

河川基金助成事業
研究レポート

「大阪府の河川・大阪湾におけるマイクロプ
ラスチックの生成の研究」

助成番号：2021 - 5411 - 005

学校名：大阪桐蔭高等学校

理科学研究部

校 長：今田 悟

顧 問：木下 光一

2021年度

1. 研究の目的

- 1 : 大阪の河川・大阪湾でのマイクロプラスチックの採取と密度測定
- 2 : 採取したプラスチックの素材の赤外線による簡易判定法の開発と判定
- 3 : デンプン系の生分解性プラスチックはマイクロプラスチックになるか

2. 研究の動機

現在、廃棄プラスチックが海に流出し続け、海洋汚染が世界的に深刻な問題となっている。その中で5 mm以下の微小な粒子なマイクロプラスチックは、表面に細かな凹凸があり、有害な化学物質を吸着しやすい（文献1）。海洋生物たちはマイクロプラスチックをエサと間違えて食べてしまい、体内に入ったマイクロプラスチックが内蔵に詰まってしまうケースや、付着していた有害な化学物質などが体内に蓄積してしまい、それによって海洋生物が死んでしまうこともある。化学物質に汚染された魚を食べると間接的にわたしたちの体内にも化学物質が入ってしまうことになるなど心配されている（文献2）。

河川でも、東京理科大学の二瓶泰雄教授らの調査によれば、最大5.5個/m³、最小0.017個/m³、平均値0.63個/m³、中央値0.22個/m³が採取されている。（文献3）そこで、大阪の河川や大阪湾でマイクロプラスチックが採取されるか調査を開始した。文献1に紹介されている「海岸などの砂浜で、潮の満ち引きにより、砂に取り残されたマイクロプラスチックを調べる」方法で採取した。

海水や水に浮くPEやPPの素材の判定は、密度で前者が0.91~0.97 g/cm³、後者が0.90~0.91 g/cm³との違いがあるが、どちらも燃え方は垂れながら燃え、燃えたときの臭いはローソクの臭い（パラフィン臭）がするなどほとんど似ているので区別しにくい。PEの方は柔らかく、PPは硬い。熱変性温度がPEの方が低い（PE;30-50℃、PP;60-65℃）などの違いがあるが、マイクロプラスチックでは、サンプルが微量なので、密度0.91 g/cm³付近ではPPか低密度PEか、エタノールと水を混合して密度を変えた溶液を作り、浮くか沈むかで密度を調べたが、判別できなかった。

大学等では、高価なフーリエ変換赤外分光光度計（本体330万円～+ATR装置70万～120万円、顕微は550万円～）を使って赤外線の吸光、全反射スペクトルを測定することによって素材の判定が行われている。水に浮く、PEとPPでは赤外線の吸収スペクトルで、CH₂のC-H変角振動の1466cm⁻¹（6.82 μm）は共通であるが、CH₃のC-H変角振動である1377 cm⁻¹（7.26 μm）はPPだけで、透過率に大きな差があることから、①赤外線の光源としてグラフィイトヒーター、②赤外線センサー、③透過する波長の半値幅の狭いバンドパスフィルターを組み合わせ、透過率を測定し、簡易に判定する方法を開発することにした。

PPでは赤外線吸収がCH₂のC-H変角振動の1377 cm⁻¹（7.26 μm）に吸収があり

(透過率63%)、CH₃のC-H変角振動である1466 cm⁻¹ (6.82 μm) にも吸収がある(透過率75%)。一方、PEでは、赤外線吸収が1377 cm⁻¹ (7.26 μm) 付近にはほとんど吸収がなく、1466 cm⁻¹ (6.82 μm) には吸収がある(透過率81%)。PEとPPの判定だけでなく、=C-O伸縮振動に吸収を持つ8.16 μm (1225 cm⁻¹)の透過率(T%)の差異を組み合わせれば、他の材質PET、PVC、PSの判定にも利用できるだろうと考えた。

