

図6 捕集剤の検討

捕集剤: 石英フィルター、エムポアディスクC18
 プラレトリン添加量: 1 μg
 吸引速度: 1L/分

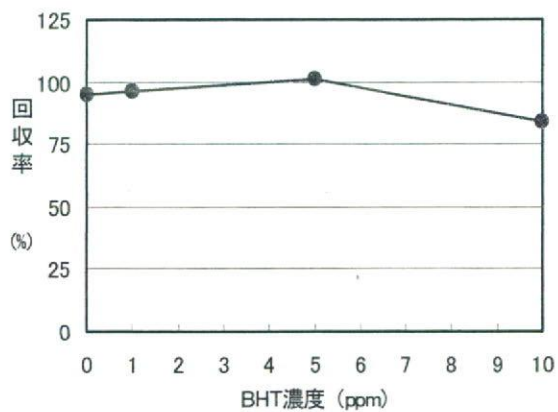


図7 BHT 濃度が回収率に及ぼす影響

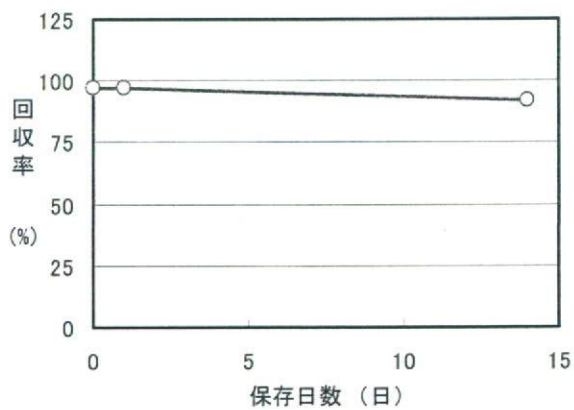


図8 捕集剤の保存日数が回収率に及ぼす影響

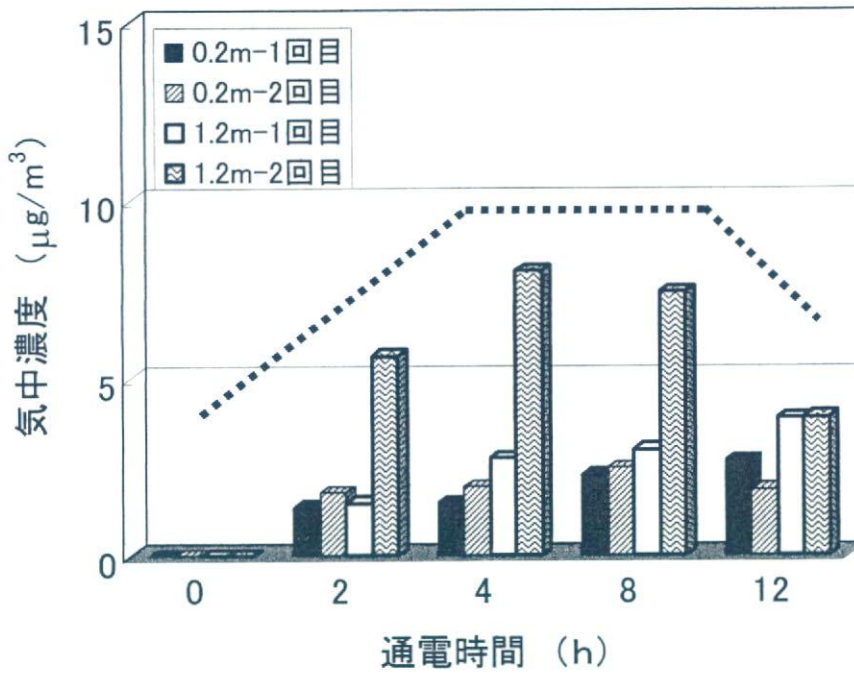


図9 液体蚊取り「アースノーマット」60日用通電後のプラレトリンの気中濃度-モデルルーム

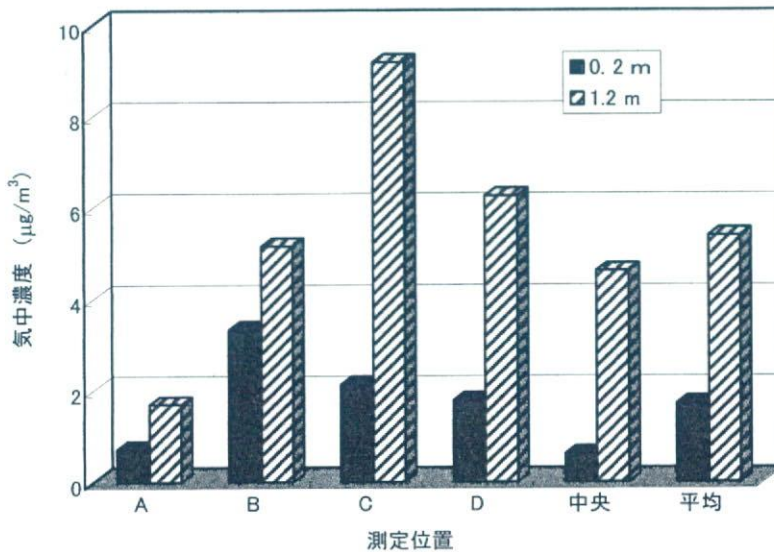


図10 通電4時間後の各測定地点におけるプラレトリンの気中濃度

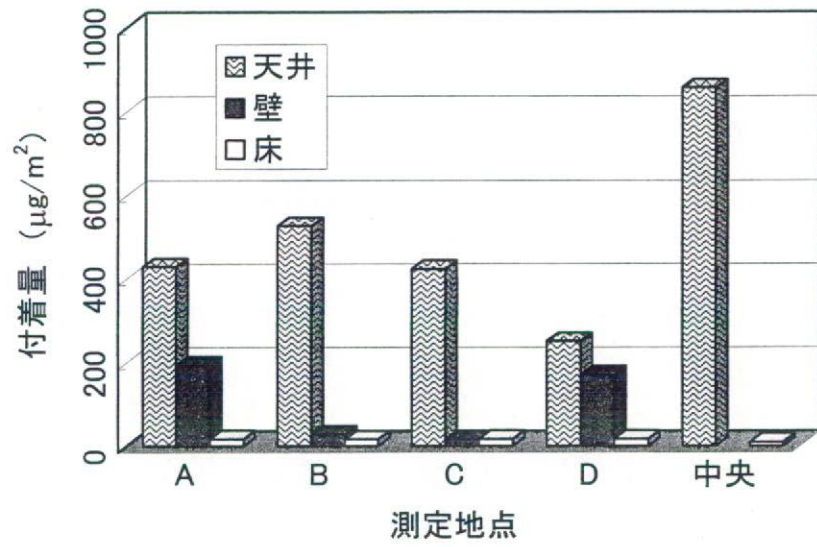


図11 各測定地点におけるプラレトリンの付着量

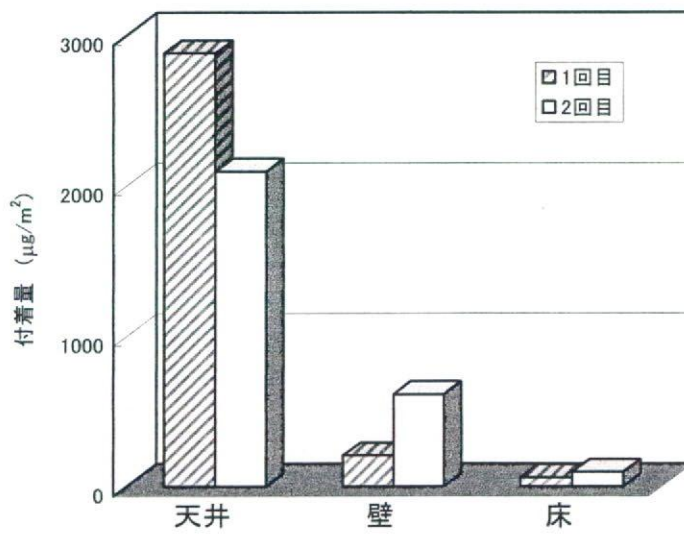


図12 天井、壁面、床面別プラレトリンの付着量

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

化学物質、特に家庭内の化学物質の曝露評価手法の開発に関する研究

空気質中のピレスロイド系殺虫剤の分析法の構築と放散試験試料の分析

分担研究者 林 留美子 愛知県衛生研究所・毒性部 毒性化学科長

空気質中のイミプロトリン及びフェノトリンのサンプリング法を含めた分析法を検討し、以下に示す方法を構築した。すなわち捕集剤として予め 1 ppm ブチルヒドロキシトルエン-メタノール溶液で処理を行った石英フィルターとエムポアディスク C18 を積層して用い、空気の吸引量は、流速 1L/分で 20 分間とした。捕集剤からのイミプロトリン及びフェノトリンの抽出は、アセトンを用いた。分析装置は EI-GC-MS、測定は選択イオン検出法、定量は安定同位体内部標準法を用いた。

次に、モデルルーム内 4 辺に縦 10cm×横 100cm の化粧板を敷き、化粧板 1 枚につきゴキブリ用エアゾール剤「ゴキブリフマキラー」を帯状に 5 秒間噴射し、モデルルーム中央及び四隅の床上 0.2 及び 1.2 m の空気を経時的にサンプリングした。また、モデルルームの床面四隅と中央、壁面四方の中央、天井の四隅と中央に石英フィルタ 2 枚ずつを設置し、室内空気のサンプリング終了後に回収した。その結果、イミプロトリン、フェノトリンの気中濃度は噴射直後が最も高く（イミプロトリン 33~74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェノトリン 34~77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、その後時間経過とともに濃度は減少し、4 時間後には両物質ともに 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近となった。一方、床面等付着量については、床面の付着量が最も多く（イミプロトリン 316~1274 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン 422~1252 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ）、壁、天井への付着はほとんどなかった。

再放出試験は床面等付着試験用の石英フィルターを回収後、あらかじめ BHT 処理したアエロカートリッジ（SDB400HF）を用い、モデルルーム中央の床上 1.2 m で 2 L/分で 12 時間空気を吸引捕集し、床面等に吸着したイミプロトリン及びフェノトリンの再放出量を測定した。その結果、両物質の再放出量は定量下限値（0.007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）未満であった。

A. 研究目的

家庭用に用いられる化学物質の曝露は、事故による誤飲が原因である経口曝露を除き、化学物質の揮散による気道曝露あるいは製品との接触による経皮曝露が主要な経路である。

