

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12206

研究課題名(和文) 漂流マイクロプラスチックを媒体とした化学物質汚染とその蓄積プロセスの解明

研究課題名(英文) Pollution of hazardous materials via microplastics and their accumulation processes

研究代表者

三小田 憲史 (Sankoda, Kenshi)

富山県立大学・工学部・助教

研究者番号：80742064

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、主に、海岸や河川から採取されたマイクロプラスチック試料に含まれる汚染物質の分析及びそれらのプラスチックに対する蓄積プロセスに関して調査を行った。破片状マイクロプラスチック試料からは多環芳香族炭化水素が検出され、その濃度や成分組成は形状、漂流期間の影響を受けていることが推察された。室内実験では促進劣化処理による物理化学的な変質を解析し、その前後で汚染物質の吸着量がどのように変化するかを調べた。擬似太陽光を照射した実験では、5日間の処理を行ったサンプルにおいてモデル物質として添加したpyreneの吸着量が増加する傾向が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではプラスチックごみへの汚染物質の蓄積の実態だけでなく、化学的劣化変質の過程と汚染物質蓄積との関係性に着目した研究を行った。化学物質の蓄積については、これまでも研究例があるが、劣化を考慮していない粒子を使用した研究例が多かった。また、本研究ではプラスチックの劣化過程に関する基礎情報も得られた。これらの結果を踏まえてさらに研究を進めることにより、マイクロプラスチックの発生源の解析や発生防止などに向けた成果につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, pollution of anthropogenic environmental chemicals via microplastics were investigated. Microplastics were collected from Japanese coasts and rivers. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the collected samples were analyzed. Concentrations and compositions of PAHs in microplastics samples differed among shapes and elapsed times in environments. In the laboratory experiments, accelerated aging treatments were conducted on model particles. It was found that irradiation of simulated sunlight irradiation can increase sorption amounts of pyrene.

研究分野：環境工学、環境化学

キーワード：マイクロプラスチック 水環境 河川 海洋環境 汚染物質

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

環境中に存在する微小なマイクロプラスチック類(マイクロプラスチック)による環境汚染が近年世界的に問題となっており、その由来は多岐に渡る。MP が及ぼす潜在的な環境影響として粒子による生体影響の他に、プラスチック添加剤に由来する化学物質や、水中に存在する化学物質の吸着についても指摘されている。特にプラスチック粒子に対する化学物質の吸着に関しては水中に微低濃度に存在する疎水性の成分がプラスチックへ濃縮することにより高濃度に蓄積することが危惧されている。プラスチックの環境への流出量は増加していくことが懸念されているため、MP の発生起源や移動プロセス、生体への毒性に関する研究とともに、MP への化学物質の吸着プロセスに関する研究も必要である。マイクロプラスチックに対する化学物質の吸着の実態を明らかにするためには現場調査を行う必要がある。一方で、どのように吸着が進行するのかというプロセスを詳細に解析するためには、現場調査に加えて室内実験を基にした解析も重要となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、主に環境中に遍在する環境汚染物質である多環芳香族炭化水素(PAH)を対象として、マイクロプラスチックへの汚染がどの程度、どのように進行しているのかを解析するための研究を行った。対象とした PAH は高い疎水性をもつ成分も存在するが、恒常的に環境中へ排出されているため水環境中から多く検出される環境汚染物質の一種である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 環境中マイクロプラスチックの採取と分析

河川、海岸の漂着・漂流マイクロプラスチックは関東地方および北陸地方から採取した。河川では定期的に調査を行い、プランクトンネットを用いて表層の漂流物を採取してプラスチック候補物を選別した。FT-IR で選別したマイクロプラスチック(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン)を対象にして、PAH 16 成分を GC/MS あるいは HPLC で測定した。また、一部サンプルでは水試料を同時に採取した。水サンプルはガラス繊維ろ紙でろ過を行い、液体試料は液-液抽出を行い GC/MS で測定した。同様にろ紙についても抽出処理を行い、PAH を測定した。なお、マイクロプラスチックの前処理として過酸化水素が一般的に用いられているが、PAH の分析を行うサンプルでは定量性に影響を与える可能性を考慮して酸化処理を行わずに抽出処理を行った。

