

室内空气中化学物質の実態調査
(フタル酸エステル類及びリン酸エステル類等)
- 平成12年度 -

斎藤育江*, 大貫文*, 瀬戸博*, 上原真一*, 鈴木孝人**

Survey of Indoor Air Chemicals (Phthalate esters and Organophosphate esters): July 2000-March 2001

Ikue SAITO*, Aya ONUKI*, Hiroshi SETO*, Shin-ichi UEHARA* and Takahito SUZUKI**

The concentrations of 35 semi-volatile organic compounds were measured in indoor and outdoor air. The samples were collected from 43 houses, 27 buildings and 34 outdoor points in Tokyo during the summer and winter seasons between July 2000 and March 2001.

The compounds detected in indoor air were 10 plasticizers, 10 organophosphate flame-retardants, 4 organophosphorus pesticides and permethrin. The plasticizers predominantly detected in indoor air were di-n-butyl phthalate and di-2-ethylhexyl phthalate which reached levels as high as 7.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The organophosphate flame-retardant detected with the highest concentration was tris(2-chloroisopropyl)phosphate (14.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). The 4 organophosphorus pesticides detected in indoor air were dichlorvos, diazinon, chlorpyrifos and fenitrothion. Fenitrothion was detected with the highest concentration of 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Almost all compounds detected in indoor air were higher in summer than in winter and higher in offices than in houses with the median concentrations. The levels of di-n-butyl phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate, chlorpyrifos and diazinon in every structure studied did not exceed the guidelines set by the Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan.

Keywords: 室内空気 indoor air, 外気 outdoor air, フタル酸エステル類 phthalate esters, アジピン酸エステル類 adipate esters, 有機リン系難燃剤 organophosphate flame-retardant, 有機リン系殺虫剤 organophosphorus pesticide, ペルメトリン permethrin, 可塑剤 plasticizer, 半揮発性有機化合物 semi-volatile organic compound, 内分泌かく乱化学物質 endocrine disrupter

緒言

既に報告したように、平成11年度に行った調査の結果¹⁾、住宅及びオフィスビルの室内空気はホルムアルデヒド、揮発性有機化合物(VOC)に加え、フタル酸エステル類によっても汚染されていることが明らかとなった。フタル酸エステル類は、主にプラスチックの可塑剤として使用されており、蒸気圧が低いことから半揮発性有機化合物(SVOC)に分類されている。これらは、プラスチック製品中では樹脂に結合していないため、分子運動によって製品表面に浸出したフタル酸エステル類の一部は、粉塵への吸着及び空気中への揮発により室内空気を汚染していると考えられる。一方SVOCによる室内空気汚染については、可塑剤のフタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、有機リン系殺虫剤のクロルピリホス及びダイアジノン、カーバメート系殺虫剤のフェノカルブについては、室内濃度の指針値が厚生労働省から示されている(平成12~14年)。しかし、他の

SVOCについては、室内空気汚染に関する詳細なデータが無く、シックハウス等化学物質による健康影響を解明する上でも早急にその実態を把握する必要がある。

そこで、平成12年度はフタル酸エステル類(12種)に加え、シックハウスの原因と考えられる物質あるいは内分泌かく乱作用が疑われる物質で、室内空気汚染の可能性が懸念されるSVOC 23種を新たに追加して調査を行った。それらの内訳は、可塑剤のアジピン酸エステル類(2種)、有機リン系難燃剤(11種)、有機リン系殺虫剤(9種)及びピレスロイド系殺虫剤(1種)であり、合計35種のSVOCについて夏期及び冬期に住宅及びオフィスビルの室内及び外気濃度を調査した結果を報告する。

実験材料及び方法

1. 調査対象物質(略号)

フタル酸エステル類: フタル酸ジメチル(DMP), フタル酸

* 東京都立衛生研究所環境保健部環境衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都立衛生研究所環境保健部

ジエチル(DEP), フタル酸ジ-*i*-プロピル(DiPP), フタル酸ジアリル(DAP), フタル酸ジ-*n*-プロピル(DnPP), フタル酸ジ-*i*-ブチル(DiBP), フタル酸ジ-*n*-ブチル(DnBP), フタル酸ジペンチル(DPeP), フタル酸ブチルベンジル(BBP), フタル酸ジヘキシル(DHP), フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP) 計12物質.

アジピン酸エステル類: アジピン酸ジブチル(DBA), アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA) 計2物質.

有機リン系難燃剤: リン酸トリメチル(TMP), リン酸トリエチル(TEP), リン酸トリプロピル(TPP), リン酸トリ-*n*-ブチル(TBP), リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)(TCIPP), リン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP), リン酸トリス(2-エチルヘキシル)(TEHP), リン酸トリス(ブトキシエチル)(TBEP), リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)(TDCPP), リン酸トリフェニル(TPHP), リン酸トリクレシル(TCP) 計11物質.

有機リン系殺虫剤: ジクロルボス, ダイアジノン, ジクロフェンチオン, クロルピリホスメチル, メチルパラチオン, クロルピリホス, フェントロチオン, マラチオン, ピリダフェンチオン 計9物質.

