

図9 住宅5の室内空气中化学物質の分別分析のGC/MSクロマトグラム

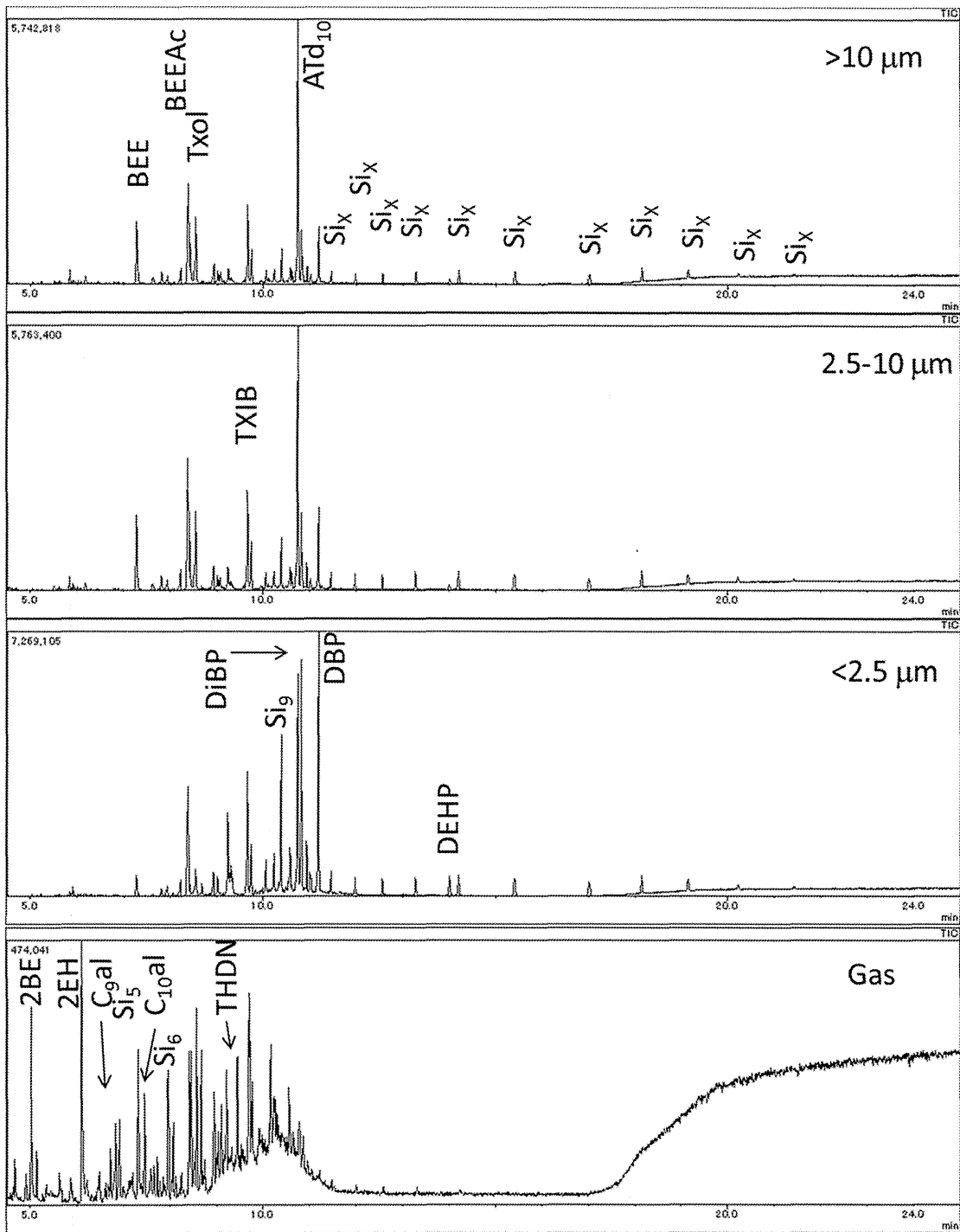


図 10 住宅6の室内空气中化学物質の分別分析のGC/MS クロマトグラム

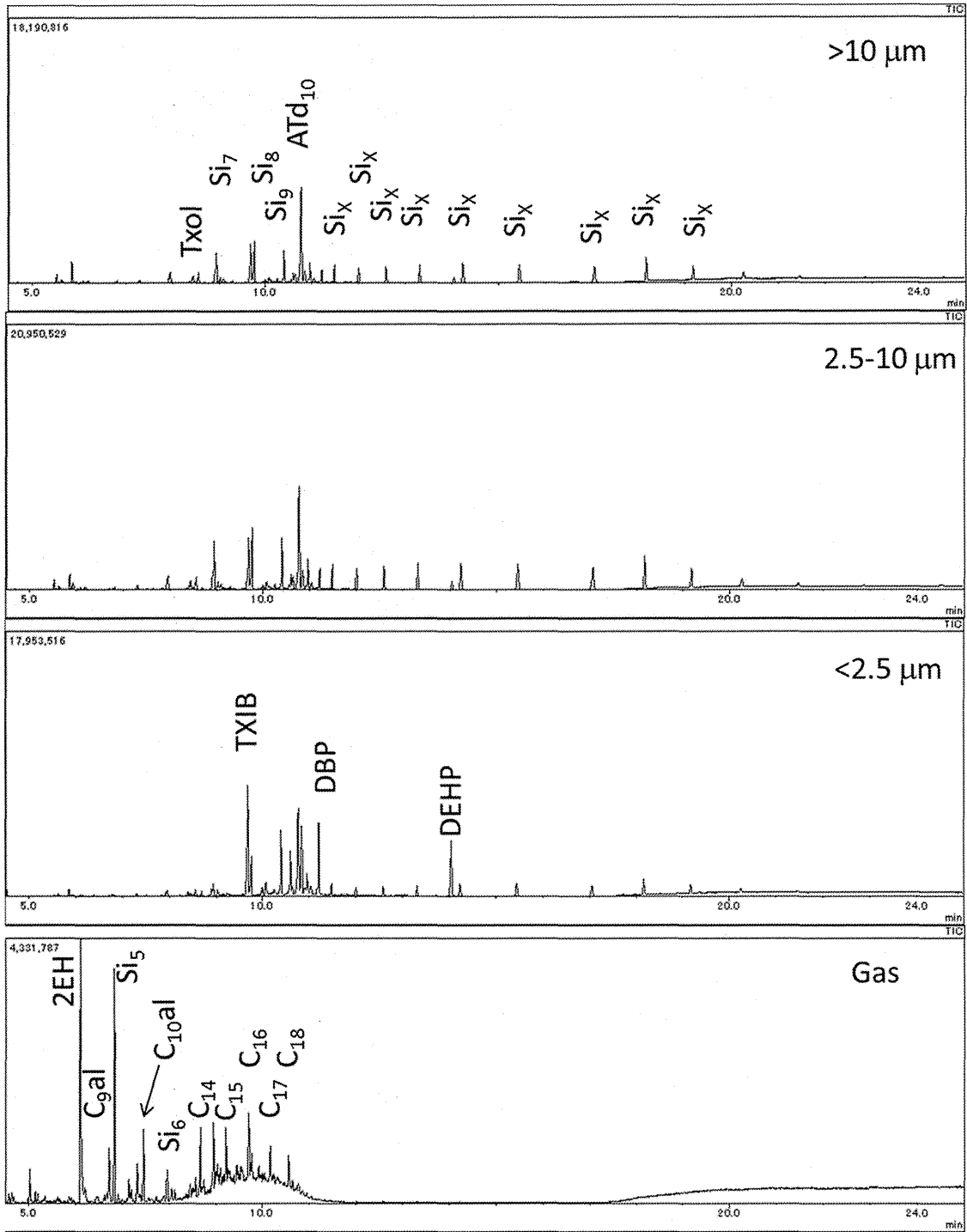


図 11 住宅7の室内空气中化学物質の分別分析のGC/MS クロマトグラム

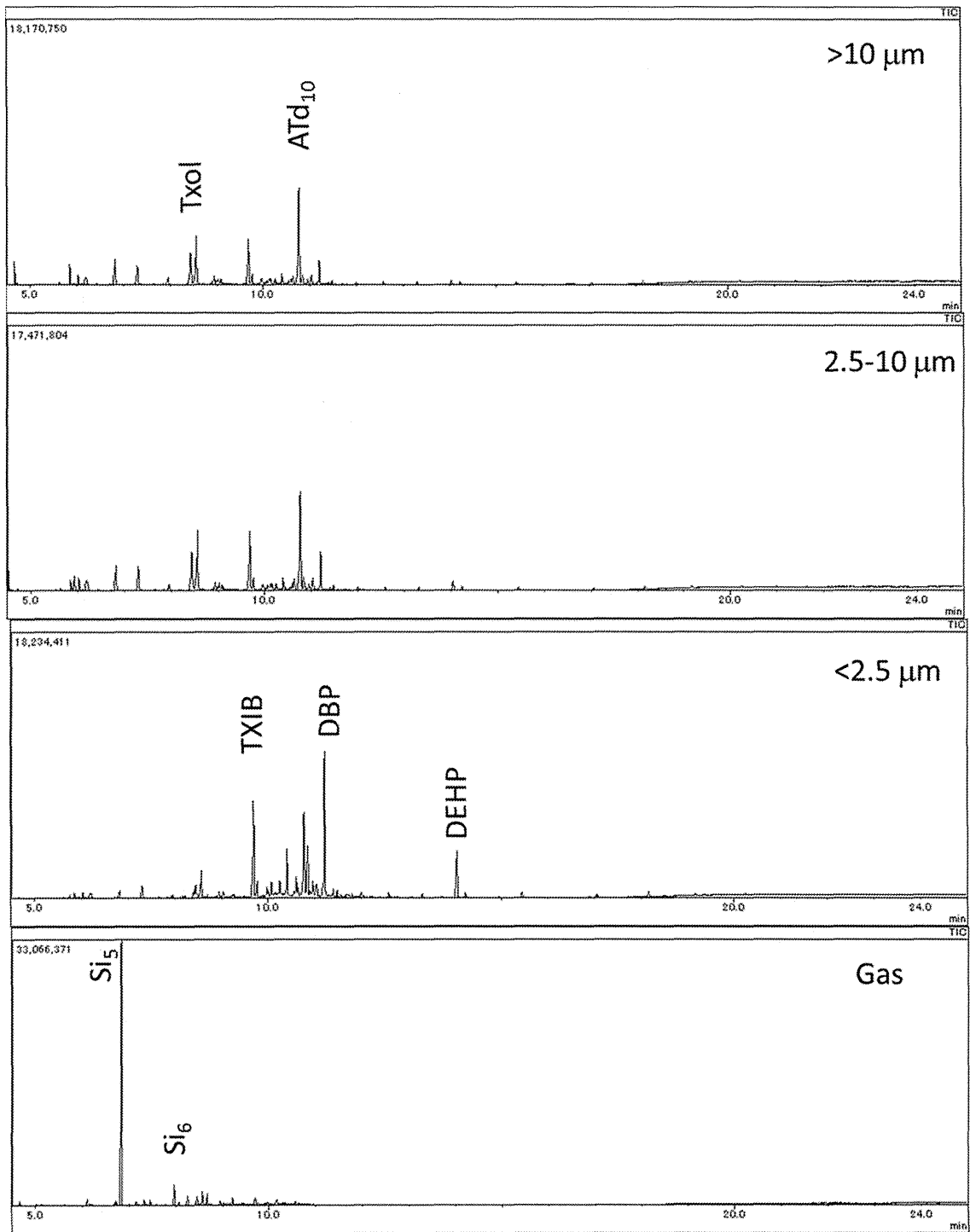


図 12 住宅 8 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

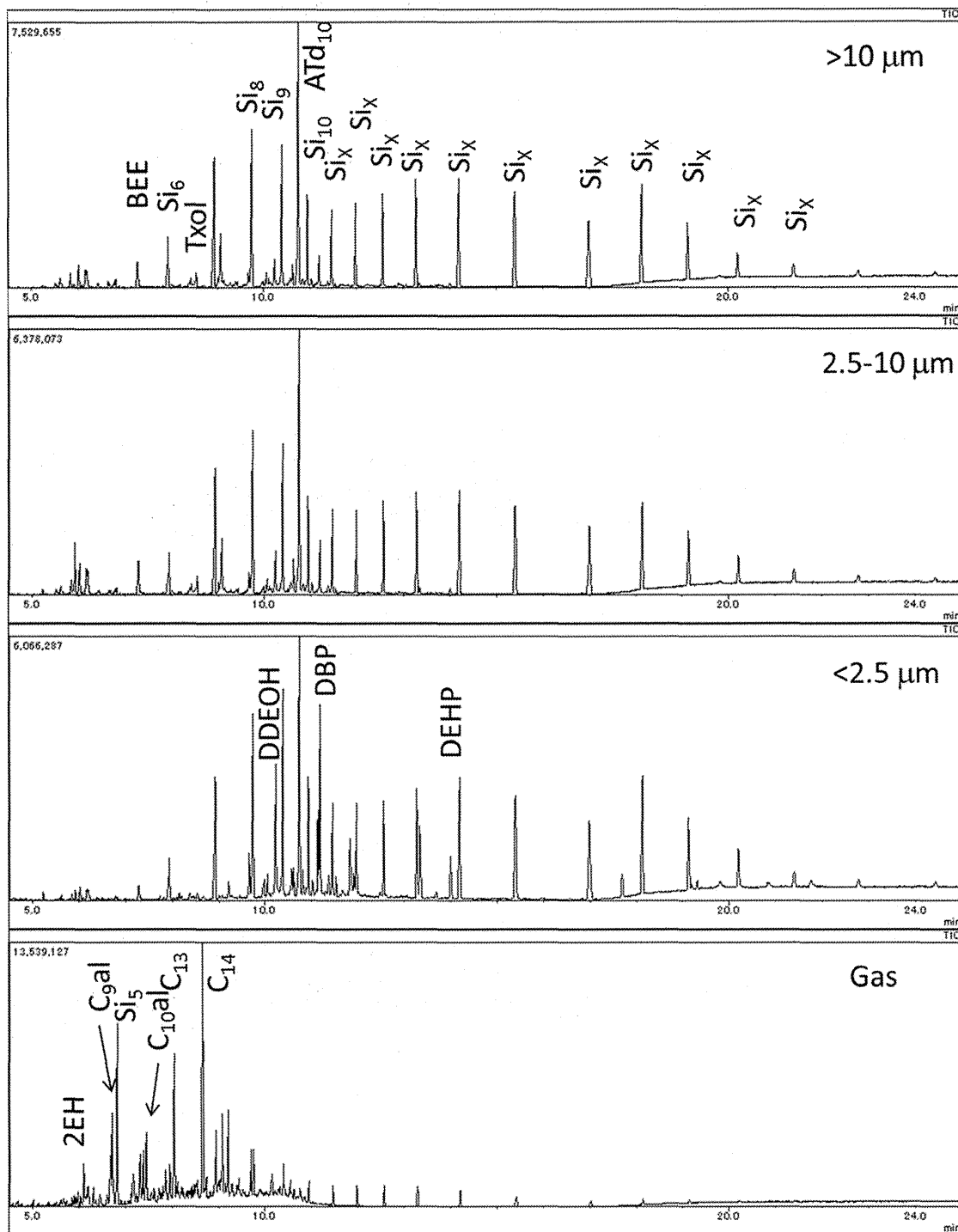


図 13 住宅9の室内空气中化学物質の分別分析のGC/MS クロマトグラム

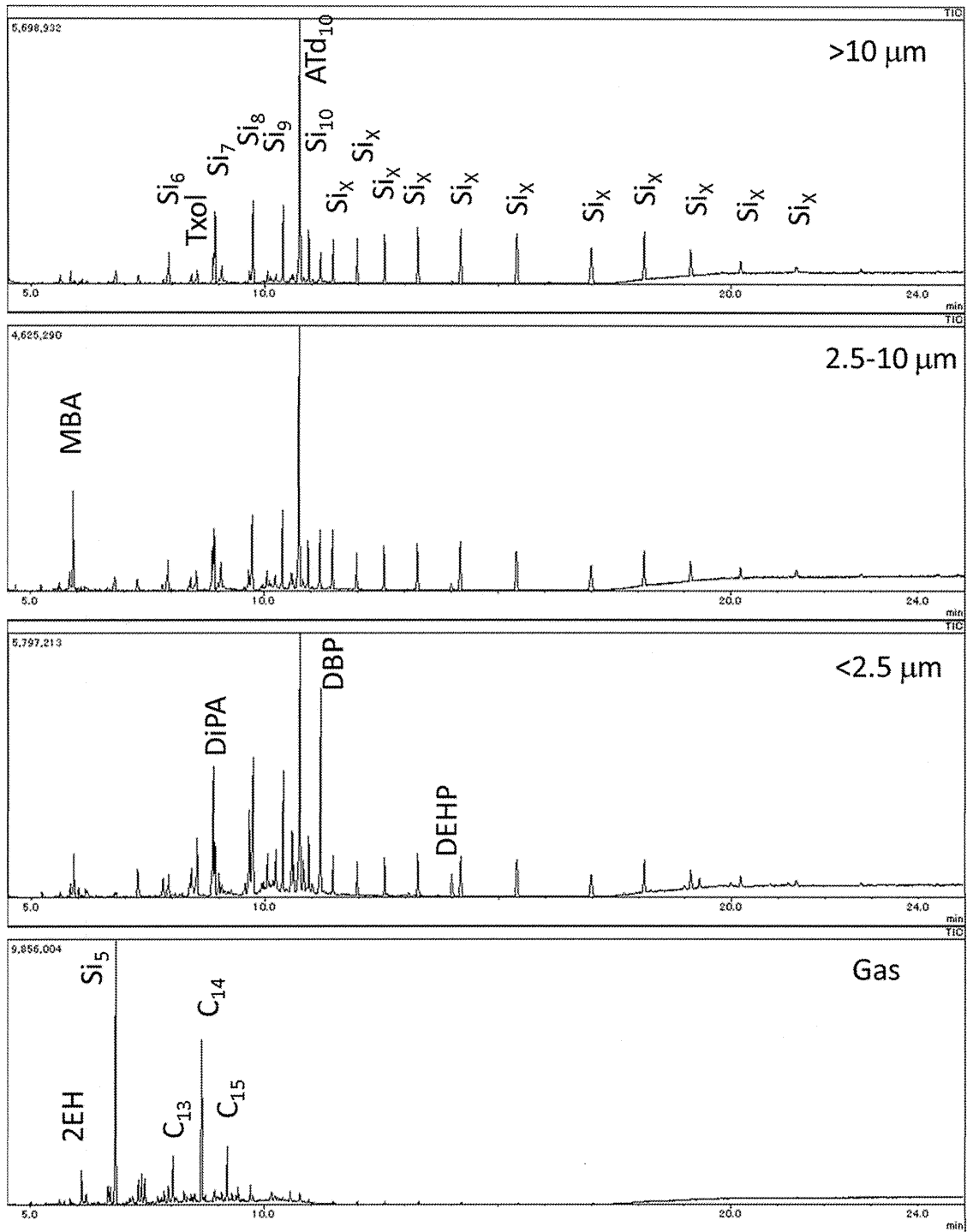


図 14 住宅 10 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

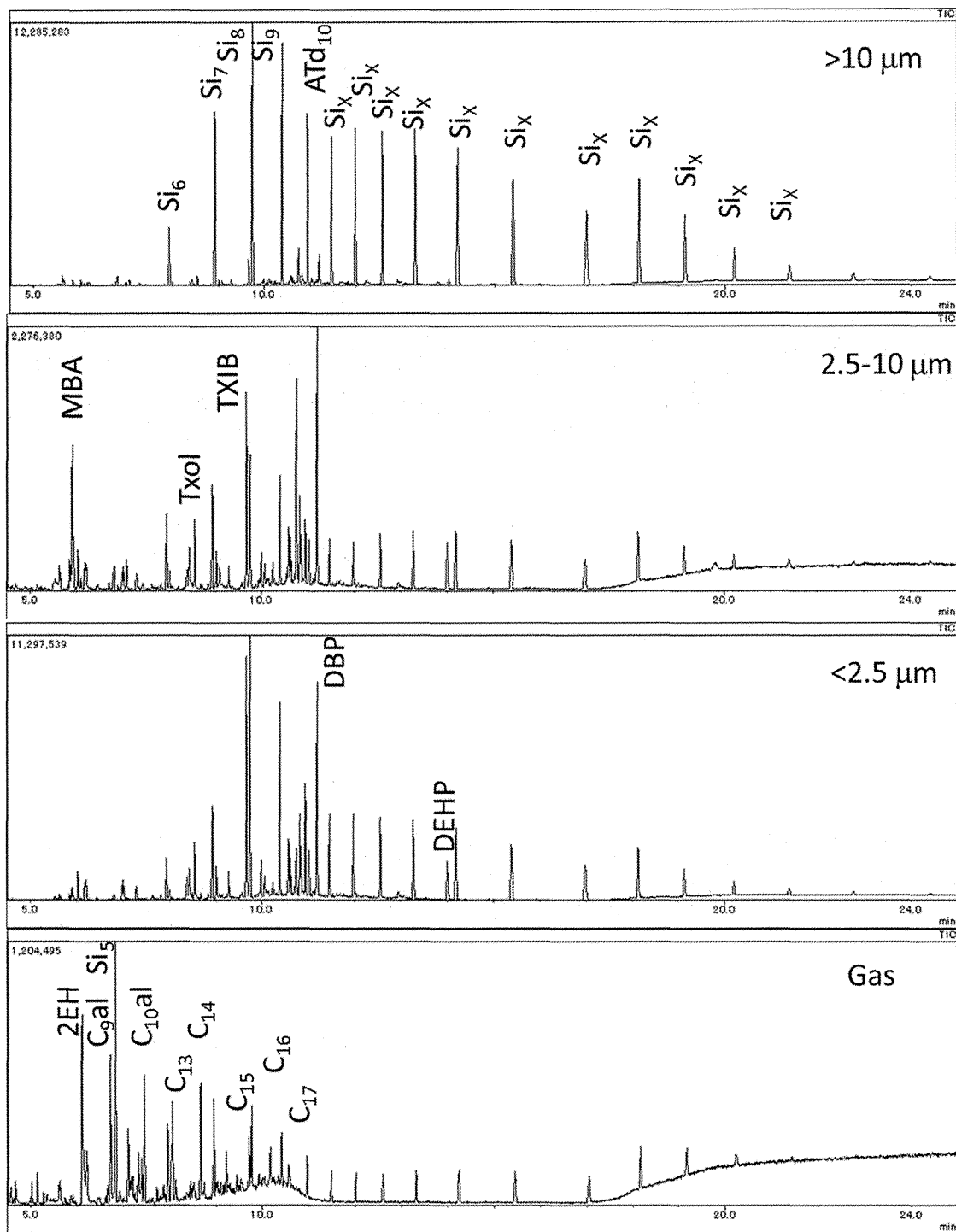


図 15 住宅 11 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

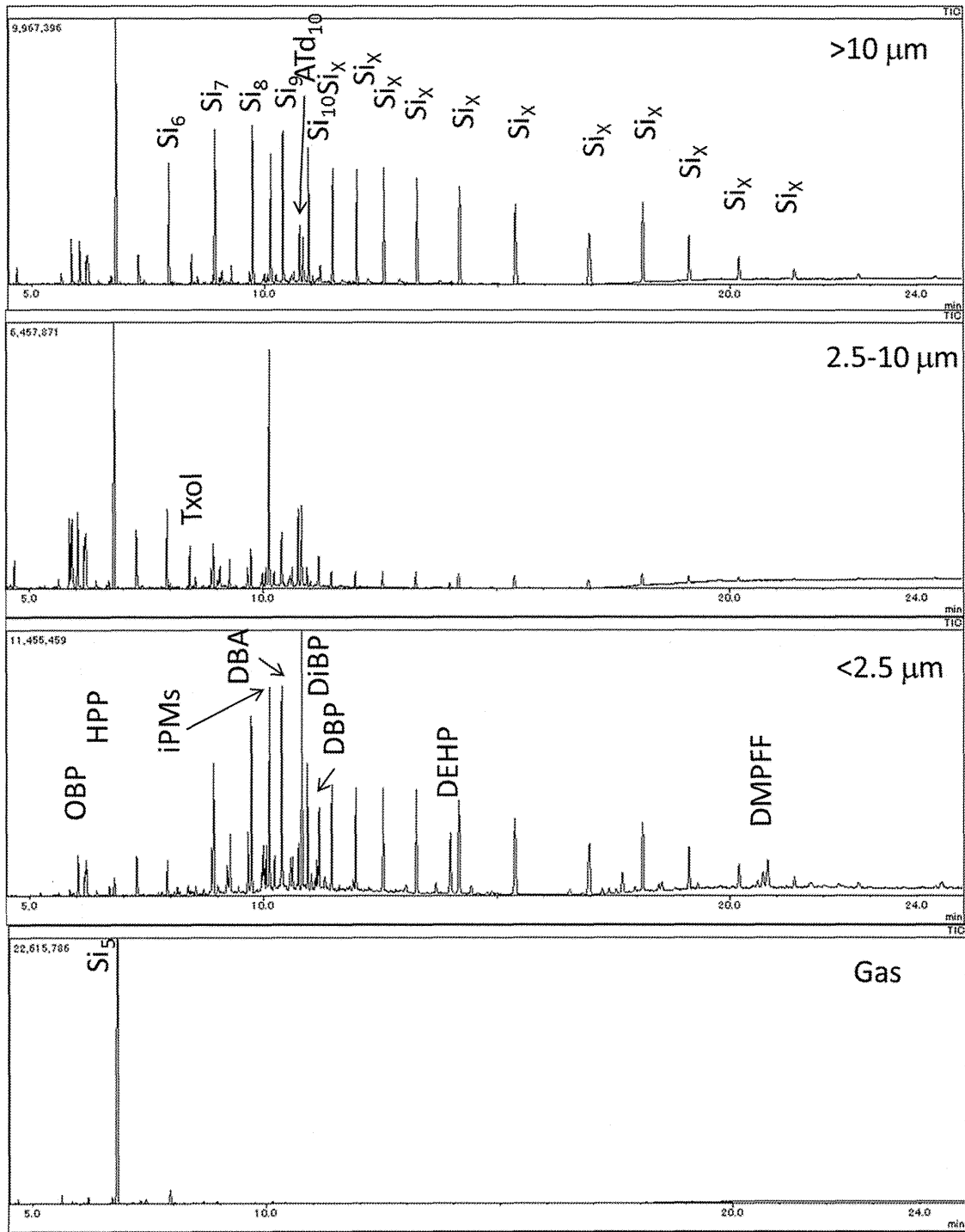


図 16 住宅 12 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

