

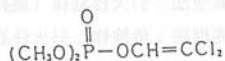
28. ジクロロボス (DDVP)

[物質名] ジクロロボス (DDVP)

CAS番号: No. 62-73-7

別名 (ISO): Dichlorvos

化学名 (IUPAC): 2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate



28.1 物理化学的性状^{1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) 8) 12)}

DDVPは淡黄色の液体で、特異な臭気を有する。比重は1.415で水より重い。沸点はかなり高いが、蒸気圧が大きいため蒸発するので、残効性は期待出来ない。水には殆ど溶けないが、多くの有機溶媒に混合する。水中で容易に加水分解するが、有機溶媒中では分解しにくい。また熱に対しても安定である。水中で容易に加水分解し、更にオクタノール/水分配係数は小さいので、土壤に吸着されにくく、また水生生物に濃縮される可能性は小さい。鉄に対して腐食性はあるが、アルミニウム、ニッケル、ステンレス等に対しては腐食しない。^{2) 4)}

分子式 (分子量): $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$ (221.0)

性状 (外観): 淡黄色液体

比重: $d(25/4) 1.415$

密度: $1.65 \sim 1.67 \text{g/ml}$

沸点: 30°C (0.01mmHg)⁶⁾; 35°C (0.05mmHg)¹⁾; 72°C (0.5mmHg)⁶⁾

; 84°C (1mmHg)^{2) 6)}; 117°C (10mmHg)⁴⁾; 140°C (20mmHg)^{2) 6)}

融点: 不明

凝固点: 不明

屈折率: $n(25, D) 1.4523$

蒸気圧: 0.012mmHg (20°C); 0.032mmHg (32°C)

溶解度 (水): 約10000ppm

溶解性: ケロシンに2~3%; 多くの有機溶媒に溶解

安定性: 炭化水素溶媒中で安定; 強酸、強塩基で容易に分解

熱に安定であるが、吸着剤等の存在下では速やかに分解する⁷⁾。

オクタノール/水分配係数: 1.47 (対数値)^{1) 2)}

生物濃縮係数 (BCF): 不明

28.2 生産量及び用途^{1) 8) 10) 11)}

有機リン殺虫剤の一つであるDEP剤中の共存物としてアメリカで発見されたもので、DEP剤が脱塩酸すればDDVP剤になる。DDVP剤はDEP剤より殺虫力は強く、接触剤、消化中毒剤として作用するほか、くん蒸作用もかなり強いが、揮散しやすいため、きわめて速効的で残効は短い。その為、収穫間際まで使用できる長所があるので、茶、桑、野菜等の残留を嫌う作物に使われている。家庭でもダニ退治用にくん煙剤として使われている。

DDVPの生産量、輸入量及び輸出量は農業取締法により把握され、下記の通りである。

国内原体生産量 (トン) 1983~1989: 1266, 989, 693, 758, 1219, 1067, 1195t

原体輸出量・輸入量 (1986): 輸出量=60トン・輸入量=4トン

用途: 殺虫剤 (有機リン系); 残留を嫌う作物 (茶・桑等)

28.3 分析方法^{1) 2) 13) 14)}

現時点の水中DDVPの一般的な測定方法は溶媒抽出または固相抽出の前処理方法と、キャピラリーカラムGC-MSまたはキャピラリーカラムGC-FPD、FTD、ECDを組み合わせたものである。但し、汚濁の著しい試料水は前処理に引き続いて、シリカゲルクロマトグラフィーによるクリーンアップ操作が必要である。

前処理方法の内、ヘキサン抽出及び固相抽出の回収率はいずれも悪く、ジクロロメタン抽出の回収率も約50%であり良好でない。しかし、通常の分析方法は以下の通りである。試料水1Lに塩化ナトリウム50gを加え、ジクロロメタン100mlで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水する。これにn-ヘキサン100mlを加えてKD濃縮器及び窒素吹き付けで正確に1mlに濃縮する。この溶液の一定量をGC-MSまたはGC-FPDに注入して、定量する^{1) 2)}。この分析法による定量下限値はGC-MSで0.01ppb、GC-FPDで0.1ppbである^{1) 2)}。但し、環境庁環境保健部 (1984年)の昭和58年度化学物質分析開発調査報告書¹⁴⁾ではパックドカラムGC-MSであるが、定量下限値を0.1ppbとしている。

