

海洋微量元素の動態解析

宗 林 由 樹*

1. はじめに

私は1980年京都大学理学部に入学し、1983年化学教室分析化学研究室の四回生となった。最初の指導教官は桑本融先生で、卒業研究のテーマは「海水中ゲルマニウムの共同沈殿」であった。私の最初の幸運は、それが海洋微量元素研究の勃興期であったことである。採水、前処理、分析操作を通して、目的元素の汚染混入（コンタミネーション）を防ぐことの重要性が認識され、クリーン技術が開発され、多くの微量元素の分布がようやく明らかにされた(Bruland, 1983)。Geについても、無機ゲルマニウムはケイ素とよく似た栄養塩型の分布であるが、おそらく安定なメチル形ゲルマニウムが無機ゲルマニウムより多く存在し、それは保存成分型の分布をとるという不思議なデータが報告された(Lewis *et al.*, 1985)。修士のとき中山英一郎先生から「海水中のタングステン」を研究するように勧められ、一色健司先輩が見つけられた接触波ポーラログラフ法の論文を基に、その分析法を開発した(Sohrin *et al.*, 1989)。これを用いて、世界ではじめて外洋におけるWの分布を明らかにした(Sohrin *et al.*, 1987)。どうしてGeやWを測るのか？ 何の意味があるのか？ という疑問あるいは叱責は、当時からよく投げかけられた。説明責任を科学的に果たし、研究資金を獲得するために、今も頭をひねり続けている。しかし、研究を始めた頃からずっと私自身にとっては、たとえ他に意味がなくても新しい分析法を開発し、自然の姿をはじめて垣間見ることそれ自身が、sense of wonder である。

1987年大学院を中退し、化学研究所の松井正和

先生に教務職員として採用していただいた。ここでは一時海洋の研究を離れて、金属イオン認識の化学を中心に研究した。後から振り返ると、研究の幅を広げたことは海洋の研究にもたいへん役に立っている。ふたつめの幸運は、このころ現れたMartinの鉄仮説である(Martin *et al.*, 1989)。ただ単純に微量元素の研究を楽しんでいた私などは異なり、Martinはずいぶん早くからFeが海洋の生物生産の制限因子として重要であることを確信し、長い努力の末にそれを実証した。鉄仮説は、海洋観測において注文ばかり多くてほかの役に立たないと思われていた(?)われわれ微量元素研究者の立場を大きく改善してくれた。1994年松井先生が高分解能型誘導結合プラズマ質量分析装置(HR-ICP-MS)を導入され、海洋微量元素の研究に本格的にのりだすことになった。1996年金沢大学工学部上田一正先生に助教授に採用していただき、そこでも自由に海洋の研究を続けさせていただいた。2000年松井先生の後任として化学研究所教授に採用され現在に至っている。本稿では、私がこれまでに行ってきた研究のうち最近の成果について述べる。

2. 多元素同時分析法の開発

前述のように微量元素の分析にあたっては、試料の採取、前処理、定量操作を通して目的元素のコンタミネーションを抑えるクリーン技術が大切である。とりわけ、Fe、Znなどは地殻存在度が高く、人工的にも多用されているため、汚染を受けやすい。Brulandら(1979)は、ジチオカルバメートによる溶媒抽出またはキレート樹脂Chelex-100

*京都大学化学研究所 教授 〒611-0011京都府宇治市五ヶ庄

宗林先生は、平成15年度第18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15年4月28日)を基にして、本稿をご調製いただきました。

