

氏名・(本籍)	いの うえ まゆり 井 上 麻夕里
学位の種類	博 士(理 学)
学位記番号	理博第2210号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)地学専攻
学位論文題目	Accurate and precise reconstruction of marine pollution based on heavy metals in coral skeletons (サンゴ骨格を用いた精密環境復元の研究—海洋における危険化学物質の歴史的変遷—)
論文審査委員	(主査) 教授 川 幡 穂 高 教授 箕 浦 幸 治, 尾 田 太 良, 海 保 邦 夫

論 文 目 次

1. Introduction	1
2. Concentrations of trace elements in carbonate reference materials coral JCp-1 and giant clam JCl-1 by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)	
2-1. Introduction	5
2-2. Materials and methods	7
2-3. Results and discussion	9
2-4. Summary and conclusion	11
3. Coral skeletal tin and copper concentrations at Pohnpei, Micronesia: possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints	
3-1. Introduction	12
3-2. Material and methods	13
3-3. Results and discussion	18
3-4. Summary and conclusion	28
4. Comparison of trace elements in coral skeletons from the western Pacific	
4-1. Introduction	30
4-2. Materials and methods	32
4-3. Results and discussion	34
4-4. Summary and conclusion	42
5. Distribution and historical records of lead in the surface of the western Pacific	
5-1. Introduction	44
5-2. Materials and methods	47

5-3. Results	50
5-4. Discussion	54
5-5. Summary and conclusion	64
6. Conclusion	67
7. Acknowledgements	69
8. References	70

論文内容要旨

現在、人間活動による様々な汚染物質が地球表層へと排出されており、それらは大気海洋を経て世界中に広がっている。特に熱帯から亜熱帯域に主に分布するサンゴ礁への負担は大きく、西太平洋やカリブ海周辺のサンゴ礁は崩壊の危機にある。そこで将来にわたり海洋環境を保持し、さらに改善していく為に、人間活動による海洋環境への影響を正確に評価することが求められる。近年この評価手法としてサンゴ骨格を用いた研究が注目されている。本研究ではこの手法に必要な、サンゴ標準物質 (JCp-1) とシヤコガイ標準物質 (JCt-1) 中の微量元素の測定を行い、サンゴ骨格を用いて海洋汚染の時系列変動を復元した。

サンゴはイソギンチャクなどと同様の腔腸動物門であるが、多数のポリプからサンゴ群体を形成し、そのポリプと連結して炭酸カルシウムの骨格を作る。これが他の腔腸動物との大きな違いであり、サンゴの特質である。そして特に海水温20℃以上の貧栄養塩海域の浅瀬に棲息し、サンゴ礁を構成するサンゴを造礁サンゴと呼ぶ。サンゴは海水中のカルシウムイオンと炭酸水素イオンを吸収し、炭酸カルシウムの骨格を形成するが、その際にカルシウムイオンなどと同時に周辺海水の水温・塩分などの環境因子や各種化学成分もその骨格に取り込んでいる。ハマサンゴ族(*Porites sp.*)のような塊状サンゴでは、サンゴ骨格の成長量は1年に約1~2 cmであり、これは木の年輪と同様にサンゴ年輪と呼ばれている。サンゴ群体には直径3~5 mにまでも成長するものもあり、このような群体のサンゴ骨格には、骨格の成長量に応じて過去数百年間の海水中の各種成分が記録されていると考えられる。よってサンゴ骨格は、海洋汚染の研究にとって重要な材料であると考えられている。しかしこれまでに多くのサンゴ骨格中の微量元素分析が行われてきているものの、方法は標準化されておらず、報告値にも大きなばらつきがある。この問題を解決する方法の一つとして挙げられるのが標準物質の作成である。そこで本研究では、JCp-1とJCt-1中の微量元素の精密測定を行い、参考値の作成を行った。サンゴ骨格中の微量元素分析が困難である大きな要因として、カルシウムのマトリックス効果が挙げられるが、本研究ではこのマトリックス効果を軽減する為に、標準添加法を用いた。測定には、Hewlett Packard社製4500 Series誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を使用し、試薬による干渉を防ぐ為、分析には高純度硝酸のみを用いた。その結果、JCp-1については18元素、JCt-1については15元素の結果を得ることができた。特にJCp-1中の、これまでに汚染指標として多用されている微量元素については、測定誤差が10%以内と精度良く測定できていた。サンゴ骨格中の15元素以上もの微量元素濃度の測定は本研究が初めてであり、これまでの報告値との比較から、JCp-1がサンゴ標準物質として適していることが分かった。

