

# 危険化学物質による環境汚染, その2 —琉球列島サンゴ礁および隣接地域の外因性内分泌攪乱物質 (環境ホルモン) ノニルフェノールとビスフェノールAの汚染—

川幡 穂高<sup>1), 2)</sup>・井上 麻夕里<sup>2)</sup>・北田 幸男<sup>2)</sup>・鈴木 淳<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

熱帯海域および亜熱帯域の沿岸(サンゴ礁, マングローブ, 普通の海岸)は, 豊富な生物多様性に特徴づけられ, 地球表層の生物圏でも重要な位置を占めている。しかしながら, 近年, 陸・海域での無秩序な人間活動により, 世界のサンゴ礁域にも被害が及ぼされつつあると言われている。

サンゴ礁生態系をおびやかす因子としては, オニヒトデによる被害, 農地改良などに伴う赤土などの流入が指摘されてきた。これに加えて, 最近では, 異常高水温によるサンゴ白化現象などにより強い攪乱を受けている。これは, 琉球列島域にとどまらず, むしろ汎世界的な現象で, インド洋においても白化現象によるサンゴ生態系の破壊は顕著で, 日本のダイビング雑誌でも人気のトップクラスであったモルジブ共和国のサンゴ礁も1998年の白化現象で大きな被害を受けたと報告されている。

さて, ノニルフェノールやビスフェノールA等の内分泌攪乱物質は, 環境ホルモンと呼ばれており, ホルモンではないがホルモン様の作用をすることが知られている。これまで有機系環境ホルモンのフィールド研究は先進国の人口密集地帯や工業地帯など高い汚染が予想される地域で行われてきた。一方, 見た目にも「きれいな」サンゴ礁およびその隣接地域でも汚染が進行しているのだろうか? この問いに答えるため, 沖縄本島と石垣島のサンゴ礁と近隣の河口域(サンゴ礁まで1,000m以内)で調査を行った(Kawahata *et al.*, 2004)。本原稿では, その結果の概略を紹介する。

## 2. ノニルフェノール(NP)とビスフェノールA(BPA)

ノニルフェノール(NP)は, 業務用合成洗剤に含まれる界面活性剤ノニルフェノールエトキシレート<sup>1)</sup>の分解過程でできる。また, プラスチックの可塑性剤としても使われている。10ppb(ppb=10億分の1)のNPが含まれた水で3日間オスのニジマス<sup>2)</sup>を飼育すると, ビテロジェニン<sup>3)</sup>が検出されたとの報告もある。このビテロジェニンという物質は, 卵黄たんぱくの1種で, 魚類のメスの卵の成熟に伴い, 単相からエストロゲン分泌を増加させるものである。これは, 血液を運んで肝臓に運ばれ, 肝臓でビテロジェニンを作る。このようにビテロジェニンは, 基本的にメスに特徴的な物質で, 通常はオスにみられない。しかし前に述べたように, NPが入った水で飼育するとビテロジェニンがオスの体内からも検出されるということは, NPが女性ホルモンとして作用していることを示している。

もう1つのビスフェノールA(BPA)は, 食器に使用されているポリカーボネイト樹脂や, 缶詰の内側のコーティングに使用されるエポキシ樹脂の原料となっている。ポリカーボネイト樹脂は, 衝撃や熱に強く, カメラのボディや電子レンジで温められる食器やほ乳瓶に使用されている。これまで給食用の食器としても用いられてきたが, 自治体によっては, これをポリプロピレン製に変更するところもでてきている。このBPAも女性ホルモンとして作用すると言われている。

