大阪湾における劣化指標に基づいた
微小マイクロプラスチック生成ポテンシャル評価手法の開発

雪岡 聖
京都大学大学院 地球環境学堂
研究員

[研究目的]

環境中に投棄されたプラごみが紫外線や波力によって劣化・微小化し、マイクロプラスチック（MPs）を生成している。近年、粒径 300 μm 未満のより微小な MPs の前処理・分析方法の開発が進み、その存在が明らかとなってきている。その結果、粒径 300 μm 以上の MPs が環境中の作用により劣化した後、粒径 300 μm 未満の微小 MPs を生成していることが予想されるが、“環境中のマイクロプラスチックは、将来どのくらい増えるのか”という課題は明らかになっていない。そこで本研究では、MPs の劣化・生成に着目し、「大阪湾における劣化指標に基づいた微小 MPs の生成ポテンシャル評価手法の開発」を目的とし、調査を実施した。

[研究方法]

(1) 調査方法

2021 年 11 月 12 日に、大阪湾において MPs の汚染実態の調査を実施した。西宮浜（O1），鳴尾浜（O2），淀川河口（O3），芦屋浜（O4），中心地点（O5），夢洲（O6），六甲アイランド（O7）,神戸沖埋立処分場（O8），沖（O9）を対象とした。表層水中の MPs の採取には目開き 300 μm のプランクトンネットを用いて、粒径 300 μm～5 mm の MPs を採取した。その通水量は 23.7～54.3 m^3 であった。さらに、粒径 10～300 μm の MPs を微小 MPs として定義づけ、調査を行った。海水用の投げ込み式水中ポンプを用いて、揚水した表層水を吐き出すホースの先に、目開き 10 μm のプランクトンネットを取り付け、直接通水させることで粒径 10～300 μm の微小 MPs を採取した。その通水量は 118～150 L であった。

(2) 前処理方法

粒径 300 μm～5 mm の MPs に関して、各試料に過酸化水素水（30%）を加えた後、0.05 M の硫酸鉄（Ⅱ）溶液を添加し、55℃の条件下で夾雑物分解を行った。その後、目開き 300 μm のプランクトンネットでろ別し、残渣にヨウ化ナトリウム溶液（5.3 M）を加え 1 時間以上静置させた。取り出した粒子を目開き 300 μm のプランクトンネット上で乾燥させた後、分析を行った。また、粒径 10～300 μm の微小 MPs は、粒径 300 μm～5 mm の MPs と同様の前処理を行った後、比重分離として遠心分離を 2 回繰り返し行った。取り出した粒子を目開き 10 μm のプランクトンネットでろ別し、残渣をエタノールで置換した。その後、試料を分取し、目開き 0.2 μm の Anodisc フィルターに通水し、顕微 FTIR を用いて分析を行った。

(3)分析方法

粒径 300 μm～5 mm の MPs に関して、試料の観察には実体顕微鏡を用い、専用デジタルカメラを用いて撮影して MPs の長軸径, 短軸径を計測した。成分の同定には FTIR-ATR を使用し、波数範囲は 4,000～650 cm^{-1} とした。MPs の定性には、既存ライブラリを使用した。また、粒径 10～300 μm の微小 MPs には顕微 FTIR を用い、IR スペクトルの測定には非接触型である透過法とした。分析の波数範囲は 4,000～1300 cm^{-1} とし、MPs の定性にはライブラリを用い、ヒットクオリティが最も低いかつ 1.20 以下の結果を採用した。

(4)ラマン分光法による現場分析法の検討

MPs 調査をより現場で効率的に行うために、海洋研究開発機構（JAMSTEC）で開発中の現場型浮遊 MPs・粒子分析法との比較検討を行い、その妥当性を評価した。本システムにより、セル内を浮遊する粒子に対してホログラフィック画像とラマンスペクトルを同時に取得することで、浮遊粒子の形状・化学情報から種別を特定した。

(5)マイクロプラスチックの劣化指標の検討

本研究では、劣化指標として、カルボニルインデックスおよびマルテンス硬度に着目した。劣化により赤外スペクトル強度が増加する C=O 伸縮ピーク（1,715 cm^{-1}）と、影響を受けにくい C-H 変角振動のピーク（1,460 cm^{-1}）の比によってその劣化度（カルボニルインデックス）を算出する。本劣化度は、環境中の酸素の作用を受けた分子化学構造的な変化を表す、いわゆる“酸化劣化”の指標となる。また本研究では、物理的劣化指標としてマルテンス硬度を検討した。本指標は、劣化を受けたプラスチックの、元の耐性強度からの“弱化の指標”となる。そのマルテンス硬度を測定には、ナノインデンターを用いた。具体的には、2018 年 11 月に大阪湾の表層水から採取した人工芝と予想される緑色の PE の MPs を対象とした。また、2021 年に購入した製品の人工芝を対照サンプルとして、比較検討を行った。

