

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究
—ヘッドスペースGC/MS法による炭酸ジメチルの分析と水中における分解性について—

中桐基晴，吉岡敏行，劔持堅志，豊福聡史*（水質第二科）

*美作県民局地域政策部環境課

【調査研究】

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究 —ヘッドスペースGC/MS法による炭酸ジメチルの分析と水中における分解性について—

Headspace analysis of dimethyl carbonate in water by GC/MS and its degradability in water

中桐基晴, 吉岡敏行, 劔持堅志, 豊福聡史* (水質第二科)

*美作県民局地域政策部環境課

Motoharu Nakagiri, Toshiyuki Yoshioka, Katashi Kenmotu, Satoshi Toyofuku

要 旨

炭酸ジメチルの地下漏洩事故に迅速に対処するため、ヘッドスペースGC/MS法による迅速分析法の検討を行うとともに、水中における分解性について検討した。その結果、炭酸ジメチルはヘッドスペースGC/MS法により揮発性有機化合物(VOC)と同様に精度良く測定可能であった。また、曝気処理を行うことにより半減期約1.5日で消失することが判明した。

[キーワード：DMC, 炭酸ジメチル, ヘッドスペース, GC/MS, 分解性]

[Key words : DMC, Dimethyl carbonate, Headspace, GC/MS, Degradability]

1 はじめに

平成21年2月、岡山県内の化成品製造工場から貯留タンクに保管中の炭酸ジメチル約7000Lが地下に漏洩し、自主検査の結果、敷地境界にある排水貯留槽から606mg/Lの炭酸ジメチルを検出したとの報告が県に提出された。県は直ちに周辺環境への影響を確認するため、周辺河川等で試料採取を行い、当センターで分析を実施することとなった。このため、環境分析に提供可能な分析法を検索したところ、炭酸ジメチルの測定例や分析法を検索できなかった。漏洩事故を届けた事業所の自主検査では、検水を直接バックドカラム付FID/GCに注入する方法で測定を行っていたが、この方法は選択性と感度が低い欠点があった。そのため、対象物質の物性^{1,2)}、類似した硫酸ジメチルの測定例³⁾等も勘案して、ヘッドスペース法によるGC/MS分析を試みたところ、塩素系の揮発性有機化合物(VOC)の1/60程度の感度ではあるが、精度良く測定する方法を確立できた。

更に、漏洩物質の分解除去の参考とするため、水中における炭酸ジメチルの分解性について検討したところ、曝気処理を行うことにより半減期約1.5日で消失することが判明したので報告する。

2 実験方法

2.1 測定対象物質

炭酸ジメチル(図1, Dimethyl carbonate, CAS : 616-38-6, 分子量90, 沸点90℃, 融点2~4℃, 以下「DMC」という。)は水に難溶の無色の可燃性液体で、リチウムイオン二次電池の電解液やメチル化剤として使用され、ヨードメタンや硫酸ジメチルといった従来のメチル化剤よりも毒性が低く、生分解性に優れているとされている²⁾。

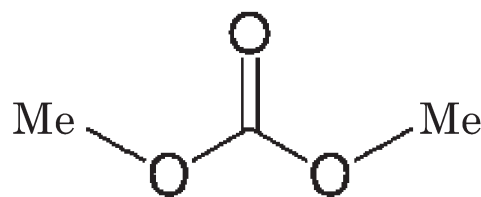


図1. 炭酸ジメチル

2.2 試薬等

炭酸ジメチル：宇部興産(株)製 99.9%以上

フルオロベンゼン：関東化学(株)製 1mg/mLメタノール溶液

23種揮発性有機化合物混合標準溶液：和光純薬(株)製, 各1mg/mLメタノール溶液

メタノール：和光純薬(株)製トリハロメタン測定用

ミネラルウォーター：Volvic

試料水：添加回収試験等に用いた試料水は、当センター近傍の岡山市内尾の農業用水(以下「農業用水」という。)と岡山市三野の岡山市上水道取水口(乙井手堰)付近の河川水(以下「河川水」という。)を用いた。

2.3 測定法

装置：ヘッドスペース導入装置付き GC/MS (以下「HS-GC/MS」という。)

