

クロロピクリン

1. 物質特定情報

名称	トリクロロニトロメタン（別名 クロロピクリン）
CAS No.	76-06-2
分子式	CCl_3NO_2
分子量	164.4
備考	

（日本語版 I C S C）

2. 物理化学的性状

名称	クロロピクリン
物理的性状	刺激臭のある、わずかに油状、無色の液体
沸点（℃）	112
融点（℃）	－64
比重(水=1)	1.7
水への溶解度（g/100ml(25℃））	0.162
水オクタノール分配係数（log Pow）	2.1
蒸気圧（kPa(20℃））	2.7
相対蒸気密度(空気=1)	5.7
20℃での蒸気/空気混合気体の相対密度(空気=1)	1.12

（日本語版 I C S C）

3. 主たる用途・使用実績

用途	溶剤、助燃剤、界面活性剤、爆薬、医薬品、殺虫剤、殺菌剤などの製造原料（13901） 水道においては、浄水処理過程での塩素処理で、フミン質と硝酸イオンが共存することにより生成される場合がある																	
使用実績	名称	クロロピクリン																
	使用量 （推定）	我が国におけるクロロピクリンの推定使用量（平成 7 年～12 年度）を表に示す。クロロピクリンは農薬（殺虫剤）として 1,3-ジクロロプロペン（D-D）、臭化メチル、マシン油に次いで使用量が多く、年間 7000t 強の使用量で推移している。 表 国内でのクロロピクリン推定使用量 <table><tr><th>年度</th><th>平成7年</th><th>平成8年</th><th>平成9年</th><th>平成10年</th><th>平成11年</th></tr><tr><td>使用量(t)</td><td>7445.7</td><td>7597.8</td><td>7800.4</td><td>7352.8</td><td>7904.0</td></tr></table>					年度	平成7年	平成8年	平成9年	平成10年	平成11年	使用量(t)	7445.7	7597.8	7800.4	7352.8	7904.0
	年度	平成7年	平成8年	平成9年	平成10年	平成11年												
使用量(t)	7445.7	7597.8	7800.4	7352.8	7904.0													
生産量	原体 5701.8t、製剤 5795.4t(80%) 3176.5t(99.5%)、錠剤 41.4t																	

	輸出力	—
	輸入量	2574.0t（原体）

(13901)

4. 現行規制等

水質基準値（mg/l）	なし
監視項目指針値（mg/l）	なし
その他基準（mg/l）	なし（薬品等基準、資機材等基準、給水装置浸出等基準）
他法令の規制値等	
環境基準値（mg/l）	なし
要監視項目（mg/l）	なし
諸外国等の水質基準値又はガイドライン値	
WHO（mg/l）	NAD（第2版及び第3版ドラフト）
EU（mg/l）	なし
USEPA（mg/l）	なし

5. 水道水（原水・浄水）での検出状況等

(1) 環境中の挙動

残留塩素を除去するために還元剤を添加すると、水中のクロロピクリンはクロロホルムに転換し、光の存在下では二酸化炭素、塩素イオン及び硝酸イオンに分解する²⁾。

水道水中のクロロピクリンは、環境中に放出された農薬から混入することよりも、むしろ浄水処理過程での塩素処理で、フミン質と硝酸イオンが共存することにより生成される場合がある⁴⁾。

(2) 濃度別検出件数

農薬実態調査結果³⁾では調査対象となっておらず、水道原水での検出実態は不明であった。

淀川より取水する阪神水道企業団における原水及び浄水でのクロロピクリンの検出状況を表-1に示す。水道原水では浄水転換の特殊事情を除いて不検出である。浄水（用水供給地点を含む）では0.001mg/L（1.0 μg/L）以上検出されることはなく、最も多い検出濃度範囲は0.0001～0.0005mg/L（0.1～0.5 μg/L）である。

表-1 水道原水及び浄水での検出濃度（阪神水道企業団での事例）

(昭和 63 年～平成 12 年度)

