

[調査報告]

ジクロロボス樹脂蒸散剤の有効成分空气中濃度

第1報 1m³チャンバーの実験室条件下における測定

Air concentrations of an active ingredient from resin strip containing dichlorvos
1. Measurement under laboratory condition by using 1 m³ chambers

伊藤 靖忠*、田部井 昭子**、新庄 五朗*

Yasutada ITO, Akiko Tabei and Goro Shinjo

【要約】ジクロロボス樹脂蒸散剤の有効成分について、その空气中濃度の挙動を調査した。すなわち、厚生省薬務局長通知(昭和51年10月1日薬発第970号 一部改正)「蒸散剤の取扱いについて」における空气中濃度測定基準に従って、1時間に1回の換気条件下の1m³チャンバー内にジクロロボス樹脂蒸散剤を吊り下げ、10日間に渡って濃度を測定した。その結果、ジクロロボスの空气中濃度は0.243~0.433mg/m³の範囲で推移し、最高値(0.433mg/m³)は約24時間目に記録され、48時間目以降は0.3mg/m³付近のほぼ安定した値を示した。

キーワード：ジクロロボス、有機リン剤、樹脂蒸散剤、空气中濃度、テストチャンバー

1. はじめに

ジクロロボス樹脂蒸散剤の人への健康被害を考察するのに必要な暴露量を推測する資料とするため、厚生省薬務局長通知(昭和51年10月1日薬発第970号一部改正)「蒸散剤の取扱いについて」における空气中濃度測定規準¹⁾に従って、1m³チャンバー内で1時間に1回の換気条件下で、ジクロロボス樹脂蒸散剤開封後における有効成分の空气中濃度の挙動、最高空气中濃度及びその到達時間を調査した。

2. 調査期間

2002年5月27日~6月6日

3. 材料及び方法

3.1 検体：下記のジクロロボス樹脂蒸散剤
バボナ殺虫プレート(ジクロロボス18.6%w/w
：アース製薬(株)製)

(標準使用量：1個/25~30m³)

本調査に先立ち、市販されている4種の樹脂蒸散剤(バボナ殺虫プレート、日曹殺虫プレートP(同18.6%w/w)：(株)パイロン製、パナプレート(同16%w/w)：国際衛生(株)製、ニッサンプレート18B(同18%w/w)：日産化学工業(株)製)の蒸散性を1m³チャンバーを用いて、開封直後から28日後までの間、前述の通知に従い比較検討した結果、4種ともほぼ同等な空气中濃度で推移することが確認されたので²⁾、その中から販売数量の最も多い上記製剤を本調査の供試薬剤として選択した。

3.2 機器・機材

- ① 吸引ポンプ：真空機工(株)製(DA-30S)
- ② 流量計：(株)シナガワ製(DC-1A及び1C)
- ③ ガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリー(GC/MS)：日本電子(株)製(JMS-GCmate)
- ④ 分析用ミニカラム：Waters製(Sep-Pak Plus C18)
- ⑤ モデルチャンバー(1×1×1m)：アクリル製[毒物及び劇物取締法施行令附則³⁾の別図第1に従って作製したもの(図1)]
- ⑥ 温湿度自動記録計：(株)テイアンドデイ製(おんどとり)

* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境生物部
Dept. of Environmental Biology, East Branch, JESC
** (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
Dept. of Environmental Science, East Branch, JESC

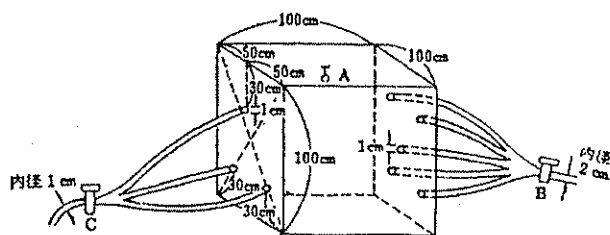


図1 モデルチャンバー

3. 3 調査方法

3. 3. 1 サンプルング方法

サンプルングは、前述の薬発第970号に準じて行った。すなわち、上記アクリル製チャンバー内天井中央に検体の用法用量（25～30m³の容積当たり1枚 [115g]）に従った量（4.6g）を吊し、調査期間中継続的にB、Cのコックを開放し、吸引ポンプにてC方向へチャンバー内の空気を1時間当たり1回の割合で換気した。チャンバー内に検体を設置後、5日間は12時間毎に、また、7及び10日後には1日1回、毎分1Lの割合で60分間チャンバー内空気（総量60L）を吸引した。吸引した空気はジクロロボス分析用ミニカラムに通してジクロロボスを捕集した。調査環境は温度20～25℃、相対湿度50%以上を目標とし、温湿度自動記録計で記録した。

3. 3. 2 分析条件及び分析方法

ジクロロボスを捕集した分析用ミニカラムからジクロロボスを酢酸エチル4mLで抽出し、内標準物質として2,6-キシリジンを添加後（200μg/mL, 2μL）、窒素吹きつけにより1mLに濃縮したものをガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリー

$$\begin{aligned} & \text{ジクロロボスの空気中濃度 (mg/m}^3\text{)} \\ & = \text{検出量 (mg)} / \text{試料採取量 (m}^3\text{)} \end{aligned}$$

(GC/MS) の分析用試料とした。GC/MSの測定条件は表1及び表2によった。ジクロロボスと内標準物質とのピーク面積比から検量線により検出量を求め、ジクロロボスの空気中濃度を次式によって算出した。

