

プラスチックから発生する化学物質の定性および定量分析

Qualitative and Quantitative Analysis of Chemicals emitted from Plastic

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 地球環境工学研究室
66745 小川晃旦 (修了年月: 2008 年 3 月)

指導教官: 影本浩教授・阿久津好明准教授

Keywords: Plastic, Polyethylene, Polyvinylchloride, Polypropylene, Compression

1. 研究背景

廃棄物問題は、わが国の重要な環境問題の一つとなっている。現在、国を挙げて循環型社会の構築に向けた法体系が整えられ、積極的にリサイクルが行われている。

そのリサイクル関連の法体系の一つに「容器包装リサイクル法」がある。容器包装リサイクル法は、容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律で、従来の「市町村」のみが処理の責任を負う考え方から、「消費者」、「市町村」、「事業者」に責任を分配することを規定したものである。これにより、市町村は分別収集のみを担うことになった。そこで、より効率的な回収を達成するため、各地にゴミ処理中継所（以下、中継所）が建設された。

中継所は、分別排出されたプラスチックを PET ボトルとその他プラスチック製容器包装に分け、異物などを取り除き、圧縮梱包する施設である。この施設でゴミを減容化することによって輸送トラックを減らし、輸送コストや輸送による環境負荷を低減することに大きく貢献している。しかしながら、この中継所を巡って 1996 年に問題が発生した。所謂、「杉並病」問題である。

「杉並病」とは、1996 年、杉並区井草の中継所(杉並中継所)が稼働し始めてから、周辺住民に健康被害が生じたという一連の問題である。現在、杉並病は杉並中継所から発生した化学物質による化学物質過敏症であると考えられているが、正確な原因や、明確な杉並中継所との因果関係は依然として分かっていない。

現在、中継所との因果関係がないという理由から、杉並中継所に似た中継所は各地

に建設されようとしている。そのため、杉並病の原因を解明し適切な対応を取らなければ、第二、第三の杉並病が発生する危険性があると考えられる。現在、早急な杉並病の原因解明が求められている。

2. 研究目的および方針

本研究室では以前より、杉並病の原因の一つの可能性として、プラスチックの圧縮に着目してきた^{[1],[2]}。この背景として、杉並中継所に運ばれてくるごみの半分以上がプラスチックであり、またプラスチックに機械的なエネルギーを加えると分解することが報告されていることが挙げられる^{[3],[4],[5]}。そこで本研究では、プラスチックを放置および圧縮することによって、どんな化学物質がどれだけ発生するかを分析することを目的とする。

そこで、プラスチックを放置・圧縮した際に生じる化学物質に関して定性分析・定量分析を本研究では行っていく。

定性分析は、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) を用いて行う。これにより、定量分析を行う際の対象となるターゲット物質の決定と、前任者の実験結果の再現性を検討する。

定量分析は、ガスクロマトグラフ (GC) を用いて行う。定性分析で発生を確認した物質に対して、主要なピークをもつ物質を数種ピックアップし、それらについて検量線を作製し、発生量の推算を行う。

なお、プラスチック試料として、ポリエチレン (PE)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリプロピレン (PP) の 3 種を用い、形状は球形のものを使用した。

3. 実験方法

本研究では、放置および圧縮試験に専用の圧縮試験機（株式会社丸東製作所製）を用いた。圧縮試験機の概要を Fig.1 に示す。また、プラスチックは旭化成ケミカル社製の直径 24mm の球形試料を使用した。

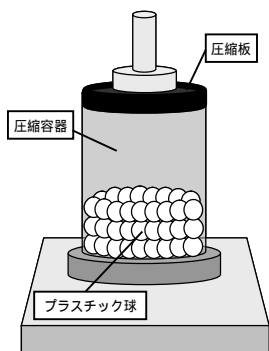


Fig.1 圧縮試験機

3. 1. GC-MS 分析

放置実験は、プラスチック球を 200 個（約 1.7kg）を圧縮容器の中に入れ、圧縮板を容器の上部で固定し、中を密閉にし、窒素ガスで充填した。その状態のままで、3 もしくは 8 日間放置した。その後、容器内の気体を、キャニスターおよび捕集管（GLサイエンス株式会社製, Tenax TA 20/30）に捕集し GC-MS によって分析した。

