



マイクロプラスチック生成機構の解明

【代表】黒田真一（群馬大学）、栗山卓（山形大学）、大谷肇（名古屋工業大学）、中谷久之（長崎大学）、五十敏郎嵐（金沢大学）、比江嶋祐介（金沢大学）、徳満勝久（滋賀県立大学）、河井貴彦（群馬大学）、香西博明（関東学院大学）

本研究の目的

本研究では、2次マイクロプラスチック（MP）がどのようなプラスチック製品からどのようなメカニズムで生成するのかを、高分子科学・高分子工学の観点から明らかにすることを目的とする。これまではポリプロピレン（PP）を主な対象として研究を進めてきたが、第9期では対象プラスチックの種類を増やすとともに、海域と陸域におけるMP生成機構の差異に注目して分析を進め、MPの分析・分類手法や実サンプルとの対比手法を確立する。さらにMPの促進生成法と易生分解性プラスチックの開発を合わせて推進する。

第9期に注力する研究対象

- ✓ PPについては、陸域、河川、海洋でのMP化の機構が整理されつつある。
- ✓ PEは、表層が架橋して微粒子化する兆候が認められる。
- ✓ PETは、結晶構造がナノプラスチック生成に影響している可能性がある。
- この3種類のプラスチックのMP生成挙動の解明に注力する。
- 環境中のMPは採取箇所を明示することが必要なもので、河川、湖水、海岸での試料採取を協力者に有償で依頼する。
- ✓ PS（発泡スチロール）は力学的摩耗が微細化の要因なので、優先度を下げる。
- ✓ PVCは、構造や添加物組成等が特殊なので、優先度を下げる。

1. 荒川河川域で採取されたMPの分析（担当:栗山教授）

荒川クリーンエイド・フォーラム（NPO）によりTable1に示したポリオレフィン廃ペレットが回収された。目視，比重分別，顕微FT-IRにより，PP，ポリエチレン（PE），エチレン・プロピレンブロックコポリマー（BPP）に分類した（Table 2, 3）。

Table.1 List of micro plastics samples picked up around Arakawa river

試料	採取位置	(北緯	東経)	水浸状況		掘削採取
#010 (2021-01-07)	堀切橋下流左岸	35°44'21.0"	139°49'27.0"	満潮時	低水路内	—
#020 (2021-01-07)	木根川橋下流左岸	35°43'40.3"	139°50'05.8"	大潮満潮時	河川敷	—
#030 (2021-01-07)	総武線上流左岸	35°43'03.2"	139°50'47.1"	大潮満潮時	河川敷	○
#040 (2021-01-07)	都営新宿線下流左岸	35°41'02.2"	139°51'15.2"		護岸	—
#041 (2021-01-07)	都営新宿線下流左岸	35°41'02.2"	139°51'15.2"	満潮時	低水路内	○
#043 (2018-04-18)	都営新宿線下流左岸	35°41'02.2"	139°51'15.2"	満潮時	低水路内	—
#050 (2021-01-07)	荒川河口	35°39'46.9"	139°50'55.6"	大潮満潮時	河川敷	○

回収されたペレットの80%以上はPEおよびPPのポリオレフィンであり, PPが約75%, PEが20%弱であった。一方, フレークも約75%がPPであったが, PEは数%であった。

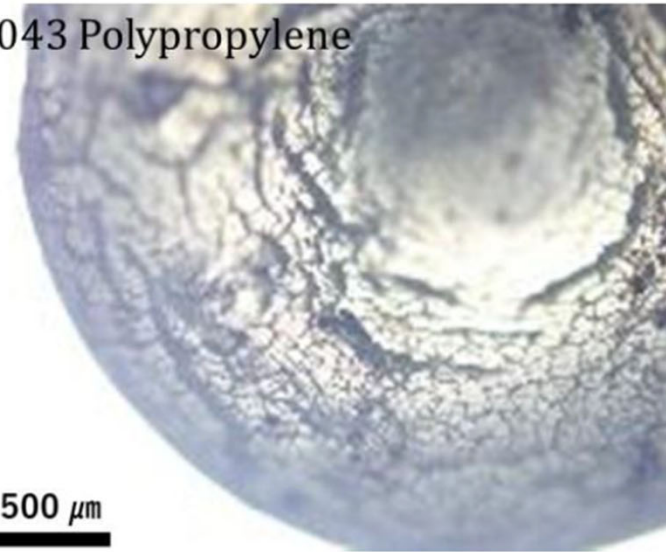
Table.2 Classifications of Micro plastics picked up around Arakawa River (weight %)

sample	Pellet	Flake	Soils & other
#010	59%	32%	9%
#020	88%	7%	5%
#030	4%	11%	84%
#040	49%	51%	0%
#041	3%	16%	81%
#043*	7%	66%	27%
#050	3%	19%	78%