ピレスロイド系殺虫剤: ベルメトリン

2. 測定方法

測定は既報²⁾に従った. 空気の採取は石英及びODS (Empore C18) フィルターを用いて, アクティブ法により流速10L/分で24時間(14.4m³)行った. 空気採取後のフィルターはアセトンで超音波抽出したのち遠心分離し, 上清を窒素気流下で10倍濃縮して分析用試料とした. 測定対象物質のうちフタル酸エステル類, アジピン酸エステル類及びベルメトリンについてはガスクロマトグラフ-質量分析計(以下GC-MS)により定量分析を行った. なお定量用イオン(*m/z*)及び確認用イオン(*m/z*)は, それぞれ, フタル酸エステル類: 既報²⁾のとおり, アジピン酸ジブチル: 129, 185, アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル: 129, 147, ベルメトリン: 183, 163とした. また, 有機リン系難燃剤及び有機リン系殺虫剤については, ガスクロマトグラフ-炎光度分析計(以下GC-FPD)を用いて分析を行った. なお, 有機リン系殺虫剤のジクロルボスは, 後述の結果に述べるように, これまでに報告された大気濃度調査結果³⁾に比べて, 外気での検出率が高かったため, カラムを替えて物質の確認を行った. カラムに, 調査に使用したDB-17(50%Diphenyl, 50%Dimethylpolysiloxane)よりも固定相の極性が強いDB-624(6%Cyanopropylphenyl, 94%Dimethylpolysiloxane)を用い, 採取日の異なる試料5検体(室内空気3検体, 外気2検体)について, GC-FPDで分析を行った. その結果, いずれも標準物質(ジクロルボス)と保持時間の一致するピークが検出され, 定量計算結果もDB-17の場合とほぼ一致(±10%以内)した. なお, GC-MSは, GC-FPDに比べてジクロルボスの定量下限値が数倍高かったため, 使用しなかった.

3. 調査対象建築物

平成12年7月~平成13年3月の夏期(7~9月)及び冬期(12

月~3月)に, 東京都内の住宅43軒及びオフィスビル27棟において, 1軒あたり室内2カ所で空気の採取を行った. 室内での採取は, 住宅では居間及び寝室, オフィスビルでは事務室及び会議室を中心とした. なお, 空気採取中は特に条件を設けず, 通常的生活状態でサンプリングを行い, 換気, 冷暖房の使用等について生活行動を記録した. また, 同時にアンケートを行い, 住宅の建築構造(木造, 鉄骨, 鉄筋コンクリート)及び建築様式(戸建, 集合), 築年数, リフォームの有無等について調査した.

外気の採取は, 調査対象建築物の約半数(34カ所)で行い, 住宅ではベランダあるいは軒下等, オフィスビルでは屋上あるいは非常階段等で行った.

4. 統計解析

同一の建築物内であっても室内2カ所の測定値は, 最高で20倍程度の差がみられたため, 解析には2カ所の平均値は使用せず, 各測定点の値を使用した. ただし, 検出率の算出にあたっては, 建築物数を単位とした割合を示すため, 測定対象物質が室内2カ所のうち1カ所以上で検出された建築物を「検出」とし, 「検出」された建築物数を建物数合計で除して検出率を算出した. また, 測定を行った部屋で床や壁紙等リフォームのあった建築物では, リフォーム後の年数を築年数とした.

データの検定には, ノンパラメトリックの検定(スティール・ドゥワス)を用いた. また, 相関分析には, 物質濃度の対数値を用いた. なお, 検定及び相関分析は, 検出率が50%以上の項目を対象として行い, 定量下限値以下のデータについては, 定量下限値の1/2の値を代入して解析を行った. また, 中央値を用いた夏期濃度/冬期濃度比(S/W比), 室内濃度/外気濃度比(I/O比)等を算出する際に, 中央値が定量下限値以下の場合についても, 同様に, 定量下限値の1/2の値を代入して比率を算出した.

結 果

1. 建築物の概要

測定を行った住宅(計43軒)を構造及び様式によって分類すると, 木造戸建住宅(以下, 木造戸建)28軒, 鉄骨戸建住宅(以下, 鉄骨戸建)3軒, 鉄筋コンクリート集合住宅(以下, 鉄筋集合)12軒で, 高気密高断熱住宅は含まれていなかった. オフィスビル(計27棟)は延べ面積3,000m²以上の特定建築物23軒, 老人保健施設4軒で, 勤務時間中及び使用時間中は空調設備が作動していた. なお, 住宅は2軒を除き居住住宅で, オフィスビルはすべて使用中であった(勤務日に採取).

建築物の築年数は, 住宅0.1~30年(夏冬平均4.2年), オフィスビル0.2~39年(夏冬平均7.8年)であった.

測定中(24時間)の平均温度及び平均湿度は, 住宅で温度6.9~31.2(夏冬平均21.5), 湿度24.0~72.5%(夏冬平均53.1%), オフィスビルで温度13.8~28.8(夏冬平均24.1), 湿度20.0~68.0%(夏冬平均45.2%), 外気で温度1.3~33.1(夏冬平均17.4), 湿度30.3~87.0%(夏冬平均58.1%)であった.

2. 室内濃度調査

測定対象物質をフタル酸及びアジピン酸エステル類, 有機リン系難燃剤, 有機リン系殺虫剤, ペルメトリンの4物質群に分けて, それぞれの検出率, 濃度統計値, 季節による変動, 室内空気と外気との比較, 住宅とオフィスビルとの比較, 築年数との関連等について解析した結果を述べる.

1) フタル酸及びアジピン酸エステル類

空気中のフタル酸エステル類12種及びアジピン酸エステル類2種を測定したところ, 室内からはフタル酸エステル類8種, アジピン酸エステル類2種が検出され, 外気からはフタル酸エステル類6種及びアジピン酸エステル類2種が検出された. DiPP, DAP, DnPP及びDPePは室内空気及び外気のいずれからも検出されなかった. 季節別の検出率(%)を Table 1 に, 室内濃度及び外気濃度の最大値, 最小値, 中央値を Table 2 に示す. 住宅及びオフィスビルともに夏冬平均の検出率が50%以上だった物質は, DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP及びDEHAの7種であり, DHP及びDCHPは夏冬平均で14.0~51.2%であった. DBAは住宅とオフィスビルで検出率に差があり, 住宅では夏冬平均で48.8%だったのに対し, オフィスビルでは92.6%だった. また, 外気で検出率が高かった(夏冬平均50%以上)物質は, DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP及びDEHAの6種で, DiBP及びDBAの検出率は夏冬平均でそれぞれ23.5%, 32.4%であった. DHP及びDCHPは, 外気からは検出されなかった.

