

1.2. トランス-1,2-ジクロロエチレン

【物質名】 トランス-1,2-ジクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエテン

trans-1,2-Dichloroethylene, trans-1,2-dichloroethene、

1,2-DCE、trans-1,2-DCE

CAS Registry Number=156-60-5、既存化学物質番号=2-103

1.2.1 物理化学的性状

トランス-1,2-ジクロロエチレンは大過剰のアセチレンに塩素を作用させるとシス体との混合物として得られる。1,1,2,2-テトラクロロエチレンを沸騰水や水蒸気存在下で、鉄、アルミニウム、亜鉛等の金属粉末を作用させて脱塩素反応によっても合成され、混合物が得られる。無色透明の液体でクロホルム様の芳香臭を持ち、若干の刺激性を伴う。沸点は低く、揮発性であるが、蒸気は空気よりも重い。水には溶け難いが、アセトン、エーテル、エタノール、ベンゼンなど多くの有機溶剤と自由に混合する。トランス-1,2-ジクロロエチレンの蒸気圧、水溶解度、ヘンリー則定数はシス体と比較して若干高い値を持つ。

トランス-1,2-ジクロロエチレンは生産、使用の際に環境中に侵入し、水溶解度が低く蒸気圧が高い性質のために大部分が大気に揮散する。大気中では光化学的にOHラジカルの攻撃を受けて分解する。土壤中に放出されたトランス-1,2-ジクロロエチレンは大気中への揮散または地下水へ移行する。生物への濃縮性は低い。

化学式: CHCL=CHCL

分子量: 96.95

比重: d_4^{25} 1.2489 d_4^{20} 1.2547 d_4^{15} 1.2651

密度: 1.25g/mL

融点: -49.8°C

沸点: 47°C

蒸気圧: 340mmHg(25°C)¹⁾

水溶解度: 6,300mg/L(25°C)¹⁾

ヘンリー則定数: $6.72 \times 10^{-3} \text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mole}$ ¹⁾

オクタノール/水分分配係数: 2.06²⁾、3³⁾

土壌有機物分配係数: 36(推定値)⁴⁾

生物濃縮係数: 22(推定値)⁴⁾

1.2.2 生産量及び用途

トランス-1,2-ジクロロエチレンの最近の生産についてはほとんど知られていない。米国の1978年の1,2-ジクロロエチレン(異性体混合物)の生産量は450kg程度あるいはそれであった⁵⁾。主な用途は揮発性が大いので、カフェインや香料などの熱に敏感な抽出溶剤、ゴム、ワックス、アセチルセルロース等の溶剤として、また熱可塑性樹脂、塩素系溶剤製造過程の反応中間体としても使用されている^{6,7)}。

1.2.3 分析方法

トランス-1,2-ジクロロエチレンの分析は、パージトラップ法とガスクロマトグラフ(GC)またはガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)による同定と定量が一般的である。パージトラップ法は水中の揮発成分の抽出・濃縮・導入法の一つである。試料水の揮発成分を窒素またはヘリウムを通気することによって追い出し、一旦吸着剤に捕集・濃縮した後、急速加熱によって脱離してGCに導入する方法である。GCにおける試料成分の分離が向上したために、トランス-1,2-ジクロロエチレンは他の揮発性の高い有機ハロゲン化合物やベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物と同時に分析する方法が主流となっている。

環境庁は昭和61年度にトランス-1,2-ジクロロエチレンをシス-1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタンおよび1,2-ジクロロエタンと同時に分析する方法を開発している⁸⁾。方法の概要は次の通りである。試料100mLを入れたパージ瓶に精製したヘリウムガスを200mL/minで15分間通気して目的成分を追い出し、Carbopack Bを充填した吸着管で捕集する。その後、吸着管を250°Cに加熱してキャリアーガスを流し、吸着成分をGC/MSに導入する。GCカラムはFONやDC550などを液相とした充填カラムを用いている。検出限界値は0.007 $\mu\text{g/L}$ である。

