

# 希土類元素パターンから見た 近年の新潟県近辺海域における 海藻および海水試料の化学的特徴

狩野 直樹, 青柳 良隆\*, 松井健太郎\*, 今泉 洋

新潟大学工学部

\*新潟大学大学院自然科学研究科

(〒950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町8050)

[平成15年4月14日受理]

## Chemical Characteristics of Seaweed and Seawater Samples on the Coast in Niigata Prefecture in Recent Years from Rare Earth Elements Pattern

Naoki KANO, Yoshitaka AOYAGI\*, Kentaro MATSUI\* and Hiroshi IMAIZUMI

Faculty of Engineering, Niigata University

\* Graduate School of Science and Technology, Niigata University

(8050 Ikarashi 2-nocho, Niigata, 950-2181)

[Received April 14, 2003]

### Summary

In order to investigate the recent state of marine environment in Niigata Prefecture, to investigate the biological concentration in the ocean, and to investigate the behavior of rare earth elements (REEs) in the ocean, REEs in many kinds of seaweed samples as well as seawater samples in Niigata Prefecture were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Seaweed and seawater samples were collected at 10 points on the coast in Niigata Prefecture (i.e., Sanpoku Town, Niigata City, Iwamuro Village, Izumozaki Town, Kashiwazaki City, Nou Town, Ryotu City, Aikawa Town, Sawata Town and Akadomari Village) from 2000 to 2002.

The following points have been clarified by the present study. (1) The concentrations of REEs in the seaweed gathered on the coast in Niigata Prefecture were about  $10^3$  to  $10^5$  times higher than those in the seawater; and the enrichment factors of REEs is generally larger in HREE than LREE. (2) A large difference was found between REE pattern of the seaweed samples taken on the coast in Niigata Mainland and that on the coast in Sado Island. (3) The degrees of "positive Ce-anomaly in seaweed samples" and "negative Ce-anomaly in seawater samples" in Niigata Mainland were also larger than those in Sado Island. (4) Positive Gd-anomaly (which seems to be an artificial origin) was found in REE patterns of some seawater samples. (5) REE pattern of seaweed and seawater samples may be an useful tracer of investigating the surrounding marine environment.

**Key words:** Seaweed sample, Seawater sample, Biological concentration, Rare earth elements pattern, Niigata Prefecture

## 1. はじめに

海水や海洋生物中における微量金属の動態を知ることは、大気圏・水圏・地圏・生物圏における物質循環に関する情報を得ることができる点や人間活動における人為的汚染の程度を評価できる点などで、環境化学や海洋化学にとって重要な課題である。

海洋生物の代表的な海藻においては、ヨウ素 (I) の他、Cr, Fe, Mn などの金属元素を濃縮する<sup>1)</sup>ことが知られている。海藻には、緑藻、褐藻、紅藻の植物門があり、それぞれ数十種類以上存在している<sup>2)</sup>が、例えば、ウラン (U) においては、褐藻中の<sup>238</sup>U濃度が、緑藻や紅藻中に比べて高い<sup>3,4)</sup>ことが報告されている。さらに、この理由として、褐藻の細胞壁を構成している多糖であるアルギン酸などの生体系物質が、海水中のUに対して吸着能を示す<sup>5)</sup>ことが指摘されている。すなわち、海洋生物中の系統的な微量金属元素の定量および濃縮係数の見積もり (海水中の濃度との比較) は、生態化学見地からも重要な研究課題といえる。

希土類元素 (REEs) については、生物に対する必須性 (および毒性) は認められていない<sup>6,7)</sup>。必須元素と共に取り込んでいると考えられているものの、濃縮係数について議論された報告例はほとんどない。

筆者らは、先報<sup>8)</sup>で、佐渡を含む新潟県近辺の各海岸で西暦2000年に採取した多種類の海藻について、ICP-MSを用いて希土類元素 (REEs) の定量を行い、これより、希土類元素パターン<sup>9)</sup> (試料中の希土類元素の濃度をコンドライト隕石の濃度<sup>10)</sup>で規格化し、その値をLaからLuまで原子番号順に等間隔に並べ、対数軸にプロットする表現法) を作成し、新潟県の実験試料の希土類元素パターンの特徴ならびに環境動態との関連について検討した。

そこで、本研究では、上記の研究を推し進め、2001年～2002年にかけて、新潟県内の10ヶ所 (本土6ヶ所、佐渡4ヶ所) の海岸で採取した海藻について、引き続き希土類元素の定量を行うとともに、同海岸で採取した海水試料においても同様に希土類元素の定量を行った。また、海水試料においては、溶存酸素量、pH、電気伝導度などの水質関連基礎項目の測定を補助的に行い、近年における新潟県の海洋環境の動態についての検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試薬

(a) 希土類元素 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 標準溶液, (b) 回収率のモニターとして用いたIn標準溶液, (c) 試料の分解や溶媒抽出の過程で用いた硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸、塩

酸、アンモニア水などの酸・アルカリならびに (d) 溶媒抽出の際に用いたヘプタン、1-オクタノール、65% HDEHP (リン酸ジ(2-メチルヘキシル)), 35% H<sub>2</sub>MEHP (リン酸2-メチルヘキシル) などの有機溶媒は、いずれも前報<sup>8)</sup>と同様である。

