

International 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

International Pellet Watch (IPW) :
Global monitoring of POPs by using beached plastic resin pellets

高田 秀重*
Hideshige TAKADA*

東京農工大学農学部
Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology

摘 要

レジンペレットとはプラスチックの中間材料で、輸送・取り扱いの過程で環境中へ漏出し、世界中の海岸に漂着している。ペレットは海水中の POPs (残留性有機汚染物質) を 100 万倍程度に濃縮・吸着している。IPW (国際ペレットウォッチ) では海岸でのペレットの採取と東京農工大学への送付を世界的に呼びかけ、届いたペレット中の POPs の分析を行い、分析結果を web (<http://www.pelletwatch.org/>) で公開している。2005 年の開始以来、世界 50 か国約 400 地点からペレットが送付されてきた。PCBs (ポリ塩化ビフェニル類) についてはレガシー汚染、DDTs (ジクロロジフェニルトリクロロエタン類) についてはマラリア対策での使用等により高濃度域が観測された。HCHs (ヘキサクロロシクロヘキサン類) と他の有機塩素系農薬については南半球での汚染が示唆された。国や地域レベルでの pellet watch と組み合わせて、e-waste (電気・電子機器廃棄物) などのローカルな POPs 負荷源を明らかにしてきた。さらに、POPs の汚染レベルの経時変化の把握へも応用された。

キーワード：残留性有機汚染物質，ジクロロジフェニルトリクロロエタン，
ヘキサクロロシクロヘキサン類，ポリ塩化ビフェニル類，
マイクロプラスチック

Key words : persistent organic pollutants (POPs), DDTs, HCHs, PCBs, microplastic

1. 地球規模の低コストモニタリングの重要性

ポリ塩化ビフェニル類 (PCBs; Polychlorinated biphenyls) や有機塩素系農薬等の残留性有機汚染物質 (POPs; Persistent organic pollutants) による汚染は地球規模に広がっている。PCBs は北半球中緯度域に位置する先進工業化国で主に使われていたが、大気を通した長距離輸送と PCBs 自体の安定性のために汚染は地球規模で広がっている。また、PCBs を含む電気・電子機器及びその廃棄物 (e-waste; electronic waste) の越境移動により、環境への負荷源自体も世界的に拡散している¹⁾。有機塩素系農薬についても使用域も赤道域あるいは南半球に拡大し、汚染の地球規模での広がりを加速している¹⁾。国連では残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約により POPs 汚染についてのさまざまな国際的な取り組みを求めており、その一つが継続的な地球規模でのモニタリングである。汚染の程度を把握することは、

汚染による影響の評価や対策立案に不可欠である。POPs は地球上に均一に分布しているわけではなく、POPs の汚染源の地域分布と POPs の性質に応じた輸送により、その濃度には大きな地域差がある。POPs 汚染のホットスポットの検出等の平面分布の把握は、効果的に対策を講じるうえで不可欠である。さらに、モニタリングを継続することにより、汚染の経時的な傾向を把握することも重要である。国際的あるいは各国での規制の効果を評価するためにも、モニタリングを継続し、規制前後で結果を比較することが必要である。

POPs は海水中では低濃度で存在する。そのため、海水から POPs を抽出して分析するためには大量の海水が必要となる。例えば汚染レベルの高い東京湾の海水中の PCBs の測定でも 10 リットル以上の海水が必要となる。このような大量の海水の採取、保存、輸送、分析を地球規模で多地点で行うためには多大な労力と費用がかかる。そこで、海水中から

受付：2014 年 5 月 7 日，受理：2014 年 12 月 24 日

* 〒183-8509 府中市幸町 3-5-8, e-mail : shige@cc.tuat.ac.jp

POPsを濃縮している媒体をモニタリングに使うことが有効であり、実用的である。海洋生物が汚染物質を濃縮する性質を利用した方法が、ムラサキガイ(Mussel)やカキなどの二枚貝を汚染の記録者として利用する Mussel Watch^{2), 3)}等のバイオモニタリングであり、長年実施されている。しかし、採取地から POPs の微量分析を行う研究室までの輸送には、冷蔵・冷凍が必要であり、輸送コストがかかる。堆積物も海水中から POPs を濃縮しているので、モニタリング媒体として使われているが、採取には装置が必要であり、輸送に冷蔵・冷凍が必要である点はバイオモニタリングと同様である。国内での試料の冷凍輸送は比較的容易な時代となったが、国際的に冷凍試料を輸送するには多大なコストがかかる。POPsの残留性を考えると POPs モニタリングはこれからも長期間続けていく必要があり、低コストなモニタリングが不可欠である。このような必要性に応える地球規模の POPs モニタリングが International Pellet Watch (IPW, 国際ペレットウォッチ)である。

2. レジンペレットとは？

IPW は海岸に漂着しているレジンペレットというプラスチック小粒(図1)を分析することで、沿岸海域の POPs 汚染をモニタリングするプロジェクトである。レジンペレットは円盤状、円柱状、あるいは球状の直径数 mm のプラスチック粒である。このプラスチック小粒はプラスチック製品の中間原料である。化学工場で石油からプラスチックが合成される際に、このレジンペレットの形で合成される。レジンペレットは袋詰めされ成型工場へ運ばれた後、型に入れられ加熱成型され、さまざまなプラスチック製品となる。しかし、工場間での輸送や取り扱いの過程や加工の過程で、一部のレジンペレットが環境中に漏出している。プラスチックの中で量的に主要なポリエチレン(Polyethylene)、ポリプロピレン



図1 プラスチックレジンペレット。

(Polypropylene)は水よりも軽いいため、これらのレジンペレットは雨で洗い流され、水路、河川を経て最終的に海洋へ運ばれる。海洋を漂流しているレジンペレットの一部は海岸に漂着する。レジンペレットはコンテナ船で海上輸送される場合もあり、コンテナの脱落事故等により、レジンペレットが直接海洋へ負荷される場合もある。2012年の7月に香港でコンテナが船から落下する事故があり、香港の海岸ではレジンペレットが数センチの層をなして漂着する事故も起こっている。海洋環境中のレジンペレットの存在は、1972年に Carpenter and Smith⁴⁾によりサルガッソー海で初めて報告された。プラスチックの生産量の増加とプラスチックの安定性のため、世界の海洋中のプラスチック漂流量は増加し、レジンペレットは世界中の海岸に漂着している。IPWでは2014年現在、世界5大陸50か国約400の海岸へのレジンペレットの漂着を確認している。