Table.3 Classifications of Micro plastics picked up around Arakawa River

L-MP	pellets			flakes		
	Material	PP	PE	other	PP	PE
#010	71%	25%	4%	90%	0%	10%
#020	70%	15%	15%	75%	0%	25%
#030	86%	10%	3%	100%	0%	0%
#040	72%	11%	17%	42%	8%	50%
#041	79%	14%	7%	-	-	-
#050	66%	17%	17%	77%	15%	8%
Total	74%	17%	10%	76%	6%	19%
Appearance	With cracks pattern					
#010	4%			47%		
#020	4%			36%		
#030	3%			53%		
#040	22%			43%		
#041	10%			-		
#050	14%			71%		
Total	6%			51%		

#043 Polypropylene



500 μm

Polypropylene

$t=0.25\text{mm}$

$D/t=8$

0.5 mm

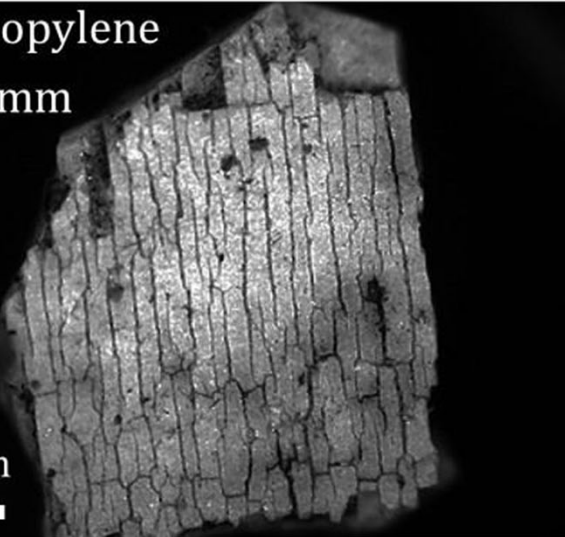
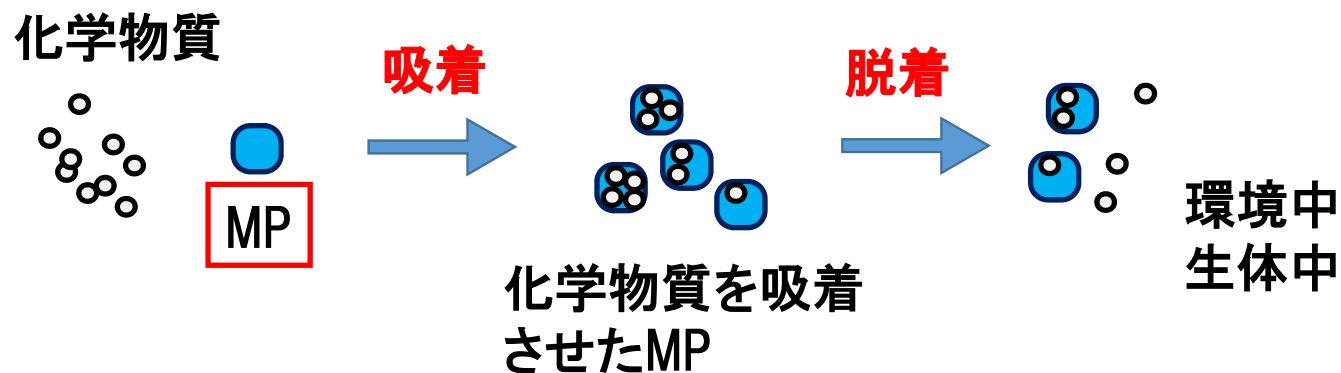


