

深海のプラスチック汚染とバイオプラスチックの分析

磯 部 紀 之, Naliharifetra RANAIVOARIMANANA

1 プラスチックと海洋汚染

1950年代から大量生産が始まったプラスチックは、2016年までに総生産量が83億トンにも達した。そのうち63億トンが廃棄され、一部が環境中に流出している。海洋のプラスチックによる汚染は50年来指摘されてきた¹⁾が、近年になって深刻な現状、すなわち世界中で年間500~1000万トンのプラスチックごみが新たに海洋に流入しているという予測が発表され²⁾、海洋のプラスチック汚染は深刻な環境問題として社会に認知されるに至った。しかし、観測によると海面に浮かぶプラスチックごみの全球的な総量は数十万トンにすぎない。そのため、大部分のプラスチックごみの行方が不明である。不明プラスチックごみの大部分は深海に沈んだと考えられているが研究例は少なく、深海ごみの実態はほとんど明らかとなっていない。国立研究開発法人海洋研究開発機構(JAMSTEC)の過去の有人・無人潜水艇による深海調査の際に撮影された映像には、そのようなプラスチックごみの存在が20年以上前から記録されていた(図1)。

このような背景のもと、JAMSTECが深海ごみの実態調査を行った結果³⁾、プラスチックを含む大量のごみを確認し、水深5700m付近の大深度の海底においても、プラスチックごみの汚染が広がっていることが明らかになった。調査を行った「黒潮続流・再循環域」の表層で



図1 1999年に相模湾初島南東沖海底(深度1344m)で確認されたプラスチックごみ
(JAMSTEC 深海デブリデータベース, <http://www.godac.jamstec.go.jp/catalog/dsdebris/j/> より)

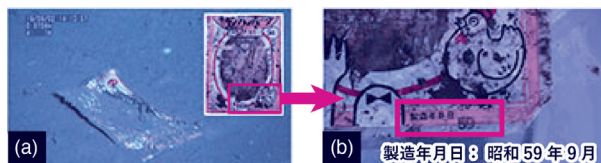


図2 2019年の調査で見つかったプラスチックごみの写真の例
(a) チキンハンバーグの袋, (b) 製造年月日には昭和59年9月と印字されている。

は、海流が大きく渦を巻いて循環しているため、東アジア域から流入するプラスチックごみが黒潮に乗って北上し、東太平洋に向かう際に渦に巻き込まれて集積するためだと予測される。

見つかったごみの8割以上はポリ袋や食品包装などの使い捨てプラスチックであった(図2)。昭和59年製造と記された35年以上前(回収時)の食品包装がほとんど無傷かつ印刷も鮮明なま見つかり、水温が低く紫外線も届かない深海ではプラスチックがほとんど劣化しないことがわかった。深海底に到達したプラスチックは、極めて長い時間現場に滞留すると考えられる⁴⁾。

2 プラスチックとその分析手法

2.1 プラスチック素材

このようにプラスチックが長期間滞留してしまう理由のひとつに、プラスチック自体の丈夫さ、すなわち高い物理・化学的安定性が挙げられる。プラスチックという名称は「成形加工できる」というラテン語や古代ギリシャ語を起源とし、熱によって曲げたり紫外線や熱などで硬化させたりすることにより成形加工できる高分子(ポリマー)からなる樹脂材料一般を指す。高分子とは、モノマーと呼ばれる低分子量物質を基本繰り返し単位として、それらが共有結合により大量につながったもので、セルロースやキチンといった天然高分子から、石油から合成されるものまで様々なものがある。

初めて産業化されたプラスチックは、天然高分子であるセルロースをニトロ化したニトロセルロースであったが、高品質のプラスチックを石油から合成する手法が続々と開発され、生産コストが一気に下がったことを契機に大量生産・利用が始まった。

1980年代の環境問題への意識の高まりを受け、微生物によって水と二酸化炭素まで分解される生分解性プラスチックの研究開発が活発化した。安価な石油製品との

価格競争などにより、いったんは下火になった生分解性プラスチックの研究開発は、先述の海洋のプラスチック汚染を背景としてふたたび注目を浴びている。これに代わって、持続可能な社会の構築のため、従来は石油から合成していたプラスチックを天然素材から合成する、バイオマスプラスチックの研究開発も盛んである。これら生分解性プラスチックとバイオマスプラスチックをあわせたものが、バイオプラスチックと総称される。ここで注意すべきことは、バイオプラスチックであっても生分解しない（天然素材から合成したポリエチレンなど）・生分解はするが石油由来のもの（ポリカプロラクトンなど）があるということである。そこで、一般消費者が正しい理解に基づいた消費活動ができるよう、シンボルマークを用いたバイオプラスチックの識別表示が行われている⁵⁾。