### 2. 2 分析試料

海藻試料は、2000年～2002年の3ヶ年、海水試料については、2001年～2002年の2ヶ年、新潟県の10ヶ所の海岸で採取した。採取地点をFig. 1に示す。

海藻試料は主として沿岸の岩場で生えているものを直接採取したのち、ポリプロピレン製の容器に入れ、冷凍庫の中に保存した。

海水試料は、海藻試料を採取した周囲の海水を1ℓ採

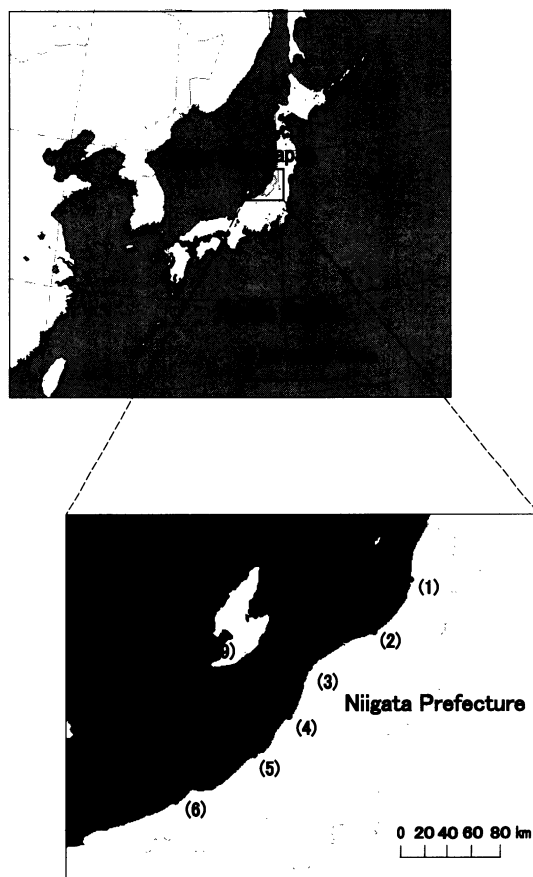


Fig. 1 Sampling points

(1): Sanpoku Town, (2): Niigata City, (3): Iwamuro Village, (4): Izumozaki Town, (5): Kashiwazaki City, (6): Nou Town, (7): Ryotsu City, (8): Aikawa Town, (9): Sawata Town, (10): Akadomari Village

取し、その場で携帯型 pH/Cond. および DO メーター (HORIBA D-24, D-25) を用いて、水温, pH, 電気伝導度 (Conductivity), 溶存酸素 (DO) を測定した。なお、降水ならびに河川水の影響を極力少なくするために、試料採取は晴天が数日続いた翌日に行った。

採取した海藻のリストを、緑藻 (Table 1-1), 褐藻 (Table 1-2), 紅藻 (Table 1-3) 別に分類し、さらにそれぞれについて新潟県本土沿岸と佐渡島の海岸別に分けて、Table 1 に示す。なお、採取地点の数字は Fig. 1 と対応している。

## 2. 3 装置と測定条件

ICP 質量分析装置は、横河アナリティカルシステムズ社製 HP4500 を用いた。測定条件は、前報<sup>9)</sup>と同様であ

り、本研究における希土類元素の定量についても、酸化物による干渉の影響は、測定誤差範囲内であると確認できた。

## 2. 4 試料の前処理

海藻試料の前処理・分解は、前報<sup>9)</sup>と同様、それぞれ、河島<sup>3)</sup>, Sakao<sup>10)</sup>の方法に準じて行った。