を用いるカラム抽出によって濃縮した後、フリュームレス原子吸光法によって海水中の Cd, Cu, Ni, Zn を定量する分析法を確立した。この方法が以後の海洋学研究における標準となっている。しかし、この方法は高価なクリーンルームにおける操作を前提としており、また目的元素を100倍以上に濃縮しなければならない。私達は、クリーンベンチ程度の装備しかもたない通常の実験室で可能なクリーン技術の確立を目指した。カラム濃縮法は閉鎖系にすることで雰囲気からの汚染を防ぎやすい、吸着体を繰り返し利用できることで試薬を精製する手間を省くことができ、また地球にもやさしいなどの点で優れている。市販のキレート樹脂は nM レベルの微量元素の定量を想定していないため、製造過程で多くの不純物元素を含んでいる。幸い中山先生、小畑元氏らは、鉄の自動分析のために、8-ヒドロキシキノリンを含むフッ素メタルアルコキシドガラスに修飾して、不純物の少ないキレート吸着体 MAF-8HQ (図1) を合成していた (Obata *et al.*, 1993)。私達はこれを用いて閉鎖系のカラム濃縮装置を構築した (Sohrin *et al.*, 1998; 宗林ほか, 2001)。測定には誘導結合プラズマ発光分

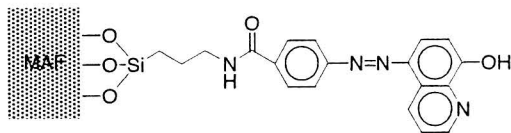


図1 キレート吸着体 MAF-8HQ の構造。

析法 (ICP-AES) または ICP-MS を用いて、多元素同時定量を可能にした。この研究には1994年から着手したが、クリーン技術の開発は試行錯誤の連続であった。岩元俊一君、秋山昌次君、藤島夕喜代さん、石田恒巳君、衣笠正敏君、見方美智さん、江副雅子さん、頼暁東君ほか多くの学生の長い努力のすえ、近年ようやく実用的な技術となった。本法は世界でもっとも簡便かつ高精度な多元素同時定量法である。現在、本法を活用して、生

物活性微量元素 (bioactive trace metals; Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) の動態、超微量第2, 第3遷移系列金属 (Zr, Hf, Nb, Ta) の海洋化学 (Sohrin *et al.*, 1998) などの研究を進めている。

3. 生物活性微量元素の動態

生物活性微量元素あるいは微量生元素 (trace bioelements) とよばれる Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb などは、拮抗的あるいは相乗的に生物に影響をおよぼす。したがって、多数の元素の挙動を同時に観測することが重要である。私達の開発した MAF-8HQ カラム濃縮-ICP-MS 法により、微量生元素の多元素同時解析が容易となり、これらの元素の時空間的な分布とその生物との相互作用の解明が進められている。

例として、北太平洋亜寒帯循環の南端に位置する BO02 (180°E, 40°N) で得られた溶存態および酸可溶態 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の鉛直分布を図2に示す (Ezoe *et al.*, submitted)。ここで、溶存態分析用の海水は、採水後ただちに船上で孔径0.2 μm のニュクレポアフィルターでろ過し、塩酸を添加して pH 2.2 として保存した。酸可溶態分析用の海水は、未ろ過のまま塩酸を添加し pH 2.2 として保存した。これらの海水試料を室温で数ヶ月保存した後、MAF-8HQ カラムを用いて微量元素を濃縮した。したがって、酸可溶態は、溶存態に加えて希塩酸に溶解する反応活性な粒子態成分を含むと考えられる。具体的には、粘土鉱物に吸着していた金属イオンの脱着、有機物と錯生成していた金属イオンの解離、水酸化鉄コロイドの溶解などが起こり、溶存態よりも濃度が増加する可能性がある。

酸可溶態濃度と溶存態濃度の差がもっとも大きいのは Fe であった。溶存 Fe は表層で極大、30~40 m で極小をとり、740 m 以深では 0.7 pM でほぼ一定となった。酸可溶態 Fe は、表層で極大、40~50 m で極小をとり、中深層ではばらつきはあ

