

研究所設立前後の断想

重松 恒信*

<はじめに>

海水中の元素および化合物の分析が、海洋の化学の研究の一つの基礎となる。対象元素の大部分は微量元素で、定量することに種々の困難を伴う。海水の分析法として重量法、容量法が研究適用されたものもあるが、光学的、電気化学的ないしは器機分析が主体となってきた。私は微量元素の分析法として、比色ないし分光吸光度計、蛍光法ないし蛍光光度法を利用することを検討してきたが、初期に利用できた装置は、デュボスク比色計、プルピリッヒ光度計などであった。比色法蛍光法の高感度に着目して、その研究利用に努力した。いずれにせよ、これらの方法は、より高感度の、選択性に優れた試薬の探究が欠かせない。また、試料中の微量成分の濃縮分離、試料調製など問題は山積していた。

海洋化学研究所の設立は昭和 21 年 (1946 年) であるが、石橋雅義教授の海洋の化学的研究の進展と関連したものでできよう。私は '37 年に京大理学部に入學、'39 年に分析化学教室で卒論学生として、海水由来缶石の研究に参加して、'40 年に卒業したものである。研究業績については別項で述べられることであり、ここでは、分析化学教室での海洋化学の研究初期から、また '44 年末

から研究所設立前後の頃について、断片的に記しておくことにする。

分析化学と海洋化学を車の両輪として、常に停滞なく研究を發展させる、と石橋教授の言葉が耳に残っている。なお化学的研究に加えて、その結果の応用、活用への強い意志が研究所設立への原動力となったのではないかと思っている。

本稿では、引用文献あるいは研究者名などの記載を省き、要を得ないところが多いと思われるが、研究業績をまとめた項で承知していただくことにして、不備な点はお許し願いたい。

<海から汀へ>

私の知る以前から、更に長期にわたって進められた問題に、深海底土、浅海底土、汀土の研究がある。南太平洋の深海底土の研究が始めに行われたようであるが、現在問題の間隙水、底土そのものという観点がとられていて興味深いものがあつた (1938 年)。深海底土に対して用いられたと思われるが、浅海底土の研究が進行している。その対象の出発は、朝鮮沿岸の海浜土で、完全分析を行いカリウムが陸上岩石に対して極めて高い ($K_2O = 2 \sim 3\%$) こと、その理由を推論し、客土として耕地の土質改善への応用を提案、その米

* 理事・京都大学名誉教授

増産効果を確かめさえしている(1940、1941年)。日本沿岸全域にわたって浅海底土の分析マップを得ようとする遠大な仕事が展開された頃から、水底土から汀土と優雅な名称に変化してきたように思っている。

<海水を汲んで>

濾過用濾紙は、東洋濾紙 No.5A, 5C が主として用いられ、また容器には硝子だけで、ポリエチレンなどはまだ無かった。微量元素を対象にした場合、直接定量できる高感度分析法は、これから始まる研究テーマの大きい部分であったから、結局大量の海水試料を用いるほかなかった。例えばアルミニウムを定量した初期は海水 20 l を用いた(1951年)が、その高感度蛍光試薬の追求の結果、数 ml の試料を用いて直接定量できるようになった(1978年)。

いずれにせよ大量の海水試料を取り扱うには、適量を多数という方法では操作回数が多くなり、汚染、損失の機会が増すことになる。微量成分の共沈濃縮を利用していたので、この段階で定量可能量を含む試料を取り扱える容器をとということになる。ビーカー(10 l)を試みたが取り扱いに不便であった。酸、アンモニア水などの試薬瓶に 20 l 容器(だるまびん)があった。もっぱらこれを用いて共沈操作を行なった。ブランクと添加回収率試験で汚染、損失の検討を行なったのであるが、大きい支障はなかったようである。比較的乱暴に取り扱っても丈夫であったことも実験を楽にした。

共沈濃縮に用いた少量の沈殿の濾別にも多少苦勞したが、次のような方法

が時間の節約になった。上澄液をサイフォンを利用して、またサイフォンの脚の長さで吸引力を調節できた。濾面をいろいろ試みたが、粗い硝子濾過器、漏斗形などを、だるまびんの口の出入りに不便のない大きさに作り、固形パラフィンを融かして縁づけして濾紙を張り、徐々に下げて可及的に上澄を濾別した。時に沈殿濾過に数日を要したこともあった。

