

# 大阪湾におけるマイクロプラスチック汚染の現況把握と魚介類への影響に関する研究（その3）

○田中周平

京都大学大学院 地球環境学堂 准教授

高田秀重

東京農工大学 農学部 環境資源科学科 教授

## 1. 研究の背景および目的

日本近海において、マイクロプラスチックによる汚染がいくつか報告されているが、300~5,000  $\mu\text{m}$  の大きさを対象としているものがほとんどである。マイクロプラスチックは環境中で紫外線や波力により微細化していくと予想される。生態系への取り込みを考える上で、マイクロプラスチックの大きさは重要な因子であるが、どの大きさで水環境中に残留しているかは不明である。

研究3年目は、さらに微小なマイクロプラスチック（10  $\mu\text{m}$ ）の計測、成分同定方法の開発を行い、大阪湾の底泥からさらに多くのマイクロプラスチックを検出した。魚類をはじめとした様々な水生生物からマイクロプラスチックの検出が確認されており、その毒性についても注目を集めているが、摂食されたマイクロプラスチックの蓄積性については未だ不明瞭である。本年度はその蓄積性を明らかにするための足がかりとして、高濃度にマイクロプラスチックが含まれている水槽でグッピー（*Poecilia reticulata*）の成魚にマイクロプラスチックを曝露させ、数時間おきにグッピー消化管中のマイクロプラスチック量を測定した。また、環境中での分解特性を把握するため、紫外線照射試験を行い、比表面積の変化や微量化学物質の吸着特性を検討した。

## 2. 調査および分析の方法

底泥試料の湿潤重量を測定後、乾燥器で 105°C、24 時間乾燥し、含水率を算出した。その含水率を参考に底泥試料を適量測り取った。粒径 100  $\mu\text{m}$ ~5 mm のマイクロプラスチック測定用の試料は乾燥重量でおよそ 10 g、粒径 10~100  $\mu\text{m}$  のマイクロプラスチック測定用の試料は乾燥重量でおよそ 5 g とした。粒径 10~100  $\mu\text{m}$  のマイクロプラスチックを対象とした底泥試料の前処理フローを図1に示す。

