

## 第3回海洋化学学術賞 受賞記念講演

### 海洋評価の方法論的研究

坪田博行\*



広島大学総合科学部教授坪田博行先生は、この度「海洋における化学物質の精密測定と装置の開発」により、第3回海洋化学学術賞（石橋賞）を受賞されました。ここに、昭和63年4月28日に開催されました第8回石橋雅義先生記念講演会にて行なわれました受賞講演の内容をもとに、御寄稿いただきましたので掲載いたします。

この度、海洋化学研究所第3回海洋化学学術賞を授賞の栄誉を与えて下さった先生方、友人の皆様に深く感謝しております。海洋研究は、多くの場合、個人プレーでは出来ません。特に、私の今回の授賞対象になった仕事、「海洋における化学物質の精密測定と装置の開発」、は多くの方々の協力によって進められたものであります。一緒に船に乗って、共に苦労した仲間達の代表ということで私に下さったものと受け取っております。

それまでも、海水中のラジウムの分析法（1963）や、放射性核種の捕集剤（1966）などの研究もありましたが、私は1965年東京大学海洋研究所に赴任するまでは海洋学を知らませんでした。当時、私は何となく、日本の海洋学は世界のトップクラスにあると思っておりました。しかし、すぐにそれが妄想であることを知りました。特に、観測計画と測器が遅れていることに気がきました。それが、その後の私の歩んだ道を決めたと思います。

ここでは、主に船上自動分析と採水器等の開発

について述べます。それらの開発研究に先立って、船上で使用する市販の分析装置・測器の小さな改良や使用上の工夫を数多く行ってきましたが、それらの経験が非常に役立ったと思っています。

受賞をはげみに思い、より良い海洋の評価に精進を続け、海洋化学の発展に役立ちたいと思っています。

#### 1. 海洋評価とは

海洋に限らず、自然界に存在する各種化学物質の分析に当たって、我々はその真の値を知らないが故に、データの取得や取扱いは極めて慎重でなければならない。分析データに基づいて物の動きや運命を論じたいし、場合によっては人類への影響や地球生態系の将来予測などまでも含まれる。したがって、単に高感度の分析であるとか、精度が良いとかだけでなく、目的に応じて限らない追求も必要である。妥協は許されないし、絶対値が必要である。

まず、質の良いデータが要求される。意味を持

\* 広島大学総合科学部

つデータの上に立って、得られたデータの有意性を論じ、その意味するものは何かを求める。それを確認するために、より良質のデータや場合によっては情報の個性までも追求することにより、我々

は問題の本質に近付けるものと考えている。

質の良いデータを得るための1つの試みの例をあげよう。図1は、著者の研究室で作成した微量水銀分析装置である。海水中的の水銀をスズ(Ⅱ)

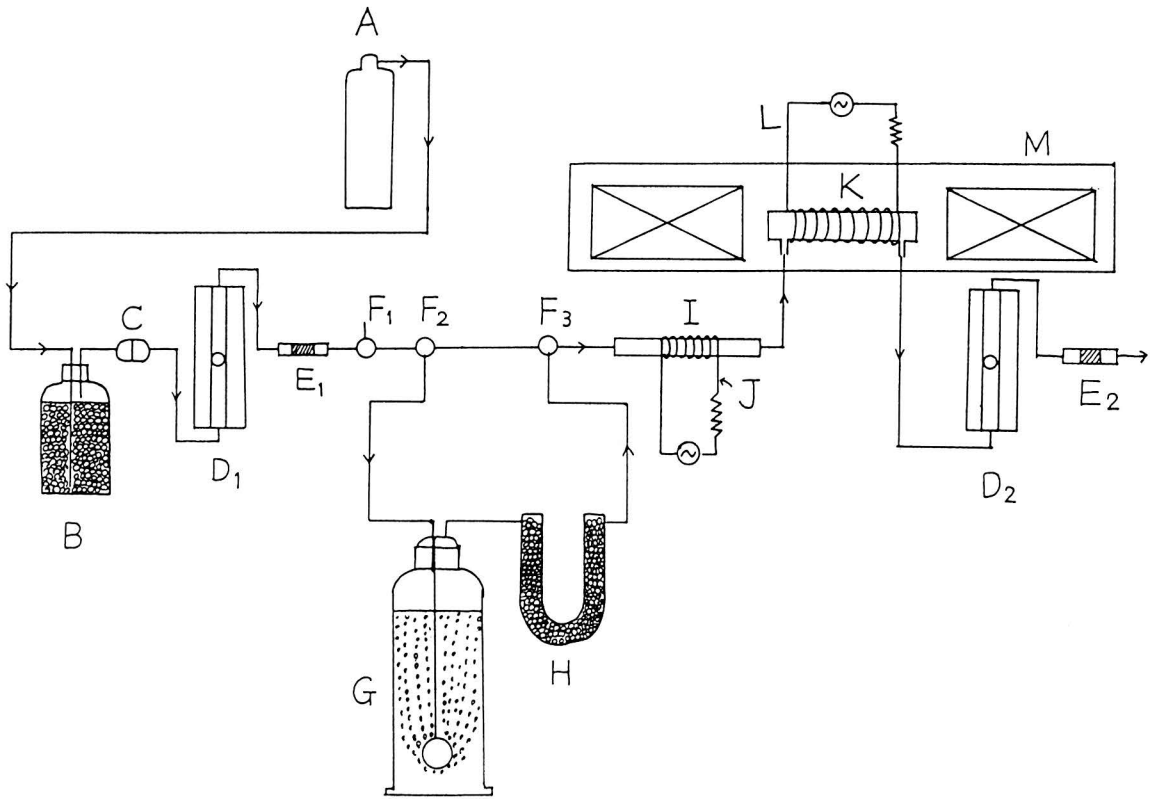


図1 天然水中水銀測定装置

- A 窒素ポンペ
- B シリカゲルフィルター
- C ガラスフィルター
- D<sub>1,2</sub> 流量計
- E<sub>1,2</sub> 金トラップ(金スポンジ)
- F<sub>1,2</sub> 3方コック
- G 還元容器(500ml)
- H 乾燥剤(塩化カルシウム)
- I 金トラップ(金粒子)
- J ニクロム線ヒーター(10Ω, トラップ時80°C, 測定時850°C, 自動切換)
- K 吸光セル(外径20mm, 長さ200mm)
- L チューブヒーター(常時80°C)
- M 原子吸光分光光度計(Jarrell Ash AA-1, Mark II)

で還元原子化して金トラップで捉え、加熱して追出し、冷原子吸光測定するものである。系全体を加熱して水銀以外の蒸気のトラップを避けたか、窒素気流の流速を一定にし、かつ、脈流の無いようにするとか、小さな工夫を少し加えてある以外はごくありふれたものである。従って、操作マニュアルも特に変わった点はないが、実はもう一つ、著者が「システムとしてのマニュアル」と称するもの(図2)が準備されている。精度の良い分析を

しようと心掛ける分析化学者としては当然のことながら、これをマニュアル化したために、学生のうらみを買っているものである。こうして、研究室から外へ出る水銀の分析データは、海水の場合  $\pm 0.1 \text{ ng}^{-1} \text{ l}^{-1}$  の精度を確保している。

データの質に関して、もう一つの重要なことはサンプリングの問題である。やや極端な例であるが、図3に、太田川感潮河口域の或測点の水温・

水銀の分析マニュアル

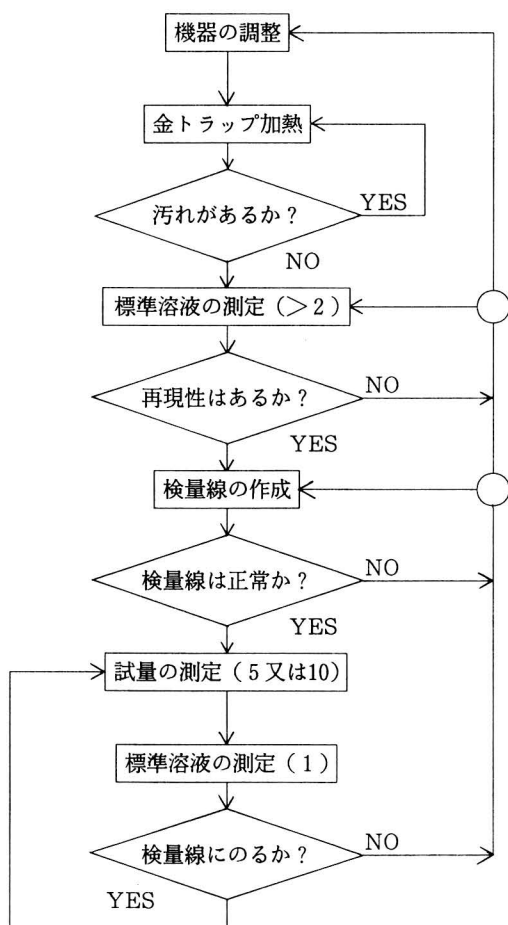


図2 システムとしてのマニュアル

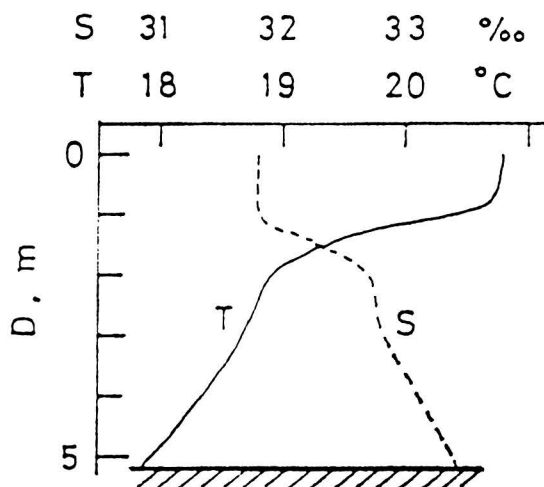


図3 太田川河口域における水温・塩分の鉛直分布 (1982年6月)

