

2023.3.5

海洋プラスチックごみ学術シンポジウム 研究セッション

セッションC：生物・生態系影響

オオミジンコを用いた

PCL分解産物の生物影響の解析



宇都宮大学

バイオサイエンス教育研究センター

宮川 一志



# (海洋)プラスチックゴミ問題の解決は急務

## 高分子材料（プラスチック）

軽量で加工しやすく高い安定性を持つため、人々の生活に有用



大量に使用・排出される。安定なので環境中に長く滞留する。



**生物・生態系へ大きな負荷がかかる！**



環境省パンフレット

2022.3 第5回国連環境総会再開セッション  
(UNEA5.2)

法的拘束力のある条約の策定にむけて協議  
**2024年末**までに内容についての合意を目指す

日本が主導的な役割を果たす必要がある

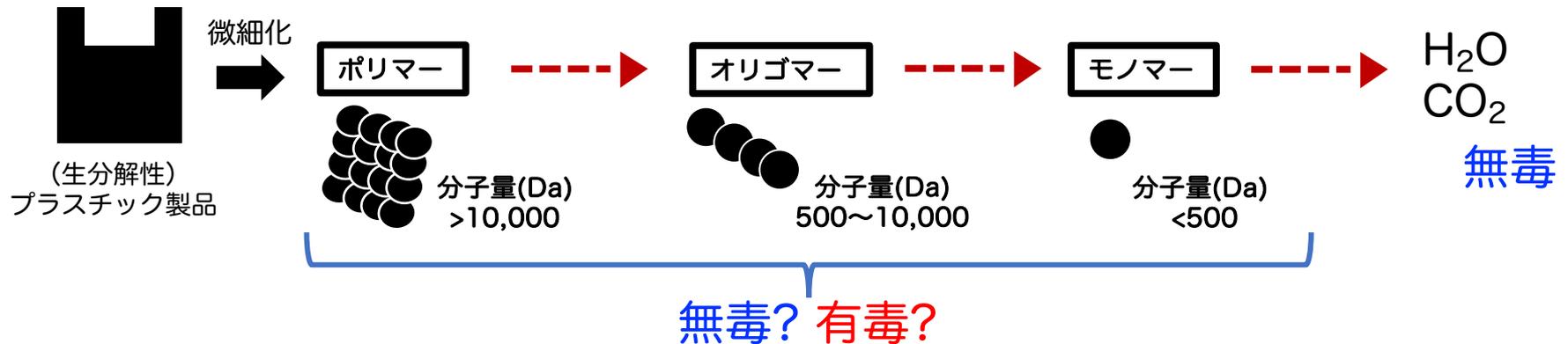


# プラスチックの状態は環境中で変化する

環境中で微生物等に分解される生分解性プラスチックの開発は海洋プラスチック問題の解決に繋がる。



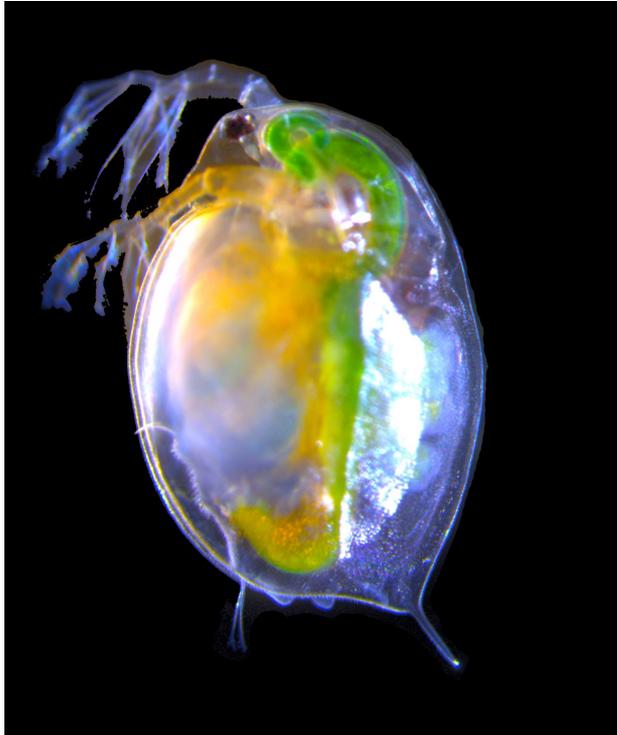
しかし微生物による完全分解までは数ヶ月から数年かかる。  
その間に物性の異なるさまざまな分解産物が生じ生物に取り込まれるはず。



