



# 相模湾漂着マイクロプラスチック（MP）の 実態とその由来の推定

## <中間報告書>

### その1 漂着実態把握と吸着化学物質の測定

神奈川県環境科学センター 調査研究部

マイクロプラスチック研究チーム

2019年5月31日

## 目次

- 1 はじめに
- 2 相模湾漂着 MP の量，材質及び形態
  2. 1 海岸漂着量の評価のための MP 採取方法の確立
    2. 1. 1 採取方法
    2. 1. 2 結果と考察
    2. 1. 3 参考文献
  2. 2 相模湾漂着 MP の量，材質及び形態調査
    2. 2. 1 調査地点
    2. 2. 2 採取方法
    2. 2. 3 MP の材質及び形態測定法
    2. 2. 4 結果と考察
    2. 2. 5 参考文献
  2. 3 県民参加調査による相模湾漂着 MP の実態
    2. 3. 1 調査地点
    2. 3. 2 採取方法
    2. 3. 3 MP の材質及び形態測定法
    2. 3. 4 結果と考察
    2. 3. 5 参考文献
- 3 河川を流下する MP の量，材質及び形態
  3. 1 河川を流下する MP の量，材質及び形態調査
    3. 1. 1 調査地点
    3. 1. 2 採取方法
    3. 1. 3 MP の材質及び形態測定法
    3. 1. 4 結果と考察
    3. 1. 5 参考文献
- 4 相模湾漂着 MP 及び河川を流下する MP に吸着した有機フッ素化合物の実態
  4. 1 有機フッ素化合物の用途及び有害性
    4. 1. 1 有機フッ素化合物の用途及び有害性
    4. 1. 2 参考文献
  4. 2 MP に吸着した有機フッ素化合物の分析法の検討
    4. 2. 1 方法
      4. 2. 1. 1 対象物質及び試薬等
      4. 2. 1. 2 定量方法

- 4. 2. 1. 3 抽出回数
- 4. 2. 1. 4 固相カートリッジ窒素ガス乾燥時間
- 4. 2. 1. 5 超音波抽出・超純水添加・固相抽出操作における添加回収率
- 4. 2. 1. 6 クリーンナップ操作における添加回収率
- 4. 2. 2 結果及び考察
  - 4. 2. 2. 1 抽出回数
  - 4. 2. 2. 2 固相カートリッジ窒素ガス乾燥時間
  - 4. 2. 2. 3 超音波抽出・超純水添加・固相抽出操作における添加回収率
  - 4. 2. 2. 4 クリーンナップ操作における添加回収率
  - 4. 2. 2. 5 分析法全操作における添加回収率
- 4. 2. 3 参考文献
  
- 4. 3 相模湾漂着 MP に吸着した有機フッ素化合物 (PFCs) の実態
  - 4. 3. 1 調査地点及び MP 採取方法
  - 4. 3. 2 分析方法
  - 4. 3. 3 結果及び考察
  - 4. 3. 4 参考文献
  
- 4. 4 河川を流下する MP に吸着した有機フッ素化合物の実態
  - 4. 4. 1 調査地点
  - 4. 4. 2 採取方法
  - 4. 4. 3 MP の材質, 形態及び吸着した有機フッ素化合物の分析法
  - 4. 4. 4 結果と考察
  - 4. 4. 5 参考文献
  
- 4. 5 河川水等における有機フッ素化合物の実態
  - 4. 5. 1 調査地点
  - 4. 5. 2 河川水等における有機フッ素化合物の分析法
  - 4. 5. 3 結果と考察
  - 4. 5. 4 参考文献
  
- 5 相模湾漂着 MP に吸着した PCB の実態
  - 5. 1 PCB の用途, 物性及び有害性
    - 5. 1. 1 PCB の用途, 物性及び有害性
    - 5. 1. 2 参考文献

- 5. 2 MP に吸着した PCB の分析法の検討
  - 5. 2. 1 方法
    - 5. 2. 1. 1 対象物質及び試薬等
    - 5. 2. 1. 2 定量方法
    - 5. 2. 1. 3 前処理方法
    - 5. 2. 1. 4 硫酸シリカゲルカラムクロマトによるクリーンアップ操作
    - 5. 2. 1. 5 スルホキシドカラムクロマトによるクリーンアップ操作
  - 5. 2. 2 結果及び考察
    - 5. 2. 2. 1 定量下限値
    - 5. 2. 2. 2 ヘキサン浸漬抽出の回数
    - 5. 2. 2. 3 各カラムクロマト操作の添加回収試験
    - 5. 2. 2. 4 海岸漂着 MP の分析におけるサロゲート回収率
    - 5. 2. 2. 5 クリーンアップ操作の有無の比較
    - 5. 2. 2. 6 クリーンアップ操作の省略
  - 5. 2. 3 参考文献
  
- 5. 3 相模湾漂着 MP に吸着した PCB の実態
  - 5. 3. 1 調査地点及び MP 採取方法
  - 5. 3. 2 材質判別方法及び試料 MP
  - 5. 3. 3 結果及び考察
    - 5. 3. 3. 1 海岸漂着 MP の PCB 吸着量
    - 5. 3. 3. 2 海岸漂着 MP に吸着した PCB の発生源
    - 5. 3. 3. 3 各発生源の寄与率
    - 5. 3. 3. 4 MP による PCB 汚染リスク
  - 5. 3. 4 参考文献

## 6 まとめ

謝辞

## 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 5mm 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やスクラブ剤としてパーソナルケア製品に添加されるマイクロビーズなどの一次 MP と、プラスチック製品や化学繊維等がごみ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 に大別されるが、いずれもその原料は石油である。そのため、残留性有機汚染物質を吸着しやすいという特性を持ち、海洋中の 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<sup>2,4)</sup>にされ、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 汚染が拡大している<sup>7)</sup>とする指摘もある。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>8)</sup>と見積もられている。こうした状況を背景に、2015 年の G7 エルマウサミット、2017 年の G7 ボローニャ環境大臣会合等において、MP 削減に資する研究の推進等が国際的に合意され、海外ではマイクロビーズの化粧品使用の禁止 (米, 2015 年) や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。こうした動きを背景に、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にむけた検討の開始など、国内でも削減に向けた取組が始まった。また、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>9)</sup>ことが報告されている。地域の特性に応じた国内対策を講じるには、まず、地域の MP 排出実態を把握することが必要である。

県においても、「SDGs 未来都市 神奈川」の一つの政策として 2018 年 9 月に「かながわプラごみゼロ宣言」を行い、MP 問題への対応を重要な課題として位置づけている。また、県議会からも調査研究が要望されている。

本研究では、MP の実態把握及び由来と発生源対策のため、①海岸における漂着状況、②MP の河川の流下状況、③MP の化学物質吸着状況、④市街地 (工業団地を含む) に由来する MP の河川への流出状況の調査に取り組むこととした。本中間報告書では、2017 年度から 2018 年度までの調査で実施した、「相模湾漂着 MP の漂着量、材質及び形態」、「河川を流下する MP の漂着量、材質及び形態」、「MP に吸着した有機フッ素化合物の分析法」、「相模湾漂着 MP 及び河川を流下する MP に吸着した有機フッ素化合物の実態」及び「相模湾漂着 MP に吸着した PCB の実態」について調査した結果を報告する。

## 参考文献

- 1) 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) Mato, Y. , Isobe, T. , Takada, H. , Kanehiro, H. , Ohtake, C. , Kaminuma, T. : Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment, Environ. Sci. Technol., 35 (2) , 318-324 (2001)

- 3) Endo, S. , Takizawa, R. , Okda, K. , Tahada, H. , Chiba, K. , Kanehiro, H. , Ogi, H. , Yamashita, R. , Date, T. : Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences, *Mar. Pollut. Bull.*, 50 (10) 1103-1114 (2005)
- 4) Ogata, Y. , Takada, H. , Mizukawa, K. , Hirai, H. , Iwasa, S. , Endo, S. , Mato, Y. , Saha, M. , Okuda, K. , Nakashima, A. , Murakami, M. , Zurcher, N. , Booyatumanondo, R. , Zakaria, M. P. , Le, Q. D. , Gordon, M. , Miguez, C. , Siziki, S. , Moore, C. , Karapanagioti, H. K. , Weerts, S. , McClurg, T. , Burres, E. , Smith, W. , Van Velkenburg, M. , Lang, J. S. , Lang, R. C. , Laursen, D. , Danner, B. , Stewardson, N. , Tompson, 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 (10) 1437-1446 (2009)
- 5) Rochman C. M., Tahir A., Williams S. L., Baxa D. V., Lam R., Miller J. T., Teh F. C., Werorilangi S., Teh S. J. : Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Sci. Rep.*, 5 (24 Sep.) 14340 (2015)
- 6) Tanaka K., Takada H. : Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters. *Sci. Rep.*, 6 (30 Sep.) 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. *日本生態学会誌*, 66 (1) 51-68 (2016)
- 8) Eriksen, M. , Lebreton, L. C. M. , Carson, H. S. , Thiel, M. , Moore, C. J. , Borerro, J. C. , Galgani, F. , Ryan, P. G. : Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighting over 250,000 Tons Afloat at Sea, *PLoS ONE*, 9 (10 Dec.) e111913 (2014)
- 9) 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 (4) , I1225-I1230 (2017)

(担当 : 三島, 池貝)

## 2 相模湾漂着 MP の漂着量、材質及び形態

本稿は、“海岸漂着量の評価のためのマイクロプラスチック採取方法”（全国環境研会誌 vol.42 No.4, 54-59, (2017)）を再構成したものである。

### 2. 1 海岸漂着量の評価のための MP 採取方法の確立

本研究で対象とする相模湾内の MP の存在状況を把握するには、漂流する MP を直接採取し評価することが基本であるが、湾内の分布状況を直接反映する海浜の漂着量を調べる方法も有効と考えられる。漂着量は、漂流量に比べて調査に係る労力が比較的少なくすむメリットがある。湾に面する複数の海浜の漂着量が比較できれば、湾内の分布状況を推定する手がかりになると考えられる。しかし、そのための試料採取法として確立されたものはない。

MP のうちペレットについては、相模湾及び東京湾を対象に漂着量を調査した報告<sup>2, 3)</sup>があり、これによると、漂着量は海浜によって大きく異なる<sup>2)</sup>が、漂着が確認される海浜ではペレットは満潮線上に帯状に分布し<sup>2, 3)</sup>、海藻等の海洋ごみ近傍に集中的に漂着する<sup>2)</sup>ことが確認されている。一方、満潮線より陸側の潮上帯で MP を採取した報告も少なくない<sup>4)</sup>。

そこで、本研究では海浜を構成する満潮線と潮上帯の 2 つの部位を対象に調査を行い、MP の漂着量を地域間で比較する手法について検討した。

#### 2. 1. 1 方法

##### 2. 1. 1. 1 採取点の設定

栗山ら<sup>3)</sup>は海浜におけるペレットの分布調査の採取点として、満潮線上にペレットが多く集積している場所を選定している。この方法は、目視による漂着物の多寡を判断基準としていることから、集積度の高い部分の漂着量が把握できる。これを最大ベースの調査とする。一方、平均的な漂着量を把握するならば、採取点選定における恣意性を排除し、海浜の構造によって一意的に決まる場所を採取点に選ぶ方法が考えられる。これを平均ベースの調査とする。どちらの調査法がより MP の漂着状況を適正に評価できるか調べるため、次のとおり採取点を設定した。各部位の採取点数は、トリプリケート測定を前提として 3 とした。

まず、最大ベースの採取点については、漂着状況を目視により確認し、満潮線及び潮上帯において MP を含む漂着物が多い部分をそれぞれ任意に 3 点選び、採取点とした（満潮線；Tmax1~3, 潮上帯；Smax1~3）。このとき、局所的な海浜流系の影響を受けないよう隣り合う採取点の間隔を 10 m 以上離れた。

次に、平均ベースの採取点は、図 2.1.1 に示すように設定した。海岸の両端からそれぞれ 10%分を除外した満潮線を三等分し、この 3 個の線分の中点を満潮線の採取点とした（Tave1~3）。各採取点から海浜境界方向に引いた垂線と、満潮線の右側の端及び海浜境界の左側の端を結んだ直線との交点を潮上帯の採取点とした（Save1~3）。

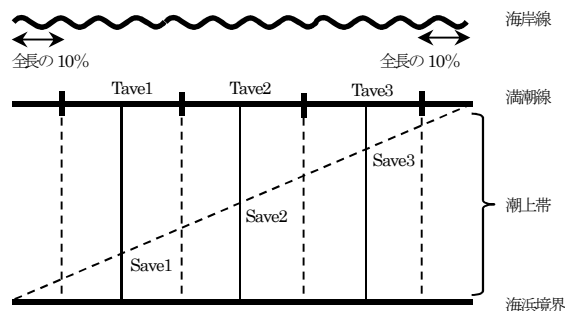


図 2.1.1 平均ベースの採取位置

### 2. 1. 1. 2 対象海浜及び試料採取日時

試料を採取した海浜は、横須賀市久里浜、平塚市唐ヶ原、藤沢市鵠沼の海浜であり、位置を図 2.1.2 に示す。久里浜海岸は、東京湾湾口部の内湾地形内にあり、平作川右岸側に河口と久里浜港に挟まれ形成されている小規模な砂浜であり、海岸線と海浜境界の道路擁壁との距離は約 20m である。唐ヶ原海岸は、神奈川県南側に弧を描く相模湾海浜のほぼ中央に位置し、金目川右岸側に形成された比較的規模の大きい砂浜であり、海岸線と海浜境界の防潮堤との距離は約 80m である。鵠沼海浜は、相模湾の中央よりやや東寄り、唐ヶ原から約 12km 東にあり、引地川右岸側に形成された比較的規模の大きい砂浜であり、海岸線と海岸境界の砂防林との距離は約 80m である。

平均ベースの試料採取は、2016 年 11 月 29 日に久里浜海岸（採取時潮位 90cm）及び唐ヶ原海岸（同 130cm）で行った。このとき唐ヶ原海岸ではほとんど MP が採取ができなかったため、最大ベースの試料採取は唐ヶ原海岸に替えて鵠沼海岸で行うこととし、2017 年 5 月 9 日に鵠沼海岸の満潮線（同 10 cm）、5 月 25 日に潮上帯（同 130 cm）、5 月 25 日に久里浜海岸の満潮線及び潮上帯（同 10 cm）で行った。

### 2. 1. 1. 3 採取方法

MP は海面近くに浮遊するものが潮汐や波の作用で海浜に打ち上げられ、さらにそれが暴風等の作用で吹き飛ばされるので、MP は通常は砂の表面に存在する。そこで、採取点に正方区画を設定し、区画内の砂を表面から深さ約 3 cm 削り取りとり、MP 分離用の砂試料とした。後述する MP 分離工程の作業量を勘案し、砂試料の体積が 5,000 cm<sup>3</sup> 程度となるようにするため、方形区画の一辺を 40 cm とした。満潮線に打ち上げられている海藻等の帯状の漂着物の幅は概ねこの正方区画に収まったことから、採取区画のサイズとして適正と判断した。採取時には、その場でメッシュサイズ 4.75 mm のふるいにかけた。この工程では、短軸長さ 4.75 mm 未満かつ長軸長さがそれ以上のプラスチック片も砂試料に含まれることになる。MP のサイズを定義した GESAMP では、現場測定の困難性を踏まえ MP を微小プラスチックとして広く捉えることを推奨している<sup>1)</sup>ことから、こうしたプラスチック片も MP として扱った。

ふるい分けした砂試料は試験室に持ち帰り、砂が湿っている場合は無人の試験室内でろ紙に広げて風乾した。乾燥させた砂試料は、体積及び重量を計測した。

### 2. 1. 1. 4 分離方法

砂試料からの MP の分離は、比重選別、ろ過、ふるい分け、目視選別の 4 種の手法のいずれかあるいはこれらを組み合わせて行われる<sup>4)</sup>ことが多い。本研究では水による比重選別、ふるい分け及び目視選別を組み合わせで分離した。まず、風乾した砂試料をメッシュサイズ

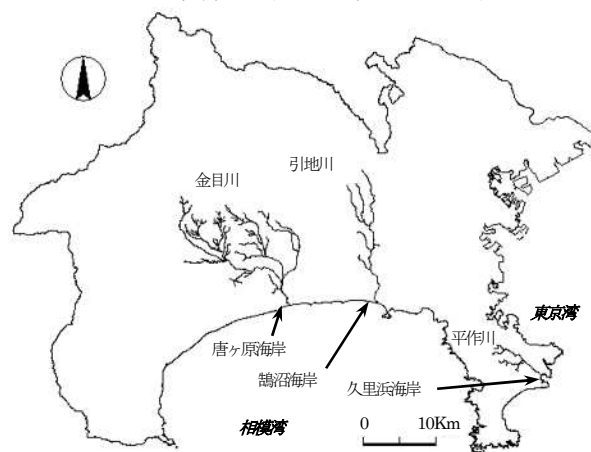


図 2.1.2 対象海浜位置



0.84 mm のふるいにかけて、残留物及び通過物のなかから MP と思われるものをピンセットで採取し、シャーレに移し入れた。この工程では、比重選別で除外される比重の大きな MP も含まれる。残留物及び通過物はそれぞれ 500 mL ビーカーに入れ、3~4 倍量の水道水を加え、スパーテルで泡立たないよう攪拌し、砂表面に付着した微細な MP を水面に浮かせ、ピンセットで採取し、前述のシャーレに移し入れた。この工程で分離できる MP は比重が水より小さなものに限られる。攪拌操作は水面に浮遊物が確認されなくなるまで繰り返した。初回の分離操作で水面に泡立ちが発生した場合は、泡を含む上澄みを少量ずつシャーレに分散させ、泡と MP を分離させてピンセットで採取した。分離した MP は、デシケータ内において室温で乾燥させた。以上の分離方法は、分離の判断が最終的に目視によることになるため、100  $\mu\text{m}$  程度以下の MP は採取することはできない。

#### 2. 1. 1. 5 材質判別方法

分離した MP は、OLYMPUS 製実体顕微鏡 SZ61 を使用し、分離した MP を 1 個ずつ顕鏡して形状と色を分類し、粒径として長軸長さを計測して写真撮影した。なお、形状は、ペレット (円盤)、ペレット (円筒)、球、角、棒、板、繊維、フィルム、フォーム、不定形の 10 種に区分し、繊維及び棒の場合は軸径も計測した。サイズを測定した MP は、赤外吸収スペクトルを測定してその材質を判別した。測定は、日本分光製赤外分光光度計 FT/IR-4600 (TGS 検出器) を用いた ATR 法、サイズが小さい場合には同装置に赤外顕微鏡 Irtron  $\mu$ IRT-1000 (MCT 検出器) を装着した顕微反射法を併用した。材質を判定した MP は材質ごとに分けて採取区画別の総量として重量を測定した。

#### 2. 1. 1. 6 測定結果評価の視点

満潮線上の MP は潮汐と波の作用で容易に海中に戻るが、潮上帯の MP は海中に戻ることはほとんどないと考えられるため、漂着物としての MP の性格は異なる。Isobe *et al.*<sup>5)</sup>によれば、near-shore trapping によって繰り返される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。この作用は潮上帯上の MP には働かないため、MP 生成の場である満潮線上の MP の方が海洋生態系に及ぼす影響がより大きいといえる。したがって、本研究では満潮線の MP 漂着量を地域間比較することに主眼を置いた。

Isobe *et al.*<sup>5)</sup>は、粒径別 MP 数ヒストグラムを用いて海洋中の漂流 MP の地域間比較を行っている。本研究もこの方法に準じ、粒径別 MP 数ヒストグラムにより漂着量の地域間比較を行うことを前提に結果の評価を行った。

### 2. 1. 2 結果と考察

#### 2. 1. 2. 1 最大ベースと平均ベースの採取状況の比較

採取点ごとの MP 個数、粒径、MP 重量の測定結果を表 2.1.1 に示す。唐ヶ原海岸では最初の平均ベースの調査で MP がほとんど採取できなかったことから、最大ベースの調査は同海岸に替えて鶴沼海岸で実施した。MP の材質は、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、発泡ポリスチレン (PS) が主体であったため、それぞれの個数及び重量を表示した。「その他」に区分された材質のうち主なも

のは、PET を含むポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリアミドなどであった。2,850 ~3,000 cm<sup>-1</sup> 付近に C-H 伸縮の明瞭な吸収があるため MP としてのものの材質が半別できなかったものが全部で 12 個あり、これらも「その他」に計上した。

粒径別 MP 数ヒストグラムを作成するには最低でも MP の総数が 20 個程度以上となるが、平均及び最大ベースの双方の調査を行った久里浜海岸の結果を見ると、平均ベースの採取ではこの条件を満たさない採取点が満潮線で 2 地点あった。採取 MP 数を増やすには、採取区画の面積を増やせばよいが、漂着物の分布幅を超えた採取区画では得られる分布密度に誤差を生ずる可能性が大きく、採取後の分離工程の労力が增大するため、現実的ではない。久里浜海岸の満潮線 3 地点のデータから MP 総数の変動係数を求めると、平均ベースでは 93 %であったのに対し、最大ベースでは 17 %であった。MP は満潮線上に均質に分布しているわけではないため、平均ベースの方が MP の偏在の影響を大きく受けると考えられる。これらのことから、ばらつきの少ない最大ベースの調査の方が海浜の MP 漂着量の推定値として適当と考えられる。

## 2. 1. 2. 2 採取点数の比較

部位ごとの漂着量を把握するのに必要な採取点数を検討するため、最大ベースの測定結果を用いて、3 地点混合、任意の 2 地点混合及び 1 地点単独の各ケースにおける MP 総数に対する 1 mm 刻みの粒径別 MP 数の比率を算出した。最も信頼性の高い 3 点混合について 95%信頼区間を算出し、これを他のケースの比率と比較した結果を表 2.1.2 に示す。

表 2.1.1 採取点別の MP 個数、平均長径、材質別重量

対象海浜	採取点	個数 (個)					平均長軸長さ (mm)	材質別重量 (mg)				
		PE	PP	PS	その他	計		PE	PP	PS	その他	
平均ベース												
久里浜	満潮線	Tave1 ※	1	0	1	1	3	2.0±1.0	0.2	-	-	5.6
"	"	Tave2	3	1	66	0	70	3.4±2.1	8.4	90.8	22.6	-
"	"	Tave3 ※	2	0	9	8	19	3.2±1.6	0.9	-	6.0	18.7
"	潮上帯	Save1	4	10	13	3	30	3.1±2.8	33.8	48.2	6.4	0.7
"	"	Save2	2	5	32	2	41	2.7±2.0	0.7	82.9	6.8	0.3
"	"	Save3	5	2	15	1	23	4.0±3.7	26.9	17.7	14.5	15.5
唐ヶ原	満潮線	Tave1 ※	0	0	1	2	3	4.4±2.7	-	-	-	26.6
"	"	Tave2 ※	1	0	0	1	2	8.7±4.3	2.2	-	-	172.1
"	"	Tave3 ※	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
"	潮上帯	Save1 ※	0	0	5	0	5	1.3±0.3	-	-	0.3	-
"	"	Save2 ※	1	2	8	0	11	2.5±2.7	11.4	132.7	0.9	-
"	"	Save3 ※	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
最大ベース												
鶴沼	満潮線	Tmax1	14	24	22	4	64	3.1±2.7	76.7	71.4	3.1	8.1
"	"	Tmax2	28	33	11	0	72	3.0±1.8	169.6	67.9	1.5	-
"	"	Tmax3	47	38	74	5	164	3.0±1.7	161.4	133.3	52.0	1.9
"	潮上帯	Smax1	44	48	8	4	104	3.5±2.3	479.7	306.9	2.2	15.7
"	"	Smax2	59	63	2	8	132	4.3±2.3	1, 208.4	990.3	0.7	0.9
"	"	Smax3	43	51	32	1	127	3.5±2.3	566.6	498.0	5.9	-
久里浜	満潮線	Tmax1	15	12	148	14	189	3.3±2.4	58.8	147.0	74.6	1.7
"	"	Tmax2	10	9	178	8	205	2.7±1.9	32.4	92.4	74.0	2.3
"	"	Tmax3	25	19	222	10	276	2.5±2.0	70.5	107.0	49.7	27.5
"	潮上帯	Smax1	15	17	69	5	106	3.2±2.7	353.5	163.2	49.5	1.4
"	"	Smax2	11	12	45	5	73	3.8±2.8	86.9	184.2	82.8	3.7
"	"	Smax3	7	13	15	3	38	3.2±3.0	104.0	265.3	2.5	0.1

注) 個数は採取区画 0.16m<sup>2</sup> 当たりの数であり、総個数が 20 個未満の採取点には「※」印を付した。平均長軸長さは平均値±標準偏差の形式で表示した。個数が 0 または測定不能の場合に材質別重量を「-」で表示した。

表 2.1.2 粒径別比率比較結果

長軸長さ (mm)	満潮線									潮上帯							
	3地点混合 95%信頼限界			2地点混合			1地点単独			3地点混合95% 信頼限界		2地点混合			1地点単独		
	下限値	上限値		Tmax 1&2	Tmax 1&3	Tmax 2&3	Tmax 1	Tmax 2	Tmax 3	下限値	上限値	Smax 1&2	Smax 1&3	Smax 2&3	Smax 1	Smax 2	Smax 3
久里浜																	
<1	0.037	0.071	0.061	0.052	0.050	0.063	0.059	0.043	0.073	0.158	0.112	0.125	0.108	0.123	0.096	0.132	
1~2	0.389	0.464	0.376※	0.434	0.462	0.339※	0.410	0.500※	0.174	0.286	0.218	0.264	0.207	0.255	0.164※	0.289※	
2~3	0.117	0.170	0.147	0.140	0.143	0.143	0.151	0.138	0.174	0.286	0.246	0.208	0.234	0.226	0.274	0.158※	
3~4	0.129	0.184	0.162	0.153	0.156	0.159	0.166	0.149	0.092	0.184	0.134	0.132	0.153	0.123	0.151	0.158	
4~5	0.076	0.121	0.112	0.097	0.089	0.122※	0.102	0.080	0.065	0.147	0.095	0.111	0.117	0.094	0.096	0.158※	
≧5	0.096	0.146	0.142	0.125	0.100	0.175※	0.112	0.091	0.129	0.231	0.196	0.160	0.180	0.179	0.219	0.105※	
鵜沼																	
<1	0.077	0.149	0.140	0.110	0.102	0.156※	0.125	0.091	0.097	0.167	0.110	0.152	0.135	0.125	0.098	0.173※	
1~2	0.170	0.263	0.221	0.228	0.203	0.266※	0.181	0.213	0.083	0.149	0.106	0.134	0.108	0.135	0.083	0.134	
2~3	0.189	0.285	0.206	0.237	0.254	0.172※	0.236	0.262	0.073	0.136	0.093	0.134	0.089	0.144	0.053※	0.126	
3~4	0.176	0.270	0.199	0.219	0.242	0.156※	0.236	0.244	0.150	0.230	0.182	0.199	0.189	0.192※	0.174	0.205	
4~5	0.063	0.130	0.096	0.105	0.089	0.125	0.069	0.098	0.198	0.287	0.284	0.208	0.236	0.260	0.303※	0.165※	
≧5	0.077	0.149	0.140	0.101	0.110	0.125	0.153	0.091	0.173	0.257	0.225	0.173	0.243	0.144※	0.288※	0.197	

注) 95%信頼限界を外れた数値には「※」を付した。

1地点単独では、比率が3地点混合の95%信頼区間から外れる粒径が満潮線で両海浜合わせて8階級、潮上帯では10階級あった。一方、任意の2地点混合の場合の比率は、久里浜海岸の1mm以上2mm未満の粒径階級が下限値をわずかに下回った以外は3地点混合の95%信頼区間に含まれていた。これらのことから、3地点混合と任意の2地点混合の粒径別比率はほぼ同じとみなすことができ、2地点以上の採取点を設定しその平均を求めることにより、各部位の粒径別MP数は適正に算出できると考えられる。

### 2. 1. 2. 3 採取方法の検証

上記の手法の有効性を検証するため、久里浜海岸と鵜沼海岸のMP漂着量を評価した。各海浜の満潮線及び潮上帯の3点の平均として粒径別MP分布個数ヒストグラム及び形態と材質の構成を比較した。1次MPのペレットと球以外は二次MPの破片として合算した。

#### (1) 満潮線のMP漂着状況

満潮線の久里浜海岸の結果を図2.1.3、鵜沼海岸の結果を図2.1.4に示す。MPの総数は、久里浜海岸が1,400個/m<sup>2</sup>で、鵜沼海岸の630個/m<sup>2</sup>に対して2.2倍多かった。久里浜海岸のMPの粒径は1mm以上2mm未満の階級が飛び抜けて多く、全体の43%を占めたのに対し、鵜沼海岸では1mm以上4mm以下のMPがほぼ均等に分布しており、久里浜海岸の方がMPのサイズが小さい傾向が見られた。久里浜海岸のMPの材質は大部分がPSでその構成比は82%、他の材質はごく少なかった。一方、鵜沼海岸のMPの材質はPEが30%、PPが32%、PSが36%であり、主要材質がほぼ均等に分布していた。形態は両海岸とも大部分が破片であったが、1次MPの構成比には違いが見られた。久里浜海岸では球が全体の28%を占め、これはほとんどすべてがPSであった。ペレットはほとんど漂着が見られない状況であった。これに対し、鵜沼海岸は久里浜海岸に比べるとペレットが比較的多く分布しており、材質は90%がPEであった。

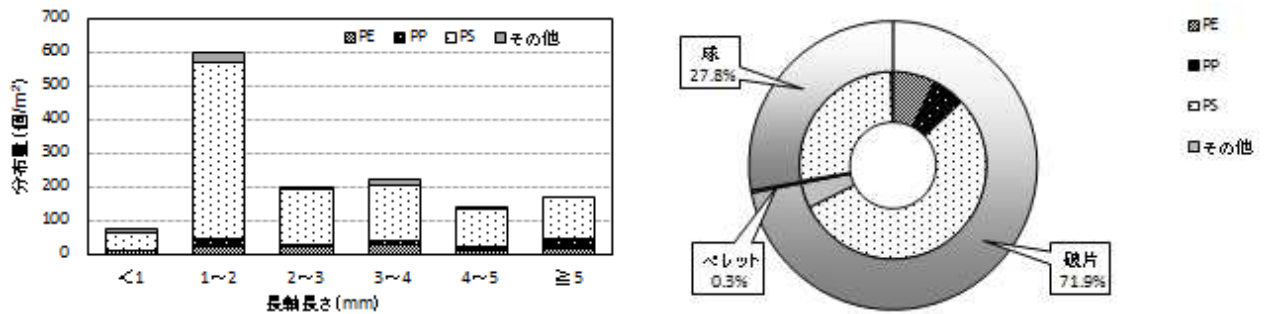


図 2.1.3 久里浜海岸満潮線の粒径別 MP 分布と形態材質構成

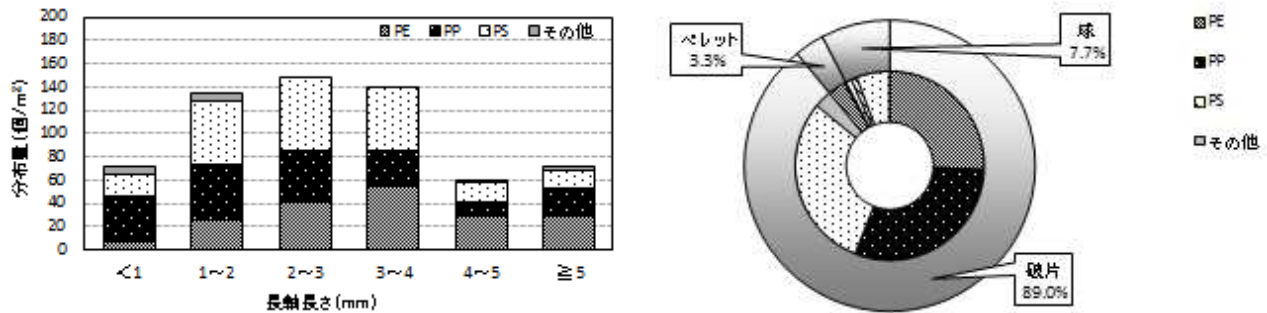


図 2.1.4 鶴沼海岸満潮線の粒径別 MP 分布と形態材質構成

(2) 潮上帯の MP 分布状況

潮上帯についての久里浜海岸の結果を図 2.1.5、鶴沼海岸の結果を図 2.1.6 に示す。潮上帯の MP は、満潮線上の MP に由来するものと考えられるため、同一海浜における満潮線と潮上帯の分布を比較した。

