

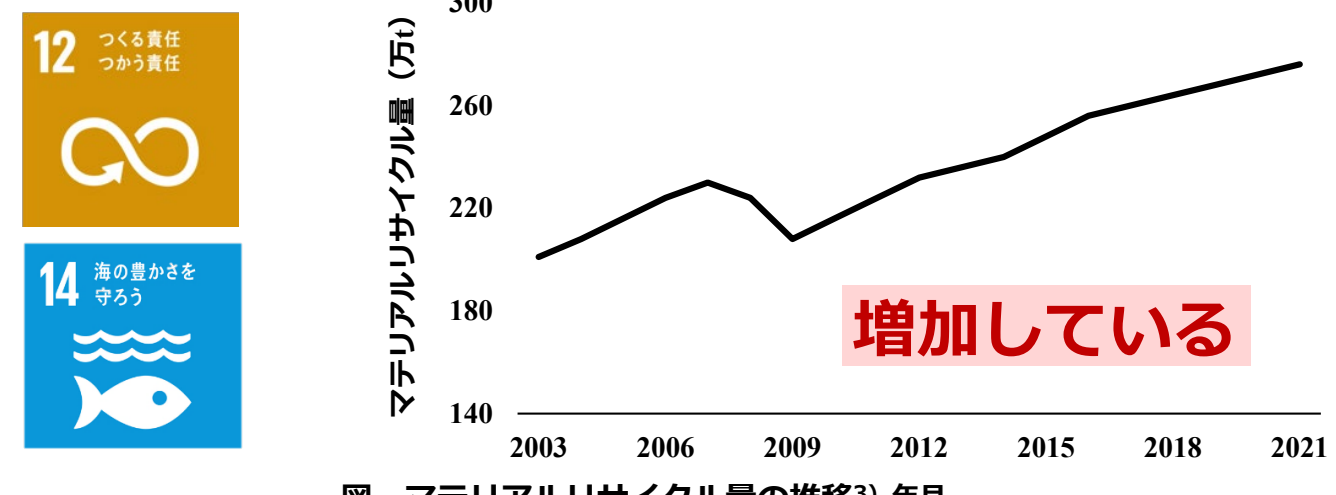
定量的ノンターゲット分析を基にした再生プラスチックに含まれる化学物質の包括的なリスクスクリーニング手法の開発



研究代表者：徳村 雅弘（静岡県立大学 食品栄養科学部） 研究分担者：榎本 剛司（静岡県立大学 食品栄養科学部）
tokumura@u-shizuoka-ken.ac.jp

再生プラスチック中に存在する化学物質の課題

プラスチックのリサイクル
持続可能な開発目標（SDGs）の達成に向けて、近年、積極的に取り組まれている



再生プラスチックに関する取り組み

現在
2019 プラスチック資源循環戦略
2022 プラスチックに係る資源循環の促進等に係る法律
2030年までにプラスチックの再生利用を倍増
欧州：2030年までに新車に使うプラスチックを25%以上に