GC/MS 本体；日本電子 JMS-GCMS Q1000GC K9, ヘッドスペース導入装置；日本電子 12031 HSA

カラム：AQUATIC 0.32mm I.Dx60m df=1.4 μ m(ジーエルサイエンス(株)製)

ヘッドスペース導入装置操作条件：サンプル加熱温度；68 $^{\circ}$ C, サンプル加熱時間；15min
トランスファー温度；150 $^{\circ}$ C, サンプル加圧圧力；20Kpa, 塩析なし, 攪拌なし

GC条件：40 $^{\circ}$ C (3min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 170 $^{\circ}$ C (0min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (5min)
キャリアガス流量；30psi 定圧制御 (40 $^{\circ}$ Cで約 4.9mL/min)

MS測定条件：イオン化電流；300 μ A, イオン化エネルギー；70eV, イオン源温度；200 $^{\circ}$ C, イオンファイス温度；200 $^{\circ}$ C

測定法：SCAN法, 質量範囲；33~300, サイクルタイム；500msec, 質量測定時間；6分~12分, DMC 定量イオン；59, 参照イオン；45,90, フルオロベンゼン(内標準物質) 定量イオン；96, 参照イオン；70

2.4 分析方法

2.4.1 検量線

DMC 製品をメタノールに溶かして 1000mg/L 標準原液を作成し、さらに段階的にメタノールで希釈して 5mg/L ~ 100mg/L の検量線作成用標準溶液を作成した。バイアル瓶にミネラルウォーター 15mL を採取し密栓した後、マイクロシリンジで各標準溶液を 3 μ L ずつ注入し、1 μ g/L ~ 20 μ g/L の検量線試料を作成し、内標準としてフルオロベンゼンを試料水中濃度 1 μ g/L になるように添加し、HS-GC/MS 測定を行った。

2.4.2 試料の測定

試料水 15mL をバイアル瓶に採取し密栓した後、検量線と同様に内標準を添加した後、HS-GC/MS 測定を行った。

2.5 DMC の水中分解性の検討

DMC の水中分解性について、下記の条件で実施した。

2.5.1 密栓状態における分解性の検討

HS-GCMS 測定用 20mL バイアル瓶に、農業用水とミネラルウォーター各 15mL をとって密栓し、DMC 1000mg/L メタノール溶液 3 μ L をマイクロシリンジで注入(水中濃度 200 μ g/L)後、明所室温放置のグループと暗所冷蔵庫保存のグループを設定した。放置直後、3時間後、1日後、2日後、5日後、7日後、9日後、14日後にそれぞれ HS-GC/MS 測定を行った。

2.5.2 開放状態における分解性の検討

農業用水 1L を 1L 三角フラスコ 2 個にとり、それぞれ DMC 1000mg/L メタノール溶液 1mL を添加(水中濃度 1000 μ g/L)混和後、一方をアルミホイルで遮光し、2つとも明所室温に開放放置した。対照としてミネラルウォーター 1L を同様に、遮光はせず明所室内に開放放置した。放置直後、3時間後、1日後、2日後、5日後、7日後、9日後、19日後にそれぞれ 15mL を採取し HS-GC/MS 測定を行った。なお、測定は n=2 で行った。

2.5.3 曝気状態における分解性の検討

農業用水 1L とミネラルウォーター 1L をそれぞれ 1L 三角フラスコにとり、DMC 1000mg/L メタノール溶液 1mL を添加(水中濃度 1000 μ g/L)混和後、明所室内に開放状態で放置し、エアポンプを用いて 200mL/分の流速で室内空気をガラスフィルターを通じて曝気した。曝気直後、3時間後、1日後、2日後、5日後、7日後、9日後、14日後にそれぞれ 15mL を採取し HS-GC/MS 測定を行った。測定は n=2 で行った。

3 結果と考察

3.1 ガスクロマトグラフィーとマススペクトル

DMC の沸点は 90 $^{\circ}$ C と低いことから、VOC 分析用カラムを用いて、スプリットレス注入法とヘッドスペース注入法を比較検討した。

標準液をアセトンに溶解したスプリットレス注入法では溶媒として使用したアセトンに含まれる不純物のピークが多数検出される欠点があった。このため、ヘッドス

ペース法を検討したが、図2に示すように、このGC条件においては通常測定しているVOCと同時分析を行うと、DMCは1,1,1-トリクロロエタンとほぼ同じ保持時間であった。