米国EPAもトランス-1,2-ジクロロエチレンの分析は、パージトラップ法を基本としている。Method 502.1⁹⁾、Method 502.2¹⁰⁾、Method 524.2¹¹⁾に方法の記載があり、いずれの方法もトランス-1,2-ジクロロエチレンを含む揮発性有機ハロゲン化合物40種またはそれらに揮発性脂肪族と芳香族炭化水素化合物を加えた計60種の多成分を対象としている。Method 502.1と502.2ではGCによる定量を行い、前者はSP-1000とn-Octaneを液相とした充填カラムで分離した後、ハロゲン原子に選択性をもつ検出器(ELCD: Electroconductivity Detector、MCD: Microcoulometric Detector)で定量し、後者は長さ30~100mの広口径キャピラリーカラム(VOCOL、RTX-502.2、DB-62と同等品)をGCの分離カラムとして、トランス-1,2-ジクロロエチレンなど有機ハロゲン化合物はELCD、その他の揮発性有機化合物は光イオン化検出器(PID: Photoionization Detector)で定量している。Method 524.2ではキャピラリーカラムを用いてGC/MSによる同定と定量を行っており、今後の揮発性物質分析の基本と考えられる。この方法では25mL(MSの感度に応じて5mLの試料量でも分析可能)の水試料を供試し、パージガスのヘリウムまたは窒素ガスを40mL/minの流速で通気する。パージは室温で11分間行う。パージ成分は、内径と長さがそれぞれ0.27、25cm以上の管にTenax GCとシリカゲルを2:1の割合で充填した捕集管に集める。捕集成分は、捕集管を250°Cに急速加熱することによって脱離し、GCの分離カラムに導く。GCのキャピラリーカラムは一般に揮発成分用のVOCOL、DB-624、DB-5などの厚膜カラムを用いる。この方法によるトランス-1,2-ジクロロエチレンの検出限界値は、パージトラップ装置やカラムの種類によって多少異なり、0.03~0.06 $\mu\text{g/L}$ である。

1.2.4 環境中での挙動

トランス-1,2-ジクロロエチレンは生産と使用の過程で大気に揮散したり、排水とともに環境中に流出する。シス体と比較して生成量は少ないが、廃棄物埋立場や底泥中などの有機物含量が高く、かつ還元状態が発達している場所では、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンの還元的な脱ハロゲン化によってトランス-1,2-ジクロロエチレンが生成する¹⁾。環境中におけるトランス-1,2-ジクロロエチレンの存在量はシス体に比べて少ないとみられているが、シス体がトランス体として定量されていた経緯があり、トランス-1,2-

-ジクロロエチレンの環境中での挙動を解明するための直接的な情報は少ない¹⁾。しかし、物性値や構造的に類似した物質の情報から、環境中では主に大気に分布し、表流水中に放出された時は直ちに蒸散することは確かである。ヘンリー則定数を基に、水深1m、流速1m/secのモデル河川で風速が3.1m/secの時、トランス-1,2-ジクロロエチレンの揮散による半減期は3.0時間と計算されている⁴⁾。ピーカーに6.5cmの深さで水を入れ、ゆっくりと攪拌した条件でのトランス-1,2-ジクロロエチレンの蒸発半減期は24.0分であり、この時間は深さ1mの水塊では6.2時間に相当する¹²⁾。また、懸濁粒子や底泥への吸着性あるいは生物への濃縮性は小さい。さらに、地表に放出されたトランス-1,2-ジクロロエチレンは揮散する一方で、土壌吸着性の低さを反映して土壌中を移動し、地下水まで移動する¹⁾。

大気中ではOHラジカルによる二重結合への攻撃によって、トランス-1,2-ジクロロエチレンは比較的容易に分解する。光分解の半減期は3.6日の見積りがある。主な分解生成物としてホルミルクロリド (formyl chloride) が確認されているが、生成効率はシス-1,2-ジクロロエチレンに比較して少ない¹³⁾。

