

# 相模湾漂着マイクロプラスチックの有機フッ素化合物の 吸着実態と流入河川の影響

三島 聡子, 小澤 憲司, 中山 駿一, 菊池 宏海

神奈川県環境科学センター (〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮1-3-39)

[2019年12月3日受付, 2020年2月13日受理]

## Perfluoroalkyl Compounds on the Microplastics Found in Sagami Bay and Effect of the Inflow Rivers

Satoko MISHIMA, Kenji OZAWA, Shunichi NAKAYAMA and Hiromi KIKUCHI

Kanagawa Environmental Research Center  
(1-3-39 Shinomiya, Hiratsuka, Kanagawa 254-0014)

[Received December 3, 2019; Accepted February 13, 2020]

### Summary

Microplastics (MP) can cause damage to ocean ecosystem. The environmental problems due to MP contamination is attracting worldwide attention. In this study, the survey was conducted to clarify the origin of MP obtained on various beaches of Sagami Bay from the viewpoint of chemical adsorption. There was no clear difference in the amount of Perfluorinated Compounds (PFCs) adsorbed on various MP materials. PS foam with a large surface area adsorbed more PFCs per unit weight than resin.

The amount of PFOS adsorbed on the MP collected on Kugenuma beach downstream Hikiji river, where PFOS concentration in the water sample was relatively high, was higher than that adsorbed on the MP collected from the other two beaches. The total rainfall for one month before sampling in autumn was higher than the annual average, and the amount of PFCs adsorbed on the MP in autumn was lower than that in other seasons. The amount of PFOS adsorbed on the MP was high in the river downstream from the middle of the Hikiji River.

Partition coefficient (Kd) of PFOS that obtained from the elution test used the collected MP was higher than the value by adsorption test for unused MP. Apparent Kd of PFOS by the MP on Kugenuma beach and the river water at Hujimi bridge of Hikiji river was the same order as the value that obtained from the elution test used the collected MP.

It has been clarified that the MP fragments flowed into the Hikiji river were adsorbed with PFOS and flowed down, and they were drifted to the Kugenuma beach.

**Key words:** microplastics, perfluorinated compounds, Sagami bay, river water, partition coefficient

### 1. はじめに

海洋ごみ問題の一つとして、マイクロプラスチック (MP) 汚染が世界的に注目されている。MPとは、国連の海洋汚染専門家会議 (GESAMP) の定義<sup>1)</sup>ではサイズが5 mm以下のプラスチックの総称であり、材質や形態は多様である。工業原料の樹脂ペレット、ぬいぐるみやクッション中に充填されているポリスチレン (PS) フォームのビーズなどの一次MP及びプラスチック製品等が破損したり、ごみ等として排出された後に環境中で細片化し破片となった二次MPに大別され、これらMPの海洋中の総量はおよそ5兆個、

日本が面する北太平洋だけでも2兆個弱<sup>2)</sup>と見積もられている。こうした状況を背景に、国際的にMP削減対策及び研究の推進等が合意され、海外では使い捨てプラスチック容器の利用禁止 (仏, 2016年) が法制化されるなどの対策が始まっている。国内においても、海岸漂着物処理推進法の改正やプラスチック資源循環戦略の策定がなされるなど、削減に向けた取組が始まった。MPは海流に乗って外洋から日本沿岸に運ばれてくるものもあるが、国内からも河川を通じてMPが海域へ流出している<sup>3)</sup>ことが報告されている。地域の特性に応じたMP対策を進めるためには、その地域におけるMPの主な由来について明らかにする必要がある、そのためにも、MPの環境実態を把握することが重要となっている。著者ら<sup>4)</sup>は、2017年5月~2018年5月にかけて相模湾漂着MP分布調査を実施した結果、相模湾においては、海岸ごとに、MP漂着状況に違いが見られたことにより、黒潮によって湾内に流入する外洋由来のMPと比べて、



この記事はクリエイティブ・コモンズ [表示-非営利-改変禁止4.0国際] ライセンスの下に提供されています。

内陸から河川を経て湾内に流出したMPの影響が大きいと推定した。

また、魚類によるMPの摂食も確認<sup>5,6)</sup>されており、海洋生態系全体にMP汚染が拡大し、ダメージを与える<sup>7)</sup>ことが懸念されている。MPはいずれもその原料は石油であるため、残留性有機汚染物質(POPs)を吸着しやすいという特性を持っており、その吸着実態等が報告されている<sup>8-18)</sup>。POPsのなかでもPCBをおよそ10万倍に

濃縮し、海面に浮いて遠隔地に輸送する働きがあることが明らかにされている<sup>8-10)</sup>。

POPsのひとつであるPFOSを含む有機フッ素化合物(PFCs)は、疎水性かつ疎油性という特徴からTable 1に示すような撥水・撥油剤、界面活性剤等の様々な用途<sup>19-21)</sup>で使われてきた。しかし、近年、Table 1に示すような有害性等が明らか<sup>19-21)</sup>となり、地球規模で残

Table 1 PFCs in this study

PFCs	CAS No.	MW <sup>1)</sup>	Water solubility	Use <sup>2)</sup>	Amount of use	Aerobic degradation <sup>3)</sup> and an aerobic degradation	Bioaccumulation <sup>4)</sup> factor (BCF)	Cancer <sup>5)</sup>	Minimal risk levels (Oral, Intermediate) <sup>6)</sup>
PFHxS	335-46-4	400.1	-	-	-	-	-	associations were found	2x10 <sup>6</sup> mg/kg/day (Thyroid follicular cell damage in rats)
PFHpS	375-92-8	450.1	-	Surfactants,	-	-	-	-	-
PFOS	1769-23-1	500.1	519 mg/L (30 ± 0.5°C) <sup>3)</sup> 680 mg/L (24 ± 25°C)	Emulsifiers,	Not used since 2016 <sup>6)</sup> (71. Firefighting foams including PROS in 2016 <sup>9)</sup> )	Persistent	200-1,200 (Carp 58 day)	associations were found	2x10 <sup>6</sup> mg/kg/day (Delayed eye opening and decreased pup weight in rats)
PFNS	31992-74-6	550.1	-	Surface coating,	-	-	-	-	-
PFDS	335-77-3	600.1	-	Protectant formulations,	-	-	-	-	-
PFHxA	307-24-4	314.1	-	Wetting agents,	-	-	-	-	-
PFHpA	375-85-9	364.1	-	Additives,	-	-	-	-	-
PFOA	335-67-1	414.1	9.3 × 10 <sup>3</sup> mg/L <sup>3)</sup> (24 ± 25°C)	-	Not used since 2017 <sup>6)</sup>	Persistent	3.1-9.4 (Carp 28 day)	associations were found	3x10 <sup>6</sup> mg/kg/day (Neurodevelopmental and skeletal effects in mice)
PFNA	375-96-1	464.1	-	Processing aids in the manufacture of fluoropolymers,	-	-	-	associations were not found	3x10 <sup>6</sup> mg/kg/day (Decreased body weight and developmental delays in mice)
PFDA	335-76-2	514.1	-	-	-	-	-	associations were found	-
PFUnDA	2068-91-8	564.1	-	Firefighting foams,	-	-	-	associations were found	-
PFDoDA	307-55-1	614.1	-	Fire and chemical resistant material	-	-	-	associations were found	-
PFTDA	72829-91-8	664.1	-	-	-	-	-	High concentration	-
PFTrDA	375-96-7	714.1	-	-	-	-	-	-	-

1) National Institute of Technology and Evaluation in Japan (NITE); NITE chemical risk information platform, [https://www.nite.go.jp/chem/chrp/chrp\\_search/system/top](https://www.nite.go.jp/chem/chrp/chrp_search/system/top)

2) Ministry of Environment; Environmental risk assessment of chemicals vol.6 (2008), <https://www.env.go.jp/chem/report/h19-03/index.html>

3) Ministry of Environment; Environmental risk assessment of chemicals vol.9 (2011), <https://www.env.go.jp/chem/report/h23-01/index.html>

4) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); Toxicological Profile for Perfluorohexylsulfonate, Document 2, <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.html>

5) Ministry of Environment; Record of Chemical Substance Subcommittee of environmental council (77th, 2007/09/22), Document 2, Cancellation of PFOS essential use, <http://www.env.go.jp/council/05haken/y051-177-hb/mat02.pdf>

6) National Institute of Technology and Evaluation in Japan (NITE); Risk assessment for chemical substances contained in products, Perfluorooctanoic acid (PFOA), [https://www.nite.go.jp/chem/risk/products\\_riskPFOA\\_jp\\_full.pdf](https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_riskPFOA_jp_full.pdf)

- No data

留性や蓄積性についても問題となったため、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）において2009年にペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）が、2019年にPFOSの類似物質であるペルフルオロオクタン酸（PFOA）が、条約締結国内において、製造・輸出入・使用を規制する対象物質となっている。これを受けて、PFOSについては、2010年に化学物質の審査及び規制に関する法律（化審法）の第一種特定化学物質に指定された。また、PFOAについても、2020年に化審法の第一種特定化学物質に指定される予定であり、米国環境保護庁（EPA）においても、有害性及び環境への影響の懸念から2006年に環境中への排出削減と製品中の含有量の削減について事業者に対し自主削減計画の策定を指導<sup>22, 23)</sup>し、2015年までに100%削減の取組みが行われた。また、2018年に発表された米国有害物質疾病登録局（ATSDR）の毒性プロファイル<sup>19)</sup>では、Table 1に示すようにPFCsのうち、PFOS、PFOA、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）、ペルフルオロデカンスルホン酸（PFDS）、ペルフルオロウンデカン酸（PFUnDA）に発がん性等の毒性があることが確認されている。PFOS、PFOA、PFHxS、ペルフルオロノナン酸（PFNA）の最小リスクレベル（MRLs）がそれぞれ $3 \times 10^{-6}$  mg/kg/day、 $2 \times 10^{-5}$  mg/kg/day、 $2 \times 10^{-6}$  mg/kg/day、 $3 \times$

$10^{-6}$  mg/kg/day（経口、中期毒性）と算出されており、EPAが2016年に設定した生涯健康勧告値は、PFOSとPFOAの合算で70 ng/Lである。以上のことから全国でも、PFCsの汚染状況の把握のための調査がなされてきた<sup>24-29)</sup>。著書らは、神奈川県内の河川水についてPFCsの調査を行い、汚染状況を把握してきており、引地川のPFOS濃度が調査したほとんどの河川水より1オーダー以上高いという結果が得られている<sup>28)</sup>。

