

微量元素から見た室戸海洋深層水の特性

一 色 健 司*

1. はじめに

補償深度, すなわち, 光合成量と呼吸量とが等しくなる深度よりも深層の海水(以下, 海洋深層水と記す^注)は, 一般に, 水温が低温である(低水温性), 水質が物理・化学的に安定である(水質安定性), 栄養塩類を多く含む(富栄養性), 微生物汚染や陸起源有害物質が少ない(清浄性)などの特性を持っている。そして, これらの特性が資源的な価値を持つことが注目されて, 世界各地あるいは日本の各地で補償深度以深の深層の海水を取水する施設が建設され, 様々な目的での利用が進められている[1]。

高知県室戸市は, 海洋深層水の水産業への利用可能性が高いこと, 海岸から近い距離で取水深度が確保できること, 地形的効果による局所涌昇流が期待できることから, 海洋深層水の取水施設の立地に適した場所である。このため, 海洋科学技術センターと高知県は, 1989年に室戸市に海洋深層水利用の実証研究のための取水施設(取水深度320m)および研究施設(高知県海洋深層水研究所)を設置した[2]。その後, 海洋深層水需要の増加に対応するため, 高知県海洋深層水研究所に取水管(取水深度344m)が増設されたが, 商業利用の需要の増加に対応するために, 室戸市によって新た

注)「深層水」と呼ばれることもあったが, 海洋学的な意味での深層水ではないので, この名称は不適切である。日本における海洋深層水利用研究の先駆的研究者である中島は文献[1]の中で「海洋深層水」と呼ぶことを提唱している。本稿ではこれに従い「海洋深層水」という名称を用いることにする。

に独自の取水施設(アクアファーム[3]), 取水深度374m)が2000年に設置されて, 現在に至っている。この間, 海洋深層水の利用は, 水産利用から, 食品, 化粧品などにまで拡大していった。しかし, 海洋深層水の基本的な特性や海洋深層水が持つ基本的な機能に対する知見がほとんど得られていない状況のまま, 企業などの独自努力による単発的な技術開発や商品化が先行した。このため, 科学的に裏付けられた有効性が明らかにならないまま, 一部に「なんだかわからないがよいもの」などのように曖昧な効用がうたわれたり, 仮説の域を出ていないのに確定的であるかのような説明が行われるなどの事態も発生した。

このため, 科学的な裏付けをもった海洋深層水の有効性を明らかにすることを目的として, 科学技術庁(当時)の科学技術振興調整費による地域先導研究として, 高知県内外の大学, 研究機関, 海洋深層水利用企業などが共同・分担して, 海洋深層水の特性と機能の解明を進めることとなり, 1998~2000年度の3年にわたって研究が行われた。著者は, この研究に立案の段階から参加し, 微量元素からみた室戸海洋深層水の化学環境の解明というテーマを担当した。本稿では, この研究の概要および筆者が担当したテーマでの成果の概要を述べる。

2. 地域先導研究の概要 [4]

室戸海洋深層水の利用は, 他の地域での海洋深層水の利用と比較すると, 飲料水, 醸造用水, 練り製品をはじめとする様々な食品, 化粧品など, 生活関連領域での直接的な利用が非常にさかんで

* 高知女子大学生生活科学部環境理学科 〒780-8515 高知市永国寺町5-15

あるという際だった特徴を持っている。この地域的な特性をふまえて、本地域先導研究では、室戸海洋深層水を生活関連領域で利用するための科学的な基盤づくりを主たる目的とした。そして、この目的達成のため、海洋深層水の基本特性に加えて、食品分野での機能解明、生活利用分野での機能解明、健康・安全分野での機能解明という4つの柱のもとに研究が行われた。研究には、高知県内の大学、研究機関を中心として14機関が参加した。図1に研究組織と分担テーマの概要を示した。

