

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23310046

研究課題名(和文) 海洋漂流プラスチック中の化学物質の存在・分布と海洋生物への移行

研究課題名(英文) Organic micropollutants in marine plastics and their transfer to marine organisms

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) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：海洋漂流プラスチックおよび海岸漂着プラスチック中に添加剤由来および周辺の海水中から吸着してきた有機汚染物質が1ng/g～10000ng/g程度の濃度で含まれることを明らかにした。これらの有機汚染物質はプラスチックが生物に摂食された場合に、生物の組織中に移行することを、海鳥を対象にして、明らかにした。添加剤由来の化学物質の海鳥への移行において、海鳥の胃内のストマックオイルという油に富む消化液による溶出が鍵となっていることを室内溶出実験により明らかにした。今後、摂食プラスチックを介した化学物質の生物への曝露について、その規模と広がりを明らかにしていく必要がある。

研究成果の概要(英文)：Plastic debris in marine environments contain various organic contaminants with concentration range from 1 ng/g to 10000 ng/g. They are derived from additives compounded into the original plastic products or sorption from surrounding seawater. Our investigation on oceanic birds demonstrated that some of the organic contaminants in the ingested plastics are transferred to the tissue of seabirds which ingest the plastics. Facilitated leaching of additive-derived chemicals from plastic by stomach oil was proved to be a key process on the transfer of the chemicals from ingested plastics to the internal system of the organisms. Magnitude of the plastic-mediated transfer of chemicals to marine biota should be further studied.

研究分野：環境化学

キーワード：海洋プラスチック汚染 海洋汚染 マイクロプラスチック POPs 添加剤 海鳥 溶出実験 インターナショナルペレットウォッチ

1. 研究開始当初の背景

全世界でのプラスチックの年間生産量は2億6千万トンを超え、年数%の割合で増加を続けている。廃棄物管理が不十分な国も多く、海洋へのプラスチック廃棄物の流入量は増加傾向にある。負荷源に近い海岸への漂着だけでなく、外洋でも漂流プラスチックが高密度で集積している海域が観測され社会的な懸念も高まっている。海洋に流入したプラスチックは、その安定性のため、長期間海洋を漂い、一部は海洋生物に誤飲される。海鳥、ウミガメ等、180種以上の海洋生物の消化器官からプラスチックの検出が報告されている。

プラスチック自体は高分子であり生体膜を通り内分泌系を攪乱する可能性は低いが、海洋プラスチックには内分泌系を攪乱する分子量数百の化学物質が含まれている。それらの化学物質は、プラスチック製品に配合された添加剤あるいはモノマー由来の化学物質と周辺海水から吸着してきた疎水性の化学物質である。我々は世界に先駆け、これらの2つのタイプの化学物質が海洋プラスチックに含まれることを明らかにした (Mato et al., 2000)。この発見と海洋生物がプラスチックを誤飲することから、海洋プラスチックが有機汚染物質の海洋生物への曝露源となっている可能性、すなわち、プラスチックに含有される化学物質の海洋生物への移行や影響、についての懸念が高まっている。NOAAの国際ワークショップやUNESCO/GESAMPのワークショップ(業績#3)が開催されているが、「海洋プラスチック中の有機汚染物質が海洋生物への汚染物質の曝露源となっているかどうかについては未だ不明な点が多い」というのが、この時点でも世界の専門家の結論であった(UNEP Year book 2011)。そこで本研究では、海洋生物の中でもプラスチックの誤飲が多数報告されている海鳥について、この未説明の問題にとり組んだ。

2. 研究の目的

以下の3点を明らかにすることにより、海洋プラスチック中が海洋生物への汚染物質の曝露源となっているかどうかを明らかにすることを目的とした。具体的な目的は、(1) 海洋プラスチックから検出される有機汚染物質の種類と濃度およびその空間変動を明らかにする、(2) 海洋プラスチック由来の有機汚染物質の海鳥への曝露の程度を明らかにする、(3) 海洋プラスチックから海鳥化学物質の移行機構を明らかにする、ことである。