海水試料においては、濾紙 (ADVANTEC 101) を用いて濾過後、濃硝酸を加えて pH を約 2 にし、ポリプロピレン容器に入れて保存した。

## 2. 5 試料からの希土類元素の抽出

海水試料中の希土類元素は、海藻試料に比べて、かなり低濃度と考えられるため、試料溶液を直接 ICP-MS 装

Table 1-1 Description of green algae gathered on the coast in Niigata Prefecture

Sample	Species	Japanese name	Sampling point	Sampling date
<b>Chlorophyta</b>		(Ryokuso)		
<b>Niigata</b>				
CN-1	<i>Ulva pertusa</i>	Anaosa	(1)	Sep. 5'01
CN-2	<i>Ulva pertusa</i>	Anaosa	(1)	Aug. 3'02
CN-3	<i>Chaetomorpha moniligera</i>	Tamajuzumo	(2)	May 14'01
CN-4	<i>Enteromorpha linza</i>	Usubaonori	(2)	June 7'02
CN-5	<i>Ulva conglobata</i>	Botannaosa	(2)	May 14'01
CN-6	<i>Ulva pertusa</i>	Anaosa	(2)	Aug. 3'00
CN-7	<i>Ulva pertusa</i>	Anaosa	(3)	July 5'02
CN-8	<i>Codium fragile</i>	Miru	(4)	Aug. 4'00
CN-9	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Boaonori	(4)	Aug. 4'00
CN-10	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Boaonori	(4)	July 16'01
CN-11	<i>Ulva conglobata</i>	Botannaosa	(4)	June 13'02
CN-12	<i>Ulva conglobata</i>	Botannaosa	(5)	May 29'01
CN-13	<i>Ulva conglobata</i>	Botannaosa	(5)	July 24'02
CN-14	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Boaonori	(6)	Sep. 6'01
CN-15	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Boaonori	(6)	Aug. 1'02
<b>Sado</b>				
CS-1	<i>Ulva conglobata</i>	Botannaosa	(7)	July 23'01
CS-2	<i>Ulva pertusa</i>	Anaosa	(7)	Aug. 17'00
CS-3	<i>Ulva pertusa</i>	Anaosa	(7)	July 23'01
CS-4	<i>Ulva pertusa</i>	Anaosa	(8)	Aug. 22'02
CS-5	<i>Cladophora densa</i>	Tamarishiogusa	(9)	Aug. 17'00
CS-6	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Boaonori	(9)	July 23'01
CS-7	<i>Chaetomorpha moniligera</i>	Tamajuzumo	(10)	July 24'01
CS-8	<i>Cladophora densa</i>	Tamarishiogusa	(10)	Aug. 18'00
CS-9	<i>Ulva conglobata</i>	Botannaosa	(10)	July 24'01
CS-10	<i>Ulva pertusa</i>	Anaosa	(10)	Aug. 22'02

Table 1-2 Description of brown algae gathered on the coast in Niigata Prefecture

Sample	Species	Japanese name	Sampling point	Sampling date
Phaeophyta		(Koso)		
Niigata				
PN-1	<i>Sargassum nigrifolium</i>	Narasamo	(1)	Sep. 5'01
PN-2	<i>Sargassum tortile</i>	Yoremoku	(2)	May 14'01
PN-3	<i>Sargassum tortile</i>	Yoremoku	(3)	Aug. 4'00
PN-4	<i>Sargassum tortile</i>	Yoremoku	(3)	July 5'02
PN-5	<i>Sphaerotrichia divaricata</i>	Ishimozuku	(3)	July 16'01
PN-6	<i>Dictyota dichotoma</i>	Amijikusa	(4)	Aug. 4'00
PN-7	<i>Sargassum patens</i>	Yatsumatamoku	(4)	June 13'02
PN-8	<i>Sargassum tortile</i>	Yoremoku	(5)	May 29'01
Sado				
PS-1	<i>Padina arborescens</i>	Umiuchiwa	(7)	July 23'01
PS-2	<i>Dictyota dichotoma</i>	Amijikusa	(8)	Aug. 22'02
PS-3	<i>Nemacystus decipiens</i>	Mozuku	(8)	Aug. 17'00
PS-4	<i>Padina arborescens</i>	Umiuchiwa	(8)	Aug. 17'00
PS-5	<i>Sargassum confusum</i>	Hushisujimoku	(8)	Aug. 22'02
PS-6	<i>Sargassum filicinum</i>	Shidamoku	(8)	July 23'01
PS-7	<i>Sargassum hemiphyllum</i>	Isomoku	(8)	Aug. 17'00
PS-8	<i>Sargassum nigrifolium</i>	Narasamo	(8)	Aug. 17'00
PS-9	<i>Sargassum patens</i>	Yatsumatamoku	(9)	July 23'01
PS-10	<i>Dictyopteris prolifera</i>	Herayahazu	(10)	July 24'01
PS-11	<i>Padina arborescens</i>	Umiuchiwa	(10)	Aug. 18'00
PS-12	<i>Sargassum confusum</i>	Hushisujimoku	(10)	Aug. 18'00

置に導入して測定を行っても、精度のよい測定は困難である。そこで、前報の海藻試料溶液の場合と同様に、Shabani ら<sup>12)</sup>の溶媒抽出－逆抽出法を適用して、希土類元素の分離・濃縮を行った。本研究においても、希土類元素の分離過程における回収率のモニターとして In を用いた。

なお本研究においても、希土類元素の回収率は、概ね 90%以上であった。また操作ブランクにおける希土類元素濃度は、試料中の希土類元素濃度に対して 5%以内であった。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 新潟県近辺海域の海藻および海水試料中の希土類元素濃度

新潟県内の各海岸で採取した海藻試料中の希土類元素濃度について、代表的なものを Table 2 に示す。なお、それぞれの海藻の試料番号は、Table 1-1～1-3 に示されているものに対応している。また、同海岸で、採取した

海水試料中の希土類元素濃度を Table 3 に示す（海水の試料番号は、例えば、N5-01 は、新潟本土沿岸のサンプリング地点（5）で 2001 年に採取を、S10-02 は、佐渡の海岸のサンプリング地点（10）で 2002 年に採取した試料を意味する）。

これらの試料の繰り返し測定における相対標準誤差（RSD）は、概ね 10%以内であった。

Table 2, 3 より、（1）海藻および海水の希土類元素濃度は、場所や種類によって有意な濃度差が見られる、（2）海藻中の希土類元素濃度は、海水中の濃度と比較して、 $10^3 \sim 10^5$  倍程度である、の特徴が見られる。

