

海洋の化学的キャラクタリゼーションのための新方法論 (1986~1996)

中山英一郎*

<はじめに>

1980年代は東太平洋海膨における潜水艇アルビン号による海底熱水噴出口の発見を始めとし、海洋化学の分野において全世界的に飛躍的な発展が見られた時代である。とりわけ、海水中の微量元素の研究の進歩は目覚ましく、採水から分析に至るクリーン技術の開発によって、議論に値する整合性のある、正確な微量元素の分布が次々と得られた。さらに、セディメントトラップなどの研究と相まって、1980年代後半には、海洋における物質循環が大筋においてほぼ完全に解明されたということが出来る。

今日振り返ってみれば、我々にとっても、当時、明瞭に意識した訳ではなかったが、独自のクリーン技術を開発し、新たな微量元素の分析手法を模索していた時代であったと言える。我々のグループの研究の歴史において、私は1980年中頃からの数年間を“一色・宗林の時代”、1990から現在までを“小畑・岡村の時代”と呼んでいる。それは、この10年間で彼ら、たったの4人の京都大学理学部・化学教室・分析化学研究室の有能な大学院生達だが、後に述べるように、紀本電子工

業の紀本岳志・英志君の両兄弟、京都工芸繊維大学の柄谷肇助手、総合人間学部の杉山雅人助教授、京都大学化学研究所の松井正和教授、東京大学海洋研究所の蒲生俊敬助教授らの強力な支援があったと言え、“世界の海洋化学”に太刀打ちできる（と私は思っている）研究を成し遂げたからである。

<一色・宗林の時代>

この時代、京都大学本部の片隅にある煉瓦作りの老朽建物の中の“理学部附属機器分析センター”で、我々3人はそれぞれ全く別なテーマを持ち、食事とコーヒブレイクの時以外はほとんど会話することなく、大抵は夜中の1時、2時頃まで、黙々と実験を続けていたものである。我々はまず、フレームレス原子吸光分析法やICP発光分析法などを用いて、海水中の微量金属を測定すべく、濃縮分離法の開発に取り掛かった。石橋雅義先生の時代以来、分析化学教室では伝統的に共沈法や溶媒抽出法が用いられていたが、これに代わる濃縮方法としてアンバーライトのXAD-4樹脂などのマクロポーラス樹脂を利用することを試みた。

*滋賀県立大学環境科学部

その成果は現在、高知女子大学の助教授である一色健司君の博士論文に見ることができる。すなわち、この樹脂を溶媒抽出の液相のように用い、水相中で錯形成した金属を濃縮したり、Kelex-100 というオキシンの疎水性の高い誘導体をこの樹脂に吸着させキレート樹脂のようにして用いる、などである。これらの方法により、ほとんどの一般的な金属元素を濃縮することが可能となり、また、リガンドを適当に選択することにより、目的とする元素のみを特異的に捕集できることも分かった。また、かつて共沈法でのみ分別が可能であった、クロム (III)、クロム (VI) の分別捕集にも応用することができた。ただし、コンタミネーションの多い、鉄、アルミニウム、鉛、亜鉛などには適用は不可能であった。しかしながら、後に述べるようなクリーンなシリカゲルに官能基を化学結合させたキレート樹脂を開発できた今日においても、これらの方法はなお有効である。

一方、京都大学化学研究所の助手を経て、現在、金沢大学工学部助教授である宗林由樹君はキャタリティックポーラログラフィーを用いるタングステンとモリブデンの同時定量法を開発した。前述の Kelex-100 樹脂を用いて両元素を濃縮し、海水中において約 2000 倍の濃度差のある両元素を同時定量し、外洋において、数十ピコモル (10^{-12} M) オーダーのタングステンの分布を世界で初めて明らかにすることに成功したのである (このデータは英国の大学院生向けの教科書 "An Introduc-

tion to Environmental Chemistry" の中に両元素の鉛直分布の図とともに大きく引用されている)。

この頃、我々は、開発した分析技術をもって東京大学海洋研究所・研究船白鳳丸に毎年のように乗船し、従来から研究対象としていた、クロム、ヨウ素、モリブデン、タングステンなど、いわゆる、酸素酸元素について数々の興味ある結果を得ることができた。