濃縮法^{1) 2)}: 溶媒抽出 (n-ヘキサン) の回収率11% (1)

; 溶媒抽出 (ジクロロメタン) の回収率51% (2)

; 固相抽出 (Sep-pack C₁₈) の回収率40、27、20% (3)

注(1) 蒸留水1Lに標準品農薬0.25 μg 添加し、塩化ナトリウム30gを溶解させた後、ヘキサン100mlで1回振とう抽出した。この時の回収率である。

注(2) 蒸留水1Lに標準品農薬0.25 μg 添加し、塩化ナトリウム30gを溶解させた後、塩化メチレン100mlで1回振とう抽出した。この時の回収率である。

注(3) 蒸留水1Lに標準品農薬1.0 μg 、0.5 μg 、0.33 μg 添加した水溶液をSep-Pak C₁₈カートリッジカラムに通した。この時の回収率である。

28.4 環境中での挙動^{4) 7) 14) 15) 16) 17)}

DDVPは主に畑、従として家庭で殺虫剤として使用され、環境中に放出される。環境中に放出された多くは、最初土壤、茎葉に存在する。

DDVPの土壤生分解半減期は2~8時間とされ、水中半減期は2.5日とされている。環境庁環境保健部¹⁴⁾は水中のDDVPは暗所にて5日後の残存率3%、明所にて5日後の残存率2%になると報告している。即ちDDVPは水中で容易に加水分解し、急速に減少する。また蒸気圧は高く、28 $^\circ\text{C}$ 、24時間で80%以上が蒸発するので、大気中に殆ど移行するが、光分解を受けると考えられている。

DDVPを散布したビニールハウス内の空気中濃度は、散布1時間後に最高440 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ になり、24時間後に痕跡以下になったと横浜国立大グループ¹⁵⁾は報告している。

水中DDVP濃度の調査報告例は少ない。その少ない報告例の内、厚生省「公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究」の1991年全国主要河川水調査¹⁶⁾では、最高濃度は0.66ppbであり、また山口¹⁷⁾は1990年の淀川水系から平均濃度0.1ppb、最高濃度1.5ppbを検出したと報告している。なお、これらDDVP濃度は散布時期、時間、試料採取位置により、大きく異なり、また散布時期を過ぎると急速に減少し、検出されなくなった。

DDVPは塩素処理により容易に分解するので、水道水から検出されない。

水中半減期:2.5日¹⁴⁾

加水分解半減期: pH値8→301分、pH値7→462分、pH値6→2100分、pH値5.4→4620分⁷⁾

光分解生成物: 不明

土壌生分解半減期: 2~8時間(但し、砂状の土壌)⁴⁾

参考文献

- 1) 農薬ハンドブック 1989年版編集委員会: 農薬ハンドブック 1989年版, 日本植物防疫協会。
- 2) データ集積委員会: 化学物質の発癌・変異原性データ集1, アイピーシ。
- 3) 富沢長次郎・上路雅子・腰岡正二: 1989年版 最新農薬データブック, ソフトサイエンス社。
- 4) U.S. EPA (1987): EPA pesticide fact sheets - Dichlorovos, PB88-179981。
- 5) 海外技術資料研究所: 1976年版日本化学商品辞典。
- 6) Centennial Edition(1989): The Merck index -Eleventh edition-。
- 7) 武藤聡雄: 農薬概説(Outline of pesticides), 技報堂。
- 8) 森田昌敏・寺沢潤一(1991): 農薬の物性, 水質汚濁研究, 14, 75-78。
- 9) 海外技術資料研究所: 1976年版日本化学商品辞典。
- 10) 化学工業日報社(1987,1989): 9887の化学商品, 10889の化学商品。
- 11) 日本植物防疫協会(1987,1990): 農薬要覧。
- 12) 奥村為男・今村清(1991): キャピラリー・GC/MSによる農薬の一斉分析について, 水質汚濁研究, 14, 109-122。
- 13) 安藤正典(1991): 厚生省におけるゴルフ場使用農薬の検査方法について, 水質汚濁研究, 14, 516-520。
- 14) 環境庁保健調査部(1984): DDVP, 昭和58年度化学物質分析法開発調査報告書。
- 15) 植村振作・河村宏: 農薬毒性の辞典, 三省堂。
- 16) 高木博夫(1991): 水系汚染農薬とその使用実態, 水質汚濁研究, 14, 510-515。
- 17) 山口之彦・福島実(1990): 淀川水系における農薬の分布特性と河口域に対する負荷量の推定, 大阪市立環境科学研究所報告, 50, 13-19。

