

詳細リスク評価書

No. 54 (詳細)

ジメチル-2, 2-ジクロロビニルホスフェイト
(Dimethyl-2, 2-dichlorovinylphosphate)

目次

本文	1
別添1 有害性総合評価表	9
別添2 有害性評価書	14
別添3 ばく露作業報告集計表	33
別添4 測定分析法	34

2013年7月

厚生労働省

化学物質のリスク評価検討会

1 物理的性状等

(1) 化学物質の基本情報

名 称：ジメチル-2,2-ジクロロビニルホスフェイト

別 名：ジクロロボス、DDVP

化学式： $C_4H_7Cl_2O_4P$

分子 量：220.98

CAS 番号：62-73-7

労働安全衛生法施行令別表 9（名称を通知すべき有害物）第 291 号

(2) 物理的・化学的性状

外観：特徴的な臭気のある無～琥珀色の液体 溶解性（水）：溶ける

比重（水=1）：1.4

オクタノール/水分配係数 $\log Pow$ ：1.47

沸点：140 °C (2.7kPa)

換算係数：

蒸気圧：1.6 Pa (20°C)

1ppm = 9.04 mg/m³ (25°C)

引火点：>80 °C

1mg/m³ = 0.11 ppm (25°C)

(3) 生産・輸入量、使用量、用途

生産量（農薬）：135.5 トン（原体）、272.7 トン（50%乳剤）、290 トン（75%乳剤）、
1.2 トン（18%くん煙剤）、180.1 トン（30%くん煙剤）、17.3 トン（16%くん蒸剤）、1.1 トン（16.7%くん蒸剤）／2007 農薬年度

生産中止（原体）、50kg 未満（50%乳剤）、-0.1 トン（75%乳剤）、不明若しくは出荷・生産がない（くん煙剤、くん蒸剤）／2011 農薬年度

輸入量（農薬）：なし（原体、製剤）／2011 農薬年度

用途：家庭用殺虫剤若しくは文化財用燻蒸剤として使用

製造業者：クマイ化学、サンケイ化学、三井アグロ、日本曹達、日本農薬、北興化学工業、国際衛生、協友アグリ、ホクサン、アース製薬、日産化学／2012 年度版 16112 の化学物質

2 有害性評価の結果（詳細を別添 1 及び別添 2 に添付）

(1) 重視すべき物質性状とばく露ルート（吸入、経口、経皮）

ジメチル-2,2-ジクロロビニルホスフェイト（以下、「DDVP」と言う。）は、常温で液体であり、一定の蒸気圧があることから、蒸気の吸入ばく露が問題となる。また、皮膚への刺激性があること、経皮ばく露によって有機リン中毒症状を生じること、吸入、経口および経皮のいずれのばく露経路においても神経毒性が発現することから、注意が必要である。

(2) 重視すべき有害性

① 発がん性：ヒトに対する発がんの可能性がある

IARC（国際がん研究機関）では、2B（ヒトに対する発がんの可能性がある）に区分されるとともに、日本産業衛生学会で 2B（ヒトに対しておそらく発がん性がある物質で、証拠が比較的十分でない物質）に区分されている。

なお、ACGIH（米国産業衛生専門家会議）では A4（ヒト発がん性因子として分類できない）に区分されている。

○閾値の有無：判断できない

in vitro 試験において微生物や哺乳動物細胞で陽性結果が示されているが、*in vivo* 試験では遺伝毒性が認められないので、遺伝毒性に関しては結論できない。

② 発がん性以外の有害性

○急性毒性：

- 吸入毒性： $LC_{50} = 15 \text{ mg/m}^3$ (4h) (ラット)
 $LC_{50} = 13 \sim 310 \text{ mg/m}^3$ (4h) (マウス)
- 経口毒性： $LD_{50} = 17 \sim 110 \text{ mg/kg bw}$ (ラット)
 $LD_{50} = 61 \sim 275 \text{ mg/kg bw}$ (マウス)
 $LD_{50} = 13 \sim 23 \text{ mg/kg bw}$ (ウサギ)
- 経皮毒性： $LD_{50} = 75 \sim 900 \text{ mg/kg bw}$ (ラット)
 $LD_{50} = 206 \sim 395 \text{ mg/kg bw}$ (マウス)
 $LC_{50} = 107 \text{ mg/kg bw}$ (ウサギ)

