鯨類における水銀汚染と経年変動

寳來　佐和子（環境省 国立水俣病総合研究センター）、怒和亜里寿（鳥取大学大学院 農学研究科）、児玉芽依（鳥取大学大学院 農学研究科）、国末達也（愛媛大学 沿岸環境科学研究センター）

研究目的

微量元素による環境汚染は産業の発展において危惧すべき問題の一つとして挙げられる（Kershaw and Hall, 2019）。なかでも「Pb、Cd、As、Hg」は非必須微量元素であり、わずかな曝露でも有害な生物学的影響を示すものが存在する。これらは火山活動や岩石の風化による自然負荷、または金の精製や工業プロセスによる人為的負荷によって海洋環境中へ放出されている。特に水銀は、生物へ悪影響を示す微量元素の一つとして広く知られており、有機形態であるメチル水銀は水俣病の原因となった物質である。水銀は生物濃縮によって、より高次栄養段階に位置する生物の体内において高濃度で検出されている。2017 年 8 月 16 日に「水銀に関する水俣条約」が発効され、EU を含む 92 か国が署名した。本条約は、水銀及び水銀化合物の人為的排出から人の健康及び環境を保護することを目的としており、水銀のライフサイクルの適正な管理と排出の削減を国際的に定めたものである（環境省, http://www.env.go.jp/chemi/tmms/index.html）。したがって、海洋環境中の水銀を含む微量元素の継続的なモニタリングは、本条約によって定められた基準が、実際に海水中や海洋食物網の中でどのような影響をもたらしたのかを判断する上で重要である。クジラ目ネズミイルカ科イシイルカ属イシイルカ（*Phocoenoides dalli*）は、体長約 230cm、体重 130 kg-200kg のネズミイルカ科では大型の種となる。日本海や北太平洋、オホーツク海などの比較的高緯度地域に生息し、頭足類やハダカイワシ類やスケトウダラなどの魚類を捕食することから、海洋中で高次栄養段階に位置している [4)]。そのため、海洋環境中の汚染実態を観察するために適切な種であると言える。カズハゴンドウ（*Peponocephala electra*）はクジラ目マイルカ科のイルカで、全海洋の熱帯・亜熱帯の外洋域に生息する。体長 230~270 cm、体重 160 kg とマイルカ科では小型となる。

本研究では、比較的高緯度地域に生息するイシイルカと、熱帯から亜熱帯と比較的低緯度地域に生息するカズハゴンドウ体内の水銀およびその他微量元素の蓄積特性とそれら体内レベルの経年変化を比較することを目的とした。

研究内容

試料 イシイルカおよびカズハゴンドウ試料は、愛媛大学沿岸環境科学研究センター生物環境試料バンク（es-BANK）から譲渡された。イシイルカ試料は、1985 年～2016 年の肝臓 78 検体、筋肉 78 検体、脳 43 検体を供試した。カズハゴンド

ウ試料は、1982 年から 2015 年にかけて日本各地で座礁した個体から脳 109 検体、筋肉 156 検体、肝臓 117 検体を供試した。分析まで、－25℃で保存した。

方法

微量元素分析方法

湿潤試料の表面を除去し、凍結乾燥機（FDU-12AS ; ASONE , Osaka Japan）を用いて乾燥させ（－45 ℃ , 24 時間）、その後、均一な粉末にしたものを乾燥試料として扱った。乾燥試料約 0.1 g を秤量したものに HNO_3 を 3 mL 添加し、12 時間静置した。その後、マイクロウェーブ分解（120 W、10 分×2 回）を行い、超純水で約 25 g に希釈した。その溶液試料を ICP-MS（Agilent 7500cx）を用いて（Li、Mg、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Mo、Cd、Cs、Ba、Pb、Bi）の測定を行った。また Hg 分析は、Yoshimoto et al. (2016) の方法に従って溶液試料を作成し、CV-AAS（還元気化原子吸光光度）を用いて T-Hg および O-Hg を測定した。

統計解析

本研究において、2 群間の有意差検定に、Mann-Whiteney 検定を、体長との関係および 2 元素間の相関関係は Spearman の順位相関係数検定を用い、臓器間比較には Steel-Dwass 法による多重比較検定を用いた。

