

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公 募 区 分 : 革新型研究開発（若手枠）

研究実施期間 : 令和3（2021）年度 ～ 令和5（2023）年度

課 題 番 号 : 【1RF-2102】

体系的番号 : (JPMEERF20211R02)

研究課題名 : 「海洋プラスチックの劣化・微細化試験法の作成と、含有化学物質による影響を含めた実態の解明」

Research Title : Development of Accelerated Weathering Tests to Explore Fragmentation of Marine Plastic Debris, and Assessment of Actual Behavior in the Environment Considering Influence of Additive Chemicals

研究代表者名 : 田中 厚資

研究代表機関名 : 国立研究開発法人国立環境研究所

研究協力機関名 : 北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 エネルギー・環境・地質研究所

岩手県環境保健研究センター

山形県環境科学研究センター

長野県環境保全研究所

山口県環境保健センター

広島県立総合技術研究所 保健環境センター

高知県衛生環境研究所

福岡県保健環境研究所

沖縄県保健医療部衛生環境研究所

研究領域 : 統合領域

キーワード : 海洋プラスチック、マイクロプラスチック、劣化、
微細化、プラスチック添加剤

令和6（2024）年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
[課題概要]	3
1. はじめに（研究背景等）	6
2. 研究開発目的	6
3. 研究目標	6
4. 研究開発内容	7
5. 結果及び考察	10
6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献	25
(1) 研究目標の達成状況	25
(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	27
7. 研究成果の発表状況	29
(1) 成果の件数	29
(2) 誌上発表	29
(3) 口頭発表	30
(4) 知的財産権	30
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施	30
(6) マスメディア等への公表・報道等	31
(7) 研究成果による受賞	31
(8) その他の成果発表	31
8. 国際共同研究等の状況	32
9. 研究者略歴	32
Abstract	33

別紙 公募審査・中間評価等への対応

〔課題概要〕

＜課題情報＞

公募区分：	革新型研究開発（若手枠）
研究実施期間：	令和3（2021）年度 ～ 令和5（2023）年度
課題番号：	【1RF-2102】
研究課題：	「海洋プラスチックの劣化・微細化試験法の作成と、含有化学物質による影響を含めた実態の解明」
研究代表者：	田中厚資（国立環境研究所 資源循環領域、研究員）
重点課題（主）：	【重点課題⑥】グローバルな課題の解決に貢献する研究・技術開発（「海洋プラスチックごみ問題への対応」）
重点課題（副）：	【重点課題⑪】ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）：	（1－3）海洋環境における複合的要因を加味したプラスチック劣化メカニズムの解明と劣化試験方法の開発
研究領域：	統合領域

＜キーワード＞

海洋プラスチック
マイクロプラスチック
劣化
微細化
プラスチック添加剤

＜研究体制＞

サブテーマ1「海洋環境条件での微細化速度を短期間で見積もる、劣化試験手法の作成」

＜サブテーマ1リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
国立環境研究所	資源循環領域	研究員	田中厚資	
国立環境研究所	資源循環領域	特別研究員	高橋勇介	2021年度～2023年度

＜サブテーマ1研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名
北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 エネルギー・環境・地質	循環資源部	研究職員	朝倉 賢（2021年度～2023年度）

研究所			
岩手県環境保健研究センター	環境科学部	主任専門研究員	菊池一馬（2021年度～2023年度）
山形県環境科学研究所	水環境部	専門研究員	笠原翔悟（2021年度～2023年度）
長野県環境保全研究所	循環型社会部	主任研究員	小口文子（2021年度～2023年度）
山口県環境保健センター	環境科学部	専門研究員	梶原丈裕（2021年度～2023年度）
広島県立総合技術研究所 保健環境センター	環境研究部	研究員	中廣賢太（2021年度～2023年度）
高知県衛生環境研究所	環境科学課	研究員	谷脇龍（2021年度～2023年度）
福岡県保健環境研究所	水質課	主任技師	古賀智子（2021年度～2023年度）
沖縄県保健医療部衛生環境研究所	環境科学班	研究員	比嘉元紀（2021年度～2023年度）

サブテーマ2「含有化学物質による影響を含めた、海洋プラスチックの劣化・微細化動態の評価」

＜サブテーマ2リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
国立環境研究所	資源循環領域	研究員	田中厚資	
国立環境研究所	資源循環領域	特別研究員	高橋勇介	2021年度～2023年度

＜研究経費（間接経費を含む）＞

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	4,153千円	1,246千円	5,399千円
2022	4,153千円	1,246千円	5,399千円
2023	4,153千円	1,246千円	5,399千円
合計	12,459千円	3,738千円	16,197千円

<研究の要約>

海洋プラスチックの劣化・微細化は、マイクロ・ナノプラスチックの重要な発生源と考えられているものの、海洋環境での劣化・微細化を再現する試験法がないために、その速度を定量的に評価することは難しかった。本研究では、海洋環境でのプラスチックの劣化・微細化を短期間の促進劣化試験で見積もる方法の作成を目的とした。さらに、作成した手法を用いて劣化抑制添加剤の影響等を定量し、海洋プラスチックの劣化・微細化の精緻な見積もりへ反映することを目指した。

サブテーマ1では、海洋プラスチックの劣化・微細化速度を求めるための促進試験手法の開発を行った。促進劣化試験と屋外曝露による劣化試験と、海洋を模した物理的作用による微細化試験を作成し、最終的に紫外線強度による劣化・微細化速度と加速係数の整理を行い、手法を確立した。サブテーマ2では、サブテーマ1で作成した促進劣化試験により、劣化抑制添加剤を含むプラスチックにおいて劣化・微細化速度がPPで0.45倍、PEで0.07倍程度まで低くなることを明らかにした。さらに、これを実際の海岸プラスチックの添加剤含有状況に適用することで、より正確な見積もりが可能となることを示した。

海岸環境の波による物理的作用を再現した上で、1~300 µmの微小なマイクロプラスチックやナノプラスチックまでの生成を定量した研究はこれまでのところなく、分野への重要な貢献が期待できる。また、劣化抑制添加剤や形状による劣化・微細化速度への影響を定量的に明らかにし、環境中のプラスチックに適用可能な形で示した点も新規性が高い。本研究で作成した手法は、短期間での劣化・微細化試験を可能にし、海洋で微細化しにくい素材の開発等に貢献できる。また海洋プラスチックごみのマイクロ・ナノプラスチックの発生源としての重要性を明らかにすることで、効果的な発生抑制対策等に貢献できるほか、生態系へのリスクを評価する基礎となる知見が得られる。

1. はじめに（研究背景等）

近年、プラスチックによる海洋汚染について世界的な懸念が高まっている。プラスチックごみは劣化、微細化によって、マイクロプラスチック（＜5 mm）やナノプラスチック（＜1 μm）と呼ばれる小片を生じ、それらによる生態系への影響が懸念されている。マイクロプラスチック等の発生源としては、下水処理場や排水など点源、田畑や道路などの面源などがあるほか、環境中に流出したマクロプラスチック（＞25mm）等の大きなプラスチックごみが環境中で劣化・微細化することで発生するとされる。環境中での微細化は、マイクロプラスチック等の最も重要な発生源と考えられているものの、これまでのところ定量する手法がなく発生量は未解明である。海洋におけるプラスチックの劣化は主に紫外線によって起こり、脆くなったところに物理的作用が加わることで微細化する。そのため、これらの条件が揃う砂浜等の海岸が劣化・微細化の起こる主要な場とされる。環境中でのマイクロプラスチック等の生成実態を把握するためには、こうした環境の条件を反映した試験を行い、劣化、微細化の速度について定量的に評価する必要がある。しかしながら、先行研究では環境を再現した紫外線曝露を1年間にわたり行っても小片の生成はあまり進まず、微細化までを評価するには長期間の試験が必要であることが示されている。現実的な試験期間で微細化までを調べるためには、紫外線や温度を高めた促進劣化試験が必要であるが、促進条件と環境条件のタイムスケールを換算した評価は簡単ではなく、特に微細化までを対象とした報告は非常に限られている状況にある。そのため、プラスチックで生じる劣化・微細化の現象を促進した上で、定量的に評価できる手法が求められている。

また、プラスチック劣化の重要因子として、添加剤の影響がある。プラスチック製品の多くには、劣化を抑制するため様々な添加剤（紫外線吸収剤、光安定剤等）が含まれており、海洋プラスチックにおいても高頻度の検出の報告がある。これらは海洋プラスチックの劣化、微細化そのものに重要な影響を与えている可能性があり、海洋環境でのプラスチックの動態を理解するためには添加剤による影響を含めた評価が不可欠と考えられる。

2. 研究開発目的

上記背景を踏まえ、本研究では、海洋環境でのプラスチックの劣化・微細化までを短期間の促進劣化試験で見積もる方法を作成する。さらに劣化を抑制する添加剤による影響を含めて、海洋プラスチックの劣化・微細化の動態を明らかにする基礎的知見を得ることを目的とする。

3. 研究目標

全体目標	海洋環境におけるプラスチックの劣化・微細化の速度を評価する試験方法を作成し、劣化を抑制する添加化学物質による影響を含めた、劣化・微細化の動態について明らかにするための基礎的な知見を得る。
サブテーマ 1	海洋環境条件での微細化速度を短期間で見積もる、劣化試験手法の作成
サブテーマ 1 実施機関	国立環境研究所
サブテーマ 1 目標	海岸上、波打ち際、沖合の3つの環境を対象として、それぞれにおける複合的要因を加味した条件でのプラスチックの劣化・微細化を表現する指標を探索し、劣化促進条件における加速係数を求めることで、劣化・微細化の速度を4ヶ月程度の劣化試験で見積もる手法を作成する。作成した手法をサブテーマ2に提供する。

サブテーマ 2	含有化学物質による影響を含めた、海洋プラスチックの劣化・微細化動態の評価
サブテーマ 2 実施機関	国立環境研究所
サブテーマ 2 目標	海洋プラスチックについて、指標を用いた劣化の状況の評価と、劣化抑制に働く添加剤の網羅分析を行うことで、劣化のポテンシャルを測る。加えて、検出した劣化抑制に働く添加剤を含むプラスチックについて、サブテーマ 1 の試験により劣化・微細化速度について測定する。これにより、海洋プラスチックで起こる劣化・微細化についてタイムスケールの情報を得る。

4. 研究開発内容

【サブテーマ 1】「海洋環境条件での微細化速度を短期間で見積もる、劣化試験手法の作成」の研究開発内容

(概要)

サブテーマ 1 では、海洋におけるプラスチックの劣化・微細化速度を見積もるための、促進劣化・微細化試験手法の開発を行った。まず、促進条件での劣化・微細化試験として、紫外線強度と温度を高めた条件においてプラスチックを劣化させ、海洋を模した物理的作用を加えた時の微細化速度を調べた。加えて、環境条件での劣化・微細化試験として、プラスチックを屋外曝露（全国 10 地点）によって劣化させたのち、海洋を模した物理的作用による微細化速度を調べた。最終的に、環境条件に対する促進条件での劣化・微細化の促進程度（加速係数）を明らかにすることで、海洋環境でのプラスチックの劣化・微細化速度を見積もるための促進試験手法として確立した。

◆(サブ1-1) 劣化・微細化試験に用いる試験片作製

本課題では、紫外線による劣化・微細化が汎用樹脂の中で最も起こりやすく、かつ海洋環境に最も多く存在する樹脂として、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）に特に注目し、劣化・微細化試験手法の開発を行った。

プラスチックは同じ種類であっても分子量等によって物性が大きく変化するうえ、成形時の条件によっても物性は変化しうると考えられるため、履歴が確かな試料の調達が実験の再現性・正確性のために不可欠と考えた。そこで本研究では、樹脂メーカーへ協力を依頼し直接的に原料を入手した上で、試験片作製の実績の豊富な株式会社DJKに依頼し、フィルム試験片は厚さ0.2 mm、厚手試験片は厚さ4 mmに設定し、JIS K 7139 タイプA1に準じた試験片形状へ成形した。

◆(サブ1-2) 促進条件での劣化・微細化試験手法の作成

プラスチックを促進条件で劣化させる装置について、市販の試験装置は高額であり（1台1千万円程度以上）、かつ庫内のスペースも限られるという問題があった。そのため本研究では、促進劣化試験装置を自作し、実験に用いた。

劣化させたプラスチックは微細化試験に供し、微細化速度を調べた。微細化試験を行う装置としては、試験片を砂や水とともに筒の中に入れ、回転させることで衝突させる装置を作製した。作製にあたっては、先行して微細化装置を作製していた九州大学磯辺篤彦教授らに協力を仰ぎ、筒の形状を揃えるなど、得られる微細化のデータが相互に比較可能となるように設計を行った。

微細化によって発生したマイクロプラスチック（1 μm ~5 mm）については、粒子サイズ等の詳細な分析が可能な手法として、実体顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡を用いた撮影と画像解析による分析方法を作成した。ナノプラスチック（<1 μm ）については、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析計（py-GC-MS）を用いた定量分析法を作成した。

