

18. 1, 2-ジクロロプロパン

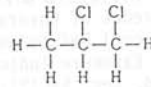
〔物質名〕1,2-ジクロロプロパン

CAS番号: No. 78-87-5

別名 (ISO): Propylene chloride

; Propylene dichloride; 1,2-DCP

化学名 (IUPAC): 1,2-Dichloropropane



18.1 物理化学的性状^{1) 2) 3) 4) 5) 6) 7)}

1,2-ジクロロプロパンは水より重い無色の液体で、クロロホルムに似た臭いを有する。沸点は水とほぼ同じであるが、蒸気圧が高く、揮発性である。液体と同様に蒸気も重い。疎水性であり、水に溶けにくい、アセトン、アルコール、エーテル、ベンゼン、四塩化炭素など、殆どの有機溶媒に溶ける。

ヘンリー定数は比較的大きい為、水中や土壌中の1,2-ジクロロプロパンは揮散しやすい。室内実験結果から水中の1,2-ジクロロプロパンの蒸発による半減期は50分以内と見積られている。オクタノール/水分配係数は他の揮発性有機塩素化合物と同様に、極性物質より大きい、農薬やPCBなどと比べると小さい。この為、土壌や底泥等にはあまり吸着されず、水生生物への濃縮もあまり大きくない。化審法のコイを用いた濃縮性試験でも、低濃縮性と判定されている。

1,2-ジクロロプロパンは可燃性であるが、引火性は低い。熱によって分解され、その際に有毒なホスゲンを発生する。アルミニウム、酸化剤や強酸と激しく反応する。

分子式 (分子量): $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ (112.99)

性状 (外観): 無色の液体

比重: $d(25.25)1.159$; $d(20.)1.16$; $d(20.20)1.1593\sim 1.1578$

; $d(20.4)1.155\sim 1.1578$

沸点: $95\sim 96^\circ\text{C}$; 96.8°C ; $95\sim 98^\circ\text{C}$

融点: -80°C ; $-100.53\sim -70^\circ\text{C}$

凝固点: -70°C 以下; $-100.44\sim -100.42^\circ\text{C}$

屈折率: $n(20. D)1.4388$; $n(20. D)1.4387\sim 1.4394$; $n(25. D)1.437$

蒸気圧: $42\text{mmHg}(20^\circ\text{C})$; $10\text{mmHg}(-3.67^\circ\text{C})$; $20\text{mmHg}(7.88^\circ\text{C})$; $40\text{mmHg}(19.4^\circ\text{C})$

; $40\sim 42\text{mmHg}(20^\circ\text{C})$; $50\text{mmHg}(25^\circ\text{C})$; $60\text{mmHg}(28.93^\circ\text{C})$; $66\text{mmHg}(30^\circ\text{C})$

蒸気比重: 3.9

溶解度 (水): $0.0027\text{ppm}(20^\circ\text{C})$ ¹⁾; $0.26\text{wt}\%(10^\circ\text{C})$ ²⁾

; $2700\sim 2790\text{ppm}(20^\circ\text{C})$ ²⁾; $2069\sim 2420\text{ppm}(30^\circ\text{C})$ ²⁾

; 2700ppm ³⁾

溶解性: 多くの有機溶媒に混和

オクタノール/水分配係数: 100; 105; 190; 2.28 (対数値)⁵⁾

ヘンリー定数: $2.31 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{atm}/\text{gmol}$ ⁶⁾

大気/水分分配比: 0.12

土壌吸着分配係数: 65; 27~51; 955

生物濃縮倍率: 10; 30⁴⁾

OHラジカル反応速度定数: $\leq 4.4 \times 10^{13}\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}(23^\circ\text{C})$

加水分解反応速度定数: $7.2 \times 10^{-4}/\text{hr}$

引火点: 15°C (密閉) 18°C (開放)

発火点: $557\sim 570^\circ\text{C}$

18.2 生産量及び用途^{8) 9) 10)}

1,2-ジクロロプロパンは主として、1,3-ジクロロプロペンとの混合物の形で土壌薫蒸剤 (D-D剤) として、線虫や土壌害虫等の駆除に用いられている。従として、アミン、ゴム薬品、テトラクロロエチレンや四塩化炭素等の化学合成の中間体、セルロースエステル及びエーテルの混合溶剤、ワックス、樹脂、金属やダライクリーニングの脱脂溶剤等に用いられている。

1,2-ジクロロプロパンそのものの生産量は知られていないが、D-D剤の生産量、輸入量及び輸出量は農業取締法により把握されている。1,2-ジクロロプロパンはD-D剤中に27.1%含有されている。

