シロアリ駆除剤クロルピリホス及び S-421 による室内空気汚染

桂 英二,^a 小川 広,^a 小島弘幸,^a 福島 明^b

北海道立衛生研究所,^a 北海道立寒地住宅都市研究所^b

Indoor Air Pollution by Chlorpyrifos and S-421 after Application for Termite Control

EIJI KATSURA,^a HIROSHI OGAWA,^a HIROYUKI KOJIMA^a and AKIRA FUKUSHIMA^b

Hokkaido Institute of Public Health,^a West 12, North 19, Kita-ku, Sapporo 060, Japan

and Hokkaido Prefectural Cold Region Housing and Urban Research Institute,^b

4-1 24Ken, Nishi-ku, Sapporo 063, Japan

(Received March 18, 1996)

Indoor air pollution by chlorpyrifos and S-421 applied to building timbers for the control of termite was studied.

Chlorpyrifos and S-421 in indoor air were adsorbed on silica gel by suction using a diaphragm air pump, eluted with 50 ml of acetone and determined by gas chromatograph-mass spectrometry.

Chlorpyrifos and S-421 levels in indoor air ranged from 0 to 0.258 and from 0.012 to 0.174 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively and tended to be higher in summer with a rise in atmospheric temperature than those in other seasons. Chlorpyrifos and S-421 levels in the air of the Japanese-style room are higher than those of the wash room. The chlorpyrifos and S-421 levels were found to decrease by the use of a ventilator.

Key words — chlorpyrifos; S-421; indoor air; termite

緒 言

近年、住宅の高気密化に伴い、有機溶剤やホルムアルデヒドなどの揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOC) による室内空気汚染が注目されてきている。VOC の発生源として家庭用品や建材が考えられており、接着剤、ワックス、壁紙、木材等からトルエンなどの有機溶剤を始めとする数多くの VOC が検出されている。VOC による室内空気汚染に関しては、多くの調査、報告がなされている。例えば、ホルムアルデヒドについては、松村ら,^{1,2)} 三谷ら,³⁾ 井上ら,⁴⁾ 村松ら⁵⁾ の報告があり、シロアリ駆除剤のクロルデンについては、Wrightら,⁶⁾ Louis ら,⁷⁾ 植田ら⁸⁾ の報告がある。

シロアリ駆除剤としては、過去にクロルデンが大量に使用されていたが、1986 年に化審法特定物質に指定され使用が禁止されたため、以後、種々の殺虫剤がシロアリ駆除剤として使用されるようになった。なかでもクロルピリホスやホキシム等の有機リ

ン系殺虫剤が全使用量の約 70% を占めており、特にクロルピリホスの使用量が増加した。クロルピリホスは劇物であり、室内空気汚染による健康被害が懸念されている。クロルピリホスによる室内空気汚染に関しては、クロルピリホスを処理した土壤中での残留量及び室内空気中の濃度を測定した Wrightら⁹⁻¹²⁾ の報告がある。

一方、有機塩素系のオクタクロロジプロピルエーテル (S-421) はピレスロイド系殺虫剤の共力剤として併用されていることが多いといわれているが、S-421 自身にも殺シロアリ活性が認められており、¹³⁾ 最近では単独で大量に使用されている例が増えている。S-421 については、宮崎ら,^{14,15)} 宇野ら¹⁶⁾ により母乳の汚染が報告されている他、中村ら,¹⁷⁾ 金子ら¹⁸⁾ により防虫加工された家庭用品における含有量の調査が報告されている。さらに、宇野ら¹⁹⁾ により一般家庭の電気掃除機中の集塵袋内容物から S-421 が検出されたという報告があるが、室内空気中の S-421 濃度を測定した報告はない。

シロアリ駆除剤は住宅の柱や壁等広範囲の部分に大量に処理されていることから、シロアリ駆除剤による健康被害が懸念されている。一方、北海道など寒冷地の住宅は高气密、高断熱仕様であり、冬期間は暖房により室温は20℃以上である場合が多く、窓の開閉による換気も少ない。そのため、特に、冬期間の室内空気中の汚染が懸念されているが、その実態は明らかにされていない。そこで、シロアリ駆除剤による健康被害を未然に防止するために、使用量の多いクロルピリホス及びS-421について、建築後の室内空気中の濃度推移など室内空気中の汚染状況を調査したので報告する。

