

燻蒸・殺虫に用いる化学物質のガス濃度測定について

呂 俊 民

1. はじめに

環境中の化学物質は多種多様である。多くの化学物質はその利便性から様々な用途で用いられているが、一方でリスクを伴いその影響が懸念されている。害虫駆除のための農薬散布，生活空間での殺虫剤使用もその一つであり，ネオニコチノイド系農薬のミツバチへの被害影響も指摘されているなど¹⁾，環境中での農薬や殺虫剤による汚染の実態も明らかにされつつある。防菌処理，殺虫・殺菌処理に用いる薬剤の使用にあたっては，適正な使用量，作業従事者の安全，大気への排出抑制などにおいて，濃度測定による管理は重要といえる。ここでは，化学物質のガス濃度の測定手法について燻蒸・殺虫に用いる薬剤から発生する化学物質を中心に述べる。

2. 空気中の化学物質

2-1 ガスの種類と挙動

空気中の化学物質は，ガスとエアロゾル（粒子）に分類され，ガスは無機ガスと有機ガスがあり，エアロゾルは気体中に浮遊する微小な液体または固体の粒子である。また，化学物質によっては湿分に溶解込み液滴となって存在する。化学物質の空気中でのガスとしての存在しやすさは，物

質の蒸気圧が高いほど蒸気になりやすく，沸点と蒸気圧はおおよそ反比例する。有機化合物を例にとると，沸点によって高揮発性有機化合物VOC（Very Volatile Organic Compounds）沸点：<0℃から50～100℃，揮発性有機化合物VOC（Volatile Organic Compounds）沸点：50～100℃から240～260℃，準揮発性有機化合物SVOC（Semi Volatile Organic Compounds）沸点：240～260℃から380～400℃，粒子状有機化合物POM（Organic compound associated with particulate matter or Particulate Organic Matter）沸点：380℃以上に分類される。揮発したガスは拡散し，ダストに吸着したり壁面に吸着し，物質によっては空気中で分解したり，他の化学物質と反応する。

殺虫剤は，噴霧剤，粉剤，顆粒，忌避剤，蒸散剤，接触型殺虫板などといったように形態が異なり，使用も散布，蒸散，設置，塗布などある。燻蒸や殺虫処理に伴い放出される化学物質の特性は，表1に示すように，空気中ではガスまたはエアロゾルとして存在し挙動が異なる。

2-2 ガスの濃度レベル

化学物質の濃度レベルは，図1に示すように

表1 燻蒸や殺虫作業に伴い発生する物質

作業	発生方法	形態・成分	空気中での挙動
燻蒸	ボンベ放出 気化器	ガス状物質 有機ガス，無機ガス	有機ガスは吸着しやすい 空気より比重が大きい高濃度のガスは，床面にたまりやすい
殺虫	噴霧剤	数ミクロンで気化しエアロゾルになりやすい	内装面に吸着しやすい
	粉剤	数10ミクロン程度の粉体	落下，沈降，再飛散しやすい
	顆粒剤	固体	微小粉体となって飛散しやすい 徐々に蒸散する
	蒸散剤，忌避剤， 塗布剤	揮発性有機化合物	蒸散しやすく拡散する ハウスダストに吸着する

