

Fig. 2-3

Representative CO₂ concentration decay curves
for the clothes storage boxes.

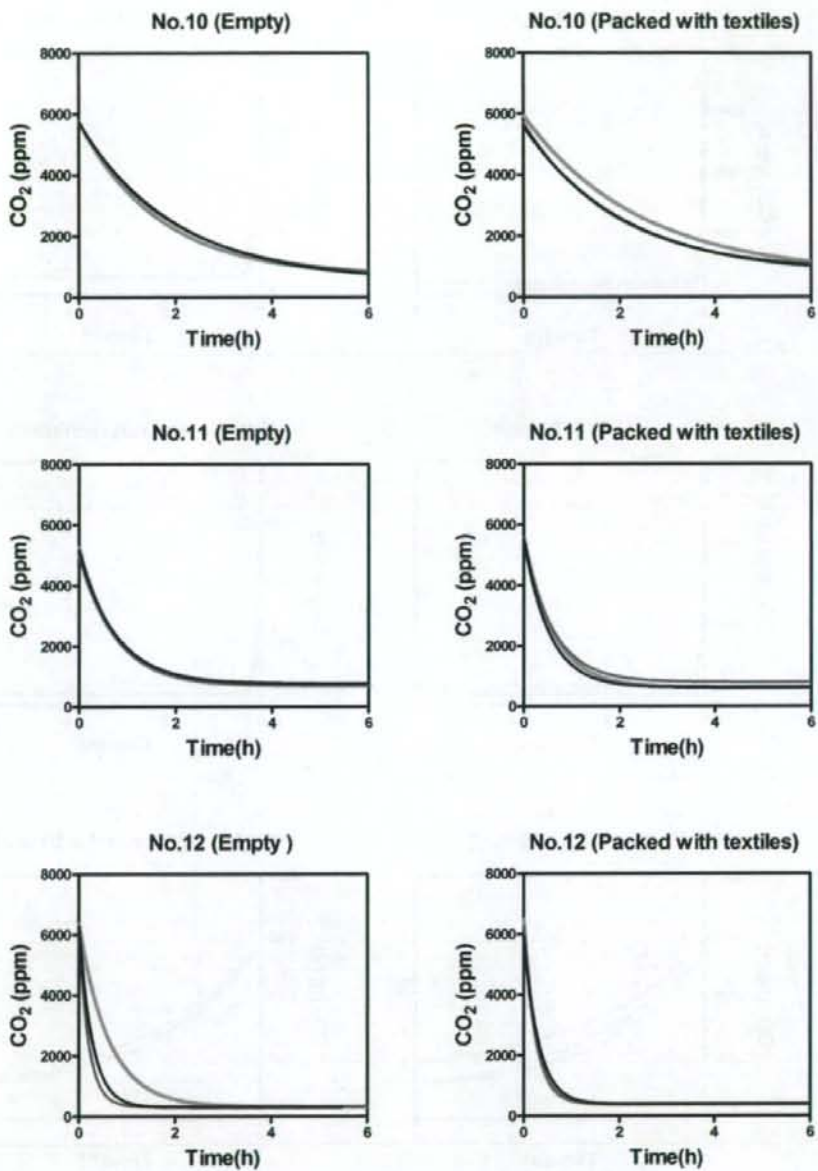


Fig. 2-4

Representative CO₂ concentration decay curves
for the clothes storage boxes.

