

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

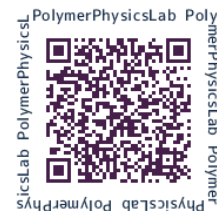
比江嶋 祐介(金沢大)

黒田真一(群馬大)・栗山卓(山形大)

奥浩之(群馬大)・松葉豪(山形大)

水口仁志(徳島大)

香西博明(関東学院大)



お話しする内容

研究背景

- ・プラスチックの生産量・用途
- ・環境中でのプラスチックの劣化・微細化

サブテーマ1: 自然環境下でのMP生成挙動

- ・屋外暴露したポリプロピレン(PP)
- ・荒川河川敷から回収したPETボトル

サブテーマ2: 人工的劣化によるMP生成速度の推定

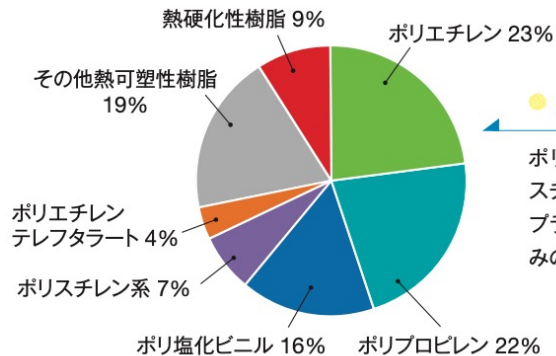
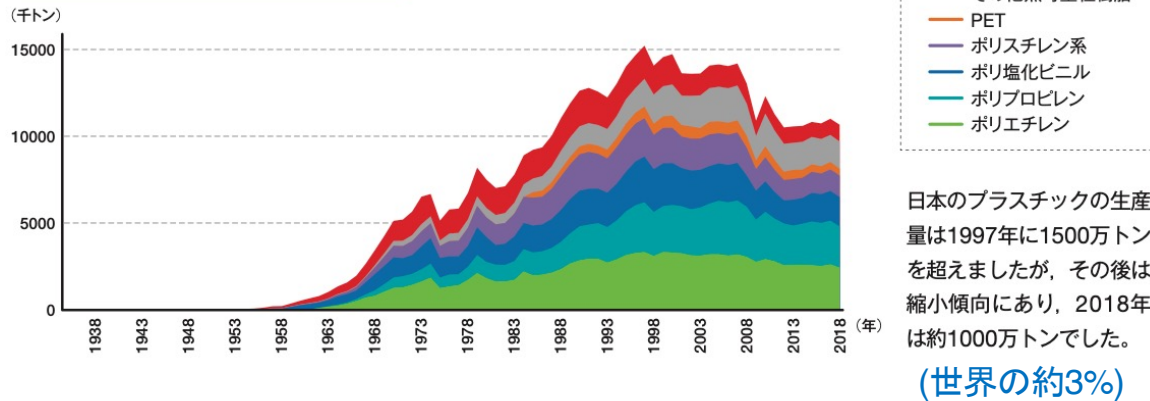
- ・高温暴露によるPPの微細化
- ・紫外線暴露によるPPの微細化

サブテーマ3: 模擬マイクロプラスチックの調製

- ・凍結粉碎および分級による微細化
- ・液相光酸化法によるMP表面改質

研究背景：プラスチックの生産量・用途

● 日本のプラスチックの生産量

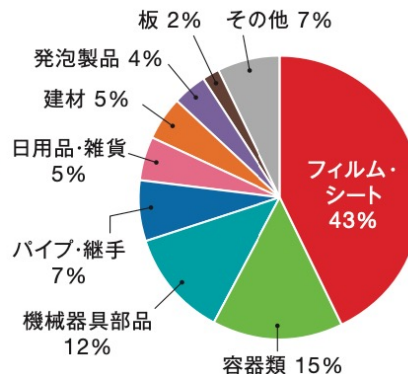


● 2018年種類別生産比率

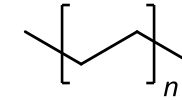
ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンは生産量が多く、安価で身近な材料のため汎用プラスチックと呼ばれています。ペットボトルでおなじみのポリエチレンテレフタレートがそれに続きます。

● 2018年用途別生産比率

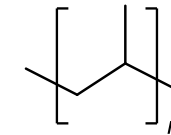
フィルム・シートは43%を占め、農業用、包装用、ラミネート、土木・建築用に使われます。容器類には清涼飲料用、化粧品用、シャンプー用等の容器、灯油缶などのほかコンテナ、パレット等の輸送用容器があります。



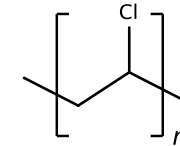
ポリエチレン (PE)



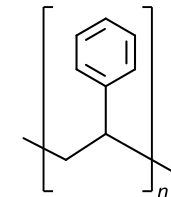
ポリプロピレン (PP)



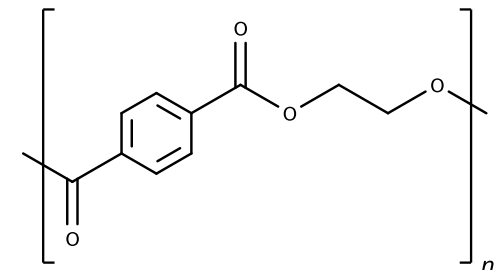
ポリ塩化ビニル (PVC)



ポリスチレン (PS)



ポリエチレンテレフタレート (PET)

