

ムラサキイ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

Trace elements and organic  
pollutants in mussels and  
other bivalves in Japan

森田昌敏 編

Edited by M. Morita

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

## 序

「モニタリング特別研究」の中の一項目である「ムラサキイガイ等の二枚貝を用いたバックグラウンド沿岸域のモニタリング手法に関する研究」の成果が本文に収められている。

ムラサキイガイ等の二枚貝を用いたモニタリング手法は“Mussel Watch”として知られるものである。ムラサキイガイ (Mussel) は、世界的に広く分布し、微量金属や農薬等を高濃度に濃縮する性質を利用して、Mussel を環境の Recorder として利用する手法である。この分析対象に対し、新しい高感度分析手法の応用の場を求め、非常に多くの新しい情報と、また広範囲な汚染物質の地理的分布に関する知見を得たものが本資料集としてとりまとめられている。離島等の非汚染沿岸を主体とした試料採取を行っており、ベースライン値が得られていることが、もう一つの特長である。

有害物質による汚染が全球的に拡大していること、また外洋を汚染から守るため、マルポール条約が締結されたことを考えるとき、本報告書の刊行は極めて喜ばしいことと思う。

平成元年1月

国立公害研究所 所長 不破 敬一郎

# 目 次

1. Mussel Watch とは .....	1
森田昌敏	
2. 二枚貝の地理的分布と元素濃縮特性 .....	3
柴田康行・植弘崇嗣・森田昌敏・下地邦輝	
3. ムラサキイガイ標準試料 (NIES NO. 6) .....	15
岡本研作	
4. 二枚貝分析のための高感度分析法 .....	29
森田昌敏・柴田康行	
5. 二枚貝中に含まれる各種元素の濃度 .....	35
柴田康行・植弘崇嗣・森田昌敏	
6. 二枚貝に含まれる脂肪族炭化水素 .....	69
篠原亮太・門上希和夫・森田昌敏	
7. 二枚貝に含まれる多環芳香族炭化水素 .....	79
中川友夫・森田昌敏	
8. 二枚貝に含まれる有機塩素化合物 .....	83
酒井 洋・尾崎邦雄・森田昌敏	
9. ムラサキイガイ中に含まれる揮発性成分の同定 .....	91
安原昭夫・森田昌敏	
10. 日本のバックグラウンド地域及び沿岸・内海域に生息する二枚貝中のトルブチルスズ化合物 .....	101
白根義治・森田昌敏	

# 1. Mussel Watch とは

森 田 昌 敏\*

世界の沿岸海水は、人間の営み（産業や生活からの排出物などを通じて）により汚染されている。人類が海に持ちこんだ多くの物質は、海の生物にとって有害であり、魚貝類の養殖に悪い影響を与え、また更には人の海辺でのレクリエーションにも影響する場合もある。沿岸海水の保全は、いろいろな機能をもつ海の資源を守るために必要なことである。

沿岸海水の“健康”を理解し、保全することは容易ではない。汚染物質の種類は、非常に数多く、また海水中の濃度は極めて低く且つ変動しやすい。空間的・時間的に十分カバーした地域の海水の分析には膨大な費用を要する。これらの点から、指標生物—海水から種々の汚染物質を濃縮している生物—を用いると有利な点が多いことになる。このようにして、“Mussel Watch”とよばれる環境監視手法が生まれた。これはムラサキイガイ (Mussel) やカキなどの二枚貝を汚染の記録者として利用しようとするものである。

1978年スペイン、バルセロナで開催された“International Mussel Watch”のワークショップにおいて、二つの主題が提起されている<sup>1)</sup>。1) 現状の汚染問題—例えば沿岸生態系や食品資源の汚染の程度—に関する実際的な情報を得ること および 2) 人為起源物質による汚染レベルの全地球的データの比較と、それを通じての世界の沿岸系の基礎科学的理解である。そして特に、測定データの Quality Control の重要性、データファイルの長期連続性の重要性が強調されている。

一方では、最近の10年間における分析技術の発展は極めて著しいものがある。従来分析が困難であった数多くの成分についても測定が可能となってきており、新しい汚染物質の検出、同定、定量へと応用できる状況にある。また、過去に保存した試料を用いての“restrospective analysis”も可能となりつつある。

以上のような研究の背景をふまえつつ、本特別研究の一環として、以下の点を明らかとするため、非汚染沿岸海域における二枚貝を用いたモニタリング手法に関する研究を行った。

- (1) 長い海岸線をもつ日本の沿岸をカバーするために適当な種類の二枚貝
- (2) 分析精度管理の手法
- (3) 各種汚染物質についての汚染レベルに関するデータの収集と整理
- (4) 新しい分析法の確立とそれを用いた新しい汚染物質の汚染レベルについてのデータの収集
- (5) “restrospective analysis”のための試料の保存法

---

\* 国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16-2

Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba Ibaraki, 305 Japan

このような研究の成果は、単に我国の汚染のモニタリングにとどまらず、国際的な汚染の監視と沿岸の管理にも役立つと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) *The International Mussel Watch*  
National Academy of Science, Washington D. C. 1980

## 2. 二枚貝の地理的分布と元素濃縮特性

柴田 康行・植弘 崇嗣・森田 昌敏・下地 邦輝\*

### 概 要

日本の海洋汚染のバックグラウンド値を求める目的で日本全国から採集された8種類の二枚貝の採集地点、それらの分類と地理的分布、元素濃縮特性等に関する基礎的データをまとめた。

#### 1. はじめに

二枚貝は、軟体動物門のなかで一綱をなしており、世界中の海岸地帯に広く分布する生物である。なかでもイガイの仲間は中緯度地帯の岩礁域に普遍的に分布し、サンプリングの容易さともあいまって海洋汚染の指標生物としての役割が期待され、欧米を中心に盛んに研究が行われている。日本においても、近年環境問題への関心の高まりと共にこの方面の研究が盛んになってきた。本章では、本研究で対象としたイガイ、カキ、シャコガイの仲間を中心に、その分類上の関係、地理的分布、元素濃縮特性などの基礎的資料を、実際の採集場所や種類、我々の経験等をまじえて概説する。

#### 2. 分類、生態、地理的分布および採集場所<sup>1-3)</sup>

軟体動物の分類は、綱のレベルは足の形態を中心に、目のレベルではエラの形態を主とし貝殻の歯の部分の形態を従としておこなわれており、イガイの仲間は二枚貝綱(斧足綱)のなかで糸鰓目に分類されている。他にカキも同じ目に属している。一方、シャコガイは、アサリやハマグリとともに異歯目に分類されており、イガイやカキとは違って砂地の浅海に棲息している。本研究で対象とした8種の貝の分類を表2-1にまとめた。なお、種の同定は、千葉大学の堀越教授にお願いした。

イガイの仲間は、幼生の一時期を除いて、足の部分にある付属器官から byssus (足糸) と呼ばれる蛋白性の糸を分泌し、これで岩礁や海中のロープなどにしっかり付着して生活する。潮間帯から上浅海帯にかけての浅い海に棲息しており、岩礁に付着している点などカキと似ているが、カキの仲間が温帯から亜熱帯にかけて分布しているのに対し、イガイの仲間の分布域はより高緯度地方に片寄っている。欧米の先進諸国は比較的高緯度地方にあり、イガイの分布域と重なっている。

Mussel という言葉に相当する貝の種類は必ずしも明確ではない。一般にはイガイ科 Mytilidae の貝を対象とする(さらに限定して *Mytilus*, *Modiolus*, *Perna* の3属のみを対象とするという意見

---

国立公害研究所計測技術部

Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies

・沖縄県公害衛生研究所

Okinawa Prefectural Institute of Public Health

表 2-1 貝 の 種 類

二枚貝 (斧足) 綱 Class BIVALVIA

糸鰓目 Order Filibranchia		略号
イガイ科 Family Mytilidae		
ムラサキイガイ	<i>Mytilus edulis</i>	A
イガイ	<i>Mytilus coruscum</i>	B
ムラサキインコ	<i>Septifer virgatus</i>	C
ミノクジャク	<i>Septifer bilocularis pilosus</i>	D
イタボガキ科 Family Ostreidae		
オハグログガキ	<i>Saxostrea mordax</i>	E
イワガキ	<i>Crassostrea nippona</i>	F
マガキ	<i>Crassostrea gigas</i>	G
異歯目 Order Heterodonta		
シャコガイ科 Family Tridacnidae		
ヒメジャコ	<i>Tridacna crocea</i>	H

もある)ことが多いようだが、カキ以外のすべての二枚貝を対象として使われることもある<sup>1)</sup>。Goldberg が“Mussel Watch program”を最初に提案した時は、*Mytilus edulis* 及び近縁種をさす言葉として使われていたが、実際のプログラムではカキも含まれていた<sup>4)</sup>。イガイ科の貝の中でムラサキイガイは Blue mussel, イガイは Hard shelled mussel と称される。この 2 種は同じ *Mytilus* 属に分類されているが、イガイが外洋性であるのに対し、ムラサキイガイは、より波の静かな内湾や港内などに分布している。ムラサキイガイ Blue mussel という言葉は、一般に *M. edulis* をさすものとして使われることが多いが、現在日本に広く分布してムラサキイガイと呼ばれているものは地中海イガイ *M. galloprovincialis* で、これは 1930 年頃、恐らく船底について神戸に移入され、その後全国的に広まったものであろうと考えられている<sup>2,5,6)</sup>。それ以前は北海道、千島、樺太で *M. edulis* の報告があるだけで、本州以南には見つかっていなかった<sup>5)</sup>。今日でも、*M. edulis* の分布域は、北海道中部以北と考えられている<sup>6)</sup>。ただ、*Mytilus* 属のいくつかについては、別種とみるかどうかで専門家の間でも意見のくい違いがあるようである。*M. edulis* と *M. galloprovincialis* の 2 種は、いくつかの対立遺伝子産物をメルクマールに、生化学的に区別が出来ることとされており<sup>6,7)</sup>、元素や物質の蓄積能力、傾向にも差のある恐れがある。ただ、両者の雑種が天然には存在していると報告されており、生物学的には別種と区別すべきかどうか議論の分れるところで<sup>1,8,9)</sup>、研究者によっては、ヨーロッパ、北アメリカに分布する *M. edulis*, *M. galloprovincialis*, *M. trossulus* の 3 つをまとめて *Mytilus edulis complex* と呼んでいる<sup>6)</sup>。以上のことから、本研究では、便宜上、*M. galloprovincialis* を独立した種として扱うかわりに、広く知られた *M. edulis* の名で統一した。ヨーロッパでは、*M. edulis* は大西洋沿岸の比較的北部地方からグリーンランドにかけて (北アメリカの大西洋岸を含

む)、*M. galloprovincialis* は、比較的南部から地中海、アドリア海、黒海にかけて分布している<sup>1)</sup>。バルト海沿岸には、*M. edulis* と生化学的に区別される *M. trossulus* が分布している<sup>2)</sup>。*M. edulis* の亜種 *M. edulis chilensis* と *M. edulis platensis* が南アフリカ沿岸に、*M. edulis planulatus* がオーストラリア、ニュージーランドに分布している<sup>1)</sup>。南アフリカには、*M. galloprovincialis* も移入されているという<sup>3)</sup>。一方、北アメリカには *M. edulis* の他に *M. californianus* (太平洋岸) が分布している<sup>1)</sup>とされてきたが、最近、太平洋岸の *M. edulis* 様の貝は、実際は *M. galloprovincialis* 及び *M. trossulus* であり、*M. edulis* は見当らなかつた、との報告が出された<sup>4)</sup>。即ち、これらの国々でおこなわれている Mussel Watch program の対象については、少なくとも種のレベルではいくつかの違う貝を含む可能性があると考えられる、*M. edulis*, *M. trossulus*, *M. galloprovincialis* の3つは互によく似ており、その厳密な同定には生化学的手法による専門家の判定が必要とされる<sup>5)</sup>。分類学の進歩にともない、これまで行われてきた Mussel Watch program における種の同定も見直す必要が出てくるかもしれない。元素や有機汚染物質の濃縮特性について、これらの *Mytilus* 属の貝の間で違いがあるかどうかについては、十分なデータが得られていない。これからの研究課題であろう。

ムラサキイガイ、イガイの2種に加えて、本研究ではムラサキインコとミノクジャクの2種のイガイ科の貝、およびカキの仲間とヒメジャコをさらに測定の対象として加えた。これは、日本が南北に細長く亜熱帯から亜寒帯までを含み、同一種ですべてをカバーすることができなかったためである。特に、欧米と比較すると、日本はヨーロッパで優勢だったイガイ科の二枚貝の分布域からはずれたより低緯度地方まで含んでおり、どうしても狭義の“*Mytilus*”以外の貝を含めざるを得なくなる。ムラサキインコとミノクジャクはいずれもイガイ科の二枚貝で、他のイガイ類と同じく岩礁地帯の潮間帯にすむが、イガイやムラサキイガイとは違う *Septifer* 属に属している。日本におけるムラサキインコとムラサキイガイの棲息域は緯度的には重なる部分が多いが、ムラサキインコの方が少し南に片寄っている。ただ、ムラサキインコの方は、同じ岩礁地帯でも、より外洋に面した波の荒い所を好むとされており、実際我々がサンプリングを行った地点では、ムラサキイガイが見つからず、かわりにムラサキインコのとれるケースが多かった。本研究は汚染地域を中心としたものではなく、汚染のバックグラウンドレベルを求めることを主目的としたものである。そのため試料採集場所としては、なるべく人為的汚染の恐れが少ない、外洋に面した所が選ばれた。そうした場所に優先するムラサキインコは、分布域の広さ、同じイガイ科の貝であることなどから、対象試料としてふさわしいものと考えられた。同じ *Septifer* 属に属するミノクジャクは、さらに分布が南に片寄っており、ムラサキイガイの分布していない日本の南部の島々でも広く見かけるイガイ科の貝である。一方、カキの仲間はイガイと比較するとより低緯度地方を中心に広く分布しており、イガイ類とカキをあわせれば日本全土をカバーできることから積極的に試料として採集した。カキの重金属蓄積の様子がイガイとかなり異なることは以前より知られていた。本研究では、同じ場所で両方の種類に属する貝を採集し、両者の相互比較が可能のように心掛けている。また、*Septifer* 属まで

含めたイガイ科の貝でカバーしきれないのは、沖縄や小笠原など、日本の最も南の部分であることから、そのあたりに広く分布するシャコガイの仲間をカキの代りに使ってイガイ類とシャコガイで日本をカバーする可能性も考えられよう。本研究ではヒメジャコも分析の対象として加えた。図2-1及び、表2-2に、実際の試料採集場所をまとめた。また、比較のため、環境庁の全国調査の際に保存用として当研究所に送られ、 $-20^{\circ}\text{C}$ で保存されていたムラサキイガイ試料の分析もおこなったのであわせて表示してある。これらは、むき身を丸ごとホモジナイズして送られてきており、ホモジナイズの際の器具の材質等に関連して一部の金属に問題のある恐れはあるが、特に汚染の面で問題になり得るような重金属元素については、十分評価の対象となり得るのではないと思われる。なお、図2-2には、採集した各種試料の典型例の写真を示した。

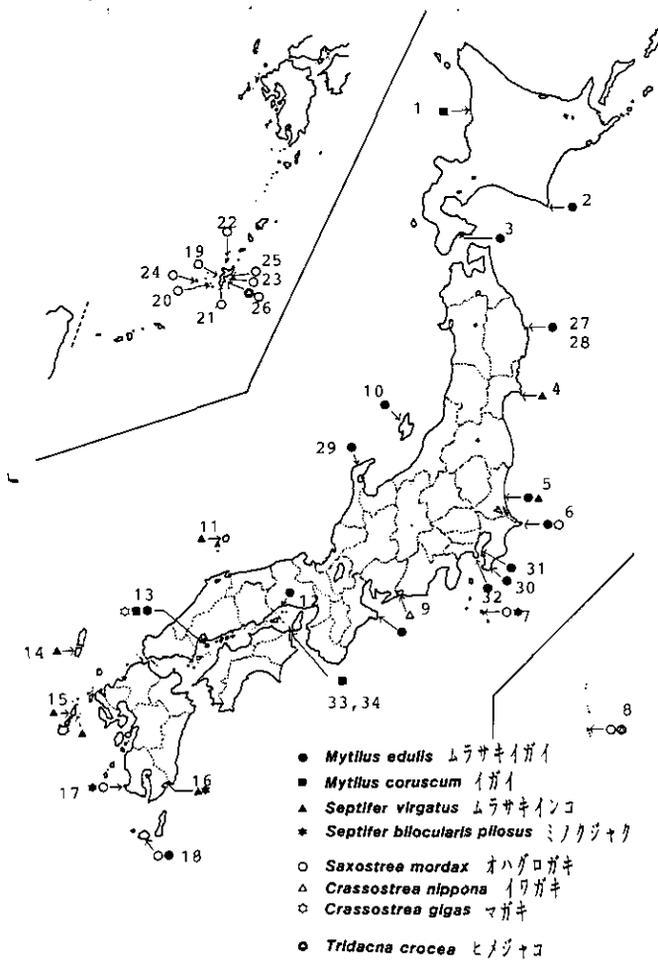


図2-1 採集場所

表 2-2 貝の採集場所と種類

採集場所：		採集年月日	採 集 種
1:	鬼 鹿	北海道留萌郡鬼鹿沖	1984/7/20 B
2:	え り も	北海道幌泉郡えりも港外	1984/7/22 A ? (2種; 未同定)
3:	函 館	北海道函館市海岸	1984/7 A
4:	金 華 山	宮城県牡鹿郡金華山(半島側)	1985/3/28 C
5:	平 磯	茨城県那珂湊市	1986/12/21 A/C
6:	銚 子	千葉県銚子市犬吠埼	1984/7 A/E
7:	三 宅 島	東京都三宅島三池港, 三宅空港	1986/3/26, 27 D/E
8:	小 笠 原	東京都小笠原父島	1984/3/28, 29 E/H
9:	浜 名 湖	静岡県浜名湖先	1985/3/30 F
10:	佐 渡	新潟県佐渡郡	1983/9/11 A
11:	隠 岐	島根県隠岐郡島後	1983, 1984/4 C
12:	相 生	兵庫県相生市	1986/8/11 A
13:	広 島	広島県佐伯郡大那沙美島	1986/7/22 A/B/G
14:	対 馬	長崎県下県郡阿連/上楓	1986/7/31 C
15:	五 島	長崎県南松浦郡中通島奈良尾/桐	1983/10/20 C
16:	志 布 志	鹿児島県曾於郡志布志港外/ダグリ岬	1985/3/22 C/D
17:	野 間 地	鹿児島県川辺郡野間地(外洋側)	1985/3/21 D/E
18:	屋 久 島	鹿児島県熊毛郡屋久島尾ノ間	1985/3/20 E/A類縁(未同定)
19:	残 波 岬	沖縄県沖縄本島	1986/2/20 E
20:	座 間 味 島	沖縄県島尻郡	1986/2/24 E
21:	糸 満	沖縄県糸満市	1986/2/28 E
22:	伊 平 屋 島	沖縄県島尻郡	1986/3/17 E
23:	浮 原 島	沖縄県中頭郡	1986/7/23 E
24:	奥 武 島	沖縄県久米島	1987/3/4 E
25:	宮 城	沖縄県東村	1987/3/14 E
26:	津 堅 島	沖縄県中頭郡	1979/9/20 E/H
環境庁保存資料：			
27:	山 田 湾	岩手県	1978/12/5, 1979, 1982/10 A
28:	岩手衛生研		1981/10/31 A
29:	石 川 県	石川県能登	1981, 1982 A
30:	地 先	房総半島	1979/1/5 A
31:	東 京 湾		1979/12/13, 1980/12 A
32:	神 奈 川	三浦半島	1981, 1982 A
33:	鳴 門		1979/1/11 B
34:	徳 島		1979, 1981, 1982 B



図2-2 採集試料  
ムラサキイガイ (上), イガイ (下)



ムラサキインコとムラサキイガイ (上)  
ミノクジャク (下)



オハグログキ (上), イワガキ (下)

### 3. 元素濃縮特性

イガイやシャコガイなどの二枚貝は、エラが単にガス交換を行うばかりでなく、積極的に餌をとるフィルターとして発達している。イガイの入水管からはいった海水はエラでろ過され、固形物は口、食道を経て胃に至る。胃では、Crystalline styleと呼ばれる棒状の消化酵素の固まりが回転しており、入ってきた餌をある程度機械的に細かくするとともに、酵素と良く混ぜる働きをしている。酵素と混ぜられた餌は次いで中腸線に送られ、細管部の上皮細胞に吸収されて細胞内消化をうける。排泄物は繊毛の働きで胃、腸を経てこう門から排出され、出水管をへて海水中に捨てられる。

イガイは開放血管系で、ヘモグロビンなどの血液色素を持たない。そのため、血液の酸素運搬能は低く、海水そのものと変わらないとされている。心臓から送り出された血液は動脈から5本のチャンネルを経て体腔内に流れ出し、やがて再び血管に集められて腎管、エラを経て心臓に戻る。

イガイとカキの元素濃縮特性にはかなりの違いが認められる。表2-3に、ムラサキイガイとカキについての、標準試料の分析結果を載せた。当研究所で作製されたムラサキイガイの標準試料(NIES Certified Reference Material No. 6)の写真を、図2-3に示す。これらは、いずれも多量の試料を均一化し、異なった原理に基づく分析法での分析結果を比較して Certified value を決めたもので、分析結果の信頼性、代表性に関して現在入手しうる最高のデータと言える(詳細は第3章参照)。特に銅、亜鉛等の濃縮がカキにおいて顕著に認められる。また、表2-4には入手した様々な貝についての分析結果をまとめた。種による元素濃縮特性の違いが一見して明らかである。一方、シャコガイの仲間については、微細藻類との共生関係を持つことが特徴の一つで、そのため他の貝に見られない複雑なヒ素化合物を含んでいることがわかってきた<sup>10)</sup>。他の元素濃縮特性がこの共生によってどのような影響を受けているかについては、はっきりしたことはわかっていない。

これらの元素の濃縮部位や存在状態についての研究が、最近盛んにおこなわれるようになってきた。ムラサキイガイについては、非汚染状態で Cu, Zn, Cd は主に高分子量蛋白に結合していること、Cd 暴路によりメタロチオネインと思われる低分子量の Cd 結合蛋白が顕著に認められるようになること<sup>11)</sup>、Cd の蓄積は特に腎管に顕著に認められ、Cd 投与によりさらに腎管での蓄積量が増加すること、その場合にやはり低分子量の Cd 結合蛋白のピークが増大すること<sup>12,13)</sup>などが明らかにされている。また、Zn 含有量については固体差の大きいことが知られているが、その量はメタロチオネインではなく腎管中の分子量 1000 程度の Zn 結合物質の量と関連しているとの報告が、最近出されている<sup>14)</sup>。また、これらの重金属の吸収経路としてエラの役割が注目されており、重金属暴露によって、エラ自体にも Ag, Cd, Cu, Fe, Hg, Sn, Zn との結合能を持つメタロチオネイン様の低分子量蛋白が誘導されてくること、Pb は Ca と 1:1 の割合でエラの細管の壁に沈着している、との報告がある<sup>15)</sup>。一方、一生形成され続けて年輪様の構造を持つ貝殻の部分に着目して重金属のモニタリングに役立てようとする考え方も提唱されている<sup>16)</sup>が、炭酸カルシウムのかたまりのなかの微量元素の局所分析は容易ではなく、軟組織を対象とした仕事に比較して遅れている。貝殻への Cd の蓄積については物理化学的、可逆的な吸着現象にすぎず、その濃度も軟組織に比較して低い、との報

表2-3 ムラサキイガイ標準試料の保証値と参考値およびNBS Oyster Tissueとの元素組成の比較

保証値		
NIES ムラサキイガイ		NBS Oyster Tissue
元素	含有量*	含有量*
Major and Minor Constituents	重量パーセント	重量パーセント
Na	1.00±0.03	0.51±0.03
K	0.54±0.02	0.969±0.005
Mg	0.21±0.01	0.128±0.009
Ca	0.13±0.01	0.15±0.02
Trace Constituents	μg/g	μg/g
Fe	158±8	195±34
Zn	106±6	852±14
Mn	16.3±1.2	17.5±1.2
As	9.2±0.5	13.4±1.9
Cu	4.9±0.3	63.0±3.5
Ni	0.93±0.06	1.03±0.19
Pb	0.91±0.04	0.48±0.04
Cd	0.82±0.03	3.5±0.4
Cr	0.63±0.07	0.69±0.27
Ag	0.027±0.003	0.89±0.09
参考値		
	重量パーセント	重量パーセント
P	0.77	0.81
	μg/g	μg/g
Al	220	—
Sr	17	10.36±0.56**
Se	1.5	2.1±0.5**
Co	0.37	0.4
Hg	0.05	0.057±0.015**

\* 乾燥重量あたり(ムラサキイガイでは85°C, 4時間乾燥, 平均水分減量3.5%) \*\* 保証値

告もある<sup>17)</sup>。これに対し、人為起源の脂溶性有機汚染物質は、体内での代謝の問題(代謝活性の種差、季節変動等)があるにせよ、その解釈は重金属蓄積の場合に較べてより容易と言える。

軟組織中でも、特に腎管は様々な重金属の蓄積部位として注目される器官であり、分析においても最も重要なターゲットと思われる。一方、内臓部分は海水中にたどる母岩の破片等の固形物の集



図 2-3 ムラサキイガイの標準試料NIES No.6

表 2-4 いろいろな貝の中の微量元素 (平均値:  $\mu\text{g/g}$ )

種 類	Ca(%)	Mg(%)	P(%)	S(%)	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Se	Sr	Zn
ムラサキイガイ	0.29	0.37	0.94	1.58	201	1.9	6.0	170	8.1	2.2	35	112
イガイ	0.28	0.33	0.72	1.79	50	3.0	7.4	79	9.6	1.9	31	94
オハグロガキ	0.8	0.3	0.32	0.72	180	5	800	160	4	—	50	1,200
マガキ	0.08	0.2	0.60	1.30	33	4.5	45	130	5.5	2.2	7.5	800
アサリ	0.10	0.15	0.60	1.50	218	0.7	5.7	260	10	3.0	14.6	70
ハマグリ	0.25	0.25	0.55	1.25	290	4.0	12.0	278	14.6	—	34.2	71
ヒメシャコガイ	0.40	0.38	1.03	2.1	32	3.8	5.8	32	88	1.4	57	89
サザエ	0.1	0.2	0.45	2.6	114	1.0	8.1	219	2.4	1.1	165	109
トリガイ	0.1	0.2	0.85	1.3	116	1.7	2.6	113	7.8	1.4	183	63
アカガイ	1.85	0.2	0.3	1.35	49	1.7	3.0	89	12	1.1	56	55
ホタテガイ	0.1	0.2	0.65	1.3	33	3.4	1.5	57	1.9	0.9	12.2	71
ミルガイ	0.1	0.15	0.95	1.55	13	0.5	7.8	38	0.7	8.4	5.6	48

積、通過場所でもあり、この部分の分析結果には海水からの生物濃縮ばかりでなく、たまたま含まれていた砂や岩石の破片の中の重金属も反映されてくることになる。現場で採集された試料をその場で解剖し、臓器を選び分けて分析にまわすことが分析的には最も望ましいやり方のように思われるが、貝の大きさ(特にムラサキイソコ)や手間、他のデータとの比較(環境庁の全国調査試料等)、同時に有機物も分析することなどを考えあわせ、本研究ではサンプリング後試料をそのまま冷凍して研究所に送り、身を丸ごと分析する方法をとった。また、重金属の蓄積量については、元素による差、貝の種差ばかりでなく、季節変動、大きさ(年齢)、性差など様々の変動要因が指摘されているが<sup>18)</sup>、いまのところ傾向の指摘にとどまり、定量的な関係がつけられているものは見当たらない。また、これらを揃えた試料を採集することは、専門的な知識を要し、環境モニタリングの立場からは実行は非常に困難である。これらをも含めて個体差として考え、それを越えたところでどこまで汚染を把握できるか見極めをつけることも、今回の特別研究の課題の一つと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) Marine mussels: their ecology and physiology, B. L. Bayne ed., International Biological Programme 10, Cambridge University Press (1976)
- 2) 原色日本貝類図鑑, 吉良哲明著, 保育社(昭和34年)
- 3) 現代生物学大系 1 無脊椎動物A, 内田 享監修, 馬渡静夫編集, 中山書店(1975)
- 4) E. D. Goldberg et al., Environ. Conserv., 5, 101-125 (1978)
- 5) T. Kanamaru, The Venus, V, 145-149 (1935) (in Japanese)
- 6) N. P. Wilkins, K. Fujino & E. M. Gosling, Biol. J. Linnean Soc., 20, 365-374 (1983)
- 7) D. O. F. Skibinski & J. A. Beardmore, Experientia, 35, 1442-1444 (1979)
- 8) S. L. Varvio, R. K. Koehn & R. Vainola, Marine Biol., 98, 51-60 (1988)
- 9) J. H. McDonald & R. K. Koehn, Marine Biol., 99, 111-118 (1988)
- 10) J. S. Edmonds, K. A. Francesconi, P. C. Healy & A. H. White, J. Chem. Soc. Perkin 1, 1982, 2989
- 11) F. Noel-Lambot, Experientia, 32, 324-326 (1976)
- 12) C. V. Nolan & E. J. Duke, Chemosphere, 12, 65-74 (1983)
- 13) C. V. Nolan & E. J. Duke, Aquatic Toxicology, 4, 153-163 (1983)
- 14) P. B. Lobel & H. D. Marshall, Marine Biol., 99, 101-105 (1988)
- 15) A. T. Marshall & V. Talbot, Chem. Biol. Interactions, 27, 111-123 (1979)
- 16) U. Sturesson, AMBIO, 7, 122-125 (1978)
- 17) W. J. Langston & M. Zhou, Marine Environ. Res., 21, 225 (1987)
- 18) J. D. Popham & J. M. D'Auria, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 12, 1 (1983)

### 3. ムラサキイガイ標準試料 (NIES No. 6)

岡 本 研 作\*

#### 1. はじめに

Mussel Watch 計画において、分析の精度管理は最も重要なものであり、国際的なプログラムにおいて、くり返し強調されている。

Mussel Watch に参加した機関から信頼性のあるデータが得られて初めて、現象の解析が可能となる。intercalibration exercise を実行するためには、均一かつ十分な量の標準試料が少なくとも一つ必要である。その標準試料はカキ (*Crassostrea gigas*) またはムラサキイガイ (*Mytilus edulis*) の可食部分全体のホモジネートであるべきである。その試料は汚染してはいけなく、通常の含有量の下限程度を含むことが望ましい。カキとムラサキイガイでは、種の違いにより、ある種の重金属濃度 (例えば、亜鉛、銅) に差があるので、この二種類の標準試料が必要である。もしくは代替として、一つの species を用いて、一つは汚染地から、もう一つは非汚染地からの試料でも良いかも知れない。標準試料は最初の intercomparison test と引き続いて quality control の両方に使われるので、大量の試料が必要である。

動物試料から調製した標準試料としては NBS (米国国立標準局) から 1972 年に発行された Bovine Liver (子牛肝臓) が最初のものであり、環境分析の正確さを向上させるために広く使われていたが、二枚貝の分析のためにはやや不適当な試料であった。生体試料の分析では、試料中の主成分元素によるマトリックス効果が大きいので、実試料とできる限り主成分組織が似た標準試料を使うことが望ましい。こうした中で NBS は 1979 年に Oyster Tissue (カキ) 標準試料を発行した。本試料はチェサピーク湾より採取したカキの可食部から調製したものであり、貝類の代表的な試料として広く使われている。しかしすでに述べたように、カキとムラサキイガイではいくつかの元素の濃度が異なっており、ムラサキイガイ標準試料の必要性が強調されていた。特に国際的な Mussel Watch が進行している現在、ムラサキイガイ標準試料が利用できることの意義は大きく、調製が急務であった。

以上のような背景から国立公害研究所では環境標準試料の一つとしてムラサキイガイ標準試料を調製し、保証値を決定した。

---

\* 国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16-2

Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan

## 2. ムラサキガイ標準試料の調製

国立公害研究所では、天然の試料を用いて標準試料の調製を行っている。環境試料の場合には、試料そのものの中に多くの科学的意味が含まれているからである。ムラサキガイは我が国の沿岸部に広く分布しており、できれば自然に生棲する天然試料を用いて試料調製をすることが望ましい。しかし、標準試料のように大量の試料を必要とする場合には採取することが膨大な作業量となるため、今回は、養殖されたムラサキガイを標準試料の材料として用いた。養殖したムラサキガイでは、大きさのそろったものを大量かつ容易に入手できること、水中で養殖しているので砂をあまり含まない、などの利点がある。1981年7月上旬に、三重県の矢湾から採取したムラサキガイを用いた。的矢湾は無菌ガキの養殖地として有名であり、ムラサキガイも同時に養殖してムール貝として市販している。

ムラサキガイ約300kgは現地で殻を取り、中身(約100kg)を氷冷して国立公害研究所に運んだ。可食部約1kgを蒸留水で洗浄し、すばやく液体窒素 bath に入れて凍結させる。こちこちに凍ったムラサキガイを、あらかじめ液体窒素で冷却したアルミナボールミル(95% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7 liter) 中に入れ、約1時間冷凍粉碎する。時間が長くなると温度が上がって、試料がとけ始めるので1時間が限度である。残りのムラサキガイも同様に冷凍粉碎し、全量をプールして $-20^\circ\text{C}$ で保存した。この冷凍粉碎操作では完全に粉末化することはできなかったが、この試料を凍結乾燥することによりつぶれやすくなり、以後の操作が容易となった。

冷凍粉碎した試料は全量を一度に凍結乾燥した。大型の装置を必要とするので、仙波糖化(株)において凍結乾燥を行った。この段階で貝特有の臭気がかなり無くなる。

凍結乾燥後もまだ固まりが残っていたので、今度は室温でアルミナボールミルを用いて約1時間粉碎した。かなり細かな粉末となったが、貝の“ひも”状のものが混っており、ふるい操作により除く必要がある。ふるいはナイロン製のふるいを用い、効率を良くするためにメノウの小さなボール(5 mm $\phi$ )を約10個ふるいにのせた。上段を50メッシュ(297 $\mu\text{m}$ )、中段を80メッシュ(177 $\mu\text{m}$ )、下段を受け器として電磁式ふるい振とう器で約15分間操作後、80メッシュのふるいを通過した部分(9.5 kg)のみ集めた。ちなみに80メッシュを通過しない部分が約3 kgあるので、標準試料として使える部分はかなり減ることになる。

ムラサキガイ粉末(80メッシュ以下)はV型混合機(150 liter)中で約2時間混合し、試料の均一化を行った。硝酸で良く洗浄、水洗しておいたガラスビンに、ムラサキガイ標準試料を10 gずつ充てんした。ポリエチレンの内ぶたで密栓し、キャップをしてある。

ムラサキガイ標準試料を900本のビンに充てんし、そのうち800本はコバルト60照射(2メガラド)によるガンマー線殺菌を日本原子力研究所(高崎)で行った。従って、開栓をするまではビンの中は無菌的に保たれている。また残りの100本についてはガンマー線照射をせずに、 $-20^\circ\text{C}$ で凍結保存している。ムラサキガイ中の有機物の分析を考えてのことである。

以上のようにしてムラサキガイ標準試料の調製を行ったが、本試料は動物試料であるため腐敗

しないように迅速な処理，および粉碎法に特別に配慮した。粉碎方法については，最初にムラサキイガイを加熱乾燥や凍結乾燥すると固くなって後の粉碎操作が著しく困難となる。結局，液体窒素で冷しながら凍結したまま粉碎する方法 (cryogenic grinding) を採用した。本法は酵素活性が問題となるような生物試料の粉碎に極めて有効である。大量の試料を粉碎しなければならない事情もあって，液体窒素で冷却したアルミナボールミルを用いて冷凍粉碎を行った。また，調製時には貝特有の臭いに悩まされたことを記しておく。

### 3. 試料の採取量と均一性

標準試料の調製にあたっては，本来異質のものを粉碎，ふるい分け，混合などの操作を通して均一化したものであるから，試料にはある程度のばらつきが予想される。従って，実用的に許される範囲内で均一であることを証明する必要がある。試料の量が少なくなるほど均一性が悪くなるので，どの程度のサンプルを最小量としてとれば実用的に均一であることを指示することが必要である。特に，貝の場合は腸内に砂や粘土などを含む可能性が高いため，試料の均一性について注意を払う必要がある。実際に NBS の Oyster Tissue では Ca の均一性がやや悪いことが報告されている。

ムラサキイガイ標準試料の均一性をチェックするために，試料の採取量を 50 mg, 100 mg, 250 mg と変化させ，酸分解後プラズマ発光分析法 (ICP) により金属含量を測定し，そのばらつきから試料の均一性を推定した。各重量ごとに 5 個のサンプルを取り，ICP 測定時のマトリックス効果を消去するため，50 mg → 5 ml, 100 mg → 10 ml, 250 mg → 25 ml となるように試料の希釈倍率を同じ (×100) にした。結果を表 1 に示す。試料のばらつきを相対標準偏差として見てみると，表に示したすべての元素について 250 mg → 25 ml のサンプルが最も小さく，均一性が良いことを示している。しかし，50 mg, 100 mg のサンプル量でも実用的に十分低い相対標準偏差—それぞれの濃度における ICP の装置の変動と大差ない程度—を示している。名古屋工業大学の飯田らは，本試料のサンプル量を 2 mg 程度の微量域まで変えて主な元素のばらつきを調べたが，有意なばらつきを見い出さなかった。北見工業大学の厚谷らは，ミニチュアカップを用いたゼーマン原子吸光で 1 mg 以下のムラ

表 1 ムラサキイガイ標準試料の均一性 (試料重量との関係)

	単位：%，相対標準偏差 (n=5)		
	50mg to 5ml (×100)	100mg to 10ml (×100)	250mg to 25ml (×100)
Fe	3.2	3.0	1.3
Zn	1.4	2.0	1.3
Mn	1.3	1.8	0.7
Sr	2.7	2.1	1.6
Cu	2.6	2.4	1.1
Cd	5.8	5.3	3.2

サキイガイ標準試料を用いて Cr の定量を行い、再現性が良くかつ保証値と一致した分析値を得た。従って、ムラサキイガイ標準試料は試料の均一性が極めて良いと考えられる。

以上のような実験結果をふまえ、ムラサキイガイ標準試料の最小採取量として 250 mg を指定している。

#### 4. ムラサキイガイ標準試料の均一性

ムラサキイガイ標準試料の均一性を調べるため、800 本のビンから 6 本のビンをランダムに選び、1 ビンから 5 試料を取って酸分解後、ICP と原子吸光法により金属の定量を行った。このようにすればビン内のばらつき（分析誤差）とビン間のばらつき（試料の均一性）を推定できることになる。なお、試料の採取量は前の実験を踏まえて 250 mg とした。

表 2 に結果を示す。2 つの分析法による分析値がある元素（Zn, Mn, Cu, Cd）については、測定精度の良い分析法による値を採用した。ビン間のばらつきを推定するためには、分析誤差をできる限り小さくする必要がある。表 2 に示すようにビン間のばらつきは、Mg, Zn, Sr, Mn, Cu, Cd に対して相対標準偏差としていずれも 1% 以下であり（Ca の場合 1.3%）、標準試料として十分に均一であると考えられる。

表 2 ムラサキイガイ標準試料の均一性

元 素	Mg	Ca	Zn	Sr	Mn	Cu	Cd
分析方法	ICP	ICP	AAS	ICP	ICP	AAS	AAS
平均値	%		μg/g				
	0.211	0.125	108	16.0	16.0	5.0	0.80
$\sigma_w$ (%)	2.3	3.9	2.2	1.9	2.4	3.0	4.9
$\sigma_b$ (%)	0.7	1.3	0	0.6	0.7	0	0

