

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4)
—微量元素濃度の季節変動について—

山崎正夫 安藤晴夫

要 旨

元素の種類によって程度の差はあるが、ムラサキガイの軟体部中に含まれるそれらの濃度は、いずれも夏に低く、冬に高い季節変動を示した。この変動は、ムラサキガイ軟体部の肥満度（軟体部乾重量/殻重量=D/S比）と逆の変動であった。一方、Fe、Co、Ni、Auなどの元素では、濃度に各個体のD/S比を乗じて疑似濃度を求めたところ、季節変動が除去あるいは縮小された。

東京湾5地点、相模湾1地点で採取したムラサキガイ中微量元素の濃度または疑似濃度について、生息海域のCODとの関係を見ると、ほぼ比例関係にあったのはFe、Co、Ni、Auであった。Asは相模湾長井漁港の試料において顕著に高く、他地点ではほとんど差がなかった。また、Se、Cr、Znに関しては、いずれの海域の試料でも顕著な差異は認められず、ほぼ一定であった。

ムラサキガイ試料の採取時期、分析用試料の選定、採取後の処理などについての、とくに留意すべき点についてまとめた。

1 はじめに

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¹⁾。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。したがって、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リングすることができると思われる。

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²⁻⁶⁾。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⁷⁾。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）で多元素同時分析することを試みた。

昨年度までに、放射化分析の照射、測定条件⁸⁾、及びムラサキガイ中の元素濃度の変動要因のうち、飼育処理の有無、年齢差、個体差、肥満度など⁹⁾について検討した。今年度は、主としてムラサキガイ試料の採取時

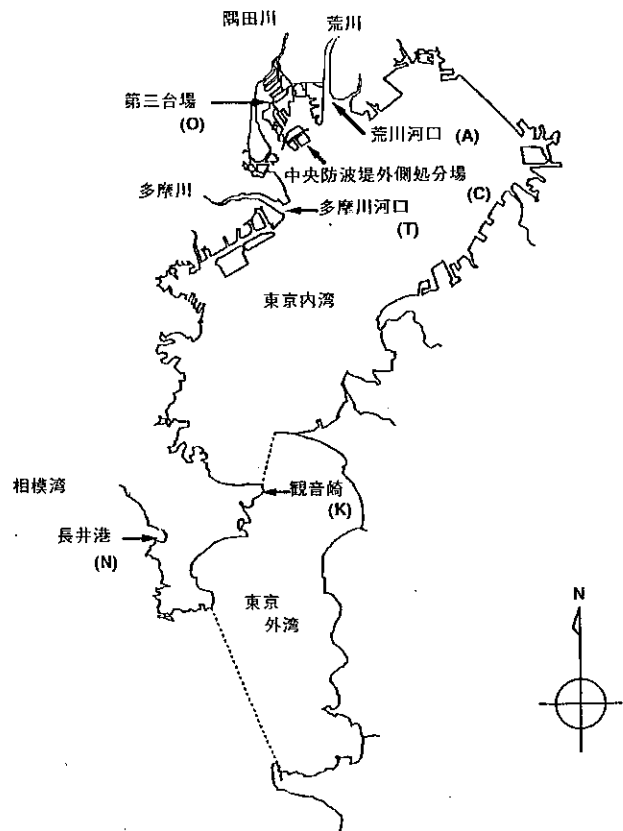


図1 ムラサキガイ試料の採取地点

期と元素濃度の関係について検討した。また、平成2年度から4年度までの3年間に東京湾5ヶ所で採取したムラサキイガイ試料の測定結果から、生息域の違いによる元素濃度等の差異の有無を検討した。

2 試料と方法

(1) 試料採取地点

図1にムラサキイガイ試料の採取地点を示す。東京湾内の採取地点は、隅田川河口第三台場(地点O)、多摩川河口(地点T)、荒川河口(地点A)、中央防波堤外側処分場外壁(地点C)、観音崎(地点K)の5地点で、東京湾外では相模湾に面した神奈川県三浦半島の小田和湾にある長井漁港(地点N)の1地点である。

(2) 試料採取及び前処理

① 試料採取時間及び時期

ムラサキイガイは潮間帯に生息しているため、試料は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を採取した。試料採取の時間帯を日中に設定した場合、大潮の干潮時に最も潮位の低下するのは、4月から6月である。一方、後述のように、ムラサキイガイ軟体部の肥満度の関係から、各元素濃度が高くなるのは冬季を中心にしている。したがって、ムラサキイガイ試料の採取のしやすさ及び分析の容易さを考慮すると、試料採取時期は4月から6月頃が理想的と考えられる。

