

<資 料>

## マイクロプラスチックに類似した 海洋汚染特性を持つ物質の海岸漂着\*

池貝隆宏\*\*・小澤憲司\*\*・朝倉純\*\*・三島聡子\*\*

キーワード ①マイクロプラスチック ②パルミチン酸カルシウム ③漂着量 ④PCB

### 要 旨

2017年5月に神奈川県の大磯海岸で、サイズが5mm以下及び比重が1以下のマイクロプラスチックに類似する白色固形物の漂着を確認した。この物質を分析した結果、主成分はパルミチン酸カルシウムであり、他にパルミチン酸及びパルミチン酸以外の脂肪酸カルシウムを含む混合物であることが分かった。PCB吸着量を測定したところ、その吸着量は、マイクロプラスチックのポリエチレンやポリプロピレンの半分弱であったが、漂着量が多かったため、プランクトン食性の魚類が沿岸海域で摂食するマイクロプラスチックを含む異物に由来するPCBの経口摂取のリスクを求めたところ、ポリエチレンの約2倍、ポリプロピレンと同程度であると推定された。

### 1. はじめに

2015年に開催されたG7エルマウサミット以降、あらたな海洋汚染問題としてマイクロプラスチック(MP)が世界的に注目を集めている。MPのサイズは5mm以下<sup>1)</sup>と定義されており、海洋中の総量はおよそ5兆個<sup>2)</sup>、日本近海の漂流量は世界平均の27倍も高い<sup>3)</sup>と推定されている。MPは、もともと微小サイズに成型されその形状がほとんど損なわれていない一次MPと、プラスチック製品やその廃棄物が環境中で劣化・微細化し破片となった二次MPに大別される。いずれも親油性であるため、海水中の希薄なPCB等の残留性有機汚染物質を高濃度に吸着し、遠隔地に輸送する働きを持つ<sup>4,5)</sup>。こうしたMPが海洋生物に摂食されることは古くから指摘されている<sup>6)</sup>。日本沿岸でも魚類によるMPの摂食が確認<sup>7,8)</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>9)</sup>とする指摘もある。

MPによる危機的な海洋汚染を回避するため、MPの削減が国際的に議論されており、国内でも海岸漂着物処理推進法の改正やプラスチック資源循環戦略の策定に向けた検討の開始などの取組が始まった。MPは海流に乗って外洋から日本沿岸に運ばれてくるものばかりでなく、国内の河川を通じて海域へ流出している<sup>10)</sup>ことも確認されていることから、効果的な国内対策を推進するには、まず、地域のMP排出実態を把握することが必要である。

MPのローカルな存在状況を把握するには、満潮線の海

岸漂着MPを調べるのが効率的である。それは、満潮線上のMPはnear-shore trapping<sup>11)</sup>により海岸と海上を行き来し、この過程で微細化が進行する<sup>12)</sup>ので、海岸は沿岸海域に供給される漂流MPの製造現場といえるからである。

筆者らは、神奈川県の海岸で満潮線のMP漂着状況調査を行っているが、この調査で、材質がプラスチックではないが、MPと同等の海洋汚染特性を有する物質(以下、「MP類似物質」という。)が海岸に漂着していることを確認した。MPと同等の海洋汚染特性とは、大きさが5mm以下で海面に浮くために魚類等の海洋生物に捕食される可能性があり、かつ、残留性有機汚染物質を吸着する性質を持つ、ということを目指す。本報では、このMP類似物質の漂着状況について報告する。

### 2. 方法

#### 2.1 MP類似物質の漂着を確認した海岸

多数のMP類似物質の漂着が確認された海岸は、横須賀市の大磯海岸であり(図1)、試料の採取は、2017年5月25日である。大磯海岸は、東京湾湾口部の内湾地形内にあり、平作川河口と大磯港に挟まれた浜幅約20mの小規模な砂浜である。

藤沢市の鵠沼海岸と平塚市の高浜台海岸(図1)でも同時期に調査を行い(試料採取日はそれぞれ2017年5月25日と同5月31日)、同じMP類似物質が確認された

\*The Drifting Ashore of the Substances with Marine Pollution Properties Similar to Microplastics