「海岸上」、「波打ち際」、「沖合」の条件を模擬した試験として、「海岸上」では静置（熱の変化のみ）、「波打ち際」では波を模した砂と水による物理的作用、「沖合」では水流を模した水による物理的作用での微細化を検討したものの、「海岸上」、「沖合」条件での微細化は、ほぼ起こらない、あるいは非常に小さいことが明らかとなった。このことは、海洋での微細化は主に波打ち際で起きており、その他の環境の重要性が低いことを示すものと考えられた。この結果を受けて以降の試験では特に「波打ち際」条件に絞った試験を行うこととした。

◆(サブ1-3) 環境条件（屋外曝露）での劣化・微細化試験手法の作成

環境条件での劣化として、屋外曝露によってプラスチックを劣化させる試験を行った。

屋外曝露試験は、当初計画ではつくばのみの1地点で行う予定であったが、アドバイザーより「促進劣化試験の確立にあたっては、実際の屋外環境1地点では不十分」との指摘があったこと、また評価コメントで「研究の一般性」、「実時間軸での実証」という課題についての指摘があったことを踏まえ、各地の地方環境研究所の協力のもと、屋外曝露試験を北海道から沖縄までを含む10地点で行う計画に拡大した。試験片を設置する曝露台は、JISで規定された屋外曝露試験（JIS K 7219-2等）の曝露台を参考に設計し、作製した。劣化したプラスチック試料については(サブ1-2)と同様に微細化試験を行い、劣化・微細化速度を求めた。

◆(サブ1-4) 加速係数の導出による、促進劣化・微細化試験手法の確立

(サブ1-2)、(サブ1-3)で作成した手法を用いて実際の試験を行い、その結果より、環境条件に対する促進条件での劣化・微細化速度の促進程度（加速係数）を求めた。これによって促進条件と実際の環境での劣化・微細化速度のタイムスケールを比較可能とすることにより、作成した促進劣化・微細化試験を、環境中プラスチックの劣化・微細化速度を短期間で見積もるための手法として確立した。

計画段階では、屋外曝露試験では研究期間内に微細化が顕著に起こるほどの劣化が進まないと考えていたため、劣化指標を用いて、間接的に劣化・微細化の進行を比較することを計画していた。しかし実際に実験・検討を進めたところ、屋外曝露試験において、顕著な微細化が起こる程度に劣化が進行することが明らかとなったため、環境条件、促進条件のそれぞれで得られた劣化プラスチック試料について微細化試験を行い、生成したプラスチック粒子の数量を用いて、直接的に微細化速度を求めることが可能だった。

◆(サブ1-5) 微細化に関連する劣化指標の検討

上記の理由より、本課題において、促進劣化・微細化試験手法の作成に劣化指標を用いる必要はないと考えられた。しかし、劣化・微細化の定量的な評価を行っていく上において、これを既存の確立された劣化評価と比較し、関係を明らかにすることは、手法の一般化を進めていく上で重要と考えられる。

そこで、プラスチックの主要な劣化指標として、フーリエ変換赤外分光分析装置（FT-IR）によるプラスチック表面への酸化官能基の生成、示差走査熱量計（DSC）による結晶性の変化の解析、ゲル浸透クロマトグラフィーによる分子量分布の変化の分析を行い、劣化・微細化の傾向と比較することでこれらの劣化指標の妥当性を検討した。

加えて、より微細化に直接的な関連がある新たな劣化指標として、断面微細構造観察によるクラック解析の手法を検討した。プラスチックは劣化によって構造の変化が起こることが知られ、特にクレーズ（微細な空隙を含むクラックの前駆構造）やクラック（ひび）等の微細構造の生成は微細化の起点となっていると考えられる。クレーズやクラックの生成は劣化・微細化の有用な指標となる可能性があるが、過去の劣化プラスチックの構造観察事例の多くは表面観察であり、内部の微細構造まで分析している事例は多くない。我々は、微細化を評価するための劣化指標として、プラスチックの内部構造変化に注目し、これを評価するための微小プラスチックの断面観察手法の開発を行った。具体的には、微細な内部構造の変化を評価するための手法として Cross-section Polisher（JEOL, IB-19510CP）を用いた

断面構造観察の方法を検討した。

【サブテーマ2】「含有化学物質による影響を含めた、海洋プラスチックの劣化・微細化動態の評価」の研究開発内容

（概要）

サブテーマ2では、はじめにプラスチック中添加剤のノンターゲット網羅分析手法を作成し、それを用いて、実際の海洋プラスチックにおける、劣化を抑制する添加剤の含有状況の分析を行った。次に、検出された添加剤を含むプラスチックの試験片を作成し、サブテーマ1で作成した促進劣化試験により劣化・微細化速度を導いた。最終的に、海洋プラスチックごみの添加剤の含有状況と添加剤の有無による劣化・微細化速度の違いに基づき、これらを反映した計算を行うことによって、添加剤による影響を考慮したマイクロ・ナノプラスチック生成速度の見積もりを行う手法として確立した。

◆（サブ2-1）プラスチック中添加剤のノンターゲット網羅分析方法の検討

プラスチックに含まれる劣化を抑制する添加剤は、環境中に流出したプラスチックにおける劣化挙動において重要な因子になっている可能性があるが、これまでほとんど調べられていなかった。海洋プラスチックに含まれる添加剤を網羅的に検出するため、海洋で一般的に多く見られるプラスチック5種（PP、PE、PS、PVC、PET）について、プラスチック中の添加剤の抽出方法の検討と、ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）、液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計（LC-QTOFMS）での分析方法を検討した。抽出法については、海洋プラスチックの化学物質を調べたほとんどの先行研究で有機溶媒を用いたソックスレー抽出、あるいは浸漬抽出で行われていたが、この手法では特に高分子の添加剤（例えばヒンダードアミン系光安定剤（HALS）など）の抽出は難しいと考えられたため、本研究では一度完全にプラスチックを溶解してから析出させる抽出法を用いた。化学分析では、疎水性化学物質の検出が得意なGC-MSと、高分子量の物質の分析が可能なLC-QTOFMSを相補的に用いて、高い網羅性を確保した分析を検討した。

◆（サブ2-2）海洋で採取したプラスチック試料のノンターゲット網羅分析

本研究では、山口県の二つの海岸（山口県の瀬戸内海側の海岸A（長門市）と日本海側の海岸B（山口市））において海洋プラスチックの採取を行い、添加剤含有状況の調査を行った。山口県瀬戸内海側の海岸では、国内を発生源とする農業、食品、生活関連のゴミがほとんどであるのに対し、日本海側では韓国、中国由来のゴミが多く、漁業関連のものが多くことから、対照的な2地点としてこれらの海岸を選定した。試料として、マクロプラスチック（25 mm以上）とマイクロ-メソプラスチック（25 mm未満）を対象とした。海岸Aでマクロプラスチック76試料、マイクロ-メソプラスチック60試料、海岸Bでマクロプラスチック65試料、マイクロ-メソプラスチック60試料を採取し、分析した（合計：261試料）。フーリエ変換赤外分光分析装置（FT-IR）で素材を同定したのち、（サブ2-1）で作成した添加剤分析手法によって分析を行い、試料ひとつずつに含まれる添加剤を網羅的に検出し、検出された添加剤のうち主要なものについて濃度を定量した。

◆（サブ2-3）劣化・微細化試験による、添加剤が劣化・微細化速度へ与える影響の評価

（サブ2-2）での分析結果に基づき、劣化抑制する機能のある添加剤を含有するプラスチック試験片を作製し、サブテーマ1で作成した促進劣化試験により劣化・微細化速度を求めた。

◆（サブ2-4）海洋プラスチックごみからのマイクロ・ナノプラスチック生成量の見積もり

（サブ2-2）で得られた、山口県の二つの海岸における海洋プラスチックごみの添加剤の含有状況と、（サブ2-3）で得られた添加剤の有無による劣化・微細化速度の違いに基づき、これらの海岸におけるマイクロ・ナノプラスチック生成速度について、添加剤による影響を考慮した見積もりを行った。

5. 結果及び考察

【サブテーマ1】「海洋環境条件での微細化速度を短期間で見積もる、劣化試験手法の作成」の研究開発内容

◆(サブ1-1) 劣化・微細化試験に用いる試験片作製

本課題では、劣化・微細化試験に用いる試料として、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）のそれぞれについて、フィルム（厚さ0.2 mm）、厚手（厚さ4 mm）の試験片を作製し、試験に用いた。原料の入手から試験片成形までを管理下で行ったことにより、再現性が担保された、信頼性の高い試験片を作製できた。

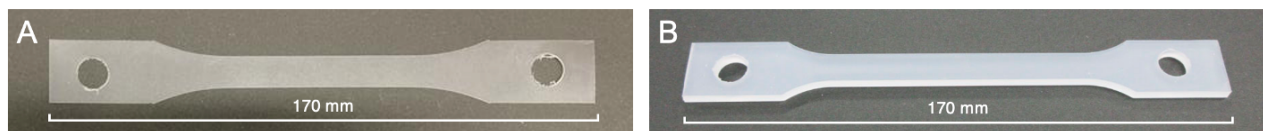


図1. 作製した (A) フィルム試験片、(B) 厚手試験片の写真.

◆(サブ1-2) 促進条件での劣化・微細化試験手法の作成

作製した促進劣化試験装置の概要図と写真を図2に示す。作製した促進劣化装置は、槽内のスペースが広い設計により試験の自由度が高い。また、メタルハライドランプを除いた構成部品については安価な市販品等を用いることにより、120万円程度で作製可能だった。これにより、限られた予算の中でも多数の試験片を同時に試験するために必要な装置数を確保することが可能となった。

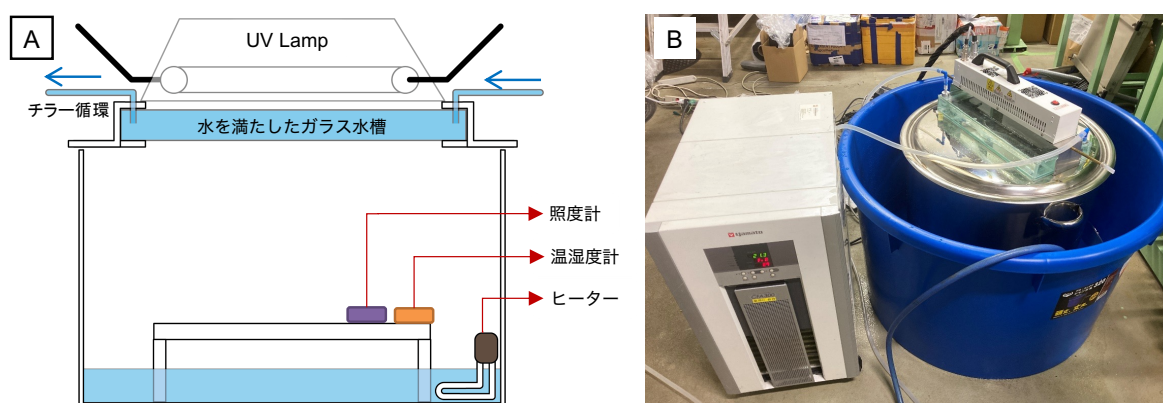


図2. (A)促進劣化試験装置の概要図, (B)促進劣化試験装置の写真.

微細化試験方法について、「海岸上」、「波打ち際」、「沖合」の条件を模擬した試験として、「海岸上」では静置（熱の変化のみ）、「波打ち際」では波を模した砂と水による物理的作用、「沖合」では水流を模した水による物理的作用での微細化試験を行なった。「波打ち際」、「沖合」での物理的作用を加えるため作製した微細化試験装置の写真を図3に示す。劣化後の試験片を砂や水とともに筒の中に入れ、回転させることで物理的作用を加えることで波や水流を模した微細化を再現した。筒の形状については、九州大学の磯辺教授らの先行研究（大久保ら、2022）に倣い、内径100 mm、長さ500 mmの円筒形のものをを用いた。回転速度については、水と砂がきちんと攪拌される範囲でできるだけ速い速度を探索し、30rpmに設定した（実際の海岸での波の周期の2.5倍）。検討試験の結果、「海岸上」、「沖合」条件での微細化は、ほぼ起こらない、あるいは非常に小さいことが明らかとなった。このことは、海洋での微細化は主に波打ち際で起きており、その他の環境の重要性が低いことを示すものと考えられた。この結果を受けて以降の試験では特に「波打ち際」条件に絞った試験を行うこととした。

試験期間については、検討試験の結果、微細化が48時間で頭打ちになったことから、48時間に設定した。このことは、プラスチックの微細化が、劣化にかかる時間よりも圧倒的に短い時間で頭打ちになることを示す。すなわち、劣化・微細化プロセスにおいては、プラスチックの劣化が、全体の速度を決

定する支配的な因子であることを示す結果と考えられた。このことより、本研究における促進試験の作成においては、劣化プロセスにかかる時間が、劣化・微細化プロセス全体にかかる時間と同等になるものとして、促進倍率等の計算を行うこととした。



図3. 微細化装置の写真.