デンプン系生分解性プラスチックは、でんぷんなどの生分解性材料と、通常のプラスチックとの混合物であり、生分解性材料が分解された後は、目に見えないサイズの微細な通常プラスチックの粉末が残るが、これらは自然にはほとんど分解されない。これらが環境に与える影響については、まだ十分にテストされていない(文献5)。

そこで、サンテラ株式会社の好意により天然物系トウモロコシ澱粉や植物由来の樹脂が主な原料(変性デンプン)のコーンマルチII透明(0.015 mm×135 cm×200 m)を入手した(文献6)。生分解性プラスチックは、最終的にマイクロプラスチックにならないか確かめた。

3. 研究の方法

3.1. 大阪の河川・大阪湾でのマイクロプラスチックの採取と密度測定

大阪の河川岸の波消しブロックの手前の石と砂がある場所で、干潮満潮の影響で、マイクロプラスチックが取り残されたと思われる部分の15×15 cm区画深さ5 cmの1.0 Lの砂をタライに採取した。採取物は、河川水を注ぎ攪拌し、水に浮き上がったすべての浮遊物をピンセットで瓶に入れた。

海岸に打ちあがった部分(図1)の15×15 cm区画深さ5 cmの1.0 Lの砂をタライに採取した(各場所3個セット)。採取物は、海水を注ぎ攪拌し、海水に浮き上がった浮遊物をピンセットで瓶に入れた。

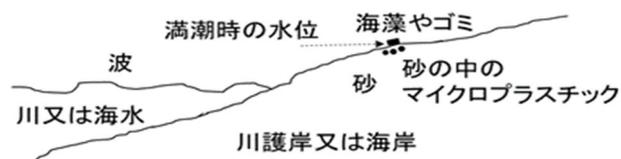


図1 干潮時のマイクロプラスチック

3.2. プラスチックの素材の赤外線による簡易判定法の開発と判定

① 市販のグラファイトヒーター(150/300W 山善 DCTS-C03)で赤外線を発生させた。

② 受光する赤外線量が増えると、出力電圧が増加するサーモパイル赤外線センサーMIR-1001(SSC株)を使用した(有効受光部Φ4 mm)(写真1)。

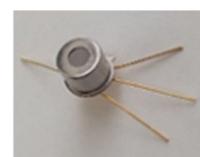


写真1 赤外線センサー

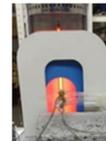
③ 途中にPEとPPで透過率が大きく異なる波長の 1377cm^{-1} ($7.26\ \mu\text{m}$) のバンドパスフィルターと $1466\ \text{cm}^{-1}$ ($6.82\ \mu\text{m}$) のバンドパスフィルター、 $1225\ \text{cm}^{-1}$ ($8.16\ \mu\text{m}$) のバンドパスフィルターを赤外線センサー（写真2）の前に取り付けた。



写真2 バンドパスフィルター

④ 3個の赤外線センサーの前に、3種類のバンドパスフィルターを張り付け、アクリルパイプ（外径10 mm 内径8 mm）に固定し、途中に有効受光を絞る厚紙（穴は $\Phi 3\ \text{mm}$ ）を入れ、赤外線ヒーターの方向に向けた。アクリルパイプ（外径8 mm 内径6 mm）で試料が置けるように、1 mm幅の溝を刻んだ（写真3）。

写真3 測定の様子（奥がグラファイトヒーター）



⑤ 赤外線センサーの電圧変化を増幅装置（オペアンプ）、電圧センサー、イーゼーセンスを使ってパソコンで記録測定した（mV）（図2）。

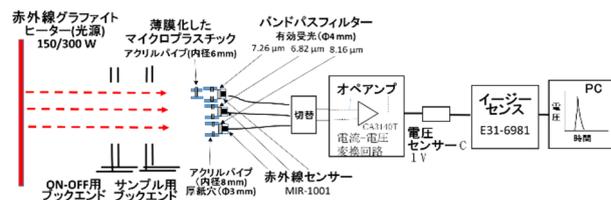


図2 増幅装置(オペアンプ)とパソコン

＜アイロンによる薄膜化＞ マイクロプラスチックを赤外線で測定するために、6 mm角程度の薄膜にする必要がある。採取したマイクロプラスチックを金属板に挟んで、アイロン（日立 CSI-205）で押し広げ、薄膜にした。ただし、プラスチックが熱で融けてしまって、金属板にべったり張り付かないように温度調節した。

