

沖縄県座間味島の無脊椎動物、 植物の微量元素レベルを用いた 海岸ゴミの整体影響評価

渡邊 泉・戸津 雅
東京農工大学大学院
農学研究院(環境毒性学)

座間味島

- 慶良間諸島:座間味島,阿嘉島,久場島,渡嘉敷島など

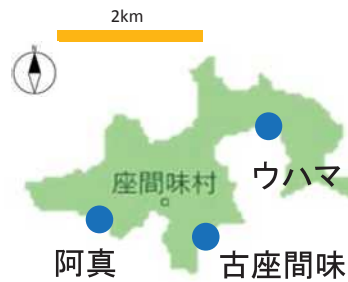
沖縄県那覇市から西方40kmの東シナ海



<https://www.seamax.co.jp/about/access/>

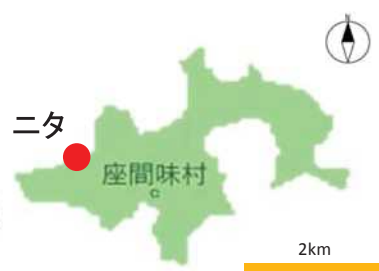
試料採取地点：低レベル汚染地 座間味島(南側)

- 港湾や集落の存在
 - 手付かずの自然が残る
 - マリンアクティビティが盛ん



試料採取地：汚染地 座間味島(北側)

- 海岸漂着物量が多い
→北東からの季節風による影響



二夕海岸

- 海岸漂着物量が多い

- 周囲に集落がない

- 人為影響を受けない

- 汚染があれば海由来

- 後背地の植生帯が広い

- 海岸生態系を形成する動植物の種類や生育量が豊富

➡ サンプルング地として最適



海岸漂着物

プラスチックごみ

- 漂着人工物

- ペットボトル
 - 漁業用ブイ
 - プラスチック片
 - 発泡スチロール

- 漂着レジンペレット



海岸漂着物

- プラスチックごみ

- 浮力
 - 持続性
- ⇒ 離れた土地に影響を及ぼす

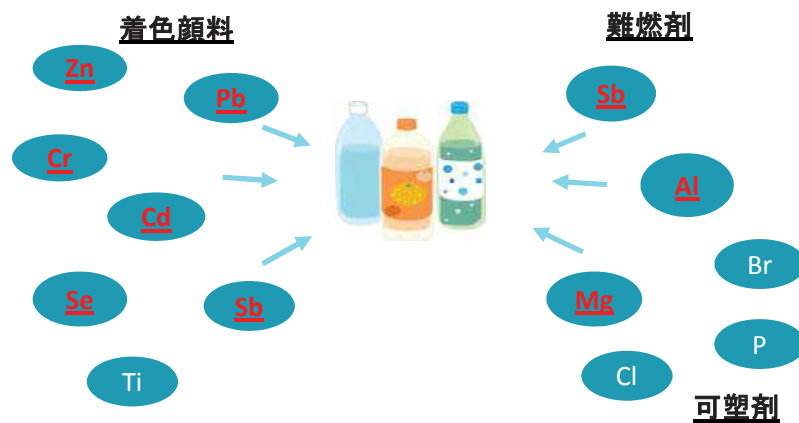
国境を越える国際的な問題

(Turner, 2016)

- 有害物質を吸着
→ 汚染物質の輸送媒体として働く
⇒ 海岸漂着物による汚染の可能性

海岸漂着物（プラスチック）と重金属（微量元素）

- プラスチックには重金属類が加えられてる
(安定剤, 顔料, 剥離剤, 活性剤, 抗微生物剤, 触媒および中間体等)



- 重金属を吸着 → 重金属の輸送媒体として働く

プラスチックの中の金属

アンチモン (Sb)

- ・ポリエステルを製造する際の**触媒**。
- ・ゴム、プラスチックの**顔料**。低毒性の三酸化Sbを利用。
黄色顔料のニッケルチタンイエローおよび
Ti-Cr-Sb系クロムチタンイエローに含まれている。
- ・繊維、プラスチック、紙を**難燃性**にする添加物の原料。
酸化Sbを用いる。

有機スズ (Sn) 化合物

エステルに可溶のため、高粘度ポリエステル化合物に対する均一**触媒**として有効。

参 考： プラスチックの添加剤 赤字：金属化合物使用

- ・安定剤
塩ビ用安定剤(安定化助剤)・一般合成樹脂安定剤(酸化防止剤・光安定剤)
- ・改質剤
造核剤・帯電防止剤・滑剤・難燃剤・可塑剤

合成樹脂添加剤

塩ビ用安定剤：ポリ塩化ビニルは、製造・加工時や使用時において熱や紫外線、酸素などにより塩化水素が脱離する分解反応が起き、長鎖ポリエンが生成し着色が起きる。脱離した塩化水素や、副生成物の塩化Znは、さらに塩ビの分解を促進させる。

塩化水素の捕捉・中和や、副生金属塩化物の脱塩化水素作用のため、各種金属石鹼や有機Sn化合物などが用いられる。

金属石鹼(後述)

ステアリン酸Zn・ステアリン酸Ba・ステアリン酸Caが代表的。熱安定性や着色性、ブルームしやすさなど性質が異なるため、複数を混合して使用。

有機スズ化合物

有機Snメルカプタイドが代表的。耐候性が求められる場合には有機Snマレエート。これらに、**滑剤**としての性質を併せ持った有機Snカルボキシレートが併用。

鉛化合物

鉛白や三塩基性硫酸Pb、二塩基性亜リン酸Pb、ステアリン酸Pbなども塩化水素捕捉能を持つが、有毒であるためスズ系**安定剤**に切り替えられつつある。

過塩素酸金属塩

過塩素酸Baや過塩素酸Naが代表的。金属石鹼と併用し、**着色防止**・**熱安定性**を持たせる。作用機構は、アリル塩素の置換によるものとされている(未解明)。

プラスチックの中の金属2

塩ビ用安定剤: 金属石鹼*、有機Sn化合物、Pb化合物

安定化助剤: 過塩素酸金属塩(過塩素酸Ba、過塩素酸Na)

帯電防止剤: 金属酸化物(カチオン系)

滑剤: 金属石鹼系

主にステアリン酸金属塩(ステアリン酸Pb・ステアリン酸Znは外部滑性、ステアリン酸Ca・ステアリン酸Mgは内部滑性をもつ)

難燃剤: 無機系難燃剤

・Sb化合物(ハロゲン化合物の難燃性を高める助剤)

三酸化Sb、五酸化Sb(繊維、紙へ塗布し、防炎性を与える)

・金属水酸化物(水酸化Al、水酸化Mgなど)

金属石鹼

長鎖脂肪酸と、ナトリウム・カリウム以外の金属塩の総称
(浴室用品にこびりつく石鹼かすもCa塩やMg塩等の金属石鹼)

用途:

滑性効果を活かし、合成樹脂・錠剤成型時の滑剤や**離型剤**、製紙・金属加工用**潤滑剤**、研磨布紙またゴム工業用**打ち粉**に用いられる。

また、金属塩でありながら油溶性である点を活かし、**加硫促進剤**、粉末冶金・鑄造用材、塗料の**乾燥促進剤**、ポリ塩化ビニル樹脂の塩化水素捕捉などを目的とした**合成樹脂添加剤**などの分野でも用いられる

性質:

水に不溶。そのため洗浄力はない。反面、非極性有機溶剤への溶解性や樹脂との相溶性は比較的高い。

多くは融点100℃以上。しかし、脂肪酸の鎖長や、金属の種類によっては、常温でペースト状を示すものもある。

滑性を示すものが多い。

金属の種類により様々な色を呈す。工業的に用いられるものは白色が多い。

金属石鹼つづき

ステアリン酸、ラウリン酸、リシノール酸、オクチル酸などの脂肪酸と、**リチウム**、**マグネシウム**、**カルシウム**、**バリウム**、**亜鉛**などの金属が使われる。

(ステアリン酸・ラウリン酸の金属塩: 常温で白色微粉末、
リシノール酸の金属塩: 淡黄色の粉末、
オクチル酸**亜鉛**は無色: 粘性のある液体)

ステアリン酸**リチウム** - $\text{Li}(\text{OCOC17H35})_2$ 融点210-220°C
ステアリン酸**マグネシウム** - $\text{Mg}(\text{OCOC17H35})_2$ 融点108-115°C
ステアリン酸**カルシウム** - $\text{Ca}(\text{OCOC17H35})_2$ 融点148-155°C
ステアリン酸**バリウム** - $\text{Ba}(\text{OCOC17H35})_2$ 融点225°C以上
ステアリン酸**亜鉛** - $\text{Zn}(\text{OCOC17H35})_2$ 融点115-125°C
ラウリン酸**カルシウム** - $\text{Ca}(\text{OCOC11H23})_2$ 融点210-220°C
ラウリン酸**バリウム** - $\text{Ba}(\text{OCOC11H23})_2$ 融点230°C以上
ラウリン酸**亜鉛** - $\text{Zn}(\text{OCOC11H23})_2$ 融点110-120°C
リシノール酸**カルシウム** - $\text{Ca}(\text{OCOC17H32}(\text{OH}))_2$ 融点210-220°C
リシノール酸**バリウム** - $\text{Ba}(\text{OCOC17H32}(\text{OH}))_2$ 融点117-123°C
リシノール酸**亜鉛** - $\text{Zn}(\text{OCOC17H32}(\text{OH}))_2$ 融点94-102°C
オクチル酸**亜鉛** - $\text{Zn}(\text{OCOC7H15})_2$

海岸漂着物と重金属

● 実際...

