

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：23803

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K17905

研究課題名(和文) マイクロプラスチックに吸着した有機化合物は安定なのか?-光分解の可能性-

研究課題名(英文) Are organic compounds adsorbed on microplastics stable? -Potential for photodegradation-

研究代表者

野呂 和嗣 (Noro, Kazushi)

静岡県立大学・食品栄養科学部・助教

研究者番号：80827642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：我々は吸着したPAHが光触媒として働き、ポリエチレンの光分解を促進することを示した。光照射により、PAH吸着ポリエチレンシートの着色と表面分解が観察され、PAHを吸着したポリエチレンシートは光に対する耐性が低いことが示された。さらに、一部のPAHsは、ポリエチレンMPに吸着させた場合、水相よりも低い光分解率を示した。これらの結果はこれらのPAHsは光触媒として働くことを示した。この光触媒作用は海洋環境に2つの悪影響を及ぼす可能性がある。第一に、プラスチック廃棄物の光分解が促進され、MPsの生成が増加する。第二に、PAHの寿命が延びるため、海洋環境におけるPAHs汚染が促進される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、多環芳香族炭化水素類(PAHs)がマイクロプラスチック(MPs)の生成を促進していることを示した。これまで、毒性の高いPAHsのみの排出が規制されてきたが、MPs汚染を抑制するためにはMPs生成促進能の高いPAHsを規制する必要があるだろう。

研究成果の概要(英文)：Photodegradation of plastic produces microplastics (MPs) in marine environments. Plastics can adsorb polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and can be transported over long distances. However, the impact of adsorbed pollutants on the photodegradation remains unknown. Here, we show that adsorbed PAHs act as photocatalysts that promote the photodegradation of polyethylene. Upon light irradiation, coloration and surface degradation of the PAH-adsorbed polyethylene sheets were observed, indicating that the PAH-adsorbed polyethylene sheets are less resistant to light. Furthermore, some PAHs adsorbed on polyethylene MP exhibited lower photodegradation rates than the aqueous phase. These results indicate that PAHs can act as photocatalysts; their role of PAHs may have two adverse effects on marine environment. First, enhanced photodegradation of plastic waste increased the production of MPs. Second, the lifetime of PAHs is extended, thereby enhancing PAHs pollution in marine environments.

研究分野：環境化学

キーワード：マイクロプラスチック 多環芳香族炭化水素 光分解

1. 研究開始当初の背景

MPs に吸着した有機化合物(MPs 吸着物質)の環境・生態系への拡散・悪影響が懸念されている。世界中に拡散している MPs には、発がん性があり毒性の高いポリ塩化ビフェニルや多環芳香族炭化水素類(PAHs)、難分解性有機フッ素化合物といった有機化合物が高濃度で吸着していることが知られている。MPs の濃度分布推定とともに、これらの MPs 吸着物質を摂取した海洋生物への、さらにはその海洋生物を通じた生態系や人間への環境・健康リスクに関する研究が進行している。

しかしながら、MPs 上での分解や脱着など、MPs 吸着物質の動態に関する知見は不足している。これまで MPs 吸着物質は分解せず、安定であることが前提とされ、MPs への吸着-脱着のみが議論されてきた。しかし、MPs 吸着物質のリスクを評価するためには、MPs 吸着物質そのものの分解を考慮し、MPs が世界中に拡散していく過程で起こる、MPs 吸着物質の濃度変動を予測しなければならない。MPs 吸着物質として代表的な PAHs は光分解性があることから、MPs に吸着した PAHs の動態は光分解の影響を受けていると予想された。この MPs 吸着物質の光分解過程を定量的に評価するためには、単一波長光源を用いた光分解試験を実施し、量子収率を得る必要があると考えられた。さらに、この光分解反応は①MPs の種類、②硝酸イオンの共存、③雪氷環境における光の多重散乱によって促進されると考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、海洋・海氷環境を想定し、MPs 吸着物質の光分解反応を促進する可能性のある、下記の3つの条件で量子収率を算出する。その条件は、①MPs の素材、②硝酸イオンの共存、③雪氷内の光の多重散乱である。各条件での光分解速度定数を算出し、MPs 吸着物質の動態解明の基盤を確立する。

3. 研究の方法

本研究では、MPs に吸着した PAHs の光分解量子収率を算出した。MPs は、Good Fellow 社から各プラスチック素材の粉末を購入してサンプルとした。プラスチック素材は、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスチレン(PS)とした。水溶液中の MPs に、石英ガラス窓越しに紫外線または人工太陽光を照射した。照射後に MPs を回収し、溶媒で PAHs を抽出してガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析した。また、硝酸塩水溶液(200 $\mu\text{g L}^{-1}$)および人工雪を用いた試験を実施した。