$\sigma_w$  : 分析誤差

$\sigma_b$  : 試料の均一性

#### 5. 黒鉛炉原子吸光法の注意点

生体試料中の金属の分析には原子吸光法が最も広く使われているが、微量の重金属の定量には黒鉛炉（グラフアイト炉）を用いた原子吸光法が良く用いられる。本法は感度が高く、微量分析という点で優れているが、共存元素による影響を受けやすい。以下、ムラサキイガイの分析を通じて得た経験を述べる。本試料のような海産生物では多量の Cl を含むため、特に Pb の分析において様々な干渉作用—おそらく原子化の過程で  $PbCl_2$  として損失すると思われる—が報告されている。ムラサキイガイ標準試料の分析において、フレーム原子吸光では感度不足のために黒鉛炉を用いた元素は、Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, Co, Ag である。但し Cu と Cd は両方のモードを使用した。

表 3 に、黒鉛炉原子吸光における共存元素の干渉作用を示す。表 3 の A は、試料の酸分解液に既知濃度の元素を添加した時の感度 (absorbance/ng element), B は 0.1 規定硝酸に既知濃度の元素

表3 黒鉛炉原子吸光におけるマトリックス干渉

元素	希 釈 率	感度 (absorbance per ng)		
		試料溶液へ 添加 (A)	0.1N 硝酸 へ添加 (B)	比(A/B)
Cu	×100*	0.035	0.034	1.0
Ni	×40**	0.013	0.017	0.8
Cd	×3,000***	4.1	4.2	1.0
Pb	×100	0.036	0.23	0.2
Cr	×100	0.052	0.10	0.5
Co	×40	0.049	0.072	0.7
Ag	×40	0.42	0.68	0.6

試料：NIESムラサキイガイ

・ 250mg to 25ml;

・ ・ 250mg to 10ml;

・ ・ ・ 250mg to 750ml

を加えた時の感度である。もし、マトリックス干渉がないとすれば、両者は等しくなければならず、比 A/B=1 となるはずである。ところが、Ni、Pb、Cr、Co、Ag について、比はいずれも 1 以下であり、主成分元素の存在による感度の減少が起っていることを示している。特に Pb ではその効果が著しく、感度は実に 5 分の 1 に減少している。従って、もし通常の検量線法で定量すれば、実際の値よりもずっと低い値を求めることになる。ムラサキイガイ標準試料の黒鉛炉原子吸光分析では、すべての元素に対して標準添加法を使用して、マトリックス効果を相殺した。なお、Cd の場合は黒鉛炉原子吸光法の感度が高いため、試料液を更に 8 倍希釈しているのでマトリックス効果が消去されたと考えている。

黒鉛炉原子吸光法の正確さを NBS の Oyster Tissue SRM を分析してチェックした。分析条件はムラサキイガイの場合と同じであり、標準添加法を使用した。表 4 に示すように、黒鉛炉原子吸光法による分析値は NBS の保証値と良く一致しており、正確さは良いと判定される。Ni の分析値が少し高めにずれているが、保証値の不確かさの範囲内にある。

マトリックス干渉を除去する方法として、最近 matrix modifier がよく研究されている。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>などが matrix modifier としてよく用いられているが、灰化の際に Cl と反応して NH<sub>4</sub>Cl の形で先に気化して Cl を除くため、干渉作用が抑制されると考えられている。本実験ではムラサキイガイ中の Pb の黒鉛炉原子吸光法について、matrix modifier として NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> が 0.5% となるように試料溶液に加え、その効果を調べた。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> の添加により Pb の感度の著しい改善がみられた。しかし、0.1 規定 HNO<sub>3</sub> の Pb 標準液に比較して、感度の回復は約 90% であり、若干の干渉作用が残っていることが示された。マトリックス干渉を 100% 無くすように研究すべきであるが、時間的制約などにより、Pb の定量では matrix modifier を加えた時も標準添加法を採用した。

表4 黒鉛炉原子吸光法の正確さのチェック

元素	測定値 ( $\mu\text{g/g}$ )	保証値 ( $\mu\text{g/g}$ )	保証値からの 隔り(%)
Cd	$3.6 \pm 0.1$	$3.5 \pm 0.4$	+ 3
Ni	$1.15 \pm 0.02$	$1.03 \pm 0.19$	+11
Pb	$0.48 \pm 0.02$	$0.48 \pm 0.04$	0
Cr	$0.68 \pm 0.02$	$0.69 \pm 0.27$	- 1
Co	$0.37 \pm 0.01$	0.4*	-
Ag	$0.89 \pm 0.02$	$0.89 \pm 0.09$	0

試料：NBS Oyster Tissue

\* 参考値

### 6. プラズマ発光分析法の問題点

金属の多元素同時分析に広く用いられてきたプラズマ発光分析法(ICP)においてもいくつかの問題点がある。すなわち、主成分元素によるスペクトル干渉、溶存固形分による物理干渉などである。ムラサキイガイ標準試料について、主成分元素による干渉に重点を置いて調べた。

ICP装置のcalibrationは、通常low standard(水または0.1規定程度の酸)とhigh standard(多元素を含む酸溶液)の2点でなされる。通常は0.1M程度の硝酸または塩酸をベースとして標準溶液を作製するが、マトリックス効果が大きいサンプルについては、標準溶液にマトリックス元素を加えることがある。NIES Pond Sediment標準試料のように高濃度のAl, Feを含む試料では、標準溶液でのマトリックス合わせが極めて有効であった。

ムラサキイガイ標準試料中のマトリックス元素は、Na, P, K, Mg, Caであり、マトリックス合わせをした場合は、サンプル溶液中の濃度とできる限り等しくなるように、これらの元素をlowおよびhigh standardに加えた。結果を表5に示す。参考のためにフレーム原子吸光法による分析

表5 プラズマ発光分析法(ICP)およびフレーム原子吸光法(AAS)によるムラサキイガイおよびOyster Tissue中の微量元素の分析結果

単位： $\mu\text{g/g}$

元素	NIESムラサキイガイ			NBS Oyster Tissue			保証値
	ICP		フレーム AAS	ICP		フレーム AAS	
	0.1M HNO <sub>3</sub> standards	matrix-matched standards		0.1M HNO <sub>3</sub> standards	matrix-matched standards		
Fe	161±6	159±6	163±6	200±5	201±3	204±2	195±34
Zn	102±3	103±3	108±2	805±7	822±4	860±6	852±14
Mn	16.0±0.6	16.2±0.3	16.5±0.4	17.3±0.3	17.4±0.6	18.6±0.3	17.5±1.2
Sr	16.5±0.4	16.1±0.3	16.2±0.3	9.96±0.20	9.87±0.35	10.5±0.3	10.36±0.56
Cu	4.91±0.27	4.50±0.12	5.04±0.17	60.9±0.5	60.7±0.7	64.4±1.0	63.0±3.5
Cd	0.89±0.06	0.85±0.06	0.80±0.03	3.43±0.07	3.25±0.05	3.31±0.03	3.5±0.4

値も示す。分析値の正確さのチェックのために、NBS Oyster Tissue を同時に分析した。

ムラサキガイ標準試料についてみれば、標準溶液が通常の 0.1 規定 HNO<sub>3</sub> 溶液でも、マトリックス合せをした溶液でも、分析値に差はみられず、またフレーム原子吸光の値とよく一致している。NBS Oyster Tissue についても、ICP の calibration の違いにもかかわらず、保証値とよく一致したデータが得られた。但し、Zn については、ICP の分析値は保証値及びフレーム原子吸光法の値よりも低い値が得られ、原因を解明中である。

以上のようにムラサキガイ標準試料の ICP 分析では、1 g → 100 ml 程度の希釈を行う限り、スペクトル干渉、物理干渉共にほとんど問題にならないと考えられる。但し、マトリックスを合わせる方式では、マトリックス元素を作る試薬中に目的元素が不純物として含まれていると、calibration で引きすぎて、underestimation をすることになるので、注意を要する。

#### 7. ムラサキガイ標準試料の保証値と参考値

標準試料の保証値を決定するためには、まず原理が異なった様々な分析法を用いて定量し、しかも分析値が一致することが必要である。ムラサキガイ標準試料の分析に、国立公害研究所ではプラズマ発光分析法、原子吸光法、炎光光度法、電量分析法を用いた。更に国内 23 カ所の研究機関の協力を得て、上記の分析方法によるデータに加えて、同位体希釈質量分析法、中性子放射分析法、吸光光度法、蛍光光度法による貴重な分析値を提供していただいた。表 6 に保証値を決めた元素と用いられた分析方法を示す。少なくとも 3 つの原理が異なる分析方法が、保証値を決定した各元素に用いられている。

ムラサキガイ標準試料の保証値を決めるにあたっては、上記の条件を満足した元素について、個々のデータに対して技術的考察および統計的検討を行い、許容される分析値の平均値として保証値を定めている。基準分析法（この場合、同位体希釈質量分析法）による分析値には、正確さという点で特別の重みをおいている。保証値の不確かさ（uncertainty）は、許容される分析値の平均値の標準偏差の 2 倍および各分析方法ごとの平均値の 95% 信頼区間を含む範囲として決定されている。保証値の決め方の詳細については文献を参照されたい。

表 7 にムラサキガイ標準試料の保証値と参考値を示す。元素組成を比較するため、NBS Oyster Tissue 標準試料の保証値も同時に示す。ムラサキガイ標準試料中の Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Mn, As, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, Ag の 14 元素について保証値を、P, Al, Sr, Se, Co, Hg の 6 元素について参考値を決めた。mussel watch workshop で重要性を指摘された元素のほとんどがこの中に含まれている。ムラサキガイと Oyster の元素組成を比較してみると、マトリックス元素 Na, P, K, Mg, Ca の含量が、Na と K は交換しているものの、良く似ていることがわかる。従って、ICP や原子吸光で問題となるマトリックス効果も、両試料では同じように起こると予想される。

微量元素については、Oyster では Zn, Cd, Cu, Ag の含有量が mussel に比べてかなり高い。これに対して、今回 certify した元素の中で mussel が多く含むのは Pb のみである。これらの事実は今

表6 ムラサキイガイ標準試料の保証値を決定した元素と用いられた分析方法

ナトリウム (Na)	AAS, FES, ICP, INAA
カリウム (K)	AAS, FES, ICP, INAA
マグネシウム (Mg)	AAS, ICP, INAA
カルシウム (Ca)	AAS, ICP, INAA, SP
鉄 (Fe)	AAS, ICP, INAA
亜鉛 (Zn)	AAS, ICP, INAA
マンガン (Mn)	AAS, ICP, INAA
ヒ素 (As)	AAS, ICP, INAA, Coulo.
銅 (Cu)	AAS, ICP, IDMS
ニッケル (Ni)	AAS, ICP, IDMS, INAA
鉛 (Pb)	AAS, IDMS, Coulo.
カドミウム (Cd)	AAS, ICP, IDMS, INAA
クロム (Cr)	AAS, ICP, INAA
銀 (Ag)	AAS, IDMS, INAA

AAS: 原子吸光法

FES: 炎光光度法

ICP: プラズマ発光分析法

IDMS: 同位体希釈質量分析法

INAA: 中性子放射化分析法

SP: 吸光光度法

Coulo.: 電量分析法

までの報告と良く一致しており、種の違いによる bioavailability の差であるが、どういう機構で差が出るのか大変興味深い。他の微量元素 Fe, Sr, Mn, As, Ni, Cr, Co, Hg の含有量について、的矢湾のムラサキイガイとチェサピーク湾のカキで驚くほど似ているのも興味深いことである。両試料とも海産生物なので As の含有量が高くなっている。ムラサキイガイ中の As の chemical speciation については、これからの研究課題である。

さて、Goldberg は最近の論文の中で 1977~1978 年の U. S. Mussel Watch の結果をまとめて、ムラサキイガイ中の Pb と Ag について national baseline を提案した。

baseline は基準線であるから、人為的な汚染がない自然の状態での含有量—バックグラウンドレベル—と考えられる。Goldberg の提案によれば、Pb のベースラインが西海岸の mussel で  $1.0 \mu\text{g/g}$  (1 ppm), Ag のベースラインが東海岸の mussel で  $0.05 \mu\text{g/g}$  である。このレベルは今回、国立公害研究所で調製したムラサキイガイ標準試料中の保証値 (Pb が  $0.91 \mu\text{g/g}$ , Ag が  $0.027 \mu\text{g/g}$ ) と実に近い。また、その他の重金属についても、ムラサキイガイ標準試料の含有量は、従来から報告されている分析値の範囲の中で下限に近いと考えられる。従って NIES ムラサキイガイ標準試料は、バックグラウンドレベルに近い元素組成をもつ二枚貝の標準試料として、mussel watch 等の研究目的に極めて価値があると考えられる。

最後に、標準試料について得られた全分析値を表 8 に収録しておく。

表7 ムラサキイガイ標準試料の保証値と参考値および  
NBS Oyster Tissueとの元素組成の比較

元 素	保 証 値	
	NIES ムラサ キイガイ 含有量*	NBS Oyster Tissue 含有量*
Major and Minor Constituents	重量パーセント	重量パーセント
Na	1.00±0.03	0.51±0.03
K	0.54±0.02	0.969±0.005
Mg	0.21±0.01	0.128±0.009
Ca	0.13±0.01	0.15±0.02
Trace Constituents	μg/g	μg/g
Fe	158±8	195±34
Zn	106±6	852±14
Mn	16.3±1.2	17.5±1.2
As	9.2±0.5	13.4±1.9
Cu	4.9±0.3	63.0±3.5
Ni	0.93±0.06	1.03±0.19
Pb	0.91±0.04	0.48±0.04
Cd	0.82±0.03	3.5±0.4
Cr	0.63±0.07	0.69±0.27
Ag	0.027±0.003	0.89±0.09
	参 考 値	
	重量パーセント	重量パーセント
P	0.77	0.81
	μg/g	μg/g
Al	220	—
Sr	17	10.36±0.56**
Se	1.5	2.1±0.5**
Co	0.37	0.4
Hg	0.05	0.057±0.015**

\* 乾燥重量あたり (ムラサキイガイでは85°C, 4時間乾燥, 平均水分減量3.5%)

\*\* 保証値

表8 ムラサキイガイ標準試料の分析値

元 素	濃 度	分析法	分析機関 コード	元 素	濃 度	分析法	分析機関 コード	
Ag ( $\mu\text{g/g}$ )	0.030	GFAAS	01	Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	0.134	AAS	19	
	0.038	GFAAS	09		0.134	CPAA	21	
	0.0272	IDMS	10		0.143	SP	23	
	0.024	INAA	11		0.84	ICP	01	
	0.025	INAA	17		0.83	GFAAS	01	
Al ( $\mu\text{g/g}$ )	226	ICP	01		0.80	AAS	01	
	256	INAA	02		0.76	AAS(EX)	03	
	214	ICP	06		0.79	AAS	04	
	263	INAA	07		0.70	AAS(EX)	05	
	208	AAS	08		0.81	GFAAS	09	
	234	AAS	09	0.822	IDMS	10		
	213	ICP	12	0.77	AAS	14		
	296	INAA	13	0.99	GFAAS	15		
	231		16	0.80	INAA	17		
	290	INAA	17	0.81	GFAAS	19		
	224	AAS	19	Ce ( $\mu\text{g/g}$ ) ( 0.40 )	INAA	02		
	As ( $\mu\text{g/g}$ )	9.8	POT		01	0.52	INAA	07
		9.1	GFAAS		01	0.34	INAA	17
7.4		INAA	02	0.89	ICP	22		
9.4		INAA	07	Cl (%)	1.76	INAA	02	
0.59		INAA	09		1.39	INAA	07	
8.9		INAA	11		1.74	INAA	17	
9.4		INAA	13	2.08	CPAA	21		
9.8		AAS*	16	Co ( $\mu\text{g/g}$ )	0.42	GFAAS	01	
9.1		AAS**	16		0.34	INAA	02	
9.0		AAS***	16		0.30	INAA	07	
9.7	INAA	17	0.43		GFAAS	08		
Au ( $\mu\text{g/g}$ )	0.008	INAA	02		0.321	INAA	09	
	0.0048	INAA	17		0.44	SP	09	
Ba ( $\mu\text{g/g}$ ) ( 1.1 )		INAA	07	0.32	INAA	11		
	1.5	INAA	17	0.35	INAA	13		
Br ( $\mu\text{g/g}$ )	86.8	INAA	02	0.34	INAA	17		
	91.8	INAA	07	0.39	SP	18		
	70.0	INAA	09	0.41	GFAAS	19		
	(101 )	INAA	13	Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	0.65	GFAAS	01	
	96	INAA	17		0.55	INAA	02	
			0.42		INAA	07		
C (%)	46.23	CHN	21	0.41	GFAAS	08		
Ca (%)	0.125	ICP	01	0.61	GFAAS	09		
	0.135	AAS	04	0.54	INAA	09		
	0.129	AAS	06	0.84	INAA	11		
	( 0.13 )	INAA	07	0.78	INAA	13		
	0.136	AAS	09	0.66	GFAAS	16		
	0.128	ICP	12	0.66	INAA	17		
	( 0.14 )	INAA	13	0.63	GFAAS	19		
	0.130	AAS	14	Cs ( $\mu\text{g/g}$ ) ( 0.029 )	INAA	02		
	0.13	INAA	17					

元 素	濃 度	分析法	分析機関 コード	元 素	濃 度	分析法	分析機関 コード
	0.028	INAA	07		0.054	AFS	15
	0.024	INAA	09	I (μg/g)	7.2	INAA	02
	( 0.029 )	INAA	13		( 4.6 )	INAA	07
	0.032	INAA	17		5.53	RNAA	13
Cu (μg/g)	4.9	ICP	01		4.2	INAA	17
	5.0	AAS	01	K (%)	0.54	ICP	01
	4.8	GFAAS	01		0.560	AAS	04
	6.1	AAS(EX)	03		0.52	AAS	06
	5.02	AAS	04		0.46	INAA	07
	4.9	AAS(EX)	05		0.54	FES	09
	4.5	ICP	06		0.356	INAA	09
	4.5	GFAAS	08		0.52	INAA	11
	5.2	AAS	09		0.51	ICP	12
	4.83	IDMS	10		0.548	FES	14
	5.2	ICP	12		0.54	INAA	17
	5.24	AAS	14		0.54	AAS	19
	4.9	GFAAS	15	La (μg/g)	0.601	CPAA	21
	5.0	AAS	19		0.25	INAA	07
Eu (μg/g)	( 0.012 )	INAA	02		0.176	INAA	17
	0.0081	INAA	07		0.14	ICP	22
	0.0071	INAA	17	Mg (%)	0.211	ICP	01
	0.0091	ICP	22		0.199	AAS	04
Fe (μg/g)	159	ICP	01		0.213	AAS	06
	188	INAA	02		( 0.21 )	INAA	07
	164	AAS	03		0.206	AAS	09
	176	AAS	03		0.20	INAA	13
	162	AAS	04		0.207	AAS	14
	156	ICP	06		0.21	INAA	17
	150	AAS	06		0.211	AAS	19
	149	INAA	07	Mn (μg/g)	16.5	AAS	01
	157	AAS	08		16.0	ICP	01
	161	AAS	09		22.2	INAA	02
	182	INAA	09		15.4	AAS	03
	153	INAA	11		17.0	AAS	03
	145	ICP	12		17.4	AAS	04
	166	INAA	13		14.8	ICP	06
	159	AAS	14		15.8	AAS	06
	153	INAA	17		13.9	INAA	07
	169	AAS	19		16.5	AAS	09
H (%)	6.77	CHN	21		16	INAA	11
Hf (μg/g)	0.0098	INAA	17		15.2	ICP	12
Hg (μg/g)	0.061	CVAAS	01		15.8	INAA	13
	0.037	CVAAS	05		14.7	AAS	14
	0.051	AAS	09		17.7	AAS*	16
	0.048	AFS*	15		17.5	AAS**	16
	0.061	AFS**	15		16.5	AAS***	16
	0.045	AFS***	15		15.3	INAA	17
	0.067	AFS	15		16.5	AAS	19

元 素	濃 度	分析法	分析機関 コード	元 素	濃 度	分析法	分析機関 コード
Mo ( $\mu\text{g/g}$ )	1.1	INAA	17		0.056	INAA	11
N (%)	8.25	CHN	21		0.048	INAA	13
Na (%)	0.98	ICP	01		0.038	INAA	17
	0.900	INAA	02		0.036	ICP	22
	0.964	AAS	04	Sm ( $\mu\text{g/g}$ )	0.032	INAA	02
	0.953	INAA	07		0.024	INAA	07
	0.99	FES	09		0.045	INAA	17
	0.812	INAA	09		0.0073	ICP	22
	0.75	INAA	11	Sn ( $\mu\text{g/g}$ )	1.3	INAA	17
	0.94	ICP	12	Sr ( $\mu\text{g/g}$ )	16.0	ICP	01
	0.98	INAA	13	( 32 )		INAA	07
	1.00	FES	14		16.7	AAS	09
	0.99	INAA	17		16.8	ICP	12
	1.03	AAS	19		25	INAA	17
Nd ( $\mu\text{g/g}$ )	0.082	ICP	22	Ta ( $\mu\text{g/g}$ )	0.0023	INAA	17
Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	0.97	GFAAS	01	Tb ( $\mu\text{g/g}$ )	0.0026	INAA	17
	1.0	AAS(EX)	03	Th ( $\mu\text{g/g}$ ) (	0.041 )	INAA	02
	0.92	ICP	06		0.039	INAA	09
	0.99	INAA	07		0.040	INAA	17
	0.47	GFAAS	08	Ti ( $\mu\text{g/g}$ )	8.2	ICP	01
	0.99	GFAAS	09		7.6	ICP	12
	0.928	IDMS	10		6.46	SP	18
	0.88	INAA	17	Tl ( $\mu\text{g/g}$ )	0.00126	IDMS	10
	0.96	GFAAS	19	U ( $\mu\text{g/g}$ )	0.077	INAA	17
P (%)	0.76	ICP	01		0.62	ICP	22
	0.676	SP	04	V ( $\mu\text{g/g}$ ) (	0.82 )	INAA	07
	0.69	ICP	06		0.86	GFAAS	08
	0.76	ICP	12		0.46	INAA	13
	0.865	CPAA	21		0.42	INAA	17
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	0.77	GFAAS	01		0.51	SP	18
	0.70	GFAAS	09	Y ( $\mu\text{g/g}$ )	0.080	ICP	22
	0.907	IDMS	10	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	108	AAS	01
	0.87	GFAAS	19		101	ICP	01
Rb ( $\mu\text{g/g}$ )	2.1	INAA	07		101	INAA	02
	2.4	INAA	17		122	AAS	03
S (%)	2.6	INAA	17		108	AAS	03
	1.18		21		100	AAS	04
Se ( $\mu\text{g/g}$ )	1.59	INAA	02		103	AAS	05
	1.48	INAA	07		104	ICP	06
	1.80	SF*	08		107	AAS	06
	1.98	SF**	08		92.2	INAA	07
	1.39	INAA	17		108	AAS	09
Sb ( $\mu\text{g/g}$ ) (	0.0081)	INAA	07		110	INAA	09
	0.11	INAA	11		122	INAA	11
	0.012	INAA	17		109	ICP	12
Sc ( $\mu\text{g/g}$ )	0.044	INAA	02		113	INAA	13
	0.042	INAA	07		107	AAS	14
	0.044	INAA	09		98.6	AAS	15

元 素	濃 度	分析法	分析機関 コード
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	104	INAA	17
	111	AAS	19

- GFAAS (Std. Sol)
- • GFAAS (NBS Oyster Std.)
- • • AsH<sub>3</sub>-AAS

## 4. 二枚貝分析のための高感度分析法

森田昌敏, 柴田康行

### 1. はじめに

従来 Mussel Watch 計画に採用されてきた分析法は原子吸光法であり、目的とする元素を一つずつ分析していく方法であった。原子吸光法は、選択性に秀れ、現在においても、その重要性はあるが、一方では最近になって、高感度な多元素同時分析法が発達し、単一元素の情報から、多元素情報へと取り扱いが広がり、元素の存在量のもつ意味をより深く探ろうとする方向が重要となってきた。また、いくつかの元素については、従来の分析法では、分析値を求めることが困難なことも多く、より高感度な分析法が必要とされている。このような背景から、本研究において ICP 発光分析法、けい光 X 線分析法、けい光光度法、ICP 質量分析法の応用を検討した。また元素の化学形態別分析のために、LC-ICP 発光分析法、LC-けい光光度法の検討を行った。

### 2. ICP 発光分析法

分析法の検討は、ムラサキガイ標準試料を用いて行った。用いた分光器は、セイコー電子工業(株)製 JY 48 P である。

試料 1g (乾燥後) をテフロンピーカーにとり、 $\text{HNO}_3$  8 ml と  $\text{HClO}_4$  2 ml を加え、 $120^\circ\text{C}$  で一夜加熱し、翌朝ホットプレートの温度を  $200^\circ\text{C}$  にあげ、酸を揮散させていき、液の体積が  $300\ \mu\text{l}$  程度になったところで加熱をやめ、精製水を用いて 20 ml として定量した。ポリクロメーターを用いた ICP 分析装置で多元素同時測定を行っている。結果を表 1 に示す。

試料 1g を最終液量 20 ml として、各元素 10 ppm を含む多元素標準溶液を用いた検量線により定量すると、分析値が保証値と一致しない元素群には 2 つあることがわかる。その一つは Na, K, Mg (Ca, P) の主要元素群である。これらはこの希釈倍率で、検量線の曲がりやイオン化干渉を受けているためと考えられる。したがって、この溶液を 10 倍に希釈すれば (表中の分析法(2)), よい値が得られる。

第 2 のグループは As や Se であり、これらは溶液中に残存する未分解の有機化合物 (炭素) による干渉を受ける。炭素の発光線 ( $193.1\ \text{nm}$ ) 強度から、溶液中の炭素の含有量が 1,900 ppm と推定された。このため干渉表より、炭素の 1,900 ppm 相当分を、それぞれ As と Se の実測値から引き算

---

国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16-2

Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan.

表1 ICP 発光分析法によるムラサキイガイ標準試料の分析

元 素	保 証 値	分析法(1)* <sup>2</sup>	分析法(2)* <sup>2</sup>	分析法(3)* <sup>2</sup>
Na	1.00±0.03%	0.64	0.98	
K	0.54±0.02%	0.33	0.54	
Mg	0.21±0.01%	0.16	0.21	
Ca	0.13±0.01%	0.12	0.13	
Fe	158±8ppm	148		
Zn	106±6ppm	106		
Mn	16.3±1.2 ppm	16		
As	9.2±0.5 ppm	13.5		9.7
Cu	4.9±0.3 ppm	4.9		
Cd	0.82±0.03ppm	0.9		
P	0.77ppm * <sup>1</sup>	0.74	0.76	
Sr	17ppm * <sup>1</sup>	16		
Se	1.5ppm * <sup>1</sup>	3.7		1.4

\*<sup>1</sup> 参照値。

\*<sup>2</sup> 分析法(1)は 1 g の試料を酸分解し、20ml に定容とした溶液を分析した場合。

分析法(2)は上の溶液をさらに水で10倍希釈した溶液を分析した場合。

分析法(3)は最初の溶液中の炭素濃度1900ppm について干渉補正をした場合。

してやると、確からしい値と一致してくる。以上より、試料の分解と最終液量の測定についての指針が得られた。

### 3. けい光 X 線分析法

けい光 X 線分析法は固体の分析に適した方法である。原子吸光法や ICP 発光分析法のように溶液化する必要がない。またスペクトルをみて定性が容易である。一方、欠点としては、感度が必ずしも良くないこと、また元素ごとに感度が大きく異なること、定量に際し、標準をどのようにするか困難があることが指摘される。

ムラサキイガイの軟組織は水分を多く含むため、けい光 X 線分析にとって有利ではないので、ICP 発光分析にかけることとし、殻について分析が可能かどうかの検討を行った。

ムラサキイガイの、身を取り除き、殻について、外側と内側の分析をけい光 X 線により行った。図 1 にそれぞれのスペクトルを示す。主要なピークは、Ca と Sr であり、その成分が CaCO<sub>3</sub>であることを考えれば当然といえる。貝殻の外側と内側とでは、明らかに差があり、外側の方に Fe, Br のような元素が多く含まれていることがわかる。殻の内側についても非常に長時間の測定により、微量の Ni, Cu, Zn の検出が可能であった。

しかしながら、得られる元素の情報量が少ないため、けい光 X 線分析法を用いてのムラサキイガイの分析値の収積は行わなかった。

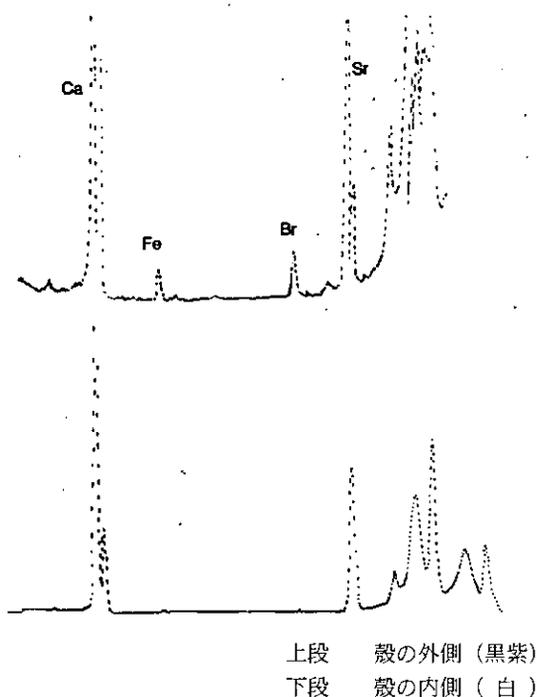


図1 ムラサキイノコ貝殻のけい光X線スペクトル

#### 4. けい光光度法

けい光光度法は、特にセレンの分析を目的として開発を行った。詳細は前報（国立公害研究所研究報告第100号）に記載している。最少検出量0.14 pgの高感度検出が可能であった。またオートアナライザーシステムを構成することにより、40サンプル1時間の処理が可能であり、濃度として10 pptのレベルの検出を可能とした。更には、HPLCと結合することにより、亜セレン酸及びセレン酸の分別定量を可能とした。

#### 5. ICP質量分析法

ICP発光分析法は、現在最も高感度な分析法である。また定性機能も高く、どのような元素が、どの程度の濃度で含まれているかは瞬時に明らかとすることが可能である。

実験に用いたICP質量分析計は横河電機(株)製PMS・100である。試料の灰化は、ICP発光分析法と同一の方法を用い、最終濃度を、ICP発光分析法の時の濃度の1/5に希釈して、測定を行った。

図2にムラサキイガイ標準試料の質量スペクトルを示す。40余りの元素が検出される。

ICP質量分析法の欠点は、その精度の悪さにある。標準溶液の繰り返し精度は±3%程度であるが、実試料についてはかなり悪くなる。また経時的な変化も小さくない。従って、実試料の分析に際しては、試料5本毎に標準溶液を用いて校正した。

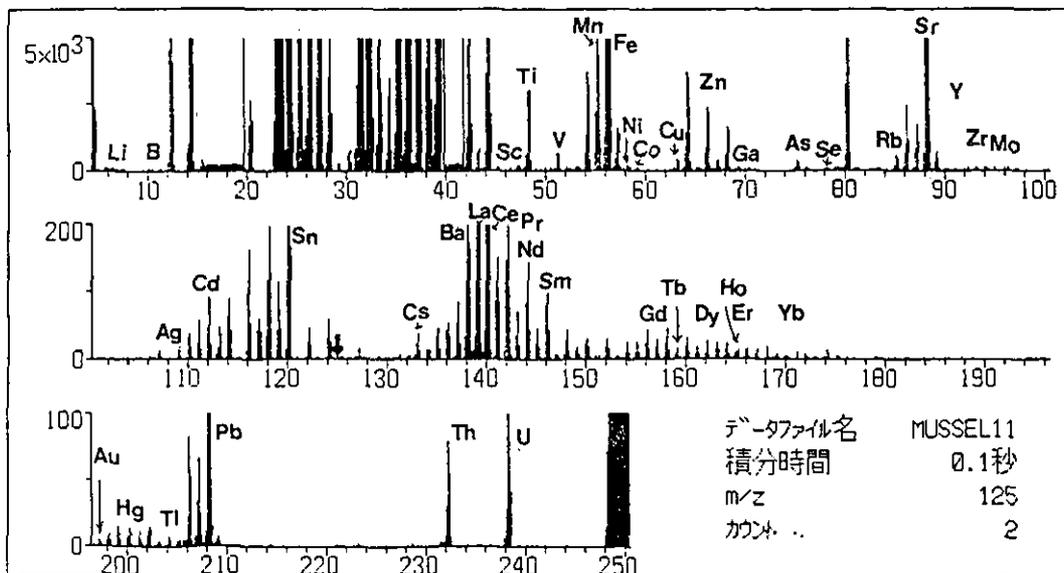


図2 ムラサキガイの ICP-MS スペクトル

表2 生物標準試料の ICP-MS を用いた同位体希釈分析法による Pb の定量

標準試料	保証値 ( $\mu\text{g/g}$ )	IDMS 実測値 ( $\mu\text{g/g}$ )
NIES No.1 リョウブ	$5.5 \pm 0.8$	$5.51 \pm 0.01$
NIES No.5 頭髪	(6.0)	$6.12 \pm 0.07$
NIES No.6 ムラサキガイ	$0.91 \pm 0.04$	$0.912 \pm 0.017$
NIES No.7 茶	$0.80 \pm 0.03$	0.78
NIES No.9 ホンダワラ	$1.35 \pm 0.04$	1.38

ICP 質量分析法は、同位体希釈分析法を用いることにより、正確な分析値をだすことが可能であった。Pb<sup>206</sup>の安定同位体をスパイクして同位体希釈分析を行った結果を表2に示す。保証値との一致は極めて良好である。

## 6. LC-ICP-AES 法

海産生物、とくに甲殻類、貝類、海藻中に多く含まれるヒ素化合物は無毒化された形で含まれているものと考えられているが、その毒性を評価するうえで、その化学形態ごとの分析が必要である。この目的のために、ICP 発光法を検出法とする高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いることができる。

試料(湿重量当たり 5g 程度)をメタノール 20 ml とともに粉碎し、ヒ素の抽出を行う。メタノー

ル相を集め、残渣に再度メタノール 20 ml を加えて抽出を繰り返す。このような抽出により、ヒ素の 80~90% が抽出される。抽出物をエバポレーターで乾固し、水 5 ml または 10 ml を加えて定容とする。この溶液を HPLC-ICP にかけて測定する。

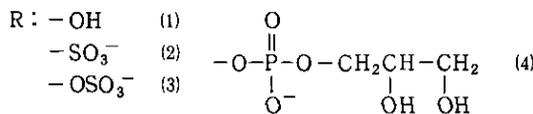
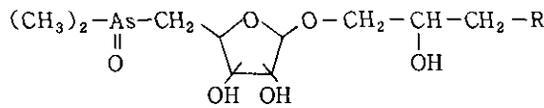
HPLC と ICP 発光法の結合は単純である。HPLC のカラムからの流出液をテフロンチューブで ICP のネブライザーのチューブに接続すればよい。ICP 側の吸入速度は普通 1~2 ml/min であるので、カラムの流速も同じような速度を選択する。

海産生物中に存在が予想される 12 種の化合物およびそれらを分離するためのカラム条件については表 3 に示す。分析法の検出感度としては、ヒ素にしておおむね 10 ng 程度が検出下限である。実

表 3 海産生物中に含まれるヒ素化合物

成 分	保持時間 (min) <sup>b</sup>			
	LC-1	LC-2	LC-3	LC-4
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2.9	3.3	11.0	11.1
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	4.1	4.2	4.8	18
CH <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.9	3.3	5.3	11.5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.9	4.6	7.2	11.9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO	— <sup>c</sup>	6.0	5.0	13.1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup>	—	10.8	5.0	14.5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—	9.6	3.8	14.8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	9.8	4.6	4.3	12.8
(1 <sup>a</sup> )	5.1	4.2	3.8	12.3
(2 <sup>a</sup> )	2.8	3.3	6.0	11.0
(3 <sup>a</sup> )	2.9	3.6	3.8	11.4
(4 <sup>a</sup> )	2.9	3.3	4.8	10.5

a. アルセノシュガー



b. カラム条件

LC-1: Nucleosil SA (4.6×250mm), リン酸ナトリウム緩衝液 (pH6.8, 50mM), 1 ml/min

LC-2: Nucleosil SA (4.6×250mm), リン酸ナトリウム緩衝液 (pH6.8, 37.5 mM) + テトラメチルアンモニウムクロライド (0.67mM), 1 ml/min

LC-3: Nucleosil SB (4.6×250mm), リン酸ナトリウム緩衝液 (pH6.8, 50mM), 1 ml/min

LC-4: Asahipak GS-220 (7.6×500mm), リン酸ナトリウム緩衝液 (pH6.8, 50 mM) 1 ml/min

c. 溶解されず

試料に応用した場合のクロマトグラムを図3に示す。なお、図中のピークはそれぞれ、VIは $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ 、VIIIは $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、IXは表3中のアルセノシュガー(1)、XIIはアルセノシュガー(4)を示す。貝類中には、アルセノペタイン、アルセノシュガー、テトラメチルアルソニウムイオンが存在する。

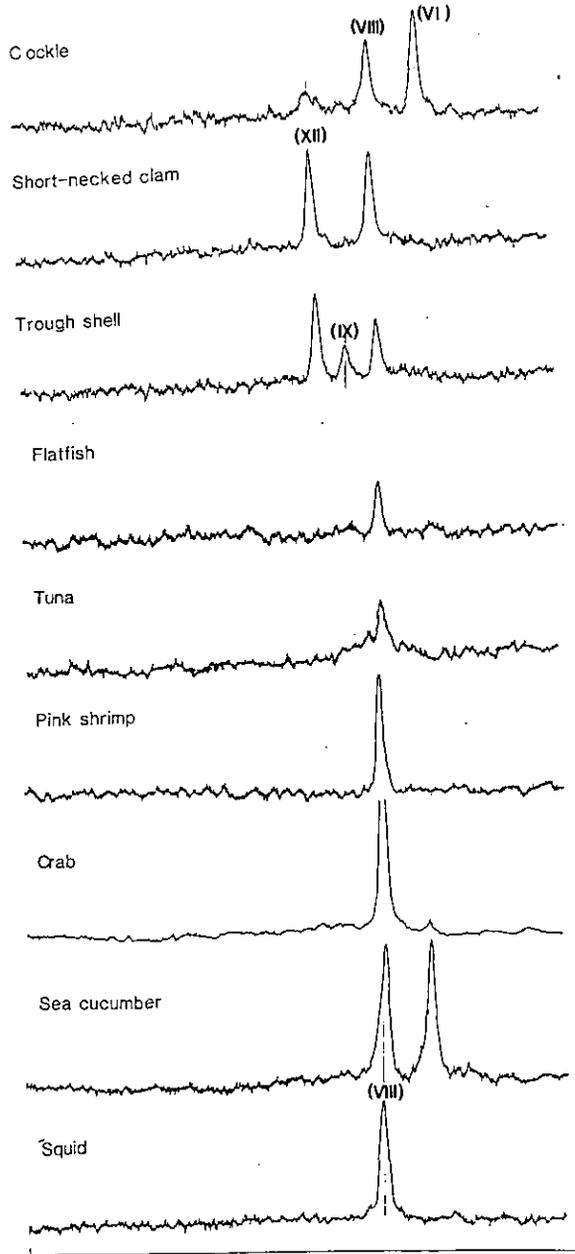


図3 海産生物のヒ素化合物のクロマトグラム

## 5. 二枚貝中に含まれる各種元素の濃度

柴田 康行, 植弘 崇嗣, 森田 昌敏

### 概 要

二枚貝に含まれる元素の分析のための高感度分析手法として、ICP 発光分光分析法 (major, minor elements), ICP 質量分析法 (trace elements), 原子吸光法 (Pb), およびケイ光分析法 (Se) を用い、約 60 種の元素の存在量を明らかにした。Al, Fe, Ti, Ba, 希土類の存在量は相互に強い相関を示し、試料中にまきこまれていた岩石起源の寄与が大きいことを示唆している。Cu, Zn, Ag, Tl, Co, Ni は生物種差を強く反映する元素であった。一方、Cd は Zn と関連した特徴的な地域特異性蓄積傾向を、また Pb と Sn は東京湾や瀬戸内海でより蓄積されている傾向を示した。