<マンガンの自動分析法の開発>

1986年、白鳳丸航海に参加した際、私はヨウ素の自動分析装置を船内に持ち込んでいた。この装置は分析化学教室の後輩である紀本電子工業の紀本岳志君の協力を得て 1980 年代初頭に開発したものである。この航海は北太平洋を通過してハワイ島のロイヒ海底火山に向かうもので、主要な目的はハワイのホットスポットの熱水活動を観測することであった。航海の途中で主任研究員である東京大学海洋研究所の酒井均先生から熱水探査のためにはマンガンが船上分析できると大変有効であるから、ヨウ素の自動分析ができるのならマンガンの自動分析法を開発してはどうかと勧められた。海水中のマンガン濃度は通常の世界では数 10 ppt (0.2 nM) 以下であるので、非常に高感度な検出法が要求される。アルカリ溶液中のルミノールの過酸化水素による酸化反応にマンガンが触媒として作用することを利用する化学発光法 (CL) が化学反応を用いる検出法の内では、最も高感度である。このことを京都工芸繊維大学助手の柄谷肇君に助

言され、彼の協力を得て分析法の開発を始めた。ルミノール-過酸化水素系の CL はマンガンの他、鉄、コバルト、クロムなど種々の金属によって触媒される。したがって、マンガンのみを特異的に濃縮しなければならないが、キレート樹脂などではマンガンのみを選択的に濃縮することは困難である。そこで、Mn(II)を酸化し、不溶性のMn(IV)、すなわち二酸化マンガンをすれば濃縮が可能であろうと考えていたところ、上記のヨウ素の自動分析装置の濃縮部がそのまま使えるのではないかということに気付いた。ヨウ化物イオンの酸化濃縮に用いたグラシーカーボンを充填したカラム電極で電解の基礎検討をしたところ、Mn(II)は濃度に関係なく定量的に濃縮でき、条件を選べば、コンタミネーションによって出てくる鉄以外の元素からマンガンを選択的に分離できることが明らかとなった。さらに、カラム電極からマンガンを溶離する際、弱酸性溶液にCLの試薬である過酸化水素を加えれば、容易にMn(IV)を還元できることにも考えが至った。そこで、ヨウ素の自動分析装置の濃縮部と化学発光の検出器を結合しシステムを組み上げた。

問題は実際の海水試料に適用するためCLの感度を上げると、測定システム全体から出てくる鉄などの重金属の汚染のため、バックグラウンド発光が高くなり、また、ノイズも大きくなることであった。炭酸カリウム (Merck社製高純度試薬) を除く、全ての試薬を蒸留、再結晶などで精製し、溶液の流路の大部分を占めるテフロンチューブ

を過塩素酸、硫酸、硝酸の混合液で加熱洗浄したが、効果はなかった。これは酸によってリーチングされた重金属イオンが疎水的なテフロンチューブの細孔の中に残っており、それが徐々にでてくるためであった。一色、宗林両君が意欲的に研究に取り組んでいる傍らで、ほとんど無駄とも言える試行錯誤を半年ほど繰り返した結果、この汚染は酸洗浄の後、沸騰水で洗浄すると効果的に除かれることが分かった。また、ノイズは溶液の混合が不十分なためであり、5mの反応チューブをCL検出部の前に取り付けることによってほぼ、完全に抑えることができた。さらに、鉄をマスキングする目的で試したトリエチレンテトラミン (TETA) がマンガンの発光強度を著しく増大させ、TETAの添加により、試料中のマンガン濃度に応じて、自由に感度を調節することも可能となった。かくして、マンガン濃度の低い通常の外洋水 (マンガン濃度、数~百ppt) にも熱水 (数百~数万ppt) にも適用できる自動分析装置が完成した。このマンガン自動分析装置は、その後、沖縄トラフ、ビスマルク海マヌス海盆、インド洋ロドリゲストリプルジャンクション、東太平洋海膨 (EPR) などの熱水探査に役立てられた。

