

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2) —分析値の変動要因について—

山崎正夫 安藤晴夫

要 旨

ムラサキガイの分析によって海水水質のモニタリングを行うには、注目するそれぞれの水域のムラサキガイの分析値が、どの個体をとっても一定していることが望ましい。しかし、実際に同一地点の複数の個体を分析してみると、懸濁物の混入や個体差などによる変動が見られた。しかし、懸濁物の混入は、試料の飼育処理で大幅に減少できた。また、個体差や年令差による変動幅はおおむね2倍以内であり、元素によっては計算処理によってさらに縮小された。したがって、異なる水域に生息するムラサキガイの分析による水質環境の推定は十分可能であると考えられた。

1 はじめに

近年、希土類元素を始めとする種々の微量元素が先端技術産業等において、その有用性が非常に重要視されてきている¹⁾。それらは様々な経路を通じ、いずれは海域にも運ばれてくることが予測される。このため、海水中の微量元素濃度などを把握することは重要な課題であると考えられるが、これらの元素の水中濃度は極めて低く、また、一般に水質の日変動などは大きいことから、水試料の分析による現況把握は必ずしも容易ではない。

一方、水生生物は水中に含まれる各種の微量成分を高濃度に濃縮することが知られている²⁾。また、水生生物は、その生息期間における水質全ての影響を受けていると考えられることから、水生生物を分析することにより、水中微量成分のある程度長期間にわたる存在量を、水そのものの分析よりも少ない変動で、しかも感度よくモニタすることができるのではないかと期待される。

世界各地の海域沿岸部に分布する付着性二枚貝であるムラサキガイは、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注目されており、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³⁻⁷⁾。東京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数生息している⁸⁾。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（以下、放射化分

析と略す）で多元素分析することを試みた。放射化分析は、試料の化学形を選ばないことから、酸分解などの前処理が不要で、しかも試料量は乾燥重量で約0.1gで十分であるなどの特徴があり、生物試料の分析に対しては極めて効果的な方法と考えられる。前報において、ムラサキガイ試料への放射化分析手法の適用についての検討結果を報告した⁹⁾。今回は、分析値にばらつきを与える要因について検討した結果を報告する。

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5ヶ所（St.1：隅田川河口部第三台場、St.2：多摩川河口部、St.3：荒川河口部、St.4：中央防波堤外側処分場外壁、St.5：観音崎）及び相模湾1ヶ所（St.6：小田和湾長井漁港）で採取した。採取地点における水質は、湾奥のお台場や荒川河口で汚れており、観音崎と長井港では人為的影響が少ない。例えば、昭和63年度における各採取地点、若しくはその近傍の上層海水のCOD平均値は、St.1とSt.3がそれぞれ 4.0 ^{1.07}及び 4.7 ^{1.07}mg/lと高く、また、St.5とSt.6がそれぞれ 1.8 ^{1.11}及び 1.3 ^{1.11}mg/lと低かった。

ムラサキガイは、潮間帯に足糸で岩などに固着して生息しているため、生息位置によって海面上に干上がる時間に差が生じる。瀬戸内海の須磨と明石について、大潮平均干潮位から70~80cmより浅いところでは空気にさ

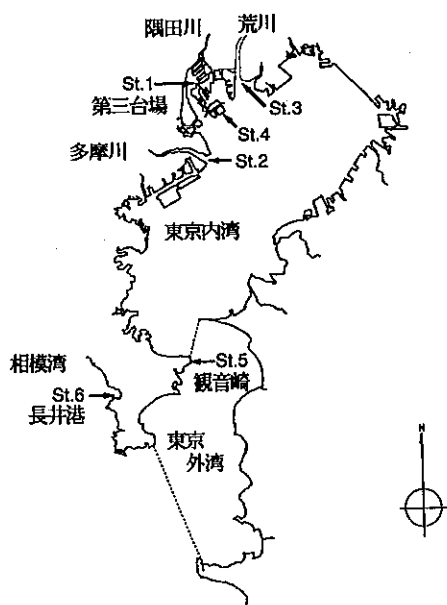


図1 ムラサキイガイ試料の採取地点

らされる率が30%を越え、大きさに有意な差が認められることが報告されている。^{1,2)}したがって、できるだけ大潮の干潮時に現場に出向き、海水面付近に生息しているもので、殻表面の付着物が少なく、大きさがおおむね平均以上のものを試料として採取した。

