

# 珪藻による海洋マイクロプラスチック の分解

小池紘民<sup>1)</sup>、佐藤和彦<sup>2)</sup>、広瀬治子<sup>3)</sup>、磯辺篤彦<sup>4)</sup>

1) Hmicroscopy

2, 3) 帝人(株) 構造解析センター

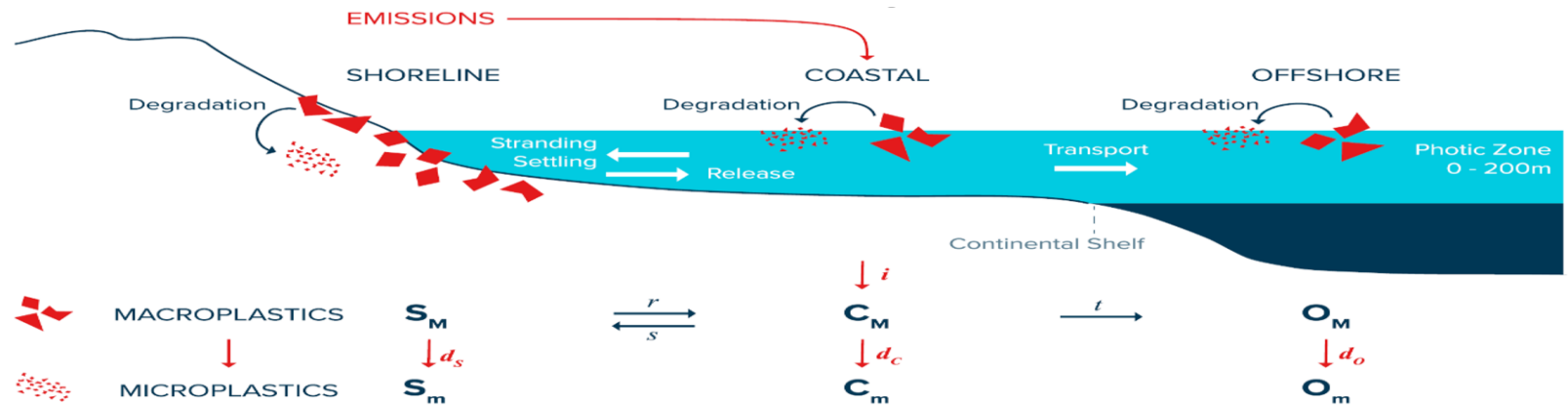
4) 九州大学 力学研究所

Present address: 2) Hachioji, Tokyo , 3) JEOL Ltd

# 目 的

- 2014年に、マイクロプラスチック(MPs)のMissing Sinkの問題がEriksen等により提唱されて以来、多くの研究者により、マイクロプラスチックの分布と拡散のメカニズムが解明されてきました。最近では、Koelmens、Lebreton、Isobe等により、MPsの分布の半定量的な取り扱いまでが行われるようになってきました。しかしながら、微細化のメカニズムに関しては、海洋環境での培養液の濃度が実験と比較して低いなど、分解速度が遅いことから、微生物によるMPsの分解が諦められて以来、太陽光による化学劣化と風や波浪による機械的な摩耗が微細化のメカニズムの主原因と考えられています。最近になり紫外線照射により、ポリマー表面からのナノ粒子の放出が言われていますが、この現象は、従来の化学劣化のミクロスコピックな解釈とも考えられます。現状の考えでは、PEは海洋で100年以上存続し、Pabortsava等の言っている大西洋の海中に浮遊する $100\ \mu\text{m}$ 以下の大量のMPsの存在やKoelmens、Isobe等の言っている3年消滅説を説明できる状況にはありません。
- 我々は、MPsの微細化の問題を調べるために、Cozar や Isobeらによって指摘された、MPsのサイズ分布において、予測値とのずれが顕著になる1mmの大きさに注目して、1mm前後の大きさのMPsを走査型電子顕微鏡(SEM)を用い詳細に観察しました。ポリマータイプの分析にはSEMの機能であるカソードルミネッセンス(CL)とラマン分光を採用しました。

