

### 3. ジクロロメタン

〔物質名〕 ジクロロメタン、塩化メチレン、二塩化メチレン  
Dichloromethane、Methylene chloride、  
Methylene dichloride、DCM、Freon 30  
Cas Registry Number=75-09-2 既存化学物質番号=2-36

#### 3. 1 物理化学的性状

ジクロロメタンは、無色、透明のエーテルに似た甘い香りのある液体である。また、不燃性で引火性もない液体であり、湿気のない状態で常温では安定である。しかし、徐々にではあるが、湿気があると加水分解を起こし、塩化水素やごく少量ながらホスゲンを生成する<sup>1)</sup>。このため、市場に流通している製品には多様な安定剤が添加されている。

ジクロロメタンは塩素原子を二つ含んでいるために水よりも重い。沸点は40℃と気温よりも僅かに高い程度で、蒸気圧も高く、重いガスとなる。水には1~2%程度溶け、脂肪族塩素化炭化水素化合物の中では比較的高い溶解度を持っている。

蒸気圧と水溶解度の比で表されるヘンリー則定数は、 $10^{-3}\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ のオーダーで高く、水中よりも大気に移行する傾向を示すが<sup>2)</sup>、水への溶解度が高いために、他の脂肪族炭化水素化合物に比較して水からの揮散は少ない。オクタノール/分配係数、土壌有機物吸着分配係数および生物濃縮係数も脂肪族塩素化炭化水素化合物の中では低く、土壌や低泥にはあまり吸着分配されず、生物にも濃縮されにくい。

化学式： $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

分子量：84.94

外 観：無色透明液体

融 点：-96.8℃

沸 点：39.75℃(760mmHg)

比 重： $d_4^{15}$  1.33479、 $d_4^{20}$  1.3255~1.336

密 度：1.336g/mL(20℃)、1.326g/mL(20℃)

蒸気圧：349mmHg(20℃)<sup>3)</sup>、434.9mmHg(25℃)<sup>4)</sup>

水溶解度：13,000mg/L(25℃)<sup>5)</sup>、16,700mg/L(25℃)<sup>6)</sup>

オクタノール/水分配係数：18.2<sup>7)</sup>、1.25(対数値)<sup>8)</sup>

ヘンリー則定数： $2.68 \times 10^{-3}\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mole}$ <sup>9)</sup>、 $2.03 \times 10^{-3}\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mole}$ (計算値)<sup>10)</sup>

土壌有機物吸着分配係数：8.8<sup>7)</sup>、1.44(対数値)<sup>10)</sup>

生物濃縮係数：6.0<sup>7)</sup>、2.3<sup>11)</sup>

#### 3. 2 生産量及び用途<sup>2, 12)</sup>

1989年実績で、ジクロロメタンの生産量は73,111トンであり、輸出入では輸入が3,871トン、輸入が6,933トンである。ジクロロメタンは他の塩素系溶剤と同様、年間数万吨生産されているが、年々生産量が増加している。とくに、地下水汚染が問題となったトリクロロエチレン、テトラク

ロエチレン、オゾン層破壊のフロン113や1,1,1-トリクロロエタンの代替物質としての需要が伸び、現在ではトリクロロエチレンの生産量を上回っている。

ジクロロメタンはセルロース、エステル、油脂、樹脂などをよく溶かす性質をもつうえ、沸点が低く、容易に乾くこと、不燃性であること、金属に対して腐食性が少ないことから、他の脂肪族塩素化炭化水素化合物と同様に、溶剤としての使用が主要な用途となっている。つまり、塗料の剥離剤、プリント基盤の洗浄剤、不燃性フィルム、油脂、アルカロイド、樹脂、ゴム、ワックス、セルロースエステルやエーテル用混合剤の低沸点用有機溶剤、油脂香料の抽出剤、潤滑油の脱ろう剤、繊維やポリカーボネートの反応溶媒などの用途であり、ウレタン発泡助剤、エアゾルの噴射剤や冷媒としても用いられている。また、化学物質による環境汚染が注目されるなかで、分析の抽出操作で用いられる溶媒の多くはジクロロメタンである。

