

短報

不快害虫用殺虫剤に含まれる農薬及び有害物質等の分析

長谷川一夫, 辻 清美, 石坂富美, 伏脇裕一

Determination of Pesticides and Hazardous Material in Insecticide for Nuisance

Kazuo HASEGAWA, Kiyomi TSUJI, Fumi ISHIZAKA and Yuichi FUSHIWAKI

はじめに

家庭用殺虫剤には多くの商品形態があり、対象となる害虫の種類も様々である。現在、人への安全性を確保するためにハエ、ゴキブリ等の衛生害虫用殺虫剤については薬事法の規制を受けている。一方、アリ、クモ、ナメクジ等の不快害虫用殺虫剤及びイガ等の衣料用防虫剤については法規制がなく、業界団体が作成した自主基準¹⁾だけが存在するのが現状である。不快害虫用殺虫剤の有効成分には食品²⁾、水道水³⁾、室内空気⁴⁾等で濃度規制があるものも使用されている可能性が考えられ、使用方法によっては消費者に健康被害が起こることが懸念される。今回、入手した不快害虫用殺虫剤で表示のあった有効成分を含む10種類の農薬類について濃度分析を行った。同時に未表示で人への健康被害が懸念される有害物質の検索及び定量を行い考察を加えたので報告する。

方 法

1 試料

平成14年4月に県消費生活課⁵⁾から入手した不快害虫用殺虫剤10試料(固形剤1試料, 粒剤2試料, エアゾル製品7試料)を用いた。

2 試薬

1,4-ジクロロベンゼン, ディート, アレスリン, レスメトリン, フタルスリン(テトラメスリン), フェノトリン, クロルピリホス, S421, は林純薬工業の農薬標準品, フェノブカルブ, フェニトロチオン(MEP), ダイアジノン は和光純薬工業の残留農薬試験用標準品, チ

アベンダゾールとピペロニルブトキシドは関東化学の残留農薬試験用標準品, テトラデカン は関東化学の特級試薬, アセトンは和光純薬工業の残留農薬試験用試薬, n-ドコサン_{d₆}は C/D/N Isotopes 社の安定同位体化合物を用いた。

3 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計: ヒュレットパッカー社製 HP5890ガスクロマトグラフに同社製質量選択検出器(MSD: HP5972)を装備したもの(以下GC-MSとする)を使用した。

4 測定方法

4-1 試料の採取及び試験溶液の調製方法

固形剤は試料を細片に砕いて0.020gを共栓三角フラスコ中に精秤し, アセトン10mLを加え, 超音波で溶解後, アセトンで正確に20mLとして試験溶液とした。粒剤は試料1.0gを共栓三角フラスコ中に精秤し, アセトン20mLを加え, 超音波で30分間抽出した。抽出液を100mLメスフラスコ中にガラスろ過器(G-1)を用いてろ過後, アセトンで正確に100mLとして試験溶液とした。エアゾル製品は家庭用品中のメタノール測定⁶⁾の公定法⁶⁾に従って試料を三角フラスコ中に採取した。三角フラスコ内に捕集した試料1.0gを, アセトン約80mLを入れた100mLメスフラスコに精秤し, アセトンで正確に100mLとして試験溶液とした。n-ドコサン_{d₆}を内標準物質として使用し, d₆100mg/Lアセトン溶液を調製した。試験溶液をアセトンで必要な濃度に希釈後, n-ドコサン_{d₆}の最終濃度が1mg/Lとなるように調製し, GC-MS測定溶液とした。

4-2 GC-MSによる分析方法

調製したGC-MS測定溶液をGC-MSに注入して分析を行った。定量はSIM法で測定し, 得られたクロマトグラム上の各ピーク面積を求め, 0.1~10mg/Lの範囲の検量線を作成して, 内標準法により試料中の成分濃度を算出した。異性体ピークが存在するアレスリン, レスメトリン, フタルスリン, フェノトリンについては異性体ピークの総量で定量を行った。固形または顆粒の試料はW/W%濃度を算出した。エアゾル製品は, W/W%以外に採取後の試料の比重を測定し, W/W%×比重からW/V%濃度を算出した。また容器に表示のある内容量(AmL)と溶剂量(BmL)の数値を用いて, W/V%×B/AからW/V内容量%濃度を算出した。溶剂量表示が無い試料は他試料の平均値を用いてW/V内容量%濃度を算出した。定性及び有害物質の検索はSCAN法で測定し, 定量対象成分は標準物質の保持時間とマススペクトルの一致により確認を行った。試料の測定は, 試料の調製, 表示有効成分の定量, 表示有効成分の確認, 未表示

