

藤森科学技術振興財団
研究実施概要報告書

(西暦) 2021 年 9 月 27 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 島根大学 学術研究院 環境システム科学系

職 名 助教

氏 名 橋口 亜由未



【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書 (本紙)
添付書類 (A4 版 3 枚以内) : 研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書
添付書類 : 助成金を充当した経費の領収書
領収書に代える場合 : 一覧表支払証明

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

マイクロプラスチックを介した環境水中医薬品およびパーソナルケア製品の移動

(2) 本研究の期間

(西暦) 2020年4月～2021年3月

(3) 本研究の目的

近年、5 mm 以下の微細なプラスチック片（マイクロプラスチック、以下 MP）による海域汚染が懸念されている。MP は疎水性が高く、残留性有機化合物（POPs）の吸着とその取り込みによる生態系への悪影響が指摘されてきた。一方で、医薬品類およびパーソナルケア製品（PPCPs）は日常生活での使用量が POPs よりも多く、種類が豊富、幅広い物理化学的特性を有し、生理活性が非常に高い。洗顔料や歯磨き粉等の製品中で MP と高濃度で混合され、物質によっては MP により濃縮が進んだり、環境中での移動が支配されたりする可能性がある。しかし、MP 汚染については国連環境総会や G7 サミット、2019 年 5 月末に策定された「海洋プラスチックごみ対策アクションプラン」の等により国内外で関心が高まっているものの、環境中での実態調査が主となっており、PPCPs のキャリアとしての重要性については、十分に評価がなされていない。MP が環境中での PPCPs のキャリアになり得るかどうかは、PPCPs の物性（疎水性・親水性、電荷等）、MP の物性（表面電荷）さらには、環境条件（pH、イオン強度、MP 以外の懸濁物質濃度）に大きく依存すると考えられるが、これまでの研究の多くは、疎水性の極めて高い POPs と MP の相互作用に関するものがほとんどであり、少数の研究が PPCPs と MP の相互作用について検討している。現在までに行われている検討のほとんどは、純水中や環境中での検討であり、かつポリスチレンやポリエチレンなどの限られた MP を対象として、極性の高い化合物群のみでの調査である。また塩析効果や溶存有機物の影響を考慮した研究も一部ではあるが、MP の表面電荷を測定し、対象化合物との疎水性相互作用や塩分濃度の変化による表面電荷の変化による吸着への影響を考慮した研究はない。これまでの研究では、MP 混合溶液中での PPCPs 濃度の変化による吸着等温線の作成、モデリング等が行われているがどの研究も現象論的事象に着目した研究であり、化学的な観点から深く PPCPs の MP への吸着特性を考察しきれていない。「一体どのような物質に対して、どのような条件下で MP を介した物質移動が重要となるか」という体系的な理解は全くなされておらず、特に、MP の表面電荷の影響や共存することが想定される MP 以外の微粒子（例えば粘土粒子）に対する PPCPs のキャリアとしての相対的重要性について、知見が欠落している。本研究は、これまで行われてきた研究で得られた現象論的結果を踏まえて、異なる塩水濃度での MP の表面電荷と PPCPs の吸着特性を理解し、海域から汽水域、汽水域から淡水域へと流入する MP に対する PPCPs 吸着特性とそのキャリアとしての重要性を定義できる点において、極めて重要度の高いものといえる。

そこで本研究では、MP を介した PPCPs の移動が重要となる条件について、MP および PPCPs それぞれの物性、さらに環境条件（pH およびイオン強度等）の影響を体系的に評価することとした。

本研究の最終目的はマイクロプラスチックを介した PPCPs 移動に関する科学的・基礎的知見を得ることにより、微量汚染物質のキャリアとしての MP の環境中での役割を明らかにすることである。

(4) 本研究の概要

近年、5 mm 以下の微細なプラスチック片（マイクロプラスチック、以下 MP）による海域汚染が懸念されている。MP は疎水性が高く、残留性有機化合物（POPs）の吸着とその取り込みによる生態系への悪影響が指摘されてきた。一方で、医薬品類およびパーソナルケア製品（PPCPs）は日常生活での使用量が POPs よりも多く、種類が豊富、幅広い物理化学的特性を有し、生理活性が非常に高い。洗顔料や歯磨き粉等の製品中で MP と高濃度で混合され、物質によっては MP により濃縮が進んだり、環境中での移動が支配されたりする可能性がある。しかし、MP 汚染については国連環境総会や G7 サミット、2019 年 5 月末に策定された「海洋プラスチックごみ対策アクションプラン」の等により国内外で関心が高まっているものの、環境中での実態調査が主となっており、PPCPs のキャリアとしての重要性については、十分に評価がなされていない。