本研究では、化学物質の視点からもMPの実態調査を実施して地域の特性を明らかにし、MP発生源の解明を進めるため、MPへのPFOSなどPFCsの吸着量及び河川水中のPFCs濃度の調査を実施した。また、MPへのPFCsの吸着性及び漂着MPに吸着したPFCsの溶出性についても試験し、河川水中のPFCsのMPへの吸着性、MPからの溶出性を考察してPFCsの視点からも相模湾のMPの主な由来について推定した。

Table 2 Operation conditions for LC/MS/MS

(1) HPLC conditions (Shimadzu Nexera X2)									
Column	Acquity UPLC™ BEH Shield RP18 (1.7 μm, 2.1 mm × 100 mm)								
Mobile phase	A: 5 mM Ammonium acetate water solution B: Acetonitrile								
Gradient	80 %A and 20 %B(0.5 min)-(liner gradient 4.5 min)-5 %A and 95 %B(3 min)								
Flow	200 μL/min								
Oven temperature	40 °C								
Injection volume	5 μL								
(2) MS/MS conditions (Shimadzu LCMS-8050)									
Ionization mode	Negative-ESI								
Interface Voltage	4 kV								
Heat block temperature	400 °C								
Interface temperature	300 °C								
Desolvation Line temperature	250 °C								
Drying gas	10 L/hr								
Heating gas	10 L/hr								
Nebulizer gas	3 L/min								
(3) MRM monitor ion									
	Analyte						Surrogate		
	MW	Precursor ion		m/Z	Product ion	QL (ng/mL)	Precursor ion		Product ion
			>						
PFHxS	400.1	399.0	>	80.1	98.9	0.06			
PFHpS	450.1	449.0	>	80.1	98.9	0.08			
PFOS	500.1	499.0	>	80.1	98.9	0.06	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	507.0	> 80.1
PFNS	550.1	549.0	>	80.1	98.9	0.06			
PFDS	600.1	599.0	>	80.1	98.9	0.07			
PFHxA	314.1	313.1	>	269.0	119.0	0.11			
PFHpA	364.1	363.1	>	319.0	169.0	0.10			
PFOA	414.1	413.1	>	369.0	169.0	0.11			
PFNA	464.1	463.1	>	419.0	169.0	0.15			
PFDA	514.1	513.1	>	469.0	169.0	0.09	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	415.1	> 370.0
PFUnDA	564.1	563.1	>	519.0	169.0	0.09			
PFDoDA	614.1	613.1	>	569.0	169.0	0.09			
PFTTrDA	664.1	663.1	>	619.0	169.0	0.11			
PFTTeDA	714.1	713.1	>	669.0	169.0	0.10			

## 2. 方法

### 2.1 MPの材質、形態の分析及び吸着したPFCsの定量方法

#### 2.1.1 MPの材質及び形態の分析方法

採取したMPは、赤外分光光度計（日本分光(株)製 FT/IR-4600 TGS 検出器）のATR法による赤外吸収スペクトルで材質を判別した。また、実体顕微鏡（OLYMPUS 製 SZ61）を使用してMPの長軸長さ及び形態を確認した。

#### 2.1.2 対象としたPFCs及び試薬

本研究で対象としたPFCsの14物質をTable 1に示す。PFHxS, ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS), PFOS, ペルフルオロノナンスルホン酸 (PFNS), PFDS, ペルフルオロヘキサ酸 (PFHxA), ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA), PFOA, PFNA, ペルフルオロデカン酸 (PFDA), PFUnDA, ペルフルオロドデカン酸 (PFDoDA), ペルフルオロトリデカン酸 (PFTTrDA) 及びペルフルオロテトラデカン酸 (PFTTeDA) については, Wellington Laboratories, Inc. の  $2 \mu\text{g/mL}$  混合標準液を用いた。分析全般における補正のためのサロゲート内標準物質については, PFOSの8箇所の炭素を $^{13}\text{C}$ で置換した安定同位体置換物質の $^{13}\text{C}_8$ -PFOSは, Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 製の  $50 \mu\text{g/mL}$  標準液を, PFOAの8箇所の炭素を $^{13}\text{C}$ で置換した $^{13}\text{C}_8$ -PFOAについては, Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 製の  $50 \mu\text{g/mL}$  標準液を使用した。抽出溶媒に使用したメタノールは富士フィルム和光純薬工業(株)製のPFOS・PFOA分析用を使用した。水試料から対象物質を抽出するための固相カートリッジは, 既報<sup>24,28-30</sup>の水中のPFCs分析で使用されている富士フィルム和光純薬工業(株)製のPresep PFC-II, クリーンナップのための固相カートリッジについては, 昭和電工(株)製のAutoprep MF-1 ( $100 \text{ mg/1 mL}$ ) 及びジールサイエンス(株)製のInertSep GC ( $150 \text{ mg/3 mL}$ ) を使用した。液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS/MS) の溶離液に用いたメタノール及び酢酸アンモニウムについては和光純薬工業(株)製のLC/MS用を用いた。超純水は和光純薬工業(株)

製のPFOS・PFOA分析用を使用した。

#### 2.1.3 PFCsの定量方法

PFCsの定量にはLC/MS/MS (株式会社島津製作所製 LCMS-8050) を用いた。LC/MS/MSの液体クロマトグラフ条件及び質量分析条件は, 前報<sup>30</sup>のとおり行った。液体クロマトグラフ条件及び質量分析条件, プリカーサーイオン及びプロダクトイオンをTable 2に示す。プロダクトイオンについては測定イオンと確認イオンを設定した。PFHxS, PFHpS, PFNS 及び PFDS のサロゲート内標準物質には $^{13}\text{C}_8$ -PFOS を, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA 及び PFTTeDA には $^{13}\text{C}_8$ -PFOA を使用した。

## 2.2 漂着MP調査

### 2.2.1 漂着MP調査地点及び採取方法

MP採取地点をFig. 1に示す。既報<sup>4)</sup>において行った漂着MP分布調査により, 相模湾漂着MPに吸着したPFCsの調査地点を選定した。①高浜台海岸及び②鶴沼海岸は樹脂状のポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) の漂着量が比較的多いが, PSフォームも30%以上漂着し, 山王網一色海岸は, 79%以上のPSが漂着し, ③久里浜海岸は, PSが68%以上の漂着し, 若干, 樹脂状のPEとPPも漂着しており, 逗子海岸はMPの漂着自体がほとんど見られないことが分かった。MPの形態及び材質別PFCsの吸着量を把握するため, 樹脂状のPEとPPについても得られる相模川右岸の①高浜台海岸, 引地川右岸の②鶴沼海岸及び平作川右岸の③久里浜海岸についてMPを採取し, 吸着した化学物質を分析することとした。試料採取については, 湾内に流出する砂浜上のMPは, 潮汐と波の影響が直接及ぶ満潮線上に存在することから, 採取部位は原則として満潮線とした。満潮線上の漂着物の多い部位の表面の砂をすくい取り,  $4.75 \text{ mm}$  メッシュのふるいを通し,  $2 \text{ mm}$  メッシュのふるいの上に残った粒を試料とした。MPの分析は, 既報<sup>10)</sup>にならい, 5個を1組にして分析することにしたため,  $2 \text{ mm}$  以下の小さな粒子のMPは採取しないで出来るだけ表面積を大きくして定量下限値以下の試

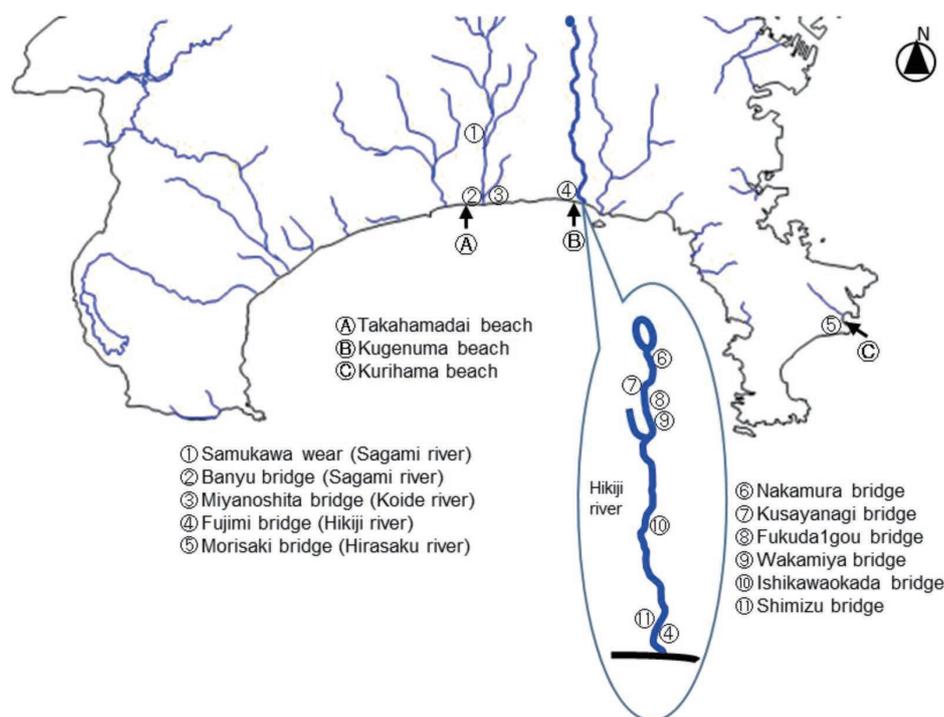


Fig. 1 Sampling points in this study

料を少なくした。各地点とも、2017年の10月下旬から11月上旬の秋季、2018年の1月下旬から2月上旬の冬季、4月の春季及び6月下旬から7月上旬の夏季に採取した。

## 2. 2. 2 漂着 MP に吸着した PFCs の抽出方法

採取した MP は、赤外吸収スペクトルで材質を判別した。漂着 MP の主要材質は、PE、PP 及び PS であったため、これ以外はすべて「その他」に区分した。また、実体顕微鏡を使用して MP の長軸長さ及び形態を確認し、PS については、樹脂状のものと発泡したフォーム上のものと区分した。区分後、MP の分析は、既報<sup>10)</sup> にならない、5 個を 1 組にして重量を測った後に PFCs を分析し、最大 5 組の中央値を値とした。PFCs の分析については、既報<sup>30)</sup> に示すように行った。各組について、0.1%アンモニア/メタノール溶液 3 mL で、15 分間超音波抽出を 3 回繰り返す、抽出液は、窒素吹き付けで 0.5 mL に濃縮し、20 mL 超純水の入ったガラス注射筒に加え、ギ酸を一滴 (7 µL) 加えた後、サロゲートを 0.1 ng 添加し、Presep PFC- II に通液後、3,000 min<sup>-1</sup> で 15 分間の遠心分離、2 分間の窒素ガス乾燥をし、Presep PFC- II の下にクリーンナップカートリッジ InertSep GC を連結させ、0.1%アンモニア/メタノール溶液 2 mL で溶出、4 mL の 0.1%アンモニア/メタノール溶液で固相抽出に使用したガラス注射筒を洗浄した溶液も通液して合わせ、窒素吹き付けで 0.1 mL に濃縮し、LC/MS/MS で分析した。

