

プラスチック由来の化学物質発生挙動に関する研究

76766 富田 俊輔 (指導教員：影本浩教授 阿久津好明准教授)

キーワード：プラスチック、化学物質、放散、圧縮

1 序論

緒言 われわれはこれまでに、科学、技術の進歩によりさまざまな有用なモノをつくり出してきた。プラスチックもそうして生まれてきた、いまや暮らしに欠かせない材料である。

プラスチックは軽くて成形性が良く、安価であるなど数々の長所を持つために大量生産、大量消費されるようになり、現在、循環型社会形成に向けた取り組みとしてリサイクルが推進されている。しかしその一方で、廃プラスチック処理施設の周辺で化学物質による健康被害が発生し、その原因がプラスチックにあるのではないかと住民の間に不安が広がるなど、新たな問題も生まれている。

本研究では、過去に杉並病^[1]と呼ばれる健康被害を引き起こした杉並中継所で行われ、他の処理施設でも行われている、プラスチックの圧縮処理に着目する。

プラスチックと化学物質 図 1 にポリエチレンの例を示すように、プラスチックは製造時に触媒、添加剤など、さまざまな化学物質が使用されている複合材料である。製品の用途にとって熱安定性、加工性などで最適な機能を発揮させるために、ポリマー(高分子)の重合条件や添加剤などを変更して製造されている。

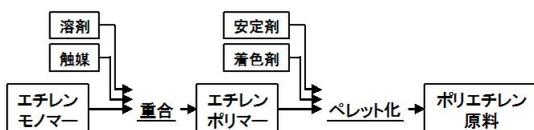


図 1: ポリエチレン原料(ペレット)の製造工程

また、ポリマーは高温で熱分解することが知られている。例えばポリエチレンの熱分解では約 30 種の n-アルカン、n-アルケン、n-ジエン及び環状化合物が生成、揮発する^[2]。その反応機構は主にランダム分解^[3]であり、切断が進み気化できる程度の大きさの分子になって初めて揮発する。常温での分解による揮発生成物については知られていない。

プラスチックの圧縮処理を検討した先行研究では、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルの 3 種について放置・圧縮実験を行ったところ、直鎖または分岐構造のアルカンやシクロアルカン、芳香族化合物が主に発生した^[4]。放置しても発生していることから放散物質と考えられるが、化学物質の生成メカニズムは解明されておらず、試料による発生物質の違いについては検討されていない。

研究目的 プラスチックが常温でも分解して揮発生成物を発生させるとすれば、廃プラスチックを大量に集積させ、圧縮処理する施設の周辺で健康被害が起こる可能性が高くなることは否定できない。そこで本研究では、試料及び処理条件を変更しながら常温でプラスチックから発生する化学物質の定性定量分析を行い、化学物質の生成メカニズムを考察することを目的とした。

2 実験方法

プラスチック試料 主に対象とするプラスチックには 2007 年の生産量が最も多かったポリエチレンを選択した。1 インチの球形試料を用いるにあたって、製造工程による

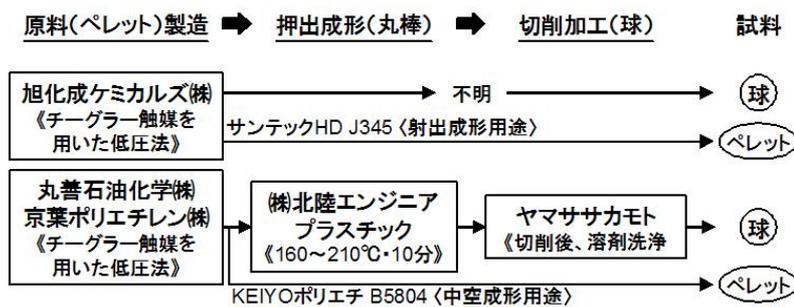


図 2: ポリエチレン試料の製造方法

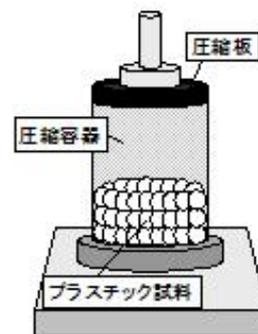


図 3: 圧縮試験機

違いを調べるために図 2 に示すような複数の製品、及びその原料ペレットを入手した。また、用途別生産量が多いフィルム形状のポリエチレン製バッグ試料（レジ袋）、ポリエチレンに次いで生産量の多いポリプロピレン、ポリ塩化ビニルの 1 インチの球形試料も使用した。

