

四十四田ダム周辺の生態系試料の PIXE 分析

千葉啓子¹、山田一裕²、平塚 明²、由井正敏²、海田輝之³、世良耕一郎⁴

¹岩手県立大学盛岡短期大学部生活科学科
020-0193 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字巣子 152-52

²岩手県立大学総合政策学部
020-0193 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字巣子 152-52

³岩手大学工学部
020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-8

⁴岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

1 はじめに

北上川の上流域では昭和 47 年まで松尾鉱山が操業しており、高濃度の重金属を含んだ酸性水が支流河川に流入し、流域の自然環境や農業に大きな被害をもたらした。新中和処理施設と四十四田ダムの完成により北上川は清流を取り戻しているが、北上川やダム湖の底泥堆積物中には中和処理開始以前に流出した重金属類が蓄積されたままである。とくに四十四田ダムにおいては土砂堆積容量がダム建設当時の予測をはるかに上回るペースで増加していることから、将来、付近の河川環境への影響や下流域住民に対する安全性も懸念される。まず影響は、人間に先んじて北上川からダム湖にいたる水辺の生物へ現れると想定され、付近の生態系における直接的な影響を判定・評価することが重要となる。そこで本研究では、かつてヒ素などの有害元素を含む鉱山廃水が流入した北上川上流域環境中の生物を食物連鎖に基づいた高次捕食者に至る連続性を持った生態系としての視点から捉え、ヒ素などの有害堆積物による生態影響評価を実施し、地域の自然環境保全に寄与することを目的として調査・分析を開始した。

今回、その一環として四十四田ダム周辺における食物連鎖上の高次捕食者である魚食性猛禽類「ミサゴ」つがいの採餌行動に基づき、高次捕食者「ミサゴ」とその捕食対象となる大～中型魚類および小型魚類から想定されるヒ素他有害元素の食物連鎖の検討、および同ダム湖岸に生育する植物群ならびに土壌分析を実施したので報告する。

2 対象と方法

2.1 試料の採取

調査は 2005 年から 2007 年において実施され、試料は食物連鎖によるヒ素の生物濃縮の過程を分析究明する観点から生物試料及び環境試料を採取した。

- 1) ミサゴ：ミサゴ本体の代用試料として、四十四田ダム湖周辺約 10km を採餌行動圏にしているミサゴ 1 つがいの羽根および胸部羽毛を営巣木周辺から採取した。
- 2) 魚類：四十四田ダム湖付近に棲息するミサゴが食餌として好む中～大型魚種およびそれら魚種の食餌となる小型魚種による食物連鎖を想定し、かつ四十四田ダム湖の代表的な魚種 8 種類、40 匹をダム堰堤付近、湖岸公園付近などで採捕した。
- 3) 植物：ダム湖水位低下時に出現する湖底湿地に生育する多年草のウキヤガラ（ヒゲ根、根瘤、葉、茎）とヒメシダ（葉身、根茎、葉柄）をダム湖岸 2 箇所から採取した
- 4) 土壌：ダム湖水位低下時に出現する湖底湿地地面を約 1m 掘り下げ、コアサンプラーを用い、土砂の堆積状況調査を実施し、試料は湖底表面から 10cm 刻みで 40cm まで採取した。

2.2 試料の前処理

羽根は表面の汚れをアセトンで軽く拭いたのち、風乾し、碎片化した。魚類は魚体を水道水、ついで精製水にて丁寧に水洗いし、水分を十分に除去した後、全長、体長、体重を記録し、実験まで -30°C で凍結保存した。解体は半解凍状態で実施し、筋肉（可食部）、内臓試料をそれぞれ採取し、秤量後、サンプルバックに保存した。なお、今回捕獲したアブラハヤは小型であったため、魚体すべてを可食部として扱い、実験にはその半身を使用した。この作業を魚体一尾ずつに対して実施した。ウキヤガラ、ヒメシダは流水、精製水で泥等を洗い流したのち、根、茎（地下茎、地上茎）、葉を区分けし、凍結乾燥器にて水分除去後、粉碎し小片化した。土壌は水分量を測定した後、風乾して試料とした。

魚類以外の PIXE 分析用試料の調製はそれぞれ一定量のサンプルを用い、主として In を内部標準元素とした硝酸加熱灰化法によった。または一部の試料については Pd を内部標準元素とする粉末内部標準法を用い、PIXE 分析用試料とした。魚類については硝酸を用いた湿式灰化法によった。分析用、洗浄用純水については各元素の測定に影響がないことを確認した。また、分析用試薬についてもこれらによるバックグラウンドへの影響を極力排除するため、純度の高いものを検討して使用した。

