

II-16

プラスチック添加剤による地下水汚染調査

京都大学工学部 正員 米田 稔
 京都大学工学部 正員 井上 頼輝
 クボタ 武内 晴彦

1. 本研究の目的

本研究では、現在社会で幅広くかつ大量に用いられているプラスチック製品の可塑剤・酸化防止剤といった化学物質に着目し、これらプラスチック添加剤による地下水汚染の広がりの特徴を実際のフィールド調査により把握するとともに、その汚染特性に影響を与えると考えられる因子について実験的検討を行うことにより汚染特性の発生原因を明らかにすることを目的とする。

2. フィールド調査内容と分析方法

図1に示すK市内を流れるA川沿いの36地点（冬期は34地点）とK市南部郊外の農地4地点の計40地点（冬期は38地点）で1993年7月28日～8月4日（夏期）、12月10日～12月16日（冬期）の2回、主に家庭、工場で使用されている井戸から採水を行い水質調査を行った。また夏期の調査ではA川の1地点、冬期の調査では図1に示すようにB川の9地点でも採水し、試料水とした。

分析は、試料水2Lを固相抽出によりジクロロメタン3mlに濃縮し、これをGC-MSで測定した。測定項目はプラスチック製品の代表的な可塑剤であるDEHP（ジ-2-エチルヘキシル・フタレート）、DBP（ジ-7-フェニル・フタレート）と酸化防止剤に用いられているBHT（2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール）、Bis-phenol A（4,4'-イソプロピリデンビスフェノール）を対象とした。ただし、測定の際にDEHPとDBPは汚染の混入を防ぐことが極めて困難であったため、比較的これらによる汚染が少ないと考えられた深層地下水を水源とする水道水を用いたブランク試験を行い、このときの計数値を0とした。このため本研究での測定値は、DEHPで最大数 $\mu\text{g/l}$ 程度、DBPで最大0.数 $\mu\text{g/l}$ 程度過小評価している可能性がある。検出限界はDEHPが0.5 $\mu\text{g/l}$ 、DBPが0.1 $\mu\text{g/l}$ 、BHTが1 $\mu\text{g/l}$ 、Bis-phenol Aが100 $\mu\text{g/l}$ 程度である。

3. フィールド調査結果及び考察

夏期の調査では4物質ともほとんどのサンプルで検出された。これに対し冬期の調査ではDEHPが23地点で検出された以外ではBHTが2地点でごく低濃度で検出されたのみでDBP、Bis-phenol Aは全く検出されなかった。また、河川水質調査でも夏期は4物質とも検出されたが、冬期は4物質とも全地点で検出限界程度かそれ以下の値しか示さなかった。地下水について夏期の4物質と冬期のDEHP、BHTの濃度の平均値等を表1に、夏期の4物質の河川水中濃度を表2に、DEHPとBis-phenol Aの夏期の濃度分布を図2、図3に示す。なお表1の平均値は検出限界以下を0として求めている。また図2、図3中の

濃度の単位は $\mu\text{g/l}$ である。
 DEHPは水質環境基準の要監視項目に含まれており、その指針値は60 $\mu\text{g/l}$ である

表1 地下水中、DEHP、DBP、BHT、Bis-phenol Aの濃度範囲

	DEHP濃度 夏($\mu\text{g/l}$)	DBP濃度 夏($\mu\text{g/l}$)	BHT濃度 夏($\mu\text{g/l}$)	Bis-phenol A 濃度夏($\mu\text{g/l}$)	DEHP濃度 冬($\mu\text{g/l}$)	BHT濃度 冬($\mu\text{g/l}$)
平均値	47	0.7	9	210	11	0.05
最大値	210	5.7	14	620	82	1
最小値	検出限界以下	検出限界以下	4	検出限界以下	検出限界以下	検出限界以下
検出サンプル数	39	34	40	34	23	2

が、夏期の調査では10サンプルでこの値を超えており、最高濃度は表1に示すように210 $\mu\text{g/l}$ であった。

図2、図3をみると、住宅地等が多く人口密度の高い実線で囲んだ地域では両物質とも比較的高い値を

表2 夏期における河川水中4物質濃度観測値

DEHP	DBP	BHT	Bis-phenol A
27 $\mu\text{g/l}$	1.4 $\mu\text{g/l}$	9 $\mu\text{g/l}$	250 $\mu\text{g/l}$

