

山間のため池にあるマイクロプラスチックの研究

岐阜県立八百津高等学校自然科学部

古山蒼亮 佐藤脩斗 安藤ひなた

1 要旨

私たちは、マイクロプラスチックを海の環境問題だけと捉えるのではなく、私たちの生活を豊かにしているプラスチック製品全体の問題であると考えている。プラスチックは自然界では分解されにくく、紫外線や摩耗によってマイクロプラスチックとなって大気中を漂っている。プラスチックは用途に応じて多様化しておりリサイクルを難しくしているが、ペットボトルのように分別することでリサイクル率を上げることができる。したがって、山間のため池で発見したマイクロプラスチックの素材を明らかにすることが重要である。そこで、ハイパースペクトル画像診断およびFT-IRによる分析を行い、その結果、ため池の水から食品トレイなどに用いられるポリスチレン、そこに生息するアメリカザリガニの体内からフリースなどの衣料品であるポリエチレンテレフタレート（PET）が検出することができた。

2 はじめに

容器包装プラスチックは軽くて丈夫であることから、プラスチックゴミとして処理されるまでに紫外線などの影響で粉砕され、大気中に漂っていると考えた。そこで、今や私たちの暮らしに欠かせない容器包装プラスチック（レジ袋など）が、海洋プラスチック汚染の要因の一つであると仮説を立て、昨年からは研究を始めてきた。まず、プランクトンネットを用いて、ため池の水を採取し樹脂用染色液で染色後、顕微鏡で観察した。そして、その水の中からマイクロプラスチック（5mm以下のプラスチック粒子）を発見することができた。また、より多くのマイクロプラスチックを回収することを目的として、ため池に多数生息しているアメリカザリガニを解剖し、エラや腸からマイクロプラスチックを抽出することができた。これらは、プラスチック汚染が目に見えない形で進んでいることの裏付けと考える。

今年には新たな染色法で素材を分析する方法を工夫し、国立研究開発法人海洋研究開発機構（JAMSTEC）地球環境部門から分析の様子と解説授業をオンラインで受講するとともに、事前講習として JAMSTEC が主催するマリンディスカバリーコース「海洋プラスチック研究の最前線を知ろう！」を受講する中で、身近なプラスチックの分類法を知り、予備実験として行うことにした。

プラスチックは石油を原料として人工的につくられた有機物（高分子化合物）であり、付加重合と縮合重合がある。付加重合によって作られた代表的なプラスチック製品はポリエチレンであり、レジ袋や内側にフィルム状にして貼り防水機能をもたせた紙容器として商品化されている。一方、縮合重合によって作られた製品としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）があり、ペットボトルや衣料品などに用いられている。さらにプラスチックについて調べる中で、多種多様なプラスチック材料の中にはフィラー（充填材）が入れられることで、機械的強度や伝導性をはじめとする物性を変えられていることがわかった。中でも人工透析膜や高吸水性高分子化合物（紙おむつ）は、使用后サーマルリサイクルとして処理され、環境問題を解決すべく開発されている機能性樹脂が逆に再生利用（リサイクル）を難しくしているのではないかと課題がある。



図1 マリンディスカバリーコース受講の様子

3 予備実験

目的：おもなプラスチックを、曲げたようすや密度、融け方・燃え方などで分類する。

準備：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)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、純水、ゴムシロップ、アセトン、酸化銅 (II)、石灰水、ガスバーナー、試験管、ピンセット、ガラス管、ゴム栓、スタンド

方法：①曲げたようすで分類する。割れるもの、曲げた部分が白くなるもの、柔らかくて曲げても変化のないものに分ける。

②密度で分類する。準備した5種類のプラスチック粒を1粒ずつ試験管に入れる。まず、純水を5mLを加え、よくかき混ぜて空気の泡を取り除く。次に、ピペットでゴムシロップ5mlを試験管の底の方から静かに加え、水との境界をゆっくりと少しだけかき混ぜる。最後に、アセトン5mlを上層に静かに加え、水との境界面をゆっくりと少しだけかき混ぜる。

③融け方・燃え方などで分類する。ガスバーナーの外炎に近づけて、融け方、燃え方、臭いなどを観察する。ただし、ポリ塩化ビニルは、燃えかすに塩化物イオンが含まれているため、ドラフトの中で行った。(バイルシュタイン反応)

④プラスチックを構成する元素について考える。ポリエチレン片1粒を試験管の底に入れ、酸化銅1gをポリエチレン片の上に乗せる。図4のように試験管を加熱し、試験管内の様子や石灰水の変化を観察する。

