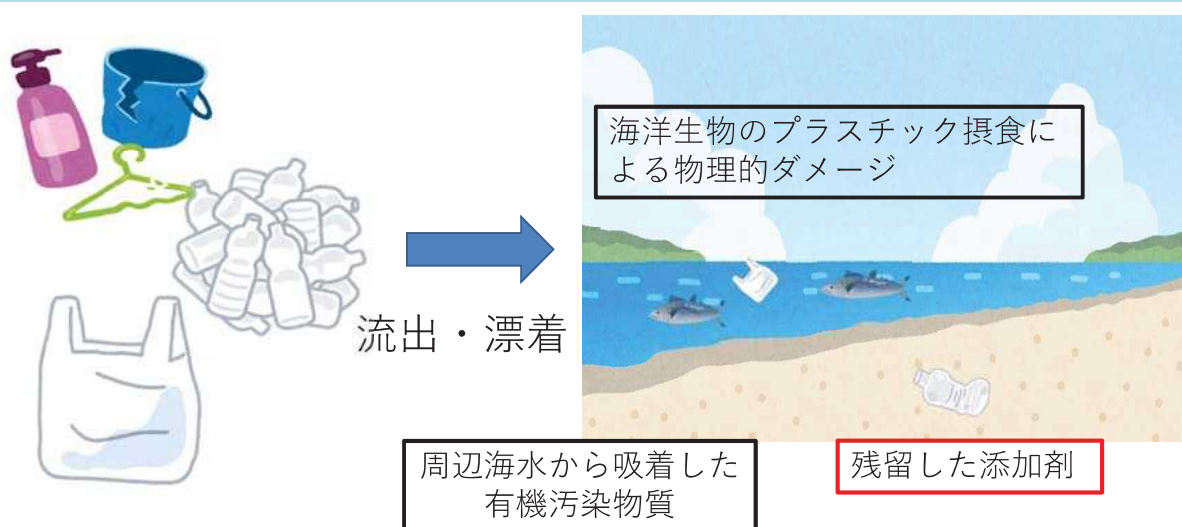


沖縄海洋生物へのプラスチック経由の有害化学物質の曝露と蓄積

東京農工大学農学部 環境資源科学科
高田秀重、水川薫子、田中菜々

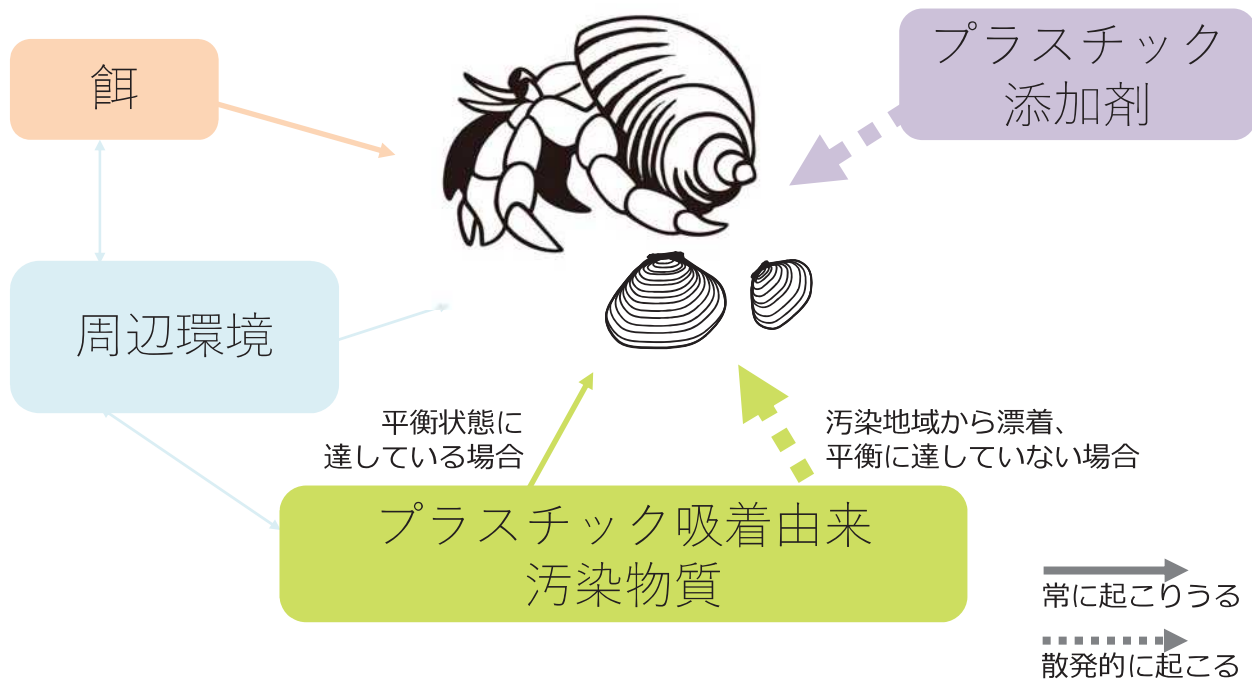
環境中におけるプラスチック



- ハシボソミズナギドリの脂肪と胃の中のプラスチックから添加剤成分が検出(Tanaka et al.,2013)
- 非都市域のプラスチックごみから散発的に高濃度の添加剤成分が検出(Hirai et al.,2011)

→海岸生物の添加剤由来の汚染に注目

離島の海岸生物における化学物質の生物濃縮プロセス

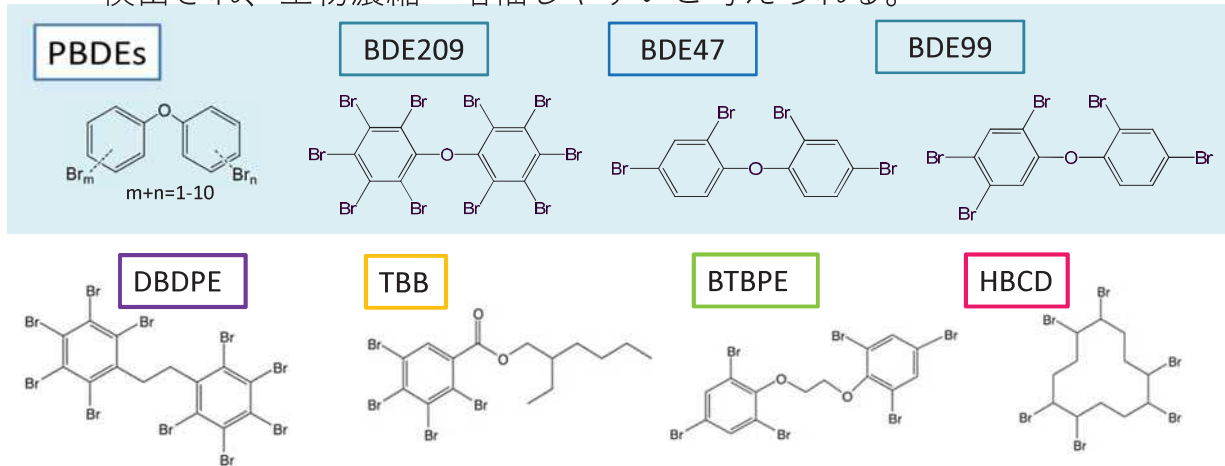


目的

プラスチックが汚染曝露源として
生物にどの程度寄与しているか

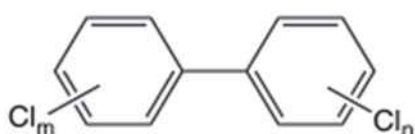
対象成分 吸着・添加剤由来 臭素系難燃剤

- 高臭素PBDEs,DBDPE,TBB,BTBPE,HBCDは添加剤由来の可能性が高い。
- BDE209,DBDPEは生物増幅性が低いため、直接プラスチックを摂食したことが示唆される。
- 低臭素PBDEsは生物中・水試料(溶存態)からはBDE47,99などが多く検出され、生物濃縮・増幅しやすいと考えられる。



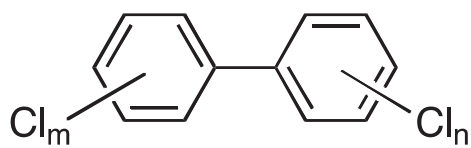
対象成分 吸着由来 PCBs

- 絶縁油等の工業製品に利用されていた。
- 残留性，生物蓄積性，生物毒性，長距離移動性が高く，POPsに指定されている。規制後も環境中で多く検出。
- 海水中のプラスチックに吸着し，遠隔地まで運ばれる。