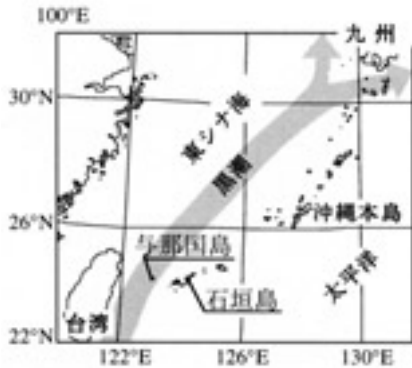
## 3. 沖縄本島と石垣島の概要

沖縄本島および石垣島は, 琉球列島の北緯26度5分, 東経128度0分および北緯24度8分, 東経124

1) 産総研 地質情報研究部門

2) 東北大学大学院理学研究科(連携講座)

キーワード: サンゴ礁, 沖縄県, 危険化学物質, 汚染, 環境ホルモン



第1図 琉球列島および東シナ海と黒潮の流れ。

度3分にそれぞれ位置している(第1図)。両方の島ともサンゴ礁の基盤は基本的に琉球石灰岩で構成されている。サンゴ礁は概して陸にへばりつくように発達する堡礁タイプで、石垣島の宮良と白保地区を例にとるとサンゴ礁の幅は500-2,000m、深さは0-5mである。黒潮は西太平洋暖水塊を起源としてこの周辺海域を北上しているが、高い水温、乏しい栄養塩で特徴づけられる。

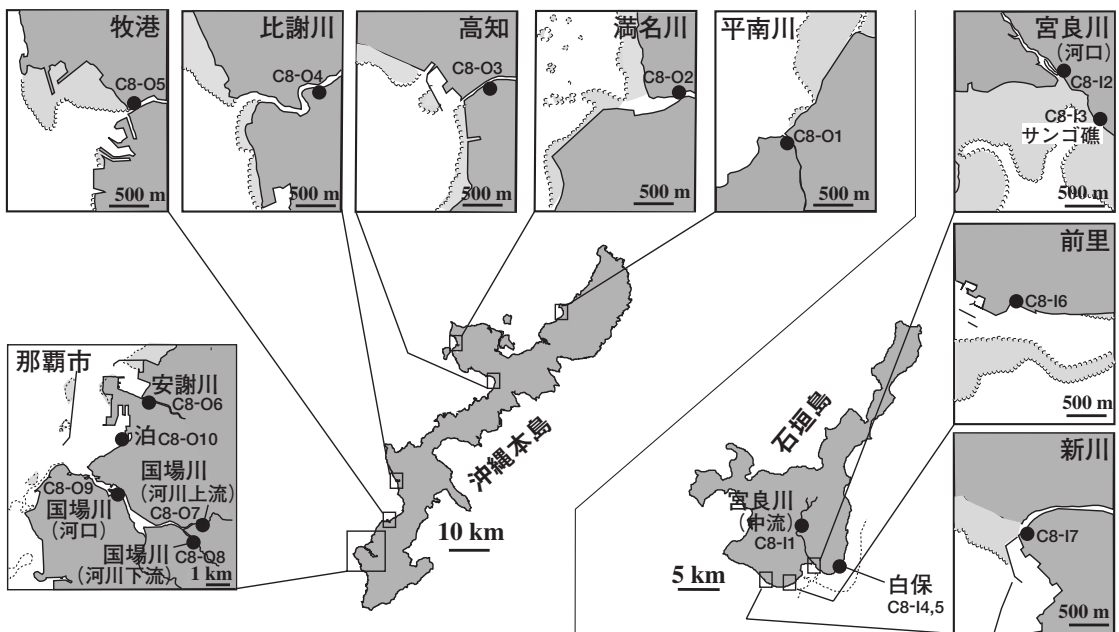
2003年現在、沖縄本島の人口は123.8万人、石垣島では4.4万人である。人口密度は、場所によってかなり違いが認められる(第2図)。沖縄本島で

は、南部と中部で人口密度は高く、那覇市および嘉手納町では1平方kmあたり3,000-8,000人、浦添市、宜野湾市では1平方kmあたり約5,000人となっている。逆に、北部では低く、名護市、本部町では1平方kmあたり約270人、さらに北の大宜味村では100人未満となっている。石垣島では市街地では、1平方kmあたり約4,000人と高いが、それ以外では100人未満と低くなっている。

