

分析化学 — 海洋化学

平木 敬三*

1. はじめに

分野の如何にかかわらず、その分野の科学的発展過程を振り返ると、例外無く発見から始まる。海洋化学でもこの例にもれず初期の段階は発見の積み重ねであった。1872年から1876年に実施された英国チャレンジャー号の大西洋、太平洋、インド洋等世界の海を対象とした大規模な研究航海は有名であるがこの研究航海もまた、発見を求める航海であったことに異論を唱える人はいないと思う。この研究航海に乗船した科学者 W. Thompson や J. Murrey 等の研究者による数々の発見は今でも貴重な研究成果と評価されるところが多い。それまでの時代でも、R. Boyle の海水の Saltness (現在の Salinity に近い) の測定、T. O. Bergman や G. Horchhammer による海水の total analysis (勿論今日の全分析とは異なる) が行われている。

このように海水の化学組成を明らかにするために続けられてきた古くからの努力の結晶により、海水中の化学成分の分布などが次第に明らかとなってきた。質的量的内容はかつての発見の歴史にみられる成果と今日のそれとは

異なるが、海洋をより広く、より深く理解するため、今日も発見のための研究は続けられている。

2. 京大分析化学研究室と海洋化学

発見のための研究を支えてきたのは、いうまでもなく「分析化学」である。「分析」なる言葉を始めて使った R. Boyle が海水を分析対象にしたことに象徴されるように、海洋科学の発展に果たした分析化学の役割は実に大きい。

石橋雅義先生を頂点とする京都大学分析化学教室の研究グループは、我が国の海洋科学・化学の発展を支えてきた功績では最右翼に位置する学派である。京都大学分析化学教室は実に多彩な海洋科学研究を実施し、多くの成果をあげてきたが、成果をもたらす原動力は、質の高い、しかも多様な人材によって作り上げられた「分析化学」にある。筆者は、たまたま石橋先生の教えを受ける幸運に恵まれた。これも、重松先生や西川先生の研究指導を受けることによって得られた光栄であると思っている。海洋化学京都学派の方達から「分析化学」を徹底的に教わる機会を与えられたことは幸運としか言い

*近畿大学理工学部 教授

平木敬三先生は、平成9年度第12回海洋化学学術賞(石橋賞)を受賞されました。御受賞の記念講演(平成9年4月28日)を基にして、本稿を御調製いただきました。

ようがない。さらに、近畿大学在学初期に小林松助先生と、その門下生の方達からも分析化学を学んだが、後に西川先生から小林松助先生や、松井元興先生と石橋先生の間を聞く機会があり、学生時代のことで、その意味がよく理解できないままに過ごしてきた。後に、夢にも思わなかった母校で教鞭をとる機会を得、はじめてこの幸運に気づいた。

3. 分析化学から海洋化学へ

卒業研究の課題は岩石・鉱物・煙煤中のガリウムの 2-methyl-oxine (Fig. 1. II) による蛍光定量であったがこれが研究者としての出発であった [1]。ガリウムへの配位窒素原子の隣接位置のメチル基の立体障害によりアルミニウムと反応しないとする、今日ではキレート化学の入門書に必ず登場する有名なキレート試薬の選択的反応性であるが、その巧みな実験計画にまず驚かされた。これが光分析への第一

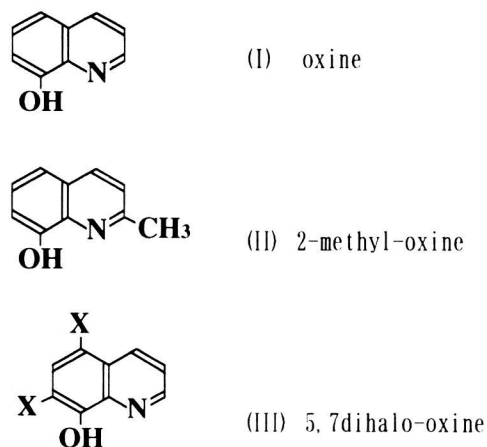


Fig.1, Oxine and its derivatives

歩であった。

海洋化学的研究は大学院進学後の「海水中の亜鉛の定量」 [2] が最初である。2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulufomazyl-benzene (Zincon) は亜鉛とのキレート試薬としてすぐれていることから、陰イオン交換樹脂による共存妨害成分との分離後、吸光光度法により定量した。この際、キレート試薬の構造により金属キレート形成時の金属イオン選択性や、吸光光度法的には分子吸光係数の増大、蛍・燐光法的には発光効率を高めることが顕著にあらわれることに興味を持ち、光分析法におけるキレート試薬の分子設計の重要性を知ることになった。

