

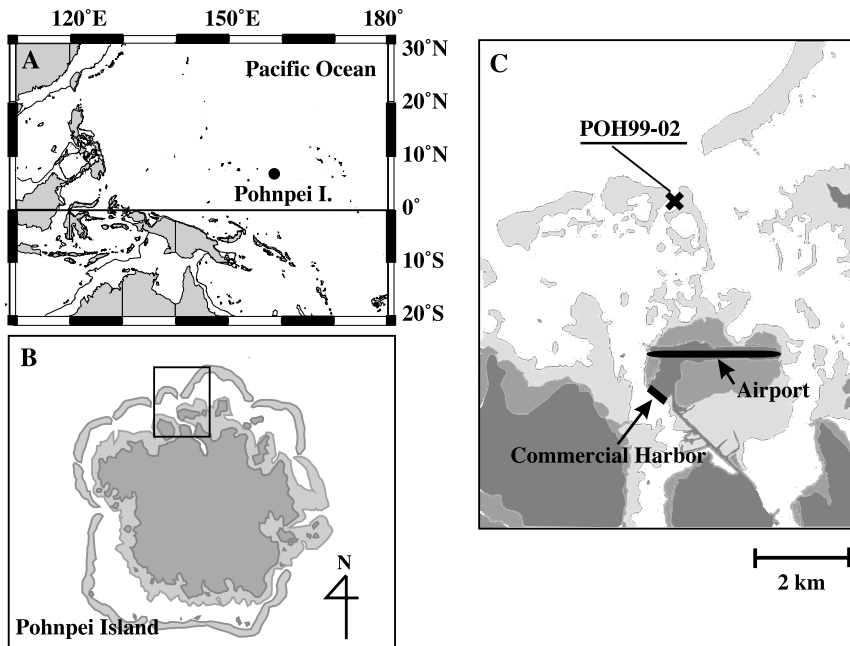
# 危険化学物質による環境汚染, その3 ミクロネシア連邦ポンペイ島における船底塗料による 海洋汚染の歴史の変遷 -サンゴ骨格中の銅とスズを指標として-

井上麻夕里<sup>1)</sup>・鈴木 淳<sup>2)</sup>・野原 昌人<sup>2)</sup>・菅 浩伸<sup>3)</sup>  
エドワード アッシャー<sup>4)</sup>・川幡 穂高<sup>1,2)</sup>

## 1. はじめに

サンゴ礁が分布する熱帯・亜熱帯の沿岸海域では, 人間活動に伴うサンゴ礁環境の悪化が深刻な問題となっている. サンゴは, 体内に共生する共生藻の光合成産物をエネルギー源として, アラレ石からなる炭酸カルシウムの骨格を形成する. このとき, 周囲の水温や塩分などの環境因子や海水の各種化学成分などがこの炭酸カルシウムの骨

格に記録される. これまで多くの研究により, 重金属をはじめサンゴ骨格中の微量元素は, サンゴの生息環境の指標となることが示唆されており (Smith *et al.*, 1979; Dodge and Gilbert, 1984 など), サンゴ礁における海洋汚染の歴史の解明にも適用できると考えられる (Inoue *et al.*, 2004). サンゴ礁の環境悪化過程の復元は, 現在注目されているサンゴ礁の環境管理にとっても有用な基礎情報を提供しうるものと考えられる. サンゴ年輪



第1図 ミクロネシア連邦ポンペイ島の位置図(AとB)と, サンゴ骨格試料採取地点(C).

1) 東北大学大学院理学研究科(連携講座):  
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉  
2) 産総研 地質情報研究部門  
3) 岡山大学教育学部  
4) ミクロネシア大学

キーワード: サンゴ年輪, アラレ石, 危険化学物質, 船底塗料, ミクロネシア

を用いての古海洋環境復元の研究は、川幡・鈴木(1999)、井上(2002)などによって詳しく紹介されている。

海洋に排出される危険化学物質としては、近年では環境ホルモンがしばしば取り挙げられており、サンゴ礁生態系にまでその影響が及んでいることが報告されているが(Kawahata *et al.*, 2004)、これまではカドミウムや水銀などの重金属元素が主要な汚染物質であった。また、主に船底塗料に含まれる有機スズ化合物は、1980年代には重金属元素と同様にその毒性が問題視されていたが、近年では生態系をおびやかす環境ホルモンとしての働きにも注目が集まっている。このように汚染物質は人間活動の多様化に伴って移り変わるため、これからは環境ホルモンのような現在問題となっている新たな危険化学物質の実体を解明すると同時に、過去の海洋汚染の歴史を明らかにしていくことも必要であろう。