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、固体状の油と見なすことができる。POPsの多くは親油性の高い化合物であるので、プラスチックと高い親和性がある。そのため、海水中の POPs はプラスチックレジンペレットに吸着している。新品のレジンペレット(バージンペレット)をステンレス製の籠に入れて川崎港に浮かべ、数日おきに回収し、ペレット中の PCBs を測定し、実験開始時点にはバージンペレットから検出されなかった PCBs が時間の経過とともに増加していくことを確認した⁵⁾。海岸で採取したペレットとその海域の海水中の PCBs 濃度の比較から、濃縮倍率は百万倍程度と計算された(表1)。レジンペレット一粒(約0.02g)で20リットルの海水、5粒で100リットルの海水に対応することになる。100リットルの海水の輸送には多大な労力がかかり、それを国際的に行うのは大変困難である。しかし、ペレットは輸送の際に冷凍する必要もなく、採取者はペレットをアルミホイルで包み、分析機関に郵送するだけでよいので、試料輸送の手間と経費が極めて低コストである。レジンペレットを用いた POPs のモニタリングを「pellet watch」(ペレットウォッチ)と呼んでいる。

3. International Pellet Watch (IPW)

我々の研究室では2005年から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、すなわち IPW を開始した⁶⁾。海洋汚染関係の国際学術雑誌への呼びかけ記事⁶⁾の掲載、IPW ホームページ(<http://www.pelletwatch.org/>)⁷⁾での呼びかけ、国際学会での講演、海外の知り合いの研究者への依頼等により、世界の市民、研究者に海岸でレジンペレットを拾い、エアメールで東京農工大学の研究室に送ってもらうことを呼びかけた。送られてきたレジンペレット中の POPs を分析し、全球的な POPs 汚染マッ

表1 ペレットへのPCBsの濃縮係数。
濃縮係数：ペレット中のPCBs濃度 (pg/kg) を海水 (溶存態+粒子吸着態) 中のPCBs濃度 (pg/L) で除して求めた。(n.d.: 不検出)

	海水中濃度 (pg/L)			Pellet 中濃度 (ng/g)	濃縮係数 (log 値)
	溶存態 (pg/L)	粒子吸着態 (pg/L)	合計 (pg/L)		
2011年12月					
CB-66	61.5	47.8	109.3	17.2	5.20
CB-101	28.6	23.3	51.9	54.0	6.02
CB-110	24.8	25.8	50.6	92.0	6.26
CB-118	13.0	23.7	36.7	46.9	6.11
CB-105	3.1	8.9	12.0	21.8	6.26
CB-149	4.1	11.2	15.3	45.6	6.47
CB-153	4.3	15.3	19.6	79.2	6.61
CB-138	4.6	20.4	25.0	130.9	6.72
CB-128	0.1	2.8	2.9	18.1	6.79
CB-187	n.d.	1.4	1.4	8.7	6.78
CB-180	0.3	3.0	3.2	14.2	6.64
CB-170	n.d.	3.0	3.0	14.1	6.67
CB-206	n.d.	0.2	0.2	0.1	5.93
Σ13PCBs	144	187	331	543	6.21
2012年8月					
CB-66	15.3	112.5	127.8	12.2	4.98
CB-101	4.0	39.9	43.9	18.9	5.63
CB-110	3.9	36.7	40.6	35.9	5.95
CB-118	1.7	30.4	32.1	15.4	5.68
CB-105	1.1	8.0	9.1	6.1	5.83
CB-149	0.8	12.1	12.9	54.8	6.63
CB-153	0.3	15.3	15.6	90.3	6.76
CB-138	0.4	20.2	20.6	112.8	6.74
CB-128	n.d.	2.2	2.2	19.5	6.95
CB-187	n.d.	1.2	1.2	20.6	7.24
CB-180	n.d.	2.1	2.1	39.4	7.27
CB-170	n.d.	0.3	0.3	28.6	7.93
CB-206	n.d.	0.04	0.04	0.5	7.09
Σ13PCBs	27	281	308	455	6.17

Σ13PCBs は CB-66, 101, 110, 118, 105, 149, 153, 138, 128, 187, 180, 170, 206 の合計値

プを作成し、ホームページにアップし、モニタリング結果を公開している。IPWの利点は試料採取及び輸送が極めて低コストであり、市民でも参加できることである。試料採取に特別な機材やトレーニングは必要ない。実際にアメリカ西海岸からは、学校の環境学習の一環として小学生が採取したものが送られてきている。さらに試料の輸送においても冷凍・冷蔵の必要なく、エアメールで送るだけと簡単で低コストである。低コストで世界の汚染マップが描けることが本プロジェクトの最大の利点である。

プラスチックはパッシブサンプリング(海水中に吸着剤を一定期間浸けておき、回収後、吸着材中のPOPsを測る方法)の吸着材としてペレットウォッチとは独立して研究が行われてきた^{8), 9)}。パッシブサンプリングではポリエチレン等の薄いシートがよく用いられている⁸⁾。プラスチックシートは厚さが50 μm程度のため、数日程度で吸着平衡に達する。一方、レジンペレットは直径が数mmであるため、

ポリエチレンシートに比べると吸着平衡に達するまでにはるかに時間がかかる。フィールドでのペレットを用いた長期間の吸着実験では、ペレットへのPOPsの吸着は数か月から1年程度で平衡に達することが明らかにされている¹⁰⁾。ペレットへの疎水性有機汚染物質の吸着が平衡に達するのに時間を要する要因としては、比表面積が小さいため単位重量のプラスチックと接触する水の量が少ないこと¹¹⁾、ペレットが数mmの厚さをもつので汚染物質がペレット表面からペレット内部へ浸透するのに時間がかかる¹²⁾、などのメカニズムが報告されている。室内実験では、溶存相からペレットへの吸着過程が調べられてきたが、実際の海洋環境ではPOPsの一部は懸濁物に吸着している(表1)。PCBsの吸脱着における懸濁物とペレットの相互作用についても考慮する必要がある。さらに、ペレットの表面に付着生物が存在し¹³⁾、それらがPOPsの吸脱着に影響を与える可能性も考えられる。また、ペレットが海水表面に浮くため、POPsを濃縮しているマイクロレイヤー¹⁴⁾(microlayer, 海の表面の油膜のようなうすい膜)からPOPsを吸着する可能性もある。吸着速度に影響を与える要因等についてさらなる研究が必要であるが、平衡に達するまでに数か月から1年程度かかるということは、後述するような粒間でのPOPs濃度の違いの原因ともなり、ペレットの分析やデータの取り扱いの際に注意を要する。

