

シロアリ防除家屋における精白米中オクタクロロジプロピル エーテル濃度及びその調理過程における消長

誌名	食品衛生学雑誌
ISSN	00156426
著者	吉田, 精作
巻/号	37巻5号
掲載ページ	p. 260-265
発行年月	1996年10月

報 文

シロアリ防除家屋における精白米中オクタクロロジプロピルエーテル濃度及びその調理過程における消長

(平成8年1月17日受理)

吉田 精作*

Octachlorodipropylether Residue in Polished Rice Stored in Houses during Termite Treatment and Its Fate during the Cooking Process

Seisaku YOSHIDA

(Osaka Prefectural Institute of Public Health: 1-3-69, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537, Japan)

Exposure to an organochlorine synergist, 2,3,3,3,2',3',3'-octachlorodipropylether (S-421) in inhabitants of two houses (A and B) treated for termite control was evaluated by examining the residue levels in rice. Polished rice left exposed to air for a week under the sink in the kitchen adsorbed S-421 to the extent of 0.0009 to 0.0091 mg/kg (house A), or 0.22 to 0.58 mg/kg (house B). The level of S-421 in polished rice depended on the season, being high in summer and lower in winter. The clearance rate of S-421 from polished rice during the cooking process was found to be 71 percent overall. Sixty-three percent was due to washing of the rice grains with water and 8 percent was due to subsequent heating of the washed rice in an electric rice cooker. Daily intake of S-421 from rice was estimated approximately to be 0.2 μ g (house A) or 45 μ g (house B). S-421 concentration in the ambient air of the dining room (1F) of house B was around 0.25 μ g/m³ throughout the year.

(Received January 17, 1996)

Key words: シロアリ防除 termite control; 精白米 polished rice; オクタクロロジプロピルエーテル octachlorodipropylether; 調理 cooking; クロルピリホス chlorpyrifos; ピリダフェンチオン pyridaphenthion; 室内空気汚染 indoor air pollution; ガスクロマトグラフィー ECD-GC

緒 言

有機リン系シロアリ防除剤の防除家屋居住者への暴露とその防止方法について検討を進め、これまで、母乳中クロルピリホス (CP) とピリダフェンチオン (PF) の分析方法¹⁾、CP の防除家屋における精白米への吸着とその防止方法^{2), 3)} について報告した。今回、シロアリ防除家屋内空気を分析中に ECD-ガスクロマトグラム上に非常に大きなピークを検出した。そのピークを GC/MS で分析した結果、オクタクロロジプロピルエーテル (2,3,3,3,2',3',3'-octachlorodipropylether, 商品名 S-421, 以下 S-421 と記す) であることが分かった。

S-421 は殺虫剤の共力剤として開発され、ピレスロイド剤、カーバメイト剤、有機リン剤などの効力増強⁴⁾ に用いられている有機塩素剤である。ピレスロイド系エアロゾル殺虫剤の共力剤⁵⁾ として多く用いられている他、防虫成分としての用途はひろく、年間約 200 トンの生産量がある。S-421 はそれ自体に殺虫性があるので、電気掃除機の紙パック⁶⁾ や家庭用品の防虫剤⁷⁾ としても用いられているが、農薬としては登録されていない。S-421 は環境内で安定な化合物⁸⁾ であるが、環境中での動態は検討されておらず、その残留実態の把握が早急に行われるべき化合物である。

今回、シロアリ防除に S-421 を散布した家屋に貯蔵した精白米中の S-421 濃度を測定し、更に、S-421 の吸着した精白米を洗浄、炊飯したときの S-421 の除去

* 大阪府立公衆衛生研究所: 〒537 大阪市東成区中道 1-3-69

Table 1. Adsorption of Octachlorodipropylether to Polished Rice in the House A Treated for Termite Control

Date	S-421 concn. of polished rice (mg/kg)
'92 Jun.	0.0053
Jul.	0.0063
Aug.	0.0091
Sep.	0.0034
Oct.	0.0029
Nov.	0.0010
Dec.	0.0014
'93 Jan.	0.0016
Feb.	0.0009
Mar.	0.0011
Apr.	0.0017
May	0.0022
Jun.	0.0034
Jul.	0.0030
Aug.	0.0030

The house A was built in March 1991, treated with termiticides under construction.