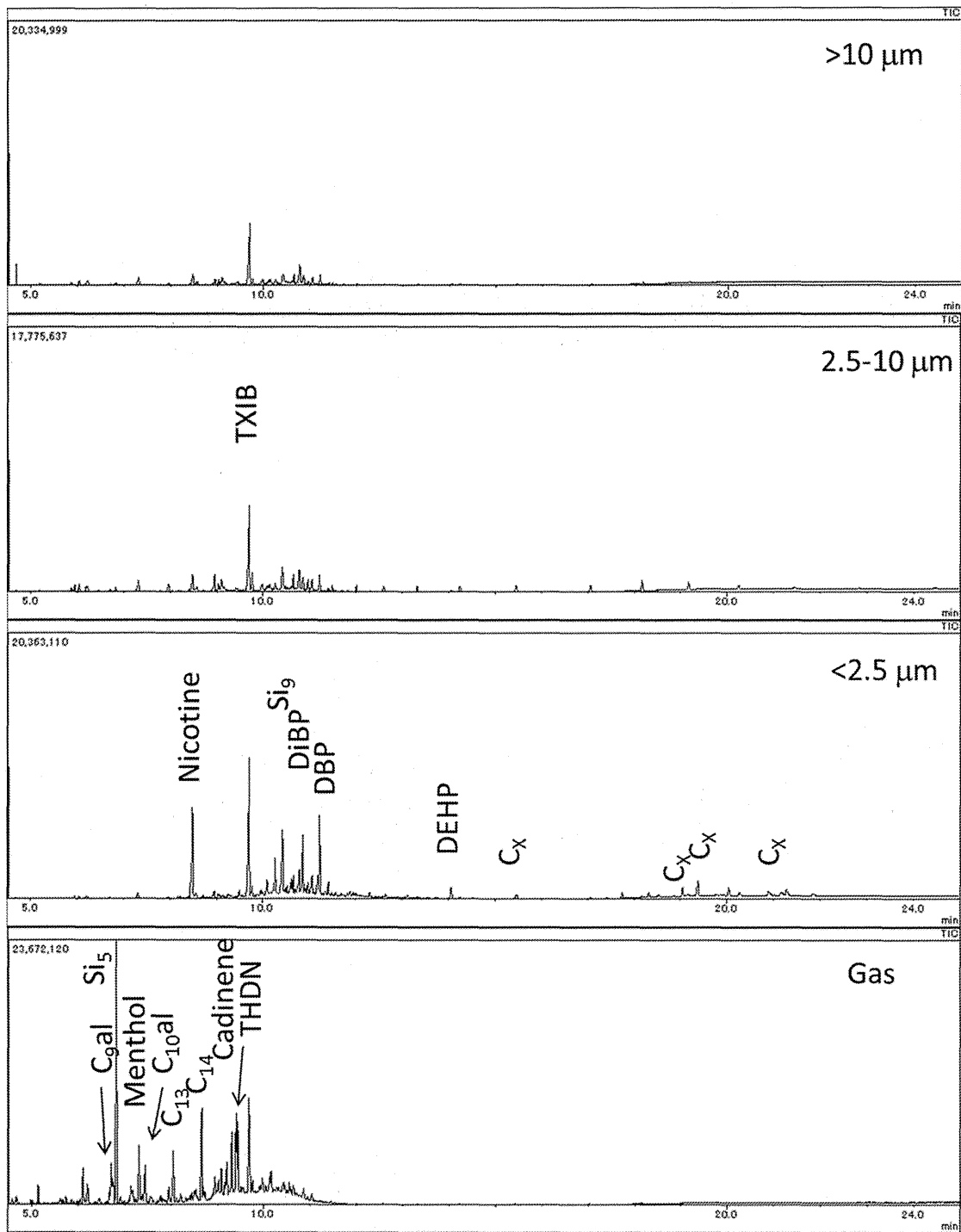


図 17 住宅 13 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

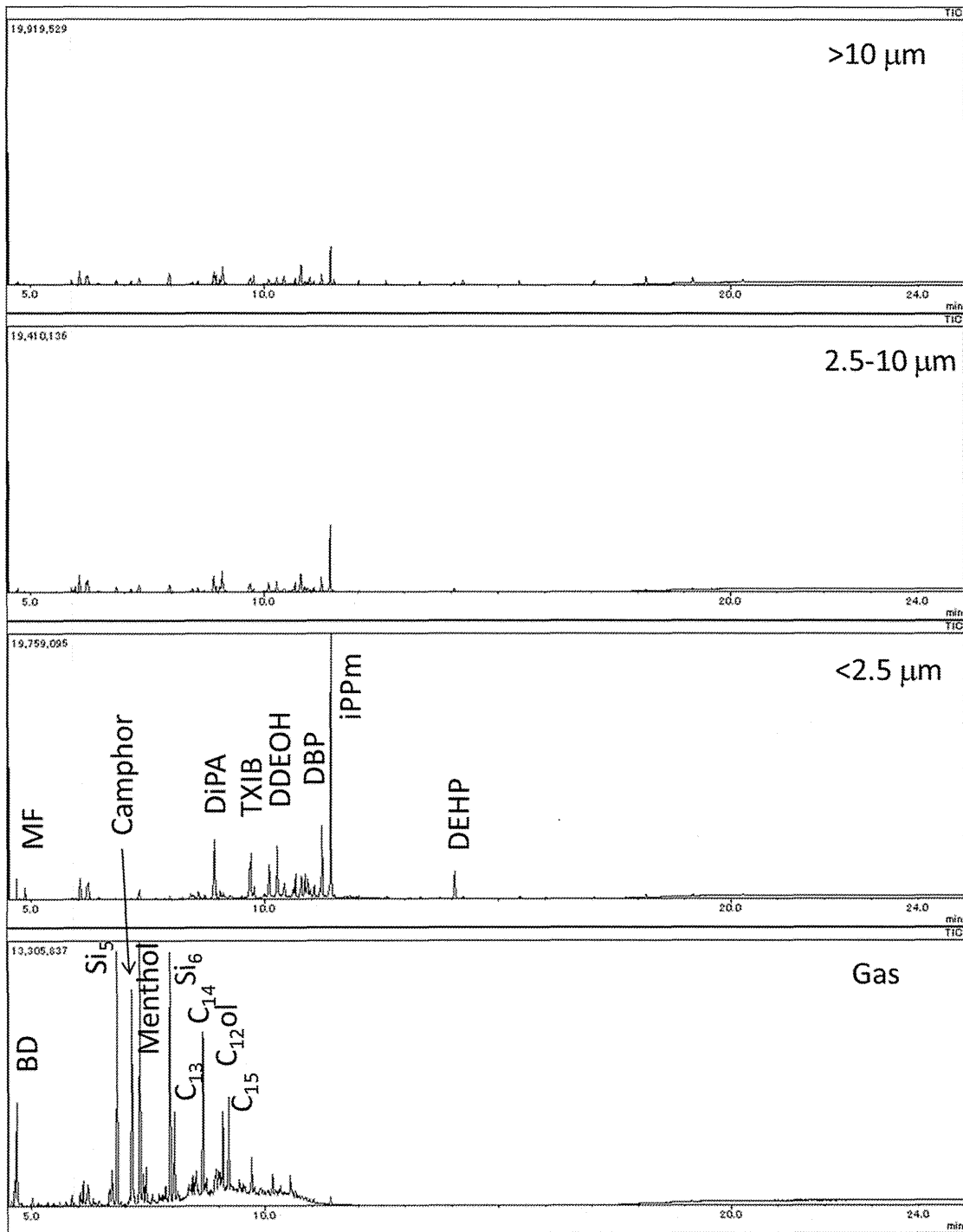


図 18 住宅 14 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

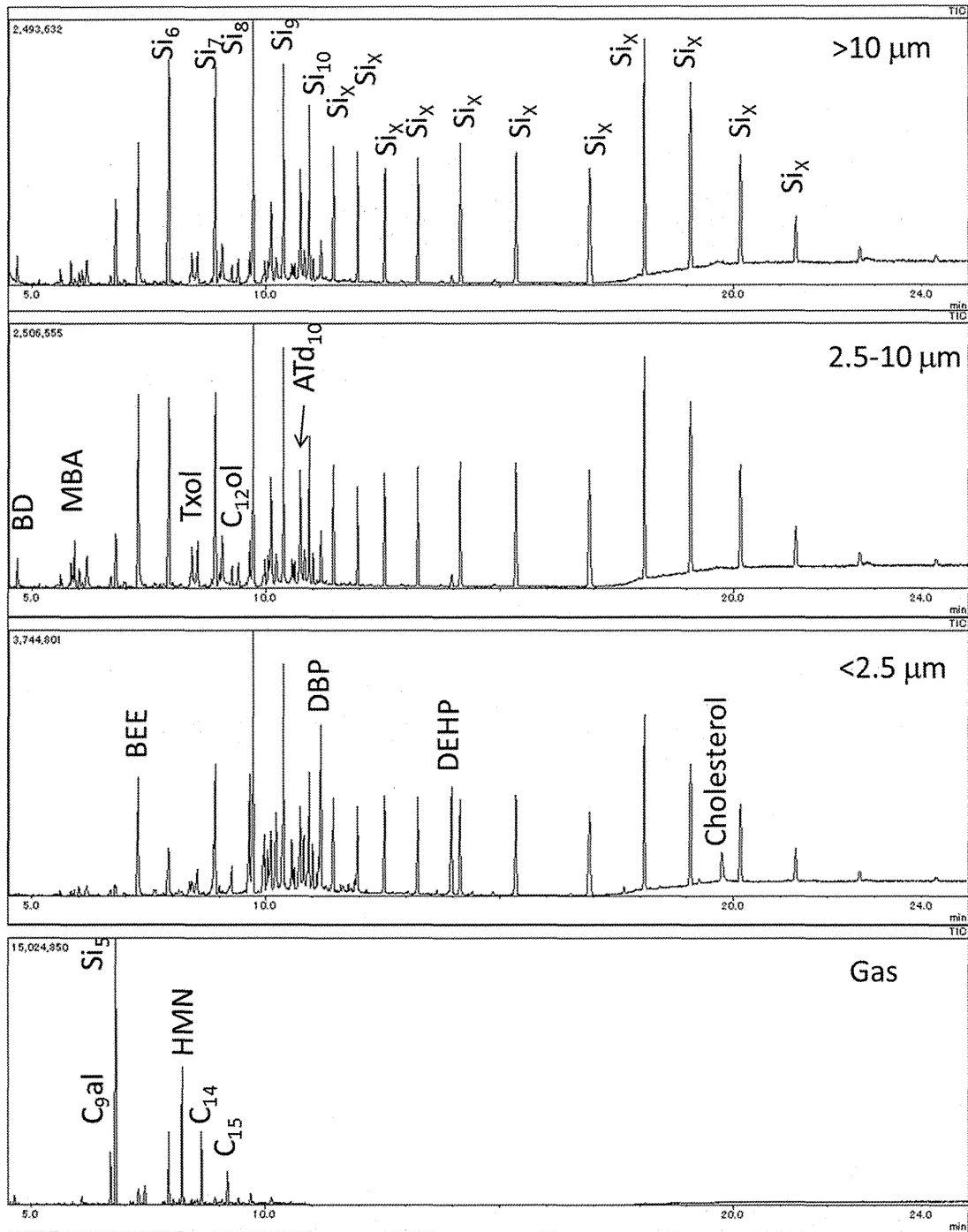


図 19 住宅 15 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

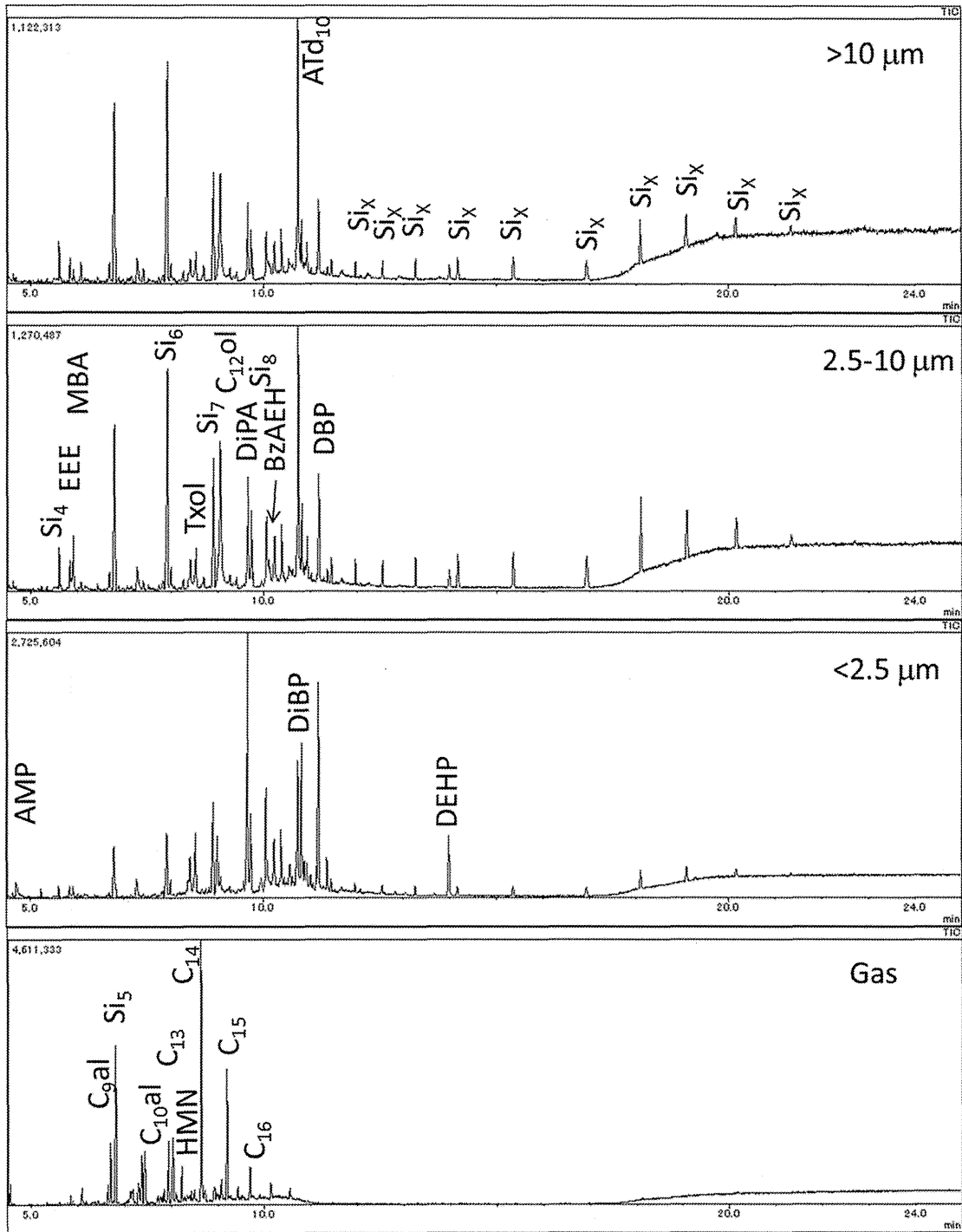


図 20 住宅 16 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

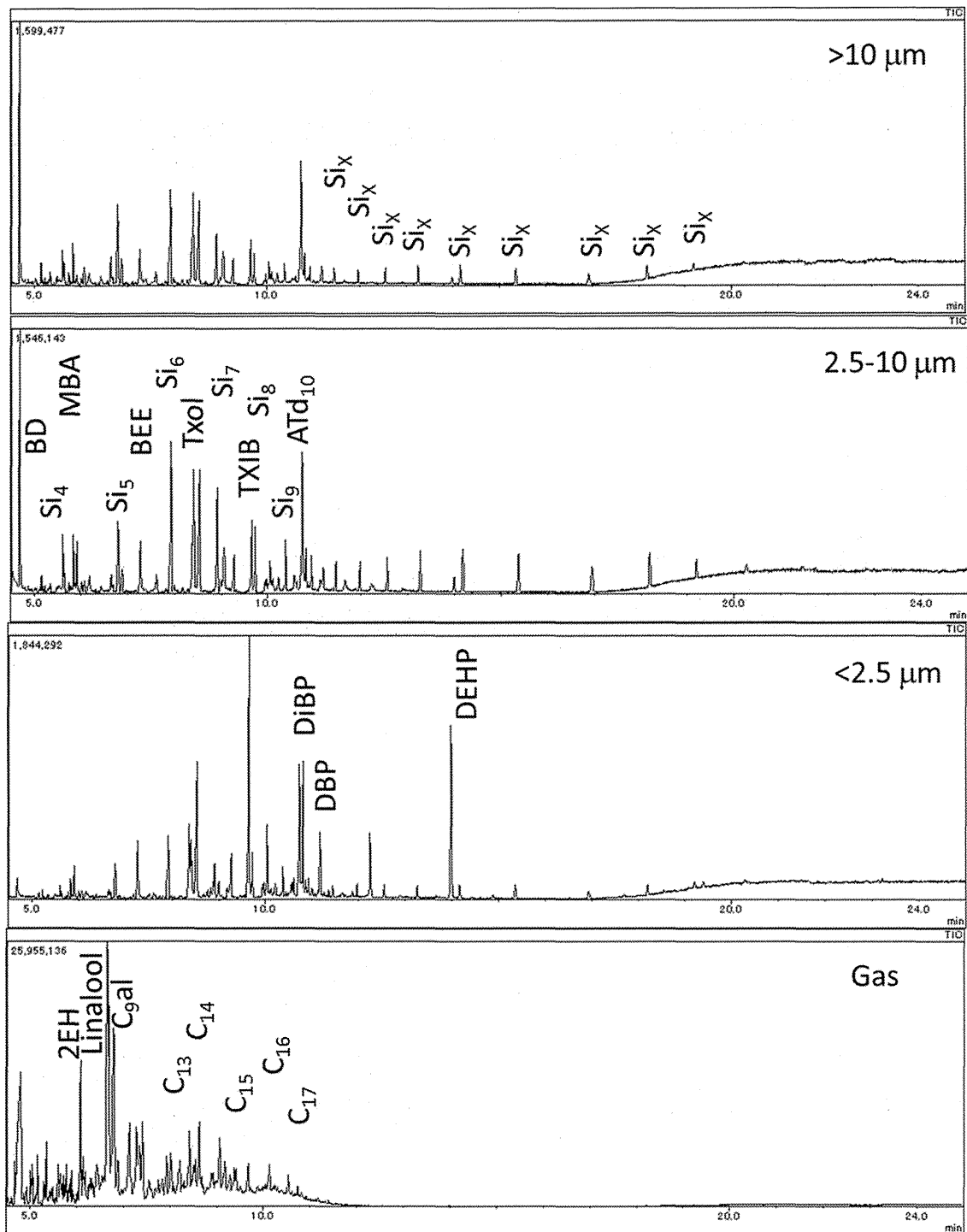


図 21 住宅 17 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

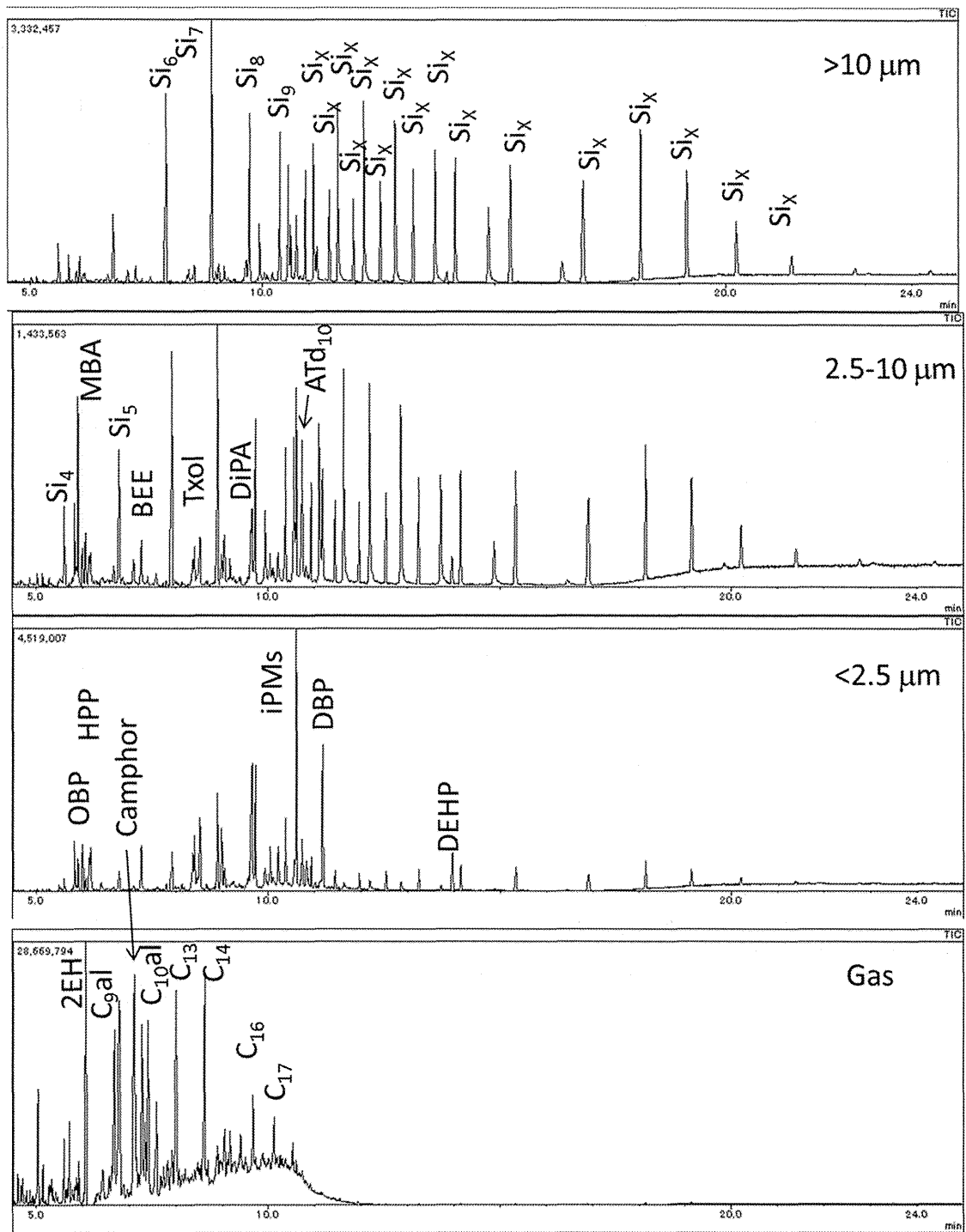


図 22 住宅 18 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

