

論文

ムラサキガイの多元素分析による東京湾水質の モニタリングに関する研究 (その1) —分析手法の検討—

山崎正夫 安藤晴夫 谷崎良之
下川利成
(都立アイントープ研)

1. はじめに

ムラサキガイは、世界各地に分布している付着性の二枚貝で、海水中の重金属等のモニタリングのための指標生物として取上げられており、その分析による海洋汚染モニタリングの試みがなされている^{1,2,3)}。

東京都内湾の沿岸部にも、ムラサキガイが代表的付着生物として多量に生息している⁴⁾。そこで、東京湾の重金属等による汚染状況をモニタリングするための手法として、東京湾のムラサキガイを機器中性子放射化分析法で多元素同時分析することを試みた。本報では、試料の前処理方法、及び予備的調査の結果について述べる。

2 試料と方法

ムラサキガイ試料は図1に示す東京湾沿岸部4箇所(St.1: 隅田川河口部第3台場小堤防, St.2: 多摩川河口部岸壁, St.3: 荒川河口部若洲大橋下, St.4: 観音崎小堤防)で採取した。できるだけ大潮の干潮時を選び、常に水面下で生息していたと思われるもので、殻表面の付着物が少なく、大きさが概ね平均以上のものを試料として採取した。

試料は、フジツボなどの付着物を竹べらで、また足糸(ムラサキガイが岩などに体を固定するために殻外に出している糸状組織)はハサミで切取って除去し、表面を試料採取地点で採取した海水のろ過水(Whatman GF/Cを使用)で洗浄した。餌のプランクトンなどと共に消化管内に含まれている恐れのある粘土鉱物などの懸濁粒子を排泄させるため、洗浄試料10個程度をろ過海水約5ℓを入れたガラスビーカーに移し、穏やかに曝気しながら一晩飼育した。

ビーカーから試料を取り出し、各個体ごとに以下の処理を行った。まず、ポリエチレン製のヘラを用いて軟体を摘出した。蒸留水で十分に濯いだ後、ろ紙(No.5A)

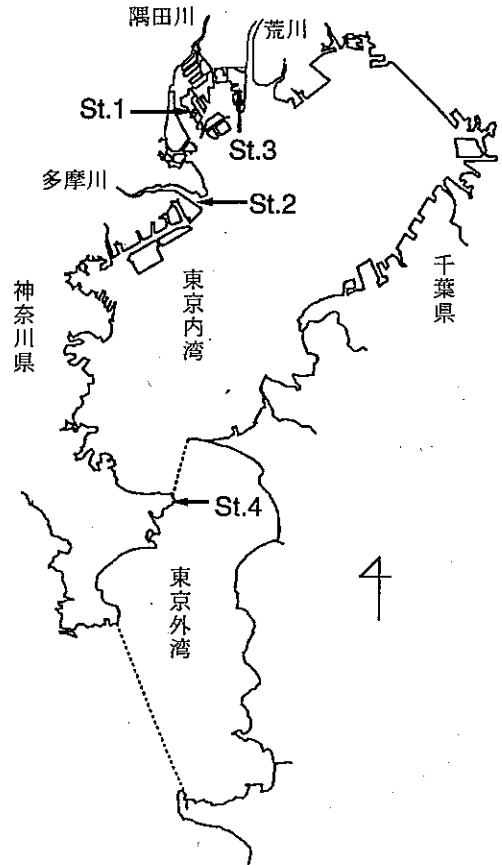


図1 ムラサキガイ試料の採取地点

で水分を拭取り、湿重量を測定した。この湿試料をポリエチレン袋に入れて凍結後、真空凍結乾燥した。乾燥重量を測定後、メノウ乳鉢で粉碎し、100mg前後をポリエチレン袋に二重に封入し、放射化分析用試料とした。一連の分析手順を、図2に示す。