3. 栄養塩類からみた室戸海洋深層水の特徴

室戸海洋深層水(DSWD)の取水深度は約320mである。隅田ら[4, 5]は、DSWD中の栄養塩類(硝酸、リン酸、ケイ酸)濃度とJODC(Japan Oceanographic Data Center)が公開している日本近海のこれらの分布データをもとに、DSWDの栄養塩類濃度は北西太平洋四国沖の水深600-700mの深度に相当することを明らかにした。そして、室戸岬の海底斜面に沿った局所的涌昇によって水深600-700mよりも深い深度の水が涌昇し混入してきているためであろうと推定した。一方、隅田ら[4, 5]は1999年3月から2000年5月まで1ヶ月毎に採水したDSWDの主要成分の変動係数は2%以下ときわめて小さく、また水温の変動も標準偏差で0.96℃と小さいが、同時期の硝酸、リン酸、ケイ酸の変動係数はそれぞれ7.4%、9.8%、14.3%とかなり大きいことを見いだした。また、硝酸-リン酸、硝酸-ケイ酸、リン酸-ケイ酸の相関係数はそれぞれ0.67、0.69、0.89と、よい相関を持つことも見いだした。これらの栄養塩類の相関を持った変動について、隅田らは栄養塩類の再生の様子と関連していると指摘しているが、栄養塩類の濃度変動が季節とほとんど無関係なことから、著者は局所的涌昇の変動が主要な原因ではないかと考える。

4. 微量元素からみた室戸海洋深層水の化学的特性-溶存態と粒子態

海水中の微量元素のうち、栄養塩類と強い相関を持つものについては、DSWDが外洋水の局所的涌昇のみによって供給されているとすれば、栄養塩類とよく似た変動を示すはずである。一方、微量元素の中には陸起源物質の供給によって濃度変動するものもある。したがって、微量元素の濃度変動を観測すれば、陸起源物質がDSWDにどの程度影響を及ぼしているかが明らかとなるはずである。そこで、著者は1999年1月から2000年12月までの2年間、1ヶ月毎に溶存態および粒子態の微量元素の観測を行った。また、同時にこの間4回にわたって1日間、2時間毎に微量元素の観測を行った。測定方法は、0.4 μ mのヌクレポアメンブレンフィルタろ過によって、粒子態と溶存態を分離し、溶存態は8-キノリノール吸着剤を用いたカラム抽出法[6, 7]によって濃縮し、ICP-AESで測定するというものである。ただし、Baのみろ過海水を直接ICP-AESに導入して測定した。粒子態は、フィルタを湿式灰化した後、希硝酸に溶解してICP-AESで測定した。

DSWD中の溶存態および粒子態微量元素濃度の平均値と標準偏差を表1に示す。また、表1には、DSWDと同時に採取した表層水(SSW)の微量元素濃度平均値と標準偏差、深層水取水口と同深度(300m)の北太平洋水の濃度[8, 9]および外洋における鉛直分布型を併記した。

まず、溶存態濃度に注目する。濃度変化が少ないものはBa、Moである。溶存Moは保存性成分型の分布を示すが、DSWD中の濃度は北太平洋水の濃度よりやや小さい程度である。溶存Baは外洋では弱栄養塩型分布をとるが、DSWDの溶存Ba濃度は同深度の北太平洋水と比較するとやや高濃度である。このことは栄養塩類の濃度がやや高いことと対応している。溶存Vは溶存Moと同様に外洋では保存性成分型を示すが、深層水中での

