

アマゾン河口ベレン沖産 pescadinha^{※1}の 水銀およびセレンレベル^{※2}

武田道夫・上田正^{※3}・片岡昭吉^{※4}

The Level of Mercury and Selenium in Muscle of Pescadinha (*Macrodon
Ancylodon*) from the Offing of the Amazon Estuary

Michio Takeda, Tadashi Ueda
and Akiyoshi Kataoka

The level of mercury and selenium in the muscle of thirty five ^{specimens} ~~stations~~ of pescadinha (*Macrodon ancylodon*) trawled from the two different stations off the Amazon estuary was determined by flameless atomic absorption- and fluoro-spectrophotometry, respectively.

Total mercury content (T-Hg) correlated significantly with body length in the each station. There is a significant difference in mean T-Hg between the two stations, and the mean T-Hg were 0.04 ± 0.01 and $0.06 \pm 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$.

Methyl mercury content (MeHg) determined by gas-liquid chromatography correlated significantly with T-Hg and the mean ratio of MeHg to T-Hg was about 80%.

The mean selenium content were 0.30 ± 0.05 and $0.36 \pm 0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ for the two stations, and there is a significant difference in mean selenium between the two stations. The Se/Hg (molar basis) correlated negatively with T-Hg and the ratio tended to get nearer to 1 with the increase in T-Hg.

※1 Pescadinha (ブラジル名) (*Macrodon ancylodon*)、ペニ科に属し、南アメリカ、特にアマゾン河口周辺の水深約35-40mの海域に生息する。甲殻類、ケイソウ、大形プランクトン、小形底生生物を食餌とする。体長約28cmで成魚となる。

※2 昭和56年10月8日、日本水産学会秋季大会(三重大学)にて発表

※3 水産大学校製造学科

※4 水産大学校練習船耕洋丸

1. 緒 言

遠洋性大形魚類が天然由来の水銀を蓄積することに関しては、1970年以来、数多くの調査研究が行われた。著者らもマグロ類¹⁾、カジキ類²⁾、サメ類³⁾、その他養殖ブリ幼魚⁴⁾の水銀とセレンの含有量について研究結果を報告してきた。現段階では、これらの魚類の水銀蓄積は食物連鎖を通じセレンを伴って行われると推察できる。一方、食物連鎖の低位段階に位置すると推定される北洋産魚類（ツノガレイ⁵⁾、スケトウ、マダラ）についての水銀とセレンの分析値を遠洋性大形魚類のそれらと比較すると、水銀レベルは1桁以上低く、セレンレベルは、ほぼ等しかった。これらのことから、セレンは魚類の必要元素としてある濃度以上が生長初期段階から保持されているが、水銀は食物連鎖を通じて濃縮されていくので、高位段階に位置する魚類では、その水銀とセレンのモル比は1に収束するものと推察できる。

1979年ブラジルの日系開拓者アマゾン地域移住50周年記念にあたり、水産大学校練習船耕洋丸がブラジル政府と協同してアマゾン河口 Belém 沖海域の水産資源に関する調査を行った。その一環として、トロール漁により漁獲した pescadinha, *Macrodon ancylodon* の筋肉に含まれる水銀とセレン、および漁獲海域海底土の水銀のレベルについての分析を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2・1 試料魚

1979年12月16日（Station-1、以下 St-1と略す）および12月31日（Station-2、以下 St-2と略す）に、アマゾン河口 Belém 沖でトロール漁により漁獲した pescadinha 35尾を試料とした。試料魚の漁獲位置を Fig. 1 に示した。試料魚は船内で直ちに凍結した後、 -20°C で保蔵した。この凍結試料魚を解凍後、普通肉を採取し細碎して分析に供した。試料魚の体長および体重の分布範囲と、それらの平均値を Table 1 に示した。すなわち、St-1（15尾）の試料魚を St-2（20尾）のそれに比べると、平均体長は1.4倍、平均体重は2.5倍大きかった。なお、試料魚の体長と体重との間には、相関係数 (r_0) 0.98で極めて高い正相関があった。試料魚の年齢査定を試みたが、鱗紋に周期性が認められず、不可能であった。

2・2 総水銀定量法⁶⁾

細碎普通肉試料を五酸化バナジウムを酸化助剤とする硫酸-硝酸混液によって加熱分解した。この分解液中の水銀を還元気化原子吸光法により定量した。この水銀量を湿潤肉 1 g 当たりの μg として計算した値を総水銀量（以下 T-Hg と略す）とした。なお、分析は各試料につき5回繰り返し、その平均値を求めた。