4. 研究成果

①MPs の素材

MPs に吸着した PAHs の光分解速度定数を k 、溶存態 PAHs の光分解速度を k_{sol} とし、その比(k/k_{sol})を算出した。 k/k_{sol} 比は、MP と PAH の組み合わせ 65 種のうち 56 種で 1 以下であり、MP 表面では水相に比べて光分解が抑制されていることが示された(Fig. 1)。LDPE、HDPE、PET、PAN、PS の fluorene、benzo[a]pyrene、indeno[1,2,3-cd]pyrene の k 値は、 k_{sol} 値よりも有意に低かった。LDPE と HDPE は、anthracene と dibenzo[a,h]anthracene の k_{sol} 値よりも有意に低い k 値を示した。本研究の結果は、プラスチックに吸着した PAHs が触媒としてプラスチックにエネルギーを渡し、PAHs の光分解の抑制を誘導する可能性があることから、PAHs を光触媒として PE 板の光分解が促進されるメカニズムを支持するものであった。

LDPE に対する k/k_{sol} 比が 1 以下の PAH は、光触媒として作用する可能性が示唆された。LDPE の k/k_{sol} 比が 1 以下の PAH は 0.0(indeno[1,2,3-cd]pyrene)から 0.79(phenanthrene)であった。

k/k_{so} 比が低い PAH の数は、MP の種類に依存した(Fig. 1)。 k/k_{so} 比が 0.1 未満であった MP と PAH の組み合わせは、LDPE が PAH2 種、HDPE が PAH7 種、PET が PAH1 種、PAN が PAH3 種であった。したがって、HDPE の PAHs 光分解への抑制効果は、他の MPs よりも大きかった。PS の k/k_{so} 比は 0.1 以上であり、PAHs は PS 上で光触媒として作用しなかった。これは、PS の光分解によって生成したラジカルが PAHs を攻撃し、高い k 値を誘発する可能性があるためと考えられた。

硝酸イオンの共存

純水中のおよび硝酸塩溶液中におけるポリエチレン MPs に吸着した PAHs の光分解速度定数をそれぞれ k_{D} 、 k_{app} とした。 k_{app} は k_{D} よりも高い値であり、硝酸塩が MP 上の PAH の光分解が促進したことを示した(Fig. 2)。これは、硝酸塩の光分解によって生成する OH ラジカルによる PAH の分解であると考えられる。得られた k_{app} 値は k_{D} 値の 1.1 倍 (CHR) から 3.7 倍 (BjF) であった。PAH 光分解の促進は、硝酸塩濃度に依存する可能性がある。海洋中の硝酸塩濃度は、外洋では 0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、日本の大阪湾では <0.04-3.8 mg L^{-1} である。したがって、沿岸域では外洋よりも

MPs に吸着した PAHs の光分解が促進されている可能性がある。

③雪氷内の光の多重散乱

MPs が純水中にある条件と比べて、人工雪中における MPs に吸着した PAHs の光分解速度定数は、4 倍程度高くなった。これは、積雪内で光が多重散乱し、光分解が促進された結果であると考えられる。南極や北極などの極域において MPs 吸着物質の光分解が促進し、分解生成物が正常な極域を汚染している可能性が示唆された。

量子収率

MPs に吸着した PAHs の光分解量子収率は、 9.00×10^{-5} (benzo[a]anthracene) – 1.11×10^{-3} (pyrene) であった。これは、溶存態 PAHs の量子収率よりも低く、土壌に吸着した PAHs の量子収率よりも高い値であった (Fig. 3)。よって、海洋において MPs に分配した PAHs は、土壌に吸着した PAHs と比べて光分解が早く、分解生成物が高濃度で生成している可能性がある。

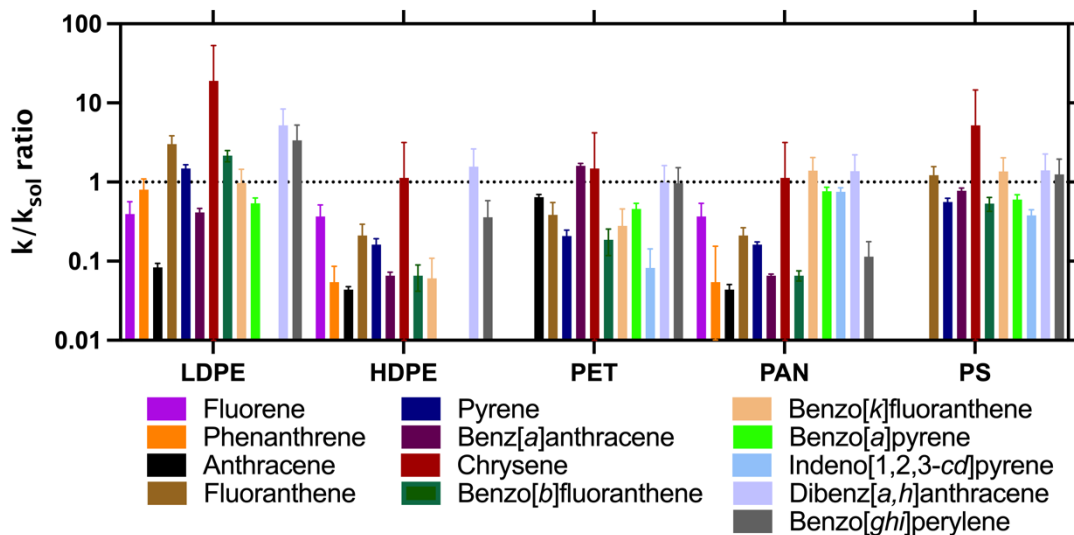


Fig. 1 MPs に吸着した PAHs の純水中での光分解一次反応速度定数 (k) と溶存 PAHs (k_{sol}) の比 (k/k_{sol} ratio)