るが一定であり、底から1000 mくらいでは深さとともに増加した。鉛直分布の形は北太平洋のほかの測点でも似ていたが、深層の酸可溶態 Fe 濃度は、大陸棚に近い BO01やハワイ諸島南方の BO04で高く、海盆中央の BO03や BO06で低くなり、その変動は約4倍であった。Feは地殻中存在度が高いが、海水中の溶解度が低いために、酸可溶態画分が大きいと考えられる。底層での濃度増加は、底層水の移流と堆積物の再懸濁を示唆している。酸可溶態 Fe と溶存態 Fe の間には、なんらかの交換反応があるであろう。Johnson ら (1997) は溶存態 Fe の分布のみを考えて、その濃度が溶存有機物との錯生成によって支配されるというモデルを提案したが、海洋の Fe 分布のモデルは酸可溶態 Fe を含めて再構築する必要がある。

溶存態濃度と酸可溶態濃度の差が最も小さいのは Ni であった。図 2 に示すように、ふたつの鉛直分布はほとんど一致した。Co, Cu, Zn, Cd, Pb は、深層水の溶存態濃度と酸可溶態濃度はおおむね分析誤差の範囲内で一致した。Pb は表面から 500 m くらいの深さで、酸可溶態が高い傾向があった。これは大気経由などで運ばれてくる粒子の中に、反応活性な Pb が多いためであろう。Cu も表面近くでは酸可溶態の割合が高くなった。

一方、Co は表層で溶存態濃度の方が高くなることがあった。この結果は、今回用いたスペシエーション法の限界を示している。未ろ過海水の中には、マンガン酸化物が含まれている。この酸化物は pH を下げただけでは溶解しない。溶存態 Co はおもに 2 価のイオンであるが、マンガン酸化物表面で接触的に 3 価に酸化される。Co(III) は配位子交換が遅く、また粒子に吸着され酸化物を生成しやすい。すなわち、Co は保存中に粒子と反応し、MAF-8HQ で捕集できない化学形に変化したと考えられる。Cu, Zn でも酸可溶態が低くなることがあったが、マンガン酸化物への吸着が関係している可能性がある。

北西太平洋においてはじめて行われた海洋への鉄散布実験 (Tsuda *et al.*, 2003) における観測によって、溶存態 Fe に比べて酸可溶態 Fe は植物プランクトンにとって利用しにくいことがわかった (Kinugasa *et al.*, submitted)。夏季の北太平洋亜寒帯域やベーリング海では、Fe と Zn が表層水中で枯渇する (Fujishima *et al.*, 2001) (図 3)。これと対照的に、亜熱帯北太平洋の表層水では、主な栄養塩である NO₃ が枯渇しているが、Fe や Zn は余っていることが見出された (Ezoe *et al.*, submitted)。すなわち、海域によって栄養塩の組成が異なることがはっきりと示された。

北太平洋亜寒帯域のなかでも、黄砂の供給源に近い西部に比べて東部では Fe の枯渇がより著しい (Fujishima *et al.*, 2001)。私達は植物プランクトンの光合成活性が西部でより高いことを見いだした (Suzuki *et al.*, 2002)。またベーリング海では、Fe や Zn の供給速度がより大きいことが示唆された (Fujishima *et al.*, 2001)。一般に亜寒帯北太平洋では小型の植物プランクトンが優先するが、ベーリング海では大型の珪藻が優先し、植物プランクトン現存量が高く、再生産が活発である。Fe や Zn の供給速度の差が、海域による生態系の違いを決定している可能性が高い。微量元素の時間的・空間的変動が、生態系をどのように特徴付けるのかを解明することが現在の課題である。