結果と考察：プラスチックには多くの種類があり、無色透明で同じように見えるプラスチックにも、密度や燃え方などの性質に違いがある。この5種類のプラスチックはいずれも熱可塑性樹脂であった。しかし、加熱すると硬くなるフライパンの取っ手などのような、熱硬化性樹脂も私たちの生活の中で広く使われている。

また、元素について考える実験からは、試験管内に水滴が発生し石灰水が白く濁った。このことから、プラスチックは主に炭素原子と水素原子からできていることがわかった。

表1 5種類のプラスチックの密度や融け方・燃え方など

	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	ポリエチレン テレフタレート PET
曲げたようす	変化なし	白くなる	白くなる	割れる	白くなる
水に浮く、沈む	浮く 2番目に軽い	浮く 1番軽い	沈む 2番目に重い	沈む、ゴムシロップに浮く	沈む 1番重い
融け方	透明になって縮む	透明になって縮む	ドラフト内で行った (バイルシュタイン反応)	黒くなる	黒くなる
燃え方	炎を出して、燃える	炎を出して、燃える		黒い煙を出して燃える	黒い煙を出して燃える
燃やした時の匂い	ろうそくが燃えた臭い	ろうそくが燃えた臭い		焦げた匂い	刺激臭



図2 比重実験の様子



図3 バイルシュタイン反応



図4 元素について考える実験

4 方法

ため池の水は①浮き付きプランクトンネット（100 メッシュ）でため池の水を濃縮する。②金属メッシュ（150）で濾過し、マイクロプラスチックを含む粒子を拾い出す。そして、有機物を分解するため、30%過酸化水素に1週間漬ける。③再び濾過して純水で洗い、実体顕微鏡でマイクロプラスチックと思われる粒子を試料とする。



図5 浮き付きプランクトンネットによる水の採取



図6 金属メッシュ（150）による濾過の様子



図7 プラスチックと思われる粒子を拾い出す

アメリカザリガニは、①41℃もしくは氷水で麻酔をかけ、大小の解剖はさみを使って頭胸甲を取り除き、慎重に解剖する。②精密ピンセットで、エラ、胃、腸、中腸腺、胃石を小型シャーレに取り分ける。③それぞれ、100mL ビーカーに移し、30%過酸化水素に1週間漬ける。ただし、中腸腺については反応が激しいため、300mL ビーカーを用いる。④その後は、ため池の水と同じ要領で行う。



図8 アメリカザリガニの解剖の様子

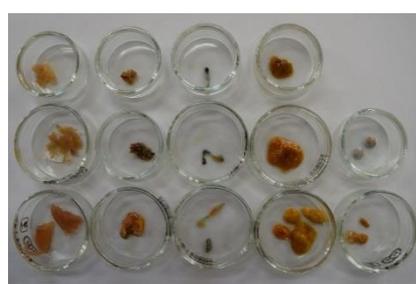


図9 左からエラ、胃、腸、中腸腺、胃石



図10 30%過酸化水素でキチン質を分解する

1週間30%過酸化水素に漬けておいた試料には、①胃の中から胃石の他にも胃歯などのキチン質が見られる。②エラもキチン質でできており、完全には分解されない。③マイクロプラスチックと思われる粒子をNo.01バイアル瓶2mLに取り分ける。ため池の水には青、エラは赤、消化器官（胃・腸・中腸腺）は黄のシールを貼る。また、シールは剥れやすいので、アロンアルファで接着する。この中から、マイクロプラスチックと確信できるものを10サンプル（青4本、赤2本、黄4本）選び出し、JAMSTECに郵送する。



図11 胃石と胃歯などのキチン質



図12 1週間過酸化水素に漬けたエラ

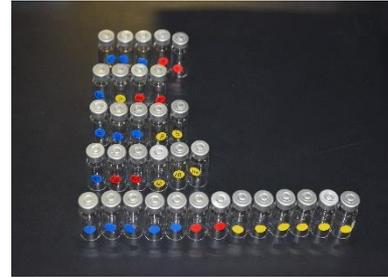


図13 5段階に分けることができた

5 ハイパースペクトル画像診断技術を用いた分析結果

太陽の放射している電磁波には、可視光線だけではなく、赤外線、紫外線、X線などがある。地球上の生命の多くは、太陽が強く放射している電磁波を可視光線（380nm～780nm）として目で探知できるように進化している。よって、近赤外領域（1000nm～1700nm）はヒトの目では見えないが、この領域においてプラスチックは種類ごとに吸収スペクトルが違っている。そこで、近赤外領域を可視化するハイパースペクトルカメラを使って、プラスチックの素材を明らかにする技術がハイパースペクトル画像診断である。