4. ペレット中のPOPsの分析法

材質や海水中の滞留時間の違いによる影響を抑えるために、ポリエチレン製で、無着色、一定の黄変を示すペレットのみを選別し、分析に供する。これまでの研究^{15), 16)}から、ポリプロピレン製のプラスチックに比べてポリエチレン製のプラスチックのほうが親油性の汚染物質の吸着能が高いことが明らかになっているため、ポリエチレン製を選んだ。ペレットの材質の判別・分類には近赤外分光光度計(PlaScan-W, オプト技研(株)・(株)システムズエンジニアリング社)を用いた。また、プラスチックの黄変は添加剤の酸化によって起こるため、黄変度はペレットの海洋環境中の滞留時間を反映していると考えられる^{10), 16)}。そこで、一定の範囲の黄変度(黄変度40~50)のペレットを選ぶことにより、環境中での滞留時間についてのバラツキをある程度抑えた。このようなペレットを1地点について25粒選別し、5粒ずつを一組にして5組分析した。分析法の詳細は既報^{17), 18)}に記載した。黄変ポリエチレンペレットを溶媒抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフで精製・分画後、PCBs, p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDT, o,p'-DDD, o,p'-DDE, HCHs(α, β, γ, δ異性体), Heptachlor(ヘプタクロル), Heptachlor epoxide(ヘプタクロルエポキシド)A, Heptachlor

epoxide B, ドリン類(Aldrin(アルドリン), Dieldrin(ディルドリン)), Trans-chlordane(トランスクロルデン), cis-Chlordane(シスクロルデン), α -Endosulfan(エンドスルファン), β -Endosulfan, Alkanes(アルカン), Hopanes(ホパン), PAHs(多環芳香族炭化水素)をGC-MS(Gas Chromatograph Mass Spectrometry, ガスクロマトグラフ質量分析計)及びGC-ECD(Electron Capture Detector, ガスクロマトグラフ電子捕獲型検出器)で分析した。PCBsの分析に当たっては、抽出後に ^{13}C で同位体ラベルしたPCBsを回収率補正用内部標準物質(サロゲート)として添加し、回収率をモニターしたが、後述するように再現性と回収率が良好であったことから、回収率補正は行わなかった。DDTs, HCHs及びその他の有機塩素系農薬, Hopaneについてもサロゲートを用いた回収率補正は行わなかった。PAHsについては重水素ラベルしたサロゲートを抽出後に添加し、その回収率を使って回収率補正を行った。PCBsは塩素数1~10までの全38同族異性体をGC-MSで定量しているが、そのうち13同族異性体(CB66, 101, 110, 149, 118, 105, 153, 138, 128, 187, 180, 170, 206)の合計濃度を $\Sigma 13\text{PCBs}$ として、PCBs濃度を表現した。PAHsについては3環~7環の26種の合計を $\Sigma 26\text{PAHs}$ として表した。全成分の抽出以降の操作における再現性と回収率は、ペレットの抽出液を使って予めチェックした。ペレット200粒分のヘキサン抽出液を200 mLに定容し、そこから5 mLを4連で分析し、再現性をチェックした。各成分の分析濃度の相対標準偏差は15%以内であった。同じ抽出液5 mLに標準物質を添加して分析し、無添加の分析結果を引き算して、添加回収率を求めた。各成分の添加回収率は80%以上と良好であった。

ペレットへの汚染物質の吸脱着は可逆的で、漂着海岸周辺を漂っている間に平衡に向かってPOPsの吸脱着が進み、ペレット中のPOPs濃度はその海岸周辺の濃度を反映するようになると考えられる。しかし、ペレットは一粒一粒別々な経路でさまざまな漂流時間を経て採取された海岸に漂着しているため、中には漂着海域とは離れた海域で高濃度(あるいは低濃度)のPOPsにばく露され、漂着海域で平衡に達するための十分な時間がなく漂着しているため、他のペレットよりも極端に高濃度(あるいは低濃度)をとるペレットが存在する。このような粒間のPOPs濃度の変動は同じ海岸で約50粒のペレットを一粒一粒分析した結果から示されている¹⁶⁾。粒間での濃度の変動は2桁程度であった。ペレットへのPOPsの平衡に要する時間が数か月から1年程度と長時間であることがこのような変動の背景にある。IPWでの分析においても各地点の5組間で濃度の変動は1桁~2桁程度である。IPWではこのような変動をもつペレット中のPOPs濃度からその地点のPOPs汚染レベルを代表する値を得るために、以

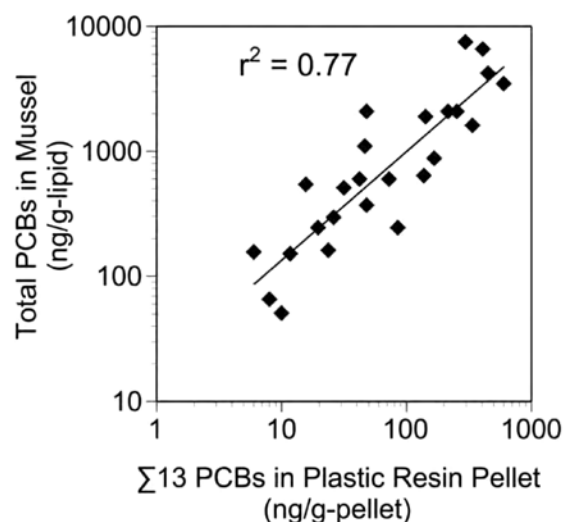


図2 レジンペレット中のPCBs濃度と同海域のイガイ中のPCBs濃度の相関。
レジンペレット中のPCBs濃度は各地点についての5組の分析の中央値。データのとり方については文献¹⁷⁾参照。