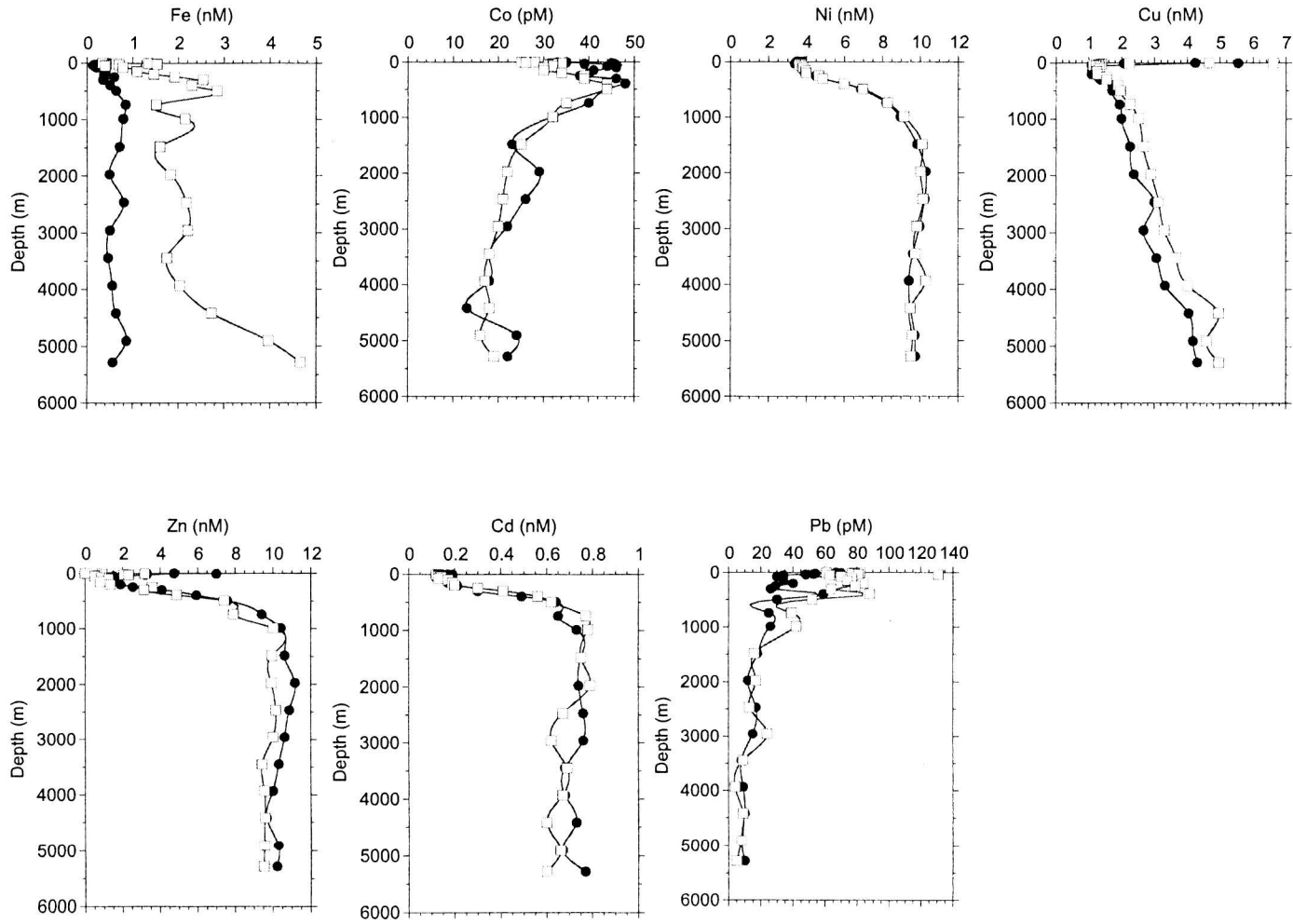


図 2 B002 における溶存態 (●) および酸可溶態 (□) 金属の鉛直分布.