② 試料の選出

採取地点で見られるムラサキイガイの群集の中から、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選んで採取した。ムラサキイガイ試料は解剖のしやすさの観点からは、できるだけ大型の方がよいが、逆に粉碎の手間は大型の試料ほど要する。現場では概ね0才、1才の2群集と少数の2才貝が見られる。2才貝は大型であるが、これらは数が少ないうえ、比較的深い場所に見られるため、顕著に潮位の低下する時期でないと採取が困難で、しかも殻表面にカキやフジツボなどの付着物が多かったり、殻そのものが摩耗していることが多いなど、疑似濃度を求める際の殻重量を測定する上での問題がある。したがって、現場で最も多く見られる1才の群集の中から、平均以上の大きさの個体を採取するのが妥当と思われる。

③ 試料の前処理

採取した試料の殻に付着したフジツボその他の異物は、現場において適当な貝殻などを用いて削り取り、その場の海水で洗浄した。金属製の器具はコンタミネーションの危険があり使用できず、竹べらやポリエチレンへらなどでは柔らかすぎる。経験的に、海岸に落ちている厚手の貝殻が最も理想的であった。また、試料を実験室に持帰ってから削り取り作業を行い、蒸留水などを使用して洗浄すると、水温の変化あるいは塩分濃度の変化によるものか不明であるが、一斉に放卵、放精を始めることがあった。

ムラサキイガイは足糸と呼ばれる繊維組織を体外に延ばし、先端を何等かの基盤に付着させて定着する。足糸には細かい貝殻などの無機物が多くついているため、あらかじめハサミで除去した。

殻表面を洗浄し、足糸を除去した試料は、採取地点の海水のろ過水(Whatman GF/Cを使用)で表面を洗浄した。消化管内の懸濁成分を除去するため、洗浄試料10~15個体程度をろ過海水約2ℓを入れたポリエチレン製バットで1~2時間ほど飼育した。ついでろ過海水約5ℓを入れたガラスビーカーに移し、一晚飼育した。飼育中は緩やかに曝気を行った。1時間飼育後と一晚飼育後の排泄残渣をそれぞれ集め、各種元素濃度を比較すると両者はさほど変わらず、内容物の半分程度は飼育開始後の短時間に排泄されるので⁹⁾、試料の飼育処理は1回で済ませず、このように2段階に分けるとよい。

翌朝、ビーカーから試料を取り出し、殻表面を蒸留水で濯いだ後、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、生殖腺などができるだけ傷つかないように、殻の内壁と軟体部の接着部を剥がすようにして軟体部を摘出した。貝殻の内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、全量をメノウ乳鉢で均一に粉碎し、このうち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。なお、分析は1個体ずつについて行うことが望ましい。これは、Fe、Coなどのように、主として生殖腺の成熟度、すなわち肥満度の違いによる影響で濃度が大きく変動する元素は、その影響を縮小するために後

述する疑似濃度を算出すべきと考えられるからである。放射化分析法では、試料量は100mg程度あれば十分であったので、1個体ずつの分析が可能であったが、分析方法によってはもっと多量の試料量を必要とし、1個体ずつの分析が行えない場合もあり得る。このような場合には、できるだけ一定の肥満度の試料を選んで分析試料とするなどの工夫が必要となろう。

(3) 放射化分析

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。また、分析対象とした元素の種類や半減期などについては、既報を参照されたい⁹⁾。

①KUR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。

②TRIGA-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 $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 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。

(4) 濃度及び疑似濃度

ムラサキイガイは生殖腺が非常に発達した二枚貝で、同じ大きさの試料を採取しても、その成熟度によって軟対部の乾燥重量が5倍近くまで異なる場合がある。したがって、ムラサキイガイ中の微量元素の含有量は、濃度及び疑似濃度で表した。濃度は、ムラサキイガイ試料軟対部の単位乾燥重量当たりの元素量である。また、疑似濃度は濃度に対しムラサキイガイ各個体の肥満度すなわちD/S比（各個体の軟対部乾燥重量を殻重量で除した値）を乗じて得られた値で、前報において濃縮度として表したものである。疑似濃度と濃度との関係は次式で表される。

$$\begin{aligned} (\text{疑似濃度}) &= (\text{濃度}) \times (\text{軟対部乾重量}) / (\text{貝殻重量}) \\ &= (\text{濃度}) \times (\text{D/S比}) \\ &= (\text{濃度}) \times (\text{肥満度}) \end{aligned}$$