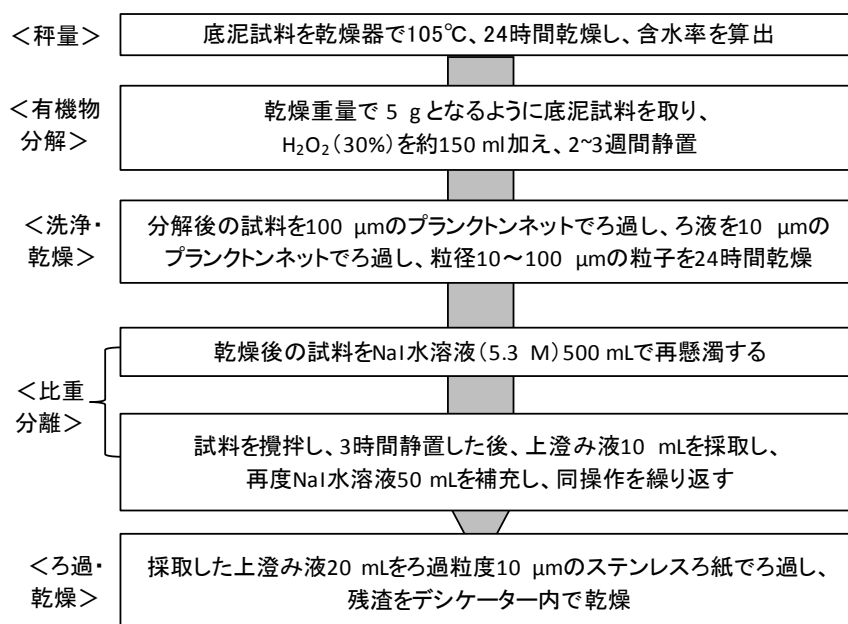


図1 底泥試料の前処理フロー

底泥試料に過酸化水素水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%, 和光純薬) を約 150 mL 加えて、2~3 週間静置した。酸化分解後の試料を 100 μm のプランクトンネットを用いてろ過し、残渣を取り除いた。ろ液は 10 μm のプランクトンネットを用いて、超純水で洗い流しながらろ過し、10 μm 以上の粒子をろ別した。ろ別した試料にヨウ化ナトリウム水溶液 (5.3M, 和光純薬) を添加し、ガラス棒で約 2 分攪拌後、3 時間静置し、その上澄み液 10 mL を採取した。残った溶液にヨウ化ナトリウム水溶液 (5.3M) 10 mL を加えて、再度ガラス棒で約 2 分攪拌後、3 時間静置し、再度その上澄み液 10 mL を採取することで、比重によるマイクロプラスチックの分離を行った。採取した上澄み液合計 20 mL は、ろ過粒度 10 μm のステンレスろ紙 (SUS316 製綾豊織金網, 13 φ) を挟んだステンレスシリンジホルダー (KS-13, アドバンテック, 図 2) に通水させて吸引ろ過を行った。ろ液は廃液とし、残渣はデシケーター内で 24 時間乾燥させ、乾燥した粒子を測定対象物質とした (図 3)。

本分析で用いた顕微 FT-IR を図 4 に示す。粒子が微小でありハンドリングが困難であることおよびステンレスろ紙上の粒子を測定することから、反射測定によって成分を同定した。バックグラウンド・スペクトルの測定は一つの試料の分析開始時に一度行い、その後もスペクトルの様子を見ながら適宜バックグラウンド・スペクトルの測定を行った。分析の波数範囲は 700~4,000/cm とした。得られたサンプルのスペクトルには測定環境やサンプルの劣化によるノイズが含まれているため、ベースラインの補正、二酸化炭素および水蒸気によって発生したノイズの除去を行った。



図2 ステンレス  
シリンジホルダー



図3 前処理後の  
底泥試料



図4 顕微FT-IR

### 3. 研究の結果および考察

従来の分析では 315 μm 以上の粒径のマイクロプラスチックを研究対象とすることが多かった。本研究では、顕微 FT-IR と 10 μm ステンレスメッシュを用いて 10 μm レベルのマイクロプラスチックの同定に成功した。大阪湾の底泥中のマイクロプラスチックについて、10 μm レベルでの観察を行った結果の一部を図 5 に示す。顕微 FT-IR を用いると目に見えない微小なマイクロプラスチックを観察することができた。左上の写真の背景に見えるのは、目開き 10 μm のステンレスメッシュである。写真中央の赤い球体とその下の透明な球体がマイクロプラスチックであった。同様に左下の写真中央にも白い球体が写っている。これもマイクロプラスチックであると同定された。これらは球体であり、いわゆるマイクロビーズに分類される。右上の写真に緑色の小片が観察された。こちらは徐々に小さくなり形成されたマイクロプラスチックである。右下の写真は少し広めに全体を見渡した写真となる。写真左中央に赤い球体が、右中央に緑の小片が確認できた。その他にも、さまざまなマイクロプラスチックを観察することができた。

小型魚へのマイクロプラスチック曝露後の経過時間と消化管内への残存量との関係を表 1 に示す。曝露後 1 時間経過した小型魚の消化管を分解した後の溶液 50 mL から 1 mL を分取しマイクロプラスチック量を測定したところ、10 個のマイクロプラスチックを検出した。

