

報告 (Note)

相模湾漂着マイクロプラスチックに吸着した PCB の実態及び発生源の推定

小澤憲司, 三島聡子

(調査研究部)

Survey of PCBs on the microplastics found in Sagami Bay and estimation of PCBs emission source

Kenji OZAWA and Satoko MISHIMA

(Research Division)

キーワード：マイクロプラスチック, PCB, 吸着量, カネクロール, 有機顔料

1 はじめに

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

これまで、代表的な残留性有機汚染物質(POPs)であるPCBのMPへの吸着について、いくつかの論文報告があり、東京湾及び相模湾では数十～数百ng/g程度のPCBが検出されている^{1)~5)}。また、東京湾の海水中と海岸漂着ペレット中のPCB濃度を比較した結果、MPによる濃縮倍率が10万～100万倍程度であったとの報告^{1,5)}があり、MPが有害化学物質の運び手となることが示唆されている。

環境省が行っているMP調査は日本近海の漂流MPが対象であり、ローカルな汚染実態の情報が不足しているため、地元自治体が主体的に調査を行う必要がある。

本報では、相模湾において沿岸海域の漂流状況を直接反映すると考えられる海岸漂着MPを採取し、材質などで分別してPCB吸着量を測定し、その異性体組成からカネクロールや有機顔料などの発生源の推定を試みた。また、MP漂着量とPCB吸着量からMPによるPCB汚染リスクを検討した。さらに、PCB吸着量測定後の試料MPの

PCB内部含有量を測定し、プラスチック製品由来のPCBの寄与について検証した。

2 方法

2.1 測定試料

2.1.1 PCB吸着量の測定

2018年の春季(4月)及び夏季(6月又は7月)に、図1に示す相模湾の相模川河口付近の高浜台海岸(平塚市)、引地川河口付近の鶴沼海岸(藤沢市)と、比較のため東京湾の平作川河口付近の久里浜海岸(横須賀市)の3地点で漂着MPを採取した。

採取及び材質判別は既報⁶⁾の方法により行った。採取したMPから4.75mmメッシュのふるいを通し2mmメッシュのふるいの上に残ったものを選別し、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)に分別した*。

試料MPの概要を表1に示す。

2018年4月の試料MPは、材質で分別し、採取量が多いものは複数検体(試料①、試料②などと表記)とした。測定試料の一例を図2に示す。

2018年6月及び7月の試料MPは、材質で分別した後、さらに色及び形状で詳細に分別して測定試料とした。試料MPの分別結果を図3に示す。また、特徴的な試料MPを図4に示す。

* PEとEVAのFTIR測定による赤外吸収スペクトルは類似しているため、当初は分別しておらず、2018年4月の試料MPではPEにEVAを含めていた。

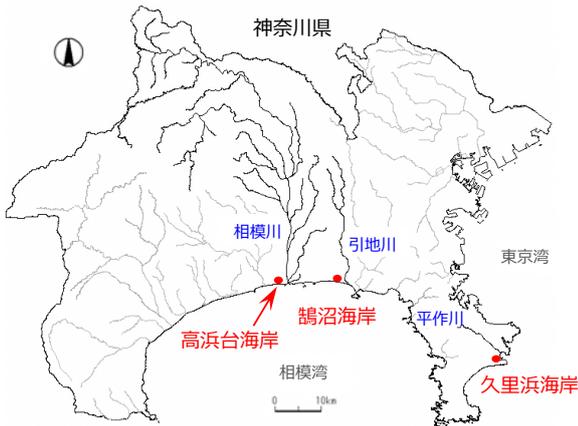


図1 漂着MP採取地点

表1 試料MPの概要

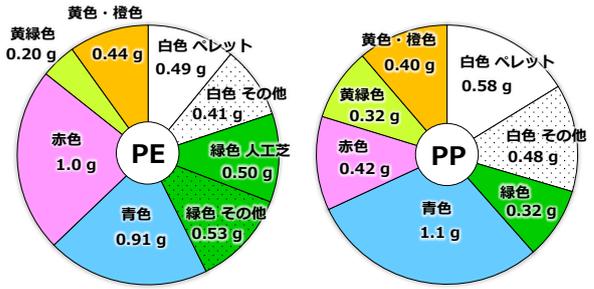
採取年月	採取地点	試料分別	測定検体数				測定試料量
			PE	PP	PS	EVA	
2018年4月	高浜台海岸	PE,PP,PSに分別し、採取量が多いものは複数検体	2	2	1	-	0.03~
2018年4月	鵜沼海岸	(EVAはPEに含めた)	3	3	1	-	1g程度
2018年4月	久里浜海岸		2	1	3	-	
2018年7月	高浜台海岸	PE,PP,PS,EVAに分別し、さらに色及び形状で分別	8	7	1	1	0.005~
2018年6月	鵜沼海岸		7	6	0	1	1.5g程度



図2 2018年4月の測定試料の一例

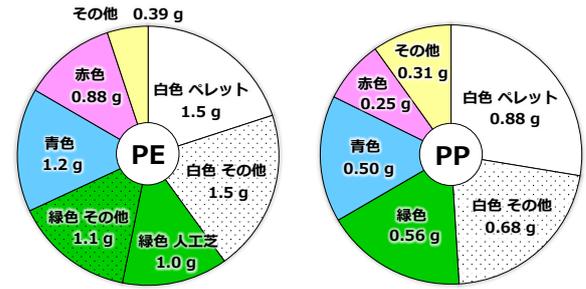
2. 1. 2 PCB内部含有量の測定

2018年4月に鵜沼海岸で採取し、PCB吸着量を測定(表面に吸着したPCBを抽出)した後の試料MPのうち、PE試料①、PE試料③、PP試料①、PP試料②をPCB内部含有量測定試料とした。