# Missing Sink の変遷



Lebreton et al., *Scientific Reports*, 2019

2014 Eriksen et al.,

Missing Sinkの提唱

2016 Sherrington,

海底堆積説

2019 Lebreton et al.,

海岸堆積説

2020 Pabortsava & Lampitt,

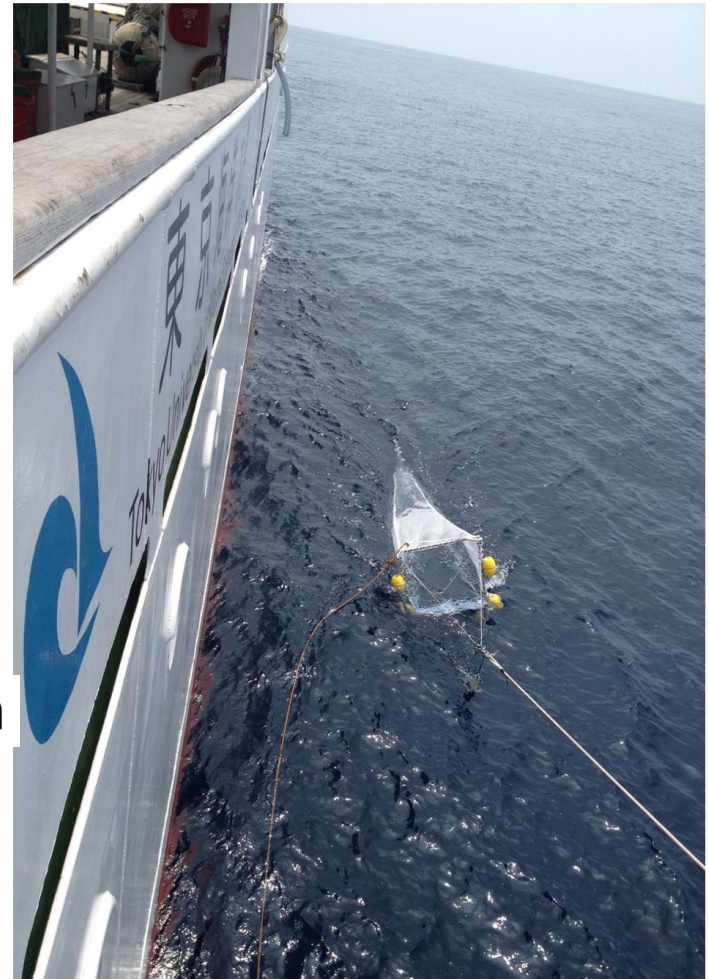
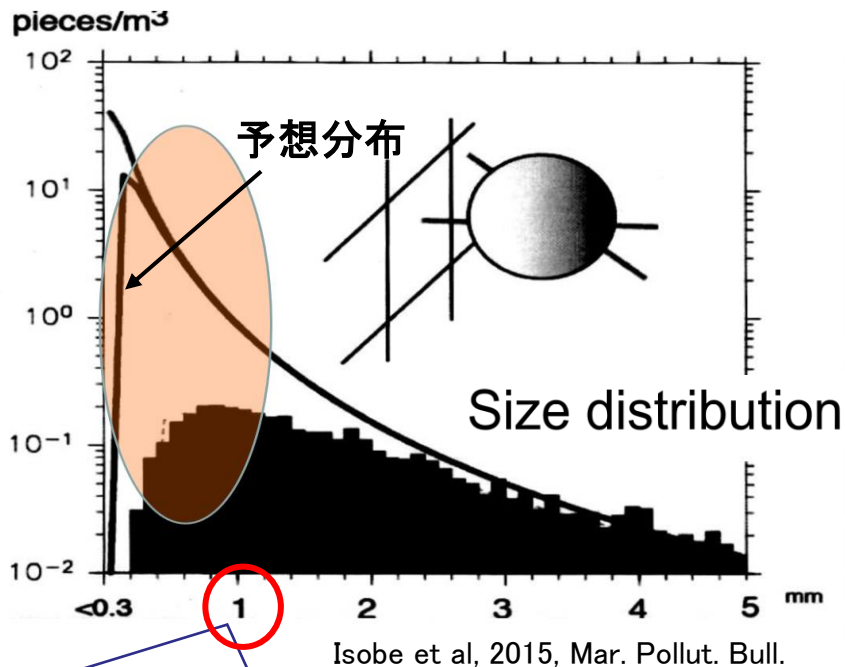
海中浮遊説

