

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21348

研究課題名（和文）農耕地土壌に含まれるマイクロプラスチックの分離・定量法の確立と汚染実態の解明

研究課題名（英文）Establishment of a separation and quantification method for microplastics in agricultural soil and clarification of the actual contamination status

研究代表者

原田 直樹（Harada, Naoki）

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：50452066

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：現代農業ではプラスチック資材が多用されており、その一部が農地に残存して劣化し、マイクロプラスチック（MP）汚染を引き起こしている可能性がある。しかし、確立された分離法がなく、その実態は明らかではない。また被覆肥料外殻の水田から海洋への流出も大きな問題となっている。そこで本課題では、MPsの環境動態や劣化過程を知ることを目的に、まずMPsを簡便かつ経済的に農耕地土壌から抽出する方法として油分離法について検討した。また湛水土壌条件下での被覆肥料外殻の外観と化学構造の経時変化を野外実験と室内実験で調べた他、被覆肥料外殻の海洋流出の一旦を把握するために漂着量調査を新潟市内の海岸で実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海洋では1970年代からプラスチックごみによる生態系破壊や景観毀損などが問題となっているが、陸上にはその4-23倍ものプラスチックごみが投棄・埋設されていると言われている。農地もマルチフィルム等のプラスチック資材が多用されており、例外ではない。さらに近年は、5 mm以下のマイクロプラスチック（MP）への関心も高まっている。こうした中、本研究の成果は農耕地土壌からのMPs分離法の確立に資する他、被覆肥料外殻の土壌中での劣化過程や海洋流出の一旦を明らかにしたものである。

研究成果の概要（英文）：Plastics are used extensively in modern agriculture, and some of them may remain on farmland and degrade, causing microplastic (MP) contamination. However, there is no established separation method, and the actual situation is not clear. The discharge of coated fertilizer capsules from rice fields into the ocean is also a major problem. In this research, we investigated the oil separation as a simple and economical method to extract MPs from agricultural soils to understand the environmental dynamics and degradation process of MPs. The temporal changes in the appearance and chemical structure of coated fertilizer capsules under waterlogged soil conditions were investigated in field and laboratory experiments, and a survey of the amount of drifted coated fertilizer capsules was conducted on the coast of Niigata City to get a better understanding of the extent of fertilizer capsule outflow into the ocean.

研究分野：土壌学

キーワード：マイクロプラスチック 土壌 油分離 劣化 被覆肥料外殻 海岸漂着物

## 1 . 研究開始当初の背景

海洋では 1970 年代からプラスチックごみが沿岸部や海に流出し、生態系破壊や健康被害、沿岸部の経済社会の毀損などの原因として問題となっている。特に最近、マイクロプラスチック (MPs) と呼ばれる直径 5 mm 以下の小さなプラスチックによる海洋生態系への影響が懸念され、早急に取り組むべき問題としての認識が世界で共有されている。

その一方、陸域には海洋の 4-23 倍ものプラスチックごみが投棄・埋設されているという報告がある。これまで陸域は、海洋を終点とする環境中の MPs の供給源および流出経路としてのみ認識されてきたが、こうした背景もあって、陸域、特に土壌中の MPs の動態や生態学的影響への関心が高まっている。

環境中の MPs の排出源は様々であるが、農業も肥料・農薬などの包装容器や、農業用ビニルやマルチなどのプラスチック資材を多用する産業であり、その一つに数えられている。加えて最近、緩効性肥料の被覆樹脂に大きな関心が寄せられている。緩効性肥料とは、表面をプラスチックの樹脂膜などで被覆し、土壌中での肥料成分の溶出を調整する肥料である。主として使用されている緩効性窒素肥料では、作物の必要に応じた窒素成分の溶出が可能となり、追肥不要で省力化が図れることから、現在では重要な農業資材の一つとなっている。

こうした緩効性肥料が農地に施用された後、被覆樹脂からなる外被が回収されることはない。緩効性肥料施用量から肥料と溶出調整剤の含量を除いた被膜がそのまま土壌中に残存し、ほぼそのまま土壌へのプラスチック負荷量となる。土壌に混入したプラスチックは光分解や熱酸化分解などの物理作用や微生物作用による緩慢な劣化によって微細化し、MPs となる。

農業から環境に排出されるプラスチックの特徴として、農業が盛んな特定の地域に排出が集中するという点が挙げられる。海岸線のプラスチック汚染を調査した最近の研究において、緩効性肥料の外皮が多数見つかり、全国の農地で MPs 汚染がすでに起きている可能性が極めて高い。しかし、農地における MPs の集積や動態については、そもそも土壌中 MPs の定量的な分析方法が確立されていないことから、ほとんど研究がなされていない。