**高分子「分解産物」の毒性試験が必要**



# 環境指標動物ミジンコ



オオミジンコ  
*Daphnia magna*



ミジンコ  
*Daphnia pulex*



ニセネコゼミジンコ  
*Ceriodaphnia dubia*



タマミジンコ  
*Moina macrocopa*

一次生産者：植物プランクトン

↓  
一次消費者：動物プランクトン（ミジンコ）

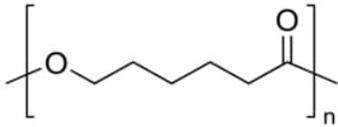
↓  
二次消費者：魚類、水棲昆虫類など

湖沼の生態系はミジンコ無しでは成り立たない！



# PCLおよび分解産物の慢性毒性試験

## ・ポリカプロラクトン (PCL) ←代表的な生分解性プラスチック



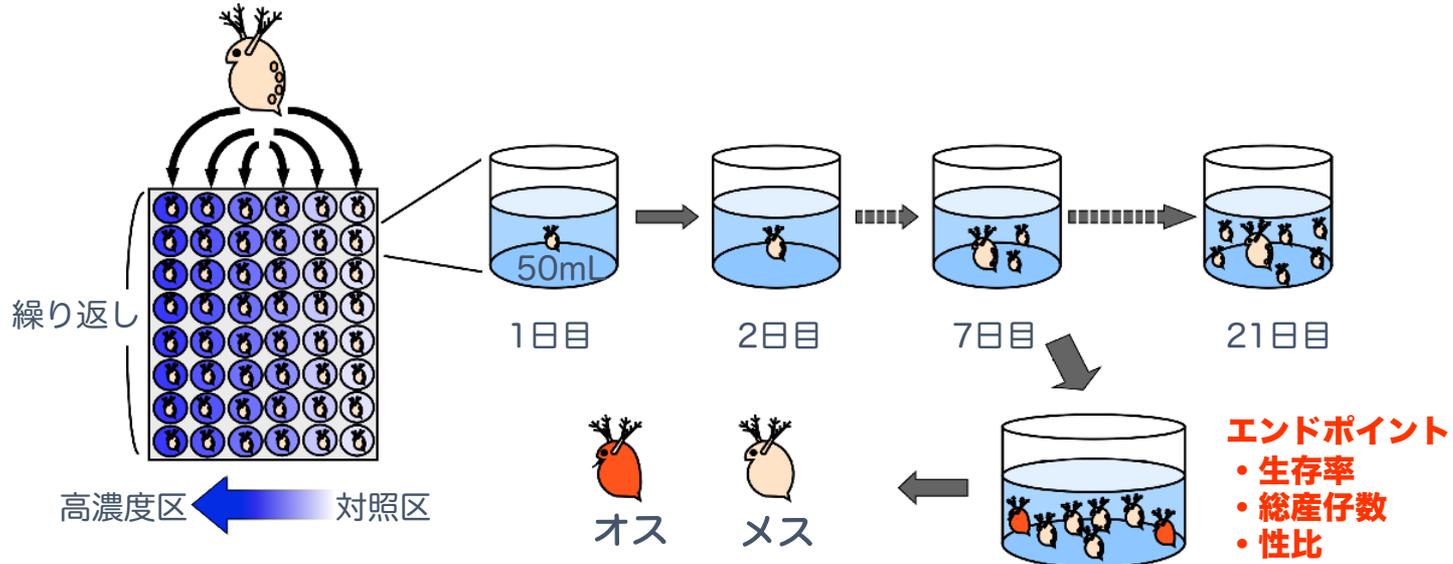
水や一般的な試験用有機溶媒に不溶

ポリマー：市販のもの（分子量約10,000）を微細粉末にして使用

オリゴマー：合成したもの2種を使用（ $n = 10, 4$ ）

モノマー：市販のもの2種を使用

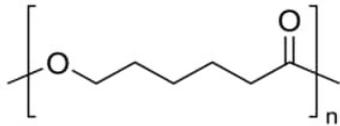
## ・PCLのポリマー、オリゴマー、モノマーをオオミジンコに暴露 (OECD TG211生殖試験)



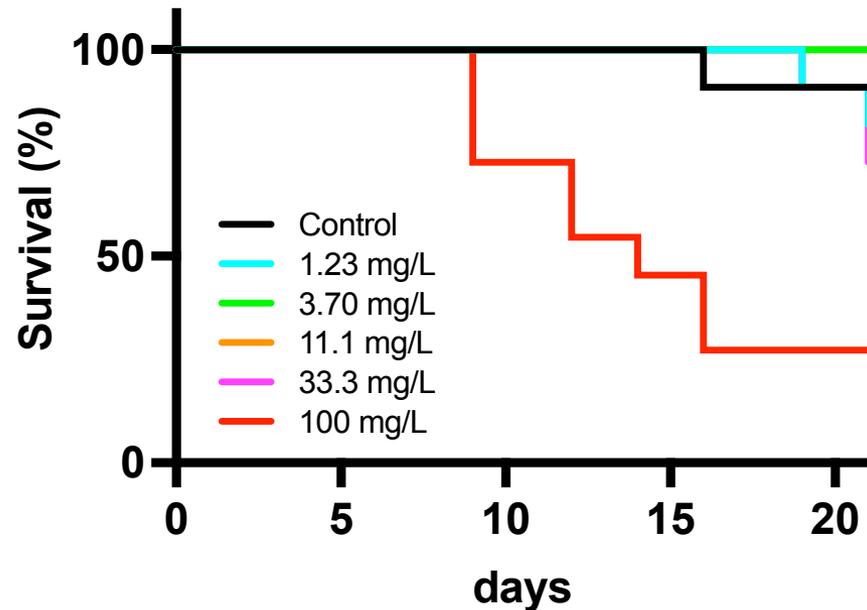
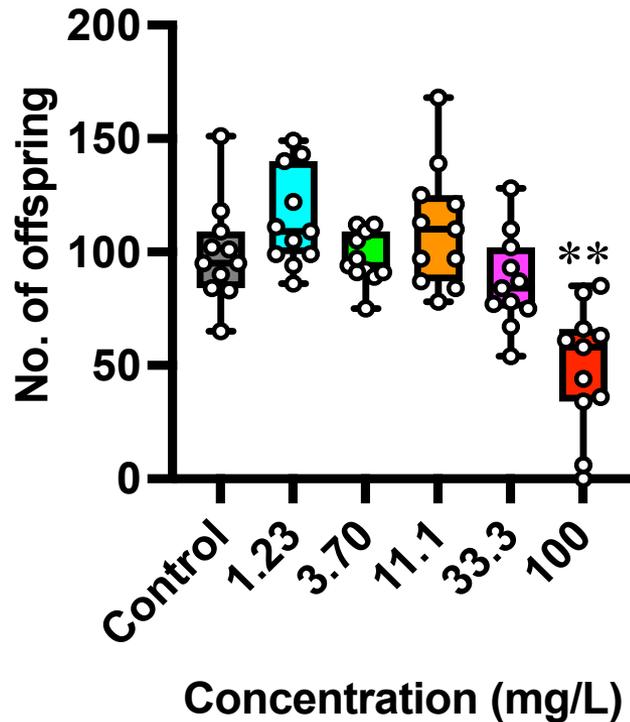
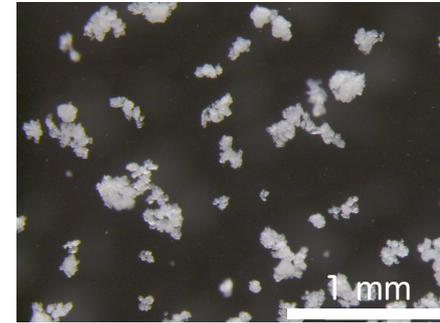


