

〔報告〕

ムラサキガイのICP-MS分析による 東京湾水質モニタリングの試み

山崎 正夫 石井 真理奈* 安藤 晴夫 和波 一夫 木瀬 晴美**

(*現・東京都環境局環境政策部 **非常勤研究員)

1 はじめに

海水に含まれる金属元素類の多くは $\mu\text{g/L}$ 程度以下の低濃度であり、しかも主要成分としてナトリウムイオンや塩化物イオンが数%レベル含まれていることから、海水中の金属濃度を測定することは容易ではない¹⁾。一方、海水中の植物プランクトン等をろ過摂取して栄養を得ている付着性二枚貝類の一種であるムラサキガイのような水生生物は、餌に含まれる金属類及び海水中に溶存する金属類をそれぞれ消化管経由及びエラ経由で体内に吸収・蓄積している。したがって、異なる水域に生息するこれらの生物を分析することで、海水中の金属類の汚染状況に関する情報が得られるものと期待される²⁾。

著者らは、既に東京湾の奥部に位置する台場と東京内湾と東京外湾の境目に位置する観音崎でムラサキガイを採取し、その軟体部に含まれる金属類濃度を中性子放射化分析(INAA)法で定量し比較検討を行ってきた³⁻⁶⁾。しかしながら、INAA法では、化学的な前処理なしで微量元素類の同時分析が可能であったが、原理的にカドミウム(Cd)や鉛(Pb)など、一部の注目すべき有害元素の測定が困難であるという欠点があり、それらの元素に関する情報が得られない状況であった。

近年、多元素同時分析法として普及が進んできた誘導結合プラズマ質量分析装置(以下、ICP-MSと略す)は、水質汚染で問題となる有害元素のほとんど全てについて高感度測定が可能である。そこで、ICP-MSを用いた場合の分析手法について、基礎的な検討を行ったので報告する。

2 方法

(1) 試料採取地点

2010年4月の大潮干潮時に、台場(台場海浜公園北

側の海岸)と観音崎(海水浴場北側の船着き場岸壁)の2地点において、できるだけ大型のムラサキガイを選んで採取した。採取地点の位置を図1に示す。

台場と観音崎におけるムラサキガイの生息状況を比較すると、台場では殻長が数mm程度の小型のものから6cm程度の大型のものまで、岩を覆い尽くすほど多数生息していたが、観音崎では大きくても4cm程度の小型のものがごく限られた地点にまばらに生息するのみであった。



図1 ムラサキガイ試料の採取地点

(2) 試料の前処理

ムラサキガイは生きたまま実験室に持ち帰り、別途採取しガラス繊維ろ紙でろ過した現地の海水で一晩飼育した後、軟体部を摘出した。1個体ごとにポリエチレン袋に入れて湿重量を測定後、凍結乾燥した。乾燥重量を測定した後メノウ乳鉢で粉碎し、粉末試料50mg程度を精秤してガラス製ビーカに採り、7~8mL

の硝酸（有害金属測定用）とともに、ホットプレート上で乾固するまで加熱して有機物を分解した。乾固直後の分解物に硝酸 0.5 mL と純水を加え、孔径 0.45 μm のフッ素樹脂 (PTFE) 製シリンジフィルタとポリプロピレン製シリンジを用いてろ過し、ろ液に水を加えて 50 mL にメスアップし検液とした。ブランクについては、試料の分解と同量の硝酸を用いて試料と同様の操作を行い検液とした。これらの検液について ICP/MS 分析を行った。

表1 ICP-MS 分析条件

項目	名称/値
機種	Agilent Technologies 7500 series ICP-MS
高周波出力	1600 W
プラズマガス流量	0.5 L/min
キャリアガス流量	0.61 L/min
試料導入方式	HMI (High Matrics Introduction)
リアクションガス	He
リアクションガス流	4.2 mL/min