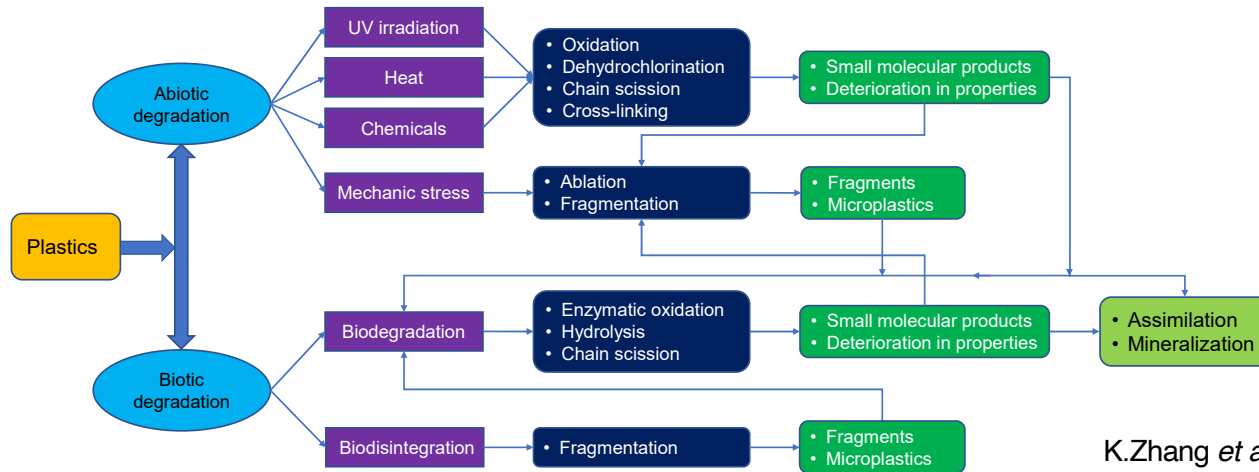


日本プラスチック工業連盟「調べてみようプラスチック」より

https://www.jpif.gr.jp/learn/pamphlet/doc/pamphlet_lets-search-plastic.pdf

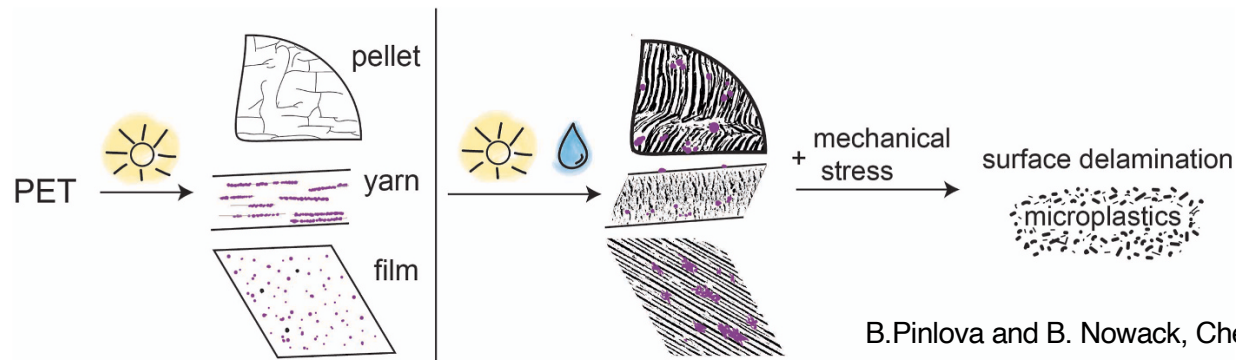
研究背景：環境中でのプラスチックの劣化・微細化

プラスチックの劣化と生成物



→ プラスチックは様々な要因で劣化し、一部はMPとなる

クラック形成による微細化

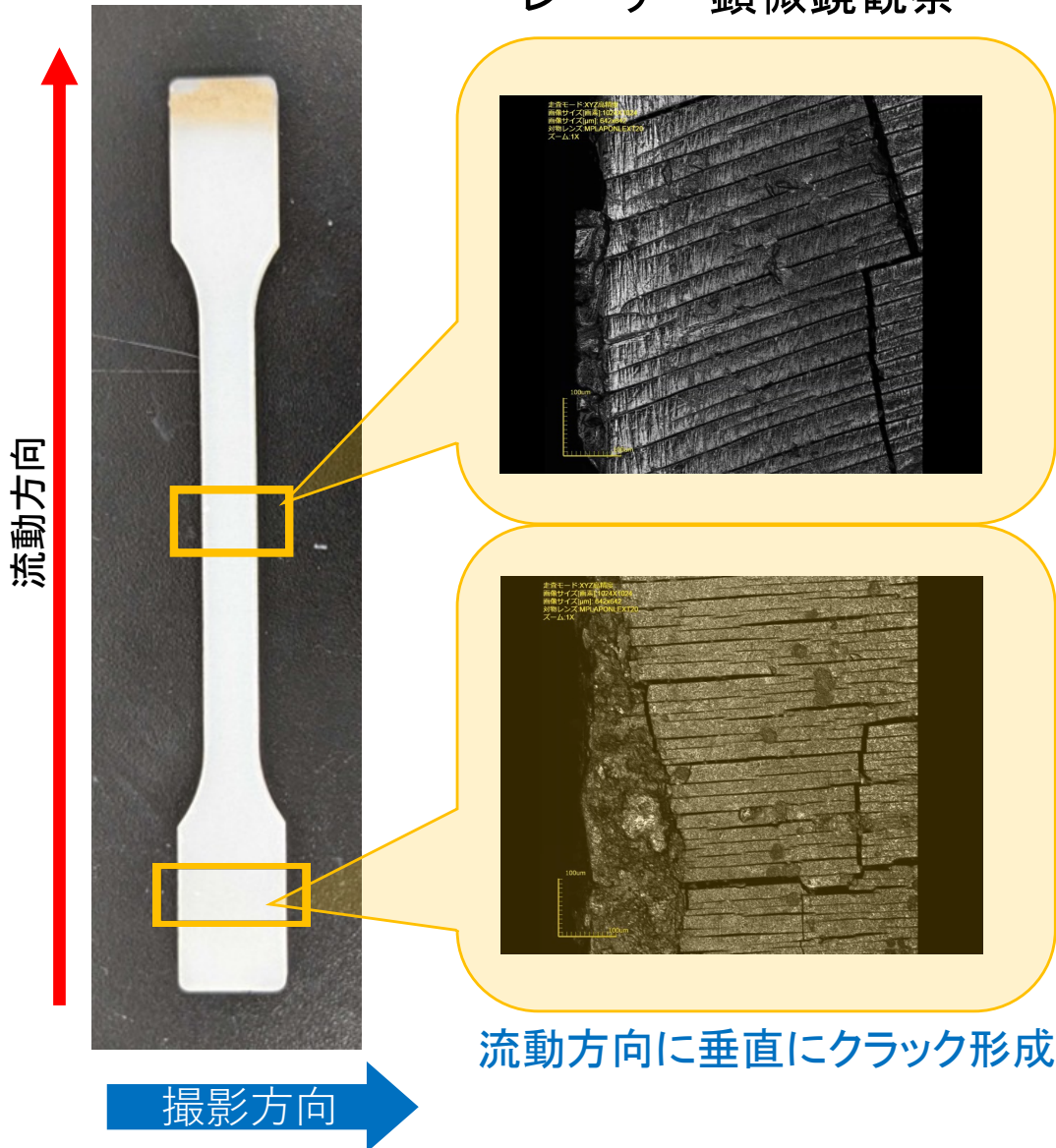


→ 「割れる」ことでMP生成することが示唆

サブテーマ1: 屋外暴露したポリプロピレン(PP)の分析

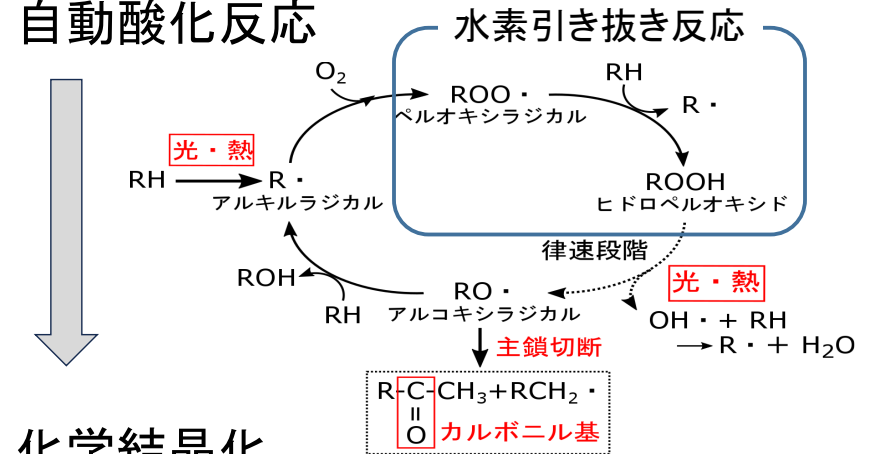
屋外暴露PP(銚子試験場, 1 year)

