

リスク評価に寄与する
マイクロプラスチック生成の
機構・速度の解明
および
標準マイクロプラスチックの調製

金沢大学 比江嶋 祐介

【共同研究者】 黒田真一(群馬大), 栗山卓(九州大),
水口仁志(徳島大), 松葉豪(山形大), 香西博明(関東学院大),
五十嵐敏郎(住化エンバイロメンタルサイエンス社)

本研究の目的と3つのサブテーマ

- マイクロプラスチック(MP)生成の機構・速度の解明

サブテーマ1: 自然環境下でのMP生成挙動の解明
(群馬大・黒田, 九州大・栗山)

サブテーマ2: 人工的劣化によるMP生成速度の推定
(金沢大・比江嶋)

- 模擬マイクロプラスチックの調製

サブテーマ3: ジェットミルを用いる模擬MPの調製
(群馬大・黒田)

屋外暴露によるPETからのMP生成

サブテーマ1: 自然環境下でのMP生成挙動の解明(群馬大・黒田, 九州大・栗山)



試験方法

JIS Z 2381(大気暴露試験法通則)に準拠

試験種類: 直接暴露試験

暴露角度: 南面20度

暴露場所: 宮古島

サンプリング

半年、1年、2年、3年、4年、5年

試験開始

2020年11月



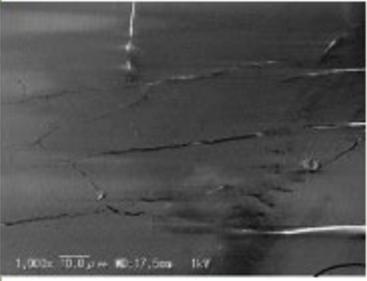
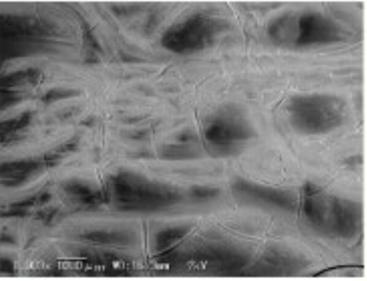
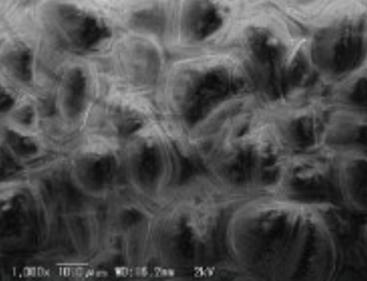
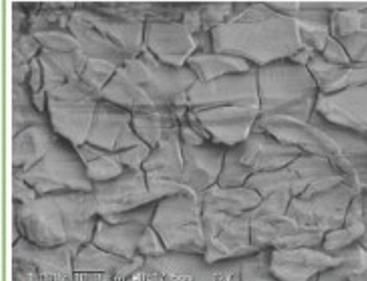
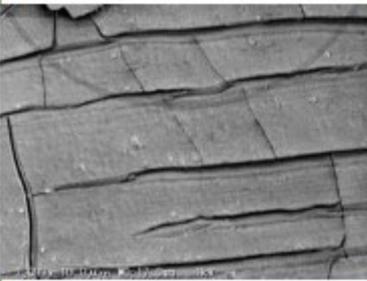
ダンベル片 80×2列 = 160 本



