

## PIXE 法によるサメ類 3 科の歯牙中フッ素及び微量元素比較

堀井善弘<sup>1</sup>、櫻井四郎<sup>2</sup>、阿部一乃<sup>2</sup>、世良耕一郎<sup>3</sup>、後藤祥子<sup>4</sup>、高橋千衣子<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東京都島しょ農林水産総合センター八丈事業所  
100-1511 東京都八丈島八丈町三根 4222

<sup>2</sup> 大妻女子大学社会情報学部環境情報学専攻  
206-8504 東京都多摩市唐木田 2-7-1

<sup>3</sup> 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留が森 348-58

<sup>4</sup> 日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

### 1 はじめに

サメ類は、漁業被害対策の一環として駆除される一方で、海洋生態系における高次捕食者でもあり、過度な駆除が海洋生態系のバランスを崩す危険性があることも懸念されている<sup>1)</sup>。しかし、サメ類の分布や回遊など生態学的な知見が少ないため、具体的な漁業被害対策および保全策が無いのが現状である。また、サメの歯は極めて高濃度のフッ素を含有しているが、班状歯を発症せず、強度が増すことが確認されている<sup>2)</sup>。そこで、サメ類の歯を PIXE 分析により、多元素同時分析を実施し、フッ素含有量からサメの歯の形成の機序を解明するとともに、微量元素組成をサメ種ごとに比較することで分布域および回遊履歴推定の可能性について検討している。

今回、伊豆諸島海域および沖縄海域で捕獲されたサメ類を中心に歯牙の PIXE 分析を実施し、その分析結果を科レベルで比較し、行動生態と併せて考察したので報告する。

### 2 測定方法

#### 2.1 前処理

本研究にて供試したサメ歯牙は、八丈島で捕獲されたサメ 12 種 48 検体および沖縄で漁獲されたホウライザメ *Carcharhinus sorrah* 2 検体の計 13 種 50 検体である。(Table 1) 既に乾燥された顎からは歯のみを採取し、乾燥していない顎は沸騰した湯で煮たててから採取した。

#### 2.2 試料調製

これらのサメの歯の定量分析を、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<sup>3,4,5)</sup>。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°C 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 の細かい粉末をバックリ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 $\mu$ L をバックリ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 $\gamma$ 線スペクトロメトリー

$\gamma$  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<sup>6,7)</sup>。

Table 1 Sample list of shark samples

Family	Species		Number
	Scientific name	Japanese name	
ALOPIIDAE	<i>Alopias pelagicus</i>	Nitari	6
	<i>Alopias superciliosus</i>	Hachiware	4
LAMINIDAE	<i>Isurus oxyrinchus</i>	Aozame	5
CARCHARHINIDAE	<i>Carcharhinus brachyurus</i>	Kuroherimejuro	4
	<i>Carcharhinus falciformis</i>	Kurotogarizame	5
	<i>Carcharhinus galapagensis</i>	Garapagosuzame	7
	<i>Carcharhinus longimanus</i>	Yogore	2
	<i>Carcharhinus obscurus</i>	Dotabuka	5
	<i>Carcharhinus sorrah</i>	Houraizame	2
	<i>Galeocerdo cuvier</i>	Itachizame	2
	<i>Prionace glauca</i>	Yoshikirizame	8
	<i>Sphyrna lewini</i>	Akashumokuzame	5
	<i>Sphyrna zygaena</i>	Shiroshumokuzame	3
Total			50

## 3 結果

今回の分析によりサメ類の歯牙中から F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Br、Sr の 18 種類の元素が検出された (Fig. 1)。サメ歯牙の基質である Ca と P の元素濃度が高く、次いで F、Mn が高い傾向にあった。Cr、Mn、Fe、Ni、Cu などの遷移元素が微量に検出された。

また、オナガザメ科 ALOPIIDAE、ネズミザメ科 LAMINIDAE、メジロザメ科 CARCHARHINIDAE の 3 科別の分析結果を Fig. 2 に示した。主要成分である Ca、P、F の元素濃度には大きな違いが見られなかったが、遷移元素では各科で元素濃度に違いが確認された。ほとんどの個体から検出された Fe の元素濃度は、メジロザメ科で高く、次いでネズミザメ科、オナガザメ科の順となった。また、この傾向は他の遷移元素でも同様の傾向が確認された。さらに、Cr ではオナガザメ科では検出されなかった。

