

D1-23

## 沿岸漂着プラスチックから発生する化学物質汚染に関する研究

## 2. 発生要因解明法の開発

## Study on Chemical Contamination of Shore Area Derived from Marine Debris Plastic

## 2. Study of Low Temperature Decomposition on Polystyrene

○道祖土勝彦<sup>1</sup>, 小泉公志郎<sup>2</sup>, 岡部顕史<sup>3</sup>, 佐藤秀人<sup>4</sup>\*K. Saïdo<sup>1</sup>, K. Koizumi<sup>2</sup>, A. Okabe<sup>3</sup>, H. Sato<sup>4</sup>

Abstract: The authors have been performing the investigation for chemical contaminations generated from marine debris plastics. Harmful chemicals were detected from those sea sand and seawater samples. To clear the generation of low molecular chemicals from plastic materials, the new low temperature decomposition was constructed. PS was decomposed in the condition of lower temperature.

## 1. はじめに

著者らは、2007年より漂着プラスチックから発生する有害化学物質に関する沿岸域汚染調査を実施してきた<sup>1)2)</sup>。この結果日本の沿岸ではポリスチレン (PS) の分解に由来するスチレンオリゴマー (SO: スチレンモノマー (SM), ダイマー (SD), トリマー (ST) の混合物) による汚染の実態が明らかになった。工業製品であるプラスチック類の熱履歴、光劣化などに基づく初期化学的変化と分解により発生する微量低分子化合物の分離・分析はその環境汚染問題を研究するうえで不可欠な手段である。しかし、SOの初期化学反応に関する研究はこれまでほとんど報告されていない。

本報告はポリエチレングリコール (PEG) を熱媒体に用いる新たな方法によって、プラスチック類の低温反応での初期分解反応と超微量低分子化合物の分析を行い、海洋環境で発生するSOの発生要因を検討する。

## 2. 実験方法

**2.1 試料** 反応に使用したPSは、市販未成型ペレット (平均分子量50万) 10gを2,000mlのベンゼンに溶解し、メタノール4,000mlで再沈させる操作を2回繰り返し、減圧下 (25°C, 3mmHg) で6日間乾燥したのちに使用した。熱媒体として使用したPEG1540は市販品をそのまま使用した。抽出用溶媒およびGPC用溶媒は和光純薬製 (特級品) を用いた。

**2.2 試料の調製** 再沈により低分子部を可能な限り除去したPSは、溶媒除去後ハサミで細片としたのち、0.500gを化学天秤で精秤し反応試料とした。

**2.3 実験方法** 加温攪拌スターラー上に油浴を設置し、ここに20mlの丸底フラスコに熱電対、N<sub>2</sub>ガス導入管および還流冷却器を設置したY字管を取り付ける。このフラスコに4.5gの熱媒体および攪拌子を入れ、流

量を50ml/minに調節したN<sub>2</sub>ガスを室温で10分導通後、所定温度とした油浴に浸し、500rpm攪拌下で内温が所定温度に達した時点で試料0.5gのPSを投入し反応を行った。反応中は、サーモカップルとデジタル温度計 (CUSTOM CT-1310) により所定温度±1°Cとなるように調節・保持した。なお、油浴の温度はフラスコ内温より5~10°C程度高くなるように設定した (図1)。

**2.4 分析用試料の調製** 2.3の操作で反応させたPSは、その全量を10mlのベンゼンにより回収した。回収した反応液は分液ロートに移し、10mlの精製水で3回洗浄して熱媒体を除去した。次に、メタノール (10ml) に移し高分子部分を沈殿させた。沈殿を

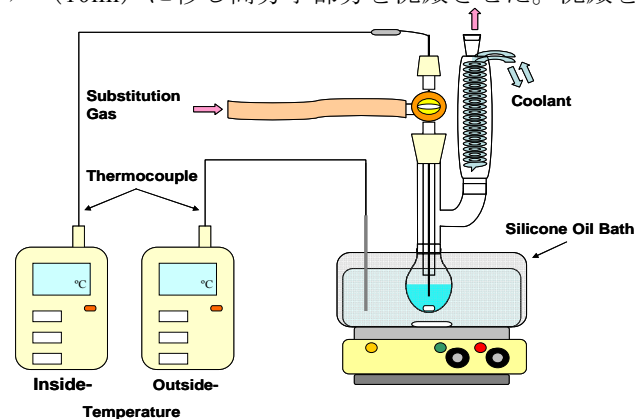


図1 実験システム



写真1 エバポレーター



写真2 GC/MS

促進させるために  $-80^{\circ}\text{C}$  に 3 時間冷却後解凍し、5,000rpm で 10 分遠心分離した。上澄をデカンテーションし、無水硫酸ナトリウムにより一夜脱水乾燥した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 本実験法の特徴

