キャピラリーカラムはDB-5MS (30 m × 0.32 mm，膜厚0.25 μm，J&W Scientific)，注入部温度240℃，検出器温度280℃，ガスは高純度窒素 (99.999%)，キャリアー流量1.4 mL/min，メイクアップ流量30 mL/min，水素と空気の流量はそれぞれ，115 mL/min，40 mL/minで分析した。カラム温度は70℃ (2分) - 毎分10℃昇温 - 180℃ - 毎分5℃昇温 - 280℃ (6分保持) とした。注入量はスプリットレスで2 μLであった。

## 2.4 分析方法

空気中防除剤は既報<sup>9)</sup>に従い，グラスファイバーフィルター，ポリエチレンフォームプラグ及び樹脂を捕集管から取り出した後，超音波下でアセトン + ヘキサン (1:1, v/v) で抽出し，窒素気流下で濃縮乾固後ヘキサンに溶解し，S-421とクロルピリホスは

ECD-GC<sup>9)</sup>で，ピリダフェンチオンはFPD-GC<sup>7)</sup>で定量した。精白米中の防除剤は既報<sup>6)</sup>に従い，アセトン + ヘキサン (2:8, v/v) でホモジナイズ抽出し，シリカゲル40カラムで精製後，同様にGCで定量した。食器は表面をアセトンで洗浄後，アセトンを含んだガラスウールで拭き取り，ガラスウールをアセトンで洗浄し，洗浄液は全てを合わせ，窒素気流下で濃縮乾固後ヘキサンに溶解し，同様にGCで定量した。検出限界値はS-421，クロルピリホスそしてピリダフェンチオンとも空気では0.005 μg/m<sup>3</sup>，精白米では0.5 ng/gであった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 空気中防除剤レベル

家屋Bにおける空気中防除剤濃度の経年変化をFig.1に示した。リビング空気中のS-421濃度は今回の調査においても0.1 ~ 1.0 μg/m<sup>3</sup>の範囲で季節変動し，防除後7年を経過しても全く低下しなかった。床下のS-421濃度は防除5年目以後における今回，若干の低下傾向がみられたが，流し台下では横這い状態であった。これに対し，クロルピリホス濃度は床下において今回の調査期間で低下傾向が大きくなり，0.3 ~ 2 μg/m<sup>3</sup>の範囲で変動し，7年間では最高値 (夏期) が10 μg/m<sup>3</sup>から1 μg/m<sup>3</sup>まで低下した。流し台下でも4年目あたりから減少傾向を示した。リビング空気中クロルピリホス濃度は冬期においては今回調査でさらに低下し，4年目あたりからの減少傾向が示されたが，夏期には今回調査においても横這い状態であり，小児等への室内濃度指針値0.1 μg/m<sup>3</sup>に近いレベル (2000年7月に0.08 μg/m<sup>3</sup>，2001年9月に0.07 μg/m<sup>3</sup>) を示しながら7年間季節変動した。クロルピリホスの空気中濃度はS-421濃度の約1/10レベルであり，床下クロルピリホス濃度がS-421と違って減少したのは，散布量が少量であった (誤散布のため途中で中止した) ためと考えられた。ちなみに，土壌処理の防除剤散布量の目安は，1%薬剤を1 m<sup>2</sup>当たり3 ~ 5 Lであり，10坪 (33 m<sup>2</sup>) では約100 L，防除剤原体約1 kgの散布となる。なお，主剤のピリダフェンチオンは室内からは検出されなかった。ピリダフェンチオンの蒸気圧が低い<sup>7)</sup>ため放散しにくいと考えられた。