サメ種別の歯牙中のフッ素濃度の検出結果を Fig. 3 に示した。アオザメ *Isurus oxyrinchus* の歯牙中のフッ素濃度は、他のサメ種よりも全体的に高い結果となった。クロヘリメジロ *Carcharhinus brachyurus*、ドタバカ *C. obscurus*、アカシユモクザメ *Sphyrna lewini* では 1 個体だけ突出して高濃度の個体が確認された。一方で、ニタリ *Alopias pelagicus* はフッ素濃度が低い結果となった。

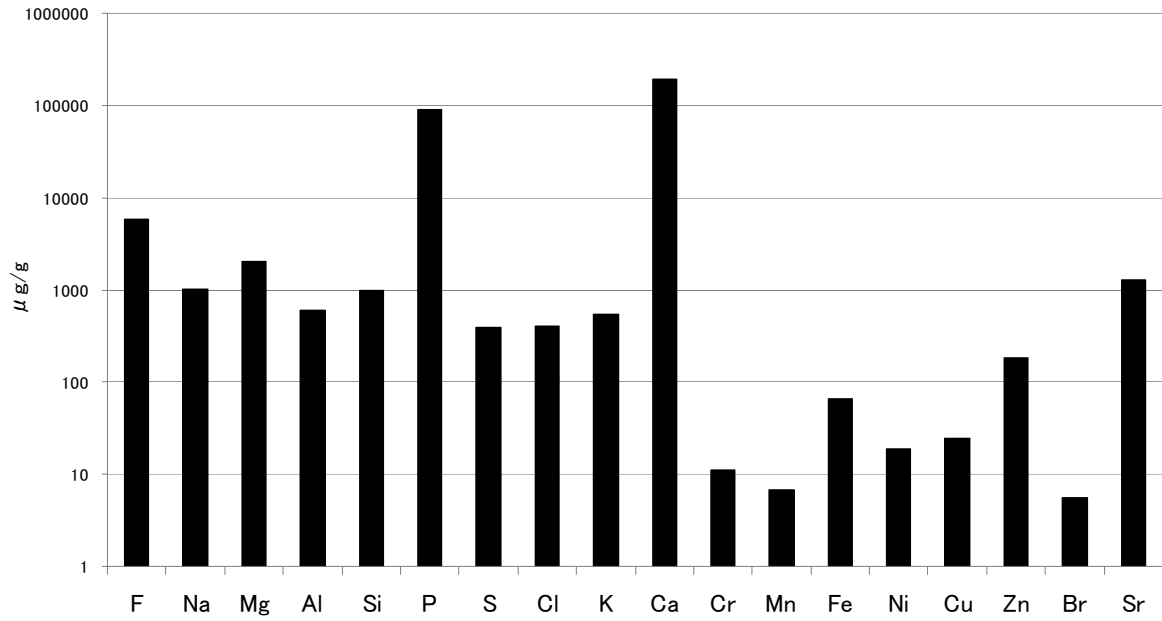


Fig.1 Detecting concentrations of elements in tooth of sharks caught around Hachijojima and Okinawa

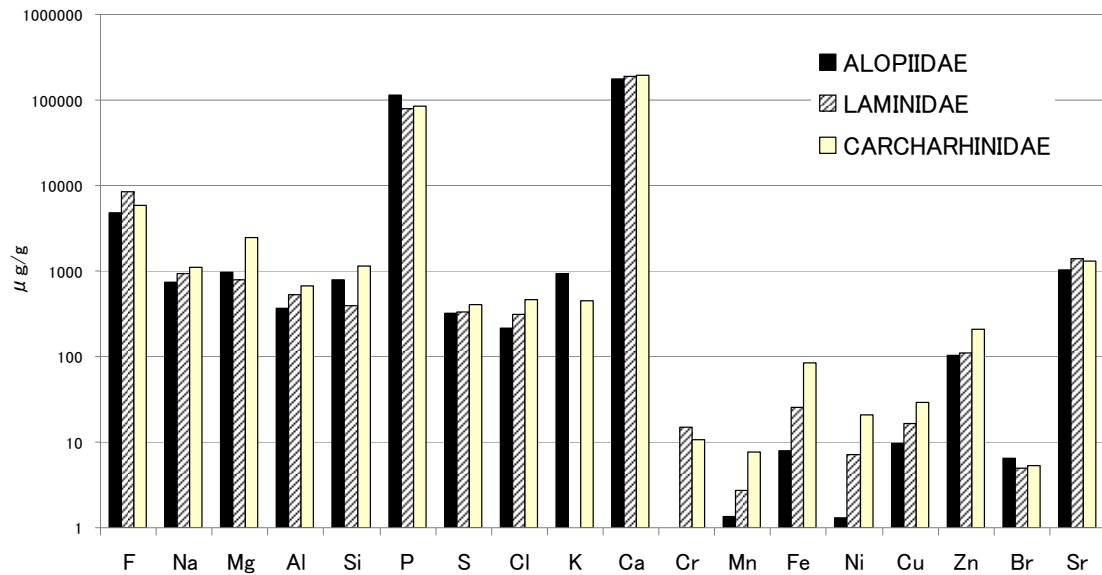


Fig.2 Detecting concentrations of elements in tooth by three family, ALOPIIDAE, LAMINIDAE and CARCHARHINIDAE, of sharks