試料の恒温放置 5ℓ のサンプリングバッグ内にそれぞれの試料を入れて内部を窒素ガスで満たして密封し、恒温槽に放置した。実験条件の詳細を以下に述べる。

- (1) 恒温槽の温度を 30 ℃ として一晩放置した。
- (2) 恒温槽の温度を 10 ~ 40 ℃ に変更して、それぞれ 3 時間放置した。
- (3) 試料を 90 ℃ に加熱し、その前後に 25 ℃ の恒温槽に 3 時間放置した。

なお、プラスチックから揮発した化学物質のうち n-ドデカンなどの高沸点物質はサンプリングバッグに吸着するため、解析にあたってはバックグラウンドとして考慮した。

試料の圧縮 図 3 に示す圧縮試験機内に 5 種類の試料（ポリエチレン球 50 個、ポリプロピレン球 50 個、ポリ塩化ビニル球 50 個、ポリエチレンペレット 50.0g、ポリエチレンバッグ 50.0g）を入れて混合し、内部の気体を窒素と純空気で変えて圧力 0.5MPa で 10 分間圧縮し、圧縮後の圧縮容器の内部ガスを分析した。また、圧縮後の試料を 30ℓ のサンプリングバッグを用いて恒温放置し、圧縮前と比較した。実験は各試料について

個別にも行った。

球形試料の切断 圧縮実験では球形試料に形状変化は起こらなかったが、実際に行われる廃プラスチックの圧縮では形状変化や破損が起こる。そこで、切断機を用いてポリエチレンの球形試料 150 個を半分に切断した。切断後の半球形試料を恒温放置し、切断前の球形試料と比較した。

定性定量分析 サンプリングバッグまたは圧縮試験機の内部ガスを吸着剤（Tenax TA）を充填した加熱脱着用ガラスチューブに一定量捕集した。放散物質を吸着したガラスチューブは GC/MS（GC:Agilent (株)/6890Series GC System, MS:Agilent (株)/5973 Network Mass Selective Detector）または GC（島津製作所(株)/GC-14A）により分析した。GCには 100% Dimethylpolysiloxane の無極性カラムを用いた。

3 結果と考察

成形品と原料 製造から 1 ヶ月以内のポリエチレンの球形試料と、その原料ペレットをそれぞれ約 800 ~ 900g ずつ用いて 30 ℃ で放置した実験の GC による分析結果を、90 ℃ に加熱後の結果とあわせて図 4,5 に示す。成形加工後の球の方が放散物質の種類、量ともに少なかった。原料ペレットに残留していた化学物質が熱成形工程において揮発したことが原因と考えられる。共通して放散した n-ヘキサン、トルエン、n-デカン、n-ドデカンなどの放散量の減少には、同重量

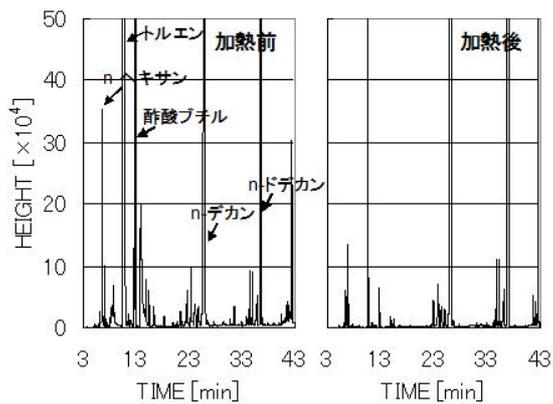


図 4: ポリエチレン球の放散物質 (加熱前後)

