塩分濃度が変化する汽水域中の銅のヤマトシジミに対する 毒性の Biotic Ligand Model による予測

庄 司 良^{1),*} 谷 口 太 郎¹⁾

Prediction of Ecotoxicity of Copper to an Asian Clam by the Biotic Ligand Model in River Water with Changing Salt Concentration Owing to Tides

Ryo SHOJI^{1),*} and Taro TANIGUCHI¹⁾

¹⁾ Department of Chemical Science and Engineering, National Institute of Technology, Tokyo College, Kunugida1220-2, Hachioji, Tokyo 193-0997, Japan

Abstract

The toxicity of heavy metals would be changed by changes in the water chemistry such as the concentration of salts and dissolved organic carbon (DOC) in river water around an estuary basin. Recently, the development of bioassay based on marine biology has been attracting much attention because of a surge of interest in marine pollution caused by various human activities. In this study, the influence of salinity changes on the toxicity of heavy metals is explained using the Biotic Ligand Model (BLM). The copper-spiked waters of Sagami River and Tsurumi River, which have slightly high DOC and considerably high salinity, were used in the application of the BLM to the prediction of the toxicity of copper under the condition of much interaction among Cu, salinity and DOC. The toxicity of copper chloride depended on the salinity condition, and the prediction of the toxicity of copper by using the BLM was possible at the salinity of 0.028 mol L⁻¹~0.14 mol L⁻¹. Additionally, the copper toxicity was exactly determined by using the copper activity measured with a copper-selective ion electrode under various values of DOC.

Keywords: Asian clam; Bioavailability; Toxicity test; Salinity

1. 緒言

汽水域とは、河川・湖沼および沿海などの水域のうち、海水と淡水が混在する区域を指す。周期的に発生する潮汐や波浪の影響を受け、常に変動する環境を有する¹⁾。このため、海域からあるいは淡水環境からやってきた生物種に加え、汽水域固有の種が生息し、高い生産力を持つ特徴ある生態系が構成されている。一般的な汽水域の例として、川が海に淡水を注ぎ入れる河口部や汽水湖が挙げられる。河口は河川水の海への出口であり、治水・利水上で重要な役割を持つが、一方で人間活動が最も活発な場所が密接しているため、水質汚染が著しい水域となっている¹⁾。近年、廃棄物や石油等の影響による海洋汚染への関心の高まりを契機に、国内では汽水生物や海水生物を用いたバイオアッセイが注目されている。しかしながら、潮汐によって塩分濃度が変動する汽水域において、国際的な影響力を持つ生態影響試験指針である OECD テストガイドラインなどで規定されている、淡水生物を対象とした公定法では塩分濃度の影響によって化学物質の毒性評価結果が左右されるという問題がある²⁾。

また、汽水域のような塩分濃度の変動が著しい水域では重金属の毒性は淡水下（での毒性）に比べて大きく変

化する。先行研究では金属毒性の評価として、現在 BLM (Biotic Ligand Model) が注目されている^{3, 4, 5)}。BLM は溶液中の陽イオン濃度から、金属のスペシエーション解析に基づき生物に対して影響を与える状態（バイオアベイラブル）の金属イオンの濃度に基づき毒性を予測するモデルであり、Cu²⁺ のような重金属の自由イオンが他の陽イオンとの競争によってリガンドに結合する割合が変動することを想定している。リガンドは生物に備わっている特定の受容体（例えば、魚類のエラ）を指し、栄養分として必要とするさまざまな陽イオン、例えばカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどを取り込む経路である。リガンドと重金属との結合はヤマトシジミにとって殻を閉じて毒性に対する忌避行動、つまり相対開殻率の低下に繋がる。本稿では毒性試験のエンドポイントの相対開殻率を毒性と仮称する。先行研究では、重金属の自由イオンは水素イオン、カルシウムイオンやマグネシウムと競争的にリガンドに吸着するため重金属の毒性は水素イオン、カルシウムイオンやマグネシウムイオンの濃度に応じて緩和されることが BLM を用いて報告されている⁶⁾。BLM は淡水下における他の陽イオン共存下での重金属の毒性を予測するにあたって高い精度が知られているが、海水や汽水といった比較的高濃度な塩分を含