<谷間の時代>

一色、宗林両君がそれぞれ職を得て機器分析センターを去った後、私は従来からテーマとしていた海水中のクロムを簡便に定量するために、クロムにも化学発光法を適用しようと試みた。

しかし、クロム (III) が置換不活性でクロム (VI)、クロム (III) の分別が困難であることから、この研究は失敗に終わり、約1年半を無駄に過ごした。1980年代末期は私にとっては低迷の時代であった。しかしながら、マンガンの自動分析法を通じて共同研究を始めた東京大学海洋研究所、酒井均教授と蒲生俊敬助教授の海底化学ステーションの開発に加わったことは、今日のin situ 鉄、マンガン分析装置に繋がる貴重な経験であった。海底化学ステーションは熱水噴出口の連続観測を目的とし溶存酸素、硫化水素、pH、ケイ酸などをin situ で測定しようというものであった。実のところ、この装置は我々が野次馬のように見ている中で紀本電子工業の紀本英志君がほとんど一人で作成したものであり、この時、彼が開発した高圧下における耐圧、被圧技術が現在、非常に威力を発揮している。

<小畑・岡村の時代>

1988年、湧昇によって深層から表層に栄養塩類がもたらされている広範な外洋域において、植物プランクトンの一次生産が大気由来の鉄の不足によって制限されているという”鉄の仮説”が米国のモスランディングス研究所のJ. Martinによって提唱されて以来、大気中の二酸化炭素による地球温暖化との関連において海水中の鉄がにわかに注目を集めるようになった。長年、海水中の微量元素の研究に関わってきた私も、この説には少なからぬ衝撃を受けたが、鉄のように汚染の可能性の高

い元素を正確に測定するには、クロードシステムの自動流れ分析が最も有効な手段であろうと考え、1990年に4回生で現れた小畑元君とともに開発に取り掛かった。マンガンの自動分析で用いたルミノール-過酸化水素系のCLは鉄に対して最も高感度であり、またマンガンの分析装置ではKelex-100樹脂カラムによって、鉄を分離しその妨害を除いていたことから、この装置を逆にすれば原理的に鉄の分析が可能であると思われた。また、マンガンの分析法の開発の過程でフローシステムの汚染の除去や試薬の精製などの問題はある程度解決されていたので、自信はなかったが鉄の自動分析法を作ることも、さほど困難ではないと考えていた。しかし、小畑君と私が1年以上、悪戦苦闘したことは心臓部とも言えるキレート樹脂について、鉄の汚染のないものを得ることであった。市販のキレート樹脂や、市販の樹脂担体(シリカゲルやアンバーライトXADなど)に8-キノリノール(8HQ)系の官能基を修飾したものは、すべてその基質にかなりの鉄が含まれており、どの様に洗浄してもそれを取り除くことは不可能であった。これらの樹脂では希塩酸でカラムから鉄を溶離する際に、海水中の鉄濃度をはるかに上回る鉄が常時溶出し、大きな空試験値を与えることが分かった。この問題も、海外留学から帰って来た京都工芸繊維大学の柄谷肇君が解決してくれた。彼が島津製作所時代に開発した樹脂担体は、蒸留精製することのできるオルトケイ酸メチルを出発物質としている。精製したオル

トケイ酸メチルから合成されたシリカゲルに、オキシンを化学修飾することにより鉄の汚染のないキレート樹脂、MAF-8HQ (8-Hydroxygquinoline decorated Metal Alkoxide glass containing Fluoride) が得られた。装置の設計、製作は紀本英志君が行い、かくしてFe(II)とFe(III)の全自動分析装置が完成した。

小畑君が紀本岳志君に連れられ、米国のモントレーで開かれた国際会議に参加し、この装置について発表を行った際、かの、今は亡き”鉄の仮説”のJ. Martinが”これだ、これだ!”と高く評価してくれたことは、当時の小畑君にとって大いなる励ましになったことと思われる。私は英語が苦手なもので余り国際会議に参加することはないので、直接、聞いた訳ではないが、東京大学海洋研究所の蒲生助教授によれば、最近でも外国人研究者達から”小畑の方法で海水中の鉄を測っている”と屢々、挨拶されるとのことである。

