

阿蘇海より採集されたミヤコドリ (軟体動物：腹足目：アマオブネガイ目) 殻表面の黒色沈着物の元素組成

倉持卓司¹⁾・厚井晶子²⁾・長沼 毅²⁾

¹⁾ 〒240-0104 神奈川県横須賀市芦名2-6-3-504

²⁾ 広島大学大学院生物圏科学研究科, 〒739-8528 広島県東広島市鏡山1-4-4

要 旨 阿蘇海は宮津湾の西部の湾入部が堆砂によって仕切られた海跡湖である。その阿蘇海内に形成されたカキ礁内部に生息するアマオブネガイ目の巻貝ミヤコドリ (*Phenacolepas pulchella*) を採集した。海跡湖に生息するカキ礁を生息環境とするミヤコドリの報告は初めてである。採集したミヤコドリの殻表面は黒色沈着物で覆われていた。この黒色沈着物について、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて電子像による形態観察、定性分析および定量分析を行ったところ、顕著なマンガン (Mn) のピークが検出され、沈着物の主成分は酸化マンガン (MnO_n) であることが示された。これまでミヤコドリの殻表上の付着物は還元鉄が付着して茶色になる (土屋, 2000) とされていたが、分析の結果、阿蘇海で採集されたミヤコドリの殻表面には酸化マンガンが濃集していることがわかった。阿蘇海のミヤコドリ生息域における酸化還元条件が、酸化還元に関与する元素であるマンガン (Mn) の沈着に深く関与している可能性が考えられる。

キーワード：阿蘇海、海跡湖、酸化還元、マンガン、ミヤコドリ *Phenacolepas pulchella*.

諸 言

ミヤコドリ *Phenacolepas pulchella* (Lischke, 1871) は、長崎を模式産地として記載されたユキスズメ科の一種である (Lischke, 1871)。日本列島周辺海域において本種は、房総半島・佐渡島以南に分布するとされているが、近年、生きた個体の記録は少なく、環境省のレッドデータにおいて「準絶滅危惧」として扱われている (環境省, 2005)。本研究では、海跡湖に生息するミヤコドリの初の生物地理的な報告を行うとともに、その生息環境の特性と貝殻表上の付着物の元素組成という生理生態について報告する。

材料と方法

調査は2011年5月18日に京都府宮津市阿蘇海内 (35°33'N, 135°11'E) にみられるマガキ *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1793) が潮間帯に形成したカキ礁において (Fig. 1)、目視でカキ礁内に生息するミヤコドリ *Phenacolepas pulchella* (Lischke, 1871) を採集した。採集されたミヤコドリの殻上にみられる黒褐色の付着物について、EPMA (JEOL JXA-8200) で電子像観察、及び、定性分析を行った。また、殻を付着物ごと垂直に切断した断面の薄片を作成し、殻表上の付着物の十数ヶ所において EPMA による定性分析を行った。定性分析、及び、元素マッピングによって、試料の構成元素を確定した後、殻表上付着物約60ヶ所について標準試料を用いた定量分析を行った。

EPMA では走査型電子顕微鏡と同様に高倍率での試料の電子像観察を行えると同時に、試料の微小領域に存在し、その領域に存在している元素を知ることができる。さらに、標準試料を用いて微小領域に存在する元素の定量分析も行うことができる。この方法により、ミヤコドリ殻表面に極薄く付着している付着物について、その微小領域に存在する元素の検出、及び、定量分析を行った。

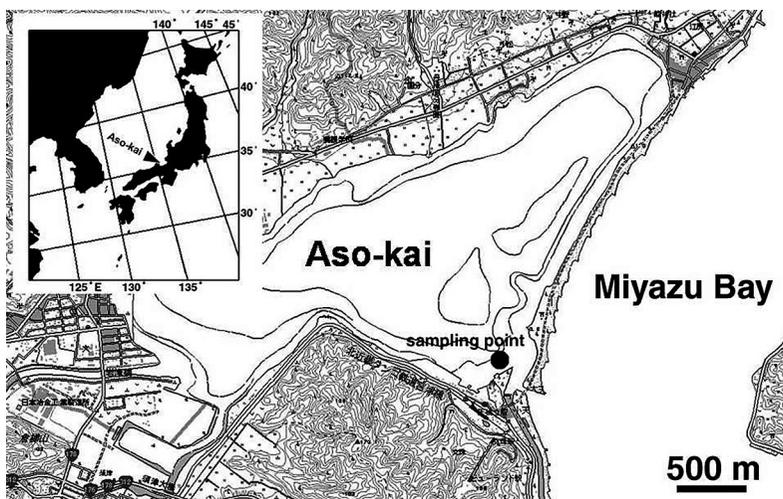


Fig. 1. Site of sample collection of *Phenacolepas pulchella* in the Aso-kai lagoon, Kyoto, Japan (35°33'N, 135°11'E)