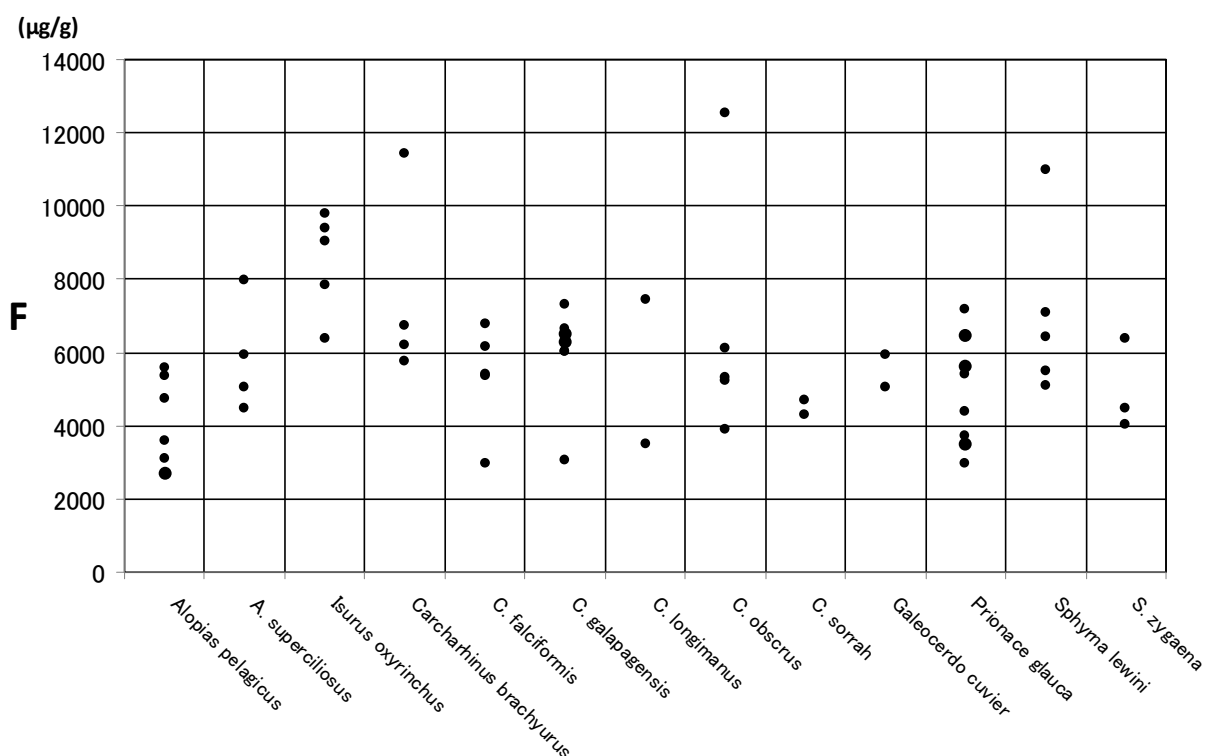


Fig. 3 Fluorine concentration (µg/g) in tooth of sharks by species

#### 4 考 察

本分析により、サメ類の歯牙中から検出された 18 元素のうち、Ca、P、F の濃度が高かった。これは、サメ歯牙の主成分がフルオロアパタイト  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$  であることを反映している。その一方で、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu の遷移元素が微量に検出され、科ごとにその検出濃度が異なる結果となった。これらの遷移元素の海洋中の鉛直分布動態は、Mn では表層で濃度が高く、深層で減少するタイプ（スキヤベンジ型）を示すが、Mn 以外は表層で濃度が低く、深層で増加するタイプ（栄養塩型）を示す<sup>8)</sup>。また、魚類の耳石では、耳石形成の過程で環境水中の微量元素がアラゴナイトの結晶構造中に捕獲され保存されることが知られている<sup>9)10)</sup>。よって、サメ類の歯牙の形成過程において環境水中の微量元素がフルオロアパタイトの結晶構造中に取り込まれていることも示唆され、今後、分布水深や回遊などの生態学的な知見を得るために有用であると考えられる。