年変動解析では、体長による濃度影響を排除し、経年変動のみの濃度変化を解析するため、従属変数には常用対数に変換した濃度を、独立変数には体長（Br）と試料採取年（Yr）を組み込んだ重回帰モデルを構築した。

$$\mathrm{Log}[濃度] = \beta 1 \times BL + \beta 2 \times Yr$$

BL = 体長、Yr = 経年、β = 偏回帰係数年代と体長を説明変数、微量元素濃度を目的変数とした重回帰分析を経年変動に用いた。有意水準は $p < 0.05$ とした。

研究成果（結果と考察）

カズハゴンドウとイシイルカの肝臓、筋肉、脳における総水銀（T-Hg）、有機水銀（O-Hg）、セレン（Se）濃度の幾何平均値（μg/g DW）は、肝臓において、カズハゴンドウで 168、13.3、147、イシイルカで 7.81、0.966、12.6、カズハゴンドウの筋肉において 17.3、12.4 、4.23、イシイルカで 2.15、0.807、1.97、脳において、カズハゴンドウでは 18.4、6.16、9.17、イシイルカで 1.09、0.270、2.06 であった。すべての臓器器官およびこれら 3 元素でカズハゴンドウが有意に高値を示

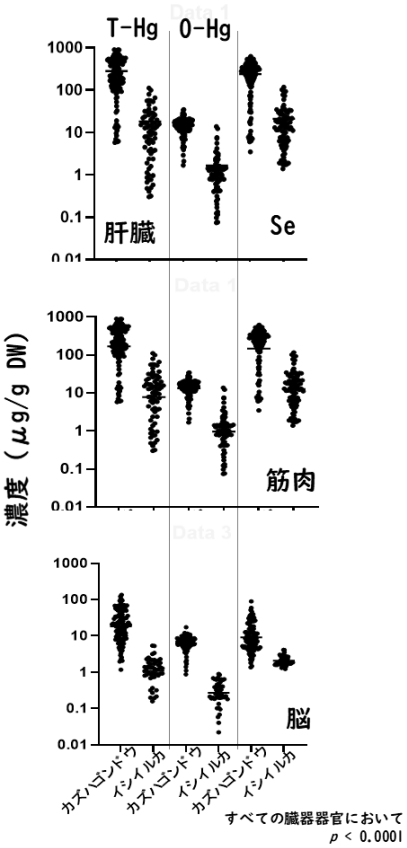

図1 カズハゴンドウとイシイルカの肝臓、筋肉、脳におけるT-Hg、O-Hg、Se濃度比較

した（図 1; $p < 0.0001$）。2 種間における水銀濃度の違いは、体長、寿命（イシイルカ約 15 年、カズハゴンドウ約 20 年～30 年以上）、食性が反映されたことが推察された。海生哺乳類のような体内に Hg を高蓄積する動物種において、体内の Hg 濃度が上昇すると Se 濃度も上昇し、Se/Hg モル比が約 1 を示す現象がみられる。これにより、Hg 毒性が軽減される可能性が論じられている。そこで、両種の Hg と Se のモル濃度の関係を解析した。カズハゴンドウの肝臓、筋肉、脳における SeHg モル比は、それぞれ 2.18、0.621、1.26 であり、イシイルカでは 3.53、2.33、4.79 と、イシイルカの方が比較的高値を示した。主な可食部となる筋肉に着目すると、カズハゴンドウの Se/Hg モル濃度比は 1 を下回ったことから、食用には適さないことが示唆された。Hg と Se のモル濃度の関係は、両種とも正の相関を示した（図 2）。両種の有機水銀の無機化能を比較するため、T-Hg 濃度と T-Hg 濃度に対する O-Hg 濃度の割合（%）を解析した。カズハゴンドウの肝臓、筋肉、脳における O-Hg 濃度の割合はそれぞれ、7.67、71.5、33.4%であり、イシイルカでは 10.8、39.4、24.8%であった。両種とも肝臓が、もっとも無機化能の高い器官であることが示された。筋肉の無機化能は両種で 2 倍以上の差が生じた。肝臓と脳において両種とも負の相関が示された一方、筋肉においてカズハゴンドウでは負の相関を、イシイルカでは正の相関を示した（図 3）。これらのことから、イシイルカはカズハゴンドウより、体内に取り込まれた O-Hg の無機化能が高いことが推察されたものの、筋肉において T-Hg 濃度と O/T-Hg 濃度割合（%）間で正の相関がみられたことから、筋肉組織の無機化能は他の臓器組織と比較して低いことが考えられた。