家屋Bにおいて測定時の高さによる空気中防除剤濃度の差を4回 (1年間) 測定したところ，Table 1に示したように高さ50 cmと1.5 mでは年間を通してど

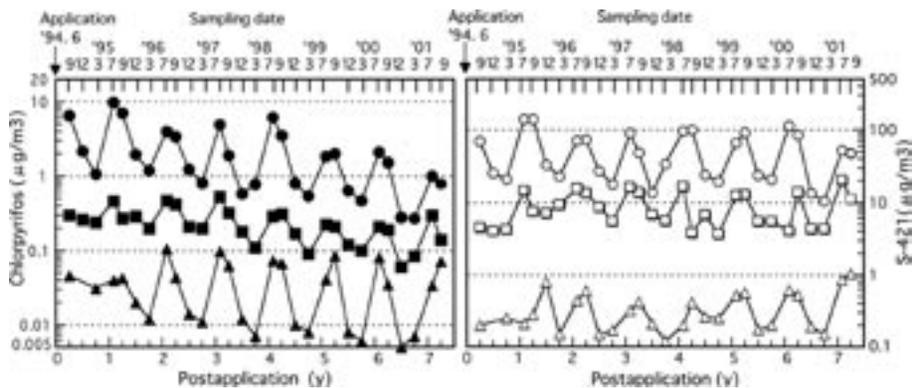


Fig. 1 Concentration of chlorpyrifos and S-421 detected in the air of house B seven years after application for termite control  
 Ordinate indicates the concentration of chlorpyrifos (closed symbols) or S-421 (open symbols) in the air. -●- and -○-, crawl space; -■- and -□-, under the kitchen sink; -▲- and -△-, dining room. Air was pumped at 1 L/min for 8 h.

ちらかが常時高いという傾向は観察されず、季節変動による差の方が大きかった。測定数が少なかったため、高さによる濃度差に関してはさらに検討が必要である。なお、厚生労働省による室内空気中のクロルピリホスの測定方法<sup>22)</sup>では採取の高さは床上約 30 cm から 1.5 m の範囲内とされている。

家屋 F における今回の調査結果では、空气中防除剤濃度は床下と室内の両方でクロルピリホス、S-421とも横這い状態であった。既築の家屋 F における防除処理では、床下において処理後 1 年間では減少するものの、その後は横這い状態になることが示された (Fig.2)。とくにクロルピリホスの約 1/10 レベルと低濃度の S-421 の初期の減少が大きかった。室内のクロルピリホス濃度は 9 年間において若干の減少傾向はあるものの、秋期においても小児等への室内濃度指針値 0.1 µg/m<sup>3</sup> 前後で室内汚染が継続することがわかった。この家屋 F では家屋 B における季節変動状況から考えて、夏期には 0.1 µg/m<sup>3</sup> を超える室内濃度が 9 年間にわたり継続していたと考えられた。

家屋 B ではクロルピリホスが主剤として散布されたのではないことを考えると、新築家屋での防除処理にクロルピリホスが使用された場合には、防除後数年にわたり室内において 0.1 ~ 1 µg/m<sup>3</sup> の室内濃度指針値付近でクロルピリホスが検出されることが想定され、乳幼児、小児や妊婦をはじめ、感受性の高い居住者においては健康影響が心配されるところである。これまでに測定されたクロルピリホスの室内濃度は、平成 4 年 2 ~ 4 月の厚生省 (当時) 調査結果では最高値 0.25 µg/m<sup>3</sup> (検出頻度 6/44)、同 8 ~ 10 月では 92 家庭中 33 家庭から 0.023 ~ 0.57 µg/m<sup>3</sup> と報告<sup>23)</sup>され

Table 1. Concentration of airborne termiticides in two different breathing zones

Sampling date	(µg/m <sup>3</sup> )			
	Chlorpyrifos		S-421	
	1.5 m	50 cm	1.5 m	50 cm
2000.12	0.005	0.006	0.19	0.19
2001. 3	0.007	0.007	0.15	0.27
2001. 7	0.034	0.031	0.85	0.55
2001. 9	0.072	0.049	1.03	0.94

Air samples were taken in the dining room of house B at a height of 1.5 m or 50 cm. The air was pumped through a collection tube at 1.0 mL/min for 8 h.

た。この調査結果で、当時の厚生省は「人の健康影響の面から直ちに問題となる汚染は検出されませんでした」と報告したが、小児等への室内濃度指針値 0.1 µg/m<sup>3</sup> が設定された現在では、換気等による汚染レベル低下への対策を助言すべき家庭が含まれていたといえよう。指針値が設定される 2000 年 12 月以前の調査では、永見ら<sup>24)</sup>の 0.13 µg/m<sup>3</sup> (1990 年 8 月, 防除 2 年後), 桂ら<sup>25)</sup>の 0.258 µg/m<sup>3</sup> (1995 年 8 月, 防除 1 年後), 0.154 µg/m<sup>3</sup> (1995 年 8 月, 防除 2 年後), 北海道立消費生活センター<sup>26)</sup>による 0.323 µg/m<sup>3</sup> (1999 年 7 月, 築 3 年内), 0.104 µg/m<sup>3</sup> (1999 年 1 月, 築 3 年内), 0.101 µg/m<sup>3</sup> (1997 年 3 月, 築 3 年内) 等 0.1 µg/m<sup>3</sup> を超える測定値が報告された。2000 年 7 月 ~ 2001 年 3 月に行われた東京都の住宅 48 軒の調査<sup>27)</sup>では、クロルピリホスは 5 軒の住宅から検出され、最高値は 0.012 µg/m<sup>3</sup>, 中央値は <0.001 µg/m<sup>3</sup> と低レベルの汚染であった。松村ら<sup>28)</sup>が 3 月 (1998 年) に測定した家屋 (0.016 µg/m<sup>3</sup>) では、季節変動を考慮すると夏期には 0.1 µg/m<sup>3</sup> に近い室内濃度があつ

