

生物活性微量金属の南極海 —北太平洋における鉛直断面分布について

南 知 晴*

1. はじめに

海洋には、地球上に存在している元素が全て存在しており、その濃度も元素によって異なる。海水の主要成分である Cl, Na, Mg, S, K, Ca の濃度は 10 mmol/kg 以上である。一方で、それ以外の元素濃度は概して $\mu\text{mol/kg}$ レベル以下であり、微量成分と呼ばれている。

微量成分の中には、生物活性微量金属と呼ばれる生物の生長に必須であるか、または、高濃度で毒性を示す元素が含まれる。これら金属は、生体内で主に酵素の補因子や生体高分子の構造維持などに用いられている。例えば、Fe は光合成及び呼吸の電子伝達系において必須であるが、外洋の表層域では不足しやすく、植物プランクトンの一次生産を制限する。Mn は酸化酵素や構造維持など、Co, Zn, Cd は炭酸脱水酵素、Ni は尿素代謝（ウレアーゼ）、Cu は酸化還元酵素や電子伝達系のプラストシアニンなどに必要であることが知られている。さらに、Mn は酸化還元の指標、Cd は古海洋学における海水中栄養塩濃度を推定する際にも有用である。このように、これら元素を測定し、その動態を明らかにすることは、海洋内部での物質循環、そして、それを制御する物理的、化学的、生物学的循環など海洋環境を知る上で極めて重要である。

本稿では、生物活性微量金属である Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb について、

2011 年 7 月から 8 月にかけて行われた白鳳丸 KH-11-7 次航海における西部北太平洋での溶存態、置換活性粒子態の鉛直断面分布、また、2004 年 12 月から翌年 3 月にかけて行われた白鳳丸 KH-04-5 次航海における南極海—赤道太平洋での溶存態の鉛直断面分布を示す。

2. 生物活性微量金属の定量方法について

本研究では、溶存態 (Dissolved, D)、全可溶態金属の濃度を定量し、置換活性粒子態 (Labile Particle, LP) 金属の濃度は全可溶態と溶存態濃度の差から求めた。溶存態試料は、海水採取後、直ぐに、孔径 0.2 μm のニュクレポアフィルターを用いてろ過し、塩酸を加えて pH 2.2 にしたものである。全可溶態試料は、未ろ過海水に希塩酸を加えて pH 2.2 にしたものである。

目的金属の分離濃縮には、キレート吸着剤として NOBIAS Chelate-PA1 (日立ハイテクノロジー) を用いた。この吸着剤はエチレンジアミン三酢酸基とイミノ二酢酸基を持ち、金属とは最大 5 配位するため、安定な錯体を形成する。また、この樹脂を用いると、海水試料の pH を 6 に調整することで、海水中の主要成分をほとんど捕集することなく、生物活性微量金属を一度にかつ定量的に捕集することができる¹⁾。