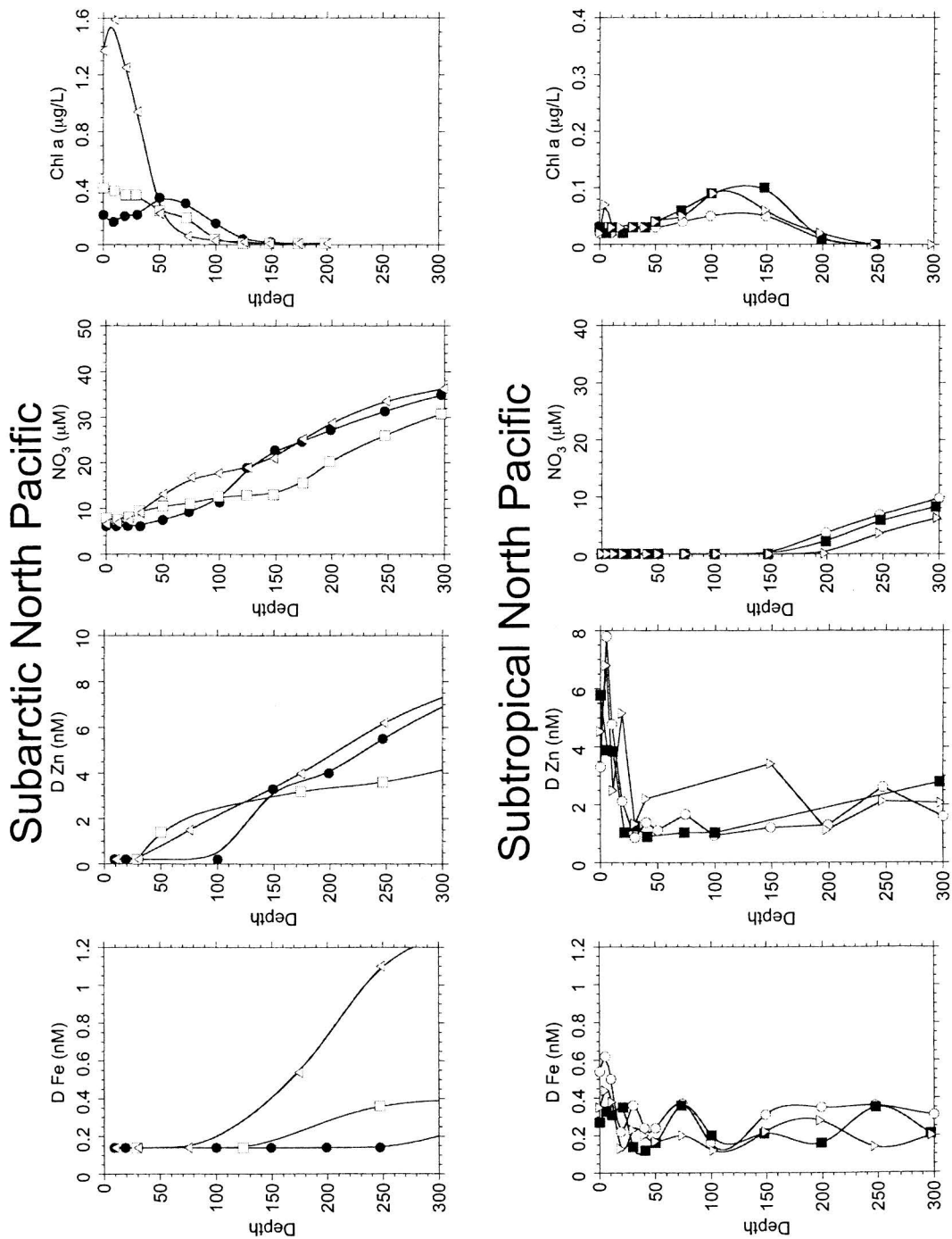


図3 亜寒帯域と亜熱帯域の表層水柱における溶存 Fe, Zn, NO₃ およびクロロフィル a の鉛直分布。
 △, Stn 19; □, Stn 21; ●, Stn 23; ○, BO05; ■, BO06; ▽, BO07. KH-97-2航海の試料分析時の検出限界は溶存 Fe 0.28 nM, 溶存 Zn 0.41 nM であった。
 図では検出限界以下の値は, 溶存 Fe 0.14 nM, 溶存 Zn 0.20 nM とした。