PETボトル 12×5列 = 60 本

屋外暴露と促進耐候試験の比較

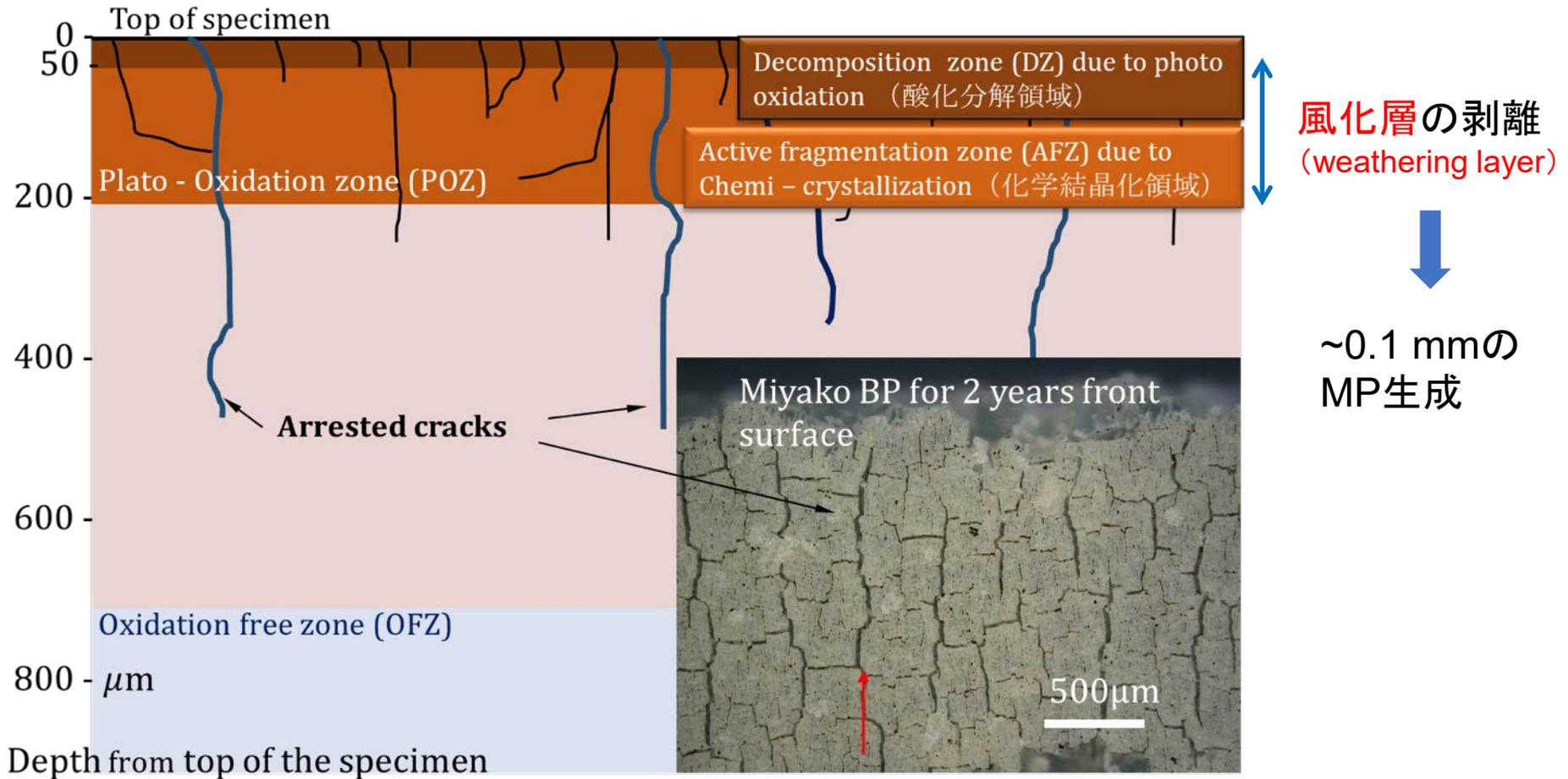
サブテーマ1: 自然環境下でのMP生成挙動の解明(群馬大・黒田, 九州大・栗山)

	2,800時間	4,200時間	5,600時間	7,000時間
PET 促進 耐候性 試験				
	2年	3年	4年	5年
PET 屋外 暴露 試験				

PPとPETのいずれも表面に0.1 mm程度の**クラック**が形成し、**自発的に崩壊(風化)**してMPが生成することが示唆。

陸域におけるMP生成機構

サブテーマ1: 自然環境下でのMP生成挙動の解明(群馬大・黒田, 九州大・栗山)