たものと推察できる。長期間の室内空気汚染が想定されるクロルピリホスに関しては、住宅への使用禁止後も広範囲な実態調査を続ける必要がある。

### 3.2 貯蔵精白米への防除剤汚染

#### 3.2.1 空気に曝露させた場合

精白米を開放状態で1週間放置した場合の精白米中防除剤濃度の経年変化を Fig. 3 に示した。家屋B (Fig.3 左図) の流し台下に静置した精白米に吸着したクロルピリホスの濃度は、今回の調査ではこれまで (0.02  $\mu\text{g/g}$  前後) よりも低い値 (0.01  $\mu\text{g/g}$  前後) で季節変動し、処理後約5年目まで横這いした後で減少が始まった。これに対し、S-421 濃度は今回の調査でも減少傾向がみられず、処理後7年間 0.2 ~ 1.0  $\mu\text{g/g}$  の範囲で季節変動した。精白米中 S-421 濃度はクロルピリホス濃度の約 40 倍であった。精白米中防除剤の濃

度変化は流し台下の空气中濃度をよく反映していた。家屋F (Fig.3 右図) における今回の調査では、クロルピリホス、S-421 ともさらに減少し、処理後1~2年で精白米中濃度が大きく減少、その後横這い状態で経過、8、9年目でさらに減少、という推移であった。精白米中濃度はクロルピリホスの方がS-421の数倍高かった。食品衛生法によるコメ中のクロルピリホスの残留基準は、玄米に対して0.1  $\mu\text{g/g}$  である。

#### 3.2.2 計量米櫃中に貯蔵した場合

計量米櫃中に貯蔵した精白米にも防除剤の吸着が認められた。Fig.4 には家屋Bにおいて2000年9月から1年間にわたって、流し台下に設置した計量米櫃に精白米を貯蔵し、実際に喫食した状態での精白米中防除剤濃度と米櫃の外で空気に曝露させた場合の濃度を図示した。米櫃に入れた10kgの精白米の貯蔵期間は2~4週間であった。2000年10月に採取した精

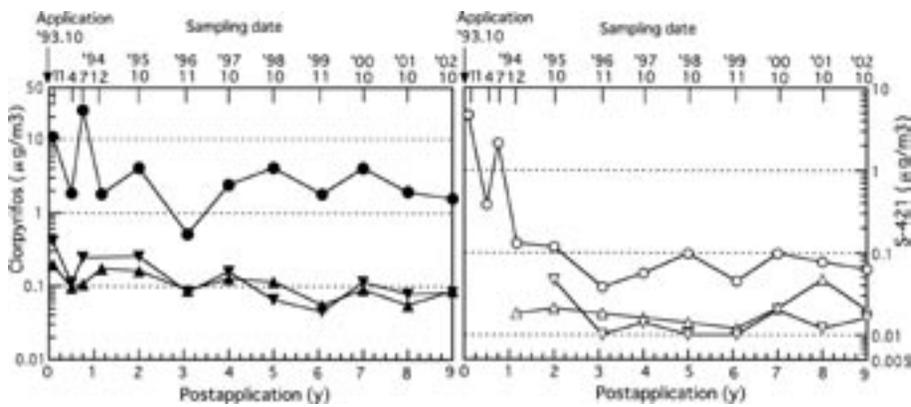


Fig. 2 Concentration of chlorpyrifos and S-421 detected in the air of house F nine years after application for termite control  
Ordinate indicates the concentration of chlorpyrifos (closed symbols) or S-421 (open symbols) in the air. -●- and -○-, crawl space; -▼- and -▽-, Japanese-style room; -▲- and -△-, kitchen. Air was pumped at 1 L/min for 8 h.

