

日本海産とその他の海域産の魚類に含まれる 微量元素・鉛同位体比の分析による産地判別

西村 日向子（富山大学大学院 理工学教育部 生物圏環境科学専攻 修士課程2年）

1, はじめに

近年、海洋環境の変化により、魚類の産卵場所・回遊場所の変化が起こっている。水産資源を持続的に利用していくためには、魚類の生活史（産卵場と回遊場）とその変化を把握することが基礎的な情報として重要である。これまで実用化されている魚類の回遊場を追跡する方法には、小型の計測機器等を取り付けて再捕するバイオロギング手法があるが、ロガーの値段の高さと回収率の低さ（数-数十%）が制限となって、使用が限られている。一方、ロガーの回収を必要としない、耳石の酸素同位体を用いた化学的な回遊追跡手法もあるが、海洋表層水の $\delta^{18}\text{O}$ と塩分の関係式が求められている海域でしか適用できないなどの課題があり、他の手法と組み合わせて復元精度を高めることが求められている。本研究では、2価の重金属を高濃度に蓄積する脊椎骨部位が、他の部位（身などの可食部）と比べ分析試料量が少なくすみ、非食部であることから試料を低コストで揃えられ、同位体比分析と微量元素分析を同時に行ううえで好都合である点や、小型魚への応用も可能な点、成長段階ごとに削り出して経時的な情報を得られる点で優れていることに着目し、魚の産地・生育場を推定する新しい化学トレーサーとして、魚骨の鉛（Pb）同位体比と微量元素組成の有用性を検討した。

石油・石炭の燃焼に伴って大気に排出される人為起源鉛は、大気を経由して近接する海域に付加される。そのため、鉛同位体比の異なる石油・石炭を利用している欧米やアジアにそれぞれ近接する日本海、太平洋、大西洋では、海水の鉛同位体比に顕著な違いが見られる (Pinedo-González et al., 2018; Zurbrick et al., 2017; Lee et al., 2015) (図1 参照)。

そのため、各海域に生息する魚が、海水の鉛同位体比を反映する場合、鉛同位体比から生息海域の推定が可能になるのではないかと考えられる。そこで、日本近海産（東シナ海・対馬暖流系群、太平洋系群）と北大西洋産のサバ類とアジ類を対象として、脊椎骨をバルクで分析し、鉛同位体比が生息海域によってどのような違いを示すのかを比較し、生育場の推定が可能かを検討した。また、同位体比の分析と併せて、脊椎骨に含まれる重金属の濃度分析も行い、産地ごとに重金属含量の違いがあるのかについても評価した。

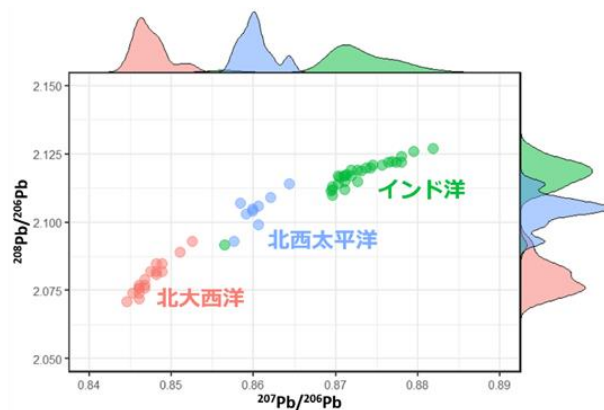


図1：インド洋・北西太平洋・北大西洋における海洋表層の鉛同位体比 (Pinedo-González et al., 2018; Zurbrick et al., 2017; Lee et al., 2015)

2, 試料・研究手法

分析に用いた海水魚は、日本海（富山, 石川, 秋田）、東シナ海（長崎）、太平洋（宮城, 静岡）および、北大西洋（ノルウェー, フランス）で水揚げされたサバ類（マサバ *Scomber japonicus*, ゴマサバ *Scomber australasicus* やノルウェーサバ *Scomber scombrus*）とアジ類（マアジ *Trachurus japonicus*, ニシマアジ *Trachurus trachurus*）の計 126 個体になる。

研究手法は図 2 に示す通りである。魚類試料から取り出した脊椎骨は、凍結乾燥と灰化処理を行った後、高純度硝酸を用いてマイクロウェーブで酸分解を行った。酸分解した溶液の一部は、ICP-MS（Agilent7700x, Agilent 社）を用いて微量元素元素 12 元素(Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb)の定量を行い、残りは陰イオン交換樹脂あるいは Eichrom 社の Sr レジンを使って Pb を単離した。単離した Pb については、総合地球環境学研究所の MC-ICP-MS（Neptune plus, Thermo Scientific 社）で Pb 同位体比の分析を行った。