マススペクトルを図3に示したが、DMCはm/z45及び59に強いフラグメントイオンを有し、更に分子イオン(m/z90)がわずかに検出されたことから、m/z59を定量イオンに、m/z45及び90を確認イオンとすることで良好に測定することが可能であった。また、図4に示すように、2 μ g/LでのDMCの定量イオン(m/z59)と1,1,1-トリクロロエタンの定量イオン(m/z97)のSN比を比較すると、DMCの約35に対し1,1,1-トリクロロエタンは約2200と、DMCの感度は1,1,1-トリクロロエタンの1/60程度であった。

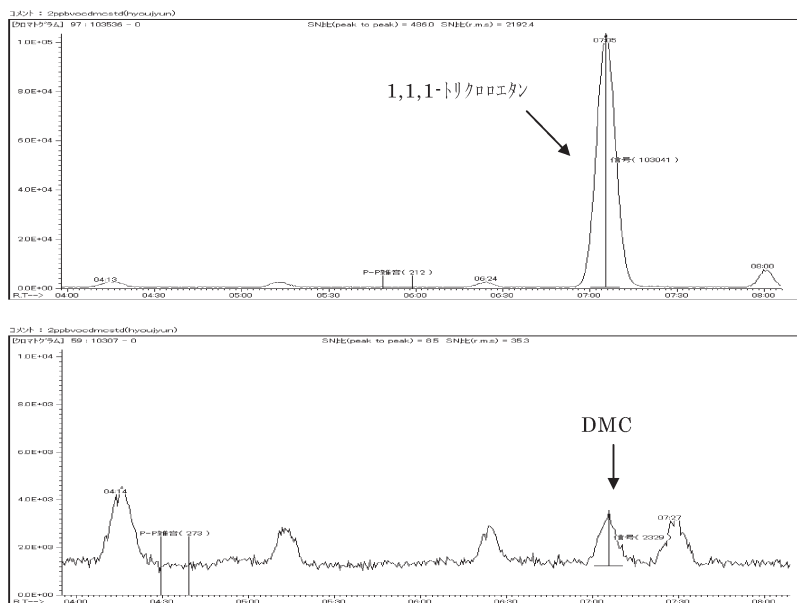


図4. DMCと1,1,1-トリクロロエタンのS/N比較 (2 μ g/L)

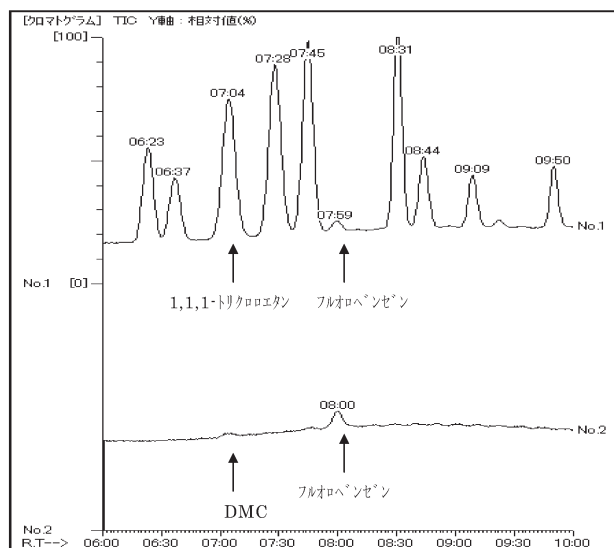


図2. VOCとDMCのTICマスキログラムの比較 (20 μ g/L)