2.3 試料の分析

PIXE 分析は世良の方法¹⁾により、分析用試料液に内部標準元素として原子吸光用 In 標準液を 1000ppm 用いた。試料 30mg に In $30\mu\text{l}$ の割合で添加し、十分攪拌した後、厚さ $4\mu\text{m}$ のポリプロピレン製のバックリングフィルムを貼り付けたターゲットフレームに、 $5\mu\text{l}$ を滴下し、乾燥させたものを PIXE 測定試料とした。PIXE 分析は（社）日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターで行った。小型サイクロトロンからの 2.9MeV の陽子ビーム ($6\text{mm}\phi$) を真空チャンバー内で照射試料に照射し、これにより発生した特性 X 線を低エネルギー用と高エネルギー用の 2 台の Si (Li) 検出器で同時に測定して X 線スペクトルを得た。スペクトルから検出元素のピーク面積を解析するには解析プログラム” SAPIX”²⁾を用い、さらにピーク面積から定量値を求めるには内部標準法³⁾によった。この解析方法により、ヒ素をはじめ、多元素について検討を実施した。

土壌の多元素分析は誘導結合プラズマイオン源質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: ICP-MS ; パーキンエルマー社製) によった。

3 結果と考察

3.1 土壌・植物におけるヒ素をはじめとする元素含有量

水位低下時のダム湖岸の土壌中に含有されていた元素のうち、ヒ素他有害元素について、表 1 にまとめた。

湖底から 10~20 cm 付近の比較的浅い部分の地下堆積土壤中では素の含有量が高かったほか、クロム、鉄、セレン、鉛などの高い値が確認された。従来、中和処理施設による清流化以前にダム湖に流入したヒ素等有害元素類は湖底深層部に堆積・固定化されていると考えられてきたが、これらの結果から部分的には比較的浅い上層部の土壤中にも含有している可能性が示唆された。

表 1. 四十四田ダム水位低下時に出現した湖底土壌中の含有元素量 (μg/g)

深さ(cm)	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Se	Cd	Pb
0~10	47700	16.1	772	39940	8.68	37.9	20.1	0.55	1.16	14.4
10~20	57180	37.1	606	130800	6.24	34.8	108.4	0.79	1.09	19.9
20~30	81800	24.8	428	74260	5.57	49.2	10.7	0.51	0.49	14.2
30~40	137400	31.1	234	80940	8.01	39.2	8.6	0.14	2.07	13.1

表 2. 四十四田ダム水位低下時に出現した湖底に生育する植物の含有元素量 (μg/g)

	部位	Al	Fe	Zn	As	Pb
ウキヤガラ	ヒゲ根 (A 地区)	3396±231	9789±605	40.1±4.03	<LOQ	<LOQ
	ヒゲ根 (B 地区)	8245±268	107662±5020	63.0±4.28	214±10.9	<LOQ
	根コブ (A 地区)	<LOQ	137±0.72	8.94±0.47	<LOQ	<LOQ
	根コブ (B 地区)	<LOQ	53.4±2.56	64.7±3.03	<LOQ	3.02±0.78
	葉 (A 地区)	901±178	114±9.53	10.2±1.05	<LOQ	10.8±2.16
	葉 (B 地区)	845±175	180±11.4	16.3±1.42	<LOQ	7.24±2.13
	茎 (A 地区)	<LOQ	247±19.2	18.2±1.80	<LOQ	<LOQ
	茎 (B 地区)	626±110	289±16.9	49.3±3.09	<LOQ	<LOQ
ヒメシダ	葉身 (A 地区)	591±65.1	314±13.2	13.7±0.75	<LOQ	3.58±0.89
	葉身 (B 地区)	131±32.4	59.4±2.35	16.2±0.72	<LOQ	1.77±0.53
	根茎 (A 地区)	3184±154	4393±254	<LOQ	6.52±1.13	<LOQ
	根茎 (B 地区)	2854±164	3215±228	58.2±3.9	<LOQ	9.67±2.86
	葉柄 (A 地区)	783±58.9	<LOQ	8.64±0.67	<LOQ	6.80±1.24
	葉柄 (B 地区)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9.75±1.85