本研究では、ミクロネシア連邦ポンペイ島より採取されたサンゴ骨格の年輪に沿って銅・カルシウム比(Cu/Ca)とスズ・カルシウム比(Sn/Ca)を測定し、これら元素が含まれる船底塗料による海洋汚染の歴史を復元した。また、現状ではサンゴ骨格中の重金属元素の存在状態について不明な点が多く、分析法も確定されていない。そこで本研究では前処理実験を行い、前処理段階ごとの元素の変動を検討し、最適な前処理法を確定してから測定を行った。さらに、今まで着目されていなかったアラレ石結晶表面に付着・吸着している元素についても、新しい年輪記録として有用である可能性を見出した。

## 2. 試料と分析方法

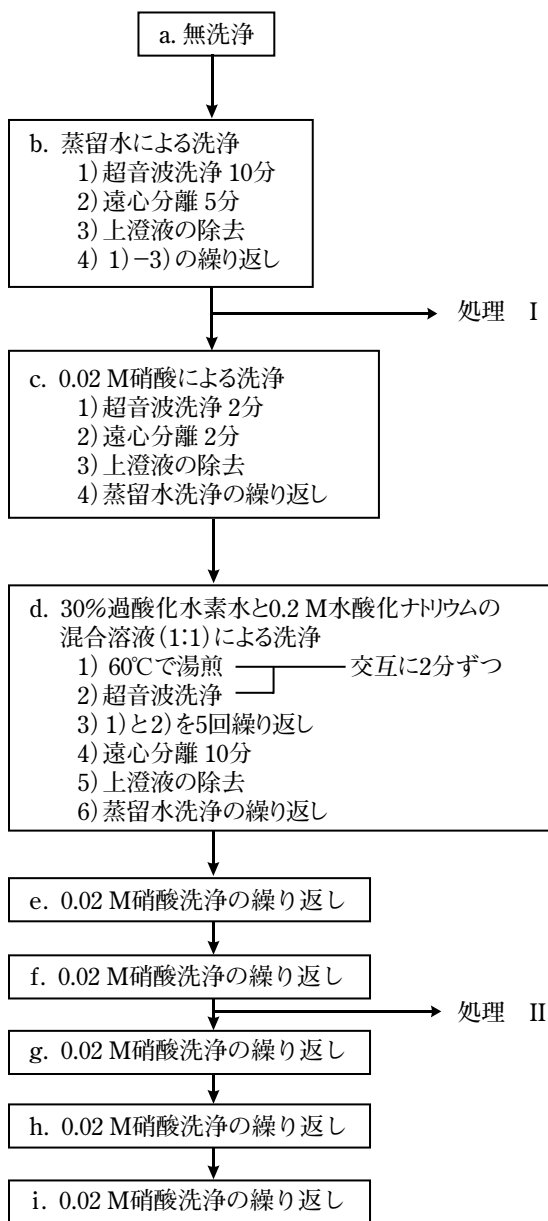
本研究で用いたサンゴ試料は西部赤道太平洋に位置するミクロネシア連邦ポンペイ島コロニア(6° 54' N, 158° 14' E)の港外のサンゴ礁より採取した(第1図, 試料コード: POH99-02)。柱状試料掘削はエアドリルを用いて行い(菅ほか, 1998)、採取された試料は厚さ約7-10mmの薄板に切り出し、医療用のX線撮影装置を用いて年輪の可視化を行った(第2図)。採取したサンゴ骨格の年代決定は、海水温の良い指標とされている酸素同位体



第2図 本研究で用いたサンゴ骨格試料(*Porites* sp.)の軟X線写真。写真中の白線は、微小試料採取用の測線を示している。

比(Weber and Woodhead, 1972など)の測定により水温の年周変化を復元し、その数を算定することによって年代を決定した。酸素同位体比測定用の微小試料採取、酸素同位体比測定はSuzuki *et al.* (1999)に基づく方法で行った。

次に、サンゴ試料採取時やその後の保存中に生じる二次的な汚染を除去し、また、各種元素のサンゴ骨格中での存在状態を知るために、段階的前処理実験を行った。前処理実験の手順は第3図に



