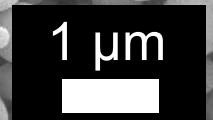
新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

汎用樹脂のナノプラスチック標準粒子の作製

国立研究開発法人国立環境研究所
資源循環領域 資源循環基盤技術研究室
研究員　田中 厚資

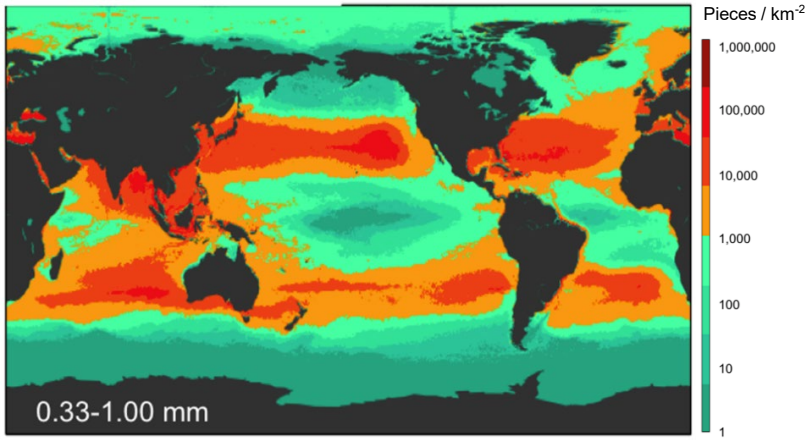
2023年7月13日



背景

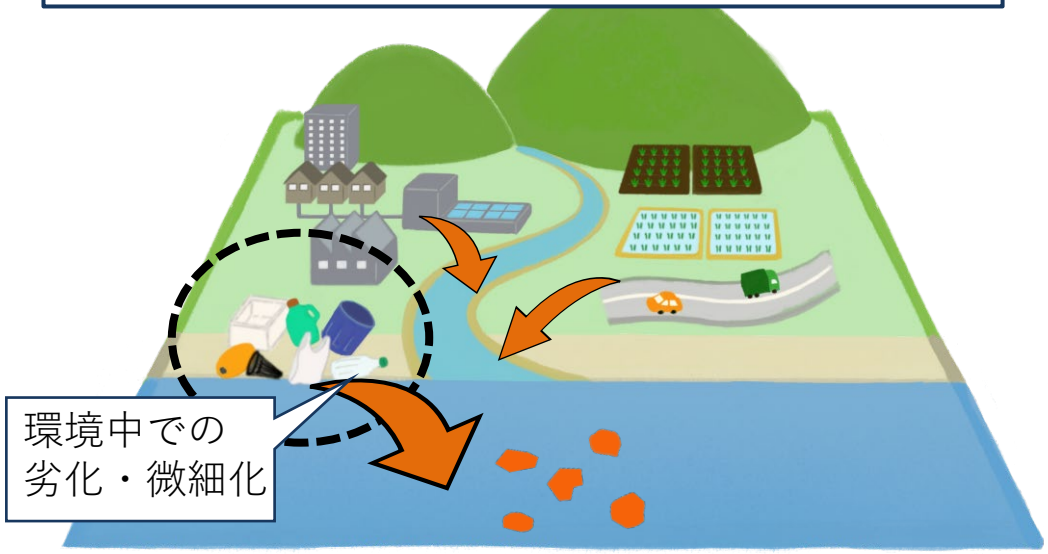
マイクロプラスチックによる海洋汚染

Eriksen et al. (2014) PLoS ONE 9(12): e111913.



マイクロプラスチック: 1 μm–5 mmのプラスチック粒子
ナノプラスチック: 1 nm–1 μmのプラスチック粒子

マイクロ・ナノプラスチックの発生源



国際的な動向

◆ナポリ環境相会合（G20, 2021）
海洋プラごみ削減の国際条約に向けて議論していくことを合意

◆大阪ブルー・オーシャン・ビジョン（G20, 2019）
2050年までに追加的な汚染をゼロ にまで削減することを目指す

◆G7 気候•エネルギー •環境相会合 (2023)
目標を2040年に前倒し

国内における対策

◆プラスチック資源循環戦略(2019)