図1 地域先導研究課題名 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明〔4〕

地域中核オーガナイザー／高知工科大学教授 福富 兀

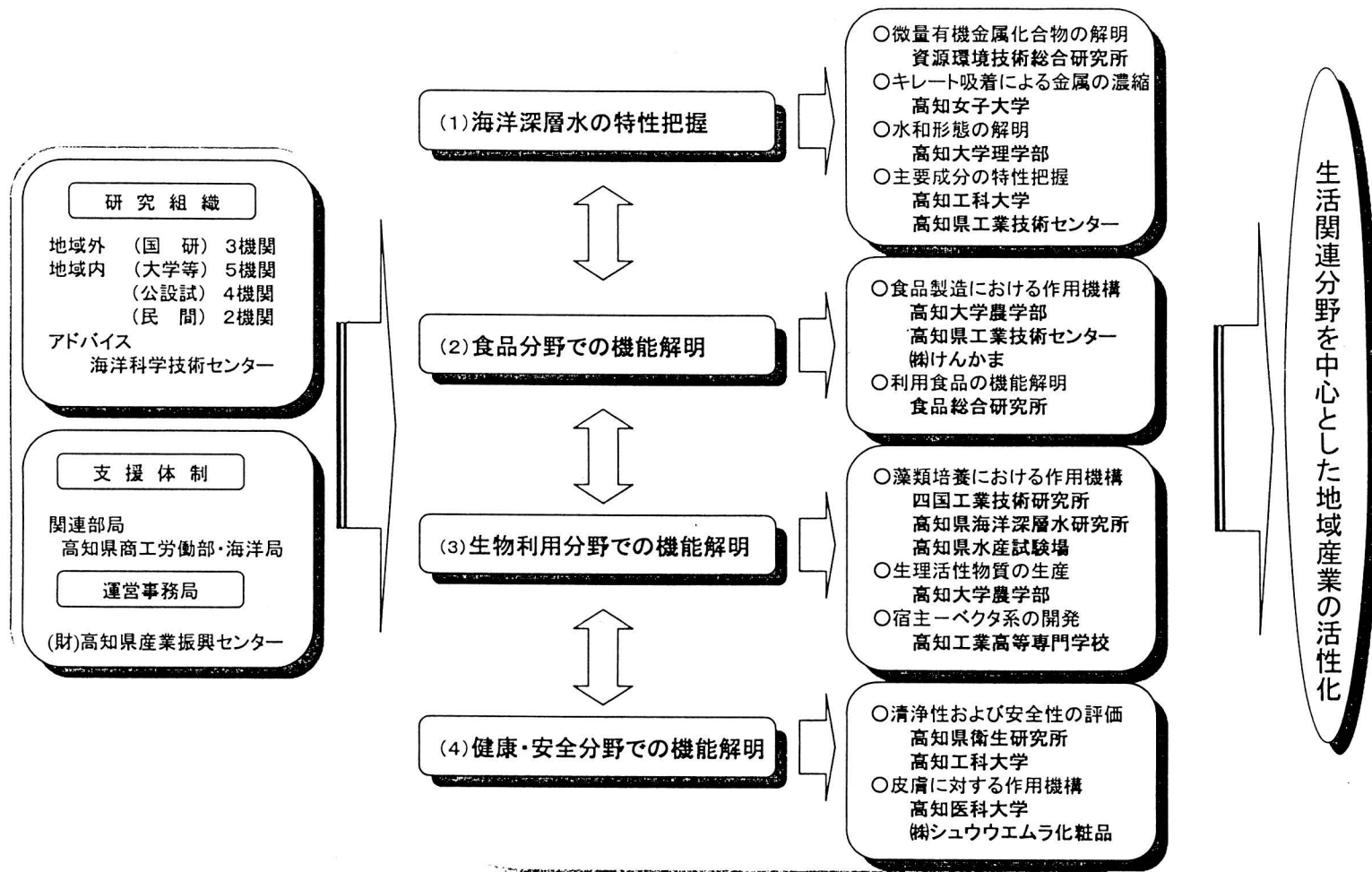


表1 DSWD および SSW 中の溶存態および粒子態微量元素濃度の平均値と標準偏差

元素名	DSWD		SSW		北太平洋 水深300m 溶存態**	外洋での 鉛直分布型
	溶存態*	粒子態*	溶存態*	粒子態*		
Al	0.85±1.78	3.76±2.21	2.14±2.68	47.10±30.94	0.03	除去型
Ba	8.57±1.51	0.03±0.06	6.27±1.23	0.32±0.23	4	弱栄養塩型
Cd	0.01±0.02	0.03±0.05	0.00±0.01	0.02±0.02	0.04	栄養塩型
Co	—	0.02±0.04	—	0.04±0.10	0.003	除去型
Cr	—	0.01±0.02	—	0.05±0.04	0.15	保存型
Cu	0.11±0.56	0.05±0.09	0.03±0.15	0.03±0.06	0.1	Cu型***
Fe	1.01±1.04	2.89±1.07	2.19±4.18	37.78±28.49	0.01	栄養塩型
Mn	—	0.62±0.80	—	5.91±9.77	0.03	除去型
Mo	7.59±2.11	0.03±0.07	7.74±1.26	0.04±0.09	10	保存型
Ni	0.20±0.21	0.02±0.05	0.19±0.21	0.06±0.07	0.3	栄養塩型
Pb	0.34±1.70	0.01±0.03	0.00±0.00	0.06±0.13	0.01	除去型
V	0.25±0.35	0.01±0.01	0.22±0.29	0.09±0.07	2	保存型
Zn	0.31±0.23	0.01±0.03	0.22±0.25	0.12±0.08	0.1	栄養塩型