検討

再生材の使用量の目標設定や使用実績報告の義務化
サーキュラーエコノミー

再生プラスチックの特徴



再生プラスチック製品には、多種多様な化学物質が存在することが懸念される

ヒトや生態系に影響を及ぼす可能性がある

再生プラスチックに含まれる化学物質を分析する手法の開発が求められている

ノンターゲット分析

ノンターゲット分析とは？

事前に測定対象を決めず、サンプルに含まれる多種類の化学物質を定性・定量分析する手法



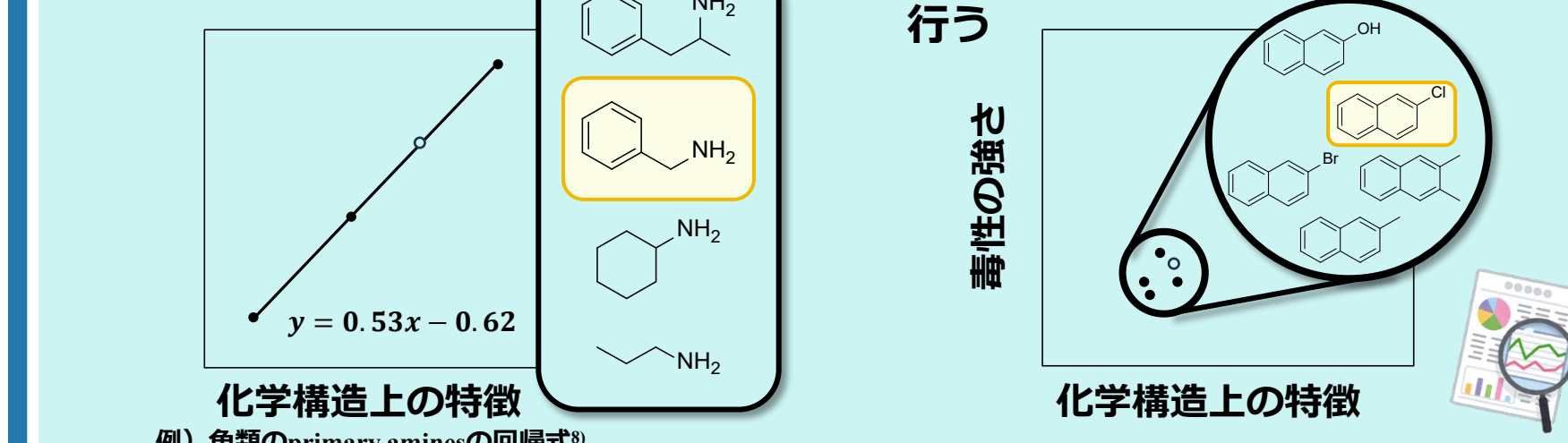
定性のみ 標準物質を用いた定量 定性のみ

濃度はどの程度か？
ハザード情報は明らかなのか？

化学物質の種類が多く、定量分析とハザード評価が追いつかない

毒性予測（in silico）手法

定量的構造活性相関（QSAR）
化学構造と生物学的な活性（毒性の強さ）との相関関係を指す



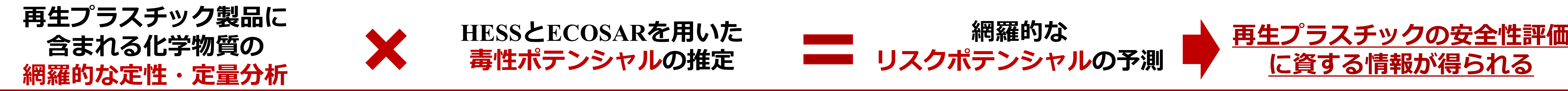
リスク評価の効率化、加速化、動物実験の削減につながる
EU REACH, 米国環境保護庁（US EPA）：使用が推奨されている
環境省、厚生労働省：使用が検討されている

有害性評価支援システム統合プラットフォーム（HESS）
化学物質をグルーピングし、対象物質の反復投与と毒性をRead-acrossで予測することを支援するシステム

Ecological Structure Activity Relationships（ECOSAR）
米国環境保護庁（EPA）が開発した、魚類、ミジンコおよび藻類に対する毒性をQSARで予測するためのシステム

短時間でスクリーニング用の毒性値を予測する手法の開発が求められている

本研究の目的



定性・定量分析及びリスクスクリーニング方法

IEC62321-8 再洗脱-GC/MS法を参考¹⁰⁾

サンプルの選択

- 再生プラスチックが使われているサンプルを用意
- 5 mm角程度に切断

抽出

- サンプル800 mgにTHF 8mL加え、1 hr 超音波処理
- 上清を100 μL採り、内標準溶液10 μL添加
- メンブレンフィルターを用いて、不純物を除去

濃縮

窒素バージを行い、抽出溶液を5倍濃縮

ノンターゲット分析

内標準物質として、2,4,6-トリクロロアニソール-*d*₄を添加し、ノンターゲット分析

ポストカラム反応ガスクロマトグラフ（GC-MS/PR-FID）¹¹⁾

対象物の濃度 = 対象物の面積値 / アニソールの面積値 × アニソールの炭素数 / 対象物の炭素数

還元触媒：メタナイザー（ニッケル系触媒）
メタンへ還元
CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O¹²⁾

酸化触媒：パラジウム繊維
二酸化炭素へ酸化
C₄H₈O₄N₄Cl₄Br₄ → aCO₂

曝露性ランクの推定¹³⁾

EPI Suiteを用いて蒸気圧、皮膚透過係数、有機炭素・水分分配係数を推定

ヒト

- 経気曝露ランク：濃度ランク × 揮発性ランク（蒸気圧）
- 経経曝露ランク：濃度ランク × 皮膚透過性ランク（皮膚透過係数）
- 経口曝露ランク：濃度ランク × 吸着性ランク（有機炭素・水分分配係数）

水生生物

- 経口曝露ランク：濃度ランク × 溶出性ランク（有機炭素・水分分配係数）

有害性ランクの推定¹³⁾

HESSを用いてヒトの毒性ポテンシャル、ECOSARを用いて水生生物の毒性ポテンシャルを予測

Tanimoto係数上位20物質の中から、対象物質とのLogK_{ow}の差0.50以下の平均

CHV：慢性毒性 NOEC：水生生物の無影響濃度、NOEC₅：毒性ポテンシャル

Organism	Duration	End point	Concentration (mg L ⁻¹)	最小値
Fish	-	ChV	0.555	NOEC _p
Daphnid	-	ChV	0.428	
Green Algae	-	ChV	1.31	