◆プラスチック資源循環促進法(2022)

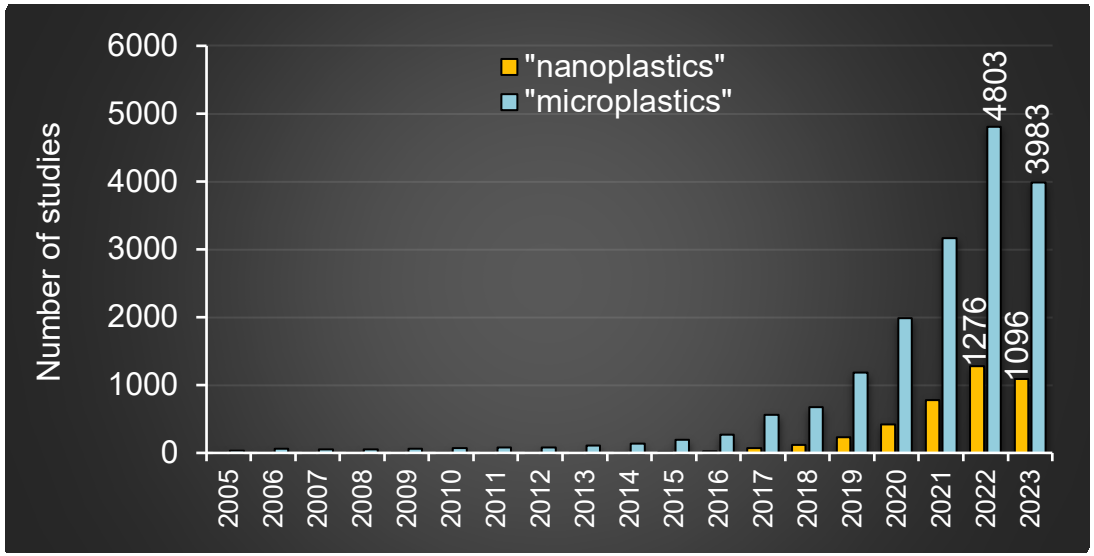
◆海洋プラスチックごみ対策アクションプラン

◆海岸漂着物処理推進法改正

ナノプラスチックに関する懸念の高まり

論文数の推移

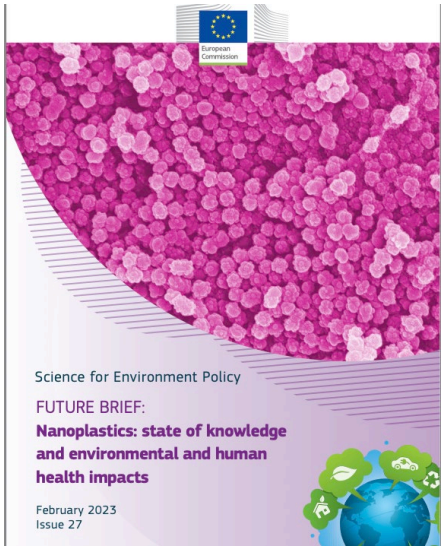
Data source: www.sciencedirect.com
Accessed: June 28th, 2023



国際的な懸念

例）
European Commission, 2023.
ナノプラスチック：知識の現状と環境および人体への影響

Available at:
https://ec.europa.eu/science-environment-policy.



環境中での検出例

Xu et al., Environmental Science & Technology 2022 Vol. 56 Issue 8 Pages 4988-4997
中国の河川等において、6種のポリマーのナノプラを分析
河川水で0.28~0.79 μg/Lのナノプラの存在（PE, PPが主要）を示唆
→数千万個/Lに相当

生物への取り込み

Leslie et al., Environment International 2022 Vol. 163 Pages 107199
→人の血液からプラスチック粒子を検出

Luo et al., Nature Nanotechnology 2022 Vol. 17 Issue 4 Pages 424-431
→植物での体内への取り込みを確認

Liu et al., Ecotoxicology and Environmental Safety 2021 Vol. 212 Pages 112007
→魚での体内への取り込みを確認

