

附着性二枚貝の化学分析から見た東京湾沿岸海水の微量元素による汚染状況

山崎正夫 安藤晴夫 前野智和*
谷崎良之*

(*東京都立アイソトープ総合研究所)

要 旨

東京湾沿岸海域の微量元素による汚染状況について、ムラサキイガイを利用して検討した。湾奥から湾口までの沿岸域9地点から試料を採取し、その軟体部を放射化分析した。各元素の濃度又は疑似濃度(各個体の濃度値に軟体部乾燥重量を乗じ、殻重量で除した値)と生息海域の有機汚濁指標であるCOD(化学的酸素要求量)との相関性という視点から、微量元素による汚染状況を検討した。

Fe、Co、Ni、Ag、及びAuの疑似濃度はCODと正の相関を示した。特にNi、Ag、Auは、最も閉鎖性の高い水域における濃度変化が顕著であり、これらが海水との混合により沈殿除去されやすい無機形の化学種として隅田川から供給されていることが推測された。

Asは湾奥から湾口へ行くにしたがい、ムラサキイガイ中の濃度がやや増加する傾向が見られ、この元素は他の元素とは異なる濃縮過程を持つことが示唆された。

また、V、Mn、Zn、Se、Sbに関しては、生息海域のCOD値との顕著な相関は認められず、主たるCOD物質と考えられるプランクトンへの濃縮挙動などが、Fe、Coなどと異なるものと考えられた。

Monitoring of the Trace Element Pollution in the Coastal Water of the Tokyo Bay by Analysis of Attached Bivalves

Masao Yamazaki, Haruo Ando, Tomokazu Maeno* and Yoshiyuki Tanizaki*

*The Tokyo Metropolitan Isotope Research Center

Summary

The concentrations of trace elements in the soft tissue of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from 9 stations in the coastal area of the Tokyo Bay were measured by neutron activation analysis, in order to examine the temporal condition of trace element contamination of the bay. Quasi-concentrations for Fe, Co, Ni, Ag, and Au were calculated by multiplying their concentrations by plumpness factor (dry soft tissue weight / shell weight).

Quasi-concentrations of Fe, Co, Ni, Ag and Au showed approximately linear relationships with the COD of the seawater near each habitat. Especially, rapid decrease of Ni, Ag and Au quasi-concentrations in the most interior zone of the bay suggested that these elements were supplied as dissolved inorganic form from the Sumida River.

The concentration of As increased as the COD decreased, indicating that the incorporation process of As is quite different from that of other elements. The concentrations of V, Mn, Zn, Se and Sb did not show remarkable relationship with the COD, suggesting that the intake process of these elements by planktons, which are main COD materials, are apparently different from the elements such as Fe, Co and etc.

1 はじめに

付着性二枚貝は、沿岸海水の汚染モニタリングのための指標生物として、諸外国で分析が試みられている¹⁻⁴⁾。我々も、東京湾沿岸水域の微量元素による汚染実態について、東京湾の代表的付着性二枚貝であるムラサキガイの化学分析によって調査する方法について、これまでに検討を重ねてきた⁵⁻⁸⁾。

今回、これまでの検討結果をもとに、東京湾の湾奥から湾口までの沿岸域9地点からムラサキガイを採取し、微量元素による汚染状況について、生息海域の有機汚濁指標であるCOD（化学的酸素要求量）との関連などについて検討したので報告する。