ヒトへの影響： DDVP によりコリンエステラーゼ活性が阻害される。経皮および経口ばく露により神経毒性がみられることもある。

○皮膚腐食性／刺激性：あり

○眼に対する重篤な損傷性／刺激性：報告なし

○皮膚感作性：あり

○変異原性：判断できない

○生殖毒性：判断できない

○反復投与毒性：

- NOAEL = 0.05 mg/m^3 (ラット、吸入ばく露、104 週間試験)

雌雄 CFE ラットに DDVP 0、0.05、0.5、5 mg/m^3 を 23 時間/日、7 日/週、104 週間吸入ばく露した発がん性試験において、雌雄ラットともに、ばく露に関係する有意な腫瘍頻度の増加は認められなかったが、血漿中と脳中のコリンエステラーゼ活性の有意な低下が 0.5 mg/m^3 で認められた。

- NOAEL = 0.05 mg/kg bw/日 (イヌ、経口投与、52 週間試験)

ビーグル犬 (6~7 ヶ月齢、雌雄各 4 匹/群) にカプセル入りの DDVP を 0、0.1 (投与 22 日目から 0.05 に減量)、1.0、3.0 mg/kg bw/日 の用量で連続 52 週間経口投与した試験において、1.0 mg/kg 以上の群で血漿及び赤血球中コリンエステラーゼ活性の有意な低下、1.0 mg/kg 群の雄および 3.0 mg/kg 群の雌雄で脳

中コリンエステラーゼ活性の有意な低下を認めた。しかし、0.05mg/kg 群ではこれらの影響はみられなかった。

・神経毒性

ヒトおよび動物において、吸入ばく露、経口投与および経皮投与のいずれのばく露経路においても、DDVP によりコリンエステラーゼ活性が阻害され、種々の神経毒性が発現される。

(3) 許容濃度等

○ACGIH TLV-TWA : 0.01 ppm (0.1 mg/m³) (Inhalable Fraction & Vapor)、
Skin (経皮吸収に注意)

ヒトおよび動物のデータに基づき、TLV-TWA として 0.1mg/m³ を勧告している。この値は、コリン作動性影響から作業者を安全に防護するための十分な余地を与える。TLV-STEL を付すには十分なデータは得られていない。経皮ばく露により有機リン中毒症状を生じていることから、経皮吸収性「Skin」表記を付す。

○日本産業衛生学会 許容濃度：設定なし

○DFG MAK : 0.11 ppm (1 mg/m³)、皮膚吸収(H)
ピークばく露限度：カテゴリー II (2)

(4) 評価値

○一次評価値：評価値なし

○二次評価値：0.01 ppm (0.1 mg/m³)

米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) が提言しているばく露限界値 (TLV-TWA) を二次評価値とした。

3 ばく露評価の結果

(1) 主なばく露作業 (詳細を別添 3 に添付)

平成 21 年における DDVP の有害物ばく露作業報告は、合計 13 事業場から、39 作業についてなされ、作業従事労働者数の合計は 223 人 (延べ) であった。また、対象物質の取扱量の合計は 402 トン (延べ) であった。

主な用途は、「他の製剤等の製造を目的とした原料としての使用」等、主な作業の種類は、「ろ過、混合、攪拌、混練又は加熱の作業」、「充填又は袋詰め作業」、「計量、配合、注入、投入又は小分けの作業」等であった。

39 作業のうち、作業時間が 20 時間/月以下の作業が 85%、局所排気装置の設置

がなされている作業が 100%、防毒マスクの着用がなされている作業が 74%であった。

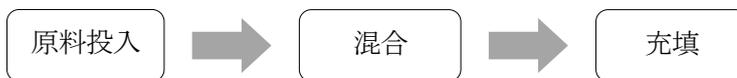
ばく露実態調査により把握したばく露作業は次の図のとおり、

図 DDVP を製造し、又は取り扱う主な作業の概要

○DDVP を含有する製剤の成形加工、包装



○DDVP を混合した製剤の製造



(2) ばく露実態調査結果の概要

平成 22 年度のばく露実態調査においては、有害物ばく露作業報告のあった、DDVP を製造し、又は取り扱っている事業場から、「労働者の有害物によるばく露評価ガイドライン」に基づき、ばく露予測モデル（コントロールバンディング）を用いて、ばく露レベルが高いと推定される事業場を選定した。