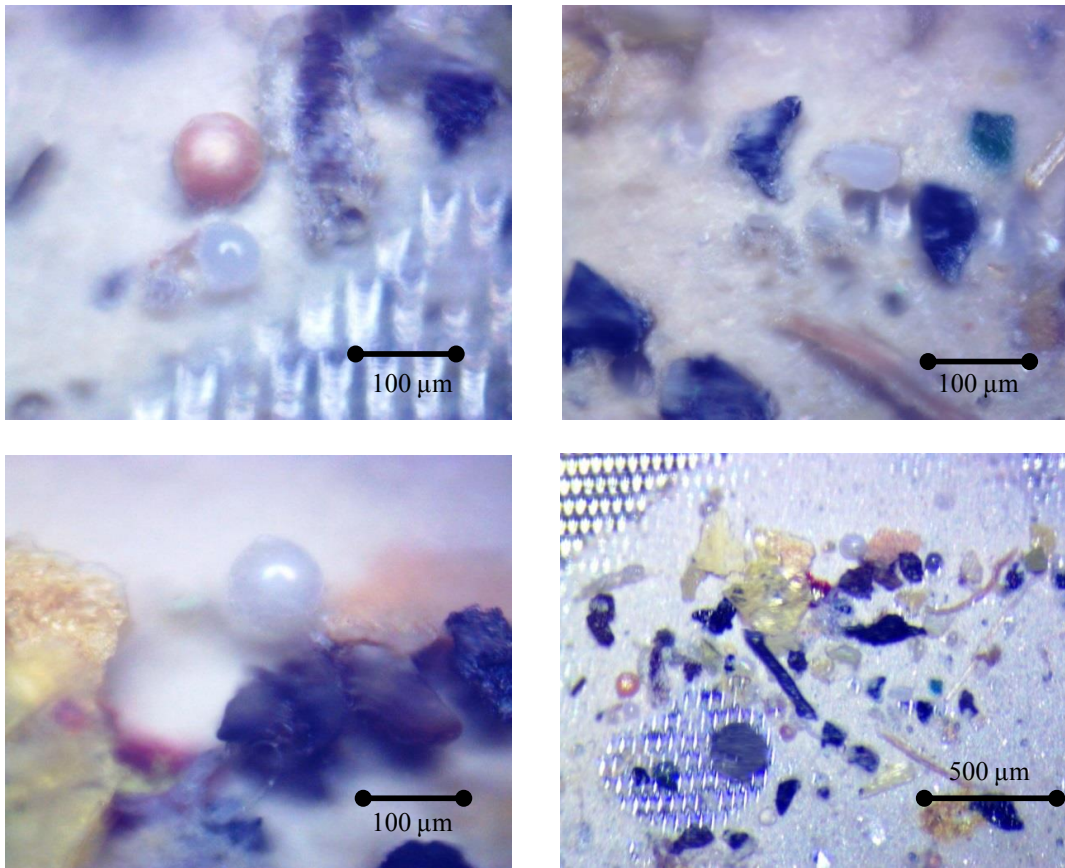


図5 大阪湾の底泥から検出された10 μmレベルのマイクロプラスチック

すなわち、小型魚の消化管内には 500 個が入っていた計算となった。その後、マイクロプラスチックの入っていない水道水内に移し、4 時間経過後の小型魚についても、同様の試験を行った結果、1 mL から 1 個のマイクロプラスチックが検出された。すなわち小型魚の消化管内には 50 個のマイクロプラスチックが残っていた計算となる。分析結果の速報であるので、今後、検体数を増やすなどの追加実験が必要であるが、おおよそ 90% のマイクロプラスチックが、消化管内から水中に排出されていた計算となった。水道水に置換 11 時間後からの小型魚からも同様に 1 個のマイクロプラスチックが検出された。10% 程度は小型魚の中に留まっていたのか、もしくは、排出したマイクロプラスチックを再度、消化管の中に入れたのかは定かではないが、このような結果を得た。ところが、水道水に置換後 23 時間が経過した小型魚からは 93 個のマイクロプラスチックが検出された。

現在、7 尾中 1 尾のみの測定を行った段階であり、本結果を考察することは難しいが、局所的に集まっていたマイクロプラスチックを消化管の中に保持した魚が存在した可能性なども検討する必要がある。35 時間経過後の小型魚からは 1 個を検出し、83 時間経過後の小型魚の消化管から

表1 小型魚へのマイクロプラスチック曝露後の経過時間と消化管内への残存量との関係

添加からの経過時間 (hours)	試料量 (mL)	分取量 (mL)	倍率	PP個数 (実測値)	PP個数 (補正值)
マイクロプラスチックを200 g添加					
1	50	1	50	10	500
マイクロプラスチックの入っていない水道水に置換					
置換後の経過時間 (hours)	試料量 (mL)	分取量 (mL)	倍率	PP個数 (実測値)	PP個数 (補正值)
4	50	1	50	1	50
11	50	1	50	1	50
23	50	1	50	93	4,650
35	50	1	50	1	50
83	50	1	50	0	0
ブランク	50	10	500	0	0

