

9. 1, 1, 2-トリクロロエタン

[物質名] 1, 1, 2-トリクロロエタン、 β -トリクロロエタン

1, 1, 2-Trichloroethane、 β -trichloroethane、112-TCE

Cas Registry Number=79-00-5 既存化学物質番号=2-55

9. 1 物理化学的性状

工業的には、メタンあるいはエチレンの接触塩素化によって合成する。外観は、水より重い無色透明の液体である。蒸気圧が高く、揮発性である。水に対する溶解度は低く、ほとんどの有機溶媒に可溶で、エタノール、ジエチルエーテル、クロロホルムなどの塩素系溶剤と混和する。

揮発性が高いために、生産と使用の過程に主として大気に移行し、またヘンリー則定数も 10^{-3} atm \cdot m³/molのオーダーで高く、水中から大気に蒸散する傾向を示す。オクタノール/分配係数、土壌有機物吸着分配係数および生物濃縮係数も低く、土壌や底泥にはあまり吸着分配されず、生物にも濃縮され難い。

化学式：CHCl₂CH₂Cl

分子量：133.40

比重： d_4^{20} 1.4416

融点：-36.5℃

沸点：113.8℃(760mmHg)

蒸気圧：16.7mmHg(20℃)¹⁾、30.3mmHg(20℃)²⁾

水溶解度：4.420mg/L(20℃)²⁾

ヘンリー則定数： 1.2×10^{-9} atm \cdot m³/mol²⁾

オクタノール/水分配係数：2.07(対数値、計算値)³⁾

土壌有機物吸着分配係数：70⁴⁾、1.8-4.3(対数値)⁵⁾

生物濃縮係数：<1(対数値)⁶⁾

9. 2 生産量及び用途

日本における1, 1, 2-トリクロロエタンの生産量は未詳である。米国では1974年の年間生産量が56.2tの推定がある⁷⁾。1, 1, 2-トリクロロエタンの主な用途は、1, 1-ジクロロエチレン(塩化ビニリデン)の製造原料である。その他、粘着剤やラッカー、テフロンチューブの生産に使用され、また油脂、ワックス、天然樹脂、アルカロイド、塩素系ラバーなどの溶剤として使用される⁷⁾。

9. 3 分析方法

我国では排水⁸⁾及び水道水中⁹⁾のハロゲン化炭化水素類の分析法に、ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法、溶媒抽出・ガスクロマトグラフ法を挙げている。この1, 1, 2-トリクロロエタンについてもこれに準じた方法が可能であると考えられる。ヘッドスペース法は、試料をバイアルびんに空間を残して採取し、一定温度で気液平衡状態とし、その一部をGC-ECDに注入し定量する。溶媒抽出法は、試料中の1, 1, 2-トリクロロエタンをヘキサンで抽出し、ヘキサン層

をGC-ECDに注入して定量する。

米国EPAは、Method 502.1¹⁰⁾、Method 502.2¹¹⁾、Method 524.1¹²⁾、Method 524.2¹³⁾にページトラップ法による1, 1, 2-トリクロロエタンの分析法を示している。これら4法は、ガスクロマトグラフの分離カラムに充填カラムを用いるか、キャピラリーカラムを用いるか、また定性と定量にガスクロマトグラフの検出器を用いるか、質量分析計を用いるかによって異なる。Method 502はガスクロマトグラフによる測定を行い、検出器は有機ハロゲン化合物に選択性を持つELCD(ELCD: Electroconductivity Detector)とMCD(MCD: Microcoulometric Detector)を用い、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの揮発性有機化合物を同時に検出するためにPID(PID: Photoionization Detector)も利用している。ガスクロマトグラフの分離カラムの違いとして、502.1ではSP-1000を液相とした充填カラムと確認用に化学結合型のn-Octaneを、502.2では長さ30~100mの広口径キャピラリーカラムを用い、液相の種類はVOCOL、RTX-502.2、DB-62などを推奨している。一方、Method 524は定性と定量にガスクロマトグラフ質量分析計を採用しており、524.1では分離カラムにCarbopack-Bを担体とした1%SP-1000を充填剤あるいはその同等品を用い、524.2では内径0.32~0.75mm、長さ30~60mのキャピラリーカラムで、VOCOL、DB-624、DB-5を推奨している。EPAが提案したこれらの方法は、1, 1, 2-トリクロロエタンをはじめとした揮発性有機ハロゲン化合物40種あるいはこれらに揮発性脂肪酸と芳香族有機化合物20種を加えた計60種の同時多成分分析法であり、今後同定と定量精度が高いMethod 524.2が全体を包含すると考えられる。Method 524.2の操作の概要は次の通りである。試料水25mL(MSの感度に応じて5mLの試料量でも分析可能)をページング装置に採り、ヘリウムまたは窒素ガスを室温で11分間、40mL/minの流速で通気して、気化成分を吸着管に捕集する。吸着管は、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の割合で充填したものである。吸着管に捕集した成分は、捕集管を250℃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。この方法による1, 1, 2-トリクロロエタンの検出限界値は、ページトラップ装置やカラムの種類によって多少異なり、0.03~0.10 μ g/Lである。

