

# 紀伊水道沿岸海域における海洋プラスチックの近赤外スペクトル Preliminary results of the near-infrared spectra of marine plastics sampled in Kiisuido Strait

児玉信介<sup>1\*</sup>・天野敦子<sup>2</sup>・宮川歩夢<sup>2</sup>・板木拓也<sup>2</sup>

KODAMA Shinsuke<sup>1\*</sup>, AMANO Atsuko<sup>2</sup>, MIYAKAWA Ayumu<sup>2</sup> and ITAKI Takuya<sup>2</sup>

**Abstract:** Spectra of marine plastics collected from the coastal area of the Kiisuido Strait were measured in the near-infrared range (1~1.9  $\mu\text{m}$ ). 16 out of 18 samples measured show diagnostic absorption features characteristic of plastics, although several bands are very weak. Finally, they were classified into 5 plastic types based on these absorption features. The result suggests that it is possible to identify plastic types by near-infrared spectroscopy even for marine plastics degraded in the natural environment, and that multiple types of marine plastics are distributed in the coastal area of the Kiisuido Strait.

**Keywords:** Marine plastics, Near-infrared spectra, Kiisuido Strait

## 要 旨

紀伊水道沿岸海域において取得された海洋プラスチックについて、近赤外スペクトル測定を行った。18試料に対して測定を行ったところ、16試料についてプラスチックの特徴を示すスペクトルパターンが得られ、プラスチックの種類を同定することができた。これより、自然環境下で様々な風化変質にさらされた海洋プラスチックであっても、近赤外分光法によりプラスチック種の同定が可能であることを確認するとともに、紀伊水道沿岸海域においても複数種の海洋プラスチックが分布することが確認された。

の種類を決定することが困難である。一方、工業的には、近赤外スペクトルを利用することでプラスチックの同定が行われており（例えば、山口, 1996）、近年同様の技術を海洋プラスチックに適用する試みがなされている（例えば、Zhu *et al.*, 2020）。

2021年度に、産総研を中心に紀伊水道沿岸域における海底堆積物のサンプリングが実施され、採取された海底堆積物より海洋プラスチックが回収された（天野ほか, 2022）。本報告では、紀伊水道沿岸海域の堆積物より回収された海洋プラスチックを対象に、近赤外域（1.0~1.9  $\mu\text{m}$ ）についてスペクトル測定を実施したので、予察的結果を報告する。

## 1. はじめに

沿岸海域には人口が密集する都市部多く存在し、経済活動が活発であることから様々な環境問題が度々発生している。近年は、排出されたプラスチックが海域に流れ込み、海洋プラスチックとして環境や生態系に与える影響が懸念されている。しかしながら、そういった海洋プラスチックが実際にどの様に分布しているのかについては、十分には明らかになっていない。その原因の一つとして、これまでそういった海洋プラスチックを対象とした、自然界でのサンプリング調査が十分行われていないことに加え、回収したプラスチック類を分類する技術も十分確立されていないことが挙げられる。特に、海洋プラスチックは、排出されたプラスチックが河川や海域を漂流する中で劣化し、目視でそ

## 2. 調査地域概説及びサンプリング

紀伊水道は四国と紀伊半島に挟まれ、東西と南北にそれぞれ約 50 km の広がりをもつ海域である（第1図）。2021年12月に実施された紀伊水道採泥調査（GKC21）において、木下式グラブ採泥器及び重力落下式コアラーを用いて採取した試料から目視で採取されたプラスチック（天野ほか, 2022）を使用した。

