

愛媛大学大学院 学生会員 ○大西豊, 時政博昭 愛媛大学工学部 正会員 西村文武
高知大学農学部 正会員 藤原拓 岡山大学大学院 正会員 小野芳朗

1. はじめに

ポリ塩化ビニルは、塩化ビニルモノマーを重合することにより生成されるものであり、上下水道用のパイプ、建設材料など、ライフラインを支えるものから食品用容器包装、業務用ラップフィルム等様々なものに使用されている。ポリ塩化ビニルには、可塑剤や酸化防止剤など種々の薬品が添加され、硬度や色など多様な特性を付加することができる。一方で、廃棄物となったポリ塩化ビニル製品からは、添加剤として用いられた種々の化学物質が溶出し、中には内分泌攪乱作用が疑われる化学物質もある¹⁾。しかし、有害化学物質の溶出特性についての詳細な知見は未だに得られているとは言い難い状況でもあり、今後明らかにしていく必要がある。

本研究では、ポリ塩化ビニル製品からの溶出物質としてフェノール類に注目した。フェノール類の溶出に及ぼす影響として考えられる温度条件と製品の硬度に注目して実験的に調査した。

2. 実験方法

本研究で用いたポリ塩化ビニル製品を表-1 に示す。各製品の硬度は JIS 規格²⁾に準拠して測定した。

溶出試験については、温度条件を 25℃、50℃、75℃、90℃とした。25℃、50℃、75℃は恒温器を用いて温度を一定に保った。

90℃の条件は湯せんにより温度を一定に保つことで設定した。

5 種類のポリ塩化ビニル製品をカッターナイフ、はさみ、電動のこぎりを用いて 1cm 角に切り、10g をガラス製フラン瓶〔102mL〕にはかり取った。超純水を水酸化ナトリウムと塩酸を用いて、pH 11 に調整し、試験用溶媒とし、上述のフラン瓶に空気が入らないように注意して注入した。溶出液は、製品毎に製品と試験用溶媒を混入したフラン瓶を 5 つ用意し、各温度条件で静置した。

実験開始後に、15 分後、1 日後、3 日後、8 日後、14 日後に、各々フラン瓶を 1 つずつ取り出し、プラスチック試料を除去後その時点での物質溶出後の溶液サンプルとした。これを試料水として pH、TOC を測定した。また、ガスクロマトグラフ質量分析計〔GC/MS〕を用いて、環境省外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアルに記載されているビスフェノール A〔BPA〕、クロロフェノール類の分析、及びアルキルフェノール類の分析方法の中の固相抽出法³⁾に準拠してフェノール類の測定を行った。GC/MS の詳細を表-2 に示す。今回、固相は VARIAN 社の ABS ELUT-NEXUS〔200mg/6mL〕を使用した。

3. 結果及び考察

硬さ試験の結果は、硬度が高いものから順に PVC-1,2,3,4,5 となった。フェノール類の分析については、どの溶出液からもビスフェノール A の溶出が確認された。しかし、クロロフェノール類 (検出限界:10ng/L)、アルキルフェノール類 (検出限界:ノニルフェノールで 100ng/L、それ以外のアルキルフェノール類で 10ng/L) の溶出は確認できなかった。溶出試験の結果例として図-1 に PVC-2 からの温度条件による BPA の濃度変化を示す。図-1 より温度が上がるほど BPA の溶出量が多くなること、また、経過日数が 3 日後以降は BPA の溶出濃度はほぼ平衡に達していることが示されている。他の PVC 製品からも同様の結果が得られている。

ビスフェノール A の溶出特性に対する温度の影響について定式化を行う。

試験用溶媒中の BPA の濃度変化を(1)式で、製品中の BPA の含有量変化を(2)式で表せると仮定した。

$$V \frac{dC}{dt} = MR \quad (1)$$

$$M \frac{dq}{dt} = -MR = -k(q - q^*) \quad (2)$$

ここで、 V は溶媒液の量〔L〕、 C は液相中のビスフェノール A の濃度〔mg/L〕、 t は時間〔day〕、 M は固相の量〔g〕、 R は

表-1 溶出実験に用いた PVC 製品

商品名	略称	硬度 (HDD)	用途	状態
N 社 内曲り PC50 新茶	PVC-1	硬質 77.2	雨樋	未使用
UD プロテクター2 号アイボリー	PVC-2	硬質 70.7	配線保護用品	未使用
LN-トウメイ 40cm×30cm	PVC-3	軟質 48.7	ランチョンマット	未使用
CLEAR MAT 600×450mm	PVC-4	軟質 32.2	車用マット	未使用
ソフターホース 18mm×23mm	PVC-5	軟質 23.6	ホース	未使用

表-2 GC/MS の詳細

分析機器名	分析機器の詳細
ガスクロマトグラフ	Agilent Technologies 6890N
質量分析計	JEOL JMS-K9
カラム	FRONTIER LAB Ultra ALLOY:UA-5(P)

溶出速度[$\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{hr})$], k は溶出速度定数[$1/\text{day}$], q は固相中の BPA の含有量[mg/g], q^* は平衡時における固相中の BPA 含有量[mg/g]である。(1), (2)式から試験用溶媒中の BPA の濃度は(3)式で表すことができる。

$$C = q_0 \frac{M}{V} (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

ここで, q_0 は最大溶出可能量である。

(3)式において, q_0 と k を最小二乗法により実測値と最もフィットする値を推定した。各製品における温度と q_0 の関係を図-2に示す。PVC-2を除いて25℃における q_0 の値は, 50℃に比べて高い値となっている。これは50℃の時 pH の低下が25℃に比べて著しく, BPA の溶出に影響があったことが理由に考えられる。PVC-5はBPAの含有量自体が少なく, 温度による影響が顕著に表れるにまでならないことが考えられた。他の製品は温度が上がると共に q_0 が増加している結果となった。