なお、本分析方法の検出限界値及び定量限界値は、それぞれ0.02及び0.06 μg/m³であった。

表1 GC/MS測定条件

使用GC部	HP-6890	使用MS部	日本電子JMS-GCmate
カラム	DB-5(0.25mmID ×30m×0.25μm)	イオン化法	EI
カラム温度	表2のとおり	イオン源温度	280℃
注入口温度	230℃	イオン源圧	< 10Pa
インレット温度	280℃	イオン化電圧	70eV
ヘリウム流量	0.9mL/min	イオン化電流	300 μA
平均線速度	32cm/sec	イオンマルチ電圧	330V
注入方法	スプリットレス	検出モード	SIM
注入量	1 μL	分解能	500

表2 カラム温度

カラム温度	60℃ (1min) - 10℃/min → 130℃ - 40℃/min → 280℃ (1min)
-------	---

4. 調査結果及び考察

調査結果を表3に示した。

表3 ジクロロボスの空気中濃度 (mg/m³) の推移

経過時間 (h)	12	24	36	48	60	72	84	96	108	168	240
濃度 (mg/m ³)	0.416	0.433	0.365	0.343	0.261	0.293	0.303	0.313	0.285	0.243	0.365

注) 各サンプルング時の空気採集量は、平均61.5L（範囲59～69L）であった。

なお、調査期間中の実験室内における温度及び相対湿度は、それぞれ平均24.6℃及び56.5%RHであった。

1m³チャンバーでのジクロロボスの空気中濃度は、0.243～0.433mg/m³の範囲で推移し、最高値（0.433mg/m³）は24時間目に観察され、その後はゆるやかに減少していく傾向が見られ、48時間以降240時間目までは、ほぼ同等の空気中濃度（約0.3mg/m³）を示すことが観察された。また、このジクロロボスの空気中濃度は、実使用場面におけるジクロロボス空気中濃度測定で、最も換気率が低い場所（0.75）で得られたジクロロボスの空気中濃度値⁴⁾（0.044 mg/m³）と比較して比較して、全般的に約5～10倍高かった。このことから、1m³チャンバーを用いる試験は、ジクロロボス樹脂蒸散剤間の製剤学的同等性評価には利用可能であるが、人におけるジクロロボス樹脂蒸散剤の暴露評価には

測定値が直接的に実態を反映しているとはいえ、適切でないと考えられた。なお、 1m^3 チャンバーでの空气中濃度は、上記から実場面ではその1/5と見なした場合、本結果から約 $0.087\text{mg}/\text{m}^3$ が最高濃度と考えられ、また、この値からみれば、米国産業衛生専門家会議ACGIH⁵⁾による作業環境許容濃度勧告値 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ を下回っていることや、「 $0.7\text{mg}/\text{m}^3$ の濃度で人が10または20時間曝露された場合、コリンエステラーゼ活性に対する作用あるいは他の有害な健康上の影響はみられなかった」という報告⁶⁾などから、人への健康影響の低い安全なレベルと考えられた。

平成15年7月に厚生労働省は6畳間のテストチャンバーを標準仕様とした「一般用医薬品及び医薬部外品としての殺虫剤の室内空气中濃度測定方法ガイドライン」を示し⁷⁾、その中で「蒸散剤の取り扱い」に関して蒸散剤の製造承認申請に際し、必要な資料の提出基準の中の空气中濃度測定を、新たなガイドラインによる資料にかえることが可能であるとしている。従って、今後の蒸散剤の空气中濃度を測定する場合には、 1m^3 のモデルチャンバーを用いた試験よりも、6畳空間を用いたテストチャンバーによる試験方法を採用すべきと考える。

謝辞

本調査はジクロロボス樹脂蒸散剤普及会から委託を受けて行ったものであり、本報告の発表を了承された同普及会に深謝する。

引用文献

- 1) 厚生省薬務局長通知(昭和51年10月1日薬発第970号 一部改正)(1976):「蒸散剤の取扱いについて」における空气中濃度測定規準
- 2) 伊藤靖忠、田部井昭子、新庄五朗(未発表):ジクロロボス樹脂蒸散剤(市販品4種)の蒸散性比較— 1m^3 チャンバーにおけるジクロロボス空气中濃度測定—
- 3) 毒物及び劇物取締法施行令附則(1979):昭和54年12月18日 厚生省令第47号
- 4) 伊藤靖忠、田部井昭子、新庄五朗(2004):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、日環セ所報、30
- 5) ACGIH (2002): Dichlorvos
- 6) Blair, D., Rees, H.J. (1975): The generation and administration of atmospheres containing dichlorvos for inhalation studies. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 36 (5):385-397.
- 7) 厚生労働省医薬品食品局審査管理課長通知(平成15年7月28日薬食審査発第0728001号)(2003):「一般用医薬品及び医薬部外品としての殺虫剤の室内空气中濃度測定方法ガイドライン」について

Summary

The movement of air concentrations of dichlorvos in resin strip was surveyed according to the notice (No.970, Oct. 1, 1976) by the Ministry of Health and Welfare. After hanging the resin strip in a 1m^3 chamber, the air concentrations of dichlorvos were measured during 10 days in the condition of ventilation (1 time per 1 hour). As a result of the survey, the air concentrations changed between 0.243 and $0.433\text{ mg}/\text{m}^3$, and the maximum value ($0.433\text{ mg}/\text{m}^3$) was recorded at 24 hours after the hanging. On and after 48 hours, nearly stable values (about $0.3\text{ mg}/\text{m}^3$) were obtained.