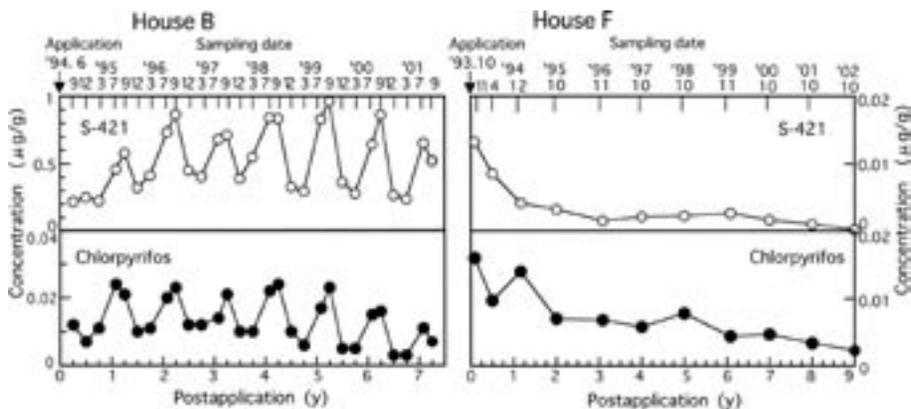


Fig. 3 Adsorption of chlorpyrifos and S-421 on polished rice in two houses  
Ordinate indicates the concentration of chlorpyrifos (closed symbols) or S-421 (open symbols) in polished rice which was placed in a paper dish and exposed to air near a rice stocker underneath the kitchen sink of house B or on the kitchen floor of house F for a week.

白米 (9月から約4週間貯蔵) が最も高いクロルピリホス濃度 18.5ng/g を示した。1年間の経過では冬期に低く夏期に高い結果が得られ、また、既報<sup>7)</sup>と同様に長期間貯蔵した場合に高い濃度となった。米櫃内に入れた場合には、その汚染レベルが開放系で空気に曝露させた場合よりかなり低くなるものの汚染がゼロとなることはなかった。米櫃内でも空気の入れ替わりがあり、貯蔵期間が長ければそれだけ精白米と接触する空気量が増加し、結果として吸着する防除剤量が多くなったといえる。既報<sup>6)</sup>では、流し台下に置いたポリプロピレン容器で精白米を密封貯蔵すると、1週間でも防除剤汚染はみられず、また、空气中防除剤濃度が高い床下でもプラスチック容器で蓋をしてあれば3週間貯蔵しても汚染レベルは非常に低い<sup>7)</sup>ことを報告した。精白米を計量米櫃に貯蔵する場合には、空気を介した汚染を防ぐために貯蔵期間を短くすることが必要である。

汚染した精白米からの防除剤の除去については、洗浄 (水で3回研ぐ) により約60%が除かれるものの、炊飯ではあまり除去されず、クロルピリホスで約40%<sup>6)</sup>が、S-421で約30%<sup>7)</sup>が残存することを示した。汚染したそうめんでは調理 (茹でた後のみ洗い) による除去率は悪く、約90%が残存した<sup>8)</sup>。このよ

うに、一度食品への防除剤汚染を起こすと防除剤を除去しにくい状況があり、屋内での食品の貯蔵では、食品への防除剤汚染を起こさないように、汚染空気との接触期間を出来るだけ短くすることが必要である。

### 3.3 食器への防除剤の吸着

精白米を入れて静置した紙皿にも防除剤が吸着されたことを既に報告<sup>7)</sup>した。食器にも防除剤の吸着が考えられたので、食器棚の内外でその吸着量を測定した。Table 2にはどんぶりと西洋皿を家屋Bの流し台下、食器棚の内部と外部に1週間放置したときの防除剤の吸着量を示した。空气中防除剤濃度の高い流し台下では吸着量が多く、食器棚内部でも汚染がみられた。長期間使用しなかった食器・調理器具は洗浄後使用することが望ましい。

### 3.4 一日摂取量の試算

前報<sup>9)</sup>で、防除後5年目までの平均的な防除剤一日摂取量を、空気及び精白米からの摂取量を合わせて試算したところ、成人の場合、クロルピリホスが家屋Bでは3 $\mu$ g、家屋Fでは4 $\mu$ g、S-421は家屋Bでは48 $\mu$ g、家屋Fでは0.5 $\mu$ gと算出された。防除後5年以降の調査期間においても、空气中濃度が激