### 1. はじめに

水俣病の例をあげるまでもなく、生物による微量元素の濃縮は一般に広く認められる現象で、この性質を利用し、適当な指標生物を用いて海洋汚染の進行状況を把握しようとするのが Mussel Watch program の主たる目的である。一方、第 2 章でもふれたように、生物の濃縮傾向にはその生物種の特徴が強く反映されており、日本全国の、あるいは地球規模での汚染の進行状況を単純な数値の比較をもとに把握しようとするのは正しい方法とはいえない。また、人為起源の有機汚染物質とは違い、無機元素はもともと自然界に存在しているもので、汚染が無ければゼロになる、という単純なものではない。母岩の組成、湧昇流の存在、河川の流入などによる地域差も大きいものと考えられる、さらに、南極の氷の分析から鉛、あるいは各種の有機汚染物質による汚染の進行状況が把握できるように、人間活動による汚染はすでに地球規模で進行しており、あるところでの分析結果を局所的な汚染の反映と見るか、地球規模での汚染の進行を示すものととらえるか、それとも自然レベルと解釈するか、その決定には、長期にわたるモニタリング、あるいは広い範囲の分析結果との比較が必要になる。

本研究では、特に日本のバックグラウンドレベル(局所的な人為汚染の影響を受けていない“自然”レベル)での各種元素の生物濃縮量を、それぞれの指標生物について明らかにし、今後の汚染進行のモニターのためのベースライン値として位置付けるとともに、比較的人為汚染が進んでいると思われる東京湾、瀬戸内海などでのデータを比較して汚染状況を把握することを目標とした。

## 2. 分析結果とその解析

ICP 発光分光分析法, ICP 質量分析法, 原子吸光法, ケイ光分析法による二枚貝の元素の分析結果を表5-1にまとめた。それぞれの分析に用いた分析法は, 表末の補足説明に示してある。原則として乾燥重量あたりの濃度で表してあるが, 小笠原のオハグロガキのデータは湿重量ベースになっている。分析上の幾つかの理由から十分な分析精度を持たないことが懸念される元素については, まとめて表末の補足説明に示した。なお, Siはフッ酸分解を行っていないため正確な数値が得られていないものと思われ, 表からはぶいてある。また, Hgについても, 試料の分解過程での揮散の恐れがあり, やはり表からはぶいてある。分析法の感度の問題はないが, これらについては, 別にそれぞれに相応しい試料前処理をほどこして測定しなおす必要がある。また, これらのうち56元素すべてのデータが揃っているものについて, 元素間の相関係数表, 主成分分析結果, 第3主成分と第4主成分の種差の図を, それぞれ表5-2, 図5-1にまとめた。

資料集という本編の性格から解析の詳細については省略し, 主成分分析結果, ならびに種差, 地域特性に関する主な項目のみを以下にまとめる。

### 〈A〉 岩石起源の元素; Al, Ti, Fe, Ba, 希土類

主成分分析の第1ベクトルで優勢なのは, これら岩石, 土壌起源と目される元素群で, 相互に強い相関が認められる。とくに, Al, Fe, Baの間での相関が強い。Tiのこれらとの相関は多少弱くなるが, これは分析法の問題かもしれない(表5-1表末説明参照)。この結果は, 分析部位に内臓等を含むため, 砂粒子や母岩の破片などのまきこみを除くことができなかつたことによるものと思われる。イガイやカキは, ハマグリ, シャコガイなどの砂地に棲む異歯目の貝と違い, 砂のまきこみの少ないことが期待されていたが, 以上の結果は依然としてこれが大きな問題として残されていることを示しているものと考えられる。また, ICP質量分析法の導入により, これまでデータの無かつた希土類についても高感度な分析が可能になった。その結果が期待されたが, 今回の結果は, 希土類の汚染を知るための問題点を改めて浮彫りにしたと言えよう。一方, 主成分分析の2番目のベクトルで優勢なのは, P, V, Gaなどであるが, V, GaはICP質量分析法でClに由来する分子イオンの妨害を受ける元素であり, この軸はP, Clなどの主成分元素の影響をうけているものと解釈することが可能である。これが環境をどのように反映しているのかについては, はっきりとしたことはわからない。

### 〈B〉 生物種差の著しい元素;

i) Cu, Zn, Ag—主成分分析の第3ベクトル以降で, より生物種や環境を反映していると思われる元素が現れてくる。Cu, Zn, Agはカキにおいて顕著に蓄積される元素として以前から注目されてきたが, 今回の調査でも生物種差の大きいことが改めて示された。イガイ科の貝とカキと仲間を比べると, Cuで1から2桁, Znで数倍, Agでも1から2桁の差が一般的に認められる。

ii) Co, Ni—イガイの仲間のうち, ムラサキインコに比較的多い傾向が認められた, ムラサキインコについては, 後にふれるCdについても言えるが, 試料採集場所がかなり片寄っているため, 地

域差か、種差かの判断がいまひとつ明確に行えない。ただ、この2つの元素については、いずれの場所のムラサキインコにも比較的多く、種特異性が大きいものではないかと推定される。

iii) Tl—ムラサキインコと同じ *Septifer* 属に属するミノクジャクには、他の貝に比べて多くの Tl が見つかった。同じ場所で採集したオハグログキには有意の蓄積が認められなかったことから、ミノクジャクに特有の性質ではないかと思われる。試料の数が少なく、一方ミノクジャク同士の差が大きいため正確なことは言い難いが、Tl は生物毒性の強い元素であり、注目される事実である。また、同じ *Septifer* 属に属しながら、ムラサキインコとミノクジャクの間には元素の濃縮特性に上の様な違いが認められた。主成分分析の比較的大きい成分を指標とした解析では、これら2種はほとんど区別されず、分類上の近縁関係を支持しているが、特定の元素の濃縮特性から見る限りでは、このような差が認められる。以上の様に、この2種を同じイガイ科の貝としてムラサキイガイやイガイとひっくるめて扱うには、注意が必要と思われる。

#### <C> 地域差、汚染を反映と思われる元素

i) Cd—各地から採られた試料のうち、長崎県五島列島、同対馬、島根県隠岐、のムラサキインコ中の Cd の濃度が有意に高かった。同じムラサキインコでも、鹿児島県志布志と茨城県平磯のものには低い濃度でしか含まれなかったことから、種差というより地域特性をより強く反映しているのではないかと思われる。このことは、隠岐の北東、石川県能登でとられたムラサキイガイ中の Cd 濃度が、やはり全国のムラサキイガイの中で最も高いことから支持されよう。規模の大きさやその採集場所からみて、人為起源の汚染に由来するとは思われないが、これが何に由来するものなのか、興味もたれる。また、おもしろいことに、Cd の高い貝は、いずれも Zn 濃度が最も低いレベル(乾燥量重量当り 100 ppm 以下) に抑えられている。この逆はかならずしもなりたないが、この現象を理解するうえで、意味を持つのではないかと思われる。

ii) Pb, Sn—それほど顕著ではないが、今回バックグラウンドレベルを求めるために採集した試料と比較して、東京湾、瀬戸内海などの試料ではこの2つの元素の濃度が高めであるように思われる。たとえば、イガイ科の中で 3 ppm 以上の Sn を含むものは、東京湾(26, 27)、佐渡(35)、相生(50)、鳴門(64, 65, 67-69) など、佐渡以外はすべて人為汚染の進行が懸念される場所である。Pb については、対馬などでも高く、自然レベルの寄与も少なくないのではないかと思われるが、ムラサキイガイに限れば東京湾のものはいずれも 1.5 ppm を越え、高い部類に属する。

以上まとめたように、無機元素の濃縮特性に関しては、さまざまな要素が関与してきており、その解釈は容易ではない。生物は一般に重金属暴露に際して、メタロチオネインの合成など解毒のための反応を行うことが知られている。含まれる元素の量ばかりでなく、その存在状態、化学形態までふみこんだより高度な分析を進めていく必要があるのではないかと思われる。

表5-1 元素分析値 (Dry Base)

通番	貝名	採集場所	採集年月日	貝の大きさ (cm)	Li/ppm	Be	B/ppm*1	Na/ppm*1
1	99	ムラサキイガイ	函館	84/7				28200
2	100	ムラサキイガイ	函館	84/7	0.56	40.0		34800
3	101	ムラサキイガイ	函館	84/7				31500
4	81	ムラサキイガイ	山田湾	82/10	0.13	7.8		20400
5	82	ムラサキイガイ	山田湾	82/10	0.27	47.1		20900
6	83	ムラサキイガイ	山田湾	82/10				20200
7	87	ムラサキイガイ	山田湾	79				34600
8	88	ムラサキイガイ	山田湾	79				35400
9	89	ムラサキイガイ	山田湾	79	0.29	0.0		35000
10	90	ムラサキイガイ	山田湾	78/12/5	0.15	23.5		12100
11	91	ムラサキイガイ	山田湾	78/12/5	0.55	22.4		24900
12	92	ムラサキイガイ	山田湾	78/12/5	0.41	7.8		26400
13	66	ムラサキイガイ	岩手県衛生研	81/10/31				24100
14	67	ムラサキイガイ	岩手県衛生研	81/10/31				25400
15	68	ムラサキイガイ	岩手県衛生研	81/10/31	0.16	0.0		25000
16	15	ムラサキイガイ	茨城県平磯	86/12/21	1.07	0.0	24.25	71760
17	96	ムラサキイガイ	銚子	84/7				13200
18	97	ムラサキイガイ	銚子	84/7				26400
19	98	ムラサキイガイ	銚子	84/7	0.59	15.7		16700
20	93	ムラサキイガイ	房総半島地先	79/1/5	0.63	5.6		35800
21	94	ムラサキイガイ	房総半島地先	79/1/5				36900
22	95	ムラサキイガイ	房総半島地先	79/1/5				40500
23	51	ムラサキイガイ	東京	80/12	0.53	8.0		29600
24	52	ムラサキイガイ	東京	80/12	0.46	8.9		34600
25	53	ムラサキイガイ	東京	80/12				38500
26	78	ムラサキイガイ	東京湾 No. 1	79/12/13	4.6	26.8		26900
27	79	ムラサキイガイ	東京湾 No. 1	79/12/13	4.6	5.6		28000
28	80	ムラサキイガイ	東京湾 No. 1	79/12/13	4.6			28200
29	57	ムラサキイガイ	神奈川県 1区	81				24200
30	58	ムラサキイガイ	神奈川県 1区	81	0.26	0.0		24300
31	59	ムラサキイガイ	神奈川県 1区	81	0.35	35.7		24000
32	75	ムラサキイガイ	神奈川県 1	82	0.26	39.2		17500
33	76	ムラサキイガイ	神奈川県 1	82				17200
34	77	ムラサキイガイ	神奈川県 1	82				17600
35	42	ムラサキイガイ	佐渡	83/9/11	0.25	6.0		22900
36	43	ムラサキイガイ	佐渡	83/9/11				45500

表5-1 元素分析値 (Dry Base)

通番	貝名	採集場所	採集年月日	貝の大きさ (cm)	Li/ppm	Be	B/ppm*1	Na/ppm*1	
37	44	ムラサキイガイ	佐渡	83/9/11		0.23	39.2	31200	
38	69	ムラサキイガイ	石川県2区	81		0.33	0.0	41700	
39	70	ムラサキイガイ	石川県2区	81				41600	
40	71	ムラサキイガイ	石川県2区	81		0.20	0.0	41700	
41	84	ムラサキイガイ	石川県1	82		0.40	0.0	13300	
42	85	ムラサキイガイ	石川県1	82		0.26	7.8	14200	
43	86	ムラサキイガイ	石川県1	82				14000	
44	17	ムラサキイガイ	相生	86/8/11	8.5	0.23	0.0	8.09	37970
45	22	ムラサキイガイ	相生	86/8/11	7.5	0.17	12.2	8.53	40100
46	18	ムラサキイガイ	相生	86/8/11	7	0.25	0.0	11.09	40920
47	19	ムラサキイガイ	相生	86/8/11	6	0.24	0.0	9.00	40830
48	23	ムラサキイガイ	相生	86/8/11	5.5	0.15	0.0	6.36	31050
49	20	ムラサキイガイ	相生	86/8/11	5	0.18	16.2	10.42	38140
50	21	ムラサキイガイ	相生	86/8/11	3.5	0.28	0.0	11.09	41117
51	1	ムラサキイガイ	広島大那沙美島	86/7/22		1.00	33.2	6.84	42642
52	31	ムラサキイガイ	広島大那沙美島	86/7/22	12	0.13	0.0	8.38	25799
53	32	ムラサキイガイ	広島大那沙美島	86/7/22	10.5	0.77	0.0	8.50	46540
54	33	ムラサキイガイ	広島大那沙美島	86/7/22	10	0.33	0.0	10.13	39450
55	34	ムラサキイガイ	広島大那沙美島	86/7/22	8.5	0.80	0.0	9.08	44300
56	108	イガイ	北海道鬼鹿	84/7/20		0.47	8.0		
57	54	イガイ	徳島(2-1)	79	12	0.20	0.0		16900
58	55	イガイ	徳島(2-1)	79	12	0.28	29.4		21800
59	56	イガイ	徳島(2-1)	79	12	0.24	0.0		14400
60	63	イガイ	徳島	81		12.37	31.4		34200
61	64	イガイ	徳島	81					35500
62	65	イガイ	徳島	81		8.96	80.4		32700
63	72	イガイ	徳島 No. 1	82					10000
64	73	イガイ	徳島 No. 1	82		0.34	28.1		9700
65	74	イガイ	徳島 No. 1	82		0.35	0.0		10400
66	60	イガイ	鳴門	79/1/11					19200
67	61	イガイ	鳴門	79/1/11		0.17	7.7		22000
68	62	イガイ	鳴門	79/1/11		0.19	44.7		21900
69	35	イガイ	広島大那沙美島	86/7/22	9	0.42	0.0	7.41	32078
70	16	ムラサキインコ	茨城県平磯	86/12/21		0.67	0.0	6.45	55370
71	39	ムラサキインコ	島根隠岐	83		0.22	39.2		28100
72	40	ムラサキインコ	島根隠岐	83		0.30	37.5		36300

表5-1 元素分析値 (Dry Base)

通番	貝名	採集場所	採集年月日	貝の大きさ (cm)	Li/ppm	Bc	B/ppm*1	Na/ppm*1
73	41	ムラサキインコ	島根隠岐	84/4				61200
74	3	ムラサキインコ	鹿児島ダグリ岬	85/3/22	0.48	0.0	11.44	25942
75	12	ムラサキインコ	対馬阿連(ア)	86/7/31	0.18	0.0	14.45	47270
76	13	ムラサキインコ	対馬上槻(コウキ)	86/7/31	0.21	6.0	13.43	49700
77	36	ムラサキインコ	五島奈良尾	83/10/20	0.39	28.1		50300
78	37	ムラサキインコ	五島奈良尾	83/10/20				47900
79	38	ムラサキインコ	五島奈良尾	83/10/20	0.27	0.0		28000
80	45	ムラサキインコ	五島桐	83/10/20				23100
81	46	ムラサキインコ	五島桐	83/10/20				40900
82	47	ムラサキインコ	五島桐	83/10/20	0.53	11.2		37400
83	11	ミノクジャク	三宅空港そば	86/3/27	0.29	0.0	19.65	58600
84	4	ミノクジャク	鹿児島ダグリ岬	85/3/22	0.30	11.6	13.03	41050
85	5	ミノクジャク	鹿児島野間池	85/3/21	0.81	10.3	14.41	60910
86	8	ミノクジャク	鹿児島野間池	85/3/21	0.20	0.0	7.75	49630
87	102	ムラサキイガイ?	えりも (小型)	84/7/22				20800
88	103	ムラサキイガイ?	えりも (小型)	84/7/22				19900
89	104	ムラサキイガイ?	えりも (小型)	84/7/22	0.43	16.8		22800
90	105	ムラサキイガイ?	えりも (小紫)	84/7/22				10200
91	106	ムラサキイガイ?	えりも (小紫)	84/7/22	0.34	28.1		20700
92	107	ムラサキイガイ?	えりも (小紫)	84/7/22				26100
93								
94	9	オハダログガキ	三宅 三池港	86/3/26	0.31	0.0	20.99	66780
95	10	オハダログガキ	三宅 三池港	86/3/26	0.11	0.0	15.46	37630
96	117	オハダログガキ	小笠原父島宮の浜	84/3/28	* wet base			12000
97	116	オハダログガキ	小笠原父島宮の浜	84/3/28	* wet base			9000
98	115	オハダログガキ	小笠原父島宮の浜	84/3/28	* wet base			18000
99	114	オハダログガキ	小笠原父島宮の浜	84/3/28	* wet base			10000
100	113	オハダログガキ	小笠原父島宮の浜	84/3/28	* wet base			21000
101	112	オハダログガキ	小笠原父島二見岩	84/3/29	* wet base			20000
102	111	オハダログガキ	小笠原父島二見岩	84/3/29	* wet base			20000
103	110	オハダログガキ	小笠原父島二見岩	84/3/29	* wet base			19000
104	109	オハダログガキ	小笠原父島二見岩	84/3/29	* wet base			6000
105	6	オハダログガキ	屋久島尾/間	85/3/20	0.28	1.7	14.59	50430
106	7	オハダログガキ	鹿児島野間池	85/3/21	0.26	0.0	14.44	48670
107	24	オハダログガキ	沖縄残波(サツハ)岬	86/2/20	0.31	8.3	23.08	48180
108	25	オハダログガキ	沖縄座間味島	86/2/24	0.44	0.0	16.56	38540

表5-1 元素分析値 (Dry Base)

通番	貝名	採集場所	採集年月日	貝の大きさ(cm)	Li/ppm	Be	B/ppm*1	Na/ppm*1
109	26	オハダログキ	沖縄糸満市	86/2/28	0.49	0.0	21.88	47320
110	27	オハダログキ	沖縄伊平屋島	86/3/17	0.53	0.0	30.16	85490
111	28	オハダログキ	沖縄浮原島	86/7/23	0.45	0.0	13.82	69920
112	29	オハダログキ	沖縄久米島奥武(杣)島	87/3/4	0.50	0.0	18.69	43310
113	30	オハダログキ	沖縄東村宮城	87/3/14	0.34	0.0	14.47	57640
114	2	マガキ	広島大那沙美島	86/7/22	0.19	8.1	8.43	27313
115	14	イワガキ	浜名湖先	85/3/30	0.47	0.0	14.56	48580
116	48	ヒメジャコ	沖縄津堅(ツケン)島	79/9/20	0.44	0.0		25900
117	49	ヒメジャコ	沖縄津堅(ツケン)島	79/9/20	0.33	0.0		23200
118	50	ヒメジャコ	沖縄津堅(ツケン)島	79/9/20				30300

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Mg/ppm*1	Al/ppm*1	P/ppm*1	S/ppm*1	K/ppm*1	Ca/ppm*1	Sc*2	Ti/ppm	V/ppm*2	Cr/ppm*2	Mn/ppm*1	Fe/ppm*1	Co/ppm	
1	99	4680	1823	10330	14100	7200	2520				26.9	1203		
2	100	5280	1446	6840	14000	6000	2760	349	69.90	33.14	1.54	27.2	1047	1.15
3	101	4980	1843	10980	14100	6300	3450					30.7	1299	
4	81	3110	213	8420	15700	12500	1830	124	29.40	20.58	0.80	6.8	131	0.20
5	82	3120	219	8530	15900	12800	2300	255	37.60	30.17	0.96	6.9	202	0.22
6	83	3090	213	8420	15600	12400	2550					6.8	142	
7	87	4300	108	10030	13600	9300	2340					8.3	104	
8	88	4340	110	9970	14000	9500	4980					8.5	106	
9	89	4320	89	9800	13900	9400	2240	267	45.90	35.71	1.07	8.1	95	0.16
10	90	2060	135	6830	9400	6900	1350	78	28.40	15.78	0.54	4.0	99	0.09
11	91	3170	243	12220	15800	13100	2080	430	81.10	41.44	1.57	6.8	170	0.31
12	92	3250	242	12470	16300	13800	2110	334	64.30	28.88	1.22	7.0	173	0.18
13	66	3670	205	9350	15200	13200	3330					7.5	136	
14	67	3720	201	9530	15700	13900	2930					7.5	135	
15	68	3710	196	9500	15500	13700	2780	132	40.90	27.62	1.10	7.5	136	0.19
16	15	7960	1611	4952	11970	9166	76320	515	45.07	18.20	1.81	106.1	2114	1.42
17	96	2170	657	5860	12500	6800	2370					10.9	370	
18	97	3670	1848	8140	17100	10200	3160					22.5	925	
19	98	2980	1816	8930	14600	8300	5620	231	70.50	18.40	1.23	26.7	956	0.71
20	93	5890	583	17370	17600	11900	4520	335	107.30	45.66	2.23	25.9	413	0.80
21	94	5320	501	16240	17800	12300	11930					23.9	363	
22	95	6030	543	18510	18800	13400	5000					26.3	396	
23	51	4140	697	12110	19000	14500	2680	418	78.90	36.23	1.72	20.3	444	0.55
24	52	3910	508	11330	19800	16800	5490	293	68.70	30.89	3.86	18.7	341	0.67
25	53	4000	571	12640	20500	17100	2800					18.9	390	
26	78	3850	454	11580	20700	15100	13270	315	76.80	31.99	1.56	18.3	405	0.83
27	79	3720	503	11360	21300	15700	2460	324	73.80	35.24	1.90	19.5	465	0.94
28	80	3510	428	10990	21500	15700	3670					17.8	406	
29	57	3650	105	11830	18300	12500	2060					7.2	119	
30	58	3640	105	11870	18300	12500	1870	281	71.20	30.44	8.34	7.1	119	0.35
31	59	3660	113	11820	18100	12300	1910	345	66.50	37.12	1.29	7.2	125	0.28
32	75	3600	336	11390	17000	9600	4360	290	51.50	28.44	1.13	18.1	243	0.30
33	76	3570	332	11290	16900	9500	6430					19.1	243	
34	77	3530	310	11320	17000	9600	5210					17.7	226	
35	42	3170	55	10690	25700	16300	2250	421	47.10	35.53	2.04	17.2	76	0.38
36	43	5790	36	7720	14000	6500	3430					7.6	94	

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Mg/ppm*1	Al/ppm*1	P/ppm*1	S/ppm*1	K/ppm*1	Ca/ppm*1	Sc*2	Ti/ppm	V/ppm*2	Cr/ppm*2	Mn/ppm*1	Fe/ppm*1	Co/ppm	
37	44	4780	20	7630	12800	5700	3640	207	28.90	34.87	2.22	11.4	82	0.35
38	69	5040	63	7760	13500	8300	2820	201	44.90	43.97	1.39	8.3	94	0.32
39	70	4920	49	7520	13400	8200	2830					8.0	84	
40	71	4980	57	7600	13400	8300	3290	177	27.80	24.11	0.88	8.1	87	0.23
41	84	2740	82	9290	15600	9000	4550	232	52.30	21.72	1.55	7.1	104	0.27
42	85	2670	97	9560	16200	9400	4340	300	38.40	23.49	1.38	7.4	113	0.29
43	86	2840	81	9660	15900	9400	6250					7.4	105	
44	17	2712	116	6385	9305	19270	2919	105	3.51	8.82	1.65	25.6	113	0.13
45	22	2872	68	6975	9510	22790	7138	107	1.72	6.61	1.25	20.2	77	0.14
46	18	3123	94	7958	7388	23160	5838	99	2.32	5.97	2.43	23.4	116	0.19
47	19	2881	72	7227	9921	20570	4687	236	1.71	8.35	1.53	17.9	92	0.12
48	23	2218	33	4788	6642	12780	2192	105	0.80	6.34	0.93	13.2	57	0.11
49	20	3038	65	7200	9241	20200	2475	244	1.63	10.13	1.33	42.2	84	0.16
50	21	2858	130	7112	10190	21270	5006	164	3.99	6.35	1.17	22.2	136	0.18
51	1	3360	725	6584	9546	13939	4882	250	15.56	5.93	1.46	28.4	452	0.37
52	31	1844	45	3129	7097	11110	1407	252	1.32	3.62	0.47	24.5	48	0.21
53	32	3719	544	6558	10150	14100	7010	146	11.04	9.71	1.22	13.1	386	0.63
54	33	2905	37	7412	9073	18070	2643	388	1.02	5.37	0.70	26.6	88	0.40
55	34	3072	141	6187	8229	19720	8066	465	15.09	6.45	0.68	17.1	319	0.28
56	108							457	57.60	6.17	1.30			0.57
57	54	2960	62	4660	9000	3500	2640	126	25.20	24.01	1.01	5.3	80	0.25
58	55	3210	221	6400	8600	3900	2430	130	34.60	23.60	1.31	3.4	215	0.97
59	56	2220	40	7450	17300	10000	1850	224	32.20	20.10	0.70	11.7	54	0.27
60	63	3720	96	7690	19100	13700	6040	243	33.70	36.56	3.46	12.1	100	0.31
61	64	3770	57	7420	19400	14400	2690					9.4	71	
62	65	3570	59	7430	18800	13200	2800	289	37.40	34.52	2.36	9.0	71	0.38
63	72	1660	58	5610	16900	7400	1520					19.0	81	
64	73	1630	58	5540	16600	7200	1620	270	28.60	26.67	1.19	16.4	77	0.37
65	74	1730	62	5860	18000	7700	2450	340	42.10	15.04	1.02	18.0	82	0.54
66	60	2780	36	6360	16400	10900	1730					9.2	77	
67	61	3000	34	6790	17300	12500	2010	208	27.60	28.28	1.49	9.8	77	0.34
68	62	2990	43	7020	17000	12400	6520	192	31.70	27.87	1.30	9.9	80	0.35
69	35	2176	55	4552	10713	17972	2347	277	1.50	4.43	1.09	23.9	70	0.46
70	16	4000	710	4162	12760	27630	14820	266	23.02	19.07	2.05	40.5	791	2.23
71	39	4080	10	7720	20200	11900	1670	320	37.70	36.99	2.28	7.2	48	0.39
72	40	4520	19	4860	13900	7400	3080	258	25.00	37.49	2.60	5.5	103	1.11

表5—1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Mg/ppm*1	Al/ppm*1	P/ppm*1	S/ppm*1	K/ppm*1	Ca/ppm*1	Sc*2	Ti/ppm	V/ppm*2	Cr/ppm*2	Mn/ppm*1	Fe/ppm*1	Co/ppm		
73	41	6690	108	6320	17600	10100		3610				7.8	181		
74	3	3277	405	4997	12221	27234		7468	156	7.55	7.72	1.19	35.3	264	1.12
75	12	3453	58	10740	13340	29130		4543	43	1.09	9.22	1.10	7.3	143	1.63
76	13	3620	81	5795	11170	26810		3655	399	0.86	8.88	1.40	10.3	193	1.17
77	36	6420	55	6920	15700	8200		5890	163	28.20	39.30	2.78	5.7	177	1.54
78	37	5890	148	5490	15000	6900		3270					7.0	197	
79	38	4260	85	4950	10300	4000		3170	219	40.80	55.31	2.80	4.5	133	3.31
80	45	3240	59	10970	24700	16300		2200					17.4	77	
81	46	5080	518	4980	14200	7000		3880					6.8	412	
82	47	4930	251	9130	13600	6700		3140	460	66.50	56.64	3.31	4.6	335	1.99
83	11	4390	99	6095	11250	19780		8185	96	7.78	22.72	1.33	20.2	230	0.60
84	4	2908	440	6888	7718	21970		9470	113	4.96	9.74	0.79	19.1	275	0.32
85	5	4707	322	5520	11390	30780		9983	167	4.20	21.54	3.80	40.5	451	1.01
86	8	4086	119	7169	9879	20980		11320	103	1.39	6.64	1.62	13.9	201	0.42
87	102	3190	274	7730	15900	9300		1950					8.0	249	
88	103	3560	436	9410	14600	7500		2330					8.4	343	
89	104	3700	695	7730	15800	8200		3570	318	54.80	35.86	9.00	11.3	540	0.90
90	105	2100	69	6700	12200	6900		6740					2.6	103	
91	106	2980	262	11150	14600	11100		21450	222	50.10	29.66	1.37	6.6	231	0.53
92	107	3850	162	10240	14900	10100		7010					7.6	229	
93															
94	9	6569	215	5701	16330	11800		22550	158	3.84	10.55	0.73	5.5	173	0.18
95	10	2728	90	11090	13680	24660		4830	51	4.21	11.09	0.62	3.2	142	0.11
96	117	1160	1750	790	2100	1800		3000					19.2	1130	
97	116	460	290	840	1900	2500		1900					3.9	170	
98	115	570	47	590	1300	1100		2900					1.0	40	
99	114	760	420	900	2500	2800		4100					5.6	270	
100	113	780	240	720	1800	1800		1900					3.2	160	
101	112	760	15	760	1600	1300		560					0.5	32	
102	111	800	30	750	1800	1400		830					0.6	40	
103	110	820	13	800	1800	1200		450					0.4	27	
104	109	590	20	12000	3400	3000		220					0.7	36	
105	6	5948	60	5096	9169	8318		38840	66	1.82	9.98	0.69	3.8	124	0.23
106	7	3608	75	5607	11840	19480		4616	293	1.69	16.69	1.34	5.5	138	0.22
107	24	3570	114	4907	10870	17300		9723	167	3.17	16.09	1.26	11.2	236	0.26
108	25	5052	148	4481	8488	9693		115900	113	2.32	11.16	0.99	3.5	200	0.56

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Mg/ppm*1	Al/ppm*1	P/ppm*1	S/ppm*1	K/ppm*1	Ca/ppm*1	Sc*2	Ti/ppm	V/ppm*2	Cr/ppm*2	Mn/ppm*1	Fe/ppm*1	Co/ppm	
109	26	4976	89	5020	14940	9160	87350	241	1.76	25.72	2.19	4.5	233	0.51
110	27	7721	154	5031	15070	14020	27840	94	4.68	17.66	1.06	10.2	267	0.43
111	28	6405	57	7402	16310	9690	31660	116	1.28	12.85	1.49	3.9	196	0.29
112	29	4814	324	4796	15330	13480	45810	136	28.39	35.21	1.35	5.5	421	0.50
113	30	6252	86	5565	19300	15580	4174	87	1.71	15.45	0.60	3.4	134	0.23
114	2	2172	19	9215	13906	21942	5236	48	0.78	5.25	0.23	45.2	77	0.11
115	14	3378	228	5574	17020	29520	3749	80	7.94	8.24	0.97	20.7	297	0.25
116	48	3440	18	4160	14400	10600	3470	235	25.90	30.65	1.58	88.0	52	1.81
117	49	3880	73	19600	34900	10500	4360	163	13.70	37.19	2.11	90.4	75	1.75
118	50	4540	6	8290	15700	11700	4840					77.4	48	

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Ni/ppm	Cu/ppm*1	Zn/ppm*1	Ga/ppm*2	Ge*2	As/ppm*2	Se/ppm*3	Rb/ppm	Sr/ppm*4	Y/ppm	Zr	Nb	Mo/ppm	
1	99		6.7	111						38.0				
2	100	2.18	7.0	377	1.75	354	15.59	3.08	2.73	44.0	0.41	1090.0	113.0	0.58
3	101		9.4	107						46.0				
4	81	0.43	5.3	137	0.78	70	11.65	2.17	4.62	22.0	0.07	61.5	7.1	0.31
5	82	0.43	5.3	143	0.92	250	13.73	1.87	5.12	23.0	0.09	64.0	13.0	0.36
6	83		5.2	139						24.0				
7	87		4.0	109						31.0				
8	88		3.8	104						41.0				
9	89	0.31	3.8	110	1.46	180	12.72	2.20	3.66	30.0	0.64	64.4	19.1	1.00
10	90	0.14	2.7	75	0.44	70	7.40	1.78	3.09	15.0	0.06	109.0	16.3	0.30
11	91	0.46	5.3	112	1.53	366	15.18	3.21	5.57	25.0	0.10	150.0	22.3	0.40
12	92	0.41	5.6	116	1.79	218	15.99	4.19	6.17	26.0	0.10	202.0	44.9	0.57
13	66		4.8	144						28.0				
14	67		4.8	147						28.0				
15	68	0.60	4.7	142	1.36	170	12.31	2.15	5.67	27.0	0.06	112.0	25.1	0.61
16	15	4.10	15.1	221	2.13	418	14.65	1.35	3.00	547.8	1.21	550.1	115.9	0.72
17	96		3.3	72						22.0				
18	97		9.6	110						34.0				
19	98	3.62	9.4	221	1.03	238	11.49	2.78	4.68	64.0	0.42	982.0	147.0	0.77
20	93	3.33	9.3	163	1.84	439	12.99	5.00	6.21	43.0	0.19	526.0	68.7	0.77
21	94		8.7	159						90.0				
22	95		10.1	175						48.0				
23	51	2.04	14.5	162	1.56	316	12.69	4.34	7.19	30.0	0.19	555.0	67.7	0.53
24	52	4.08	8.6	150	1.34	340	12.31	4.62	7.97	66.0	0.15	563.0	61.8	0.84
25	53		11.4	182						31.0				
26	78	3.07	10.7	224	1.78	340	13.19	5.21	7.73	66.0	0.21	506.0	46.3	0.88
27	79	2.64	10.5	254	1.57	360	15.36	4.64	9.08	32.0	0.25	520.0	61.9	0.93
28	80		10.4	250						34.0				
29	57		4.8	109						28.0				
30	58	4.87	4.8	109	1.48	196	9.98	2.64	5.58	27.0	0.07	112.0	32.8	0.52
31	59	0.89	4.8	109	1.64	304	10.41	2.61	6.07	27.0	0.06	130.0	15.4	0.36
32	75	0.98	5.3	114	1.83	276	12.00	2.36	5.09	50.0	0.15	308.0	50.0	0.58
33	76		5.3	116						79.0				
34	77		5.1	116						58.0				
35	42	1.70	15.9	174	1.31	320	15.92	3.36	7.17	26.0	0.35	53.4	12.4	1.15
36	43		3.0	137						55.0				

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Ni/ppm	Cu/ppm*1	Zn/ppm*1	Ga/ppm*2	Ge*2	As/ppm*2	Se/ppm*3	Rb/ppm	Sr/ppm*4	Y/ppm	Zr	Nb	Mo/ppm	
37	44	1.70	3.1	153	1.43	319	16.45	3.36	2.23	51.0	0.04	51.0	10.2	0.61
38	69	0.98	2.5	139	1.39	240	11.69	1.60	3.03	52.0	0.08	130.0	12.5	0.29
39	70		2.6	134						50.0				
40	71	0.75	2.5	135	1.07	128	10.05	2.09	2.51	51.0	0.06	109.0	10.2	0.25
41	84	0.87	2.9	133	0.76	94	16.67	2.78	4.59	31.0	0.07	119.0	21.2	0.83
42	85	0.91	3.0	144	0.71	154	16.15	3.49	4.37	36.0	0.07	98.7	18.4	0.85
43	86		3.0	142						38.0				
44	17	0.55	5.8	71	0.38	80	5.87	0.65	2.83	28.0	0.11	82.2	6.0	0.49
45	22	0.53	3.3	49	0.22	62	4.94	0.40	2.85	41.3	0.05	55.9	2.1	0.46
46	18	0.75	5.2	89	0.39	70	7.03	1.14	3.20	59.7	0.03	63.1	2.3	0.64
47	19	0.45	4.9	51	0.34	80	5.79	0.78	2.71	38.2	0.11	70.5	8.7	0.32
48	23	0.44	3.7	56	0.29	65	3.91	0.46	2.14	22.0	0.06	36.9	2.5	0.22
49	20	0.79	4.9	73	0.47	88	6.17	1.48	3.16	26.7	0.06	76.8	2.6	0.25
50	21	0.74	6.7	84	0.28	102	7.03	0.81	3.02	37.1	0.09	111.2	9.1	0.90
51	1	0.92	7.8	98	0.42	105	9.85	0.87	2.37	60.4	1.48	179.4	144.4	1.25
52	31	0.47	4.2	63	0.18	60	4.95	0.44	1.67	15.7	0.48	41.6	11.0	0.60
53	32	1.62	7.6	115	0.64	149	11.68	0.98	2.16	69.5	1.22	174.8	70.2	2.12
54	33	0.85	3.9	199	0.29	94	8.02	1.06	2.53	32.5	0.36	77.6	3.6	1.74
55	34	0.83	5.1	93	0.46	110	7.59	0.94	3.23	59.2	0.53	166.3	250.0	1.18
56	108	1.21			0.73	6	8.86	1.13	2.67	0.0	0.94	288.0	38.1	0.22
57	54	0.62	2.0	187	0.90	155	10.92	1.26	1.40	35.0	0.04	83.3	14.3	0.44
58	55	14.73	6.4	54	0.76	189	8.24	1.04	1.78	30.0	0.07	105.0	26.2	0.74
59	56	0.59	11.1	125	0.82	134	10.56	1.34	4.55	20.0	0.13	32.6	7.4	0.76
60	63	2.37	9.3	96	1.37	315	12.80	1.94	5.23	68.0	0.27	124.0	22.0	0.58
61	64		8.4	86						37.0				
62	65	1.90	9.6	86	1.63	289	13.89	2.86	5.38	35.0	0.37	275.0	13.2	0.46
63	72		14.5	128						17.0				
64	73	0.60	13.8	127	1.04	145	11.21	2.55	3.68	18.0	0.33	46.6	25.4	0.35
65	74	0.97	14.7	137	0.68	195	15.45	3.03	5.45	23.0	0.33	74.2	23.3	0.56
66	60		6.2	94						23.0				
67	61	0.79	6.3	96	1.10	196	14.08	2.29	4.93	27.0	0.53	56.1	2.9	0.97
68	62	0.95	6.4	95	1.02	231	13.34	1.93	4.89	68.0	0.52	42.9	3.3	1.19
69	35	0.77	7.5	87	0.31	76	6.47	0.70	3.04	26.5	1.24	56.9	18.2	0.64
70	16	21.56	22.7	54	1.69	156	10.43	1.64	3.38	125.6	0.24	297.0	39.0	0.63
71	39	2.56	6.4	95	2.37	319	18.62	4.11	4.95	25.0	0.22	76.5	13.7	0.75
72	40	27.29	7.0	49	1.08	231	14.08	3.31	2.70	46.0	0.05	133.0	15.3	1.13

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Ni/ppm	Cu/ppm*1	Zn/ppm*1	Ga/ppm*2	Ge*2	As/ppm*2	Se/ppm*3	Rb/ppm	Sr/ppm*4	Y/ppm	Zr	Nb	Mo/ppm	
73	41		10.0	66							56.0			
74	3	12.41	11.1	49	0.48	56	12.55	1.62	3.84	70.6	0.12	302.9	26.5	0.54
75	12	29.45	12.0	58	0.37	90	13.76	2.28	3.99	53.5	0.04	63.9	2.2	1.15
76	13	13.92	13.8	51	0.43	97	13.43	2.14	3.69	48.7	0.03	109.7	25.3	1.21
77	36	49.29	8.1	89	1.21	278	14.58	2.69	2.49	87.0	0.05	102.0	9.2	1.87
78	37		7.9	57						55.0				
79	38	48.15	5.9	75	2.33	558	20.41	4.93	3.89	47.0	0.09	218.0	27.5	3.77
80	45		15.9	178						26.0				
81	46		10.7	84						51.0				
82	47	28.52	9.7	80	2.28	445	14.86	2.93	2.98	44.0	0.10	154.0	39.7	1.13
83	11	3.39	14.8	85	1.18	103	26.70	2.75	3.06	108.5	0.18	153.7	7.5	3.91
84	4	1.23	8.4	63	0.52	70	14.13	1.77	3.33	91.4	0.09	189.6	19.2	0.76
85	5	7.04	12.3	52	1.23	149	23.96	3.11	3.54	146.2	0.42	224.4	23.3	1.87
86	8	2.08	13.7	72	0.32	86	15.43	2.34	2.27	82.7	0.22	65.1	10.6	1.50
87	102		8.8	97						30.0				
88	103		6.5	71						35.0				
89	104	9.49	10.2	80	1.87	349	12.90	3.36	4.85	44.0	0.72	477.0	97.8	0.76
90	105		3.9	51						49.0				
91	106	3.17	5.9	74	1.16	238	16.21	2.00	6.19	132.0	0.13	211.0	42.7	0.69
92	107		6.0	107						55.0				
93														
94	9	1.46	842.0	1607	0.51	123	24.21	2.10	3.01	126.6	0.19	100.6	9.9	1.86
95	10	0.68	740.4	2642	0.59	87	23.49	1.79	3.18	36.8	0.41	55.8	2.9	0.46
96	117		200.0	200						34.0				
97	116		300.0	290						12.0				
98	115		140.0	150						15.0				
99	114		180.0	190						42.0				
100	113		130.0	180						14.0				
101	112		210.0	500						8.0				
102	111		180.0	510						10.8				
103	110		240.0	730						7.6				
104	109		200.0	600						11.5				
105	6	1.72	537.3	2236	0.44	141	20.47	2.49	2.50	164.0	0.14	75.7	18.5	2.00
106	7	2.65	268.4	1372	0.74	124	17.65	2.48	3.08	50.2	0.30	183.5	25.8	0.83
107	24	1.51	277.3	2734	1.09	110	20.98	1.79	2.14	65.6	0.25	103.5	9.3	0.59
108	25	3.39	179.4	2166	0.32	377	27.25	0.92	2.08	322.6	0.16	31.3	31.0	0.81