中性子照射は、京都大学原子炉実験所KUR炉(原子

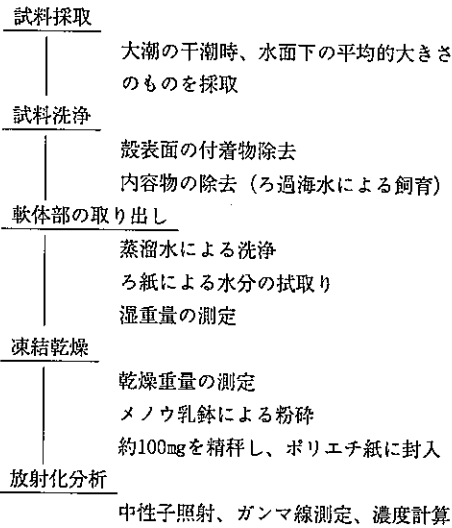


図2 ムラサキガイの分析手順

炉共同利用), 及び立教大学原子力研究所TRIGA-II型炉で行った。短半減期核種については, 京大炉では圧気送管で20秒間, 立教大炉では気送管で30秒間照射し, 2~4分冷却後, Ge半導体検出器-波高分析装置により, ガンマ線スペクトルを100秒間測定した。中・長半減期核種については, 京大炉では圧気送管で1時間, 立教大炉ではF照射孔で12時間照射し, 1週間冷却後に500秒間, 及び約1ヶ月間冷却後に30,000又は50,000秒間測定を行った。なお, 長半減期核種の測定については, 東京都立アイソトープ総合研究所において実施した。分析対象とした元素について, 放射化後の核種の半減期と分析線のエネルギーの一覧を表1に示す。

比較標準試料としては, 各元素の標準試薬の水溶液をNo.5Aろ紙に一定量をスポットして乾燥させたものを使用し, 未知試料と同様の条件で放射化した。

3 結果

(1) ムラサキガイ標準試料の分析結果

国立公害研究所 (現在, 国立環境研究所) 製, ムラサキガイ標準試料 (NIES No.6) を, 東京湾内で採取した試料とともに放射化分析した。このうち, ムラサキガイ標準試料の分析結果を表2に示す。同表には標準試料の保証値, 参考値, ならびに鈴木らの報告値⁶⁾を併せて

表1 分析対象とした元素の核データ

標的核	生成核	生成核の半減期	分析線のエネルギー/keV		
			1	2	3
Al-27	Al-28	2.24m	1779		
V-51	V-52	3.76m	1434		
Cu-65	Cu-66	5.1m	1039		
Ti-50	Ti-51	5.8m	320		
Ca-48	Ca-49	8.72m	3084		
Mg-26	Mg-27	9.46m	1014		
Br-79	Br-80	17.6m	617		
I-127	I-128	24.99m	443		
Cl-37	Cl-38	37.3m	1642	2168	
Mn-55	Mn-56	2.579h	847	1811	
K-41	K-42	12.36h	1525		
Na-23	Na-24	15.02h	1369	2754	
W-186	W-187	23.9h	480	686	
As-75	As-76	26.3h	559	657	
Ho-165	Ho-166	26.8h	81		
Br-81	Br-82	35.3h	619		
La-139	La-140	40.3h	487	1596	
Sm-152	Sm-153	46.8h	103		
Cd-115	In-115m	53.4h	336		
Mo-98	Tc-99m	66.02h	141		
U-239	Np-239	2.35d	228	278	
Au-197	Au-198	2.696d	412		
Lu-176	Lu-177	6.71d	113	208	
Ba-130	Ba-131	12d	216	496	
Rb-85	Rb-86	18.8d	1077		
Cr-50	Cr-51	27.7d	320		
Yb-168	Yb-169	32d	177	198	
Ce-140	Ce-141	32.5d	145		
Fe-58	Fe-59	44.6d	1099	1292	
Sb-123	Sb-124	60.2d	1691		
Sr-84	Sr-85	64.8d	514		
Ni-58	Co-58	70.8d	811		
Tb-159	Tb-160	72.1d	299	879	966
Sc-46	Sc-47	83.8d	889	1121	
Se-74	Se-75	118.5d	136	265	
Zn-64	Zn-65	244.1d	1116		
Ag-109	Ag-110m	252d	658	885	
Cs-133	Cs-134	2.062y	605	796	
Co-59	Co-60	5.27y	1173	1332	
Eu-151	Eu-152	13y	344	1408	

