

日本周辺海域におけるキンメダイ耳石中微量元素のPIXE分析

堀井善弘¹、櫻井四郎²、久坂夕貴²、世良耕一郎³、後藤祥子⁴、高橋千衣子⁴

¹東京都島しょ農林水産総合センター
100-1511 東京都八丈島八丈町三根 4222

²大妻女子大学社会情報学部環境情報学専攻
206-8540 東京都多摩市唐木田 2-7-1

³岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

⁴日本アイソトープ協会滝沢研究所
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-1

1 はじめに

本研究はキンメダイの耳石を種類、産地で分類して、微量元素分析を行い、それぞれの差から回遊経路の可能性について検討するものである。キンメダイ属にはキンメダイ *Beryx splendens*, ナンヨウキンメ *Beryx decadactylus*, フウセンキンメ *Beryx mollis* の3種が知られており、日本周辺海域ではこの3種すべてが生息している。これらのキンメダイ属魚類は、すべて水深 200~800m 前後の深海に生息している¹⁻²⁾。そのうち、キンメダイは漁獲高も多く、水産上重要な魚種であり、ナンヨウキンメとフウセンキンメの漁は少ないが、各地域で利用されている種である。

日本周辺における漁業海域は、八丈島周辺を含む伊豆諸島海域、四国沖、鹿児島から沖縄にかけての薩南海域と限られ、それぞれ 1,000km 以上離れている。しかし、漁場間での移動などその回遊履歴はほとんど解明されていない。

一般的に、硬骨魚類の回遊履歴を推定するためには、生息している海洋環境の微量元素を炭酸カルシウムのアラゴナイト結晶内に取り込み生涯にわたって蓄積依存される性質がある耳石における微量元素の分析が、有効的であると考えられる³⁻⁴⁾。

中でも耳石中のストロンチウム (Sr) は含有濃度が高く、環境水中の Sr 濃度、塩分、水温などの変化に応じてその濃度が変化する⁴⁾ことから、多くの魚類の生活履歴や回遊履歴の研究で分析対象とされており、この耳石解析は、生活史の中で淡水域と海水域を行き来する通し回遊魚と、キンメダイのような一生を海洋で過ごす回遊魚も、Sr:Ca 比が顕著に変化することから有効であり、水温が耳石中の Sr:Ca 比に反映していることから、成長に伴い、生息水深帯を徐々に深めていくという研究はなされてきた⁵⁻⁶⁾が、まだ不十分である。

そこで、本研究では硬骨魚類の耳石が生息環境の微量元素を取り組む特性に着目し、キンメダイとフウセンキンメの耳石を取り出し、耳石中の元素を高感度に検出できる PIXE 法により微量元素

組成を把握し、出現する微量元素の産地別での差異を検討し、回遊経路の解明などの生態学的知見について検討することを目的とする。

2 測定方法

2.1 前処理

耳石試料は 2008～2009 年に八丈島周辺海域で漁獲されたキンメダイ 12 個体、青ヶ島海域で漁獲された 5 個体、沖ノ鳥島海域で漁獲された 10 個体の合計 27 個体である（図 1）。キンメダイの耳石は、魚体測定後直ちに取出し、蒸留水中で超音波洗浄 30 分 3 回実施し、恒温乾燥機により 40℃で 24 時間以上乾燥させたものを分析用試料とした。

2.2 試料調製

キンメダイ 26 個体分の耳石サンプルの定量分析を、仁科記念サイクロトロンセンターで PIXE 法にて行った。サンプルは粉末状にし、内部標準法と化学灰化法の両方法によって分析した^{7,8,9)}。内部標準法は、全てのサンプルを均一にして、ハロゲン分析のために使用した。この方法は、サンプルを液体窒素で乳鉢内において微粉末にし、均一化したものを 105℃で 15 時間乾燥させ、さらに均一化する。この場合パラジウムカーボン粉末を内部標準値として使用。最後に約 1mg の細か

