

## 20. 1,3-ジクロロプロペン

[物質名] 1,3-ジクロロプロペン

(約42%cis/46%trans)

CAS番号: No.542-75-6

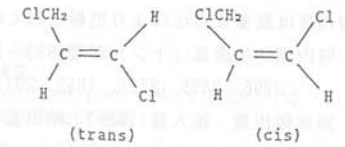
別名 (ISO): 1,3-Dichloropropylene

; Dichloro-1,3-propene

; 1,3-D; DCP; 1,3-Dichloro-1-propene

; cis/trans-1,3-dichloro-propene

化学名 (IUPAC): 1,3-Dichloropropene



### 20.1 物理化学的性状<sup>1) 2) 3)</sup>

1,3-ジクロロプロペンは水より重い淡黄色の液体で、クロロホルムに似た刺激臭で、金属腐食性を有する。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。疎水性であり、水に溶けにくい。アセトン、オクタン、トルエンなど、殆どの有機溶媒に混合する。

オクタノール/水分配係数は小さいことから、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と考えられる。

分子式 (分子量):  $C_3H_4Cl_2$  (110.97)

性状 (外観): 淡黄色の液体; 無色の液体

比重: d (25/ )1.220; cis体d(20/4)1.224, trans体d(20/4) 1.217

密度: 1.21g/ml

沸点: 約108°C (cis体104.3°C, trans体112°C)

融点: 不明

凝固点: < -50°C

屈折率: n (20, D) (cis体1.469, trans体1.475)

蒸気圧: 27.3mmHg (25°C)

溶解度 (水): 1000~2500ppm

溶解性: 多くの有機溶媒に混和

オクタノール/水分配係数: 25

ヘンリー定数: 不明

大気/水分配比: 不明

土壌吸着分配係数: 不明

生物濃縮倍率: 不明

引火点: 21°C (密閉) 35°C (開放)

### 20.2 生産量及び用途<sup>2) 4) 5)</sup>

1,3-ジクロロプロペンはD-D剤以外に使用されていない。D-D剤の有効成分は1,3-ジクロロプロペンであり、その成分量は約53%である。1943年CarterがハワイでD-D剤が土壌線虫の防除に優れていることを発見して以来、土壌線虫専用の殺虫剤として開発された。土壌線虫や害虫を殺す作用は1,3-ジクロロプロペンの蒸気(ガス)によるものである。蒸気圧があまり高くない

いので、5°C前後の低温でも多少の効果はあるが、最適土壌温度は21~27°Cとなっている。また土壌湿度は約35%が良いとされている。残効性は5月以上有効とされている。

1,3-ジクロロプロペ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。

国内原体内生産量(トン) 西暦1983~1989<sup>(1)</sup>

: 3996, 3899, 2763, 1852, 2971, 3977, 4432t

原体輸出入量(1986): 輸出入量=0t・輸入量=953t<sup>(1)</sup>

用途: 殺虫剤; 土壌くん蒸(線虫・害虫)

注<sup>(1)</sup>D-D剤中の含有率(53%)から算出している。

### 20.3 分析方法<sup>(1) (6) (7) (8)</sup>

現時点の水中1,3-ジクロロプロペンの一般的な測定方法はヘッドスペース法またはパーミアントラップ法の前処理方法と、キャピラリーカラムGC-ECDまたはキャピラリーカラムGC-MSを組み合わせたものである。

環境庁のヘッドスペース法による前処理方法では、50mlの試料水を130mlのバイアルビンに取り、500mlの窒素ガスでバイアルビン内の空気を置換し、密栓後、40°Cの恒温槽に入れ、相平衡に達するまで放置する。その気相の一定量を従来採用されているパックドカラムGC-ECDに注入して、定量する。この分析法の定量下限値は4ppbである

<sup>(6)</sup>。なお、キャピラリーカラムGC-ECDに注入して、定量すれば、定量下限値は1ppbをクリアする。

EPAのパーミアントラップ法による前処理方法では、水試量100mlをパージビンにとり、パージリング装置にヘリウムガスを通気し、試料中の1,3-ジクロロプロペンを吸着カラムに捕集後、カラムを加熱し、脱離させ、キャリアガスと共にキャピラリーカラムGC-MSに導入して、定量する。この分析法の検出限界値は0.02~0.05ppbである<sup>(7) (8)</sup>。

### 20.4 環境中での挙動<sup>(1) (9) (10) (11)</sup>

1,3-ジクロロプロペ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(D-D剤)等の使用による。その為、土壌中に存在している。土壌くん蒸剤D-Dの成分として使用されている1,2-ジクロロプロパンは土壌中の生分解を殆ど受けないが、1,3-ジクロロプロパンは土壌中の生分解を受ける為、地下水から検出しにくい<sup>(9)</sup>。1,3-ジクロロプロパンは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。一部は沈降して再び水中に戻っている。