久里浜海岸については、MP 総数が 450 個/m<sup>2</sup> で、満潮線の 32 % しか存在していなかった。粒径は、満潮線では 1 mm 以上 2 mm 未満の階級の比率が 43 % から 23 % に減少し、2 mm 以上の MP の比率が増加した。材質は満潮線と同様に PS が優勢で全体の 60 % を占めたが、満潮線に比べると他の材質の比率が高かった。1 次 MP の構成比も満潮線と異なり、球が満潮線の 1/7 の 4 % に減少し、かわりに満潮線にはほとんどなかったペレットが見つかった。

鶴沼海岸の MP 総数は満潮線より 1.2 倍多く 760 個/m<sup>2</sup> であり、久里浜海岸とは逆の傾向を示した。粒径は久里浜海岸と同様にサイズの大きいものの比率が高くなり、満潮線では全体の 10 % しかなかった 4 mm 以上 5 mm 未満の MP の比率が 24 % に増加していた。また、満潮線では 36 % あった PS は 1/3 の 12 % に減少し、その分 PE と PP の比率が増加した。1 次 MP の構成は、球が減少し、ペレットが増加する傾向は久里浜海岸と同じであったが、ペレットの増加が顕著であり、個数で約 10 倍の量が存在していた。

両海岸の傾向から潮上帯に分布する MP の特徴を列挙すると、満潮線に比べて大きなサイズの MP の分布量が増加すること、PS の比率が減少すること、1 次 MP の球の比率が減少しペレットの比率が増加することが共通点として挙げられる。相違点は MP 総数であり、久里浜海岸では満潮線の方が多く、鶴沼海岸ではその逆であった。この違いの理由の一つとして、海浜構造の違いが影響していることが考えられる。小規模な久里浜海岸は潮上帯の幅も狭く、海浜境界までほぼ平らな浜となってい

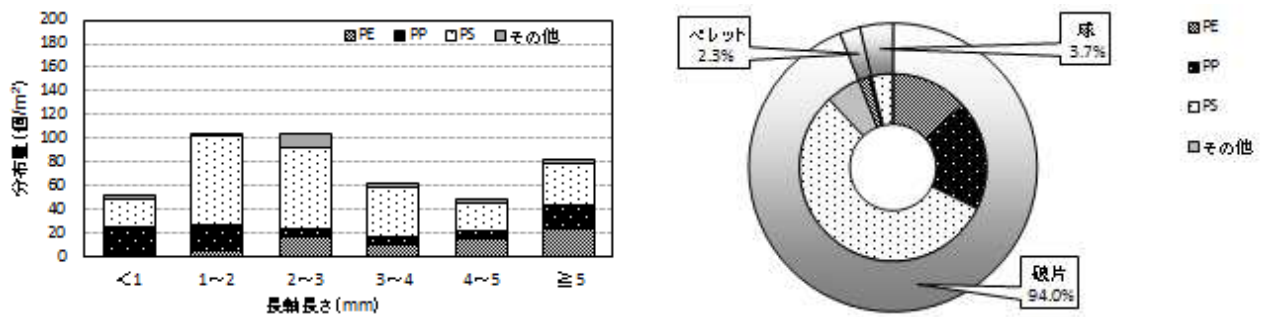


図 2.1.5 久里浜海岸潮上帯の粒径別 MP 分布と形態材質構成

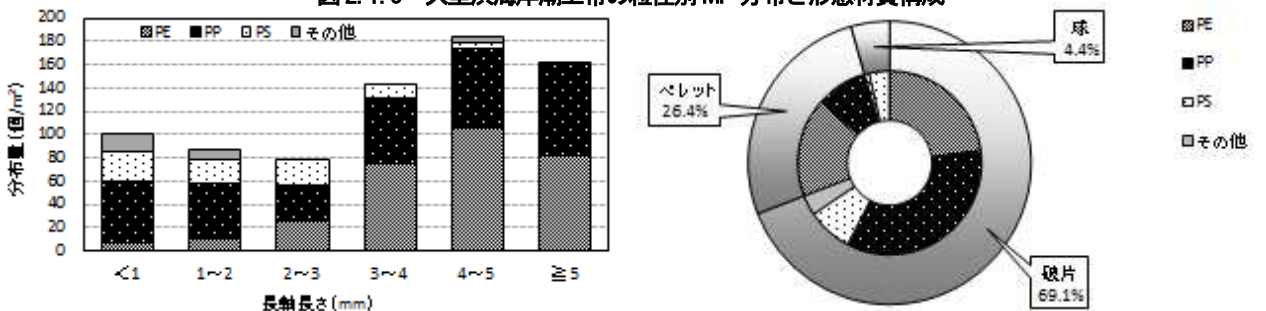


図 2.1.6 鶴沼海岸潮上帯の粒径別 MP 分布と形態材質構成

る。これに対し、鶴沼海岸は潮上帯の海浜境界付近には砂丘帯が発達しており、起伏が大きい。この砂丘帯の斜面の一部にペレットが多く分布しているのが目視確認できる。満潮線の MP が内陸側に吹き寄せられるとき、鶴沼海岸ではこの地形の影響により MP が吹き溜まりやすい場所ができる。久里浜海岸ではこのような場所がないため、海浜の外側の市街地に MP が吹き飛ばされていることが考えられる。

### (3) 検証結果の評価

(1) 及び (2) から、最大ベースの採取法により 2 点以上の区画から得られたデータを平均することにより、海岸間の MP 存在状況の違いを明確に把握することが可能と考えられる。そこで、これ以後の調査ではこの方法により試料採取を行うこととした。

### 2. 1. 3 参考文献

- GESMAP : Reports and Studies 90 "Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: a Global Assessment", 14-29, International Marine Organization, London (2015)
- 山口晴幸 : 大量漂着するレジンペレットによる海岸汚染—相模湾・東京湾沿岸域の実態—, 土木学会誌, 83 (11), 48-50 (1998)
- 栗山雄司, 小西和美, 兼広春之, 大竹千代子, 神沼二真, 間藤ゆき枝, 高田秀重, 小島あずさ : 東京湾ならびに相模湾におけるレジンペレットによる海域汚染の実態とその起源, 日本水産学会誌, 68(2), 164-171 (2002)
- Hidalgo-Ruz H., Gutow L., Thompson R. C., Thiel M.: Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, Environ. Sci. Technol., 46(6),

3060-3075 (2012)

- 5) Isobe A., Kubo K., Tamura Y., Kako S., Nakashima E., Fujii N. : Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters, Mar. Pollut. Bull.,89, 324-330 (2014)

(担当 : 池貝)

## 2. 2 相模湾漂着MPの漂着量、材質及び形態調査

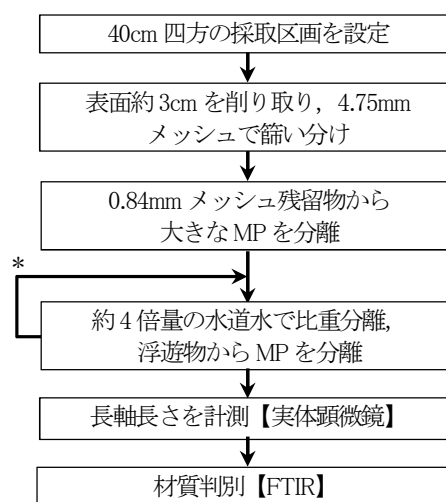
本稿は、“相模湾沿岸域のマイクロプラスチック漂着特性”（神奈川県環境科学センター研究報告 vol.41, 1-10, (2018)）に加筆、再構成したものである。

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>1)</sup>ことが報告されている。海域に流出するMPの特徴は内陸に存在する発生源の種類や分布状況によって変動すると推測されるため、沿岸域のローカルなMP汚染状況を把握することが必要である。そこで、沿岸のMP汚染状況を把握しMPの発生源対策に資する情報を獲得することを目的に、海岸に分布する漂着MPの調査を行った。

### 2. 2. 1 調査地点及び調査時期



図 2.2.1 調査地点図



\* 浮遊物がなくなるまで繰り返す。

図 2.2.2 MP分離分析手順

表 2.2.1 調査地点一覧

海岸名	近傍河川	浜幅	試料採取日
逗子 (逗子市)	田越川	50m	春;2017.5/25
			春;2017.5/22 <sup>□</sup>
鵠沼 (藤沢市)	引地川	80m	春;2017.5/9 <sup>□</sup> , 5/25 <sup>■</sup>
			秋;2017.9/22
			冬;2018.1/17 <sup>□</sup>
高浜台 (平塚市)	相模川	80m	春;2018.5/22 <sup>□</sup>
			春;2017.5/31
			秋;2017.9/22
			冬;2018.1/30 <sup>□</sup>
山王網一色 (小田原市)	酒匂川	120m	春;2018.5/25 <sup>□</sup>
			春;2017.5/31
			冬;2018.2/14 <sup>□</sup>
久里浜 (横須賀市)	平作川	20m	春;2018.5/25 <sup>□</sup>
			春;2017.5/25
			春;2018.4/24 <sup>□</sup>

\* 試料採取日の印は、<sup>□</sup>が満潮線のみ、<sup>■</sup>が潮上帯のみ、無印が満潮線・潮上帯ともに採取したことを示す。

MP 細片化の劣化反応は主に砂浜上で進行する<sup>2)</sup>ことから、本研究では砂浜海岸を対象に調査地点を選定した。相模湾は三浦半島の城ヶ島から真鶴岬まで約 80km の海岸線を持ち、三浦半島の基部から西側に向けて比較的大きな砂浜海岸がある。その中から地点間の距離及び近傍の流入河川の位置を勘案し、東から逗子海岸（逗子市）、鵠沼海岸（藤沢市）、高浜台海岸（平塚市）及び山王網一色海岸（小田原市）の 4 地点、さらに比較のため東京湾側の久里浜海岸（横須賀市）を調査地点に選定した（表 2.2.1 及び図 2.2.1）。相模湾では、黒潮分派流の一部が三浦半島の西岸を反時計回りに回るため<sup>3)</sup>、その影響を考慮し試料採取点は近傍の流入河川の右岸側に設定した。

調査は、2017年5月～2018年5月に観光客の影響のない春、秋、冬に計4期にわたり実施した(表2.2.1)。秋期の調査は、出水期における年間最大と考えられる漂着状況を把握するため、2017年台風18号が上陸し関東地方に最も接近した日(9月18日)の4日後に行った。採取日は海岸清掃が行われる前であり、台風による漂着の状態を十分に保存していると考えられる。これ以外の試料採取日は、前10日間に平均風速10 m/s超、時間雨量10 mm超の強風、強雨がない日を選んだ。

## 2. 2. 2 試料採取, MP分離及び分析方法

湾内に流出する砂浜上のMPは、潮汐と波の影響が直接及び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。試料採取は、「2. 1 海岸漂着量の評価のためのMP採取方法の確立」で確立した手法に基づき、満潮線上の漂着物の多い部位を目視で2点選び、そこに採取区画を設定し、表面の砂をすくい取り、4.75 mmメッシュのふるい通過物を試料とする方法を用いた。なお、試料採取点は、局所的な海浜流系の影響を受けないよう50 m以上離れた。

採取した試料は実験室に持ち帰り、「2. 1. 1. 4 分離方法」に示した方法で分離を行い、「2. 1. 1. 5 材質判別方法」に示した方法で分析した。一連の手順を図2.2.2にフローとして示す。

分離工程におけるMPの判別は目視によるため、分離できたのは概ね0.3 mm以上のMPとなった。これは、プランクトンネットを用いた漂流MP調査<sup>4, 5)</sup>の対象サイズ範囲とも整合している。なお、マイクロビーズのサイズは平均が0.254 mm<sup>6)</sup>であるため、この分離法では分離できない。パーソナルケア製品に添加されるマイクロビーズの材質はポリエチレン(PE)であるが<sup>6)</sup>、4期の調査で分離できたビーズ状のPEは、'18春に採取された高浜台の1個(粒径810 μm)及び鶴沼の1個(同850 μm)のみであった。サイズから判断して、これらの由来はパーソナルケア製品ではないと考えられた。

## 2. 2. 3 結果及び考察

4期の試料採取により、特徴的な形態を有する3種のMPの漂着が複数の海岸で確認された。その形態から、このうち2種は一次MP、残る1種が二次MPであった。これらは、形態的特徴から由来の推定が可能と考えられたため、その探索を行った。また、過去に行われた調査<sup>7)</sup>でも漂着が確認されている樹脂ペレットが今回の調査でも確認されたことから、これを含めて漂着特性を検討した。

### 2. 2. 3. 1 微小ポリスチレン小球

粒径0.8～1.5 mm程度のPS球(図2.2.3)の漂着が逗子を除く4地点で確認された。その形状から、発生源はビーズクッションの封入材(図2.2.4)であり、製造工程からの漏出ではなく、製品の廃棄時に封入材が環境中に漏出し、河川や雨水側溝を通じて海域に到達した一次MPと推定された<sup>7)</sup>。PS球の4期分の漂着状況を図2.2.5に示す。

山王網一色と久里浜では、'17春(2017年春期を表す。以下同じ。)にPS球が大量に漂着しているのが確認されたが、'18春は大幅に減少し、山王網一色では'17春の9%、久里浜では6%となった。一方、鶴沼では'18春は前年同時期の約7倍に増加した。これらのケースでは、全MPに占めるPS球の比が他の時期と比べて特異的に高かった。この特徴から、PS球の漂着は不定期に発生する封入材



の漏出の影響を強く受けており、漏出後に一時的に漂着量が大きく増加するが、次第に沖合に流出して漂着量が減少し、大量漂着の影響は減衰すると考えられた。PS 球はサイズが小さく、near-shore trapping<sup>8)</sup>の作用が強く働かないため、河川等から海域に出た後に一度は海岸に漂着するものの、比較的短時間のうちに沖合に運ばれたと考えられた。

高浜台では全期間を通じて全 MP に占める PS 球の比がほぼ一定していた。'17 年秋は漂着量が多かったが、これは台風直後で全 MP の漂着量が春の約 3 倍に増加し、PS 球の漂着量も同じ割合で増加したことによるものと考えられた。'17 年秋の高浜台の漂着量は大量漂着によるものではなく、他の時期と同様に大量漂着の影響が減衰した状態にあたりと考えられた。

### 2. 2. 3. 2 中空球状 MP

'18 春の山王網一色において、図 2.2.6 に示す中空球状 MP の大量漂着が確認された。その材質は、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) 又はポリエーテルウレタン (Polyurethane) のいずれかであった。量のごくわずかながら球体の形状を保持したものがあつたため、もとの製品の形状は球体と考えられたが、大部分は内容物を放出したために、図 2.2.6 に示したように空気が抜けてつぶれたボールのような形状を呈していた。しかし、破碎した形跡が見られないため、一次 MP と判別した。その形状から、この MP は樹脂系被覆肥料の被膜殻と推定し、神奈川県農業技術センターの協力によりこれを確認した。

この MP の'18 春の 5 地点の漂着状況を図 2.2.7 に示す。高浜台でも漂着は確認されたが、その量は山王網一色のわずか 2% であつた。逗子と久里浜では漂着が確認されなかつた。EVA



図 2.2.3 山王網一色海岸で採取した微小 PS 球



図 2.2.4 ビーズクッションの封入材

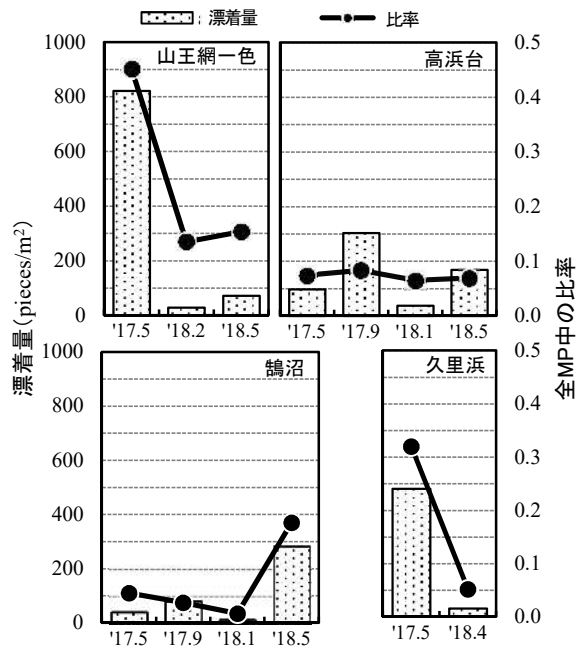


図 2.2.5 微小 PS 球の漂着特性

の比率は、山王網一色が 54%、高浜台が 45%であった。神奈川県農業技術センターによれば、樹脂系被覆肥料は野菜栽培にも使われるが、神奈川県内では水稻栽培での使用が大部分とされる。2018年の施肥のタイミングは試料採取日より後になることから、漂着した MP は前年施肥の水田中残留物が代掻きの作業で流出したものと考えられた。近傍河川及び西向き沿岸の潮流の状況から考えて、山王網一色は酒匂川、高浜台は相模川から流出したものが漂着したと推定された。

被膜殻の材質判別結果から、EVA はポリオレフィン系、Polyurethane はポリウレタン系の樹脂系被覆肥料であると推定された。肥料成分溶出後の被膜材は圃場外への流出を抑えるため、生分解性や光崩壊性を高めた被膜材の利用が行われているとされるが<sup>9)</sup>、この調査結果からは、少なくとも1年間は被膜材の劣化がほとんど進行せずにもとの製品の形状が損なわれることなく環境中に蓄積しうると推定された。

流域市町村の水田面積を比較すると、酒匂川流域の 12.1 km<sup>2</sup>に対し、相模川流域は 27.9 km<sup>2</sup>であり<sup>10)</sup>、水田面積は相模川流域が酒匂川流域の2倍以上ある。神奈川県内の場合代掻きのタイミングに大きな地域差はないと考えられることから、漂着量に差が見られたことは、樹脂系被覆肥料の利用地域に差があることを示唆している。神奈川県内の水稻用被覆肥料の出荷量を農業振興課を通じて調べたところ、酒匂川流域を所管する JA かながわ西湘への出荷量は 2016 年度の出荷量は県内合計 350.98kg 中 133.58kg (38%) と県内の出荷先 JA の中で最も多かった。これらのことから、おり、現在の主たる発生源は酒匂川流域の水田であると推定された。樹脂系被覆肥料は施肥の省力化が可能であるが、コストが高いため、県内の普及率はあまり高くはないことから、施用地域に偏りが生じているものと考えられる。

以上のことから、樹脂系被覆肥料の被膜殻である中空球状 MP の漂着は、時期的及び地域に大きな偏りがある特異的な漂着と考えられた。

### 2. 2. 3. 3 緑色へら状 MP

片面が曲面、裏側が平面状で細長く短軸側の一端が R 形状（本稿では、これをへら状という。）の二次 MP である緑色の破片が多く海岸に漂着していた。図 2.2.8 に示すように、劣化によって短軸



図 2.2.6 山王網一色海岸で採取した中空球状 MP

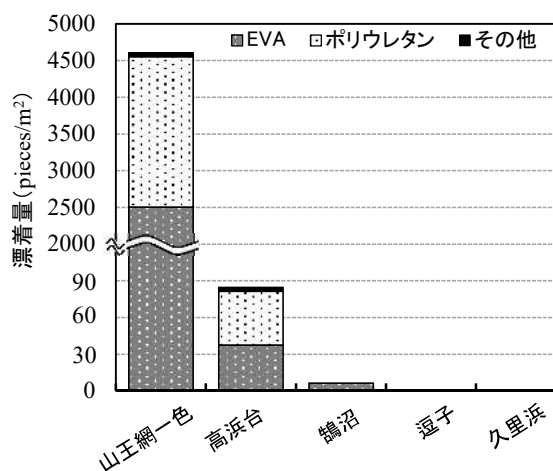


図 2.2.7 2017 年春期中空球状 MP の漂着状況



図 2.2.8 緑色へら状MP



図 2.2.11 破断直後（左）と海岸漂着（右）の緑色へら状MPの比較



図 2.2.9 家庭用人工芝の一例

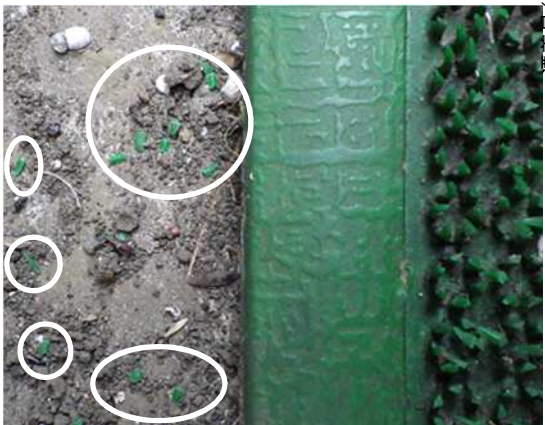


図 2.2.10 突起部が破断し周辺に散乱した使用中の玄関マット

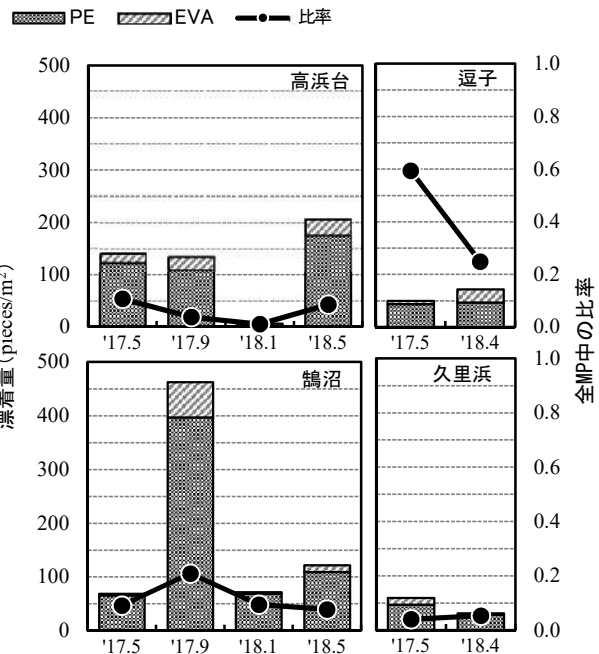


図 2.2.12 緑色へら状MPの漂着特性

方向に割れが入り細片化する傾向が見られ、元の形状がへら状と推定される破片もこれに含めた。

劣化があまり進行していない破片の形状から、元の製品を家庭用人工芝や玄関マットと推定した。

発生源と考えられる家庭用人工芝製品の一例を図 2.2.9 に示す。この製品のへら状突起部には芝面上の物体の荷重によりせん断応力がかかるため、経年劣化により根元からの破断が発生すると考えられた。また、靴底の泥や砂を掻き落とす玄関マットにも同様の劣化が起こると推測される。図 2.2.10 に実際の使用状況下で破断が発生している玄関マットの状況を示したが、破断したへら状突起部の破片が路面に散乱しているのが確認できる。このように破断した破片が降雨時に道路側溝に入り、雨水管を通じて河川に流入し、最終的に海岸に流出したと考えられた。図 2.2.11 に、図 2.2.10 に示した破片



(左側)と海岸に漂着した破片(右側)を並べて示したが、形状がほぼ同じである。図2.2.11は、緑色へら状MPの由来が人工芝や玄関マットであることを強く示唆している。

このMPの材質は、採取した破片全体の86%がPE、残りがEVAであった。EVA製の人工芝はPE製に比べて数倍程度価格が高いため、MPの比率もこれを反映したものとされていると考えられた。

緑色へら状MPの4期分の漂着状況を図2.2.12に示す。山王網一色では漂着が見られなかった。逗子はMP全体の漂着数が極めて少ないうえにPS

の漂着も少ないため、全MPに対する比が他の地点より高かった。'17秋の鶴沼の漂着数は他の時期に比べて突出して高いが、これは台風の大雨により路上に堆積していた破片が一気に流出したために全MPの漂着数も'17春に比べて約3倍に増加したことによるもので、採取条件が他の時期と異なっている。これを除けば、高浜台の'18冬の漂着数が少ないものの漂着が確認される海岸では概ね一定の漂着が確認できる状態にあるとみなすことができる。このことから、緑色へら状MPの漂着は、PS球や中空球状MPのような特異的な大量漂着の影響が小さい、と推定された。

### 2. 2. 3. 4 樹脂ペレット

一次MPである樹脂ペレットは、主に高浜台と鶴沼で漂着が確認された。逗子では漂着が確認できなかった。図2.2.13に漂着樹脂ペレットのうち材質がPEのものを示す。樹脂ペレットは劣化により黄変が進行する<sup>1)</sup>が、図2.2.14に示した新品に近いも



図2.2.13 海岸に漂着した PE ペレット



図2.2.14 新品のPEペレット

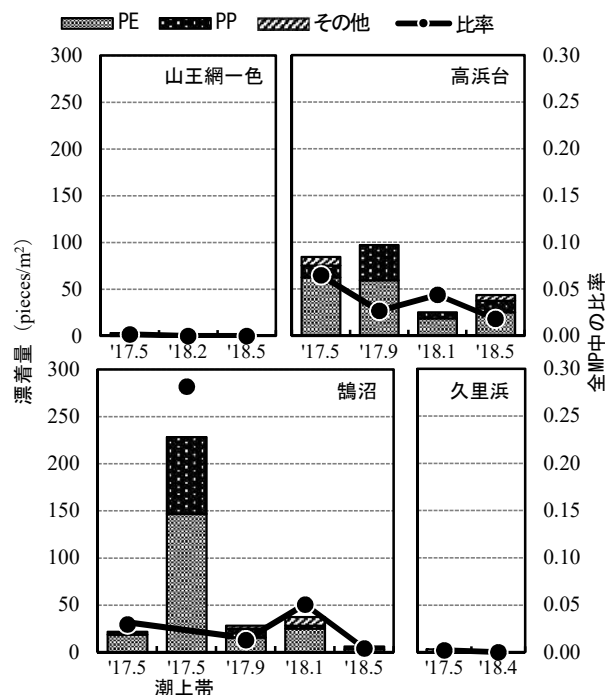


図2.2.15 樹脂ペレットの漂着特性 Fig. 10

のから黄変したものまでさまざまな状態のものが漂着していた。PPペレットも同様の状況であった。

樹脂ペレットの4期分の漂着状況を図 2.2.15 に示す。鶴沼では、満潮線上より潮上帯に分布する樹脂ペレットの量が多いことがわかっている(7)。図 2.2.15 には17 春に鶴沼の潮上帯で行った調査結果を合わせて表示しているが、その分布量は満潮線上の漂着量のおよそ 10 倍であった。満潮線上の漂着樹脂ペレットの量は、鶴沼、高浜台ともに全 MP の 10%以下であったが、鶴沼の潮上帯の量は 28 % と高く、樹脂ペレットが特異的に集積する傾向が見られた。高浜台では同様の状況は発生しておらず、鶴沼に特有の現象であった。鶴沼には砂丘が発達しており、潮上帯の樹脂ペレットはこの斜面に吹き溜まっていたが、高浜台には発達した砂丘はない。潮上帯の分布状況の差はこうした海岸構造の違いに起因すると考えられる(7)。鶴沼周辺では、過去に樹脂ペレットの分布状況を栗山ら(12)が 1998 年 1 月～1999 年 12 月にかけて調べている。採取方法が異なるために単純な比較はできないが、この時の鶴沼の分布量は 500 pieces/m<sup>2</sup> 超であった。この調査は満潮線に限った試料採取ではなく、目視で分布が多い場所を調査した結果であるため、本研究のデータで比較しうるものは潮上帯の分布量が該当する。鶴沼の潮上帯の分布量は 230 pieces/m<sup>2</sup> であり、栗山らの結果の半分以下に減少していた。樹脂ペレットの発生源は輸送途上の積み替えに伴うこぼれやプラスチック成型事業所からの漏出が主なものと考えられるが、近年ではその対策が取られるようになってきている。栗山らの調査から数年後の 2001 年には、日本プラスチック工業連盟による関連事業所に対する樹脂ペレットの漏出防止対策指導が始まっている(13)。しかし、現時点でも図 2.2.13 に示すように新品に近いものの漂着があり、2001 年以前の数値から減少しているとはいえ、依然として相当量の漂着があることから、樹脂ペレットは環境への漏出が続いている状況と考えられる。

### 2. 2. 3. 5 大量漂着を除外した漂着状況の季節変動

各海岸における代表性のある MP 漂着状況として、前述の特異的な大量漂着の影響を除外した漂着状況を算出した。除外の対象とする漂着は、前述の検討を踏まえ、(1) 大量漂着の影響による PS 球の漂着の増分、(2) 樹脂系被覆肥料由来の中空球状 MP の全漂着、とした。

PS 球の漂着量は、散発的に発生する封入材の漏出に伴う大量漂着の発生間隔に応じて変動すると考えられる。大量漂着の間隔が狭ければ漂着量が減衰する前に次の大量漂着による増分が上乗せされ、間隔が広ければ沖合への流出により漂着量はゼロに近くなると考えられる。図 2.2.5 に示す大量漂

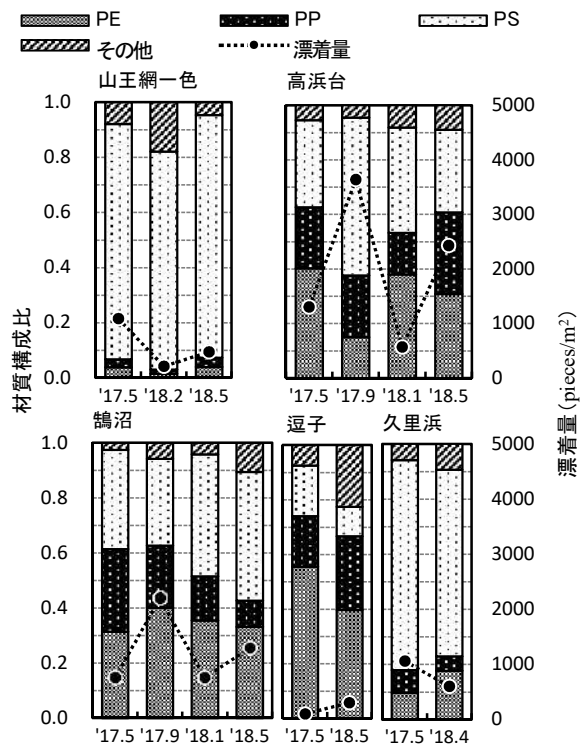


図 2.2.16 大量漂着を除外した漂着 MP の季節変動

着の影響が減衰した後と考えられる漂着量は全部で10ケースあり、全MPに対する比の最小値は18冬の鶴沼の0.02、最大値は18春の山王網一色の0.15であり、平均値は0.07であった。このことから、(1)は全MPに対する比が0.07を超える分の漂着に相当するとみなした。そして、これに該当する'17春の久里浜、'17春の山王網一色、'18春の鶴沼の3ケースについて大量漂着による漂着量の増分の除外を行った。