28.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

公表データなし。

(2) ヒトへの健康影響

公表データなし。

(3) 短期毒性

雌雄のShermanラットに、それぞれ56、80 mg/kg経口投与したときの影響は毒性カテゴリーIIである。雌雄のShermanラットに、それぞれ75、107 mg/kg経皮投与したときの影響は毒性カテゴリーIである。ウサギの皮膚試験では弱い皮膚刺激を示し、毒性カテゴリーIIIである。

ウサギの眼に、工業用ジクロロボス適用後24時間で、緩い発赤と結膜浮腫を示した。

(4) 長期毒性及び発がん性

犬の長期混餌投与によって、32ppmで雄の肺比重量の増加、32ppmで雌雄とも肺胞細胞の肥大が見られた。NOELは0.08 mg/kg/day (3.2ppm)である。げっ歯類での研究が必要である。

NTPの実験で、前胃の扁平細胞がん/乳頭腫が雌マウスに、脾臓の腺腫、単核細胞白血病、肺腺腫が雄ラットに、乳腺線維腺腫が雌ラットに、顕著な発生率の増加がみられた。(NTP, 1989)

(5) 生殖及び胎仔毒性

げっ歯類の研究では、データ不足である。ウサギの吸入実験で、胎仔重量減少を指標とした胎仔毒性のNOAELは2μg/lである。

(6) 遺伝毒性

DDVPは、細菌類、菌類、哺乳類細胞においてin vitroで遺伝子直接作用変異原である。DDVPは、マウスで小核と姉妹染色分体交換試験において陰性を示し、また反復優性致死試験でも陰性であった。

参考文献

NTP (1989) National Toxicology Program, Carcinogenesis bioassay of dichlorovos in F344/N rats and B6D3F₁ mice (gavage study), NTP TR No. 342.

28.6 水生生物への影響

DDVPは魚毒性Bで分類されており、コイの24時間LC₅₀が4mg/Lとされている。その他にDDVPの水生生物に及ぼす毒性影響を表1にまとめる。

表1 DDVPの水生生物に及ぼす毒性影響

供試生物	試験及び評価方法	結果	参考文献
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (ミジンコ)	48時間LC ₅₀	0.0013 mg/L	1
<i>Clarias batrachus</i> (淡水魚)	96時間LC ₅₀	8.88 mg/L	2
<i>Saccobranchus fossilis</i> (淡水魚)	96時間LC ₅₀	6.61 mg/L	2
<i>Mystus vittatus</i> (淡水魚)	96時間LC ₅₀	0.45 mg/L	2
<i>Lampito mauritii</i> (ミミズ)	水中 96時間LC ₅₀	0.22 mg/L	3
	ヒメ石中96時間LC ₅₀	14.89 mg/L	3
<i>Macrobrachium lamarrei</i> (淡水エビ)	96時間LC ₅₀	0.78 mg/L	4
ブリ稚魚	乳剤50%、24時間TLm	0.48 mg/L	5
コイ	乳剤50%、24時間TLm	>10 mg/L	5
コミズムシ(若令幼虫)	乳剤、48時間TLm	0.065 mg/L	6
チビミズムシ(若令幼虫)	乳剤、48時間TLm	0.055 mg/L	6
フタバカゲロウ(若令幼虫)	乳剤、48時間TLm	0.028 mg/L	6
シオカラトンボ(若令幼虫)	乳剤、48時間TLm	0.14 mg/L	6
アキアカネ(若令幼虫)	乳剤、48時間TLm	0.10 mg/L	6
マゴイ	48時間TLm	>40 mg/L	7
ワキン	48時間TLm	>10 mg/L	7
ヒメダカ	乳剤、48時間TLm	18 mg/L	7
ドジョウ	乳剤、48時間TLm	2.2 mg/L	7
オタマジャクシ	乳剤、48時間TLm	76 mg/L	7
ミジンコ	3時間TLm	2.8 mg/L	7
セスジミジンコ	3時間TLm	3.0 mg/L	7
タマジミジンコ	3時間TLm	3.5 mg/L	7
レッドスネル	乳剤、48時間TLm	4.6 mg/L	7
カワニナ	乳剤、48時間TLm	6.4 mg/L	7
マルタニシ	乳剤、48時間TLm	10 mg/L	7
サカマキガイ	乳剤、48時間TLm	12 mg/L	7
アメリカザリガニ	72時間TLm	0.88 mg/L	7