2・2 力学物性測定

プラスチックには、やわらかいものから硬いものまでさまざまなものがあり、用途に応じて使い分けがされている。そのようなやわらかさ・硬さ・丈夫さ・もろさを数値化したものが力学物性である。生分解性プラスチックは材料である以上、どんなに高い生分解性を有していても、消費者の使用目的に耐える力学物性を有していなければ製品化することはできない。また、生分解性プラスチックは一定期間経過後の分解を前提としているため、どの程度の期間望まれる力学物性を発揮するか、も極めて重要な問題である。農業用のマルチフィルムなど、屋外設置を目的とした生分解性プラスチック材料では、屋外への暴露期間における分解過程と、それに伴う力学物性の変化を理解することは不可欠である。

力学物性測定の代表的なものとして引張試験がある。これは短冊やダンベル状のフィルムサンプルの両端をつかみ具に固定し、片端を一定速度で引っ張り、破断するまでどのような力がかかったかを記録するものである。図3に典型的な応力・ひずみ曲線を示す。横軸はひずみで、変位をつかみ具間の距離で除したものであり、ど

れくらいサンプルを引っ張ったのかを示す。縦軸は応力で、これは試験力をサンプルの断面積で除したものであり、あるひずみに到達する際にどの程度の力が必要なのかを示す。例として、著者らが行った引張試験の結果を示す。まず、セルロースフィルム（透析膜）の応力・ひずみ曲線は、ひずみ約2%までは直線であるが、そこから屈曲し、5%ひずみで破断した（応力が最大になった点が破断点である）。この直線的な領域を弾性領域と呼び、その直線の傾きがヤング率（弾性率）に相当し、硬さの指標となる。また、応力・ひずみ曲線の屈曲が始まる点を降伏点と呼ぶ。この結果から、セルロースフィルムは硬く脆い性質があることがわかる。つぎに、シリコーンゴムを充填して軟化させたセルロースフィルムの結果を示す。このとき、弾性領域の傾きはセルロースフィルムのそれと比べて半分程度になっており、硬さが半減、すなわち軟化したことがわかる。また2%ひずみで降伏してから、破断するまで26%も伸長した。この結果から、シリコーンゴムを充填したセルロースフィルムは、やわらかいがしなやかな性質を持つことがわかる。

高分子をはじめとする材料科学では、力学・光学・熱などさまざまな物性はその構造に起因する、すなわち、構造と物性の相関を理解することが不可欠である。そこで、力学物性を把握したあとは、その力学物性を発現する要因となる構造を理解する必要がある。

2・3 ゲルろ過クロマトグラフィーによる分子量測定

力学物性の発現要因となる構造として、はじめにあげられるのは分子量である。分子量は、力学物性に直接的に寄与する。一般的に、高い分子量であれば丈夫さが増し、低い分子量であると脆さが増す。この分子量の変化を分解・劣化の過程で追跡することで、どの程度の期間は使用用途に耐える力学物性を維持できるかということの指標になる。

高分子の分子量測定は、溶液の固有粘度 $[\eta]$ を測定し、Mark-Houwink-桜田の式、 $[\eta]=K\cdot M_w^\alpha$ （ K, α は定数）を利用して重量平均分子量 M_w を求めるのが伝統的な方法だが、現在では高速液体クロマトグラフィーにより分子の大きさ順に溶出させることで平均分子量を求めることが多い。GPC（gel permeation chromatography）と呼ばれるこの手法は、高分子を溶剤に溶解させ、ゲル状物質で充填したカラムを通過させることで、ゲル内部の細孔により試料成分を分子の大きさ順に分離する。すなわち、大きな分子は細孔に入り込めないで短い時間で溶出し、小さな分子はさまざまな細孔に寄り道をするため溶出が遅くなる。同じ溶剤を用いて同じカラムを通過させた標準物質の溶出曲線を用いて、溶出時間を分子量に換算する。