下のような検討の結果、5組のPOPs濃度の中央値を取ることにしている¹⁷⁾。世界各地26地点において、PCB濃度とその水域のmussel中のPCBs濃度の関係を検討した。musselを使ったPOPsのモニタリングは1970年代から行われている信頼性の高いモニタリングである。ペレット採取海域のmussel中のPCBs濃度は、文献で報告されている値^{19)~21)}、アメリカについてはNOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration, アメリカ海洋大気庁)のMussel Watchの値²²⁾、日本と熱帯アジアの一部については我々自身の測定によるものである。各地点のペレット中のPCBs濃度の中央値とmussel中のPCBs濃度にはよい相関が認められた(図2, $r^2=0.77$)。同様のデータセットについて、各地点5組のペレット中のPCBs濃度の算術平均値、幾何平均値についてそれぞれMussel中のPCBs濃度との相関を検討したが、相関係数(r^2)はそれぞれ0.44, 0.65と中央値の場合と比べると相関は弱かった。恐らく、極端な高濃度をもつ組の値を完全に削除する場合と、その影響が残る形の違いと考えられる。さらに、海水中のPCBs濃度と海岸漂着ペレット中のPCBs濃度との比較を、東京湾お台場において、2011年12月と2012年8月の2回行った。 $\Sigma 13\text{PCBs}$ の濃縮倍率はlog値で6.21と6.17と二つの季節でよく一致し、海岸漂着ペレットが周辺海水中のPOPs濃度をよく反映していることを示している。海岸に漂着するペレットは確かにいろいろなところから流れ着いたものであり、それに起因する汚染物質濃度の変動は存在する。しかし、材質と黄変度を揃えること、さらに常に5組の分析を行い、その中央値を取ることで、その地点の汚染状況を反映したモニタリング結果を得ることが可能である。

5. PCBs の地球規模での分布, 負荷源, 経年変化

図3に世界の海岸漂着レジンペレット中のPCBs濃度を示す。本稿の汚染マップでは、地図のスペースの関係で測定した全175地点分のデータをプロットできないが、IPWのホームページ⁷⁾では全データを各国や地域の地図やGoogle Map, Google Earthと連動させた形等で公開しているの、そちらも参照いただきたい。PCBs濃度は米国の東西海岸と五大湖周辺、日本、西ヨーロッパなど先進工業化国とブラジル、オーストラリアの都市域で高濃度となり、東南アジアとアフリカでは低濃度となる傾向が見られた。PCBsは先進工業化国で1970年代前半までさまざまな工業用途で使用され、1970年代後半以降開放系での使用は禁止となったが、それまでに使用・放出されたPCBsは工業地帯の水域堆積物中に高濃度で堆積している。それらの堆積物中のPCBsが堆積物の再移動、再懸濁、溶出により海水中に回帰して、依然として水域を汚染していると考えられる。堆積物が二次的な負荷源となっている、いわゆるレガシー汚染が原因と考えられる。ペレットで高濃度のPOPsが検出された地点を含めて世界9か所で堆積物と大気(ポリウレタンフォームを使ったパッシブエアサンプル(大気中に1~3か月つるしておいたポリウレタンフォームに吸着した大気中の汚染物質試料)中のPOPsも測定し、負荷源の推定を行った(図4)。堆積物中とパッシブエアサンプルの採取・分析法の詳細はKwanら²³⁾に記載した。ペレットで高濃度のPCBsが検出された地点のうち、日本(東京湾)やギリシャ(アテネ近郊)では、同時期に採取・測定した堆積物中でもPCBs濃度が高く、レガシー汚染が確認された。これらの地点では大気中の

PCBs濃度は相対的に低濃度であり、陸上からの負荷の寄与は小さいと考えられる。一方、ペレット中で比較的高濃度のPCBsが検出されたマニラ(フィリピン)では、大気中PCBs濃度が他の地域に比べ

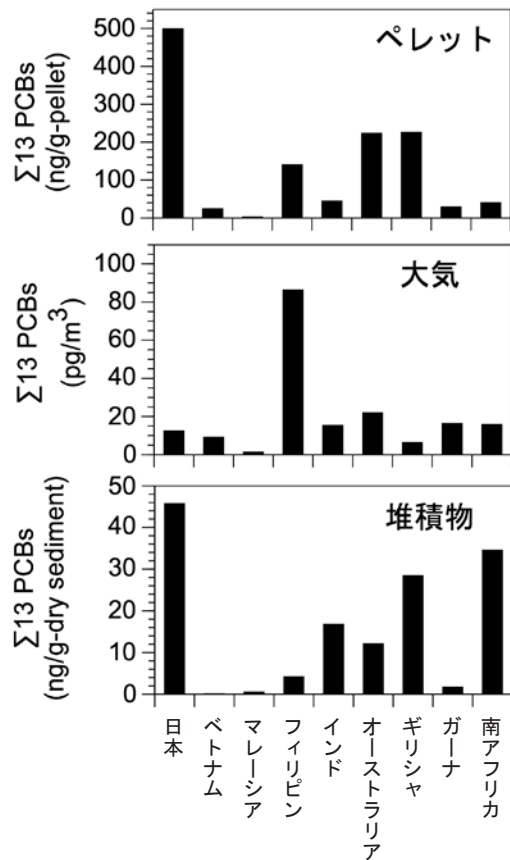


図4 海岸漂着レジンペレット, パッシブエアサンプル, 堆積物中のPCBs濃度。
Σ13PCBはCB-66, 101, 110, 149, 118, 105, 153, 138, 128, 187, 180, 170, 206の合計値。



図3 海岸漂着レジンペレット中のPCBs濃度。
単位はΣ13PCB-ng/g-pellet, Σ13PCBはCB-66, 101, 110, 149, 118, 105, 153, 138, 128, 187, 180, 170, 206の合計値。

て著しく高く、逆に、堆積物中の PCBs 濃度は低濃度であり、陸上からの負荷の寄与が大きいと考えられる。PCBs を含む機械からの漏れの可能性や電気・電子廃棄物の処分施設からの負荷が疑われる。

南大西洋のセントヘレナ島、インド洋のココス島など、大陸から離れた離島からも有意な濃度の PCBs が検出された(図 3)。これらの離島では PCBs の使用や直接の負荷は考えられないことから、工業化された地域で使用・放出された PCBs が大気経由で長距離輸送されたものと考えられる。大陸から 100 km 以上離れた六つの離島で採取されたペレットの分析に基づき、グローバルバックグラウンドレベル(大気を通した輸送により地球上どこでも広く検出される汚染物質のレベル)を算出した²⁴⁾。Σ13PCBs のグローバルバックグラウンドレベルは 10 ng/g-pellet と推定された。このレベルは離島だけでなく、各国の都市、工業地域等から離れたリモートな地点で観測されるレベル^{18), 25)}とも整合性がある。さらに、そのようなリモートな地点では、PCBs の組成も低塩素の同族異性体の割合が高くなり、大気経由での輸送と調和的である。このグローバルバックグラウンドレベル 10 ng/g-pellet を超える濃度の POPs が検出される場合には、ローカルな発生源の存在が示唆される。