Fig.1 Appearance of waste PP pellet and flakes picked up on Arakawa river

Fig. 1にペレットおよびフレークの顕微鏡観察結果を示す。ペレット全体の6%で図のようなき裂模様が観察された。球状ペレットの多くは等方的な亀甲状パターンが認められ、これらがホットカットで製造されたことを裏付ける。それに対して、全体の51%程度のフレークには、図に示したような平行なき裂模様が発達しており、金型による流動成形時の分子配向の影響が見られた。さらに、アスペクト比が大きなMPの多くに、表面のき裂を起点とした脆性破壊パターンが認められ、摩擦、スクラッチ等の作用による破壊が想定された。

2. 衝撃粉碎を利用したMPの促進生成（担当:黒田）

MPに含有／吸着された化学物質が食物連鎖に取り込まれ，生態系に及ぼす影響が懸念されており，模擬MPを使用したリスク評価の実験が行われている。

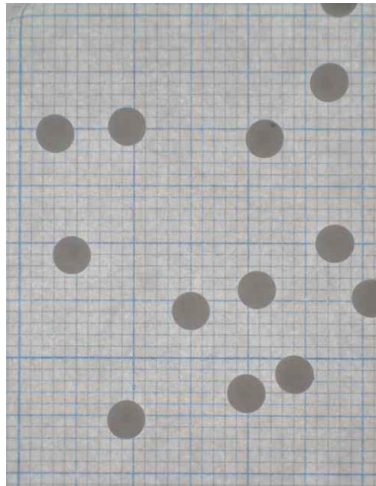


MPの素材	×	吸着化学物質	×	吸脱条件
ポリエチレン ポリプロピレン ポリスチレン etc		Acenaphthylene, Anthracene, Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(g,h,i)perylene, Chrysene Dibenzo(a,h)anthracene, Fluorene Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Phenanthrene, Pyrene		pH, サイズ 水温, 溶媒 攪乱, 時間 etc

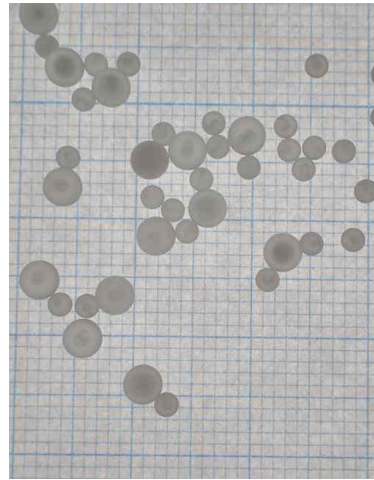
鑑迫典久（愛媛大学大学院 農学研究科 教授）LRI 2018年 研究報告会

使用された模擬MP

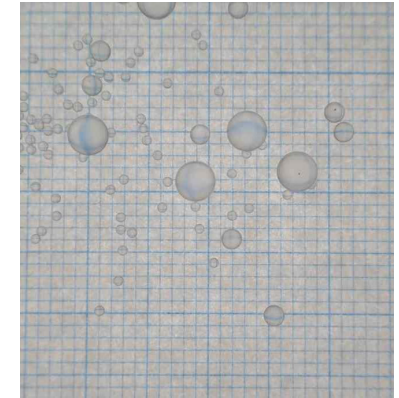
鑑迫典久 LRI 2018年 & 2020年 研究報告会



a) ポリエチレン球
直径 3.175mm



b) ポリプロピレン球
直径 2.0 mm, 3.175mm



c) アクリル球
直径 0.794mm, 1.588 mm,
3.175mm



ノコギリとヤスリで破碎し、ふるい分けたPP (直径 1 mm 以下のPPビーズは市販されていない)