2・3 メチル水銀定量法⁷⁾

細碎普通肉試料を塩酸酸性でベンゼン処理を行い、抽出した塩化メチル水銀をシステイン溶

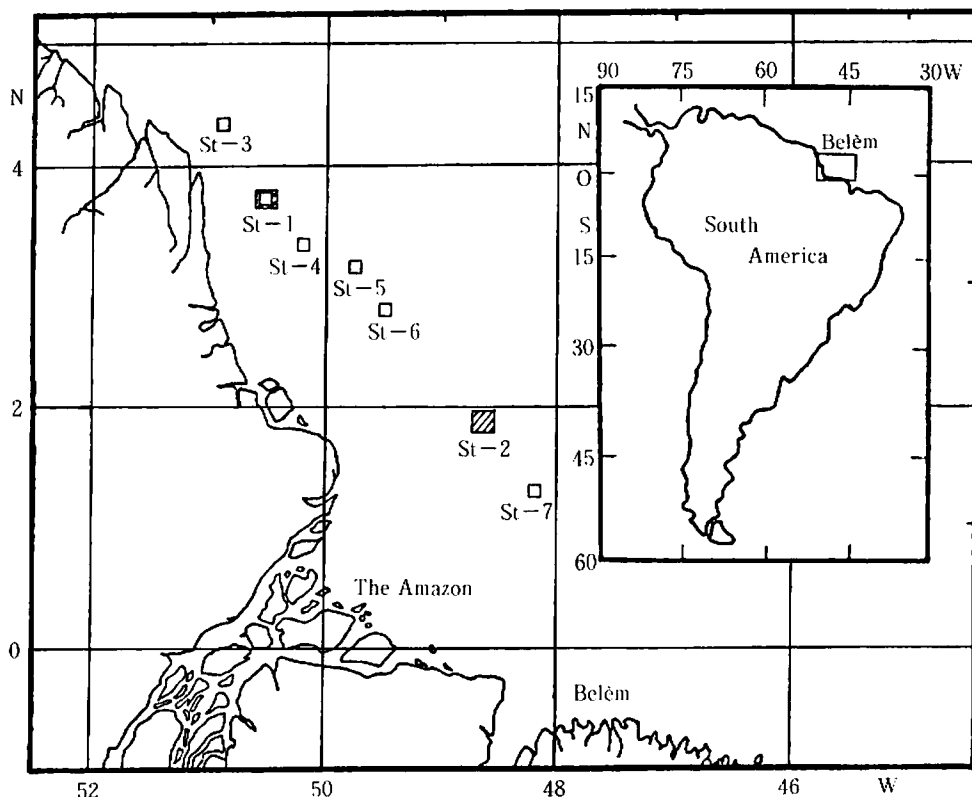


Fig. 1. Stations of sampling

- ▨ : Stations of trawl fishing for pescadinha.
- : Stations of collection for bottom mud.

液でクリーンアップし、次いでベンゼン液相へ移行した。この溶液中のメチル水銀量を、 α -クロロナフタレンを内部標準物質とするガスクロマトグラフィーにより求めた。同一試料について3-6回分析を繰り返し、その測定値の差が $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ 以上の場合には、さらに分析を繰り返した。分析結果は湿潤試料 1 g 当たりの塩化メチル水銀態水銀重量 (μg) として表した (以下この値を MeHg と略記する)。

2・4 セレン定量法⁸⁾

細砕普通肉試料を硝酸-過塩素酸-硫酸系分解剤で加熱処理した。分解液中のセレン酸は過酸化水素水で亜セレン酸に還元した後、2・3-ジアミノナフタレンを蛍光発色剤とする蛍光法により定量した。分析は同一試料について5-6回行い、その分析値の変動係数が30%以下の場合の値を採用して平均値を求めた。湿潤試料 1 g 当たりのセレン重量 (μg) として表した。

2・5 海底土の水銀定量法

Pescadinha の水銀レベルと、その生息環境の水銀レベルとの関係を知るために、海底土に付着した水銀量を分析した。試料とした海底土の採取位置を Fig. 1 に示した。水深40-60mの

試料土は直ちに船内で凍結し、以後 -20°C で保藏した。解凍湿潤試料7-10gをPyrex製250mlメスフラスコ中に採取し、硝酸18mlを加え一夜放置した。その後、ホットプレート(約 180°C)上で約2時間加熱分解した。さらに過酸化水素水による低温分解処理を2回以上繰り返し、ガラス漏斗で残渣を口別した。この分解液を再留水で適當濃度に希釈して水銀測定用検液とした。

検液中の水銀量を還元気化原子吸光法で測定した。その水銀量を乾燥試料1g当たりの水銀量に換算して表した。同一試料について4-5回分析を行い、その平均値を求めた*。

3. 結果と考察

3・1 総水銀量(T-Hg)

St-1の試料13尾と、St-2の試料18尾の普通肉中のT-Hgの分布範囲と、その平均値をTable 1に示した。すなわち、St-1では平均体長がSt-2のそれより大きいにもかかわらず、

