

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：28003

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340062

研究課題名(和文) 琉球列島隆起サンゴ礁島嶼の環境特性に対応した有害物質汚染調査手法の開発

研究課題名(英文) Monitoring methods for harmful pollutants on coral islands of the Ryukyus

研究代表者

田代 豊 (Tashiro, Yutaka)

名桜大学・国際学部・教授

研究者番号：20441959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：隆起サンゴ礁島嶼の陸域地表における発生源探索につながる有害物質の分布調査が、マングースおよびハブのような、生息する生物の生体組織を分析することによって可能であることが明らかになった。また、陸域で排出された有害物質の沿岸海域への流出については、パッシブサンプラーを用いた浅層地下水のモニタリングが有効であることが示された。さらに、生物試料による陸域汚染調査とパッシブサンプラーによる浅層地下水汚染調査の結果との間に関連が見出されたことから、これら二つの手法を組み合わせることは、隆起サンゴ礁島嶼の自然環境の特徴に対応した、有害物質の総合的なモニタリング手法として有効であると考えられた。

研究成果の概要(英文)：The analysis of inhabiting animals such as mongooses and habu-snakes was found to be efficient for the monitoring of harmful compounds on the coral islands, such as Okinawa. On the other hand, monitoring of shallow groundwater by means of passive samplers was efficient to monitor the compounds emitted into the coastal sea water. The relation between the results of these two analyses were observed, hence the combination of these methods can serve as a comprehensive approach for the monitoring of harmful compounds which especially applicable to the environment of coral islands.

研究分野：環境化学

キーワード：有害物質 南西諸島 モニタリング法 生物試料 パッシブサンプリング 地下水

## 1. 研究開始当初の背景

琉球列島などの熱帯・亜熱帯地域沿岸では貴重なサンゴ礁生態系が発達しているが、これまで南西諸島沿岸の底質や生物試料（魚類や甲殻類、貝類など）からは、有機塩素化合物や有機スズ化合物、農薬等が検出されており、島嶼陸域から流出する化学物質がサンゴ礁生物に与える影響が懸念されている<sup>1,2)</sup>。とくに、琉球列島では、有害物質汚染の発生に関して、沿岸部での盛んな人為活動、軍事基地の存在、高い農地面積割合という留意すべき条件がある。

一方、琉球列島に多い隆起サンゴ礁島嶼は一般に透水性の高い石灰岩地層からなるため表流水が少なく、大部分の陸水は地下水になるという特徴がある。このため、陸域で発生した有害物質は地下水を経由して移送され、湧水や海底地下水湧出に含まれて最終的に沿岸海域に流出することとなる。過去には地下水の栄養物質、農薬、雌性ホルモン様物質による汚染例<sup>3)</sup>などが報告されている。

しかしながら、隆起サンゴ礁島嶼における微量有害物質の発生源の状況、陸域からサンゴ礁沿岸海域に至る流出過程、沿岸海域の汚染程度とその影響に関しては、これまで特定の発生源周辺で井戸や湧泉などから地下水が容易に採取できる場合を除き、十分なデータが得られていない<sup>4)</sup>。これには、島嶼における多様な土地利用が狭い範囲に錯綜することによる発生源の特定の困難さに加え、海岸付近で面的に湧出する浅層地下水を含む沿岸海域への有害物質地下流出過程のモニタリングの困難さが一因となっている。

## 2. 研究の目的

本研究は、以下のような、隆起サンゴ礁島嶼の地表における発生源調査と地下における流出過程調査を組み合わせ、発生源から礁池に至る有害物質汚染モニタリング方法の確立を目指した。