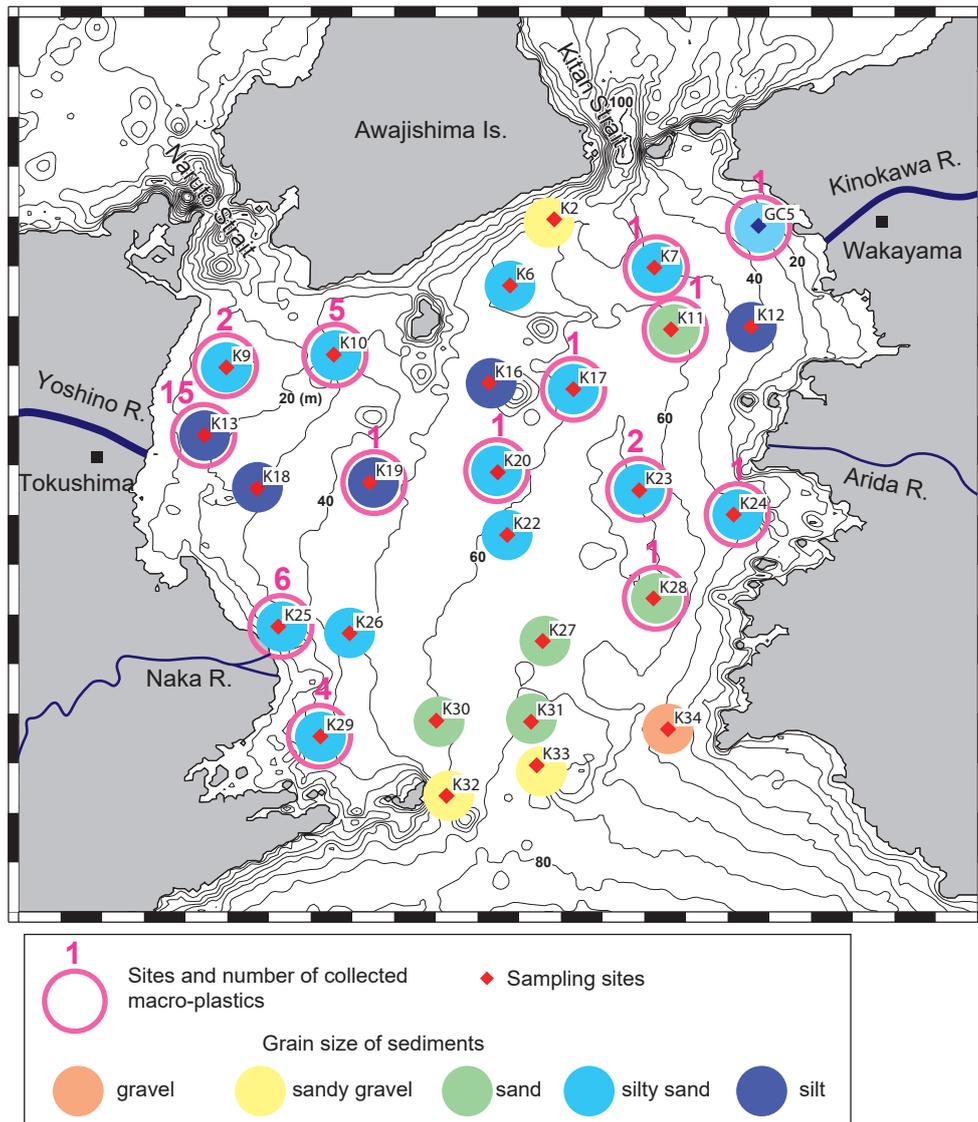
## 3. 近赤外スペクトルの測定

本研究では、近赤外スペクトルの測定に ARCOptix 社製 FT-NIR Rocket を使用した（第2図）。FT-NIR Rocket は、0.9 から 2.6  $\mu\text{m}$  の領域を波長分解能 4  $\text{cm}^{-1}$  で測定できるフーリエ変換近赤外分光計である。装置構成は FT-NIR

\*Corresponding author: KODAMA, S., Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. E-mail: s.kodama@aist.go.jp

1 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門（AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute for Geo-Resources and Environment）

2 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門（AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation）



第1図 調査海域とプラスチック試料の分布図 (天野ほか, 2022).