疑似濃度の計算では、まず1個体ごとに得られた濃度に各軟対部の総乾重量を乗じて、軟対部中の各元素の総含有量を求めている。次に、この値を各ムラサキイガイの餌の摂取量に比例して成長すると考えられる貝殻の重量で除している。これにより、軟対部の肥満度変化に伴った出入りのない元素については、肥満度に依存しない数値が得られると考えられる。

3 結果と考察

(1) ムラサキイガイ中元素濃度の季節変動

図2に、第三台場と観音崎で約2ヶ月おきに採取したムラサキイガイに関する、いくつかの元素についての濃度または疑似濃度の変化を示す。D/S比については、軟対部重量及び殻重量とともに図3に示す。なお、図2、図3の各点は、いずれも8個体ずつの平均値をプロットしたものである。

元素の種類によって程度の差はあるが、濃度はいずれも夏に低く、冬に高いことがわかる。このような元素濃度の季節変動は、ムラサキイガイ軟対部の大きな割合を占める卵巣などの生殖腺の成熟度の差異が大きく関係していると考えられる。本研究で使用したムラサキイガイ (*Mytilus galloprovincialis*) の近似種 (*Mytilus edulis*) の生殖腺の成長に関して、次のような季節変動が知られている。すなわち、冬から早春にかけて生殖細胞が形成されて生殖腺が成熟し、春には部分的に放卵、放精が起こる。それに続いて急速な生殖細胞形成が初夏までに起り、生殖腺は再び成熟する。7月から8月にかけて完全な放卵、放精が起こり、8月終りから9月にかけては、生殖腺の成熟度は最低となる¹⁰⁾。東京湾の第三台場と観音崎で採取した試料のD/S比は6月から8月にかけて高く、12月から2月には低くなっているが、これは上に示した生殖腺の成長とよく一致した変化といえる。元素濃度がD/S比の変化と逆の相関関係にあるのは、生殖腺中の元素濃度がそれ以外の組織に比べ低く、したがって生殖腺重量の増加により、各元素濃度が希釈されたためと考えられる。夏季における減少の著しい元素は生殖腺中の濃度が生殖腺以外の組織中の濃度よりもかなり低く、減少の少ない元素は生殖腺以外の組織中の濃度よりわず