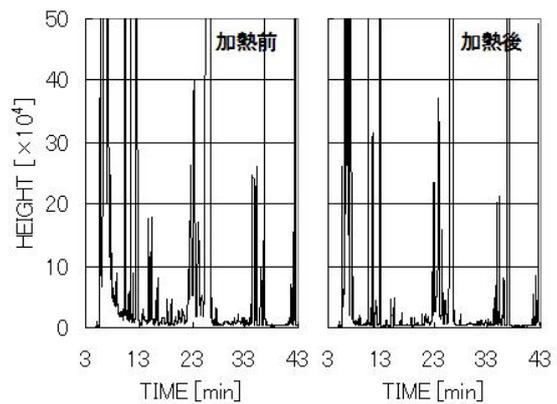


図 5: ポリエチレンペレットの放散物質 (加熱前後)

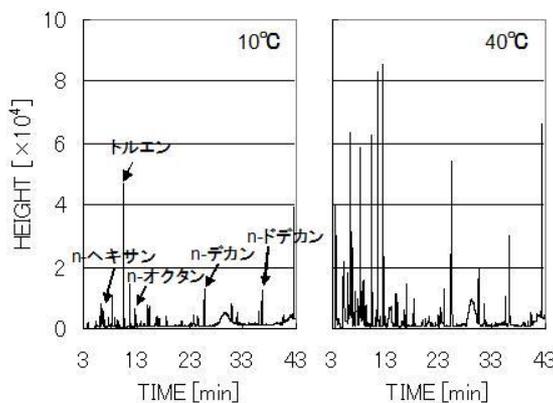


図 6: ポリエチレンバッグの放散物質 (温度の影響)

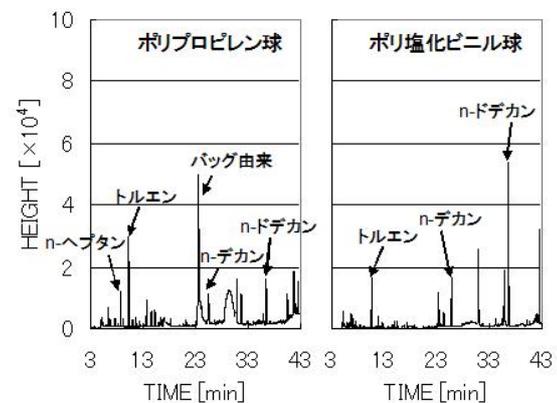


図 7: 他のプラスチック球の放散物質

あたりの表面積が小さくなったことも原因として考えられる。

加熱による変化 加熱後は多くの低沸点の化学物質で放散量が減少し、中には、放散量が 2.8% に激減した酢酸ブチルなど、放散がほぼなくなる化学物質があった。再度測定をしても放散量が減少したままであるような化学物質は、モノマー、ダイマー、添加剤、溶剤などの残留物であると考えられる。一方で、加熱後にも放散量が 95% とあまり変化しなかった n-デカンなどの化学物質は、常温におけるポリマーの分解によって生成した化学物質であると考えられる。

温度の影響 ポリエチレンバッグ (レジ袋) 50.0g を 10 または 40 で恒温放置した実験の GC による分析結果を図 6 に示す。レジ袋は製造後長時間経過していると考えられるが、球体試料と同様の物質の他に、アセトアルデヒドやエタノール、アセト

ンなどの含酸素化合物、さらに大きなピークを持つが同定できない物質も放散していた。放散量に対する温度の影響は化学物質により異なるが、例えばアセトンの場合、40での放散量は 10 のときの 5 倍以上であった。他の試料でも同様に高温では放散量が増加した。

他のプラスチック ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルの球体試料をそれぞれ 100 個ずつ用いて 25 で放置した実験の GC による分析結果を図 7 に示す。製造後長時間経過していることが原因と考えられるが、ともに放散量は少なかった。しかし、ポリプロピレンでは n-ペンタン、n-ヘプタンといった炭素数が奇数の n-アルカンが放散していたことなど、試料による放散物質の違いがみられた。

