

## 1.1. シス-1,2-ジクロロエチレン

【物質名】シス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチン

cis-1,2-dichloroethylene, cis-1,2-dichloroethene, 1,2-DCE, cis-1,2-DCE

CAS Registry Number=156-59-2、既存化学物質番号=2-103

### 1.1.1 物理化学的性状

シス-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ことによって合成し、トラン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た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。水には溶解難いが、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。シス-1,2-ジクロロエチレンの比重、密度、融点、沸点はトランス体と比較して若干高い値を持つ。

シス-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。また、土壌への吸着性が低く比重が水より重いことから、土壌中に放出されたシス-1,2-ジクロロエチレンの一部は地下浸透する。生物への濃縮性は低い。

化学式：CHCl=CHCl

分子量：96.95

比重： $d_4^{25}$  1.282、 $d_4^{20}$  1.2837、 $d_4^{15}$  1.2913

密度：1.29g/mL

融点：-80.5°C

沸点：60.63°C

蒸気圧：208mmHg(25°C)<sup>13)</sup>

水溶解度：3.500mg/L(25°C)<sup>22)</sup>

ヘンリー則定数： $3.37 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / \text{mole}^3$

オクタノール/水分配係数：1.86 (対数)<sup>43)</sup>

土壌有機物分配係数：49 (推定値)<sup>53)</sup>

生物濃縮係数：15 (推定値)<sup>53)</sup>

### 1.1.2 生産量及び用途

シス-1,2-ジクロロエチレンの生産量に関する報告はない。米国の1978年の統計ではトランス体との混合物として450kg程度あるいはそれ以下であり<sup>61)</sup>、生産量はわずかなものと推測される。シス-1,2-ジクロロエチレンはトランス体との混合物で使用され、用途は溶剤と染料抽出剤であり、香水、ラッカー、熱可塑性樹脂の製造、有機合成原料にも用いられている<sup>73)</sup>。

### 1.1.3 分析方法

シス-1,2-ジクロロエチレンの分析は、パージトラップ法で試料マトリックスから分離し、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) で定量する方法が一般的であり、シス-1,2-ジクロロエチレンをはじめ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の同時分析法が開発されている。パージトラップ法は、水試料に不活性ガスを通じて曝し、追い出された揮発成分を吸着剤で捕集する。次いで、吸着管を急速に加熱して成分を脱離しGCカラムに導く方法である。

環境庁は昭和61年度にシス-1,2-ジクロロエチレンをトランス-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<sup>62)</sup>。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0.005 μg/Lである。

米国EPAもシス-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 502.1<sup>93)</sup>、Method 502.2<sup>103)</sup>、Method 524.2<sup>113)</sup>に方法の記載があり、いずれの方法もシス-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または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、シス-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、2.5cm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。この方法によるシス-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、0.06~0.12 μg/Lである。

### 1.1.4 環境中での挙動

シス-1,2-ジクロロエチレンは生産や使用の過程で大気に揮散し、あるいは排水とともに環境中に流出する。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脱ハロゲン化によってシス-1,2-ジクロロエチレンが生成する<sup>123)</sup>。シス-1,2-ジクロロエチレンの環境中での分布と挙動については、分析法上の限界からシスとトランス体を区別した報告が少なく、しかもトランス体のみがpriority pollutantに掲げられ、シス体がトランス体として定量されていた経緯があって、直接的な情報は少ない<sup>123)</sup>。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、

シス-1, 2-ジクロロエチレンの揮散による半減期は3.1時間と計算されている<sup>133</sup>。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シス-1, 2-ジクロロエチレンの蒸発半減期は19.4分であり、この時間は深さ1mの水に換算すると5.0時間になるとの報告がある<sup>142</sup>。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、地表に放出されたシス-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壤中を移動し、地下水中まで移動する<sup>122</sup>。

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、シス-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1.3と8日の見積りがあり、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<sup>12-133</sup>。また、一部のシス-1, 2-ジクロロエチレンは雨に溶解して地表面に再降下する。

生分解性のスクリーニング試験を汚水で行った例では、5 $\mu$ g/mLのシス-1, 2-ジクロロエチレンが1週間で54%消失したが、10日間の継続で消失した部分の34%は揮散によるとしている<sup>153</sup>。低分子量の脂肪族有機塩素化合物の生分解性は小さいとの見方が一般的である。揮散による消失を無くし、しかも分解活性が高い廃棄物処分場の泥を用いた実験では、17°Cで16週間培養する間の分解率は2%以下の結果を得ている<sup>160</sup>。還元的な条件での分解生成物として塩化ビニルや塩化エチルが確認されている<sup>17-183</sup>。

環境庁が行った昭和62年度化学物質環境汚染実態調査で、全国の公共水域のシス-1, 2-ジクロロエチレンによる汚染実態が明らかにされており、都市部の河川を中心に水質から0.0005~0.54 $\mu$ g/Lの範囲で検出されている<sup>192</sup>。底質からは0.33 $\mu$ g/kg $\cdot$ dryの値がある。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10~160ng/m<sup>3</sup>、山間部から13~29ng/m<sup>3</sup>の濃度範囲が得られている。この調査に先だて、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、シス-1, 2-ジクロロエチレンは9%の検体から1~537 $\mu$ g/Lの範囲で検出されている<sup>200</sup>。米国EPAの飲料水の調査では、給水人口10,000以下の施設280ヶ所の1.1%と10,000以上の186ヶ所の7.0%からシス-1, 2-ジクロロエチレンが検出され、濃度の平均値はそれぞれ0.23と1.1 $\mu$ g/Lと報告している<sup>122</sup>。飲料水資源としている地下水では0~839 $\mu$ g/Lの濃度範囲であり<sup>122</sup>、シス-1, 2-ジクロロエチレンの地下浸透による高濃度汚染地域が存在することを物語っている。

