

蛍光 XAFS 法によるシジミの殻皮中の硫黄と鉄の化学状態分析

¹ 関西医科大学, ² 立命館大学 SR センター, ³ 東レテクノ株式会社

竹本邦子¹, 吉村真史², 馬場大哉³, 太田俊明²

1. はじめに

琵琶湖水系の固有種であるセタシジミは、かつて琵琶湖の全漁獲量の 50%以上を占め、地域住民に親しまれていた。しかし、昭和 30 年代前半までは 4,000 トン以上あった漁獲量は、昭和 40～50 年代に大幅に減少し、その後も漁獲量は年々減少し続け、近年 100 トン以下で低迷している[1]。さらに、主要漁場の生息密度も昭和 24 年の 60 個体/m²から平成 28 年は 0.4 個体/m²と激減している [1]。

滋賀県では、漁獲量が激減している琵琶湖産シジミの復活に向けた様々な取り組みが行われているが、顕著な成果は得られていない。

孵化したセタシジミの幼生は浮遊期間が非常に短く、直ぐに着底し仔貝となる。漁獲対象となる殻長 18 mm[2]まで成長するには 3 年以上を要する。二枚貝は、卵内成分から成る幼生殻に、摂餌を開始した幼生が湖水由来の成分を取り込み、外套膜上皮からの分泌により形成される成貝殻が同心円上に蓄積されていく。このため、貝殻は年輪のような構造とり、幼生殻や稚貝の頃の貝殻は、外部の侵食や剥離されない限り殻頂に残る。我々は、貝殻に含まれる特定の元素の存在状態や分布状態から、貝殻に記録されている生育履歴を読み出すことを目指している。

貝殻は、本体（炭酸カルシウムと複合タンパク質）とキチン質の殻皮から成り、個体が成育した環境の情報が記録されやすい特異な器官とされている。また、漁業者はシジミの生育状態を判断する経験的な指標の一つとして「貝殻の色」を用いている。砂地に生息する明るいべっ甲色や薄黄緑色や黄色の貝殻のシジミ（これ以降、黄色タイプとする）は成育状態が良く味も良いシジミ、それに比べ泥地に生息する黒色の貝殻のシジミ（黒色タイプ）は成育状態が悪く、味も良くないシジミとされている

今回、琵琶湖の底質に多く含まれる Fe と S に着目し、黄色と黒色の貝殻について Fe と S の K 吸収端の XAFS と Fe の蛍光強度の二次元マッピングを行い、色との関連について調べた結果について報告する。

2. 実験方法

試料は琵琶湖産のシジミを用い、貝殻の色から、黒色タイプ、黄色タイプ、黄色と黒色の縞模様（縞タイプ）の 3 種類に分けた（図 1）。

Fe の K 吸収端の XAFS と蛍光強度の二次元マッピングは、あいちシンクロトロン光センターBL11S2 硬 X 線 XAFSII ビームラインで、S の K 吸収端の XAFS は立命館大学 SR センターBL-13収束軟 X 線ビームラインで行った。測定は、全て蛍光 X 線収量法で行った。

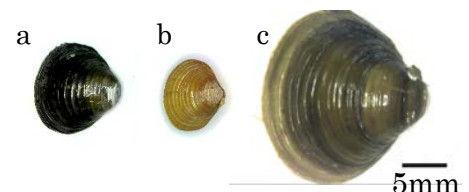


図 1 琵琶湖産シジミの例.
a: 黒色, b: 黄色, c: 縞タイプ

3. 結果と考察

図2に、貝殻の外側の中央部で測定した黒タイプと黄色タイプのFeのK吸収端のXAFSスペクトルを示す。スペクトルに大きな違いはなくFeは酸化鉄(III)と推定される。

図3に縞タイプの貝殻表面のFeのラインスキャンと蛍光強度マッピングの結果を示す。ラインスキャンは、縁から殻頂方向に成長線に垂直に行った。Feは主に成長線に沿って分布していた。強度が大きく変化する8地点のXAFSスペクトルを比較したが大きな違いはなく、Feは酸化鉄(III)と推定された。

図4に黒タイプと黄色タイプのSのK吸収端のXAFSスペクトルを示す。Sはメチオニン、システイン、シスチンなどの有機硫黄と推定され、その存在比は黒タイプと黄色タイプで異なっていた。また、黄色タイプは、殻頂に近い所と貝殻の縁に近い所で、有機硫黄の存在比が異なっていた。