しかしながら、ばく露実態調査においては、選定した事業場にすでに DDVP の取扱を止めている事業場が含まれていたことから、調査を実施できたのは 2 事業場にとどまった。これらの事業場において、作業実態の聞き取り調査を行った上で、特定の作業に従事する 8 人の労働者に対する個人ばく露測定（※）を行うとともに、1 単位作業場において作業環境測定基準に基づく A 測定を行い、7 地点についてスポット測定を実施した。

※ 個人ばく露測定は、呼吸域でのばく露条件下でのサンプリングである。

平成 22 年度のばく露実態調査事業場における DDVP の用途は「他の製剤等の製造を目的とした原料としての使用（板状の蒸散型殺虫剤の原料としての使用）」であった。また、DDVP へのばく露の可能性のある主な作業は、原料の投入、製剤の巻き取り（先端部を巻き取って廃棄する作業）、製剤の一時保管と一時保管後のライン戻し、製剤の誘導（製剤を冷却機、切断機等に送る作業）、サンプリング等であった。

初期評価の結果、1 事業場の 3 名について二次評価値を上回るばく露が確認された。また、個人ばく露濃度が二次評価値を下回ったもう一つの事業場においても、一部の作業場ではスポット測定で高い測定値がみられた。

平成 23 年度においては、DDVP に共通した問題か、作業特有の問題かを分析するため、DDVP を混合して殺虫剤の製造を行う 1 事業場と、DDVP の板状の蒸散型殺虫剤を成形加工する 1 事業場の計 2 事業場を調査対象に追加し、対象物質の製造・取扱い作業に従事する 5 人の労働者に対する個人ばく露測定を行うとともに、

3 単位作業場所において作業環境測定基準に基づく A 測定を行い、5 地点においてスポット測定を実施した。

その結果、板状の蒸散型殺虫剤を成形加工する事業場の 3 名について、二次評価値を上回るばく露が確認された。しかしながら、成形工程では、成形品作業環境への露出時間が短いことから低ばく露が予想されていたため、二次評価値を上回るばく露となった原因が、調査時に発生した成形機のトラブルによるものと推定された。

なお、DDVP を混合して殺虫剤の製造を行う事業場については、DDVP を混合した殺虫剤を混合槽から自動充填しており、測定した 2 名の労働者の個人ばく露濃度はいずれも二次評価値を下回った。

このため、改めて、平成 24 年度において、平成 23 年度と同一の板状の蒸散型殺虫剤を成形加工する事業場を調査した。平成 24 年度のばく露実態調査においては、測定時間中に混練機のトラブルが発生したため、翌日改めて再測定を行った。両日とも、それぞれ、3 人の労働者に対する個人ばく露測定を行い、2 単位作業場所において作業環境測定基準に基づく A 測定を行い、1 地点においてスポット測定を実施した（個人ばく露測定は延べ 6 名、A 測定は延べ 4 単位作業場所、スポット測定は延べ 2 地点を実施。）。

個人ばく露測定結果は、「労働者の有害物によるばく露評価ガイドライン」に基づき、8 時間加重平均濃度（8 時間 TWA）を算定するとともに、統計的手法を用い最大値の推定を行い、実測値の最大値と当該推定値のいずれか大きい方を最大値とした。その概要を以下に示す。

① 測定分析法（詳細な測定分析方法については別添 4 に添付）

- ・ サンプルング（個人ばく露測定、A 測定及びスポット測定）
： グラスファイバーろ紙+XAD2（SKC 社製）で捕集
- ・ 分析法：ガスクロマトグラフィー質量分析法

② 測定結果

3 年間のばく露実態調査における 5 事業場（延べ）の 19 人（延べ）の個人ばく露測定の結果、8 時間 TWA の最大値及び対数変換データを用い信頼率 90% で区間推定した上側限界値（上側 5%）は次のようになった。

○最大値の推定

- ・ 測定データの最大値：0.627mg/m³
- ・ 全データの区間推定上側限界値：1.022 mg/m³

(3) ばく露の高い作業の詳細

3 年間のばく露実態調査の結果、8 時間 TWA の値が、二次評価値を超えたのは、平成 22 年度の 1 事業場で 3 名、平成 23 年度の 1 事業場で 3 名、平成 24 年度の 1 事