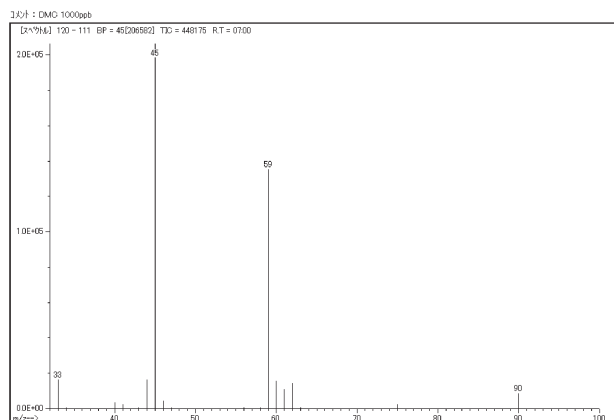


図3. DMCのマススペクトル

3.2 検量線, 検出下限値及び定量下限値

検量線の例を図5に示す。DMCは1 μ g/L～20 μ g/Lの範囲で良好な直線性を示した。化学物質環境実態調査において規定されている方法に準拠⁴⁾して、ミネラルウォーター15mLに濃度2 μ g/LになるようにDMCを添加し、HS-GC/MSで7回の繰り返し測定を行い、測定結果の標準偏差から求めた検出下限値(IDL)及び定量下限値(IQL)を表1に示した。

検出下限値は0.4 μ g/L, 定量下限値は1 μ g/L程度であった。

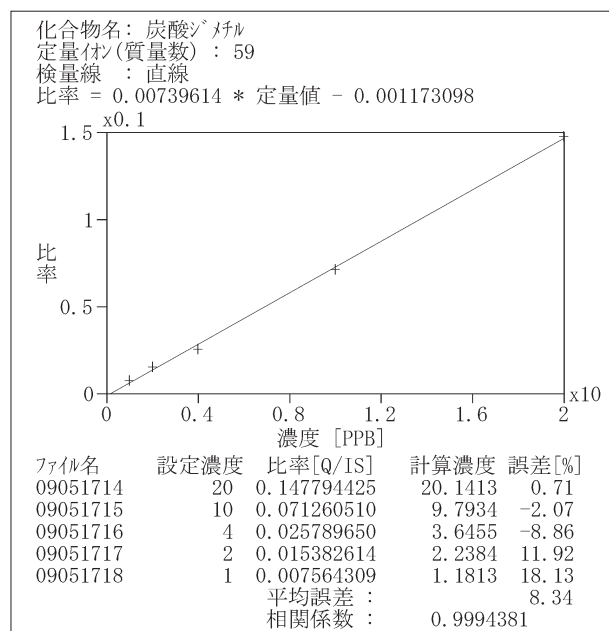


図5. DMC検量線

表1. DMCの検出下限値(IDL)と定量下限値(IQL)

n	測定値(μg/L)
1	1.92
2	2.08
3	1.87
4	2.20
5	2.00
6	2.01
7	2.06
平均	2.02
S.D	0.11
IDL	0.42
IQL	1.09

3.3 添加回収試験

農業用水と河川水それぞれ15mLに10μg/Lの濃度になるように添加し、7回の繰り返し測定を行い、添加回収率を求めた。試験水の性状は表2に示すとおり、農業用水は汚濁が進み環境基準D類型相当、河川水はA類型の水質であった⁵⁾。

結果を表3に示すと、添加回収率は汚濁の進んだ農業用水のほうがやや低めとなり、水中の有機物等の影響によりヘッドスペース気相への分配率が減少する傾向がみられたが、いずれの試験水においてもほぼ90%以上の良好な回収率が得られた。

以上により検討した分析法を用いて漏洩工場の排水貯留槽の試料水を分析したところ640mg/Lの測定結果が得られ、工場の自主検査結果(606mg/L)とほぼ同じレベルの炭酸ジメチルを検出することができたことから、DMCの分析法として十分適用できるものと考えられた。

表2. 添加回収試験水の性状

項目	農業用水	河川水
pH	9.0	7.6
COD(mg/L)	1.6	1.9
BOD(mg/L)	8.4	0.80

表3. 添加回収率(添加濃度10μg/L)

n	農業用水		河川水	
	測定値(μg/L)	回収率(%)	測定値(μg/L)	回収率(%)
1	9.09	90.9	10.4	104
2	9.55	95.5	10.4	104
3	9.92	99.2	10.5	105
4	9.98	99.8	10.9	109
5	9.48	94.8	10.8	108
6	9.92	99.2	10.8	108
7	9.52	95.2	10.6	106
平均	9.64	96.4	10.6	106
S.D	0.324	-	0.190	-
C.V(%)	3.36	-	1.79	-

