

# 横浜市内のマイクロプラスチック調査（第2報）

## —海岸に漂着したマイクロプラスチックのダイオキシン類濃度—

蝦名紗衣、加藤美一（横浜市環境科学研究所）

### Microplastic survey in Yokohama City (Part2)

#### —Dioxins' concentration in microplastics washed ashore on the coasts—

Sae Ebina, Yoshikazu Kato (Yokohama Environmental Science Research Institute)

キーワード：マイクロプラスチック、ダイオキシン類、海洋環境、残留性有機汚染物質（POPs）

## 要 旨

近年マイクロプラスチックによる海洋汚染が国内外で注目を浴びており、横浜市環境科学研究所でも、2017年度から横浜市内のマイクロプラスチックの実態調査を行っている。2017年6月に、海岸に漂着しているマイクロプラスチック（ペレット）に吸着するダイオキシン類調査を行ったところ、白ペレットが42 pg-TEQ/g、環境中に長時間存在していると考えられる黄変ペレットが380 pg-TEQ/gとなり、海岸の砂0.093 pg-TEQ/gと比較してペレットの方が極めて高かった。またダイオキシン類の実測濃度は、DL-PCBsの占める割合が海岸の砂は76%であるのに対し、白ペレットは98%、黄変ペレットは95%と大部分を占めていた。同様に塩素数の低い異性体についてもペレットの方が高い結果となった。

## 1. はじめに

近年、マイクロプラスチックによる海洋汚染が国際的な問題となっている。2015年に採択された国連の持続可能な開発のための2030アジェンダ(SDGs)では海洋汚染の防止と大幅な削減が目標に掲げられており、2017年に開催されたG7環境大臣会合ではマイクロプラスチックに対する懸念が表明されている<sup>1)</sup>。

ペレットなどのマイクロプラスチックは親油性であることから、環境中の残留性有機汚染物質(POPs)を吸着する性質があり、海を漂流することでPOPsの輸送媒体となっている<sup>2)</sup>。さらに、海洋生物がPOPsの吸着したマイクロプラスチックに曝露されることにより、POPsが生体移行し、生物への影響が出ることが室内実験で分かっている<sup>3)</sup>。このまま海へのプラスチックの流入が増え続けると、マイクロプラスチックを経由したPOPs曝露の寄与が大きくなる可能性がある<sup>4)</sup>。

横浜市環境科学研究所では、横浜市内の環境中に存在するマイクロプラスチックの実態を把握するために、2017年度から調査を開始した。2017年度は沿岸のマイクロプラスチックの分布状況調査<sup>5)</sup>と併せて、海岸に漂着しているマイクロプラスチック(ペレット)に吸着するPOPsの調査を行うことにした。POPsの中でもダイオキシン類(DXNs)は毒性の高さから化学物質排出把握管理促進法の特定第一種指定化学物質に指定されており、生体への影響が大きいと考えられるため、今回はDXNsを分析対象とした。本論文ではペレットに吸着するDXNsの調査について報告する。

## 2. 調査方法

### 2-1 分析サンプル

マイクロプラスチックの定義は研究者によって異なるが、5 mm以下のプラスチックを総称することが多く<sup>6)</sup>、本調査でも5 mm以下のものを対象とした。またPOPs分析の既往の研究<sup>2)</sup>がある、ペレットを選択した。

2017年6月27日(天候：晴)に野島海岸砂上表面にある5 mm以下のペレットをピンセットで採取した。サンプリング地点を図1に示す。その後、ペレットを赤外分光光度計(FT-IR)で測定し、材質判定を行った。使用した装置は、Thermo Fisher製のNicolet 380である。漂着しているペレットはポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)のものが多かったが、PEの方がPPよりも疎水性物質の吸着能が高いため<sup>7)</sup>、PEペレットを分析対象とした。