試料は殻表面の付着物や足糸を除去した後、採取地点の海水をろ過水(Whatman GF/Cを使用)で表面を洗浄した。洗浄試料10~15個程度をろ過海水約5ℓを入れたガラスビーカーに移し、緩やかにばっ気しながら一晚飼育した。翌朝、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。はじめに、ポリエチレン製のヘラを用い、できるだけ傷つけないよう軟体部を摘出した。貝殻の内部には海水が保持されているため、ビーカー内で1回約40mlの蒸留水を用いて4回ほど濯いだ後、ろ紙(No.5A)で水分をふき取り、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。

中性子照射は、京都大学原子炉実験所KUR炉(原子炉共同利用)、及び立教大学原子力研究所TRIGA-II型炉で行った。照射及び測定条件は以下のとおりである。

1) KUR炉: 短半減期核種については、圧気送管で20秒間照射し、2~4分間冷却後、Ge半導体検出器一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、圧気送管で1時間照射し、約1週間冷却後に500秒間、及び約1ヶ月間冷却後に10,000秒間測定を行った。原子炉の熱中性子束密度は $1.9 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

2) TRIGA-II型炉: 短半減期核種については、気送管で1分間照射し、2~4分間冷却後、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、F照射孔で12時間照射し、約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。熱中性子束密度は $1.5 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。なお、TRIGA-II型炉で照射した試料の中・長半減期核種の測定は、東京都立アイソトープ総合研究所において実施した。

3 結果と考察

(1) 飼育処理の有無による元素濃度の差異

ムラサキイガイは海水中に浮遊するプランクトンなどをえさとしている。消化管内には、えさと共に取込まれた粘土鉱物などの無機性懸濁物の存在が考えられ、これらはあらかじめ除去しておく必要がある。St.5(観音崎)で採取した試料について、ろ過海水によって一晚飼育したものと飼育しなかったものを分析した。結果を表1に示す。飼育及び未飼育試料で濃度差の大きい元素は、Al, Fe, Scなどで、飼育試料中のこれらの濃度は、それぞれ飼育試料中の13, 8及び4倍に達していることがわかる。これらの元素は、多摩川のような河川においても、溶存態で存在する割合は10~20%に過ぎず、^{1,3)}80~90%は懸濁態で存在することが報告されている。

表にはSt.3(荒川河口部)で採取した試料を飼育した際に得られた排せつ残さの分析結果を示した。また、試料の採取地点が異なるので直接の対比はやや危険であるが、参考のため、St.3の排せつ残さ中の濃度をSt.5の飼育試料中の濃度で割った比率もこの表に示した。未飼育試料に多く含まれていた元素は、いずれも排せつ残さ中に多く含まれていた元素であることがわかる。