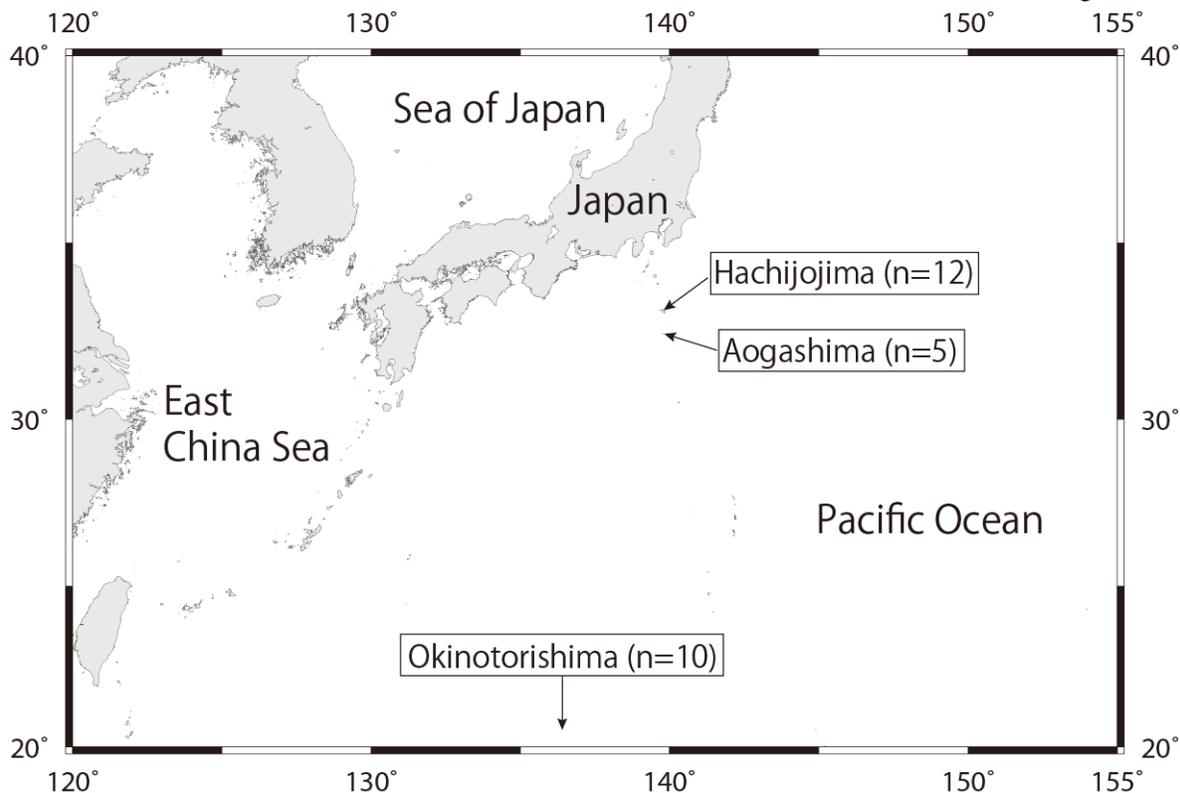


図 1 キンメダイ採集地点と耳石採集数

い粉末をバッキングフィルムの上に置き、希釈したコロジオンで接着させて分析した。一方、化学灰化法では、サンプルは均一にした後に硝酸と共に圧力容器に入れ、乾燥して重量を計測した。その後マイクロウェーブで灰化し、3分間加熱し完全に溶解。最後にサンプルの約5 μ Lをバッキングフィルムの上に垂らしてから乾燥させた。フッ素を含むハロゲンの大部分は、化学灰化の過程で消失するので、化学灰化する前に少量のサンプルを処理した。

2.3 γ 線スペクトロメトリー

γ 線スペクトロメトリーは世良らが開発した方法にて行った^{10,11)}。

3 結果

今回の分析で、耳石の基質であるカルシウム Ca のほかに、ナトリウム Na、マグネシウム Mg、アルミニウム Al、ケイ素 Si、硫黄 S、塩素 Cl、カリウム K、チタン Ti、バナジウム V、クロム Cr、鉄 Fe、コバルト Co、ニッケル Ni、銅 Cu、亜鉛 Zn、セレン Se、臭素 Br、ルビジウム Rb、ストロンチウム Sr、鉛 Pb 以上 21 種類の元素が検出された。この中で 5 個体以上の個体以上で検出された