背景_ナノプラスチックのリスク研究における問題

環境中存在量の定量分析における問題

- **Ter Halle et al**. (2017)(1)
  表層海水を熱分解GC/MSで分析し、ナノプラの存在を定性的に確認

- **Xu et al.,** (2022, 2023)(2,3)
  河川水、地下水、下水、処理水中のナノプラを熱分解GC/MSで定量した。
  回収率試験はPSのみで行い、”it was difficult to assess the recoveries because most types of NPs are not yet commercially available” と記述。

添加回収試験や内部標準法などに用いる標準物質がないため、分析の定量性を担保することが難しい。

毒性研究における問題

- 毒性試験に用いられたプラスチックの種類(4)

Polystyrene (PS): 82%
Polymethyl methacrylate (PMMA): 10%
Others: 8 %

限られたプラスチック種についてしか標準粒子がないために、環境中の実態に即した毒性試験ができていない

(1) Environ. Sci. Technol., 51, 23, 13689–13697, (2) Environ. Sci. Technol. 2022, 56, 4988−4997, (3) Environ. Sci. Technol. 2023, 57, 8, 3114−3123, (4) Shen et al. (2019) Environmental Pollution, 252, 511e521

従来技術とその問題点

ナノプラ標準粒子の条件：①不純物を含まない、②球状、
③一般的な製品と同等の組成・物性を持つ

市販製品

材質	メーカー	作製法	問題点
PE	C社	不明	ポリマー重量平均分子量(M_w)がM_w< 10 kg mol^{-1} と低く、ポリエチレンワックスに相当（一般的なPE製品のM_w= 30–400 kg mol^{-1}）
PS, PVC	多数	乳化重合	重合時に界面活性剤を用いる、もしくは表面にカルボキシル基、アミノ基の導入が必要。

文献での報告

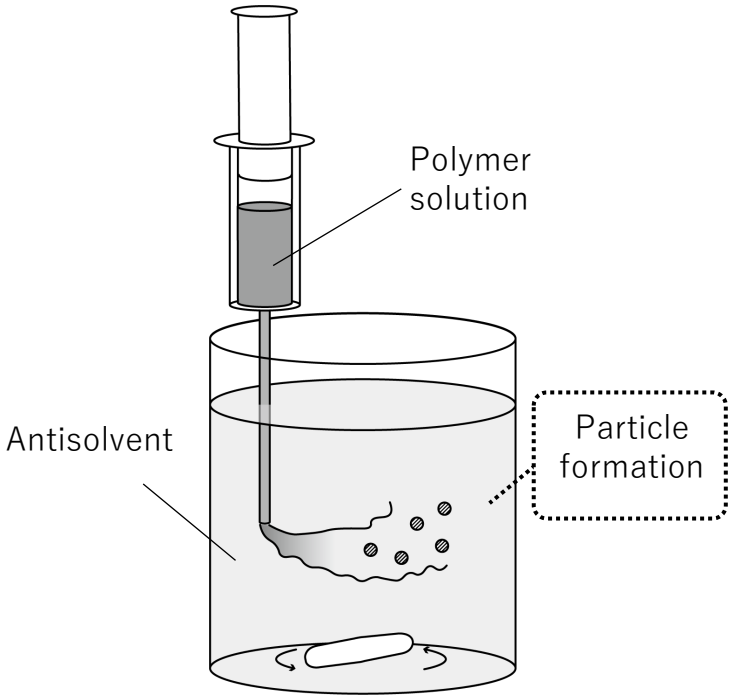
材質	作製法	問題点
PE, PP	乳化重合	触媒の添加が必要、物性等が一般的なものと異なる(ポリマー分子量、結晶化度等が低い)[1,2,3]
	析出	ポリマー分子量が低い[4]、不定形[5]、界面活性剤の添加[6]
PS	析出	界面活性剤の添加[7]
PVC	析出	THFを使用[8]

*低密度ポリエチレン(LDPE), 高密度ポリエチレン(HDPE), ポリプロピレン(PP), ポリ塩化ビニル(PVC), ポリスチレン(PS)

1. Bauers et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 8838; **2.** Billuart et al., *Macromol- ecules* 2014, *47*, 6591.; **3.** Grau et al., *Angew. Chem.* 2010, *122*, 6962.; **4.** Cassano et al., *ACS Appl. Nano Mater.* 2021, *4*, 1551.; **5.** Ganguly et al., ACS Earth Space Chem. 2019, 3, 9, 1729–1739; **6.** Balakrishnan et al., *Environ. Sci. Nano* 2019, *6*, 315; **7.** Zhao et al., *Langmuir* 2020, *36*, 13210; **8.** Mahadevan et al., *Sci. Rep.* 2021, *11*, 2089.