作成した殻断面の薄片に真空蒸着装置 (JEOL JEE-4X) で膜厚約20 nm の炭素蒸着を行った。炭素蒸着を行った試料を, EPMA 装置 (JEOL JXA-8200) を用いて電子像による形態観察, 定性分析, 元素分布マッピング, さらに, 含有元素の定量分析を行った。定量分析の補正計算は ZAF method で行った (日本表面科学会, 1998)。定性分析および定量分析は, 電子ビーム径 1 μ m, 加速電圧 15kV, 照射電流 1×10^{-8} A, の条件で行った。また, 元素マッピングは, 電子ビーム径 1 μ m, 加速電圧 15kV, 照射電流 5×10^{-8} A, Dwelltime (1ピクセル当たりの測定時間) 20~200ms, ピクセルサイズ 0.5 \times 0.5 μ m の条件で行った。

結 果

阿蘇海における生息環境

阿蘇海より採集されたミヤコドリは, いずれもカキ礁の内部に生息していた。同一のカキ礁からは, 移入種であるコウロエンカワヒバリガイ *Xenostrobus securis* (Lamarck, 1819) を含む腹足綱5種類, 二枚貝綱4種類の合計9種類の軟体動物が採集された (Table 1)。採集されたミヤコドリ (Fig.2 a, b, c) は, いずれの個体もカキ礁の表層下15~20cm に位置するマガキの死殻上に付着し, ミヤコドリの殻表面は黒褐色の沈殿物に覆われていた。また, この位置のほとんどのマガキの殻も同様に黒色の物質で覆われていた (Fig.2 c)。

Table 1. List of molluscan and crustacean inhabitants of oyster reefs in the Aso-kai lagoon, Kyoto, Japan. Other minor taxa are not included in the list.

軟体動物	
タマキビ	<i>Littorina brevicula</i> (Philippi, 1844)
ミヤコドリ	<i>Phenacolepas pulchella</i> (Lischke, 1871)
スガイ	<i>Turbo (Lunella) cornatus corensis</i> (Reluz, 1853)
アラムシロ	<i>Nassarius (Reticunassa) festiva</i> (Powys, 1833)
ヒメヨウラク	<i>Ergalatax contractus</i> (Reeve, 1846)
カリガネエガイ	<i>Barbatia virescens</i> (Reeve, 1844)
コウロエンカワヒバリガイ	<i>Xenostrobus securis</i> (Lamarck, 1819)
マガキ	<i>Crassostrea gigas</i> (Thunberg, 1793)
ウネナシトマヤ	<i>Trapezium liratum</i> (Reeve, 1843)
甲殻類	
アメリカフジツボ	<i>Amphibalanus eburneus</i> (Gould, 1841)
ユビナガホンヤドカリ	<i>Pagurus minutus</i> (Hess, 1865)
タカノケフサイソガニ	<i>Hemigrapsus takanoi</i> (Asakura and Watanabe, 2005)

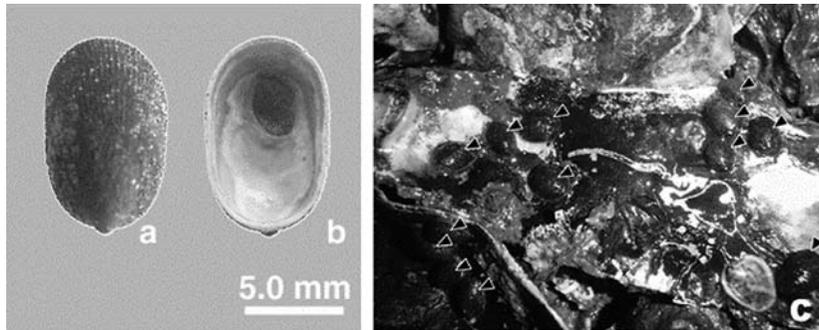


Fig.2. Left, external (a) and internal (b) views of the *Phenacolepas pulchella* shells. Right, individuals of *P. pulchella* (arrowed) colonizing inside of an oyster reef (photo width, 85 mm).