## 2. 3 河川を流下する MP 調査

### 2. 3. 1 河川を流下する MP 調査地点及び MP 採取方法

Fig. 1 に本研究における河川中 MP 採取地点を示す。④高浜台海岸、⑧鶴沼海岸及び⑨久里浜海岸付近に流出する河川の下流で 2018 年の 8 月下旬から 2019 年の 10 月にかけて採取した。相模川の河口から 1.7 km の②馬入橋で 6 回、引地川の河口から 2.6 km の④富士見橋で 7 回及び平作川の河口から 3.9 km の⑤森崎橋で 6 回採取した。平作川の 2018 年の 11 月 30 日及び 12 月 26 日の調査では、河口から 3.5 km の湘南橋で行ったが、橋周辺の構造物等の影響により採取作業に支障が出ることがわかったため、以降の調査は森崎橋に変更した。引地川については、水源付近の⑥中村橋、中流域の⑨若宮橋及び⑩石川岡田橋についても 3 回調査した。

河川を流下する MP の試料採取は、工藤らの方法<sup>3)</sup> に準じてプランクトンネットを用いて流下する河川水を定位置で通水する方法を用いた。プランクトンネットは、(株)離合社製、口径、30 cm、測長 100 cm、目合 300 µm) のものに、北原式表面濾水計 (General Oceanics, Inc. 製) を円錐形の内部に装着して用いた。橋上から河川水に、プランクトンネットを下して、水表面付近で 5 分間固定し、マイクロプラスチック (MP) の採集を行った。通水量が少なく、ろ水計の精度範囲外となる場合には、橋上を往復することにより通水量をかさ増しする方法をとった。MP を採取したネットは採取地点の河川水をステンレス製の目合 200 µm のふるいでろ過した河川水で表面を洗い流し、ネット中に集めた MP はろ過水を用いて、洗いながらステンレス製の目合 300 µm のふるい上に移した。

また、引地川では、川岸底質のプラスチックについても調査した。2018 年の 7 月 10 日及び 10 月 15 日に引地川の⑦草柳橋、⑧福田 1 号橋、⑩清水橋付近の親水公園において、ひしゃく及びピンセットによって採取、調査した。

### 2. 3. 2 河川を流下する MP 及び川岸底質のプラスチックに吸着した PFCs の抽出方法

プランクトンネット中の採取物はふるいごと 60°C で 12~24 時間乾燥した。乾燥した採取物はシャーレにとり、重さを測り、MP らしきものとその他に分け、MP らしきものは、実体顕微鏡を使用して長軸長さ及び形態を確認し、赤外吸収スペクトルで材質を判別した。

材質を判別した MP は、材質ごとに重さを測った。

川岸底質のプラスチックは、採取地点の河川水で洗ったものを 60°C で 12~24 時間乾燥し、実体顕微鏡を使用して長軸長さ及び形態を確認し、赤外吸収スペクトルで材質を判別した。材質を判別したプラスチックは、1 つずつ重さを測った。

MP 及びプラスチックに吸着した PFCs 分析については、既報<sup>30)</sup> に準じた超音波抽出で行った。河川を流下する MP は、材質ごとに組にして、川岸底質のプラスチックは、1 つずつを 0.1%アンモニア/メタノール溶液 3 mL で、15 分間超音波抽出を 3 回繰り返す、抽出液は、窒素吹き付けで 2 mL に濃縮し、サロゲート内標準物質を 0.1 ng 添加した後、クリーンナップカートリッジ InertSep GC に通してクリーンナップした。また、4 mL の 0.1%アンモニア/メタノール溶液でガラス容器を洗浄した溶液も通液して合わせ、窒素吹き付けで 0.1 mL に濃縮し、LC/MS/MS で分析した。

## 2. 4 河川水中の PFCs の調査

### 2. 4. 1 河川水中の PFCs の調査地点

本研究で行った河川水等調査の地点を Fig. 1 に示す。④高浜台海岸、⑧鶴沼海岸及び⑨久里浜海岸付近に流出する河川について調査した。相模川の①寒川取水堰、相模川の支川で過去の調査で PFCs が他の河川と比較して高かった小出川の本川合流点の手前の③宮ノ下橋、引地川の④富士見橋及び平作川の⑤森崎橋で採取した。2018 年 1 月上旬から 2019 年の 7 月上旬にかけて、1 月の冬季及び 7 月の夏季に調査を行った。平作川の 2018 年の 1 月及び 7 月の調査では、河口から 1.1 km の夫婦橋で行ったが、橋周辺の構造物等の影響により採取作業に支障が出ることがわかったため、以降の調査は河口から 3.9 km の森崎橋に変更した。PFOS 濃度がその他の河川水より 1 オーダー以上高いという結果が既報<sup>28)</sup> により得られている引地川については、下流の④富士見橋に加えて、上流の⑦草柳橋、⑧福田 1 号橋、中流域の⑨若宮橋についても調査した。また、⑧鶴沼海岸の海水についても、2018 年 1 月中旬及び 2018 年の 6 月下旬に調査した。

### 2. 4. 2 河川水中の PFCs の抽出法

河川水等における有機フッ素化合物の分析は既報<sup>28)</sup> に準じて行った。試料 500 mL にギ酸を加え pH を約 3.5 に調整した後、サロゲート内標準物質を 5 ng 添加し、Presep PFC- II に通液後、0.1%アンモニア/メタノール溶液 2 mL で溶出した。また、4 mL の 0.1%アンモニア/メタノール溶液で固相抽出に使用したガラス容器を洗浄した溶液も通液して合わせた。溶出液が着色している場合は、クリーンナップカートリッジ InertSep GC に通してクリーンナップした。抽出液は、窒素吹き付けで 1 mL に濃縮し、LC/MS/MS で定量した。

## 2. 5 MP への PFCs の吸着性及び漂着 MP に吸着した PFCs の溶出性

### 2. 5. 1 吸着試験

吸着試験の供給液の初期設定濃度は、これまでの調査<sup>28)</sup> 及び本研究で得られた⑧福田 1 号橋から④富士見橋の PFOS 濃度の中央値が 140 ng/L であったので、引地川における吸着事態を考察するため、150 ng/L とした。また、④富士見橋あたりから河口は、満潮時に海水が上がってくるため、3%塩化ナトリウム水溶液でも試験した。450 mL のステンレス製容器に、超純水又は 3%塩化ナトリウム水溶液を 400 mL 加えて、PFHxS、PFHpS、PFNS、PFDS、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFTrDA 及び PFTeDA のそれぞれ 60 ng をメタノール溶液で添加した (供給液の初期設定濃度 150 ng/L)。供給液は、室温 (25°C) で水平振とう器によって 150 min<sup>-1</sup> で 24 h 前振とうした後に一度捨て、再び超純水又は 3%塩化ナトリウム水溶液 400 mL 及び PFCs 60 ng を加えて、供

給液を準備した。供給液には、これまでの未使用の、直径 3.5 mm 幅 1.5 mm の円盤型 PE ベレット、直径 3.5 mm 幅 2.5 mm 半球形 PP ベレット及び直径 4 mm 幅 2.5 mm の円盤型 PS フォームの MP を 25 個ずつ、材質別に入れ、室温 (25°C) で水平振とう器によって  $150 \text{ min}^{-1}$  で一定時間振とうさせた。吸着試験の一定時間ごとに供給液を 20 mL 及び MP を 5 個ずつ取り出し、PFCs 濃度及び吸着量を分析した。吸着試験については 3 回行った。

## 2. 5. 2 溶出試験

PFCs を吸着した MP の海岸における PFCs 溶出性をみるため、④高浜台海岸及び⑥鶴沼海岸で採取した樹脂状 PE、PP 及び PS フォームを用いて、4 回連続溶出試験及び単回溶出試験を行った。樹脂状 PS については、採取量が少なく、溶出試験ができなかった。溶出試験の操作手順について Fig. 2 に示す。4 回連続溶出試験については PE、PP、PS フォームをそれぞれ別々の 450 mL のステンレス製容器に、PE 及び PP はおよそ 500 mg、PS フォームはおよそ 70 mg をとり、海水は、PFCs 吸着量の少ない④高浜台海岸に合わせて PFCs 濃度の低い④高浜台海岸海水を 100 mL 加えて、容器を室温 (25°C) で水平振とう器によって  $150 \text{ min}^{-1}$  で 4 日間振とう、溶出させた。海岸における MP の PFCs 溶出性をみるため、海水の懸濁物質はろ過しなかった。海岸漂着 MP の表面には懸濁物質等が付着し、汚れていたため、溶出後は  $3,000 \text{ min}^{-1}$  で 20 分間遠心分離し上澄み液と懸濁物質等が付着した MP に分けた。残渣の MP は、さらに④高浜台海岸海水で 8 日間溶出させ、遠心分離した後、さらに残渣を、同様に 7 日間及び 14 日間溶出させる連続溶出試験をおこなった。各溶出液

の PFCs 濃度及び 4 回目の溶出試験後の MP の PFCs 吸着量を分析した。4 回連続溶出試験については 1 回行った。単回溶出試験については、④高浜台海岸及び⑥鶴沼海岸で採取した PE、PP、PS フォームをそれぞれ別々の 450 mL のステンレス製容器に、PE 及び PP はおよそ 500 mg、PS フォームはおよそ 70 mg 入れ、④高浜台海岸海水を 100 mL 加えて、容器を室温 (25°C) で水平振とう器によって  $150 \text{ min}^{-1}$  で 4 日間及び 14 日間振とうさせた。溶出試験後の溶出液の PFCs 濃度及び MP の PFCs 吸着量を分析した。単回溶出試験については 3 回行った。

## 2. 5. 3 PFCs 吸着量及び水中 PFCs 濃度の分析方法

供給液及び溶出液における PFCs の分析は既報<sup>28)</sup> に準じて行った。吸着試験については、一定時間ごとに供給液を 20 mL ずつガラス注射筒に取り出し、溶出試験については、溶出試験ごとに供給液の 100 mL をガラス注射筒に取り出し、ギ酸を加え pH を約 3.5 に調整した後、サロゲート内標準物質を 1 ng 添加し、Presep PFC-II に通液後、0.1% アンモニア/メタノール溶液 2 mL 及び固相抽出に使用したガラス注射筒を洗浄した 0.1% アンモニア/メタノール 2 mL で溶出した。溶出液の場合は Presep PFC-II の下にクリーンナップカートリッジ InertSep GC を連結させて溶出した。溶出液は、窒素吹きつけて 1 mL に濃縮し、LC/MS/MS で定量した。