フタル酸エステル類及びアジピン酸エステル類のうち, 夏冬を合わせた中央値が高かったのは, 住宅でDnBP(439 ng/m³), DEHP(292 ng/m³), オフィスビルでDnBP(656 ng/m³), DEHP(283 ng/m³)及びDEP(120 ng/m³)であった. 外気ではDnBP(43.6 ng/m³), DEHP(64.0 ng/m³)の中央値が高かった. また, DMP, DnBP及びDEHPの3物質では, 室内濃度の最高値がµgオーダーに達していた(順に6.1, 7.2, 2.4 µg/m³). ただし, 室内濃度の指針値(DnBP: 220, DEHP: 120 µg/m³)を超えるケースはみられなかった.

次に夏期と冬期の測定値を比較したところ, 室内空気から高頻度に検出されたフタル酸エステル類及びアジピン酸エステル類合計7種(DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP, DEHA)は, 住宅において, いずれも冬期に比べて夏期の濃度が有意に高く, 中央値を用いた夏期濃度/冬期濃度比(以下S/W比)は1.9~5.2であった. これに対してオフィスビルでは, 上記7物質のいずれについても夏期と冬期の濃度の間に有意な差はみられなかった(S/W比 0.98~2.0). また, 外気から高頻度に検出されたフタル酸エステル類及びアジピン酸エステル類合計6種(DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP, DEHA)について同様の解析を行ったところ, 季節により差がみられ, いずれも冬期に比べて夏期の濃度が有意に高かった(S/W比1.4~5.3).

次に, 室内空気と外気とを比較すると, 室内で高頻度に検出された7物質は, 夏期には, BBPを除き, 住宅, オフィ

Table 1. Detection frequency of airborne phthalate and adipate esters

Compounds	Season	House (ns*= 22, nw**=21)			Office (ns=13, nw=14)			Outdoor (ns=17, nw=17)	
		number***	%	**** (%)	number	%	(%)	number	%
DMP	Summer	22	100		13	100		17	100
	Winter	21	100	(100)	14	100	(100)	17	100
DEP	Summer	22	100		13	100		17	100
	Winter	21	100	(100)	14	100	(100)	17	100
DiBP	Summer	22	100		13	100		7	41.1
	Winter	17	80.9	(90.7)	13	92.9	(96.3)	1	5.9
DnBP	Summer	22	100		13	100		17	100
	Winter	21	100	(100)	14	100	(100)	5	29.4
BBP	Summer	21	95.4		10	76.9		14	82.3
	Winter	9	42.9	(69.8)	13	92.9	(85.2)	11	64.7
DHP	Summer	5	22.7		2	15.4		0	0
	Winter	1	4.8	(14.0)	2	14.3	(14.8)	0	0
DCHP	Summer	19	86.3		9	69.2		0	0
	Winter	3	14.3	(51.2)	3	21.4	(44.4)	0	0
DEHP	Summer	22	100		13	100		17	100
	Winter	21	100	(100)	14	100	(100)	17	100
DBA	Summer	6	27.2		11	84.6		5	29.4
	Winter	15	71.4	(48.8)	14	100	(92.6)	6	35.3
DEHA	Summer	22	100		13	100		16	94.1
	Winter	20	95.2	(97.7)	14	100	(100)	12	70.6

* ns: The number of structures in which concentrations were measured during summer season.

** nw: The number of structures in which concentrations were measured during winter season.

***The number of detection was defined as the number of structures in which the compounds were detected in more than one room.

****The detection frequency of two seasons average.

DMP:Dimethyl phthalate, DEP:Diethyl phthalate, DiBP:Di-i-butyl phthalate, DnBP:Di-n-butyl phthalate, BBP:Benzy butyl phthalate, DHP:Di-hexyl phthalate, DCHP:Dicyclohexyl phthalate, DEHP:Di-2-ethylhexyl phthalate, DBA:Dibutyl adipate, DEHA:Di-2-ethylhexyl adipate.

