



## XAFS を利用した化学種測定による琵琶湖産シジミの 生育履歴の解析

竹本邦子<sup>1</sup>, 吉村真史<sup>2</sup>, 馬場大哉<sup>3</sup>, 太田俊明<sup>2</sup>

1 関西医科大学, 2 立命館大学 SR センター, 3 東レテクノ

キーワード：琵琶湖産シジミ, Fe K 吸収端 XAFS, 二次元マッピング, 貝殻

### 1. 測定実施日

2017年 7月 11日 BL11S2 (2シフト)

2017年 10月 19日 BL11S2 (2シフト)

2017年 11月 16日 BL11S2 (2シフト)

### 2. 概要

漁獲量が激減している琵琶湖固有のセタシジミの復活に向け、セタシジミの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。今回、成育状態が良いとされる黄色の貝殻のシジミ（黄色タイプ）と成育状態が良くないとされるの黒色の貝殻のシジミ（黒色タイプ）の殻の外側について、Fe の K 吸収端 XAFS と蛍光強度の二次元マッピングを行った。貝殻の中央部では、黒色タイプの Fe の蛍光強度は黄色タイプに比べ高かった。XAFS スペクトルに大きな違いはなく Fe は酸化鉄(III)と推定された。また、成長線に平行に黒色と黄色の縞模様の貝殻では、Fe は一様に存在せず、蛍光強度は成長線ごとに異なっていた。

### 3. 背景と研究目的

漁獲量が激減している琵琶湖固有のセタシジミの復活に向け、セタシジミの健康状態と最適な生育環境を科学的に理解することが求められている。孵化したセタシジミの幼生は浮遊期間がなく、直ぐに着底し仔貝となり、漁獲対象となる殻長 18 mm[1]まで成長するには3年以上を要する。本研究では、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（例えば [2]）。さらに漁業者は、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。明るいべっ甲色（これ以降、黄色とする）の貝殻のシジミは経験的に成育状態が良く味も良いとされ、黒色の貝殻のシジミは成育状態は良くないとされている。

今回は、琵琶湖の底質に多く含まれる Fe に着目し、黄色と黒色の貝殻について Fe の K 吸収端の XAFS と蛍光強度の二次元マッピングを行い、色との相関を調べた。

### 4. 実験内容

試料は、2017年7月7日に入手し、測定まで冷蔵保存した黒色と黄色の縞模様の貝殻のシジミ（縞タイプ）、採取後10月16日に入手し、測定まで冷蔵保存した黄色の貝殻のシジミ（黄色タイプ）と黒色の貝殻のシジミ（黒タイプ）を用意した（Fig. 1）。XAFS 用には、シジミをポリエチレン袋（厚 40 μm）に湿潤状態で密封し、スライドケースに固定した。蛍光強度の二次元マッピングでは、ポリエチレン袋に密封したシジミをクリアケースに固定した。Fe の K 吸収端の XAFS 測定は、BL11S2 において蛍

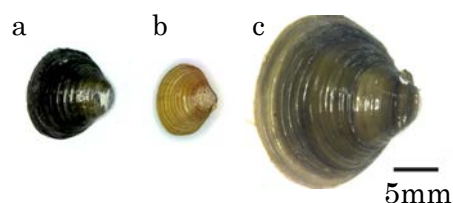


Fig.1 琵琶湖産シジミ.  
a: 黒色, b: 黄色, c: 縞タイプ

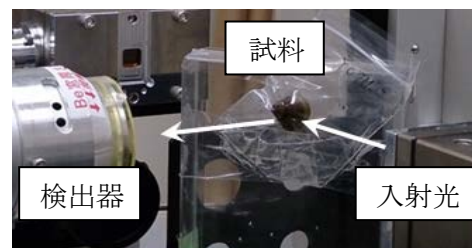


Fig.2 二次元スキャンの試料の配置.

光 X 線収量法により行った。濃度マッピングでは、シジミを固定したクリアケースを回転させ、検出器から貝殻全体が観察できるようにした (Fig. 2)。

## 5. 結果および考察

Fig. 3 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。黒色タイプの強度は黄色タイプに比べ数倍以上高かった。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。

Fig. 4 に貝殻の縁から殻頂方向に、成長線に垂直に 250  $\mu\text{m}$  ステップで行った Fe の蛍光強度のラインスキャンの結果を示す。強度は一樣ではない。強度が大きく変化する 8 地点で測定した XAFS スペクトルを Fig. 5 に示す。黄色タイプや黒タイプと同様に、酸化鉄(III)と推定できる。また、各点のスペクトルには大きな違いはない。二枚貝は、親貝由来の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、年輪のような構造となり、幼生殻も稚貝の頃の貝殻も、外部の侵食や剥離されない限り殻頂に残る。殻頂と縁のスペクトルに大きな違いがないことから、酸化鉄の生成に基盤となる殻の影響は小さいと考えられる。

