

海岸漂着プラスチックの POPs 分析

○内田圭祐, 稲葉康人, 中村好宏, 羽山真介, 長坂洋光 (いであ株式会社)

【はじめに】

海洋ゴミによる海洋環境汚染が地球規模の問題として世界的に注目されている。海洋ゴミの中でも大半を占めるのがプラスチック製品であるが、プラスチックは炭化水素を構成単位とするポリマーであり残留性有機汚染物質 (POPs) と高い親和性を示すことから、POPs を吸着しながら漂流することが分かっている。

そこで、海域の POPs 濃度を把握する手法の一つとして、漂流プラスチックの分析、海岸に漂着したプラスチックの分析、当該海域に生息する鳥類、魚類、貝類等の胃内容物の分析などが考えられる。

プラスチック中の POPs 分析は、ガスクロマトグラフィー/電子捕獲型検出器 (GC/ECD) やガスクロマトグラフィー/質量分析計 (GC/MS) を用いた手法が知られているが、ダイオキシン類の分析などに用いられる高分解能 GC/MS を用いた分析結果はあまり公表されていない。そこで、生物の胃内容物や粒径 1mm 以下のプラスチック粒子など少量の試料でも分析出来るよう、高分解能 GC/MS を用いた POPs 分析に取り組んだ。まずは海岸に漂着したプラスチックの POPs 分析を実施したので、ここに報告する。

【環境実態の把握と試料採取】

環境実態を把握するため、静岡県榛原郡吉田町の砂浜を踏査し、比較的漂着量の多い海岸を調査対象海岸に選定した。調査対象海岸では、プラスチックの漂着量やその種類を確認するため、漂流物の堆積量が最も多い潮線を台風または大潮時の高潮線 H とし、調査時の砂浜の湿り具合から判断した調査当日の高潮線 L までの縦幅 40m を調査対象範囲として、これに中間線 M を加えた 3 線に、横幅 5m 間隔で 10 点を試料採取地点として設定した。(図-1 参照)

試料採取地点では、「海岸漂着埋没ゴミ 微細プラスチック分類マニュアル (鹿児島大学、藤枝教授) (以下、分類マニュアル) *1 を参考に、縦 40cm×横 40cm、表層 5cm の砂を採取した。採取した砂を純水中で攪拌し、浮上したプラスチックを回収、分類マニュアルに従って仕分けした。全 30 地点における分類毎の総検出量は、発砲プラスチックが最も多く 711 個、次いで硬質プラスチック 430 個、レジシペレット 231 個となった。