Table 2. Concentrations of airborne phthalate and adipate esters

Compounds	Season	unit: ng/m ³										
		House				Office				Outdoor		
		(ns*= 44, nw**=42)		Med.	(Med.)	*** (ns= 26, nw=28)		Med.	(Med.)	(ns= 17, nw=17)		Med.
Min.	~ Max.	Min.	~ Max.			Min.	~ Max.					
DMP	Summer	4.3 ~ 6,070		48.5		23.6 ~ 2,640		133		3.0 ~ 22.1		10.3
	Winter	3.7	159	25.3	(36.7)	4.4 ~ 1,600		67.1	(83.1)	1.5 ~ 16.7		3.2 (7.4)
DEP	Summer	19.4 ~ 241		84.4		11.2 ~ 334		118		3.3 ~ 19.5		7.2
	Winter	9.8 ~ 145		36.1	(54.6)	3.3 ~ 396		120	(120)	2.0 ~ 42.7		5.0 (6.1)
DiBP	Summer	7.7 ~ 618		26.3		<0.50 ~ 94.6		33.1		<0.50 ~ 41.4		<0.50
	Winter	<0.50 ~ 104		13.8	(20.1)	<0.50 ~ 287		29.4	(31.0)	<0.50 ~ 1.7		<0.50 (<0.50)
DnBP	Summer	78.4 ~ 7,220		883		282 ~ 4,700		744		46.9 ~ 194		79.8
	Winter	77.9 ~ 939		213	(439)	110 ~ 4,110		536	(656)	<30.0 ~ 40.2		<30.0 (43.6)
BBP	Summer	<1.0 ~ 24.3		2.6		<1.0 ~ 38.6		3.0		<1.0 ~ 26.4		2.2
	Winter	<1.0 ~ 36.1		<1.0	(1.9)	<1.0 ~ 9.5		2.6	(2.6)	<1.0 ~ 3.3		1.3 (1.5)
DHP	Summer	<0.50 ~ 3.7		<0.50		<0.50 ~ 1.4		<0.50		<0.50 ~ <0.50		<0.50
	Winter	<0.50 ~ 1.7		<0.50	(<0.50)	<0.50 ~ 3.4		<0.50	(<0.50)	<0.50 ~ <0.50		<0.50 (<0.50)
DCHP	Summer	<0.50 ~ 3.7		0.93		<0.50 ~ 2.2		0.77		<0.50 ~ <0.50		<0.50
	Winter	<0.50 ~ 0.75		<0.50	(<0.50)	<0.50 ~ 0.83		<0.50	(<0.50)	<0.50 ~ <0.50		<0.50 (<0.50)
DEHP	Summer	75.5 ~ 2,370		495		10.8 ~ 829		401		31.8 ~ 547		68.0
	Winter	14.9 ~ 592		158	(292)	32.6 ~ 1,280		257	(283)	15.3 ~ 112		33.9 (64.0)
DBA	Summer	<1.0 ~ 926		<1.0		<1.0 ~ 550		1.4		<1.0 ~ 12.7		<1.0
	Winter	<1.0 ~ 795		2.4	(<0.50)	<1.0 ~ 352		9.4	(5.4)	<1.0 ~ 3.6		<1.0 (<0.50)
DEHA	Summer	3.4 ~ 217		17.1		1.3 ~ 98.7		13.6		<1.0 ~ 10.4		4.7
	Winter	<1.0 ~ 31.3		5.2	(9.1)	1.2 ~ 266		10.1	(12.6)	<1.0 ~ 8.8		1.5 (3.5)

The compounds not detected in this survey were di-*i*-propyl phthalate, diallyl phthalate, di-*n*-propyl phthalate and di-*n*-pentyl phthalate.

* ns: The number of points in which concentrations were measured during summer season.

** nw: The number of points in which concentrations were measured during winter season.

*** The median of two seasons.

スピルとともに、室内の方が外気に比べて有意に濃度が高かった。夏期中央値を用いた室内濃度/外気濃度比(以下1/0比)は、BBPを除いて、住宅3.6~105、オフィスビル2.9~132であった。夏期のBBPについては住宅、オフィスビルともに室内と外気と間に有意な濃度差はみられなかった(1/0比 住宅1.2, オフィスビル1.4)。また、冬期についても同様に、BBPを除き、住宅、オフィスビルともに、室内の方が外気に比べて有意に濃度が高く、冬期中央値を用いた1/0比は、BBPを除き、住宅3.5~55.2、オフィスビル6.7~118であった。なお、冬期のBBPは、オフィスビルと外気との間でのみ有意な濃度差がみられた。

住宅とオフィスビルの室内空気を比較すると、夏期は、室内で高頻度に検出された7物質のうち DEHPのみで有意な差がみられ、オフィスビルに比べて住宅の方が高濃度だった。これに対して、冬期には、いずれの物質も住宅に比べてオフィスビルの方が有意に濃度が高かった(冬期中央値で1.6~5.2倍)。

建築物の築年数と室内濃度との関係については、室内で高頻度に検出された7物質では、住宅においてDMP及びDEHPの濃度と築年数との間に有意な負の相関がみられた(それぞれ $r=-0.342$, $r=-0.291$)。

2) 有機リン系難燃剤

空気中の有機リン系難燃剤11種を測定したところ、室内からは10種が検出され、外気からは7種が検出された。TEHPは室内空気及び外気のいずれからも検出されなかった。季

節別の検出率(%)を Table 3に、室内濃度及び外気濃度の最大値, 最小値, 中央値をTable 4に示す。住宅及びオフィスビルともに夏冬平均の検出率が50%以上だった物質は、TEP, TBP, TCIPP, TCEP及びTBEPの5種であり、TMP, TPP, TCPは夏冬平均で2.3~33.3%の検出率であった。TDCPP及びTPHPは住宅とオフィスビルで検出率に差があり、住宅では夏冬平均でそれぞれ4.7%, 44.2%だったのに対し、オフィスビルでは48.1%, 81.5%だった。また、外気で検出率が高かった(夏冬平均50%以上)物質は、TEP, TBP及びTCIPPの3種で、TMP, TCEP, TBEP及びTPHPは夏冬平均で3~38%の検出率であった。TPP, TDCPP及びTCPは、外気からは検出されなかった。

有機リン系難燃剤のうち、夏冬を合わせた中央値が高かったのは、住宅でTBP(7.1 ng/m³)、オフィスビルでTCIPP(14.9 ng/m³)及びTBP (11.7 ng/m³)であった。外気ではTCIPP(2.0 ng /m³)の中央値が高かった。また、住宅におけるTCIPPについては、室内濃度の最高値が14 µg/ m³と、他の建物に比べて非常に高値を示すケースがみられた。

次に夏期と冬期の測定値を比較したところ、室内空気から高頻度に検出された有機リン系難燃剤5種(TEP, TBP, TCIPP, TCEP, TBEP)は、住宅ではTEP, TBP, TCIPP及びTCEPについては、いずれも冬期に比べて夏期の濃度が有意に高かった(S/W比2.4~7.2)。また、オフィスビルではTEP及びTCEPについて有意な濃度差がみられ、冬期に比べて夏期の方が高かった(S/W比TEP 2.4, TCEP 2.2)。外気から高頻度に検出された有機リン系難燃剤3物質(TEP, TBP, TCIPP)については、いずれも冬期よりも夏期に有意に濃度が高か