得られた結果は、統計解析ソフト R studio を用いて、Steel-Dwass 検定による有意差検定、MASS パッケージを用いた線形判別分析、FactoMineR パッケージを用いたクラスター解析を行い、産地判別の検討を行った。なお、線形判別分析は教師データ（データ数の 80%）とテストデータ（20%）に分けて解析を行った。

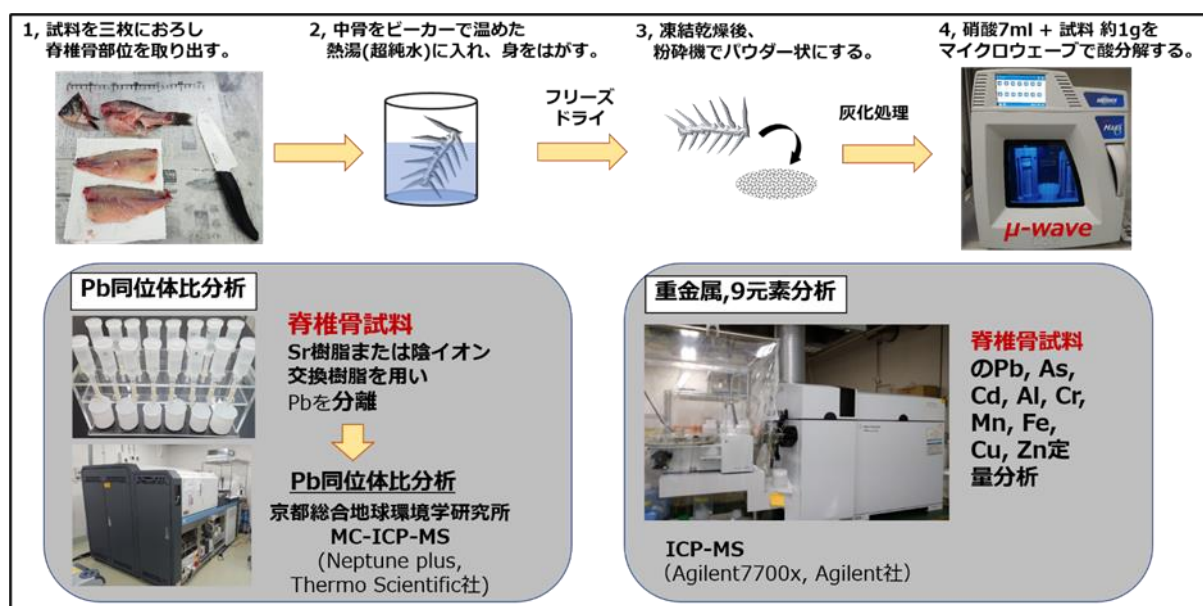


図 2：研究手法

3, 微量金属元素の結果・考察

脊椎骨部位の重金属濃度の平均値の傾向は以下ようになった。

アジ…Zn > Fe > Mn > As > V > Al > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd > Co

サバ…Zn > Fe > Mn > As > V > Al > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd > Co

アジ、サバに共通して、Zn, Fe, Mn, As が数-数十 ($\mu\text{g/g, dw}$) レベルで脊椎骨に蓄積する傾向があった。先行研究 (Gu et al., 2017) で報告されている南シナ海ベトナム沖で採取されたインドムロアジ *Decapterus lajang* (n=56) の脊椎骨部位の重金属元素濃度の平均値($\mu\text{g/g, dry weight}$) \pm SD は、Zn が 25.26 ± 0.98 、Pb が 0.48 ± 0.02 、Ni が 0.67 ± 0.1 、Cu が 0.11 ± 0.01 、Cd が 0.12 ± 0.005 、Cr が

0.09 ± 0.01 であり、本研究のアジ類の結果と同様、Zn の濃度が高く、Pb, Ni, Cu が 0.1 µg/g ~0.5 µg/g 程度と概ね似た傾向を示している。

サバ類アジ類ともに、どの海域においても平均値に対する標準偏差が大きく、同じ海域の魚でも個体間での変動が大きいことがわかり、海域ごとの金属元素濃度の明瞭な違いは見られなかった。