オンラインでの講義の中で、送った10本の試料のうち9本の試料を分析していただくことがわかった。そして、その中の2本がプラスチックである可能性が高いこともわかった。残りの7本は劣化や有機物等の付着によって、計測が難しいとの説明を受けた。反省すべき点として、試料をバイアル瓶に移す際、もっと丁寧に純水で洗浄すべきであった。また、30%過酸化水素での有機物の除去についても、繰り返すことで計測ができたと思われる。右図からもわかるように、プラスチックには近赤外線領域において、固有のパターンがあり、指紋として考えることができる。

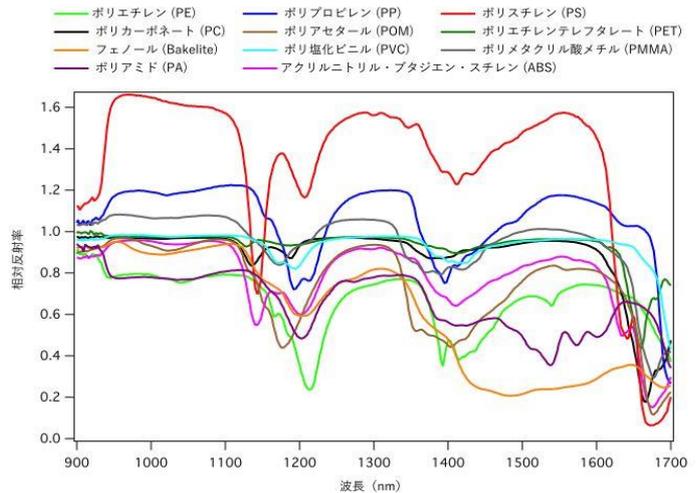


図14 身近なプラスチック材質の指紋（JAMSTECより）

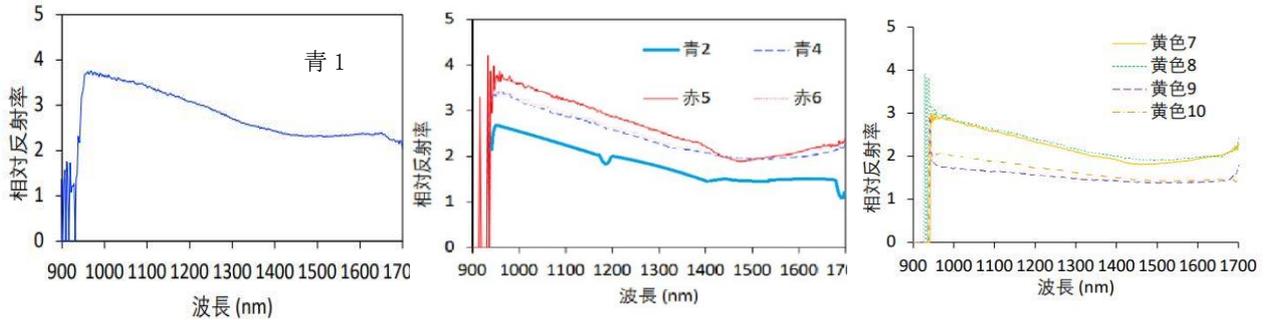


図15 ため池で見つけたマイクロプラスチックと思われる粒子の計測結果（JAMSTECより）

ハイパースペクトル画像診断の結果、私たちが送った試料10本のうち2本がマイクロプラスチックの可能性が高いということであった。青1はポリプロピレン（PP）の波長に似ており、PPの可能性が高く、青2はポリアセタール（POM）の可能性が高いと説明があった。いずれの素材も自動車の部品（バンパー）、電気電子製品の外装・部品であると考え、ため池の近くにはそれらの工場があるため納得できる。しかし、物質に吸収された近赤外線はグラフの縦軸は反射率を表しており、急激に下がることでその物質の特徴が表れると思われるが、図15で見られる9本の波長からは、図14に見られるような固有なパターンがはっきりとみられないのは残念であった。なお、環境中のプラスチックは、付着物以外にも紫外線等の影響による劣化のため「指紋」が変化していた可能性が考えられる。

私たちは昨年まで樹脂用染色液（SDN）を用いて、ため池にあるマイクロプラスチックの存在を示唆してきた。そのことが、今回の計測結果からはっきりとマイクロプラスチックがあることが証明されたことに感動している。さらに、海洋研究開発機構でフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）での分析・検証していただくことになった。