1) 東京工業高等専門学校物質工学科 〒193-0997 東京都八王子市梶田町 1220-2

* 連絡先: shoji@tokyo-ct.ac.jp

有する水環境に適用した報告が少ない⁷⁾。それは、他のイオンおよび塩分共存下における重金属の毒性の評価が未だ研究が進んでいないことが考えられる。

本稿では、汽水性二枚貝であるヤマトシジミ *Corbicula japonica Prime* を用い、塩分濃度変化の重金属の毒性へ及ぼす影響をBLMで説明することを試みた。さらにBLMが実環境でも適用できるかを検討するため、多摩川、相模川、鶴見川の河川水を採取し、それぞれ塩分濃度とDOC（溶存有機炭素）が異なる河川水に銅を添加した試料を調製し、毒性試験を行った。

2. 実験方法

2.1 ヤマトシジミを用いた毒性試験の開発

2.1.2 飼育生物と飼育水の塩分調整と馴化

実験に用いたヤマトシジミ *Corbicula japonica Prime* は、青森県十三湖において採取された重量1.8~3.6 g（平均重量2.8 g）、殻長1.6~2.2 cm（平均殻長1.7 cm）、殻高1.5~2.0 cm（平均殻高1.9 cm）の個体を用いた。淡水から塩分濃度0.14 mol L⁻¹までの段階的な塩分濃度の調整は1 L ビーカーの中に人工海水を添加することによって行った。塩分濃度0.14 mol L⁻¹までと設定した理由は、人工海水のみを添加してヤマトシジミが銅の曝露を回避するために殻を閉じる行動を観察したところ、0.14 mol L⁻¹以上の塩分濃度で回避行動が確認されたためである。ここで、塩分濃度の変化を特に考慮に入れていない海水における毒性試験は既に多く報告されていること⁸⁾を考慮し、本研究では0.14 mol L⁻¹以下の塩分濃度を対象とした。なお、人工海水として富田製薬株式会社製マリンアート SF-1 試験研究用人工海水を用い、その組成をTable 1に示す。24時間以上曝気し、DOを飽和させたイオン交換水で人工海水の混合塩を希釈した。

予備実験によって急な塩分濃度変化によるヤマトシジミへの悪影響が0.055 mol L⁻¹以上で確認されたため、実験に供するヤマトシジミの馴化の最初の塩分濃度は0.055 mol L⁻¹に設定し1時間静置した。その後、0.028 mol L⁻¹ずつ段階的に塩分濃度を上昇させ、所定の塩分濃度になるまで馴化をさせた。一段階塩分を上昇させるのに1時間以上の馴化時間を設定した。馴化させ、水管の刺激に対して水管を収納し貝殻を閉じる反応が良い貝を選別して毒性試験に使用した。また、開殻したまま軟体部の見えるものおよび足と水管を出し、刺激を与えても反応しないものを死貝とした。

Table 1 富田製薬株式会社製マリンアート SF-1 試験研究用人工海水の組成

成分名	濃度 [mol L ⁻¹]	成分名	濃度 [mol L ⁻¹]
NaCl	3.8×10^{-1}	NaF	7.1×10^{-5}
MgCl ₂ ·6H ₂ O	4.9×10^{-2}	LiCl	2.4×10^{-5}
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1.0×10^{-2}	KI	4.9×10^{-7}
Na ₂ SO ₄	2.7×10^{-2}	MnCl ₂ ·4H ₂ O	3.0×10^{-9}
KCl	8.2×10^{-3}	CoCl ₂ ·6H ₂ O	8.4×10^{-9}
NaHCO ₃	2.3×10^{-3}	AlCl ₃ ·6H ₂ O	3.3×10^{-8}
KBr	8.1×10^{-4}	FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.9×10^{-8}
Na ₂ B ₄ O ₇ ·7H ₂ O	2.4×10^{-4}	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	6.1×10^{-9}
SrCl ₂	8.2×10^{-5}	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1.5×10^{-8}