プラスチックの微細化速度は、マイクロプラスチック・ナノプラスチックの生成量として求めた。生成したマイクロプラスチックのうち、 $>100\ \mu\text{m}$ の粒子については実体顕微鏡で撮影、 $1\sim100\ \mu\text{m}$ の粒子については電子顕微鏡で撮影し、画像解析ソフトを用いて解析することで、粒子の数やサイズだけでなく、形状等の情報までを求められる手法を作成した。ナノプラスチック（ $1\ \mu\text{m}$ 未満）については、コンタミネーションが少ない手法として、有機溶媒を用いた洗浄・抽出による前処理ののち、py-GC-MSで定量する手法を作成した。 $>100\ \mu\text{m}$ 、 $1\sim100\ \mu\text{m}$ の粒子については、画像解析で得られた結果から体積を求め、比重をかけることで重量を見積もった。ナノプラスチックについては、py-GC-MSで得られた重量から、すべて $1\ \mu\text{m}$ の球として数を見積もった。

（作成した手法の詳細について（図4））

微細化試験の後、プラスチックを含む水面分から比重分離によって砂由来の微細粒子を沈殿させて除去した上で、プラスチック粒子を含む上層液を回収した。上層液は、まず $100\ \mu\text{m}$ メッシュのフィルターで濾過し、フィルター上の粒子を実体顕微鏡で撮影、画像解析によって数とサイズを計測した。次に、 $100\ \mu\text{m}$ フィルターを通過した液を孔径 $1\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した。この濾物には、初めの比重分離で除けなかった砂由来の粒子が多く含まれるため、さらに遠心分離によって比重分離を行い、再度フィルターに捕集した後、電子顕微鏡で撮影し、画像解析によって数とサイズを計測した。砂由来の微小粒子が除ききれない場合もあったが、電子顕微鏡において砂由来の無機成分は白く光って観察されるために、容易にプラスチックとの判別が可能であった。孔径 $1\ \mu\text{m}$ フィルターの濾液は、 $20\ \text{nm}$ のアルミナフィルターで濾過し、ナノプラスチック（ $1\ \mu\text{m}$ 未満）を回収した。フィルター上の粒子は、有機溶媒を用いて洗浄した後、樹脂が溶解する溶媒（PE, PPであれば 120C° のキシレン）で抽出し、py-GC-MSで定量した。

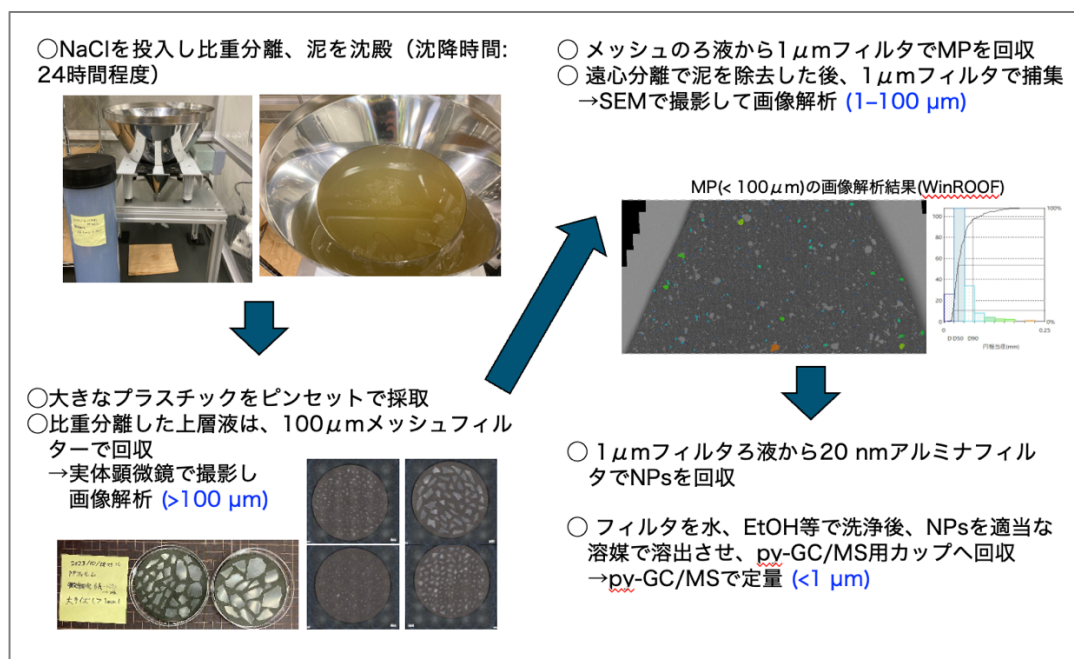


図4. 微細化試験後の生成粒子定量手法の概要図.

◆(サブ1-3) 環境条件（屋外曝露）での劣化・微細化試験手法の作成

屋外曝露試験を行う10地点を示したマップを図5に示す。社会科検定記載の気候区分(6種類)およびJIS記載の気候区分(9種類)を参考に、できるだけ日本全体を網羅するように10地点を選定した(図5)。設置場所は、いずれも地方環境研究所の屋上の日当たりを遮るものがないところとした(図5B)。

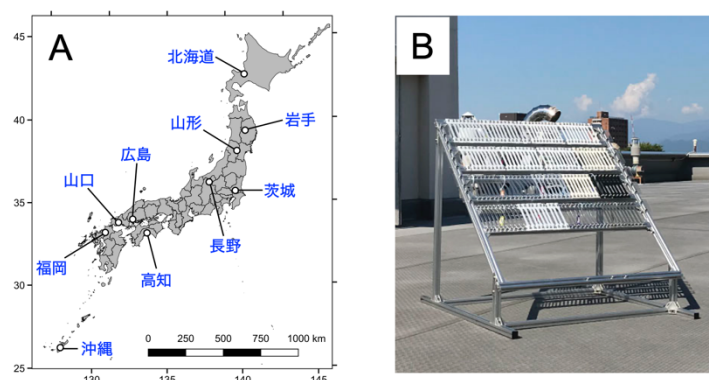


図5. (A) 屋外曝露試験装置を設置した地点（全10地点）と、(B) 屋外曝露試験装置の設置の様子.

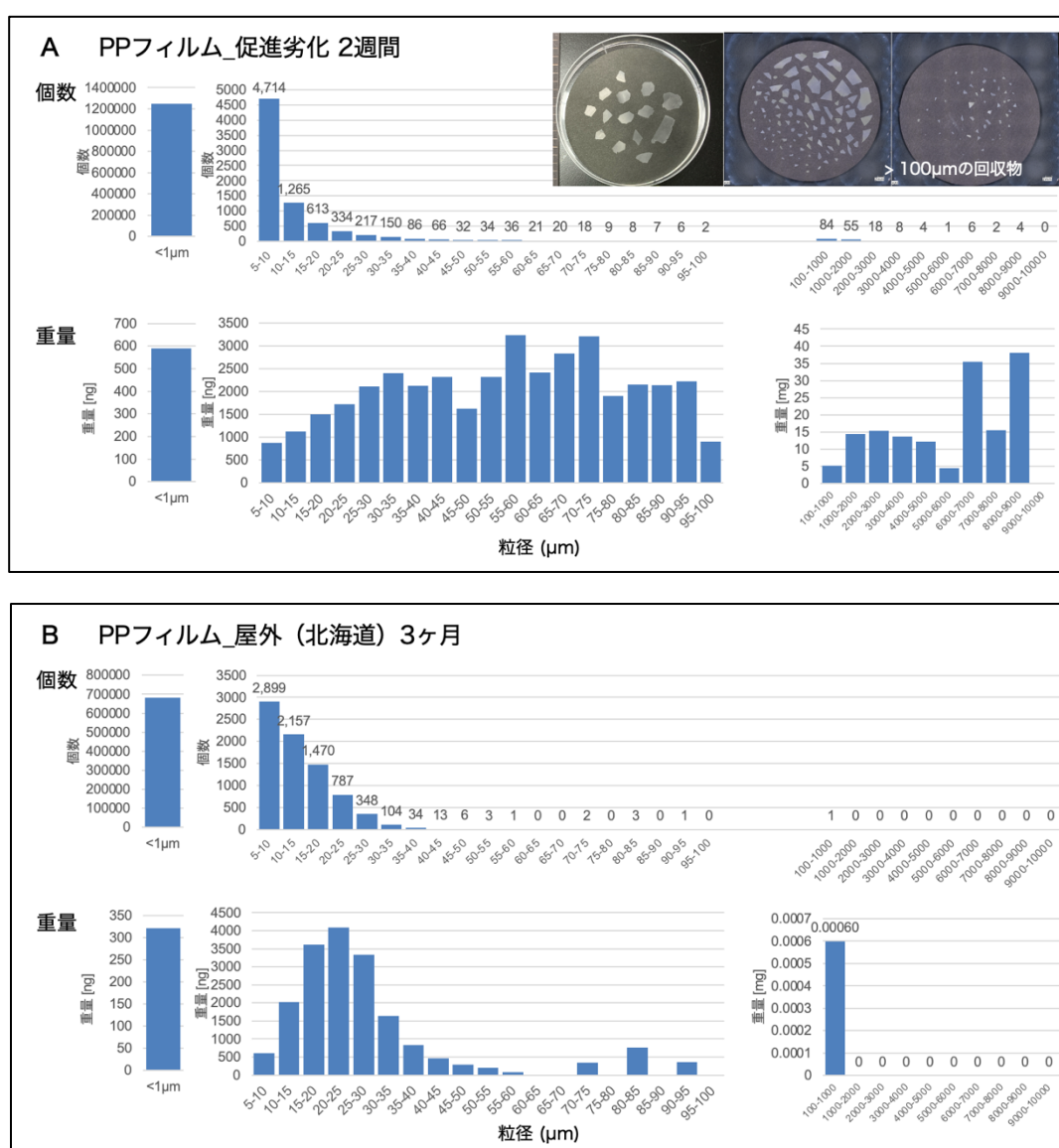
試験片は経時的に回収していき、フィルム試験片では1.5ヶ月／3ヶ月／6ヶ月／9ヶ月／1年／1.5年／2年、厚手の試験片では3ヶ月／6ヶ月／1年／1.5年／2年／3年／5年／7年／10年、での採取を行う計画で進めている（本課題終了後も継続）。回収した試験片は、微細化試験で微細化速度を求めた。微細化試験の手法は、(サブ1-2)と同様に行った。

◆(サブ1-4) 加速係数の導出による、促進劣化・微細化試験手法の確立

PPフィルムについて、劣化・微細化試験で生成したマイクロ・ナノプラスチックの粒径分布を個数、重量で整理した結果を図6に示す（図6には例として代表的な試料の結果のみを示した）。1~5 μ mの粒子についてはブランク試料での誤検出の影響で正確な値が求められなかったため、今回の報告からは

除いた。

促進劣化試験 2 週間、沖縄での屋外曝露 3 ヶ月の試料においては、試験片は細かく砕け、数百 μm 以上の大きさのものも含めて多くのプラスチック粒子が生成した（図 6 A, D）。これらの試験区の結果において、数としてはサイズが小さいもののほうが多い傾向があったが、重量では1000 μm 以上の粒子が圧倒的に大きい結果となった（全体に対する1000~5000 μm の重量割合が促進劣化 2 週間で91%、沖縄で97%）。これに対し、北海道での屋外曝露 3 ヶ月の試料では、試験前後で試験片の形状に大きな変化はなく、50 μm 以上の大きさの粒子はほとんど生成しなかった。一方で、北海道の試料においても、50 μm 未満の粒子の生成はある程度進んでいることが明らかとなった（図 6 B）。この結果は、フィルム状の試験片の微細化では、試験片が破碎して大きな粒子ができるパターンと、試験片の表面が砂との摩擦によって削り取られることによって起こるパターンの二つがあり、パターンによって生成する粒子の大きさが異なることを示す結果と考えられた。北海道屋外曝露 3 ヶ月の試料のように劣化が進んでいないものであっても、表面が摩擦によって削れるパターンでの粒子生成が起きているものと考えられた。