圧縮実験は、放置実験同様に、球形試料を圧縮試験機に入れセットし、圧縮板によって PE 球を 3.6kgf/cm² の力で 10 分間圧縮した。その後、一度圧縮板を上げて内部を窒素で充填し、放置実験と同様の方法でガス試料を捕集し、分析した。分析条件は放置実験のものと同じである。

3. 2. GC 分析

プラスチック球を放置および圧縮することによって発生する化学物質の GC 分析を行った。

放置実験は GC-MS 分析と同様の方法で行った。捕集管によって 1L（吸引速度 100ml/min）捕集した後、GC（島津製作所製, GC-14A）によって分析を行った。カラム温度は、-40 で 3 分間保持し、30K/min で 20 まで昇温、その後 120 まで 4K/min の速度で昇温していった。圧縮実験も GC-MS 分析と同様の方法で行った。

3. 3. 検量線の作製

PE、PVC、PP の 3 種のプラスチックから発生した化学物質の中で、発生量が多か

った上位 5 種に関して、GC における検量線の作製を行った。

まず、真空瓶をポンプで減圧にする。その後、試薬をマイクロシリンジを用いて 0.2 ~ 1.0 μ l 注入する。そして高純度窒素で真空瓶内を充填し、試薬を完全に気化させ試料ガスを作製する。そのガスをマイクロシリンジで 0.1 ~ 1.0ml 採取し、GC に注入して分析を行った。一つの物質に対して濃度を変化させ、数回分析を行った。その結果（ピーク面積）を基にしてその物質の検量線を作製した。

また、その検量線を用いて発生した各物質の量の推算を行った。

4. 結果および考察

4. 1. GC-MS 分析

3 種のプラスチックの放置 GC-MS 分析結果を Fig. 1、Fig. 2、Fig. 3 に示す。

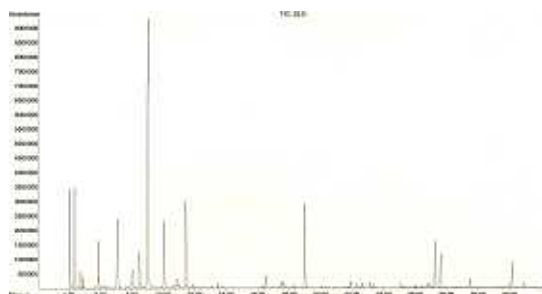


Fig. 1 PE 放置 GC-MS 分析チャート

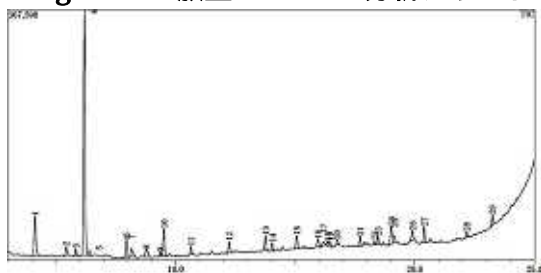


Fig. 2 PVC 放置 GC-MS 分析チャート

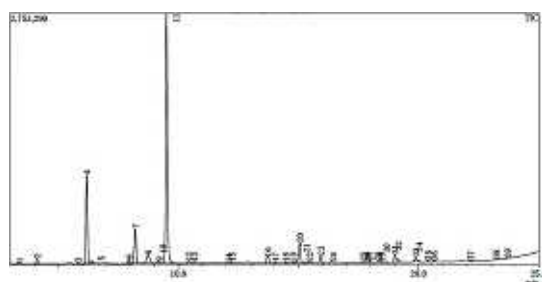


Fig. 3 PP 放置 GC-MS 分析チャート

それぞれのプラスチックから発生した物質のうち、発生量が多かったもの数種を以下に示す。

PE	Hexane, Methyl-cyclopentane, Cyclohexane, Octane, Decane
PVC	Acetic acid, Hexane, 1-Butanol, Toluene, 2,4-Dimethyl-heptane, 2-Ethyl-1-hexanol
PP	Acetic acid, Hexane, 2,4-Dimethyl-heptane, 2-Ethyl-1-hexanol