3.3. 生分解性プラスチックからマイクロプラスチックが生成するか

生分解性プラスチックのコーンマルチII透明（暑さ $0.015\ \text{mm} \times 20\ \text{cm} \times 25\ \text{cm}$ ）（サンテラ株式会社）を2カ月間、野外に放置し、破れやすくした後、 $40 \times 40\ \text{mm}$ に切り出し、ガラス瓶に入れて、海水と河川水を250 mL入れて、マグネチックスターラーで攪拌し、ブラックライトを照射し、マイクロプラスチックができるか調べた。

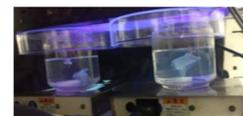


写真 4-1 野外放置 2 カ月後の様子 写真 4-2 攪拌と紫外線照射（左：海水 右：河川水）

4. 結果と考察

4.1. 大阪の河川・大阪湾でのマイクロプラスチックの採取と密度測定

4.1.1 調査地点

新淀川の河川岸の波消しブロックの手前の石と砂がある場所：海老江下水処理場（大阪市此花区）より1.4km下流：河口より3 km上流）



図3 大阪の河川・大阪湾の調査地点

大阪湾の海水浴場(5地点;北部 兵庫県、西部 兵庫県淡路島、南東部 大阪府)

4.1.2 採取したマイクロプラスチックの密度による素材の判定

エタノールと水を混合し、密度 0.87 g/cm^3 から 0.98 g/cm^3 までの標準溶液を作り、密度を測定した。

新淀川 1回目 マイクロプラスチックの総数 8個 (方眼紙の目盛りは1mm)



写真 5-10 0.91 g/cm^3 写真 5-20 0.95 g/cm^3 写真 5-3 0.96 g/cm^3 写真 5-4 0.97 g/cm^3

2回目 マイクロプラスチックの総数 7個



写真 5-50 0.91 g/cm^3 写真 5-60 0.93 g/cm^3 写真 5-7 0.94 g/cm^3 写真 5-8 0.97 g/cm^3

炬口 マイクロプラスチックの総数 14個



写真 6-10 0.91 g/cm^3 写真 6-20 0.93 g/cm^3 写真 6-3 0.94 g/cm^3 写真 6-4 0.96 g/cm^3

淡輪① マイクロプラスチックの総数 20個



写真 7-10 0.91 g/cm^3 写真 7-20 0.93 g/cm^3 写真 7-30 0.94 g/cm^3 写真 7-40 0.96 g/cm^3 写真 7-5 0.97 g/cm^3