実験方法

1. 試薬 クロルピリホス及びS-421は林純薬工業製農薬標準品を、カラムクロマトグラフィー用シリカゲルはメルク社製 Silica gel 60(70-230 メッシュ)を、その他の試薬は関東化学製特級品を用いた。

2. 調査対象住宅 住宅A：木造2階建の2世帯住宅で平成6年10月下旬に完成、平成6年11月5日に入居したが、1階部分は調査期間中居住していなかった。処理薬剤は三共レントレク油剤(クロルピリホス1.0%含有)で、平成6年7月13日に根太に、平成6年7月19日に1階部分の壁と柱に使用基準(クロルピリホス2.3 g/m²)に従って処理した。夏期は冷房を使用せず、冬期の暖房はセントラルヒーティングで室温は22℃に設定している。また、換気はレジスターによる自然換気である。調査は内装工事終了後約1カ月ごとに、1階の和室(6畳)及び洗面室において行った。

住宅B：木造2階建てで平成6年10月中旬に完成、平成6年11月5日に入居した。処理薬剤はケミホルツターマイト TM 730(S-421 24%含有)で、平成6年7月25日に根太に、平成6年8月9日に1階部分の壁と柱に使用基準(S-421 8.0 g/m²)に従って処理した。夏期は冷房を使用せず、冬期の暖房はセントラルヒーティングで室温は22℃に設定している。また、換気はレジスターによる自然換気である。調査は内装工事終了後1-4カ月ごとに、1階の和室(6畳)及び洗面室において行った。

住宅C：木造2階建の2世帯住宅で平成5年2月下旬に完成、平成5年2月25日に入居し、1階2階とも通常の生活に使用している。処理薬剤は、クロルピリホスを含む薬剤とS-421を含む薬剤の混合剤であるが、その詳細については不明である。夏期は

冷房を使用せず、換気はレジスターによる自然換気である。また、冬期は、暖房はセントラルヒーティングで室温は22℃に設定しており、換気は強制換気で交換容量は1時間当たり200 m³である。調査は平成7年7月5日と平成8年1月29日の2回、1階の和室(6畳)において行った。なお、調査した和室は客間であるため、常時生活には使用していない。

住宅D, E, F：いずれも木造2階建てで、それぞれ平成6年10月、平成6年4月及び平成4年10月に完成し、1階2階とも通常の生活に使用している。処理薬剤は、クロルピリホスを含む薬剤とS-421を含む薬剤の混合剤であるが、その詳細については不明である。夏期は冷房を使用せず、換気はレジスターによる自然換気である。調査は平成7年8月9日に、1階の和室(6畳)において行った。

なお、住宅C, D及び住宅E, Fはそれぞれ同一の建築会社によって建築されたものである。また、いずれの住宅においても、調査時間中に家庭用殺虫剤等は使用しなかった。

3. 室内空気の採取 ガラスろ過器(柴田15 AG 2, 20 mm i.d.×100 mm)にシリカゲルを10 g充填し、石英ウールをつめて吸着カラムとした。吸着カラムを部屋中央部、高さ1 mの位置に設置し、吸引ポンプ(柴田IP-20L型)を接続して、吸引速度10 l/minで6時間室内空気を吸引した。室内空気の採取は、原則として、午前10時から午後4時までの日中に、窓を閉め切った状態で行った。

4. 試験溶液の調製 空気吸引後、吸着カラムに直接アセトン50 mlを流し、被検物質を溶出させた。この溶出液をロータリーエバポレーターで約2 mlに濃縮し、*n*-ヘキサン100 mlを加えた後、無水硫酸ナトリウムにより脱水した。ロータリーエバポレーター及び窒素ガス吹き付けにより最終容量0.1-1 mlに濃縮し、試験溶液とした。得られた試験溶液をガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)により分析した。

なお、ガス状及び粒子状物質に吸着されているクロルピリホス及びS-421の合計量を測定して室内空気中濃度とした。

5. 装置及び測定条件 GC-MS装置：島津製作所製 PARVUM QP-5000, カラム：DB-1(J&W, 0.25 mm i.d.×15 m, 0.25 µm), カラム温度：60℃-280℃(10℃/min), 注入口温度：250℃, イオン源温度：280℃, キャリヤーガス：He 3.6 ml/min, イオン化法：EI (70 eV)

6. 添加回収試験 永美らの方法²⁰⁾に準じて

Fig. 1. Total Ion Chromatograms and Mass Spectra of S-421

A) column: DB-1, 0.25 mm i.d. $\times$ 15 m, 0.25 μ m film; column temp.: 60–280°C (10°C/min). B) column: DB-1, 0.25 mm i.d. $\times$ 30 m, 0.25 μ m film; column temp.: 60–280°C (10°C/min).

