

REHSE「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」

2019年度 研究活動報告書

「海洋プラスチックを用いた汚染水処理技術に関する研究」

富山県立魚津工業高等学校 環境科学部

1. 背景（研究の動機）

日本海及び黄海は陸地に囲まれた閉鎖性の高い海域であり、近年、沿岸地域における社会・経済活動による環境負荷が増大し、海洋環境の悪化や海洋生物への影響などが心配されている。日本海及び黄海沿岸における漂流・漂着物も国際的な環境問題の一つとして注目されており、多方面で解決に取り組む課題として取り上げられている。

2016年 G7 富山環境大臣会合が開催され7つの議題について議論された。その一つに海洋ゴミ問題が取り上げられた。富山県では、海洋ゴミに関する啓発活動が行われており、小中学校や地域住民による海岸清掃を実施している。私達もこのような海岸清掃に参加したことがあり、海洋ゴミに興味関心をもった。海洋ゴミについて詳しく調べると、海洋ゴミをすぐに無くすことは難しく、また、富山湾で回収する海洋ゴミの発生源は富山県であることが分かった。

そこで、回収される海洋ゴミを簡単に利活用する技術を考えることで、従来の清掃活動と組み合わせた新しい啓発活動につなげたいと思い、本研究を提案することにした。

2. 研究の目的

海洋プラスチック問題への取組みは、漂着物調査が主に行われており漂着物の種類や量に関する調査報告が多く行われている。これらの活動へ県民などが参加することで、海洋プラスチック問題への意識改革に繋げる取組みが見られる。本研究では、回収から活用への提案を目指し、本校近くの海岸における海洋プラスチックを用いて、汚染水処理技術を確立し、海洋プラスチックの有効利用を検討することを目的とする。

3. 活動の内容

3. 1 出前講義

①日時：令和元年11月9日（土）10時00分～12時00分

場所：富山県立魚津工業高等学校

講義題目：「海洋ゴミについて考えよう」

講師：吉森 信和 氏

（公益財団法人 環日本海環境協力センター（NPEC））

内容：海洋プラスチックの現状とその対策について講義を受けた。

3. 2 見学

①日時：令和元年10月26日（土）

場所：魚津市埋没林博物館

見学の目的：海洋ゴミが漂着するメカニズムを知り、魚津市周辺の海岸地形や砂、木材の種類・性質について学ぶため。



3. 3 その他の活動

①日時：令和元年9月21日（土）14時00分～15時00分

活動の場：第64回 くろべフェア2019

来場者に、環境科学部の活動紹介と体験実験（廃棄されたペットボトルと廃食油を利活用した石けん作り）を行った。

②日時：令和元年10月5日（土）・6日（日）

9時00分～16時00分

活動の場：とやま環境フェア2019

富山県内の企業や公的機関のプラスチック処理の現状を調査するため、関係者と情報収集や意見交換を行った。



4. 研究の成果

4. 1 実験操作

(1) 漂着物調査

調査日時：7月下旬～8月上旬 9時～12時又は14時～17時

調査場所：魚津市経田海岸周辺（片貝川河口付近）

調査方法：調査区画の設定

- ①海岸全体の漂着物の状態が把握できるように、調査範囲を設定し、波打ち際から陸地方向へ連続的に縦横10mの調査区画を設定した。
- ②調査区画は、1列3区画とした。
- ③調査範囲が判るように四隅に杭を打ち、その間をナイロン紐で分けした。
- ④漂着物を区画毎に次の8種類の大分類に区分し、重量及び個数を測定した。



(2) マイクロプラスチック調査

調査日時：7月下旬～8月上旬 9時～12時又は14時～17時

調査場所：魚津市経田海岸周辺（片貝川河口付近）

調査方法：調査区画の設定

- ①漂着物調査の調査区画の近くで、縦横20cmの正方形の区画を設定し、区画内の砂を2.5cmの深さまで採った。
- ②バットの砂を1mm目のふるいにかけて。
- ③ふるいに残ったゴミの中から、マイクロプラスチックを選別して、個数を数えた。
- ④バットの砂をバケツに入れ、水を加えて、よくかき混ぜた。
- ⑤上澄み液を浮いているゴミごと1mm目のふるいにかけて、マイクロプラスチックの個数を数えた。