#### (2) 吸着実験

吸着実験では PAH の一種である pyrene をモデル物質として採用してバッチ式試験を行った。環境中では温度や紫外線の影響を受けて徐々に劣化が進行していく。しかし既存の研究の多くは劣化していない粒子を用いた吸着実験を行っている。そこで本研究では、劣化が吸着に対してどのような影響を及ぼすかを評価するための実験も行った。劣化試験ではポリエチレン粒子(cospheric 製)に対してキセノンランプから擬似太陽光を照射した。照射は最大で5日間行った。実験後は電子顕微鏡や FT-IR を用いて粒子の性状を評価するとともに吸着試験に供試した。吸着実験時に加える粒子濃度、pyrene 濃度は事前に予備検討して行った。実験後の pyrene 残留濃度を蛍光分光光度計または HPLC で測定して、初期濃度および添加したプラスチックの重量から吸着量を算出した。

### 4. 研究成果

#### (1) 環境中のマイクロプラスチックと PAH の吸着濃度

海岸および河川環境中からは様々な形状、色のプラスチックが検出された。採取場所によって色やサイズの組成が異なっており、それぞれローカルな発生源に由来することが示唆された。特に、北陸地方の海岸では破片状マイクロプラスチックやペレットの他に、肥料に用いられるカプセル型マイクロプラスチックが多く検出された。定期的な調査を行った河川では、数百 ng g<sup>-1</sup>程度の濃度で PAH が検出され naphthalene や pyrene など低-中分子の PAH が主に検出される傾向にあった。また、疎水性パラメータである log Kow と PAH のマイクロプラスチック中濃度との間に関連性は確認されなかった。その理由としては、低分子 PAH は溶解度がやや高一方で高分子 PAH は水への溶解度が極めて小さく水中濃度が低かったことや、拡散速度が遅いため吸着平衡に達するまで進行しなかった可能性が考えられる。プラスチック、水中の懸濁態、水中溶存態で単位体積あたりの PAH の存在量を比較すると、溶存態での存在量が最も高く、プラスチック相はマイクロプラスチックの漂流濃度が低く存在量も最も低い値を示した。海岸から採取したサンプルにおいては高分子 PAH 比較的高い寄与率で検出されるケースもあった。このことから、初期には拡散速度が高い低分子 PAH の吸着が進行する一方で、漂流が長期化すると吸着親和性の高い高分子 PAH の吸着が徐々に増加していくという蓄積経路が考えられる。しかしながら、海岸試料では海水の分析を行っていないなど現時点ではデータ数が少ないためより今後詳細な検討が必要となる。

さらに北陸地方の海岸から採取した漂着物を対象としてプラスチックの形状およびポリマー別に分析を行った。対象としたのは破片状マイクロプラスチック(ポリプロピレン、ポリエチレン)およびカプセル型マイクロプラスチックである。ポリプロピレンとポリエチレンではPAHの濃度および組成に明瞭な変化は観察されなかった。一方でカプセル型マイクロプラスチックではどの地点においても検出限界を下回っていた。この違いとして、カプセル型マイクロプラスチックは主に水田で使用されることから、漂流過程のほかに表面構造・表面積といった物理化学的性状の違いを反映している可能性がある。

