

相模湾漂着マイクロプラスチックに吸着したPCBの測定

○小澤憲司、池貝隆宏、三島聡子（神奈川県環境科学センター）

マイクロプラスチック（MP）に吸着したPCB全異性体の測定方法を検討し、ヘキサン浸漬抽出、硫酸シリカゲルカラムクロマト、スルホキシドカラムクロマトで前処理した後、四重極型GC-MSで分析する方法を確立した。

この方法により相模湾沿岸域で採取した漂着MPを材質ごとに測定することで、PCB吸着量の実態が把握でき、その異性体組成から吸着したPCBの主な発生源がカネクロールと有機顔料であることが分かった。

1 はじめに

近年、海洋のMP汚染は世界的な関心事となっており、海洋中の有害化学物質がMPに吸着・濃縮され海洋生物に取り込まれることによって、海洋生態系への悪影響や食物連鎖を介したヒトへの健康影響が引き起こされると懸念されている。

2 目的

環境省が行っているMP調査は日本近海の漂流MPが対象であり、相模湾などのローカルな汚染実態の情報が不足しているため、地元の神奈川県が主体的に調査を行う必要がある。

海洋環境のMP汚染リスクを検討するためには、MPの漂流量と有害化学物質の吸着量の2つの視点から実態を把握する必要がある。本研究は、沿岸海域の漂流状況を直接反映すると考えられる海岸漂着MPを採取し、代表的な残留性有機汚染物質（POPs）であるPCBの吸着量を測定することで、相模湾のMP汚染実態を把握することを目的としている。

3 方法

3.1 測定方法の検討

3.1.1 対象物質及び標準液

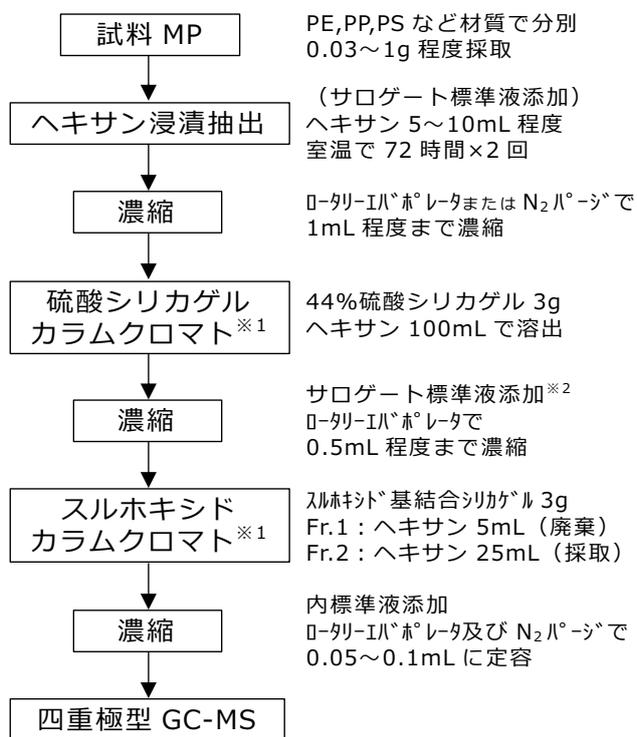
測定対象は、PCB全異性体（209種）とした。標準物質はWellington Laboratories Inc. の62種混合標準液（BP-MS）を、サロゲート標準物質（¹³C指標化PCB）は同社の10種混合標準液（MBP-CG）を、内標準物質（シリジスパイク：サロゲート回収率確認用）はピレン-d₁₀及びペリレン-d₁₂を用いた。

検量線作成用標準液は「5～200 μg/L」とし、標準物質に含まれていない異性体の定量は、同一塩素数の標準物質から得られた検量線の勾配の平均値を用いて行った。

3.1.2 前処理及び分析方法

PCB吸着量の測定手順を図1に示す。試料MPをヘキサン浸漬抽出¹⁾し、硫酸シリカゲルカラムクロマト及びスルホキシドカラムクロマトによりクリー

ンアップした後、0.05~0.1mL まで濃縮し、四重極型 GC-MS で分析した。四重極型 GC-MS の分析条件を表 1 に、S I Mのモニターイオンを表 2 に示す。



※1 久里浜海岸の試料は濃縮液が清浄（無色透明）であったため、クリーンアップ操作を省略
 ※2 その他化学物質の測定用に濃縮液を分取する都合で、サロゲート標準液はクリーンアップ途中で添加