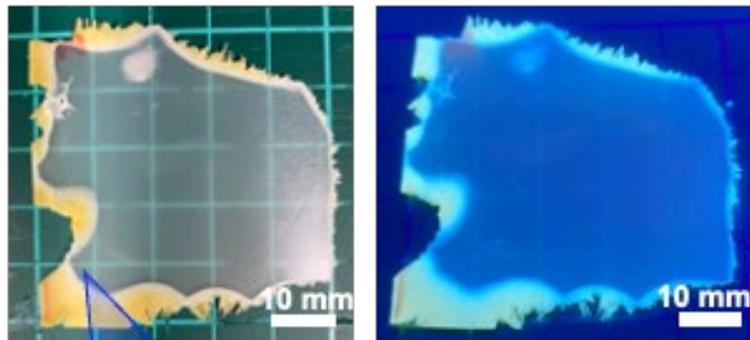


高温暴露によるポリプロピレンの酸化劣化

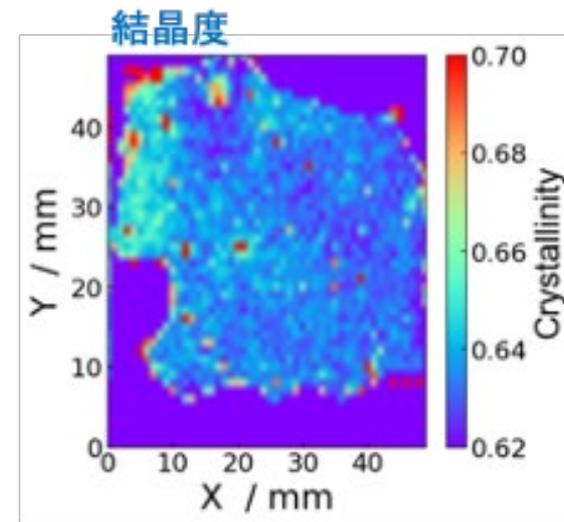
サブテーマ2: 人工的劣化によるMP生成速度の推定(金沢大・比江嶋)

高温暴露したポリプロピレン(PP)シート : 60x60x1 mm³ @130°C for 93 days

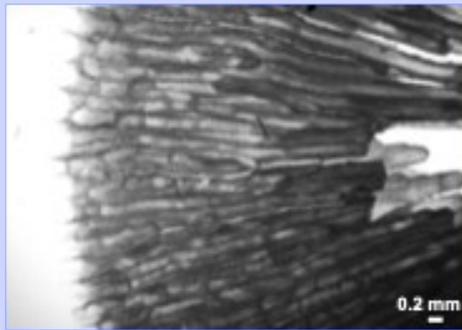
試験片の写真(室内光/365 nm)