2.1.3 ヤマトシジミを試供生物とした毒性試験

指標物質として塩化銅を用いた。塩化銅を濃度0, 10⁻¹²~10⁻⁴ mol L⁻¹となるように24時間以上曝気したイオン交換水に溶解させた後、人工海水と混合し、塩分濃度を0 mol L⁻¹, 0.028 mol L⁻¹, 0.037 mol L⁻¹, 0.047 mol L⁻¹, 0.055 mol L⁻¹, 0.083 mol L⁻¹, 0.11 mol L⁻¹, 0.14 mol L⁻¹に調整した。塩分濃度 [Salt] の計算に関しては、Table 1に示した人工海水の組成から平均モル質量 (108.86 g mol⁻¹) を算出して得た。試験条件をTable 2に示す。エンドポイントとして、ヤマトシジミが銅の曝露を回避するために殻を閉じる行動を観察し、開殻率^{9, 10)}を計算した。予備実験より塩化銅を添加せずに塩分濃度の変化のみのヤマトシジミに対する影響はほとんどないことを確認できている。また、塩分濃度の変化に伴う浸透圧の影響と塩化銅の毒性の影響を独立して把握するため、得られた各試験区の開殻率を同じ塩分濃度の対照区 (Cu 0 mol L⁻¹) における開殻率で規格化した相対開殻率を算出した。相対開殻率を目的変数とし、ロジスティック式で回帰を行い、EC₅₀ (Half maximal effective concentration) を算出した。ロジスティック式を(1)式に示す。

$$y = \frac{1}{1 + \left(\frac{x}{EC_{50}} \right)^{\beta}} \quad (1)$$

(1)式において、 y は相対開殻率 [%], x は暴露した塩化銅濃度 [mol L⁻¹], EC₅₀は相対開殻率が50%の際の成分濃度 [mol L⁻¹], β は形状係数 [-] とする。

2.1.4 BLM への導入

自由イオンとして溶液中に存在する重金属が生物に対して接触し毒性発現する場合、金属と結合する生物体表面のリガンドに結合する経路とみなすBiotic Ligand (BL)に着目し、重金属イオンとBLとの結合反応をベースとした生物結合モデルを用いて、塩分濃度の上昇に従って、毒性が緩和されることを説明することを試みた。

各種生物に栄養分として必要な陽イオン、例えばカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどを取り込むためのチャンネル、BLが評価対象とする金属イオンと結合する反応を化学反応として仮定し誘導するのが、BLMの原理である。本稿では評価対象とする金属が銅とし、水溶液中に塩分と共存する銅のバイオアベイラビリティを表現する場合、溶液中の反応式は以下の式(2)~(4)で表される。

Table 2 ヤマトシジミを用いた毒性試験の試験条件

項目	試験条件
塩分濃度	0~0.14 mol L ⁻¹
濃度区(塩化銅)	5区+対照区
曝露濃度(塩化銅)	10 ⁻¹² ~ 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
連数	3
水温	23 °C ± 2 °C
曝露時間	30分