開発したナノプラ粒子作製方法

汎用プラ５種、計７試料について、球状ナノプラ粒子の作製法を開発した。



ポリマーの低濃度溶液を有機溶媒等に少量ずつ添加し、ポリマーを析出させることで粒子の分散液を作製

→不純物となりうるものを用いずに作製が可能

Table 1. Experimental conditions

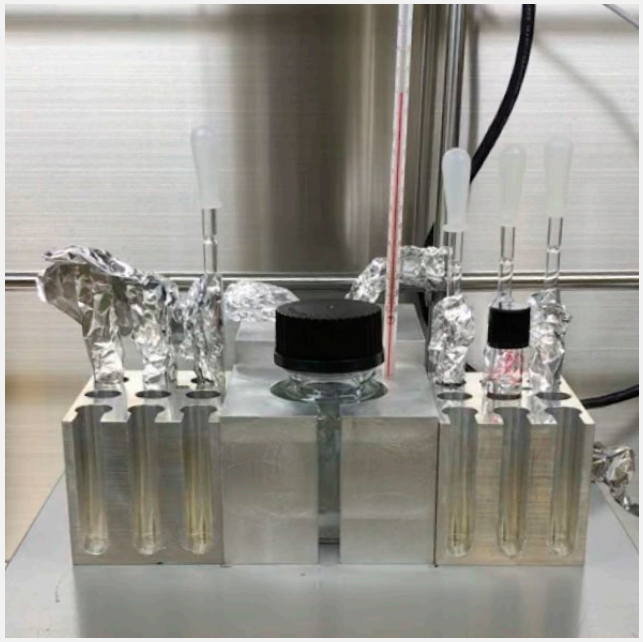
	Reaction temperature	Polymer solution	Polymer concentration	Antisolvent
低密度ポリエチレン（LDPE）	110°C	Xylene	0.20%	Dimethyl sulfoxide
高密度ポリエチレン（HDPE）	115°C	Xylene	0.20%	Dimethyl sulfoxide
ポリプロピレン（PP）	110°C	Xylene	0.20%	Dimethyl sulfoxide
ポリスチレン（PS）	50°C	Toluene	0.15%	30%water/methanol
ポリ塩化ビニル（PVC）	41°C	Cyclohexanone	0.40%	35%water/dimethyl sulfoxide

1. K. Tanaka et al., *Small* 2021, *17, 49* Pages 2105781

作製の流れ（時間は1バッチ4連での作製の場合）

◆ポリマーの溶解（2h程度）

◆析出による粒子分散液の作製（1h程度）



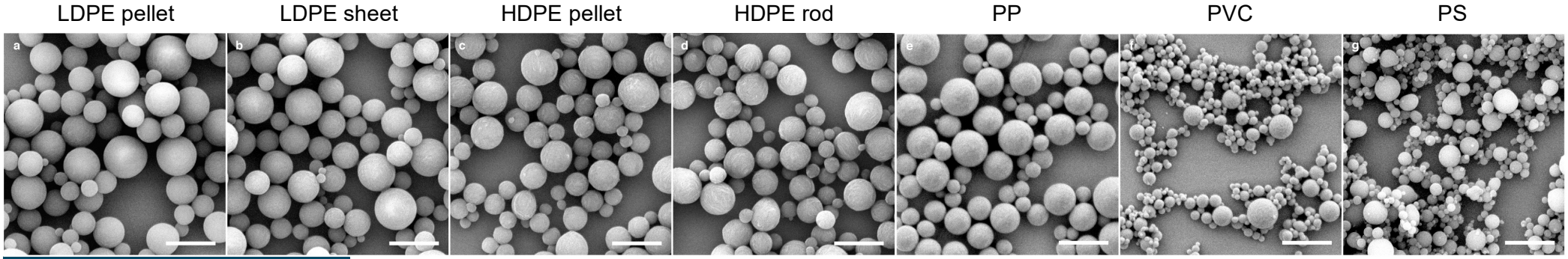
◆濾過（2h程度）
0.25 mmステンレスネット、2 μmメンブレンフィルターで粗大粒子を除き、 0.2 μmメンブレンフィルターにより粒子を回収