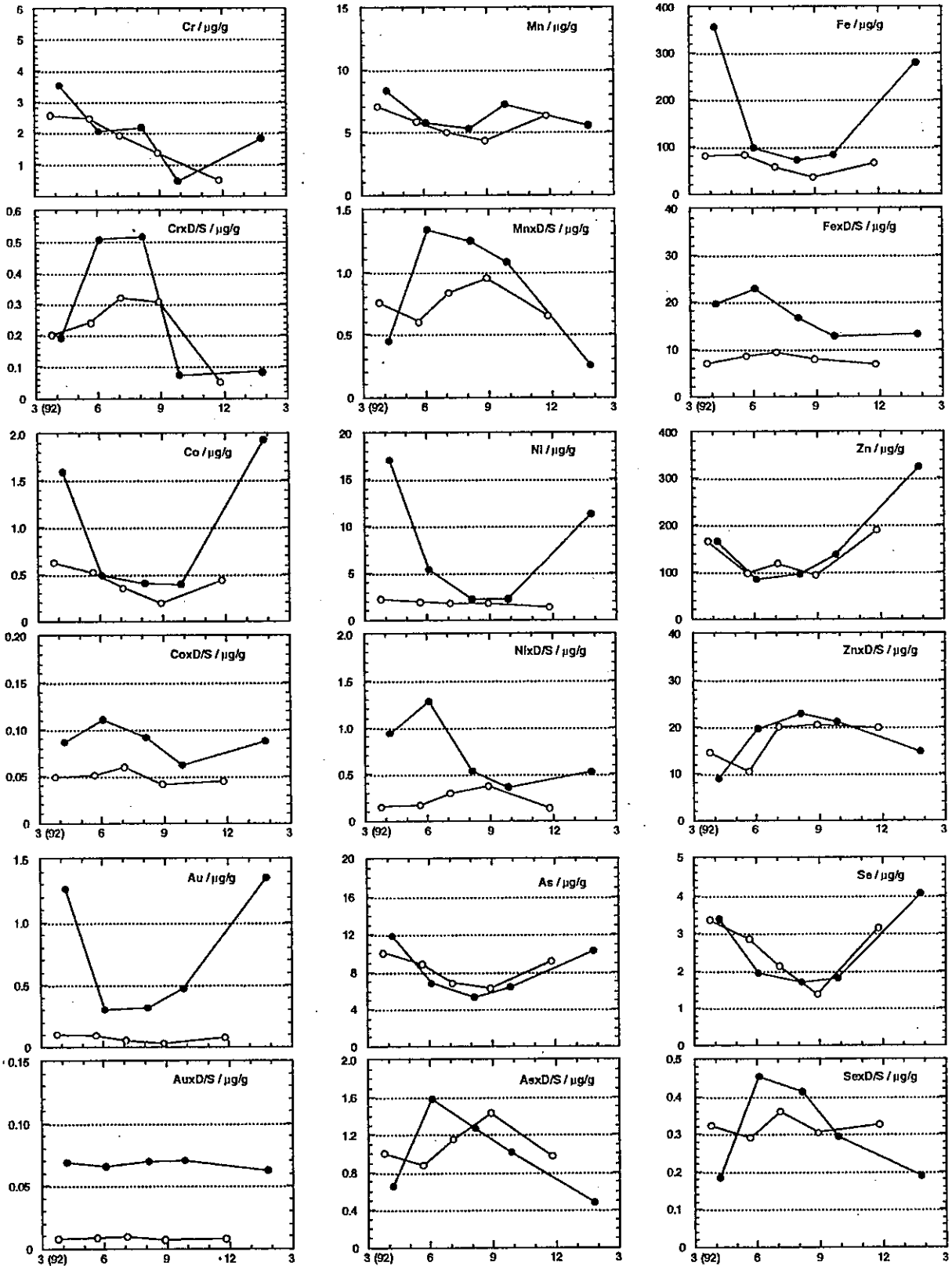


図2 観音崎及び第三台場のムラサキイガイ軟体部中の元素濃度及び疑似濃度の季節変化(各点は8個体ずつの平均値、○：観音崎、●：第三台場)

かに低かったためと推定される。

疑似濃度に関しては、大きく分けて2つのパターンが見られる。一つはFe、Co、Ni、Auのように濃度変化に比べて年間の変化が小さい元素で、もう一つは濃度変化とは逆の変化、すなわちD/S比と類似の変化を示すCr、Mn、Zn、As、Seなどの元素である。前者に含まれる元素は、生殖腺中の濃度が極めて低く、生殖腺の成熟や放卵、放精による出入りが小さかったため、1個体当たりの元素量は変化せず、そのため疑似濃度はほぼ一定となったものと考えられる。また後者の元素では、生殖腺中にある程度の濃度で含まれており、生殖腺の成熟期である夏季には1個体当たりの元素量が増加することになり、夏季の疑似濃度も増加傾向を示したものと考えられる。

これらの結果から、ムラサキイガイ全軟体部中の微量元素について、その濃度に注目してモニタリングを考えるならば、年間を通じて試料を採取するか、または生殖腺の成熟度のそろった時期に採取するなどの考慮が必要である。高濃度を与えるという観点からは、生殖腺の休止期である冬季が適している。一方、Fe、Coなどのように、肥満度による補正すなわち疑似濃度の算出により季節変動を除去できる元素については、年間のどの時期に採取しても差し支えないと判断される。

(2) 海域による元素濃度の差異

図4に、平成2年度から4年度までの3年間に東京湾5地点及び相模湾1地点で採取したムラサキイガイの分析結果を示す。Fe、Co、Ni及びAuについては疑似濃度で、またAs、Se、Cr及びZnについては濃度で示した。なお、各地点での採取日及び分析試料数は表1に示すとおりである。

平成2年度における各採取地点またはその近傍の上層海水のCOD平均値は、地点Oで3.9mg/l¹¹⁾、地点Aで4.6mg/l¹¹⁾、地点Kで2.1mg/l¹²⁾、および地点Nで1.5mg/l¹²⁾と報告されている。したがって、採地点における汚濁度は、概ね地点Oと地点Aで高く、地点Kと地点Nで低いと見てよい。濃度または疑似濃度について、この傾向とはほぼ対応している元素はFe、Co、Ni、Auである。なお、Feが地点Cにおいて最も高いのは、試料が鉄製の矢板に付着していたためではないかと推察される。Asは地点Nにおいて顕著に高く、他地点ではほとんど差がない。AsはP(りん)と周期率表の同じ属で

