

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03773

研究課題名(和文)簡易なマイクロプラスチック検出法の開発およびそのバイオプラ複合材料創出への展開

研究課題名(英文) Development of a simple microplastic detection and its application to the preparation of bioplastic composite materials

研究代表者

境 英一 (Sakai, Eiichi)

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号：70581289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロプラスチック(MPs)を任意の割合で赤玉土に混合したスパイク土壌の熱重量分析(TGA)曲線からMPsの検出に成功した。さらに、熱分解挙動を示すTGA曲線を時間微分し、波形分離により構成成分の定量分析を図るDTG法により、赤玉土中のMPsの含有量を高精度に分析することができた。これはバイオプラスチックでも可能であった。この結果を土壌中での生分解性評価と関連付けた結果、初期の分解挙動をある程度捉えることができた。これについては長時間の評価が必要となるため、今後も実施予定であるが、環境負荷の低いバイオプラスチック複合材料の設計指針の基礎的知見になると言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的なマイクロプラスチックの検出は、薬品を用いた環境中の有機物との分離や濃縮を必要とするなど、高度なテクニックや複雑なプロセスが要求されるが、本研究成果により得られた技術はそれらを必要としない簡便な手法である。したがって、当該分野の発展に寄与するとともに、深刻な地球環境問題で社会問題の一つであるマイクロプラスチック汚染の解決に強く貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in detecting microplastics (MPs) in the thermogravimetric analysis (TGA) curve of spiked soil mixed with akadama soil at an arbitrary ratio of MPs. Furthermore, the MP content in the spiked soil was analyzed with high accuracy using the DTG method, which quantitatively analyzes the constituents by differentiating the TGA curve that shows pyrolysis behavior over time and separating the waveforms. This method was also applicable to bioplastics. The results were related to the evaluation of biodegradability in soil, capturing the initial decomposition behavior to some extent. This knowledge is fundamental for designing bioplastic composites with low environmental impact, although further evaluation over a longer period is needed.

研究分野：複合材料工学

キーワード：マイクロプラスチック バイオプラスチック 熱重量測定

### 1. 研究開始当初の背景

プラスチックごみによる環境汚染は日増しに深刻化している。また、残留性有機汚染物質 (POPs) を吸着するマイクロプラスチックや、それ自体が人体や生態系に深刻な影響を及ぼすとされているナノプラスチックの存在が脅威となっている。バイオプラスチックは、バイオマスプラスチックと生分解性プラスチックの総称であり、特に生分解機能を持つものは、環境中に放出されるプラごみ増加を緩和できる可能性があるとして期待されている。

しかし、生分解機能を持つバイオプラスチックでも、土中に埋設しても崩壊しかなしいものや、低分子化に時間がかかるものもあり、マイクロプラスチック化が懸念されている。したがって、従来プラ、バイオプラに限らず、環境中のマイクロプラスチックの存在量やその種類などを把握する方法が重要となるが、特に、「マイクロ“バイオ”プラスチック」の検出は顕微鏡法以外にほとんど報告がない (Shruti and Kutralam-Muniasamy, 2019)。また、従来プラで利用されている顕微分光分析技術 (例えば, Lachenmeier ら, 2015) は、薬品を用いた環境中の有機物との分離や濃縮を必要とするなど、高度なテクニックや複雑なプロセスが要求されるため、簡易かつ正確な検出・分析技術の開発が望まれている。

そこで、申請者らは熱重量分析 (TGA) による手法を提案した。TGA は、分析対象の熱分解によって生じる重量減少挙動を測定するものであり、それは、図 1 のように構成成分の割合や変性に敏感に反応して変化するため、モデル試料との検量やケモメトリックスと併用すれば、土壌のような環境中のマイクロプラスチックの検出・分析に応用できると考えられる。また、その測定には事前の試料調製が不要であり、高度なテクニックや複雑なプロセスを必要とせずに定量評価が可能であることから、非常に簡便になる。さらに、その技術の確立は、フィルターなどを配合すると難しくなるバイオプラスチック複合材料の生分解度の評価にもつながる可能性があるため、複合材料開発の新たな設計指針になると考えられる。Jan らは (Chemosphere, 225(2019), 810-819)、同様な方法でマイクロプラスチックの定性分析に成功しているが、定量分析には至っていない。一方、TGA 曲線の一次微分 (時間微分) である DTG 曲線は、TGA 曲線の微細な変化を勾配の変化として明瞭にすることができ、そのピークごとの面積が試料重量と明確に比例関係にあることから、定量分析に応用できると考えられる。

