

## 「微量元素の高精度分析法の開発と海洋化学への応用」への歩み

宗 林 由 樹\*

私は、2016年度日本海洋学会賞を受賞した。「微量元素の高精度分析法の開発と海洋化学への応用」は、その授賞題目である。中心成果の学術的な解説は、日本海洋学会の「海の研究」に執筆した(宗林由樹 2016)。本稿では、前稿に書ききれなかった内容を記す。

### 京都大学と私の海洋化学研究の歴史

私の研究は、京都大学の海洋化学研究の歴史を基盤としている(藤永太一郎ら 2005)。京都大学の海洋化学を創始されたのは、石橋雅義先生である(図1)。石橋先生は、九十九里浜の網元のご子息で(桑本融 2005)、京都大学理学部化学教室分析化学講座教授(1936~1959)として、海水中のすべての元素の濃度をあきらかにしようとされた(藤永太一郎 2000)。また、京都大学化学研究

所に海洋化学の研究室を開設され、それが現在の私たちの研究室の起源となった。石橋先生の研究方針は、「分析化学と海洋化学を車の両輪とする。分析方法を実験で徹底的に吟味し、それを海洋に適用する。」というもので、この哲学は今も私たちの研究室に受けつがれている。さらに、石橋先生は、近藤金助教授、堀場信吉教授、林荘太郎氏とともに、昭和21年4月4日に財団法人海洋化学研究所を設立され、初代理事長をお務めになった。

石橋先生のあとを継がれたのは、藤永太一郎先生である(図2)。藤永先生は、1690年から1982年まで京都大学理学部化学教室分析化学講座教授として、おもに電気分析化学、湖沼化学の研究を進められた(堀智孝 2014)。藤永先生は、本財団の中興にご尽力なされた。木田英氏(伊藤光昌

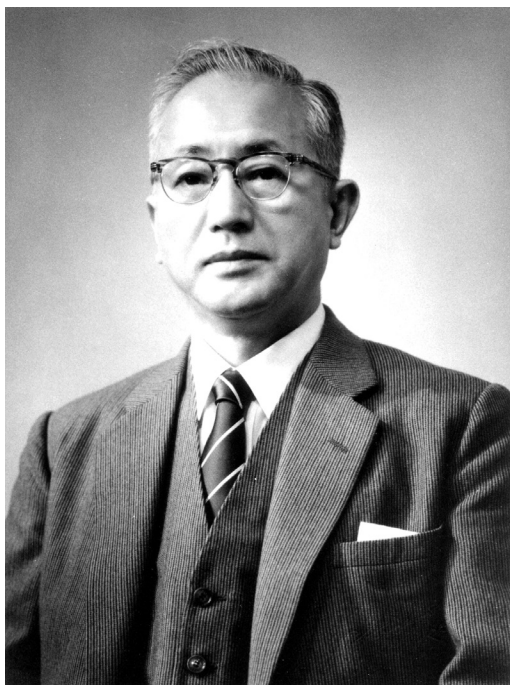


図1. 故石橋雅義先生



図2. 故藤永太一郎先生

\*京都大学化学研究所教授、公益財団法人海洋化学研究所代表理事



図 3. 故桑本融先生

2013), 伊藤光昌氏を本財団の理事長にお迎えになった。本誌海洋化学研究を創刊され, 春秋の講演会を定期化され, 京都化学者クラブを開始された。京都化学者クラブ例会は, 毎月1回開催の歴史を積み重ねて, 本年3月で321回を数えている。

1983年, 私は藤永先生と入れかわるよう理學部分析化学研究室に入った。そのとき, 海洋化学の研究を支えておられたのは, 桑本融先生と中山英一郎先生であった。桑本融先生(図3)は, 水酸化第二鉄への共沈に基づく分析化学, 海洋化学の研究で大きな成果をおさめられた(村井重夫2013)。私は, 当時助教授であった桑本先生から海水中ゲルマニウムの研究という最初のテーマをいただいた。また, 桑本先生は, 長年理事として本財団の屋台骨をお支えになった。中山英一郎先生は, 海水中クロムのスペシエーション, およびヨウ素, マンガン, 鉄の船上自動分析法の開発で大きな成果をおさめられた(日高敏隆2002)。当