9. 4 環境中での挙動

1, 1, 2-トリクロロエタンは、塩化ビニリデンの製造工場や溶剤として使用されている場から、大気へ侵入する。また、使用の場から排水として水環境へ放出される。米国では、1974年の塩化ビニリデン製造に基づく年間放出量を1.8tと推定している⁷⁾。

微生物による分解性は低く⁶⁾、長期間馴化した条件においても分解は非常に緩やかである¹⁾。また、表層下5mの土壌を使った実験においても、16週間の間に分解は認められていない¹⁶⁾。都市下水処理場の嫌気性微生物を植種すると、1, 1, 2-トリクロロエタンはゆっくりと分解し、塩化ビニルを生成する¹⁷⁾。

水中の1, 1, 2-トリクロロエタンは、揮発によって大気へ移行する。室内実験で水中からの揮発速度を求めると、半減期は21分の結果が得られている¹⁸⁾。自然界においては、半減期は数日から1週間と予測されており¹⁹⁾、この予測はライン川で求められた1, 1, 2-トリクロロエタンの揮発による半減期1.9日²⁰⁾に基づいている。水中における加水分解は、緩やかであり、8日間で明らかかな分解はみられず²¹⁾、海水においても、明・暗両条件の閉鎖系での分解は5%以下である²²⁾。これらのことより、水系において25℃での1, 1, 2-トリクロロエタンの加水分解の半減期は、50年以上と見積もられている²³⁾。このように、水中の1, 1, 2-トリクロロエタンのほとんどは揮

発によって損失するが、わずかに底質への吸着、加水分解、生物分解などによって除去される。

1, 1, 2-トリクロロエタンの生物濃縮性は無視できる程度に低い。土壌表面からも大部分は揮発によって大気に移行するが、土壌吸着性低く、かつ生分解性も低いために、一部は地下浸透して地下水を汚染する¹⁹⁾。

大気中では、光化学的に生成したOHラジカルの影響で分解し、半減期は24日あるいは12時間の太陽光照射下で2.8%が消失する²⁴⁾とされている。この反応はスモッグ状態ではより速くなり、半減期は16時間となる²⁵⁾。また、雨によって地上へ降下することも考えられる。

1, 1, 2-トリクロロエタンの環境汚染実態調査が昭和51年に環境庁によって行われている²⁶⁾。それによると、水質60検体から検出限界が4~50 µg/Lのレベルで検出されず、また底質40検体と魚類10検体からもそれぞれ0.3~1.0 µg/kg、0.4 µg/kgの検出限界以下の結果を得ている。