淡輪② マイクロプラスチックの総数 13個



写真 8-10 0.91 g/cm^3 写真 8-2 0.93 g/cm^3 写真 8-30 0.94 g/cm^3 写真 8-4 0.96 g/cm^3

二色の浜① マイクロプラスチックの総数 13個



写真 9-10 0.93 g/cm^3 写真 9-2 0.94 g/cm^3 写真 9-3 0.96 g/cm^3 写真 9-4 0.97 g/cm^3

二色の浜② マイクロプラスチックの総数 9個



写真 10-1 0.94 g/cm^3 写真 10-2 0.96 g/cm^3 写真 10-3 0.97 g/cm^3

表1 採取したマイクロプラスチックの密度

採取場所	砂の採取体積 L	マイクロプラスチックの総数 個	採取体積当たりの総数 個/L	密度				
				0.91	0.93	0.94	0.96	0.97
				g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³
新淀川 1	1.1	8	7.3	緑 2	白 1		緑 2	緑 2 白 1
新淀川 2	1.1	7	6.4	緑 3	淡緑 1	緑 1		茶 2
須磨	3.4	8	2.4	白 1 青 1		緑 2	白 1 緑 1 青 2	
浦県民	3.4	4	1.2					白 4
炬口	3.4	14	4.1	青 1	緑 1 青 1 紫 1	白 1 緑 2	緑 5 青 2	
淡輪 1	3.4	20	8.8	白 3 緑 1	緑 1 白 1	緑 2	緑 2 赤 2 青 1 灰 1	緑 4 青 1 赤 1
淡輪 2	3.4	13	3.8	緑 2	緑 2	白 2 緑 3 赤 1	緑 3	
二色 1	3.4	13	3.8		緑 1	白 1 緑 5	緑 3 青 1	黄 2
二色 2	3.4	9	2.6			橙 1 緑 1	白 1 緑 4	緑 2
密度による分類の総数	96			14	10	22	30	20
密度による分類 (%)				15	85			
素材について				低密度 PE、PP	高密度 PE			

<考察> 採取体積当たりの個数は、淡輪で最も多く、次に新淀川で多かった。密度では、一般にPE（低密度PE：0.91～0.92 g/cm³、高密度PE：0.94～0.97 g/cm³）、PP 0.90～0.91 g/cm³が知られているので、0.91 g/cm³だったマイクロプラスチックは、低密度PEかPPの可能性が高い。0.94から0.97 g/cm³のマイクロプラスチックは高密度PEの可能性が高いと考えられる。

密度だけからは、密度0.91 g/cm³のものについては、低密度PEかPPのどちらかわからなかった。

4.2. 赤外線を利用したマイクロプラスチックの素材の判定

4.2.1 プラスチックの素材の赤外線による簡易判定法の開発

測定は誤差を少なくするため、2回ずつ測定し、平均値を用いた。7.26 μmと6.82 μmの赤外線の吸収の比では、PEよりPPの方が、7.26 μmの吸収の割合がやや大きく、透過率の比が小さくなることが確認できた（図4-1、図4-2）。

