

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550038

研究課題名(和文) プラスチックによる海洋汚染の歴史と進行速度の柱状堆積物を用いた解析

研究課題名(英文) Revealing temporal trend in microplastic pollution by using sediment cores

研究代表者

高田 秀重 (TAKADA, Hideshige)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：70187970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：堆積物中のマイクロプラスチックの同定・定量法を開発した。過酸化水素でマイクロプラスチックに付着した生物膜を分解・除去し、NaIで比重分画し、フーリエ変換型赤外分光光度計(FTIR)を使ってプラスチックの同定を行った。Carbonyl IndexとVinyl Indexを併用し、天然高分子有機物とプラスチックを識別した。東京(皇居桜田壕)、バンコク(タイランド湾)、マレーシア(ジョホール海峡)、ベトナム(トンキン湾)、南アフリカ(ダーバン湾)で採取した柱状堆積物について、いずれも表層(最近堆積した層)に向けた増加傾向が観測された。

研究成果の概要(英文)：Analytical method of microplastics in sediment was established. It includes removal of biofilm by hydrogen peroxide, density separation by sodium iodide, and FTIR. Distinguishment of plastics from natural polymer was achieved by combination of carbonyl and vinyl indices. Increasing trends in microplastic concentrations were observed in sediment cores from Tokyo (moat Sakurada), Bangkok (Gulf of Thailand), Malaysia (Straits of Johor), Vietnam (Tongkin Bay), and South Africa (Durban Bay). In the core from Tokyo, no plastics were detected in layers deposited prior to 1900 when no plastics were manufactured, whereas trace number of microplastics were detected in layer corresponding to 1950s and larger numbers of plastics were observed in the upper layer corresponding to 2000s.

研究分野：環境化学

キーワード：マイクロプラスチック 柱状堆積物 コア FTIR 歴史変遷

## 1. 研究開始当初の背景

世界で年間 3 億トンのプラスチックが生産・消費され、その一部が海洋へ流入し、海洋のプラスチック汚染を引き起こしている。プラスチックは海洋を漂流する間、あるいは海岸に漂着している間に、紫外線や波の作用で細片化する。5mm 以下の大きさのプラスチックは総称してマイクロプラスチックと呼ばれている(GESAMP, 2015)。海洋へ流入するプラスチックの量は増加しており、プラスチックの微生物分解は極めて遅いため、海洋環境中に存在するプラスチック量は増加していると考えられているが、海洋での観測から増加傾向や増加速度は明らかにされていない。そこで、本研究では堆積物中のマイクロプラスチックの測定からその汚染トレンドを明らかにすることを試みた。

主要なプラスチックであるポリエチレンやポリプロピレンは、海水より比重が小さく海洋表層を浮遊している。しかし、プラスチックは海洋を浮遊中にその表面に生物膜が付着し、生物膜が沈降力を与える。プラスチックの細片化が進行し、比表面積が大きくなるに従い、プラスチックによる浮力を付着生物膜による沈降力が上回り、マイクロプラスチックは海底へ向けて沈降すると考えられる。実際に、海洋堆積物中からマイクロプラスチックが検出されている。水域の堆積物は攪乱がなければ層状に堆積し、堆積時の環境情報を記録している。堆積物を柱状に採取し、層状にスライスし各層中の汚染物質を分析することにより、その水域の汚染史を再現することが可能である。

## 2. 研究の目的

本研究では、まず、堆積物中のマイクロプラスチックを定量的に計測する方法の開発を行うことを第一の目的とした。次に開発した方法をアジア・アフリカ 5 カ国で採取した柱状堆積物に適用し、マイクロプラスチック汚染の経時的なトレンドを明らかにすることを第二の目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 堆積物中のマイクロプラスチック測定法の開発用の試料は東京湾京浜運河表層堆積物を用いた。柱状堆積物は日本、タイ、マレーシア、ベトナム、南アフリカで採取したものをを用いた。日本の試料として 1997 年と 2001 年に東京桜田壕で採取した 90 cm のコア、タイの試料は 2004 年にタイランド湾バンコク沖で採取した 100 cm のコア、マレーシアの試料として 2006 年にジョホール海峡で採取した 100 cm のコア、ベトナムの試料は 2008 年にトンキン湾で採取した 50cm のコア、南アフリカの試料は 2012 年にダーバン湾で採取した 50cm のコアを用いた。今回は予備的な研究ということで、各コア 2 層～3 層の分析を行った。桜田壕のコアについては、<sup>137</sup>Cs と PCBs の鉛直分布から、タイランド湾のコアに

