

北太平洋亜寒帯における海水中の銅の存在状態とその動態

○小畑元・黄国宏（東京大学大気海洋研究所），金泰辰（韓国釜慶大学校），近藤能子（長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科），西岡純（北海道大学低温科学研究所）

【はじめに】

海水中の銅は植物プランクトンにとって必須の微量栄養塩である。鉄制限海域においては鉄の代替として銅が珪藻に利用されるとも言われている(Maldonado et al., 2006; Peers et al., 2005)。一方、銅が高濃度に存在すると、植物プランクトンにとって毒性を示すことも知られている(Brand et al., 1986)。遊離した銅イオン濃度が pM レベルを超えるとラン藻の生育は抑制されてしまうが、実際の海水中に銅は 0.5 – 1.5 nM レベルで存在している。このように比較的高濃度の銅が存在するにもかかわらず植物プランクトンが海水中で生育できるのは、海水中の銅が有機配位子と錯体を形成しているからである。現在、海水中の銅の 99%以上が有機錯体を形成していると言われている(Coale and Bruland 1988, 1990)。しかし、海水中で銅と錯生成する有機配位子についてはまだ十分な知見が得られているわけではない。特に北太平洋亜寒帯域には広大な鉄制限海域が広がっており、珪藻の成育条件を明らかにするには銅の有機配位子に関する知見が必要である。

そこで、本研究では北太平洋亜寒帯において、海水中の溶存態銅の分布を明らかにするとともに、銅の物理的・化学的形態を解明するための研究を行った。北太平洋亜寒帯における銅の動態を明らかにしていく。

【試料採取・分析法】

本研究で用いた海水試料は白鳳丸 KH-17-3 次研究航海(2017年6月23日～8月9日)において採取した。観測点は図1の通りである。本航海では、白鳳丸に搭載したベクトラン製ケーブルウインチを使用して CTD-CMS 観測を行なった。海水は内部をテフロンコートしたニスキン-X 採水器を用いて採取した

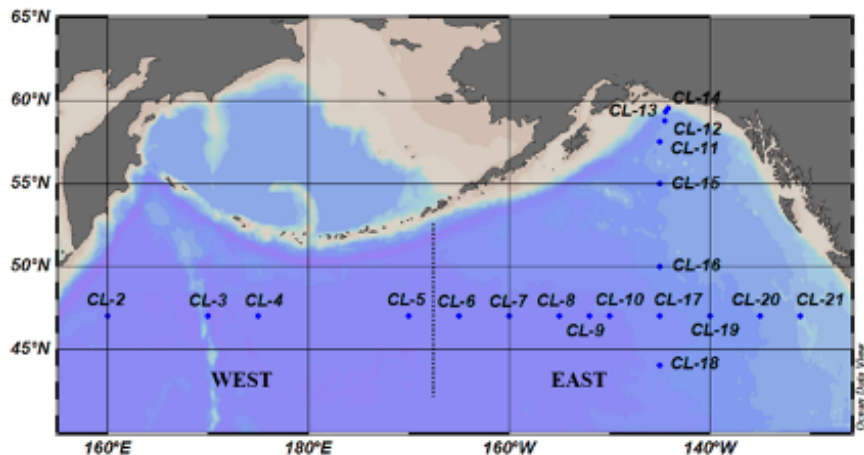


図1. 白鳳丸 KH-17-3 次研究航海における観測点

(Obata et al., 2017)。CTD-CMS に搭載した採水器により表層から海底直上までの海水をクリーンに採取した。採取した海水はクリーンな区画において孔径 0.2 μm のカプセルフィルターにより加圧濾過を行なった。さらに一部の海水については、孔径 0.03 μm の中空糸膜フィルターによりさらに濾過を行なった。得られた海水試料のうち、全濃度分析用には塩酸を添加して保存した。一方、有機配位子測定用の海水は凍結し、陸上の実験室に持ち帰った。

海水中の全溶存態銅濃度については、海水に紫外線を照射後、キレート樹脂カラム濃縮-誘導結合プラズマ質量分析法により測定した(Kondo et al., 2016; Kim et al., 2018)。一方、海水中の銅の有機配位子については、競合配位子平衡-カソードィックストリッピングボルタンメトリー法により測定を行い、配位子濃度と条件安定度定数を計算した(Campos and van den Berg 1994; Wong et al., 2018)。

【結果と議論】

海水中の全溶存態銅の北太平洋亜寒帯域における分布を明らかにした。いずれの観測点でも表層で濃度が低く、深層に向かうにつれ濃度が増加する栄養塩型の鉛直分布を示した。表層水における銅の分布を見ると、北緯 47 度線においては、東部のアラスカ湾において濃度が減少する傾向が見られた。表層から深層までの銅とケイ酸の濃度と比較した場合、1500m の深度までは非常に良い直線関係を示した。

一方、本研究では真の溶存態($<0.03 \mu\text{m}$)とコロイド態($0.03-0.2 \mu\text{m}$)の銅濃度も測定している。西部北太平洋では表層と深層においてコロイド態濃度の増加傾向が見られた。アラスカ湾においては表層から中層にかけてコロイド態の濃度が増加した。コロイド粒子への銅の分配は海域によって変化している可能性がある。また、本研究では銅に対する有機配位子の濃度と条件安定度定数を求めた。北太平洋亜寒帯域の西部から中部では、アラスカ湾に比べて中層水中の有機配位子濃度がやや高くなる傾向が観測された。

【引用文献】

- Brand, L. E., Sunda, W. G. and Guillard, R. R. L. (1986) Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 96, 225–250.
- Campos, M. L. A. and van den Berg, C. M. G. (1994) Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde. *Anal. Chim. Acta*, 284, 481–496.
- Coale, K. H. and Bruland, K. W. (1988) Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 33, 1084–1101.
- Coale, K. H. and Bruland, K. W. (1990) Spatial and temporal variability in copper complexation in the North Pacific. *Deep-Sea Res.-A*, 37, 317–336.
- Kim, T., Obata, H., Takeda, S., Wong, K. H., Mashio, A. S. and Gamo, T. (2018) Organic complexation of zinc in a coastal hydrothermal area, Tachibana Bay, Nagasaki, Japan. *Geochem. J.* 52, e29 – e38.
- Kondo, Y., Obata, H., Hioki, N., Ooki, A., Nishino, S., Kikuchi, T., and Kuma, K. (2016) Transport of trace metals (Mn, Fe, Ni, Zn and Cd) in the western Arctic Ocean (Chukchi Sea and Canada Basin) in late summer 2012. *Deep-Sea Res.-I*, 116, 236–252.
- Maldonado, M. T., Allen, A. E., Chong, J. S., Lin, K., Leus, D., Karpenko, N., and Harris, S. L. (2006): Copper-dependent iron transport in coastal and oceanic diatoms. *Limnol. Oceanogr.*, 51, 1729–1743.
- Obata, H., Nishioka, J., Kim, T., Norisuye, K., Takeda, S., Wakuta, Y. and Gamo, T. (2017) Dissolved iron and zinc in Sagami Bay and the Izu-Ogasawara Trench. *J. Oceanogr.*, 73, 333–344.
- Peers, G., Quesnel, S. A., and Price, N. M. (2005) Copper requirements for iron acquisition and growth of coastal and oceanic diatoms. *Limnol. Oceanogr.*, 50, 1149–1158.
- Wong, K. H., Obata, H., Kim, T., Mashio, A. S., Fukuda, H. and Ogawa, H. (2018) Organic complexation of copper in estuarine waters: An assessment of the multi-detection window approach. *Mar. Chem.*, 204, 144–151.