6 フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による分析結果

FT-IR分析データ

青1

サーチ結果: 火 Jul 12 13:17:45 2022 (GMT+09:00)
日付: 火 Jul 12 13:21:04 2022 (GMT+09:00)
サーチ アルゴリズム: コリレーション
領域サーチ: 3949.50-499.96

データの種類、解釈の方は一のあとの文章参照 (以降の分析データも同じ)

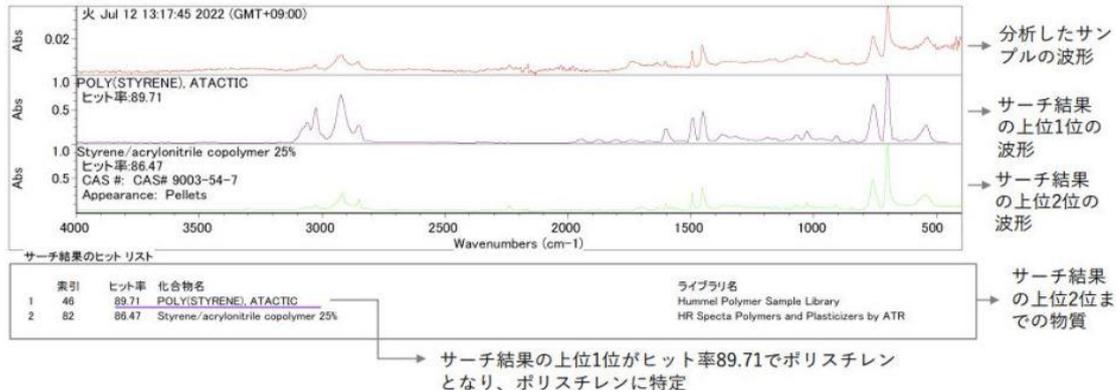


図 16 FT-IR による分析結果の抜粋 (JAMSTEC より)

FT-IR による分析結果から、青1がポリスチレン、黄8と黄9がポリエチレンテレフタレート (PET) であると特定された。また、黄10がナイロンである可能性が高いことがわかった。しかし、青2はシリコンと特定され、赤5と赤6はセラハンである可能性が高く非プラスチックであった。JAMSTEC から、「ハイパースペクトルカメラと FT-IR で異なる結果が出たが、ハイパースペクトルには比較参照できるシリコンのデータベースや、さまざまな状態のポリスチレンや PET のデータが入っていないことがあり、ハイパースペクトルカメラでは検出できなかった可能性がある。」「現段階では、FT-IR の結果のほうが信頼性高いと思われる。」と説明を受けた。そこで私たちは、予備実験の結果からポリスチレンは水に沈むが、青1は水面上で浮遊していたことから「気泡を含ませたポリスチレン」であると推定した。また、形状から私たちが利用した食品トレイもしくはカップ麺の容器の破片であるポリスチレンペーパー (PSP) ではないかと考えている。なお、アメリカザリガニの胃から見つかった PET やナイロンは衣料品として用いられる化学繊維の「糸くず」であると思われる。

今回の研究で、マイクロプラスチックの素材を明らかにするためには、サンプルからタンパク質などの付着物を除去すると同時に、基準となるデータベースの存在が重要であるということを知ることができた。私たちは、樹脂用染色液 (SDN) で染色し、マイクロプラスチックの存在を明らかにしてきたが、プラスチックは種類が多いため、サンプルの精選に加えてデータベースが重要である。身のまわりの容器包装プラスチックを中心にデータベースを整えていきたい。

表 2 ハイパースペクトル画像診断と FT-IR の分析結果の相違点 (JAMSTEC より)

No.	特徴	大きさmm	長さmm	物質:ハイパースペクトルカメラ	物質:FT-IR
青1	白いシート状 (丸まっている)	0.3×0.2		ポリプロピレンの可能性あり	ポリスチレン
青2	透明なピンク色でゴム状の塊	2.0×0.5		ポリアセタールの可能性あり	シリコン (非プラスチック)
青3	青い糸状		5	--	特定できず: ハイパースペクトルカメラ分析時に見つからなかったが FT-IR 分析時に見つかったので計測
青4	ガラス質の透明な四角の塊	1.5×1.2		不明	特定できず
赤5	三角形の塊	1.6×0.5		不明	セラハン (非プラスチック) の可能性高い
赤6	尖った形の透明な塊	1.2×0.8		不明	セラハン (非プラスチック) の可能性高い
黄7	白くて太い糸		12	不明	特定できず
黄8	赤い糸の塊	1.0×0.3		不明	ポリエチレンテレフタレート (PET)
黄9	赤い糸		7	不明	ポリエチレンテレフタレート (PET)
黄10	透明な糸 (中腸腺)		6	不明	ナイロンの可能性高い