ガーナで国全体の海岸線を網羅する形で行われた pellet watch の結果、首都アクラ周辺でローカルな PCBs の発生源の存在が明らかになった²⁵⁾。首都アクラから離れた東西のリモートな地点における PCBs 濃度は 1~15 ng/g で大気経由由来のグローバルバックグラウンドレベルが確認された。しかし、首都アクラ周辺と近傍のチェム市では 39~69 ng/g の PCBs が観測され、ローカルな発生源の存在が示唆された。ガーナの工業化は比較的最近始まったので、PCBs 製品の工業用途への使用はない。しかし、PCBs を含む電気・電子製品や廃棄された製品(e-waste)がガーナに輸入されている。それら製品の廃棄・解体にともなう PCBs の周辺環境への流出が、アクラとその近傍での相対的に高濃度な PCBs の原因と考えられた。実際にアクラには e-waste の解体場が存在する。そこで、その e-waste 解体場の脇を流れる河川の上流と下流で堆積物を採取し、PCBs の測定を行った。その結果、e-waste 解体場の下流では、堆積物中の PCBs 濃度が上流側に比べて高かった。これらの結果から、e-waste の寄与が示唆された²⁵⁾。同様のバックグラウンドレベルを超える PCBs 汚染は赤道ギニアでも観測されている。大型船舶の解体も含め、PCBs を含む e-waste の途上国への持ち込みと管理の不十分な環境での解体、有害化学物質の流出が、IPW からも見えてきた。

ペレット中の POPs 濃度が周辺海水中 POPs と平衡に達するのに数か月から 1 年程度かかるが、5 年から 10 年程度の間隔で同じ海岸でペレットを採取・

分析することにより、その海域の POPs 汚染の経年変化の解析が可能である。南アフリカの鳥類学者 Dr. Peter Ryan は 1980 年代に鳥の消化管の中にペレットを検出して以来、そのもとなる海岸漂着ペレットを経年的に採取、保管していた。彼らは 1984 年から 5 年ごとに南アフリカ全域 7 地点でペレットの採取を行い、冷蔵庫で保管していた。IPW を開始して間もなく、Dr. Ryan から経年採取ペレットが我々の研究室に送られてきた。そこで我々は、3 地点について 10 年間隔になるように分析し、POPs の経年変化を考察した。PCBs については 1980 年代~2000 年代の 20 年間で 30%~60% の濃度の減少が認められた²⁶⁾。PCBs の規制後は濃度が漸減していることが明らかになった。ペレットの経年採取・分析はアメリカ西海岸ロサンゼルス沿岸(4 地点)でも行われ、2005 年から 2010 年の 5 年間で PCBs 濃度範囲は 48 ng/g~413 ng/g から 28 ng/g~133 ng/g へと減少し、同じ地点ごとに比較すると 5 年間で 40%~80% の濃度減少が認められた。一方、同時期(2002 年から 2011 年)に東京湾(3 地点)でも経年採取・分析を行ったが、濃度範囲は 98 ng/g~287 ng/g と 259 ng/g~450 ng/g で、同じ地点同士で比較しても濃度減少は認められなかった。大洋に面した開放的な海域(ロサンゼルス沿岸)ではレガシー汚染の低減が大きく、閉鎖性の強い内湾(東京湾)ではレガシー汚染が長期間続くことが示唆された。

6. DDTs と HCHs の地球規模での分布

DDTs の分布(図 5)は PCBs とは大きく異なった。DDTs 濃度が 50 ng/ 以下の低濃度の地点が世界的に広がっていた。これらの地点では DDT に対してその分解産物(DDE, DDD)の割合が大きかった。一方、ホンコン、ベトナムでは高濃度(数百 ng/g)の DDTs が複数の地点で観測され、これらの海域では DDTs の流入があったものと考えられる。ホンコンとベトナムでは、DDT がその分解産物(DDE, DDD)に対して卓越する組成を示し、DDTs の近年の使用が示唆された。気候やマラリアの発症なども考えると、ベトナムではマラリア対策に散布された DDT が発生源であると考えられる。同様の高濃度の DDTs と相対組成における DDT の卓越はガーナやブラジルの赤道に近い地点でも観測され、マラリア対策用の DDT が発生源であると推察された。しかし、気候的にマラリア対策での DDT の使用が考えられないような地点(アテネ、アルバニア、シドニー)でも DDT が卓越した高濃度の DDTs が観測された。いずれも港湾に近い地点であることから、船底防汚剤に用いられる DDT の寄与が考えられた。アメリカ沿岸では全般に DDTs 濃度は低かったが、ロサンゼルス沿岸で DDTs 濃度は高かった。この周辺には、かつて大規模な DDT の製造工場・廃棄場が存在し

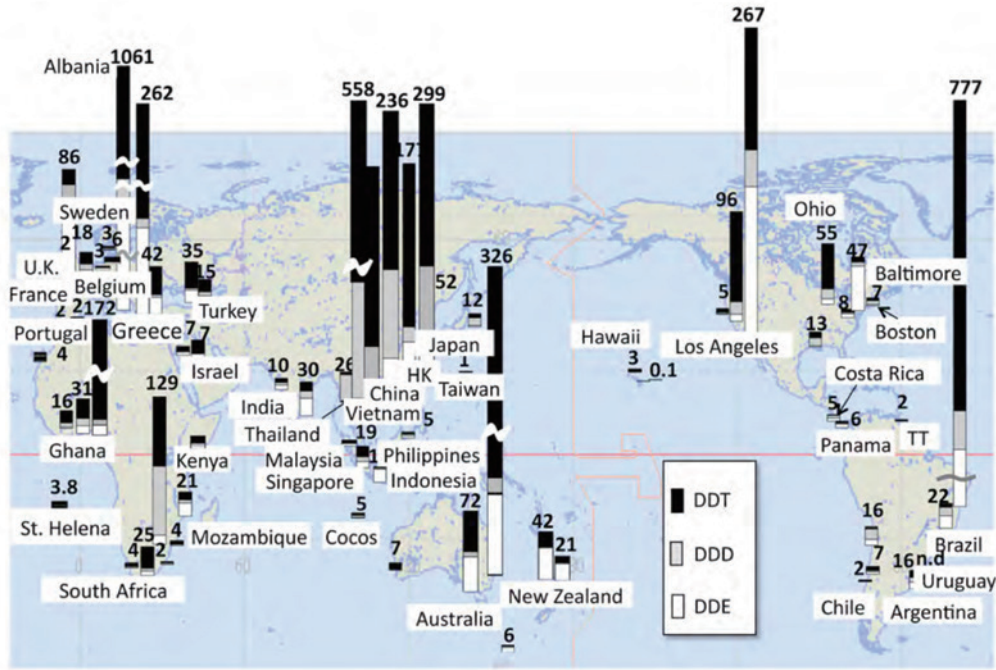


図5 海岸漂着レジンペレット中の DDTs の濃度。
単位は DDTs-ng/g-pellet, DDTs は p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDE の合計値。