* 溶存態, 粒子態濃度の単位は $\mu\text{g/L}$ 。

* Mo は1999年1月～2000年1月のデータ, それ以外の元素は1999年1月～2000年12月のデータに基づいて計算した。

**データ出典: 文献 [8] および [9]

***表層から深層に向かって増加し続けていく分布型

濃度は外洋水よりもやや小さく, また, 濃度変動も大きい。Fe, Ni, Zn は外洋では栄養塩型の鉛直分布を示すが, DSWD 中の濃度は栄養塩類とは異なる傾向を示している。Ni および Zn は濃度の平均値は同深度の外洋水と同程度であるが, 周年変動はかなり大きい。また, SSW 中でのこれらの濃度は DSWD とほぼ同じかやや小さい程度である。これに対し, DSWD 中の Fe 濃度は北太平洋水の深度300mにおける濃度の100倍以上で, 変動も大きい。また, SSW 中の Fe 濃度は DSWD の2倍以上となっている。Al は, 外洋では除去型を示す。DSWD 中の Al 濃度は SSW に比べるとやや小さいが, 北太平洋水の深度300mにおける濃度と比べると20倍程度の大きさで, また, 濃度変動も非常に大きい。このように, Fe, Ni, Zn お

よび Al の濃度およびその変動から見ると, DSWD は, 栄養塩類や Ba, Mo とは異なる要因の影響を受けていること, そして, これらの影響の変動が大きいことを示唆している。なお, Cu, Cd および Pb は検出限界以下の試料がほとんどであったため, 平均濃度やその変動を比較することはできなかった。

次に, 粒子態濃度に注目する。一般に, 外洋水では, 微量元素の粒子態濃度は溶存態濃度よりも低く, 溶存態の10%程度あるいはそれ以下であるとされている[9]。DSWD 中では, ほとんどの試料で検出限界以下であった Co, Pb を除くと, Ba, Cr, Mo, Ni, V, Zn の粒子態濃度は北太平洋水の深度300mにおける溶存態濃度よりも小さく, Cd, Cu の粒子態濃度は北太平洋水の深度300mに

における溶存態濃度と同程度であった。また、Al, Fe, Mn の粒子態濃度は北太平洋水の深度300mにおけるこれらの溶存態濃度よりも1桁あるいはそれ以上大きかった。特に、Al, Feについては、粒子態濃度の方が溶存態濃度よりも大きかった。さらに、粒子態濃度の周年変動は両元素ともかなり大きかった。一方、DSWDとSSWを比較すると、全般的にDSWD中の粒子態濃度はSSWよりも小さくなっていた。Al, Fe, Mnは、陸に起源を持つ無機粒子に多く含まれているため、DSWD中のこれらの粒子態濃度が高いことは、DSWDが陸起源物質の付加の影響を受けていること、ただし、SSWと比較するとその影響は小さいことを示していると考えられる。また、DSWD中の溶存態Al, Feの濃度が大きいことは、溶存態Al, Feが粒子態の溶解により供給されている可能性があることを示唆している。

次に、溶存態および粒子態微量元素濃度間の相関をみることによって、微量元素の濃度や変動を規制する要因の推定が可能かどうかを検討した。測定した各元素間の相関係数を求めた結果によると、相関係数の絶対値の最も大きいものはAl(P)-Fe(P)(0.87)であり、これに次いでAl(D)-Cd(D)(0.65), V(D)-Zn(D)(-0.62), Ba(D)-Zn(D)(0.60)である(カッコ内のDは溶存態, Pは粒子態を示す)。Al(P)-Fe(P)の相関が高いことは、陸起源の土壌粒子が粒子状物質としてDSWD中に存在しているためであると考えられるが、その他の相関については、合理的な理由を見いだすことはむずかしい。また、栄養塩型の分布を示す元素間の溶存濃度には相関はほとんど見られなかった。以上のことから、DSWD中の溶存微量元素の起源は単純ではなく、多くの要因およびそれらの変動により規定されている可能性があること、粒子状物質については陸起源の土壌粒子に起源を持つものが優勢であるらしいことが推定される。粒子状物質の起源として、(1)陸起源の粒子状物質を含む海水

の混合、(2)陸起源の粒子状物質の沈降による水塊への付加、(3)取水口近傍での陸起源堆積物の巻き上がりによる水塊への付加、が考えられるが、いずれの起源が優勢かについては不明である。なお、各元素の溶存態および粒子態について、DSWD中濃度とSSW中濃度の相関も検討したが、特筆できるような大きな相関係数を示したものはなかった。したがって、DSWDとSSWの微量元素の間には、短時間に影響が及ぶような直接の関係はないものと推定される。