# ポリマーは 33.3 mg/L 以下で無影響

## PCL (ポリマー)



MW  $\approx$  10,000  
水に不溶

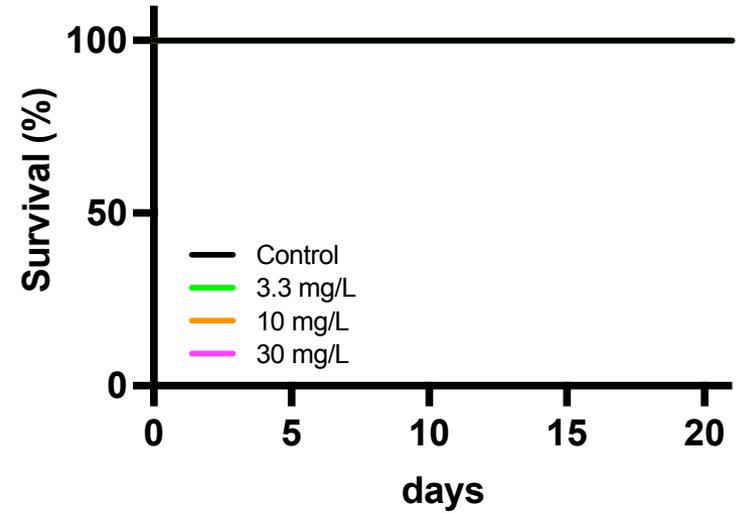
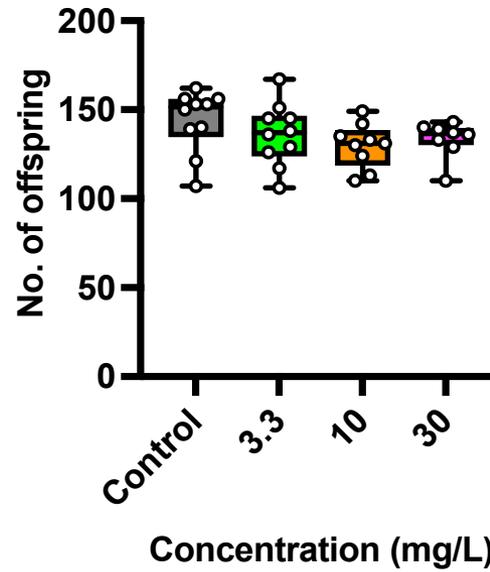
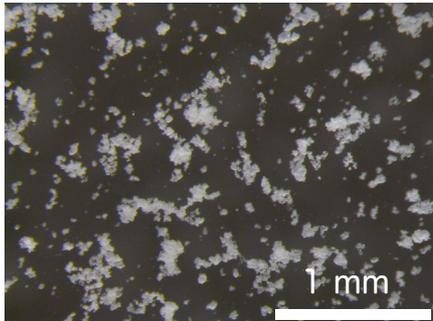




# オリゴマーは 30 mg/L 以下で無影響

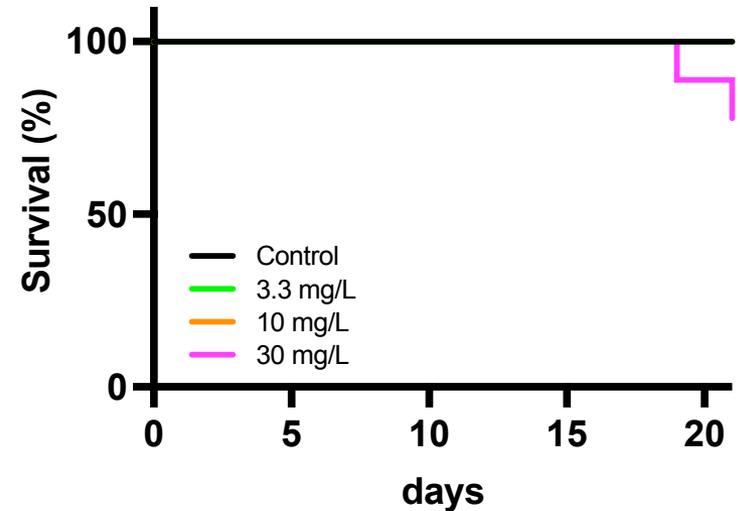
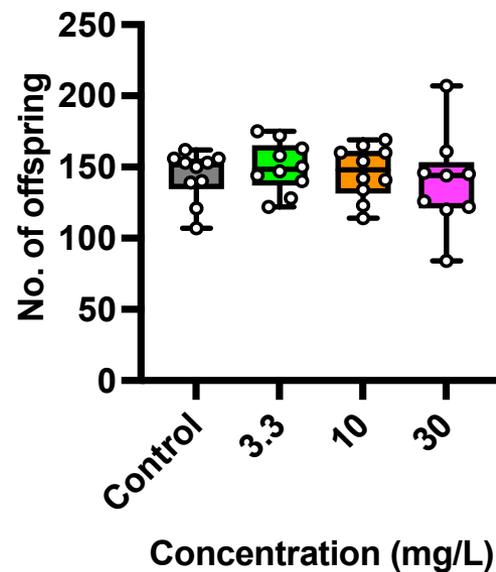
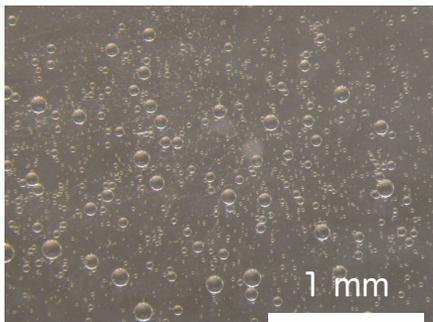
オリゴマー (n = 10)

MW  $\approx$  1,200



オリゴマー (n = 4)