表2 ムラサキイガイ標準試料NIES No.6の分析結果

元 素	分析値	試料数	保証値 ¹⁾	参考値 ²⁾	鈴木、平井 ³⁾
Ag $\mu\text{g/g}$ *	0.034	4	0.027		0.026
	SD**		0.003		0.009
Al $\mu\text{g/g}$	219	2		220	260
	SD	5			20
As $\mu\text{g/g}$	7.8	4	9.2		9.7
	SD	0.5	0.5		0.5
Ca $\mu\text{g/g}$	1250	10	1300		1370
	SD	270	100		270
Co $\mu\text{g/g}$	0.35	5		0.37	0.36
	SD	0.01			0.02
Cr $\mu\text{g/g}$	0.62	5	0.63		0.66
	SD ¹⁾	0.07	0.07		0.17
Fe $\mu\text{g/g}$	145	5	158		161
	SD	4	8		10
K $\mu\text{g/g}$	4500	10	5400		5400
	SD	600	200		300
Mg $\mu\text{g/g}$	2000	8	2100		2100
	SD	340	100		130
Mn $\mu\text{g/g}$	14.8	8	13.6		15.3
	SD	0.7	1.2		0.6
Na $\mu\text{g/g}$	8700	11	10000		9900
	SD	180	300		300
Ni $\mu\text{g/g}$	0.98	4	0.93		0.92
	SD	0.29	0.06		0.22
Se $\mu\text{g/g}$	1.46	5		1.5	1.45
	SD	0.06			0.05
Sr $\mu\text{g/g}$	26	5		17	25.0
	SD				2.0
Zn $\mu\text{g/g}$	109	5	106		108
	SD	1	6		3.0

*各元素濃度は乾重量当たりの値 **標準偏差

掲げた。なお、試料の分析値は、数回の照射実験で得られたデータを平均したものである。

分析試料数が必ずしも多くないこと、あるいは、分析した試料量が100mg前後とやや少なめであったこともあってか、As, K, Na, Feなどはやや低く、Srなどは明らかに高い数値となっている。しかし、Srは、表2に見られるように、鈴木らが同試料を放射化分析した結果と一

致している。また、Co, Cr, Ni, Znなど、他のほとんどの元素については、保証値と誤差範囲内でよく一致している。これらの結果から、ムラサキイガイの放射化分析の照射及び測定は、2で述べた方法でほぼ十分であることが明らかとなった。

(2) 試料の分析結果

東京湾内4地点で採取したムラサキイガイの分析結果を表3に示す。一地点の分析試料数(個体数)は、少ないもので4、多いもので30である。各項目につき、最大値、最小値、平均値、標準偏差を示した。

放射化分析法により、26元素が分析された。それぞれ最大値と最小値の値を見ると相当の開きがあり、標準偏差もかなり大きい値となっていることが分かる。

そこで、いくつかの元素について、10, 25, 50, 75, 90パーセントイル値を求め、採取地点によるムラサキイガイ中の元素濃度の差異を調べた。ボックスプロットした結果を図3に示す。ボックスの幅は、地点により異なっているが、この幅は、試料数に比例している。

Asは、4地点いずれで採取した試料でも濃度の差はほとんど見られず、海水がこの元素によって汚染されていない、もしくはムラサキイガイはこの元素を濃縮しないものと推測される。これに対し、Ni, Co, Znなどの金属元素は、汚染の影響の少ないと思われる観音崎において最も低濃度で、湾奥のお台場で最も高濃度であることが分かる。このように、湾奥ほどムラサキイガイ中の金属元素濃度が高くなる傾向は、水中濃度、すなわち海水の汚染度と密接に関係するものと考えられる。今後、ムラサキイガイの生息期間と元素濃度との関係などと合わせ、水中の元素濃度についても調査を行い、この関連性について検討していきたい。