なお、飼育容器内の個体数が20個以上と多かった場合、まれにAl, Fe, Scなどの分析値の変動係数が70~80%と大きな値を示すことがあった。このような場合、

表1 ムラサキイガイ試料の軟体部中元素濃度に及ぼす飼育効果

元素	未飼育(St.5)n=8		飼育(St.5)n=8		未飼育 飼育	飼育残渣(St.3)*		飼育残渣 飼育試料
	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/g}$)	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/g}$)		1時間後 ($\mu\text{g/g}$)	1晩後 ($\mu\text{g/g}$)	
Cs	0.029	0.007	0.038	0.018	0.76	1.84	1.70	45
Br	163	19	180	25	0.91	379	1040	6
Na	13100	1526	14400	1708	0.91	4870	5530	0
Cl	24300	2391	26500	3098	0.92	2120	4440	0
Se	3.35	0.42	3.27	0.52	1.02	3.02	7.70	2
As	7.68	0.81	7.36	1.14	1.04	11.6	21.7	3
Rb	5.98	0.54	5.68	0.78	1.05	22.1	31.1	5
Mg	3000	765	2770	805	1.08	23600	22200	8
Sb	0.045	0.012	0.039	0.018	1.14	1.01	1.70	43
Zn	176	44	143	80	1.23	645	984	7
Co	1.29	0.27	1.01	0.17	1.28	9.58	9.37	9
Sr	48.0	8.2	33.2	13.0	1.44	313	348	10
Eu	0.091	0.026	0.060	0.038	1.51	4.43	4.17	69
Au	0.0774	0.0092	0.0504	0.0176	1.53	0.212	1.01	20
Ni	3.40	0.98	2.11	1.12	1.61	108	124	59
K	15600	6788	8630	973	1.81	17300	12300	1
Cr	0.79	0.18	0.43	0.07	1.86	71.1	74.2	174
Ag	0.063	0.027	0.030	0.017	2.08	5.01	16.3	536
Ca	2240	803	908	258	2.47	28400	40000	44
V	1.49	0.50	0.55	0.23	2.71	53.9	64.2	117
Mn	18.7	7.1	6.67	1.04	2.80	722	776	116
Fe	337	113	76	16	4.40	17600	20900	273
Sc	0.138	0.052	0.018	0.006	7.53	6.01	5.47	299
Al	385	148	29	12	13.47	28500	24500	857
Sm	0.029	0.011	ND	ND		1.68	1.82	

*残渣乾燥物当たりの濃度

一部の個体について、これらの元素濃度がいずれも異常に高かった。これは上述のように、飼育による鉱物質の除去が不完全に終わったものと判断された。そこで、そのような個体の分析値を除外して計算し直したところ、変動係数は著しく減少した。

以上のことから、ろ過海水による飼育処理は、不可欠であると判断された。もし、同一地点で採取した複数試料のなかで、Al, Fe, Scなどの濃度が異常に高いものがあった場合には、飼育による懸濁物の除去が十分達せられなかったと判断することができるものと考えられる。

(2) 分析値の個体差

表2にSt.1及びSt.2で採取した9~30個体の試料について得られた分析結果を示す。ただし、標準偏差及び変

動係数は、各試料の放射能計測に基づく誤差は含めずに求めた値である。

データのばらつきを示す変動係数をみると、As, Br, Cl, Na, K, Rb, Seなどは約15%以下と小さく、また他の元素でも50%を超えてはいないことがわかる。したがって、各元素濃度の個体差は、おおむね50%程度以下であると考えられた。

(3) 年齢による元素濃度の差異

St.4において、ダイバーによりムラサキイガイ採取し、これらを明らかに年齢の異なる2つの群集に分画した。それぞれ10個体ずつを通常の手順で分析し、元素濃度の比較を行った。結果を表3に示す。Co, Cu, Fe, La, Ni, Se, Vなどの元素は小型の試料に2倍

表2 ムラサキイガイ軟体部中元素濃度の個体差

項目	St.2 (多摩川河口部)				St.1 (第三台場)			
	試料数	平均値	標準偏差	変動係数	試料数	平均値	標準偏差	変動係数
貝殻	16	(g) 3.96	(g) 1.23	(%) 31.2	30	(g) 2.73	(g) 0.99	(%) 36.3
軟体部(湿)	16	3.52	1.00	28.4	30	1.09	0.43	39.9
軟体部(乾)	16	0.482	0.147	30.4	30	0.183	0.087	47.7
		($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(%)		($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(%)
Ag	16	0.141	0.038	27.2	9	0.290	0.076	26.1
Al	16	157	72	45.8	26	240	63	26.5
As	16	7.70	1.06	13.8	9	8.04	1.20	15.0
Au	16	0.283	0.083	29.4	9	0.599	0.170	28.4
Br	16	94.3	15.5	16.5	9	147	16	10.6
Cl	16	13400	1900	14.5	26	33100	4400	13.3
Co	16	1.26	0.29	23.3	9	1.98	0.65	32.8
Cr	16	1.28	0.36	28.5	9	1.80	0.46	25.7
Cs	16	0.0234	0.0054	23.2	9	0.0364	0.0140	38.5
Fe	16	154	41	26.4	9	279	78	27.9
K	16	7200	800	11.3	30	9600	1400	14.4
Mg	16	1872	448	24.0	26	3066	556	18.1
Mn	16	7.4	1.9	26.2	26	10.4	3.4	33.1
Na	16	7140	1080	15.1	30	16400	2100	13.0
Ni	16	4.63	1.22	26.4	9	17.8	3.7	20.7
Rb	16	4.70	0.62	13.2	9	6.83	0.74	10.9
Sb	16	0.0295	0.0086	29.0	9	0.0480	0.0124	25.8
Sc	16	0.0354	0.0129	36.4	9	0.0556	0.0160	28.8
Se	16	2.74	0.44	15.9	9	4.01	0.58	14.4
Sr	16	24.1	6.7	27.7	9	65.2	16.2	24.8
V	16	0.519	0.179	34.4	26	0.759	0.237	31.2
Zn	16	159	63	39.4	9	225	101	45.0