## (2) 吸着実験

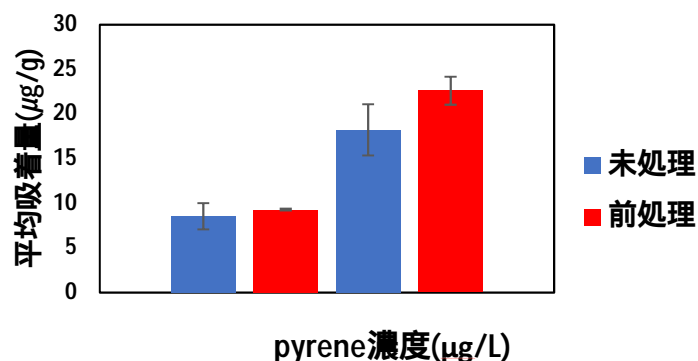
キセノンランプで照射したプラスチック粒子をFT-IRで分析したところ、酸化の指標とされるカルボニル基由来のピーク(1715 cm<sup>-1</sup>付近)はコントロールと比較してほとんど変化していないことが明らかになった。一方で電子顕微鏡(SEM)による観察では、照射開始から24時間でも未処理やコントロールで確認されなかった粒子表面の亀裂発生が見られ、カルボニルインデックスには変化が生じていない場合でも擬似太陽光照射による劣化の進行が示唆された。pyreneの吸着実験では、プラスチック粒子を添加した試料では時間経過にともなう濃度低下が確認された。Pyreneの添加濃度や攪拌時間、プラスチック劣化時間等の条件を変えながら吸着量を評価した。照射時間1-4日のプラスチック粒子を用いた実験では未照射のサンプルと同程度の吸着量であったが、5日間照射したサンプルでは高い吸着量を示していた。また、pyrene初期濃度を変化させた実験においても5日ばく露したサンプルでは吸着量が高く、pyrene濃度が高いほど未照射のサンプルと比較して吸着量が増加する傾向にあった。また、オープンで加熱処理したサンプルでは吸着量に変化は見られなかった。

キセノンランプ照射後のサンプルで吸着量が増加した要因としては電子顕微鏡による観察の結果から、紫外線照射に起因する樹脂の劣化、特に細孔形成による吸着場の増加が考えられる。一方で、極性官能基の形成によるPAHとの親和性の低下が生じることも考えられたがカルボニル基由来のピークに変化が生じなかったことから今回の実験条件では比較的影響は小さいと考えられる。環境中に実際に存在するマイクロプラスチックがどの程度劣化を受けているかを定量的に評価することは現時点では困難であるものの、今回の吸着実験の結果は紫外線による劣化がPAHの蓄積を促進させることが示唆された。また今回は照射による直接的な影響のみを評価したが、実際の環境では太陽光による化学的変質と摩擦による影響が複合的に生じる。樹脂の脆化により、微小なサイズの粒子が多数生成することでPAHの蓄積が進行している可能性も考えられる。

今後、粒径だけでなくプラスチックの劣化にも着目しながら汚染物質の吸着や溶出、マイクロプラスチックの発生過程についてさらに評価を行う必要がある。



採取地点およびプラスチックサンプルの一部



ポリエチレン粒子に対する pyrene の吸着量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sankoda Kenshi, Nishiguchi Daiki, Yamada Yojiro, Saito Koki, Wang Qingyue	4. 巻 7
2. 論文標題 Assessing the effects of polyethylene microplastic aging on the sorption of pyrene via simulated sunlight irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials Advances	6. 最初と最後の頁 100088 ~ 100088
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.hazadv.2022.100088	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三小田憲史、山田陽二郎、西口大貴、王青躍
2. 発表標題 河川マイクロプラスチックに対する疎水性有機化合物の収着
3. 学会等名 第29回環境化学学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田陽二郎、三小田憲史、王青躍
2. 発表標題 都市河川マイクロプラスチックに吸着している多環芳香族炭化水素の特性評価
3. 学会等名 第56回水環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齋藤 皐生, 三小田 憲史
2. 発表標題 ポリエチレン粒子に対するpyreneの吸着と劣化の影響
3. 学会等名 第30回 環境化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齋藤 卓生, 三小田 憲史
2. 発表標題 模擬太陽光照射によるポリエチレン粒子の変化とそのpyrene吸着への影響
3. 学会等名 第25回 日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------