3. 研究の方法

研究目的に対応した以下の3つの観測・実験を行った。

(1) 都市水域(東京、神奈川、ロサンゼルス)、遠隔地の海岸(コスタリカ、トンキン

湾等)、および外洋(太平洋 Central Pacific Gyre、大西洋、カリブ海)で採取したプラスチックの破片中の化学物質の分析を行った。試料採取地点を図1に示す。

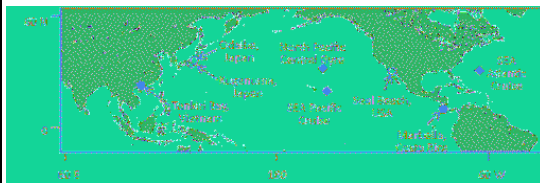


図1. 海洋漂流、海岸漂着プラスチック片採取地点

漂着破片は主に International Pellet Watch に参加するボランティアが採取したものを分析した。外洋漂流破片は、海外の研究機関が航海で採取したものを分析した。プラスチック片はジクロロメタンでソックスレー抽出し、2段階のシリカゲルカラムクロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて精製したのちに、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)または、電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ(GC-ECD)にて、同定・定量した。

(2) ベーリング海で混獲されたハシボソミズナギドリ 31 個体を解剖し、体組織(腹腔脂肪および肝臓)と消化管内プラスチック中のポリ塩化ビフェニル(PCBs)とポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の分析を行った。体組織およびプラスチック片は、それぞれ、ポリトロンあるいはソックスレーでジクロロメタンを溶媒として抽出し、上記と同様に精製し、GC-MSで測定した。

(3) 海洋プラスチックから海鳥化学物質の移行機構の鍵となるステップであるプラスチック片から海鳥の消化液への添加剤の溶出実験を行った。添加剤として PBDEs が練り込まれているプラスチック板を購入し、それを mm サイズに切断し、蒸留水、海水、ペプシン酸性水溶液、魚油、スタマックオイルを溶出液として用いて、脱着実験を行った。魚油は水産物加工業者より購入した。スタマックオイルは粟島にて、生きたオオミズナギドリから採取した。プラスチック片と溶出液をガラス製遠沈管に入れて、恒温振とう器で一定期間振とうさせた後に、溶出液中の PBDEs 量を測定した。測定は水系については液液抽出後、精製し、GC-ECD により行った。魚油とスタマックオイルの場合はゲルクロマトグラフィーにより生物性油と PBDEs の分離を行ってから分析した。各溶出液について、複数の系を準備し、並列で実験を行い、振とう終了期間を変えて(最長 14 日)、溶出量の経時変化を追った。

4. 研究成果

(1) 海洋プラスチック片の有機汚染物質濃度
プラスチック片からは多種の有機汚染物質が検出された。濃度は 1ng/g~10000ng/g であ

った。有機汚染物質の濃度は成分、地点間、破片間で大きく変動した(図2)。

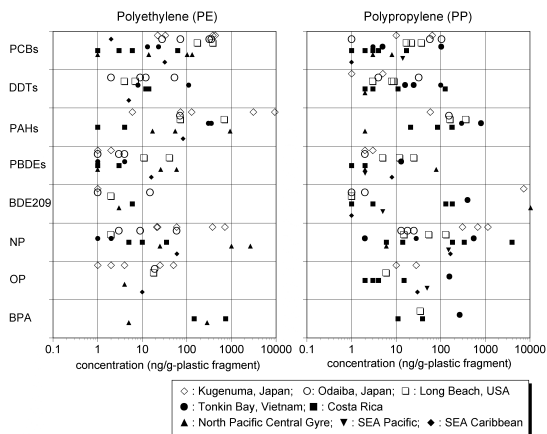


図2.海洋漂流、海岸漂着プラスチック片(ポリエチレン、ポリプロピレン)中の有機汚染物質濃度

疎水性の汚染物質(PCBs, 有機塩素系農薬 DDTs, 多環芳香族炭化水素: PAHs)が検出された。これら疎水性の汚染物質濃度(中央値)は都市水域で高く、遠隔地の海岸および外洋では低かった(図3(b))。これら疎水性汚染物質は周辺海水中からプラスチックに吸着したものと考えられる。