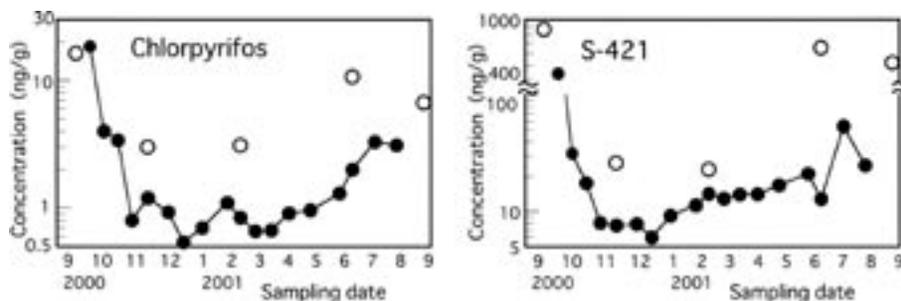


Fig. 4 Adsorption of chlorpyrifos and S-421 on polished rice in the rice stocker. Ordinate indicates the concentration of termiticides in a rice stocker (closed symbols) or in a paper dish exposed to air near the rice stocker (open symbols) placed underneath the kitchen sink of house B.

Table 2. Adsorption of termiticides to tablewares in the house B

	Chlorpyrifos		S-421	
	Deep bowl	Plate	Deep bowl	Plate
Under the kitchen sink	113	43	3218	931
Outside the cupboard	14	2	190	49
Inside the cupboard	2	1	38	56

A deep bowl or a plate was placed under the kitchen sink, outside the cupboard, or inside the cupboard, and exposed to air for a week.

Values are the total amounts ( $\mu$ g) adsorbed to a piece of tableware.

減することはなかったもので、これらの家屋における防除剤摂取量も維持されてきたと考えられる。但し、この試算は、精白米中防除剤濃度を実験的に汚染させて求めた値を用いたので、米櫃中の精白米中濃度を用いて計算するとこれらの値よりも低い値となる。Fig.4の米櫃中の濃度から算出すると、2合(300g)の精白米を炊飯後(クロルピリホスの残存率40%)に食べると、家屋Bでの精白米からのクロルピリロス摂取量は0.06~2.22 μgとなる。前報<sup>9)</sup>での精白米からの摂取量2.4 μgより少なくなるが総摂取量への寄与率は無視できないものがあり、やはり、精白米への汚染はゼロにする必要があるだろう。そこで、精白米からの防除剤摂取量が無いものと仮定し、呼吸のみにより摂取する1日の防除剤量(空气中濃度×呼吸量)を計算すると、家屋Bでは成人(呼吸量15 m<sup>3</sup>)の場合、クロルピリロスで約1.5(夏)~0.08 μg(冬)、S-421で約10(夏)~2.3 μg(冬)となり、小児(呼吸量10 m<sup>3</sup>)の場合は、クロルピリロスで約1.0(夏)~0.05 μg(冬)、S-421で約7(夏)~1.5 μg(冬)となる。S-421の一日摂取量基準は日本、米国とも設定されていない。クロルピリホスの一日摂取量基準値は2000年6月に設定された米国EPAのアセスメント(Reference Dose)<sup>13)</sup>において、一般成人に対し0.3 μg/kg/day、女性(13~50歳)・乳幼児・小児に対してはその1/10の0.03 μg/kg/dayである。小児の体重を20 kgとすると、その基準値は一日0.6 μgとなる。家屋Bでは、冬期ではこの基準値より低いが、夏期には基準値0.6 μgを超える状態が7年以上継続していたことになる。家屋F(秋)における9年間の小児のクロルピリロス摂取量試算値は、呼吸のみから同様に4~0.5 μgと算出され、冬期を除き長期間にわたって乳幼児・小児の基準値を超えた状態であっ

たことが示された。クロルピリロスに関する日本の室内空气中基準値と米国の摂取量基準値の策定に用いられた知見は同じ<sup>22)</sup>であるが、米国においては体重1 kg当たりの一日摂取量として設定されたのに対し、日本の室内濃度基準値は室内空気以外からの曝露も考慮した上で、全て空気から摂取したと仮定して空气中濃度に換算した値が設定された<sup>29)</sup>。成人においては一日摂取量基準値の算出値は同じ値(日本では1 μg/m<sup>3</sup> × 15 m<sup>3</sup>=15 μg、米国では0.3 μg/kg/day × 50 kg=15 μg)となるが、小児に関しては、総摂取量を成人の1/10とした米国の基準値(0.03 μg/kg/day × 20 kg=0.6 μg)のほうが日本の空气中基準値から算出した摂取量基準値(0.1 μg/m<sup>3</sup> × 10 m<sup>3</sup>=1 μg)より小さい値となる。乳幼児の脳神経への影響が大きいとされるクロルピリホスの場合、出来るだけ小さい値を基準とすることが重要と考える。室内汚染の調査結果を基にして、最も感受性の高い人へのリスクをゼロにすべく汚染の低減化対策を進めることが重要な施策である。

