

現場化学分析法による海洋の化学的解明*

京都大学化学研究所 岡村 慶

1. 序

地球上に存在するさまざまな元素の存在状態と循環様式を明らかにすることは、地球化学の根本的テーマである。海洋は地球表面の七割以上を占め、平均水深3800mという巨大なリザーバーであるので、海洋における元素の挙動が地球全体の物質循環に果たす役割はきわめて大きい。しかしながら、海洋調査は、陸上に比べてはるかに密度の小さいものとならざるを得ず、信頼できる観測データが十分に得られているとはいいがたい。

一例として海底熱水活動のケースを挙げる。最近20年の間に深海底から海洋への物質フラックス（主として海底熱水循環による）が、海洋の物質循環に大きな役割を占めていることが明らかになってきた。大洋中央海嶺では、マグマと海水が反応する熱水循環プロセスが存在する。海水が海洋地殻の割れ目に沿って浸透してゆき、マグマによって熱せられると同時に地殻岩石から金属元素などを溶かし込み、高温（300℃以上）・酸性・還元性の熱水となって海底まで上昇する。熱水が海底から噴出すると、低温・中性・酸化的な周囲の海水と混合し、さまざまな化学反応が起こる。海底直上では熱水性沈殿物が多量に生成され、多くの重金属は硫化物となって取り除かれる。噴出した高温熱水は、浮力性ブルームとなり周囲の海水と密度が釣り合うまで上昇を続ける。密度が釣り合うと横方向へ広がる熱水ブルームとなり、この熱水ブルーム中に溶存態または懸濁態として存在する化学種は海洋中へ広く拡散していく。以上のように海嶺の熱水活動に伴ってさまざまな元素が熱水反応に関与し、また大量の物質が熱水循環によ

って移動している。このような海底熱水活動は複雑かつ大きな時空間変動を伴うことが多く、従来行われてきた観測船から採水器を吊り下げ試料を採取して分析を行うという方法ではその実態を解明することが非常に難しい。

またこれ以外でも、海洋におけるさまざまな物質循環を解明する必要性が指摘されており、国際的な海洋の観測を行う為の様々なプログラムが進行中である。このようなプログラムの中では、環境変動を長期にわたり連続して観測するシステムの開発が必要とされてきている。海洋観測に於いても現在までの単発的な観測船による外洋の定期観測や新しい自動観測用係留ブイの製作などの計画が進められている。しかしながら、海洋の化学的研究において海水中の溶存成分の分析は研究者の手作業に負う部分が大きく、新たな観測体制の移行に十分対応出来る状態には達していない。特に定点における長期連続観測においては化学成分の連続分析は非常に困難であるのが現状である。

2. 現場分析法の開発

このような現状にブレークスルーをもたらすべく、観測船から化学分析装置一式を海水中に降下させ、分析計が自ら海水をサンプリングしその場で直ちに分析を観測するという現場化学分析の手法が注目されてきた。この手法を用いれば、試料が汚染される心配がなくかつ空間的にも時間的にも高い分解能をもった分析データを得ることが可能となる。この手法においては、深海での水圧に耐え、分析時間が短く、かつ操作性の良い特別性の機器を開発する必要があった。このような目的

*第158回京都化学者クラブ例会 [2003年8月2日] 講演

に合致するものとして、連続フロー式の分析システムが着目された。これはペリスタルティックポンプを用いて、連続的に海水試料を分析装置内に取り込み、分析試薬と混合して生じる発色あるいは化学発光を検出するものである。フロースルー法による海水の化学分析では、栄養塩 (Si, NO₃)、H₂S、重金属 (Mn, Fe) などを、水深数1,000mの深海で自動的に連続測定する比色式現場化学分析装置がアメリカでまず開発された (Johnson et al, 1986; Chin et al. 1992)。わがグループにおいても1989年ごろから開発に着手し、フロースルー式比色法を用いて水深2,000m及び6,500mまでの深海底で Si 及び H₂S を分析する装置 (MCA-2000 及び MCA-6500) が制作されている (Gamo et al., 1994)。さらに1995年ごろからは化学発光法による重金属分析装置の開発に取り組み、水深5,200mの耐压をもつ Mn の自動分析装置 (GAMOS-I~IV) を作成してきた (Okamura et al., 2001)。

重金属元素の中でもマンガンは熱水中に海水中の10万倍程度と著しく濃縮されており、硫化物沈殿を作りにくいいため除去されにくく、海洋中に広範囲にわたって拡散することが知られている。それゆえ、マンガンの計測を目的とした現場化学分析は海外において2, 3試みられている。しかしながら、分析法として比色法や蛍光法をもちいたため、十分な感度が得られていない。我々は、

マンガンの高感度な分析法として知られているルミノール-過酸化水素系の化学発光法に注目した。本法は多くの重金属元素に対して高感度であり、反応の温度依存性が小さいという、比色、蛍光法にない特色を持っている。しかしながら重金属に対する選択性が乏しく、従来は測定の前処理としてマンガンの分離濃縮が必要であった。今回現場分析への適用のために新しく、分離濃縮操作を必要としないフロースルー分析法を開発した (図1)。分析法の概略は以下の通りである。まず海水試料を pH5 の酢酸緩衝溶液と混ぜ、オキシニン系 (Kelex-100) のキレートを担当させた樹脂カラムを通す。この段階でクロム、コバルト以外の妨害元素が除去される。次に、アンモニア溶液と混ぜ pH9.5にする。コバルトはアンモニア錯体を形成し、妨害しなくなる。続いて過酸化水素及びルミノール溶液と混ぜ合わせ、6.1mの反応管を通した後検出器におくられる。クロムの発光は1分以内に消光するため、マンガンのみの定量が可能となる。マンガンの検出範囲は0.1-4,000nMである。試薬条件を変えることにより、検出範囲をより広くすることも可能である。以上の結果を踏まえて、深海で作動するフロースルー式の現場型化学成分分析装置 GAMOS (Geochemical Anomalies Monitoring System) の開発を行った。装置の構成は(1)フロースルー分析部の入った油漬及び水漬

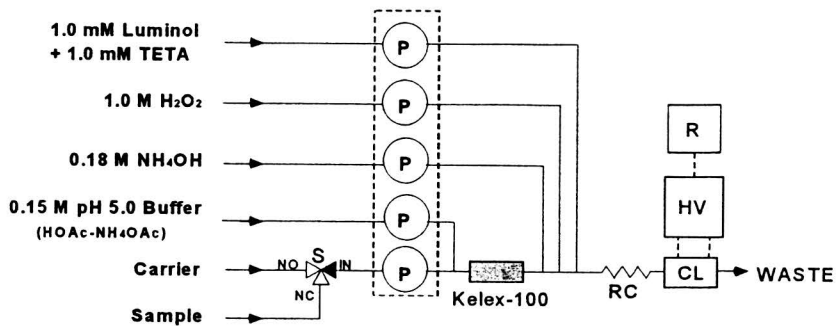


図1 マンガン分析ラインの概略図