\*\*Takahiro Ikegai, Kenji Ozawa, Jun Asakura, Satoko Mishima (神奈川県環境科学センター) Kanagawa Environmental Research Center

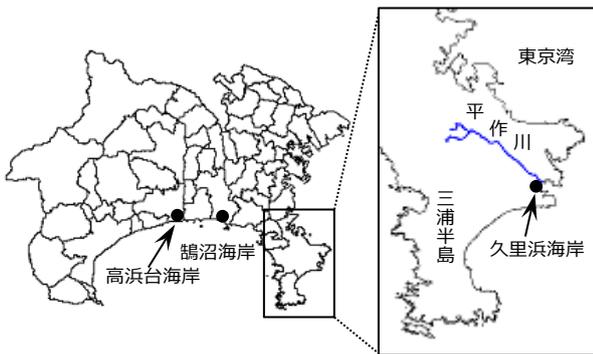


図1 位置図

が、その量はわずかであった。

この3海岸ではこれ以降もこの物質の漂着が確認されているが、2017年5月25日の久里浜海岸の漂着量が現時点で最大である。これ以降は、久里浜海岸の最大漂着の状況について記述する。

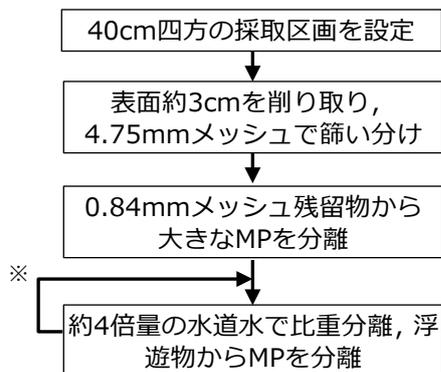
## 2.2 採取及び分離

MPは、既報の方法<sup>13)</sup>により採取及び分離を行った。その手順を図2に示した。採取点は、満潮線上の漂着物が多い点3点とし、分離は図2に示したとおり篩分けと水道水による比重分離を併用した。分離後、分離物をデシケータ中で乾燥した後、長軸長さを計測し、次に述べる方法で材質を特定した。

## 2.3 材質分析

サイズを測定した分離物は、赤外線吸収スペクトルを測定してその材質を判別するが、MP類似物質はそれに先立ち、次によりエネルギー分散型X線分析により構成元素を特定した。

高真空雰囲気下での分析を行うため、あらかじめ日立ハイテクノロジーズ製イオンパッタ装置 E-1010 を使用してMP類似物質に金コーティングを行った。その後、オックスフォード・インストゥルメンツ製エネルギー分散型X線分析装置 X-Max20 を搭載した日立ハイテクノロジーズ製走査型電子顕微鏡 S-3400N を用いて、電子線を照射したときに生ずる特性X線を測定した。分析条件は、



※ 浮遊物がなくなるまで繰り返す。

図2 採取・分離手順

高真空雰囲気、加速電圧は15kV、WD（ワーキングディスタンス）は10mmとした。

赤外線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（TGS 検出器）を用いたATR法で行った。

材質別のMP及びMP類似物質は、総量として重量を測定した。

## 2.4 PCB分析

材質別MP及びMP類似物質のPCB吸着量は、分離物の全量を使用してヘキサン浸漬抽出<sup>5)</sup>を行い、図3及び表1のとおり測定した。MP類似物質は抽出工程でヘキサンに溶解し、濃縮工程で析出するため、濃縮前に硫酸処理を行った。なお、本測定法におけるPCB各異性体（サロゲートを含む。）の回収率は概ね80%以上であったが、多層シリカゲルカラムクロマトにおいて1塩素化体が0%、2塩素化体が0~50%、スルホキシドカラムクロマ