※ 緑色人工芝の一部はEVA (13%)
 ※PE及びPPの他、PS白色が0.0046g、EVA白色肥料殻が0.022gあった。

2018年7月 高浜台海岸



※ 緑色人工芝の一部はEVA (18%)
 ※PE及びPPの他、EVA白色肥料殻が0.12gあった。

2018年6月 鵜沼海岸

図3 色及び形状による試料MPの分別結果

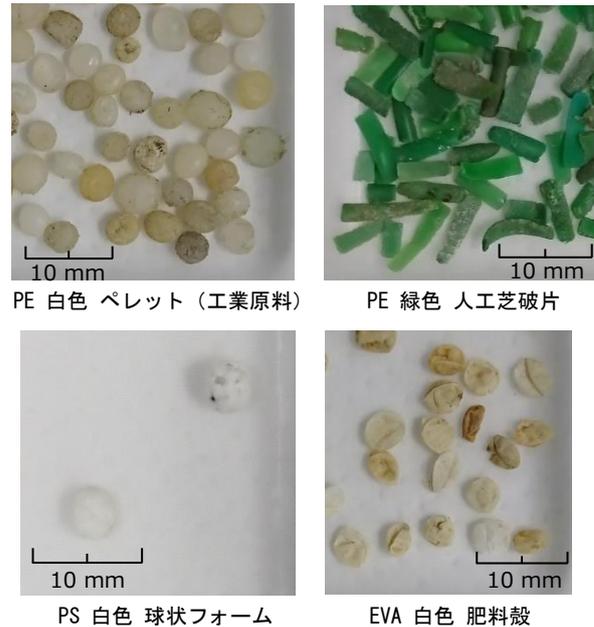


図4 特徴的な試料MP

2. 2 測定方法

2. 2. 1 対象物質、標準液及び試薬

測定対象は、PCB全異性体(209種)とした。標準物質はWellington Laboratories Inc.の62種混合標準液(BP-MS)を、サロゲート標準物質(¹³C指標化PCB)は同社の10種混合標準液(MBP-CG)を、内標準物質(シリンジスパイク:サロゲート回収率確認用)は関東化学社製のピレン-d₁₀

及びペリレン-d₁₂ (環境分析用) を用いた。

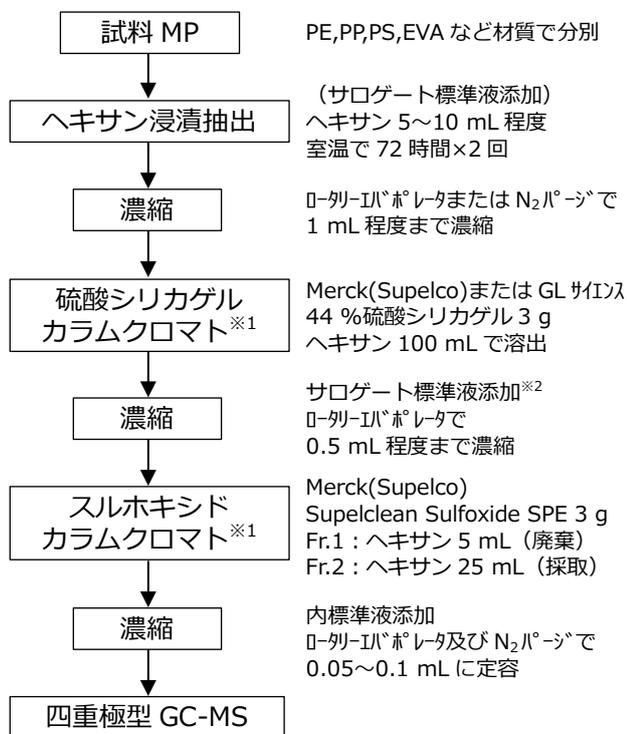
検量線作成用標準液は「5~200 µg/L」とし、標準物質に含まれていない異性体の定量は、同一塩素数の標準物質から得られた検量線の勾配の平均値を用いて行った。

ヘキサン及びトルエンは、和光純薬社製または関東化学社製の残留農薬・PCB 用を用いた。

2. 2. 2 前処理方法

1) PCB 吸着量の測定

試料 MP をヘキサン浸漬抽出³⁾し、硫酸シリカゲルカラムクロマト及びスルホキシドカラムクロマトによりクリーンアップした後、0.05~0.1 mL まで濃縮し、GC-MS 分析試料とした。



※1 抽出後の濃縮液が清浄(無色透明)な試料は、クリーンアップ操作を省略

※2 その他化学物質の測定用に濃縮液を分取する都合で、サロゲート標準液はクリーンアップ途中で添加

図5 PCB 吸着量の測定手順

表2 四重極型 GC-MS の分析条件

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

PCB 吸着量の測定手順を図5に示す。

2) PCB 内部含有量の測定

PCB 吸着量測定後の試料 MP をトルエン加熱溶解し、ヘキサン添加によりプラスチックを再沈殿させ、遠心分離及びろ過で除去した後、硫酸シリカゲルカラムクロマト以降の操作を PCB 吸着量の測定と同様に行った。