#### 4. 沖縄本島と石垣島の水試料の特徴

沖縄本島の南部(測点C8-O4, O6, O8)の河川水は相当量のNPとBPAを溶かしていたが、本島の北部(測点C8-O1, O2, O3)では、検出限界以下であった。この傾向は石垣島にもあてはまり、市街地(測点C8-I6)では、河川水のNPとBPA濃度は、それぞれ0.12, 0.08 $\mu\text{g/L}$ (リットル)<sup>-1</sup>であったが、農業あるいは漁業を主体とする村では、検出限界以下であった。もちろん、石垣島で地面より10mの深度から汲み上げている地下水は汚染されていなかった。

沖縄本島の中でも、比謝川および安謝川は汚染されていると考えられていたが、安謝川河口(測点C8-O6)でのNPとBPAの濃度は0.17,



第2図 沖縄本島および石垣島における測点。各地点の図で、色の濃い部分は陸地を、薄い部分はサンゴ礁を表わす(Kawahata et al., 2004)。

第1表 河川水におけるノニルフェノールの濃度。

日本	大都市地域(大阪・京都)	<0.30-1.80 (av. 0.78) $\mu\text{g L}^{-1}$	(Sakai city, 2001)
	農村および重化学工業地帯(三重県)	0.06-1.10 (av. 0.29) $\mu\text{g L}^{-1}$	(Hayakawa <i>et al.</i> , 2001)
海外	アメリカ合衆国	30の河川	<0.11-0.64 $\mu\text{g L}^{-1}$
	カナダ	35ヶ所	<0.01-0.92 $\mu\text{g L}^{-1}$
	ドイツ	14ヶ所	0.01-0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$
	イギリス	6ヶ所	0.2-180.0 $\mu\text{g L}^{-1}$
			(Zellenr and Kalbfus, 1997)

0.058  $\mu\text{g L}^{-1}$ と予想していたより低かった。この試料の塩分は15パーミルで、海水が混じっており、海水は基本的に両化合物を含んでいないため、希釈されたのではないかと考えられた。

### 5. 沖縄本島と石垣島の堆積物試料の特徴

水試料での特徴が沖縄本島と石垣島の堆積物でも認められた。すなわち、沖縄本島の南部の測点では、高い濃度のNPとBPAが観察される一方、本島の北部(測点C8-O1, O2, O3)では、検出限界以下であった。

最も興味深いのは、石垣島のサンゴ礁の中に位置している測点C8-I3でBPA濃度が、1.4 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )であったことである。このことは、サンゴ礁の内側であっても環境ホルモンの汚染が進行していることを示している。

### 6. 沖縄のノニルフェノール濃度と他地域との比較

日本各地あるいは世界の河川水のノニルフェノールの濃度をまとめたのが第1表である。これらフィールドデータは、汚染地域であっても最大値は1.0  $\mu\text{g L}^{-1}$ は超えない程度ということを表わしている。この濃度は、NPの水への飽和溶解度(4.9  $\text{mg L}^{-1}$  at 25°C)よりもかなり低くなっている(Brix *et al.*, 2001)。

堆積物試料について、工場が密集したカナダの9測点でのNP濃度は、170-72,000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Bennie *et al.*, 1997)であった。この値は、ドイツ、スイス、アメリカ合衆国での<3-13,100  $\mu\text{g kg}^{-1}$ という値ともよく合っている(例: Zellenr and Kalbfus, 1997)。

これらの結果と、本研究との値を比較すると、沖縄本島および石垣島の海岸の水試料および堆積物は、日本や先進国の市街化区域と比較するとずっと低い値で、汚染度も低いということが言える。

### 7. 水試料と堆積物試料の表わす違い

本研究における堆積物試料は、NP濃度が0-44  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .NPとなっており、水試料と比較すると、約180-380倍濃集している。この値は、分配係数 log KOW (octanol-water partition coefficients) が>4.0であるという値と整合的である(例, Thiele *et al.*, 1997)。