気道曝露あるいは経皮曝露は室外での曝露よりもむしろ室内での曝露量が多いと考えられる。化学物質の室内曝露評価のスキームを構築するために、使用頻度の高いバイオサイド及び難燃剤を選択し、化学物質の揮散性により大別し、モデルルームを用いた放散試験を行い、空気質中への揮散量と床、壁への吸着量の測定を行う。化学物質の空気質への揮散量と揮発性から気道曝露モデルを作成する。

実際の住環境を用いた実験を実施し、空

気質、浮遊粉塵中の化学物質の存在量の測定と居住者の気道あるいは経皮を通じて吸収された化学物質及びその代謝物のバイオモニターを実施し、両モデルの検証と生体曝露の評価に適応する。

本年度は、使用頻度の高いゴキブリ用エアゾール剤中の有効成分であるイミプロトリン及びフェノトリンについて、空気質中の分析法の構築とモデルルーム内での放散試験試料の分析を行った。

B. 研究方法

B-1. 試薬及び材料

ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、メタノールは和光純薬製の特級、アセトンは関東化学製のフタル酸エステル試験用、ジクロロメタンは和光純薬製の環境分析用を用

いた。クリセン-d₁₂は、C/D/N ISOTOPES 製（純度 99%）を用いた。イミプロトリン及びフェノトリンは、住友化学より供与されたものを使用した。エムポアディスク C18（直径 47mm）は住友 3M 製、石英フィルター-2500QAT-UP（直径 47mm）は東京ダイレック製、アエロカートリッジ SDB400HF はジエールサイエンス製を用いた。なお、石英フィルターは 300°C で 2 時間加熱後放冷した。石英フィルター及びエムポアディスク C18 は、1 ppm BHT-メタノール溶液に浸した後すぐに取り出し、30 分程度風乾後使用した。アエロカートリッジは、1 ppm BHT-メタノール溶液 0.1mL を添加し、15 分程度風乾後使用した。BHT 処理は使用時に行った。

B-2. モデルルーム内での放散試験・再放出試験

日本環境衛生センターに設置されているモデルルーム（簡易型チャンパー室）（24.3 m³）を用いて、1 回目は 2008 年 1 月 25 日、2 回目は同月 31 日に行った（図 1、表 1）。モデルルーム内 4 辺の中央床面それぞれに縦 10cm×横 100cm の化粧板を敷き、そこに化粧板 1 枚につきゴキブリ用エアゾール剤「ゴキブリフマキラー」を真上より約 20cm の距離から帯状に 5 秒間噴射する。この時のエアゾールの噴射量は、4 辺の合計 20 秒で 1 回目 53.49g、2 回目 47.59g であった。

室内空気のサンプリングはモデルルーム中央及び四隅で床上 0.2 及び 1.2 m で、エアゾール噴射直後、1、2、4、8 時間後に採取した。

捕集剤は前段に BHT 処理した石英フィルターを、後段に BHT 処理したエムポアディスクをろ紙ホルダーに積層し、流速 1 L/分で 20 分間空気を吸引捕集した。採取後の捕集剤は、アルミホイルに包み、冷蔵保存した。

モデルルームの床面 4 隅と中央、壁四方の中央、及び天井四隅と中央に石英フィルター各 2 枚ずつを設置し、噴射後 8 時間目のサンプリング終了後に回収した。回収した石英フィルターは、アルミホイルに包み、冷蔵保存した。

再放出試験は、床面等付着試験用の石英フィルターを回収後、実験開始約 9 時間後

からあらかじめ BHT 処理したアエロカートリッジ（SDB400HF）を用い、モデルルーム中央の床上 1.2 m で 2 L/分で 12 時間空気を吸引捕集し、床面等に吸着したイミプロトリン及びフェノトリンの再放出量の測定を行った。

以上の試験を 2 回繰り返して実施し、4 機関（神奈川県衛生研究所、滋賀県衛生科学センター、国立医薬品食品衛生研究所、愛知県衛生研究所）で分析を行った。

B-3. 測定用試料の調製

日本環境衛生センターより送られてきた石英フィルターとエムポアディスクを共栓試験管に入れ、アセトン 5 mL とクリセン-d₁₂（10 µg/mL アセトン溶液）50 µL 加え、10 分間超音波抽出を行った。その後、3000 rpm で 5 分間遠心分離し、得られた上清を GC/MS 測定用試料とした。

アエロカートリッジは中から捕集剤及びガラス繊維ろ紙を取り出し、共栓試験管に入れ、ジクロロメタン 5 mL を加え、10 分間超音波抽出を 2 回行った。この抽出液にクリセン-d₁₂（10 µg/mL アセトン溶液）を 50 µL 添加後、窒素気流下で 1~2 mL まで濃縮した。遠心分離後、上清を GC/MS 測定用試料とした。