東シナ海に面する五島列島で
回収されたプラスチックゴミ

Cr, Cd, Sn, Sb およびPbなどが検出

(Nakashima et al., 2012)



プラスチックによる重金属汚染の懸念

山口先生の結果(一部) 漂着物から検出された重金属抄

元素	
Cr	大型丸ブイ(日本製)、棒型浮子(中国製)、容器類(不明)
Zn	大型丸ブイ(中)、棒型浮子(中・不明)、樽型浮子(中)
Al	棒型浮子(中)
Ni	棒型浮子(中・不明)、樽型浮子(不明)
Cu	棒型浮子(中)、樽型浮子(不明)
Cd	大型丸ブイ(日・不明)
As	大型丸ブイ(中)
Pb	棒型浮子(中・不明)
Mn	大型丸ブイ(中)、棒型浮子(中)、樽型浮子(不明)
Sn	棒型浮子(中)、樽型浮子(中)
Sb	大型丸ブイ(日中)、棒型浮子(中)、丸型浮子(中)
Ba	棒型浮子(中)、樽型浮子(中・不明)
Ti	大型丸ブイ(韓)、棒型浮子(中・不明)、容器類(中)

生物と重金属

- 汚染指標としての生物

”ある場所における一定期間の平均の値が得られる”

メリット

→広範で継続的なサンプリングが困難な場合でも効率的な汚染モニタリングが可能

→汚染物質が検出されやすい

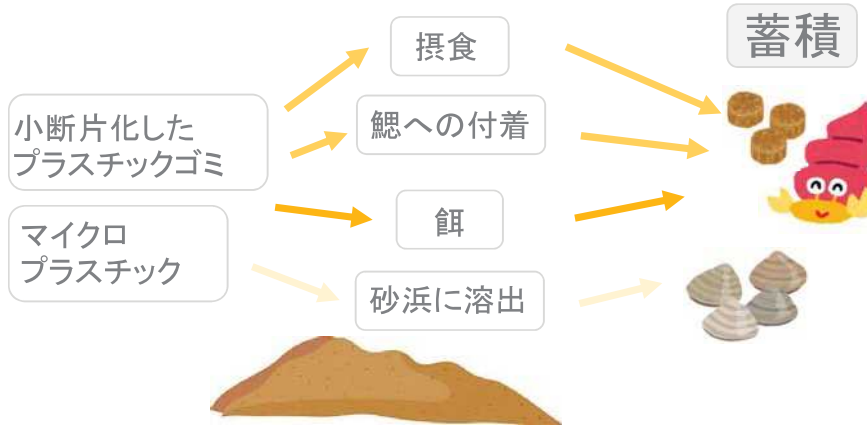
デメリット

→その期間や利用範囲の特定が必要

→汚染の比較には、同じ(近縁)種の利用の必要がある

生物と重金属

- 海岸生物への取り込み



17

生物と重金属

生物名	生息地	食性
オカヤドカリ類	海岸沿い	雑食(魚介類の肉や植物等)
スナガニ類	砂浜	雑食(プランクトン, 生物遺骸, 小動物)
イソハマグリ	波打ち際	懸濁物食種



18

分析元素

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	8	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															

L:	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A:	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ベース・メタル(5種): Fe, Cu, Zn, Pb, Al (, Sn, Ag)

レア・メタル(主要7種: Ni, Co, V, Cr, Mn, Mo, W)

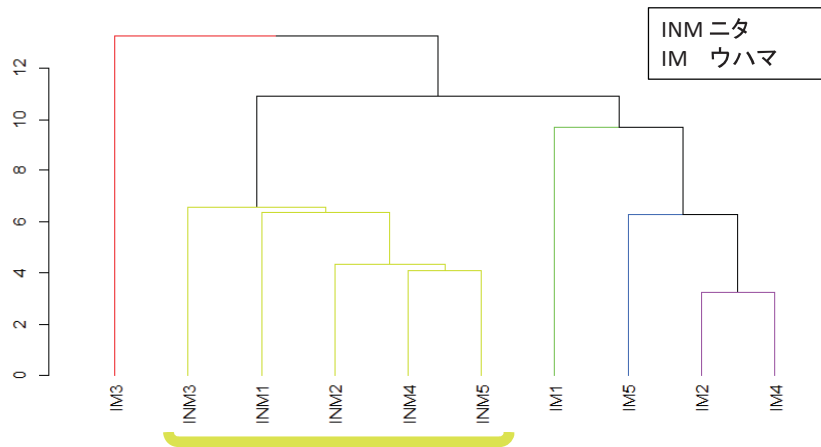
→計47種(希土類17種込み) Li, Be, B, Ti, Ga, Ge, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Pd, In, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Ta, Re, Pt, Tl, Bi(23種)+レア・アース(17種)

結果と考察(速報)

イソハマグリの筋肉を用いたニタとウハマの比較

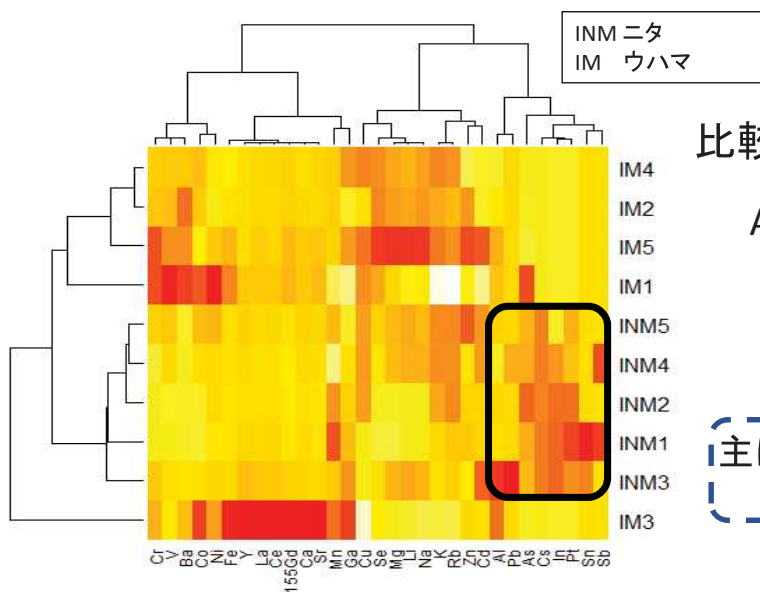
イソハマグリ筋肉:ニタとウハマの比較

類似性プロファイル(SIMPROF分析)



