

## [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

Air concentrations of an active ingredient from resin strip containing dichlorvos  
2. Measurement in the fields

伊藤 靖忠\*、田部井 昭子\*\*、新庄 五朗\*

Yasutada ITO, Akiko Tabei and Goro Shinjo

**【要約】**ビル建築物の室内で、ジクロロボス樹脂蒸散剤を用法用量に従って91日間使用し、その間のジクロロボスの経時的空气中濃度の変遷を調査した。本調査に用いた部屋は閉鎖系(空調なし、強制換気なし)および開放系(空調なし、強制換気あり)の各々3室で、部屋の中央の高さ20cmおよび120cmを空气のサンプリング位置とし、サンプリングは検体設置前、設置後1、2、3、7、14、28、56、91日目に1日1回行った。サンプリング量は吸引速度2L/分で10分間、計20Lとし、分析用ミニカラム(Sep-Pak Plus C18)で空气中のジクロロボスを捕集した。GC/MSで分析した結果、ジクロロボスの空气中濃度の総平均値の推移は、検体設置後7日目にピークが見られ、全実施場所のデータから算出した時間加重平均濃度(TWA)は0.013mg/m<sup>3</sup>であった。TWA値では、試料採取位置(高低)による差はほとんどなかったが、強制換気の有無では約2倍の濃度差がみられた。また、いずれの測定においても、最高値は米国産業衛生専門家会議(ACGIH)の勧告値(0.1mg/m<sup>3</sup>)以下であった。

なお、炭酸ガス濃度を検知管で判定する方法を用いて、試験に供した各部屋の換気率を調査期間内に数回測定したところ、「換気無し」(3室)での平均換気率は0.75~1.80(回/hr)、「換気有り」(3室)での平均換気率は3.68~7.11(回/hr)であった。

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、実使用場面

### 1. はじめに

熱可塑性樹脂に有効成分を練り込んで、その徐放化を図ったジクロロボス樹脂蒸散剤は、ビルの地下汚水槽で発生するチカイエカやチョウバエ等の対策や、あるいは不特定多数の人間が出入りする飲食店等でのハエやコバエ等の対策に利用されている。

この製剤は用法用量からみると、使用時に常時、有効成分の人への暴露が懸念される製剤であることから、その使用時の空气中有効成分濃度を調査する必要があると考えられている。しかし、わが国では、本製剤の有効成分を自動で限定的に放出させる蒸散剤殺虫機の使用時におけるジクロロボスの空气中濃度については報告があるが<sup>1)</sup>、本製

剤単独使用中の有効成分空气中濃度に関する報告はない。

表1 測定場所の概要

換気条件	室名(階数)	容積(m <sup>3</sup> )	検体使用個数*
空調なし、強制換気無し	①倉庫(B1)	36	1
	②資料室(1F)	50	2
	③実験室(3F)	34	1
空調なし、強制換気有り	①会議室(B1)	100	4
	②便所(2F)	38	1
	③作業室(3F)	85	3

注1) \*：標準使用量に相当する。

注2) 試料の採取は、可能な限り温度が最も高くなる時間帯(午後2~3時)に行った。

そこで、ジクロロボス樹脂蒸散剤を実際に使用している条件下(区分A：人が常時立ち入る場所)で使用した時、その有効成分であるジクロロボスの空气中濃度の推移を有効使用期間(91日間)にわたり

\* (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

定期的に測定し、本蒸散剤の安全性に関する基礎資料に資することを目的とした。

## 2. 調査期間

2002年6月4日～9月3日

## 3. 測定場所

測定は、(財)日本環境衛生センター本館内の部屋から、表1に示すように“空調なし、強制換気なし”(閉鎖系)として3室、“空調なし、強制換気あり”(開放系)として3室を選定して実施した。

## 4. 材料及び方法

### 4.1 検体：下記のジクロロボス樹脂蒸散剤

アース製薬(株)のバボナ殺虫プレートを供試した。本剤はジクロロボスを18.6%含有し、標準使用量は1個/25～30m<sup>3</sup>、使用期間は3か月の製品である。

### 4.2 機器・機材

#### 4.2.1 サンプルング用

- 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又はC)
- ③捕集ミニカラム：Waters (Sep-Pak Plus C18)

#### 4.2.2 換気率測定用

- ①液化炭酸ガスボンベ
- ②炭酸ガス検知管：(株)ガステック製、No.2LL
- ③ガス検知器：(株)ガステック製

#### 4.2.3 分析用

ガスクロマトグラフィー：日本電子(株)(GC-mate)

