

日本海の生体活性微量元素，大気からの供給に関して

中 口 譲*

はじめに

我々近畿大学のグループは分析化学でも特に蛍光分析の歴史が深く、蛍光試薬を用いて海水の化学成分分析を継続して行ってきた。その中でも特に海水中のセレンについては亜セレン酸と選択的に錯形成する蛍光試薬 2,3 ジアミノナフタレンを使って、セレンのスペシエーションを行い、様々な海域におけるセレンの断面観測を行ってきた。最近ではセレンに加え、それ以外の微量元素にも興味を持ち研究を進めてきた。研究対象とした元素は Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb など、これらは生体活性微量元素と言われ、酵素の活性中心金属となっている元素であり、生命活動の維持に用いられている。海洋における鉛直分布については宗林らより多くの報告があり^{1,3)}、一般的に、外洋域では Al, Mn, Co, Pb などはスキヤベンジ型、Fe, Ni, Cu, Zn, Cd はリサイクル型分布を示している。日本海は日本近海の縁辺海では最も深く、平均水

深 1,350m, 最大水深 3,700m である。また日本海は隣接する太平洋や東シナ海とは水深 150m 以下の対馬、津軽、宗谷、間宮海況でつながっており、水平方向の水塊移動は著しく制限されている。海底地形では中央部に大和堆と呼ばれる地形の高まりがあり、その東西にそれぞれ対馬海盆と大和海盆が、北には日本海盆が存在している。Gamo らによる報告によると、日本海のポテンシャル水温と溶存酸素の分布から、日本海は水深 2,200~2,400m 付近から底層にかけて化学成分的に均一な底層水塊が存在することを指摘している^{4,5)}。このような日本海海水中の生体活性微量元素の断面観測を行い、さらにこれら元素の起源と考えられる大気エアロゾル中の捕集および分析を行うこととした。

日本海海水試料中の生体活性微量元素の分析

海水試料の採取点を Fig.1 に示したが、CR-34, 41, 47, 58 は日本海、CR-30 はオホーツク海である。海水試料は海洋研究開発機構白鳳丸 KH-10-3 次研究航海にて CTD-CMS により採取した。採取後の試料は船内クリーンルーム内で処理した。溶存態分析用試料は 0.22 μ m のヌクレオポアフィルターでろ過した海水に高純度 HCl を添加し、研究室に持ち帰った。全可溶態分析用試料は、ろ過は行わず、高純度 HCl を添加し、研究室に持ち帰った。生体活性微量元素の濃縮は宗林らの方法⁶⁾ によった。また、元素の分析には ICP-MS を用いた。Fig.2 に溶