プラスチックは環境中で添加剤の酸化によって黄変する性質がある。そのため、環境中に出て時間が経つとと考えられる黄変ペレットと、環境中に出て日が浅い



図1 野島海岸の位置

と考えられる白ペレットに吸着する DXNs を分析し、濃度を比較した。分析したペレットの写真を図 2 に示す。さらに、バックグラウンドとして野島海岸の砂も測定した。砂の測定については、公定法<sup>8)</sup> に準じて行った。



図 2 (上) 白ペレット (下) 黄変ペレット

## 2-2 分析

環境試料中の DXNs の分析は、抽出、精製、濃縮、測定という工程で行われる。精製後の操作については、どの媒体も共通であるため、今回はペレットでの抽出条件のみを検討し、あとの操作は公定法に従った。

既往の研究ではペレットに吸着する POPs (PCBs, DDTs, HCHs) が測定されており、抽出溶媒にヘキサンが用いられているが<sup>9)</sup>、環境試料中の DXNs の抽出には通常トルエンが用いられるため、抽出溶媒にトルエンを選定した。また、環境試料ではトルエンでの加熱抽出を行うが、プラスチックは融ける恐れがあるため、常温での攪拌抽出を行った。

三角フラスコにペレット 10 粒とトルエン 50 mL を入れてスターラーで攪拌した。黄変ペレットについては時間ごとの抽出状況を確認するために、24 h ごとにトルエンを新しいものに交換し、~24 h、24~48 h、48~72 h それぞれの抽出液の DXNs 濃度を測定した。白ペレットについては、同じ溶媒で合計 72 h の攪拌抽出を行った。

抽出後、抽出液を多層シリカゲルカラム (SUPELCO 製)・2 層式カーボンリバーシブルカラム (SUPELCO 製) に通し、不純物を取り除いた。その後、25 μL のノナン溶液に調整し測定用の検体とした。

測定は二重収束型質量分析計 (JEOL 製 JMS-800D Ultra FOCUS) を用い、ダイオキシン類対策特別措置法で規制されている異性体 29 種類について定量した。DXNs は PCDDs、PCDFs、DL-PCBs の総称であり、それぞれ塩素の数と位置によって異性体が存在する (図 3)。濃度測定の結果は、3 物質についてそれぞれ異性体の合計値で示している。

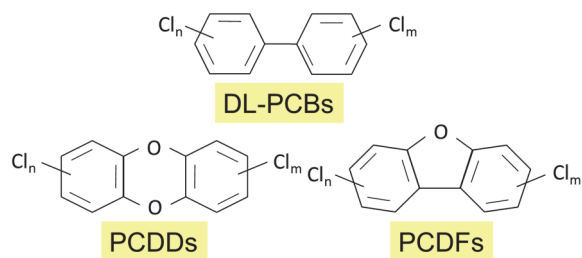


図 3 DXNs の化学構造

## 3. 結果と考察

### 3-1 抽出条件

黄変ペレットについて、24 h ごとの抽出液の DXNs 濃度を測定した。抽出時間と抽出された実測濃度の結果を表 1 に示す。濃度はペレット単位重量あたりの値である。

表 1 24 h ごとの抽出液の DXNs 実測濃度

抽出液	PCDDs+PCDFs [pg/g]	DL-PCBs [pg/g]
~24h	8,400	280,000
24-48h	390	14,000
48-72h	47	910
累積	8,800	290,000

PCDDs+PCDFs と DL-PCBs について抽出時間に対して累積抽出濃度をプロットし、濃度が一定の値に収束するという前提のもと最小二乗法で近似式を作成した。PCDDs+PCDFs の近似式が式 (1)、DL-PCBs の近似式が式 (2) である。

$$y = 8,800 \times \left[ 1 - e^{-\left(\frac{x}{2.5}\right)^{0.45}} \right] \quad (1)$$

$$y = 290,000 \times \left[ 1 - e^{-\left(\frac{x}{7.5}\right)^{0.94}} \right] \quad (2)$$

(y: 累積抽出濃度、x: 抽出時間)