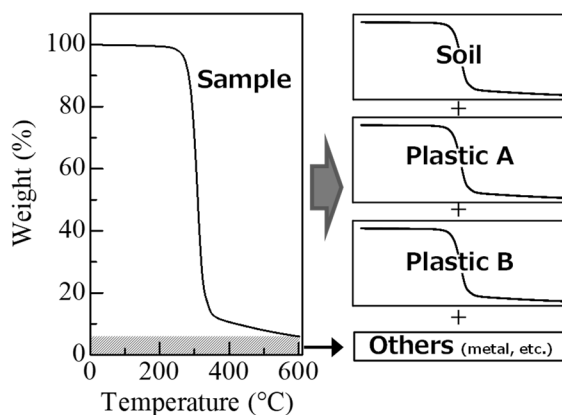


図 1 TGA 曲線と構成成分の関係

### 2. 研究の目的

本研究では、バイオプラスチック由来のものを含むマイクロプラスチックの簡易な検出・分析法として、TGA 解析による新しい手法を開発し、それを基に環境負荷の低いバイオプラスチック複合材料の設計指針提案を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験材料およびモデル MP の作製

本研究では、まず、市販の汎用プラスチックなどを用いて TGA 法によるマイクロプラスチックの検出法確立を図り、次いで生分解性プラスチックに適用した。マイクロプラスチックの混合用の土として、赤玉土 (2021 年、栃木県鹿沼市産、(株) タカムラ) を粉砕したものを用いた。ポリマーとして、市販のポリエチレン (PE) ペレット (日本ポリエチレン (株) 製、ノバテック LD, LJ902)、ポリプロピレン (PP) ペレット (日本ポリプロ (株) 製、ノバテック PP, MA3)、PET フィルム (東レ (株) 製、ルミラーフィルム, T60)、生分解性プラスチックとして、ポリブチレンサクシネート (Bio PBS) ペレット (三菱ケミカル (株) 製、GS プラ FZ71PB)、ポリ乳酸 (PLA) ペレット (NatureWorks LLC 製、Ingeo 3001D) を用いた。これらのポリマーをドライアイス投入した高速回転式ミキサーで 30min 粉砕することでモデル MP を作製した。

## (2) 熱重量測定

赤玉土とモデル MP の混合土壌 (スパイク土壌) を 60°C で 18 時間以上乾燥させた後, 約 30mg を白金セルに入れ, 窒素雰囲気中で昇温速度 10°C/min, 測定温度範囲 30~950°C で示差熱-熱重量測定装置 (島津製作所 (株), DTG-60) に供し, 熱分解挙動を調べた。

## (3) TGA 法

モデル MP の混合比を 1, 3, 5, 10, 20wt% とし 100mg のスパイク土壌を用いて, 熱重量測定 (TGA) を実施した。測定結果から, Jan らの手法 (Chemosphere, 225(2019), 810-819) を参考として, 30~950°C の温度範囲内における 10°C 間隔の熱重量損失 TML (thermal mass loss) ( $f(x+10) - f(x)$ ) を求め, 200~300°C のように大きい温度領域の熱分解を LTML300 (large thermal mass loss) として調べた。各スパイク土壌からブランク土壌の TML を差し引く差スペクトル分析によって得られたピークからモデル MP の定性分析の可能性を検討した。また, 式(1)を用いて理論的な検出限界 (LOD) を算出した。 $\sigma_{\text{blank}}$  はブランク土壌の LTML の標準偏差,  $a$  は各モデル MP の TML の差スペクトルのピーク値と添加量の関係における最小二乗法で求めた近似線の傾き,  $n$  は総測定回数 (3 回×5 種類の添加量の合計 15 回),  $t_{n-1;0.01}$  は温度分布とした。

$$LOD = \frac{\sigma_{\text{blank}}}{a} \times t_{n-1;0.01} \sqrt{n^{-1} + n^{-1}} \quad (1)$$