MW  $\approx$  490

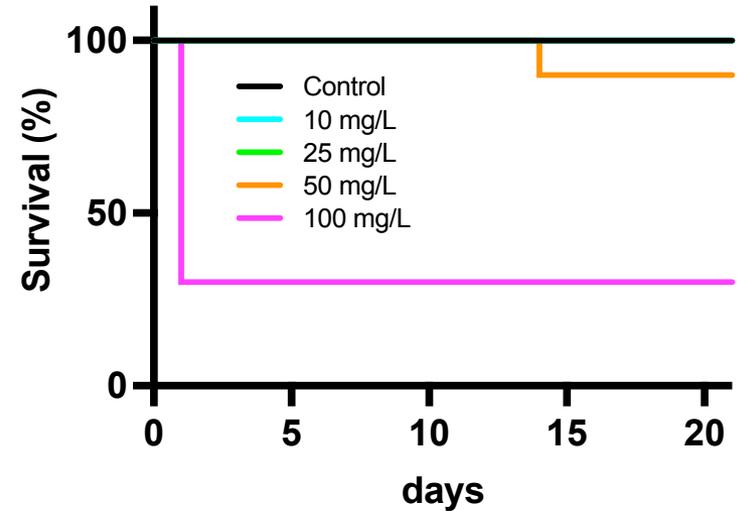
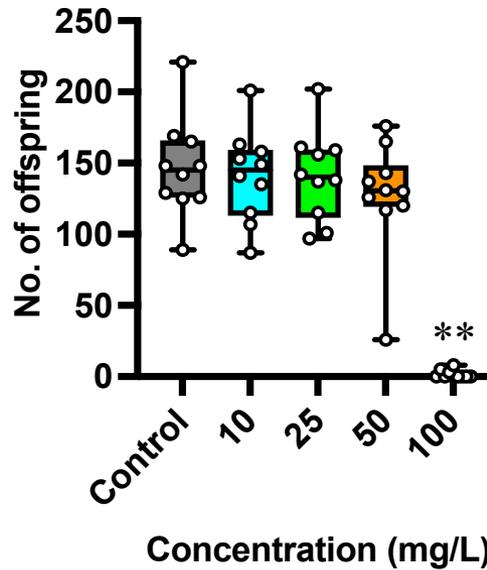
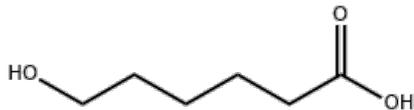




# モノマーは 50 mg/L 以下で無影響

## 6-ヒドロキシカプロン酸

MW = 132

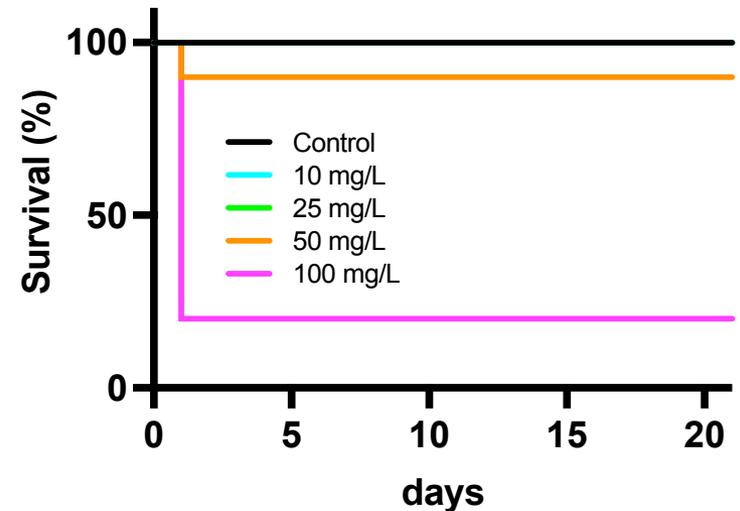
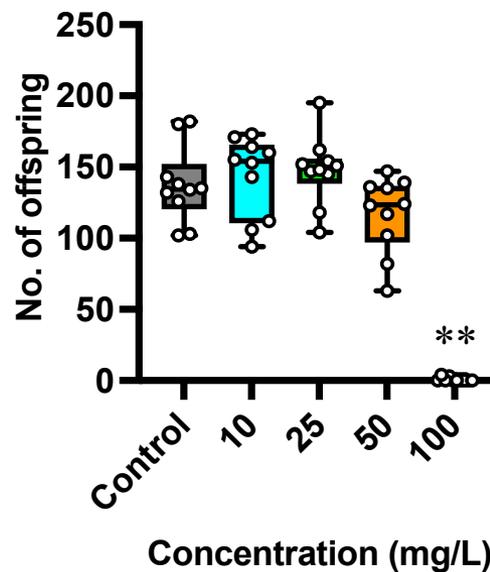
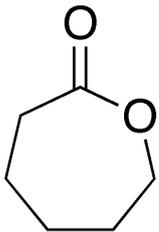


Concentration (mg/L)

Concentration (mg/L)

## $\epsilon$ -カプロラクトン

MW = 114



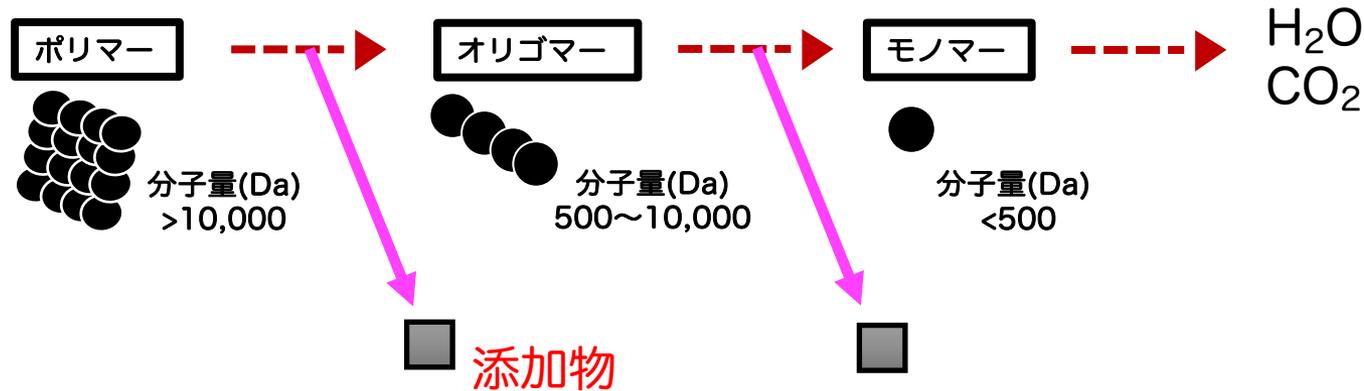
days

days



# PCL試験結果のまとめ

- いずれの状態でも 30 mg/L 程度以下であれば無影響であり毒性は比較的低いと考えられる。
- ポリマーとモノマーともに 100 mg/L で毒性影響が見られたが、溶解性の違いから毒性の機構は異なると予想される。



