

報告

埋立地の浸出水中の有機化合物について —塩化ビニル製シートからの溶出有機化合物—

福井 博、淡路宣男
(環境工学部)

Organic Substances in Leachate from Landfill — Extractable Organic Substances from Polyvinyl Chloride sheet —

Hiroshi FUKUI, Nobuo AWAJI
(Environment Engineering Division)

1. はじめに

廃棄物の埋立地では、浸出水による地下の汚染を防止するため、その底面や側面に土木用のシートを敷き、しゃ水することが一般的となっている。しかし、これに用いるシートは有機化合物の重合製造物であることから、それらに用いられる添加剤等が水に溶出することが十分考えられ、新たな環境汚染を引き起こす可能性も否定できない。そこで、この用途に多く用いられている塩化ビニル製シートの溶出試験を行い、水に溶出する有機化合物の質と量について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 装置

ガスクロマトグラフ(GC)には水素炎イオン化検出器(FID)付き島津ガスクロマトグラフ15A型を用い、記録計には島津クロマトパック C-R4A を使用した。ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)には島津 QP1000型を使用した。

2.2 実験材料

製造メーカーの異なる市販の塩化ビニル製シート(厚さ1.0、1.5mm)の10種を用いた。

2.3 有機化合物の同定方法

2.3.1 溶出試験

シートを2.5cm角に切断し、埋立地内部の液性が異なることを考慮して、3種の異なる溶液(25ml)を用い、60℃で24時間(静置)溶出した。なお、アルカリ性溶液での溶出試験には0.2M炭酸緩衝液(pH10.5)を、酸性溶液での溶出試験には0.2M酢酸緩衝液(pH4.8)を、中性溶液での溶出試験には蒸留水を用いた。

2.3.2 試料の精製

シートの溶出試験から得た溶出液を酸性条件下での抽出には1N塩酸溶液を用いてpH2に、またアルカリ性条件下での抽出には1N水酸化ナトリウム溶液を用いてpH11に調整した。pH調整後、試験溶液(3ml)を酢酸エチル(3ml、3回)で抽出し、得ら

れた有機層を窒素気流下で溶媒留去し、残さにトルエン(100 μ l)を加え、そのままあるいは誘導体化後にGCまたはGC/MSの試料溶液とした。

2.3.3 誘導体化

溶出液中の未知物には不揮発性物質の存在も考えられることから、これらを誘導体に導き、揮発性を高めることとした。すなわち、Trimethylsilyl (TMS)誘導体化は2.3.2で得られた試料にN,O-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) 20 μ lを加えて、60℃で30分間反応させた。一方、Pentafluorobenzyl (PFB)誘導体化は試験溶液(3ml)に1N水酸化ナトリウム(0.5ml)、Pentafluorobenzyl Bromide (PFBBR) (100 μ l)および酢酸エチル(試験溶液と同量)を加え10分間振とうし、60℃で2時間加温した後、遠心分離により得られた有機層を窒素気流下40℃で溶媒留去し、残さをトルエン(100 μ l)に溶解した。

2.3.4 GCおよびGC/MS条件

(1)GC条件

カラム及びカラム温度：

CBP-5 (5%Phenylmethylsilicon,25m \times 0.33mm id.0.5 μ m ,film thickness 島津製)、180℃で1分保持し、昇温速度5℃/分で250℃まで昇温後10分間保持

注入口および検出器温度：280℃

試料注入方法：スプリットレスモード、サンプリング時間2.0分

キャリアーガス：N₂=線速度45cm/sec、パージ流量=5ml/分、スプリット流量=33ml/分、メイクアップガス流量=45ml/分

(2)GC/MS条件

カラム及びカラム温度：

CBP-5 (5%Phenylmethylsilicon,25m \times 0.33mm id.0.5 μ m ,film thickness 島津製)、180℃で1分保持し、昇温速度5℃/分で250℃まで昇温後10分間保持

注入口および検出器温度：280℃

試料注入方法：スプリットレスモード、サンプリング時間2.0分

キャリアーガス：He=線速度44cm/sec、パージ流量=1ml/分、スプリット流量=31ml/分、メイクアップガス流量=30ml/分

セパレータ温度及びイオン源温度：250℃

イオン化モード：EI,70eV

2.4 有機化合物の定量方法

2.4.1 溶出試験

埋立地内での水の移動あるいは内部からの発熱等を加味した条件で10種類のシートについて溶出試験を行った。溶出液には、埋立地浸出水の液性が中性の場合が多いことから、今回は蒸留水のみを用いた。シートを2.5cm角に切断し、蒸留水25mlを加え、60℃、100rpmで30分間振とうした。

一方、シートから有機化合物が継続して溶出するか否かを調べるために、1種類のシートについて繰り返し溶出試験を行った。前述の条件で振とう後、溶出液を分離し、新たに蒸留水を25ml加え、30分間振とうすることを10回繰り返した。

2.4.2 精製法

シートの溶出試験から得た溶出液(3ml)に内標準として1,2,3,6テトラヒドロフタル酸ジ(2エチルヘキシル)のトルエン溶液(1000mg/l)を1 μ l加え、酢酸エチル(3ml,3回)で抽出し、得られた有機層を窒素気流下で溶媒留去し、残さにトルエン(100 μ l)を加え、GCの試料溶液とした。

2.4.3 検量線

各標準品0.005~10 μ gのそれぞれに内標準1.0 μ gを加え窒素気流下で溶媒を留去し、トルエン100 μ lに再溶解後GCに付し、内標準とのピーク面積比より検量線を作成した。

2.4.4 添加回収試験

絶対回収率は溶出試験に用いた蒸留水に各標準品1.0 μ gを加え、試料と同条件で抽出し内標準1.0 μ gを加えて求めた。相対回収率は抽出前に標準品と内標準1.0 μ gを加え、他は絶対回収率と同様に求めた。