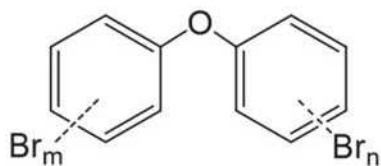


38種類の同族異性体が対象

PCBs・PBDEsの特徴

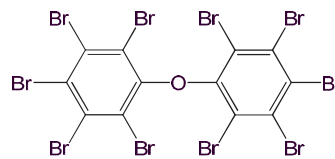


$$m+n=1-10$$

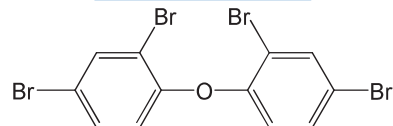


$$m+n=1-10$$

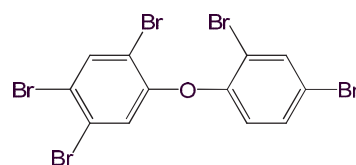
BDE209



BDE47



BDE99



塩素・臭素の置換位置・数によって209種類の同族異性体を持つ

サンプリング地点 2019年度 座間味島



2019年9月27-28日



- ★ニタ海岸
- (★古座間味ビーチ)
- ★ウハマ

ムラサキオカヤドカリ、
イソハマグリ、
ツノメガニなど



サンプリング地点 2019年度 西表島

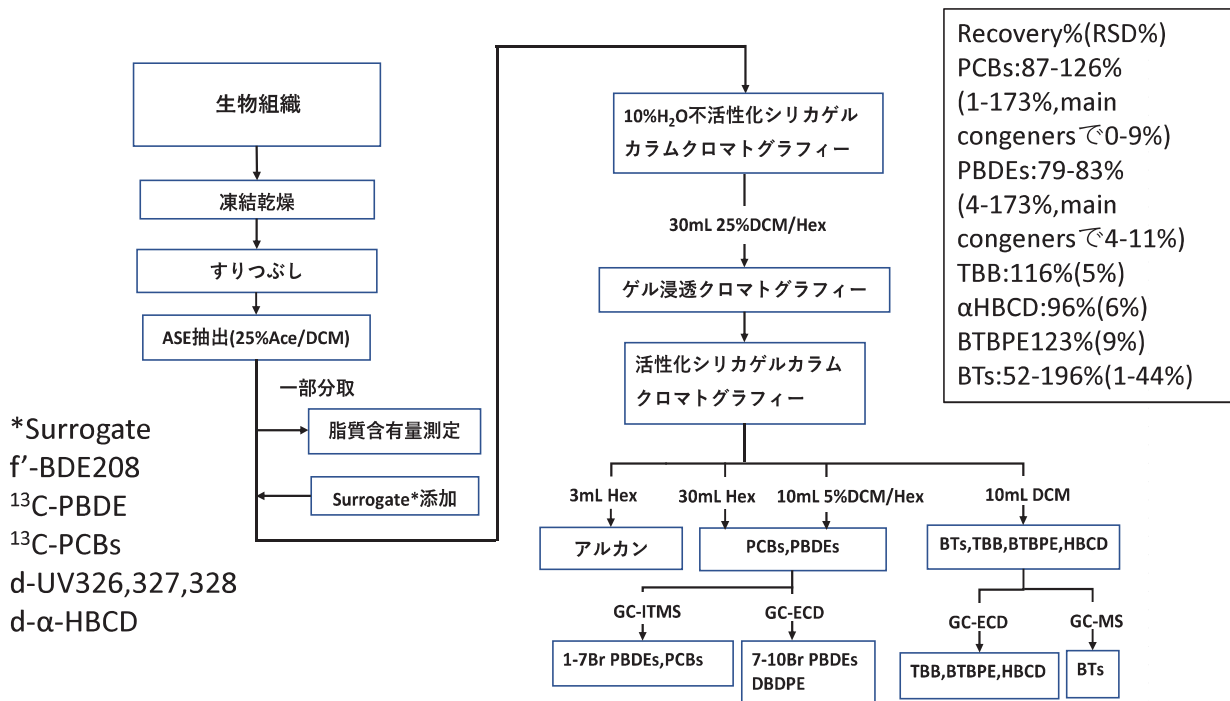
2019年10月20-23日

- ★ノバルザキ西
- ☆ハエミダ



オオナキオカヤドカリ、
イソハマグリ、

分析方法



*Surrogate
f'-BDE208
¹³C-PBDE
¹³C-PCBs
d-UV326,327,328
d-α-HBCD

blankの3倍以下を定量限界以下とし

サンプリング地点 2019年度 西表島

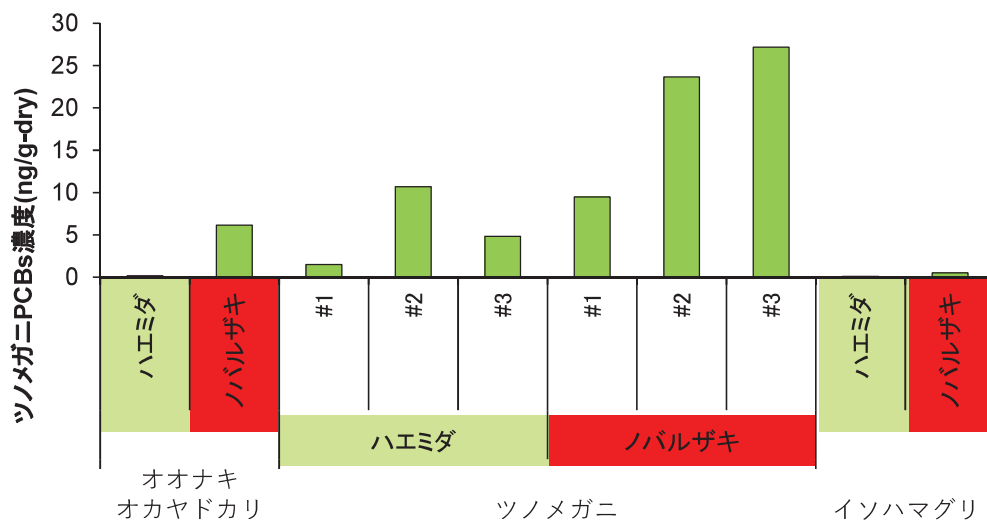
2019年10月20-23日

- ★野原崎西(ノバルザキ西)
- ☆南風見田(ハエミダ)



イソハマグリ 30個体1分析ずつ
ツノメガニ n=3ずつ
オオナキオカヤドカリ n=1ずつ

2019西表 PCBs濃度

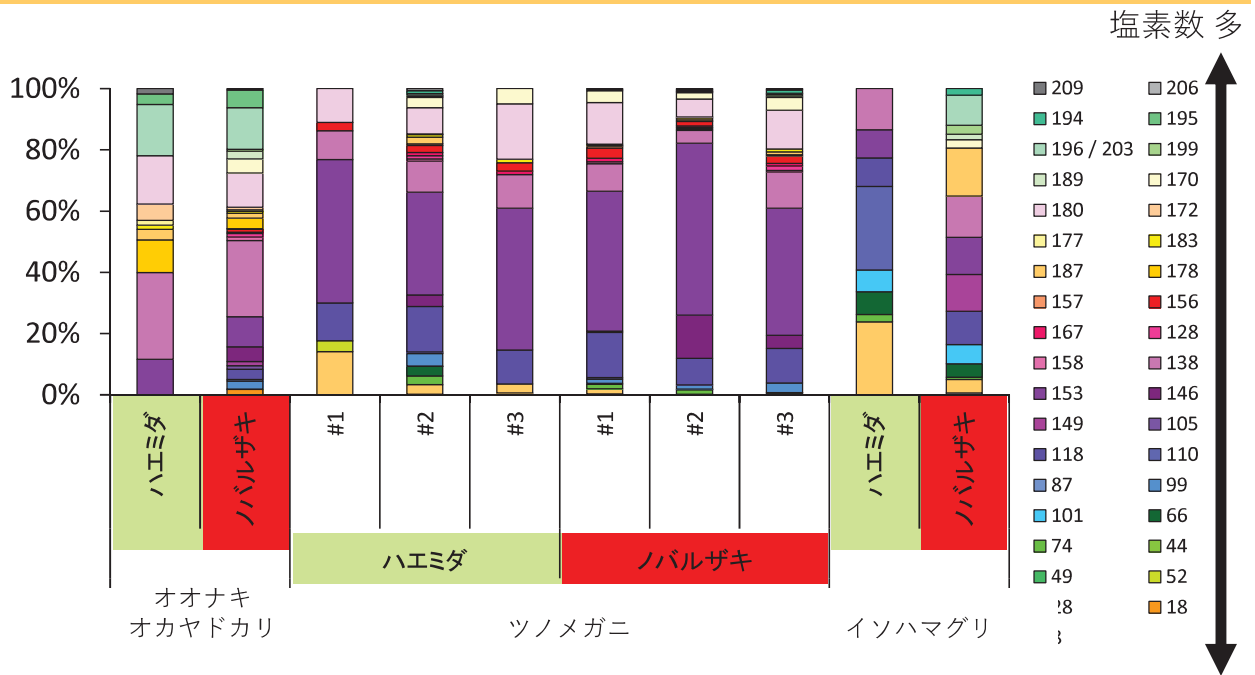


オオナキ：ノバルザキで濃度が高い

ツノメガニ：野原崎西の方がやや高濃度(有意差なし)