PCB 内部含有量の測定手順を図6に示す。

2. 2. 3 分析方法

四重極型 GC-MS を用いて SIM 法で分析を行った。なお、ピーク分離できない異性体は、ピーク面積値を合計して定量を行った。

四重極型 GC-MS の分析条件を表2に、SIM のモニターイオンを表3に示す。

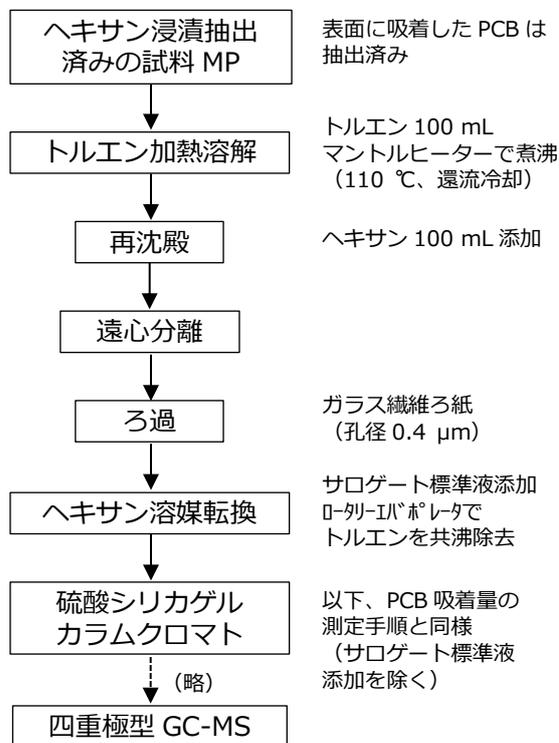


図6 PCB 内部含有量の測定手順

表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
1塩素化体	188.0	190.0
2塩素化体	222.0	224.0
3塩素化体	256.0	258.0
4塩素化体	289.9	291.9
5塩素化体	325.9	323.9
6塩素化体	359.8	361.8
7塩素化体	395.8	393.8
8塩素化体	427.8	429.8
9塩素化体	461.7	463.7
10塩素化体	497.7	499.7
ピレン-d ₁₀		212.1
ペリレン-d ₁₂		264.2

各 PCB 異性体の GC-MS の定量下限値及び検出下限値は、標準液の繰り返し分析により決定した。「CV 値 10 % (10σ 相当) 以下かつ S/N 比 10 以上」を満たしている「0.5 μg/L」を GC-MS の定量下限値、3σ 相当の「0.15 μg/L」を GC-MS の検出下限値とした。例えば、測定試料量 1g、分取により 4 分割、最終液量 0.1 mL の場合、各 PCB 異性体の吸着量の定量下限値は「0.2 ng/g」となる。

3 結果及び考察

3. 1. 1 PCB 吸着量の測定

1) 測定結果の総括

測定結果の総括を、いずれかの試料で吸着量が 20 ng/g 以上であった PCB 異性体を抜粋し、各同族体(塩素数ごと)の合計量とともに表 4 に示す。なお、複数検体とした、もしくは色及び形状で分

別したものは材質ごとに合算した。

2 塩素化体の#11 は、多くの採取地点・材質で吸着量が多く、特に PP で多い傾向がみられ、最大値は 2018 年 4 月の鵜沼海岸 PP の 370 ng/g であった。また、PS で 3 塩素化体及び 4 塩素化体の吸着量が多く、PE で 6 塩素化体及び 7 塩素化体の吸着量が多い傾向がみられた。

総 PCB 吸着量は 60~780 ng/g であった。この値は、測定対象の PCB 異性体数の違いを考慮すると、表 5 に示すこれまでの論文報告^{1~5)}と同程度かやや低い値である。

2018 年 4 月の同一試料から複数検体とした場合の測定結果では、総 PCB 吸着量に 2~8 倍の幅があった。遠藤らの報告²⁾によると、55 個の樹脂ペレットを 1 個ずつ測定した結果、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