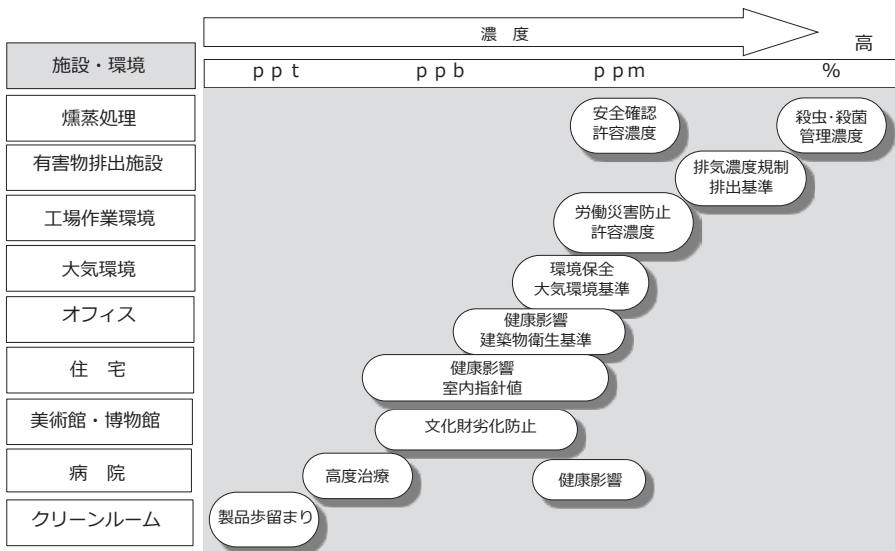


図1 施設・環境における化学物質の制御

施設・環境における化学物質の制御目的により、pptレベルから%オーダーまで様々である。大気環境や室内環境では、人への健康影響の観点から有害なガスが環境中にどのくらい存在するか、基準値との適合状況を確認する。燻蒸施設の殺虫処理では%オーダーの濃度であるが、燻蒸時の漏洩は許容濃度（TWA：Time Weighted Average 時間加重平均、通常8時間労働または40時間週労働にわたって時間平均を求めた許容できる暴露濃度）との比較でppmレベルである。工場や事業所では、排出されるばいじんや有害物質排出基準の遵守であり、作業環境では一般の室内より暴露時間を制限し、その基準は室内環境より高濃度である。

2-3 ガスの測定方法

空気中の化学物質の測定について、サンプリングと検出方法で図2のように分類した。ガスをサンプリングし、その後、分析室に持ち帰り機器分析する方法は、測定対象とするガスの濃度を標準物質によって定量するので精度の高い値が得られ、微量な濃度まで測定でき精密測定と呼ばれる。捕集方法にはポンプで吸引するアクティブ法とパッシブサンプラーを一定時間放置しガスを捕集するパッシブ法がある(図3)。アクティブ法

は捕集剤の効率をあらかじめ確認し、ポンプの流量が正確でなくてはならない。パッシブ法は対象物質が濃度勾配により拡散することで吸着剤に捕集され、濃度の換算はアクティブ法との相関を求めた係数から算出する。

一方、濃度計はサンプリングと検出を同時におこなう方法で、その場で結果がわかる利点から環境の管理に向いている。大気環境基準に定められた二酸化硫黄、窒素酸化物などの物質は、常設の測定局に測定器を設置し装置は大型であるが、1時間値が自動連続測定でき、精度も高く信頼性も高い。濃度計には、この他に移動測定に便利な、可搬性とモニターを重視したものがあり、その場でガスの濃度レベルが把握できる。ガスを検知するセンサの電気的な信号などと濃度が一定の関係があることを利用したものが多い。ガス警報や危険ガスの検知を目的としたものがあり、サンプリングはポンプ吸引式と拡散式がある。検知管は最も簡便な方法で、4章で詳述する。

シックハウスで問題となるホルムアルデヒドは、図2の機器分析に該当する公定法で試料捕集と分析法が定められている。決められた工程で、捕集剤の2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)でサンプリングをおこない、一旦分析室に持ち帰り前処理をして高速液体クロマトグラ

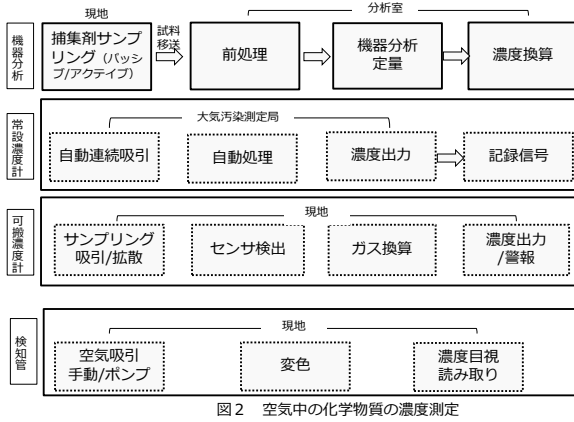


図2 空気中の化学物質の濃度測定

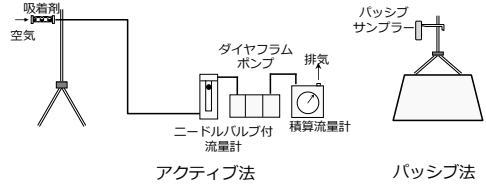


図3 精密測定法の試料採取

フ (HPLC) で分析する。一方、可搬型濃度計と検知管はその場で結果を知ることができる方法として、建築物における衛生的環境の確保に関する法律 (建築物衛生法) で認めている²⁾。