吸着試験において MP に吸着した PFCs 分析については、既報<sup>30)</sup> に示す超音波抽出を行った。吸着試験の一定時間ごとに 5 個を 1 組にして取り出し、0.1% アンモニア/メタノール溶液 3 mL で、15 分間超音波抽出を 3 回繰り返し、抽出液は、サロゲート内標準物質を 1 ng 添

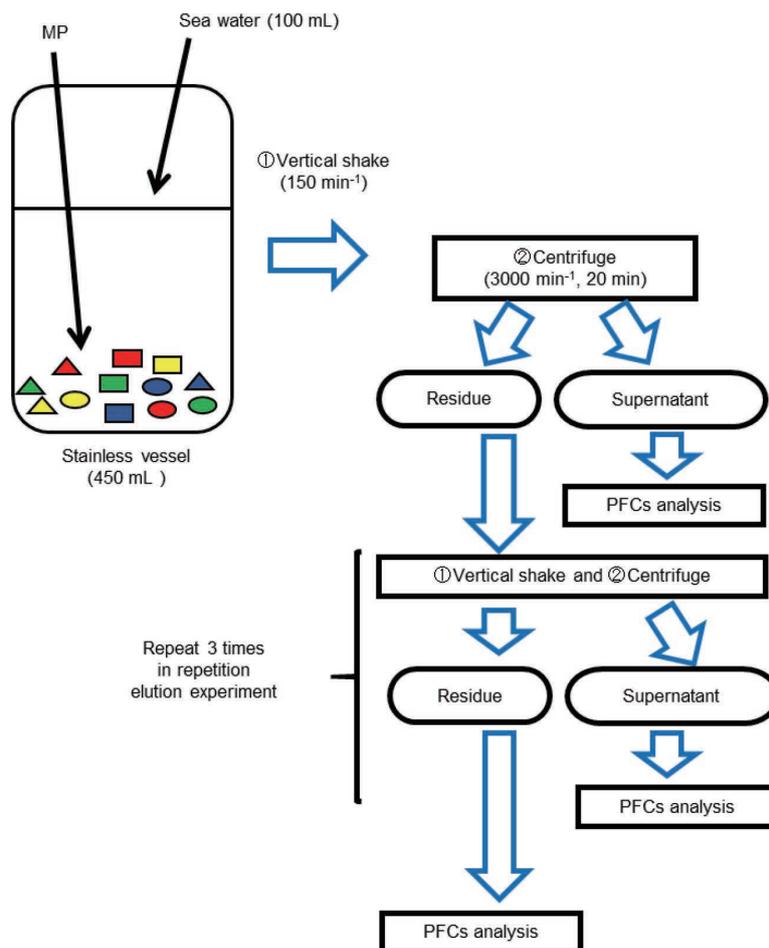


Fig. 2 Experimental scheme for elution test

加した後、窒素吹き付けで1 mLに濃縮し、LC/MS/MSで定量した。

溶出試験においてMPに残留したPFCs吸着量の分析については、既報<sup>20)</sup>に準じて行った。溶出試験ごとに終了後のMPを取り出し、0.1%アンモニア/メタノール溶液3 mLで、15分間超音波抽出を3回繰り返し、抽出液は、窒素吹き付けで0.5 mLに濃縮し、20 mL超純水の入ったガラス注射筒に加え、ギ酸を一滴(7 μL)加えた後、サロゲートを1 ng添加し、Presep PFC- IIに通液後、3,000 min<sup>-1</sup>で15分間の遠心分離、2分間の窒素ガス乾燥をし、Presep PFC- IIの下にクリーンナップカートリッジInertSep GCを連結させ、0.1%アンモニア/メタノール溶液2 mL及び固相抽出に使用したガラス注射筒を洗浄した0.1%アンモニア/メタノール4 mLで溶出した。溶出液は、窒素吹き付けで1 mLに濃縮し、LC/MS/MSで定量した。

連続溶出試験では、4回目の溶出試験後のMPについて、PFCs吸着量を分析した。ただし、1回目から3回目のMPのPFCs吸着量は、それぞれの段階後の溶出液中濃度から計算したPFCs量に4回目の溶出試験後のMPのPFCs吸着量を加えることで算出した。例えば1回目の吸着量は、2~4回目の溶出液中PFCs濃度から算出した量と4回目のMPのPFCs吸着量とを合計したものである。

吸着及び溶出試験におけるMPに吸着しているPFCs吸着量(C<sub>MP</sub>)及び水中PFCs濃度(C<sub>water</sub>)を用いてMP/水分配係数(K<sub>d</sub>)を次式により求め、材質及び形態別に比較した。

$$K_d = C_{MP} / C_{water} \quad (1)$$

また、溶出試験で得られたPFOSのK<sub>d</sub>は、採取したMP及びプラスチックに吸着したPFCs量と、河川水のPFCs濃度から算出した見かけのK<sub>d</sub>と比較、考察した。吸着試験及び単回溶出試験においては、3回の試験で得られたK<sub>d</sub>の平均値及び中央値をとった。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 漂着MPに吸着したPFCs量

各季節の各海岸地点の樹脂状PE, PP, PS及びPSフォームへの1 gあたりのPFCs吸着量の結果をFig. 3に示す。Perfluorosulfonic acids (PFSA)については、1 ng/g以上検出されたものは、ほとんどPFOSしかなかったため、PFOSのみ図中上段に示した。Perfluorocarboxylic acids (PFCA)については、1 ng/g以上検出されたものは、PSフォームに吸着したものであったため、PSフォームに吸着したPFCAのみ下段に示した。秋季の①高浜台海岸漂着PS、冬季の②鶴沼海岸漂着PS、春季の③高浜台海岸及び④鶴沼海岸漂着PS、夏季の⑤高浜台海岸漂着PS、⑥鶴沼海岸漂着PS及びPSフォームは採取できなかった。採取できなかったものについては、図中に※で示した。同一地点では、材質によるPFCsの吸着の違いは明確に現れなかった。形態については、表面積が大きいフォーム状のものは樹脂状のものに比べてPFCs濃度が高かった。PFOSについては各地点の同じ材質及び形態の濃度を比較すると、樹脂状PE, PP, PS及びPSフォームのいずれも⑦鶴沼海岸が高かった。⑦鶴沼海岸の近傍に流出する引地川は、調査した県内のほとんどの河川と比較してPFOS濃度が1オーダー以上高い結果が得られている<sup>28)</sup>。そのため、相模湾のMPは、近傍に流出する河川の影響が大きいと考えられる。また、2018年の春季の⑧高浜台海岸のPSフォームのPFNA吸着量は他の採取地点のMPと比較して高かった。これらの値を、田中の調査<sup>11)</sup>における大阪湾及び琵琶湖の水質中のMPに吸着したPFOSの値<1.1~5.0 ng/g及びPFOAの値7~75 ng/gと比較すると、PFOSについては⑦鶴沼海岸のMPが、田中の結果<sup>11)</sup>と同レベルかそれより高く、その他の地点は、同レベルであった。PFOAについては、田中の結果<sup>11)</sup>と同レベルかそれより低かった。

気象庁の気象データによる降雨量とPFOS吸着量について考察した。各地点のMPのPFOS吸着量及び①高浜台海岸付近の平塚、②鶴沼海岸付近の辻堂及び③久里浜海岸付近の三浦について観測地点の採取前1か月間雨量合計をFig. 4に示す。各地点の年間降雨量平均値は143~157 mmであった。すべての地点において冬季及び春季の採取前1か月間雨量合計は各地点の年間平均値より低く、秋季の採取前1か月間雨量合計は各地点の年間平均値より高かった。各地点の秋季のPFCs濃度は他の季節より低い傾向があり、秋季は採取前の雨量が多いため川辺に存在する期間が短かったあるいは海岸等で雨に洗い流された等の可能性が考えられる。

#### 3.2 河川を流下するMP及び川岸底質のプラスチックに吸着したPFCs量

河川を流下するMPについて、各地点の樹脂状PE, PP, PS及びPSフォームへのPFCs吸着量には、採水日による明らかな違いがなかった。各河川の樹脂状PE, PP, PS及びPSフォームへのPFCs吸着量の結果をTable 3に、PFOS吸着量の結果をFig. 5に示す。同一地点では、材質によるPFCsの吸着の違いは明確に現れなかった。形態については、PSフォームが2019年の7月2日、10月18日の⑩石川岡田橋及び10月18日の④富士見橋でしか採取できなかったため、同一地点での吸着量の違いを比較できなかった。採取できなかったものについては、図中に※で示した。PFOSについては各地点の同じ材質及び形態の濃度を比較すると、樹脂状PE, PP及びPSのいずれも引地川の⑨若宮橋、⑩石川岡田橋及び④富士見橋が高く、⑦鶴沼海岸漂着MPの吸着量と同じオーダーであった。引地川水源付近の⑥中村橋では、樹脂状のPSで0.1 ng/gのPFOSが検出された以外は検出されなかった。各地点の他のPFCsについては、⑦鶴沼海岸漂着MPの吸着量の数ng/gと同じオーダーのものから、数百ng/gと高いものもあったが、地点による特徴は見られなかった。

川岸底質に存在するプラスチックについては、採取できた樹脂状PE, PP, PS及びPSフォームが少なく、同一地点での比較や各地点のPFOS以外のPFCsの比較ができなかった。PFOSの吸着量についてTable 4に示す。PFOSに関しては、⑦草柳橋では検出されなかったが、⑧福田1号橋、⑨清水橋付近の親水公園からは検出された。その値は、引地川を流下するMP及び⑦鶴沼海岸漂着MPのPFOSの吸着量とほとんど同じオーダーであった。

河川水は、引地川については、水源付近より下の流域の、⑧福田1号橋の付近から下流において、PFOS濃度が高い結果が得られている<sup>28)</sup>。相模湾漂着MPは、樹脂状PE, PP, PS及びPSフォームのいずれも⑦鶴沼海岸が高かった。以上のことから、引地川に流入したMPは、流下していく過程で、PFCs、特にPFOSが吸着し、⑦鶴沼海岸に漂着していることが考えられる。

