慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	器具洗浄後の排水中の残留有機溶媒に関する調査
Sub Title	Investigation about residual organic solvent in waste liquid after the pre-rinsing of glassware
Author	久保田, 真理(Kubota, Mari) 大石, 毅(Oishi, Takeshi)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2016
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.59 (2016. 3) ,p.15- 20
JaLC DOI	
Abstract	学生実験で使用した器具の洗浄に関しては, 廃液が排水中に流出しないように徹底している。具体的には, 器具の洗浄前に水道水やエタノールなどで器壁を3回洗浄し, その洗浄液を回収している。 しかし, 排水中に含まれる特定の化学物質についてモデル調査を行ったところ, われわれが学生実験で使用しているいくつかの溶媒について環境基準を超えるものがある可能性が示唆された。そこで, 洗浄回数や洗浄溶媒について検討するために, 各洗浄水中の残留溶媒をガスクロマトグラフ/質量分析法で定量した。その結果, 塩化メチレン(ジクロロメタン)についてはかなりの洗浄が必要であり, 学生実験で使用するにはふさわしくない溶媒であることがわかった。
Notes	研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20160331-0015

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Hiyoshi Review of Natural Science
Keio University No. 59, 15-20（2016）

器具洗浄後の排水中の残留有機溶媒に関する調査

久保田真理・大石　毅

Investigation about Residual Organic Solvent in Waste Liquid after the Pre-Rinsing of Glassware

Mari Kubota and Takeshi Oishi

概　要

学生実験で使用した器具の洗浄に関しては，廃液が排水中に流出しないように徹底している。具体的には，器具の洗浄前に水道水やエタノールなどで器壁を3回洗浄し，その洗浄液を回収している。

しかし，排水中に含まれる特定の化学物質についてモデル調査を行ったところ，われわれが学生実験で使用しているいくつかの溶媒について環境基準を超えるものがある可能性が示唆された。そこで，洗浄回数や洗浄溶媒について検討するために，各洗浄水中の残留溶媒をガスクロマトグラフ／質量分析法で定量した。その結果，塩化メチレン（ジクロロメタン）についてはかなりの洗浄が必要であり，学生実験で使用するにはふさわしくない溶媒であることがわかった。

1. 序　文

化学薬品のほとんどは，環境に大きな影響を与える。学生実験レベルであっても環境破壊につながる試薬を扱う。学生実験では，化学の概念を理解することだけではなく，化学実験のマナーについても学習する必要がある。そのなかで「環境に対する配慮」は最も重要な課題である。したがって，薬品が流しから流出することのないように，廃液の処理や器具の洗浄について徹底的に指導している。

慶應義塾大学医学部化学教室（〒223-8521　神奈川県横浜市港北区日吉4-1-1）：School of Medicine, Keio University, 4-1-1, Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, 223-8521, Japan. [Received Sep. 25, 2015]

われわれの担当している医学部化学実験では，一般的には，①器具内の廃液を廃液タンクに回収，②器具の器壁を少量の水道水ですすぎ，その洗液も廃液タンクに回収，③操作②を3回繰り返す，④流しで洗剤とブラシを用いて洗い，水道水で十分洗い流す，⑤純水で器具の器壁を3回すすぐ，という手順で行っている。つまり，④で初めて排水に流すことになる。なお，少量の水道水としているのは，むやみに廃液を増やさないためである。さらに，扱う試薬により，水道水をエタノールやアセトンなどの溶媒に適宜変更して洗浄を行っている。たとえば有機溶媒を使用する実験では，使用したガラス器具の一般的な予備洗浄操作として「反応液を回収したのち，容器をエタノールで3回，続いて水道水で3回すすぎ，その洗液まで廃液として回収する」と指導している。