(3) プラスチック粉砕実験

発泡スチロール（ポリスチレン（PS））・ストロー（ポリプロピレン（PP））・ポリエチレン（袋（PE））を用いて、5mm以下のマイクロプラスチックに粉砕した。各種プラスチックの保管状態を室温・冷凍庫での凍結・液体窒素による凍結の3タイプとした。それぞれ取り出した後、ミキサーにて5分間粉砕した。

(4) 汚染水処理実験

捕集剤として、ベントナイト、発泡スチロール（ポリスチレン（PS））、ストロー（ポリプロピレン（PP））とカチオン性界面活性剤である Cetyltrimethylammonium Bromide（CTAB）を使用した。また、汚染水モデルとして染料である Methyl orange（MO）を用いた。5 wt%のベントナイト又は PS・PP に 1~3 wt%CTAB 水溶液を重量比 CTAB：ベントナイト（又は PS・PP）=1:0~0:1 になるように混合し 0.03 mmol/dm³ MO 水溶液を所定量加えて、5 分間マグネチックスターラーまたはミキサーで攪拌した。攪拌後の試料は、ろ過したのち吸光光度分析、粒子径測定、顕微鏡観察を行った。

(5) 吸光光度分析

測定試料はろ液をそのまま 10 mL プラスチックセルに入れ測定した。対象溶液は精製水を使用した。測定機器は、分光光度計 UV-1600PC（SHIMADZU）を使用した。測定条件は、測定範囲：下限 0、上限 2.5、測定波長：300~600 nm、スキャン速度：高速、サンプリングピッチ：AUTO とした。

4. 2 結果・考察

(1) 漂着物調査

漂着物調査の結果を図 1 に示す。図 1 に示すように回収した海洋ゴミを 8 項目に分類し、排出国の確認と個数、重量測定を行った。

表 1 は、漂着物調査の全個数を示す。内訳は「その他人工物」の木材が最も多く、次いで「プラスチック類」、「紙類」、「発泡スチロール類」となった。片貝川河口付近ということもあり、河川から流入した木材の漂着が多いと考えられる。海岸で回収したゴミの中には、漂着したものではないゴミも多数確認した。今回の調査では、海岸で回収したゴミはすべて海洋ゴミとして調査を行った。

また、海上でたくさん存在していると考えられている漁網も漂着していることが確認できた。

表 1 漂着物調査の結果

分類	個数/ 個
プラスチック類	20
ゴム類	4
発泡スチロール類	10
紙類	17
布類	3
ガラス・陶磁器類	2
金属類	3
その他人工物	58



(a) 漂着物調査の様子



(b) 発泡スチロール類



(c) 漁網



(d) プラスチック類



(e) 金属類



(f) 紙・布類

図 1 漂着物調査の結果

(2) マイクロプラスチック調査

マイクロプラスチックは 5 mm 以下のプラスチックであり、今回の調査では全体で 4 個のみ確認できた。調査範囲は広いため 1 区画 100 m² 全てを調査していないことから、少ない結果になったと考えられる。採取できた範囲は波打ち際であることから、摩擦によって小さくなったプラスチックが多く存在したと考えられる。図 2 は採取の様子とマイクロプラスチックを示す。