#### 3.3 河川水中のPFCs濃度

調査した河川及び⑦鶴沼海岸の海水のPFCs濃度についてFig. 6に示す。PFSAについては、1 ng/g以上検出されたものは、ほとんどPFHxS, PFHpS及びPFOSしかなかったため、PFHxS, PFHpS及びPFOSを図中上段に示した。PFCAについては、1 ng/g以上検出されたものは、ほとんどPFHxA, PFHpA, PFOA及びPFNAしかなかったため、PFHxA, PFHpA, PFOA及びPFNAを下段に示した。今回の調査においても、既報<sup>28)</sup>と同様に、引地川の⑧福田1号橋の付近から下流でPFOS濃度が高く、冬季、夏季共にその他の河川水及び⑦鶴沼海岸の海水より1オーダー以上高かった。引地川は⑦鶴沼海岸の近傍に流出する。相模湾漂着MPに吸着したPFOSについて各地点の同じ材質及び形態の濃度を比較すると、樹脂状PE, PP, PS及びPSフォームのいずれも⑦鶴沼海岸が高いという結果が



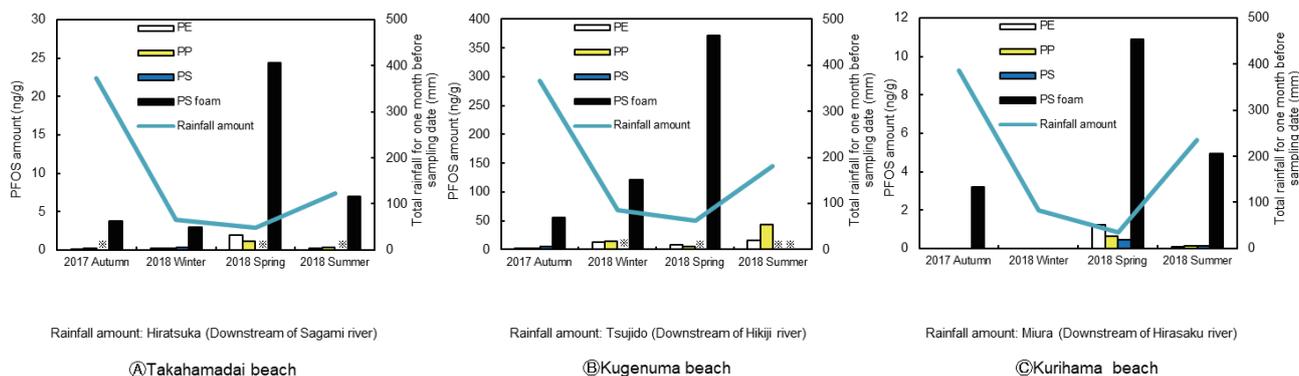


Fig. 4 PFOS amount on MP in Sagami Bay and total rainfall for one month before sampling date

※ : MP was not detected.

得られ、河川を流下する MP では、引地川の⑧福田 1 号橋より下流の⑨若宮橋、⑩石川岡田橋及び④富士見橋で PFOS が高く検出されたが、他の河川の MP では、ほとんど検出されなかった。引地川に流入した MP は、流下していく過程で、PFOS 濃度の高い河川水により PFOS が吸着し、⑩鶴沼海岸に漂着したと考えられる。また、相模湾漂着 MP に吸着した PFCs は、2018 年の春季の④高浜台の PS フォームの PFNA 吸着量が他の MP と比較して高いという結果が得られたが、2018 年の冬季の小出川の河川水の PFNA 濃度が他の河川水と比較して高かった。小出川は相模川の下流で相模川に合流して④高浜台海岸付近に流出する。小出川の河川水中の PFNA が吸着した PS フォームが④高浜台海岸に漂着した可能性が考えられる。

### 3. 4 MP への PFCs の吸着性

引地川の平均的な PFOS 濃度にあわせて、150 ng/L の PFCs 水溶液及び 3% 塩化ナトリウムの PFCs 水溶液を供給液にして PE, PP, PS フォームの各 MP への PFCs の吸着試験を行った。水溶液の濃度及び MP への吸着量から Kd を求め、3 回の試験の平均値をとった。採取した MP から高く検出され、溶出性も確認できた PFOS について、結果を Fig. 7 に示す。吸着試験の間、供給液の濃度は、試験開始時の濃度の 80% 以上であった。吸着時間が長くなるほど Kd は増加したが、7 日後以降の Kd については、それらの平均値の ±20% 以内であり、増加傾向はみられなかった。150 ng/L の PFCs 水溶液は、およそ 7 日で吸着平衡に達すると思った。PFCs の塩化ナトリウム水溶液についても、およそ 7 日以内で吸着平衡に達するのかわ、それ以上かかるのか確認するために、吸着期間 4 日目、7 日目及び 8 日目と測定を行ったが 4 日目以降の Kd については、それらの平均値の ±30% 以内であり、増加傾向はみられなかった。PFOS 水溶液と PFOS 塩化ナトリウム水溶液を PE, PP, PS フォームごとに比較すると、塩化ナトリウム水溶液の方が Kd はわずかに高かった。Wang ら<sup>31)</sup> は、樹脂状 PE の 150 μm、樹脂状 PS の 250 μm のビーズについて PFOS 濃度約 20 μg/L の吸着試験を行い、塩化ナトリウム水溶液の Kd の方が高いという報告<sup>31)</sup> をしている。本研究における PFOS 水溶液の濃度は 150 ng/L と低かったため、ナトリウムイオンの影響が顕著に現れなかった可能性が考えられる。また、表面積が大きい PS フォームは、樹脂状の PE 及び PP と比較して Kd が 6.0 倍以上高かった。

### 3. 5 MP からの PFCs の溶出特性

海岸で採取した PE, PP, PS フォームの連続溶出試験により得られた溶出率を Fig. 8(a) に示す。PE, PP, PS フォームの各 MP について、PFOS の溶出を確認したところ、1 回目 (4.2 日間) の溶出試験で 70% 以上、2 回目 (1 回目終了後さらに 8 日間) の溶出試験

でさらに 22% 以上の PFOS の溶出が確認され、3 回目及び 4 回目の溶出液では、PFOS 濃度は定量下限値未満であった。1 回目及び 2 回目で得られた結果から Kd を求めた。結果を Fig. 8(b) に示す。Kd は、PE が、160 及び 260, PP が、140 及び 250, PS フォームが 1,500 と 2,800 と、1 回目の 4.2 日間の Kd と 1 回目の約 2 倍の 8 日間溶出した 2 回目の Kd は同じオーダーであった。また、同様に海岸で採取した PE, PP, PS フォームについて、単回の、4 日間及び 14 日間溶出試験を行い、Kd を求めた。値は 3 回の試験の中央値をとった。結果を Fig. 8(c) に示す。PE, PP, PS フォームの各 MP について、4 日間及び 14 日間の溶出試験において、PFOS の溶出が確認され、その Kd は、PE が、190 及び 200, PP が、280 及び 260, PS フォームが 1,600 と 2,100 と、4 日間と 14 日間の Kd のオーダーは同じであった。以上の結果から、溶出時間は 4 日間で、ほぼ平衡に達するものと考えられた。また、この海岸採取 PE, PP, PS フォームの PFOS の Kd について、引地川における吸着を想定し、初期設定濃度を 150 ng/L とした超純水及び汽水を想定した 3% 塩化ナトリウムの PFOS 水溶液の 8 日間吸着試験の Kd と比較すると、樹脂状 PE の 6.7 及び PP の 6.2, PS フォームの 47 より約 1 オーダー以上高かった。未使用の MP と比べて海岸で採取した MP は、表面の物理的及び化学的構造が PFOS を吸着しやすい構造になっていると考えられる。馬場ら<sup>32)</sup> は、プラスチック表面の劣化した部分にメチレンブルーが吸着することを明らかにし、また、Rochman<sup>33)</sup> ら及び Endo ら<sup>17)</sup> は、有機物が境界膜を通して化学物質の MP への移送を促進すると報告している。海岸で採取した MP は、形状も複雑で、表面が劣化し、表面積も大きくなっているように観察される。また、有機物等の付着で汚れており、同じ重さでも未使用の MP より吸着サイトが多かったためと考えられる。

また、PFOS を吸着した MP の海岸における PFOS 溶出性をみるため、⑩鶴沼海岸漂着 MP、引地川を流下する MP 及び引地川岸底質のプラスチックに吸着した PFOS 量と引地川の PFOS 濃度より見かけの Kd を算出した。河川水の値は、上流の最大値の 2019 年夏の⑨若宮橋の値と下流の最小値の 2018 年夏の④富士見橋の値で算出した。PFOS 濃度が低かった⑦草柳橋より上流の⑥中村橋 MP については Kd は算出しなかった。⑩鶴沼海岸漂着 MP については、⑩鶴沼海岸の海水の濃度の最大値との Kd についても算出した。結果を Table 4 に示す。⑩鶴沼海岸漂着 MP については、Fig. 9 にも示した。⑩鶴沼海岸漂着 MP と引地川の PFOS 濃度による見かけの Kd は、PE が 5.3~200, PP が 6.5~550, PS フォームが 140~4,600 であった。図中赤の破線で示した 4 日間及び 14 日間の溶出試験の Kd 値の平均、PE の 200, PP の 270, PS フォームの 1,900 の値と比べると、上流の 2019 年夏の⑨若宮橋の値による Kd は、ほとんどの値が溶出試験の値より 1 オーダー低く、下流の 2018 年夏の④富士見橋の

Table 3 PFCs amount on MP in river water

	Sagami river												Himasaku river											
	①Banyu bridge												⑤Morisaki bridge											
	2018/8/28		2018/12/14		2019/2/6		2019/3/14		2019/6/20		2019/10/10		2018/11/30 (Shonan brg.)		2018/12/26 (Shonan brg.)		2019/1/24		2019/3/26		2019/6/28		2019/10/2	
	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)
	(PS and PS foam were not detected.)												(PS and PS foam were not detected.)											
PFHxS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFHpS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFOS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	33	3.8	0.7	43	34	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFNS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFDS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFHxA	11	74	<QL	<QL	<QL	17	7.3	<QL	27	0.7	33	30	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFHpA	3.9	<QL	<QL	<QL	<QL	15	3.3	30	1.4	0.6	16	<QL	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFOA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	12	29	7.3	<QL	39	<QL	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFNA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	28	2.3	<QL	<QL	<QL	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFDA	5.7	42	4.8	27	<QL	5.7	<QL	13	0.7	<QL	<QL	<QL	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFUnDA	4.0	22	3.2	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	0.4	0.1	<QL	<QL	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFDoDA	<QL	<QL	4.5	34	<QL	<QL	<QL	<QL	0.5	<QL	<QL	<QL	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFTdA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											
PFTeDA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)											

\* :QL are listed in Table 2.