製品中に存在する化学物質の定性・定量分析結果

上表：食器用洗剤、中表：洗濯用洗剤、下表：ごみ袋（一部抜粋）

ID	化合物	smiles	製品中濃度 (ng g ⁻¹)	蒸気圧 (mm Hg at 25 deg C)	皮膚透過係数 (cm h ⁻¹)	Log K _{ow} (L kg ⁻¹)	用途
003	(Z)-docos-16-enamide	CCCCCCCCC=CCCCCCCCCCCCC(=O)N	110	8.3 × 10 ⁻⁸	8.2	5.6	プラスチック添加剤 ¹⁵⁾
004	1-[1-ethoxy-1-(4-methoxyphenyl)ethyl]-7-methoxybenzene	CCOC(C)(C1=CC=C(C=C1)OC)C2=CC=C(C=C2)OC	65	6.4 × 10 ⁻⁶	0.039	3.4	-

ID	化合物	smiles	製品中濃度 (ng g ⁻¹)	蒸気圧 (mm Hg at 25 deg C)	皮膚透過係数 (cm h ⁻¹)	Log K _{ow} (L kg ⁻¹)	用途
001	4-tert-butylphenol	CC(C)(C)C1=CC=C(C=C1)O	75	0.0045	0.036	2.9	油溶性フェノール樹脂、界面活性剤原料 ¹⁴⁾
004	diethyl benzene-1,2-dicarboxylate	CCOC(=O)C1=CC=CC=C1C(=O)OCC	120	0.0025	0.0036	2.1	可塑剤、香料の保留剤、化粧品原料 ¹⁴⁾
005	1-(2,3,8,8-tetramethyl-1,3,4,5,6,7-hexahydrophthalide-2-yl)ethanone	CC12C=CC(C1)OC(=O)C2C(=O)C	69	0.0011	0.21	4.0	香料 ¹⁴⁾
006	4-(2-phenylpropan-2-yl)phenol	CC(C)(C1=CC=C(C=C1)OC)C2=CC=C(C=C2)O	150	2.9 × 10 ⁻⁵	0.55	3.4	界面活性剤原料、樹脂改質剤、防カビ剤 ¹⁵⁾
007	methyl hexadecanoate	CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OC	66	0.00048	3.8	4.9	界面活性剤原料 ¹⁵⁾
008	1,4-dioxacycloheptadecane-5,17-dione	C1CCCCCCC2OC(=O)C(=O)OCCCC1	48	4.4 × 10 ⁻⁷	0.065	3.4	香料の保留剤、オーデコロン ¹⁵⁾
009	methyl (Z)-octadec-9-enoate	CCCCCCCCC=CCCCCCCCCCCC(=O)OC	84	0.00012	3.0	5.0	界面活性剤原料、樹脂改質剤、金属油剤 ¹⁵⁾
010	methyl octadecanoate	CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OC	49	5.3 × 10 ⁻⁷	12	5.5	化粧品用油性基剤、可塑剤、溶剤 ¹⁵⁾
011	3-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol	CC(C)(C1=CC=C(C=C1)OC)C2=CC=C(C=C2)O	75	3.9 × 10 ⁻⁷	0.022	3.3	-
012	(Z)-docos-13-enamide	CCCCCCCCC=CCCCCCCCCCCCC(=O)N	150	8.3 × 10 ⁻⁸	8.2	5.6	プラスチック添加剤 ¹⁵⁾
013	1-[1-ethoxy-1-(4-methoxyphenyl)ethyl]-4-methoxybenzene	CCOC(C)(C1=CC=C(C=C1)OC)C2=CC=C(C=C2)OC	600	6.4 × 10 ⁻⁶	0.039	3.4	-
014	pentacosane	CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	44	1.0 × 10 ⁻⁵	4000	11	-
015	bis(2-ethylthyl) benzene-1,2-dicarboxylate	CCCCC(C)C(=O)C1=CC=CC=C1C(=O)C2=CC=C(C=C2)OCC	810	2.0 × 10 ⁻⁵	1.1	5.0	可塑剤 ¹⁴⁾
016	4-octyl-N-(4-octylphenyl)aniline	CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=C(C=C2)O)C3=CC=CC=C3	380	2.1 × 10 ⁻⁷	300	7.1	有機ゴム製品（老化防止剤） ¹⁵⁾
017	heptacosane	CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	150	6.9 × 10 ⁻⁷	720	9.7	-
018	heptacosane	CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	43	1.0 × 10 ⁻⁶	1.3 × 10 ⁶	12	-
019	octacosane	CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	25	1.6 × 10 ⁻⁶	2.2 × 10 ⁶	12	-
020	hentriacontane	CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	30	3.4 × 10 ⁻⁷	1.2 × 10 ⁶	14	-