第3図 本研究で行った前処理の手順。前処理はサンプル100mgに対し溶液10mLで行った。

示した。実験に際しては、試料の予備測定を行い、その結果、相対的に高濃度、低濃度を示した2試料を準備した(試料コード: POH-11, POH-36)。これは前処理を行わないときの濃度の違いによって、前処理による濃度の減少の様子や前処理後の濃度がどのように変わるかを確かめるためである。

銅、スズ測定用の微小試料の切削は、酸素同位体比と正確な対比をするために、酸素同位体比測定の測線に沿って9.6mm間隔で行い、測定はサンプル1つおきに行った。採取されたサンゴ粉末試料は前処理の段階に応じて、次の2通りの測定が行われた。蒸留水洗浄のみを行った段階(処理I)と、前処理実験を行って確定した、アラレ石結晶中の元素を定量するための適切な前処理段階(処理II)である。サンゴ骨格中の銅とスズの測定には、Hewlett Packard社製4500 Series ICP-MSを用いた。ICP-MSによる測定方法は、炭酸塩標準試料であるJCp-1中の微量元素濃度を報告しているInoue *et al.* (印刷中)に基づいた。また、カルシウムの測定には、セイコーインスツルメンツSPS-7800を用いた。銅、スズ、カルシウムの測定誤差は、それぞれ2.0%、9.2%、2.3%であった。

### 3. 結果と考察

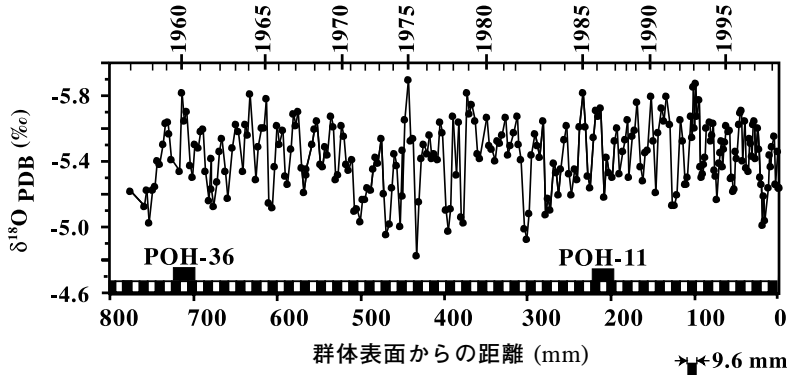
#### 3.1 酸素同位体比測定による年代決定

POH99-02におけるサンゴ骨格中の酸素同位体比変動を第4図に示す。第4図からは、採取したサンゴ骨格には1957年から1999年までの記録が保存されていることが分かり、年間成長速度はおよそ18mm/yrである。よって、9.6mm間隔で行った重金属測定用試料は、約6ヶ月間の記録を平均化しており、測定は6ヶ月おきに行ったことになる。

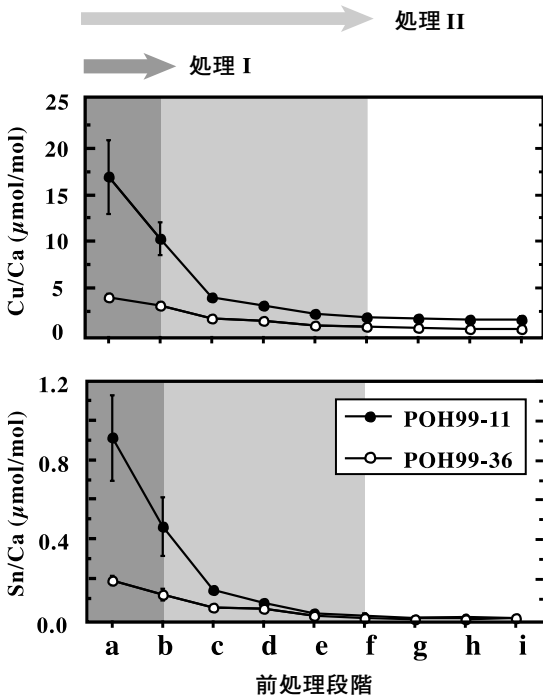
#### 3.2 前処理実験

アラレ石結晶中の元素を測定するためには、アラレ石結晶表面に有機物や無定形酸化物等の形で含まれている付着元素を前処理により除去する必要がある。これまでの研究における前処理方法は、Shen and Boyle (1988) にならって行われているが(Linn *et al.*, 1990; Shen *et al.*, 1987), サンゴ試料の採取海域やサンゴの種類によって元素濃度に違いがあるので、それぞれの研究において前処理実験を行い、試料や測定元素に応じた前処理法を確定することが必要である。

