

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01441

研究課題名（和文）河川流域におけるプラスチック微細片の生成・流出機構の解明とモデル化

研究課題名（英文）Modeling of fragmentation and mobilization of plastic litter in river basin

研究代表者

片岡 智哉（Tomoya, Kataoka）

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・准教授

研究者番号：70553767

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：流域圏から河川への5mm未満のプラスチック微細片（S-MicP）流出量推定モデルを開発するため、陸域散乱プラスチックからのS-MicPの生成過程と流域圏から河川へのその流出過程を調べた。紫外線照射装置を用いた促進劣化試験を行った結果、紫外線劣化によりプラスチック表面に凹凸が発生するとともに質量が有意に減少したことから、S-MicPの発生が示唆された。また、同一プラスチック製品の新品試料とごみ試料の劣化挙動を把握した結果、ごみ試料の方が、親水性が高く、添加剤等の低分子の抽出量が多くなることがわかった。また、表面流出シミュレーションモデルは、洪水期の月平均河川流量を概ね良好に再現できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに汎用プラスチック材料の環境中での劣化挙動に関する学術的知見は蓄積されているものの日常的に使用するプラスチック既製品の劣化挙動を調べた報告はない。また、既製品にはプラスチックには、添加剤等の低分子が混入しているため、より劣化挙動が複雑になることが想定される。降水による陸域から水域へのS-MicPの表面流出過程を詳細に考慮したモデルは存在しない。そのため、本研究成果はS-MicPの生成過程と陸域からの表面流出過程に関する新たな学術的知見を蓄積することに貢献する。また、陸域からのS-MicP流出抑制対策に資するという社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：To develop a model for estimating the emission of plastic fragments less than 5 mm (S-MicP) from watershed areas into rivers, the generation process of S-MicP from plastic litter on land and its discharge from watershed areas into rivers were investigated. The results of an accelerated degradation test using a UV irradiation system showed that UV degradation caused an increase in roughness on the plastic litter surface and a significant decrease in mass, suggesting the generation of S-MicPs. The results of understanding the degradation behavior of new and litter samples of the same plastic product showed that the litter samples were more hydrophilic and extracted more low-molecular weight materials, i.e., additives. The surface runoff simulation model enable to calculate the monthly average river discharge during the flood season well.

研究分野：水工学

キーワード：プラスチック微細片 紫外線劣化 紫外線劣化促進試験 力学的特性 化学的特性 低分子量

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

海洋中に存在する大きさ 5 mm 未満の小さなプラスチック (Microplastics; MicP) は、有害化学物質の輸送媒体として認識され、いまや海洋生態系への脅威として世界的にその懸念が広がっている (Rochman, 2018)。自然水域に存在する MicP の多くは、陸域で劣化・微細化した Secondary microplastics (S-MicP) であるため、流域圏における S-MicP の生成機構を考慮した流域圏から海洋への流出機構を明らかにすることは、水工学分野の緊迫した研究課題である。

また、これまでに汎用プラスチック材料の環境中での劣化挙動に関する報告・研究はあるものの (e.g., Song et al., 2020)、日常的に使用するプラスチック製品を試料とするものではなかった。一方、プラスチック製品中には多くの種類の低分子量成分 (添加剤) が含まれており、それらの環境中への流出も懸念されている。しかし、プラスチック試料中に含まれる低分子量成分の流出挙動と、試料の劣化挙動の関連性について調べた例はなかった。

これらの学術的課題のため、低次から高次までの海洋生物に有害化学物質を運ぶ S-MicP は、流域圏のどこでどのように生成され、どのような過程で河川に流出しているのだろうか? この「問い」に対する解は存在しなかった。この解の探求には、高分子科学的アプローチで S-MicP 生成機構を解明して、水工学的アプローチで流域圏から水域への流出機構を解明する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では流域圏における S-MicP 生成過程と河川への降雨流出過程を考慮した流域圏から河川への S-MicP 流出モデルを開発する。まず、流域圏で化学的刺激に暴露されているプラスチックから S-MicP が生成される高分子科学的過程を調べるため、促進劣化試験による S-MicP 生成モデルを開発し、多様なプラごみの劣化挙動を把握した。次に、降水が、様々な土地形態が含む流域圏から河川に流出する水工学的過程を表現するための降雨流出モデルを構築した。