表2 測定元素と質量数

元素	m/z	内標元素	定量下限 (μg/g)
Ag (銀)	107	In	0.3
Al (アルミニウム)	27	Be	1.5
As (ヒ素)	75	In	0.1
Cd (カドミウム)	111	In	0.1
Co (コバルト)	59	In	0.4
Cr (クロム)	52	In	0.4
Cs (セシウム)	133	In	0.2
Cu (銅)	63	In	0.4
Fe (鉄)	57	In	5.3
Mn (マンガン)	55	In	0.6
Mo (モリブデン)	95	In	0.3
Ni (ニッケル)	60	In	0.2
Pb (鉛)	208	Tl	0.3
Sb (アンチモン)	121	In	0.2
Se (セレン)	78	In	5.8
Sr (ストロンチウム)	88	In	0.6
V (バナジウム)	51	In	0.7
Zn (亜鉛)	66	In	1.4

表3 ムラサキガイ試料の分析結果

元素	台場-1	台場-2	台場-3	台場-4	台場-5	平均値	変動係数 (%)	観音崎-1	観音崎-2	観音崎-3	観音崎-4	観音崎-5	平均値	変動係数 (%)	BL-1	BL-2
	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)			(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)			(μg/g)	(μg/g)
Al (アルミニウム)	15	18	16	(120)	14	3.2	53	17	13	16	14	14	2.6	57	7.2	18
As (ヒ素)	5.5	4.3	6.2	5.2	4.8	5.0	14	12	11	8.7	10	12	10	11	0.18	0.19
Cd (カドミウム)	0.82	0.63	0.63	0.54	0.57	0.47	23	1.3	1.4	1.1	1.0	1.5	1.1	18	0.17	0.17
Co (コバルト)	0.54	0.53	0.63	0.73	0.67	0.44	20	0.85	0.67	0.65	0.75	0.66	0.54	15	0.17	0.18
Cr (クロム)	0.87	0.82	0.61	0.74	0.61	0.38	31	0.61	0.58	0.69	0.71	0.66	0.30	18	0.31	0.39
Cu (銅)	6.5	6.3	7.0	9.1	8.6	5.8	22	10	6.2	5.6	7.4	5.1	5.2	39	1.8	1.7
Fe (鉄)	86	79	87	(209)	90	81	6	93	80	61	68	94	75	20	5.7	3.7
Mn (マンガン)	4.9	5.0	5.5	(16)	8.8	5.3	35	7.5	5.3	5.6	5.9	7.3	5.5	18	1.2	0.41
Mo (モリブデン)	0.58	0.57	0.70	0.75	0.70	0.48	17	0.78	0.70	0.58	0.61	0.68	0.49	16	0.18	0.19
Ni (ニッケル)	5.4	3.1	3.9	4.3	3.2	2.6	35	2.6	2.2	2.2	3.1	3.1	1.2	36	1.4	1.4
Pb (鉛)	0.86	0.85	0.96	1.5	1.1	0.43	60	1.2	1.4	0.9	1.0	1.8	0.64	54	0.78	0.46
Sr (ストロンチウム)	16	15	16	15	13	15	8	20	19	16	18	20	18	9	0.13	0.18
Zn (亜鉛)	102	55	79	121	103	88	29	347	281	107	142	276	227	45	3.8	3.6
軟体部乾燥重量 [D] (g)	2.42	2.53	1.90	0.73	0.45	1.61	60	0.28	0.24	0.45	0.34	0.23	0.34	33	-	-
殻重量 [S] (g)	10.96	10.56	8.61	2.51	1.84	6.90	64	3.76	2.91	3.06	2.58	2.93	2.86	9	-	-
肥満度 ([D]/[S])	0.22	0.24	0.22	0.29	0.25	0.24	12	0.07	0.08	0.15	0.13	0.08	0.10	33	-	-

注1) () 内の測定値は、平均値及び変動係数の計算から除外した
 注2) 各測定値は、ムラサキガイ軟体部の乾燥重量当たりの濃度
 注3) 平均値及び変動係数は、測定値からブランク試料 (BL-1、BL-2) の平均値を差し引いて求めた

(3) ICP-MS 装置

Agilent 社製、7500 シリーズ ICP-MS を使用した。測定条件を表1に、測定した元素と測定対象とした質量/電荷比(m/z)を表2に示す。測定元素は、ICP-MS による測定が容易な元素のうち、環境基準で定められた有害元素、及び過去のデータと比較できる元素を中心に選定した。標準溶液としては、市販の多元素混合標準液を適宜希釈して使用した。

定量下限は、乾燥粉末試料 50mg を用い、最終液量を 50mL にメスアップすることを想定した場合の乾燥試料 1g 当たりの濃度値で、使用した最も低濃度の標準溶液 (1 μg/L) を 3 回繰り返し測定した際の標準偏差の 10 倍の値として求めたものである。