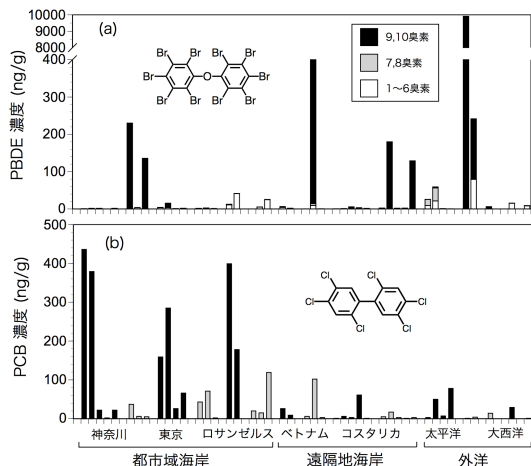


図3.海洋漂流、海岸漂着プラスチック片(ポリエチレン、ポリプロピレン)中のPCBsおよびPBDEs濃度

海岸で採取したプラスチック片中のPCBs濃度(中央値)と同じ海岸で採取したプラスチックレジンペレット中の汚染物質の濃度(中央値)には有意な相関が認められ(図4)、International Pellet Watchの結果から、製品プラスチック破片に含まれる化学物質の濃度が推定できることが明らかになった。破片においてもペレットにおいても、破片間あるいは粒間で疎水性汚染物質濃度には1桁~2桁程度の大きな濃度変動があることが明らかになった。これは、海洋プラスチックが吸着・輸送する化学物質による生態リスクを考える上で重要な知見である。海洋プラスチック破片中からは添加剤由来のノニルフェノール、ビスフェノールA、臭素化ジフェニルエーテルも検出された(図2)。添加剤由来の化学物質濃度も破片間あるいは粒間で大きな濃度変動を示した。添加剤由来の化学物質は遠隔地で採取された試料で高濃度を示すものが観測された。例えば、海洋漂流および海岸漂着プラスチック片からPBDEs、特に高臭素の成分が検出された(図3(a))。その濃度は都市域で高いというわけではなく、遠隔地の海岸漂着プラスチック片からも、外洋の漂流プラスチック片からも高濃度のPBDEsが検出される場合があった。同じ海岸で複数のプラスチック片を分析しているが、PBDEsの検出は散発的であった。これは難燃剤が全てのプラスチック製品に添加されるわけではなく、特定の製品に添加されるためである。また、疎水性の高い添加剤の場合は、海洋を漂流してもその間に、完全に溶出しきるわけではなく、外洋や遠隔地のプラスチック片中に残留することを示している。外洋や遠隔地の他の環境媒体(水や堆積物)中の汚染物質濃度は低いので、これらのプラスチックが運ぶ添加剤由来の化学物質はその海域の野生生物へ相対的に大きな脅威となることが示唆された。この点は(2)で述べるハンボソミズナギドリの体組織の分析結果と整合性があった。

ール、ビスフェノールA、臭素化ジフェニルエーテルも検出された(図2)。添加剤由来の化学物質濃度も破片間あるいは粒間で大きな濃度変動を示した。添加剤由来の化学物質は遠隔地で採取された試料で高濃度を示すものが観測された。例えば、海洋漂流および海岸漂着プラスチック片からPBDEs、特に高臭素の成分が検出された(図3(a))。その濃度は都市域で高いというわけではなく、遠隔地の海岸漂着プラスチック片からも、外洋の漂流プラスチック片からも高濃度のPBDEsが検出される場合があった。同じ海岸で複数のプラスチック片を分析しているが、PBDEsの検出は散発的であった。これは難燃剤が全てのプラスチック製品に添加されるわけではなく、特定の製品に添加されるためである。また、疎水性の高い添加剤の場合は、海洋を漂流してもその間に、完全に溶出しきるわけではなく、外洋や遠隔地のプラスチック片中に残留することを示している。外洋や遠隔地の他の環境媒体(水や堆積物)中の汚染物質濃度は低いので、これらのプラスチックが運ぶ添加剤由来の化学物質はその海域の野生生物へ相対的に大きな脅威となることが示唆された。この点は(2)で述べるハンボソミズナギドリの体組織の分析結果と整合性があった。