本研究における前処理実験の結果から、サンプルPOH-11中のCu/Ca比、Sn/Ca比は、蒸留水洗浄(ステップb)と1回目の酸洗浄(ステップc)で濃度が急激に減少し、その後ステップfまで徐々に濃



第4図 酸素同位体比変動に基づいて決定したサンゴ年輪の年代。酸素同位体比の負の方向へのシフトは、高水温あるいは多雨を表しており、正負の1サイクルで年数を算出することができる。酸素同位体比変動の下にある黒白交互のバーは、銅とスズ測定用の試料採取の間隔を示しており、黒い部分について測定を行った。また、前処理実験に用いた2サンプルの試料採取箇所も示した(試料コード: POH-11, POH-36)。



第5図 POH-11とPOH-36について行った前処理実験の結果。x軸に示してある前処理段階(ステップ a-i)は、第3図の前処理段階に相当する。誤差は±1の標準偏差で示してある(n=5)。ステップ aから bまでを処理I, ステップ aから fまでを処理IIとして本文中で扱った。

度が減少するという傾向を示している(第5図)。しかし、Cu/Ca比はその後の繰り返し洗浄にもかかわらず、約1.7 μmol/molでほぼ濃度が一定に保た

れており、Sn/Ca比に関してはステップ gのあたりで検出限界にまで近付いている。サンプル POH-36についてもCu/Ca比、Sn/Ca比ともに同様の減少傾向を示しているが、ステップ fにおけるPOH-36中のCu/Ca比は0.7 μmol/molに止まっている。Sn/Ca比については、POH-11と同様、ステップ f以降は検出限界付近の値を示している。

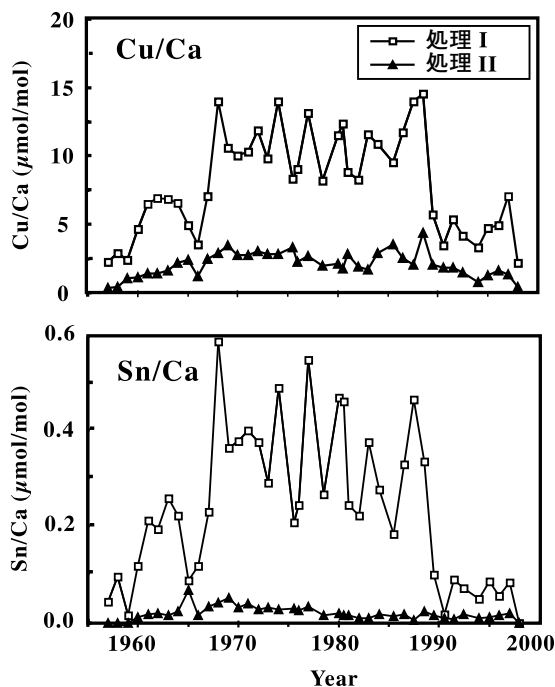
本研究では、Shen and Boyle (1988)の考え方に基づいて、連続的な前処理にもかかわらず濃度が一定になる前処理段階(ステップ f)において検出される元素をアラレ石結晶中の元素として取り扱い、蒸留水洗浄からステップ fまでの前処理を処理IIとした。つまり、処理IIまでに検出される銅、スズはアラレ石結晶表面に存在する元素である。

### 3.3 各前処理段階におけるサンゴ骨格中のCu/Ca比、Sn/Ca比変動

前処理の有無、すなわち処理Iと処理IIによる2通りの元素の変動を第6図に示す。銅とスズは蒸留水洗浄のみ(処理I)のときに比べて、前処理(処理II)を行うと平均でそれぞれ1/4、1/12まで濃度が減少している。このことから、両元素のほとんどはアラレ石結晶表面に付着・吸着して存在していることがわかる。

Linn et al. (1990)は、アラレ石結晶中の銅についてガラパゴス諸島における海水中の銅とのみかけの分配係数0.25を求めており、アラレ石結晶中





第6図 処理Iと処理IIにおけるサンゴ骨格中のCu/Ca比, Sn/Ca比の経年変化。

の銅の年輪記録が海洋環境の指標として使用可能であることを明らかにしている。このことから、本研究においてもアラレ石結晶中の銅濃度変動は有用であると考えられる。そこでアラレ石結晶中の銅濃度変動(処理II)を基に、蒸留水洗浄のみによる銅濃度変動(処理I)を比較してみると、ほぼ同じ変動パターンを示していることが分かる(第6図)。このことから、アラレ石結晶中の元素にアラレ石結晶表面に付着している元素を加えたサンゴ骨格中の元素についても、環境指標として使用可能であると考えられる。