4. 古海洋を解く鍵としてのタングステンとモリブデン

海底火山活動がある海域でマグマによって加熱された海水（熱水）が海底から噴出していることが発見されたのは、1977年である（Edmond *et al.*, 1982）。中央海嶺や沈み込み帯などの火山活動域において、海底の亀裂から地下にしみ込んだ海水が、高温（400℃）・高圧（数100 atm）下で岩石と反応して熱水を生成する。高温熱水は酸性（pH 3-5）かつ還元的（mM オーダーの H₂S を含む）となるため、海水の10⁶ 倍に達するマンガン、鉄などの重金属元素や CH₄ に富む。熱水活動は、海洋への物質の供給源、あるいは海洋から物質を除去する機構として重要であると考えられている。しかし、海底熱水噴出孔の孔径はたかだか10 cmであり、噴出する熱水試料を採取するには高度な技術を要する。そのため、熱水試料中の微量元素は未知の点が多い。

岸田剛一君は、世界で初めて熱水中のW濃度の測定に成功した（Kishida *et al.*, submitted）。WとMoの濃度をMg²⁺濃度に対してプロットした

結果を図4に示す。Mg²⁺は海水中の主要イオンであるが、岩石との高温反応で鉱物にとり込まれるため高温熱水中ではゼロとなる。W濃度は、Mg²⁺濃度の減少につれ直線的に増加した。このことは、Wが熱水中で高濃度であり、熱水が周囲の海水と混合する過程では沈殿しないことを示している。これは、同族元素であるMoと対照的である。図4より、Moは熱水中では低濃度であり、また熱水と海水の混合過程において海水中のMoは硫化物として沈殿すると考えられる。

現代の酸化的な海水中では、MoとWはともに酸素酸（MoO₄²⁻、WO₄²⁻）として溶存しており、保存成分型の分布を示す。しかし、古代の海洋において、海洋循環が変化して深層水に無酸素層が広がったときには、Moは硫化物として沈殿したが、Wは海水中に残ったと考えられる。また、海底熱水活動が活発であった時代には、大量のWが海洋に供給されたと考えられる。従って、堆積物やマンガンジュールに残されたW/Mo比を測定すれば、古海洋の環境を推定できる可能性がある。

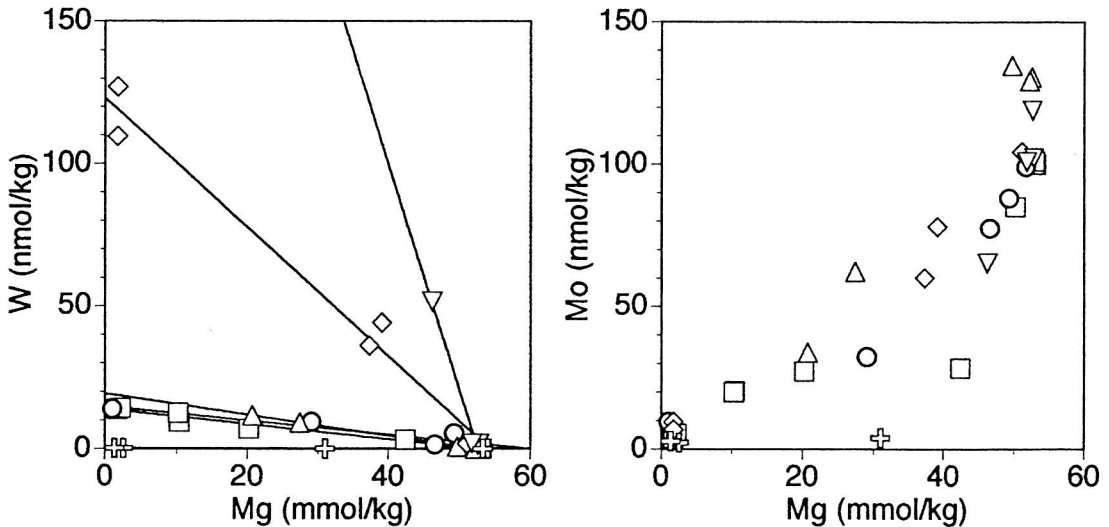


図4 熱水試料中のタングステンとモリブデンの濃度。伊豆小笠原水曜海山（□，2000年11月；○，2001年8月；△，2001年10月），沖縄トラフ鳩間海丘（◇），沖縄トラフ与那国海丘（▽），インド洋中央海嶺白鳳海丘（◻）。