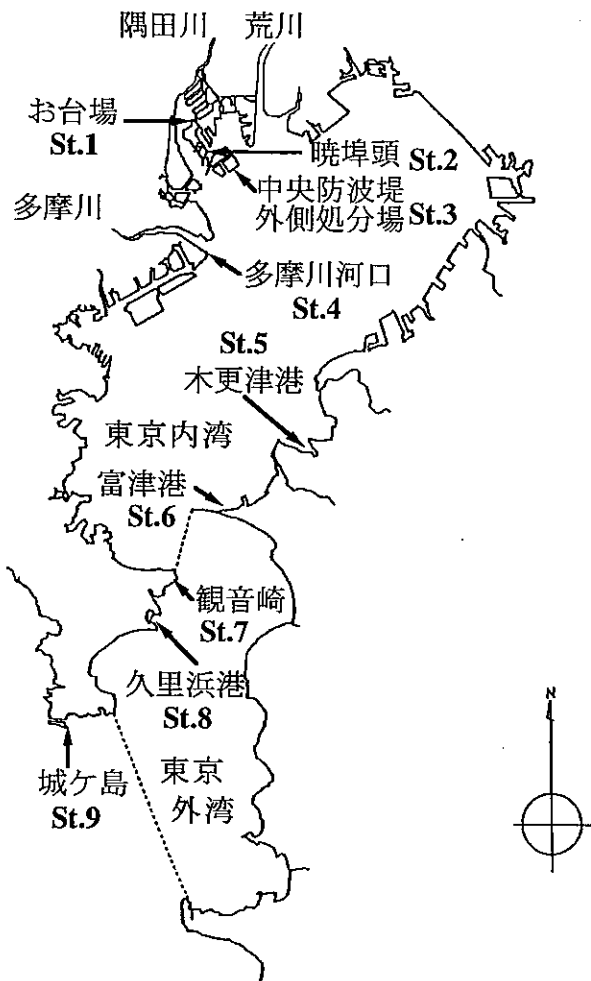


図1 ムラサキガイ試料の採取地点

2 調査方法

調査地点を図1に示す。湾奥から湾口へ向って、お台場海浜公園(St.1)、13号埋立地暁埠頭(St.2)、中央防波堤外側処分場(St.3)、多摩川河口浮島海釣り公園(St.4)、木更津港(St.5)、富津港(St.6)、観音崎(St.7)、久里浜港(St.8)、城ヶ島水垂れ港(St.9)の合計9地点である。

各地点で約10個体ずつのムラサキガイ(*Mytilus galloprovincialis*)を採取し、同一地点で採取した海水をガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)でろ過した海水で一晩緩やかにばっ気しながら飼育し、内容物を排泄させた。ポリエチレン製のヘラ等を使用して軟体部を傷つけないように摘出し、蒸留水(イオン交換水を蒸留した水)で数回濯いだ後、ろ紙で余分な水分を拭取り湿重量を測定した。次いで凍結し、真空凍結乾燥器で十分乾燥し、乾燥重量を測定した。乾燥試料は、メノウ乳鉢で粉碎し、その100mg前後をポリエチレン袋に封入し、放射化分析を行った。放射化分析の詳細な条件は前報と同様である⁷⁾。なお、この研究の一部は京都大学原子炉共同利用研究により実施されたものである。また、立教大学原子力研究所の原子炉で長時間照射した試料の放射能測定については、東京都立アイソトープ総合研究所において実施した。

3 結果と考察

分析結果を表1に示す。各データは、採取した個体の分析値の平均値及び標準偏差である。標準偏差には、個体ごとに得られた分析値における、放射能測定に伴う統計誤差も含まれているが、個体間の偏差と比較するとごく僅かであった。Fe、Co、Ni、Ag、Auについては、濃度の代りに疑似濃度で示してある。疑似濃度は、各個体の成熟度の違いによるこれらの元素の濃度の変動幅を減らすために、濃度値に軟体部の総重量を乗じて元素の総量を求め、殻の重量で割って得られる値である⁷⁾。

この表から、V、Mn、Zn、As、Se、Sbについては東京湾内における濃度に顕著な差が認められないが、Fe、Co、Ni、Ag、Auについては、概して湾奥で高く湾口に向うにしたがって低くなる傾向が認められる。