プラスチック粉粒体の一般的な製造方法

1. 溶液からの沈殿

高分子のアルコール・アセトン等の溶液に水を加えたり、塩類水溶液にアルコールを加えたりして急激に溶解度を減少させて、溶質を粉末状に沈殿させる。

2. 噴霧乾燥

液体原料を直接乾燥して粉体にする。

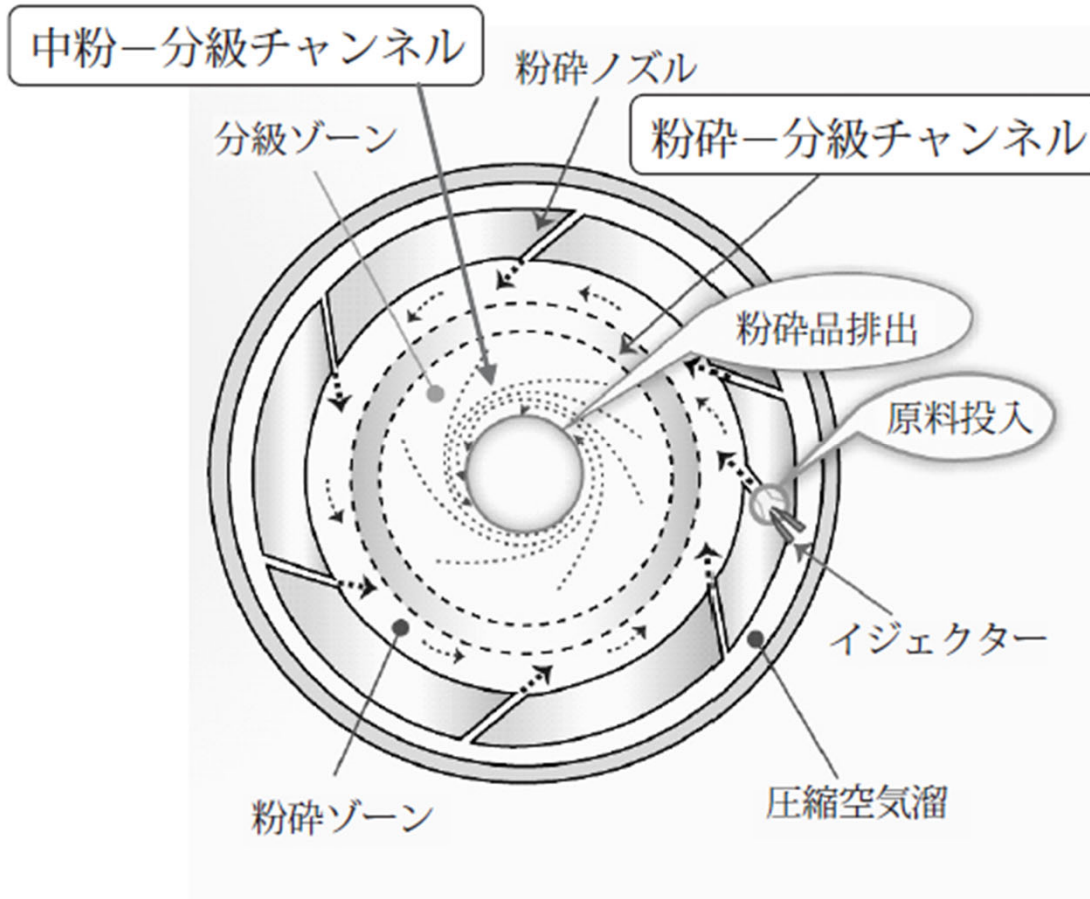
3. 常温での粉砕

外気を多量に取り込みながら、特殊な形状の回転刃を用い樹脂をせん断力によって粉砕する。

4. 低温での粉砕

主として液化窒素を用いて、高分子の低温脆化性を利用し、常温では粉砕困難なものを微粉化する。

ジェットミル装置 (株)Isaac製 (特開2014-200721)



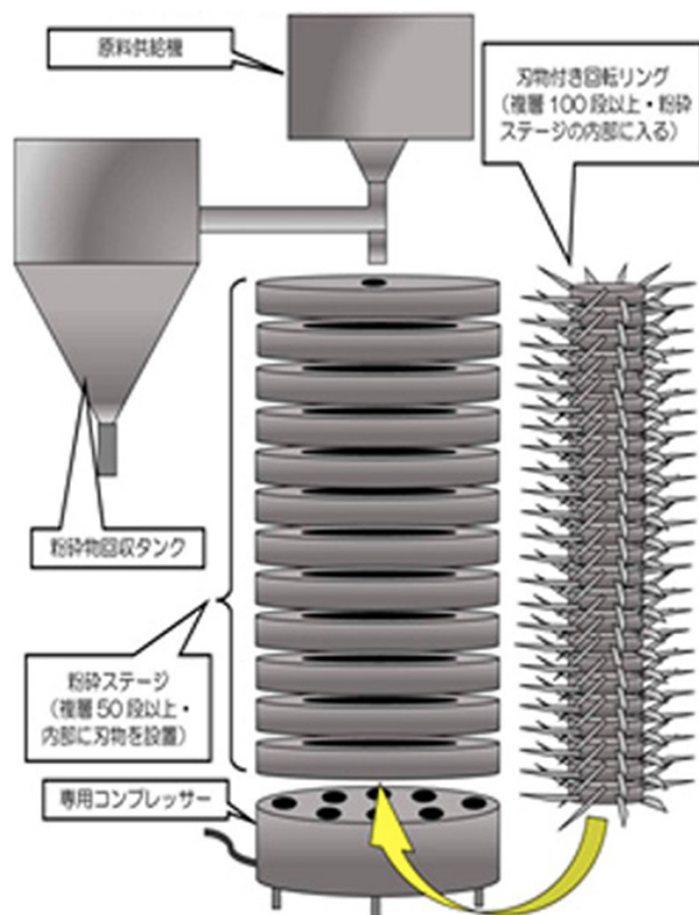
ミル内部で高圧ジェット気流による同心円の旋回渦形成し、高圧ガスエネルギーで粒子を加速し、粒子間衝突により原料を微粉碎する。

