

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：23303

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H04355

研究課題名（和文）農耕地におけるマイクロプラスチック汚染の実態把握

研究課題名（英文）Understanding the Current State of Microplastic Contamination in Agricultural Land

研究代表者

勝見 尚也（Katsumi, Naoya）

石川県立大学・生物資源環境学部・准教授

研究者番号：40769767

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：土壌からマイクロプラスチックを分離・定量する手法を開発し、深度別に採取した土壌に適用した。検出されたマイクロプラスチックの個数濃度は0～5cmが最も高かった。耕盤層より下では、表層付近と比較して個数濃度が大きく減少した。しかし、深さ50cmまでもマイクロプラスチックは一定数確認されたこと、表層から下層に向かうにつれて微小なマイクロプラスチックの割合が増加することから、マイクロプラスチックが鉛直移動することが示唆された。同定されたマイクロプラスチックの粒子径は20-100 μmが最も多かったことから、土壌マイクロプラスチックの大部分を占める100 μm以下の画分を精度よく定量することが重要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

土壌中のマイクロプラスチックは海洋マイクロプラスチックの起源になるだけでなく、そこに生息する生物にも影響を及ぼすことが示唆されているため、その量や種類を把握することが重要です。しかし、これまでの手法は微小なマイクロプラスチックを正確に分析できていませんでした。そこで本研究では、土壌から微小なマイクロプラスチックを正確に分離・定量する手法を開発し、実際の水田土壌に適用しました。その結果、土壌中のマイクロプラスチックは粗大なものよりも、微小なものの方が多く、本研究で開発した手法の優位性が示されました。また、マイクロプラスチックは土壌の表層から下層へ移動している可能性も示唆されました。

研究成果の概要（英文）：The number concentration of microplastics detected in soil samples taken at different depths was highest in the 0-5 cm layer. Below the plow layer, the number concentration decreased significantly compared to the near-surface layer. However, the fact that a certain number of microplastics were identified even at a depth of 50 cm, and the fact that the proportion of tiny microplastics increased as one moved from the surface layer to the lower layers, suggests the possibility that microplastics move vertically within the soil profile. The particle size of the identified microplastics was most commonly 20-100 μm, and the number concentration decreased as the particle size increased. Therefore, it is important to accurately quantify the fraction of microplastics in soil that is less than 100 μm, which makes up the majority of microplastics in soil.

研究分野：環境化学

キーワード：マイクロプラスチック 農耕地 土壌

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マイクロプラスチック(直径5mm以下のプラスチック)による海洋汚染は新たな環境問題の一つとして注目されている。海洋マイクロプラスチックの多くは陸域に発生源があるため、汚染拡大を防ぐためには陸域における各排出源への対策が効果的である。しかし、発生源が多岐にわたるため、発生源や消失源に関する把握ができていない。そこで、我々はマイクロプラスチックのミッシングソースの一つと考えられる農耕地に着目した。

農耕地ではプラスチックが大量に使用されている。その中でも、肥料に使用されている大きさ2mm程度のプラスチック製カプセルは使用後回収されないため、海洋マイクロプラスチックの起源になっていることが指摘されていた。その実態を明らかにするため、我々は水田と海岸にてモニタリング調査を継続している。さらに、農耕地の土壌調査によって、水田土壌には肥料由来のカプセルだけではなく、起源不明のプラスチックや粒径100 μm 以下の微小なマイクロプラスチックも大量に蓄積しており、それらの総濃度は諸外国の農耕地の10倍以上高いことも明らかにした。ただし、粒径が20 μm から150 μm までの微小なマイクロプラスチックは後述の通り、分析手法に問題があるため、実試料の定量には至っていない。

2. 研究の目的

マイクロプラスチックによる海洋汚染の拡大を防ぐためには陸域発生源に対して対策を講じることが重要である。我々のこれまでの予備調査から、農耕地が海洋マイクロプラスチックの発生源の一つとなっていることが明らかになった。しかし、粒径100 μm 以下の微小なマイクロプラスチックについては分析手法が障壁となり、土壌中濃度、発生源、農耕地における収支などの実態解明が困難だった。そこで本研究は、先端技術を導入することで土壌中の微小なマイクロプラスチックを分析する新たな手法を確立し、ミクロとマクロな視点から流域環境におけるマイクロプラスチックの環境濃度・収支を明らかにする。それらの成果を統合し、農耕地から海域への流出モデルの開発やインベントリ作成に資する成果を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では土壌中マイクロプラスチックの分離に密度分離(82%ヨウ化ナトリウム水溶液)マイクロプラスチックの定性・定量分析に顕微FTIR(LUMOS II, Bruker)を採用した。顕微FTIRによる測定には、液体窒素冷却MCT検出器を用いた透過法を用い、アパーチャーサイズを50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 、ステップ幅を49 μm 、測定面積を100 mm^2 とした。この条件での検出可能な最小粒子径は約30 μm 、測定時間は2.5時間/試料である。なお、本実験で用いたガラス製実験器具やステンレス製実験器具は使用前に550 $^{\circ}\text{C}$ で加熱し、過酸化水素、よう化ナトリウム水溶液、エタノールなどの試薬類は全て孔径0.5 μm のガラス繊維ろ紙でろ過してから使用した。実験は全てクラス100のクリーンベンチ内で実施し、顕微FTIRによる分析はクラス1000のクリーンブース内で実施した。この条件でブランクテストを実施したところ、作業環境からマイクロプラスチック(粒径30~5000 μm)の汚染は認められなかった。