塩分の鉛直分布をCTDで測定した結果を示してある。通常の採水方法では、如何に分析精度を上げて、密度の高い分析を行っても、この鉛直分布に対応する水質変化を把握できない。通常の採水器を通常の方法で使用して採水すると、採水の分解能は採水器の長さより小さくはない、このような場では分解能の良い採水法が必要である。2.7 lのニスキ型採水器にアダプターを着け、横向きに使うことにより、鉛直方向の分解能約8 cmの採水を行うことができた(1984)。

## 2. 船上用栄養塩自動分析装置

海洋の栄養塩濃度は生物生産量の決定因子である。そのため、栄養塩の分布は古くから海洋調査

の主な対象であり、分布の概況とそれをもたらす要因は定性的には古くから知られていた。R.K.R.モデルを使って生物過程に伴う物質の出入りや変化を定量的に論じたり、海洋の大循環モデルを構成したりされるようになったのは比較的最近のことである。近年の分析技術の進歩と、国際的に共通の標準溶液を用いるようになって、はじめて外洋に関して国際的に絶対値を比較できるようになったためである。最近、栄養塩の分布の僅かな変動を、その海域における海水の移流と関連づける研究もある。また、白鳳丸の化学グループでは、栄養塩の精度の高い分析値が容易に得られることを利用して、採取した海水の良否を判断するためにも使うようになった。そのため、栄養塩の測定の重要性はより一層増し、また、より高い精度が要求される。1976年、文部省科学研究費特定研究「海洋保全」総合班の中に「自動分析」WGが発足し、表1に示すような性能を持つ船上用栄養塩

表1 船上用栄養塩自動分析装置の性能  
(室温15~35°C)

栄養塩	測定濃度範囲 ( $\mu\text{M}$ )	誤差
ケイ酸	0 ~ 200	$\pm 0.1 \mu\text{M}$ 又は $\pm 1\%$
リン酸	0 ~ 3	$\pm 0.01 \mu\text{M}$ 又は $\pm 1\%$
亜硝酸+硝酸	0 ~ 50	$\pm 0.05 \mu\text{M}$ 又は $\pm 1\%$

自動分析装置を製作した(堀部ら、1977, 1978)。これは3.5~2.5桁のダイナミック・レンジを要求

する。広く使われているTechniconのAutoanalyzerは1つの標準溶液シリーズでは実行不能で、低濃度と高濃度の2領域に分けるか、又は外洋中・深層の試料を薄めて測定することになる。そこで、全く新しいものを作ることにした。装置は泡分割

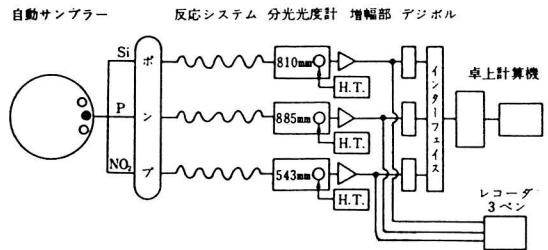


図4 栄養塩自動分析装置ブロックダイアグラム

連続フロー方式で図4のような構成である。定量ポンプは Watson-Marlow Model MHRE 22 Delta, 計算機は WANG 600 desk-top computer-601 output writer を使用し、自動サンプラー、分光光度計部は日本分光株式会社に制作依頼した。システム構成に当たって次の点に留意した：①定量ポンプは入手可能な最高の物を選ぶ、②平面回析格子を使った複光路分光光度計を使うことにより、分光特性を上げる、③分光光度計からの出力を透過率%とする。その利点はレコーダー上で透過率0%と100%を監視できるとともに、スケールアウトの無いことである。透過率の測定精度を0.1%にした場合、それぞれの栄養塩の分析精度は表2のようなになる、④反応システム、セル室を

表2 透過率の測定精度を0.1%としたときの栄養塩分析精度 ( $\mu\text{M}$ )

栄養塩	光路長 mm	低濃度	中濃度	高濃度
ケイ酸	15	$1 \pm 0.08$	$50 \pm 0.18$	$200 \pm 1.1$
リン酸	50	$0.1 \pm 0.004$	$1 \pm 0.004$	$3 \pm 0.01$
亜硝酸+硝酸	15	$1 \pm 0.02$	$20 \pm 0.06$	$50 \pm 0.18$

図5のフローシートに従い、混合比などに誤差がないとして計算した

恒温にし室温が変化しても、一定の反応速度が得られる。

ケイ酸はモリブデン青法、リン酸はモリブデン青-アスコルビン酸還元法により、また硝酸+亜硝酸は銅-カドミウムカラムにより亜硝酸に還元

した後Bendshneider-Robinson法により定量した。反応システムのフローシートを図5に、試薬の処方を表3に示してある。これらの図、表中の数字の一部が引用文献（堀部ら、1977）と異なるのは、その後の変更によるものである。

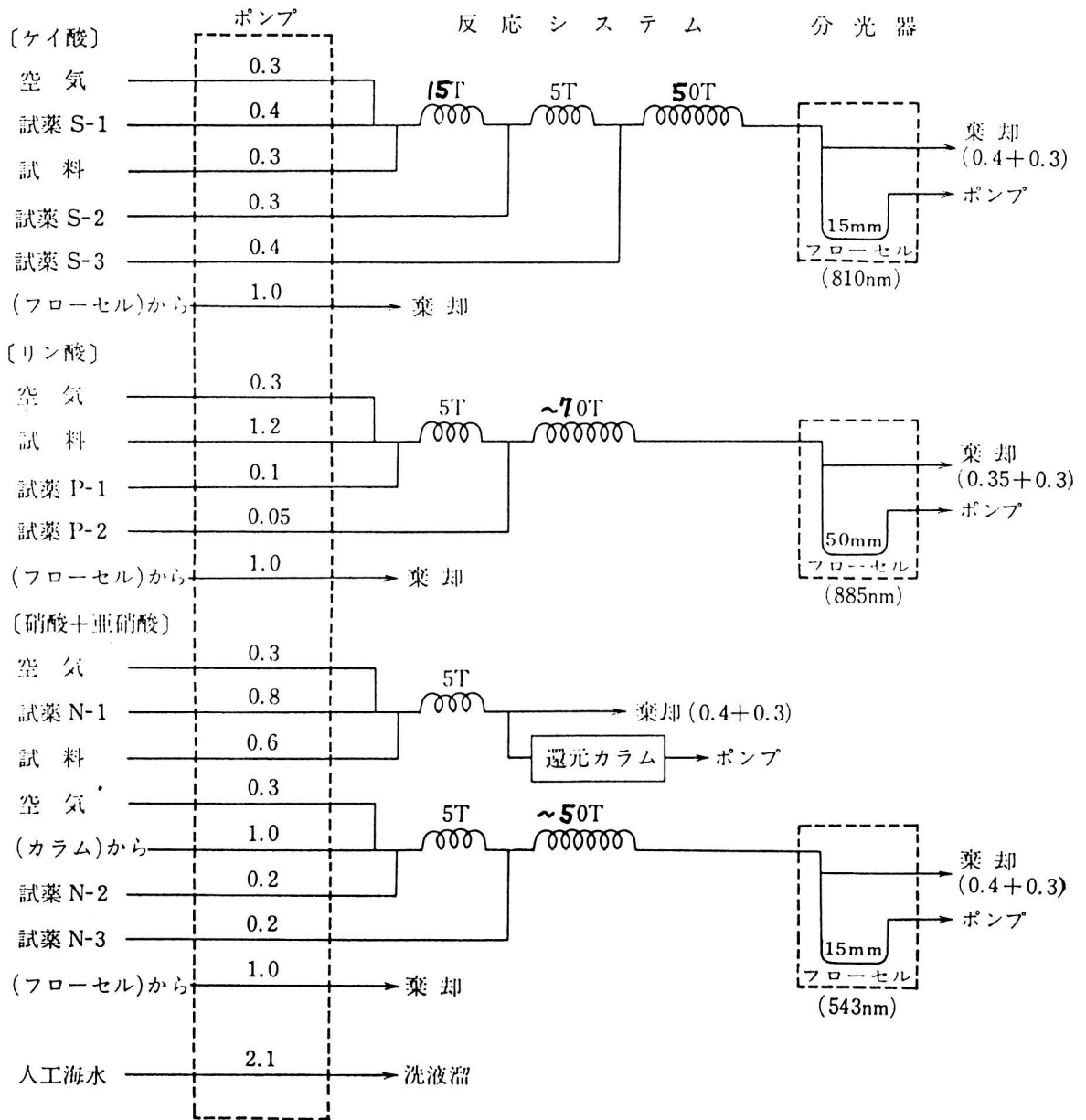


図5 栄養塩自動分析フローシート

ポンプの所の数字は各ラインの流量 ( $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) を示す。コイルの上の数字はコイルの巻数を示す。“棄却”の次の( )内の数字は、それぞれ、溶液および空気の流量 ( $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) を示す。試薬の処方は表3に示してある。

表3 試薬等の処方 (図5参照)

名 称	処 方
試薬S-1	モリブデン酸アンモニウム 5g を 0.3N 硫酸 1l に溶かす
試薬S-2	シュウ酸 30g を水に溶かし 1l にする
試薬S-3	アスコルビン酸 5g を水に溶かし、アセトン 50 ml を加え、全量の水で 1l にする
試薬P-1	①モリブデン酸アンモニウム 30g を水に溶かし 1l にする ② 5 N-硫酸水溶液 ③酒石酸アンチモニルカリウム 1.36g を水 1l に溶かす ①:②:③=2:5:1 の割合に混合する。混液 800ml に SDS 23.2g をとく。
試薬P-2	アスコルビン酸 54g を水に溶かし 1l にする
試薬N-1	塩化アンモニウム 10g を水 0.9l に溶かし、アンモニア水で pH を 8.5 に調節し、全量の水で 1l にする
試薬N-2	スルファニルアミド 1g、濃塩酸 10ml を水に溶かし全量の水で 100 ml にする
試薬N-3	N-(1-ナフチル)ニチレンジアミン二塩酸塩 0.1g を水 100 ml に溶かす
還元カラム	2φ×35 cm 銅-カドミウムカラム (カドミウム粒はタイラー標準メッシュ 32~60)

