

## 10. 1, 1-ジクロロエチレン

〔物質名〕 1, 1-ジクロロエチレン、塩化ビニリデン、1, 1-ジクロロエテン、  
ビニリデンクロライド、unsym-ジクロロエチレン

1, 1-dichloroethylene、Vinylidene chloride、Vinylidene chloride、

1, 1-Dichlorethene、unsym-dichloroethylene、1, 1-DCE、VDC

Cas Registry Number=75-35-4、既存化学物質番号=2-103

### 10. 1 物理化学的性状<sup>1)・2)</sup>

工業的には塩化ビニルに塩素と付加させて、1, 1, 2-トリクロロエタンとし、これを水酸化カルシウムで脱塩素して合成される。実験室的にも1, 1, 2-あるいは1, 1, 1-トリクロロエタンから同様な方法で合成される。無色ないし淡黄色の透明な重い液体で、クロロホルムに似た甘い香りがする。沸点は低く揮発性であるが、蒸気は空気よりも重い。水には難く、アセトン、エーテル、エタノール、ベンゼンなど有機溶媒に溶ける。極めて酸化され易く、酸素と接触すると過酸化物をつくる。

1, 1-ジクロロエチレンは水中では比較的安定であり、揮発性が高いので主に大気に分布する。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。分解速度は他の揮発性有機塩素化合物と比較して速い。生物濃縮性は低く、また土壌への吸着性も低いので地下浸透する。

化学式：CCL<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>

分子量：96.95

比重：d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.2132；d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.218

融点：-122.2℃

沸点：31.5℃、31.7℃、31.9℃

屈折率：n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4249

蒸気圧：500mmHg(20℃)<sup>1)</sup>、591mmHg(25℃)<sup>3)</sup>、

水溶解度：250μg/mL(20℃)<sup>4)</sup>、2,100μg/L(25℃)<sup>5)</sup>、2,250μg/mL(25℃)<sup>2)</sup>

オクタノール/水分配係数：1.48(対数)<sup>6)</sup>、69<sup>7)</sup>

生物濃縮係数：7<sup>8)</sup>

### 10. 2 生産量及び用途

モノマーとしての1, 1-ジクロロエチレンの生産量は不明であるが、ほとんどは塩化ビニリデン樹脂の製造原料として消費されており、塩化ビニリデン樹脂の生産量は昭和61年度に40,250tである<sup>2)</sup>。米国では1980年に1, 1-ジクロロエチレンが約9万t生産されている<sup>4)</sup>。1, 1-ジクロロエチレンは、それ自体が極めて不安定で、酸素と反応して過酸化物を生成し、熱、光、ラジカル重合触媒によって重合する<sup>1)</sup>。単独重合体は結晶性で溶解性が悪く、熱や光による安定性も低いので、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどと共重合してフィルム、繊維、塗料などに用いられる<sup>1)</sup>。このように、1, 1-ジクロロエチレンの用途はもっぱらポリ塩化ビニリデン樹脂の原料あるいは中間体である。ポリ塩化ビニリデン樹脂は、漁網、自動車シート、ろ布など繊維用の需要は減少しているが、家庭用ラップ、食品包装用フィルム、紙や他のプラスチック

の表面コーティングあるいはコンクリート養成分としてのラテックスの需要が伸びている<sup>2)</sup>。ポリ塩化ビニリデン共重合体(用途: 塩化ビニリデン系繊維、ラテックス、コーティングシート、モケット)の製造原料および化学中間体として使用されている。

### 10.3 分析方法

1,1-ジクロロエチレンの分析は、揮発性の有機化合物の測定に用いられるパージトラップガスクロマトグラフ法により行う。これは、試料水を不活性ガスで曝し、1,1-ジクロロエチレンを吸着剤に捕捉する方法であり、吸着剤を加熱して1,1-ジクロロエチレンを脱離して、ガスクロマトグラフに導入する。米国EPAはMethod 502.1<sup>9)</sup>、Method 502.2<sup>10)</sup>、Method 524.1<sup>11)</sup>、Method 524.2<sup>12)</sup>にパージトラップ法による1,1-ジクロロエチレ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-ジクロロエチレ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族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)をパージ瓶に採り、パージガスの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-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、0.05~0.12 μg/Lである。

### 10.4 環境中での挙動

1,1-ジクロロエチレンの用途から考えて、環境中への侵入はその製造過程およびポリマー製造の原料として使用される際に起こると推察される。この化合物は揮発性が高いため、環境流出量の大部分は大気中に移行すると考えられる。少量の1,1-ジクロロエチレン固形廃棄物を処理する場合や工場排水を通じて土壌及び水中にも放出される<sup>13)</sup>。1,1-ジクロロエチレンは、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの分解生成物としての可能性がある。室内実験では実証されていないが、1,1-ジクロロエチレンは地下水でトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよびこれらの分解生成物であるシスおよびトランス-1,2-ジクロロエチレンや塩化ビニ