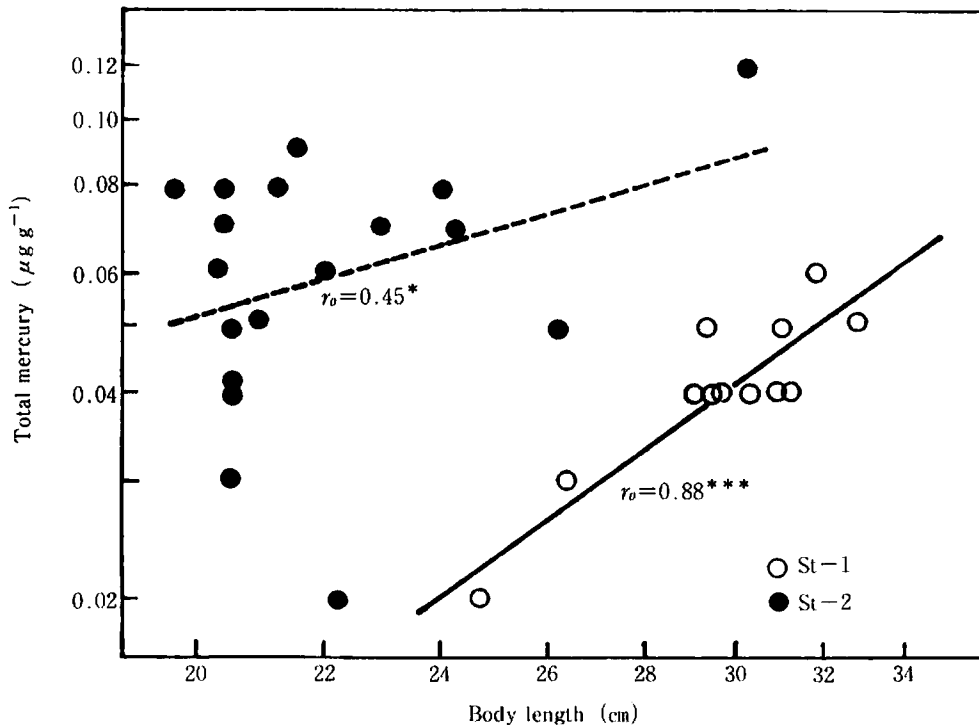


Fig. 2. Correlation between total mercury and body length of pescadinha

*** : Significant at 0.01 level, * : significant at 0.1 level.

*環境庁水質保全局水質管理課による底質分解法⁹⁾、すなわち、硫酸と過マンガン酸カリウムを使用する方法も検討したが、土砂に付着した水銀量を測定する前処理としては不適當であったので、適用しなかった。

Table 1. Body length, body weight, total mercury content(T-Hg), methylmercury content (MeHg), MeHg/T-Hg, selenium content, and Se/Hg(molar basis) of muscle of pescadinha

		Station-1	Station-2
Body length (cm)	number of determination	15	20
	range	24.8 - 32.7	19.6 - 26.2
	mean	29.6 ± 2.1	21.9 ± 2.6
	t_0 -value and DF	0.11 (33)	
Body weight (g)	number of determination	15	20
	range	150 - 303	64 - 251
	mean	239 ± 49.8	97 ± 43.4
	t_0 -value and DF	0.005 (33)	
T-Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	number of determination	13	18
	range	0.02 - 0.06	0.02 - 0.12
	mean	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.02
	t_0 -value and DF	-5.03 (29) **	
MeHg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	number of determination	14	15
	range	0.02 - 0.05	0.03 - 0.11
	mean	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.02
	t_0 -value and DF	-5.66 (27) **	
MeHg/T-Hg	number of determination	13	13
	range	0.50 - 1.00	0.60 - 1.00
	mean	0.80 ± 0.16	0.81 ± 0.18
	t_0 -value and DF	-0.05 (24)	
Selenium ($\mu\text{g g}^{-1}$)	number of determination	15	9
	range	0.20 - 0.38	0.29 - 0.44
	mean	0.30 ± 0.05	0.36 ± 0.05
	t_0 -value and DF	2.61 (22) **	
Se/Hg (molar basis)	number of determination	13	8
	range	8.5 - 48.3	8.1 - 22.0
	mean	20.0 ± 9.3	12.9 ± 4.6
	t_0 -value and DF	0.01 (19)	

DF : Degree of freedom.

** : Significantly different between two stations at 0.01 level.

* : Significantly different between two stations at 0.05 level.