3.4 DMCの水中分解性の検討

排水貯留槽の分析結果において、分析時期がかなり異なるにもかかわらずDMCはほぼ同じ濃度レベルであったことから、DMCが消失しにくい可能性が推定されたため、DMCの水中における分解性を検討した。

以後のDMC分解性の検討には農業用水を用いることとし、各試験の開始時にその都度採水を行い、試験に供した。

3.4.1 密栓状態における分解性の検討

DMCはヘッドスペース分析が可能なることから、揮散消失する可能性があるため、バイアル瓶中に密閉した状態における分解性の検討を行い、その結果を図6に示した。

分解性の検討は明所室温及び暗所冷蔵で行ったが、明所室温で保存した農業用水だけがDMCの濃度が徐々に減少し、9日で15.3%まで減少した。一方、ミネラルウ

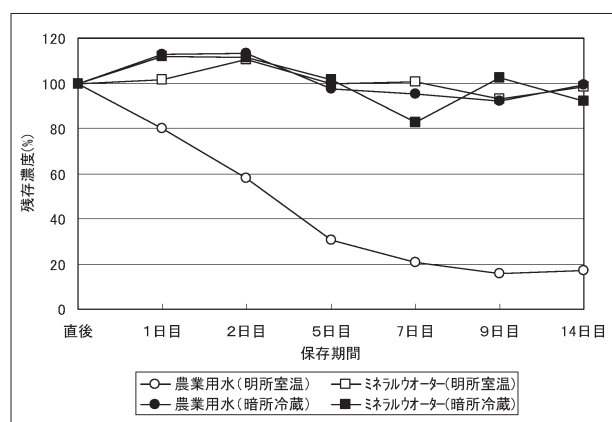


図6. DMC密栓保存試験結果(初期濃度: 0.2mg/L)

オーターでは明所室温では14日までの試験期間では減少しなかった。また暗所冷蔵の場合は農業用水，ミネラルウォーターのいずれも14日までの試験期間中に減少は認められなかったことから，農業用水中に存在する微生物等による分解消失が推測された。

3.4.2 開放状態における分解性の検討

工場排水貯槽で検出されたDMCは，開放状態で放置されていたことから，開放状態における分解性を検討した。

結果を図7に示したが，開放状態では農業用水，ミネラルウォーターいずれも放置期間の経過とともにDMC濃度は緩やかに減少したが，農業用水はミネラルウォーターよりも常に20%程度低い傾向を示し，農業用水中に含まれる有機物，微生物等による分解消失と考えられた。農業用水での明暗の差をみると，DMC残存濃度は明状態のほうが5～10%程度暗状態よりも低い傾向を示し，明状態により水中の有機物，微生物による分解がやや賦活する傾向がみられた。19日経過後の残存率は明状態で33.3%，暗状態で27.5%，ミネラルウォーターで61.9%であった。

本実験は，開放状態で行ったにもかかわらず，DMCの消失速度は(1)項の密栓状態よりも遅い結果が得られたが，DMCの添加濃度が高いこと，容器の形状により試料水体積に対して気相との接触面積が小さいこと等が原因として考えられた。また，室温開放状態におけるDMCの揮散による損失は比較的小さいことが確認できた。

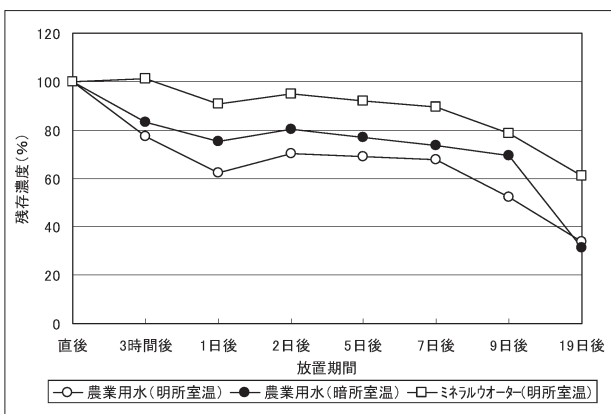


図7. DMC開放放置試験結果 (初期濃度：1 mg/L)

