

室内空气中化学物質の実態調査(可塑剤, 殺虫剤及びビスフェノール A 等) - 平成 13 年度 -

齋藤育江*, 大貫文*, 瀬戸博**, 上原真一*, 加納いつ***

Survey of Indoor Air Chemicals(Plasticizers, Pesticides and Bisphenol A)

: July 2001 -March 2002

Ikue SAITO*, Aya ONUKI*, Hiroshi SETO**, Shin-ichi UEHARA* and Itsu KANO***

The concentrations of 23 semi-volatile organic compounds were measured in indoor and outdoor air. Samples were collected from houses, buildings and outdoor points in Tokyo between July 2001 and March 2002.

The compounds detected in indoor air were 11 plasticizers, 2 organophosphorus pesticides, permethrin, chlordanes, fenobucarb, bisphenol A and benzo(a)pyrene. The plasticizers predominantly detected in indoor air were di-n-butyl phthalate and di-2-ethylhexyl phthalate, which reached levels as high as 4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Trans-chlordane was detected, with a highest concentration of 9.6 ng/m^3 , in indoor air. Bisphenol A was detected at high frequencies in indoor air samples, and the maximum level in indoor air was 8.1 ng/m^3 . Benzo(a)pyrene was detected in almost all air samples, and the highest concentration in indoor air was 3.1 ng/m^3 . Except for benzo(a)pyrene, the median concentrations of detected chemicals were higher in indoor than in outdoor air, and higher in summer than in winter. However, the median concentration of benzo(a)pyrene was higher in outdoor than in indoor air, and higher in winter than in summer. The levels of di-n-butyl phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate, chlorpyrifos, diazinon and fenobucarb in every structure studied did not exceed the guidelines set by the Ministry of Health, Labor 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, ビスフェノール A bisphenol A, ベンゾ(a)ピレン benzo(a)pyrene, 有機塩素系殺虫剤 organochlorine 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

半揮発性有機化合物(SVOC)とは、沸点がおおよそ 260 ~ 400 の化学物質の総称¹⁾で、 $10^{-1} \sim 10^{-7}$ mmHg 程度の蒸気圧を持つ物質である²⁾。これらは空気中で、ガス状あるいは粒子状として存在すると考えられ、空気中の浮遊粉塵やほこり等の粒子にも付着している³⁾。SVOC に属する化合物としては、可塑剤、難燃剤、殺虫剤及び多環芳香族炭化水素等があげられる。

既に報告したように、平成 11 年度および 12 年度に行った調査の結果^{4,5)}、住宅及びオフィスの室内空気はフタル酸エステル類、リン酸エステル類及び有機リン系殺虫剤など、多種類の SVOC によって汚染されていることが明らかとなった。しかし、その他の SVOC については、室内空

気汚染に関する詳細なデータがほとんど無く、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早急にその実態を把握する必要がある。

そこで、平成 13 年度は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から新たに 10 種の SVOC を選定し、これにフタル酸エステル類等を加えた合計 23 種の SVOC について調査を行った。それらの内訳は、可塑剤のフタル酸エステル類(9 種、このうち 1 物質は新規対象物質)、アジピン酸エステル類(2 種)、有機リン系殺虫剤(2 種)、ピレスロイド系殺虫剤(1 種)、有機塩素系殺虫剤(6 種、いずれも新規対象物質)、カーバメイト系殺虫剤(1 種、新規対象物質)、ビスフェノール A (新規対象物質)及びベンゾ(a)ピレン(新規対象物質)であり、こ

* 東京都健康安全研究センター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

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都健康安全研究センター環境保健部水質研究科

*** 東京都健康安全研究センター環境保健部

これらの 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空気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), フタル酸ジエチル(DEP), フタル酸ジ-*i*-ブチル(DiBP), フタル酸ジ-*n*-ブチル(DnBP), 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), フタル酸ジ-*i*-ノニル(DiNP) 計 9 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。

有機リン系殺虫剤: ダイアジノン, クロルピリホス 計 2 物質。

ピレスロイド系殺虫剤: ペルメトリン

有機塩素系殺虫剤: *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *trans*-クロルデン, *cis*-クロルデン, *trans*-ノナクロル, *cis*-ノナクロル 計 6 種

カーバメイト系殺虫剤: フェノカルブ

ビスフェノール A(BPA)

ベンゾ(a)ピレン [B(a)P]