2022 Isobe & Iwasaki,

海岸堆積説

# 微細化のメカニズム

- ① 微生物による分解
- ② 太陽光による化学的劣化
- ③ 風・波浪による機械的摩耗
- ④ 紫外線によるナノ粒子の放出



約1mm前後のマイクロプラスチックに注目

# 今回観察した70個の 海洋マイクロプラスチック

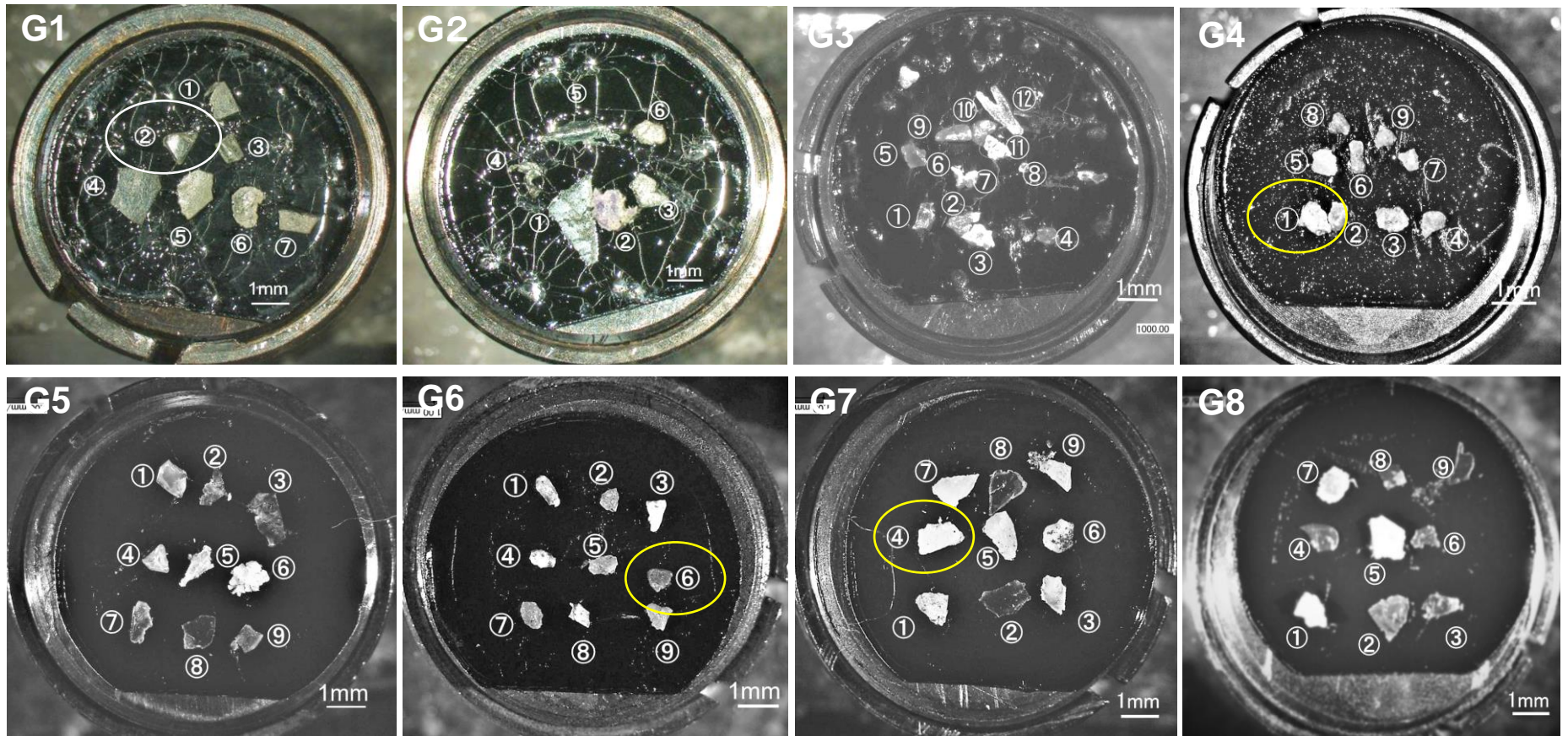
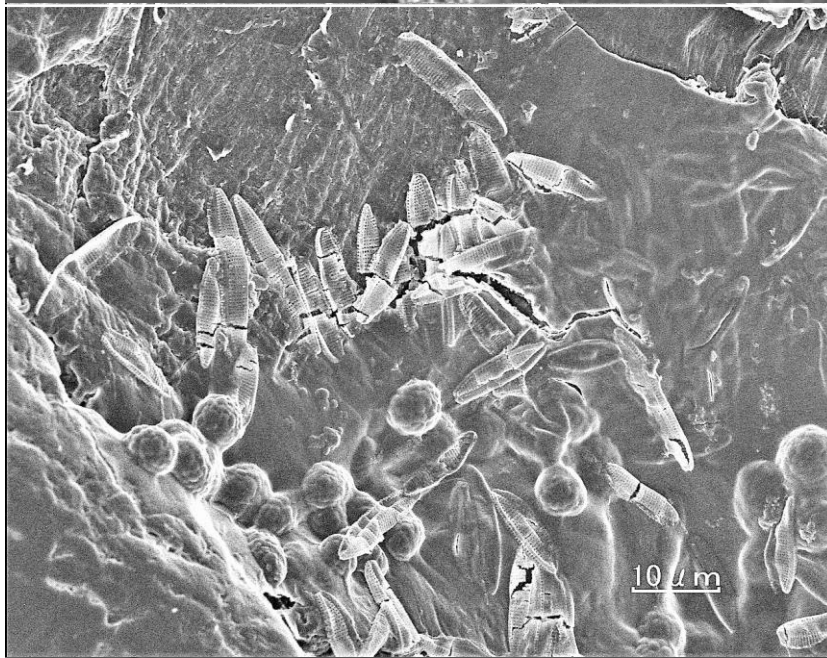


Fig. 1 宮城県金華山沖、東方約100kmの海域で採取したMPsの中から、約1mm前後の大きさのMPを無作為に70個選び、8個のSEMの試料台にのせ測定した。

# Pelagic micro plastic of polyethylene

Fig. 2 MPs  
の先端の表面  
が剥がれ、MPs  
の内部に珪藻  
が住み着いて  
いるのが分かる  
。

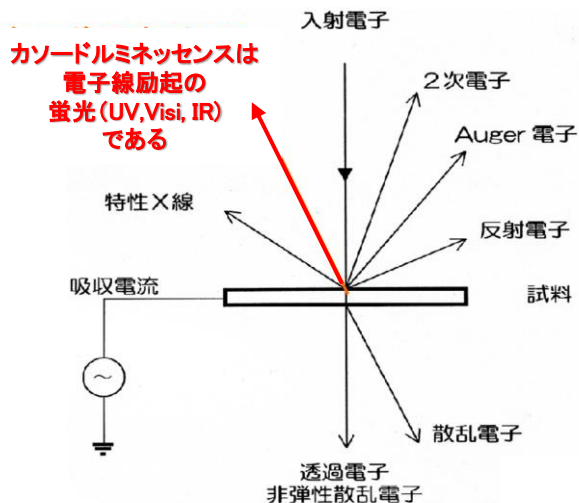


200 μm  
x 80

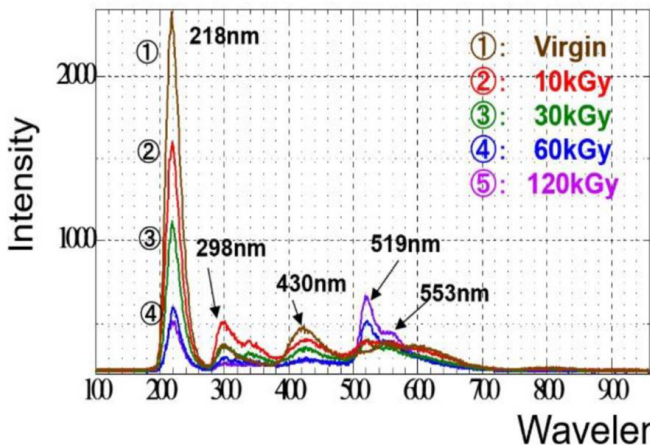
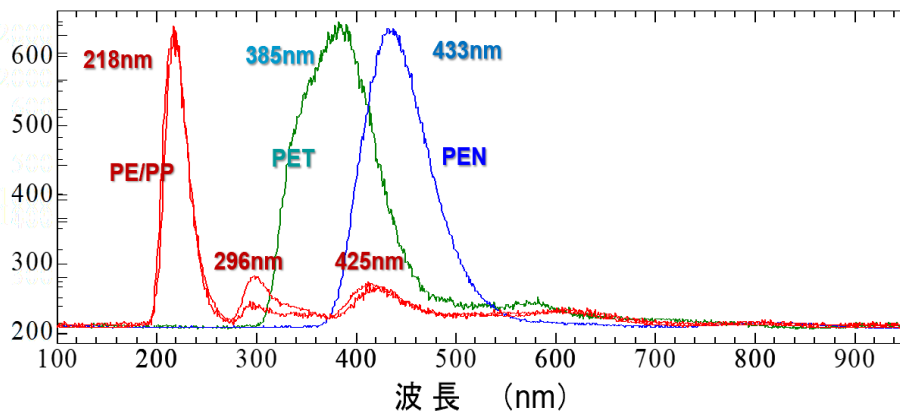
SEI PC-std. 5 kV