殻表面上付着物の元素組成

ミヤコドリの殻表面上に付着した黒褐色の物質を EPMA の二次電子像および反射電子像で観察したところ、ミヤコドリの殻上にある放射肋の縁頂部を中心に1つの塊で径60 μm ほどのカリフラワー状の構造を呈す物質が観察された (Fig.3.a,b,c)。そこで、殻ごと付着物切片の薄片を作成して観察した結果 (Fig.4A), これらの付着物の断面には、明瞭な層状構造がみとめられた (Fig.4B, C, D)。ミヤコドリの殻表面上の付着物質の定性分析結果例を以下に示す (Fig.5)。いずれの試料からも検出された元素はマンガン (Mn) 酸素 (O) であり、その他には、マグネシウム (Mg), カルシウム (Ca), ケイ素 (Si), アルミニウム (Al), 鉄 (Fe), リン (P), カリウム (K), 硫黄 (S), ニッケル (Ni) などが検出された。

層状の部位 (以後、便宜上黒色部、白色部と記載する) 約60ヶ所について、13元素 (Mn, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, S, P, Ni, Cl, Zn) の定量分析を行った。その結果、黒色部では、Mn が全体の約50~80% (質量%) と圧倒的な含有率を示している。そのほか少量の Ca, Mg, Fe, P, Al, Si, Ni 等を含有している。白色部では、Mn の含有率が約40~50% であり、黒色部と比べて10~40% 程度減少している代わりに、Fe, P, Al, Si の含有率が増加する傾向がある。しかし、Ni の含有量は増加せず、むしろ減少傾向にある。元素分布マッピング像から、Fe は Mn の含有量が少ない部分に多く含まれること、逆に、Ni は Mn の含有率が高く、鉄の含有量が少ない黒色部に多く含まれる傾向が読みとれる (Fig.6)。Ca, Mg につ

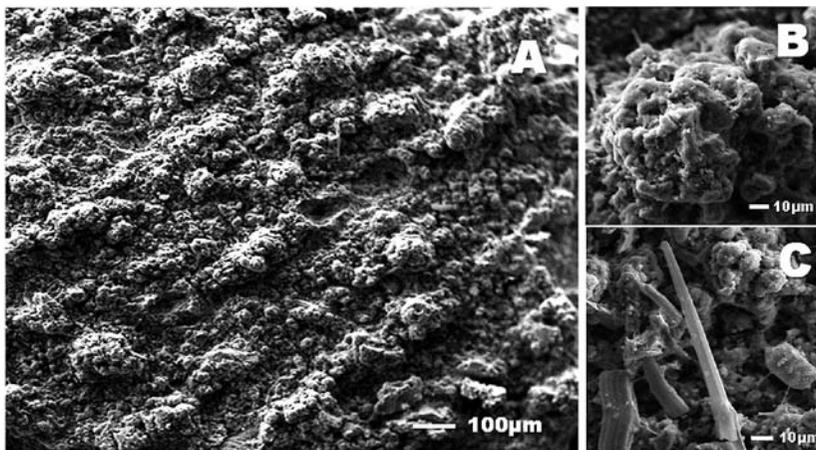


Fig.3. Scanning electron micrographs of deposited material on the shell surface of *Phenacolepas pulchella*. A, Cauliflower-like, 60- μm -wide deposits are precipitated along apical radial ridges of the shell. B, magnified view of a deposit, which appears as an amorphous porous aggregate. C, dead diatom frustules in the aggregate.