イソハマグリ：野原崎西の方がやや濃度は高いが、どちらも低濃度

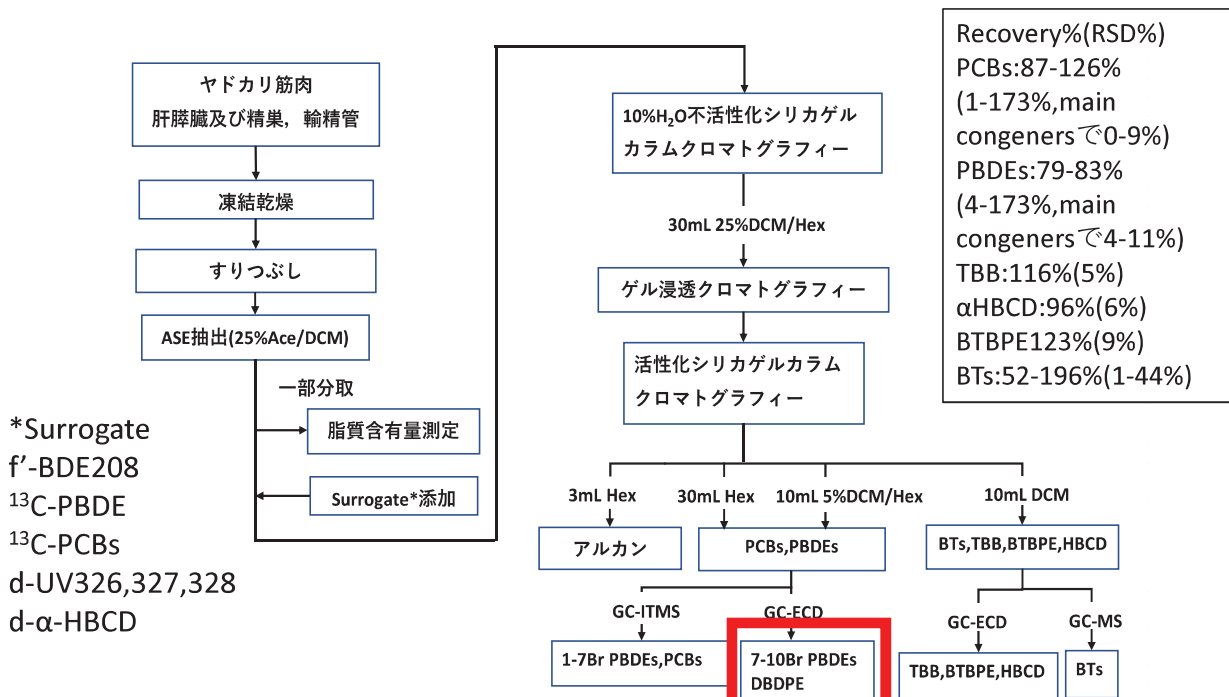
2019西表 PCBs組成



オオナキ両地点、イソハマグリ(ノバルザキ):
8塩素PCBsが多い→生物には珍しい組成

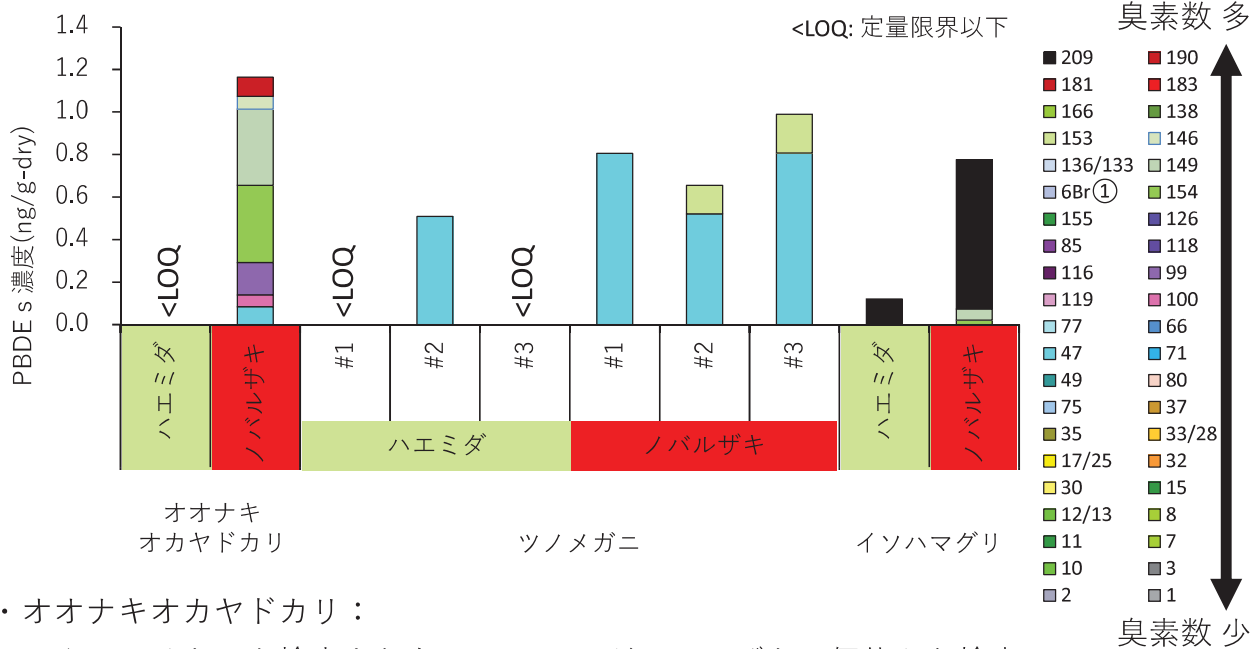
ツノメガニ: 組成に地点間の傾向は認められない

分析方法



妨害ピークまたはコンタミネーションにより
7-9Brを同定・定量できず

2019西表 PBDEs濃度



- ・オオナキオカヤドカリ：
ニタムラサキでも検出されたBDE146, 149がノバルザキの個体から検出
- ・ツノメガニ：生物増幅経由と思われるBDE47が検出、ただし濃度は低い
- ・イソハマグリ：ノバルザキの方がBDE209の検出量が多い
- ・低臭素用の分析にて、ノバルザキオオナキ/ツノメからBDE179のピーク確認

サンプリング地点 2019年度 座間味島



2019年9月27-28日

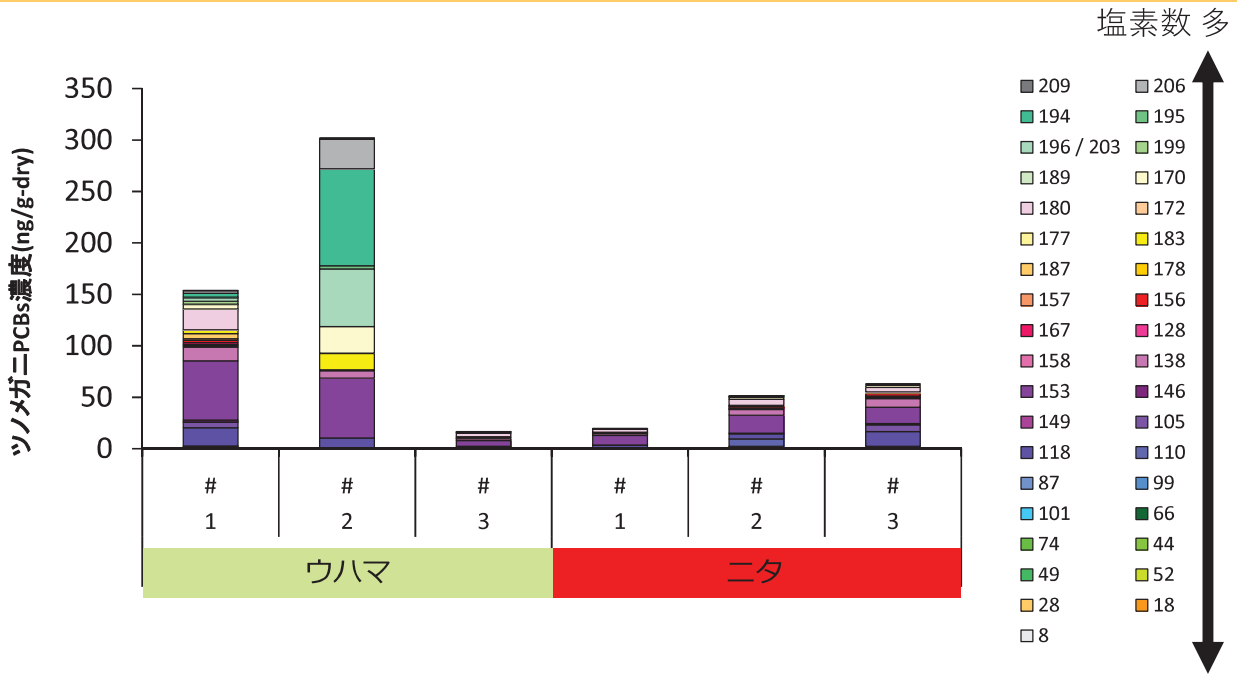


- ★ニタ海岸
- (★)古座間味ビーチ
- ★ウハマ

ツノメガニ(n=3ずつ)

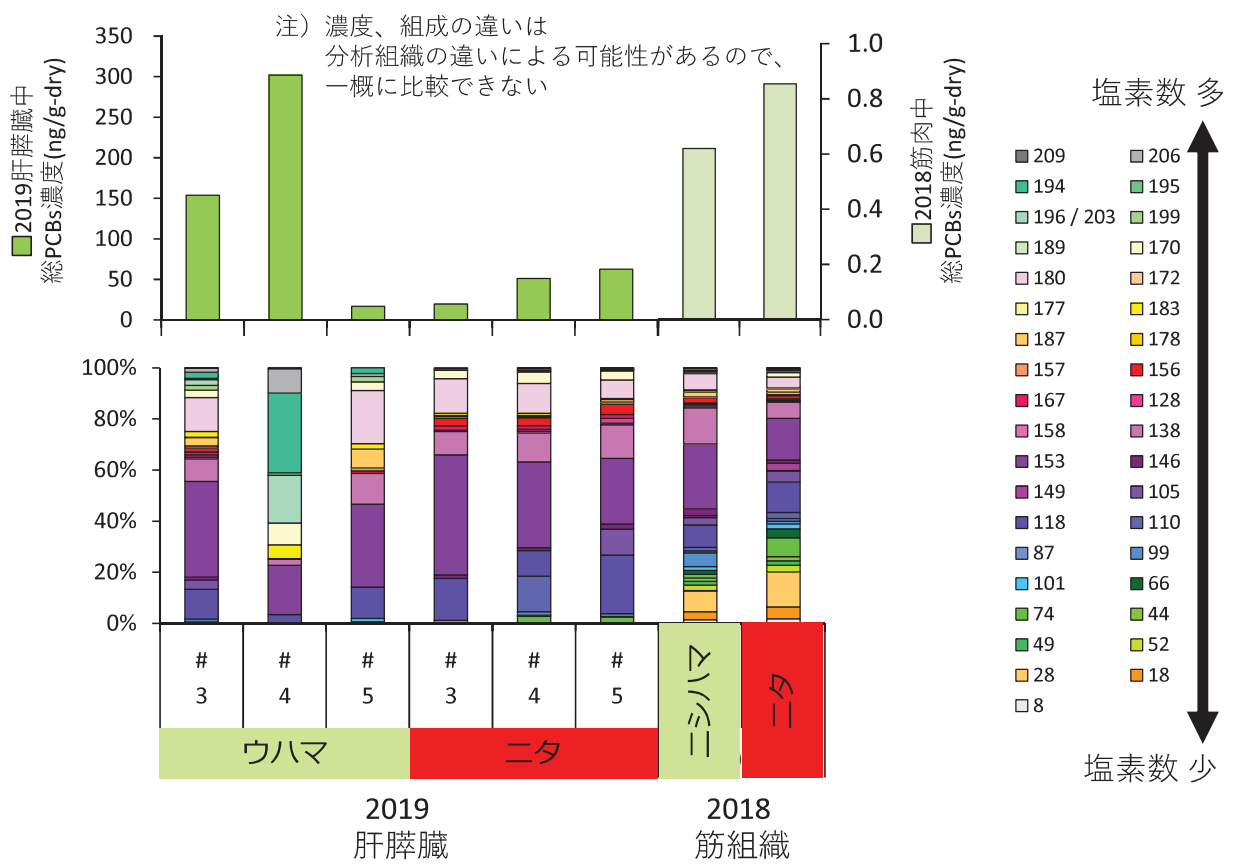


2019座間味 ツノメガニPCBs濃度

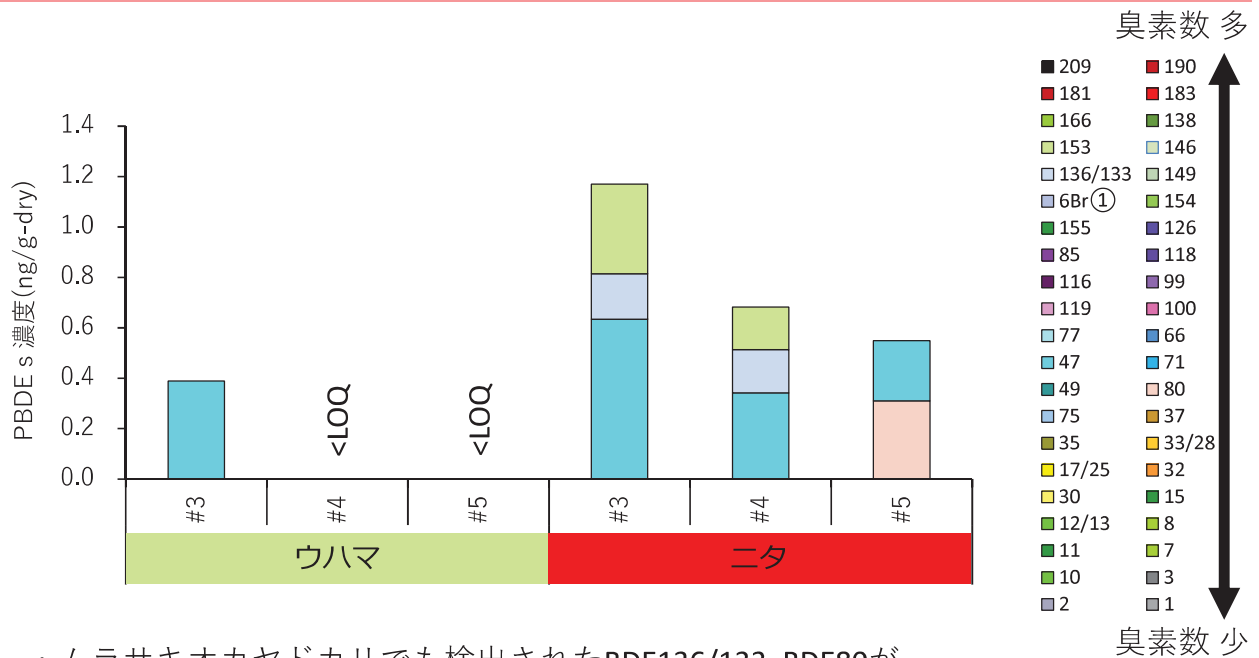


- ・ウハマのツノメガニの方がニタよりもPCBs濃度が高かった
- ・昨年度分析した阿嘉島(ニシハマ)のツノメガニもニタと同程度の濃度であった
- ・ウハマ#4で8塩素PCBsが多く検出されているが、生物中では珍しい組成