B-4. 分析方法

測定用試料 2 µL をスプリットレス方式で GC/MS 装置に注入し、SIM 法を用いて定量を行った。内部標準法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。

B-5. 装置及び測定条件

装置：Agilent6890N、5973N

カラム：HP-5MS（30m×0.25mm ID、膜厚 0.25 µm）

注入方式：パルスドスプリットレス、2 µL

注入温度：250°C、イオン源温度：230°C

四重極温度：150°C

カラム温度：50°C（2分）、40°C/分→170°C、

6°C/分→300°C（2分）

内部標準物質（IS）：クリセン-d₁₂

キャリアガス：He（カラム流量 1mL/分）

検出法：選択イオン検出（SIM）

モニターイオン（m/Z）：イミプロトリン

(123,151)、フェノトリン(123,183)、
クリセン-d12 (240,223)

C. 結果及び考察

C-1. 検量線及び定量方法

イミプロトリン及びフェノトリンの濃度が 0.005、0.02、0.05、0.2、0.5、1ppm となるようにアセトンで段階的に希釈した。また、内部標準溶液としてクリセン-d₁₂ を 0.1ppm となるように添加した。検量線は、各濃度の混合標準溶液を GC/MS で測定し、測定した標準物質の量と、検出された測定対象物質及び内部標準物質のピーク面積比から作成した。なお、イミプロトリン、フェノトリンはともに 2つのピーク(異性体)として検出されるため(図 2)、それぞれの大きい方のピークのみを用いて定量を行った。また、検量線は 0.005~1ppm の濃度範囲において二次曲線となるため、0.005~0.2ppm と 0.2~1ppm の濃度範囲に分けて作成し、測定濃度に応じて使い分けた(図 3)。

当所における定量下限値は、イミプロトリン、フェノトリンともに、検量線の最小濃度 0.005mg/L とした。サンプル濃度(捕集量 20L)では 1.25 µg/m³ となった。

C-2. サンプルング法の検討

空気中のイミプロトリン及びフェノトリンのサンプルング法を、前年度のフタルスリン、レスメトリンの捕集法に準じて検討した。

すなわち、前段の BHT 処理(1ppm BHT-メタノール溶液に浸漬)した石英フィルターに混合標準試料(10ppm)を 100 µL 添加し、後段に BHT 処理したエムポアディスクをろ紙ホルダーに積層し、流速 1 L/分で 20 分間空気を吸引(捕集量 20L)してイミプロトリン及びフェノトリンの回収率を検討した。その結果、イミプロトリンは 84.7%、フェノトリンは 78.4% と良好な回収率であった。

また、BHT 処理(1 ppm BHT-メタノール溶液 0.1mL を添加)したアエロカートリッジに混合標準試料(10ppm)を 100 µL 添加し、流速 2 L/分で 12 時間空気を吸引(捕集量 1440L)した結果、イミプロトリンは 77.1%、フェノトリンは 81.4% と良好な回収率であった。

これらの結果から、酸化防止剤としては 1 ppm BHT-メタノール溶液を使用し、捕集量が 20L の放散試験では、石英フィルターとエムポアディスクを使用し、捕集量が多い(1440L)再放出試験では、アエロカートリッジを使用して空気中のイミプロトリン、フェノトリンを捕集することとした。

C-3. 保存試験

放散試験は、日本環境衛生センター(川崎市)内に設置されているモデルルームで実施し、サンプルング後の捕集剤を分析担当の 4 機関へ送付する。従ってサンプルング後すぐには分析できないため、捕集剤に吸着されたイミプロトリン及びフェノトリンの保存試験を行い、安定性を確認した。

1 ppm BHT-メタノール溶液で処理した石英フィルター及びアエロカートリッジに混合標準試料(10ppm)を 100 µL 添加し、アルミホイルに包んで 2 週間冷蔵保存した。その結果、イミプロトリン、フェノトリンともに冷蔵保存で 2 週間安定(図 4)であった。この結果から、サンプルング後 2 週間以内に試料の分析を行うこととした。

C-4. モデルルーム内での放散試験・再放出試験試料の分析

(1) 室内空気中濃度

モデルルーム内四辺の床に、ゴキブリ用エアゾール剤「ゴキブリフマキラー」を噴射し、モデルルーム内中央及び四隅の床上 0.2 及び 1.2m の空気を経時的にサンプルングして得られた試料の分析を行った。その結果、気中濃度 5 地点の平均値は、イミプロトリン、フェノトリンともに噴射直後が最も高く、その後時間経過とともに減少した(表 2、図 5)。イミプロトリンの気中濃度は 4 時間後には 1 µg/m³ 未満となり、フェノトリンにおいても 8 時間後には 1 µg/m³ 付近となった。床からの高さでは、イミプロトリン、フェノトリンともに噴射直後では床上 0.2m のほうが 1.2m より高濃度であったが、1 時間後には同程度となった。この結果から、イミプロトリン及びフェノトリンの気中濃度は、噴射直後には噴射した床面により近い床上 0.2m で高濃度となり、時間の経過とともに室内空気の拡散によって均一化し、さらに換気によって減少して

いくことが明らかとなった。

(2) 床面等付着量

モデルルームの床 4 隅と中央、壁四方の中央及び天井四隅と中央に石英フィルターを設置し、噴射後 8 時間目のサンプリング終了後に回収した試料の分析を行った。その結果、イミプロトリン、フェノトリンいずれも床面への付着量が非常に多く（イミプロトリン 316~1274 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン 423~1252 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ）、壁ではイミプロトリン、フェノトリンともに 20 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 未満、天井ではイミプロトリン 20 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 未満、フェノトリン 7~31 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ と、壁、天井への付着量は少量であった（図 6）。この結果から、床面に噴射して使用するゴキブリ用エアゾール剤では、噴射された薬剤の多くが床面に吸着し、壁や天井への揮散による吸着はほとんどないと考えられた。

(3) 再放出量

再放出試験は、ゴキブリ用エアゾール剤を噴射後約 9 時間後から、モデルルーム中央の床上 1.2 m で 12 時間空気を吸引捕集し、床面等に吸着したイミプロトリン及びフェノトリンの再放出量を測定した。その結果、イミプロトリン、フェノトリンの再放出量は、1 回目、2 回目ともにいずれも定量下限値 (0.007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 未満であり、床面等に吸着した両物質はほとんど再放出しないと考えられた。

D. 結論

1. モデルルーム内放散試験のための、室内空気中のイミプロトリン及びフェノトリンのサンプリング法を含めた分析法を構築した。捕集剤として予め 1 ppm ブチルヒドロキシトルエン-メタノール溶液で処理を行った石英フィルターとエムポアディスク C18 を積層して用い、空気の吸引量は、流速 1L/分で 20 分間とした。捕集剤からのイミプロトリン及びフェノトリンの抽出は、アセトンを用いた。分析装置は EI-GC-MS、測定は選択イオン検出法、定量は安定同位体内部標準法を用いた。
2. モデルルーム内でのゴキブリ用エアゾ

ール剤「ゴキブリフマキラー」の放散試験の結果、噴射直後に気中濃度が最も高くなり（イミプロトリン 33~74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェノトリン 34~77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、その後時間経過とともに濃度は減少し、4 時間後には両物質ともに 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近となった。

3. 床面等付着量については、床面の付着量が最も多く（イミプロトリン 316~1274 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン 423~1252 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ）、壁、天井への付着はほとんどみられなかった。
4. 再放出試験はゴキブリ用エアゾール剤を噴射後約 9 時間後から、モデルルーム中央の床上 1.2 m で 12 時間空気を吸引捕集し、床面等に吸着したイミプロトリン及びフェノトリンの再放出量を測定した。その結果、両物質の再放出量は検出下限値 (0.007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 未満であった。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む。)