3.4.3 曝気状態における分解性の検討

廃水処理場では曝気による生物処理が行われる場合が多いことから，曝気の効果を検討した。

結果を図8に示したが，添加直後に農業用水がミネラルウォーターと比較して減少率がやや低い傾向を示したものの，曝気を行うと，両者とも曝気期間の経過とともにDMC濃度は半減期およそ1.5日程度で速やかに減少し，7日程度でほぼ消失した。農業用水，ミネラルウォーターとも曝気によりほとんど差がなくDMCが消失することから，曝気によるDMCの消失は水相から気相への揮散消失が主と考えられた。

以上のことから，DMCを処理する目的では，曝気が最も効果が大きいことが判明した。

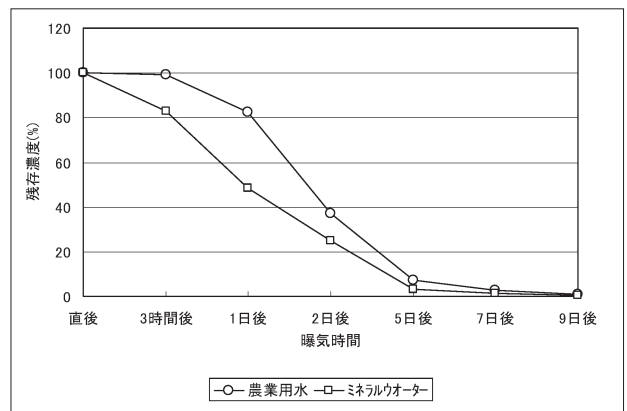


図8. DMC曝気試験結果 (初期濃度：1 mg/L)

4 まとめ

- 1) 多量のDMCの漏洩事故に対応して，水中のDMCをHS-GC/MSで測定したところ，他のVOCの妨害なく，迅速簡便に測定を行うことができた。
- 2) HS-GC/MS法によるDMCの検出下限値は0.4 μ g/L，定量下限値は1 μ g/L程度であった。
- 3) 比較的汚濁の進んだ農業用水と清澄な河川水のいずれに対しても90%以上の添加回収率であった。農業用水の場合，水中の有機物等の影響により，DMCのヘッドスペース気相への移行がわずかながら抑制される傾向を示した。
- 4) 農業用水とミネラルウォーターを用いたバイアル瓶中での密封保存試験では，明所に室温保存した農業用水だけが9日で15.3%までDMCの濃度が減少し，明所に室温保存したミネラルウォーターと暗所に冷蔵保存した農業用水，ミネラルウォーターでは，いずれもDMC濃度の減少は見られなかった。
- 5) 開放放置試験では，農業用水，ミネラルウォーターいずれも放置期間の経過とともにDMC濃度は緩や

かに減少した。減少の割合は直後から農業用水のほうが大きく、全期間を通じて、農業用水の濃度残存率がミネラルウォーターに比べ約20%程度低かった。農業用水では明所保存のほうが暗所保存よりも5～10%低かった。開放放置19日後のDMC濃度の残存率は農業用水が明状態で33.3%、暗状態で27.5%、明状態のミネラルウォーターは61.9%の残存率であった。

- 6) エアポンプを用いた曝気試験では、農業用水、ミネラルウォーターいずれも、曝気期間の経過とともにDMC濃度は半減期1.5日程度で速やかに減少し、7日程度でほぼ消失した。
- 7) DMCの分解消失の要因は、水中の微生物、有機物による分解消失と揮散や酸化による消失等が考えられたが、農業用水、ミネラルウォーターともに曝気による消失が顕著で差異も認められないところから、

曝気によるDMCの水相から気相への揮散消失によるものが主と考えられた。

参考文献

- 1) 石油化学工業協会：製品安全データシート(MSDS)，2006年10月26日
- 2) Wikipedia：炭酸ジメチル
- 3) 明山恵美子，吉村恵史，服部幸和：排ガス中の硫酸ジメチル，硫酸ジエチル測定法の検討，大阪府公害監視センター所報，No.21，21-25，(2000)
- 4) 化学物質環境実態調査実施の手引き(平成17年度版)，環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課，平成18年3月
- 5) 平成17年度 公共用水域及び地下水の水質測定結果，岡山県，平成18年11月