<LOQ : Below limit of quantification

四十四田ダム湖では毎年 6 月~8 月に夏季干上がり面が現れ、そこには「湿地生態系」が形成される。このダム湖水位低下時に出現する湖底湿地に生育する多年草のウキヤガラ (ヒゲ根、根瘤、葉、茎) とヒメシダ (葉身、根茎、葉柄) を 2 箇所 (A 地区、B 地区) から採取し、元素分析を実施した結果、20 種類近い元素の含有が明らかになった。このうち、ヒ素他有害元素類の含有量を表 2 に示した。ヒ素は湖底土壌層内部へ地下部を展開している種類のヒメシダの根茎とウキヤガラのヒゲ根の一部から検出された。A 地区は比較的上流からダム湖に水や堆積物が流入し易い場所であり、一方、B 地区は市民の憩いの場として活用されている水辺である。いずれも土壌中に存在したヒ素を植物の地下部が吸収した可能性が高いが、同地区での土壌採取は実施していないため、明確ではない。その他の元素では両植物とも地下部で鉄、アルミニウム含有量が高かった。例数がまだ少ないため、今後、採取場所や種類を増やして検討を重ねたい。

3.2 ミサゴの捕食対象魚類のヒ素をはじめとする元素含有量

四十四田ダム湖周辺における生態系において食物連鎖の最上位に存在する魚食性猛禽類のミサゴの捕食対象となる魚類およびこれら魚類の捕食対象魚類の体内に含有される元素に焦点を当てた検討を実施した。四十四田ダム堰堤の上部湖面内ないし堰堤直下、あるいは聖母修道院付近湖面にて8種40匹の魚類が捕獲された。今回、捕獲した魚種とその特徴は表3に示す通りである。このうち、アユ、ウグイ、サケについては比較のために市販されているものを購入し、合わせて分析を実施した。

表3 調査で捕獲した魚類の概要

種名 (捕獲数)	科・属	分布	生態
アブラハヤ(4)	コイ科・アブラハヤ属	青森県以南の本州	中流域の流れのゆるやかな淵に住む。雑食性で全長は10～15cmほど。
アユ(1)	キュウリウオ科・アユ属	北海道・本州・四国・九州に分布	石の多い中流域の平瀬に住み、石に付着した藻を餌とする。15～18cmのものが多い。
ウグイ(3)	コイ科・ウグイ属	北海道・本州・四国・九州に分布	生息範囲が広く、湖や酸性の強い水域にも生息。全長18～20cm。
ヤマメ(11)	サケ科・サケ属	日本海側の全域、神奈川県以北の太平洋側の河川	中流域の開けた瀬を好む。全長20～30cm。
銀ブナ(1)	コイ科・コイ族	日本全土に分布	中・下流域の川・池・沼・湖に広く分布。底生動物や藻類などを餌とする。
ヒメマス(3)	サケ科・サケ属	日本海側の全域、神奈川県以北の太平洋側の河川	ヤマメのメスが海に下って1～2年成長したもの。通常は40～60cm。実験に使用したものは小型。
銀ザケ(6)	サケ科・サケ属	日本海側では福岡県、太平洋側では利根川水域以北	海に下った稚魚が3～5年後、70cmほどに成長して川に戻る。
ブラックバス (外来種) (11)	サンフィッシュ科・バス属	全国的に分布しているが、とくに中部・関東・北陸・東北地方に多い。	湖、沼などの止水環境や流れの穏やかな河川に生息する。全長は30～70cm。在来種を捕食し、生態に影響を及ぼしている。

まず、これら魚類中の元素含有量について、対照群の分析値について、既存データとの比較を行った。主要元素については「五訂増補日本食品標準成分表」⁴⁾により、また、微量元素については「食品の微量元素含有量表」⁵⁾により分析値を比較したところ、ナトリウム値がやや低値を示した他は既存値と大きな差は認められなかったことから、概ね分析は妥当であったと考えられるが、捕獲された魚種によっては個体数が少ないものもあり、元素の測定値にばらつきもみられる。測定値に信頼性の高い元素は、主要元素ではナトリウム、マグネシウム、リン、イオウ、塩素、カリウム、カルシウム、鉄で、微量元素ではヒ素のほかアルミニウム、銅、亜鉛、の計12元素であった。図1に可食部中の有害元素含有量を、図2に魚類のヒ素含有量を可食部と内臓で比較したものを示した。図中の左のアユ、ウグイ、サケの3種は対照群(市販品)である。