についても <sup>137</sup>Cs とアルキルベンゼンの鉛直分布から、堆積年代を推定した。

(2) 堆積物中のマイクロプラスチック測定法の確立のために、付着生物膜除去方法(超音波照射、過酸化水素処理)、比重分離の際の塩の種類、マイクロプラスチックと生体高分子有機物の識別等について東京湾京浜運河表層堆積物を用いて検討を行った。

(3) 検討の結果、確立した方法は以下の通りである。堆積物(乾燥重量 10g 相当)に 30% 過酸化水素水を添加し、1 週間かけて有機物を分解した。315 $\mu$ m のプランクトンネットを用いて粒子を捕集し、5.3M ヨウ化ナトリウム水溶液に再懸濁させた。2 分間攪拌の後 3 時間静置させ、上澄みを 100mL 採取した。攪拌から上澄み採取の操作をもう一度繰り返し、得られた上澄みを 2000rpm で 10 分間遠心分離した。マイクロプラスチックを含む上澄みを 4.75mm、1mm のふるい、315 $\mu$ m のプランクトンネットに通し、粒径別にふるい分けた。粒子はデンケーター内で自然乾燥させ、拡大鏡(拡大倍率 6 倍)を用いて目視で 1 粒ずつ取り出し、フーリエ変換型赤外分光光度計 FTIR (Thermo scientific 社製 Nicolet is5) にて全反射法(ATR 法)で同定した。同定の際に使用した標準スペクトルのライブラリは、HR Hummel Polymer and additives, HR Rubber compounding Materials, Sprouse polymer by ATR である。FTIR における測定条件は以下の通り。スペクトル分解能: 4 cm<sup>-1</sup>; 積算スキャン回数: 10 回; 自動大気補正: ON; ベースライン補正方法: ATR 補正; 出力形式: 吸光度。

標準スペクトルとの一致率が 60% 以上かつ、一部のプラスチックについては、Carbonyl Index, Vinyl Index の値が 1 以下のものをプラスチックとして同定した。Poly(ethylene:propylene:diene)に関しては、天然ゴムの主成分である Polyisoprene と吸収スペクトルが類似しており、区別が困難であったため、考察から除外した。測定値は乾燥泥 10g あたりのマイクロプラスチックの個数で表記した。2 連で同一堆積物を分析した際のマイクロプラスチック個数の相対誤差は 3% 以内であった。

## 4. 研究成果

(1) 東京湾京浜運河表層堆積物を用いて、超音波照射と過酸化水素処理を比べた結果、過酸化水素処理で検出されるマイクロプラスチックの個数は 10g あたり 299 個と、超音波照射の 169 個と比べて、多かったことから、超音波照射よりも過酸化水素処理の方がマイクロプラスチック表面に付着する有機物除去には優れていると判断した。また、比重分離水溶液として飽和塩化ナトリウム水溶液(密度: 1.25 g/cm<sup>3</sup>)と飽和ヨウ化ナトリウム水溶液(密度: 1.6 g/cm<sup>3</sup>)を比べた結果、飽和ヨウ化ナトリウム水溶液の方が検出されるマイクロプラスチック数が 2 倍以上多く、密度の大きな polyvinylchloride (PVC: 1.35 ~ 1.45) や

polyethylene terephthalate (PET : 1.34~1.39) も浮遊分離され、検出されるようになった。このことから、堆積物中からのマイクロプラスチックの分離法としては、過酸化水素処理後に飽和ヨウ化ナトリウム水溶液で分離する方法を用いることにした。