国内原体生産量 (トン) 西暦1983~1989¹⁾

: 2043, 1994, 1413, 947, 1519, 2033, 2266t

原体輸出量・輸入量 (1986): 輸出量=0t・輸入量=487t¹⁾

用途: 殺虫剤; 土壌くん蒸 (線虫・害虫)

: 溶剤・パークレン・四塩化炭素の原料、アンチノック剤の鉛吸収剤

注¹⁾D-D剤中の含有率 (27.1%) から算出してある。

18.3 分析方法^{11) 12) 13) 14) 15)}

現時点の水中1,2-ジクロロプロパンの一般的な測定方法はパーミアンドトラップ法の前処理方法と、キャピラリーカラムGC-M Sを組み合わせたものである。

環境庁のパーミアンドトラップ法による前処理方法では、試料水100mlをパーミジピンにとり、内部標準物質として全重水素化1,2-ジクロロエタンのメタノール溶液 ($5\mu\text{g}/\text{ml}$) $2\mu\text{l}$ を添加し、パーミジピンを 25°C に保ちながら液体酸素で冷却したモレキュラーシーブ13Xで精製したヘリウムガスを $200\text{ml}/\text{min}$ の流速でパーミジピンに20分間通気する。ドレンで水分を除去した後、Carbopack B管 (0.8g)に常温吸着させる。これを加熱脱着し、従来採用されているパックドカラムGC-M Sに導入して、定量する。この分析法の定量下限値は 0.4ppb である¹¹⁾。なお、キャピラリーカラムGC-M Sに導入して、定量すれば、定量下限値は 0.2ppb をクリアする。

E P Aのパーミアンドトラップ法による前処理方法では、水試量100mlをパーミジピンにとり、パーミジピン装置にヘリウムガスを通気し、試料中の1,2-ジクロロプロパンを吸着カラムに捕集後、カラムを加熱し、脱離させ、キャリアーガスと共にキャピラリーカラムGC-M Sに導入して、定量する。この分析法の定量下限値は 0.2ppb である^{12) 14) 15)}。

18.4 環境中での挙動^{12) 2) 3) 16) 17) 18) 19)}

1,2-ジクロロプロパンの自然発生源はなく、環境中への主な放出は土壌くん蒸剤等の使用による。その為、土壌中に存在している。土壌中の生分解や吸着を殆ど受けない為、地下水に移行し、地下水汚染を引き起こしやすい。水中における1,2-ジクロロプロパンの半減期は1.6日であるが、揮発性が非常に高いため水中から速やかに揮発し、大気中に移行する。対流圏でのOHラジカ

ルとの反応による光酸化により分解していると考えられている。一部は沈降して再び水中に戻っている。

水中の1,2-ジクロロプロパン濃度の調査報告例は少ない。その少ない報告例の内、環境庁環境保健部¹⁹⁾は1976年度(昭和51年度)に全国の主要河川水調査を行い、60検体全てが不検出(検出限界40~200ppb)であったと報告している。また米国も1980~1981年に河川水を基にした水道水の調査¹⁷⁾を行い、ランダム採取の検体466件中6件が検出され、その値は0.48~21ppbであり、計画的採取の検体479件中7件が検出され、その値は0.21~18ppbであった。更に米国は1983年にカルホニア州の地下水調査²⁰⁾を行い、266件中68件が検出され、最高濃度は1.2ppmであったと報告している。

魚介類中の1,2-ジクロロプロパン濃度の調査報告例は日本ではなく、米国では濃度は不明であるが、確認されている²¹⁾。

水中半減期: 河川で1.6日; 池で1.7日; 湖で10~11日¹⁸⁾

揮発による半減期: 約50分

加水分解半減期: 6月から数年、最終分解生成物は1,2-プロパンジオールである¹⁷⁾。

酸化分解: 水中では起こらない。; 対流圏では起こる。

光分解半減期: 直接には光分解は起こらないとされている。

生分解半減期: 生分解は殆どなし¹⁸⁾。(但し、嫌気的条件下では60%以上分解する。)

