

# SEC、FT-IR 及び微小硬度計を用いた マイクロプラスチック劣化度評価法の構築

生	田	久美	€子*1
高	尾	和	也*1
松	本	良	憲 <sup>*1</sup>
Ŧ	畄		聖 <sup>*2</sup>
片	畄	弘	貴* <sup>2</sup>
Ħ	中	周	平*2

# Construction of Evaluation Method for Microplastics Deterioration Degree by SEC, FT-IR and micro hardness tester

Kumiko IKUTA Kazuya TAKAO Yoshinori MATSUMOTO Satoru YUKIOKA Hiroki KATAOKA Shuhei TANAKA

In recent years, MicroPlastics (MPs) are considered a threat for the environment. Understanding deterioration state of MPs in the environment is necessary to suppress outflow of MPs. However a method for investigating the deterioration state has not been established. Since MPs are trace and minute samples, the analysis method of the deterioration state is limited. We developed an analysis method of deterioration state using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Size Exclusion Chromatography (SEC) and a micro hardness tester. In this study, we evaluated the carbonyl index, molecular weight and hardness of UV-irradiated polyethylene model samples, and used these as deterioration index. We estimated years of outdoor exposure of MPs collected from the environment by comparing the evaluation results of MPs with the deterioration index.

# 1. 諸言

近年、マイクロプラスチック(MPs)による環境問題が大きく取り上げられている。MPsは疎水性の化学物質を吸着しやすい特徴を有しており<sup>1),2)</sup>、これらが環境中で生物の体内へ取り込まれ、生態系の中で蓄

積することで健康被害をもたらすと考えられている<sup>3)</sup>。 MPsは5mm未満のプラスチックと定義されており<sup>4)</sup>、 その多くは環境中に放出されたプラスチック製品が微 細化することにより生成すると言われている<sup>5)</sup>。

路上はMPsの主な発生源の一つと考えられており<sup>6)</sup>、 都市部の路上で生成した MPs が河川へ流入し、河川 を通じて海洋へ流出すると考えられている<sup>7)</sup>。Fig. 1 に示すように、プラスチックは UV 照射により分子切 断や構造変化が起こるとともに<sup>8)</sup>、硬化することが知

<sup>\*1</sup> 東ソー分析センター 四日市事業部 解析グループ

<sup>\*2</sup> 京都大学大学院地球環境学堂地球親和技術学廊環境調和型産 業論分野

られている<sup>9)</sup>。UV 照射した市販ポリ袋に対して路上 を模擬した物理作用を加えたモデル実験では、UV 照 射時間が長く、物理作用を加えた回数が多いほど生成 する MPs 数が増加することが分かっている<sup>10)</sup>。以上 のことから、環境中でプラスチックが構造変化し、脆 くなった所に物理作用が加わることで微細化している と予想される。



Fig. 1 Photo-oxidative deterioration mechanism of polyethylene

プラスチック製品が環境中のどこで、どの程度の劣 化履歴(紫外線など)を受けて微細化するかについて 把握することは MPs 流出抑制を図る上で必須である が、実際にどの程度の屋外曝露時間でプラスチック製 品が MPs 化するのかを調べる方法は確立されていな い。

そこで本研究では、路上での MPs 生成メカニズム 解明の一助とすることを目的とし、環境中 MPs の屋 外曝露時間推定を試みた。FT-IR、SEC 及び微小硬度 計を用いて UV 照射したモデル試料を評価した。これ らの手法の有用性を確認し、モデル試料の評価結果を 劣化度の指標とした。環境中から採取した MPs 実試 料の評価結果をモデル試料を用いて作成した劣化指標 と照らし合わせることで、MPs の屋外曝露年数を推 定した。なお、本研究は、「産業と技術革新の基盤を 作ろう」、「海の豊かさを守ろう」という SDGs の目標 に対し、MPs 生成メカニズム解明という形で貢献す ることを目指すものである。

# 2. 実験方法

# [1] 試料

モデル試料として、厚さ 50 µm の市販 PE フィル ム(低密度ポリエチレン (Low Density Polyethylene, LDPE))及び市販ポリ袋(高密度ポリエチレン (High Density Polyethylene, HDPE))を用いた。MPs 実試 料として、2018 年 11 月に淀川で採取した MPs を用 いた (Fig. 2)。



Fig. 2 Photograph of the MP sampled from Yodo river in November 2018

# [2] 実験

試料は、UV 照射装置(フナコシ(㈱)製 CL-1000M) を用いて波長 302 nm、出力 4.33 mW cm<sup>-2</sup> にて UV 照 射した。照射時間は 0 h、144 h、288 h、576 h、1152 hとした。本試験の UV 照射強度を、日本のつくば市 における日積算 UV-B 量の月平均値(13.89 kJ m<sup>-2</sup> = 0.06 mW cm<sup>-2</sup>)<sup>11)</sup> に換算した。式(1)に従って推定屋外 曝露時間を算出した。

$$t_1 = \frac{4.33}{0.06} \cdot t_2 \tag{1}$$

(t<sub>1</sub>:日本の環境中における推定屋外曝露時間(h)、 t<sub>2</sub>:本試験での UV 照射時間(h))