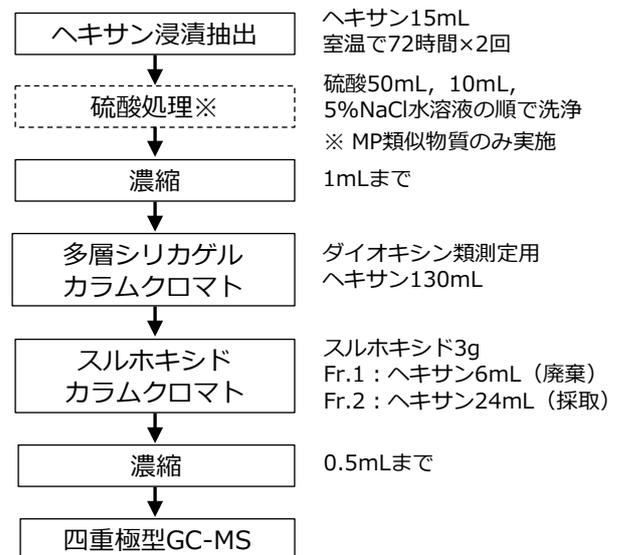


図3 PCB吸着量の測定手順

表1 GC-MSの測定条件

使用機器	島津製作所 GCMS-QP2020
使用カラム	HT8-PCB (60m, 0.25mmID)
注入法	パルススプリットレス (250kPa, 1.5min)
注入口温度	280℃
注入量	2μL
キャリアガス	He
カラム流量	1.3mL/min
昇温条件	100℃ (2min) → 20℃/min → 180℃ → 2℃/min → 240℃ → 5℃/min → 300℃ (10min)
インターフェイス温度	300℃
イオン源温度	230℃
測定法	SIM
測定対象	PCB 全異性体 (209種)
検量線作成用標準物質	Wellington Labs BP-MS (62種)
サロゲート物質	Wellington Labs MBP-CG (10種)
内標準物質	ビレン-d <sub>10</sub> , ベリレン-d <sub>12</sub>



図4 MP類似物質の外観形状

トにおいて 10 塩素化体が 10～20%と回収率が悪いものがあった。

### 3. 結果

#### 3.1 MP 類似物質の形状

図4にMP類似物質の外観を示した。表面に凹凸がある白色固形物であり、図4に示したように異物を内包するように固化した形跡が見られるものがあった。このことから、もともと固形物として排出されたものではなく、微粒子が海中で凝集し、固化したものと考えられた。比重分離工程で浮上するため、この固形物の見かけの比重は1未満である。見かけのサイズは、2mm未満が75%を占めた。この固形物は、赤外線吸収スペクトルATR測定時のプリズム密着工程で容易に崩壊したことから、海中でも微細化しやすいと考えられた。さらに、海中における凝集の発生を考慮すると、海中で微細化と固化を繰り返している可能性も考えられた。

#### 3.2 エネルギー分散型X線分析による構成元素の特定

MP類似物質の特性X線スペクトルを図5に示した。特性X線スペクトルから、この固形物の構成元素は炭素、酸素、カルシウムで構成されることが分かった。いくつかの別の固形物で測定を繰り返したが、特性X線の強度

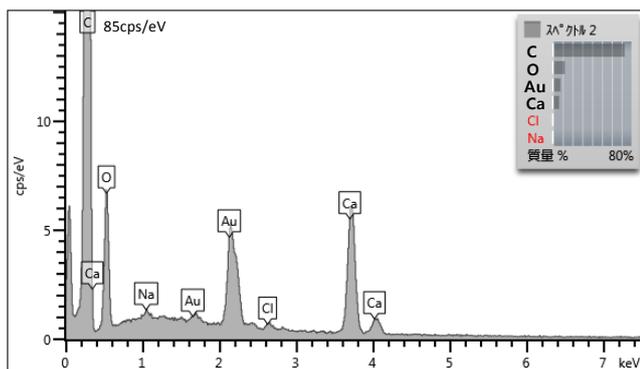


図5 MP類似物質の特性X線スペクトル

はほとんどがC >> O > Caであったことから、この固形物の主要元素は炭素であり、有機化合物の酸化物とカルシウムの化合物であると考えられた。

#### 3.3 赤外線吸収スペクトルによる化合物の特定

MP類似物質の赤外線吸収スペクトルは、図6に示すように大きく4種類に分けられた。

A, C及びDは、1470～1574cm<sup>-1</sup>に共通する3本の吸収が見られた。検討の結果、この吸収は、1470cm<sup>-1</sup>がCOO<sup>-</sup>の対称伸縮振動、1538と1574cm<sup>-1</sup>がCOO<sup>-</sup>の逆対称伸縮振動と考えられた。このことから、特性X線スペクトルの結果を踏まえると、A, C及びDのこの吸収はカルボン酸のカルシウム塩に由来すると推定された。