累積抽出濃度の実測値と近似式をグラフに示したものをそれぞれ図 4、5 に示す。またそれぞれの近似式から得られた収束濃度を 100 %としたときの、24 h ごとの回収率を求めた結果を表 2 に示す。表 2 の結果より、この抽出方法では合計 72 h の抽出でほぼ 100 %回収できており、十分な抽出時間であると考えられる。

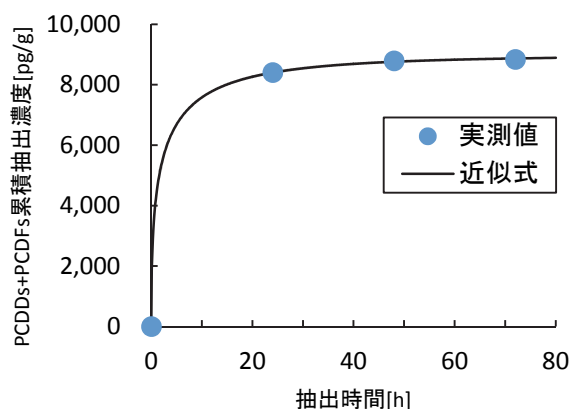


図 4 PCDDs+PCDFs の累積抽出濃度

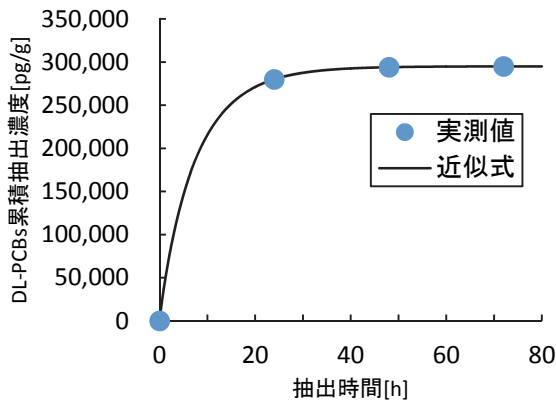


図5 DL-PCBsの累積抽出濃度

表2 24 hごとのDXNs回収率

抽出液	PCDDs+PCDFs [%]	DL-PCBs [%]
~24h	94	95
24-48h	4.3	4.7
48-72h	0.50	0.31
累積	99	100

### 3-2 濃度の比較

野島海岸の砂、白ペレット、黄変ペレットについて、DXNsの実測濃度及び毒性等量を求めた結果を表3に示す。さらに近辺の環境試料と比較するために、2016年8月3日の横浜市平潟湾内（野島海岸付近の海域）の底質・水質のデータを載せた。毒性等量は各異性体の毒性等価係数と実測濃度の積を合計した値であり、通常DXNs濃度は毒性等量の値で評価されている。

周辺環境試料とペレットに吸着するDXNs濃度（毒性等量）を比較したところ、砂が0.093 pg-TEQ/g、底質が15 pg-TEQ/g、水質が0.062 pg-TEQ/gであるのに対し、白ペレットは42 pg-TEQ/g、黄変ペレットは380 pg-TEQ/gとペレットの方が高かった。ペレットの材質であるPEは疎水性物質との親和性が高いため、周辺環境中のDXNsを吸着していると推察される。マイクロプラスチックの御食が懸念される魚類については、例えば2014年度の東京湾（隅田川河口）の魚類のDXNs平均濃度は1.86 pg-TEQ/gであり<sup>10)</sup>、これと比較しても高いことが分かる。

また、白ペレットと黄変ペレットの毒性等量を比較したところ、黄変ペレットの方が約10倍高かった。これには2つの要因が考えられる。1点目は環境中での劣化によるPEの材質変化である。既往の研究では、PEペレットへのフェナントレン（POPと同様に疎水性物質）の吸

着実験を行ったところ、新しいものより劣化したペレットへの吸着量が多いという結果が得られている。劣化によってPEの結晶化度が増加し、有機物質との親和性が高くなったと考察している<sup>11)</sup>。本研究でも同様に、黄変ペレットの方が、白ペレットよりもDXNsを吸着しやすくなっている可能性がある。2点目として、黄変ペレットは長い期間環境中に曝露されており、それだけ周辺環境からの吸着量が多いと考えられる。