その平均 T-Hg $0.04 \mu\text{g g}^{-1}$ は、St-2のそれ、 $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$ より小さかった。各試料魚の体長と T-Hg のそれぞれの対数値間の関係を Fig. 2 に示した。図より明らかのように、St-1では体長と T-Hg との間の関係は $r_0=0.88$ [$>r$ (11, 0.01)] で、St-2では、 $r_0=0.45$ [$>r$ (16, 0.10)] の有意の相関が認められた。

また、この両ステーションの T-Hg の平均値の差について t -検定をした結果、 $t_0=-0.53$ となり、0.01水準で両者間に有意差が認められた。

すなわち、St-1と St-2の、それぞれの pescadinha は同魚種でありながら、その成長に伴う水銀蓄積の様相が異なっていると推察できる。一般に魚類の筋肉中の水銀レベルは、成長と共に高くなり、成長度（体長、体重または年齢）と水銀含量のそれぞれの対数値の間には、一次

回帰式で示される関係が存在することが多い。しかし、海底火山系噴気などが原因で、海水中の水銀ポテンシャルが異常に高くなっていると推察される場合には、上記の関係が乱れ、特に成長の初期段階で水銀レベルが高くなっていることが知られている¹⁰⁾。Fig. 2のSt-2のパターンは、この異常例に類似している。Fig. 1に示したように、St-2の位置はSt-1よりもアマゾン河口に近く、その影響を受けやすい。St-2で漁獲した試料魚の平均水銀レベルが、St-1のそれの約1.5倍高く、成長度との間関係が乱れているのは、アマゾン河から何らかの影響を受けているのかも知れない。

なお、魚体の成長速度の遅い場合は、早い場合に比べて蓄積水銀レベルが高くなる。そこで、pescadinhaの鱗紋による年齢査定を行ったが、両ステーションの試料共、鱗紋には周期性が認められず、査定は困難であった。

なお、pescadinhaの水銀レベルには、前記のように海域特異性が認められるが、St-1およびSt-2ともT-Hgレベルは低く、著者らの報告した魚種の中では北洋産のツノガレイ、スケトウダラ、およびマダラ⁵⁾の値に近似している。

3・2 メチル水銀量 (MeHg)

MeHgの測定結果について、その分布範囲および平均値をTable 1に示した。すなわち、St-1 (14尾)では平均値 $0.03 \pm 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ 、St-2 (15尾)では平均値 $0.05 \pm 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ で、

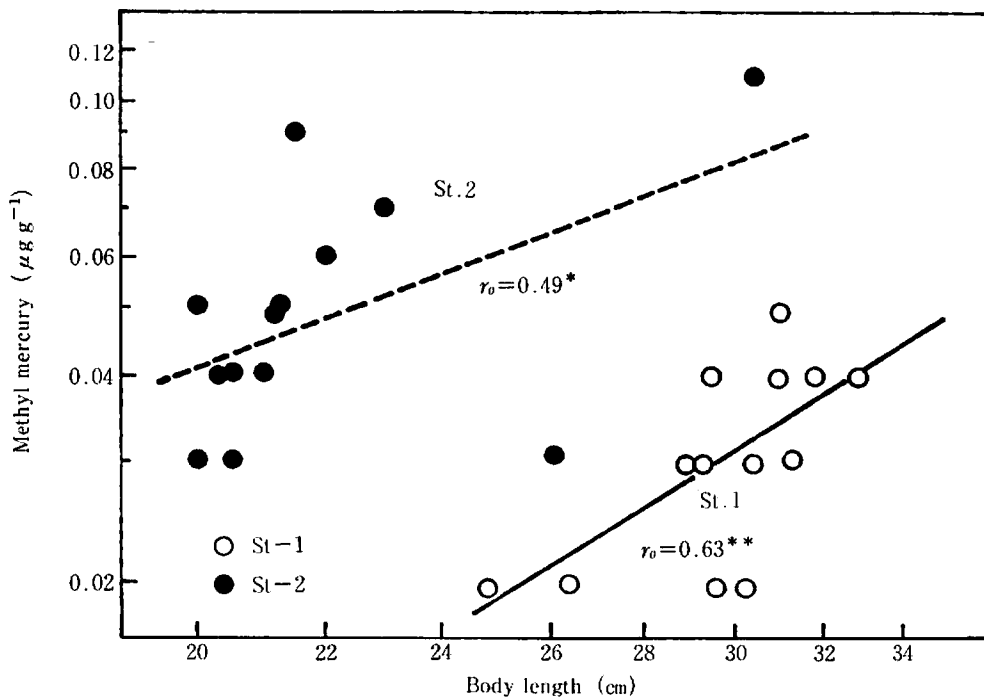


Fig. 3. Correlation between methyl mercury and body length of pescadinha
 ** : Significant at 0.05 level, * : significant at 0.1 level.