KH-11-7 次航海で採取した試料は、市販され

*京都大学 化学研究所 技術専門職員

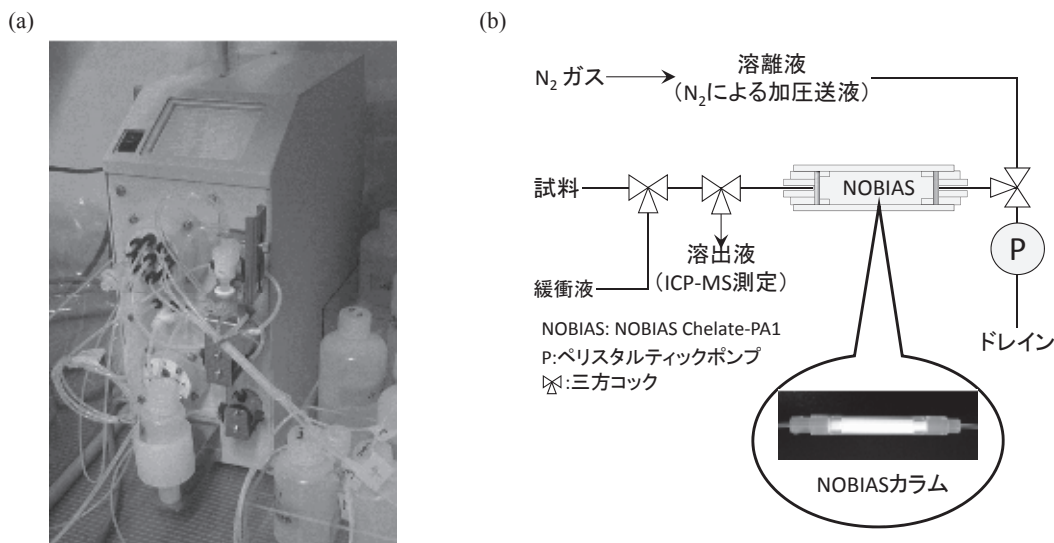


図 1. (a) 自動固相抽出装置 SPE-100 の写真, (b) 手動濃縮装置の概略図.

ている NOBIAS Chelate-PA1L カラム (日立ハイテクノロジーズ) を自動固相抽出装置 SPE-100 (平沼産業) に取り付けて濃縮した (図 1a)²⁾. また, KH-04-5 次航海の試料は, NOBIAS Chelate-PA1 を PFA チューブとテフロンメッシュで封入して作成したカラムを備えた閉鎖式濃縮装置¹⁾ (図 1b), または前述の SPE-100 を用いて濃縮した. これら濃縮法を用いることにより, コンタミネーション (汚染) を防ぎ, かつ, 定量的に生物活性微量元素を定量することが可能である^{1,2)}.

3. 西部北太平洋の生物活性微量元素の鉛直断面分布

本研究の採取場所を図 2 に示す. TR7~TR15 は東経 165 度線上, TR16 は東経 160 度線上に位置している.

本研究海域の特徴は次の通りであった. TR7 と TR11 は黒潮の影響, 一方で, TR13~16 は親潮の影響を受けているステーションであった. また, TR11 と 13 の間は, 黒潮-親潮遷移帯

と呼ばれている海域である. 親潮は, 千島列島付近で Fe を多く含むオホーツク海水の貫入の影響を受けていると報告されている³⁾.

水温は, 全ステーションで深度とともに低下したが, TR15, TR16 の表層に温度極小層が存在した. 表層の塩分は, 北緯 40 度より南で高く, 北で低かった. また, 北緯 40 度以南の中層に塩分極小層が存在していた. 酸素濃度は, 全ステーションの中層で低く, 特に, TR15, TR16 では極めて低かった.

栄養塩であるケイ酸, 硝酸, リン酸の表層濃度は, TR7, 11 よりも TR13~TR16 で高く, 中層から深層にかけて濃度極大を示した. フルオレセインイソシアネート (FIC) 蛍光強度は, おおよそ 80 m 以浅で高く, 植物プランクトンの現存量が高かった. それ以外の場所での FIC 強度は低かった.

本研究では, D-金属と LP-金属の鉛直断面分布について考察する. なお, TR7, TR11 の Al, Fe, TR7~TR13 の Pb の結果はコンタミネーションが疑われるため, また, 全ステ-