◆乾燥（1 night）
粒子をtert-ブチルアルコールに分散させ，室温で凍結乾燥し，乾燥粉末を作製

◆評価
・電子顕微鏡観察→画像解析（円形度、粒径分布）
・GPCによるポリマー分子量分布
・DSCによる結晶化度等分析

作製粒子の評価__形状

電子顕微鏡（SEM）観察



粒径分布・円形度

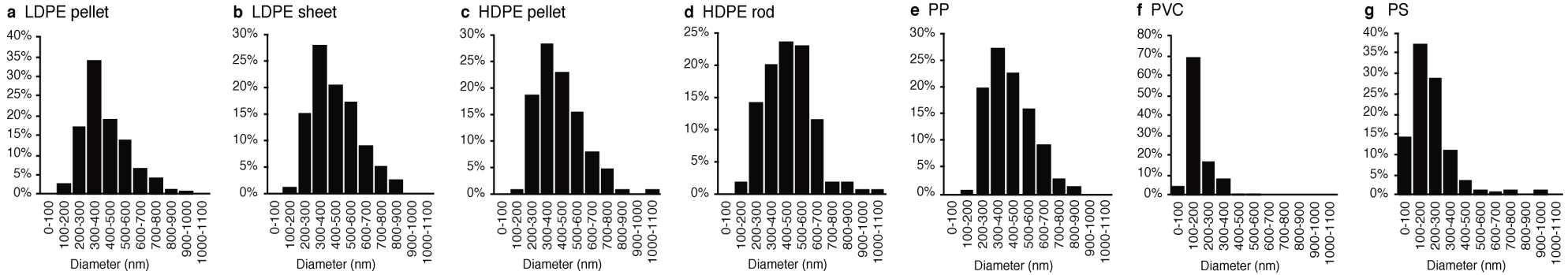


表1. 作製した粒子の粒径, 円形度, 非球形粒子割合(%)の平均値(± SE).

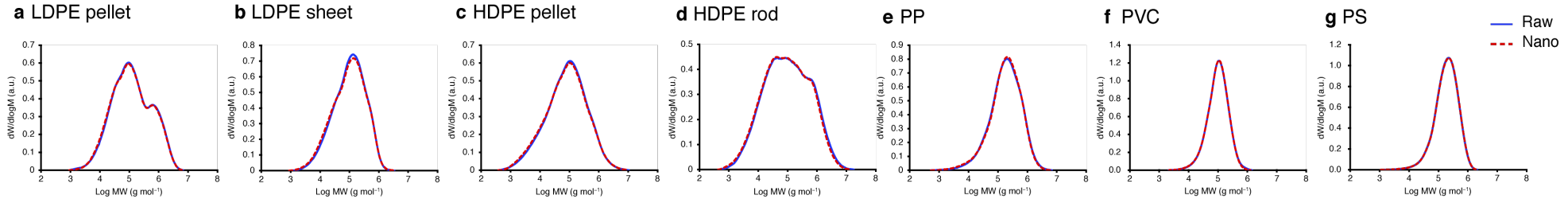
	LDPE pellet	LDPE sheet	HDPE pellet	HDPE rod	PP	PVC	PS
Diameter (nm)	422 (± 13)	450 (± 12)	434 (± 12)	463 (± 13)	426 (± 12)	180 (± 6)	226 (± 12)
Roundness	0.986 (± 0.001)	0.981 (± 0.001)	0.944 (± 0.003)	0.93 (± 0.004)	0.978 (± 0.001)	0.946 (± 0.004)	0.953 (± 0.004)
Non-spherical	n.d.	n.d.	0.7%	1.3%	n.d.	6.7%	3.3%

→粒径数百nm程度の球状粒子を作製可能

K. Tanaka et al., *Small* 2021, *17, 49* Pages 2105781

作製粒子の評価__組成・物性

ポリマー分子量分布



→ポリマー分子量分布は、原料と作製粒子でほぼ一致

Table2.