3 結果と考察

ムラサキガイ試料は、各地点とも 5 個体を選び分析した。乾燥重量当たりの各個体中の元素濃度を表3に示す。個体ごとの分析値は、ブランク値を含んだ値であるため、それぞれの地点における平均値及び変動係数は、空試験値 (表中の BL-1 及び BL-2 の平均値) を差し引いて算出した。なお、5 個体分析の結果において、台場-4 試料は Al、Fe、及び Mn の分析値をカッコ書きで示した。これは、他の 4 個体の数値よりいずれも 2 倍以上高い値となっており、何らかのコンタミネーションの影響があったと考え、これらのデータは平均値と変動係数の計算から除外したことを示すためである。

(1) 定量可能であった元素

ICP-MS 法により、過去に INAA 法では測定できなかった Pb、Cd などを含む 13 元素を定量することができた。

今回使用した標準溶液に含まれる元素濃度は、全て同一であった。しかし、表 3 から明らかなように、ムラサキガイ中の元素濃度はその種類により様々である。したがって、それぞれの元素に合わせた濃度範囲の混合標準液を作成した方が、よりよい条件での測定につながると考えられる。

(2) 定量下限以下であった元素

測定対象とした元素の内、Ag、Cs、Sb、Se、及び V は、いずれも定量下限以下であった。

これらの元素についても定量を目指すためには、①試料量を増やして元素濃度を高める、②最終液量を減らして濃度を上げる、③測定モードを変更して測定感度を上げるなどの改善が必要である。

(3) 生息水域の違いによる元素濃度差

調査した二地点間の濃度を比較すると、Ni のみ台場試料が観音崎試料の 2 倍強の濃度であった。逆に、As、Cd、Zn は、観音崎試料が台場試料の 2 倍以上高い濃度を示した。他の元素は、両地点でほぼ同程度の濃度を示した。台場は東京湾の最奥部に位置し汚染度は高いと考えられること、逆に観音崎は東京内湾と東京外湾の境界に位置し比較的汚染が少ないことを考慮するならば、台場に生息するムラサキガイには、観音崎に生息するものよりも多くの汚濁成分が濃縮されていると考えるのが自然であり、今回の結果はそれと矛盾している。

しかし、表 3 の下の行に示したムラサキガイの軟体部乾燥重量、殻重量、及び肥満度（軟体部乾燥重量を殻重量で除した比率）を見ると、台場試料は肥満度が 0.24 であるのに対し、観音崎試料のそれは 0.10 で、2 倍以上の差がある。つまり、貝殻の大きさが同一であったとしても、軟体部の大きさ（太り具合）は、台場試料は観音崎の 2 倍もあるということである。仮に軟体部全体に含まれている元素量が同一であったとしても、軟体部そのものの重量が異なれば、元素濃度は見かけ上増減することになる。したがって、今回得られ

た台場と観音崎のムラサキガイ中の元素濃度から、単純にそれぞれの水域の水質を判断することは難しいと判断される。

4 まとめ

ムラサキガイの軟体部試料を凍結乾燥、粉碎し、その 50mg を硝酸で分解し、ICP-MS 法を適用することにより 13 元素が定量可能であった。

異なる水域における汚染度を比較するためには、それぞれの地点において肥満度が同程度のムラサキガイ試料を採取、分析する必要がある。実際には水域ごとに生息条件が異なるため、試料の肥満度をそろえることは困難である。今後、これを補正する何らかの手法について検討を進めたい。

参考文献

- 1) 山崎正夫ら:微量有害元素分析における妨害成分除去処理へのキレート樹脂の利用, 東京都立産業技術研究所研究報告 第 8 号(2005), pp. 11-14
- 2) 森田昌敏編:ムラサキガイ等の二枚貝中に含まれる微量元素及び有機汚染物質, 国立公害研究所資料, F-8-89 (1989)
- 3) 山崎正夫ら: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 1991-2, pp. 138-142
- 4) 山崎正夫ら: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 —, 東京都環境科学研究所年報 1992, pp. 111-119
- 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 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, pp. 112-119
- 6) 山崎正夫ら:付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, 東京都環境科学研究所年報 1996, pp. 51-57