#### 3. 3 分析方法

ジクロロメタンの分析は、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)の利用が効果的である。水中のジクロロメタンの微量分析での問題は抽出・濃縮方法にあり、パージトラップ法とヘッドスペース法が主に用いられている。

パージトラップ法は、水中から試料成分を窒素等の不活性ガスで追い出し、気化させた成分を適当な吸着剤に捕集・濃縮した後、吸着剤を加熱して成分を脱離させGCに導入する方法である。ヘッドスペース法は、一定容積のバイアル瓶に試料水を封入して、高温槽中で一定時間放置し、気液平衡に達した後にバイアル上部の気相をGCに注入する方法である。

EPAはジクロロメタン分析はパージトラップ法を基本としている。Method 502.1<sup>13)</sup>、Method 502.2<sup>14)</sup>、Method 524.1<sup>15)</sup>およびMethod 524.2<sup>16)</sup>に方法の記載があり、いずれの方法もジクロロメタ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と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、ジクロロメタ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、25cm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℃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。この方法によるジクロロメタンの検出限界値は、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、0.03~0.09μg/Lである。

一方、環境庁は「地下水質保全対策調査」ではジクロロメタンの分析にヘッドスペース法を採用している。方法の概要は次の通りである。試料水40mLを65mL容量のバイアル瓶に採り、密封して数回激しく浸透し、それを $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温水槽中に1時間静置する。その後バイアル瓶を水槽から取り出し、ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガス100μLを採取してGC-ECDに

注入し定性と定量を行う。この方法では、GCの分離カラムにシリコン系の液相をもつ充填カラムが用いられるが、ジクロロメタンは保持時間が短く、ヘッドスペースガス中の不純物によって定性と定量の妨害を受け易い。したがって、分離能に優れた揮発物質用のキャピラリーカラムの利用が望まれる。また、ジクロロメタンのECDによる検出感度は比較的低いので、同定と定量をMSに頼ることが有利である。

### 3. 4 環境中での挙動

ジクロロメタンの環境への侵入は、製造工程、溶剤などとして使用する工程あるいはエアロゾルや塗料剥離剤としての使用にともなっていると考えられる。揮発性が高いことから大部分は大気に侵入し、一部が排水や廃棄物を介して表流水や土壤に侵入する。

ジクロロメタンの水中での加水分解は、酸性領域では促進されるが、pH7での半減期が704年と見積もられ<sup>20)</sup>、きわめて遅い。また、400mg/Lまでのジクロロメタンを分解する細菌が見いだされているが<sup>21)</sup>、微生物による分解反応もきわめて遅いとの見解が一般的である<sup>22)</sup>。このように、水中でのジクロロメタンの分解はほとんど期待されず、主として大気への揮散によって除かれることになる。水中での半減期は1~6日と見積もられ<sup>22)</sup>、湖水では懸濁物質が蒸発を阻害するために、半減期が30~40日とされている<sup>23)</sup>。

大気に侵入したジクロロメタンはOHラジカルとの反応によって比較的容易に分解され、その半減期は53~127日と算定されている<sup>24)・25)</sup>。このため、ジクロロメタンは大部分が対流圏で分解され、成層圏に侵入するものは1%程度と推定されている<sup>26)</sup>。

土壤に侵入したジクロロメタンは土壤に吸着されにくいこと、生分解されにくいことから、他の脂肪族塩素炭化水素と同様、地下水を汚染する可能性がある。

1982年度に環境庁が実施した地下水汚染調査<sup>27)</sup>によると、井戸水1360検体中6検体からジクロロメタンが検出され、その濃度範囲は2~6 $\mu$ g/Lであった。このとき、河川からも139検体中9検体から1~5 $\mu$ g/Lの範囲で検出されている。1983年度の化学物質環境安全性総点検調査<sup>28)</sup>では、大気101検体のうち99検体から0.002~5.6ppbの範囲でジクロロメタンが検出されており、山間部と都市部に明確な濃度差は認められていない。一方、米国では表流水から1~30 $\mu$ g/Lの範囲で検出されているが、8,917検体の検出頻度は30%で中央値は0.1 $\mu$ g/Lとしている<sup>29)</sup>。地下水を水源とする飲料水からは、大部分が表流水と同程度であるものの、地域によっては3,600 $\mu$ g/Lに達する濃度がみられ<sup>29)</sup>、ジクロロメタンの地下浸透を物語る。海水からは、東部太平洋から0.001~0.008 $\mu$ g/Lが認められている<sup>29)</sup>。