ルと共存することが知られている<sup>14)</sup>。

環境中における1,1-ジクロロエチレンの挙動の詳細については明らかでないが、大気中では数時間で化学的に分解されると考えられる<sup>14)</sup>。また、二重結合に対するOHラジカルの攻撃で、クロロアセチルクロリド、ホスゲン、ギ酸、塩酸、一酸化炭素、ホルムアルデヒドを生成し、この分解反応は他の揮発性有機塩素化合物と比較しても速く、成層圏への移行はないとされている<sup>15)</sup>。大気中における半減期は2日との見積りもある<sup>16)</sup>。地表水中に放出された場合は、速やかに空気中へ揮散すると考えられる。1,1-ジクロロエチレンは水中では化学的に比較的安定であり、半減期は1~6日と見積もられている<sup>17)</sup>。オクタノール/水分分配係数と土壌吸着係数の低さから考えて、動植物中に生物濃縮することなく、土壌中では移動性を持つため、地下水に移行し易いと考えられる。

地表水中に0.1 μg/L以上の濃度で検出された例はない。米国で他の塩素系有機溶剤に汚染された井戸から40 μg/L以上の濃度で検出されたことがある<sup>18)</sup>。日本では、1984年から1985年にかけて京都府で工業用水や事業用水として使用されている67カ所の地下水の1,1-ジクロロエチレン濃度が調べられており、平均値は0.2 μg/Lで濃度範囲は検出限界(1 μg/L)以下から1 μg/Lであった<sup>17)</sup>。また、河川等の表層水と底泥については、昭和54年度の環境庁化学物質環境汚染実態調査で、多摩川河口域など全国6カ所の21検体について1,1-ジクロロエチレンが分析されたが、いずれの検体からも検出されなかった<sup>18)</sup>。この時の検出限界値は分析した機関で異なり、水質は0.028から0.3 μg/L、底質は0.3~2.0 μg/kgである。大気中については日本では検出事例がない。米国EPAは、1,1-ジクロロエチレンの大気中の濃度は都市および郊外地域では低いpptレベルであり、生産あるいはポリマー製造工場周辺ではppbレベルに達することがあるとしている<sup>19)</sup>。

### 参考文献

- 1) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀明: 塩化ビニリデン、化学大辞典、東京化学同人、p323 (1989)
- 2) 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、pp29-32 (昭和63年3月)
- 3) Verschuere K.: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold (1983)
- 4) 米国環境保護庁(編): 1,1-ジクロロエチレン、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-、pp175-185、日本水道協会 (1988)
- 5) 環境庁環境化学物質研究会(編): 1,1-ジクロロエチレン、環境化学物質要覧、丸善、pp176-177 (1988)
- 6) Tute, M.S.: Principles and practice of Hanes analysis, a guide to structure-activity correlation for the medical chemist, Adv. Drug Res., 6, 1 (1971)
- 7) Mabey, W.B., Smith J.H. and Podoll R.T.: Aquatic fate process data for organic priority pollutants, U.S. EPA, Monitoring and Data Support Division, EPA 440/4-81-014 (1981)
- 8) U.S. EPA: Health effects assessment for 1,1-dichloroethylene, PB86-134624 (1984)
- 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 524.1. 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 develop-

- ment, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268 (1989)
- 12) 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)
  - 13) U.S. EPA: Vinylidene chloride occurrence in drinking water, food and air. Office of Drinking Water (1983)
  - 14) U.S. EPA: Water related environmental fate of 129 priority pollutants. Office of Water Planning and Standards, EPA-440/4-79-029 (1979)
  - 15) Gay B.W. Jr., Haust P.L., Bufalini J.J. and Noonan R.C.: Atmospheric oxidation of chlorinated ethylenes, Environ. Sci. Technol., 10, 58 (1976)
  - 16) Cupitt, L.T.: Fate of toxic and hazardous materials in the air environment. U.S. EPA, PB 80-221948 (1980)
  - 17) 山口重雄、北村昌文、寺田正也、細川ナミ、竹信尚恵、工藤滋子: 京都市における有機塩素化合物による地下水の汚染について、京都市公害センター年報、6、86 (1985)
  - 18) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和54年度化学物質環境汚染実態調査の概要、昭和55年版化学物質と環境 (昭和55年12月)