2. 測定方法

測定は既報^{6,7)}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, ベンゾ(a)ピレン, ペルメトリン及び有機塩素系殺虫剤は、分析用試料をガスクロマトグラフ-質量分析計 (以下 GC-MS) に注入し定量分析を行った。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(DiNP を除く), アジピン酸エステル類, ペルメトリン: 既報^{5,6)}のとおり, DiNP: 149, 167, B(a)P: 252, 253, *o,p'*-DDT 及び *p,p'*-DDT: 235, 237, *trans*-クロルデン及び *cis*-クロルデン: 373, 375, *trans*-ノナクロル及び *cis*-ノナクロル: 407, 409, フェノカルブ: 150, 121 とした。なお, DiNP は多くの異性体を含むため, GC-MS クロマトグラム上で確認された約 10 個のピークのうち, 最もピーク高の高いピークを用いて定量を行った。ビスフェノール A は、既報⁷⁾に従って分析用試料をトリメチルシリル誘導体化し, GC-MS により定量分析を行った。有機リン系殺虫剤は、ガスクロマトグラフ-炎光光度分析計(以下 GC-FPD)を用いて定量分析を行った。

3. 調査対象建築物

平成 13 年 7 月~平成 14 年 3 月の夏期(7~9 月)及び冬期(1 月~3 月)に、東京都内の住宅 44 軒及びオフィスビル 26 棟において、1 軒あたり室内 2 ヶ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、通常の生活状態でサンプリングを行い、換気、冷暖房の使用、喫煙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(33 ヶ所)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 ヶ所の測定値は、最高で 10 倍程度の差がみられたため、解析には 2 ヶ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 ヶ所のうち 1 ヶ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。検定及び相関分析には物質濃度の対数値を用い、検出率が 50%以上の項目を対象とした。定量下限値未満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、夏期濃度/冬期濃度比(以下 S/W 比)、室内濃度/外気濃度比(以下 I/O 比)、住宅とオフィスビルの濃度比を算出する際には濃度の中央値を用い、中央値が定量下限値未満の場合は、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 44 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)30 軒、鉄骨戸建住宅(以下、鉄骨戸建)4 軒、鉄筋コンクリート集合住宅(以下、鉄筋集合)10 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 26 棟)は延べ面積 3,000m²以上の特定建築物 22 棟、老人保健施設 4 棟で、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 0.1~12 年(夏冬平均 2.9 年)、オフィスビル 0.9~39 年(夏冬平均 7.9 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 10.8~34.2 (夏冬平均 22.8)、湿度 31.0~71.5%(夏冬平均 51.4%)、オフィスビルで温度 17.7~30.9 (夏冬平均 24.4)、湿度 20.0~65.0%(夏冬平均 46.1%)、外気で温度 3.9~33.9 (夏冬平均 18.3)、湿度 20.0~96.0%(夏冬平均 58.1%)であった。

2. 室内濃度調査

測定対象物質を可塑剤(フタル酸エステル類及びアジピ

ン酸エステル類), 殺虫剤(有機リン系, ピレスロイド系, 有機塩素系及びカーバメイト系), ビスフェノール A 及びベンゾ(a)ピレンの 3 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は次のとおりであった.

1) 可塑剤

空気中のフタル酸エステル類 9 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 11 物質すべてが検出され, 外気からは 9 物質が検出された. 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 及び DEHP の 6 種であった. DiNP は冬期のみ測定を行い, 検出率は住宅で 100%, オフィスビルで 92.3%と, いずれの室内からも高頻度に検出された. DBA 及び DEHA は夏期のみ測定を行った. DBA

は住宅とオフィスビルで検出率に差があったが(住宅 81.8%, オフィスビル 38.5%), DEHA は住宅, オフィスビルともに検出率は 100%であった. 外気で検出率が高かった(夏冬平均 50%以上)物質は, DMP, DEP, DiBP, BBP 及び DEHP の 5 種で, DnBP の検出率は夏冬平均で 45.5%であった. DHP 及び DCHP は, 外気からは検出されなかった. 外気における DiNP, DBA 及び DEHA の検出率はいずれも 60%以上で, 特に DEHA は 93.8%と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のうち, 夏冬を合わせた中央値が高かったのは, 住宅で DnBP(375 ng/m³)及び DEHP(292 ng/m³), オフィスビルで DnBP(467 ng/m³), DEHP(246 ng/m³)及び DEP(137 ng/m³)であった. 外気では DEHP(37.1 ng/m³)の中央値が高かった. また, DMP, DnBP, DEHP 及び DBA の 4 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 2.8, 4.4, 1.4 及び 3.2 µg/m³). なお, DnBP(指針値: 220 µg/m³)及