【クラスター解析結果】

FactoMineR パッケージを用いたクラスター解析の結果、大西洋産のサバ類アジ類は同一魚群（採取日、採取地が同じもの）が同一のクラスターに分類されたが、日本海、太平洋、東シナ海の魚群については同一魚群であっても異なるクラスターに分類された。これは、海域ごとの濃度の違いよりも、魚の成長による元素濃縮程度の違いや、海洋環境における元素分布の複雑さが骨格部の元素濃度に反映されるためと考えられる。

【線形判別の結果】

サバ類アジ類のそれぞれの魚種の微量元素 12 元素について、3 海域（日本海、太平洋、大西洋）間で Steel-Dwass 検定を行い、有意差の認められた元素を用いて、「日本海 vs. 太平洋」「日本海 vs. 大西洋」「太平洋 vs. 大西洋」の 3 パターンの線形判別分析を行った。その結果を表 1、2 に示した。

サバ類アジ類ともに、「太平洋 vs. 大西洋」では 100% の判別率が得られた。一方で、「日本海 vs. 太平洋」「日本海 vs. 大西洋」では、アジ類で 75%-100%、サバ類で 33%-100% の判別率となった。ただし、今回はサンプル数が少ない状態での判別結果となるため、今後さらに試料数を増やし、判別の可否について検討を行う必要がある。

表 1：サバ類の線形判別分析の判別結果

判別モデル	判別に用いた元素	原産地	正確に判別された サンプル数	正判別率 (%)
日本海産 vs. 北西太平洋産	Al, Cr, Mn, Pb	日本海 北西太平洋	5/5 1/3	100 33.3
日本海産 vs. 北部大西洋産	Mn, Zn, Cd, Pb	日本海 北部大西洋	4/5 4/4	80 100
北西太平洋産 vs. 北部大西洋産	Al, Cr, Mn, Zn, Cd, Pb	北西太平洋 北部大西洋	4/4 3/3	100 100

表 2：アジ類の線形判別分析の判別結果

判別モデル	判別に用いた元素	原産地	正確に判別された サンプル数	正判別率 (%)
日本海産 vs. 北西太平洋産	Al, Cu, Zn, Cd, Pb	日本海 北西太平洋	7/8 4/5	87.5 80
日本海産 vs. 北部大西洋産	Cr, Cu, Zn, Cd, Pb	日本海 北部大西洋	6/8 4/4	75 100
北西太平洋産 vs. 北部大西洋産	Cr, As	北西太平洋 北部大西洋	5/5 4/4	100 100

4, 鉛同位体比の結果・考察

【日本近海産（日本海・東シナ海・太平洋）と大西洋産サバ・アジの比較】

本研究から得られた鉛同位体比の結果を図3に示す。日本近海（日本海・東シナ海・太平洋）産と北大西洋近海産のサバ類・アジ類のPb同位体比に対しSteel-Dwass検定を行った結果、両者には有意差（ $p < 0.01$ ）が見られた。またRパッケージのFactoMineRで鉛同位体比を変数として主成分分析とクラスター解析を行ったところ、大西洋産と日本近海産の大洋スケールで生息域の異なる魚種同士を判別することが可能であることが分かった。

【日本産サバとカナダBC州のニシン(Li et al., 2020)の比較】

日本産のサバとカナダBC州のニシン(Li et al., 2020)の鉛同位体比を比較したところ、カナダ沿岸域で採取されたニシンに比べ、日本近海のサバは $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比がより高い値を示しており、中国の石炭・鉱床起源の鉛の回帰直線に近づく傾向があった(図4)。中国やアジアで発生するエアロゾルは $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が高くなる特徴を持つ(Bollhöfer and Rosman, 2001; Bi et al., 2017)ため、アジア大陸由来のダストの沈積量の違いを反映し、太平洋西側（日本近海）に生息する魚種の方がより高い $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ を持つような値を持ったと考えられる。

【日本近海産（日本海・太平洋・東シナ海）同士での比較】

日本産と太平洋産と東シナ海産の魚種間で主成分分析とクラスター解析を行ったところ、東シナ海とその他の海域間では高精度で判別ができるが、日本海と太平洋間では判別が難しい結果となった。これは、日本海と太平洋に付加される人為起源鉛が、アジアを発生起源とする同一起源であるためと考えられる。