### 10.5 人の健康への影響

#### (1) 吸入・分布・代謝・排泄

1,1-ジクロロエチレンは、完全に吸収される。1,1-ジクロロエチレン2.5mg/kgをラットに一回経口投与を行ったところ、30分後に肝臓および腎臓に高濃度の分布がみられ、1時間後では他の軟組織全てに広く分布が認められた。塩素化エチレンの最終代謝物質としては、クロル酢酸塩とジクロロアセトアルデヒドが知られている。排泄速度は比較的早く、このため投与量の大部分は投与後24~72時間で排泄される。

#### (2) ヒトへの健康影響

高濃度(≥4000ppm; 15880mg/m<sup>3</sup>)の1,1-ジクロロエチレンの吸入は、神経症状を増す。この化合物と他のビニル化合物とを同時に暴露された労働者の健康影響についての報告では肝機能障害、頭痛、視覚障害、衰弱、疲労及び知覚神経障害があげられている。

#### (3) 短期毒性

成熟ラットの経口LD<sub>50</sub>値は200~1800mg/kgの範囲にあると報告されている。マウス及びイヌの経口LD<sub>50</sub>は、それぞれ200mg/kg、5750mg/kgである。1,1-ジクロロエチレンの毒性に対して最も影響を受けやすいのは肝臓であり、その障害は脂肪性浸潤から壊死におよぶ。

#### (4) 長期毒性及び発がん性

短期暴露の場合と同様、長期暴露での1,1-ジクロロエチレンの標的臓器は肝臓である。雌雄ラットに2年間0, 50, 100または200ppmを飲水投与した。病理組織学的異常は高投与量群の雌雄肝の小葉中心部に脂肪が蓄積するという変化であった。肝臓の変性は認められない。肝臓に脂肪沈着の増加することに基づいてLOAELを100ppmとした。(Quast et al., 1983)

発がん性試験は現在までに行われた18のうち1つだけが陽性の結果であり、NTP(1982)、Quastらの経口投与の実験などすべて陰性の結果であった。陽性結果の試験は吸入暴露の実験で、乳腺腫瘍が雌のラット及びマウスに、腎の腺がマウスで認められた。しかし、すべての試験結果を総合的に見て発がん性はないと判断されている。

#### (5) 生殖及び胎仔毒性

ラットを用いた三世代生殖実験で、0, 50, 100, 200ppm(0~26mg/kg)の濃度の飲料水で1,1-ジ

クロロエチレンは生殖能に影響を与えなかった。

1,1-ジクロロエチレンは催奇形性を示さなかった。

#### (6) 遺伝毒性

代謝活性系S-9の存在下では、 $3.3 \times 10^{-4} \sim 3.3 \times 10^{-2}$ Mの濃度で、1,1-ジクロロエチレンはSalm onella試験で変異原性を示し、代謝活性系S-9が存在しない場合は変異原性は示さなかった。

E. Coli K12 に対しては、2.5mMの濃度で変異原性を示した。

哺乳動物を用いた試験では、変異原性は観察されなかった。

ラット及びマウスに6時間吸入暴露した結果、1,1-ジクロロエチレンはわずかではあるが肝臓及び腎臓のDNAと結合した。

### 参考文献

- NCI (1982) National Toxicology Program. Carcinogenic bioassay of vinylidene chloride (CAS No. 75-35-4) in F344 rats and B6C3F1 mice (gavage study). U.S. HHS. PHS. NIH NTP-80-2 NIH Publication No. 82-1784.
- Quast, J.F., Humiston, C.G., Wade, C.E., Ballard, J., Beyer, J.E., Schwetz, R.W. and Norris, J.M. (1983) A chronic toxicity and oncogenicity study in rats and subchronic toxicity study in dogs on ingested vinylidene chloride. Fund. Appl. Toxicol., 3, 55-62.

### 10.6 水生生物への影響

ジクロロエチレンに関する利用できる毒性データは1つの例外を除いて1,1-ジクロロエチレンに関するものである。1,1-及び1,2-ジクロロエチレンが両方試験されたのは、ブルーギルでほぼ同様の実験条件下であった。その結果止水条件下での96時間LC<sub>50</sub>はそれぞれ73.9mg/L、135mg/Lであった。見かけ上、塩素の1の違いは急性毒性についてはそれほど大きな影はないようである。ジクロロエチレンの海水生物に対する毒性試験は、すべて1,1-ジクロロエチレンについてである。

急性毒性については、ミジンコ (*D. magna*) を用いて、48時間EC<sub>50</sub>が116mg/L (Dillら)と79mg/L (U.S. EPA) とが得られている。