Table 1. Detection frequency of airborne phthalate and adipate esters

Compounds	Season	House			Office			Outdoor		
		(ns*= 22, nw**=22) ****			(ns=13, nw=13)			(ns=16, nw=17)		
		number***	%	(%)	number	%	(%)	number	%	(%)
DMP	Summer	22	100		13	100		16	100	
	Winter	22	100	(100)	13	100	(100)	17	100	(100)
DEP	Summer	22	100		13	100		16	100	
	Winter	22	100	(100)	13	100	(100)	17	100	(100)
DiBP	Summer	22	100		13	100		16	100	
	Winter	22	100	(100)	13	100	(100)	14	82.4	(90.9)
DnBP	Summer	22	100		13	100		15	93.8	
	Winter	22	100	(100)	13	100	(100)	0	0	(45.5)
BBP	Summer	22	100		11	84.6		13	81.3	
	Winter	20	90.9	(95.5)	11	84.6	(84.6)	13	76.5	(78.8)
DHP	Summer	6	27.3		1	7.7		0	0	
	Winter	4	18.2	(22.7)	2	15.4	(11.5)	0	0	(0)
DCHP	Summer	7	31.8		0	0		0	0	
	Winter	8	36.4	(34.1)	7	53.8	(26.9)	0	0	(0)
DEHP	Summer	22	100		13	100		15	93.8	
	Winter	22	100	(100)	13	100	(100)	14	82.4	(87.9)
DiNP	Winter	22	100		12	92.3		11	64.7	
DBA	Summer	18	81.8		5	38.5		10	62.5	
DEHA	Summer	22	100		13	100		15	93.8	

* 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, DiNP:Di-*i*-nonyl phthalate, DBA:Dibutyl adipate, DEHA:Di-2-ethylhexyl adipate.

Table 2. Concentrations of airborne phthalate and adipate esters

unit: ng/m³

Compounds	Season	House				Office				Outdoor					
		(ns*=44, nw**=44)			*** (Med.)	(ns=26, nw=25)			(Med.)	(ns=16, nw=17)			(Med.)		
		Min.	~	Max.		Med.	Min.	~		Max.	Med.	Min.		~	Max.
DMP	Summer	15.0	~	1,060	72.4	15.1	~	2,840	161	5.6	~	28.9	12.3		
	Winter	0.87	~	262	27.5	(40.0)	8.4	~	1,770	53.2	(77.2)	1.2	~	24.5	3.5
DEP	Summer	27.1	~	818	88.2	31.0	~	548	178	4.7	~	44.6	16.5		
	Winter	5.1	~	222	51.0	(75.3)	10.1	~	213	94.5	(137)	4.0	~	53.0	8.5
DiBP	Summer	6.1	~	246	42.1	4.8	~	185	26.1	1.3	~	30.1	4.0		
	Winter	0.98	~	66.5	14.1	(21.6)	3.3	~	73.6	19.4	(21.0)	<0.50	~	2.3	0.66
DnBP	Summer	345	~	3,310	872	215	~	4,360	741	<15.0	~	327	58.3		
	Winter	<30.0	~	439	205	(375)	85.3	~	1,770	290	(467)	<30.0	~	<30.0	<30.0
BBP	Summer	<1.0	~	72.2	2.5	<1.0	~	20.5	3.6	<1.0	~	15.2	2.5		
	Winter	<1.0	~	47.5	1.5	(2.0)	<1.0	~	7.4	2.6	(2.8)	<1.0	~	8.4	1.4
DHP	Summer	<0.50	~	2.6	<0.50	<0.50	~	0.69	<0.50	<0.50	~	<0.50	<0.50		
	Winter	<0.50	~	1.7	<0.50	(<0.50)	<0.50	~	1.8	<0.50	(<0.50)	<0.50	~	<0.50	<0.50
DCHP	Summer	<0.50	~	2.0	<0.50	<0.50	~	<0.50	<0.50	<0.50	~	<0.50	<0.50		
	Winter	<0.50	~	2.7	<0.50	(<0.50)	<0.50	~	1.9	<0.50	(<0.50)	<0.50	~	<0.50	<0.50
DEHP	Summer	46.1	~	1,110	495	40.7	~	643	266	<15.0	~	206	42.8		
	Winter	<15.0	~	1,350	202	(292)	77.1	~	550	214	(246)	<15.0	~	109	30.2
DiNP	Winter	<5.0	~	148	27.2	<5.0	~	74.1	11.6	<5.0	~	38.5	6.8		
DBA	Summer	<1.0	~	3,220	31.9	<1.0	~	405	<1.0	<1.0	~	372	5.5		
DEHA	Summer	2.3	~	165	12.1	2.4	~	392	14.3	<1.0	~	11.1	4.2		

* 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.