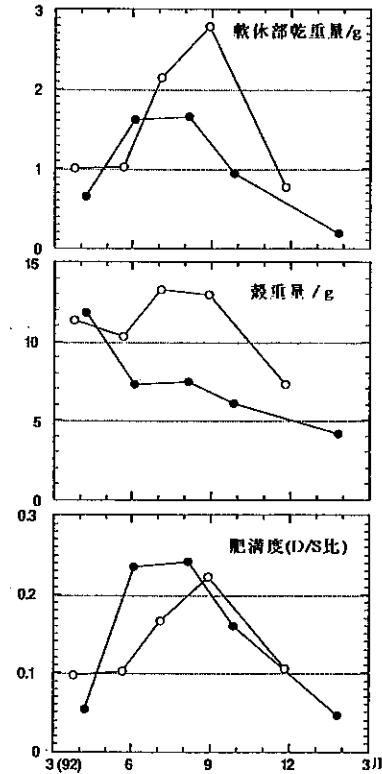


図3 観音崎及び第三台場のムラサキイガイの殻重量、軟体部乾体重量及び肥満度(D/S比)の季節変化(各点は8個体ずつの平均値、○：観音崎、●：第三台場)

表1 ムラサキイガイ試料の採取年月日及び分析個体数

地点名	採取年月日			元素ごとの分析個体数							
				As	Au	Co	Cr	Fe	Ni	Se	Zn
O	90	12	18	9	9	9	9	9	9	9	9
O	91	5	17	8	8	8	8	8	8	8	8
O	91	10	14	10	10	10	10	10	10	10	10
O	92	4	6	8	8	8	8	8	8	8	8
O	92	6	2	8	8	8	8	8	8	8	8
O	92	8	3	8	8	8	8	8	8	8	8
O	92	9	25	8	8	8	8	8	8	8	8
O	93	1	25	8	8	8	8	8	8	8	8
T	90	5	7	17	17	17	17	17	17	17	17
A	90	6	11	4	1	4	1	1	1	4	4
A	91	5	15	8	4	8	4	4	4	8	8
C	91	10	7	10	10	10	10	10	10	10	10
C	92	9	24	8	8	8	8	8	8	8	8
K	90	11	20	9	9	9	9	9	9	9	9
K	91	4	15	12	12	12	12	12	12	12	12
K	92	3	23	8	8	8	8	8	8	8	8
K	92	5	20	8	8	8	8	8	8	8	8
K	92	7	2	8	8	8	8	8	8	8	8
K	92	8	28	8	8	8	8	8	8	8	8
K	92	11	24	8	8	8	8	8	8	8	8
N	91	5	28	8	8	8	8	8	8	8	8
N	92	7	2	3	3	3	3	3	3	3	3