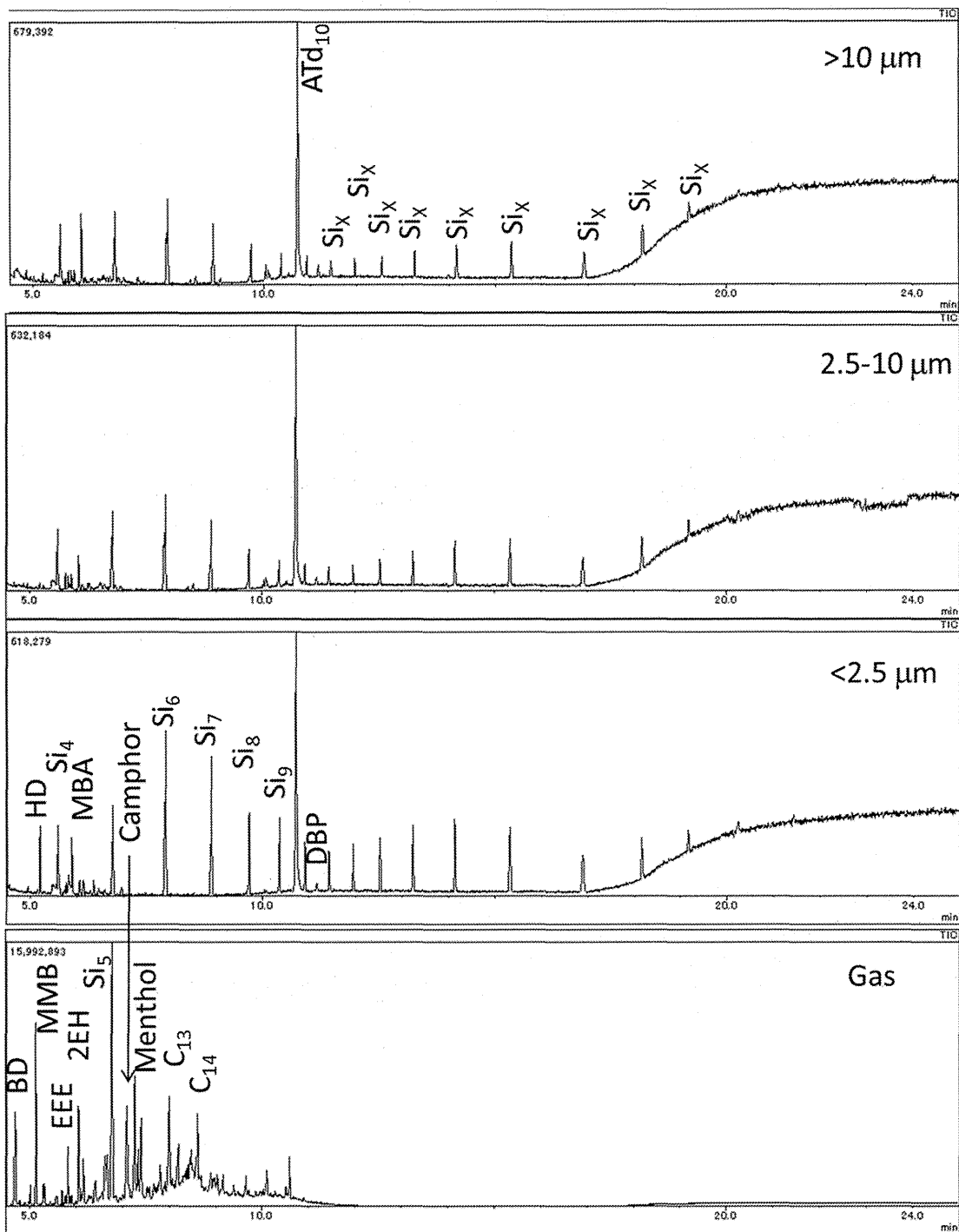


図 23 住宅 19 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

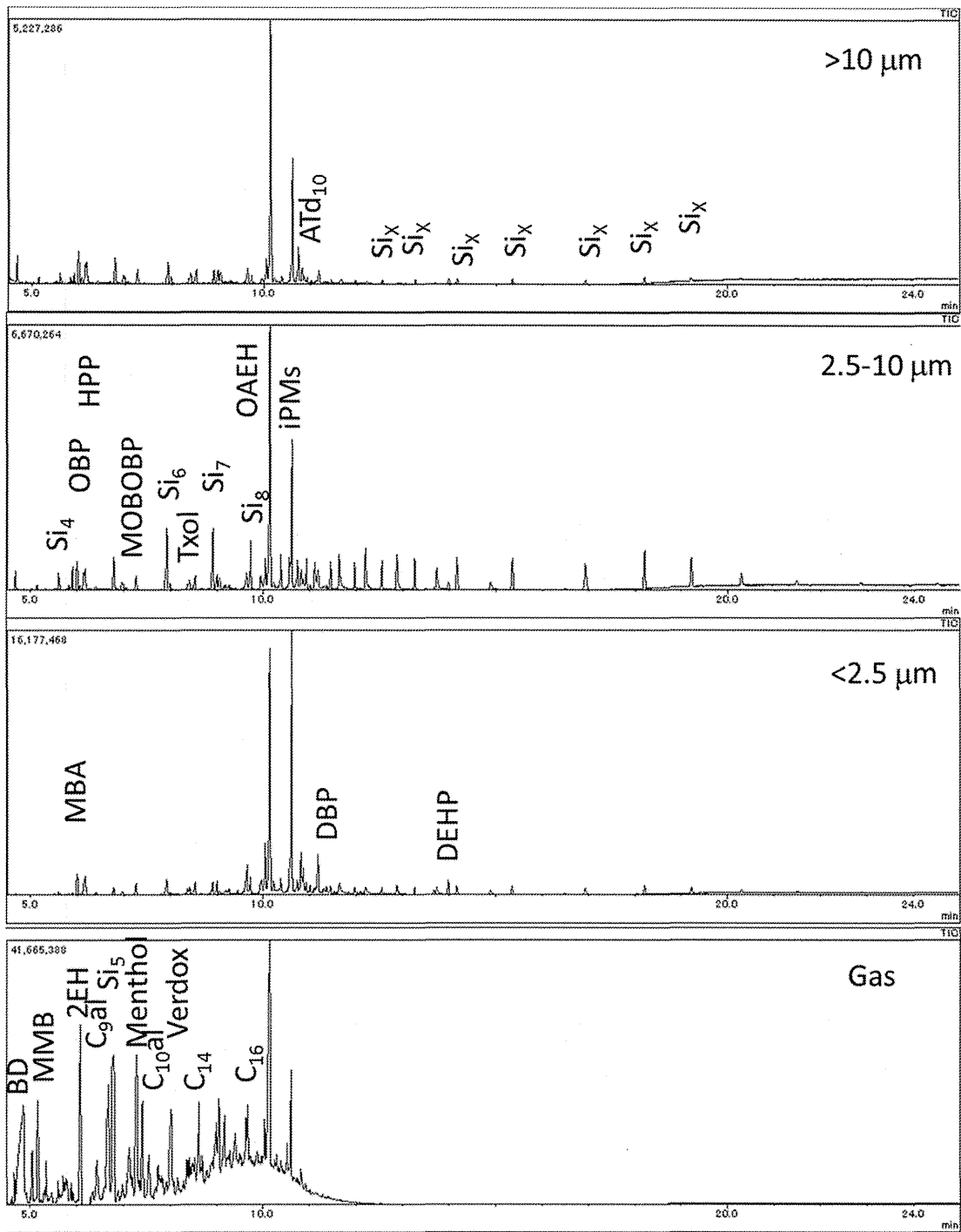


図 24 住宅 20 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

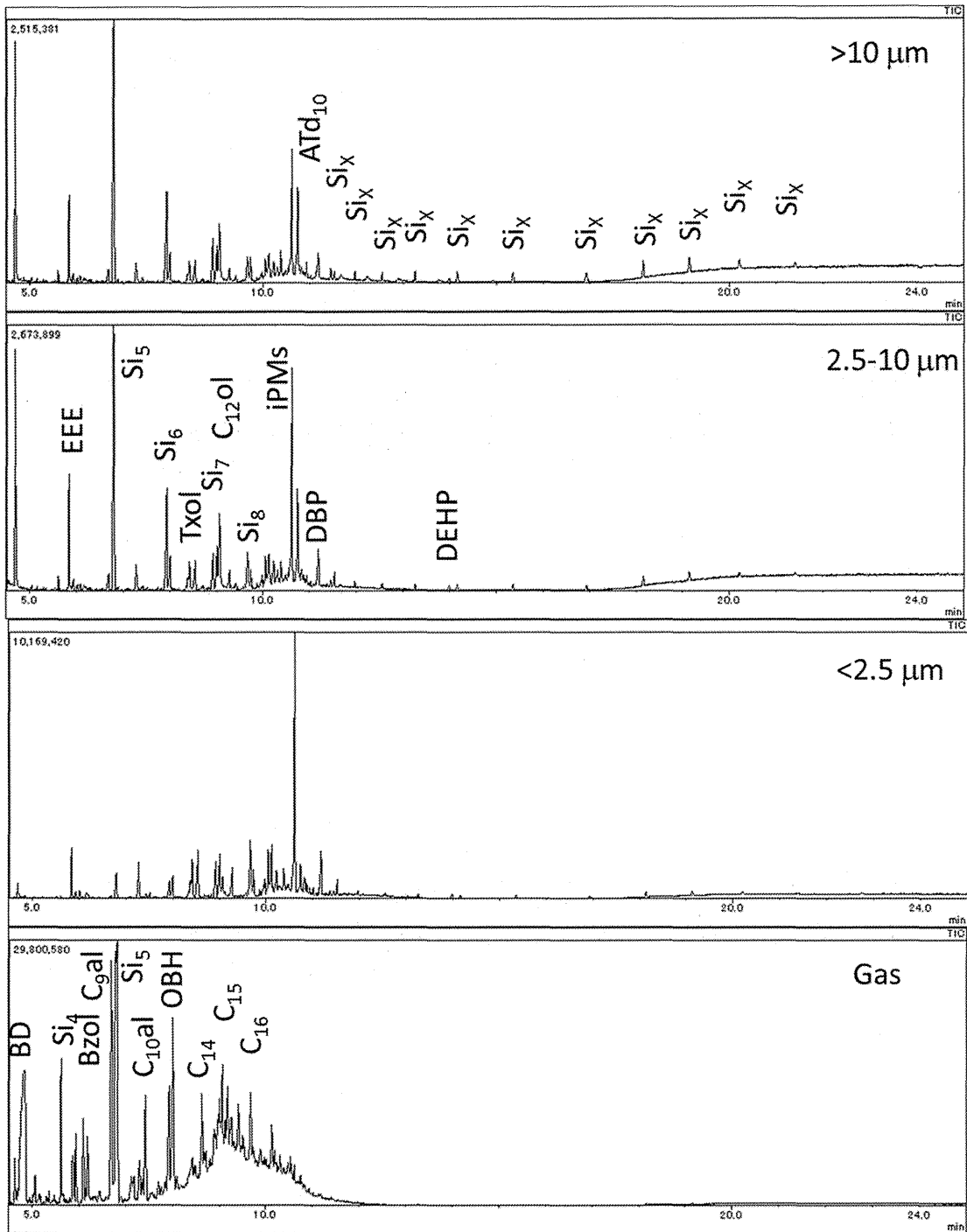


図 25 住宅 21 の室内空气中化学物質の分別分析の GC/MS クロマトグラム

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

室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究

防蟻剤・殺虫剤による室内環境汚染と曝露評価

研究分担者 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

室内空気中に存在する可能性のある準揮発性有機化合物のうち、防蟻剤・殺虫剤について、測定法を検討し、以下に示す方法を構築した。

対象化合物はピレスロイド系及び類似の殺虫剤としてアレスリン、ビフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、シラフルオフエン、エトフェンプロックス、ネオニコチノイド及び類似の殺虫剤としてチアクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、チアメトキサム、クロチアニジン、フロニカミド、エチプロール、クロルフェナピル、その他、家庭用の毒餌式殺虫剤に用いられるヒドラメチルノン、ペットのノミ駆除薬として配合される昆虫成長阻害剤であるピリプロキシフェン、ルフェヌロンとした。捕集には BHT を含浸させた石英フィルターとエムポアディスク C18 を積層して使用した。抽出にはアセトンによる超音波抽出を使用した。測定はアレスリン、ビフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、シラフルオフエン、エトフェンプロックス、クロルフェナピルについては GC/MS 法 (SIM 法) 及び GC/MS/MS 法 (MRM 法) を使用し、チアクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、チアメトキサム、クロチアニジン、フロニカミド、エチプロール、ヒドラメチルノン、ピリプロキシフェン、ルフェヌロンについては LC/MS/MS 法を使用した。GC/MS 法では内部標準としてアセナフテン-d10 を用いる内部標準法、LC/MS/MS 法では絶対検量線法で定量を行った。

以上の分析法で定量下限値は測定段階で GC/MS 法において $5\mu\text{g/L}$ 、LC/MS/MS 法において $0.5\mu\text{g/L}$ であり、サンプル捕集量 14.4m^3 の場合、サンプル濃度としてそれぞれおよそ 0.35ng/m^3 、 0.035ng/m^3 と見積もられた。