ポリエステル合成時に添加される加水分解抑制剤  
(カルボジイミド) が流出する可能性がある



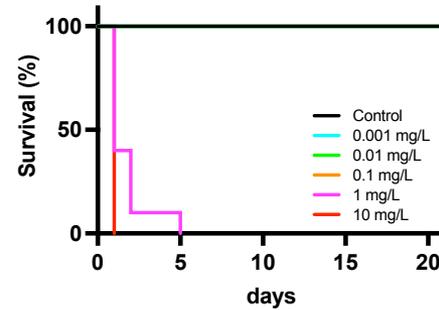
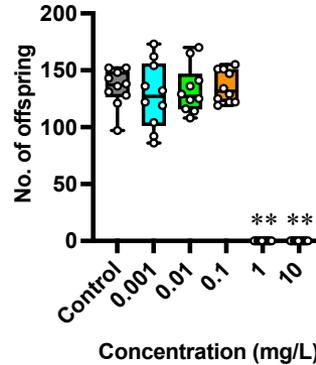
# カルボジイミドは急性・慢性影響あり

## DCC

(ジシクロヘキシルカルボジイミド)

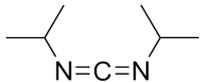


MW = 206

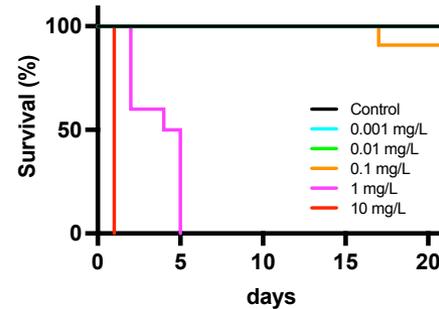
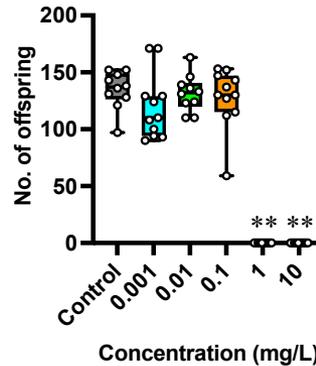


## DIC

(ジイソプロピルカルボジイミド)

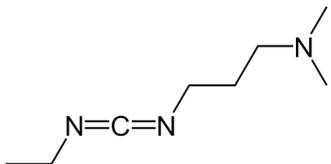


MW = 126

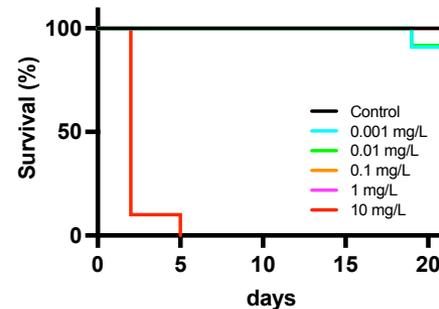
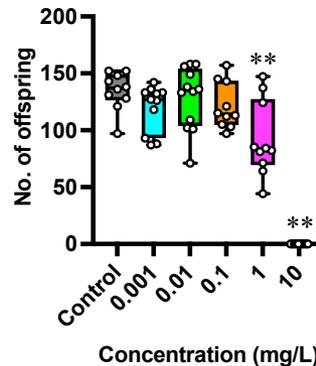


## EDC

(1-エチル-3-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]カルボジイミド)



MW = 155





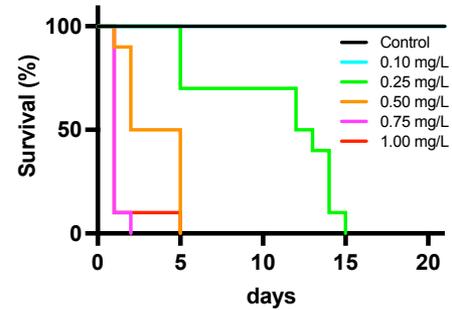
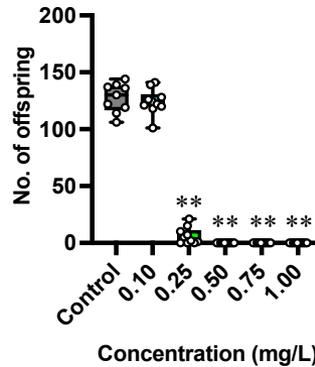
# カルボジイミドは急性・慢性影響あり

## DCC

(ジシクロヘキシルカルボジイミド)



MW = 206

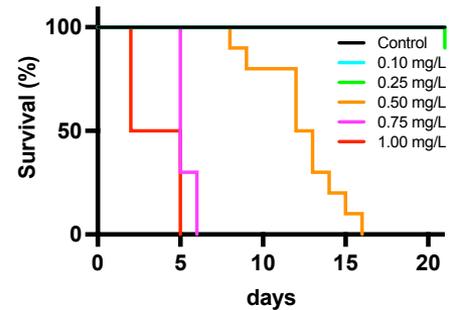
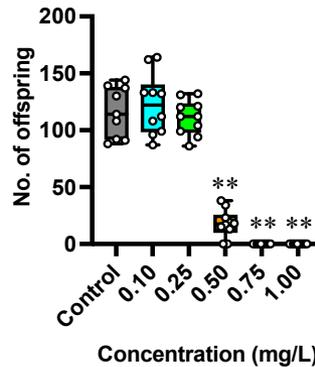


## DIC

(ジイソプロピルカルボジイミド)

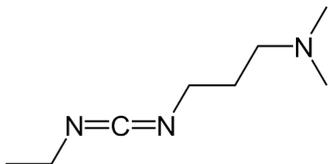


MW = 126

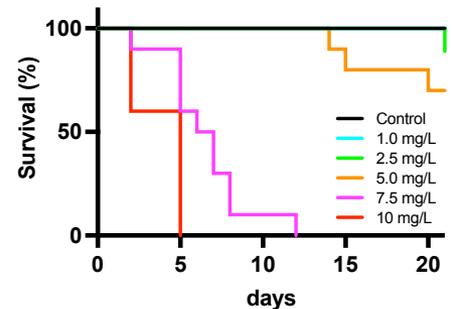
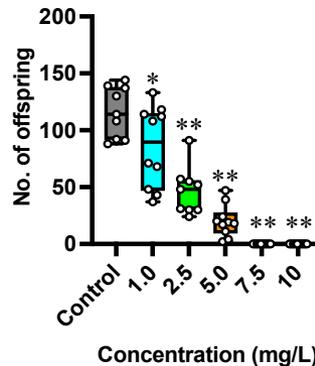


