



Title	内分泌かく乱物質の埋立廃棄物層内における収着と分解に関する研究
Author(s)	中津, 隆文; 朝倉, 宏; 田中, 信壽
Description	第10回衛生工学シンポジウム (平成14年10月31日 (木) -11月1日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 6 廃棄物 . 6-10
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 10, 185-188
Issue Date	2002-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7132
Type	departmental bulletin paper
File Information	10-6-10_p185-188.pdf



6-10 内分泌かく乱物質の埋立廃棄物層内における収着と分解に関する研究

○中津隆文、朝倉 宏、田中信壽（北海道大学大学院）

1. 背景・目的

近年野生生物の生殖異変の報告から内分泌かく乱物質（Endocrine Disrupting Chemicals：以下 EDCs）が問題になっている。EDCs はそのほとんどがプラスチック・農薬類・界面活性剤など我々が身の回りで使用している物質に含まれている。そのため、さまざまな物質が廃棄物として運び込まれる廃棄物処分場には EDCs が集中していると考えられる。

実際、廃棄物処分場の浸出水中には、各プラスチック樹脂の原料であるビスフェノール A や塩化ビニル樹脂の可塑剤であるフタル酸エステル類などが高頻度・高濃度で検出されている¹⁾ ²⁾。また、朝倉の研究³⁾によると、埋立終了後の初期段階に 100 μg/L 以上の高濃度で検出されたビスフェノール A が 15 年後には数十 μg/L に減少していたり、フタル酸ジエチルヘキシルが初期段階から継続して 10~100 μg/L 程度の濃度で推移していた。このような EDCs の流出傾向の違いは、埋立廃棄物層内における収着と分解の作用によるものではないかと考えた。そこで、埋立廃棄物層内における EDCs の収着と分解作用を解明することが本研究の目的である。なお、収着(sorption)という言葉は、吸着(adsorption)と吸収(absorption)を包含した意味で使用している。

2. 対象 EDCs と固体試料

本研究では、環境中および埋立地浸出水中に高濃度・高頻度で検出される EDCs として、表 1 に示すアルキルフェノール類(AP)とフタル酸エステル類(PAE)の 2 物質群(計 8 物質)を対象とした。

また、実験で使用する模擬埋立物として、廃棄物埋立地中(A 処分場、B 処分場)から採取した埋立物をもとに混合ごみ試料・不燃ごみ試料・焼却灰試料・覆土試料の 4 種類の固体試料を作成した。混合ごみ試料は、A 処分場の埋立物を模擬しており、紙類 48%、プラスチック 23%、木・草・土 8%、布類 7%、金属 5.5%、ガラス 5.3%、ゴム・革 1.2%の重量割合(wet base)に調整した。不燃ごみ試料は、B 処分場の埋立物を模擬しており、がれき 33%、ガラス・金属 20%、焼却灰 20%、土 20%、プラスチック 4%、紙・木・布 3%に調整した。焼却灰試料は焼却灰(B 処分場)のみを、覆土試料は覆土(A 処分場)のみを実験で使用した。

表 1 測定対象物質^{5) 6)}

物質群の名称	物質名	略称	分子量	融点	沸点	logPow※	主な用途	環境への影響
アルキルフェノール類 (AP)	4-t-Octylphenol	4tOP	206	85	-	3.7	界面活性剤、インク	魚類が雌雄同体化
	4-n-Octylphenol	4nOP	206	84	276	-		
	Nonylphenol	NP	220	45	295	3.3	ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂	動物実験でエストロゲン作用
Bisphenol A	BPA	228	158	220	3.6			
フタル酸エステル類 (PAE)	Diethyl phthalate	DEP	222	-3	295	2.6	プラスチック可塑剤	エストロゲン活性を示す
	Dibutyl phthalate	DBP	278	-35	340	4.6		
	Butyl benzyl phthalate	BBP	312	-35	370	4.4		
	Diethylhexyl phthalate	DEHP	391	-55	386	5.9		

※ log Pow : オクタノール/水分配係数

3. 実験方法

(1) 収着実験

1L の共栓付三角フラスコに埋立物試料 10~50g と水 500mL、および濃度調整した各種 EDCs 混合溶液を添加し、栓をして 15 時間振とうする(図 1 は概略図)。実験条件は、温度を 40℃、振とう速度を 180rpm に設定した。振とう後に液相をガラスファイバーフィルター(1 μm)で

ろ過し、これを試料水とする。各物質群に適した前処理方法に従い、試料水に含まれる EDCs を有機溶媒を用いて抽出した。有機溶媒中に抽出された EDCs は GC/MS を用いて定量した。なお試料水の前処理は「外因性内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル」⁴⁾ に準じて行った。EDCs 溶液の濃度は 5 段階に変化させ、振とう後の EDCs 平衡濃度と固体試料への収着量をプロットし、収着等温線を作成する。