全システムの制御はサンプラーの作動に同期させて、タイマーで行った。測光データは計算機で処理し、標準試料による検量線(2次式)を用いて栄養塩の濃度( $\mu\text{m}$ )に換算して表示した(図6)。同時にレコーダーにより分析の経過を監視するようにした。インターフェイスは特注したが、プログラムの作成と平行して作ったので、その機能は簡単であり、またプログラムも単純にすることができた。例えば、タイマー作動中で無い時にサンプリング指令を受けると、インターフェイスは計算機に0を転送するようにした。分光器の光路を閉じない限り、透過率0%は有り得ないので測光データと区別できた。透過率の時間変化は緩いので、サンプリング間隔を長くし、計算機は各チャンネルごとに3sおきに試料の透過率を読み取り、予め設定した範囲で一定になったところでその平均値を求めた。

ここでも、図2に示したようなシステムとしてのマニュアルの考え方を入れた。図6において、濃度-吸光度関係式を求めた時、標準誤差が大きかったり、A、B、C、の値が通常と違っている場合、計算機が「検量線の作り直し」を指令するようにした。しかし、測定者等は「機械に命令されるのは嫌だ。自分達で判断する」と云うので、

これは止めた。10年余りの使用経験から云って、矢張り人間が判断するよりは、機械にしてもらった方が良かったと考えている。何故ならば、明らかにおかしいと云える一連の測定値が網の目をくぐってしまった例が1つあるためである。

### 3. 大量採水器

天然および人工放射性核種を海洋のトレーサーとして使う目的で、大量の海水を採取できる大量採水器を特定研究「海洋保全」総合班WGで開発した(堀部ら、1977)。従来、ポーエン型、バッグ式、ジェラード型などがあった。ポーエン型はワイヤーの先端に取りつけるタイプで、手軽に使えるが、開口部が狭く海水の交換が遅い。バッグ式(キャンバス製)はワイヤー捲上げ時に、ジェラード型(全ステンレス製)は繰下げ時に海水が入るようになっている。いずれも連装できる利点があるが、数十mの深度間の混合海水を採取している。したがって、化学成分の濃度変化のはげしい浅層の採水には注意を要する。そのため、全く新しい大量採水器の製作を目指した。これより先に、海洋研無機化学部門では、より多量の水を欲しいという要求と、より良質の水が欲しいという両方の要求を満たすために、転倒温度計を装着し

NUTRIENT DATA

KH - 78 - 1 ST. 2  
 DATE: 78 - 2 - 1 TIME: 22.20 OP.: T. Ohsumi & N. Hiroe

COMP STD NO. OF STD = 10 SAMPLING TIME = 240 CYCLE TIME = 270

SI-CORRECTION NO. FROM 0 TO 0

CONC(Y)-ABS(X) EQ.  $Y = A + B \cdot X + C \cdot X^2$

NO.	SILICATE	PHOSPHATE	NITRATE + NITRITE
DELAY TIME	70	76	75
I.E. TIME	120	80	120
GATE A	7	7	7
GATE B	4	-	4
STD FACTOR	.9983	1.0192	1.0128
BLANK CONC	.67	0.00	0.00

STD CONC

1	200.33	4.07	48.61
2	200.33	4.07	48.61
3	150.41	3.05	36.46
4	100.50	2.03	24.30
5	50.58	1.01	12.15
6	25.62	.50	6.07
7	13.14	.25	3.03
8	5.66	0.00	0.00
9	.67	0.00	0.00
10	.67	0.00	0.00

REJECT = 1 NO. 1,

STD TRS

1	7.05	35	46.81	53	5.93	50
2	6.89	35	46.08	55	5.88	52
3	13.31	35	56.08	52	11.39	50
4	26.15	36	68.54	54	23.10	51
5	50.81	36	83.13	53	47.39	51
6	70.98	36	91.24	53	68.53	51
7	84.03	37	95.70	53	82.83	51
8	92.90	36	99.77	53	99.74	51
9	99.33	35	100.03	53	99.76	51
10	99.58	37	100.21	53	99.90	52

CONC-ABS EQ.

	A	B	C	S.E.
SI	.22726	171.03500	.94877	.17051
P	.00364	12.56088	-1.47680	.00922
N	-.01323	36.65670	2.27819	.05853

SAMPLE DATA

NO.	CONC			TRS		
	SILICATE	PHOSPHATE	NITRATE + NITRITE	SILICATE	PHOSPHATE	NITRATE + NITRITE
11	199.56	.05	.07	6.95	98.98	99.43
12	140.25	.03	.08	15.31	99.51	99.38
13	121.67	.02	.06	19.62	99.55	99.51
14	41.16	.00	.09	57.67	100.02	99.12
15	1.07	-.01	.02	98.87	100.40	99.74
16	.62	-.01	.01	99.46	100.41	99.85
17	146.64	2.47	35.52	14.06	62.85	12.10
18	146.48	2.57	35.77	14.09	62.33	11.93
19	147.60	2.54	36.07	13.88	62.06	11.73
20	149.30	2.60	36.59	13.57	61.30	11.39
21	149.57	2.63	37.07	13.52	60.91	11.09
22	150.52	2.70	37.74	13.35	60.16	10.68
23	148.36	2.78	38.88	13.74	59.27	10.02
24	142.69	2.90	40.20	14.82	57.91	9.31
25	143.40	2.89	40.24	14.68	57.94	9.29
26	133.07	2.98	41.13	16.85	56.99	8.84
27	108.70	2.91	39.74	23.47	57.79	9.55
28	85.37	2.79	38.03	31.88	59.13	10.51
29	62.16	2.39	32.47	43.51	63.83	14.38
30	36.65	1.73	23.43	61.27	72.47	24.21

図6 自動分析装置の出力結果の例

た2.7ℓの塩化ビニル製ニスキン型採水器（27型）を1970年に作成した。しかし、海洋化学の発展とともによい水をより多量にという要求はますます高くなり、1973年には23ℓのニスキン型採水器（230型）を試作し、75年以後はこれを標準的採水器として使用するようになった。これらの採水器は幾つかの工夫を入れたとは云え、ニスキン採水

器のスケッチであった。しかし、その製作経験と使用経験が大量採水器の開発に活かされた。

開発した大量採水器は250ℓ塩化ビニル製採水筒をステンレス製の枠に組み入れた多筒式で、ワイヤーの先端に取りつけて使用する。始め4連型で作成したが、使用できる海況が限定される為、250ℓ2連型を標準仕様とした。製作は日本油脂

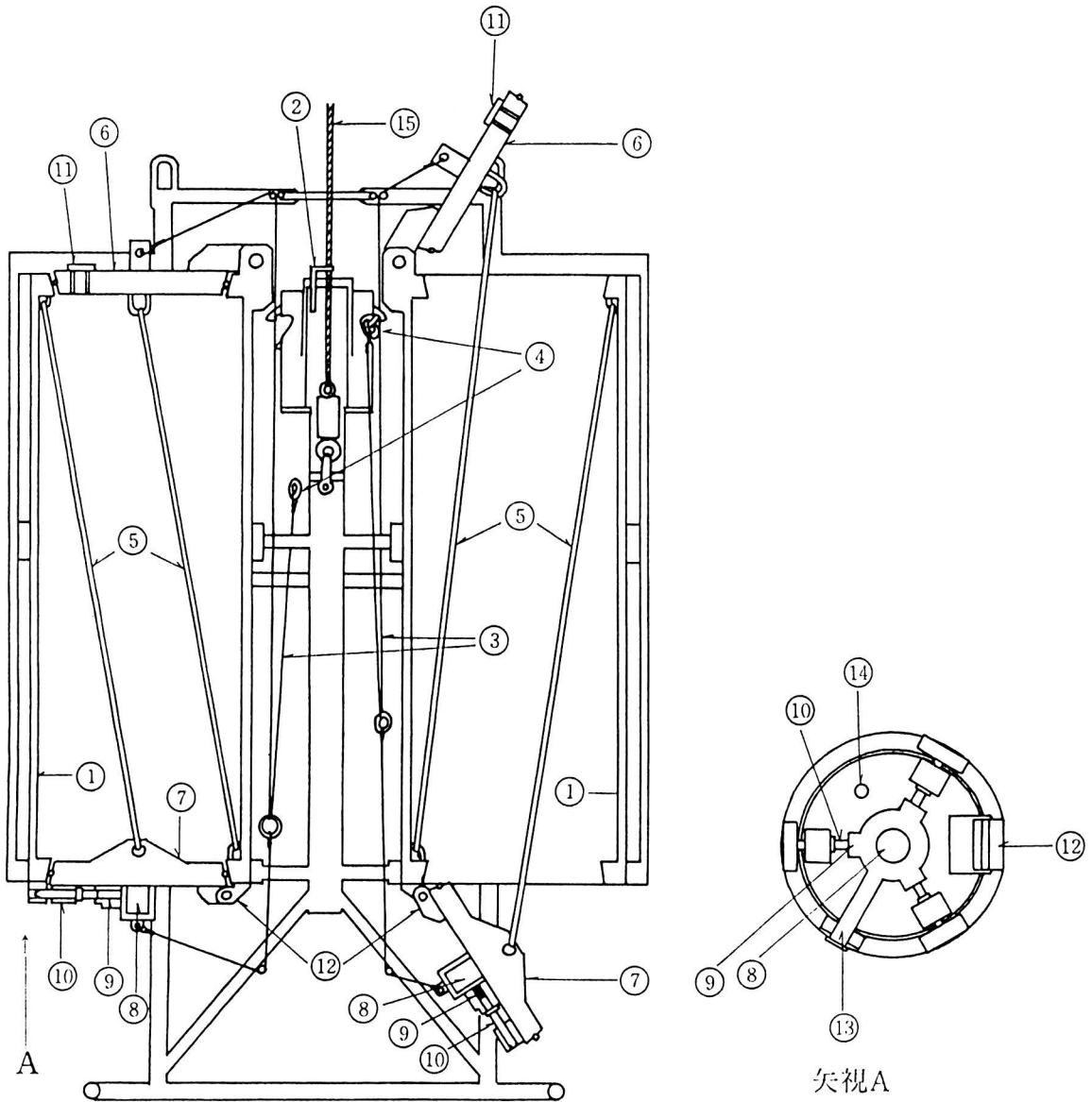


図7 大量採水器

左の筒はしまった状態、右の筒は開いている状態

- ①採水筒 ②トリガー ③蓋につながるワイヤー ④ワイヤー②の先端リング ⑤ゴム紐 ⑥上蓋
- ⑦下蓋 ⑧電池室 ⑨ガス発生室 ⑩ピストン ⑪空気口 ⑫下蓋蝶番 ⑬マグネットスイッチ
- ⑭カプラー（採水口）⑮ウインチワイヤー



