

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 11日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710037

研究課題名（和文） 衣服・粒子への吸脱着を介した防虫剤用途の化学物質の動態解析
および曝露評価研究課題名（英文） Adsorption/desorption characteristics on the clothes and exposure
assessment of moth repellent

研究代表者

篠原 直秀（SHINOHARA NAOHIDE）

独立行政法人産業技術総合研究所・安全科学研究部門・研究員

研究者番号：50415692

研究成果の概要（和文）：衣類を設置したチャンバーに一定濃度・一定流量の p-ジクロロベンゼンや純空気を導入し、チャンバー出口側における濃度を一定時間ごとに測定した。その結果を理論式にフィッティングさせ、吸着速度定数 k_a や脱着速度定数 k_d などを求めた。衣服への吸脱着平衡定数 K_{eq} は、2.6～10 となり、金属への K_{eq} の 0.07 と比べてはるかに大きかった。衣服を防虫剤入り衣装ケースから出してすぐに着衣した場合の吸入曝露濃度は、厚生労働省室内濃度指針値を大きく上回る可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：p-dichlorobenzene gas and pure air was introduced into the chamber in which cloth was placed. In-chamber level of p-dichlorobenzene was measured. Adsorption-desorption equilibrium constant for cloth were 2.6 to 10, while that for blank was 0.07. In the case person wear the cloth just after he took off from storage case, the exposure levels could be exceed the indoor air guideline value of MHLW, Japan.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：p-ジクロロベンゼン，防虫剤，衣服，曝露，吸脱着，チャンバー，CFD

1. 研究開始当初の背景

我が国は、高温多湿の風土から、諸外国と比べて衣服の保存時に使用する防虫剤の使用量が極めて多い。その防虫剤として多く使用されているのが、p-ジクロロベンゼンである。これらの物質は、これまで室内空気汚染物質として挙げられてきたホルムアルデヒドやトルエンなどと違い、生活用品として居

住者によって室内に持ち込まれるため、室内濃度指針値の制定や建築基準法の改正によって室内濃度が減少していない。

p-ジクロロベンゼンは、衣装ケース中での衣服への吸着量が非常に多く、着衣時に衣服から放散される p-ジクロロベンゼンに高濃度に曝露される可能性があるが、これまでに評価されていない。

2. 研究の目的

防虫剤由来の化学物質の衣服への吸脱着速度および吸着総量の把握を行い、衣服着用時の曝露を含めた防虫剤由来の化学物質に対する吸入曝露量の推定を行う。その結果を基に、防虫剤使用に伴うリスク評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 衣服への吸脱着特性測定法の確立

衣服への吸脱着特性を把握するために、一定流量かつ一定濃度のガスをチャンバー内に導入し、チャンバー内濃度を経時的に測定する吸脱着特性測定用チャンバーシステムを構築した。チャンバー流量は 26 mL/min とし、p-ジクロロベンゼンの捕集はチャンバー入口と出口で TENAX チューブを用いて 15 分間行い、ATD400 (パーキンエルマー社製) により熱脱着して GC-MS GC-17A (島津製作所製) により分析を行った。

(2) 衣服への吸脱着特性の測定

チャンバーの中に吸着の調査対象とする衣類を設置した後、一定濃度の p-ジクロロベンゼンを 24~48 時間流通させ、その後、清浄空気を 24~48 時間流通させた。その間、チャンバー入口と出口において p-ジクロロベンゼン濃度を測定し、その結果に想定した 5 種類のモデルをフィッティングさせることで、吸着速度定数 k_a や脱着速度定数 k_d や最大吸着量 M_{max} などを求め、それらから衣服への吸脱着平衡定数 K_{eq} を計算した。

(3) CFD を用いた曝露評価

CFD モデル SCRYU/Tetra V9 を用いて、衣服から放散される p-ジクロロベンゼンの吸入曝露量を明らかにした。人体モデルについては、Poser 9 を用いて作成し、ヒトの発熱量は 100W とし、呼吸量は 6 L/min で起こっているとして計算を行った。