全国 21 軒の一般家庭における実態調査の結果、9 軒の家庭の検体から殺虫剤成分が検出された。検出されたのはエチプロール、アレスリン、トラロメトリン、ペルメトリン、エトフェンプロックス、シラフルオフエンであった。濃度範囲は 0.04ng/m^3 ~ 3.05ng/m^3 であった。一部の検体では ODS フィルターから殺虫剤成分が検出されて

いる。これは、ガス状の成分が捕捉されたケースと、石英フィルターのメッシュを通過した粒子が ODS フィルター上に捕捉されたケースが考えられたが、どちらのケースに由来しているのかは不明である。今後は、より小さい粒子に対して保持能を持つ石英フィルターを使用する必要があると考えられた。

A. 研究目的

「室内」は人が日常生活の大半の時間を過ごす空間であり、揮発性有機化合物 (VOC) への曝露という観点から室内空気は食品、飲料水や大気に匹敵する重要な曝露媒体であると言える。一方、準揮発性有機化合物 (SVOC) と総称される比較的沸点の高い化合物 (沸点 240℃ないし 260℃～400℃) についても室内環境中の曝露媒体が重要な役割を担うことが最近の研究で明らかにされつつある。ただし、SVOC の場合にはガス状のみではなく大部分が浮遊粒子状物質 (SPM) やハウスダストに分配/吸着した状態で存在し、存在形態の差異に依存して異なる経路 (経気道あるいは経口、経皮) で生体に取り込まれる。