供試土壌をステンレス製遠沈管に秤取し、過酸化水素により夾雑物を除去した。その後、密度分離により密度1.6以下の画分を回収し、さらに過酸化水素とフッ化水素を用いて夾雑物を除去した。分離・精製したマイクロプラスチックをアルミナフィルター(Whatman® Anodisc, ϕ 25 mm)に捕集し、顕微FTIRを用いて定性・定量分析を行った。

4. 研究成果

実験精度の評価に多くの研究者は粒径が0.5~1mm程度の粒子径が比較的大きいポリエチレンなどの粒子を用いて添加回収試験を行うことが多い。しかし、土壌中から抽出されるマイクロプラスチックの大きさは多くが100 μm 以下であり、実際に添加回収試験で使用しているプラスチック粒子の粒径との間には大きな隔たりがある。そのため、これまで用いられてきた密度分離により土壌中の100 μm 以下のプラスチック粒子でも高い回収率が得られているのかは不明瞭だった。そこで、中央粒径が異なる5種類のポリエチレン製粒子(27~45 μm , 63~75 μm , 125~150 μm , 250~300 μm , 600~710 μm)を用いて添加回収試験を行った。その結果、粒径が大きいマイクロプラスチック(250~300 μm および600~710 μm)は、有機物分解-密度分離法により回収率がほぼ100%に近い値が得られたが、マイク

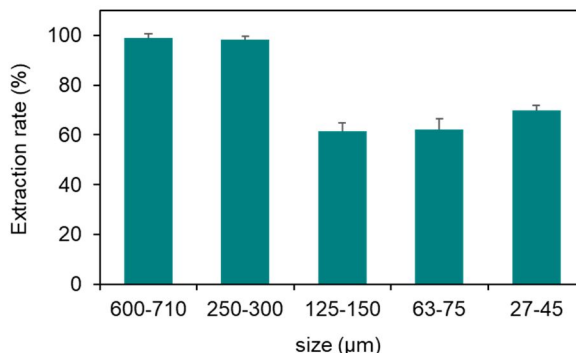


図1. 粒径と回収率の関係

ロプラスチックの粒径が 150 μm 以下になると回収率が急激に低下した(図1)。これは粒径が小さいほど比表面積が大きくなり、実験器具や土壌により強く吸着し、回収されにくくなることが要因として考えられた。さらに、これらの結果は、これまで多くの報告が 150 μm 以下のマイクロプラスチックの濃度を過小評価している可能性を強く示唆するものである。そのため、微小なマイクロプラスチックを精度よく土壌から分離する手法の開発が必要と考え、微小なマイクロプラスチックと実験器具や土壌の相互作用を軽減する手法を探索した。まずは実験室内にあった様々な試薬をヨウ化ナトリウム水溶液に添加し、微小なマイクロプラスチックの回収率が向上する物質を探索した。その結果、ヨウ化ナトリウム水溶液への陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および水溶性高分子であるポリビニルピロリドンの添加が回収率を向上させることを見出した(図2a)。その中でも、ポリビニルピロリドンの効果は高く、粒径 27~150 μm のマイクロプラスチックの回収率が90%を超えた。添加するポリビニルピロリドンの濃度や分子量を最適化したところ、分子量 40,000 のポリビニルピロリドンを 0.5% (w/v)を加えた条件が最も効率よくマイクロプラスチックを分離できた(図2bc)。なお、この効果は土壌の種類やプラスチックの材質に依存せず、湖沼や海洋堆積物にも同様な効果があった。

本手法を用いて土壌中のマイクロプラスチック濃度を調査した。まず石川県立大学付属実験農場7号水田において土壌断面を作成し、0~50 cmの間を5 cm毎に土壌試料を3点ずつ採取した。採取した土壌は実験室に持ち帰り、凍結乾燥した。土壌中のマイクロプラスチックは確立した手法を用いて定性・定量分析した。

深度別に採取した土壌から検出されたマイクロプラスチックの個数濃度は、0~5 cmで最も高い値を示した。耕盤層(15~20 cm付近)より下では、表層付近と比較して個数濃度が大きく減少した。しかし、深さ50 cmまでも、マイクロプラスチックは一定数確認されたこと、表層から下層に向かうにつれて微小なマイクロプラスチックの割合が増加することから、マイクロプラスチックが土壌断面内を鉛直移動する可能性が示唆された。