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Ni/ppm	Cu/ppm*1	Zn/ppm*1	Ga/ppm*2	Ge*2	As/ppm*2	Se/ppm*3	Rb/ppm	Sr/ppm*4	Y/ppm	Zr	-Nb	Mo/ppm	
109	26	3.65	189.0	1185	2.52	418	41.39	1.59	2.83	204.9	0.19	77.7	39.0	0.85
110	27	2.04	491.0	3803	0.45	211	22.12	1.21	2.72	147.1	0.33	117.9	12.9	0.50
111	28	2.11	231.5	2845	0.75	177	33.55	1.55	2.24	94.1	0.16	92.5	9.0	1.01
112	29	2.87	99.8	604	3.15	418	34.57	1.31	4.51	159.7	0.21	229.2	38.8	0.52
113	30	0.85	385.0	1802	0.82	153	10.95	0.81	3.91	37.5	0.02	84.0	0.6	0.38
114	2	0.37	32.1	845	0.25	62	10.16	1.77	3.74	30.6	0.27	70.6	14.3	0.34
115	14	0.81	627.9	2623	0.50	126	6.96	1.61	3.48	33.2	0.25	97.5	28.8	0.30
116	48	20.37	0.8	106	0.87	182	25.76	2.18	3.93	46.0	0.06	46.0	10.6	0.27
117	49	20.65	14.7	89	1.15	268	32.32	2.29	3.91	61.0	0.21	140.0	28.7	1.95
118	50		1.9	79						57.0				

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Ag/μpm	Cd/ppm*4	In	Sn/ppm*2	Sb	Te	Cs	Ba/μpm	La	Ce	Nd	Sm	Eu		
1	99			1.60											
2	100	0.04		2.10	11.5	1.22	62.5	83.5	82.2	6.33	499	769	467.0	152.0	30.1
3	101			1.60											
4	81	0.04		1.60	3.3	2.35	19.9	36.6	30.7	0.90	180	240	109.0	38.9	10.6
5	82	0.04		1.50	4.5	2.39	25.9	37.3	28.5	0.95	165	208	163.0	69.6	7.2
6	83			1.60											
7	87			1.40											
8	88			1.50											
9	89	0.05		1.30	8.3	0.96	27.5	0.0	9.4	0.61	101	134	73.5	6.6	3.3
10	90	0.03		0.80	2.2	0.86	5.0	91.5	28.3	0.85	91	184	87.9	45.4	7.1
11	91	0.04		1.70	2.1	1.03	93.0	36.0	41.6	1.31	108	196	114.0	44.0	3.2
12	92	0.06		1.80	5.4	1.47	27.4	101.0	43.0	1.69	177	292	114.0	45.4	8.8
13	66			1.80											
14	67			1.60											
15	68	0.24		1.70	4.3	1.58	55.1	59.3	33.2	1.09	157	209	144.0	24.1	11.6
16	15	0.56		1.04	9.0	1.10	27.8	310.4	125.2	26.88	1248	2111	910.0	213.5	70.9
17	96			0.80											
18	97			2.50											
19	98	0.08		1.80	1.1	1.14	49.3	243.0	87.8	13.11	654	1226	575.0	111.0	43.3
20	93	0.13		1.30	17.7	2.90	58.7	81.0	82.1	4.05	201	406	208.0	44.0	12.8
21	94			1.60											
22	95			1.30											
23	51	0.05		1.00	13.5	2.21	37.5	27.8	69.3	4.07	212	387	189.0	32.9	13.4
24	52	0.05		1.90	8.5	2.14	60.7	40.3	71.4	3.41	195	371	136.0	47.8	12.9
25	53			1.00											
26	78	0.17		1.80	8.5	3.74	34.3	10.1	62.5	2.37	208	345	166.0	20.5	7.4
27	79	0.24		1.40	16.6	3.80	61.2	27.0	76.5	3.01	260	509	228.0	31.4	16.0
28	80			1.30											
29	57			0.50											
30	58	0.23		0.50	1.1	2.21	21.6	0.0	28.6	0.53	56	72	58.4	72.4	9.9
31	59	0.25		0.50	2.4	2.40	26.4	0.0	48.5	0.65	56	99	59.1	20.5	0.0
32	75	0.35		0.80	9.1	2.99	31.1	56.0	48.2	1.73	133	223	119.0	41.8	10.8
33	76			0.90											
34	77			0.80											
35	42	0.01		1.80	5.6	4.56	31.5	77.0	40.9	0.51	307	441	409.0	94.1	6.8
36	43			2.40											

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Ag/ppm	Cd/ppm*4	In	Sn/ppm*2	Sb	Te	Cs	Ba/ppm	La	Ce	Nd	Sm	Eu	
37	44	0.03	2.20	1.3	0.87	16.6	116.0	4.1	3.45	50	70	48.6	21.7	6.0
38	69	0.02	3.00	0.0	0.81	43.1	0.0	21.8	1.32	105	171	58.4	30.2	6.6
39	70		2.90											
40	71	0.01	2.90	0.0	1.06	19.9	54.9	12.3	1.06	72	147	51.7	32.4	15.9
41	84	0.01	3.30	0.0	1.15	19.2	0.0	22.9	0.85	92	147	85.0	54.3	3.3
42	85	0.04	3.50	0.0	1.13	22.4	64.0	23.4	0.90	100	182	109.0	19.5	10.6
43	86		3.50											
44	17	0.01	0.67	7.4	2.24	2.2	18.9	21.9	0.84	124	180	98.0	21.7	0.5
45	22	0.00	0.65	6.1	2.21	1.2	8.6	15.0	0.44	147	102	66.0	0.0	0.0
46	18	0.05	0.94	7.6	2.96	6.5	85.6	20.0	2.77	43	57	34.0	6.8	0.0
47	19	0.03	0.75	13.7	2.73	2.3	0.0	17.5	0.45	104	138	95.0	7.0	0.0
48	23	0.03	0.38	5.4	1.24	5.1	30.9	8.3	0.19	81	80	59.0	0.0	1.3
49	20	0.01	0.49	13.2	2.01	7.9	8.2	18.5	0.34	102	104	41.0	0.0	1.8
50	21	0.04	0.69	8.5	3.22	3.6	20.9	26.1	0.88	101	152	81.0	7.3	0.0
51	1	0.32	1.07	15.4	2.98	14.0	52.4	107.6	1.36	1495	1397	990.0	186.6	25.4
52	31	0.07	0.41	7.3	2.06	6.5	0.0	11.8	0.34	573	568	531.0	71.0	8.6
53	32	0.39	3.31	7.8	1.49	5.5	18.8	89.9	1.43	2121	1883	1277.0	232.1	9.6
54	33	0.05	1.08	4.9	2.69	7.2	0.0	12.1	0.39	582	345	292.0	31.9	3.6
55	34	0.13	1.12	10.9	2.12	7.3	6.4	124.5	1.00	749	359	498.0	71.8	3.6
56	108	0.01	0.00	6.2	0.74	7.5	186.0	51.7	16.08	630	1188	1091.0	231.0	73.5
57	54	0.05	1.90	5.2	0.73	10.0	0.0	4.7	2.33	46	80	47.2	0.0	5.0
58	55	0.05	3.70	16.7	1.35	5.5	48.3	24.4	1.39	106	158	109.0	28.9	8.0
59	56	0.02	1.10	20.6	2.77	25.9	24.9	21.1	0.31	155	197	107.0	26.5	0.0
60	63	0.06	1.40	10.2	2.38	25.9	93.4	37.1	0.76	298	438	276.0	83.5	14.4
61	64		1.30											
62	65	0.03	1.20	0.0	2.45	15.8	0.0	21.7	0.61	365	551	260.0	61.5	16.6
63	72		1.30											
64	73	0.01	1.40	24.0	4.35	13.0	53.2	25.3	0.63	326	417	252.0	54.7	10.0
65	74	0.03	1.50	25.2	6.48	28.5	74.8	31.1	0.97	421	513	225.0	46.4	13.9
66	60		0.47											
67	61	0.02	4.50	13.9	3.46	21.6	25.4	28.6	0.33	774	839	526.0	84.4	24.8
68	62	0.02	5.00	9.7	4.25	18.5	0.0	26.8	0.51	706	819	514.0	116.0	16.6
69	35	0.11	0.57	11.0	3.30	3.8	0.0	19.1	0.70	1351	1550	1270.0	241.9	21.0
70	16	0.89	2.07	9.4	0.96	25.0	88.9	87.6	6.64	500	969	406.0	84.9	17.7
71	39	0.03	2.80	5.1	1.00	27.6	0.0	28.4	0.49	157	340	207.0	57.9	18.1
72	40	0.08	9.50	9.8	0.87	10.4	0.0	13.3	0.53	101	112	58.9	36.5	10.0

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Ag/ppm	Cd/ppm*4	In	Sn/ppm*2	Sb	Te	Cs	Ba/ppm	La	Ce	Nd	Sm	Eu	
73	41		23.80											
74	3	0.42	1.90	8.2	2.19	31.1	45.5	42.8	1.77	115	285	105.0	30.9	5.6
75	12	0.27	15.21	4.2	1.49	16.1	16.8	18.3	1.16	64	85	45.0	5.9	1.0
76	13	0.24	8.05	8.5	1.51	22.3	34.6	23.3	1.53	43	55	40.0	0.0	0.0
77	36	0.90	18.80	10.9	1.09	33.9	0.0	12.1	0.82	107	93	80.4	0.0	8.4
78	37		14.50											
79	38	1.74	11.40	32.1	1.47	77.8	24.9	28.6	1.42	185	252	123.0	13.2	5.2
80	45		1.70											
81	46		5.80											
82	47	0.09	8.20	11.4	1.93	26.9	18.0	52.9	1.83	192	302	139.0	50.3	6.4
83	11	0.22	2.11	10.6	2.12	28.1	37.7	13.7	1.04	104	90	87.0	8.2	1.4
84	4	0.08	0.69	8.6	1.63	13.9	23.2	68.3	3.01	163	263	155.0	40.1	5.7
85	5	0.53	2.17	8.6	1.63	87.3	47.3	65.5	4.25	465	750	451.0	98.2	19.9
86	8	0.18	1.51	4.6	1.42	35.9	47.9	19.9	1.81	185	295	147.0	32.9	7.2
87	102		3.60											
88	103		2.90											
89	104	0.17	7.70	9.2	2.14	31.0	84.4	59.7	4.33	928	1813	1438.0	303.0	77.7
90	105		1.80											
91	106	0.23	4.50	13.1	1.38	23.5	44.4	31.3	2.03	280	411	193.0	79.0	13.4
92	107		4.70											
93														
94	9	8.93	3.49	4.6	1.51	14.3	22.4	9.5	0.67	86	81	113.0	18.2	5.3
95	10	14.35	3.23	6.5	1.77	16.7	6.7	9.1	0.17	132	126	142.0	35.9	10.1
96	117													
97	116													
98	115													
99	114													
100	113													
101	112													
102	111													
103	110													
104	109													
105	6	16.09	3.11	8.7	1.50	24.6	33.0	12.2	0.96	100	73	50.0	7.0	5.0
106	7	7.80	3.74	17.1	5.17	52.1	29.0	17.4	0.99	152	288	183.0	54.2	15.8
107	24	10.14	0.73	1.0	0.53	18.6	76.2	15.2	0.45	171	537	218.0	51.7	15.2
108	25	6.21	1.43	2.1	0.44	12.1	0.0	17.9	0.72	560	709	281.0	41.0	8.6

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Ag/ppm	Cd/ppm*4	In	Sn/ppm*2	Sb	Te	Cs	Ba/ppm	La	Ce	Nd	Sm	Eu	
109	26	3.44	1.62	1.1	0.60	37.6	5.0	17.6	0.50	266	262	146.0	31.2	7.5
110	27	5.96	0.69	3.7	0.68	7.0	61.0	24.6	0.63	2191	5696	2481.0	389.3	69.4
111	28	7.83	1.76	3.7	0.68	13.1	31.1	15.0	2.39	147	207	93.0	15.0	7.1
112	29	4.93	1.40	4.0	0.60	6.4	0.0	13.2	0.69	226	318	240.0	31.6	3.2
113	30	1.47	0.74	0.6	0.44	15.1	0.0	22.4	0.42	86	163	75.0	0.0	0.0
114	2	3.26	1.24	17.0	3.61	3.2	22.2	14.3	0.11	109	52	45.0	8.1	0.4
115	14	11.42	1.39	3.6	1.41	4.1	10.5	38.8	1.19	308	540	285.0	58.8	10.0
116	48	0.13	3.80	5.7	0.93	23.3	0.0	18.6	0.15	21	37	40.9	13.2	5.2
117	49	1.94	3.60	3.4	0.44	98.1	46.9	20.3	0.36	104	152	201.0	55.2	0.0
118	50		4.70											

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	W	Pt	Au	Tl	Pb/ppm*4	Bi	
1	99													
2	100	117.0	98.6	18.9	49.4	6.2	47.0	7.7	106.0	14.0	9.9	27.1	2.80	29.2
3	101													
4	81	15.4	0.0	4.0	8.9	4.7	4.3	0.0	27.1	14.1	7.6	5.4	1.10	8.8
5	82	43.6	11.3	2.8	0.0	0.0	4.4	1.0	15.8	19.9	12.6	15.2	0.65	17.9
6	83												0.58	
7	87												0.78	
8	88												0.43	
9	89	9.7	22.7	4.7	5.5	0.0	0.0	2.9	18.1	4.7	5.0	1.8	0.53	7.0
10	90	41.2	3.9	2.0	8.9	2.8	8.5	1.0	15.1	0.0	2.5	3.6	0.28	16.1
11	91	38.7	46.0	9.7	21.3	2.5	7.9	3.6	20.3	39.6	7.0	28.1	0.53	24.8
12	92	30.9	31.2	7.1	5.9	2.8	12.8	2.0	33.1	4.7	12.6	29.0	0.35	36.6
13	66												0.84	
14	67												0.93	
15	68	38.2	14.0	4.6	11.1	2.5	8.1	0.9	14.8	4.4	17.0	19.0	0.89	70.8
16	15	279.9	190.2	37.3	115.9	21.4	150.0	15.4	20.9	24.3	144.2	5.0	1.40	45.2
17	96												0.53	
18	97												1.50	
19	98	126.0	67.6	11.4	56.8	9.5	39.2	4.8	41.2	24.9	7.5	25.0	1.50	71.7
20	93	102.0	46.0	11.5	21.3	4.2	59.0	11.5	122.0	0.0	132.0	35.0	0.59	246.0
21	94												0.80	
22	95												1.25	
23	51	34.1	30.3	13.2	19.2	4.4	12.8	7.7	66.5	23.3	94.2	25.2	1.30	30.6
24	52	76.5	48.3	9.2	18.6	3.0	22.7	4.3	92.3	20.6	85.2	20.6	1.50	35.3
25	53												1.60	
26	78	21.8	48.3	11.2	27.9	5.0	31.7	4.3	61.5	20.6	181.0	45.4	1.80	46.5
27	79	92.0	42.4	12.4	21.3	4.2	27.5	2.7	75.4	0.0	228.0	23.2	2.00	37.9
28	80												2.20	
29	57												0.70	
30	58	23.9	21.0	1.8	2.8	3.3	24.4	3.8	50.3	0.0	65.6	21.0	0.91	15.0
31	59	16.4	12.1	4.1	9.3	1.0	18.1	4.3	30.8	36.0	68.7	16.5	0.66	19.2
32	75	33.9	30.0	5.7	26.9	2.8	8.7	2.9	28.5	19.9	40.2	19.0	0.69	28.4
33	76												0.93	
34	77												0.91	
35	42	82.9	64.3	13.3	31.4	4.5	33.7	5.7	21.7	0.0	19.9	23.0	1.24	39.2
36	43												1.10	

表5—1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	W	Pt	Au	Tl	Pb/ppm*4	Bi
37	44	0.0	8.3	3.3	9.6	2.0	9.4	3.2	20.4	0.0	11.2	14.5	26.4
38	69	33.4	21.0	2.8	8.3	1.7	4.1	3.8	32.5	0.0	12.2	21.0	28.6
39	70											1.00	
40	71	36.0	0.0	3.0	0.0	0.9	17.0	1.0	18.1	0.0	5.1	12.7	23.4
41	84	38.2	31.5	0.0	5.5	8.3	4.1	4.7	11.8	0.0	0.0	17.3	24.5
42	85	15.4	23.4	7.1	14.8	1.9	17.0	1.0	15.1	9.4	10.1	21.8	27.8
43	86											0.73	
44	17	31.5	1.4	3.8	12.9	0.0	12.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.16	25.5
45	22	4.6	3.1	0.0	4.6	0.0	5.2	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	10.4
46	18	2.3	3.9	1.1	3.1	0.0	3.1	0.0	0.0	0.0	91.8	8.0	8.2
47	19	22.4	15.4	1.7	9.6	0.0	5.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0	17.2
48	23	21.9	1.6	0.6	4.8	0.0	5.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.0
49	20	15.9	5.6	1.2	5.3	1.2	10.0	0.0	6.2	0.0	3.8	0.0	16.5
50	21	23.3	10.3	2.4	12.1	0.0	5.2	0.0	0.0	0.0	48.5	3.0	17.9
51	1	336.0	206.6	46.4	146.0	19.6	107.8	14.0	44.2	0.0	42.6	14.0	45.8
52	31	97.2	59.2	14.7	32.7	0.8	23.3	3.3	4.5	0.0	0.0	0.0	13.9
53	32	355.5	181.6	39.5	117.4	19.3	93.6	13.3	28.9	0.0	9.2	10.0	42.7
54	33	51.6	54.3	11.2	57.4	3.6	30.5	0.0	0.0	0.0	3.1	7.0	32.8
55	34	129.1	85.4	20.0	51.4	2.3	54.1	3.2	7.3	0.0	33.2	5.0	12.3
56	108	239.0	205.0	34.0	79.5	10.6	47.0	4.8	12.1	9.3	14.9	5.4	0.0
57	54	14.6	11.4	2.8	0.0	0.9	8.5	0.0	12.1	14.0	0.0	9.0	18.1
58	55	11.1	8.3	3.3	3.2	2.0	33.0	0.0	13.6	0.0	8.4	10.4	16.5
59	56	25.8	29.5	5.8	23.3	3.6	8.5	2.0	22.0	14.7	19.0	7.5	26.3
60	63	58.2	26.3	9.5	23.9	1.9	26.2	3.8	38.0	44.7	30.2	19.0	40.3
61	64											0.67	
62	65	92.8	72.4	13.2	40.3	6.0	31.7	6.4	27.4	10.3	22.0	18.6	22.4
63	72											1.20	
64	73	40.6	39.6	10.4	28.1	3.6	16.9	4.8	35.8	0.0	22.8	13.0	14.4
65	74	46.4	48.0	15.5	52.5	8.0	25.4	5.0	18.8	14.7	27.1	16.9	36.5
66	60											0.75	
67	61	158.0	84.1	22.0	60.8	5.0	32.5	8.5	35.5	4.4	34.0	9.0	32.7
68	62	71.0	80.4	17.3	43.4	6.0	31.7	5.4	30.8	25.7	19.2	12.4	41.7
69	35	381.5	175.5	38.7	104.7	13.9	73.1	3.8	0.0	0.0	0.0	4.0	16.3
70	16	102.9	59.7	9.4	34.4	1.6	19.9	0.0	16.9	0.0	278.6	7.0	41.9
71	39	27.8	41.3	9.9	22.4	3.0	47.2	0.0	23.9	0.0	19.6	27.0	42.9
72	40	15.2	0.0	6.6	2.8	2.7	8.4	4.8	19.5	9.3	25.3	22.4	23.0

表5-1 元素分析值 (Dry Base)

通番	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	W	Pt	Au	Tl	Pb/ppm*4	Bi
73	41											0.80	
74	3	36.2	20.8	4.7	9.7	1.6	11.7	0.0	9.7	0.0	21.8	17.0	0.98 29.6
75	12	16.8	5.9	1.0	3.7	0.0	2.7	0.0	6.3	0.0	19.5	12.0	4.86 62.4
76	13	7.8	4.8	1.7	2.8	0.0	4.3	0.0	8.0	0.0	23.3	3.0	3.52 26.8
77	36	20.3	14.4	1.9	2.8	4.5	21.1	2.9	32.6	0.0	15.2	21.0	0.71 47.5
78	37												0.90
79	38	25.8	25.8	3.9	26.2	1.8	21.2	2.0	44.0	24.5	0.0	18.7	0.94 94.9
80	45												1.10
81	46												1.30
82	47	48.4	14.1	8.0	2.7	1.7	27.5	4.4	31.9	0.0	2.3	18.2	1.50 36.6
83	11	34.2	23.3	5.5	18.8	17.5	15.4	0.0	45.2	0.0	122.9	17870.0	1.54 47.6
84	4	38.8	16.2	3.6	8.4	1.7	8.4	0.0	12.2	0.0	103.8	194.0	0.51 18.6
85	5	111.7	70.2	13.5	35.9	4.9	30.4	1.5	40.6	0.0	553.1	923.0	2.48 74.0
86	8	47.9	22.5	4.6	18.5	0.2	14.4	0.0	29.2	0.0	89.4	2617.0	0.91 47.5
87	102												
88	103												
89	104	219.0	130.0	30.0	60.8	5.8	36.9	6.1	70.1	31.3	2.6	20.9	0.63 23.7
90	105												
91	106	55.8	36.0	5.7	19.7	8.1	12.7	5.8	32.6	23.3	7.6	20.5	0.44 10.1
92	107												
93													
94	9	37.1	55.6	8.5	20.3	1.8	6.5	0.0	3.7	0.0	1.6	6.0	0.38 21.9
95	10	68.0	91.2	25.4	43.8	5.5	17.7	1.7	5.0	0.0	11.2	2.2	0.43 14.1
96	117												
97	116												
98	115												
99	114												
100	113												
101	112												
102	111												
103	110												
104	109												
105	6	20.0	25.2	6.3	17.4	1.3	9.8	0.0	9.1	0.0	10.2	0.0	0.47 29.1
106	7	84.8	106.9	19.0	40.3	5.0	19.5	0.0	8.4	0.0	10.5	41.0	0.71 44.2
107	24	79.3	74.8	14.8	20.0	2.4	15.5	0.0	1.7	0.0	126.2	0.0	0.71 15.9
108	25	34.4	38.2	4.8	32.7	0.3	9.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.33 11.7

表5-1 元素分析値 (Dry Base)

通番	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	W	Pt	Au	Tl	Pb/ppm*4	Bi
109	26	27.6	24.4	8.6	18.3	2.5	10.0	0.0	0.0	0.0	43.0	0.0	18.3
110	27	442.2	87.1	14.3	47.0	3.7	16.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.8
111	28	37.4	23.6	6.0	6.7	1.9	25.5	0.0	0.0	0.0	10.1	0.0	20.2
112	29	52.0	21.2	6.4	24.8	0.4	11.2	0.0	8.4	0.0	0.0	1.0	8.0
113	30	4.5	0.0	0.6	0.0	0.0	6.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.6
114	2	21.6	32.1	6.3	30.3	4.6	26.4	3.0	11.7	0.0	20.2	5.0	8.9
115	14	70.8	42.1	8.5	22.6	3.8	13.1	0.8	16.2	0.0	20.5	0.0	13.9
116	48	0.0	3.7	3.9	0.0	2.7	4.2	0.0	15.7	19.6	8.1	16.9	11.7
117	49	10.4	16.3	7.0	12.2	2.9	18.5	3.0	30.0	26.1	7.8	11.4	11.1
118	50											1.10	

表5-1 [補足説明]

- \* 1 : ICP発光分光分析法による分析データ。
  - \* 2 : ICP質量分析法による分析データのうち、他の主成分元素に由来する分子イオンの妨害等の恐れがあり、信頼性に欠けるもの。  
 Sc 45=CO<sub>2</sub>H                      V 51=<sup>35</sup>ClO or <sup>37</sup>ClN  
 Cr 52=<sup>40</sup>ArO, <sup>36</sup>ArO or <sup>35</sup>ClOH  
 Ca 69=<sup>37</sup>ClO<sub>2</sub>                      Ge 72=<sup>35</sup>Cl <sup>37</sup>Cl  
 As 75=<sup>40</sup>Ar <sup>35</sup>Cl  
 Sn 118 : 測定系からの原因不明のコンタミで、高いバックグラウンドが出る。(一応、補正済み)。
  - \* 3 : セレンの測定データのうち、16, 44-56, 69, 70, 74-76, 83-86, 94-115は、ICP質量分析法によるもの、他はDiamino-naphthalene (DAN) を用いたケイ光分析法 (国立公害研究所研究報告第100号 R-100-'86参照) によるデータ。
  - \* 4 : Sr, Cd, Pbのうち、\* 3 に書かれた番号のもの (Srについては96-104を除く) は、ICP質量分析法によるデータ、他はICP発光分光分析法 (Sr, Cd) 又は原子吸光分析法 (Pb) によるもの。
  - \* 5 : ICP質量分析法によるTiのデータ (1-15, 17-43, 56-68, 71-74, 77-82, 87-93, 96-104, 114, 116-118) は他の分子イオンの影響をうけている恐れがある。
- その他のデータはICP質量分析法によるもので、特にことわりのない限り、単位はppb。なお、原則として乾燥重量当りの濃度で表してあるが、96-104の小笠原のオハグロガキの値は湿重量ベースになっている (乾燥重量と湿重量との比は平均3.5)。93は、データ整理の都合で欠番。

表5-2 元素間の相関係数表

Correlation Coefficients (1)

	Li	Be	Na	Mg	Al	P	S	K	Ca	Sc	Ti	
Li	*	.411	.030	.067	-.004	-.010	.175	-.031	-.008	.101	.068	Li
Be	.411	*	-.279	.161	.116	.136	.241	-.377	-.195	.210	.325	Be
Na	.030	-.279	*	.420	.031	-.344	-.359	.711	.365	-.206	-.495	Na
Mg	.067	.161	.420	*	.233	.190	.209	-.048	.010	.063	.321	Mg
Al	-.004	.116	.031	.233	*	.109	.029	-.053	.105	.308	.429	Al
P	-.010	.136	-.344	.190	.109	*	.672	-.252	-.304	.237	.603	P
S	.175	.241	-.359	.209	.029	.672	*	-.215	-.236	.281	.514	S
K	-.031	-.377	.711	-.048	-.053	-.252	-.215	*	.366	-.305	-.558	K
Ca	-.008	-.195	.365	.010	.105	-.304	-.236	.366	*	-.078	-.219	Ca
Sc	.101	.210	-.206	.063	.308	.237	.281	-.305	-.078	*	.581	Sc
Ti	.068	.325	-.495	.321	.429	.603	.514	-.558	-.219	.581	*	Ti
V	.171	.369	-.300	.532	.066	.416	.556	-.557	-.132	.414	.737	V
Cr	.172	.111	-.041	.304	.131	.183	.246	-.173	-.061	.250	.346	Cr
Mn	-.017	-.145	.053	-.017	.313	.103	.163	.105	.025	.152	-.076	Mn
Fe	-.008	.031	.231	.289	.907	-.031	-.044	.090	.281	.360	.310	Fe
Co	-.033	-.046	.106	.384	.244	-.009	.123	-.105	.051	.202	.170	Co
Ni	-.044	.012	.119	.408	-.035	-.036	.064	-.146	-.049	.015	.029	Ni
Cu	-.059	-.232	.384	.006	-.130	-.199	-.080	.455	.273	-.378	-.340	Cu
Zn	-.068	-.237	.421	.023	-.117	-.233	-.091	.470	.377	-.371	-.347	Zn
Ga	.140	.260	-.096	.440	.262	.235	.410	-.287	.150	.448	.617	Ga
Ge	.177	.282	-.101	.444	.288	.263	.404	-.302	.315	.479	.639	Ge
As	-.013	-.122	.241	.220	-.081	-.009	.228	.180	.557	-.111	-.087	As
Se	.020	.254	-.277	.407	.189	.499	.540	-.353	-.204	.411	.715	Se
Rb	.142	.211	-.426	.042	.161	.612	.690	-.122	-.205	.420	.710	Rb
Sr	.033	-.165	.447	.156	.312	-.291	-.222	.359	.851	.053	-.154	Sr
Y	.098	.024	.162	-.049	.414	-.141	-.068	.040	.112	.248	-.051	Y
Zr	.062	.185	-.049	.321	.885	.235	.188	-.138	.010	.372	.579	Zr
Nb	.028	.055	.039	.156	.675	.101	-.006	-.089	.119	.468	.335	Nb
Mo	-.069	-.151	.299	.233	-.036	-.037	-.033	.016	.061	-.059	-.136	Mo
Ag	-.074	-.249	.363	-.014	-.139	-.212	-.129	.390	.366	-.381	-.366	Ag
Cd	-.079	.084	.087	.380	-.104	-.004	.058	-.171	-.089	-.030	.016	Cd
In	-.048	-.009	-.161	-.051	.063	-.054	-.036	-.206	-.177	.193	.108	In
Sn	.048	.105	-.314	-.330	-.068	.119	.194	-.091	-.302	.269	.125	Sn
Sb	-.004	.027	-.089	.414	.292	.466	.485	-.199	-.068	.298	.483	Sb
Te	.094	.033	-.040	.098	.667	.051	.021	-.079	.157	.237	.245	Te
Cs	.063	.085	.092	.234	.767	.183	.090	.026	.048	.502	.433	Cs
Ba	.008	-.021	.129	.182	.755	-.044	-.071	.026	.305	.341	.252	Ba
La	.066	-.022	.231	-.019	.356	-.228	-.124	.166	.203	.121	-.091	La
Ce	.055	-.032	.241	.092	.327	-.195	-.041	.243	.222	.054	-.028	Ce
Nd	.052	-.021	.197	.034	.323	-.192	-.043	.181	.143	.101	-.052	Nd
Sm	.097	.083	.107	.078	.414	-.117	.036	.069	.117	.187	.073	Sm
Eu	.093	.110	.078	.183	.570	-.128	.047	.000	.202	.239	.205	Eu
Gd	.075	-.032	.252	.062	.393	-.175	-.095	.173	.122	.146	-.037	Gd
Dy	.080	.048	.186	-.000	.473	-.130	-.043	.077	.141	.301	.020	Dy
Ho	.090	.058	.130	-.012	.431	-.091	.007	.014	.085	.322	.037	Ho
Er	.099	.044	.145	-.111	.473	-.160	-.081	.067	.169	.257	-.033	Er
Tm	.055	.069	.085	.054	.471	-.023	.033	-.076	.094	.197	.110	Tm
Yb	.119	.097	.159	.125	.538	-.023	-.006	-.042	.159	.396	.150	Yb
Lu	.166	.271	-.123	.231	.529	.273	.249	-.313	-.012	.476	.491	Lu
W	.098	.272	-.188	.481	.523	.496	.439	-.372	-.208	.372	.757	W
Pt	.346	.362	-.418	.029	.285	.321	.419	-.374	-.072	.352	.506	Pt
Au	.015	-.034	.309	.256	.242	.038	.035	.291	.061	.096	.092	Au
Tl	-.027	-.089	.239	.129	-.049	-.067	-.084	.081	-.006	-.154	-.110	Tl
Pb	-.043	-.007	.187	.242	.288	.059	.043	.141	-.139	.120	.071	Pb
Bi	.040	-.013	.056	.403	.290	.329	.115	-.107	-.080	.180	.413	Bi

Correlation Coefficients (2)

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
Li	.171	.172	-.017	-.008	-.033	-.044	-.059	-.068	.140	.177	-.013	Li
Be	.369	.111	-.145	.031	-.046	.012	-.232	-.237	.260	.282	-.122	Be
Na	-.300	-.041	.053	.231	.106	.119	.384	.421	-.096	-.101	.241	Na
Mg	.532	.304	-.017	.289	.384	.408	.006	.023	.440	.444	.220	Mg
Al	.066	.131	.313	.907	.244	-.035	-.130	-.117	.262	.288	-.081	Al
P	.416	.183	.103	-.031	-.009	-.036	-.199	-.233	.235	.263	-.009	P
S	.556	.246	.163	-.044	.123	.064	-.080	-.091	.410	.404	.228	S
K	-.557	-.173	.105	.090	-.105	-.146	.455	.470	-.287	-.302	.180	K
Ca	-.132	-.061	.025	.281	.051	-.049	.273	.377	.150	.315	.557	Ca
Sc	.414	.250	.152	.360	.202	.015	-.378	-.371	.448	.479	-.111	Sc
Ti	.737	.346	-.076	.310	.170	.029	-.340	-.347	.617	.639	-.087	Ti
V	*	.414	-.119	.053	.415	.381	-.248	-.259	.805	.803	.261	V
Cr	.414	*	-.003	.149	.271	.266	-.183	-.201	.402	.377	.050	Cr
Mn	-.119	-.003	*	.392	.341	.096	-.196	-.201	-.048	-.041	.026	Mn
Fe	.053	.149	.392	*	.349	.043	-.056	-.041	.339	.337	.019	Fe
Co	.415	.271	.341	.349	*	.861	-.182	-.208	.374	.461	.232	Co
Ni	.381	.268	.096	.043	.861	*	-.129	-.166	.224	.309	.163	Ni
Cu	-.248	-.183	-.196	-.056	-.182	-.129	*	.904	-.167	-.105	.303	Cu
Zn	-.259	-.201	-.201	-.041	-.208	-.166	.904	*	-.179	-.074	.401	Zn
Ga	.805	.402	-.048	.339	.374	.224	-.167	-.179	*	.827	.400	Ga
Ge	.803	.377	-.041	.337	.461	.309	-.105	.074	.827	*	.396	Ge
As	.261	.050	.026	.019	.232	.163	.303	.401	.400	.396	*	As
Se	.678	.354	-.088	.125	.335	.247	-.170	-.182	.562	.583	.206	Se
Rb	.474	.244	-.026	.064	.018	-.108	-.211	-.249	.428	.424	-.010	Rb
Sr	-.096	.004	.281	.572	.207	.040	.163	.228	.198	.302	.411	Sr
Y	-.197	.048	.279	.453	.004	-.177	-.010	-.017	-.010	.011	-.076	Y
Zr	.266	.213	.221	.777	.284	.016	-.149	-.127	.397	.436	-.011	Zr
Nb	.031	.147	.204	.650	.150	-.041	-.134	-.131	.201	.256	-.067	Nb
Mo	.116	.087	.007	.024	.454	.450	-.058	-.066	.078	.143	.343	Mo
Ag	-.251	-.182	-.172	-.063	-.144	-.079	.872	.870	-.143	-.090	.430	Ag
Cd	.318	.233	-.171	-.050	.604	.844	-.081	-.128	.127	.210	.131	Cd
In	.105	.006	.100	.071	.339	.273	-.166	-.213	.041	.136	-.159	In
Sn	-.090	-.001	.022	-.127	-.181	-.221	-.177	-.224	-.142	-.094	-.319	Sn
Sb	.560	.261	.211	.248	.430	.262	-.139	-.163	.464	.518	.340	Sb
Te	.020	.077	.345	.704	.144	-.072	-.099	-.062	.185	.203	-.031	Te
Cs	.085	.159	.325	.776	.254	-.033	-.197	-.217	.257	.290	-.166	Cs
Ba	.033	.112	.435	.886	.281	.015	-.110	-.101	.279	.297	-.026	Ba
La	-.201	.028	.145	.389	.042	-.123	.108	-.153	-.082	.045	-.042	La
Ce	-.083	.088	.113	.381	.073	-.080	.252	.327	-.006	.119	.051	Ce
Nd	-.116	.160	.119	.352	.049	-.096	.178	.229	-.032	.080	.001	Nd
Sm	-.018	.285	.143	.440	.069	-.106	.112	.151	.066	.148	-.003	Sm
Eu	.098	.371	.173	.627	.140	-.040	.120	.168	.231	.284	.047	Eu
Gd	-.167	.084	.160	.432	.036	-.132	.137	.174	-.044	.040	-.053	Gd
Dy	-.156	.101	.215	.523	.035	-.168	.102	.121	.038	.087	-.011	Dy
Ho	-.112	.101	.216	.468	.032	-.159	.095	.079	.061	.102	-.003	Ho
Er	-.219	.007	.259	.498	.040	-.170	.026	.024	-.012	.066	-.056	Er
Tm	-.069	.032	.295	.507	.081	-.094	-.063	-.079	.071	.056	.035	Tm
Yb	-.040	.117	.365	.638	.172	-.046	-.117	-.108	.163	.226	-.088	Yb
Lu	.272	.200	.237	.518	.124	-.050	-.241	-.258	.276	.376	-.140	Lu
W	.569	.438	.090	.416	.276	.088	-.269	-.287	.479	.534	-.019	W
Pt	.462	.237	.164	.211	.193	.070	-.230	-.243	.348	.470	.026	Pt
Au	.042	.210	.276	.379	.222	.024	-.091	-.091	.198	.066	.104	Au
Tl	-.018	-.020	.024	.006	.004	-.026	-.045	-.064	.008	-.114	.203	Tl
Pb	.017	.098	.136	.330	.434	.294	-.237	-.261	.059	.010	-.068	Pb
Bi	.310	.127	.054	.250	.312	.209	-.157	-.175	.275	.354	.015	Bi

Correlation Coefficients (3)