3. 室内における殺虫剤

室内空気環境中の有害な化学物質は、厚生労働省から1997年にホルムアルデヒドを筆頭に、現在13物質の室内指針値が策定されている³⁾。人への健康影響から定められた物質であり、このうち、殺虫剤を発生源とする物質の指針値は、有機リン系のクロルピリホスが2000年12月に、ダイアジノンが2001年7月に策定された。その他に、パラジクロロベンゼン、フェノブカルブの指針値が定められている。また、2003年の建築基準法の改正で、ホルムアルデヒドの放散建材の使用制限、クロルピリホスを含んだ建材の使用が禁止されている。

ここでは、この他に室内で検出される防虫剤や農薬由来の物質を表2に示す。有機リン系の防虫剤はクロルピリホス、ダイアジノンや、ジクロロポス (DDVP)、カーバメート系の殺虫剤のフェノブカルブ、有機塩素系のは、防虫剤由来のパラジクロロベンゼンがある。衣料用防虫剤の樟脳、ナフタレンや、最近では、除虫菊の有効成分であるピレスロイド系の薬剤の使用量が多く、人への健康影響を考える必要がある。

表2に示した化学物質は、常温で蒸散性のある揮発性有機化合物で、DDVPは文化財保存施設

で用いられており、金属を腐食させることから文化財に影響する恐れがあり、使用にあたっては注意が必要である⁴⁾。一般の建築物ではハエの駆除に使われており、日本環境衛生センターによる実験では、換気のない部屋において濃度が高くなることを示している⁵⁾。斎藤らの調査では冬季オフィスビルでの濃度が外気より高いことから、定期的に防除に使用された殺虫剤の影響を指摘している⁶⁾。建築物の衛生管理では、建築物衛生の衛生害虫の駆除において、DDVPは揮発性が高く、人体に有害なので排水槽内などの閉鎖空間で、かつ人が通常立ち回らない場所での使用に限定している⁷⁾。

農薬殺虫剤に由来する化学物質の空気中の濃度測定は、特に、その挙動がガス状であったり、凝縮してエアロゾル状であったり、内装材やハウスダストに吸着したりするため、捕集方法の工夫が必要で、掃除機で収集したハウスダスト中の含有量測定が試みられている⁸⁾。

4. 文化財の殺虫・殺菌処理に伴う測定

4-1 燻蒸・殺菌に必要な測定

文化財の殺虫・殺菌処理標準仕様書⁹⁾ (以下仕様書) で示されている文化財の殺虫・殺菌処理に関わる認定薬剤の許容濃度と保持濃度を表3に示す。燻蒸に有効な保持濃度レベルの確認であれば、処理対象エリアの濃度は高濃度域であり、ガス漏洩や終了後の入室の適否の判断など、周辺への影響、安全確認は許容濃度以下の低濃度域である。

表2 室内環境で検出される殺虫剤・防虫剤の化学物質

化学物質	沸点	室内指針値	用途
クロルピリホス	160℃	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppb) 小児の場合 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.007ppb)	殺虫剤・防蟻剤
ダイアジノン	120℃	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppb)	殺虫剤・防蟻剤
フェニトロチオン	140~145℃		殺虫剤
ジクロルボス	140℃		防虫剤
パラジクロロベンゼン	174℃	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm)	衣類の防虫剤
フェノプカルブ	112~113℃	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.8ppb)	殺虫剤・農薬
樟脳	204℃		防虫剤
ナフタレン	218℃		衣類の防虫剤
ホルムアルデヒド	-19.3℃	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08ppm)	防菌剤・防かび剤

単位の換算は25℃の場合による

表3 文化財の殺虫・殺菌処理の認定薬剤⁹⁾

種別	商品名 成分	沸点	許容濃度	保持濃度	希釈ガス
文化財用燻蒸剤	ヴァイケーン フッ化スルフリル	-55.2℃	5ppm	40~100 g/m^3 温度・時間による	
	アルプ 酸化プロピレン	34℃	2ppm	1.6%以上2%未満	アルゴン
	エキヒュームS 酸化エチレン	10.7℃	1ppm	1.0%(殺虫殺菌処理) 0.5%(殺虫処理)	フロン HFC-134a
文化財用殺虫処理剤	えきたんくん 二酸化炭素	-78.5℃	5000ppm	60%~80%	