⇒ ニタの個体は同グループ

イソハマグリ筋肉:ニタとウハマの比較



比較的ニタで高濃度の元素

Al, Pb, As, Cs, In, Pt, Sn, Sb

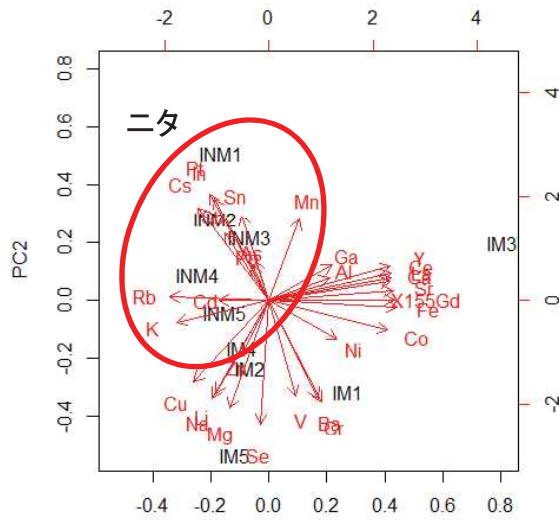


同一グループを形成

主に毒性元素およびプラスチックに含まれる元素で構成

↑
ニタ

イソハマグリ筋肉:ニタとウハマの比較



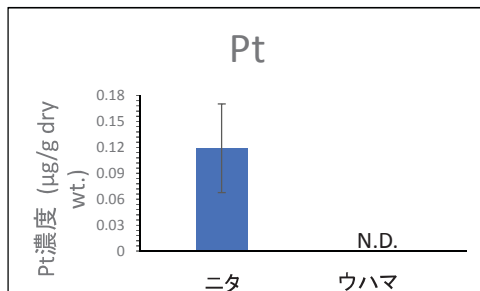
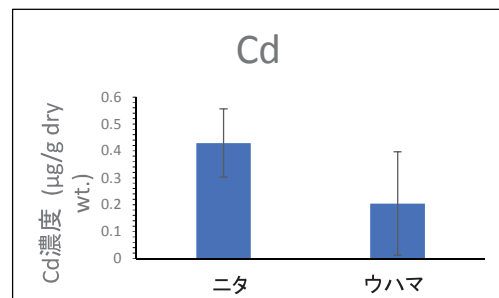
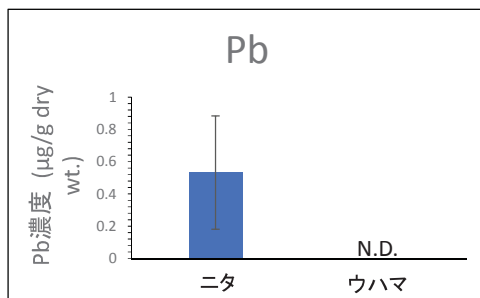
ニタのイソハマグリを特徴づける元素

Pt, In, Cs, Sn, Sb, Pb, As, Mn, Rb, K, Cd

Pb, Cd: 毒性元素

Sn, Sb, Pb, Cd: プラスチックに含まれる

イソハマグリ筋肉:ニタとウハマの比較



Pb, Cd

プラスチックに含まれる毒性元素

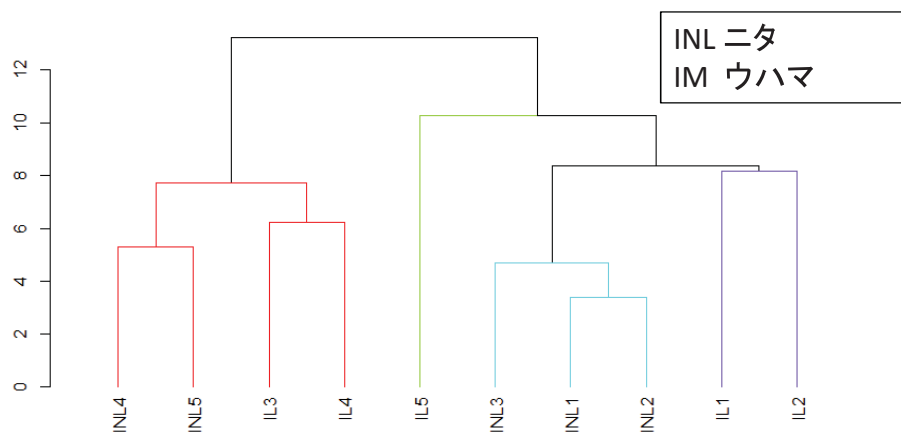
Pb, Pt

ウハマのイソハマグリでは検出限界値以下
ニタでは検出

イソハマグリの肝臓を用いたニタとウハマの比較

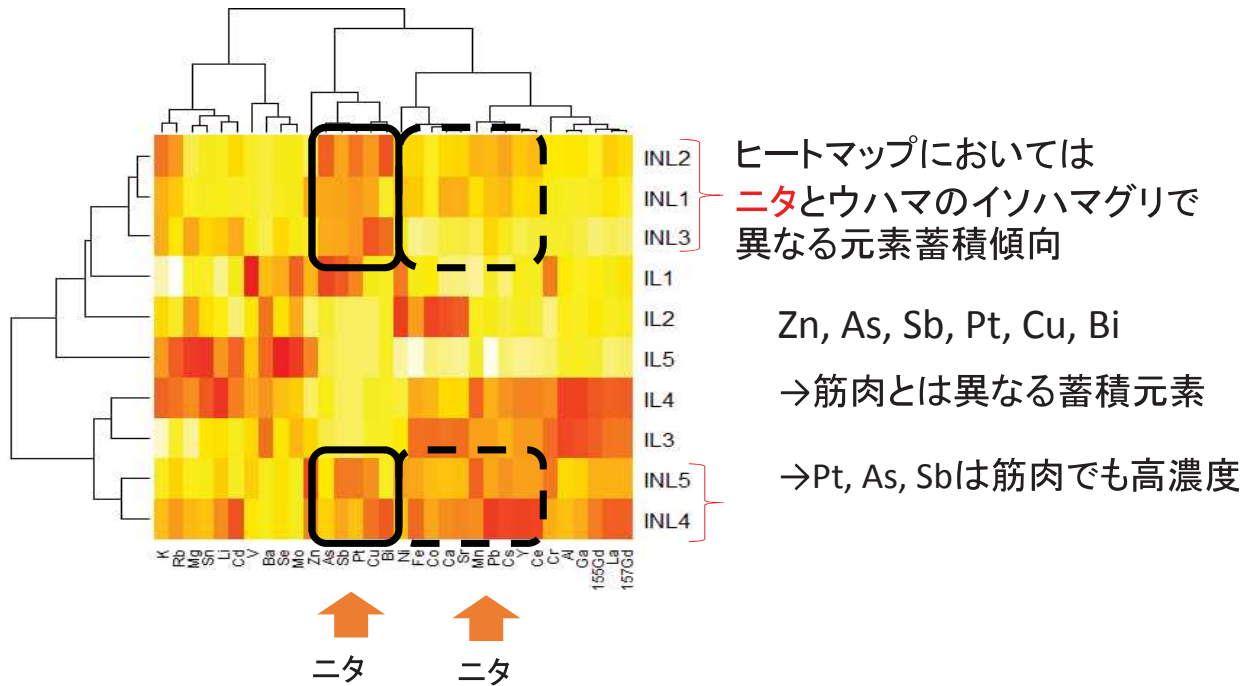
イソハマグリ肝臓:ニタとウハマの比較

類似性プロファイル(SIMPROF分析)