米国では、地下水を起源とする飲料水945検体において、検出限界が0.5 µg/Lレベルでは1, 1, 2-トリクロロエタンを検出していない¹⁹⁾。アメリカの都市部の水道水には検出事例があり、ある大都市では0.1-8.5 µg/Lの結果を得ている¹⁹⁾。また、20 µg/Lの高濃度がニューヨーク州の井戸から検出されている¹⁹⁾。カナダでは、30ヶ所の浄水場のうち、8-9月に2カ所で検出され最大値は7 µg/Lであり、11-12月には不検出の結果を得ている¹⁹⁾。EPAによる表流水を水源とする水道水の調査では、1,047ヶ所の調査地点のうち2%で検出され、平均濃度は5 µg/L以下である¹⁹⁾。地下水では、ゴミ処理場からの溶出があるミネソタ州の井戸から、13検体中2検体に検出され、濃度は7.7と31 µg/Lである¹⁹⁾。また、ニュージャージー州では1,069検体のうち72検体から検出され、最大値は31.1 µg/Lである¹⁹⁾。海中の1, 1, 2-トリクロロエタンの平均濃度は0.153 µg/Lの報告もある¹⁹⁾。排水中の濃度が500 µg/Lを超える工場は、クリーニング、塗料、インク製造業であり、最大はクリーニング業の3,000 µg/Lである²⁷⁾。また、工場の放流水から5,400 µg/Lが検出された事例もある¹⁹⁾。しかし、1,345検体に及ぶEPAの排水の調査では、検出率が2.8%で、平均濃度は2.0 µg/L以下としている¹⁹⁾。

米国における都市とその近郊の大気930検体の1, 1, 2-トリクロロエタン濃度は、平均で9.1 ppt、最大値が11,000pptの結果がある²⁸⁾。また、ニュージャージー州の都市から0.01-0.037 µg/Lのレベルで検出され、主なアメリカの都市では6-41pptで検出されている¹⁹⁾。サンフランシスコの近くの2カ所での平均バックグランドレベルは、内陸部で14.6ppt (115試料中95%が>6ppt)、海浜部で14.1ppt(225試料中48%が>6ppt)である¹⁹⁾。工場付近の大気では、濃度の平均値が45pptであり、97試料中25%が210ppt以上である¹⁹⁾。また他の調査では、5試料中2試料にTr.と1,060 pptの濃度で検出している¹⁹⁾。

参考文献

- 1) 日本環境協会(編): 化学物質の物理化学的性状測定法(1988)
- 2) MacKay, D. and Shiu, W.Y.: J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 1175-1199 (1981)
- 3) Hanasch, C. and Leo, A.J.: Medchem Project Issue No 26, Claremont CA, Pomona College (1985)
- 4) Wilson, T.J., Enfield, C.G., Dunlap, W.J., Cosby, R.L., Foster, D.A. and Basskin, L.B.: Transport and fate of selected organic pollutants in sandy soil, J. Environ. Qual., 10, 501-506 (1981)
- 5) Sabljic, A.: On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure. Application of molecular topology model, Environ. Sci. Technol., 21, 358-366 (1987)
- 6) Kawasaki, M.: Ecotox. Environ. Safety, 4, 444-454 (1981)
- 7) U.S. EPA: 1,1,2-Trichloroethane, Federal Register, 55(143), 30406-30407 (July 25,

1990)