び DEHP(指針値:120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)は室内濃度の指針値が示されているが、本調査では指針値を超えるケースは無かった。

夏期と冬期を比較すると、室内空気中から高頻度に検出されたフタル酸エステル類 6 種 (DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP) は、住宅では、いずれも冬期に比べて夏期の方が有意に濃度が高く、表には示していないが S/W 比は 1.7 ~ 4.3 であった。これに対してオフィスビルでは、DMP, DEP 及び DnBP の 3 物質は、冬期に比べて夏期の方が有意に高濃度だったが、DiBP, BBP 及び DEHP では、有意な濃度差はみられなかった。オフィスビルにおける上記 6 物質の S/W 比は 1.2 ~ 3.0 であった。また、外気から高頻度に検出されたフタル酸エステル類 5 種 (DMP, DEP, DiBP, BBP, DEHP) について同様の解析を行ったところ、DMP 及び DiBP は、冬期に比べて夏期の方が有意に高濃度だった。外気における上記 5 物質の S/W 比は 1.4 ~ 6.1 であった。

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 6 物質は、夏期には、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高濃度だった。夏期の I/O 比は表には示していないが、BBP を除いて、住宅 5.3 ~ 10.5, オフィスビル 6.2 ~ 13.1 であった。夏期の BBP は住宅、オフィスビルともに室内と外気との

間に有意な濃度差はみられなかった (I/O 比 住宅 1.0, オフィスビル 1.4)。また、冬期でも同様に、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、I/O 比は、BBP を除き、住宅 6.0 ~ 13.7, オフィスビル 7.1 ~ 29.4 であった。冬期における BBP の I/O 比は、住宅 1.1, オフィスビル 1.9 であった。DiNP は、住宅で外気に比べて有意に濃度が高かった (I/O 比 住宅 4.0, オフィスビル 1.7)。DBA は、住宅で外気に比べて有意に濃度が高く (I/O 比 住宅 5.8, オフィスビル 0.1)、DEHA は、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高濃度だった (I/O 比 住宅 2.9, オフィスビル 3.4)。

住宅とオフィスビルの室内濃度を比較すると、夏期は、室内で高頻度に検出された 6 物質のうち、DEHP でのみ有意な濃度差がみられ、オフィスビルに比べて住宅の方が 1.9 倍高濃度だった。これに対して、冬期には、DMP, DEP 及び DnBP の 3 物質で有意な濃度差がみられ、住宅に比べてオフィスビルの方が 1.4 ~ 1.9 倍高濃度だった。DiNP は、オフィスビルに比べて住宅の方が有意に濃度が高かった (2.3 倍)。また、DBA では、オフィスビルに比べて住宅の方が有意に濃度が高く (63.8 倍)、DEHA では、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 (1.2 倍)。

建築物の築年数と室内濃度については、オフィスビルで

DnBP の濃度と築年数との間に有意な正の相関がみられた ($r=0.506$).

2) 殺虫剤

空気中の殺虫剤 10 種を測定したところ、室内からは、ダイアジノン、クロルピリホス、ペルメトリン、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル及びフェノブカルブの 7 種が検出され、外気からは、ペルメトリン、*trans*-クロルデン及びフェノブカルブの 3 種が検出された。*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT 及び *cis*-ノナクロル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。10 種の農薬のうち、ダイアジノン及びクロルピリホスについては夏期、冬期ともに調査を行い、ペルメトリンは夏期のみ、有機塩素系殺虫剤及びフェノブカルブについては冬期のみ調査を行った。ダイアジノンは、オフィスビルでのみ検出され、検出率は夏冬平均で 7.7%であった。一方、クロルピリホスは住宅でのみ検出され、検出率は夏冬平均で 15.9%であった。ペルメトリンの検出率は住宅 18.2%、オフィスビル 30.8%であった。有機塩素系殺虫剤のうち、住宅で検出率が最も高かったのは *trans*-クロルデン(36.4%)、次いで *cis*-クロルデン(22.7%)、*trans*-ノナクロル (13.6%) の順であった。住宅におけるフ