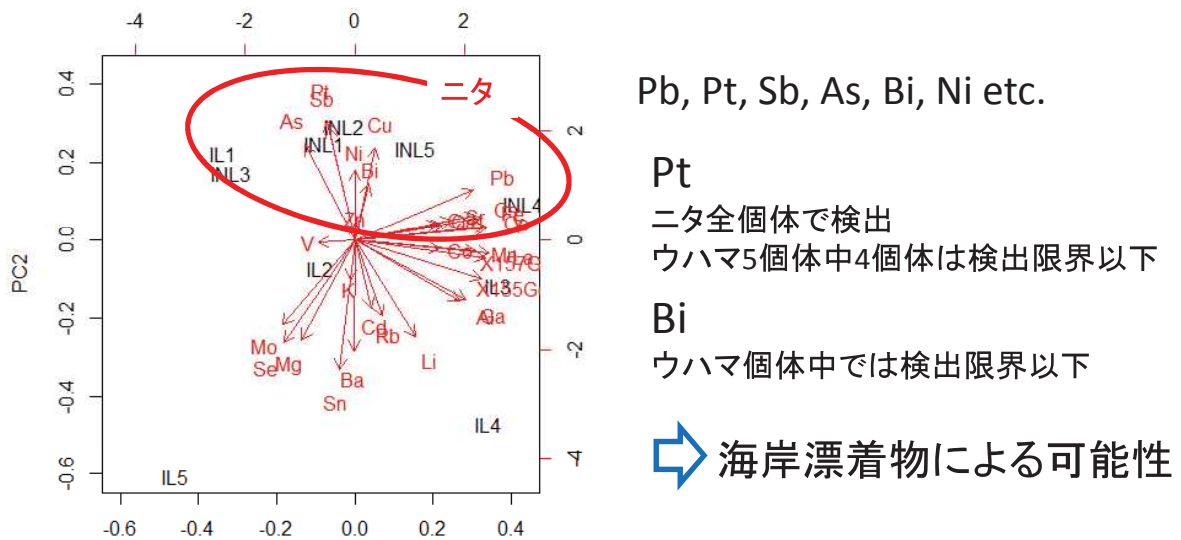


ニタとウハマで明確にグループがわかれず

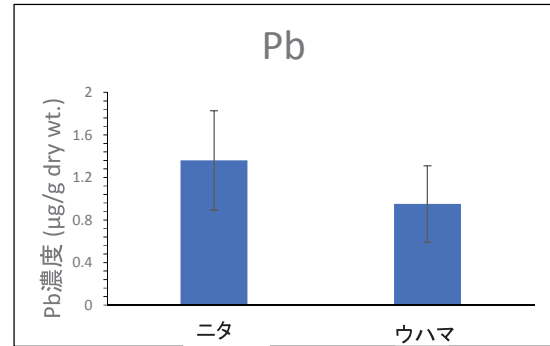
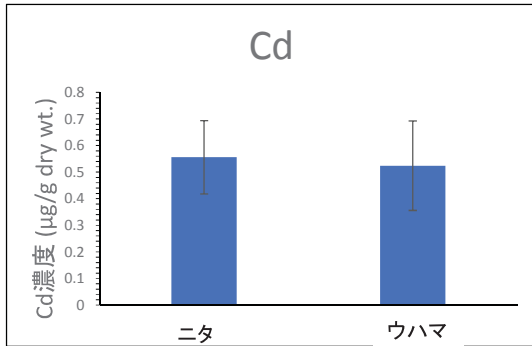
イソハマグリ肝臓:ニタとウハマの比較



イソハマグリ肝臓:ニタとウハマの比較



イソハマグリ肝臓:ニタとウハマの比較



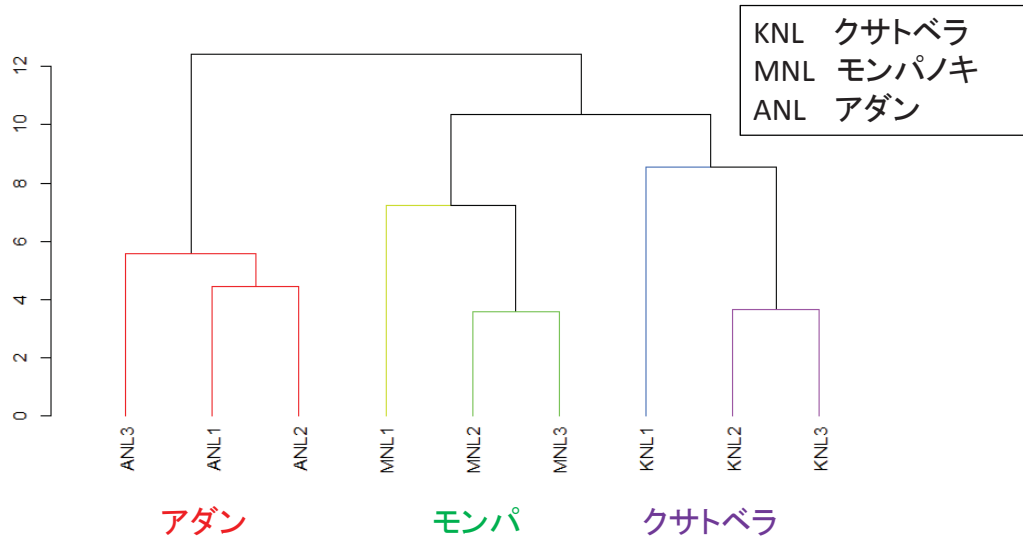
➡ 筋肉と同様にニタのイソハマグリで毒性元素がより高濃度

ニタの植物3種の比較

アダン、モンパノキ、クサトベラ

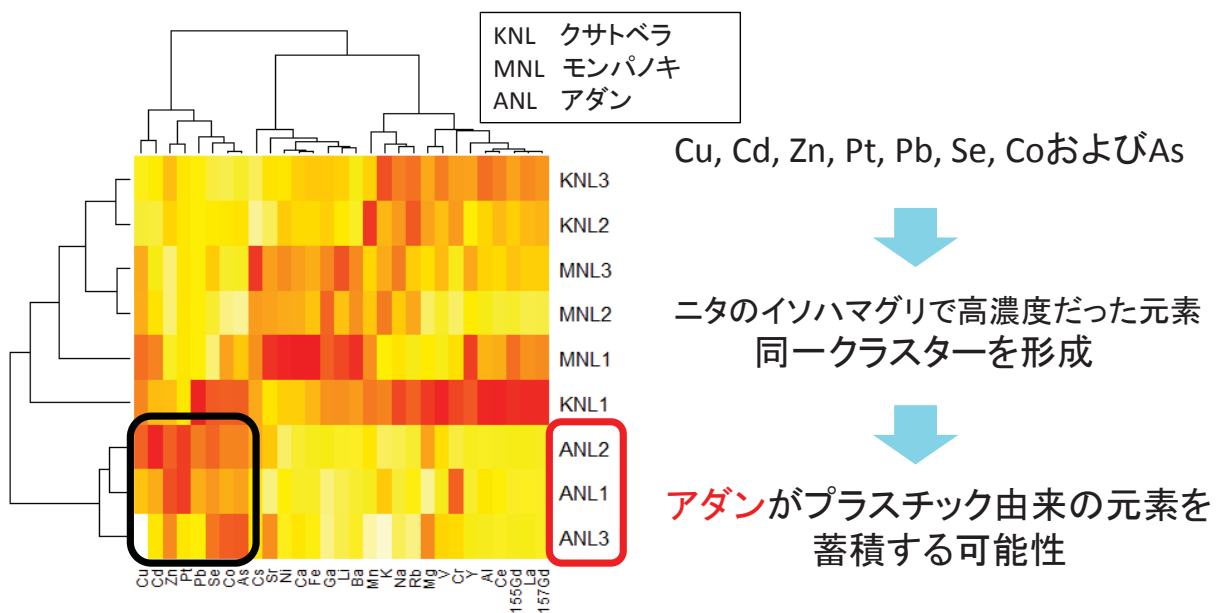
ニタの植物3種

類似性プロファイル(SIMPROF分析)