## 2 . 研究の目的

### (1) 農耕地土壌からの MPs 抽出法の検討

MPs を簡便かつ経済的に土壌から抽出する方法の確立を目指し、飽和食塩水を用いた比重選別法と各種の油を用いた油分離法について比較検討した。

### (2) 湛水土壌条件下での被覆肥料外殻の経時変化

市販 PE 系被覆肥料の試験水田への施用試験と恒温器を用いた保温静置試験を通して、湛水土壌中での被覆肥料外殻の外観と化学構造の経時変化を調べることを目的とした。

### (3) 新潟市内海岸における被覆肥料外殻の漂着量

新潟県は日本有数の稲作地帯であるが、水田に施用された被覆肥料外殻がどの程度海洋へ流出しているのかは不明である。その一端の解明のため、新潟市内の海岸で被覆肥料外殻の漂着量を調査した。

## 3 . 研究の方法

### (1) 農耕地土壌からの MPs 抽出法の確立

市販の油 7 種類 ( キャノーラ油、米ぬか油、オリーブ油、ひまし油、テレピン油およびシリコン油 2 種類 ) を、土壌からの MP 抽出能力および作業適性、コストの観点等から比較した結果、キャノーラ油を最適な油として選抜した。次いでキャノーラ油と 5 g L<sup>-1</sup> 食塩水を用いた油分離法による MPs の添加回収試験を実施した。供試 MPs は、1 mm 以下に調製した低密度ポリエチレン (LDPE)、ポリプロピレン (PP) およびポリ塩化ビニル (PVC) とし、また供試土壌として日本の代表的な 5 つの農耕地土壌 ( グライ土、灰色低地土、灰色台地土、アロフェン質黒ボク土、砂丘未熟土 ) を用いた。添加回収試験での MPs と土壌の量はそれぞれ 0.08 g と 10 g とした。並行して、土壌からの MPs 抽出法として実施例が多い飽和食塩水を用いた比重選別法についても添加回収試験を行い、油分離法と結果を比較した。いずれの方法においても、抽出後の MPs に付着した油分やその他の有機物をエタノール洗浄と過酸化水素分解で除去し、乾燥後に 600 で 30 分間燃焼することで正確な回収率 ( 重量ベース ) を算出した。この際、予備実験で各 MPs の燃焼率を求めたところ、LDPE と PP が 100%、PVC が 74.0% であったことから、これらの値を回収率の計算に加味した。

### (2) 湛水土壌条件下での被覆肥料外殻の経時変化

市販の 4 種類の被覆尿素肥料 ( 20 日間溶出タイプ、40 日間溶出タイプ、70 日間溶出タイプおよび 100 日間溶出タイプ ) を対象とし、野外試験と恒温器を用いた室内試験にて被覆肥料外殻の劣化を調べた。野外試験では 1 × 1 m の模擬水田を用意し、被覆肥料を不織布バッグに入れて土壌中に固定した。水稻栽培はせずに、水田同様の水管理を行った。また室内試験では、土壌の種類、温度および乾湿サイクルが外殻の劣化に及ぼす影響を調べた。被覆肥料を入れた不織布製の袋を遠沈管に入れて土壌と水を加え、これを一定温度で保温静置した。両試験とも 360 日後まで経時的に試料採取した。各試料につき、まず実体顕微鏡で外観観察した後、ATR-FTIR で赤外吸

収スペクトルを測定して化学構造の変化を調べた。さらに CN コーダを用いた全炭素全窒素の分析と SEM-EDS による外殻表面の元素組成分析も行った。

(3)新潟市内海岸における被覆肥料外殻の漂着量

新潟市北区から西蒲区にかけての平野部にある海岸 10 地点（島見浜，太夫浜，日和浜，関屋浜，小針浜，五十嵐浜，内野浜，四ツ郷屋浜，越前浜，角田浜）を調査対象とした。2022 年 4 月 12 日を初回として，中干し期（6 月初旬）までは 2 週間に 1 回，それ以後は 4 週間に 1 回のペースで，全地点から試料採取を合計 10 回実施した。試料採取は汀線上で行い，コドラード（15×30 cm）を置いて深さ 2 cm までの砂試料を回収した。これを 60℃ で十分乾燥し，1 mm メッシュのステンレス篩にかけて緩効性肥料外殻を分離・計数した。その後，篩別した緩効性肥料外殻の赤外吸収スペクトルを ATR-FTIR で測定してポリマータイプを推定し，さらに SEM-EDS を用いて緩効性肥料外殻に吸着する重金属類について評価した。