図 4. 故中山英一郎先生



図 5. 故重松恒信先生

時理学部附属機器分析センター助手であった中山先生には, 海水中タングステンの研究というテーマをいただき, さらに研究・実験の進め方を懇切丁寧にご指導いただいた。特に, 固相抽出の技術, および回収率100%の濃縮分離にこだわるという哲学は, 私の研究の根幹をなしている。

私の所属する京都大学化学研究所では, 重松恒信先生(図5)が放射化学研究室をご担当になり(1957~1980), 海洋化学の研究を進められた(松井正和2004)。重松先生は, 特に微量金属の蛍光法による高感度分析で大きな成果をおさめられた。そのあとを継がれたのは, 松井正和先生(図6)



図 6. 松井正和先生

である。松井先生は、分離分析化学がご専門で、特にキレート溶媒抽出の研究で大きな成果をおさめられた。私は、1987年教務職員として松井先生にご採用いただき、1992年博士号取得など長らくお世話になった。松井先生のご指導のおかげで、キレート化学の基礎を身につけ、有用な配位子を見つける能力を養うことができた。

私は、1996年から2000年まで金沢大学工学部上田一正先生の研究室の助教授を務めた。上田先生は、重松研で博士号を取られた縁があり、若輩の私を助教授に採用してくださった。さらに、多くの学生を付けてくださった。おかげでのびのびと新しいテーマを試すことができ、そのいくつかを後により成果に結びつけることができた。2000年には、また運に恵まれて、化学研究所の教授に昇任した。その後、腰を落ちつけて研究に励むことができ、これまでの成果を挙げる事ができた。

## 私のおもな研究成果

私は、微量元素・同位体の多元素定量法、化学種別定量法、同位体比分析法を独自に開発し、それらを海の物質循環の研究に適用してきた。新しい分析法を開発して、新しい種類のデータを取得し、海洋化学の理解を深めた。おもな研究成果は以下のものである。

### 1. 微量元素・同位体の新規分析法の開発

#### 1.1. 多元素定量法

生物にとって必須または毒性の高い生物活性微量元素 Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb は、海洋学においてきわめて重要である。私たちは、海水中9元素の一括濃縮定量法を開発した (Sohrin et al. 2008)。本法は、エチレンジアミン三酢酸基を有するキレート樹脂 Nobias Chelate PA-1 を利用する。本法は、分析化学の代表的教科書 (Harris and Lucy 2016) に引用され、海水中微量元素分析の国際標準法となりつつある。最近、濃縮分離法の自動化に成功し (Minami et al. 2015)、作業者の労力の軽減、および精度の改善

を実現した。

また、強配位子場元素 Zr, Hf, Nb, Ta, W の一括濃縮定量法 (Firdaus et al. 2007)、懸濁粒子態 Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の一括濃縮定量法 (Nakatsuka et al. 2007) などを開発した。

#### 1.2. 化学種別定量法

ヒ素は、天然水中に5価と3価、および無機態と有機金属態などの化学種として現れる。化学種によって化学反応性や毒性が変化する。私たちは、5価と3価の無機ヒ素およびメチルヒ素の化学種別定量法を開発した (Hasegawa et al. 1994)。

#### 1.3. 同位体比分析法

重金属安定同位体比の可能性にいち早く着目し、海水中 Mo および Cu の安定同位体比の精密分析法を開発した (Nakagawa et al. 2008; Takano et al. 2013)。

## 2. 海の物質循環

世界で初めて海水中の W, Nb, Ta の鉛直分布を明らかにした (Sohrin et al. 1998; Sohrin et al. 1987)。これらの成果は、環境学の教科書 (Andrews et al. 1996) や海洋学の百科事典 (Steele et al. 2001) に引用された。W は海底熱水中で著しく高濃度となることを見だし、その熱水活動プロキシとしての可能性を指摘した (Kishida et al. 2004)。Zr/Hf 比および Nb/Ta 比が海洋において大きく分別されることを見だし、これらが水塊循環のトレーサーとなることを提案した (Firdaus et al. 2011)。

南極海における Fe の鉛直断面分布を解明した (Sohrin et al. 2000)。北太平洋亜寒帯域表層では Fe や Zn の鉛直分布に東西差があり、それが生物に影響することを見出した (Fujishima et al. 2001; Fukuda et al. 2000; Suzuki et al. 2002)。北太平洋亜寒帯域における中規模鉄散布実験に参加し、微量元素の動態を観測した (Kinugasa et al. 2005; Nakatsuka et al. 2009; Tsuda et al. 2003)。