T-Hgと同様にSt-2の試料のMeHgが全般的に多い。St-1とSt-2のMeHgの平均値の差の有意差について、*t*-検定した結果、 $t_0 = -5.66$ となり、0.01水準で両者間に有意差が認められた。

試料魚の体長とMeHgとの関係をFig. 3に示した。すなわち、体長とMeHgについて、それぞれの対数値間には、St-1では $r_0 = 0.63$ [$> r(12, 0.05)$]、St-2では $r_0 = 0.49$ [$> r(13, 0.10)$] で、いずれにも有意の相関が認められた。

次いで、同一試料魚のT-HgとMeHgの比を求め、その分布範囲と平均値をTable 1に示した。すなわち、St-1では分布範囲0.50-1.00、平均0.80、St-2では0.60-1.00、平均0.81で、両海域の間に差は認められない。各試料魚についてのT-HgとMeHgとの関係をFig. 4に示した。両ステーションのデータを一括すると、T-HgとMeHgの間には、 $r_0 = 0.91$ [$> r(25, 0.01)$] で正相関が認められる。また、その一次回帰式より、MeHgはT-Hgの約88%に相当した。Fig. 2およびFig. 3より、成長に伴うT-HgまたはMeHgは漁獲海域によって異なるけれど、筋肉中の水銀形態がほとんどメチル水銀であることについて海域差は無いと

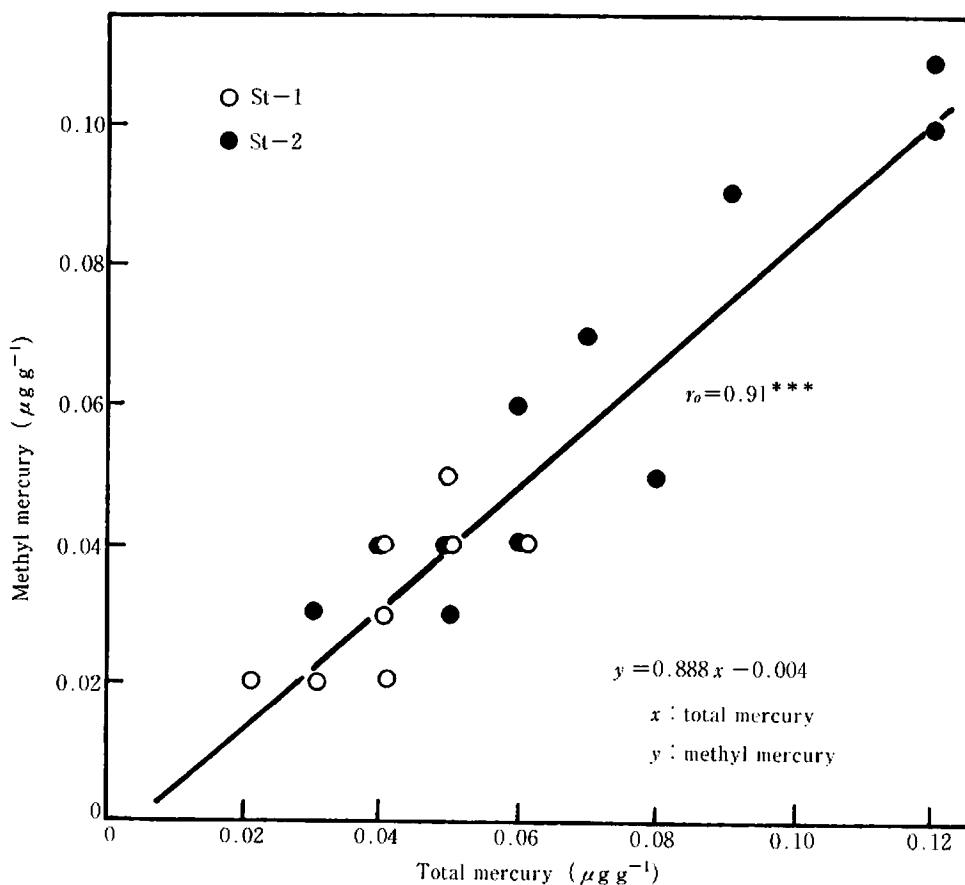


Fig. 4. Correlation between total mercury and methyl mercury of pescadinha
 *** : Significant at 0.01 level.

考えられる。このことは、既報の魚類普通肉の結果と共通している。

3・3 セレン量

セレン量の分析結果の分布範囲と平均値を、ステーション別に Table 1 に示した。すなわち、St-1の試料魚では0.20-0.38、平均 $0.30 \pm 0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ であるのに対し、St-2のそれらは、0.29-0.44、平均 $0.36 \pm 0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ と高く、水銀の場合と同じ傾向を示した。両海域の平均値の差を *t*-検定した結果、 $t_0 = 2.61$ [$> t(22, 0.05)$] となり、両海域の試料魚のセレンレベルには有意の差が認められた。

魚類の筋肉中のセレン量には、必要元素として存在する量 (basal level) と、食物連鎖を通じて水銀に伴われて蓄積される量の二つに分けて考えられている¹¹⁾。この考えが正しいとすると、St-2の試料魚中のセレンレベルがSt-1のそれより高いことは、容易に理解できる。