この装置は主に研究船白鳳丸上で西部太平洋、太平洋赤道域、南大洋などにおける表層水中の鉄の生物活動に及ぼす影響の研究に役立てられている他、上記のマンガンの自動分析装置とともに熱水活動の調査にも活躍している。

さらに、MAF-8HQ 樹脂は京都大学化学研究所の松井教授が入手された高分解能の二重収束型 ICP-MS による海水中の希有微量元素の定量にも役立てられている。宗林君の指導の元に、これまで濃度や分布がほとんど知られていなかった、ジルコニウム、ハフニウム、

ニオブ、タンタルなどの外洋における鉛直分布が明らかにされ、1996年の地球化学会において発表された。

1992年4回生でやって来た、現在、東京大学海洋研究所の博士課程大学院生である岡村慶君には、少しおもむきを変え、従来から気になっていた天然水中のバナジウムの酸化還元状態について検討してもらった。バナジウムは天然水中で4価と5価の酸化状態を取り得る。私は閉鎖水域で見られるバナジウムの濃度異常が4価と5価の酸化状態の平衡に起因すると考えていたので、すでに、バナジウムのキャタリティックな高感度分析法を開発していた総合人間科学部の杉山雅人助教授に彼の指導をお願いした。岡村君は前述のMAF樹脂にアセチルアセトンで化学修飾した樹脂などを作り、たちまちの内に天然水中の4価と5価のバナジウムの分別定量法の開発に成功した。しかしながら、海水など彼が検討した結果によれば、期待とは裏腹に4価のバナジウムは溶存酸素のない還元的な雰囲気のみで存在することが分かり、なお且つバナジウムが多く海洋でbio-intermediatedな分布を示し、表層水中で僅かに減少することなどが明らかとなった。

岡村君はさらに、バナジウムの研究と平行して東京大学海洋研究所との共同研究である、鉄、マンガンのin situ分析法の開発にも取り掛かった。前述のマンガンや鉄の分析装置は濃縮システムを伴う複雑な系であるが、岡村君は感度はやや落ちるものの濃縮システムのないシンプルな系で通常の外洋水

から熱水まで鉄、マンガンを他の元素の妨害なく測定できる方法を確立した。この方法に基づいて、岡村君がプログラムのソフトを組み、紀本英志君が前回の海底ステーションの技術を生かして設計し、4000 mの深度まで利用可能なコンパクトなin situ 鉄、マンガン測定装置が製作された。このin situ 分析装置は東京大学海洋研究所、蒲生俊敬助教授らによって 1995年秋に、しんかい6500のバッグに装着され、ビスマルク海、マヌス海盆において熱水活動にともなうマンガンのリアルタイムの分析に有効であることが確認された。

<地震予知の可能性について>

話は変わるが、我々は、先に述べたマンガン、鉄の自動分析装置を持って、1994年行われた東京大学海洋研究所、白鳳丸KH-94-3 次研究航海に参加し次に述べるような事実を発見した。

日本海溝の最北端の地点で、7350 mの海底から約70 mの間の深層中で鉄とマンガンのアノーマリー（濃度異常）が見いだされた。鉄では通常深層水中の数10から100倍、マンガンでも10倍以上の濃度であった。この観測の11日前には約40 km 離れた地点に震源を持つ北海道東方沖地震が起こっており、また、その一ヶ月後観測点とほぼ同一地点において三陸はるか沖も起こっている。したがって、この異常は北海道東方沖地震の影響か、あるいは三陸はるか沖地震の予兆の何れかであったと思われる。我々は、この事実によって海洋底プレートによっ