の有害物質の検索及び確認，試料の再調製，未表示の有害物質の定量の手順で行った。

4-3 GC-MSの測定条件

カラム：アジレント社製 HP-5MS (0.25mm × 30m × 0.25 μm)

カラム温度：50 (2分保持) - 40 /分 - 150 - 6 /分 - 280 (5分保持)

注入口温度：280

注入量：1 μL (スプリッスレス注入)

キャリアーガス：ヘリウム (1.0mL/分)

SIMモードのモニタ - イオン (m/z) : 1,4-ジクロロベンゼン (146, 148, 111), ディート (191, 119, 120), フェノブカルブ (150, 121, 107), フェニトロチオン (277, 125, 109), アレスリン (123, 136, 107), レスメトリン (171, 123, 128), フタルスリン (テトラメスリン) (164, 123, 165), フェノトリン (183, 123, 184), n-ドコサン_d₄₆ (内標物質, 98), テトラデカン (85, 71), クロルピリホス (197, 199), ダイアジノン (179, 227, 304), S421 (130, 132), チアベンダゾール (201, 174), ピペロニルブトキシド (176, 177).

SCAN 質量範囲：45 ~ 500m/z

結果及び考察

表示のあった有効成分及びダイアジノン，クロルピリホスの分析結果を，W/W%濃度で表1に示した。有効成分として表示されていたが，試料No.2のトリクロルホンは他の定量物質とGC-MS同時分析が困難であり，No.10のイソペンタンは溶剤として使用されていると思われるので定量を行わなかった。試料の中にエアゾル製品があったので，室内で使用した場合の室内空気汚染を考慮し，表示有効成分ではないが，室内濃度指針値¹⁾のある農薬のダイアジノン，クロルピリホスの測定も同時に行った。その結果，表示有効成分濃度は0.019 ~ 95W/W%で試料により大きな差がみられたが，各試料ともに表示有効成分以外は定量下限値未満の濃度であった。試料No.6については定量下限値に近いアレスリンのピークがクロマト上に認められた。この原因については，製品に添加されたものか何らかの汚染が明らかにできなかった。フェニトロチオンとフェノブカルブの検出されたNo.1, 4, 6, 7, 9の試料については，これらが食品の残留基準値²⁾，水道水の目標値³⁾，さらにフェノブカルブについては室内空気中の指針値¹⁾も決められていることから，人体への曝露を防ぐように十分な注意をはらって使用することが必要と思われる。

表2に事業者が表示有効成分濃度を情報開示⁴⁾した6試

表1 表示有効成分等の定量結果

試料 No.	表示有効成分	濃度(W/W%)										試料タイプ
		1,4-ジクロロベンゼン	ディート	フェノブカルブ	フェニトロチオン	アレスリン	レスメトリン	フタルスリン	フェノトリン	ダイアジノン	クロルピリホス	
1	フェニトロチオン フタルスリン	ND	ND	ND	1.3	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	エアゾル
2	パラジクロロベンゼン トリクロルホン*	95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	固形剤
3	アレスリン レスメトリン フタルスリン	ND	ND	ND	ND	0.48	0.52	0.20	ND	ND	ND	エアゾル
4	フェニトロチオン フタルスリン	ND	ND	ND	6.8	ND	ND	0.14	ND	ND	ND	エアゾル
5	フタルスリン レスメトリン	ND	ND	ND	ND	ND	0.27	0.31	ND	ND	ND	エアゾル
6	フェニトロチオン	ND	ND	ND	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	粒剤
7	フェノブカルブ ディート	ND	1.5	2.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	粒剤
8	フタルスリン フェノトリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.44	0.54	ND	ND	エアゾル
9	フェニトロチオン フタルスリン	ND	ND	ND	1.2	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	エアゾル
10	フタルスリン レスメトリン イソペンタン**	ND	ND	ND	ND	ND	0.023	0.019	ND	ND	ND	エアゾル

*:他の定量物質とGC/MS同時分析が困難であるので定量を行わなかった

** : 溶剤成分と思われるので定量を行わなかった

ND: 定量下限値未満, No.2は<0.5, No3, 5, 6は<0.005, No.10は<0.003, 他は<0.05

料について、定量結果と開示濃度(%)の比較を示した。エアゾル製品については、W/W%以外にW/V%、W/V内容量%で示した。固形剤と粒剤はW/W%の結果と事業者が示した濃度(%)が一致した。家庭用品ではエアゾル製品中の有害物質濃度の基準値⁶⁾は溶剤中のW/W%で規制されている。しかし、W/W%とW/V%は事業者が示した濃度(%)とは一致しなかった。エアゾル製品については、一般に噴射剤の捕集が困難であり、試料採取が可能なのは溶剤部分であることから、噴射剤も含めた濃度を算出する方法を考え、容器に表示のある内容量と溶剤量の数値を用いてW/V内容量%を算出した。その結果、No.4のフタルスリンとNo.5のレスメトリンを除いて、W/V内容量%と事業者が示した濃度(%)が一致した。事業者は噴射剤を含めた製品全体の容量に対しての濃度を情報開示したものである。エアゾル製品中の有効成分測定方法についてはさらに検討する必要があるものと思われる。