7 展望と課題

ため池の水からポリスチレン (PS) が検出されたことから、仮説通り私たちの生活の中で使われているプラスチック製品が細分化されて、大気中を漂っていると考えられる。PS は 5 大汎用性樹脂の一つであり、食品トレイや CD ケースなど日用品の素材である。また、発泡スチロールも PS から作られており、食品の断熱容器の他、建築用断熱材として広く用いられている。そして、アメリカザリガニの消化器官から検出されたポリエチレンテレフタレート (PET) は繊維状であったことから、PET ボトルがリサイクルされて作られた衣料品であると考えられる。

私たちの生活では、さまざまなプラスチックが利用されている。プラスチックは金属と比べて、加工がしやすく価格も安い。しかし、腐りにくいという特徴が、その処分を困難にし、持続可能な社会の形成の妨げとなっている。プラスチックの多くは、使い捨てられ「燃えるゴミ」としてサーマルリサイクルされている。プラスチックを燃やすことは CO₂ の排出量の増加につながり、地球温暖化の原因となっており、リサイクルの在り方が今後の課題である。

マイクロプラスチックの識別・同定には、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) が有効であることがわかったが、自分たちの手でも素材を明らかにするための手段としてナイルレッド (NR) 染色を工夫していきたい。図 17 は NR 染色したプラスチック標本を黄セロファンに通して撮影したものである。

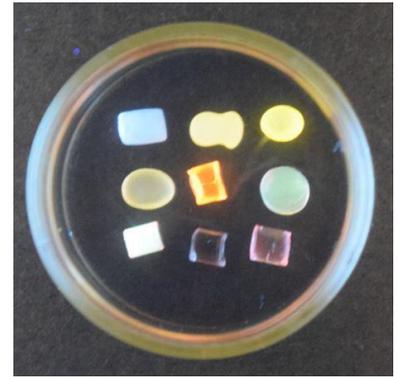


図 17 左上から右に
PET、HDPE、LDPE
PP、PS、PVC
ABS、PMMA、PC

8 謝辞

本研究では多くの方々からご支援、ご指導をいただきました。ハイパースペクトル画像診断技術を用いたマイクロプラスチックの分析や解説して下さった海洋研究開発機構 地球環境部門 地球表層システム研究センター センター長 金谷有剛氏、同じく研究員 朱春茂氏、フーリエ変換赤外線分光分析 FT-IR によるマイクロプラスチックサンプルの分析のデータ解釈をして下さった海洋研究開発機構 地球環境部門 海洋生物環境影響研究センター センター長 藤倉克則氏、同じく松田浩美氏、そして、海洋研究開発機構 地球環境部門 研究推進部 三上垂矢氏にはアウトリーチを担当していただいた。この場を借りて深く感謝申し上げます。

また、本研究の一部は、公益財団法人中谷医工計測技術振興財団からの科学教育振興助成および日本陸水学会東海支部会の研究助成を受けて行いました。

9 参考文献

- 1) Chunmao Zhu et al. Characterization of microplastics on filter substrates based on hyperspectral imaging: Laboratory assessments. *Environmental Pollution Volume 263, Part B, August 2020, 114296*
- 2) 中嶋 亮太・山下 麗 海洋マイクロプラスチックの採取・前処理・定量方法 *海の研究(Oceanography in Japan)*, 29(5), 129-151, 2020, doi:10.5928/kaiyou.29.5_129
- 3) 尾崎 幸洋, 前田桐志 近赤外分光法による非破壊計測 Nondestructive Analysis by Near-infrared Spectroscopy *日本赤外線学会誌 第5巻第2号(1995.12)*
- 4) 杉山 周巳 「分析の原理」19 フーリエ変換赤外分光光度計の原理と応用 一般財団法人 日本分析機器協会
- 5) Won Joon Shim et al. Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. *Marine Pollution Bulletin* 113(2016)469-476
- 6) 西向 虹大ら 染色によるプラスチックの識別に関する研究 大阪府立高津高等学校科学部
- 7) 渡邊 充司ら 課題研究と科学教室を結び付けたマイクロプラスチック調査 静岡県立葦山高等学校