次に、日変動と周年変動の大きさを比較する。表2に集中採取を行った各日毎の溶存態および粒子態微量元素濃度の平均値と標準偏差を示す。表2には周年変動の大きさを示す標準偏差(表1のDSWDの標準偏差と同一)を併記した。標準偏差の大きさに注目すると、日変動の大きさは周年変動の大きさと比べて、同程度かやや小さい程度である。このことは、濃度変動の時間スケールが日観測で見られる程度の短時間であることを示唆している。

最後に、周年変動や日変動に何らかの系統性や規則性が見られないかどうかを検討したが、変動の小さかった溶存態Ba, 溶存態Moを除いて、変動のしかたは一定の系統性を持たず、経年変化や日変化には特徴的なパターンは見られなかった。これらの変動の原因は不明であるが、粒子態に関して陸の影響を強く受けていることを示唆する濃度レベルにあることを考えあわせると、DSWDが陸起源物質の影響を不規則に受けていることが原因であると推定される。なお、溶存Cu, Ni, Cdについては、検出限界付近の濃度の試料が多く、濃度が大きい一部の試料を除けば、変動の様子を十分に把握することができなかった。

表2 DSWD中の微量元素濃度の日変動

(a) 溶存態濃度*

元素名	1999/3/10-11	1997/7/28-29	1999/11/4-5	1999/1/28	周年変動**
Al	0.93±0.97	0.16±0.40	0.03±0.07	0.08±0.10	1.78
Ba	9.20±0.71	7.89±0.72	10.56±0.33	11.35±0.25	1.51
Cd	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.02
Cu	0.60±0.95	0.00±0.00	0.00±0.00	0.06±0.06	0.56
Fe	2.13±1.30	0.36±0.14	0.18±0.14	0.13±0.08	1.04
Mo	7.40±2.20	7.84±2.22	7.56±0.39	7.86±0.55	2.11
Ni	0.25±0.22	0.25±0.45	0.00±0.00	0.11±0.07	0.21
Pb	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	1.70
V	0.35±0.42	0.06±0.10	0.77±0.35	1.06±0.13	0.35
Zn	0.22±0.11	0.44±0.17	0.11±0.16	0.00±0.00	0.23

(b) 粒子態濃度*

元素名	1999/3/10-11	1997/7/28-29	1999/11/4-5	1999/1/28	周年変動**
Al	7.87±1.60	4.76±1.03	6.27±1.16	6.21±2.08	2.21
Ba	0.13±0.08	0.15±0.23	0.18±0.14	0.08±0.06	0.06
Cd	0.05±0.04	0.03±0.02	0.01±0.01	0.01±0.01	0.05
Co	0.00±0.00	0.03±0.07	0.02±0.05	0.00±0.00	0.04
Cr	0.01±0.02	0.00±0.01	0.01±0.02	0.00±0.00	0.02
Cu	0.13±0.07	0.03±0.04	0.01±0.01	0.03±0.03	0.09
Fe	4.53±0.99	2.97±0.62	4.00±0.67	4.04±1.56	1.07
Mn	0.11±0.02	1.68±0.39	2.20±0.47	2.10±0.63	0.80
Mo	0.00±0.00	0.00±0.00	0.06±0.11	0.08±0.10	0.07
Ni	0.00±0.00	0.06±0.04	0.00±0.00	0.00±0.00	0.05
Pb	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.03
V	0.00±0.00	0.00±0.00	0.01±0.02	0.01±0.01	0.01
Zn	0.02±0.03	0.02±0.02	0.02±0.03	0.02±0.02	0.03

*濃度単位は $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

**周年変動は表1中のDSWDの各元素濃度の標準偏差である。

5. 微量元素からみた室戸海洋深層水の化学的特性—有機態

溶存有機態微量元素は、主として生物活動に由来するものであるから、DSWD中の溶存有機態微量元素は表層近傍の生物活動由来物質の影響を推定する手がかりとなると考えられる。そこで、溶存有機態微量元素として、一般重金属の他、測定しやすいSeおよびビタミンB₁₂(Co)を対象とし、併せてCu(II)錯化容量の観測を行った。観測は2000年8月から12月まで1ヶ月毎に試料を採取して行った。測定方法は以下の通りである。溶存有機態微量元素は、ろ過試料をC₁₈-SiO₂吸着剤に通し、メタノール+水(1+1)およびメタノールで溶離して湿式灰化した後、黒鉛炉原子吸光分析法で測定した。有機態Seは中口ら[10]の方法により測定し、ビタミンB₁₂はC₁₈-SiO₂濃縮-バイオアッセイ法を用いて測定した。また、Cu(II)錯化容量は、Cu(II)添加-C₁₈-SiO₂濃縮を用いた滴定法により測定した。なお、C₁₈-SiO₂では主として疎水性の高い有機物しか濃縮できないので、この方法で求めた溶存有機態微量元素濃度およびCu(II)錯化容量は主として疎水性有機物に由来するものである。