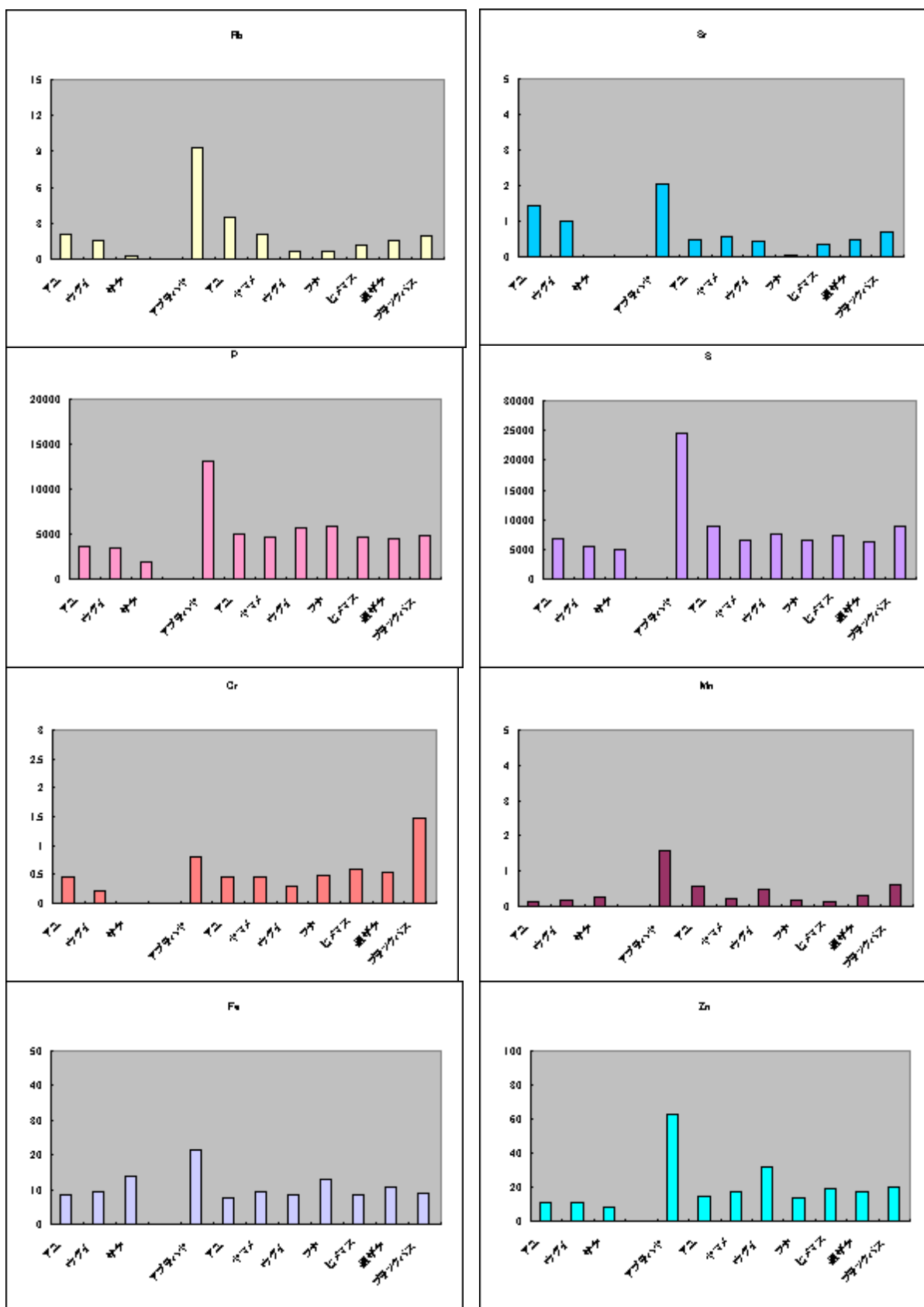


図1 魚類可食部中の有害元素含有量 ($\mu\text{g/g}$ 湿重量)