参考文献

- 1) WHO Document Draft: 1,2-Dichloropropane., 7.1-7.9.
- 2) 水質汚濁研究会: 平成元年度環境庁委託業務結果報告書(地下水質保全対策調査)。
- 3) 水質問題研究会(1988): 飲料水中の各種化学物質の健康影響評価, 日本水道協会。
- 4) U.S. EPA.(1985): Aquatic fate process data for organic priority pollutants. PB87-169090.
- 5) Tute, M.S.(1971): Principles and practice of Hansch analysis: A guide to structure-activity correlation for the medicinal chemist. Adv. Drug Res., 5, 1-77. Academic Press, New York
- 6) U.S. EPA.(1985): Health and environmental effects profile for dichloropropanes. PB88-173653.
- 7) Centennial Edition(1989): The Merck index -Eleventh edition-, Merck & Co., INC
- 8) 武藤聡雄: 農薬概説(Outline of pesticides), 技報堂。
- 9) 化学工業日報社(1987,1989): 9887の化学商品, 10889の化学商品。
- 10) 日本植物防疫協会(1987,1990): 農薬要覧。
- 11) 環境庁環境保健部(1990): 1,2-ジクロロプロパン, 平成元年度化学物質分析法開発調査報告書。
- 12) Vioria, L.A., W. Richard, F. Michael and S. Richard(1987): Determination of Volatile priority pollutants in water by purge and trap and capillary column gas chromatography-mass spectrometry. J. Chromato. Sci., 25, 286-291.
- 13) Vioria, L.A., H. Nicki and H. Alice(1987): Determination of purgable halocarbons and aromatics by photopionization and hall electrolytic conductivity detectors connected in series. J. Chromato. Sci., 25, 356-363.
- 14) U.S. EPA.(1985): Method 502. 1. Volatile halogenated organic compounds in water by purge and trap gas chromatography. Environmental Monitoring and Support Laboratory. Cincinnati, Ohio 45268. June.
- 15) U.S. EPA.(1985): Method 524. 1. Volatile halogenated organic compounds in water by purge and trap gas chromatography/mass spectrometry. Environmental Monitoring and Support Laboratory. Cincinnati, Ohio 45268. June.
- 16) Burns, L.H., D.M. Cline and P.R. Lassiter(1981): Exposure analysis modeling system (EXAMS). prepared by Environmental Research Lab, ORD, U.S. EPA, Athen, GA.
- 17) U.S. EPA.(1979): Water-related environmental fate of 129 priority pollutants.

PB80-204373.

- 18) Roberts, T.R. and G. Stoydin(1976): The degradation of (Z)- and (E)-1,3-dichloropropenes and 1,2-dichloropropane in soil. Pestic. Sci., 7, 325-335.
- 19) 環境庁環境保健部(1989): 化学物質と環境, P401.
- 20) Holden, P.W.(1986): Pesticides and groundwater quality, National academy press.

18.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

1,2-ジクロロプロパンは経口投与した時、96時間以内に95%が尿中及び呼気中に排泄され、消化管中には0.5%が、1.6%は皮膚から、そして3.6%は残骸の中から検出されたことから吸収は完全であると考えられる。

1,2-ジクロロプロパンの代謝生成物は、主にN-アセチル-S-(2-ヒドロプロピル)システインとβ-クロロ酢酸である。

(2) ヒトへの健康影響

急性毒性の一例において、クリーニング洗剤約50mlを摂取した後、36時間で死亡した男性の肝臓の中心及び中間の小葉に壊死が観察された。毒物に1,2-ジクロロプロパンが含まれていることが見いだされたが、それ以外の物質が含まれているのかどうかは明らかではなかった。

(3) 短期毒性

1,2-ジクロロプロパンのラットの経口LD₅₀は2200mg/kg、ラットの吸入LC₅₀は9224mg/m³、ウサギの経皮LD₅₀は10200mg/kgである。

絶食したイヌに約250~350mg/kgを投与すると消化管刺激を引き起こすが、腎臓の組織の変化は起きない。しかし、580mg/kgの投与では腎尿細管の上皮細胞の腫脹と尿管での脂肪浸潤を引き起こす。約5800mg/kgの投与では、一匹のイヌが部分的な催眠状態のち死亡した。

10400mg/m³の濃度での1時間の吸入暴露では、軽度の内臓腫血、脂肪肝、肝グリコーゲンの蓄積および顕著な副腎の壊死が認められた。4620mg/m³の濃度で4時間吸入暴露をした雄のラットでは24及び48時間後にSGOT, SGPTおよびオルチニンカルバミル酵素の有意な増加が観察された。

(4) 長期毒性及び発がん性

1,2-ジクロロプロパンを週5日、13週、0, 100, 250, 500, 750mg/kgで雄ラットに経口投与すると、10日までに750mg/kg群の半数が死亡したため、その時点で残りを解剖した。軽度の肝炎、脾臓のヘモシテリン沈着、副腎髄質の空胞化、皮膚の脂質蓄積症、睪丸の変性、精子数の減少、副睪丸での精原細胞の減少が認められた。同様の睪丸及び副睪丸の変性は13週投与した500mg/kg群にも見られた。この群の死亡数は徐々に増加し、試験終了時には半分以上となったが、100, 250mg/kg群での死亡は見られなかった。血清ビリルビンの投与量に依存した増加が一環して認められ、10, 12週では100mg/kg群でも有意な増加であった。全ての処置群では脾臓の赤血球産生部でヘモシテリン沈着や過形成が認められた。(Bruckner et al., 1989)