体長とセレン量との関係を、それぞれの対数値で Fig. 5 に示した。両者の間には、 $r_0 = -0.54$ で有意水準0.01の負相関が認められる。しかし、St-1の試料魚の平均体長は、St-2のそれより大きいにもかかわらず、水銀とセレンの両平均レベルがSt-2のそれらより低いことを無視して統計処理したために、このような負相関が得られたのであり、これを pescadinha

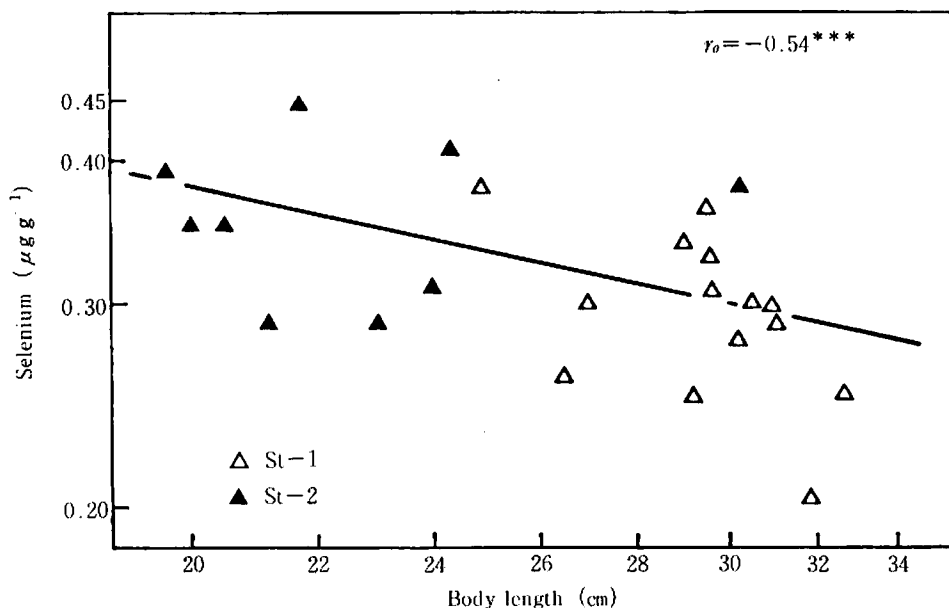


Fig. 5. Correlation selenium and body length of pescadinha

*** : Significant at 0.01 level.

の特質的なものとして考えるのは無理であろう。現在まで著者らが行った海洋生物の水銀とセレンに関する一連の研究結果から、自然環境の中では、普通筋肉中の水銀量は成長度に対し正相関関係を持つが、セレン量と成長度との間には有意の相関が認められない場合が多かった。このことから、海洋生物の普通筋肉中では、セレンは必要元素として成長の初期段階から、あ

るレベルが維持されているのではないかと推測してきた。そこで、pescadinha のセレンレベルが成長度との負相関関係にある今回の特異な結果について論ずるには、さらに多くのデータを必要とする。

Pescadinha 筋肉中の水銀とセレン間の関係を考察するために、各試料魚について水銀とセレン間のモル比 (Se/Hg) を求め、その分布範囲、および平均値を Table 1 に示した。すなわち、Se/Hg の分布範囲については、St-1 が St-2 の約 2 倍広く、平均値では St-1 が 20.0 ± 9.3 、St-2 が 12.9 ± 4.6 で、St-1 のモル比の方が大きかった、しかし、両海域の Se/Hg の平均値の差についての *t*-検定の結果は、Table 1 に示したように有意性は認められない。また、pescadinha の Se/Hg 値を他の魚類のそれと比較すると、サバやブリ幼魚などに近似していた。

魚類筋肉中に食物連鎖を通じて蓄積される水銀はセレンを伴っているので、生物に対する水銀の毒性が抑制されていると考えられている¹¹⁾。そこで、Se/Hg と T-Hg との関係に対数目盛によって Fig. 6 に示した。すなわち、両者の間には、 $r_s = -0.92$ [$> r(18, 0.01)$] の高い負相関が認められ、水銀量の多い試料ほど、Se/Hg が 1 に収束することを示している。St-2 の試料魚の平均体長が St-1 のそれより小さいにもかかわらず、逆に水銀レベルが高い。しかし、この水銀も 1 : 1 の割合でセレンを伴って蓄積されると考えると、その異常蓄積分だけセレンレベルも高くなっているはずである。そこで、Fig. 2 に示した St-1 に対する回帰式より、St-