(4) リスク評価

上記で計算した吸入曝露量と厚生労働省の室内濃度指針値や詳細リスク評価書において提案されている参照濃度に基づき、リスクの判定を行った。

4. 研究成果

(1) 衣服への吸脱着特性測定法の確立

マスフローコントローラーやパーミエーターなどを組み合わせて、図 1 のような吸脱着特性測定用チャンバーシステムを構築した。また、パーミエーターからの一定濃度で

の p-ジクロロベンゼン発生について、温度と流量でうまくコントロールできることが確認できた (図 2)。

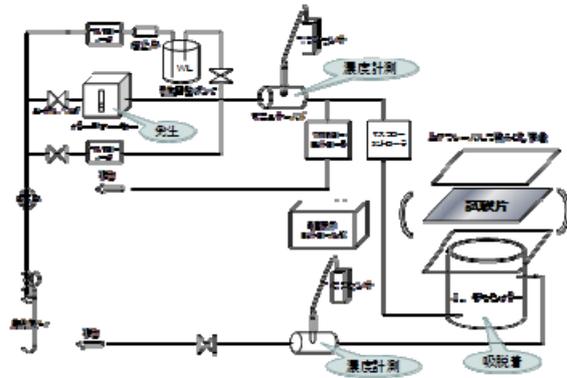


図 1. チャンバーシステム

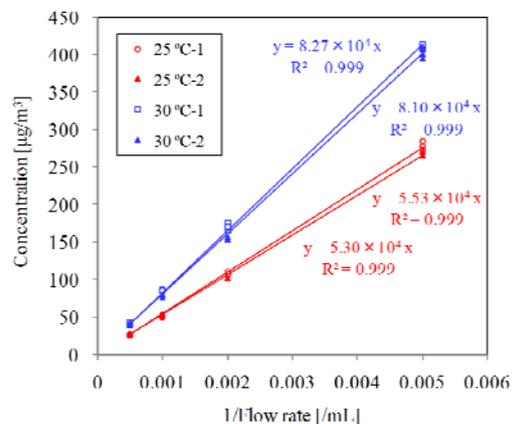


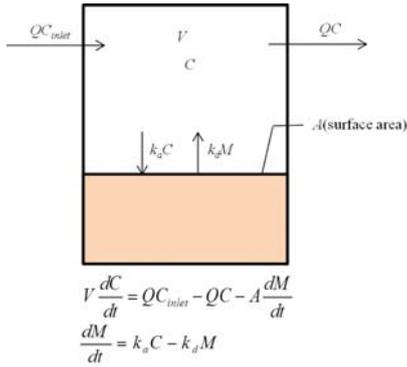
図 2. 温度・流量を変えた際のパーミエーターから発生する p-ジクロロベンゼン濃度

(2) 衣服への吸脱着特性の測定

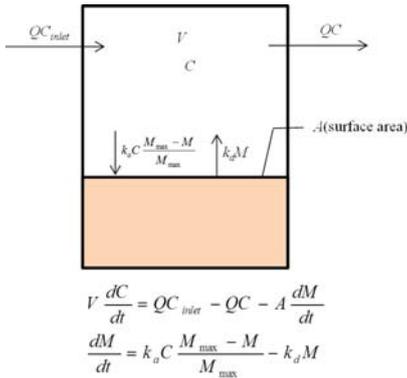
各種衣服に対して行ったチャンバー内濃度測定結果に対してフィッティングさせるモデルとして、以下の 5 種類を検討した。Model A: 吸脱着の基本的な式、Model B: 上記式の吸着速度に、吸着残サイトの項目を追加した式、Model C: 吸着後に内部拡散していくと仮定した式、Model D: Freundlich の吸着等温式を適用したモデル、Model E: 境膜理論から考えた式。これらのモデルの模式図を図 3 に示す。

最後の境膜理論に基づいた式 (Model E) は、2、3 番目の式より C_s を消去すると Model A と同じ式となる (係数が異なるだけ)。よって、Model E はフィッティングの対象外とし、残りの 4 モデルについて、実験値にフィッティングすることで各吸脱着特性パラメーターを求めた。いずれの Model においても吸着試験時の C_{inlet} はパーミエーターから発生さ