- 8) 排水基準を定める総理府令の規定に基づく環境庁長官が定める排水基準に関わる検定方法(環境庁告示第18号、平成元年4月3日): JISL0125 用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験法
- 9) 水道におけるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及び1, 1, 1-トリクロロエタン対策について(厚生省環境衛生局水道環境部長通知、環水第15号、昭和59年2月18日)の別表
- 10) 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)
- 11) 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)
- 12) Eichelberger, J.W. and Budde, W.L.: Method 524.1. Measurement of purgeable organic compounds in water by packed column gas chromatography/mass spectrometry, Revision 3.0, Environmental Monitoring systems laboratory, Office of research and development, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268 (1989)
- 13) 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, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268 (1989)
- 14) Mudder, T.I.: Amer. Chem. Soc. Div. Environ. Chem. Presentation Kansas City, MO Sept. 1982 52-53 (1982)
- 15) 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, J.T.: Ground Water, 21, 134-42 (1983)
- 17) Hallen, R.T. et al.: ACS Div. Environ. Chem. 192nd Natl. Mtg., 26, 344-346 (1986)
- 18) 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)
- 19) Saga G.W., Jarvis W.F. and Gray D.A.: 1,1,2-Trichloroethane. In: P.H. Howard(ed) Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol. II Solvent, Lewis Publishers, pp461-466 (1990)
- 20) Zoeteman, B.C.J., Harmsen, K., Linders, J.B.H.J., Morra, C.F.H. and Slooff, W.: Persistent organic pollutants in river water and groundwater of the Netherlands, Chemosphere, 9, 231-349 (1980)
- 21) Callahan, M.A.: Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. EPA-440/4-79-029b, p46.1-46.9 (1979)
- 22) Jensen, S. and Rosenber, R.: Degradability of some chlorinated aliphatic hydrocarbons in sea water and sterilized water, Water Res., 9, 659-661 (1975)
- 23) Mabey, W.R. et al.: Symp. Amer. Chem. Soc., Div. Environ. Chem. 186th Natl. Mtg. Washington D.C., Vol.23, 359-361 (1983)
- 24) Singh, H.B., Salas, L.J., Smith, A.J. and Shigeishi, H.: Measurements of some potentially hazardous organic chemicals in urban environments, Atmos. Environ., 15, 601-612 (1981)
- 25) Dilling, W.L., Bredeweg, C.J. and Tefertiller, N.B.: Organic photochemistry. Simulated atmospheric photodecomposition rates of methylene chloride, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, and other compounds, Environ. Sci. Technol., 10, 351-356 (1976)
- 26) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和51年度化学物質環境汚染実態調査の概要、昭和52年版化学物質と環境(昭和52年12月)
- 27) U.S. EPA: Treatability Manual. EPA-600/2-82-001a p. I.12.9-1-I.12.9-4 (1980)
- 28) Brodzinsky, R. and Singh, H.B.: Volatile organic chemicals in the atmosphere: An assessment of available data, SRI Inter Contract 68-02-3452, Menlo Park, CA., Atmos. Sci. Ctr., 198 (1982)

9.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

ラット及びマウスでは経口投与により消化管から非常に良く吸収されることを、またモルモットの皮膚を用いた塗布実験でも非常に皮膚吸収の速いことを示した。

体内分布についての有用な報告はない。

マウスに腹腔内投与したときの主要尿中代謝物はクロロ酢酸、S-カルボキシメチルシステイン、チオジ酢酸であり、少量はグリコール酸、2,2-ジクロロエタノール、オキザロ酸、トリクロロ酢酸、2,2,2-トリクロロエタノールである。呼気中排泄の91%は未変化体であった。ラットに吸入暴露したときの主要尿中代謝物はトリクロロ酢酸、トリクロロエタノールである。

ラット、マウスともに腹腔内あるいは経口投与量の70から90%が尿中に、10から20%が呼気中に、0.1から2%が糞中に排泄される。

(2) ヒトの健康影響

蒸気暴露で呼吸器及び目に対して刺激作用を有する。また、皮膚塗布によりその部分で血流量の増加が生じるものの発赤等は起きなかった。長期暴露により慢性胃炎、腎臓への脂肪蓄積、肺障害が報告されている。

(3) 短期毒性

雌雄CD-1マウスの経口LD50はそれぞれ378および497mg/kg bwである。SDラットに腹腔内投与したときのLD50は265mg/kg bwである。標的臓器はSGOTおよびSGPTの増加で示される肝に加え、上部消化管、肺である。犬での実験では肝臓の脂肪変性、小葉中心部の壊死 および消化管の炎症が認められている。

(4) 長期毒性及び発がん性

CD-1マウスを用いた90日間の飲水実験では各種の生化学的変化から肝障害が示され、LOELは44mg/kg bwであった。同様の実験で免疫毒性を検索したところ、NOAELは4mg/kg bwであった。NCIはOsborne-MendelラットとB6C3F₁マウスに46および92mg/kg/dayで78週強制経口投与した。ラットでは如何なる発がん性も示されなかった。雄マウスでは肝細胞がんは2/20, 18/49, 37/49に、雌マウスでは0/20, 16/48, 40/45に認められた。さらに雌雄ともに副腎褐色芽細胞腫が認められている。(NCI, 1978)

(5) 生殖及び胎仔毒性

ICT/SIMマウスの妊娠8から12日に350mg/kg/dayの投与量で強制経口投与したところ、出産数、胎仔生存率、胎仔体重に何等変化は認められなかった。

(6) 遺伝毒性

サルモネラ試験では陰性である。3T3細胞の形質転換試験では弱陽性である。

参考文献

NCI(1978) National Cancer Institute. Bioassay of 1,1,2-trichloroethane for possible carcinogenicity. Technical Report Series No. 74.