表1には各採取地点近傍の海水のCOD値も示した。各COD測定地点は次のとおりである。St.1、2及び3は、それぞれ東京都環境保全局で定めている東京都内湾測定

表1 東京湾のムラサキイガイの分析結果

採取地点		St.1	St.2	St.3	St.4	St.5	St.6	St.7	St.8	St.9
採取日		950518	950921	950921	950518	950516	950516	950529	950911	950529
COD	mg l ⁻¹	3.5	3.0	2.9	2.9	2.0	2.1	1.4	1.5	0.9
試料数		10	9	10	10	8	10	10	10	10
軟体部	g	6.53	1.03	2.18	3.90	2.51	2.75	4.12	6.00	2.93
湿重量	SD	1.12	0.21	1.11	0.85	0.55	0.96	0.73	0.95	0.47
軟体部	g	1.25	0.24	0.49	0.70	0.40	0.41	0.79	1.46	0.54
乾重量	SD	0.22	0.06	0.26	0.17	0.09	0.14	0.15	0.28	0.08
貝殻重量	g	5.08	1.06	2.82	4.77	4.70	4.50	6.06	6.35	4.76
	SD	0.89	0.23	1.76	0.98	0.95	2.19	1.04	0.64	0.87
D/S比		0.25	0.22	0.19	0.15	0.08	0.10	0.13	0.23	0.12
	SD	0.04	0.02	0.04	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01
V	μg g ⁻¹	0.36	0.38	0.54	0.59	1.33	0.89	0.62	0.24	0.77
	SD	0.16	0.23	0.27	0.21	0.87	0.41	0.33	0.18	0.35
Mn	μg g ⁻¹	5.5	9.2	6.9	5.2	7.0	6.5	4.6	4.2	4.6
	SD	1.6	2.5	1.7	1.2	1.0	0.7	0.7	1.4	0.7
Fe	μg g ⁻¹	27	27	20	19	14	14	8	11	23
xD/S	SD	6	6	7	6	2	4	1	2	10
Co	μg g ⁻¹	0.130	0.073	0.070	0.110	0.108	0.088	0.047	0.038	0.045
xD/S	SD	0.025	0.009	0.017	0.021	0.017	0.027	0.011	0.006	0.006
Ni	μg g ⁻¹	1.7	0.7	0.4	0.5	0.3	0.4	0.3	0.1	0.3
xD/S	SD	0.5	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
Zn	μg g ⁻¹	85	111	115	116	166	173	130	87	162
	SD	17	28	46	39	56	48	52	22	61
As	μg g ⁻¹	4.2	5.3	6.3	4.9	5.9	8.4	6.3	7.5	6.8
	SD	2.3	0.9	0.7	2.6	2.9	2.8	2.3	0.9	2.8
Se	μg g ⁻¹	2.4	3.3	3.1	2.9	4.4	3.3	2.7	2.0	2.1
	SD	0.5	0.5	0.8	0.3	0.5	0.5	0.4	0.4	0.2
Ag	μg g ⁻¹	0.062	0.017	0.008	0.044	0.013	0.008	0.008	0.004	0.007
xD/S	SD	0.034	0.005	0.004	0.031	0.010	0.005	0.003	0.004	0.007
Sb	μg g ⁻¹	0.024	0.018	0.013	0.034	0.042	0.038	0.022	0.013	0.030
	SD	0.009	0.008	0.006	0.010	0.014	0.013	0.008	0.010	0.010
Au	μg g ⁻¹	0.029	0.019	0.015	0.015	0.005	0.004	0.005	0.003	0.002
xD/S	SD	0.004	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000