また, 初期の固相中からの BPA の溶出速度について考察した。

$$(1), (2) \text{式より, } \left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} = q_0 k \quad (4)$$

となる。各製品における温度と $q_0 k$ の値の関係を図-3に示す。温度が上がるほど初期の溶出速度は速くなっていることが分かる。温度影響は, アレニウス式に従うとし, また本実験での温度条件範囲では, 温度定数を用いた指数関数として表現できるとすると, 温度影響項を含めた式は各々下記ようになる。

$$q_0(T) = q_0 \theta_{q_0}^{T-25} \quad (5)$$

$$q_0 k(T) = q_0 k \theta_{q_0}^{T-25} \theta_k^{T-25} \quad (6)$$

ここで T は, 設定温度[℃]である。

各製品の q_0 の温度定数 θ_{q_0} と $q_0 k$ の温度定数 $\theta_{q_0} \theta_k$ を表-3に示す。 θ_{q_0} は1.001~1.079, $\theta_{q_0} \theta_k$ は1.011~1.064の範囲の値になり, 温度の影響の大小について定量的に示されている。製品により, BPA の溶出速度に及ぼす温度の影響も異なる結果となった。一般に軟質のものは可塑剤が多く添加されるが, 可塑剤の使用量とBPAの使用量には必ずしも相関があるとは言えず, 本研究においても硬度と温度定数の間には明確な関係は見られなかった。

4. まとめ

ポリ塩化ビニル製品からのフェノール類の溶出は, ビスフェノール A のみ確認できた。温度が高いほど最大溶出可能量, 溶出速度が速くなることが分かった。初期の溶出速度は $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-3} [\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{day})]$ の値となることが分かった。硬度による最大溶出可能量, 溶出速度の関係は確認出来ず, 各製品それぞれに異なっていることが分かった。

謝辞

本研究の一部は, 科学技術振興調整費・重点課題解決型研究「廃棄物処分場の有害物質の安全・安心保障」(代表: 小野芳朗 岡山大学教授)により実施されました。またプラスチックの硬さ試験実施に際し, タケチ工業ゴム(株)技術部 堀内健太郎氏に協力を得ました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 坂本広美, 福井博, 惣田昱夫, 金子栄廣: 最終処分場浸出水から検出されるビスフェノール A とその起源に関する研究, 廃棄物学会論文誌 Vol.15, No.6, pp.511-520, 2004.
- 2) JIS 規格書, K, 化学: プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法, pp.341-345, 1986.
- 3) 環境省外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアル, http://www.env.go.jp/chemi/end/manual/pdfs/03_aps.pdf

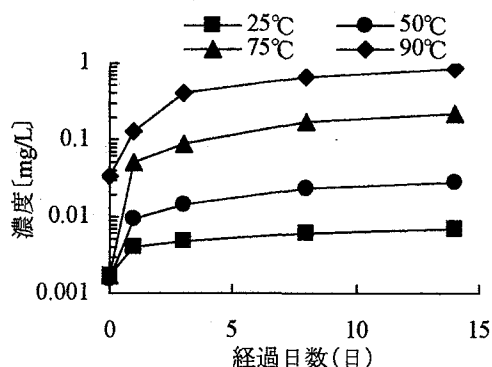


図-1 PVC-2 温度別 BPA の濃度変化

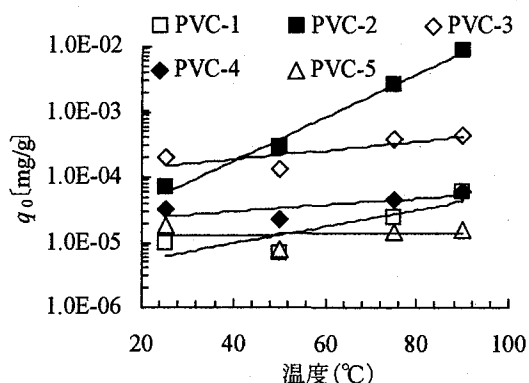


図-2 温度と q_0 [mg/g]の関係

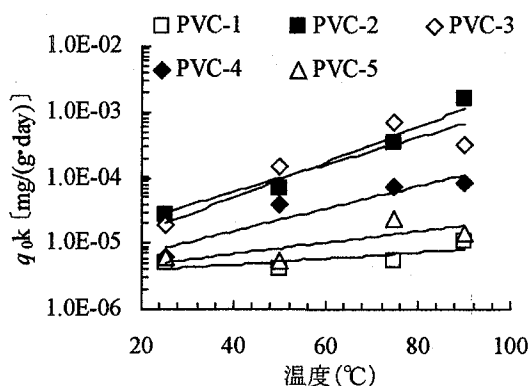


図-3 温度と $q_0 k$ [$\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{day})$]の値の関係

表-3 q_0 の温度定数 θ_{q_0} と
 $q_0 k$ の温度定数 $\theta_{q_0} \theta_k$

サンプル名	θ_{q_0}	$\theta_{q_0} \theta_k$
PVC-1	1.030	1.011
PVC-2	1.079	1.064
PVC-3	1.016	1.049
PVC-4	1.012	1.040
PVC-5	1.001	1.020