3.5 家屋B及びFにおける室内汚染の将来

我々が大阪で調査した4家庭の室内空气中クロルピリロス濃度と米国におけるWrightらの報告<sup>30)</sup>をTable 3に比較して示した。Wrightらの報告では、室内空气中濃度は処理後1年と4年で我々の測定値より一桁高いレベルであったが、処理後8年において激減した。家屋BとFにおける調査5年目の時点<sup>9)</sup>では、処理後1、2年において1 μg/m<sup>3</sup>を超える室内濃度はなかったものの、Wrightらの報告から推察して、5年目以降では室内濃度が大きく減少して行くであろうと考えられた。しかし、その後の調査ではFig.1, Fig.2にも示したように防除後7~9年で

Table 3. Concentrations of chlorpyrifos in indoor air in the chlorpyrifos-treated houses

House	Applied year	Postapplication (y)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B	1994	0.04	0.11	0.10	0.07	0.09	0.08	0.07	?			
F	1993	0.24	0.25	0.08	0.16	0.07	0.05	0.11	0.08	0.08	?	
A <sup>25)</sup>	1991	-	0.17									
S <sup>26)</sup>	1987	-	-	-	-	-	-	-	0.27	-	0.11	0.08
Wright et al. <sup>30)</sup>	1984-85	1~3			1~9			<0.1~0.7				

Air samples were collected in July or September (house B), in October or November (house F), in August (house A), and in October (house S).

も大きな減少は観察されなかった。既報<sup>31)</sup>で示したように、1987年に処理された家屋Sの場合には防除後10年以上経過しても0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルの室内空気汚染がみられており、精白米への汚染<sup>31)</sup>も8年目で0.061  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、10年目で0.054  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、11年目で0.087  $\mu\text{g}/\text{g}$ と他の調査家屋より高濃度であった。家屋Sの防除処理はクロルピリホスが防除剤として使用され始めた直後であったため、散布量が多量であった<sup>10)</sup>と考えられ、家屋Sではさらに長期間の調査が必要であろう。家屋BとFでは、クロルピリホスの室内空気中濃度は今後徐々に低下し、夏期においても小児等への室内濃度指針値0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達することはないと推察できるが、健康への悪影響を排除するため、これまでのように換気に注意しなくてはならない。また、家屋BのS-421に関しては、その濃度がいつ低下し始めるかは全く不明であり、さらに長期間の調査が必要である。

#### 4. おわりに

クロルピリホス等のシロアリ防除剤が原因の1つとなるシックハウス症候群や化学物質過敏症の症例が報告されている<sup>32-34)</sup>。薬剤によるシロアリ防除方法については、日本白アリ対策協会が居住者の健康被害を防止するための対策も含め適正な施工方法を指導し、薬剤の認定も行っている。しかし、薬剤に対する感受性は人によって異なり、どんなに少量の曝露でも、曝露がある限りそのリスクはゼロではない。本報告に示した家屋における室内空気中防除剤残留量レベルはほとんど大多数の人にとっては何ら影響を及ぼさないレベルかも知れないし、幸いにも、家屋B、F、Sの居住者にシックハウス症候群や化学物質過敏症になった人はいなかった(これらの家屋には妊婦、乳幼児、小児はいなかった)。しかし、低レベルと考えられる汚染であれ、曝露期間は毎日で数年続くという長期間であり、空気の汚染レベルが維持されることは、居住者へ多大なリスクを与えるものである。クロルピリホスについては、室内濃度指針値が出され、建築物への使用が禁止されたが、これまでに散布された家屋においては、本報告に示した結果からも処理後10年間にわたる注意、観察が必要であり、その濃度によっては、乳幼児の居住に適さない場合があると考えられる。シロアリ防除剤で発症した場合には、床下換気扇の設置で汚染した床下空気が室内に入ってくるようにする場合もある<sup>32)</sup>が、排出した床下空気による近隣へ