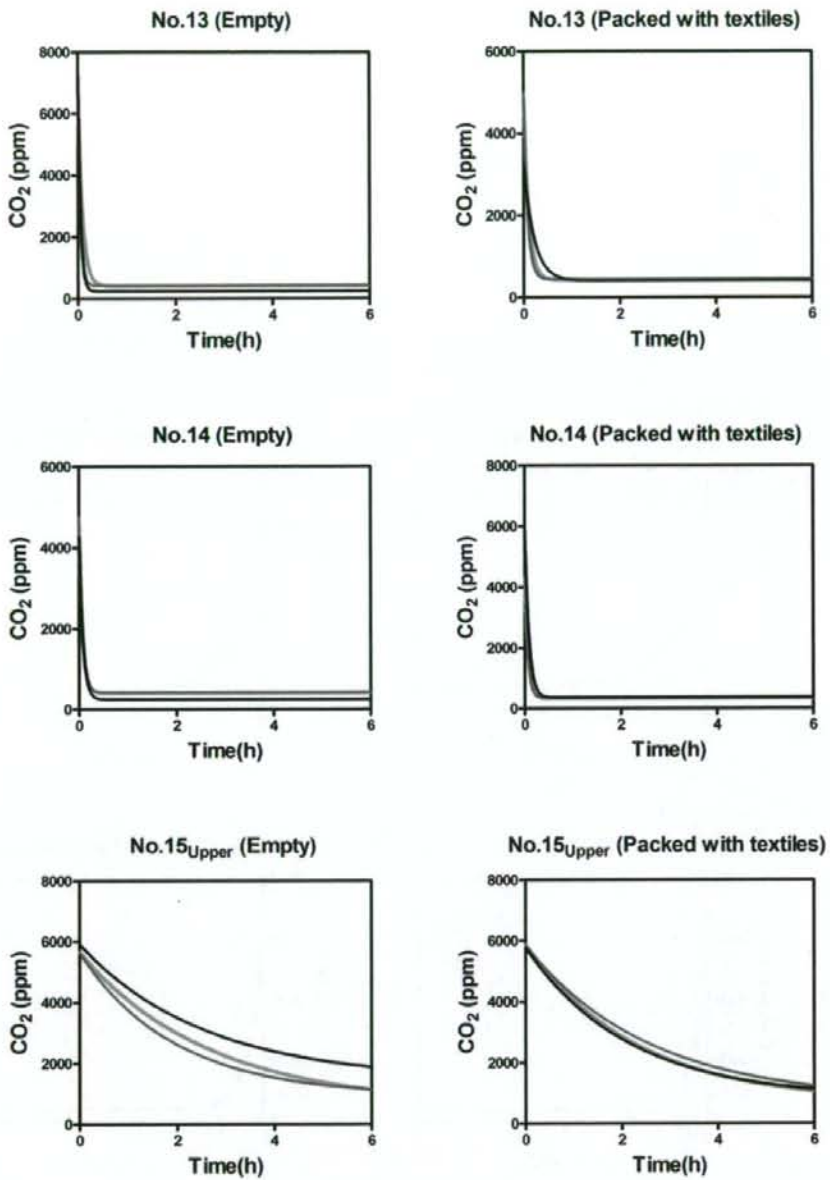


Fig. 2-5

Representative CO₂ concentration decay curves
for the clothes storage boxes.

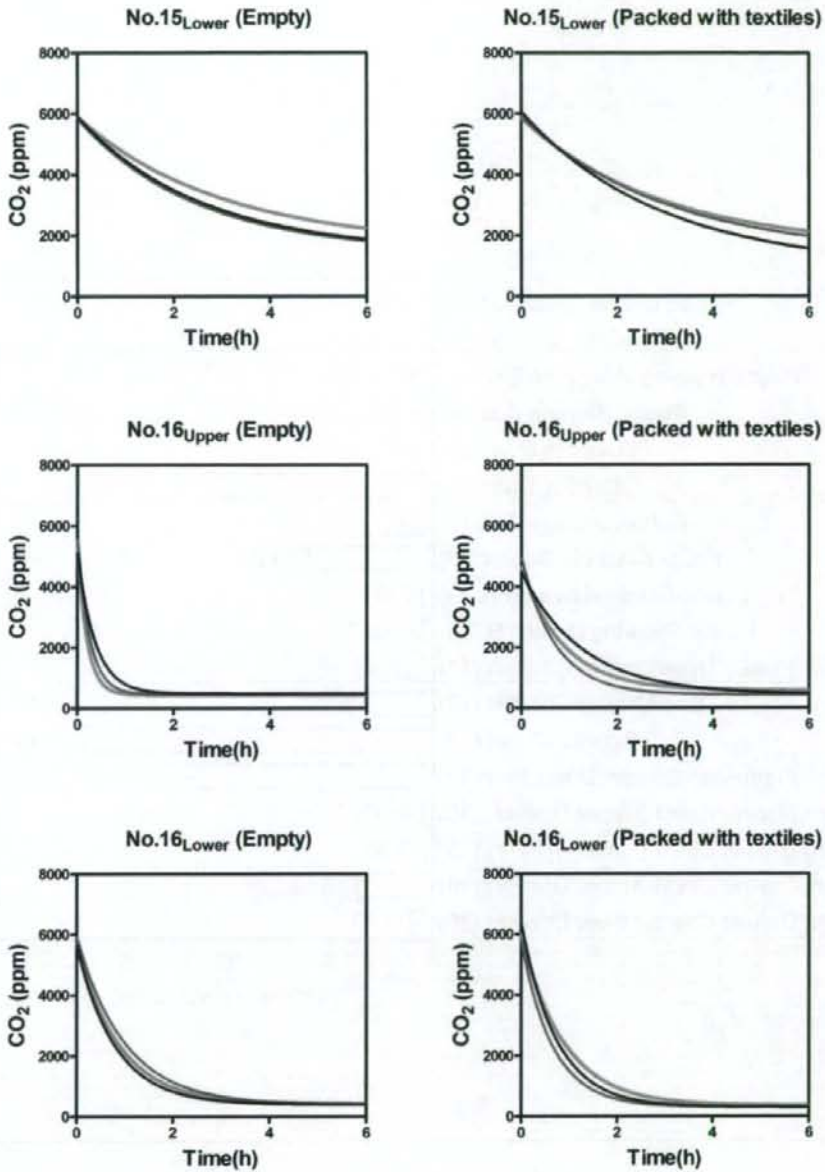


Fig. 2-6

Representative CO₂ concentration decay curves
for the clothes storage boxes.