スズについては、これまでアラレ石結晶中のスズが測定されておらず、海洋環境指標として使えるかは明らかになっていない。さらに本研究における前処理実験の結果から、硝酸洗浄を繰り返すと、POH-11, 36ともにスズがほとんど検出されなくなっている。このことから、スズはアラレ石結晶に含まれにくいと考えられる。しかし第6図における処理IのSn/Ca比の変動から、銅同様にアラレ石結晶表面のスズが環境指標として有用である可能性が考えられる。

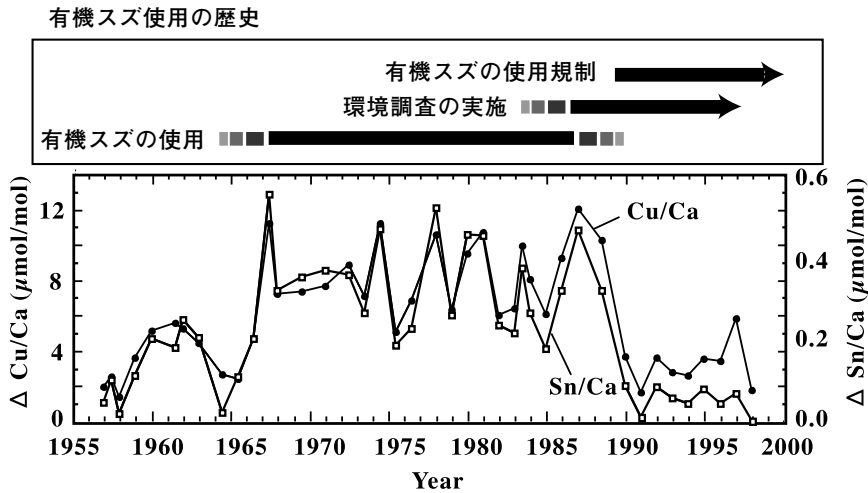
### 3.4 アラレ石結晶表面のCu/Ca比, Sn/Ca比

前節でサンゴ骨格中の処理Iと処理IIにおけるCu/Ca比の変動が類似していたことから( $r=0.75$ )、蒸留水洗浄のみで検出される銅も環境指標となり得ることが指摘された。またSn/Ca比に関しては、前処理実験の結果より、アラレ石結晶表面のSn/Ca比が環境指標として有用であることが指摘される。前処理実験においては、サンプルPOH-11中のCu/Ca比が全ての前処理段階でPOH-36より濃度が高いのに対して、Sn/Ca比はステップf以降は濃度差が無くなっている(第5図)。これにより、ステップbからfまでで検出される、アラレ石結晶表面のSn/Ca比がより海洋環境を反映しているのではないかと考えられる。これまで、Linn *et al.* (1990)やShen *et al.* (1991)は強力な前処理を行って、前処理段階ごとに濃度が減少することを報告しているが、洗い流されていく元素の挙動については触れていない。

本研究においては、前処理実験(第5図)、前処理ごとの測定(第6図)の結果から、これまで測定されてきたアラレ石結晶中の元素に加え、アラレ石結晶表面の元素についても海洋中の重金属濃度の指標として使用できる可能性が示された。そこで、処理Iと処理IIの差にあたるアラレ石結晶表面に存在する元素という新たな指標をもとに、約40年間のポンペイ島周辺海域における銅とスズの変動を復元した。また、これらの元素、銅とスズは船底塗料に含まれているので、サンゴ骨格中の銅、スズ変動と世界的な船底塗料の使用経緯とを対比した。

### 3.5 海洋汚染指標としてのサンゴ骨格中のCu/Ca比, Sn/Ca比変動

第7図から、アラレ石結晶表面に存在する銅、スズ変動がきわめて類似した経年変化を示していることが分かる。アラレ石結晶表面におけるCu/Ca比, Sn/Ca比は、1960年代後半から1990年にかけて高濃度で、1990年以降減少している。特にスズ濃度の減少は急激である。銅とスズは、船舶の航行に支障をきたすフジツボ類や海藻等の船底への付着を防止するための防汚剤として船底塗料に含まれているが、特にスズはトリブチルスズ(TBT)などの有機スズとして1960年代半ばから大量に使われ