表4 燻蒸・殺虫に伴う測定

測定の目的	測定点	濃度	備考
燻蒸濃度レベル	燻蒸対象エリア	保持濃度	必要薬剤の量を空間容積から予測する 分布測定ができるように、濃度測定孔を設ける 濃度上昇ならびに安定状態を確認する
ガス漏洩確認	目張り箇所 開口隙間部分	漏洩なきこと	気密性を確認する 保持濃度に達した後も随時モニタリング
排ガス濃度確認	排気装置下流	排出管理 [*]	除害装置の性能が維持されていること 換気時、大気放出濃度を確認する
終了時安全確認	周辺環境および内部	許容濃度	残留ガス確認 燻蒸場所の出入りの安全確認 安全確認後引き渡し

^{*}仕様書では、酸化エチレン、酸化プロピレンについて活性炭等で吸着除害して屋外に排気する。

ガス濃度測定は、燻蒸・殺虫方法、規模(処理空間の大きさ)によって異なるが、概要を表4にまとめた。排出については、酸化エチレン、酸化プロピレンは、事業者の排出規制値は特に定めていないが、PRTR法^注の対象となる物質である。

4-2 燻蒸・殺虫処理に伴うガス濃度の測定機器

仕様書では、燻蒸処理に伴って使用する測定機材を、濃度測定器・ガス漏れ検知器・検知管測定器として分類している。いずれも、現地で結果が得られる測定器であり、測定濃度範囲と連続測定の必要性を確認し、可搬型濃度計や検知管を選定する。ここでは濃度計と検知管の原理を示す。

1) 濃度計による測定

燻蒸・殺虫処理の場合、ガス種が明らかであり、濃度計によりモニタリングができる。濃度計のセンサは各種あり、検出原理が単一のガス種を対象としていないため、同じ原理で反応するガスの影響を受けるので注意する。危険ガスの自動監視において、対象ガスが漏洩していても警報を発することがあるのは、センサに反応する別のガスによる誤報があるのがその例である。濃度計に反応するガスを確認し、ガス種毎の感度(補正係数)を確認し使用する。各種の濃度計はセンサ

の特性から、ゼロ点がドリフトするため、適宜、ゼロガスと標準ガスを用いて、感度校正して調整しておくことが必要である。使用者がおこなうには、ガスの準備など手間がかかるので、メーカーに依頼するとよい。

検出するセンサの例を表5に示す。熱線半導体方式の濃度計は可燃性ガス、冷媒ガス、溶剤ガスを検知するセンサであり、酸化エチレンや酸化プロピレンは可燃性ガスであり検知できるが、希釈ガスのフロンHFC134aも検知される。接触燃焼式センサは、可燃性ガス、溶剤ガスに反応するので酸化エチレンや酸化プロピレンを検知する。

光イオン化検出法(PID: Photo Ionization Detector)は、可搬型でppbレベルの低濃度まで検出できる。吸引空気をセンサ部で紫外光を照射すると、ガスの物理的性質(イオン化ポテンシャル)に応じてイオン化され、そのイオンを電極で捕捉することにより、濃度に比例した検出電流が得られる混合ガスの濃度計で、イソブチレンに換算したTotalの濃度が表示される。このイオン化の現象は、紫外光のエネルギーより低いイオン化ポテンシャルを持つガスはイオン化され、紫外光のエネルギーより高いイオン化ポテンシャルを持つガスはイオン化されない。機器の説明書から検出できるガスとその感度を確認しておく必要

表5 濃度計のセンサ検出原理

検出方法	検出原理と対象ガス
熱線半導体方式	ガスと接触すると、抵抗値が変わる金属酸化物半導体と一体になった白金線コイルの抵抗変化を感知し、ガス濃度として検知する 可燃性ガス、冷媒ガス、溶剤ガスを検出する
接触燃焼式	ガスに対して反応する検知片と反応しない補償片の2つの素子から構成されたセンサ部で可燃性ガスが存在すると、検知片のみで燃焼し検知片温度が上昇し検知片の抵抗が増加し、ガス濃度として検知する 可燃性ガス、溶剤ガス
光イオン化法式	吸引空気をセンサ部で紫外光を照射し、ガスのイオン化ポテンシャルに応じてイオン化され、そのイオンを電極で捕捉することにより、濃度に比例した検出電流を得る 芳香族炭化水素などのVOC類
光干渉式	空気と異なるガスの屈折率から測定する 感度は劣るが、高濃度レベルの単一ガス
非分散赤外線式	試料ガスに赤外線を放射し、吸収された割合から濃度を測る 一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素など
電気化学式 定電位電解法	ガスを電解液に導入して、溶解したガスを酸化あるいは還元させ、ガスの濃度と電流値が比例することから濃度測定する SO ₂ 、NO、NO ₂ 、H ₂ S、HCHOなど