ェノブカルブの検出率は 18.2%であった。有機塩素系殺虫剤及びフェノブカルブは、オフィスビルでは検出されなかった。外気で検出された 3 物質では、ペルメトリンの検出率が最も高く(18.8%)、*trans*-クロルデン及びフェノブカルブの検出率は、いずれも 5.9%であった。

調査した 10 種の殺虫剤は、いずれも中央値が定量下限値未満であったため、中央値を用いた比較は行わなかった。室内濃度の最高値は住宅におけるクロルピリホスの 19.2 ng/m³であった。なお、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)は、室内濃度の指針値が示されているが、本調査では指針値を超えるケースは無かった。

夏期と冬期を比較すると、ダイアジノンはオフィスビルで検出率、最大値ともに同程度であったが、クロルピリホスでは、住宅で夏期の方が冬期に比べて検出率が高かった。その他の殺虫剤については、どちらか一方の季節のみの測定であったため、季節による比較はできなかった。

次に室内空気と外気とを比較すると、夏期のみに測定したペルメトリンを除き、外気よりも室内において検出率及び最大値が高い傾向がみられた。

住宅とオフィスビルの室内濃度を比較すると、両者でもに検出されたのはペルメトリンのみで、その他 6 種の殺

Table 3. Detection frequency of airborne pesticides

Compounds	Season	House		Office			Outdoor			
		(ns*= 22, nw**=22)		(ns=13, nw=13)			(ns=16, nw=17)			
		number***	%	**** (%)	number	%	(%)	number	%	(%)
<i>Organophosphorus pesticides</i>										
Diazinon	Summer	0	0		1	7.7		0	0	
	Winter	0	0	(0)	1	7.7	(7.7)	0	0	(0)
Chlorpyrifos	Summer	6	27.5		0	0		0	0	
	Winter	1	4.5	(15.9)	0	0	(0)	0	0	(0)
<i>Pyrethroid pesticide</i>										
Permethrin	Summer	4	18.2		4	30.8		3	18.8	
<i>Organochlorine pesticides</i>										
<i>trans</i> -Chlordane	Winter	8	36.4		0	0		1	5.9	
<i>cis</i> -Chlordane	Winter	5	22.7		0	0		0	0	
<i>trans</i> -Nonachlor	Winter	3	13.6		0	0		0	0	
<i>Carbamate pesticide</i>										
Fenobucarb	Winter	4	18.2		0	0		1	5.9	

The compounds not detected in this survey were *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT and *cis*-Nonachlor.

* 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 4. Concentrations of airborne pesticides

unit : ng/m³

Compounds	Season	House		Office				Outdoor				
		(ns*= 44, nw**=44)		***	(ns= 26, nw=25)		***	(ns= 16, nw=17)		***		
		Min.	~ Max.		Med.	(Med.)		Min.	~ Max.		Med.	(Med.)
<i>Organophosphorus pesticides</i>												
Diazinon	Summer	<1.0	~ <1.0	<1.0		<1.0	~ 1.3	<1.0		<1.0	~ <1.0	<1.0
	Winter	<1.0	~ <1.0	<1.0	(<1.0)	<1.0	~ 1.9	<1.0	(<1.0)	<1.0	~ <1.0	<1.0
Chlorpyrifos	Summer	<1.0	~ 19.2	<1.0		<1.0	~ <1.0	<1.0		<1.0	~ <1.0	<1.0
	Winter	<1.0	~ 13.5	<1.0	(<1.0)	<1.0	~ <1.0	<1.0	(<1.0)	<1.0	~ <1.0	<1.0
<i>Pyrethroid pesticide</i>												
Permethrin	Summer	<0.50	~ 2.5	<0.50		<0.50	~ 2.2	<0.50		<0.50	~ 1.7	<0.50
<i>Organochlorine pesticides</i>												
<i>trans</i> -Chlordane	Winter	<0.50	~ 9.6	<0.50		<0.50	~ <0.50	<0.50		<0.50	~ 0.57	<0.50
<i>cis</i> -Chlordane	Winter	<0.50	~ 5.9	<0.50		<0.50	~ <0.50	<0.50		<0.50	~ <0.50	<0.50
<i>trans</i> -Nonachlor	Winter	<0.50	~ 6.5	<0.50		<0.50	~ <0.50	<0.50		<0.50	~ <0.50	<0.50
<i>Carbamate pesticide</i>												
Fenobucarb	Winter	<0.50	~ 8.1	<0.50		<0.50	~ <0.50	<0.50		<0.50	~ 4.5	<0.50

* 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.