Table 3. Detection frequency of airborne organophosphate flame-retardants

Compounds	Season	House			Office			Outdoor		
		(ns*= 22, nw**=21)		**** (%)	(ns=13, nw=14)		**** (%)	(ns=17, nw=17)		**** (%)
		number***	%		number	%		number	%	
TMP	Summer	9	40.9		5	38.5		1	5.9	
	Winter	3	14.3	(27.9)	4	28.6	(33.3)	0	0	(2.9)
TEP	Summer	22	100		13	100		15	8.8	
	Winter	20	95.2	(97.7)	14	100	(100)	4	23.5	(55.9)
TPP	Summer	1	4.5		4	30.8		0	0	
	Winter	0	0	(2.3)	1	7.1	(18.5)	0	0	(0)
TBP	Summer	22	100		13	100		14	82.3	
	Winter	21	100	(100)	14	100	(100)	4	23.5	(52.9)
TCIPP	Summer	22	100		13	100		17	100	
	Winter	16	76.2	(88.4)	14	100	(100)	5	29.4	(64.7)
TCEP	Summer	22	100		13	100		13	76.5	
	Winter	17	81.0	(90.7)	14	100	(100)	0	0	(38.2)
TBEP	Summer	17	77.3		12	92.3		1	5.9	
	Winter	17	81.0	(79.1)	14	100	(96.3)	3	17.6	(11.8)
TDCPP	Summer	1	4.5		3	23.1		0	0	
	Winter	1	4.8	(4.7)	10	71.4	(48.1)	0	0	(0)
TPHP	Summer	12	54.5		11	84.6		1	5.9	
	Winter	7	33.3	(44.2)	11	78.6	(81.5)	1	5.9	(5.9)
TCP	Summer	1	4.5		1	7.7		0	0	
	Winter	0	0	(2.3)	0	0	(3.7)	0	0	(0)

* ns: The number of structures in which concentrations were measured during summer season.

** nw: The number of structures in which concentrations were measured during winter season.

***The number of detection was defined as the number of structures in which the compounds were detected in more than one room.

****The detection frequency of two seasons average.

TMP:Trimethylphosphate, TEP:Triethylphosphate, TPP:Tripropylphosphate, TBP:Tributylphosphate, TCIPP,Tris(2-chloro- isopropyl)phosphate, TCEP:Tris(2-chloroethyl)phosphate, TBEP:Tris(butoxyethyl)phosphate, TDCPP:Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, TPHP:Triphenylphosphate, TCP:Tricetylphosphate.

Table 4. Concentrations of airborne organophosphate flame-retardants

Compounds	Season	unit: ng/m ³											
		House			Office				Outdoor				
		(ns*= 44, nw**=42)		Med. (Med.)	*** (ns= 26, nw=28)		Med. (Med.)	Med. (Med.)	(ns= 17, nw=17)		Med. (Med.)	Med. (Med.)	
TMP	Summer	<1.0 ~ 5.8	<1.0			<1.0 ~ 2.0			<1.0				<1.0 ~ 1.2
	Winter	<1.0 ~ 1.8	<1.0	(<1.0)	<1.0 ~ 99.7	<1.0	(<1.0)	<1.0 ~ <1.0	<1.0	(<1.0)			
TEP	Summer	1.1 ~ 212	6.5		1.9 ~ 57.8	7.4		<0.50 ~ 6.2	0.82				
	Winter	<0.50 ~ 92.4	2.3	(6.0)	<0.50 ~ 41.6	3.1	(6.0)	<0.50 ~ 1.9	<0.50	(0.57)			
TPP	Summer	<0.50 ~ 0.57	<0.50		<0.50 ~ 15.3	<0.50		<0.50 ~ <0.50	<0.50				
	Winter	<0.50 ~ <0.50	<0.50	(<0.50)	<0.50 ~ 2.7	<0.50	(<0.50)	<0.50 ~ <0.50	<0.50	(<0.50)			
TBP	Summer	2.0 ~ 396	12.0		2.1 ~ 77.1	15.1		<0.50 ~ 2.2	0.89				
	Winter	0.78 ~ 52.9	5.0	(7.1)	<0.50 ~ 65.9	8.2	(11.7)	<0.50 ~ 0.74	<0.50	(0.53)			
TCIPP	Summer	1.5 ~ 14,200	6.6		1.8 ~ 124	19.3		1.9 ~ 26.9	3.2				
	Winter	<1.0 ~ 1,740	2.0	(4.3)	<1.0 ~ 171	11.3	(14.9)	<1.0 ~ 12.1	<1.0	(2.0)			
TCEP	Summer	1.6 ~ 372	9.4		1.4 ~ 553	9.7		<1.0 ~ 3.0	2.4				
	Winter	<1.0 ~ 199	2.4	(4.8)	<1.0 ~ 104	4.5	(6.4)	<1.0 ~ <1.0	<1.0	(<1.0)			
TBEP	Summer	<1.0 ~ 66.5	3.6		<1.0 ~ 218	5.9		<1.0 ~ 1.8	<1.0				
	Winter	<1.0 ~ 25.2	<1.0	(2.7)	<1.0 ~ 169	2.1	(3.0)	<1.0 ~ 1.7	<1.0	(<1.0)			
TDCPP	Summer	<1.0 ~ 100	<1.0		<1.0 ~ 8.6	<1.0		<1.0 ~ <1.0	<1.0				
	Winter	<1.0 ~ 1.5	<1.0	(<1.0)	<1.0 ~ 212	5.9	(<1.0)	<1.0 ~ <1.0	<1.0	(<1.0)			
TPHP	Summer	<1.0 ~ 15.1	<1.0		<1.0 ~ 13.5	1.9		<1.0 ~ 1.4	<1.0				
	Winter	<1.0 ~ 5.4	<1.0	(<1.0)	<1.0 ~ 5.0	1.3	(1.6)	<1.0 ~ 2.9	<1.0	(<1.0)			
TCP	Summer	<4.0 ~ 9.2	<4.0		<4.0 ~ 5.0	<4.0		<4.0 ~ <4.0	<4.0				
	Winter	<4.0 ~ <4.0	<4.0	(<4.0)	<4.0 ~ <4.0	<4.0	(<4.0)	<4.0 ~ <4.0	<4.0	(<4.0)			

The compound not detected in this survey was tris(2-ethylhexyl)phosphate.