程度多く含まれているが、他の元素は大差ないことがわかる。著者らが通常一箇所の地点で採取している試料の大きさの変動係数は、たかだか40%未満であり、ここで見られたような10倍以上もの重量差はない。仮に同程度の大きさで年齢が異なる試料を分析したとしても、2倍以内の変動に収まるものと推定される。

(4) 軟体部の肥満度による元素濃度の差異

これまでに St.1 では3回 (a:1990年12月; b:1991年5月; c:1991年10月), St.5 では2回 (a:1990年11月; b:1991年4月), ムラサキイガイ試料を採取し分析した。しかし、同一地点の試料でも、採取時期によってかなりの濃度差が認められた。このような結果からは、ムラサキイガイ中の元素濃度の比較によって水質の差異を把握することは困難であると判断される。

しかしながら、分析したこれらの試料のデータをよくみると、採取時期によって貝殻の重量に対する軟体部の乾燥重量の割合、すなわち軟体部の太り具合に大きな差のあることがわかる。この割合を、ここでは肥満度、若しくはD/S比 (Dry soft tissue weight / Shell weight) で示すことにする。肥満度はムラサキイガイの栄養状態や、生殖サイクルの時期による生殖器官 (特に卵巣) の大きさの違いなどに依存するものと考えられる。図2に、これまでの全ての試料について、採取日ごとに分類した貝殻の重量、軟体部の乾燥重量、及び肥満度 (D/S比) を示す。肥満度はおおむね0.1から0.2の範囲であるが、St.1aやSt.1bのように、この値より大きくずれる場合のあることがわかる。

ここで、もし注目する元素がえきの摂取量に比例して

表3 ムラサキガイ軟体部中の元素濃度の年令差

項目	小型	大型	小型/大型
	平均濃度 (g)	平均濃度 (g)	
貝殻	0.89	14.72	0.06
軟体部(湿)	0.156	2.438	0.06
軟体部(乾)	0.89	11.06	0.08
	(μg/g)	(μg/g)	
Ca	850	980	0.87
Au	0.077	0.087	0.89
Sm	0.012	0.013	0.91
Zn	140	140	1.02
Mg	2300	2200	1.03
Cr	0.35	0.31	1.11
As	8.2	7.3	1.12
Eu	0.034	0.030	1.12
Al	49	44	1.12
Cs	0.020	0.017	1.19
Na	7300	6100	1.20
Rb	4.6	3.7	1.24
Ag	0.074	0.060	1.24
Cl	15000	12000	1.28
Mn	9.8	7.2	1.36
Sc	0.016	0.011	1.38
Br	99	68	1.45
Sr	19	13	1.48
K	12000	8100	1.49
Sb	0.013	0.008	1.60
Co	0.72	0.36	1.99
Fe	280	140	2.06
Se	3.5	1.5	2.32
Ni	3.2	1.3	2.43
V	1.1	0.46	2.48

取り込まれ、やせたり太ったりする組織とともに出入りすることが少ないならば、その元素濃度は、肥満度の小さいときには高く、大きいときには低くなると考えられる。そこで、各個体について得られた分析値にそれぞれの肥満度を乗じ、元素濃度に対する軟体部の太り具合の違いによる変動を取り除くことを試みた。得られる数値のディメンションは濃度と全く同じとなる。ここでは、この数値を濃縮度と呼ぶことにする。濃縮度と濃度との関係は、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \text{(濃縮度)} &= \text{(濃度)} \times \text{(軟体部の乾重量)} / \text{(貝殻の重量)} \\ &= \text{(濃度)} \times \text{(肥満度)} \end{aligned}$$