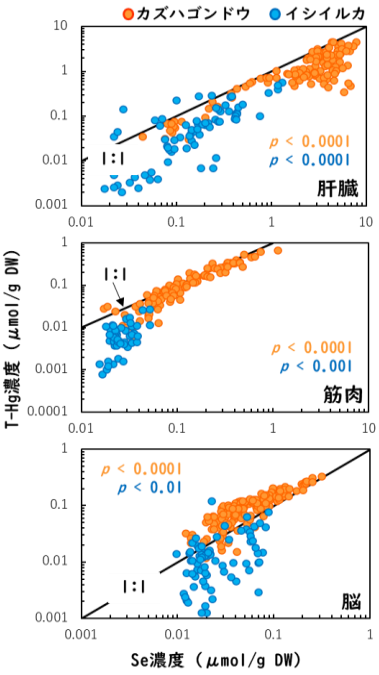

図2 カズハゴンドウとイシイルカの肝臓、筋肉、脳におけるT-HgとSeのモル濃度の関係

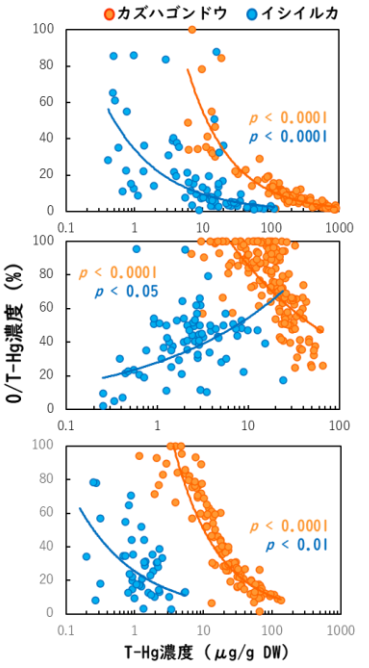

図3 カズハゴンドウとイシイルカの肝臓、筋肉、脳におけるT-Hg濃度とT-Hg濃度に対するO-Hg濃度の割合（%）との関係

筋肉と脳試料を用いて、T-Hg と O-Hg 濃度の経年変動を解析した結果、筋肉において、両種の T-Hg 濃度は有意な経年的減少を示した（図 4 左上）。イシイルカの筋肉および脳における O-Hg と T-Hg 濃度は、有意な経年的減少を示した。一方、カズハゴンドウでは筋肉と脳中 O-Hg 濃度および、脳中 T-Hg 濃度の経年

的有意な変化はみられなかった。世界の水銀採掘量は、1970 年代に年間 1 万 t を超えていたものの、1990 年以降、著しく減少し、2005 年には 1300t であった（貴田, 2011）。日本における水銀の年間消費量は、1970 年代に 2000t を超過していたものの、2000 年以降は 10～20t である。Streets et al. (2019) によると、日本における 2010-2015 年の平均水銀排出量は 8.3 t であった。これらのことから、日本沿岸の環境中水銀レベルは経年的に減少傾向にあることが推測される。イシイルカの生息域は、日本を含む北太平洋一帯である。北太平洋を取り巻くカナダおよび北米の上記 7 年間の平均水銀排出量は、それぞれ 9.41 t、67.9 t であり、その期間の増加率は、両国ともマイナスである（Streets et al., 2019）。イシイルカでみられた体内水銀濃度の経年的減少は、このような生息地域の水銀レベルの減少が反映したことが推察された。地域によって水銀の環境中排出量が減少しているものの、世界の排出量は増加傾向にある（Streets et al. , 2019）。カズハゴンドウの主な生息域は、世界中の熱帯から亜熱帯域の遠洋である。これらのことから、今後、熱帯から温帯に広く生息する海生哺乳類種の体内水銀レベルは、経年的に上昇する可能性もある。従って、継続的なモニタリング調査は必要不可欠となるだろう。