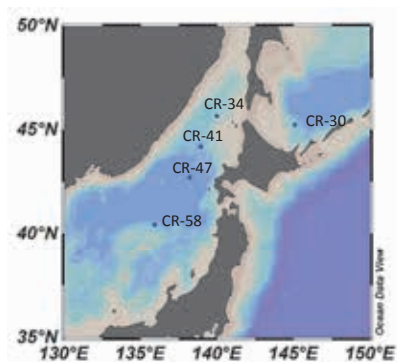


Fig.1 試料採取地点

*近畿大学工学部理学科教授，一般財団法人海洋化学研究所理事

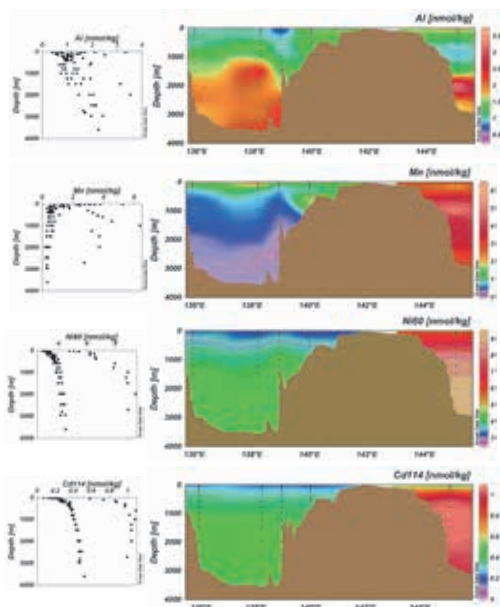


Fig.2 溶存態 Al, Mn, Ni, Cd の鉛直断面図

存態 Al, Mn, Ni, Cd の分布および鉛直断面図を示した。溶存 Al は外洋ではスキヤベンジ型分布を示すことが知られているが、日本海ではそのような分布を示さず、表層では濃度が低く (0.57~1.71 $\mu\text{mol/kg}$)、深度が深くなるにつれて増加する傾向を示している。一方、オホーツク海では表層は比較的濃度は高く (2.12 $\mu\text{mol/kg}$) であり、2,000m 付近に高濃度ピーク (3.54 $\mu\text{mol/kg}$) が認められた。溶存 Mn については日本海ではスキヤベンジ型分布を占めた。それに対し、オホーツク海ではスキヤベンジ型分布は示さず、表層 (5.25 $\mu\text{mol/kg}$) の他 1,000~3,000m にかけても高濃度で存在していた。この分布は溶存鉄とも類似していた。溶存

Ni は日本海、オホーツク海双方の採水点でリサイクル型分布を示した。日本海の分布傾向および濃度には大きな差は認められなかった。オホーツク海では分布傾向はよく似ていたが、濃度は大きく異なり、1,000m 以深の平均濃度は日本海では 4.09~4.29 $\mu\text{mol/kg}$ に対しオホーツク海では 8.95 $\mu\text{mol/kg}$ であり約 2 倍高い値を示した。溶存 Cd は溶存 Ni と同様に、リサイクル型分布を示した。1,000 以深の濃度を比較すると日本海は 0.43~0.46 $\mu\text{mol/kg}$ 、オホーツク海は 1.03 $\mu\text{mol/kg}$ であり Ni と同様に約 2 倍高い値を示した。表 1 に日本海およびオホーツク海表層における生体活性微量元素の平均値を示したが、それぞれの海域へは大気を通じて生体活性微量元素が輸送、供給しているものと考えられる。

日本海洋上大気エアロゾル中の生体活性微量元素

海洋における元素の供給源として大気を経由した輸送過程がある。ここでは洋上大気からの生体活性微量元素の供給量を見積もることとした。大気エアロゾル試料は白鳳丸 KH-10-02 次研究航海にて採取した。試料採取点を Fig.3 に示したが、2010 年 7 月 13 日~7 月 21 日の期間に白鳳丸ブリッジ上に設置したエアサンプラー AS-9 (紀本電子工業製) にて採取した。このサンプラーは 2.5 μm 以上 (Coarse)、2.5 μm 以下 (Fine) に分離なインパクターを備えている。表 2 に日本海洋上大気エアロゾル中の生体活性微量元素の平均値を示した。

表 1 日本海、オホーツク海表層における溶存態生体活性微量元素濃度

| Region | D-Al [nmol/kg] | D-Mn [nmol/kg] | D-Fe [nmol/kg] | D-Co [pmol/kg] | D-Ni [nmol/kg] | D-Cu [nmol/kg] | D-Zn [nmol/kg] | D-Cd [nmol/kg] | D-Pb [pmol/kg] |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| The Sea of Japan | 1.28 | 2.91 | 0.38 | 55.6 | 3.05 | 1.48 | 2.12 | 0.18 | 119.5 |
| The Okhotsk Sea | 3.54 | 5.25 | 0.51 | 64.3 | 5.09 | 1.54 | 0.58 | 0.07 | 60.9 |