この濃縮度は、1個体ごとに得られた濃度に各軟体部の総重量を掛けて1個体当たりの各元素の総含有量を求め、この値をえさの摂取量に比例すると考えられる貝殻の重量で割り、貝殻の単位重量当たりで表したものと考

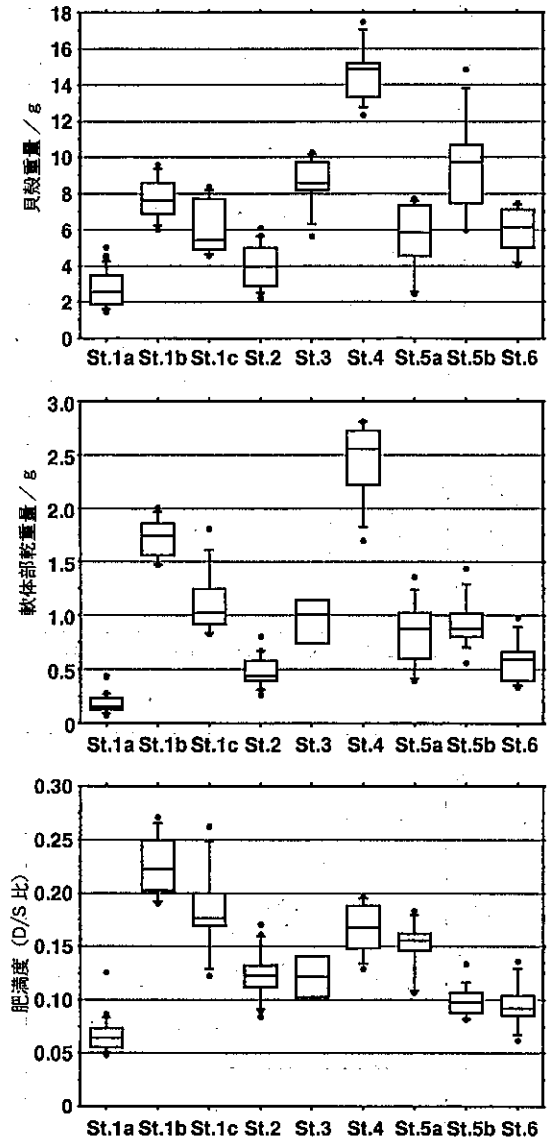


図2 採取地点及び採取日の違いによるムラサキガイ試料の貝殻重量、軟体部乾重量、肥満度の差異

えるとわかりやすい。

いくつかの元素について、汚染海域 (St.1-4) と非汚染海域 (St.5,6) とで採取したムラサキガイ中の濃度と、それら全ての個体ごとに上に示した計算処理を行って得られた濃縮度とを比較してみた。結果を、元素ごとに濃度と濃縮度とを上下に配置して図3に示した。