(a) マイクロプラスチック調査の様子

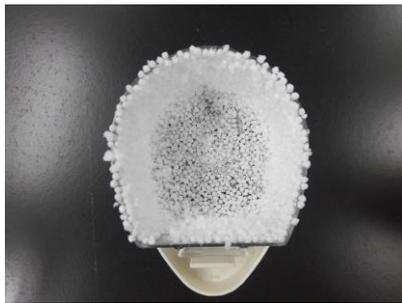


(b) 採取したマイクロプラスチック

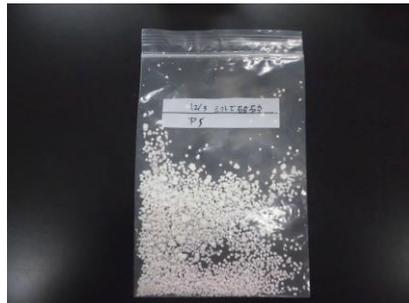
図 2 マイクロプラスチック調査の結果

(3) プラスチック粉砕実験

汚染水処理実験で使用するプラスチックは海洋ゴミを使用する前に、各種素材を分類しマイクロプラスチックに粉砕して使用した。室温でミルを使用して粉砕した結果、図 3 に示す通り PP、PE はほとんどマイクロプラスチックにできなかった。PS は静電気の発生が激しく、取り出すことが難しかった。



(a) 静電気が発生した PS



(b) 粒子径が大きな PS



(c) 粉砕できない PE

図 3 粉砕したプラスチックの様子 (室温)

次に液体窒素を使用して凍結させたのち、速やかにミルにて粉砕した。(図 4) PE・PS の粒子径はあまり変わらなかったが、PP はマイクロプラスチックに粉砕できることが分かった。(図 5) また、PS は精製水を加えて粉砕すると静電気を防いで、マイクロプラスチックを調製できることが分かった。そこで、今回は液体窒素で凍結した PP とマイクロプラスチックに近づいた PS を用いて、汚染水処理実験を行うことにした。



図 4 液体窒素で凍結させた PP

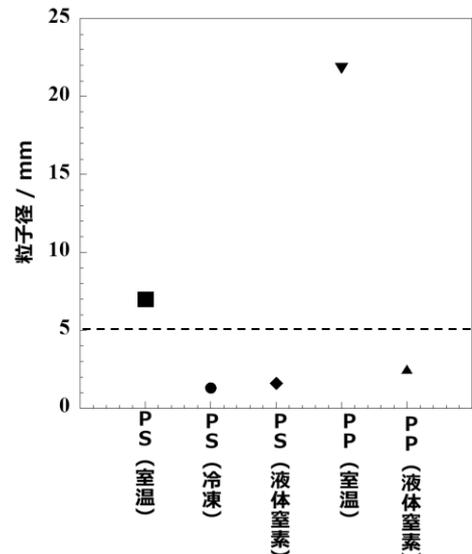


図 5 PS・PP の粒子径

(4) 汚染水処理実験

①ベントナイトを用いた汚染水処理実験 (モデル実験)

海洋ゴミを使用する時は、土砂成分の混入が想定されるため土の成分であるベントナイトを使用して汚染水処理実験を行った。これを汚染水処理実験のモデル実験とした。図6は、1 wt% CTAB 水溶液を使用し処理したろ液の吸光度測定の結果を示す。また、図7に外観写真を示す。CTAB : ベントナイト = 3 : 7 ~ 7 : 3 で吸光度が小さくなることから、この範囲内で MO を除去できることが分かった。図8に5 : 5 のろ液と除去後のベントナイトの様子を示す。捕集剤のベントナイトが黄色に着色したことから、ベントナイトに吸着した CTAB の炭化水素部分にメチルオレンジが疎水性相互作用によって吸着して、このベントナイトがさらに凝集することで沈降し、MO を除去したと考えた。

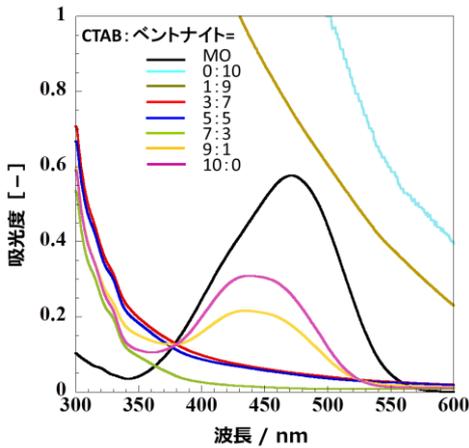
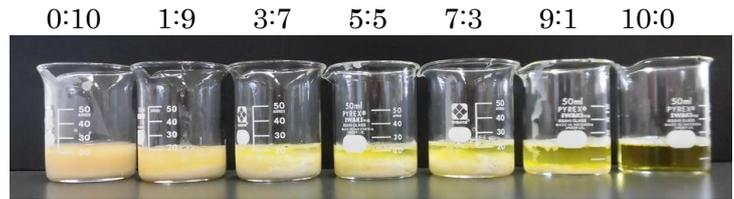