SD : 標準偏差 ; D/S比 : 軟体部乾燥重量 / 貝殻重量

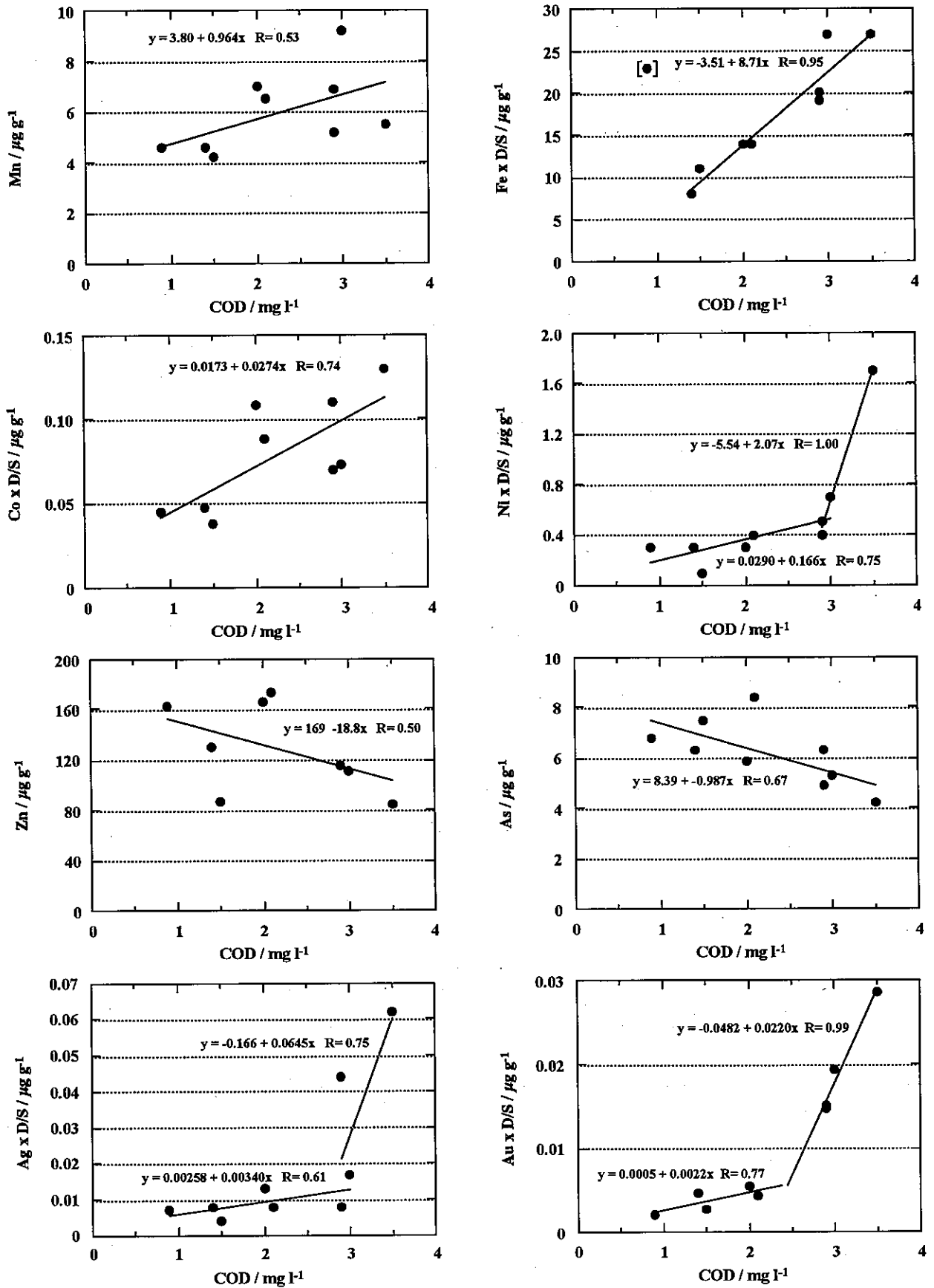


図2 ムラサキガイ軟体部中の元素濃度と海水中のCOD濃度との関係 (Feの〔 〕内のデータは、回帰式算出において除外した)

地点St.2、St.6と11（中間点のため平均を求めた）、及びSt.18⁹⁾である。St.4、7、8及び9は、神奈川県の測定地点で、それぞれ浮島沖、浦賀湾内、久里浜港内及び城ヶ島沖である¹⁰⁾。また、St.5及び6は、千葉県の測定している木更津沿岸及び富津航路である¹¹⁾。いずれも、平成5年度の年間平均値である。COD値は、概ね湾奥から湾口に向けて距離が離れるにしたがって低くなっており、湾奥ほどムラサキイガイの餌となるプランクトンなどの有機成分の濃度が高いことがわかる。

図2に、海水の有機汚濁の指標であるCODとムラサキイガイ中のいくつかの微量元素濃度との関係をプロットした結果を示す。また、河川から運ばれてきた微量元素が海水と混入し、形態変化やプランクトンへの取込みなどを経てムラサキイガイに取込まれるプロセスの概要

を図3に示す。海水中の微量元素のムラサキイガイへの取込み経路としては、懸濁成分の内、プランクトンが最も重要なものと思われる。これは、プランクトンが海水中の微量元素を濃縮しているはずで、海水そのものよりも影響が大きいと考えられるためである。