なし

表1 モデルルーム内でのゴキブリ用エアゾール剤放散試験の実施状況

測定日		第1回目 1月25日	第2回目 1月31日
換気回数(回/hr)	0hr	0.88	0.93
	8h20min	0.81	0.94
温度	°C	25.5-25.7	25.7-26.1
湿度	%	13-14	12-20
エアゾール噴射量(g/5sec.×4回)		53.49	47.59
再放出試験 噴射後約9時間後～		2L/minで12時間	

表2 ゴキブリ用エアゾール剤放散試験における気中濃度の経時変化（5測定地点の平均値*）

【イミプロトリン】					
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
噴射後経過 時間 (時間)	0	1	2	4	8
0.2m-1回目	53	16	4.3	0.64	0.43
0.2m-2回目	74	15	4.7	0.49	0.49
1.2m-1回目	45	15	5.0	0.53	0.51
1.2m-2回目	33	12	4.3	0.55	0.51

【フェントリン】					
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
噴射後経過 時間 (時間)	0	1	2	4	8
0.2m-1回目	73	23	5.3	2.1	1.3
0.2m-2回目	77	15	5.1	0.79	0.74
1.2m-1回目	52	19	6.2	1.5	1.1
1.2m-2回目	34	13	4.0	0.85	0.57

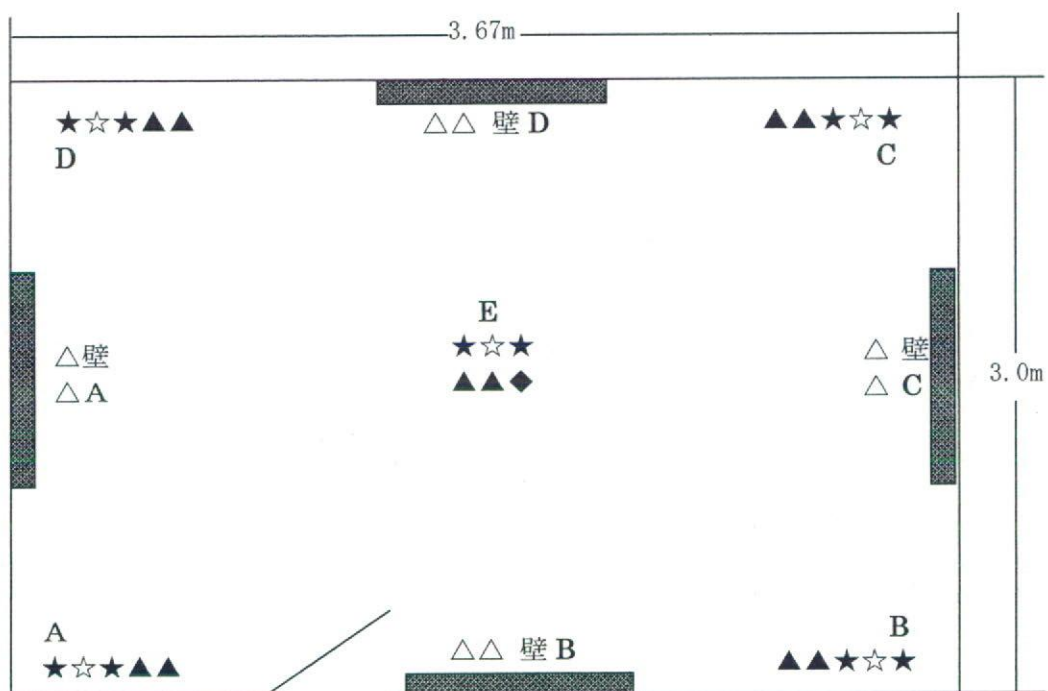
* 定量下限値未満は、定量下限値の1/2として算出

表3 各測定地点におけるイミプロトリン、フェノトリン付着量
(2回の放散試験、各2枚の平均値*)

【イミプロトリン】			
($\mu\text{g}/\text{m}^2$)			
測定地点	床	壁	天井
A	1011	8.1	16
B	450	3.5	3.5
C	974	7.0	7.0
D	1274	7.5	15
E(中央)	316	-	13

【フェノトリン】			
($\mu\text{g}/\text{m}^2$)			
測定地点	床	壁	天井
A	1058	17	31
B	604	5.3	7.0
C	959	7.0	7.0
D	1252	7.5	16
E(中央)	423	-	20

* 定量下限値未満は、定量下限値の1/2として算出



- ☆ : 空気サンプル採取位置(0.2 及び 1.2m)→エアゾール噴射 0,1,2,4,8 経過時点で各 20 分間 (1L/min)採取
- ★ : 床面サンプル採取位置→0~8 時間 20 分後まで配置
- ▲ : 天井サンプル採取位置
- ◆ : 再放散用空気サンプル採取位置(1.2mのみ)
- △ : 壁面サンプル採取位置
- : ベニヤ板(縦 10cm×横 100cm)

図 1 モデルルーム平面図

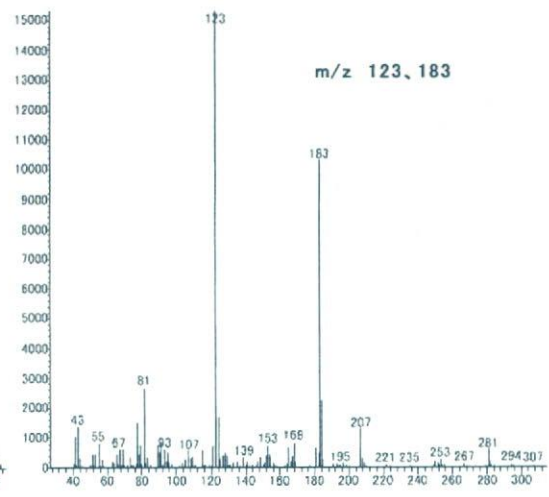
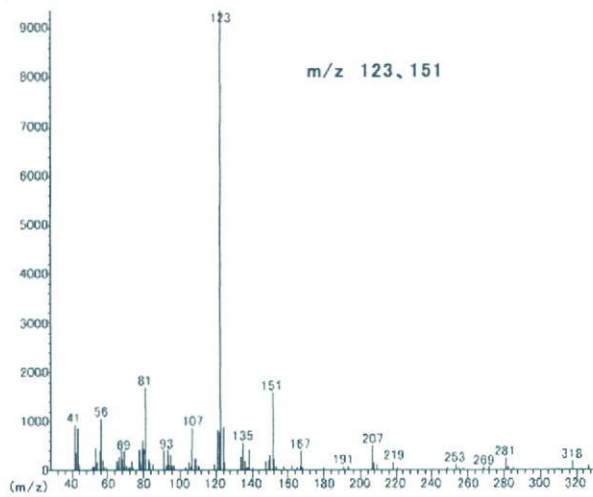
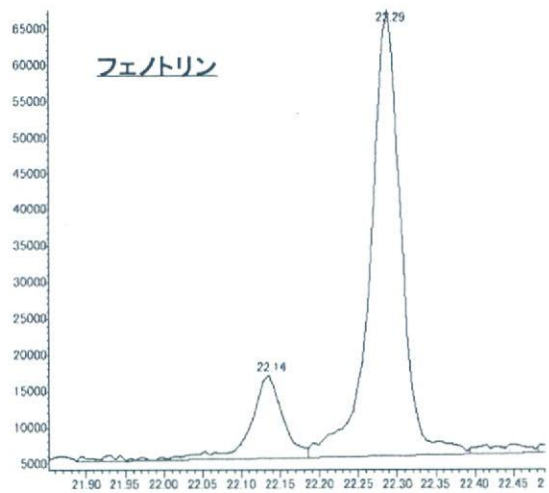
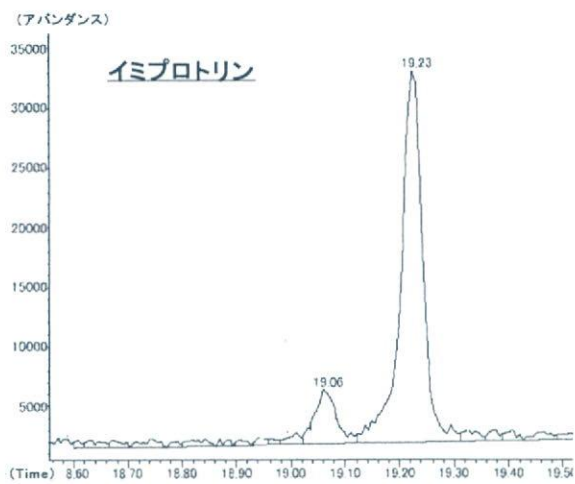