(6)微小マイクロプラスチック生成試験の検討

環境中で劣化した粒径 300 μm 以上の MPs は環境作用により微細化し、粒径 300 μm 未満の微小 MPs を生成すると予想されるため、劣化指標と微小 MPs の「生成」の関係を明らかにすることを目的として、粒径 10～300 μm の微小 MPs の生成試験を行った。各劣化指標を測定した人工芝試料（n =9）を対象とした。各試料をガラス製遠沈管に入れ、ステンレスビーズ 3 粒とエタノール 1 mL を添加し、3 分間ボルテックスにより攪拌した。その後、クリーンベンチ内で、生成試験後のエタノール試料を 0.1 mL を分取し、専用の IR 反射型スライドガラスに滴下した。本研究では Laser Direct Infrared（LDIR, Agilent）を用いて、分析を行った。

[結果と考察]

(1)大阪湾の表層水中のマイクロプラスチックの存在実態

大阪湾における表層水中の MPs の個数密度を**図 1** に示す。粒径 300 μm～5 mm の MPs の個数密度は、西宮浜（O1）で 8.29 個/m^3, 淀川河口（O3）で 1.16 個/m^3, 六甲アイランド（O7）で 0.19 個/m^3, 沖（O9）で 0.03 個/m^3 であった。粒径 10～300 μm の微小 MPs の個数密度は、中心地点（O5）では 4,720 個/m^3 と最も高く、次いで西宮浜（O1）で 2,410 個/m^3、鳴尾浜（O2）で 1,710 個/m^3 であり、六甲アイランド（O7）において 211 個/m^3 と最も低かった。粒径 300 μm～5 mm の MPs は沖（O9）が最も低く、陸側の地点程、個数密度が増加していた一方、粒径 10～300 μm の微小 MPs は、粒径 300 μm～5 mm 程、顕著な差は見られなかった。その理由として、粒径 300 μm～5 mm の MPs は比較的粒子の粒径が大きいため、MPs 自体の比重の影響から海水表層付近に存在し、水の流れの影響を受けやすく、水の流れが滞留している陸域側の地点で高濃度であった。一方、粒径 10～300 μm の微小 MPs は粒径が小さいため、海水中に浮遊し、一様に汚染が拡散していることが考えられる。

(2)ラマン分光法による現場分析法との比較検討

本研究では、PE および PP のレジンペレット、淀川河口にて採取した PE および PP の MPs、岩石片、プランクトンを対象とした。ホログラフィック画像では、プランクトンが明らかに生物様の特異な形状を示し、簡単にプランクトンの判別が可能であることが分かった。その他は形状の違いはわかるものの、ホログラフィック画像から種別の判断は困難であった。一方、ラマンスペクトルでは、レジンペレット以外は塗料や生物・岩石由来の有機物が発すると思われる蛍光が強く見られた。蛍光が観測されなかったレジンペレットは PP、PE 特有のピークがそれぞれ複数本鮮明に見られ、種類の特定が十分可能であるラマンスペクトルを示した。人工芝と想定される MPs からは安定的に 3 本の PE 由来ピークが検出され種類の判別が可能であった。