沖縄本島および石垣島における河川での水の滞留時間は、河川が短いため、せいぜい数日から1週間である。そこで、豪雨などがあると、汚染した河川水は流されてしまい、水試料はみかけ上NP濃度が低い値を示してしまう。実際、2002年の6月15日には、沖縄本島では強い降雨があったが、この日は試料採取の前日であった。このため、測点C8-O2, O3における河川水中のNPとBPA濃度はほとんど検出限界以下となってしまった。一方、同地点の堆積物は相当量のNPとBPAを含んでいた。

堡礁のサンゴ礁の水の滞留時間は半日であるのに対し、堆積物の滞留時間は、数年から10年スケールなので、環境ホルモンの汚染の程度を評価するには、水試料よりも堆積物試料の方が適しているのではないかと提案できる。また、水試料は、河口において海水と混合して、NPとBPA濃度が希釈されてしまう。

### 8. 河川堆積物よりみた、上流から下流へのNPとBPAの濃度の増加

河川の上流と下流で、NPとBPAの濃度がどのように変化するかを調べるために、堆積物と水試料を国場川の流路にそって採取した。その結果、堆積物中の濃度は、下流に向かうに従い増加した。上流は林や空き地も認められる住宅地域であるのに対し、下流域は商工業地域である。汚染物質も徐々に加わってくるためと考えられる。

### 9. NPとBPAは共に増減するのだろうか?

NPとBPAの濃度は、概して正の相関を示しているもののNP/BPA比は、場所によってかなり変動していた。比謝川、安謝川、国場川、前里川では、NP濃度は、 $38\text{--}46\ \mu\text{g kg}^{-1}$ と比較的狭い範囲にあるのに対し、BPA濃度は $2.7\text{--}13\ \mu\text{g kg}^{-1}$ と大きく変動していたことから明らかである。

### 10. NPとBPAの濃度と人口密度の相関

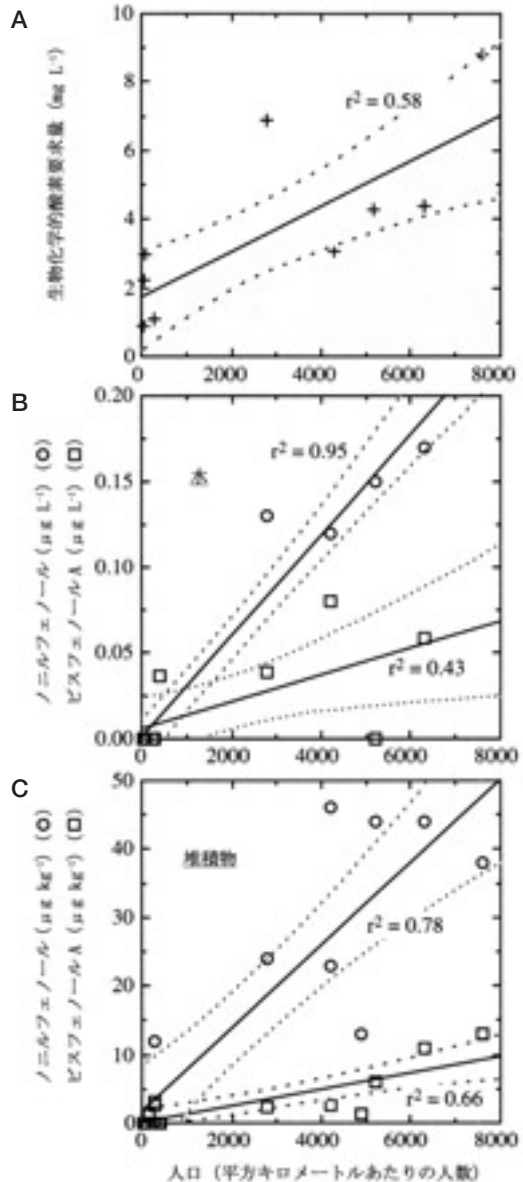
BOD (Biochemical oxygen demand, 生物化学的酸素消費量) <sup>注)</sup>は水質汚染指標として使用されてきた。高いBOD値は、家庭あるいは工業廃棄物による汚染を示すものとされている。West and Van Woesik (2001)は、沖縄本島において、河川の流域の人口密度と過去20年間のBODの平均値との間に強い正の相関のあることを報告している ( $r^2 = 0.968$ ;  $p < 0.001$ )。この結果は、河川中のBOD値が、主に河川流域の人間活動によって支配されていることを示している。