生物種による濃度差は、海藻の構成成分と関連があると考えられるが、本研究においては、これまでのところ、緑藻、褐藻、紅藻のいずれの植物門に、希土類元素が特に濃縮しているというような明瞭な傾向は見られていない。場所による濃度差や生物濃縮については、3.2 で述べる。

Table 1-3 Description of red algae gathered on the coast in Niigata Prefecture

Sample	Species	Japanese name	Sampling point	Sampling date
<b>Rhodophyta (Koso)</b>				
<b>Niigata</b>				
RN-1	<i>Gelidium amansii</i>	Makusa	(1)	Aug. 3'02
RN-2	<i>Gigartina tenella</i>	Suginori	(1)	Sep. 5'01
RN-3	<i>Grateloupia filicina</i>	Mukadenori	(1)	Aug. 10'00
RN-4	<i>Plocamium leptophyllum</i>	Hosoyukari	(1)	Aug. 3'02
RN-5	<i>Chondrococcus japonicus</i>	Naminohana	(2)	Aug. 3'00
RN-6	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	(2)	May 14'01
RN-7	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	(2)	June 7'02
RN-8	<i>Grateloupia filicina</i>	Mukadenori	(2)	May 14'01
RN-9	<i>Grateloupia okamurai</i>	Kyonohimo	(2)	May 14'01
RN-10	<i>Hypnea saidana</i>	Saidaibara	(2)	June 7'02
RN-11	<i>Nemalion multifidum</i>	Umizomen	(2)	May 14'01
RN-12	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	(3)	Aug. 4'00
RN-13	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	(3)	July 5'02
RN-14	<i>Grateloupia okamurai</i>	Kyonohimo	(3)	Aug. 4'00
RN-15	<i>Microcladia dentate</i>	Kosujisaeda	(3)	Aug. 4'00
RN-16	<i>Carpopeltis flabellata</i>	Komenori	(4)	June 13'02
RN-17	<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	Okitunori	(4)	July 16'01
RN-18	<i>Microcladia dentate</i>	Kosujisaeda	(4)	July 16'01
RN-19	<i>Solieria mollis</i>	Hosobamirin	(4)	Aug. 4'00
RN-20	<i>Gracilaria textorii</i>	Kabanori	(5)	July 24'02
RN-21	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	(5)	Aug. 11'00
RN-22	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	(5)	May 29'01
RN-23	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	(5)	July 24'02
RN-24	<i>Grateloupia okamurai</i>	Kyonohimo	(5)	Aug. 11'00
RN-25	<i>Gelidium vagum</i>	Yorekusa	(6)	Sep. 6'01
RN-26	<i>Grateloupia elliptica</i>	Tanbanori	(6)	Aug. 1'02
RN-27	<i>Laurencia okamurai</i>	Mitsudesozo	(6)	Aug. 1'02
<b>Rhodophyta (Koso)</b>				
<b>Sado</b>				
RS-1	<i>Carpopeltis flabellata</i>	Komenori	(7)	Aug. 22'02
RS-2	<i>Gelidium amansii</i>	Makusa	(7)	Aug. 22'02
RS-3	<i>Gracilaria verrucosa</i>	Ogonori	(7)	July 23'01
RS-4	<i>Plocamium leptophyllum</i>	Hosoyukari	(7)	Aug. 17'00
RS-5	<i>Campylaeophora hypnaeoides</i>	Egonori	(8)	Aug. 17'00
RS-6	<i>Campylaeophora hypnaeoides</i>	Egonori	(8)	July 23'01
RS-7	<i>Microcladia dentate</i>	Okitsunori	(8)	July 23'01
RS-8	<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	Okitsunori	(9)	Aug. 22'02
RS-9	<i>Carpopeltis flabellata</i>	Komenori	(10)	Aug. 22'02
RS-10	<i>Hypnea charoides</i>	Ibaranori	(10)	Aug. 18'00
RS-11	<i>Microcladia dentate</i>	Kosujisaeda	(10)	Aug. 18'00
RS-12	<i>Microcladia dentate</i>	Okitsunori	(10)	July 24'01

Table 2 The concentrations of REEs ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) in the representative seaweed gathered on the coast in Niigata Prefecture

