

原著論文

室内農薬汚染の指標としてのハウスダスト中残留殺虫剤調査

吉田精作, 田口修三, 田中之雄, 堀 伸二郎

[受付 2002.6.28] [受理 2002.11.18]

Investigation of Insecticide Residues in Household Dust as an Index for Residential Exposure to Pesticide

Seisaku YOSHIDA, Shuzo TAGUCHI, Yukio TANAKA and Shinjiro HORI

[Received Jun 28, 2002] [Accepted Nov 18, 2002]

要 旨

室内の有害化学物質, 特に, 準揮発性物質 (SVOC) や粒子状物質 (POM) の殺虫剤, 難燃剤などの室内汚染状況を調査するには, 空気中化学物質濃度と相関の高いハウスダストの分析が有効な指標となる。今回, 32 家庭の電気掃除機の集塵紙パック中ハウスダストを試料に, 6 種類の殺虫成分の残留レベルを調査した。クロルピリホスの検出頻度は 27/32 で, 最高値 (20.4 $\mu\text{g/g}$) から最低値 ($<0.01\mu\text{g/g}$) まで検出レベルの差が大きかった。中央値は 0.05 $\mu\text{g/g}$ で大部分の家庭ではクロルピリホス汚染は低レベルであったが, シロアリ防除処理家庭において高濃度汚染がみられた。ダイアジノン検出頻度 7/32, 最高値 0.15 $\mu\text{g/g}$ と汚染はほとんどなかった。フェニトロチオンの検出頻度は 23/32 で, 最高値は 0.38 $\mu\text{g/g}$, 中央値は 0.02 $\mu\text{g/g}$ とクロルピリホスと比較すると低レベルであった。ペルメトリンは検出頻度 (24/32) も高く, 最高値 (71.6 $\mu\text{g/g}$), 平均値 (5.32 $\mu\text{g/g}$), 中央値 (0.60 $\mu\text{g/g}$) とも分析した薬剤の中では最も高濃度であった。S-421 の検出率は 100% であり, 中央値 (0.13 $\mu\text{g/g}$) はペルメトリンに次いで高い汚染レベルであった。パラジクロロベンゼンの検出率も 100% であったが, 1 $\mu\text{g/g}$ を超えた家庭は 1 軒 (2.07 $\mu\text{g/g}$) のみであった。

Abstract

Domestic human exposure to insecticides was studied by the analysis of insecticide concentrations in vacuumed household dust as an indicator of indoor pollution. Here we describe the residue levels of six kinds of insecticides in 32 household dust samples collected during the year 2001 in Osaka district.

Insecticides in dust samples were extracted with acetone and hexane under ultrasonic waves. The extract after filtration was defatted by liquid-liquid partition with hexane/acetonitrile. Cleanup of insecticides in the defatted extract was conducted using a graphite carbon column followed by a silica gel 40 mini column. Quantitative analyses of the insecticides were performed with GC by electron-capture detection or flame photometric detection using a capillary column.

Chlorpyrifos was detected in 27 out of 32 samples analyzed at a level of <0.01 to 20.4 $\mu\text{g/g}$. Higher concentrations of chlorpyrifos residue were detected in the household dust collected from houses treated with chlorpyrifos for termite control. The incidence (7/32) and levels (max: 0.15 $\mu\text{g/g}$) of diazinon in household dust were very low. Fenitrothion was detected in 23 out of 32 samples (max: 0.38 $\mu\text{g/g}$, median: 0.02 $\mu\text{g/g}$) tested. Residue levels of permethrin (max: 71.6 $\mu\text{g/g}$, mean: 5.3 $\mu\text{g/g}$, median: 0.6 $\mu\text{g/g}$) detected in dust samples were the highest among 6 kinds of insecticides analyzed. S-421 (2,3,3,3,2',3',3'-octachlorodipropyl ether) was detected in all 32 samples at a level of 0.03 to 6.19 $\mu\text{g/g}$, and *p*-dichlorobenzene was also detected in all samples, with levels ranging from 0.02 to 2.07 $\mu\text{g/g}$.

Key words: indoor air pollution, human exposure, insecticide, household dust, chlorpyrifos, permethrin

1 緒 言

室内の有害化学物質汚染が社会問題となり, シックハウス症候群などの現象を背景に室内空気中の化学物質濃度指針値が順次設定されて来た。室内汚染化学物質の調査には, 室内空気の分析と共にハウスダストの

分析が重要であり, 特に, 準揮発性物質 (SVOC) や粒子状物質 (POM) である殺虫剤, 難燃剤などの室内汚染状況の把握には, 室内空気中濃度と相関の高いハウスダストが有効な指標となる¹⁾。ハウスダストは, 衣服やカーペット等から生じる繊維状粒子, 砂塵, 食