50点×50点(1mm間隔),
露光時間3秒×2回にてラマンマッピング

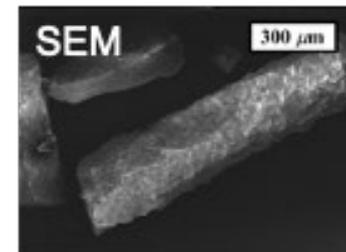


光学顕微鏡観察



化学結晶化による収縮
→ 柱状構造が形成
→ 崩落によりMP生成

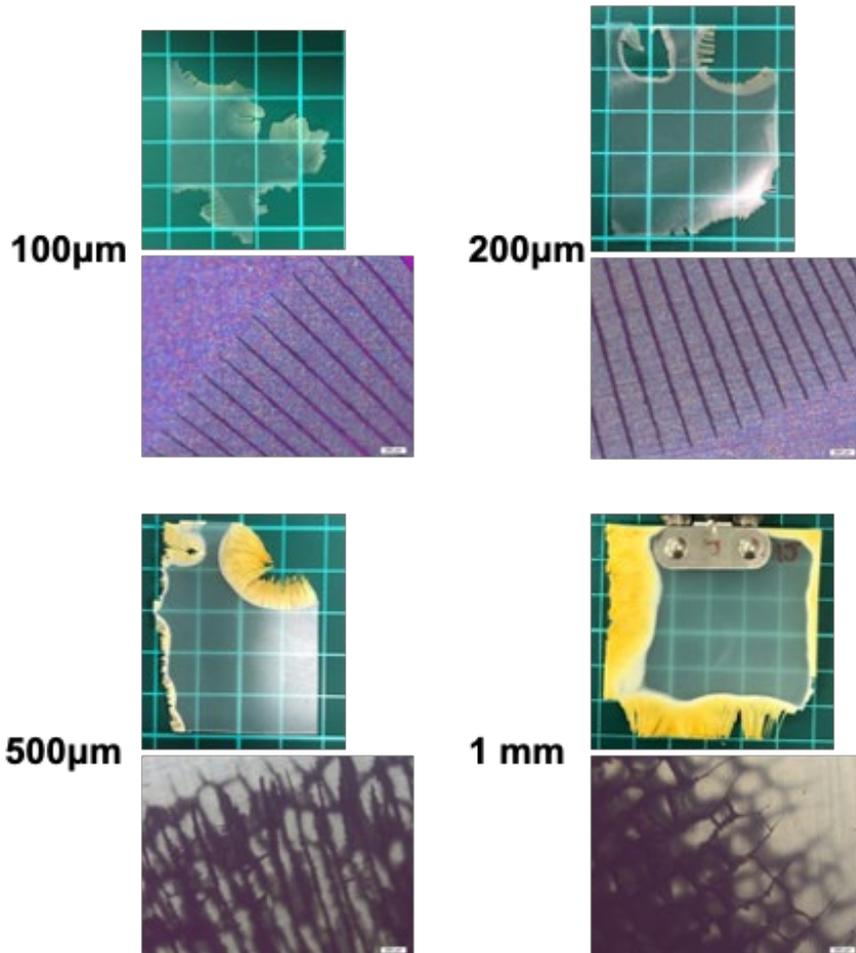
崩落した微細粉



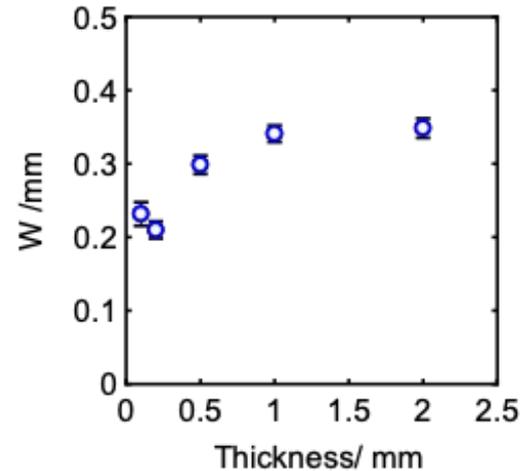
高温暴露による平行クラックの形成

サブテーマ2: 人工的劣化によるMP生成速度の推定 (金沢大・比江嶋)

130°Cにて酸化劣化したポリプロピレンシート



き裂間隔と試料厚みの関係



一次元的乾燥
(directional drying)
による平行クラック形成

Crack growth
in parallel



VIEW LETTERS

10 APRIL 1995

Directional Drying of a Colloidal Suspension

Allain
(URA CNRS 871), Bâtiment 502, Campus Universitaire,

Figure 3 presents typical photographs of the observed crack pattern. When the sample thickness is increased above $\approx 150 \mu\text{m}$, the spatial repartition of the cracks is no longer unidimensional as fractures parallel to the open side form as the front moves. We measured the variation of the wavelength λ as a function of the sample thickness for $e \approx 100 \mu\text{m}$. As shown in Fig. 3, λ increases continuously with e ; its variation deviates only slightly from a simple linear increase. To explain the periodicity of the patterns observed, we remark that the crack constitutes a preferential path for evaporation. So, although the stress increases in the vicinity of a crack just after it opens, the stress reinforces with time due to water loss by the aperture. The superposition of the internal stress induced by water drainage on the crack-relaxed stress yields a maximum in the variation of the stress with the distance from the crack. It results that the next crack will form or grow at

Allain and Limat, *Phys. Rev. Lett.*,
74, 2981 (1995).