	Se	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	In	Sn	
Li	.020	.142	.033	.098	.062	.028	-.069	-.074	-.079	-.048	.048	Li
Be	.254	.211	-.165	.024	.185	.055	-.151	-.249	.084	-.009	.105	Be
Na	-.277	-.426	.447	.162	-.049	.039	.299	.363	.087	-.161	-.314	Na
Mg	.407	.042	.156	-.049	.321	.156	.233	-.014	.380	-.051	-.330	Mg
Al	.189	.161	.312	.414	.885	.675	-.036	-.139	-.104	.063	-.068	Al
P	.499	.612	-.291	-.141	.235	.101	-.037	-.212	-.004	-.054	.119	P
S	.540	.690	-.222	-.068	.188	-.006	-.033	-.129	.058	-.036	.194	S
K	-.353	-.122	.359	.040	-.138	-.089	.016	.390	-.171	-.206	-.091	K
Ca	-.204	-.205	.851	.112	.010	.119	.061	.366	-.089	-.177	-.302	Ca
Sc	.411	.420	.053	.248	.372	.468	-.059	-.381	-.030	.193	.269	Sc
Ti	.715	.710	-.154	-.051	.579	.335	-.136	-.366	.016	.108	.125	Ti
V	.678	.474	-.096	-.197	.266	.031	.116	-.251	.318	.105	-.090	V
Cr	.354	.244	.004	.048	.213	.147	.087	-.182	.233	.006	-.001	Cr
Mn	-.088	-.026	.281	.279	.221	.204	.007	-.172	-.171	.100	.022	Mn
Fe	.125	.064	.572	.453	.777	.650	.024	-.063	-.050	.071	-.127	Fe
Co	.335	.018	.207	.004	.284	.150	.454	-.144	.604	.339	-.181	Co
Ni	.247	-.108	.040	-.177	.016	-.041	.450	-.079	.844	.273	-.221	Ni
Cu	-.170	-.211	.163	-.010	-.149	-.134	-.058	.872	-.081	-.166	-.177	Cu
Zn	-.182	-.249	.228	-.017	-.127	-.131	-.066	.870	-.128	-.213	-.224	Zn
Ga	.562	.428	.198	-.010	.397	.201	.078	-.143	.127	.041	-.142	Ga
Ge	.583	.424	.302	.011	.436	.256	.143	-.090	.210	.136	-.094	Ge
As	.206	-.010	.411	-.076	-.011	-.067	.343	.430	.131	-.159	-.319	As
Se	*	.672	-.154	-.183	.449	.114	.235	-.124	.265	.206	.153	Se
Rb	.672	*	-.196	-.114	.358	.127	-.125	-.257	-.077	.114	.388	Rb
Sr	-.154	-.196	*	.280	.162	.221	.152	.242	-.019	-.101	-.286	Sr
Y	-.183	-.114	.280	*	.193	.484	.137	-.014	-.131	.183	.205	Y
Zr	.449	.358	.162	.193	*	.609	-.008	-.153	-.045	.107	-.012	Zr
Nb	.114	.127	.221	.484	.609	*	.052	-.127	-.077	.153	.005	Nb
Mo	.235	-.125	.152	.137	-.008	.052	*	.086	.417	.284	-.037	Mo
Ag	-.124	-.257	.242	-.014	-.153	-.127	.086	*	-.021	-.117	-.165	Ag
Cd	.265	-.077	-.019	-.131	-.045	-.077	.417	-.021	*	.180	-.140	Cd
In	.206	.114	-.101	.183	.107	.153	.284	-.117	.180	*	.565	In
Sn	.153	.388	-.286	.205	-.012	.005	-.037	-.165	-.140	.565	*	Sn
Sb	.609	.418	.030	-.066	.444	.173	.305	-.096	.157	.136	-.031	Sb
Te	.129	.057	.455	.263	.507	.394	-.058	-.095	-.126	.005	-.046	Te
Cs	.223	.305	.273	.500	.657	.827	.028	-.244	-.135	.193	.106	Cs
Ba	.095	.031	.660	.360	.611	.467	-.023	-.109	-.060	.016	-.126	Ba
La	-.234	-.148	.307	.798	.164	.409	.104	-.012	-.098	.085	.067	La
Ce	-.121	-.076	.338	.521	.212	.252	-.018	.070	-.095	.000	-.043	Ce
Nd	-.158	-.094	.245	.678	.192	.340	.037	.027	-.071	.036	.029	Nd
Sm	-.082	-.029	.261	.699	.280	.385	-.017	-.020	-.070	.012	.033	Sm
Eu	.106	.050	.417	.521	.480	.406	-.090	.018	.013	.015	-.027	Eu
Gd	-.170	-.099	.271	.819	.228	.414	.056	.030	-.111	.085	.078	Gd
Dy	-.070	-.049	.316	.928	.305	.512	.122	.108	-.097	.170	.217	Dy
Ho	-.039	-.019	.238	.933	.269	.510	.102	.086	-.085	.215	.259	Ho
Er	-.143	-.079	.320	.937	.265	.516	.161	.020	-.132	.232	.261	Er
Tm	.022	.018	.336	.766	.293	.406	.300	-.078	-.039	.185	.184	Tm
Yb	-.005	-.029	.421	.837	.358	.582	.146	-.116	-.069	.211	.145	Yb
Lu	.236	.249	.201	.676	.438	.518	.048	-.260	.016	.251	.229	Lu
W	.710	.552	-.099	.123	.707	.399	.142	-.279	.081	.303	.177	W
Pt	.322	.451	.043	.037	.339	.179	-.036	-.230	.045	.077	.054	Pt
Au	.275	.211	.251	.088	.254	.105	.176	-.078	-.122	.096	.076	Au
Tl	.063	-.078	.076	-.029	-.020	-.077	.546	-.054	-.027	.037	.008	Tl
Pb	.225	.107	.015	-.010	.310	.097	.157	-.251	.367	.069	.036	Pb
Bi	.492	.247	.025	.063	.353	.190	.294	-.131	.185	.301	.144	Bi

Correlation Coefficients (4)

	Sb	Te	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	
Li	-.004	.094	.063	.008	.066	.055	.052	.097	.093	.075	.080	Li
Be	.027	.033	.085	-.021	-.022	-.032	-.021	.083	.110	-.032	.048	Be
Na	-.089	-.040	.092	.129	.231	.241	.197	.107	.078	.252	.186	Na
Mg	.414	.098	.234	.182	-.019	.092	.034	.078	.183	.062	-.000	Mg
Al	.292	.667	.767	.755	.356	.327	.323	.414	.570	.393	.473	Al
P	.466	.051	.183	-.044	-.228	-.195	-.192	-.117	-.128	-.175	-.130	P
S	.485	.021	.090	-.071	-.124	-.041	-.043	.036	.047	-.095	-.043	S
K	-.199	-.079	.026	.026	.166	.243	.181	.069	.000	.173	.077	K
Ca	-.068	.157	.048	.305	.203	.222	.143	.117	.202	.122	.141	Ca
Sc	.298	.237	.502	.341	.121	.054	.101	.187	.239	.146	.301	Sc
Ti	.483	.245	.433	.252	-.091	-.028	-.052	.073	.205	-.037	.020	Ti
V	.560	.020	.085	.033	-.201	-.083	-.116	-.018	.098	-.167	-.156	V
Cr	.261	.077	.159	.112	.028	.088	.160	.285	.371	.084	.101	Cr
Mn	.211	.345	.325	.435	.145	.113	.119	.143	.173	.160	.215	Mn
Fe	.248	.704	.776	.886	.389	.381	.352	.440	.627	.432	.523	Fe
Co	.430	.144	.254	.281	.042	.073	.049	.069	.140	.036	.035	Co
Ni	.262	-.072	-.033	.015	-.123	-.080	-.096	-.106	-.040	-.132	-.168	Ni
Cu	-.139	-.099	-.197	-.110	.108	.252	.178	.112	.120	.137	.102	Cu
Zn	-.163	-.062	-.217	-.101	.153	.327	.229	.151	.168	.174	.121	Zn
Ga	.464	.185	.257	.279	-.082	-.006	-.032	.066	.231	-.044	.038	Ga
Ge	.518	.203	.290	.297	.045	.119	.080	.148	.284	.040	.087	Ge
As	.340	-.031	-.166	-.026	-.042	.051	.001	-.003	.047	-.053	-.011	As
Se	.609	.129	.223	.095	-.234	-.121	-.158	-.082	.106	-.170	-.070	Se
Rb	.418	.057	.305	.031	-.148	-.076	-.094	-.029	.050	-.099	-.049	Rb
Sr	.030	.455	.273	.660	.307	.338	.245	.261	.417	.271	.316	Sr
Y	-.066	.263	.500	.360	.798	.521	.678	.699	.521	.819	.928	Y
Zr	.444	.507	.657	.611	.164	.212	.192	.280	.480	.228	.305	Zr
Nb	.173	.394	.827	.467	.409	.252	.340	.385	.406	.414	.512	Nb
Mo	.305	-.058	.028	-.023	.104	-.018	.037	-.017	-.090	.056	.122	Mo
Ag	-.096	-.095	-.244	-.109	-.012	.070	.027	-.020	.018	.030	.108	Ag
Cd	.157	-.126	-.135	-.060	-.098	-.095	-.071	-.070	.013	-.111	-.097	Cd
In	.136	.005	.193	.016	.085	.000	.036	.012	.015	.085	.170	In
Sn	-.031	-.046	.106	-.126	.067	-.043	.029	.033	-.027	.078	.217	Sn
Sb	*	.200	.275	.198	-.139	-.064	-.084	-.005	.108	-.072	.036	Sb
Te	.200	*	.476	.827	.234	.317	.248	.339	.588	.279	.309	Te
Cs	.275	.476	*	.603	.458	.324	.364	.432	.437	.477	.550	Cs
Ba	.198	.827	.603	*	.269	.301	.237	.324	.600	.309	.400	Ba
La	-.139	.234	.458	.269	*	.871	.934	.889	.649	.948	.808	La
Ce	-.064	.317	.324	.301	.871	*	.950	.895	.785	.859	.596	Ce
Nd	-.084	.248	.364	.237	.934	.950	*	.959	.774	.932	.726	Nd
Sm	-.005	.339	.432	.324	.889	.895	.959	*	.828	.915	.767	Sm
Eu	.108	.588	.437	.600	.649	.785	.774	.828	*	.700	.622	Eu
Gd	-.072	.279	.477	.309	.948	.859	.932	.915	.700	*	.859	Gd
Dy	.036	.309	.550	.400	.808	.596	.726	.767	.622	.859	*	Dy
Ho	.025	.269	.542	.338	.780	.537	.691	.727	.583	.827	.965	Ho
Er	-.028	.325	.547	.390	.833	.571	.698	.709	.555	.833	.946	Er
Tm	.040	.383	.483	.458	.632	.412	.494	.558	.457	.660	.771	Tm
Yb	.036	.458	.674	.596	.679	.443	.539	.597	.536	.710	.830	Yb
Lu	.171	.374	.630	.463	.526	.312	.393	.492	.436	.539	.667	Lu
W	.553	.205	.520	.244	.052	.051	.076	.184	.284	.120	.193	W
Pt	.429	.272	.233	.259	.005	.049	.055	.159	.260	-.018	.066	Pt
Au	.372	.181	.413	.306	.030	.063	.025	.041	.126	.085	.132	Au
Tl	.040	.001	-.088	-.024	-.064	-.060	-.058	-.083	-.081	-.045	-.054	Tl
Pb	.215	.145	.257	.245	-.020	-.017	-.044	-.014	.034	-.007	.014	Pb
Bi	.437	.256	.348	.234	.040	.030	.019	.025	.117	.107	.128	Bi

Correlation Coefficients (5)

	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	W	Pt	Au	Tl	Pb	Bi	
Li	.090	.099	.055	.119	.166	.098	.346	.015	-.027	-.043	.040	Li
Be	.058	.044	.069	.097	.271	.272	.362	-.034	-.089	-.007	-.013	Be
Na	.130	.145	.085	.159	-.123	-.188	-.418	.309	.239	.187	.056	Na
Mg	-.012	-.111	.054	.125	.231	.481	.029	.256	.129	.242	.403	Mg
Al	.431	.473	.471	.538	.529	.523	.285	.242	-.049	.288	.290	Al
P	-.091	-.160	-.023	-.023	.273	.496	.321	.038	-.067	.059	.329	P
S	.007	-.081	.033	-.006	.249	.439	.419	.035	-.084	.043	.115	S
K	.014	.067	-.076	-.042	-.313	-.372	-.374	.291	.081	.141	-.107	K
Ca	.085	.169	.094	.159	-.012	-.208	-.072	.061	-.006	-.139	-.080	Ca
Sc	.322	.257	.197	.396	.476	.372	.352	.096	-.154	.120	.180	Sc
Ti	.037	-.033	.110	.150	.491	.757	.506	.092	-.110	.071	.413	Ti
V	-.112	-.219	-.069	-.040	.272	.569	.462	.042	-.018	.017	.310	V
Cr	.101	.007	.032	.117	.200	.438	.237	.210	-.020	.098	.127	Cr
Mn	.216	.259	.295	.365	.237	.090	.164	.276	.024	.136	.054	Mn
Fe	.468	.498	.507	.638	.518	.416	.211	.379	.006	.330	.250	Fe
Co	.032	.040	.081	.172	.124	.276	.193	.222	.004	.434	.312	Co
Ni	-.159	-.170	-.094	-.046	-.050	.088	.070	.024	-.026	.294	.209	Ni
Cu	.095	.026	-.063	-.117	-.241	-.269	-.230	-.091	-.045	-.237	-.157	Cu
Zn	.079	.024	-.079	-.108	-.258	-.287	-.243	-.091	-.064	-.261	-.175	Zn
Ga	.061	-.012	.071	.163	.276	.479	.348	.198	.008	.059	.275	Ga
Ge	.102	.066	.056	.226	.376	.534	.470	.066	-.114	.010	.354	Ge
As	-.003	-.056	.035	-.088	-.140	-.019	.026	.104	.203	-.068	.015	As
Se	-.039	-.143	.022	-.005	.236	.710	.322	.275	.063	.225	.492	Se
Rb	-.019	-.079	.018	-.029	.249	.552	.451	.211	-.078	.107	.247	Rb
Sr	.238	.320	.336	.421	.201	-.099	.043	.251	.076	.015	.025	Sr
Y	.933	.937	.766	.837	.676	.123	.037	.088	-.029	-.010	.063	Y
Zr	.269	.265	.293	.358	.438	.707	.339	.254	-.020	.310	.353	Zr
Nb	.510	.516	.406	.582	.518	.399	.179	.105	-.077	.097	.190	Nb
Mo	.102	.161	.300	.146	.048	.142	-.036	.176	.546	.157	.294	Mo
Ag	.086	.020	-.078	-.116	-.260	-.279	-.230	-.078	-.054	-.251	-.131	Ag
Cd	-.085	-.132	-.039	-.069	.016	.081	.045	-.122	-.027	.367	.185	Cd
In	.215	.232	.185	.211	.251	.303	.077	.096	.037	.069	.301	In
Sn	.259	.261	.184	.145	.229	.177	.054	.076	.008	.036	.144	Sn
Sb	.025	-.028	.040	.036	.171	.553	.429	.372	.040	.215	.437	Sb
Te	.269	.325	.383	.458	.374	.205	.272	.181	.001	.145	.256	Te
Cs	.542	.547	.483	.674	.630	.520	.233	.413	-.088	.257	.348	Cs
Ba	.338	.390	.458	.596	.463	.244	.259	.306	-.024	.245	.234	Ba
La	.780	.833	.632	.679	.526	.052	.005	.030	-.064	-.020	.040	La
Ce	.537	.571	.412	.443	.312	.051	.049	.063	-.060	-.017	.030	Ce
Nd	.691	.698	.494	.539	.393	.076	.055	.025	-.058	-.044	.019	Nd
Sm	.727	.709	.558	.597	.492	.184	.159	.041	-.083	-.014	.025	Sm
Eu	.583	.555	.457	.536	.436	.284	.260	.126	-.081	.034	.117	Eu
Gd	.827	.833	.660	.710	.539	.120	-.018	.085	-.045	-.007	.107	Gd
Dy	.965	.946	.771	.830	.667	.193	.066	.132	-.054	.014	.128	Dy
Ho	*	.937	.753	.827	.690	.218	.097	.109	-.057	-.005	.120	Ho
Er	.937	*	.796	.846	.675	.143	.077	.088	-.031	.011	.127	Er
Tm	.753	.796	*	.782	.698	.256	.106	.129	.337	.070	.172	Tm
Yb	.827	.846	.782	*	.766	.290	.084	.168	-.037	.077	.301	Yb
Lu	.690	.675	.698	.766	*	.555	.302	.075	-.107	.058	.361	Lu
W	.218	.143	.256	.290	.555	*	.354	.306	.110	.254	.569	W
Pt	.097	.077	.106	.084	.302	.354	*	-.046	-.086	-.042	.032	Pt
Au	.109	.088	.129	.168	.075	.306	-.046	*	.167	.372	.312	Au
Tl	-.057	-.031	.337	-.037	-.107	.110	-.086	.167	*	.095	.082	Tl
Pb	-.005	.011	.070	.077	.058	.254	-.042	.372	.095	*	.213	Pb
Bi	.120	.127	.172	.301	.361	.569	.032	.312	.082	.213	*	Bi

表5—3 主成分分析結果

Eigenvalues and eigenvectors of principal axes (1)

No	E. VAL.	% E. V.	% Sum	Li	Be	Na	Mg	Al	P	S
1	13.397	24.36	24.36	.037	.043	.021	.075	.210	.028	.045
2	9.267	16.85	41.21	-.031	-.111	.158	-.117	-.030	-.200	-.189
3	4.902	8.91	50.12	-.043	-.117	.278	.243	.030	-.080	-.038
4	3.447	6.27	56.39	.116	.115	-.092	.011	-.094	.103	.224
5	3.238	5.89	62.28	.012	.038	.023	.084	-.232	-.048	.041
6	2.433	4.42	66.70	-.099	-.175	.124	.008	-.018	.216	.152
7	1.990	3.62	70.32	.075	.016	-.106	-.198	-.114	-.059	.003
8	1.655	3.01	73.32	-.318	-.134	-.170	-.089	.139	-.031	-.132
9	1.570	2.85	76.18	.107	.256	.180	.299	.080	-.091	-.271
10	1.385	2.52	78.70	.269	.130	.200	-.009	-.122	-.192	-.095
11	1.266	2.30	81.00	-.315	-.241	-.126	-.162	-.042	-.235	-.264
12	1.246	2.27	83.27	-.419	-.326	.072	.100	-.079	.233	.056
13	.958	1.74	85.01	-.087	.079	-.030	-.208	.151	-.141	.014
14	.883	1.61	86.61	.245	-.098	.072	.053	.043	-.091	-.149
15	.853	1.55	88.16	-.128	-.093	-.018	.027	-.053	-.097	-.019
16	.748	1.36	89.52	.254	-.328	.046	-.111	-.022	.257	-.019
17	.653	1.19	90.71	-.043	-.063	.208	.226	-.073	.002	.192
18	.613	1.11	91.82	-.156	.195	-.113	.056	.124	.082	.079
19	.511	.93	92.75	-.363	.328	.061	.137	-.104	.126	-.100
20	.457	.83	93.58	.021	.390	-.108	-.076	-.045	.075	.139
21	.442	.80	94.39	.124	-.086	-.219	-.276	.004	-.057	-.000
22	.352	.64	95.03	.016	.105	-.053	-.214	-.089	-.010	-.232
23	.343	.62	95.65	-.222	.246	.160	-.168	.198	.029	-.053
24	.286	.52	96.17	-.141	.233	-.008	-.216	-.016	.442	-.059
25	.263	.48	96.65	.105	-.033	.077	-.011	.083	.054	.165
26	.207	.38	97.03	.087	.030	-.085	-.024	.142	-.030	.090
27	.192	.35	97.38	-.189	-.024	-.089	.155	-.060	-.471	.285
28	.166	.30	97.68	.043	.117	-.106	-.026	-.217	.012	-.041
29	.154	.28	97.96	.123	-.112	-.046	-.123	-.077	.186	.194
30	.146	.26	98.22	.051	-.066	.017	.282	-.002	.248	-.365
31	.124	.23	98.45	.026	.065	-.057	-.094	-.022	-.082	-.249
32	.111	.20	98.65	.030	.033	-.045	.075	-.080	-.003	-.109
33	.103	.19	98.84	.008	-.099	.253	-.167	-.097	.118	-.158
34	.080	.15	98.98	.041	-.053	-.029	-.126	-.188	.056	-.141
35	.077	.14	99.12	-.068	.051	.059	-.175	-.188	-.138	-.071
36	.068	.12	99.25	-.025	-.043	.276	-.150	.023	-.030	.106
37	.060	.11	99.36	-.054	-.037	-.212	.148	-.258	-.011	.137
38	.056	.10	99.46	-.036	.036	.095	.031	.154	-.083	-.041
39	.042	.08	99.53	.079	-.082	-.185	-.088	.216	-.078	.093
40	.040	.07	99.61	.004	-.035	-.046	.094	.130	.070	.082
41	.036	.07	99.67	.015	.003	.146	-.155	-.061	.017	.035
42	.032	.06	99.73	.035	.001	-.158	.061	.004	.002	-.188
43	.029	.05	99.78	.067	-.104	-.231	.180	.037	.030	-.137
44	.023	.04	99.82	-.017	-.048	.210	-.153	-.020	-.001	.007
45	.019	.04	99.86	-.076	-.010	-.086	-.070	.145	.009	-.044
46	.016	.03	99.89	-.039	.049	.331	-.134	-.034	-.068	.108
47	.014	.02	99.91	.043	.020	-.203	.112	-.040	.085	-.065
48	.011	.02	99.93	.015	-.019	.007	-.042	.123	.008	-.025
49	.009	.02	99.95	-.016	-.008	-.051	.061	-.147	.025	-.029
50	.007	.01	99.96	-.001	-.047	.005	-.015	.299	.033	-.025
51	.006	.01	99.97	.041	.050	.009	.012	-.126	-.035	-.016
52	.006	.01	99.98	.046	-.064	-.010	.092	.192	.050	-.137
53	.004	.01	99.99	-.032	.004	.000	.036	-.346	-.002	-.052
54	.002	.00	100.00	-.032	-.054	-.045	.016	-.234	.007	.008
55	.002	.00	100.00	.019	.006	-.003	.032	.113	-.032	-.013

## Eigenvalues and eigenvectors of principal axes (2)

No	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1	-.024	.040	.137	.115	.056	.080	.094	.220	.084	.003	-.036	-.031
2	.184	.115	-.133	-.253	-.262	-.116	.013	.004	-.116	-.110	.158	.171
3	.171	.246	-.100	-.076	.084	.054	.014	.117	.234	.227	.173	.191
4	-.024	.101	-.000	.127	.175	.073	-.198	-.121	-.191	-.169	.270	.294
5	-.108	-.149	-.037	-.078	.121	.108	-.116	-.227	.188	.287	-.016	-.036
6	.230	-.093	-.053	.010	-.114	-.098	.023	-.043	-.141	-.205	.185	.158
7	-.142	.301	.121	-.046	.049	-.154	.096	-.041	-.026	-.067	-.082	-.074
8	-.179	-.019	.031	.087	-.040	-.191	-.131	.079	.104	.145	.241	.208
9	-.152	-.024	-.059	.100	.065	-.028	-.429	.034	-.254	-.150	.003	.004
10	.261	.160	.268	-.033	.001	.111	-.145	.005	.036	.035	-.006	-.014
11	-.052	.162	.077	.109	.050	.125	-.256	.011	-.056	-.131	-.128	-.073
12	.019	.097	.183	.084	.060	.020	.056	-.060	-.017	-.029	-.151	-.118
13	.062	-.011	.158	-.026	-.075	.059	-.163	.088	.047	-.003	.012	-.001
14	-.058	-.103	-.042	-.053	.041	.082	.243	.033	.102	.025	.012	.010
15	-.165	-.168	.055	-.042	.015	.641	.125	.040	-.060	-.008	.094	.029
16	.150	.150	-.005	.026	-.171	.422	-.190	-.061	-.089	.057	-.014	-.043
17	.120	-.153	.275	.063	.120	-.070	.231	.081	.060	.096	.161	.113
18	.037	.309	.503	-.010	-.079	.192	.170	.041	.015	.051	-.069	-.040
19	.034	.012	.058	.039	-.019	-.064	-.102	-.007	-.115	.071	.040	.008
20	-.037	.038	.128	-.135	-.121	.037	.134	-.075	-.008	.087	-.104	.024
21	.023	-.140	-.245	.143	.052	-.033	-.088	.048	.229	.190	.148	.005
22	-.108	.127	.361	.145	-.072	.051	.293	-.051	.160	-.003	.094	.142
23	.364	-.120	-.000	-.084	-.080	.073	.061	.075	.028	.086	-.052	-.109
24	-.019	-.008	-.026	-.024	.063	.181	-.067	.063	.084	-.070	.167	.071
25	-.066	.007	.030	-.020	-.009	.042	-.128	.033	.034	-.030	-.089	.039
26	-.119	.169	.082	.164	.057	.066	-.135	.071	.140	.228	.138	.040
27	-.084	.018	-.198	-.098	.003	.038	.080	-.070	.041	-.101	.079	.028
28	.047	.101	-.126	-.096	-.053	-.011	.033	-.100	.017	-.037	.226	-.141
29	-.220	.034	.007	-.027	.038	-.255	.035	.113	-.125	-.008	.014	-.090
30	-.130	.085	-.185	.135	.035	-.065	.152	-.089	.125	.081	-.173	-.086
31	.107	-.096	-.040	-.051	.196	.012	.268	-.054	-.095	-.107	.256	-.307
32	-.057	-.212	-.038	.063	.007	.093	.085	-.005	-.152	.131	-.099	.011
33	-.164	-.049	-.159	-.135	-.031	.013	.072	-.118	-.152	.063	.198	.140
34	.042	-.202	-.087	-.164	.068	-.112	-.103	.099	-.095	-.066	.019	-.115
35	.051	-.132	-.076	.103	.159	-.001	.117	-.026	-.097	.030	-.383	.378
36	-.183	.091	.084	-.083	-.092	-.037	.103	.033	-.164	.030	-.107	-.071
37	-.085	.045	.087	-.179	-.263	-.004	-.103	-.071	.008	.084	.091	-.114
38	-.166	.017	.167	.011	-.001	.018	.081	-.005	-.208	.012	.302	-.263
39	.239	-.001	-.052	.134	.103	.036	.104	.086	-.422	.108	-.141	-.036
40	-.176	.116	.042	-.383	.127	.047	.061	-.088	-.068	-.131	-.096	.042
41	-.026	.031	-.076	-.103	.178	-.042	.032	.025	.031	-.088	-.005	.220
42	-.095	.164	.059	-.127	-.241	.004	.108	.027	-.130	.108	-.020	.310
43	.226	-.053	.034	.168	.083	-.079	.111	.092	.022	-.229	.151	.049
44	.041	.096	-.047	-.019	.042	-.142	-.072	.087	.152	-.049	-.106	-.058
45	.191	.059	.060	-.198	.565	.017	-.054	-.382	-.094	.187	.008	.095
46	-.102	.074	-.154	.241	.102	.044	-.010	-.079	.140	-.119	-.019	-.164
47	.205	.005	.106	-.183	.030	-.001	-.062	.104	.230	-.207	-.203	.099
48	-.079	-.090	-.046	-.272	.069	.005	.051	.495	-.076	.161	-.025	-.026
49	-.107	.037	.002	-.152	.248	.109	.031	.434	-.050	-.076	.068	.080
50	.022	.195	.037	-.211	.156	-.031	-.012	-.091	.149	-.178	.103	-.140
51	.104	.403	-.072	.261	.090	-.049	.144	.144	-.160	.102	.059	.056
52	-.074	-.020	.053	-.164	-.058	-.127	-.043	-.162	-.112	.318	-.045	.051
53	-.003	.155	.026	-.130	.185	.039	-.075	.212	.002	.035	-.035	-.119
54	.144	.089	.017	-.025	.028	-.069	-.016	.023	-.159	.217	-.010	-.232
55	-.051	.145	.018	-.066	-.031	.039	.037	-.101	.166	-.322	-.062	.055

## Eigenvalues and eigenvectors of principal axes (3)

No	Ga	Ge	As	Se	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd
1	.101	.122	.003	.069	.060	.112	.204	.182	.188	.034	-.046	-.006
2	-.193	-.185	-.007	-.252	-.210	.106	.145	-.113	-.007	-.020	.144	-.092
3	.143	.159	.303	.068	-.100	.254	-.107	.048	-.026	.191	.205	.178
4	.152	.191	.194	.088	.157	-.017	-.022	-.033	-.068	-.169	.227	-.114
5	-.012	.029	.044	.061	-.072	-.167	.120	-.203	-.112	.299	-.014	.327
6	-.085	-.116	.082	.182	.225	-.110	.037	.044	-.001	.160	.197	-.179
7	.142	.162	.267	-.040	-.031	.264	.129	-.152	.004	.195	.064	-.100
8	-.074	.045	-.095	.062	-.078	-.085	-.019	.135	.177	-.063	.299	.177
9	.085	.018	-.102	.016	-.181	-.064	.028	.092	.136	.068	.017	-.019
10	.130	.158	-.101	-.005	.134	.092	.020	-.075	.056	-.199	.003	.005
11	.131	.112	.015	.111	.071	.086	-.126	.010	-.056	.071	-.154	-.149
12	.105	.060	.080	-.081	-.020	-.010	.088	-.124	.181	-.060	-.157	-.063
13	.048	-.037	.157	.027	.110	-.133	.027	.218	.322	.157	.041	.062
14	-.031	.033	-.033	-.151	-.183	-.153	-.015	.102	.259	.093	.011	-.324
15	.097	-.133	-.035	.046	-.148	-.049	.107	-.075	-.071	-.097	.182	-.010
16	-.219	-.025	-.135	-.036	.154	.116	-.048	-.042	.229	.197	.027	.196
17	.092	.035	-.179	-.062	.073	.013	-.087	-.042	.062	-.095	-.032	-.042
18	-.078	.029	.078	-.109	.067	.134	-.015	.143	.003	-.144	-.037	.027
19	-.224	-.074	-.236	.058	.074	.193	-.050	-.215	.045	.153	.023	.142
20	-.090	-.080	.264	.220	-.065	-.051	-.105	-.006	.353	.114	.005	.023
21	.225	-.052	-.107	.073	.260	-.076	-.001	-.113	-.015	.058	.053	-.059
22	-.304	.041	-.100	.240	-.078	.061	-.102	.086	-.162	.009	.096	-.091
23	.207	.134	-.108	-.022	.100	-.110	.055	.232	-.264	.107	-.030	.008
24	.186	.200	-.072	-.302	-.272	-.065	-.021	-.189	.019	.099	.066	-.204
25	-.132	.110	-.219	.142	-.034	.057	.041	.181	-.249	.457	.024	-.217
26	-.160	.021	-.113	-.357	-.073	.019	-.152	.059	-.056	-.138	-.049	-.018
27	-.026	.203	-.198	.017	.002	-.021	-.005	-.117	.118	.198	.015	-.135
28	.016	.088	-.341	.143	.178	.150	.032	-.065	.122	-.138	-.077	-.037
29	.138	-.053	-.207	-.194	-.083	.157	.159	.165	.101	.146	.116	.232
30	.043	.098	-.092	.198	.093	.033	.109	.031	.020	-.047	.256	-.106
31	.145	.006	-.057	-.004	.076	.071	-.003	-.016	.126	.134	.173	.112
32	.142	-.130	.134	-.091	.027	.108	-.234	.119	.073	.173	.172	-.028
33	.035	.291	.047	.168	-.076	-.171	-.112	.182	.138	-.102	-.377	.126
34	-.084	.072	.213	-.015	-.056	.089	-.291	.053	-.211	-.036	-.015	.108
35	-.101	.215	-.068	-.314	.267	-.022	-.062	.046	.178	-.003	.121	.136
36	.310	-.134	-.193	.024	-.045	.074	-.354	-.069	-.126	-.058	.194	.142
37	.181	.021	-.122	.032	-.140	.047	-.151	.371	.160	-.083	.024	-.015
38	-.197	.161	.165	-.219	.266	-.075	.211	-.017	-.068	.056	.027	.119
39	-.075	.219	-.071	.275	-.336	-.052	.042	-.106	-.053	-.146	.174	.206
40	-.136	.274	-.139	-.034	.145	-.104	-.255	.119	-.147	.046	.062	.001
41	.008	.024	-.084	.164	.115	.038	.292	-.058	.069	-.030	-.225	.078
42	.298	-.111	-.095	-.038	.158	-.093	.274	.104	-.189	.083	-.097	.081
43	-.060	.120	-.036	-.087	-.048	.056	-.170	.048	-.010	.180	-.244	.165
44	-.035	.065	-.099	.128	-.076	-.135	.095	.013	.088	-.026	.153	-.063
45	-.020	-.312	.081	-.017	-.059	.189	.042	.217	.035	.019	-.051	-.133
46	-.087	-.146	-.033	.042	.086	-.006	-.075	.169	.062	-.113	.106	.001
47	.023	.036	-.089	-.028	-.043	-.143	.017	-.111	.071	-.087	.184	.087
48	-.057	.044	-.052	.111	.129	.120	-.111	-.260	.182	.032	-.053	-.206
49	-.095	-.210	.047	.130	.140	.010	.026	.126	-.040	-.068	-.085	.075
50	.026	-.081	-.007	.062	-.002	-.243	-.104	-.147	.056	.043	.031	.109
51	.096	-.235	-.055	.003	-.047	-.391	-.261	-.124	.016	.256	-.153	-.050
52	.034	-.017	.065	-.018	.227	-.094	-.142	-.170	.043	-.066	.060	-.151
53	-.113	-.097	.053	-.064	.065	-.234	.119	.152	-.106	-.072	.132	-.038
54	-.108	.204	.030	-.080	-.057	-.292	.089	.107	-.012	.021	.149	-.117
55	.058	-.048	-.065	-.058	.081	-.192	.006	-.053	.033	.022	.022	.279

Eigenvalues and eigenvectors of principal axes (4)

No	In	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	I.a	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd
1	.059	.031	.085	.161	.219	.188	.192	.166	.181	.204	.208	.204
2	-.054	-.029	-.196	-.005	-.033	.002	.179	.152	.160	.124	.065	.168
3	-.067	-.255	.139	.041	-.024	.102	-.055	.028	-.028	-.043	.040	-.051
4	-.168	-.045	.025	-.068	-.115	-.134	.065	.162	.140	.151	.137	.074
5	.216	.108	.008	-.254	-.138	-.270	.149	.083	.148	.117	-.022	.139
6	.128	.273	.168	-.100	.086	-.121	-.044	-.074	-.065	-.096	-.145	.004
7	.132	.097	.012	.011	-.070	.053	-.078	-.236	-.200	-.182	-.176	-.125
8	.302	.076	-.018	.043	.053	.048	-.062	-.089	-.088	-.101	-.015	-.056
9	-.122	-.164	-.177	-.072	.045	-.052	-.034	-.131	-.105	-.085	-.081	-.011
10	.183	.249	-.134	-.209	.147	-.061	-.010	-.061	-.058	-.077	-.085	-.022
11	.233	.173	-.049	.048	-.060	.026	.067	.194	.149	.104	.177	.044
12	-.263	-.257	.042	-.253	.122	-.119	.084	-.038	.027	.005	-.176	.070
13	-.095	-.041	.017	-.243	.123	-.144	-.001	-.084	.005	.021	-.048	-.049
14	.239	-.145	.220	-.135	.155	-.163	.028	.022	.063	.019	-.069	.028
15	-.054	.043	.002	.054	-.112	.102	-.211	-.227	-.122	.009	.170	-.089
16	-.087	.031	-.116	.101	.077	.033	-.011	-.063	-.006	-.003	.027	-.041
17	.187	.143	-.346	.004	.053	.080	-.044	.094	.013	-.024	.017	-.017
18	.198	.081	-.240	-.276	.009	-.124	.029	-.012	-.007	.020	-.015	-.043
19	.007	-.015	.119	-.031	.186	.073	.021	.043	.010	.009	.027	-.031
20	-.066	.080	-.120	.265	.094	-.084	-.011	.056	.061	.041	.111	-.032
21	-.103	-.287	-.323	.006	.221	.034	.062	.001	-.020	-.044	-.127	.055
22	-.223	-.154	-.170	-.295	-.088	-.032	.036	.062	.017	.008	-.042	-.006
23	-.165	.056	-.001	-.105	-.166	.054	-.067	-.082	.009	-.025	.024	-.004
24	.139	.010	-.068	.129	.051	-.017	.040	.038	.040	.084	-.140	-.052
25	.057	-.037	.055	.103	-.108	.101	.114	.088	-.004	-.032	-.155	-.001
26	-.259	.345	.354	-.067	.061	-.061	.017	.009	-.050	.042	-.110	.050
27	-.339	.222	-.067	.017	.164	.004	.091	-.064	.016	-.022	-.032	-.113
28	.145	-.262	.391	-.059	-.035	.046	-.094	-.034	-.041	-.002	.122	.064
29	-.104	.088	-.126	-.287	-.131	.109	-.038	.021	.099	-.051	.273	-.062
30	-.184	.303	-.138	.134	-.018	-.095	-.021	.003	.019	.005	-.115	.152
31	-.123	.087	.129	.051	.017	.008	.080	.046	.051	.039	-.032	-.030
32	.061	.106	.050	-.344	.024	.191	.004	.118	-.002	.085	.016	.048
33	-.104	.151	.024	-.018	-.071	.104	.146	.099	-.006	-.262	.041	-.068
34	-.138	.154	.038	.018	.341	.099	-.038	-.109	-.007	.190	-.058	.107
35	-.025	-.094	.068	.197	-.193	-.039	-.064	-.050	-.005	-.062	-.073	.180
36	.001	-.054	.021	.183	.144	-.341	.161	.024	-.043	.051	-.052	-.030
37	.006	-.026	-.069	.117	-.288	.030	-.046	-.058	.109	.178	-.377	.183
38	.052	-.055	-.088	.146	-.115	.006	.069	-.134	.092	.098	-.202	.162
39	.077	-.031	.089	-.084	.092	.024	.022	.063	.148	.022	-.251	-.014
40	.136	-.178	-.117	-.098	.240	.033	-.073	-.177	.060	.035	.125	.076
41	-.011	.069	-.058	-.002	.101	.168	-.059	-.153	.006	.370	-.217	-.110
42	-.035	.038	.166	.055	.181	-.219	.088	.021	.032	.025	.007	-.137
43	.012	-.028	-.101	.120	-.131	-.386	-.086	-.094	.056	.170	.084	-.368
44	-.049	.064	.068	-.625	-.086	-.234	-.296	-.212	.019	.342	.265	.125
45	-.037	.028	-.045	.084	.002	-.069	-.016	.048	-.089	-.034	-.019	.008
46	.099	-.052	.054	.054	-.130	.009	.300	-.018	.090	.108	-.112	-.395
47	-.047	.037	.084	-.028	-.143	.171	.498	-.166	.031	-.128	.052	-.124
48	-.072	.041	.016	-.082	-.295	-.166	-.115	.257	.006	-.066	-.094	-.063
49	.052	-.014	-.018	-.023	-.055	-.084	.266	-.106	-.275	.142	-.142	.157
50	-.019	.055	-.032	.035	-.127	-.045	.036	.004	.043	-.214	.047	.180
51	.020	.034	.007	-.011	-.071	.244	-.040	-.183	.050	.037	.031	.202
52	-.024	-.002	.019	-.105	-.136	.266	.035	-.133	.115	.394	-.018	-.360
53	-.029	-.033	.009	.082	.168	.025	-.255	.156	.474	-.226	-.099	-.284
54	-.011	-.047	-.071	.053	.057	-.015	.153	.243	-.555	.145	.222	-.145
55	-.022	-.010	.026	-.032	-.018	.166	-.302	.517	-.267	.187	-.260	-.057

Eigenvalues and eigenvectors of principal axes (5)