これを発展させ水試料と堆積物試料について、NPとBPAの濃度を、人口密度やBODとプロットしたのが第3図である。これによると人口密度が1平方kmあたり2,000人を超えるとNPとBPAの濃度が増加することがわかる。

赤土の流入は、従来よりサンゴ礁へのストレスという点で問題となっていたが、NPとBPA濃度は赤土の寄与と相関を示さないことから、本研究で問題とした環境ホルモンの汚染は、農業活動によるものでなく、家庭あるいは工業活動によってもたらされたものであると結論できる。

### 11. 沖縄本島と石垣島でのサンゴ礁における環境ホルモンの汚染評価とその意味するところ

大宜味村、本部町、宮良町、白保町等の人口密度が低い地域では、ほとんどNPとBPAは検知されなかった。しかしながら、一方で、サンゴ礁内に位置する測点C8-I3で、相当量のBPAの存在が認められた。また、市街化区域を流れ、サンゴ礁と距離的に非常に近い所に流れこむ河川の堆積物でも相当量のNPとBPAが存在していることから、環境



第3図 BOD (Biochemical oxygen demand, 生物化学的酸素消費量)と人口密度との関係(A)。水試料と堆積物試料におけるノニルフェノール(NP)とビスフェノールA(BPA)と人口密度との関係(B, C) (Kawahata *et al.*, 2004)。

ホルモンの汚染は、すでに沖縄本島や石垣島のサンゴ礁生態系にも及んでいると考えられる。

本研究では、NPとBPAの水試料における濃度レベルは、主要な海棲生物に対する半数致死濃度(Medium lethal concentrations (LC<sub>50</sub>))より実質的に低くなっている(Thiele *et al.*, 1997)。環境の

汚染物質の生物に対する影響評価では、日本ではしばしばメダカ (*Oryzias latipes* (Medaka)) が用いられる (Tabata *et al.*, 2001). NPとBPAのLC<sub>50</sub>はそれぞれ0.85, 6.8mg L<sup>-1</sup>である. NPで>0.1 μg L<sup>-1</sup>, BPAで>10 μg L<sup>-1</sup> という条件で5週間飼育すると、メスに固有のたんぱく質が、オスのメダカの血に誘導される (Kashiwada *et al.*, 2002). これらのレベルは、本研究の中での汚染地域より、依然として低いレベルとなっている。また、小エビはNPに非常に敏感であると報告されている。今のところ、サンゴ、シャコガイ等のサンゴ礁生態系の主要構成生物がどれ位、環境ホルモンに対して耐性があるのか、よくわかっていない。

サンゴ礁生態系は、高い生物多様性で特徴づけられている。多くの発展途上の熱帯域の島では、現在人間活動により非常なストレスを受けている。サンゴ礁でも環礁や堡礁等の潟湖 (ラグーン) をもつものは、水の滞留時間が長いと推定されている (Suzuki and Kawahata, 2003)。そのため、これらのサンゴ礁が環境ホルモンに汚染された場合には、その結果はより深刻になるかもしれない。

「きれいだ」と思われていたサンゴ礁でも環境ホルモンの汚染が始まっている。サンゴ礁の生物への汚染は、環境ホルモンだけでなく重金属なども含めた他の汚染も並行して進行している。そこで、サンゴ礁および周辺の河川および海洋における危険化学物質の分布や汚染プロセスの解明がまたれるのである。