の防除剤汚染とさらなる患者の発生に注意する必要がある。シロアリ防除剤関連物質ではクロルピリホスの他にダイアジノンとフェノブカルブに室内濃度指針値が設定され、他の物質についても順次、指針値策定の検討が行われる予定である<sup>35)</sup>。防蟻剤のなかで、ダイアジノン(12 mPa, 25°C)、フェニトロチオン(18 mPa, 20°C)、ホキシム(2.1 mPa, 20°C)、フェノブカルブ(13 mPa, 20°C)、カルバリル(0.04 mPa, 23.5°C)などはクロルピリホス(2.7 mPa, 25°C)やS-421(0.08 mPa, 20°C)と同等の蒸気圧<sup>36)</sup>のため、散布後にはクロルピリホスと同様に室内への放散と5年以上にわたる室内空気汚染が示唆され、室内濃度指針値の設定と散布後数年の室内濃度測定を義務づける施策が必要と考える。防蟻剤の室内への放散を防ぐには蒸気圧のより低い薬剤の使用が望ましい。また、有機リン系殺虫剤、有機リン酸トリエステル類及びカーバメイト系殺虫剤等には神経毒性を有しコリンエステラーゼ阻害活性を示す薬剤類が含まれており、これらが同時に使用される場合もある。居住者への室内化学物質の総合的影響を考える上で、コリンエステラーゼ阻害活性を指標とするような室内における総量規制を行う必要もあろう。S-421は人体への影響が少ないとされてきたが、免疫系への悪影響<sup>21)</sup>が示唆され、生体蓄積性がある<sup>18)</sup>ので、今後、長期間曝露による人免疫系への影響を早急に研究し、室内濃度基準値の設定も考える必要がある。家屋内の有害化学物質汚染については、VOCや白アリ防除剤のみでなく、防燃剤やいわゆる環境ホルモン様物質などの存在量の調査と、低減化を図らねばならず、最も影響が大きいと考えられる乳幼児への悪影響がなくなるよう研究を進めなくてはならない。

本研究の一部は平成14年度室内環境学会研究発表会(2002年12月、東京)において発表した。

#### 文 献

- 1) World Health Organization Regional Office for Europe, European Center for Environment and Health, Bilthoven division, WHO Working Group Meeting, THE RIGHT TO HEALTHY INDOOR AIR, July 12, 2000.
- 2) 日本建築学会:「清浄空気・建築憲章」, 2002年5月15日
- 3) 厚生省生活衛生局長:室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び総揮発性有機化合物の室内濃度暫定目標値等について, 生衛発第1852号, 平成12年12月22日.
- 4) 厚生労働省医薬局長:室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について, 医薬発第828号, 平成13年7月25日.