この手法を用いた例は無数にあるが、一例としてHo

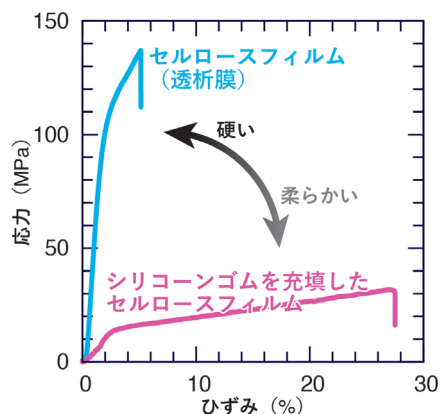


図3 引張試験の応力・ひずみ曲線

らによるコスタリカのバナナ農園でのポリ乳酸 (PLA) をもちいた分解試験がある⁶⁾。バナナ農園では成熟のためにポリエチレンの袋を大量に使用するが、この代替として PLA を想定した。PLA は通常摂氏 60 度以上のコンポスト条件でしか分解しないが、コスタリカの高温多湿な環境では分解が進行した。GPC による分子量変化の追跡と引張試験の結果から、分子量は時間経過に伴い減少を続けるが、14 から 16 週というバナナの成熟期間は必要な強度を維持できるだけの分子量を保つことがわかった。このような GPC による分子量変化の追跡を 2.7 で述べる質量分析と組み合わせることで、より詳細な分解メカニズムを解明することができる。

2.4 X 線回折による結晶構造分析

つぎにプラスチック材料の物性に大きな影響をあたえるのは、高分子がどのように並んでいるか、ということである。高分子鎖が規則正しく整列した状態を結晶と呼ぶ。結晶領域は一般的に剛性が高いため、結晶性の高分子は硬くなる傾向にあり、また外観も白濁することが多い。結晶性のプラスチックとして、ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET) などが挙げられる。一方で、高分子鎖が乱雑に並んでいる状態を非晶と呼ぶ。非晶領域が多い高分子材料は一般的に柔らかくしなやかであり、透明な外観を持つものが多い。非晶性のプラスチックとしてはポリ塩化ビニル (PVC) やポリスチレン (PS)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) などがある。高分子ごとに結晶の型は異なる。さらに同一の高分子であっても調製方法や温度によって異なる結晶型をとることがある。このような高分子の結晶構造を調べる手段として、X 線回折測定がある。なかでも、分子の配向状態も調べることができる透過型の X 線回折測定の概要を図 4 a に示す。X 線をサンプルに照射すると、結晶内部の間隔 d に対して、ブラッグの回折条件、 $2d \sin \theta = n\lambda$ のもと X 線は回折 (反射) される。ここでは結晶面と X 線が成す角度 θ 、 λ は X 線の波長、 n は自然数である。この回折した X 線を検出器で記録する。プラスチック内部の高分子結晶がランダムに存在している場合、X 線は等方的に回折するため、得られる回折図は同心円状のものになる。一方、高分子結晶が同じ向きに並ぶ場合 (配向とよばれる)、左右対称に回折するため、スポット状の回折として観測される。こうして得られた回折像 (図 4 b) を円周方向に積分することで、1 次元化した回折プロファイル (図 4 c) を得る。これらの X 線回折データからわかることは、i) どのような結晶からなるか (結晶型の判定)、ii) 結晶はどれくらい含まれているのか (結晶化度)、iii) 結晶がどのくらい配向しているか (配向度)、ということである。

実際の測定結果を図 4 b, c に示す。市販のバイオ

プラスチックを購入し、透過型 X 線回折装置により測定を行った。図 4 b の回折像からわかるように、どのバイオプラスチックにおいても回折が確認でき、結晶性であることがわかる。また、生分解性ナイロンフィラメントと植物由来ポリエチレンレジ袋の回折図はスポット状となり、高分子結晶が配向していることがわかった。これはそれぞれの製造工程に起因する。すなわち、フィラメントは押出成形される際、レジ袋はブロー成形される際に高分子が延伸することで配向が生じたためだと考えられる。