Sample	CN-7	CN-12	CN-14	CS-1	CS-6	CS-10	PN-4	PN-8	PS-1	PS-9	RN-13	RN-22	RN-25	RS-3	RS-9
Elements															
La	210	302	305	309	703	90.3	590	181	$1.00\times 10^3$	736	138	102	457	488	79.2
Ce	382	761	405	579	$1.40\times 10^3$	221	$1.06\times 10^3$	557	$1.96\times 10^3$	$1.64\times 10^3$	264	440	785	$1.04\times 10^3$	184
Pr	42.5	63.8	66.1	63.9	161	26.2	155	30.8	224	188	34.3	27.8	108	118	20.2
Nd	169	240	245	239	618	96.2	635	112	831	789	139	112	404	431	74.4
Sm	41.2	48.7	50.3	50.4	127	25.7	149	19.5	158	168	34.1	27.7	87.1	92.3	20.4
Eu	10.7	12.8	13.2	13.6	33.0	7.64	34.1	8.31	35.6	41.5	9.27	7.45	24.7	26.4	4.86
Gd	40.7	63.1	46.7	46.7	123	25.8	160	32.1	148	174	35.8	26.8	86.8	90.1	20.5
Tb	7.10	9.17	7.65	7.97	19.5	5.01	27.2	4.17	22.7	27.5	6.52	4.16	13.8	15.7	3.48
Dy	38.1	49.2	33.7	39.9	103	25.2	161	17.9	120	151	34.0	21.3	67.1	85.5	16.7
Ho	8.16	10.5	6.96	8.74	21.6	5.75	35.4	5.11	24.9	33.0	7.82	3.35	13.9	18.7	3.72
Er	22.2	30.0	15.5	22.0	54.3	14.8	100	13.6	66.7	87.7	20.0	13.3	31.8	50.1	8.57
Tm	3.61	4.62	2.91	3.87	8.71	2.95	14.9	1.45	10.3	13.0	3.76	2.09	5.45	7.97	1.60
Yb	20.0	23.6	12.1	18.9	45.7	13.6	89.2	7.66	56.9	71.3	19.2	12.7	24.6	45.2	7.22
Lu	3.69	4.59	2.72	3.83	8.22	2.76	15.4	2.99	9.80	11.7	4.02	1.85	5.07	7.94	1.46

Table 3 The concentrations of REEs ( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) in the representative seawater collected on the coast in Niigata Prefecture

Sample	N5-01	N6-01	N3-02	S7-01	S9-01	S10-02
Elements						
La	0.440	0.172	0.0184	0.0670	0.205	0.184
Ce	0.367	0.341	0.0118	0.0790	0.505	0.129
Pr	0.0417	0.0252	0.00317	0.0084	0.0359	0.0204
Nd	0.117	0.0629	0.00909	0.0183	0.106	0.0536
Sm	0.00725	0.00530	0.00204	0.00356	0.0105	0.00454
Eu	0.000983	0.00149	0.000715	0.00124	0.00221	0.000931
Gd	0.00421	0.00737	0.00249	0.00264	0.00878	0.00413
Tb	0.000318	0.000961	0.000606	0.000395	0.000973	0.000490
Dy	0.00156	0.00383	0.00271	0.000646	0.00503	0.00247
Ho	0.000442	0.000881	0.00082	0.000971	0.00120	0.000623
Er	0.000980	0.00233	0.00200	0.00226	0.00365	0.00179
Tm	0.000288	0.000330	0.000450	0.000365	0.000577	0.000301
Yb	0.000663	0.00320	0.00173	0.00365	0.00299	0.00148
Lu	0.000314	0.000826	0.000458	0.000475	0.000571	0.000318

### 3. 2 新潟県近辺海域の海藻および海水試料中の希土類元素パターンの相互比較

Table 2, 3 をもとに、同一地点で採取した代表的な海藻および海水の希土類元素パターンを、新潟県本土沿岸の場合を Fig. 2-1 に、佐渡の海岸の場合を Fig. 2-2 に示す。これらの図における縦軸の Sample/Chondrite は、試料中の希土類元素の濃度をコンドライト隕石の濃度で規格化した値であり、規格化に用いたコンドライト隕石中の希土類元素の存在度は、増田<sup>10)</sup>の値によった。他の新潟県本土沿岸および佐渡の海岸の試料についても、概ね Fig. 2-1 および Fig. 2-2 と同様の傾向を示した。

これらの図から、いずれの海藻における希土類元素濃度も、それぞれの周囲の海水の希土類元素濃度の $10^3 \sim 10^5$ 倍程度であることが示された。海藻中の重金属の濃縮係数<sup>1)</sup>は、例えば、Cr が $1.6 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^4$ 、Fe が $1.0 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^5$ 、Mn が $1.5 \times 10^3 \sim 2.6 \times 10^4$ であるとされている。今回、希土類元素においても、他の金属元素の場合と同程度に海藻中に濃縮されていたことは、生物

濃縮の観点からも注目される。また、その濃縮割合は、概ね、重希土の方が軽希土より大きい特徴を持つ。希土類元素は、原子番号の増加とともに、錯生成定数が増加する<sup>7,13)</sup>ため、重希土の方が軽希土より相対的に海水中の溶存成分に溶解しやすくなることが考えられる。海藻中において、重希土の方が、軽希土より濃縮割合が大きくなったのは、これらの溶存成分（および海水中に懸濁したケイ酸塩成分）の取り込みの選択性が一因として考えられる。

また、Fig. 2-1 および Fig. 2-2 中に矢印で正および負の異常を表示したように、環境試料中の希土類元素パターンには Ce の正および負の異常が見られる場合が多い。前報<sup>9)</sup>においても、海藻の希土類元素パターンに見られる Ce 異常について、Ce の化学的特徴と結びつけて述べたが、次項 (3.3) で、海水の場合も含めて、より定量的に検討する。

