

ナノプラスチック一粒の分解挙動を高解像度に観察することに成功！

～生態系に害を与えないプラスチックの開発指針に期待～

1. 本研究のポイント

- 社会問題の一つとなっているナノ・マイクロプラスチックの形成・分解・劣化過程の理解が求められています。
- 生態系への悪影響が危惧されるものの、社会問題となるマイクロプラスチックよりも小さなナノスケールのプラスチック（ナノプラスチック）の回収や評価は困難であり、その詳細は明らかになっていません。
- 本研究では、化学反応（酸化反応）で分解する架橋点を有するモデルとなるナノプラスチックを設計し、最先端の高速原子間力顕微鏡を用いることで、分解する様子を高解像度に観察することに成功しました。
- 観察を通じ、水でふやけたナノプラスチックは、内部に化学反応剤（酸化剤）が侵入しやすい一方、水を多く含まない状態のナノプラスチックは、反応剤が侵入しにくいいため、ナノプラスチックの状態により全く異なる分解の仕方を示すことを明らかにしました。

2. 発表概要

信州大学学術研究院(繊維学系)の鈴木大介准教授と名古屋大学大学院理学研究科の内橋貴之教授らの共同研究グループは、一粒のナノプラスチックが分解する様子をリアルタイムで高解像度に観察することに成功しました。生態系への悪影響が危惧されるものの、社会問題となるマイクロスケール（1マイクロメートルは、10万分の1メートル）のマイクロプラスチックより、より小さなナノスケール（1ナノメートルは、10億分の1メートル）のナノプラスチックを海中から回収することは非常に困難であるため、どのように生成し、その後、分解し、生態系に悪影響を及ぼすかについては謎に包まれたままでした。そのような中、本研究では、温度によって状態（形、性質など）を自在に調節できるナノプラスチック（温度応答性高分子ゲル微粒子）をモデルとして設計し、最先端の顕微鏡である高速原子間力顕微鏡を用いることで、ナノプラスチック一粒が分解する様子をリアルタイムで高解像度に観察することに成功しました。その結果、ナノプラスチックの状態の違いによって、分解する様子が全く異なることを突き止めました（図1）。本研究成果は、ナノプラスチックの分解を明らかにするための評価手法の開発や、ナノプラスチックの分解を自在に制御するために必要な新たな循環型プラスチックの設計指針の構築に繋がる重要な知見になると期待されます。

本成果は英国化学会 Soft Matter 誌へ 2023年5月26日（日本時間）に掲載されました。

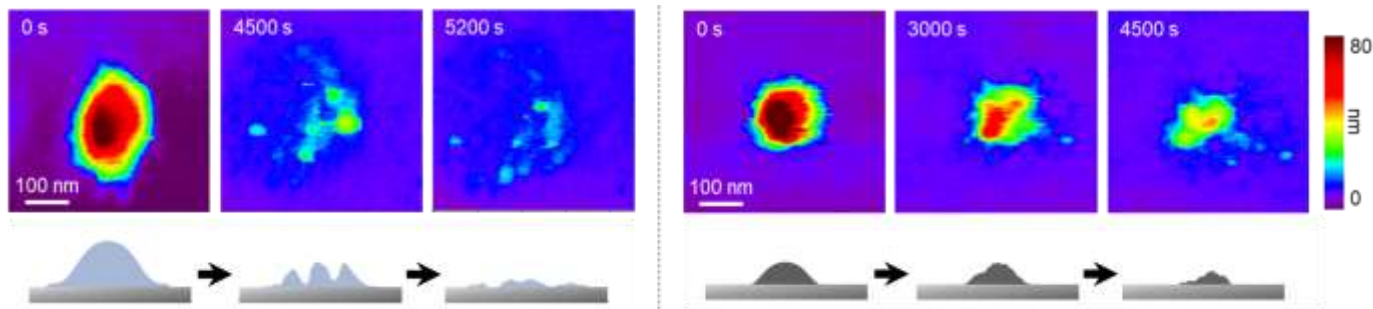


図1. 高速原子間力顕微鏡の観察結果。含水量の違いにより、ナノプラスチックの分解する様子が全く異なることが判明。（左）高含水量ナノプラスチック。（右）低含水量ナノプラスチック。