行った。すなわち、ガラス管にクロルピリホス及び S-421 を 0.1, 1 及び 10 μ g 添加し、窒素ガス吹き付けにより溶媒を留去した後、吸着カラムを連結して室温で 6 時間空気を吸引した (吸引速度 10 l/min)。

結果及び考察

1. GC-MS によるクロルピリホス及び S-421 の分析

長さ 15 m 及び 30 m の無極性キャピラリーカラ

ム(DB-1, J&W 社)を用いて S-421 を分析した時の、トータルイオンクロマトグラム及びマススペクトルを Fig. 1 に示した。長さ 15 m のカラムを用いて分析した場合、S-421 は単一のピークとなった。一方、長さ 30 m のカラムを用いて S-421 を分析した場合、4 本の分解ピークを含む 5 本のピークが得られ、各ピークの強度は分析ごとのバラツキが大きかった。また、他社の無極性キャピラリーカラム(Rtx-1, Restec 社)を用いて分析した場合も同様の結果となった。

したがって、S-421 は長さ 15 m の無極性キャピラリーカラムを用い、モニターイオンとして m/z 79 及び m/z 130 を選択し、選択イオン検出モードで分析した。同様に、クロルピリホスはモニターイオンとして m/z 197 及び m/z 314 を選択して分析した。

2. 空気吸引によるクロルピリホス及び S-421 の添加回収試験

クロルピリホスを 0.1, 1 及び 10 μg 添加した時の添加回収率は、それぞれ 102.0%, 98.8% 及び 98.8% と良好な結果が得られた。S-421 を 0.1, 1 及び 10 μg 添加した時の添加回収率は、それぞれ 98.1%, 99.8% 及び 98.4% であった。また、空気吸

Fig. 2. Concentration of Chlorpyrifos in Indoor Air after Application for Termite Control

Air samples were taken at house-A. The data of temperature were obtained from the AmeDAS (Automated Meteorological Data Acquisition System) data set. ○, Japanese-style room; △, wash room; ●, mean daily temperature.

引後、ガラス管内をアセトンで洗って分析した結果、いずれも検出されず、ガラス管内には残留していなかった。なお、クロルピリホス及び S-421 を添加せずに実験室内の空気を 6 時間吸引した場合には、クロルピリホス及び S-421 は検出されなかった。

3. 室内空気中のクロルピリホス及び S-421 濃度

住宅 A: 住宅完成後、定期的に室内空気中のクロルピリホス濃度を測定した結果及び調査期間中の調査地の日平均気温(気象庁, アメダスのデータ)を Fig. 2 に示した。室内空気中のクロルピリホス濃度は 5 月以降気温の上昇とともに上昇し、最高値は和室で $0.258 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8 月 27 日)、洗面室で $0.134 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (7 月 26 日) であった。冬期間(12 月-3 月)のクロルピリホス濃度の平均は、和室で $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、洗面室で $0.013 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で夏期の最高値に比べると 1/10 以下の低い値となった。このように、クロルピリホス濃度は夏期に高い値となったが、これはクロルピリホスの木材からの揮発に外気温が大きく影響していることと、調査した 1 階部分が調査期間中通常の生活に使用しておらず、窓の開閉による換気をほとんど行っていなかったためと考えられる。また、和室の方が洗面室よりも高い濃度となったが、これは洗面室においては床に張られているビニールクロスにより、クロルピリホスの室内への放散が抑制されているためと考えられる。

住宅 B: 住宅完成後、定期的に室内空気中の S-421 濃度を測定した結果及び調査期間中の調査地の日平均気温(気象庁, アメダスのデータ)を Table I に示した。室内空気中の S-421 濃度は、和室及び洗面室いずれも処理後最初に測定した 9 月 13 日が最も高くそれぞれ $0.156 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び $0.083 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。9 月 13 日は薬剤処理 2 カ月後であり、外気