Mn、Znについては、それぞれ弱い正の相関と負の相関が見られるが、いずれも相関係数は小さく、有機汚濁との関連性は低いと判断される。

また、図2には示さなかったが、V、Se、Sbは、COD値との間に一定の傾向は見られなかった。これらはそれぞれに、特定の地点で高い濃度を示す場合があり、地域的な汚染の可能性を示唆しているが、ある程度長期的な観測が必要と考えられる。これらの元素及びMn、Znについては、

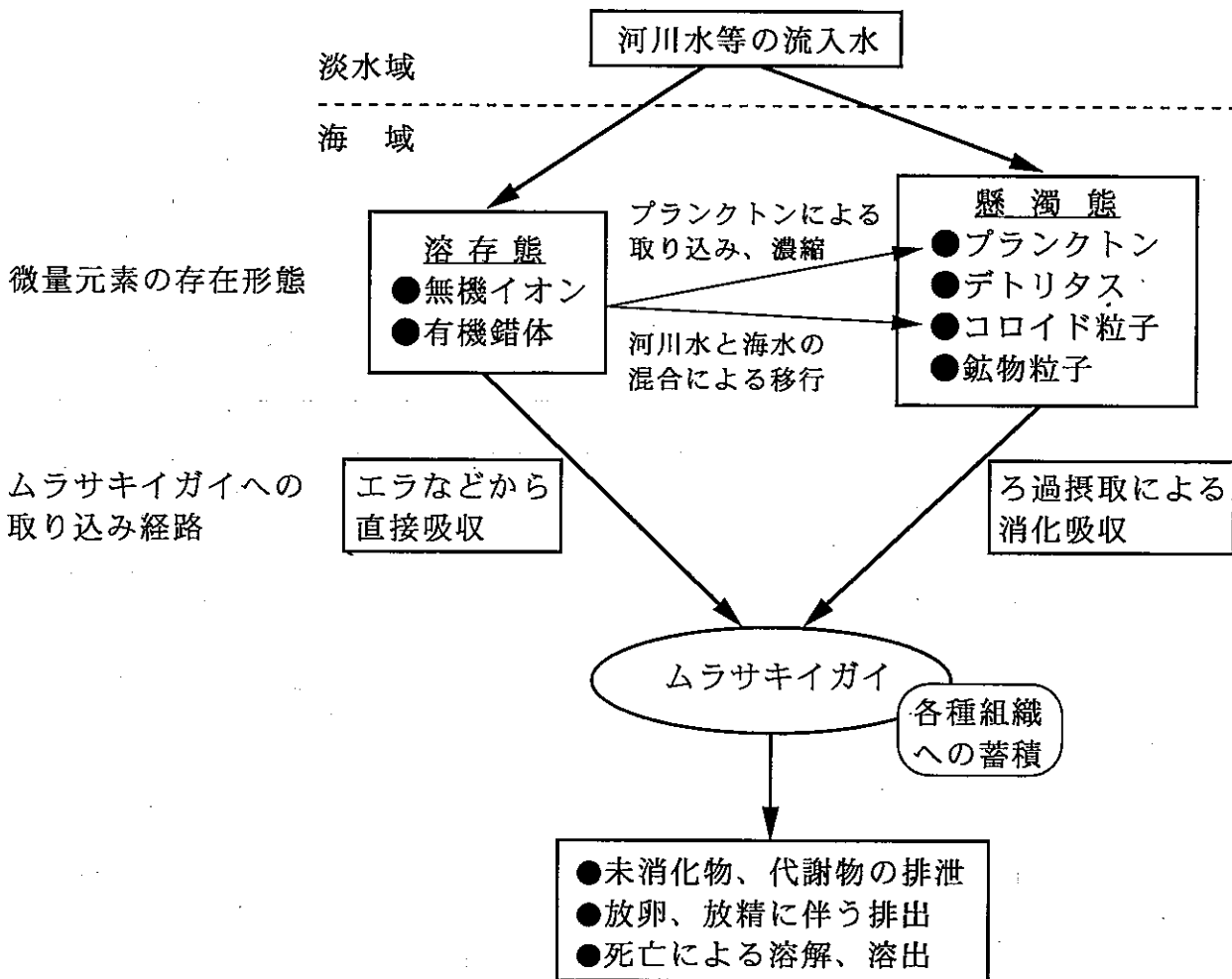


図3 海水中微量元素のムラサキイガイへの入出経路

1) CODとして測定される有機物 (COD物質) の主な成分であり、ムラサキイガイの餌であるプランクトンへの濃縮過程が、FeやCoなどとは異なるために水中濃度が反映されない、