NTP(1983)は、雌雄のFischer344ラットと雌雄のB6C3F₁マウスの一群に約2年間(103週)にわたって1,2-ジクロロプロパンを強制経口投与した。ラットでは、雌の250mg/kgの投与群の全体で生存率が減少し、さらにこの投与群に肝臓障害(中間と中心の小葉の壊死)の率の増加と平均体重の減少が観察された。125mg/kgの投与群では、ラット全体の生存率に変化はなかったが、雄は平均体重が減少し、雌は乳腺の肥厚率が増加した。62mg/kgを投与した雄ラットでの投与の影響

が観察されなかった。

マウスでは、1,2-ジクロロプロパンを125または250mg/kgで投与した雌で生存率が減少した。125または250mg/kgの投与した雄マウスでは肝臓障害（肝臓肥大と中間及び中心の小葉の壊死）の割合が増加した。雌雄マウスともに投与量に依存して肝細胞腫が増加した。（NTP, 1983）

(5) 生殖及び胎仔毒性

生殖毒性及び催奇形性に関する報告はない。

(6) 遺伝毒性

T A 1535と T A 100に変異原性が観察された。

参考文献

- Bruckner, J. V., MacKenzie, W. F., Ramanathan, R., Muralidhara, S., Kim, H. J. and Dallas, C. E. (1989) Oral toxicity of 1,2-dichloropropane: Acute, short-term, and long-term studies in rats. *Fund. Appl. Toxicol.* 12, 713-730.
NTP (1983) National Toxicology Program, Carcinogenesis bioassay of 1,2-dichloropropane (propylene dichloride) in F344/N rats and B6D3F₁ mice (gavage study), NTP technical report No. 263.

18.6 水生生物への影響

止水条件下におけるミジンコ (*D. magna*) の48時間 EC_{50} は、1,1-ジクロロプロパン 23mg/L、1,2-ジクロロプロパン 52.5mg/L、1,3-ジクロロプロパン 282mg/L、1,3-ジクロロプロパン 6.16mg/Lである。1,3-ジクロロプロパンは、1,3-ジクロロプロパンよりも46倍も毒性が高いことになる。

ブルーギルの96時間 LC_{50} は、1,1-ジクロロプロパン 98.9mg/L、1,2-ジクロロプロパン 280mg/L、1,3-ジクロロプロパン >520mg/L、1,3-ジクロロプロパン 6.06mg/Lである。1,3-ジクロロプロパンは、1,3-ジクロロプロパンよりもはるかに（2オーダー）毒性が高いことになる。連続流れ系でのファットヘッドミノウの96時間 LC_{50} は、1,2-ジクロロプロパン 139.3mg/L、1,3-ジクロロプロパン 131.1mg/Lである。

以上の結果から、塩素原子間の距離が大きくなれば毒性は一般的に減少する傾向があるようである。すなわち、1,1-よりも1,2-ジクロロプロパンの毒性が弱くなる。

海水生物のエビ mysid shrimp (*Mysidopsis bahia*) は魚類よりも感受性が低い。96時間 LC_{50} は、1,3-ジクロロプロパン 10.3mg/L、1,3-ジクロロプロパン 0.79mg/Lで、ミジンコ (*D. magna*) と同様な結果である。tidewater silversideの96時間 LC_{50} は、1,2-ジクロロプロパン 240mg/L、sheepshead minnowの96時間 LC_{50} は、1,3-ジクロロプロパン 86.7mg/L、1,3-ジクロロプロパン 1.77mg/Lが得られている。1,3-ジクロロプロパンは、1,3-ジクロロプロパンよりも49倍も毒性が高いことになる。

慢性毒性については、ファットヘッドミノウの胚期-幼生期試験が1,2-及び1,3-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロプロパンについて行われ、慢性毒性値がそれぞれ、8.1~60mg/L（この違いについては不明）、5.7mg/L、0.244mg/Lとなった。一方、海水生物については、エビ Mysid shrimpのライフサイクル試験結果から、1,3-ジクロロプロパンに対する慢性毒性値は3.04mg/Lとなった。