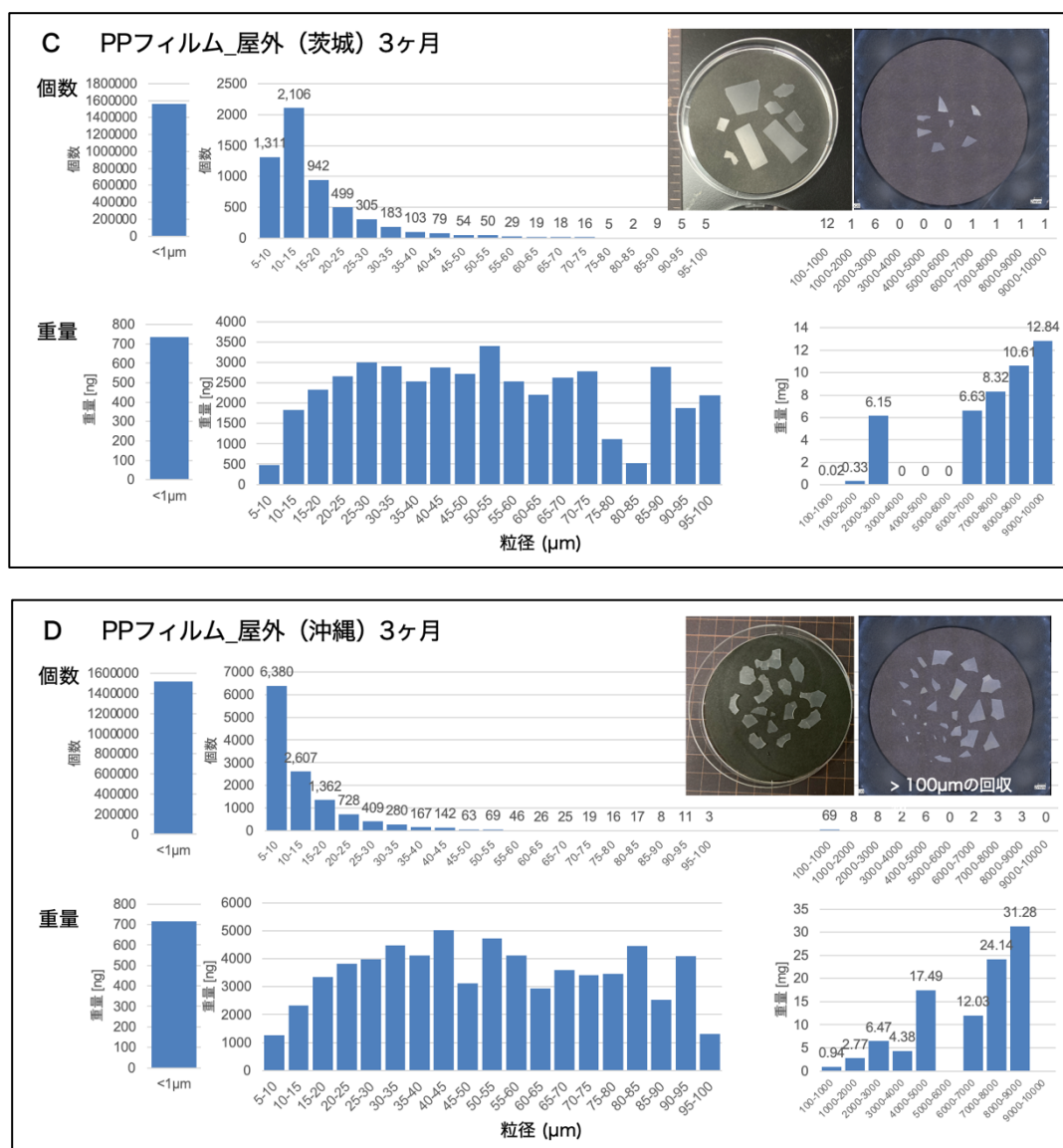


図6. PPフィルムを(A)促進劣化2週間、(B)北海道での屋外曝露3ヶ月、(C)茨城での屋外曝露3ヶ月、(D)沖縄での屋外曝露3ヶ月ののち微細化試験を行って生成したマイクロ・ナノプラスチックの粒径分布。

PP厚手試験片（厚さ4 mm）について、促進劣化4週間と、茨城屋外曝露1.5年の試料の劣化・微細化試験の結果を、代表例として図7に示す。フィルム試験片の劣化・微細化試験では、1000 μm以上の粒子が重量として圧倒的に大きな割合を占めたのに対し、厚手試験片では300 μm以上の粒子の生成はほぼ観察されなかった。厚手試験片での試験では、試験片が大きく割れる現象は観察されず、一方で試験片の角が取れるように表面が削れていることが観察されたことから、厚手の試験片の劣化・微細化試験において生成した粒子は、すべて表面が摩擦で削れることによって生成したものと考えられた。そして、生成した粒子に300 μmをこえるものがなかったことから、砂との摩擦によって削り取られることで生成する粒子のサイズは最大でも300 μm程度であることが示唆された。このことから、本研究では、プラスチック粒子のサイズ分画の境界に300 μmを採用した。さらに、マイクロプラスチックの定義が5 mm未満の粒子であることを踏まえ、劣化・微細化研究におけるサイズ区分として、1 μm未満（ナノプラスチック）、1~300 μm、300~1000 μm、1000~5000 μmの4区分での整理を用いることとした。

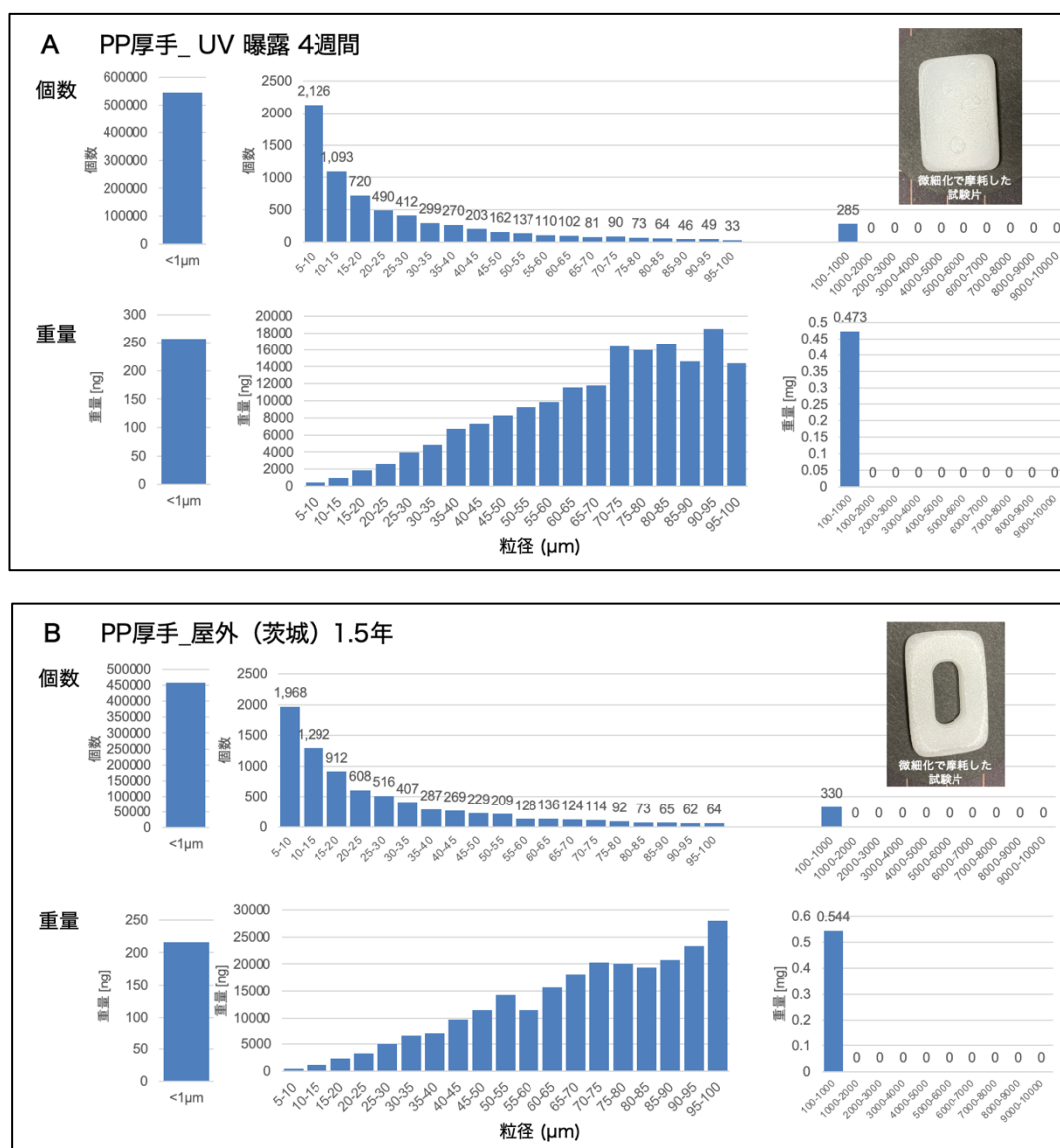


図7. PP厚手試験片を(A)促進劣化4週間、(B)茨城での屋外曝露1.5年ののち微細化試験を行って生成したマイクロ・ナノプラスチックの粒径分布。

上記で得られた結果より、PPのフィルムについて、1 μm未満、1~300 μm、300~1000 μm、1000~5000 μmの4区分について求めた劣化・微細化速度を表1に示す。微細化速度は、プラスチック試料の重量(g)に対して、月あたりに生成する粒子の重量(mg)として表した。また、この結果より、加速係数（屋外曝露に対して、促進劣化試験で何倍の促進がされているか）を求めた（表1）。加速係数の計算には、1~300 μmの粒子重量を用いることとした。この理由として、1~300 μmの粒子は、数量が多いために比較的安定した値を取ると考えられたことに加え、300 μm以上の粒子では、プラスチックの破碎が生じない試料において比較が難しいことが考えられた。

表 1. 促進劣化試験、屋外曝露試験でのフィルム試験片の劣化・微細化速度 (mg/g/month).

		重量あたりの微細化速度 (mg/g/month)				屋外曝露に対する 促進劣化の加速係数 (1-300μm から計算)
UV index		<1 μm	1-300 μm	300-1000 μm	1000-5000 μm	
促進劣化 2 週間		0.00638	0.87	54.99	601	—
屋外曝露 3 ヶ月						
北海道	14	0.00054	0.03	—	—	27
岩手	14	0.00012	0.03	—	—	33
山形	16.1	0.00010	0.02	0.10	8	36
茨城	19.5	0.00122	0.10	—	11	9
長野	18.1	0.00023	0.09	7.08	103	10
高知	18.6	0.00021	0.05	0.52	32	18
山口	18.0	0.00021	0.21	4.27	37	4
広島	17.5	0.00006	0.18	3.51	62	5
福岡	17.9	0.00016	0.02	0.91	34	35
沖縄	26.2	0.00119	0.29	1.38	52	3

次に、これらの結果より、全国 10 地点で劣化させた試料の微細化試験の結果の一般化を行った。プラスチックの環境中での劣化においては、紫外線が最も重要な要因であり、これを用いた整理が一般的に行われる。PPフィルムについて、全国 10 地点で行った劣化・微細化試験の結果を、気象庁の提供する UV 強度指標である UV index を用いて整理した結果を図 8 に示す。

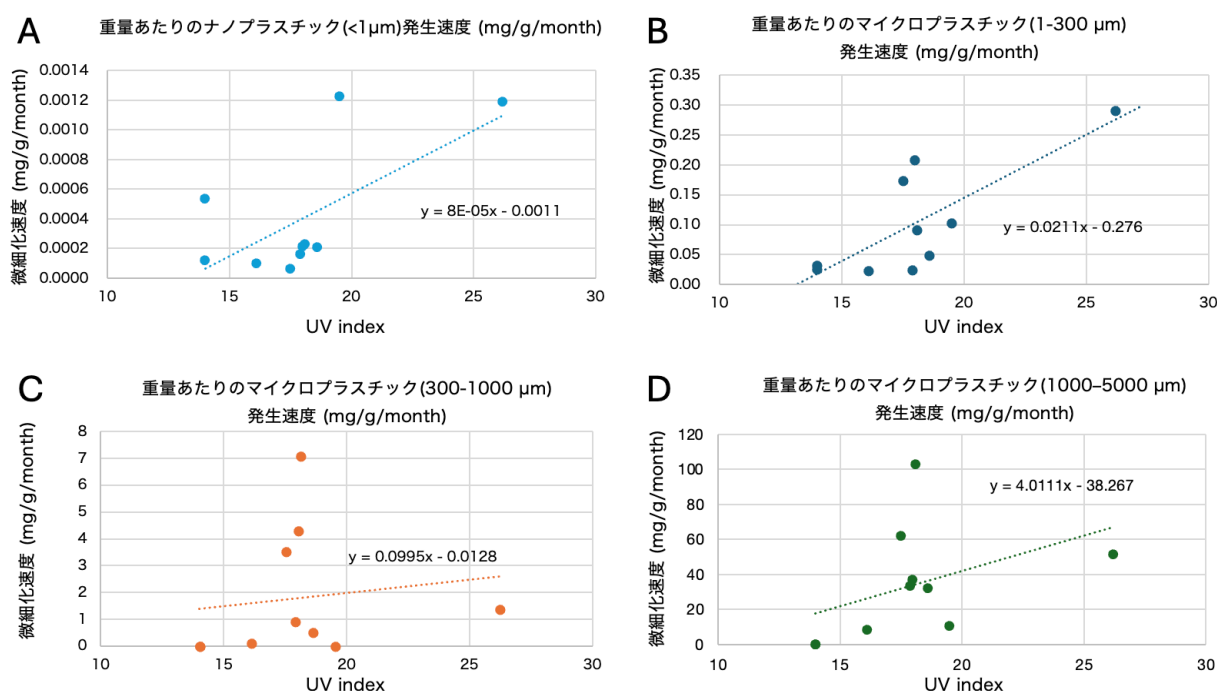


図8. UV index と、劣化・微細化によるプラスチック重量あたりの (A) ナノプラスチック (<1 μm)、1-300 μmマイクロプラスチック、(C) 300-1000 μmマイクロプラスチック、(D) 1000-5000 μmマイクロプラスチックの生成速度の関係。