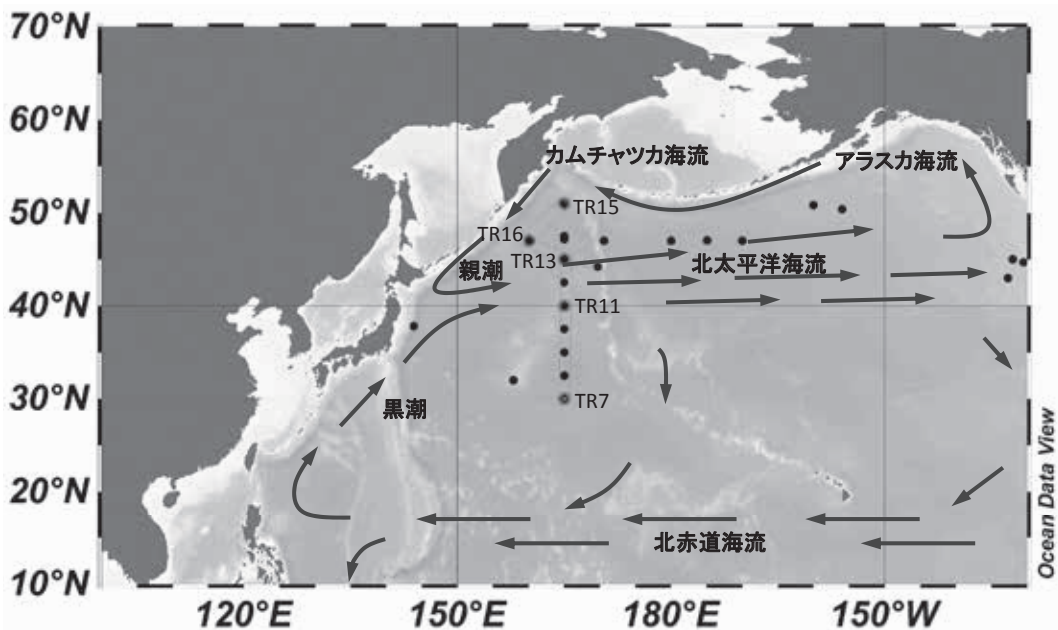


図2. KH-11-7次航海の測点の場所. 図中の実線の矢印は海流の流れを示している.

ションのLP-Pbはデータのばらつきが大きい
ため考察しなかった.

D-Alの鉛直分布は、表層で低く、深度とともに増加し、底層で極大を示した。以前の研究では、海底の堆積物の再懸濁によりAl濃度が上昇することが報告されている⁴⁾。そのため、底層におけるD-Alの濃度極大は、堆積物の再懸濁の影響を受けている可能性が考えられる。LP-Alの濃度は、概して、TR13よりもTR15、TR16の方が高かった。また、全てのステーションの表層と底層に濃度極大層が存在した。特に、底層で見られた極めて高い濃度は、堆積物の再懸濁の影響によるものと思われる。

D-Mnは、概して、表層で高く深度とともに減少する除去型の分布を示した。全てのステーションの中層に濃度極大が存在し、その濃度は、TR15、TR16で特に高かった。過去の研究で、亜寒帯西部北太平洋の亜表層に存在するMnの濃度極大は千島列島やカムチャツカ大陸棚上の

堆積物の再懸濁由来であると報告されている⁵⁾。したがって、この海域でのMn濃度極大は、千島・カムチャツカ大陸棚堆積物の再懸濁が要因であると考えられる。TR16の底層で濃度極大がみられた。この極大は、堆積物中のMnが還元され、それが底層海水に付加されたためと考えられる。LP-Mnはほぼ全ての深度に存在した。TR13～TR16の表層と全てのステーションの底層で濃度極大が見られた。表層の濃度極大はLam & Bishopが報告した結果⁵⁾と調和的である。このことから、表層でのLP-Mnの濃度極大は、千島・カムチャツカ大陸棚上の堆積物が由来であると考えられる。

D-Feは、表層で低く、深度とともに増加、中層で極大、それ以深では減少する分布を示した。特に、TR15に存在する濃度極大は顕著であった。以前の研究で、北太平洋は、Feを多く含むオホーツク海底層水の付加³⁾、千島・カムチャツカ大陸棚上のFeを多く含む堆積物の

付加⁵⁾を受けることが報告されている。そのため、TR15、TR16のD-Feの濃度極大は、オホーツク海海水、千島・カムチャツカ大陸棚の堆積物由来のFeの付加の影響があったと考えられる。LP-Feは、ほとんどの深度で存在した。TR15、TR16の表層と中層、全ステーションの底層で極大を示した。その濃度はTR13よりもTR15、16の方が高かった。表層と亜表層の極大は、D-Feと同様、オホーツク海海水、千島・カムチャツカ大陸棚堆積物、底層の極大は海底堆積物に由来するFeの付加によるものと考えられる。LP-Mn、LP-FeはLP-Alとの相関が強く、LP-Mn、LP-Feの起源は、陸源物質由来によるものと考えられる。また、底層の濃度極大は、堆積物の再懸濁によるものと考えられる。

D-Coの鉛直分布は、TR11とTR13の間を境に南北で異なる。TR13～TR16の鉛直分布は除去型を示した。各深度における濃度は3ステーション間で違いは見られなかった。一方、TR7、TR11では、表層で低く、深度とともに増加し、亜表層で極大、それ以後で減少する分布を示した。極大深度で浅い濃度は、TR7よりもTR11の方が高かった。一方、極大深度で深では、各深度の濃度は、TR13～TR16のものとはほぼ同じであった。この海域の表層に存在する水塊は南北で異なり、TR7、TR11では北太平洋中央水、TR13～TR16では太平洋亜寒帯水が存在する。この水塊の違いが、南北で表層濃度が異なる原因となっていると考えられる。LP-Coは表層から深層にかけてほとんど存在しなかった。一方で、底層での濃度は高かった。