3. 研究の方法

3-1. 促進劣化試験による S-MicP 生成モデルの開発

S-MicP 生成モデルを構築するために、主要な使い捨てプラスチックの一つである飲料用ボトルキャップ (材質: 高密度ポリエチレン (HDPE)) について異なるメーカー・製品 4 種を対象に、マイクロ紫外線照射装置 (UV-1047Xe, フロンティア・ラボ) を用いた促進劣化試験と様々な環境下に静置した暴露試験を実施した。促進劣化試験では、72 時間毎 (愛媛県松山市の日射強度で 1 年に相当) にボトルキャップの分子構造、表面形状、質量の 3 つを計測し、劣化度を評価することで、ボトルキャップの劣化過程を把握した。ここで、分子構造は、赤外顕微鏡 (AIM-9000, SHIMADZU) を用いて赤外吸収 (IR) スペクトルを測定し、劣化インデックスを算出した。劣化インデックスは、劣化によって生じた化学構造の波数帯 (C=O 伸縮: $1800-1650\text{ cm}^{-1}$) とポリマー由来の化学構造の波数帯 (C-H 伸縮: $3000-2800\text{ cm}^{-1}$) の IR スペクトルの面積比 $I_{C=O}$ を算出した。表面形状は、共焦点レーザー顕微鏡を用いてボトルキャップ表面の凹凸情報を取得し、算術平均粗さ Ra を求めた。また、ボトルキャップ試料の質量を、ウルトラマイクロ天秤 (XPR-2UV, メトラ・トレド; 秤量: 2.1g, 最小表示: $0.1\text{ }\mu\text{g}$) で計測し、UV 照射による質量変化を把握した。

3-2. 日常的に使用する多様なプラスチック製品の劣化挙動の把握

分析対象としては複雑な「日常的に使用するプラスチック製品」の中でも入手しやすいペットボトルラベル (複合材料, 1 年目)、ポリエチレン製レジ袋 (1 年目)、ポリプロピレン製ペットボトルキャップ (2 年目) およびポリエチレン製ペットボトルキャップ (3 年目) をそれぞれ分析対象試料とした。これらの新品試料を購入し、ごみ試料をフィールドワークで採取してその劣化挙動について化学的および力学的に評価した。さらに、新品あるいはごみ状態の同プラスチック製品に含まれる低分子量成分の初期含有量や流出しやすい成分の化学構造について把握した。プラ ~ で劣化挙動の化学的ならびに力学的を評価し、プラ①~④で低分子の定量と化学構造を把握した。プラ については、全反射赤外分光 (ATR-IR, Spectrum 100, Perkin Elmer)、水接触角 (SImage Entry 6, エキシマ)、熱重量示差熱分析 (TG-DTA, Thermo plus EVO II TG8120, リガク) の各測定、および引張試験 (MCT-2150, エー・アンド・デイ) を行った。低分子量成分はクロロホルムで抽出した後、プロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$, AVANCE III 400 MHz, Bruker) 測定で分析した。新品試料とごみ試料の比較を行った。プラ についても同様の測定・分析・比較を行った。プラ については、屋内外で新品ペットボトルキャップを用いた環境暴露劣化試験を行った。デシケータ内 (コントロール)、屋外、および屋内 (水中・日向・日陰・冷蔵庫) の計 6 箇所に 1 年間静置し、各試料の化学的特性と力学的特性の変化を調べた。具体的には ATR-IR、水接触角の各測定と表面観察、および圧縮試験 (MCT-2150, エー・アンド・デイ) を行った。一方、低分子量成分は、ソックスレー抽出法または溶媒偏析抽出法によってアセトンを用いて新品試料から抽出し、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS, GC-17A および GCMS-QP5050, 島津製作所) および $^1\text{H-NMR}$ 測定により分析した。プラ については、新品試料に対してクロロホルムとアセトンを含む複数種類の有機溶媒での抽出を試み、抽出量が多くなるよ