Polished rice (100 g) was placed in a paper dish (18 cm i.d., 1.5 cm depth) and exposed to air under the sink in the kitchen for a week.

S-421: 2,3,3,3,2',3',3'-octachlorodipropylether

率についても測定したので報告する。

実験方法

1. 試料及び試薬

対象家屋 A は前報³⁾ に示した。対象家屋 B は 1994 年 9 月に入居した新築プレハブ二階建て家屋であり、同年 6 月に CP, PF 及び S-421 の 3 剤で防除処理が行われた。

S-421 標準品は三共化成工業(株)製を精製したものを奈良県衛生研究所より分与された。試薬類、精白米への防除剤の吸着実験及び室内空気採取法は前報³⁾ に示した。なお、対象家屋 A の精白米試料は前報³⁾ で CP を測定後、-30℃ で冷凍貯蔵したものを使用した。

2. GC 条件

S-421 は ECD-ガスクロマトグラフ (HP5792) で定量した。キャピラリーカラムは DB-17 (30 m×0.32 mm i.d., 膜厚 0.25 μm, J & W Scientific) を用いた。注入部温度は 230℃, 検出器温度は 330℃, カラム温度は 180℃ から毎分 2.5℃ で昇温した。ガスはアルゴン-メタン (95:5) を用い、キャリアーガス流量 1.5 ml/min, メイクアップガス流量 60 ml/min であった。注入はスプリットレス法で 2 μl 注入した。CP と PF は FPD-GC^{1), 3)} で定量した。

3. 分析方法

試料の分析方法は前報³⁾ のとおりである。ただし、S-

Table 2. Adsorption of Termiticides to Polished Rice in the House B

Date	Concentrations (mg/kg)		
	S-421	Chlorpyrifos	Pyridaphenthion
'94 Sep.	0.218	0.012	<0.0001
Dec.	0.250	0.007	<0.0001
'95 Mar.	0.222	0.008	<0.0001
Jul.	0.460	0.019	<0.0001
Sep.	0.578	0.021	<0.0001

The application of termiticides to the house B was done in June 1994.

421 はシリカゲル 40 カラムで CP と同じ画分 (ジエチルエーテル-ヘキサソ (4:96)) に、PF¹⁾ はジエチルエーテル-ヘキサソ (75:25) で溶出した。紙皿に吸着した防除剤の分析方法は以下のとおり。紙皿 (7.0 g) を 1 cm 角に細切後、アセトン 80 ml を入れ、超音波で 10 分間抽出した。アセトン抽出液を濃縮乾固後、残留物をヘキサソに溶解し、シリカゲル 40 カラムでクリーンアップ後、GC で定量した。

結果及び考察

1. 精白米への S-421 の吸着

精白米中の防除剤の分析方法を検討したところ、精白米に対して 0.01 mg/kg 濃度になるように添加したときの防除剤の回収率は、S-421 が 2 回の測定で 100.9% と 99.8% (平均 100.4%)、CP が 3 回平均で 98.4±3.5%、PF が 3 回平均で 78.7±7.3% であった。

家屋 A で、台所の流し台の下に 1 週間置いた精白米中の S-421 濃度は、防除処理 (1990 年 12 月) 後 18 か月目の 1992 年 6 月から 1993 年 8 月までの 15 か月間で 0.0009~0.0091 mg/kg であった (Table 1)。既に測定した同じ精白米試料中の CP 濃度³⁾ 0.007~0.041 mg/kg と比較すると、S-421 濃度は 1 桁低く、各月ごとの S-421 と CP の濃度比をとってみると、S-421 は CP の約 1/3 から約 1/20 のレベルであった。S-421 濃度は CP の場合と同様に夏に高く、冬に低い値であった。精白米中 S-421 濃度は、防除処理後 1 年半の夏期の値に比較し、2 年半後の夏期では 1/2 から 1/3 に減少した。CP の場合も処理後 2 年半で減少傾向はみられるが、S-421 の濃度減少ほど減少率は大きくはなかった。