10地点における微細化速度とUV indexを比較すると、ナノプラスチック、1~300 μm のマイクロプラスチックにおいては、UV index が最も高かった沖縄において微細化速度が高く、UV index が低い地点では微細化速度が低くなる傾向があった。これに対し、300~1000 μm や、1000~5000 μm のマイクロプラスチックでは、沖縄において他の地点と同程度か低い微細化速度が観察され、また、UV indexが同程度の地点でも微細化速度に大きなばらつきが見られた。このことは、UVだけでなく局所的な風の強さ等の要因によって、クラックの生成など、試験片の微細化しやすさへの影響があったことが考えられた。この現象の詳細については現段階では不明であるが、本研究では、UV強度にもとづく全国的な傾向のなかのばらつきとしてこれをとらえ、ここで求められたUV index と微細化速度の関係式を、国内における微細化速度推定式として採用した。

さらに、PEフィルム、PP厚手、PE厚手の試験片についても、以上と同様の計算を行いUV index と微細化速度の関係式をもとめた結果を、以下の表2に示す。この式では、劣化・微細化速度 R_f をUV index (I_{UV}) の関数として表した。また、山口県を例として、プラスチック重量あたりの劣化・微細化速度を実際に計算した結果を表3に示す。

表2. プラスチック重量あたり劣化・微細化速度見積もり計算式.

	劣化・微細化速度 R_f の計算式				加速係数の 計算式
	<1 μm	1-300 μm	300-1000 μm	1000-5000 μm	
PP フィルム	$0.000085 \times I_{UV} - 0.001$	$0.021 \times I_{UV} - 0.276$	$0.099 \times I_{UV} - 0.013$	$4.0 \times I_{UV} - 38$	$0.88 \times (1/R_f)$
PE フィルム	$0.00138 \times I_{UV} - 0.0203$	$0.036 \times I_{UV} - 0.5$	$0.373 \times I_{UV} - 0.61$	$6.8 \times I_{UV} - 75$	$1.5 \times (1/R_f)$
PP 厚手	$0.0000015 \times I_{UV} - 0.00002$	$0.482 \times I_{UV} - 7.1$	$0.011 \times I_{UV} - 0.02$	—	$32.9 \times (1/R_f)$
PE 厚手	$0.000024 \times I_{UV} - 0.0004$	$0.818 \times I_{UV} - 12$	$0.041 \times I_{UV} - 0.07$	—	$55.8 \times (1/R_f)$

* R_f は劣化・微細化速度、 I_{UV} はUV indexを示す。

**加速係数は1~300 μm の結果から求めた。

表3. 山口県におけるプラスチック重量あたり劣化・微細化速度見積もり (mg/g/month)

	<1 μm	1-300 μm	300-1000 μm	1000-5000 μm	加速係数
PP フィルム	0.00040	0.10	1.78	34	9
PE フィルム	0.0045	0.12	6.11	47	12
PP 厚手	0.0000048	1.63	0.18	—	20
PE 厚手	0.00008	2.77	0.67	—	20

表2、表3で示された結果より、劣化・微細化速度は、プラスチックの形状に依存して大きく傾向が異なることが明らかとなった。すなわち、PPフィルム、PEフィルムにおいては、プラスチックの破碎によって生じた1000~5000 μm 、あるいは300~1000 μm が主要であり、劣化・微細化速度において大きく厚手試験片を上回ったのに対し、PP厚手、PE厚手においては、1~300 μm が主要であり、劣化・微細化速度において大きくフィルムを上回った。ナノプラスチックについては、生成量はマイナーではあるが、フィルムにおいて生成が多い傾向が明らかとなった。劣化・微細化に関連した先行研究において、形状による違いに基づいて試験片の選定を行なっているという記述は見られず（例: Song et al.,2022）、形状の違いによって、劣化・微細化速度と、生成する粒子分布において大きな違いがあるという知見は、今後の分野の研究に重要な示唆を与えるものと考えられた。

◆(サブ1-5) 微細化に関連する劣化指標の検討

PP フィルムの、未使用、促進劣化 1 週間、促進劣化 2 週間、全国 10 地点屋外曝露 3 ヶ月の試料について、微細化速度と、各種劣化指標を分析した結果を図 9 に示す。

プラスチック表面への酸化官能基の生成量を示すカルボニルインデックスにおいては、ほとんどの試料でおよそ 0.4 程度の値を取り、特に傾向は見られなかった。先行研究においても、日本各地で屋外曝露したポリエチレンのカルボニルインデックスを分析し、地域による傾向はないという結果が報告されており (Shimizu et al., 2016)、これと一致する結果と考えられた。このことは、カルボニルインデックスは、プラスチックの劣化、微細化との関連は低い指標であることを示す。FT-IR による分析は簡易なため劣化の指標として用いられることが多いが、劣化・微細化との関連においては好ましい指標ではないことを示唆する結果と考えられた。

プラスチックの融点は、劣化によってプラスチックの結晶構造が変化していることを示す指標であり、劣化が進行するほど低くなるとされる。分析の結果、北海道、岩手で最も高く、南の地点ほど低くなる傾向が見られたほか、促進劣化 2 週間での顕著な減少が確認された。

ポリマーの分子量は、劣化が進行するほど、プラスチックのポリマー分子が紫外線によって切断されることによって低くなるとされる。分析の結果、融点でみられた結果と同様に、北から南にかけての減少傾向が観察されたほか、促進劣化 2 週間での顕著な減少が確認された。この結果より、劣化の進行に伴うポリマー分子量の低下が起きていることが示された。

これらの結果より、カルボニルインデックスについては劣化・微細化との関連はあまりないと考えられた一方で、融点、ポリマー加重平均分子量では、地域や促進劣化時間による傾向が検出され、プラスチックの劣化、微細化との関連する指標として妥当であることが示唆された。

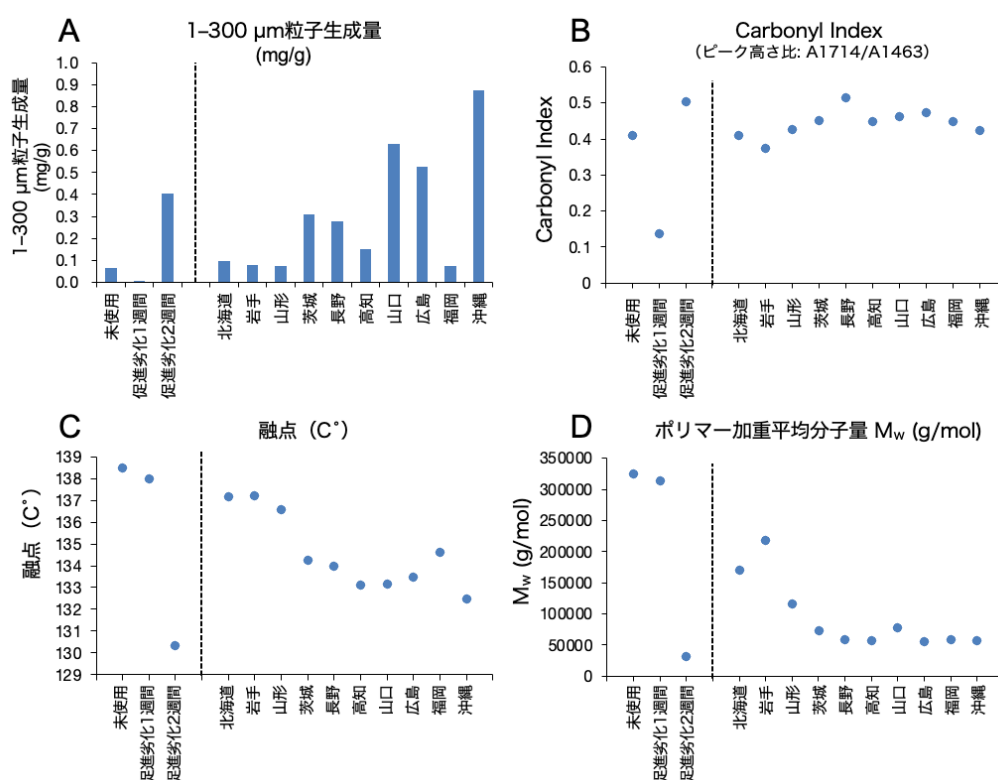


図9. PP フィルム試料 (未使用、促進劣化 1 週間、促進劣化 2 週間、全国 10 地点屋外曝露 3 ヶ月) の (A) 微細化試験で得られた 1-300 μm 粒子生成速度、(B) カルボニルインデックス、(C) 融点、(D) ポリマー加重平均分子量。

本研究では、新しいプラスチックの劣化・微細化関連指標として、プラスチックの内部構造の変化の定量的解析を試みた。微細な内部構造の変化を評価するための手法として、Cross-section Polisher (JEOL Ltd. Tokyo, Japan)を用いた断面構造観察の方法を検討した。これは試料面にアルゴンのイオンビームを当てて断面を削り出す手法であり、平滑な断面を作ること高分解能の観察を可能にする。しかし、対象試料が樹脂の場合、耐熱性が問題となりやすく、特にポリエチレンなどでは熱に弱く欠陥が発生しやすいため、実用的に用いられた例が多くなかった。検討の結果、試料の薄片を熱伝導の良い銅板に挟むことで、熱の問題を軽減しながら観察用の断面を作製することが可能であることを明らかにした。断面の観察においては、試料の断面から 1.5 mm x 0.5 mm となる領域について、電子顕微鏡（倍率 1000 倍）で撮影、連結拡張して画像を作成した。そして、画像解析によって、クレーズやクラックひとつずつの周囲長を求め、総和をとることで、構造の変化を定量的に評価した。

この手法によって、劣化・微細化試験に用いた PP フィルム試料のうち、促進劣化 2 週間、沖縄屋外曝露 3 ヶ月、茨城屋外曝露 3 ヶ月、北海道屋外曝露 3 ヶ月について、クレーズ、クラック周囲長の総和を定量した。この結果と、微細化試験での粒子生成量を比較したところ、300 μm 以下の粒子の生成量とは関係が弱いようにみられたものの、特に 1000–5000 μm の粒子との間で、直線的な相関がある可能性が示された（図 10 B）。これは、粒子の生成メカニズムに関連して説明されるものと考えられ、クレーズ、クラックの生成は、プラスチック表面が削れることによる 300 μm 以下の粒子生成よりも、破碎でできる大きい粒子との関連が強い可能性が考えられた。

微細な内部構造の変化を評価するためのプラスチック断面構造観察の方法について、論文を投稿、受理された（成果番号 1）。

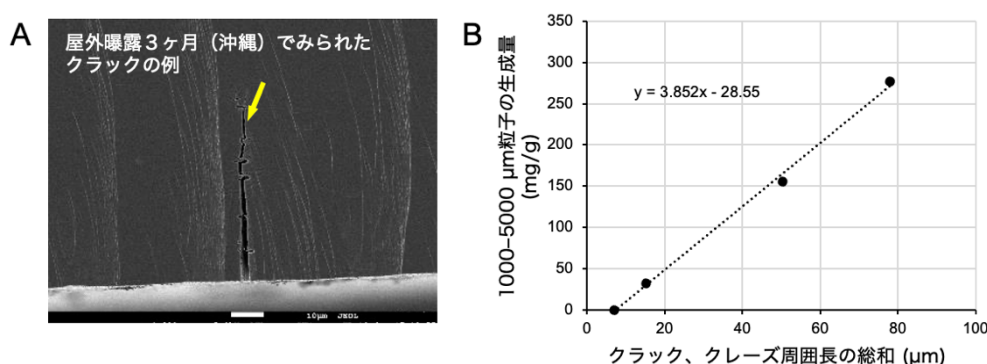


図10. (A) PP フィルム試料（沖縄屋外曝露 3 ヶ月）で観察されたクラックの画像と、(B) PP フィルム試料（促進劣化 2 週間、沖縄、茨城、北海道屋外曝露 3 ヶ月）のクラック・クレーズ周囲長の総和と 1000–5000 μm 粒子の生成量の関係。

(引用文献)