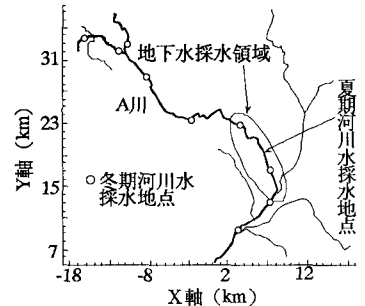


図1 調査領域

としていて、逆に山が隣接している畑地・水田なども比較的多い点線で囲んだ地域では比較的低い値をとっている。この傾向は他の2物質についても同じであった。しかし、実線で囲んだ地域を各採水地点ごとに見るとDEHPとBis-phenol Aの濃度間の相関はほとんど見られず、他の2物質についてはBis-phenol Aと非常に良く似た分布を示していた。この様に大まかに見ると4物質とも人口密集地で濃度が高く似たような分布をしている様子が見受けられるが、個々の井戸で見るとDEHPは他の3物質と相関が低く主たる汚染源又は環境への移行特性が違う可能性が高い。

4. 溶出実験

前述のようにプラスチック添加剤の地下水中等の濃度は夏期と冬期で大きく異なることが判明した。そこで、水温の違いによる溶出量の変化を調べるために軟質塩化ビニルフィルム(軟質PVCフィルム)を用いて溶出実験を行った。

実験概要：厚さ0.5mmの軟質PVCフィルムを約2cm角に切り、200ml三角フラスコにこれを15g入れたものをいくつか用意する。これに様々な水温の水150mlを入れ10分間振盪し、プラスチック添加剤の溶出量の違いを見る。

結果：溶出した物質はDEHP、Bis-phenol Aと可塑剤であるDOA(ジⁿ-2-エチルヘキシル・アジペート)であった。図4に示すようにBis-phenol Aについては水温が高いほど溶出量が多くなる傾向が見られた。他の物質については水温による溶出量の変化はBis-phenol Aほどはっきりとは認められなかったが、沸騰水では明らかに他の水温より物質の溶出量が多く、高水温で溶出量が増えることが予想される。なお、DEHP等の環境への移行経路としては、気化した後、雨水等に取り込まれることも考えられ、気化量の季節変化が河川水や地下水でのDEHPなどの濃度の季節変化の一因であることも考えられる。

5. 結論

プラスチック添加剤の調査では、現在までほとんど調査例の見あたらないBis-phenol Aが夏期に調査物質中最も高濃度の数百 $\mu\text{g/l}$ のオーダーで検出された。また、DEHPについては、夏期においては水質環境基準の指針値を調査対象井戸の約1/4で超えていた。

4物質の分布特性を検討することにより、大まかに見ると人口密集地で4物質とも濃度が高い傾向が認められたが、個々の井戸でみるとDEHPは3物質とは異なった濃度分布をしており、主たる汚染源・環境への移行特性が異なる可能性が考えられる。

軟質PVCシートからの溶出試験からプラスチック添加剤の溶出量は高温で多くなることが確認された。このような性質が濃度分布の季節変化を引き起こしている一因であると考えられる。

プラスチック添加剤による環境汚染調査は冬期だけ行ったのでは実態はつかめず、最も環境への負荷が大きくなると推定される夏期における調査が不可欠であると考えられる。

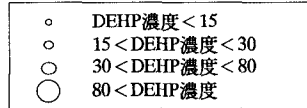


図2 DEHP濃度分布図(夏)

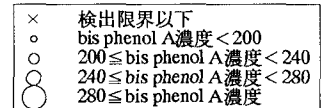


図3 Bis-phenol A濃度分布図(夏)

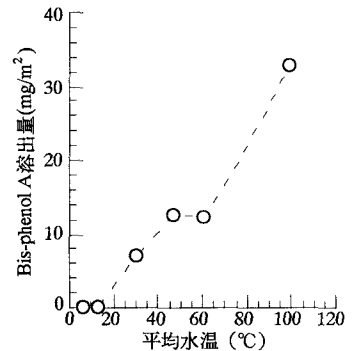


図4 Bis-phenol A溶出量の水温影響