PE からは直鎖状や環状炭化水素が、PVC からは分岐炭化水素とアルコール類が、PP からは分岐炭化水素が多く検出された。

4.2. GC 分析

4.2.1. PE 球実験

PE 球を 10 日間放置した後に、採取した気体の分析結果のチャートを Fig. 4 に示す。

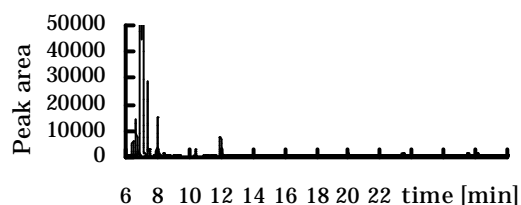


Fig. 4 PE 球放置 10 日後の GC チャート

この結果より、プラスチックを放置しているだけでも化学物質が発生していることが分かった。また、放置してから 0,1,2,3,5,9 日後の試料の分析結果を比較すると、放置時間が長いほど、発生量が多くなっていた。このことから、化学物質はある一定の期間、発生し続けるということが分かる。

PE 球を圧縮した後に、採取した気体の分析結果のチャートを Fig. 5 に示す。

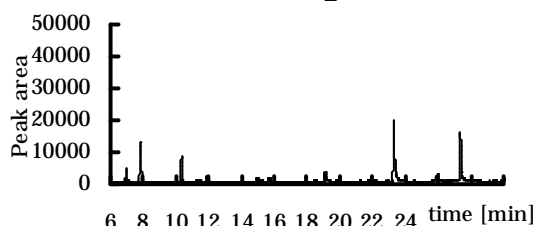


Fig. 5 PE 球圧縮の GC チャート

測定の結果、多くのピークが放置実験のそれと一致したが、放置実験には見られな

かったピークも数点検出された。このことから、圧縮により新たに発生する化学物質も存在すると考えられる。しかし、多くの物質が放置と類似していたことから、化学物質は主に放散により生じると考えられる。

4.2.2. PVC 球実験

PVC 球を 5 日間放置した後に、採取した気体の分析結果のチャートを Fig. 6 に示す。

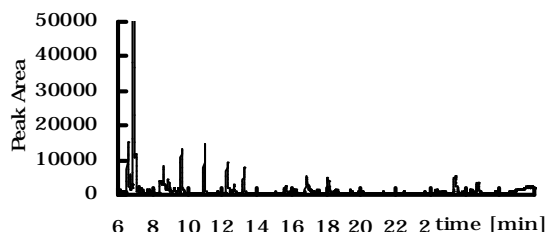


Fig. 6 PVC 球放置 5 日後の GC チャート

PE と比較すると、ピーク面積はいずれも小さく、このことから発生量が少ないことが推測される。また、PE の放置実験と同様、放置時間の増加とともに発生量も増加していった。