UV 照射した試料を少量採取し、結晶板(BaF<sub>2</sub>)に 密着させ、顕微 FT-IR(日本分光㈱製 IRT-300/FTIR -4100)を用いて顕微透過法により測定した。得られ たスペクトルからカルボニル由来の 1715 cm<sup>-1</sup>と PE 主鎖由来の1470 cm<sup>-1</sup>の吸光度比を算出し、カルボニ ルインデックスとした。分子量は、SEC(東ソー(株) 製 HLC-8321GPC/HT)を用いて評価した。試料は、 0.1 wt.%の BHT を添加した 1,2,4-トリクロロベンゼ ン(TCB)を用いて140℃で1時間振盪溶解した。そ の後、孔径 0.5 µm の焼結フィルターを用いて加熱ろ 過を行った。カラムは TSKgel GMH<sub>HR</sub>-(20) HT を 3 本接続し、溶離液の流速は 1.0 mL min<sup>-1</sup>、カラム温度 は140℃、試料注入量は300 µLとした。溶離液は0.1 wt.%のBHTを添加したTCBを用いた。各種平均分 子量は、標準ポリスチレンにより作成した較正曲線を 用いて得た分子量から、Qファクター法<sup>12)</sup>により式(2) に従ってポリエチレン換算分子量を算出した。

$$M_{\rm PE} = M_{\rm PS} \times \frac{17.7}{41.3} \tag{2}$$

(*M*<sub>PE</sub>:ポリエチレン換算分子量, *M*<sub>PS</sub>:ポリスチレン換算分子量)

硬さは微小硬度計(㈱フィッシャー・インストルメ

ンツ製 HM2000)を用いて測定した。圧子はダイヤモ ンド正四角錐(ビッカース圧子)、試験力は5mN、保 持時間5sとした。試験結果より、式(3)に従ってマ ルテンス硬度を算出した。

$$HM = \frac{F}{As(h)} \tag{3}$$

(*HM*:マルテンス硬度(N mm<sup>-2</sup>)、*F*:最大試験荷 重(N)、*As(h)*:深さ(h)における圧子の表面積(mm<sup>2</sup>))

#### 3. 結果と考察

### [1] 劣化指標の構築

UV 照射した LDPE フィルムの IR スペクトルを Fig. 3 に示す。UV 照射時間が長くなるにつれて 1715 cm<sup>-1</sup> のカルボニル基由来のピーク強度が増大した。Fig. 4、 Fig. 5 より、UV 照射時間が長くなるにつれて分子量 は低下し、硬度は上昇する傾向が確認された。これら はいずれも典型的なポリエチレンの劣化挙動<sup>9),13),14)</sup> であることから、UV 照射により試料の劣化が進行し ている事が確認され、併せて、本分析手法が微小試料 の劣化度評価に対しても有用であると判断された。



Fig. 3 FT-IR spectra of UV-irradiated low density polyethylene film



Fig. 4 Molecular-weight distribution curves for UV-irradiated low density polyethylene film



Fig. 5 Martens Hardness for UV-irradiated low density polyethylene film

# [2] MPs 実試料の劣化度評価

MPs 実試料(Fig. 2) は、FT-IR スペクトルにおいて LDPE に特徴的な吸収、すなわち 1377 cm<sup>-1</sup> 付近の CH<sub>3</sub> 対称変角振動、2900 cm<sup>-1</sup> 付近の CH<sub>2</sub> 伸縮振動及び 1470 cm<sup>-1</sup> 付近の CH<sub>2</sub> 変角振動<sup>15)</sup> が確認されたことから、LDPE であると推定された。カルボニルインデックス、 $M_w$ 及びマルテンス硬度の測定結果をTable 1 に示す。Fig. 6 に、3-1 項に示す UV 照射 PE モデル試料の評価結果と、MPs 実試料の評価結果を併せて示した。MPs 実試料のカルボニルインデックス、 $M_w$ 及び硬度はいずれもモデル試料における UV

#### Table 1 Properties of MPs sampled from Yodo river

Index	Value
A <sub>1715</sub> /A <sub>1470</sub>	0.27
$M_{ m w}$	$1.3 \times 10^{4}$
Martens Hardness	21.3ª
<sup>a</sup> Unit. [N mm <sup>-2</sup> ]	



Fig. 6 Representation of combined carbonyl index, molecular-weight and martens hardness on the UV irradiation time of low density polyethylene and MP sampled from Yodo river Open symbols indicate low density polyethylene and closed symbols MP sampled from Yodo river (◇, Carbonyl Index; ○, Molecular-weight; △, Martens Hardness).