黄色タイプと黒タイプでFeの分布に明らかな違いが存在したことと、黄色タイプで殻頂と縁のSの存在形態に違い存在したことから、シジミの健康状態や生息履歴を貝殻から読み取れる可能性が示された。今後、殻皮や生息している底質の分析を進め、貝殻に記録されている生育履歴の読み出しを目指す予定である。

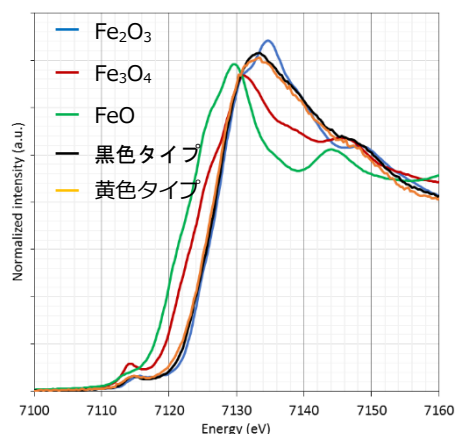


図2 黄色と黒色タイプの貝殻のFeのK吸収端のXAFSスペクトル。

参考文献

- 琵琶湖の保全及び再生の状況並びに政府が琵琶湖の保全及び再生に関して講じた施策に関する資料(http://www.env.go.jp/water/kosyou/biwako/01_saiseijiyokyo_h29.pdf)
- せたしじみの資源回復に係る漁獲規制 (平成19年1月19日指示第2号)

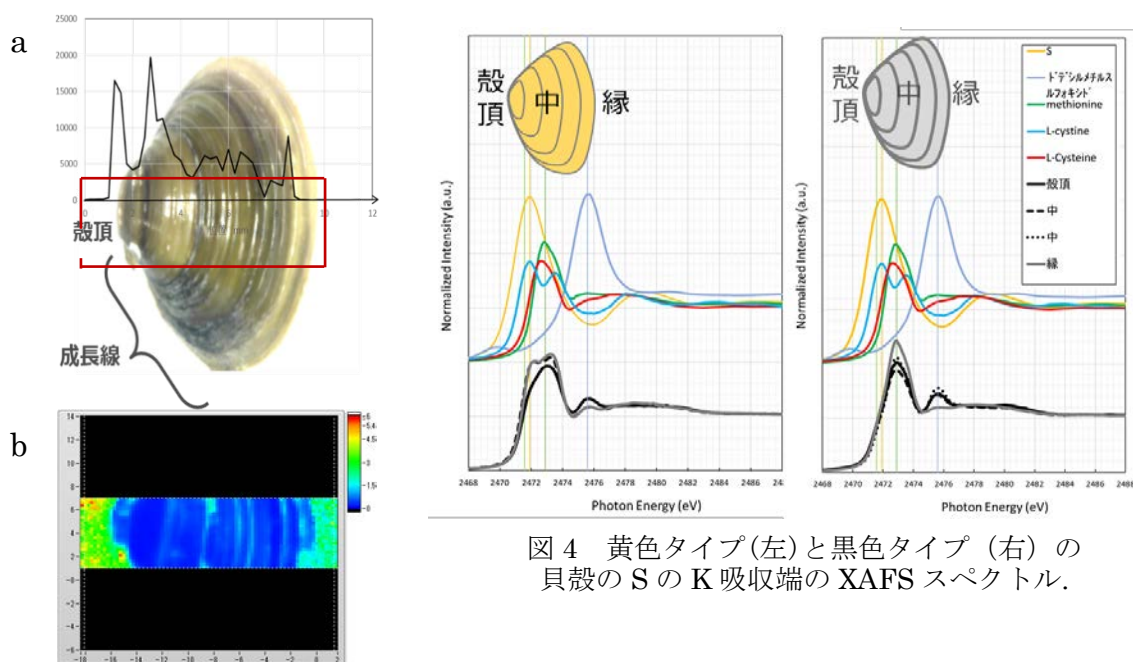


図4 黄色タイプ(左)と黒色タイプ(右)の貝殻のSのK吸収端のXAFSスペクトル。

図3 縞タイプの貝殻表面のFeのラインスキャン(a)とCaで補正したFeの蛍光強度マッピング(b)。マッピング範囲は赤枠内。