溶存有機態微量元素については、CuおよびビタミンB₁₂以外はほとんど検出限界以下であった。Cu有機態は1.6 nmol/L(8月)~0.03nmol/L(12月)、有機態Seは0.63nmol/L(8月)~検出限界(0.02nmol/L)以下(12月)、ビタミンB₁₂は27ng/L(8月)~2 ng/L(12月)という結果が得られ、いずれも夏に濃度が高くその後減少するという傾向を示した。これらの季節変動は、表層の生物生産の季節変動と対応するものであると考えられるので、溶存有機態からみると、DSWDは表層近傍の生物活動に起源を持つと思われる有機物質の影響を受けている可能性が高いと推定される。一方、Cu(II)錯化容量は0.7nmol/L~0.07nmol/Lの範囲にあり、Cu有機態濃度とほぼ同程度であったが、特に系統的な季節変動は示さ

なかった。なお、SSWのCu(II)錯化容量を同時に観測したところ、その濃度はDSWDよりも1桁程度高く、DSWD中の濃度との間には相関は見られなかった。

6. 今後の課題

本地域先導研究では、室戸海洋深層水の物理的・化学的な特性とその変動、含有成分からみた安全性の確認、厳密な実験条件下での効果の立証はほぼ達成された。そして、室戸海洋深層水利用において様々な有効性を発揮する原因となる物質は何かについても、一部は明らかとなった。しかし、有効性を発揮する機構に関しては不明なまま残されたものもある。また、著者が担当した微量元素についても、ICP-AESの測定感度上の制約から、ほとんど検出限界以下であったり、細かい変動を議論できるような十分な精度での測定ができなかったものが多かった。また、陸起源物質の由来が堆積物の巻き上げによるものなのか陸から供給されたものなのかを明らかにすることはできなかった。これらの解明は、今後の課題である。ただ、第4節および第5節で述べたように、室戸海洋深層水が陸起源物質や生物起源物質の影響を少なからず受けていることが明らかとなったので、室戸海洋深層水の水質を安定で安全なものに保持するためには、取水地付近の陸上や海上の環境の保全にも留意をしなければならないことが明らかとなった。

(2002年日本海学会第53年会および2003年第64回分析化学討論会で一部発表)

ビタミンB₁₂の測定でご協力いただいた高知女子大学生生活科学部渡邊文雄教授, ICP-AES を使用させていただいた高知県工業技術センター, 室戸海洋深層水の取水にご協力いただいた高知県海洋深層水研究所の所員の皆様に深く感謝する。本稿に述べた研究は, 科学技術庁からの委託による地域先導研究費および高知県の水産業試験研究費によって実施されたものである。

参考文献

- [1] 中島敏光, 海洋深層水の利用, 緑書房, 2002.
- [2] 高知県海洋深層水研究所ホームページ, <http://www.pref.kochi.jp/~sangi/shinsou/>
- [3] アクアファームホームページ, <http://www.city.muroto.kochi.jp/aqua/aqua.html>
- [4] 平成10-12年度科学研究総合研究委託費
- 地域先導研究 研究成果報告書 (室戸海洋深層水の特性把握および機能解明) (2001).
- [5] 隅田隆, 田村愛理, 川北浩久, 日本海水学会誌, 55, 158 (2001).
- [6] H. Obata, H. Karatani, E. Nakayama, *Anal. Chem.*, **65**, 524 (1993).
- [7] Y. Sohrin, S. Iwamoto, S. Akiyama, T. Fujita, T. Kugii, H. Obata, E. Nakayama, S. Goda, Y. Fujishima, H. Hasegawa, K. Ueda, M. Matsui, *Anal. Chim. Acta*, **363**, 11 (1998).
- [8] Y. Nozaki, *EOS, Trans. Amer. Geophys. Union*, **78**, 221 (1997).
- [9] 西村雅吉・編, 海洋化学, 産業図書, 1983.
- [10] Y. Nakaguchi, K. Hiraki, Y. Tamari, Y. Fukunaga, Y. Nishikawa and T. Shigematsu, *Anal. Sci.*, **1**, 247 (1985).