また、歯牙中のフッ素濃度について、オナガザメ科、ネズミザメ科、メジロザメ科の 3 科で比較すると、ネズミザメ科で最も高く、次いで、メジロザメ科、オナガザメ科の順となった。(Fig.4) オナガザメ科とネズミザメ科の歯冠の形態は先端が尖る銛型に対し、メジロザメ科の歯冠は三角形を呈し、その両縁に鋸状の刃を有している。(Fig.5) サメの捕食行動において歯は、咬むことにより餌生物を傷つける、または、咬み捕まえる、さらには、咬み切る役割をしていると考えられる。そのため、捕食行動の効率を維持するために、強度の高く鋭利な歯に常に生え変わるという機能を有している。サメ歯牙中のフルオキシアパタイトのフッ素濃度が高くなるほどサメ歯牙の強度が増すことから、今回示した 3 科における歯牙の強度は、ネズミザメ科がもっとも高く、次いでメジロザメ科、オナガザメ科の順であると考えられる。

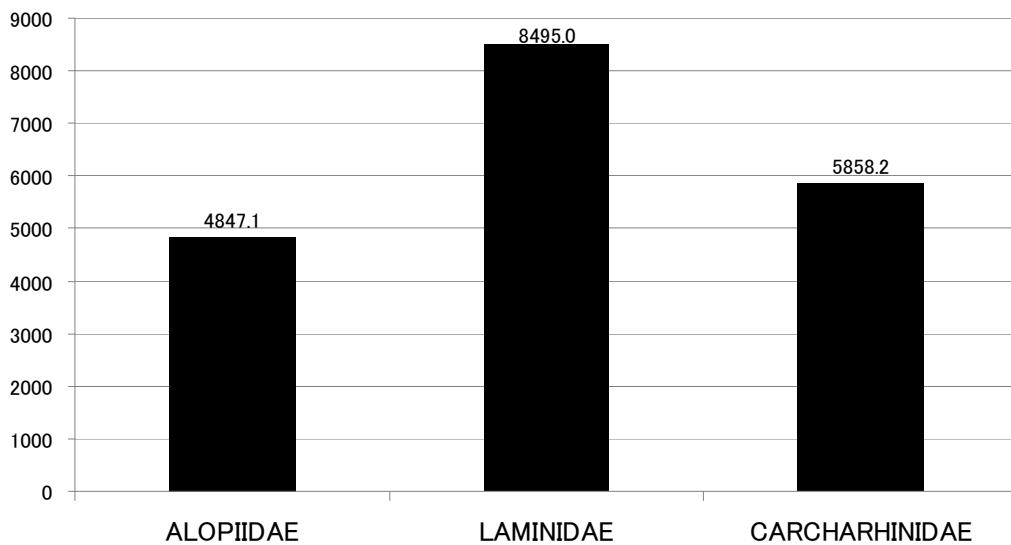


Fig.4 Fluorine concentration (µg/g) in tooth by three family, ALOPIIDAE, LAMINIDAE and CARCHARHINIDAE, of sharks

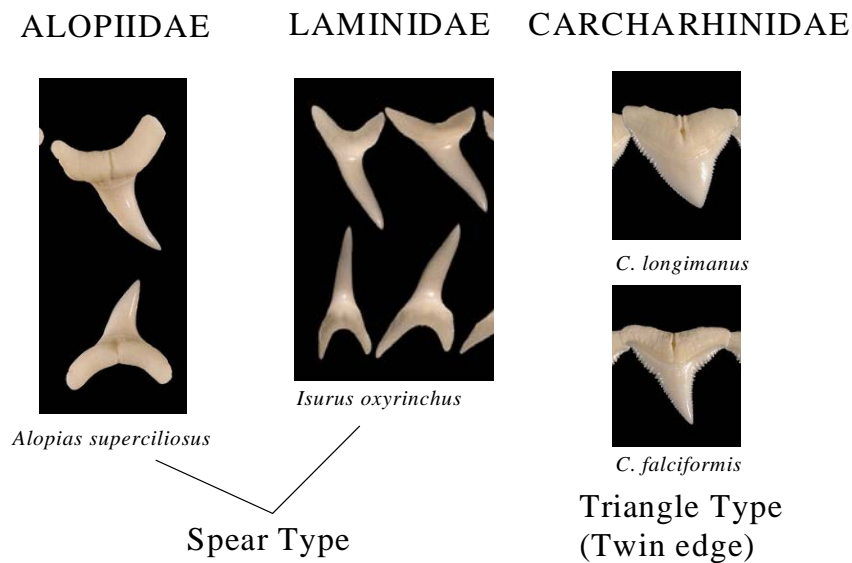


Fig.5 Classification of shark teeth by family

鋸型歯牙は、捕食行動により力学的に1点に強い力がかかることが推定される。一方で、三角型歯牙は、捕食行動中に両側にある鋸状の刃で餌生物を切ることができるため、鋸型歯牙よりも歯牙にかかる力は少ないと考えられる。よって、鋸型歯牙を有するネズミザメ科ではフッ素濃度が高くなり、三角型歯牙を有するメジロザメ科のフッ素濃度は低いことは2科間の比較では納得できる。しかし、同じ鋸型歯牙を有するオナガザメ科はフッ素濃度が最も低い結果が得られている。