マイクロプラスチックの材質の種類を深度別に比較すると0~5 cmが最も多様であった。0~5 cmの表層において顕微 FTIR で同定されたポリマーは、ポリエチレンが最も多く(27%)、次いでエチレン酢酸ビニル(16%)、ポリウレタン(15%)、ポリプロピレン(12%)、ポリ塩化ビニル(7%)、ポリエチレンテレフタレート(6%)、ポリスチレン(6%)、ポリアミド(4%)、その他(7%)の順であり、多様な起源が想定された。同定されたマイクロプラスチックの粒子径は20-100 μm が64%と最も多く(個数割合)、粒径が大きくなるにつれて個数濃度が減少した。したがって、土壌中マイクロプラスチックの大部分を占める 100 μm 以下の画分を精度よく定量することが重要である。

一方、本手法は有機物含量が極端に多い試料(例えば、森林のリター層)では過酸化水素による有機物の分解が進まず、一部の黒ボク土では密度分離による鉱物の除去が不十分になるなど、一部の試料で適用できない場合があった。

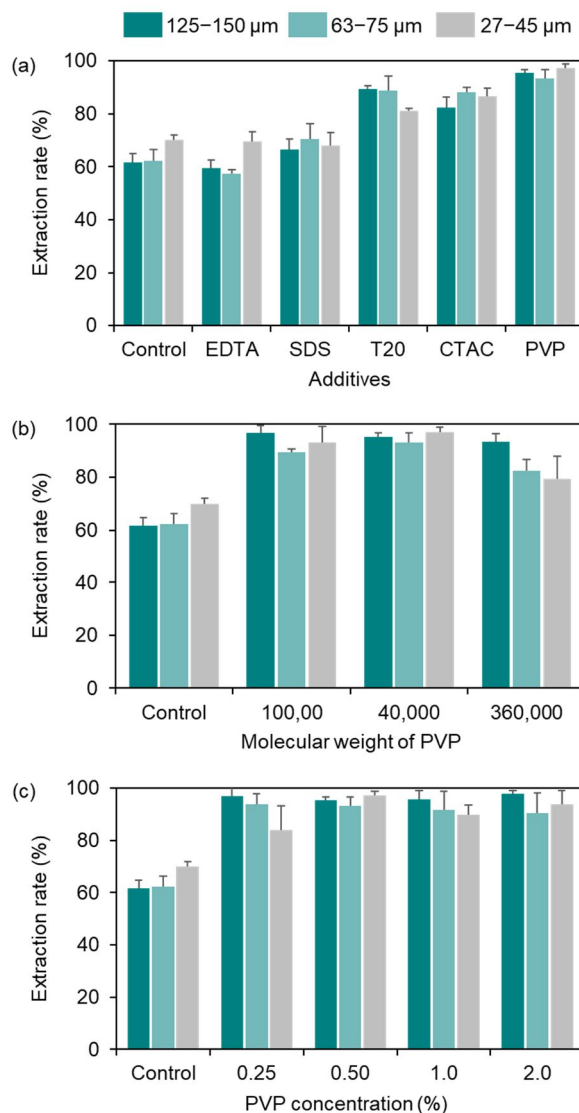


図2. 添加剤による回収率の向上と最適条件の検討

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Katsumi Naoya, Nagao Seiya, Okochi Hiroshi	4. 巻 307
2. 論文標題 Addition of polyvinyl pyrrolidone during density separation with sodium iodide solution improves recovery rate of small microplastics (20?150?µm) from soils and sediments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 135730 ~ 135730
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemosphere.2022.135730	査読の有無 有
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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 勝見尚也・楠部孝誠・長尾誠也・大河内博
2. 発表標題 石川県手取川七か用水における被覆肥料に由来するマイクロプラスチックの実態把握
3. 学会等名 日本土壌肥料学会2022年度東京大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川崎美佐子・勝見尚也・橋本洋平
2. 発表標題 マイクロプラスチックに吸着したクロムの化学形態
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 勝見尚也・楠部孝誠・長尾誠也・大河内博
2. 発表標題 水田における被覆肥料由来のマイクロプラスチックの流出量を規定する因子
3. 学会等名 日本土壌肥料学会中部支部例会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝見尚也・二上 菜・大河内博
2. 発表標題 土壌中マイクロプラスチックの分析手法の開発
3. 学会等名 第29回環境化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝見尚也・二上 菜・大河内博
2. 発表標題 土壌マイクロプラスチックの分析手法の開発
3. 学会等名 日本土壌肥料学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二上 菜、勝見尚也、大河内博
2. 発表標題 土壌中マイクロプラスチックの分析手法の開発
3. 学会等名 日本土壌肥料学会中部支部
4. 発表年 2020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
研究分担者	橋本 洋平 (Hashimoto Yohey) (80436899)	東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授 (12605)	

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
---------	---------