品くず等から形成される。シロアリ防除、ゴキブリ、ハエ、蚊、ダニ等の衛生害虫防除、衣服の防虫剤、花壇の防虫などの目的で家庭において使用された殺虫剤はハウスダストに吸着されることにより、貯蔵され濃縮される。じゅうたんはハウスダストを効率よく保持し、長期間の居住者汚染の原因にもなり得る。歩くことの出来ない乳幼児にとっては、這い這いにより床面のハウスダストを手につけ、その手をしゃぶることが、農業摂取の主要経路であると指摘されている²⁾。また、生活活動により舞い上がったハウスダストを吸入することにより、居住者は蓄積された農業を摂取する。ハウスダスト中農業の分析は欧米では広く行われている^{3,4)}が、日本では報告数が少ない。河野と立川⁵⁾は、1980年に当時の汚染物質として注目されていた有機塩素系殺虫剤のBHC、DDT、ディルドリンと有機リン系殺虫剤のフェニトロチオンについて7検体のハウスダスト中濃度を測定した。宇野ら⁶⁾は、1984年に一般家庭で繁用されるようになったピレスロイド系殺虫剤の家屋内汚染の指標として11検体のハウスダストを分析し、ピレスロイド剤の環境や食品への汚染に注意するよう報告した。我々は、1995年に収集した15検体のハウスダストを試料に、有機リン剤のクロルピリホスとフェニトロチオン、そして有機塩素系共力剤のS-421(8塩化ジプロピルエーテル)の室内汚染を調査し、クロルピリホスがシロアリ防除家屋において高濃度に残留していること、フェニトロチオンは河野と立川⁵⁾の報告より汚染レベルが低下していること、S-421は全家庭で検出され、高濃度汚染も見られることを報告した⁷⁾。

今回は、前回の調査から6年を経た時点での農業の室内汚染実態について、6種類の殺虫成分、有機リン剤のクロルピリホス、ダイアジノン及びフェニトロチオン、ピレスロイド剤のペルメトリン、有機塩素剤のS-421とパラジクロロベンゼンに着目し、ハウスダストを試料として調査した。

2 実験方法

2.1 試料

2001年6月から8月にかけて32家庭の電気掃除機の集塵袋(紙パック)内容物を収集した。集塵袋内容物(ハウスダスト)は、ワタボコリと粉塵が大部分を占め、髪の毛、糸くず、食品くず、紙片、砂等が含まれていた。掃除機及び紙パックは各家庭で使用しているものをそのまま使用してもらった。各家庭の試料撰

取条件や床の状態(じゅうたん、フローリングなど)は指定しなかった。なお、汚染の観られた家庭については、汚染原因の解明のための聞き取り調査を行った。

2.2 試薬

S-421はRiedel-de Hean社製、クロルピリホス、ダイアジノン、フェニトロチオン、ペルメトリン、及びパラジクロロベンゼンは和光純薬工業(株)製を使用した。グラファイトカーボンカラムはSUPELCO社製ENVI-Carb(0.25g)を用いた。クリーンアップ用のシリカゲルは、MERCK社製シリカゲル40(Art.10180)を用いた。有機溶媒は残留農業分析用を用いた。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

電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ(ECD-GC)はHewlett Packard社製HP5890Aを、炎光光度検出器付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。ペルメトリン、S-421、パラジクロロベンゼンはECD-GCで以下の条件で定量した。キャピラリーカラムはDB-17(30m×0.32mm、膜厚0.5 μ m、J&W Scientific)、温度は注入部200 $^{\circ}$ C、検出器320 $^{\circ}$ C、キャリアーガスはヘリウム(1.5mL/min)、メイクアップガスはアルゴン+メタン(95+5、50mL/min)で分析した。カラム温度はS-421とペルメトリンでは、50 $^{\circ}$ C(1分保持)→毎分25 $^{\circ}$ C昇温→200 $^{\circ}$ C→毎分5 $^{\circ}$ C昇温→280 $^{\circ}$ C(6分保持)、パラジクロロベンゼンでは50 $^{\circ}$ C(1分保持)→毎分10 $^{\circ}$ C昇温→100 $^{\circ}$ C(5分保持)→毎分20 $^{\circ}$ C昇温→280 $^{\circ}$ Cとした。注入量はスプリットレス法で2 μ Lとした。ペルメトリンはcis型とtrans型の和で定量した。検出限界値はペルメトリンで0.1 μ g/g、S-421とパラジクロロベンゼンでは0.01 μ g/gであった。有機リン剤はFPD-GCで定量した。このときのカラムはDB-5MS(30m×0.32mm、膜厚0.25 μ m、J&W Scientific)、注入部温度240 $^{\circ}$ C、検出器温度280 $^{\circ}$ C、ガスは高純度窒素(99.999%、キャリアー流量1.4mL/min、メイクアップ流量30mL/min)、水素と空気の流量はそれぞれ、115mL/min、40mL/minで分析した。カラム温度は70 $^{\circ}$ C(2分保持)→毎分10 $^{\circ}$ C昇温→180 $^{\circ}$ C→毎分5 $^{\circ}$ C昇温→280 $^{\circ}$ C(6分保持)とした。注入はスプリットレス法で2 μ L注入した。検出限界値は、クロルピリホス、ダイアジノン及びフェニトロチオンとも