### 4.3 サンプルング法

#### 4.3.1 検体の設置

検体の設置は、用法用量上1個/部屋になる場合には、部屋中央付近の天井から吊り下げ、2個以上/部屋の場合は少なくとも3m以上の間隔を置いて設置し、常温揮散した有効成分が部屋内に均一に広がるように配慮した。

#### 4.3.2 サンプルング時期

検体設置前、設置後1、2及び3日目、7、14、28、56及び91日目に1日1回の計9回行った。

#### 4.3.3 サンプルング方法

サンプルング位置は、部屋の中央で床からの高さが20cm(就寝時の人や幼児の被曝を想定)及び120cm(椅子に着席した大人の被曝を想定)の2箇所とした。各室内の空気を1分間当たり約2Lの割合で、計20Lをミニカラムを通してポンプで吸引し、このミニカラムを分析用の試料とした。試料数は、総計108個(2箇所×6室×9回)となった。

#### 4.3.4 その他

温度(℃)及び相対湿度(%RH)：各部屋に温湿度自動記録計を配置して調査期間中の温湿度を記録した。

### 4.4 分析条件及び分析方法

ミニカラムに捕集されたジクロロボスを酢酸エチル4mLで抽出し、内標準物質の2,6-キシリジンを添加後(200 µg/mL, 2 µL)、窒素吹きつけにより1mLに濃縮したものをGC/MSの分析用溶液として、表2及び表3に示す条件でマススペクトロメトリー(GC/MS)を用いて測定し、得られ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た。ジクロロボスの空気中濃度は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、

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

それぞれ0.06及び0.19 µg/m<sup>3</sup>であった。

表2 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3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3 カラム温度

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

#### 4.5 換気率測定方法

各測定場所において液化炭酸ガスボンベより炭酸ガスを噴出させ、その後、所定時間経過ごとに7時間後程度まで炭酸ガス検知管を用いて炭酸ガスの空气中濃度を測定し、換気率 $\beta$  (回/hr)を次式で算出した<sup>2)</sup>。なお、換気率の算出回数は、各室ごとに調査期間を通じて2~3回行った。

$$\text{換気率 } \beta (\text{回/hr}) = (1/t) \cdot \ln \{ (C_1 - C_0) / (C - C_0) \}$$

ただし、 $t$ : 時間 (hr)

$C_1$ : 初期CO<sub>2</sub>濃度 (ppm)、

$C$ :  $t$ 時間後のCO<sub>2</sub>濃度 (ppm)、

$C_0$ : 外気のCO<sub>2</sub>濃度 (ppm) とする

#### 4.6 時間加重平均 (TWA) の計算方法

TWA (Time Weighted Average) は次式で算出した<sup>4)</sup>。

1日目の測定濃度×1日  
 2日目の測定濃度×1日  
 3日目の測定濃度×1日  
 7日目の測定濃度×4日  
 14日目の測定濃度×7日  
 28日目の測定濃度×14日  
 56日目の測定濃度×28日  
 91日目の測定濃度×35日

$$\text{TWA (mg/m}^3\text{)} = (\text{上記枠内の合計値}) / 91 (\text{日})$$

### 5. 調査結果

#### 5.1 換気率測定

各測定場所における換気率の測定結果を表4に示した。強制換気無しの部屋では、資料室の換気率が最も低い平均0.75回/hrを示し、倉庫及び実験室では、それぞれ平均1.22及び1.80回/hrと1回/hr以上の換気率であった。

強制換気有りの部屋では、便所の換気率が最も高い平均7.11回/hrを示し、会議室及び作業室では、それぞれ平均3.68及び5.12回/hrと換気無しの部屋より2~3倍高い換気率であった。

#### 5.2 空气中濃度測定

ジクロロボスの空气中濃度の推移を表5~7にまとめて示した。

表4 各測定場所の換気率 $\beta$  (回/hr)

測定場所	強制換気の有無	測定回数			平均値
		1回目	2回目	3回目	
①倉庫	無	1.17	1.26	/	1.22
②資料室	無	0.76	0.94	0.56	0.75
③実験室	無	1.22	2.20	1.97	1.80
④会議室	有	3.53	3.96	3.54	3.68
⑤便所	有	7.02	7.20	/	7.11
⑥作業室	有	5.01	5.23	/	5.12

(1) 各測定場所におけるジクロロボスの空气中濃度の推移 (表5)

91日間におけるジクロロボスの空气中濃度の平均値、最低値及び最高値はそれぞれ0.005~0.030、0.001~0.005及び0.016~0.082 mg/m<sup>3</sup>の範囲で推移し、それらのピークは、いずれも配置後7日目に認められた。