本研究に先立って，実験で使用する可能性がある物質のうち一律排出基準が設けられている無機・有機化合物についてモデルを使用した予備調査を行ったところ，多くの物質は3次洗浄水中（すなわち2回の洗浄水まで回収）に基準値を超える濃度で残留することはなかった。しかしながら，水銀（硝酸第一水銀），硝酸，塩化メチレン（ジクロロメタン）および1,4–ジオキサンは3次洗浄水中の残留濃度が基準値を超えることが明らかになった。3次洗浄水まで回収を行うと，4次洗浄水中の残留濃度は塩化メチレンのみが基準値を超える可能性があることがわかった。

一般に，塩化メチレンは水と混ざらない溶媒であると認識されているが，20 ℃における水への溶解度は 13.2 g L^{-1} であり[1)]，わずかながら溶ける。これはベンゼンの溶解度（1.8 g L^{-1}；25 ℃）[1)] と比べてもはるかに大きい。環境省の一律排出基準濃度（2015 年 9 月現在）では塩化メチレンの排水中濃度が「0.2 mg L^{-1} 未満[2)]」と定められており（ベンゼンは 0.1 mg L^{-1} 未満[2)]），下水中の濃度がこれを超えると自治体からの通達によって実験停止となるおそれがある。

エタノールやアセトンは排出基準が設けられていない有機溶媒であるが，水または塩化メチレンと任意の割合で混和し，水・エタノール（またはアセトン）・塩化メチレンが共存する場合に洗浄液中で各物質がどの程度混和するかについての知見は十分でない。

そこで，本研究では塩化メチレンについて洗浄水中の残留濃度をガスクロマトグラフ／質量分析法（GC/MS）により定量し，基準値を満たす洗浄方法および洗浄回数がどの程度であるか，それが実用に耐えるかどうかを検討した。

2. 実　験

塩化メチレンは純正化学1級ジクロロメタンを使用した。分析装置は Perkin-Elmer 製 Gas Chromatograph Clarus 580 /Mass Spectrometer SQ 8 S，GC 分析カラムは Perkin-Elmer 製 Elite-wax キャピラリーカラム（PEG，全長 60 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm）を使用した。試料の注入量は 1 μL で, Hamilton 製 10 μL マイクロシリンジで行った。GC/MS 分析の条件は，移動相（純ヘリウム）流量を毎分 2.0 mL とし，気化室温度を 200 ℃，カラム温調を初期温度 50 ℃（4 分間保持）～毎分 30 ℃昇温～ 170 ℃（2 分間保持）とした。また，GC/MS 接続部温

度を 200 ℃，イオン源温度を 180 ℃とした。

実験日の室温は 19.7 ～ 20.5 ℃，湿度は 46 ～ 64％であった。

2-1. 検量線の作成

検量線を作成するために，試料濃度 10000，1000，500，100，50，10 ppm の塩化メチレン試料を用意した。

2.5 mL ホールピペットで塩化メチレン 2.5 mL を分取し，250 mL メスフラスコ中で純水と混合し，10000 ppm 試料とした。これを 5 mL ホールピペットと 50 mL メスフラスコを用いて順次 10 倍希釈し，1000，100，10 ppm 試料を調製した。さらに，1000，100 ppm 試料を 5 mL ホールピペットと 10 mL メスフラスコを使用して 2 倍希釈し，500，50 ppm 試料を調製した。溶液を開放系で放置すると，徐々に塩化メチレンが蒸発して濃度が変わるため，セプタム付き密閉容器（ガラス製）にて常温保管し低濃度試料から順に 2 回ずつ測定を行ったが，おおむね良好な再現性を確認した。本研究では残留濃度の測定という観点から，とくに低濃度側の検証を重視したプロットとし，線形近似で検量線を作成した。