- (1) Song et al., Environmental Pollution 2022 Vol. 311 Pages 119847
- (2) Shimizu et al., 2016, Journal of Polymers, Pages 6539567

【サブテーマ2】「含有化学物質による影響を含めた、海洋プラスチックの劣化・微細化動態の評価」の研究開発内容

◆（サブ2-1）プラスチック中添加剤のノンターゲット網羅分析方法の検討

作成した分析手法を図11に示す。試料はフーリエ変換赤外分光分析装置（FT-IR）で素材を同定したのち、溶解・析出法で抽出した。抽出法は、PE、PP、PSについてトルエンに入れ溶解（PE、PPは120℃）、PVCはシクロヘキサノンで溶解、PETはヘキサフルオロイソプロパノールで溶解した。メタノールを加えポリマーを析出させたのち、遠心分離と上澄みの採取を3回繰り返した。集めた上澄みを窒素吹き付けで乾固し、トルエンで定容し、GC-MS、LC-QTOFMSで分析を行った。

GC-MSの分析メソッドについては、既報に従いスキャンモード（ $m/z = 50-1000$ ）で分析し、検出されたピークのマススペクトルをNISTのライブラリと照合することで化学物質を推定した。LC-QTOFMSではスキャンモード（ $m/z = 180-2500$ ）ののち、精密質量から化学物質を推定した。主要な化学物質については、標準試料を購入し、定量までを行った。特にLC-QTOFMSによる分析においては、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）や高分子量の酸化防止剤など、劣化の抑制に重要だと考えられるものの、一般的な分析方法がまだ定まっていない化学物質についても、分析可能な方法を作成できた。

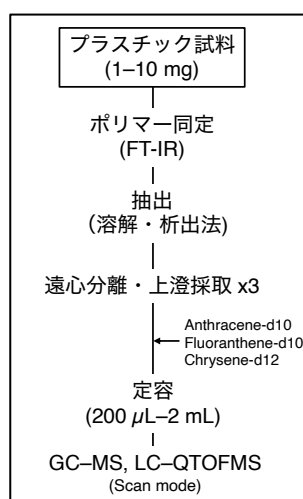


図11. 作成した分析フロー.

◆（サブ2-2）海洋で採取したプラスチック試料のノンターゲット網羅分析

マクロプラスチックごみ試料の樹脂組成（重量比）を図12に示す。海岸A、海岸BともにPE、PPが主要となり、海岸Aで74%（PEが42%、PPが32%）、海岸Bで77%（PEが25%、PPが52%）を占めた。

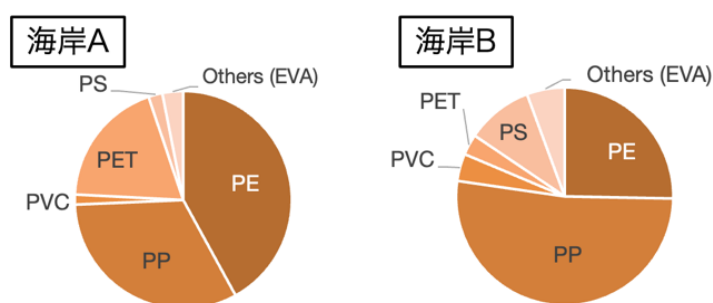


図12. マクロプラスチックごみ試料の重量ベースの樹脂組成.

プラスチック試料のノンターゲット網羅分析の結果、52種の添加剤が検出され、このうち9種が酸化防止剤、7種がフタレート類、6種が紫外線吸収剤、2種がHALS、3種が難燃剤と同定された。これらの添加剤の検出頻度を表4に示す。劣化抑制に関連した添加剤としては、紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤（HALS）が主にPE、PPから検出され、これらの樹脂が特に紫外線曝露で劣化しやすいため、添加される場合が多いことを反映したものと考えられた。検出頻度は紫外線吸収剤で～数十％程度、HALSで～数％程度であった。検出濃度は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤のUV-326で平均12 µg/g（範囲：0.5–896 µg/g）、UV-328で0.1 µg/g（1試料のみで検出）、UV-327で平均1.3 µg/g（範囲：0.4–46 µg/g）、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤のBP-12で平均87 µg/g（範囲：42–132 µg/g）、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）のTinuvin 770で平均119 µg/g（範囲：42–603 µg/g）という結果だった。

表 4. 山口県の海岸 A、B で採取したプラスチックにおける樹脂種ごとの添加剤検出試料数と検出頻度。

	マクロプラスチック					マイクロ-メソプラスチック		
	PE (n = 45)	PP (n = 55)	PS (n = 12)	PVC (n = 5)	PET (n = 19)	PE (n = 50)	PP (n = 34)	PS (n = 11)
酸化防止剤 (9 種)	34 (76%)	53 (96%)	6 (50%)	3 (60%)	1 (5%)	30 (60%)	29 (85%)	n.d.
フタレート類 (7 種)	14 (31%)	28 (51%)	3 (25%)	4 (80%)	n.d.	16 (32%)	14 (41%)	4 (36%)
紫外線吸収剤 (6 種)	9 (20%)	6 (11%)	2 (17%)	n.d.	n.d.	3 (6%)	5 (15%)	n.d.
光安定剤 (HALS) (2 種)	1 (2%)	6 (11%)	n.d.	n.d.	n.d.	1 (2%)	1 (3%)	n.d.
難燃剤 (3 種)	1 (2%)	n.d.	1 (8%)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1 (9%)

特に海岸での存在量が大きく、劣化抑制添加剤の検出頻度が高かったPP、PEについて、添加剤含有の有無と形状で分類し、重量で整理した結果を図13に示す。分類項目は、劣化抑制添加剤を含む厚手のプラスチックごみ、劣化抑制添加剤を含まない厚手のプラスチックごみ、劣化抑制添加剤を含まないフィルム状のプラスチックごみの3つとした（劣化抑制添加剤を含むフィルム状のプラスチックごみは検出されていない）。

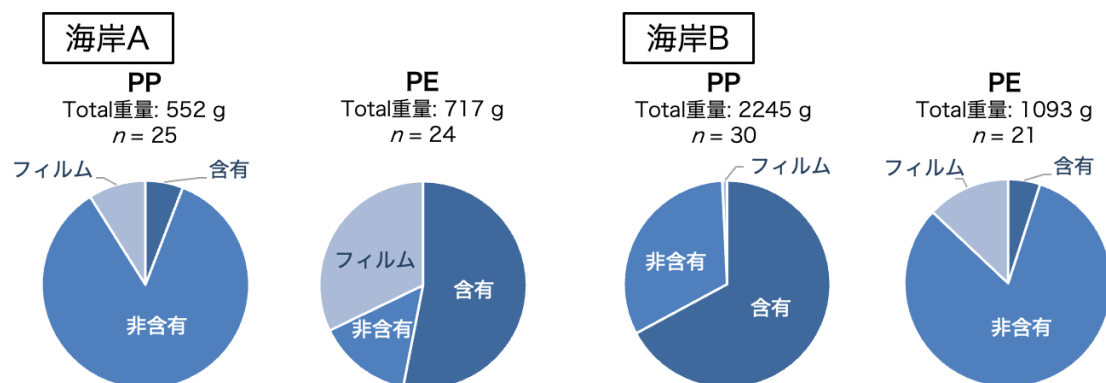


図13. 海岸A、海岸Bにおけるポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）のプラスチックごみの、添加剤含有状況と形状による分類項目ごとの重量比率。

含有：劣化抑制添加剤が検出された厚手のプラスチックごみ、非含有：劣化抑制添加剤が検出されなかった厚手のプラスチックごみ、フィルム：劣化抑制添加剤が検出されなかったフィルム状のごみ。

劣化抑制添加剤を含むプラスチックは、海岸AのPEで53%、海岸BのPPで67%と、重量比で重要な割合を占めることが明らかとなった。劣化抑制添加剤の検出頻度（全試料数に対する検出試料数）としてはいずれも20%程度以下と低かったのに対し、重量比が高くなったことについては、劣化抑制添加

剤を含むプラスチックごみの中に重量が大きいものが含まれていたためと考えられた。表5～8に、海岸A、Bで採取したPE、PPのマクロプラスチックごみについて、製品の種類ごとの分類で重量が大きい6項目を示した。例えば、海岸AのPE（表5）では、紫外線吸収剤とHALSの両方が検出された農業用資材のあぜ板が、重量において海岸AのPEの52%を占め、海岸BのPP（表8）では、紫外線吸収剤とHALSの両方が検出された漁業用のブイが、重量において海岸BのPPの61%を占めた。これらの結果は、海洋プラスチックごみのなかでも、特に屋外用途のプラスチック製品などにおいて、重量が大きく、かつ劣化抑制添加剤を含有している場合が多い可能性を示唆するものと考えられた。

上述の海洋プラスチック中の添加剤分析結果については、査読付き論文として発表済みである（成果番号2）。

表5. 海岸AのPE製マクロプラスチックごみ中添加剤検出結果.

ごみの項目	全体に占める 重量割合	検出された添加剤
1 農業用資材(あぜ板)	52%	紫外線吸収剤, HALS
2 シート	16%	
3 ボトル類	12%	
4 肥料袋	10%	
5 ペットボトルふた	3%	
6 苗木ポット	3%	
Total	95%	

表6. 海岸AのPP製マクロプラスチックごみ中添加剤検出結果.

ごみの項目	全体に占める 重量割合	検出された添加剤
1 ポリバケツ	54%	HALS
2 フレグランス容器	13%	
3 飲用チルドパック	6%	
4 植木鉢	6%	
5 ボトル類	6%	
6 鉢皿	5%	
Total	91%	

表7. 海岸BのPE製マクロプラスチックごみ中添加剤検出結果.

ごみの項目	全体に占める 重量割合	検出された添加剤
1 ブイ	29%	
2 アナゴ筒	26%	
3 ポリタンク	17%	
4 ボトル類	8%	
5 シート	7%	
6 タマゴパック	7%	
Total	94%	

表8. 海岸BのPP製マクロプラスチックごみ中添加剤検出結果.

ごみの項目	全体に占める 重量割合	検出された添加剤
1 ブイ	61%	紫外線吸収剤, HALS
2 オイル缶フタ	11%	
3 アナゴ筒	8%	
4 ロープ	5%	
5 赤カゴ	4%	
6 植木鉢	3%	
Total	92%	

◆（サブ2-3）劣化・微細化試験による、添加剤が劣化・微細化速度へ与える影響の評価

（サブ2-2）の海洋プラスチック中添加剤の分析結果に基づき、劣化抑制添加剤を含むPP、PEの厚手試験片をサブテーマ1の試験片と同様の方法で作製した。添加剤としては、紫外線吸収剤（ベンゾトリアゾール系）、HALS（Tinuvin 770）を用い、樹脂材料の入手先の企業で一般的な耐候性グレードとして販売している材料に倣って濃度等を設定した。

作製した劣化抑制添加剤を含有する試験片について、4週間の促進劣化試験と微細化試験を行なって得た劣化・微細化速度と、（サブ1-4）で得た添加剤を含まない試験片での劣化・微細化速度との比較結果を表9に示す。劣化抑制添加剤を含む試験片においては、添加剤を含まない試験片に比べて、 $<1\ \mu\text{m}$ の粒子において、PPで0.52倍、PEで0.09倍、 $1\sim 300\ \mu\text{m}$ では、PPで0.45倍、PEで0.07倍となり、劣化抑制添加剤の影響によって顕著に低くなることが明らかとなった。また、 $<1\ \mu\text{m}$ と $1\sim 300\ \mu\text{m}$ でおおよそ近い値が得られたと考えられた。 $300\sim 1000\ \mu\text{m}$ では、検出された粒子数が少なかったことから、正確な値は求められなかった。これらの結果は、劣化抑制添加剤が、プラスチックの劣化・微細化に重要な影響を与えることを示すものと考えられた。

表9. 添加剤なし試験片の劣化・微細化速度に対する、劣化抑制添加剤を含む試験片の劣化・微細化速度の比。

	<1 μm	1-300 μm	300-1000 μm	1000-5000 μm	Total
	抑制率	抑制率	抑制率	抑制率	抑制率
PP厚手(添加)	0.52	0.45	1.90*	—	0.45
PE厚手(添加)	0.09	0.07	0*	—	0.07

*300-1000 μm は検出粒子数が非常に少なかったため参考値。

◆（サブ2-4）海岸プラスチックごみからのマイクロ・ナノプラスチック生成量の見積もり

（サブ2-2）で対象とした山口県の2海岸において、添加剤含有状況と、形状の違いに基づいた劣化微細化速度の違いを考慮に入れ、マイクロ・ナノプラスチック生成量の見積もりを行った。マクロプラスチックごみの量、形状（フィルム or 厚手）、劣化抑制添加剤含有プラスチックの比率については、前述の図13で示した通りであり、PPフィルム、PEフィルム、PP厚手、PE厚手、PP厚手（劣化抑制添加剤含有）、PE厚手（劣化抑制添加剤含有）の微細化速度（表3、9より）を用いて計算を行なった。