ジクロロボスの測定場所別のTWAは0.005mg/m<sup>3</sup>(会議室:20cm)~0.044mg/m<sup>3</sup>(資料室:120cm)の範囲にあり、全測定場所の空气中濃度平均値から計算したTWAは0.013mg/m<sup>3</sup>であった。

(2) 異なる換気条件におけるジクロロボスの空气中濃度の推移 (表5、6)

強制換気無しの条件下では、91日間におけるジクロロボスの空气中濃度の平均値、最低値及び最高値はそれぞれ0.007~0.040、0.002~0.008及び0.016~0.082mg/m<sup>3</sup>の範囲で推移した。この条件下での91日間における測定場所別のTWAは0.006mg/m<sup>3</sup>(倉庫:20cm)~0.044mg/m<sup>3</sup>(資料室:120cm)の範囲にあり、空气中濃度平均値から計算したTWAは0.019mg/m<sup>3</sup>であった。

強制換気有りの条件下では、91日間におけるジクロロボスの空气中濃度の平均値、最低値及び最高値はそれぞれ0.004~0.022、0.002~0.015及び0.006~0.039mg/m<sup>3</sup>の範囲で推移した。この条件下での91日間における測定場所別のTWAは0.005mg/m<sup>3</sup>(会議室:20cm)~0.009mg/m<sup>3</sup>(作業室:20cm及び120cm)の範囲にあり、空气中濃度平均値から計算したTWAは0.008mg/m<sup>3</sup>であった。

換気無しと換気有りの条件下での空气中濃度平均値から計算した91日間におけるTWAはそれぞれ0.019及び0.008mg/m<sup>3</sup>であり、換気条件の違いによって約2倍の差が見られた。

(3) 異なる測定位置におけるジクロロボスの空気中濃度の推移 (表5、7)

測定位置20cmでは、91日間におけるジクロロボスの空気中濃度の平均値、最低値及び最高値はそれぞれ0.006～0.028、0.002～0.005及び0.014～0.077mg/m<sup>3</sup>の範囲で推移した。この条件下での91日間における測定場所別のTWAは0.005 mg/m<sup>3</sup> (会議室)～0.035mg/m<sup>3</sup> (資料室)の範囲にあり、空気中濃度平均値から計算したTWAは0.013mg/m<sup>3</sup>であった。

測定位置120cmでは、91日間におけるジクロロボスの空気中濃度の平均値、最低値及び最高値はそ

れぞれ0.005～0.033、0.002～0.009及び0.016～0.082mg/m<sup>3</sup>の範囲で推移した。この条件下での91日間における測定場所別のTWAは0.007 mg/m<sup>3</sup> (倉庫)～0.044mg/m<sup>3</sup> (資料室)の範囲にあり、空気中濃度平均値から計算したTWAは0.015mg/m<sup>3</sup>であった。

なお、強制換気無しの資料室と実験室では測定位置の高さ20cmと120cmの空気中濃度 (mg/m<sup>3</sup>) 間に有意差 (t検定、p<0.05) が認められたが (表5)、それ以外の測定場所では有意差は認められなかった。

表5 各測定場所におけるジクロロボスの空気中濃度 (mg/m<sup>3</sup>) 及び時間加重平均濃度 (TWA, mg/m<sup>3</sup>)

測定場所	容積 (m <sup>3</sup> )	強制換気	換気率 (回/hr)	測定位置	設置後日数								TWA
					1日	2日	3日	7日	14日	28日	56日	91日	
①倉庫	36	無し	1.22	20cm	0.026	0.036	0.003	0.005	0.002	0.004	0.007	0.006	0.006
				120cm	0.006	0.008	0.006	0.010	0.001	0.008	0.013	0.002	0.007
②資料室	50	無し	0.75	20cm	0.015	0.040	0.027	0.077	0.072	0.039	0.043	0.014	0.035
				120cm*	0.037	0.075	0.047	0.082	0.064	0.058	0.059	0.016	0.044
③実験室	34	無し	1.80	20cm	0.004	0.019	0.015	0.027	0.014	0.022	0.012	0.004	0.011
				120cm*	0.030	0.043	0.028	0.040	0.014	0.033	0.012	0.002	0.014
④会議室	100	有り	3.68	20cm	0.028	0.004	0.004	0.005	0.003	0.004	0.005	0.005	0.005
				120cm	0.015	0.001	0.005	0.009	0.012	0.008	0.006	0.006	0.007
⑤便所	38	有り	7.11	20cm	0.025	0.010	0.041	0.030	0.008	0.012	0.009	0.002	0.008
				120cm	0.018	0.039#	0.039	0.028	0.009	0.009	0.010	0.002	0.008
⑥作業室	85	有り	5.12	20cm	0.023	0.017	0.021#	0.021	0.009	0.012	0.011	0.003	0.009
				120cm	0.025	0.025#	0.019	0.026	0.014	0.010	0.009	0.003	0.009
平均値					0.021	0.026	0.021	0.030	0.019	0.018	0.016	0.005	0.013
最低値					0.004	0.001	0.003	0.005	0.001	0.004	0.005	0.002	0.003
最高値					0.037	0.075	0.047	0.082	0.072	0.058	0.059	0.016	0.044