未表示の成分で使用方法によっては人への健康被害が懸念される有害物質を検索した結果、4試料からS421、ピペロニルブトキシド、チアベンダゾール及びテトラデカンが検出された。図1にS421、ピペロニルブトキシド、チアベンダゾール及びテトラデカンが検出された4試料のトータルイオンクロマトグラムを示し、表3に定量結果を示した。S421は0.61W/W%で、表1に示した有効成分のアレスリン、レスメトリン、フタルスリン濃度0.48

~0.20W/W%と同程度であった。同様にピペロニルブトキシドは0.18W/W%で、レスメトリン、フタルスリン濃度0.27~0.31W/W%、チアベンダゾールは0.16W/W%で、フェニトロチオン濃度0.10W/W%濃度と同程度であった。テトラデカンは0.22~27W/W%で試料によって濃度に差が見られた。ピペロニルブトキシド及びチアベンダゾールは農薬であり、S421とピペロニルブトキシドは農薬の作用を高めるために添加される共力剤、チアベンダゾールは抗菌剤として使われていると考えられる。S421は衣料用防虫剤及び防虫シート、ピペロニルブトキシドは防虫シートから検出された報告⁷⁾がある。テトラデカンは溶剤として使用されていると思われるが、室内空気濃度指針値⁸⁾が設定されている物質である。密閉された6畳程度の室内(容積23.3m³)で試料No.3を数秒間使用(使用溶剤量2gとする)し、均一に室内に拡散すると仮定すると、室内濃度は21500µg/m³と計算され、テトラデカンの室内濃度指針値330µg/m³を大きく超える可能性がある。以上のことから、未表示で人への健康被害が懸念される有害物質がまだ多く存在することが考えられ、これらの物質の表示も不可欠であり、使用時には、部屋の換気を十分に行う、人に向けて使用しない等の注意が必要と思われる。

まとめ

不快害虫用殺虫剤について10種類の農薬類の分析を行っ

表2 表示有効成分の定量結果と事業者が示した濃度の比較

試料No.	試料タイプ	定量した有効成分	定量濃度			事業者が示した濃度(%)
			W/W%	W/V%	W/V内容量%*	
2	固形剤	パラジクロロベンゼン	95	-	-	98
7	粒剤	フェノブカルブ	2.0	-	-	1.8
		ディート	1.5	-	-	1.5
3	エアゾル	アレスリン	0.48	0.34	0.17	0.18
		レスメトリン	0.52	0.36	0.18	0.18
		フタルスリン	0.20	0.14	0.07	0.0675
4	エアゾル	フェニトロチオン	6.8	5.3	2.6	2.784
		フタルスリン	0.14	0.11	0.05	0.079
5	エアゾル	フタルスリン	0.31	0.26	0.13	0.125
		レスメトリン	0.27	0.22	0.12	0.0667
10	エアゾル	フタルスリン	0.019	0.010	0.005	0.01
		レスメトリン	0.023	0.013	0.007	0.01