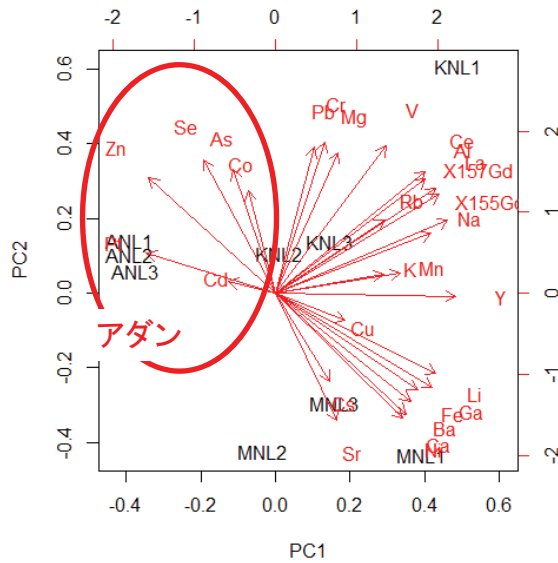


種により明確にグループが分かれる

ニタの植物3種



ニタの植物3種



アダンを特徴づける元素

Pt, Cd, Zn, Se, AsおよびCo

Zn, CdおよびSe

着色顔料に含まれる

Pt

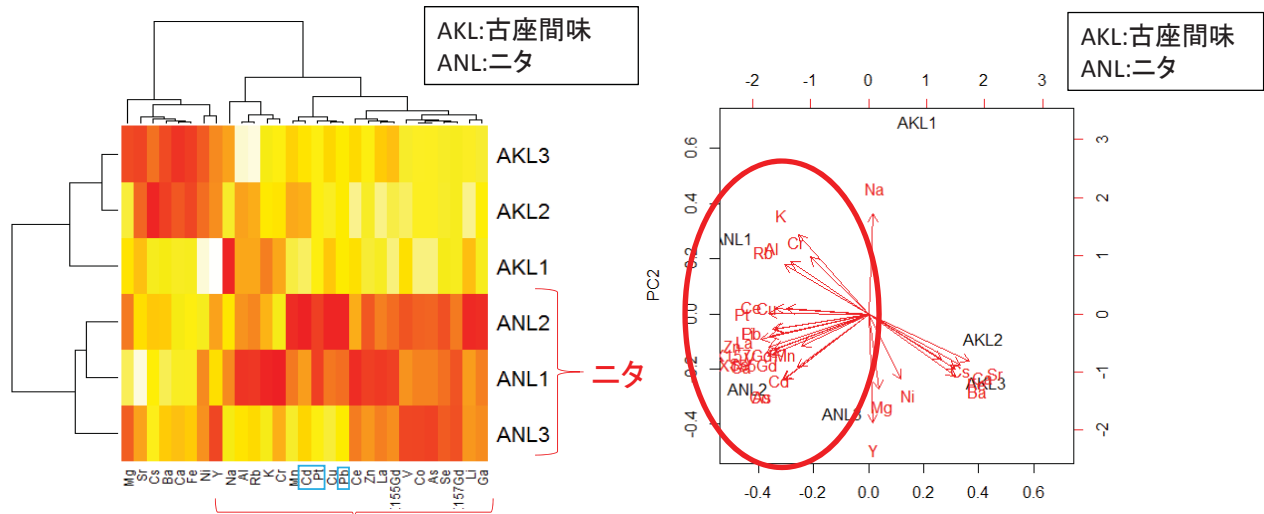
ニタのイソハマグリで高濃度



アダンに着目

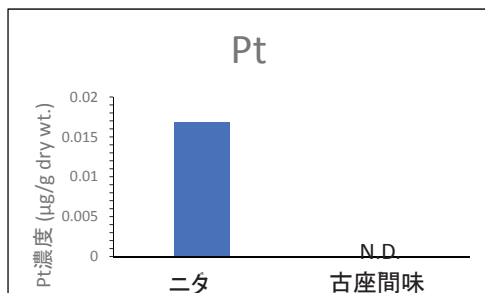
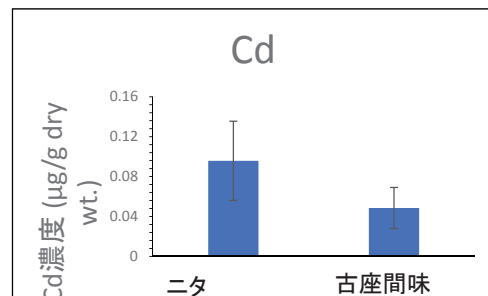
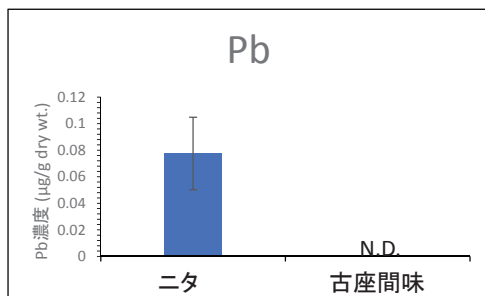
アダンを用いたニタと古座間味の比較

アダンを用いたニタと座間味の比較



➡ Pb, CdおよびPtのような人為由来と考えられる元素が高濃度

アダンを用いたニタと座間味の比較



Pb, Pt

古座間味のアダンでは検出限界値以下
ニタでは検出

➡ イソハマグリの結果と一致

考察(速報)

海岸漂着物の多いニタと、少ない対照地の比較

- ・動物も植物も共通して、**Pb, CdおよびPt濃度が高い**

PbおよびCd: 着色顔料などとしてプラスチックに用いられている影響
五島列島で回収されたプラスチックゴミからも検出(Nakashima et al., 2012)
毒性元素であることから周囲の生態系汚染への懸念

Pt (白金): プラスチック汚染による元素とは考えられていなかったが
ニタのサンプルは共通してPt濃度が高かったことから
今後着目する元素

- ・植物では、今後**アダン**に着目

3種のうち、プラスチック由来と考えられる元素が最も高濃度

考察2(速報)