表10に、計算によって求めた海岸A、BにおけるPP、PE粒子生成速度の見積もりと、添加剤による影響を無視した場合の見積もりの比（全ての厚手のプラスチックを、添加剤を含まない厚手プラスチックの微細化速度で計算）、さらに形状による影響も無視した場合の見積もりの比（全てのプラスチックをフィルムとして計算）を示した。生成するマイクロ・ナノプラスチックの総量は、海岸AのPPで2647 mg/month、PEで12775 mg/month、海岸BのPPで3151 mg/month、PEで10702 mg/monthとなり、海岸にあるマクロプラスチックごみの量に対し、それぞれひと月に0.48%、1.78%、0.14%、0.98%がマイクロ・ナノプラスチックとなって放出されているという見積もり結果となった。

海岸AのPP、海岸BのPEでは添加剤を含むプラスチックの重量比率が小さかったため、添加剤による影響の考慮の有無によって、結果は大きく変わらなかった（添加剤の影響を考慮した場合に対し、考慮しない場合の見積もりの比が100-106%の範囲）。一方で、添加剤含有プラスチックの比率が大きかった海岸AのPE、海岸BのPPでは、添加剤の影響を考慮した場合に対し考慮しなかった場合の見積もりの比が、最大で350%程度に達するなど、添加剤による影響の考慮の有無で大きな誤差を生じる可能性が明らかとなった。また、形状による影響について、これを無視してすべてをフィルムとして計算した場合には、1-300 μm の粒子において顕著に減少し（形状を考慮した場合に比べて5-22%の値）、一方で、その他のサイズでは形状を考慮した場合に比べて少なくとも300%以上高い値になることが明らかとなった。

これらの結果より、海洋プラスチックごみの劣化・微細化によるマイクロ・ナノプラスチックの生成速度において、劣化抑制添加剤の含有状況と、形状の因子による影響が非常に大きいことが明らかとなった。本研究で作成した手法によって、添加剤と形状の要因を考慮した評価を行うことで、見積もりにおける誤差を補正し、より正確な見積もりが可能となることが示された。

表10. 海岸A、BにおけるPP、PE粒子生成速度の見積もりと、それに対する劣化抑制添加剤の影響を考慮しない場合、形状の違いを考慮せずすべてフィルムとして計算した場合の生成速度の比(%).

海岸A					
	<1 μm	1-300 μm	300-1000 μm	1000-5000 μm	Total
PP粒子生成速度 (mg/month)	0.022	796	175	1676	2647
添加剤なし厚手で計算した場合の比	100%	104%	102%	100%	
すべてフィルムで計算した場合の比	1000%	7%	561%	1117%	
PE粒子生成速度 (mg/month)	1.05	392	1479	10903	12775
添加剤なし厚手で計算した場合の比	103%	350%	117%	100%	
すべてフィルムで計算した場合の比	308%	22%	296%	311%	

海岸B					
	<1 μm	1-300 μm	300-1000 μm	1000-5000 μm	Total
PP粒子生成速度 (mg/month)	0.014	2294	282	575	3151
添加剤なし厚手で計算した場合の比	125%	158%	153%	100%	
すべてフィルムで計算した場合の比	6447%	10%	1416%	13251%	
PE粒子生成速度 (mg/month)	0.71	2508	1472	6721	10702
添加剤なし厚手で計算した場合の比	101%	106%	102%	100%	
すべてフィルムで計算した場合の比	693%	5%	453%	769%	

◆まとめと今後の展開について

本課題では、海洋環境でのプラスチックの劣化・微細化速度を見積もるための促進試験手法を作成し、さらにこの手法を用いて、劣化抑制添加剤による影響を定量した。加えて、山口県の2海岸のPE、PPを例として劣化・微細化速度の見積もりを行ない、劣化抑制添加剤、形状による影響を含めた評価の重要性を明らかにした。また、この見積もりに至る一連の分析、試験を、海洋プラスチックの劣化・微細化速度を調べる手法として提案することができた。

今後、これを日本全体での劣化・微細化による環境中マイクロ・ナノプラスチック発生量の見積もりへ発展させていくためには、各海岸等におけるプラスチックの形状・樹脂種類の組成、さらに添加剤の含有状況の情報が必要であり、引き続き調査、分析を進め、知見を集積していくことが求められる。一方で、プラスチックの樹脂の種類や添加剤の含有状況は、プラスチック製品の種類ごとに傾向があるものと考えられる。将来的には、調査・分析で得られた知見を、プラスチック製品の種類ごとに整理し、環境省や地方公共団体の行う海洋ごみモニタリングの小分類ごとの重量データに落とし込めれば、全国的な見積もりへの発展が容易になると考えられる。一方で、量的に重要で添加剤に特徴があるものでも、海洋ごみモニタリングにおいて「その他」に分類されてしまうものがあつた（例：農業用資材（あぜ板）等）。今後、「その他」に分類されてしまっている製品の中でも、劣化挙動の観点から特に分けて分類すべきだと考えられるものについては分類項目に提案していくことで、より精緻な見積もりに繋げていけるものとする。

（引用文献）

- 1) 大久保理恵, 山本挙, 栗間昭宏, 坂部輝御, 井出陽一郎, 磯辺篤彦, 赤外分光測定によるポリエチレンMPsの積算紫外線暴露量推定, 海洋プラスチックごみ学術シンポジウム, オンライン開催 (2022).

6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献

(1) 研究目標の達成状況

<全体の達成状況>・・・・・・・・・・・・・・・・ 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「海洋プラスチックの劣化・微細化試験法の作成と、含有化学物質による影響を含めた実態の解明」

全体目標	全体の達成状況
海洋環境におけるプラスチックの劣化・微細化の速度を評価する試験方法を作成し、劣化を抑制する添加化学物質による影響を含めた、劣化・微細化の動態について明らかにするための基礎的な知見を得る。	海洋環境におけるプラスチックの劣化・微細化速度を評価する試験方法を作成することができた（サブテーマ1）。 海洋プラスチック中の添加剤の調査・分析を行い、添加剤の含有状況について基礎的な知見を得た（サブ2-1,2）。また、劣化を抑制する添加化学物質を含むプラスチックでの劣化・微細化試験を行い、海洋プラスチックの劣化・微細化の動態へ与える影響について知見を得た（サブ2-3）。さらに、実際の海岸でのマイクロ・ナノプラスチック生成速度の見積もりを行い、これを添加剤による影響を含めた海洋プラスチックの劣化・微細化動態の評価手法として確立した（サブ2-4）。 劣化試験は構造的に時間がかかることがあり、主要な成果である劣化・微細化試験の結果を期間内に原著論文化することはできなかったものの、研究成果としては、最終的に実際の海岸における実用的な適用までを示し、将来的に全国規模の見積もりを行っていくための見通しを得る段階まで進められたという点で、目標を大きく上回る成果を上げることができた。

<【サブテーマ1】達成状況>・・・・・・・・ 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「海洋環境条件での微細化速度を短期間で見積もる、劣化試験手法の作成」

サブテーマ1目標	サブテーマ1の達成状況
海岸上、波打ち際、沖合の3つの環境を対象として、それぞれにおける複合的要因を加味した条件でのプラスチックの劣化・微細化を表現する指標を探索し、劣化促進条件における加速係数を求めることで、劣化・微細化の速度を4ヶ月程度の劣化試験で見積もる手法を作成する。作成した手法をサブテーマ2に提供する。	海岸上、波打ち際、沖合の条件を模擬した試験を検討した結果、海岸上、沖合の条件では微細化がほとんど起こらず、特に波打ち際に注目した試験が重要であることが明らかとなった。促進条件、環境条件（屋外曝露）で劣化させたプラスチックの微細化試験を行い、生成したマイクロ・ナノプラスチックの数量を定量評価し、比較することで、促進劣化・微細化試験手法を確立した。 作製した劣化・微細化試験手法は、フィルム状のプラスチックで3週間程度（促進劣化に2週間、微細化に2日、粒子の分析に1週間程度）、厚手のプラスチックで5週間程度（促進劣化に4週間、微細化に2日、粒子の分析に1週間程度）での試験が可能だった。 最小で1 μmのサイズの粒子の形状の分析が可能

	な電子顕微鏡を用いた解析手法や、微細断面観察による劣化評価手法（原著論文として発表、成果番号1）等の有用な技術の開発ができたことに加え、プラスチックの形状によって、劣化・微細化挙動に重要な違いがあることなど、分野における基盤となる重要な知見が得られ、目標を大きく上回る成果をあげることができた。
--	---

< 【サブテーマ2 達成状況】・・・・・・・・・・ 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「含有化学物質による影響を含めた、海洋プラスチックの劣化・微細化動態の評価」

サブテーマ2 目標	サブテーマ2 の達成状況
海洋プラスチックについて、指標を用いた劣化の状況の評価と、劣化抑制に働く添加剤の網羅分析を行うことで、劣化のポテンシャルを測る。 加えて、検出した劣化抑制に働く添加剤を含むプラスチックについて、サブテーマ1の試験により劣化・微細化速度について測定する。 これにより、海洋プラスチックで起こる劣化・微細化についてタイムスケールの情報を得る。	海洋プラスチックに含まれる劣化抑制添加剤の網羅分析を行ない、含有状況について明らかにした（サブ2-1,2、原著論文として発表、成果番号2）。 劣化抑制添加剤を含むプラスチックを作製し、サブテーマ1で作成した試験によって、劣化・微細化速度を測定し、添加剤を含むプラスチックでは、含まないものに対して、劣化・微細化速度がPPで0.45倍、PEで0.07倍程度まで低くなることを明らかにした（サブ2-3）。 実際の海洋プラスチックについて、劣化抑制添加剤の含有状況と形状による影響を反映した劣化・微細化速度の見積もりを行った（表10）。添加剤と形状の要因を考慮することで、大きな過大評価（粒径によっては過小評価）を補正できる可能性が明らかとなった（サブ2-4）。 今後、日本全体での環境中マイクロ・ナノプラスチック発生量の見積もりのためには、これらの劣化・微細化に影響が大きい要因を、海洋ごみモニタリングの分類項目に関連させ、整理していくことが重要であることを提案した。 これらのことより、分野の基礎となる知見を得た上で、実際の海岸における実用的な適用までを示し、今後を見通す段階まで進めることができた。目標を大きく上回る成果を上げることができたと考える。

(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

<得られた研究成果の学術的意義>

(課題全体の成果について)

本課題では、海洋環境でのプラスチックの劣化・微細化速度を見積もるための促進試験手法を作成し、プラスチックの劣化から微細化までを含めた、動態のタイムスケールを見積もりを短期間の試験によって可能にした。プラスチックの劣化・微細化に関する研究は近年増えているものの、海岸環境の波による物理的作用を再現した上で、1~300 μm の微小なマイクロプラスチックやナノプラスチックまでの生成を定量した研究はこれまでのところなく、今後の活用により分野への重要な貢献が期待できる。

また、本課題では、劣化抑制添加剤による劣化・微細化速度への影響を定量的に明らかにした。プラスチックの劣化を抑制する添加剤が劣化・微細化速度を低下させる可能性について言及した報告は過去にあったものの (Wu et al., 2021)、この影響を定量的に明らかにし、環境中のプラスチックに適用可能な形で示したのは本研究が最初である。

実際の海岸プラスチックにおける添加剤の含有状況の調査では、劣化抑制に関連する添加剤を含むプラスチックが、重量比で重要な割合を占めることを示した。劣化抑制添加剤は、耐候性が必要な限られた製品のみ添加到されるものであるが、特に環境中プラスチックごみにおいては、屋外用途の大きい製品由来のごみの寄与によって、劣化抑制添加剤を含むものの重量比が大きくなる場合があることが明らかとなり、今後の研究で考慮すべき重要な示唆と考えられた。

最終的には、実際の海岸プラスチックについて、劣化抑制添加剤の含有状況と形状を考慮した劣化・微細化速度の見積もりを行い、これらの要因がマイクロ・ナノプラスチック生成量に重要な影響を与えている可能性を示し、評価していくことの重要性を明らかにした。実際の海岸におけるマイクロ・ナノプラスチック生成量を求めた研究は限られる状況にあるが、さらに海岸の物理的作用を再現したこと、評価の精度の高さにおいて、本研究の成果は分野を大きく先導するものと考えられる。

(技術等について)

促進劣化試験における加速係数について、多くの先行研究においては、曝露した紫外線量の累積等で単純に計算しているのみの場合が多いが、本研究では促進劣化試験の対照となる環境条件での試験として、全国10地点での屋外劣化試験を行って加速係数を求めることで信頼性の高い値を得た。本研究の結果は、劣化・微細化の評価において、紫外線量の累積による加速係数算出方法では不十分であることを示すものであり、重要な示唆を与える結果と考えられた。

劣化・微細化試験の粒子分析においては、生成した1~100 μm のマイクロプラの分析に走査型電子顕微鏡を用いる手法を開発した。先行研究等においては、光の散乱を用いた動的光散乱法 (DLS) などの方法で分析されていたが、こうした手法ではプラスチックとそれ以外の粒子 (砂由来粒子など) との区別ができないため、砂等を用いた微細化試験を行うことができなかった。本課題で作成した電子顕微鏡を用いる手法では、砂由来の粒子は電子線の反射の違いからプラスチックと判別でき、かつプラスチック粒子の鮮明な画像が得られるため粒子形状の正確な評価までが可能となった。電子顕微鏡では、さらに小さい1 μm 未満の粒子 (ナノプラスチック) についても時間がかかるものの撮影は可能であり、将来的にはナノプラスチックの形状情報の取得へ発展できる見込みである。

- 1) X. Wu, P. Liu, H. Shi, H. Wang, H. Huang, Y. Shi, S. Gao: Photo aging and fragmentation of polypropylene food packaging materials in artificial seawater, Water Research, pp.116456 (2021).