なお、ムラサキイガイ標準試料は、国立公害研究所の岡本研作氏より提供していただいた。ここに、深く感謝する。

また、多摩川河口部の試料採取に際しては、東京都環境保全局水質保全部晴海分室の調査船「清流」を利用させていただいた。関係各位に感謝する。

表3 東京湾のムラサキガイの分析結果

項目	St.1 お台場 90.12.18					St.2 多摩川河口 90.5.7					St.3 荒川河口 90.6.11					St.4 観音崎 90.11.20				
	平均	標準偏差	最大値	最小値	試料数	平均	標準偏差	最大値	最小値	試料数	平均	標準偏差	最大値	最小値	試料数	平均	標準偏差	最大値	最小値	試料数
(部位)																				
軟体部	(g)	(g)	(g)	(g)		(g)	(g)	(g)	(g)		(g)	(g)	(g)	(g)		(g)	(g)	(g)	(g)	
湿重量	1.09	0.43	2.36	0.49	30	3.54	0.96	5.80	2.00	20	11.7	3.6	16.1	6.9	4	3.72	1.12	5.60	1.95	10
乾重量	0.183	0.087	0.436	0.071	30	0.472	0.135	0.804	0.265	19						0.828	0.290	1.37	0.393	10
貝殻	2.73	0.99	5.05	1.44	30	4.17	1.34	7.20	2.20	20	12.1	1.3	13.8	10.6	4	5.56	1.77	7.70	2.46	10
(元素)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)		(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)		(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)		(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	
Ag	0.27	0.05	0.34	0.20	9	0.15	0.04	0.24	0.04	20	0.10	0.03	0.12	0.06	4	0.16	0.05	0.28	0.10	9
As	8.0	1.2	9.7	6.0	9	7.6	1.0	9.5	6.1	20	7.7	0.4	8.2	7.1	4	8.3	1.3	10.5	6.3	9
Au	0.60	0.17	0.91	0.26	9	0.31	0.10	0.57	0.15	20	0.29	0.11	0.46	0.18	4	0.021	0.005	0.032	0.016	9
Br	147	16	180	130	9	99	23	161	71	20	75	3.4	80	70	4	111	21	153	76	9
Ca	1300	490	2300	460	26	1430	530	2420	710	20	700	200	950	500	4	1390	360	2160	830	10
Cl	33100	4390	39500	19000	26	13900	2910	23800	10600	20	12600	803	13500	11500	4	26400	4750	36000	20400	10
Co	1.92	0.64	3.21	1.04	9	1.34	0.39	2.31	0.82	20	0.73	0.38	1.37	0.42	4	0.31	0.09	0.54	0.23	9
Cr	1.80	0.51	2.52	0.67	9	1.58	0.77	3.69	0.59	20	0.47	0.08	0.56	0.37	4	0.29	0.10	0.43	0.13	9
Cs	0.032	0.007	0.045	0.021	9	0.030	0.017	0.085	0.007	20	0.019	0.003	0.023	0.015	4	0.017	0.004	0.023	0.012	9
Eu	0.008	0.002	0.011	0.004	9	0.008	0.003	0.016	0.004	20						0.003	0.001	0.006	0.001	9
Fe	274	78	399	117	9	210	137	648	89	20	139	45	212	87	4	44	9.4	63	25	9
I	34.9	10.6	58.1	7.4	26	7.1	4.2	24.2	2.3	20						27.3	9.6	39.8	4.8	10
K	9550	1370	13000	7640	30	7200	750	8870	6090	20	7520	550	8400	6900	4	7200	1330	9450	5000	9
La	1.03	0.39	1.52	0.51	9	0.30	0.13	0.68	0.14	16						0.08	0.03	0.13	0.05	9
Mg	3070	560	4490	1890	26	1930	410	2900	1170	20	1870	160	2030	1600	4	2430	490	3340	1730	10
Mn	10.4	3.4	20.3	4.3	26	8.3	2.6	13.9	4.9	20	6.5	1.6	8.9	4.9	4	8.4	2.9	14.7	3.0	10
Na	16400	2140	19600	8490	30	7550	1830	13800	5480	20	6500	660	7500	5750	4	12100	2380	17600	8860	10
Ni	18.1	4.3	23.5	10.5	9	4.9	1.5	7.8	2.1	20	3.7	1.6	6.1	2.0	4	0.7	0.3	1.3	0.2	9
Rb	6.8	0.7	8.2	6.0	9	4.8	0.6	6.2	3.9	20	4.0	0.1	4.2	3.9	4	4.9	0.5	5.6	4.4	9
Sb	0.040	0.008	0.048	0.023	9	0.032	0.009	0.051	0.013	20	0.010	0.005	0.015	0.004	4	0.013	0.003	0.018	0.008	9
Sc	0.055	0.015	0.081	0.027	9	0.055	0.048	0.196	0.012	20	0.012	0.004	0.018	0.008	4	0.010	0.003	0.016	0.007	9
Se	4.10	0.52	4.90	3.47	9	2.74	0.41	3.51	1.85	20	1.69	0.17	1.90	1.50	4	2.69	0.61	3.56	1.78	9
Sm						0.038	0.025	0.111	0.009	20										
Sr	61	10	74	40	9	25	7	40	11	20	25	3	30	20	4	23	3	27	19	9
V	0.76	0.24	1.18	0.29	26	0.63	0.31	1.44	0.27	20	0.28	0.07	0.35	0.18	4	0.32	0.13	0.54	0.12	10
Zn	226	102	444	101	9	176	71	332	79	20	134	64	236	78	4	116	41	197	75	9