うな有機溶媒を探索した。その際の抽出方法としては、ソックスレー抽出を模した手動操作による方法を採用した。得られた抽出物は、GC-MS および $^1\text{H-NMR}$ 測定により分析した。さらに、対応するごみ試料について抽出・分析を行い、新品試料の結果と比較した。

3-3. S-MicP 流出過程モデルの構築のための流量再現性の検証

陸域で劣化したプラごみから生成されたプラスチック微細片が、表面流出で陸域から河川に流入する物理過程をモデル化するため、Catchment-based Macro-scale Floodplain model (CaMa-Flood) を使用して表面流出シミュレーションを実施した。CaMa-Flood は、グローバルな表面流出シミュレーションモデルで、陸面過程モデルから計算された表面流出 (runoff) を入力して、河川水文学的パラメータ (河川流量、水位、浸水面積) を計算することができる (Yamazaki et al., 2014)。河川流域は単位流域に離散化され、サブグリッド過程として、高水敷の浸水過程を表現するため、低水路と高水敷のサブグリッドを定義する。河川流量は、河道網マップで与えられた上流と下流の単位流域間の局所慣性方程式で計算される。局所慣性方程式はバックウォータ効果も陽的に表現することができる。ここでは、S-MicP 流出モデルを構築するための予備検討として、陸面過程モデルで出力された表面流出データを用いて 2007 年 1 月～2021 年 12 月の主要な一級河川 (信濃川、利根川、石狩川) の月平均河川流量の再現性を検証した。

4. 研究成果

4-1. 促進劣化試験による S-MicP 生成モデルの開発

UV 照射開始から 72 時間毎の 4 種キャップの劣化インデックス $I_{C=0}$ を求め、その経時変化を図-1 に示す。照射時間が 72 時間以内は $I_{C=0}$ が増加していたが、72 時間以降は同様な増加は見られなかった。そのため、 $I_{C=0}$ は照射時間 72 時間 (松山市日射強度で 1 年相当) 以降は、劣化評価が難しいことがわかった。一方、4 種キャップの算術平均粗さ R_a は 72 時間後も線形に増加しており、キャップ試料の初期質量に対する劣化後質量の比 (質量比) は、メーカーによるばらつきはあるものの 4 種キャップ全てにおいて照射時間に応じた質量の減少が確認された。質量比と R_a には、負の相関 ($r = -0.834$, $p < 0.0001$) があり、紫外線で飲料用ボトルキャップを劣化することで、キャップ表面から nm サイズレベルの微細プラスチックが剥離して環境中に流出している可能性が示唆された。