大量漂着分を除外した海岸ごとの漂着状況の季節変動を図2.2.16に示す。

4期すべての調査を行った高浜台と鶴沼のデータを見ると、漂着量は秋期に増加、冬期に減少、春期に再び増加というN字型の変動パターンを示した。公共用水域水質測定による調査実施月の河川流量測定値は、鶴沼近傍の引地川が春期1.6m<sup>3</sup>/s、冬期1.5m<sup>3</sup>/s、高浜台近傍の相模川が春期19.1m<sup>3</sup>/s、冬期20.4m<sup>3</sup>/s、山王網一色近傍の酒匂川が春期3.8m<sup>3</sup>/s、冬期4.8m<sup>3</sup>/sであり、春期と冬期で顕著な差はみられなかった。このことから、内陸の発生源からの排出に季節変動がないとすれば、河川を通じて海域に流出するMP量も春期と冬期で同程度と推測される。また、AMeDASの辻堂と小田原における調査実施月の日平均風速を比べたところ、その月平均値は辻堂が春期3.1m/s、冬期2.6m/s、小田原が春期1.7m/s、冬期2.0m/sであり、春期と冬期で顕著な差はみられなかった。このことから、漂着したMPの風による除去を考慮しても、その影響は春期と冬期で同程度と推測される。一方、最多風向を比べると、南東～南西風の頻度は、春期が辻堂で71%、小田原で48%、冬期が辻堂で16%、小田原で3%であり、図6に示す相模湾沿岸の3海岸では沖合に漂流するMPの陸域近傍への輸送効果が高いと推測される南寄りの風向はいずれの観測点とも春期が卓越していた。北東～北西風の頻度は、春期が辻堂で29%、小田原で32%、冬期が辻堂で77%、小田原で45%であり、陸域近傍に漂流するMPを沖合へ運び去る効果が高いと推測される北寄りの風向はいずれの観測点とも冬期が卓越していた。このことから、東西に延びる海岸線を有する相模湾沿岸においては、季節風の影響により春期は冬期より陸域近傍に漂流するMPの密度が高いと推測され、これが漂着量に影響を及ぼし冬期の漂着量が減少した可能性が高いと考えられる。'17秋の漂着量は'17春の3倍に増加しているが、これは前述のように台風の影響によるものである。これは、降雨により陸域からの出水の増加によって漂着量が増加することを意味していると考えられ、台風の影響を除外したとしても、出水期である秋期の漂着量は春期より多くなると推定される。

一方、材質構成は4期を通じてあまり大きな変化は見られなかった。このことから、発生源の種類や構成が大きく変化しなければ、排出されるプラスチックの組成も変動しないと考えられ、漂着MPの材質構成も比較的長い期間にわたり大きく変動しないと推察される。

以上の季節変動を考慮すると、同一地点における一年を通じた代表的な漂着状況には、北寄りの風の影響が少なくなり、降水量が増加し始める梅雨入り前の春期のデータを用いることが適切と考えられた。

### 2. 2. 3. 6 各海岸の代表的な漂着状況

「2. 2. 3. 5 大量漂着を除外した漂着状況の季節変動」の検討から、沿岸のMP汚染状態を把握するための代表性のある漂着状況として、非定常排出を除外した春期2期分の平均を用いることが

適当と考えられた。各海岸の代表的な漂着状況としてこれを求めた結果を図 2.2.17 に示す。

漂着状況の特徴は、

- ① PE と PP の漂着が多い「高浜台」と「鶴沼」
- ② PS の漂着が大部分を占める「山王網一色」と「久里浜」
- ③ 漂着量が少なく、PS の比率が低い「逗子」

の 3 つの方に大きく区分された。

東アジアの海域に漂流する MP は黄海や東シナ海が起源であり、これが海流により日本近海に輸送される<sup>4)</sup>。本研究で採取した MP も海流により外洋から輸送されたものが多いとすれば、黒潮の影響を直接受ける相模湾の 4 地点では MP の漂着状況は類似すると推測される。神奈川県水産技術センターの観測によれば、調査を行った 2017 年 5 月、9 月、2018 年 1~2 月は伊豆諸島北部から相模湾にかけて冷水域があり、平年に比べて黒潮系の海流の相模湾への流入は少なく、相模湾への黒潮の影響は平年より弱かった。したがって、海岸による漂着状況の違いは、黒潮によって湾内に流入する外洋由来の MP より、内陸から湾内に流出した MP、すなわち内陸の発生源の違いが大きく影響していると考えられる。

相模湾の東部の三浦半島側では大陸棚が発達しており、西部に比べて海底が浅く海底構造が異なる。このため、前述のとおり相模湾の潮流は反時計回りが主体であるが<sup>3)</sup>、東部では逆向きの流れに変わることも知られている<sup>14)</sup>。この潮流の違いが逗子で MP がほとんど確認できなかった原因の一つと考えられる。

図 2.2.17 の結果から求めた MP の材質別重量を表 2.2.2 に示した。

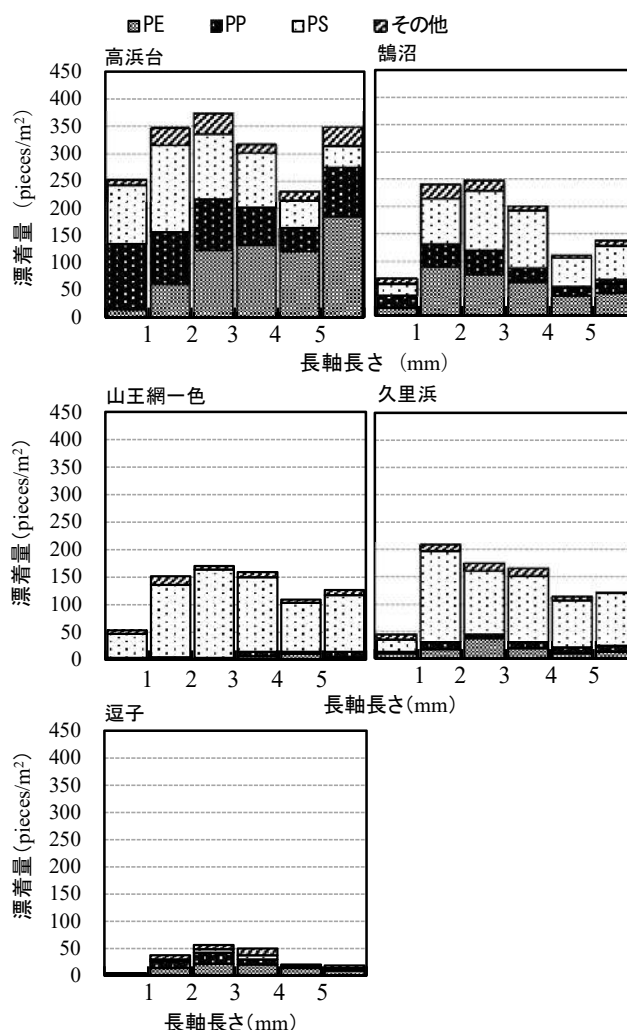


図 2.2.17 各海岸の代表的な MP 漂着状況

### 2. 2. 3. 7 漂着 MP と漂流 MP の粒径比較

4 期にわたり採取した漂着 MP の粒径について、「2. 2. 3. 5 大量漂着を除外した漂着状況の季節変動」で述べた非定常漂着分を除外して粒径分布を求め、海上の漂流 MP と比較した。本研究では漂流 MP 調査は行っていないため、2015 年 9~10 月に行われた東京湾、駿河湾、伊勢湾及び瀬戸内

海の時 26 地点の調査結果<sup>15)</sup>を用いた。

この調査では、材質別の評価を行っていないため、本研究のデータも同様に扱った。両調査のサイズ分布の比較結果を図 2.2.18 に示す。

漂流 MP のサイズ分布は 0.7 mm が最大で右に裾を引く分布であったのに対し、本研究の漂着 MP は 1.0 mm が最大で漂流 MP と同様の減少傾向を示すが、最頻サイズより長軸側の減少傾向が漂流 MP に比べて緩やかとなる分布を示した。全 MP に占める比率は、2.0 mm 以下では漂流 MP が漂着 MP より高く、それ以上のサイズでは逆転した。漂流 MP では 2.0 mm 以下の MP が全体の 72% を占めたのに対し、漂着 MP ではその 2/3 の 44% であり、2.1 mm 以上の比率は漂流 MP が 28% であったのに対し、漂着 MP では 2 倍の 56% であった。このように漂着 MP が漂流 MP に比べてサイズの大きいものの比率が高くなる傾向を示す理由は、near-shore trapping<sup>8)</sup>により、海岸上には劣化反応による細片化途上の MP が集積するが、漂流 MP はこの作用から解放された後の細片化された MP の量が多くなるためと考えられる。

表 2.2.2 漂着 MP の材質別重量

海岸	漂着量 (pieces/m <sup>2</sup> )	材質別重量 (mg/m <sup>2</sup> )			
		PE	PP	PS	その他
高浜台	1,900	4,100	1,900	130	410
鶴沼	1,000	860	400	170	51
山王網一色	770	130	260	110	28
久里浜	830	240	30	260	66
逗子	190	150	50	7	53

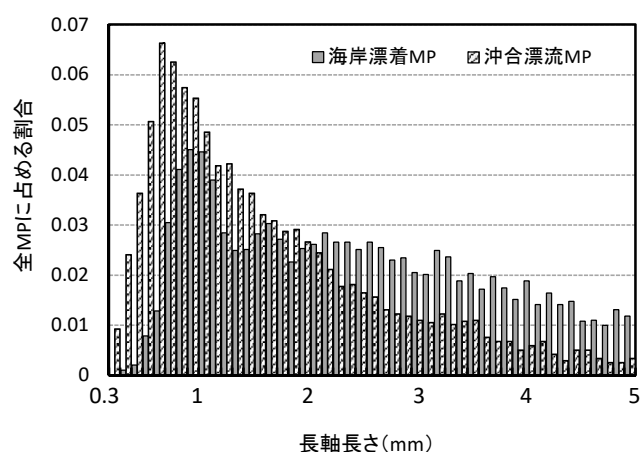


図 2.2.18 漂着 MP と漂流 MP の粒径比較

#### 2. 2. 4 参考文献

- 1) 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 (4), I1225-I1230 (2017)
- 2) Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T. S.: Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, Mar. Pollut. Bull., 62, 2588-2597 (2011)
- 3) 松山優治, 岩田静夫, 細田昌広: 相模湾における流れの観測, 沿岸海洋研究ノート, 18 (1), 9-17 (1980)
- 4) Isobe A., Uchida K., Tokai T., Iwasaki S.: East Asian seas: A hot spot of pelagic microplastics, Mar. Pollut. Bull., 101, 618-623 (2015)
- 5) Hidalgo-Ruz H., Gutow L., Thompson R. C., Thiel M.: Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification, Environ. Sci. Technol., 46(6), 3060-3075 (2012)



- 6) 田中周平：下水処理過程におけるマイクロプラスチックの除去過程, 用水と廃水, 60 (1) , 41-47 (2018)
- 7) 池貝隆宏, 三島聡子：相模湾沿岸に漂着するマイクロプラスチック, 第 45 回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 64-65 (2018)
- 8) Isobe A., Kubo K., Tamura Y., Kako S., Nakashima E., Fujii N. : Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters, *Mar. Pollut. Bull.*, 89, 324-330 (2014)
- 9) 郡司掛則昭：樹脂系被覆肥料による革新的な施肥技術の開発と今後の展望 3.野菜に対する樹脂系被覆肥料の高度利用技術と今後の課題, *日本土壤肥料学雑誌*, 86 (3) , 219-225 (2015)
- 10) 神奈川県：県勢要覧 2017, 34?35 (2018)
- 11) Endo S., Takizawa R., Okda K., Tahada H., Chiba K., Kanehiro H., Ogi H., Yamashita R., 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)
- 12) 栗山雄司, 小西和美, 兼広春之, 大竹千代子, 神沼二眞, 間藤ゆき枝, 高田秀重, 小島あずさ：東京湾ならびに相模湾におけるレジンペレットによる海域汚染の実態とその起源, *日本水産学会誌*, 68 (2) , 164-171 (2002)
- 13) 岸村小太郎：プラスチック海洋ごみ問題への取組, *水環境学会誌*, 40 (10) , 366-369 (2017)
- 14) Iwata S., Matsuyama M. : Surface Circulation in Sagami Bay: the Response to Variations of the Kuroshio Axis, *Journal of the Oceanographical Society of Japan* , 45, 310-320 (1989)
- 15) Isobe A. : Percentage of microbeads in pelagic microplastics within Japanese coastal waters, *Mar. Pollut. Bull.*, 110, 432-437 (2016)

(担当：池貝)

## 2. 3 県民参加調査による相模湾漂着マイクロプラスチックの実態

海域に流出するMPの特徴は「2. 2 相模湾漂着MPの漂着量、材質及び形態調査」で述べたように内陸に存在する発生源の種類や分布状況によって変動すると推測されるため、沿岸域のローカルなMP汚染状況を把握することが必要である。「2. 2 相模湾漂着MPの漂着量、材質及び形態調査」では相模湾沿岸4か所と東京湾沿岸1か所を調査したが、その結果、海岸漂着MPは地域ごとに特徴が異なっていた。そこで更なる相模湾沿岸のMP汚染状況を広域的に把握するため、県民参加調査による相模湾漂着MP調査を行った。

### 2. 3. 1 調査地点

今回報告する調査結果の実施時期は2018年4月～2019年5月であり、漂着数、材質比率および特徴的なマイクロプラスチックの有無を調査することを目的とした。

表2.3.1に調査地点一覧を、図2.3.1に調査地点を示す。調査地点は神奈川県内の砂浜地帯のうち、参加者自ら選択する方式とした。参加団体は延べ15団体で試料の提供数は26個であった。調査地点は相模湾側は東から材木座海岸・

由比ヶ浜海岸(鎌倉市)、稲村ヶ崎(鎌倉市)、汐見台砂浜(茅ヶ崎市)、茅ヶ崎ヘッドランド(茅ヶ崎市)、茅ヶ崎漁港前(茅ヶ崎市)、茅ヶ崎海岸(茅ヶ崎市)、相模湾河口左岸(茅ヶ崎市)、虹ヶ浜海岸(平塚市)、金目川河口右岸(平塚市)、大磯海岸(大磯町)、早川漁港(小田原市)、岩海岸(真鶴町)および吉浜海水浴場(湯河原町)であり、東京湾側が海の公園(横浜市)と三浦海岸(三浦市)であった。なお、本調査は今年度が初年度であり、まずは参加者が取り組みやすいよう採取時期、採取時の風量及び雨量の条件は設けなかった。

表 2.3.1 調査地点一覧

No.	採取地点	市町村	近傍河川	近傍湾	試料採取日*
①	材木座・由比ヶ浜海岸	鎌倉市	滑川	相模湾	2018.11/24
②	稲村ヶ崎	鎌倉市	滑川		2019.3/10
③	汐見台砂浜	茅ヶ崎市	引地川		2018.7/13
④	茅ヶ崎ヘッドランド	茅ヶ崎市	相模川		2018.9/17■,2019/2/19
⑤	茅ヶ崎漁港前	茅ヶ崎市	相模川		2018.4/27,9/17■
⑥	茅ヶ崎海岸	茅ヶ崎市	相模川		2018.5/13■,9/17■
⑦	相模川河口左岸	茅ヶ崎市	相模川		2018.5/13■,5/16■▲,9/17■▲
⑧	虹ヶ浜	平塚市	金目川		2018.6/9
⑨	金目川河口右岸	平塚市	金目川		2018.5/16■,5/21
⑩	大磯海岸	大磯町	金目川		2018.5/2■,7/19
⑪	早川漁港	小田原市	早川		2019.2/22
⑫	岩海岸	真鶴町	なし		2018.7/27
⑬	吉浜海水浴場	湯河原町	新崎川		2018.7/27
⑭	海の公園	横浜市	侍従川 鷹取川	東京湾	2018.6/29■, 2019.2/18
⑮	三浦海岸	三浦市	なし		2018.6/3■

※■は採取10日前までの間に時間最大雨量10mm超又は平均風速10m/s超があったことを示す。  
▲は複数の試料提供があったことを示す。

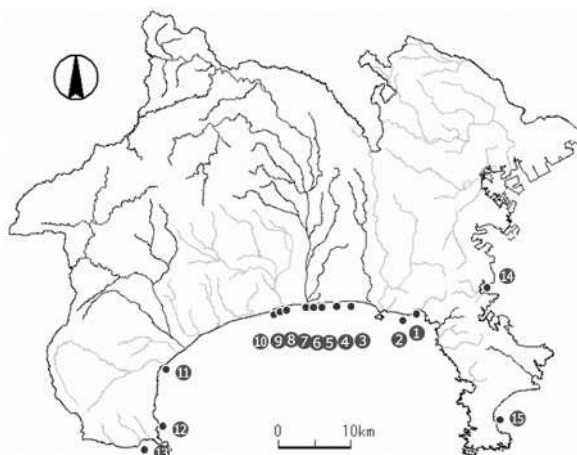


図 2.3.1 調査地点図

また材木座・由比ヶ浜海岸の試料は2地点の混合試料として提供されたため、それぞれの海岸の特徴を捉えることが困難なため、地点数のカウントのみを行い、各種分析の対象外とした。

### 2. 3. 2 採取方法

「2. 1. 1. 3 採取方法」に示した通り、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。また採取区画は「2. 1. 2. 1 最大ベースと平均ベースの採取状況の比較」に示した通り最大ベースでの比較とした。そのため同時期かつ試料採取日から10日前までの間において時間最大雨量10mm超または平均風速10m/s超の有無が同じ条件下で採取した試料については最も漂着数が多い試料を代表試料として採用した。



図 2.3.2 MP分離分析手順

採取手法は「2. 1. 1. 3 採取方法」と同様の手法を用いた。満潮線上の漂着物の多い部位に採取区画を設定し、表面の砂をすくい取り、4.75mmメッシュのふるい通過物を試料とする方法を用いた。分離方法については、県民参加調査ということを鑑みて、誰もが簡便にできるよう「2. 1. 1. 4 分離方法」と同様の方法ではなく4.75mmメッシュで篩い分け後に行う水を用いた比重分離操作を省く代わりに2.00mmメッシュで篩い分けし、その残留物からMPを分離する手法に変更した。

採取区画数は色のついたMPが目視で100個程度採取した区画で終了もしくは最大10区画のいずれか区画が少ない方とした。

材質判別方法は「2. 1. 1. 5 材質判別方法」に従った。分離したMPは、OLYMPUS製実体顕微鏡SZ61を使用し、分離したMPを1個ずつ顕鏡して形状と色を分類し、粒径として長軸長さを計測して写真撮影した。なお、形状は、ペレット(円盤)、ペレット(円筒)、球、角、棒、板、繊維、フィルム、フォーム、不定形の10種に区分し、繊維及び棒の場合は軸径も計測した。サイズを測定したMPは、日本分光製赤外分光光度計FT/IR-4600(TGS検出器)を用いたATR法により赤外吸収スペクトルを測定してその材質を判別した。材質を判定したMPは材質ごとに分けて採取地点別の個数を計測した。

一連の手順を図2.3.2にフローとして示す。

### 2. 3. 3 結果と考察

本調査で得られた14地点の漂着数、材質比率および特徴的なマイクロプラスチックの有無を調査した。漂着数については異なる地域間の比較を行い、相模湾沿岸に漂着したMPの特性を調査した。

また、材質比率は海岸漂着でよくみられるPE、PP、PSの分布割合を調査した。

特徴的なMPは「2. 2. 3 結果及び考察」で述べている樹脂ペレット、中空球状MP、緑色へら状MPの漂着有無を確認し、漂着特性について推定した。

### 2. 3. 3. 1 漂着数

図 2.3.3 に漂着数を示した。近隣の地域を比較すると同時期で風速および雨量条件が同等な場合においても、地域によって漂着量が異なることが分かった。また相模湾沿岸は総個数が全体的に多いということではなく、局所的に多い地点が存在した。

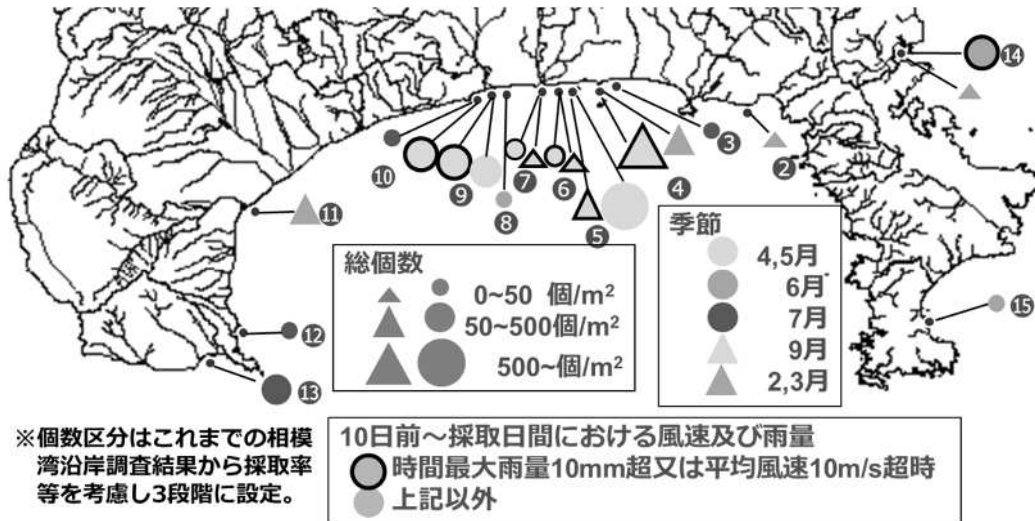


図 2.3.3 県民調査で得られた MP 漂着数

### 2. 3. 3. 2 材質比率

図 2.3.4 に県民調査で得られた MP の材質比率を示す。材質比率は PE, PP, PS 混合型, PE メイン型, PS メイン型の 3 種類に分けられた。一部異なる地域はあるが、近隣の地点は似た傾向を示した。

相模湾沿岸の材質比率は相模川近隣と東京湾側は PE メイン型が多いが、県西部では PE, PP, PS 混合型が多い傾向であった。

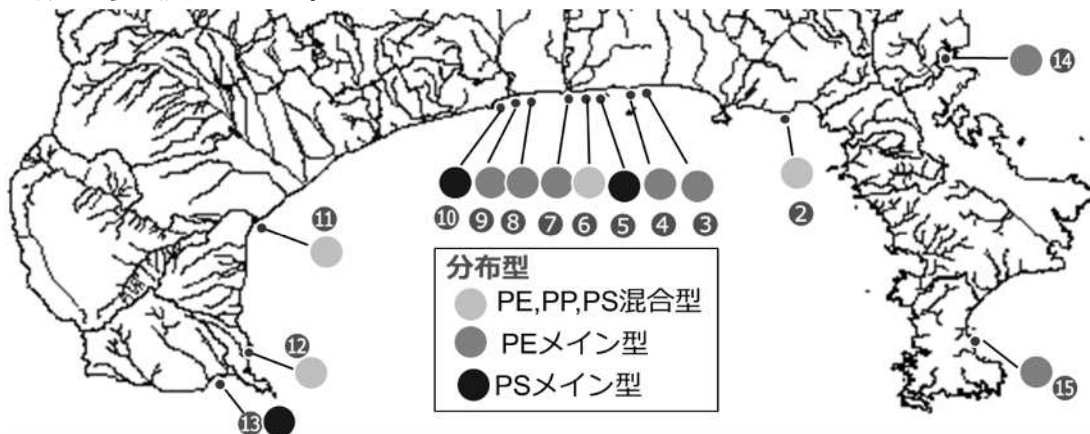


図 2.3.4 県民調査で得られた MP の材質比率

### 2. 3. 3. 3 特徴的なMPの有無

特徴的なMPについては「2. 2. 3 結果及び考察」で述べた特徴的な形態を有する3種のMP(樹脂ペレット, 中空球状MP, 緑色へら状MP)の漂着数と全体に占める割合を調査した。

#### (1)樹脂ペレット

図 2.3.5 に県民調査で得られた樹脂ペレットの漂着数を示す。樹脂ペレットは④茅ヶ崎ヘッドランドの2018年9月に採取したものが最も多かったが、それ以外の地域は50個/m<sup>2</sup>以下であった。2018年9月採取は漂着量自体が多いため、樹脂ペレット数も多かったと考えられる。樹脂ペレットが確認された試料は8割を超え(18/21試料), 多くの試料から検出された。個数割合は0%は少なく10%以下が最も多く、局所的に10%を超えた試料が4つ(②, ③, ⑫, ⑭)あった。

樹脂ペレットは工業的な使用用途が多いため、工場からの流出が主であると推定されるが、相模湾全体的に漂着が見られることから、流出されたものが海流によって湾内に拡散された可能性がある。

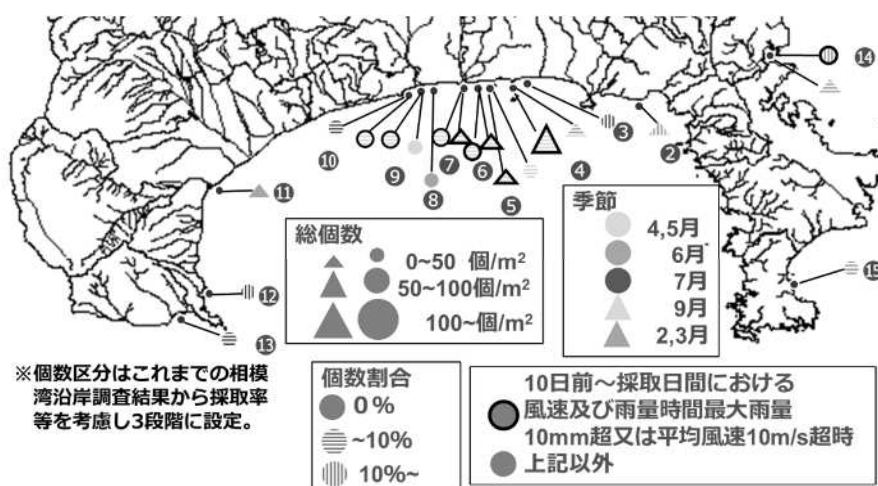


図 2.3.5 県民調査で得られた樹脂ペレットの漂着数

#### (2)中空球状MP

図 2.3.6 に県民調査で得られた中空球状MPの漂着数を示す。中空球状MPは⑤茅ヶ崎漁港前の2018年4月に採取したものが最も多かったが、それ以外の地域は50個/m<sup>2</sup>以下であった。⑤の4月採取試料は漂着量自体が多いため、他の地点よりも数が多かったと考えられる。

漂着が確認された試料は8割を超えて(17/21試料)おり、樹脂ペレット同様広範囲で漂着が確認された。特に金目川河口付近(⑧~⑩)で割合が大きい傾向であった。

一方で相模川河口付近(⑤~⑦)では⑤茅ヶ崎漁港前の4月採取試料以外は個数割合が低かった。このように地域により偏りが生じる要因は「2. 2. 3. 2 中空球状MP」で述べたように施肥地域に偏りがあることが要因と考えられる。

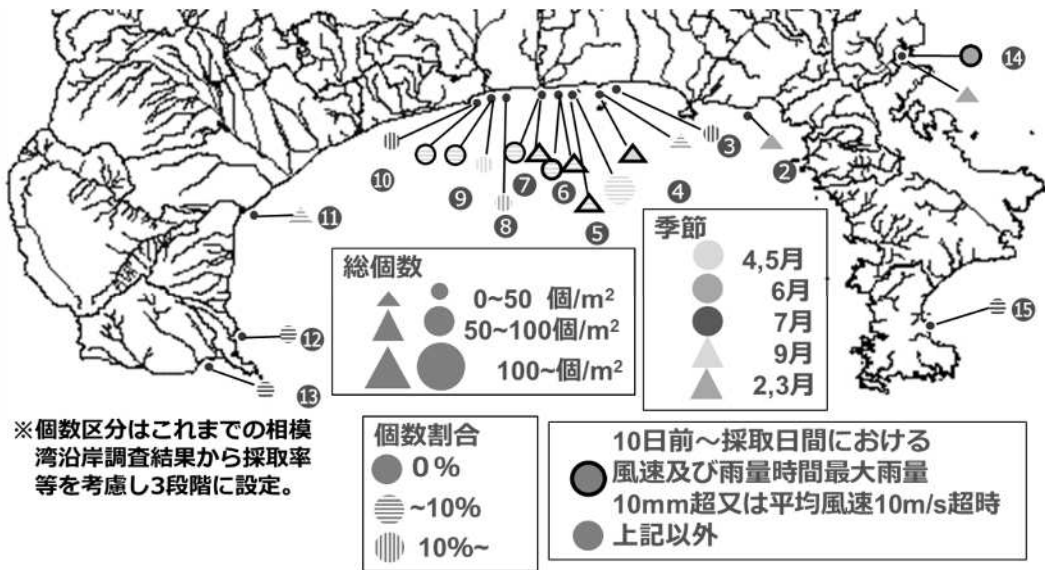


図 2.3.6 県民調査で得られた中空球状 MP の漂着数

(3) 緑色へら状 MP

図 2.3.7 に県民調査で得られた緑色へら状 MP の漂着数を示す。緑色へら状 MP は④茅ヶ崎ヘッドランドの 2018 年 9 月が最も多かった。こちらも(1)樹脂ペレット同様に漂着量自体が多かったためだと考えられる。

漂着が確認された地点は 8 割弱(16/21 地点)であり、広範囲に漂着が確認された。特に相模川河口付近において個数割合が 10%を超える地点が多かった。一方で金目川河口近傍は⑩大磯海岸が 10%を超えているものの⑧虹ヶ浜および⑨金目川河口右岸では漂着が確認されなかった。人工芝は「2.2.3.3 緑色へら状 MP」で述べたように家庭用人工芝や玄関マット等の身近な生活用品から排出される可能性があるため、流域面積が広く距離が長い相模川の方が金目川よりこのようなプラスチックが流れやすい環境と考えられ、漂着量に差が生じたと考えられる。

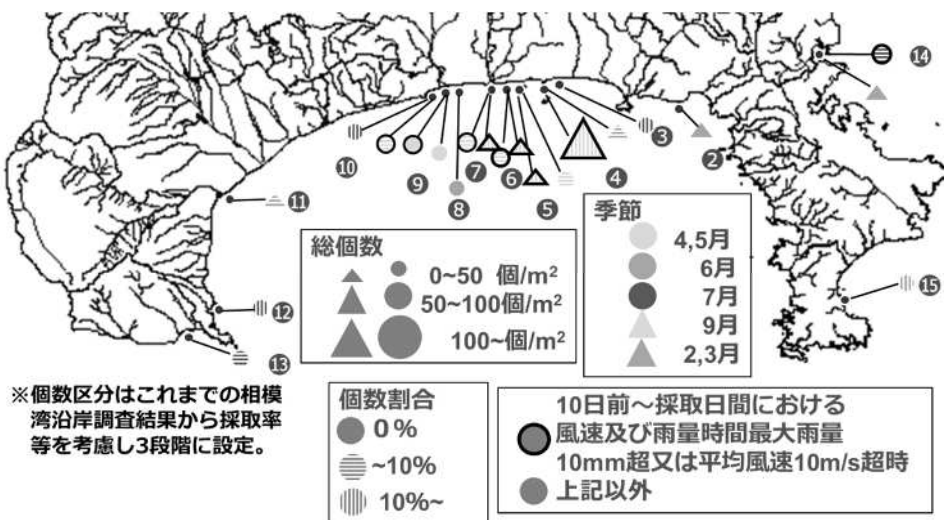


図 2.3.7 県民調査で得られた緑色へら状 MP の漂着数

(担当：難波)

### 3 河川におけるMPの流下量, 材質及び形態

#### 3. 1 河川水中MPの流下量, 材質及び形態調査

2. 2の調査から, 相模湾では外洋から海流によって運ばれてくるMPより河川を通じて内陸から流出するMPの影響を強く受けていることが判明したため, 海岸漂着MPの調査地点の近傍の河川から海域へ流出する河川流下MPの調査を行った。

##### 3. 1. 1 調査地点及び調査時期

本研究で着目するMPは, 相模湾の漂着MP, すなわち相模湾の沿岸に漂着するMPである。そのため, 本研究で行う河川調査においては, 河川を海岸と発生源を結ぶ通り道ととらえ, 海岸に漂着しているMPが河川を流下していることを確認することに力を置いた。