図6 海岸漂着レジンペレット中の HCHs の濃度。
単位は HCHs-ng/g-pellet, HCHs は α -HCHs, β -HCHs, γ -HCHs, δ -HCHs の合計値。

ており²⁷⁾、過去の使用に由来する DDTs の残留と考えられた。

HCHs は世界的には 5 ng/g 以下の地点が広がっていた(図6)。南半球の地点で相対的に高濃度の HCHs が検出された。それらの濃度は数十 ng/g で PCBs や DDTs に比べて一桁低かった。HCHs の累積生産量(リンデン(γ -HCH)が 72 万トン)が DDTs(300 万トン)や PCBs(130 万トン)よりも低いこと、疎水性も PCBs や DDTs よりも低いこと、揮発性が DDTs や PCBs よりも高いことなどが、HCHs の検出濃度の低さに寄与していると考えられる。赤道域のガーナを除き北半球では高濃度での検出は観測されなかったが、南アフリカ、モザンビーク、セントヘレナ

島、オーストラリア、ニュージーランドで数十 ng/g の HCHs が検出された(図6)。HCHs の立体異性体のうち γ -HCH が 90% 以上を占めるその組成から、殺虫効果の高い γ -HCH を主成分とする殺虫剤リンデンの使用が示された。このように、これらの南半球の国々で近年までリンデンが使用されていたことが考えられる。HCHs は 2008 年にストックホルム条約での規制対象物質に登録された。図6に示したモザンビークの HCHs の濃度は 2007 年に採取された試料についての値である。2013 年に同じ地点で採取を行い、HCHs を測定した結果、濃度は大きく低減していた。ストックホルム条約の規制の効果がみられた可能性がある。

Cyclodiene(シクロジエン)型の有機塩素系農薬は測定地点が38地点でHCHs, DDTsに比べて少ないが、その中で高濃度で検出された地点も限られていた。Heptachlorsがブエノスアイレス(アルゼンチン)で、Chlordanesがブエノスアイレスとシドニー(オーストラリア)で高濃度であった。濃度は数十ng/g~150ng/gであった。HeptachlorsについてはHeptachlor epoxideの占める割合が高く、農薬としての過去の使用が示唆された。Chlordanesについてはアメリカや日本でも比較的高い値が見られた。ドリン類においては、Aldrinは全ての地点で低い濃度(7ng/g以下)であり、それは環境中での不安定性のためと考えられた。一方、Dieldrinは、高濃度(数十~200ng/g)に検出される地点(ブエノスアイレス、シドニー、メルボルン)が認められた。*a*-Endosulfanもアルゼンチン、フランス、ギリシャで比較的高濃度であった。HCHsも含め、有機塩素系農薬については全般的な傾向として、南半球での汚染が顕著であった。UNEP(United Nations Environment Programme, 国連環境計画)が指摘¹⁾するように、今後、南半球のモニタリングを強化していく必要がある。

7. 多環芳香族炭化水素と石油汚染マーカークホパネ

ストックホルム条約での規制物質ではないが、その毒性、生物濃縮性、環境残留性から国際的にも注視されているPAHsについてもIPWでは測定を行っている。多くの地点で、50ng/g~500ng/gの範囲の定量限界に比較的近い濃度で検出された一方、散発的に高濃度(1,000ng/g~数万ng/g)のPAHsが検出される地点があった。PAHsの起源は石油汚染由来のものや燃焼由来のものに大別され、環境試料中のPAHsの起源推定はアルキル同族体と非アルキルPAHsの比率から行われる²⁸⁾。50ng/g~500ng/gの比較的低濃度の地点は、アルキル同族体/非アルキルPAHs比が低く、燃焼由来の地点が多数であった。一方、高濃度でPAHsが検出される地点では、アルキル同族体/非アルキルPAHs比が高く、石油汚染性のPAHsによる汚染を受けている地点が多かった。それらの地点では工場や石油精製所などからの恒常的な石油の負荷¹⁸⁾や石油流出事故による負荷や途上国でゴミ処分場などからの石油流入、などが観測された。

石油汚染由来のPAHsについて、石油の起源をマーカークホパネを使って推定する手法が、タールボールや堆積物について応用されてきた²⁹⁾。ペレットについてもHopaneは検出され、石油の起源推定に应用の可能性が示唆された¹⁸⁾。バルシャ湾、北海、熱帯アジア・アフリカの都市域等の恒常的な石油汚染が懸念される海域や特定の石油流出事故があった海域で、石油汚染をペレットのPAHsやHopane

を使って解析することも今後重要であろう。

8. 将来の方向

ポリエチレンシートや樹脂型の吸着材を大気や水に長期間さらして受動的に吸着させるパッシブサンプリングの研究が進展して、世界的なモニタリングの提案も行われている³⁰⁾。しかし、設置の手続きや機材の送付に費用がかかる点は避けがたい。それに比べてpellet watchは低コストであり、既に世界中にペレットが広がっている現実も考えると設置の必要もない究極的なパッシブサンプリングと考えられる。もちろん、粒間での滞留時間と滞留経路の変動に起因する不確かさは存在する。しかし、一次スクリーニング的(sentinel)モニタリングと位置づけて、pellet watchでバックグラウンドよりも高い汚染が検出された場合に、その地域にパッシブサンプラーを設置したり、水や堆積物や生物を直接採取して、より精密なモニタリングや調査を行っていき、汚染レベルの精密な把握や発生源特定を行っていくという枠組みを、国際的なPOPsモニタリングの枠組みの中に組み込むことがコストパフォーマンスの面からも重要である。実際に、そのような方式でガーナではe-wasteの解体場がPCBsの負荷源として特定された²⁵⁾。国際的なPOPs汚染のモニタリングの枠組みへの組み込みという点では、UNEPのGEO-5(5th Global Environment Outlook, 地球環境概況第5次報告書)の海洋のPOPs汚染のセクションでIPWのPCBマップが引用されたり¹⁾、UNESCO/IOC(Intergovernmental Oceanographic Commission, 政府間海洋学委員会)のTransboundary Waters Assessment Programme(TWAP, 国際越境水域評価プログラム)³¹⁾にIPWが組み込まれ³²⁾、その支援で、国レベルで行われているpellet watchとIPWを統合していくための国際ワークショップが2014年5月に東京農工大学で開催された。IPWが公的な枠組みでのモニタリングへ組み込まれることが望まれる。