2018年度分析ツノメガニPCBsとの比較



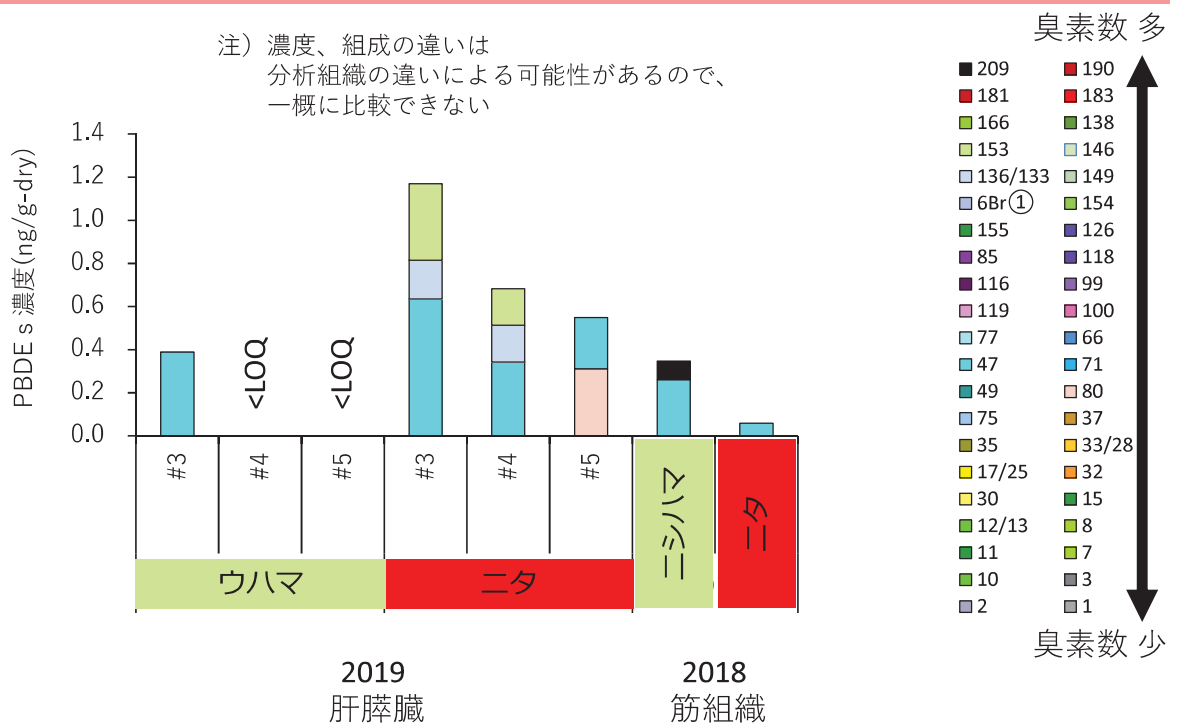
2019座間味 ツノメガニPBDEs濃度



- ・ムラサキオカヤドカリでも検出されたBDE136/133, BDE80がニタのツノメガイ中から微量に検出
- ・ウハマのツノメガニからは生物濃縮由来と思われるBDE47が1個体のみ検出

<LOQ: 定量限界以下

2019座間味 ツノメガニPBDEs濃度

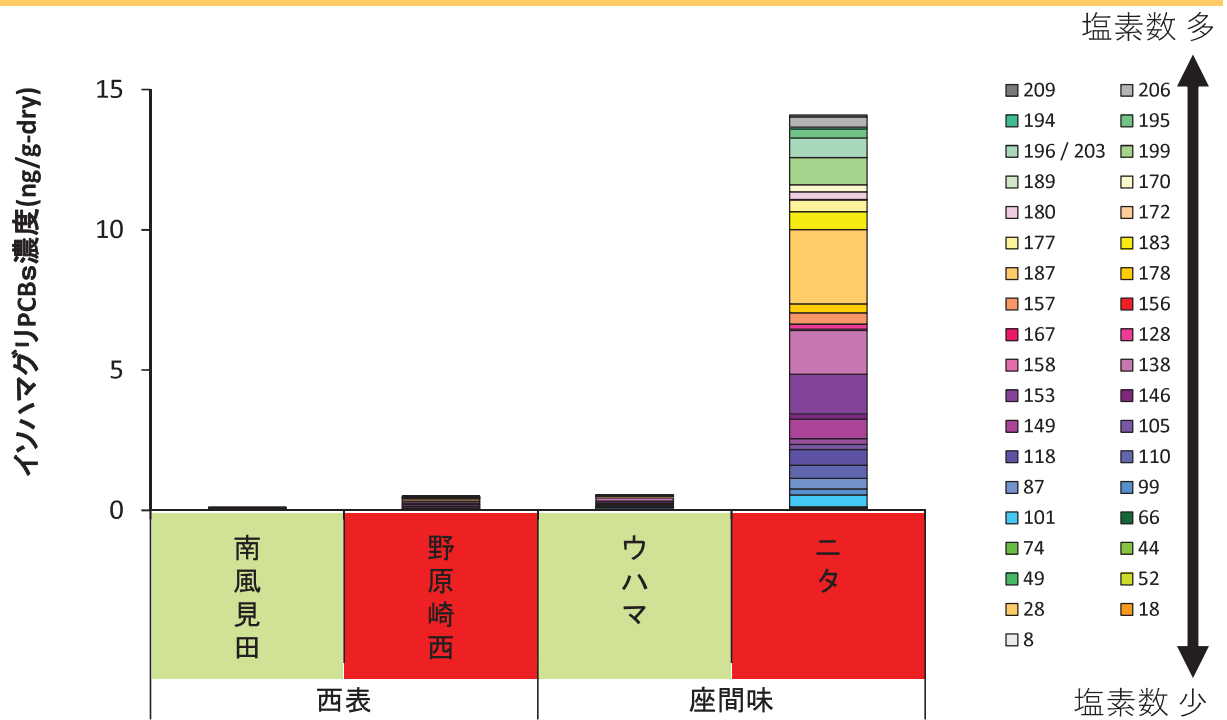


- ・肝臓と筋組織の濃度差が、PCBsほどないことが特徴。

<LOQ: 定量限界以下

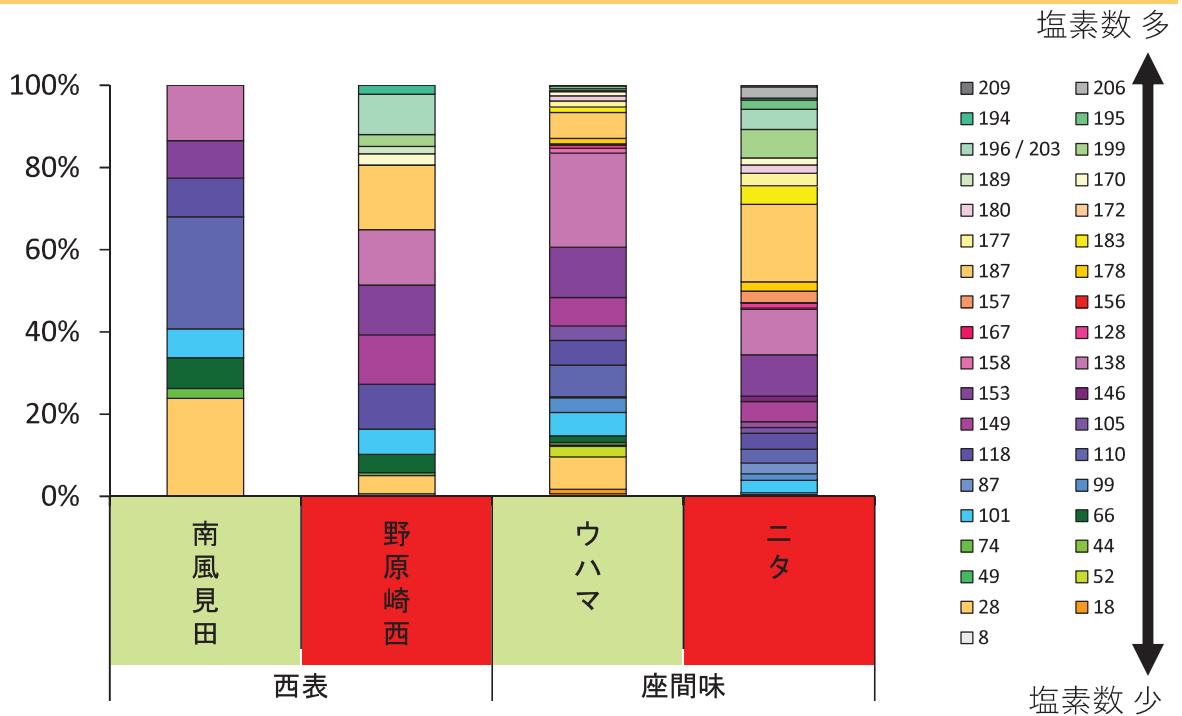
座間味と西表の比較

イソハマグリPCBs濃度 西表と座間味の比較



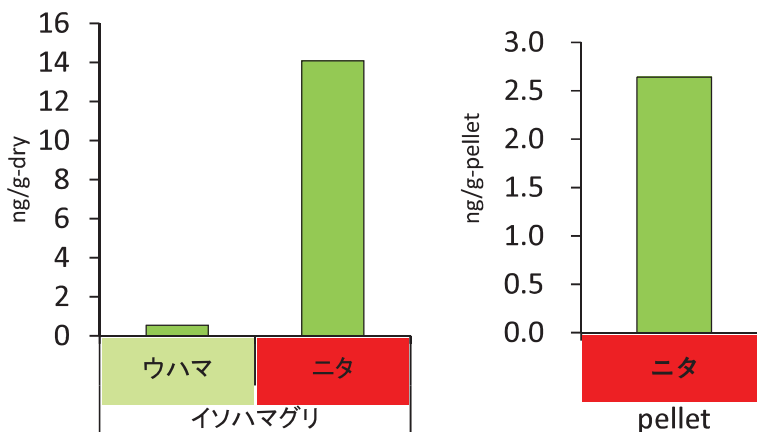
- ・ 西表両地点、座間味ウハマは同程度の濃度
- ・ 2018年座間味ニタのPCBs濃度の高さが際立つ結果に