図 1 P C B 吸着量の測定手順

表 1 四重極型 GC-MS の分析条件

使用機器	島津製作所 GCMS-QP2020
使用カラム	HT8-PCB (60m, 0.25mmID)
注入法	スプリットレス (サンプリング時間1min (高圧注入: 250kPa, 1.5min))
注入口温度	280℃
注入量	2μL
キャリアガス	He
カラム流量	1.3mL/min (線速度制御)
昇温条件	100℃ (2min) → 20℃/min → 180℃ → 2℃/min → 240℃ → 5℃/min → 300℃ (10min)
インターフェイス温度	300℃
イオン源温度	230℃
測定法	SIM

表 2 S I Mのモニターイオン

	測定対象		サロゲート・内標準	
	定量イオン	確認イオン	定量イオン	確認イオン
1塩素化体	188.0	190.0	200.1	202.1
2塩素化体	222.0	224.0	234.0	236.0
3塩素化体	256.0	258.0	268.0	270.0
4塩素化体	289.9	291.9	302.0	304.0
5塩素化体	325.9	323.9	335.9	337.9
6塩素化体	359.8	361.8	371.9	373.9
7塩素化体	395.8	393.8	405.8	407.8
8塩素化体	427.8	429.8	439.8	441.8
9塩素化体	461.7	463.7	473.8	475.8
10塩素化体	497.7	499.7	509.7	511.7
ビレン-d ₀			212.1	106.1
ペリレン-d ₂			264.2	132.1

3.2 海岸漂着MPの測定

2018年4月に、相模湾の高浜台海岸（平塚市）、鶴沼海岸（藤沢市）と、比較のため東京湾の久里浜海岸（横須賀市）の3地点で漂着MPを採取した。

採取したMPから、4.75mmメッシュのふるいを通し2mmメッシュのふるいの上に残ったものを選別し、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）に分別して測定試料とした。なお、測定試料量は0.03~1g程度（海岸で採取できた量により異なる）で、採取量が多いものは複数検体（PE①、PE②など）と表記）とした。測定試料の一例を図2に示す。

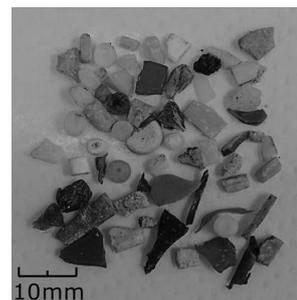


図 2 鶴沼海岸 PP②

4 結果

4.1 測定方法の検討

各カラムクロマトで標準液の添加回収試験を行い、ほぼ100%の回収率が得られた。また、海岸漂着MPの測定におけるサロゲート回収率は概ね80%以上であった。

四重極型 GC-MS で標準液の繰り返し分析を行い、各 PCB 異性体の定量下限

値は「CV 値 10% (10 σ 相当) 以下かつ S/N 比 10 以上」を満たしている「0.5 μ g/L」とした。また、検出下限値は 3 σ 相当の「0.15 μ g/L」とした。なお、測定試料量 1g、分取により 4 分割、最終液量 0.1mL の場合、各 PCB 異性体の吸着量の定量下限値は「0.2ng/g」となる。

4.2 海岸漂着MPの測定

いずれかの試料MPで、吸着量が 10ng/g 以上の PCB 異性体は、2 塩素化体の#11、3 塩素化体の#28、#31、#35、#36、4 塩素化体の#52+#69、5 塩素化体の#110、6 塩素化体の#138、#139+#149、#153、7 塩素化体の#180、#182+#187 であった。特に#11 はほとんどの採取地点・材質で検出され、最大値は鵜沼海岸 PP②の 790ng/g であった。ここで、#○は PCB の IUPAC 番号を、#○+#○はピーク分離できないため 2 異性体の合計量であることを示す。

PCB の主な発生源であるカネクロール (KC-300、KC-400、KC-500、KC-600) の全異性体分析を行い、測定結果と比較したところ、#11、#52+#69 などカネクロールの異性体組成とは明らかに一致しないものがあった。これらは有機顔料の製造工程で副生する PCB であり、例えば、#11 (3,3'-ジクロロビフェニル) は黄色顔料 (ピグメントイエロー) の原料である 3,3'-ジクロロベンジジンから副生することが知られている²⁾。

測定結果をカネクロール由来と有機顔料由来に分けて表 3 及び図 3～図 5 に示す。総 PCB 吸着量は 29～860ng/g と幅があった。同一試料から複数測定した場合でも 2～8 倍の幅があり、MP の個体により PCB 吸着量に大きな差があると推察された。有機顔料由来の PCB 吸着量は PP で高い傾向がみられたが、総 PCB 吸着量では採取地点や材質による明らかな傾向はみられなかった。