家屋 B での 1 年間の経過を約 3 か月おきに測定した結果を Table 2 に示す。CP 濃度は 0.007~0.021 mg/kg と家屋 A³⁾ とほぼ同じレベルで夏に高い値であった。S-421 濃度は 0.218~0.578 mg/kg と年間を通して CP 濃度の約 25 倍前後の値であった。精白米への PF の吸着量は検出限界値 (0.0001 mg/kg) 未満であった。精白

Table 3. Uptake of Termiticides by Polished Rice Exposed to Air under the Sink in the Kitchen for Three Weeks and Their Prevention by Packing

	Periods exposed		
	1 week	2 weeks	3 weeks
S-421			
Under the sink	218	690	1,096
Packed (crawl space)*	8.1	—	16.5
Chlorpyrifos			
Under the sink	11.6	32.1	58.9
Packed (crawl space)	0.24	—	0.79
Pyridaphenthion			
Under the sink	0.08	0.10	0.13
Packed (crawl space)	<0.03	—	<0.03

*: Polished rice placed in the paper dish was left in the plastic box (ca. 60×60×60 cm) set under the floor (crawl space) of the kitchen.

Table 4. Adsorption of Termiticides on Paper Dish Placed under the Sink in the Kitchen with Polished Rice

	Periods exposed		
	1 week	2 weeks	3 weeks
S-421			
Under the sink	4.66	8.92	7.77
Packed (crawl space)	0.77	—	0.77
Chlorpyrifos			
Under the sink	0.46	0.86	0.75
Packed (crawl space)	0.03	—	0.05
Pyridaphenthion			
Under the sink	0.006	0.009	0.014
Packed (crawl space)	<0.001	—	0.001

Weight of a paper dish was 7.0 g.

米中CPとS-421濃度は入居時(防除後3か月目)よりも1年後の7月に高く、その9月には最も高い値を示した。

これらのデータからは、精白米に吸着する防除剤量の経時変化は、防除後1年間は増加の傾向にあり(家屋B)、2年目では減少傾向になる(家屋A)と推察されたが、防除処理後の経過年数による防除剤吸着量の減少に関するデータは少ない。一般に有機リン剤を用いたシロアリ防除の有効期間は約5年とされているが、その間、貯蔵食品への防除剤の吸着が続くので、今後、長期間の調査が必要である。

家屋Bで、流し台の下に3週間放置して空気を暴露させたときの防除剤の吸着量の経時変化をTable 3に示した。防除剤濃度はほぼ直線的に増加し、3週間目ではS-421とCPは1週間目の約5倍、PFは約1.5倍になった。Yeo and Bevenue⁹⁾は、小麦粉、精白米、砂

糖20gをクロルデン50mgとともに容器に入れ、90日間の吸着実験を行った。それによると、クロルデンの吸着量はいずれも、90日まで直線的に増加した。今回は3週間放置であったが、流し台の下に精白米を更に長期間放置した場合、精白米の防除剤の吸着量は更に増加するものと考えられる。

Table 3には同時に床下収納箱(約60×60×60cm)の中に静置した精白米に吸着した防除剤濃度を示した。箱は密閉式ではなく、ふたをかぶせるだけのものではあったが、箱内のコメの防除剤濃度は流し台下に放置したコメの1~4%と著しく少なかった。前報⁹⁾でも精白米をポリプロピレン容器に封入して流し台の下に置いた場合、CPの精白米への吸着量はほとんどなくなった。これらのデータはシロアリ防除家屋では防除剤の吸着が考えられる食材を長期間保存するには、容器に封入して接触する空気量をできるだけ少なくすることが防除剤の

Table 5. Removal of Octachlorodipropylether from Polished Rice due to Cooking

Sample	Amounts	S-421 contents		S-421 remaining* (%)
		(μg)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
Raw rice	270 g	0.84	3.1	100
Washed rice	306 g	0.31	1.0	37
Cooked rice	592 g	0.24	0.40	29

Values are mean of duplicate determinations.