図2 イミプロトリン、フェトリン(5ppm)のGC/MSクロマトグラム(SCAN)とマススペクトル

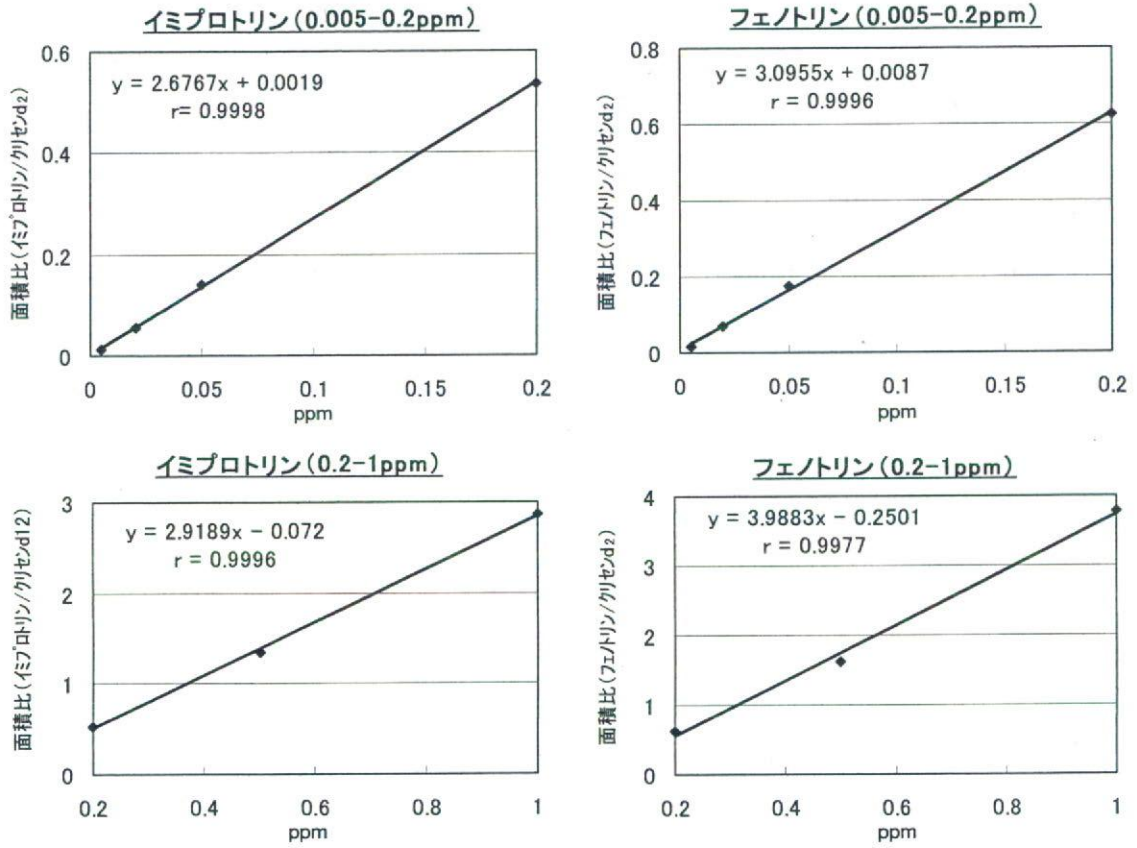


図3 イミプロトリン、フェノトリンの検量線

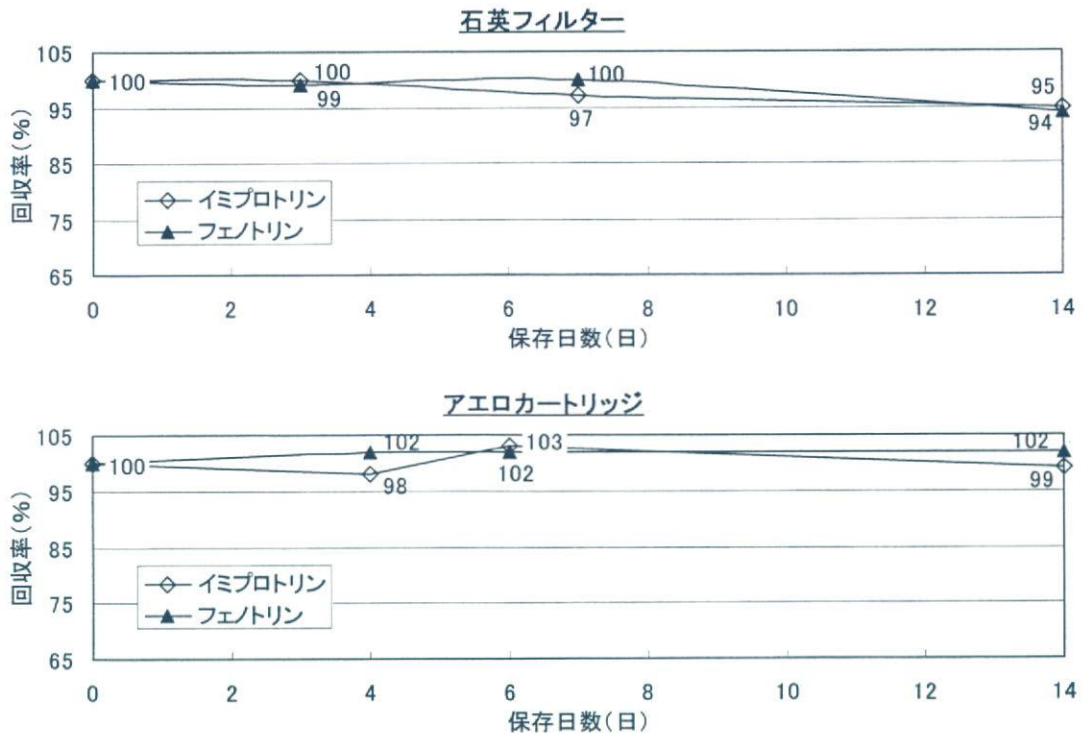
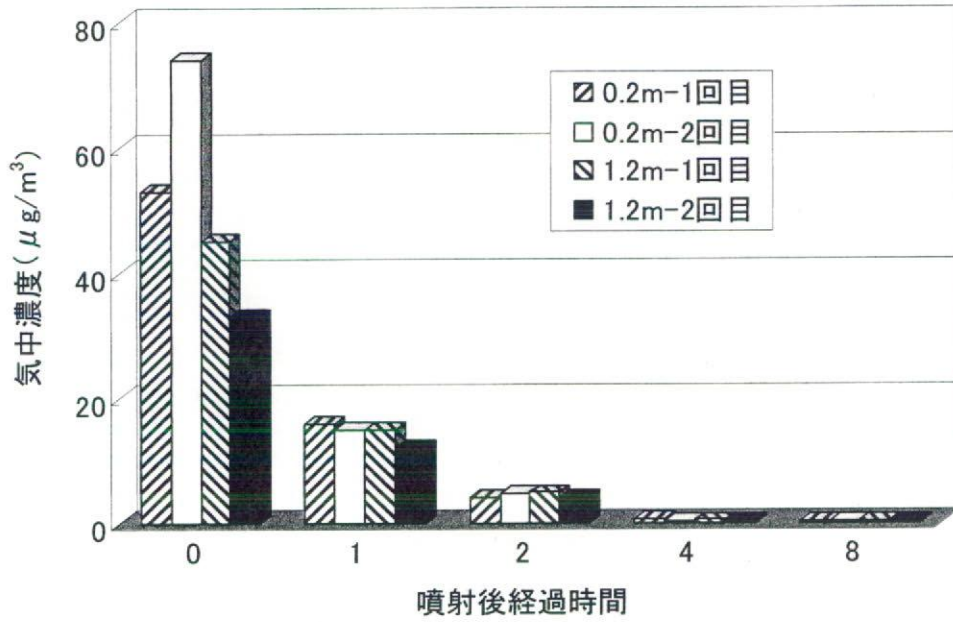