株式会社で行った。採水筒はニスキン型採水器と似た構造で開口部が広く海水の交換も速い。下蓋が閉じるとマグネットスイッチが働き、ガス発生剤に点火し、ガス圧によりピストンが押し出され下蓋に密栓をした。これにより、閉蓋後の水の交換はない。従って、分解能の良い採水が可能となった。また、蓋が閉まると同時に転倒温度計が作動し、採水深度の確認、多筒の作動状況をピンガーで監視できるようにした。これらの特長は外国の大量採水器を遙かに凌駕したものであった。

採水器の海水は $50 \text{ l min}^{-1}$ のポンプを使って他の容器に移した。ポンプで移送した海水は最初の $20 \text{ l}$ 以後のその溶存酸素量は、酸素極小層付近で採取した場合でも、変化しなかった。従って、この採水器で採取し、ポンプで移送した海水は $^{14}\text{C}$ をはじめ溶存ガス成分の分析に用い得るものである。図7に大量採水器の構造を示してある。また、採取した海水を有効利用するための逐次分離法を図8に示す。

さて、この大量採水器は、ガス圧でピストンを動かすため、水深約 $6000\text{m}$ までしか使えない。また、ガス発生室の洗浄、ガス発生剤の交換などに多大の労力を要した。当初は、信頼できるパッキングがなかったために、止むなくこの方式を取ったが、その後良いパッキングが入手できるようになった。1984年からは、全体のデザインはそのまま、ただガス発生剤の使用を止め、旧式の冷蔵庫のドアのように、蓋がしまるとロックされるような方式に変えた。また、この改良型大量採水器は日本海溝 $9800\text{m}$ の採水に使用された。

#### 4. 無汚染採水と重金属分析

##### 4-1 無汚染採水器

海水の微量元素分析は古くからなされてきた。60年代には、白金属元素などごく一部をのぞき、大部分の元素について一応の値が与えられるようになった。しかし、その多くのも、特に重金属元素については、それぞれが持つ化学的性質や生

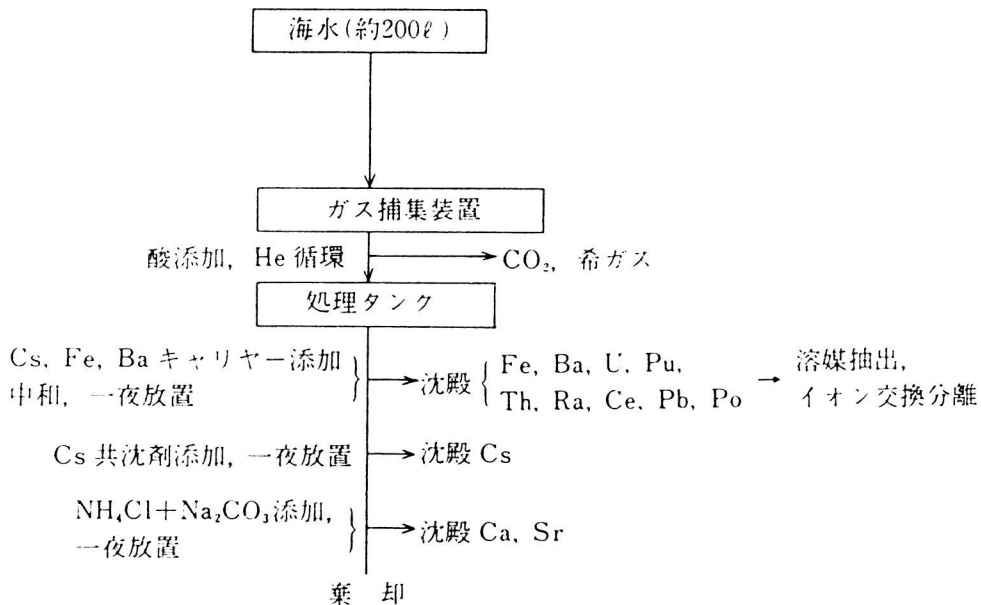


図8 大量採水器で採取した試水の分離処理システム

物学的役割と関連づけたり、海洋で進行している諸過程と関連づけて説明できるようなものではなかった。海水中の重金属元素の分析が非常に難しいことを多くの化学者達が認識するようになったのは、1970年以降のことである。国内外でまた国際的に相互検定が重ねて行われ、分析法の感度と精度の向上だけでなく、器具の洗浄や試薬の精製、実験室環境の整備、試料保存容器の材質の選択などの必要性が指摘された。こうして微量分析において、より確からしい値を得る準備が整った結果として、前段階の試料採取法の改良が要求されるようになった。そこで、特定研究「海洋の動的構造」総合班WGでは、無汚染採水器の製作と船上用クリーンラボの設置を行った（坪田、1985）。

無汚染採水器の製作に当っては、汚染が最小限であること、採水容器への吸着が無いこと、取扱い上の諸問題などに留意しなければならない。既存のものとしてGoflo型、Gagosian型、Niskin無菌採水器及びCITサンプラーを実物または文献・写真・図面などで検討した。前3者は無汚染の程度や機構的に問題点がある。CITサンプラーは最もクリーン度の高い採水器であるが、ワイヤー先付け方式である。我々が海水中の重金属元素の正確な分析値を知りたい目的は、重金属元素の分布とそれを支配する諸因子、海洋における挙動と輸送過程を明らかにすることにある。したがって、一観測点でいろいろの深さから15~20試料の採取が適当の時間内にできなければならない、このような目的に適うものはCITサンプラーよりもっと軽便で連装可能なものである。以上の検討から既製の採水器またはその改良型では満足できそうもないことが明らかとなり、独自の新方式の採水器の開発を行った。

本器の全体構成と作動を図9に模式的に示してある。強度の必要な部分は全てステンレス製、バルブはテフロン製、外筒はアクリル製、蛇腹式採

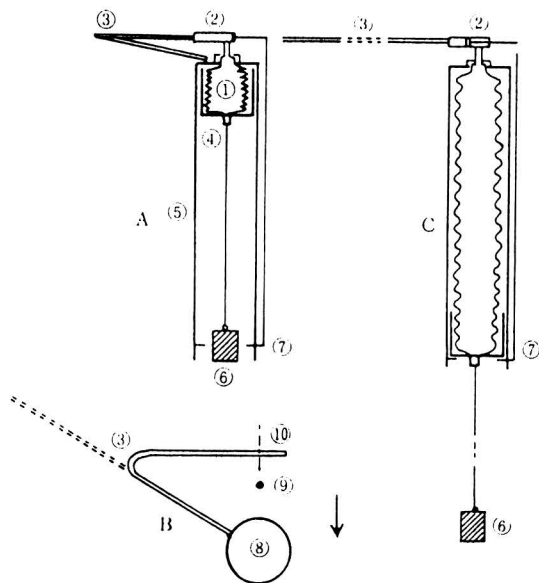


図9 無汚染採水器概念図

- A. 閉じている状態：①バッグ②バルブ（開）③採水管（先端閉）④内管⑤外筒⑥ウエイト⑦開いているバルブのレリーザー
- B. 採水管は海水の流れに対してワイヤーの下流側に動き、採水管は上流側に向く。採水管先端切後、管は伸びる。⑧採水管⑨ワイヤー（断面）⑩採水管の切断箇所
- C. 開いている状態：バッグが水で満たされると、内管が⑦をたたき、バルブが閉じる。

水バッグは材質テストで選ばれた良質のポリエチレン製でアクリル製内筒に圧縮収納してある。海水は採水器およびワイヤーから約1m離れた所まで伸びたポリエチレン製パイプから取込まれる。このため、パイプが十分に伸び切ってから内筒が働き始めるような機構がついている。試水はポリエチレンとテフロン以外には触れない。採水が終了した後、内筒の底がバルブを閉じるレリーザーと転倒温度計の作動レリーザーを引く機構になっている。

採水バッグ、バルブ、試水導入パイプ等は陸上のClass100のクリーンルーム内で洗浄し、包装した。船上での内筒部組立てと、バルブ採水器頭部との連結は船上用クリーンルーム内で行った。このサンプリングキットを採水器本体（外筒部）に甲板でセットした。採水後、海水で満たされた

バグーバルブ頭部を本体外筒から取り出し、クリーンルームに運び、試水の分配を行った。本体1台に対し、サンプリングキット2組を準備したので、採水後本体にキットをセットすれば、直ちに次の採水作業に移ることができた。

この採水器は白鳳丸KH-82-1航海で初めて使用し、Tl、Ag、Pb、Cu、Cd、Zn、Fe、Mnの鉛直分布を求めることができた。最も汚染の影響が大であるPbについて、CE-13 (12° 00'N, 152° 30'E)の深層水のPb濃度は3.5, 3.7, ng Kg<sup>-1</sup>であった。これらの値は、現在最も信頼度の高いPattersonらのCITサンプラーで採水した太平洋深層水の値、2~4 ng Kg<sup>-1</sup>とよく一致している。このことは、ワイヤーから離れた所までパイプを伸ばして採水する方式は連装可能なので有用であることを示している。また、別の実験では、試水の分配をクリーンルーム内で行うことの必要性も示された。

