

2012年3月修了

廃プラスチックの機械的処理により発生する化学物質の分析

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
環境システム学専攻 地球環境工学研究室

06667 小関 達也

指導教員:影本 浩 教授、阿久津 好明 准教授

キーワード:廃プラスチック、圧縮処理、化学物質

1. 緒言

プラスチック製品は我々の生活と切り離すことが出来ない物となっている。製造過程で多種多様な化学物質が使われるプラスチック製品は、そのライフサイクルにおいて、化学物質の放散が懸念される。一例として、廃プラスチックの減容化を目的とした圧縮梱包施設周辺での大気環境調査で、多くの化学物質の存在が確認されている¹⁾。また既往研究において、圧縮処理過程において発生する化学物質に関する研究が行われている。

その既往研究では、形状の異なる試料(ブロック型²⁾、パイプ型²⁾、ボール型^{2),3)})と PET ボトル²⁾をそれぞれ圧縮処理した際に発生する化学物質の分析を行った。結果より様々な化学物質が確認された。また試料を放置することによる、化学物質の放散の有無についても検討^{2),3)}が行われ、化学物質の放散が確認された。さらに発生物質の定量分析³⁾においては、圧縮処理時よりも放置時の発生量のほうが多い傾向が見られた。

しかし、既往研究で使用された試料は、一般に普及している形状のものは少なく、実際の圧縮状況との整合性を高めるためには、市場での流通量が多く、かつ我々の生活に密着しているプラスチック製品を試料とした実験を行う必要があると考えられる。また化学物質の発生に関して、メカケミカル反応⁴⁾や常温における穏やかな高分子鎖の切断⁵⁾等の考察がなされ、それらの考察に対する検証は今後の課題として挙げられていた。

プラスチックからの発生が懸念される化学物質の挙動を正確に把握することは、今後我々がプラスチックを利用していく上で重要であると考えられるため、本研究では、廃プラスチックに機械的処理、特に圧縮処理を行う過程において、発生する化学物質の分析を行い、それらの化学物質発生機構の解明を目的とする。

2. 研究方針

市販のプラスチック製品を試料とし、圧縮試験機にて圧縮処理実験を行う。実験で得られたサンプルを、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)において定性分析、ガスクロマトグラフ分析計(GC)において定量分析を行う。

その後化学物質の発生機構に関する検証実験を行った。既往研究、実態調査での物質発生に関する考察を受けて、まず機械的エネルギーによって発生したフリーラジカルによるラジカル反応に関する検証、併せて常温における穏やかな高分子鎖の切断に関する検証として、プラスチック試料の平均分子量及び分子量分布測定、FT-IR 分析を行った。またプラスチック内部からの化学物質放散に関する検証として、プラスチック試料内の残留モノマー分析を行う。それぞれの検証結果から化学物質の発生機構の解明を目指す。

3. 実験

3-1. 圧縮処理実験

一般に利用が多く、かつ廃棄されることが多いポリスチレン(PS)製品を圧縮処理し、発生する化学物質の定性分析を行った。また比較対象として、今後の利用増大が期待されている生分解性プラスチックであるポリ乳酸も用いた。さらにプラスチック製品から発生する物質を正確に把握するため、付着物等の無い新品の製品を用いた。

圧縮処理実験は以下の手順で行った。まずブランク試験として、圧縮試験機内に試料が無い状態で圧縮処理を行い、試験機内から出てくるガスをサンプリングバッグに採取し、その後バッグから捕集管にガスを捕集した。次に試料を試験機内に入れ、ブランク測定時と同様に、圧縮処理並びに内部ガスの捕集を行った。分析では GC/MS を用いて定性分析を行った。また GC でも分析を行い、ブランクと比較して物質挙動を考察した。

3-2. 検証実験

3-2-1. 平均分子量及び分子量分布測定

まず標準溶液の調整を行った。分子量既知のポリスチレン標準品 (MW: 51000、97200、105000、197000、579000) 各 10 mg をテトラヒドロフラン 5 ml に溶解し標準溶液とした。また試料溶液は、プラスチック試料約 40 mg をテトラヒドロフラン 5 ml に溶解して作成した。作成した試料溶液を GPC システムにて分析を行い、事前に作成しておいた検量線から平均分子量を求め、さらに分子量分布を計算した。

3-2-2. ポリスチレン内残留モノマーの定量分析

バイアルびんに試料 0.500 g を秤量して入れ、そこにジクロロメタン 20 ml を入れ完全に溶解するまで十分に攪拌した。完全に溶解したのちエタノールを 20 ml 加え十分に攪拌する。ポリスチレンが沈殿するまで静置し、その上澄み液 5 µl を N₂ 流入下の捕集管に注入して吸着させた。GC にて分析した。各試料の結果を比較し定量評価を行った。