表 4 PCB 吸着量の測定結果の総括

採取地点 採取年月 MP材質	相模湾 高浜台海岸								相模湾 鵜沼海岸						東京湾 久里浜海岸		
	2018年4月				2018年7月				2018年4月			2018年6月			2018年4月		
	PE	PP	PS	PE	PP	PS	EVA		PE	PP	PS	PE	PP	EVA	PE	PP	PS
測定試料量 (g)	2.1	2.0	0.032	4.5	3.6	0.0046	0.022	3.1	3.1	0.027	7.7	3.2	0.12	0.77	0.33	0.26	
検出下限値 (ng/g)	0.04	0.04	2.3	0.013	0.017	13	2.7	0.024	0.024	2.8	0.008	0.019	0.5	0.10	0.23	0.28	
定量下限値 (ng/g)	0.12	0.12	7.7	0.044	0.056	43	9.0	0.081	0.080	9.2	0.026	0.063	1.6	0.32	0.75	0.95	
PCB 2Cl #11	41	300	86	37	80	ND	ND	39	370	ND	70	220	20	7.5	270	76	
吸着量 3Cl #18	0.22	0.26	4.3	0.98	0.94	60	9.3	0.59	0.33	10	1.0	0.71	1.4	ND	ND	ND	
(ng/g) #20+#33	0.25	0.27	ND	1.2	0.91	35	5.5	0.30	0.26	9.8	0.37	0.53	1.1	ND	ND	ND	
#28	0.46	0.43	5.2	0.87	0.64	37	9.5	0.60	0.35	14	1.3	0.86	1.7	2.9	ND	0.90	
#31	0.46	2.7	7.3	1.2	0.98	40	8.3	0.57	0.39	16	1.2	1.0	2.0	ND	ND	ND	
#35	0.71	3.8	ND	0.42	2.4	25	ND	0.48	8.5	ND	1.2	5.8	0.83	ND	ND	3.2	
4Cl #43+#49	0.37	0.30	2.6	0.88	0.85	25	2.9	0.52	0.31	3.2	3.2	1.7	1.4	3.0	ND	0.99	
#44	0.36	0.31	3.8	0.91	0.99	27	5.4	0.84	0.43	4.8	3.0	1.1	0.83	2.9	ND	0.59	
#47+#48+#65+#75	0.33	0.30	4.3	0.63	0.67	25	ND	0.62	0.38	5.1	1.5	1.3	1.0	2.1	ND	0.29	
#52+#69	0.78	0.51	5.5	6.6	24	34	6.0	46	1.8	7.2	8.1	7.2	1.9	4.5	ND	1.4	
#64+#71+#72	0.23	0.17	ND	0.93	0.94	20	4.3	0.54	0.31	6.2	2.8	1.8	1.5	3.0	ND	0.66	
5Cl #101	1.0	0.73	2.4	2.0	2.1	ND	ND	1.9	1.6	4.2	28	5.7	1.9	6.2	ND	0.58	
6Cl #138	1.1	0.94	3.2	2.0	0.93	ND	ND	2.1	2.3	ND	37	2.1	2.7	11	2.1	0.97	
#139+#149	0.91	0.65	ND	1.6	0.58	ND	ND	2.0	2.1	ND	61	2.3	2.5	12	1.9	0.88	
#151	0.25	0.19	ND	0.38	0.23	ND	ND	0.52	0.59	ND	24	0.53	1.0	4.0	0.62	ND	
#153	1.6	1.1	3.2	2.4	1.4	ND	2.9	2.4	2.7	4.6	81	2.8	3.6	14	2.6	1.5	
#163+#164	0.58	0.38	2.8	0.88	0.41	ND	ND	1.1	1.2	ND	23	0.94	1.1	5.2	1.0	ND	
7Cl #174	0.27	0.06	ND	0.21	0.15	ND	ND	0.44	0.42	ND	22	0.30	ND	3.3	ND	ND	
#180	1.0	0.31	ND	0.59	0.58	ND	ND	1.1	1.0	ND	48	0.79	0.69	8.3	ND	1.1	
#182+#187	0.51	0.23	ND	0.42	0.35	ND	ND	0.90	0.77	ND	41	0.56	0.85	7.4	2.4	0.73	
1塩素化体 (M1CB)	0.07	0.72	ND	0.073	0.28	ND	ND	0.18	2.6	ND	0.58	0.84	ND	ND	ND	0.43	
2塩素化体 (D2CB)	41	300	86	38	80	ND	ND	39	370	5.1	72	220	28	9.5	270	76	
3塩素化体 (T3CB)	2.5	15	19	6.7	7.8	200	35	3.6	13	62	16	22	7.8	3.4	11	8.3	
4塩素化体 (T4CB)	4.6	3.7	34	15	31	130	22	53	5.5	53	46	26	11	28	ND	8.5	
5塩素化体 (P5CB)	5.8	4.4	6.4	11	7.4	ND	ND	11	9.2	12	110	22	11	42	0.88	3.1	
6塩素化体 (H6CB)	6.3	4.7	9.2	11	4.8	ND	2.9	12	13	8.0	300	12	13	70	9.2	3.4	
7塩素化体 (H7CB)	3.2	0.91	ND	2.2	1.9	ND	ND	4.8	4.1	ND	210	2.9	1.5	34	2.8	1.9	
8塩素化体 (O8CB)	0.29	ND	ND	0.10	0.15	ND	ND	0.23	0.31	ND	22	0.16	ND	2.8	ND	ND	
9塩素化体 (N9CB)	0.08	ND	ND	ND	0.030	ND	ND	ND	ND	ND	0.39	0.056	ND	ND	ND	ND	
10塩素化体 (D10CB)	0.33	0.06	ND	0.11	0.29	ND	ND	0.15	0.10	ND	0.065	0.10	ND	0.4	ND	ND	
総量	65	330	160	84	130	330	60	120	410	140	780	310	72	190	300	100	

#○: IUPAC番号 ※ 検出下限値以上、定量下限値未満の測定値を含む ND: 検出下限値未満
 #○+#○: 複数異性体の合計量 ※ 複数検体としたものや、色及び形状で分別したものは、材質ごとに合算した 赤太字: 20ng/g以上

表5 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 ¹⁾ (2001)	相模湾 鶴沼海岸 東京湾 2地点	ベレット	PP	1g	各1	23種	43.5 97.3~117
遠藤ら ²⁾ (2005)	相模湾 5地点 東京湾 4地点 豊西臨海公園	ベレット	PE	5個または 10個 ^{※1}	各3~7 各2~7	18種	22~1,150 46~623 <28~2,300
緒方ら ³⁾ (2009)	東京湾 1地点	ベレット	PE	2~10個 ×5組 ^{※2}	1	13種	169 ^{※3}
平井ら ⁴⁾ (2011)	相模湾 鶴沼海岸 東京湾 お台場	プラスチック片 (~10mm)	PP PE PP	3~5個	5 3 4 3	39種	2~436 5~37 66~285 2~71
高田 ⁵⁾ (2014)	東京湾 お台場	ベレット	PE	5個×5組 ^{※2}	2	13種	455~543 ^{※3}

※1 黄変及びくもりで試料を分別 ※2 黄変試料を差別 ※3 5組の中央値

回はMP試料1g(50~80個)程度の測定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⁴⁾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塩素化体以上を測定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。

また、#11以外では、2018年7月の高浜台海岸PSで3塩素化体及び4塩素化体が、2018年6月の鶴沼海岸PEで5塩素化体の#101、6塩素化体及び7塩素化体が特に多く、総PCB吸着量も多かった。

2) MPに吸着したPCBの発生源

環境中のPCBの主な発生源の一つは、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7に示す。

例として、2018年4月の鶴沼海岸PE試料③のPCB吸着量を同族体組成で図8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8右