ペレットの採取には特殊な器具や訓練が不要で、専門家でない方々が気軽に参加できる。POPs自体は見ることはできないが、ペレットは目に見えるので、ペレットを通してPOPs汚染を実感しやすい。プラスチック汚染等の海洋汚染全般の環境啓発活動にもなる。IPWは環境啓発活動も兼ねた市民参加型モニタリングである。実際にIPWへは世界中で約20のNGOや約100人の個人が参加している。海洋のPOPsという目には見えない汚染を、目に見える形にして市民の関心や理解を深めるうえでも、IPWは有用な取り組みである。

本稿ではレジンペレットをPOPsのモニタリング媒体として用いたが、レジンペレットはマイクロプラスチックの一種で、それ自体の環境影響も懸念されている。マイクロプラスチックとは大きさが5mm

以下のプラスチックを総称するもので、使用後に環境へ漏出したプラスチック製品が紫外線などにより破碎され微細化したものや、マイクロビーズなどとして化粧品などに含まれているものなど、さまざまな起源をもち、レジンペレットもマイクロプラスチックの一種である³³⁾。マイクロプラスチックはその大きさに応じて動物プランクトンから海鳥やクジラに至るまでさまざまな生物が餌と区別できずに取り込むことから、生物への影響が懸念されている³⁴⁾。特に、マイクロプラスチックが吸着した化学物質の生物影響への懸念は大きい³⁵⁾。レジンペレットは製品の破片に比べれば通常量的に少ないが、普遍的に存在することと、形・大きさが一定しており科学的に取り扱いやすいことから、マイクロプラスチックに吸着する化学物質に関する研究やリスク評価において大きな役割を果たしている。さらに、レジンペレットにPOPsが含まれるということは、マイクロプラスチック全般にPOPsが含まれることを意味しており、市民がマイクロプラスチックの危険性を理解するうえでも重要な役割を果たしている。これらの点からも、IPWの継続と発展は重要である。

謝 辞

世界各地からペレットを採取、送付して下さったボランティアの方々に感謝いたします。IPWの分析に従事した、岩佐悟君、緒方優子さん、湯山将樹君、Be Geok Yeoさん、伊東万木さん、細田隼基君、齊藤雄君、Mahua Saha博士、山下麗博士、水川薫子博士に感謝いたします。特に、伊東万木さんには表1と図4の未発表のデータを提供していただきました。IPWの創生期にPOPs分析のためにGC-MS/MS(Polaris Q)を貸与して下さいました元サーモエレクトロン(株)松本普社長、PlaScanのアップデート等でお世話になりましたオプト技研(株)並びに(株)システムズエンジニアリング社に感謝いたします。ホームページに関してさまざまなご助言をいただき、管理やアップデートを行っていただいているSTUDIO FLEXの飛口栄子様感謝いたします。科研費萌芽研究(17651005)でのIPWの立ち上げ後、2008年から継続して助成いただいております三井物産環境基金(71-057並びにR11-G4-1053)に感謝いたします。

引用文献

- 1) United Nations Environment Programme (2012) 5th Global Environment Outlook (GEO-5).
<http://www.unep.org/geo/pdfs/geo5/GEO5_report_full_en.pdf>
- 2) Goldberg, E. D. (1975) The mussel watch - A first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 6, 111.
- 3) Farrington, J. W., E. D. Goldberg, R. W. Risebrough, J. H. Martin and V. T. Bowen (1983) U.S. "Mussel Watch" 1976-1978: an overview of the trace-metal, DDE, PCB, hydrocarbons and artificial radionuclide data. *Environmental Science & Technology*, 17, 490-496.
- 4) Carpenter, E. J. and K. L. Smith Jr. (1972) Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science*, 175, 1240-1241.
- 5) Mato, Y., T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake and T. Kaminuma (2001) Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environmental Science & Technology*, 35, 318-324.
- 6) Takada, H. (2006) Call for pellets! International Pellet Watch Global Monitoring of POPs using beached plastic resin pellets. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1547-1548.
- 7) International Pellet Watch ホームページ.
<<http://www.pelletwatch.org/>>
- 8) Adams, R. G., R. Lohmann, L. A. Fernandez, J. K. MacFarlane and P. M. Gschwend (2007) Polyethylene Devices: Passive Samplers for Measuring Dissolved Hydrophobic Organic Compounds in Aquatic Environments. *Environmental Science & Technology*, 41, 1317-1323.
- 9) Morgan, E. J. and R. Lohmann (2008) Detecting Air-Water and Surface-Deep Water Gradients of PCBs Using Polyethylene Passive Samplers. *Environmental Science & Technology*, 42, 7248-7253.
- 10) Rochman, C. M., E. Hoh, B. T. Hentschel and S. Kaye (2013) Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris. *Environmental Science & Technology*, 47, 1646-1654.
- 11) Endo, S., M. Yuyama and H. Takada (2013) Desorption kinetics of hydrophobic organic contaminants from marine plastic pellets. *Marine Pollution Bulletin*, 74, 125-131.
- 12) Karapanagioti, H. K. and I. Klontza (2008) Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesvos island beaches (Greece). *Marine Environmental Research*, 65, 283-290.
- 13) Zettler, E. R., T. J. Mincer and L. A. Amaral-Zettler (2013) Life in the "Plastisphere": Microbial Communities on Plastic Marine Debris. *Environmental Science & Technology*, 47, 7137-7146.
- 14) Wurl, O. and J. P. Obbard (2005) Chlorinated pesticides and PCBs in the sea-surface microlayer and seawater samples of Singapore. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1233-1243.