4. 研究成果

(1)農耕地土壌からの MPs 抽出法の確立

5 種類の農耕地土壌と 3 種類の MPs を用いた添加回収試験の結果を表 1 に示す。油分離法では LDPE と PP についてそれぞれ平均 96.6±0.4%および 97.3±0.4%と十分な回収率が得られた。PVC では 78.7±0.8%と LDPE や PP より低かった。PVC の密度が 1.35~1.45g cm<sup>-3</sup>と比較的高く，また土壌粒子と同等であるために分離されにくかったと考えられる。なお，土壌の違いは回収率に大きな影響を与えなかった。これに対し，飽和食塩水法での MPs 回収率は，LDPE，PP，PVC の順に平均 75.7±1.5，79.1±1.4，70.3±1.0%となり，いずれも油分離法よりも有意に低い値と

表 1 添加回収試験の結果

供試土壌	抽出法	供試 MPs (< 1 mm)		
		LDPE	PP	PVC
グライ土	油分離法	95.2±0.4**	95.2±1.0**	80.1±2.4*
	飽和食塩水法	71.4±2.0	83.0±2.2	70.3±2.1
灰色低地土	油分離法	96.2±0.8***	98.4±0.6**	80.5±0.7**
	飽和食塩水法	81.5±1.0	75.0±3.4	71.7±0.9
灰色台地土	油分離法	95.4±1.1***	96.0±0.4***	78.1±1.9*
	飽和食塩水法	82.8±1.1	74.7±2.4	66.4±2.9
アロフェン質黒ボク土	油分離法	98.1±0.6***	98.1±0.4***	76.0±1.9
	飽和食塩水法	71.9±0.4	77.5±1.4	72.3±2.7
砂丘未熟土	油分離法	98.3±0.4***	98.7±0.5***	79.0±1.4*
	飽和食塩水法	70.9±1.0	85.2±1.5	70.7±1.8
平均値	油分離法	96.6±0.4*** a	97.3±0.4*** a	78.7±0.8*** b
	飽和食塩水法	75.7±1.5 a	79.1±1.4 a	70.3±1.0 b

\*抽出法間で有意差有 (t 検定,  $p < 0.05$ )，\*\*同 ( $p < 0.01$ )，\*\*\*同 ( $p < 0.001$ )  
異なる英文字間で有意差有 (Tukey-Kramer 法,  $p < 0.05$ )

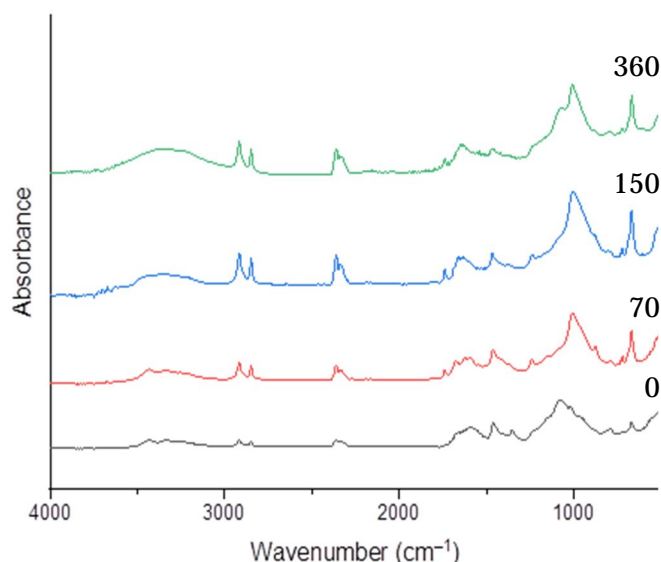


図 1 70 日溶出タイプの被覆尿素外殻の IR スペクトルとその野外試験における変化  
凡例の数値は経過日数

なった。このように、本研究で検討した油分離法は農耕地土壌から LDPE や PP といった軽い MPs を効率的に抽出するための手段として、従来の飽和食塩水法よりも有望と考えられた。一方で、PVC 等の重たい MPs の分離はやや困難であった他、粘土の混入を完全に防ぐことが難しいこと、そのため燃焼法を導入したが、MPs の種類ごとに燃焼効率に差があること、等の課題も残った。

### (2) 湛水土壌条件下での被覆肥料外殻の経時変化

野外試験、室内試験どちらにおいても、時間経過とともに被覆肥料から尿素が溶出し、完全溶出後にはどの肥料タイプであっても初期重量の約 10% が被覆肥料外殻として土壌中に残留した。図 1 に 70 日溶出タイプの被覆尿素外殻の IR スペクトルとその野外試験における経時変化を示す。初期の IR スペクトルの特徴から外殻の主成分は PE であると推定された。土壌施用後のスペクトル変化は大きくなかったが、ヒドロキシル基やカルボニル基に由来すると考えられる吸収が出現したことから、樹脂の化学構造の劣化が徐々に進行するものと思われた。SEM-EDS の結果から、被覆肥料外殻表面で経時的な鉄濃度の上昇が認められた。外観も白色から黄色～黄褐色へと変化したことから、湛水土壌中で外殻表面に酸化鉄が沈着しやすいものと考えられた。