D-Ni、D-Zn、D-Cdの濃度は、過去の研究で報告された値^{6,7)}と調和的であった。これら金属の分布は、表層で低く、深度とともに増加し、深層で濃度が最大となる栄養塩型となった。表

層から中層までの濃度は、TR11とTR13を境に南で低く北で高かった。中層から深層にかけて濃度極大が存在し、これは沈降粒子中の有機物が分解による供給と考えられる。これら金属と栄養塩との間に強い相関がみられた。特に、NiとZnはケイ酸、Cdはリン酸と強い相関を示した。以前の研究より、Znは珪藻類のケイ酸外骨格に取り込まれ、ZnとSiはよい相関になること⁸⁾、また、Cdは硝酸、リン酸と強い相関があることが知られている⁹⁾。本研究結果は、これら報告された結果と調和的である。Niと栄養塩との回帰直線の値は正であり、また表層でもD-Niは潤沢に存在していた。このことから、Niは生物の制限因子となる可能性が少ないと考えられる。Znとケイ酸との回帰直線の切片は正、また、TR7、TR11では、硝酸、リン酸との回帰直線の切片はほぼ0であった。一方、TR13～TR16では、D-Znと硝酸、リン酸との回帰直線の切片が負であった。このことから、亜寒帯域でZnが不足しやすく、植物プランクトンの制限因子となる可能性がある。Cdとケイ酸との回帰直線の切片は正、硝酸とリン酸との切片はほぼ0であった。LP-Ni、LP-Zn、LP-Cdは全ステーションにおいてほとんど存在しなかった。

D-Cuの濃度は、過去の研究結果⁶⁾とおおよそ調和的であった。いずれのステーションでも、表層で濃度が低く、深度とともに増加した。表層濃度は、TR11とTR13の間を境に南で低く北で高かった。LP-Cuは表層ではほとんど存在せず、深度とともに増加する傾向が見られた。

D-Pbは、表層で濃度が高く、深度とともに減少する分布を示した。TR16よりも北にあるTR15の方が、D-Pbの濃度が高くなる傾向があった。

4. 南極海－赤道太平洋の溶存態生物活性微量元素の鉛直断面分布

本研究の採水場所を図3に示す。SX10（西経172度）以外のステーションは西経170度線上に位置している。SX15, SX19, SX21, SX24, SX26, SX28の海水試料はSPE-100, それ以外のステーションで採取した試料は手動濃縮装置を用いて濃縮した。

水温と密度は、概して、表層で高く深度とともに低下した。塩分は、南緯50度以南と北緯10度では表層での濃度が最も低く、深度とともに増加し、中・深層で極大を示した。南緯50度から北緯5度では、表層と深層で塩分極大、中層で極小が見られた。溶存酸素は、表層と底層で濃度極大、中層から深層にかけて濃度極小を示した。特に、南緯5度以北では極めて低かった。

表層でのケイ酸濃度は南緯64度を境に、ま

た、硝酸+亜硝酸とリン酸は南緯50度を境に南で高く北で非常に低かった。いずれの栄養塩も、中層または深層で濃度極大を示した。クロロフィル濃度は、南緯64度以南の50m以浅で非常に高く、ここでは植物プランクトンの現存量が高かった。それ以外の場所では極めて低かった。

本研究では、D-金属の鉛直断面分布について考察する。なお、AlとPbの結果はコンタミネーションが疑われるため考察しなかった。

D-Mnの鉛直分布は概して除去型を示した。表層濃度は、南緯45度を境に南で低く北で高い傾向を示した。南緯64度と南緯35度～南緯10度の深層に濃度極大が見られた。

D-Feは、概して、表層で低濃度、深度とともに増加する分布を示した。表層の濃度は南緯50度を境に北で低く、南で高くなる傾向が見られた。FeもMnと同じ場所・深度で濃度極