図-2 に高潮線 H におけるプラスチックの漂着状況を示す。

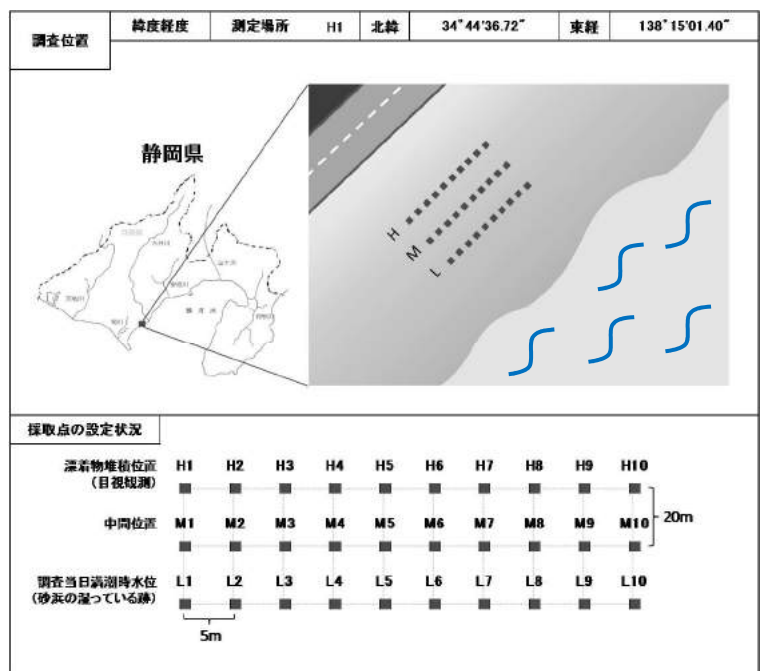


図-1. 試料採取地点

分類	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10
(a) 発泡プラスチック破片	24	27	43	4	23	25	72	48	130	56
(b) 硬質プラスチック破片	8	20	17	8	43	25	32	62	54	37
(c) 人工芝破片	1			1	2		3	3	2	2
(d) フィルム状プラスチック破片			1							
(e) スポンジ状プラスチック破片		1					2			
(f) テグス・ロープ・繊維破片										
(g) レジンペレット	18	10	13	3	12	17	25	60	29	26
(h) 徐放性肥料カプセル	8	7	9	1	4	2	13	2	12	3
(i) たばこのフィルター										
(j) カキ養殖用パイプ・ワッシャー										
(k) カキ養殖用ケーブル										
(l) その他のプラスチック製品	3	6			4	2			1	1
漂着密度(個/m ²)	388	444	519	106	550	444	919	1094	1425	781



図-2 高潮線 H のプラスチックの漂着状況 (写真は H8 地点から採取されたプラスチック)

各潮線におけるプラスチックの漂着密度の平均は、高潮線 H が 667 個/m²、高潮線 M が 211 個/m²、高潮線 L が 87 個/m² であり、台風または大潮時に多くのプラスチックが海岸に打ち揚げられている事が確認された。

採取試料から、比較的漂流量が多く POPs 吸着が問題となっている、レジンペレット及び硬質プラスチック破片を選定し、フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectrometer : 以下 FTIR) を用いて原料の特定を行った。その結果、ほとんどはポリエチレン (PE) 製、または、ポリプロピレン (PP) 製であったため、この 2 種類について POPs 分析を実施した。レジンペレットについては、劣化している集団から 3 検体、劣化をあまりしていない集団から 3 検体を目視で選定して POPs 分析を実施した。なお、劣化の指標となる黄度測定やカルボニルインデックスによる判定は実施していない。

【プラスチック中の POPs 分析】

POPs の分析方法は、「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」(東京農工大学、高田秀重教授) ※2 を参考に、高分解能 GC/MS でも測定可能な方法を考案した。考案した分析フローを図-3 に示す。