式(2)～(4)の各平衡反応の結合定数 (K_{Cu} , K_{Salt} , K_H) は以下の式(5)～(7)で表される。

$$\frac{\{CuBL\}}{\{Cu^{2+}\}\{BL\}} = K_{Cu} \quad (5)$$

$$\frac{\{Salt\}BL\}}{\{Salt\}\{BL\}} = K_{Salt} \quad (6)$$

$$\frac{\{HBL\}}{\{H^+\}\{BL\}} = K_H \quad (7)$$

BL に銅イオンが取り込まれる際、 Cu^{2+} が BL と結合する割合が大きくなれば金属毒性の影響も大きくなるが、(3)式や(4)式のように Salt や H^+ に競合的に BL に結合すると Cu^{2+} が BL と結合する割合が減少する。銅イオンが BL と結合する割合 f [-] は次の式で与えられる

$$f = \frac{\{CuBL\}}{\{TBL\}} \quad (8)$$

式(8)において、 $\{CuBL\}$ は銅イオンと結合している BL の濃度 [$mol\ L^{-1}$], $\{TBL\}$ は Cu^{2+} が結合しうる BL の総濃度 [$mol\ L^{-1}$] である。 $\{TBL\}$ は式(4)～(7)を用いて整理すると以下の式(9)になる

$$\begin{aligned} \{TBL\} &= \{CuBL\} + \{Salt\}BL\} + \{HBL\} + \{BL\} \\ &= \{BL\} \{K_{Cu}\{Cu^{2+}\} + K_{Salt}\{Salt\} + K_H\{H^+\} + 1\} \end{aligned} \quad (9)$$

従って、 f [-] は以下の式(10)のように整理される。

$$f = \frac{K_{Cu}\{Cu^{2+}\}}{1 + K_{Cu}\{Cu^{2+}\} + K_{Salt}\{Salt\} + K_H\{H^+\}} \quad (10)$$

溶液中に存在する塩化銅の自由イオン濃度は、pH と共存物質の濃度から水溶液中の金属イオンのスペシエーションの計算することができるソフトウェアである MINEQL+ (Environmental Research Software, Version 4.5) を用いて算出した。ヤマトシジミに曝露した銅の総濃度の代わりに銅イオンと結合している BL の割合 f を変数として、用量作用曲線を整理した。(1)式の x に(10)式の f を代入して、 y の実測値を回帰した。毒性試験結果と実測値から RMSE (Root Mean Squared Error) を取り、Microsoft Excel 2013 のソルバーアドインを用いてその値が最小になるように結合定数などを最適化することで、用量作用曲線を誘導した。

2.1.5 DOC による銅の活量の補正

DOC 含有下における自由イオンの状態で存在する銅の活量の算出に銅イオン電極 (TOA-DKK, Cu-2021) による検量線法を用いた。既報¹¹⁾に従い、銅イオンを含む溶液にエチレンアミンを添加して銅の活量を段階的に低下させ銅の活量と電極電位の関係を示す検量線 ($y = 4.61 \times 10^{-2}x - 14.1$, $R^2 = 0.991$, x : 電位 [mV], y : 銅イオン濃度の対数 [-]) を作成した。次に試料溶液の電位からこの検量線を用いて銅の自由イオンの活量を求めた。銅イオン電極の電位は、溶液の温度、イオン強度、共存物質、pH によって大きく変化する¹²⁾ ため、検量線を作成後、すみやかに試料溶液の濃度測定を行った。得られた銅の自由イオンの活量を式(10)に代入することで f [-] を算出し、BLM を補正した。

2.2 実環境下での検討

2.2.1 採水時期および地点

本稿では、東京都・神奈川県の中でも潮汐による塩分遡上が顕著であると考えられる汽水域河川水の例として鶴見川、相模川の最下流を対象とした。相模川は山梨県の山中湖を水源に持ち、神奈川県中央部を流れ相模湾に注ぐ幹川流路延長 113 km, 流域面積 1680 km², 流域人口 128 万人の一級河川、そして、鶴見川は東京都町田市上小山田から京浜工業地帯を経て東京湾に注ぐ、幹川流路延長 43 km, 流域面積 235 km², 流域人口 188 万人の一級河川である。

相模川では 2015 年 9 月 6 日、鶴見川では 2015 年 9 月 12 日に採水を行った。採水地点は Table 3 に示した。なお、採水した河川水は現地にて電気伝導度の測定によって、0.028 mol L⁻¹ 以上の塩分濃度を含有していることを確認した。