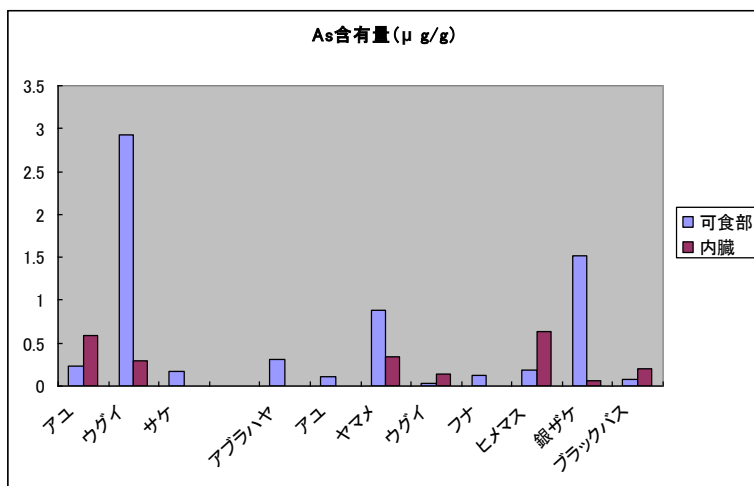


図2 魚類可食部および内臓中のヒ素含有量

可食部、内臓ともヒ素含有量の比較的多い魚類は対照群のアユ、捕獲群のヤマメ、ヒメマスであったが、絶対量はとりわけ多くはなく、一定の傾向は認められなかった。ミサゴの食餌となりうる魚種のウグイ、ヤマメ、銀ブナ、ヒメマス、銀ザケ、ブラックバスおよびそれらの捕食魚種であるアブラハヤ、アユのヒ素含有量は可食部では0.03~1.5 μg/g 湿重量、内臓では定量下限値以下~0.34 μg/g 湿重量で、対照群の値とほぼ近似していた。魚類にはトリメチルヒ素化合物であるアルセノベタインが多く含まれており、総ヒ素として湿重量 1g 当り数 ppm 程度含有されている場合も少なくないことが報告されているが^{6,7)}、今回魚類に含有されていたヒ素量は比較的低値であった。対照群のウグイでヒ素含有量が他と比較してかなり高かった原因は不明である。捕獲群間ではヤマメ、ブラックバス、アユ、フナでヒ素含有量が少なく、銀ザケ、ウグイで含有量が多く、魚体の大きさとヒ素含有量との間に一定の関係は明らかにされず、食物連鎖により魚体の大きな魚でヒ素の生物濃縮が起こっている明確な傾向は認められなかった。また、ヒ素は化学形態や価数でその毒性が著しく異なるが、今回は形態分析を実施していないため、詳細は今後の検討課題である。

ヒ素以外の検出元素については魚種間に一定の傾向は認められなかったが、複数匹ずつの分析が可能であったウグイで捕獲群と対照群の比較を行ったところ、捕獲群で主要元素ではナトリウム、カルシウム、マグネシウム、リン、イオウ、塩素含有量が、微量元素ではアルミニウム、ケイ素、チタン、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛の含有量が高かった。なお、アブラハヤでは他の魚類に比較して高い含有量を示した元素が多かったが、これは小型で可食部・内臓に分けることが難しかったため、分析試料に頭部、骨、内臓を含む半身を使用したことが理由の1つと考えられる。また、近年、ミサゴが捕食する機会が多くなっていることが報告されているブラックバス⁸⁾ではイオウ、クロム、マンガンの含有量が他の魚種に比較して多かった。これらは四十四田ダム湖において釣りなどでよく捕獲されることがあり、持ち帰って食用に供するのは余り好ましいものではないと考えられる。

3.3 ミサゴにおけるヒ素をはじめとする元素含有量

ミサゴA は胸部羽毛全体、ミサゴB については羽根の上部と下部に分けて分析した。対照として同じ魚食性のゴイサギと、雑食性のカラスの羽根も分析した。ミサゴをはじめ、鳥類の羽根からは20種類以上の元素の存在が認められたが、定量性の高い元素は少なく、ヒ素はいずれの鳥類においても定量下限値以下であった。表5に有害元素含有量を示したが、他の鳥類に比較してアルミニウム、鉄、鉛含有量が高い傾向を示した。

表4 ミサゴ他鳥類羽根の有害元素含有量 ($\mu\text{g/g}$)

		Al	Fe	Zn	Pb
ミサゴ	羽根上部	668 \pm 202	406 \pm 20.8	181 \pm 9.39	63.1 \pm 4.30
	羽根下部	408 \pm 78.0	182 \pm 8.13	59.3 \pm 2.75	15.8 \pm 1.46
	羽毛	945 \pm 144	557 \pm 26.1	62.4 \pm 3.08	27.6 \pm 2.22
ゴサイギ	羽根	133 \pm 20.7	68.0 \pm 2.75	193 \pm 7.65	6.06 \pm 0.79
カラス	羽根 A	229 \pm 129	263 \pm 17.1	185 \pm 12.1	19.5 \pm 2.84
	羽根 B	458 \pm 30.1	509 \pm 21.1	158 \pm 6.67	5.15 \pm 1.01