レーザー顕微鏡観察

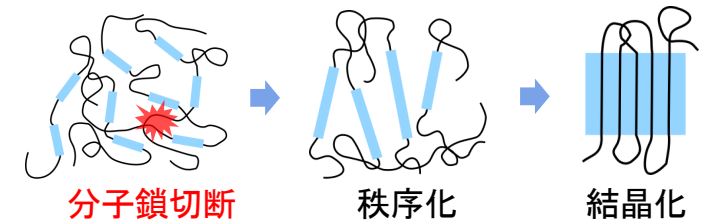


流動方向に垂直にクラック形成

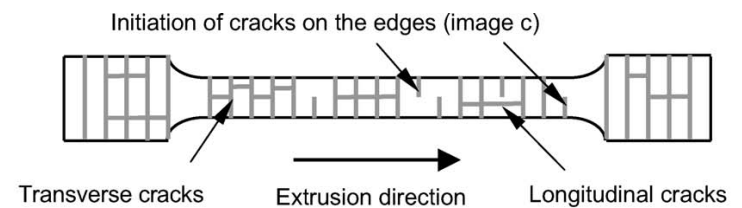
自動酸化反応



化学結晶化



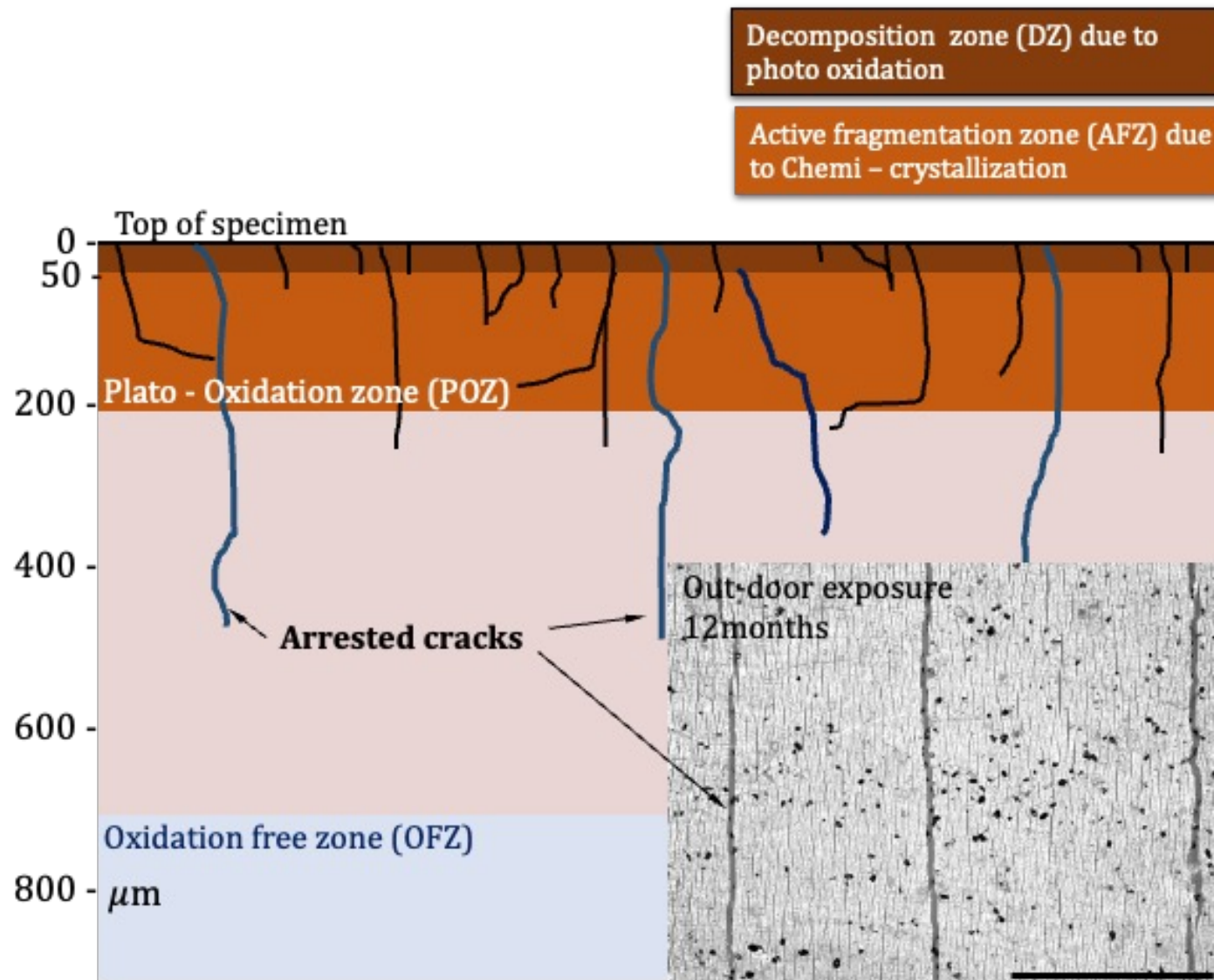
収縮クラックの形成



Yakimets et al., Polym. Degrad. Stab. **86**, 59 (2004)

崩壊によるMP生成

サブテーマ1: 屋外暴露したPPにおける「風化」機構



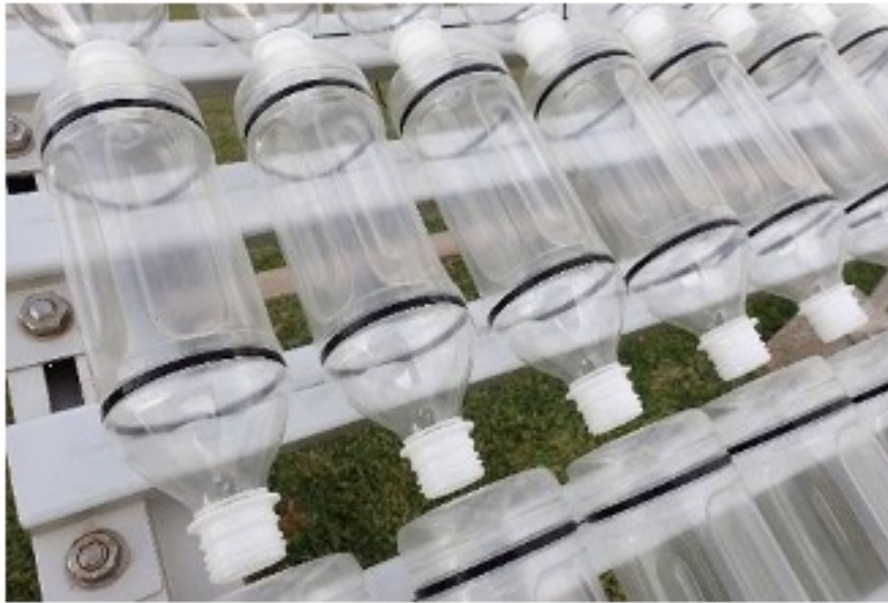
表面の風化層からの崩落により**MP**が生成
PPの場合、サイズは0.1 mm程度