(1) 地表における発生源の探索と陸域環境中での分布・影響範囲の調査方法確立

面積の狭い陸域に多様な土地利用が錯綜する島嶼環境において、微量有害物質による地表環境の汚染分布を明らかにし未知の発生源を探索するためには、面的広がりを持った行動圏内の有害物質を濃縮蓄積する生物試料の分析が有効と考えられる。本研究では、琉球列島における陸生生物の食物連鎖の高位に位置するマングース、ハブを試料とした汚染分布調査方法について研究する。有機ハロゲン化合物や農薬、ダイオキシン類等を対象物質として、発生源の存在が想定される地域で採集された生物試料を分析して蓄積状況を測定し、地表汚染分布調査方法の有効性を明らかにする。

(2) 地下水を経由した礁池への微量有害物質流出過程の解明のための調査方法確立

隆起サンゴ礁島嶼における陸域の発生源から沿岸礁池への有害物質の主要な流出経

路と考えられる地下水について、パッシブサンプラーを用いた簡便なサンプリング手法により、湧泉や井戸に限定されない広範な地点の浅層地下水と海底湧出水中の微量有害物質を測定する方法を研究する。海岸近くでの使用が広く見られる農薬や有機ハロゲン化合物等を対象物質として、発生源の存在が想定される地域の砂浜周辺における地下水汚染調査を試行し、調査方法の有効性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 調査地域と調査地点の設定

沖縄島中部西海岸地域、沖縄島南部地域、那覇市漫湖周辺の各地域において、土地利用状況を整理するとともに、聞き取り等を行って対象生物の生息状況を把握した。また、砂浜を踏査して地下水湧出状況を観察し地下水観測地点を設定した。

### (2) 生物試料を用いた陸域有害物質分布調査手法の研究

上記の沖縄島内で設定した各地域において、マングース合計 36 検体およびハブ合計 26 検体を収集した。マングースについては筋肉および肝臓を、また、ハブについては筋肉、肝臓、脂肪組織を常法によって化学分析し、有機ハロゲン化合物およびダイオキシン類の濃度を測定した。

### (3) 地下水を経由した礁池への有害物質流出過程調査手法の研究

地下水を経由した礁池への有害物質流出過程調査手法の研究として、砂浜において地下水面にパッシブサンプラーを埋設し、微量有害物質の流出状況を継続的に観測した。分析対象とした農薬について、パッシブサンプラー (Chemcatcher) のキャリブレーションを室内実験で実施し、サンプラーへの吸着速度を算出した。また、礁池内の地下水湧出地点においてパッシブサンプラーを設置し、湧水の化学物質流出への寄与を観測することを試行した。

#### ① 地下水湧出地点における有害物質流出状況の観測

2014年6月および2015年1月に、沖縄島中部地域の地下水湧出8地点(図1: PG1、PG2、PG3、PG4、PU2)および暗渠排水2地点

(図1: PG5、PU1)において、環境水中に、固相抽出ディスク (Empore<sup>TM</sup> C18 47mmφ) とポリエチレン製メンブレンフィルターを重ねたパッシブサンプラー (Chemcatcher、および Vermeirssen, et al<sup>5)</sup>) に準じた自作サンプラー) を2~4週間ずつ浸漬した。自作した薄型のサンプラーをレンガ等によるウエイトに固定することにより、水深の浅い水路でのサンプリングが可能となった。回収したパッシブサンプラーのディスクに吸着された物質をアセトンおよび酢酸エチル/トリメチルペンタン混液 (1:1) で溶出し、濃

縮して GC/ECD で分析した。BHC 類、HCB、クロルデン類、DDT 類、PCB を分析対象とした。また、一部のサンプルについては、濃縮液を GC/MS で分析し、同定を確認した。検出された物質は、ディスク 1 枚に対する 1 日当たりの吸着量を算出した。