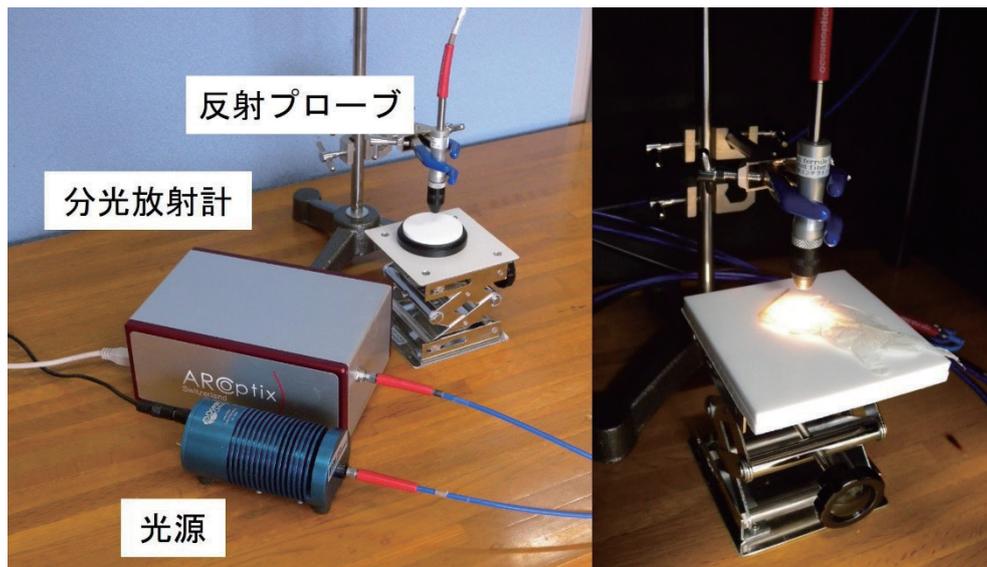
Fig. 1 Study area and spatial distribution of plastics pieces in sediments (Amano *et al.* 2022).

Rocket のほか、ハロゲン光源 (Ocean Insight 社製 HL-2000HP) 及び反射プローブ (2分岐光ファイバ) からなる。ハロゲン光源の光を反射プローブを通して簡易暗室内に置いた試料に 2 mm ~ 3 mm の距離から照射し、反射光を再び反射プローブを通して FT-NIR Rocket で計測する。今回は波長分解能  $8 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.6 \text{ nm}@1.4 \mu\text{m}$ ) で 1 試料につき 5 回データ (インターフェログラム) 測定を行い、その平均値をフーリエ変換してスペクトルを取得した。スペクトルはリファレンス反射板 (反射率 99%) に対する相対値で保存されており、これに吸収パターンを比較しやすいようにコンティナム除去処理 (Green and Craig, 1985) を施して近赤外スペクトルとした。なお、今回の測定環境は試料表面で反射した光 (反射スペクトル) の測定を想定しており、透過率が高い試料

の場合、試料下にある物質 (試料台) の影響を強く受ける。そこで、近赤外域のスペクトルパターンが平坦なリファレンス反射板の上に試料を置いてスペクトルを取得した。

#### 4. 近赤外スペクトル測定結果

本研究では、比較のために自然環境に長期間さらされていないプラスチックと、紀伊水道沿岸海域で取得された海洋プラスチックに対して、近赤外スペクトルを測定した。それぞれの測定結果及び紀伊水道沿岸海域で取得された海洋プラスチックの特徴を以下に報告する。



第2図 近赤外スペクトル測定装置一式(左),及び簡易暗室での試料測定の様子(右)。

Fig. 2 Spectrometer and a tungsten halogen light source used in this study. Samples were measured in a small darkroom with a reflection probe.

#### 4.1 比較用プラスチックの近赤外スペクトル

本研究では、まず比較のために各種プラスチックについて、自然環境に長期間さらされていない、すなわち海洋プラスチックのように太陽光や海水に長時間さらされていない試料を対象に近赤外スペクトル測定を行った。ここでは、日常的に利用される製品に使用されているプラスチックとして、ポリエチレン (PE), ポリプロピレン (PP), ポリスチレン (PS), ポリ塩化ビニル (PVC), ポリエチレンテレフタレート (PET) に加え、参照用としてガラスの計5種について近赤外スペクトルを測定した。