イソハマグリPCBs組成 西表と座間味の比較



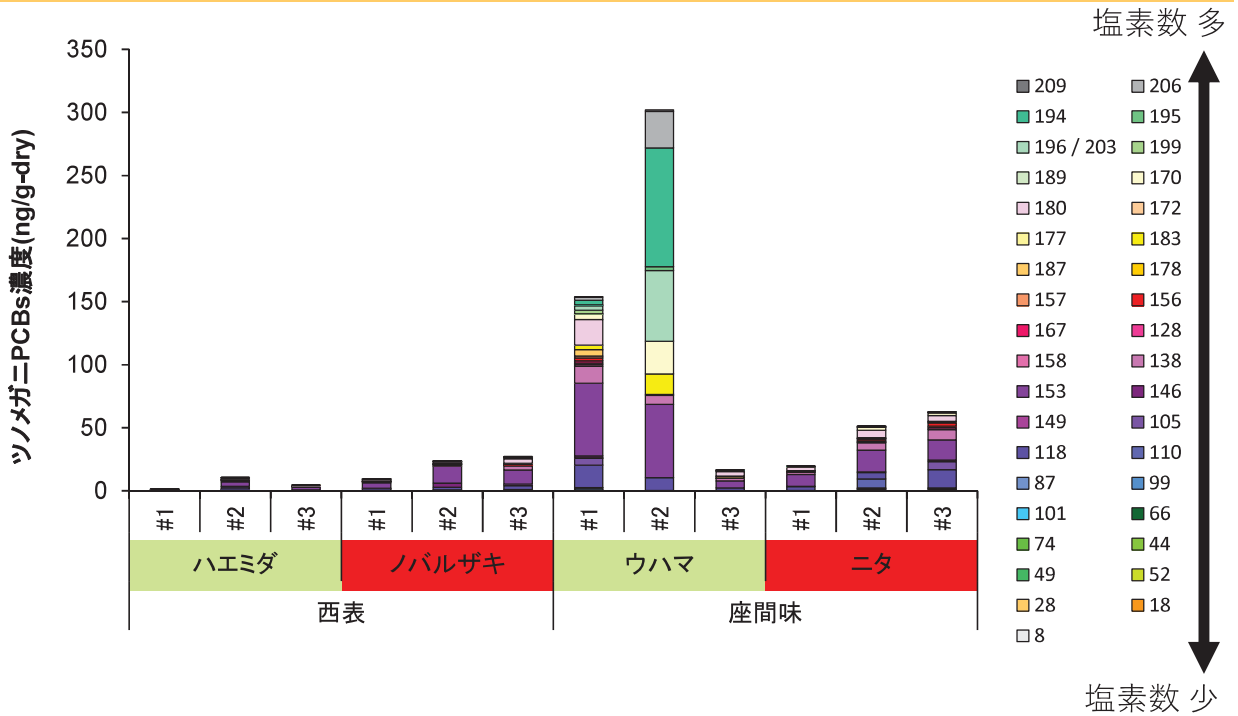
- ・ 野原崎西、ニタ共に、プラスチック漂着の多い海岸において高塩素PCBsの割合が高い
→プラスチックに吸着していたPCBs由来？

補足：座間味イソハマグリと pelletの総PCBs濃度



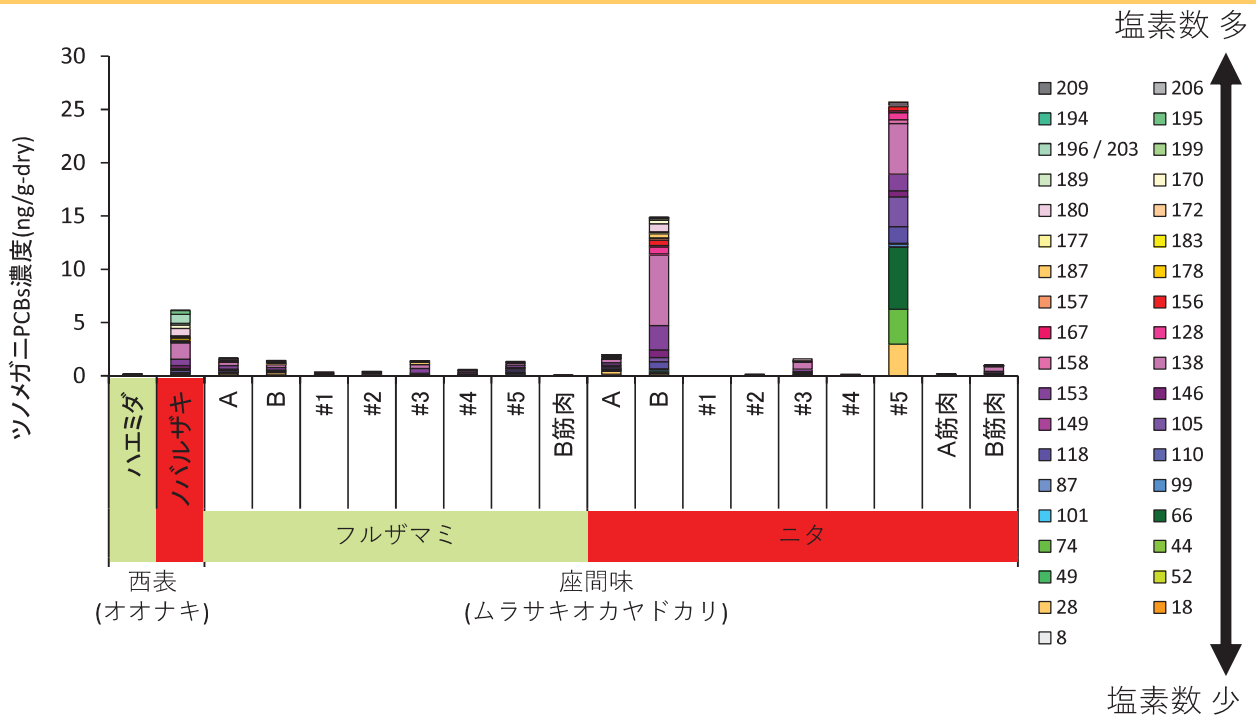
- ・ 2月の会議で、pelletの濃度とイソハマグリの濃度の比較の要望があったが、ウハマにはそもそもpelletがないので現時点ではこのような図にしかない。
- ・ 複数のごみの多い海岸でpellet濃度と生物中濃度を比較し、関係性を把握できるとよい