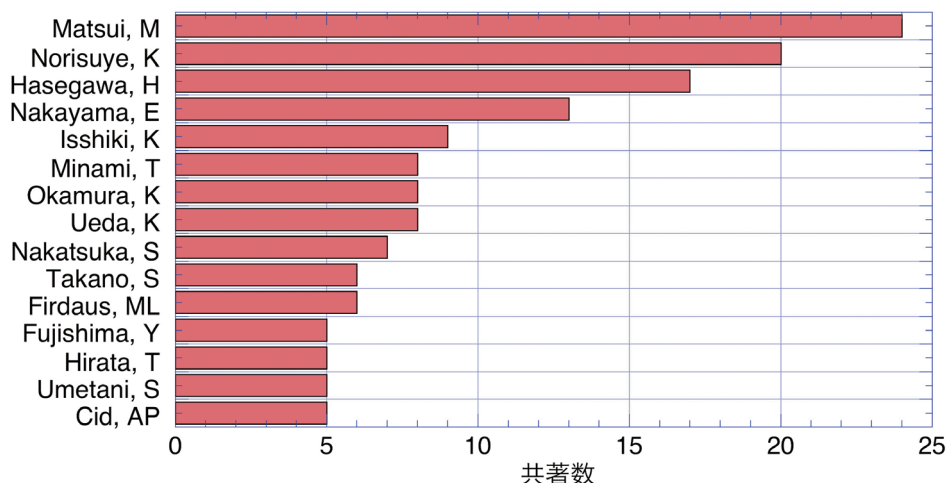


図7. 私のおもな共著者 (2017年3月17日現在)

Fe以外のCo, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbなどの分布が植物プランクトンのブルームにより変化することを実証した。

インド洋, ベーリング海, および北極海におけるAl, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbの分布を明らかにした (Cid et al. 2012; Cid et al. 2011; Vu and Sohrin 2013)。水塊, 海域ごとの9元素の化学量論を初めて明らかにした。インド洋と太平洋の深層水は, Mn, Fe, Coに著しく乏しい。植物プランクトンの増殖には, これらの元素が大陸などから供給されねばならない。ベーリング海大陸棚の海水は金属に富んでおり, それが豊かな生態系を支えている。北極海カナダ海盆の金属の鉛直分布は, 外洋と大きく異なり, 大陸の影響を強く受けている。カナダ海盆深層水はPb濃度が高く, 人類活動の影響が見られる。インド洋の観測結果は, GEOTRACES Intermediate Data Product 2014に収録された (Mawji et al. 2015)。

Mo同位体比は世界の海洋で一定であることを実証した (Nakagawa et al. 2012)。この結果は, Mo同位体比の新しい標準物質の共同提案につながった (Nägler et al. 2014)。Cu同位体比の精密な鉛直分布を明らかにした (Takano et al. 2014)。Cuの濃度と同位体比に基づく新しいボックスモデルを構築し, 表層での植物プランクトンによる取り込みや深層でのスキヤベンジングについての理解を深めた。

### おわりに

新しい分析技術の進歩と国際共同観測体制の強化により, 海洋化学は革新を遂げつつある (<http://www.geotraces.org>)。私たちが開発してきたキレート樹脂固相抽出-ICP質量分析法は, 海水中微量元素の多元素分析, 同位体比精密分析にきわめて有用である。これにより化学量論と同位体比という新しい情報が利用できるようになった。私は, この新しい情報に基づく新しい海洋化学の開拓をさらに追求していきたい。今後の重要なテーマは以下のようなものである。(1) 海水中微量元素の三次元分布, 化学量論, 時間変動の解明, (2) Ni, Zn, Wなどの安定同位体比の活用, (3) 微量元素の化学量論と安定同位体の古海洋プロキシへの応用。

多くの先生, 共同研究者, 学生のご協力のおかげで, これまでの成果を挙げる事ができた。改めて皆様に厚く御礼申し上げます。特に共著数が多いのは, 図7に示した方々である。