001041

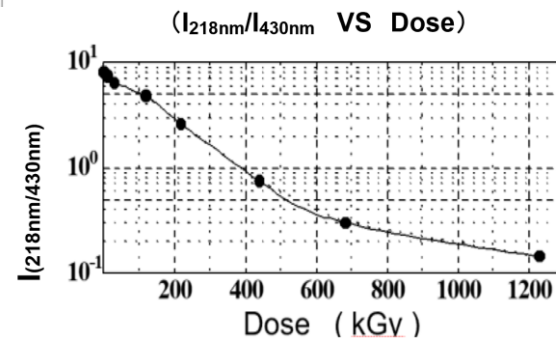
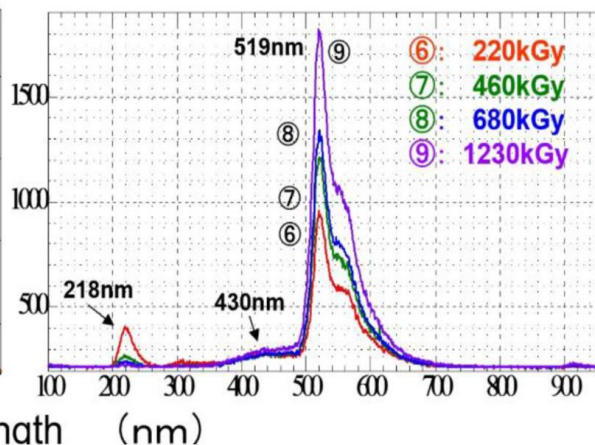
# SEM カソードルミネッセンスによる分析