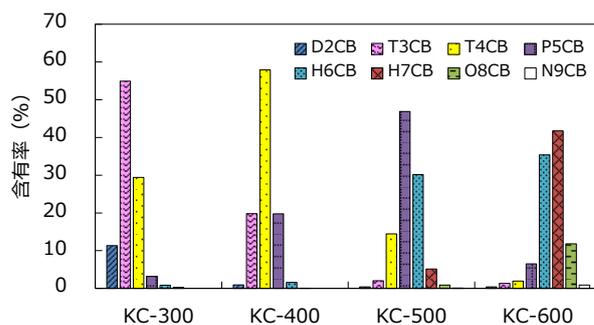


図7 カネクロール標準品の同族体組成

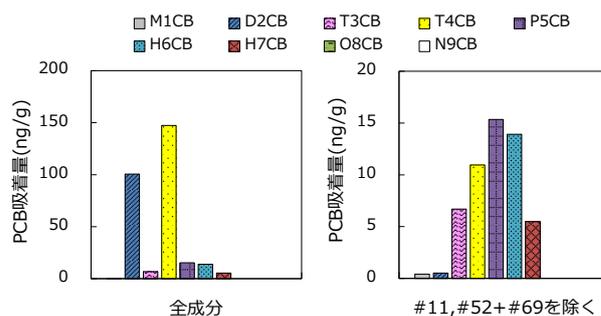


図8 2018年4月の鶴沼海岸PE試料③のPCB吸着量

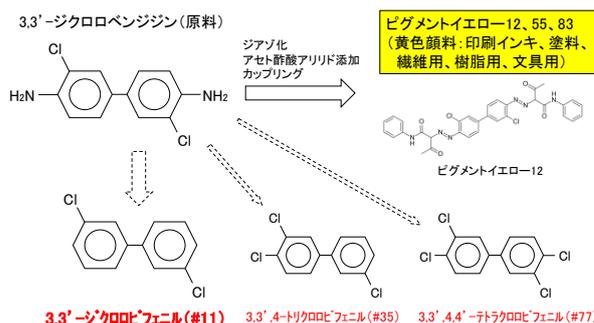


図9 有機顔料製造工程におけるPCBの副生

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。

もう一つの環境中のPCBの主な発生源は、有機顔料の製造工程における副生物であり、図9に示すように黄色顔料の原料である3,3'-ジクロロベンジジンから#11(3,3'-ジクロロビフェニル)が副生し、同様に2,2',5,5'-テトラクロロベンジジンから#52(2,2',5,5'-テトラクロロビフェニル)副生することが知られている。

#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, #31, #35, #36など)が検出された。

また、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, #78, #79, #209など)が検出されたが、これらの吸着量は非常に少なかった。

3) 各発生源の寄与率

各発生源の寄与率を材質別に図10上に示す。なお、この寄与率の算出結果は、後述のケミカルマスバランス法による算出過程により補正されたものである。

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79～96%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、試料MPの異性体組成を比較することで、カネクロール由来分の内訳としての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。測定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た後、KC-300～KC-600の寄与率を変数として、各異性体濃度の測定結果と算出結果の誤差の二乗の総和が最小となる値を求めた（最小二乗法）。なお、事前に有機顔料由来等として除外の判断ができない異性体は、除外あり・除外なしの2通りで計算を行い、算出した誤差の二乗の総和を比較して、除外するかどうか判断した。また、カネクロール及び有機顔料の両方の寄与があると推定される異性体（#31, #52+#69, #77, #153など）は、その濃度を変数に追加し、カネクロール由来及び有機顔料由来の濃度をそれぞれ算出した。

カネクロール由来分の内訳としてのKC-300～KC-600の寄与率を材質別に図10下に示す。

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46～100%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55～100%と高い傾向であった。

4) 発生源別の測定結果

PCB吸着量測定結果の総括を、カネクロール由来と有機顔料由来に分けて図11に示す。なお、複数検体とした、もしくは色及び形状で分別したものは材質ごとに合算した。

カネクロール由来のPCB吸着量は、PE及びPSで多い傾向であったが、試料や時季による変動が大きく、特に2018年6月の鵜沼海岸PEが700ng/gと突出して多かった（同年4月の同一地点PEの値の18倍）。また、PPでは比較的少なく、10～50ng/g程度であった。

有機顔料由来のPCB吸着量は、#11が主に検出され、PPで多く、PE、PS、EVAで少ない傾向であった。

2018年4月の同一試料から複数検体とした場合の測定結果を、カネクロール由来と有機顔料由来に分けて図12に示す。

同一試料からの複数検体におけるPCB吸着量の幅は、カネクロール由来では、PEで2～3倍、PPで2倍程度と変動が少なかった。一方、有機顔料由来では、PEで3～30倍、PPで2～7倍と変動が大きく、有機顔料由来のPCBの方がMP