0.01 $\mu\text{g/g}$ であった。

2.4 添加回収試験

ハウスダスト試料 (Table 1, No.25) にクロルピリホス, ダイアジノン, フェニトロチオン, ペルメトリン, S-421及びパラジクロロベンゼンをそれぞれ 0.1, 0.1, 0.1, 1.0, 0.2, 0.2 $\mu\text{g/g}$ となるよう添加して分析し、その測定値から試料 No.25の測定値を差し引き、添加回収率(n=5)を求めた。

2.5 分析方法

ハウスダストはよく混ぜて均質とし、その5gにアセトン+ヘキサン(3+7, v/v) 150 mLを加え、超音波を10分間かけた後、1夜浸漬放置した。内容物はろ過後、ろ液をロータリーエバポレーターで40℃以下で減圧乾固し、残留物はヘキサン10 mLに溶かして抽出液とした。抽出液の半分(5 mL)を100 mL用分液ロートに入れ、ヘキサン10 mLを加え、ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLにより3回液々分配を行い脱

脂した。アセトニトリル層はロータリーエバポレーターで40℃以下で減圧乾固した。残留物はヘキサンに溶かし脱脂抽出物とした。脱脂抽出物は、まずグラファイトカーボンカラム(予めジエチルエーテル+ヘキサン(4+96, v/v) 3 mLと続いてヘキサン5 mLで洗浄)に負荷し、ジエチルエーテル+ヘキサン(2+98, v/v) 6 mLで溶出した。溶出液は窒素気流下で0.5 mLに濃縮してエーテルを除去後、シリカゲル40カラム(1g)で精製した。すなわち、試料を負荷後、ヘキサン8 mLでパラジクロロベンゼンを溶出し、次いで、ジエチルエーテル+ヘキサン(4+96, v/v) 10 mLでクロルピリホス, ペルメトリン及びS-421を溶出後、ジエチルエーテル+ヘキサン(30+70, v/v) 10 mLでダイアジノンとフェニトロチオンを溶出した。

3 結果

3.1 添加回収率

ハウスダスト試料にクロルピリホス, ダイアジノン, フェニトロチオン, ペルメトリン, S-421及びパラジ

Table 1. Residue levels of insecticides in vacuumed household dust

House No.	Floor	Type	Concentration($\mu\text{g/g}$)					
			Chlorpyrifos	Diazinon	MEP	Permethrin	S-421	PDCB
1	1F	Sep.	20.4	ND	0.01	5.77	0.07	0.63
2	1F	Sep.	7.82	ND	0.11	ND	0.13	0.14
3	1F	Sep.	4.97	ND	0.13	ND	0.17	0.08
4	1F	Sep.	1.80	0.15	0.02	7.78	0.25	0.81
5	1F	Sep.	1.56	ND	0.01	0.46	0.20	0.08
6	1F	Sep.	0.68	ND	0.04	4.88	4.40	0.04
7	1F	Sep.	0.31	ND	0.24	8.28	6.19	0.26
8	2F	Sep.	0.28	ND	ND	ND	0.15	0.18
9	1F	Sep.	0.22	ND	ND	1.81	0.04	0.06
10	1F	Sep.	0.16	0.01	0.06	4.30	0.08	0.13
11	1F	Sep.	0.12	ND	ND	0.54	0.10	0.03
12	1F	Sep.	0.12	ND	ND	71.6	0.06	0.02
13	1F	Sep.	0.10	ND	0.07	18.8	0.12	0.40
14	1F	Sep.	0.07	ND	0.02	3.42	0.06	0.04
15	14F	Con.	0.07	ND	0.01	2.21	0.04	0.08
16	1F	Sep.	0.05	ND	0.04	2.40	0.07	0.30
17	2F	Con.	0.04	ND	ND	19.8	0.03	0.02
18	2F	Sep.	0.03	0.10	0.03	8.51	1.59	0.04
19	2F	Con.	0.03	ND	ND	3.87	0.69	0.13
20	3F	Con.	0.03	ND	0.02	0.65	0.10	0.24
21	2F	Con.	0.02	0.02	ND	ND	0.03	0.03
22	1F	Sep.	0.01	ND	0.03	0.21	0.33	0.33
23	1F	Sep.	0.01	ND	0.02	ND	0.14	0.21
24	1F	Sep.	0.01	ND	0.01	0.41	0.13	2.07
25	19F	Con.	0.01	ND	0.02	0.54	0.06	0.25
26	1F	Sep.	0.01	0.01	0.04	ND	0.06	0.08
27	2F	Con.	0.01	0.01	0.02	2.63	0.03	0.02
28	1F	Sep.	ND	ND	ND	ND	0.93	0.02
29	1F	Sep.	ND	0.02	0.38	ND	0.36	0.82
30	1F	Sep.	ND	ND	0.03	0.42	0.20	0.04
31	1F	Sep.	ND	ND	0.02	0.34	0.20	0.03
32	4F	Con.	ND	ND	ND	0.50	0.10	0.02
Incidence			27/32	7/32	23/32	24/32	32/32	32/32
Average			1.22	0.01	0.04	5.32	0.54	0.24
Min.			ND	ND	ND	ND	0.03	0.02
Median			0.05	<0.01	0.02	0.60	0.13	0.08
Max.			20.4	0.15	0.38	71.6	6.19	2.07

MEP: fenitrothion, S-421: 2,3,3,3,2',3',3',3'-octachlorodipropyl ether, PDCB: *p*-dichlorobenzene
Type: separated wooden house (Sep.) or condominium (Con.)