No	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	W	Pt	Au	Tl	Pb	Bi
1	.220	.215	.214	.199	.230	.218	.151	.090	.078	-.008	.051	.099
2	.138	.122	.145	.079	.073	-.042	-.207	-.152	-.039	.005	-.069	-.123
3	-.067	-.091	-.096	-.054	-.048	-.117	-.006	-.058	.127	.090	.095	.077
4	.035	.043	-.017	-.071	-.080	.004	.017	.135	-.154	-.135	-.274	-.100
5	.107	.132	.105	.096	.039	.058	.018	-.052	-.094	.081	.011	.068
6	.077	.086	.056	.098	.005	.008	.176	-.154	.268	.207	.063	.219
7	.073	.099	.140	.207	.153	.124	-.114	-.120	-.096	.151	-.263	-.054
8	.044	.059	.035	-.080	.019	.047	.021	-.065	-.277	-.333	-.083	.100
9	.024	.018	.001	.099	.078	.127	.160	-.210	-.071	.226	-.073	.145
10	.041	.049	.032	-.231	.057	.006	-.049	-.107	.232	-.365	.116	.019
11	-.090	-.117	-.076	-.062	-.133	-.165	.053	-.122	.102	.231	-.101	.086
12	.027	.041	.005	-.062	.087	.087	-.045	-.275	-.059	-.198	-.084	-.013
13	.066	.074	.050	.027	-.156	-.194	-.015	.149	-.069	.195	.234	-.520
14	-.049	-.031	-.027	-.205	-.066	-.124	.117	.182	.072	.003	.436	.046
15	.128	.154	-.008	.046	.075	-.000	.041	-.123	.217	-.016	-.107	.196
16	-.050	-.070	-.023	-.014	.015	.052	.016	.167	-.285	.052	-.099	.147
17	-.125	-.092	-.138	.102	.051	.054	-.030	-.093	-.270	.347	-.141	-.238
18	-.083	-.073	-.016	.078	-.025	.164	.307	-.087	.012	-.028	-.065	-.131
19	-.001	-.038	-.049	.010	-.026	.042	-.110	.321	.331	-.023	-.298	-.169
20	-.056	-.064	-.042	-.091	.065	-.164	-.097	-.429	.024	-.023	-.167	.121
21	-.050	-.027	.011	.190	.090	-.021	-.121	-.100	.293	.006	-.165	.026
22	.015	-.021	-.034	.023	.050	.085	.208	.060	.013	.104	.117	.160
23	.096	.032	.123	-.064	.052	-.162	-.081	.034	-.220	-.003	.331	.230
24	-.067	-.041	.033	-.140	.094	-.029	-.047	.066	.016	.109	.335	.050
25	-.032	-.153	.024	-.069	.041	.106	.059	-.289	-.012	-.261	-.050	-.408
26	.052	-.089	.027	.227	-.071	-.050	-.144	-.246	.067	.133	-.116	.039
27	-.073	-.040	.066	-.155	.177	-.042	.058	.170	-.088	-.023	.132	.146
28	.057	.000	.050	.057	.229	-.271	.080	-.229	-.220	.116	.103	-.088
29	.013	.029	-.029	-.282	.008	-.168	.094	-.082	.231	.084	-.044	.046
30	.097	.103	.047	-.048	-.054	-.309	-.133	.038	-.039	.022	.044	-.174
31	-.061	-.083	.021	-.038	-.427	.431	-.046	-.190	-.076	-.027	.044	-.017
32	-.010	-.281	-.154	.325	.268	-.138	-.211	.048	-.099	-.261	.123	.078
33	-.162	.026	.133	.155	.095	.045	-.080	.053	.145	-.055	-.032	-.123
34	.037	.223	-.216	-.201	.242	.057	.269	-.057	-.092	.055	.121	-.170
35	.157	-.073	-.010	-.060	.062	.092	.116	-.075	.086	.073	.045	-.036
36	.002	-.039	.193	.186	-.048	-.155	.278	.053	-.030	-.092	-.018	-.010
37	.074	.027	-.084	.049	-.029	.130	-.024	.140	.175	.038	-.038	.038
38	-.274	.021	-.191	.087	.107	-.273	.150	-.004	.092	-.110	.008	.027
39	-.070	-.018	-.024	-.061	.151	-.050	-.134	-.024	.038	.166	.009	-.048
40	.094	.216	-.038	.102	-.212	.014	-.346	-.067	.045	.050	.061	.105
41	.269	-.203	-.210	.207	-.299	-.195	.129	-.000	-.050	-.112	-.044	.082
42	-.060	-.004	-.409	-.087	.161	.168	-.096	-.009	-.051	.074	.030	-.012
43	.143	.041	.131	.105	.139	-.099	-.040	-.038	.114	-.131	-.030	-.068
44	-.430	-.127	-.044	.156	.171	.221	-.126	.048	.069	-.040	-.005	-.031
45	-.171	.184	-.019	.068	.141	-.061	.087	.063	-.003	-.059	.070	.017
46	.114	.244	-.261	-.101	.152	.049	-.268	-.020	-.009	.087	-.011	.045
47	-.285	.111	-.079	.229	-.070	-.112	.171	-.038	.024	-.017	-.094	-.015
48	.062	.276	-.254	.082	-.022	.042	.029	.020	-.045	-.085	.023	.077
49	-.085	-.211	.323	-.255	.077	-.024	-.206	.035	-.032	.105	-.031	.065
50	.408	-.397	-.205	-.061	.263	.092	.051	.087	.086	.040	-.051	-.084
51	.001	.253	-.034	-.038	-.049	-.024	.049	.006	-.060	-.111	.045	-.047
52	.034	-.135	.274	.125	.107	.103	.113	-.048	.049	.081	.018	.050
53	.018	-.132	.173	.138	.044	-.017	.064	.020	-.045	-.038	-.008	.010
54	.195	-.062	-.127	.104	-.015	-.022	.050	.034	.044	-.014	.028	-.000
55	-.171	.182	.128	-.046	.056	-.018	.029	-.032	.040	.032	-.102	-.010

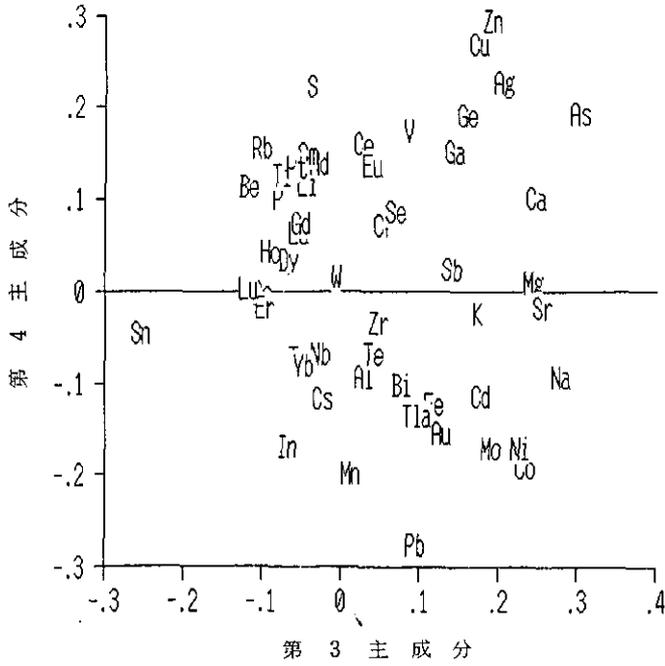
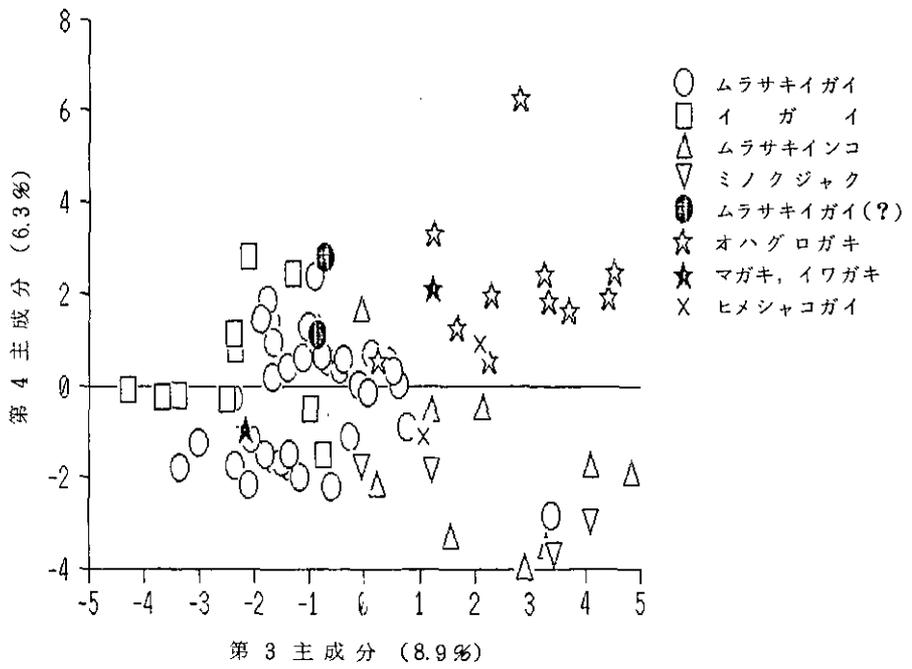


図 5-1

## 6. 二枚貝に含まれる脂肪族炭化水素

篠原 亮太\*・門上 希和夫\*・森田 昌敏\*\*

### 1. まえがき

脂肪族炭化水素、特に n-アルカン、は、石油の主要成分であり、海上輸送に伴ない、或は、陸地における漏出により、海を汚染し、魚貝類にも蓄積される。また一方で、これらの物質は“天然由来”の物質でもあり、生物体内で合成され、その一部は蓄積される。このため、二枚貝中に残存する n-アルカンは、人為汚染と天然由来の両者を含んでいる。

本研究では C<sub>13</sub> から C<sub>32</sub> までの n-アルカンの分析を行っているが、一般的に、炭素数が奇数のアルカンと偶数のアルカンの比が、1 に近ければ石油由来であり、奇数炭素数のアルカン濃度が高ければ、天然（生物）由来と考えられている。

分離のよいキャピラリカラムガスクロマトグラフィーを用いて、混入するイソ-アルカン等を分離して定量することとした。

### 2. 分析方法

分析値を集積する過程で、二種類の分析法を試みる結果となった。分析法(1)と分析法(2)である。分析法(2)は、内部標準を分析の第一ステップで添加したこと、またガスクロマトグラフの分離のカラムをキャピラリカラムに変えてより分離を確実としたことにより、より正しい分析法と評価することが出来る。しかし、一部のデータは分析法(1)で得られており、その再試験が困難であったので、両方の分析法を記述し、得られたデータも棄却することなしに保存することとした。

#### 2.1 分析法(1)

##### 【前処理法】

試料を 300 ml の丸底フラスコに入れ、これに 1 N の KOH-EtOH 水溶液を 100 ml 加える。これを 4 時間加熱還流する。冷却した後、500 ml の分液漏斗に移し、精製水 200 ml を加え、ヘキサン 100 ml、50 ml で振とう抽出する。ヘキサン層を集め、無水硫酸ナトリウムを乗せたシリカゲルカラム（ワコーゲル C-200：内径 1 cm、長さ 10 cm）に通す。ヘキサン溶出液を KD 濃縮器で 1 ml 以下に濃縮する。これに内標準（C<sub>16</sub>D<sub>34</sub>：1 μg、C<sub>20</sub>D<sub>42</sub>：1 μg、C<sub>24</sub>D<sub>50</sub>：1.5 μg、C<sub>32</sub>D<sub>66</sub>：2 μg）を添加する。

---

\* 北九州市環境衛生研究所 〒804 北九州市戸畑王新池1-2  
1-2sinike, Tobata, Kitakyushu, 804 Japan

\*\* 国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16-2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba,  
Ibaraki 305 Japan

### 【SIM 測定条件】

(GC/MS/COM) JMS-DX 303, JMA-DA 5100

(GC) メガボアカラム, OV-17, 長さ: 25 m, 内径 0.53 mm, 膜厚: 5  $\mu$ m

カラム温度: 140~300°C, 20°C/min

キャリアーガス: He 12.2 ml/min 注入口温度: 280°C

エンリッチャー温度: 280°C 注入量: 2  $\mu$ l

(MS) イオン化電圧: 70 eV イオン化電流: 300  $\mu$ A

イオン源温度: 270°C 検出イオン: 85, 82

### 【検量線の作成】

n-パラフィン標準液: C<sub>13</sub>~C<sub>32</sub> まで各成分 0.2 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm の 3 種

内標準: 各標準液共 C<sub>16</sub>D<sub>34</sub>: 2 ppm, C<sub>20</sub>D<sub>42</sub>: 2 ppm, C<sub>24</sub>D<sub>50</sub>: 3 ppm, C<sub>32</sub>D<sub>66</sub>: 4 ppm

本法で得られる標準溶液のクロマトグラムを図 1 に示す。本法で得られた分析結果を表 1 に示す。この結果は、後述の分析法(2)の結果と直接比較することは出来ない。妨害成分を分析値に含んでいる可能性が少なくないからである。しかしながら、分析法(1)においても、有用な情報が得られていると思われるので、一応収録しておく。

### 2.2 分析法(2)

#### 【前処理法】

ホモジナイズした試料を精秤して乳鉢に入れ、内標準として C<sub>16</sub>D<sub>34</sub> 2  $\mu$ g, C<sub>20</sub>D<sub>42</sub> 2  $\mu$ g, C<sub>24</sub>D<sub>50</sub> 3  $\mu$ g, C<sub>32</sub>D<sub>66</sub> 4  $\mu$ g を含むアセトン標準液を 100  $\mu$ l 添加した。これに無水硫酸ナトリウム 100 ml とヘキサン 100 ml を加えて乳棒で良く混和した。ヘキサン層を別の容器に移し、残った無水硫酸ナトリウムにヘキサン 100 ml を加え、再度混和した。この操作をもう一度繰り返した後、ヘキサン層を合せ、これをシリカゲルカラム (ワコーゲル C-200, 内径 1 cm, 長さ 10 cm) に通した。ヘキサン溶出液を、KD 濃縮器で約 1 ml まで減圧濃縮した。

### 【SIM 測定条件】

(GC/MS/COM) JMS-DX 303, JMA-5100

(GC) HP-5890 J, スプリットレスモード

カラム: Ultra-2 (5%フェニルメチルシリコン), 0.32 mm×25 m

カラム温度: 60°C (1 min 保持) ~150°C (30°C/min) ~290°C (20°C/min)

注入温度: 280°C

(MS) イオン化電圧: 70 eV イオン化電流: 300  $\mu$ A

イオン源温度: 260°C 検出イオン: 85, 82

### 【検量線の作成】

C<sub>13</sub>~C<sub>32</sub> までの各成分が 0.2 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm の 3 段階のアセトン標準液に、内標準として C<sub>16</sub>D<sub>34</sub>, C<sub>20</sub>D<sub>42</sub>, C<sub>24</sub>D<sub>50</sub>, C<sub>32</sub>D<sub>66</sub> をそれぞれ 2 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm となるように添加

し、検量線用標準液を作成した。この3段階の検量線用標準液を各1 ml 採り、試料を除いた全操作を行って得られた濃縮液を用いて検量線を作成した。

#### 【定量方法】

$C_{13} \sim C_{17}$  は  $C_{16}D_{34}$  を、 $C_{18} \sim C_{21}$  は  $C_{20}D_{42}$  を、 $C_{22} \sim C_{28}$  は  $C_{24}D_{50}$  を、 $C_{29} \sim C_{32}$  は  $C_{32}D_{66}$  をそれぞれ内標準とする内標準法で定量した。

### 3. 分析結果

図1に分析法(1)で得られる標準物質のクロマトグラムを、図2に分析法(2)で得られる標準物質のクロマトグラムをそれぞれ示す。明らかに分析法(2)のクロマトグラムはピークが鋭く、共存物質の影響を受けにくいことがわかる。分析に用いられているクリンアップ法では、側鎖アルカン類が分離されておらず、またGC-MSの検出系においても、十分な選択性がないため、ガスクロマトグラフでの分離が重要である。このため、分析法(2)が良い分析値を与える方法であるといえる。

最初に採用した分析法(1)では、従って誤差をかなり含むと考えられるが、試料を使い尽くして再試験が出来ないということもあり、一応の分析結果として記載しておく価値を認め、表1に示す。

分析法(2)を用いて分析した実試料のクロマトグラムを図3～図6に示す。また分析結果を表2に示す。なお分析に使用した試料については、表3、4に記述しておく。

MASS CHROMATOGRAM Data File: FAL1016.SIM 22-OCT-87 11:38  
 Sample: ~~76~~ 76 ppm  
 Scan# 1 to 3598(3598) RT 0'00" to 11'59"(11'59") EI(Pos.) Lv 0.00  
 Mass: 85.0, 82.0

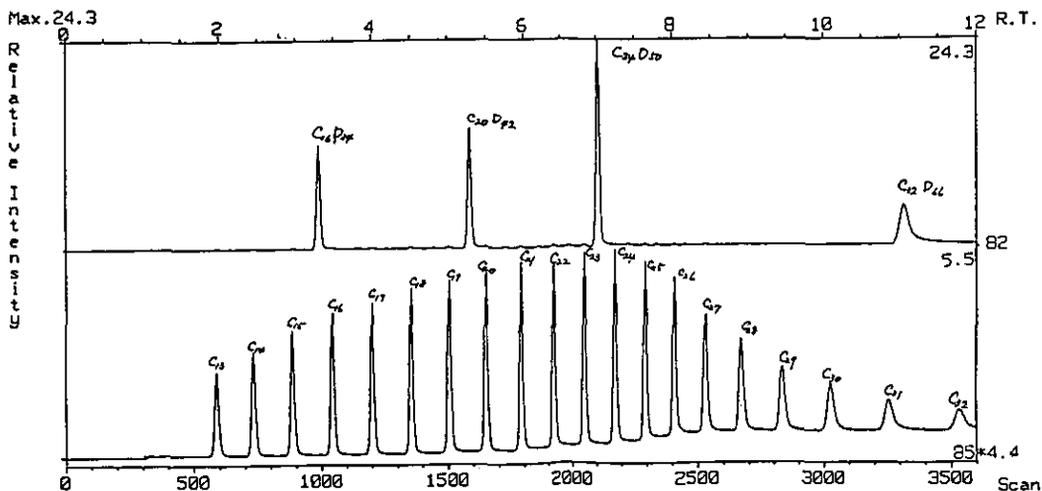


図1 分析法(1)を用いたn-アルカンのクロマトグラム

MASS CHROMATOGRAM Data File: [100,110]ALKAN007.SIM 7-JUN-88 15:01  
 Sample: ~~76~~ 76 ppm  
 Scan# 1 to 5398(5398) RT 0'00" to 17'59"(17'59") EI(Pos.) Lv 0.00  
 Mass: 85.0, 82.0

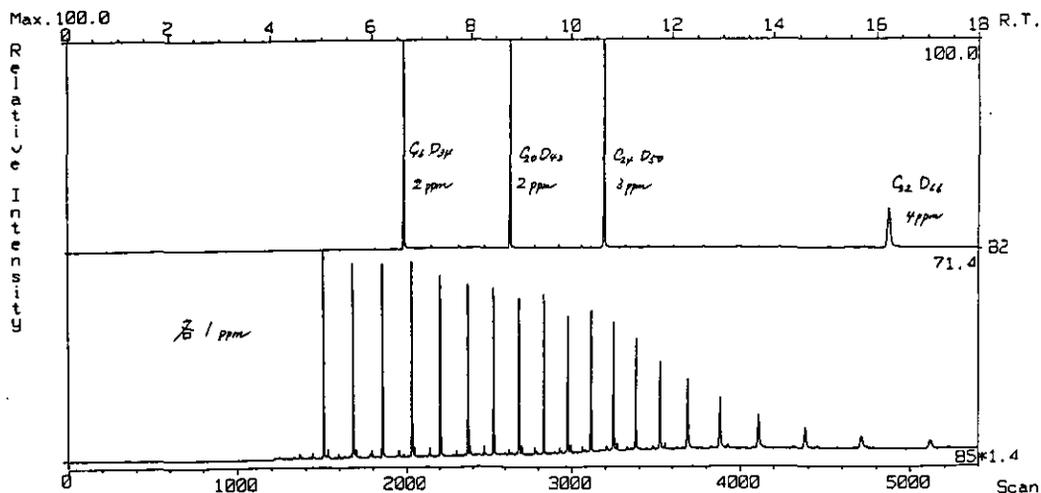


図2 分析法(2)を用いたn-アルカンのクロマトグラム

MASS CHROMATOGRAM Data File: ALKAN010.SIM 8-JUN-88 10.28  
Sample: /-2-/  
Scan# 1 to 5398(5398) RT 0'00" to 17'59"(17'59") EI(Pos.) Lv 0.00  
Mass: 85.0,82.0

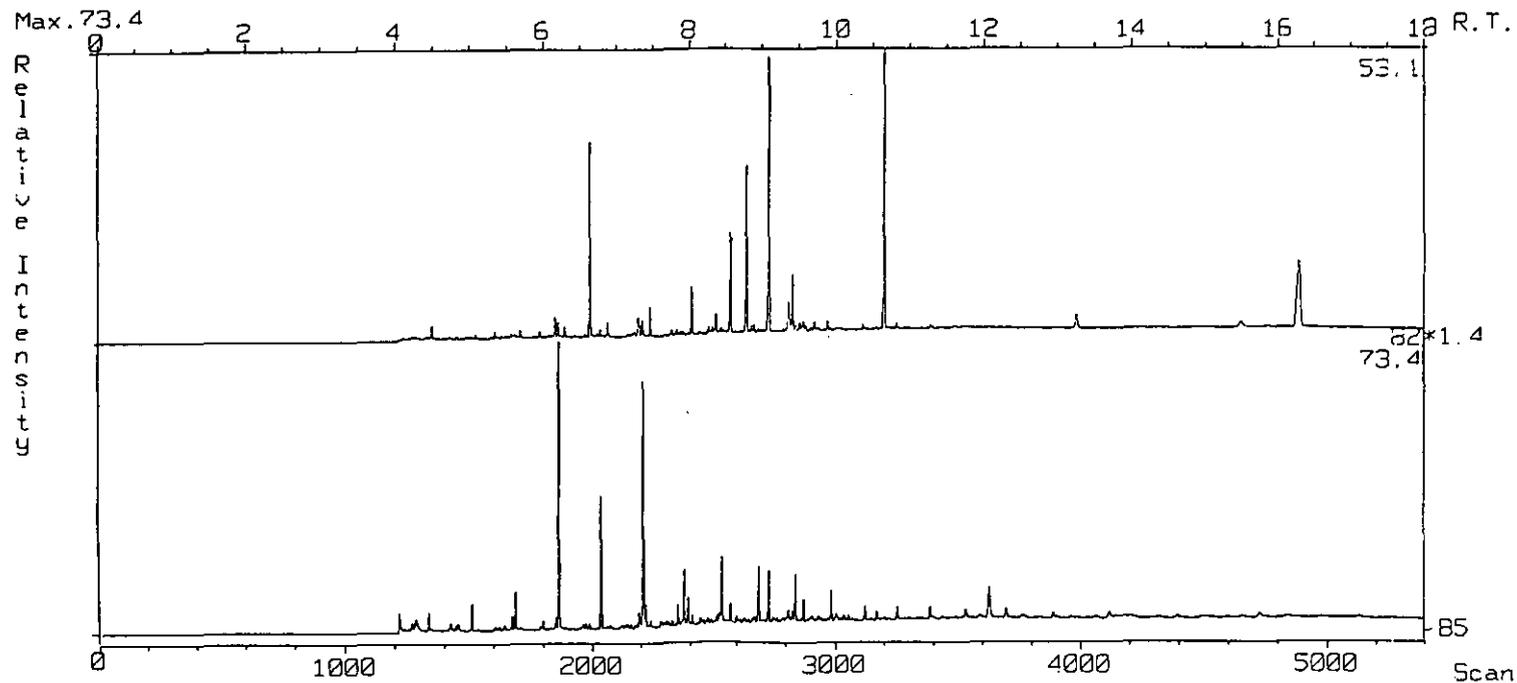


図3 二枚貝中のn-アルカンのクロマトグラム(1)

MASS CHROMATOGRAM Data File: ALKAN016.SIM 8-JUN-88 15:00  
Sample: 2-11-44  
Scan# 1 to 5398(5398) RT 0'00" to 17'59"(17'59") EI(Pos.) Lv 0.00  
Mass: 85.0, 82.0

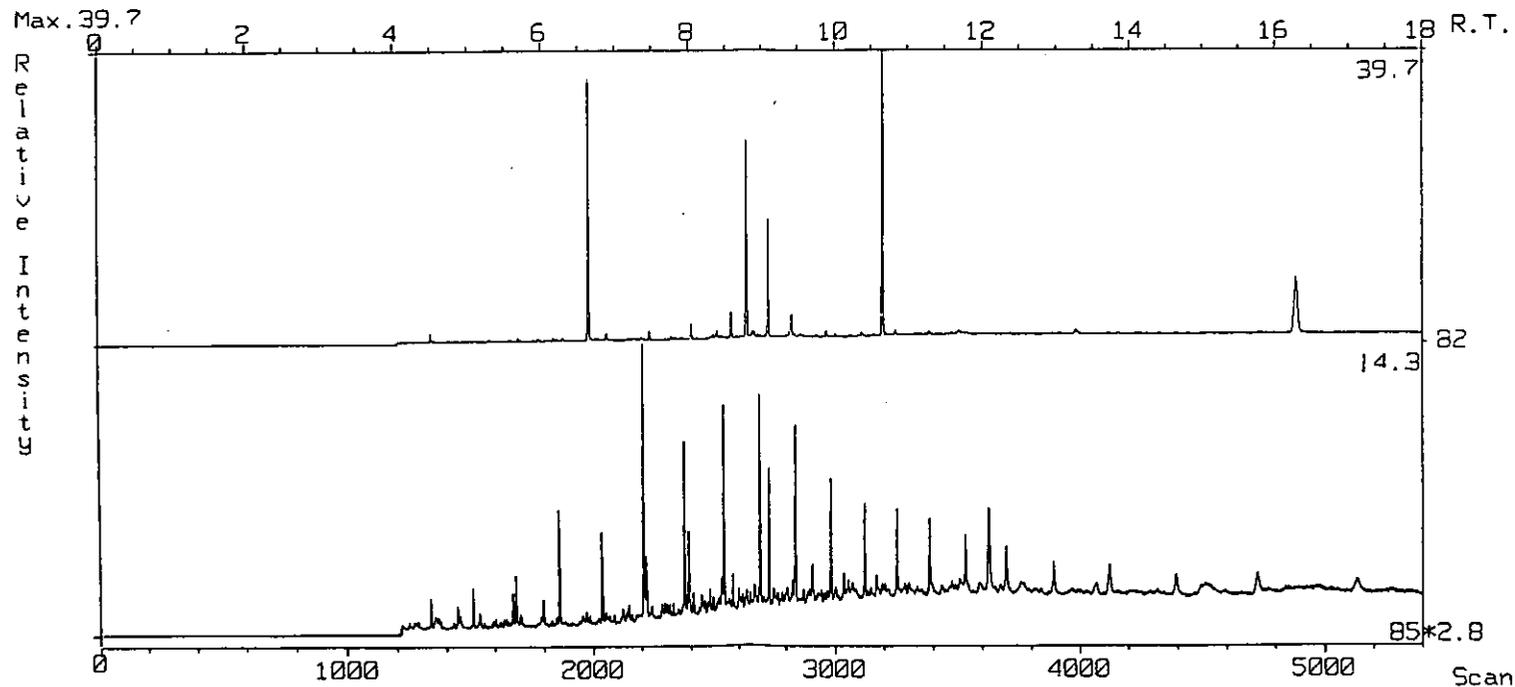


図4 二枚貝中のn-アルカンのクロマトグラム(2)

MASS CHROMATOGRAM Data File: ALKAN027.SIM

9-JUN-88 13:29

Sample: 2-//-

Scan# 1 to 5398(5398) RT 0'00" to 17'59"(17'59") EI(Pos.) Lv 0.00

Mass: 85.0, 82.0

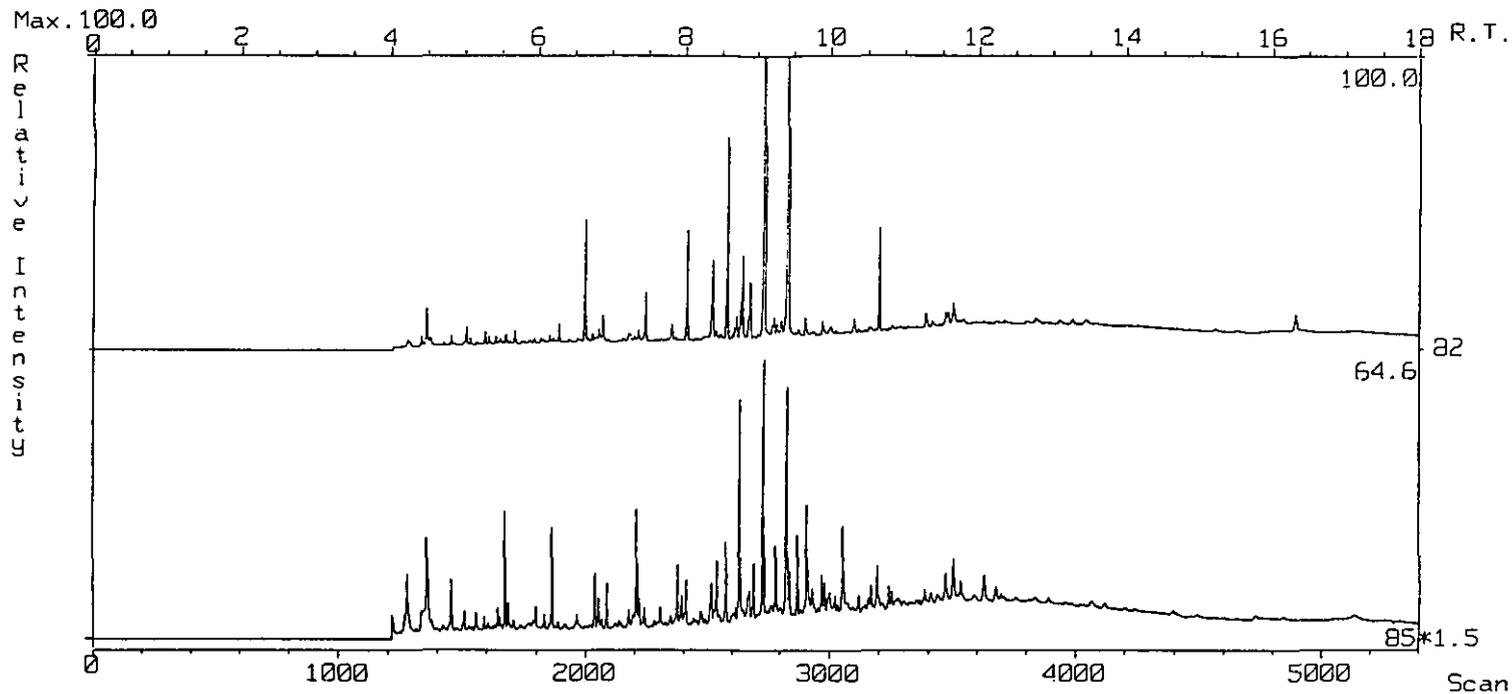


図5 二枚貝中のn-アルカンのクロマトグラム(3)

MASS CHROMATOGRAM Data File: ALKAN025.SIM

9-JUN-20 11:37

Sample: 4-1-1

Scan# 1 to 5398(5398) RT 0'00" to 17'59"(17'59") EI(Pos.) LV 0.00

Mass: 85.0, 82.0

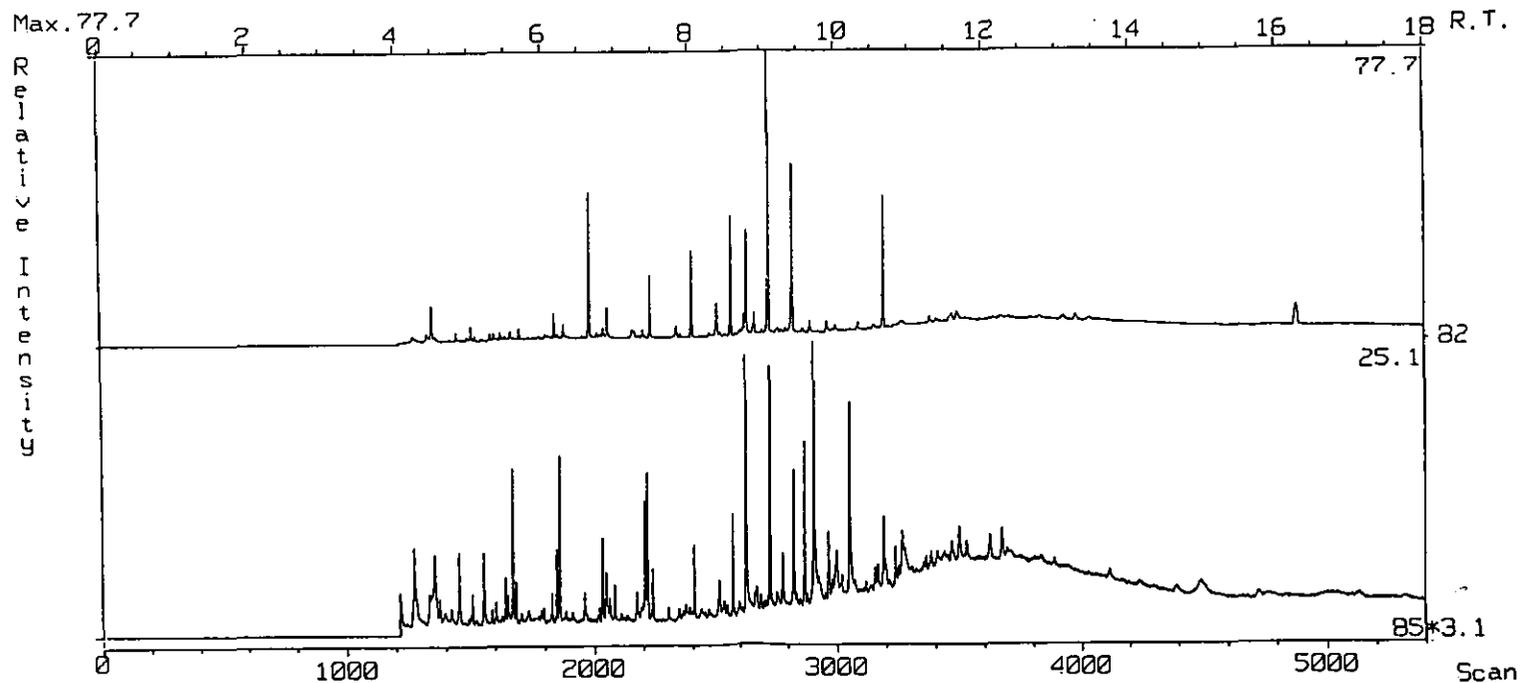


図6 二枚貝中のn-アルカンのクロマトグラム(4)

表1 二枚貝中のn-アルカン類 (分析法(1)による)

[定量結果]

単位は  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (wet) 分析法1

試料	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>31</sub>	C <sub>32</sub>	
1		7.5	23	18	68				3.5				6.8		6.3						
2-1	9.0	7.0	11	5.1	8.2	2.5	5.5	4.9	9.0	2.3		1.0	6.6	11	10	11					
2-2		7.1	4.4	3.5	4.9		2.3						3.3		12	14	20	26			
3	4.7	3.9	23	6.7	13					4.1	4.6	7.2	8.7	23	13	18	18	25			
4	2.9	5.4	15	8.7	11		2.3	0.87	1.3			2.7	4.3	18	6.6			16			
6	7.5	5.3	4.3	3.1	6.3	1.0	1.8	1.3	5.0		4.3	1.8	2.7	13	7.7						
8	6.1	4.7	12	5.9	7.2	5.1	2.9	3.0	4.7	3.4	3.2	2.1	8.4	12	9.3	15	24	29			
8-2				20	64							3.7	9.5	34	43	43	67				
9				6.4	4.2							0.85									
10			8.4	4.6	9.8	21			3.6		4.5	3.2	12	23	14	27					

表2 貝類中n-アルカン濃度

単位: ppb

試料	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>31</sub>	C <sub>32</sub>	$\Sigma$	奇/偶
1-16-1	40.2	41.1	136	40.0	68.4	19.6	43.0	20.8	6.80	24.1	ND	17.3	4.48	28.8	ND	21.4	118	109	160	231	1130	1.04
1-2-1	85.3	111	840	410	783	175	227	221	176	88.5	45.4	39.1	38.3	32.0	40.2	32.3	58.1	45.6	74.1	10.6	3530	2.03
2-10-1	98.2	119	724	312	892	433	501	555	568	462	443	377	581	173	176	135	246	288	302	328	7710	1.42
2-14-1	43.7	49.5	124	78.9	142	173	180	243	174	131	105	115	77.0	19.7	106	69.4	192	220	325	360	2930	1.01
2-9-3	42.0	406	147	98.4	150	202	197	260	118	96.9	63.5	43.4	44.1	16.5	5.07	31.7	69.4	89.3	87.0	38.7	2210	0.721
2-1-1	28.1	70.2	217	75.9	171	162	223	208	109	718	73.2	51.5	69.6	29.4	79.3	64.4	173	103	220	115	2960	0.850
1-3-1	129	145	864	513	1040	312	365	331	322	164	83.9	74.2	97.2	72.9	89.3	82.5	169	169	284	211	5520	1.66
2-11-4	18.7	20.7	41.9	37.3	110	83.9	96.5	116	97.1	61.2	45.3	45.5	41.5	42.9	41.6	43.9	53.7	67.3	76.9	76.2	1210	1.05
2-3-2	51.1	54.6	265	50.5	115	32.8	34.2	25.7	4.52	27.7	15.7	25.5	25.0	10.2	41.1	52.3	148	181	216	130	1510	1.56
1-8-1	110	187	1210	918	1190	289	298	295	250	144	60.4	55.1	81.0	75.1	58.5	80.5	113	93.9	128	33.0	5670	1.61
1-1-1	48.6	96.0	688	354	753	220	233	240	194	105	56.6	42.6	49.3	46.8	57.9	43.7	120	73.7	136	15.0	3570	1.89
1-7-1	76.4	130	647	549	807	189	213	233	196	100	32.6	35.2	38.3	44.6	50.3	36.7	100	65.4	102	29.2	3670	1.80
2-8-1	30.0	38.0	101	67.4	128	143	172	201	136	96.4	70.5	44.8	54.4	14.9	32.3	27.0	78.8	84.4	118	44.2	1680	1.21
1-12-1	126	95.2	412	261	357	171	177	219	124	92.6	62.5	115	179	112	135	124	161	168	195	165	3450	1.27
2-9-1	31.6	359	135	89.3	190	127	141	171	93.7	73.7	42.1	40.6	36.4	11.4	2.92	20.0	108	107	107	96.0	1980	0.807
2-6-1	36.8	166	181	107	165	167	182	245	161	128	130	97.8	82.7	21.5	53.7	77.2	217	197	335	302	3050	1.02
4-1-1	19.6	103	104	52.1	61.9	11.6	4.43	12.6	ND	13.0	4.63	8.59	18.5	26.6	ND	14.6	66.9	91.3	64.0	88.4	766	0.815
1-4-1	30.7	627	206	157	225	279	300	323	165	105	78.2	90.0	234	268	19.8	74.3	132	152	244	189	3900	0.721
2-11-3	33.1	239	193	115	234	216	197	234	55.0	37.4	20.2	19.7	19.8	31.2	9.67	30.3	87.1	106	103	174	2150	0.793

表3 試料対照表 (分析法(1)による)

試料番号	種 類	採 取 場 所	採取年月日
1	ムラサキイガイ	三 重 的 矢 湾	83.
2-1	ヒメシヤコガイ	屋 嘉 比 島	83.10.20
2-2	"	西 表 島	84. 2.17
3	ムラサキイガイ	佐 渡	84. 7.29
4	"	"	83. 9.11
6	"	北 海 道 留 萌	84. 7.24
8	ムラサキインコ	犬 吠 崎	84. 7.15
8-2	オハグログキ	"	84. 7.15
9	ア サ リ	東 京 湾 (大井)	83. 7.13
10	ムラサキインコ	五 島 奈 良 尾	83.10.20

表4 試料対照表 (分析法(2)による)

試料番号	種 類	採 集 地	採取年月日
1-16-1	オハグログキ	沖 縄 奥 武 島	87. 3. 4
1-2-1	"	沖 縄 座 間 味 島	86. 2.24
2-10-1	"	三 宅 島	86. 3.26
2-9-3	ムラサキイガイ	広 島 県 大 那 沙 美 島	86. 7.22
2-1-1	ミノクジャク	鹿 児 島 野 間 池 裏	85. 3.21
1-3-1	"	沖 縄 残 波 岬	86. 2.20
2-11-4	ムラサキイガイ	三 重 的 矢 湾	84.11.19
2-3-2	ムラサキインコ	五 島 列 島 中 通 島	83.10.20
1-8-1	オハグログキ	小 笠 原 宮 の 浜	84. 3.28
1-1-1	オハグログキ	沖 縄 糸 満 市	86. 2.28
1-7-1	オハグログキ	鹿 児 島 屋 久 島	85. 3.20
2-8-1	ムラサキインコ	隠 岐 島	86. 7.31
1-12-1	イ ワ ガ キ	浜 名 湖 先	85. 3.30
2-9-1	ムラサキイガイ	広 島 大 那 沙 美 島	86. 7.22
2-6-1	ムラサキインコ	対 馬 島	86. 7.31
4-1-1	ムラサキイガイ	北 海 道 鬼 鹿	84. 7.20
1-4-1	オハグログキ	沖 縄 津 堅 島	79. 9.20
2-11-3	ムラサキイガイ	三 重 的 矢 湾	84.11.19

## 7 二枚貝に含まれる多環系芳香族炭化水素

中川 友夫\*・森田 昌敏\*\*

### 1 まえがき

多環系芳香族炭化水素は、石油由来として原油の油漏れによる海洋汚染を惹き起すだけでなく、木材や石炭の燃焼過程で生成し、環境中に広く分布している。ムラサキガイ等の二枚貝に残留するベンゾ(a)ピレンの量は単にその発ガン性という観点だけでなく、広く人為起源の汚染の指標として用いられるものであることが指摘される。本調査では、前述の脂肪族炭化水素(n-アルカン)の分析と平行して3種の多環芳香族化合物を分析した。

### 2 分析方法

#### 2.1 試料溶液の調製

試料1~10 gを300 mlのナス型フラスコに取りエタノール100 ml、水酸化カリウム10 g、精製水20 mlを加え、還流冷却器をつけて水浴上で2.0時間加熱還流した。放冷後、ガラス濾過器(2 G)で濾過し、エタノール25 mlを用い洗浄したのち、濾液と洗液を合わせ、これを精製水150 mlの入っている分液漏斗に移した。この分液漏斗にヘキサン100 mlを加え、5分間振り混ぜ静置後ヘキサン層を分取した。ヘキサン抽出操作を2回行い、ヘキサン抽出液を合わせ精製水200 mlで2回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水濾過後ロータリーエバポレータに移し、約5 mlになるまで濃縮した。この濃縮液をSEP-PAKシリカカートリッジ上に注入しヘキサン25 mlを用い溶出し溶出液を減圧濃縮した。さらに、この濃縮液に、アセトニトリル3 mlを加え水浴上で加温しながらN<sub>2</sub>ガスを吹きつけ、上層のヘキサンを蒸散させたのち1~3 mlとし試料溶液とした。

#### 2.2 高速液体クロマトグラフィー

ウォーターズ社製高速液体クロマトグラフィーに蛍光検出器を接続して分析した。用いた分析カラムは、Perkin-Elmer/Analytical HC-ODS/PAH 2.6 φ×250 mmであり、前段にMLC New Guard Column RP-18 3.2 φ×15 mmを接続して使用した。溶媒は、アセトニトリル-水(80:20)混合溶媒を用い、流速は1.5 ml/minで展開した。蛍光検出器は、励起波長384 nm、蛍光波長406 nmに波長を合わせて検出した。

\* 横浜市衛生研究所 〒235 横浜市磯子区滝頭1-2-17

Yokohama City Institute of Health, Takigashira, Isogo-ku, Yokohama 235, Japan.