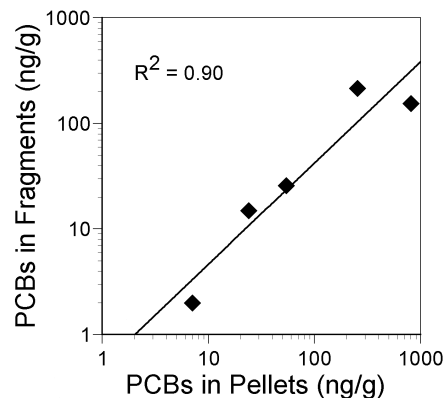


図4.海岸漂着プラスチック片および海岸漂着ペレット中のPCBs濃度の関係

(2)プラスチック誤飲生物の組織中の有機汚染物質の分析結果

まず、12個体のハンボソミズナギドリの腹腔脂肪中のPCBsを分析した結果、脂肪中の低塩素の同族異性体は、消化管内のプラスチック重量と弱いながら正の相関が認められ、プラスチック由来のPCBsの生物組織への移行が示唆された(図5)。相関が弱い原因として、PCBsは食物連鎖経路でも海鳥に曝露されるためと考えられた。餌までの食物連鎖で高塩素PCBsは増幅され、餌中のPCBsは高塩素同族異性体が卓越している。それに対してプラスチックは食物連鎖を通じた増幅過程を経ないので、高塩素同族異性体の卓越は顕著ではない。これらの効果が複合して、プラスチック重量と脂肪中PCBs濃度の相関は低塩素同族異性体についてのみ有意であ

ったが、高塩素同族異性体や全ての同族異性体を合計した全 PCBs 濃度については有意な相関は認められなかった (図 6)。

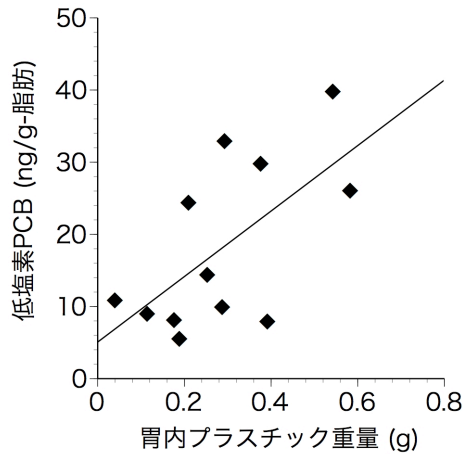


図 5.ハシボソミズナギドリの胃内プラスチック重量と腹腔脂肪中の低塩素 PCB 同族異性体の割合

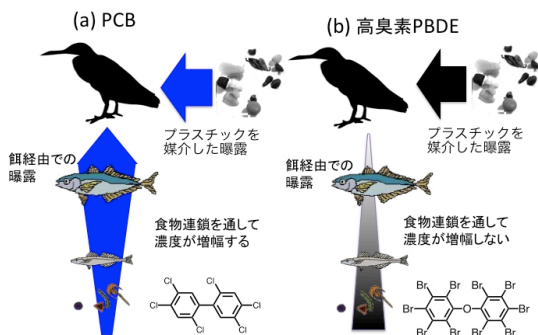


図 6.プラスチック経由および餌経由での海鳥への PCBs および PBDEs の曝露モデル

食物連鎖における増幅が小さく餌生物からの寄与の小さいと考えられる PBDEs(図 6)に注目し、同じ 12 個体のハシボソミズナギドリの腹腔脂肪の分析を行った。ハシボソミズナギドリ腹腔内脂肪の全 PBDEs 濃度は、0.243 ~ 151ng/g-湿重量であり、同族異性体組成では、12 個体中 2 個体で BDE209 を主として、別の 1 個体は BDE183 を主として、いずれも 7~10 臭素の高臭素同族異性体が高かった。これらの個体では、胃内のプラスチック中でもそれぞれ BDE209 と BDE183 が卓越していた。また、ハシボソミズナギドリの餌となるハダカイワシとイカからは、7~10 臭素の高臭素 PBDEs は検出されなかった(図 7)。これらの観測結果から、海鳥が摂食したプラスチックからの臭素系難燃剤の海鳥体組織への移行が強く示唆された。追加で行った 19 個体の分析でも、3 個体の胃または肝臓から BDE209 が検出された。これらの個体の胃内プラスチック中の PBDEs は BDE209 が卓越するパターンを示しており、先行して行った 12