2-2. 残留有機溶媒の濃度測定

器具の模擬洗浄と残留濃度の測定は以下の手順で行った。

200 mL ナス型フラスコに塩化メチレン 50 mL を分取し，器壁全体に液体が接触するよう軽くふりまぜた。塩化メチレンを別容器に回収し，残留溶媒蒸気は容器を逆さにして追い出した。このナス型フラスコにホールピペットで純水 5 mL を分取して内壁をよくすすいだのち，駒込ピペットを用いて取り出し廃液として回収した（1 次洗浄水）。この操作をもう一度行った（2 次洗浄水）。同容器に純水 5 mL を分取して内壁をよくすすぎ，これを 3 次洗浄水試料とした。同様の操作を繰り返し，4，5，6，7 次洗浄水試料を調製した。

また，有機溶媒による洗浄の影響を調べるため，塩化メチレンを回収したあと，ナス型フラスコをアセトン 5 mL で 2 回すすぎ，おおまかに乾燥させてから 5 mL の純水ですすいだ 3 次洗浄水試料，ならびにアセトン 5 mL で 3 回すすぎ，おおまかに乾燥させてから 5 mL の純水ですすいだ 4 次洗浄水試料をそれぞれ調製した。

エタノールについても同様の方法で，3 次，4 次洗浄水試料を調製した。ただし，上記の GC/MS 条件ではエタノールと塩化メチレンのピークを分離できなかったため，カラム温調を初期温度 30 ℃（14 分間保持）～毎分 40 ℃昇温～ 170 ℃（1 分間保持）とし，結果は参考データとした。

3. 結　果

3-1. 検量線

各濃度の試料を 2 回ずつ GS/MS に導入し，得られた結果（平均値）を用いて検量線を作成

表 1．塩化メチレン濃度と平均応答面積値

濃度 c ／ ppm	10	50	100	500	1000	10000
面積値（平均）	39588	138845	284030	1400200	3270980	36988578

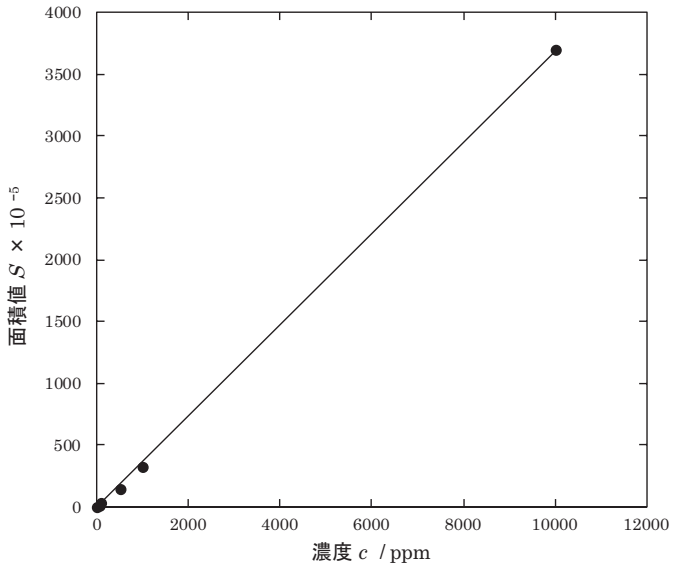

図 1．残留濃度測定用の検量線

した（表 1，図 1）。原点を通る線形近似で，濃度 c に対するピーク面積 S は

$$S = 3692.3 \times c \tag{1}$$

と算出された（$R^2 = 0.9996$）。

3-2．残留有機溶媒の濃度

各洗浄水試料を 2 回ずつ GC/MS に導入し，得られた結果（平均値）から式（1）により濃度に換算したものを表 2 に示す。

表 2．各洗浄水試料と計算濃度

洗浄溶媒	計算濃度／ ppm				
	3 次洗浄水	4 次洗浄水	5 次洗浄水	6 次洗浄水	7 次洗浄水
水	6969	4457	1657	986	579
アセトン	62	19			
エタノール	873	125			

4. 考　察

環境省で定められている塩化メチレンの排出基準濃度（2015 年 9 月現在）は「0.2 mg L^{-1} 未満」[2] であり，塩化メチレンの比重は 1.320 g mL^{-1}（20 ℃）[1] であるから，一律排出基準は約 0.152 ppm に相当する。また，塩化メチレンの溶解度は 13.2 g L^{-1} であるので [1]，飽和濃度は 10000 ppm と計算される。