Dillらは、ファットヘッドミノウを用いて止水条件下で96時間LC<sub>50</sub>が169mg/L、連続流れ系で108mg/Lとなることを示した。止水条件下のデータは連続流れ系でのデータよりも過小に毒性を評価するようである。

ブルーギルを用いた止水条件下での急性毒性試験では、塩素数と毒性との間に相関が得られている。すなわち、96時間LC<sub>50</sub>が1,1-及び1,2-ジクロロエチレンでそれぞれ73.9mg/L、135mg/L、トリクロロエチレンで44.7mg/L、テトラクロロエチレンで12.9mg/Lとなった。これらの結果は、塩素数の増加とともにブルーギルに与える致死効果が高まることを意味する。ただし、ミジンコ (*D. magna*) に対しては、それほど明確なデータが得られていない。1,1-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの48時間EC<sub>50</sub>が、それぞれ、79mg/L、85.2mg/L、17.7mg/Lとなった。

エビmysid shrimpに対する96時間LC<sub>50</sub>は224mg/Lである。同様の実験条件下では、テトラクロロエチレンが10.2mg/Lであった。塩素数とともに毒性が高まることを示す結果である。sheep head minnow やtidewater silversides の魚類については、96時間LC<sub>50</sub>がそれぞれ249mg/L、250mg/Lとなった。

ファットヘッドミノウの胚期-幼生期試験では2.8mg/Lの暴露条件下でも悪影響は認められなかった。その他に利用できる慢性毒性データはない。

淡水藻類 (*S. capricornutum*) に対する96時間LC<sub>50</sub>は798mg/L以上であった。同様に、海水性 *Skeletonema costatum* については712mg/Lであった。

#### クライテリア

ジクロロエチレンに関する利用可能なデータから、淡水生物に対しては11.6mg/Lで急性毒性が表れるといえる。慢性毒性については、明確なデータがない。

海水生物に対しては、224mg/Lで急性毒性が認められる。しかし、慢性毒性については利用できるデータがない。

#### 参考文献

- 1) U.S. EPA (1980) Ambient Water Quality Criteria for Dichloroethylenes, PB81-117525.

#### 10.7 処理方法<sup>1)</sup>

水中の1,1-ジクロロエチレンを除去する方法には、活性炭吸着と曝気がある。

1,1-ジクロロエチレンは、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。EPAによるパイロットスケールの充填曝気塔(高さ約5.4m、サドル形プラスチックを充填)を用いた除去実験では、汚染地下水(水温12-14°C)からの1,1-ジクロロエチレンの除去率が、気液比を5-80の範囲で変えたときこれに応じて90.6-99.99%の範囲で変化した。同様に、パイロットスケールの散気式曝気筒(向流式、内径3.8cm、長さ1.2m)を用いた例では、接触時間が10分で気液比が4のとき、汚染された井戸水中の1,1-ジクロロエチレン濃度が122μg/Lから4μg/L(除去率97%)にまで減少した。曝気による処理は効果的であるが、1,1-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。

#### 10.8 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

米国 ACGIH<sup>1)</sup> 時間加重平均値: 5 ppm (20 mg/m<sup>3</sup>)

短時間曝露: 20 ppm (79 mg/m<sup>3</sup>)

OSHA<sup>1)</sup> 時間加重平均値: 1 ppm (4 mg/m<sup>3</sup>)

NIOSH<sup>2)</sup> (発がん性物質に指定)

##### (3) 環境水質基準<sup>3)</sup>

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<sup>-6</sup>)

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: 0.00185 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

WHO ガイドライン<sup>4)</sup>: 0.0003 mg/L 1984年

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)<sup>5)</sup>: 0.007 mg/L 1985年

最大汚染濃度(MCL)<sup>6)</sup>: 0.007 mg/L 1987年

##### (5) 発がん性評価

米国EPA<sup>7)</sup>: 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) 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.
- 2) National Institute for Occupational Safety and Health(1988) NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health Standards 1988.
- 3) U.S. EPA(1987) Quality Criteria for Water 1986.
- 4) World Health Organization(1984) Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol.1 Recommendations.
- 5) U.S. EPA(1985) 40 CFR Parts 141 and 142 National Primary Drinking Water Regulations; Volatile Synthetic Organic Chemicals; Final Rule and Proposed Rule. Fed. Reg. 50(219):46880-47022, November 13, 1985.
- 6) U.S. EPA(1987) 40 CFR Parts 141 and 142 National Primary Drinking Water Regulations-Synthetic Organic Chemicals; Monitoring for Unregulated Contaminants; Final Rule. Fed. Reg. 52(130):25690-25717, July 8, 1987.
- 7) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.