サブテーマ1: 荒川河川敷から回収したPETボトル

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
				
before 1993	before 1998	1996~1998	before 2001	before 2001

PETボトルリサイクル推進協議会より提供

サブテーマ1: 屋外暴露したPETボトルにおける劣化



PETボトル 12×5列 = 60 本

JIS Z 2381 (大気暴露試験法通則)に準拠

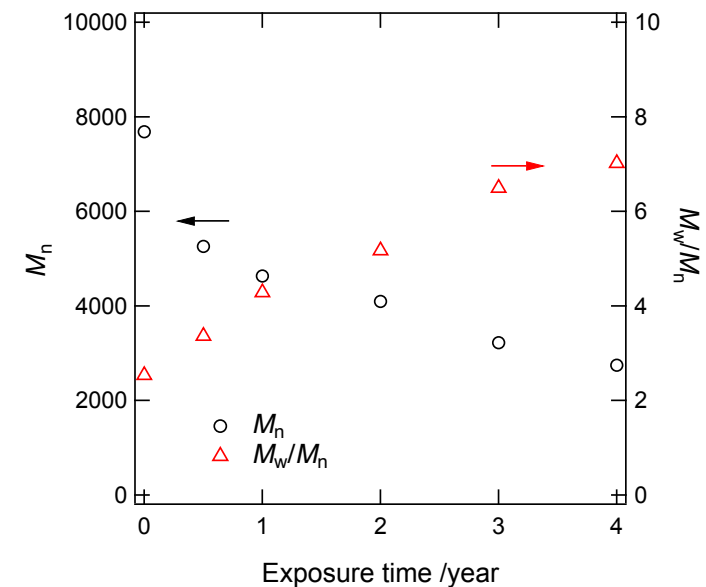
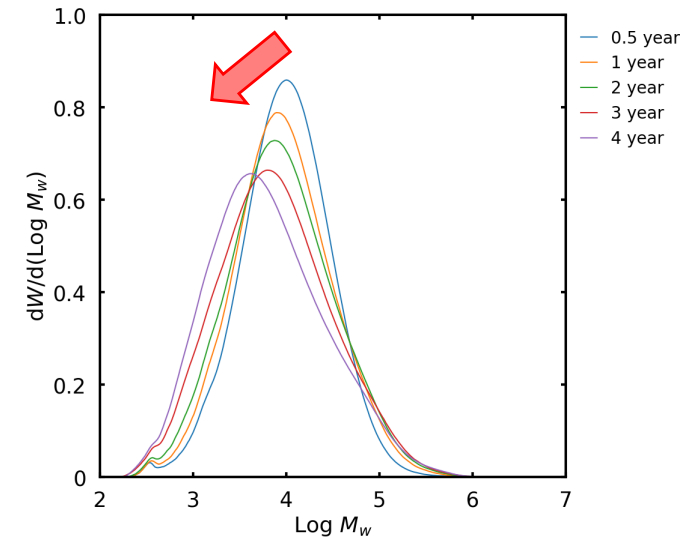
試験種類: 人工的熱紫外線直接暴露試験

暴露角度: 南面20度

暴露場所: 宮古島

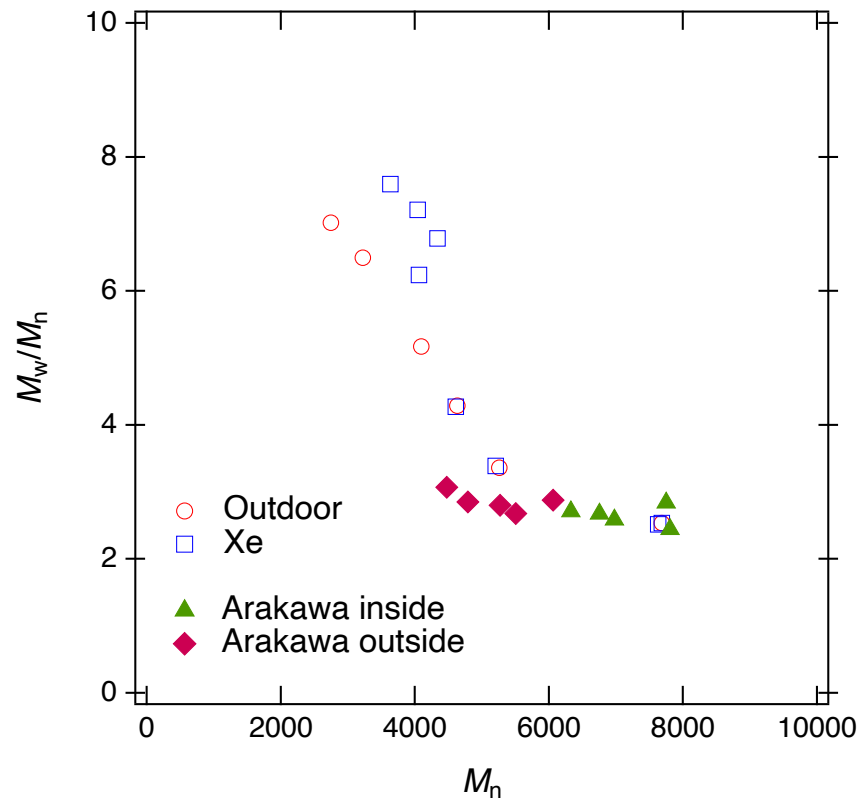
サンプリング: 0.5, 1, 2, 3, 4, 5年

劣化による分子量分布の変化

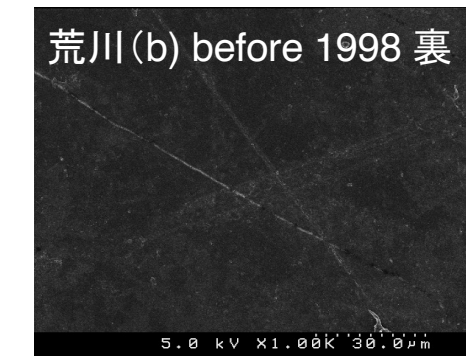
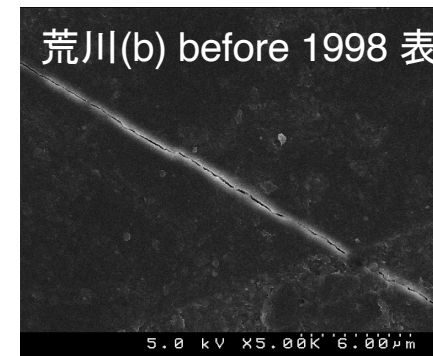
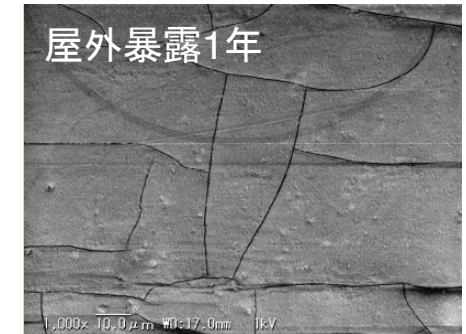
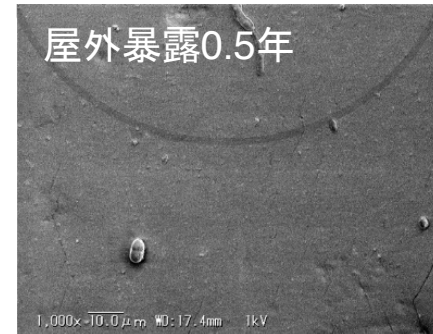