業場（23年度と同一事業場）で6名（延べ）であり、最大0.627mg/m³のばく露が確認された。

これらの事業場のDDVPの用途については、いずれもDDVPを他の原料（合成樹脂、着色剤など）と混合溶解し、成形加工することにより、板状の蒸散型殺虫剤を製造する用途であった。

平成22年度の1事業場については、8時間TWAの値が二次評価値を超えた労働者の主な作業は、原料投入、半製品ライン戻し、半製品一時保管の作業であった。この事業場では、スポット測定及びA測定の結果は、二次評価値を下回った。しかしながら、8時間TWAの値が二次評価値を下回ったもう一つの事業場については、スポット測定の結果、製剤の誘導を行う作業場で0.441mg/m³であり、一部の作業場で高い数値がみられた。この作業場において8時間TWAの数値が比較的低いのは、製剤誘導の作業時間が短いことが影響していると考えられる。

平成23年度の1事業場については、8時間TWAの値が二次評価値を超えた労働者の主な作業は、計量・移送、樹脂成形、包装、成形機トラブル処理の作業であった。なお、スポット測定の結果、計量・移送、樹脂成形の作業場でそれぞれ0.15 mg/m³、0.16mg/m³であり、A測定の結果、包装の作業場で最大値が0.37mg/m³であった。

平成24年度の1事業場で、1日目に8時間TWAの値が二次評価値を超えた労働者の主な作業は、樹脂成形、樹脂成形清掃、計量・移送、包装、混練機のトラブル処理の作業であった。スポット測定の結果、計量・移送の作業場で0.13mg/m³であり、A測定の結果、計量・移送、樹脂成形の作業場で、それぞれ0.13mg/m³、0.82mg/m³であった。また、2日目に8時間TWAの値が二次評価値を超えた労働者の主な作業は、樹脂成形、樹脂成形清掃、包装の作業であった。スポット測定の結果、樹脂成形の作業場で0.11mg/m³であり、A測定の結果、包装、樹脂成形の作業場でそれぞれ0.69mg/m³、1.15mg/m³であった。

なお、これらの作業については、屋内で行われており、一部は、局所排気装置が設置されていない場所で行われていた。また、ほぼ全ての作業において、手作業で行われているものが多く、呼吸用保護具として有機ガス用防毒マスクが使用されていた。

特に、成形加工の工程では、DDVPと樹脂等を加温すること、また、板状の加工や小さく切断する等によって表面積が大きくなることから、包装されるまでの間に、DDVPが作業場内へ発散し易い状況であると考えられる。

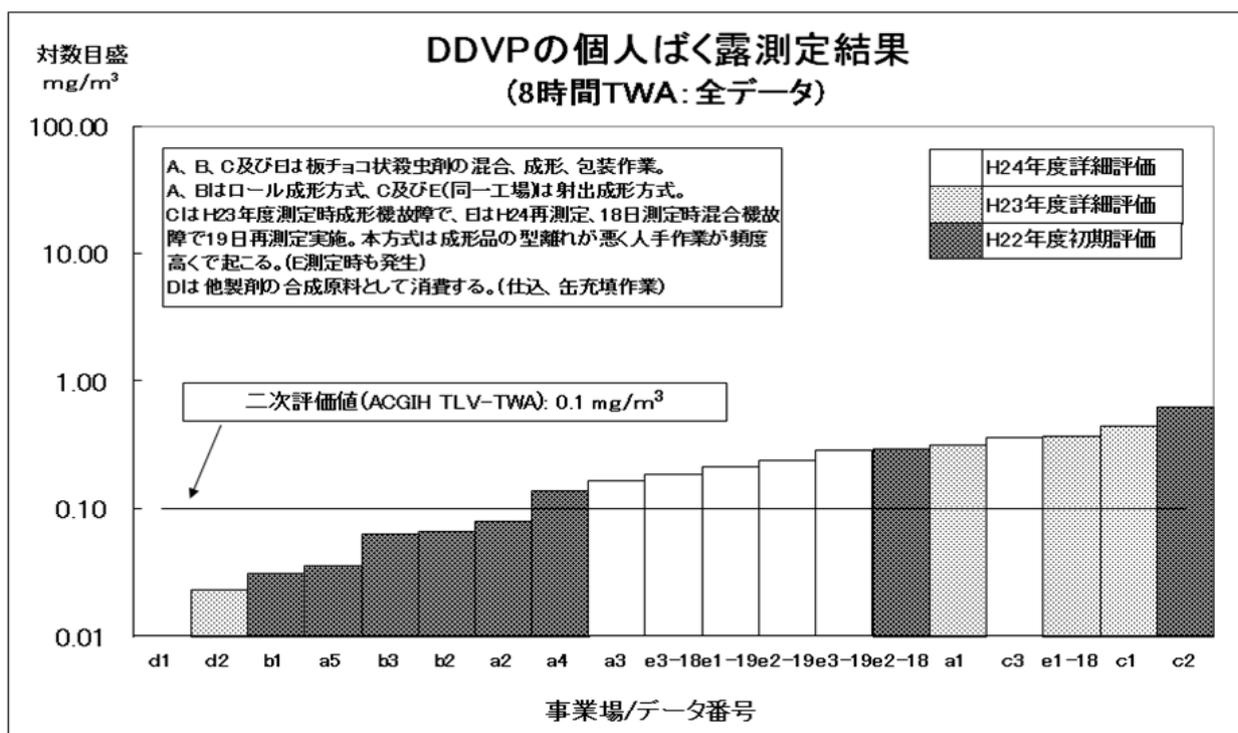
以上から、DDVPを含有する製剤を成形加工し、包装する業務については、事業場に共通したリスクの高い作業があると考えられる。