て引き起こされる地震の化学的な予知が可能になったと考えている。残念ながら、この報告によって、地震予知のための研究費を我々に付けてくれるような話は未だない。

<海洋から琵琶湖へ、

そして琵琶湖から海洋へ>

1995年4月、私は30年の長きにわたって暮らした京都大学を離れ、滋賀県の彦根市の南に位置する滋賀県立大学に移った。前述の小畑、岡村君も、不便さを承知で同行してくれた。加わるに、分析化学教室の後輩である丸尾雅啓君も新しい大学の助手として赴任された。新しい大学では、この3人のお陰で1月足らずの内に稼働可能な研究室を立ち上げることができ、我々の研究室は、我が大学の見学コースの一つとなっている。県立大学では、初度の予算のお陰で新型のアイリスICP-AES分析装置、全自動グラフアイト炉原子吸光分析装置、イオンクロマトグラフィ、栄養塩類のオートアナライザーなど水質分析に欠かせない装置を一挙に手にすることができた。丸尾君が中心となって、これらの装置を駆使し、京都大学生態学研究センターや琵琶湖研究所などとの共同研究が早速始められている。我々は琵琶湖を海洋のモデルと考え、海洋の研究で得た成果を琵琶湖に持ち込むことにより、新しい切り口の琵琶湖研究を行いたいと思っている。さらに、琵琶湖で得た成果を海洋研究にも生かすことができ

ば幸いであると考えている。

引用文献

- [1]中山英一郎, 海洋における重金属元素の分布と挙動. 海洋化学, 18, 749-757 (1986)
- [2]Sohrin, Y., Isshiki, K. and Nakayama, E., Determination of germanium by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 34, 341-344 (1987)
- [3]Isshiki, K. and Nakayama, E., Determination of ultra-trace amount of cobalt by the catalysis of tiron-hydrogen peroxide reaction. *Talanta*, 34, 277-281 (1987)
- [4]Isshiki, K. and Nakayama, E., Selective concentration of cobalt in seawater by complexation with various ligands and sorption on macroporous resins. *Anal. Chem.*, 59, 291-295 (1987)
- [5]Isshiki, K., Tsuji, F. and Nakayama, E., Preconcentration of trace metals from seawater with 7-dodecenyloxy-8-quinolinol impregnated macroporous resin. *Anal. Chem.*, 59, 2491-2495 (1987)
- [6]Sohrin, Y., Isshiki, K. and Nakayama, E., Tungsten in north Pacific Waters. *Mar. Chem.*, 22, 95-103 (1987)
- [7]中山英一郎, 岡崎敏, 海洋電気分析化学, ぶんせき, No. 5, 165-172 (1987)
- [8]Koyama, M., Takada, J., Kamiyama, K., Fujii, N., Inoue, J., Isshiki, K. and Nakayama, E., Neutron activation analysis of snow and ice in Antarctica. *J. Radioanal. Chem. Nucl. Chem.*, 124, 235-249 (1988)
- [9]Gamo, T., Ishibashi, J., Shitashima, K., Kinoshita, M., Watanabe, S., Nakayama, E. and Fujioka, K., Anomalies of bottom CH₄ and trace metal concentrations associated with high heat flow at Calyptogena community of Hatushima Island, Sagami Bay, Japan, *Geochem. J.*, 22, 215-230 (1988)
- [10]Nakayama, E., Isshiki, K. and Sohrin, Y., Automated determination of manganese in seawater by electrolytic concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.*, 61, 1392-1396 (1989)
- [11]Sohrin, Y., Nakayama, E., Isshiki, K., Kihara, S. and Matsui M., Simultaneous determination of tungsten and molybdenum in seawater by catalytic current polarography after preconcentration on a resin column. *Anal. Chim. Acta*, 218, 25-26 (1989)
- [12]Nakayama, E., Suzuki, Y., Fujiwara, K. and Kitano, Y., Chemical analyses of trace elements in seawater. -Recent progress in Japan on clean sampling and chemical speciation of trace elements-. *Anal. Sci.*, 5,