表 1.1 キンメダイ耳石に含まれる主要元素の質量濃度 ($\mu\text{g/g}$)

	全検体 (n = 27)				八丈島周辺海域 (n = 12)			
	検出数	最小	平均	最大	検出数	最小	平均	最大
Na	27	343.64	715.01	1593.86	12	540.59	853.79	1593.86
Mg	12	51.11	126.97	202.22	5	91.70	141.84	189.58
Al	5	36.77	123.92	343.64	1	-	36.77	-
Si	27	171.52	386.64	726.32	12	171.52	418.63	726.32
Cl	6	17.01	78.91	129.65	3	61.38	95.94	129.65
Ca	27	277800.00	381618.52	462400.00	12	306600.00	392558.33	441200.00
Fe	13	2.36	14.92	76.34	6	4.45	25.08	76.34
Cu	5	3.12	4.46	6.27	4	4.00	4.80	6.27
Zn	26	2.76	11.44	76.91	12	3.76	15.92	76.91
Sr	27	1336.94	1773.03	2448.08	12	1403.60	1800.10	2046.51

表 1.2 キンメダイ耳石に含まれる主要元素の質量濃度 ($\mu\text{g/g}$)

	青ヶ島周辺海域 (n = 5)				沖ノ鳥島周辺海域 (n = 10)			
	検出数	最小	平均	最大	検出数	最小	平均	最大
Na	5	489.95	618.14	743.26	10	343.64	596.90	1298.41
Mg	1	-	139.54	-	6	51.11	112.47	202.22
Al	1	-	114.78	-	3	45.22	156.02	343.64
Si	5	310.60	384.71	462.16	10	194.87	349.22	637.36
Cl	2	70.47	84.30	98.12	1	17.01	17.01	17.01
Ca	5	319500.00	361520.00	424900.00	10	277800.00	378540.00	462400.00
Fe	2	4.96	8.50	12.04	5	2.36	5.30	7.09
Cu	1	-	3.12	-	0	-	-	-
Zn	4	5.01	11.47	20.47	10	2.76	6.06	11.74
Sr	5	1617.62	1913.18	2448.08	10	1336.94	1670.48	2010.08