- 15) 間藤ゆき枝, 高田秀重, モハマドバウジザカリア, 栗山雄司, 兼広春之(2002) 海岸漂着プラスチック粒(レジンペレット)中の有機汚染物質-汚染物質含有量の地域差と樹脂種による相違-. 環境科学会誌, 15, 415-423.
- 16) Endo, S., R. Takizawa, K. Okuda, H. Takada, K. Chiba, H. Kanehiro, H. Ogi, R. Yamashita and T. Date (2005) Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1103-1114.
- 17) Ogata, Y., H. Takada, K. Mizukawa, H. Hirai, S. Iwasa, S. Endo, Y. Mato, M. Saha, K. Okuda, A. Nakashima, M. Murakami, N. Zurcher, R. Booyatumanondo, M. P. Zakaria, L. Q. Dung, M. Gordon, C. Miguez, S. Suzuki, C. Moore, H. K. Karapanagioti, S. Weerts, T. McClurg, E. Burren, W. Smith, M. Van Velkenburg, J. S. Lang, R. C. Lang, D. Laursen, B. Danner, N. Stewardson and R. C. Thompson (2009) International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1437-1446.
- 18) Mizukawa, K., H. Takada, M. Ito, Y. B. Geok, J. Hosoda, R. Yamashita, M. Saha, S. Suzuki, C. Miguez, J. Frias, J. C. Antunes, P. Sobral, I. Santos, C. Micaelo and A. M. Ferreira (2013) Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets. *Marine Pollution Bulletin*, 70, 296-302.
- 19) Monirith, I., D. Ueno, S. Takahashi, H. Nakata, A. Sudaryanto, A. Subramanian, S. Karuppiyah, A. Ismail, M. Muchtar, J. Zheng, B. J. Richardson, M. Prudente, N. D. Hue, T. S. Tana, A. V. Tkalin and S. Tanabe (2003) Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 281-300.
- 20) Cheevaporn, V., K. Duangkaew and N. Tangkrock-Olan (2005) Environmental Occurrence of Organochlorines in the East Coast of Thailand. *Journal of Health Science*, 51, 80-88.
- 21) Ramu, K., N. Kajiwara, A. Sudaryanto, T. Isobe, S. Takahashi, A. Subramanian, D. Ueno, G. J. Zheng, P. K. S. Lam, H. Takada, M. P. Zakaria, P. H. Viet, M. Prudente, T. S. Tana and S. Tanabe (2007) Asian Mussel Watch Program: Contamination Status of Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines in Coastal Waters of Asian Countries. *Environmental Science & Technology*, 41, 4580-4586.
- 22) NOAA (2009).
<<http://ccma.nos.noaa.gov/about/coast/nsandt/download.aspx>>
- 23) Kwan, C. S., H. Takada, R. Booyatumanond, Y. Kato, K. Mizukawa, M. Ito, L. Q. Dung, M. P. Zakaria and E. C. Santiago (2014) Historical occurrences of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in Manila Bay, Philippines, and in the upper Gulf of Thailand. *Science of The Total Environment*, 470-471, 427-437.
- 24) Heskett, M., H. Takada, R. Yamashita, M. Yuyama, M. Ito, Y. B. Geok, Y. Ogata, C. Kwan, A. Heckhausen, H. Taylor, T. Powell, C. Morishige, D. Young, H. Patterson, B. Robertson, E. Bailey and J. Mermoz (2012) Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: Toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 445-448.
- 25) Hosoda, J., J. Oforu-Anim, E. B. Sabi, L. G. Akita, S. Onwona-Agyeman, R. Yamashita and H. Takada (2014) Monitoring of organic micropollutants in Ghana by combination of pellet watch with sediment analysis: E-waste as a source of PCBs. *Marine Pollution Bulletin*, 86, 575-581.
- 26) Ryan, P. G., H. Bouwman, C. L. Moloney, M. Yuyama and H. Takada (2012) Long-term decreases in persistent organic pollutants in South African coastal waters detected from beached polyethylene pellets. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 2756-2760.
- 27) Lee, H. J. and P. L. Wiberg (2002) Character, fate, and biological effects of contaminated, effluent-affected sediment on the Palos Verdes margin, southern California: an overview. *Continental Shelf Research*, 22, 835-840.
- 28) Saha, M., H. Takada and B. Bhattacharya (2012) Establishing Criteria of Relative Abundance of Alkyl Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) for Differentiation of Pyrogenic and Petrogenic PAHs: An Application to Indian Sediment. *Environmental Forensics*, 13, 312-331.
- 29) Zakaria, M. P., A. Horinouchi, S. Tsutsumi, H. Takada, S. Tanabe and A. Ismail (2000) Oil Pollution in the Straits of Malacca, Malaysia: Application of Molecular Markers for Source Identification. *Environmental Science & Technology*, 34, 1189-1196.
- 30) Lohmann, R. and D. Muir (2010) Global Aquatic Passive Sampling (AQUA-GAPS): Using Passive Samplers to Monitor POPs in the Waters of the World1. *Environmental Science & Technology*, 44, 860-864.
- 31) United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization / Intergovernmental Oceanographic Commission.

〈<http://www.geftwap.org/water-systems/large-marine-ecosystems>〉

- 32) United Nations Environment Programme (2013) micro plastics, EMERGING ISSUES.
〈http://www.unep.org/yearbook/2013/pdf/Microplastic_english.pdf〉
- 33) 高田秀重, 山下 麗 (2014) 海洋プラスチック汚染の概況と今後の課題. 海洋と生物, 36, 555-564.
- 34) 山下 麗, 高田秀重 (2014) 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.
- 35) 高田秀重, 田中厚資, 青木千佳子, 市川馨子, 山下 麗 (2014) 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. 海洋と生物, 36, 579-587.



高田 秀重

Hideshige TAKADA

東京農工大学農学部教授。環境中における微量有機化学物質の分布と輸送過程についての研究を行っている。対象は河川, 沿岸域, 大気, 湖沼など地球表層全般。東京湾とその流域と熱帯アジア, アフリカが主なフィールド。本稿で取り上げた疎水性有機汚染物質とともに, 合成洗剤や医薬品・抗生物質や合成甘味料など水溶性の汚染物質も対象とする。GC-MSやLC-MS/MSによる高感度で信頼性のある機器分析, 現場百ペン, molecular markersによる潜在的汚染の検知, モニタリングとともにプロセス研究の重視が研究のキーワード。1998年からプラスチックと環境ホルモンの研究を開始し, 2005年以来International Pellet Watchを主宰している。2012年から現在まで, 国連の海洋汚染専門家会議(GESAMP; Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection)のマイクロプラスチックのワーキンググループのメンバーとして, 海洋プラスチック汚染の評価を行っている。信条は No-single use plastic!