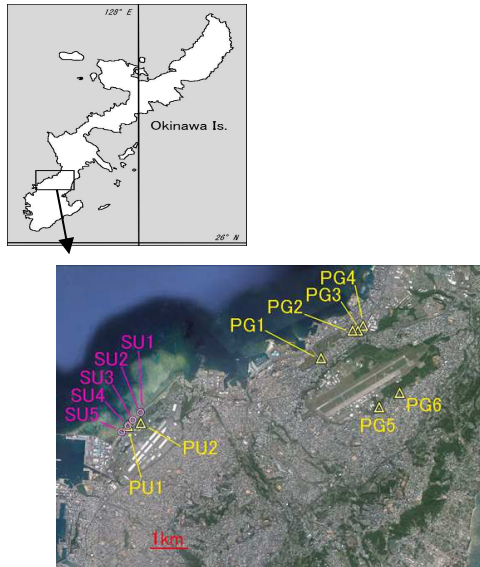


図 1 調査した地下水湧出地点

②砂浜地下水中の有害物質流出状況の観測

沖縄島内の 5 地点 (図 2: 1、3、4、5、6) において、大潮干潮時に砂浜にスコップで穴を掘り、滲出する地下水の水面下にパッシブサンプラーを直接設置し、砂で埋め戻した。サンプラーは、固相抽出ディスク (Empore™ 47mm φ SDB-XC: 2013・2014 年、SDB-XD: 2015・2016 年) とポリエチレン製メンブレンフィルターを重ねた①と同種のパッシブサンプラーで、ステンレススクリーンでメンブレン表面を保護した。2 または 4 週間後に掘り出して回収した。また 2 地点 (図 2: 2, 8) において、礁池内の地下水湧出地点に同様のサンプラーを浸漬した。

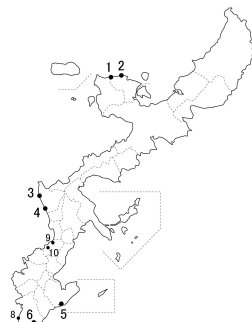


図 2 砂浜地下水中の観測地点

回収したパッシブサンプラーのディスクに吸着された物質をアセトンまたはジクロロメタンで溶出し、濃縮して GC/MS で分析した。検出された物質について、ディスク 1 枚に対する 1 日あたりの吸着量を算出した。分析対象物質は、沖縄県内で販売量の多い農薬

およびその誘導体のうち、上記サンプラーを用いた測定が可能な 28 物質を対象とした。2015 年の検出物質については、室内実験による吸着速度<sup>6)</sup>に基づき、サンプラー設置期間中の水中における平均濃度を算出した。

4. 研究成果

(1) 生物試料を用いた陸域有害物質分布調査手法の研究

分析したマングースおよびハブの試料からは、PCB や DDT 類、クロルデン類、ダイオキシン類を中心とした各物質が検出され、これら生物体内に有害物質が蓄積されていることが確認できた。マングース各個体の筋肉および肝臓中の各物質の濃度はほぼ同程度であった。また、ハブについても各個体の脂肪組織と筋肉における各物質の濃度とは類似していたが、PCB および DDT 類については、脂肪組織中の方が筋肉中よりも脂肪重量当り濃度約 2 倍高かった。以上により、各生物で、いずれの部位も環境モニタリングのための分析に使用することが可能であると判断された。

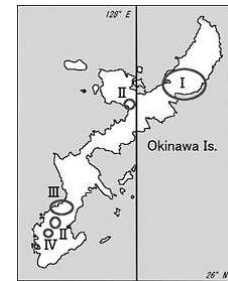


図 3 マングース調査地域

沖縄島内の図 3 に示す I ~ IV の各地域で採集されたマングース筋肉について、各物質の検出濃度は図 4 のようになった。市街地である地域 II ではクロルデン類が高濃度となる一方、米軍基地等が立地する地域 III では、それに加えて DDT 類および PCB が高濃度となり、地域ごとの発生源との関連を示唆する特徴が見られた。さらに、マングースから平均 7.8 μg/g (脂肪重当たり) の PCB が検出された地域 IV については、マングース採集地点近傍の底質を分析したところ、最大 1 μg/g の局所的な PCB 汚染が存在していることが明らかになった。この結果は、環境中濃度とマングース体内濃度との関係を示すものと考えられる。