ポリマーの識別が可能である



PEの放射線( $^{60}\text{Co}\gamma$ 線)劣化スペクトル



劣化の指標

Fig. 3 PEは劣化すると218nmの発光が急激に減少し、新たに519nmの発光が現れる。

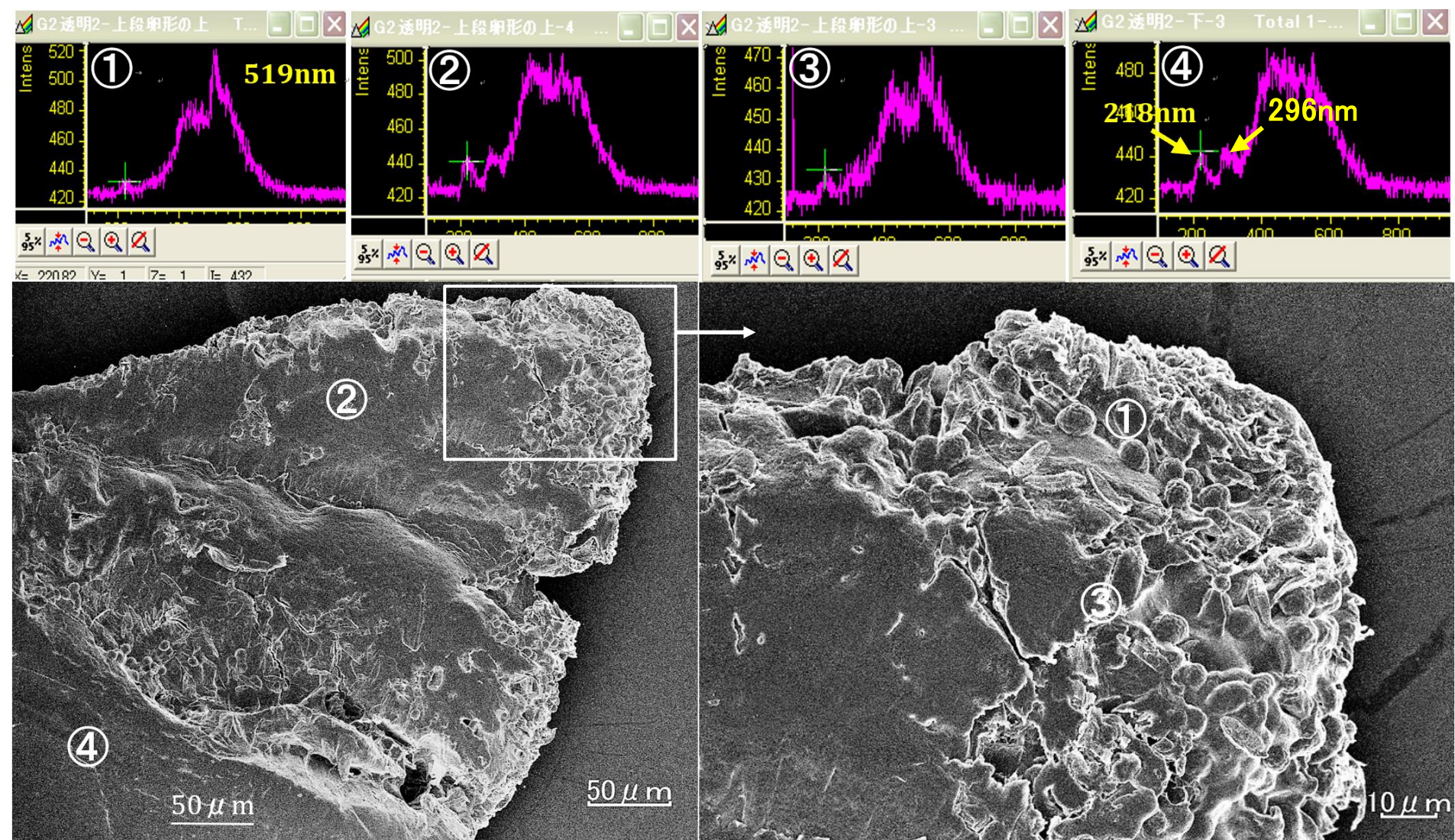


Fig. 4 このMPsはPEの特長である218nmと296nmに発光を持ち、劣化の進んだ点①では519nmの発光を示し、PEであることを示している。点①はMPsの内部であるが、MPsの外表面である④よりも劣化が進んでいる。下図の①-④は分析点を示している。