表 3 2018 年 4 月 海岸漂着MPの測定結果

採取地点 MP材質	相模湾 高浜台海岸					相模湾 鵜沼海岸							東京湾 久里浜海岸						
	PE①	PE②	PP①	PP②	PS	PE①	PE②	PE③	PP①	PP②	PP③	PS	PE①	PE②	PP	PS フォーム①	PS フォーム②	PS その他	
測定試料量 (g)	1.0	1.1	1.0	1.0	0.032	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.0	0.027	0.35	0.43	0.33	0.051	0.056	0.16	
検出下限値 (ng/g)	0.07	0.07	0.07	0.07	2.3	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	2.8	0.22	0.18	0.23	1.5	1.4	0.5	
定量下限値 (ng/g)	0.25	0.23	0.25	0.25	7.7	0.25	0.19	0.20	0.24	0.23	0.19	9.2	0.72	0.59	0.75	4.9	4.5	1.6	
PCB 吸着量 (ng/g)	加加ル由来		有機顔料由来																
	29	16	18	12	69	42	25	51	42	40	19	130	280	99	13	15	64	2.1	
	7.3	74	190	440	86	7.5	12	240	180	820	110	ND	4.4	14	280	14	46	120	
	0.87	0.13	0.80	1.2	ND	0.44	0.21	0.42	3.1	4.6	0.69	8.1	0.39	0.70	ND	ND	ND	0.7	
総量	37	90	210	460	160	50	37	290	230	860	130	140	280	110	300	29	110	120	

※ 検出下限値以上、定量下限値未満の測定値を含む

ND : 検出下限値未満

5 おわりに

今後、他の時期に採取した海岸漂着MPの測定を行い、採取地点、材質、季節などによる検出傾向の違いを明らかにする。また、河川水や海水などの PCB 測定を行い、MPに関連した環境中での PCB の挙動を明らかにする。

引用文献

- 1) Ogata Y. *et al.* (2009) Mar. Pollut. Bull., Vol. 58, p1437-1446.
- 2) 中野ら(2013) 環境化学, Vol. 23, No. 3, p107-114.