この採水器は原理的には成功したが、幾つかの改良すべき点が見付かった。その主なものはポリエチレンが低温で硬化し試水導入パイプの切断が困難になること、および採水バグの働きが遅くなることであった。前者に関しては、切断の代わりに折断する方式を併用することによって解決した。後者については、採水バグを拡げるためのウェイトを重くすることで解決を図ったが根本的な解決とはならなかった。長い蛇腹型のブロー成型の困難さから、採水バグの肉厚が一定とならず、特に下部が肉厚になるためであった。そこで、10ℓ採取用のバグを7ℓに縮め、且つ、上部の形を多少変えることにより、肉厚が均一なバグを作れるようにした。1988年からはこのバグを使用している。

#### 4-2 重金属元素の分析

無汚染採水器を使用して、海洋の重金属濃度の見直しを始めた。外洋・近海、沿岸にわたり、これまでに数百の試料を採取、分析した。始めは、

海水中の重金属元素の全量を求めたが、試用期間を終わってからは、この研究の目的である重金属元素の挙動解明への次のステップとして、溶存態と懸濁態とに分けて分析するようにした。その膨大なデータは現在整理中である(例えば、下島、1989)。ここでは方法論的な知見の2、3を紹介する。

##### 1) クリーン技術と従来法の比較(坪田、1985)

無汚染採水-クリーンルーム内での試水分配と、従来のニスキン型採水器による採水-甲板上で試水分配の2つの方法を、Tl、Ag、Pb、Cu、Cd、Zn、Ni、Fe、Mn、Hg、As、Sbについて比較した。何れも全量を分析した。クリーン技術の導入により分布の大きく変わる元素はPb、Ag、Znである(グループA、図10)。Cu、Ni、Hgは従来法が一般に大きい値を与え、時に異常に大きな値を与えることもあるが、従来法で得られた分布は参考にはなる(グループB、図11)。FeとMnは、その鉛直分布が深さとともに減少するPbタイプ

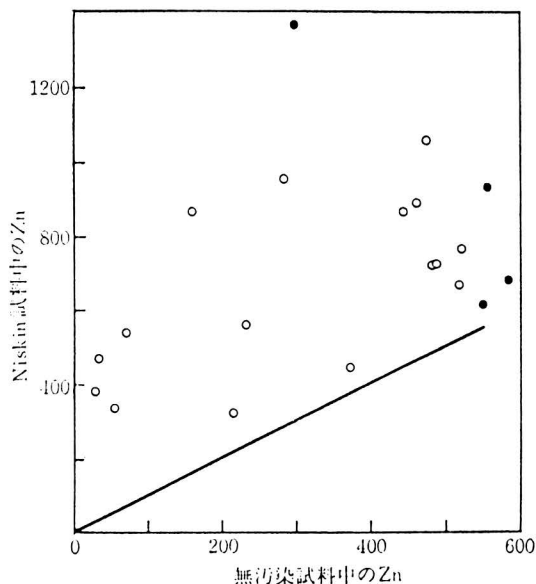


図10 新採水器と Niskin 型採水器による垂鉛濃度の比較, ng kg<sup>-1</sup>  
○: KH-82-1, St. 8, 13, ●: 日本近海, 沿岸.  
図中の実線は 1 : 1 を示す

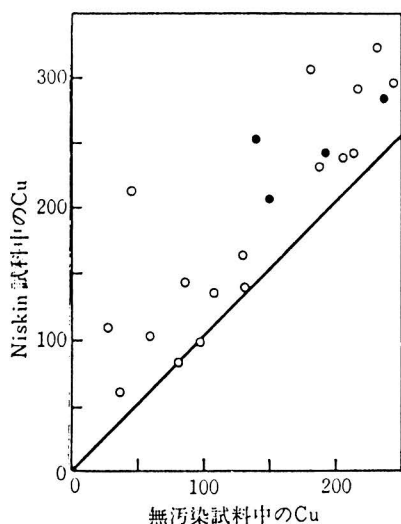


図11 新採水器と Niskin 型採水器による銅濃度の比較,  $\text{ng kg}^{-1}$   
 ○ : KH-82-1, St.8, 13, ● : 日本近海, 沿岸.  
 図中の実線は 1 : 1 を示す

でも、また深さとともに増大するCuその他に一般に見られるタイプでもない。この比較においても他と異なり、従来法が大きい値を与えることもあるが、逆に小さい場合もある（グループC、図12）。従来法の値がクリーン技術のそれとほぼ一致する元素はCd、Tl、As、Sbである（グループD、図13）。このうちCdは稀に異常値が出る。

このようにまとめてみると、ニスキン型採水器

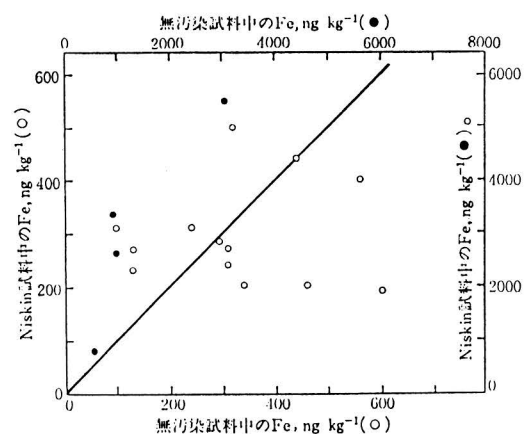


図12 新採水器と Niskin 型採水器による鉄濃度の比較,  $\text{ng kg}^{-1}$   
 ○ : KH-82-1, St.8, 13, ● : 日本近海, 沿岸.  
 図中の実線は 1 : 1 を示す

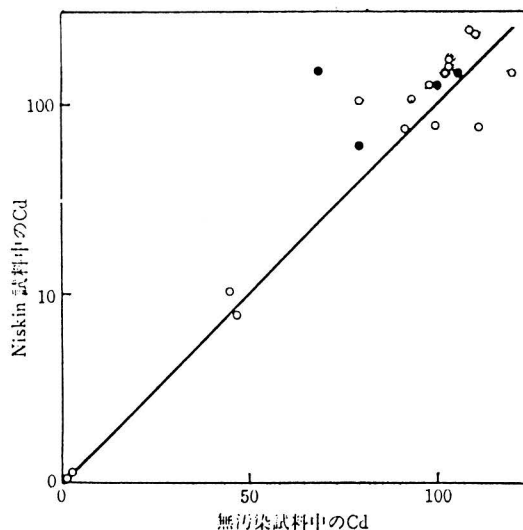


図13 新採水器と Niskin 型採水器によるカドミウム濃度の比較,  $\text{ng kg}^{-1}$   
 ○ : KH-82-1, St.8, 13, ● : 日本近海, 沿岸.  
 図中の実線は 1 : 1 を示す

は単に材質からの溶出だけでなく、海水中の重金属元素の器壁への吸着と、吸着蓄積したものが不規則に脱着、溶離、剥落することがからみ合っていると見られる。無汚染採水器の製作に当たって、吸着の無い材質を選んだこと、1回ごとにバッグを取替えるようにしたことの意義はこの比較テストからも明らかである。また、各グループの違いから、これらの微量元素の存在状態がかかわっていることがうかがわれる。したがってここで分析していない他の成分についても従来法によるデータがどの程度に使えるかが推定できる。海水中の微量成分のうち、アルカリ、アルカリ土類、陰イオン（ハロゲンなど）、および陰イオン種が安定な溶存種である元素、例えばMo、V、Cr、Uなどは従来法のデータを使うことができるといえよう。

2) 伊豆-小笠原海溝 9750mの重金属元素の鉛直分布 (下島ら、1987)

水深10000mにおよぶ海溝内の観測例は少なく、特に重金属元素についての報告は全く無い。白鳳丸KH-84-3航海の測点AN-1 (水深9755m) におい

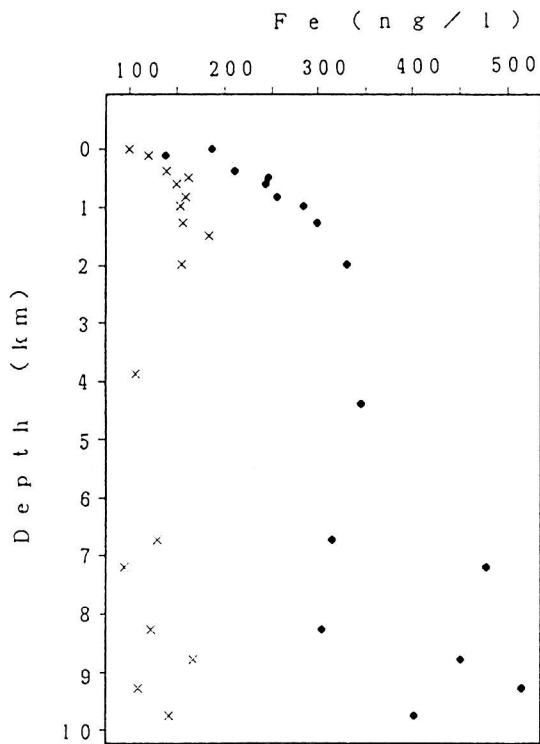


図14 伊豆-小笠原海溝におけるFeの鉛直分布  
(29° 05' N, 142° 51' E, 9768m)  
●全量 ×溶存態量

て表層から底層まで23層で無汚染採水した。溶存態と懸濁態に分けて12種の重金属元素を測定した。6000m以深の海溝内でFeとMnの全濃度は大きく

増加し、増加分は主に懸濁態であった。Cu、Zn、Cdはごく僅かに増加した。Ni、Pb、Mo、V、Tlは4~6000mと海溝内で差は無かった。また、AgとCoは逆に減少の傾向が見られた。Feの鉛直分布を図14に示す。同じ航海で蒲生(1985)が測定した過剰ラドンの測定結果と合わせてみると、懸濁態のFe、Mnは海溝の内壁からの水平的な供給によるものと考えられる。