## Fig. 4 の説明

- 点④のMPsの表面でも、218nmのピークがかなり減少しており、このMPsはかなりの劣化が認めらる。採取されるまで、長期間太陽光に晒されてきたことを物語っている。
- 通常、MPsは内部より、太陽光に暴露される外表面が一番劣化しているはずである。このようにMPsの内部の方が劣化が進んでいることは、珪藻などの微生物により内部が変性・分解されていることを示していると考えられる

# Pelagic micro plastic of polypropylene

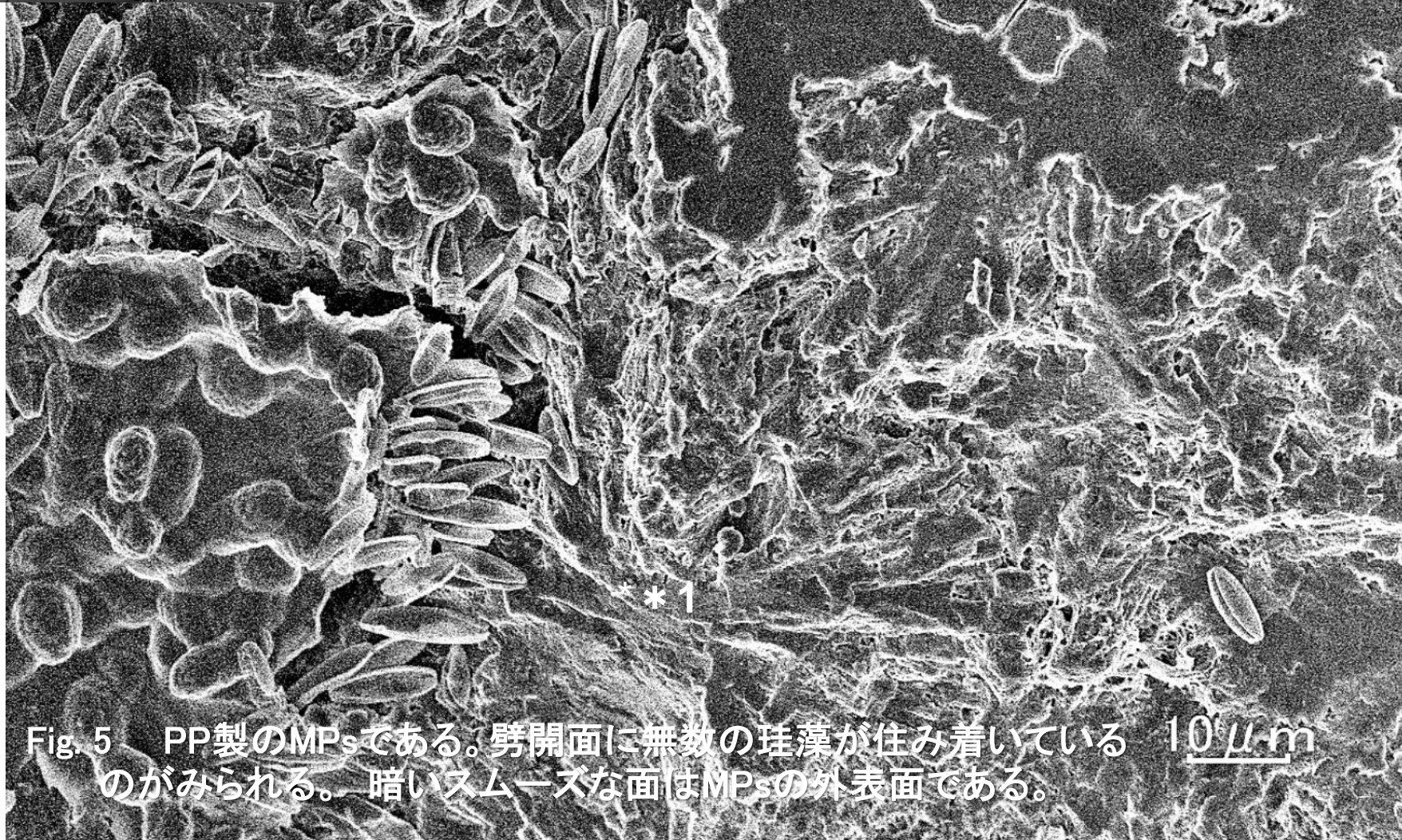
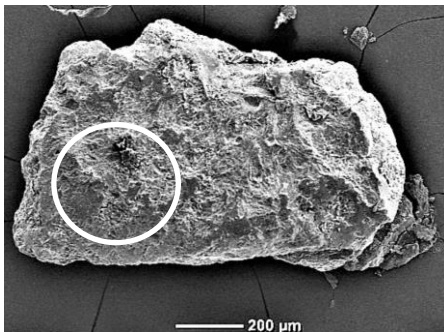
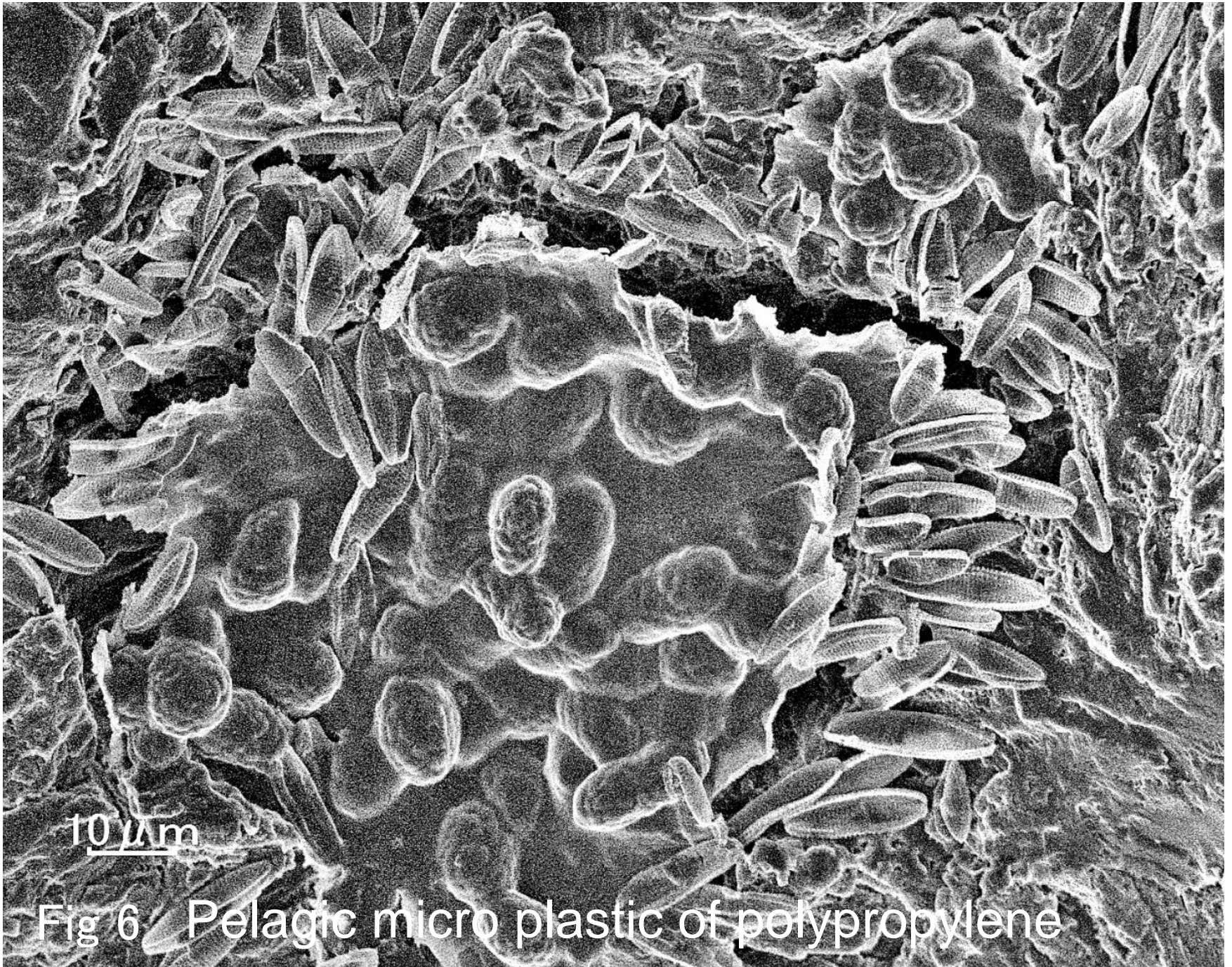