\*\* 国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16-2

Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

### 3 分析結果

本検出システムで、多環系芳香族炭化水素のうち、ベンゾ(a)ピレン(B(a)P)、ベンゾ(k)フルオランテン(B(k)F)、およびベンゾ(ghi)ペリレン(B(ghi)Per)の三種が高感度で検出された。図1に、ミノクジャクの分析例を示す。

表1に、日本各地から集めた二枚貝についての分析値を示す。本分析法でのベンゾ(a)ピレンの平均回収率は80%であったが、回収率補正は行っていない。尚、脂肪族炭化水素と共に、各サンプリング地点について日本地図上にプロットしたものが図2である。

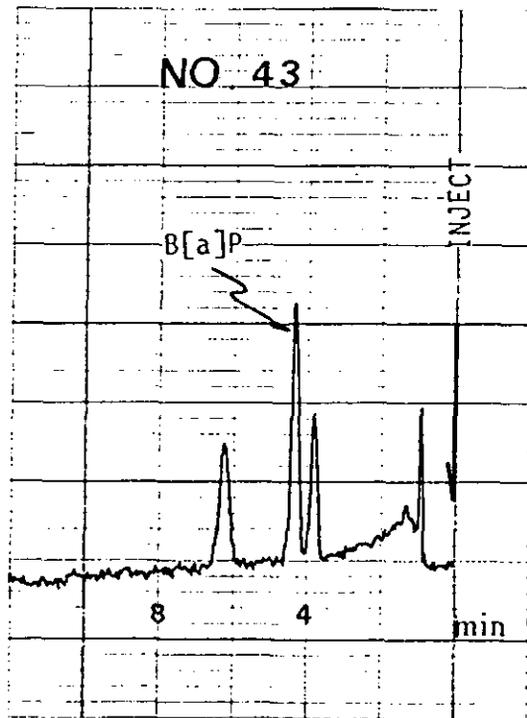


図1 ミノクジャク (試料番号 43) の高速液体クロマトグラム

表1 二枚貝に含まれる多環系芳香族炭化水素

No	試料名	採取地	採取年月日	量	カラダ量 (g)	(アルカリ) 分解 試料 (g)	ng/g B(a)P	ng/g B(k)F	ng/g B(ghi) Per	
1	1-6-1	オハグロガキ	鹿児島県屋久島	85-3-20		31	1.25	1.29	1.04	2.60
2	1-8-2	"	小笠原宮の浜	84-3-28	3 kgカラダ	32	1.32	0.14	0.15	0.18
3	1-5-1	"	鹿児島県野間池裏	85-3-21		37	3.98	0.28	0.50	0.41
4	1-7-2	"	鹿児島県屋久島温泉	85-3-20		41	2.65	0.52	1.28	4.57
5	1-3-2	"	沖縄県読波岬	86-2-20	2 kgカラダ	36	1.83	0.02	0.08	0.37
6	1-4-2	"	沖縄県津堅島	79-9-20	200 gカラダ	35	1.43	0.15	0.20	0.39
7	1-11-1	"	三宅島三池港	86-3-26		57	3.18	0.68	0.85	1.19
8	1-2-2	"	沖縄県座間味島	86-2-24	2 kgカラダ	51	2.96	0.20	0.41	0.26
9	1-1-2	"	沖縄県糸織市	86-2-28	2 kgカラダ	72	2.99	0.22	0.30	0.39
10	1-9-2	"	小笠原二見	59-3-29	2 kgカラダ	38	1.60	0.13	0.15	0.30
11	1-12-2	"	静岡県浜名湖先	60-3-30	2 kgカラダ	61	9.00	0.32	0.57	0.80
12	1-14-1	"	沖縄県島尻郡伊平屋島	86-3-17		276	10.00	0.14	0.23	0.22
13	1-15-3	"	沖縄県勝連町浮原島	86-7-23		206	10.00	0.05	0.08	0.11
14	1-16-1	"	沖縄県尻郡久米島奥武島	87-3-4		(残 151 g) 268	9.50	0.33	0.43	0.37
15	1-7-1	"	鹿児島県屋久島温泉	85-3-20		285	10.00	0.12	0.13	0.24
21	2-1-2	ミノクジャク	鹿児島県野間池裏	85-3-21		39	1.83	0.30	0.52	0.80
22	2-2-1	ムラサキインコ	鹿児島県大隅国	85-3-22		40	10.65	0.04	0.14	0.20
23	2-3-1	"	五島列島中通島濁	83-10-20	200 gカラダ	46	7.93	0.27	0.21	0.53
24	2-4-1	"	五島列島中通島奈良尾	83-10-20		40	0.88	0.18	0.26	0.39
25	2-5-1	"	五島列島桐-1	83-10-20		24	0.89	0.55	0.52	1.39
26	2-6-1	"	長崎県対馬	86-7-31	1 kgカラダ	57	13.58	0.02	0.11	0.23
27	2-7-1	"	長崎県対馬土根	86-7-31		51	12.76	0.03	0.09	0.14
28	2-8-3	"	島根県隠岐島	58		56	12.77	0.07	0.55	0.25
29	2-9-3(中)	ムラサキイガイ	広島県大那沙美島	86-7-22	2 kgカラダ	107	12.55	0.01	0.02	0.02
30	2-10-3(小)	"	兵庫県相生	86-8	2 kgカラダ	54	12.08	0.31	0.45	0.42
31	2-10-2	"	兵庫県相生	86-8	2 kgカラダ	60	19.53	0.29	0.64	0.65
32	2-11-1	"	三重県の天海	58	10 kg	52	18.70	13.90	11.7	12.5
33	2-11-3	"	"	59-11-19		35	10.70	14.51	20.0	9.12
34	2-11-7	"	"	59-11-19		8	3.25	5.80	8.58	5.71
35	2-12-2	"	新潟県佐渡	84-7-29		45	10.31	0.06	0.21	0.22
36	2-13-2	ムラサキインコ	茨城県平磯	87-1-15	400 gカラダ	38	5.60	0.54	0.57	1.37
37	2-14-1	ムラサキインコ	宮城県金華山	85-3-28	400 gカラダ	51	11.17	0.14	0.21	0.23
42	4-1-2	ムラサキイガイ	北海道鬼鹿	84-7-20	1 kgカラダ	71	16.80	0.11	0.11	0.15
43	5-1-1	ミノクジャク	三宅島空港そば	86-3-27		53	6.98	0.65	1.20	1.81
51	2-20-1	ムラサキイガイ	岩手県山田湾	56-10-31			10.00	4.55	4.58	3.77
52	2-20-2	"	"	57-10			10.00	2.28	3.25	2.60
53	2-21-1	"	鳴門				10.00	0.07	0.13	0.12
54	2-22-1	"	徳島				10.00	0.05	0.09	0.09
55	2-23-1	"	東京湾	54			10.00	2.70	2.50	-
56	2-24-1	"	石川県	57			10.00	0.22	0.55	0.45
57	2-20-3	"	岩手県山田湾	54			10.00	1.66	2.42	0.68
58	2-20-4	"	"	53-12-5			10.00	5.91	7.42	4.50

数字は、Total-n-alkane(Benzo(a) pyrene)  
 単位は、ppm (ppb)

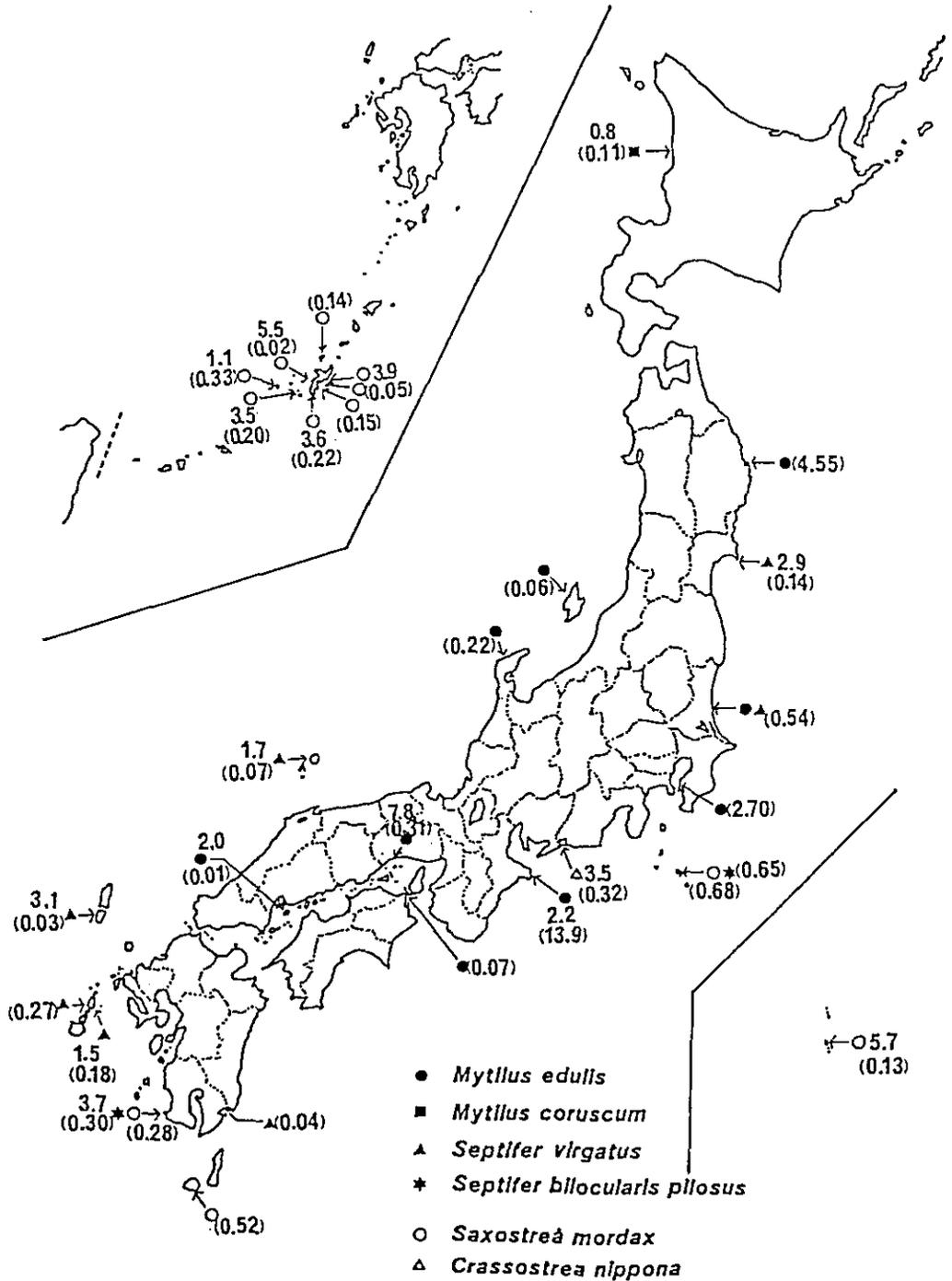


図2 二枚貝中に反映される直鎖アルカン類及びベンゾ(a)ピレンの量

## 8. 二枚貝に含まれる有機塩素化合物

酒井 洋\*・尾崎 邦雄\*\*・森田 昌敏\*\*\*

### 1. はじめに

PCBをはじめとする有機塩素工業薬品, DDT, BHC, ドリン剤に代表される有機塩素系農薬は, 環境中での残留性が高く, 生物蓄積性が高く, また生物濃縮を通じて, 生物界に悪い影響を与えるものとして知られている。GEMS 計画の中でも優先度の高い物質として扱われており, 本研究においても分析を通じて二枚貝中での残留データの集積を行った。

### 2. 分析法

分析法は, 有機塩素化合物の多成分分析法<sup>1)</sup>に準拠して行った。分析対象物質は, PCB, PCT, ヘキサクロルベンゼン (HCB), ペンタクロルベンゼン (PeCB), p, p'-DDT, p, p'-DDE, p, p'-DDD, ディルドリン, エンドリン, アルドリン, Cis-ノナクロール,  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC である。

前処理法を図 1 にフローチャートで示す。試料 3~10 g を, 無水硫酸ナトリウムで脱水し, n-ヘキサンで抽出する。抽出液をフロリジルクロマトグラフ及びシリカゲルクロマトグラフで分画し, クリンアップを行う。また NIP 等のフェノキシエーテル系の除草剤は, フロリジルカラムより, 30% エーテル/ヘキサンを用いて溶出させて精製した。クリンアップ後のガスクロマトグラフは表 1 に示すカラム充填剤を用いて行い, 定性及び定量分析した。ムラサキガイに, 有機塩素化合物を添加し回収した実験の結果, 表 2 に示す回収率が得られた。

### 3. 分析結果

図 2~図 6 にムラサキガイ実試料の抽出したガスクロマトグラムを示す。なお本分析法の検出限界を表 3 に示す。また主要な有機塩素化合物である PCB, p,p'-DDE およびシスクロルダンについては, 図 7 にその含有量の分布を表示した。

---

\* 新潟県上越保健所  
Joetsu Health Center, Joetsu, Niigata Prefecture, 943 Japan.  
\*\* 新潟県衛生公害研究所  
Niigata Prefecture Research Laboratory for Health and Environmental, Niigata, Niigata 950-21.  
\*\*\* 国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16-2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

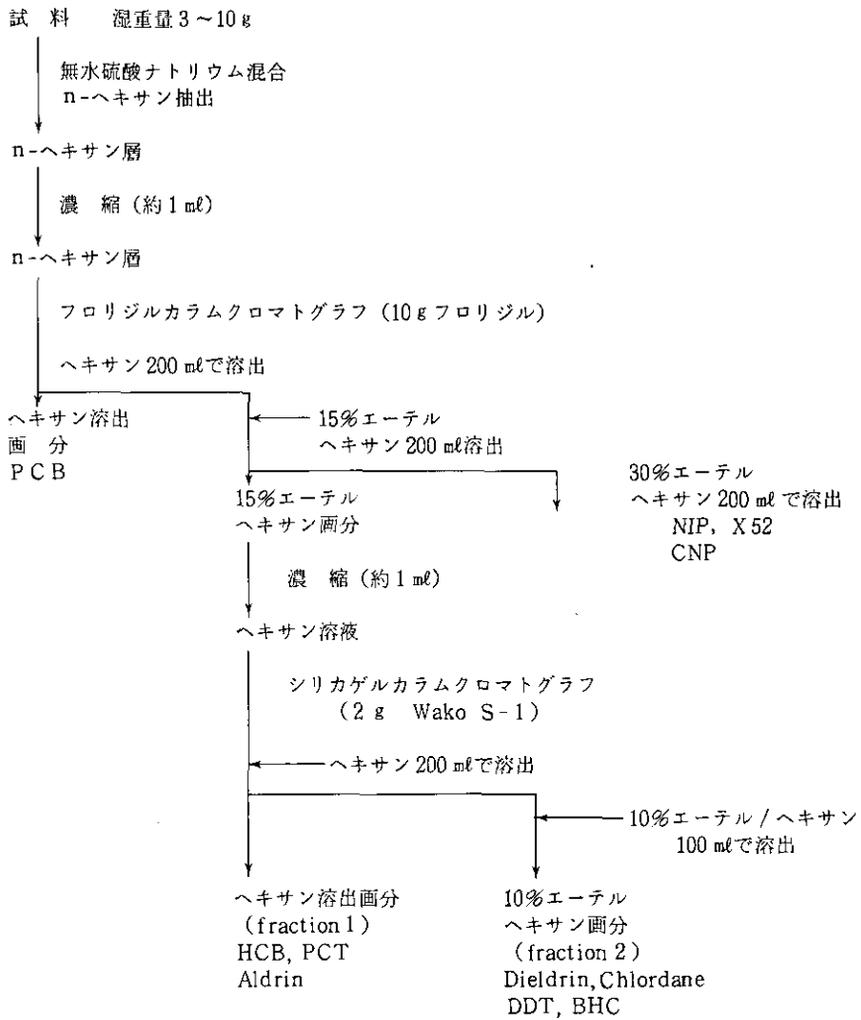


図 1 有機塩素化合物の前処理分画法

表 1 有機塩素化合物のためのガスクロマトグラフ分析条件

column packing	column temp. (°C)	compounds
5% OV-17	260	OCP, chlordane
5% OV-17	270	PCB
2% DEGS + 0.5% PA	180	OCP, chlordane
5% Bentone 34 + 5% DC-200	180	HCB, pentachlorobenzene
2% OV-1	280	PCT
1.5% OV-17 + 2% OF-1	200	chlordane

表2 ムラサキイガイに添加した有機塩素化合物の回収率

compound	added (ng)	recovery (%) average $\pm$ SD
PCB	500	84.3 $\pm$ 7.3
PCT	500	73.2 $\pm$ 9.6
pentachlorobenzene	50	82.1 $\pm$ 3.0
HCB	50	84.4 $\pm$ 9.5
$\alpha$ -BHC	50	82.6 $\pm$ 7.3
$\beta$ -BHC	50	92.8 $\pm$ 7.9
$\gamma$ -BHC	50	88.1 $\pm$ 5.6
$\delta$ -BHC	50	100.0 $\pm$ 5.4
p, p'-DDE	50	87.3 $\pm$ 11.1
p, p'-DDD	50	81.5 $\pm$ 5.1
p, p'-DDT	50	88.0 $\pm$ 9.3
dieldrin	50	92.7 $\pm$ 8.7
aldrin	50	82.2 $\pm$ 11.5
cis-nonachlor	50	103.0 $\pm$ 8.9

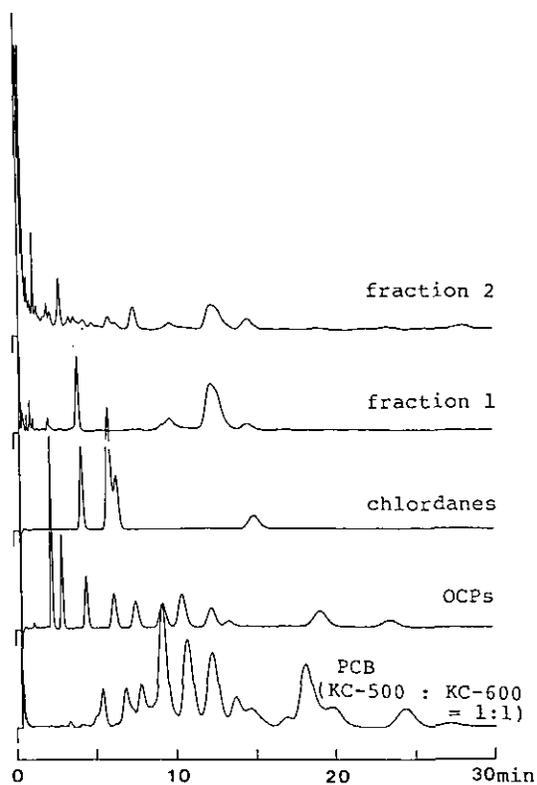


図2 ムラサキイガイ抽出物のガスクロマトグラム(DEGS-PA)

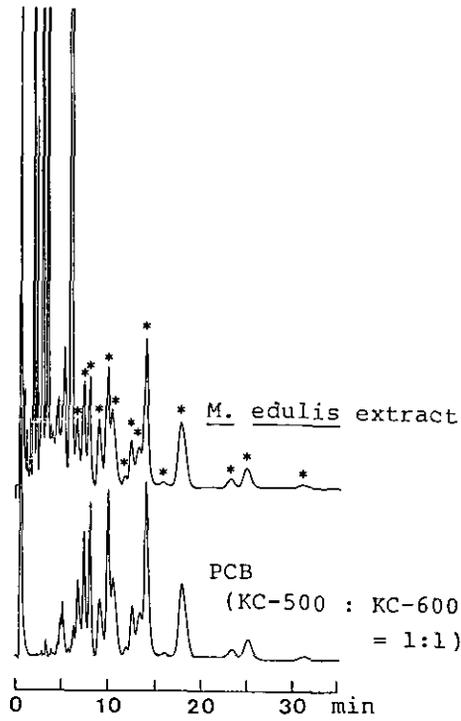


図3 ムラサキガイ抽出物のガスクロマトグラム(OV-17)

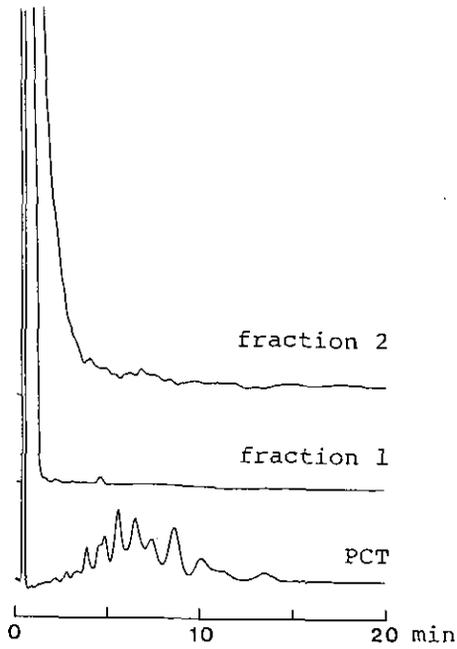


図4 ムラサキガイ抽出物のガスクロマトグラム(OV-1)

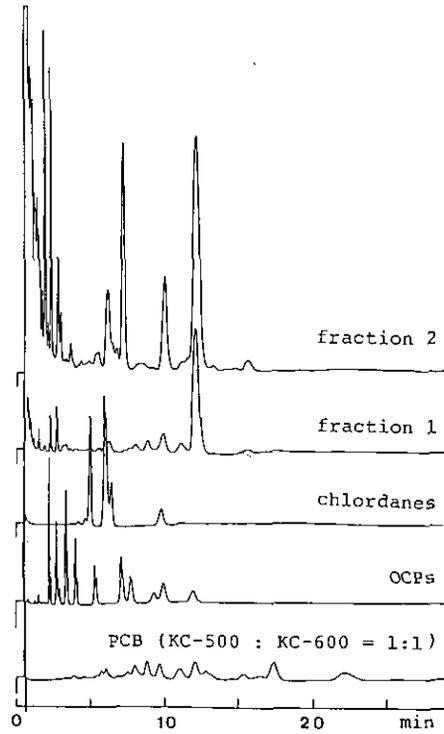


図5 ムラサキガイ抽出物のガスクロマトグラム(OV-17)

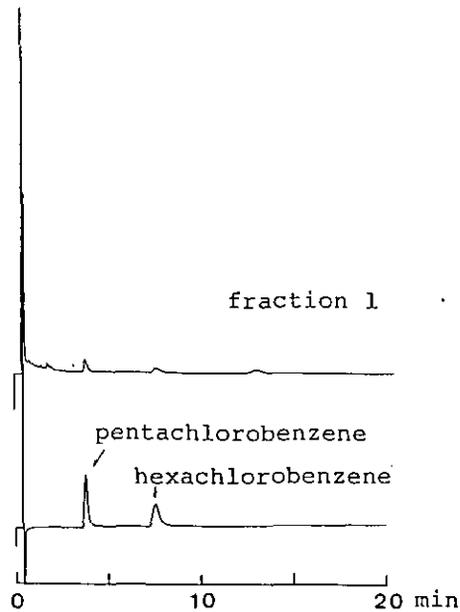


図6 ムラサキガイ抽出物のガスクロマトグラム(Bentone34+PC-200)

表3 有機塩素化合物の検出限界

1	$\alpha$ -, $\beta$ -, $\delta$ -BHC	: 0.2 ng/g
2	$\gamma$ -BHC	: 0.1 ng/g
3	p, p-DDT, o, p-DDT	: 0.2 ng/g
4	Aldrin, Dieldrin, Endrin	: 0.2 ng/g
5	Heptachlor, Heptachlor epoxide	: 0.2 ng/g
6	HCB	: 1.0 ng/g
7	PCT	: 0.5 $\mu$ g/g
8	NIP, X-52	: 0.2 ng/g

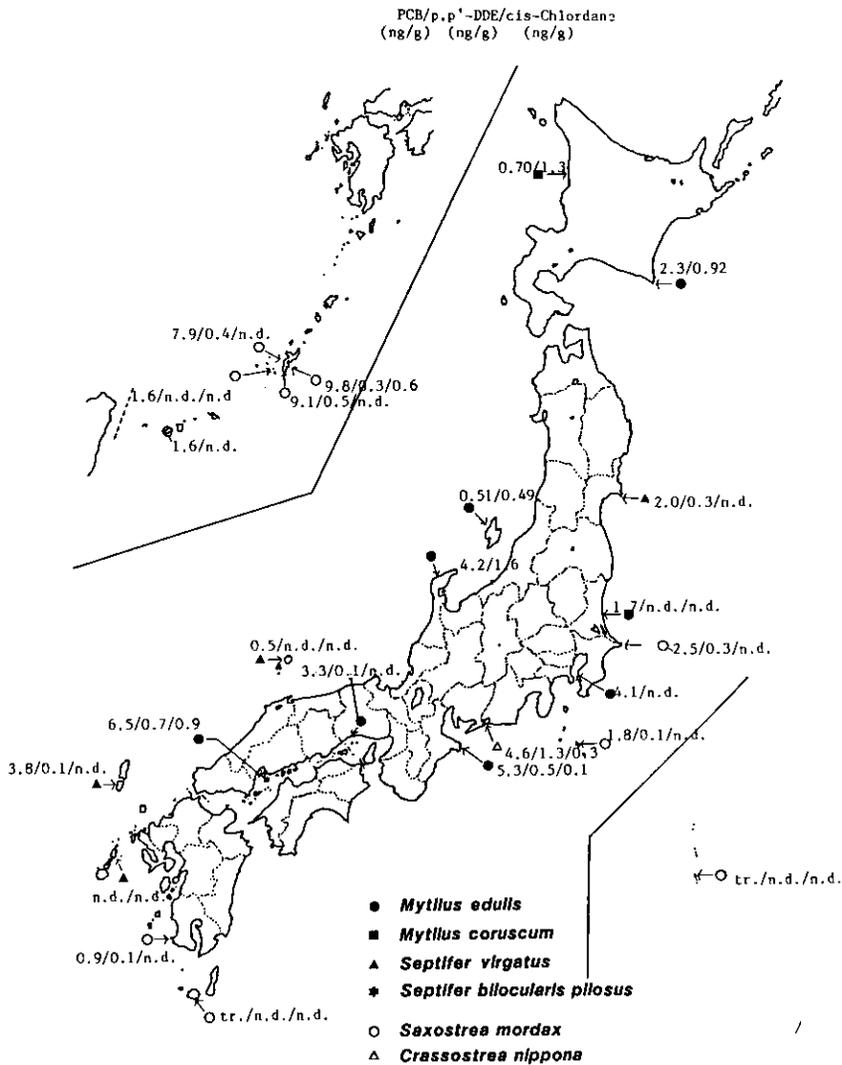


図7 二枚貝中の有機塩素化合物

表4 二枚貝中の有機塩素化合物(1)

No	種 類	採 取 場 所	採 取 年 月 日	PCB	HCB	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	dieldrin
1	ムラサキイガイ	北海道 鬼鹿	84. 7.20	0.70	<1	1.3	<0.3	<0.3	<0.1
2	〃	北海道エリモ岬	84. 7.21	2.3	<1	0.92	<0.3	<0.3	<0.1
3-1	〃	新潟県 佐渡	83. 9.11	0.51	<1	0.49	0.4	0.4	<0.1
3-2	〃	〃	84. 7.29	2.6	<1	<0.3	1.9	0.9	<0.1
4-1	〃	新 潟	85.	4.2	<1	1.6	0.8	0.6	0.2
4-2	〃	〃	85.	5.2	<1	2.5	3.7	0.9	0.3
4-3	〃	〃	85.	3.0	1.0	1.7	2.3	1.2	<0.1
5-1	ムラサキイガイ	千葉県 銚子	84. 7.15	2.6	<1	3.7	<0.3	<0.3	<0.1
5-2	オハグログガキ	〃	84. 7.15	2.7	<1	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1
6	〃	東 京 湾	83. 7.13	4.1	1.5	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1
7	ムラサキイガイ	三重県の矢湾	83.	7.4	<1	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1
8	ムラサキイガイ	五島列島中通島	83.10.20	<0.2	<1	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1
9	ミノクジャク	三 宅 島	86. 3.26	<0.2	<1	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1
10	ヒメシャコガイ	沖縄屋嘉比島	83.10.20	0.25	<1	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1
11	〃	沖縄 西表島	84. 2.17	1.6	2.2	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1

表4 二枚貝中の有機塩素化合物(つづき)

No	種 類	採 集 場 所	採 取 年 月 日	PCB (ng/g)	p,p'-DDE (ng/g)	p,p'-DDD (ng/g)	trans-Chlordane (ng/g)	cis-Chlordane (ng/g)	cis-Nonachlor (ng/g)
1-1-1	オハグログガキ	沖縄県糸満市	86. 2.28	9.1	0.5	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
1-2-1	〃	沖縄県座間味島	86. 2.24	1.6	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
1-3-1	〃	沖縄県残波岬	86. 2.20	7.9	0.4	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
1-4-1	〃	沖縄県津堅島	79. 9.20	9.8	0.3	0.3	0.4	0.6	0.1
1-7-1	〃	鹿児島県屋久島温泉	85. 3.20	<0.2	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
1-8-1	〃	東京都小笠原宮の浜	84. 3.28	tr.	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
1-9-1	〃	東京都小笠原二見	84. 3.29	0.6	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
1-10-1	〃	東京都三宅島	86. 3.26	1.8	0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
1-12-1	〃	静岡県浜名湖先	85. 3.30	4.6	1.3	<0.2	0.2	0.3	0.3
1-13-1	〃	千葉県銚子	84. 7.	2.5	0.3	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
2-1-1	ムラサキイガイ	鹿児島県野間池裏	85. 3.21	0.9	0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
2-6-1	〃	長崎県対馬	86. 7.31	3.8	0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
2-8-1	〃	鳥根県隠岐島	83.	0.5	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
2-9-1	〃	広島県大那沙美島	86. 7.22	6.5	0.7	<0.2	0.9	0.9	0.2
2-9-3	〃	広島県	86. 7.22	7.1	0.7	0.2	0.6	0.8	0.1
2-10-1	〃	兵庫県相生	86. 8.	3.3	0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
2-11-3	〃	三重県の矢湾	83.11.19	5.3	0.5	0.2	0.1	0.1	<0.1
2-11-4	〃	三重県の矢湾(?)	83.11.19	8.3	0.7	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
2-13-1	〃	茨城県平磯	86.12.21	1.7	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
2-13-2	〃	茨城県平磯	87. 1.15	1.7	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
2-14-1	〃	宮城県金華山	85. 3.28	2.0	0.3	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1

引 用 文 献

1) AOAC Methods (1980) p 466~496.

## 9. ムラサキイガイ中に含まれる揮発性成分の同定

安原 昭 夫\*・森 田 昌 敏\*

### 1. まえがき

ムラサキイガイ (学名, *Mytilus edulis*) は世界の海岸に広く生息している二枚貝で、海洋汚染の指標生物として注目されている。1975年 Goldberg がムラサキイガイを利用した国際的なモニタリングを提案した<sup>1)</sup>。また、彼らは指標生物であるムラサキイガイを分析することにより、重金属、放射性核種、およびハロゲン系炭化水素による汚染を監視できることをも示した<sup>2)</sup>。ムラサキイガイを利用した国際的な観測体制<sup>3)</sup> がとられてから、多くの結果が報告されてきた。重金属と放射性核種に大きな関心が持たれているが、海洋汚染という観点からは、ムラサキイガイ中の有機成分も重要な対象物質と考えられる。海洋汚染のもっとも大きな原因の一つは石油 (原油) による汚染である。そこで、石油に由来する有機成分である脂肪族炭化水素、多環芳香族炭化水素、イオウを含んだ複素環化合物の分析などが何人かの研究者によって行われた<sup>4-14)</sup>。さらに炭化水素成分について、パターン認識手法による解析<sup>15)</sup> や実験室間でのクロスチェック<sup>16)</sup> も報告されている。ポリ塩化ビフェニールや農薬などによる汚染も、それらの毒性や魚貝類における蓄積性を考慮すると無視できない。最近、ムラサキイガイ中からこれらの化学物質が検出されたとの分析結果も発表されている<sup>17-19)</sup>。これらの有機化合物は不揮発性か難揮発性であるため、カラムクロマトグラフィーなどの分離精製手段が利用できる。一方、揮発性成分については、濃縮過程での逸散を避けるためにこれらの方法は利用できない。文献検索によれば、ムラサキイガイ中の揮発性成分を分析したという研究は、まだ報告されていない。そこで著者らは、予備実験としてムラサキイガイ中の揮発性成分の同定を試みたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試 料

茨城県の大洗海岸で2回ムラサキイガイを採取した。1回目 (サンプル A) の採取は1985年7月31日に行い、むき身486.5gを実験に使用した。2回目 (サンプル B) は1986年7月31日に採取し、むき身278.4gを実験に使用した。

#### 2.2 揮発性成分の分離

むき身に蒸留水を加えて、ホモジナイザーで10,000 rpm, 10分間粉碎した。泥状の液体を寒剤

\* 国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷部町小野川16-2

Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

で $-80^{\circ}\text{C}$ に急速冷凍し、すぐに凍結真空蒸留を開始した。この凍結真空蒸留の詳細については文献<sup>20)</sup>を参照のこと。サンプル A の留出物についてはエチルエーテルで、サンプル B の留出物については塩化メチレンで連続抽出した。各々の抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、常圧下クデルナ・ダニッシュ装置で濃縮した。

### 2.3 ガスクロマトグラフィー質量分析法

使用した装置は日本電子製 JMS-DX 300 質量分析計にヒューレットパッカード社の 5710 A ガスクロマトグラフと日本電子製の JMA-3500 データ処理装置を接続したものである。操作条件は次のとおりである。カラム：クロスリンク型 PEG 20 M ヒューズシリカキャピラリー (内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ) およびクロスリンク型 FFAP ヒューズシリカキャピラリー (内径 0.25 mm, 長さ 50 m, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ )；カラム温度,  $35^{\circ}\text{C}$  で 5 分間保持した後,  $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $210^{\circ}\text{C}$  まで昇温；注入口温度,  $250^{\circ}\text{C}$ ；注入方式, スプリット；カラムヘッド圧力, 138 kPa；スキャン幅,  $m/z$  10 から 400 まで；スキャン時間, 1.6 秒；繰り返し時間, 2.5 秒；イオン化電流, 300  $\mu\text{A}$ ；イオン化エネルギー, 70 eV；加速電圧, 3 kV。キャピラリーカラムの端は直接, イオン源に挿入した。定量分析には, ヒューレットパッカード社の 5890 A ガスクロマトグラフ (検出器；水素炎イオン化検出器) を使用した。操作条件は上記のものほとんど同じである。

### 3. 結果と考察

真空蒸留法では、各成分の回収率がそれぞれの沸点によって異なるという欠点はあるが、揮発性成分を不揮発性物質から分離するという点では、ガストリッピング法と比べても優れている。試料の大部分は水なので、揮発性成分は水蒸気の流れに乗って、受器のほうに効率良く移る。Hiatt は類似の方法で魚中の揮発性有機物を分析している<sup>21)</sup>。

図 1 と 2 に試料 A と B から得られた揮発性成分のガスクロマトグラムを示す。OV-1 や SE-54 のような無極性カラムでは、ピークの分離が極端に悪くなる上に、ほとんどのピークがテーリングをおこしたので、使えなかった。同定の結果を表 1 と 2 に示した。試料 A では内部標準法で、試料 B では検量線法で半定量を行った。使用した内部標準は 1-プロモデカンと 2,4,6-トリクロロニトロベンゼンであった。定量には 1-プロモデカンのピークを用いた。検量線法では、ペンタデカンを用いて定量した。しかし、凍結真空蒸留法での回収率と水素炎イオン化検出器での相対感度を測定していないために、精確な定量値を求めることはできなかった。この研究の目的は揮発性成分の同定であるため、定量値はひとつの目安として考えた。GC/MS で得られた質量スペクトルを検索システム<sup>22)</sup> にかけることにより、候補化合物を選び出した後、標品との比較あるいはガスクロマトグラフィーでの保持指標などを参考にして同定を行った。

試料 A から検出された成分の大半は極性化合物である。多くの脂肪酸のメチルエステルが検出されたことはひとつの特徴的なことである。福島らも少数の脂肪酸のメチルエステルを検出している<sup>17)</sup>。しかし、これらの脂肪酸は生体の構成成分であるため、海洋汚染とは関係がないであろう。マスク

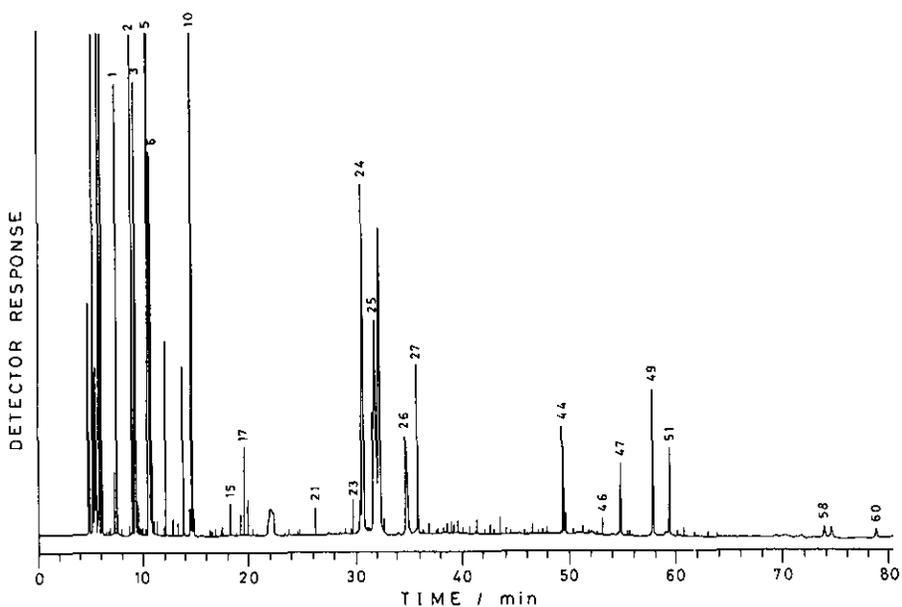


図1 ムラサキガイ（試料A）の中の揮発性成分のガスクロマトグラム  
GCカラムはPEG20M；ピークについている番号は表1の番号と一致している。

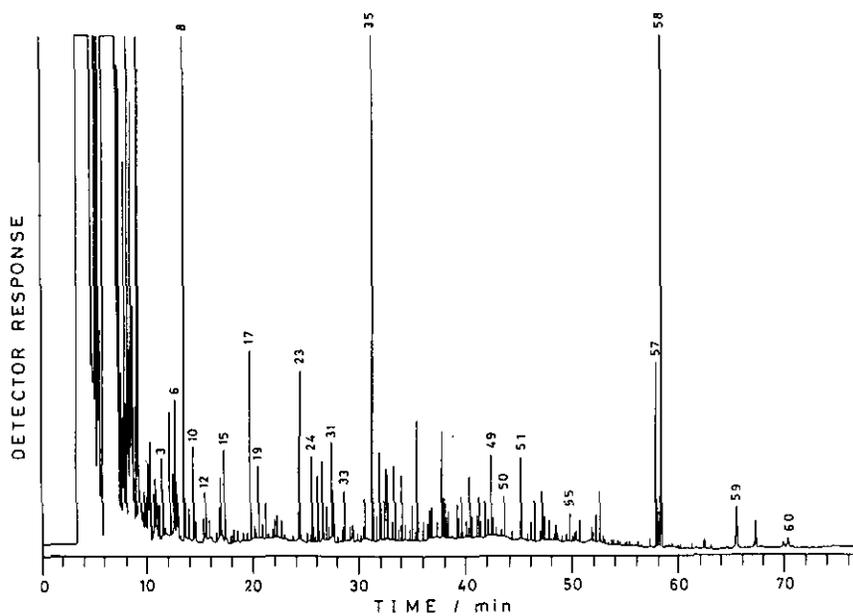


図2 ムラサキガイ（試料B）中の揮発性成分のガスクロマトグラム  
GCカラムはFFAP；ピークについている番号は表2の番号と一致している。

表 1 試料 A 中の揮発性成分

No	Compound	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )
1	Ethyl formate	4.08
2	Ethyl acetate	97.1
3	Methyl propionate	4.23
4	2-Butanol	0.27
5	Ethanol	10.2
6	Benzene	7.34
7	Ethyl propionate	0.14
8	2-Pentanol*	0.17
9	Ethyl butyrate	0.29
10	Crotonaldehyde	11.5
11	Ethyl isovalerate	0.07
12	2-Methoxy-1-methylethanol*	0.08
13	Hexanal*	0.09
14	2-Methyl-2-butenal*	0.09
15	Ethyl (Z)-2-butenate	0.33
16	3-Methyl-2-butanol*	0.11
17	Ethyl (E)-2-butenate	0.99
18	Acetoin	0.16
19	Isoamyl alcohol	0.03
20	Methyl heptanoate	0.06
21	2-Penten-1-ol*	0.33
22	Methyl octanoate	0.14
23	Hexadienal*	0.03
24	Hexadienal*	0.82
25	Acetic acid	7.33
26	Propionic acid	2.73
27	1-Bromodecane (internal standard)	
28	Methyl nonanoate*	0.09
29	Butyric acid	0.08
30	N-Methylformamide	0.09
31	Isovaleric acid	0.16
32	3-Nonen-1-ol*	0.11
33	Isocaproic acid	0.20
34	Methyl dodecanoate	0.06
35	Decadienal*	0.25
36	Phenylundecane	0.09
37	Phenylundecane	0.04
38	Caproic acid	0.05
39	2-Butenoic acid	0.16
40	Phenyldodecane	0.04
41	Phenyldodecane	0.08
42	Methyl tetradecanoate	0.03
43	Methyl 12-methyltetradecanoate	0.05
44	Decadienal*	1.55

No	Compound	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )
45	Dimethylsulfone	0.29
46	Methyl pentadecanoate	0.26
47	Methyl hexadecanoate	1.62
48	Nonanoic acid	0.08
49	Methyl pentadecanoate	3.29
50	Methyl hexadecanoate	0.07
51	2, 4, 6 - Trichloronitrobenzene (Internal standard)	
52	Methyl hexadecenoate	0.07
53	Methyl isoheptadecanoate	0.17
54	Methyl hexadecenoate	0.05
55	Methyl hexadecadienoate	0.10
56	Methyl heptadecanoate	0.26
57	Methyl isooctadecanoate	0.16
58	Methyl hexadecenoate	0.38
59	Methyl octadecanoate	0.32
60	Methyl octadecenoate	0.27

\* These compounds were tentatively identified.