図6 ベントナイトを使用したMOの吸光度測定

1 wt% CTAB/ g:ベントナイト/ g=



(a) 除去前



(b) 除去後

図7 MOの処理実験の外観写真



(a) 上澄み液



(b) MO吸着後のベントナイト

図8 ろ過後の上澄み液とベントナイトの様子

図9、図10には、3 wt% CTAB を使用した汚染水処理実験の結果を示す。CTAB : ベントナイト = 3 : 7 ~ 5 : 5 で吸光度が小さくなることから、1 wt% CTAB と同様に MO を除去することができた。しかし、ろ液が無色透明になる比率が 1 wt% CTAB と異なることが分かった。これは CTAB が増加することによって、ベントナイトに吸着した CTAB と溶液内に分散する CTAB が反発し、ベントナイトが再分散しやすくなるためではないかと考えた。また、MO がベントナイトへ吸着した後、粒子同士の再分散が生じたため、除去できる比率に違いが見られると考えた。

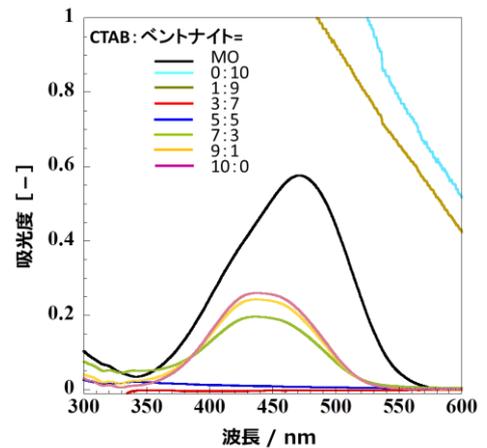
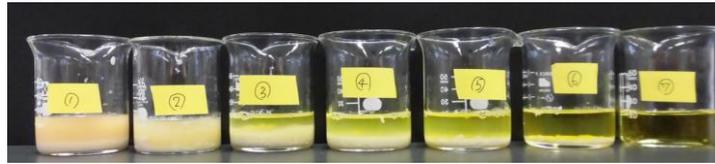


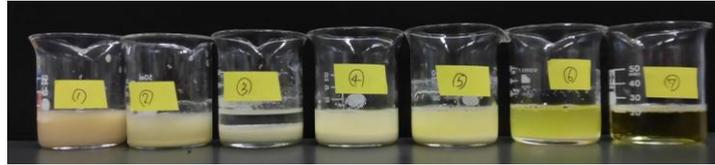
図9 ベントナイトを使用したMOの吸光度測定

3 wt% CTAB/ g : ベントナイト/ g =

0:10 1:9 3:7 5:5 7:3 9:1 10:0



(a) 除去前



(b) 除去後

図 10 MO の処理実験の外観写真

②発泡スチロール (PS) を用いた汚染水処理実験

モデル実験の知見をもとに、同じ配合量でベントナイトを PS に置き換えて汚染水処理実験を行った結果を図 11 に示す。全ての比率でほとんど MO を除去できなかつた。そこで、CTAB の添加量を変化させたところ、図 12～14 に示すように 1 wt% CTAB 水溶液が 1 g (5×10^{-3} wt%) で、ろ液が透明になり、PS に MO が除去されて PS が黄色に変化することが分かった。これより、PS ではごくわずかの CTAB で十分に MO を除去できることが明らかとなった。これは、ベントナイトと PS の粒子径を比較すると、ベントナイトは約 $1 \mu\text{m}$ で、PS は約 1mm であった。従って、比表面積は PS の方が小さくなることで PS に吸着する CTAB の分子が少量ですむためと考えた。CTAB の使用量はごくわずかに抑えられたことから、モデル実験より良い結果が得られた。