水中の1,3-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<sup>(10)</sup>は1984年度(昭和59年度)全国の主要河川水調査を行い、21検体全てが不検出(検出限界0.5~4ppb)であったと報告している。一方米国の1988年調査では、表層水1088件中41件が検出され、その85%が1.3ppbであり、また主要河川水3949件中10件が検出され、その85%が3.4ppbであった<sup>(11)</sup>と報告している。

水中半減期: 不明

揮発による半減期: 不明

加水分解半減期: 不明

酸化分解: 不明

光分解半減期: 不明

生分解半減期: 不明

### 参考文献

- 1) WHO Document Draft(1989): 1,3-Dichloropropene, 9.1-9.9
- 2) 武藤聡雄: 農薬概説(Outline of pesticides). 技報堂.
- 3) Centennial Edition(1989): The Merck index - Eleventh edition-, Merck & Co., INC
- 4) 化学工業日報社(1987, 1989): 9887の化学商品、10889の化学商品.
- 5) 日本植物防疫協会(1987, 1990): 農薬要覧.
- 6) 環境庁環境保健部(1984): 1,3-ジクロロプロペン, 昭和58年度化学物質分析法開発調査報告書.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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) P38-39
- 10) 環境庁環境保健部(1989): 化学物質と環境, p401.
- 11) STORET.(1988): STORET Water Quality File. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency (date file search conducted in May, 1988)

### 20.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

1,3-ジクロロプロパンは、皮膚、呼吸器および消化管から吸収される。ラットへの経口投与により投与量のおよそ90%が吸収された。

<sup>14</sup>C-ジクロロプロパン(1,3-ジクロロプロパン 55%) (arachis oil中)をラットへ経口投与した。4日後、<sup>14</sup>Cのほとんどが主に尿中から回収され、消化管、糞、皮膚、屍体にはほとんど残らなかった(5%以下)。

雌Wistarラットにcis-ジクロロプロパンを経口投与(20 mg/kg bw)すると、N-ace-tyl-S-[(c is)-3-chloroprop-2-enyl] cystineが主な尿中代謝物(92%)として排泄される。

ラットに経口投与した<sup>14</sup>C-cis及び(または)trans-ジクロロプロパンは、24~48時間以内に主に尿中に排泄された。呼吸中への排泄率はcis-、trans異性体のそれぞれ投与量の3.9%、23.6%であった。cis-ジクロロプロパンはほとんど尿中に排泄された。

(2) ヒトへの健康影響

唯一知られているヒトの死亡は、1,3-ジクロロプロパン混合物の偶発的経口摂取後2、3時間で起きた。摂取量はわかっていない。症状は、腹痛、嘔吐、筋収縮、肺水腫であった。

1,3-ジクロロプロパンの高濃度蒸気の吸入は、喘ぎ、呼吸困難、咳、胸骨下痛が起き、1,500 ppmを超える濃度の蒸気では極度の呼吸困難が起きた。

(3) 短期毒性

1,3-ジクロロプロパンの経口LD<sub>50</sub>は、ラットの雌雄でそれぞれ740、713mg/kgであった。マウスの経口LD<sub>50</sub>は640mg/kgである(米国EPA)。ウサギの皮膚LD<sub>50</sub>は、504mg/kgから2.1g/kgの範囲である(米国EPA)。

1,3-ジクロロプロパンのウサギの経皮投与(3g/kg)では、鼻腔粘液分泌、呼吸困難、運動の低下が起きた。

#### (4) 長期毒性及び発がん性

マウスへの強制経口投与と吸入暴露、どちらも1,3-ジクロロプロペンは、膀胱上皮組織の過形成と水腎症を引き起こす。加えて、雄ラットの経口投与では腎重量の増加、吸入では腎の変色、腎尿管上皮隆起のような腎への影響もみられた。(NTP, 1985, Scott et al., 1987)

雌雄F344ラットにテロンIIを週に3回、0、25、50mg/kg、104週強制経口投与すると、前胃の扁平細胞乳頭腫(雄ラット:1/52; 1/52; 9/52; 雌ラット:0/52; 2/52; 3/52)、前胃の扁平細胞がん(雄ラット:0/52; 0/52; 4/52)、肝臓の腫瘍性結節(雄ラット:1/52; 6/52; 7/52)が認められた。前胃腫瘍の頻度の増加は、両群の雌雄とも前胃基底細胞の過形成を伴っていた。ラットで試験された最高用量レベル(50mg/kg)は、最大耐用レベルに近かった。