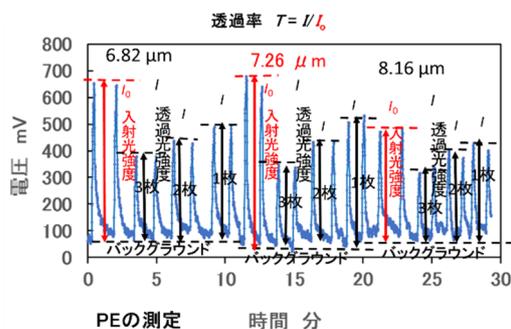


図 4-1 PE の測定

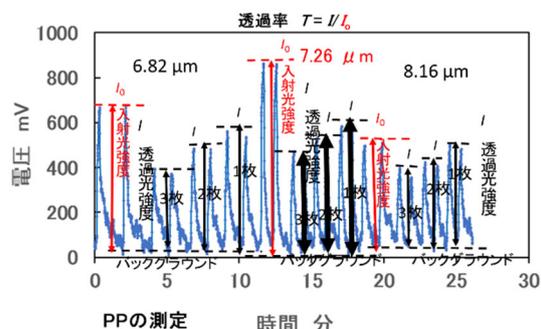


図 4-2 PP の測定

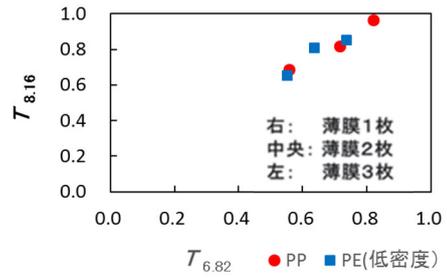
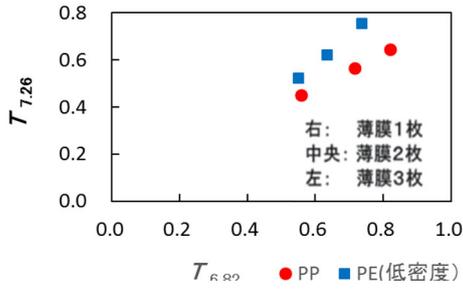
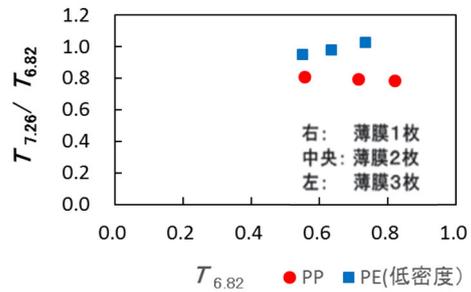


図 5-1 透過率の関係 (6.82 μm と 7.26 μm) 図 5-2 透過率の関係 (6.82 μm と 8.16 μm)

赤外線透過率は、素材の厚さ（枚数）によって減少した（図5-1、図5-2）。

素材の厚さを補正するために、赤外線の透過率をバンドパスフィルター7.26 μm (1377 cm⁻¹) を通過した場合 $T_{7.26}$ と、バンドパスフィルター6.82 μm (1466 cm⁻¹) を通過した場合 $T_{6.82}$ で比較して、透過率の比 $T_{7.26}/T_{6.82}$ を求め比較した。その結果、



$T_{7.26}/T_{6.82}$ は PE で 0.91~1.0、PP で 0.79~0.81 のデータが得られた（図6）。赤外線7.26 μm (1377 cm⁻¹) 付近にPPでは吸収があり、PEでは吸収がないことの影響をとらえることができた。素材の厚さによって、赤外線の透過率は変化するが、透過率の比は素材の厚さにほぼ無関係で、 $T_{7.26}/T_{6.82}$ はほぼ変化しなかった。このことから、 $T_{7.26}/T_{6.82}$ のより素材の判定ができることがわかった。

図6 PPとPEの $T_{6.82}$ と $T_{7.26}/T_{6.82}$

素材の成分が明らかな、ストロー（PP）、プラスチック容器の堅い部分（PP）と柔らかい蓋（PE）で、透過率の比 $T_{7.26}/T_{6.82}$ から問題なく区別できるか試した。