ツノメガニPCBs濃度 西表と座間味の比較



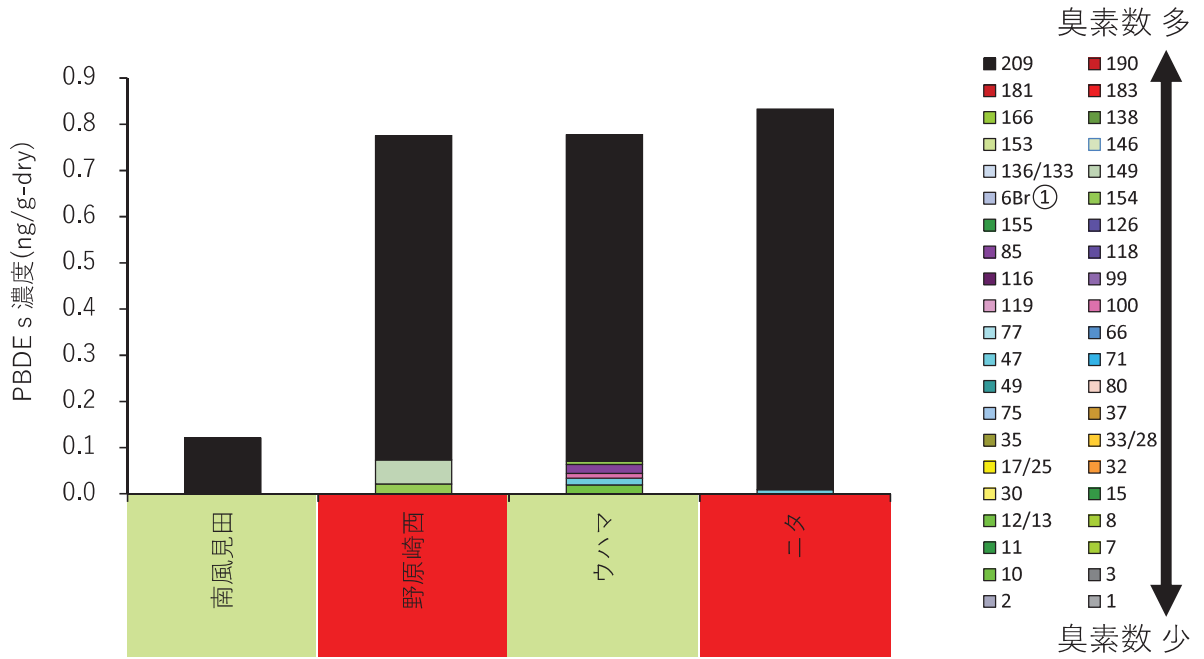
・西表と比較しても、ウハマのツノメガニ濃度が特徴的

オカヤドカリPCBs濃度 西表と座間味の比較



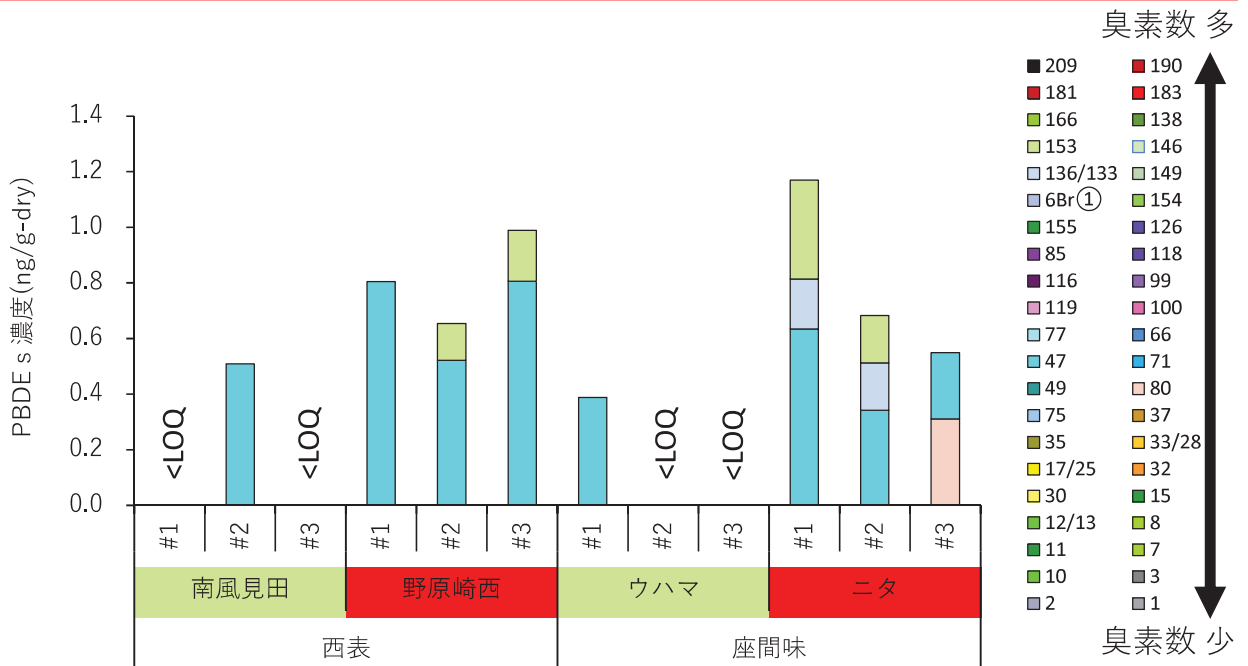
・ノバルザキのPCBs濃度はフルザマミのいずれの個体よりも高かった

イソハマグリPBDEs濃度 西表と座間味の比較



・野原崎西のPBDEs濃度は座間味と同程度

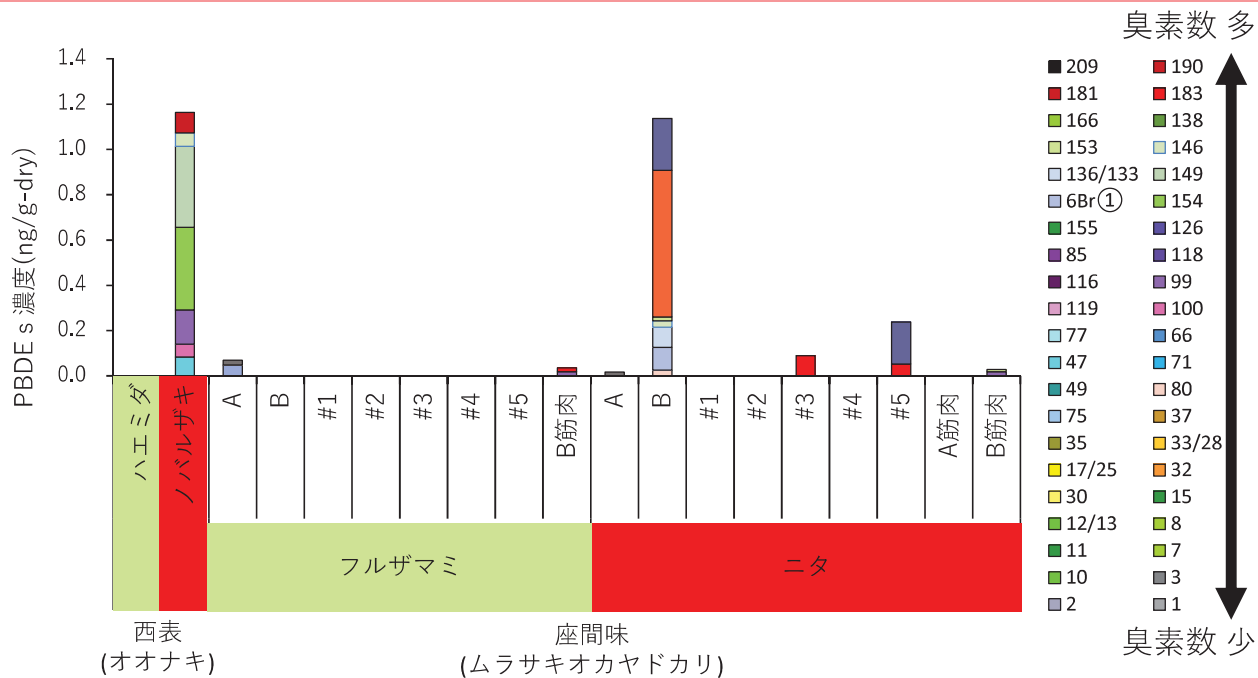
ツノメガニPBDEs濃度 西表と座間味の比較



・ツノメガニのPBDEs濃度に差は認められなかった。

<LOQ: 定量限界以下

オカヤドカリPBDEs濃度 西表と座間味の比較



・ノバルザキのオオナキ中PBDEs濃度は、ニタBと同程度 (7-9Brを含めるとおそらく最も高い濃度となる)

2018年度の試料の追加報告

サンプリング地点 2018年度 座間味島



2018年10月14-16日

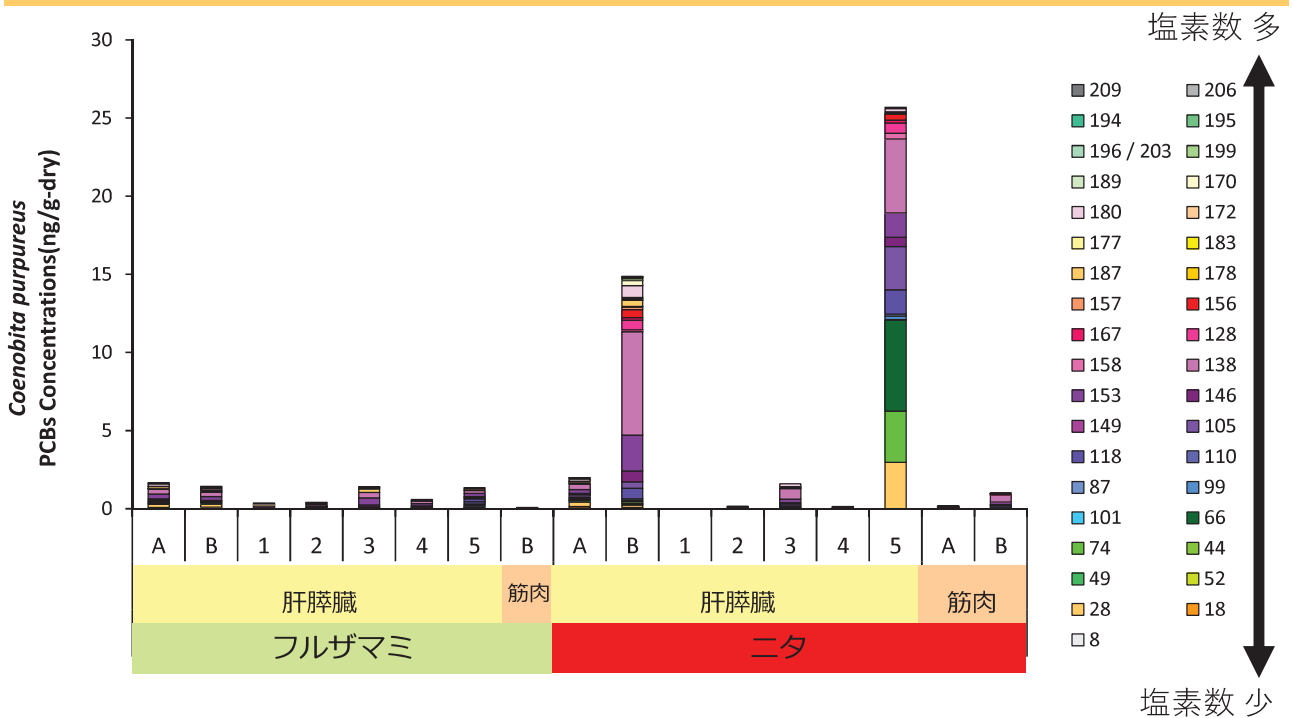


- ★ニタ海岸
- ★古座間味ビーチ
- ★ウハマ(イソハマグリののみ)