＜環境政策等への貢献に関する成果＞

本研究課題では、海洋プラスチックごみの劣化・微細化によるマイクロ・ナノプラスチックの生成速度を求めるための劣化・微細化試験方法を作成した。また、添加剤の影響までを含めたプラスチックの劣化・微細化の評価を行うことで、海洋環境におけるプラスチックの劣化・微細化プロセスのタイムスケールについて、精緻な見積もりが可能になることを明らかにした。本試験法の開発によって、海洋プラスチックごみの挙動を理解するための研究が進めやすくなることで、生態系へ与えるリスクの総合的な評価につながることが期待できる。また、海洋プラスチックの劣化・微細化速度等を理解することで、マイクロ・ナノプラスチックの発生源としての重要性を明らかにでき、効果的な発生抑制対策等に貢献できると考えられる。

プラスチック粒子は小さくなるほど生物への毒性リスクが高いとされるものの、直径300 μm 未満のマイクロプラやナノプラの曝露実態に関する知見は限られる。本課題で作成した手法は、これらの特に小さいプラスチック粒子の発生速度の定量的データが得られるものとなっており、リスクに基づく管理において重要な活用が考えられる。国内においては、環境省の海洋プラスチックごみによる生物・生態系影響のリスク評価検討委員会等において、こうした粒子の環境中濃度や生物への曝露について議論が進められているところであり、本課題の成果はその基盤的知見として貢献できるものと考えられる。

促進劣化試験はISOやJISで試験規格が規定される、製品開発や品質管理に必須の高需要技術であるが、過去の促進劣化試験はプラスチックの劣化までを対象としており、劣化が進行したのちに起こる微細化までを評価する試験規格はこれまで存在しなかった。本研究で開発した試験法は、劣化・微細化までを評価するための促進試験を提供するものである。この試験法の利用により、海洋環境で劣化・微細化しにくい新規素材開発等への貢献が期待できる。これにより、製品寿命の延長、使用後の回収の容易さと資源としての価値の向上、さらに廃棄物発生量を抑制し、資源循環を促進する効果が見込める。

本課題で作成した手法は、将来的には標準的な方法としてISO、JISなどの規格の形で提案し、広く用いられるものとするすることで、環境中でのプラスチックの劣化・微細化に関連する研究の促進と、相互に比較可能な形での知見の蓄積に貢献できると考えられる。規格化に向けた取り組みの一つとして、波による物理的作用を与える際に用いた砂を、より標準的な粒子で代替することを検討している。この理由として、砂は採取する地域や深度などによって材質、形状にばらつきが大きいことに加え、微細化試験の際に少しずつ碎けて泥粒子が発生してしまうなどの問題があった。現在、アルミナやジルコニアの球状粒子の検討を進めている段階にある。その他の技術についても標準化を進めていくことを計画している。

7. 研究成果の発表状況

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	2
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	0
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	0
口頭発表（学会等・査読なし）：	6
知的財産権：	0
「国民との科学・技術対話」の実施：	7
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	0
その他の成果発表：	0

(2) 誌上発表

<査読付き論文>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
1	Takahashi Y., Tanaka K., Kajiware T., Suzuki G., Osako M., Kuramochi H. (2023) Cross-sectional microstructural analysis to evaluate the crack growth pattern of weathered marine plastics. Chemosphere, 331, 138794

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文
2	Tanaka K., Takahashi Y., Kajiware T., Matsukami H., Kuramochi H., Osako M., Suzuki G. (2023) Identification and quantification of additive-derived chemicals in beached micro-mesoplastics and macroplastics. Marine Pollution Bulletin, 186, 114438

(3) 口頭発表

<口頭発表（国際学会等・査読付き）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
	特に記載すべき事項はない。

<口頭発表（学会等・査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（学会等・査読なし）
3	高橋勇介、田中厚資、梶原丈裕、鈴木剛、大迫政浩、倉持秀敏、環境化学物質 3 学会合同大会（国内、2022）プラスチック劣化時の内部構造変化を分析するための断面微細構造観察手法の検討
4	高橋勇介、田中厚資、鈴木剛、大迫政浩、倉持秀敏、環境化学物質 3 学会合同大会（国内、2023）プラスチックの劣化微細化挙動を評価するための劣化指標の検討
5	高橋勇介、田中厚資、鈴木剛、大迫政浩、倉持秀敏（2023）海洋環境を模擬したポリプロピレンの劣化微細化挙動の検討、マテリアルライフ学会第34回研究発表会、特別講演会

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（学会等・査読なし）
6	田中厚資、高橋勇介、松神秀徳、梶原丈裕、倉持秀敏、大迫政浩、鈴木剛、環境化学物質 3 学会合同大会（国内、2022）海洋環境中マクロ・マイクロプラスチックに含有される添加由来化学物質の網羅的分析
7	田中厚資、高橋勇介、松神秀徳、梶原丈裕、倉持秀敏、大迫政浩、鈴木剛、環境化学物質 3 学会合同大会（国内、2023）海岸マクロ・マイクロプラスチックにおける光安定剤等添加剤の含有状況
8	田中厚資、高橋勇介、倉持秀敏、大迫政浩、鈴木剛（2024）マイクロ・ナノプラスチックの生成過程と環境中存在量の把握に向けた取り組み、日本薬学会第144年会

(4) 知的財産権

成果 番号	発明者	出願者	名称	出願以降 の番号	出願 年月日
	特に記載すべき事項はない。				

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ1】の実施状況
----------	----------	---------------

9	2021	国立環境研究所一般公開（2021年7月17日、参加者約100名）にてプラスチック関連のイベントを企画し、成果紹介
10	2021	Youtube動画の作成「初心者でもわかる！マイクロプラスチック研究～もっと細かいナノプラはどうやって測るの？」（YouTube国立環境研究所動画チャンネル、2022年1月18日公開）
11	2021	国立環境研究所オンラインマガジンでの研究内容の紹介「プラスチックの劣化を「みる」～プラ問題は劣化の問題～」（2021年5月掲載）
12	2022	国立環境研究所一般公開（2022年7月16日、参加者約134名）にてプラスチック関連のイベントを企画し、成果紹介

成果番号	実施年度	【サブテーマ2】の実施状況
13	2023	国立環境研究所一般公開（2023年7月22日、参加者数百名）にてプラスチック劣化・微細化に関するイベントを企画し、成果紹介
14	2023	国立環境研究所オンラインマガジンでの研究内容の紹介「マイクロプラスチックより小さい“ナノプラスチック”とは」（2023年3月掲載）
15	2023	国立環境研究所オンラインマガジンでの研究内容の紹介「海岸漂着プラスチックの「もろさ」をみる ～現地調査でわかったこと～」（2023年6月掲載）

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ2】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

(7) 研究成果による受賞

成果番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ2】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

(8) その他の成果発表

成果 番号	【サブテーマ 1】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ 2】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

8. 国際共同研究等の状況

＜国際共同研究等の概要＞

特に記載すべき事項はない。

9. 研究者略歴

＜研究代表者略歴＞

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
田中厚資	東京農工大学大学院連合農学研究科修了 博士（農学） 国立環境研究所資源循環領域 特別研究員を経て、現在、国立環境研究所資源循環領域 研究員 環境省「海洋プラスチックごみによる生物・生態系影響把握等業務」リスク評価検討委員会 ばく露等評価分科会 委員（令和3～5年度） 専門は環境化学、研究テーマはマイクロ・ナノプラスチック汚染、プラスチック添加剤の挙動等

Abstract

[Research Title]

Development of Accelerated Weathering Tests to Explore Fragmentation of Marine Plastic Debris, and Assessment of Actual Behavior in the Environment Considering Influence of Additive Chemicals

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Tanaka Kosuke
(PI ORCID) :	ORCID0000-0002-6357-3637
Principal Institution :	National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, 305-8506, JAPAN Tel: +81298502789 E-mail: tanaka.kosuke@nies.go.jp
Cooperated by :	
Keywords :	Marine plastics, Microplastics, Degradation, Fragmentation, Additives

[Abstract]

The degradation and fragmentation of marine plastics are considered significant sources of micro and nanoplastics. However, due to the lack of test methods to simulate degradation and fragmentation in the marine environment, quantitative assessment of degradation rates has been challenging. This study aimed to develop a method for estimating the degradation and fragmentation of plastics in the marine environment through accelerated degradation tests. Furthermore, the study aimed to quantitatively evaluate the effects of stabilizers on the degradation and fragmentation of marine plastics.

In Sub-theme 1, we developed an accelerated degradation test method to determine the degradation and fragmentation rates of marine plastics. We developed accelerated degradation tests, outdoor exposure degradation tests, and fragmentation tests mimicking the physical effects of the marine environment. Eventually, we established a method by organizing the degradation rate and acceleration coefficient by UV intensity. In Sub-theme 2, using the accelerated degradation tests developed in Sub-theme 1, we demonstrated that degradation and fragmentation rates in plastics containing stabilizers were reduced by approximately 0.45 times for PP and 0.07 times for PE. Applying this to the actual marine plastics containing additives corrected significant errors in estimates. This is the first study to quantify the formation of micro- and nano-plastics by reproducing the physical effects of waves in a coastal environment, and is expected to make an important contribution to the field. The study is also novel in that it quantitatively clarified the effects of stabilizers and shapes on degradation and miniaturization rates. The methodology developed in this study enables short-term degradation and fragmentation tests, contributing to the development of materials that

are resistant to fragmentation in the ocean. In addition, by quantifying the generation of micro and nanoplastics from marine plastic debris, it can contribute to the development of effective strategies to mitigate their production. Additionally, this research provides foundational insights for evaluating the risks posed to ecosystems.

[References]

Tanaka K. et al., (2023) Identification and quantification of additive-derived chemicals in beached micro-mesoplastics and macroplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 186, 114438

Takahashi, Y. et al., (2023) Cross-sectional microstructural analysis to evaluate the crack growth pattern of weathered marine plastics, *Chemosphere*, 331, 138794

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).

(参考資料) 公募審査・中間評価等への対応

指摘等	対応状況・非対応理由等
採択時コメント「試験法の開発としてはコンパクトで有意義な提案であるが、劣化微細化の速度の数値が極く近い将来に世界中の研究者から報告されるので、一般性を持つ研究成果に近づける努力を行って欲しい」	実際の環境に沿った一般性を担保するため、屋外試験を国内10地点に拡充することで対応しました。
採択時コメント「プラスチック材料に含まれる可塑剤の分析方法は、経年劣化した試料の場合に精度管理はどのようにされるのかも検討をお願いしたい。 中間評価コメント「抽出 による添加剤の回収率の評価が妥当なのかは検討を加えてほしい、また抽出操作による変性の影響があるかも整理してほしい」	分析の精度管理については、定量を行う際には内部標準法等の手法を用い つつ行うことで担保しました。 添加剤の回収率については、一度プラスチックを完全に溶解する方法を用 いており、ほぼすべてが抽出溶媒に溶け出し、回収できていると考えられま す。抽出操作による変性については、酸化防止剤の酸化などがこれまでも 見られておりますが、酸化物も定量し合計することで、定量値を出すことと しました。
中間評価コメント「量的には 漁業由来ごみが多いと思われるが、発生量 の多いものに重点的に取り組んでもいいのではないか。」	海岸で量的に重要と考えられたポリエチレン、ポリプロピレンに重点的に 取り組むこととし、添加剤の影響に加え、微細化に影響が大きいと考えられ た形状の因子についても調べる計画にしました。
中間評価コメント「劣化を抑制する添加剤の解明も重要であるが、化学 物質の毒性影響なども検討して頂きたい。」	海洋プラスチック中の添加剤の分析はノンターゲットの網羅的な検出方法 で行っており、劣化を抑制する添加剤以外にも、毒性の報告のあるものを含 む多種の化学物質が検出されています。田中が分担者である他課題（鈴木ら・ 環境研究総合推進費 環境問題対応型 1-2204（2022~2024年度））において、 本課題の知見をベースに、環境中プラの添加剤分析と検出された化学物質の 毒性評価に取り組んでいます。