ND: below detection limit (0.01 $\mu\text{g/g}$ for chlorpyrifos, diazinon, MEP, S-421 and PDCB;
0.1 $\mu\text{g/g}$ for permethrin)

Average: calculated with ND=0

Table 2. Insecticide levels in household dust reported in earlier papers

Reference	n	Sampling year month		Chlorpyrifos	Diazinon	MEP	Permethrin	S-421	PDCB
Kawano and Tatsukawa ⁵⁾ (1980)	7	- -	Incidence	-	-	7/7	-	-	-
			Average			0.78			
			Range			0.26-1.9			
Uno et al. ⁶⁾ (1984)	11	- 6-7	Incidence	-	-	-	5/11	11/11	-
			Average				1.03	0.64	
			Range				ND-7.6	0.01-3.9	
Yoshida et al. (1997 ⁷⁾ , 2002 ⁸⁾)	15	1995 3-12*	Incidence	8/15 ⁷⁾	2/15 ⁸⁾	10/15 ⁷⁾	14/15 ⁸⁾	15/15 ⁷⁾	15/15 ⁸⁾
			Average	0.72	<0.01	0.05	7.09	2.60	0.3
			Range	ND-6.5	ND-0.01	ND-0.33	ND-41.1	0.04-15.9	0.02-1.3
This paper	32	2001 6-8	Incidence	27/32	7/32	23/32	24/32	32/32	32/32
			Average	1.22	0.01	0.04	5.32	0.54	0.24
			Range	ND-20.4	ND-0.15	ND-0.38	ND-71.6	0.03-6.2	0.02-2.1

MEP:fenitrothion, S-421:2,3,3,3,2',3',3',3'-octachlorodipropyl ether, PDCB:p-dichlorobenzene

Average: calculated with ND=0

*13 samples were collected from May to September

クロロベンゼンを添加して分析した回収率(n=5)は、平均値±標準偏差でそれぞれ、91.5±9.1%，84.1±6.0%，107.0±14.4%，95.5±3.3%，92.9±2.0%，99.2±13.7%と良好であった。

3.2 ハウスダスト中殺虫剤濃度

分析した32検体のハウスダスト中殺虫剤濃度をTable 1に示した。河野と立川の1980年の報告⁵⁾、宇野らの1984年の報告⁶⁾、我々の前回の調査結果⁷⁾と前回のハウスダスト試料を用いてダイアジノン、ペルメトリン及びパラジクロロベンゼンを追加分析した結果⁸⁾を今回の調査結果と比較してTable 2に示した。

3.2.1 クロルピリホス

クロルピリホスは、検出率は84.4%と高く、最高値(20.4 µg/g)から最低値(<0.01 µg/g)まで検出レベルの差が大きかった。1 µg/gより高濃度の汚染は5検体であり、中央値は0.05 µg/gであった。大部分の家庭ではクロルピリホス汚染は低レベルであり、一戸建てに特異的な汚染家屋が認められた。クロルピリホスが高濃度で検出された家屋の内、家屋1, 2, 3, 5, 6は防蟻処理をした事が確認された。

3.2.2 ダイアジノン

分析試料32検体から検出されたダイアジノンは7検体と少なく、5検体が0.01-0.02 µg/g、最高値でも0.15 µg/gであり、室内汚染はほとんどないことが示された。

3.2.3 フェニトロチオン

検出頻度は23/32と高いが、最高値は0.38 µg/g、

平均値は0.04 µg/g、中央値は0.02 µg/gとクロルピリホスに比較すると低レベルの汚染であった。最高値を示した家庭(No.29)では、納戸の壁板にキクイムシが発生したためにスプレー式殺虫剤を壁板に注入していた。

3.2.4 ペルメトリン

測定結果は検出頻度(24/32)も高く、最高値(71.6 µg/g)、平均値(5.32 µg/g)、中央値(0.60 µg/g)とも分析した薬剤の中では最も高濃度であった。最高値が検出された家庭では、約1ヶ月前に燻煙剤を使用したとのことであった。

3.2.5 S-421 (8塩化ジプロピルエーテル)

S-421の検出率は100%であり、最高値(6.19 µg/g)、平均値(0.54 µg/g)はペルメトリン、クロルピリホスに次いで高い汚染レベルであった。中央値(0.13 µg/g)はクロルピリホスよりも高く、S-421の汚染源がいたるところに存在することが示された。

3.2.6 パラジクロロベンゼン

パラジクロロベンゼンは全家庭のハウスダストから検出された。1 µg/gを超えた家庭は1軒(2.07 µg/g, No.24)であった。この家庭では、室内に人形を多く飾っており、防虫剤としてパラジクロロベンゼンを多く使用しているとの回答があった。

4 考察

4.1 分析方法

添加回収率及び変動率は良好な結果であったが、分析操作における濃縮の場合に、乾固後の放置時間が回

収率に影響を与えた。特に蒸気圧の高いパラジクロロベンゼンの場合に注意が必要であり、溶媒を留去した直後に濃縮操作を停止することが回収率低下を防止するために重要であった。