ムラサキオカヤドカリ+5個体ずつ追加で分析

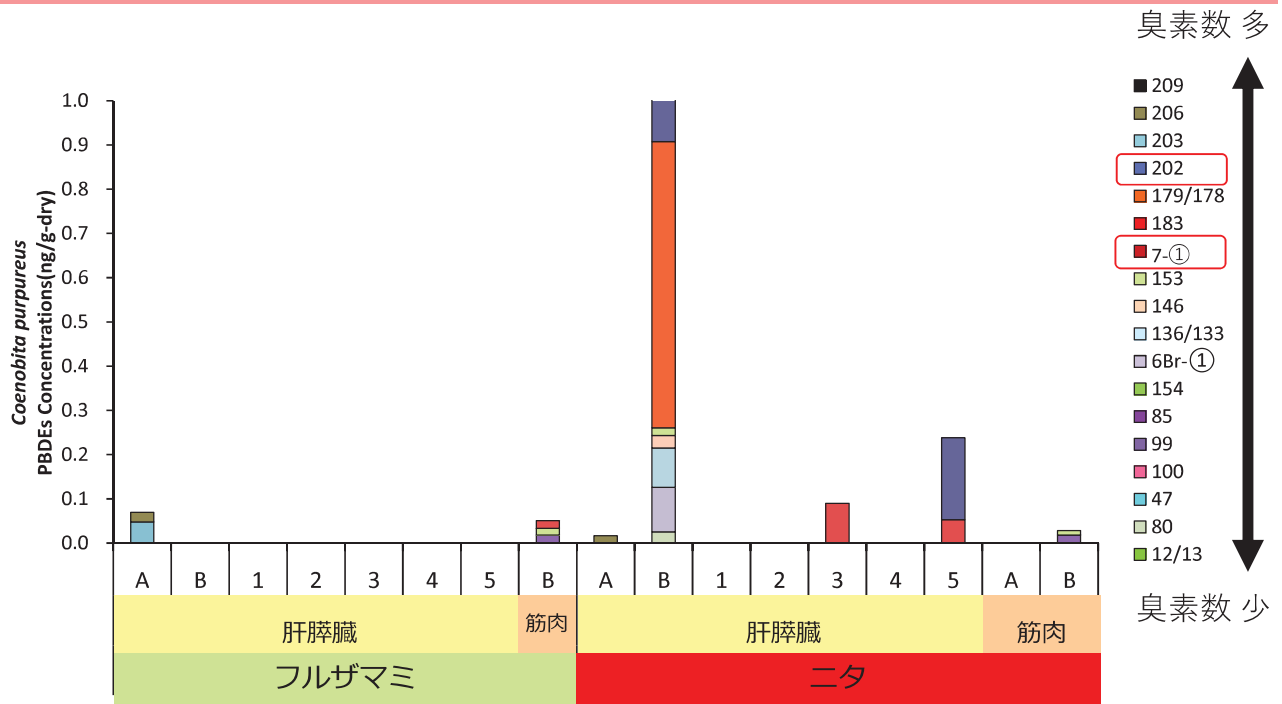


2018座間味 ムラサキオカヤドカリ中PCBs濃度



・ニタのムラサキオカヤドカリ肝臓中からはPCBsが散発的に検出

2018座間味 ムラサキオカヤドカリ中PBDEs濃度

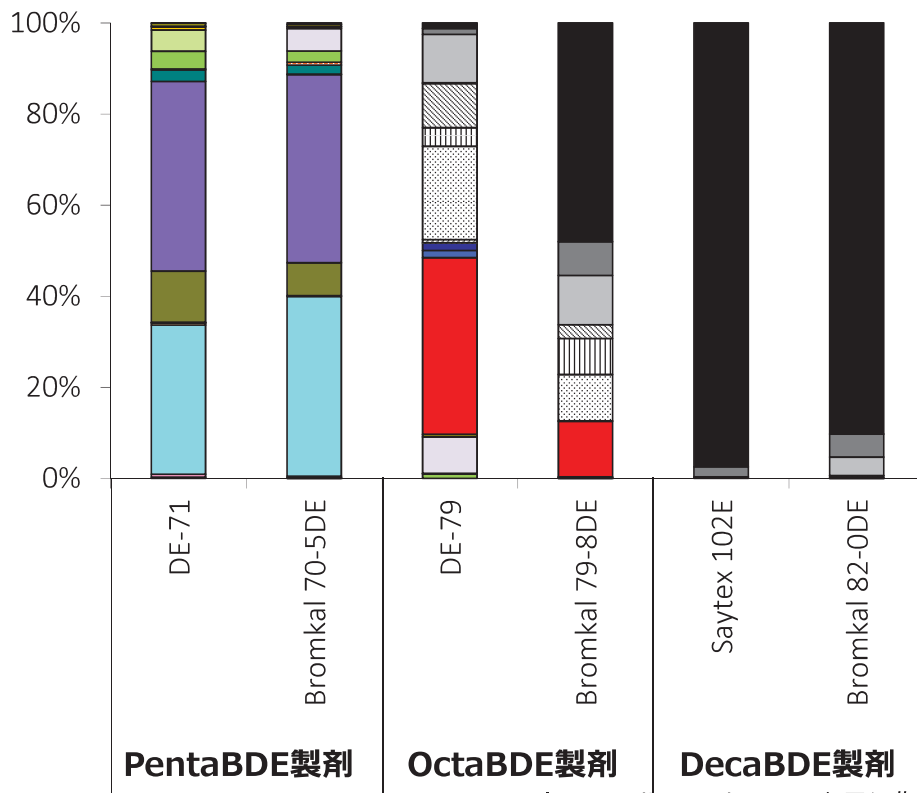


- ・ 昨年度中に結果が出ていたニタBほどの濃度ではないが、ニタ3, 5においても低濃度だが製品に含まれていない同族異性体が検出

添加剤製品としてのPBDEs

	PentaBDE製剤	OctaBDE製剤	DecaBDE製剤
使用地域	北米	アジア・ヨーロッパ	
含有臭素数	4-7臭素	6-10臭素	9,10臭素
主要な同族異性体	 BDE47	 BDE183	 BDE209
毒性	生物濃縮性・神経毒性・甲状腺ホルモンかく乱作用		毒性 低? 生物濃縮性 低?
規制時期	2009年5月		2017年5月
規制状況	残留性有機汚染化合物として ストックホルム条約にて生産・使用が禁止		

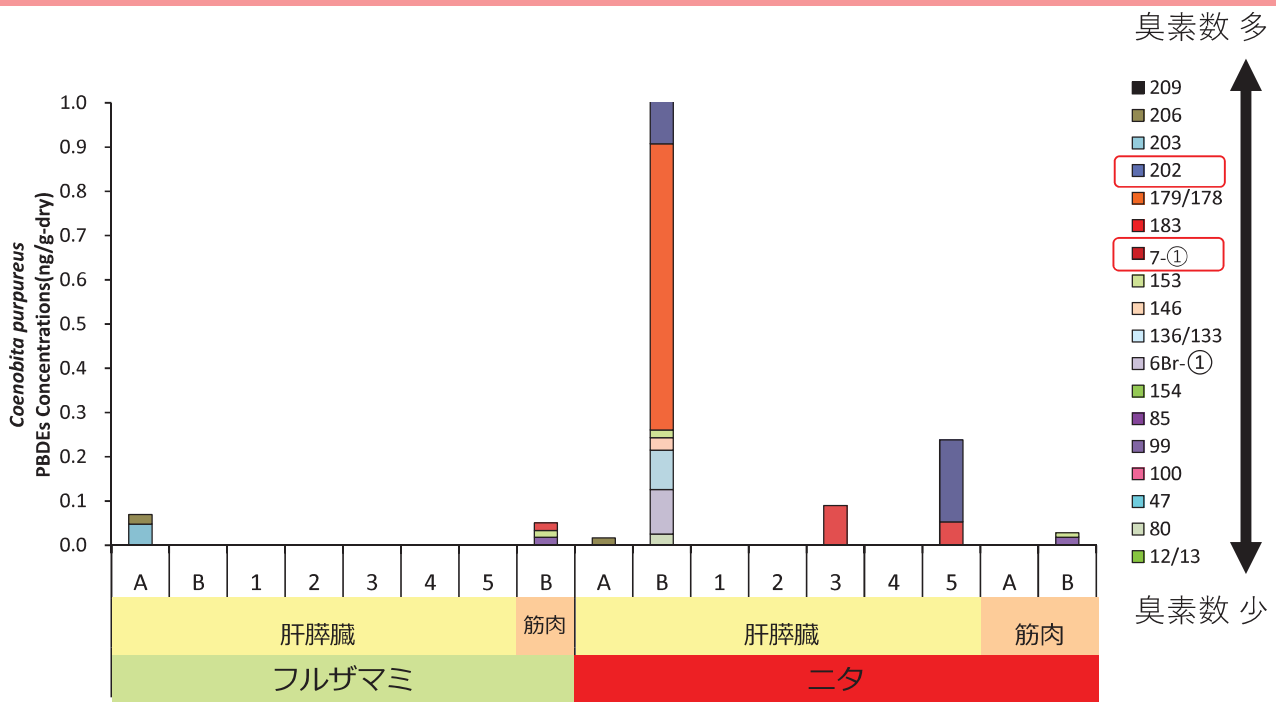
PBDEs添加剤の組成



臭素数	IUPAC No.
10	209
	206
9	207
	208
8	196
	203
	197
	201
7	171
	180
	175/183
6	138
	140
	139
	153
	144
	154
	126/155
5	85
	98/118
	99
	100
	102
4	penta-a
	66/42
	47/74
	49
3	28/33
	17

la Guardia et al., 2006を元に作成

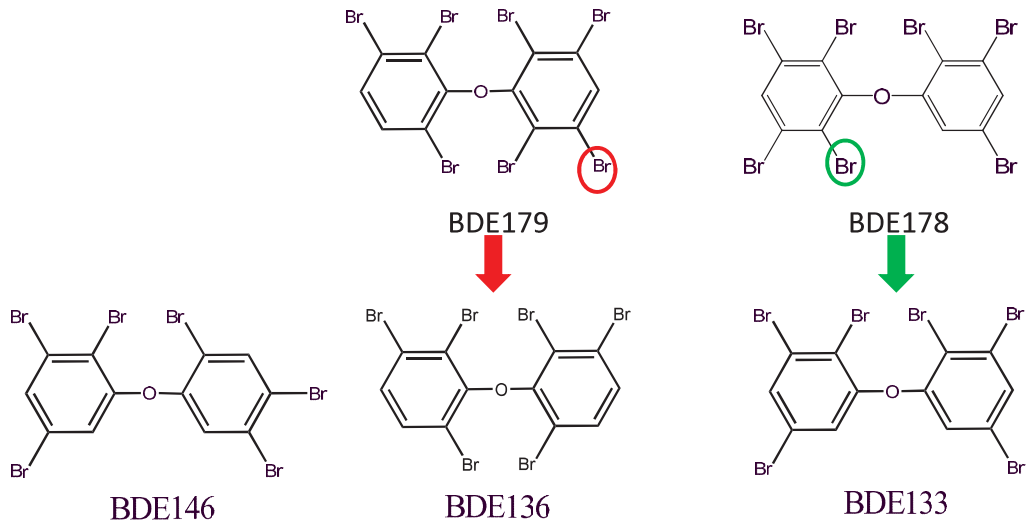
2018座間味 ムラサキオカヤドカリ中PBDEs濃度



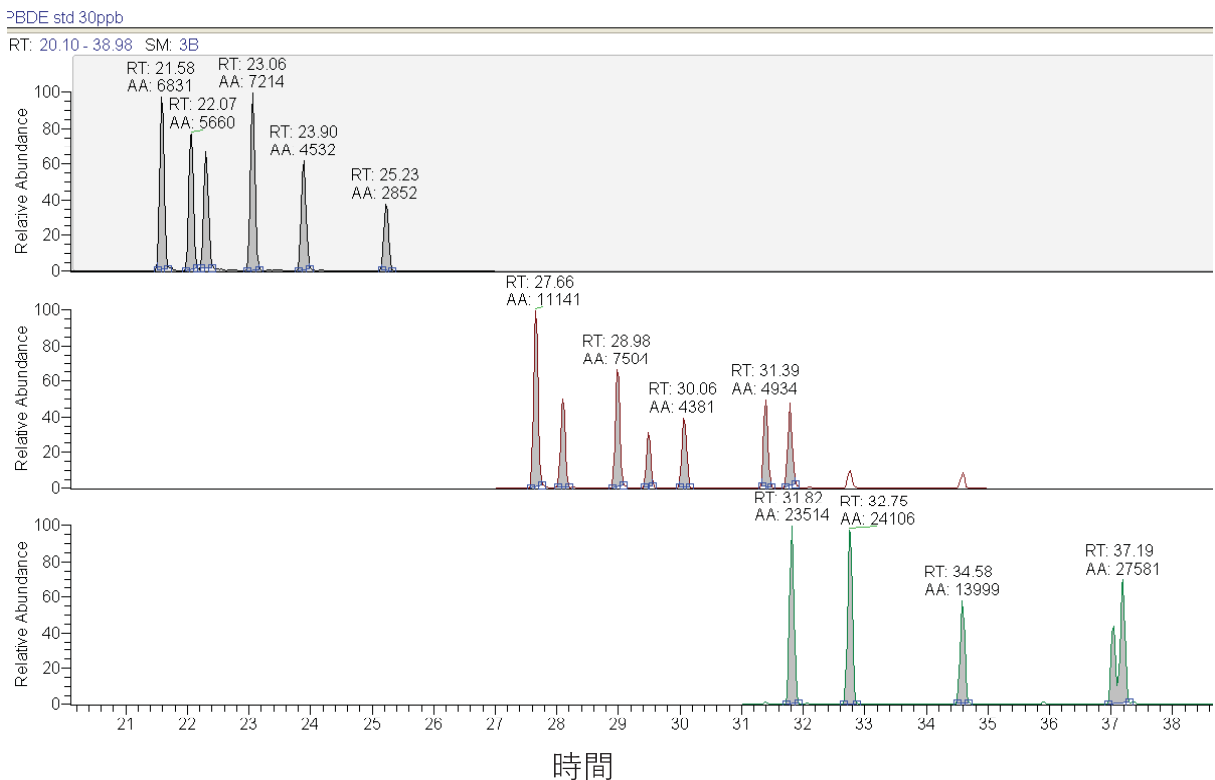
・昨年度中に結果が出ていたニタBほどの濃度ではないが、ニタ3, 5においても低濃度だが製品に含まれていない同族異性体が検出

