

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2022年5月28日

研究課題	海洋生分解性プラスチック由来のマイクロプラスチックへの 残留性有機汚染物質の吸脱着特性	助成金額
		300万円
ふりがな	ながい かずきよ	研究助成申請年度
研究者氏名	永井 一清	2019年度 ・ 2020年度
所属機関	明治大学理工学部	研究期間
		2020年4月1日～2022年3月31日 (2021年度まで研究期間延長)
役 職	教授	
連 絡 先	〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1 E-mail: nagai@meiji.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

プラスチックによる海洋汚染は、「持続可能な開発目標 (SDGs)」の開発目標 14 番「海の豊かさを守ろう」や G20 等でも国際社会で協力して解決すべき問題と位置づけられている。その一つに、海面や海中を漂う小片化したプラスチック製品を海洋生物が誤飲誤食し、窒息死や栄養吸収阻害をもたらしている問題がある。後者においては、当研究グループで海藻成分由来の可食可能なプラスチック包装の研究も進めている^{1,2}。

微細化されたマイクロプラスチック (以下 MP と略記する。) を含む小片表面に残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants、以下 POPs と略記する。) が吸着した固体では、POPs が魚等の体内に吸収されることが懸念されている。さらにその魚を人間が食べた際にその人間に POPs が吸収されるという、過去の水俣病を連想させられる負の連鎖への懸念が挙げられているからである^{3,4}。仮説として現実に起こりえる可能性があるが、科学的に未解明な点が多く、リスク評価のための十分な知見も得られていない現実がある。

また、自然災害などで非意図的に自然環境中に流出した場合のリスク低減の一つとして、海洋生分解性プラスチックの利用が挙げられている。しかし生分解させる微生物が都合よくいるとは限らない。また、生分解により瞬時に二酸化炭素と水にまで分解するわけではなく、漂いながら固体の形状のまま微細化する過程を必ず経る。つまり完全な解決策にはならないが、現在の科学技術レベルにおいては、リスク低減の一つとして有効であることから各国で導入が進んでいる。

海洋生分解性を有するプラスチックは、脂肪族ポリエステルである。脂肪族ポリエステルの中にはポリ乳酸のように人間が管理できるコンポスト化 (堆肥化) 条件では生分解するが、土壌や海水で必ずしも生分解しないものもある。つまり自然まかせでは、生分解する微生物がいるかどうか、またいたとしても生分解するための温度などの条件が満たされるかどうか保証できないことも事実である。

ここで本研究において、水存在下におけることから脂肪族ポリエステルの加水分解速度に注目した。化学合成で用いる重縮合は可逆反応である。エステル結合の平衡定数が 0.1~10 程と、例えばナイロン等のアミド結合の

平衡定数 300~400 と比べても非常に小さく、水存在下では何かしらの作用で加水分解してモノマーとなる。さらに加水分解したモノマーが生物に対して安全な化合物であればよいと考える。本研究では、Poly(D, L-lactide-co-glycolide) (以下 PLGA と略記する。) に着目した。図 1 に化学構造を示す。このモノマーは天然に存在する乳酸とグリコール酸 (GA) であり、両ホモポリマーが外科手術の生体吸収性縫合糸として利用されるように人体においても安全性が確認されているからである。繰り返しになるが、必ず固体の形状のまま微細化する過程を経るため、想定できる自然環境条件とそこに起こりうるリスクの確率論も考慮に入れる必要もあるが、PLGA はリスク低減のための材料の一つと考える。

本研究では、プラスチック包装を念頭におき、乳酸とグリコール酸の組成比を変えた PLGA フィルムに対する POPs モデル化合物 (tetrachloroethylene (TCE)、1, 2, 4-trichlorobenzene (1, 2, 4-TCB)、1-bromonaphthalene (1-BN) の水溶液の吸着挙動を研究した。POPs モデル化合物の化学構造を図 1 に示す。

図 2 に 25°C における既存のポリ乳酸を基準と置いた際の PLGA フィルムの GA 含有量と POPs モデル化合物水溶液の重量増加を示す。純水と比較して POPs モデル化合物水溶液の重量増加が大きいことから、水溶液では POPs モデル化合物の方が作用し易いことが明らかになった。実験に用いたフィルム表面に、仮に POPs モデル化合物が単層のラングミュア吸着したと仮定した吸着量の 1000 倍以上多い量であった。測定に重量法を用いたこともあり、このことはフィルム内部にも吸収されたことを物語っている。PLGA フィルムの広角 X 線回折パターンでは POPs のサイズよりも広い空間領域があり、ここに POPs と水の両分子が吸収できる。また、実験前後のフィルムの全反射型フーリエ変換赤外吸収スペクトルに変化がなかったことから物理的な作用と見て取れる。また POPs モデル化合物はフィルム内部への水の吸収量の増大を引き起こしている。このことは、フィルム表面からだけでなくフィルム内部からの加水分解が促進される可能性を示唆していることになる。

吸着と吸収が同時に起こることを収着という。図 2 より、収着量は 1-BN > 1, 2, 4-TCB > TCE > 純水の順序であった。一般的に収着では、溶解度パラメータを用いて議論するが、マクロ的な視点となる。分子軌道シミュレーションに着目し、各分子のポテンシャルマップの分布を詳細に解析し、静電引力が作用する度合いを細分化し PLGA と POPs の各部位の関係を見出した。理論的にはエステル結合と POPs は作用し易いが、乳酸ユニット由来のメチル基の嵩高さによる立体構造により POPs が作用し難い場合もあることを見出した。図 2 において、組成比と重量増加との間に、単純な比例関係が得られなかった要因とも考えられる。

POPs が PLGA フィルムに対し収着することは実験結果から明らかである。また収着量は平衡に達したことから、無限に起こるわけでもない。今後、POPs のフィルム表面からの脱着やフィルム内部からの徐放の研究を組み合わせることで、環境中の MP のリスク推測シミュレーションモデルの構築に貢献できる。

【参考文献】

1. N. Shimanuki et al., Effects of counter cations on the water vapor sorption properties of alginic acid and alginates, *J. Appl. Poly. Sci.*, doi.org/10.1002/app.49326 (2020).
2. N. Hirota and K. Nagai, Helical structures and water vapor sorption properties of carrageenan membranes derived from red algae, doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100200 (2022).