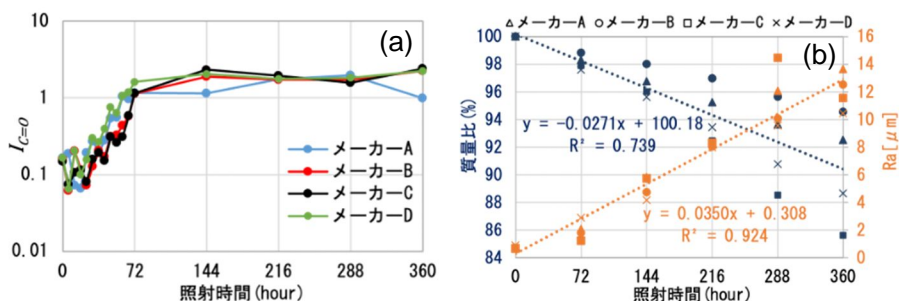


図-14 種キャップの劣化インデックス(a)、算術平均粗さ R_a と質量比(b)の経時変化

4-2. 日常的に使用する多様なプラスチック製品の劣化挙動の把握

ATR-IR 測定の結果より、プラのごみ試料やプラの環境曝露試料において酸化劣化や被膜劣化が示唆される結果を得た。水接触角測定では、どの試料においても親水化の傾向が見られた。なお、プラやのようなシート状の試料では、表面と裏面で化学状態が異なった。TG-DTA 測定はプラについてのみ行い、10% 熱分解温度の低下および 500 加熱時の残渣量の減少を確認した。一方、力学試験を行い新品試料に対してごみ試料を比較評価したところ、プラでは極大応力の減少、プラとでは脆化が確認された (図-2(a), 次ページ, プラについて)。なお、プラやのようなシート状の試料では、力学強度の異方向性が確認された (図-2(b), 次ページ, プラについて)。以上、汎用高分子材料から成る「日常的に使用するプラスチック製品」を複数種類用いて、化学的および力学的な劣化挙動を多角的に評価し、劣化挙動に関する共通項を見出すことができた。

また、プラやのようなシート状の試料では、新品試料よりもごみ試料の方が、有機溶媒によって抽出される量が多かった。一方で、プラのようなバルク状の試料では、ごみ試料の方が新品試料よりも有機溶媒抽出量は少なかった。シート状の試料では添加剤とともに、劣化分解して低分子量化したものが流出したことが示唆された。有機溶媒を用いた抽出方法については「浸漬静置法」、「ソックスレー抽出法」、「溶媒偏析抽出法」および「ソックスレー抽出を模した手動操作による方法」の計 4 種類を順次試みた。操作の簡便性や抽出量の観点から、「ソックスレー抽出を模した手動操作による方法」が最良であるとの判断に至った。また、抽出に適した有機溶媒としてテトラヒドロフランを見出した。溶解度パラメータが対象試料高分子のそれに近く、かつ、抽出されるべき低分子量成分の極性に広範囲に対応できるような中程度の極性を持つ低沸点有機溶媒が、研究に適すると考えられた。抽出物の分析については、精製処理を行うことで GC

測定における感度向上が見られた。¹H-NMR 測定では、プラ と と で共通して芳香族，含酸素原子化学構造および脂肪族の各由来ピークがそれぞれ確認された。特に，プラ の試料の抽出物において，芳香族・含酸素原子・脂肪族の各化学構造を全て有する酸化防止剤あるいは可塑剤の存在が強く示唆された。以上，「日常的に使用するプラスチック製品」からの低分子量成分抽

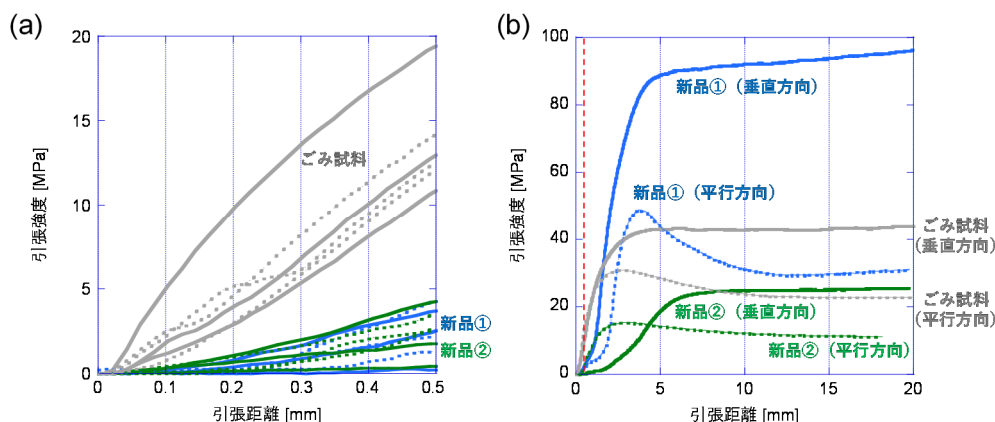


図-2 プラ 新旧試料の引張試験結果(a) 引張初期 (b)赤破線左側), (b) 引張始めから終わりまで
出方法を確立するとともに，初期含有量や流出成分の化学構造について知見を得た。