ロマトグラフィーの手法で脂肪族炭化水素を検出しようとしたが、成功しなかった。この結果は他の研究者の結果と大きく異なっている。新しいこととしては4種類のフェニルアルカンが検出されたことである。塩素系の化合物は何も検出されなかった。

試料Bに含まれていた物質は試料Aのものとはかなり異なっていた。数種類の脂肪酸のメチルエステルが試料Bからも検出された。試料Bで内部標準を使用しなかったのは、多くのピークと内部標準のピークが重なるのを恐れたためである。1,3-ジクロロ-1-プロペン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、2-プロモヘプタン、2-プロモデカン、リン酸トリス(2-クロロエチル)が検出されたが、このようなハロゲン系化合物が検出されたという報告はまだない。特に、リン酸トリス(2-クロロエチル)がムラサキイガイから見つかったのは注目される。というのは、この化合物が人間による有機合成の産物と考えられるからである。なお、溶媒として使用した塩化メチレン中にはこれらの化合物は含まれていなかった。N-メチルホルムアミドは試料AとBの両方から検出された。また、フェニルアルカンが試料Bからも検出されたことは興味がある。試料Bではいくつかの脂肪族炭化水素も見つかった。

ガスクロマトグラムに現われたピークのかなりの部分はまだ同定できていない。それらのピークの質量スペクトルには珍しいものも多く、既存のデータとは一致しなかった。おそらく新しい化合物ではないかと推測される。従って、同定の仕事はさらに継続することが望ましいが、その場合、いくつかの未知成分を確実に同定するためには、大量の試料を処理することと分取ガスクロマトグラフが必要であろう。ここで同定された化合物の中でモニタリングに使えるかもしれないのはフェニルアルカンであろう。ムラサキイガイ中の炭化水素類やハロゲン化炭化水素類が海洋汚染とどの

表 2 試料 B 中の揮発性成分

No	Compound	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )
1	1, 2 - Dichloroethane	0.28
2	Undecane	0.34
3	Ethylbenzene	0.25
4	o-Xylene	0.54
5	(Z) - 1, 3 - Dichloro - 1 - propene *	0.28
6	p - Xylene	0.52
7	trans - Decaline	0.24
8	2, 2, 4, 4 - Tetramethylpentane *	2.76
9	2 - Phenyl propane	0.12
10	m - Xylene	0.36
11	(E) - 1, 3 - Dichloro - 1 - propene *	0.14
12	Chlorobenzene	0.29
13	Dihydro - 4 - isopropylfuran *	0.22
14	Amyl alcohol	0.23
15	Styrene	0.35
16	1, 3, 5 - Trimethylbenzene	0.06
17	2 - penten - 1 - ol *	0.72
18	1 - Propenylbenzene *	0.09
19	2, 3 - Pentanedione	0.27
20	2 - Ethyl - 2 - hexenal *	0.05
21	o - Dichlorobenzene	0.15
22	Octenol *	0.38
23	Acetic acid	1.24
24	2 - Bromoheptane	0.28
25	Methylundecene *	0.08
26	Octadienal *	0.12
27	Isopentadecane	0.22
28	1, 1, 2, 2 - Tetrachloroethane	0.29
29	Octadienone *	0.14
30	Benzaldehyde	0.07
31	Propionic acid	0.50
32	Hexadecene	0.17
33	Octadiene - 2 - one *	0.19
34	Dimethylsulfoxide	0.07
35	N - Methylformamide	4.06
36	Bicyclo [ 3. 3. 0 ] - 2 - octene *	0.15
37	2 - Bromodecane *	0.23
38	Octadecene	0.14
39	(E) - 4 - Hexadecen - 6 - yne *	0.26
40	Dicyclohexylpropanedinitrile *	0.07
41	Decadienal *	0.11
42	Phenylundecane	0.18
43	Phenylundecane	0.17
44	Phenylododecane	0.14

No	Compound	Concentration ( $\mu\text{g/g}$ )
45	Phenyldodecane	0.21
46	Methyl tetradecanoate	0.18
47	Phenyltridecane	0.17
48	Phenyltridecane	0.15
49	4-Phenyl-2-butanone *	0.30
50	2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol	0.18
51	Methyl hexadecanoate	0.33
52	Methyl hexadecanoate	0.08
53	Ethyl isohexadecanoate	0.16
54	Ethyl hexadecanoate	0.11
55	Octadecatrienal *	0.11
56	Dodecanoic acid	0.12
57	Tetradecanoic acid	1.05
58	Dibutyl phthalate	4.36
59	Hexadecanoic acid	0.31
60	Tris (2-chloroethyl) phosphate	0.09

\* These compounds were tentatively identified.

ように係わっているかという点については、さらに研究が必要である。また、ガスクロマトグラムのパターンを海洋汚染の指標として利用する試み<sup>23)</sup>も報告されているが、今回の結果で見ると、抽出物は極めて多くの成分の混合物であるため、その提案は役に立たない。

#### 引用文献

- 1) Goldberg, E. D. (1975): The mussel watch - A first step in global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.*, 6, 111.
- 2) Goldberg, E. D., V. T. Bowen, J. W. Farrington, G. Harvey, J. H. Martin, P. L. Parker, R. W. Risebrough, W. Robertson, E. Schneider, and E. Gamble (1978): The mussel Watch. *Environ. Conserv.*, 5, 101-126.
- 3) Wood Hole Oceanographic Institution (1980): The international mussel watch. National Academy of Sciences, Washington, D. C., pp. 248.
- 4) Dunn, B. P. and R. J. Armour (1980): Sample extraction and purification for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by reverse-phase chromatography. *Anal. Chem.*, 52, 2027-2031.
- 5) Ogata, M. and K. Fujisawa (1983): Capillary GC/MS determination of organic sulfur compounds detected in oyster and mussel caught in the sea as an oil pollution index. *J. Chromatogr. Sci.*, 21, 420-424.
- 6) Paasivirta, J., R. Herzsuh, M. Lahtipera, J. Pellinen, and S. Sinkkonen (1981): Oil residues in Baltic sediment, mussel and fish. 1, Development of the analysis methods. *Chemosphere*, 10, 919-928.
- 7) Donkin, P. and S. V. Evans (1984): Application of steam distillation in the determination of

- petroleum hydrocarbons in water and mussel (*Mytilus edulis*) from dosing experiments with crude oil. *Anal. Chim. Acta*, 156, 207-219.
- 8) Lawrence, J. F. and D. F. Weber (1984): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Canadian commercial fish, shellfish, and meat products by liquid chromatography with confirmation by capillary gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 789-794.
  - 9) Takatsuki, K., S. Suzuki, N. Sato, and I. Ushizawa (1985): Liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and shellfish. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68, 945-949.
  - 10) Butler, A. C. and R. R. Sibbald (1986): Isolation and gas-chromatographic determination of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons in mussels. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 37, 570-578.
  - 11) Musial, C. J. and J. F. Uthe (1986): Rapid, semimicro method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish by automated gel permeation/liquid chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 69, 462-466.
  - 12) Lawrence, J. F. and B. S. Das (1986): Determination of nanogram/kilogram levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods by HPLC with fluorescence detection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 24, 113-131.
  - 13) 宮田秀明, 福島成彦, 住本建夫, 薬師寺積, 田中涼一, 榎本 隆 (1984): GC-MS-COM によるムラサキイガイ中の有機物質の検索(第2報), 大阪府立公衆衛生研究所報, 食品衛生編, 第15号, 21-27.
  - 14) 福島成彦, 中村彰夫, 住本建夫, 村田 弘, 田中涼一, 榎本 隆 (1985): ムラサキイガイを用いる環境汚染物質のモニタリングシステムに関する研究(第4報), 大阪府立公衆衛生研究所報, 食品衛生編, 第16号, 21-26.
  - 15) Kwan, P. W. and R. C. Clark, Jr. (1981): Assessment of oil contamination in the marine environment by pattern recognition analysis of paraffinic hydrocarbon content of mussels. *Anal. Chim. Acta*, 133, 151-168.
  - 16) Wise, S. A., S. N. Chesler, F. R. Guenther, H. S. Hertz, L. R. Hilpert, W. E. May, and R. M. Parris (1980): Interlaboratory comparison of determinations of trace level hydrocarbons in mussels. *Anal. Chem.*, 52, 1828-1833.
  - 17) 福島成彦, 住本建夫, 宮田秀明, 田中涼一, 榎本 隆 (1983): GC-MS-COM によるムラサキイガイ中の有機汚染物質の検索, 大阪府立公衆衛生研究所報, 食品衛生編, 第14号, 29-40
  - 18) Weigelt, V. (1986): Kapillargas chromatographische PCB-Musteranalyse mariner Spezies -Betrachtungen zwischen Anreicherung und Chlorsubstitution ausgewählter PCB-Komponenten in marinen Organischen aus der Deutschen Bucht. *Chemosphere*, 15, 289-299.
  - 19) Ozretich, R. J. and W. P. Schroeder (1986): Determination of selected neutral priority organic pollutants in marine sediment, tissue, and reference materials utilizing bonded-phase sorbents. *Anal. Chem.*, 58, 2041-2048.
  - 20) Yasuhara, A. and K. Fuwa (1983): Isolation and analysis of odorous components in swine manure. *J. Chromatogr.*, 281, 225-236.
  - 21) Hiatt, M. H. (1983): Determination of volatile organic compounds in fish samples by vacuum distillation and fused silica capillary gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 55, 506

-516.

- 22) Yasuhara, A., J. Shindo, H. Ito, T. Mizoguchi, and K. Fuwa (1985): Computer-assisted library search system for identification of unknown mass spectra. *Anal. Chim. Acta*, 171, 89-100.
- 23) Albaiges, J. and P. Albrecht (1979): Fingerprinting marine pollutant hydrocarbons by computerized gas chromatography-mass spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 6, 171-190.

## 10. 日本のバックグラウンド地域及び沿岸・内海域に 生息する二枚貝中のトルブチルスズ化合物

白根 義治\*・森田 昌敏

### 1. はじめに

瀬戸内海で捕獲されたスズキからの高濃度のトルブチルスズ化合物 (TBT) が検出され、これを生物濃縮性が高く生産量も多いビストリブチルスズオキシド (TBTO) に換算すると、その一部 (最高値  $1.7 \mu\text{g/g}$ ) が厚生省の定めた TBTO の暫定的一日許容摂取量 (ADI,  $1.6 \mu\text{g/kg}$  体重/日) を超えていた<sup>1)</sup> ことは記憶に新しい。TBT は防汚用船底塗料や漁網防汚剤、工業用殺菌剤として広く使用されていたが、カキやムラサキガイ等に成育阻害を起こしたり、奇形を起こすこと等がわかったため<sup>2-9)</sup>、フランスでは条件付きながら使用禁止措置をとっている。TBT はこれまでに開発された防汚剤の成分の中では性能が特に優れているので世界中で使用されていること、特にこれを塗った船は世界中の海を航海していることから、TBT による広範囲の海洋汚染ひいては生物への影響が懸念されている。

わが国においても、環境庁が昭和 59 年度に行った全国規模の調査では、水試料からは検出されなかったが、一部地域の底質試料、魚試料から検出されている (最高値はそれぞれ  $0.81 \mu\text{g/g}$ ,  $0.43 \mu\text{g/g}$ )<sup>9)</sup>、昭和 60 年度からの生物モニタリング調査では 15 地域の 11 生物種 (重複あり) について調査し、沿岸・内海域のスズキやイガイ、ムラサキガイから検出されている<sup>10)</sup>。わが国における TBT による広範囲汚染の実態を知るためと、地球規模での汚染状況を知る手がかりを得るためには、非汚染地域 (バックグラウンド地域) での調査が急がれる。一般に、環境調査は最初に水資料から分析することが多いが、非汚染地域の海水中の TBT の濃度は数 ppt 若しくはこれ以下のレベルなので、現在までに提案されている水試料中の TBT の分析法<sup>11-17)</sup> では検出限界未満のデータが多くなり、汚染評価の解析が難しくなる。しかし、TBT の生物濃縮係数 (BCF) はマガキで 3,000-10,000<sup>9)</sup>、ムラサキガイで約 5,000<sup>18)</sup> と報告されており、海水の濃度レベルが一定以上になると TBT を濃縮した生物が測定可能な濃度となり得る。従って、これらの生物を分析することでバックグラウンド地域の汚染状況を把握することができる。この度、日本各地のバックグラウンド地域を含む 10 地域の二枚貝中の TBT を分析した。国際的な指標生物としては Mussel (ムラサキイ

\* 広島県環境センター水質科 〒734 広島市南区皆実町1-6-29

Division of Water Research, Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Sciences, 1-6-29, Minami-machi, Minami-ku, Hiroshima 734

• 国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16-2

Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan

ガイ) が用いられているが、日本南西部の島しょ部などではムラサキガイが採取できなかったの  
 で他種の二枚貝を用いた。また、ムラサキガイに標準物質を添加した保存試料中の TBT の残留性  
 チェックを行い、試料保存後の分析の可否を検討した。

## 2. 方 法

### 2.1 試 料

分析に用いた二枚貝はオハグログキ (*Saccostrea mordax*)、ムラサキイコ (*Septifer (Mytilisepta)*  
*virgatus*)、イガイ (*Mytilus coruscus*)、ムラサキガイ (*Mytilus edulis*) で、その採取地、採取  
 日、殻長、むき身重量を表 1 に示す。個体の小さいものは複数個で 1 検体とした。凍結保存してお  
 いた試料を、殻の外側に付着している海藻類や泥などが入らないように注意しながら中身を取り出  
 し、2 mm メッシュのステンレス製のふるい上で 10 分間放置して水を切り、ホモジナイズ後、量の  
 少ないものは全量を、量の多いものは適量を分取して、分析に供した。

### 2.2 分析方法

前処理は Takami らの方法<sup>19)</sup> に準じて行い、測定にはガスクロマトグラフ—質量分析計 (GC/  
 MS) を用いた。

2.2.1 前処理：ホモジナイズした試料 5—6 g をガラス製遠沈管に入れ、塩酸 4 ml、エタノール  
 80 ml を加えてポリトロン型ホモジナイザーで磨砕・抽出し、2,500 rpm で遠心分離した。上澄み液  
 は分液ロートに移し、残渣にはエタノール 30 ml を加えてもう一度抽出・遠心分離操作を繰返し、上

表 1 試料の概要

試料番号	生 物 種	採 取 地	採取年月日	試料数	平均殻長 (cm)	平均むき身 重量(g)
1-1-2	オハグログキ <sup>a)</sup>	沖 縄 県 糸 満 市	86/02/28	2	7.4	1.84
1-2-2	"	沖 縄 県 座 間 味 島	86/02/24	3	6.0	1.36
1-3-2	"	沖 縄 県 読 谷 村 残 波 岬	86/02/20	7	4.6	0.78
1-4-2	"	沖 縄 県 勝 連 町 津 堅 島	79/09/20	6	4.2	0.40
1-15-1	"	沖 縄 県 勝 連 町 浮 原 島	86/07/23	7	4.6	0.94
1-16-1	"	沖 縄 県 久 米 島 奥 武 島	87/03/04	6	5.0	0.81
1-7-2	"	鹿 児 島 県 屋 久 島 温 泉	85/03/20	3	5.7	1.42
1-8-2	"	小 笠 原 宮 の 浜	84/03/28	8	4.4	0.57
1-11-1	"	三 宅 島 三 池 港	86/03/26	5	5.4	1.61
2-3-2	ムラサキイコ <sup>b)</sup>	五 島 列 島 中 通 島 濁	83/10/20	8	3.4	0.90
2-8-3	"	島 根 県 隠 岐 島	83/xx/xx	8	4.3	1.93
4-1-1	イ ガ イ <sup>c)</sup>	北 海 道 小 平 町 鬼 鹿	84/07/20	1	11.0	18.8
2-10-2	ムラサキガイ <sup>d)</sup>	兵 庫 県 相 生 市	86/08/xx	1	8.6	15.6
2-11-5	"	三 重 県 的 矢 湾	83/11/19	2	9.4	16.7
2-9-3	"	広 島 県 大 那 沙 美 島	86/07/22	12	9.0	10.6

a) *Saccostrea mordax*,

b) *Septifer (Mytilisepta) virgatus*,

c) *Mytilus coruscus*,

d) *Mytilus edulis*

澄み液を分液ロートに合わせた。これに、10%塩化ナトリウム溶液 200 ml, 塩酸 10 ml, (3+2) 酢酸エチル-ヘキサン混液 80 ml を加えて振とう抽出し、下層はさらに(3+2)酢酸エチル-ヘキサン混液 80 ml で抽出を繰返した。抽出液を合わせ、精製水 50 ml で 3 回洗ったあと、エバポレーターで乾固直前まで濃縮しエタノール 10 ml を加えてカラムカートリッジ処理用試料液とした。このエタノール溶液の 5 ml を、あらかじめ調製しておいた陰イオン交換カラムカートリッジ (交換容量  $0.88 \pm 0.05$  meq/g) に通し (1 ml/min), TBT を吸着させた。カラムは、エタノール 50 ml, 精製水 10 ml, 10%塩化ナトリウム溶液 15 ml, 精製水 20 ml の順に洗ったのち、十分にエアパージした。つぎに、2.5%水素化ホウ素ナトリウム-エタノール溶液 2 ml, (1+1)ヘキサン-エタノール混液 5 ml の順に流して TBT を水素化トルブチルスズ (TBTH) としてカラムから溶離させた。溶離液に精製水 15 ml を加えて TBTH を振とう抽出し、静置して水素の発生が弱まった後、ヘキサン層を GC/MS (SIM) 用試験液とした。

2.2.2 GC/MS(SIM)測定：装置は、日本電子製 DX-303(ガスクロマトグラフ HP-5890 J, データ処理装置 DA-5000 付き) を用いた。カラムにはヒューズドシリカキャピラリーカラム (SPB-5,  $0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m} \times 1.0 \text{ } \mu\text{m}$ ) を用い、試料注入はクールドオンカラム法で行った。カラム温度は、初期温度を  $60^\circ\text{C}$  とし、これから  $165^\circ\text{C}$  までは  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  で、 $200^\circ\text{C}$  までは  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温した。セパレータ温度、インレット温度はともに  $250^\circ\text{C}$  とした。キャリアガスにはヘリウムを用い流速は  $50 \text{ cm}/\text{s}$  (カラム温度： $60^\circ\text{C}$ ) とした。質量分析計の分解能は 2,000, イオン化電圧は 70 V, イオン化電流は  $300 \text{ } \mu\text{A}$  とした。SIM 測定での質量数は  $m/z$  121, 177, 179 をモニターしたが、定量にはこの中で最も S/N 比の最も良かった  $m/z$  177 を使用し、他の質量数はピークの確認に用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 二枚貝中の TBT 濃度

各地の二枚貝中の TBT 分析の結果を表 2 に示す。標準物質と主な試料のマスフラグメントグラムをそれぞれ図 1, 図 2 に示す。全部の試料から TBT が検出された(検出限界は  $0.01 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ )。バックグラウンド地域の TBT の濃度の平均値は  $0.032 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$  ( $\pm 0.032 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ )、沿岸・内海域の平均値は  $0.063 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$  ( $\pm 0.015 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ ) であった。TBT 濃度と二枚貝の殻長やむき身重量との間に明確な関係は見られなかった。沖縄諸島や小笠原諸島、隠岐島等のバックグラウンド地域と目される地域の二枚貝から TBT が検出されたことは、TBT による汚染が人口密集地域など沿岸、内海地域にとどまっておらず、地球規模での汚染が予想以上の速さで進行していることを示し、さらに TBT の使用形態は他の化学物質に比べて都市型ではないことを示唆する。即ち、TBT は船底塗料や漁網防汚剤として利用されているために、非汚染地域の小さな漁港であっても、海水の循環が悪い所では局所的に TBT の濃度が高くなりこれが二枚貝に蓄積されたことが考えられる。このことは、環境庁の実施した昭和 61 年度の生物モニタリング調査結果からもうかがえる。この調査では岩手県山田湾、神奈川県三浦半島、石川県能登半島のムラサキガイからそれぞれ  $0.17, 0.05, 0.09 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$  の TBT を

表2 二枚貝中のTBT濃度

試料番号	試料種	採取地	TBT濃度 <sup>a)</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	分析供試量 (g)	
1-1-2	オハグロガキ	沖縄県糸満市	0.02	3.67	
1-2-2	"	沖縄県座間味島	0.07	4.08	
1-3-2	"	沖縄県読谷村残波岬	0.01	5.46	
1-4-2	"	沖縄県勝連町津堅島	0.04	2.38	
1-15-1	"	沖縄県勝連町浮原島	0.03	6.55	
バックグラ ウンド地域	1-16-1	"	沖縄県久米島奥武島	0.01	6.18
	1-7-2	"	鹿児島県屋久島温泉	0.03	4.25
	1-8-2	"	小笠原宮の浜	0.02	4.59
	1-11-1	"	三宅島三池港	0.01	8.03
	2-3-2	ムラサキインコ	五島列島中通島燭	0.12	7.23
	2-8-3	"	島根県隠岐島	0.01	6.82
	4-1-1	イガイ	北海道小平町鬼鹿	0.02	5.65
沿岸・内海 地域	2-10-2	ムラサキガイ	兵庫県相生市	0.06	5.73
	2-11-5	"	三重県的矢湾	0.05	5.32
	2-9-3	"	広島県大那沙美島	0.08	5.42

a) 検出限界：0.01  $\mu\text{g/g}$

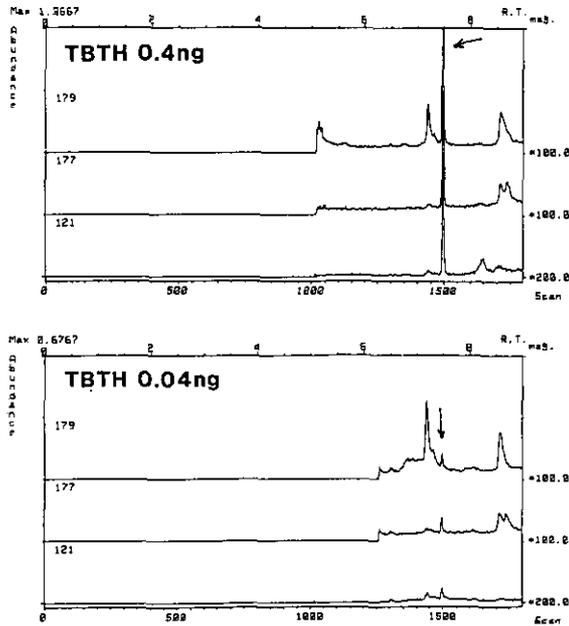


図1 TBTHのマスフラグメントグラム (上:0.4ng, 下:0.04ng)

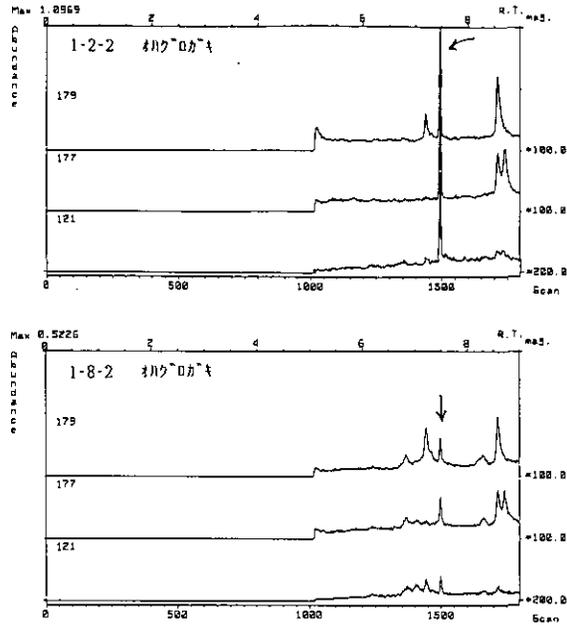


図 2-1 オハグログキのマスフラグメントグラム(上：沖縄県座間味島, 下：小笠原)

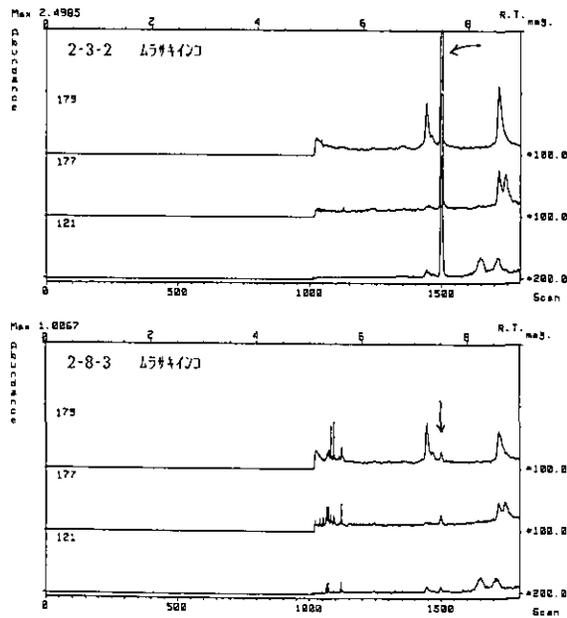


図 2-2 ムラサキイコのマスフラグメントグラム(上：五島列島, 下：隠岐島)

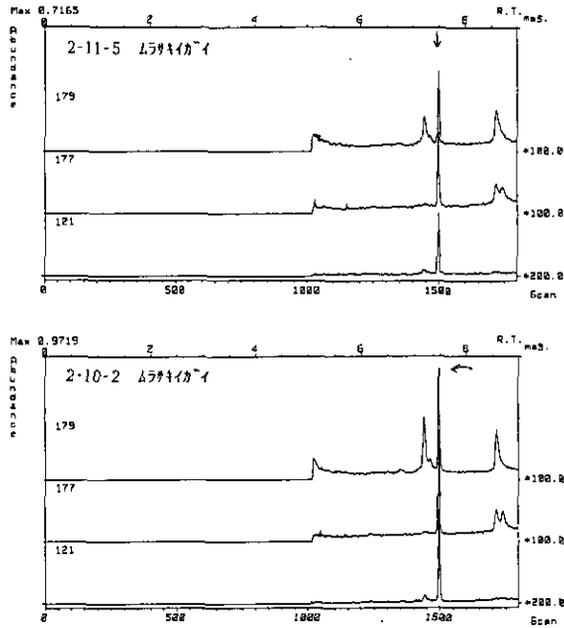


図 2-3 ムラサキガイのマスフラグメントグラム(上：三重県，下：相生)

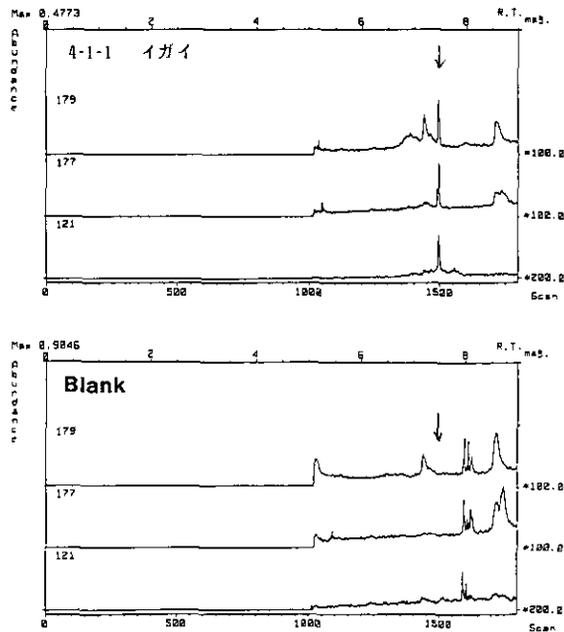


図 2-4 イガイとブランクのマスフラグメントグラム(上：イガイー北海道，下：ブランク)

検出している<sup>1)</sup>。同時に調査した有機塩素系化合物等の化学物質の検出頻度や検出濃度から判断して、TBT 濃度と PCB などの汚染物質の濃度との相関性は低く、TBT の分布が有害化学物質の中では特異的であることを示している。

長崎県五島列島中通島のムラサキインコから  $0.12 \mu\text{g/g}$  と今回の調査の中で最高値が検出されたのは注目される。しかし、この値からただちに五島列島周辺は TBT の高濃度汚染地域であると断定することはできない。と言うのも、魚類ではスズキがボラやカレイなどの他の魚に比較して TBT を濃縮しやすい傾向にあるので<sup>8)</sup>、二枚貝の場合もこれと同様に考えてムラサキインコがムラサキイガイやイガイなどとは異なる濃縮・代謝特性をもっている可能性もあり（ただし、隠岐島のムラサキインコの TBT は  $0.01 \mu\text{g/g}$ ）、一方では試料採取後になんらかのコンタミネーションを受けたおそれもあり（全体の分析値から判断するとこの方が妥当かもしれない）、再度の調査が必要と考えられる。

なお、今回の分析結果から日本のバックグラウンド地域の TBT 汚染の定量的な評価を行うことは、試料数や調査地区が少ないために困難である。ただ、二枚貝の種類が異なるので厳密には比較できないが、ここで得た濃度は、Waldock ら<sup>3)</sup> がマガキ (*Crassostrea Gigas*) の幼生を用いて行った TBT の暴露試験において貝の成長になんらかの影響が認められた時の組織中の濃度 ( $0.59-4.89 \mu\text{g/g}$ ) よりは低い。

ところで、TBT に暴露したムラサキイガイをフィールドに戻した時の TBT の半減期は 14 日以内であり<sup>18)</sup>、TBT を高濃度に蓄積させたマガキは TBT を含まない海水中では 90% を排泄すること<sup>20)</sup>、さらに、TBT は海水中で生物分解を受けることが分っている<sup>21)</sup>（海水の汚染状況にもよるが、ジブチルスズ化合物への分解の半減期は 6-19 日、完全無機化の半減期は 50-75 日）。これらのことから、海への TBT 負荷量が現在よりも減少すれば、二枚貝中の TBT の濃度も減少することは容易に推定できる。幸い、1987 年 2 月からわが国においても一部に TBT の使用自粛の動きがあり、国際的にも使用制限が徹底すれば、Arcachon 湾の例<sup>7)</sup> に見られるように、これに伴って環境への TBT の負荷量が減少し生態系への影響が小さくなるものと思われる。

### 3.2 試料の保存性

国立公害研究所において 1980 年に作成され、保存してあった共通試料<sup>22)</sup>（ムラサキイガイをホモジナイズ後すりつぶして液化させ、フタル酸エステルや有機塩素化合物、有機リン農薬などとともに酢酸トリブチルスズを添加）中の TBT を分析した。保存条件は、保存温度が 2 種類、保存容器は 3 種類であり、分析結果を表 3 に示す。残存率は、標準物質添加前のムラサキイガイに TBT が含まれていなかったものとして求めた。ガラスアンプルでの残存率が他の容器よりは低いのが目立つが、アンプルから試料を取り出す際に内壁の水分などと十分混合しなかったことが原因の一つと思われる。しかし、密栓された条件での TBT の保存性は良好と考えられ、 $-20^{\circ}\text{C}$  でも最低 7 年間は保証できるので、過去の TBT の汚染を知るために保存試料を用いることに対して保存上の問題点のないことが分かった。なお、同時に行った添加回収試験では、TBT を  $0.08 \mu\text{g/g}$  含むムラサキイガイに

表3 保存試料中のTBTの残存性<sup>a)</sup>

保存温度	保存容器	T B T ( $\mu\text{g/g}$ )	残存率〔回収率補正〕 (%)
- 85 °C	共栓付ガラス瓶	0.59	73 [ 95 ]
	プラスチック容器	0.59	73 [ 95 ]
	ガラスサンプル	0.52	64 [ 83 ]
- 20 °C	共栓付ガラス瓶	0.64	79 [ 103 ]
	プラスチック容器	0.55	68 [ 88 ]
	ガラスサンプル	0.34	42 [ 55 ]

a) 初期濃度：TBTとして0.81  $\mu\text{g/g}$

1.0  $\mu\text{g}$  の TBT を添加した場合、回収率は 77% (n=7, RSD=12%) であった。

#### 引用文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室, 「昭和 61 年版化学物質と環境」, 昭和 61 年 12 月, p. 137, p. 141, pp. 160-167.
- 2) S. C. U'ren, *Mar. Pollut. Bull.*, **14**, 303-306 (1983).
- 3) M. J. Waldock, J. E. Thain, *Mar. Pollut. Bull.*, **14**, 411-415 (1983).
- 4) A. R. Beaumont, M. D. Budd, *Mar. Pollut. Bull.*, **15**, 402-405 (1984).
- 5) J. D. Paul, I. M. Davies, *Aquaculture*, **54**, 191-203 (1986).
- 6) D. R. Dixon, H. Prosser, *Aquatic Toxicol.*, **8**, 185-195 (1986).
- 7) C. Alzieu, J. Sanjuan, J. P. Deltreil, M. Borel, *Mar Pollut. Bull.*, **17**, 494-498 (1986).
- 8) A. O. Valkirs, B. M. Davidson, P. F. Seligman, *Chemosphere*, **16**, 201-220 (1987).
- 9) 環境庁環境保健部保健調査室, 「昭和 60 年版化学物質と環境」, 昭和 60 年 12 月, p. 44.
- 10) 環境庁環境保健部保健調査室, 「昭和 62 年版化学物質と環境」, 昭和 62 年 12 月, p. 184.
- 11) V. F. Hodge, S. L. Seidel, E. D. Goldberg, *Anal. Chem.*, **51**, 1256-1259 (1979).
- 12) 環境庁環境保健部保健調査室, 「昭和 59 年度化学物質分析法開発調査報告書」, 昭和 60 年 5 月, pp. 169-176.
- 13) M. A. Unger, W. G. MacIntyre, J. Greaves, R. J. Huggett, *Chemosphere*, **15**, 461-470 (1986).
- 14) C. L. Matthias, J. M. Bellama, G. J. Olson, F. E. Brinckman, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 609-615 (1986).
- 15) G. A. Junk, J. J. Richard, *Chemosphere*, **16**, 61-68 (1987).
- 16) 高橋一暢, 大八木義彦, 分析化学, **36**, 133-137 (1987).
- 17) K. Kadokami, T. Uehiro, M. Morita, K. Fuwa, *J. Anal. Atom. Spectrosc.*, **3**, 187-191 (1987).
- 18) R. B. Laughlin, Jr., W. French, H. E. Guard, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 884-890 (1986).
- 19) K. Takami, H. Yamamoto, T. Okumura, A. Sugimae, M. Nakamoto, *Anal. Sci.*, **3**, 63-67 (1987).
- 20) I. M. Davies, J. C. McKie, J. D. Paul, *Aquaculture*, **55**, 103-114 (1986).
- 21) P. F. Seligman, A. O. Valkirs, R. F. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1229-1235 (1986).
- 22) 文部省「環境科学」特別研究“試料保存”研究班, “環境試料の保存とそれを用いた環境変化の解析法に関する研究—中間報告, 「環境科学」研究報告集 B 107-R 12-15”, 昭和 56 年 3 月, pp. 98-104.

【昭和 63 年 11 月 28 日編集委員会受理】

〔国立公害研究所資料 F-8-'89/NIES〕

ムラサキイ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

問い合わせ先：計測技術部生体化学計測研究室  
森田昌敏

---

平成元年 3 月 30 日発行

発行 環境庁 国立公害研究所  
〒 305 茨城県つくば市小野川 16番2

---

印刷 前田印刷株式会社つくば支店  
〒 305 茨城県つくば市東新井 14-5