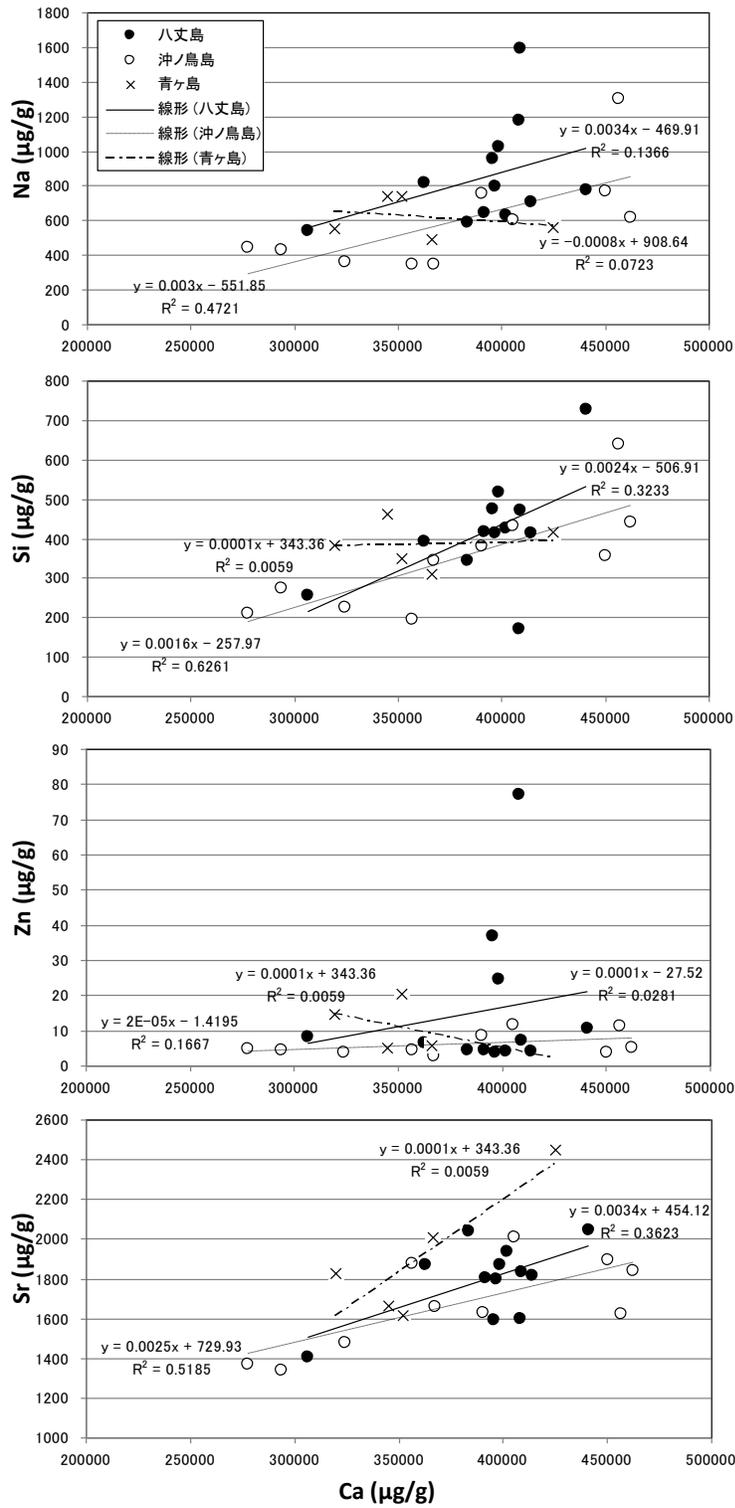


図2 キンメダイ耳石中のCa濃度とNa濃度、Si濃度、Zn濃度、Sr濃度の相関関係

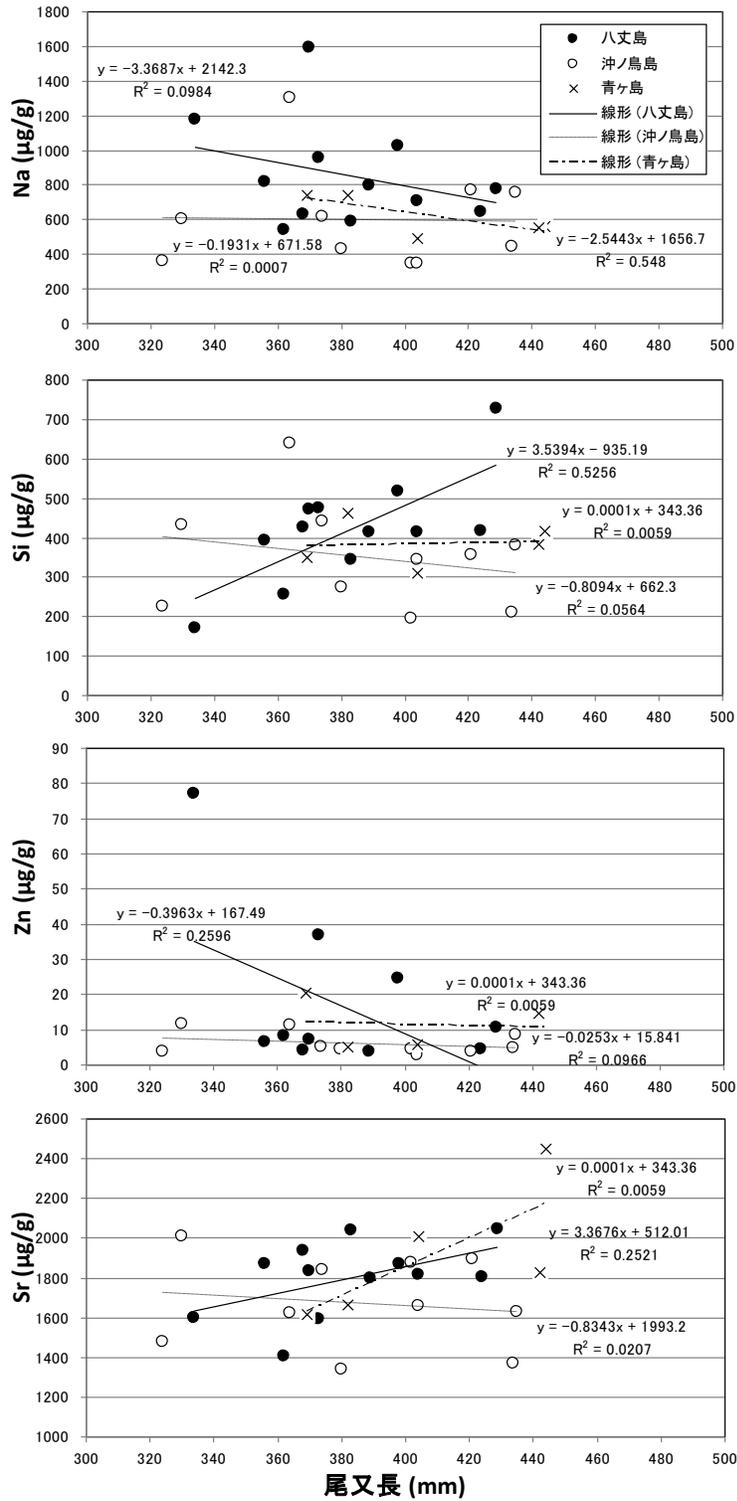


図3 キンメダイ尾又長と Na 濃度、Si 濃度、Zn 濃度、Sr 濃度の相関関係

元素は、Na、Mg、Al、Si、Cl、Ca、Fe、Cu、Zn、Sr の以上 10 元素であり、その質量濃度を表 1 に示した。Na、Si、Zn、Sr は各海域ともに、ほぼ全個体で検出された。また、Cu は、八丈島海域産、青ヶ島海域産では検出されたが、沖ノ鳥島海域産では検出されなかった。一方で Al は、沖ノ鳥島産での検出が多く、八丈島海域産、青ヶ島海域産では検出数が少なかった。

次に、耳石の基質となる Ca 濃度と Na 濃度、Si 濃度、Zn 濃度、Sr 濃度との相関関係を図 2 に示した。Ca と Na の関係では、八丈島海域産で若干高い傾向があるが、海域ごとの相関はあまり認められなかった。Ca と Si の関係では、海域間の違いはなく、海域ごとの相関は沖ノ鳥島海域産で高く、次いで八丈島海域産で高かった。