低分子量脂肪族有機塩素化合物の生分解性は低いとの見方が一般的である¹⁴⁾。トランス-1,2-ジクロロエチレンを0.80~25 µg/mLの濃度で、フラスコ試験とriver die-away試験した結果では、21日の間に分解がみられていない¹⁵⁾。しかし、相反する実験結果もある。汚水に5 µg/mLのトランス-1,2-ジクロロエチレンを加えて分解性をみた例では1週間で67%の消失があり、10日間で揮散による消失は33%であったことを報告している¹⁶⁾。廃棄物処分場の泥を17°Cで培養してトランス-1,2-ジクロロエチレンの分解をみると、分解がはじまるまで16週を要し、40週で18%が分解している¹⁶⁾。この時分解生成物に塩化ビニルを確認し、他の研究者も嫌気的な培養条件で塩化ビニルが生成することを確認している¹⁶⁻¹⁹⁾。

昭和62年度化学物質環境汚染実態調査によると、トランス-1,2-ジクロロエチレンは水質では全国の26地区のうち2地区のみで0.077~0.23 µg/Lの範囲で検出されている²⁰⁾。底質も26地区で調査されているが、1地区のみから1.3~7.9 µg/kg-dryの値が得られている。大気は全国の73ヶ所のうち19ヶ所から検出され、シス体とトランス体の含量で都市部から10~160 ng/m³、山間部から13~29 ng/m³の濃度範囲が得られている。この調査に先だって、環境庁は1982年に全国主要15都市の地下水1,360検体について低沸点有機塩素化合物の汚染実態調査を行っており、トランス-1,2-ジクロロエチレンの検出率は1%と低く、1~15 µg/Lの範囲で検出されている²¹⁾。米国での飲料水の調査では、トランス-1,2-ジクロロエチレンがND~200 µg/Lの範囲で検出され、地下水を水源とし、その地下水がトリクロロエチレンによって高濃度に汚染されている地域で高い濃度がみられている¹⁾。315ヶ所の井戸水の調査では、トランス-1,2-ジクロロエチレンが4.6%の検出率で認められている¹⁾。

参考文献

- 1) Saga G.W., Jarvis W.F. and Gray D.A.: trans-1,2-dichloroethylene. In: P.H. Howard (ed) Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol. II Solvent, Lewis Publishers, pp168-175 (1990)
- 2) Hansch C and Leo A.J.: MEDCHEM Project issue 26 Claremont College Pomona, CA (1986)
- 3) 日本水質汚濁研究協会: 地下水質保全対策調査-調査対象物質情報-、昭和62年度環境庁委託業務結果報告書、pp32-36 (昭和63年3月)
- 4) Lyman W.J. et al.: Handbook of Chem Property Estimation Methods, McGraw-Hill, NY (1982)
- 5) U.S. EPA: TSCA Inventory-Non-confidential portion. Office of Toxic Substances (1978)