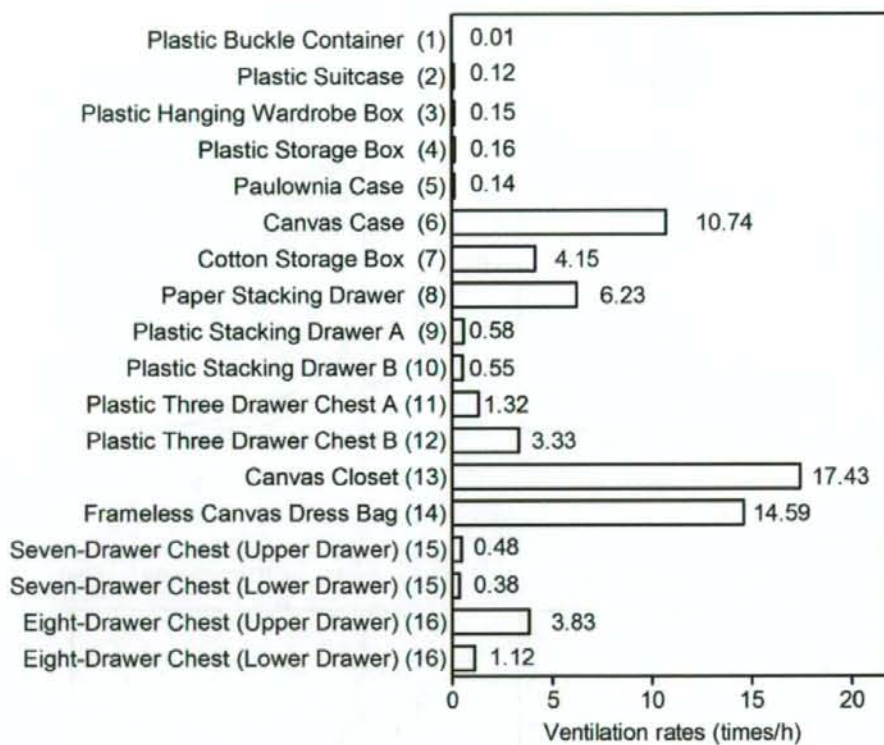


Fig. 3

Ventilation rates of the empty clothes storage boxes.

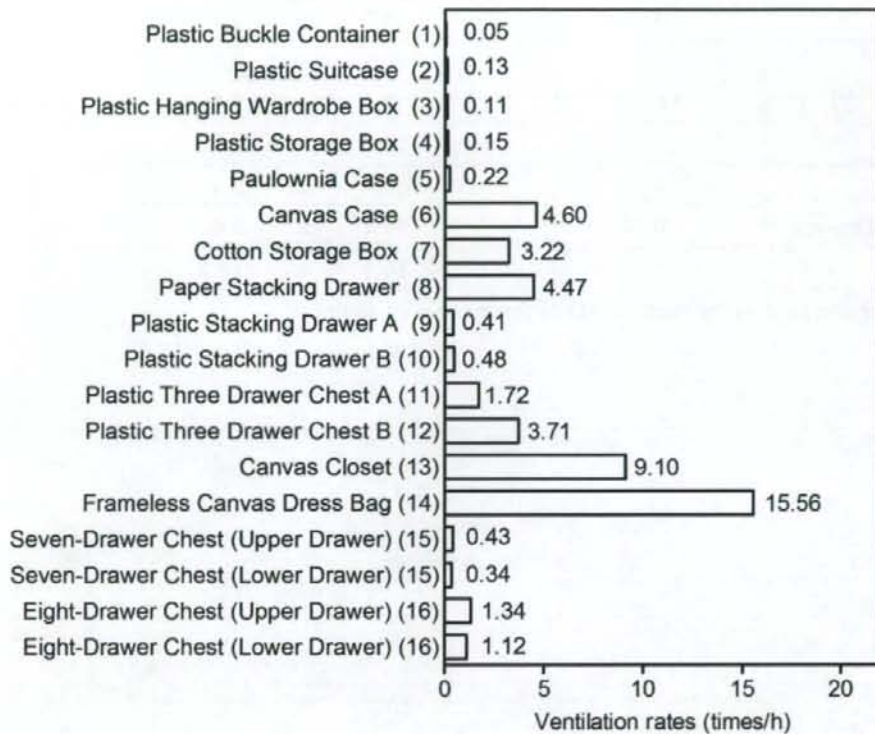


Fig. 4

Ventilation rates of clothes storage boxes filled with fabric products.