TABLE I. Indoor Air Levels of S-421 Following Termiticide Application

Sampling date	S-421 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Temperature ^{a)} (°C)
	Japanese-style room	Wash room	
Sep. 13, 1994	0.156	0.083	18.9
Oct. 18, 1994	0.075	0.030	9.6
Dec. 13, 1994	0.050	0.033	-1.6
Apr. 28, 1995	0.044	0.035	13.8
Aug. 30, 1995	0.058	0.061	21.8
Oct. 18, 1995	0.042	0.039	14.9

Air samples were taken at house-B. The data of temperature were obtained from AMEDAS (Automated Meteorological Data Acquisition System) data set. a) Mean daily temperature.

TABLE II. Chlorpyrifos and S-421 Levels in the Air of the Japanese-Style Room

Sampling location	Sampling date	Chlorpyrifos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S-421 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Temperature ^{a)} ($^{\circ}\text{C}$)
House-C	Jul. 5, 1995	0.154	0.174	18.9
House-C	Jan. 29, 1996	ND	0.012	-4.6
House-D	Aug. 9, 1995	0.047	0.021	20.8
House-E	Aug. 9, 1995	0.005	0.108	20.8
House-F	Aug. 9, 1995	0.002	0.053	20.8

The data of temperature were obtained from the AMeDAS (Automated Meteorological Data Acquisition System) data set. a) mean daily temperature. ND: not detected ($<0.001\mu\text{g}/\text{m}^3$).

温も高く、入居前で窓の開閉をほとんど行っていなかったために、S-421 濃度は高い値となったと考えられる。S-421 濃度は以後徐々に低下したが、クロルピリホスの場合 (住宅 A) と同様、夏期 (8 月 30 日) に $0.058\mu\text{g}/\text{m}^3$ (和室) 及び $0.061\mu\text{g}/\text{m}^3$ (洗面室) と上昇し、以後再び低下した。しかし、夏期の測定値と冬期の測定値を比較すると、住宅 A の場合と異なり、その差は小さかった。これは、測定した 1 階部分も通常の生活に使用しており、夏期には窓の開閉を行っていたためと考えられる。また、S-421 もクロルピリホスの場合と同様に和室の方が洗面室よりも高い濃度となった。

住宅 C—F: クロルピリホス及び S-421 の両薬剤が検出された 4 軒の住宅における調査結果を Table II に示した。夏期に測定したクロルピリホス濃度と S-421 濃度を比較すると、住宅 C, D ではどちらもほぼ同じ値となったが、住宅 E, F では S-421 濃度の方がクロルピリホス濃度よりも 20 倍以上高い値となった。これは、建築会社により処理する薬剤の量が異なるためと考えられる。夏期の測定でクロルピリホス及び S-421 濃度いずれも 4 軒のうちで最も高い値となった住宅 C (クロルピリホス: $0.154\mu\text{g}/\text{m}^3$, S-421: $0.174\mu\text{g}/\text{m}^3$) について冬期にも測定した結果、S-421 濃度は 1/10 以下 ($0.012\mu\text{g}/\text{m}^3$) となり、クロルピリホスは検出されなかった。これは、外気温が低かったことと、冬期間強制換気を行っていたためと考えられる。木材中でのクロルピリホス及び S-421 残存量は築年数が経つほど減少し、それに伴って木材からの揮発量が減少するため、室内空気中のクロルピリホス及び S-421 濃度は新しい住宅ほど高い値となると考えられている。そこで、同じ建築会社の住宅について、夏期における室内空気中のクロルピリホス及び S-421 濃度を比較すると、住宅 E, F では予想どおり新しい方 (住宅 E) がクロルピリホス及び S-421 濃度が高くなった。一方、住宅 C, D では逆の結果となった。これは、室温や換気等

の生活状況の違いによると考えられるが、薬剤使用量が異なっていた可能性も考えられ、その原因は明らかではない。

今回、6 軒の住宅について室内空気中のクロルピリホス及び S-421 濃度を測定した結果、調査期間を通して室内空気中のクロルピリホス濃度は $0-0.258\mu\text{g}/\text{m}^3$, S-421 濃度は $0.012-0.174\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