4-3 . S-MicP 流出過程モデルの構築のための流量再現性の検証

CaMa-Flood で算出した月平均河川流量を国土交通省水文水質データベースで公開されている月平均河川流量と比較することで，検証した(図-2). 検証地点は，信濃川・小千谷観測所(河口からの距離：45 km，上流域面積：9,719 km²)，利根川・芽吹橋観測所(河口からの距離：104.12 km，上流域面積：8,849 km²)，石狩川・石狩大橋観測所(河口からの距離：26.60 km，上流域面積：12,697 km²)である。どの地点も流量のピークや変動パターンは比較的良好に再現できている一方，低流量時は観測データより過小評価する傾向があった。3 地点の中では，信濃川・小千谷の相関が最も高く($r=0.909$)，利根川・芽吹橋が最も低い($r=0.693$)。信濃川や石狩川は，積雪地域の河川であり，3 月から5 月が融雪期に雪解けが進み，融雪洪水が発生する。時系列をみると，同時期に流量ピークが確認され，CaMa-Flood でよく再現できていることがわかる(図-3)。一方，利根川は6 月から7 月の梅雨期や9 月から10 月の台風襲来期に流量のピークが確認でき，CaMa-Flood でも同様のピークが認められる。以上の検証結果から，CaMa-Flood は地球規模の表面流出シミュレーションモデルであるが，洪水期における国内河川の月平均河川流量については，概ね良好な再現性があることがわかった。今後，流域での微細プラスチック発生量を4-1 で構築した劣化モデルで推計し，CaMa-Flood を活用することで国内からのS-MicP 流出過程モデルの構築を進めていく予定である。

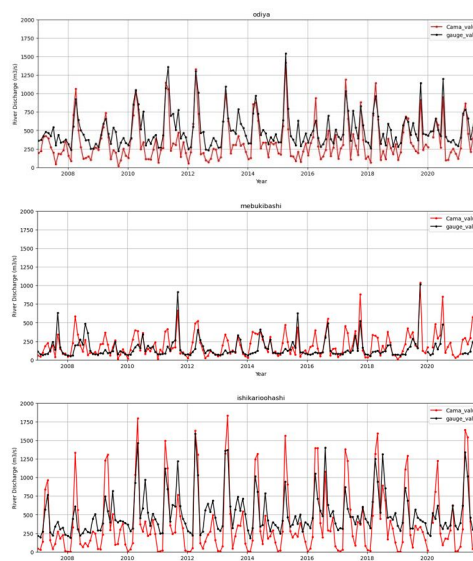


図-3 月平均河川流量の再現比較

(引用文献)

- Rochman, C. M. (2018). Microplastics research—from sink to source. *Science*, 360(6384), 28. doi:10.1126/science.aar7734
- Song, Y. K., Hong, S. H., Eo, S., Han, G. M., & Shim, W. J. (2020). Rapid Production of Micro- and Nanoplastics by Fragmentation of Expanded Polystyrene Exposed to Sunlight. *Environmental Science & Technology*, 54(18), 11191-11200. doi:10.1021/acs.est.0c02288
- Yamazaki, D., Sato, T., Kanae, S., Hirabayashi, Y., & Bates, P. D. (2014). Regional flood dynamics in a bifurcating mega delta simulated in a global river model. *Geophysical Research Letters*, 41(9), 3127-3135. doi:<https://doi.org/10.1002/2014GL059744>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Tanaka M, Kataoka T, Nihei Y.	4. 巻 335
2. 論文標題 An analytical approach to confidence interval estimation of river microplastic sampling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Pollution	6. 最初と最後の頁 122310
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.envpol.2023.122310	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 -
1. 著者名 Nihei Y, Ota H, Tanaka M, Kataoka T, Kashiwada J.	4. 巻 249
2. 論文標題 Comparison of concentration, shape, and polymer composition between microplastics and mesoplastics in Japanese river waters.	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Water Research	6. 最初と最後の頁 120979
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.watres.2023.120979	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 -
1. 著者名 大江悠人, 古谷昌大, 片岡智哉	4. 巻 80
2. 論文標題 紫外線照射実験に基づく河川流域内プラスチックごみからの微細プラスチック発生量推計	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 土木学会論文集	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2208/jscej.23-16030	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 -
1. 著者名 Masahiro Furutani, Taishi Ichihashi, Tomoya Kataoka	4. 巻 56
2. 論文標題 Measurements of Chemical and Mechanical Properties for Polyethylene Plastic Shopping Bags - a Comparison between Brand-new and Waste Ones	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Research Reports of National Institute of Technology, Fukui College, Natural Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 Tomoya Kataoka, Mamoru Tanaka, Arata Mukotaka, Yasuo Nihei	4. 巻 870
2. 論文標題 Experimental uncertainty assessment of meso- and microplastic concentrations in rivers based on net sampling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 161942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scitotenv.2023.161942	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 -