サブテーマ1: PETボトルにおける「劣化度」の推定

数平均分子量および多分散度



SEM像

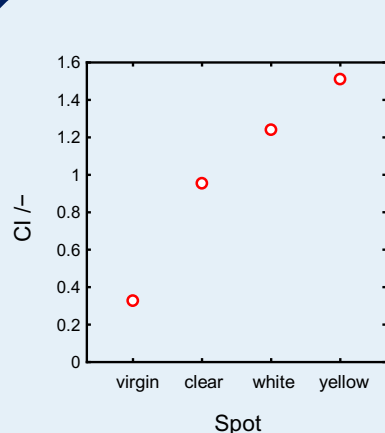
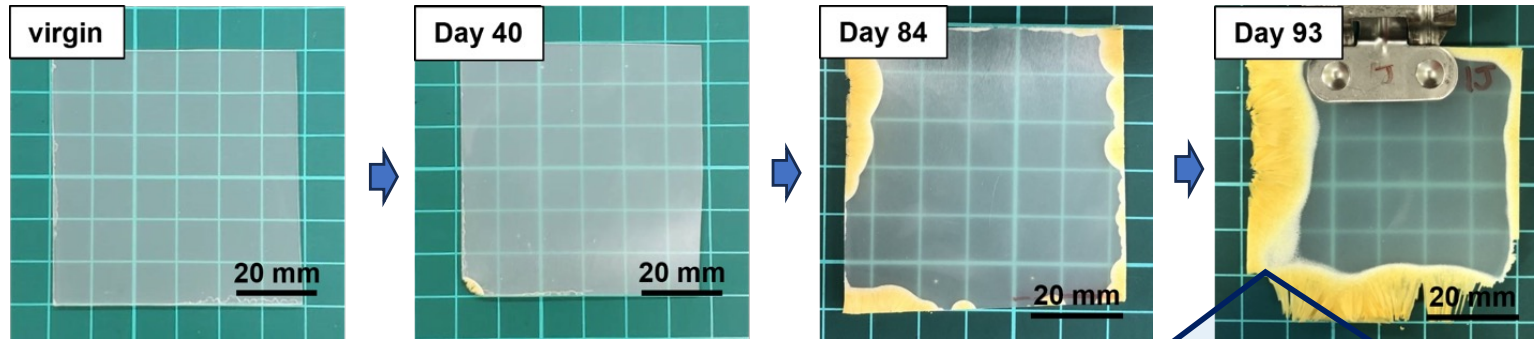


ボトル外側の方が内側よりも劣化が進行

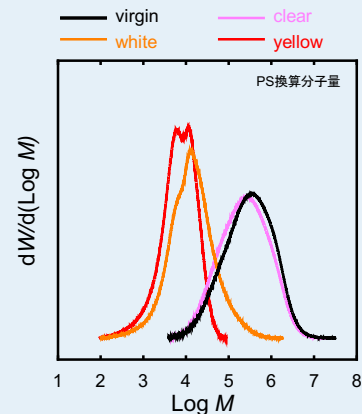
屋外暴露試験0.5-1年程度の劣化度で、クラックは少ない
→ 河川敷のPETボトルゴミはMP発生源になりづらい

サブテーマ2: 高温暴露したPPの分析

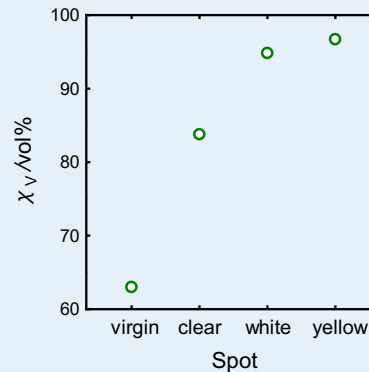
高温暴露PP@130°C



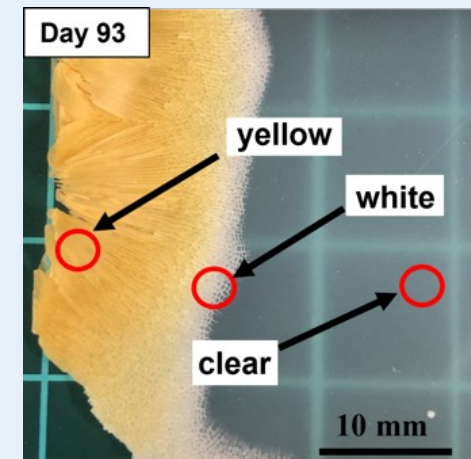
酸化反応の進行



分子量の低下



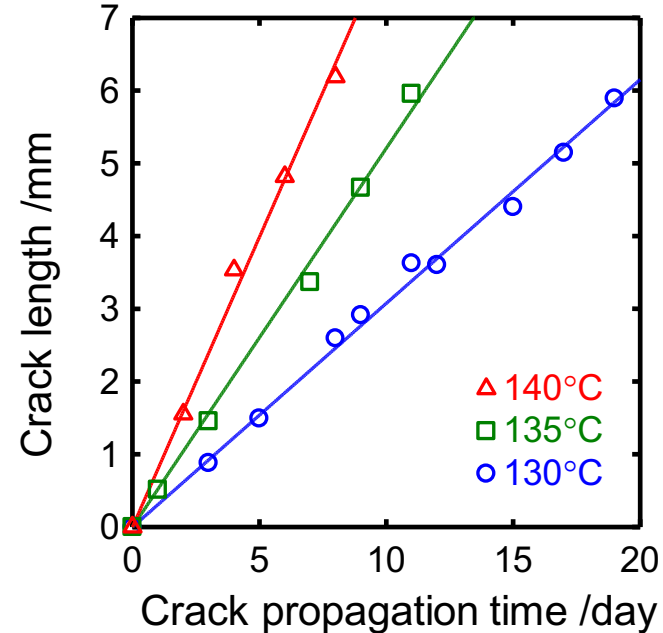
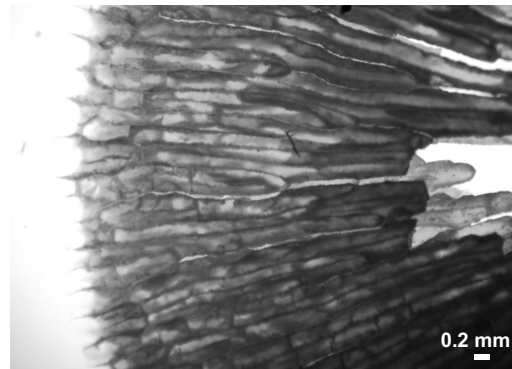
結晶度の増大