*: Each value is percentage of S-421 content of washed rice or cooked rice against that of raw rice.

Table 6. Concentration of Termiticides Detected in the Ambient Air of a House B during a Year after Their Application for Termite Control

	Sampling date				
	'94 Sep.	'94 Dec.	'95 March	'95 July	'95 Sep.
($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
S-421					
Crawl space	69.4	25.4	20.7	139.4	138.9
Under the sink	4.5	4.0	4.2	14.4	7.5
Dining room (1F)	0.20	—	0.25	0.21	0.28
Sitting room (1F)	0.20	—	—	—	—
Living room (2F)	0.34	0.01	—	—	—
Chlorpyrifos					
Crawl space	6.5	2.2	1.1	9.7	7.0
Under the sink	0.30	0.26	0.24	0.46	0.27
Dining room (1F)	0.05	—	0.03	0.04	0.04
Sitting room (1F)	0.07	—	—	—	—
Living room (2F)	0.04	<0.01	—	—	—
Pyridaphenthion					
Crawl space	0.57	<0.01	<0.01	0.03	0.04
Under the sink	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Dining room (1F)	<0.01	—	<0.01	<0.01	<0.01
Sitting room (1F)	0.02	—	—	—	—
Living room (2F)	<0.01	<0.01	—	—	—

Air was pumped at 1.0 L/min for 8 hr.

—: Not measured

吸着を防止するために有効な方法であることを示していた。

精白米へ防除剤が吸着するならば、精白米を入れた紙皿にも防除剤が吸着するであろうと考え、紙皿の分析を行うと、3種類の防除剤とも吸着が認められた(家屋B)が、吸着量は2週目で飽和しているようであった(Table 4)。

2. 炊飯による S-421 の精白米からの除去

CPの吸着した精白米を洗浄、炊飯することによりもとの60%のCPがコメから除去されたことを報告³⁾した。CPを測定後に冷凍保存しておいた精白米、洗浄米、炊飯後のコメについて、今回、S-421の分析を行った。ご飯に対して0.005 mg/kg濃度となるように添加したときのS-421の回収率は、2回の測定で77.2%、

85.9%、平均で81.6%であった。結果は、3回洗浄(研ぐ)により、もとの精白米中の63%のS-421が除去されており、引き続き炊飯により、更にもとの精白米中の8%(合わせてもとの精白米中の71%)が除去されていることが分かった(Table 5)。S-421もCP同様コメの表面に多く吸着されていることが示された。

3. 空気中シロアリ防除剤濃度

家屋Bで、家屋内空気中防除剤濃度の変動経過を床下、流し台下の収納庫及び1階ダイニングルーム(洋間、高さ約1.5 m)で約3か月おきに測定した(Table 6)。入居月の1994年9月には1階和室と2階洋間の空気も併せて測定した。2階での測定は3か月後の12月にも行った。3種類の防除剤のうち、最も濃度が高かったのがS-421であり、CPはS-421より1桁低い値で

あった, PF は更に低い値であり, 室内ではほとんど検出限界値 ($0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 未満であった. 流し台下の濃度は居住空間の濃度より 1 桁高く, 床下では更に 1 桁高い値であった. 季節の変動をみると, 床下では夏期に高く, 冬期に低い値であり, 防除剤濃度が外気温の変化とともに変化することが分かったが, 室内では年間を通じて大きな濃度変化はみられなかった. 入居時には 2 階でも防除剤が検出されたが, 3 か月後にはほとんど検出されなくなった. それぞれの薬剤の蒸気圧は, CP が $1.9 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ (25°C), S-421 が $0.6 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ (20°C), PF が $1.1 \times 10^{-8} \text{ mmHg}$ (20°C) であり, PF が蒸散しにくく, 床下でも濃度が低いことが分かった.