このほか、前報<sup>9)</sup>で述べた Eu, Yb 異常の他、一部の試料において Gd の正の異常が見られている。近年、国内

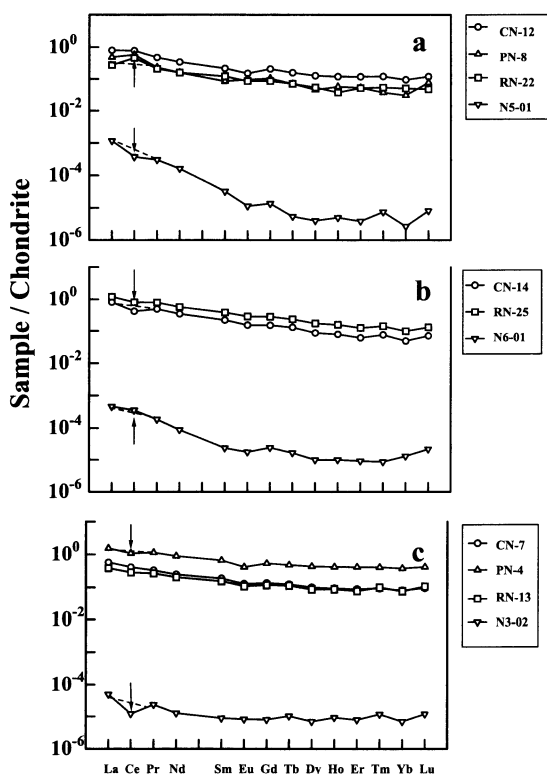


Fig. 2-1 Normalized REE concentrations for seaweed and seawater on three coasts in Niigata Mainland

(a) Kashiwazaki in 2001 (b) Nou in 2001 and (c) Iwamuro in 2002

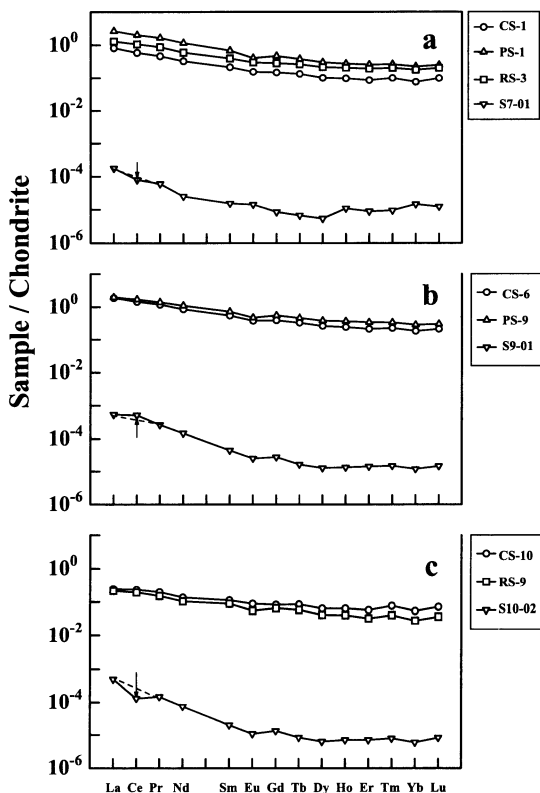


Fig. 2-2 Normalized REE concentrations for seaweed and seawater on three coasts in Sado Island

(a) Ryotsu in 2001 (b) Sawata in 2001 and (c) Akadomari in 2002

外の河川水の一部で、希土類元素パターンにおいて Gd の正の異常が報告<sup>14,15)</sup>されており、人為起源の可能性が指摘されている。また、Nozaki ら<sup>16)</sup>は、東京湾の海水においても、Gd の正の異常を見出している。本研究においても、新潟県本土沿岸の海水試料（特に2001年）においても、もっとも顕著な Gd の正の異常が見られており、新潟県においても人間活動の影響による汚染も無視できない可能性が考えられる。この可能性の有無については、周辺の河川水中の希土類元素の定量を行うことにより、明らかにしたい。

### 3. 3 Ce 異常の定量的見積もり

海藻および海水試料における Ce 異常について、より定量的に議論するため、Ce の異常の大きさを、以下の（1）式のように定義<sup>9)</sup>する。

$$\text{Ce anomaly: } \text{Ce}_A = \log(\text{Ce}_N/\text{Ce}^*) \quad (1)$$

ここで、 $\text{Ce}_N$ は、試料中の Ce 濃度をコンドライト隕石の Ce 濃度で規格化した値、 $\text{Ce}^*$ は、試料中の Ce 濃度をコンドライト隕石の Ce 濃度で規格化した時、Ce の異常が見られない（すなわち、希土類元素パターンにおいて、La-Ce-Pr が一直線上に位置する）仮想的な値である。これを模式的に表したのが、Fig. 3 である。試料に Ce の正の異常が見られる場合は、 $\text{Ce}_A > 0$  となり、負の異常が見られる試料では、 $\text{Ce}_A < 0$  となる。

（1）式に基づき、新潟県近辺海域で採取した海藻中の Ce の異常（Ce anomaly）の大きさ（ $\text{Ce}_A$ ）の度数分布を、新潟県本土沿岸および佐渡の各海岸に分けて、ヒストグラムで示したのが、Fig. 4 である。この図を見れば、佐渡の各海岸で採取した海藻（平均値：0.0131）では、新潟県本土沿岸の（平均値：0.0607）に比べて、総じて、 $\text{Ce}_A$  の値が小さく、また変動幅も小さい（ $\pm 0.1$ 以内から外れる割合がより小さい）ことが明瞭に示されている。