注#) 便所の120cm位置の2日目、作業室の20cm位置の3日目及び120cmの2日目における濃度が検出限界以下又は検出限界と定量限界の間であった。前後の測定日の濃度からみて、それらは異常値であるとみなし、暴露量評価の観点から、両測定濃度の高い方の値を測定値として採用した。

\*) 20cmおよび120cmの測定位置によって空気中濃度 (mg/m<sup>3</sup>) に有意差が認められた (p<0.05)。

表6 強制換気の有無によるジクロロボスの空气中濃度 (mg/m<sup>3</sup>) 及び時間加重平均濃度 (TWA, mg/m<sup>3</sup>) の差

空气中濃度 (mg/m <sup>3</sup> )		設置後日数								TWA
		1日	2日	3日	7日	14日	28日	56日	91日	
強制換気無し	平均値	0.020	0.037	0.021	0.040	0.028	0.027	0.024	0.007	0.019
	最低値	0.004	0.008	0.003	0.005	0.001	0.004	0.007	0.002	0.004
	最高値	0.037	0.075	0.047	0.082	0.072	0.058	0.059	0.016	0.044
強制換気有り	平均値	0.022	0.016	0.022	0.020	0.009	0.009	0.008	0.004	0.008
	最低値	0.015	0.001	0.004	0.005	0.003	0.004	0.005	0.002	0.004
	最高値	0.028	0.039	0.041	0.030	0.014	0.012	0.011	0.006	0.011

表7 測定位置の違いによるジクロロボスの空气中濃度 (mg/m<sup>3</sup>) 及び時間加重平均濃度 (TWA, mg/m<sup>3</sup>) の差

空气中濃度 (mg/m <sup>3</sup> )		設置後日数								TWA
		1日	2日	3日	7日	14日	28日	56日	91日	
測定位置 (20cm)	平均値	0.020	0.021	0.018	0.028	0.018	0.015	0.015	0.006	0.013
	最低値	0.004	0.004	0.003	0.005	0.002	0.004	0.005	0.002	0.003
	最高値	0.028	0.040	0.041	0.077	0.072	0.039	0.043	0.014	0.035
測定位置 (120cm)	平均値	0.022	0.032	0.024	0.033	0.019	0.021	0.018	0.005	0.015
	最低値	0.006	0.001	0.005	0.009	0.001	0.008	0.006	0.002	0.004
	最高値	0.037	0.075	0.047	0.082	0.064	0.058	0.059	0.016	0.044

## 6. 考察

過去日本では、ジクロロボス樹脂蒸散剤について実使用場面での空气中濃度測定調査は行われていない。そこで今回、外国で行われた15家庭における91日間の空气中濃度測定調査<sup>3)</sup>を参考として、換気の有無、測定位置及び容積の異なる実使用場面で91日間にわたる空气中濃度測定調査を実施した。花井ら<sup>2)</sup>によると、コンクリート建築の部屋を密閉した場合の換気率は0.43又は0.59、一方、同じ部屋で換気扇の使用や、窓・ドアの開放によって、その値がそれぞれ3.50又は7.60と高くなると報告しており、本調査に用いた各部屋においても換気の有無によって、上記報告とほぼ同様の差が認められた。

樹脂蒸散剤の場合、人における暴露評価には通常時間加重平均濃度 (TWA) が用いられている<sup>4)</sup>。今回の調査で得られたジクロロボス空气中濃度の総平均値から算出したTWAは0.013mg/m<sup>3</sup>であり、米国環境保護局がCollins and DeVriesの調査結果<sup>3)</sup>から算出したTWA (0.014mg/m<sup>3</sup>)<sup>4)</sup>とよく一致していた。また、空气中濃度の推移についても、全般