室内空気中のクロルピリホス濃度に関して、Wright らは築 4 年目の住宅で $1-9\mu\text{g}/\text{m}^3$, 築 8 年目の住宅で最高 $0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出されたと報告しており、今回の著者らの測定値に比べて非常に高い値となっている。これは、Wright らの調査した住宅が土壌にもシロアリ駆除剤を処理しているなど、薬剤の処理方法や処理量が著者らの調査した住宅と異なるためと考えられる。北海道においては住宅のシロアリ被害が非常に少ないので、土壌にシロアリ駆除剤を処理することはほとんどなく、そのため室内空気中のクロルピリホス濃度も低かったと考えられる。

また、住宅の高気密化に伴い、冬期間の室内汚染が懸念されたが、室内空気中のクロルピリホス及び S-421 濃度は外気温の高い夏期の方が冬期よりも高い値となった。これは、室内空気中のホルムアルデヒド濃度が外気温の上昇に伴って上昇するという三谷ら³⁾の報告と一致した。さらに、クロルピリホスが強制換気を行うことによってほとんど検出されなくなるなど、換気の影響が大きいことが確認された。

このように室内空気中のクロルピリホス及び S-421 濃度は、薬剤処理状況、住宅の築年数、気候、換気等の生活状況等によって異なると考えられる。

農薬の毒性評価に関して、1 日摂取許容量 (ADI) が設定されている。クロルピリホスの ADI は $0.01\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$ であり、成人 (体重 50kg) の 1 日の呼吸量を 15m^3 とすると、室内空気中の許容濃度は $33.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。また、National Academy of Science

(NAS)のガイドラインは $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、今回の測定値はこれらの値に比べて低い値となった。しかし、各種化学物質の低濃度、長期間暴露により身体の不調を訴える人もおり、今回の結果は健康被害

が起これないことを保証するものではない。さらに、S-421についても毒性が低いといわれているが、長期間暴露による健康被害と同時に環境汚染についても注意を払う必要があると考えられる。

引用文献

- 1) 松村年朗, 村松 學, 亀谷勝昭, 日本公衆衛生学雑誌, **30**, 303 (1983).
- 2) 松村年朗, 長田英二, 小嶋茂雄, 大気汚染学会誌, **28**, 140 (1993).
- 3) 三谷一憲, 土屋博信, 酒井 潔, 山中克己, 公害と対策, **21**, 42 (1985).
- 4) 井上明生, 木材工業, **41**, 21 (1986).
- 5) 村松 學, 岡本繁雄, 鈴木路子, 松村年朗, 笹野英雄, 大気汚染学会誌, **27**, 314 (1992).
- 6) C.G. Wright, R.B. Leidy, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **28**, 617 (1982).
- 7) J.B. Louis, K.C. Kisselbach, Jr., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **39**, 911 (1987).
- 8) 槌田 博, 朱 曉明, 加藤龍夫, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, **16**, 137 (1990).
- 9) C.G. Wright, R.B. Leidy, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 582 (1978).
- 10) C.G. Wright, R.B. Leidy, H.E. Dupree, Jr., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, 561 (1988).
- 11) C.G. Wright, R.B. Leidy, H.E. Dupree, Jr., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **46**, 686 (1991).
- 12) C.G. Wright, R.B. Leidy, H.E. Dupree, Jr., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **52**, 131 (1994).
- 13) 小西清司, 奥村健也, 志澤寿保, 木材保存, **14**, 8 (1988).
- 14) T. Miyazaki, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **29**, 566 (1982).
- 15) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄, 食衛誌, **26**, 666 (1985).
- 16) 宇野正清, 岡田 作, 陰地義樹, 農沢宗利, 中平宏志, 谷川 薫, 奈良県衛生研究所年報, **17**, 94 (1982).
- 17) 中村義昭, 金子正美, 森謙一郎, 観 照雄, 鈴木助治, 渡辺四男也, 東京都立衛生研究所年報, **39**, 73 (1988).
- 18) 金子正美, 中村義昭, 森謙一郎, 観 照雄, 渡辺四男也, 東京都立衛生研究所年報, **41**, 85 (1990).
- 19) 宇野正清, 陰地義樹, 佐々木美智子, 谷川 薫, 衛生化学, **30**, 207 (1984).
- 20) 永美大志, 宇野正清, 陰地義樹, 田中 健, 山添 胖, 奈良県衛生研究所年報, **22**, 93 (1987).