### 参考文献

- 1) Antony, T.: Chlorocarbons and chlorohydrocarbons. In: Kirk/Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology. Third edition. Vol.5, Wiley-Interscience (1989)
- 2) Sage, G.W., W.F. Jarvis and D.A. Gray: Explanation of Data, In: P.H. Howard (ed) Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Volume II Solvents, ppVII (1990)
- 3) 米国環境保護庁(編): ジクロロメタン、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-, pp204-213、日本水道協会(1988)
- 4) Boublik, T. et al.: The Vapor Pressures of Pure Substances Vol 17 Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publ (1984)
- 5) Riddick, J.A. et al.: Organic Solvents; Physical Properties and Methods of Purification, 4th Edit. New York: J Wiley & Sons (1986)
- 6) Verschuieren, K.: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd Ed., Van

- Nostrand Reinhold (1983)
- 7) U.S. EPA: Aquatic fate Lprocess data for organic priority pollutants, PB87-169090 (1982)
- 8) Hansh, C. and A.J. Leo: Medchem Project Issue No.26. Claremont CA: Pomona College (1985)
- 9) Dilling, W.L.: Interphase transfer process. II. Evaporation rates of chloromethanes, ethanes, ethylenes, propanes and propylenes from dilute aqueous solutions. Comparisons with theoretical predictions, Environ. Sci. Technol., 11, 405-409 (1977)
- 10) Sablijc, A.: Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology, J. Agric. Food Chem., 32, 243-246 (1984)
- 11) U.S. EPA: Health effects assessment for methylene chloride, PB86-134392 (1984)
- 12) 日本水質汚濁研究協会: 地下水保全対策調査-調査対象物質情報-, 平成2年度環境庁委託業務結果報告書(1991)
- 13) 化学工業日報社: 11691の化学商品(1991)
- 14) Dobbs, A.A. and J.M. Cohen: Carbon adsorption isotherms for toxic organics. PB80-197320, U.S. EPA (1980)
- 15) 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)
- 16) 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)
- 17) Eichelberger, J.W. and Budde, W.L.: Method 524.1. Measurement of purgeable organic compounds in water by packed column gas chromatography/mass spectrometry, Revision 3.0, Environmental Monitoring systems laboratory, Office of research and development, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268 (1989)
- 18) 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, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268 (1989)
- 19) 日本水質汚濁研究協会: 地下水質水質分析方法、地下水質保全対策調査 昭和61年度報告書-総合報告書-(1987)
- 20) Radding, S.B., D.H. Liv, H.L. Johnson and T. Mill: Review of the environmental fate of selected chemicals, PB267121, U.S. EPA (1977)
- 21) U.S. EPA: Health assessment document for dichloromethane (methylene chloride), PB83-135996 (1982)
- 22) U.S. EPA: Health effects assessment for methylene chloride, PB86-134392 (1984)
- 23) Zoeteman, B.C., K. Harmsem, J.B.H.J. Linders, C.F.H. Morra and W. Slooff: Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands, Chemosphere, 9, 231-249 (1980)
- 24) Singh, H.B., L.J. Salas, A.J. Smith and H. Shigeishi: Measurements of some potentially hazardous organic chemicals in urban environments, Atmos. Environ., 15, 601-612 (1981)
- 25) Makide, Y. and F.S. Rowland: Tropospheric concentrations of methylchloroform, CH<sub>2</sub>CCL<sub>2</sub> in January, 1978 and estimates of the atmospheric residence times for halocarbons, Proc. Natl. Acad. Sci., 78, 5953-5937 (1981)
- 26) U.S. EPA: Survey of methylene chloride emission sources, PB86-107604 (1985)
- 27) 環境庁水質保全局: 昭和57年度地下水汚染実態調査結果(1983)
- 28) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和58年度化学物質環境調査の概要、昭和59年版化学物質と環境(1984)
- 29) Saga, G.W., Jarvis, W.F. and Gray, D.A.: Dichloromethane. In: P.H. Howard (ed) Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol. II Solvent, Lewis Publishers, pp1760-183 (1990)