4.2 ハウスダスト中殺虫剤濃度

4.2.1 クロルピリホス

クロルピリホスは米国では家庭用農薬（家屋内用、庭用）として多く使用されていたが、低用量でも新生児の脳発達に影響を及ぼす可能性がある⁹⁾ことが指摘され、米国環境保護庁(EPA)はリスクの再評価¹⁰⁾を行い、1日摂取量のガイドラインをこれまでの10分の1に(幼児等に対し0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日)小さくした。日本では家屋用としては、クロルデン禁止(1986年9月)後のシロアリ防除剤として多く使用されてきたが、厚生労働省(当時の厚生省)の室内空气中濃度指針値設定(2000年12月)に続き、2002年7月には建築基準法が改正され、クロルピリホスの建物への使用が禁止された。

今回の結果では、一般家庭におけるクロルピリホスの室内汚染レベルが低いこと、そして、防蟻剤としてクロルピリホスを散布した家屋からはハウスダスト中にクロルピリホスが高濃度で検出されることが示されたが、これらの結果は前回1997年の調査における状況⁷⁾と同じであった。今回の調査で最高値20.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ (家屋1)を示した家庭は、1999年11月に再防蟻処理を行っていた。家屋2(7.82 $\mu\text{g}/\text{g}$)は2000年1月に防蟻処理をした新築家屋であり、家屋3(4.97 $\mu\text{g}/\text{g}$)は1997年に防蟻処理(新築)をしていた。家屋5(1.56 $\mu\text{g}/\text{g}$)は1995年夏に防蟻処理後新築入居した家庭であり、処理後6年を経ても家屋内汚染レベルは高かった。この家屋5では、入居後約1ヶ月目に測定した室内空气中クロルピリホス濃度は0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、この値は2000年12月に定められた小児等弱者に対するクロルピリホスの室内空气中指針値0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (成人に対し1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を超えるレベルであった。家屋6は前回調査⁷⁾では、防蟻処理後1年目でハウスダスト中濃度は5.14 $\mu\text{g}/\text{g}$ であったが、今回、処理後7年を経過し0.68 $\mu\text{g}/\text{g}$ と減少した。この家屋6の室内空气中クロルピリホス濃度は処理後2年目の1996年7月¹¹⁾では0.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と小児等弱者に対する指針値0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていたが、今回(処理後7年目)では0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と低下した。

シロアリ防除処理家屋における室内空气中クロルピ

リホス濃度の経時変化を観察した我々の調査¹¹⁾では、クロルピリホスによる防蟻処理により処理後数年間にわたって室内空气中クロルピリホス濃度が小児への指針値0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えるレベルで維持されることが示され、乳幼児、小児がいる家庭ではクロルピリホスによる防蟻処理は注意が必要とされた。室内空气中クロルピリホス濃度を測定した報告例¹²⁻¹⁵⁾においても、永美ら¹²⁾や桂ら¹³⁾もシロアリ防除処理家屋において0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えるレベルを測定した。指標としたハウスダスト中クロルピリホス濃度が1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 程度を超える家屋では、防蟻処理等何らかのクロルピリホス散布があったと考えられ、また、10 $\mu\text{g}/\text{g}$ レベルの汚染が観察された場合には室内空气中クロルピリホス濃度の測定が必要と考えられた。

4.2.2 ダイアジノン

米国ではダイアジノンはクロルピリホスと共に家庭用に多く用いられる農薬の1つであり、高濃度の居住者汚染が報告され¹⁶⁾、米国EPAはクロルピリホスの次にダイアジノンのリスク再評価を行い、家屋や庭、芝生への散布を段階的に禁止した¹⁷⁾。これを受けて日本でも室内空气中濃度指針値を0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定した。

今回の結果でダイアジノンの室内汚染がほとんどみられないことは、日本ではダイアジノンを家屋用に使用することが少ないためと考えられる。前回調査のハウスダスト試料⁷⁾についてダイアジノンの残留量を分析⁸⁾した結果においても室内汚染(検出頻度2/15、最高値0.01 $\mu\text{g}/\text{g}$)はほとんどみられなかった(Table 2)。大貫ら¹⁸⁾は2000年度の夏と冬に行った室内空气中有機リン系農薬の測定調査で住宅室内空气中ダイアジノンの検出頻度は2/82(最高値3.3 ng/m^3)と低いことを報告した。松村ら¹⁴⁾や千賀ら¹⁵⁾の調査報告でも室内空气中ダイアジノン濃度は最高値2 ng/m^3 か検出下限(1.4 ng/m^3)未満であった。1980年代には、室内のダニによるアレルギー疾患が社会問題となり、掃除機の紙パックに有機リン剤で防虫処理¹⁹⁾をしたものが販売され、ダイアジノン処理による紙パックからの室内汚染も報告²⁰⁾されたが、今回の調査ではダイアジノンを処理した紙パックはなかった。