虫剤は、住宅及びオフィスビル的一方でのみ検出された。ペルメトリンの検出率は住宅に比べ、オフィスビルの方が1.7倍高かったが、最大値は同程度だった。また、検出された殺虫剤の種類を比較すると、住宅では6種(クロルピリホス、ペルメトリン、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル及びフェノブカルブ)だったのに対し、オフィスビルでは2種(ダイアジノン及びペルメトリン)であった。

建築物の築年数と室内濃度については、有意な相関はみられなかった。

3) ビスフェノール A 及びベンゾ(a)ピレン

空気中の BPA 及び B(a)P を測定したところ、両物質ともに室内及び外気から検出された。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。BPA の夏冬平均の検出率は住宅で 70.5%、オフィスビルで 92.3%と、室内から高頻度に検出された。外気における BPA の検出率は 24.2%であった。また、B(a)P の夏冬平均の検出率は住宅で 100%、オフィスビルで 92.3%、外気で 93.9%と、いずれも高頻度に検出された。

夏冬を合わせた BPA の中央値は、住宅で 0.35 ng/m³、オフィスビルで 1.0 ng/m³であり、B(a)P は、住宅で 0.50 ng/m³、オフィスビルで 0.21 ng/m³であった。外気では、夏冬を合わせた中央値は、BPA が定量下限値(0.30 ng/m³)

未満で、B(a)P は 0.44 ng/m³であった。

夏期と冬期を比較すると、室内 BPA 濃度は、冬期に比べて夏期の方が有意に高かった(S/W 比 住宅:2.1, オフィスビル:1.6)。外気の BPA は、検出率、最大値ともに冬期よりも夏期の方が高い傾向がみられたが、検出率が 40%未満であったため検定は行わなかった。B(a)P では、室内空気及び外気のいずれについても夏期よりも冬期の方が濃度が高い傾向がみられたが(S/W 比 0.61~0.76)、有意な差はみられなかった。

次に、室内空気と外気を比較すると、BPA は、夏期には住宅、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(I/O 比 住宅 4.3, オフィスビル 9.3)、冬期にはオフィスビルでのみ、外気濃度との有意差がみられた(I/O 比 住宅 2.0, オフィスビル 5.7)。B(a)P は、室内空気よりも外気の方が夏期、冬期ともに濃度が高く、冬期にオフィスビルで、外気濃度との有意差が認められた(I/O 比 0.5~1.0)。

住宅とオフィスビルの室内濃度を比較すると、BPA は、住宅に比べてオフィスビルの方が夏期(2.2倍)、冬期(2.8倍)ともに有意に高濃度だった。一方 B(a)P では、オフィスビルに比べて住宅の方が夏期(2.2倍)、冬期(1.7倍)ともに有意に高濃度だった。

Table 5. Detection frequency of airborne bisphenol A and benzo(a)pyrene.

Compounds	Season	House			Office			Outdoor		
		(ns*= 22, nw**=22)		**** (%)	(ns=13, nw=13)		**** (%)	(ns=16, nw=17)		**** (%)
		number***	%		number	%		number	%	
BPA	Summer	19	86.4		13	100		6	37.5	
	Winter	12	54.5	(70.5)	11	84.6	(92.3)	2	11.8	(24.2)
BaP	Summer	22	100		12	92.3		14	87.5	
	Winter	22	100	(100)	12	92.3	(92.3)	17	100	(93.9)

* 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.

BPA: Bisphenol A, BaP:Benzo(a)pyrene

Table 6. Concentrations of airborne bisphenol A and benzo(a)pyrene.

unit : ng/m³

Compounds	Season	House				Office				Outdoor			
		(ns*= 44, nw**=44)			**** (Med.)	(ns= 26, nw=25)			**** (Med.)	(ns= 16, nw=17)			**** (Med.)
		Min.	~ Max.	Med.		Min.	~ Max.	Med.		Min.	~ Max.	Med.	
BPA	Summer	<0.30	~ 4.6	0.64		<0.30	~ 8.1	1.4		<0.30	~ 2.6	<0.30	
	Winter	<0.30	~ 1.3	0.30	(0.35)	<0.30	~ 3.0	0.85	(1.0)	<0.30	~ 0.41	<0.30	(<0.30)
BaP	Summer	0.10	~ 3.1	0.41		<0.10	~ 0.75	0.19		<0.10	~ 1.7	0.41	
	Winter	0.11	~ 2.5	0.54	(0.50)	<0.10	~ 1.5	0.31	(0.21)	0.12	~ 1.3	0.66	(0.44)

* 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.