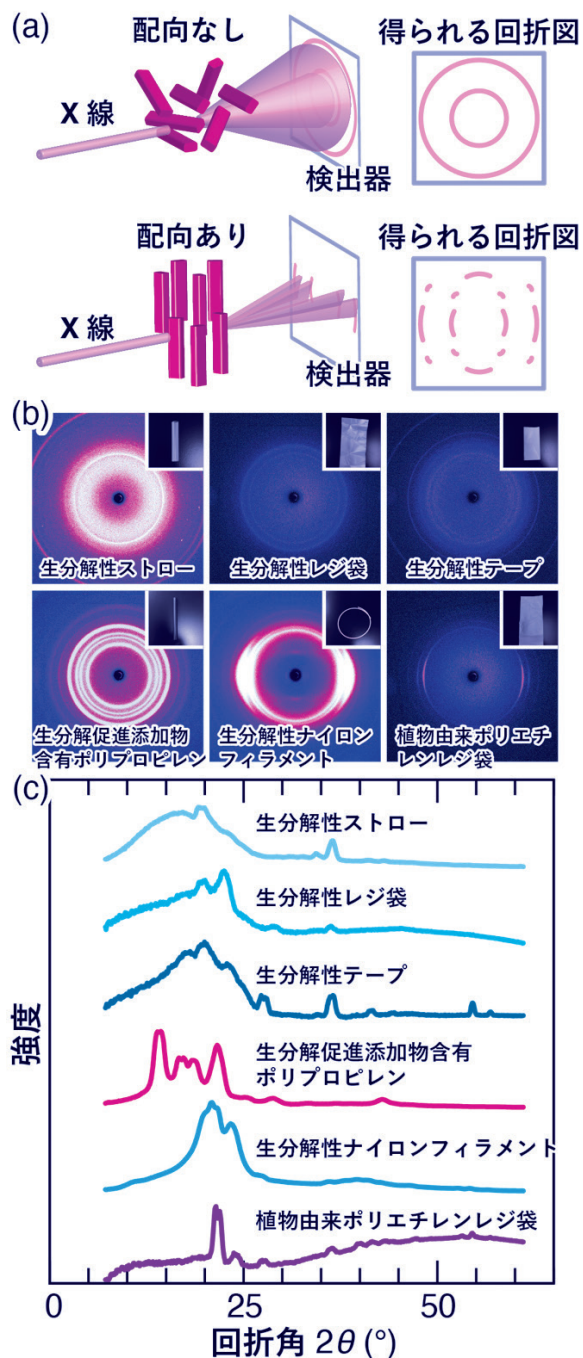


図 4 (a) 透過型の X 線回折測定の概要, (b) 市販のバイオプラの外観と、それらに対して X 線回折を行って得られた回折像, (c) (b) を円周積分することで得られる 1 次元の回折プロファイル

この回折像を円周方向に積分した1次元の回折プロファイルを図4cに示す。生分解性ストロー、レジ袋、テープは似通ったプロファイルを示した。これらのうちひとつにはPLAの表記があり、 $2\theta = 19.5^\circ$ と 22.5° にあるピークは結晶性のPLA、 $2\theta = 17^\circ$ 付近を中心とする存在する緩やかな山が非晶性のPLAと考えられる。しかし、そのほかに確認できるピーク位置はPLAのそれと一致しないため、これら製品はPLAに可塑剤といった添加剤が含まれているか、別のポリマーをブレンドもしくは共重合していることが予測される。その一方で、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエチレンはこれまで報告されているそれぞれの回折角とよく一致した。

このX線回折測定を用いて、生分解性プラスチックの物性と構造の相関を理解することができる。IwataらはX線回折測定を用いてポリ[(R)-3-ヒドロキシブチレート](P(3HB))繊維内の二つの結晶型、 α (2回らせん構造)と β (平面ジグザグ構造)の酵素による分解過程を追跡した⁷⁾。その結果、P(3HB)繊維の高強度化に寄与すると考えられる β 構造由来のピークが α に比べて早く減少することから、繊維中の β 構造が優先的に分解されることを明らかにした。

2・5 FT-IRによる化学結合様式の分析

前章までは、構造と力学物性の相関にスポットを当てたが、ここからは分解・劣化メカニズムに焦点を当てる。ポリマーの化学構造の分析にはNMRなどがあるが、ここではフーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)を取り上げる。赤外光をサンプルに照射すると、サンプルの官能基や化学結合に固有のエネルギーをもつ赤外光が吸収される。たとえば、O-HやN-Hの伸縮振動は $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ に現れ、C-Hの伸縮振動は $3100\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ 、C=Oの伸縮振動は $1900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 、C-N-Hの変角振動は $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ に現れる。これらから、水酸基、カルボニル、アミド結合など、官能基の有無の確認を行うことができる。また、 $1500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ は指紋領域と呼ばれ、化合物に固有の複雑な吸収スペクトルを示すことから、プラスチック素材の同定に用いることもできる。