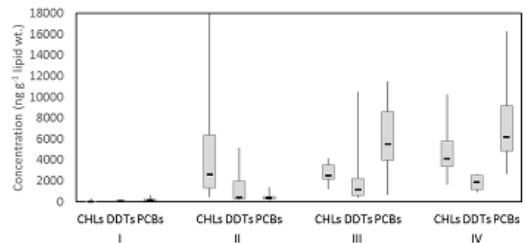


図 4 マングース分析結果

一方、ハブについては、沖縄島中部西海岸地域の一部において、図5,6のような、マングースよりも狭い範囲(数km程度以内)におけるPCBとDDT類の濃度分布が観察された。また、ダイオキシン類についても、同地域内での濃度分布が観察され、同族体組成から特異な発生源の存在が示唆された。PCBおよびDDT類の高濃度地点は米軍基地に隣接しており、その沿岸部で自治体によって実施された底質分析結果でもPCBおよびDDT類が検出された。これは、ハブによって検知された陸域の汚染が、地下水等を経由して沿岸海域に流出していることを示唆している。さらに、ハブの行動圏は比較的狭いため、とくに詳細な汚染発生源の探索に有効であると考えられた。

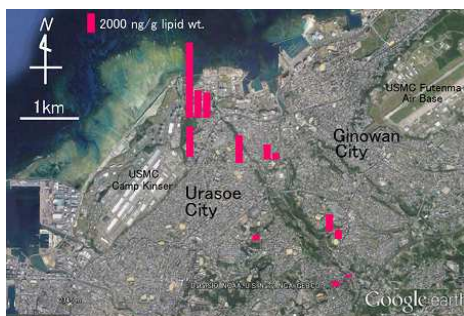


図5 ハブ分析結果(PCB)

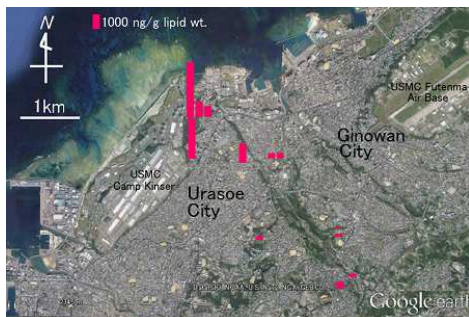


図6 ハブ分析結果(DDT類)

(2) 地下水を経由した礁池への有害物質流出過程調査手法の研究

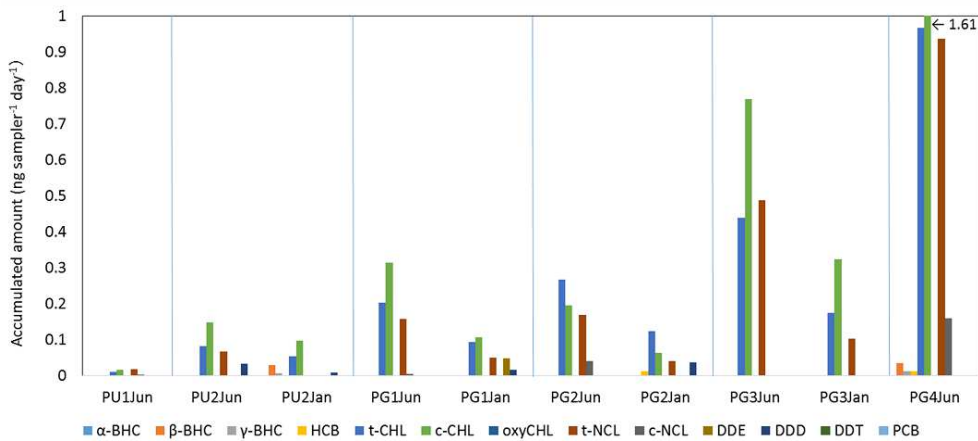


図7 地下水湧出地点パッシブサンプラー分析結果

① 地下水湧出地点における有害物質流出状況の観測

地下水湧出地点では、いずれもクロロゲン類を中心とする分析対象物質がパッシブサンプラーから検出され、一部試料からはDDT類も検出された(図7)。このうち、PG1地点におけるDDT類の検出量を、Chemcatcherの既報<sup>7)</sup>の吸着速度に基づいて換算すると、サンプラー設置期間中の水中平均濃度は900ng/Lとなり、この湧水の平水時水量<sup>8)</sup>1600m<sup>3</sup>/日と積算すると、一日当たり1.4gのDDT類が流出していることとなる。