ジュールトムソン効果（気体自由膨張時の温度低下効果）により、材料の温度上昇を抑制する事ができる。

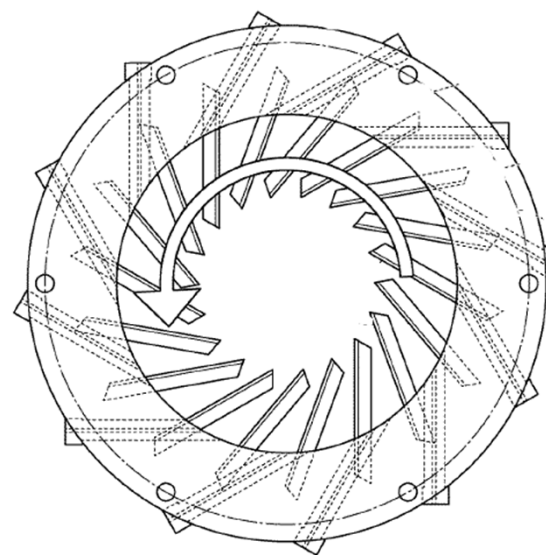
粒子間衝突の依存度が高く壁面への衝突が少ないため、摩耗を起こしにくい。

ジェットミル装置のモデル図

新型ジェットミル装置 (株)Isaac製 (WO2019/150521 特許6839307)



ミル内に設けられた複数の第1の突起物と、これに対向して相対的に移動する複数の第2の突起物とを有し、ミル内に投入された原料が、空気流により旋回されながら第1の突起物と第2の突起物により切断され削られて微粉体に粉碎される。

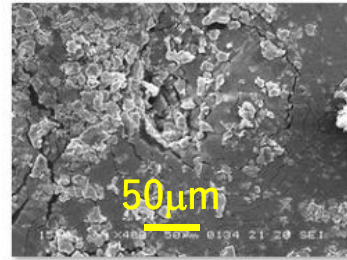


新規ジェットミル装置のモデル図

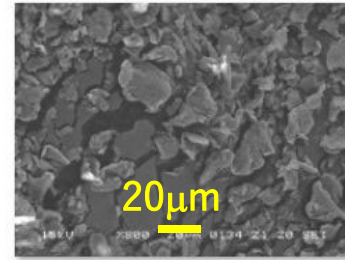
ジェットミル粉砕の例 (PTFE)