Fig. 5 PP製のMPsである。劈開面に無数の珪藻が住み着いている 10 $\mu\text{m}$  のがみられる。暗いヌメースな面はMPsの外表面である。

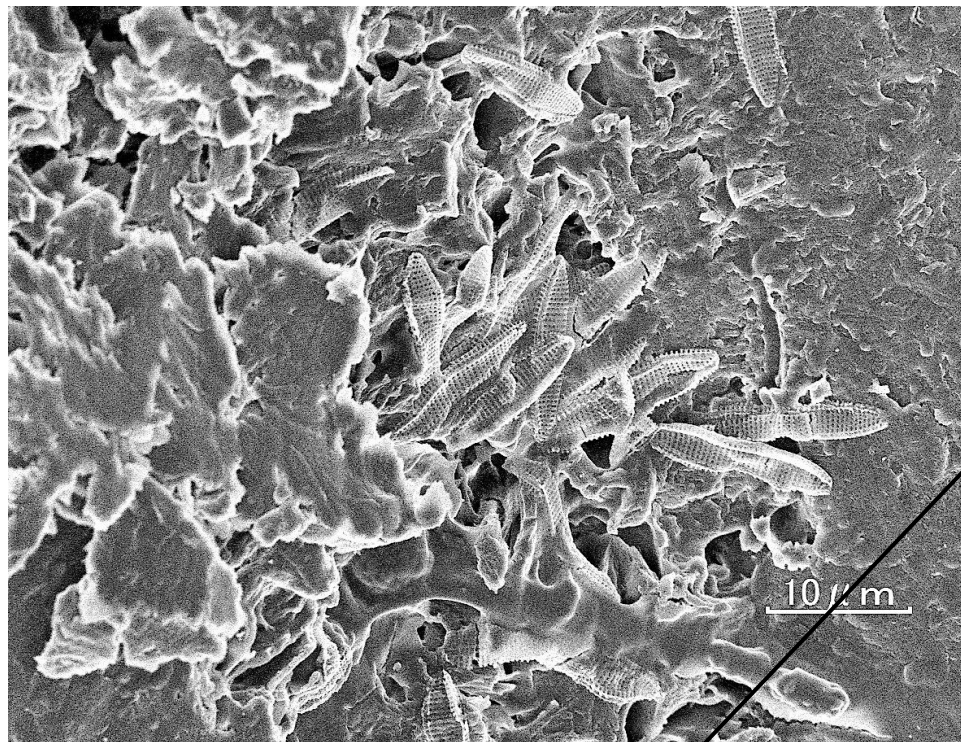


10  $\mu$ m

Fig 6 Pelagic micro plastic of polypropylene

## Fig. 6 の説明

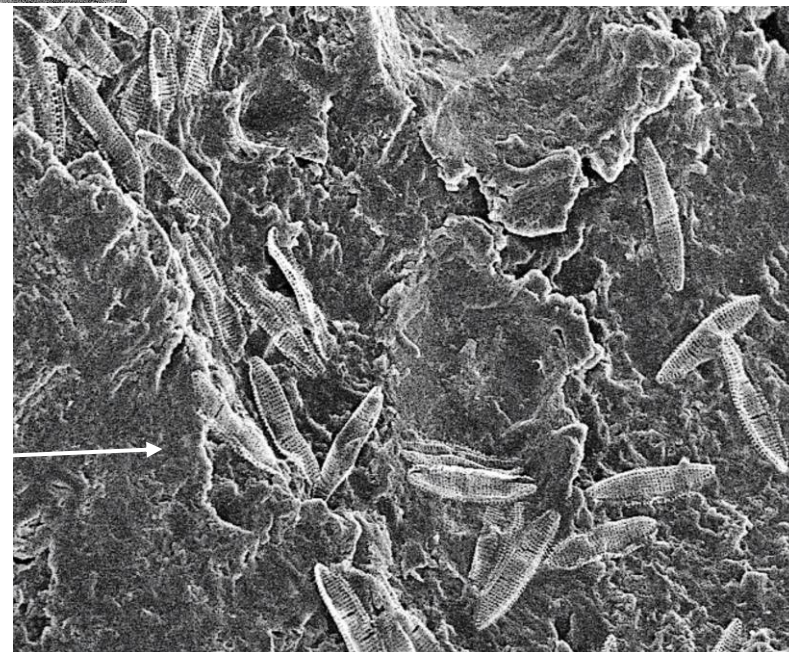
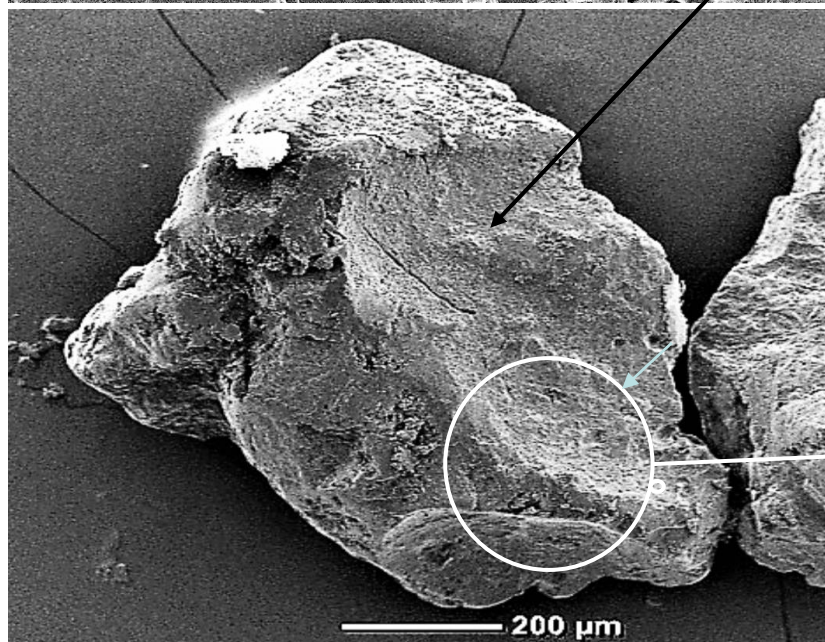
Fig.5の左下の拡大像。この像を見ていると、獲物に食らいついたピラニアのように、あたかも珪藻がマイクロプラスチックを食べているのではないかと錯覚を起しますが、珪藻は光合成植物プランクトンであり、付着の際に分泌する粘液に分解酵素が含まれていたのか、または海洋は多様性に富むため、バクテリアなど他の微生物との複合作用により複数段回のプロセスで分解されたのかと思われる。



剥がれる前の表面  
ややチャージアップ気味である。

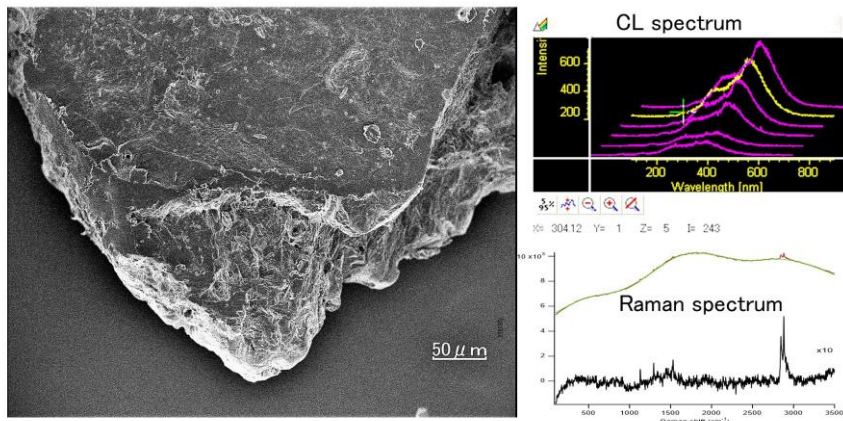
再コーティングの際、  
珪藻で分解された表面の  
一部がごっそりと剥がれ窪  
みができ、窪みの内部に  
も珪藻が認められた。

