

# 閉鎖性海域における海水中金属濃度およびそのスペシエーションに関する研究

横浜国大・環情学府 ○西村悠、大石健太、千葉健太、横浜国大・理工 佐々木佑真、  
産総研・安全科学 岩崎雄一、内藤航、横浜国大・環情院 韓書平、益永茂樹

Concentration and Speciation of Metals in Seawater in Enclosed Coastal Seas, by Yu NISHIMURA, Kenta OISHI, Kenta CHIBA (Grad. Sch. Env. Inf. Sci., Yokohama Nat. Univ.), Yuma SASAKI (Yokohama Nat. Univ.), Yuichi IWASAKI, Wataru NAITO (RISS, AIST), Shuping HAN, Shigeki MASUNAGA (Fac. Env. Inf. Sci., Yokohama Nat. Univ.)

## 1. はじめに

現在、全亜鉛に対して水生生物の保全に係る水質環境基準が設定されており、ニッケル・銅・カドミウムについても同様の水質環境基準を設定する動きがある [1]。一方、水生生物に対する金属の毒性は環境水中での存在形態（スペシエーション）、さらにはその生物利用可能性に依存することが知られている [2]。そのため、金属の生態リスク管理は、現行の全濃度に基づくものではなく、それらの要因を考慮して実施されることが望ましい。本研究では、スペシエーションに関する知見がほとんど得られていない日本の閉鎖性海域を対象に、現状の海水中金属濃度の把握、および海水中金属のスペシエーションの評価を実施することを目的とした。本稿では、宮城県志津川湾を対象とした研究結果を報告する。

## 2. 実験方法

志津川湾内の合計 9 地点において（図 1）水深 2 m（表層水）、海底上 1 m（底層水）、および両者の中間の水深（中層水）における海水をそれぞれ採取した。海水試料は分析の目的別に分取し、それぞれ分析に供した。

### ・全量、および溶存態濃度分析

ろ過前の海水試料を全量試料、孔径 0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過したものを溶存態試料（全量よりも生物に利用されやすいとされる形態）とし、それぞれに硝酸固定、酸分解、濃縮、および脱塩処理を施したのち、ICP-MS にて金属の全量および溶存態濃度を分析した。

### ・イオン態濃度分析

イオン態金属濃度測定を目的とし、表層水の溶存態試料に対して硝酸固定、および脱塩とともに 2 価以上の金属陽イオンを選択濃縮できるカラム（GL Science, InertSep ME-1）で脱塩・濃縮処理を施したのち、ICP-MS にて分析した。

### ・生物利用可能な金属濃度の分析 (1) DGT-labile 態 [3]

薄膜拡散勾配法の分析（DGT 試験）を、4 地点（地点①、③、⑤、⑨）の前処理無し表層水に対して DGT Research 社のマニュアルを参考に行った。

### ・生物利用可能な金属濃度の分析 (2) ASV-labile 態 [4]

アノードックストリッピングボルタンメトリー（ASV）法の分析を、DGT 試験と同じ 4 地点の表層水に対して Modern Water 社のマニュアルを参照しておこなった。

分析対象金属は、水生生物保全環境基準の設定、または設定の検討がなされている Ni、Cu、Zn、Cd を選択した。

## 3. 実験結果および考察

以下では、上記 4 地点（地点①、③、⑤、⑨）における表層水中 Cu のスペシエーション結果を示す（図 2）。

全量濃度は  $0.48\text{--}1.3 \mu\text{g L}^{-1}$  の範囲であった。全量濃度に対する溶存態およびイオン態として存在する Cu の割合はそれぞれ 45–114%、25–68% と、地点によって差が見られた。また、イオン態濃度と ASV-labile 態濃度を比較すると、後者のほうがやや低濃度または同程度の濃度であ

た。このことから、実験室での脱塩濃縮カラムを用いたイオン態濃度分析と現場での ASV 分析のどちらも、水生生物への毒性が大きいとされるフリーイオン分析に有用であることが示唆された。

一方、全量濃度に対する DGT-labile 態濃度の割合は全地点で 16% 以下と総じて低かった。しかし、DGT 試験ではフリーイオンに加えて無機態や有機態の一部から解離したフリーイオンも分析するとされており、DGT-labile 態濃度はイオン態濃度や ASV-labile 態濃度よりも大きくなるのが想定される。これは、有機態 Cu の拡散ゲル層での拡散係数 [5] や Chelex-100 ゲル層から溶出液への Cu の溶出係数 [3] など、DGT-labile 態濃度計算に使用する各種変数を十分に評価・考慮できていなかったことが推察される。



図 1 志津川湾における海水試料採取地点（本稿で結果を説明した 4 地点は四角で囲っている）

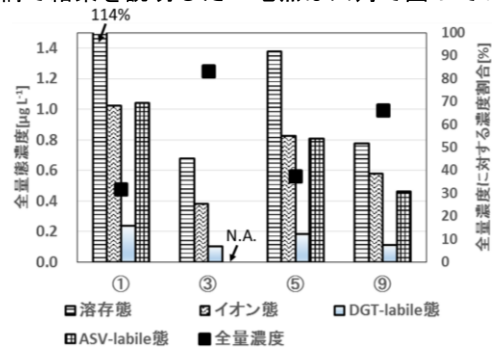


図 2 志津川湾表層水中全 Cu 濃度（左軸：■）とスペシエーション結果（右軸：棒グラフ）

## 4. まとめ

Cu について、全量濃度による生態リスク管理はリスクを過大に見積もっていることが示された。ASV-labile 態とイオン態を目的とした分析値はほぼ一致し、生物利用性画分の指標としての利用可能性が示された。また、DGT 試験においては試験水や試験条件ごとに適切な各種係数を定める必要があることが示唆された。

### 参考文献

- [1] 環境省 中央環境審議会水環境部会, 2009.
- [2] 永井孝志, 環境毒性学会誌 14, 13–23, 2011.
- [3] DGT Research, “Practical guide for using DGT units”.
- [4] Modern Water, “Application note – PDV6000ultra”.
- [5] Twiss, et al., Environ. Sci. Technol. 36, 1061–1068, 2002.