4. 結果と考察

4-1. 圧縮処理実験

Table 1 に各プラスチックを圧縮処理した際に検出された目的物質の定量結果を示す。検出限界以下であった場合は「ND」と、検出限界以上定量下限以下につき正確な値が計算できなかった部分は「—」とを示した。

各試料に関して発生物質の傾向を見てみると、PS フードパックから styrene と benzaldehyde の発生量が比較的多く見られた。PLA カップからは化学物質の発生がほとんど見られなかった。Table 1 では benzene の発生量が多く見られるが、検量線の精度があまり良くなかったことから、更なる検討が必要である。

さらに定量分析の結果と、実際の圧縮梱包施設での実態調査の結果を比較すると、同程度又は若干実験値の方が高い程度で、妥当な値を得ることが出来たと判断し、今回の圧縮処理実験は処理施設の再現が十分にできているものと考察した。

Table 1. 各プラスチック試料の圧縮処理時に発生した化学物質の定量結果

Sample		benzene	toluene	chlorobenzene	ethylbenzene	p-xylene	styrene	o-xylene	benzaldehyde
PS foodpack	Conc. (ng/l)	ND	2.1	ND	6.9	—	210.6	—	16.1
PLA cup	Conc. (ng/l)	3.3	0.7	ND	1.5	0.7	—	—	—

4-2. 検証実験

4-2-1. 平均分子量及び分子量分布測定

平均分子量測定の結果を Table 2 に、分子量分布測定の結果を Fig. 1、2 にそれぞれ示す。結果より PS、PLA ともに圧縮処理前後において、各平均分子量の値は有意差があるとは言えない程度であった。また、Fig. 1、2 に示した結果に関しては、どちらの結果も圧縮処理後の分布が若干左側に、つまり低分子量側に移動しているが、総じてあまり相違はないものと思われる。

PS に関しては、圧縮処理時に発生するスチレンの発生量を考慮すると、この分子量分布の差が発生量と関係性がある可能性も考えられる。しかし、少なからずとも分子鎖切断が圧縮処理によって生じたならば、数平均分子量の値は圧縮処理後において減少するはずであるが、実際の測定値は圧縮処理前の値を圧縮処理後の値が上回っているため、今回の結果において、重大な分子鎖切断は生じていないものと考察される。

Table 2.今回用いた各プラスチック試料における平均分子量

	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Z平均分子量 (Mz)
PS 圧縮処理前	18,000	100,000	240,000
PS 0.5MPa 圧縮処理後	20,000	99,000	230,000
PLA 圧縮処理前	18,000	54,000	120,000
PLA 0.5MPa 圧縮処理後	19,000	57,000	130,000

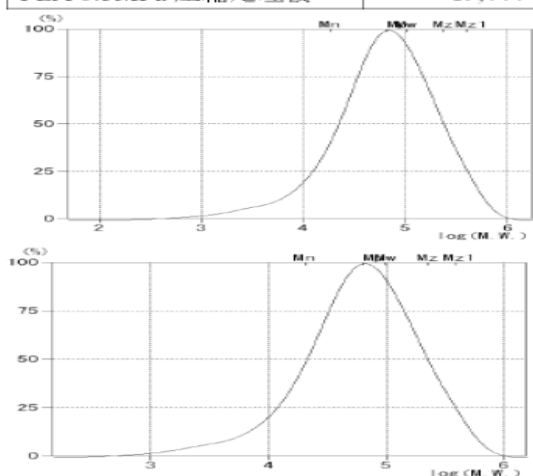


Fig. 1.PS フードパックの分子量分布
(上図:圧縮前、下図:圧縮後)

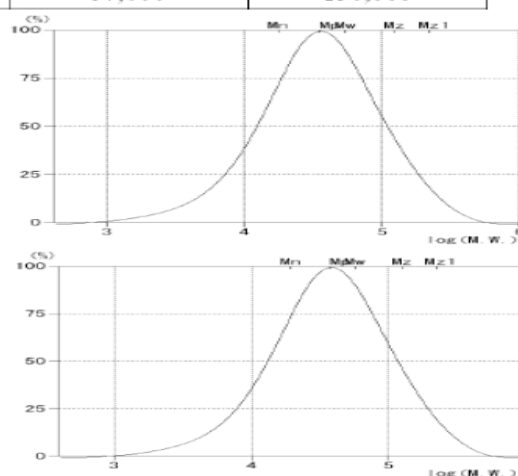


Fig. 2.PLA カップの分子量分布
(上図:圧縮前、下図:圧縮後)

4-2-2.ポリスチレン内残留モノマーの定量分析

PS フードパックの圧縮処理前後の試料 3 つについて定量分析を行ったが、いずれも圧縮処理後の残留モノマー量の値が、圧縮処理前のモノマー量を上回る結果を示した。(Table 3)