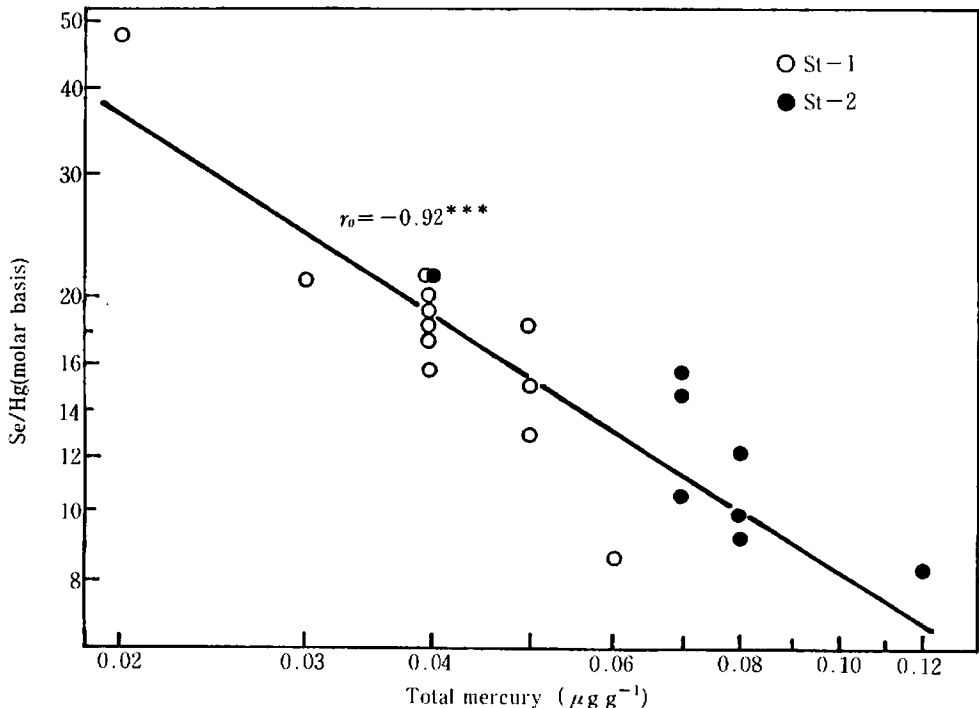


Fig. 6. Correlation between total mercury and Se/Hg(molar basis) of pescadinha

*** : Significant at 0.01 level.

2の各試料魚の体長に相当する T-Hg 計算値を求め、実測値との差から過剰蓄積分に相当する Se/Hg の関係を調べた。その結果、St-2の試料魚 8尾の平均過剰水銀量は $0.04 \mu\text{g g}^{-1}$ 、平均過剰セレン量は $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$ となった。また、これらのモル比 (Se/Hg) は3.8であり、この値はセレンの過剰蓄積は水銀蓄積に伴うものだけとは限らないことを示している。

3・4 アマゾン河口沖海底土の水銀レベル

底魚筋肉中の水銀レベルを論じる場合、その食物連鎖の上で海底土の水銀量が重要な意味を持って来る。そこで、pescadinha の生息海域の海底土を採集して、その水銀量の分析を行った。

海底土に付着した有機物または無機物中の水銀量が、食物連鎖を通して底魚の水銀濃縮に大きく影響を与えると考えられる。そこで、土砂の表面積が重要な因子の一つと推察して、底土試料の粒子径分布を求めた。

乾燥した試料土を孔径 0.028mm から 0.290mm まで7段階のふるいを用い、振動数毎分75回で15分間振り分けした。それぞれのふるい中の砂の重量を精秤し、各粒子径の重量分布を求めた¹²⁾。この値より、さらに、表面積または体積に基づいた平均粒子径を次式により求めた¹²⁾。

平均表面積粒子径 (d_s , mm) :

$$d_s = \left(\frac{\sum w_i/d_i}{\sum w_i/d_i^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

平均体積粒子径 (d_v , mm) :

$$d_v = \left(\frac{\sum w_i}{\sum w_i/d_i^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

w_i : 重量分率 (%), d_i : 粒径 (ふるいの範囲の平均値, mm)。

また、比表面積 (S_m , $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) を次式によって求めた。

$$S_m = \frac{\psi}{\rho} \cdot \frac{d_s^2}{d_v^3} \quad (3)$$

ψ : 形状係数 (球形に対する値7.5を採用)、 ρ : 密度 (花崗岩に対する 2.0g cm^{-3} を使用)。

各ステーションの試料土についての計算結果を Table 2 に示した。すなわち平均表面積粒子径と平均体積粒子径との間には、いずれの試料土にもほとんど差が無く大部分が $0.07\text{--}0.08\text{mm}$ で、これに基づく平均比表面積は $453.1 \text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ であった。重量基準 T-Hg についても、各試料共ほとんど一致し、 $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。Pescadinha の水銀レベルが高かった St-2の海底土は採取していなかったが、St-2に最も近い St-7の海底土を参考にすると、その水銀含量が他の試料土のそれより僅かながら高い値を示したが、これだけのデータのみで、St-2の試料魚の高水銀レベルが認められたことに関係づけることは無理である。また、粒子の表面積および表面積に基づく水銀量の計算結果からも、海底土の形状と pescadinha 筋肉の水銀レベルとを関係づけることは困難であった。