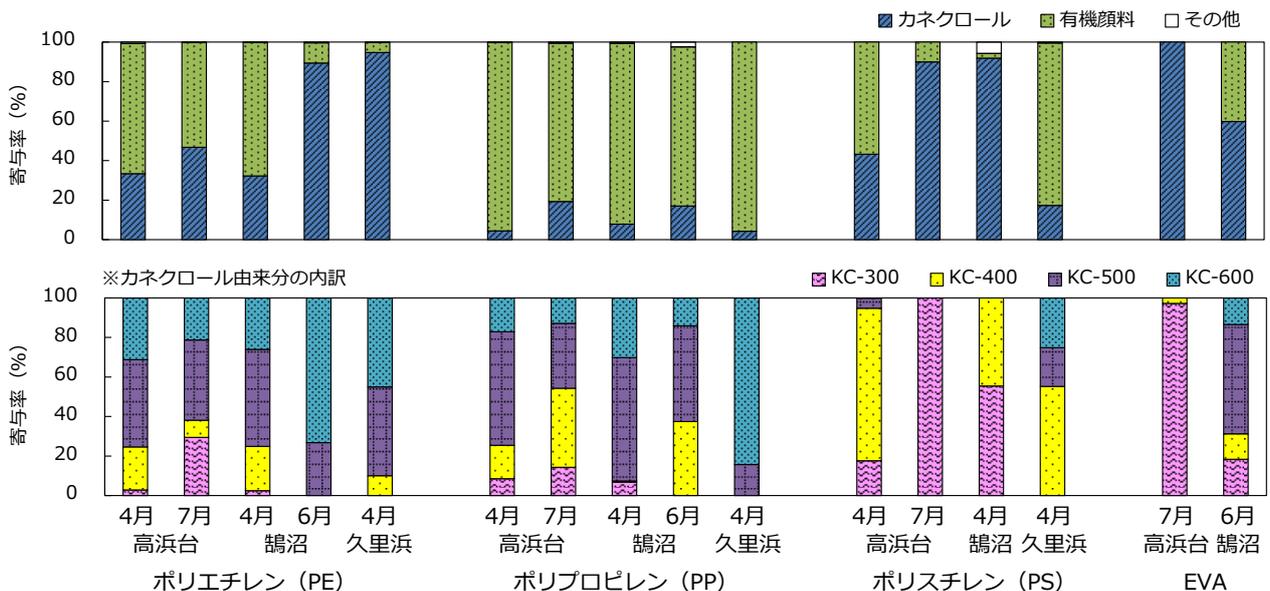


図10 海岸漂着MPに吸着したPCBに対する各発生源の寄与率（2018年）

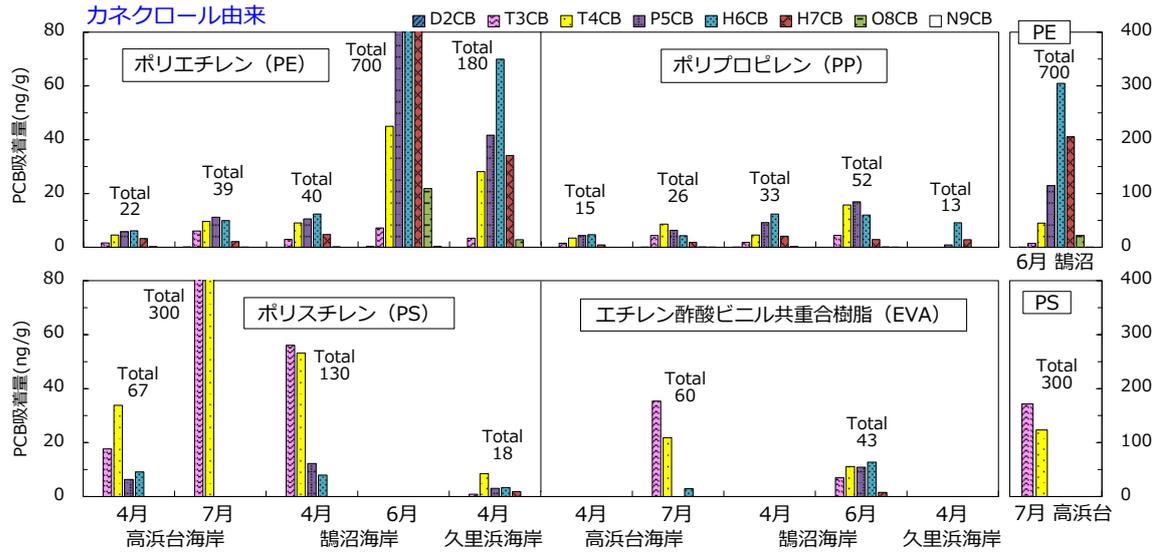


図 1 1 PCB 吸着量測定結果の総括 (2018 年)

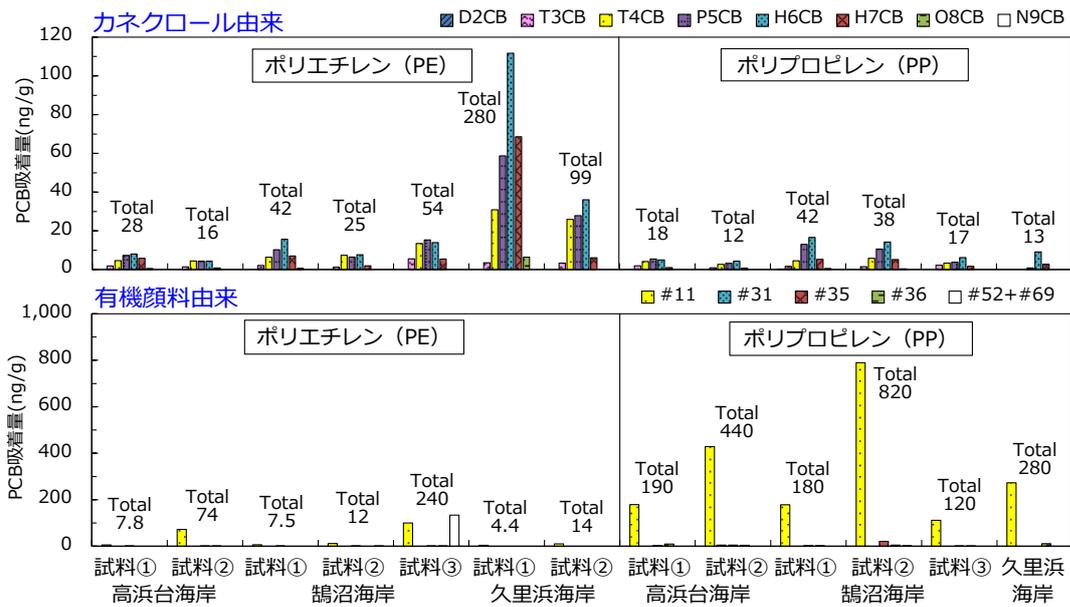


図 1 2 同一試料から複数検体とした場合の PCB 吸着量測定結果 (2018 年 4 月)