4.2.3 フェニトロチオン

1980年の河野と立川の調査報告⁵⁾では、分析した7検体のハウスダスト全検体から0.26~1.90 $\mu\text{g}/\text{g}$ のフェニトロチオンが検出された(Table 2)。日本では室内用や園芸用の殺虫剤スプレーにフェニトロチオン

が広く使用されており、ハウスダスト中フェニトロチオンの検出頻度や濃度は高いものと予想されたが、分析結果は検出頻度は23/32と高いものの、最高値は0.38 $\mu\text{g/g}$ 、平均値は0.04 $\mu\text{g/g}$ と河野と立川の調査より1桁低い値であった。今回の試料と1995年に収集した試料⁷⁾ (検出頻度10/15, 最高値0.33 $\mu\text{g/g}$, 平均値0.05 $\mu\text{g/g}$)を比較すると、検出頻度、最高値、平均値ともほぼ同じ値であり、汚染は低レベルとなっているが、その発生源は常に存在し、継続しているものと考えられた。今回の最高値を示した家庭(家屋29)では、納戸の壁板にキクイムシが発生したためにスプレー式殺虫剤を注入していた。このことは、殺虫剤の使用はハウスダスト中濃度に反映することを示すものである。室内空气中フェニトロチオン濃度の測定では、松村ら¹¹⁾が最高値10 ng/m^3 と報告している。河原ら²¹⁾は農耕地の一般家庭の室内空气中フェニトロチオン濃度(最高値6.3 ng/m^3)を調査し、水稻への農薬散布による室内空気汚染を示唆した。なお、フェニトロチオンの室内空气中指針値は設定されていない。

4.2.4 ペルメトリン

残効性の高いペルメトリンは、防蟻剤、殺虫剤エアロゾルスプレーや防虫シートなど家庭用に多く使用されており、測定結果は検出頻度も高く、最高値、平均値とも分析した薬剤の中では最も高濃度であった。前回調査のハウスダストからも高濃度(検出頻度14/15, 最高値41.4 $\mu\text{g/g}$, 平均値7.09 $\mu\text{g/g}$)で検出⁸⁾されており、1984年の宇野らの調査⁶⁾ (検出頻度5/11, 最高値7.6 $\mu\text{g/g}$, 平均値1.0 $\mu\text{g/g}$) 時期より室内汚染が進行していると考えられた。最高値71.6 $\mu\text{g/g}$ を示した家庭(家屋12)では、約1ヶ月前に燻煙剤を使用したとのことであり、1度燻煙をすると、薬剤は室内に高濃度で残留することを示した。また、加熱蒸散剤の直接曝露は動物実験において生殖臓器などへの悪影響が報告²²⁾され、燻煙剤の使用後は十分な換気が必要であろう。

ペルメトリンによる防蟻処理は、クロルピリホスの場合と同様に家屋内に高濃度汚染を引き起こし、18.8 $\mu\text{g/g}$ の高値を検出した家屋13はペルメトリンによる防蟻処理を1997年夏に行っていた。ペルメトリン汚染源の1つとして、電気掃除機の防虫紙パックがあげられる。紙パックの防虫加工は一時期より減少し、防虫剤も有機リン剤からピレスロイド剤へ移行したが、防虫紙パック(家屋4と18はペルメトリン処理紙パック)の使用は、掃除機の使用時に薬剤を室内

に放散することになる。1 $\mu\text{g/g}$ を超える濃度を示した家庭で、居住者が防蟻剤や殺虫剤を使用していないと回答し、発生源が特定できない場合(家屋6, 7, 10, 14, 15, 16, 17, 19, 27)があった。これらの家屋では、ペルメトリンが建材、建具、畳、内装などに防虫剤として使用されている、あるいは、入居前に防虫剤として散布された等、居住者の認知しないところでの使用があったと考えられる。畳の防虫シートに使用されている場合には、その上で寝た場合に睡眠中に薬剤を吸い込むことになる。ペルメトリンの室内空气中指針値は設定されていないが、ペルメトリンはいわゆる環境ホルモン(外因性内分泌攪乱化学物質)の可能性のある化合物の1つ²³⁾としてリストアップされ、乳幼児の脳神経発達を阻害する危険も報告²⁴⁾された。ピレスロイド剤は毒性が低いとされ、有機リン剤に変わって多く使用されてきた。しかし、安定で、残効性があることは、曝露量が多くなることでもある。薬剤の毒性は全て解っているものではなく、今後明らかになる毒性もある。居住者の知らないところで散布された場合には、居住者への健康影響が起きた場合に原因がつかとめられないこととなる。内装、畳など室内で使用される製品には全て化学物質の表示と説明が必要であろう。

4.2.5 S-421 (8塩化ジプロピルエーテル)

S-421はピレスロイド剤や有機リン剤の効力増強剤として使用されると共に、それ自体にも殺虫効力があるため、防蟻剤、殺虫剤スプレー、内装品や家庭用品等に広く使用されている。1984年の宇野らの報告⁶⁾、1997年の我々の報告⁷⁾そして今回の調査でも検出率は100%であり、S-421がいたるところにあることが示された。家屋6は防蟻処理による室内汚染、家屋18は防虫紙パックによる汚染である。家屋7は汚染源不明であるが、調査の2年前に床板を張り替えたと回答していること、ペルメトリンの高濃度汚染が認められること、S-421はペルメトリンの共力剤として同時に使用されることを考え合わせると、床板張り替え時にペルメトリンとS-421による防虫処理が行われたものと推察できる。