2) 地域的な汚染の存在により、一定の傾向が見られない、

3) 東京湾内におけるこれらの元素の水中濃度に顕著な差がない、

などの理由により、海水のCODとの明確な相関性が認められなかったものと推測される。

ムラサキイガイ中のFe及びCoは一回帰で高い相関性を示している。これは、これらの元素が、

1) ムラサキイガイの餌となるプランクトンやデトリタス中の濃度がプランクトン量と比例関係にあった、

2) 無機イオンや有機錯体など、ムラサキイガイのエラなどから直接取り込まれるような溶存態のものの中濃度が、有機物量 (COD) と比例関係にあった、などの、いずれか又は両方の理由によるものと推測される。

これに対しNi、Ag、Auは、FeやCoのような単純な相関関係ではなく、図に示したような異なる2つの関係式で表すのが妥当と考えられた。一方はSt.1から4あたりまでの湾奥での関係 (急激な減少) で、他方はそれより湾口に近い海域での関係 (緩やかな減少) である。この結果は、Ni、Ag、Auなどは、湾奥のSt.1に近い地点から、主として無機の溶存態のものが供給されているという可能性を示唆している。すなわち、一般に河川水中の溶存微量金属元素は、海水との混合によるpHの上昇や塩分濃度の増加によって生じるMnやFeの水酸化物等のコロイド成分への共沈効果によって水中から沈殿除去されると言われており¹²⁾、したがって、St.1からSt.3付近までのムラサキイガイ軟体部中のNi、Ag、Au濃度の急激な低下は、河川水と海水との混合率の増加による溶存態微量元素濃度の低下と、それに伴うプランクトン中濃度の低下の現れと考えられる。ここで、MnやFe自身はこのような急激な変化を示していないこと、及び、隅田川河口に位置するSt.1におけるムラサキイガイ中のこれらの元素濃度は9地点の中で顕著に高かったことを考慮すると、これらの元素はおそらく隅田川河口に近い地点において流入してきたものと思われる。このSt.1とSt.2の水域は中央防波堤より内側に位置するため東

京湾でも特に閉鎖性が高く、隅田川の水と防波堤外の海水との混合が妨げられているため、このような2段階の濃度変化が観測されたものと考えられる。しかし、図3にも示したように、ムラサキイガイはろ過摂食者であり、微量元素の取り込み経路として溶存態と懸濁態の両方の可能性があることから、詳細については、これらの元素の水中濃度、及びムラサキイガイの餌となる懸濁成分の分析なども含め、今後の検討が必要である。

Asについては、予想に反し海水のCOD値との逆相関が認められる。AsはP (りん) と周期率表の同じ属に属し、化学的挙動が類似するといわれている¹³⁾。ムラサキイガイ中のAs濃度が湾奥から湾口に向かって増加する傾向は、湾奥から湾口へ向う海水中のP濃度低下でプランクトンがAsをPの代用として取込み、それがムラサキイガイに餌として摂取されたために、海水の汚濁度の低下に伴うムラサキイガイ体内中のAs濃度の増加傾向として反映されたものと推測されるが、詳細は不明である。

東京湾に生息するムラサキイガイは地中海原産の種類とされる *M. galloprovincialis* であるが、北アドリア海のこれと同種のムラサキイガイの分析結果が、HULJEVにより報告されている²⁾。両者の比較を表2に示す。

表2 東京湾と北アドリア海のムラサキイガイ (*M.galloprovincialis*) 分析値の比較

調査海域	採取地点	Fe μg g ⁻¹	Co μg g ⁻¹	Se μg g ⁻¹	Sb μg g ⁻¹
東京湾	St.1	21	0.10	0.46	0.005
	St.2	28	0.07	0.76	0.004
	St.3	24	0.08	0.68	0.003
	St.4	24	0.13	0.51	0.006
	St.5	27	0.20	0.69	0.007
	St.6	20	0.13	0.49	0.006
	St.7	12	0.07	0.52	0.004
	St.8	11	0.04	0.50	0.003
	St.9	36	0.07	0.39	0.006
北アドリア海		100	0.18	1.9	0.046