共沈濃縮することに関連して、沈殿生成の操作から均一沈殿法での微量成分の共沈挙動の研究へと進み、また共沈に海水成分を利用することを考えていたが、希土類の蓚酸カルシウム共沈まで実験できなかった(1967年)。

<海水を蒸発すると>

卒論の題目を頂きに伺ったとき、短冊形の用紙に“軍艦缶石——”と書いたものを渡され、大体の話をして、品川さんと相談するようにとのことであった。これが海洋に関する化学的研究第九報の一部になったわけであるから、それまでに多くの研究が行なわれていたことになる。試料は層状不均質であって、分析試料の調整についての勉強から始まったので、その後の仕事で大いに参考になったように思っている。利用した分析法には、発光分光分析による検出と湿式定性分析により、分析成分を決め、当時一般的に行なわれた岩石などの全分析法を適用したのであるが、面白くもあり退屈するところもあったが、濾過と秤量に明け暮れる毎日であった。

缶石の生成は製塩過程で制御すべき重要な問題であり、海水中のアルカリ

土類金属の挙動を知るうえに有用であるということであった。しかし、海水中のベリリウム、バリウムの定量を行なったのは海洋研究所発足以降に持ち越された。

製塩が科学的に研究され始めたのは相当古く、缶石の生成、抑制などについて1910年代までに解明された部分が多いようである。戦中、戦後を通じて入浜式塩田での消労働と生産向上のため、砂層貫流式塩田や枝條架式濃縮装置など種々の改良工夫が行なわれるなかで、製塩過程の研究と思われる水車式とでも言うべき装置が、品川さんの研究室で実験されていた。縄で巻いた輪が海水面に接して緩やかに回転して、蒸散濃縮させる形式のものであった。蒸発濃縮過程の研究も進められていた。先に海水中の金の分離定量が行なわれた(1939年)こともあった故か、缶石中の金を定量、海水中の金は殆ど缶石中に移行濃縮されると推論している。海水の金採取の手段へ到達できる手掛かりと、或る種の夢の語られたことを思い出す。

<全体把握に向かって>

海水をどう捕えるかが重要な問題であるが、地球表面での水の移動過程で準平衡にある均一系と見て、また微量とは言え全元素を含むと考えていたように思っている。当時は、第43、61、85、87番元素が未発見であり、海水中に存在の可能性ありということを経橋教授から雑談された記憶がある。大きい夢を託していたように考える。

全元素の、特に海水中に十分確認されていない微量元素の研究がずっと展

開されてきたわけであるが、分析化学特に微量分析法の進歩と共生したことになる。

さて、海水中の存在元素量が明らかになってくると、元素を周期律表の周期あるいは欄、どちらから見るか。元素の化学的性質から属として捕えるのが自然である。その間に法則性を求めようとするとき、最も一般的に用いる手法、システムチェックから、周期律における第1、2属および第7属元素の海水溶存量(モル数)の対数と原子番号の間には直線関係が成立すること、また第2属の場合ラジウムのこの直線から外れることの理由を述べて海水中の元素の存在量の規則性に到達している。その後この方向に沿っての研究が、微量元素の地殻成分と海水成分の比の対数を元素のイオン化ポテンシャルの間に誤差曲線状の分布曲線を示し、この曲線を基にして未知元素の存在量の予測ができる。また地殻中の元素の存在量と海水中での元素の挙動(共沈率)が海水中の濃度を定めることを数式で示すことに到達している。

更に、海産生物特に海藻に関する広範な研究がのちに展開されることになるが(1937年頃にはガスコンロのうえに大型蒸発皿を載せ、海藻試料を灰化していた)、その結果も元素分布の規則的傾向に集大成されている。元素の化学的、生物学的など存在量を支配する性質に基づいて海水組成を推定することは困難か、今までは存在量を明確にして、その中にある系統的傾向を求め、解釈した。