Table 2 Empenthrin concentration in the clothes storage boxes.

Type	No.	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*
Airtight Container	1	55.5 \pm 3.14
	2	77.6 \pm 15.3
	3	75.4 \pm 8.6
	4	54.2 \pm 4.1
Case	5	82.5 \pm 8.8
	6	3.5 \pm 1.1
	7	12.0 \pm 5.7
Stacking Drawer	8	5.4 \pm 3.4
	9	49.1 \pm 5.6
	10	84.1 \pm 13.5

Data are represented as the mean \pm SD of three times of sampling.

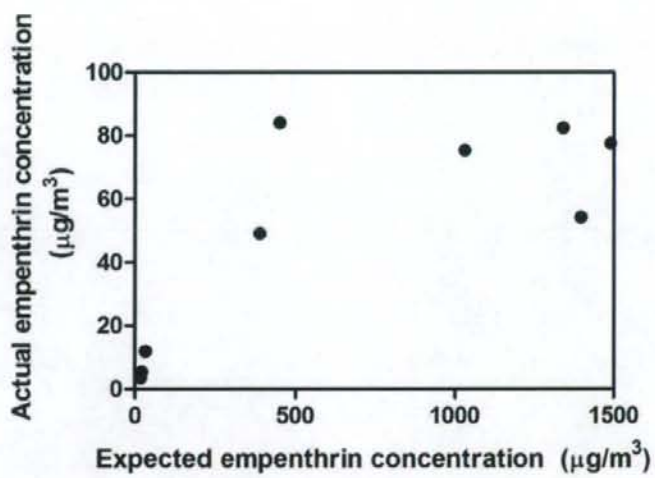


Fig. 5

Empenhrin concentration in the clothes storage boxes.

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 研究年度終了報告書

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

一般住宅の室内空気中濃度調査及び 20L チャンバーを用いた防虫剤の
放散に関する研究

研究分担者	辻 清美	神奈川県衛生研究所	理化学部	専門研究員
研究協力者	長谷川一夫	神奈川県衛生研究所	理化学部	専門研究員
研究協力者	伏脇 裕一	神奈川県衛生研究所	理化学部	専門研究員
研究協力者	上村 仁	神奈川県衛生研究所	理化学部	主任研究員

研究要旨：一般家庭で使用されているバイオサイトの実態を把握するために、室内空気の調査を行った。ピレスロイド系殺虫剤：アレスリン、トランスフルトリン、プラレトリン、有機リン系殺虫剤：フェニトロチオン、ピレスロイド系防虫剤エンペントリン、虫よけ剤：ディート及び共力剤 S-421 が検出された。このように多種類の殺虫剤成分等が複合的に使用された場合の毒性評価についても今後検討する必要があると思われた。

つぎに、暴露シミュレーションモデルの開発のために、チャンバーを用いて、防虫剤中の活性成分の放散速度や換気回数について検討した。放散試験では捕集剤として石英フィルターとエムポアディスク C18 を積層して用い、空気は流速 0.084-0.416 L/分で 10-60 分間の吸引とした。抽出はアセトンを用い、測定は SIM 法で内部標準法を用いて定量する方法を構築した。放散試験は JIS A 1901 の建築材料の揮発性有機化合物放散測定方法-小型チャンバー法に準拠して行い、各換気回数における放散速度を求めた。放散速度は換気回数に比例して増加し、換気回数に依存することが判明した。

洋服ダンス(0.5m³)用防虫剤では、活性成分放散速度を 20L 小型チャンバーで測定した場合でも、実際のダンスの容積比に対応した値となった。暴露シミュレーションモデルの開発において、防虫等の製品から放散する化学物質の濃度を推定する上で放散速度を求めることは重要であり、小型チャンバー法は有用な評価系であると考えられる。

A. 研究目的

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

気道暴露あるいは経皮暴露は室外での暴露よりもむしろ室内での暴露量が多いと考えられる。化学物質の室内暴露評価のスキームを構築するため、使用頻度の高いバイオサイドを選択し、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暴露モデルを設定する。