3. 研究背景

近年、海洋プラスチックによる環境汚染が社会問題となっています。それらの一部は紫外線や海の波に晒されて破碎・分解されることでナノ・マイクロプラスチックとなり、世界中の海を漂っています。ナノ・マイクロプラスチックは、通常のプラスチックごみと比較してサイズが小さく、比表面積^(注1)が大きいため、海中に漂う有害物質が吸着しやすいことが知られています。また、サイズが小さいほど海洋生物に摂食されやすく、食物連鎖における上位捕食者に有害物質が濃縮されると指摘されています。更に、ナノ・マイクロプラスチックの摂食が、海洋生物の死亡率や食欲低下、成長速度の低下などに影響するとの報告もあり、生態系への悪影響が懸念されています。

このような問題の解決に向けて、ナノ・マイクロプラスチックの生成過程や分解過程の理解が望まれています。これまでの研究では、網やふるいによって海水表面や浜辺から微小化されたプラスチックを回収し、その後、光学顕微鏡や赤外分光法によって形や組成が分析されてきました。最近では、X線散乱法や電子顕微鏡法等も評価に用いられており、ナノ・マイクロプラスチックの素性が明らかになりつつあります。しかし、サイズが小さいプラスチックほど回収や分析は困難となり、特に、マイクロメートルスケールよりも小さなナノスケールのプラスチックの生成・分解過程は依然として謎に包まれています。

そのような背景のもと、私たちの研究グループは、およそ100ナノメートルのナノプラスチックが分解していく様子を、リアルタイムで高解像度にとらえることに成功しました。本研究では、ナノプラスチックの分解に影響する要因を探索するため、モデル材料として温度応答性高分子ハイドロゲル微粒子を用いました。温度応答性ハイドロゲル微粒子は、架橋^(注2)された両親媒性の高分子鎖から構成されるナノプラスチックです。そのナノプラスチックの大半は水で構成されているため、通常は柔らかいという特徴を有します。一方、水の温度を上昇させると、水をほとんど含まない、より硬いプラスチックに変化します。特に本研究では、ナノプラスチックの状態(形、性質など)と分解の仕方の関係を明らかにするために、ナノプラスチック内に酸化反応によって分解する分子によって架橋することで、酸化剤の有無により、分解を調節できる温度応答性ナノプラスチックを設計しました。

更に本研究では、ナノプラスチックの分解挙動を可視化するために、高速原子間力顕微鏡を用いました。高速原子間力顕微鏡は、水中の材料を観察できることに加え、ナノスケールの高解像度で現象をリアルタイムにとらえることができる顕微鏡であり、これまでは生体分子(タンパク質)の評価に用いられてきました。本研究では、独自に開発した温度調節可能な装置を取り付けた高速原子間力顕微鏡を用いることで、設定した任意の温度でナノプラスチックが酸化反応により分解していく様子を、初めてリアルタイムにとらえることに成功しました。

水でふやけた状態のナノプラスチックは、酸化剤を添加したときに、数十ナノメートルの球状の分解産物を生成しながら、不均一に分解する様子を示しました。そして、時間の経過とともに、球状の分解産物も分解していくことが分かりました(図1:左)。これまで、ナノプラスチックの架橋点が酸化反応によって分解したときには、ナノプラスチックが全体的に均一に分解していくと考えられていました。しかし本研究成果により、ナノプラスチックの内部には架橋点が少なく分解されやすい部分と、架橋点が多く分解されづらい部分が存在することが分かりました。