各々の曝露経路の吸収率は必ずしも同等ではないため、SVOC の精密なリスク評価を行うためには存在形態を考慮した室内環境媒体中濃度に関する情報が必要不可欠となる。しかし、このような複数の室内環境媒体中の SVOC 濃度に関する情報、とりわけ国の行政施策に有用な全国規模の情報は極めて限られており、今後室内濃度指針等の策定を進める上で大きな障害となることが予想される。そこで、本研究では、室内環境中に存在する可能性のある SVOC のなかで、防蟻剤・殺虫剤について存在形態ごとの分別定量法の確立と全国規模の濃度情報の収集を図る。

平成 24 年度は対象とする防蟻剤・殺虫剤を選択し、それらについての分析法の作成を行った。

平成 25 年度は分析対象とする物質を追加するとともに、平成 24 年度に作成した分析法の中で不具合があった部分について修正を加えた。また、国立医薬品食品衛生研究所、全国 12 ケ所の地方衛生研究所の協力により、21 軒の一般家庭において室内空気を採取し、そこに含まれる粒子状及びガス状の防蟻剤・殺虫剤の分析を実施した。

B. 研究方法

B-1. 試薬及び捕集剤

試薬

標準物質はいずれも和光純薬工業製のアレスリン、ビフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、クロルフェナピル、エトフェンプロックス、シラフルオフェン、ピリプロキシフェン、チアクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、クロチアニジン、チアメトキサム、フィプロニル、フロニカミド、エチプロール、ルフェヌロン、ヒドラメチルノンを使用した。内部標準物質は C/D/N Isotope 社製のアセナフテン-d10 を使用した。アセトン、メタノール、ジクロロメタンは和光純薬工業製の残留農薬・PCB