第3図に比較用プラスチックの近赤外スペクトルを示す。いずれのプラスチックも、1,100 nm から 1,300 nm, 1,350 nm から 1,500 nm 及び 1,600 nm から 1,800 nm の波長域において特徴的な吸収(帯)を有し、プラスチックの種類によってそれら吸収帯の位置(波長)が異なることを確認した。例えば、ポリエチレン(PE)は、1,215 nm, 1,395 nm, 1,420 nm, 1,540 nm, 1,730 nm 及び 1,765 nm 付近にピークを持つ吸収帯を有する。第1表に各プラスチックの近赤外域における吸収帯の位置を示す。ただし、ガラスはいずれの波長でも吸収がおこらず、スペクトルはフラットなパターンを示すため除外した。

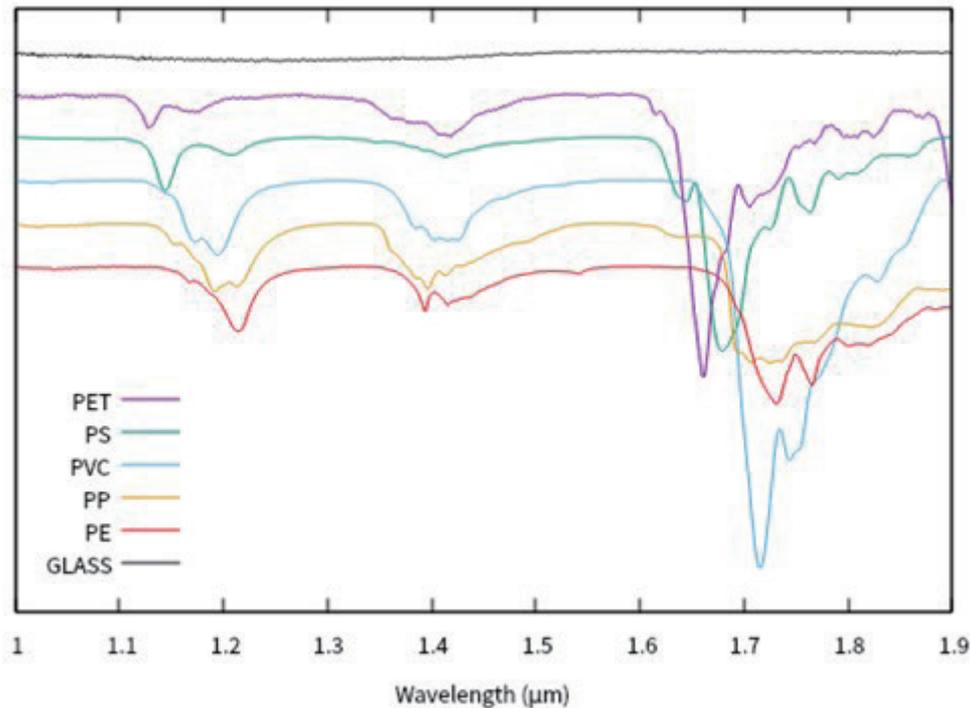
#### 4.2 紀伊水道沿岸海域における海洋プラスチックの近赤外スペクトル

本研究では、紀伊水道沿岸海域で取得された海洋プラスチックのうち、大きさ・形状を参考に(天野ほか,

2022), 代表的な18試料について近赤外スペクトルを測定した(第4図)。

測定の結果、16試料については特徴的な吸収パターンをもつデータを得ることができた(第5図a~p)。一方、薄いフィルム状の2試料(K13-P6, K25-P1)(第4図q, r)については、試料の内部反射によって起こる干渉縞の影響が大きく、プラスチック種同定に有効なデータが得られなかった(第5図q, r)。特徴的な吸収パターンが見られた試料のうち、7試料はポリエチレン(PE)と同様な吸収帯(1,215 nm, 1,395 nm, 1,420 nm, 1,540 nm, 1,730 nm 及び 1,765 nm 付近にピークを持つ吸収帯)を有していた(第5図a~g)。このことから、これらの試料の大きさ・形状、また色も異なるがいずれもポリエチレン(PE)であることが明らかになった。同様に、3試料はポリプロピレン(PP)と(第5図h~j)、2試料はポリスチレン(PS)と同様な吸収パターンを示し(第5図k, l)、それぞれ同定することができた。