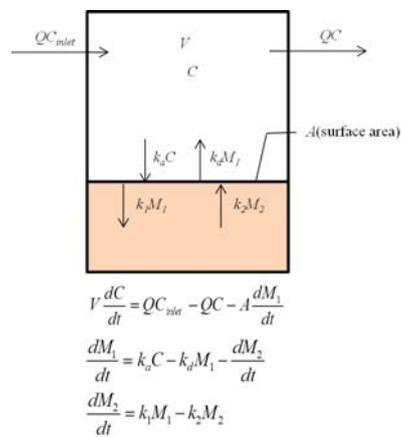
(i) Model A



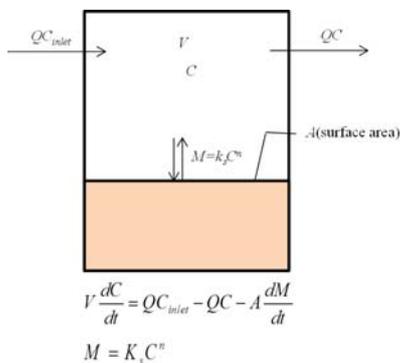
(ii) Model B



(iii) Model C



(iv) Model D



(v) Model E

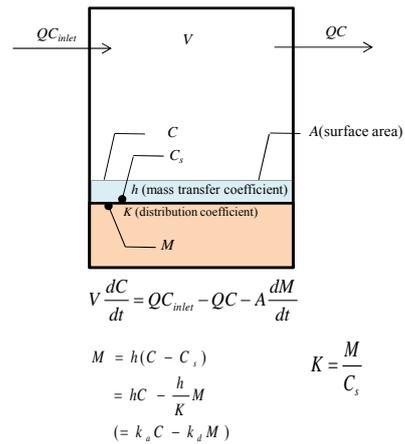


図3. 想定した5種類のモデル

せた設定濃度、脱着試験時の C_{inlet} は 0 である。ブランク測定時の結果及び、木綿製のスウェットや t-シャツに対して行った試験結果を、図4、図5、図6、表1、表2、表3に示す。

Model A, B, C へのフィッティングにおいて、吸脱着平衡定数 Keq は、ブランクでは 0.066 及び 1.1 及び 0.066 となったのに対し、衣服に対しては 2.6~10 と非常に大きくなった。Model B へのフィッティングにおける最大吸着量 M_{max} は、ブランクでは $132 \mu\text{g}/\text{m}^2$ となったのに対し、衣服に対しては $1289 \sim 2233 \mu\text{g}/\text{m}^2$ と非常に大きくなった。全てのモデルで同様の結果となり、衣服へは、金属と比べて吸着は進みやすく、脱着しにくいことが確認された。ただし、清浄空気導入後数時間で、チャンパー内濃度は激減しており、脱着も活性炭等の吸着性の多孔質物質と比べるとかなり早いことが分かった。Model C では、 $kdif$ がほぼ 0 となったが、ブランクでは金属への内部拡散はしないこと、サンプルでは、衣服の厚みが薄いため内部拡散の寄与はほとんどなかったことが原因と考えられ、このモデルも Model A と同じ結果になった。

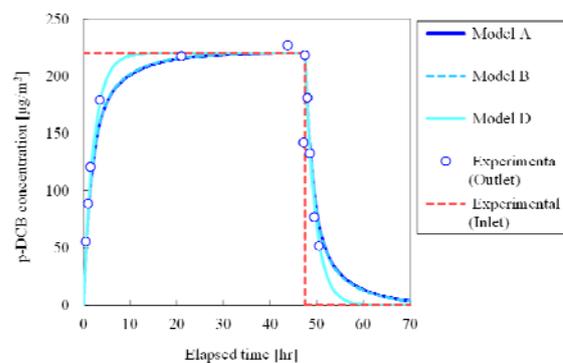


図4. ブランク測定の一例

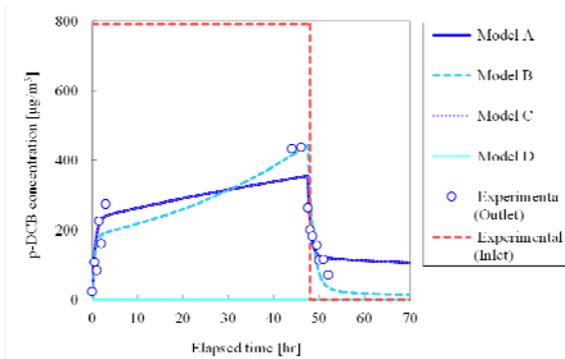


図5. 測定結果の一例 (t-シャツの例)

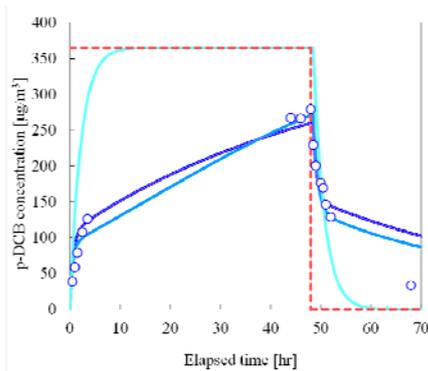


図6. 測定結果の一例 (スウェットの例)