また、最適条件で図 15 に示す海洋ゴミ (PS) を使用して処理実験を行ったところ、図 12 に示すように MO をほぼ処理できることが明らかとなった。

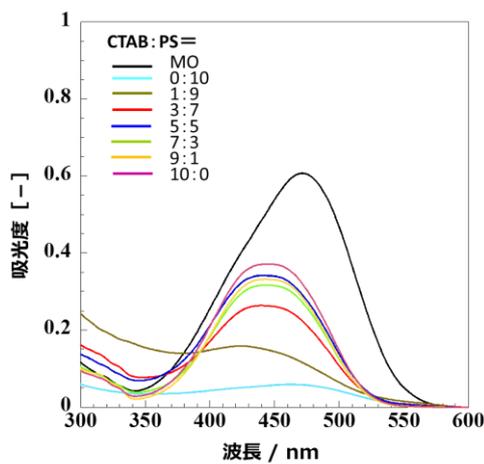


図 11 PS を使用した MO の吸光度測定

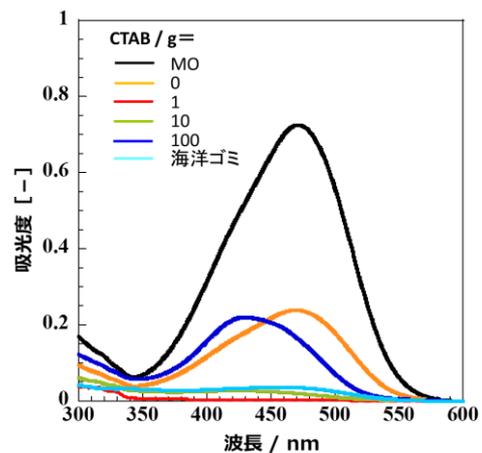


図 12 CTAB 濃度が異なる MO の吸光度測定

CTAB / wt% =
 0 5×10^{-3} 5×10^{-2} 5×10^{-1}
 (0g) (1g) (10g) (100g)



図13 PSを用いたMOの吸着実験の結果

CTAB / wt% =
 0 5×10^{-3} 5×10^{-2} 5×10^{-1}
 (0g) (1g) (10g) (100g)



図14 MOが吸着したPSの様子



(a) 海洋プラスチック (PS)



(b) MOが吸着したPS



(c) MOを除去後のろ液

図15 海洋プラスチック (PS) を使用した処理実験

③ストロー (PP) を用いた汚染水処理実験

液体窒素で凍結させたのちにミルで粉砕したストロー (PP) を用いて、汚染水処理実験を行った。図16に、モデル実験の配合量で検討したMOの処理実験と1wt% CTAB : PP = 5 : 5でCTABの添加量を変化させた (5×10^{-3} wt%) 結果を示す。また、図17に処理後のろ液の外観写真を示す。これより、モデル実験の配合量では、MOを完全に除去することはできなかった。しかし、CTABの添加量を少なくし、 5×10^{-3} wt%にすることで約半分のMOを除去できることが明らかとなった。MOを除去したろ液とPPの外観写真を図18、19に示す。吸光度よりMOが除去された場合は、PPが黄色になることから、MOがPPに吸着し除去されることが明らかとなった。