MPsの内部、奥深くにも、  
珪藻が住み着いているこ  
とが分かった。

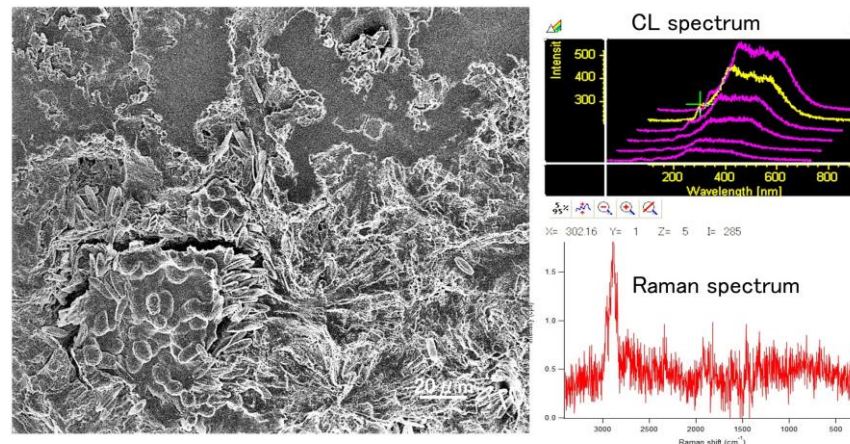


# 測定結果

Sample number: G6⑥/49-PE



Sample number: G7④/56-PP



ポリマーの種類	個数	微生物付着数	付着率
PE	39	20	51.30%
PP	31	15	48.40%

70個のMPsは、ほとんどがPEとPPであり、PEとPPに対しての微生物の付着率もほぼ50%で差がなかった。

# 観察のまとめ

今回、無作為に選んだ、70個のMPsはほとんどがPEとPPであり、その50%の35個に珪藻などの付着が認められ、分解されていることが分かりました。



『測定したMPsの50%が分解されているということは、遅かれ早かれ、大半のMPsは珪藻などに付着され、分解されるであろう』  
とすることが出来ると思われれます。



事実、黒潮の延長線上にある北太平洋Gyreでは、ほとんどのマイクロプラスチックがバクテリアや珪藻、円石藻などの微生物に付着されていることが報告されています (Carson et al, 2013, Mar Pollut Bull.)。



珪藻は湧昇域に多く生息しています、湧昇域は北極から南極まで広く分布しているため、かなりの量のMPsが分解されていると考えられます。

# 微生物によるプラスチックの分解

- ・ バイオニア的研究

Albertsson et al., 1987, Polym. Degrad. Stab.

物理化学的劣化と微生物分解の相乗作用によるPEの分解を提唱

Ohtake et al., 1993, Nihon Gomu Kyokaishi,

32年間土壌中に埋没していたLDPE製マヨネーズ容器などの緻密な総合的分析

- ・ 多くの総説

Restrepo-Florez et al., 2014, Int. Biodeterioration & Biodegradation

PEを分解する微生物はバクテリアと真菌で珪藻は含まれていない

Montazer et al., 2020, Polymers

化学劣化のような主鎖の開裂が起きているのかは不明であると言っている。

- ・ PEを食べる昆虫

Yang et al., 2014, Environ. Sci. Technol.

前処理無しで、ガの幼虫の腸内の2つのバクテリアが60日間でPEを10%分解

Verdes et al., 2022, Nature Communications

ガの幼虫の唾液の中に数時間でPEを酸化する2つの酵素を特定し主鎖の開裂も主張。

このように、生分解されないとされていたPEに関しても、微生物によるPEの生分解の報告が数多く出始めています。



# プラスチックのリサイクルの現状

日本および欧米の廃プラスチック処理の内訳（万トン）

		総処理量	マテリアルリサイクル	ケミカルリサイクル	サーマルリサイクル	焼却	埋立
日本	2017年	903	211 (23%)	40 (4%)	524 (58%)	76 (8%)	52 (6%)
	2018年	891	208 (23%)	39 (4%)	503 (56%)	73 (8%)	68 (8%)
		総処理量	リサイクル		熱処理		埋立
欧州	2018年	2,910	940 (32%)		1,240 (43%)	—	720 (25%)
米国	2017年	3,537	296 (8%)		559 (16%)		2,682 (76%)

(石丸美奈 2020 共済総研レポート)

サーマルリサイクルと埋め立てでそれぞれ30%と50%を占め、本当の意味でのマテリアルリサイクルとケミカルリサイクルは20%にすぎない。インド、中国、南米などが含まれていないため、比率はさらに大幅に減少するでしょう。サーキュラーエコノミーはその緒に就いたばかりです。

微生物の分野は広大である。新しいプラスチック分解微生物や酵素の発見を通し、遺伝子工学を利用して、バイオレメディエーションのみならずバイオリサイクルへの展開が期待できるであろう。

# これからの展望

- ・ マイクロプラスチックの微生物分解の定量化
- ・ 世界五大 Gyre 調査による新しいプラスチック分解微生物の発見

(Gyreはプラスチック分解微生物の宝庫である・?)

珪藻の同定に関し相談に載っていただいた  
東京学芸大学の真山茂樹教授  
に感謝いたします。

ご清聴ありがとうございました。