4. 海水中の超微量成分分析

海水等地球化学的試料の微量成分の存在状態の解明が重要であるにもかかわらず、十分に確定されていなかったことから、また1962年代には核化学的にランタノイドの海洋化学的研究の重要性が指摘されていることなどを勘案して、海水中の微量成分の研究に着手した。方法論的には原子吸光法や、ICP発光分光法が分析機器として一般化あるいは存在していなかったことから、もっとも高感度な手法とされていた蛍光光度法を用いることにした。

オキシシンおよびその誘導体は金属イオンの有効な定量試薬として知られ、本島 [3] によりまとめられていた。しかし、蛍光光度法については明らかでな

くイットリウム、スカンジウム等希土類元素の定量法としての可能性を調査した。通常蛍光定量試薬としての構造は、(1) 吸収断面積を大きくするのが望ましいが、試薬分子の構造が複雑になり著しく強い着色を示したりすると、蛍光の再吸収や吸収光の透過を妨げるので好ましいとは言えない、(2) π 結合部位に対する置換基の位置が錯体内の電子遷移を容易に起こさせるよう配置している必要がある、(3) 強い電子吸引性の置換基の導入は避ける、(4) 測定溶媒系を考慮して導入置換基を選択する、(5) 試薬自身の発光をおさえる、(6) 金属と試薬の結合面は平面を保ち、歪みの生じない構造を保つための置換基を導入する、(7) 燐光分析に用いる試薬には上記条件以外に励起分子が三重項状態を容易に取るような電子をもった原子・分子の導入が必要となる、等々の条件が満たされなければならない。

超微量成分の定量に当たっては試薬ブランクの存在は不利である。つまり、蛍光分析の感度は、原理的には次の式で示されるように測定器の特性に負うところが大きい。

$$dE_p / dc = A \cdot B \cdot I_0 \cdot a \cdot d$$

ここで、 a : 吸光係数、 B : 装置に関する定数、 A , d : セルの形状と大きさに関する値、 I_0 : 入射光の強さ、 E_p : 蛍光のエネルギーをそれぞれ表す。

I_0 は用いる光源の出力を大きくすればするほど大きくなり感度を増す。装

置に関する定数 B は受光部の大きさ、形状に関係するので測定物質の発光効率を q 、装置の設置状況に関する定数を G とすると、

$$B = q \cdot G$$

で示される。ここで、溶液中で放射される全エネルギーを E_f とすれば

$$E_f = q \cdot E_a$$

となり、 E_p は吸収した光のエネルギー E_a との間に

$$E_p = B \cdot E_a$$

が成立するので

$$E_p = q \cdot G \cdot E_a = G \cdot E_f$$

で表される。つまり、測定される蛍光エネルギーは G によって決まることになる。 G は光電管の出力、形状、設置位置により定まる定数であるから、それらの工夫により感度は調節できる。

超微量成分を蛍光法で、とりわけ有機試薬との金属キレートにより定量しようとするときは、装置定数に関する部分の感度を上昇させる必要があり、光源や受光部の電圧をできるだけ上昇させる。そのため有機試薬自身が蛍光性を持つと、ブランク値が著しく増大することになり、期待した感度や精度が得られなくなる。

オキシシンを用いた蛍光法による海水中の希土類金属イオンの定量では、イットリウム、スカンジウム、ルテチウム、ランタンのみが蛍光性キレートを生成し他の希土類元素-オキシシンキレートは無蛍光性であった。蛍光性キレートを生成する希土類金属イオンの

定量を試みた。海水中のこれら金属イオンは微量成分であるため、高感度定量法でなければならない。試薬ブランクを抑制し、しかも蛍光効率を高めるための試薬開発から着手した。合成した5,7-dihalo-oxineをFig. 1. IIIに示した。ハロゲンの導入はその電子吸引性から好ましい置換基ではないが5,7位はメゾメリー効果の点からむしろ好ましい。その結果、試薬自身の蛍光は弱く、一方、金属-ジクロロオキシシキレートは金属-オキシシキレートと感度の点ではさほど変わらず、むしろ吸収係数の比較ではやや高く、蛍光定量試薬として優れている。ジヨードオキシシキレートは殆ど無蛍光性であった。ジクロロオキシシキレートを選択し、最も高感度なイットリウム、スカンジウムの蛍光特性を利用し、海水中のそれら金属イオンの定量を試みた。前者は500 ml~2 lの海水試料から、シュウ酸カルシウム塩共沈殿濃縮法により捕集し、ろ別後固相を酸に溶かし、TTA-ベンゼン抽出分離し有機溶媒相から希塩酸溶液による逆抽出により定量した。後者は120~150 lの海水試料から、イットリウムの場合と同じ方法で定量した。沿岸海水に適用し、イットリウムで0.12~0.33 mg/l [4]、スカンジウムは0.004₃~0.003₆ mg/l [5]なる結果を得た。余談だが石橋先生が世界で初めてのデータだと大変喜ばれた。