* ns: The number of points in which concentrations were measured during summer season.

** nw: The number of points in which concentrations were measured during winter season.

*** The median of two seasons.

った (S/W比3.3~6.4)。

次に、室内空気と外気と比較すると、室内で高頻度に検出された5物質は、夏期には、住宅及びオフィスビルともに、室内の方が外気に比べて有意に濃度が高かった。夏期中央値を用いたI/O比は住宅2.1~13.5, オフィスビル4.0~17.0であった。また、冬期についても同様の結果が得られ、冬期中央値を用いたI/O比は住宅4.0~20.0(TBEPは住宅, 外気ともに冬期中央値が定量下限値以下であったため除く), オフィスビル4.2~32.8であった。

住宅とオフィスビルの室内空気を比較すると、夏期は、室内で高頻度に検出された5物質のいずれについても、住宅とオフィスビルの室内で有意な濃度差がみられなかった。これに対して、冬期には、TBP, TCIPP及びTCEPで有意な差がみられ、いずれも住宅に比べてオフィスビルの方が高濃度だった(冬期中央値で1.6~5.7倍)。

建築物の築年数と室内濃度との関係については、室内で高頻度に検出された5物質では、住宅においてTEP及びTBEP濃度と築年数との間に有意な負の相関がみられた ($r=-0.492$, $r=-0.310$)。

3) 有機リン系殺虫剤

空気中の有機リン系殺虫剤9種を測定したところ、室内からは、ジクロロボス, ダイアジノン, クロルピリホス及びフェニトロチオンの4種が検出され、外気からは、ジクロロボス, ダイアジノン及びフェニトロチオンの3種が検出された。ジクロフェンチオン, クロルピリホスメチル, メチルパラチオン, マラチオン及びピリダフェンチオンは室内空気及び外気のいずれからも検出されなかった。季節別の検出率(%)をTable 5に、室内濃度及び外気濃度の最大値, 最小値, 中央値をTable 6に示す。住宅及びオフィスビルともに夏冬平均の検出率が最も高かった物質は、ジクロロボス(住宅65.1%, オフィスビル100%)で、次いでフェニトロチオンの検出率が高かった(住宅37.2%, オフィスビル51.9%)。ダイアジノンは住宅とオフィスビルで検出率に差があり、住宅では夏冬平均で2.3%だったのに対し、オフィスビルでは14.8%であった。クロルピリホスは住宅でのみ検出され(夏冬平均7.0%), オフィスビルでは検出されなかった。外気で最も検出率が高かった物質はジクロロボス(夏冬平均91.2%)で、次いでフェニトロチオンの検出率が高かった(夏

Table 5. Detection frequency of airborne organophosphorus pesticides

Compounds	Season	House		**** (%)	Office			Outdoor		
		(ns*= 22, nw**=21)			(ns=13, nw=14)			(ns=17, nw=17)		
		number***	%		number	%	(%)	number	%	(%)
Dichlorvos	Summer	22	100	(65.1)	13	100	(100)	17	100	(91.2)
	Winter	6	28.6		14	100		14	82.4	
Diazinon	Summer	1	4.5	(2.3)	2	15.4	(14.8)	1	5.9	(2.9)
	Winter	0	0		2	14.3		0	0	
Chlorpyrifos	Summer	1	4.5	(7.0)	0	0	(0)	0	0	(0)
	Winter	2	9.5		0	0		0	0	
Fenitrothion	Summer	12	54.5	(37.2)	7	53.8	(51.9)	10	58.8	(29.4)
	Winter	4	19.0		7	50.0		0	0	

* ns: The number of structures in which concentrations were measured during summer season.

** nw: The number of structures in which concentrations were measured during winter season.

***The number of detection was defined as the number of structures in which the compounds were detected in more than one room.

****The detection frequency of two seasons average.

Table 6. Concentrations of airborne organophosphorus pesticides

Compounds	Season	House		*** (Med.)	Office			Outdoor		
		(ns*= 44, nw**=42)			(ns= 26, nw=28)			(ns= 17, nw=17)		
		Min. ~ Max.	Med.		Min. ~ Max.	Med.	(Med.)	Min. ~ Max.	Med.	(Med.)
Dichlorvos	Summer	0.76 ~ 18.1	3.7	(1.3)	1.0 ~ 16.6	5.8	(4.0)	0.96 ~ 9.8	6.3	(3.1)
	Winter	<0.50 ~ 14.8	<0.50		<0.50 ~ 130	1.8		<0.50 ~ 14.2	1.3	
Diazinon	Summer	<1.0 ~ 3.3	<1.0	<1.0	<1.0 ~ 52.3	<1.0	<1.0	<1.0 ~ 1.8	<1.0	<1.0
	Winter	<1.0 ~ <1.0	<1.0		<1.0 ~ 4.9	<1.0		<1.0 ~ <1.0	<1.0	
Chlorpyrifos	Summer	<1.0 ~ 5.3	<1.0	<1.0	<1.0 ~ <1.0	<1.0	<1.0	<1.0 ~ <1.0	<1.0	<1.0
	Winter	<1.0 ~ 9.3	<1.0		<1.0 ~ <1.0	<1.0		<1.0 ~ <1.0	<1.0	
Fenitrothion	Summer	<1.0 ~ 51.3	<1.0	<1.0	<1.0 ~ 99.7	<1.0	<1.0	<1.0 ~ 6.0	1.3	<1.0
	Winter	<1.0 ~ 1.4	<1.0		<1.0 ~ 1480	<1.0		<1.0 ~ <1.0	<1.0	

The compounds not detected in this survey were dichlorfenthion, chlorpyrifos-methyl, methyl parathion, malathion and pyridaphenthion.