- 129-139 (1989)
- [13] Isshiki, K., Sohrin, Y., Karatani, H. and Nakayama, E., Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in seawater by complexation with quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin. *Anal. Chim. Acta*, **224**, 55-64 (1989)
- [14] Nakayama, E., Kimoto, T., Isshiki, K., Sohorin, Y. and Okazaki, S., Determination and distribution of iodine and total-iodine in North Pacific Ocean-by using a new automated electrochemical method-. *Mar. Chem.*, **27**, 105-116 (1989)
- [15] 一色健司, 中山英一郎, 海洋中の微量元素の化学形はどのようにして決められるか. *月刊海洋*, **21**, 165-172 (1989)
- [16] 中山英一郎, 宗林由樹, 三陸沖暖水塊におけるクロム, ヨウ素, セレンの化学種の分布について. *月刊海洋*, **21**, 684-691 (1989)
- [17] 中山英一郎, 沿岸環境調査マニュアル -水質・微生物篇-日本海洋学会編・恒星・厚生社編, 根本敬久編, pp199-208 (1990)
- [18] Isshiki, K., Sohrin, Y. and Nakayama, E., Form of dissolved silicon in seawater. *Mar. Chem.*, **32**, 1-8 (1991)
- [19] Hirata, S., Tanimoto, T., Hoshika, A. and Nakayama, E., Determination of iodide- and total-iodine in Osaka Bay by an electrolytic concentration method. *Anal. Sci.*, **7**, 1147-1150 (1991)
- [20] 紀本英志, 酒井均, 蒲生俊敬, 中山英一郎, 石田憲治, 深海化学ステーションの開発. *日本船用機関学会誌*, **26**, 867-871 (1991)
- [21] 蒲生俊敬, 酒井均, 紀本英志, 中山英一郎, 石田憲治, 海底化学ステーションの開発. *月刊海洋*, **23**, 446-461 (1991)
- [22] Kamiyama, K. and Nakayama, E., Determination of hydrogen peroxide in snow. Preliminary result for snow samples in the inland region, Antarctica. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol.*, **5**, 113-119 (1992)
- [23] Kamiyama, K. Watanabe, O. and Nakayama, E., Atmospheric condition reflected in chemical components in snow over East Queen Maud Land, Antarctica. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol.*, **6**, 88-98 (1992)
- [24] Obata, H., Karatani, H. and Nakayama, E., Automatic determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.*, **65**, 1524-1528 (1993)
- [25] Gamo, T., Sakai, H., Ishibashi, J., Nakayama, E., et al., Hydrothermal plumes in the eastern Manus Basin, Bismarck Sea, CH₄, Mn, Al and pH anomalies. *Deep-Sea Res.*, **40**, 2335-2349 (1993)

- [26] 中山英一郎, 大気・海水中の鉄の化学. *ぶんせき*, No. 8, 608-610 (1993)
- [27] Gamo, T., Sakai, H., Nakayama, E., Ishida, K. and Kimoto, H., A submersible flow-through analyzer for in situ colorimetric measurement down to 2000 m depth in the Ocean. *Anal. Sci.*, 10, 843-848 (1994)
- [28] 中山英一郎, 小畑元, 岡村慶, 海水中の鉄, マンガン, アルミニウムについて. *月刊海洋*, 号外, No. 8, 37-47 (1995)
- [29] 中山英一郎, 自動分析装置による海水中の微量元素の船上測定法の開発—海洋分析化学の新たな展開. *ぶんせき*, No. 5, 80-84 (1995)
- [30] 中山英一郎, 深層海水中の鉄とマンガンは地震前兆のシグナルか. *化学 (化学同人)* 50巻 9月号 (1995)
- [31] Nakayama, E., Obata, H., Isshiki, K., Karatani, H., and Kimoto, T., Iron and manganese in the atmosphere and oceanic waters. in "Biogeochemical process and ocean flux in the western Pacific" edited by H. Sakai and Y. Nozaki (Terra Scientific Publishers Co.), pp 53-68 (1996)
- [32] 中山英一郎, 海洋化学における微量成分の自動流れ分析. *J. Flow Injection Anal.*, 13, 3-13 (1996)
- [33] Gamo, T., Nakayama, E., Shitashima, K., Isshiki, K., Obata, H., Okamura, K., Kanayama, S., Oomori, T., Koizumi, T., Matumoto, S. and Hasumoto, H., Hydrothermal plumes at the Rodriguez Triple Junction, Indian Ridge. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, in press
- [34] Obata, H., Karatani, H., Matsui, M. and Nakayama, E., Fundamental studies for chemical speciation of iron in seawater with an improved analytical method. *Mar. Chem.*, in press