### 3) 分析試料の縮小化

従来、セミクリーンルーム内にクリーンブースを設置し、1~1.5ℓの海水試料を使って分析した。環境からの汚染はFe3.6ng、Cu及びZn0.4ng、Mn0.02ngと見積られた。したがって1ℓの海水を分析する際の環境からの汚染は無視又は引算できるものであった。海水の重金属分析において、溶存態と懸濁態に分けて分析するためには必要試料量が少ない方がよい。そのためには、HEPAフィルターを通した空気で陽圧に保った本格的なクリーンルームが必要である。しかし、移転を数年後に控えて大きな投資は出来ないで、出来るだけ安上がりで作った(図15)。クラス1000の部屋は海水の分析に、クラス10000の部屋は生物試料

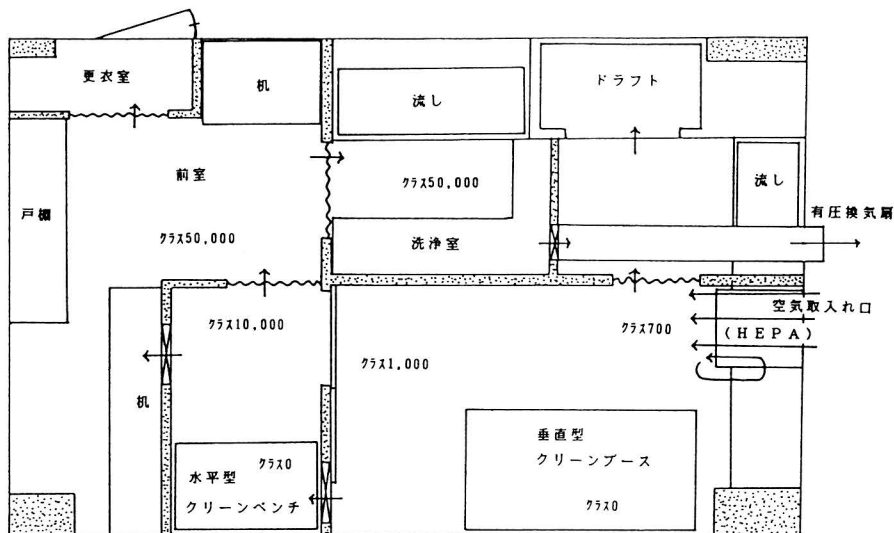


図15 陸上クリーンルームの見取図

← 空気の流れ  
通常の部屋はクラス50万~100万

の分析に使った。海水分析中の環境からの汚染は $10^{-3}$ ngのオーダーと見積られた。このことは、試料量を1/10の100mlに縮小しても環境からの汚染は無視できることを意味する。試料量縮少の結果、処理時間も短縮でき、同一試料の繰返し測定や試料量を変化させて分析を行うことも可能となった。これにより、得られた分析値の精度と信頼性を向上させることができた。(測定法としては、GFAAS法を使っているので、試薬からの汚染は、それが小さい場合には、絶対値で示すことができないのが残念である。) 図16に、試料量を変えたときの重金属元素の測定結果例を示してある。

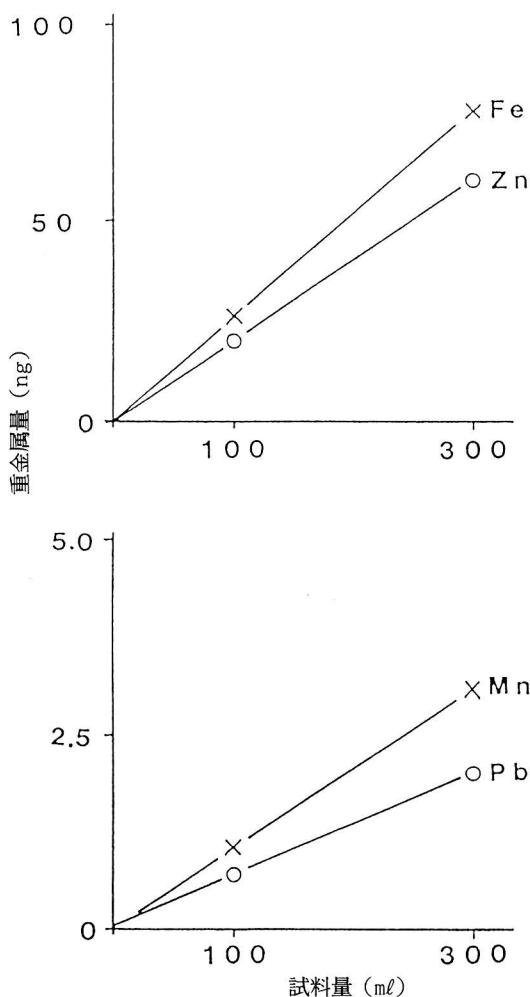


図16 試料量を変化させたときの重金属元素の測定値

## 5. 海底熱水系探査装置

東太平洋海膨の深海底に噴出している熱水の発見以来、熱水活動によって地球深部から海洋にもたらされる物質や、海洋から海洋底に取り込まれる物質は、地質年代を通じての物質収支に重要な役割を果していると思われるようになった。また、これらの熱水活動によって海洋底にはPb、Zn、Cu、Mn、Fe、Co、Niなど有用重金属に富む鉱床が形成されつつある。したがって、これらの熱水系の分布と規模を知ることは学問的にも、経済的にも極めて重要である。

白鳳丸KH-82-1航海において、マリアナトラフで本邦初めての地球化学的熱水探査が行われた。また、KH-85-4航海では、ハワイ島沖のロイヒ海底火山の熱水活動の調査が行われた。しかしながら、これらの研究は、いわばありあわせの装置を寄せ集めて探査器を作り、足りない所は乗船研究者の頭と肉体の酷使で補って実施された。それでも、地球化学探査が海底熱水活動の探査法として極めて有効であることが実証された。しかし、熱水活動のある海底は起伏の多い岩場であるので、衝突による機器の破損や、あわや落失という場面もあった。そこで、熱水探査装置の設計製作を科学研究費試験研究(1)(昭和61, 62年度)により行った。(坪田ら、1988) 試作装置は、研究船より地球化学的手法により海底熱水系を探査して、その存在と拡がりをも正確に把握しようとするものであって、深海潜水船による直接調査等に先行するものである。

図17にマリアナトラフの海底地形と測点を示してある。CTDを海底上10mの高さで曳航し、拡大軸を横切った時Stn.20付近で $0.01^{\circ}\text{C}$ 程度の水温異常を検出した。堀部らはここで採取した海水の溶存メタンを船上で分析した。図18にStn.20と23におけるメタン・プルームとStn.23における $^3\text{He}$

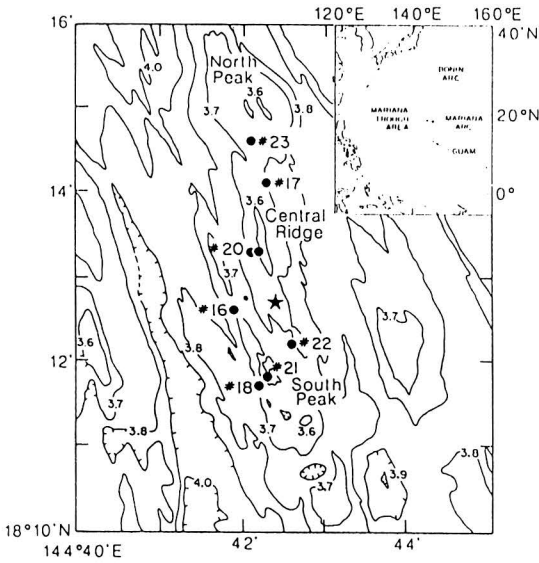


図17 マリアナトラフ海底地形図、番号は CEPHEUS 測点、等深線はkm

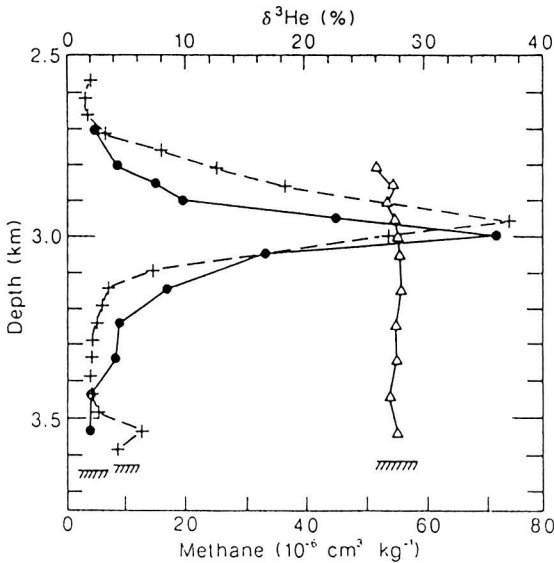


図18 Stn.20 (+)とStn.23 (●)におけるメタンブルーム、及びStn.23における $\delta$  He 同位体比異常 ( $\Delta$ )

同位体比異常を示してある(Horibe et al.,1986)。また坪田らは、同じ海水についてFe、Mn、Cu、Cdの濃度を測定した(1985)。これらの試水はニスキン型採水器で採取したため、絶対値については問題があるが、相対値の比較は可能で、海底上200m付近に明らかな濃度異常を認めた。翌1983年、東海大学丸II世により、同一海域において無