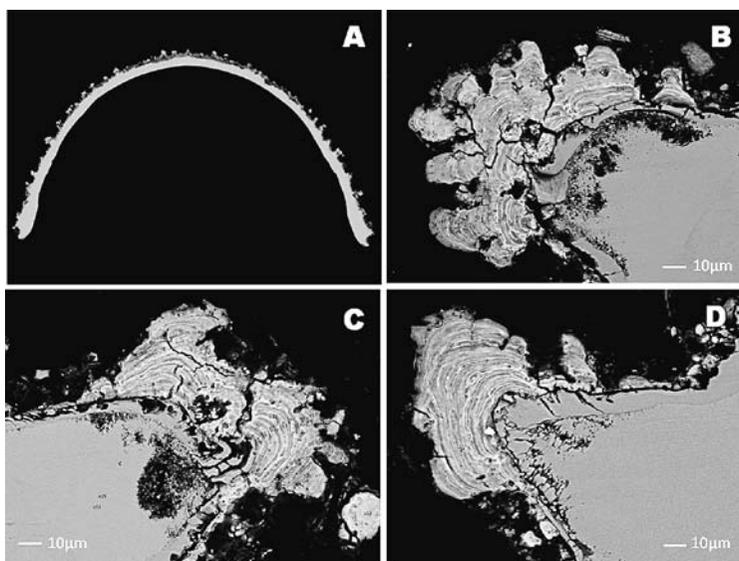


Fig.4. Back-scattered electron images of deposited material on the shell surface of *Phenacolepas pulchella*. A, longitudinal crosscut along an apical radial ridge of the shell; photo width 6.5 mm. B, C, and D, crosscuts of the shell surface deposits with epigenously layered structures.

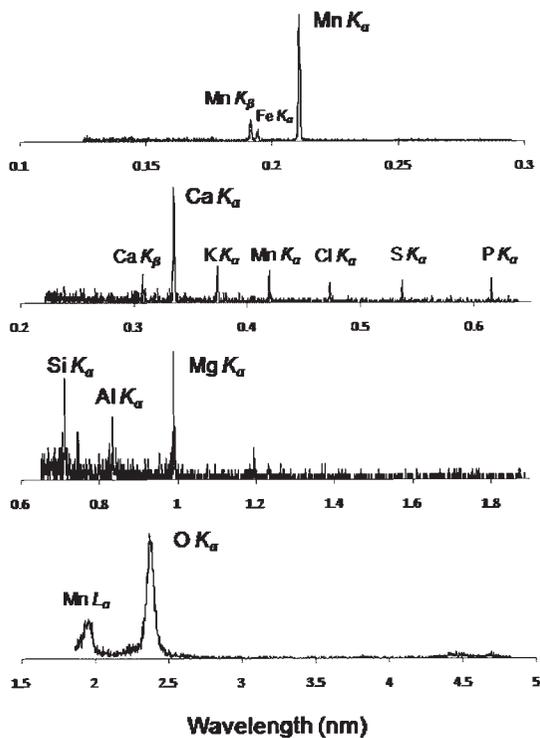


Fig.5. Fluorescence X-ray spectra of the deposits on the shell surface of *Phenacolepas pulchella*. X-axis shows wavelengths in nanometers (nm), while intensities are exhibited in arbitrary units. Peaks corresponding to specific elements were detected. The X-ray spectroscopy was done using different analyzing crystals.