新型ジェットミル

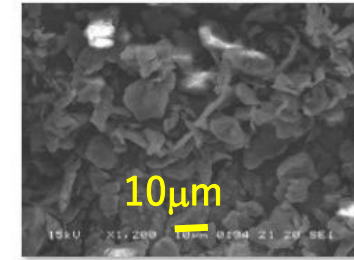
10 μ m~20 μ m
角張った形状
ヒゲ状突起あり



PTFE1X400.jpg



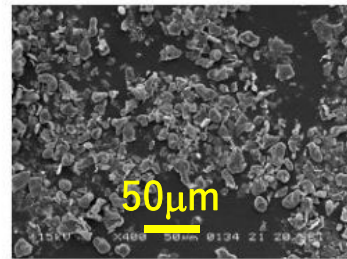
PTFE1X800.jpg



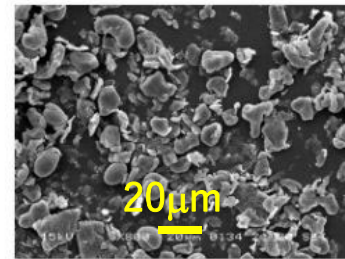
PTFE1X1200.jpg

+通常ジェットミル

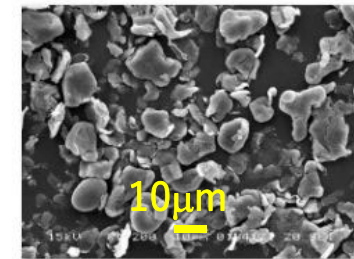
角が丸まる
サイズは同等



PTFE2X400.jpg



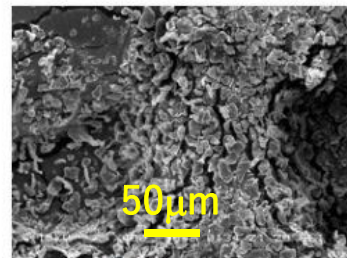
PTFE2X800.jpg



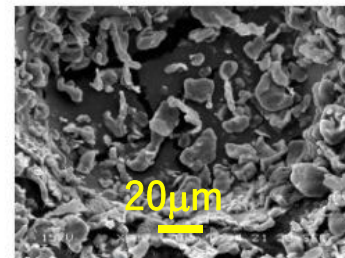
PTFE2X1200.jpg

+通常ジェットミル

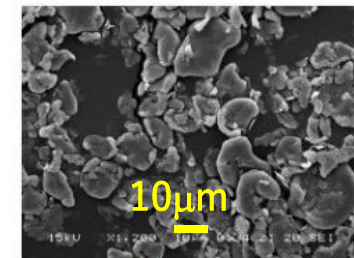
球に近い形状
サイズは同等



PTFE3X400.jpg



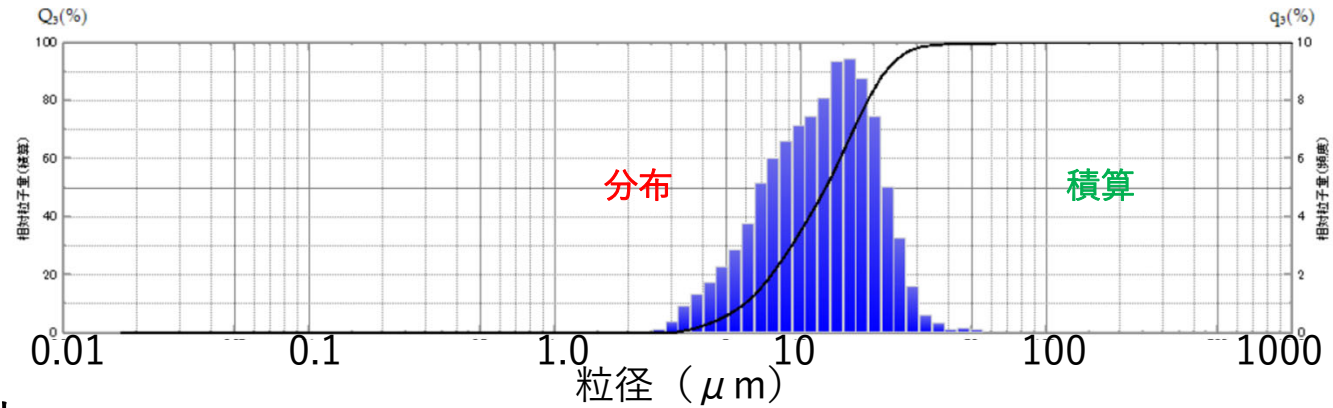
PTFE3X800.jpg



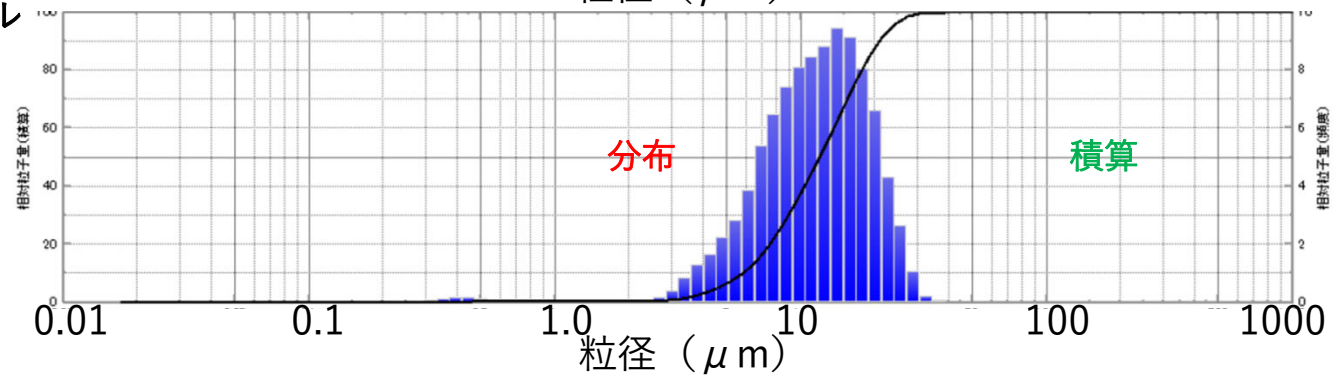
PTFE3X1200.jpg

粒度分布(レーザー光散乱測定結果)