このような研究は、当時の工業分野

や核化学分野からの要請が強かったこともあり、希土類元素の分離法に関する研究と相俟って、海水を対象とした溶存成分の分離化学の著しい発展期でもあった。筆者も、ランタン、ルテチウムの分離法の確立による海水中のこれら元素の定量を試みる努力を続けた。希土類元素を大まかにイットリウム族、セリウム族に分類するが、これらの代表成分として定量し、希土類元素の海水中での分布を推定する試みを行うことにした。硫酸アルカリ塩による分別結晶法 [6] や有機リン化合物による逆相分配クロマトグラフィー [7]、アセチルアセトン系試薬による抽出分離法 [5] がそれである。それは、希土類元素をイットリウム族、セリウム族に分類されることで、これらの族の代表成分を選択定量することにより、海水中の希土類元素の分布傾向を見いだそうとする試みであった。ランタン、ルテチウムはイットリウム、スカンジウムに較べて低感度なため、測定器の感度を大きくしなければならず、極微量のアルミニウムの共存が、その大きな蛍光量子収率が原因で妨害する。アルミニウムは、当時の試薬や精製水の水準や試料水からの完全な分離除去が難しくランタン、ルテチウムの定量を断念した。そこで、セリウム族の代表元素として、海水中のセリウムの定量を試みた。オキシシキ系では発光しないので、セリウムのアクア錯イオンの紫外線照射による強い蛍光を利用し、他元素と

分離の後定量した [7]。この定量法の検討の際、大変な困難に遭遇した。つまり、極めて高いブランク値がみられ、しかもその強度の変動が激しく、定量分析は不能のように思われた。原因が判明したが、当時では思いもよらない結果で驚いた。用いた純水中の微量有機化合物が発光し、どのような処理でも除けず、純水製造の源水を何処に求めても、此の有機化合物が存在することも判明した。活性炭カラムの初期流出部分の精製水が辛うじて使用に耐えることがわかり、定量に成功した。このような事故は、注意深い分析化学的な検討が解決の糸口を与えると共に、次の課題を教えてくれた。海水中に、これまで知られていなかった、有機化合物が溶存し、しかもその物質は紫外線励起により強く発光する特徴を有することが明らかになった。このような物質は海水中のみならず、広く全ての水圏に存在するという、実に興味深い事実を明らかにすることができた。現在もこの興味深い物質に関する研究が続いている。農薬や人為的に付加されたものではなく明らかに土壌や植物に由来することが近年理解されつつある。

5. 海水中の化学成分のキャラクターゼーション

海水中のアルミニウムは先に記したようにランタンやルテチウム定量の際、迷惑な存在であったが地球化学的には興味ある元素である。かって京都大学

分析化学研究室でも多くの研究が行われた。存在量についても諸説があり確定していなかった。除掃担体として微量成分の海洋での挙動に影響すると考えられ、加水分解反応と生成分子種の解析に興味を持たれていた元素でもある。著者等は非吸着性のろ材を用いて逐次ろ過法による粒子サイズ分画定量を行った。目的は沿岸から遠洋にいたる粒子サイズ分布を求めることから除掃反応を推定することにあつたが、広範な海域からの試料が必要なこともあり、試料海水の保存が課題であった。採水後直ちに冷凍保存し、分析直前に