#### 参考文献

- 1) 米国環境保護庁(編): cis-1, 2-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-、pp186-194、日本水道協会(1988)
- 2) Riddick J.A. et al: Organic Solvents New York Wiley-Interscience (1986)
- 3) Hine J. and Mookerjee P.K.: J. Org. Chem., 40, 292-298 (1975)
- 4) Hansch C. and Leo A.J.: MEDCHEM Project issue 26 Claremont College Pomona, CA(1986)
- 5) Lyman W.J. et al: Handbook of Chem. Property Estimation Methods (1982).
- 6) U.S. EPA: TSCA Inventory-Non-confidential portion. Office of Toxic Substances (1978)
- 7) Hawley G.G.: Condensed Chemical Dic. 10th ed NY, Von Nostrand Reinhold, pp335 (1981)
- 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) Saga G.W., Jarvis W.F. and Gray D.A.: cis-1,2-dichloroethylene. In: P.H. Howard (ed) Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol. II Solvent, Lewis Publishers, pp161-167 (1990)
- 13) Hendry D.G. and Kenley R.A.: Atmospheric reaction products of organic compounds. Office of Toxic Substances, U.S. EPA, EPA 560/12-79-001 (1979)
- 14) 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)
- 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 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)
- 17) Barrio-Lage G., Persons F.Z., Nassar R.S. and Lorrenzo P.A.: Sequential dehalogenation of chlorinated ethenes, Environ. Sci. Technol., 20, 96-99 (1986)
- 18) Hallen R.T. et al.: ACS Div. Environ. Chem. 192nd Natl. Mtg., 26, 344-346 (1986)
- 19) 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)
- 20) 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)

#### 1.1.5 人の健康への影響

##### (1) 吸収・分布・代謝・排泄

シス-1,2-ジクロロエチレンは中性で、低分子量の脂溶性物質であり、経口投与、吸入、経皮塗布のいずれでも完全に吸収されると思われる。

経口暴露後におけるシス-1,2-ジクロロエチレンの組織分布を明らかにするデータは見あたらない。塩素化エチレン類の最終代謝産物は、主にアルコールとカルボン酸である。おそらく始めにジクロロアセトアルデヒド、そして、ジクロロエタノールやジクロロ酢酸が生成される。シス-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ならば、排出速度は比較的早く、投与を中止した後、24~72時間以内に尿中にほとんどが排泄される。

##### (2) ヒトへの健康影響

高濃度のシス-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麻酔作用を有する。

##### (3) 短期毒性

シス異性体固有のLD<sub>50</sub>に関する報告はない。ラットに関し、異性体混合物の経口LD<sub>50</sub>が770mg/kgという報告がある。

ラットに400または1500mg/kgを単回投与すると肝臓のアルカリホスファターゼが顕著に増加する。

##### (4) 長期毒性及び発がん性

長期暴露に関する情報はない。

(5) 生殖及び胎仔毒性

生殖毒性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。

11.6 水生生物への影響

データなし。

11.7 処理方法<sup>1)</sup>

水中からシス-1,2-ジクロロエチレンを除去する方法には、活性炭吸着、曝気及び煮沸がある。シス-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及び10µg/Lにおける吸着量がそれぞれ1.3及び0.26mg/g活性炭であった。USEPA-DWRDが、ニュージーランドの3ヶ所にパイロットスケールの粒状活性炭吸着筒を設置して実験したところ、汚染地下水中にシス-1,2-ジクロロエチレンが2-18µg/Lの濃度で含まれていたものが、処理水では約10週間の連続運転後に破過濃度0.1µg/Lに達した。

シス-1,2-ジクロロエチレンはそのヘンリー定数から考えても、曝気による除去が適している。あるパイロットスケールの散気式曝気筒による実験では、原水中のシス-1,2-ジクロロエチレン濃度が18-118µg/Lで気液比が30:1のとき除去率は85%で、気液比が5:1のとき除去率は58%であった。また、別の散気式曝気筒(向流式)を用いた実験では、井戸水中に0.5µg/Lの濃度で存在したシス-1,2-ジクロロエチレンが、気液比4:1で80%まで除去された。EPAにより、同一寸法の充填曝気筒を用いたシス-1,2-ジクロロエチレンの除去に関する実験が多く行われており、いずれも好結果をえている。このうち最高の除去率(99%以上)は、気液比が80-85:1のときにえられた。曝気による処理は効果的であるが、シス-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。

緊急時には、煮沸もシス-1,2-ジクロロエチレンの除去に有効である。激しく5分間煮沸することにより、シス-1,2-ジクロロエチレンが96%除去されたとの報告がある。

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。

11.8 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<sup>1)</sup> 時間荷重平均値: 150 ppm (590 mg/m<sup>3</sup>) 1970年

米国 ACGIH<sup>2)</sup> 時間荷重平均値: 200 ppm (793 mg/m<sup>3</sup>)

OSHA<sup>2)</sup> 時間荷重平均値: 200 ppm (790 mg/m<sup>3</sup>)

(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<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路の暴露: 0.000033 mg/L

水生生物経路のみの暴露: 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)<sup>4)</sup>: 0.07 mg/L 1991年

最大汚染濃度(MCL)<sup>4)</sup>: 0.07 mg/L 1991年

(5) 発がん性評価

米国EPA<sup>5)</sup>: 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.