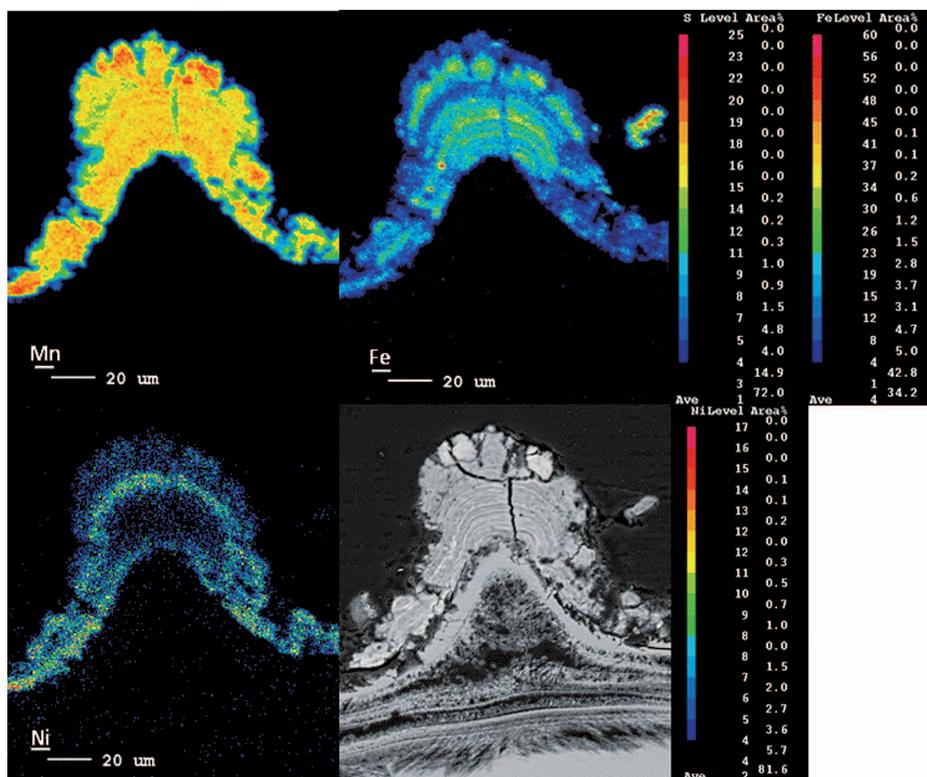


Fig.6. Mapping of Mn (upper left), Fe (upper right), and Ni (lower left), and back-scattered electron image (lower right) of a deposit on the shell surface of *Phenacolepas pulchella*. Warmer and cooler colors indicate relatively higher and lower abundances, respectively.

いては、黒色部、白色部の比較において特に顕著な含有量の差は見られない。

上記約60ヶ所のうち、EPMAのX線照射ビーム径と層の幅を比較し、黒色部と白色部に明瞭に分けることが可能とみなされる部位10ヶ所について、MnとFeの定量分析値の相関関係を統計的に調べたところ、有意水準1%で有意な負の直線関係にあることが示された ($y = -0.78x + 50.8$; $n = 10$, $r = -0.96$, $p < 0.01$)。

考 察

日本列島周辺海域におけるミヤコドリは、太平洋岸では千葉県以南、日本海側では新潟県佐渡ヶ島から分布するとされている(土屋, 2000)。しかし、現在、本種の生息が確認されているのは、太平洋岸では鹿児島県甕島、屋久島、長崎県大村市、高知県中村市など、日本海側では新潟県佐渡ヶ島のみである(和田ら, 1996; 早瀬, 2002)。日本海沿岸域におけるミヤコドリの生きた個体の記録は、佐渡ヶ島のみであり(和田ら, 1996)、本種が採集された阿蘇海は、日本海側からの数少ない生息地のひとつと考えられる。

環境省のレッドデータにおいてミヤコドリは、現時点では絶滅の危険度は小さいが、生息条件の変化によっては「絶滅危惧」に移行する可能性のある「準絶滅危惧」として記載されている(環境省, 2005)。また、大分県、鹿児島県、愛媛県、兵庫県、三重県、千葉県においても絶滅の可能性のある種類としてレッドデータに記載されている(三重自然誌の会, 1995; 大分県自然環境学術調査会野生生物専門部会, 2001; 鹿児島県環境生活部環境保護課, 2003; 愛媛県県民環境部環境局自然保護課, 2003; 兵庫県保健環境部環境局環境管理課, 2003; 千葉県環境財団, 2006)。これまで本種の生息環境は、内湾に面した岩礁地帯の、飛沫帯最上部に位置する汚れた止水で満たされた水たまりや、河口干潟で、半ば埋もれた転石の下面に付着する(和田ら, 1996など)とされており、今回の阿蘇海のように海跡湖に形成されたカキ礁からの記録はみられない。

これまでにミヤコドリの殻表上の付着物は還元鉄が付着して茶色になる（土屋，2000）とされていたが、本調査の結果、阿蘇海で採集されたミヤコドリの殻表面にマンガンが濃集していることがわかった。マンガンの酸化物（ MnO_2 ）が黒色を呈することから、ミヤコドリの殻表面を覆う黒色物質は二酸化マンガ（ MnO_2 ）が主成分であると考えられる。ただし、二酸化マンガは実際には不定比化合物であり、 MnO_n （ $n=1.93-2$ ）程度の組成を持つと考えられている。したがって、酸化マンガンの同定については、さらに分析する必要がある。

マンガンは、地殻中に12番目に多い元素ではあるが、質量パーセント濃度ではわずか0.1wt%しか含まれていない遷移元素である。しかし、生物にとっては鉄と同様に光合成やエネルギー代謝を行う上で欠く事のできない元素であることが知られている（Lowenstam and Weiner, 1989）。マンガンの濃集は、深海底、地下水、湖沼、河川、湿地など自然界に広く認められ、特に水中におけるマンガンの濃集過程に微生物が深く関わっていることが指摘されている（田崎ら，1995）。生物の体表へのマンガンの付着は、鉱山排水中の珪藻が、水中のマンガ、鉄などの金属イオンを取り込み殻の表面に吸着することが知られているが（Pires and Tazaki, 1993）、生きた軟体動物の殻表に高濃度でマンガが付着した事例は、筆者らの知る限りでは見つからなかった。