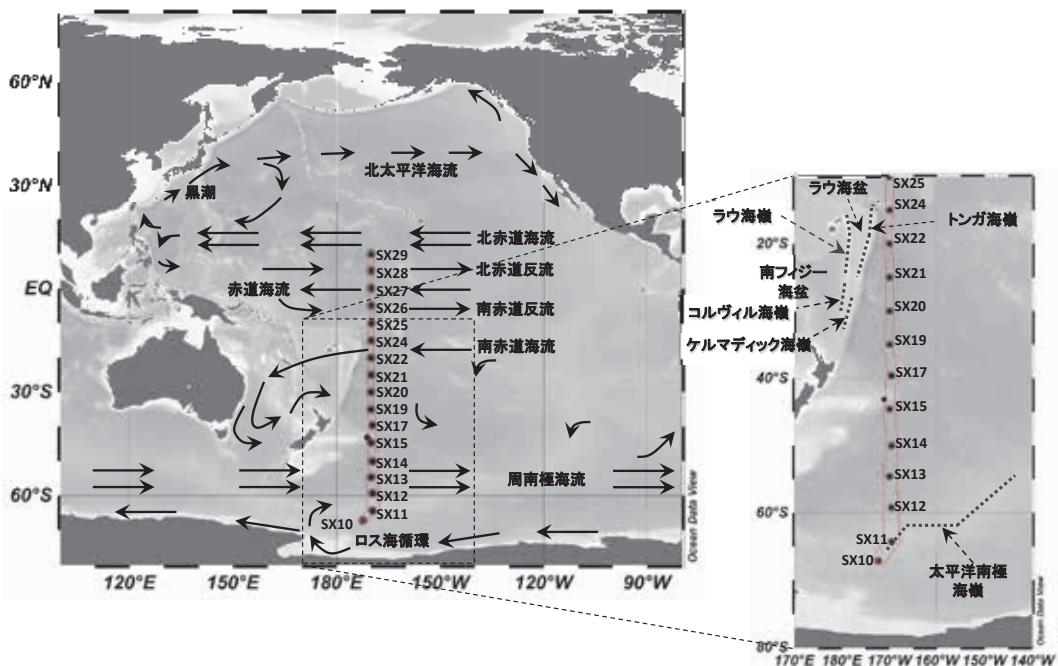


図3. KH-04-5次航海の測点の場所。図中の実線の矢印は海流の流れ、破線は主な海嶺を示している。

大が見られた。

過去の研究で、南極海-太平洋セクタの南緯 67 度測線と西経 150 度線の深層に熱水プルームの存在を示す ^3He 濃度異常が存在することが報告された¹⁰⁾。これらの ^3He 濃度異常は、それぞれ、太平洋南極海嶺¹⁰⁾、東太平洋海膨^{10, 11)}とトンガーフィジー海嶺¹¹⁾に由来するプルームの影響を受けていると考えられている。また、Fitzsimmons らが南緯 20 度、西経 170 度で行った研究では、D-Mn、D-Fe の濃度極大深度で、 ^3He も濃度極大を示したと報告された¹²⁾。この結果は、本研究の結果と調和的である。よって、本研究で見られた南緯 64 度と南緯 35 度～南緯 10 度で見られた D-Mn と D-Fe の濃度極大は、それぞれ、太平洋南極海嶺、東太平洋海膨とトンガーフィジー由来のプルームに由来すると考えられる。

D-Co の表層濃度は南緯 50 度を境に南で高く、北で低かった。また、南緯 50 度以北の中層では濃度極大を示した。この極大は南極中層水が存在している深度と一致しているため、Co 濃度の高い表層海水が南極中層水となって中層まで沈み込んだことに由来すると考えられる。

D-Ni、D-Zn、D-Cd の濃度は、過去の研究結果¹³⁻¹⁶⁾と調和的であった。これら金属の分布は栄養塩型であった。Ni と Cd の表層濃度は南緯 50 度を境に南で高く、北で低かった。また、Zn の表層濃度も南緯 60 度を境に南の方が高かった。南緯 30 度以北の深層で Ni、Zn、Cd とも濃度極大が見られた。Ni と栄養塩との相関は、前述の亜寒帯北太平洋と同じ傾向、また、Zn、Cd もおおよそ同じ傾向であった。しかし、SX15～SX29 の Zn、Cd と硝酸+亜硝酸、リン酸とのプロファイルがくの字型に曲がっており、このような事例は過去の研究でも報告されている^{15, 17, 18)}。この海域では、表層では硝酸、