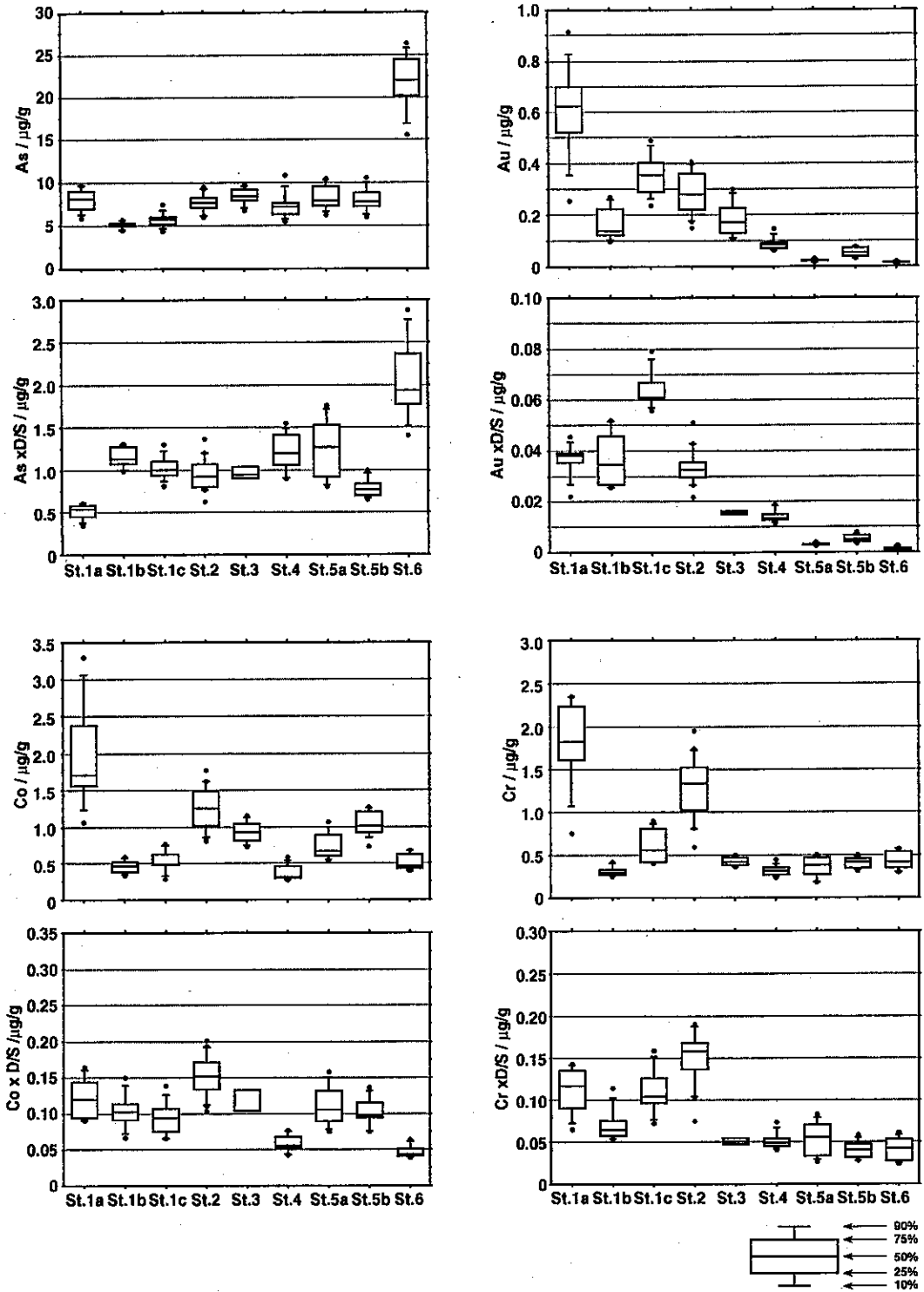


図3 採取地点とムラサキガイ中元素濃度及び濃縮度との関係

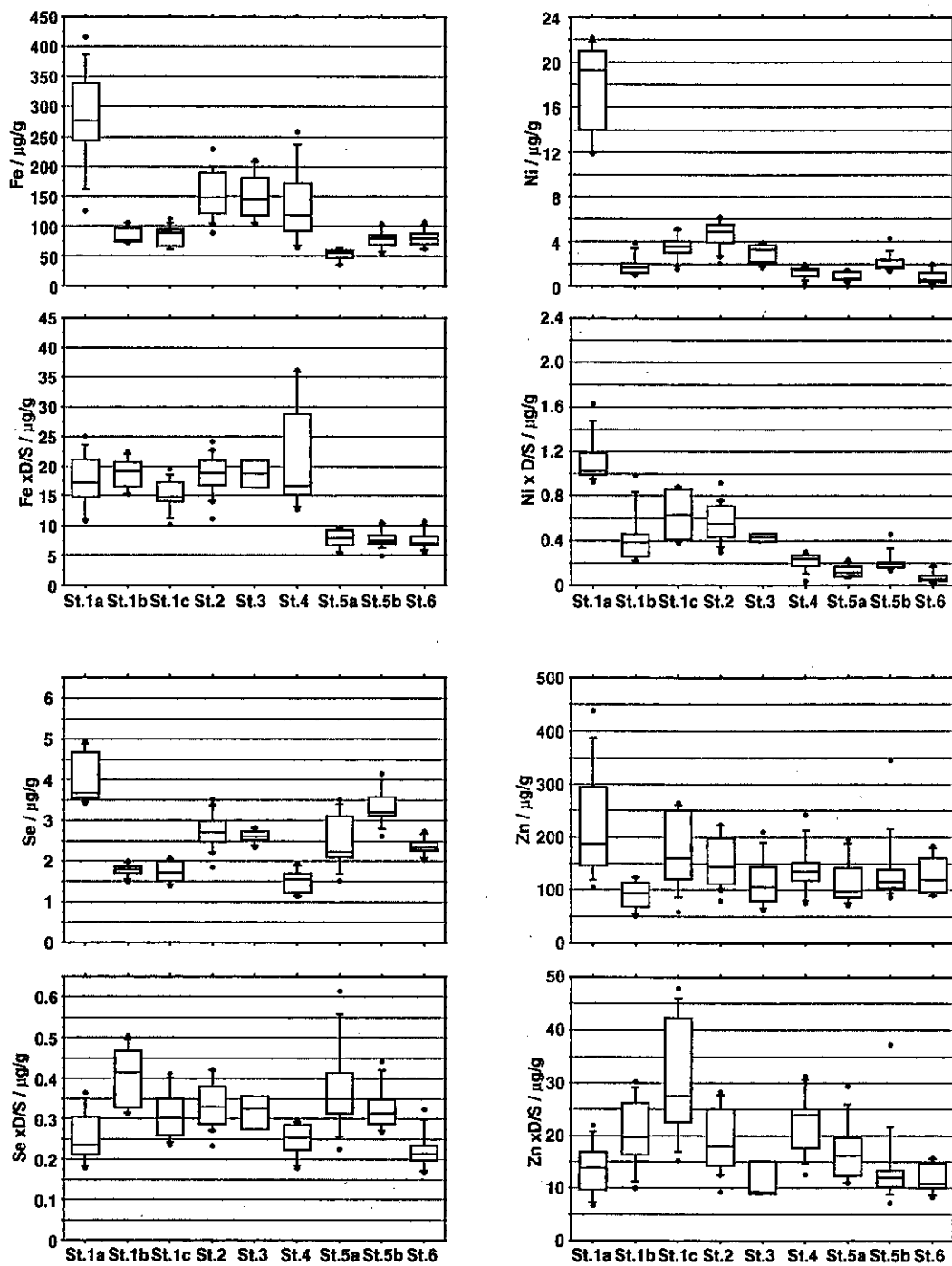


図3 採取地点とムラサキガイ中元素濃度及び濃縮度との関係(続き)

計算処理の効果が最も顕著であったのはFeであった。すなわち、St.1におけるFeの濃度は3回の採取日で、各280, 80, 90 $\mu\text{g/g}$ と著しい差異が見られるが、計算処理により得られた濃縮度は、各17, 19, 15 $\mu\text{g/g}$ と非常に小さくなっている。また、Fe濃度の比較からでは海域の汚染度との対応がはっきりしなかったが、濃縮度については極めて明確になっていることがわかる。この結果は、上に示した計算処理が、海水中元素濃度の地域差を検討するために極めて有効であることを示唆している。

Feと同様な効果が得られたのは、Au, Co, Cr, Niである。Auは、濃度の値も海域の汚染度とよく対応しているが、濃縮度の方が各採取日ごとのばらつきが小さく、より明確な地域差が読み取れる。Coは、東京湾に面したSt.1-5ではおおむね同程度の濃縮度であったが、相模湾に面したSt.6では東京湾側よりも低い値を示した。CrはSt.1,2で高い濃縮度を示し、その他の場所では、ほぼ同程度に低い値であった。Niは、海水の汚染の程度によく比例した濃縮度を示している。

Seについては濃縮度の地域差は明確ではないが、濃度において見られるばらつきは減少しており、計算処理の効果はあったものと考えられる。

しかしながら、この計算処理が全ての元素に対して有効とは限らなかった。図3に示した中では、As, Znがその例といえる。すなわち、同一地点の試料に注目すると、異なる採取日であっても濃度がほぼ一定しており、むしろ濃縮度は変動が大きい。これらの元素は、ムラサキガイの軟体部における濃度が一定に保たれて存在するものと考えられる。したがって、このような元素に関しては、その濃度に注目することによって、海域の汚染状況を検討することが必要であろう。