2.2.2 サンプル採取と水質測定

水試料は 18 L ポリタンクに保存し研究室まで持ち帰った。曝気を行い溶存酸素量を飽和状態にした後、48 時間以内に溶液調製を行った。採取する際、現地で水温、DO、EC を測定し、研究室に持ち帰ってから 24 時間以内に pH、SS、COD を測定した。塩分濃度は EC の値から経験式 ($y = 1.78 \times 10^4 x$, $R^2 = 0.993$, x : 電気伝導度 [$mS\ m^{-1}$], y : 塩分濃度 [$mol\ L^{-1}$]) を用いて換算した。なお、本来塩分濃度と電気伝導度は単純な比例関係では表現できず、イオン強度を測定した上で換算する必要があるため、試料水のイオン組成に依存する。しかし、本研究では、汽水の現場で比較的簡便に測定できる電気伝導度を塩分の指標として用い、それらの関係を一次式で表すことで、なるべく簡便に毒性の主体である重金属の毒性を整理できる方法論の確立を目的とした。いくつかの先行研究で塩分濃度と電気伝導度を一次式で表現している例もある^{13, 14)}。

一般水質項目の分析結果を Table 3 に示す。なお、ICP-AES (PS7800, HITACHI 社) で重金属を分析したが、銅を含め一般的に有害な重金属は認められなかった。2.1.3 における人工海水の代わりに河川水を用いた毒性試験を行った。試験方法は 2.1.3 に準じ、30 分間ヤマトシジミを曝露した後、その開殻率を計算した。

Table 3 各河川水の一般水質項目の結果

	相模川	鶴見川
EC	840 mS m ⁻¹	660 mS m ⁻¹
塩分	0.047 mol L ⁻¹	0.037 mol L ⁻¹
水温	24.0 °C	26.8 °C
DO	6.7 g L ⁻¹	10.4 g L ⁻¹
pH	8.00	7.39
COD	4.10 mg L ⁻¹	6.00 mg L ⁻¹
濁度	0.002 ABS	0.026 ABS
SS	0.4 mg L ⁻¹	13.4 mg L ⁻¹
採取 緯度	35.317312	35.495134
地点 経度	139.366933	139.678295

3. 結果と考察

3.1 異なる塩分濃度条件におけるヤマトシジミを用いた毒性試験結果と河川水での検討

塩分濃度 $0 \text{ mol L}^{-1} \sim 0.14 \text{ mol L}^{-1}$ の人工海水および相模川、鶴見川の河川水を用いて、ヤマトシジミに塩化銅濃度 $10^{-12} \sim 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ で30分間暴露した結果を Fig. 1 に示す。また、毒性試験結果より算出された各塩分濃度における EC_{50} 及び β を Table 4 に示す。

塩化銅の暴露濃度の上昇に伴い、ヤマトシジミの開殻率が減少している。本研究の毒性試験結果から得た塩化銅がヤマトシジミに影響が開始した濃度 $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ は、生活環境項目に関する排出基準における銅含有量の許容限度 $4.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ を下回っているため、実環境でも起こり得ることが予想される。また、Table 4 より分かるように、塩分濃度 0.028 mol L^{-1} 以上になると重金属の毒性が顕著に緩和された。先行研究より相模川の塩分濃度は一日の間に $0.11 \sim 7.15 \text{ ‰}$ まで変化しており¹⁵⁾、河口部では塩分濃度は常に 20 psu 以上の値を保ったという報告がある¹⁶⁾。そのため、相模川のような河川に重金属が流出した場合、塩分濃度の変化によって毒性を過小・過大評価してしまう可能性がある。その他、河川水を用いた毒性試験では人工海水での毒性試験と比較して毒性値が低くなる結果が確認できた。そのため、全ての塩分濃度や河川水における銅による毒性を一本の用量作用曲線で整理した場合、相関係数 (R^2) が 0.60 となった (Fig. 1)。この時の RMSE は 29.1% だった。先行研究より、シオダマリミジンコでも塩分濃度上昇により重金属の毒性が緩和されることが報告されている¹⁷⁾。毒性緩和の要因として、ヤマトシジミが銅イオンを取り込む際、塩分に