Ca と Zn の関係では、八丈島産で 3 個体高いものがあるが、各海域ともに概ね 20 μ g/g 以下の範囲にあり、海域ごとの相関はあまり見られなかった。Ca と Sr の関係では、海域間での違いは認められなかったが、八丈島海域産、沖ノ鳥島海域産で相関が高い結果となった。

また、八丈島海域産キンメダイの尾又長と耳石中の Na 濃度、Si 濃度、Zn 濃度、Sr 濃度の相関関係を図 3 に示した。Na 濃度は、八丈島海域産で高い傾向にあり、尾又長が大きい個体ほど Na 濃度が減少する傾向が確認されたが、海域ごとの相関は青ヶ島を除いて低い結果となった。Si 濃度では、青ヶ島海域産、沖ノ鳥島産では相関が認められなかったが、八丈島海域産では尾又長が大きい個体ほど Si 濃度が高くなり、 $r^2=0.5256$ と決定係数の高い正の相関が認められた。Zn 濃度では、八丈島海域産 3 個体で Zn 濃度が高いが、それ以外では海域間での差は認められず、海域ごとの相関も低い傾向にあった。Sr 濃度は、海域間での差は認められなかったが、海域ごとの相関は、八丈島海域産で $r^2=0.2521$ のやや高い正の相関が認められた。