照射約 300 時間に相当する結果となった。これは日本 の環境中で換算すると、約 2.6 年に相当する。

以上より、UV 照射モデル試料を評価して得た各パ ラメーターから、環境中 MPs の屋外曝露年数を推定 することができた。

[3] MPs の生成しやすさと劣化度との関係

道路面での物理作用を模擬して、UV照射した市販 のポリ袋(HDPE製)を体重 60 kg の人が 400 回踏み、 生成したプラスチック片の個数を調べた結果が田中 ら<sup>10)</sup>により報告されており(Fig. 7)、UV照射約 200~500時間の範囲でUV照射時間が長くなるにつ れて、プラスチック片の個数が急激に増加することが 分かっている。同ポリ袋について、カルボニルインデッ クス、分子量及びマルテンス硬度を評価した結果を Fig. 8 に示す。M<sub>w</sub>はUV照射約 200~300時間の範 囲で急激に低下する傾向が確認された。カルボニルイ ンデックス及び硬度はいずれもUV照射約 200~500 時間の範囲で急激に上昇する傾向が確認され、Fig. 7 に示すプラスチック片の増加の挙動と一致した。

以上より、路上で紫外線を受けたプラスチックは分



Fig. 7 The number of MPs particles produced by UV-irradiation and stepping on by foot (400 steps and 60 kg weight) (Reprinted with permission from Ref. 10)



Fig. 8 Representation of combined carbonyl index, molecular-weight and martens hardness on the UV irradiation time of plastic bags ♦, Carbonyl Index; ○, Molecular-weight;

riangle, Martens Hardness.

子鎖切断及び構造変化が起こり、脆くなったところに 物理作用が加わることで微細化していることが裏付け られた。

# 4. まとめ

劣化度の指標を得るため、UV 照射 PE モデル試料 の FT-IR、SEC 及び微小硬度計測定を行い、得られた パラメーターと UV 照射時間との関係を評価した。実 試料の評価結果をモデル試料を用いて得られた指標と 照らし合わせると、いずれのパラメーターもモデル試 料の UV 照射時間が同程度であったことから、いずれ の指標からも屋外曝露年数を推定することができ、環 境中 MPs の劣化指標として利用可能であると推察さ れた。

路上での MPs 生成メカニズムの仮説として、環境 中で紫外線を受けて脆くなったプラスチックに物理作 用が加わることで MPs 化していると考えられている。 この仮説を検証するため、UV 照射した市販のポリ袋 について、カルボニルインデックス、Mw 及び硬度の 評価を行った。劣化が急激に進行する UV 照射時間は、 MPs が生成しやすい UV 照射時間と一致したことか ら、仮説を支持することができた。

MPs 実試料及びポリ袋の評価結果から、ポリエチ レンは屋外曝露約2~4年で急激に劣化が進行し、微 細化しやすくなる可能性があると推測された。

# 5. 参考文献

- 3) 鍋谷佳希、田中周平、鈴木裕識、雪岡聖、藤井滋穂、 高田秀重:瀬戸内海フォーラム要旨集、32 (2017)
- 2)雪岡聖、田中周平、鍋谷佳希、鈴木裕識、藤井滋 穂、高田秀重:土木学会論文集、Ⅲ-527 (2018)
- 3) Juliana A. Ivar do Sul, Monica F. Costa : *Environmental Pollution*, **185**, 352 (2014)
- 4)環境省水・大気環境局水環境課海洋プラスチック 汚染対策室:海洋プラスチックごみに関する既往 研究と今後の重点課題(生物・生態系影響と実態) (2020)
- 5)日本学術会議健康・生活科学委員会・環境学委員 会合同環境リスク分科会:提言「マイクロプラス チックによる水環境汚染の生態・健康影響研究の 必要性とプラスチックのガバナンス (2020)
- 6) Satoru Yukioka, Shuhei Tanaka, Yoshiki Nabetani, Yuji Suzuki, Taishi Ushijima, Shigeo Fujii, Hideshige Takada, Quang Van Tran, Sangeeta

Singh : *Environmental Pollution*, **256**, 113447 (2020)

- 7) Khattiya Ounjai, Suwanna Kitpati Boontanon, Shuhei Tanaka and Shigeo Fujii : *Thai Environmental Engineering Journal*, 34, 67 (2020)
- 8)大澤善次郎: "高分子劣化・長寿命化ハンドブック"、 215 (2011)
- 9) I. Grigoriadou, K. M. Paraskevopoulos, M. Karagiannis, A. Vasileiou, D. Bikiaris: *Composites Part B : Engineering*, 55, 407 (2013)
- 10)田中周平、岡本萌巴美、鈴木裕識、阿部翔太、雪 岡聖、Sangeeta Singh、藤井滋穂、高田秀重:第 54回日本水環境学会年会講演集、35(2020)
- 11)気象庁:日積算 UV-B 量の月平均値の数値データ 表
- Sadao Mori and Howard G.Barth : "Size Exclusion Chromatography", 106 (1999)
- 13) A. Valadez-Gonzalez, J.M. Cervantes-Uc, L. Veleva: *Polymer Degradation and Stability*, 63, 253 (1999).
- Andreia C. Tavares, Joseane V. Gulmine, Carlos M. Lepienski, Leni Akcelrud : *Polymer Degradation and Stability*, 81 367 (2003).
- 15)(社)日本分析化学会 高分子分析研究懇談会:"高 分子分析ハンドブック"、150(2008)