ニタで高濃度であり、同一クラスターに分類された元素

イソハマグリ筋肉 **Pt, Pb, As, Sb**, Al, Cs, In, Sn

イソハマグリ肝臓 **Pt, Bi, As, Sb, Cu**, Zn

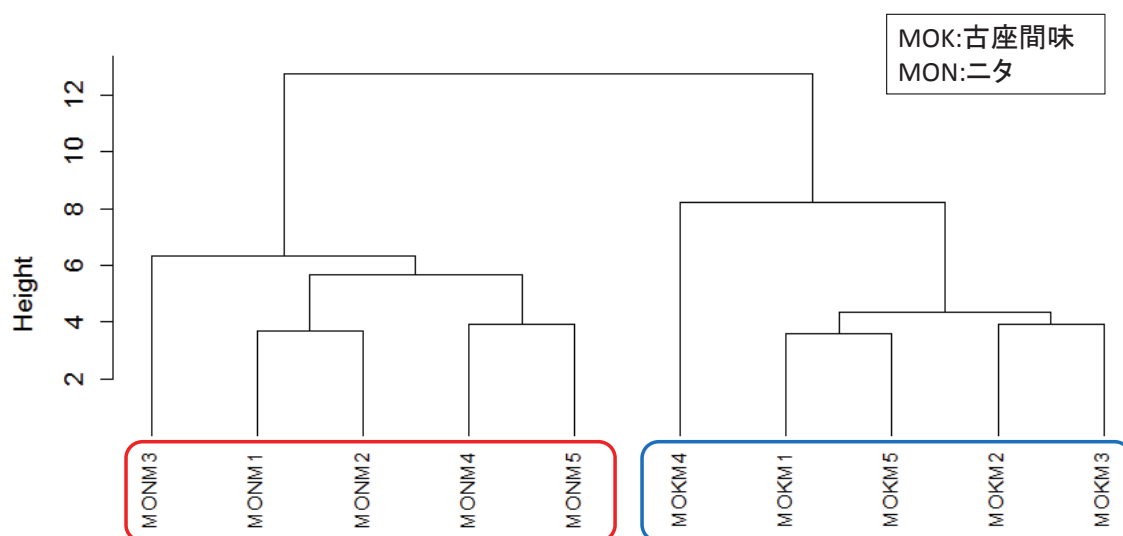
アダン **Pt, Pb, Mn, Cd, Cu**



プラスチックによる元素として今後注目

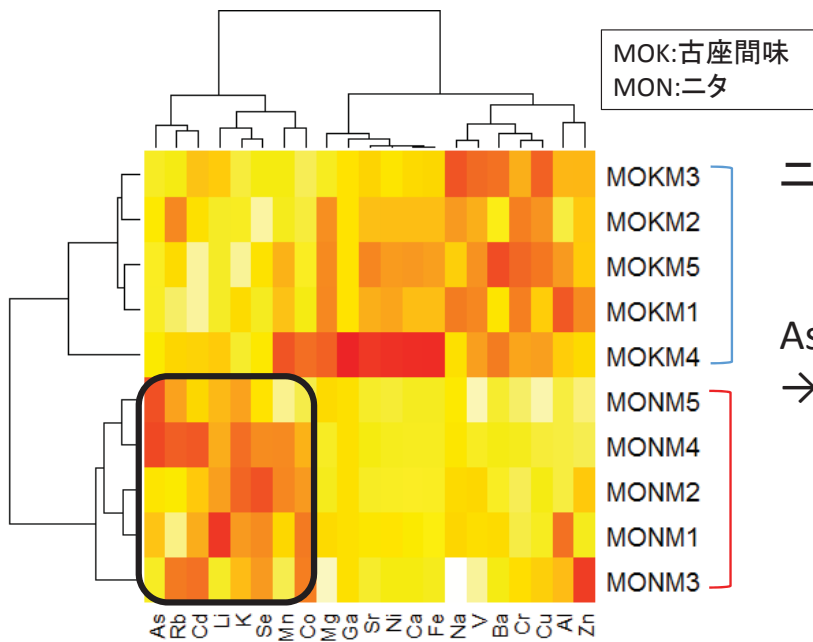
ムラサキオカヤドカリの筋肉を用いた ニタと古座間味の比較

ムラサキオカヤドカリの筋肉を用いたニタと古座間味の比較



➡ ニタと古座間味で明確にグループが分かれる

ムラサキオカヤドカリの筋肉を用いたニタと古座間味の比較



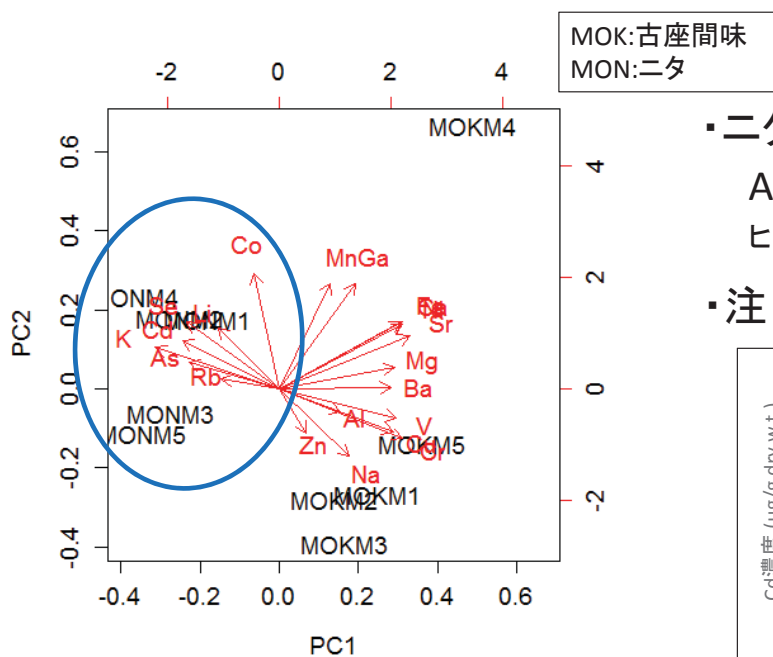
ニタでより高濃度の元素

As, Rb, Cd, Li, K, Se, Mn, Co

AsおよびCd

→イソハマグリ・植物でも高濃度

ムラサキオカヤドカリの筋肉を用いたニタと古座間味の比較

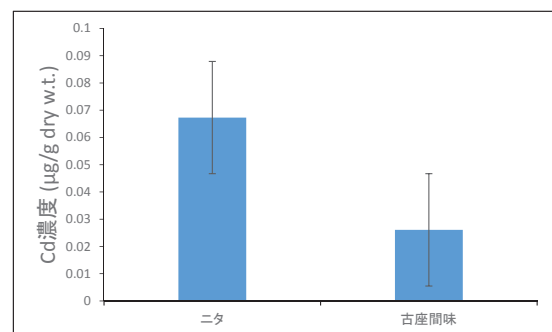


・ニタのヤドカリを特徴づける元素

As, Cd, Co, Rb, Li, K, Se

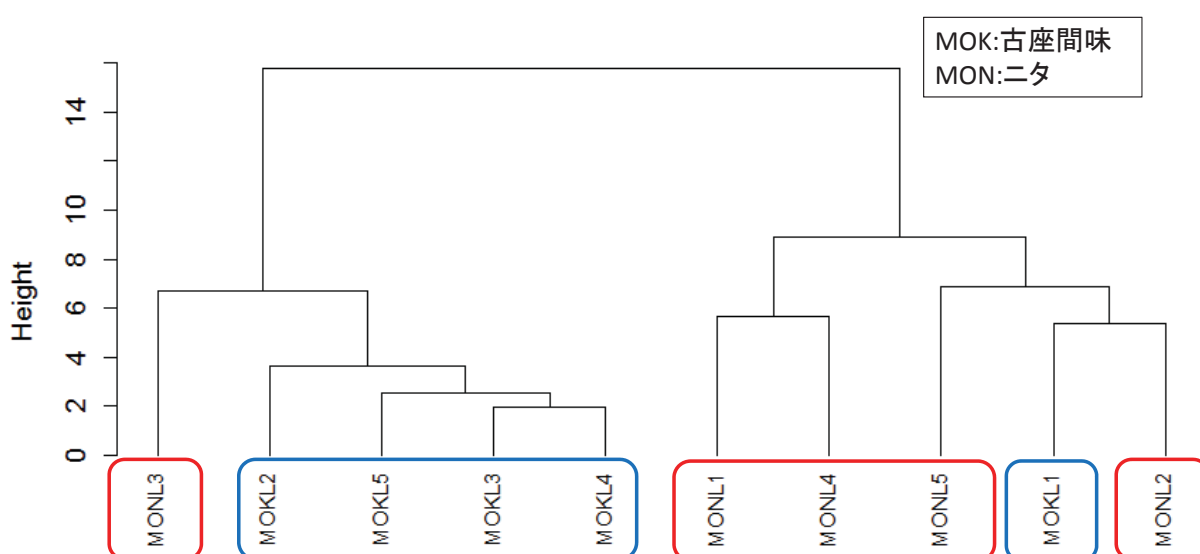
ヒートマップの結果と一致

・注目元素のCd



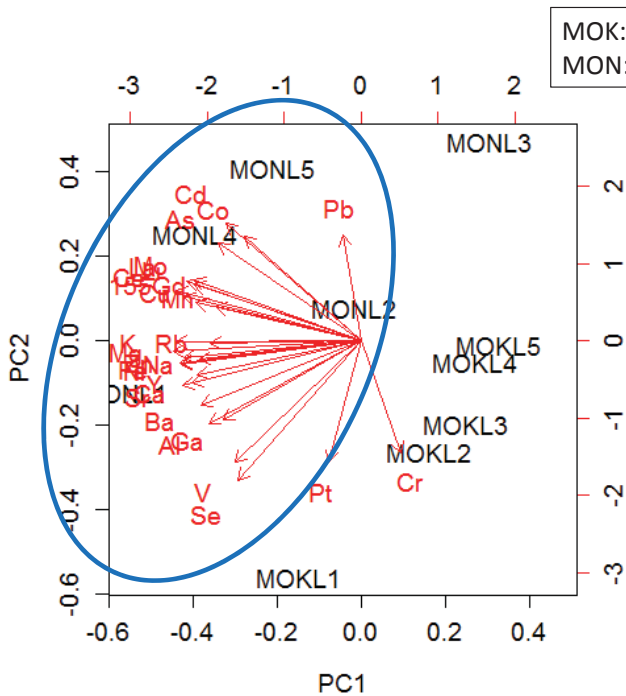
ムラサキオカヤドカリの肝臓を用いた ニタと古座間味の比較

ムラサキオカヤドカリの肝臓を用いたニタと古座間味の比較



ニタと古座間味で明確にグループが分かれず

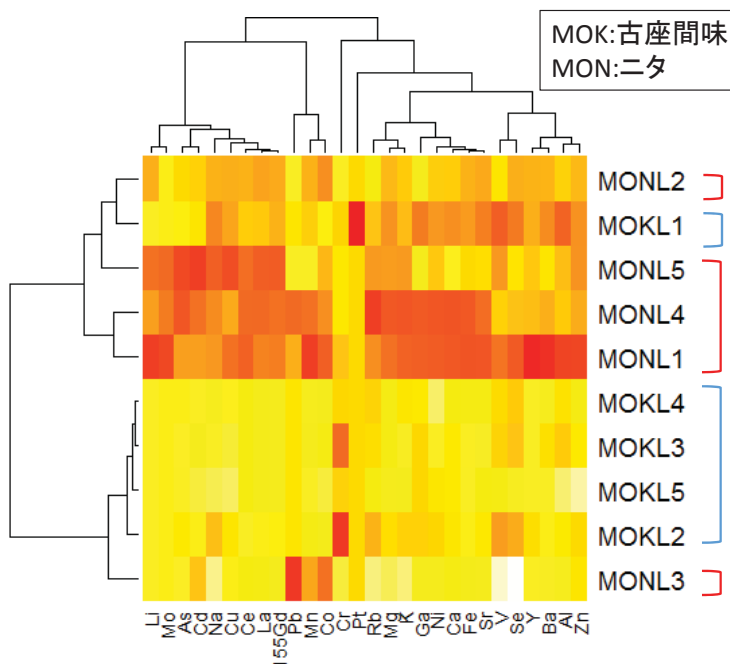
ムラサキオカヤドカリの肝臓を用いたニタと古座間味の比較



- ・ニタで採取された個体は多くの元素で特徴づけられた
- ・PC1でニタの個体と同様に左に位置するMOKL1は古座間味で採取された中で最も大きな個体
- ・クラスター分析で他のニタ個体と同グループにならなかったMONL3も他のニタ個体と同様汚染元素とされるPbで特徴づけられた