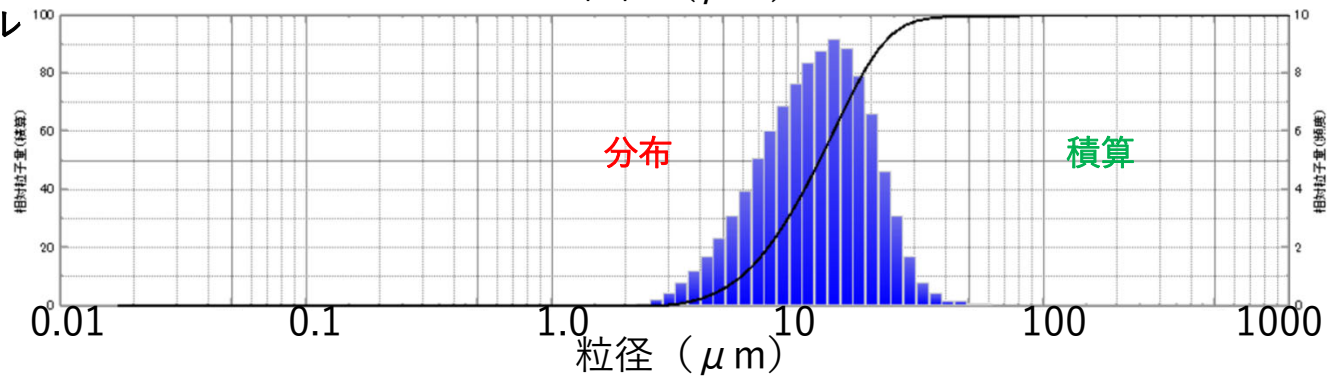
新型ジェットミル

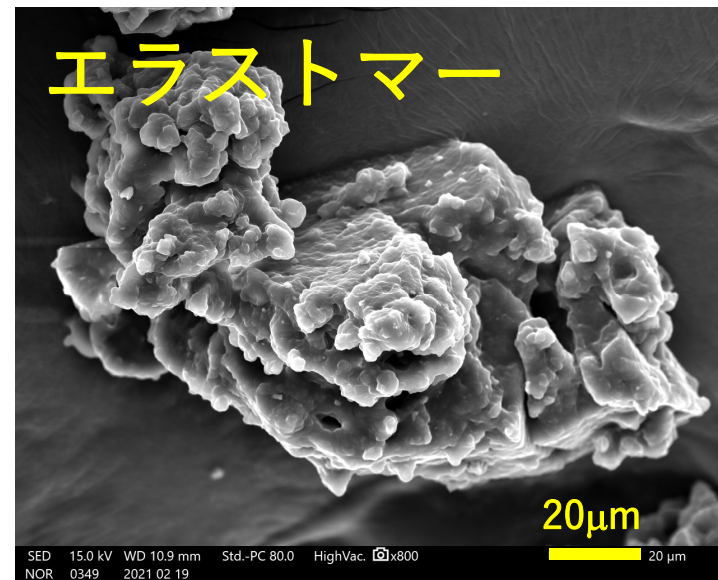
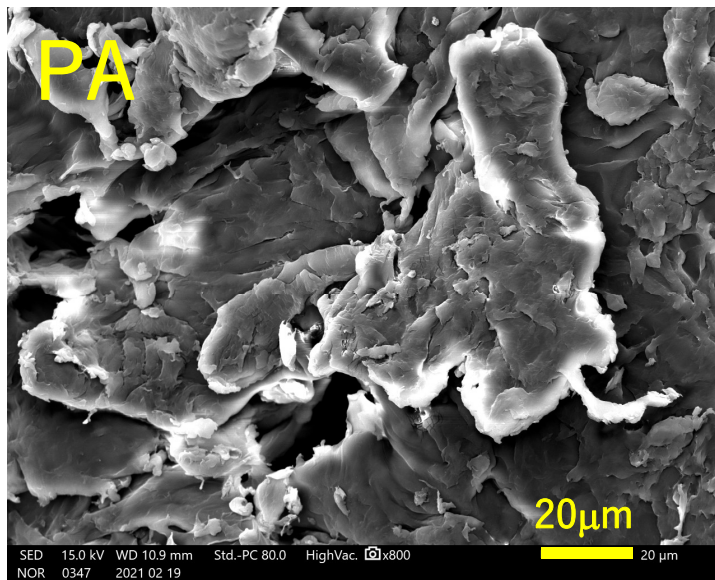
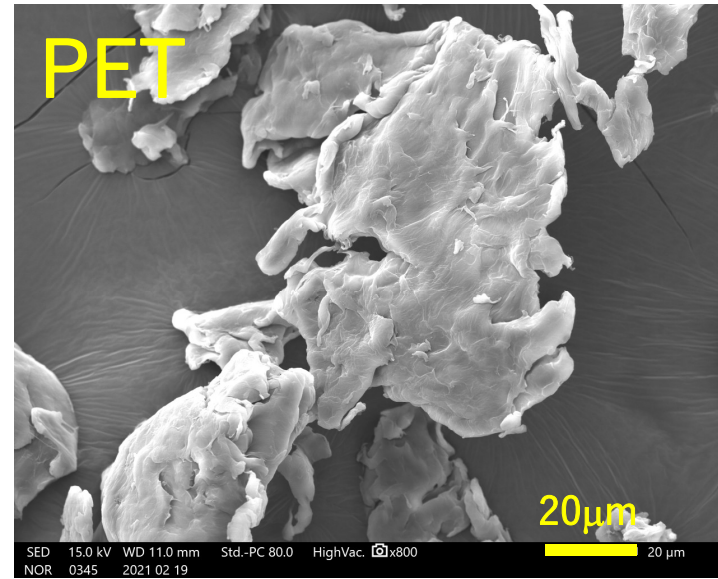
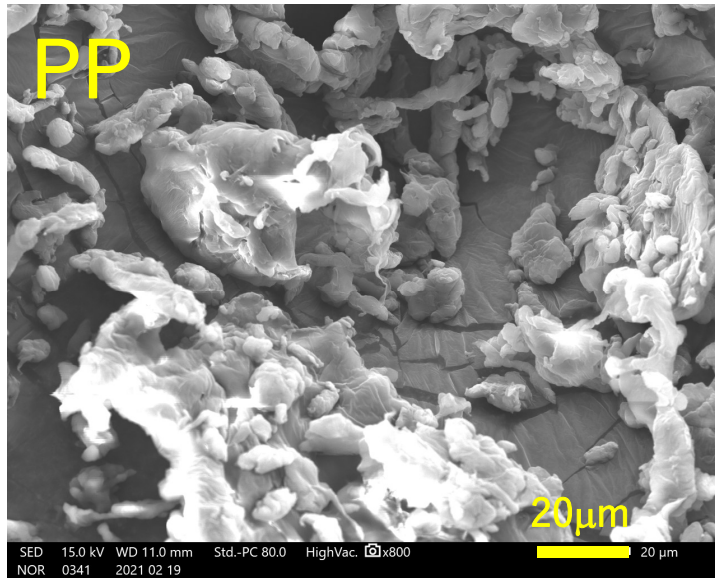


+通常ジェットミル



+通常ジェットミル





まとめと今後の予定

PP等のポリオレフィンについて，MPの生成機構が海洋と陸域で異なることが分かってきた。

今後は，他のプラスチックについてもMPを生成する可能性および，生成機構を検討するとともに，関連する文献および研究成果のデータベース構築を進める。また，さらにMPの促進生成法と易生分解性プラスチックの開発を合わせて推進する。

ご清聴ありがとうございました