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暴露の評価に適應する

本年度は、一般家庭で使用されているバイオサイトの実態を把握するために、調査を行った。つぎに、暴露シミュレーションモデルの開発のために、チャンパーを用いて、防虫剤中の活性成分の放散速度や換気回数について検討した。

B. 研究方法

B-1. 試薬及び捕集剤

試薬：標準物質は住友化学より供与された d-T80 フタルスリン、d-T80 レスメトリン、d・d-T80-プラレトリン、エンペントリン、プロフルトリン及びメトフルトリンと市販のトランスフルトリン等を標準物質として使用した。内部標準物質はクリセン-d12 (C/D/N Isotope 社製) を用いた。アセトン、メタノール、ジクロロメタンは和光純薬工業製、残留農薬・PCB 試験用を用いた。ブチルヒドロキシトルエン (BHT) は和光純薬工業製、特級を用いた。

捕集剤：石英フィルター (直径 47 mm, 2500QAT-UP-東京ダイレック製及び QM-A-ワットマン製、電気炉で 400℃、2 時間加熱処理)、エムポアディスク C18 (直径 47 mm、住友 3M 製)、

アエロカートリッジ SDB400HF (ジーエルサイエンス製)

アエロカートリッジは 1 ppm BHT メタノール溶液 0.1 mL 添加し、風乾後使用した。

B-2. 一般住宅の室内濃度調査

対象家屋：一般住宅について夏期に 12 件と冬期 4 件。

測定項目：表 1 に示す殺虫剤や防虫剤成分、24 物質

室内空気の捕集はアエロカートリッジ SDB400HF を用い、通常生活条件下、毎分 2 L の速度で、一定時間 (24~48 時間) 空気を吸引、捕集した。

B-3. 小型チャンパーを用いた防虫剤の放散試験

放散試験は JIS A 1901 の建築材料の揮発性有機化合物放散測定方法-小型チャンパー法に準拠して行った (図 1)。

条件は小型チャンパー：20L ステンレス製チャンパー (アドテック)、温度：28±5℃、湿度：50±5%、換気回数：0.25~1.25 回/h とした。清浄空気を通気し、チャンパー内の温湿度が定常に達したのを確認した後、チャンパー内に防虫剤を 1 個設置し、一定時間経過後、捕集剤を接続し、外付けのポンプで 3~10L 捕集した (図 2)。捕集剤は前段に石英フィルターと後段にエムポアディスク C18 を 2 枚、ろ紙ホルダーに積層して用いた。

B-4. 測定用試料の調製

(1) エムポアディスク C18、石英フィルター

サンプリング後、捕集剤を共栓試験管に入れ、アセトン 10 mL とクリセン-d12 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ アセトン溶液) 100 μL を加え、10 分間超音波抽出を行った。遠心分離後、上清を GC/MS 測定用試料とした。

(2) アエロカートリッジ

サンプリング後、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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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-5. 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-6. 装置及び測定条件

装置：Agilent 6890N、5973N

カラム：HP-5MS (30 m x 0.25 mm ID、膜厚 0.25 μm)

注入方式：パルスドスプリットレス、2 μL

注入口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ 、イオン源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

四重極温度：150 $^{\circ}\text{C}$

カラム温度：50 $^{\circ}\text{C}$ (2分)、40 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ \rightarrow 170 $^{\circ}\text{C}$ 、6 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ \rightarrow 300 $^{\circ}\text{C}$ (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 1 mL/分)

検出法：選択イオン検出 (SIM)

C. 結果及び考察

C-1. 一般住宅室内空気調査

測定項目 24 物質について調査した結果を表 2 に示す。検査した 24 物質の内、ピレスロイド系殺虫剤：アレスリン、トランスフルトリン、ブラレトリンと有機リン系殺虫剤：フェニトロチオンとピレスロイド系防虫剤エンペントリン、虫よけ剤：ディート及び共力剤 S-421 が検出された。蚊取り剤に使用されているアレスリン、トランスフルトリン、ブラレトリンは夏のみで冬はほとんど検出されなかった。

ディートはほとんどの家屋で検出され、冬でも検出された。ディートは主に虫よけ剤 (忌避剤) に使用されており、畳用、じゅうたん・ふとん用の防虫剤としても使用されている。夏は虫よけスプレーとして多く使用し、冬は値が低くなるが、じゅうたんや畳に使用されたものが、気中へ放散されたものと思われた。

S421 は殺虫剤とともに共力剤 (効力増強剤) として広く使用されている。最も高い値を示した家屋はシロアリ駆除剤処理を 6 年前の 11 月に行っており、その時は 0.080 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、今回は夏期に調査を行ったため、0.638 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高くなった。S421 は化学的に安定であり、残留性が高いと言われていることから、今回は夏期で気温も高かったため、再放散され、このような値になったと思われる。