一方、Bには1700cm<sup>-1</sup>に明瞭なC=O伸縮の吸収があり、さらに1187～1351cm<sup>-1</sup>に特徴的な一群の吸収帯が見られた。検討の結果、この一群の吸収帯はCH<sub>2</sub>縦揺れとひねりに起因する固体の直鎖飽和脂肪酸に特有のband progression<sup>14,15</sup>と考えられた。band progressionの吸収の数は直鎖の炭素数で決まる<sup>14</sup>ことから、その数を調べたところ、すべてのケースで9本であり、パルミチン酸の標準試薬を測定したスペクトルの吸収と一致した。他の吸収の位置も一致したことから、Bをパルミチン酸と同定した。

カルボン酸カルシウム塩と推定したAにも、ごく弱いながら同じband progressionが認められたことから、B由来の塩と推定し、Aをパルミチン酸カルシウムと同定した。

Cは、1700cm<sup>-1</sup>のC=O伸縮振動、1187～1351cm<sup>-1</sup>の明瞭なband progression、933cm<sup>-1</sup>のOH面外変角振動の吸収

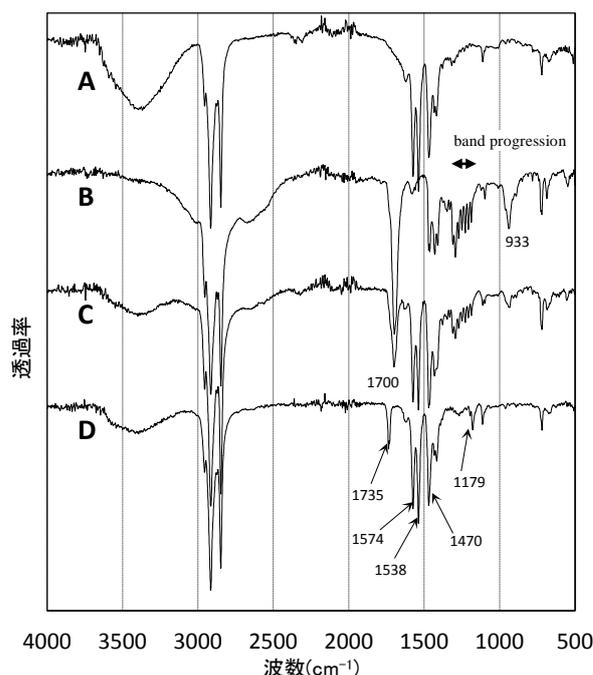


図6 MP類似物質の赤外線吸収スペクトル

表 2 MP 及び MP 類似物質の漂着量

種別	漂着量 (mg/m <sup>2</sup> )
ポリエチレン (PE)	340
ポリプロピレン (PP)	720
発泡ポリスチレン (PS)	410
その他の MP	66
MP 類似物質	1,500
A: パルミチン酸カルシウム	1,300 (84%)
B: パルミチン酸	130 (8%)
C: A と B の混合物	50 (3%)
D: 他的高级脂肪酸カルシウム塩	74 (5%)

注) ( ) 内の比率は, MP 類似物質の構成比を表す。MP 類似物質の漂着量は端数処理のため合計値は一致しない。

があり, さらに 1470cm<sup>-1</sup> の COO<sup>-</sup> の対称伸縮振動, 1537 及び 1574cm<sup>-1</sup> の COO<sup>-</sup> の逆対称伸縮振動の吸収も併せ持っていた。前者は B のパルミチン酸由来, 後者は A のパルミチン酸カルシウム由来の吸収であることから, C はこれら 2 つの化合物の混合物と同定した。

D は A に類似するが, パルミチン酸カルシウムにはない 1179cm<sup>-1</sup> 及び 1735cm<sup>-1</sup> の 2 本の吸収が認められた。この吸収の帰属は特定できなかったが, A には見られた band progression の弱い吸収が確認できなかったことから, 側鎖を有するか, あるいは不飽和の高級脂肪酸のカルシウム塩である可能性が高いと考えられた。