そこで, 調査対象河川は海岸の漂着MP量が少なかった逗子を除く4海岸に流入する引地川(鵜沼海岸近傍河川), 相模川(高浜台海岸近傍河川), 酒匂川(山王網一色海岸近傍河川)及び平作川(久里浜海岸近傍河川)とした(図3.1.1)。調査地点は, 河川全体のMPの輸送量や流下メカニズムを調べることを目的としないため, 下流部に1地点のみ設定し(表2.2.1), 河川表層を流下するMPを採取した。「3. 1. 2 試料採取, MP分離及び分析方法」に示すように, 試料採取は原則として橋上から行ったが, 酒匂川では採取に適した橋がないため, 河川に直接入って採取した。また, 平作川では, 当初は表2.2.1に示す森崎橋より下流に位置する夫婦橋(河口からの距離1.1km)または湘南橋(同3.5km)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, 森崎橋に変更した。

試料採取時期は, 2018年8月28日から2019年3月26日までの期間に, 引地川で5回, 相模川で5回, 酒匂川で4回, 平作川で5回の計19回行った。調査地点が感潮域に位置していることから, 調査時間は下流方向への流れが明瞭になる引き潮の時間帯に実施した。

##### 3. 1. 2 試料採取, MP分離及び分析方法

試料採取は, 工藤らの先行研究<sup>1)</sup>を参考にプランクトンネット(以下, 「ネット」という。)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。ネットは, 離合社製北原式表面プランクトンネット(口径30cm)を目合い300 $\mu$ mの網地に張り替え, 図3.1.2(左)に示すように開口部にGeneral Oceanics社製標準低流速用デジタルろ水計GO-2030R6をワイヤで固定し, さらにネット底部の受け器を外して図3.1.2(右)に示すようにアルミ製

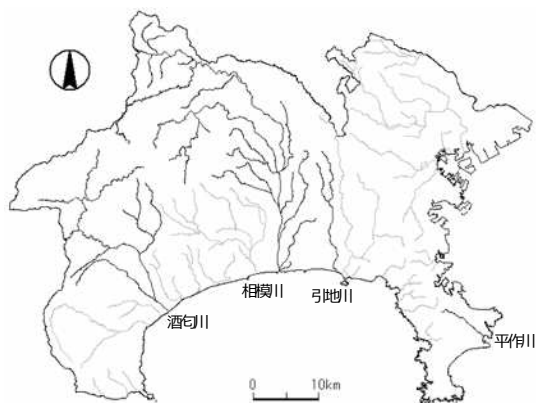


図3.1.1 調査対象河川

受け器を外して図3.1.2(右)に示すようにアルミ製

##### 3. 2. 1 調査地点一覧

河川名	流入海岸	調査地点	河口からの距離
引地川	鵜沼	富士見橋	2.6km
相模川	高浜台	馬入橋	1.7km
酒匂川	山王網一色	酒匂川スポーツ広場	1.2km
平作川	久里浜	森崎橋	3.9km



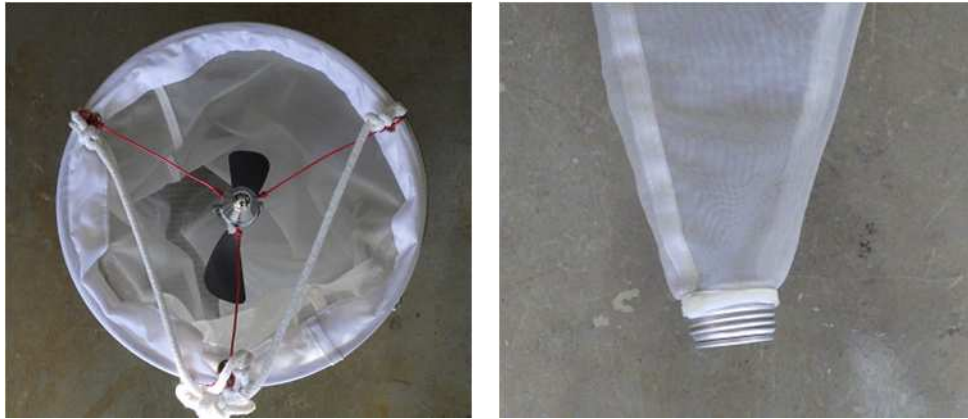


図3.1.2 プラクトンネットの改変部

スクリー栓に付け替える改変を行った。この改変は、試料採取中のネットの目詰まりを低減し、夾雑物を含む捕集物を取り出しやすくするために行った。

試料採取から分離分析に至る一連の手順を図 3.1.3 に示す。橋上から河川流心部にネットを投入し、引き綱を調整してネット開口部の上面が水面に一致するよう調整しながら5分間採取を行った。このとき、流速が早くなるとネットが浮き上がる傾向があるため、必要に応じてネット開口部の下側に釣り用の40号の重り(150g)を数個取り付けた。

後述するように、流速が小さく通水量が少ない場合には試料採取時の誤差が大きくなることが判明したため、こうした場合には橋上を往復するとにより通水量をかさ増しする方法(以下、「橋上往復採取」という。)をとった。

5分間通水後にネットを引き上げ、口径60cmの0.3mmメッシュ篩上にネット採取物を洗い流した。洗い流しに使用した水は、あらかじめ0.3mmメッシュ篩でろ過した調査地点の河川水であり、ネット内側及びネット底部のスクリー栓に付着した採取物をすべて篩上に移した。この篩を実験室に持ち帰り、60℃で一晩乾燥した後、採取物をステンレスバットに移し入れ、目視によりMP様物質を拾い、シャーレに分離した。分離したMP様物質は、海岸漂着MPと同様に「2.1.1.5 材質判別方法」に示した方法で分析した。

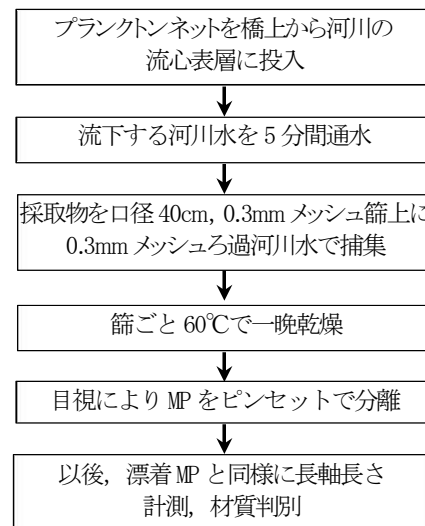


図3.1.3 MP分離分析手順

### 3.1.3 結果及び考察

#### 3.1.3.1 調査日別の河川流下MP量

全19回の調査日ごとのMP流下量を表2.2.2に示す。試料採取は「3.1.1 調査地点及び調査時期」で述べたとおり引き潮の時間帯に実施したが、干満の影響で流速が極めて小さい日があった。



こうしたケースではろ水計の羽根がほとんど回転せず、ネットの通水量が少なくなり、適正な試料採取ができないことが判明した。通水量が0.05 m<sup>3</sup>以下となる表 2.2.2 中網掛けで表示した3つのケースでは誤差が大きく、MP量が極端に大きくなった。そのため、以降の解析ではこれら3つのケースを外れ値として除外した。外れ値除外後のMP量の最大値は2018年12月14日相模川の8.9個/m<sup>3</sup>であるが、これは外れ値除外後の相模川の4個のデータにおいてGrubbs検定(有意水準0.05)の外れ値に該当しないことから、有効とみなした。このときの通水量が1.56 m<sup>3</sup>であったことから、試料採取においては通水量を概ね2 m<sup>3</sup>以上確保することが必要と考えられた。この通水量が確保できないと判断されるような低流速条件下では、「3. 1. 2 試料採取, MP分離及び分析方法」に示した橋上往復採取を行い、通水量のかさ増しを行ったが、これに該当したケースが表 2.2.2 で備考欄に※印を付した6ケースである。

「2. 2. 3. 3 緑色へら状MP」で述べた緑色へら状MPの台風直後の漂着量増加にみられるように、海岸漂着MPは主として降雨時の地表面の洗い流しの作用で河川に流出したものが海域へ輸送されると推測される。すなわち、海岸漂着MPの漂着状況の観点からは、降雨初期時のファーストフラッシュの把握が重要と考えられるが、表 2.2.2 に示した調査ではファーストフラッシュを捉えることができなかった。

流下MP量は日によって変動しており、最大値/最小値を求めると、相模川5.2, 引地川9.4, 酒匂川4.7, 平作川3.4であった。このことから、河川中のMPの分布は一樣ではなく、流下MP量は試料採取のタイミングに大きく左右されると推察される。

表 3.2.2 調査日別MP流下量

河川名	採取点	採取日	採取開始時刻	天候	流速 (m/s)	5分間通水量 (m <sup>3</sup> )	採取数 (個)	MP量 (個/m <sup>3</sup> )	備考
相模川	馬入橋	2018/8/28	9:30	曇	0.248	5.25	19	3.6	
	馬入橋	2018/9/25	14:20	雨	0.00249	0.0528	5	95	
	馬入橋	2018/12/14	13:35	晴	0.0739	1.56	14	8.9	
	馬入橋	2019/2/6	9:30	雨	0.311	6.60	11	1.7	
	馬入橋	2019/3/14	13:35	晴	0.121	14.6	34	2.3	※
引地川	富士見橋	2018/9/27	14:20	小雨	0.609	12.9	64	5.0	
	富士見橋	2018/12/18	13:50	晴	0.00153	0.0324	18	550	
	富士見橋	2019/1/18	14:10	晴	0.00077	6.33	18	2.8	※
	富士見橋	2019/2/7	9:40	晴	0.00173	6.33	9	1.4	※
	富士見橋	2019/3/22	9:40	晴	0.446	9.45	5	0.53	
酒匂川	スポーツ広場	2018/11/21	9:50	晴	1.48	31.2	2	0.064	
	スポーツ広場	2018/12/21	9:55	晴	1.59	33.6	8	0.24	
	スポーツ広場	2019/1/30	14:10	晴	0.478	10.14	3	0.30	
	スポーツ広場	2019/3/28	9:50	曇	0.692	14.7	3	0.20	
平作川	夫婦橋	2018/11/13	10:25	曇	0.00153	0.0324	25	770	
	湘南橋	2018/11/30	10:40	晴	0.00384	11.3	7	0.62	※
	湘南橋	2018/12/26	10:35	晴	0.00096	7.08	13	1.8	※
	森崎橋	2019/1/24	10:25	晴	0.0048	8.79	8	0.91	※
	森崎橋	2019/3/26	10:40	雨	0.125	8.88	19	2.1	※

注) 備考欄の※は、橋上往復採取を行ったことを表す。

表 3.2.2 から、各河川の流下 MP 量の通水量による加重平均値を求めると (n=4),

相模川	2.8 個/m <sup>3</sup>
引地川	2.7 個/m <sup>3</sup>
酒匂川	0.18 個/m <sup>3</sup>
平作川	1.3 個/m <sup>3</sup>

となった。国内 29 河川を調査した Kataoka ら<sup>2)</sup>によれば、MP 流下量は最大値 12 個/m<sup>3</sup>、最小値 0.0 個/m<sup>3</sup>、平均値 1.6 個/m<sup>3</sup>、中央値 7.9 個/m<sup>3</sup>である。本研究で得られた MP 流下量は、それらの値と比較して、平作川が平均的なレベル、相模川及び引地川は約 2 倍に相当するといえる。なお、相模川の流下 MP 量は、Kataoka らの先行研究<sup>2)</sup>では 0.30 個/m<sup>3</sup>である。これらの数値と比較すると本研究で得られた相模川の MP 流下量は明らかに多い。この差は、調査地点の違いが関係していると考えられる。Kataoka らの先行研究<sup>2)</sup>の試料採取点は寒川取水堰より上流の相模大橋（河口からの距離 14.5 km）であるのに対し、本研究の調査地点である馬入橋は寒川取水堰より下流にあり、市街地を流れる支川である玉川、永池川、目久尻川の合流点より下流に位置している。この流入支川の影響を受けたため、流下 MP 量が相模大橋より増加したものと考えられる。調査を行った 4 河川の中で流下 MP 量が最小となったのは酒匂川であり、相模川の 1/15 ほどであった。酒匂川は他の河川に比べて流域の人口や産業の集積度が低いいため、河川に流入する MP 量が少ないと考えられる。

### 3. 1. 3. 2 材質別流下状況

対象河川の流下 MP の材質構成を図 3.1.4 に示す。

流下 MP の材質は、どの河川も PE が最多、次いで PP が多く、この 2 種で約 6 割以上を占めた。一方、海岸漂着で量が多かった PS の流下はほとんど確認できなかった。また、海岸の漂着が多かった PE、PP 及び PS（以下、「主要 3 材質」という。）以外の材質も多く流下しており、特に引地川では主要 3 材質以外の占める比率が 41 %と対象河川中最も高く、材質的に多様性に富んでいた。主要 3 材質以外の材質のうち全流下 MP に占める比率が 10 %を超えたものは、平作川のポリアミド（17 %）、酒匂川の EVA（13 %）、引地川のポリエステル（11 %）、引地川のポリアミド（10 %）であった。これらの材質構成の差は、流域の発生源の違いを反映しているものと考えられる。

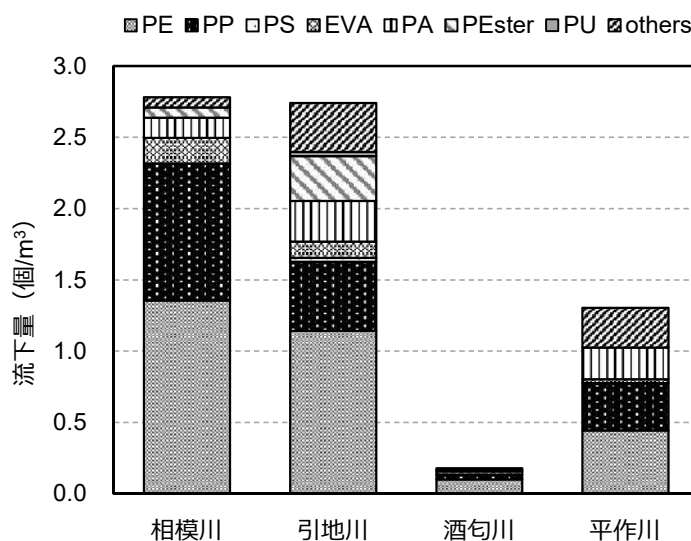


図 3.1.4 対象河川の流下 MP の材質構成

### 3. 1. 3. 3 形態別流下状況

対象河川の流下 MP の形態別構成を図 3.1.5 に示す。なお、この図において、破片は二次 MP のうち繊維とフィルムを除いた二次 MP を表す。

流下 MP の材質は、海岸漂着 MP と同様にどの河川も破片が多く、44 % (引地川) ~85 % (相模川, 平作川) を占めた。一方、海岸で漂着がみられた樹脂ペレットや PS 球はこれまでの調査では流下を確認できなかった。一方、海岸漂着ではあまり見られな

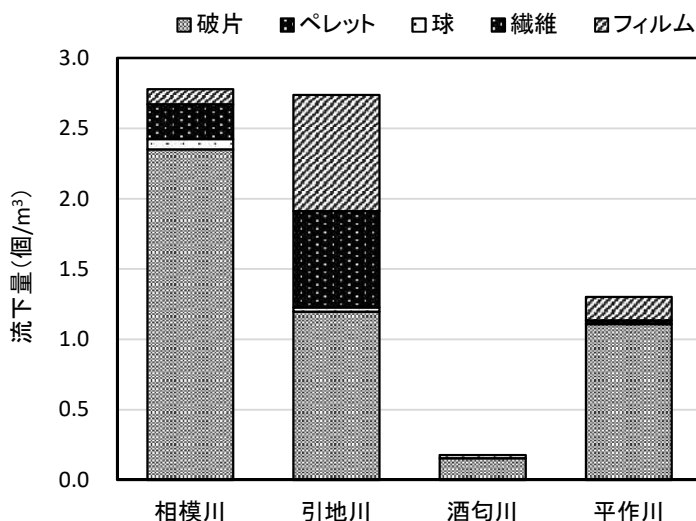


図 3.1.5 対象河川の流下 MP の形態別構成

かった繊維やフィルムの流下が多く確認された。繊維は全流下 MP に占める比率が相模川では 9 %、引地川では 25 % であり、フィルムは引地川で 30 %、平作川で 13 % であった。材質の多様性が高かった引地川は、形態の面でも多様性に富んでいた。

海岸漂着 MP で発生源を推定した特徴的形態を有する MP のうち、人工芝破片及び樹脂系被覆肥料被膜殻の 2 種については次のとおり流下を確認した。これらについては河川を經由して海岸に出ていることが裏付けられたといえる。

人工芝破片	;	2018 年 8 月 28 日	相模川	0.19 個/m <sup>3</sup>
		2019 年 1 月 18 日	引地川	0.16 個/m <sup>3</sup>
		2019 年 2 月 7 日	引地川	0.16 個/m <sup>3</sup>
樹脂系被覆肥料被膜殻	;	2019 年 3 月 28 日	酒匂川	0.01 個/m <sup>3</sup>

### 3. 1. 3. 4 河川流下 MP と海岸漂着 MP の材質及び形態の比較

河川流下 MP と海岸漂着 MP について、材質構成を比較した結果を図 3.1.6、形態構成比を比較した結果を図 3.1.7 に示す。これらの図において、河川流下 MP は外れ値を除外した 4 河川の合算値、海岸漂着 MP は非定常漂着を除外した 5 地点の合算値である。

材質構成をみると、海岸漂着 MP の 52 % を占めた PS が河川ではほとんど確認できなかった (< 1 %)。一方、主要 3 材質以外の比率は海岸漂着 MP の 6 % に対し、河川流下 MP では 30 % と多かった。河川流下 MP の主要 3 材質以外の材質で、最も多かったものはポリアミドの 9 % であり、次いでポリエステルが 6 %、EVA が 5 % であった。

次に、形態構成をみると、最も多い形態は河川流下 MP と海岸漂着 MP とともに繊維とフィルムを除く破片であったが、その比率は海岸漂着 MP の 85 % に対し、河川流下 MP では 69 % と低く、海岸漂着 MP ではほとんど確認できない繊維が 14 %、フィルムが 16 % と高い比率で確認された。

繊維の材質は、PP が一番多く 35 %、次いでポリアミドが 18 %、PE が 15 %などであった。材質がプラスチックではないため集計の対象外としたが、採取した繊維の中には木綿（コットン）がかなり含まれていた。こうした状況を踏まえると、繊維の由来の一つとして洗濯くずが考えられる。

フィルムの材質は PE が一番多く 49 %、次いで EVA が 26 %、ポリアミドが 9 %などであった。

海岸漂着 MP の 2 %を占める樹脂ペレットや 12 %を占める PS 球は、「3. 1. 3. 3 形態別流下状況」で述べたように流下が確認できておらず、河川で確認された球はすべて PE であった。

海岸漂着している PS 破片はほぼすべてがトロ箱のような発泡スチロール製の箱や緩衝材が劣化し、材を構成する発泡ビーズが分離し細片化したと考えられる形状をしている。こうした発泡スチロール材やその破片が河川を通じて海域へ流出すると想定される。「2. 2. 3. 1 微小ポリスチレン小球」で述べた海岸に散発的に大量漂着するビーズクッションの封入材である PS 球も、クッションの廃棄の過程で漏出した PS 球が河川を通じて海域へ流出すると想定される。しかし、現時点ではこれらの状況を河川において捉えることができていない。こうした PS 破片や PS 球は雨水側溝を通じて河川に流出すると想定されることから、定期的に河川中を流下しているわけではなく、降雨初期のファーストフラッシュにより海域へ流出している可能性が高いと考えられる。「3. 1. 3. 1 調査日別の河川流下 MP 量」で述べたように現時点ではファーストフラッシュを捉えることができていないため、その状況は確認できていない。

河川を流下する繊維やフィルムは、海岸にはほとんど漂着していない。これらの MP は河川から海域に流出したのち、河岸には戻らずにそのまま沖合に輸送されたか、若しくは沈降して底質中に堆積した可能性が高いと考えられる。

### 3. 1. 3. 5 河川流下 MP と海岸漂着 MP の粒径比較

河川流下 MP と海岸漂着 MP の粒径分布を比較した結果を図 3.1.8 に示す。この図において、河川流下 MP は外れ値を除外した 4 河川の合算値、海岸漂着 MP は非定常漂着を除外した 5 地点の合算値である。

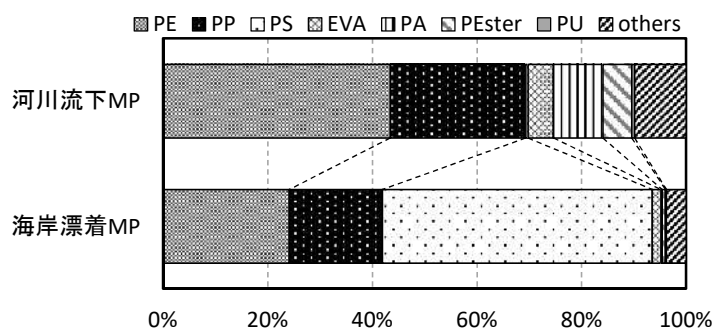


図 3.1.6 河川流下 MP と海岸漂着 MP の材質構成比較

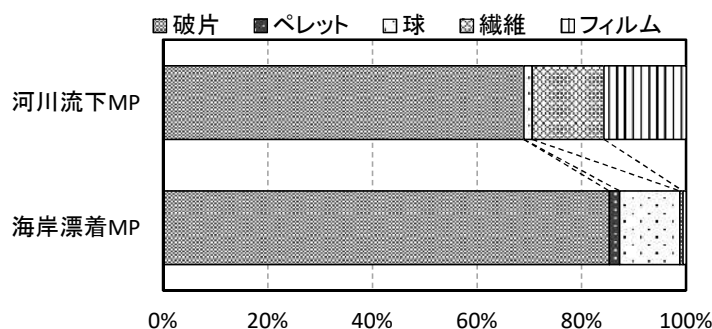


図 3.1.7 河川流下 MP と海岸漂着 MP の形態構成比較

河川流下MPはデータ数が少ないためばらつきが大きいですが、1.6 mm 以下の比率は河川流下MPの52%に対し、海岸漂着MPが33%と低く、2.9 mm以上の比率は河川流下MPの17%に対し、海岸漂着MPは36%と大きかった。総体的に海岸漂着MPに比べて河川流下MPがサイズが小さい傾向が認められた。

河川に多い小粒径のMPが海岸で少ないのは、小粒径MPはnear-shore trapping<sup>3)</sup>の効果が弱いいため、海域に出た後に海岸に戻らず、そのまま沖合に輸送された可能性が高いと考えられる。

海岸で確認される3 mm程度以上のMPが少ないのは、こうしたサイズの大きなMPは河川を定期的に流下しているわけではないことを示唆している。「3. 1. 3. 4 河川流下MPと海岸漂着MPの材質及び形態の比較」で述べたPS破片やPS球と同じ理由で、ファーストフラッシュ時に海域に流出する可能性が高いと考えられる。

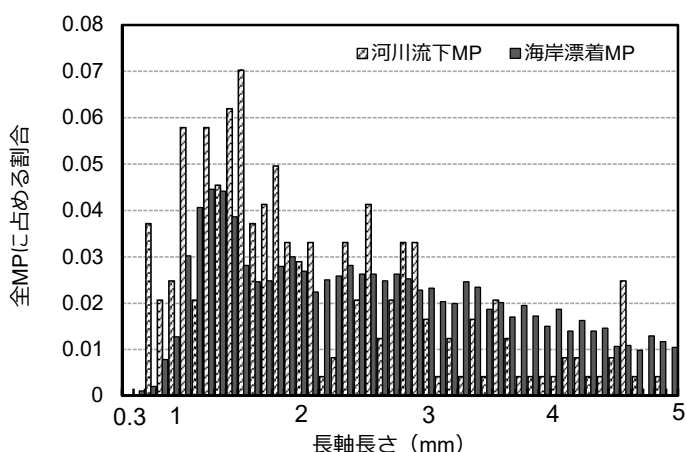


図 3.1.8 河川流下MPと海岸漂着MPの粒径比較

### 3. 2. 4 参考文献

- 1) 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 (4), I1225-I1230 (2017)
- 2) Tomoya Kataoka, Yasuo Nihei, Kouki Kudou, Hirofumi Hinata: Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan, Environ.Pollut., 244, Jan., 958-965 (2019)
- 3) Isobe A., Kubo K., Tamura Y., Kako S.: Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters, Mar. Pollut. Bull., 89, 324-330 (2014)

(担当: 池貝)

#### 4. 相模湾漂着 MP 及び河川を流下する MP に吸着した有機フッ素化合物の実態

##### 4. 1 有機フッ素化合物の用途及び有害性

##### 4. 1. 1 有機フッ素化合物の用途及び有害性

本研究で対象とした有機フッ素化合物 (PFCs) の用途及び有害性等を表 4.1.1 に示す。このうち、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) は、多数のフッ素 (F) を有する構造のため、疎水性かつ疎油性という特徴を持っており、この特徴から表 4.1.1 に示すような撥水・撥油剤、界面活性剤等の様々な用途<sup>12)</sup> で使われてきた。しかし、近年、表 4.1.1 に示すような有害性等が明らかとなり、地球規模で残留性や蓄積性についても問題となったため、2009 年 5 月に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) において世界的に製造・輸出入・使用の規制等が規定された。これを受けて、我が国でも 2009 年 10 月に改正化審法施行令が公布され、第一種特定化学物質として、2010 年 4 月から製造及び輸入が事実上禁止され、使用についても、2018 年 4 月にそれまで例外的に認められていた用途も削除された。PFOS の製造、使用事業者においては、PFOS についての代替品への切替えを行っている。また、PFOS の類似物質であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA) についても、米国環境保護庁が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>34)</sup> し、2015 年までに 100 %削減の取組みが行われている。また、2018 年 20 日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では、表 4.1.1 に示すように PFCs のうち、PFOS、PFOA、PFHxS、PFDA、PFUnDA に発がん性等の毒性があることが確認されており、PFOS、PFOA、PFHxS、PFNA の最小リスクレベル (MRLs) がそれぞれ  $3 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}$ 、 $2 \times 10^{-5} \text{ mg/kg/day}$ 、 $2 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}$ 、 $3 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}$  (経口、中期) と算出されており、米国環境保護庁 (EPA) が 2016 年に設定した生涯健康勧告値は、PFOS と PFOA の合算で  $70 \text{ ng/L}$  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>58)</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、引地川の濃度がその他の河川水及び海水より 1 オーダー以上高いという結果がえられている<sup>9)</sup>。本研究では、マイクロプラスチック (MP) 発生源の解明を進めるため、MP への PFCs の吸着量を調査し、河川水の調査結果と比較検討をする。

表 4.1.1 PFCs の用途及び有害性等

名称	略称	CAS 番号	分子量*	水溶性(水溶解度)*	用途**	使用実績	好氣的分解* 及び 嫌氣的分解	生物濃縮係数* (BOF)	発がん性 *****	最小リスクレベル (経口、中期間)
ペルフルオロヘキサノ酸	PFHxA	307-24-4	314.1	-	フッ素系界面活性剤	-	-	-	-	-
ペルフルオロヘプタン酸	PFHpA	375-85-9	384.1	-	-	-	-	-	-	-
ペルフルオロオクタン酸	PFOA	335-67-1	414.1	9.5 × 10 <sup>3</sup> mg/L (酸、25°C)	(フッ素樹脂乳化重 合時の乳化剤、 フロロポリッシュ、 メッキ浴のミスト防 止、 塗料添加剤、 インキ添加剤、 防曇剤、 捺油剤の製造、 金属の光沢処理剤 及びエッチング、 写真乳剤の湿潤 化、	H29年度から使用実態なし***	難分解性	3.1~9.4 (コイ28day)	認められた	3 × 10 <sup>-6</sup> mg/kg/day
ペルフルオロノナン酸	PFNA	375-95-1	484.1	-	-	-	-	-	認められない	3 × 10 <sup>-6</sup> mg/kg/day
ペルフルオロデカン酸	PFDA	335-76-2	514.1	-	-	-	-	-	認められた	-
ペルフルオロウンデカン酸	PFUnDA	2058-94-8	564.1	-	-	-	難分解性	2,300~3,700 (コイ160day)	認められた	-
ペルフルオロドodeカン酸	PFDoDA	307-55-1	614.1	-	-	-	難分解性	10,000~16,000 (コイ160day)	-	-
ペルフルオロトリデカン酸	PFTriDA	72629-94-8	684.1	-	-	-	難分解性	高濃縮性と判定	-	-
ペルフルオロテトラデカン酸	PFTeDA	376-06-7	714.1	-	-	-	-	-	-	-
ペルフルオロヘキサデカン酸	PFHxS	335-46-4	400.1	-	-	-	-	-	認められた	2 × 10 <sup>-5</sup> mg/kg/day
ペルフルオロヘプタデカン酸	PFHpS	375-92-8	450.1	-	-	-	-	-	-	-
ペルフルオロオクタデカン酸	PFOS	1763-23-1	500.1	519 mg/L (20±0.5°C)、 680 mg/L (24~25°C)	難燃剤、 フォトエッチング など)	H26年度からほとんど使用実態なし****	難分解性	200~1,500 (コイ58day)	認められた	2 × 10 <sup>-6</sup> mg/kg/day
ペルフルオロノナン酸	PFNS	31592-74-6	550.1	-	-	-	-	-	-	-
ペルフルオロデカン酸	PFDS	335-77-3	600.1	-	-	-	-	-	-	-

\* 化学物質総合情報提供システム [https://www.nite.go.jp/chem/chnip/chnip\\_search/systemTop](https://www.nite.go.jp/chem/chnip/chnip_search/systemTop)

\*\* 化学工業日報社: 2018版 16918の化学商品, 化学工業日報社: 東京 (2018)

\*\*\* 環境省: 平成29年度第5回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質安全対策部会第2回安全対策部会第177回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会資料5「ペルフルオロ(オクタン-1-ール)スルホン酸」(別名PFOS)又はその塩に関する、使用することができる用途(エッセンシャルユース)、使用されている製品の取扱い及び輸入禁止製品の今後の対応について」(平成29年9月22日) <http://www.env.go.jp/council/05hoken/0511-177b/mat05.pdf>

\*\*\*\* 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/pdff/ptoa03.pdf>

\*\*\*\*\* 米国毒性物質・疾病登録庁(ATSDR): Toxicological Profile for Perfluoroalkyls: Draft for Public Comment

- データなし

#### 4. 1. 2 参考文献

- 1) 環境省：「化学物質の環境リスク評価第6巻」第1編 ペ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>
- 2) 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)
- 3) 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>
- 4) 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>
- 5) 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(1)，p.58-62（2013）
- 6) 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(1)，p.15-20（2013）
- 7) 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(1)，p.3-8（2012）
- 8) 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(1)，p.72-76（2011）
- 9) 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(1)，11-18(2016)

(担当：三島)



#### 4. 2 MPに吸着した有機フッ素化合物の分析法の検討

本稿は，“マイクロプラスチックに吸着した有機フッ化合物の分析”（神奈川県環境科学センター研究報告 vol.41, 23-30, (2018)）を再構成したものである。

##### 4. 2. 1 方法

###### 4. 2. 1. 1 対象物質及び試薬等

本研究で対象とした PFCs の 14 物質、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)、ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS)、ペルフルオロノナンスルホン酸 (PFNS)、ペルフルオロデカンスルホン酸 (PFDS)、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxA)、ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpA)、ペルフルオロノナン酸 (PFNA)、ペルフルオロデカン酸 (PFDA)、ペルフルオロウンデカン酸 (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 (PFTrDA) 及びペルフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA) については、Wellington Laboratories, Inc. の 2 µg/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 <sup>13</sup>C で置換された安定同位体置換物質の <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS は、Wellington Laboratories, Inc. 製の 2 µg/ml 標準液を、PFOA の 8 箇所の炭素を <sup>13</sup>C で置換された <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA については、Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 製の 50 µg/mL 標準液を使用した。抽出溶媒に使用したメタノールは和光純薬工業