リン酸が枯渇する前に Zn、Cd が枯渇していた可能性がある。

D-Cu の濃度は、表層で低く、深度とともに増加した。南緯 45 度以北の表層では、特に低濃度となった。濃度は、過去に熱帯域で行われた研究で報告された値¹⁶⁾と調和的であった。

5. おわりに

本稿では、KH-11-7 次航海における亜寒帯北太平洋の溶存態と全可溶態生物活性微量金属、そして KH-04-5 次航海における南極海-赤道太平洋での溶存態生物活性微量金属の鉛直断面分布を紹介した。残念ながら、一部の金属について、分析に至るまでの間に生じたコンタミネーションのため、鉛直断面分布を得ることができなかった。特に、KH-04-5 では Al、Pb の結果が全く得られなかった。2014 年から 15 年にかけて、白鳳丸 KH-14-6 次航海が南極海から赤道太平洋で行われ、KH-04-5 次航海と同じ西経 170 度線上でも採水された。これにより、KH-04-5 で得られなかった Al、Pb を含め、全ての生物活性微量金属の南極海-赤道太平洋の西経 170 度線での鉛直断面分布を改めて解明することが期待される。

参考文献

- 1) Y. Sohrin, S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuye and S. Umetani, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 6267.
- 2) T. Minami, W. Konagaya, L. Zheng, S. Takano, M. Sasaki, R. Murata, Y. Nakaguchi and Y. Sohrin, *Anal. Chim. Acta*, **2015**, *854*, 183.
- 3) J. Nishioka, T. Nakatsuka, Y. W. Watanabe, I. Yasuda, K. Kuma, H. Ogawa, N. Ebuchi, A. Scherbinin, Y. N. Volkov, T.

- Shiraiwa and M. Wakatsuchi, *Global Biogeochem. Cycles*, **2013**, *27*, 920.
- 4) S. B. Moran and R. M. Moore, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1991**, *55*, 2745.
 - 5) P. J. Lam and J. K. B. Bishop, *Geophys. Res. Lett.*, **2008**, *35*, doi: 10.1029/2008GL033294.
 - 6) M. Ezoe, T. Ishita, M. Kinugasa, X. D. Lai and K. Norisuye, *Geochem. J.*, **2004**, *38*, 535.
 - 7) Y. Fujishima, K. Ueda, M. Maruo, E. Nakayama, C. Tokutome, H. Hasegawa, M. Matsui and Y. Sohrin, *J. Oceanogr.*, **2001**, *57*, 261.
 - 8) K. A. Hunter and P. Boyd, *Mar. Freshw. Res.*, **1999**, *50*, 739.
 - 9) H. J. W. de Baar, P. M. Saager, R. F. Nolting and J. van der Meer, *Mar. Chem.*, **1994**, *46*, 261.
 - 10) G. Winckler, R. Newton, P. Schlosser and T. J. Crone, *Geophys. Res. Lett.*, **2010**, *37*, doi: 10.1029/2009GL042093.
 - 11) J. E. Lupton, D. G. Pyle, W. J. Jenkins, R. Greene and L. Evans, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2004**, *5*, doi: 10.1029/2003GC000607.
 - 12) J. N. Fitzsimmons, R. M. Bundy, S. N. Al-Subiai, K. A. Barbeau and E. A. Boyle, *Mar. Chem.*, **2015**, *173*, 125.
 - 13) K. Abe, *Mar. Chem.*, **2001**, *74*, 197.
 - 14) D. J. Mackey, J. E. O'Sullivan, R. J. Watson and G. Dal Pont, *Deep-Sea Res. I*, **2002**, *49*.
 - 15) R. D. Frew and K. A. Hunter, *Nature*, **1992**, *360*, 144.
 - 16) S. Noriki, Y. Arashitani, M. Minakawa, K. Harada and S. Tsunogai, *Mar. Chem.*, **1998**, *59*, 211.
 - 17) M. J. Ellwood, *Mar. Chem.*, **2008**, *112*, 107.
 - 18) M. A. Saito, T. J. Goepfert, A. E. Noble, E. M. Bertrand, P. N. Sedwick and G. R. Ditullio, *Biogeosciences*, **2010**, *7*, 4059.