そこで本研究では、MP を介した PPCPs の移動が重要となる条件について、MP および PPCPs それぞれの物性、さらに環境条件（pH およびイオン強度等）の影響を体系的に評価することとした。

本研究の最終目的はマイクロプラスチックを介した PPCPs 移動に関する科学的・基礎的知見を得ることにより、微量汚染物質のキャリアとしての MP の環境中での役割を明らかにすることである。

また、本研究の遂行によって得られる社会的波及効果として、微量汚染物質の移動や濃縮からみた“世界的な MP に対するガイドライン制定のための指標を提供できる”点が挙げられる。現在では、MP を介した PPCPs の移動に対して、重要度が高い可能性のみが指摘されているが、実際には、このルートの移動が重要となる物質（や状況）もあれば、そうでない物質（や状況）も存在することが想定される。本研究では、MP を介した PPCPs の移動が重要となる“条件の組み合わせ”を踏まえた上で、MP を介した移動が重要となりうる PPCPs の条件を指標として整理する。PPCPs は様々な官能基から構成される物質群であり、人為由来化学物質のうちでも極めて多様な物性を示す。したがって、PPCPs についてとりまとめた上述の指標は、他の物質群、すなわち微量汚染物質一般についての議論にも応用が可能と期待される。このように、本研究で得られる知見は、微量汚染物質の環境移動全般に関して有用なものであると考えられ、極めて汎用性の高いものである。なお、本研究は、国連の持続可能な開発目標(SDGs)のターゲット 14「2025 年までに、海洋ごみや富栄養化を含む、特に陸上活動による汚染など、あらゆる種類の海洋汚染を防止し、大幅に削減する」に資するものである。

本研究どのような物性を持った微量汚染物質が、どのような MP に対して、どのような状況（例えば、海水でのみ等）で、これらの相互作用が重要であるかを、体系的な実験的検討とシナリオスタディによって明示する点において、高い独創性がある。

具体的には、日本海側の海域→汽水域→淡水域から流入するゼータ電位の違う MP が存在することを想定し、その MP に対して微量汚染物質がどのような吸着特性を有するのかを、試料水の塩分濃度を変えて確認する。微量汚染物質には、日常的に利用される頻度が高い PPCPs を選択し、MP はゼータ電位が正、負、ゼロのものを対象とする。吸着特性の比較対象として、無機鉱物である粘度粒子を対象とした PPCPs 吸着実験を行い、その挙動と PPCPs の各 MP への吸着挙動を比較する。本研究では、これまで MP に対する吸着および生体への蓄積が指摘されてきた残留性汚染物質よりも日常的な使用頻度と使用量の多い PPCPs を対象としており、その吸着特性の解明は、今後 MP に吸着した PPCPs 摂取の生体毒性の解明へと繋がる糸口になり得る学術的にも貢献度の高い研究である。

(5) 本研究の内容及び成果

本研究では、PPCPsのMPに対する吸着特性の把握を目的とし、スタンダードプラスチックペレットの個数を2-50個の範囲で24時間の回分式吸着実験を行った。PPCPsの吸着溶液中の濃度がそれぞれ250 $\mu\text{g/L}$ となるよう調整した。PPCPsの吸着率は、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS, Sciex 4000 QTRAP)による溶液中濃度分析から算出した。得られた吸着量から吸着等温線を作成し、添加したMPに対するPPCPsの単位あたりの吸着量($\mu\text{g/g}$)を求めた。表1に本研究の対象化合物の物性を、表2に研究対象とするMPの種類と特性を示す。