S-421は変異原性があり²⁵⁾、環境中で安定で雨水や環境水から検出され²⁶⁾、母乳²⁷⁾や世界中の魚介類²⁸⁾から検出される蓄積性のある有機塩素剤であり、POPsとして監視すべき物質である。S-421は、その代謝物の毒性や、他の農薬類が存在したときに、ヒトにどのような複合作用が発現されるかは示されておらず、

今後明らかになるであろう毒性を待ってから規制したのでは、PCBsやDDT化合物などのこれまでの有機塩素剤の環境汚染と同じ経路をたどることとなる。

4.2.6 パラジクロロベンゼン

住宅室内空气中に高濃度に検出されるVOCsの1つ^{29,30)}であるパラジクロロベンゼン(室内空气中指針値 $240\mu\text{g}/\text{m}^3$)は全家庭のハウスダストから検出されたが、 $1\mu\text{g}/\text{g}$ を超えた家庭は1軒(家屋24)であった。このレベルは、前回試料の分析結果(平均値 $0.30\mu\text{g}/\text{g}$ 、中央値 $0.16\mu\text{g}/\text{g}$ 、最高値 $1.25\mu\text{g}/\text{g}$ 、 $1\mu\text{g}/\text{g}$ を超えた家庭は2軒⁸⁾)とほぼ同じ値であり、パラジクロロベンゼンの使用量はそれほど変動しないものと考えられた。また、パラジクロロベンゼンはクローゼット、タンスなど閉鎖系で使用される場合が多く、タンスを開けた場合の一時的な高濃度空気汚染はあるものの、シロアリ防除剤処理のような常時の室内汚染は起きにくいものと考えられた。聞き取り調査からは、パラジクロロベンゼンを使っていると回答した家屋のハウスダスト中レベルは、今は使っていないと回答した家屋のレベルより概ね高かった。パラジクロロベンゼンを衣類の防虫剤として使用した場合、終日装着している衣服からの曝露に留意することが必要である³¹⁾。

おわりに

ハウスダスト中殺虫剤濃度は、防蟻処理や殺虫剤スプレーの使用が多くなりやすい戸建家屋において、集合住宅よりも高くなることがあるが、それらは、居住者の関与するところである。しかし、フェニトロチオン、ペルメトリンやS-421など、建具、内装、家庭用品等に広く使用されている薬剤は、戸建家屋・集合住宅を問わず、居住者が知らないうちに高濃度室内汚染を惹起している場合がある。防蟻処理や燻煙剤・殺虫剤スプレーの多数回使用は、室内汚染レベルを確実に上昇させ、そして、その汚染は短期間には減少しない。防蟻剤には、有機リン剤、カーバメイト剤、ピレスロイド剤の他にも農薬成分である多くの種類の殺虫剤が使用されており、また、室内用の殺虫剤スプレーには多種類のピレスロイド剤が使用されている。農薬成分にはいわゆる環境ホルモン(外因性内分泌攪乱化学物質)と指摘されるものが多くあり、低レベルの曝露も生体影響が考えられる。特に、経気道摂取は薬剤が直接肺胞の血管に接触するため、経口摂取よりも吸収量が高いとされるので、生体への悪影響を出来る限り小さくするためには、室内空气中濃度を低下させること

が重要である。殺虫剤など全ての薬剤の室内汚染を調査することは大変な労力を要する。しかし、その調査により室内汚染実態を把握し、曝露量を下げる方策をとることは居住者の健康にとって必要なことである。室内における農薬成分の居住者曝露の防止には、居住者の出来ることとして、必要以上に殺虫剤を使用しないこと、換気により空气中濃度を下げること、薬剤を吸着したハウスダストを掃除により除去することが重要であるが、今後は、企業や行政に対しても、室内で使用される製品を起源とする有害化学物質に対し、室内環境への負荷量を明確に表示する制度³²⁾の必要性が問われている。