一方、表流水および生活排水が多量に流入していると考えられる2地点では検出されなかった。これにより、南西諸島における有害

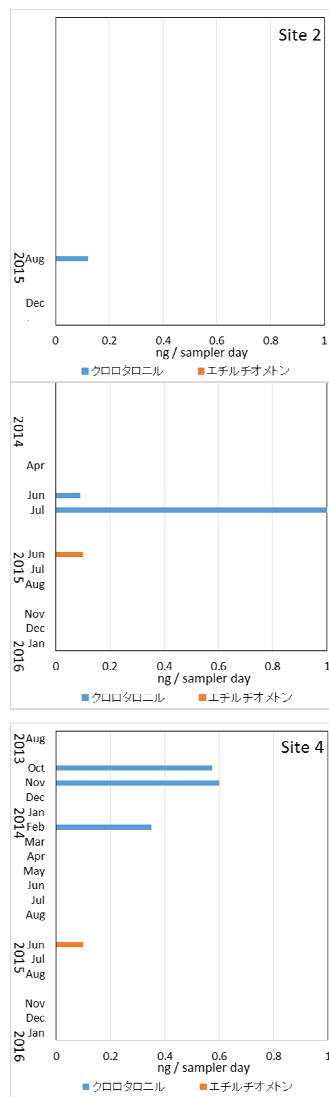


図8 砂浜地下水のパッシブサンプラーによる観測結果

物質の流出経路としての地下水の重要性が確認された。

これら湧水地点は、上述のマングースの分析において DDT 類、クロルデン類、PCB 濃度が高かった地域Ⅲの下流側に位置し、陸生生物によって検知された陸域環境の汚染が、地下水を経由して沿岸域に流出している状況が推定された。

## ②砂浜地下水中の有害物質流出状況の観測

図 2 の地点 2、3、4 の地下水湧出地点および砂浜地下に設置したパッシブサンプラーから、図 8 に示すような農薬が検出された。地点 1、5、6、8 からは、いずれの農薬も検出されなかった。検出された農薬のうち地点 2 のクロロタロニルと地点 3、4 のエチルチオメトンについては、室内キャリブレーション実験に基づく吸着速度によって水中濃度に換算することができ、各々 1.8、2.7、2.6 ng/L の時間加重平均濃度が算出された。なお、これらのサンプラーの設置・回収時に採水したグラブサンプルからはいずれの農薬も検出されなかったことから、本研究の手法によって、砂浜の浅層地下水による間断的な農薬の流出を観測することができたと考えられる。ディスク状固相を用いたパッシブサンプラーが、これら地下水中の微量物質流出状況評価に有効であることが示された。

## (3) 隆起サンゴ礁島嶼における発生源から礁池に至る有害物質汚染モニタリング

上述の研究結果から、以下のような知見が得られた。

・陸域地表における発生源探索につながる有害物質の分布調査が、マングースおよびハブのような、生息する生物の生体組織を分析することによって可能であることが明らかになった。これら二種についての研究結果で示されたように、生物種の行動圏、食性、食物網での位置、代謝能力等に応じて、調査手法として適用できる対象範囲や対象物質等が異なることになる。

・陸域で排出された有害物質の沿岸海域への流出については、パッシブサンプラーを用いた浅層地下水のモニタリングが有効であることが示された。

・生物試料による陸域汚染調査とパッシブサンプラーによる浅層地下水汚染調査の結果との間に関連が見出されたことから、これら二つの手法を組み合わせることは、隆起サンゴ礁島嶼の自然環境の特徴に対応した、有害物質の総合的なモニタリング手法として有効であると考えられる。

## 【参考文献】

- 1) 田辺ら、「南西諸島に生息する水棲生物の有害化学物質調査」, WWFJ プロジェクト報告書 (2008)
- 2) Imo et al., Pacific Sci., 62, 317-326 (2008).