個体で得られた結果が確認された。

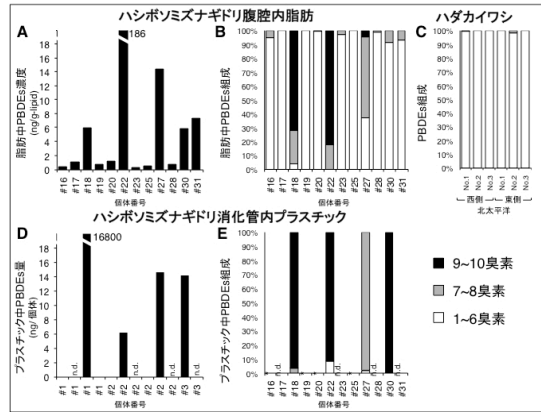


図 7. ハシボソミズナギドリの腹腔脂肪中 PBDEs 濃度(A)および相対組成(B)、胃内プラスチック中の PBDEs 濃度(D)および相対組成(E)、並びにハダカイワシ中の PBDEs 相対組成。

(3) 生物が摂食したプラスチックからの化学物質の生物への移行機構の重要なステップとして、プラスチックから添加剤の脱着過程を研究した。脱着実験の結果、蒸留水、海水、ペプシン酸性水溶液ではプラスチックから PBDEs の溶出はほとんど認められなかった(含有量に対して 1%以下)。一方、魚油を用いた実験では含有量に対して 40% の PBDEs が溶出することが確認された。スタマックオイルの場合も 15% の PBDEs の溶出が確認された。この実験から、スタマックオイルがプラスチックに含まれる添加剤の溶出、生物組織への移行を促進していることが明らかになった。

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 19 件)
- ①海岸漂着レジンペレットを使った地球規模モニタリング. 高田秀重, ぶんせき, no.1, 29-34, 2015 (査読無し)
 - ②海洋プラスチック汚染の概況と今後の課題. 高田秀重, 山下麗, 海洋と生物, 36, 555-564, 2014 (査読無し)
 - ③プラスチックが媒介する有害化学物質の海洋生物への曝露と移行. 高田秀重, 山下麗(5 番目)他 3 名, 海洋と生物, 36, 579-597, 2014. (査読無し)
 - ④International 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. 高田秀重, 地球環境, 19, 135-145, 2014. (査読有り)
 - ⑤Global research priorities to mitigate plastic pollution impacts on marine wildlife. Vegter A.C., Takada H. (21 番目)他 24 名, Endangered Species Research, 25, 225-247.,2014. (査読有り)