Madras<sup>3)</sup>らは PS と鉱油を用い、熱分解反応を 240 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$  で実施し、速度論的諸量を算出している。反応生成物の分析は GPC を用い、また GC-MS により生成物の分析を行っている。Madras らの反応系では PS と共存する鉱油は GC, HPLC による低分子化学物質の分析の妨害となり不可能である。本実験で使用した新規熱媒体 PEG は PS から発生する SO および原料 PS と加熱下一部相溶した。このため、反応フラスコに投入された PS はただちに PEG に分散し、全質均等な加熱を受ける。反応系はあらかじめ  $\text{N}_2$  置換後、 $\text{N}_2$  ガス気流中で実施されていることから副反応は最小限に抑制されているものと考えられる。反応後、反応液はベンゼン/水系による溶媒抽出により相互分離された。このうち、ベンゼン層はメタノール中へ移行し、PS 部を沈殿除去した。この結果、反応液中に生成した PS 熱分解低分子化合物の全量を一括して分離・分析することが可能となった。

#### 3.2 SIM-GC/MS 分析について

GC/MS のスキャンモード測定で得られた各標準物質のマススペクトルを解析し、主要フラグメントイオンの  $m/z$  を把握することで選択イオン検出 (SIM, selected ion monitoring) における測定対象物質のモニタリングチャンネルを設定した。モニターイオンとして Q (定量イオン),  $m/z$ : 104, 154, 178, 196, 208, 312。I (定性イオン),  $m/z$ : 78, 105, 117, 152, 193 イオンを指定し、各検出イオンピーク面積比 (I/Q) を利用した内部標準物質法により検量線を作成した。モニターイオンを選択し、サロゲート物質・ジフェニル及び SO の標準溶液を用いて各測定対象物質の検量線を作成した。直線性を調べた結果、0.01 $\mu\text{g}$  ~ 10 $\mu\text{g/g}$  の範囲で相関係数 ( $r$ ),  $r=0.9996 \sim 0.9999$  の直線性を示した。検出限界は  $S/N=2$  として求め、10 $\mu\text{g/kg}$  であった。また、各注入における内部標準物質・フェナントレンのピーク面積の相対標準偏差は 2 % 以内であった。SO の GC/MS 分析は多数実施されているがカラムイニシャル温度を 40 $^{\circ}\text{C}$  と低く、また初期保持時間を 5 分と長く設定することで沸点の低い SM (bp: 145.2 $^{\circ}\text{C}$ ) を分析することが可能になった。

### 4. 結論

(1) PEG/新規熱媒体を用いた PS の熱分解反応は、PS 軟化点温度領域以下の温度である 50 $^{\circ}\text{C}$  より開始された。

(2) 熱分解反応生成物中第 1 成分として、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン (ST) が同定された。

(3) 熱分解反応生成物組成は、ST, SD, SM の順に減少し、これは河村<sup>4)</sup>らが行った市販 PS 容器の分析結果と一致した。

(4) 定量された熱分解生成物 SM, SD, ST 以外に 250 度以上の高温度で分解された試料の GC-MS で同定された化合物は、ベンズアルデヒド、エチルベンゼンあるいはキシレン、1-エチル-4-メチルベンゼン、プロピルベンゼン、1-ブチルシクロヘキセン、テトラヒドロナフタレン、ナフタレン、1,3-ジフェニルプロパン、1,4-ジフェニルブタン、1-メチル-2-(2-フェニルエチル)ベンゼンであった。1,3-ジフェニルプロパン、1,4-ジフェニルブタンは河村らの分析<sup>4)</sup> と一致するものであるが、ベンズアルデヒドの存在は本実験ではじめて同定された。

(5) PEG を用いることにより、また、水でこの熱媒体を除去することにより PS などの高分子素材をその柔化点温度領域で取り扱うことが可能となった。特に現在問題視されている高分子素材から発生する低沸点・低分子化合物による環境汚染物質の発生成機構を速度論的に解明する超微量分析法、分解法が提示された。

(6) 分析値組成は精製された PS 熱分解生成物組成、市販商品中の SO 組成とほぼ同様であることから漂流・漂着 PS が SO の発生源である可能性が示唆された。SO の発生原因は PS 分解によるもの、あるいは製品中に残留したオリゴマーの溶出か、あるいは双方の寄与かについては今後明らかにしたい。

(7) 漂流・漂着発泡 PS は漂流中あるいは漂着海岸で波浪により破砕されてマイクロペレットに変化するだけでなく、光や熱により分解・溶出が促進され SO を供給し続ける分子・ナノレベルの汚染源になることが示唆された。

**謝辞** 本研究は、日本大学学術助成研究 (総合研究) の一環として実施したものであり、関係各位に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 道祖土 他: 「ポリスチレンと分解生成物の環境動態分析」, 第 9 回内分泌攪乱化学物質研究発表会 (東京) 2005.11
- 2) Saido K. and Sato H.: New Contamination Derived from Marine Debris Plastics, American Chemical Society, the Div. Env. Chem. Extend Abstr. Prepr., 48(2), 2009
- 3) G.Madras, J. M.Smith, B.J.McCoy; Polymer Degrad. Stab., 58, 131-138, 1997
- 4) 河村葉子, 河村麻衣子, 武田由比子, 山田隆: 食衛誌, 39(3), 199, 1998