図1に各MPによるPPCPs吸着量を示す。図1に示すように、HDPEでは、最大で、CMPで8.43 $\mu\text{g/g}$ 、TCSで41.56 $\mu\text{g/g}$ 、IBPで110.0 $\mu\text{g/g}$ 、SMXで27.34 $\mu\text{g/g}$ 吸着がみられた。PETでは、CMPで34.96 $\mu\text{g/g}$ 、TCSで20.18 $\mu\text{g/g}$ 、IBPで20.48 $\mu\text{g/g}$ 、SMXで34.77 $\mu\text{g/g}$ 吸着がみられた。PA6では、CMPで0.86 $\mu\text{g/g}$ 、TCSで72.22 $\mu\text{g/g}$ 、IBPで3.61 $\mu\text{g/g}$ 、SMXで49.66 $\mu\text{g/g}$ 吸着がみられた。HDPEおよびPETについては、50個のMP添加時にはPPCPsはほとんど吸着せず、HDPEでは2および5個、PETでは、2、5、10個のMP添加で吸着が見られた。PA6については、いずれの場合もTCSの吸着が見られ、次いでにSMXがよく吸着された。いずれの場合も50個では吸着が進まず、振盪機による攪拌が不十分であることが示唆された。MP種類よPPCPsの組み合わせにより大きく吸着特性が異なるが、これらのMPは環境中でPPCPsのキャリアとなることが示唆された。

表1 本研究の対象化合物の物性

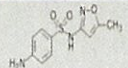
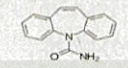
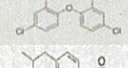

	分子量 (g/mol)	Log Kow	pKa	構造	主な使用 用途
カルバマゼピン	236.2	2.45	13.9		抗生物質
サルファメトキサゾール	253.2	0.79	6.16		抗てんかん 薬
トリクロサン	289.5	4.76	7.90		防菌剤・抗 生物質
イブプロフェン	228.2	4.91	5.2		解熱鎮痛薬

表2 対象としたMP

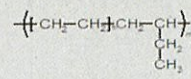
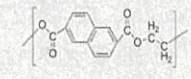
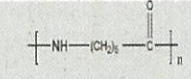
	種類	ζ 電位*	構造
HDPE (High-density polyethylene)	MP	負	
PET (Polyethylene terephthalate)	MP	0	
PA6 (Polyamide6nylon)	MP	正	



写真1 対象としたMP (左: HDPE, 中: PET, 右: PA6)