TGA 曲線の一次微分である DTG 曲線のピーク面積は重量と比例関係にあることから, 式(2), (3)を用いて, 各モデル MP の検出量  $C_x$  を算出して定量分析を試みた (以下, 本手法を DTG 法と呼ぶ)。なお, 土そのものは TGA 曲線の重量減少にはほとんど含まれていないため, 実験前と実験後の重量を差し引くことで熱分解した重量を求めた。 $W_{\text{residues}}$  は TGA 後の固体残渣重量であり,  $W_{\text{total}}$  は TGA に供したスパイク土壌の重量である。

$$W_x(\text{mg}) = \frac{A_x}{A_{\text{total}}} \times (W_{\text{total}} - W_{\text{residues}}) \quad (2)$$

$$C_x(\text{wt}\%) = \frac{W_x}{W_{\text{total}}} \times 100 \quad (3)$$

## 4. 研究成果

### (1) 熱重量測定による MPs の定性・定量分析法の確立

得られた熱重量測定結果から TML を算出し, スパイク土壌とブランク土壌との差スペクトルを得た。差スペクトルのピークはモデル MP の種類と添加量に依存していたことから, 定性分析が可能であることが確認できた。図 2 に PE 由来スパイク土壌のモデル MP 添加量と TML ピーク値との関係を示す (紙面の都合上, 他は割愛する)。

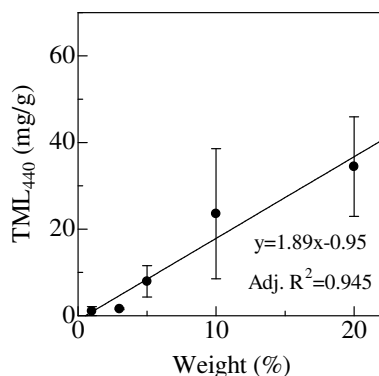


図 2 PE 由来スパイク土壌中のモデル MP 添加量と TML ピーク値との関係

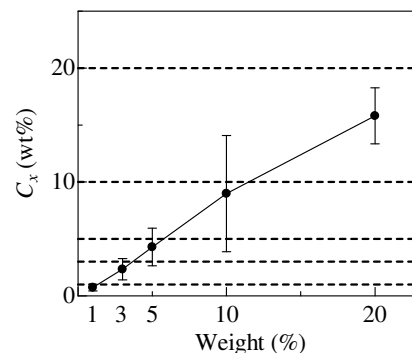


図 3 DTG 法により得られた PE 由来スパイク土壌の MP 検出量

ここで, TML のピーク値は差スペクトルから得ているため, 図中の近似線の切片は 0 になることが理想的であり, 切片の値は理想値との差を表している。ゆえに, 切片が 0 に近く, 相関係数の 2 乗である決定係数が 1 に近いものが理想的な近似線であると考えられる。図において, 切片は -0.95 であり, PE の場合, 理想値との差が 0.1% 程度である。加えて, 決定係数は 0.945 と強

い相関を示しており、理想的と言える。また、 $LOD=1.54$ であったことから、差スペクトル分析が少量のMPsの分析において非常に有効な方法であることが示唆される。

図3にDTG法によるPE由来スパイク土壌の定量分析結果を示す(紙面の都合上、他は割愛する)。DTG法により検出された量 $C_x$ は、横軸である実際の添加量よりも低い結果となっている。この問題の解決を図るために、モデルMPの粉碎後に $\phi 300\mu\text{m}$ のふるいで分級することで、粒度を均質化し、同様にスパイク土壌を作製したものをTGAに供した。得られたTMLピークは粒径制御に関わらず、モデルMPの種類と添加量に依存していたことから、定性分析が可能であることが確認できた。図4に $\phi 300\mu\text{m}$ 以下に粒径制御したPE由来スパイク土壌のモデルMP添加量とTMLピーク値との関係を示す(紙面の都合上、他は割愛する)。図より、土壌に添加するMPの粒径を $\phi 300\mu\text{m}$ 以下に制御することで、 $LOD=1.94$ となり、制御前より高く現れた。これは、粒径が小さくなることで発生する熱量も小さくなり、それに伴いTMLピーク値が小さく判別しにくくなったためと考えられる。一方、近似線の切片は0.17、決定係数は $R^2=0.972$ となったことから、近似線はより理想値に近づいており、検出の精度向上が確認できる。ゆえに、モデルMPの粒度を均質化させることで、定性分析の高精度化に成功したと言える。図5に粒径制御後のDTG法によるPE由来スパイク土壌の定量分析結果を示す(紙面の都合上、他は割愛する)。図より、土壌に添加するMPの粒径を $\phi 300\mu\text{m}$ 以下に制御すると、制御前ではできなかった高添加量においてもほぼ一致する量の検出量が得られている。また、粒径制御によって、標準偏差が小さくなっている。したがって、本手法が $\phi 300\mu\text{m}$ 以下のMPに対して有効であることが分かった。