本方法を用いて POPs を添加したレジンペレットを分析したところ、良好な結果が得られたため、本方法は有用であると考え、環境中のプラスチック分析に取組んだ。

環境中のプラスチックは、夾雑物の付着が多く、一部試料ではゲル浸透クロマトグラフィー (以下、GPC) によるクリーンアップを追加する必要があった。

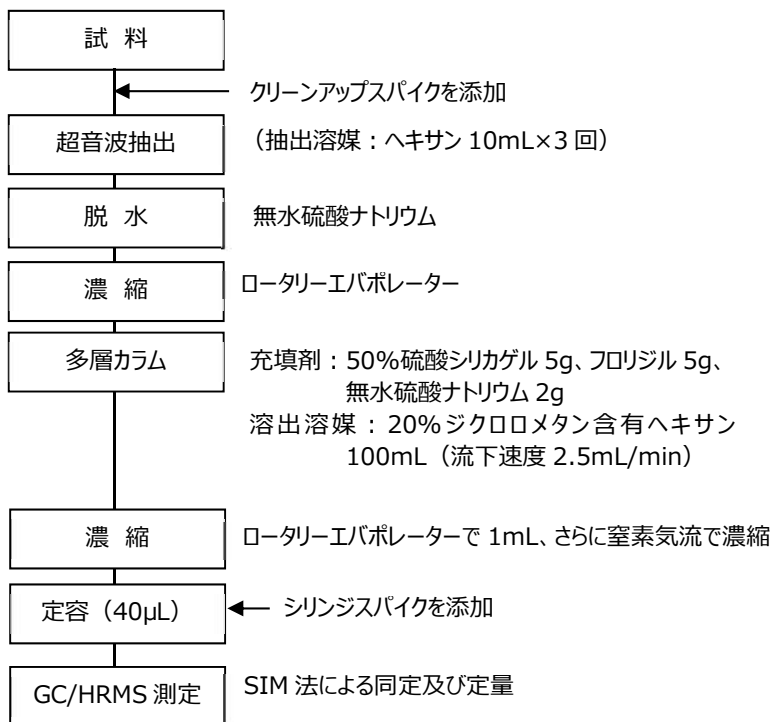


図-3. プラスチック中の POPs 分析フロー

環境中プラスチック試料の POPs 分析対象は、ストックホルム条約に掲げられている物質のうち、一斉分析可能な物質を選定して、以下の 9 物質とした。

農薬・殺虫剤	Chlordane, DDTs, Heptachlor, HCB*, HCH, Mirex, PeCB*
工業化学品	PCBs*, PBDEs

※非意図的生成物を含む

【結果と考察】

海岸に漂着したプラスチックを分析した結果、多くの POPs が検出され、中には数万 pg/g におよぶ物質もあった。また、劣化度合いの違いによる比較試験を実施したレジンペレットにおいては、劣化している試料の方が高濃度であったことから、漂流時間と POPs 濃度についても、関係があると考えられた。

物質ごとの分析結果では、PCBs の濃度が 3,400~150,000pg/g であり、一般的な海水の数 100pg/L と比較して非常に高濃度であることが確認された。また、レジンペレットは海水の PCBs 組成と同様に TrCBs から HpCBs が主要成分であったが、硬質プラスチックでは DiCBs が大半を占めており異なる組成を示した。これは、PCB 製品（カネクロールやアルクロール）とも組成が異なることや、検出された DiCBs のほとんどを PCB#11 が占めていたことから、環境変化体または、有機顔料の副生物であると考えられた。PCBs 分析結果を図-4 に示す。

PBDEs の分析結果は、一般環境と比較して、さほど高濃度というわけではなかったが、PCBs と同様に、レジンペレットが一般海水と同じ DeBDE の割合が高い組成を示したのに対し、硬質プラスチックは TeBDEs の割合が高かった。これは、製品化された硬質プラスチックには製造過程で難燃剤として添加されている可能性が考えられた。PBDEs の分析結果を図-5 に示す。

PCBs、PBDEs 以外の POPs 分析結果では、レジンペレットと比較して硬質プラスチックの方が全体的に高い結果となった。これは、レジンペレットよりも製品化された硬質プラスチックの方が、製造過程での混入、加熱処理による多孔質化、凹凸による表面積の広さなど、様々な要因が影響しているものと考えられた。POPs の分析結果を表-1 に示す。

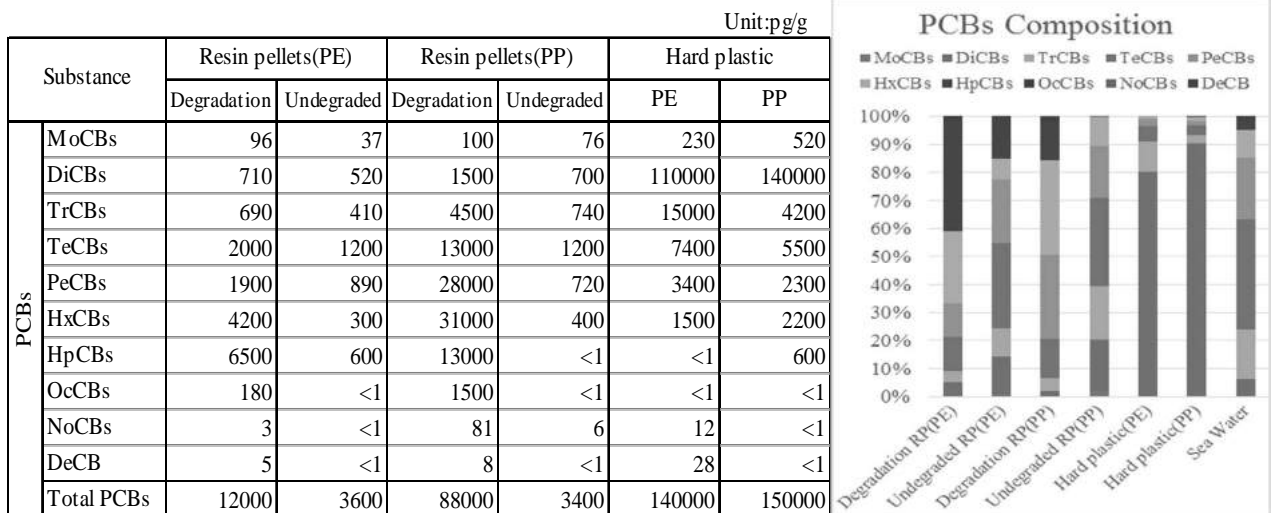


図-4 PCBs 分析結果 (3 試料の平均値を記載)