以上のように、元素の種類によっては、1個体ごとに肥満度による補正を行って濃縮度を求めることにより、海域の汚染度が明確になることが明らかとなった。

4 まとめ

(1) ムラサキガイの軟体部を分析する場合、採取後直ちに抽出処理を行うと、えさと共に体内に取込まれた無機性の懸濁物質に由来すると考えられるAl, Fe, Seなどが分析値に大きく影響することがわかった。これを避けるためには、ろ過海水による一晚程度の飼育処理が不可欠であると判断された。

(2) 1箇所で採取されたムラサキガイ試料についての各元素濃度の個体差(変動係数)は、おおむね50%程度以下であると判断された。

(3) 年齢が明らかに1年以上異なる試料を分析したとしても、元素濃度の幅は多くとも2倍以内に収まるということがわかった。

(4) Fe, Co, Cr, Ni, Au, Seなどは、分析値(濃度)に対して肥満度による補正を行うことにより、海域の汚染度を推定できる可能性のあることが示唆された。一方、As, Znなどは濃度そのものによる検討が妥当であることがわかった。

以上のように、ムラサキガイ中の元素濃度の変動は、試料の飼育処理や、計算処理によってかなり縮小できることが明らかとなった。また、個体差や年齢差による変動はそれほど大きくないことから、これらの変動を越える地域的な変動が見られれば、ムラサキガイの分析による水質環境の推定は十分可能であることが示された。実際、As, Au, Co, Cr, Fe, Ni, Se, Znのような元素については、ムラサキガイ中の濃度又は濃縮度が、その生息海域の水質環境とおおむね対応することが示された。

今後、年間を通じての元素濃度、肥満度、及び濃縮度との関係を明らかにしたい。更に、ムラサキガイに取込まれている微量元素の濃度又は濃縮度が、海水中の溶存態あるいは懸濁態元素濃度のいずれに対応しているのか、また軟体部と異なり重量の減少のない貝殻ではどのような結果が得られるか、などについて検討していきたい。

参考文献

- 1) 濱田善久, 加藤茂: レアメタルのリサイクルリングについて, 公害, 26, p.349-369 (1991).
- 2) 山根登編: 生物濃縮—環境科学特論—, 産業図書, (1978).
- 3) 佐藤良裕ら: イガイによる沿岸海域の重金属汚染の評価, 用水と廃水, 20, p.325-334 (1978).
- 4) 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).
- 5) 森田昌敏: ムラサキガイ中の微量元素, 環境科学

- B-257-R12-4, 指標生物としての長寿命生物, p. 56-64 (1985).
- 6) 立田穰: ムラサキイガイ, ムラサキイソ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).
- 7) 高橋政教ら: 陸奥湾におけるムラサキイガイを用いた環境化学物質調査, 青森県環境保健センター研究報告, 1, p.11-15 (1990).
- 8) 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 (1991).
- 9) 山崎正夫ら: ムラサキイ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, 東京都環境科学研究所年報1992-2, p. 138-141.
- 10) 東京都環境保全局: 昭和63年度公共用水域の水質測定結果 (総括編), 環境保全局関係資料3-1-水-71, p.239 (1990).
- 11) 神奈川県他: 昭和63年度公共用水域水質調査結果, p.97-98 (1990).
- 12) 細見彬文: ムラサキイガイの生態学, 山海堂, p. 14-19 (1989).
- 13) Y.Tanizaki, et al.: Physico-Chemical Speciation of Trace Elements in Urban Streams by Size Fractionation, Wat. Res., 26, pp.55-63 (1992).

Study on the Monitoring of Tokyo Bay Water Quality by Multi-element Analysis of Mussels (2) --- Factors of Analytical Data Variations ---

Masao Yamazaki and Haruo Ando

(Abstract)

In order to monitor the levels of trace element concentrations in sea water by the analysis of the soft tissues of mussels, variations of the analytical results of mussels from each sampling station should be small. The analytical results for the mussels from each stations, however, showed certain variations.

These variations in elemental concentrations were considered to be due to mineral particles in intestines and nutritional condition of mussel samples, and were found to be decreased by (1) holding of mussels in filtered sea water overnight without feeding before analysis and (2) calculation treatment of the analytical results for some elements. By these treatment, the regional differences of trace element enrichment became clearer.

It is concluded, therefore, the mussel analysis will be an effective method to monitor the sea water quality.