

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18205

研究課題名(和文)沿岸域を漂流するマイクロプラスチックを反応場として生成する有害物質による環境汚染

研究課題名(英文)Formation and accumulation of environmental pollutants accumulated in floating micro plastics in coastal water

研究代表者

三小田 憲史(Sankoda, Kenshi)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80742064

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):近年懸念されている沿岸域におけるマイクロプラスチックの存在量増加は、マイクロプラスチックを媒体とする有害化学物質による環境汚染を引き起こす可能性がある。本研究では都市部の水域における調査や室内実験を行い、マイクロプラスチックに関連した有害化学物質の挙動について研究を行った。その結果、海域から採取した漂流マイクロプラスチックから疎水性の有害化学物質(多環芳香族炭化水素類)が残留していることが確認され、マイクロプラスチックを反応場として進行すると予想される汚染物質の吸着や変換といった挙動に着目した研究は今後も継続すべき課題であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロプラスチックがおよぼす環境影響に対する懸念は世界中で高まっているが、その動態や環境影響に関する知見はまだ不足している点が多い。高蓄積しやすい汚染物質の性質やその発生源など本課題の結果をもとにして更に研究を進めることによって、マイクロプラスチックの環境リスクの評価および科学的知見に基づいた汚染拡大防止を進めることが可能となる。特に、マイクロプラスチックを反応場とする化学物質の吸着や転換についての研究は少ないことから、今後の研究にむけて重要な知見が得られた。

研究成果の概要(英文):Microplastic in aquatic environments are of great environmental concern. In this study, occurrence of environmental pollutants involving microplastic particles in coastal water were investigated. Field researches were conducted in urban closed coastal areas and rivers. The results showed wide distribution of microplastics in urban areas. To examine presence of organic pollutants in microplastics, extracts from microplastics collected from the coastal water were analyzed. Accumulation of potentially hazardous polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivative were also shown.

研究分野：水環境科学、環境化学

キーワード：漂流マイクロプラスチック

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

マイクロプラスチック (MPs) を主に 5 mm 以下のプラスチックを示し、様々な経路を通じて水環境へ流入する。これまでは特に沿岸域における漂流が報告されている。MPs の環境汚染がおよぼす影響として、プランクトンや魚類による MPs の誤摂取とそれに伴う物理的・化学的な悪影響等が指摘されている。水環境に存在するポリ塩化ビフェニルや多環芳香族炭化水素 (PAHs) といった一部の化学物質は、水中濃度は極微量であるものの、プラスチックに対して高い親和性を示すことによって漂流する MPs に吸着・蓄積し、それを生物が誤摂取することで生態系への新たなリスクを引き起こす可能性が指摘されている。しかしながら、実態やその吸着プロセスに関する情報は多くない。さらに、我々の先行研究では水環境に存在する有害化学物質の一部は環境要因の影響を受けて原体よりも有害性の高い物質へ変化することが分かっている。このことから、沿岸域の漂流 MPs は有害化学物質に対して単なる吸着場として作用するだけでなく、酸化や微生物反応、光化学反応を引き起こす反応場としても作用することによって、有害化学物質の転換を引き起こしている可能性があると考えた。

### 2. 研究の目的

以上のように MPs に関連した化学物質動態の解明が求められている。本課題では水環境における漂流 MPs の存在特性と化学物質の吸着、MPs を吸着反応場とした化学物質の転換による汚染の可能性を主軸として、試験的な検証を試みた。対象物質は先行研究における知見が比較的多い多環芳香族炭化水素 (PAHs) とした。それに加えて、沿岸における MPs の流入プロセス評価のため都市河川においても MPs の調査を実施した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 沿岸を漂流する MPs と残留する化学物質に関する調査