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>1-3)</sup>の水中の PFCs 分析で使用されている和光純薬(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 mg/1 mL)及びジーエルサイエンス(株)製の InertSep

表 4.2.1 液体クロマトグラフ条件及び質量分析条件

(1) 液体クロマトグラフ条件 (Shimadzu Nexera X2)	
カラム	Acquity UPLC™ BEH Shield RP18 (1.7µm 2.1mm×100mm)
流動相	A: 5mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: アセトニトリル
グラジエント条件	80%A(0.5min)-(liner gradient 4.5min)-95% B(3min)
流量	200µL/min
オープン温度	40 °C
注入量	5µL
(2) 質量分析条件 (Shimadzu LCMS-8050)	
イオン化モード	Negative-ESI
インターフェース電圧	4kV
ヒートブロック温度	400 °C
インターフェース温度	300 °C
デソルベーションライン温度	250 °C
ドライガス流量	10L/hr
ヒーティングガス流量	10L/hr
ネブライザーガス流量	3L/min

表 4.2.2 プリカーサーイオン及びプロダクトイオン

PFCs	炭素数	m/z 測定対象物質				定量下限値 (ng/mL)	m/z サロゲート	
		プリカーサーイオン	プロダクトイオン		プリカーサーイオン		プロダクトイオン	
		測定イオン	確認イオン				測定イオン	
PFHxS	6	399.0	> 80.1	98.9	0.06			
PFHpS	7	449.0	> 80.1	98.9	0.08			
PFOS	8	499.0	> 80.1	98.9	0.06	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	507.0 > 80.1	
PFNS	9	549.0	> 80.1	98.9	0.06			
PFDS	10	599.0	> 80.1	98.9	0.07			
PFHxA	6	313.1	> 269.0	119.0	0.11			
PFHpA	7	363.1	> 319.0	169.0	0.10			
PFOA	8	413.1	> 369.0	169.0	0.11			
PFNA	9	463.1	> 419.0	169.0	0.15			
PFDA	10	513.1	> 469.0	169.0	0.09	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	415.1 > 370.0	
PFUnDA	11	563.1	> 519.0	169.0	0.09			
PFDoDA	12	613.1	> 569.0	169.0	0.09			
PFTrDA	13	663.1	> 619.0	169.0	0.11			
PFTeDA	14	713.1	> 669.0	169.0	0.10			

GC(150 mg/3 mL)を使用した。液体クロマトグラフ及び質量分析計 (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式製の LC/MS 用を用いた。超純水は和光純薬工業株式製の PFOS・PFOA 分析用を使用した。

#### 4. 2. 1. 2 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を表 4.2.1 に、プリカーサーイオン及びプロダクトイオンを表 4.2.2 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, PFTrDA 及び PFTeDA には  $^{13}\text{C}_8$ -PFOA を使用した。

#### 4. 2. 1. 3 抽出回数

分析のフローを図 4.2.1 に示す。MP の分析は、既報<sup>4)</sup>にない、5 粒を 1 組とし、化学物質の溶出を防ぐため、水洗等せず、そのまま溶媒抽出した。0.1 %アンモニア/メタノール溶液で抽出、濃縮した後、超純水に添加し、固相カートリッジで抽出した。海岸の砂浜から採取した MP 試料を用いて抽出回数を検討した。MP 試料からの抽出は、0.1 %アンモニア/メタノール溶液 3 mL で、15 分間超音波抽出した。抽出液は、窒素吹き付けで 1 mL に濃縮し、サロゲート内標準物質を 1 ng 添加し、LC/MS/MS で分析した。MP 試料の材質は、一回反射 ATR 測定装置 (日本分光株式製 Jasco FT/IR-4600 ATR PRO ONE) により、抽出回数検討後に判別を行った。

#### 4. 2. 1. 4 固相カートリッジ窒素ガス乾燥時間

海岸の MP 抽出溶液は、塩分を含み、そのまま LC/MS/MS に注入すると、目詰まり等が生じるので、図 4.2.1 の分析フローに示したように、超純水に添加し、固相カートリッジで抽出するが、固相カートリッジに水分が残っていると、溶出溶液に水分が移行し、0.1 mL 以下に濃縮するとき障害が生じたり、水と溶媒との割合が試料により差がでてしまう。固相カートリッジの水分を取り除くには、乾燥した窒素ガ

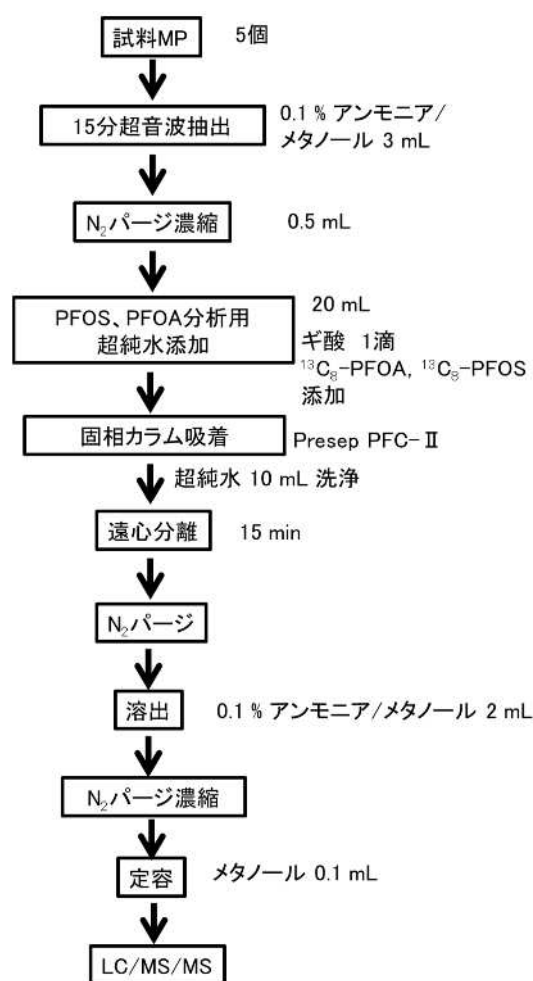


図 4.2.1 分析フロー

ス吹き付けが遠心分離より多くの水分を除くことができると考えられる。松山ら<sup>3)</sup>は、0.2 mLに濃縮する際、窒素吹き付けしながら吸引脱水を10 min行っているが、窒素吹き付け操作は、溶液の濃縮にも使われ、他の分析操作との窒素吹き付け装置の効率的な使用及び窒素ガスの節約の点から、3000 min<sup>-1</sup>で15分間の遠心分離によりある程度水分を取り除いてからと窒素吹き付けによる脱水乾燥を検討した。窒素ガス乾燥後の固相カートリッジの水分をヘキサンで押し出し、窒素ガスでヘキサンを留去し、得られた水分をマイクロシリンジで引き上げて水分量を測った。

#### 4. 2. 1. 5 超音波抽出・超純水添加・固相抽出操作における添加回収率

夾雑物の多い試料の前処理に関しては、有害物質分析ハンドブック<sup>5)</sup>の底質のPFOS及びPFOAの分析、既報<sup>1,2)</sup>の底質のPFCs分析で、底質のメタノール抽出液に超純水を添加し、固相抽出している。超純水を添加し固相抽出すると、塩類を含む夾雑物の除去効果があると考えられる。本分析は、最終溶液を0.1 mL以下に濃縮するので、夾雑物はなるべく除いたほうが良いため、既報にならない、同様の操作を行った。超音波抽出・超純水添加・固相抽出操作におけるPFCsの添加回収試験を行った。試料のpH調整については中堀ら<sup>6)</sup>が、逆相系及びアニオン交換系(AE系)のカートリッジについて、通水時のpHを6, 3, 2とした際のPFCsの回収率を検討したとこと、AE系のPFC IIについては、逆相系ポリマーに比べて、中性の場合のPFBSやPFPeAのような高極性物質の回収率の低下、酸性の場合のPFDSやPFTeDA低極性物質の回収率低下は抑えられる傾向にあり、本研究で対象にしたPFHxS, PFHpS, PFNS, PFDS, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDAのpH3及びpH6サロゲート内標準物質なしの回収率については、70%以上であることを報告している。本研究では、試料ごとのpHのを一定にするために、ギ酸を一滴加えて、溶液のpHを約3.5にして分析した。

また、固相抽出をする際は、ガラス注射筒を使用するが、まず、その際のガラス注射筒へのPFCsの吸着量について試験した。20 mLのガラス注射筒に3%NaCl水20 mLを入れ、ギ酸1滴及びPFCsを0.5 ng添加し、固相カートリッジを通した際の固相からの溶出液及びガラス注射筒の内壁に吸着したPFCsを0.1%アンモニア/メタノールで洗浄した溶液をLC/MS/MSで分析した。

次に、塩が共存MP、塩非共存のMPについて、本操作による回収率を比較した。ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)の未使用製品ペレット及びポリスチレン(PS)の未使用製品フォームのMPについて、全操作におけるPFCsの添加回収試験を行った。各MPとも、あらかじめ超純水及び3%塩化ナトリウム水溶液中加入して1日攪拌した後、乾燥させたものを使用した。各MPについて、5粒を1組として5組取り、各組の1粒にPFCsを0.05 ng添加した。各組について、0.1%アンモニア/メタノール溶液3 mLで、15分間超音波抽出をし、0.1%アンモニア/メタノール溶液を分取、同様の抽出操作を3回繰り返した。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、ギ酸を一滴加えた後、サロゲート内標準物質を0.1 ng添加し、Presep PFC-IIに通液後、3000 min<sup>-1</sup>で15分間の遠心分離、窒素ガス乾燥をし、0.1%アンモニア/メタノール溶液2 mLで溶出した。溶出液は、窒素吹き付けで0.1 mLに濃縮し、LC/MS/MSで分析した。

#### 4. 2. 1. 6 クリーンナップ操作における添加回収率

超音波抽出液を超純水添加して固相抽出しても、プラスチックから溶出した色素等は除去できず、LC/MS/MS 分析の障害となる恐れがあったので、クリーンナップカートリッジ Autoprep MF-1 及び InertSep GC でクリーンナップを検討した。0.1% アンモニア/メタノール溶液 1 mL に PFCs を 0.5 ng 添加し、Autoprep MF-1 に通液、さらに 0.1% アンモニア/メタノール 4 mL を通液したもの及び 0.1% アンモニア/メタノール溶液 2 mL に PFCs を 0.5 ng 添加し、InertSep GC に通液、さらに 0.1% アンモニア/メタノール 4 mL を通液したものにそれぞれサロゲート内標準物質を 0.5 ng 添加し、0.1 mL に濃縮して LC/MS/MS で分析した。

また、あらかじめ 3% 塩化ナトリウム水溶液中に入れて 1 日撹拌した後、乾燥させた PE、PP の未使用製品ペレット及び PS の未使用製品フォームの MP について、クリーンナップ操作を加えた全操作における PFCs の添加回収試験を行った。各 MP について、5 粒を 1 組として 5 組取り、各組の 1 粒に PFCs を 0.5 ng 添加して、0.1% アンモニア/メタノール溶液 3 mL で 15 分間超音波抽出し、抽出液を分取、同様の抽出操作を 3 回繰り返した。得られた抽出液に、海岸の砂浜から採取した 5 粒 1 組の MP の抽出液のうち色素が溶出し、PFCs が検出されなかった液を加え、窒素吹き付けで 0.5 mL に濃縮後、20 mL 超純水に加え、ギ酸一滴及びサロゲート内標準物質を 0.5 ng 添加し、Presep PFC-II に通液後、3000 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。

#### 4. 2. 2 結果及び考察

##### 4. 2. 2. 1 抽出回数

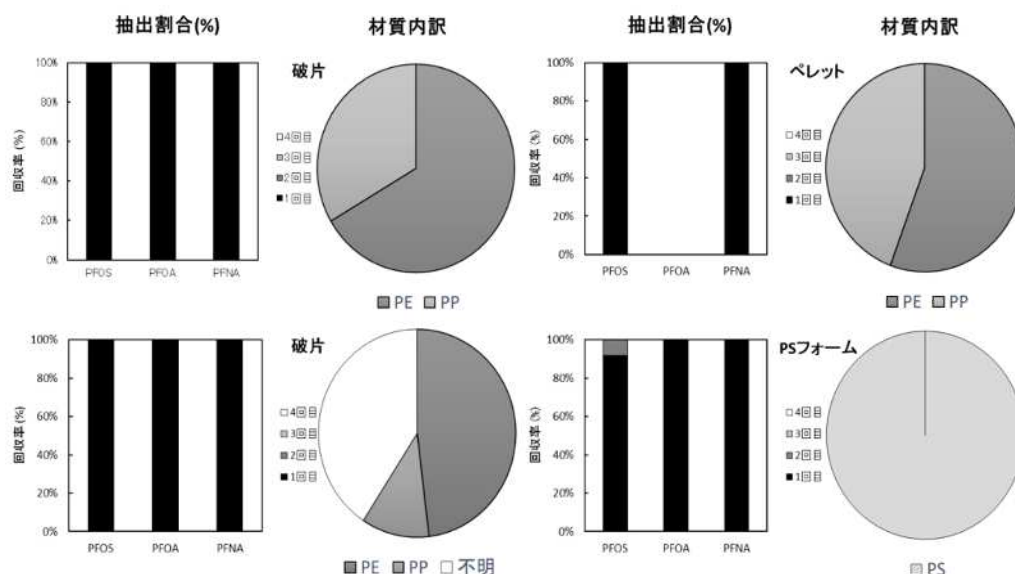


図 4.2.2 採取 MP 試料の抽出回数

海岸の砂浜から採取した MP 試料を使って、抽出回数を検討した結果を図 4.2.2 に示す。破片とペレットについては、材質の重量割合が異なっても、1 回目の抽出率は 100 % で、2 回目の抽出で PFCs は検出されなかった。PS フォームについては、1 回目と 2 回目の合計の抽出率は 100 % で、3 回目の抽出で PFCs は検出されなかった。また、抽出後の PS フォームを、ジクロロメタンに溶解した後、ジクロロメタン溶液をメタノール中に少量ずつ投入し、PS を再沈殿させた。メタノール溶液はろ過した後濃縮して LC/MS/MS で測定したところ、PFCs は検出されなかった。

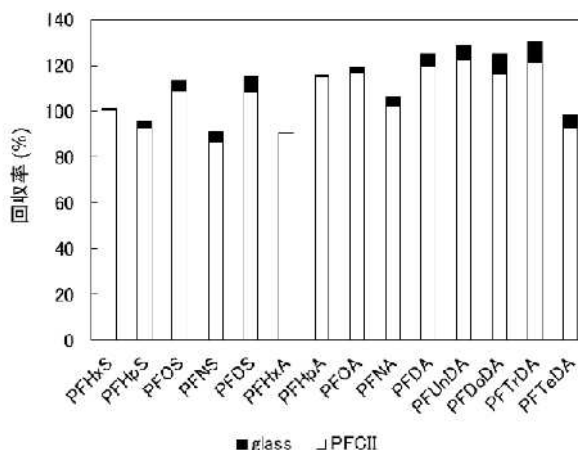


図 4.2.3 ガラス注射筒の内壁に吸着した PFCs 回収率及び固相カートリッジからの回収率 (n = 5)

#### 4. 2. 2. 2 固相カートリッジ窒素ガス乾燥時間

試料を 0.1 mL 以下に濃縮するため、遠心分離によりある程度水分を取り除いてから窒素吹き付けによる脱水乾燥を検討した。n = 5 で、検討したところ、遠心分離のみでは、水分が 10.5-50.7  $\mu$ L 残った。試料によっては、0.1 mL 以下に濃縮するときに障害が生じたり、水と溶媒との割合が試料により差が生じてしまうと考えられる。約 13 mL/s で 1 分間の窒素吹き付け操作を追加すると、2.2-7.0  $\mu$ L、2 分間の窒素吹き付け操作を追加すると、1  $\mu$ L 以下になった。遠心分離によりある程度水分を取り除いてから窒素吹き付けによる脱水乾燥することにより、窒素吹き付け装置の効率的な使用及び窒素ガスの節約を図りながら 0.1 mL に定容できることが分かった。

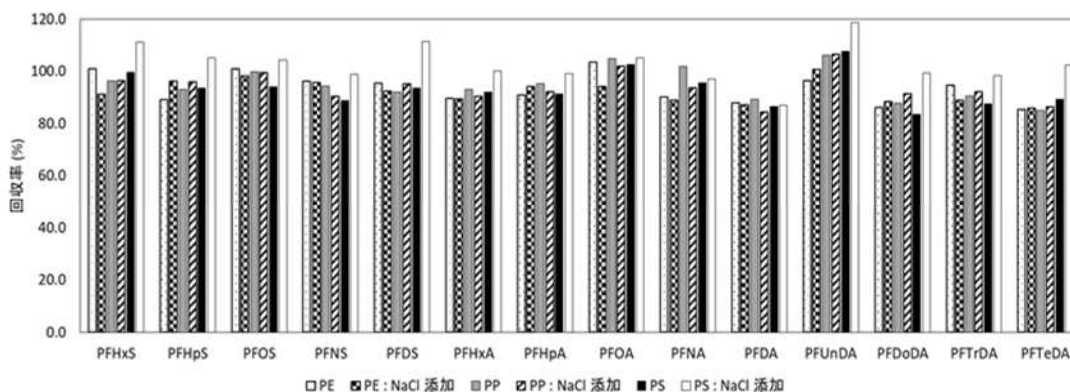


図 4.2.4 超音波抽出・超純水添加・固相抽出操作における PFCs の添加回収率 (n = 5)

#### 4. 2. 2. 3 超音波抽出・超純水添加・固相抽出操作における添加回収率

超音波抽出・超純水添加・固相抽出操作における PFCs の添加回収試験を行った。まず、ガラス注射筒の内壁に吸着した PFCs の回収率及び固相カートリッジからの回収率を算出した。結果を図 4.2.3 に示す。ガラス注射筒に吸着した PFCs は 9.8% 以下、固相溶出液中の PFCs は 86.7%

以上であった。ガラス注射筒への吸着量は 9.8% 以下と少なかったが、回収率をなるべく上げるため、0.1% アンモニア/メタノールで洗浄し、固相カートリッジ溶出液と合わせることにした。

塩が共存 MP、塩非共存の MP について、本操作による回収率を比較した。PE、PP の未使用製品ペレット及び PS の未使用製品フォームの MP について、超音波抽出・超純水添加・固相抽出操作における PFCs の添加回収試験を行った。ガラス注射筒は自然乾燥後、0.1% アンモニア/メタノールで洗浄し、固相カートリッジ溶出液と合わせた。各 PFCs の添加回収率を図 4.2.4 に示す。あらかじめ 3% 塩化ナトリウム水溶液中に入れ、塩が共存している MP、塩が非共存の MP いずれにおいても回収率は 80% 以上であった。0.1 mL の塩の濃い試料の塩の影響については、LC/MS/MS への注入を避けているので明らかではないが、本操作により、塩が共存している MP、塩が非共存の MP いずれにおいても回収率が良好であった。

#### 4. 2. 2. 4 クリーンナップ操作における添加回収率

プラスチックから溶出した色素等の除去のため、クリーンナップカートリッジ、Autoprep MF-1 及び InertSep GC について検討した。結果を図 4.2.5 に示す。PFCs を 0.5 ng 添加したものの回収率については、Autoprep MF-1 が 92.0% 以上、InertSep GC が 89.4% 以上と、ほぼ同じであった。操作性については、Autoprep MF-1 は通液量が最大 1 mL であり、Presep PFC-II の溶出液 2 mL をいったん濃縮しないと通液出来ないが、InertSep GC は、通液量を 1 mL 以上にすることが可能で、Presep PFC-II との連結操作が出来た。また、①PFCs 0.5 ng/0.1 mL の標準溶液、②海岸 MP を超音波抽出・超純水添加・固相抽出し、色素が残った溶液を InertSep GC でクリーンナップした 0.1 mL 溶液のうち、PFCs が検出されなかった液に PFCs を 0.5 ng 添加したクロマトグラムを図 4.2.6 に示す。②のクリーンナップ試料は、S/N 値は標準溶液より減少し、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFTrDA、PFTeDA のピーク強度が弱まっている傾向があるが、クリーンナップで除ききれなかった夾雑成分によってイオン化の抑制<sup>7)</sup>が起こっているものと考えられるが、目視では色素は除去できており、面積値は、標準溶液の 80% 以上であり、定量に障害はなかった。以上

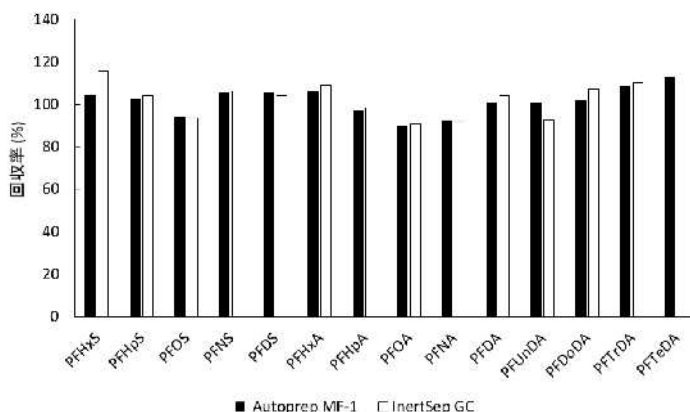


図 4.2.5 クリーンナップ操作における PFCs の添加回収率 (n = 5)

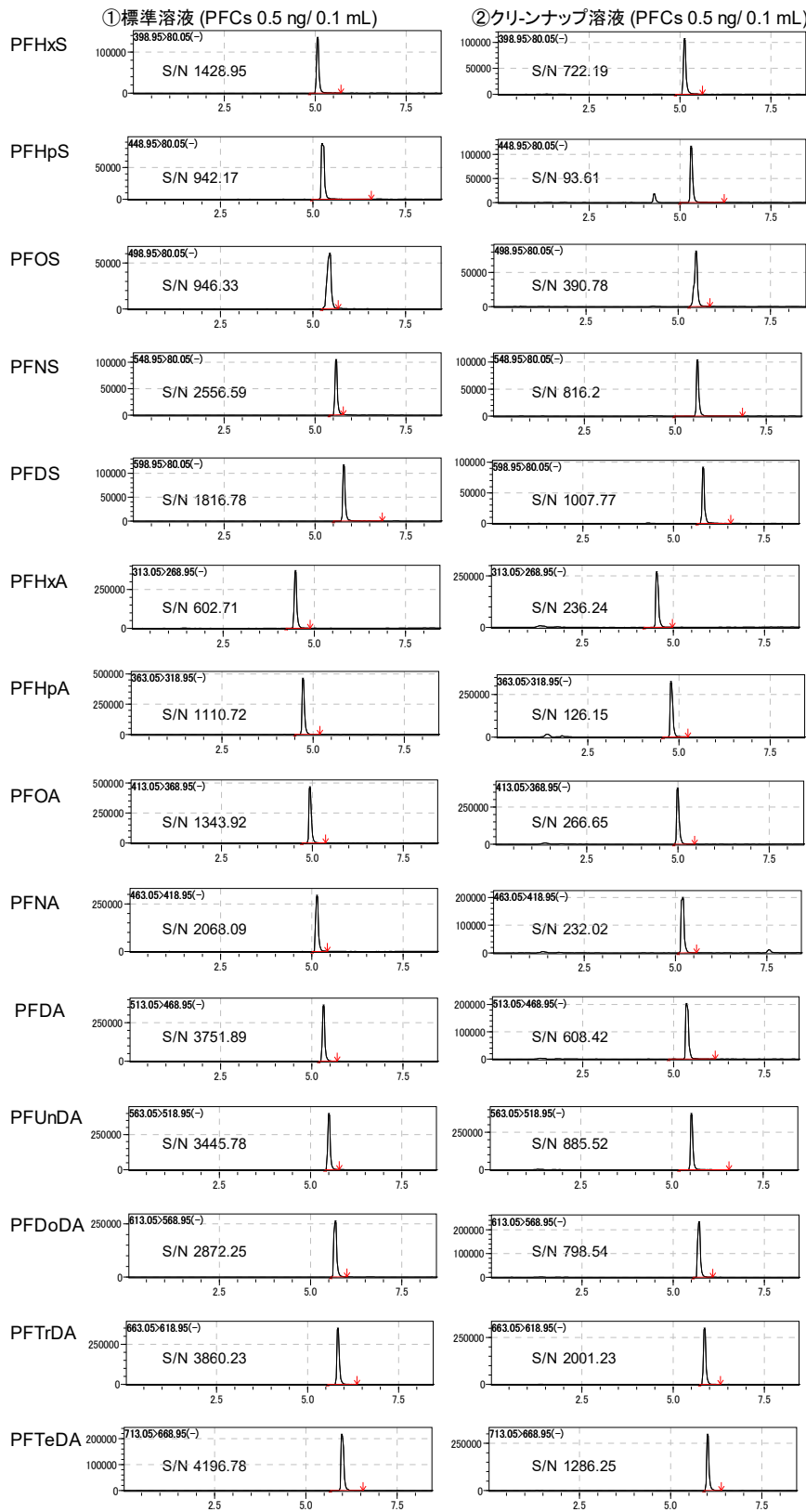


図 4.2.6 標準溶液及び標準添加クリーンアップ試料のクロマトグラム

のことからクリーンナップには InertSep GC を使用することとした。

#### 4.2.2.5 分析法全操作における添加回収率

本研究で確立した分析のフローを図 4.2.7 に示す。PE, PP の未使用製品ペレット及び PS の未使用製品フォームの MP について、クリーンナップ操作を加えた図 4.2.7 に示す全操作における PFCs の添加回収試験を行った。5 粒 1 組の未使用製品 MP に PFCs を 0.5 ng 添加し超音波抽出で得られた抽出液に、海岸の砂浜から採取した 5 粒 1 組の MP の抽出液のうち色素が溶出し、PFCs が検出されなかった液を加えたものを

クリーンナップして得られた結果を表4.2.3に示す。色素も除去でき、89.4%以上の回収率が得られた。サロゲート内標準物質の  $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 及び  $^{13}\text{C}_8$ -PFOA の回収率は、環境省化学物質環境実態調査実施の手引き<sup>8)</sup>で示された50-120%の範囲内であった。また、本研究における装置検出下限値 (IDL), 定量下限値も表4.2.3に示す。IDLについては,  $\text{S/N}=10$ 以上が得られる, 検量線作成用の最低濃度 (0.1 ng/mL) を7回繰り返し LC/MS/MS に導入して分析し, 一連の分析値の標準偏差を求め, 2倍し, 有意水準とした95%信頼上限 (片側) の値 (1.9432) を乗じて求めた<sup>8)</sup>。定量下限値については, MP の分析は, 5個を一組の試料とし, 試料により重量が違いため, 一組の最終溶液0.1 mLにおいて得られた操作ブランクのピークについて, 対象物質が溶出する位置でのSN比の10倍に相当するピークの濃度を定量下限値とした。MPに吸着したPFCsの分析法について, MPを5個1組にして, 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

滴加えた後, サロゲート内標準物質を0.1 ng添加し, Presep PFC-IIに通液後, 3000 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

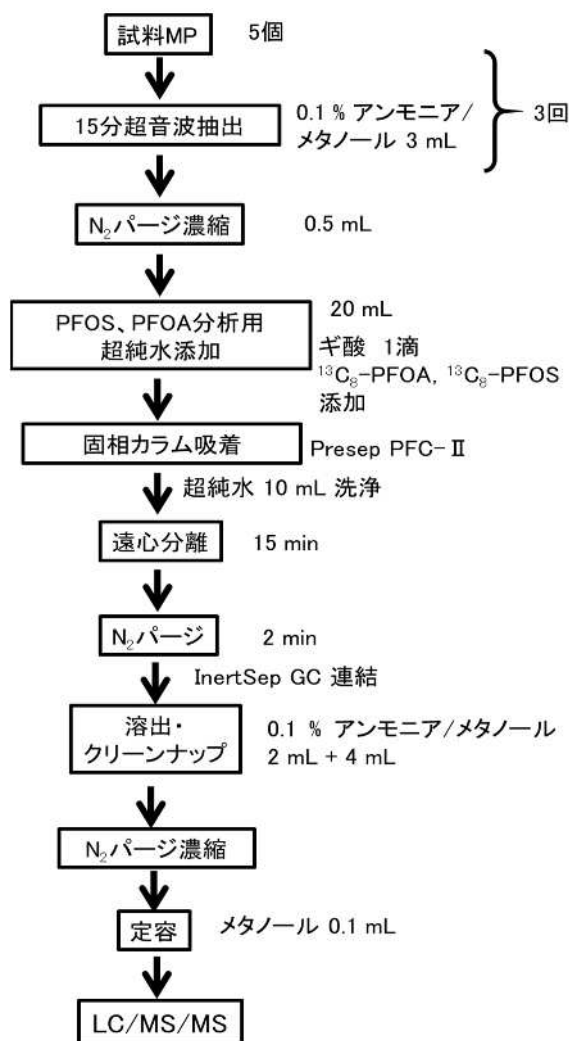


図4.2.7 全分析操作のフロー

表4.2.3 操作におけるPFCsの添加回収率 (n = 5)

PFCs	PE		PP		PS		装置 検出下限値 (ng/mL)	定量下限値 (ng/mL)
	回収率 (%)	相対的 標準偏差 (%)	回収率 (%)	相対的 標準偏差 (%)	回収率 (%)	相対的 標準偏差 (%)		
PFHxS	101.1	10.0	90.9	9.9	92.5	9.2	0.03	0.06
PFHpS	108.6	7.7	107.2	9.7	103.3	12.3	0.03	0.08
PFOS	91.7	9.3	97.0	13.2	101.2	12.2	0.03	0.06
PFNS	95.2	7.1	100.9	11.0	100.4	6.3	0.03	0.06
PFDS	103.5	12.2	109.9	4.4	104.8	9.9	0.03	0.07
PFHxA	104.5	11.6	91.5	11.6	89.7	8.1	0.05	0.11
PFHpA	92.8	10.8	92.2	11.8	101.1	14.7	0.04	0.10
PFOA	103.8	10.7	94.6	13.9	105.0	12.8	0.02	0.11
PFNA	92.5	10.7	99.6	3.9	101.2	10.9	0.04	0.15
PFDA	109.6	4.6	102.1	12.3	103.7	11.7	0.04	0.09
PFUnDA	105.6	9.7	102.6	15.1	97.0	7.0	0.04	0.09
PFDoDA	98.6	11.9	94.0	14.7	94.4	16.1	0.04	0.09
PFTtDA	99.9	14.0	107.6	14.3	106.2	8.0	0.04	0.11
PFTeDA	114.1	3.7	89.4	7.8	94.3	7.5	0.04	0.10
$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	98.5	11.5	92.6	10.1	86.2	9.4	-	-
$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	91.2	11.0	96.7	9.4	94.2	15.8	-	-



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で定量する手法を確立した。

#### 4. 2. 3 参考文献

- 1) 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)
- 2) 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(1), 11-18(2016)
- 3) 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(1), 58-62(2013)
- 4) 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., 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(10), 1437-1446(2009)
- 5) 鈴木茂, 石井善昭, 上堀美知子, 長谷川敦子, 吉田寧子: 有害物質分析ハンドブック, 87, 株朝倉書店(1997)
- 6) 中堀靖範: 有機フッ素化合物(PFCs)と直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)の同時分析法の開発及び農薬分析への適用性の評価, 熊本県保健環境科学研究所報, 43(1), 50-57(2013)
- 7) 四ノ宮美保: LC-MS/MSによる河川水中農薬分析におけるマトリックス効果, 環境化学, 26(4), 191-201(2016)
- 8) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成27年度版), <https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/tebiki/mat01.pdf>