汚染採水を行い、室住ら(1985)が分析した結果を表4に示してある。水深3668m(海底上約60m)の付近で重金属濃度の異常が見られた。これらの結果を合わせ考えると、熱水噴出の地球化学的証拠は揃ったと云えよう。事実、1987年4月マリアナトラフにおいて、潜水船アルビン号は280°Cの熱水を噴出する“Clear Chimney”を発見、またこれに付随して巻貝を主体とする特異な生物群衆の存在も確認した。この例が示すように、化学的熱水探査は潜水船を含むより大規模な調査に先行するサイトサーベイとして最も効果的なものと云える。

海底の熱水活動の化学的証拠をそろえるためには、船上よりリアルタイムで海底直上の温度異常を探査し、必要に応じて船上からの指令で即時採水することがシステムの基本である。さらに、探査装置と海底との距離のモニター、正確な位置の測定も必要である。温度異常の探査にはCTD、装置-海底間の距離の監視にはソナーピンガー、また測位にはサブナビゲーション用トランスポンダーを使うようにした。各測器や採水器をコンパクトで堅牢なフレーム内に配置した。

本システムを海底直上で流し、C、T、Dの時々刻々の変化を位置に対応させ、さらに水温は本当の温度異常と偽の温度異常とを区別するためにポテンシャル温度-塩分の関係式で検定し、且つ、

表4 マリアナトラフにおける重金属元素の深度分布 ( $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

深度 m	Tl	Ag	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn
0	12.1	0.10	26.5	0.44	9.0	152.0	16.3
363	12.4	0.20	65.9	23.8	11.9	217.0	115.0
1034	12.3	2.03	115.0	95.6	7.4	480.0	416.0
1967	12.1	3.82	163.0	114.0	3.0	554.0	536.0
3166	12.1	4.88	192.0	89.9	3.80	537.0	560.0
3589	12.1	3.94	175.0	88.1	2.98	512.0	526.0
3631	12.4	4.26	208.0	93.4	6.33	545.0	571.0
3668	12.2	16.2	271.0	92.6	32.8	551.0	692.0
3710	12.8	4.53	186.0	92.4	3.81	553.0	545.0
3730	海底						

18°13.2'N, 144°42.0'E  
東海大学TO-83-18航海

PDR/PINGER

CTD-SYSTEM

TRANSPONDER SYSTEM

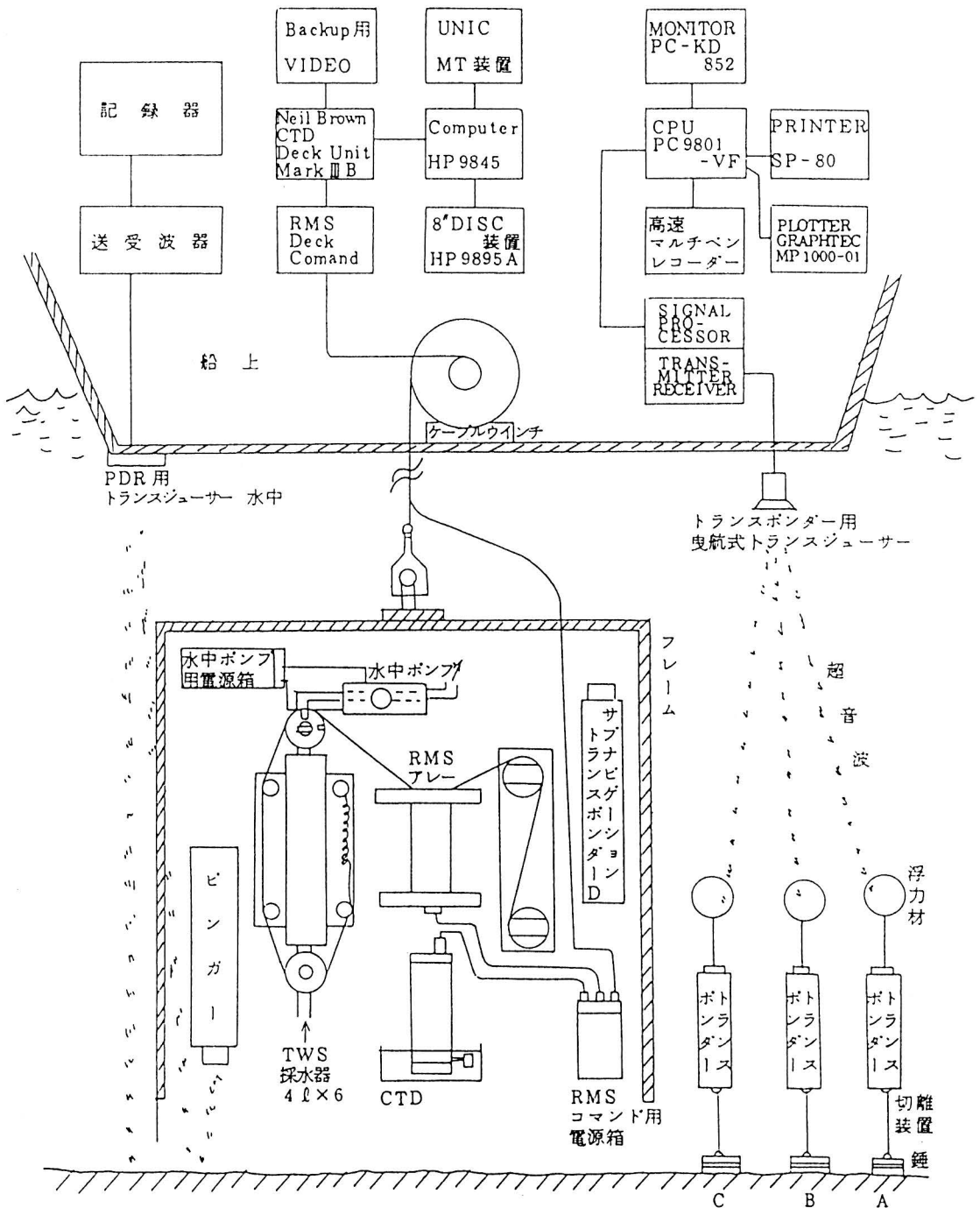


図19 曳航式海底熱水探査器 (曳航体と船上局) 概念図



必要に応じて直ちに採水できるようなコンピューター・ソフトを開発した。

海底熱水系探査のために有効な化学的指標としては、 $^3\text{He}$  (または $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比)、 $\text{CH}_4$ 、Fe、Mn、つづいてPb、Zn、Cu、Cd、Ni、Co等が挙げられる。また、火山活動に伴って放出されることの知られているMo、Sb、As、Hg等も興味ある元素である。これらの成分のうち、Heと $\text{CH}_4$ は通常の採水器で採水されるが、その他の成分は無汚染採水器が望ましい。そこで、通常の採水器と無汚染採水器とをペアで使うことにした。ロゼット採水システム・アレー12本架用を高速コマンドシステムに改造した。採水器は全テフロン

製close-open-close型の無汚染採水器と5lGoFlo型採水器をペアとして各6台を装置した。1つ目のトリガーでGoFloの蓋を閉じると同時に、無汚染採水器が閉口し、深海ポンプが作動、予め採水器内に満たしてある純水と置換採水する。2つ目のトリガーでポンプが止まると同時に閉口する。これにより採水は6組まで出来る。

探査装置およびそれにそれに関連した船上局を含めて全機器群のダイアグラムを図19に示す。図20に沖縄トラフにおけるCTDによる探査記録の例を、図21にトランスポンダネットによる船と探査装置の位置を示してある。また、写真はシステムの全景である。

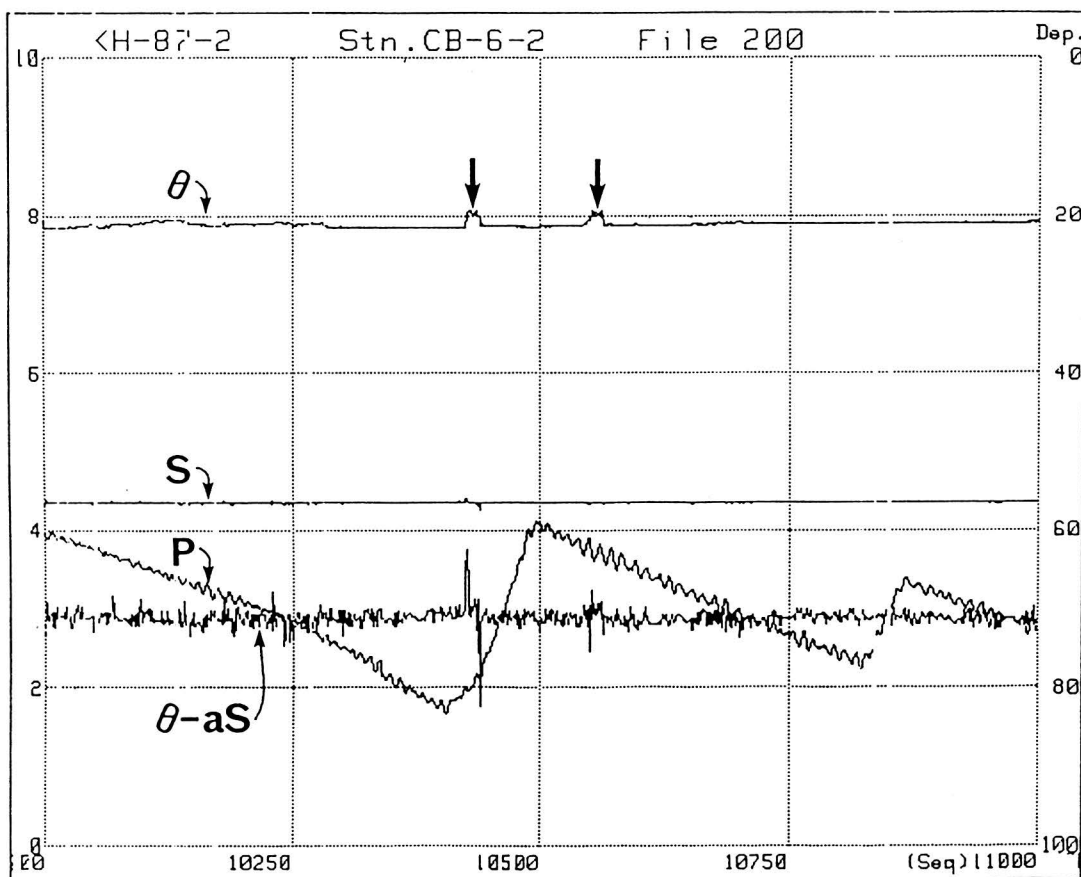


図20 沖縄トラフ・伊平屋海凹の熱水徴候  
P : 水深 (デシメートル), S : 塩分  
 $\theta$  : ポテンシャル温度,  $\theta - b \cdot S$  :  $\theta$ とSの直線  
関係  $\theta = a + b \cdot S$ から求まる定量で熱水の混入に  
よってのみ正のスパイク (矢印)を生ずる。