	LDPE pellet	LDPE sheet	HDPE pellet	HDPE rod	PP	PVC	PS
Nano particles							
Mn	18	16	9	9	42	40	108
Mw	148	80	99	150	210	78	261
General ranges							
Mn	10–40		5–15		38–60	20–69	174–130
Mw	30–400		50–300		100–700	30–180	150–350

結晶化度・融点

Table3. Crystallinity(% ± SE).

	LDPE pellet	LDPE sheet	HDPE pellet	HDPE rod	PP
Nano	37.1 (± 0.7)	39.4 (± 0.7)	50.9 (± 0.5)	59.8 (± 2.1)	44.6 (± 0.3)
General range	30–54%		55–77% (Package用プラで23–61%)		30–70%

Table4. Melting temperature (℃, ± SE).

	LDPE pellet	LDPE sheet	HDPE pellet	HDPE rod	PP
Nano	105.1 (± 0.2)	110.0 (± 0.1)	125.2 (± 0.1)	128.4 (± 0.2)	164.4 (± 0.03)
General range	105–120˚C		120–137˚C		160–170˚C

ガラス転移点

Table5. Glass transition point (℃).

	PVC	PS
Nano	84.2 (± 0.4)	105.6 (± 0.2)
General values	80, 87	100, 105

→ポリマー組成、物性は、一般的な製品でみられる範囲内

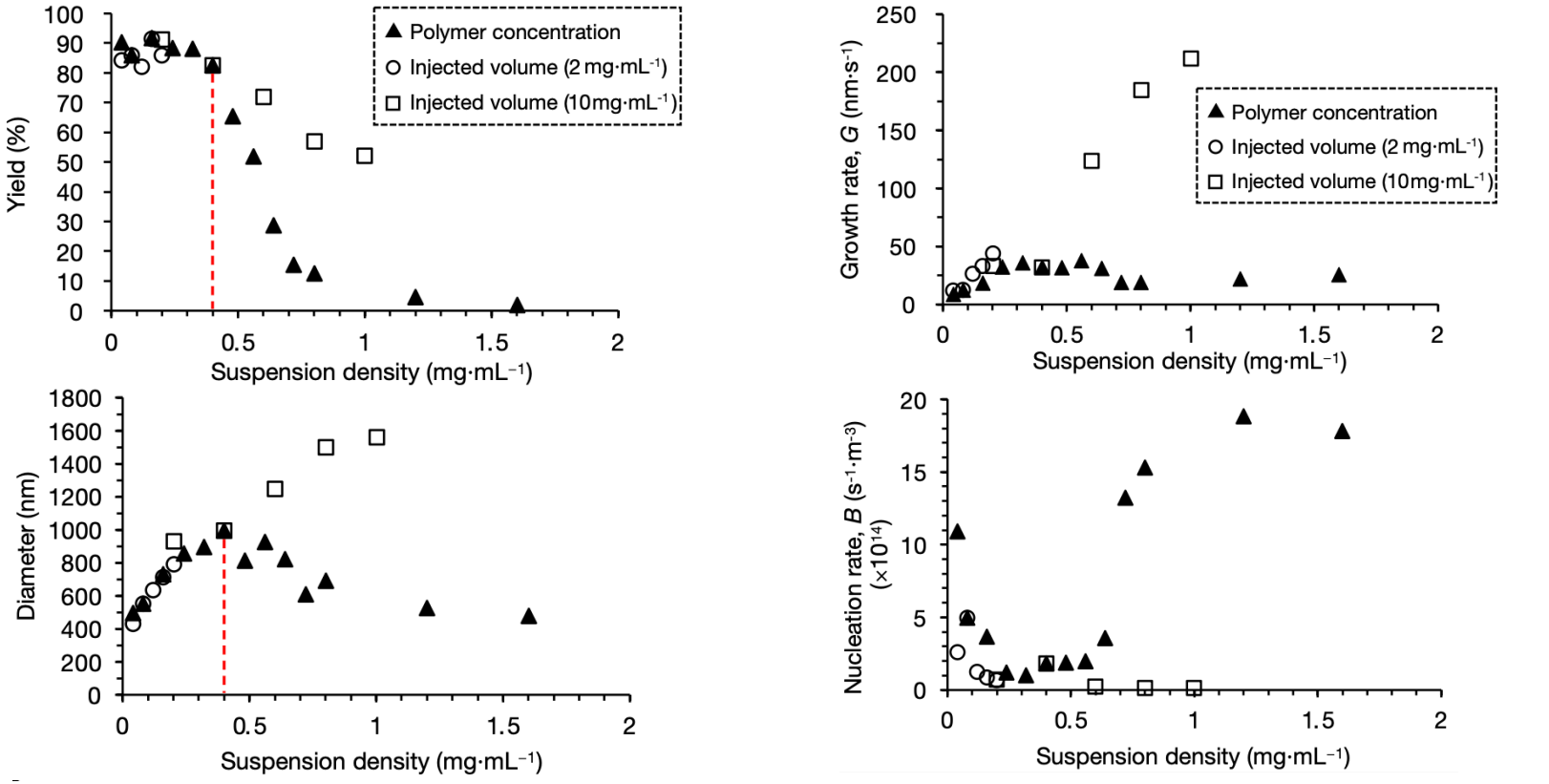
K. Tanaka et al., *Small* 2021, *17, 49* Pages 2105781