4 考 察

日本周辺海域でのキンメダイ耳石による PIXE 分析の結果、21 元素が確認され、そのうち Na、Mg、Al、Si、S、Cl、Ca、Fe、Cu、Zn、Sr の 10 元素が多く個体で確認され、さらに、Na、Si、Zn、Sr はほぼ全個体で検出された。海洋中の元素分布には一定型、減少型、栄養塩型、増加型があり、Na、Sr は一定型、Zn、Si は植物プランクトンの光合成活動により利用されるために栄養塩型に属している¹²⁾。本研究では、八丈島海域産キンメダイの耳石中 Si 濃度が尾又長の大きい個体ほど高くなる結果が得られた。Si は珪藻の殻形成のために水深約 200m までの有光層では珪藻類に吸収されるが、有光層以深では急激に増加することが知られている。また、南太平洋ニューカレドニア海域では、海山域での漁獲調査により大型個体が深所に分布する傾向があり、成長に伴いキンメダイが深所に移動することが推定されている¹³⁾。よって、海洋中の Si の分布とキンメダイ耳石中の Si 濃度と尾又長の関係から、八丈島海域のキンメダイも成長に伴い深所に移動する可能性が示唆された。

また、各海域とも Sr 濃度と Ca 濃度との間に正の相関が得られた。魚類耳石中の Sr/Ca 比と生息域の塩分環境についての研究が多く行われており^{3-4, 14)}、海水中の塩分が高くなるほど Sr 濃度も高くなることから、生息域の塩分と Sr/Ca 比に正の相関があることが知られている。本研究では、分析例の少ない青ヶ島海域産を除き、八丈島海域産と沖ノ鳥島海域産の Sr 濃度と Ca 濃度の相関係数の傾きに明瞭な差はないことから、八丈島海域と沖ノ鳥島海域のキンメダイの生息域における塩分環境はほぼ同じであることが示唆された。耳石の主成分であるアラゴナイトは、無機実験によりアラゴナイトへの Sr 分配係数と温度との関係式が求められており、その分配係数は温度に対して負相関になることが得られている¹⁵⁻¹⁶⁾。このことから、八丈島海域産と沖ノ鳥島海域産のキンメダイの生息域の温度環境も大きな違いはないと考えられるが、耳石中 Si 濃度と併せて今後さらなる検討が必要である。

さらに、今後の課題として、キンメダイの生態を解明するためにできるだけ多くの漁場からサンプルを入手し、分析することで、系群解析への応用を図るとともに、耳石部位ごとの微量元素を把握することで分布や回遊履歴について解明していく必要がある。