残留モノマーが圧縮処理によって発生したスチレンの発生源の一つと仮定していたが、今回の実験結果においては、プラスチック内に残留したモノマーが圧縮処理により外部に放散ないし放出した可能性は低いと考えられる。

しかし、今回測定を 3 回しか行わなかったため、更に測定回数を増やして、プラスチックへの圧縮処理の影響を正確に示す必要があると思われる。また PS フードパックしか測定しなかった為、他の形状のポリスチレン、更には発泡ポリスチレンなどへの圧縮処理の影響を調査すべきであると考える。

Table 3. 圧縮処理前後におけるポリスチレン内の残留スチレンモノマー量

	ppm (μg/g)			ppm (μg/g)
	1	2	3	(n=3)
Before	460	525	455	480
After	505	565	475	515

5. 結論

圧縮処理にて発生した化学物質の定性定量分析

ポリスチレン製容器とポリ乳酸製容器をそれぞれ用いて、圧縮処理を行ったところ、ポリスチレン製容器からは代表的な物質として ethylbenzene、styrene、benzaldehyde が発生した。一方ポリ乳酸製容器に関してはほぼ化学物質の発生が見られない結果が示された。

さらに定量分析の結果と、実際の圧縮梱包施設での実態調査の結果を比較すると、同程度又は若干実験値の方が高い程度で、妥当な値を得ることが出来たと判断し、今回の圧縮処理実験は処理施設の再現が十分にできているものと思われる。

分子鎖切断に関する検証実験

圧縮処理による分子鎖への影響、具体的には圧縮処理により分子鎖切断が生じるかを検証する為、平均分子量測定、分子量分布測定をそれぞれポリスチレン製容器、並びにポリ乳酸製容器について行った。

検証結果において、重大な分子鎖切断が圧縮処理によってもたらされる可能性は低いものと考察された。しかし定量分析の結果を含めて考察すると、今回の圧縮処理前後における結果に有意差無しとした判断が、妥当な判断であると断言することは難しいと考える。そのため今回の検証方法よりも、よりミクロな視点による検証が必要であると思われる。

残留モノマー放散に関する検証実験

定量分析において最も顕著な挙動を示したスチレンの発生機構の一つとして考えられる、残留モノマーの放散に関して、ポリスチレン製容器の圧縮処理前後における残留スチレンモノマー量の定量分析を行った。その結果圧縮処理前よりも圧縮処理後の残留スチレンモノマーの値が上回る結果となった。この結果から少なくとも残留スチレンモノマーが放散した可能性は低いと考察した。

化学物質発生機構の解明に関する考察

本研究の目的であるプラスチックの圧縮処理によって発生する化学物質の発生機構であるが、今回検証した結果からは、各物質に対して具体的な発生機構を解明することは出来なかった。しかし、既往研究等で考察されていた化学物質発生機構に関する見解を示す材料となる結果が得られた。機械的エネルギーによって発生するフリーラジカルによるラジカル反応が生じて、低分子量物質が発生するという考察に関しては、圧縮処理に関しては、分子鎖切断に関する検証結果から判断するに、上記の反応が生じる可能性は極めて低いと考えられる。上記に示す反応はメカノケミカル反応⁴⁾と呼ばれることもあり、プラスチックにメカノケミカル反応を生じさせ、プラスチックの挙動を把握する研究⁶⁾等が行われているが、そのような研究では、プラスチックを液体窒素に浸して粉々に粉砕する手法が多くとられている。それらと比較すると、本研究で行った圧縮処理は、試料の変形を伴う程度であるため、試料が受けるエネルギーは次元の異なるものであるように推測される。今後は機械的処理によってプラスチックが受けるエネルギーに関する検討を行うことで化学物質発生機構の解明に近づくのではないかと考えられる。

参考文献

- 1) 坂本 広美, 高橋 通正: 容器包装プラスチックの圧縮梱包施設における化学物質の排出実態, 環境化学, Vol. 19, No.3, pp.361-370, (2009)
- 2) 崎山 大輔: 廃プラスチックの圧縮処理過程において発生する化学物質に関する研究, 東京大学大学院修士論文(2005)
- 3) 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)
- 4) 平田 祥一郎: 廃プラスチックの機械的処理過程において発生する化学物質に関する研究, 東京大学大学院修士論文 (2003)
- 5) 富田 俊輔: プラスチック由来の化学物質発生挙動に関する研究, 東京大学大学院修士論文(2008)
- 6) P.Fordyce, K.L.Devries and B.M.Fanconi: "Chain Scission and Mechanical Degradation of Polystyrene", Polymer Engineering and Science, Vol. 24, No. 6 (1984)