4 リスク評価の詳細

(1) 評価値との関係（8時間TWAの分布と最大値）

DDVPを製造し、取り扱う労働者の個人ばく露測定（8時間加重平均濃度（8時間TWA））の結果、測定を実施した延べ19人中、延べ3事業場の延べ12人（63%）が二次評価値（0.1mg/m³）を超えた。個人ばく露濃度の最大値は二次評価値を上回る0.627mg/m³であり、これらの事業場においてはリスクが高いと考えられる。

また、個人ばく露測定の全データについて信頼率90%（上側5%）で区間推定した上側限界値については、1.022 mg/m³となり、二次評価値を上回った。



(2) 判定結果（措置の要否）

区分	評価値との比較結果 (測定点数、%)				(参考) 区間推定上限値 (上側5%) 全体 (mg/m ³)	判定 結果
	2次評価 値超	2次評価 値以下	全体	8hTWAの 最大値 (mg/m ³)		
合計	12 (63)	7 (37)	19 (100)	0.627	1.022	—
他製剤の製造(対象物質を含有する製剤の成形加工、包装)	12 (71)	5 (29)	17 (100)	0.627		要
他製剤の製造(対象物質の混合、製品充填)	0 (0)	2 (100)	2 (100)	0.023		不要

5 ばく露要因の解析

DDVP は、取扱い時に発散した蒸気を吸入するおそれがあり、発散源近傍での高いばく露の見られた作業では、ばく露レベルを低減させるための取り組みが考慮されるべきである。

区分	判定結果	判定の理由・根拠	リスク低減措置の方針
DDVP を含有する製剤の成形加工又は包装の業務	作業工程共通のリスクあり	当該物質の蒸気にばく露	発散抑制措置、呼吸用保護具の使用等を考慮

6 結論（まとめ）

ばく露の高い作業の詳細とその要因解析の結果、リスクの高い作業としては、DDVP を含有する製剤の成形加工又は包装の業務が確認された。

当該業務のばく露レベルは、二次評価値 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ を超えるものであった。また、その要因を解析したところ、DDVP を含有する製剤の成形加工又は包装の業務については、作業工程に共通する問題であり、当該作業工程については、健康障害防止措置の導入が必要と考える。

また、DDVP については皮膚の刺激性、経皮ばく露による有機リン中毒症状や神経毒性が指摘されており、健康障害防止措置の検討に際しては、開放系で作業する場合における皮膚の保護等の措置を併せて検討する必要がある。

一方、DDVP を含有する製剤の成形加工又は包装の業務以外の業務については、個人ばく露濃度が二次評価値を超えるような状況にはないため、ばく露による健康障害のリスクが比較的低いと考えられるものの、DDVP を製造し、又は取り扱うその他の業務においても、当該業務に従事する労働者に対する自主的なリスク管理を行うことが望ましい。