## EDC

(1-エチル-3-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]カルボジイミド)

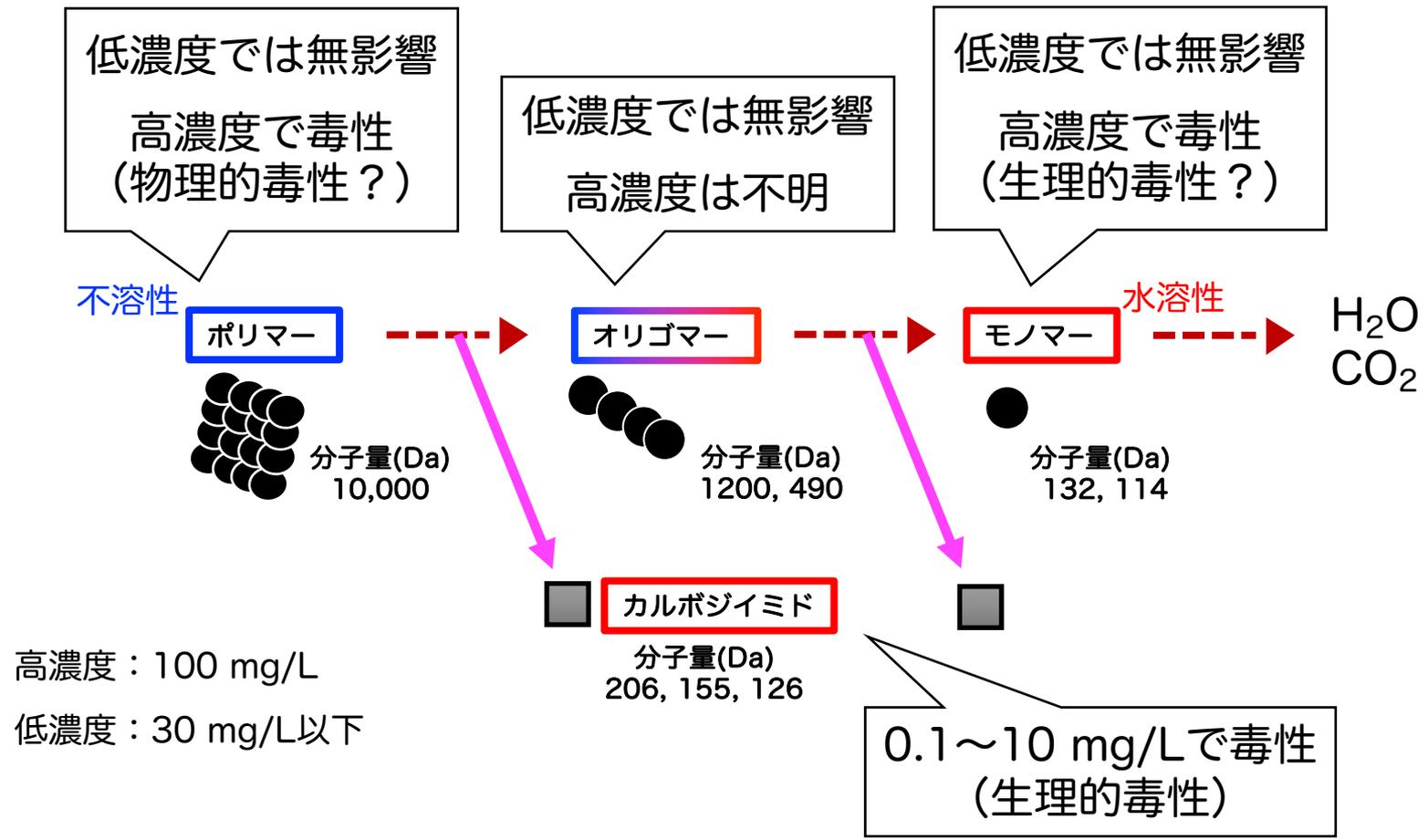


MW = 155





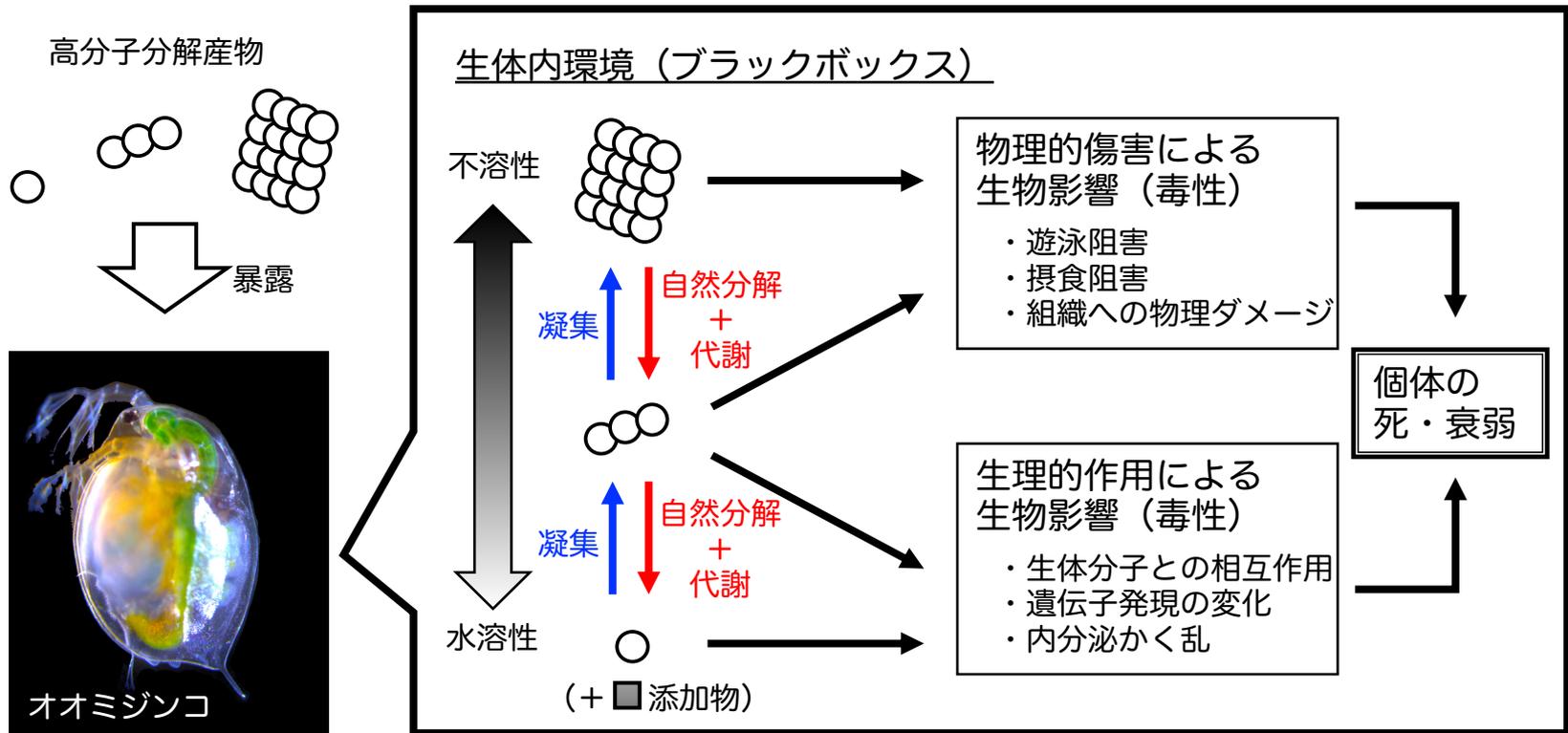