ただし、ポリプロピレン(PP)やポリスチレン(PS)と同定した試料についても、必ずしもすべての試料で各プラスチック種に対応する吸収パターンが見られるわけではなく、一部、想定される波長域において吸光が確認されないものもある点について注意が必要である。例えば、K10-P3においては、ポリエチレン(PE)に特徴的な1,215 nm, 1,730 nm 及び 1,765 nm の吸収帯が見られるものの、それ以外の波長(1,395 nm, 1,420 nm 及び 1,540 nm)においては吸収が非常に弱くピークが不明瞭であった。同様に、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)については、それ



第3図 自然環境に長期間さらされていないプラスチック類の近赤外スペクトル：ポリエチレンテレフタレート (PET), ポリスチレン (PS), ポリ塩化ビニル (PVC), ポリプロピレン (PP), ポリエチレン (PE).

Fig. 3 Near-infrared spectra of fresh plastics.

ぞれ3試料(第5図 m ~ o) と1試料(第5図 p) を各プラスチック種に相当する吸収パターンと解釈したが、一部の吸収帯においてピークが小さく判定が困難であった。

## 5. まとめ

本研究では、海域で取得されたプラスチック試料の同定のために、近赤外分光法(1.0 ~ 1.9 μm)の適用可能性を検討した。その結果、紀伊水道沿岸海域で取得された海洋プラスチックに対して、近赤外スペクトル分析により概ねそのプラスチック種を同定できることを確認した。これにより、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンなど多様な種類のプラスチックが紀伊水道沿岸海域に流入していることが確認できた。ただし、試料によっては吸収が弱くピークを読み取れないものがあつた。また、特に薄いフィルム状の試料では、干渉縞により吸収パターンが読み取れないなどの問題があつた。今後、さらに多様なプラスチックの同定や、5 mm未満の“マイクロプラスチック”の同定に向けて、これらの課題を解決する必要がある。