しかし、オナガザメ科のサメ類では、マグロ延縄などでは細長い尾鰭の先端に釣針が掛かり漁獲されることが知られている。また、生簀中の飼育条件下におけるニタリの捕食行動は、餌生物の真下を通過した直後、

長い尾鰭で餌生物を叩き飛ばし、その後に餌生物を捕食する行動が観察されている<sup>11)</sup>。天然海域での捕食行動も同様に長い尾鰭を使って餌生物を弱らせ、弱った餌生物を捕食するというオナガザメ科特有の捕食行動を有していると考えられる。その一方で、ネズミザメ科のサメ類は活発に動く餌生物を追いかけ捕食する行動をとる。よって、捕食行動において歯牙に瞬発的に大きな力が掛かることが推定されるネズミザメ科の歯牙では強度を高めるためにフッ素濃度が高く、弱った餌生物をゆっくりと捕食できるオナガザメ科の歯牙は、強度を高める必要がないためにフッ素濃度がネズミザメ科の歯牙よりも低いと考えられる。

以上のことから、サメ類の歯牙中におけるフッ素濃度は、歯牙の形態による濃度差だけでなく、捕食行動など生態的要素によっても濃度差があると考えられ、進化の過程の中で、歯牙の形成でフッ素を取り込む過程の強弱が歯牙の形態だけでなく生態的要素によって決定することが示唆された。

## 5 まとめ

本研究では、PIXE 分析によりサメ類の歯牙中から 18 元素が検出された。オナガザメ科、ネズミザメ科、メジロザメ科の 3 科で検出された元素を比較した結果、遷移元素では科によって濃度が異なることが明らかになった。また、歯牙中のフッ素濃度は、ネズミザメ科、メジロザメ科、オナガザメ科の順で高くなった。歯牙の形態的な分類から、銛型歯牙は三角型歯牙よりも高い強度が必要である。その一方で、同じ銛型歯牙でも濃度の違いが確認されたが、銛型歯牙を有するオナガザメ科は特異な捕食行動をとるために、他の 2 科のサメ類よりも歯牙の強度が低いことが明らかになった。

## 参考文献

- 1) 堀井善弘 (2011) : 八丈島周辺海域におけるサメ類と鯨類による食害の現状把握, 日本水産学会誌, 77 (1), 123.
- 2) 櫻井四郎、小野寺祥子、堀井善弘、世良耕一郎、後藤祥子、高橋千衣子 (2009) : サメの歯牙中フッ素および微量元素の PIXE 分析. NMCC 共同利用研究成果報文集. 16. 244-250.
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 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)
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) S. Campana, Chemistry and composition of fish otoliths: pathways, mechanisms and applications, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 188, 263-279 (1999).
- 10) 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.
- 11) 北谷佳万・西田清徳・仲谷一宏 (2010) : ニタリ *Alopias pelagicus* の捕食行動と尾の構造. 板鰐類研究会報. 47. 1-9.

## Comparative study of fluorine and trace elements in teeth of sharks by PIXE analysis

Y. Horii<sup>1</sup>, S. Sakurai<sup>2</sup>, K. Abe<sup>2</sup>, K. Sera<sup>3</sup>, S. Goto<sup>4</sup> and C. Takahashi<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Environment Science, S  
chool of Information Studies, Otsuma Women's University  
2-7-1 Karakida, Tama, Tokyo 206-8540, Japan

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

<sup>4</sup>Takizawa Institute, Japan Radioisotope Association  
348-1 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

### Abstract

We have measured the concentration of elements in tooth of sharks using PIXE method. 50 samples were taken from 10 species, 3 family of shark. As a result, 18 elements were detected in tooth of sharks. Three elements, calcium, phosphorus and fluorine showed high concentration. Four transition elements, chromium, manganese, iron and nickel, showed low concentration, and there were difference in concentrations by family. There were differences in fluorine concentrations by shark family. Fluorine concentrations of tooth may be caused by structures and shape of teeth and differences of predation.