3. 結果及び考察

3.1 塩化ビニル製シートの溶出液に含まれる有機化合物の同定

一般に埋立地内のしゃ水シートは、埋め立てられ

たごみの種類によって液性の異なる浸出水に接することから、塩化ビニル製シートからの溶出物の検索にはそれぞれの状況を加味してアルカリ性、酸性、中性の溶出液を用いて行った。まず、蒸留水を用いた溶出試験を行い、その溶出液を中性、酸性またはアルカリ性条件下で抽出し、そのままGCに付したところ、いずれの液性で抽出した場合にもほぼ同様のガスクロマトグラムが得られた。そこで、中性条件下で抽出した試料を用い、マスキロマトグラフに付して未知のピークの同定を行った。その結果、DBP、チヌビンP、ビスフェノールA、およびDEHPの存在がうかがわれたので、それらの標準品をGC/MSに付し、保持時間とマススペクトルが一致することを確認し、これらを同定した。

つぎに、不揮発性物質は測定されていないことが考えられるため、上述の3つの液性下での抽出物をTMS誘導体に導き、溶出した物質の揮発性を高め、再度検索を行った。これらのガスクロマトグラム上には多くの未知ピークがみられたが、溶出液を中性条件下で抽出しTMS化した場合に他の2種の抽出条件から得られるピークが含まれることから、この試料をGC/MSに付し未知物質の検討を行った。その結果、誘導体に導かずに検索した場合に認められた物質以外にパルミチン酸とステアリン酸の存在が確認された(図1)。

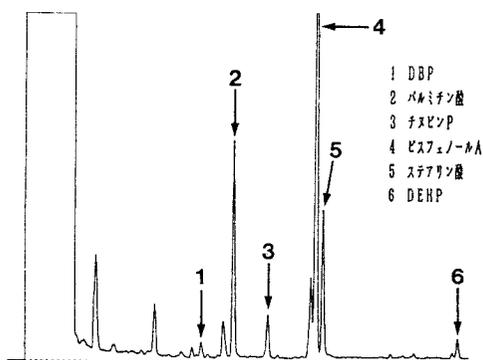


図1 溶出試験溶液抽出物のガスクロマトグラム (TMS誘導化後)

また、溶出液中には水溶性で有機溶媒に抽出されにくい物質が存在することも想定される。そこで、未知物質の脂溶性を高めることを目的に、一般に水溶液中でもアミノ基あるいはカルボシキル基の誘導

体化が可能なPFBBrを用いて誘導体化を行った後、有機溶媒で抽出し、得られた試料をGCに付したが、他の物質を同定することはできなかった。なお、酸性及びアルカリ性溶液を用いて溶出試験を行った場合にも、蒸留水を用いた溶出試験で確認された物質以外のものは同定されなかった。

3.2 有機化合物の定量

溶出物の検索結果から、溶出液の液性にかかわらず溶出される物質の質がほとんど変わらないことから、一般の埋立地の浸出水が示す液性、すなわち、中性条件下での溶出量について検討することとした。

10種類のシートについて、今回同定されたチヌビンP、ビスフェノールA、DEHPに着目し、溶出液の精製はこれらの物質の有機溶媒での抽出率がほぼ等しい中性条件下で行い、定量試験溶液とした。まず、定量法の検討を行ったところ、測定対象物4種の添加回収試験では、絶対ならびに相対回収率は共に80~100%と良好であった。この定量法を用いて4種の有機化合物の定量を行ったところ、溶出物質と量は製品間に多少の差が認められることが判明したが、いずれのシートからも何らかの物質は溶出されていた(表1)。

表1 シートからの添加剤の溶出量

試料	DBP	チヌビンP (mg/ℓ)	ビスフェノールA	DEHP
シートNo 1	0.093	0.020	0.34	2.8
2	<0.05	0.011	0.054	2.1
3	<0.05	0.019	0.052	1.4
4	0.092	<0.007	0.42	1.9
5	<0.05	<0.007	1.1	0.23
6	<0.05	<0.007	0.22	0.058
7	<0.05	<0.007	0.13	0.057
8	<0.05	<0.007	0.21	5.6
9	<0.05	<0.007	1.5	6.6
10	0.076	0.016	0.23	2.3

一方、継続的な溶出を調べることを目的に溶出試験を繰り返して行った場合、初回から10回目まではほとんど同じ量の溶出が認められ、長期にわたり徐々に溶出されることが示唆された。

4. おわりに

浸出水中に含まれる有機物の手がかりの1つとし

て、塩化ビニル製シートの溶出試験を行い、それらに使用されている添加剤の溶出を確認した。この結果は、塩化ビニル製シートが埋立地にしゃ水工として用いられた場合、添加剤等の有機化合物が埋立地の外側の土壤に少しずつ溶出していることを示唆しているものと思われる。一方、今回検出された DEHP、DBP などは直接人体に害を及ぼすものではないが、N.L.Wolfe らの報告¹⁾によれば消失半減期がかなり長い難分解性の物質故、地球上に蓄積し、遠い未来の人類の生活に何らかの影響を与えることも考えられる。そこで、環境をクリーンに保つために、埋立地に設けられる浸出水処理施設の適切な維持管理方法の見直しや、これから建設される埋立地に用いるしゃ水シートの選定基準を明確にすることなどが重要な課題であると思われる。

文 献

- 1) N.L.Wolfe, L.A.Burns et al. : Use of linear freeenergy relationships and an evaluative model to assess the fate and transport of phthalate esters in the aquatic environment,Chemosphere Vol.9,pp393-402(1980)