### (3) 新潟市内海岸における被覆肥料外殻の漂着量

#### 被覆肥料外殻の漂着量の推移

新潟市内の海浜 10 地点での被覆肥料外殻量の推移（平均値 ± SD）を図 2 に示す。4 月には被覆肥料外殻がほとんどなかったが、5 月から計数され始め、7 月 1 日に最大値を示した。新潟では 4 月中旬から 5 月にかけて灌漑用水が水田に導入され、代かき後に排水される。その時に被覆肥料外殻が排出され、排水路と河川を通じて海洋に放出された後、海岸に漂着するものと考えられる。常に 6 月末～7 月初めに漂着数が最大になるか、継続した調査を行って確認する必要がある。

#### 被覆肥料外殻のポリマータイプ

いずれの地点においても PE 系とポリウレタン（PU）系の 2 種類が被覆肥料外殻のポリマータイプとして同定された。両者で比較すると PE 系の割合が 73～88% と常に高く、水田で使用されている被覆肥料の割合が反映されているものと思われた。海岸から分離した被覆肥料外殻の FT-IR スペクトルでは、3000～3800  $\text{cm}^{-1}$  にかけて幅広いピークが特徴的に現れ、環境中で樹脂が酸化され、水酸基が付加されたものと思われた。

#### 環境中の被覆肥料外殻への重金属類の吸着

SEM-EDS で元素分析を行った結果、海岸から分離した被覆肥料外殻表面に吸着した重金属としては鉄のみが検出された。ポリマータイプ別では、PU 系被覆肥料外殻で鉄含量が高い傾向があった。ウレタン結合の部分的分解によって正荷電が生じ、鉄と結合し易くなった可能性が考えられる。

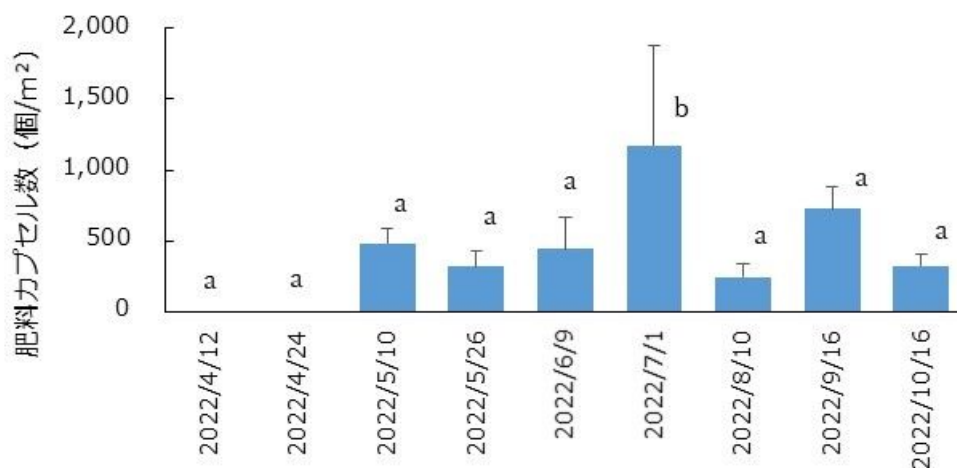


図 2 新潟市内の海岸で見つかった緩効性肥料外殻数 (n=10, 平均値 ± SD)  
横軸は採取日。異なる文字間で有意差有 (Holm 法,  $p < 0.05$ )

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 1件）

1. 著者名 Kononov Andrei, Hishida Motoya, Suzuki Kazuki, Harada Naoki	4. 巻 6
2. 論文標題 Microplastic Extraction from Agricultural Soils Using Canola Oil and Unsaturated Sodium Chloride Solution and Evaluation by Incineration Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Soil Systems	6. 最初と最後の頁 54 ~ 54
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/soilsystems6020054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 A. KONONOV, K. SUZUKI, N. HARADA
2. 発表標題 Using canola oil for microplastic extraction from agricultural soils
3. 学会等名 ISFAE 2021 NIIGATA（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S.M. COMERT, M.O. AKCA, O.C. TURGAY, K. SUZUKI, N. HARADA
2. 発表標題 Microplastic contamination on Turkish arable land due to sewage sludge application
3. 学会等名 KAAB International Symposium 202（国際学会）
4. 発表年 2023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
研究協力者	鈴木 一輝  (Suzuki Kazuki)  (40801775)		

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