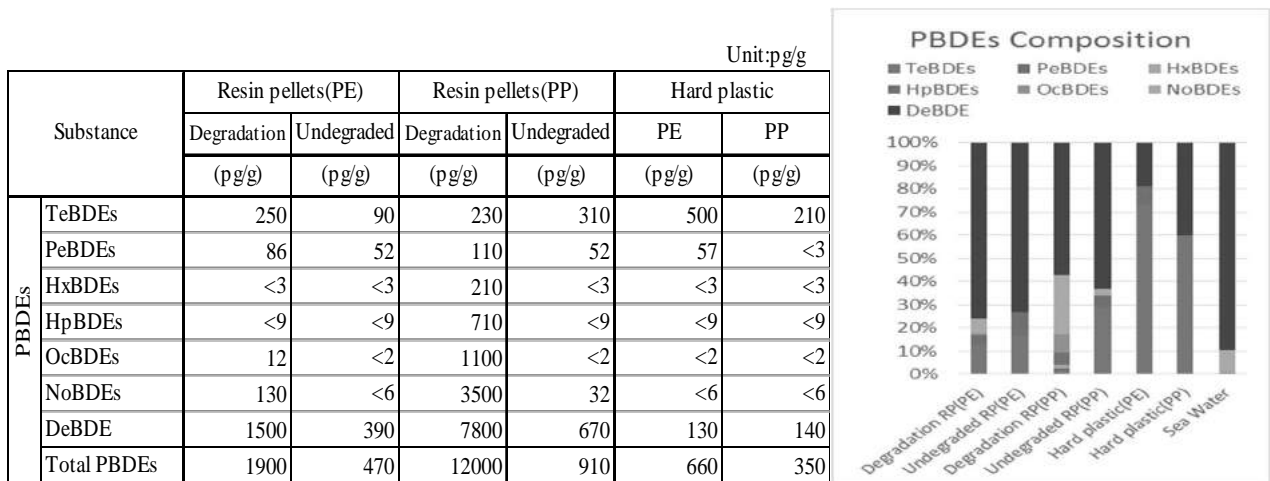


図-5 PBDEs 分析結果 (3 試料の平均値を記載)

表-1 POPs の分析結果 (PCBs 及び PBDEs を除く) (3 試料の平均値を記載)

Substance		Unit:pg/g					
		Resin pellets(PE)		Resin pellets(PP)		Hard plastic	
		Degradation	Undegraded	Degradation	Undegraded	PE	PP
		(pg/g)	(pg/g)	(pg/g)	(pg/g)	(pg/g)	(pg/g)
Chlordane	cis -Chlordane	770	410	720	420	3600	12000
	trans -Chlordane	750	350	890	530	5000	13000
	oxychlordane	150	130	170	<1	200	210
	cis -Nonachlor	450	200	320	180	2100	3700
	trans -Nonachlor	1600	700	1400	700	6100	12000
DDT	o,p'-DDD	370	550	660	170	1100	5400
	p,p'-DDD	240	200	620	140	850	1400
	o,p'-DDE	36	27	50	<1	540	270
	p,p'-DDE	160	77	410	59	3100	3800
	o,p'-DDT	380	300	1200	510	2800	2900
	p,p'-DDT	1100	580	4900	1300	9100	7800
Heptachlor		26	21	55	<1	220	960
HCB		130	140	290	110	460	340
HCH	α -HCH	63	21	130	260	280	210
	β -HCH	59	16	71	35	230	410
	γ -HCH	27	14	340	150	250	97
	δ -HCH	<1	<1	10	<1	48	47
Mirex		62	9	41	14	26	16
PeCB		91	77	130	82	160	200

海岸に漂着したプラスチックを採取して分析したところ、一般的な海水 1L と比較してプラスチック 1g には 10 倍から 1000 倍の POPs が吸着していた。プラスチックを捕食した生物体内への POPs 移行量など、明らかでない部分もあるが、人健康への影響も懸念されていることから、今後も調査を継続する予定である。

【参考文献】

1. 藤枝 繁：海岸漂着埋没ごみ微細プラスチック分類マニュアル，2008
2. 高田 秀重：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，ぶんせき，2015