図4 捕集剤の保存日数が回収率に及ぼす影響

イミプロトリン空中濃度



フェントリン空中濃度

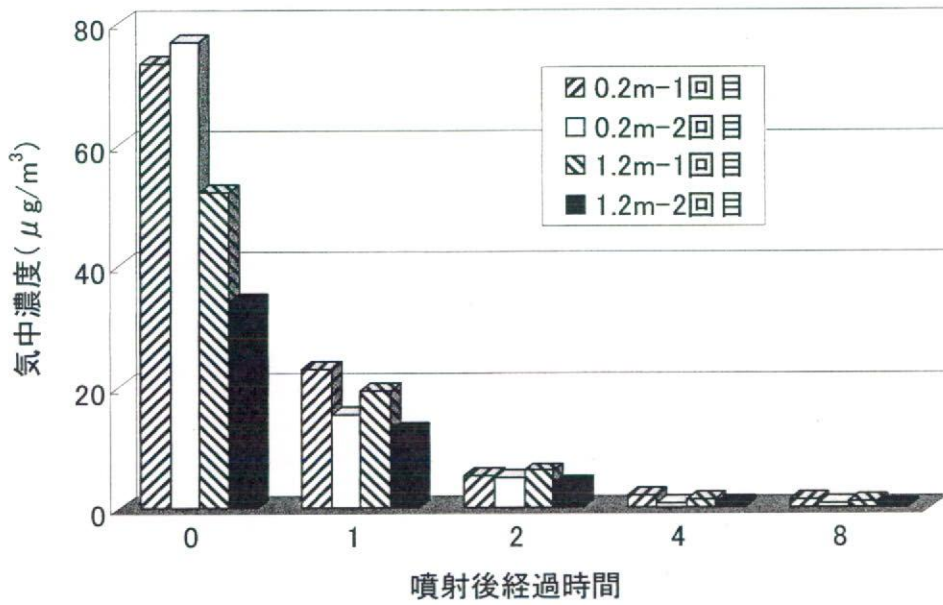


図5 ゴキブリ用エアゾール剤放散試験におけるイミプロトリン、フェントリン
 空中濃度の経時変化 (5測定地点の平均値)

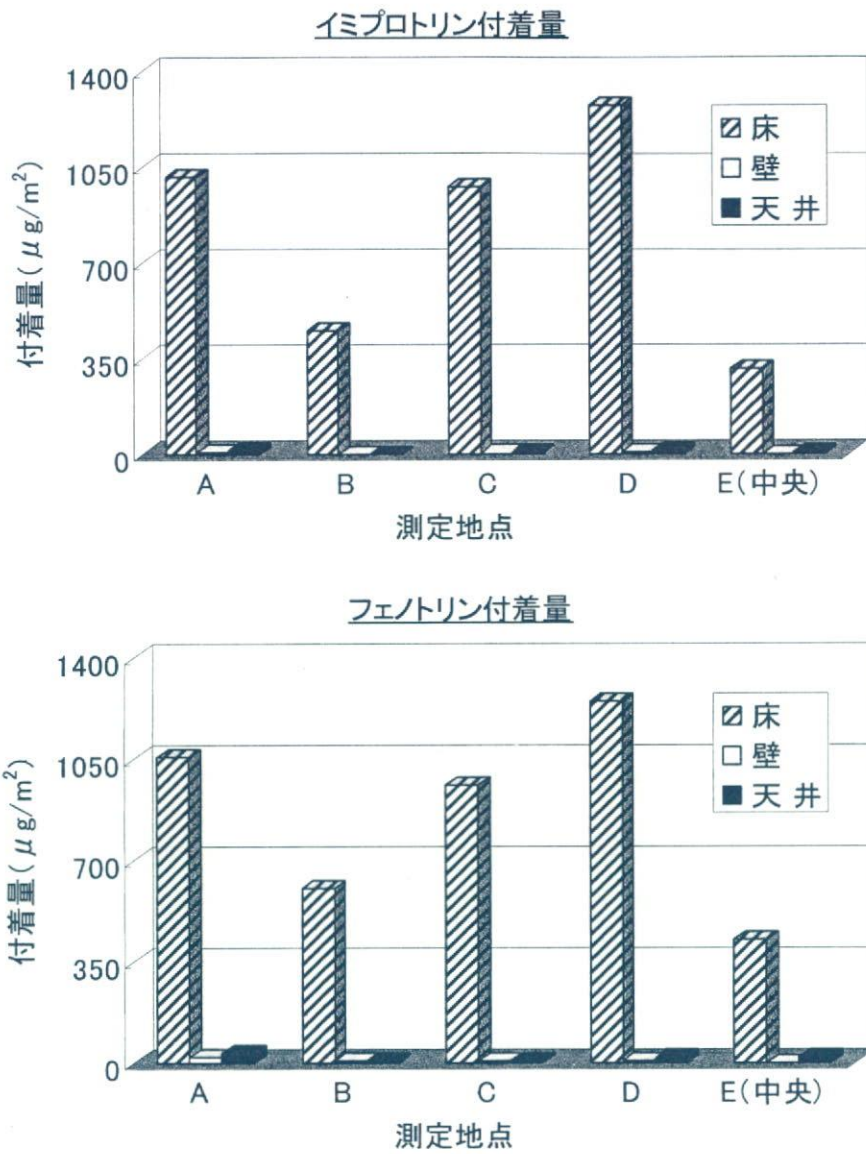


図6 各測定地点における床、壁、天井へのイミプロリン、フェトリン付着量
(2回の放散試験、各2枚の平均値)

厚生労働科学研究費補助金(化学物質リスク研究事業)
分担研究報告書

化学物質、特に家庭内の化学物質の暴露評価手法の開発に関する研究

ピレスロイド系の殺虫剤を対象とした放散試験について
分担研究者 田中 博子 滋賀県衛生科学センター

室内空気中のエンペントリンの分析法の構築に向けて、これまでに本研究により構築されたレスメトリンおよびフタルスリンの分析法を用いて同時分析するため、その方法である石英繊維フィルターとエムポアディスク C18 を積層した捕集剤を使ったアセトンによる超音波抽出・精製法について、検証を行った。捕集剤にエンペントリンを 1 μg 添加し、内部標準物質としてクリセン-d₁₂ を添加したアセトンによる超音波抽出後、ガスクロマトグラフ質量分析計の SIM 法により測定したところ、良好な回収率が得られた。