これまでの報告値に大きなばらつきが生じているもう一つの要因として、サンゴ試料について酸などの繰り返し洗浄からなる前処理に関する部分が挙げられる。前処理を行う研究者の意図は、試料に付着している元素をすべて洗い流し、炭酸カルシウムを構成するアラレ石結晶中に存在する元素のみを測定

することで、それに対して前処理を行わない研究者は、アラレ石結晶中の元素に加え結晶外の骨格部分に付着・吸着したような形で存在している元素も測定している。これにより、両者の測定値を比較すると、各元素濃度で10倍以上もの差が生じている。従来の研究では、海水中の元素濃度との分配係数が求められていることから、アラレ石結晶中の元素のみが海洋環境の指標として主に研究されている。しかし私はこのアラレ石結晶中の元素を測定するための前処理実験の繰り返しを通して、アラレ石結晶外に存在している元素も海洋環境を反映するよい指標となるのではないかと考えた。そこで、アラレ石結晶中の重金属元素に加え、アラレ石結晶外の元素についてもその経年変動を明らかにすることを試みた。試料は、ミクロネシア連邦ポンペイ島浅海域より採取された約40年間の年輪を保持するサンゴコア (*Porites* sp.) を用い、測定元素には船底塗料に含まれる主要元素である銅とスズに着目した。測定の結果、アラレ石結晶外に含まれる銅とスズの濃度は、両方とも1960年代後半から上昇し、1990年前後まで高く、その後急激に減少するという変動を示し、この結果が船底塗料起源による重金属汚染を表している可能性が高いと考えられた。船底塗料の中でも特にスズは危険化学物質であるトリブチルスズ (TBT) 化合物の形で1960年代半ばから大量に使用されていたが、その強い毒性のため1990年前後には先進各国で規制がなされた。ポンペイ島へは主に米国、日本、オーストラリアの船舶が出入りしていることから、ポンペイ島で採取したサンゴ骨格中におけるアラレ石結晶外に存在する銅とスズ変動は、先進国における危険化学物質であるTBT含有の船底塗料使用の歴史的経緯を反映していることが示唆された。

人為起源の鉛は、有鉛ガソリンの使用、石炭燃焼や鉛・銅などの鉱山の採掘など主に工業化に附随して放出されることが知られているが、近年アジアにおいて工業起源の鉛の放出量が増加していることが指摘されている。そこで本研究ではサンゴ骨格を用いて、アジアから排出される汚染物質の影響を強く受ける西太平洋表層における鉛の平面分布と時系列変動を明らかにした。サンゴ試料 (*Porites* sp.) は、海南島、香港、石垣島、天草、小笠原、ポンペイ島、ジャカルタ湾から採取され、各地域における季節性やサンゴ骨格の微少構造による濃度の不均一性を除去するために、3-5年間の骨格成長に相当する部分を削り取るかたちで、バルク試料を準備した。ジャワ海からは、沿岸から外洋へのトランセクトラインに沿った3地点から採取されたサンゴ試料を用いた。また、海南島、小笠原、ジャカルタ湾から採取されたサンゴ骨格について、過去それぞれ約10年間、100年間、70年間の鉛濃度変動を復元した。さらに鉛の放出源の良い指標とされている鉛同位体比の測定もICP-MSを用いて行った。バルク試料の測定結果から、西太平洋表層において大陸側 (海南島) から外洋 (ポンペイ島) へと鉛濃度が減少していることが分かった。また、バルク試料中の鉛同位体比測定の結果から、海南島から小笠原まで中国起源の鉛同位体比の特徴が見られ、小笠原周辺海域まで中国から放出された鉛の影響を受けていることが明らかになった。一方、ジャカルタ湾の3試料からは、湾奥から外洋に向けて鉛濃度の減少が見られ、ジャワ海表層ではジャカルタ等のインドネシアの主要都市から放出される鉛の影響を受けていることが示唆された。時系列による鉛の測定結果からは、小笠原、ジャカルタ湾ともに過去それぞれ100年、70年において鉛濃度が上昇傾向にあった。このことから、アジア大陸から西太平洋、インドネシア各都市からジャワ海へと放出されている人為起源の鉛が、過去70年以上にわたって増加し続けていることが明らかとなった。特に小笠原のサンゴ骨格中の鉛同位体比から、西太平洋においては、1950年以降から中国における鉛放出の影響を受けていることが示唆された。また海南島のサンゴ骨格からは、1997年に急激な鉛濃度の減少が見られた。中国沿岸部では1997年から無鉛ガソリンの導入が行われ始めたので、この無鉛ガソリンの導入に対応して、サンゴ骨格中の鉛濃度が減少したことが示唆された。