沿岸域における漂流 MPs の採取は、2018 年 8 月の晴天日に東京湾の 3 地点において実施した。プランクトンネットにろ水計を取り付け、プランクトンネットの開口部面積の半分が海面下に浸かるように固定しながら船上から 2 ノットで曳航した。20 分後にプランクトンネットを引き上げ、海水で十分洗浄しながら残留物を褐色容器に回収した。試料は実験室に持ち帰り、ガラス繊維ろ紙でろ過を行ってその残渣を回収した。MPs の選別にあたっては吸着している化学物質の損失および変質を最小限にするため、当該実験では過酸化水素水等による酸化処理の過程を省略した。試料をマイクロスコープで観察しながら形状や色からプラスチックと予想される候補物質を 1 粒ずつピンセットで拾い上げ、サイズ毎に分けた。その後、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS) を対象として、ATR FT-IR によって候補物質の IR 測定を行い、材質の判別およびポリマーの同定を行った。FT-IR 測定によってプラスチックと判定された試料については冷凍保存し、下記に示す化学分析に供した。MPs 試料はポリマー毎に分別し、それぞれヘキサン:ジクロロメタン混合溶媒に添加して超音波抽出を行なった。この粗抽出液を濃縮し、固相カートリッジ (Sep-pak) に通液精製した後に窒素気流下で再度濃縮し、GC/MS による分析を行った。

#### (2) MPs への化学物質の吸着性に関する評価

漂流 MPs から検出された化学物質の起源を考察するにあたって、漂流に伴う汚染物質の MPs への吸着動態を評価するためのバッチ試験を行った。褐色瓶に PE 粒子 (0.3–0.5 mm) と 1% のアセトンを含む Pyrene 溶液を加えて 200 または 1000 rpm で、室温下で最大 48 時間攪拌した。経時的に攪拌を止め、一定量の試料を採取して分光蛍光光度計で Pyrene 濃度を測定し、ブランクとの差から各時間におけるプラスチックへの吸着量を評価した。

#### (3) 河川を通じた MPs の流入

河川調査は 2019 年の 12 月の晴天日に荒川の 5 地点において実施した。対象地域は埼玉県の上流部から東京都の河口域とした。各地点においてを用いて橋の上からロープをつかってプランクトンネットを吊り下げて沈め、一部地点では作業者が水面に入ってネットを直接沈めることで漂流物を一定時間採取した。流速は電磁流速計で測定した。試料は褐色瓶に入れて実験室に持ち帰り、ろ過を行った。この試料をマイクロスコープで観察しながら候補物質をピックアップし、次に過酸化水素水による処理を行った。この溶液をろ過して再び候補物質を回収し、FT-IR による測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 沿岸域の漂流 MPs の特性と化学物質の蓄積

今回東京湾から採取された候補物質のうち、FT-IR 測定によってプラスチックと判断されたのは全体の約 80% で個数は 414 個であり、そのほとんどは破片状の二次 MPs であった。検出された MPs をそのサイズ (長軸径と単軸径の平均) に従い 0.5–1 mm、1–2 mm、2–5 mm に分けると、0.5–1 mm の画分において最も多くのプラスチックが確認された。また、MPs をポリマー毎に分類すると、PE が 60.1%、PP と PS はそれぞれ 27.3%、12.6% であった。そのほか、MPs の総数には含めていないものの、塩化ビニルやポリエチレンテレフタレート

の MPs も若干数が検出された。

採取されたプラスチックについて 3 種類のポリマー毎に分別した上で抽出操作を行い、米国環境保護庁 (EPA) に指定されている PAHs に加え、一部のアルキル化誘導体及びハロゲン化誘導体 (臭素化、塩素化) の分析を GC/MS によって行った。分析の結果、Pyrene を始めとする複数の PAHs が検出された。しかしながら夾雑物によるピーク妨害が認められた一部の測定チャンネルにおいては明瞭な結果を得ることが出来なかった。プラスチックに残留している PAHs についてポリマーの種類に着目して解析すると、材質によって異なる傾向が見られ、本研究では全体的にポリスチレン粒子から高いピークで PAHs が検出される傾向にあった。このような差がみられた要因の一つとして、ポリマー間における PAHs の吸着性の違いが考えられる。またハロゲン化 PAHs ではほとんどの物質が検出されなかったものの、anthracene の 2 塩素化体である 9,10-dichloroanthracene が親 PAHs より低濃度ではあるがポリマーから検出された。この物質は本研究グループによる研究を通じて、親物質からの二次的な生成が指摘されており、特に粒子に担持させた状態で人工海水や塩化物イオン溶液中において紫外線、太陽光を照射すると生成が確認されている。このことから比較的比重が小さく表層を漂流している MPs が、その漂流過程において PAHs の吸着場として作用するだけでなく、化学反応の反応場としても作用することによって、ハロゲン化 PAHs の二次的な生成が生じた可能性がある。一方でハロゲン化 PAHs は PAHs と類似の発生源をもち、水環境へ恒常的に流入すると考えられているために海水中から濃縮した可能性もあり今回の結果のみではその発生プロセスを判断することはできない。また、当初は対象地域を広げて調査を行う計画であったが、傭船に必要な予算の都合等から調査回数および対象地域の限定が余儀なくされた。しかしながらいづれにしても漂流 MPs における PAHs 類の蓄積が認められたことから、今回の結果をもとにして今後さらに研究を進める必要がある。対象を広げて高精度な測定を行うため前処理手法のさらなる改善も含めた調査研究の計画を進めている。