* ns: The number of points in which concentrations were measured during summer season.

** nw: The number of points in which concentrations were measured during winter season.

*** The median of two seasons.

冬平均29.4%)。ダイアジノンは夏冬平均で2.9%の検出率であった。クロルピリホスは外気からは検出されなかった。

有機リン系殺虫剤のうち、夏冬を合わせた中央値が最も高かったのはジクロルボス(住宅1.3 ng/m³, オフィスビル4.0 ng/m³, 外気3.1 ng/m³)であった。また、室内濃度の最高値はオフィスビルにおけるジクロルボス(130 ng/m³), ダイアジノン(52.3 ng/m³)及びフェントロチオン(1,480 ng/m³)で、住宅に比べて高値を示すケースがあった。室内濃度の指針値が示されているクロルピリホス(指針値: 1 µg/m³ただし小児の場合は0.1 µg/m³)及びダイアジノン(指針値: 0.29 µg/m³)については、指針値を超えるケースはみられなかった。

次に、夏期と冬期の測定値を比較したところ、住宅及び外気では、ジクロルボス及びフェントロチオンで季節による濃度差がみられ、冬期に比べて夏期の方が有意に高濃度だった(ジクロルボスのS/W比 住宅14.8, 外気4.8, フェントロチオンのS/W比 外気 2.6 住宅については夏期, 冬期ともに濃度中央値が定量下限値以下であったため, 算出不可)。オフィスビルでは、いずれの物質についても夏期と冬期の濃度の間に有意な差はみられなかった。

次に室内空気と外気とを比較すると、夏期には、住宅及びオフィスビルの室内と外気との間に有意な濃度差はみられなかったが、冬期には、ジクロルボスで、住宅に比べて外気の方が有意に高濃度であり、フェントロチオンでは、外気に比べてオフィスビルの方が有意に濃度が高かった。

住宅とオフィスビルの室内空気を比較すると、夏期には、ジクロルボスで、住宅に比べオフィスビルの方が有意に高濃度だった。また、冬期には、ジクロルボス及びフェントロチオンともに、住宅に比べオフィスビルの方が有意に濃度が高かった。建築物の築年数と室内濃度との関係については、室内で検出された4物質の室内濃度と築年数との間には有意な相関はみられなかった。

4) ペルメトリン

冬期に空気中のペルメトリン濃度を測定したところ、室内空気中からは検出されたが、外気からは検出されなかつ

た。検出率(%)を Table 7に、室内濃度及び外気濃度の最大値, 最小値, 中央値をTable 8に示す。住宅における検出率は10%, オフィスビルでは29%と、オフィスビルの方が約3倍検出率が高かった。また、最大値は住宅で6.4 ng/m³, オフィスビルでは37.9 ng/m³と、最大値でも約6倍, オフィスビルの方が高かった。また、ペルメトリンの測定は冬期のみであったため、季節による濃度比較はできなかった。建築物の築年数と室内濃度との間には有意な相関はみられなかった。

考 察

本調査により、室内空気は多種類の可塑剤及び難燃剤により汚染されていること、有機リン系殺虫剤であるジクロルボス及びフェントロチオンによる空気汚染が広く大気に及んでいることが明らかとなった。また、室内で検出されたSVOCの中央値濃度は住宅よりもオフィスビルにおいて高い傾向がみられた。

室内濃度の中央値が住宅よりもオフィスビルで高かった原因としては、可塑剤、難燃剤、殺虫剤のそれぞれについて次のような理由が考えられた。フタル酸エステル等の可塑剤については、調査を行ったオフィスビルの部屋は、事務室あるいは会議室がほとんどで、事務机、ソファー、OA機器等、樹脂を構成要素に持つ製品が室内に多数存在するため、室内に可塑剤の発生源が多いことが原因と考えられた。また、オフィスビルは、収容人数が50人以上の場合、消防法及びその関係法令により、防火対象物に指定され、防火対策をとることが義務付けられている。したがって、住宅に比べ、室内に難燃加工製品が多く使用されているため、それらから発生した有機リン系難燃剤により室内が汚染されていると考えられた。また、調査を行ったオフィスビルの大部分が特定建築物であり、「建築物における衛生的環境の確保に関する法律(通称:ビル管理法)」の適用を受け、ねずみ、こん虫等の防除を6ヵ月以内ごとに1回行うことが義務づけられている。したがって、オフィスビル内では定期的に殺虫剤が使用されることが多く、住宅に比べて

Table 7. Detection frequency of airborne permethrin

Compounds	Season	House (n*=21)		Office (n=14)		Outdoor (n=17)	
		number**	(%)	number	(%)	number	(%)
Permethrin	Winter	2	(9.5)	4	(28.6)	0	(0)

* n: The number of structures in which concentrations were measured during winter season.

**The number of detection was defined as the number of structures in which the compounds were detected in more than one room.

Table 8. Concentrations of airborne permethrin

Compounds	Season	House (n*=42)				Office (n=28)				Outdoor (n=17)			
		Min.	~	Max.	Med.	Min.	~	Max.	Med.	Min.	~	Max.	Med.
Permethrin	Winter	<0.50	~	6.4	<0.50	<0.50	~	37.9	<0.50	<0.50	~	<0.50	<0.50

* n: The number of points in which concentrations were measured during winter season.