脂肪酸やアルカン等エチレン鎖を持つ天然高分子有機物やワックスで覆われた高等植物由来の高分子有機物は、ポリエチレンと類似した赤外吸収スペクトルを持つ可能性がある。実際に過酸化水素処理した植物葉のスペクトルは  $2900\text{cm}^{-1}$  付近に2つの強い吸収を持ちポリエチレンの標準スペクトルと類似しており、スペクトルの一致度は74%であった。天然高分子有機物の影響を排除するために、本研究では C=O 結合に由来するピーク ( $1730\text{cm}^{-1}$ ) の吸光度を  $\text{CH}_2$  の結合に由来するピーク ( $1470\text{cm}^{-1}$ ) の吸光度で割った Carbonyl Index と、C=C 結合に由来するピーク ( $1640\text{cm}^{-1}$ ) の吸光度を  $\text{CH}_2$  の結合に由来するピーク ( $1470\text{cm}^{-1}$ ) の吸光度で割った Vinyl Index を求め、両方の値が1以下のものをプラスチックと判定した。図1に桜田壕の柱状堆積物にこの基準の適用例を示す。この基準は Polyethylene (PE)、Polyethylene propylene (PEP)、Poly(ethylene:1-butene) に適用した。これらのプラスチックが環境中での劣化(酸化)により C=O 結合や C=C 結合が生成する可能性があるため、本研究での PE、PEP、Poly(ethylene:1-butene) の測定値は劣化されたものを除き過小評価の可能性はある。

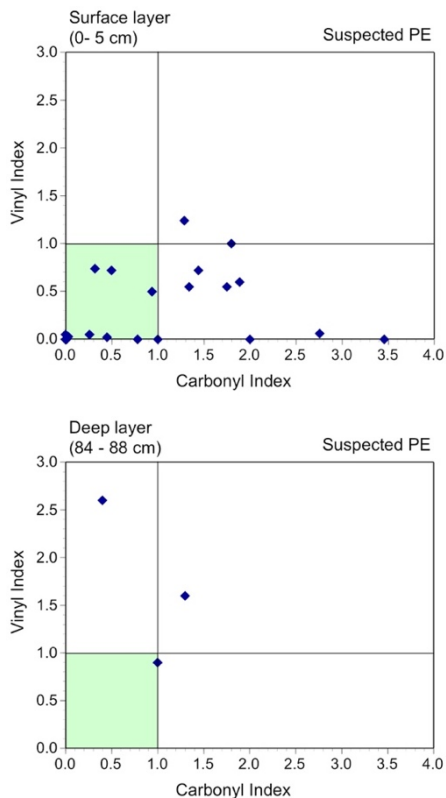


図1.桜田壕柱状堆積物中のポリエチレンと推定された粒子の Carbonyl Index と Vinyl Index (上:表層 0-5 cm、下:下層 84-88cm)

さらに、Polyethylene propylene diene (PEPD) は、天然ゴムの成分である Poly(isoprene)に  $1450\text{cm}^{-1}$  および  $1370\text{cm}^{-1}$  付近のピークが共通していることなどから、天然高分子と区別することが困難であると判断し、本研究においてはプラスチックとは同定しなかった。

(2) 東京湾京浜運河表層堆積物中から polyethylene (PE), polystyrene (PS), polyamide (PA), poly(caprolactone)diol (PCL), poly(ethylene terephthalate) (PET), polypropylene (PP), poly(ethylene:propylene) (PEP), poly(hexadecyl methacrylate) (PHMA), polyvinylchloride (PVC) など多種のプラスチックが検出された。同地点では30cmまでのコアを5cm間隔で分析したが、明確な増減の傾向は認められず、25cm-30cmの層で、表層と同程度の数(乾燥泥10gあたり20個)のマイクロプラスチックが検出された(図2)。運河内の堆積物は堆積速度が速く、攪乱も激しいため、明瞭な増減の傾向を示さなかったものと考えられる。