- doi:10.3354/esr00623
- ⑥ Persistent Organic Pollutants (POPs), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), and Plastics : Examples of the Status, Trend, and Cycling of Organic Chemicals of Environmental Concern in the Ocean. Farrington J. and Takada H., *Oceanography*, 27, 196-213, 2014. (査読有り)
doi:10.5670/oceanog.2014.23.
- ⑦ さまざまな栄養段階の海洋生物へのプラスチック摂食の影響. *海洋と生物*, 36, 606-611, 山下麗、高田秀重, 2014. (査読無し)
- ⑧ Monitoring of organic micropollutants in Ghana by combination of pellet watch with sediment analysis: E-waste as a source of PCBs. Hosoda J., Yamashita R., Takada H.(7 番目) 他 4 名, *Marine Pollution Bulletin*, 86, 575-581, 2014. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2014.06.008
- ⑨ 海鳥によるプラスチックの飲み込みとその影響, 綿貫豊, *海洋と生物*, 36, 596-605, 2014. (査読無し)
- ⑩ Desorption Kinetics of Hydrophobic Organic Contaminants from Marine Plastic Pellets. Endo S., Takada H.(3 番目)他 1 名, *Marine Pollution Bulletin*, 74, 125-131, 2013. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2013.07.018
- ⑪ Policy: Classify plastic waste as hazardous. Rochman C., Takada H. (9 番目)他 9 名. *Nature*, 494, 169-171, 2013. (査読有り)
doi:10.1038/494169a
- ⑫ Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics. Tanaka K., Takada H. (2 番目), Yamashita, R., Mizukawa, K., Watanuki Y. (6 番目)他 1 名 *Marine Pollution Bulletin*, 69, 219-222, 2013. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2012.12.010
- ⑬ Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets. Mizukawa K., Takada H.(2 番目) 他 13 名 *Marine Pollution Bulletin*, 70, 296-302, 2013. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2013.02.008
- ⑭ Contaminants in Tracked Seabirds Show Regional Patterns of Marine Pollution. Ito A., Yamashita R., Takada H. (3 番目), Watanuki Y. (15 番目)他 10 名, *Environmental Science & Technology*, 47, 7862-7867, 2013. (査読有り)
DOI: 10.1021/es4014773
- ⑮ Long-term decreases in persistent organic pollutants in South African coastal waters detected from beached polyethylene pellets. Ryana G. P., Takada H.(5 番目)他 3 名, *Marine Pollution Bulletin*, 64, 2756-2760, 2012. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2012.09.013
- ⑯ Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch. Heskett M., Takada H.(2 番目), Yamashita R.(3 番目)他 14 名, *Marine Pollution Bulletin*, 64, 445-448, 2012. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2011.11.004
- ⑰ Diffuse Pollution by Persistent Organic Pollutants as Measured in Plastic Pellets Sampled from Various Beaches in Greece. Karapanagioti H.K., Takada H.(4 番目)他 2 名, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2), 312-317, 2011. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2010.10.009
- ⑱ Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. Hirai H., Takada H.(2 番目), Yamashita R., Mizukawa K.,他 12 名, *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1683-1692, 2011. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2011.06.004
- ⑲ Physical and chemical effects of ingested plastic debris on short-tailed shearwaters, *Puffinus tenuirostris*, in the North Pacific Ocean. Yamashita R., Takada H.(2 番目), Watanuki Y.(4 番目)他 1 名, *Marine Pollution Bulletin*, 62, 2845-2849, 2011. (査読有り)
doi:10.1016/j.marpolbul.2011.10.008
- [学会発表] (計 6 件)
- ① Hazardous chemicals in plastics in marine environments and their potential effects on marine organisms. Takada H., Tanaka K., Yamashita R., Watanuki Y. PICES-2014, Yeosu (Korea), Oct. 23, 2014. (招待講演)
- ② Chemicals in plastics in marine environments and their transfer to organisms. Takada H., International Symposium on Source, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment, Busan (Korea), July 7, 2014. (招待講演)
- ③ Overview and scientific evidence on plastics in coastal marine environment. Takada H., 3R International Scientific Conference (3RINCS) 2014, 京都大学時計台ホール (京都), Mar. 10, 2014. (招待講演)
- ④ Issue of plastics in the coastal and marine environment and possible solutions. Takada H., Fifth Regional 3R Forum in Asia and the Pacific, Surabaya (Indonesia), Feb. 27, 2014. (招待講演)
- ⑤ International Pellet Watch – transfer of hazardous chemicals from marine plastics to ecosystem. Takada H. NOWPAP International Coastal Cleanup and Workshop on Marine Litter Management in Okinawa, 沖縄科学技術大学 (沖縄), Oct. 25, 2013. (招待講演)
- ⑥ Persistent organic pollutants (POPs) in preen

gland oils from streaked shearwaters during
in wintering areas of western
Pacific. Yamashita R., Takada H. (2 番目),
Watanuki Y. (8 番目) 他 5 名, PICES-2012,
広島国際会議場 (広島), March 15, 2012.
(招待講演)

[図書] (計 1 件)

- ① International Pellet Watch: Studies of the
magnitude and spatial variation of chemical
risks associated with environmental plastics.
Takada H. In “Accumulation : The material
politics of plastic” Routledge, 184-207,
2013.(著書)

[その他]

ホームページ等

<http://www.pelletwatch.org/>

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

(2) 研究分担者

綿貫 豊 (WATANUKI, Yutaka)
北海道大学・水産研究所・教授
研究者番号：40192819