(担当: 三島)

#### 4. 3 相模湾漂着MPに吸着した有機フッ素化合物 (PFCs) の実態

##### 4. 3. 1 調査地点及びMP採取方法

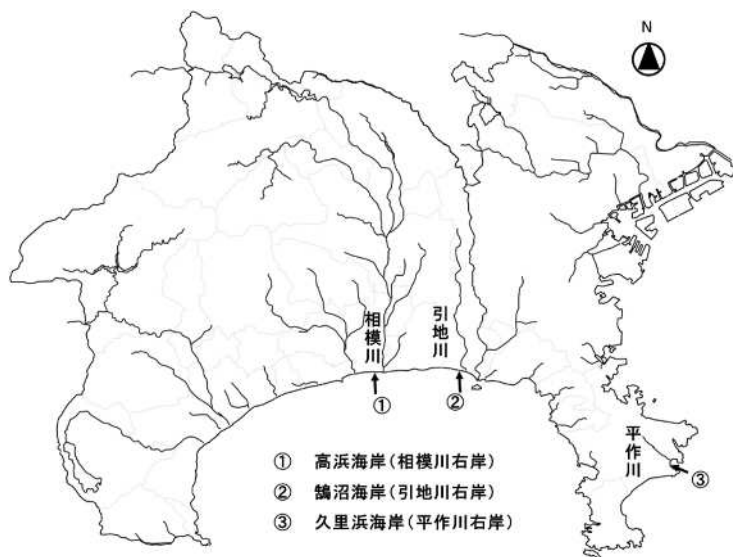


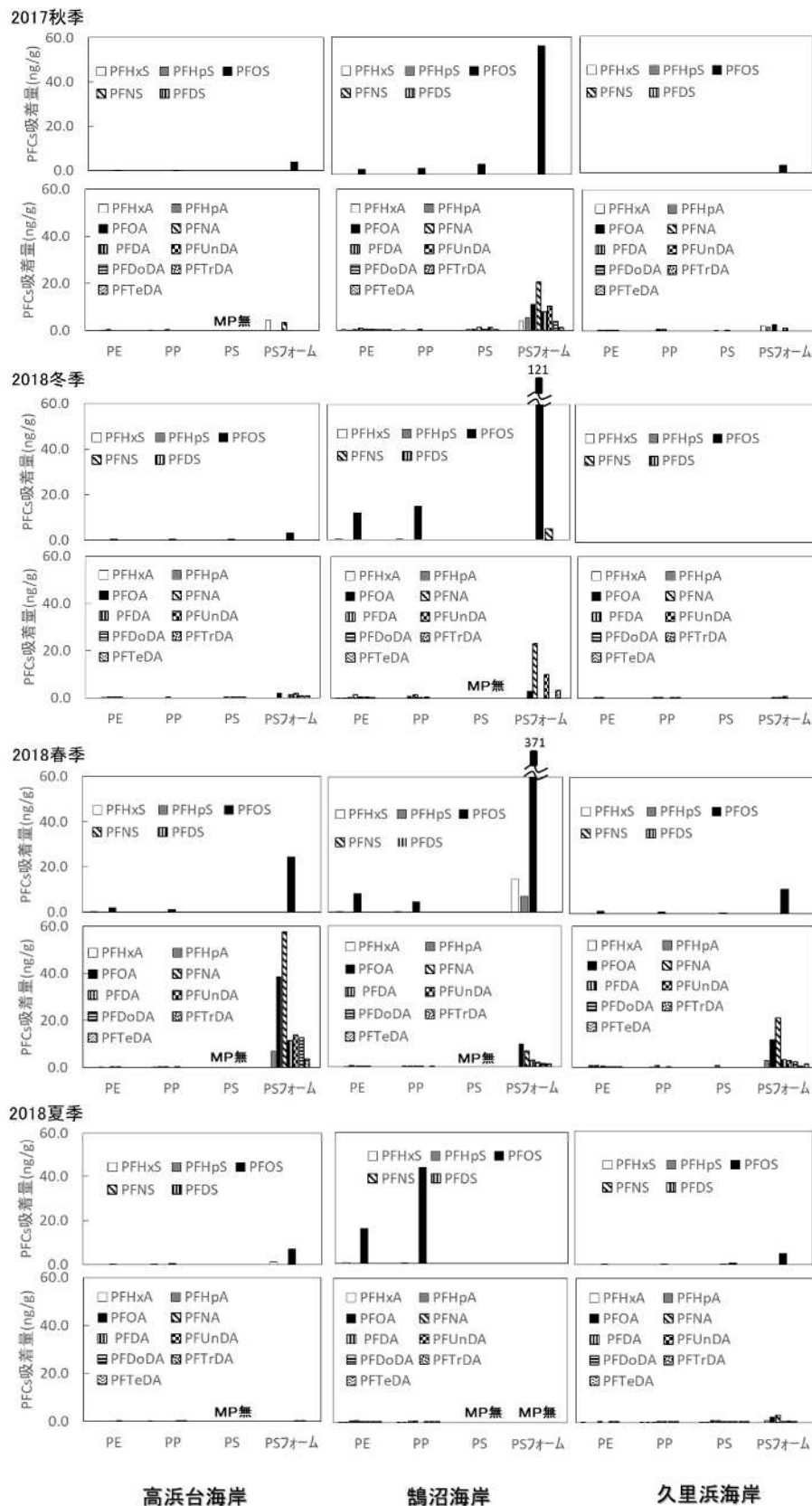
図 4.3.1 漂着MP採取地点

図 4.3.1 に本研究における漂着MP採取地点を示す。「2. 2 相模湾漂着MPの漂着量、材質及び形態調査」において行った各地点のMP分布調査の結果により、鶴沼海岸及び高浜台海岸は樹脂状のPEとPPの漂着量が比較的多く、PSフォームもある程度漂着しており、山王網一色海岸は、ほとんどPSが主体に漂着しており、久里浜海岸は、PSが主体であるが若干、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高浜海岸、引地川右岸の鶴沼海岸及び平作川右岸の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 mmメッシュのふるいを通過し、2 mmのふるいの上に残った粒を試料とした。出来るだけ定量下限値以下の試料を少なくするため、2 mm以下のMPは採取しなかった。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。

##### 4. 3. 2 分析方法

採取したMPは、赤外吸収スペクトルで材質を判別した。赤外吸収スペクトルの測定は、日本分光製赤外分光光度計FT/IR-4600を用いたATR法(TGS検出器)を使用した。漂着MPの主要材質は、PE、ポリプロピレン(PP)及びポリスチレン(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、OLYMPUS製実体顕微鏡SZ61を使用してMPの形態を確認し、PSについては、樹脂状のものと発泡したフォーム状のものと区分した。区分後、MPの分析は、既報<sup>1)</sup>にならい、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>2)</sup>及び「4. 2. MPに吸着した有機フッ素化合物の分析法の検討」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、ギ酸を一滴加



えた後、サロゲート内標準物質を 0.1 ng 添加し、Presep PFC- II (和光純薬製)に通液後、3000 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の下にクリーンアップカートリッジ 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、LCMS/MS (株式会社島津製作所製 LCMS-8050) で分析した。PFHxS,

PFHpS, PFNS 及び PFDS のサロゲート内標準物質には 13C8-PFOS を, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA 及び PFTTeDA には 13C8-PFOA を使用した。

#### 4. 3. 3 結果及び考察

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 PFCs 吸着量の結果を図 4.3.2 に示す。秋季の高浜台海岸の PS, 冬季の鵜沼海岸の PS, 春季の高浜台海岸及び鵜沼海岸の PS, 夏季の高浜台海岸の PS, 鵜沼海岸の PS 及び PS フォームは採取できなかった。同一地点では, 材質による PFCs の吸着量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 吸着量が高かった。PFOS について各地点の同じ材質及び形態の吸着量を比較すると, 樹脂状 PE, PP, PS 及び PS フォームのいずれも鵜沼海岸が高かった。鵜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 濃度が高い結果が得られている<sup>3)</sup>。断熱材としての PS フォームに PFCs が添加されている可能性<sup>4)</sup>もあるが, 樹脂状 PE, PP, PS についても鵜沼海岸の MP の PFOS 吸着量が高かったことから, 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 年の春季の高浜台の PS フォームの PFNA 吸着量が他の MP と比較して高かった。

また, 田中の調査<sup>5)</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 ng/g ~5.0 ng/g 及び PFOA 7 ng/g~75 ng/g と比較すると, PFOS については, 鵜沼海岸の MP が田中の結果<sup>5)</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>5)</sup>と同レベルかそれより低かった。

雨量と吸着量について考察した。採取前 1 か月間雨量合計を図 4.3.3 に示す。各地点の年間雨量平均値は 143~191 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 35~93 mm と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 366~469 mm と各地点の年間平均値より高かった。各地点の秋季の PFCs 吸着量は他の比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可能性が考えられる。

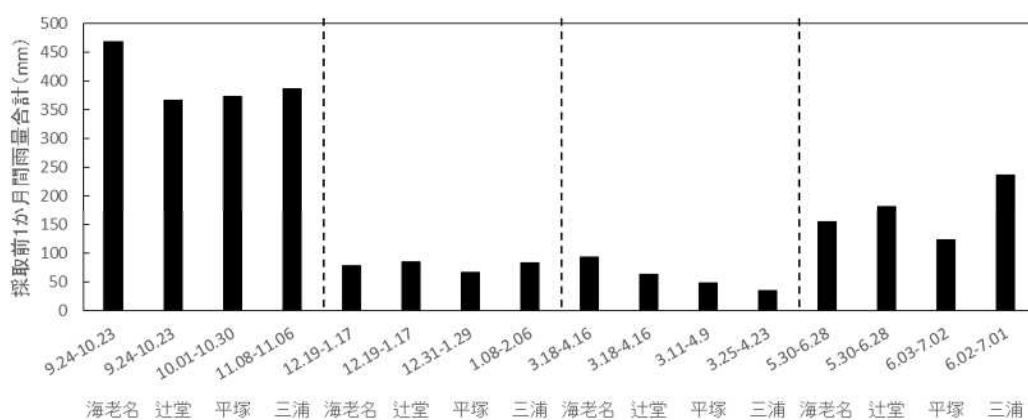


図 4.3.3 採取前 1 か月間雨量合計

#### 4. 3. 4 参考文献

- 1) 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., 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(10),1437-1446(2009)
- 2) 三島聡子：マイクロプラスチックに吸着した有機フッ化合物の分析, 神奈川県環境科学センター研究報告, 41(1), 23-30 (2018)
- 3) 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(1), 11-18(2016)
- 4) 田中周平：マイクロプラスチックの淡水域汚染の状況, (公社) 日本水環境学会市民セミナー「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」講演要旨集 2017年8月(2017)
- 5) 気象庁：各種データ・資料 過去の気象データ・ダウンロード  
<https://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.php>

(担当：三島)

#### 4. 4 河川を流下するMPに吸着した有機フッ素化合物の実態

##### 4. 4. 1 調査地点及びMP採取方法



図 4.4.1 河川水採取地点

図 4.4.1 に本研究における河川中 MP 採取地点を示す。MP 採取に当たっては、工藤らの先行研究<sup>1)</sup>を参考に「3 河川における MP の流下量、材質及び形態」に示すように行った。山王網一色海岸、高浜台海岸及び鵜沼海岸のうち、逗子海岸を除いた各海岸付近に流出する河川の、平作川森崎橋、引地川富士見橋、相模川馬入橋及び酒匂川小田原大橋で採取した。2018年の8月下旬から3月にかけて

各地点とも4回採取した。

濾水計 (General Oceanics, Inc.製) を円錐形の内部に装着したプランクトンネット (株式会社製、口径、30 cm、測長 100 cm、目合 300  $\mu\text{m}$ ) のものを用いた。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。酒匂川小田原大橋については、水深が 50cm 程度で、川底の砂が見えている箇所もあったため、川底に降りて採取した。流速が小さく通水量が少ない場合には試料採取時の誤差が大きくなるため、橋上を往復するとにより通水量をかき増しする方法をとった。MP を採取したネットは表面を採取地点の河川水をステンレス製の目合 212  $\mu\text{m}$  のふるいでろ過した水で洗い流し、ネット中に採取した MP はろ過水を用いて、洗いながらステンレス製の目合 300  $\mu\text{m}$  のふるい上に移した。

##### 4. 4. 2 分析方法

採取物はふるいごと 60°C で 1 晩乾燥した。乾燥した採取物はシャーレにとり、重さを測り、MP 候補物とその他に分け、MP 候補物は、OLYMPUS 製実体顕微鏡 SZ61 を使用し、分離した MP を 1 個ずつ顕鏡して形状と色を分類し、長軸長さを計測して写真撮影し、赤外吸収スペクトルで材質を判別した。赤外吸収スペクトルの測定は、日本分光製赤外分光光度計 FT/IR-4600 を用いた ATR 法 (TGS 検出器) を使用した。材質を判別した MP は、材質ごとに重さを測った。

MP に吸着した PFCs 分析については、既報<sup>2)</sup>及び「4. 2 MP に吸着した有機フッ素化合物の分析法の検討」に示すように行った。材質ごとに組にして、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 回繰り返して、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、クリーンアップカートリッジ InertSep GC (ジーエルサイエンス(株)製)

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 (株式会社島津製作所製 LCMS-8050) で分析した。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, PFTrDA 及び PFTeDA には  $^{13}\text{C}_8$ -PFOA を使用した。

#### 4. 4. 3 結果及び考察

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 4 回の結果の中央値を図 4.4.2 に示す。酒匂川, 相模川, 平作川の PS 及びすべての地点の PS フォームは採取できなかった。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、PS フォームが採取できなかったため、PFCs の吸着の違いを比較できなかった。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、樹脂状 PE, PP のいずれも引地川富士見橋が高かった。引地川は、県内の他の河川と比較して PFOS 濃度が高い結果が得られている<sup>3)</sup>。4. 3. 3 に示したよ

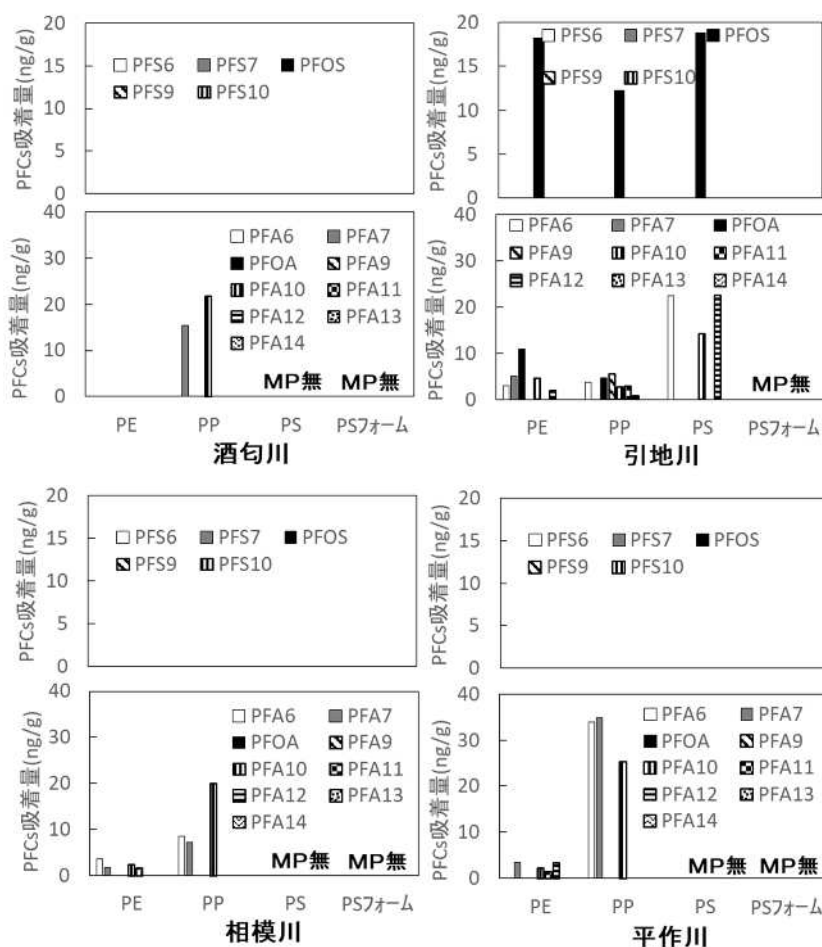


図 4.4.2 河川 MP に吸着した PFCs の吸着量

うに、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鶴沼海岸が高かった。引地川に流入した MP は、流下していく過程で、PFCs, 特に PFOS が吸着して鶴沼海岸に漂着したと考えられ、化学物質の視点からも相模湾の MP の主な由来は河川であるということが考えられる。

また、田中の調査<sup>4)</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  $< 1.1 \text{ ng/g} \sim 5.0 \text{ ng/g}$  及び PFOA  $7 \text{ ng/g} \sim 75$

ng/g と比較すると、PFOS については、鶴沼海岸の MP が田中の結果 4) 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 4) と同レベルかそれより低かった。

#### 4. 4. 5 参考文献

- 1) 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(4), I1225-I1230 (2017)
- 2) 三島聡子: マイクロプラスチックに吸着した有機フッ化合物の分析, 神奈川県環境科学センター研究報告, 41(1), 23-30 (2018)
- 3) 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(1), 11-18(2016)
- 4) 田中周平: マイクロプラスチックの淡水域汚染の状況, (公社) 日本水環境学会市民セミナー「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」講演要旨集 2017 年 8 月(2017)

(担当: 三島)



#### 4. 5 河川水等における有機フッ素化合物の実態

##### 4. 5. 1 調査地点

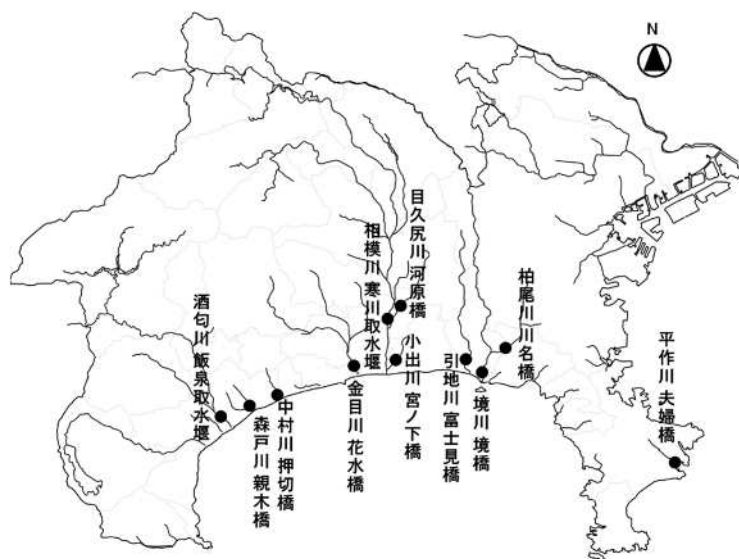


図 4.5.1 河川水採取地点

本研究で行った河川水等調査の地点を図 4.5.1 に示す。県内の代表的な 11 河川の河川水及び鵜沼海岸の海水について、2017 年 11 月下旬及び 2018 年 1 月上旬の冬季及び 2018 年 6 月下旬及び 7 月上旬の夏季に調査を行った。地点は、取水堰、河口又は本川合流点の手前の地点を選定した。PFCs は、PFHxS, PFHpS, PFNS, PFDS, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA 及び PFTTeDA を調査した。

##### 4. 5. 2 河川水等における有機フッ素化合物の分析法

河川水等における有機フッ素化合物の分析は②竹峰らの方法<sup>1)</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には  $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 及び  $^{13}\text{C}_8$ -PFOA を 5 ng 添加し、Presep PFC-II (和光純薬製) 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。溶出液が着色している場合は、溶出液及び 0.1%アンモニア/メタノール溶液 4 mL をクリーンアップカートリッジ InertSep GC (ジューエルサイエンス(株)製)に通してクリーンアップした。溶出液は、窒素吹きつけで 1 mL に濃縮し、「4. 2. 1. 2 定量方法」と同様に LC/MS/MS (株式会社島津製作所製 LCMS-8050) で定量した。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。

##### 4. 5. 3 結果と考察

11 河川及び鵜沼海岸の海水の PFCs 濃度について、冬季濃度を図 4.5.2 に、夏季濃度を図 4.5.3 に示す。PFOS については、著者らの過去の調査<sup>2)</sup>において、引地川の濃度がその他の河川水及び海水より 1 オーダー以上高かった。今回の調査においても、冬季、夏季共に引地川の濃度がその他の河川水及び鵜沼海岸の海水より 1 オーダー以上高く、2016 年の環境省の全国調査の最大値 14ng/L<sup>3)</sup> よりも 5 倍以上高かった。引地川は鵜沼海岸の近傍に流出する。「4. 3 相模湾漂着 MP に吸着した有機フッ素化合物 (PFCs) の実態」では、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

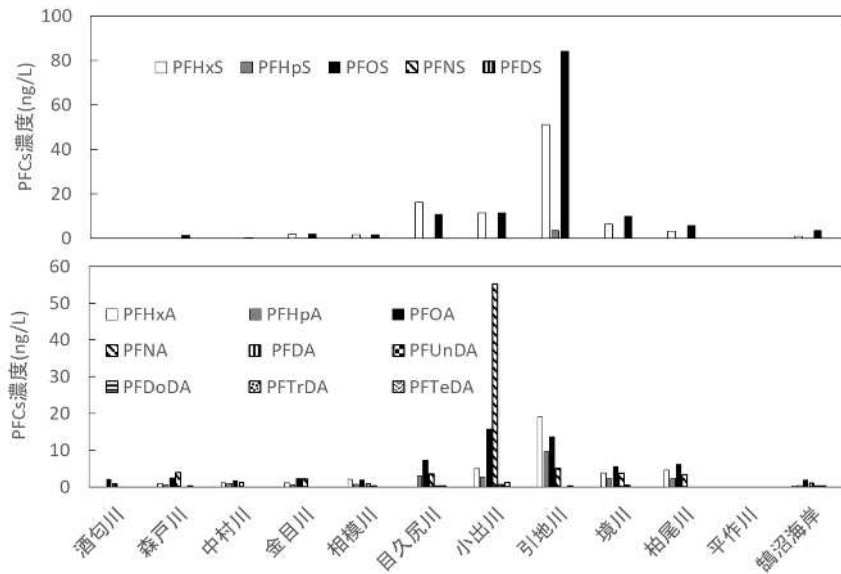


図 4.5.2 2017 年及び 2018 年冬期河川水調査結果

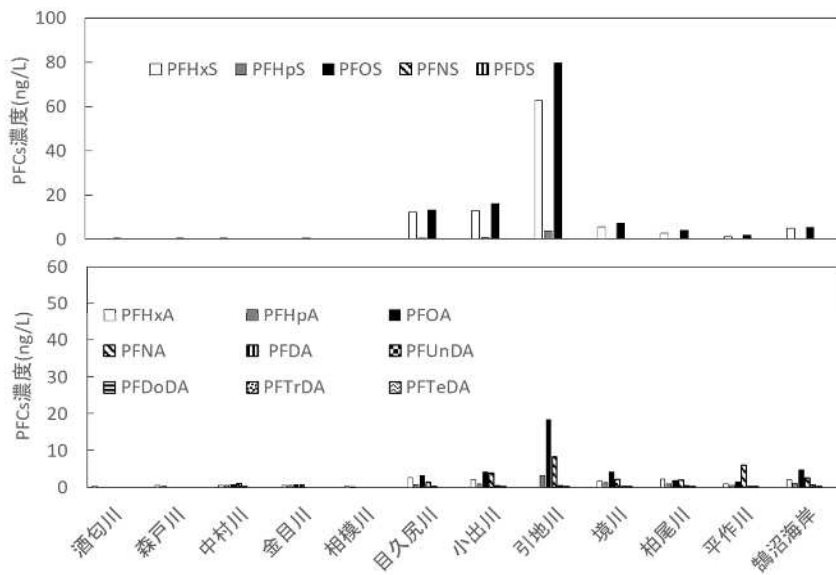


図 4.5.3 2018 年夏期河川水調査結果

と、樹脂状 PE, PP, PS 及び PS フォームのいずれも鶴沼海岸が高いという結果が得られており、引地川に流入した MP やメソプラスチックは、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、鶴沼海岸に漂着したと考えられる。また、「4.3 相模湾漂着 MP に吸着した有機フッ素化合物 (PFCs) の実態」では、2018 年の春季の高浜台の 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、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 フォームが高浜台海岸に漂着した可能性が考えられる。

#### 4. 5. 4 参考文献

- 1) 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)

- 2) 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(1), 11-18(2016)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課: 平成 29 年度版 化学物質と環境 (平成 28 年度版 化学物質環境実態調査 調査結果報告書), 表 2 化学物質環境調査結果概要一覧表(昭和 49 年度~平成 28 年度) (2018)  
<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2017/shosai.html>

(担当：三島)

## 5. 相模湾漂着 MP に吸着した PCB の実態

### 5. 1 PCB の用途, 物性及び有害性

#### 5. 1. 1 PCB の用途, 物性及び有害性

ポリクロロビフェニル (PCB) は、ビフェニルの水素が 1~10 個の塩素で置換された化合物で、209 種の異性体が存在する。製品は複数の異性体の混合物で、絶縁性、不燃性、耐薬品性などに優れており、トランスやコンデンサの絶縁油、熱媒体など幅広い用途に使用されていたが、1968 年に起こった「カネミ油症事件」を契機に、その毒性が社会問題となり、国内では 1972 年に通商産業省の指導により製造中止となり、1974 年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)」により特定化学物質 (1986 年の法改正により第一種特定化学物質) に指定され、製造、輸入、新規使用が原則禁止となった<sup>1)3)</sup>。PCB の国内総生産量及び総輸入量を表 5.1.1 に、PCB の用途、物性及び有害性を表 5.1.2 に示す。

国際的には、PCB は環境中での残留性、生物蓄積性が高く、発がん性、皮膚障害、内臓障害などの毒性があることから、2001 年に採択、2004 年に発効された「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)」により、2025 年までに使用の全廃、2028 年までに適正な処分が求められている。これを受けて、国内では 2001 年に施行された「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法 (PCB 特別措置法)」により、PCB 廃棄物の確実かつ適正な処理が進められている (処分期限 2027 年 3 月 31 日)<sup>3)</sup>。

本研究では、マイクロプラスチック (MP) 発生源の解明を進めるため、代表的な残留性有機汚染物質 (POPs) である PCB の MP への吸着量を調査した。

表 5.1.1 PCB の国内総生産量及び総輸入量

西暦	生産量 (t)					輸入量 (t)					合計 (t)
	3塩素化体 以下	4塩素化体	5塩素化体	6塩素化体	小計	3塩素化体 以下	4塩素化体	5塩素化体	6塩素化体	小計	
1954					200						200
1955					450						450
1956					500						500
1957					870						870
1958					880						880
1959					1,260						1,260
1960					1,640						1,640
1961					2,220						2,220
1962	860	440	800	90	2,190	0	0	0	0	0	2,190
1963	690	400	640	80	1,810	0	0	0	0	0	1,810
1964	1,270	430	880	90	2,670	0	0	0	0	0	2,670
1965	1,390	510	980	120	3,000	0	0	0	0	0	3,000
1966	1,910	800	1,500	200	4,410	0	0	0	0	0	4,410
1967	1,860	900	1,490	230	4,480	60	0	0	0	60	4,540
1968	2,520	850	1,560	160	5,130	100	0	0	0	100	5,230
1969	3,880	1,440	2,140	270	7,730	110	0	0	0	110	7,840
1970	5,540	1,900	3,060	610	11,110	140	0	0	10	150	11,260
1971	2,860	1,370	2,250	300	6,780	120	0	0	50	170	6,950
1972					1,457					0	1,457
合計	22,780	9,040	15,300	2,150	58,787	530	0	0	60	590	59,377

\* 環境庁企画調整局公害保健課：ポリ塩化ビフェニル (PCB) , (1972)

\* 日本化学会編：PCB, 丸善, 東京(1980)

表 5.1.2 PCB の用途、物性及び有害性

製品名 <sup>*1</sup>	同等製品名 <sup>*2</sup>	主な用途 <sup>*3</sup>	組成	塩素含有量 <sup>*4</sup> (%)	蒸留範囲 <sup>*4</sup> (°C)	比重 <sup>*4</sup> (100°C)	動粘度 <sup>*4</sup> (75°C) (cSt)	水溶解度 <sup>*4</sup> (室温) (mg/L)	蒸気圧 <sup>*4</sup> (35°C) (mmHg)	急性毒性 LD50 (mg/kg)	発がん性
カネクロール	アロクロール	-									
KC-200	Ar-1232	-	2塩素化体が主成分 <sup>*4</sup>	32	270~360	1.223~1.243	2~3	-	-	-	
KC-300	Ar-1242	コンデンサ用絶縁油, 熱媒体, 潤滑油, 感圧複写紙	2塩素化体約17%, 3塩素化体約60%, 4塩素化体約23%, 5塩素化体約1% <sup>*5</sup>	42	325~360	1.310~1.322	3.5~4.4	0.147	0.001	1050 (ラット経口) <sup>*6</sup>	
KC-400	Ar-1248	コンデンサ用絶縁油, 熱媒体, 潤滑油, 可塑性	2塩素化体約3%, 3塩素化体約33%, 4塩素化体約44%, 5塩素化体約16%, 6塩素化体約5% <sup>*5</sup>	48	340~375	1.376~1.389	5.4~7.3	0.042	0.00037	1140 (ラット経口) <sup>*6</sup> 800 (マウス経口) <sup>*6</sup>	IARCの評価: 2A (ヒトに対してお そらく発がん性が ある)
KC-500	Ar-1254	コンデンサ用絶縁油, 潤滑油, 可塑性, 塗料・印刷インキ	3塩素化体約5%, 4塩素化体約27%, 5塩素化体約55%, 6塩素化体約13% <sup>*5</sup>	54	365~390	1.460~1.475	12~19	0.008	0.00006	1057 (ラット経口, 計算値) <sup>*5</sup>	
KC-600	Ar-1260	可塑性, 塗料・印刷インキ	3塩素化体約1%, 4塩素化体約2%, 5塩素化体約9%, 6塩素化体約41%, 7塩素化体約38%, 8塩素化体約9% <sup>*5</sup>	60	385~420	1.539~1.555	46~87	0.002	-	1057 (ラット経口, 計算値) <sup>*5</sup>	
KC-1000	Ar-T100	トランス用絶縁油	KC-500約70%, トリクロロベンゼン約30% <sup>*3</sup>	-	210~390	1.452~1.463	2.2~2.9	-	-	-	

\*1 鍾淵化学工業 (現 カネカ) 製, 国内の主要製品

\*2 三菱エンサント化成 (現 三菱化学) 製, 米国の主要製品

\*3 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課: ポリ塩化ビフェニル (PCB) 廃棄物の適正な処理に向けて 2009年版

\*4 日本化学会編: PCB, 丸善, 東京(1980)

\*5 シーエールサイエンス: 安全データシート <https://www.gls.co.jp/product/reagents/pcb/00869.html>

\*6 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部: PCB 廃棄物収集・運搬ガイドライン 平成16年3月 (平成23年8月改訂)

- データなし

5. 1. 2 参考文献

- 1) 環境庁企画調整局公害保健課：ポリ塩化ビフェニール（PCB），（1972）
- 2) 日本化学会編：PCB，丸善，東京（1980）
- 3) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：PCB廃棄物収集・運搬ガイドライン  
平成16年3月（平成23年8月改訂）
- 4) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：ポリ塩化ビフェニール（PCB）廃棄物の適正な処理に向けて 2009年版
- 5) ジーエルサイエンス：安全データシート  
<https://www.gls.co.jp/product/reagents/pcb/00869.html>