実際の測定結果を図5に示す。図4で用いたサンプルをFT-IR(ATR)測定に供した。生分解性ストロー、レジ袋、テープは似通ったプロファイルを示した。これらは、 2950 cm^{-1} 付近は --CH_3 由来の伸縮振動、 $1760\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ にC=O由来の伸縮振動があり、PLA、PHB(ポリヒドロキシブチレート)、PBS(ポリブチルサクシネート)などといったポリエステルであることが予測される。ポリプロピレンは、 $2952, 2918, 2867, 2840\text{ cm}^{-1}$ に --CH_3 や --CH_2 の伸縮振動、 1468 cm^{-1} に --CH_2 と --CH_3 の変角振動、 1378 cm^{-1} に --CH_3 の変角振動由来の吸収が現れる典型的なポリプロピレンの吸収

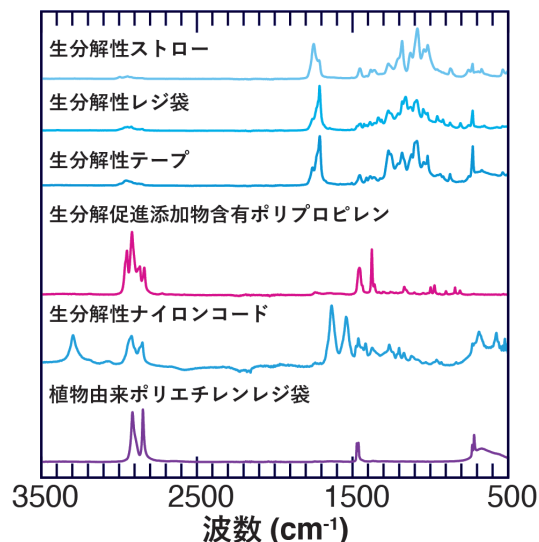


図5 市販のバイオプラスチックに対して行ったFT-IRの吸収スペクトル
測定はATR(Attenuated Total Reflection)法で行った。

スペクトルであるが、 1740 cm^{-1} 付近に現れる小さなピークは添加物由来であると考えられる。ナイロン、ポリエチレンもこれまで報告されているそれぞれの吸収スペクトル(ナイロン:アミド基に特有の 3300 cm^{-1} (--NH 伸縮), 1641 cm^{-1} (C=O伸縮, アミドI), 1545 cm^{-1} (--C--N--H 変角, アミドII), ポリエチレン: 2915 cm^{-1} (--CH_2 伸縮), 2850 cm^{-1} (--CH_2 伸縮), 1465 cm^{-1} (--CH_2 変角), 720 cm^{-1} (--CH_2 変角))とよく一致した。

FT-IRを分解過程の追跡に用いた例として、Aliらによるバイオナイロンの光分解がある⁸⁾。このバイオナイロンは紫外線照射により水に溶解するようになるが、このとき紫外線によりピロリドン環が開環することを、 3500 cm^{-1} 付近に現れた --NH の伸縮振動から明らかにした。また、前述の深海で発見されたプラスチックごみはFT-IRを用いて同定されている³⁾。

2・6 BOD試験による生分解性分析

物理、化学的な分解・崩壊のみでは、プラスチックは断片化しマイクロプラスチック化するだけで、プラスチック汚染を解決することにはならない。そこで、微生物が分解することができるかどうか、すなわち生分解性の確認が必要となる。ここで生分解とは、微生物の働きにより、プラスチックが水と二酸化炭素までに分解されることをいう。生分解性試験の代表的なものとして、BOD(biochemical oxygen demand)試験がある。BOD試験は、活性汚泥や環境水といった植種源にサンプルを埋設もしくは浸漬し、酸素の消費量もしくは二酸化炭素の発生量を測定することでBODを算出する。図6に代表的なBOD試験結果を示す。粉末セルロースを天然海水に添加し、密閉容器内で培養することでBOD試験を