- 3) 田代ら, 地下水学会誌, 45, 419-428 (2003)
- 4) 北田ら, 地質ニュース, 656, 39-44 (2009)
- 5) Vermeirssen, et al., Anal. Bioanal. Chem., 405, 5225-5236 (2013)
- 6) 田代・亀田, 第 49 回日本水環境学会年会講演集, 402 (2014)
- 7) de la Cal et al., Talanta 76 327-332 (2008)
- 8) 平成 15 年度宜野湾市自然環境調査報告書 (2008)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Yutaka Tashiro & Yutaka Kameda, Pesticide Contamination Monitored by Passive Sampling in Environmental Water of Japanese Coral Island, Journal of Water Resources and Ocean Science (査読有), 2015; 4(2): 39-43  
doi: 10.11648/j.wros.20150402.12

[学会発表] (計 9 件)

- ① 田代 豊, 国末達也, 後藤哲智, 田辺信介, 沖縄島におけるハブとマングース体内の有機塩素化合物濃度分布, 第 24 回環境化学討論会, 2016 年 6 月 8 日, 新潟市
- ② 田代 豊・亀田 豊, 沖縄島沿岸海域へ流出する浅層地下水中農薬のパッシブサンプラーによる観測, 第 50 回日本水環境学会年会, 2016 年 3 月 16 日, 徳島市
- ③ 後藤哲智・倉橋拓也・国末達也・田代 豊・田辺信介, 沖縄本島で採取したハブ (*Protothrops flavoviridis*) に残留する塩素化ダイオキシン類汚染の実態, 第 24 回環境化学討論会, 2015 年 6 月 24 日, 札幌市
- ④ 田代 豊・後藤哲智・倉橋拓也・国末達也・田辺信介, ハブとマングースを用いた沖縄島陸域環境の有機塩素化合物分布調査, 第 24 回環境化学討論会, 2015 年 6 月 24 日, 札幌市
- ⑤ 田代 豊・亀田 豊, 沖縄島の環境水における有機塩素化合物のパッシブサンプラーによる観測, 第 49 回日本水環境学会年会, 2015 年 3 月 16 日, 金沢市
- ⑥ Yutaka Tashiro & Yutaka Kameda, Monitoring of micropollutants in environmental water of a coral island by passive sampling, 9th Society of Environmental Toxicology and Chemistry Asia/Pacific 2014 Conference, 2014 年 9 月 15 日, Adelaide, Australia
- ⑦ 田代 豊, 後藤哲智, 倉橋拓也, 福井脩造, 田辺信介, 沖縄における陸生生物体内の有機塩素化合物濃度, 第 23 回環境化学討論会, 2014 年 5 月 14 日, 京都市
- ⑧ 田代 豊・亀田 豊, 沖縄沿岸海域へ流出

する微量有害物質のパッシブサンプラーによる観測、第48回日本水環境学会年会、2014年3月17日、仙台市

⑨田代 豊・亀田 豊、沖縄の沿岸陸域における農薬等の流出、日本サンゴ礁学会第16回大会、2013年12月21日、沖縄県恩納村

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田代 豊 (TASHIRO, Yutaka)  
名桜大学・国際学群・教授  
研究者番号：20441959

### (2) 研究分担者

田辺 信介 (TANABE, Shinsuke)  
愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・教授

研究者番号：60116952

亀田 豊 (KAMEDA, Yutaka)  
千葉工業大学・工学部・准教授  
研究者番号：60397081

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：