的にピーク到達時間は設置後7日目で、Learyら<sup>5)</sup>の結果と同様な傾向を示した。なお、ジクロロボス樹脂蒸散剤殺虫機使用時の空气中濃度としては、ハエや蚊を対象とした場合、実用上の効果が得られる濃度として0.05 mg/m<sup>3</sup>が望ましく、10時間以上曝露した場合の効力限界は0.01 mg/m<sup>3</sup>程度であるという報告<sup>1)</sup>がある。今回、検体設置後1~7日目に各測定場所で得られた空气中濃度は、おおむねこの二つの値 (0.01~0.05 mg/m<sup>3</sup>) の範囲内であった。検体が3か月間継続使用されるという条件を考慮すれば、少なくとも強制換気無しの空气中濃度のレベルは91日間、ハエや蚊に対する有効濃度をほぼ維持しているものと思われた。

最近、米国産業衛生専門家会議 (ACGIH)<sup>6)</sup>は2002年、ジクロロボスについて暴露許容濃度としての限界値 (TLV: Threshold Limit Value) をTWA値で0.1mg/m<sup>3</sup>とすることを勧告している。今回の全測定場所の平均空气中濃度及び最高空气中濃度から計算したTWAはそれぞれ0.013及び0.044mg/m<sup>3</sup>であり、また、全測定値のいずれも0.1mg/m<sup>3</sup>未満であった。なお、1m<sup>3</sup>チャンバーを

用いた10日間の調査では、空气中濃度は0.243～0.433 mg/m<sup>3</sup> (ピーク時は24時間目) で推移し<sup>7)</sup>、本調査で得られた空气中濃度平均値よりほぼ5～10倍高い値であった。

以上のことから、ジクロロボス樹脂蒸散剤 (パボナ殺虫プレート) から蒸散するジクロロボスの空气中濃度は、定められた用法及び用量の範囲内で使用される場合、ACGIH<sup>6)</sup> のTLV-TWAの勧告値 (0.1mg/m<sup>3</sup>) 以下であることが確認された。

### 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。

### 参考文献

- 1) 水谷澄, 伊藤靖忠, 武藤敦彦, 橋本知幸, 福原克治, 勝村利恵子 (1999): 蒸散剤殺虫機使用時のジクロロボスの空气中濃度 - 飲食店、会社保養所厨房等数施設における測定結果 - . 日環七所報, 26, 77-80
- 2) 花井義道・姜 璐・加藤龍夫 (1992): 家庭用殺虫剤などによる室内空気汚染の濃度計算. 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 18 (1), 21-28
- 3) Collins, R.D. and D.M. DeVries. (1973): Air concentrations and food residues from use of Shell's No-Pest (r) insecticide strip. Bull. Environ. Contamin. Toxicol. 9, 227-233
- 4) United States Environmental Protection Agency (1993): Memorandum from Jaquith, D. to Beringer, M. titled "Amendments/Clarifications of Exposure Assessments for DDVP", dated September 2, 7pp.
- 5) Leary, J.S., W.T. Keane, C. Fontenot, E.F. Feichtmeir, D. Schults, B.A. Koos, L. Hirsch, E.M. Lator, C.C. Roan and C.H. Hine (1974): Safety evaluation in the home of polyvinyl chloride resin strip containing dichlorvos (DDVP). Arch. Environ. Health 29, 308-314
- 6) American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2002): Dichlorvos, 11pp.
- 7) ジクロロボス樹脂蒸散剤の有効成分空气中濃度、第1報 1m<sup>3</sup>チャンバーの実験室条件下における測定. 日環七所報, 30

### Summary

The change of air concentration of dichlorvos from resin strips was surveyed in 6 rooms where the strips were hung from the ceiling during 91 days in a concrete building. In this survey, we used 3 rooms without forced ventilation and 3 rooms with forced ventilation, and took the samples at heights of 20 and 120 cm in the center of the rooms. The sampling was carried out before hanging the strips and at 1st, 2nd, 3rd, 7, 14, 28, 56, 91th day after hanging once a day. The amount of sampling was totally 20 L for 10 minutes at 2 L/min, and the air containing dichlorvos was drawn through a mini-column (Sep-pak Plus C18). As a result of analysis by GC/MS, the average concentration of dichlorvos showed the peak at 7th day after hanging, and the time weighted average (TWA) calculated from all data of concentration was 0.013 mg/m<sup>3</sup>. In regard to TWA there was little difference between 20 and 120cm of sampling positions, but there was difference almost 2 times whether the rooms had forced ventilation or not. Also maximum concentrations in any room was less than TLV-TWA (0.1mg/m<sup>3</sup>) recommended by ACGIH. The average ventilation rates were 0.75-1.80 times/hr in rooms without ventilation, and the rates were 3.68-7.11 times/hr in rooms with ventilation.