(2) 分解実験

200mL のガラス製酸素びんに水 (約 150 mL) と埋立物試料 50g を入れ、各種 EDCs を添加して密閉する (図 2)。これを多数作成し、廃棄物層内の温度を想定して 35°C の暗所に静置する。一定期間 (3 日, 7 日 1~6, 12 ヶ月) 経過後に酸素びんを開封し、液相をガラスファイバーフィルターでろ過し試料水とする。収着実験と同様の方法で液相中の EDCs を定量する。

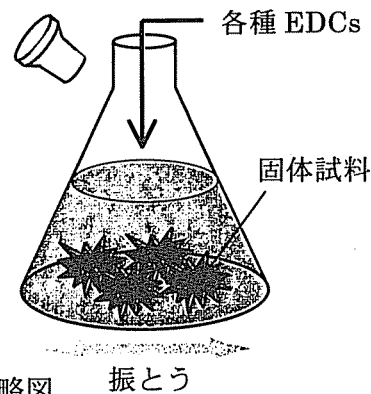


図 1 収着実験概略図

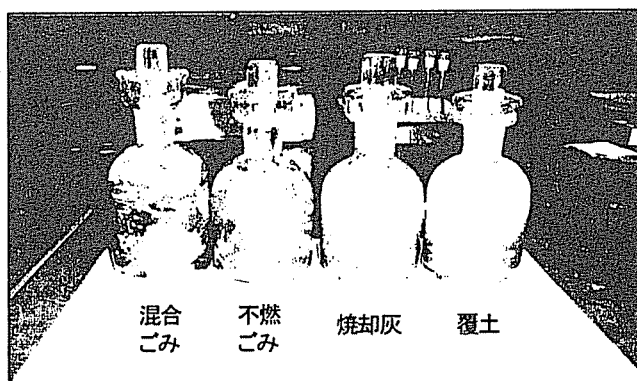


図 2 分解実験の様子

4. 結果と考察

(1) 収着実験

収着実験の結果を図 3 (BPA、DEHP) に示す。ろ液中の EDCs 平衡濃度に対する埋立物試料への EDCs 収着量をプロットしたもので、各埋立物試料毎にほぼ直線性が認められた。この傾きは分配係数に相当する値であり、それぞれの分配係数を表 2 にまとめた。分配係数の検討を行うために、各埋立物試料の熱灼減量 (IL) と各 EDCs のオクタノール/水分配係数 (logPow) も併記した。logPow とは液体の疎水性を表す数値である。logPow の値は多数の文献値を平均しており、DBP と BBP の logPow が逆転する可能性がある。なお、表 2 中の括弧で囲んだ数値はデータ間の相関係数が小さく収着等温線の直線関係が疑わしいため表記した。表 2 より、DBP、BBP および DEHP は埋立物試料に収着しやすく、DEP と BPA は収着しにくいことがわかった。

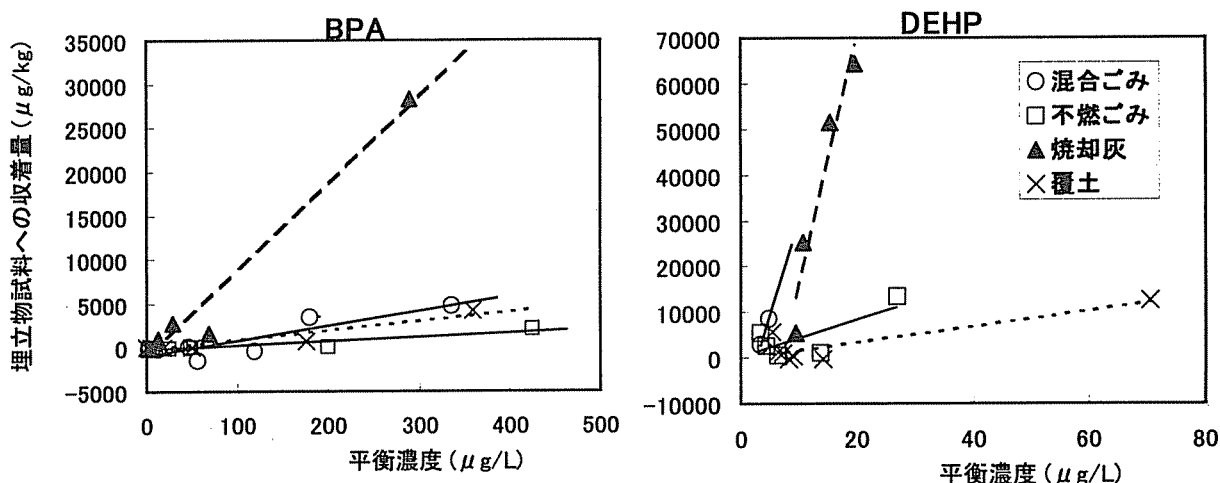


図 3 収着実験結果

表 2 収着実験から得られた分配係数

	IL(%)	4tOP	4nOP	NP	BPA	DEP	DBP	BBP	DEHP
混合ごみ	78	820	830	910	17	4	2040	6200	4100
不燃ごみ	15	130	900	(2910)	(5)	34	300	530	400
焼却灰	8	120	750	(2570)	(100)	450	4480	(22000)	5500
覆土	6	8	50	110	10	1	26	36	200
log Pow		3.7	-	3.3	3.6	2.7	4.5	4.2	4.0