各元素濃度は乾重量当たりの値

参考文献

1) 森田昌敏: ムラサキガイ中の微量元素, 環境科学 B-257-R12-4, 環境指標としての長寿命生物, p.56-64 (1985).
 2) Latouche, Y. D. and Mix, M. C. : Seasonal Variation in Soft Tissue Weights and Trace Metal Burdens in the Bay Mussel, *Mytilus*

Edulis, Bull. Environm. Contam. Toxicol., 27, p.821-828 (1981).

3) 立田穰: ムラサキガイ, ムラサキインコガイにおける放射性核種の移行挙動, 電力中央研究所報告486001, p.1-17 (1986).

4) 東京都環境保全局水質保全部: 平成元年度水生生物調査結果報告書, 環境保全局関係資料3-1-水78, p.402

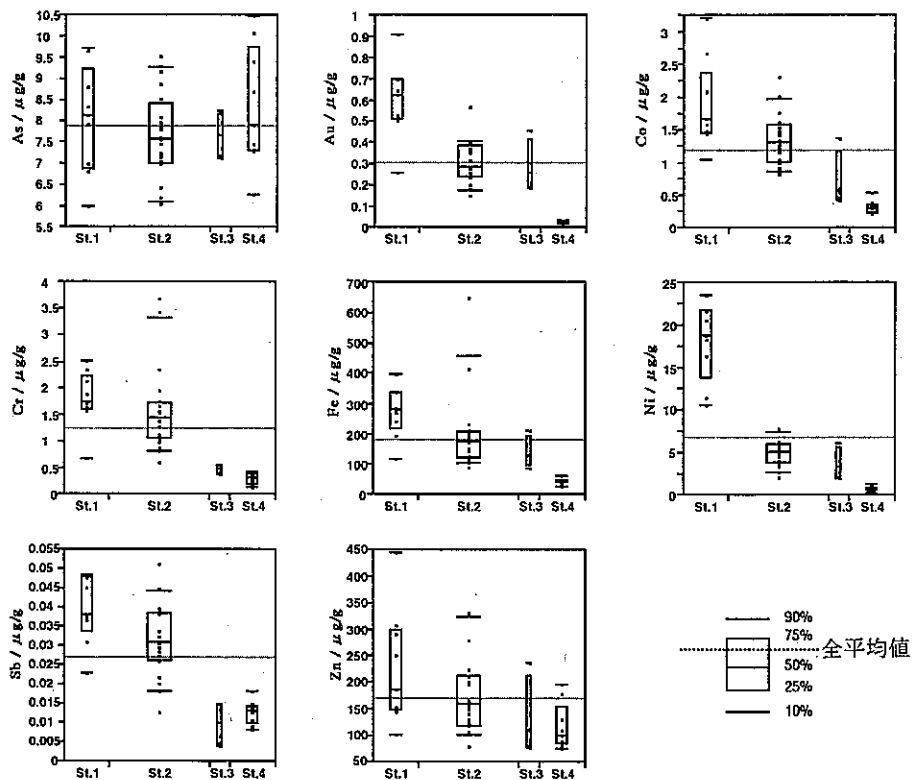


図3 採取地点によるムラサキガイ中元素濃度の差異
(ボックスの幅は試料数に対応)

(1991).

5) Okamoto, K. and Fuwa K.: Mussel Tissue Powder, A Certified Reference Material, ANALYST, 110, p.785-789 (1985).

6) 鈴木章悟, 平井昭司: 機器中性子放射化分析法による環境標準試料ムラサキガイ中の微量元素の同時定量, BUNSEKI KAGAKU, 33, p.596-600 (1984).