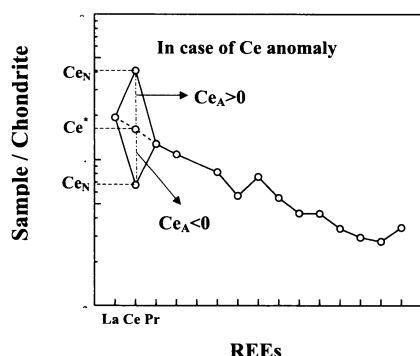


Fig. 3 Schematic diagram of Ce anomaly in REE pattern

次に、海藻試料における Ce 異常の程度と、それぞれの海藻が採取された海域中の溶存酸素量（DO）との関連を調べるため、新潟県本土沿岸および佐渡の各海岸に分けて、それぞれ緑藻、褐藻、紅藻における海藻の  $\text{Ce}_A$  値と、DO 値との関連を示したのが、Fig. 5 である。この図より、本土沿岸、佐渡のいずれの海岸においても、緑藻、褐藻、紅藻ともに  $\text{Ce}_A$  値と DO 値との間に明瞭な相関は見られないものの、本土沿岸の方が、佐渡の海岸に比べて、 $\text{Ce}_A$  値の変動幅が大きい（特に紅藻）特徴の他、全体的に明らかに DO が大きいことがわかる。

実際、本研究において測定した DO について双方の平均値を算出したところ、本土沿岸（ $7.76\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ）の方が佐渡の各海岸（ $6.89\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ）より明らかに大きいことがわかった。

一方、海水についても  $\text{Ce}_A$  値を算出したところ、新潟県本土沿岸において、平均値が  $-0.188$ （ $-0.467 \sim 0.129$ まで分布）に対し、佐渡の各海岸で採取した海水では、平均値が  $-0.105$ （ $-0.409 \sim 0.108$ まで分布）であり、海藻の場合ほど明瞭な差異は見られないものの、本土沿岸の方が、“Ce の負の異常”が相対的に大きいことがわかる。

以上より、新潟県本土沿岸で採取した試料は、平均的

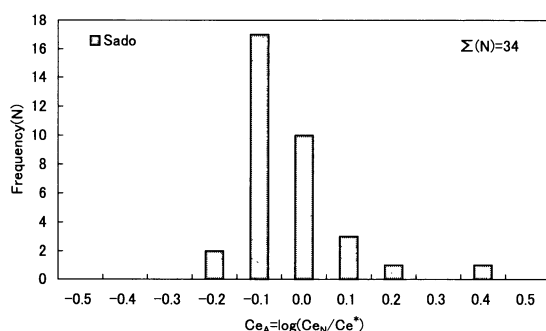
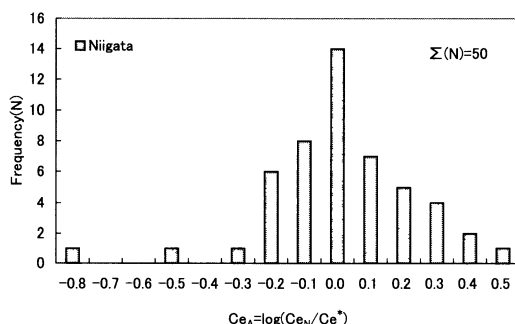


Fig. 4 Frequency distribution of  $\log(\text{Ce}_N/\text{Ce}^*)$  in seaweed on the coasts in Niigata Prefecture



に、佐渡の各海岸で採取したものに比べて、海藻の“Ceの正の異常”の程度も、海水の“Ceの負の異常”の程度も大きく、Ceと他の希土類元素との分別が起りやすい雰囲気下にあると推定される。換言すれば、より強い酸化条件下にあると考えられるが、これは少なくとも、DOから類推される状況と矛盾しない。

新潟県本土沿岸と佐渡の各海岸で採取した試料の希土類元素パターン（Ceの異常の程度）において、有意な差異が見られた大きな原因の一つとして、双方の海域を流れる海流の影響が考えられる。さらに、新潟県本土には、河川水が多く存在するのにに対し、佐渡には河川があまり存在しないため、河川水からの流入による影響の差異も考えられる。

また、海藻は、生育している場所の岩石中の珪酸塩を

取り込むことにより、その希土類元素パターンを反映させる<sup>7)</sup>ことが知られている。すなわち、陸起源の寄与の違いも、今回、本土沿岸と佐渡の海岸の試料間で差が見られた理由と考えられる。

今後、先述した河川水試料をはじめ、海水や海藻に影響を与えると思われる周囲の岩石試料についても、分析の検討の余地がある。

以上述べたように、新潟県近辺海域における海藻および海水試料の化学的特徴を、それぞれの試料の希土類元素パターン（特に、Ce異常の見積りの観点）から、新潟県本土沿岸および佐渡の各海岸を比較する形で考察した。これにより得られた情報は、それぞれの海域における溶存酸素量からの推察と少なくとも矛盾はなく、環境動態を探るうえでの一つの尺度になりうると考えられる。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たり、ICP-MSの使用、測定などに関して、本学理学部化学科佐藤敬一助教授の御便宜をいただいた。また、新潟県海藻調査に関して、新潟県放射線監視センター加藤健二氏の御協力をいただいた。これらの方々に謝意を表します。