がある。

電気化学式定電位電解法は、フッ化スルフリルを加熱し、転化したSO₂を測定するもので燻蒸ガス用として微量濃度の測定ができる。

2) 検知管による測定

検知管は、呈色反応を示す試薬を添着した細かい粒子のガス検知剤を詰めたガラス管で、空気を吸引し、ガス濃度と検知剤の反応呈色長さが一定の関係となることによって定量する。ガスと検知剤との反応速度が速いこと、反応するガスの選択性が大きいことが条件である。検知剤の呈色は、ガスと直接反応するものや、前段で、酸化剤や熱分解装置で検知剤と反応するガスに変化させるものがある。

測定にあたっては、図4に示すように、溶封されたガラス管を付属のカッターを用いて両端をカットし、管に記された矢印方向の下流側を試料採取器に挿入し、空気を吸引する。試料採取器には手でハンドルを引く真空式と専用のポンプを用いるものがあり、一定の空気量を管内に送り込む。手動式のもの、ハンドルを一気に引き、一定容積の空気を通過させたあとで、変色した部分の長さを、検知管に記された目盛りから濃度を読み取る。この時、採取器の漏れがないように注意する。検知管は吸引空気量100mlを基準に目盛

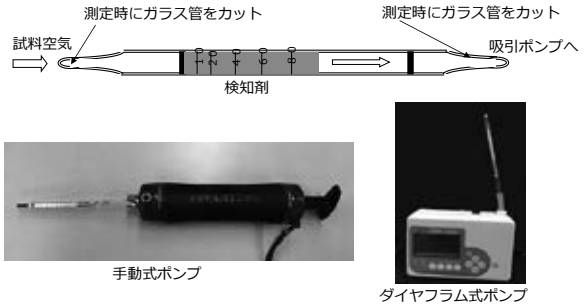


図4 検知管と試料空気吸引ポンプ

りがつけられているが、ガスや測定濃度によっては吸引量を調整する。濃度が達しない場合は、吸引回数を増やしておこない、最高目盛りを超える場合は1/2の吸引量とする。ただし、吸引回数による吸引量と濃度の保証は説明書に記載されているので、それに従っておこなう。

ポンプを用いておこなう試料採取は、低濃度を対象とし、30分～1時間かけて一定流量で空気を吸引する。用いるポンプは、タイマーと流量計付きのもので検知管の抵抗に合わせて所定の流量設定ができる定流量ダイヤフラム式のポンプを用いる。

検知管の誤差は、変色した長さが明瞭にその境界が読み取れないことと、目的としたガス以外の干渉ガスによる変色長の変化である。類似する性質のガスが共存すると、ガス濃度が高い値とな

表6 燻蒸処理殺虫処理に使われる検知管

検知管	型式(濃度範囲)	化学反応
酸化エチレン	122SC ⁽¹⁰⁾ (1~15 ppm) 163L ⁽¹¹⁾ (0.1~100ppm)	前段で酸化剤によりギ酸に変化させた後、 $C_2H_4O \rightarrow HCOOH$ 検知剤が淡桃色から黄色に変化する $HCOOH + NaOH \rightarrow Na(HCOO) + H_2O$
酸化プロピレン	122SC ⁽¹⁰⁾ (3~70 ppm) 163L ⁽¹¹⁾ (1~100ppm)	酸化プロピレンは酸化エチレンと同一反応の検知剤を用い、 換算係数で濃度を読み取る
フッ化スルフリル	231 ⁽¹¹⁾ 1~20ppm	前段の熱分解装置で二酸化硫黄に変化させた後、 $SO_2F_2 \rightarrow SO_2$ 検知剤が青紫色から白色に変化する $SO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$
二酸化炭素	126SB ⁽¹⁰⁾ (0.05~1%)	直接アルカリと反応し、検知剤が青紫色から淡桃色に変化する $CO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