Fig. 1 各塩分濃度ごとで塩化銅を暴露した際のヤマトシジミを用いた毒性試験結果

Table 4 異なる塩分濃度条件における銅の毒性試験の結果

塩分濃度 [mol L^{-1}]	EC_{50} [mol L^{-1}]	β [-]	pH [-]	EC [mS m^{-1}]
0.000	3.4×10^{-15} *	0.14	6.89	0
0.028	4.9×10^{-9}	0.20	7.05	537
0.037	9.3×10^{-7}	5.42	7.33	690
0.047	1.2×10^{-6}	5.18	7.18	900
0.055	9.4×10^{-7}	0.48	7.23	1100
0.083	1.3×10^{-6}	0.71	7.57	1548
0.11	7.1×10^{-6}	0.71	7.54	1913
0.14	4.9×10^{-6}	0.85	7.66	2670
0.047(相模川)	6.8×10^{-6}	0.97	7.71	840
0.037(鶴見川)	2.8×10^{-6}	1.33	8.06	660

*外挿して得た参考値

含まれるカルシウムやマグネシウムといった他の陽イオンと競合したことで起こる毒性の拮抗効果が考えられる^{3, 4)}。また、河川水の毒性値と、イオン交換水などのカルシウムなどの2価の陽イオンが含まれない水の毒性値が異なることは先行研究でも報告されており⁶⁾、毒性緩和効果は相模川、鶴見川の順で小さくなり、塩分とCODの含有量の大小と順番が一致した。先行研究により、CODとDOCは相関することが多い¹⁸⁾。つまり、両河川水中のDissolved Organic Carbon (DOC) が銅イオンと結合してさらに毒性を緩和していると推測できる。以上から、リスク評価における用量作用曲線の横軸を銅の総濃度とするデータ整理では塩分濃度の影響を整理することができず、塩分濃度が刻一刻と変化する汽水域における毒性評価を一意に行うことは困難である。したがって、銅の総濃度の代わりにリガンドが銅と結合する割合 $f[-]$ を横軸として整理することで、他の陽イオン共存下及びpHの金属のバイオアベイラビリティに対する影響を考慮した (Fig. 2)。Fig. 2より、プロットを塩分濃度に関わらず、一本の曲線に回帰させると、相関係数 (R^2) は 0.75 という値を示した。この時のRMSEは 21.3% であった。DOC成分による補正の有無で R^2 は 0.74 から 0.75 となった。 R^2 では大差がないが、DOC補正前では $f[-] = 0.1$ 付近に存在する河川水のプロットが用量作用曲線から大きくずれていたのに対し、DOC補正によって用量作用曲線上にプロットがシフトした。Fig. 1に示した総濃度による整理ではRMSEが 29.1% であり、BLMの整理によって誤差は有意に減少した。つまり、リガンドと結合する金属の量が一定であることを前提としたとき¹⁹⁾、塩分濃度の上昇によって銅イオンと競争的にBLに吸着する陽イオンが増加すると銅イオンが吸着する割合が減少したため、銅の毒性の緩和につながったことが考えられる。現地で電気伝導度、銅イオン電極による活量、pH、水温を測定するだけで塩分濃度やDOCの影響を考慮できる。以上のように、塩分濃度と銅の複合効果と、DOC成分による銅の活量の補正を考慮したうえで、式(10)で示した f で塩分や水素イオンと銅イオンとのBLに対する競争的な吸収と表現することによって、中塩分域における水環境中の銅の有害性を予測することが可能となった。しかし、鶴見川、相模川の河川水に銅を添加した試料を暴露した時のヤマトシジミの相対開殻率は、同じ f

