

# 付着性二枚貝の貝殻を用いた東京湾沿岸域の微量元素汚染に関する初期検討

環境リスク研究科 染矢雅之

## 要旨

本発表では、研究段階初期に実施した貝殻中微量元素の分析法に関する検討、及び東京湾沿岸域から採取した二枚貝の殻と海水中微量元素濃度の比較に関する検討の結果について報告する。結果の概要として、貝殻中の24種の微量元素の分析法を確立すると共に、貝殻が海水の微量元素汚染を反映する有用な指標試料になり得る基礎情報を得ることができた。

## 序論

本研究では、今後、東京湾沿岸域から広域的・経時的に採取した二枚貝の殻を用いた微量元素汚染モニタリング調査を展開し、東京湾沿岸域の微量元素汚染の時空間的な汚染の態様を明らかにしていくことを計画している。

二枚貝の貝殻中の微量元素組成は、その個体がこれまでに生活してきた環境中の微量元素組成の積分値を反映することが示唆されており、まだ検証データは少ないものの、**貝殻は採取地域の水環境の中長期的な微量元素汚染の指標として有用な試料**と考えられる。

一方で、貝殻中の微量元素を精度高く分析するためには、貝殻の主成分である炭酸カルシウムの除去が必要不可欠となる。これは貝殻を分解した際に生じるカルシウムイオンが微量元素の測定に用いる装置ICP-MSで微量元素を定量する際の妨害因子になるためである。そのため、**ICP-MSによる測定の前に、カルシウムイオンと定量対象とする微量元素を効果的に分離する手法を確立することが必要**となる。

本発表では、研究の初期段階に実施した**貝殻中微量元素の分析法に関する検討**（貝殻由来のカルシウムイオンを効果的に除去し、精度高く微量元素を定量する手法の確立が目的）及び**東京湾沿岸域から採取した二枚貝の殻と海水中の微量元素濃度を比較**（貝殻が海水の微量元素汚染の有用な指標となり得るか検証することが目的）した結果について報告する。

## 方法

### 1. 貝殻中微量元素の分析法に関する検討

試料として、近年、東京湾で生息数が急速に拡大してきている**特定外来生物の一種であるコウロエンカワヒバリガイ** (*Xenostrobus securis*) の殻0.5-0.8gを用いた。

貝殻の元素分析の主な工程は、洗浄、酸分解、Ca<sup>2+</sup>などの除去（貝殻の主成分は炭酸カルシウム、貝殻由来のCa<sup>2+</sup>はICP-MS測定の妨害因子のため除去が必要）から成る。**本研究で検討し、デザインした貝殻中微量元素の分析法の手順を図1**に示す。**図1**に示す分析の結果得られた最終検液をICP-MSで測定し、**51元素**（Li, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Pb, U）**について定性・定量**した。

デザインした分析法に基づいた（1）**貝殻と海水の酸分解溶液に標準溶液を添加した51元素の添加回収試験**、（2）**全分析工程を通じた貝殻の二重測定**、および（3）**カルシウムイオンの除去率の確認試験**を実施し、その分析精度を評価した。

### 2. 東京湾沿岸域から採取した二枚貝の殻と海水中微量元素濃度の比較

東京湾沿岸域の**2地点**（地点Aと地点B）から採取した**コウロエンカワヒバリガイの貝殻試料**（各地点10検体、貝殻重量は0.5-0.7g/個体）と**海水試料**（各1検体、100mLを孔径0.45μmメンブレンフィルターでろ過）中の**微量元素濃度を分析**し（水試料も貝殻と同様の手順で酸分解、キレートカラム処理を実施）、**ICP-MSで定性・定量**した。**得られた微量元素濃度を地点間と媒体間で比較**した。

## 結論

■ 貝殻中微量元素の分析法に関する検討の結果、24元素（Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Ag, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb）について精度高く分析可能な手法を確立することができた。

■ 東京湾の沿岸域2地点から採取した二枚貝の殻と海水中微量元素濃度を分析・比較した結果、2地点共に貝殻と水試料の元素濃度順位、濃度傾向は概して一致しており、貝殻が海水の微量元素汚染を反映する有用な指標試料であることが示唆された。