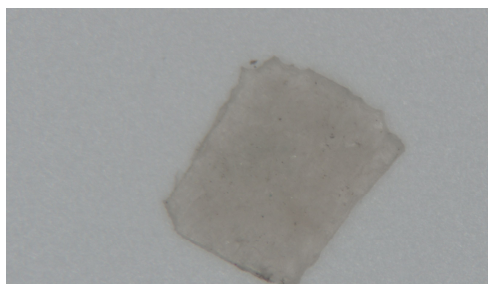


図 1 検出された漂流物の例

## (2) プラスチックへの化学物質の吸着実験

実験容器から揮発やガラス壁面への吸着によると考えられる濃度低下が見られたが、MPs の添加によって Pyrene 濃度の低下が確認された。今回の実験では 24 時間以内でも吸着平衡への到達を示唆するデータが得られた。このことから、水環境に流入した MPs は比較的速い速度で水中の汚染物質を吸着しながら漂流すると考えられる。さらに、実際の海域においては塩析効果による疎水性物質の見かけの溶解度の低下や、紫外線による劣化に伴うプラスチックの多孔質化が生じると予想される。これらの環境要因はプラスチックへの汚染物質の吸着蓄積をより促進させると考えられることから、プラスチックごみによる汚染が進行することによって汚染物質の媒体として環境リスクも増大することが懸念される。今後、PAHs 吸着量との物理化学的性質との関連性や、紫外線に曝露したプラスチックを用いた吸着実験を行っていく予定である。

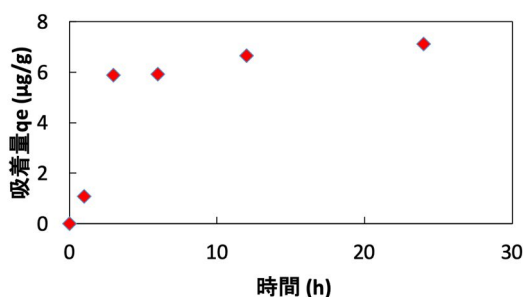


図 2 プラスチックへの Pyrene に対する吸着量

## (3) 河川を通じた MPs の流入

荒川河川水中からは 1 地点を除いた地点から MPs が検出された (ND-77 個)。1 地点において検出されなかったのは、河川の流速が著しく低く十分な濾水量を得られなかったためであると考えられる。MPs の個数を水中における個数密度に換算すると、その範囲は ND-2.5 個/m<sup>3</sup> であった。特に MPs の個数密度は下流域ほど高くなる傾向にあり、河口付近から採取した試料において最大値を示した。長軸径を MPs のサイズとして、0.5-1 mm、1-2 mm、2-3 mm、3-4 mm、4-5 mm に分けてサイズ分布を解析すると、1-2 mm の割合が全体の 43% を占めて最も高く、次いで 0.5-1 mm (28%)、2-3 mm (22%) となった。また、PE > PP > PS の順に多く検出され、この傾向は沿岸の漂流 MPs の結果と類似していた。以上の結果は、海域だけでなく河川にも MPs が広く分布していることを示しており、海域におけるマクロプラスチックの微細化だけでなく、河川を通じた MPs の流入が海域における潜在的な負荷源になっていることが予想される。また、Pyrene はプラスチック粒子へと速やかに吸着したことから、水中の残留濃度や流速によっては淡水域でも MPs への有害物質の吸着や変質生

じる可能性が考えられる。今後は、沿岸域における MPs 汚染を防止するためには陸域における発生源の解明とその負荷低減を行う必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 三小田憲史、西口大貴	4. 巻 68
2. 論文標題 水環境の汚染評価に向けた海洋マイクロプラスチックの分析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 853 ~ 857
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.68.853">https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.68.853</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三小田憲史, 山田陽二郎, 西口大貴
2. 発表標題 都市水環境におけるマイクロプラスチックの存在と流入実態
3. 学会等名 分析イノベーション交流会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----