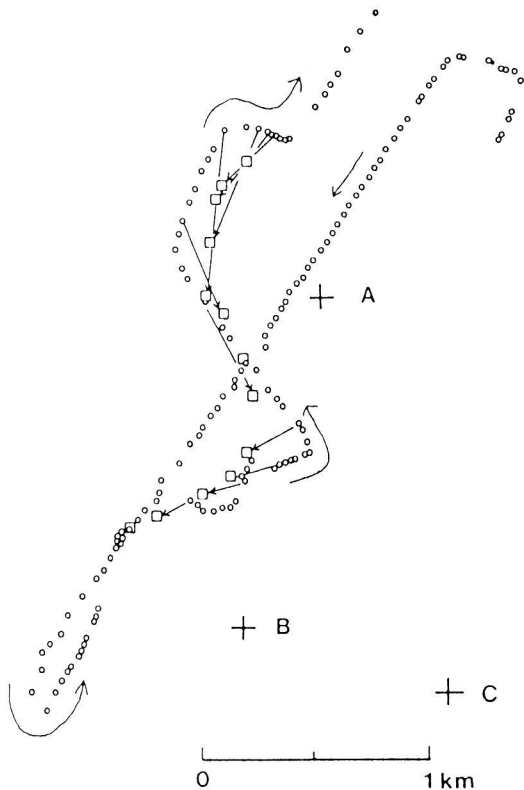


図22 トランスポッドネットに対する船(○印)とCTD/採水器(□印)の位置。同時刻のそれぞれの位置を実線でむすんである。

## 6. おわりに

著者が中心になって開発した幾つかの機器を紹介した。しかし、著者自身がこれらの機器が完成されたもの、或は満足すべきものとは考えていない。1910年代に、極地探検で有名なナンセンが海洋観測のために作った採水器、ナンセン採水器は、その後数十年間、世界中で海洋観測の標準的採水器として使われて来た。現在でも、なおその使用にこだわっている人々もいる。それ程にナンセン採水器は機構的に優れた採水器である。著者の作った測器は、種々の面から完璧を期して、結果的には極めて使い勝手の難しいものになってしまったことは否めない。このことは謙虚に、そして全面的に認めたい。著者がそうありたいと考えたこと

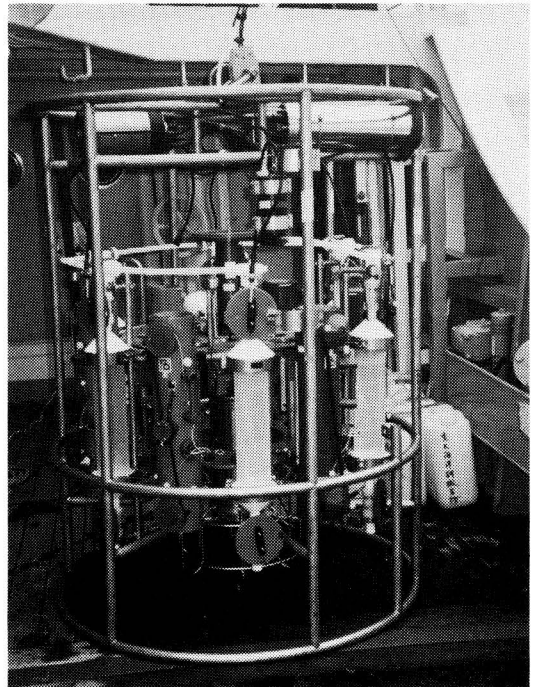


写真 熱水探査システム全景

が、全て他人に受け入れられるわけではないが、少なくとも考え方の基本が受け入れられ、誰でもが使えるようにブラッシュアップされて、始めてそれは価値ある開発と云えるのではなからうか。

最後に、著者が数年来解決したいと思いつつも、まだ果たしていない課題を挙げて本稿を終えたいと思う。

1つは、海洋表面とその直下の表層水を分離採取するシステムである。4で述べたクリーン技術を使って測定した海水中のCu(全量)の鉛直分布の例を図22に示す。表面水と下層の間に不連続が見られた。同じ航海(KH-82-1、西部北太平洋、100~300N)の表面水のCu濃度は36~228ng Kg<sup>-1</sup>の範囲(15測点)であった。同じ測点で、2回にわけて表面水を採取したもの間にも、120

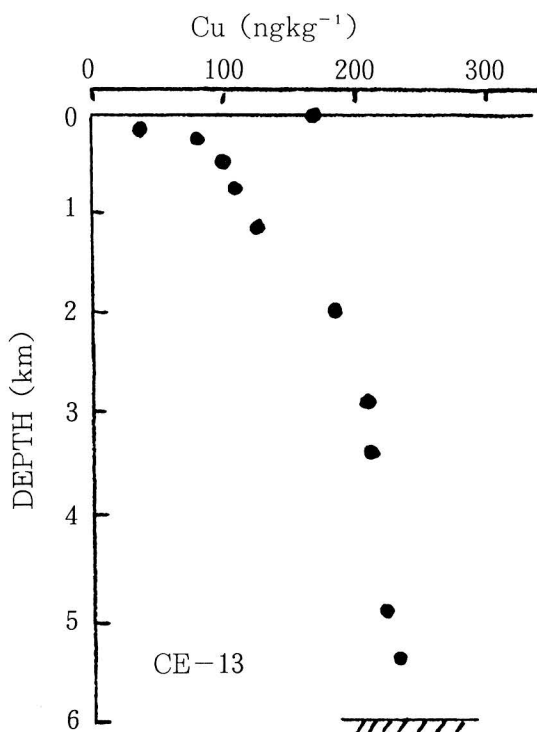


図22 CE-13 (12° 00' N, 152° 30' E) における銅の鉛直分布

と208のような大きな差の見られることがあった。これは船からの汚染と云うよりは、表面水採取時にCuを濃縮した表面膜が表層水に混入したためであると考えられた。そこで、海洋の表面膜とその下の表層水を分離採取することを目的とする無汚染採水システムの開発を考え、現在、基本設計中である。

次に、ワイヤレス採水器を作りたいと考えている。著者らの開発した無汚染採水器にしても、CITサンプラーにしてもワイヤーを使用している。たとえ、鉄ワイヤーをステンレス鋼、チタン、ケプラーロープなどに置き換えて見ても、ワイヤーからの汚染は0では無い。ワイヤレス採水器は採水深度を記録することは出来るが、予め設定した深度で採水することは困難であろう。しかし、真の価はいくらかを知るためには、一度は越えなければならないバリエーションである。ただ、著者の研

究室の分析技術では、現在使用している無汚染採水器との違いは見出せそうにもない。室住さん等との協力がこれまで以上に必要である。

最後に、各種の船上用分析装置の開発である。この要求は、微量元素の研究がキャラクターゼーションの段階に至った現在、非常に緊急性を持つものである。著者がかかわったものは、栄養塩やアルカリ度のような基本的要素の自動分析の他には、水素化原子吸光-F I Aぐらいであった。電気化学的方法や高感度の光学的方法などの導入を、乗船経験も豊かな中山さんや藤原さん等の分析化学研究者に期待する。

#### 文 献

- 1) Sugimura, Y. and H. Tsubota (1963) A new method for the chemical determination of radium in sea water. J. Mar. Res. 21, 74-80.
- 2) 渡利一夫、坪田博行、小柳卓、伊沢正実 (1966) “鉄水酸化物-陽イオン交換樹脂”による海水中の放射性核種の捕集。原子力学会誌、8,130-133.
- 3) 堀部純男、坪田博行、児玉幸雄 (1977;1978) 船上用栄養塩自動分析装置、堀部純男編、環境科学としての海洋学 I、東大出版会、202-208;同書 II、302-312.
- 4) 堀部純男、坪田博行 (1977) 大量採水器、同書 I、199-202.
- 5) 坪田博行(1985)無汚染採水器の開発と無汚染採水、梶浦欣二郎編、海洋の動態、恒星社厚生閣、225-236.
- 6) 下島公紀 (1989) 海洋における重金属の分布と挙動、博士論文、広島大学大学院生物圏科学研究科、PP.237.
- 7) 下島公紀、坪田博行、室住正世、中村清次 (1987) 日本海溝における重金属の分布、1987

年度日本地球化学会年会（東邦大学）講演要旨集、14.

- 8) 蒲生俊敬（1985）伊豆－小笠原海溝底層水のラドン-222分布、1985年度日本地球化学会年会（地質調査所）講演要旨集、16.
- 9) 坪田博行、酒井均、中井俊介、室住正世、竹沢信、梅沢道春、古田俊夫、蒲生俊敬、深沢理郎、下島公紀（1988）海底熱水系探査装置の開発と試作、1988年度日本地球化学会年会（広島大学）講演要旨集、303-304.
- 10) Horibe, Y., K. R. Kim and H. Craig（1986）Hydrothermal methane plumes in the Mariana back-arc spreading centre. *Nature*, 324,131-133.
- 11) 室住正世、中村清次（1985）海水中の超微量重金属元素の化学分析、梶浦欣二郎編、海洋の動態、恒星社厚生閣、237-247.