第7図 アラレ石結晶表面におけるCu/Ca比, Sn/Ca比の経年変化。△は, Cu/Ca比とSn/Ca比の処理IとIIにおける差を表している。上のパネルは, TBT使用に関する活動の歴史を簡略化したものである。

てきた。しかし1980年代に行われた一連の環境調査の結果、巻貝類にインポセックスが見られるなど、環境ホルモンとしての有機スズの強い毒性が明らかになった (Smith, 1981; Bryan *et al.*, 1987)。そこで先進各国では、1990年前後から船底塗料の規制を取り入れ始めた。この規制の後、海水中のTBT濃度の減少や (Ruiz *et al.*, 1996)、環境ホルモン暴露からの巻貝やカキの回復が報告されている (Evans *et al.*, 1996; Batley *et al.*, 1992)。第7図におけるアラレ石結晶表面のCu/Ca比, Sn/Ca比は、このような世界的な船底防汚剤の歴史的経緯とほぼ一致している。

ミクロネシア連邦は現在米国と自由連合関係にあり、主に米国、日本、豪州などからの経済援助や物資の援助を受けている。よって首都のあるポンペイ島に出入港する船舶はほとんどが先進諸国籍である。また、1990年前後を境にこれら船舶のポンペイ島への入港数が減少していることはなく、サンゴ骨格中の銅、スズ変動が船舶の航行に左右されているのではないことが分かる。すなわちサンゴ骨格中のアラレ石結晶表面に存在する銅、スズ変動は、過去約40年における先進諸国での船底塗料使用の歴史的経緯を反映していると考えられる。同時にこれまで研究されてきたアラレ石結晶中の元素に加え、アラレ石結晶表面に付着・吸着している元素についても海洋汚染の指標として有用性を持つことが明らかになった。

#### 4. 終わりに

アラレ石結晶の表面部分に存在する元素については、これまで前処理によって容易に除去される元素であるとの解釈はされていたものの、その元素がどういった状態で存在していたかは明らかにされていなかった。Shen and Boyle (1988)は、汚染のない海域で採取したサンゴ試料には弱い酸による洗浄のみで前処理は十分ではないかと指摘している。また第5図からは、同一のサンゴ骨格でも汚染されていた時期の試料の方が前処理による濃度低下が著しいことが見て取れる。これらのことを考えると、前処理によって除去される元素は、有機物や不定形酸化物等に含まれるものと考えられ、これらの物質中でのスズや銅の濃度は、骨格形成時の海水中のこれら元素濃度と相関関係にある可能性が考えられる。この考えに基づくと、前処理による濃度低下が大きいほど汚染の影響を強く受けており、前処理を行ってもそれほど濃度が低下しない試料は、汚染の影響をあまり受けていないと考えられる。つまり、アラレ石結晶表面の元素は、前処理なしの値から前処理を行った値の差として求めることから、前処理によってどれだけ濃度が低下したかを示しており、差が大きいほど汚染の影響が強かったことを示唆している。さらに前処理実験から、アラレ石結晶中にスズが取り込まれにくいことがわかったが、このようにアラレ石結晶格子に取

り込まれにくい重金属元素についても、アラレ石結晶表面に存在する元素を対象とするのであれば検出可能であり、その経年変動は有意であることが期待される。

また、有機スズ化合物は、生物に対する毒性が重視され、1990年前後から規制が導入され始めたが、中でも日本の有機スズ規制の取り組みが最も進んでおり、有機スズ含有塗料は現在ではほぼ使用されていないと考えられる。その他先進諸国においても、主に1989年から1992年にかけて有機スズの使用規制が導入されている。規制後の海水中のTBT濃度は、米国で1991年から1997年にかけて67%、日本で1989年から1996年にかけて82%と大幅に減少していることが明らかにされている (<http://www.ortepa.org/>)。規制によって有機スズによる海洋生態系への被害が皆無になったとまではいかないものの、船底塗料中の有機スズ規制が適切に機能していたことが分かる。Shen and Boyle (1987) は、大西洋・バミューダから14km北に位置するノースロックから採取されたサンゴ骨格中の鉛濃度変動から、アメリカにおけるガソリンの添加剤としての鉛の使用量増加と、その後の規制に伴う急激な濃度低下を報告している。このように、環境汚染に対する規制の効果を評価する一つの手法としてサンゴは使用可能であり、今後その手法が確立されることが望まれる。