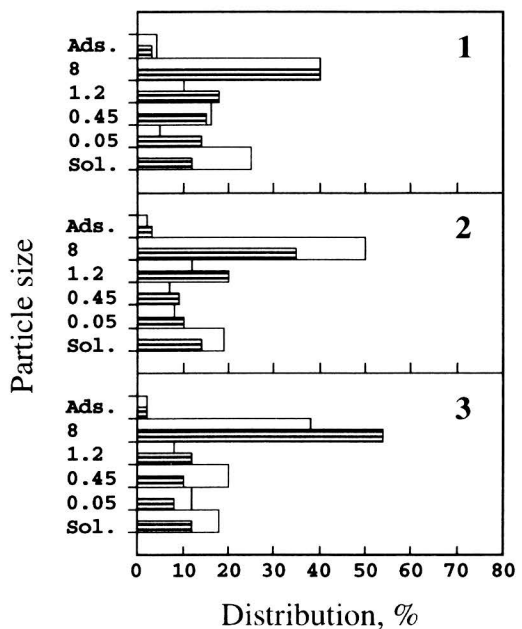


Fig.2, Particle size distribution of aluminum in sea water

Sample: From offshore of Shirahama, July 19th, 1967; 1: Surface water (1); 2: Surface water (2); 3: 3.6 meter depth; shade: Results for frozen sample (frozen for 30 days); without shade: Result for new sample. particle size: μm.

解凍、逐次ろ過分画し、Fig. 2に示すように大略満足すべき結果を得た [8]。この手法はその後一般的に用いられることになった。G. Arrhenius 等 [9] は 0.45 μm 孔径のメンブレンフィルターでろ過したろ液中のアルミニウム濃度は $1 \pm 1 \mu\text{g/l}$ としたが、著者等の結果では 0.05 μm 孔径を通過するアルミニウム分子を溶存種とすると、この溶存種は試料水中に存在する全アルミニウム濃度の 20 % に相当する。固相形成し除掃担体として高い役割を果たす 8 μm 孔径のメンブレンフィルター上に保持されるアルミニウム種濃度は全体の 40~80 % をしめることを明らかにした。この研究は超高感度な定量試薬の開発によって推進が可能となった。オキシニより高感度で、しかも特異的の反応性を持ち、さらに水溶液系での定量が可能なた試薬として、アゾ色素のル

モガリオン [10] [Fig. 3 (III)] を選択した。検討した主なアゾ色素を Fig. 3 に示した [11] 。

分子吸光係数を高くするためには、芳香族アゾ色素のアゾ基を挟んでベンゼン-ベンゼンよりナフトール-ベンゼンさらにナフトール-ナフトールと共役系の増大にともなって吸光係数は大きくなるが、アントラセン-アントラセンとなると蛍光の再吸収や内部ろ光効果などにより定量範囲が狭められるので好ましくない。検討したアゾ化合物の中ではルモガリオンが最も目的にかなった試薬であった。構造的にはアゾ基の *o*, *o'* 位に水酸基を配位原子として、*p*位にさらに水酸基が、*m*位にスルホン基を水溶性を補助するため、さらに *m*位のクロロ基は試薬ブランク値を抑制する効果を持たせるために導入したものである。ルモガリオンのよ