年度	種別	測定 地点数	検出濃度範囲 (μg/l)			
			<0.1	0.1～0.5	0.6～1.0	>1.0
S63	原水	表流水	36	34	2	0
	浄水	表流水	84	54	30	0
H1	原水	表流水	36	36	0	0
	浄水	表流水	84	45	37	0
H2	原水	表流水	36	32	4	0
	浄水	表流水	84	3	75	0
H3	原水	表流水	36	36	0	0
	浄水	表流水	84	0	67	0
H4	原水	表流水	36	35	1	0
	浄水	表流水	84	1	74	0
H5	原水	表流水	36	35	1	0
	浄水	表流水	93	9	79	0
H6	原水	表流水	36	36	0	0
	浄水	表流水	96	11	79	0
H7	原水	表流水	36	36	0	0
	浄水	表流水	96	12	82	0
H8	原水	表流水	36	35	1	0
	浄水	表流水	91	12	74	0
H9	原水	表流水	30	26	4	0
	浄水	表流水	90	9	74	0
H10	原水	表流水	24	24	0	0
	浄水	表流水	96	96	0	0
H11	原水	表流水	24	24	0	0
	浄水	表流水	84	25	59	0
H12	原水	表流水	21	21	0	0
	浄水	表流水	68	31	37	0
S63～H12	原水	表流水	423	410	13	0
	浄水	表流水	1134	308	767	0

(備考) 表中の浄水には用水供給地点を含む。平成 9 年度以降は高度処理浄水を含む

(3) その他参考情報

オゾンによるクロロピクリン前駆物質の生成について、オゾンと種々の有機物の反応で前駆体を形成したり⁵～⁷、空気原料のオゾン発生器から供給される五酸化二窒素 (N₂O₅) の共存が、同物質の濃度を高める⁸。

以下に、阪神水道企業団での事例を記す⁹～¹⁰。

阪神水道企業団が取水する淀川について、上流の琵琶湖(瀬田川)、宇治川、桂川及び木津川の合流点付近と企業団取水地点でのクロロピクリン生成能(同前駆物質量の指標)を比較すると、年間を通じて桂川のクロロピクリン生成能が最も高い値を示す。桂川採水地点の上流には下水道終末処理場放流口があることから下水処理放流水の影響で、他の地点に比べてクロロピクリン生成能が高い原因となっているものと推察する(表-2)。

高度浄水処理実験及び、実証プラントでの調査で、オゾン処理後にクロロピクリン生成能が増加するが、後段の活性炭処理によって除去できている(図-1)。

下水放流水をオゾン処理した場合、オゾン注入率の増加に伴ってクロロピクリン生成能は顕著な上昇傾向を示し⁹、淀川原水に下水放流水を添加した場合、原水に対して下水放流水(2次処理)の混合比率が増えるにともなってクロロピクリン生成能は増加する。このことから、下水2次処理プロセスを通過した窒素を含む有機物等が、オゾン処理を受けることでクロロピクリン前駆体を形成するものと考えられた(表-3)。

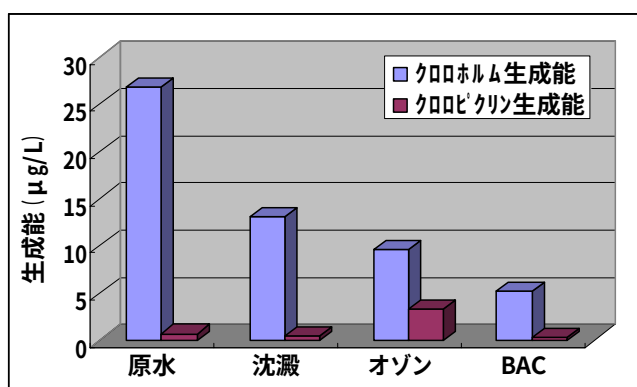
ニトロ化合物、アミノ化合物及びフミン質はオゾンの注入によってクロロピクリン前駆物質生成の収率が高まる(表-4)。

1985 年からの高度浄水処理実験、並びに 1989 年の実証実験で、オゾン処理後にクロロピクリン前駆物質の増加を確認し、同前駆物質増加量の 40～50%が、空気原料オゾン発生器から供給される五酸化二窒素に由来する。

猪名川浄水場高度浄水施設では五酸化二窒素除去装置付き空気原料オゾン供給施設を、尼崎浄水場は酸素原料オゾン供給施設とした。

**表-2 淀川上流(琵琶湖、三川合流点付近)と企業団取水地点での
クロロピクリン生成能**

	琵琶湖 瀬田川	桂川 宮前	宇治川 宇治御幸	木津川 木津御幸	淀川 大道取水
最高	1.0	7.5	3.1	5.7	2.1
最低	0.0	0.2	0.1	0.1	0.0
平均	0.4	1.5	0.5	0.9	0.6