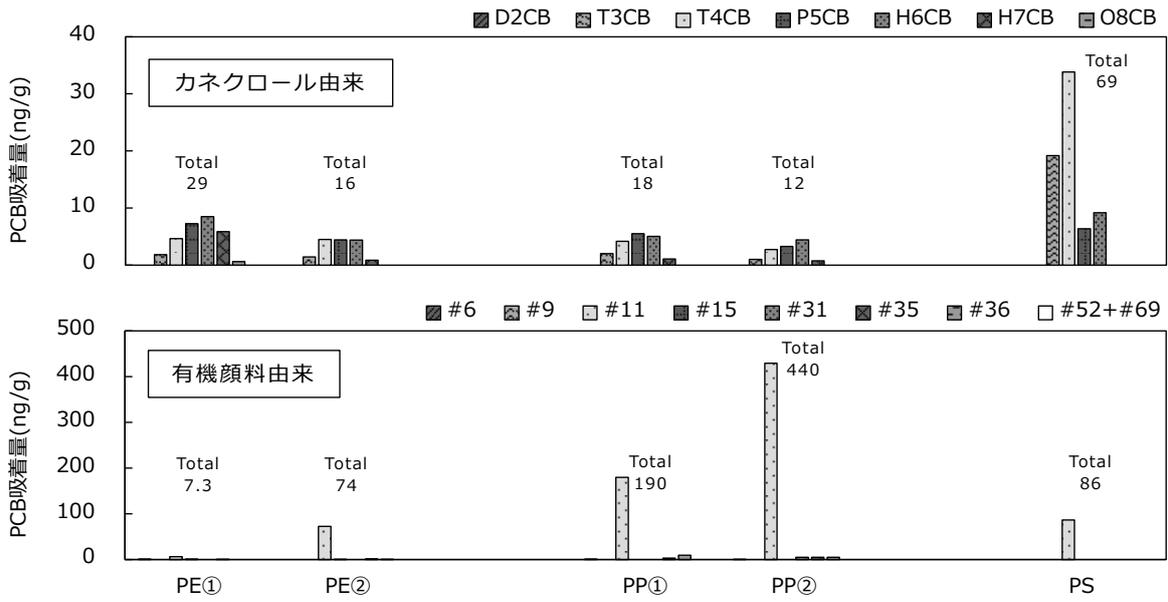


図3 2018年4月 相模湾 高浜台海岸における漂着MPの測定結果

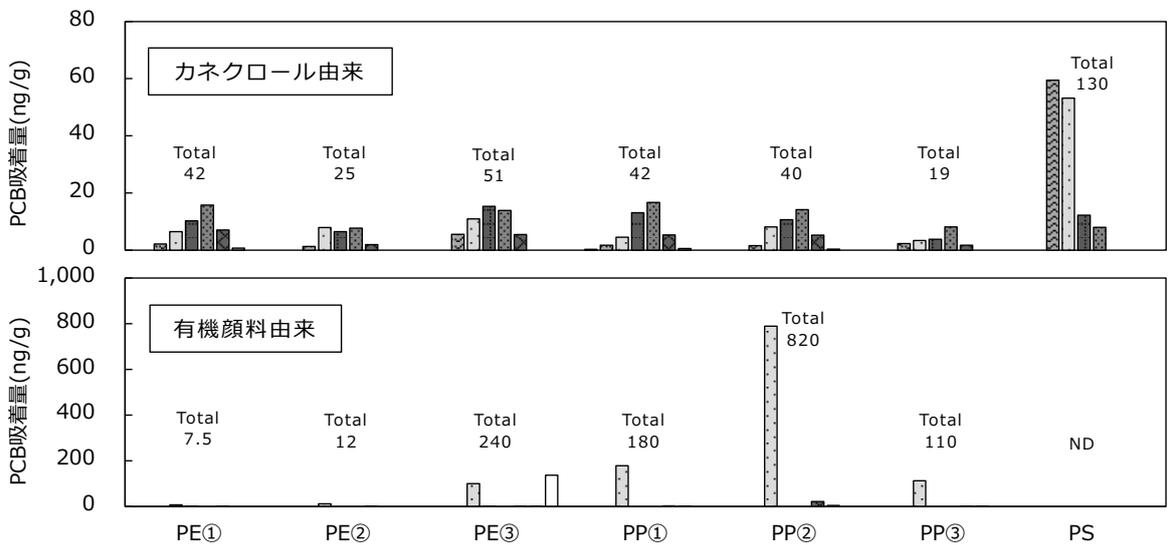


図4 2018年4月 相模湾 鶴沼海岸における漂着MPの測定結果

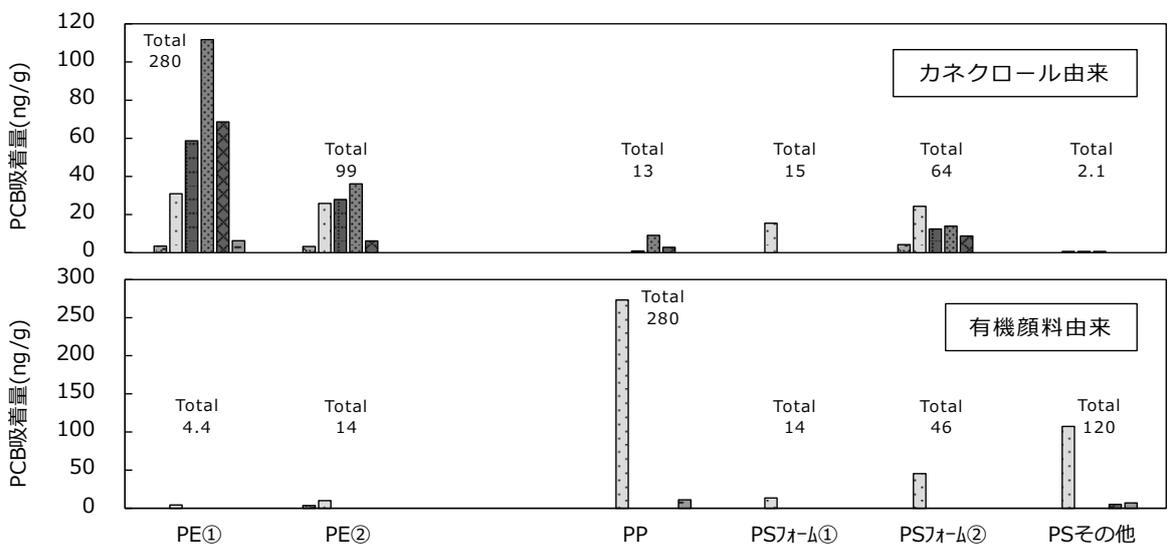


図5 2018年4月 東京湾 久里浜海岸における漂着MPの測定結果