今回、比較的低毒性といわれているピレスロイド系殺虫剤を中心に濃度は低いが、多種類のものが検出された。今回のように多種類の殺虫剤成分等が複合的に使用された場合の毒性評価についても今

後検討する必要があることが認められた。

C-2. 防虫剤からの活性成分放散試験

防虫剤からの活性成分放散速度と換気回数について、20L 小型チャンパー法に準拠して検討を行った。

活性成分の分析法検討：GC/MS（スキャンモード）でプロフルトリン及びメトフルトリン（10 mg/L）のマススペクトルの測定を行い、得られたマススペクトルから測定イオンを選択した。エンペントリンと同時定量するため、昨年検討したエンペントリンの GC/MS 条件でプロフルトリン及びメトフルトリンの一斉分析について検討した。その結果、得られた標準物質の GC/MS クロマトグラムを図3に示す。内部標準物質と対象物質は良好に分離した。

捕集方法の検討：1 段目の石英フィルターにエンペントリン、プロフルトリン及びメトフルトリン標準試料（10 µg/mL）を100µL 添加し、2 段目にエムポアディスク C18 を2枚セットして、空気を毎分 0.167 L の流速で1時間吸引捕集し、回収率を求めた（表3）回収率は84%以上となり、BHT 添加の有無にかかわらず、良好な値であった。そこで、捕集は石英フィルターとエムポアディスクを使用し、アセトンで抽出することとした。

防虫剤の放散試験：放散試験は表4に示した4種類の防虫剤で、用途は引出用と洋服ダンス用、活性成分はエンペントリンとプロフルトリンについて行った。

まず、引出用のムシューダ（主成分：エンペントリン）とミセズロイド（主成分：プロフルトリン）の活性成分の気中

濃度の経時変化について検討した。条件は換気回数 0.5 回/h、28±5℃、湿度 50±5% とした。その結果（図4、5）、プロフルトリン、エンペントリンはともに開始から徐々に気中濃度は増加し、24時間後から72時間後まで、平衡状態となった。気中濃度は24時間後でエンペントリン約 700µg/m³、プロフルトリン約 100µg/m³ となり、プロフルトリンはエンペントリンの約 1/7 と低い値であった。同様に放散速度は24時間後エンペントリン約 7µg/h、プロフルトリン約 1µg/h となった。

次に、換気回数を 0.25～1.25 回/h に変化させ、気中濃度と放散速度の変化を詳細に観察した。その結果、図6に示すように、換気回数が低くなるに従いプロフルトリン及びエンペントリンの気中濃度は増加した。放散速度と換気回数の関係をみると（図7）、放散速度と換気回数は一回帰式で示され、比例関係を示し、放散速度は換気回数に依存することが判明した。プロフルトリンはエンペントリンに比べて放散速度は遅いことがわかった。

ムシューダ引出用(25L)と同じ主成分エンペントリンを使用した MUSHUDA 洋服ダンス 500L 用一個を20Lチャンパーに入れて放散試験を行った。その結果（図8、9）、洋服ダンス用も引出用と同じ傾向を示したが、気中濃度は引出用よりも高く、放散速度も早い値で推移した。MUSHUDA（洋服ダンス 500L 用）とピレパラアースの放散試験結果も加えて4種類の防虫剤（使用個数各1個）の換気回数と放散速度の関係をみた（図10）。すべて一回帰式となり、比例関係を示し、

相関係数も 0.91 以上であった。最も放散速度が早いものは 500L 用の MUSHUDA でつぎにムシューダ引出用、プレパラアース引出用、ミセスロイド引出用であった。また、換気回数 0.5 回/h における放散速度を示した (図 11)。放散速度はミセスロイド:約 1 μ g/h、プレパラアース:2 μ g/h、ムシューダ引出用:7.5 μ g/h、洋服ダンス用:16 μ g/h となり、洋服ダンス用が高い値を示した。

洋服ダンス(0.5m³)用防虫剤では、活性成分放散速度を 20L 小型チャンバーで測定した場合でも、実際のダンスの容積比に対応した値となった。暴露シュミレーションモデルの開発において、防虫等の製品から放散する化学物質の濃度を推定する上で放散速度を求めることは重要であり、小型チャンバー法は有用な評価系であると考えられる。

D. 結論

1. 一般住宅室内空気調査を行ったところ、検査した 24 物質の内、ピレスロイド系殺虫剤:アレスリン、トランスフルトリン、プラレトリン、有機リン系殺虫剤:フェニトロチオン、ピレスロイド系防虫剤エンペントリン、虫よけ剤:ディート及び共力剤 S-421 が検出された。多種類の殺虫剤成分等が検出され、このような成分が複合的に使用された場合の毒性評価についても今後検討する必要性が認められた。