# まとめ：PCL分解産物の生態リスク



いずれも物質も現段階で生態系に与えるリスクは大きいとは言えないが、ミジンコより長寿命の生物体内で蓄積した際に悪影響を発揮するかもしれない。



# 体内で影響を与えている分子の実体は何か？

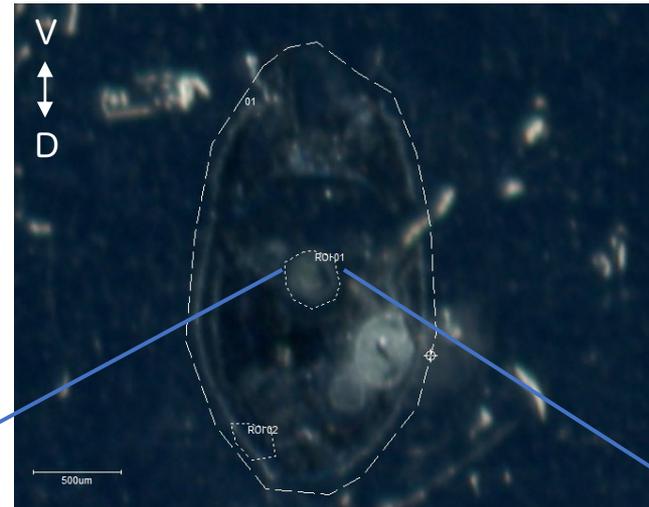
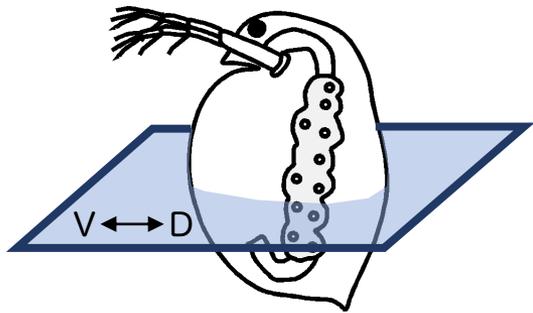