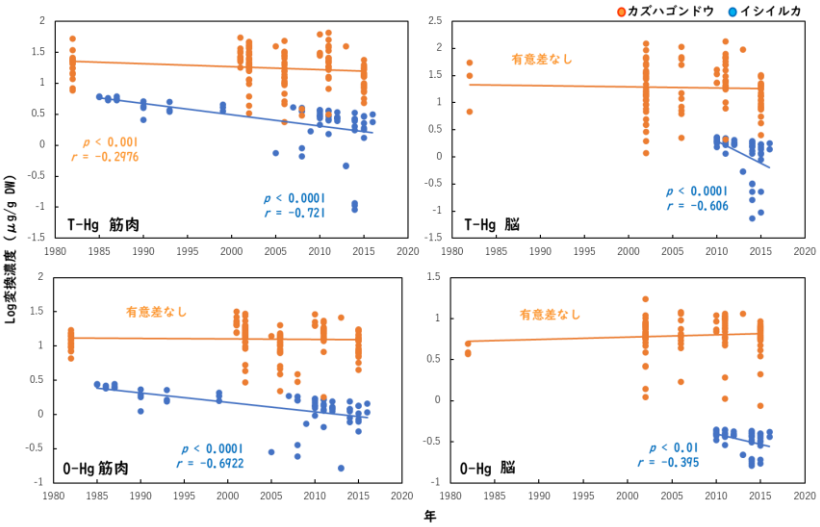

図4 カズハゴンドウとイシイルカの筋肉と脳におけるT-Hg・O-Hg濃度の経年変化

参考・引用文献

Kershaw, J., and Hall, A. (2019) Mercury in cetaceans: Exposure, bioaccumulation and toxicity. Sci. Total Environ., 694, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133683

Yoshimoto, K., Thi Van Anh, H., Yamamoto, A., Koriyama, C., Ishibashi, Y., Tabata, M., Nakano, A., Yamamoto, M., (2016) Simple analysis of total mercury and methylmercury in seafood using heating vaporization atomic absorption spectrometry. J. Toxicol. Sci., 41, https://doi.org/10.2131/jts.41.489

Streets, D.G., Hoowits, H.M., Lu, Z., Levein, L., Thackray, C.P., Sunderland, E.M. (2019) Global and regional trends in mercury emissions and concentrations, 2010-2015. Atmos. Environ., 201, 417-427.

貴田晶子（2011）水銀の大気排出量．廃棄物資源循環学会誌，22，363-374.

成果発表

論文発表

Horai, S., Abiko, Y., Unoki, T., Shinkai, Y., Akiyama, M., Nakata, K., Kunisue, T., Kumagai, Y.: Concentrations of nucleophilic sulfur species in small Indian mongoose (Herpestes auropunctatus) in Okinawa, Japan. Chemosphere, 295, 2022, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133833

学会発表

1. 寳來佐和子, 太田清, 加藤タケ子, 原田利恵, 坂本峰至, 中村政明: ヒトにおけるメチル水銀中毒とは何か？‐私が知らなかった水俣病‐, 5th International Chemical Hazard Symposium 北海道東北地区部会・中国四国地区部会 合同シンポジウム,オンライン開催, 2022年2月.（招待講演）
2. 河野七海, 関澤央輝, 中田勝士, 寳來佐和子:フイリマングース (*Herpestes auropunctatus*) における脳内Hg分布とその化学形態, 第29回環境化学討論会, ハイブリッド開催, 大阪, 2021年6月1日‐3日.
3. 吉田静梨奈, 中田勝士, 国末達也, 寳來佐和子:フイリマングース (*Herpestes auropunctatus*) における微量元素の母子間移行解明, 第29回環境化学討論会, ハイブリッド開催, 大阪, 2021年6月1日‐3日.
4. 児玉芽依, 国末達也, 寳來佐和子: カズハゴンドウ(*Peponocephala electra*)の微量元素蓄積特性と経年変動解析,第29回環境化学討論会, ハイブリッド開催, 大阪, 2021年6月1日‐3日.

今後の問題点

他鯨類種における水銀の経年変化を明らかにし、比較解析することで、本研究結果を明確化することにつながると考える。胎仔への移行程度や特徴を明らかにし、経年的曝露レベルの上昇による具体的な影響について考察可能な知見を得る必要がある。