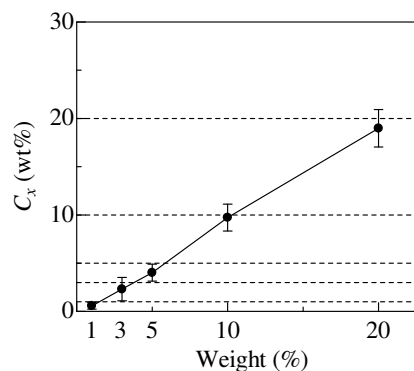
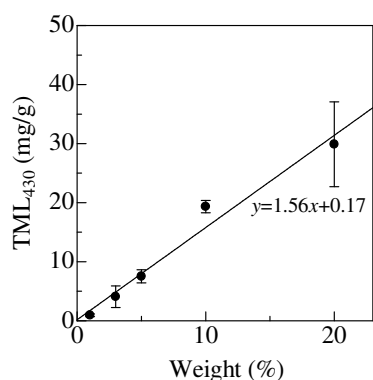


図4  $\phi 300\mu\text{m}$ 以下に粒径制御したPE由来スパイク土壌のモデルMP添加量とTMLピーク値との関係

図5  $\phi 300\mu\text{m}$ 以下に粒径制御したPE由来スパイク土壌中のMP検出量

次に、熱分解温度の近いPEとPPを混合したスパイク土壌のTMLピークを結晶融解ピークから分析した。PE/PP由来スパイク土壌のDTA曲線より、PEは $110^\circ\text{C}$ 付近、PPは $170^\circ\text{C}$ 付近に融解ピークが存在し、それぞれのピークが確認できた。加えて、融点ピークはモデルMPの種類と添加量に依存していることから、定性分析が可能であることが確認できた。さらに、モデルMP添加量とDTAピークの面積の関係から検量線を作成し、PE/PP由来スパイク土壌の融解ピーク面積と比較することで定量分析ができた。

## (2) マイクロ“バイオ”プラスチックへの適用

上記で確立したマイクロプラスチック検出法をバイオプラスチックに適用した。図6および図7にBioPBSとPLAのスパイク土壌のモデルMP添加量とTMLピーク値との関係を示し、図8および図9にそれらをDTG法により定量分析した結果を示す。なお、用いたモデルMPはすべて、粉碎後に $\phi 300\mu\text{m}$ 以下に分級してある。

図より、バイオプラスチックであるBioPBSやPLAでも、TGA法により土壌中に混入したMPを検出することが可能であり、DTG法により定量分析すると、低添加量領域でややPEよりも困難さがあるものの、比較的精度の高い値をえることができています。したがって、本研究で提案した簡易マイクロプラスチック検出法は、マイクロ“バイオ”プラスチックに適用することも可能であると言える。

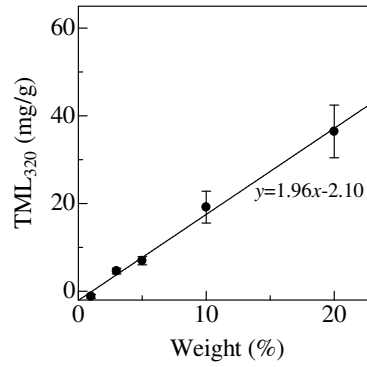
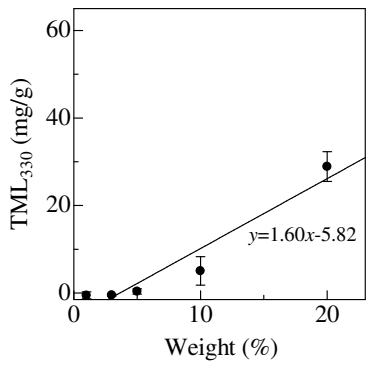


図 6 BioPBS 由来スパイク土壌のモデル MP 添加量と TML ピーク値との関係 図 7 PLA 由来スパイク土壌のモデル MP 添加量と TML ピーク値との関係