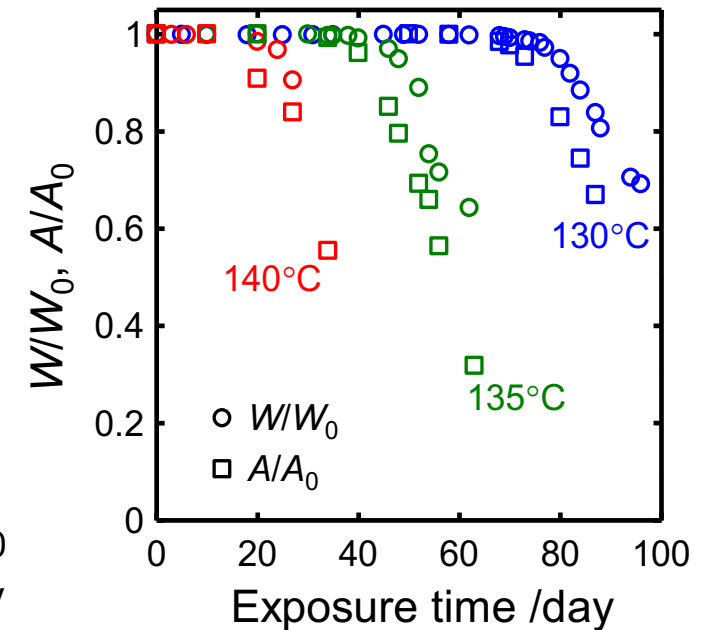
「風化モデル」と同様の機構によりMP生成
周辺から内部へ1次元的に劣化が進行

サブテーマ2: 高温暴露したPPからのMP生成速度

平行クラックの伝播



崩落による重量変化



定速 (~0.3 mm/day) にて平行なクラックが伝播
→ 柱状MPが生成

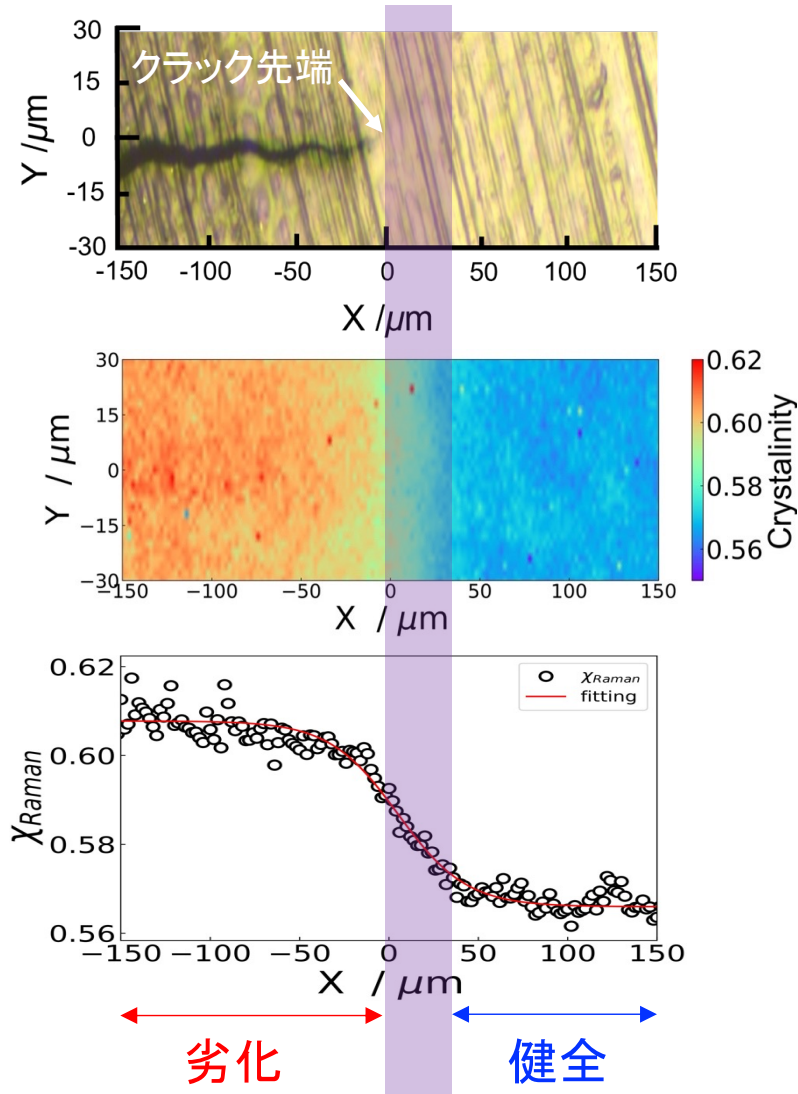
1.6 gのシートから1日あたり
1000個程度のMPが生成

温度依存性が高い(活性化エネルギー: 約100 kJ/mol)