(1) ストロー



写真 11-1 上: 透明ストロー 左下: 破片 右下: 薄膜化

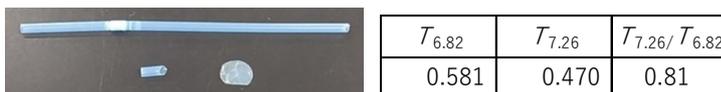


写真 11-2 上: 青ストロー 左下: 破片 右下: 薄膜化



写真 11-3 上: 赤ストロー 中央下: 薄膜化 右下: 破片

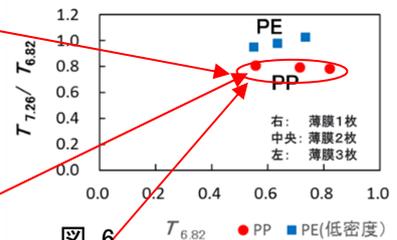


図 6

着色したストローでも、7.26 μm と 6.82 μm と 8.16 μm の透過率を測定し、透過率の比(図 6)から PP であることが確認できた。

(2) 堅いプラスチック容器



$T_{6.82}$	$T_{7.26}$	$T_{7.26}/T_{6.82}$
0.702	0.555	0.79

透過率の比(図 6)から PP と確認できた。

写真 12-1 上: 硬いプラスチック容器 中央下: 薄膜化 左下: 破片

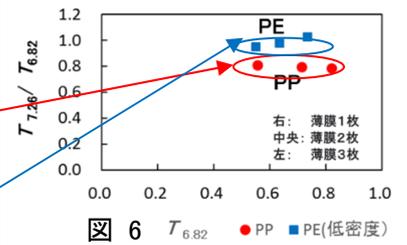
(3) プラスチック容器の柔らかい蓋



$T_{6.82}$	$T_{7.26}$	$T_{7.26}/T_{6.82}$
0.531	0.552	1.04

透過率の比(図 6)から PE であることが確認できた。

写真 12-2 上: 容器の蓋 左下: 薄膜化 右下: 破片



4.2.2 採取したマイクロプラスチックの簡易赤外線法による素材の判定

6 mm角程度の薄膜にするので、ある程度大きいもののみ、アイロンで薄膜化した。金属板に挟んで、アイロンで加熱し伸ばし、金属板から全てを上手に取り出すことはできなかった。できたもののみ、赤外線の透過率を測定した。

(1) 炬口青密度 0.91 g/cm³ (方眼紙の目盛りは 1 mm)



薄膜化



写真 6-1

写真 13-1

$T_{6.82}$	$T_{7.26}$	$T_{7.26}/T_{6.82}$
0.641	0.618	0.96

透過率の比(図 6)から PE であることが確認できた。

(2) 炬口白密度 0.94 g/cm³



薄膜化



写真 6-3

写真 13-2

$T_{6.82}$	$T_{7.26}$	$T_{7.26}/T_{6.82}$
0.665	0.656	0.99

透過率の比(図 6)から PE であることが確認できた。

(3) 炬口緑 0.96 g/cm³



薄膜化



写真 6-4

写真 13-3

$T_{6.82}$	$T_{7.26}$	$T_{7.26}/T_{6.82}$
0.498	0.492	0.99

透過率の比(図 6)から PE であることが確認できた。

(4) 淡輪①白 0.91 g/cm³



薄膜化



写真 7-1

写真 13-4

$T_{6.82}$	$T_{7.26}$	$T_{7.26}/T_{6.82}$
0.675	0.544	0.81

透過率の比(図 6)から PP であることが確認できた。

(5) 淡輪②赤 0.94 g/cm³



薄膜化



写真 8-3

写真 13-5

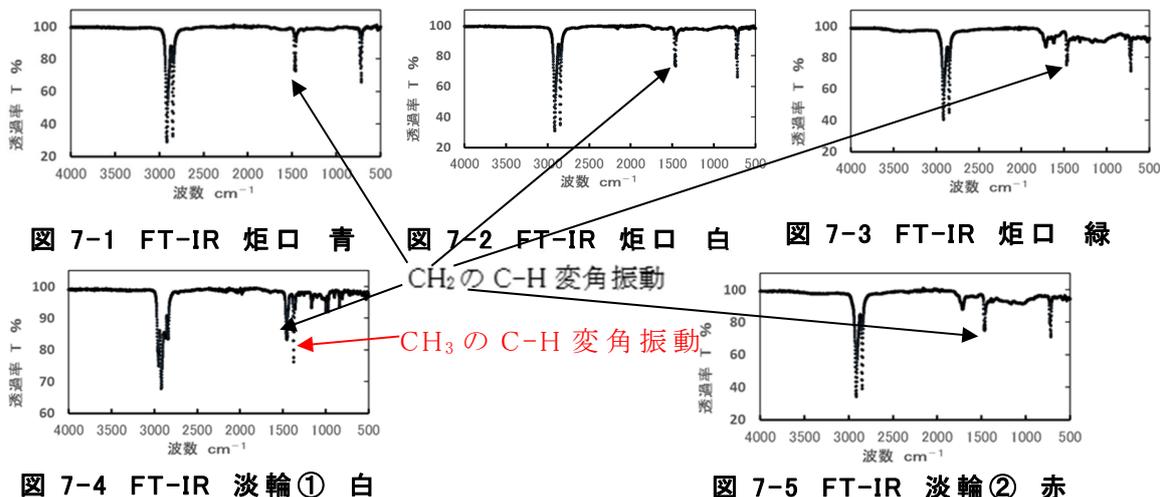
$T_{6.82}$	$T_{7.26}$	$T_{7.26}/T_{6.82}$
0.483	0.468	0.97