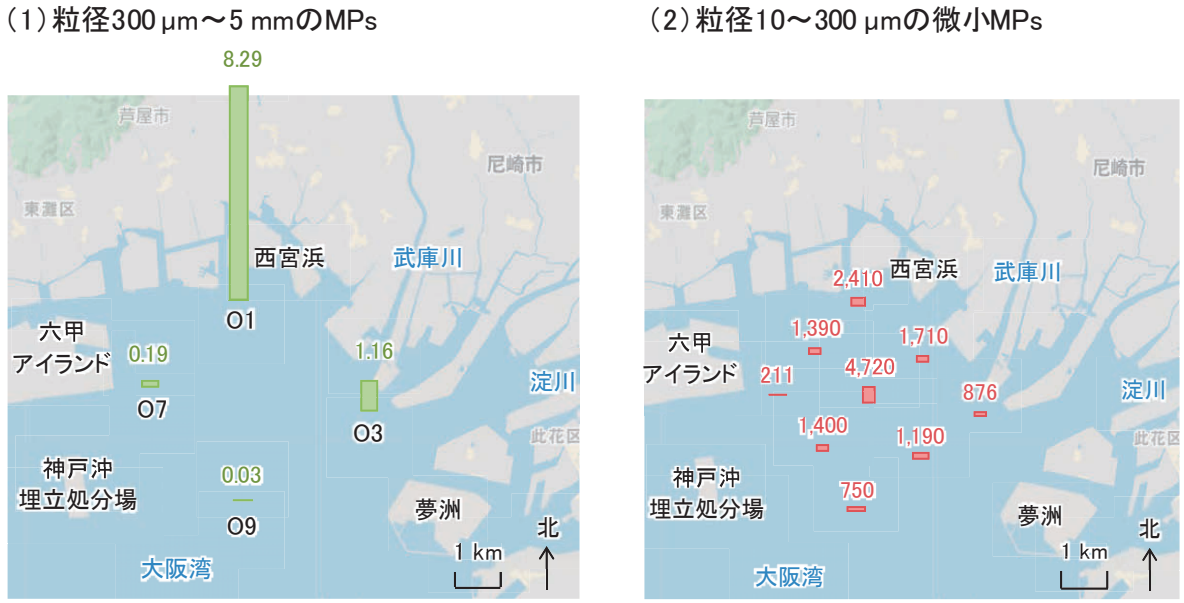

図1　大阪湾における表層水中のマイクロプラスチックの個数密度（個/m^3）

(3)マイクロプラスチックの劣化指標の検討

大阪湾における表層水中から検出されたポリエチレン（PE）の MPs（n =65）に関して、約 93%の MPs のカルボニルインデックスは 0.46 未満であり、50%（中央値）は 0.34 であった。その形状別のカルボニルインデックス中央値は、フラグメントが 0.21, シートが 0.58 であった。マルテンス硬度に関して、購入した製品では 13～15 N/mm^2 であった一方、実環境試料では 30～92 N/mm^2 であった。製品と比較して、実環境試料では高いマルテンス硬度を示し、表面が劣化することで硬度が増加し、脆くなったと予想された。本結果から、マルテンス硬度は、MPs の物理的劣化指標として用いることができると考えられる。

(4)各劣化指標と微小マイクロプラスチック生成量の関係

各劣化指標（カルボニルインデックス、マルテンス硬度）と粒径 10～300 μm 微小 MPs の生成ポテンシャルの関係を評価した。本試験では、製品（n =2）および大阪で採取した試料（n =7）を対象とした。その結果、購入した製品からはほとんど微小 MPs の生成は確認されなかった（*N.D.*～20 個/mL（個/1 試料））一方、実環境試料からは 230～610 個/mL（個/1 試料）検出された。次に、製品および大阪で採取した試料（人工芝）における各劣化指標（カルボニルインデックス、マルテンス硬度）と MPs 生成量の関係を**図 2** に示す。各々の劣化指標を横軸に、微小 MPs 生成量として、「生成した MPs の投影面積の総和」を「生成試験前の MPs の投影面積」を除した値を縦軸に示した。この縦軸は、微小 MPs 生成ポテンシャルの評価軸として考えることができる。その結果、C.I.と MPs 生成量の相関係数は 0.72、マルテンス硬度と MPs 生成量の相関係数は 0.75 であった。C.I.およびマルテンス硬度が、微小 MPs 生成ポテンシャルを評価するひとつの指標として、適用可能であることが示された。

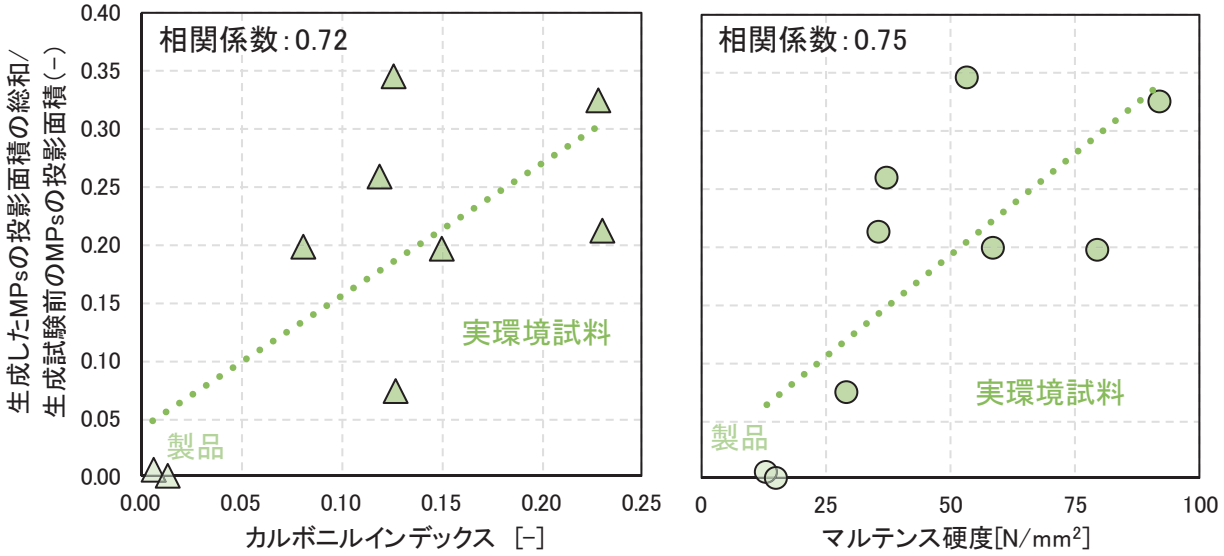

図2 製品および大阪湾で採取した実環境試料(人工芝)における
各劣化指標(左:カルボニルインデックス、右:マルテンス硬度)のMPsの生成量の関係