貝殻は湾曲しているので、場所による蛍光の強度は単純に Fe の含有量の違いに反映することはない。貝殻の主成分である Ca と Fe の分布を比較することで、Fe の分布を検討する。Fig. 6 に Ca と Fe の蛍光強度マッピングの結果を示す。成長線の凹凸や輪肋 (成長線よりも大きな畝) により Ca の蛍光が検出できていないところはあるが、スキャン範囲全体で Ca が検出されている。このことから、測定面と検出器は十分に蛍光を検出できる位置関係にあると考えられる。Fe は貝殻全面に存在するのではなく、主に成長線に沿って分布していることが分かるが、Fe の分布と色の相関をはっきりと確認することはできなかった。

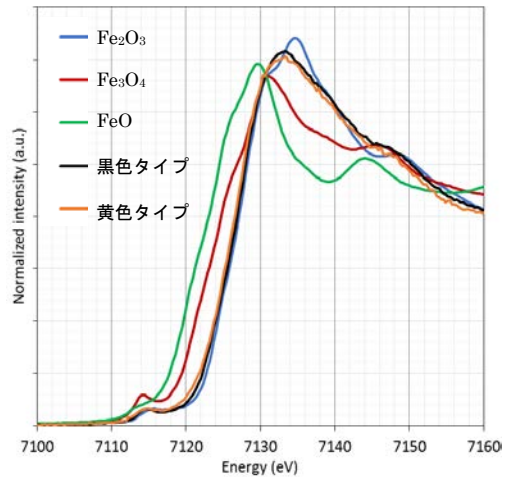


Fig.3 黄色と黒色タイプの貝殻の Fe の K 吸収端の XAFS スペクトル.

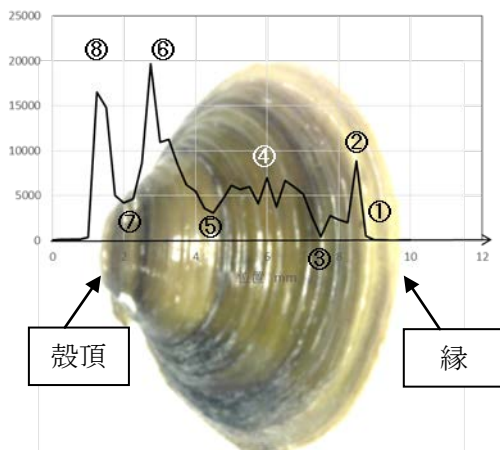


Fig.4 縞タイプの貝殻表面の Fe のラインスキャン.

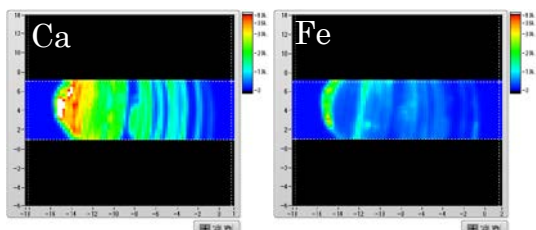


Fig. 6 縞タイプの貝殻表面の Ca と Fe の蛍光強度マッピング.

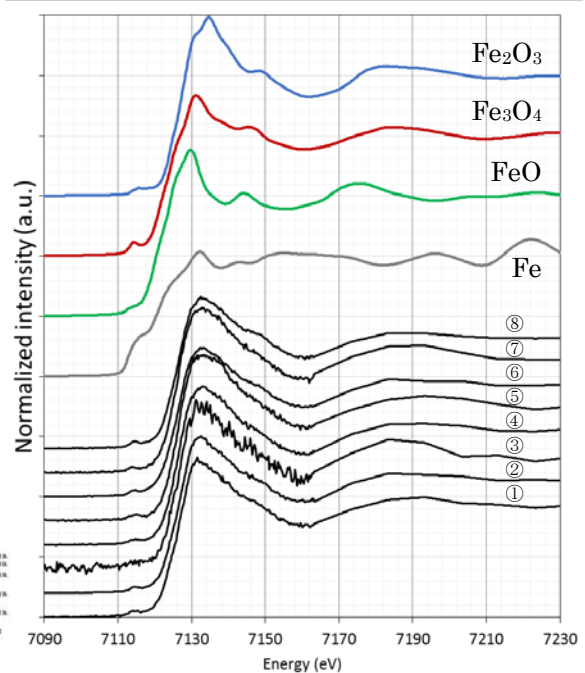


Fig.5 縞状シジミの Fe の K 吸収端の XAFS スペクトル. ラインスキャンで蛍光強度が大きく変化する 8 地点で測定.

## 6. 今後の課題

今後、シジミ生息地点の底質も同時に測定したいので、シジミと底質の両方の保存と搬入方法について検討したい。同時に、シジミの採取から測定までの保管方法の違いがスペクトルに与える影響を確認したい。蛍光強度マッピングから Fe の分布と色の相関を得るため、湾曲した貝殻の面内でより正確な位置情報を取得する必要がある。

## 5. 参考文献

1. 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)
2. Laura C. Foster, *et al.*, *Geochem. Geophys. Geosyst.*,(2009) Q03003.