**今後は、本研究で確立した貝殻中微量元素の分析法を用いて、東京湾全域の微量元素モニタリング調査を展開し、その汚染の態様を明らかにしていきたい。**

## 結果と考察

### ① 殻の洗浄

1. ブラシで表面の汚れを除去
2. 貝殻2枚（1個体分）を超純水（ビーカーに100ml）で超音波洗浄（5分を3回）  
※各洗浄の塩化物イオン濃度を測定した結果、3回の洗浄で塩化物イオンが十分除去できることが判明したため、回数は3回とした。
3. 乾燥（105°Cで2時間）
4. 放冷・重量測定



洗浄後の殻

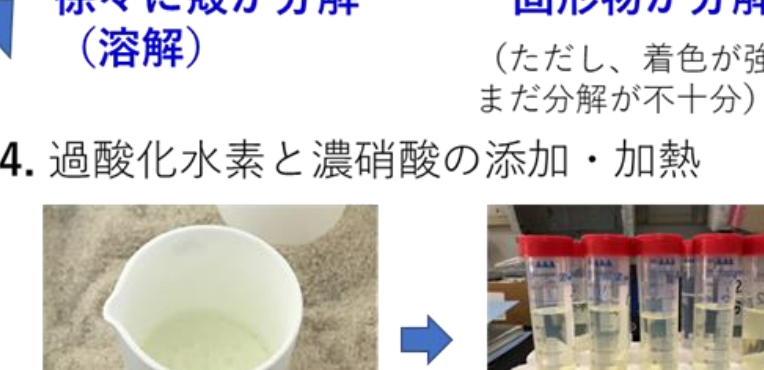
### ② 酸分解

1. 希硝酸溶液の調製
2. 殻（0.5g程度）を希硝酸溶液中に入れる。
3. 加熱分解



※サンドパス（200°C）で煮詰め、徐々に濃縮していき殻を緩やかに分解

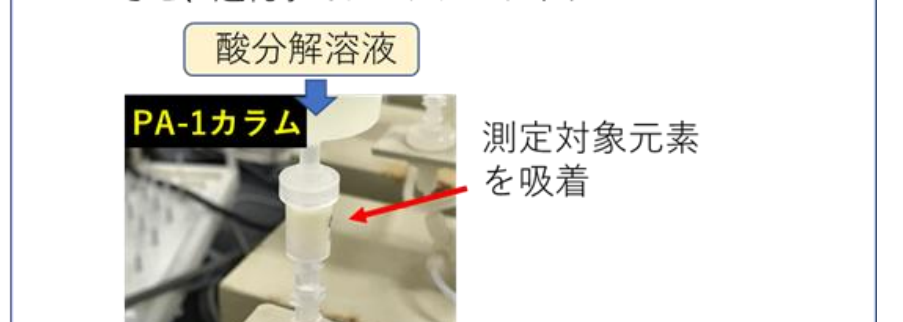
4. 過酸化水素と濃硝酸の添加・加熱



きれいに分解  
超純水で定容（30ml）

### ③ Ca<sup>2+</sup>の除去

- 酸分解溶液のpH調整  
NH<sub>4</sub>OH水とHNO<sub>3</sub>でpH調整(5.5-5.6)
- キレート処理（カラムに試料溶液を通す。）  
※ PA-1カラムは、予めアセトン(10mL)、3M-HNO<sub>3</sub>(10mL)、水(10mLx2)、0.1M-Ac-NH<sub>3</sub>緩衝液(10mL)でコンディショニングしたものを使用。  
※ 過液（試料全量【30ml】）吸引にはコンセントレータ（10mL/min程度）を用いた。  
※ 3M-HNO<sub>3</sub>(2mL)、H<sub>2</sub>O(2mL)を試料溶液を通したPA-1カラムに通して吸着した測定対象元素を溶離させ、超純水で5mLにメスアップ



測定対象元素を吸着

図1 本研究でデザインした貝殻中微量元素の分析法の手順

### 1. 貝殻中微量元素の分析法に関する検討

#### （1）貝殻と海水の酸分解溶液に標準溶液を添加した51元素の添加回収試験の結果

貝殻と海水の溶解溶液に51元素の標準溶液（10ppb）を添加し、PA-1カラムに通液させた場合の添加回収試験を実施した結果、本分析手法では**Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Ag, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pbの24元素が測定可能**であることが示された（**回収率：58.9-114%**）。