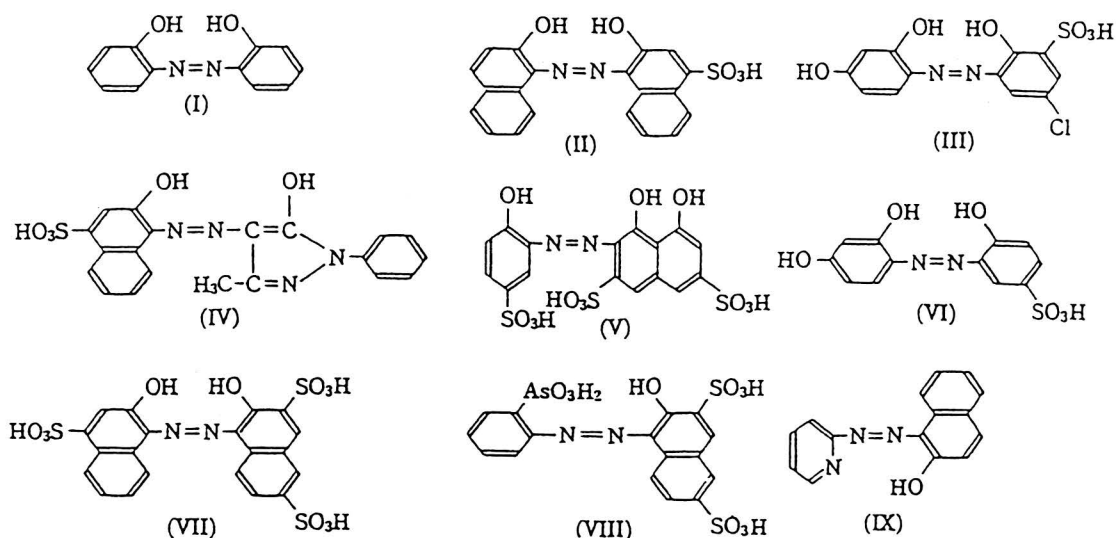


Fig. 3, *o*, *o'*-Dihydroxyazo compounds

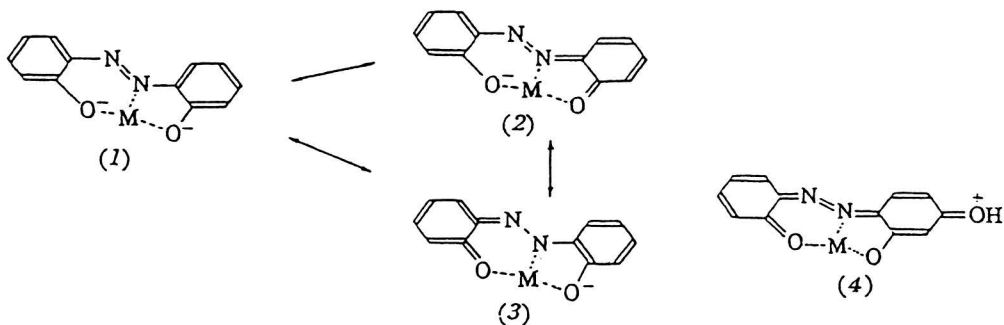


Fig. 4, Resonance structure of *o, o'*-dihydroxyazo metal compounds

うなベンゼン-アゾ-ベンゼン型の金属錯体の共鳴構造をFig. 4に示したが、アゾ基をはさんでトランス型平面型配位構造を示すこと、*p*位の水酸基によりキノイドチャージ型 (Fig. 4, 構造4) をとること、官応基がメゾメリー効果を与える位置にあること等が高感度の理由である。

逐次ろ過による粒子径分画分析の例は海水中の溶存化学成分のキャラクタリゼーションの初期の研究といえるが、この当時にキャラクタリゼーションの重要性が注目されるようになった。しかし、微量必須元素の海水中で存在量はppb~pptあるいはそれ以下に過ぎないのでこのような化学成分のキャラクタリゼーションは極めて難しい。微量必須元素の溶存量は生物の生活に大きく影響されるので、化学量論的な平衡関係で論じることはできない。その理由で非平衡状態にある化学成分とされている。セレンはその代表的な存在といえる。

セレンはオルトジアミン類と反応し

シクロヘキサン中で強い蛍光を発する。しかもセレン (IV) とのみ反応し、他の原子価のセレンとは反応しない [12]。この反応性を利用して分子種分画分析法を確立した。試料海水の処理法の工夫でセレン (IV)、セレン (VI)、有機態セレンに分画定量が可能となった。極めて高感度な定量法であることから分析試料量は 200~500 ml でよく、多数の試料水の比較的短時間の分析が可能となった [13]。生物生活に強く影響され非平衡状態で存在する微量必須元素の海洋化学的研究には、異なる水塊からの試料を数多く採取し分析する必要がある。多くの海域から得た試料海水の分析結果より、海水中のセレン分布の特徴として以下に記す事柄が明らかになった。(1) 全セレン濃度の垂直分布は典型的な栄養塩分布の特徴を示す。(2) セレン (IV) 濃度はプランクトンに積極的に摂取されるので有光層深度までの垂直分布は変動幅が大きい。(3) 有機態セレンの存在量は例外なくクロロフィル濃度の極大値を示す

深度よりやや深いところに濃度極大層が見られる。(4) 有光層深度では栄養塩濃度、特にケイ酸体ケイ素濃度とセレン濃度の間に高い比例性が見いだされる。(5) 有光層内では有効酸素消費量とセレン (IV)、有機態セレン濃度との間に高い相関性が存在する。(6) 赤潮出現前にセレン (IV) 濃度が極端に増大する傾向があり、有機態セレン濃度は赤潮出現からやや遅れた時間帯に増大する。その他、紙面の都合もあり記さないが、インド洋での最近の調査や堆積物中のセレンの状態に関する知見、そして、沿岸域での微量成分の共同沈殿による除掃作用を異種多核水酸化物担体による共沈殿現象としてとらえ、特に酸素酸アニオンの被除掃反応の検討等をすすめているがこれらについては改めて報告する。