参考文献

- 1) Ankley, G.T., et al. (1991) Piperonyl butoxide as a tool in aquatic toxicological research with organophosphate insecticides. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 21, 266-274.

- 2) Verma, S.R., et al. (1983) Pesticide-induced dysfunction carbohydrate metabolism in three freshwater fishes. Environ. Res., 32, 127-133.
- 3) Bharathi, C., et al. (1986) Toxic effects of two organophosphate insecticides, Monocrotophos and Dichlorvos to common earthworm Lampito maruritii (Kinberg). Water Air and Soil Pollution, 28, 127-130.
- 4) Omkar and Shukla, G.S. (1985) Nature of Dichlorvos intoxication in a freshwater prawn, Macrobrachium lamarrei(H. Milne Edwards). Environ. Res., 37, 349-354.
- 5) 馬場啓輔ら (1974) 農薬の海水魚に対する毒性Ⅱ. 静岡水質試験研究報告、9、43-52.
- 6) 西内康浩 (1981) 農薬の水生動物に対する影響評価Ⅰ. 生態化学、4、31-46.
- 7) 高橋保雄 (1992) の資料による

28.7 処理方法^{1), 2)}

水中のジクロロボスを除去する方法には活性炭吸着とオゾン処理がある。ジクロロボスは水溶解度が高いので、活性炭による吸着性は他の農薬に比べるとそれほどよくないが、オゾン処理に対しては易分解性であるとされている。凝集沈澱-砂ろ過-オゾン処理-粒状活性炭ろ過より成るあるパイロットプラント(処理水量10m³/日)を用いた実験の結果では、原水に5μg/Lの濃度で添加したジクロロボスが、各段階の処理水中ではそれぞれ113、82、2、及び0%に減少した。また、オゾン処理-粒状活性炭ろ過のある室内実験では、原水中のジクロロボス濃度10μg/Lに対して除去率90.1%がえられている。ジクロロボスは塩素処理でも分解される。

参考文献

- 1) 相沢貴子、高木博夫、真柄泰基、武田明治、安藤正典(1991) 公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究、環境保全成果集、平成3年3月、9-1~9-19.
- 2) 相沢貴子、高木博夫、真柄泰基、武田明治、安藤正典(1992) 公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究、環境保全成果集、平成4年3月、12-1~12-30.

28.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定¹⁾

農薬取締法

毒物劇物取締法：劇物(第2条)

危険物船舶運送及び貯蔵規則：毒物(第3条告示別表第4)

航空法：毒物(施行規則第194条告示別表第9)

港則法：危険物；毒物(施行規則第12条)

(2) 労働環境大気許容濃度

米国 ACGIH²⁾ 時間荷重平均値：0.1 ppm (0.90 mg/m³)

(3) 環境水水質基準

(4) 飲料水水質基準

(5) 発がん性評価

IARC³⁾：3(発がん性の評価が不可能なもの)

参考文献

- 1) 化学工業日報社(1992) 11892の化学商品.
- 2) American Conference of Governmental Industrial Hygienists and U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration(1989) Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1989-1990, 29 CFR Part 1910, Air Contaminants, Final Rule. Fed. Reg. 54(12):2332-2983, January 19, 1989.

- 3) International Agency for Research on Cancer(1987) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Supplement 7.