7

ムラサキオカヤドカリの肝臓を用いたニタと古座間味の比較

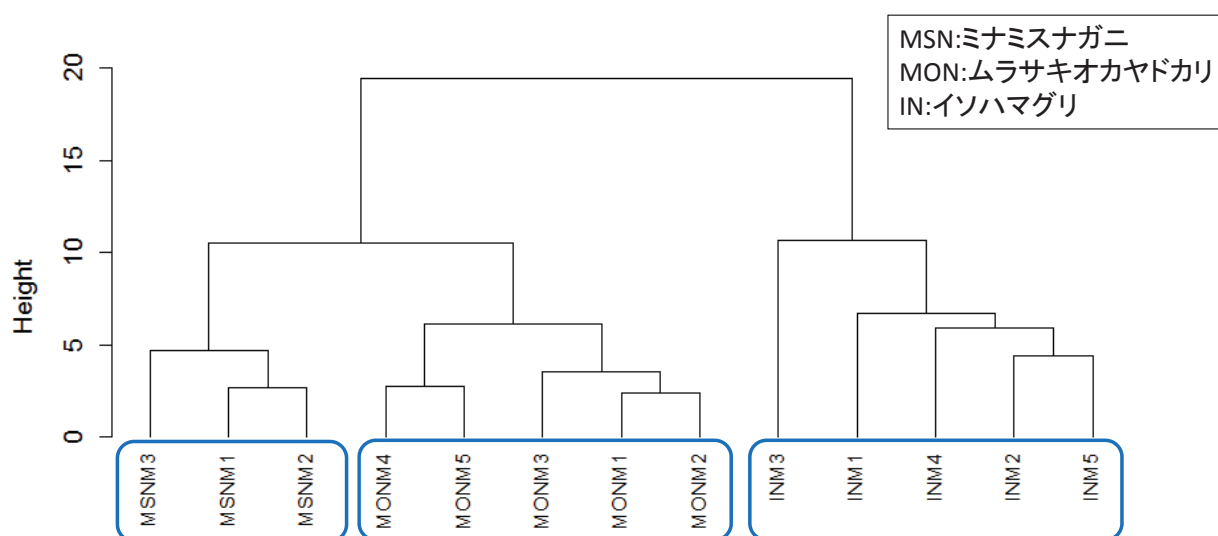


- ・ニタで採取された個体で殆どの元素が高濃度
 - ・採取地でグループが明確に分かれなかった
 - MOKL1: ニタでとれた個体と同様に高濃度古座間味で最も大きい個体
 - MONL3: 同じニタでとれた個体に比べ低濃度ニタで最も小さな個体
- ↓
- 体重・体長による影響が考えられる

8

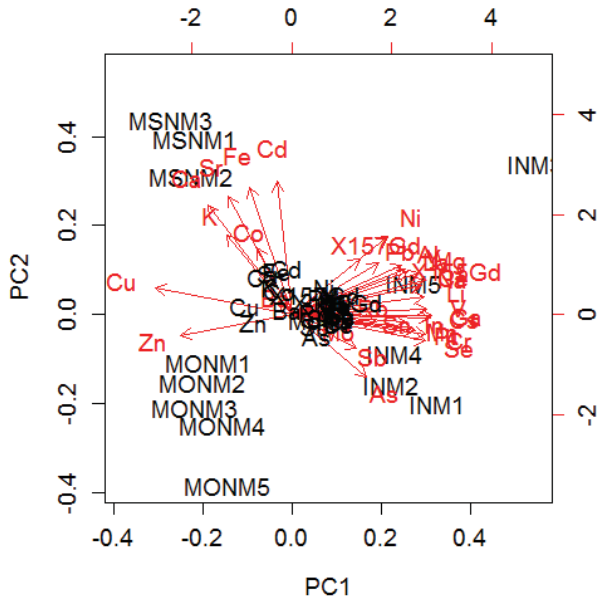
ニタの生物比較(筋肉) イソハマグリ、ムラサキオカヤドカリ、ミナミスナガニ

ヤドカリ, イソハマグリ, ミナミスナガニの比較(筋肉)



種により明確にグループが分かれる

ヤドカリ, イソハマグリ, ミナミスナガニの比較(筋肉)



MSN:ミナミスナガニ
MON:ムラサキオカヤドカリ
IN:イソハマグリ

3種を比較すると

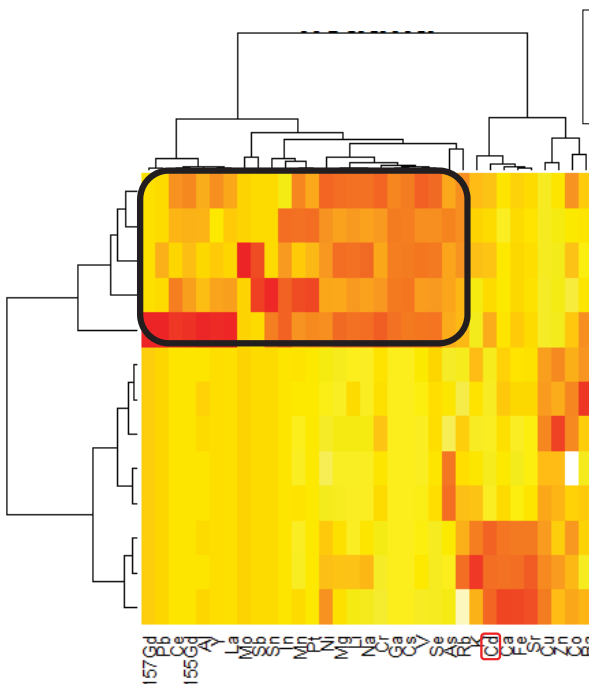
ミナミスナガニとムラサキオカヤドカリに対して
イソハマグリは大きく異なる蓄積特性

ミナミスナガニ: Ca, K, Co, FeおよびCd

ムラサキオカヤドカリ: Cu, Zn

イソハマグリ: その他多くの元素で特徴づけられる

ヤドカリ, イソハマグリ, ミナミスナガニの比較(筋肉)



MSN:ミナミスナガニ
MON:ムラサキオカヤドカリ
IN:イソハマグリ

Cdはミナミスナガニで最も高濃度
甲殻類はCdを蓄積

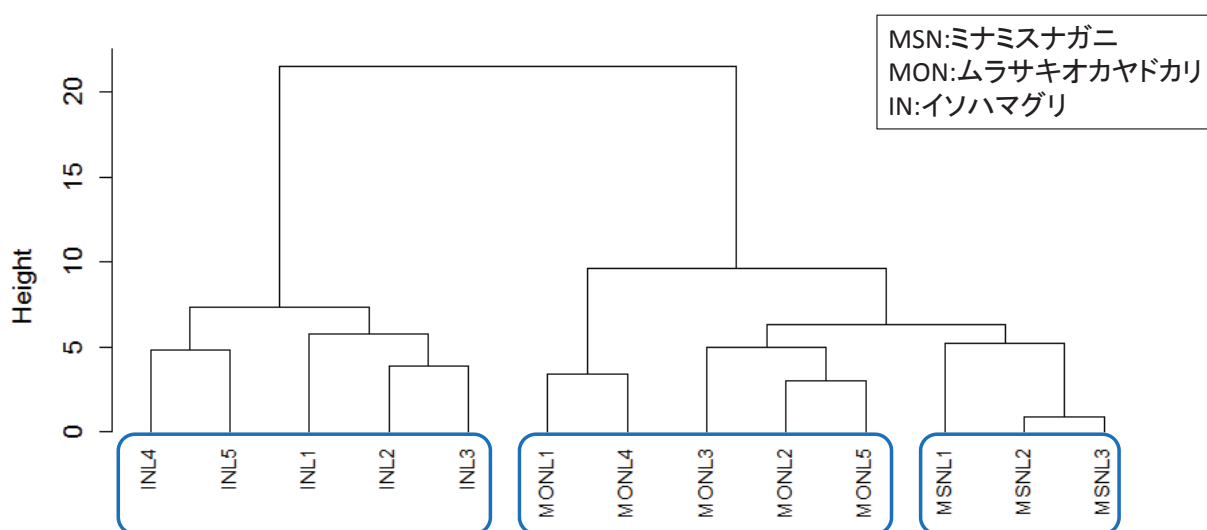
Ga, Y, Mo, In, Sn, Sb, Cs, Gd, PtおよびPb
イソハマグリで検出されたが
ヤドカリ, カニでは検出限界値以下