5 まとめ

日本周辺海域（八丈島海域産、青ヶ島海域産、沖ノ鳥島海域産）のキンメダイ耳石から 21 元素が PIXE 分析により検出され、Na、Si、Zn、Sr が全検体で検出された。八丈島海域産キンメダイ耳石の Si 濃度はキンメダイの尾又長と正の相関が認められ、個体の成長により生息域をより水深の深いところへ移動する可能性が示唆された。また、八丈島海域産と沖ノ鳥島海域産での Sr/Ca 比に明瞭な差がなく、生息域の塩分環境は大きな違いがないことが示唆された。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、東京都島しょ農林水産総合センター八丈事業所の工藤真弘事業所長を始め職員の皆様に多大なるご協力を頂いた。また、沖ノ鳥島海域産サンプルの収集に際し、同センター大島事業所滝沢健二研究員に便宜を図っていただいた。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) S. Busakhin, Systematics and distribution of the family Berycidae (Osteichthyes) in the world ocean, *J. Ichthyol.*, 22, 1-21 (1982).
- 2) A. Kotlyar, Age and growth of alfoncino, *Beryx splendns*, *J. Ichthyol.*, 27, 104-111 (1987).
- 3) S. Campana, Chemistry and composition of fish otoliths: pathways, mechanisms and applications, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 188, 263-279 (1999).
- 4) 新井崇臣 (2002) : 魚類の回遊履歴 : 解析手法の現状と課題, *魚類学雑誌*, 49, 1-23.
- 5) R. Radtke, D. Townsend, S. Folsom and M. Morrison, Strontium: calcium ratios in larval herring otoliths as indicators of Environmental histories, *Env. Biol. Fish.*, 27, 51-61 (1990).
- 6) 秋元清治・小竹朱・新井崇臣 (2010) : 耳石 Sr:Ca 比から推定するキンメダイの生息水深と生活史. 神奈川県水産技術センター : <http://www.agri-kanagawa.jp/suisoken/Sakana/Misc/Kinmedai/>
- 7) K. Sera and S. Futatsugawa, "Quantitative Analysis of Powdered Samples Composed of High-Z Elements" *Int'l Journal of PIXE*, Vol.8, No.2, 3 185-202 (1998).
- 8) J. Itoh, S. Futatsugawa, Y. Saitoh and K. Sera, "Application of a Powdered-Internal-Standard Method to Plant and Seaweed samples" *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15, No.1&2, pp.27-39(2005).
- 9) Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitou, Y. and Sera, K. "Present Status of NMCC and Sample Preparation Method of Bio-Samples." *Int'l Journal of PIXE* Vol. 3- 4, 319-328 (1993)
- 10) K. Sera, K. Terasaki, S. Murao, S. Futatsugawa and Y. Saitoh, "A Three-detector Measuring System Using a Pure-Ge Detector," *Int'l Journal of PIXE*, Vol.13, No.1, 2 23-35 (2003).
- 11) K. Sera and S. Futatsugawa, "Spectrum Analysis Taking Account of the Tail, Escape Functions and Sub-lines (SAPIX version 4)," *Int'l Journal of PIXE*, Vol.10, No.3, 4 101-114 (2000).
- 12) Y.Nozaki, Elemental distribution overview. In *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Vol. 2, J. Steele, S. Thorpe and K. K. Turekian, eds., p.840, Academic Press, London, (2001).
- 13) P. Lehodey, P. Marchal, R. Grandperrin, Modelling the distribution of alfoncino, *Beryx splendens*, over the seamounts of New Caledonia, *Fishery Bulletin*, Vol. 92, p.748-759 (1994)
- 14) R. Kimura, Y. Ozeki and H. Kubota, Up-estuary dispersal of young-of-the-year bay anchovy *Anchoa mitchilli* in the Chesapeake Bay: inferences from microprobe analysis of strontium in otoliths. *Marine Ecology Progress Series*, Vol. 208, 217-227, (2000)

- 15) D. Kinsman and H. Holland, The coprecipitation of cations with CaCO_3 IV. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 and 96°C. *Geochem. Cosmochim. Acta*, Vol. 33, 1-17 (1969).
- 16) M. Dietzel, N. Gussone and A. Eisenhouer, Co-precipitation of Sr^{2+} and Ba^{2+} with aragonite by membrane diffusion of CO_2 between 10 and 50°C, *Chem. Geol.* Vol. 203, 139-151 (2004).

**PIXE analysis of trace elements in otoliths of the alfonsino,
Beryx splendens, in waters of Japan**

Y. Horii¹, S. Sakurai², Y. Kusaka², K. Sera³, S. Goto⁴ and C. Takahahi⁴

¹Hachijo Branch, Tokyo Metropolitan Center for Agriculture,
Forestry and Fisheries on Izu islands
4222 Mitsune, Hachijojima, Tokyo 100-1511, Japan

²Department of Environment Science, School of Information Studies, Otsuma Women's University
2-7-1 Karakida, Tama, Tokyo 206-8540, Japan

³Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

⁴Takizawa Institute, Japan Radioisotope Association
348-1 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

This study suggests the behavior ecological study as migration of alfonsino, *Beryx splendens*, by analysis of trace elements in otolith of alfonsino by PIXE method. 21 Elements were detected in otoliths of alfonsino, 4 Elements were detected from all sample. There were positive correlation between the concentration of Si in otolith and the body length in waters of Hachijojima. This result suggests that habitat areas of alfonsino has moved into deeper waters as alfonsino ages. Sr/Ca ratios of otoliths were not difference between Hachijo area and Okinotorishima. This result suggests that alfonsino have inhabited similar environments of salinity in waters of Hachijojima and Okinotorishima.