高分子が体内でどのように振る舞うのかを理解する必要がある。

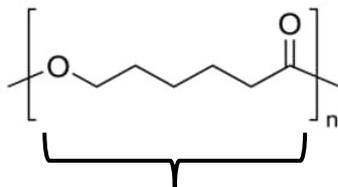


# PCLの生体内局在の解析

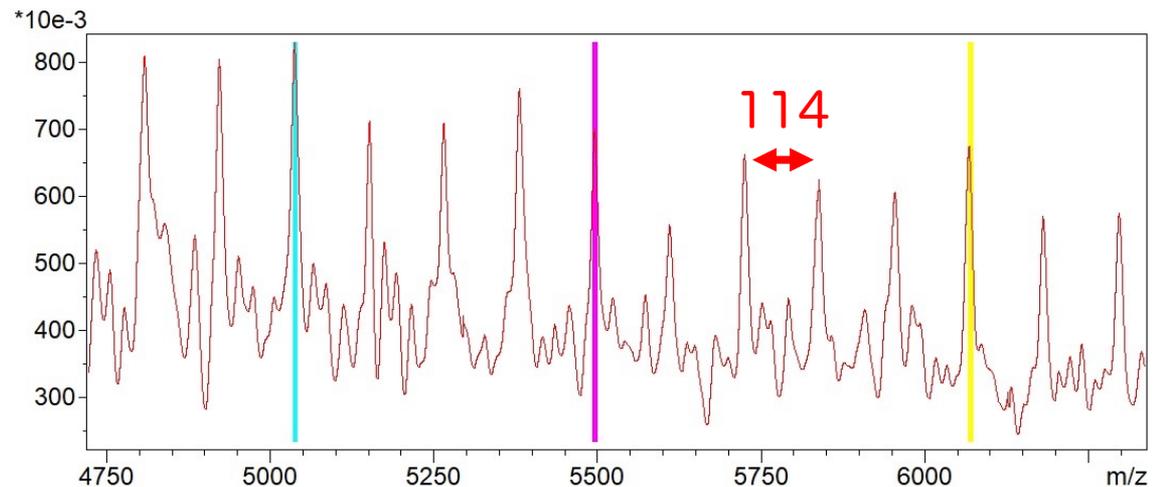
PCL 100 mg/Lに1週間暴露後  
MSイメージングで解析



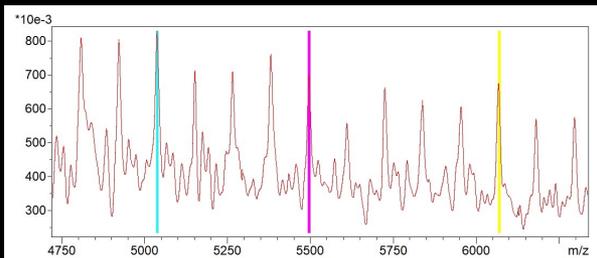
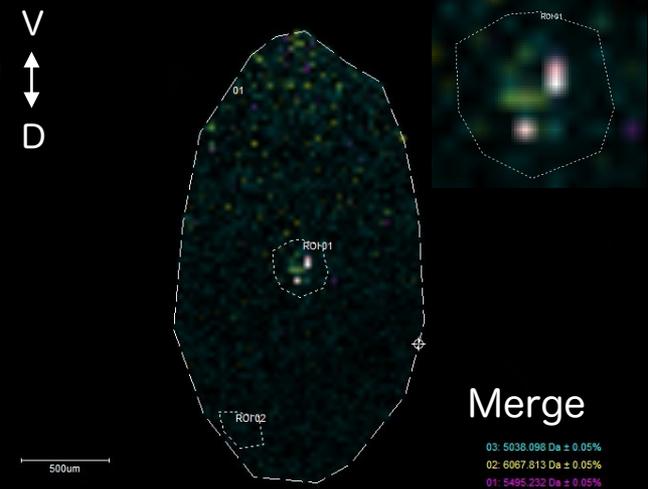
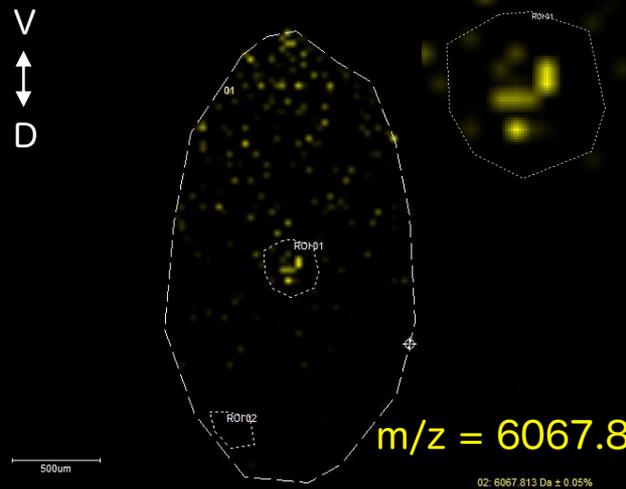
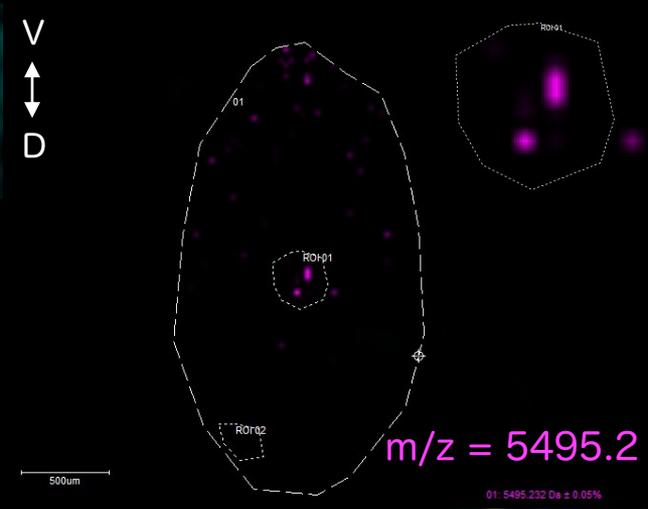
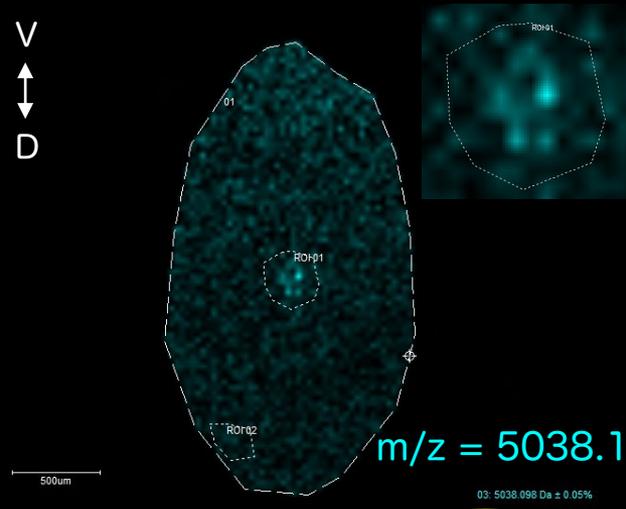
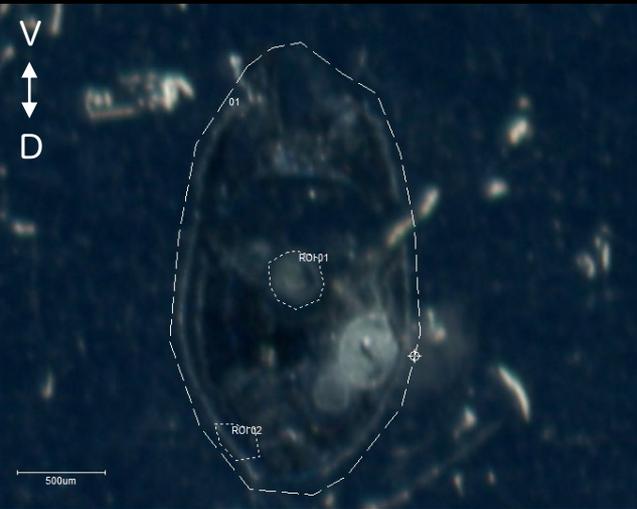
PCL



MW = 114



# 消化管に詰まることが毒性の原因？





# 謝辞

宇都宮大学

研究室メンバー

松本恵

伊東春佳

宮川美里

丸岡奈津美

高畑佑伍

阿部潮音

内田恵

黒沼愛生

笠原菜月

京都大学

沼田圭司

東京工業大学

佐藤浩太郎

理化学研究所

立石綾香

横浜市立大学

井口泰泉

九州大学

機器分析センター

高原淳

六本木誠

学術変革(B) 「高分子材料と高分子鎖の精密分解科学」

関係者の方々

敬称略



本研究は科研費、環境研究総合推進費、公益財団法人稲盛財団研究助成、  
公益財団法人クリタ水・環境科学振興財団研究助成の支援を受けています。