**謝辞：**本研究の実施には、令和3年度GSJ戦略的課題推進費を使用し、令和3年度環境研究総合推進費課題

「海洋流出マイクロプラスチックの物理・化学的特性に基づく汚染実態把握と生物影響評価」の補助を受けました。

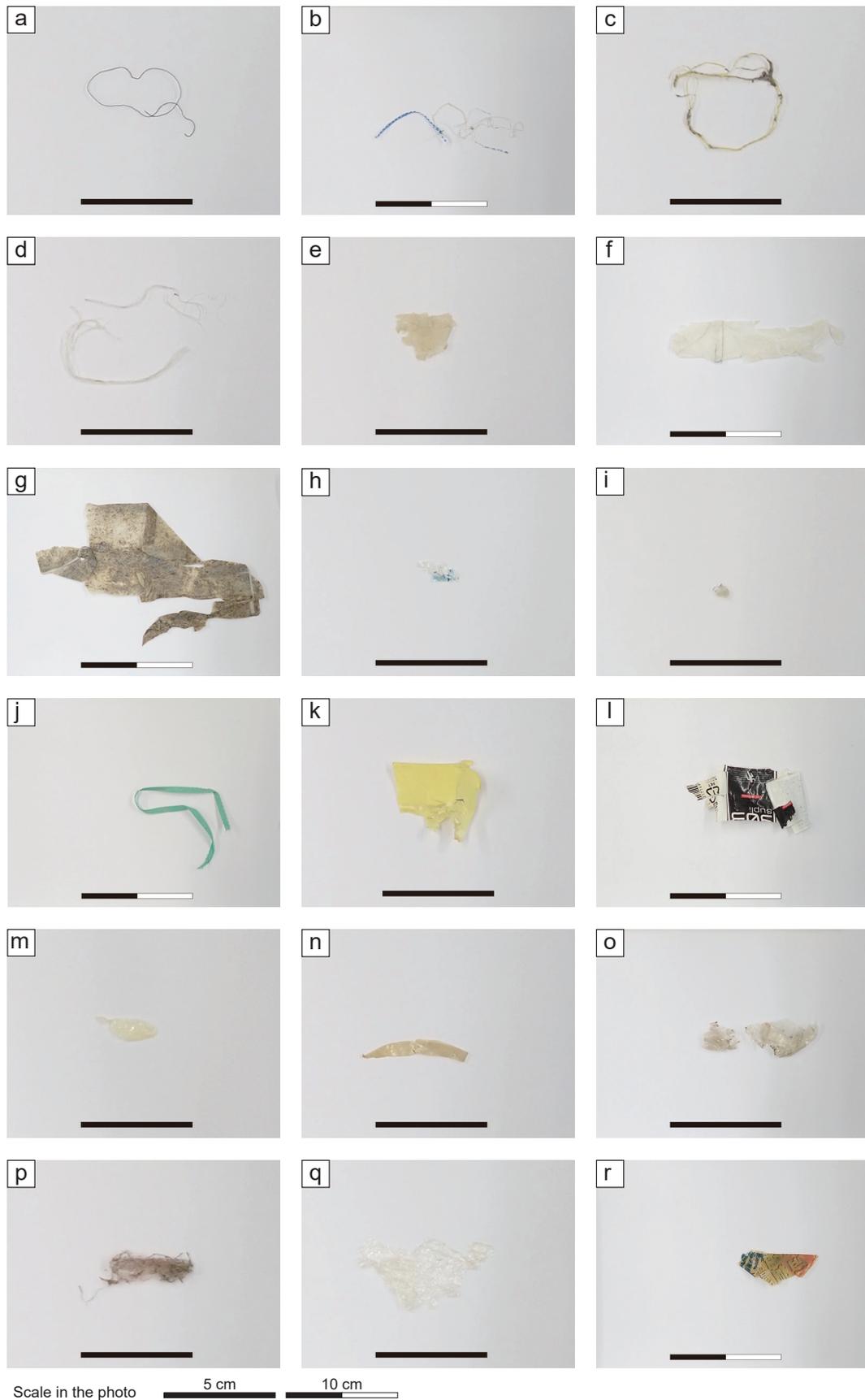
## 文献

- 天野敦子・板木拓也・徳田悠希(2022)紀伊水道における海底表層堆積物中のプラスチックの分布。令和3年度沿岸域の地質・活断層調査研究報告, 産業技術総合研究所地質調査総合センター速報, no. 83, 27-32.
- Green, A. A. and M. D. Craig (1985) Analysis of aircraft spectrometer data with logarithmic residuals. *Proc. Airborne Imaging Spectrometer Data Analysis Workshop*, 111-119.
- 山口則子(1996)高分子化合物の赤外吸収スペクトルI 汎用高分子。東京女子大学紀要論集 科学部門報告, **46**, 3, 1357-1375.
- Zhu, C., Kanaya, Y., Nakajima, R., Tsuchiya, M., Nomaki, H., Kitahashi, T. and Fujikura, K. (2020). Characterization of microplastics on filter substrates based on hyperspectral imaging: Laboratory assessments. *Environmental Pollution*, **263**, 114296.

第1表 近赤外域におけるプラスチックの主な吸収帯位置.