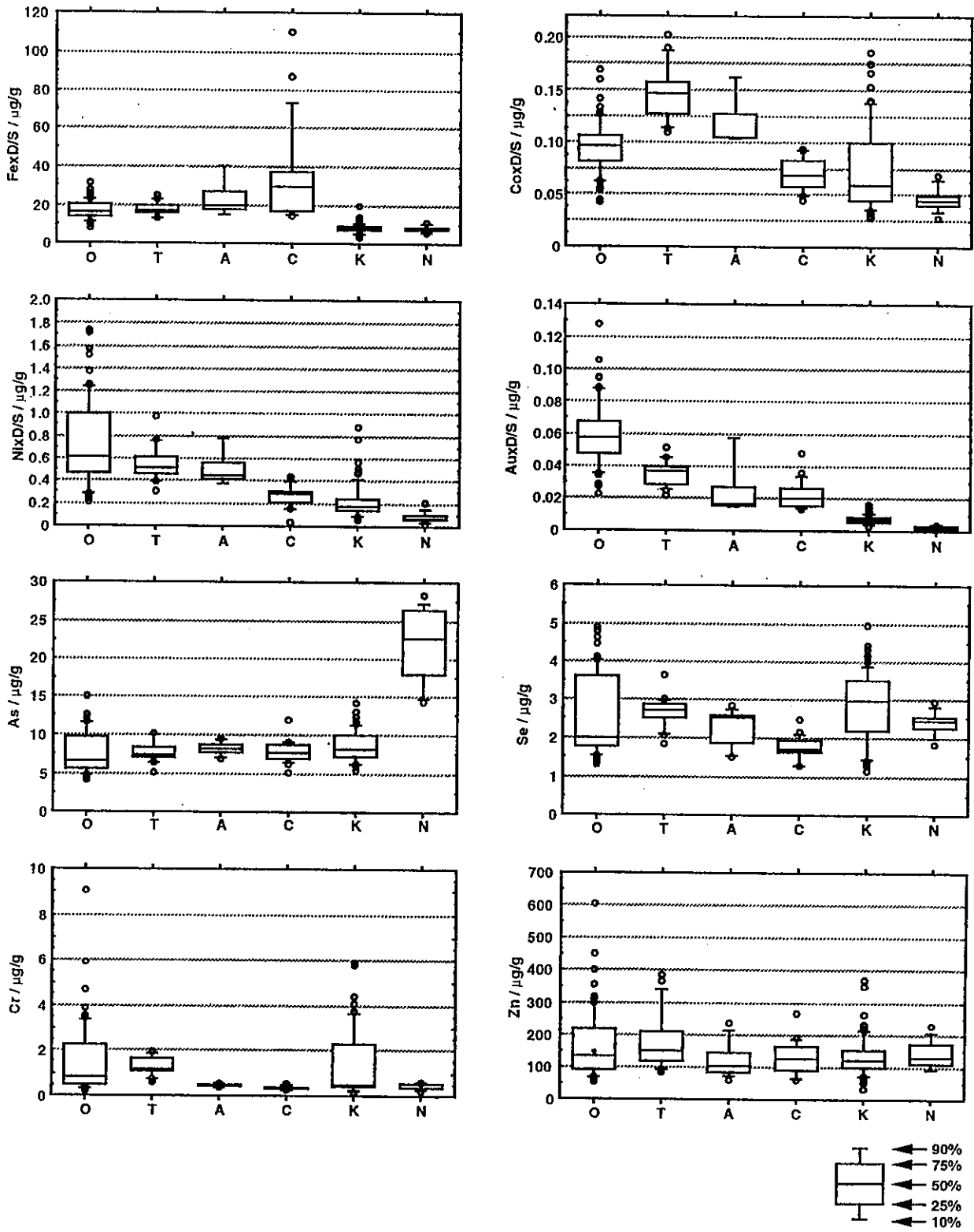


図4 ムラサキガイ軟体部中元素濃度または疑似濃度の地域差

あり、化学的挙動が類似するといわれている¹³⁾。地点O、A、K、Nの近傍における平成2年度のりん酸態りん濃度は、それぞれ0.185mg/ℓ¹¹⁾、0.129mg/ℓ¹¹⁾、0.013mg/ℓ¹²⁾、0.007mg/ℓ¹²⁾で、地点Nで最も低いことから、地点Nにおける顕著なAs濃度は、海水中のP濃度不足と何等かの関係があることも予測されるが、現時点では詳細は不明である。また、Se、Cr、Znに関しては、CODから見た海域の汚濁状況と対応した差異は認められない。

この結果から、ムラサキイガイを用いた海水水質モニタリングが可能と考えられる元素は、Fe、Co、Ni、Auなどであると判断される。さらに注目されるのは、海水のCOD値とほぼ比例してムラサキイガイ軟体部中に含まれていたこれらの元素の疑似濃度は、いずれも季節変動がほとんど見られないものであることである。上述のように、このような元素は主として生殖腺以外の組織に存在すると考えられるが、より効率的なモニタリングを行うために、これらの元素が蓄積している組織を明らかにすることも今後必要となろう。

4 まとめ

(1) 元素の種類によって程度の差はあるが、濃度はいずれも夏に低く、冬に高い季節変動を示した。この変動は、肥満度(D/S比)と逆の変動であった。これは、生殖腺中の元素濃度がそれ以外の組織に比べ低く、したがって生殖腺重量の増加により、各元素濃度が希釈されたためと考えられる。一方、Fe、Co、Ni、Auなどの元素では、濃度に各個体のD/S比を乗じて疑似濃度を求めることにより、季節変動を除去あるいは縮小することができた。