6. おわりに

分析化学者の立場で、細部に至るまでを見逃さずに追求することから、知らず知らずのうちに手を広げしまった。分析化学的手法が先にあるのではなく、解決しなければならぬ未知の現象が先にあり、分析化学的思考が未知の現象に解明の道を与え、新たな問題を突きつけ、新たな分析手段を生むと思う。これは、まさに京都学派の海洋化学であると考えてきた。私自身の中で、私の研究生活環境が、このような考え方を自然に醸成されてきたように思う。近年、海水やその関連物質中の化学成

分の化学種分析を目指すとき、必然的に多くの分野にまたがる結果を要求され、身の程知らずに踏み込んだ迷い道を、多くの研究者の皆さんのご指導やご協力を得ながら迷わないように歩みたいと思っている。

名誉ある賞を頂き、海洋化学京都学派の一端に加えていただいた重みをひしひしと感じています。

石橋先生が金沢大学学長として赴任されるまえに、大学院生として教えを受けた恐らく末っ子の存在であったと思いますが、やっと恩返しをした思いがあります。

西川先生には、家族同様に遇していただき、おおかた40年間にわたって、ご教示を賜っています。まさに学父であります。これからもご指導を賜ることになると思います。

重松先生にも京都大学農学部敷地にあった放射化学研究室以来、分析化学、放射化学の手ほどきから研究のありように至るまでお教えいただきました。浅学の徒を優しく導いて下さいました。淡青丸による研究航海は良い経験でした。

藤永先生は畏れの存在でありましたが、親しく接する機会に恵まれて始めて、暖かいお人柄と、後に続く者への励ましのまなざしを随所にかいま見ることができました。厳しさは特に学問を語られる時に鋭く見えました。それだけでなく、研究室の運営や続く者の

育成などに、なにものにも代え難い影響を受けることができました。

多くの諸先生方に心より深く感謝します。

参 考 文 献

- [1] 重松恒信、西川泰治、平木敬三、日本化学雑誌：**83**, 444-446 (1962) .
- [2] K.Hiraki: *Proc.Sci.Inst., Kinki Univ.*, No.2, 45-49 (1962).
- [3] 本島健次：“有機試薬による分離分析法、下巻”、共立出版、pp. 1-68 (1959) .
- [4] 平木敬三、上田舒康、平山宏、合田四郎、西川泰治、重松恒信：*近畿大学理工研報*、No. 7, 1-5 (1971) .
- [5] 重松恒信、田伏正之、西川泰治、平木敬三、合田四郎、井上玲子、日本化学雑誌：**84**, 336-339 (1963) .
- [6] 西川泰治、平木敬三、合田四郎、南誠介、森重清利：*近畿大学原研報*、**6**, 9-14 (1967) .
- [7] 重松恒信、西川泰治、平木敬三、合田四郎、辻本善守：*分析化学*、**20**, 575-581 (1971) .
- [8] 西川泰治、平木敬三、森重清利、土山晃、重松恒信：*分析化学*、**17**, 1092-1097 (1968) .
- [9] W.Sackett, G.Arrehnius：*Geochim. Cosmochim.Acta*, **26**, 955(1962).
- [10] 西川泰治、平木敬三、森重清利、重松恒信：*分析化学*、**16**, 692-697 (1967) .
- [11] K.Hiraki: *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **46**, 2438-2443 (1973).
- [12] 由井収、平木敬三、西川泰治、重松恒信：*分析化学*、**26**, 91-96 (1977) .
- [13] Y. Nakaguchi, K. Hiraki, Y. Tamari, Y. Fukunaga, Y. Nishikawa, T. Shigematsu: *Anal.Sci.*, **1**, 247-252(1985).
- [14] T.Aono, Y.Nakaguchi, K.Hiraki, T.Nagai: *Geochem. J.*, **24**, 255-261(1990).
- [15] T.Aono, Y.Nakaguchi, K.Hiraki：*Geochem. J.*, **25**, 45-55 (1991).
- [16] 青野辰雄、中口譲、平木敬三、長井貴之：*Chem. Express*, **6**, 13-16 (1991) .
- [17] Y. Nakaguchi, K. Hiraki, *Geochem. J.*, **27**, 367-374(1993).
- [18] Y.Koike, Y.Nakaguchi, K.Hiraki, T.Takeuchi, T.Kokubo, T.Ishimaru, *J.Oceanogr.*, **49**, 641-656 (1993).