5. おわりに

栄えある海洋化学学術賞をいただくにあたり、私をご推薦くださった方々、および選考委員の皆様にご心から御礼申し上げます。私はちょうど厄年を迎え、体のあちこちに問題が起こりつつあり、研究生活も折り返し点である。今後も学術賞の名を汚さぬように、一層研究に励みたい。本稿ではお世話になった先生、共同研究者、学生、研究室スタッフなどのすべての名前を挙げることはできなかったが、これまでの成果は皆様に負うところが限りなく大きい。どうも有難うございました。今後ともどうぞよろしくお願ひ申し上げます。

参考文献

- Bruland, K. W. Trace elements in sea-water. in *Chemical Oceanography* (eds. Riley, J. P. & Chester, R.) 157-220 (Academic Press, London, 1983).
- Bruland, K. W., Franks, R. P., Knauer, G. A., Martin, J. H. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Anal. Chim. Acta* **105**, 233-245 (1979).
- Edmond, J. M., Von Damm, K. L., McDuff, R. E., Measures, C. I. Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature* **297**, 187-191 (1982).
- Ezoe, M. *et al.* Distribution of dissolved and acid dissolvable trace metals in the North Pacific Ocean. *Geochem. J.* submitted.
- Fujishima, Y. *et al.* Distribution of trace bioelements in the subarctic North Pacific Ocean and the Bering Sea (the R/V Hakuho-Maru Cruise KH-97-2). *J. Oceanogr.* **57**, 261-273 (2001).
- Johnson, K. S., Gordon, R. M., Coale, K. H. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Mar. Chem.* **57**, 137-161 (1997).
- Kinugasa, M. *et al.* Dynamics of trace metals during the subarctic Pacific iron experiment for ecosystem dynamics study (SEEDS2001). *Prog. Oceanogr.* submitted.
- Kishida, K., Sohrin, Y., Okamura, K., Ishibashi, J. Tungsten as a unique probe into the evolution of submarine hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* submitted.
- Lewis, B. L., Froelich, P. N., Jr., Andreae, M. O. Methylgermanium in natural waters. *Nature* **313**, 303-305 (1985).
- Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater, S. E., Broenkow, W. W. VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.* **36**, 649-680 (1989).
- Obata, H., Karatani, H., Nakayama, E. Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.* **65**, 1524-1528 (1993).
- Sohrin, Y. *et al.* Dissolved niobium and tantalum in the North Pacific. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 999-1002 (1998).
- Sohrin, Y., Isshiki, K., Kuwamoto, T., Nakayama, E. Tungsten in North Pacific Waters. *Mar. Chem.* **22**, 95-103 (1987).
- Sohrin, Y., Isshiki, K., Nakayama, E., Kihara, S., Matsui, M. Simultaneous Determination of tungsten and molybdenum in sea water by catalytic current polarography after preconcentration on a resin column. *Anal. Chim. Acta* **218**, 25-35 (1989).
- Sohrin, Y. *et al.* Determination of trace element-

s in seawater by fluorinated metal alkoxide glass-immobilized 8-hydroxyquinoline concentration and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Anal. Chim. Acta* **363**, 11-19 (1998).

Suzuki, K. *et al.* East-west gradients in the photosynthetic potential of phytoplankton and iron concentration in the subarc-

tic Pacific Ocean during early summer. *Limnol. Oceanogr.* **47**, 1581-1594 (2002).

Tsuda, A. *et al.* A mesoscale iron enrichment in the western subarctic Pacific induces a large centric diatom bloom. *Science* **300**, 958-961 (2003).

宗林由樹, 藤島夕喜代, 千葉絢子, 石田恒巳『海水中超微量元素の多元素同時定量法の開発. 「分析化学」 **50**, 369-382 (2001).