（担当：小澤）

## 5. 2 MPに吸着したPCBの分析法の検討

### 5. 2. 1 方法

#### 5. 2. 1. 1 対象物質及び試薬等

本研究では、PCB 全異性体 (209種) を分析対象とした。標準物質は Wellington Laboratories Inc. 製の62種混合標準液 (BP-MS) を、サロゲート標準物質 ( $^{13}\text{C}$  指標化 PCB: 同一塩素数の異性体の定量用) は同社の10種混合標準液 (MBP-CG) を、内標準物質 (シリレンジスパイク: サロゲート回収率確認用) はピレン-d<sub>10</sub> 及びペリレン-d<sub>12</sub> を用いた。各標準物質に含まれる異性体を表 5.2.1 に示す。

表 5.2.1 各標準物質に含まれる異性体

	全異性体数	検量線作成用標準物質 (BP-MS)		サロゲート標準物質 (MBP-GC)	
		IUPAC番号	異性体数	IUPAC番号	異性体数
1塩素化体	3	#1, #3	2	#3( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
2塩素化体	12	#4, #8, #10, #15	4	#15( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
3塩素化体	24	#18, #19, #22, #28, #33, #37	6	#31( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
4塩素化体	42	#44, #49, #52, #54, #70, #74, #77, #81	8	#52( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
5塩素化体	46	#87, #95, #99, #101, #104, #105, #110, #114, #118, #119, #123, #126	12	#118( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
6塩素化体	42	#128, #138, #149, #151, #153, #155, #156, #157, #158, #167, #168, #169	12	#153( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
7塩素化体	24	#170, #171, #177, #178, #180, #183, #187, #188, #189, #191	10	#180( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
8塩素化体	12	#194, #199, #201, #202, #205	5	#194( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
9塩素化体	3	#206, #208	2	#206( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
10塩素化体	1	#209	1	#209( $^{13}\text{C}_{12}$ )	1
合計	209		62		10

検量線作成用標準液は「5~200 $\mu\text{g/L}$ 」の6段階とし、標準物質に含まれていない異性体の定量は、JIS K 0093<sup>3)</sup> にならい、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。

ヘキサン及びアセトンは残留農薬・PCB 試験用を使用した。クリーンアップのための硫酸シリカゲルカラムの作製には、ジーエルサイエンス製の44%硫酸シリカゲル及び無水硫酸ナトリウム (残留農薬・PCB 試験用) を使用した。スルホキシドカラムは、シグマアルドリッチ製の Supelclean Sulfoxide 3g/6mL を使用した。

#### 5. 2. 1. 2 定量方法

表 5.2.2 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 $^{\circ}\text{C}$
注入量	2 $\mu\text{L}$
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 $^{\circ}\text{C}$ (2min) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 180 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 240 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 300 $^{\circ}\text{C}$ (10min)
インターフェイス温度	300 $^{\circ}\text{C}$
イオン源温度	230 $^{\circ}\text{C}$
測定法	SIM

表 5.2.3 SIM のモニターイオン (m/z)

	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	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		
ピレン-d <sub>10</sub>					212.1	106.1
ペリレン-d <sub>12</sub>					264.2	132.1

PCB の定量には四重極型 GC-MS（島津製作所製 GCMS-QP2020）を用いた。四重極型 GC-MS の分析条件を表 5.2.2 に、SIM のモニターイオンを表 5.2.3 に示す。なお、分析条件等は JIS K 0093<sup>1)</sup> に準拠した。

### 5. 2. 1. 3 前処理方法

PCB 吸着量の分析フローを図 5.2.1 に示す。

試料 MP をヘキサン浸漬抽出<sup>2)</sup>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<sup>3)</sup>した後、0.05～0.1mL まで濃縮し、GC-MS 分析試料とした。なお、ロータリーエバポレーターによる濃縮は、40℃、300hPa で行った。

サロゲート標準液は、PAHs 及びダイオキシン類の分析用に濃縮液を分取する都合で、硫酸シリカゲルカラムクロマト操作後に添加した（最終液濃度で 20μg/L）。また、内標準液は、スルホキシドカラムクロマト操作後に添加した（最終液濃度で 40μg/L）。

なお、濃縮液が清浄（無色透明など）な試料は、クリーンアップ操作を省略しても分析に支障はなかった。

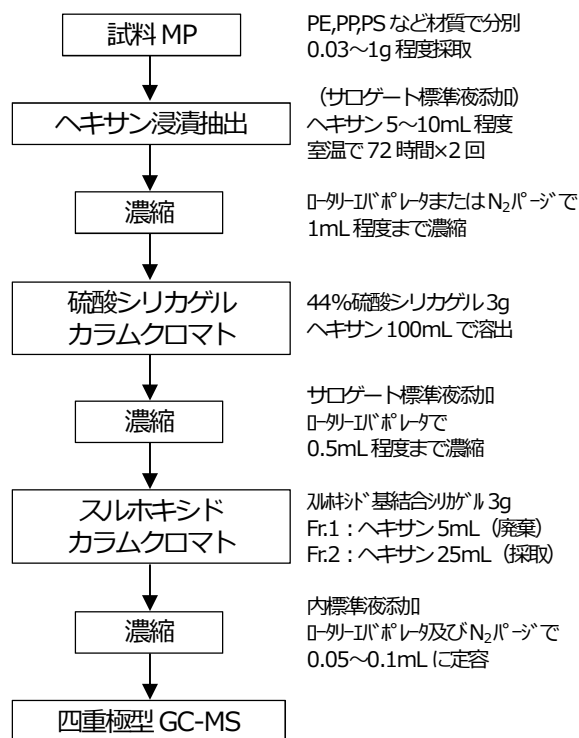


図 5.2.1 PCB 吸着量の分析フロー

### 5. 2. 1. 4 硫酸シリカゲルカラムクロマトによるクリーンアップ操作

夾雑有機物の酸化・除去を目的として、硫酸シリカゲルカラムクロマトによるクリーンアップを行った。ガラス製クロマト管に無水硫酸ナトリウム少量、44%硫酸シリカゲル 3g、無水硫酸ナトリウム少量の順でヘキサンにより湿式充填した。ヘキサンをカラムヘッドまで落としておき、濃縮液を負荷した後、ヘキサン 100mL により毎秒 1 滴程度の流量で溶出した。

### 5. 2. 1. 5 スルホキシドカラムクロマトによるクリーンアップ操作

油脂・炭化水素の除去を目的として、スルホキシドカラムクロマトによるクリーンアップを行った。Supelclean Sulfoxide 3g/6mL をアセトン 10mL、ヘキサン 20mL の順でコンディショニングした。ヘキサンをカラムヘッドまで落としておき、濃縮液を負荷した後、ヘキサンにより毎秒 2 滴程度の流量で溶出し、第 1 画分（油脂・炭化水素画分：廃棄）を 5mL 採取し、第 2 画分（PCB 画分）を 25mL 採取した。なお、第 1 画分の液量は、正確に採取しなければ分画ずれを起こすため注意を要する。



## 5. 2. 2 結果及び考察

### 5. 2. 2. 1 定量下限値

四重極型 GC-MS で 62 種混合標準液の 5 回繰り返し分析を行った。各 PCB 異性体の定量下限値は、「CV 値 10% (10 $\sigma$  相当) 以下かつ S/N 比 10 以上」を満たしている「0.5 $\mu\text{g/L}$ 」とした。0.5 $\mu\text{g/L}$  標準液のクロマトグラムの一例を図 5.2.2 に示す。また、検出下限値は 3 $\sigma$  相当の「0.15 $\mu\text{g/L}$ 」とした。なお、分析試料量 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。

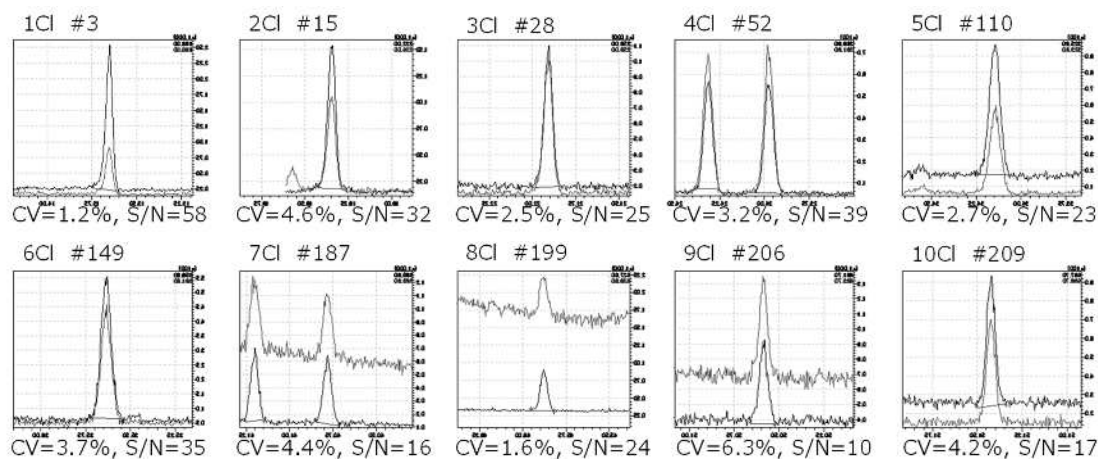


図 5.2.2 0.5 $\mu\text{g/L}$  標準液のクロマトグラム

### 5. 2. 2. 2 ヘキサン浸漬抽出の回数

海岸で採取した MP 試料で、ヘキサン浸漬抽出を 2 回行った後、さらに浸漬抽出を行い、GC-MS で分析したところ、PCB は全異性体で不検出であり、浸漬抽出は 2 回で充分であることが確認できた。

### 5. 2. 2. 3 各カラムクロマト操作の添加回収試験

硫酸シリカゲルカラムクロマト操作及びスルホキシドカラムクロマト操作における添加回収試験

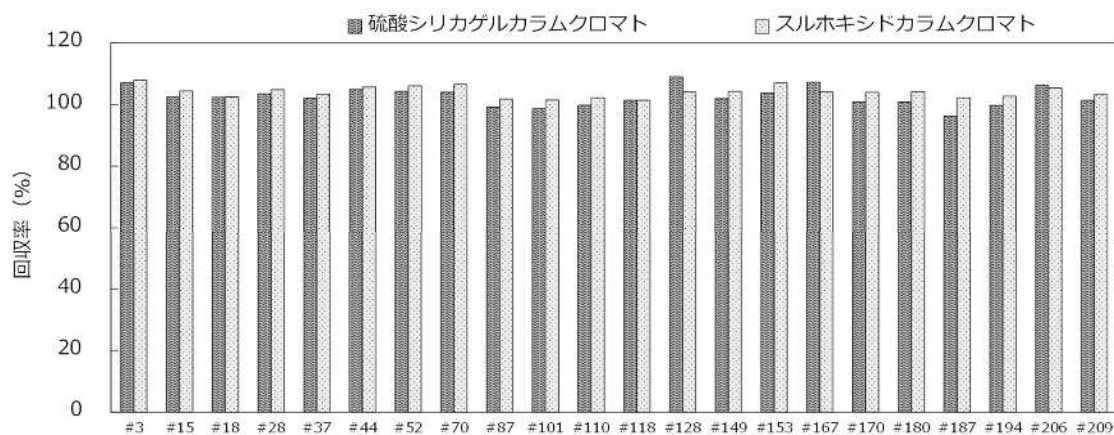


図 5.2.3 各カラムクロマト操作の添加回収試験結果

を行った。20 $\mu$ g/L の 62 種混合標準液を 0.5mL 調製し、カラムに負荷した後、5. 2. 1. 4 及び 5. 2. 1. 5 のとおり溶出操作を行い、0.5mL まで濃縮し、GC-MS で分析した。

各カラムクロマト操作の添加回収試験結果を一部異性体を抜粋して図 5.2.3 に示す。すべての異性体 (62 種) でほぼ 100% の回収率が得られ、良好な結果であった。

#### 5. 2. 2. 4 海岸漂着 MP の分析におけるサロゲート回収率

海岸漂着 MP の分析におけるサロゲート回収率を一部試料を抜粋して図 5.2.4 に示す。各試料のサロゲート回収率は概ね 80% 以上であり、良好な結果であった。なお、1 塩素化体及び 7~10 塩素化体で回収率が低い傾向がみられたが、1 塩素化体及び 7~10 塩素化体の異性体は検出率が低いため、分析結果への影響は少なかった。また、高浜台海岸 PS のサロゲート #194 は、妨害ピークにより定量できなかったが、この試料では 8 塩素化体がすべて不検出であったため問題なかった。

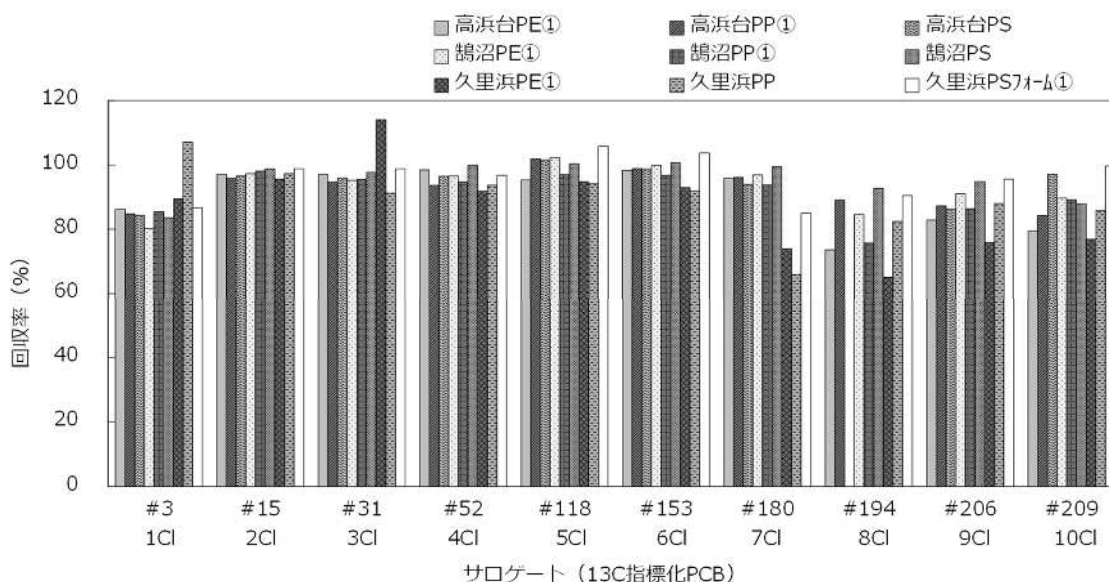


図 5.2.4 海岸漂着 MP の分析におけるサロゲート回収率

#### 5. 2. 2. 5 クリーンアップ操作の有無の比較

海岸漂着 MP の分析におけるクリーンアップ操作の効果を確認するために、一部の MP 試料を分取し、クリーンアップ (硫酸シリカゲル及びスルホキシドカラムクロマト操作) ありの場合とクリーンアップなしの場合の分析を行った。クリーンアップ操作の有無を比較したクロマトグラムの一例を図 5.2.5 に示す。クリーンアップなしの場合、#11 は近傍に妨害ピークの増加がみられ、#28 は特大の妨害ピークにより定量できなかった。また、#128+#162 及び #209 などは S/N 比が低下した。

同様に、スルホキシドカラムクロマト操作の有無を比較したクロマトグラムの一例を図 5.2.6 に示す。スルホキシドカラムクロマト操作なしの場合、#18 及び #66+#80 などは S/N 比が低下し、#87+#108 は近傍に特大の妨害ピークがみられ、#182+#187 はベースラインの乱れがみられた。

以上のとおり、抽出後の濃縮液に着色があるなど夾雑物の多い試料では、硫酸シリカゲル及びスル

ホキシドカラムクロマトによるクリーンアップ操作が必要であることが分かった。

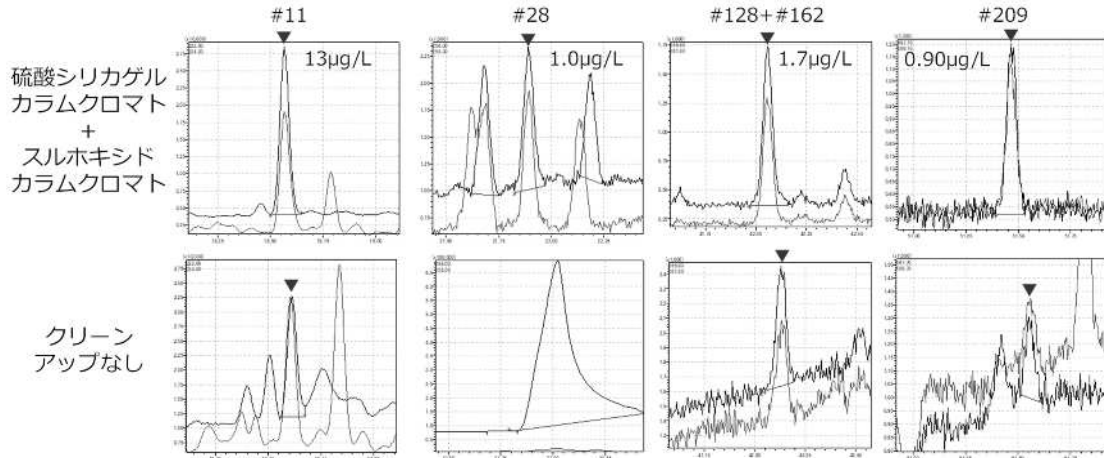


図 5.2.5 クリーンアップ操作の有無の比較 (鶴沼海岸 PE①)

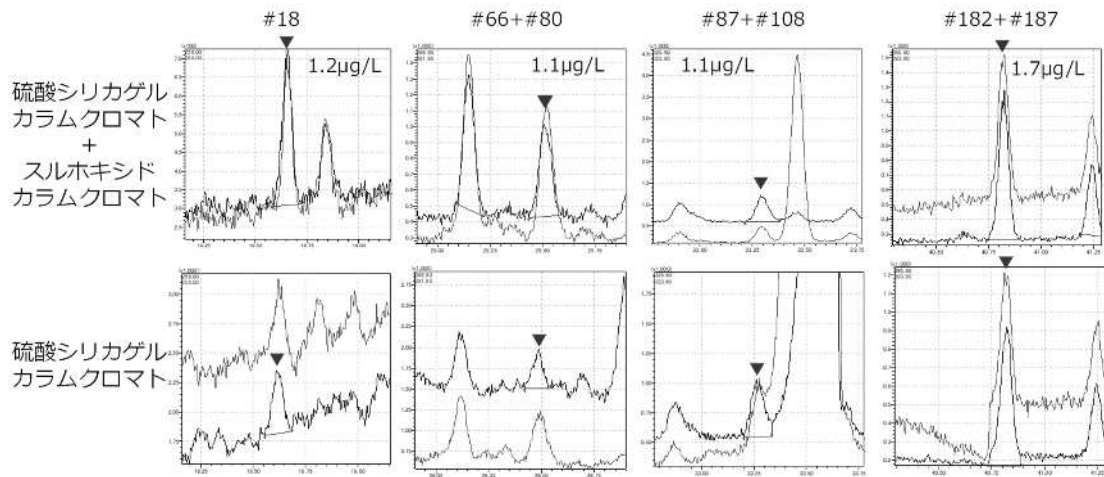


図 5.2.6 スルホキシドカラムクロマト操作の有無の比較 (高浜海岸 PE①)

### 5.2.2.6 クリーンアップ操作の省略

久里浜海岸の MP 試料は、濃縮液が清浄（無色透明）で夾雑物が少なかったため、クリーンアップ操作を省略したが、定量に支障をきたすような妨害ピークやベースラインの乱れはなかった。クリーンアップ操作を省略した試料のクロマトグラムを一例を図 5.2.7 に示す。

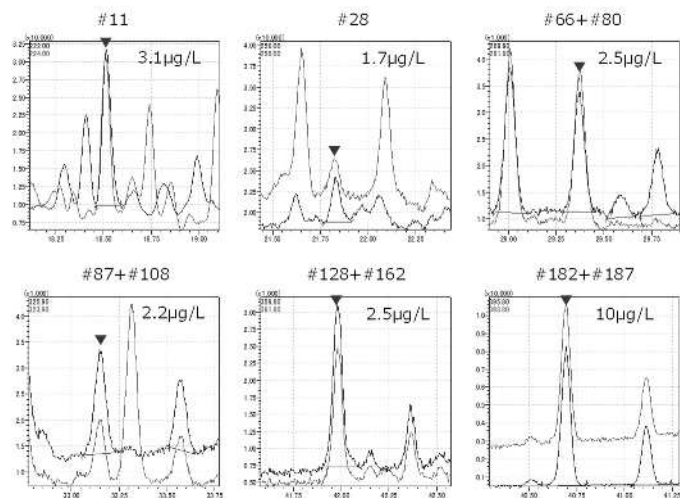


図 5.2.7 クリーンアップ操作を省略した試料 (久里浜海岸 PE①)

5. 2. 3 参考文献

- 1) 日本工業標準調査会：工業用水・工場排水中のポリクロロビフェニル（PCB）試験方法 JIS K 0093(2006)
- 2) Ogata Y, Takada H., Mizukawa K., Hirai H., Iwasa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda K., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumanondo R., Zakaria M. P., Dung Le Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagioti H. K., Weerts S., McClurg T., Burren E., Smith W., Velkenburg M. Van, Lang J. S., Lang R. C., Laursen D., Danner B., Stewardson N., 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)
- 3) 環境省環境調査研修所：平成 29 年度 環境汚染有機化学物質（POPs 等）分析研修 GC/MS コース 資料(2017)

(担当：小澤)

### 5. 3 相模湾漂着MPに吸着したPCBの実態

#### 5. 3. 1 調査地点及びMP採取方法

本研究における漂着MP採取地点を図5.3.1に示す。採取地点は4. 3. 1の有機フッ素化合物(PFCs)の調査と同様である。

海岸の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 mmメッシュのふるいを通過し、2 mmのふるいの上に残った粒を試料とした。各地点とも2018年4月に採取を行った。

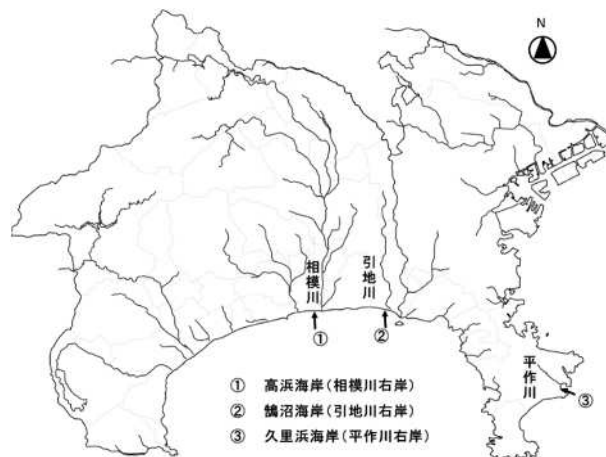


図5.3.1 漂着MP採取地点

#### 5. 3. 2 材質判別方法及び試料MP

採取したMPは、日本分光製赤外分光光度計FT/IR-4600を用いたATR法(TGS検出器)で赤外吸収スペクトルを測定して材質を判別し、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)及びポリスチレン(PS)に分別した。また、久里浜海岸のPSについては、OLYMPUS製実体顕微鏡SZ61で発泡したフォーム状のものとその他の樹脂状のものに分別した。

PCB吸着量の分析試料量は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。試料MPの一例を図5.3.2に示す。

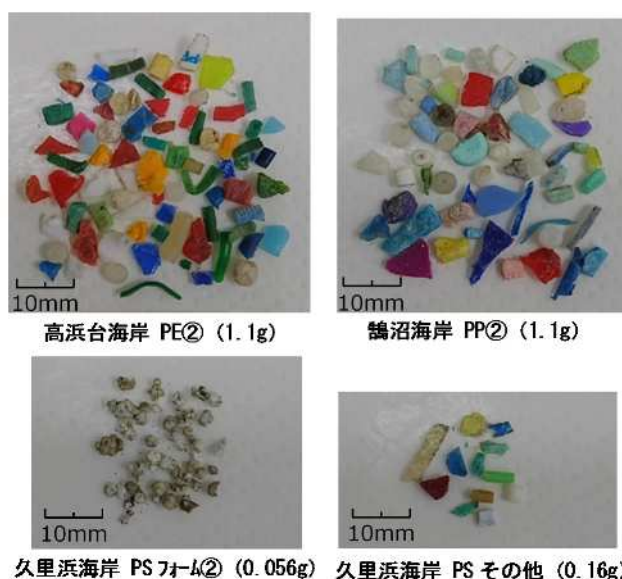


図5.3.2 試料MPの一例

#### 5. 3. 3 結果及び考察

##### 5. 3. 3. 1 海岸漂着MPのPCB吸着量

いずれかの試料MPで吸着量が5ng/L以上であったPCB異性体の結果を抜粋し、各同族体(塩素数ごと)の合計量とともに表5.3.1に示す。

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・材質において吸着量が多く、最大値は鶴沼海岸PP②の790ng/g

表 5.3.1 2018 年 4 月 海岸漂着 MP の PCB 吸着量

採取地点 MP材質	相模湾 高浜台海岸					相模湾 鶴沼海岸							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)	2Cl #11	5.9	72	180	430	86	6.6	12	100	180	790	110	ND	4.4	10	270	14	46	110
	#14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(5.1)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3Cl #18	0.28	(0.17)	0.25	0.27	(4.3)	0.27	0.20	1.3	0.31	(0.22)	0.47	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	#20+#33	0.29	(0.22)	0.26	0.28	ND	0.31	0.19	0.41	0.27	(0.21)	0.31	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	#28	0.58	0.36	0.41	0.44	(5.2)	0.52	0.31	1.0	0.33	0.24	0.49	14	2.4	3.3	ND	ND	(4.3)	ND
	#31	0.59	0.35	0.50	4.8	(7.3)	0.51	0.39	0.82	0.33	0.30	0.54	16	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	#35	(0.20)	1.2	3.0	4.6	ND	0.37	0.32	0.75	2.4	21	1.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.3
	#36	ND	0.36	9.3	4.6	ND	ND	ND	0.40	2.0	4.6	0.50	ND	ND	ND	11	ND	ND	7.1
	#37	ND	0.27	(0.21)	ND	ND	0.26	ND	0.75	(0.13)	0.24	ND	(6.6)	1.1	ND	ND	ND	ND	ND
	4Cl #47+#48+#65+#75	0.37	0.30	0.33	0.27	(4.3)	0.61	0.51	0.76	0.38	0.39	0.36	(5.1)	2.3	1.9	ND	ND	(1.4)	ND
	#52+#69	0.75	0.81	0.57	0.44	(5.5)	1.4	1.8	140	0.91	3.7	0.78	(7.2)	4.6	4.5	ND	(3.4)	(3.4)	ND
	#56+#60	0.62	0.67	0.47	0.34	(5.9)	0.57	0.98	1.4	0.48	0.43	0.43	(6.6)	3.2	ND	ND	ND	ND	ND
	#64+#71+#72	ND	0.44	0.33	ND	ND	0.58	ND	1.1	0.48	0.45	ND	(6.2)	3.4	2.6	ND	ND	(3.1)	ND
	#66+#80	0.54	0.60	0.62	0.41	(5.4)	0.57	0.95	1.6	0.39	0.32	0.39	(7.1)	3.6	3.9	ND	(3.6)	4.9	ND
	#70	0.70	0.67	0.61	0.42	(6.4)	0.65	1.3	1.9	0.59	0.99	0.41	9.2	3.8	3.7	ND	(4.3)	(4.1)	(0.7)
	5Cl #93+#95+#98	1.0	0.48	0.56	0.37	ND	1.2	0.65	1.4	1.6	1.7	0.42	(3.2)	8.4	3.8	0.88	ND	(3.3)	ND
	#99	0.61	0.47	0.56	0.31	ND	0.84	0.59	1.5	1.1	0.96	0.34	ND	5.9	2.6	ND	ND	(1.7)	ND
	#101	1.2	0.78	0.92	0.54	(2.4)	1.7	1.1	3.1	2.4	1.9	0.64	(4.2)	8.4	4.5	ND	ND	(2.8)	ND
	#106+#118	0.80	0.46	0.89	0.43	ND	1.1	0.81	1.6	1.7	0.51	0.71	ND	5.2	4.1	ND	ND	ND	ND
	#110	1.4	0.84	0.89	0.62	(4.0)	2.0	1.2	2.8	2.4	2.3	0.74	(4.8)	12	6.6	ND	ND	4.6	(0.7)
	6Cl #138	1.5	0.76	1.1	0.82	(3.2)	2.6	1.3	2.5	3.0	2.3	1.4	ND	17	6.6	2.1	ND	4.6	ND
	#139+#149	1.1	0.69	0.69	0.60	ND	2.8	1.2	2.2	2.7	2.7	1.0	ND	21	5.3	1.9	ND	(4.2)	ND
	#146	0.37	(0.22)	(0.17)	(0.20)	ND	0.62	0.30	0.54	0.59	0.60	0.33	ND	5.5	1.1	(0.43)	ND	ND	ND
	#151	0.30	(0.21)	(0.23)	(0.16)	ND	0.63	0.33	0.62	0.70	0.82	0.25	ND	6.2	2.3	(0.62)	ND	ND	ND
	#153	2.1	1.0	1.2	1.0	(3.2)	2.9	1.7	2.8	3.4	2.8	1.9	(4.6)	22	6.9	2.6	ND	5.2	(0.7)
	#163+#164	0.77	0.41	0.39	0.36	(2.8)	1.6	0.62	1.1	1.3	1.1	1.2	ND	8.4	2.6	1.0	ND	ND	ND
	7Cl #174	0.42	(0.13)	(0.13)	ND	ND	0.65	0.20	0.50	0.52	0.54	(0.19)	ND	6.6	0.61	ND	ND	ND	ND
	#180	1.9	0.29	0.31	0.32	ND	1.5	0.46	1.4	1.4	1.3	0.43	ND	16	1.8	ND	ND	5.3	ND
	#182+#187	0.87	(0.19)	(0.22)	0.25	ND	1.4	0.38	0.93	0.96	1.0	0.33	ND	15	1.2	2.4	ND	(3.5)	ND
	#183	0.42	(0.09)	(0.12)	(0.11)	ND	0.60	(0.18)	0.41	0.42	0.46	(0.17)	ND	6.2	(0.52)	ND	ND	ND	ND
	1塩素化体 (M1CB)	ND	0.13	0.33	1.1	ND	ND	0.12	0.42	2.8	4.3	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.7
	2塩素化体 (D2CB)	7.1	73	180	430	86	7.1	12	100	180	790	110	5.1	4.4	14	270	14	46	110
	3塩素化体 (T3CB)	2.0	3.0	14	15	19	2.5	1.6	6.7	6.3	27	4.0	62	3.5	3.3	11	ND	4.3	12
	4塩素化体 (T4CB)	4.6	4.5	4.5	2.9	34	6.4	7.9	150	4.5	8.4	3.4	53	31	26	ND	15	24	0.7
	5塩素化体 (P5CB)	7.2	4.4	5.5	3.3	6.4	10	6.5	15	13	11	3.8	12	59	28	0.88	ND	12	0.7
	6塩素化体 (H6CB)	8.5	4.4	5.0	4.4	9.2	16	7.7	14	17	14	8.1	8.0	110	36	9.2	ND	14	0.7
	7塩素化体 (H7CB)	5.9	0.86	1.1	0.77	ND	7.0	2.0	5.5	5.3	5.2	1.7	ND	69	6.2	2.8	ND	8.8	ND
	8塩素化体 (O8CB)	0.61	ND	ND	ND	ND	0.71	ND	ND	0.56	0.37	ND	ND	6.4	ND	ND	ND	ND	ND
	9塩素化体 (N9CB)	0.17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	10塩素化体 (D10CB)	0.70	ND	0.11	ND	ND	0.44	ND	ND	0.16	ND	0.16	ND	ND	0.7	ND	ND	ND	ND
	総量 (Total)	37	90	210	460	160	50	37	290	230	860	130	140	280	110	300	29	110	120