検量線の精度を考慮すると，本来はこの排出基準値の近傍両側にもプロットをとるべきであるが，数 ppm 程度の濃度になると S/N 比が悪くピーク積分値のばらつきが大きくなるため，有意な測定結果とみなせない。また，実用に耐えうる洗浄回数を 6 回として先行実験を行い，その濃度は 10^2 ～ 10^3 ppm 程度と見積もることができた。以上の理由から，検量線の作成に使用する塩化メチレンの濃度を決定した。なお，検量線は線形近似で作成したが，$R^2 = 0.9996$ であり，妥当である。

表 2 から，水で予備洗浄した場合，7 次洗浄水でも 500 ppm を超えている。7 次洗浄水でさえ基準の 4000 倍近くであることから，学生実験で塩化メチレンを使用する際には洗浄回数がかなりの回数となり，実用には値しないことがわかった。図 2 に洗浄回数次と濃度の関係を示す。濃度 c と洗浄回数次 x の関係は次式で近似される。

$$c = 50312 \times \exp\left(-0.648\,x\right) \tag{2}$$

この関係式から，0.152 ppm を下回るには 19 回も洗浄しなければならない。このことからも，

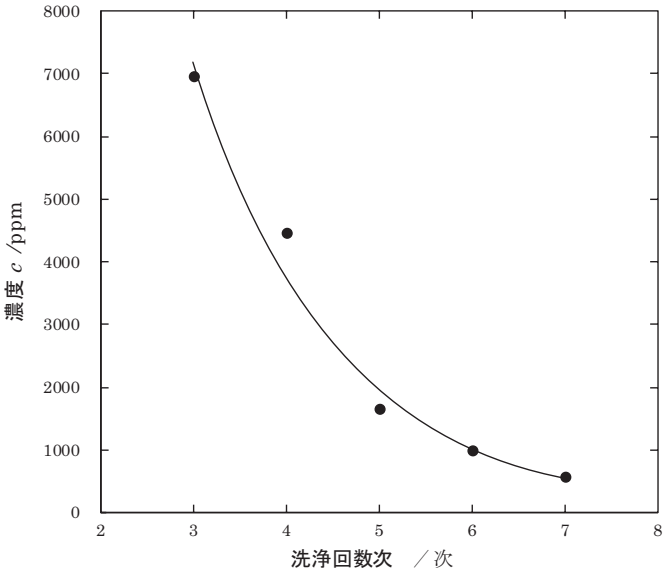

図 2. 洗浄回数次と濃度の関係

学生実験における塩化メチレンの使用は環境上望ましくないといえる。

また，水道水ではなく，アセトン，エタノールを用いて洗浄した場合，水による洗浄に比べれば劇的に残留塩化メチレンが減少するものの，4 次洗浄水でそれぞれ基準の 100 倍，800 倍以上となることがわかった。アセトン，エタノールにより 3 回洗浄後，水で何回洗浄すれば塩化メチレンの排出基準濃度を下回るか，式（2）を用いて見積もると，水での洗浄をそれぞれ 7 回，10 回行わなければならない計算になり，現実的ではなく，学生実験では塩化メチレンの使用を極力避ける必要があることがわかった。

5. まとめ

塩化メチレンを使用した器具の洗浄に際しては，一律排出基準濃度を下回るためには相当数の洗浄が必要となり，学生実験レベルで洗浄にかける時間を考慮すると，塩化メチレンを使用しないことが環境上強く望まれる。

6. 謝　辞

本研究は慶應義塾大学自然科学研究教育センターの研究プロジェクト費を用いて行った。

参考文献

1）　塩川次郎監，カーク・オスマー化学大辞典，丸善，p. 189（1988）.
2）　環境省ウェブページ「一律排水基準」（http://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html）.