また、換気率を約 0.5 回/hr に設定したモデルルームでの放散試験を実施し、プラレトリン、イミプロトリン、フェントリン、レスメトリンおよびフタルスリンの空気中濃度や床等への付着量を測定した。

プラレトリンは、放散試験の対象として液体蚊取り製剤「アースノーマット」を選択し、モデルルームの床中央で通電し、4 隅と中央の床上 0.2m および 1.2m で空気中試料を採取するとともに、床、天井および壁への付着試料を採取し、その一部の試料を分析した。空気中濃度は、床上 0.2m では 1.0~4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、床上 1.2m では 2.7~12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。付着量は、床では 13~19 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、天井では 210~340 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、壁では 76~330 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

イミプロトリンおよびフェントリンは、放散試験の対象としてゴキブリ用エアゾール「ゴキブリフマキラー」を選択し、モデルルームの床 4 辺の各中央の床上 0.2m より 5 秒間噴射し、4 隅と中央の床上 0.2m および 1.2m で空気中試料を採取するとともに、床、天井、壁で付着試料を採取し、その一部の試料を分析した。空気中濃度は、床上 0.2m ではイミプロトリン 0.6~96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェントリン <0.5~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、床上 1.2m ではイミプロトリン 1.0~68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェントリン 0.7~66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。付着量は、床ではイミプロトリン 740~1800 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェントリン 650~1900 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、天井ではイミプロトリン 7~23 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェントリン <6~27 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、壁ではイミプロトリン 6~8 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェントリン <6~10 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

レスメトリンおよびフタルスリンは、昨年と同様に、空気中試料および付着試料を採取し、本放散試験を換気試験とし、昨年度実施した「Peet-Grady Chamber」での放散試験を密閉試験として、各試験結果を比較した。換気試験では、噴霧直後の濃度が密閉試験より高濃度またはほぼ同濃度であったが、その後急激に低下し、2 時間後、4 時間後、6 時間後、8 時間後はいずれも密閉試験より低濃度となった。レスメトリンは、4 時間以降がいずれも定量下限値未満(<1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であったが、密閉試験では、定量下限値未満の濃度まで低下しなかった。対象としたエアゾールでの含有量が多いフタルスリンは、換気試験では噴霧直後から 2 時間後にかけて急激に低下した。特に床上 0.2m では顕著であったが、密閉試験では緩やかに減少し、各試験で差違がみられた。

A. 研究目的

化学物質は、あらゆる家庭用品に使用され、用途もさまざまである。その健康被害についても、多様であるが、厚生労働省の「家庭用品に係る健康被害病院モニター報告」の制度により、その実態が明らかとなりつつある。

平成 18 年度の報告によると、吸入事故等の原因となった家庭用品等の種類は、殺虫剤が最も多く、事故の発生の防止とともに、より安全性の高い製品の開発が必要なことは言うまでもない。昨今、殺虫剤は、人への安全性を考慮し、その主成分を有機リン系からピレスロイド系へと移行されてきたが、家庭における使用頻度は高く、ピレスロイド系についても、その健康被害は懸念され、発達段階での神経系への有害作用や環境ホルモン作用が注目されている。

これらの諸問題の解決には、「未然防止の観点」や「予防原則」において、化学物質への適切な対応、対処が求められるとともに、家庭内での暴露やその動態を把握することが重要である。

そのため、本研究では、家庭内で使用頻度の高いピレスロイド系の殺虫剤や防虫剤に注目し、その実態調査に向けて、本年度はエンペントリンの分析法等について検討した。さらに、予備試験として、換気率を設定したモデルルームにおいて、プラレトリン、イミプロトリン、フェノトリン、レスメトリン、フタルスリンの放散試験を行い、空气中濃度や床等への付着量についても分析した。

B. 研究方法

B-1. 試薬類および捕集剤等

(1) 試薬類

ジブチルヒドロキシトルエン(以下、「BHT」という):和光純薬工業(株)製、特級。

アスコルビン酸:和光純薬工業(株)製、特級。

メタノール:和光純薬工業(株)製、残留農薬・PCB 試験用 5000。

アセトン:和光純薬工業(株)製、残留農薬・PCB 試験用 5000。

クリセン-d₁₂:関東化学(株)製、環境分析用。内部標準物質として、アセトンで溶解し、10 μ g/mL を作製した。

EZ-エンペントリン、d,d-T80 プラレトリン、イミプロトリン、フェノトリン、d-T80 フタルスリン、d-T80 レスメトリンの標準溶液:住友化学より供与された各

標準物質をアセトンで溶解し、標準原液(1000 μ g/mL)を調製した。この標準原液を希釈して混合標準溶液を調製した。

(2) 捕集剤等

石英繊維フィルター:東京ダイレック(株)製、2500QAT-UP 47mm 径。

エムポアディスク C18:住友 3M(株)製、Empore™DISK C18 FF 2215UP 47mm 径
フィルターホルダー:GL サイエンス(株)製、EMO-47。

なお、石英繊維フィルターは、電気炉で 300℃、2 時間加熱処理後、1 μ g/mL BHT メタノール溶液に浸潤し、直ちに風乾して使用し、エムポアディスク C18 は、1 μ g/mL BHT メタノール溶液に浸潤し、直ちに風乾して使用した。

B-2. エンペントリン分析法の検証

(1) 抽出・精製による添加回収試験

石英繊維フィルターに標準物質 1 μ g を添加し、アセトン 5mL を加え、内部標準溶液(10 μ g/mL クリセン-d₁₂) 50 μ L を添加して、10 分間超音波抽出を行い、抽出後、3,000rpm で 5 分間遠心分離して得られた上清を試料溶液として、回収率を求めた。

(2) 検量線

検量線用の標準溶液はアセトン溶液とし、0.01、0.02、0.05、0.1 μ g/mL を低濃度および 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 μ g/mL を高濃度の定量用とすることとし、各標準溶液 5mL に内部標準溶液(10 μ g/mL クリセン-d₁₂) 50 μ L を添加した。

(3) 測定

試料溶液および検量線用標準溶液の 2 μ L をガスクロマトグラム質量分析計(以下、「GC/MS」という)によって分析し、測定物質の確認と定量を行い、回収率を確認した。なお、使用した GC/MS およびその測定条件は表 1、モニターイオンについては、表 2 に示す。

B-3. 放散試験

(1) 実施施設

財団法人日本環境衛生センター内に建築したモデルルームで、換気率を約 0.5 回/hr に設定し

て、試験を実施した。なお、モデルルームの大きさは、3.67m×3.00m×2.21m（容積 24.29m³）である。

(2) プラレトリンの放散試験

本試験は 2 回行うこととし、モデルルームの床中央で液体蚊取り製剤「アースノーマット」を通電し、通電直後、2、4、8、12 時間後に、4 隅と中央の床上 0.2m および 1.2m で、流速 1L/min 20 分間、石英繊維フィルターとエムポアディスク C18 を積層した捕集剤に空气中試料を採取するとともに、通電から 12 時間 20 分の間、床、天井、壁に静置した石英繊維フィルターに付着試料を採取し、その一部の試料を分析した。なお、分析した試料の採取地点は、図 1 に示す D（空气中試料、床および天井の各 2 箇所の付着試料）および CD（壁の 2 箇所の付着試料）を分析した。