文 献

- 1) D. E. Camann, J-P. Hsu, R. C. Fortmann, J. W. Roberts, R.G. Lewis: Association between measured pesticide levels in indoor air and carpet dust in the home. Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Publ. VIP-21. Pittsburgh, PA., Air & Waste Management Association, p1113-1121(1991).
- 2) R. G. Lewis, R. C. Fortmann, D. E. Camann: Evaluation of methods for the monitoring of the potential exposure of small children to pesticides in the residential environment, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 26, 37-46 (1994).
- 3) K. S. Roinestad, J. B. Louis, J. D. Rosen: Determination of pesticides in indoor air and dust, *J. AOAC. Int.*, 76, 1151-1126 (1993).
- 4) R. G. Lewis, R. C. Fortune, R. D. Willis, D. E. Camann, J. T. Antley: Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size, *Environ. Health Perspect.*, 107, 721-726 (1999).
- 5) 河野公栄, 立川 涼: 居住室内の農薬汚染, 日本農芸化学会 昭和55年度大会(福岡)講演要旨集 p365 (1980).
- 6) 宇野正清, 陰地義樹, 佐々木美智子, 谷川 薫: 家屋内のピレスロイドの残留について, *衛生化学*, 30, 207-210 (1984).
- 7) 吉田精作, 田口修三, 福島成彦: 家屋内塵芥中の残留オクタクロロジプロピルエーテル, 同上, 43, 64-67 (1997).
- 8) 吉田精作, 田口修三, 田中之雄: 室内農薬汚染—ハウスダストに残留するダイアジノン, ペルメトリン及びパラジクロロベンゼン—, 大阪府立公衛研所報, 第40号, 33-36 (2002).
- 9) J. D. Sherman: Chlorpyrifos (Dursban)-associated birth defects: Report four cases, *Arch. Environ. Health*, 51, 5-8(1996).
- 10) U. S. Environmental Protection Agency: Human health risk assessment, Chlorpyrifos (revised), June 8, 2000.
- 11) 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).
- 12) 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気中のシロアリ防除剤濃度, *衛生化学*, 37, 332-336 (1991).
 - 13) 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, *衛生化学*, 42, 354-359 (1996).
 - 14) 松村年郎, 濱田実香, 伊藤健司, 安藤正典, 磯崎昭徳: 室内空気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).
 - 15) 千賀芳紀, 雨谷敬史, 大浦健, 杉崎充, 房家正博, 松下秀鶴: 清水市一般家庭内における有機リン化合物及び有機ハロゲン化合物の濃度調査(夏季・冬季), 平成13年度室内環境学会総会講演集, *室内環境学会誌*, 4, 104-105 (2001).
 - 16) R. G. Lewis, C. R. Fortune, F. T. Blanchard, D. E. Camann: Movement and deposition of two organophosphorus pesticides within a residence after interior and exterior applications. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 51, 339-351 (2001).
 - 17) U. S. Environmental Protection Agency: Diazinon revised risk assessment, December 5, 2000.
 - 18) 斎藤育江, 瀬戸博, 大貫綾, 上原真一: ODS ディスクを利用した室内空気中有機リン系農薬の測定, 第25回全国衛生化学技術協議会年会(千葉)講演集, p114-115 (2001).
 - 19) 小川広, 桂英二, 兼俊明夫, 金島弘恭: 掃除機の紙パックフィルターに使用されている抗菌剤および防虫剤について, 第38回全国衛生化学技術協議会年会(北海道)講演集, p122-123 (1988).
 - 20) 植村振作, 山崎昌子: こんなに使っていいかしら 家庭にひそむ農薬, 三省堂, p115-129 (1989).
 - 21) 河原純子, 熊谷一清, 柳沢幸夫: 有機リン系殺虫剤による大気汚染に関する研究, 平成13年度室内環境学会総会講演集, *室内環境学会誌*, 4, 186-187 (2001).
 - 22) 市川勇, 北森茂樹, 山崎健一: 加熱蒸散殺虫剤のラックトに及ぼす毒性学的影響に関する実験的研究, 平成13年度室内環境学会総会講演集, *室内環境学会誌*, 4, 170-171 (2001).
 - 23) 環境庁環境保健部環境安全課: 外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画 SPEED'98, (1998).
 - 24) 今村理左, 倉科かおり, 津田正明: 日本内分泌攪乱化学物質学会第二回研究発表会(神戸)要旨集 p145 (1999).
 - 25) 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: プレスロイド系殺虫剤およびその共力剤(1,1'-オキシビス[2,3,3,3'-テトラクロロプロパン])のAmes変異原性, *Environ. Mutagen Res.*, 20, 29-33 (1998).
 - 26) 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ロジプロピルエーテルとヘキサクロロシクロヘキサン濃度, *衛生化学*, 42, 529-533 (1996).
 - 27) 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).
 - 28) S. Yoshida, S. Taguchi, M. Kitagawa: Isolation of a new organochlorine pollutant 2,3,3,3,2',3',3',3'-octachlorodipropyl ether from fish, *ibid.*, 67, 568-573 (2001).
 - 29) 松村年郎, 濱田実香, 中村豊, 磯崎昭徳: 加熱脱着GC/MS法による室内空気中におけるVOCs測定法の検討とそのアプリケーションについて, 平成11年度室内環境学会総会講演集, *室内環境学会誌*, 2, 60-61 (1999).
 - 30) 斎藤育江, 大貫綾, 瀬戸博, 上原真一, 藤井孝: 室内空気中化学物質の実態調査—平成11年度—, *東京衛研年報*, 52, 221-227 (2001).
 - 31) 浅川富美雪, 山本俊介, 須那滋, 戴紅, 平尾智広, 實成文彦: 室内空気中VOCs濃度と個人曝露—パラジクロロベンゼン暴露を検体として—, 平成12年度室内環境学会総会講演集, *室内環境学会誌*, 3, 92-95 (2000).
 - 32) 柳沢幸夫: 製品の室内環境負荷表示制度, 平成13年度室内環境学会総会講演集, 同上, 4, 166-167 (2001).