多くの元素がイソハマグリで高濃度

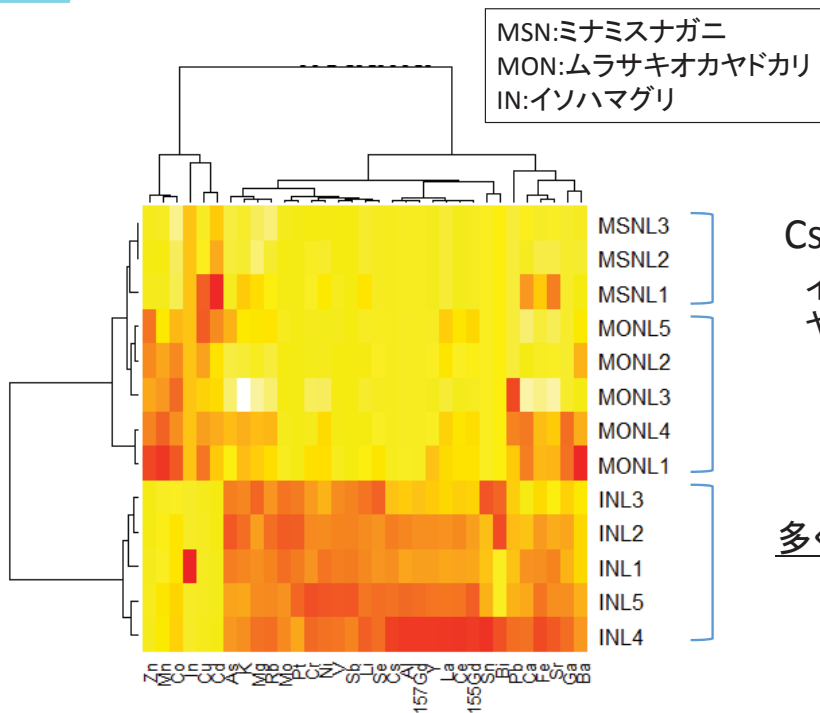
ニタの生物比較(肝臓) イソハマグリ、ムラサキオカヤドカリ、ミナミスナガニ

ヤドカリ, イソハマグリ, ミナミスナガニの比較(肝臓)



種により明確にグループが分かれる

ヤドカリ, イソハマグリ, ミナミスナガニの比較(肝臓)



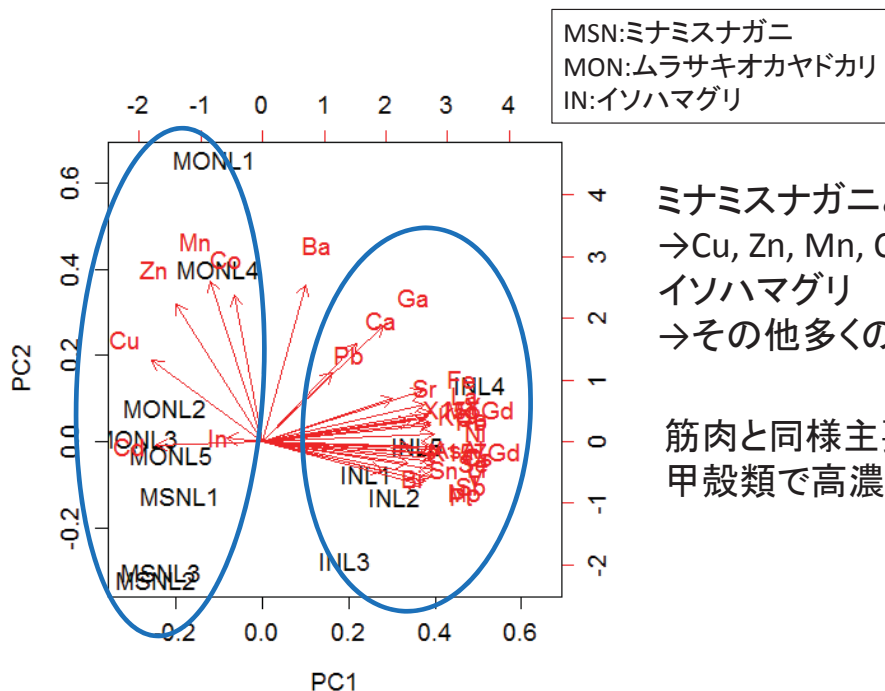
Cs, Sb, Sn, In, Gd, Pt, Bi, Pb
イソハマグリで検出されたが
ヤドカリ, カニでは検出限界値以下



筋肉組織と同様に
多くの元素がイソハマグリで高濃度

15

ヤドカリ, イソハマグリ, ミナミスナガニの比較(肝臓)



ミナミスナガニとムラサキオカヤドカリ
→ Cu, Zn, Mn, Co, Cd, In
イソハマグリ
→ その他多くの元素で特徴づけられる

筋肉と同様主要汚染元素であるCdは
甲殻類で高濃度

16

砂

砂

ID	サンプル	採取地	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
SC	砂	コントロール	1.12	1950	9000	193	246	131000	3.31	4.51	13.5	6980	2.93	30.7
SN	砂	ニタ	0.883	2650	9860	79.5	297	151000	1.33	3.77	7.95	8240	3.43	36.7
			Cu	Zn	Ga	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	In	Sn
			N.D.	N.D.	0.158	10.6	1.13	1.4	4310	2.84	N.D.	0.293	N.D.	N.D.
			N.D.	N.D.	N.D.	11.4	0.957	0.828	4720	0.981	N.D.	0.266	N.D.	N.D.
			Sb	Cs	Ba	La	Ce	Gd155	Gd157	Pt	Tl	Pb	Bi	
			N.D.	0.0833	6.71	6.69	9.1	2.91	1.29	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
			N.D.	N.D.	9.87	0.63	0.897	0.275	0.168	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	

*単位は $\mu\text{g/g}$

- ・ニタで高濃度 : Na, Mg, K, Ca, Fe, Co, Ni, As, SrおよびBa
自然由来と考えられる元素が多い
- ・動物・植物で注目されたCdはコントロール値の方が高く
Ptは両地点で検出限界以下

⇒砂への重金属漏出は少ない?

Enrichment Factor

- 人為起源による汚染の指標
- 右式で計算され汚染程度の評価に用いる
- 自然界値として浅見(2010)を用いた
- 基準としてFeを用いた
本来はAlを用いるが(環境中のAl存在量が多いため)
今回Alの値が低く平均土壌の濃度と明らかにかけ離れているためFeを用いた
- 参考程度

EF(Enrichment Factor)

$$EF = \frac{[M]_{\text{sample}}/[Al]_{\text{sample}}}{[M]_{\text{reference}}/[Al]_{\text{reference}}}$$

(Sutherland, 2000; 浅見, 2010)

EF<2: 自然環境レベル

2<EF<5: 緩やかな汚染

5<EF<20: 明らかな汚染

20<EF<40: 強い汚染

40<EF: 非常に強い汚染

19

自然界値、ニタ試料濃度およびニタ試料EF値

	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	V
ニタ試料濃度	0.883	2650	9860	79.5	297	151000	1.33
自然界値濃度	26	7300	7200	101000	9100	6400	170
ニタ試料EF値	0.218	2.33	8.8	0.00506	0.21	152	0.0503

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	As	Rb
ニタ試料濃度	3.77	7.95	8240	3.43	36.7	11.4	0.828
自然界値濃度	56	930	53000	15	24	6.82	61
ニタ試料EF値	0.433	0.055	1	1.47	9.84	10.8	0.0873

	Sr	Cd	Ba	La	Ce	Gd155	Gd157
ニタ試料濃度	4720	0.266	9.87	0.63	0.897	0.275	0.168
自然界値濃度	98	0.295	310	21	47	4.2	4.2
ニタ試料EF値	310	5.8	0.205	0.193	0.123	0.421	0.257

NiおよびAs

- 比較的高いEF値
- Asはイソハマグリや植物でも高濃度

CaおよびSr

- 両元素とも海水で多い元素
⇒ 汚染ではなく海水の影響の可能性

20