## 要 約

新潟県の10ヶ所（本土6ヶ所、佐渡4ヶ所）の海岸で採取した海藻および海水試料について、ICP-MSを用いて希土類元素の定量を行い、その希土類元素パターンを解析した。その結果、海藻試料中の希土類元素濃度は、海水中の濃度の $10^3 \sim 10^5$ 倍程度であり、その濃縮割合は重希土の方が軽希土より大きいことがわかった。

また、一部の海水試料においてGd異常が見られたことにより、新潟県においても人間活動の影響による汚染が無視できないと考えられる。

さらに、新潟県本土沿岸の試料と佐渡の各海岸の試料では、希土類元素パターンにおけるCe異常の程度に有意な差が見られた。各試料の希土類元素パターンの解析は、双方の環境動態を調べるトレーサーになりうることが示唆された。

## 文 献

- 1) 合田四郎, 山崎秀夫: 月刊海洋, **21**(3), 136-143 (1989)
- 2) 新崎盛敏: 海藻の分類, pp36-92「海藻・ベントス」, 岩下光男他編集, 東海大学出版会, 東京 (1992)
- 3) 河島達郎, 山本俊夫, 甲田善生: 本邦産海藻の放射化分析, 日本化学会誌, **3**, 368-379 (1983)
- 4) 坂口孝司: 各種生物によるウランの濃縮, pp7-10

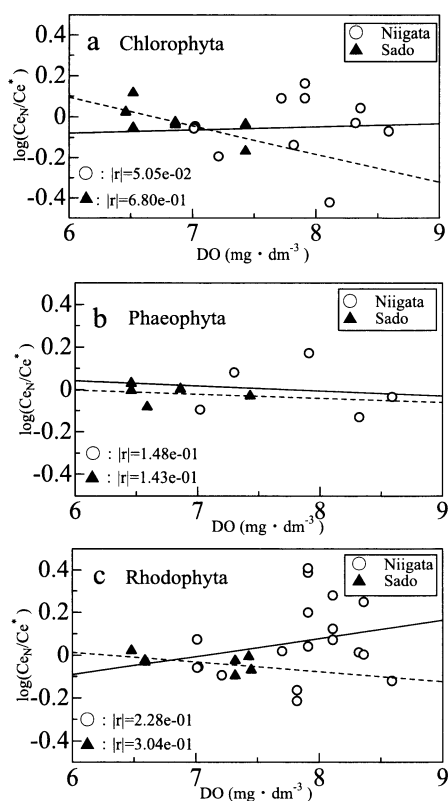


Fig. 5 Relationship between  $\log(Ce_N/Ce^*)$  in seaweed ((a) Chlorophyta (b) Phaeophyta (c) Rhodophyta) and DO in seawater on the coasts in Niigata Prefecture. The solid line and the dashed line represent the regression line in Niigata Mainland and in Sado Island, respectively ( $|r|$  represent the correlation coefficient).

- 「ウランの生体濃縮」, 九州大学出版会, 福岡 (1996)
- 5) 坂口孝司: 生体系物質によるウランの回収, pp132-135 「ウランの生体濃縮」, 九州大学出版会, 福岡 (1996)
  - 6) 赤木 右, 増田彰正: 地球環境の希土類元素, pp183-197, 「微量元素・化学物質と農業生態系」, 農林水産省農業環境技術研究所編, 養賢堂, 東京 (1990)
  - 7) 赤木 右, 付 鳳富: 希土類元素プローブの生物圏への展開, ぶんせき, **8**, 453-459 (2000)
  - 8) 狩野直樹, 青柳良隆, 今泉 洋: 誘導結合プラズマ質量分析法による新潟県近辺海域における海藻試料中の希土類元素の定量, 環境化学, **11**, 221-231 (2001)
  - 9) Masuda, A.: Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyze separation index patterns of some minerals. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **10**, 173-187 (1962)
  - 10) 増田彰正: 希土類元素からみた火成岩の多様性, p244, 「岩波講座地球科学4 地球の物質科学Ⅲ」岩石・鉱物の地球化学」松井義人, 坂野昇平編, 岩波書店, 東京 (1979)
  - 11) Sakao, S., Ogawa, Y. and Uchida, H.: Determination of trace elements in seaweed samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **355**, 121-127 (1997)
  - 12) Shabani, M.B., Akagi, T., Shimizu, H. and Masuda, A.: Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back-extraction. *Anal. Chem.*, **62**, 2709-2714 (1990)
  - 13) N.E. Topp 著 (塩川二郎, 足立吟也共訳): 新しい分離技術, pp46-53, 「希土類元素の化学」, 化学同人, 京都 (1987)
  - 14) Bau, M. and Dulski, P.: Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, **143**, 245-255 (1996)
  - 15) Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D. and Tsutumi, M.: Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 3975-3997 (2000)