透過率の比(図 6)から PE であることが確認できた。

<考察> 採取したマイクロプラスチックをアイロンで薄膜化して、7.26 μm と 6.82 μm の透過率を測定し、透過率の比 $T_{7.26} / T_{6.82}$ から PP か PE か特定できた。

4.2.3 採取したマイクロプラスチックのFT-IRによる素材の確認

採取したマイクロプラスチックは、環境中で劣化したり、着色したりしている
ので、簡易赤外線法による素材の判定が本当に正しいのか、大阪大学工学研究科
分析センターの (FT-IR JASCO FT/IR-6200) で測定し確かめた。ATR法(全反射
測定法 ATR-5000-D)の測定 1 試料 3000 円で 5 サンプル測定した。



簡易判定法でPPと判定した(4)のみが 1377 cm^{-1} ($7.26\text{ }\mu\text{m}$ CH₃のC-H変角振動)の吸収ピークがあり(図7-4)、5サンプルとも 1466 cm^{-1} ($6.82\text{ }\mu\text{m}$ CH₂のC-H変角振動)の吸収ピークがあり、簡易判定法の結果が正しかったことが確認できた。赤や青の着色は、FT-IRの 1377 cm^{-1} ($7.26\text{ }\mu\text{m}$)、 1466 cm^{-1} ($6.82\text{ }\mu\text{m}$)の赤外線の吸収ピークに影響しないことが確認できた(図7-1、7-3、7-5)。着色したサンプルも、簡易判定法の透過率の比 $T_{7.26} / T_{6.82}$ からPPかPEか問題なく特定できることがわかった。

4.2.4 簡易赤外線法とFT-IRの装置の価格の比較

今回の簡易赤外線法	総計	約10万円	
バンドパスフィルター	小サイズ	11,000円	27,500円 27,500円
赤外線センサー	(MIR-1001)	6,000円	×3個
グラファイトヒーター	DCTS-C03	7,500円	
オペアンプ	(自作) 部品代	7,500円	
電圧計	(テスター)	1,000円	
FT-IR (ATR法)	総計	約400万円	
FT/IR-6200	本体 (PC付)	330万円	
ATR-5000-D	(ダイヤモンド)	120万円	
ATR-5000-Z	(セレン亜鉛)	70万円	写真14-1右 FT/IR6200



写真14-2 ATR PR0450-S

FT-IRでマイクロプラスチックをATR法で測定した場合は、最低で約400万円の装置が必要である。ただし、0.1~0.2 mmサイズのマイクロプラスチックもATR法

で十分測定可能である。今回の簡易赤外線法の装置はFT-IRの約40分の1の約10万円で、マイクロプラスチックの判定が可能であることがわかった。

4.3. 生分解性プラスチックからマイクロプラスチックが生成するか

<実験結果>

2週間後に、河川水に入れた方は、粉々になり、河川水に沈んだ（写真15）。



写真 15-1 2週間後（河川水）粉々に 写真 15-2 4週間後 写真 15-3 5週間後
河川水に沈んだ

海水の方は分解が遅かったが、粉々になり海水に沈んだ（写真16-2）。



写真 16-1 3週間後（海水）まだ分解せず

写真 16-2 9週間後 粉々に 海水に沈んだ

<考察>

海水と河川水では、河川水の方が、分解が速かった。粉々になって、水に沈んだことから、雨で万一、畑から河川や海洋に流出しても、マイクロプラスチックとして、河川や海面に漂うことがないことがわかった。