9.6 水生生物への影響

EPAクライテリアでは、ミジンコ (*D. magna*) に対する1,1,2-トリクロロエタンの毒性試験結果より、急性毒性は18mg/lで生ずると警告している¹⁾。1,1,1-トリクロロエタンよりも毒性が

高いようである。

ファットヘッドミノウの胚期-幼生期試験は、9.4mg/Lという慢性濃度が得られている¹⁾。

ミジンコ (*D. magna*) を用いた急性毒性試験ではL C₅₀が43mg/L、慢性毒性としての生殖阻害濃度は、18mg/Lが得られた²⁾。

参考文献

- 1) 昭和61年度環境庁委託業務結果報告書(1987) 水質環境基準検討調査
- 2) Adema, D.M.M. (1978) *Daphnia magna* as a test animal in acute and chronic toxicity tests. *Hydrobiologia*, 59, 125-134.

9.7 処理方法¹⁾

水中の1,1,2-トリクロロエタンを除去する方法には活性炭吸着がある。

1,1,2-トリクロロエタンのある粒状活性炭による吸着実験では、流入濃度0.1及び1.0mg/Lのときの吸着量がそれぞれ1.5及び6mg/g活性炭であった。ミシガンで行われた粒状活性炭又は樹脂による吸着実験では、汚染地下水中の1,1,2-トリクロロエタンが、吸着と好気性生物処理により検出限界(0.01mg/L)以下にまで除去された。また、排水処理のための粒状活性炭吸着のパイロットプラント(3筒直列)を用いた長期実験では、各筒の積算空筒接触時間をそれぞれ20、40及び60分として運転した結果、流入水中の1,1,2-トリクロロエタン濃度が0.01-110mg/Lであったのが、第1筒及び第2筒でよく除去され、第3筒では3年間の実験期間が終わるまで破過が起きなかった。

1,1,2-トリクロロエタンは、そのヘンリー定数から考えても曝気による除去が適していると考えられるが、充填曝気筒による実験データはまだえられていない。

このほか、1,1,2-トリクロロエタンは1,1,1-トリクロロエタンと構造や物理・化学的特性が類似しているため、逆浸透による除去も期待できる。

参考文献

- 1) U.S. EPA(1989) Health Advisory: 1,1,2-Trichloroethane. September, 1989.

9.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定

(2) 労働環境大気許容基準

日本産業衛生学会¹⁾ 時間加重平均値: 10 ppm (55 mg/m³) 1978年

米国 ACGIH²⁾ 時間加重平均値: 10 ppm (55 mg/m³)

OSHA²⁾ 時間加重平均値: 10 ppm (45 mg/m³)

NIOSH³⁾ (発がん性物質に指定。暴露を最小限にする)

(3) 環境水水質基準⁴⁾

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: 0.0006 mg/L

水生生物経由のみの暴露: 0.0418 mg/L

淡水生物に対する基準 慢性毒性: 9.4 mg/L

(4) 飲料水水質基準

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)(案)⁵²⁾: 0.003 mg/L 1990年

最大汚染濃度(MCL)(案)⁵³⁾: 0.005 mg/L 1990年

(5) 発がん性評価

IARC⁶²⁾: 3 (発がん性の評価が不可能なもの)

米国EPA⁷²⁾: C (動物実験ではやや証拠があるが、疫学上のデータが不十分なもの)

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) National Institute for Occupational Safety and Health(1988) NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health Standards 1988.
- 4) U.S. EPA(1987) Quality Criteria for Water 1986.
- 5) U.S. EPA(1990) Fed. Reg. 55(143), July 25, 1990.
- 6) International Agency for Research on Cancer(1987) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Supplement 7.
- 7) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.