2. 防虫剤からの活性成分放散試験では、まず、放散試験のための空気質中のエンペントリン、プロフルトリン及びメトフルトリンの捕集方法を含めた一斉分析法

を構築した。

放散試験では捕集剤として石英フィルターとエムポアディスク C18 を積層して用い、空気は流速 0.084-0.416 L/分で 10-60 分間吸引とした。捕集剤からの抽出はアセトンを用いた。測定は SIM 法で内部標準法を用いて定量することとした。

3. 放散試験は 4 サンプルについて行い、用途は引出用と洋服ダンス用、活性成分はエンペントリンとプロフルトリンであった。条件は換気回数 0.5 回/h、28 \pm 5 $^{\circ}$ C、湿度 50 \pm 5%で行った結果、プロフルトリン、エンペントリンともに開始から徐々に気中濃度は増加し、24 時間後に平衡状態となった。

4. 換気回数を 0.25~1.25 回/h に変化させ、気中濃度と放散速度を検討した結果、放散速度は換気回数に比例して増加し、換気回数に依存することが判明した。プロフルトリンはエンペントリンに比べて放散速度は遅いことがわかった。

5. 4 種類の防虫剤の換気回数と放散速度の関係をみるとすべて一次回帰式となり、比例関係を示し、相関係数も 0.91 以上であった。最も放散速度が早いものは 500L 用の MUSHUDA で、つぎにムシューダ引出用、プレパラアース引出用、ミセスロイド引出用であった。

6. 洋服ダンス(0.5m³)用防虫剤では、活性成分放散速度を 20L 小型チャンバーで測定した場合でも、実際のダンスの容積比に対応した値となった。暴露シュミレーションモデルの開発において、防虫等の製品から放散する化学物質の濃度を推定する上で放散速度を求めることは重要であり、小型チャンバー法は有用な評価系

であると考えられる。

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

1) 辻 清美、長谷川一夫、上村 仁、海野一彦、室内空气中シロアリ駆除剤等の農薬成分濃度調査について、第54回神奈川県公衆衛生学会、2008年10月

2) 辻 清美、上村 仁、伏脇裕一、神野透人、中島大介、後藤純男、長谷川一夫、徳永裕司、空気清浄機等を用いた室内空気汚染物質の低減効果の検証、平成20年度室内環境学会、2008年12月

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

表 1 測定対象項目

No	化合物名	分類	用途
1	アクリナトリン	ピレスロイド	殺虫剤
2	アレスリン	ピレスロイド	殺虫剤・シロアリ駆除剤
3	エンベントリン	ピレスロイド	防虫剤
4	トラロメトリン	ピレスロイド	殺虫剤、シロアリ駆除剤
5	トランスフルトリン	ピレスロイド	殺虫剤
6	ピフェントリン	ピレスロイド	殺虫剤、シロアリ駆除剤
7	フェントリン	ピレスロイド	殺虫剤
8	フタルスリン	ピレスロイド	殺虫剤
9	ブラレトリン	ピレスロイド	殺虫剤
10	ペルメトリン	ピレスロイド	殺虫剤、シロアリ駆除剤
11	レスメトリン	ピレスロイド	殺虫剤
12	エトフェンブロックス	ピレスロイド様	殺虫剤、シロアリ駆除剤
13	シラフルオフェン	ピレスロイド様	殺虫剤、シロアリ駆除剤
14	クロルピリホス	有機リン	シロアリ駆除剤
15	ダイアジノン	有機リン	殺虫剤、シロアリ駆除剤
16	テトラクロルピホス	有機リン	殺虫剤、シロアリ駆除剤
17	ピリダフェンチオン	有機リン	殺虫剤、シロアリ駆除剤
18	フェントロチオン	有機リン	殺虫剤、シロアリ駆除剤
19	プロピタンホス	有機リン	シロアリ駆除剤
20	フェノブカルブ	カーバメイト	殺虫剤、シロアリ駆除剤
21	クロルフェナピル	クロロニコチニル	殺虫剤、シロアリ駆除剤
22	ディート	その他	忌避剤
23	S421	その他	共力剤
24	シプロコナゾール	トリアゾール	防腐剤