- 6) Hawley G.G.: Condensed Chemical Dic. 10th ed NY, Von Nostrand Reinhold, pp335 (1981)
- 7) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀明: ジクロロエチレン、化学大辞典、東京化学同人、pp968-969 (1989)
- 8) 環境庁環境保健部保健調査室: 1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、cis-1,2-ジクロロエチレン、trans-1,2-ジクロロエチレン、化学物質分析法開発調査報告書総覧 (昭和49年度~平成元年度) (上巻)、pp845-853 (平成3年3月)
- 9) Bellar T.A.: Method 502.1. Volatile halogenated organic compounds in water by purge and trap gas chromatography. Revision 2.0, Environmental monitoring systems laboratory, Office of research and development, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268 (1989)
- 10) Ho J.S.: Method 502.2. Volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gas chromatography with photoionization and electrolytic conductivity detectors in series. Revision 2.0, Environmental monitoring systems laboratory, Office of research and development, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268 (1989)
- 11) Eichelberger J.W. and Budde W.L.: Method 524.2. Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry. Revision 3.0, Environmental Monitoring systems laboratory, Office of research and development, Cincinnati, Ohio 45268 (1989)
- 12) Dilling W.L.: Interphase transfer processes. II. Evaporation rates of chloro-methanes, ethanes, ethylenes, propanes, and propylenes from dilute aqueous solutions. Comparisons with theoretical predictions, Environ. Sci. Technol., 11, 405-409 (1977)
- 13) Goodman M.A. et al.: ACS Div Environ Chem 192nd Natl Mtg 26, 344-346 (1986)
- 14) Callahan M.A. et al.: Water-related environmental fate of 129 priority pollutants, USEPA-440/4-79-929b (1979)
- 15) Mudder T.I. and Musterman J.L.: Development of empirical structure biodegradability relationships and biodegradability testing protocol for volatile and slightly soluble priority pollutants presented before the Div. Environ. Chem. Amer. Chem. Soc., Kansas City, MO, pp52-53 (1982)
- 16) Tabak H.H., Quave S.A., Mashni C.I. and Barth B.F.: Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds, J. Water Pollut. Control Fed., 53, 1503-1518 (1981)
- 16) Wilson B.H., Smith G.B. and Rees J.F.: Biotransformations of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer materials: A microcosm study, Environ. Sci. Technol., 20, 997-1002 (1986)
- 18) Hallen R.T. et al.: ACS Div. Environ. Chem. 192nd Natl. Mtg., 26, 344-346 (1986)
- 19) Barrio-Lage G., Persons F.Z., Nassar R.S. and Lorenzo P.A.: Sequential dehalogenation of chlorinated ethenes, Environ. Sci. Technol., 20, 96-99 (1986)
- 20) 環境庁環境保健部保健調査室: 第1編 昭和62年度化学物質環境汚染実態調査の概要、昭和63年版化学物質と環境、pp9-92 (昭和63年12月)
- 21) 日本水質汚濁研究協会: 地下水質保全対策調査-調査対象物質情報-、昭和62年度環境庁委託業務結果報告書、pp88-98 (昭和63年3月)

1.2.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

トランス-1,2-ジクロロエチレンは中性、低分子量の脂溶性物質であり、どんな投与経路(経口、吸入、皮膚)によってもただちに吸収される。

経口暴露後のトランス-1,2-ジクロロエチレンの体内分布を明らかにするデータはない。最終代謝産物は主にアルコール類とカルボン酸である。NADPHを加えたラットの肝臓ミクロゾーム中で、トランス-1,2-ジクロロエチレンは2,2-ジクロロエタノールと2,2-ジクロロ酢酸へ変化した。

トランス-1,2-ジクロロエチレンはin vitroの肝ミクロゾーム系でcis-1,2-ジクロロエチレンよりも遅い速度で代謝される。

トランス-1,2-ジクロロエチレンの排泄に関するデータは入手できない。もし1,1-ジクロロエチ

レンと同様とすれば、排泄速度は比較的早く、単独投与の場合、大部分が暴露の停止後の24時間から72時間内に尿中へ排泄されると思われる。

(2) ヒトへの健康影響

トランス-1,2-ジクロロエチレン類は、他の塩素化エチレン類と同様に高濃度では麻酔作用を示す。トランス異性体は、シス異性体と比べて、約2倍の中樞神経抑制作用をもつと思われる。

(3) 短期毒性

ラットの経口LD₅₀は1300mg/kgであり、腹腔内投与のLD₅₀は7800mg/kgであった。8000-16000ppm、4hの吸入暴露で昏睡状態あるいは致死作用を示す。

(4) 長期毒性及び発がん性

HayesらはCDラット1群20匹で雄には402, 1314, 3114mg/kg/dayで、雌には353, 1257, 2809mg/kg/dayで90日間飲水投与した。飲水量、最終体重、血液検査、血清生化学検査、尿検査、病理組織検査に異常は認められなかった。しかし、雌ラットの1257, 2809mg/kg/day群では投与量に依存して腎臓の実重量、比重量ともに減少した。(Hayes et al., 1987)

BarnesらはCD-1マウスで雄には17, 175, 387mg/kg/dayで、雌には23, 224, 452mg/kg/dayで90日間飲水投与した。雄では175, 387mg/kg/day群で血清アルカリホスファターゼの有意な増加が、雌では224, 452mg/kg/day群で胸腺比重量が減少した。NOAELは17mg/kg/dayであった。(Barnes et al., 1985)