### 3-3 組成の比較

今回測定した野島海岸の砂・白ペレット・黄変ペレット、2016年度の横浜市平潟湾内の底質・水質について、実測濃度のDXNs・PCDDs・PCDFs・DL-PCBsの組成を求めたものを表4に、またそれぞれグラフにしたものを図6~9に示す。（塩素数についてTeが4、Peが5、Hxが6、Hpが7、0が8である）

DXNsの組成について、DL-PCBs（図6）は平潟湾底質が61%、平潟湾水質が60%、海岸の砂が76%であるのに対し、白ペレットは98%、黄変ペレットは95%と高かった。疎水性物質について、PE-水分分配係数（ $K_{PE-W}$ ）は、オクタノール-水分分配係数（ $K_{OW}$ ）と概ね比例関係があることが分かっている<sup>12)</sup>。DL-PCBsの $K_{OW}$ （平均で $\log K_{OW}=6.9$ ）は、PCDDs（4~8塩素の平均 $\log K_{OW}=7.3$ ）・PCDFs（4~8塩素の平均 $\log K_{OW}=7.0$ ）と比較すると低い傾向があり<sup>13)</sup>、PEとの親和性も低いはずであるが、今回はペレット中のDL-PCBsの組成が高いという結果が得られている。

PCDDs（図7）の塩素数の低い異性体の組成についても、TeCDDsに注目すると平潟湾底質が7.5%、平潟湾水質が11%、海岸の砂が24%であるのに対し、白ペレットが91%、黄変ペレットが36%と高かった。

PCDFs（図8）についても塩素数の低いTeCDFsに注目すると平潟湾底質が15%、平潟湾水質が11%、海岸の砂が24%であるのに対し、白ペレットが62%、黄変ペレットが28%とペレットの方が高い結果となった。TeCDDs・TeCDFsはどちらも高塩素の異性体よりも $K_{OW}$ が低く<sup>13)</sup>、ペレットは、塩素数が小さく $K_{OW}$ の低い異性体が比較的多く吸着していることが分かった。

東京都環境科学研究所の調査では、東京湾に生息する生物試料についても同様にDL-PCBsや低塩素のものが環境試料中よりも濃縮されているという結果が報告されており<sup>14)</sup>、ペレットと生物試料がDXNs吸着に関して似たような挙動を示す可能性がある。ただし本調査は1回のみの測定であり、今後同一地点でのペレット間のDXNs濃度の偏りなども考慮して評価していく必要がある。

表3 ペレットと環境試料のDXNs実測濃度・毒性等量

		野島海岸の砂	白ペレット	黄変ペレット	平潟湾底質	平潟湾水質
実測濃度 [pg/g] (水質はpg/L)	PCDDs+PCDFs	13	300	8,800	2,100	7.8
	DL-PCBs	38	13,000	290,000	3,200	11
毒性等量 [pg-TEQ/g] (水質はpg-TEQ/L)	PCDDs+PCDFs	0.057	2.5	45	13	0.056
	DL-PCBs	0.036	40	340	1.9	0.0056
	DXNs合計	0.093	42	380	15	0.062