雌雄B6C3F<sub>1</sub>マウスにテロンIIを週に3回、0、50、100mg/kg、104週にわたって強制経口投与した。前胃の扁平細胞乳頭腫(雌マウス:0/50; 1/50; 2/50)、前胃の扁平細胞がん(雌マウス:0/50; 0/50; 2/50)、膀胱の移行性細胞がん(雌マウス:0/50; 8/50; 21/48)、肺泡/細気管支腺腫(雌マウス:0/50; 3/50; 8/50)であった。前胃腫瘍の頻度の増加は、100mg/kg群では雌雄とも胃上皮細胞過形成をとめない、膀胱の移行性細胞がんの頻度の増加は、50、100mg/kg群で雌雄とも膀胱過形成の傾向をとまなかった。腫瘍の頻度は、雌マウスでは顕著な増加はみられなかった。(NTP, 1985)

Scottら(1987)は、雌雄B6C3F<sub>1</sub>マウスに、テロンIIの蒸気を週5日、1日6時間、24ヶ月にわたって0、5、20、60ppm曝露した。唯一の腫瘍発生は、雄60ppmでの細気管支肺腺腫の増加であった。

Lomaxら(1987)は、Fischer 344ラットにテロンIIの蒸気を0、5、20、60ppm曝露した。2年間の曝露で腫瘍の出現は認められなかった。

#### (5) 生殖及び胎仔毒性

雌雄Wistarラットに工業用1,3-ジクロロプロペン(technical D-D)を週5日、10週にわたって0、64、145、443mg/m<sup>3</sup>(0、14、32、94ppm)曝露した。雄交配指数、受精指数、生殖指数はジクロロプロペン曝露に影響を受けなかった。

Breslinら(1987)は、飼育に先立って30匹の雄、40匹の雌に1日6時間、週5日、10週にわたりテロンIIを0、10、30、90ppm吸入によって曝露した。この研究における生殖への影響に対するNOAELは90ppm以上、すなわち試験された最高用量である。

妊娠したFischerラットに0、20、60、120ppmの1,3-ジクロロプロペンを吸入で1日6時間、妊娠期間の6~15日曝露した。母胎の体重増加は、全群で低下した。

#### (6) 遺伝毒性

1,3-ジクロロプロペンを含む商業製剤、純粋cis、trans体混合物、純粋cis体の試験では、サルモネラ菌株TA1535とTA100において、代謝活性化の有無に関わらず陽性であった。これらの結果により、1,3-ジクロロプロペンは塩基対置換により反応し、直接の変異誘発物質であることを示している。

1,3-ジクロロプロペンの商業製剤、純粋cis、trans体は、菌株TA1978に対して陽性であると報告されている。また、菌株TA98において代謝活性化の有無に関わらず陽性であった。大腸菌B/r Wp2株では、復帰突然変異原試験で陰性を示した。

1,3-ジクロロプロペンは、ネズミチフス菌G46でのマウス宿主試験において、逆突然変異(reverse mutation)は陰性だった。

#### 参考文献

NTP (1985) National Toxicology Program, Carcinogenesis bioassay of 1,3-dichloropropene in F344/N rats and B6DC3F<sub>1</sub> mice (gavage study), NTP technical report No. 269.

#### 20.6 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E C<sub>50</sub>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-ジクロロプロペン 6.16mg/Lである。1,3-ジクロロプロペンは、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L C<sub>50</sub>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-ジクロロプロペン 6.06mg/Lである。1,3-ジクロロプロペンは、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L C<sub>50</sub>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L C<sub>50</sub>は、1,3-ジクロロプロパン 10.3mg/L、1,3-ジクロロプロペン 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L C<sub>50</sub>は、1,2-ジクロロプロパン 240mg/L、sheepshead minnowの96時間L C<sub>50</sub>は、1,3-ジクロロプロパン 86.7mg/L、1,3-ジクロロプロペン 1.77mg/Lが得られている。1,3-ジクロロプロペンは、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-ジクロロプロペンについて行われ、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で曝露させたが、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E C<sub>50</sub>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、ジクロロプロペ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E C<sub>50</sub>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、ジクロロプロペ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.

## 20.7 処理方法

データなし。

## 20.8 法規制等

### (1) 規制対象物質の指定

農薬取締法

### (2) 労働環境大気許容濃度

米国 ACGIH<sup>12)</sup> 時間加重平均値: 1 ppm (4.5 mg/m<sup>3</sup>)

OSHA<sup>13)</sup> 時間加重平均値: 1 ppm (5 mg/m<sup>3</sup>)

(以上、いずれもジクロロプロパンとして)

### (3) 環境水質基準<sup>2)</sup>

米国EPA

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: 0.087 mg/L

水生生物経由のみの暴露: 14.1 mg/L

淡水生物に対する基準 急性毒性: 6.06 mg/L

慢性毒性: 244 mg/L

海水生物に対する基準 急性毒性: 790 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

### (5) 発がん性評価

IARC<sup>3)</sup>: 2B (発がん性の可能性があるもの)

米国EPA<sup>4)</sup>: 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) International Agency for Research on Cancer(1987) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Supplement 7.
- 4) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.