ナノプラ粒子作製における粒子生成メカニズムの解析

Tanaka et al., *ACS Omega* 2023 Vol. 8 Issue 16 Pages 14470-14477

ポリマー溶液濃度 (2–40 mg mL^{-1})、あるいは添加量 (2–10 mL)を変えた時の粒子の作製効率、粒径等を測定した。加えて、ポピュレーションバランスモデルを用いて核成長速度、核発生速度を求めた。

LDPE粒子作製における、懸濁濃度に対する作製効率、粒径、核成長速度、核発生速度



懸濁濃度が0.4以下の範囲において、粒径を懸濁濃度によって制御可能、かつ良好な作製効率となった。特にポリマー濃度が高くなる際に、核発生速度の急激な上昇により、顕著な粒径の減少と凝集の発生を引き起こすことが明らかとなった。

成果の発表状況

◆論文

Kosuke Tanaka, Yusuke Takahashi, Hidetoshi Kuramochi, Masahiro Osako, Shunsuke Tanaka, Go Suzuki, Preparation of Nanoscale Particles of Five Major Polymers as Potential Standards for the Study of Nanoplastics, *Small*, **2021**, *17*, 2105781.

Kosuke Tanaka, Hidetoshi Kuramochi, Kouji Maeda, Yusuke Takahashi, Masahiro Osako, Go Suzuki, Size-controlled preparation of polyethylene nanoplastic particles by nanoprecipitation and insights into the underlying mechanisms, *ACS Omega,* **2023***, 8, 16,* 14470–14477.

◆学会発表

田中厚資、鈴木剛、倉持秀敏、大迫政浩、「ナノプラスチックの環境リスク研究に必要な標準ナノ粒子の作成」、『SATテクノロジー・ショーケース2021』、オンライン開催、2021年2月19日

田中厚資、高橋勇介、 倉持秀敏、 大迫政浩、 鈴木剛、「ナノプラスチックの環境リスク研究に必要な標準ナノ粒子の作成」、『第29回環境化学討論会』、大阪（オンライン開催）、2021年6月1–3日

後藤充貴、岸純哉、増田裕介、愛甲竜也、渡邉大智、田中厚資、鈴木剛、大河内博、反町篤行「モデルプラスチック粒子の合成に関する取り組み」、『東洋大学工業技術研究所発表会』、川越、2023年2月24日（金）～ 3月6日（月）（東洋大学による成果）

田中厚資、高橋勇介、倉持秀敏、大迫政浩、鈴木剛、「ナノプラスチックの環境リスク研究のための標準粒子の作製」、『日本薬学会第143年会』、札幌、2023年3月25日（土）～28日（火）（発表予定）

新技術の特徴

・5種の汎用プラについて、不純物を含まず、組成・物性が一般的な製品で見られる範囲に一致するナノプラ粒子（直径 <1 μm）を作製可能。
加えて、よりサイズの小さい粒子をスケーラブルに作製可能な手法の開発も行っている。