表2 一般住宅の室内空气中防虫剤等調査結果

検出された農薬成分	測定時期	検出数	濃度範囲(μg/m ³)
アレスリン 殺虫剤	夏	1/12	0.03
	冬	0/4	
エンペントリン 防虫剤	夏	2/12	0.093-0.133
	冬	1/4	0.015
トランスフルトリン 殺虫剤	夏	4/12	0.006-1.05
	冬	1/4	0.017
プラレトリン 殺虫剤	夏	2/12	0.013-0.020
	冬	0/4	
フェニトロチオン 殺虫剤・シロアリ駆除剤	夏	7/12	0.006-0.04
	冬	0/4	
ディート 忌避剤	夏	10/12	0.003-0.316
	冬	4/4	0.003-0.085
S421 共力剤	夏	6/12	0.005-0.638
	冬	0/4	
平均室温 °C	夏		25.7-32.8
	冬		10.1-22.2

ND: <0.002 μg/m³

表3 捕集剤 石英フィルター・エムポアディスク C18 の回収率 (%)

添加回収率 (%)			捕集量 (L)	BHT 1ppm
メトフルトリン	プロフルトリン	エンペントリン		
95	100	95	10 (0.167 L/min-60min)	無添加
88	95	84	10 (0.167 L/min-60min)	添加

表4 放散試験用サンプル

商品名	用途	主成分	標準使用量 (L) 1個あたり	
ムシューダ	引出用	エンペントリン	25	1年防虫
Mushuda	洋服ダンス用	エンペントリン	500	半年防虫
ピレパラアース	引出用	エンペントリン	25	1年防虫
ミセスロイド	引出用	プロフルトリン	20	1年防虫

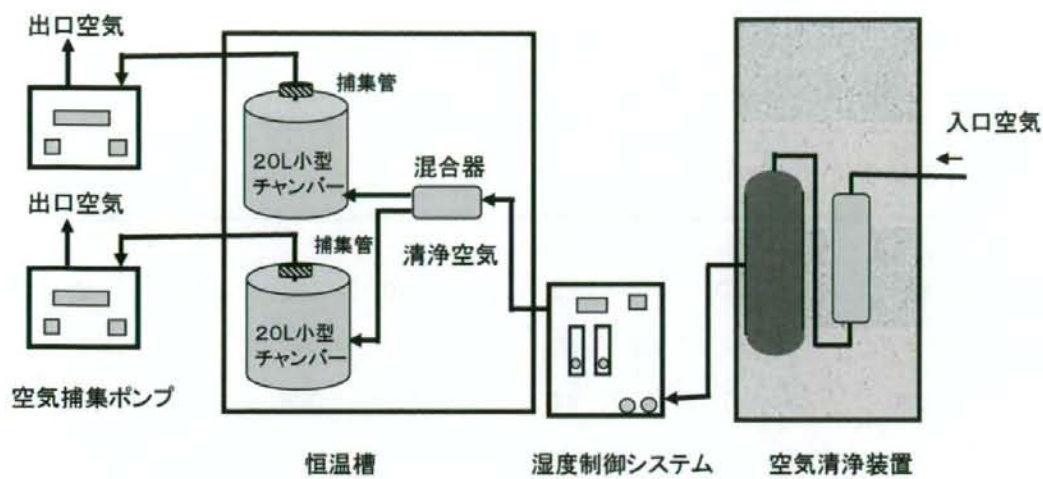


図1 20L小型チャンバーシステム構成図



図2 小型チャンバーによる防虫剤の放散試験実施例

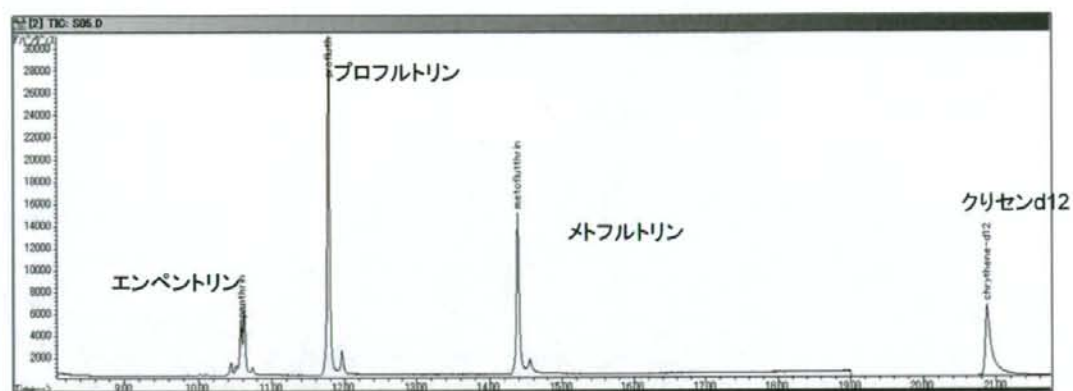


図3 標準品の GC/MS クロマトグラム