検出数

食器用洗剤：2種類
洗濯用洗剤：18種類
ごみ袋：103種類

- プラスチック添加剤、酸化防止剤、可塑剤が多く検出された
- 用途情報が不明な化学物質が複数検出された
- 用途情報が不明な化学物質は比較的低濃度であることから、非意図的に混入・生成した物質だと考えられる

本手法では各化学物質の標準試薬を用いずに定量できた

使用ステージと廃棄ステージの安全性評価

食器用洗剤容器					
有害性ランク					
	A	B	C	D	E
曝露性ランク	A	0	0	0	0
経気曝露	A	0	0	0	0
経経曝露	A	0	0	0	0
経口曝露	A	0	0	0	0

洗濯用洗剤容器					
有害性ランク					
	A	B	C	D	E
曝露性ランク	A	0	0	0	0
経気曝露	A	0	0	0	0
経経曝露	A	0	0	0	0
経口曝露	A	0	0	0	0

ごみ袋					
有害性ランク					
	A	B	C	D	E
曝露性ランク	A	0	0	0	0
経気曝露	A	0	0	0	0
経経曝露	A	0	0	0	0
経口曝露	A	0	0	0	0

●として検出された化学物質（ごみ袋）

ID	化合物	CAS No.	製品中濃度 (ng g ⁻¹)	用途
049	docosane	629-97-0	90	溶剤、有機合成、蒸留ゼイター ¹⁴⁾
069	hexacosane	630-01-3	270	有機合成原料、溶剤、反応溶媒 ¹⁴⁾
096	detracosane	544-85-4	36	-
098	11-decyltetraacosane	55429-84-0	25	-
099	tetracosane	7098-22-8	19	-
101	tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	31570-04-4	28	プラスチック用酸化防止剤 ¹⁵⁾
103	tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	31570-04-4	780	プラスチック用酸化防止剤 ¹⁵⁾
104	tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	95906-11-9	20	加工安定剤 ¹⁶⁾

- 食器用洗剤容器、洗濯用洗剤容器は有害性ランクが高い化学物質は検出されなかった
- ごみ袋では曝露性ランク、有害性ランクともに高い化学物質が検出された
- 曝露性ランクと有害性ランクを考慮し、再生プラスチックの用途を決定する

再生プラスチックの品質決定に資する情報が得られた

今後の展望

バージン材とリサイクル材の比較

バージン材
・検出される化学物質にどの程度差が生じるのかを確認

リサイクル材

水中・海水中での溶出試験

溶出試験を行い、今回分析した結果と比較を行う
ターゲット分析と比較することで、本手法の妥当性を評価

熱分解GC-MS/TE-FID

凍結粉碎、パイロライザーを用いることで、ポリマーなどの分解を抑えながら、化学物質を気化
前処理を簡便化

まとめ

- GC-MS/PR-FIDを用いることで、定性・定量分析を行うことができた
 - 用途情報が不明な化学物質が多数検出された
 - 再生プラスチックのグレード分けに資する情報が得られた
- 謝辞：本研究は日本化学工業協会が推進するLRIおよびJSPS科研費24K03099の助成を受けたものである

参考文献

1) 市川, 日本エネルギー学会機関誌をみる, 99, 2-9, 2020. 2) 環境省, 第3回 海洋プラスチックごみ汚染・生物多様性の損失. 3) OECD, Plastic leakage to the environment - projections. 4) Hahadakis et al., J. Hazard. Mater., 344, 179-199, 2018. 5) Wu et al., J. Chromatogr. A, 1711, 2023. 6) Dimitrov et al., Polym. Degrad. Stab., 98, 972-979, 2013. 7) Faure et al., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 57, 187-202, 2001. 8) 古閑, 国立環境研究所 セミナー. 9) Lin et al., Japanese Journal of Risk Analysis, 21, 23-31, 2011. 10) ANMA, RoHS指令現効物質の分析. 11) 渡邊, 計測と制御, 60, 554-558, 2021. 12) 森田, 日本化学会誌, 11, 1443-1448, 1979. 13) 小林, 室内環境中の未規制物質の動態的解析に関する研究. 14) 厚生労働省, 毒物のあざなサイト. 15) NITE, NITE 化学物質総合情報提供システム. 16) Chemical Book, 化学物質情報サイト