5. まとめ

- (1) 大阪の新淀川の川岸、大阪湾の海水浴場に波で打ち揚げられた場所の砂を調べた結果、マイクロプラスチックを採取できた。
- (2) 採取したマイクロプラスチックの密度を測定できた。砂の採取体積当たりの個数は、淡輪で最も多く、次に新淀川が多かった。大阪湾の西部と北部で少ない傾向が出た。採取したマイクロプラスチックの密度を測定できた。
- (3) 赤外線のグラファイトヒーター、サーモパイル赤外線センサー、 $7.26\ \mu\text{m}$ (1377cm^{-1}) と $6.82\ \mu\text{m}$ (1466cm^{-1}) のバンドパスフィルターにより透過率を測定し、素材の厚さが異なっても、透過率の比 $T_{7.26}/T_{6.82}$ を求めればPEとPPを判定できることがわかった。
- (4) ストローや堅いプラスチック容器の破片を薄膜化したサンプルでは、透過率の比 $T_{7.26}/T_{6.82}$ から、PPであることが確認できた。プラスチック容器の柔らかい蓋を薄膜化したサンプルでは、透過率の比 $T_{7.26}/T_{6.82}$ から、PEであることが確認できた。
- (5) 採取したマイクロプラスチックをアイロンで薄膜化して、透過率の比 $T_{7.26}/T_{6.82}$ を測定し、PEかPPか判定できた。判定結果について、さらに FT-IR

(ATR法)により測定した結果、問題ないことがわかった。マイクロプラスチックが着色していても判定に問題ないことがわかった。

(6) 今回の簡易赤外線法の装置はFT-IR(最低で約400万円)の約40分の1の約10万円の費用で製作でき、マイクロプラスチックの判定が可能であることがわかった。

(7) 生分解性プラスチックのコーンマルチII透明を2カ月間、野外に放置し、破れやすくした後、ガラス瓶に入れて、海水と河川水を入れて、マグネチックスターラーで攪拌した結果、河川水の方は速く粉々になり、沈んだ。海水の方は、分解が遅かったが、粉々になり、海水に沈んだ。雨などで万一、畑から河川や海洋に流出しても、マイクロプラスチックとして、河川や海面に漂うことがないことがわかった。

<今後の課題>

(1) 今回、採取体積当たりの個数は、淡輪で最も多く、次に新淀川で多かった。大阪湾の西部と北部で少ない傾向が出たが、さらにマイクロプラスチックの採取を繰り返して、その傾向が確定的なのか、またその原因は潮の流れや風による影響によるものなのか、原因について詳しく調べたい。

(2) 今回調査した新淀川の場所は、海老江下水処理場(大阪市此花区)より1.4km下流地点である。発生源が下水処理場に関係があるのか、さらに詳しく、河川のいろいろな場所で調査したい。

6. 謝辞

FT-IRの測定で、大阪大学大学院工学研究科分析センターの機器使用で協力いただいた井上匡子様に感謝申し上げます。

7. 引用・参考文献

1) 磯辺篤彦「海洋プラスチックごみ問題の真実 マイクロプラスチックの実態と未来予測」化学同人(2020)

2) マイクロプラスチック問題とは? 人体への影響は? 原因と対策も解説

<https://www.smart-tech.co.jp/column/environment-issues/microplastics/>

(2022年3月27日閲覧)

3) 工藤功貴、片岡智哉、二瓶泰雄、日向博文、島崎穂波、馬場大樹、土木学会論文集B1(水工学)2017年73巻4号p. I_1225-I_1230「日本国内における河川水中のマイクロプラスチック汚染の実態とその調査手法の基礎的検討」

4) KTRニュース>第59回「プラスチックの見分け方(赤外分析)」について

<https://www.kaji-tr.com/news/news59.htm> (2022年3月27日閲覧)

5) 生分解性プラスチックは、最終的にマイクロプラスチックにならないか

https://www.kaiyo-kai.com/cms/wp-content/uploads/2017/02/170225_kaimon-H29-3-Honbun.pdf (2022年3月27日閲覧)

6) 天然物系 農業用生分解性マルチフィル きえ太郎Z(サンテラ株式会社)

<https://www.santerra.jp/aim/ja/cm.html> (2022年3月27日閲覧)