濃度は湿重量当たり

なお、表示した濃度は湿重量当たりの値である。Coに関しては、ほぼ同程度の濃度であるが、Fe、Se、Sbについては東京湾の試料の方がかなり低い濃度となっている。この原因として考えられるのは、水質の相違よりも、前処理操作の差異である。すなわち、我々の方法では採取した試料はろ過海水により一晩飼育して内容物を排泄させているのに対し、HULJEVはこのような操作

を行っていない。すでに報告したように⁵⁾、ムラサキガイの排泄残渣には粘土鉱物起源と思われるFeやAlが多量に含まれている。したがって、HULJEVの分析値にはムラサキガイ試料体内の粘土鉱物等の影響が大きく反映しているものと推察される。

Mn、Zn、Asなどについても、ムラサキガイの分析結果が報告されている²⁻⁴⁾が、種が異なっていたり、飼育処理がなされていない場合がほとんどで、我々のデータと単純に比較してもその評価が困難なため、今回は考察しない。

4 まとめ

東京湾の9地点で採取したムラサキガイの軟体部中に含まれるV、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、As、Se、Ag、Sb、Auなどの濃度又は疑似濃度（各個体の濃度値に軟体部乾燥重量を乗じ、殻重量で除した値）について、生息域近傍の海水のCODとの関係を検討したところ、Fe、Co、Ni、Ag及びAuについては正の相関が認められた。特にNi、Ag、Auは、最も閉鎖性の高い水域における濃度変化が顕著であり、これらが海水との混合により沈殿除去されやすい無機形の化学種として隅田川から供給されていることが推測された。

As濃度は、CODとの負の相関が見られ、他の元素とは違ったプロセスで取り込まれることが示唆された。また、V、Mn、Zn、Se、Sbに関しては、生息海域のCOD値との顕著な相関は認められなかった。これらの元素については、ムラサキガイの餌であり、主たるCOD物質と考えられるプランクトンへの濃縮挙動などが、Fe、Coなどとは明らかに異なるものと考えられた。しかし、これらを解明するためには、今後、ムラサキガイの餌となるプランクトン、及び海水に含まれるこれらの元素濃度を把握することが必要と考えられる。

引用文献

- 1) Phillips, D. J. H. : The Use of Biological Indicator Organisms to Monitor Metal Pollution in Marine and Estuarine Environments -- A Review, *Environ. Pollut.*, **13**, p.281-317(1977) .
- 2) Huljev, D. J. : Neutron Activation Analysis of Some North Adriatic Organisms, *J. Radioanal. Chem.* **74**, p.249-251(1982) .
- 3) LaTouche, Y. D. and Mix, M. C. : Seasonal Variations of Arsenic and Other Trace Elements in Bay Mussels (*Mytilus edulis*), *Bull. environm. Contam. Toxicol.* **29**, p.665-670(1982) .
- 4) Lobel, P. B., *et al.* : Recent Taxonomic Discoveries Concerning the Mussel *Mytilus* : Implications for Biomonitoring, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **19**, 508-512 (1990) .
- 5) 山崎正夫、安藤晴夫：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，東京都環境科学研究所年報1992-2, p.138-141.
- 6) 山崎正夫、安藤晴夫：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，東京都環境科学研究所年報1992-2, p.111-119.
- 7) 山崎正夫、安藤晴夫：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，東京都環境科学研究所年報1993, p.112-119.
- 8) 安藤晴夫、山崎正夫：ムラサキガイによる東京湾水質のモニタリングについて，全国公害研会誌，**18**，p35-40(1993) .
- 9) 東京都環境保全局：平成5年度公共用水域の水質測定結果（資料編），(1994) .
- 10) 神奈川県環境部水質保全課：平成5年度神奈川県公共用水域水質調査結果，(1994) .
- 11) 千葉県：環境白書平成6年版，(1994) .
- 12) 日本地球化学会編：水汚染の機構と解析—環境化学特論一，産業図書(1978) .
- 13) 久永明他訳：環境汚染物質の生体への影響16 ヒ素，東京化学同人，p.9(1985) .