建築物の築年数と室内濃度については、BPA では、オフィスビルで濃度と築年数との間に有意な正の相関がみられたが、相関係数は低かった ($r=0.336$)。一方、B(a)P では、濃度と築年数との間に有意な相関はみられなかった。

考 察

平成 11 年度及び 12 年度の調査で、フタル酸エステル類等の可塑剤、有機リン系難燃剤、有機リン系殺虫剤及びペルメトリンについて、室内空気中の実態が明らかになった。一方、本年度の調査で新たに調査対象として選定した DiNP、DDT 類、クロルデン類、BPA 及び BaP は、本調査で初めて室内空気中の実態が明らかになった。これらの SVOC は、これまで室内空気中の実態に関する報告がほとんどなかったのが現状である。以下では、これらの新規対照物質を中心に考察を述べる。

DiNP は、平成 8 年(1996 年)度に環境省が大気中濃度の調査 (18 ヲ所) を行っている⁹⁾が、いずれも検出限界 (72ng/m³)未満であった。本調査における定量下限値は 5 ng/m³ であるため、外気における検出範囲は<5.0 ~ 38.5 ng/m³ と、これまで明らかにされていなかった低濃度域での実態を把握することができた。近年、DnBP 及び DEHP を含む数種のフタル酸エステル類について、内分泌かく乱

作用を有することが明らかになったため、壁紙等の製造に関しては、企業の自主規制により、比較的沸点の低い DnBP の使用を自粛し、沸点 400 以上の難揮発性可塑剤を用いる傾向にある。DiNP は沸点 403 で、空気中にはほとんど揮発しないと考えられており、近年、壁紙向けに需要を伸ばしている⁹⁾。しかし、壁紙の原材料に使用されている場合は、高沸点であっても揮発あるいは粉塵に吸着して室内空気を汚染する。本調査とは別に、2003 年に新築住宅(引渡し直後、鉄筋集合住宅)で、室内空気中 DiNP を測定したところ、室内濃度は 398ng/m³ であった。この住宅では壁及び天井のビニルクロスに DiNP を使用しており、室内のビニルクロス 3 種について DiNP 含有量を測定¹⁰⁾したところ、23 ~ 31%であった。平成 14 年 8 月に改正された「食品、添加物の規格基準」では、おもちゃには DEHP 及び DiNP を用いてはならないこととなった¹⁰⁾が、壁紙に関する状況では DiNP の使用頻度が増加する傾向にあり、今後とも継続した調査が必要と考えられた。なお、オフィスビルの室内の DnBP 濃度と築年数との間に有意な正の相関がみられたことについては、壁紙への DnBP の使用規制が一因と推察された。

クロルデン類については、昭和 61 年(1986 年)度に環境省が大気中濃度の調査を行っており⁹⁾、その最大値は *trans-*

クロルデンが 8.5 ng/m^3 , *cis*-クロルデンが 5.0 ng/m^3 と、本調査における外気濃度の最大値 (*trans*-クロルデン 0.57 ng/m^3 , *cis*-クロルデン $<0.5 \text{ ng/m}^3$) よりも 10 倍以上高かった。この理由としては、クロルデン類は 1986 年に化審法第 1 種特定化学物質に指定され、それ以後、製造、販売、使用が禁止されたことがあげられる。本調査実施時には、規制後 14 年余りが経過していたが、室内空気から 36% の頻度でクロルデン類が検出された理由としては、規制以前にはシロアリ防除剤として多用されており、建築物の土台木材や敷地土壌への注入処理剤として用いられたことが一因と考えられた。クロルデン類は難分解性であるため、散布された当時の薬剤が未だに残留しており、床下から揮発して室内空気を汚染していることが推察された。クロルデン類が検出された住宅 8 軒の建築様式をみると、木造一戸建住宅 6 軒、鉄骨一戸建住宅 1 軒及び鉄筋集合住宅 1 軒であった。しかし、鉄筋集合住宅ではシロアリ防除は行わないと考えられ、この住宅の外気からはクロルデン類が検出されなかったことから、室内におけるクロルデン類の発生源については、今後の調査が必要と考えられた。