◆想定される用途

・環境中ナノプラスチックの定量
①定量性を確認する添加回収試験
②検量線作成
③内部標準法の導入

・ナノプラスチックの体内動態・毒性試験
①実際の環境に即したプラスチック種類での曝露試験
②プラスチック種ごとの生体での蓄積傾向、化学物質吸着性による毒性の違い
③形状や劣化度による挙動、毒性の違い（サイズによる違い、破砕プラ、劣化プラとの比較）

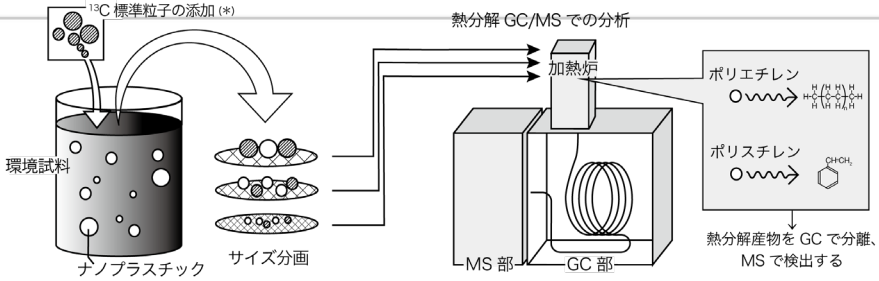
◆作製粒子を用いた応用研究

３つの国内大学研究グループにおいて、環境分析、毒性試験等の応用研究が進行中

標識ナノプラ粒子の作製

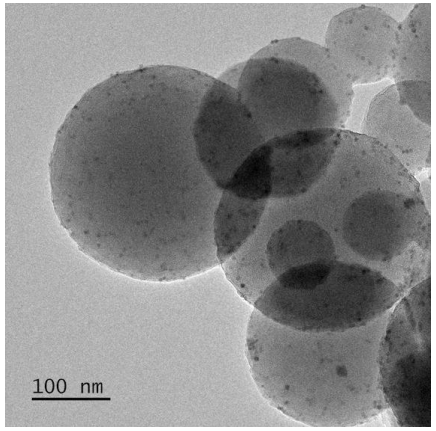
◆炭素安定同位体ラベルナノプラ粒子

炭素安定同位体^{13}Cからなるプラスチックを原料としてナノプラ粒子を作製



ナノプラの定量分析への内部標準法の導入

◆CT, MRIで造影可能なナノプラ粒子



5 nmのFe_3O_4ナノ粒子を分散させたナノプラ粒子

（例）生物体内でのナノプラ粒子輸送を経時的に3Dで可視化

◆蛍光標識ナノプラ粒子

蛍光色素での染色

（例）臓器内でのナノプラ粒子分布を可視化

実用化に向けた課題

◆生産体制の確立
現在は粒子提供の依頼があっても、人が足りず対応できていない。

◆品質管理
標準物質として提供するにあたって、品質を規定し保証する必要がある。

◆技術に関する課題
・蛍光等の標識技術
・水や有機溶媒等への安定的な分散
・作製粒子のサイズごとの分画

実用化に向けた課題　→企業への期待

◆生産体制の確立
現在は粒子提供の依頼があっても、人が足りず対応できていない。
→安定的な生産・提供が可能な体制の構築を期待（ライセンス、共同研究）

◆品質管理
標準物質として提供するにあたって、品質を規定し保証する必要がある。
→適切な品質管理に関するノウハウを期待（ライセンス・共同研究）

◆技術に関する課題
・蛍光等の標識技術
・水や有機溶媒等への安定的な分散
・作製粒子のサイズごとの分画
→これらの課題に対応する知見、技術を期待（共同研究）

(その他)ナノプラ分析体制確立の支援も可能となる見込み

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称　：ポリマーナノ粒子の製造方法及びポリマーナノ粒子
- 出願番号　　：特願2021-170539
- 出願人　　：国立環境研究所
- 発明者　　：田中厚資、鈴木剛、倉持秀敏、大迫政浩

お問い合わせ先

国立研究開発法人国立環境研究所
連携推進部 研究連携・支援室

ＴＥＬ　０２９－８５０－２９５６
e-mail kikaku-ip@nies.go.jp