### 3. 5 人の健康への影響

- (1) 吸収・分布・代謝・排泄

摂取したジクロロメタンは、完全に吸収されると推定されている。雄のラットに、<sup>14</sup>C-ジクロロメタンを単回経口投与したところ1mg/kg及び50mg/kgで48時間以内にジクロロメタンのままで(12.3%, 72.1%)呼気中に排出された。

ラットに<sup>14</sup>C-ジクロロメタン水溶液を強制経口で1mg/kgまたは50mg/kg投与した後、組織内の<sup>14</sup>Cの分布を測定した。いずれの投与量でも48時間後に放射能が最も高いのは肝臓で、最も低いのは脂肪組織であった。

雄のSprague-Dawleyラット3匹のグループに<sup>14</sup>C-ジクロロメタンを強制経口で1mg/kg及び50mg/kg投与した後の<sup>14</sup>C-ジクロロメタンの代謝について研究した。代謝率は各々約88%(1mg/kg)、約28%(50mg/kg)であった。48時間後に呼気中に排出した主な代謝物は一酸化炭素(1mg/kgの投与…30.9%, 50mg/kgの投与…11.9%)と二酸化炭素(1mg/kgの投与…35.0%, 50mg/kgの投与…6.3%)であった。

<sup>14</sup>C-ジクロロメタンを1mg/kgまたは50mg/kg投与したラットは、48時間以内に各々の投与量の4.52±0.05%, 1.96±0.05%が尿中に排泄される。経口投与あるいは腹腔内注射した場合の糞便への排泄は低い。

#### (2) ヒトへの健康影響

塗料の剥離剤として使用されているジクロロメタンの致死例があり、死体解剖の結果、肝臓(14.4g/100g)、血液(51mg/dl)及び脳(24.8mg/100g)にジクロロメタンが検出された。

#### (3) 短期毒性

経口投与によるジクロロメタンのLD<sub>50</sub>はマウスで1987mg/kg、ラットで2121mg/kgである。

#### (4) 長期毒性及び発がん性

2年間にわたるFischer344ラットの飲水による研究から、ジクロロメタンの慢性毒性および発がん性が報告されている。5, 50, 125, 250mg/kg/dayにてジクロロメタンを飲水投与した。体重および肝臓における病理組織学的変化(細胞変化あるいは脂肪変性などの病巣部の出現率)が認められないことに基づき、5mg/kg/dayをNOAELとした。

Hazleton研究所はF344ラットに78週、5から250ppmのジクロロメタンを飲水投与し、104週後に解剖した実験で、肝のfociおよび脂肪肝の出現を指標に5ppmをNOAELとし、発がん性はないと判断した。(Serota et al., 1986a)しかし、EPAはそれを再評価し、肝の腫瘍性結節と肝細胞がんの合計は雄では変化しないものの、雌では投与量依存的に有意に増加しているとしている。また、B6C3F<sub>1</sub>マウスに104週、60から250ppmを飲水投与すると雌雄とも250ppm群で肝細胞の脂肪の増加する変化が認められ、投与量依存的ではないものの雄で肝細胞腺腫並びに肝細胞がんが認められた。(Serota et al., 1986b)

NTPはF344ラット及びB6C3F<sub>1</sub>マウスに各々1000, 2000, 4000ppm及び2000, 4000ppm, 6h/d, 5d/wで102週吸入暴露した。ラットでは乳腺の良性腫瘍が、マウスでは肺の腺腫及びがん、肝細胞腺腫及び肝細胞がんが認められている。(NTP, 1986)