MP生成機構：柱状節理・乾燥クラックのパターン形成

サブテーマ2：人工的劣化によるMP生成速度の推定（金沢大・比江嶋）

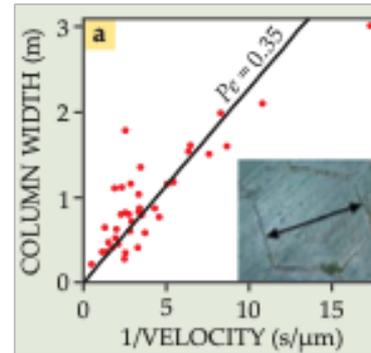
柱状節理



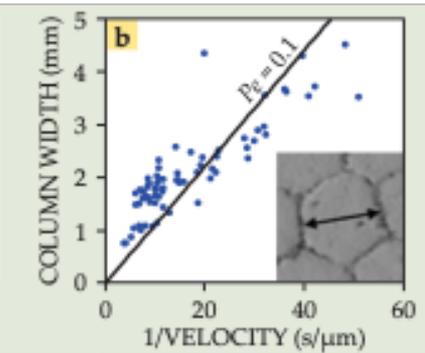
乾燥クラック



柱状節理

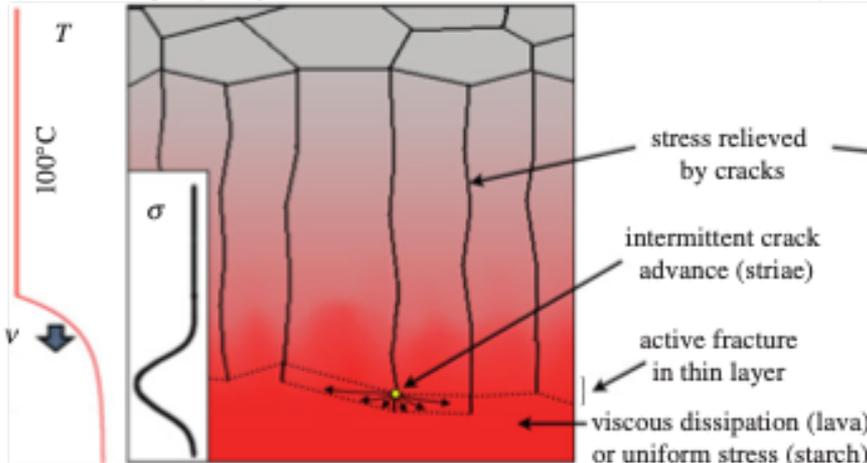


乾燥クラック

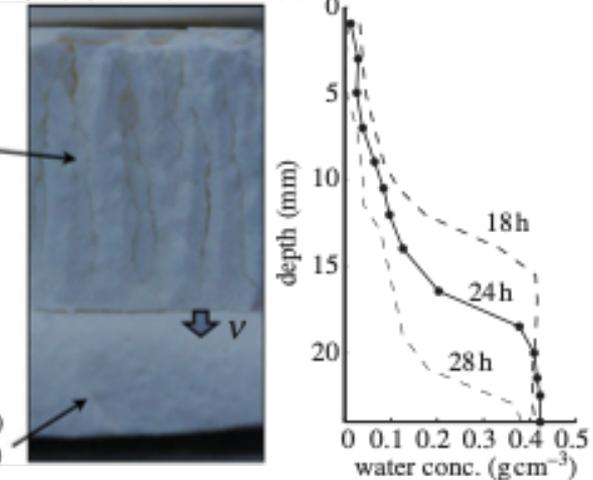


$$Pe = \frac{u\lambda_c}{D}$$

(a) 柱状節理



(b) 乾燥クラック(c)