	Hikiji river						Hikiji river						Hikiji river					
	⑥Nakamura bridge						⑦Wakamiya bridge						⑧Ishikawaokada bridge					
	2019/4/11		2019/7/2		2019/10/18		2019/4/11		2019/7/2		2019/10/18		2019/4/11		2019/7/2		2019/10/18	
	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PS (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PS (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PS (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PS (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PS foam (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PS foam (ng/g)
	(PS foam was not detected.)						(PP, PS and PS foam were not detected.)						(PP, PS and PS foam were not detected.)					
PFHxS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	7.0	<QL	<QL	<QL
PFHpS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL
PFOS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	0.1	2.0	17	<QL	1.0	45	53	1.5	64	100	(PP and PS were not detected.)		
PFNS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL
PFDS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL
PFHxA	4.5	85	<QL	13	35	0.1	1.1	7.8	42	0.4	41	27	1.0	60	52	(PS was not detected.)		
PFHpA	4.0	26	<QL	13	30	0.1	1.0	8.6	46	0.6	26	31	0.6	43	51	(PS was not detected.)		
PFOA	<QL	<QL	<QL	11	57	0.1	1.2	31	36	0.7	100	50	1.0	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFNA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	1.0	26	<QL	0.7	100	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFDA	1.7	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	0.2	34	47	<QL	14	14	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFUnDA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	0.1	21	<QL	<QL	7.5	6.0	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFDoDA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFTdA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	
PFTeDA	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	

\* :QL are listed in Table 2.

	Hikiji river													
	④Fujimi bridge													
	2018/9/27		2019/1/18		2019/2/7		2019/3/22		2019/4/11		2019/7/2		2019/10/18	
	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PS (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PE (ng/g)	PP (ng/g)	PS foam (ng/g)	
	(PS and PS foam were not detected.)						(PP, PS and PS foam were not detected.)						(PS was not detected.)	
PFHxS	1.1	12	<QL	<QL	<QL	<QL	3.7	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFHpS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFOS	18	26	22	12	19	9.3	52	4.4	13	56	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)			
PFNS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFDS	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFHxA	2.9	2.8	6.1	11	22	3.8	370	3.4	11	54	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)			
PFHpA	5.1	<QL	6.2	8.3	<QL	<QL	25	2.0	9.4	44	(Not detected PE, PP, PS and PS foam)			
PFOA	11	4.7	15	27	<QL	<QL	110	5.7	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFNA	15	5.5	<QL	8.9	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFDA	4.6	2.7	5.2	3.3	14	1.5	10	1.3	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFUnDA	5.2	3.9	<QL	2.8	<QL	1.4	2.7	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFDoDA	1.9	0.7	13	<QL	23	3.0	5.9	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFTdA	2.0	0.3	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		
PFTeDA	0.8	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL	<QL		

\* :QL are listed in Table 2.

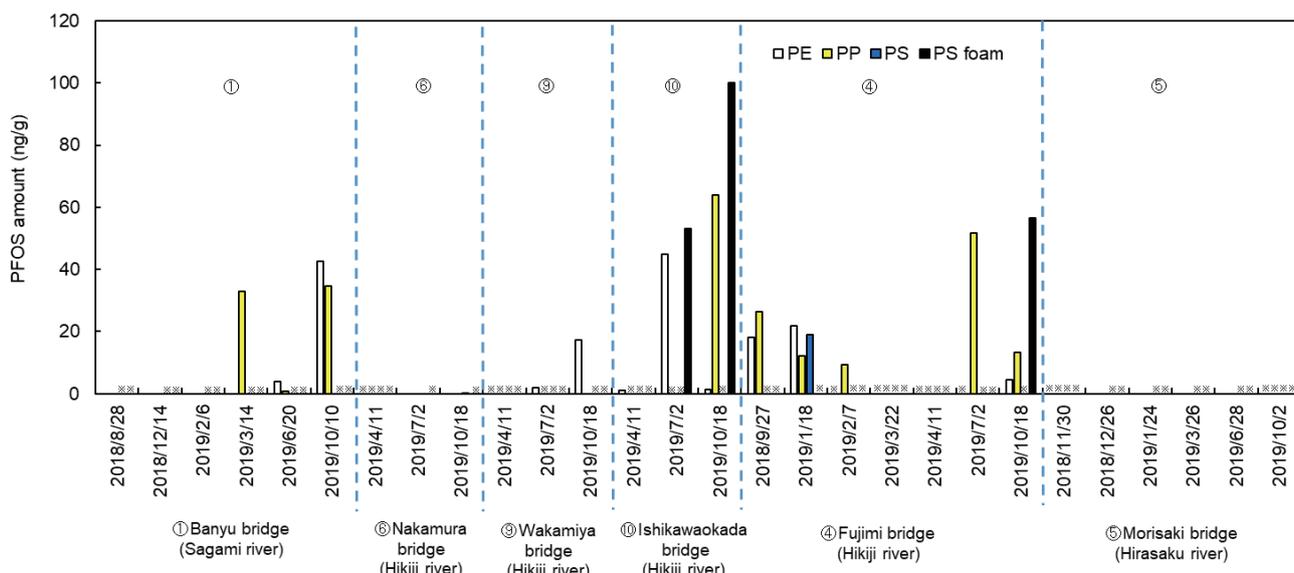


Fig. 5 PFOS amount on MP in river water  
 ※: MP was not detected.

値による  $K_d$  は、ほとんどの値が溶出試験の値と同じオーダーであった。⑩鶴沼海岸漂着 MP と⑩鶴沼海岸の海水の濃度の最大値による見かけの  $K_d$  は、PE が410~3,100, PP が500~8,600, PS フォームが11,000~72,000であり、ほとんどの値が溶出試験の  $K_d$  値, PE の200, PP の270, PS フォームの1,900よりも1オーダー高かった。引地川のPFOS濃度は⑧福田1号橋では、それより上流と比べて1オーダー以上高くなり、ある程度下流まで同レベルの濃度を維持した後、下流に向かって濃度が低くなり、④富士見橋で福田1号橋の濃度の半分くらいになる。調査した各地点のPFOSの値については、⑧福田1号橋の値は150~300 ng/L, ⑨若宮橋の値は200~390 ng/L, ④富士見橋の値はこれらの地点より低い80~120 ng/L, ⑩鶴沼海岸の海水では、引地川より1~2オーダー低く、3.6~5.1 ng/Lであった。⑩鶴沼海岸漂着 MP が河川中にあるとすると、引地川の下流ではMPと河川水とのPFOSの分配が平衡に近くなっているが、⑩鶴沼海岸ではMPと海水のPFOSの分配はMPに偏り、平衡になっていない。⑩鶴沼海岸漂着 MP は、引地川でPFOSが吸着し、引地川下流で平衡に近い状態になり、⑩鶴沼海岸に漂着した後は、海水中へのPFOSの溶出が進まず、平衡に達していないと考えられる。また、Isobe<sup>34)</sup>らの報告によれば、潮汐と波による陸上と海中間の輸送過程を通してMPの細片化が進行すると、MPが沖合に運ばれるとある。分析に用いたMPは、2 mm以上の大きさであったので、潮汐にあっても、砂浜に残りやすかったのではないかと考えられる。

引地川を流下するMP及び引地川岸底質のプラスチックの見かけの  $K_d$  については、PEが2.5~560, PPが23~800, PSフォームが130~1,300であった。4日間及び14日間の溶出試験の  $K_d$  値の平均、PEの200, PPの270, PSフォームの1,900と比べると、上流の2019年夏の若宮橋の値による  $K_d$  は、ほとんどの値が溶出試験の値より1オーダー低く、下流の2018年夏の富士見橋の値による  $K_d$  は、ほとんどの値が溶出試験の値と同じオーダーであった。引地川の下流ではMPと河川水とのPFOSの分配が平衡に近くなっていると考えられる。引地川の中や底質に存在するMP及びMPより大きいプラスチックについても、引地川を流下する過程でPFOSが吸着し、下流で平衡に近い状態になったと考えられる。⑩鶴沼海岸漂着MPの分配の結果と考え合わせると、引地川に排出されたMPは、PFOSを吸着しながら川辺に留まるなどしながら流下し、⑩鶴沼海岸に漂着すると考えられる。

#### 4. まとめ

海洋生態系全体に汚染が拡大しダメージを引き起こす可能性があり、世界中で注目されているMPについて、PFCs吸着の観点からその由来を推定するための調査を実施した。2017年10月~2018年7月の秋、冬、春、夏に海岸漂着MPを採取した。PFOS吸着量については、同一地点では、材質によるPFCsの吸着の違いは明確に現れなかった。形態については、表面積が大きいフォーム状のものは樹脂状のものに比べて単位重量当たりのPFCs吸着量が高かった。各海岸における同じ材質及び形態のPFOS吸着量を比較すると、いずれも鶴沼海岸が高かった。過去の調査<sup>28)</sup>及び2018年1月~2019年7月の冬季と夏季の調査において、鶴沼海岸の近傍に流出する引地川は、県内の他の河川と比較してPFOS濃度が高かった。相模湾のMPに近傍に流出する河川の影響がみられた。

各海岸における秋季の採取前1か月間雨量合計は年間平均値より高く、PFCs吸着量は他の季節より低い傾向があり、秋季は採取前の雨量が多いので川辺に存在する期間が短かったあるいは海岸等で雨に洗い流されていた等の可能性が考えられる。

河川を流下するMPについては、同一地点では、材質によるPFCsの吸着の違いは明確に現れなかった。PFOSについて各地点の同じ材質及び形態の濃度を比較すると、いずれも引地川の⑨若宮橋、⑩石川岡田橋及び④富士見橋が高かった。

引地川におけるMPのPFOS吸着実態を考察するため、⑩鶴沼海岸漂着MPを海水で溶出試験を実施して  $K_d$  を算出し、⑩鶴沼海岸漂着MPに吸着したPFOS量と引地川のPFOS濃度により見かけの  $K_d$  を算出して比較した。引地川④富士見橋のPFOS濃度による見かけの  $K_d$  は、溶出試験で得られた  $K_d$  と同じオーダーであった。引地川に流入したMPは、流下していく過程で、PFOSが吸着し、平衡状態に近くなった後、鶴沼海岸に漂着したと考えられる。

#### 要約

マイクロプラスチック (MP) は、海洋生態系全体に汚染が拡大しダメージを引き起こす可能性があり、MP汚染問題は世界中の注目されている。また、MPは相模湾でも様々な海岸で採取されている。本研究では、化学物質の吸着の観点から相模湾のMPの由来を