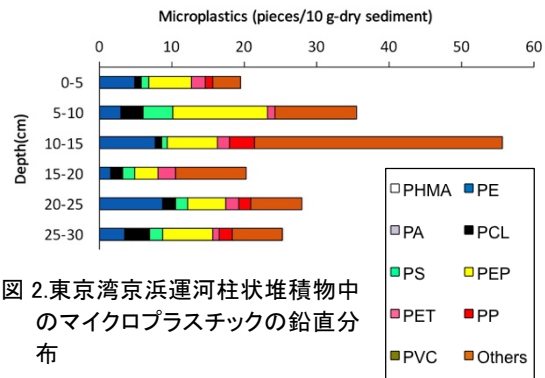


図2.東京湾京浜運河柱状堆積物中のマイクロプラスチックの鉛直分布

人為的攪乱の少ない堆積物として、皇居の桜田壕の柱状堆積物の分析を行った。この柱状堆積物の下層(84-88cm)は1900年以前の堆積層でプラスチックの工業的生産以前と推定されるが、いずれのプラスチックも検出されず、妥当な結果であった。中層(38-40cm)は1950年代の堆積層であり、PEなどのプラスチックが検出され始め、2000年代の表層では中層の数倍の検出個数となり、集水域のプラスチック汚染の進行を示した(図3)。

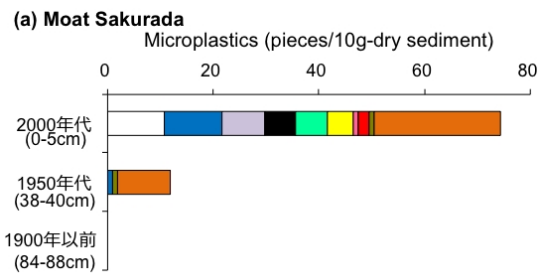


図3.皇居桜田壕柱状堆積物中のマイクロプラスチックの鉛直分布

日本以外のアジア諸国およびアフリカでのマイクロプラスチック汚染のトレンドを明らかにするため、タイランド湾、トンキン湾、ジョホール海峡の柱状堆積物の分析を行った。タイランド湾でも1960年に相当する下層(44-46cm)からプラスチックは検出されなかったが、中層(6-12cm)ではプラスチックが検出されはじめ、表層に向けてプラスチックの検出個数は増加した(図4)。

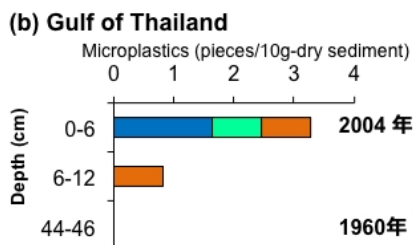


図4.タイランド湾柱状堆積物中のマイクロプラスチックの鉛直分布

トンキン湾(図5)、ジョホール海峡(図5)、ダーバン湾(図5)の堆積物については堆積年代測定を行っていないが、いずれも表層に向けて増加傾向を示した。

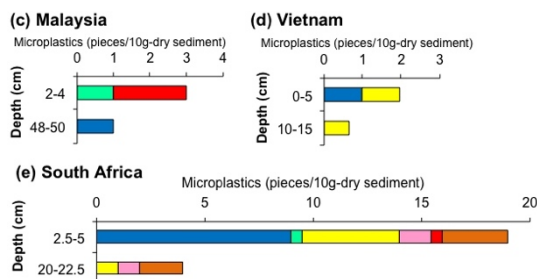


図5.ジョホールバル(マレーシア)、トンキン湾(ベトナム)、およびダーバン湾(南アフリカ)柱状堆積物中のマイクロプラスチックの鉛直分布

本研究の結果、アジア・アフリカ水域のマイクロプラスチック汚染は経年的に増加傾向にあることが示された。今後、分析する層を増やして時間分解能を上げることにより、より詳細な経時的傾向を明らかにし、プラスチック使用量の変化や廃棄物対策との関連を解析する必要がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

- ① 高田秀重・松隈ゆかり・山下麗、水川薫子、櫻井重明、柱状堆積物の分析によるマイクロプラスチック汚染のトレンド解析、第25回環境化学討論会、2016年6月9日、新潟コンベンションセンター(新潟県・新潟市)
- ② 高田秀重・松隈ゆかり・山下麗、柱状堆積

物を用いたマイクロプラスチック汚染のトレンド解析、日本海洋学会2016年春季大会、2016年3月15日、東京大学(東京都・文京区)

- ③ 高田秀重、海洋プラスチック汚染:生態系の化学汚染、2016新春海ごみ国際シンポジウム、2016年1月23日、東京海洋大学(東京都・品川区)

〔その他〕

ホームページ

<http://pelletwatch.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

高田 秀重 (TAKADA, Hideshige)

東京農工大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号: 70187970