これまでに沿岸域における陸源物質の流入の指標として、サンゴ骨格中のマンガンが適用できるとの指摘があった。本研究においてはジャカルタ湾の3試料を用いて、サンゴ骨格中のマンガン濃度と試料採取海域の濁度に類似した傾向があることを明らかにした。マンガン濃度、濁度ともに沿岸部で高く、外

洋に向かって値が低くなる傾向を示しており、サンゴ骨格中のマンガンの陸源物質の指標としての可能性が示唆された。さらに、サンゴ骨格中のウランは海水温の指標として用いられているが、本研究においても香港、石垣島、小笠原、ポンペイ島、ジャカルタ湾から採取されたサンゴ骨格中のウラン濃度を測定し、海水温との比較を行った。その結果、サンゴ骨格中のウラン濃度と試料採取海域の平均海水温に逆相関関係が見られ、本研究においてもサンゴ骨格中のウランが海水温の良い指標となることが確認された。

論文審査の結果の要旨

現在、人間活動による様々な汚染物質が地球表層へと排出されており、その寄与は一部の元素では、自然の物質循環のサイクルをはるかに越えたものとなっている。特に危険化学物質による汚染により、熱帯から亜熱帯域に分布するサンゴ礁へも影響がでていると言われており、サンゴ骨格を用いた海洋環境指標の開発が近年早急に求められている。井上麻夕里提出の博士論文は、サンゴ骨格の化学組成に基づく環境評価を扱ったもので、以下の4点を特徴として挙げる事ができる。

1) サンゴ骨格中の微量無機化学分析について、これまで報告値に大きなばらつきがあった。この問題を解決する方法の一つとしてサンゴを原料とした標準物質JCP-1を作成し、微量元素の推奨値を求めた。将来この標準物質により、生物起源炭酸塩の微量化学成分の値がより精度高く決定されるものと期待される。

2) これまでは、サンゴ骨格中のアラレ石にとりこまれている元素のみが、定量的な環境指標として用いることができると信じられてきた。しかし、錫と銅については、骨格外に存在している元素についても半定量的な指標として用いることができることを本論文は初めて提案した。また、先進国によるトリブチルスズ (TBT) 規制と海洋環境との関係が非常に整合的であることが本論文により示された。

3) 次に西太平洋域のサンゴ骨格中の鉛分析の結果、亜熱帯ジャイアに位置する小笠原周辺海域であっても中国起源の鉛によって汚染されていることが示された。また時系列データからは、小笠原における1950年以降の鉛含有量の増加と海南島における無鉛ガソリンの導入に伴うと考えられる鉛含有量の急激な減少が示され、サンゴ骨格中の鉛の含有量が環境汚染を敏感に反映していることが明らかとなった。

4) 以上の他に、サンゴ骨格中のマンガンが陸源物質の流入、ウランが水温の指標として有用なことを確認した。

以上のように井上麻夕里の論文は、地球的あるいは地域的な規模で人為起源の海洋汚染を定量的に評価する手法として未熟であった従来のサンゴ骨格中の重金属の研究に対し、統一的な比較が可能な標準物質を作るとともに、アラレ石の結晶外に存在する重金属も指標となることを初めて示した。このことは、将来も進行するであろう低緯度域での環境汚染の評価にとって重要なステップである。これらの成果は、国際的なレベルで地球表層環境の研究を発展させたと考えられる。したがって、井上麻夕里提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認められる。