- 自然環境下では、高温状態の1/1000程度の遅い生成速度
- 数年程度かけてゆっくりMP生成

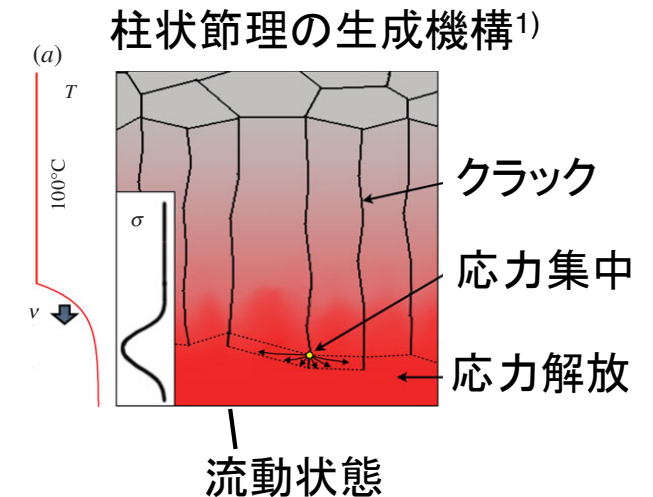
サブテーマ2: 高温暴露したPPからのMP生成機構

クラック先端近傍の顕微ラマン分光



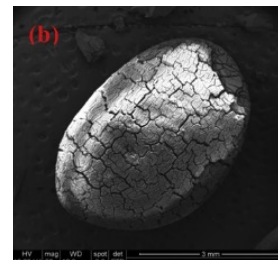
フロント領域($\sim 30 \mu\text{m}$)
に应力が集中

収縮クラックにおける「パターン形成」

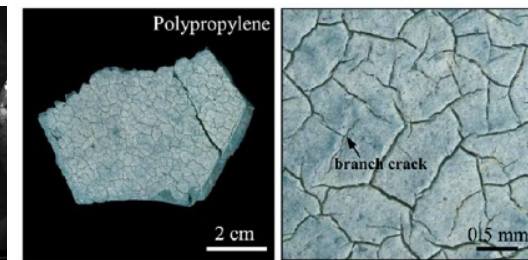


MP生成における「パターン形成」

屋外暴露試験²⁾

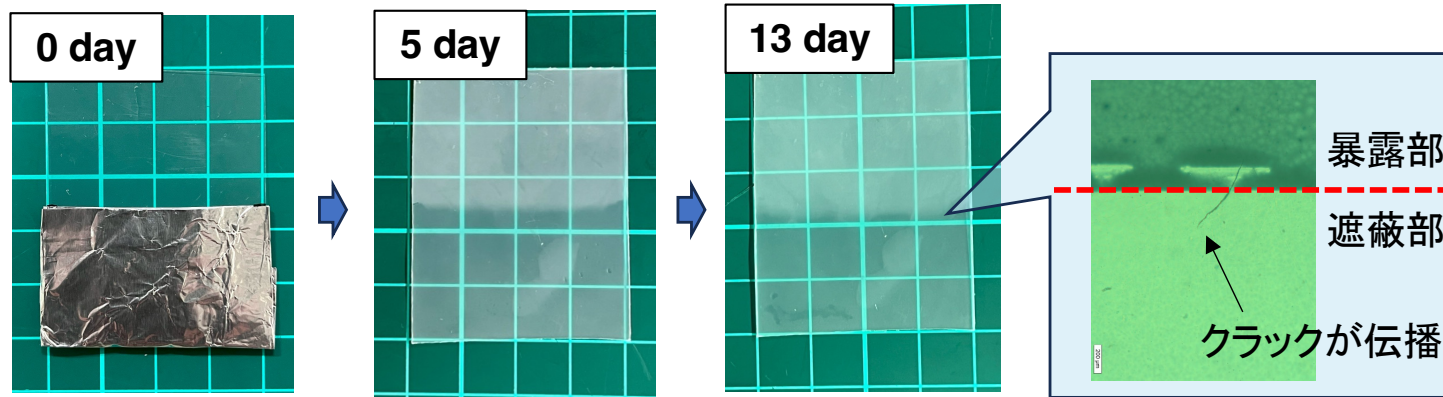


屋外で回収されたMP³⁾



- 1) Goehring, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **371**, 20120353 (2013)
- 2) Deng. *et al.*, *Mar. Pollut. Bull.*, 110626, (2019)
- 3) Tang. *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **56**, 6399, (2022)

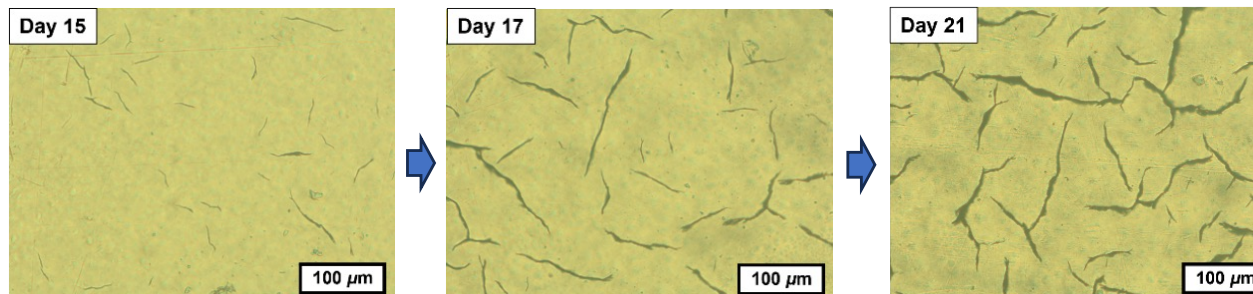
サブテーマ2: 紫外線暴露したPPからのMP生成速度



アルミホイルで一部を遮蔽

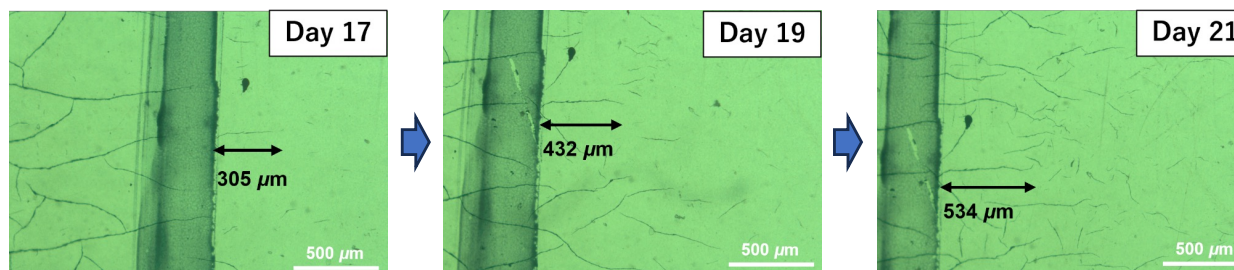
紫外線暴露試験
Sun test+ (Atlas)
照射強度: 765 W/m^2
波長: 300-800 nm
BP温度: 63°C