有機リン系殺虫剤が高濃度になる傾向があると考えられた。ただし、今回の調査は、24時間の空気採取を行っているため、オフィスビルにおける測定値は空調設備稼働時（約10時間）と停止時（約14時間）の平均濃度を表している。したがって、労働衛生の観点から、職域における空気由来の化学物質暴露を考えた場合、オフィスビルにおける室内空気中化学物質濃度は、空調設備が稼働している勤務時間帯には、本調査により得られた測定値よりも低いと考えられた。実際、筆者らの研究室でフタル酸エステル類について、空調稼働時の2時間平均値と、空調停止時を含む24時間平均値を比較したところ、前者は後者の40～60%の濃度であった。

室内空気中で検出されたフタル酸エステル類のうち、最も高濃度だったDnBPの生産量は7千t（2001年）、次いで濃度の高かったDEHPの生産量は24万t（2001年）で、両物質ともに建材に広く使用されている⁴⁾。一方、両物質の25における蒸気圧を比較するとDnBP 2.1×10^{-5} mmHgに対しDEHP 7.2×10^{-8} mmHgと、約300倍の差がある。したがって、生産量の多いDEHPよりも、DnBPの方が室内空気中から高濃度に検出されたのは、蒸気圧が大きく異なるためと考えられた。

BBPについては、他のフタル酸エステル類とは異なり、室内空気と外気との濃度差が小さかった。この原因を調べるために、室内で使用されている複数の壁紙、床材、テーブル、ソファ、衣装ケース及びパソコンなど、樹脂を構成要素に持つ製品、約50カ所の表面をふき取り、発生源を調査した。その結果、BBPを含むことが確認されたのは、2カ所のみ（ビニール手袋1種類、延長コード1種類）であった。これに対して、塗装仕上げを施してある住宅の外壁2カ所（鉄骨戸建1カ所及び鉄筋集合1カ所）及びオフィスビル室内の壁1カ所について同様のふきとり調査を行ったところ、3カ所とも多量のDnBP及びDEHPに加え、少量のBBPを含むことが確認された。これらの結果より、室内の樹脂製品からはBBPの発生が少ないのに対し、建築物の外壁塗装及び室内の壁面塗装にBBPが少量含まれているため、建築物内外でBBPの濃度差が小さかったと考えられた。

有機リン系難燃剤のTCIPPが $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度を示した住宅は築後4年経過した木造戸建住宅で、室内の内装は、床がフローリング、天井と壁がビニルクロス仕上げであった。なお、カーテンには難燃加工の表示は無く、同時に測定した別室においてもTCIPP濃度は $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高値を示した。これら2部屋は階が異なるが（1階及び2階）同じ内装であり、同時に検出された他の物質に比べてTCIPPの濃度レベルが約1,000倍高いことを考慮すると、室内で使用面積の広いビニルクロスが発生源として疑われた。

有機リン系殺虫剤のジクロロボス及びフェニトロチオン濃度については、環境庁（現環境省）が平成5年度に大気

濃度調査を実施しており³⁾、その検出率（ジクロロボス7.8%、フェニトロチオン4.4%）に比べると、本調査により得られた外気における検出率（ジクロロボス91.2%、フェニトロチオン29.4%）は大変高かった。この原因としては、環境庁が行った調査の検出限界が $10 \sim 45 \text{ ng}/\text{m}^3$ と高かったことが考えられ、今回、定量下限値を $0.5 \sim 1.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ にまで下げた測定法²⁾を用いたことにより、低濃度レベルでの汚染実態を把握することができた。

また、ジクロロボス及びフェニトロチオンの室内濃度最高値は、いずれも冬期調査のオフィスビルにおいて得られた（ジクロロボス： $130 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、フェニトロチオン： $1,480 \text{ ng}/\text{m}^3$ ）。室内で有機リン系殺虫剤を含む薬剤を使用した場合、一時的に室内がかなりの高濃度になることは知られている。また、通常、オフィスビルにおけるねずみ、こん虫等の防除は、時期的に初夏（5月～6月）と年末（11月～12月）に多く行われている。本研究におけるオフィスビルの調査は、夏期は9月、冬期は12月に行ったため、冬期調査は防除実施時期に近く、高濃度のケースがみられたと考えられた。

ま と め

平成12年7月～平成13年3月の夏期（7～9月）及び冬期（12月～3月）に、東京都内の住宅（43軒、86室）、オフィスビル（27棟、54室）及び外気（34カ所）について、SVOC35物質の空气中濃度を調査した。その結果、室内空気中からフタル酸エステル類を含む可塑剤10種、有機リン系難燃剤10種、有機リン系殺虫剤4種及びペルメトリンが検出され、多種類のSVOCによる室内汚染が明らかとなった。室内で検出されたそれぞれの最高濃度は、可塑剤ではフタル酸ジ-*n*-ブチル $7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、有機リン系難燃剤ではリン酸トリス（2-クロロイソプロピル） $14.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、有機リン系殺虫剤ではフェニトロチオン $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。外気においては、有機リン系殺虫剤のジクロロボスが90%以上の測定地点で検出され（中央値 $3.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ ）、低濃度ではあるが都内の大気は広くジクロロボスにより汚染されていることが判明した。

文 献

- 1) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 他: 東京衛研年報, 52, 221-227, 2001.
- 2) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 他: 東京衛研年報, 52, 201-207, 2001.
- 3) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質と環境, 平成13年度版, 264-319, 2002, 東京.
- 4) 化学工業日報社: 2002年版化学工業統計年鑑, 370-373, 2002, 化学工業日報社, 東京.