本研究で観察されたマンガを主成分とする付着物の断面には、明瞭な層状構造が認められた。この層状構造は、定量分析の結果、黒色部はマンガ（Mn）の含有率が大きく鉄（Fe）の含有率が低い高 Mn 層（低 Fe 層）であり、白色部はマンガの含有率が下がり鉄の含有率が上がる低 Mn 層（高 Fe 層）である傾向が強いことが認められた。このようなマンガを主成分としたバイオマットの層状構造は、バイオマット中の藻類が光合成を行いながら水中のマンガを取り込み、細胞周辺にフレック状の含マンガ物質を沈着することで形成されるという報告がある（森・岡崎，2005）。

ミヤコドリは、干潮時に干出状態に近くなるマガキにより形成されたカキ礁の内部に生息していたことから、干満の周期的な変化に左右され、干出している可能性が高い。また、カキ礁の内部に生息しているため日中でも殻上に照射される光量は乏しいと推測される。これらのことから、ミヤコドリの殻上の付着物の層状構造の成因には、潮汐と珪藻などの藻類の活動による酸化還元電位及び生息環境の pH が関与していることが考えられる。高 Mn 層は、藻類の光合成活動が活発になる日中は光合成生産物である酸素によって有光層は酸化的環境になり、マンガ（Mn）、および、鉄（Fe）溶存体が酸化され、ミヤコドリの殻上にも酸化物として付着する。しかし、満潮時の酸化的環境時に形成されたマンガ、および、鉄酸化物は、藻類による光合成活動が行われない夜間満潮時には、藻類による呼吸・分解活動によって酸素が消費され二酸化炭素が生成され、弱還元的環境下におかれると同時に pH が下がり、まだ酸化物として固定されていない非晶質状態のマンガや鉄の酸化物が、海水中へイオンとして溶出していくと考えられる。この場合、鉄より酸化還元電位が低く還元されやすく、かつ、比較的高 pH でも溶解度の高いマンガが、鉄より早い段階でイオンとして溶出・放出されるため、夜間の満潮時に、低 Mn 層（高 Fe 層）が形成される可能性があると考えられる。また、酸化的環境においても弱還元的環境においても、干潮時にミヤコドリが干出することにより、ミヤコドリ殻上に付着した酸化物の脱水化が進み、酸化物として固定され、層状構造を形成しながら付着物としても固定されていくのではないかと考えられる。今後、これら酸化物の同定、ミヤコドリが生息するカキ礁内の化学的パラメーターの測定等を行っていく予定である。

ミヤコドリは、他の生物のほとんど見られない貧酸素環境に特異的に生息する事から、これまでの調査では見逃されていた可能性も高く、今後の調査で生息地の記録は増えることも予想される。しかし、全国的に河口干潟の面積が減少している現状では、本種の生息する環境も規模を縮小していると考えられる。本種群は貧酸素還元環境への適応という腹足綱の進化を考える上で特異な進化適応能力を獲得した種類である。また、今回、検出されたように、二次的にせよ殻表上にマンガをはじめとした遷移元素を高濃度で付着させる生態は、生息環境内における物質循環に大きく影響していると考えられる。

謝 辞

ミヤコドリ試料の採集ではNPO 京都発・竹・流域環境ネットの吉田博次氏に御協力いただいた。分析試料作製では広島大学技術センターの石佐古早実氏のご協力をいただいた。EPMA 分析は広島大学自然科学研究支援開発センター (N-BARD) において、広島大学技術センターの柴田恭宏氏のご協力をいただいた。合わせて感謝申し上げます。