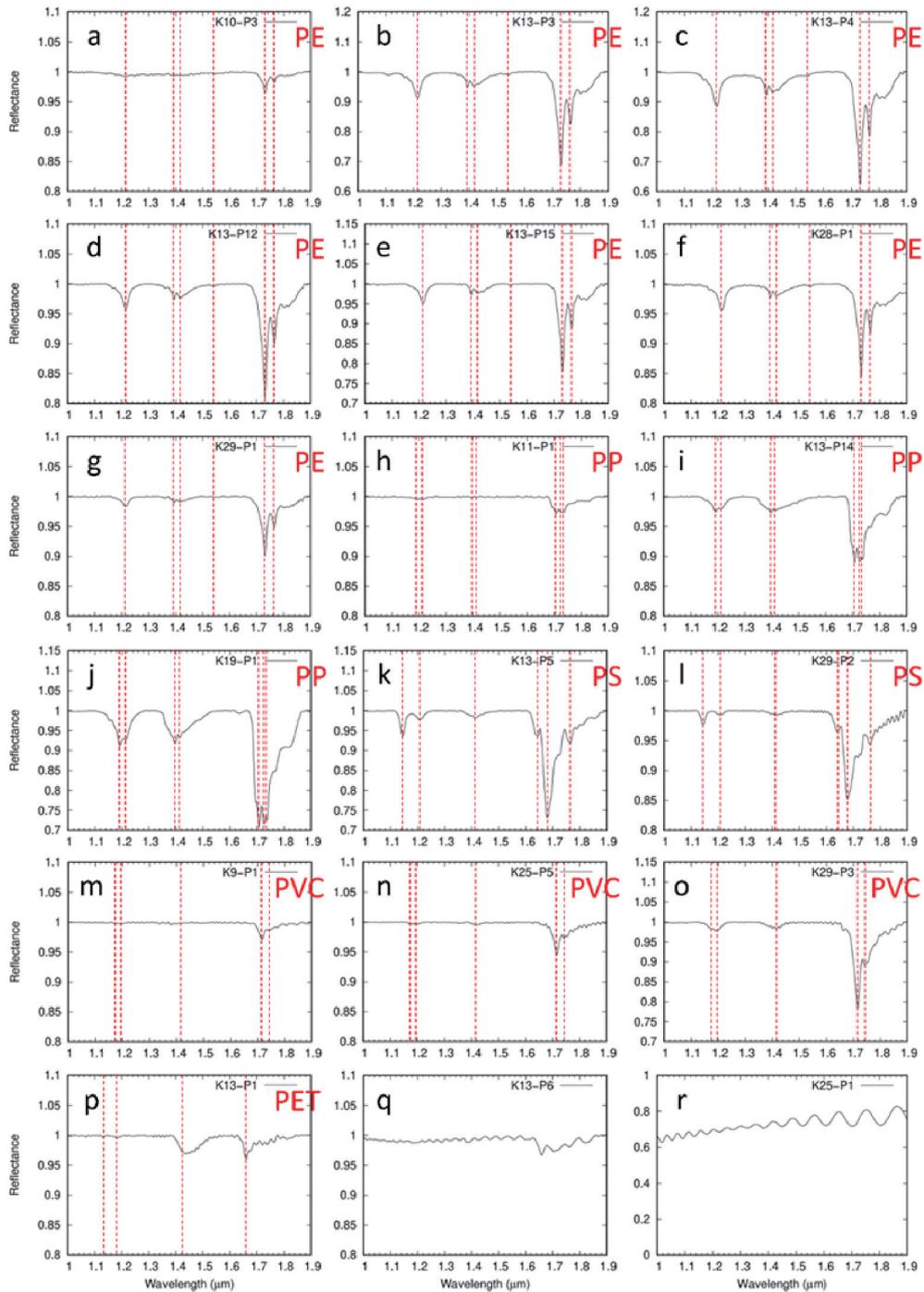
Table 1 Position of absorption bands for plastics.

プラスチック種	吸収ピーク波長 (nm)
PE	1215, 1395, 1420, 1540, 1730, 1765
PP	1190, 1210, 1400, 1420, 1705, 1725, 1735
PS	1145, 1210, 1415, 1645, 1680, 1760
PVC	1170, 1195, 1420, 1715, 1745
PET	1130, 1180, 1420, 1660



第4図 スペクトル測定に使用した紀伊水道沿岸海域で取得されたプラスチック試料（18試料）。

Fig. 4 Plastic samples (18 samples) obtained from the coastal area of Kiisuido Strait used for near-infrared spectral measurement.



第5図 紀伊水道沿岸海域で取得されたプラスチック試料（18試料）の近赤外スペクトル。赤破線は各プラスチック種に特徴的な吸収（ピーク）波長を示す。

Fig. 5 Near-infrared spectra of 18 plastic samples obtained from the coastal area of Kiisuido Strait. The red dashed lines indicate absorption (peak) wavelength characteristic of each plastic species.