- 5) 厚生労働省医薬局長：室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について，医薬発第 0207002 号，平成 14 年 2 月 7 日。
- 6) S. Yoshida: Chlorpyrifos Residues in Air and Polished Rice Stock in a House Treated for Termite Control, *J. Food Hyg Soc. Japan*, 35, 287-291 (1994) .
- 7) 吉田精作：シロアリ防除家屋における精白米中オクタクロジプロピルエーテル濃度及びその調理過程における消長，食衛誌，37, 260-265 (1996) .
- 8) 吉田精作：包装状態で精白米とそうめんへのシロアリ防除剤の取り込み及びその調理過程における消長，大阪府立公衛研所報食品衛生編，第 27 号，21-23 (1996) .
- 9) S. Yoshida, S. Taguchi, S. Fukushima: Residual Status of Chlorpyrifos and Octachlorodipropylether in Ambient Air and Polished Rice Stock in Houses Five Years after Application for Termite Control, *J. Health Sci.*, 46, 104-109 (2000) .
- 10) 須永匡彦，吉田宗弘，上田照子，高坂祐夫，原 一郎：シロアリ防除作業におけるクロルピリホスの曝露と尿中アルキルリン酸濃度との関係，産業医学，31, 142-149 (1989) .
- 11) 浅川富美雪，實成文彦，須那 滋，白石博昭，真鍋芳樹，後藤 敦，中嶋泰知，島田潤子：シロアリ防除作業におけるクロルピリホス暴露の実態，日衛誌，44, 921-928 (1989) .
- 12) 實成文彦，浅川富美雪，白石博昭，須那 滋，真鍋芳樹，後藤 敦，中嶋泰知，島田潤子：シロアリ防除作業におけるクロルピリホス暴露と血中コリンエステラーゼ活性値の変動について，同上，44, 1049-1058 (1990) .
- 13) U.S. Environmental Protection Agency: Human Health Risk Assessment, Chlorpyrifos (revised) , June 8, 2000.
- 14) 国土交通省：クロルピリホスを発散するおそれがない建築材料を定める件，告示第 1112 号，官報平成 14 年 12 月 26 日付 (号外第 279 号)。
- 15) 吉田精作，北川幹也，田口修三，福島成彦：水質，底質及び雨水中のオクタクロジプロピルエーテルとヘキサクロシクロヘキサン濃度，衛生化学，42, 529-533 (1996) .
- 16) S. Yoshida, S. Taguchi, M. Kitagawa: Isolation of a New Organochlorine Pollutant 2,3,3,3,2',3',3',3'-Octachlorodipropyl Ether From Fish, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 67, 568-573 (2001) .
- 17) 吉田精作，田口修三，田中之雄，堀伸二郎：有機塩素系共力剤 S-421 の魚介類汚染，食衛誌，44, 175-179 (2003) .
- 18) T. Miyazaki: Residues of the Synergist S-421 in Human Milk Collected From the Tokyo Metropolitan Area, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 29, 566-569 (1982) .
- 19) 宇野正清，岡田 作，陰地義樹，農沢宗利，中平宏志，谷川 薫：共力剤 S-421 の母乳汚染について，奈良県衛生研究所年報，17, 94-95 (1982) .
- 20) 森康明，長谷川一夫，宇都宮暁子，節田節子，後藤純雄，小野寺祐夫，松下秀鶴：ピレスロイド系殺虫剤およびその共力剤 (1,1'-オキシシス [2,3,3,3-テトラクロプロパン]) の Ames 変異原性，*Environ. Mutagen Res.*, 20, 29-33 (1998) .
- 21) 小島弘幸，桂 英二：住宅用防蟻・防腐剤の室内空气中濃度及び免疫毒性，道衛研所報，52, 50-53 (2002) .
- 22) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室：シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会中間報告書ー第 4 回～第 5 回のまとめについて，平成 12 年 12 月 22 日。
- 23) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室：室内空気汚染に係るガイドライン (案) に対する意見の募集結果について，平成 12 年 12 月 15 日。
- 24) 永美大志，宇野正清，陰地義樹，伊藤重美，佐々木美智子：低騒音エアースンプラーの開発と室内空气中のシロアリ防除剤濃度，衛生化学，37, 332-336 (1991) .
- 25) 桂英二，小川広，小島弘幸，福島明：シロアリ防除剤クロルピリホス及び S-421 による室内空気汚染，同上，42, 354-359 (1996) .
- 26) 北海道立消費生活センター：テスト殺虫剤等の室内汚染，北のくらし，No.376, 7-8, 平成 12 年 2 月 29 日。
- 27) 斎藤育江，大貫綾，瀬戸博，上原真一：有機リン系殺虫剤の室内および外気濃度測定，大気環境学会誌，38, 78-88 (2003) .
- 28) 松村年郎，浜田実香，伊藤健司，安藤正典，磯崎昭徳：室内空气中の有機リン化合物の測定法の検討とそのアプリケーションについて，室内環境学会誌，1, 11-17 (1998) .
- 29) 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室：室内空気汚染に係るガイドライン (案) に対する意見の募集結果について，平成 13 年 7 月 27 日。
- 30) C.G.Wright, R.B. Leidy, H.E. Dupree Jr.: Chlorpyrifos in the Air and Soil of Houses Eight Years after Its Application for Termite Control, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 52, 131-134 (1994) .
- 31) 吉田精作：シロアリ防除家屋における防蟻剤の残留状況：その後，バストコントロール，No.106, 25-31 (1999) .
- 32) 石川哲，宮田幹夫：化学物質過敏症 ここまできた診断・治療・予防法，かもがわ出版，p149 (1999) .
- 33) 日本建築学会編：シックハウス事典，技報堂出版，p163 (2001) .
- 34) 日本建築学会編：シックハウス対策のバイブル，彰国社，p77 (2002) .
- 35) 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室：室内空気汚染に係るガイドライン (案) に対する意見の募集結果について，平成 14 年 2 月 15 日。
- 36) C.D.S.Tomlin Ed.: The Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council (2000) .