試験用(5000倍)を使用した。アセトニトリル、ギ酸は和光純薬工業製 LC/MS 用を使用した。蒸留水は和光純薬工業製 HPLC 用を使用した。ブチルヒドロキシトルエン(BHT)は和光純薬工業製試薬特級を使用した。

捕集剤

石英フィルター(直径 47mm: GE ヘルステア(ワットマン)製 QM-A)及びエムポアディスク(直径 47mm: 住友 3M 製 C18)を用いた。石英フィルターは使用前に電気炉で 450℃、4時間加熱し、不純物を除去した。

石英フィルター及びエムポアディスクは 1ppm BHT アセトン溶液に浸漬後、真空デシケーター中でアセトンを揮発させた後使用した。

B-2. 対象とする防蟻剤・殺虫剤の選定

家庭用殺虫剤・防蟻剤として汎用されるピレスロイド系殺虫剤、ネオニコチノイド系殺虫剤を中心に選定し、その他の殺虫剤やペット用のノミ取り剤からも選定した。表 1 に選定した化合物名を、図 1 に各々の構造式を示した。

ピレスロイド系及び類似の殺虫剤は、標準物質が入手可能であったアレスリン、ビフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、シラフルオフェン、エトフェンプロックスを対象とした。

ネオニコチノイド系及び類似の殺虫剤はチアクロプリド、アセタミプリド、ニテンピラム、ジノテフラン、イミダクロプリド、クロチアニジン、チアクロプリド、フィプロニル、フロニカミド、エチ