**謝辞:** 本稿を準備するにあたって、(独) 産業技術総合研究所 海洋資源環境研究部門交付金「海洋地球変動に関する研究」および科学技術振興費「一般・産業廃棄物・バイオマスの複合処理・再資源化プロジェクト」の研究費を使用した。

注) BOD (生物化学的酸素消費量): 水質指標の一つ。水中に存在する有機物のうち、微生物が分解できる量を示す。微生物が有機物を分解する時に消費する酸素量を数値化したもので、生物化学的酸素要求量 (Biochemical Oxygen Demand) と呼ばれる。排水処理の性能を評価したり、河川の水質を評価する時に使用される。数値が大きいほど有機物が多い、つまり水質汚濁が進んでいることを示す。

#### 引用文献

- Bennie, D. T., Sullivan, C. A., Lee, H. B., Peart, T. E. and Maguire, R. J. (1997): Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St Lawrence River. *Sci Total Environ* 193, 263-275.
- Blackburn, M. A. and Waldock, M. J. (1995): Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. *Water Res* 29, 1623-1629.
- Brix, R., Hvidt, S. and Carlsen, L. (2001): Solubility of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates. On the possible role of micelles. *Chemosphere* 44, 759-763.
- Hayakawa, S., Sarai, E. and Yamakawa, M. (2001): Survey of endocrine disrupter in river water in Mie Prefecture (2nd). An annual report of the Mie Research Institute of Health and Environment 46, 1-6.
- Kashiwada, S., Ishikawa, H., Miyamoto, N., Ohnishi, Y. and Magara, Y. (2002): Fish test for endocrine-disruption and estimation of water quality of Japanese rivers. *Water Res* 36, 2161-2166.
- 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.
- Naylor, C. G., Mieure, J. P., Adams, W. J., Weeks, J. A., Castaldi, F. J., Ogle, L. D. and Romano, R. R. (1992): Alkylphenol ethoxylates in the environment. *J Amer Oil Chem Society* 69, 695-703.
- Sakai city (2001): Local government of Sakai city, Osaka, [http://www.city.sakai.osaka.jp/city/info/\\_koho/houdou.html](http://www.city.sakai.osaka.jp/city/info/_koho/houdou.html).
- Suzuki, A. and Kawahata, H. (2003): Oceanic CO<sub>2</sub> system and carbon budget of coral reef systems: an overview of observations in the fringing reefs, barrier reefs and atolls in the Indo-Pacific regions. *Tellus B*, 55, 428-444.
- Tabata, A., Kashiwada, S., Ohnishi, Y., Ishikawa, H., Miyamoto, N., Itoh, M. and Magara, Y. (2001): Estrogenic influences of estradiol-17 beta, p-nonylphenol and bisphenol-A on Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) at detected environmental concentrations. *Water Science and Technology* 43, 109-116.
- Thiele, B., Gunther, K. and Schwuger, M. J. (1997): Alkylphenol ethoxylates: trace analysis and environmental behavior. *Chem Review* 97, 3247-3272.
- West, K. and Van Woesik, R. (2001): Spatial and temporal variance of river discharge on Okinawa (Japan): inferring the temporal impact on adjacent coral reefs. *Mar Pollut Bull* 42, 864-872.
- Zellenr, A. and Kalbfus, W. (1997): In *Munchener Beitrage zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie*, Bayerisches Landesamt fur Wasser-wirtschaft. Ed.; Oldernbourg, R, Munchen, Germany 50, 55.

KAWAHATA Hodaka, INOUE Mayuri, KITADA Yukio and SUZUKI Atushi (2004): Environmental pollution by endocrine disrupter II - Nonylphenol and bisphenol A contamination within coral reefs and adjacent river mouths in the Ryukyu islands -.

< 受付: 2004年2月20日 >