*: 容器表示の内容量と溶剤量を用いて、W/V%×溶剤量/内容量から計算した溶剤量表示が無い試料(No.5, No.10)については他試料の平均値で換算した

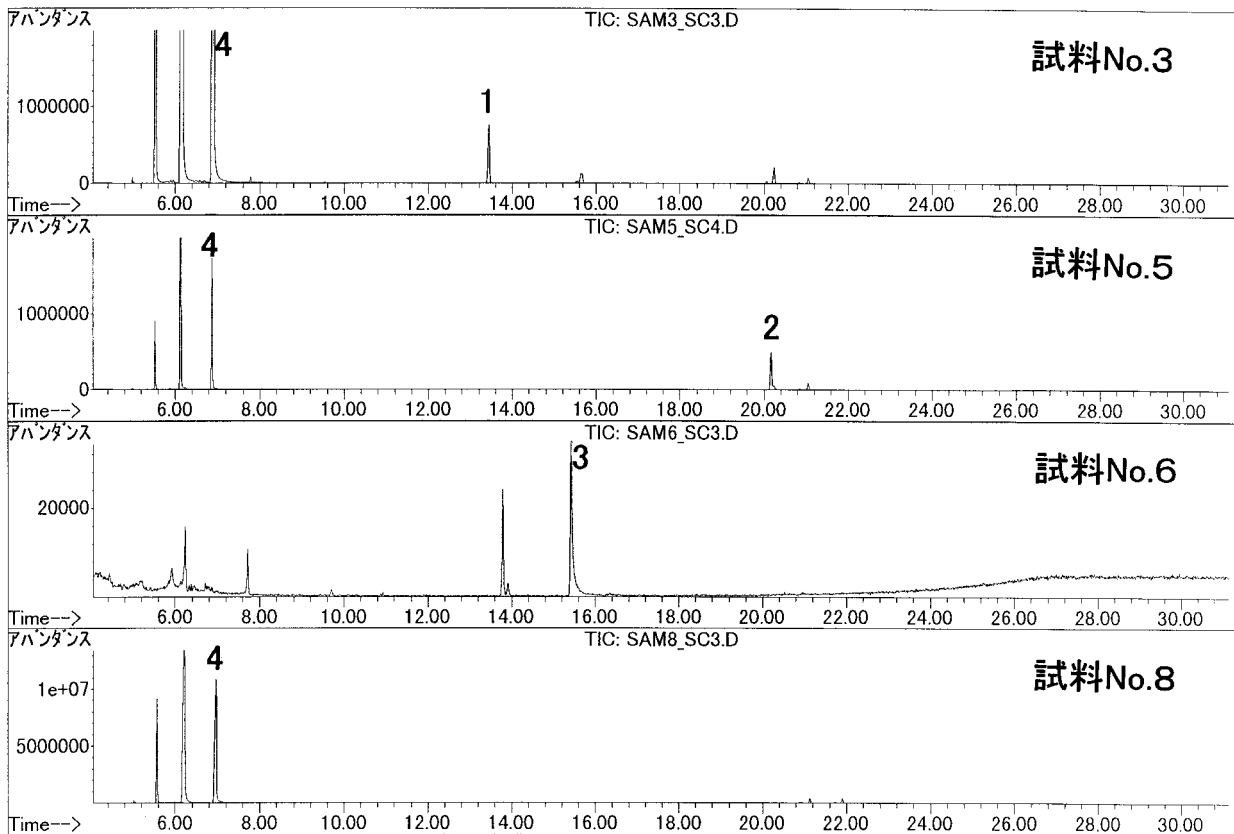


図1 S421, ピペロニルブトキシド, チアベンダゾール及びテトラデカンが検出された試料のトータルイオンクロマトグラム

1 : S421 2 : ピペロニルブトキシド 3 : チアベンダゾール 4 : テトラデカン

表3 未表示有害物質の定量結果

試料 No.	試料 タイプ	物質名	定量濃度		
			W/W%	W/V%	W/V内容量%*
3	エアゾル	S421	0.61	0.42	0.21
		テトラデカン	25	18	8.8
5	エアゾル	ピペロニルブトキシド	0.18	0.15	0.08
		テトラデカン	0.22	0.19	0.10
6	粒剤	チアベンダゾール	0.16	-	-
8	エアゾル	テトラデカン	27	20	12

* : 容器表示の内容量と溶剂量を用いて、W/V% × 溶剂量 / 内容量から計算した
溶剂量表示が無い試料No.5については他試料の平均値で換算した

た結果、表示のあった有効成分8種類が0.019～95W/W%検出された。

定量結果と事業者が示した濃度を比較した結果、固形剤と粒剤はW/W%濃度が一致した。エアゾル製品は、W/V%を表示にある内容量と溶剂量の数値で換算したW/V内容量%濃度が事業者の示した濃度と一致した。

未表示の成分で使用方法によっては人への健康被害が懸念される物質としてS421が0.61、ピペロニルブトキシドが0.18、チアベンダゾールが0.16、テトラデカンが0.22～27W/W%検出された。したがって、有効成分だけではなく、これらの存在も考慮した上で使用には十分な注意が必要と思われる。

本研究の一部は県消費生活課の平成13、14年度生活科学研究ネットワーク推進事業「農薬類似成分商品の調査」⁹⁾の内容を含む。

(平成16年7月28日受理)

文 献

- 1) 家庭用不快害虫用殺虫剤の自主基準について，衛生18号，平成元年3月1日
- 2) 食品，添加物等の規格基準，厚生省告示第370号，昭和34年12月
- 3) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正について，健発1010004号，平成15年10月10日
- 4) 室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について，医薬発第0207002号，平成14年2月7日
- 5) 神奈川県県民部消費生活課：農薬類似成分商品の調査，平成15年5月
- 6) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則，厚生省令第34号，昭和49年9月26日
- 7) 宇都宮暁子，長谷川一夫，森康明：防虫・防ダニ家庭用品中のピレスロイド系農薬，共力剤及び忌避剤の分析と変異原性，衛生化学，43，366-375 (1997)