試料の圧縮 5 種の試料を混合して圧縮する前後に放置した実験の GC による分析結

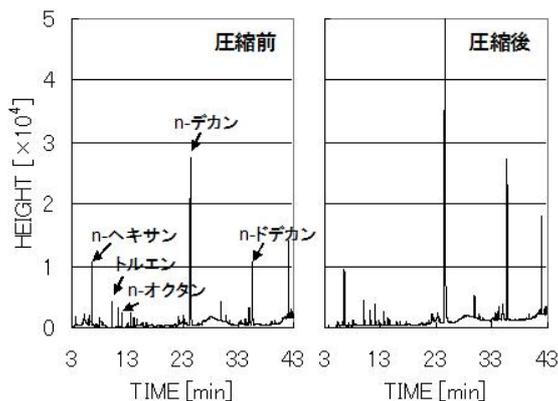


図 8: 混合プラスチック試料の放散物質(圧縮前後)

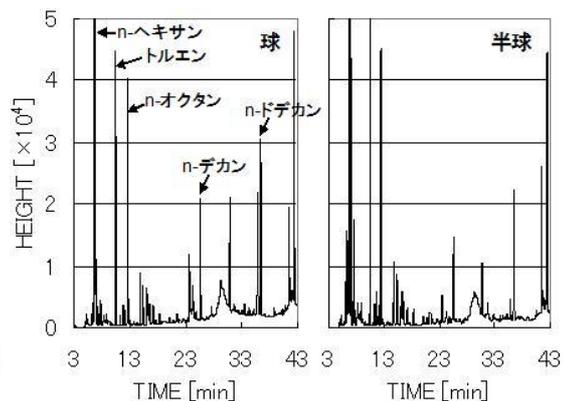


図 9: ポリエチレン球の放散物質(球と半球)

果を図 8 に示す。圧縮後は多くの化学物質で放散量が増加したが、新たな発生物質は特に見当たらなかった。各試料を個別に圧縮した場合も同様の結果であり、圧縮容器内部の気体を変化させても違いはなかった。このことから、今回の圧縮ではポリマーの分解は促進されたが、新たな化学反応は起こらなかったと考えられる。

球形試料の切断 ポリエチレン球を半分に切断する前後に放置した実験の GC による分析結果を図 9 に示す。切断後は特に低沸点の物質で放散量が増加したが、新たな発生物質は見当たらなかった。切断後は表面積が増加したことで放散が促進されたと考えられる。

4 結論

本研究では、試料や処理条件を変更してプラスチックを放置、圧縮して発生した化学物質を定性定量分析した。その結果、種類、形状、製造からの経過時間に関わらず全てのプラスチックから化学物質が発生していて、温度が高くなると発生量は増加することが明らかになった。また、加熱後は発生量が大きく減少するが、発生が続く化学物質もあり、それらは常温でのポリマーの分解により生成したと考えられる。そして、圧縮処理後には発生量が増加する傾向がみられた。

以上から考えると、廃プラスチックの圧縮を行う施設では、特に圧縮時及び圧縮後の

放散物質を適切に処理することが重要である。また、放置環境が高温にならないように注意すべきである。しかしいずれにしても、常温で分解して揮発性物質が発生するプラスチックを大量に集積する施設は存在しないことが望ましい。

本研究で用いた実験試料は多種多様なプラスチックのごく一部に過ぎず、他のプラスチックではより有害または多量の化学物質を発生する可能性もあると考えられる。圧縮によって形状が変化したり、破損したりして容積が減少するプラスチックについても今後検討していくことが必要である。

参考文献

- [1] 川名英之・伊藤茂孝, 杉並病公害, 緑風出版, 2002
- [2] L. A. Wall, *J. Research Nat'l. Bur. Standards*, **41**, 315, 1948
- [3] S. L. Madorsky, *Thermal degradation of organic polymers*, New York Interscience Publishers, 1964
- [4] 小川晃旦, プラスチックから発生する化学物質の定性・定量分析, 東京大学大学院修士論文, 2008

謝辞

本研究を進めるにあたり、原料ポリマーペレット提供に御協力下さった旭化成ケミカルズ(株)、京葉ポリエチレン(株)、丸善石油化学(株)、GC/MS 分析に御協力下さった東京大学大学院 柳沢・熊谷研究室の方々に深く御礼申し上げます。