#○：IUPAC番号

#○+#○：複数異性体の合計量

※ 検出下限値以上、定量下限値未満の測定値を含む (括弧書きの数値)

※ 各異性体は、いずれかの試料MPで5ng/g以上検出されたものを抜粋

ND：検出下限値未満

太字下線：10ng/g以上

であった。表 5.3.2 に示すとおり、これまでの論文報告<sup>1-5)</sup>では、分析対象の PCB 異性体は 13~39 種であり #11 を含んでおらず、今回 #11 が多く検出されたことは新たな知見である。

総 PCB 吸着量は 29~860ng/g であった。この値は、分析対象の PCB 異性体数の違いを考慮すると、これまでの論文報告<sup>1-5)</sup>と同程度かやや低い値である。

同一試料から複数検体とした場合、総 PCB 吸着量に 2~8 倍の幅があった。遠藤らの報告<sup>2)</sup>によると、55 個の樹脂ペレ

表 5.3.2 海岸漂着 MP に吸着した PCB に関する論文報告

文献	採取地点	試料	材質	試料量	検体数	測定対象 PCB	PCB吸着量 (ng/g)
間藤ら <sup>1)</sup> (2001)	相模湾 鶴沼海岸 2地点 東京湾	ベレット	PP	1g	各1	23種	43.5 97.3~117
遠藤ら <sup>2)</sup> (2005)	相模湾 5地点 東京湾 4地点 葛西臨海公園	ベレット	PE,PP	5個または 10個 <sup>*1</sup> 1個	各3~7 各2~7 55	18種	22~1,150 46~623 <28~2,300
緒方ら <sup>3)</sup> (2009)	東京湾 1地点	ベレット	PE	2~10個 ×5組 <sup>*2</sup>	1	13種	169 <sup>*3</sup>
平井ら <sup>4)</sup> (2011)	相模湾 鶴沼海岸 東京湾 お台場 (~10mm)	プラス チック片	PE PP	3~5個	5 3 4 3	39種	2~436 5~37 66~285 2~71
高田 <sup>5)</sup> (2014)	東京湾 お台場	ベレット	PE	5個×5組 <sup>*2</sup>	2	13種	455~543 <sup>*3</sup>

※1 黄変及びくもりで試料を分別

※2 黄変試料を選別

※3 5組の中央値



ットを1個ずつ分析した結果、ペレット個体間でのPCB吸着量の変動は2桁程度であり、今回はMP試料1g(50~80個)程度の分析結果であることから、遠藤らの報告と同様にMP個体間でPCB吸着量に大きな差があったと推察される。

材質による違いは、PPはPEよりも#11の吸着量が多い傾向があり、それに伴い総PCB吸着量も多い傾向となった。平井らの報告<sup>4)</sup>では、PEはPPよりも疎水性が高いため、PCB吸着量が多いとの結果であったが、#11については明らかに逆の傾向となった。これは、平井らの報告では主に4塩素化体以上を分析対象としているためであり、2塩素化体である#11は疎水性が低いことから、同じく疎水性が低いPPに多く吸着したと考えられる。なお、後述のとおり有機顔料由来の#11がPP中に多く残留していた可能性もある。また、#11を除いた場合、久里浜海岸ではPEはPPよりもPCB吸着量が多い傾向が見られたが、高浜台海岸及び鶴沼海岸ではPEとPPのPCB吸着量は同程度であった。

### 5.3.3.2 海岸漂着MPに吸着したPCBの発生源

環境中のPCBの主な発生源は、過去にトランス、コンデンサ等に使用された製品である。主な製品はカネクロールであり、成分の違いによりKC-300、KC-400、KC-500、KC-600などがある。これらの標準品の全異性体分析を行って得られた同族体組成を図5.3.3に示す。

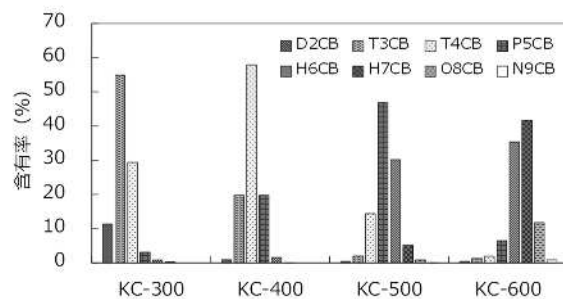


図5.3.3 カネクロールの同族体組成

例として、鶴沼海岸PE③のPCB吸着量を同族体組成で図5.3.4左に示す。カネクロールが発生源である場合、KC-300~KC-600の混合物であるため、同族体組成は山型となるはずであるが、2塩素化体及び4塩素化体が突出しており、カネクロール以外の発生源があることが分かった。2塩素化体では#11、4塩素化体では#52+#69の吸着量が多く、これらを除くと図5.3.4右のような山型となり、これらの他はカネクロール由来であると推定された。

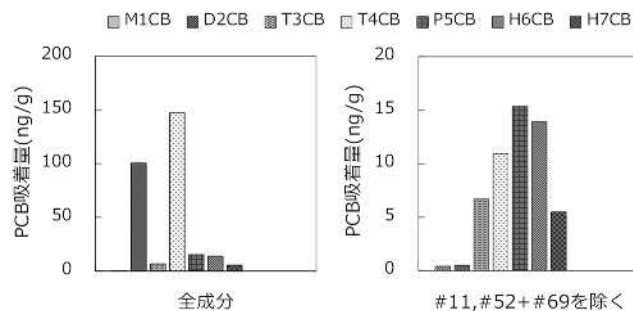


図5.3.4 鶴沼海岸PE③のPCB吸着量

#11及び#52は、有機顔料の製造工程で副生するPCBである。図5.3.5に示すとおり、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

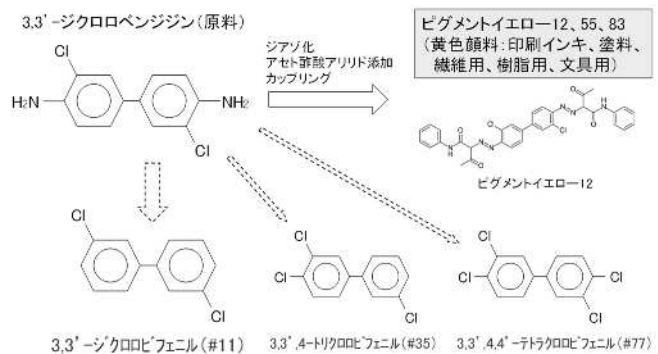


図5.3.5 有機顔料製造工程におけるPCB-11等の副生

ンから主に#11が副生し、その他に#35、#77が副生することが知られている。また、図 5.3.6 に示すとおり、同様に 2,2',5,5'-テトラクロロベンジジンから主に#52が副生し、その他に#101、#153が副生することが知られている<sup>6)</sup>。

#11 及び#52+#69 以外にも有機顔料由来と推定される異性体 (#6, #9, #15, #31, #35, #36 など)<sup>6)</sup>

が検出されたが、それらの吸着量は少なかった。

有機顔料に含まれる主な副生 PCB<sup>6)</sup>を表 5.3.3 に示す。これらの有機顔料は多種多様な製品の着色に使用され、使用後に廃棄されること

で副生 PCB が環境中に放出されると考えられる。また、プラスチック製品の着色に使用された場合、MP 中に副生 PCB が残留することも考えられる。

カネクロール及び有機顔料以外（燃焼など）の由来と推定される異性体 (#2, #14, #30 など) が検出されたが、それらの吸着量は非常に少なかった。

海岸漂着 MP の PCB 吸着量の分析結果をカネクロール由来と有機顔料由来に分けて図 5.3.7～図 5.3.9 に示す。なお、発生源の推定は、5.3.3.3 のケミカルマスバランス法による寄与率の算出過程における有機顔料由来かどうかの判断結果を考慮して行った。

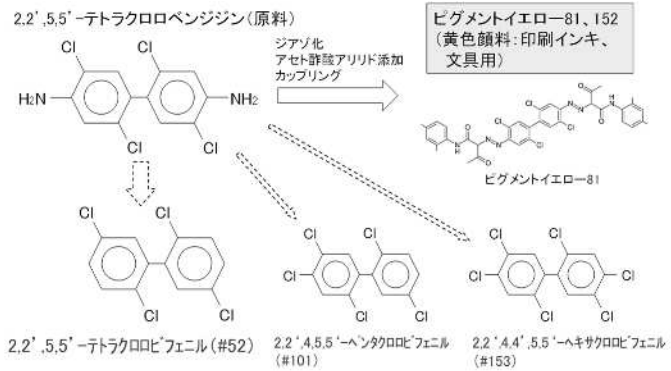


図 5.3.6 有機顔料製造工程における PCB-52 等の副生

表 5.3.3 有機顔料に含まれる主な副生 PCB

有機顔料	分類	原料等	主な用途	副生 PCB
黄色 PY12 PY55 PY83	ジスアゾ	3,3'-ジクロロベンジジン	印刷インキ、塗料、繊維用、樹脂用、文具用	#11, #35, #77
黄色 PY81 PY152	ジスアゾ	2,2',5,5'-テトラクロロベンジジン	印刷インキ、文具用	#52, #101, #153
赤色 PR2 PR112 PR254	ナフトールAS ジカトニール	2,5-ジクロロアニリン 2,4,5-トリクロロアニリン p-クロロアニリン	紙用、繊維用 印刷インキ、塗料、紙用 印刷インキ、塗料、樹脂用	#9, #31, #52 #101, #153 #6, #11, #15
紫色 PV23	ジオキサジン	o-ジクロロベンゼン (還流溶媒)	印刷インキ、塗料、樹脂用	#77
緑色 PG7	フタロシアニン	PB15を塩素化	印刷インキ、塗料、樹脂用	#209

PY: ピグメントイエロー

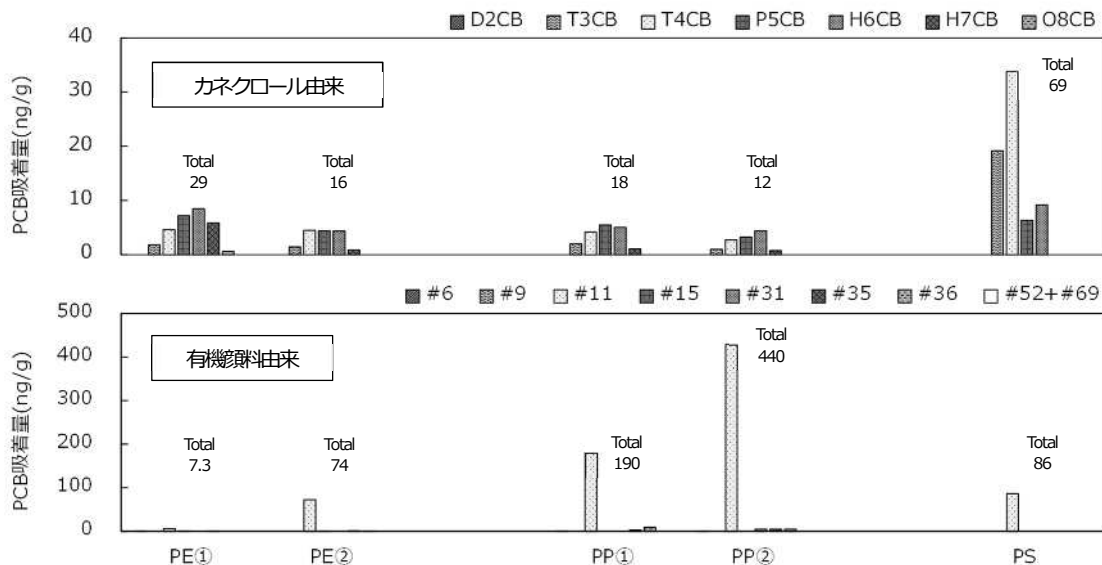


図 5.3.7 2018 年 4 月 相模湾 高浜台海岸における漂着 MP の PCB 吸着量



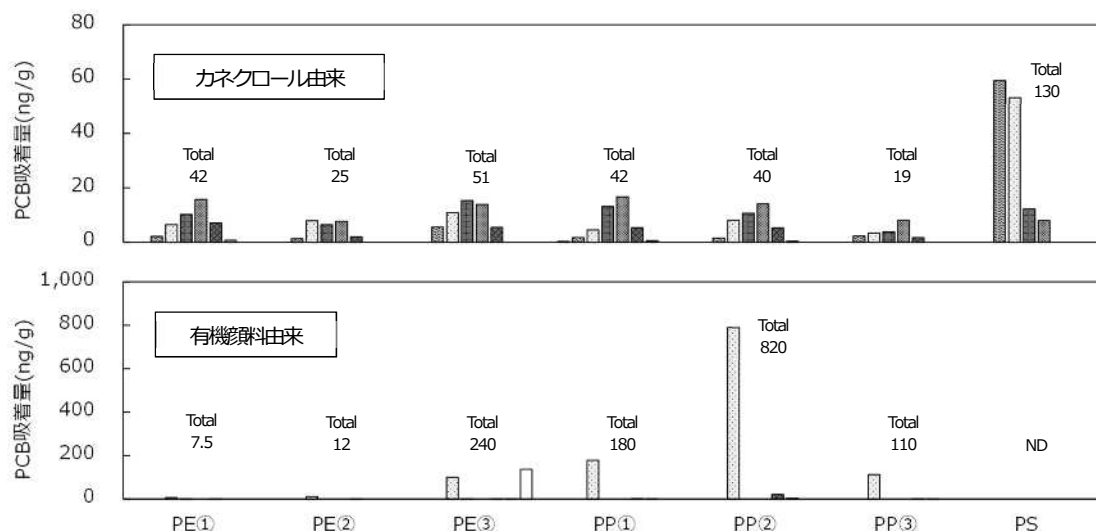


図 5.3.8 2018 年 4 月 相模湾 鶴沼海岸における漂着 MP の PCB 吸着量

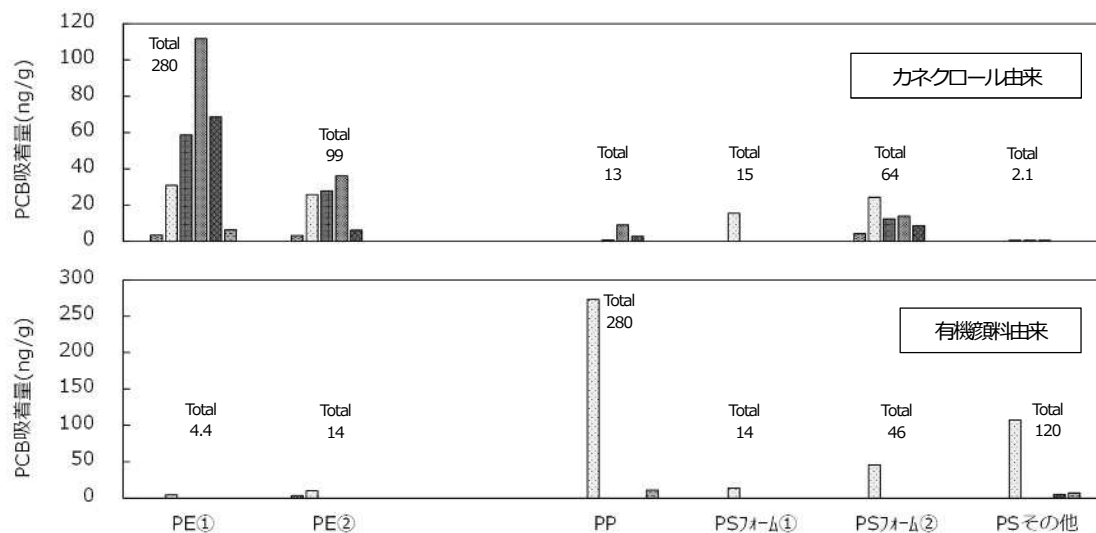


図 5.3.9 2018 年 4 月 東京湾 久里浜海岸における漂着 MP の PCB 吸着量

### 5. 3. 3. 3 各発生源の寄与率

5. 3. 3. 2で推定した各発生源の寄与率を材質別に図 5.3.10 上に示す。

全ての採取地点・材質においてカネクロール及び有機顔料の寄与がほとんどを占め、その他（燃焼など）の寄与はごくわずかであった。PP は、#11 の吸着量が多かったため、有機顔料の寄与率が 80% 以上と高くなった。

次に、カネクロールの標準品の分析で得られた異性体組成と、海岸漂着 MP の異性体組成と比較することで、カネクロール由来分の内訳として、KC-300~KC-600 の寄与率を算出した。

寄与率の算出は、ケミカルマスバランス法により Microsoft Excel のソルバー機能を用いて行った。分析結果から有機顔料及びその他由来と推定される異性体を除外し、分析結果との誤差が最小となる KC-300~KC-600 の寄与率を算出した（最小二乗法）。なお、#31、#52 などはカネクロールにも含ま

れるため、除外あり・除外なしの2通りで計算を行い、算出した誤差を比較して、有機顔料由来として除外するかどうか判断した。

KC-300~KC-600の寄与率を材質別に図5.3.10下に示す。なお、分析試料量が少なかったために、分析結果の異性体組成と算出した異性体組成の一致が悪かったものは除外した。

PE及びPPは、高塩素化体を多く含むKC-500及びKC-600の寄与率が64~97%と高く、PSは、低塩素化体を多く含むKC-300及びKC-400の寄与率が高い傾向があった。

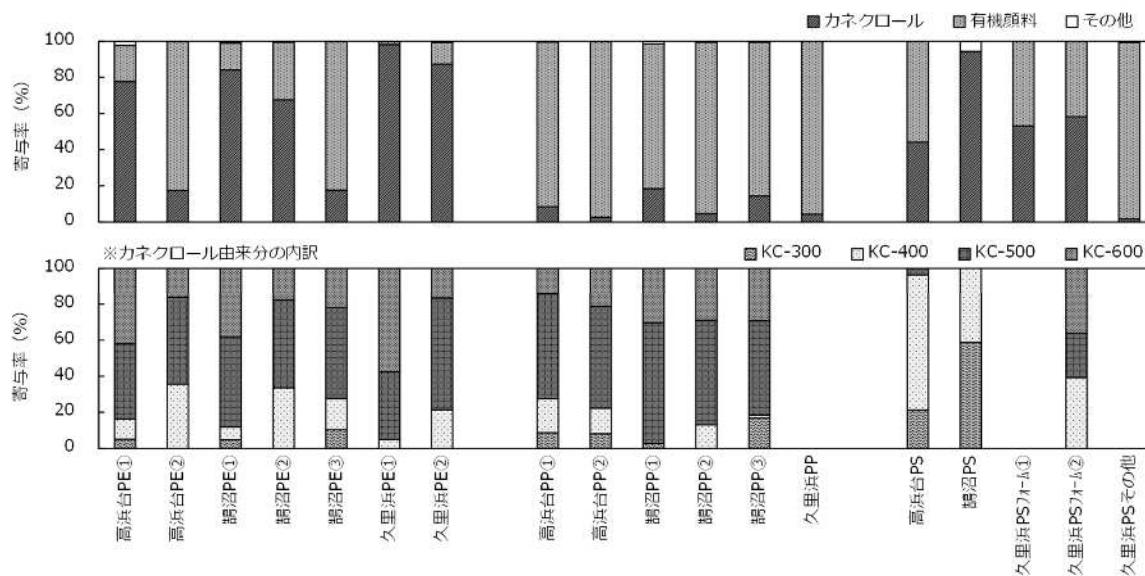


図 5.3.10 海岸漂着 MP に吸着した PCB に対する各発生源の寄与率

### 5. 3. 3. 4 MP による PCB 汚染リスク

海洋環境の MP による PCB 汚染リスクは、MP の海中漂流量と MP の PCB 吸着量の積に比例する。沿岸海域を漂流する MP は沿岸トラッピング (near-shore trapping) <sup>8)</sup> の作用により海岸と海中を行き来しているため、MP の海中漂流量は MP の海岸漂着量に比例すると考えれば、PCB 汚染リスクは、MP の海岸漂着量と MP の PCB 吸着量の積に比例すると推定できる。

既報 <sup>9)</sup> の代表的な MP 漂着量 (2017 年 5 月~2018 年 5 月の調査結果) と今回得られた MP の PCB 吸着量 (同じ採取地点・材質で複数検体ある場合は合算値) から推定した沿岸海域の MP による PCB 汚染リスクを表 5.3.4 に示す。

最もリスクが高かったのは、高浜台海岸 PP の有機顔料由来で、次いで高浜台海岸 PE の有機顔料由来、鶴沼海岸 PP の有機顔料由来、高浜台海岸 PE のカネクロール由来であった。なお、有機顔料由来のリスクのほとんどが #11 によるものであった。

各材質における採取地点の違いによる PCB 吸着量の幅は 1.4~2.9 倍と小さかったが、MP 漂着量の幅は 2~63 倍と大きかったため、MP 漂着量の多寡により PCB 汚染リスクに差が出る結果となった。なお、MP 漂着量は採取地点近くの河川の影響を受けていると推察される。

表 5.3.4 沿岸海域の MP による PCB 汚染リスクの推定結果

採取地点 MP材質	相模湾 高浜台海岸				相模湾 鵠沼海岸				東京湾 久里浜海岸				
	PE	PP	PS	その他	PE	PP	PS	その他	PE	PP	PS	その他	
MP漂着量 <sup>※1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )	4,100	1,900	130	410	860	400	170	51	240	30	260	66	
PCB 吸着量 <sup>※2</sup> (ng/g)	カチール由来	22	15	69	-	39	34	140	-	180	13	18	-
	有機顔料由来	42	320	86	-	84	380	ND	-	9.5	280	84	-
	その他	0.48	1.0	ND	-	0.35	2.9	ND	-	0.76	ND	0.4	-
	総量	65	330	160	-	120	410	140	-	190	300	100	-
MP漂着量と PCB吸着量の 積(相対値) <sup>※3</sup>	カチール由来	14	4.5	1.4	-	5.3	2.1	3.8	-	6.8	0.061	0.73	-
	有機顔料由来	27	95	1.8	-	11	24	-	-	0.36	1.3	3.4	-
	その他	0.31	0.31	-	-	0.048	0.18	-	-	0.021	-	0.02	-
	総量	42	<b>100</b>	3.2	-	17	26	3.8	-	7.2	1.4	4.2	-

※1 2017年5月～2018年5月の海岸調査で得られた代表的な漂着状況

※2 同じ採取地点・材質で複数検体ある場合は合算値

### 5. 3. 4 参考文献

- 1) Mato Y., Isobe T., Takada H., Kanehiro H., Ohtake C., Kaminuma T. : Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment, Environ. Sci. Technol., 35,318-324(2001)
- 2) Endo S., Takizawa R., Okuda K., Takada H., Chiba K., Kanehiro H., Ogi H., Yamashita R., 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)
- 3) Ogata Y., Takada H., Mizukawa K., Hirai H., Iwasa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda K., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumonondo R., Zakaria M. P., Dung Le Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagioti H. K., Weerts S., McClurg T., Bures E., Smith W., Velkenburg M. Van, Lang J. S., Lang R. C., Laursen D., Danner B., Stewardson N., 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)
- 4) Hirai H., Takada H., Ogata Y., Yamashita R., Mizukawa K., Saha M., Kwan C., Moore C., Gray H., Laursen D., Zettler E. R., Farrington J. W., Reddy C. M., Peacock E. E., Ward M. W. : Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. Mar. Pollut. Bull., 62,1683-1692(2011)
- 5) 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)
- 6) 中野武, 姉崎克典, 高橋玄太, 俵健二: 有機顔料製造過程での PCB 生成. 環境化学, 23,107-114(2013)
- 7) 有機顔料中に副生する PCB の工業技術的・経済的に低減可能なレベルに関する検討会: 有機顔料中に副生する PCB の工業技術的・経済的に低減可能なレベルに関する報告書(2016)
- 8) Isobe A., Kubo K., Tamura Y., Kako S., Nakashima E., Fujii N. : Selective transport of

microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters, Mar. Pollut. Bull., 89,324-330(2014)

- 9) 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)

(担当: 小澤)

## 6 まとめ

海洋ごみ問題の一つとして、世界的に注目されているサイズが 5 mm 以下のマイクロプラスチック (MP) は、工業原料の樹脂ペレット等の一次 MP と、プラスチック製品や化学繊維等がごみ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 に大別されるが、材質や形態は多様であり、その主な発生源についても、地域によって異なる予想される。また、残留性有機汚染物質を吸着しやすいという特性を持ち、海洋中から濃縮して遠隔地に輸送する働きがあることが明らかにされ<sup>13)</sup>、国内外で削減に向けた取組が始まっている。県においても、「SDGs 未来都市 神奈川」の一つの政策として 2018 年 9 月に「かながわプラごみゼロ宣言」を行い、MP 問題への取り組みを位置付けた。

本研究では、地域の特性に応じた対策を講じるため、まず、地域の MP 排出実態及び由来を把握することを目的に研究を進めた。2017 年度から 2018 年度まで、海岸及び河川における実態を把握するため、「相模湾漂着 MP の漂着量、材質及び形態」及び「河川を流下する MP の漂着量、材質及び形態」について調査し、また、化学物質吸着状況及び河川を流下する MP の海岸漂着 MP への影響を把握するために「MP に吸着した有機フッ素化合物の分析法」、「相模湾漂着 MP 及び河川を流下する MP に吸着した有機フッ素化合物の実態」、「MP に吸着した PCB の分析法」及び「相模湾漂着 MP に吸着した PCB の実態」について検討した。その結果、以下の結果が得られた。

- I. 漂着 MP 採取方法は、満潮線の集積度の高い部分、最大ベースの採取法により 2 点以上の区画から得られたデータを平均することにより、海岸間の MP 存在状況の違いを明確に把握することが可能と考えられる。
- II. 山王網一色海岸、高浜台海岸、鶴沼海岸、逗子海岸及び久里浜海岸の 2017 年 5 月～2018 年 5 月の春、秋、冬の調査から、複数の海岸で特徴的な形態を有する MP が確認された。それらの漂着特性を検討したところ、①微小ポリスチレン小球については、ビーズクッションの廃棄時などに不定期に発生した封入材が漏出したものと考えられた。②中空球状 MP については、前年施肥により水田中に残留した樹脂系被覆肥料の被膜殻が代掻きの作業で流出したのと考えられた。③緑色へら状 MP については、破断した人工芝の破片が降雨時に道路側溝に入って雨水管を通じて河川に流入し、海岸に流出したのと考えられた。④樹脂ペレットについては、業界団体による漏出防止対策が呼びかけられているものの、輸送途上の積み替えに伴うこぼれやプラスチック成型事業所からの漏出が現在も続いているものと考えられる。
- III. 同一地点における一年を通じた代表的な漂着状況には、冬季の北寄りの風の影響が少なくなり、降水量が増加し始める梅雨入り前の春期のデータを用いることが適当と考えられる。
- IV. 海岸により MP 漂着状況に違いがみられ、黒潮によって湾内に流入する外洋由来の MP より、内陸から河川を経て湾内に流出した MP の影響が大きいと考えられる。
- V. 漂着 MP が漂流 MP に比べてサイズの大きいものの比率が高くなる傾向がえられた。海岸上には劣化反応による細片化途上の MP が集積するが、漂流 MP はこの作用から解放された後の細片化された MP の量が多くなるためと考えられる。
- VI. 2018 年 4 月～2019 年 3 月に実施した県民調査結果においても、地域によって漂着量や材質に違いがみられた。特徴的な形態を有する 3 種の MP(樹脂ペレット、中空球状 MP、緑色へら状

MP)の漂着数と全体に占める割合が異なることが分かった。

- VII. 河川中の MP の分布は様ではなく、流下 MP 量は試料採取のタイミングに大きく左右されると推察される。
- VIII. 酒匂川、相模川、引地川及び平作川の 2018 年 8 月～2019 年 3 月の調査において得られた、流下 MP 量の通水量による加重平均値については、Kataoka らの先行研究と比較して、平作川が平均的なレベル、相模川及び引地川は約 2 倍、他の河川に比べて流域の人口や産業の集積度が高くない酒匂川は相模川の 1/15 ほどと、他の河川に比べ少なかった。
- IX. 河川を流下する MP には材質構成に差がみられ、流域の発生源の違いを反映しているものと考えられる。
- X. 海岸漂着 MP で発生源を推定した特徴的形態を有する MP のうち、人工芝破片及び樹脂系被覆肥料被膜殻の 2 種について、河川の流下を確認した。
- XI. 河川を流下する MP と漂着 MP には、材質及び粒径に差がみられた。河川を流下する MP の調査は、これまで降雨時の影響が少ない平常時に行っており、降雨初期のファーストフラッシュにより海域へ流出している MP をとらえることができなかったためであると考えられる。
- XII. 2017 年の 10 月～2018 年の 7 月の秋、冬、春、夏に採取した海岸漂着 MP の 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 PFCs 吸着量が高かった。
- XIII. 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、いずれも鵜沼海岸が高く、過去の調査<sup>4)</sup>及び 2017 年 11 月～2018 年 7 月の冬と夏の調査において、鵜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。
- XIV. 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 吸着量は他の比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可能性が考えられる。
- XV. 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、いずれも引地川富士見橋が高かった。引地川に流入した MP は、流下していく過程で、PFOS が吸着して鵜沼海岸に漂着したと考えられる。
- XVI. 2018 年 4 月に採取した海岸漂着 MP の PCB 吸着量については、ほとんどの採取地点・材質において有機顔料由来の#11 の吸着量が多く、PP で吸着量が多い傾向があった。
- XVII. 海岸漂着 MP に吸着した PCB の発生源は、ほぼカネクロール及び有機顔料であり、PP では有機顔料の寄与率が 80%以上と高くなっていた。また、カネクロール由来分の内訳としての KC-300～KC-600 の寄与率は、PE 及び PP では、高塩素化体を多く含む KC-500 及び KC-600 の寄与率が 64～97%と高く、PS では、低塩素化体を多く含む KC-300 及び KC-400 の寄与率が高い傾向があった。
- XVIII. 沿岸海域の MP による PCB 汚染リスクを推定したところ、有機顔料由来（主に#11）のリスク

が高く、また、MP 漂着量の多い高浜台海岸でリスクが高い結果となった。なお、MP 漂着量は採取地点近くの河川の影響を受けていると推察される。

以上の結果により、材質、形態及び化学物質の視点から、相模湾のMPの主な由来は河川である可能性が示唆された。今後は、県民調査による海岸漂着MP調査及び河川を流下するMP調査に加え、市街地（工業団地を含む）の路上に由来するMPの河川への流出状況の調査を重点的に行う予定である。また、今回の調査では、降雨初期のファーストフラッシュにより河川を流下し海域へ流出しているMPの実態については未だ把握できていないため、雨水排水の河川への排出口におけるMP調査についても進め、路上、雨水配管、河川及び海岸におけるMPの存在状況を比較することにより、さらにMPの発生源の解明に取り組む予定である。

#### 参考文献

- 1) Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T. : Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2), 318-324 (2001)
- 2) Endo, S., Takizawa, R., Okda, K., Tahada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R., Date, T. : Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences, *Mar. Pollut. Bull.*, 50 (10) 1103-1114 (2005)
- 3) Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Mato, Y., Saha, M., Okuda, K., Nakashima, A., Murakami, M., Zurcher, N., Booyatumanondo, R., Zakaria, M. P., Le, Q. D., Gordon, M., Miguez, C., Siziki, S., Moore, C., Karapanagioti, H. K., Weerts, S., McClurg, T., Burres, E., Smith, W., Van Velkenburg, M., Lang, J. S., Lang, R. C., Laursen, D., Danner, B., Stewardson, N., Tompson, 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 (10) 1437-1446 (2009)
- 4) 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(1)，11-18(2016)

#### 【謝辞】

本研究は神奈川県シーズ探求型研究推進事業費（2017～2018年度）の助成により実施したものである。

【研究チームメンバー】

所属	氏名
調査研究部	三島 聡子
	小澤 憲司
	中山 駿一
	菊池 宏海
	難波 あゆみ
	池貝 隆宏

(担当：三島, 池貝)