Table 2. Particle diameter, specific surface area, and mercury level of sea bottom mud

St. no.	Particle size (mm)		Specific surface area ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)	Mercury	
	mean surface diameter*	mean volume diameter**		weight basis ($\mu\text{g g}^{-1}$)*** ($\times 10^{-1}$)	area basis (ng cm^{-2})
1	0.07	0.08	362	0.05	1.3
3	0.07	0.07	396	0.05	1.2
4	0.08	0.09	302	0.06	2.2
5	0.09	0.10	293	0.05	1.8
6	0.03	0.03	1019	0.05	0.5
7	0.07	0.08	347	0.06	1.7

* : $[(\sum w_i d_i^{-1}) / (\sum w_i d_i^{-3})]^{-2}$, w_i =weight percentage, d_i =particle diameter.

** : $[(\sum w_i) / (\sum w_i d_i^{-3})]^{-3}$

*** : Dry basis.

しかし、今回のアマゾン河口沖海底土の水銀レベルは、環境庁が実施した日本近海のそれと、ほぼ一致した¹³⁾。

4. 要 約

アマゾン河口 Belém 沖の二海域で漁獲した pescadinha 35尾の普通筋肉の水銀とセレンの含有量ならびに同海域の海底土の水銀量を求めて次のような結果を得た。

- 1) 2つのステーションを一括した pescadinha 筋肉の平均水銀量は $0.05 \pm 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。しかし、今回の試料魚には、海域特異性が強く現れ、2つの海域の平均 T-Hg の間には有意の差が認められた。
- 2) 両海域を一緒にした MeHg の平均値は $0.04 \pm 0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ であったが、T-Hg の場合と同じように、両海域の平均値の間には有意の差が認められた。しかし、各試料魚の T-Hg に対する MeHg の比は両海域共約80%であった。
- 3) セレン量について両海域の平均値は $0.32 \pm 0.06 \mu\text{g g}^{-1}$ で、両海域の値の間には有意の差が認められた。Se/Hg (モル比) の平均値は 17.3 ± 8.5 で、海域差は認められなかった。Se/Hg と T-Hg の対数値間には有意の負相関が認められ、水銀レベルの高い試料魚ほど Se/Hg が小さく、1に収束することを示した。
- 4) アマゾン河口沖 6ステーションの海底土の平均水銀量は $0.05 \pm 0.005 \mu\text{g g}^{-1}$ (乾量基準) (表面積基準では $1.6 \pm 0.6 \times 10^{-1} \text{ng cm}^{-3}$) で、日本近海の底土の調査値と、ほぼ同じレベルであった。

本研究のために乗船し、試料採集を担当した当時水産大学校製造学科学生 (以下同じ) 重山浩二君、および分析に協力した青山晴紀、有光潤二郎、石橋義章、今村哲朗、浜口俊光、藤田比呂史、本多 修、松浦 豊、湯川浩己の諸君に厚くお礼申し上げる。

[文 献]

1) 例えば

- 2) 武田道夫・稲益猷二・越川虎吉・上田 正・中野道紀・富田輝雄・浜田盛承：水産大研報、25、47-65 (1976)
- 2) 武田道夫・上田 正：水産大研報、26、251-266 (1978)
- 3) 上田 正・武田道夫：日水誌、49、1731-1735 (1983)
- 4) 武田道夫・上田 正：日水誌、45、901-904 (1979)
- 5) 武田道夫・上田 正：日本化学会第40回秋季年会講演予稿集-1、66 (1979)
- 6) 武田道夫・稲益猷二・富田輝雄・浜田盛承・勝浦 洋：水産大研報、23、145-153 (1975)
- 7) 上田 正・武田道夫：日水誌、43、1115-1121 (1977)
- 8) Horwitz, W. (ed). Official Methods of Analysis of the AOAC, 12th ed. AOAC, Washington, pp. 455-456 (1975)
- 9) 環境庁水質保全局水質管理課：底質調査方法とその解説、日本環境測定分析協会、p. 11 (1977)
- 10) 小坂丈子：現代化学、No.55、12-20 (1975)
- 11) Ganther, H. E. and Sunde, M. L. : *J. Food Sci.*, 39, 1-5 (1974)
- 12) 大山義年：化学工学Ⅱ、岩波書店、東京、pp. 1-12 (1980)
- 13) 半谷高久：日本環境図譜、共立出版、東京、p. 10 (1978)