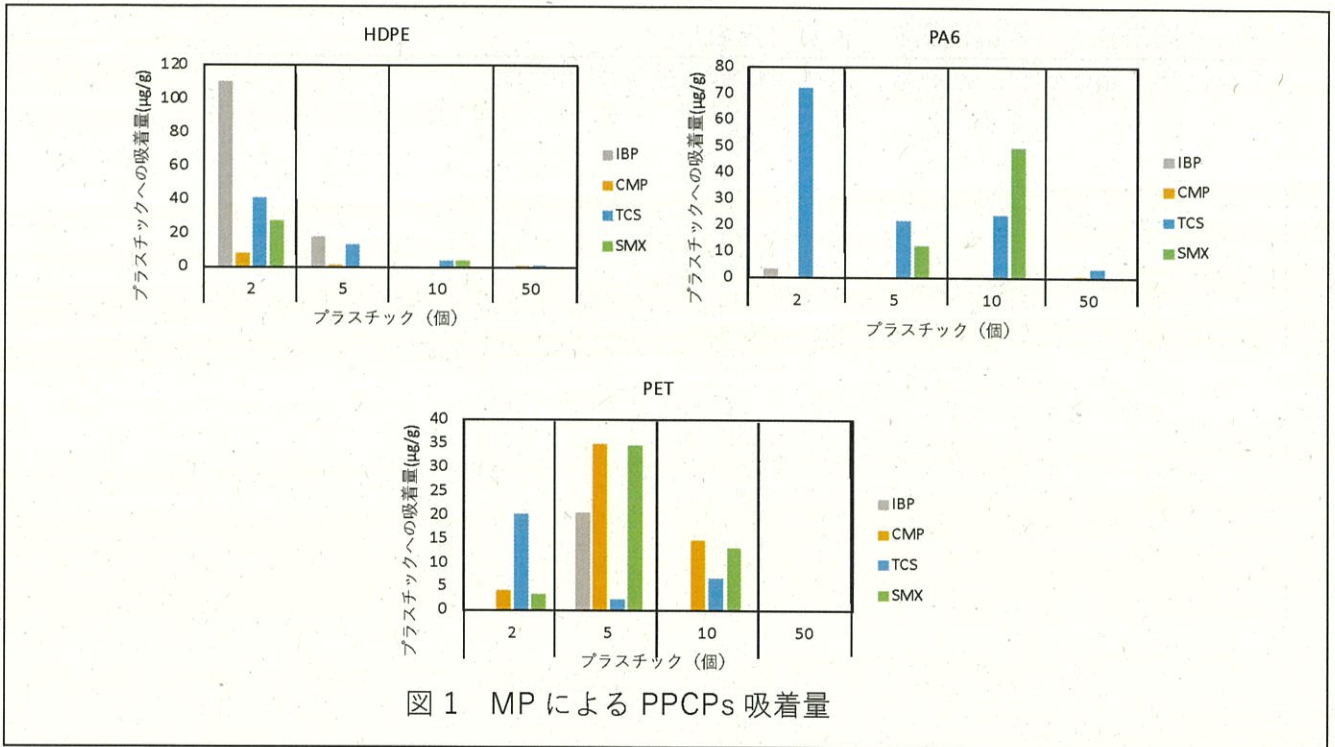


図1 MPによるPPCPs吸着量

(6) 本研究の考察

本研究で対象とするMPのζ電位は、HDPEで負、PETではほぼ0、PA6で正であると想定している。対象化合物は、IBPはESI(Neg.)、TCSはESI(Neg.)、CMPはESI(Pos.)とSMXESI(Pos.)である。図2にPPCPsごとの吸着特性を示す。表1の対象化合物の特性やMPのζ電位等の情報をもとに対象化合物ごとのMPへの吸着特性を見ると、IBPでは全体的に他の化合物よりもよくMPへ吸着した。HDPE(負)への高い吸着特性を有するが、HDPEとIBPは水中では互いに負に帯電して反発すると考えられる。一方でIBPはオクタノール分配係数(Log K_{ow})が4.91と高く、HDPEとの間では疎水性相互作用による吸着が大きかったものと考えられる。CMPでは、PA6に対する吸着が殆ど見られず、こちらも電気的反発によるものと考えられる。ζ電位が負となるHDPEへは一定の吸着が見られたが、Log K_{ow}が中程度(2.45)で、表面電位の小さいPETに最もよく吸着された。TCSはすべてのMPに対してよく吸着し、プラスチックの個数が増えるのに応じて、吸着量が減少する傾向にあった。これは、TCSのLog K_{ow}が4.76と高く、表面電位の大きさによらず高い疎水性相互作用によるものと考えられる。SMXでもすべてのMPに対して一定の吸着が見られた。ただし、SMXのLog K_{ow}は0.48と低い。電気的反発が大きいはずのPA6に最もよく吸着したが、この理由はわかっておらず、今後さらに検討が必要である。

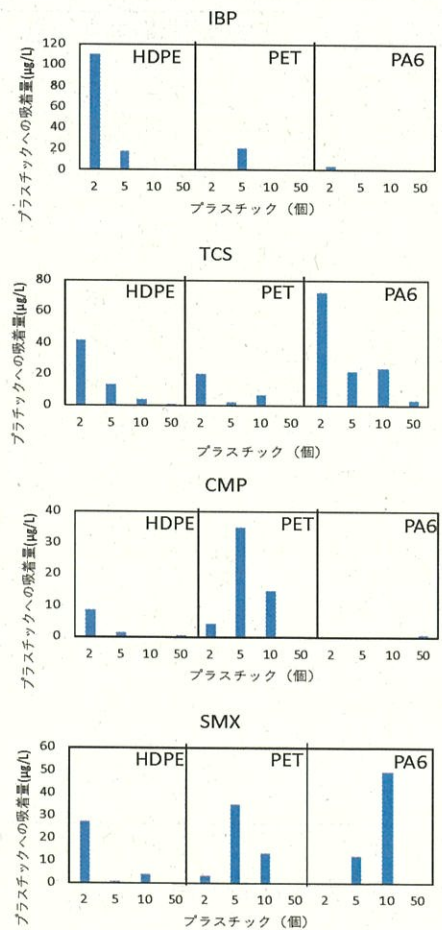


図2 PPCPsごとの吸着特性

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

京都大学工学研究科，准教授，越後 信哉（研究開始時）

(8) 本研究の成果の公表先

2021 年度 日本水環境学会年会（発表予定）

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載することがありますので、予めご了承ください。