個体間で吸着量に大きな差があったと推察される。

2018年6月及び7月の色及び形状で分別した場合の測定結果を、カネクロール由来と有機顔料由来に分けて図13に示す。

カネクロール由来のPCB吸着量は、鵜沼海岸のPE白色ペレットが3,300 ng/gと突出して多かった。この原因としては、海中の漂流時間が長く、多くのPCBを吸着したペレット個体が含まれていた可能性が考えられる。PE白色ペレット以外

のPCB吸着量は10~200 ng/g程度であり、プラスチック破片(二次MP)のPCB吸着量に大きな差はないことが分かった。

有機顔料由来のPCB吸着量は、PEでは黄色・橙色(鵜沼海岸ではその他に含まれる)が多かったが、これはMPの元となったプラスチック製品の着色に使用された黄色有機顔料に由来する可能性が考えられる。PPでは色及び形状によって極端な多寡がみられたが、色による傾向は不明瞭であった。また、PE及びPPの白色ペレットでは

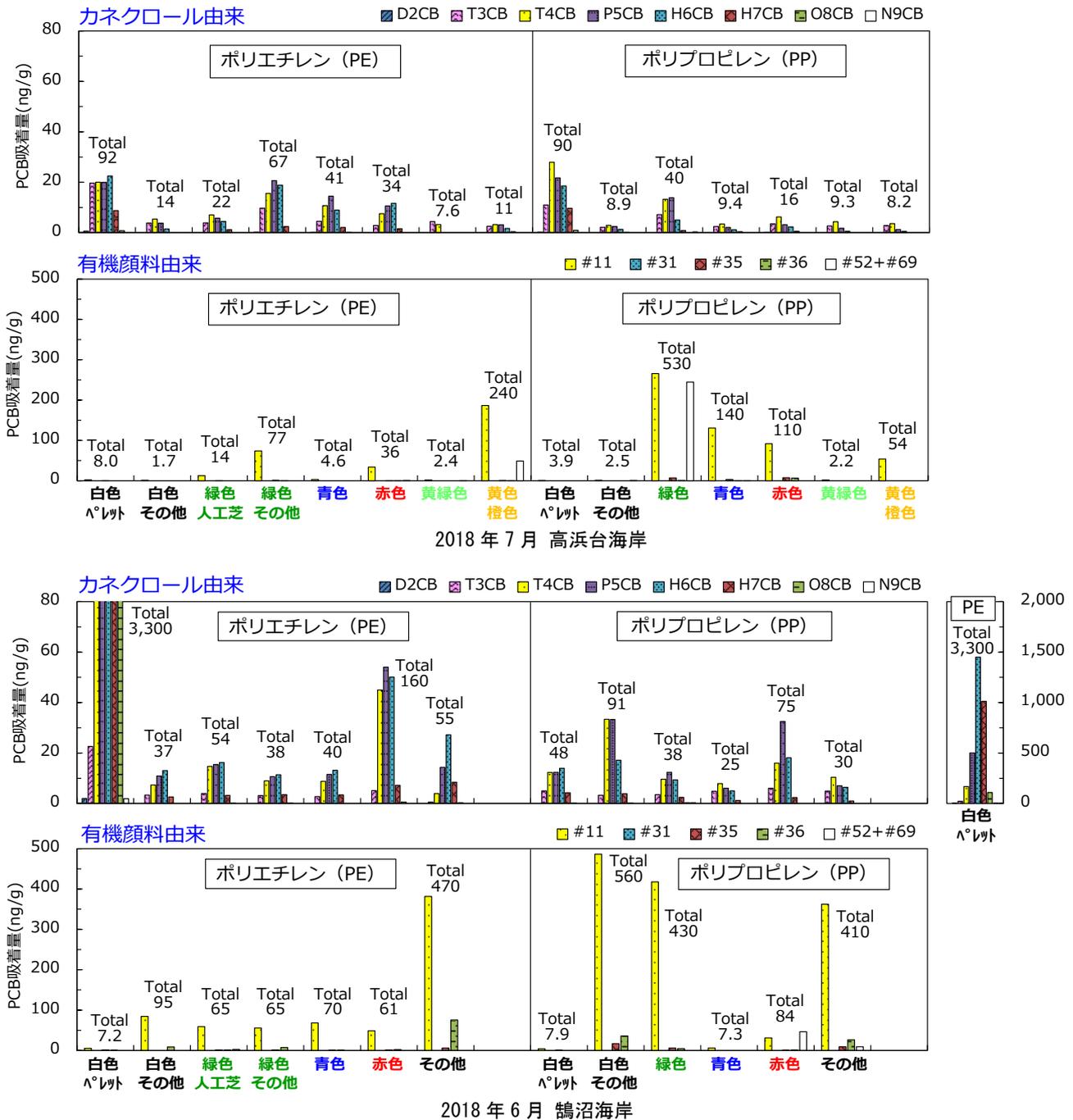


図13 色及び形状で詳細に分別した場合のPCB吸着量測定結果

表6 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 ^{※1} (mg/m ²)		4,100	1,900	130	410	860	400	170	51	240	30	260	66
PCB 吸着量 ^{※2,※3} (ng/g)	加剤由来	30	20	180	-	370	42	130	-	180	13	18	-
	有機顔料由来	43	210	60	-	82	310	3.4	-	9.5	280	84	-
	その他	0.34	1.4	ND	-	1.8	6.8	8.1	-	0.56	ND	0.43	-
	総量	74	230	240	-	450	360	140	-	190	300	100	-
MP漂着量と PCB吸着量の 積(相対値) ^{※4}	加剤由来	28	8.7	5.3	-	72	3.8	5.0	-	9.7	0.087	1.0	-
	有機顔料由来	40	91	1.8	-	16	28	0.13	-	0.51	1.9	4.9	-
	その他	0.32	0.36	-	-	0.34	0.46	0.31	-	0.030	-	0.025	-
	総量	69	100	7.1	-	88	32	5.4	-	10	2.0	6.0	-