一方、水温を上げ、水をほとんど含まずより硬い状態のナノプラスチックに対して酸化剤を添加すると、先ほどの水にふやけた状態のナノプラスチックで見られたような球状の分解産物の形成を伴う不均一な分解は見られず、表面から徐々に分解していくことが分かりました。酸化剤は水との親和性が高いため、水をほとんど含まないナノプラスチックの内部の架橋点へ届きづらく、水にふれているナノプラスチック表面から分解が進んだと考えられます。この様に、一粒のナノプラスチックの分解挙動を高解像度で可視化することで、ナノプラスチックを構成する高分子鎖の状態が、ナノプラスチックスケールの分解挙動を支配していることを明らかにしました。

4. 成果の意義・波及効果

これまで、マイクロプラスチックよりも、より生態系への悪影響が懸念されるナノプラスチックがどのように生成し、その後、分解し、生態系に悪影響を及ぼすかについては謎に包まれたままでした。また、その評価方法も定まっていませんでした。そのような中、本研究成果では、ナノプラスチック一粒の分解を高解像度で明らかにするための評価手法（高速原子間力顕微鏡）を開発することができました。

今回の研究では、温度（水温）により状態の異なるナノプラスチックをモデルとし、独自に開発した温度を調節可能な装置（高速原子間力顕微鏡）を用いて評価しましたが、その他の日常にあふれる外部刺激（紫外線や応力など）を印加しながら評価できる観察手法への拡張性も秘めており、様々な環境を想定したナノスケールの観察を行える可能性があります。

また、ナノプラスチック一粒が分解する様子を高解像度でリアルタイムに観察できたことで、分解の要因となる外部刺激（本研究では化学反応剤（酸化剤））がナノプラスチックにどのように伝わるかによって、ナノプラスチックの分解のしやすさや分解過程が全く異なることを見出しました。分解の要因となる刺激（酸化剤）の伝わりやすさは、ナノプラスチックの状態（形、性質など）に強く影響を受けるため、今後、ナノプラスチックに関わらずマイクロプラスチックにおいても、分解の仕方を制御するためにもプラスチックの構造設計と理解が重要であることを示すことができました。

加えて、ナノ・マイクロプラスチックは、私たちの生活を支える身の周りの多くの製品、例えば、接着剤や塗料、化粧品などや、副作用のない薬剤投与システムの薬剤運搬体などの先端医療材料としての展開が期待されている、欠かせない物質です。本研究の成果は、ナノ・マイクロプラスチックによる海洋汚染問題を含む環境学に限らず、医学や生物学、コロイド界面化学などの様々な分野に対して重要な知見になると期待されます。

5. 研究支援

本研究は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST「分解・劣化・安定化の精密材料科学」(JPMJCR21L2)(研究代表者：鈴木大介)の支援のもと行われました。

6. 発表雑誌

雑誌名：Soft Matter

論文タイトル：Single microgel degradation governed by heterogeneous nanostructures

著者：Yuichiro Nishizawa, Hiroki Yokoi, Takayuki Uchihashi*, Daisuke Suzuki*

DOI: 10.1039/D3SM00216K

公開日：2023年5月26日

7. 用語の説明

(注1) 比表面積：単位体積当たりの表面積。

(注2) 架橋：高分子鎖同士を化学的、または物理的に連結すること。本稿では高分子鎖間を化学結合により連結した構造のことを指す。

8. お問い合わせ先

<研究に関すること>

信州大学 学術研究院(繊維学系) 化学・材料学科/先鋭材料研究所

准教授 鈴木大介

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

E-mail : d_suzuki[@]shinshu-u.ac.jp

<報道に関すること>

信州大学 繊維学部広報室

Tel : 0268-21-5305

E-mail : tex_koho[@]shinshu-u.ac.jp

東海国立大学機構 名古屋大学広報課

Tel : 052-789-3058

E-mail : nu_research[@]adm.nagoya-u.ac.jp