引用文献

- 千葉県環境財団. 2006. 「千葉県の保護上重要な野生生物 千葉県レッドリスト (動物編) 2006年改訂版」(千葉県環境財団編) 千葉県環境生活部. 千葉: 36.
- 愛媛県県民環境部環境局自然保護課. 2003. 「愛媛県レッドデータブック 愛媛県の絶滅のおそれのある野生生物」愛媛県県民環境部環境局自然保護課, 愛媛: 447.
- 早瀬善正. 2002. ユキスズメ科2種の蓋. 名古屋貝類談話会 かきつばた, 28: 3-5.
- 兵庫県保健環境部環境局環境管理課. 2003. 「兵庫の貴重な自然兵庫県版レッドデータブック」財団法人兵庫県環境科学技術センター. 兵庫: 286.
- 岩崎敬二・木村妙子・木下今日子・山口寿之・西川輝昭・西榮二郎・山西良平・林 育夫・大越健嗣・小菅文治・鈴木孝男・逸見泰久・風呂田利夫・向井 宏. 2004. 日本における海産生物の人為的移入と分散: 日本ベントス学会自然環境保全委員会によるアンケート調査の結果から. 日本ベントス学会誌, 55: 22-44.
- 鹿児島県環境生活部環境保護課. 2003. 「鹿児島県の絶滅のおそれのある野生動植物 鹿児島県レッドデータブック動物編」財団法人鹿児島県環境技術協会. 鹿児島: 642.
- 環境省自然環境局野生生物課. 2010. 「改訂レッドリスト 付属説明資料 貝類」環境省自然環境局野生生物課. 東京: 64.
- 木村昭一・木村妙子. 1999. 三河湾及び伊勢湾河口域におけるアシ原湿地の腹足類相. 日本ベントス学会誌, 54: 44-56.
- Lischke, C. E., 1871. Japanische Meeres-Conchylien. Ein Beitrag zur Kenntniss der Mollusken Japan's mit besonderer Rücksicht auf die geographische Verbreitung derselben. *Fischer*. 2: 184.
- Lowenstam, H. A., Weiner, S., 1989. On biomineralization. Oxford University Press, New York: 324.
- 三重自然誌の会. 1995. 「自然のレッドデータブック・三重三重県の保護上重要な地形・地質および野生生物」三重県教育文化研究所, 三重: 183.
- 森 裕介・岡崎和江. 2005. e-Mn 質縞状構造バイオマットの形成要因: 特に黒色バイオマットについて. 日本地質学会学術大会講演要旨, 112: 187.
- 日本表面科学会. 1998. 「電子プローブ・マイクロアナライザー」(日本表面科学会編) 丸善, 東京: 221.
- 大分県自然環境学術調査会野生生物専門部会. 2001. 「レッドデータブックおおいだ 大分県の絶滅のおそれのある野生生物」(大分県自然環境学術調査会野生生物専門部会編), 大分県自然環境学術調査会, 大分: 295.
- Pires, L. C., Tazaki, K., 1993. A biomineralization of diatom in acidic stream sediments. *Science Reports of Kanazawa University*. 38: 95-106.
- 田崎和江・服部竜哉・岡美登子・飯泉 滋. 1995. 微生物関与による淡水性マンガンノジュールの初期生成. 地質学雑誌, 101: 87-98.
- 土屋光太郎. 2000. ユキスズメガイ科. 「日本近海産貝類図鑑11」(奥谷喬司編著), 東海大学出版会, 東京: 1221.
- 和田恵次・西平守孝・風呂田利夫・野島 哲・山西良平・西川輝昭・五嶋聖治・鈴木孝男・加藤 真・島村賢正・福田 宏. 1996. 日本における干潟海岸とそこに棲息する底生生物の現状. *WWF Japan Science Report*, 3: 1-182.

**Elemental composition of black deposits on the shells of *Phenacolepas pulchella*
(Mollusca: Gastropoda: Neritopsina) collected from the Aso-kai lagoon, Kyoto, Japan**

Takashi KURAMOCHI¹⁾, Akiko KOI²⁾ and Takeshi NAGANUMA²⁾

¹⁾ 2-6-3-503 Ashina, Yokosuka, Kanagawa, 240-0104, Japan

²⁾ Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University
1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8528, Japan

Abstract Aso-kai is a lagoon separated by sand spit from the Miyazu Bay, a marginal water of the Sea of Japan. We collected individuals of *Phenacolepas pulchella*, belonging to the order Neritimorpha, from inside of oyster reefs, as the first record of such inhabitation. Shell surface of *P. pulchella* accumulated blackish deposits. Electron probe micro-analysis revealed that the deposits consist mainly of manganese oxides (MnO_n). Geochemical setting of the habitat may facilitate accumulation of the redox-sensitive element, Mn.

Key words: Aso-kai, coastal lagoon, manganese, *Phenacolepas pulchella*, redox.