#### 引用文献

- Batley, G. E., Scammell, M. S. and Brockbank, C. L. (1992) : The impact of the banning of tributyltin-based antifouling paints on the Sydney rock oyster, *Saccostrea commercialis*. *Sci. Total Environ.* 122, 301-314.
- Bryan, G. W., Gibbs, P. E., Burt, G. R. and Hummerstone, L. G. (1987) : The effect of tributyltin (TBT) accumulation on adult dogwhelks, *Nucella lapillus*: Long-term field and laboratory experiments. *J. Mar. Biol. Assoc. UK* 67, 525-544.
- Dodge, R. E. and Gilbert, T. R. (1984) : Chronology of lead pollution contained in banded coral skeletons. *Mar. Biol.* 82, 9-13.
- Evans, S. M., Evans, P. M. and Leksono, T. (1996) : Widespread recovery of dogwhelks, *Nucella lapillus* (L.) from tributyltin contamination in the North Sea and the Clyde Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 30, 14-21.
- 井上麻夕里 (2002) : サンゴ骨格を用いた古海洋環境の復元。地質ニュース, no.575, 26-33.
- Inoue, M., Suzuki, A., Nohara M., Kan, H., Edward, A. and Kawahata H. (2004) : Coral skeletal tin and copper concentration at Pohnpei, Micronesia: Possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints. *Environ. Pollut.*, 129, 399-407.
- Inoue, M., Nohara, M., Okai, T., Suzuki, A. and Kawahata, H. (印刷中) : Concentrations of trace elements in carbonate reference materials coral JCp-1 and giant clam JCt-1 by inductively coupled plasma mass spectrometry.
- 菅 浩伸・安達 寛・中島洋典・内藤玄一 (1998) : サンゴ礁の水中ボーリング技術の開発とその科学的必要性。地質ニュース no.527, 43-47.
- 川幡穂高・鈴木 淳 (1999) : サンゴ年輪を用いた高時間解像の環境解析 - アジアモンスーン, ENSOに伴う海洋表層環境の復元 -。海の研究, 8, 141-156.
- Kawahata, H., Ohta, H., Inoue, M. and Suzuki A. (2004) : Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan - within coral reefs and adjacent river mouths -. *Chemosphere*, 55, 1519-1527.
- Linn, L. J., Delaney, M. L. and Druffel, E. R. M. (1990) : Trace metals in contemporary and seventh-century Galapagos coral: Records of seasonal and annual variations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 387-394.
- Organotin Environmental Program : <http://www.ortepa.org/pages/ei13.htm>
- Ruiz, J. M., Bachelet, G., Caumette, P. and Donard, O. F. X. (1996) : Three decades of tributyltin in the coastal environment with emphasis on Arcachon Bay, France. *Environ. Pollut.* 93, 195-203.
- Smith, B. S. (1981) : Male characteristics on female mud snails caused by antifouling bottom paints. *J. Appl. Toxicol.* 1, 22-25.
- Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalje, R. C. and Houck, J. E. (1979) : Strontium-Calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, 204, 404-407.
- Shen, G. T., Boyle, E. A. and Lea, D. W. (1987) : Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature* 328, 794-796.
- Shen, G. T. and Boyle, E. A. (1988) : Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chem. Geol.* 67, 47-62.
- Shen, G. T., Campbell, T. M., Dunbar, R. B., Wellington, G. M., Colgan, M. W. and Glynn, P. W. (1991) : Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Islands. *Coral Reefs* 10, 91-100.
- Suzuki, A., Yukino, I. and Kawahata, H. (1999) : Temperature-skeletal  $\delta^{18}\text{O}$  relationship of *Porites australiensis* from Ishigaki island, the Ryukyus, Japan. *Geochem. J.* 33, 419-428.
- Weber, J. N. and Woodhead, P. M. J. (1972) : Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *J. Geophys. Res.*, 77, 463-473.

INOUE Mayuri, SUZUKI Atushi, NOHARA Masato, KAN Hironobu, EDWARD Asher and KAWAHATA Hodaka (2004) : Environmental pollution by endocrine disrupter III - Historical records of coral skeletal tin and copper concentrations at Pohnpei, Micronesia: Possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints -.

< 受付:2004年7月21日 >