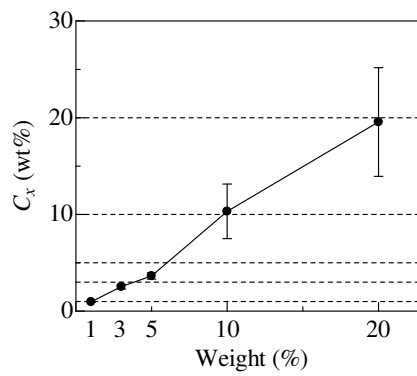
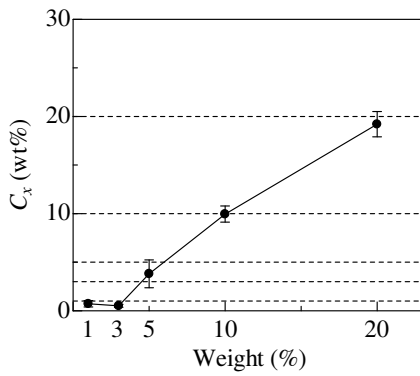


図 8 DTG 法により得られた BioPBS 由来スパイク土壌の MP 検出量 図 9 DTG 法により得られた PLA 由来スパイク土壌の MP 検出量

この結果を土壌中での生分解性評価と関連付けた結果、初期の分解挙動をある程度捉えることができた。これについては長時間の評価が必要となるため、今後も実施予定であるが、環境負荷の低いバイオプラスチック複合材料の設計指針の基礎的知見になると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 潘安東, 邱建輝, 境英一, 趙イ, 吳浩楠
2. 発表標題 ナノ炭酸カルシウム添加による PBAT/PLA複合材料の力学特性向上
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第31回秋季大会（成形加工シンポジア‘23）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 孟雪芬, 邱建輝, 張斌, 境英一, 張セイ, 馮輝霞, 潘安東
2. 発表標題 水環境における BioPBS/稲わら複合材料の性能評価
3. 学会等名 M&M2023材料力学カンファレンス/M&P2023 機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 境英一, 邱建輝
2. 発表標題 表面活性化された天然由来セルロース繊維のフィラー性状と力学特性の関係
3. 学会等名 2023年度高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 熊谷健人, 境英一, 邱建輝
2. 発表標題 土壌中のマイクロプラスチック（MPs）の粒径が熱分解挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柳瀬真人, 邱建輝, 境英一
2. 発表標題 水環境における酢酸セルロース/稲わら複合材料の性能評価
3. 学会等名 日本素材物性学会令和5年度年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 熊谷健人, 境 英一, 邱 建輝
2. 発表標題 熱重量測定による土壌中のマイクロプラスチックの定性・定量分析
3. 学会等名 日本機械学会東北支部第58期秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ポリ乳酸/稲わら複合材料の界面接着性に及ぼす亜臨界水処理の効果
2. 発表標題 佐々木 祐輔, 邱 建輝, 境 英一
3. 学会等名 日本機械学会東北支部第58期秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 潘 安東, 邱 建輝, 境 英一, 趙イ, 吳 浩楠
2. 発表標題 PBAT/稲わら複合材料の力学特性と内部構造の関係
3. 学会等名 M&M材料力学カンファレンス 2022 一般社団法人 日本機械学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 稲木 海太, 邱 建輝, 境 英一, 張 国宏
2. 発表標題 PLA/CaCO <sub>3</sub> /ESO三元複合材料の力学特性と内部構造に及ぼすESO添加量の影響
3. 学会等名 M&M材料力学カンファレンス 2021年 一般社団法人 日本機械学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川 直, 邱 建輝, 境 英一, 張 国宏
2. 発表標題 BioPBS/熱可塑性デンプン複合材料の力学特性および海洋生分解性の評価
3. 学会等名 M&M材料力学カンファレンス 2021年 一般社団法人 日本機械学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦 優志, 邱 建輝, 境 英一, 張 国宏
2. 発表標題 PVA/PLA複合材料の力学特性および水中崩壊性の評価
3. 学会等名 M&M材料力学カンファレンス 2021年 一般社団法人 日本機械学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹瀬 陽平, 邱 建輝, 境 英一, 張 国宏
2. 発表標題 PP/稲わら複合材料の内部構造と力学特性に及ぼすMAPPの影響
3. 学会等名 M&M材料力学カンファレンス 2021年 一般社団法人 日本機械学会
4. 発表年 2021年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

秋田県立大学複合材料研究室HP  
<https://koubunshiakita.wixsite.com/website>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	きゅう 建輝  (Qiu Jianhui)  (40244511)	秋田県立大学・システム科学技術学部・教授   (21401)	
研究分担者	張 国宏  (Zhang Guohong)  (20866868)	秋田県立大学・システム科学技術学部・特任助教   (21401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------