Fig. 2 人工海水及び河川水を用いた毒性試験結果をBLMに回帰して得られる塩化銅の用量作用曲線

での人工海水試料を曝露した時のヤマトシジミの相対開殻率と比較して小さくなった。これは、それぞれの河川水に含まれる有害物と新たに添加した銅の有害性の複合的な影響によって、シジミに相乗的な毒性を発現したものと考えられる¹⁹⁾。それぞれの河川水試料を単独でシジミに供した場合、有意な開殻率の低下は認められなかった。つまり、(1)と(10)式に基づく銅の毒性予測において、銅以外の有害物の影響を考慮に入れる必要が示された。

4. 結論

本稿において、汽水域における簡易的な毒性試験方法を示唆し、異なる塩分濃度条件の塩化銅の毒性への影響を明らかにした。また、 $0.028 \text{ mol L}^{-1} \sim 0.14 \text{ mol L}^{-1}$ の塩分濃度において銅などの重金属の毒性予測の精度の改善を示唆できた。今までのBLMはカルシウム、マグネシウムといった一部の金属種しか拮抗物質として対応できなかったが、本稿のBLMはすべての塩分濃度の和を電気伝導度によって概算し、モル濃度基準の塩分濃度として、溶存有機物濃度で補正した銅の活量を用いることによって、有害な金属の毒性を種々の塩分及び有機物共存条件下において、整理することが可能となった。将来的には、現地で環境水の銅の活量をイオン電極で測定し、加えて電気伝導度を測定することで生物試験を実施しなくても汽水域における銅の毒性を予測することが可能であると考えられる。しかしながら、(1) BLMの項に硬度が考慮されていない、(2) 本研究で使用したヤマトシジミでは、 0.028 mol L^{-1} 以下の低塩分域での銅の毒性予測では高い精度が得られないという課題も挙げられ、今後他の河川から採取した環境水を用いた毒性試験のデータをより広範囲の塩分環境下で蓄積することにより、BLMの補正を行っていく必要がある。

(原稿受付 2015年12月21日)

(原稿受理 2016年3月4日)

参 考 文 献

- 1) 国土交通省, 2014. 汽水域の河川環境の捉え方に関する検討会: 汽水域の河川環境の捉え方に関する手引書-汽水域における人為的改変による物理・化学的変化の調査・分析手法-.
- 2) 柏田祥策, 岡村秀雄, 2005. 海生生物を用いたバイオアッセイと海洋生態系保全のあり方. 環境科学会誌 18(2), 145-154.
- 3) 庄司良, 2007. 土壌中重金属のバイオアベイラビリティ予測のための生物結合モデル (TBLM). 環境毒性学会誌 9 (2), 149-156.