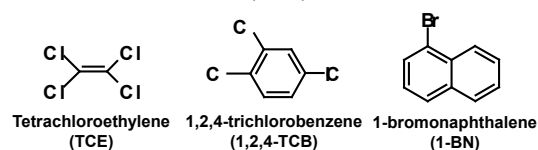
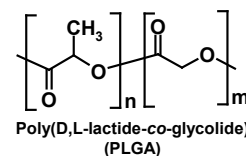


図1 本研究で用いた実験試料の化学構造

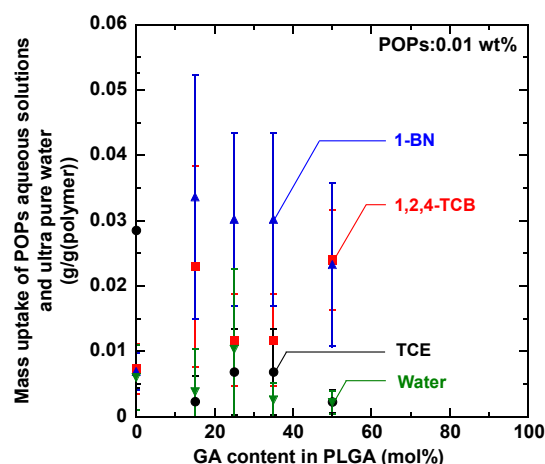


図2 25°CにおけるPLGA中のGA含有量と

3. E. Besseling et al., Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the Lugworm *Arenicola marina*, Environ. Sci. Technol., 47, doi.org/10.1021/es302763x, 593-600 (2013).
4. A. Andrady, Microplastics in the marine environment, Marine Pollution Bulletin, 62, doi:10.1016/j.marpolbul. 1596-1605 (2011).

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

自然環境中に放出されたプラスチックの中で大多数を占めるものが「容器包装」であることが、国連環境計画等の公的なレポートで明らかになっている。地球規模の課題へ適切かつ効果的な対策を講じるためには、第一に正確な科学技術データの収集が求められる。

当研究グループでは、石油由来プラスチック、植物由来プラスチック、生分解性プラスチックのMPに対するPOPsの吸着・脱着のデータを蓄積、同現象のメカニズムを解析し、同現象の理論を解明することで、環境中のMPのリスク推測シミュレーションモデルの構築に必要な研究成果を提供し、それに続くプラスチック包装の材料設計指針や業界ガイドラインの作成に貢献する研究を進めている。

本研究成果では、POPsはフィルム表面への吸着だけでなくフィルム内部へも吸収され、同現象は分子間力だけで議論はできず、立体構造を考慮する必要がある事例があることを明らかにしている。「1. 研究成果の概要」でも述べたが、今後、POPsのフィルム表面からの脱着やフィルム内部からの徐放の研究を組み合わせることで、環境中のMPのリスク推測シミュレーションモデルの構築に貢献できる。

MP問題に限らずプラスチック包装から見た海洋プラスチックごみ問題は、下記「3. 実績」の「解説1」としてまとめている。プラスチック包装が「科学技術面から取り組めること」だけでなく「科学技術面から取り組めないこと」もあることを示し、具体的な事例として人為的に行われるポイ捨て・不法投棄問題などにも触れている。包装産業や学会の努力だけでは完全な解決は困難であることも述べ、包装産業や学会から提言や声明を出していくことも提案している。

本研究は、自然災害などで非意図的に自然環境中に流出した場合のリスク低減のための研究課題である。生分解性プラスチックならポイ捨てや不法投棄をしても自然に負荷が掛からないということでは無い。プラスチック包装に限らず、紙、缶、ビンなども含め自然環境中に排出して良い容器包装は一つもなく、使用後は人間の手で回収して適切に処理する必要がある。一般の方々へ容器包装を正しく利用していただくための啓発活動が大切であることも、ここで述べておく。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績

【学会発表】

1. 藤井智也, 永井一清, ポリ乳酸-グリコール酸共重合体膜の水蒸気収着特性, 第30回日本包装学会年次大会, 2021年7月1日~2日, オンライン開催.

【招待講演】

1. 永井一清, SDGsとプラスチック包装, 日本食品工学会第22回年次大会, 2021年9月8日, オンライン開催.
2. 永井一清, SDGsの観点からプラスチック問題を考える, 第26回高分子分析討論会, 2021年10月28日, オンライン開催.
3. 永井一清, プラスチック問題と科学教育, 高分子学会第5回神奈川地区講演会, 2021年12月10日, オンライン開催.

【解説】

1. 永井一清, プラスチック包装から見た海洋プラスチックごみ問題, 日本包装学会誌, 30, 89-100(2021).
2. 永井一清, 食品包装用プラスチックフィルムとガスバリア性発現メカニズム, 成形加工, 34, 118-122, doi.org/10.4325/seikeikakou. 34. 118(2021).