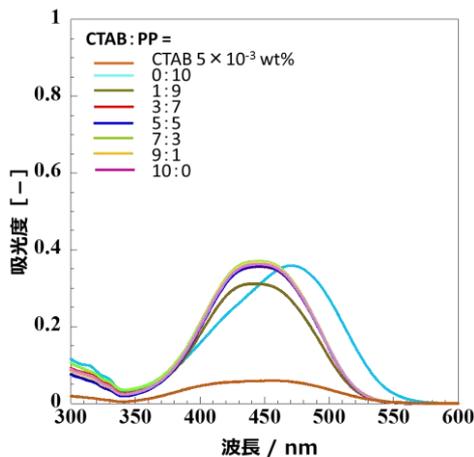


図16 PPを使用したMOの吸光度測定

1wt% CTAB / g : PP / g =

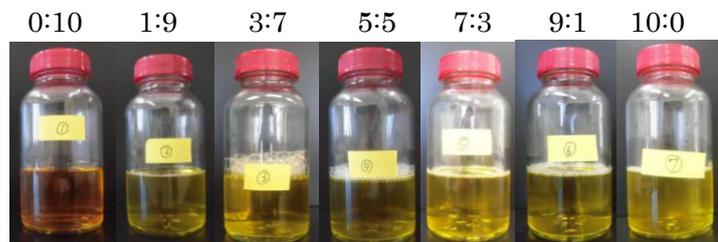


図17 PPを使用した処理後の外観写真

6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

中央アメリカのコスタリカ近海で調査を行っていたテキサス A&M 大学の海洋生物学調査チームは、鼻に何か詰まって苦しそうに呼吸するヒメウミガメを見つけました。詰まっていたものはストローでした。私たちは、このことが海洋プラスチックが問題になったきっかけであることを知りました。人間が作り出したもので、生物へ影響を与えていることに驚くとともに、何かできることはないかと考えました。本研究では、海洋プラスチックの中でも、この問題が注目されたきっかけのストローや発泡スチロールを取り上げたことで、環境問題への啓発活動の一つにつなげたいと思います。この研究を通して学んだ、化学物質や様々な材料が環境へもたらす問題について常に意識し、多くの方々にも環境安全とリスクに関心をもってもらえるよう今後も活動していきたいです。

7. 今後の課題

①汚染物質の種類と処理量について検討する。

本研究では、汚染物質のモデルとして染料のメチルオレンジを使用した。これを実際問題になっている汚染物質を用いて研究を進めたい。

②捕集剤となる海洋プラスチックの種類と処理方法について検討する。

PS や PP 以外の海洋プラスチックを使用して、汚染水処理実験を実施する。また、異種の海洋プラスチックを混合させた場合について検討する。

③海洋プラスチックとマイクロプラスチックの回収方法について検討する。

1 度に回収できるマイクロプラスチックは少ないことが分かった。そこで、地域と連携し、海洋プラスチックやマイクロプラスチックの回収方法についても考えていきたい。

8. まとめ

本研究で以下のことが明らかとなった。

①学校近くの海岸には、様々な海洋プラスチックが存在した。5 mm 以下のマイクロプラスチックも存在することが分かった。

②PP・PS や PE を粉砕する方法を検討した。液体窒素を用いて粉砕し、日常生活で使用するプラスチックを 5 mm 以下のマイクロプラスチックにすることができた。

③汚染物質のモデルとしてメチルオレンジを使用して、汚染物質処理実験を行った。PS と PP のプラスチックを捕集剤として、ほぼ完全にメチルオレンジを除去できることが分かった。

④実際に回収した海洋プラスチック (PS) を用いて、メチルオレンジを除去できることが分かった。

9. 謝辞

REHSE による研究助成をいただき、初めて海洋プラスチックに関する研究を実施しました。本校は海に近く、海洋プラスチック問題は大変身近な問題でした。研究活動を進める中で、たくさんの方々に関わりを持ち研究を進めることができ、協力することの大切さ、研究の難しさと楽しさを実感しました。今回の研究で得られたことを今後も多くの発表の場で報告していきたいと思います。

助成していただきました NPO 法人 研究実験施設・環境安全教育研究会に御礼申し上げます。

10. 参考文献

1. 公益財団法人環日本海環境協力センター, NEAR プロジェクト海辺の漂着物調査報告書, 2018, pp. 8-10
2. 慶伊富長, 吸着, 共立出版, 1976, pp.95-114