PVC 球を圧縮した後に、採取した気体の分析結果のチャートを Fig. 7 に示す。

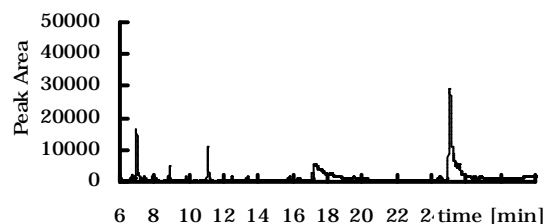


Fig. 7 PVC 球圧縮の GC チャート

測定の結果、PE の実験と同様、多くの放置実験と一致したピークの外に、放置実験には見られなかったピークも検出された。ピーク面積は、放置よりも小さかった。

4.2.3. PP 球実験

PP 球を 7 日間放置した後に、採取した気体の分析結果のチャートを Fig. 8 に示す。

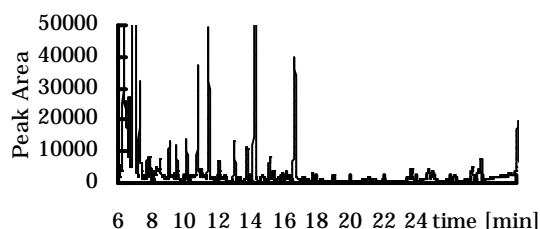


Fig. 8 PP 球 7 日間放置の GC チャート

3種のプラスチックの中では、発生した物質の種類、ピーク面積共に最も多かった。特に、6～10min においてはピークが密集していた。

PP 球を圧縮した後に、採取した気体の分析結果のチャートを Fig. 9 に示す。

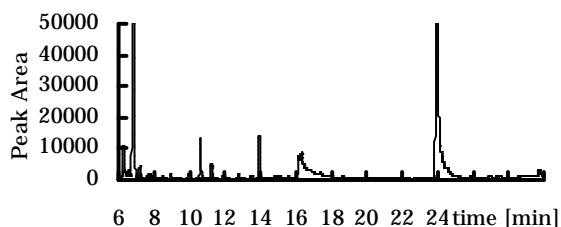


Fig. 9 PP球圧縮のGCチャート

他のプラスチックと同様に、多くのピークが放置実験と一致していたが、放置実験には見られなかったピークも検出された。

4.3. 検量線の作製

検量線の例として、PE から発生した主要の物質である Hexane の検量線を Fig. 10 に示す。測定は試料量を変えて5点行った。

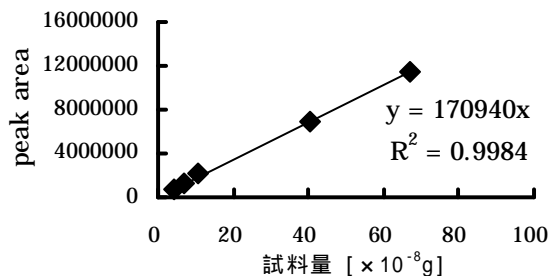


Fig. 10 Hexaneの検量線

実験の結果、良好な直線関係が得られた。他の物質に関しても同様の実験を行い、それぞれにおいて検量線式を得た。

この結果を用いて行った、PE を9日間放置することにより発生した主要5物質発生量の推算結果を Table 1 に示す。

Hexane が最も多く発生しており、約 1.7kg の PE 球から 1.2 μg 発生していると推算された。その他の物質は、10～20ng 程度の発生量であった。

同様の推算の結果、PVC からはいずれの物質も発生量は少なく、5日間放置しても Hexane の 40ng が最大であった。一方 PP からの発生量は比較的多く、主要4種の物質はいずれも 0.3～0.7 μg 発生していた。

圧縮による発生量は、0日放置よりも多く、圧縮によって発生が促進した。

Table 1 PE 放置9日後の化学物質発生量

R.T.	Chemical	Peak Area
7.65	Hexane	13849923
8.12	Methyl-cyclopentane	497755
8.85	Cyclohexane	189104
14.56	Octane	242131
28.35	Decane	75277

発生量 [$\times 10^{-8}$ g]	検量線(x=試料量 [$\times 10^{-8}$ g], y=Peak Area)
119.89	y=115521x
2.91	y=170940x
1.63	y=115758x
1.61	y=150240x
0.63	y=118819x

5. 結論

本研究より、3種のプラスチック試料を放置および圧縮することで化学物質が発生することが、GC-MS および GC の分析の結果より分かった。発生した物質は、PE では直鎖状の炭化水素が主であり、PVC では、また PP では、分岐炭化水素であった。また、S を含んだ物質など、添加剤由来と考えられる化学物質検出された。また、放置と圧縮実験で発生した多くの物質が類似していることから、化学物質の発生は主にプラスチック内部の物質の放散によるものであると考えられる。

本研究により、一般のプラスチック製品を放置および圧縮することで、有害な化学物質が発生するという可能性が示された。

6. 参考文献

- [1] 崎山大輔 東京大学大学院修士論文(2004) 「廃プラスチックの圧縮過程において発生する化学物質に関する研究」
- [2] 平田祥一郎 東京大学大学院修士論文(2003) 「廃プラスチックの機械的処理過程において発生する化学物質に関する研究」
- [3] Shu Saeki, Junya Kano, Fumio Saito, etc, *J Mater Cycles Waste Manag.* Vo.3 (2001) 20-23.
- [4] William Tongamp, Qiwu Zhang, Fumio Saito, *J Hazardous Materials* B137 (2006) 1226-1230.
- [5] Yuntao Li, Jiang Li, Shaoyun Guo, Huilin Li, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 183-189.