紫外線暴露部



「風化モデル」と同様に
表面から内部へ2次元
的に劣化が進行

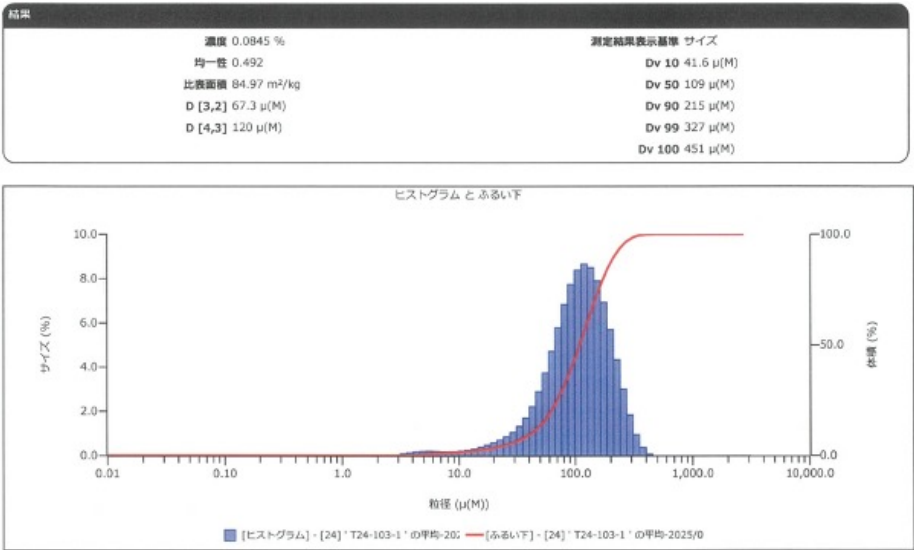
遮蔽部



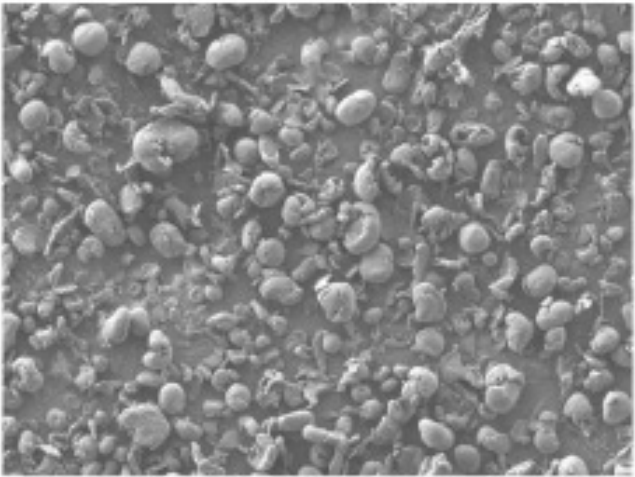
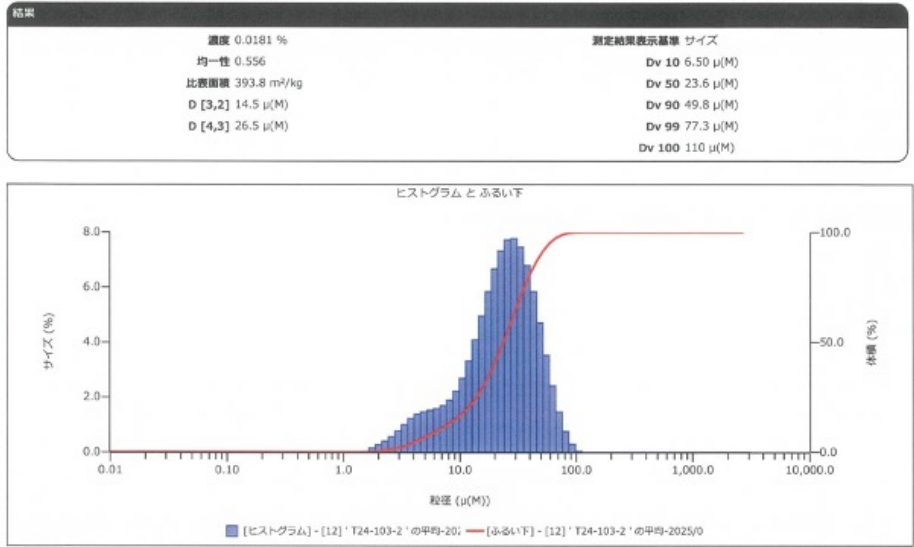
暴露部から遮蔽部へ
1次元的に劣化が進行
~ $55 \mu\text{m/day}$

サブテーマ3: 凍結粉碎によるPPの微細化

PP 平均粒径 (D50) 109 μm

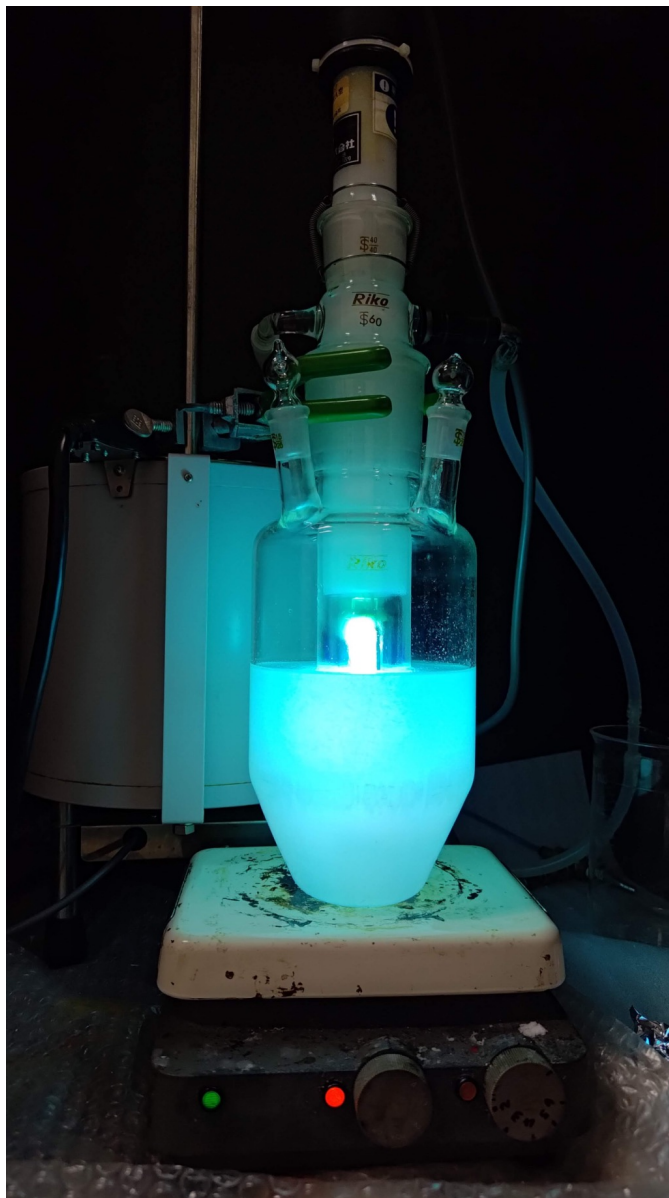


PP 平均粒径 (D50) 23.6 μm

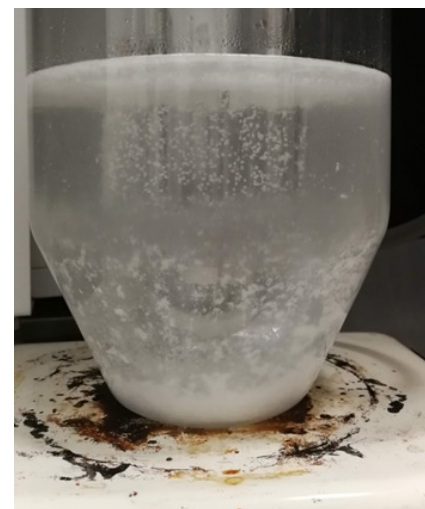


サブテーマ3: 溶液光酸化による表面処理

イオン交換水 350 mL
アセトン 60 mL
エタノール 350 mL
LDPE粉体 4 g
高圧水銀灯(400W)



UV照射により
親水化して沈降



まとめ

サブテーマ1: 自然環境下でのMP生成挙動

- 屋外暴露したポリプロピレン(PP)の解析から、酸化劣化による体積収縮がクラック形成を引き起こし、表面部分が崩落して、MPが生成する「風化モデル」を提案した。
- 荒川河川敷から回収したPETボトルの分析により、河川敷のPETボトルごみからのMP生成の可能性は低いことが示唆された。

サブテーマ2: 人工的劣化によるMP生成速度の推定

- 高温暴露したPPにおいては、1.6 gのシートから1日25 mg程度のMPが生成することが分かった。活性化エネルギーの値から室温付近では、1/1000程度に遅くなり、数年程度かけてゆっくり生成すると考えられる。
- 紫外線照射によりMP生成が促進されることが示唆された。

サブテーマ3: 模擬マイクロプラスチックの調製

- 凍結粉碎および分級により、ペレットを10–100 μm サイズまで微細化した。
- 液相光酸化法により表面を改質して、環境中での劣化を模擬したMP調製が可能であることがわかった。

謝辞: 本研究は一般社団法人日本化学協会

Long-range Research Initiative (LRI) の支援を受けて実施した。