#### (5) 生殖及び胎仔毒性

催奇形性についての結論は出ていない。

妊娠中にジクロロメタン4337mg/m<sup>3</sup>を母胎に暴露し、ラットの胎仔に軟組織の異常、ラット及びマウスの胎仔に骨格の変化を引き起こしたと言う報告とラットの妊娠前及びその妊娠中に15615mg/m<sup>3</sup>のジクロロメタンを母胎に暴露し、胎仔の骨格あるいは軟組織など外面的な異常発生に影響がないという報告がある。

#### (6) 遺伝毒性

サルモネラを用いた試験では陽性の結果が得られているが、哺乳動物細胞を用いた試験では陰性である。一方、ラット胚細胞の形質転換およびハムスター胚細胞のピールスによる形質転換を促進した。しかし、吸入暴露によるDNAのアルキル化は認められなかった。以上の事から変異原性は陽性であると判断される。

#### 参考文献

- Serota, D.G., Thakur, A.K. and Ulland, B.M. (1986a) A two-year drinking-water study of dichloromethane in rodents. I. Rats. Food Chem. Toxicol. 24, 951-958.  
Serota, D.G., Thakur, A.K., Ulland, B.M., Kirschman, J.C., Brown, N.H., Coots, N.H., Coots, R.H. and Morgareidge, K. (1986b) A two-year drinking-water study of dichloromethane in rodents. II. Mice. Food Chem. Toxicol. 24, 959-965.  
NTP (1986) Toxicology and carcinogenesis studies of dichloromethane in F344/N rats and B6C3F<sub>1</sub> mice. NTP TR 306.

#### 3. 6 水生生物への影響

データなし。

#### 3. 7 処理方法<sup>1)</sup>

水中のジクロロメタンを除去する方法には、活性炭吸着と曝気がある。

ジクロロメタンはトクロロエチレン等比べて水溶解度が高いために、活性炭に対する吸着力が弱い。ジクロロメタンのある粒状活性炭による吸着実験では、平衡濃度1,000及び100mg/Lにおける吸着量がそれぞれ1.3及び0.09mg/g活性炭であった。ジクロロメタン20mg/Lを含む原水を1μg/L以下に処理するために、処理水1L当り467mgの活性炭を使用した例もある。この処理では、2筒直列の活性炭吸着筒を用いており、空筒接触時間を262分間と非常に長くとした。

ベンチスケールの曝気装置によるジクロロメタンの除去実験では、原水濃度225mg/L、気液比15:1で、82%の除去率がえられた。曝気による処理は効果的であるが、ジクロロメタ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。

#### 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。

#### 3. 8 法規制等

##### (1) 規制対象物質の指定<sup>1)</sup>

化審法：2-36

労働安全衛生法：有機溶剤(施行令別表6の2)

危険物船舶運送及び貯蔵規則：毒物(第3条告示別表第4)

航空法：毒物(施行規則第194条告示別表第9)

##### (2) 労働環境大気許容濃度

日本産業衛生学会<sup>2)</sup> 時間加重平均値 : 100 ppm (350 mg/m<sup>3</sup>)

米国 ACGIH<sup>3)</sup> 時間加重平均値 : 50 ppm (174 mg/m<sup>3</sup>)

1984年

OSHA<sup>3)</sup> 時間加重平均値 : 500 ppm

天井値 : 1000 ppm

天井値(任意の2時間のうち5分間) : 2000 ppm

NIOSH<sup>4)</sup> (発がん性物質に指定。可能な限り低濃度とする)

(3) 環境水水質基準

(4) 飲料水水質基準

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)(案)<sup>5)</sup> : 0 mg/L 1990年

最大汚染濃度(MCL)(案)<sup>5)</sup> : 0.005 mg/L 1990年

(5) 発がん性評価

IARC<sup>6)</sup> : 2B(発がん性の可能性があるもの)

米国EPA<sup>7)</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) 化学工業日報社(1992) 11892の化学商品.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) National Institute for Occupational Safety and Health(1988) NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health Standards 1988.
- 5) U.S. EPA(1990) Fed. Reg. 55(143), July 25, 1990.
- 6) International Agency for Research on Cancer(1987) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Supplement 7.
- 7) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.