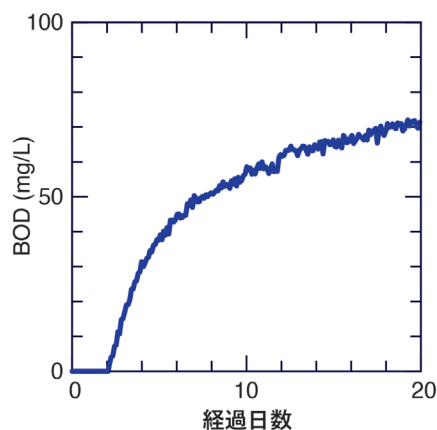


図6 海水と粉末セルロースを用いたBOD試験結果

行った。このとき、容器内で発生した二酸化炭素を吸収剤に吸収させ、結果として生じる圧力変化を検知することで、酸素の消費量を算出する。KomiyamaらはP(3HB)の共重合体を海水などの環境水によるBOD試験に供した結果、延伸により結晶を配向させたサンプルのほうが、配向していないものよりも生分解速度が遅くなることを明らかにした⁹⁾。

2・7 質量分析による分解・劣化メカニズムの推定

分解・劣化メカニズムを正確に推定するには、分解・劣化の過程で生じる低分子量物質を同定する必要がある。このときGC-MSやMALDI-TOF-MSなどといった質量分析が強力な分析手段となる。Saadiらは、PLAの生分解生成物をMALDI-TOF-MSにより分析し、PLAの分解が分子鎖の末端で生じることを明らかにした¹⁰⁾。

3 おわりに

SDGsや低炭素社会、サーキュラーエコノミーなどの達成に向け、プラスチック素材を天然素材由来に転換する、プラスチックのリサイクルを推進する、プラスチックに生分解性を付与する、といった取り組みが盛んに行われている。このような目的を達成する真の環境調和型材料の開発には、本稿では取り上げなかった毒性評価や環境影響評価など、材料科学のみならず分析化学、微生物学、海洋学など、分野を超えた取り組みが必要である。

謝辞 本稿の成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の事業「海洋生分解性プラスチックの社会実装に向けた技術開発事業/海洋生分解性に係る評価手法の確立」およびムーンショット型研究開発事業「生分解開始スイッチ機能を有する海洋分解性プラスチックの研究開発（JPNP18016）」において得られたものです。

文 献

- 1) E. Carpenter, K. Smith : *Science*, **175**, 1240 (1972).
- 2) J. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. Law : *Science*, **347**, 768 (2015).
- 3) R. Nakajima, M. Tsuchiya, A. Yabuki, S. Masuda, T. Kitahashi, Y. Nagano, T. Ikuta, N. Isobe, H. Nakata, H. Ritchie, K. Oguri, S. Osafune, K. Kawamura, M. Suzukawa, T. Yamauchi, K. Iijima, T. Yoshida, S. Chiba, K. Fujikura : *Mar. Pollut. Bull.*, **166**, 112188 (2021).
- 4) D. Barnes, F. Galgani, R. Thompson, M. Barlaz : *Philos. Trans. R. Soc. B*, **364**, 1985 (2009).
- 5) T. Iwata : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3210 (2015).
- 6) K. Ho, A. Pometto, P. Hinz, A. Gadea-Rivas, J. Briceño, A. Rojas : *J. Environ. Polym. Degrad.*, **7**, 167 (1999).
- 7) T. Iwata, Y. Aoyagi, T. Tanaka, M. Fujita, A. Takeuchi, Y. Suzuki, K. Uesugi : *Macromolecules*, **39**, 5789 (2006).
- 8) M. Ali, S. Tateyama, Y. Oka, D. Kaneko, M. Okajima, T. Kaneko : *Macromolecules*, **46**, 3719 (2013).
- 9) K. Komiyama, T. Omura, T. Iwata : *Polym. Degrad. Stab.*, **193**, 109719 (2021).
- 10) Z. Saadi, A. Rasmont, G. Cesar, H. Bewa, L. Benguigui : *J. Polym. Environ.*, **20**, 273 (2012).



磯部紀之 (Noriyuki ISOBE)

国立研究開発法人海洋研究開発機構 (〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15)。東京大学大学院農学生命科学研究科。博士（農学）。《現在の研究テーマ》多糖の構造解析と多糖を用いた新規な環境調和材料の創製。《趣味》スキー。

E-mail : isoben@jamstec.go.jp



ナリハリフェトラ ラナイボアリマナナ (Naliharifetra RANAIVOARIMANANA)

国立研究開発法人海洋研究開発機構 (〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15)。九州大学大学院農学研究院。博士（農学）。《現在の研究テーマ》新規海洋生分解性材料の開発。