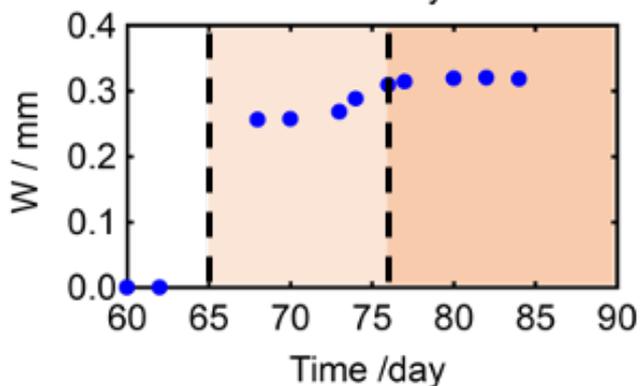
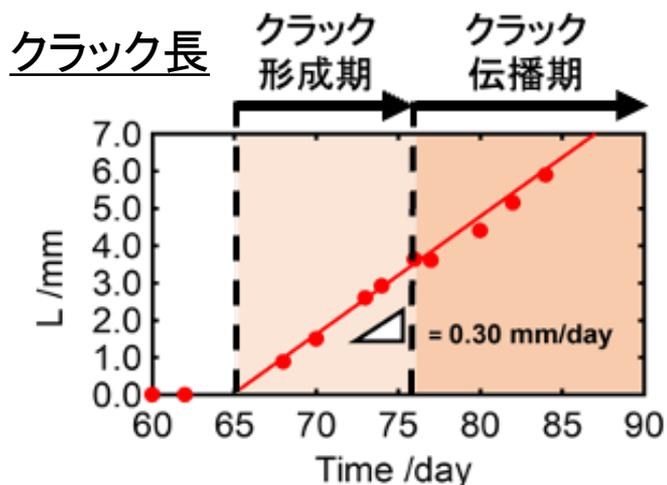


Goehring and Morris, *Phys. Today*, **67**, 39 (2014).

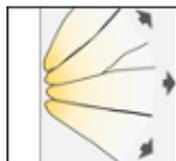
Goehring, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **371**, 20120353 (2013).

自発的崩壊によるMP生成速度

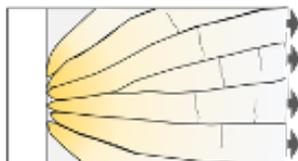
サブテーマ2: 人工的劣化によるMP生成速度の推定(金沢大・比江嶋)



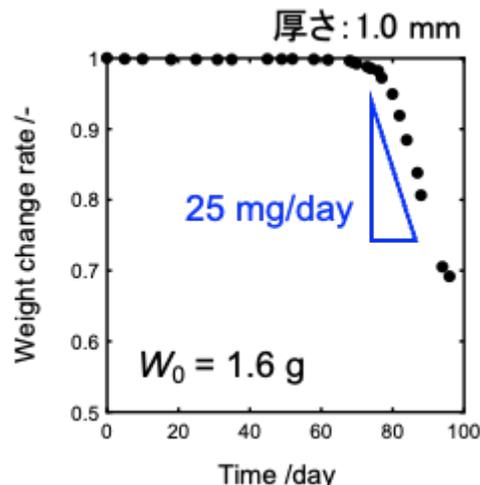
放射状



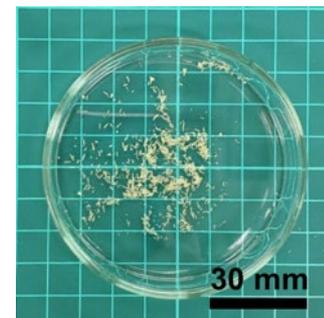
平行クラック



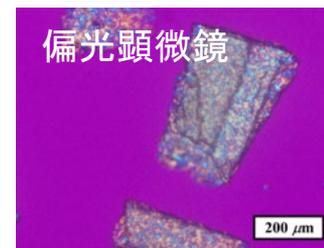
重量変化



崩壊により生成したMP



偏光顕微鏡



MPを幅0.2mm、長さ0.5mmの直方体と仮定すると、1.6 gの試験片(≒MP 10^5 個程度)から、

1日1000個程度のMPが生成し、100日程度で完全に崩壊すると見積もられる。

ジェットミルによるPPおよびPEの微細化

サブテーマ3: ジェットミルを用いる模擬MPの調製(群馬大・黒田)