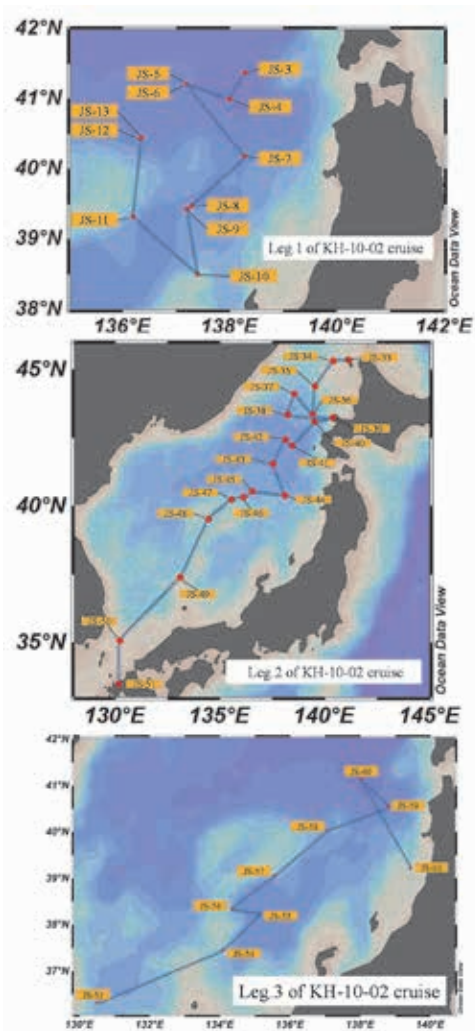


Fig.3 日本海洋上大気エアロゾル試料採取点

表2 日本海洋上大気エアロゾル中の生体活性微量元素濃度 (JS3-JS61)

| 元素名 | 濃度(unit:ng/m ³)(n=39) | | |
|-----|-----------------------------------|----------------|-------|
| | Fine(<2.5μm) | Coarse(>2.5μm) | Total |
| Al | 63.1 | 9.80 | 72.9 |
| Cr | 28.2 | 0.00 | 28.2 |
| Mn | 1.95 | 0.74 | 2.69 |
| Fe | 24.3 | 4.60 | 28.9 |
| Co | 0.00 | 0.19 | 0.19 |
| Ni | 0.51 | 0.41 | 0.92 |
| Cu | 0.02 | 7.75 | 7.77 |
| Zn | 7.42 | 0.72 | 8.14 |
| Cd | 0.03 | 0.23 | 0.26 |
| Pb | 0.22 | 0.55 | 0.77 |

表3 生体活性微量元素の乾性沈着量 (JS3-JS61)

| 元素名 | 乾性沈着量 (μg m ⁻² day ⁻¹)(n=39) | | |
|-----|---|----------------|-------|
| | Fine(<2.5μm) | Coarse(>2.5μm) | Total |
| Al | 5.45 | 16.9 | 22.4 |
| Cr | 2.44 | 0.00 | 2.44 |
| Mn | 0.17 | 1.28 | 1.45 |
| Fe | 2.10 | 7.95 | 10.0 |
| Co | 0.00 | 0.33 | 0.33 |
| Ni | 0.04 | 0.71 | 0.75 |
| Cu | 0.00 | 13.4 | 13.4 |
| Zn | 0.64 | 1.24 | 1.89 |
| Cd | 0.00 | 0.40 | 0.40 |
| Pb | 0.02 | 0.95 | 0.97 |

$$F = V_d C_a$$

C_a: Atmospheric concentration

V_d: Dry deposition velocity

Fine mode (<2.5μm): 0.1 cm s⁻¹

Coarse mode (>2.5μm): 2.0 cm s⁻¹

Al, Mn, Fe, Ni, Zn は Fine 成分の方が濃度は高く、例えば Al は Fine 成分が 63ng/m³, Coarse 成分では約 10ng/m³ であった。それに対し Cu, Cd, Pb は Coarse 成分のほうが濃度は高かった。Cr については Fine 成分, Co については Coarse 成分にのみ見出すことができた。

日本海洋上大気エアロゾル中の乾性沈着量

乾性沈着量は右式⁷⁾により求めた。なお Dry deposition velocity は Yeatman の値⁸⁾を用いた。

結果を表3に示したが、Al, Mn, Fe, Ni, Zn,

表4 日本海, 東シナ海, 航海, 大西洋, 地中海の乾性沈着量の比較

| 元素名 | 乾性沈着量 (μg m ⁻² day ⁻¹) | | | | | |
|-----|---|--------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| | 日本海(本研究) | 東シナ海 ¹⁾ | 東シナ海 ²⁾ | 紅海 ³⁾ | 北東大西洋 ⁴⁾ | 北西地中海 ⁵⁾ |
| Al | 22.4 | 40±71 | 1260 | 936 | 14 | 28-279 |
| Cr | 2.44 | 0.23±0.22 | | 2.63 | | 0.25-1.1 |
| Mn | 1.45 | 6.7±14.3 | 21 | 14.5 | 2.2 | 7.7-33 |
| Fe | 10.0 | 39±50 | | 591 | | 88-384 |
| Co | 0.33 | 0.069±0.092 | | 0.28 | | 0.05-0.36 |
| Ni | 0.75 | 0.24±0.29 | | 0.86 | | 1.1-1.4 |
| Cu | 13.4 | 12±14 | | 1.05 | | 2.2-3.6 |
| Zn | 1.89 | 19±39 | 33 | 4.61 | 9.5 | 1.9-205 |
| Cd | 0.40 | 0.19±0.37 | | 0.03 | | 28-279 |
| Pb | 0.97 | 2.5±6.7 | 16 | | 3.4 | 2.5-5 |