※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 高浜台海岸は2018年4月及び7月の平均値、鵠沼海岸は2018年4月及び6月の平均値、久里浜海岸は2018年4月の値

※3 同じ採取地点・材質で複数検体としたまたは色及び形状で分別した場合は材質ごとの合算値

※4 高浜台海岸PPの総量を100とした値

非常に低く、主な有機顔料由来のPCBである#11が吸着しにくかったと推察される。

5) 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)⁸⁾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⁹⁾の代表的なMP漂着量(2017年5月～2018年5月の調査結果)と今回得られた漂着MPのPCB吸着量(2018年4月、6月、7月の調査結果)から推定した沿岸海域のMPによるPCB汚染リスクを表6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(相対値91)であった。高浜台海岸では、次いでPEの有機顔料由来(相対値40)、PEのカネクロール由来(相対値28)が高かった。鵠沼海岸では、PEのカネクロール由来(相対値72)が最もリスクが高く、次いでPPの有機顔料由来(相対値28)、PEの有機顔料由来(相対値16)が高かった。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2～6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漂着量の多い高浜台海岸のPE、PP及び鵠沼海岸のPE、PP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。

3. 1. 2 PCB内部含有量の測定

いずれかで内部含有量が1 ng/g以上であったPCB異性体の測定結果を抜粋し、各同族体(塩素数ごと)の合計量とともに表7に示す。

2塩素化体、3塩素化体、4塩素化体、7塩素化体のみが検出され、有機顔料由来と推定される#11及び#52+#69が主に検出されたが、表面吸着量(前述の吸着量と同義)と比較すると、いずれも非常に少なかった。

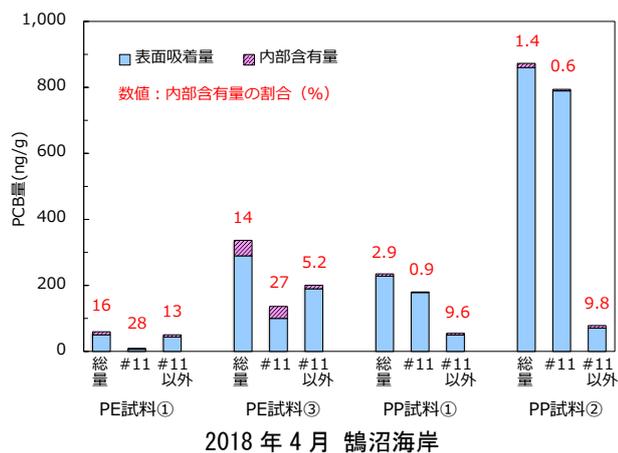
表7 PCB内部含有量の測定結果

採取年月・採取地点 MP材質 試料名	2018年4月 相模湾 鵠沼海岸				
	PE		PP		
	試料①	試料③	試料①	試料②	
測定試料量(g)	1.0	1.0	1.0	1.1	
検出下限値(ng/g)	0.15	0.15	0.15	0.14	
定量下限値(ng/g)	0.49	0.50	0.49	0.47	
PCB	2Cl #11	2.6	36	1.7	4.7
内部	3Cl #18	0.98	1.1	0.78	0.64
含有量	4Cl #52+#69	0.62	3.1	0.53	0.79
(ng/g)	7Cl #170	0.61	0.78	0.36	1.2
	1塩素化体(M1CB)	ND	ND	ND	ND
	2塩素化体(D2CB)	2.6	36	1.7	4.7
	3塩素化体(T3CB)	3.5	3.8	3.0	2.9
	4塩素化体(T4CB)	2.3	5.3	1.7	2.7
	5塩素化体(P5CB)	ND	ND	ND	ND
	6塩素化体(H6CB)	ND	ND	ND	ND
	7塩素化体(H7CB)	1.0	1.4	0.60	2.1
	8塩素化体(O8CB)	ND	ND	ND	ND
	9塩素化体(N9CB)	ND	ND	ND	ND
	10塩素化体(D10CB)	ND	ND	ND	ND
	総量	9.4	47	6.9	12

#○: 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

ND: 検出下限値未満 赤太字: 1ng/g以上



2018年4月 鶴沼海岸
図1.4 PCB表面吸着量及び内部含有量

3. 1. 3 表面吸着量と内部吸着量の比較

PCB表面吸着量及び内部含有量を図1.4に示す。

PEでは、#11の内部含有量の割合が30%程度であり、プラスチック製品の着色に使用された有機顔料の一部寄与があったと推定される。PPでは、PCBのほとんどが表面吸着したものであった。全体としては、MPに含まれるPCBの大部分は、環境中に放出されたPCBがMP表面に吸着したものと推定された。

4 まとめ

相模湾沿岸域で採取した漂着MPを材質や色及び形状で分別して測定することで、PCB吸着量の実態を把握した。また、PCBの異性体組成から主な発生源がカネクロールと有機顔料であることが分かった。さらに、MP漂着量とPCB吸着量からMPによるPCB汚染リスクの傾向を推定することができた。

漂着MPのPCB内部含有量を測定し、PCBの大部分がMP表面に吸着したものと推定された。

今後、色及び形状で分別した漂着MPのPCB内部含有量を測定し、プラスチックの着色に使用された有機顔料について検証を進める。また、河川水や海水などのPCB測定を行い、MPに関連した環境中でのPCBの挙動を明らかにする。

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., Booyatumanondo, R., Zakaria, M.P., Dung, Le Q., Gordon, M., Miguez, C., Suzuki, S., Moore, C., Karapanagioti, H.K., Weerts, S., McClurg, T., Burrell, 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) 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)

7) 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)

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)