#### （2）全分析工程を通じた貝殻の二重測定の結果

貝殻を用いた二重測定（1対の貝殻中元素濃度が同じと仮定し、貝殻の片方ごとに分析）の結果、**分析値のばらつきは30%以下と良好**であった。

#### （3）カルシウムイオンの除去率の確認試験の結果

PA-1カラムによる**Caの除去率は、99.999%以上**（残存するCa濃度は数十ppb程度）と**良好**であった（貝殻は0.5g程度使用）。

### 2. 東京湾沿岸域から採取した二枚貝の殻と海水中微量元素濃度の比較

東京湾の2地点（地点Aと地点B）から採取したコウロエンカワヒバリガイ（各10検体）の殻と水試料（各1検体）を対象に、検討した分析法を用いて微量元素（24元素）分析を実施した。**貝殻試料**の分析結果を**表1**に、**水試料**の分析結果を**表2**にそれぞれ示す。

結果として、**両地点の貝殻と水試料の元素濃度順位、濃度傾向は概して一致**することが示された（**表1, 2**）。このことは、貝殻中の微量元素組成は、その個体が生息する環境水中の微量元素組成を反映することを示唆しており、**貝殻試料が海水の微量元素汚染の有用な指標**になると考えられた。

一方で、個別の微量元素濃度に着目すると、CdとPb濃度は、貝殻試料と水試料ともに、地点Aの濃度が高い点は一致するものの、Cdでは貝殻試料、Pbでは水試料においてより大きな地点間の濃度差が認められた（**表1, 2**）。この原因として、**水試料は採取時の瞬間の汚染濃度を反映するのに対して、貝殻は一定期間の平均汚染濃度を反映することが要因**と考えられる。この件については、今後の追加試験で検証を行っていく予定である。

表1 コウロエンカワヒバリガイの殻から検出された元素濃度（ng/g）の比較

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ag
地点A（中央値）	15171	19	49	492	799	3.5	17	0.91
地点B（中央値）	6944	13	44	316	403	2.0	5.5	0.82
	Cd	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
地点A（中央値）	3.4	2.9	2.3	0.36	1.8	0.34	0.074	0.49
地点B（中央値）	0.97	3.1	2.3	0.31	1.6	0.23	0.054	0.31
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb
地点A（中央値）	0.056	0.35	0.071	0.18	0.022	0.15	0.022	38
地点B（中央値）	0.035	0.17	0.036	0.087	0.010	0.057	0.008	26

地点A

Mn>Zn=Cu>Ni=Pb=Co=Mo>Y=Cd=La=Ce=Nd>Ag=Gd=Pr=Dy=Sm=Er=Yb>Eu=Ho=Tb=Tm=Lu

地点B

Mn>Zn=Cu>Ni=Pb=Co=Mo=La=Ce=Y=Nd=Cd>Ag=Pr=Gd=Sm=Dy>Er=Yb=Eu=Ho=Tb=Tm=Lu

表2 海水試料から検出された元素濃度（ng/ml）の比較

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ag
地点A	92	0.089	1.9	0.85	8.1	0.011	1.6	0.00074
地点B	68	0.048	-	1.5	12	0.0092	1.4	0.0016
	Cd	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
地点A	0.023	0.0024	0.0045	0.00053	0.0032	0.00071	0.00017	0.023
地点B	0.014	0.0047	0.0037	0.00080	0.0035	0.00089	0.00017	0.015
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb
地点A	0.00062	0.0014	0.00042	0.0019	0.00034	0.0034	0.00065	0.33
地点B	0.00062	0.0011	0.00033	0.0013	0.00021	0.0023	0.00057	0.11

地点A

Mn>Zn=Ni=Mo=Cu>Pb=Co=Gd=Cd=Y>Ce=Yb=Nd=La=Er=Dy>Sm=Ag=Lu=Tb=Pr=Ho=Tm=Eu

地点B

Mn>Zn=Ni>Cu=Mo>Pb=Co=Gd=Cd=Y>La=Ce=Nd=Yb=Ag=Er=Dy>Sm=Pr=Lu=Tb=Ho=Tm=Eu