ブレード型
ジェットミル処理

押し込み圧: 1.4 MPa
処理量: 120 g/hr

特願2019-568495



ノーマル型
ジェットミル処理

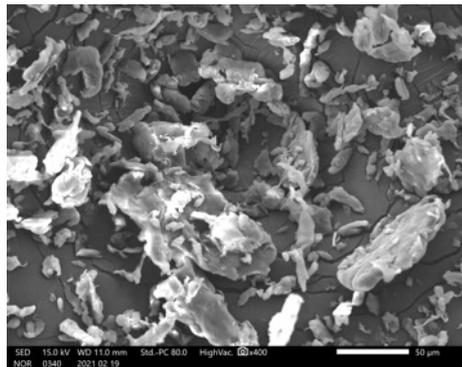
押し込み圧: 1.4 MPa
粉砕圧: 1.2 MPa
処理量: 120 g/hr

特開2014-200721

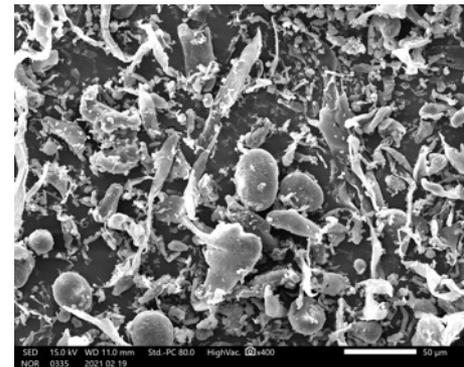
PP ブレードジェットミル処理



プラスチックペレット
粒径約5mm



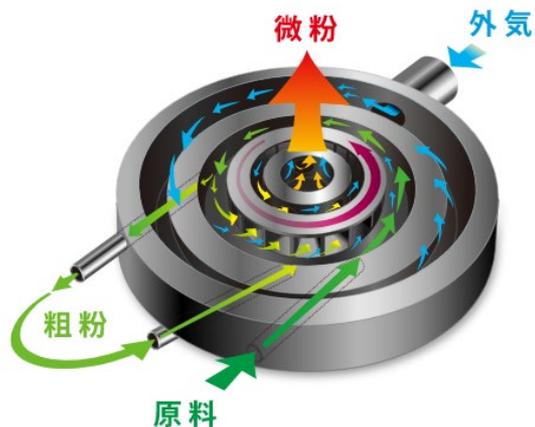
PE ブレード型ジェットミル処理
+ノーマル型ジェットミル処理



10 μm程度までの微細化を実現

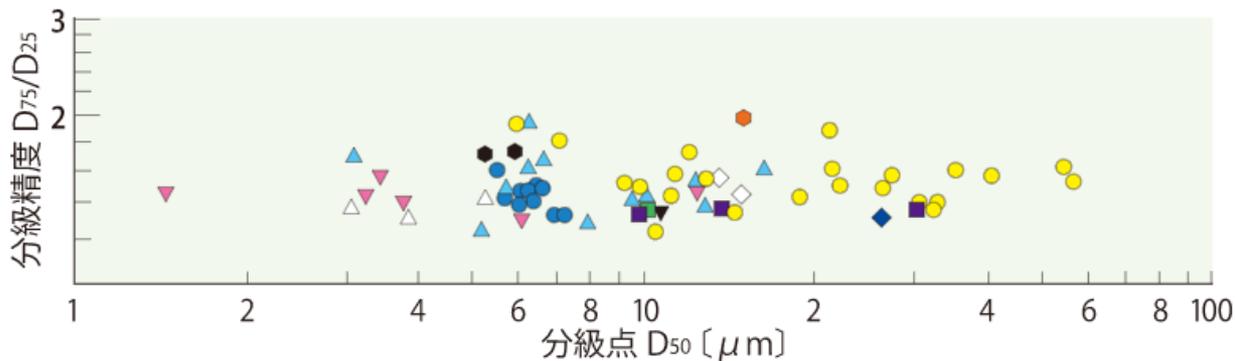
超微粒精密分級機を用いた模擬MPの分級

サブテーマ3: ジェットミルを用いる模擬MPの調製(群馬大・黒田)