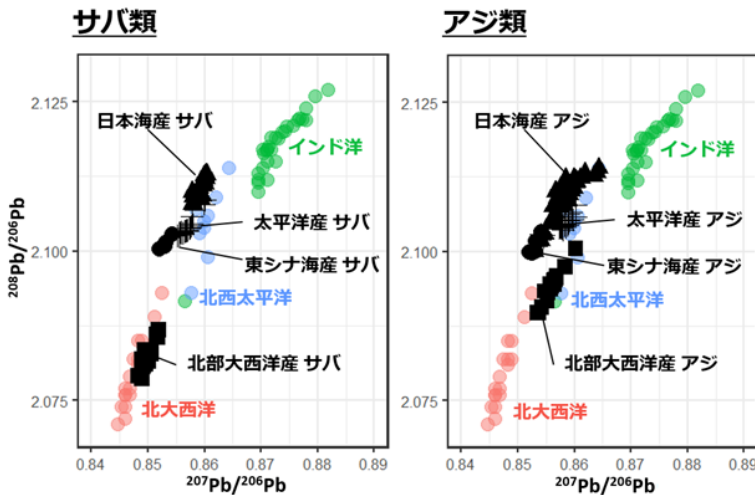


図3：サバ類、アジ類の鉛同位体比。赤、青、黄緑色の●印は、それぞれ北大西洋(Pinedo-González et al., 2018)、北西太平洋(Zurbrick et al., 2017)、インド洋(Lee et al., 2015)の鉛同位体比を示す。

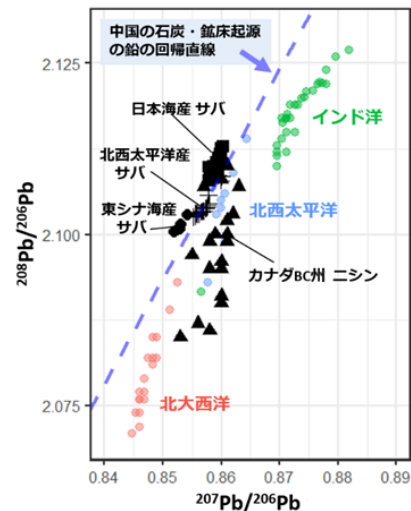


図4：日本近海に生息するサバ（本研究）と、カナダブリティッシュコロンビア州沿岸域に生息するニシン(Li et al., 2020)の鉛同位体比。

【日本海と太平洋の各海域内での同位体組成パターン】

日本海の富山水見・黒部で水揚げされたアジ類の鉛同位体比は同一魚群内で収束せず、富山沿岸域から東シナ海のアジ類の同位体組成にわたって値が分散した。この結果は、日本海のアジ類が、産卵や索餌などで南北に回遊していることを強く示唆している。また、太平洋の宮城県産のゴマサバの魚群間で2歳魚の若い個体よりも高齢魚ほど黒潮上流域の海水の鉛同位体比に近づく傾向が見られた。これは、太平洋のゴマサバ回遊パターンが高齢魚になるほど黒潮上流域に偏る(梨田ほか, 2006)という回遊調査の結果とも矛盾しない。これらの結果は、魚骨鉛同位体比から魚の回遊範囲や沿岸定着性の程度を推定できることを示唆している。

5, まとめ・今後の展望

魚骨の微量元素組成から生息場が判別できるかをクラスター分析により検討した結果、サバ類の大西洋産の魚群に関しては概ね同一の魚群と判別され、日本産のサバ類とクラスターがわかれる傾向にあるが、アジ類サバ類のほとんどの魚群で、同一の採取日産地の魚群間であっても同一のクラスターに分類されない傾向にあった。このことから、骨格部位の微量元素を用いた分析法は、環境中の元素分布の複雑さや成長過程における元素の濃縮機構の違いが濃度に反映し判別が難しくなる可能性が考えられた。

魚骨の鉛同位体比の結果からは①太平洋と大西洋に生息する魚、②太平洋の西側と東側に生息する魚とで脊椎骨の鉛同位体比が有意に異なることが分かり、両者の間で生育場の推定や産地判別ができる可能性があることが明らかになった。また、日本海や太平洋のアジ類サバ類の各海域内での鉛同位体比組成パターンから、海域内の南北の回遊や沿岸への定着程度が分かる可能性があることが判明した。

本研究で提案する魚骨の鉛同位体比による産地判別法は、コストが高く一般的な産地判別法としては普及が難しいが、産地偽装を牽制するような高度な技術として位置づけられる。今後は、市場価値が高く、国際的に資源管理の求められている魚種（特にマグロなど）の生育場推定や回遊履歴の復元等に応用を考えている。