プロール、クロルフェナピルを対象とした。

その他、家庭用の毒餌式殺虫剤(ゴキブリ、蟻用)に用いられるヒドラメチルノン、ペットのノミ駆除薬として配合される昆虫成長阻害剤であるピリプロキシフェン、ルフェヌロンを対象とした。

B-3. 捕集方法

室内空気の捕集方法は辻の方法に準じた。すなわち、石英フィルター(加熱して汚染を除去後 BHT 含浸)とエムポアディスク C18(BHT 含浸)を重ねてろ紙ホルダー(ジーエルサイエンス EMI-47)にセットし、サンプリングポンプ(ジーエルサイエンス SP208 10L)により石英フィルター側から空気を吸引した。

B-4. 測定用試料の調製

空気のサンプリング終了後、石英フィルターとエムポアディスクを折り畳んで共栓試験管に入れ、アセトン 10mL を加え、内部標準溶液(10mg/L アセナフテン-d10 アセトン溶液) 100μL を添加後 10 分間超音波抽出を行った。アセトンを分取後、さらに 2 回アセトン 10mL で超音波抽出を行い、アセトンを合わせた。アセトンは 0.2μm のフィルターでろ過した後、ロータリーエバポレーターで 3mL 程度まで濃縮し、10mL 遠沈管に移した。これを遠心エバポレーターで 1mL 以下まで濃縮し、アセトンで 1mL とした。この溶液を 200μL 程度分取して GC/MS 測定用試料とした。また、200μL を採取し、遠心エバポレーターで乾固し、メタノール 200μL に再溶解して LC/MS 測定用試料と