表4 ペレットと環境試料のDXNs・PCDDs・PCDFs・DL-PCBsの組成

		野島海岸の砂	白ペレット	黄変ペレット	平潟湾底質	平潟湾水質
DXNsの各物質の割合 [%] (図6)	PCDDs	19	1.7	3.3	23	10
	PCDFs	5.1	0.60	1.6	16	30
	DL-PCBs	76	98	95	61	60
PCDDsの各塩素数の異性体の割合 [%] (図7)	TeCDDs	24	91	36	7.5	11
	PeCDDs	1.3	5.0	4.6	4.6	0
	HxCDDs	0.50	2.0	7.2	8.7	9.5
	HpCDDs	21	0	16	18	20
PCDFsの各塩素数の異性体の割合 [%] (図8)	OCDF	53	2.6	36	62	60
	TeCDFs	24	62	28	15	11
	PeCDFs	14	38	39	28	48
	HxCDFs	0	0	23	35	34
DL-PCBsの各塩素数の異性体の割合 [%] (図9)	HpCDFs	46	0	6.5	15	6.9
	OCDF	16	0	3.0	6.2	0
	TeCBs	5.6	22	4.8	7.6	8.8
	PeCBs	80	69	77	82	81
	HxCBs	14	7.2	17	10	9.7
	HpCBs	0.90	0.30	1.3	0.80	0