(IL:熱灼減量 log Pow:オクタノール/水分配係数)

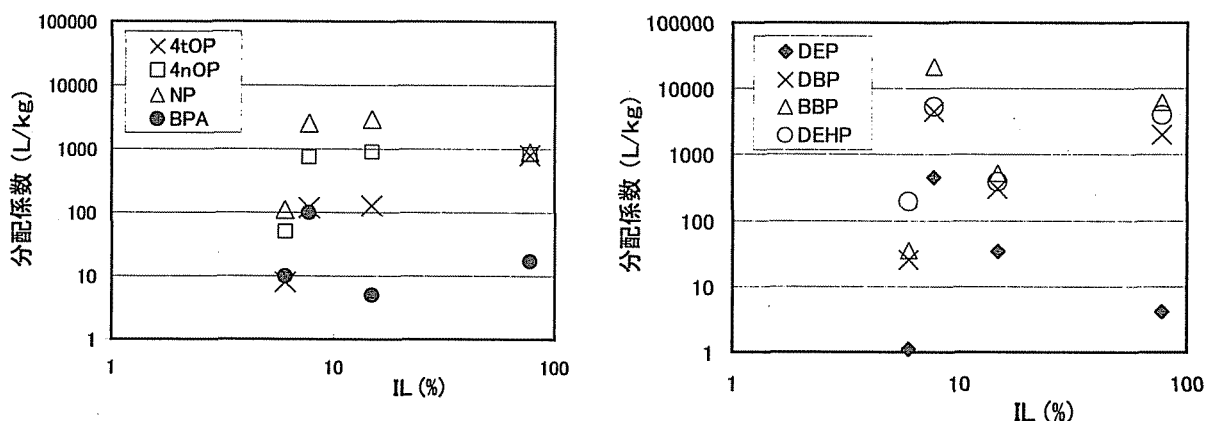


図 4 IL と分配係数の関係

表 2 をもとに熱灼減量 (IL) と分配係数との関係をグラフにしたのが図 4 である。焼却灰が他の試料に比べて分配係数が特に高いことがわかる。焼却灰を除くと、分配係数は IL と正の相関にあり埋立物中の有機物量が多いほど収着しやすい傾向がみられる。このことから IL によって分配係数を予測できる可能性がある。

次に、本実験で得られた分配係数は信頼できるかを確かめるために、各 EDCs の logPow と分配係数を比較した。図 5 より分配係数は logPow と正の相関を示す傾向があることがわかった。

(2) 分解実験

現在 90 日経過までの分解実験が終了している。どの埋立物試料においても EDCs 濃度の減少が認められたが、特に液相中の EDCs 濃度変化のうち覆土について図 6 に示す。グラフに示した EDCs の初期添加濃度は $100 \mu\text{g/L}$ である。また図の点線で示した値は、収着実験で求められた分配係数をもとに、EDCs の収着が完了したと仮定した時の EDCs 濃度である。まずアルキルフェノール類に着目する。4tOP と 4nOP は 7 日以降に予想平衡濃度より濃度が下がっていることから、4tOP が分解されたために濃度が減少したと考えられる。一方、BPA は 90 日現在予想平衡濃度に達したにすぎず未だ大きな分解が始まっていない可能性がある。次にフタル酸エ

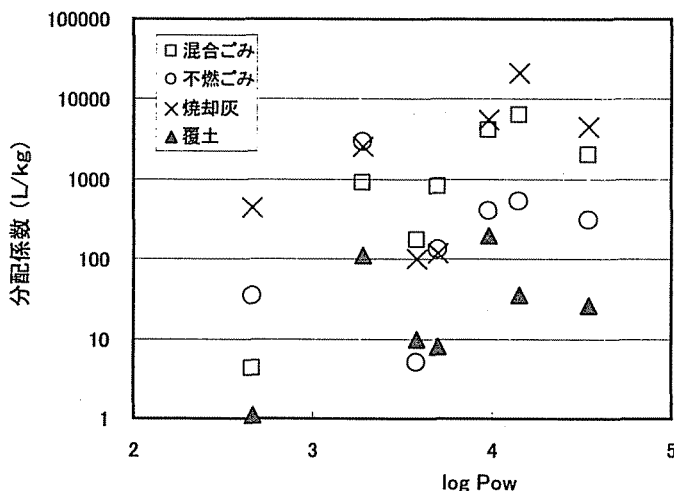


図 5 log Pow と分配係数の関係

ステル類に着目すると、DBP と BBP は 20 日を境に予想平衡濃度より濃度が下がっていることから分解性が認められた。他の埋立物試料においても同じような傾向が見られた。このように、廃棄物層内における EDCs の分解性には、物質間に違いがみられた。