**図-1 高度浄水処理実証プラントにおける
クロホルム生成能とクロピクリン生成能の挙動 (平均値、n=93)**

表-3 下水放流水添加によるオゾン処理実験結果 (オゾン注入率 2.3mg/L)

項目	単位	下水放流水 / 淀川原水 (%)				
		0	2	5	10	30
Cl ⁻	mg/L	13.4	13.4	14.0	15.6	20.4
EC	uS/cm	148	149	152	164	198
NH ₄ -N	mg/L	0.6	0.6	0.6	0.9	1.5
CHPFP	ug/L	3.7	8.4	11.5	11.3	16.4

(備考) CHPFP:クロロピクリン生成能

表-4 オゾン/塩素処理によるクロロピクリン生成率

物質名	試料濃度	O3/TOC =0	O3/TOC =1	MAX yields
ニトロメタン	3.0mgTOC/L	22%	49%	97%
o-ニトロフェノール	3.0mgTOC/L	8%	53%	53%
フェニルアラニン	3.0mgTOC/L	<1%	<1%	3%
グリシン	0.7mgTOC/L	<1%	5%	10%
フミン酸	2.5mgTOC/L	0.3	2.3	6.7
フルボ酸	1.7mgTOC/L	0.4	1.2	8.8

備考) 生成率:ニトロメタン→グリシン (mol/mol) フミン酸、フルボ酸 (ugCHP/mgTOC)

6. 測定手法

PT-GC-MS 法、HS-GC-MS 法により測定できる。

PT-GC-MS 法、HS-GC-MS 法による定量下限 (CV20%) は、1 µg/L である。

7. 毒性評価

WHO の GDWQ 第 2 版 (WHO, 1996) では以下のように評価されている。

in vitro 系の遺伝毒性試験では陽性の結果が得られている (Garry et al., 1987)。

発がん性試験 (NCI, 1978) が一つ報告されているが、この試験では対照群においても高死亡率が認められる他、78 週時点における調査項目数が限られている為、ガイドライン値を設定するのに有用なデータが不十分とみなされた。

その後も、評価算定に関わる知見は報告されていない。

8. 処理技術

(前駆物質) 通常の浄水方法のうち、凝集沈澱及びろ過による除去性がある。

(生成物) オゾン、活性炭による除去性がある。

9. 水質基準値 (案)

1 µg/L 以上を越えて水道水中から検出された事例はないが測定データは十分といえないこと、評価値の設定が困難であることから、今後知見が収集された段階で検討するのが適当である。

10. その他参考情報

参考文献

- 1) 有害化学物質ハンドブック、丸善
- 2) WHO 飲料水水質ガイドライン (第 2 巻) : 健康クライテリアと関連情報、日本水道協会、1999

- 3)水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究：総合報告書、2001
- 4)上水試験方法 (2001 年版) 解説編、日本水道協会
- 5)Becke, Maier, Sontheimer : Vom Wasser Vol.62, 1984
- 6)Hoigne, Bader : Water Research Vol.22, 1988
- 7)佐谷戸、中室、入口、佐野：水道協会誌 Vol.57, №11, 1988
- 8)Merlet, Thibaud, Dore: The Science of the Total Environment Vol.47, 1985
- 9)佐々木、汐崎、宮川：浄水プロセスにおけるクロロピクリン前駆物質の挙動と同物質の由来並びに制御、第 43 回全国水道研究発表会講演集、p699～701、1992
- 10)佐々木：水環境学会誌、Vol.16, №12, 1993

(毒性評価関連)

- Garry VF, Nelson R, Markins M. (1987) Detection of genotoxicity of grain fumigants in human lymphocytes. Environmental mutagenesis, 9(Suppl. 8):38-39.
- National Cancer Institute. (NCI) (1978) Carcinogenesis bioassay of chloropicrin. Washington, DC, US Department of Health, Education and Welfare, (Technical Report Series No. 65).
- WHO (1996) Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, pp. 903-907.