抽出・精製については、アセトン 5mL を加え、内部標準溶液（10 μ g/mL クリセン-d₁₂）50 μ L を添加して、10 分間超音波抽出をおこない、抽出後、3,000rpm で 5 分間遠心分離して得られた上清を試料溶液とした。検量線および測定については、前述の B-2. (2) および (3) と同様である。

(3) イミプロトリンおよびフェントリンの放散試験

プラレトリンの放散試験と同様、本試験は 2 回行うこととし、モデルルームの床 4 辺の各中央の床上 20cm よりゴキブリ用エアゾール「ゴキブリフマキラー」を 5 秒間同時に噴射し、噴射直後、1、2、4、8 時間後に、プラレトリンと同法で空气中試料を採取するとともに、噴射から 8 時間 20 分の間、床、天井、壁に静置した石英繊維フィルターに付着試料を採取し、その一部の試料を分析した。なお、分析した試料の採取地点は、プラレトリンと同様である。

抽出・精製については、プラレトリンと同様、検量線および測定については、前述の B-2. (2) および (3) と同様である。

(4) レスメトリンおよびフタルスリンの放散試験

プラレトリンの放散試験と同様、本試験は 2 回行うこととし、モデルルームの 4 隅の床上 1.5m よりハエ・蚊用エアゾール「キンチョール」を 1.25 秒間同時に噴射し、噴射直後、1、2、4、8 時間後に、プラレトリンと同法で空气中試料を採取するととも

に、噴射から 8 時間 20 分の間、床、天井、壁に静置した石英繊維フィルターに付着試料を採取し、分析した。なお、分析した試料の採取地点は、図 1 に示す A～E（空气中試料、床および天井の各 2 箇所の付着試料）および AB～DA（壁の 2 箇所の付着試料）である。

抽出・精製については、プラレトリンと同法、検量線および測定については、前述の B-2. (3) および (4) と同法である。

本試験については、昨年度実施した密閉型の試験用チャンバー「Peet-Grady Chamber」での結果と比較した。本試験と昨年度の試験での差違は、実施施設の換気の有無であり、両試験を比較することで、換気による物理的動態について考察することとした。

C. 結果および考察

C-1. エンペントリン分析法の検証結果

エンペントリンは、5 つのピーク（異性体）が検出された。クロマトグラムは、図 2 に示す。

検量線は、ピークと内部標準物質であるクリセン-d₁₂ のピークとの面積比により、エンペントリン 1～5（異性体）の各ピークおよび各ピークを合計して 1 ピークとするエンペントリン 6 について、作成した。また、0.01～0.1 μ g/mL を低濃度定量用、0.1～2.0 μ g/mL を高濃度定量用とした。エンペントリン 1～6 の検量線は、図 3-1～8-2 に示す。

抽出・精製法による添加回収試験では、各ピークの回収率は、エンペントリン 1 が 103%、エンペントリン 2 が 101%、エンペントリン 3 が 103%、エンペントリン 4 が 88%、エンペントリン 5 が 101%、1～6 を合計したエンペントリン 6 が 98% であった。

C-2. プラレトリンの放散試験

(1) 換気率および液体蚊取り製剤通電時間等

本試験の 1 回目は、モデルルームの換気率が開始時 0.56 回/hr～終了時 0.45 回/hr、通電時間が 12 時間 20 分、使用量が 1.046g であった。2 回目は、モデルルームの換気率が開始時 0.60～終了時 0.62 回/hr、通電時間が 12 時間 20 分、使用量が 0.864g であった。

(2) 空气中濃度

空气中濃度の測定結果は、表 3 に示す。定量

下限値は、 $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

本試験の1回目では、床上0.2mは $1.8\sim 4.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、床上1.2mは $2.7\sim 5.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。床上0.2mおよび1.2mとも、時間経過とともに徐々に濃度が高くなり、12時間後に最も高濃度となった。いずれの採取時間においても、床上1.2mでの濃度が高かった。

本試験の2回目では、床上0.2mは $1.0\sim 2.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、床上1.2mは $3.7\sim 12\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。床上0.2mおよび1.2mとも、8時間後に最も高濃度となり、12時間後が最も低濃度となった。いずれの採取時間においても、床上1.2mでの濃度が高かった。

(3) 付着量

付着量の測定結果は、表4に示す。定量下限値は、 $2\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

本試験の1回目では、天井への付着量が最も多く、 $210\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、次いで壁 $76\sim 110\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、床 $13\sim 19\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

本試験の2回目では、天井 $250\sim 340\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、壁 $170\sim 330\mu\text{g}/\text{m}^2$ で、大差がなく、床への付着量は1回目と同様に最も少なく、 $19\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

C-3. イミプロトリンおよびフェノトリンの放散試験

(1) 換気率およびゴキブリ用エアゾール噴射時間等

本試験の1回目は、モデルルームの換気率が開始時 $0.88\sim$ 終了時 0.81 回/hr、噴射時間が1箇所5秒間、噴射量は 53.49g であった。2回目は、換気率が開始時 $0.60\sim$ 終了時 0.62 回/hr、噴射時間が1箇所5秒間、噴射量は 47.59g であった。

(2) 空気中濃度

空気中濃度の測定結果は、表5および6に示す。定量下限値は、イミプロトリン $0.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェノトリン $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

本試験の1回目では、床上0.2mはイミプロトリンが $0.6\sim 96\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェノトリンが $0.6\sim 100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、床上1.2mはイミプロトリンが $1.0\sim 25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェノトリンが $0.7\sim 22\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。床上0.2mおよび1.2mとも、時間の経過とともに濃度が低下した。また、噴射直後は、床上1.2m

が高濃度で差がみられたが、その後の採取時間では、ほぼ同濃度であった。

本試験の2回目では、床上0.2mはイミプロトリンが $0.9\sim 93\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェノトリンが $<0.5\sim 80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、床上1.2mはイミプロトリンが $1.0\sim 68\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フェノトリンが $1.2\sim 66\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。1回目と同様、2回目も、床上0.2mおよび1.2mとも、時間の経過とともに濃度が低下した。また、噴射直後は、床上1.2mがやや高濃度で差がみられたが、その後の採取時間では、ほぼ同濃度であった。

(3) 付着量

付着量の測定結果は、表7および8に示す。定量下限値は、イミプロトリン $5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン $6\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

本試験の1回目では、床への付着量が最も多く、イミプロトリン $1800\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン $1800\sim 1900\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、次いで天井がイミプロトリン $19\sim 23\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン $26\sim 27\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、壁がイミプロトリン $8\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン $9\sim 10\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

1回目と同様、2回目も、床への付着量が最も多く、イミプロトリン $740\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン $650\sim 660\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、次いで天井がイミプロトリン $7\sim 9\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン $<6\sim 8\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、壁がイミプロトリン $6\sim 8\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フェノトリン $<6\sim 8\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

C-4. レスメトリンおよびフタルスリンの放散試験

(1) 換気率およびハエ・蚊用エアゾール噴射時間等

本試験の1回目は、モデルルームの換気率が開始時 0.81 回/hr～終了時 0.45 回/hr、噴射時間が1箇所1.25秒間、噴射量は 2.21g であった。2回目は、換気率が開始時 0.66 回/hr～終了時 0.62 回/hr、噴射時間が1箇所5秒間、噴射量は 2.55g であった。

(2) 空気中濃度

本試験(以下、換気試験という)および昨年度実施した密閉型の試験用チャンバー「Peet-Grady Chamber」での試験結果は、各試験とも2回の採取高さごとの全地点の平均値とし、図9-1～10-2に示す。なお、平均値は、算術平均とし、定量下限値未満を定量下限値の1/2の