5. まとめ

収着実験により、DBP、BBP および DEHP は埋立物試料に収着しやすく、DEP と BPA は収着しにくいことがわかった。この結果から、前者はごみ層内に残留して長期間流出し、後者はごみ層内から早く洗い出される傾向がうかがわれる。EDCs と埋立物の間の分配係数は、埋立物（焼却灰を除く）の熱灼減量と正の相関があることから、IL が高いほど収着しやすい傾向があることがわかった。このことから、IL によって分配係数を予測できる可能性があるといえる。しかし、焼却灰については分配係数が特に高く、その IL から予想されるよりずっと高い収着能を示した。また、分配係数の信頼性を確認するために各 EDCs の logPow との関係調べると、正の相関を示す傾向があった。

分解実験により、廃棄物層内における EDCs の分解性に違いがみられた。4tOP、4nOP、NP、DBP、BBP に分解性が認められたが、BPA、DEP、DEHP については分解量が小さかったと考えられる。今後埋立物による分解速度の違いなども検討していきたい。

6. 参考文献

- 1) 安原昭夫ら：廃棄物埋立処分地における化学物質の挙動解明（第1報）模擬埋立地予備実験におけるホウ素、有機りん酸エステル類とフェノール類の溶出、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.827-829（1998年）
- 2) 浦瀬太郎ら：異なる形式の廃棄物処分場の浸出水中の微量有機成分の計測とその浸出水処理過程での挙動、水環境学会誌、22,1、pp.293-305（1999年）
- 3) 朝倉宏ら：廃棄物埋立地浸出水中の外因性内分泌かく乱物質に関する研究、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集Ⅱ、pp.1017-1019（2001年）
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル
- 5) (財)化学物質評価機構：化学物質ハザード・データ集、1997年、第一法規出版株式会社
- 6) 都立衛生研究所生活科学部乳肉衛生研究科：内分泌かく乱物質（67物質）データ集（1998）

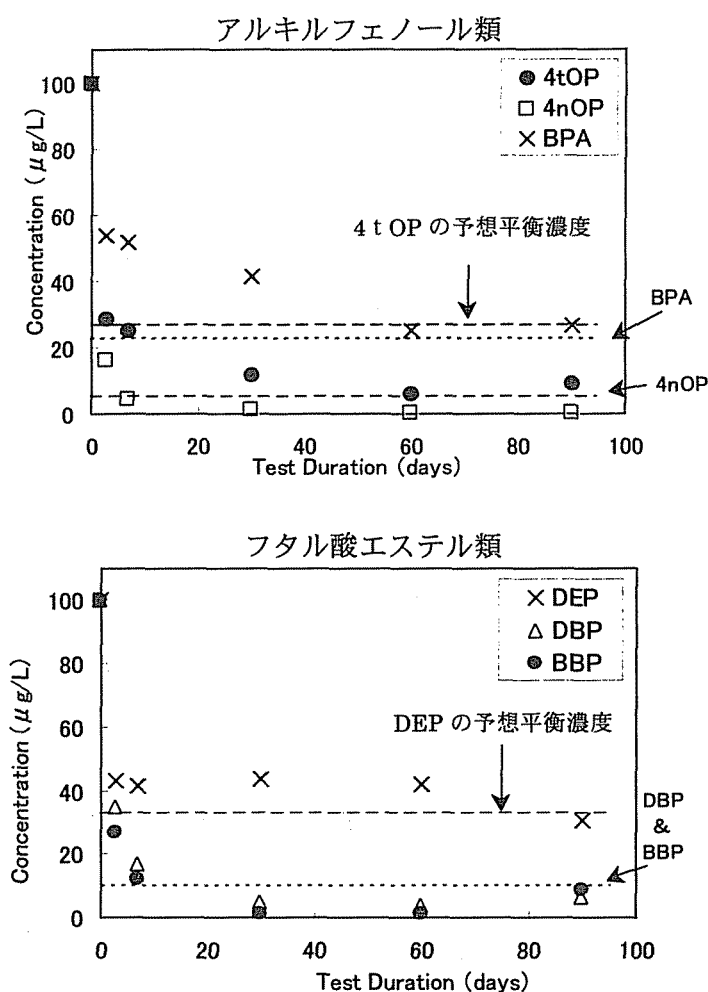


図6 覆土層における分解実験結果