4 まとめ

今回、食物連鎖上の高次捕食者である魚食性猛禽類「ミサゴ」と、その捕食魚類、植物当生物試料、土壌試料中のヒ素をはじめとする有害元素含有量を PIXE 分析（土壌については ICP-MS 法）により検討し、以下の結果を得た。

- 1) 湖底から 10~20 cm 付近の比較的浅い部分の地下堆積土壌中でヒ素の含有量が高かったほか、鉄、アルミニウム、マンガン、亜鉛などの高い含有量が確認された
- 2) ヒ素の多く含まれる土壌層に地下部を展開している種類の植物試料からは根茎部分からヒ素が検出された。
- 3) 捕獲魚類中のヒ素含有量は対照群の値に近似した。魚種別ではヤマメ、ブラックバス、アユ、フナでヒ素含有量が少なく、銀ザケ、ウグイで含有量が多く、魚体の大きさとヒ素の含有量との間には一定の関連は認められなかった。
- 4) ミサゴの羽根においても 20 種以上の元素組成が確認されたが、定量性の高い元素数は少なく、ヒ素は検出下限値以下であった。
- 5) 今回捕獲された魚類はミサゴが食餌とする魚種が多く、とくに 25~35cm の魚体のフナ、ヒメマス、銀ザケ、ブラックバスが含まれていたが、本結果からは、ミサゴへのこれら魚類を介したヒ素の特異的な移行の可能性は少なく、ミサゴ-魚類間の上位捕食関係におけるヒ素の影響は殆んど認められなかった。
- 6) ヒ素以外の元素として、魚類、植物、土壌に共通して、アルミニウム、鉄含有量が高かった。

参考文献

- 1) S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, S. Saitou and K. Sera, "Present status of NMCC and sample preparation method for bio-samples", Int. J. PIXE, 3, 319-328 (1993).
- 2) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Hutatukawa, Y. Saitoh, S. Suzuki, H. Orihara, "Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron)", Int. J. PIXE, 2, 325- 330 (1992).
- 3) K. Sera and S. Futatsugawa, "Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE." Nucl. Instr. and Meth., B109/110 99-104 (1996).
- 4) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編, 五訂増補日本食品標準成分表, 国立印刷局, 東京 (2005)
- 5) 鈴木泰夫編, 食品の微量元素含有量表, 第一出版, 東京 (1998) .
- 6) 山内博, 山村行夫, -食品中の 3 価ヒ素、5 価ヒ素、メチルヒ素について-, 日本公衛誌, 12, 647-653, (1980).
- 7) 健康影響評価検討会重金属評価作業小委員会報告, -ヒ素の健康影響について-, 大気環境学会誌,

30:A122-140(1995).

- 8) 滝田一郎, 岩手県内陸部におけるミサゴについて-1-, 岩手猛禽類研究会, 岩手の猛禽 No. 1 (2002).

PIXE analysis of ecological samples collected around the Shijyushida dam

Keiko Chiba¹, Kazuhiro Yamada², Akira Hiratsuka², Masatoshi Yui²,
Teruyuki Umita³ and Kouichiro Sera⁴

¹Science of Living Department, Morioka Junior College, Iwate Prefectural University
152-52 Sugo, Takizawa, Iwate 020-0193, Japan

²Faculty of Policy Studies, Iwate Prefectural University
152-52 Sugo, Takizawa, Iwate 020-0193, Japan

³Faculty of Engineering, Iwate University
4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan

⁴Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

It was well known that the mineral polluted water containing a lot of arsenic flowed and arsenic and other toxic elements were accumulated in the deep layer at the Shijyushida dam until 1982. In order to investigate toxic effects of arsenic for the ecosystem around the dam, we have collected several kinds of ecological samples from 2005 to 2007. The collected samples were analyzed by the PIXE method. As a result, it was not found that the toxic effect of arsenic for food chain system between *Pandion haliaetus* (bird of prey as a predator) and fishes (as a pray). On the other hand, arsenic was detected from a part of subterranean stem or root of plants. It was suggested that arsenic was accumulated in the shallow layer of underground at Shijyushida dam.