A, C 及び D の COO<sup>-</sup> の逆対称伸縮振動の吸収は前述のとおり 2 本あるが, これは水和物の特徴とされる<sup>14)</sup>。これら 3 種のスペクトルに見られる 3400cm<sup>-1</sup> 近傍のブロードな吸収はこの結晶水に由来するものと考えられ, いずれも脂肪酸カルシウム塩の水和物の形態で固形化したものと推定された。

### 3.4 漂着量

満潮線の MP 及び MP 類似物質の漂着量を表 2 に示した。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 MP の 96% を占めたことから, これ以外をすべてその他にまとめた。

MP で最も多かったものは, PP であったが, MP 類似物質の漂着量はその倍以上であった。MP 類似物質の大部分はパルミチン酸カルシウムであり, これ以外の 3 種の構成比はすべて 10% 未満であった。

### 3.5 PCB 吸着量

MP の主要材質 PE, PP, PS 及び構成種を合わせた MP 類似物質の 4 種の PCB 吸着量を図 6 に示した。

2 塩素化体から 7 塩素化体までの同族体が検出された。吸着量が最も多かったのは PS であり, PE と PP の 4.3 ~ 4.4 倍の PCB が吸着していた。PS は発泡フォーム状のため, 表面積が大きく, 吸着量が他の MP より大きいと推定された。一方, MP 類似物質の吸着量は, PS の約 1/10,

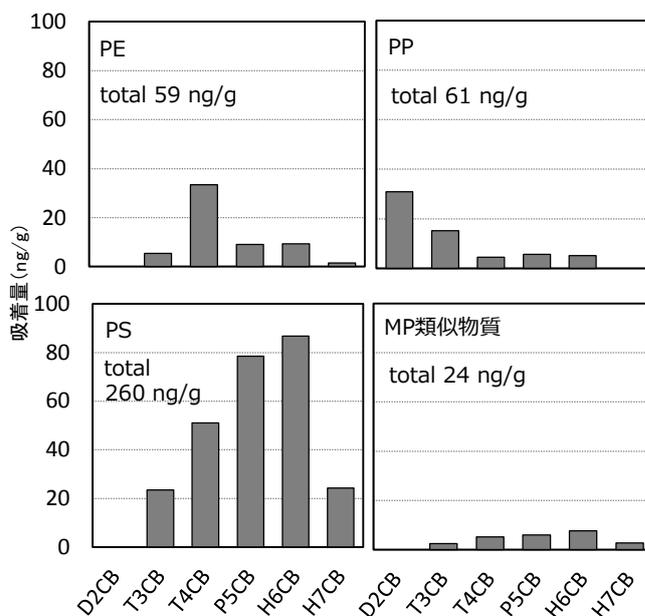


図6 PCB吸着量

PE と PP の 39~41% 程度であった。

## 4. 考察

NITE 化学物質総合情報提供システム (NITE-CHRIP)<sup>16)</sup> によると, パルミチン酸ナトリウムは薬用石けんや化粧品の添加物として利用されるため, 水域には流出しやすいと考えられる。MP 類似物質の大部分を占めたパルミチン酸カルシウムは, このナトリウム塩が環境中で不溶性のカルシウム塩に変化し, これが凝集したものと考えられた。

満潮線上の MP は, near-shore trapping<sup>11)</sup> の作用を受けて海岸と海を行き来しているため, 海岸近傍の海上に漂流する MP の分布は, 満潮線上の分布を強く反映していると考えられる。プランクトン食性の魚類には, こうした MP を摂食するリスクが考えられる。プランクトン食性の魚類が沿岸海域で摂食する MP 等の異物に由来する PCB の経口摂取のリスクは, 異物の漂流量と異物の PCB 吸着量の積に比例すると考えられる。異物の漂流量が満潮線の漂着量に比例すると考えれば, この数値は漂着量と PCB 吸着量の積に置き換えられる。

プランクトン食性魚類の MP 等異物に由来する PCB の経口摂取リスクは, 表 2 及び図 6 のデータから漂着量と PCB 吸着量の積を求め, この数値が最大であった PS を 1 とした時の相対値で表示すると, PE が 0.19, PP が 0.41, MP 類似物質が 0.34 となった。