6臭素同族異性体推定

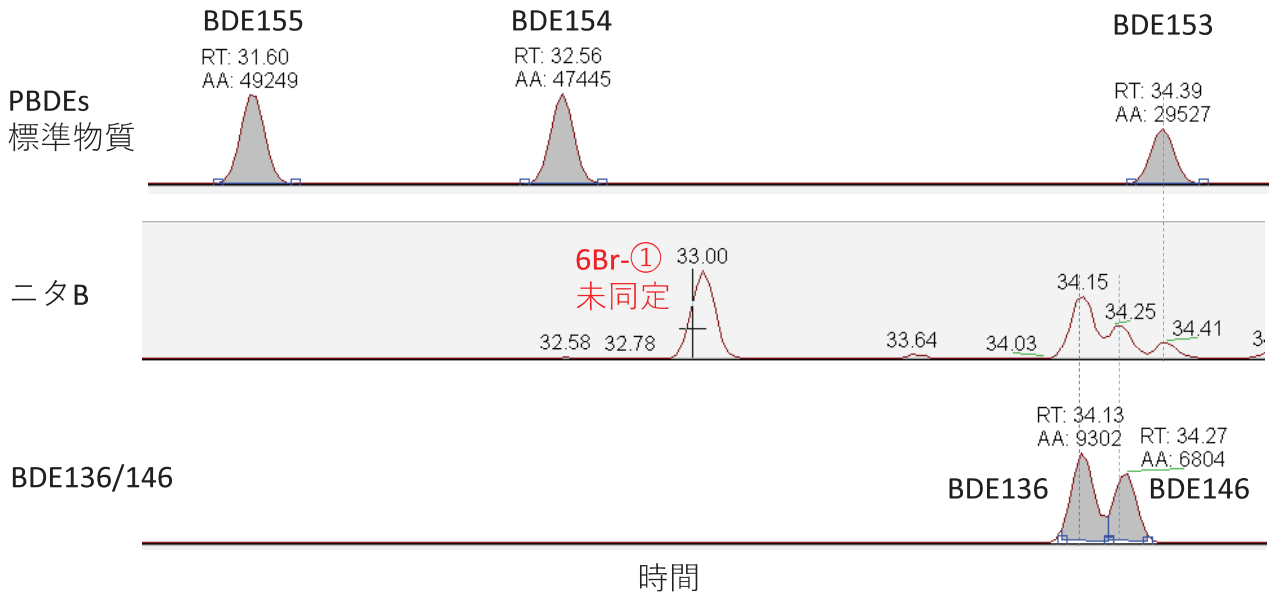
構造と理論上の保持時間(Relative RT, Wei et al.,2010)から、
環境試料中にないピークと同族異性体を推定



4-6臭素PBDEs標準物質のクロマトグラム

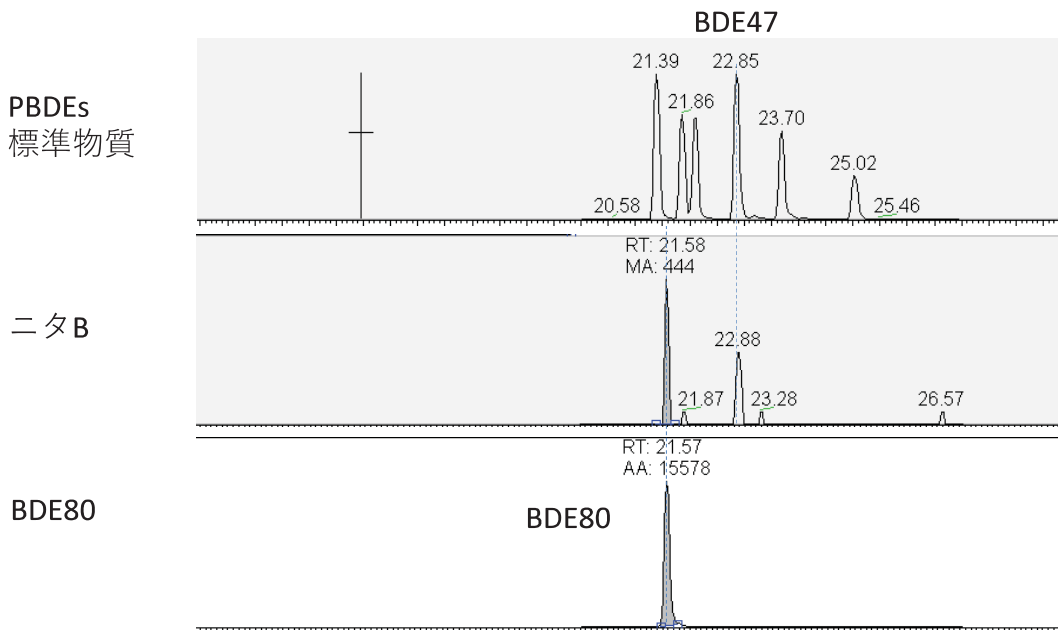


6臭素PBDEs同族異性体のピーク同定

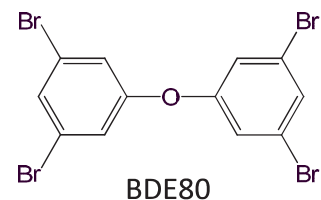


- BDE136, BDE146の標準物質を購入し確認したところ保持時間が一致
- 6Br-①は同定できていない

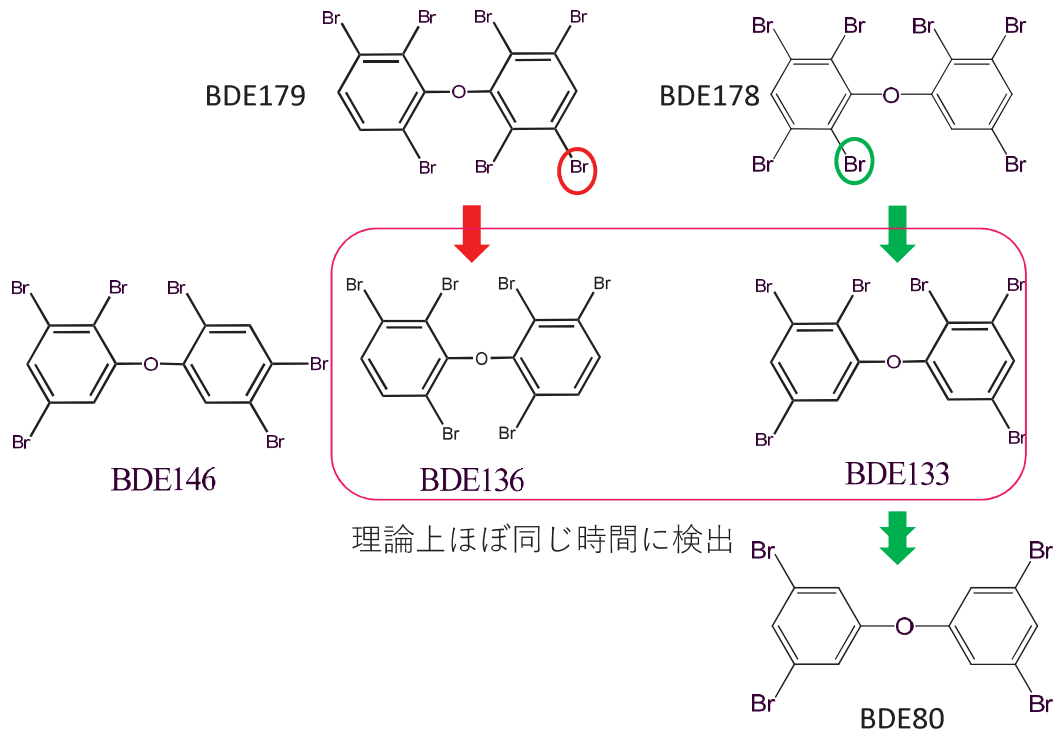
4臭素PBDEs同族異性体のピーク同定



- 4臭素の不明な同族異性体はBDE80と同定



推定同族異性体推定



添加剤BDE209摂食による代謝物かどうか？

ムラサキオカヤドカリ

2019年2月23日
座間味島ニタ海岸で採取



生存状態から
肝臓を抽出

遠心分離

マイクロソーム画分
...魚類の肝臓・肝臓において
PBDEsを脱臭素化する酵素を含む

+

BDE209 標準物質



BDE209の脱臭素化物は生成されず

24時間 反応

まとめ

PBDEs

- ムラサキオカヤドカリ以外のプラ漂着海岸生物からも高臭素PBDEs代謝物と思われる成分を検出

PCBs

- 座間味周辺における未知のPCBs起源の可能性

指標生物としての有用性

- ムラサキオカヤドカリ (PBDEs, PCBsともに○)
 - > イソハマグリ (PBDEs△, PCBs○)
 - > ツノメガニ (PBDEs△, PCBs△)

添加剤BDE209摂食による代謝物かどうか？

ムラサキオカヤドカリ

2019年2月23日
座間味島ニタ海岸で採取



餌

+

BDE209 標準物質

15日間、5回曝露



肝臓中PBDEsを分析

BDE209の脱臭素化物が生成

※BDE202, 179, 146, 136, 80含む



魚類とは異なる代謝機構を持つ可能性