(2) 濃度または疑似濃度について、海域のCODとほぼ対応したのはFe、Co、Ni、Auであった。Asは相模湾の長井漁港において顕著に高く、他地点ではほとんど差がなかった。Se、Cr、Znに関しては、いずれの海域でも顕著な差異は認められず、ほぼ一定の値であった。この結果から、Fe、Co、Ni、Auなどについては、ムラサキイガイの分析による海水水質のモニタリングが可能と考えられた。

しかしながら、このような地域差の有無については、本来的には、ムラサキイガイ試料の生息していた各海域のCODなどではなく、各元素濃度との対応関係を見るべきである。すなわち、例えばムラサキイガイ軟体部中のSe、Cr、Zn濃度に関して地域差が認められなかった

のは、ムラサキイガイそのものがこれらの元素を濃縮する作用を持たなかったためか、あるいは各生息域における各元素の水中濃度に差がなかったためなのかは、水中濃度を明らかにしなければ判定することができないのである。海水中の微量元素の分析については手法上の問題から、今までのところ実施しなかったが、ムラサキイガイ分析による海水水質モニタリング手法の確立の上で非常に重要な点であるので、今後検討する予定である。

(3) ムラサキイガイ試料の採取と処理については、次の点について留意すべきと考えられた。採取は日中に大幅な潮位低下が見られる4月から6月頃がよい。現場で最も多く見られる1才の群集の中から、平均以上の大きさの個体を採取するのが妥当である。採取した試料の殻に付着したフジツボその他の異物は、現場において適当な貝殻などを用いて削り取り、その場の海水で洗浄するのがよい。試料の飼育処理は、1~2時間の短時間飼育と一晩程度の長時間飼育の2段階に分けるとよい。分析は1個体ずつについて行うことが望ましい。

なお、ここではムラサキイガイの軟体部全体を均一に粉碎して分析試料としたが、おそらく元素によって蓄積しやすい組織は異なると思われる。したがって、元素の種類を限定したモニタリングを考えるならば、それぞれの最も蓄積しやすい組織を明らかにし、その組織を取り出して分析するなどの手法も考える必要があろう。今後、殻も含め、各種元素の各組織における分布状況についても検討を試みたい。

参考文献

- 1) 山根登編：生物濃縮—環境科学特論一、産業図書、(1978)。
- 2) 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, pp.325-334(1978)。
- 3) 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)。
- 4) 森田昌敏：ムラサキイガイ中の微量元素、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)。
- 5) 立田稔：ムラサキイガイ、ムラサキイ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).
- 6) 高橋政教ら：陸奥湾におけるムラサキイガイを用い環境化学物質調査、青森県環境保健センター研究報告、No.1, pp.11-15(1990).
- 7) 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).
- 8) 山崎正夫、安藤晴夫：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(1991).
- 9) 山崎正夫、安藤晴夫：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2）分析値の変動要因について、東京都環境科学研究所年報1992, p.111-119.
- 10) 細見彬文：ムラサキイガイの生態学、山海堂, pp.86-87(1989).
- 11) 東京都環境保全局：平成2年度公共用水域の水質測定結果（資料編）、環境保全局関係資料3-1-水83, pp.353,360(1991).
- 12) 神奈川県他：平成2年度公共用水域水質調査結果、p.94-95(1991).
- 13) 久永明他訳：環境汚染物質の生体への影響16元素、東京化学同人、p.9(1985).

Study on the Monitoring of Tokyo Bay Water Quality by Multi-element Analysis of Mussels (4)

— Seasonal Variation of Trace Element Concentrations —

Masao Yamazaki and Harue Ando

The concentrations of trace elements in soft tissue of mussels showed seasonal variation: lower in summer and higher in winter. The variation is the reverse of that of D/S ratio (dry soft tissue weight/shell weight = plumpness condition of the mussels). As for Fe, Co, Ni and Au, quasi-concentrations of them, which are obtained by multiplying their concentrations by D/S ratio, showed little seasonal variation.

Quasi-concentrations of Fe, Co, Ni and Au in mussels from the 5 stations in Tokyo Bay and the 1 station in Sagami Bay showed approximate linear relationship with the CODs of sea water near each sampling stations. The As concentrations of mussels from Tokyo Bay showed little difference, and that from Sagami Bay showed higher value than those from Tokyo Bay. The concentrations of Se, Cr and Zn did not show remarkable differences among the mussels from the 6 stations.

The seasons of mussel sampling, selection of mussel samples, treatment of the mussels and etc. are summarized.