¹⁾ Hsu et al., (2010)⁹⁾

²⁾ Uematsu et al., (2010)¹⁰⁾

³⁾ Chen et al., (2008)¹¹⁾

⁴⁾ Spokes et al., (2001)¹²⁾

⁵⁾ Guieu et al., (1997)¹³⁾

PbはCoarse成分の乾性沈着量がFine成分より多く、それぞれ16.9, 1.28, 7.95, 0.71, 1.24, 0.95 $\mu\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$ であった。またCrはFine成分のみで2.44 $\mu\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 、Co, CdはCoarse成分のみでそれぞれ0.33, 13.4 $\mu\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$ であった。FineとCoarseを足し合わせた乾性沈着量を他の海域の結果と比較してみることにした。結果を表4に示した。Alの乾性沈着量は中国大陸に近い東シナ海より低い値を示した。Crは紅海と同程度、Mnは東シナ海、紅海、大西洋、地中海よりも低い値を示した。Feは他の海域に比べると低く、東シナ海の4分の1程度である。Coは東シナ海に比べると高く、紅海や地中海と同濃度である。NiとCuは東シナ海と同程度供給される。Znは東シナ海、紅海、大西洋より低い。Cdは東シナ海と同程度で地中海に比べるとかなり低い。Pbは他の海域に比べるとかなり低い値を示した。

最後に

今回は分析結果の紹介のみであったが、現在、日本海海水中の全可溶態（塩酸で可溶性粒子状成分）を分析中である。この結果が出たところで、日本海における生体活性微量元素の地球化学サイクルについて、いくつかの知見が得られるものと思われる。機会があれば、その結果についても発表したいと考えている。

引用文献

- 1) Cid, A.P., Urushihara, S., Minami, T., Norisuye, K. and Sohin, Y.(2011) Stoichiometry among bioactive trace metals in seawater on the Bering Sea shelf, *J. Ocenogr.*, 67, 747-764.
- 2) Cid, A.P., Nakatsuka, S., Sohrin, Y.(2012) Stoichiometry among bioactive trace metals in the Chukchi and Beafort Seas. *J. Ocenogr.*, 68, 985-1001.
- 3) Vu, H.T.D. and Sohrin, Y. (2013) Diverse stoichiometry of dissolved trace metals in the India Ocean, *Sci. Rep.* 3.
- 4) Gamo, T. and Horibe, Y.(1983) Abyssal circulation in the Japan Sea. *J. Ocenogr. Soc. Japan*, 39, 220-230.
- 5) Gamo, T., Nozaki, Y., Sakai, H., Nakai, T. and Tsubota, H. (1986) Spatial and temporal variations of water characteristics in the Japan Sea bottom layer. *J. Mar. Res.*, 44, 781-793.
- 6) Sohrin, Y., Urushihara, S., Nakatsuka, S., Kono, T., Higo, E., Minami, T., Norisuye, K and Umetani, S. (2008) Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Anal. Chem.*, 80, 6267-6273.
- 7) Duce, R.A. (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 5, 193-259.
- 8) Yeatman, S.G., Spokes, L.J., Jickells, T.D. 2001. Comparisons of coarse-mode Aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites. *Atmos. Environ.*, 35, 1321-1335.
- 9) Hsu, Shih-Chieh et al.,(2010) Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Mar. Chem.*, 120, 116-127.
- 10) Uematsu, M. et al., (2010) Atmospheric transport and deposition of anthropogenic substances from the Asia to the East

China Sea. *Mar. Chem.*, 120, 108-115.

- 11) Chen, Y. et al., (2008) Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, Red Sea. *J. Geophys. Res.* 113 D05306.doi:10.1029/2007JD009110.
- 12) Spokes, L. et al.,(2001) Atmospheric inputs of trace metals to the northeast Atlantic

Ocean: the importance of southeasterly flow. *Ma. Chem.*, 76, 319-330.

- 13) Guieu, C. et al.,(1997) Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Res. II* 44, 655-674.