BPA については、平成 8 年(1996 年)度に環境省が大気中濃度の調査(18 ヲ所)を行っている⁸⁾が、いずれも検出限界(24 ng/m^3)未満であった。本調査における、外気 BPA 濃度の検出範囲は $<0.30 \sim 2.6 \text{ ng/m}^3$ であり、検出下限値を大幅に下げた精度の良い測定法を用いたことにより、実態を明らかにすることができた。BPA は、主にポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂の原料として使用され、年間約 40 万 t 生産されている(2001 年)。この生産量はフタル酸エステル類(37 万 t, 2001 年)に匹敵するが、室内空気中濃度は、フタル酸エステル類に比べて非常に低かった。その主な理由としては、フタル酸エステル類は添加型の可塑剤であるために、分子運動により樹脂内を自由に移動して、樹脂表面に浸出するのに対し、BPA は樹脂原料として使用され、重合しているために、樹脂内で分子として自由に移動することができず、樹脂表面に浸出しにくいと考えられた。また、室内の内装材として、壁紙などへのポリカーボネート樹脂及びエポキシ樹脂製品の使用が少ないことも一因と考えられた。なお、オフィスビル室内の BPA 濃度と築年数との間に有意な正の相関がみられたことについては、BPA を原料とした樹脂が築年数とともに劣化し、樹脂の分解によって生じた BPA が室内空気中に揮散したことが一因と推察された。

B(a)P については、平成元年(1989 年)度に環境省が大気中濃度の調査を行っており⁸⁾、その最大値は 6.37 ng/m^3 と、本調査の最大値(1.7 ng/m^3)よりも高かった。今回調査した測定対象物質のうち、室内に比べて外気の方が有意に高濃度だった物質は B(a)P のみであった。室内における B(a)P の発生源としては、喫煙、調理及び暖房(石油ストーブ)等が考えられるが、今回調査した住宅のうち、室内で喫煙のあった住宅は 4 軒で、その他の非喫煙住宅との比較したところ、喫煙の有無による室内 BaP 濃度の差はみられな

かった。この理由としては、空気採取時に行った生活行動の記録から、いずれの住宅でも喫煙中は換気扇を作動しており、室内に煙がこもらないように工夫をしているためと考えられた。また、調理及び暖房使用の時間と室内 B(a)P 濃度との間にも相関は見られなかった。しかし、室内と同時に外気を測定した住宅($n=21$)について、B(a)P の室内濃度と外気濃度の解析を行ったところ、有意な正の相関がみられた($r=0.737$)。また、オフィスビル($n=12$)においても、B(a)P の室内濃度と外気濃度の間に有意な正の相関がみられ($r=0.792$)、本調査で検出された室内 B(a)P は外気からの寄与が大きいことが明らかとなった。

ま と め

平成 13 年 7 月～平成 14 年 3 月の夏期(7～9 月)及び冬期(1 月～3 月)に、東京都内の住宅(44 軒, 88 室)、オフィスビル(26 棟, 51 室)及び外気(33 ヲ所)について、SVOC 23 物質の空気中濃度を調査した。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 11 種、有機リン系農薬 2 種、ペルメトリン、クロルデン類、フェノブカルブ、BPA 及び BaP、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。室内で高頻度に検出された主な物質の最高濃度は、DnBP $4.3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、DEHP $1.4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、*trans*-クロルデン 9.6 ng/m^3 、BPA 8.1 ng/m^3 、BaP 3.1 ng/m^3 であった。室内で検出された物質うち、BaP を除いては、外気濃度よりも室内濃度の方が高い傾向がみられたが、BaP については、室内よりも外気のほうが高濃度であった。

本調査は東京都健康局地域保健部環境水道課及び各保健所と協力して行ったものである。

文 献

- 1) WHO (World Health Organization): Indoor air quality: Organic pollutants, EURO Reports and Studies 111, 1989, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- 2) Clement, J.B. and Lewis R.G.: Principles of Environmental Sampling. 287-293, 1998, American Chemical Society, Washington, DC.
- 3) Rudel, R.A., Brody, J.G., Spengler, J.D., et al.: *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **51**, 499-513, 2001.
- 4) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 他: 東京衛研年報, **52**, 221-227, 2001.
- 5) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 他: 東京衛研年報, **53**, 191-198, 2002.
- 6) 斎藤育江, 大貫 文, 瀬戸 博, 他: 東京衛研年報, **52**, 201-207, 2001.
- 7) 瀬戸 博, 斎藤育江, 大貫 文, 他: 東京衛研年報, **52**, 208-212, 2001.
- 8) 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.

- 9) 化学工業日報社：2002年版化学工業統計年鑑，370-373，2002，東京．
- 10) 食品，添加物等の規格基準の一部改正について：厚生労働省医薬品局，平成14年8月2日．