精白米 100 g に 1 週間で吸着した防除剤量は, 流し台下の空气中濃度から計算して, 空気約 $3 \sim 8 \text{ m}^3$ (平均約 5 m^3) 中の防除剤が精白米に吸着した量と算出された. また, 空气中防除剤濃度が高いと, 精白米への吸着量は多くなっていた.

一般的に土壌のシロアリ防除処理の場合には, 1 種類の殺虫剤単独か, 1 種類の殺虫剤と 1 種類の共力剤の混合液を散布するのであるが, 家屋 B では, 散布業者によると予定の薬剤 (PF-S-421 (3: 2)) を散布する前に CP を少量散布したとのことであった. また, シロアリ防除の目的で S-421 を散布する場合は (社) 日本しろあり対策協会が認定している防蟻薬剤の中で, PF やベルメトリン, ホキシム, トラロメトリン, エトフェンプロックス等の合剤として用いられ, CP との合剤は認定されていない. 家屋 A で精白米中から S-421 が検出されたのは, 他の S-421 を含む薬剤が CP と同時に散布されたものと推測される. 精白米中 S-421 の量からは, S-421 の散布量は CP に比較してかなり少ないものと考えられた. 家屋 A の室内空气中 S-421 濃度は測定しなかった.

1 階ダイニングルームの S-421 の空气中濃度は $0.20 \sim 0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, CP の 4~8 倍であった. 日本における空气中の許容濃度は, 職場環境において PF が $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と示されている¹⁰⁾ が, CP と S-421 については基準値はなく, 米国では住居環境における安全性で CP の基準値¹¹⁾ が $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と示されている. この基準値と比較すると室内空气中の CP 濃度 ($0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は基準値の 1/250, PF 濃度 ($0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ として) は基準値の 1/20,000 と低いレベルであった.

4. S-421 の 1 日摂取量の試算

家屋 B での S-421 の 1 日摂取量をコメと空気の 2 つの経路から試算した. S-421 濃度 $0.5 \text{ mg}/\text{kg}$ の精白米を 1 日に 300 g (約 2 合) 摂取したとすると, 炊飯後の除去率 (71%) から, 摂取量は $45 \mu\text{g}$ と計算された. CP の摂取量は同様に (精白米中濃度 $0.02 \text{ mg}/\text{kg}$, 除去率 60%) 試算して $2.4 \mu\text{g}$ となった. CP の ADI は $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 体重/日なので, 精白米からの CP の 1 日

摂取量は ADI の 2 桁低い値である. S-421 の ADI は設定されていないが, S-421, CP 及び PF の急性経口毒性 (LD_{50})¹²⁾ を比較すると, ラットでそれぞれ $4,130 \text{ mg}/\text{kg}$, $163 \text{ mg}/\text{kg}$ 及び $769 \text{ mg}/\text{kg}$ であり, S-421 の急性毒性は CP の約 25 分 1, PF の約 5 分の 1 とかなり弱い. S-421 の精白米からの摂取量は CP の約 20 倍ではあるが, 直ちに毒性が問題となる量ではない. 家屋 A での精白米からの S-421 摂取量は約 $0.2 \mu\text{g}$ と算出され, 家屋 B より 2 桁少なかった.

空気から吸入される CP と S-421 の量を, それぞれ $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とすると, 1 日の呼吸量 15 m^3 として¹³⁾, それぞれ, $0.60 \mu\text{g}$, $3.75 \mu\text{g}$ と試算された. 防除剤の空気からの摂取量と精白米からの摂取量を比較すると, 家屋 B では, 約 80% が精白米からのものであり, 精白米への防除剤の吸着量を少なくすることにより, 防除剤の摂取量を大きく減らすことが可能である. なお, 両家屋の居住者にはシロアリ防除による健康障害の自覚症状はみられなかった.