- 4) 加茂将史, 安田恭子, 内藤航, 2011. 生物リガンドモデルを用いた銅の生態リスク評価手法. 環境毒性学会誌 14 (1), 127-139.
- 5) Arnold, W.R., Santore, R.C., Cotsifas, J.S., 2005. Predicting copper toxicity in estuarine and marine waters using the Biotic Ligand Model. Marine Pollution Bulletin 50 (12), 1634-1640.
- 6) 加茂将史, 林岳彦, 2011. 金属の生態毒性予測モデル: Biotic Ligand Modelの発展史と展望. 環境毒性学会誌 14(1), 25-38.
- 7) Bui, T.L., Hong, C.D., Dao, T.S., Hoang, T.C., 2016. Copper toxicity and the influence of water quality of Dongnai River and Mekong River waters on copper bioavailability and toxicity to three tropical species. Chemosphere 144, 872-878.
- 8) 小山次朗, 1998. 海産魚介類を用いた生態毒性試験. 環境毒性学会誌 1(2), 15-25.
- 9) 木村妙子, 角田出, 黒倉寿, 1995. 淡水および汽水域に生息するイガイ科カワヒバリガイ属の塩分耐性と浸透圧調節. 日本海水学会誌 49(3), 148-152.
- 10) 眞道幸司, 2012. 海産生物を用いた毒性試験法および化学物質の有害性評価手法に関する近年の動向. 海生研報 15, 41-62.
- 11) Audeef, A., Zabronsky, J., Stuting, H.H., 1983. Calibration of copper ion selective electrode response to pCu 19. Analytical Chemistry 55, 298-304.
- 12) 神原富民, 片岡正光, 1978. イオン選択性電極を用いた電位差滴定. 化学 33(5), 400-401.
- 13) Siosemarde, M., Kaveh, F., Pazira, E., Sedghi, H., Ghaderi, S.J., 2011. Evaluation of empirical models to relate sum cationic concentration to electrical conductivity in salt-affected soils. Journal of Food Agriculture & Environment 9 (1), 465-468.
- 14) Siosemarde, M., Kaveh, F., Pazira, E., Sedghi, H., Ghaderi, S.J., 2010. Determine of constant coefficients to relate total dissolved solids to electrical conductivity. International Scholarly and Scientific Research & Innovation 4(10), 457-459.
- 15) 相澤康, 卯月雅裕, 1992. 感潮域利活用基礎調査. 神奈川淡水試報 28, 76-81.
- 16) 西村政倫, 藤原弘和, 黄光偉, 佐藤慎司, 2007. 相模川汽水域における溶存酸素濃度の変動と栄養塩濃度に関する現地観測. 水工学論文集 51(20), 1123-1128.
- 17) 堀英夫, 立石晶浩, 山田久, 2001. 海産動物プランクトンによる有害物質急性毒性試験の開発. 環境毒性学会誌 4(2), 73-86.
- 18) Meyer, J.S., Santore, R.C., Bobbitt, J.P., Bergman, H.L., DeBrey, L.D., Boese, C.J., 1999. Binding of nickel and copper to fish gills predicts toxicity when water hardness varies, but free-ion activity does not. Environmental Science Technology 33(6), 913-916.
- 19) 田中義人, 永淵義孝, 熊谷博史, 白川ゆかり, 松尾宏, 2009. 福岡県内公共用水域における TOC による有機汚濁の傾向と水質保全対策検討のための指標について. 全国環境研会誌 34(4), 246-253.
- 20) 庄司良, 大村佳子, 酒井康行, 迫田章義, 内海英雄, 鈴木基之, 2000. バイオアッセイで評価した化学物質及び環境水の複合的な毒性の定量的記述. 水環境学会誌 23(8), 487-494.

[論 文 要 旨]

汽水域のように潮汐で塩分濃度が変動する環境では重金属の毒性は水質によって変化する。近年では、廃棄物や石油等の影響による海洋汚染への関心の高まりを契機に、汽水域生物や海洋生物を用いたバイオアッセイの開発が注目されている。そこで金属毒性の評価方法として知られている Biotic Ligand Model (BLM) を用いて、塩分濃度変化による重金属の毒性への影響を説明することを試みた。さらに実環境でも BLM が適用できるかを検討するため、相模川、鶴見川の河川水を採取し、河川水に銅を添加した試料を調製した毒性試験を行った。その結果、塩分濃度条件の塩化銅の毒性への影響が明らかとなり、BLM を用いることで $0.028 \text{ mol L}^{-1} \sim 0.14 \text{ mol L}^{-1}$ の塩分濃度で銅の毒性予測が可能であった。DOC (Dissolved Organic Carbon) の錯形成による銅の活量の低下と塩分濃度として銅イオンの毒性を拮抗的に低減する現象を考慮することで銅の毒性を正確に見積もることができる可能性が示された。

キーワード: ヤマトシジミ; バイオアベイラビリティ; 毒性試験; 塩分