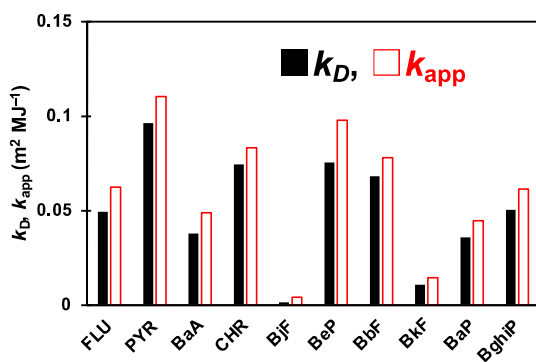


Fig. 2 超純水と硝酸溶液を用いた光分解実験から得られた k_D と k_{app} の値

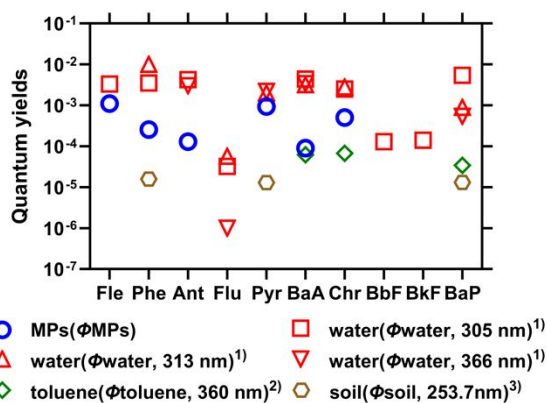


Fig. 3 光分解量子収率の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2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 野呂和嗣、矢吹芳教	4. 巻 21
2. 論文標題 マイクロプラスチック吸着物質の光分解	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 環境浄化技術	6. 最初と最後の頁 67-71
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 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 -

1. 著者名 Noro Kazushi、Yabuki Yoshinori	4. 巻 169
2. 論文標題 Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on polyethylene microplastics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Marine Pollution Bulletin	6. 最初と最後の頁 112561～112561
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.marpolbul.2021.112561	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 野呂和嗣、矢吹芳教	4. 巻 21
2. 論文標題 マイクロプラスチック吸着物質の光分解	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 環境浄化技術	6. 最初と最後の頁 67-71
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 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 -

1. 著者名 Noro Kazushi、Kakimoto Yuna、Wang Qi、Akiyama Satoshi、Takikawa Tetsuya、Omagari Ryo、Yabuki Yoshinori、Amagai Takashi	4. 巻 194
2. 論文標題 Enhancement of photodegradation of polyethylene with adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons under artificial sunlight irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Marine Pollution Bulletin	6. 最初と最後の頁 115331～115331
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.marpolbul.2023.115331	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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Noro, K, Yabuki, K
2. 発表標題 Interaction between microplastics and polycyclic aromatic hydrocarbons under sunlight irradiation
3. 学会等名 SETAC Europe 33rd Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Noro, K, Yabuki, Y, Amagai, T
2. 発表標題 Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on microplastics
3. 学会等名 The 27th Shizuoka forum on health and longevity (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野呂和嗣, 雨谷敬史, 矢吹芳教
2. 発表標題 多環芳香族炭化水素類の光増感作用によるポリエチレンの劣化促進効果の評価
3. 学会等名 環境科学会2022年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野呂和嗣, 矢吹芳教, 雨谷敬史
2. 発表標題 人工太陽光によるマイクロプラスチックに吸着した多環芳香族炭化水素類の光分解反応
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 野呂和嗣, 矢吹芳教
2. 発表標題 環境化学討論会
3. 学会等名 ポリエチレンマイクロプラスチックに吸着した多環芳香族炭化水素類の光分解反応
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野呂和嗣, 矢吹芳教
2. 発表標題 マイクロプラスチックに吸着した多環芳香族炭化水素類の光分解反応
3. 学会等名 全国環境研究所交流シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野呂和嗣, 矢吹芳教
2. 発表標題 マイクロプラスチックに吸着した多環芳香族炭化水素類の光分解反応
3. 学会等名 日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Noro Kazushi, Yabuki Yoshinori
2. 発表標題 Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on microplastics
3. 学会等名 Plastic Pollution in Asian Waters from Land to Ocean (国際学会)
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
---------	---------