表1. ブランク測定から求めた吸脱着速度定数、吸脱着平衡定数

	k_a [m/h]	k_d [h]	M_{max} [µg/m ²]	k_{dif} [h]	K_{eq} [m]
Model A	0.0039 ± 0.0016	0.15 ± 0.025	-	-	0.066
Model B	0.043 ± 0.068	0.13 ± 0.064	132 ± 91	-	1.1
Model C	0.0039 ± 0.0016	0.15 ± 0.025	-	0	0.066
	K_s	n			
Model D	0.070 ± 0.052	5			

表2. サンプル測定から求めた吸脱着速度定数、吸脱着平衡定数 (t-シャツの例)

	k_a [m/h]	k_d [h]	M_{max} [µg/m ²]	k_{dif} [h]	K_{eq} [m]
Model A	0.16	0.061		-	2.6
Model B	0.20	0.039	1289	-	5.2
Model C	0.16	0.061	-	0	2.6
	K_s	n			
Model D	3.0	1.0			

表3. サンプル測定から求めた吸脱着速度定数、吸脱着平衡定数 (スウェットの例)

	k_a [m/h]	k_d [h]	M_{max} [µg/m ²]	k_{dif} [h]	K_{eq} [m]
Model A	0.17	0.017	-	-	10
Model B	0.24	0.001	2233	-	232
Model C	0.17	0.017	-	4.4×10^{-12}	10
	K_s	n			
Model D	-	-			

(3) CFD を用いた曝露評価

Poser 9 を用いて作成した成人男性を対象に、CFD モデル SCRYU/Tetra V9 を用いて、衣装ケース等から出した直後の衣服を着用した場合の p-ジクロロベンゼンへの曝露量を推定した。その結果、着衣中に衣服から脱着された p-ジクロロベンゼンは体表面上の上昇気流に乗って呼吸域に入り、口や鼻から吸入されることが確認された。その吸入空気中の p-ジクロロベンゼン濃度は厚生労働省室内濃度指針値を大きく上回っていた。また、衣服から放散される p-ジクロロベンゼンの内、数%~10%程度が口や鼻から吸入されることが確認された。

木綿でなく化学繊維を用いた衣服について同様の試験と計算を行なった結果、木綿の衣服を対象とした場合と比べて化学繊維製品を用いた場合には、繊維への吸着量及び脱着量が大きくなり、着衣時の p-ジクロロベンゼンの吸入曝露量も増大することも分かった。

衣装ケースから衣服を取り出した後、衣服を24時間以上室内で干しておくことにより、衣服に吸着している p-ジクロロベンゼンが脱着されて、着衣時の曝露量は劇的に軽減することも分かった。また、8畳~12畳の室内に、防虫剤入り衣装ケースから取り出した数着の衣服を干していても、室内の壁面などへの吸着や一定程度の換気を考えると、室内濃度は厚生労働省室内濃度指針値よりはるかに低い濃度にまでしか上がらないことも確認された。

(4) リスク評価

厚生省 (現、厚生労働省) は、経口曝露試験の肝毒性に対する結果をもとにして、室内濃度指針値を $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ としている。中西ら (2007) は、p-ジクロロベンゼンを対象とした詳細リスク評価書において、吸入曝露試験の肝毒性に対する結果をもとにして、参照濃度を $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定している。

毎日、防虫剤入りの衣装ケース等から出した直後の服を 12 時間着たケースについて、曝露量と蒸気の有害性評価結果を比較してリスクの判定を行なったところ、有害性評価結果としていずれの指針値や参照濃度を適用した場合でも、ヒト健康へのリスクが懸念されるという判定結果となった。それに対して、防虫剤を用いた衣装ケース内に保管した衣服を、少なくとも半日、できれば一日以上室内に干したうえで着用することで、このヒト健康リスクは大きく軽減されることが確認された。これらのことから、防虫剤入り衣装ケースや衣装ダンスに保管された衣服を着用する際は、半日～1 日前に取りだして、屋外もしくは室内の干し後に使用すること、そして同一季節内の洗濯後の衣装は、防虫剤なしの衣装ケースもしくは衣装ダンス中に保管することが望ましいということが提言できる。また、化学繊維の衣服は、木綿やウールなどと同じ衣装ケースにせず、別途保管することが望ましいことも分かった。

本研究では、吸入曝露のみを考慮し、経皮曝露については考慮していないが、今後衣服から触れている皮膚への直接の経皮曝露についても検討することが望まれる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

N. Shinohara, S. Ochiai. Adsorption of p-dichlorobenzene on the clothes to assess the effect of its exposure. Indoor Air 2011, 2011/05/07, Austine, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠原 直秀 (SHINOHARA NAOHIDE)
独立行政法人産業技術総合研究所・
安全科学研究部門・研究員
研究者番号：50415692