明らかにするために調査を実施した。

MP 材質により、吸着した PFCs の量に明確な差はなかった。表面積が大きい PS フォームは、樹脂より単位重量あたりの PFCs を多く吸着していた。PFOS 濃度の高い引地川下流の鶴沼海岸で採取した MP に吸着した PFOS の量は、他の 2 つの海岸で採取した MP に吸着した量よりも多かった。秋の採取前の 1 か月間の総降雨量は年間平均雨量よりも多く、秋の MP に吸着した PFCs の量は他季節の

吸着量よりも少なかった。また、引地川中流から下流の MP に吸着した PFOS の量が多かった。

鶴沼海岸漂着 MP に吸着した PFOS 量と引地川富士見橋の PFOS 濃度により見かけの Kd を算出したところ、溶出試験で得られた Kd と同じオーダーであった。引地川に流入した MP は PFOS が吸着して下流し、鶴沼海岸に漂着していたことが考えられた。

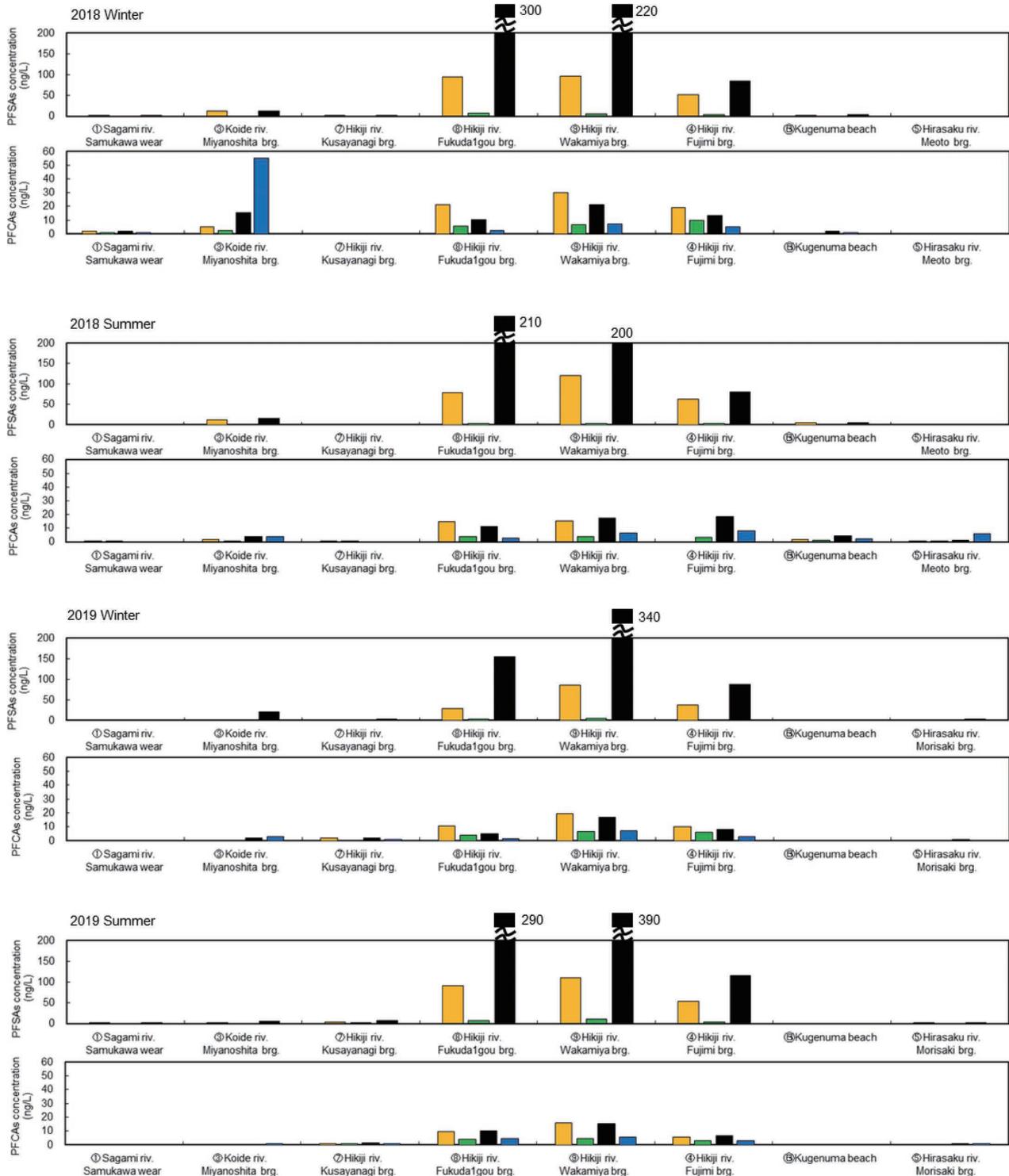


Fig. 6 PFCs concentration of river water

The PFASs used in the figure above refer to (orange) PFHxS, (green) PFHpS, (black) PFOS

The PFCAs in the figure down refer to (orange) PFHxA, (green) PFHpA, (black) PFOA, (blue) PFNA

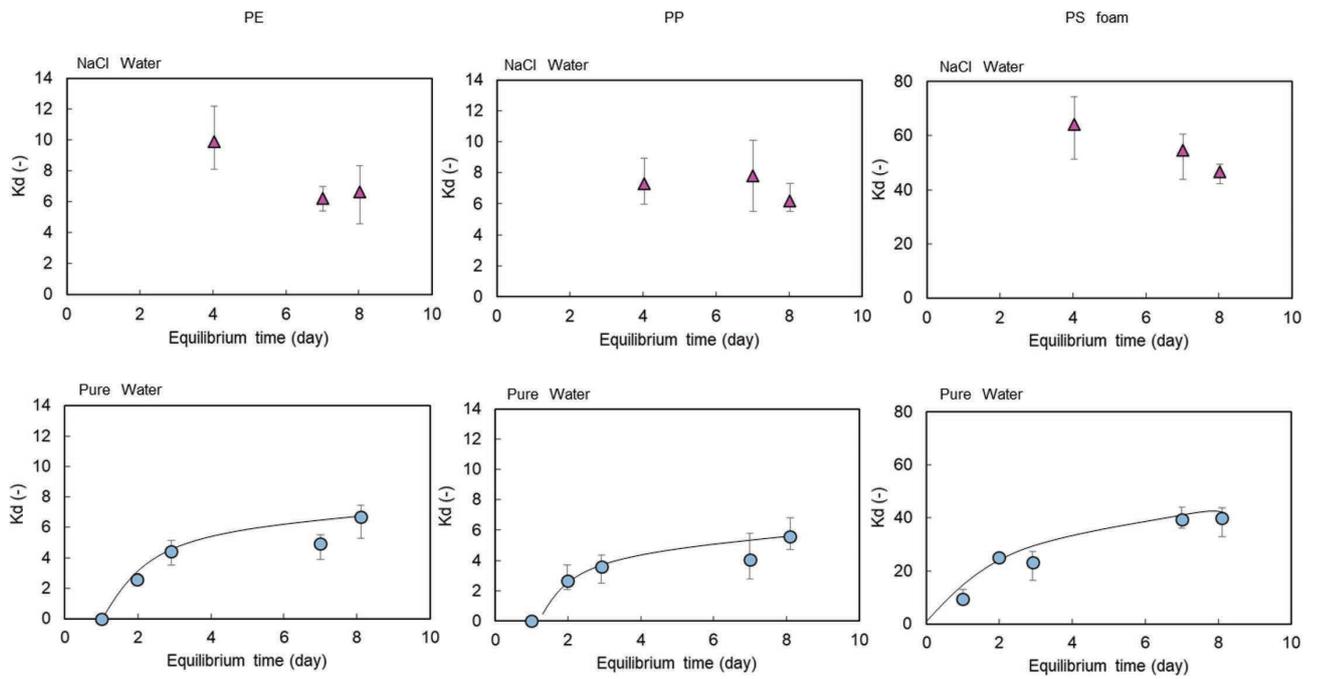


Fig. 7 Effect of equilibrium time on  $K_d$  of PFOS for PE, PP and PS foam

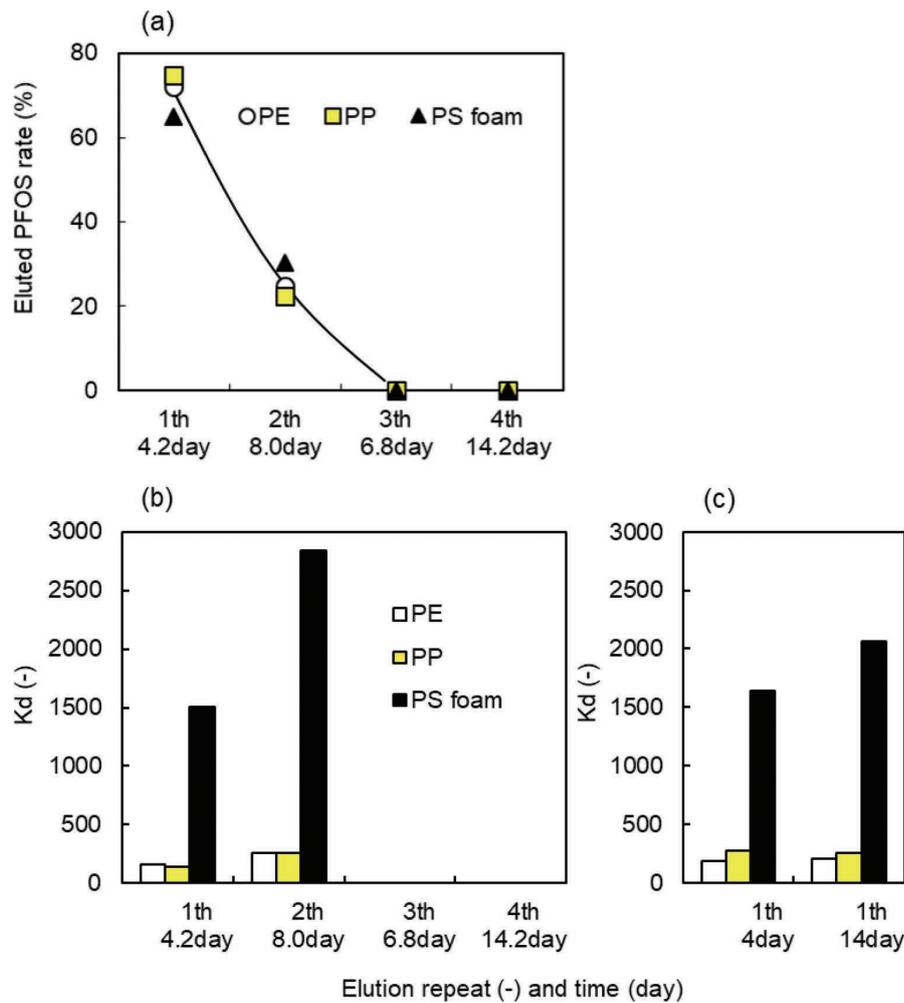


Fig. 8 Eluted rate (a),  $K_d$  (b) in repeat elution and  $K_d$  (c) in single elution of PFOS for PE, PP and PS foam