る。文化財施設向けの有機酸検知管は、酢酸とギ酸に反応する検知剤であり、酸化エチレンと酸化プロピレンも同一の検知剤である。検知剤に反応する干渉ガスについては説明書に記載されているが、使用者は干渉ガスも含めて測定することはできないため、干渉するガスが高濃度の雰囲気の場合には、測定値の信頼性は低くなる。

また、検知管は検知剤が20℃での反応で濃度目盛りがつくられているので、検知剤によって温度の影響がある場合は、説明書に従って補正する。これは、温度によりガスの反応速度が異なるため、温度が低いと反応速度が遅くなり、検知剤の下流方向まで到達して反応し変色し、高めに評価することになる。温度が高い場合はその逆である。冷蔵庫に保存した検知管は雰囲気温度にならしてから測定するようにする。

標準仕様書に記載された検知管メーカー^{10) 11) 12)}の燻蒸・殺虫ガスを対象とした検知管の例と検知原理を表6に示す。各メーカーには、この型式以外の濃度範囲のものがあるので、処理濃度、ガス漏れ検知、安全確認など、該当する目的の測定範囲をチェックしそれにあつた型式を選ぶ。

5. おわりに

有害な化学物質のガス濃度測定は、組成分析などから発生源を特定し環境の評価をおこなう場合は、精密分析が必要であり、また、規制の対象となる有害な化学物質のガス濃度測定には規準に従っておこなわなければならない。ここで示した燻蒸・殺虫処理のガス濃度測定は既知の物質であるから、そのガスをターゲットとし、現場で評価ができる可搬型濃度計や検知管測定が有用といえる。ただし、測定値の誤差要因となる機器の特性と測定原理を十分把握して使用することが重要である。

注) PRTR法 (Pollutant Release and Transfer Register : (特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 経済産業省と環境省から公布) とは、人の健康や生態系に有害なおそれのある化学物質が、事業所から環境(大気、水、土壌)へ排出される量及び廃棄物

に含まれて事業所外へ移動する量を、事業者が自ら把握し国に届出をし、国は届出データや推計に基づき、排出量・移動量を集計・公表する制度。従来の公害関連法令とは異なり、規制という手法を含まない。事業者が届出義務に違反した場合など罰則を設けているが、排出量または移動量の大小については、規定上制限はない。

(ろ・としまみ 東京文化財研究所)

参考文献

- 1) 農林水産省：蜜蜂被害事例調査(平成25年度～27年度)の結果及び今後の取組について、添付資料、蜜蜂被害事例調査報告書、平成28年7月7日プレスリリース
- 2) 厚生労働省：厚生労働大臣が指定するホルムアルデヒドの測定器、厚生労働省健康局生活衛生課平成十五年五月七日厚生労働省告示第二百四号)改正平成二十七年 三月 十九日 厚生労働省告示第七十二号
- 3) 厚生労働省健康局生活衛生課：生活環境におけるシックハウス対策化学物質の室内濃度指針値について
- 4) 吉田直人, 佐野千絵：文化財保存施設におけるジクロロボス蒸散殺虫剤の使用について、保存科学, 47 p 209-214 (2008)
- 5) 伊藤靖忠, 田部井昭子, 新庄五郎, ジクロロボス樹脂蒸散剤の有効成分空气中濃度測定, 第2報 実使用場面におけるジクロロボス空气中濃度測定, 日環セ技報, 平成15 (30) p 50-55
- 6) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博, 上原真一：有機リン系殺虫剤の室内および外気濃度測定, 大気環境学会誌, 38 (2) p 78-88 (2003)
- 7) 仙台市健康福祉局保健衛生部生活衛生課：平成22年度建築物環境衛生管理講習会資料, p68
- 8) 吉田耕作, 田口修三, 田中之雄, 堀伸二郎：室内農薬汚染の指標としてのハウスダスト中残留殺虫剤調査, 室内環境学会誌, 6 (1) p 1-8 (2002)
- 9) 文化財の殺虫・殺菌処理標準仕様書2016年版：公益財団法人文化財虫菌害研究所
- 10) 光明理化学工業 <http://www.komyokk.co.jp/>
- 11) 株式会社ガステック <http://www.gastec.co.jp/>
- 12) ドレーゲルセイフティージャパン
<https://www.draeger.com/>