はマイクロプラスチックは検出されなかった。なお、初期にマイクロプラスチックを添加していない系をブランク試験として作成したところ、そこからはマイクロプラスチックは検出されなかった。

添加したマイクロプラスチックの粒径が 25~85  $\mu\text{m}$  であったことから、その後の検出で顕微 FT-IR を使用することとなり、目に見えないものを集めて測定するプロセスの確立に時間を要したため、1 検体のみの測定結果となった。本報告書内では速報値として報告させていただくことをお許しいただきたい。

#### 4. 結論

本研究では、さらに微小なマイクロプラスチック (10  $\mu\text{m}$ ) の計測、成分同定方法の開発を行い、大阪湾の底泥からさらに多くのマイクロプラスチックを検出した。摂食されたマイクロプラスチックの魚介類への蓄積性については未だ不明瞭であり、その蓄積性を明らかにするための足がかりとして、高濃度にマイクロプラスチックが含まれている水槽でグッピーの成魚にマイクロプラスチックを曝露させ、数時間おきにグッピー消化管中のマイクロプラスチック量を測定した。さらに、環境中での分解特性を把握するため、紫外線照射試験を行い、比表面積の変化や微量化学物質の吸着特性を検討した。マイクロプラスチックの粒径と化学物質吸着量の関係を明らかにするため、粒径の異なるマイクロプラスチック標準品を用いて、アントラセンを対象とした回分式吸着試験を行った。また、大阪湾・琵琶湖で採取したマイクロプラスチックを粒径・成分ごとに分け、PAHs 吸着量を測定した。マイクロプラスチック標準品と実環境中サンプルにおいて、PAHs 吸着量と比表面積の関係から吸着特性を比較検討した。最後に、マイクロプラスチック標準品を対象に波長 237.5 nm の UV を 240 時間照射した。照射前後の比表面積を測定し、UV による表面の劣化を検討した。本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- 1) 底泥中の 10  $\mu\text{m}$  レベルのマイクロプラスチックについて、採取—前処理—計測—成分同定の一連の流れを開発した。
- 2) 大阪湾の底泥中から底質 10 g-dry あたり 64~86 個のマイクロプラスチックが検出された。
- 3) 魚類が一度摂取したマイクロプラスチックは、4 時間後には排出される可能性が示唆された。本結果については速報値であり、さらに測定数を増やすことでデータの信頼性を確認することが必要である。
- 4) マイクロプラスチック標準品を用いたアントラセンを対象とした回分式吸着試験について、すべての粒径でマイクロプラスチック添加量が増加するにつれて、溶液中のアントラセン濃度が減少し、マイクロプラスチックへの吸着が確認された。
- 5) マイクロプラスチック標準品の吸着容量と比表面積には正の相関があった ( $R^2 = 0.97$ )。アントラセンの吸着はマイクロプラスチック標準品の表面で起きていると推察された。
- 6) 6 種の塩素化 PAHs のうち、1-ClNap, 2-ClAnt, 9-ClAnt, 9,10-Cl<sub>2</sub>Ant の 4 種が検出された。また、5 種の臭素化 PAHs のうち、1-BrNap, 9,10-Br<sub>2</sub>Ant の 2 種が検出された。
- 7) 粒径 4.75 mm 以上のポリエチレンへの  $\Sigma 27$ PAHs 含有量は 270 ng/g-dry、粒径 2~4.75 mm では 1,220 ng/g-dry、粒径 850  $\mu\text{m}$ ~2mm では 1,260 ng/g-dry、粒径 315~850  $\mu\text{m}$  では 12,080 ng/g-dry であった。成分別の吸着量は、ポリプロピレンはポリエチレンと同程度であり、大阪湾のポリスチレンへの PAHs 吸着量は、ポリエチレンに比べ 1~2 桁程度高かった。
- 8) マイクロプラスチックの形状を細孔のない球形と仮定すると、表面積から予想される吸着量よりも多くの PAHs が吸着していた。紫外線の照射や物理化学的な作用により、マイクロプラスチック表面が劣化し、表面積が 2 倍程度大きくなっていることが示唆された。