アイシンナノテクノロジー社製ドナセレック

<https://www.aishin-nanotech.co.jp/bunkyu.html>



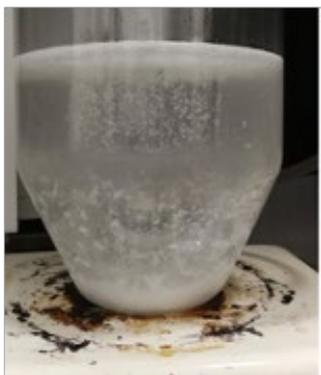
● Polystyrene	■ Epoxy	◇ Glass	△ Tungsten Carbide
● Toner	● Cellulose	◆ Perlite	▽ Barium Sulfate
■ Silicagel	● Graphite	▲ Silica	▼ Ferrite

模擬MP表面の親水化

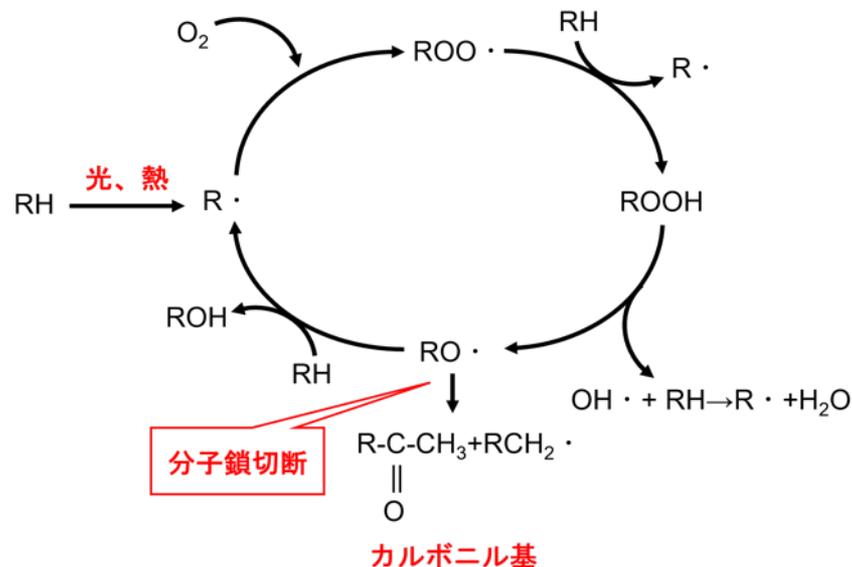
サブテーマ3: ジェットミルを用いる模擬MPの調製(群馬大・黒田)



照射10分で親水化して沈降



ポリオレフィンの自動酸化反応



アセトンの水素引き抜き反応によりラジカル生成を加速

→ 10分程度の処理で表面を親水化

イオン交換水 400 mL
アセトン(試薬特級) 50 mL
エタノール(超脱水) 250 mL
PE粉体(平均粒径10 μ m) 2 g
高圧水銀灯(Riko 400W)

まとめと今後の予定

サブテーマ1: 自然環境下でのMP生成挙動の解明(群馬大・黒田, 九州大・栗山)

- ・PPやPETにおいては、表面に0.1 mm程度の間隔のクラックが形成し、表面から約0.2 mmまでの風化層が剥離して、MP生成することが分かった。

→ 深部での劣化進展機構の解明(クラック進展、化学結晶化)

サブテーマ2: 人工的劣化によるMP生成速度の推定(金沢大・比江嶋)

- ・自発的崩壊によるMP生成機構が、乾燥クラックや柱状節理と同じパターン形成によることが分かった。

- ・高温の加速条件下において、1.6 g程度の試験片から、1日あたり1000個程度のMPが生成することが分かった。

→ 自然環境下でのMP生成速度の見積もり

サブテーマ3: ジェットミルを用いる模擬MPの調製(群馬大・黒田)

- ・10 μm 程度までの模擬MPが調製可能となった。

→ 表面状態の制御・模擬MPの試供