発がん性に関する情報はない。

(5) 生殖及び胎児毒性

生殖への影響に関する情報はない。

(6) 遺伝毒性

E. coliおよび酵母を用いた変異原性試験では陰性である。また、染色体異常及び姉妹染色体交換試験でも陰性である。

参考文献

- Hayes, J. R., Condie, L. W., Egle, J. L. and Borzelleca, J. F. (1987) The acute and sub-chronic toxicity in rats of trans-1,2-dichloroethylene in drinking water. *J. Am. Coll. Toxicol.* 6, 471-478.
- Barnes, G. T., Sanders, V. M., White, K. L., Shopp, G. M. and Munson, A. E. (1985) Toxicology of trans-1,2-dichloroethylene in the mouse. *Drug Chem. Toxicol.* 8, 373-392.

12.6 水生生物への影響

データなし。

12.7 処理方法¹⁾

水中のトランス-1,2-ジクロロエチレンの除去に関するデータは非常に少ないが、活性炭吸着と曝気がある程度効果があることが示されている。

トランス-1,2-ジクロロエチレンのある粒状活性炭による吸着実験では、平衡濃度100、10及び0.1μg/Lにおける吸着量がそれぞれ0.95、0.29及び0.09mg/g活性炭であった。汚染水からのトランス-1,2-ジクロロエチレンの吸着除去に関するフィールドのデータはない。

トランス-1,2-ジクロロエチレンは、そのヘンリー定数から考えて曝気による除去が適してい

る。ある散気式曝気筒(向流式)を用いた室内実験では、蒸留水に217μg/Lの濃度で加えたトランス-1,2-ジクロロエチレンが、気液比15:1で97%除去された。曝気による処理は効果的であるが、トランス-1,2-ジクロロエチレンが水中からそのまま大気中へ移行するので、環境に与える影響につき十分配慮する必要がある。

参考文献

- 1) 米国環境保護庁編・水質問題研究会訳(1988) 飲料水中の各種化学物質の健康影響評価-健康に関する勧告集-、日本水道協会。

12.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定

(2) 労働環境大気許容濃度

日本産業衛生学会¹⁾ 時間加重平均値: 150 ppm (590 mg/m³) 1970年

米国 ACGIH²⁾ 時間加重平均値: 200 ppm (793 mg/m³)

OSHA²⁾ 時間加重平均値: 200 ppm (790 mg/m³)

(以上、いずれも1,2-ジクロロエチレンとして)

(3) 環境水水質基準³⁾

米国EPA(発がん性物質に指定)

人の健康保護に関する基準(リスクレベル10⁻⁶)

水生生物及び飲料水経由の暴露: 0.000033 mg/L

水生生物経由のみの暴露: 0.00196 mg/L

淡水生物に対する基準 急性毒性: 11.6 mg/L

海水生物に対する基準 急性毒性: 224 mg/L

(以上、いずれもジクロロエチレンとして)

(4) 飲料水水質基準

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)⁴⁾: 0.1 mg/L 1991年

最大汚染濃度(MCL)⁴⁾: 0.1 mg/L 1991年

(5) 発がん性評価

米国EPA⁵⁾: D(動物実験で発がん性の証拠が不十分で、分類が不可能なもの)

参考文献

- 1) 日本産業衛生学会(1990) 許容濃度等の勧告(1990)、平成2年4月5日、産業医学、Vol.32、p.381-423.
- 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) U.S. EPA(1987) Quality Criteria for Water 1986.
- 4) U.S. EPA(1991) 40 CFR Parts 141, 142, and 143 National Primary Drinking Water Regulations-Synthetic Organic Chemicals and Inorganic Chemicals; Monitoring for Unregulated Contaminants; National Primary Drinking Water Regulations Implementation; National Secondary Drinking Water Regulations; Final Rule. Fed. Reg. 56(20): 3526-3597, January 30, 1991.
- 5) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.