S-421 の摂取については, シロアリ防除剤の他に, 多種多様な防虫用品の使用による家屋内残留¹⁴⁾ が報告されている. S-421 は環境中で安定な⁸⁾ 有機塩素系化合物で, 家屋内汚染のみでなく, 河川及び海洋汚染を引き起こし, 食物連鎖による生物濃縮を経てヒトに戻って来る可能性があり, 現在, 魚介類中の S-421 濃度を測定中である. 母乳中に S-421 が含まれることは 1980 年代の初めに既に報告^{15)~18)} されているが, その後 10 数年経た現在, 母乳中の S-421 濃度が増加しているかどうかはまだ報告がない. クロルデンでシロアリ防除を行った家屋では, 食餌中クロルデン濃度が非防除家屋のものより有意に高く¹⁹⁾, また, 防除家屋居住者の母乳中クロルデン濃度も一般対照者の母乳より有意に高い²⁰⁾ ことが報告されている. 今後, S-421 を散布した家屋の居住者の母乳中 S-421 濃度を一般対照者のものと比較検討する必要がある.

謝 辞

S-421 の分析に当たり, 標準品の分与, 並びに, 多大な御助言をいただきました奈良県衛生研究所の宇野正清氏に深謝します. 試料の採取に当たり, ご協力戴きました師田祥子氏と川崎順司氏に感謝します. 本研究の一部は, 文部省科学研究費 (課題番号 06670442) の援助を受けて行ったものであり, 関係各位に感謝します.

文 献

- 1) 吉田精作, 森口好孝, 小西良昌, 田口修三, 薬師寺 積: 衛生化学 38, 52~56 (1992).
- 2) 吉田精作: 食衛誌. 34, 546~547 (1993).
- 3) Yoshida. S.: J. Food Hyg. Soc. Japan 35, 287~291 (1994).
- 4) 深見順一, 上杉康彦, 石塚皓造, 富澤長次郎編: "農薬実験法殺虫剤編" (1981) ソフトサイエンス社.

- 5) 中村義昭, 金子正美, 森 謙一郎, 舘 照雄, 渡辺四男也: 東京衛研年報. **41**, 78~84 (1990).
- 6) 金子正美, 森 謙一郎, 中村義昭, 舘 照雄, 渡辺四男也: 同上 **40**, 101~105 (1989).
- 7) 金子正美, 中村義昭, 森 謙一郎, 舘 照雄, 渡辺四男也: 同上 **41**, 85~89 (1990).
- 8) 松永和義, 今中雅章, 剣持堅志: 岡山県環境保健センター年報 **5**, 140~144 (1981).
- 9) Yeo, C. Y., Bevenue, A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **52**, 1,206~1,213 (1969).
- 10) 日本産業衛生学会: 産業医学 **33**, 282 (1991).
- 11) National Research Council: "An Assessment of the Health Risks of Seven Pesticides Used for Termite Control" (1982), Comm. Toxicol., Board Toxicol. Environ. Health Hazards, Comm. Life Sci., Natl. Res. Council., Natl. Acad. Press, Washington, D. C.
- 12) 富澤長次郎, 上路雅子, 腰岡政二編: "最新農薬データブック" p. 272 (1989) ソフトサイエンス社.
- 13) 葉師寺 積, 小西良昌, 田口修三, 西宗高弘, 田中涼一: 食衛誌. **32**, 78~85 (1991).
- 14) 宇野正清, 陰地義樹, 佐々木美智子, 谷川 薫: 衛生化学 **30**, 207~210 (1984).
- 15) Miyazaki, T., Kaneko, S., Horii, S., Yamagishi, T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **26**, 420~423 (1981).
- 16) Miyazaki, T.: *ibid.* **29**, 566~569 (1982).
- 17) 宇野正清, 岡田 作, 陰地義樹, 農沢宗利, 中平宏志, 谷川 薫: 奈良衛研年報. **17**, 94~95 (1982).
- 18) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄: 食衛誌. **26**, 666~673 (1985).
- 19) 小西良昌, 葉師寺 積, 田口修三, 西宗高弘, 田中涼一: 同上 **31**, 238~243 (1990).
- 20) Taguchi, S., Yakushiji, T.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. **17**, 65~71 (1988).