1. 著者名 Sílvia Almeida, Marko Radeta, Tomoya Kataoka, Jõo Canning-Clode, Miguel Pessanha Pais, R̃o ben Freitas, and Jõo G. Monteiro	4. 巻 15(1)
2. 論文標題 Designing Unmanned Aerial Survey Monitoring Program to Assess Floating Litter Contamination	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Remote Sensing	6. 最初と最後の頁 84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/rs15010084	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 該当する

1. 著者名 Mamoru Tanaka, Tomoya Kataoka, and Yasuo Nihei	4. 巻 310
2. 論文標題 Variance and precision of microplastic sampling in urban rivers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Pollution	6. 最初と最後の頁 119811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.envpol.2022.119811	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10件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Masahiro Furutani, Taishi Ichihashi, Tomoya Kataoka
2. 発表標題 Chemical and mechanical analyses of brand-new and waste samples of polyethylene plastic shopping bags for understanding the deterioration behavior
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2023 (IChES2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 片岡智哉
2. 発表標題 河川におけるプラスチック動態-マクロからマイクロまで-
3. 学会等名 日本海洋学会沿岸海洋研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片岡智哉, 田中衛, 向高新, 二瓶泰雄
2. 発表標題 ネットサンプリングに基づく微細プラスチック濃度の不確実性評価
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

1. 発表者名 大江悠人, 田久和孝明, 古谷昌大, 片岡智哉
2. 発表標題 紫外線照射実験に基づく河川流域内におけるプラスチックごみの劣化度モデルの構築と検証
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 片岡智哉, 渡辺紘子, 田久和孝明, Gloriani Dameria, 二瓶泰雄
2. 発表標題 材質・形状別におけるマイクロプラスチック粒子のサイズと質量の関係性
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Lilibeth Bucol, Bernadette Vasig, Hiroko Watanabe, Tomoya Kataoka
2. 発表標題 Accumulation of smaller plastics in the Philippine Cockle Anadara Antiquata
3. 学会等名 Plastic Pollution in Asian Waters -From Land To Oceans- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoya Kataoka, Yasuo Nihei, Arata Mukotaka, Mamoru Tanaka
2. 発表標題 Experimental uncertainty assessment of meso- and microplastic concentration based on net sampling
3. 学会等名 Plastic Pollution in Asian Waters -From Land To Oceans- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田久和孝明, 片岡智哉, 古谷昌大
2. 発表標題 陸域散乱プラスチック劣化度評価のための基礎的実験
3. 学会等名 令和4年度四国支部技術研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片岡智哉
2. 発表標題 深層学習を用いた河川浮遊プラスチック輸送量計測手法の開発
3. 学会等名 令和3年度海洋プラスチックごみ学術シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市橋 太志, 古谷 昌大, 片岡 智哉
2. 発表標題 ポリエチレン製レジ袋ごみの化学特性および力学特性評価
3. 学会等名 第39回高分子学会千葉地域活動若手セミナー
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
研究分担者	古谷 昌大 (Furutani Masahiro) (30737028)	福井工業高等専門学校・物質工学科・准教授 (53401)	

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