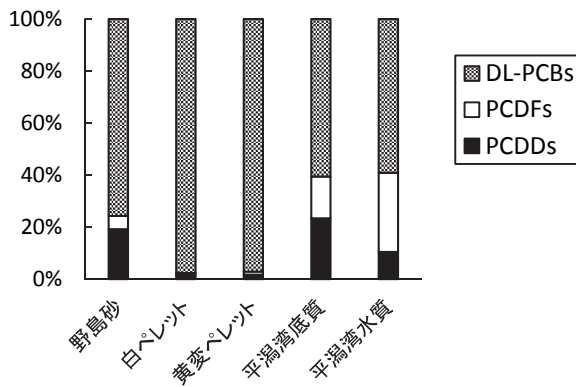


図6 ペレットと環境試料中のDXNs組成

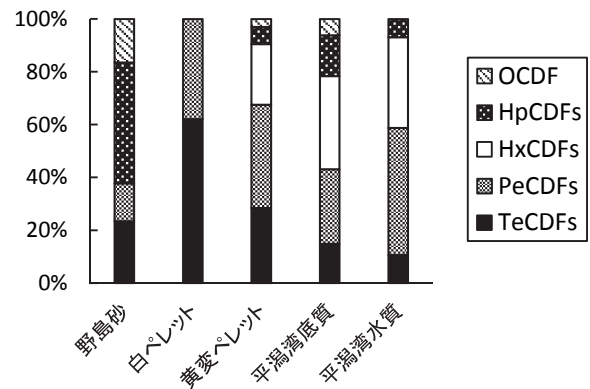


図8 ペレットと環境試料中のPCDFs組成

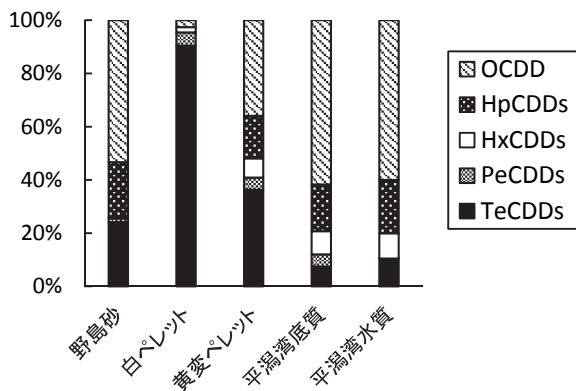


図7 ペレットと環境試料中のPCDDs組成

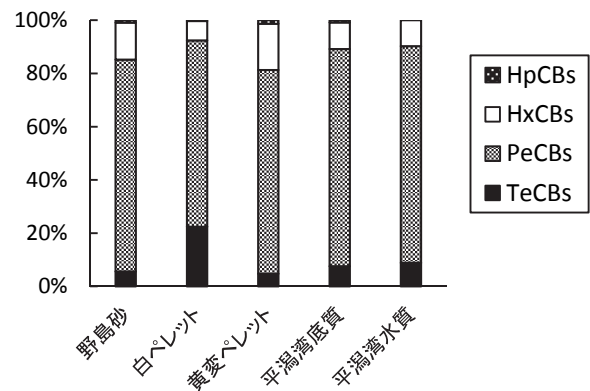


図9 ペレットと環境試料中のDL-PCBs組成

#### 4. まとめ

横浜市内の野島海岸に漂着しているペレットに吸着する DXNs 濃度を測定したところ、白ペレットが 42 pg-TEQ/g、環境中に長時間存在していると考えられる黄変ペレットが 380 pg-TEQ/g となり、海岸の砂 0.093 pg-TEQ/g と比較してペレットの方が極めて高かった。またダイオキシン類の実測濃度は、DL-PCBs の占める割合が海岸の砂は 76 %であるのに対し、白ペレットは 98 %、黄変ペレットは 95 %と大部分を占めていた。同様に塩素数の低い異性体についてもペレットの方が高い結果となった。

#### 謝 辞

ペレットに吸着するダイオキシン類調査を行うにあたり、東京農工大学の高田秀重教授に抽出のアドバイスをいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 環境省：海洋ごみに関する国際動向について、[https://www.env.go.jp/water/marine\\_litter/conf/c02-12.html](https://www.env.go.jp/water/marine_litter/conf/c02-12.html) (2018年6月時点)
- 2) Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake, T. Kaminuma: Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 318-324 (2001)
- 3) Rochman C. M., Hoh E., Kurobe T. & The s. j.: Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress, *Sci. Rep.*, **3**, 3263;DOI:10.1038/srep03263 (2013)
- 4) 高田秀重：プラスチックと化学物質汚染、水環境におけるマイクロプラスチックに関する最新の動向講演資料集、日本水環境学会、1-27 (2017)
- 5) 蝦名紗衣、加藤美一、堀美智子：横浜市内のマイクロプラスチック調査（第1報）－沿岸のマイクロプラスチックの分布状況－、環境科学研究所報、**43**、7-11 (2019)
- 6) Andrady, A.L.: Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, **62**, 1596-1605 (2011)
- 7) 間藤ゆき枝、高田秀重、モハマドパウジザカリヤ、栗山雄司、兼広春之：海岸漂着プラスチック粒（レジンペレット）中の有機汚染物質－汚染物質含有量の地域差と樹脂種による相違－、環境科学会誌、**15 (6)**、415-423 (2002)
- 8) 環境省：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル、51pp. (2009) <https://www.env.go.jp/chemi/dioxin/guide.html> (2018年6月時点)
- 9) Y. Ogata, H. Takada, K. Mizukawa, H. Hirai, S. Iwasa, S. Endo, Y. Mato, M. Saha, K. Okuda, A. Nakashima, M. Murakami, N. Zurcher, R. Booyatumanondo, M. P. Zakaria, L. Q. Dung, M. Gordon, C. Miguez, S. Suzuki, C. Moore, H. K. Karapanagioti, S. Weerts, T. McClurg, E. Burres, W. Smith, M. V. Velkenburg, J. S. Lang, R. C. Lang, D. Laursen, B. Danner, N. Stewardson, T.C. Thompson: International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs, *Marine Pollution Bulletin*, **58**, 1437-1446 (2009)
- 10) 東京都：平成26年度東京湾産魚介類の化学物質汚染実態調査結果、101-109 (2015)
- 11) Hrisi K. K., Irene K.: Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesvos island beaches (Greece), *Marine Environmental Research*, **65 (4)**, doi: 10.1016/j.marenvres.2007.11.005 (2007)
- 12) Sarah E. H., Timothy J. M., Kai-Uwe G., Hans P. H. A., David W.: Partitioning of organochlorine pesticides from water to polyethylene passive samplers, *Environmental Pollution*, **158**, 2511-2517 (2010)
- 13) 環境省：ダイオキシン類挙動モデルハンドブック、76-78 (2004) <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/hand/> (2018年6月時点)
- 14) 飯村文成、佐々木裕子、津久井公昭、吉岡秀俊、東野和雄、武田宜人、葛西孝司、飯淵幸一：東京湾におけるダイオキシン類汚染、東京都環境科学研究所年報 2001、112-120 (2001)