ステアリン酸カルシウムは, パルミチン酸カルシウムとの混合物として医薬分野で使用されるほか, 食品添加物として使用され, ADI (許容一日摂取量) もなく<sup>17)</sup>, パルミチン酸カルシウム自体に有害性はない。しかし, 有害物質の吸着という観点からは, マイクロプラスチック

ク同様のリスクがあると考えられた。

本報のMP類似物質の主成分はパルミチン酸カルシウムであったが、パルミチン酸と同様の用途で使用され、性状もほとんど同じステアリン酸でも同様の現象が発生すると考えられる。

## 5. まとめ

2017年5月に久里浜海岸で漂着を確認した比重が1以下で水に浮き、サイズが5mm以下のMP類似物質は、パルミチン酸カルシウムを主成分とする混合物であり、MPと同様にPCBを吸着する性質があった。その吸着量は、PEやPPの半分弱であったが、漂着量が多かったため、プランクトン摂食性の魚類が沿岸海域で摂食するMP等の異物に由来するPCBの経口摂取のリスクは、PSの1/3、PEの約2倍、PPと同程度であると推定された。

脂肪酸由来の物質が環境中で凝集するという現象は、これまであまり重視されていなかったように思われる。この現象が、本来無害である脂肪酸由来物質にMPに類似した環境汚染特性を付与することが分かった。本報のケースはおそらく想定される最大レベルの試算であり、定常値はこれよりかなり低くなるはずである。しかし、MP問題の本質である海洋生態系リスクを考えると、こうしたプラスチック以外の物質の挙動にも注視する必要があると考えられる。

本研究は、平成29、30年度神奈川県シーズ探求型研究推進事業費により実施した。

## 6. 引用文献

- 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) Eriksen M., Lebreton L. C. M., Carson H. S., Thiel M., Moore C. J., Bornerro 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**, e111913, 2014
- 3) Isobe A., Uchida K., Tokai T. and Iwasaki S. : East Asian seas: A hot spot of pelagic microplastics. *Mar. Pollut. Bull.*, **101**, 618-623, 2015
- 4) 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
- 5) 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
- 6) Carpenter E. J., Anderson S. J., Harvey G. R., Miklas H. P., Peck B. B. : Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science*, **178**, 749-750, 1972
- 7) Tanaka K., Takada H. : Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters. *Sci. Rep.*, **6**, 34351, 2016
- 8) 牛島大志, 田中周平, 鈴木裕識, 雪岡聖, 王夢澤, 鍋谷佳希, 藤井滋穂, 高田秀重: 日本内湾および琵琶湖における摂食方法別にみた魚類消化管中のマイクロプラスチックの存在実態. 水環境学会誌, **41**, 107-113, 2018
- 9) 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**, 51-68, 2016
- 10) 工藤功貴, 片岡智哉, 二瓶泰雄, 日向博文, 島崎穂波, 馬場大樹: 日本国内における河川水中のマイクロプラスチック汚染の実態とその調査手法の基礎的検討. 土木学会論文集 B1 (水工学), **73**, I1225-I1230 (2017)
- 11) Isobe A., Kubo K., Tamura Y., Kako S., Nakashima E. and Fujii N. : Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **89**, 324-330, 2014
- 12) Cole M., Lindeque P., Halsband C. and Galloway T. S. : Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 2588-2597, 2011
- 13) 池貝隆宏, 三島聡子, 長谷部勇太, 小林幸文: 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, **42**, 197-202, 2017
- 14) 松浦良平: 2価金属の長鎖脂肪酸塩. 日本化学雑誌, **86**, 560-572, 1965
- 15) 熊野谿徒: 赤外線および近赤外線吸収スペクトル分析. 油化学, **11**, 577-590, 1962
- 16) 製品評価技術基盤機構: 化学物質総合情報提供システム (NITE-CHRIP), [https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip\\_search/systemTop](https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/systemTop) (2018.10.4 アクセス)
- 17) 食品安全委員会: 平成16年7月29日府食第795号, ステアリン酸カルシウムに係る食品健康影響評価の結果の通知について