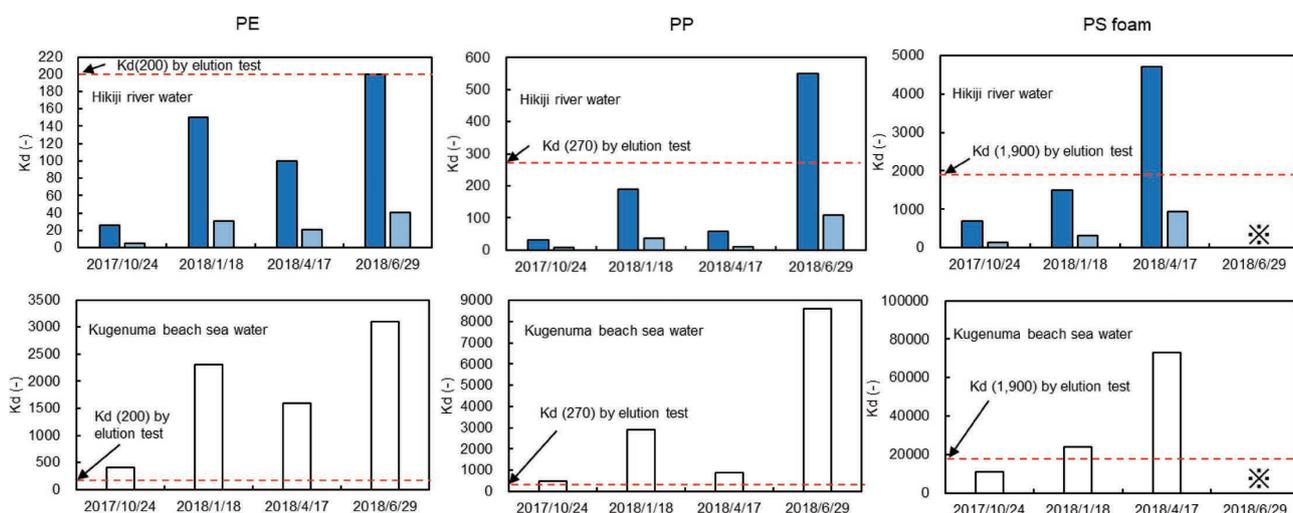


Fig. 9 Apparent  $K_d$  of MP in Kugenuma beach

The value used in the figure above refer to (■) result by max value of river water concentration, (□) result by min value of river water concentration, and in figure down refer to (□) result by kugenuma beach sea water

※: MP was not detected.

## 文献

- 1) The Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP) : GESAMP Reports and studies 90 "sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment", pp. 14-29, International marine organization, London (2015)
- 2) Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G., and Reisser, J.: Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighting over 250,000 tons afloat at sea. *PLoS ONE*, **9**, e111913 (2014)
- 3) 工藤功貴, 片岡智哉, 二瓶泰雄, 日向博文, 島崎穂波, 馬場大樹: 日本国内における河川水中のマイクロプラスチック汚染の実態とその調査手法の基礎的検討, 土木学会論文集 B1 (水工学), **73**, I1225-I1230 (2017)
- 4) 池貝隆宏, 三島聡子, 菊池宏海, 難波あゆみ, 小林幸文: 相模湾沿岸域のマイクロプラスチック漂着特性, 神奈川県環境科学センター研究報告, **41**, 1-10 (2018)
- 5) Rochman, C.M., Tahir, A., Williams, S.L., Baxa, D.V., Lam, R., Miller, J.T., Teh, F.C., Werorilangi, S. and Teh, S.J.: Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Sci. Rep.*, **5**, 14340 (2015)
- 6) Tanaka, K. and Takada, H.: Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters. *Sci. Rep.*, **6**, 34351 (2016)
- 7) 山下 麗, 田中厚資, 高田秀重: 海洋プラスチック汚染: 海洋生態系におけるプラスチックの動態と生物への影響と生物への影響, 日本生態学会誌, **66**, 51-68 (2016)
- 8) Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C. and Kaminuma, T.: Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 318-324 (2001)
- 9) Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Tahada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R. and Date, T.: Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Mar. Pollut. Bull.*, **50**, 1103-1114 (2005)
- 10) Ogata, Y., Tagata, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Mato, Y., Saha, M., Okuda, K., Nakashima, A., Murakami, M., Zurcher, N., Booyatumanondo, R., Mohamad, P.Z., Dung, L.Q., Gordon, M., Miguez, C., Suzuki, S., Moore, C., Karapanagioti, H.K., Weets, S., McClurg, T., Burres, E., Smith, W., Velkenburg, M.V., Lang, J.S., Lang, R.C., Laursen, D., Danner, B., Stewardson, N. and Thompson, R.C.: International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Mar. Pollut. Bull.*, **58**, 1437-1446 (2009)
- 11) 鍋谷佳希, 田中周平, 鈴木裕識, 雪岡 聖, 藤井滋穂, 高田秀重: 琵琶湖・大阪湾におけるマイクロプラスチックへのペフルオロ化合物類および多環芳香族炭化水素類の吸着特性, 土木学会論文集 G, 環境, **73**, III\_1-III\_8 (2017)
- 12) Taniguchi, S., Colabuono, F.I., Dias, P.S., Oliveira, R., Fisner, M., Turra, A., Izar, G.M., Abessa, D.M.S., Saha, M., Hosoda, J., Yamashita, R., Takada, H., Lourenco, R.A., Magalhaes, C.A., Bicego, M.C. and Montone, R.C.: Spatial variability in persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons found in beach-stranded pellets along the coast of the state of Sao Paulo, southeastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **106**(1-2), 87-94 (2016)
- 13) Yeo, B.G., Takada, H., Taylor, H., Ito, M., Hosoda, J., Allinson, M., Connell, S., Greaves, L. and McGrath, J.: POPs monitoring in australia and new zealand using plastic resin pellets, and international pellet watch as a tool for education and raising public awareness on plastic debris and POPs. *Mar. Pollut. Bull.*, **101**(1), 137-145 (2015)
- 14) 高田秀重: International Pellet Watch (IPW): 海岸漂着プラスチックを用いた地球規模での POPs モニタリング, 地球環境, **19**, 135-145 (2014)
- 15) Hosoda, J., Ofosu-Anim, J., Sabi, E.B., Akita, L.G., Onwona-Agyeman, S., Yamashita, R. and Takada, H.: Monitoring of organic micropollut-

- ants in Ghana by combination of pellet watch with sediment analysis: E-waste as a source of PCBs. *Mar. Pollut. Bull.*, **86**, 575-581 (2014)
- 16) Farrington, J.W. and Takada, H.: Persistent Organic Pollutants (POPs), Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs), and plastics: examples of the status, trend, and cycling of organic chemicals of environmental concern in the ocean. *Oceanography*, **27**, 196-213 (2014)
- 17) Endo, S., Yuyama, M. and Takada, H.: Desorption kinetics of hydrophobic organic contaminants from marine plastic pellets. *Mar. Pollut. Bull.*, **74**, 125-131 (2013)
- 18) Mizukawa, K., Takada, H., Ito, M., Geok, Y.B., Hosoda, J., Yamashita, R., Saha, M., Suzuki, S., Miguez, C., Frias, J., Antunes, J.C., Sobral, P., Santos, I., Micaelo, C. and Ferreira, A.M.: Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets. *Mar. Pollut. Bull.*, **70**, 296-302 (2013)
- 19) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Toxicological profile for Perfluoroalkyls: Draft for public comment (June 2018). <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs/index.html>
- 20) 環境省:「化学物質の環境リスク評価第6巻」第1編 パルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩. <http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pe/02-19.pdf>
- 21) 環境省:中央環境審議会水環境部会 環境基準健康項目専門委員会(第13回)資料7-2「国内等の動向について(PFOS)」(2010). [http://www.env.go.jp/council/09water/y095-13/mat07\\_2.pdf](http://www.env.go.jp/council/09water/y095-13/mat07_2.pdf)
- 22) 日本弗素樹脂工業会:ふっ素樹脂製造メーカーからのPFOA排出量の削減活動について, 2014年8月版のお知らせ. <http://www.jfia.gr.jp/kankyo2/pdf/pfoa03.pdf>
- 23) 日本弗素樹脂工業会:ふっ素樹脂製造メーカーからのPFOA排出量の削減活動について, 平成18年11月版(2006). <http://www.jfia.gr.jp/kankyo2/pdf/pfoa02.pdf>
- 24) 松山 明, 山本美穂, 千室麻由子, 鴨志田均:川崎市内の水環境における有機フッ素化合物の環境実態調査, 川崎市環境総合研究所年報, **1**, 58-62 (2013)
- 25) 水野 勝, 西坂允宏:河川水中の有機フッ素化合物の実態調査, 愛知県環境調査センター所報, **41**, 15-20 (2013)
- 26) 西野貴裕, 上野孝司, 高橋明宏, 仲摩翔太, 北野 大:多摩川水系における有機フッ素化合物の実態調査, 東京都環境科学研究所年報, 2012年版, 3-8 (2012)
- 27) 近藤博文, 蒲 敏幸, 田口 寛:京都府内の河川における有機フッ素化合物の実態について, 京都府保環研年報, **56**, 72-76 (2011)
- 28) 三島聡子:神奈川県内の河川における有機フッ素化合物の実態, 神奈川県環境科学センター研究報告, **39**, 11-18 (2016)
- 29) 竹峰秀祐, 山本勝也, 高田光康, 松村千里, 渡邊信久, 英保次郎, 中野 武:管理型最終処分場における有機フッ素化合物の挙動について, 第20回環境化学討論会要旨集, 606-607 (2011)
- 30) 三島聡子:マイクロプラスチックに吸着した有機フッ素化合物の分析, 神奈川県環境科学センター研究報告, **41**, 23-30 (2018)
- 31) Wang, F., Shih, K.M. and Li, X.Y.: The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, **119**, 841-847 (2015)
- 32) 馬場二夫, 細川 守, 山田明男:メチレンブルー吸着法によるプラスチック表面の劣化度試験法, 食衛誌, **28**, 359-363 (1987)
- 33) Rochman, C.M., Hoh, E., Hentschel, B.T. and Kaye, S.: Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris. *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 1646-1654 (2013)
- 34) Isobe, A., Kubo, K., Tamura, Y., Kako, S., Nakashima, E. and Fujii, N.: Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **89**, 324-330 (2014)