急性/慢性毒性比は、ファットヘッドミノウに対して1,2-ジクロロプロパンが2.3と17、1,3-ジクロロプロパンが23となっている。また、エビ Mysid shrimpに対しては1,3-ジクロロプロパンが3.4となる。

sheepshead minnowの胚期-幼生期試験では、連続流れ系で1,2-ジクロロプロパンを82mg/Lで暴露させたが、何等の悪影響が認められなかったが、164mg/Lでは増殖に阻害が認められた。

次に、淡水藻類 *S. capricornutum* の96時間 EC_{50} は、1,3-ジクロロプロパン4.95mg/L（クロロフィルaベース）、4.96mg/L（細胞数ベース）に対し、1,3-ジクロロプロパン48mg/L（クロロフィルaベース）、72.2mg/L（細胞数ベース）となり、魚や無脊椎動物（ミジンコやエビなど）と同様、ジクロロプロパンはジクロロプロパンよりも毒性が高い。

海水藻類 *S. costatum* の96時間 EC_{50} は、1,3-ジクロロプロパン1.00mg/L（クロロフィルaベース）、1.04mg/L（細胞数ベース）に対し、1,3-ジクロロプロパン65.8mg/L（クロロフィルaベース）、93.6mg/L（細胞数ベース）となり、淡水藻類と同様、ジクロロプロパンはジクロロプロパンよりも毒性が高い。

クライテリア

ジクロロプロパン化合物に対する利用可能なデータによれば、淡水水生生物に対する急性及び慢性毒性は、それぞれ23mg/L、5.7mg/Lで起り、これらの試験された生物種よりも感度が高い生物種に対しては、もっと低い濃度で毒性影響が表れると考えられる。

ジクロロプロパン化合物に対する利用可能なデータによれば、淡水水生生物に対する急性及び慢性毒性は、それぞれ6.06mg/L、0.244mg/Lで起り、これらの試験された生物種よりも感度が高い生物種に対しては、もっと低い濃度で毒性影響が表れると考えられる。

ジクロロプロパン化合物に対する利用可能なデータによれば、海水水生生物に対する急性及び慢性毒性は、それぞれ10.3mg/L、3.04mg/Lで起り、これらの試験された生物種よりも感度が高い生物種に対しては、もっと低い濃度で毒性影響が表れると考えられる。

ジクロロプロパン化合物に対する利用可能なデータによれば、海水水生生物に対する急性毒性は、0.79mg/Lで起り、これらの試験された生物種よりも感度が高い生物種に対しては、もっと低い濃度で毒性影響が表れると考えられる。慢性毒性に関して利用できるデータはない。

参考文献

- U. S. EPA (1980) Ambient Water Quality Criteria for Dichloropropane and Dichloropropene. PB81-117541.

18.7 処理方法¹⁾

水中の1,2-ジクロロプロパンを除去する方法には、活性炭吸着とイオン交換がある。このほか、曝気と煮沸も1,2-ジクロロプロパンの除去に有効であると考えられる。

1,2-ジクロロプロパンのある粒状活性炭による吸着実験では、平衡濃度1.0及び0.1mg/Lにおける吸着量がそれぞれ5.9及び1.5mg/g活性炭であった。また、これとは別の粒状活性炭による吸着実験では、平衡濃度100及び1,000mg/Lにおける吸着量がそれぞれ240及び480mg/g活性炭であった。

1,2-ジクロロプロパ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。充填曝気筒（約6.3mmのIntaloxサドル形セラミックを充填）を用いた実験などが行われているが、データは示されていない。

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。

18.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定

化審法：指定化学物質

(2) 労働環境大気許容濃度

米国 ACGIH¹⁾ 時間加重平均値：75 ppm (347 mg/m³)

短時間暴露：110 ppm (508 mg/m³)

OSHA¹⁾ 時間加重平均値：75 ppm (350 mg/m³)

短時間暴露：110 ppm (510 mg/m³)

(3) 環境水水質基準²⁾

米国EPA

淡水生物に対する基準 急性毒性：23 mg/L

慢性毒性：5.7 mg/L

海水生物に対する基準 急性毒性：10.3 mg/L

慢性毒性：3.04 mg/L

(以上、いずれもジクロロプロパンとして)

(4) 飲料水水質基準

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)³⁾：0 mg/L 1991年

最大汚染濃度(MCL)³⁾：0.005 mg/L 1991年

(5) 発がん性評価

IARC⁴⁾：3 (発がん性の評価が不可能なもの)

米国EPA⁵⁾：B2 (動物実験で発がん性の十分な証拠があるが、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) U.S. EPA(1987) Quality Criteria for Water 1986.
- 3) 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.
- 4) International Agency for Research on Cancer(1987) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Supplement 7.
- 5) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.