定年まであと11年の時間があるので, 海洋化学の発展のために微力を尽くしたい。今後ともご指導ご鞭撻のほど, どうぞよろしくお願い申し上げます。

### 参考文献

Cid AP, Nakatsuka S, Sohrin Y (2012) Stoichiometry among bioactive trace metals

- in the Chukchi and Beaufort Seas. *J Oceanogr* 68 (6):985-1001. doi:10.1007/s10872-012-0150-8
- Cid AP, Urushihara S, Minami T, Norisuye K, Sohrin Y (2011) Stoichiometry among bioactive trace metals in seawater on the Bering Sea shelf. *J Oceanogr* 67 (6):747-764. doi:10.1007/s10872-011-0070-z
- Firdaus ML, Minami T, Norisuye K, Sohrin Y (2011) Strong elemental fractionation of Zr-Hf and Nb-Ta across the Pacific Ocean. *Nat Geosci* 4 (4):227-230. doi:10.1038/ngeo1114
- Firdaus ML, Norisuye K, Sato T, Urushihara S, Nakagawa Y, Umetani S, Sohrin Y (2007) Preconcentration of Zr, Hf, Nb, Ta and W in seawater using solid-phase extraction on TSK-8-hydroxyquinoline resin and determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 583 (2):296-302. doi:10.1016/j.aca.2006.10.033
- Fujishima Y, Ueda K, Maruo M, Nakayama E, Tokutome C, Hasegawa H, Matsui M, Sohrin Y (2001) 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 (3):261-273. doi:10.1023/A:1012426411228
- Fukuda R, Sohrin Y, Saotome N, Fukuda H, Nagata T, Koike I (2000) East—west gradient in ectoenzyme activities in the subarctic Pacific: Possible regulation by zinc. *Limnol Oceanogr* 45 (4):930-939. doi:10.4319/lo.2000.45.4.0930
- Harris DC, Lucy CA (2016) *Quantitative Chemical Analysis*. 9th edn. W. H. Freeman and Company, New York
- Hasegawa H, Sohrin Y, Matsui M, Hojo M, Kawashima M (1994) Speciation of Arsenic in Natural Waters by Solvent Extraction and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Anal Chem* 66 (19):3247-3252. doi:10.1021/ac00091a039
- Kinugasa M, Ishita T, Sohrin Y, Okamura K, Takeda S, Nishioka J, Tsuda A (2005) Dynamics of trace metals during the subarctic Pacific iron experiment for ecosystem dynamics study (SEEDS2001). *Progr Oceanogr* 64 (2-4):129-147. doi:10.1016/j.pocean.2005.02.005
- Kishida K, Sohrin Y, Okamura K, Ishibashi J (2004) Tungsten enriched in submarine hydrothermal fluids. *Earth Planet Sci Lett* 222 (3-4):819-827. doi:10.1016/j.epsl.2004.03.034
- Mawji E, Schlitzer R, Dodas EM, Abadie C, Abouchami W, Anderson RF, Baars O, Bakker K, Baskaran M et al. (2015) The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014. *Mar Chem* 177, Part 1:1-8. doi:10.1016/j.marchem.2015.04.005
- Minami T, Konagaya W, Zheng L, Takano S, Sasaki M, Murata R, Nakaguchi Y, Sohrin Y (2015) An off-line automated preconcentration system with ethylenediaminetriacetate chelating resin for the determination of trace metals in seawater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 854 (0):183-190. doi:10.1016/j.aca.2014.11.016
- Nägler TF, Anbar AD, Archer C, Goldberg T, Gordon GW, Greber ND, Siebert C, Sohrin Y, Vance D (2014) Proposal for an International Molybdenum Isotope Measurement Standard and Data Representation. *Geostand Geoanal Res* 38 (2):149-151. doi:10.1111/j.1751-908X.2013.00275.x
- Nakagawa Y, Firdaus ML, Norisuye K, Sohrin Y, Irisawa K, Hirata T (2008) Precise Isotopic

- Analysis of Mo in Seawater Using Multiple Collector-Inductively Coupled Mass Spectrometry Coupled with a Chelating Resin Column Preconcentration Method. *Anal Chem* 80 (23):9213-9219. doi:10.1021/ac801383t
- Nakagawa Y, Takano S, Firdaus ML, Norisuye K, Hirata T, Vance D, Sohrin Y (2012) The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. *Geochem J* 46 (2):131-141. doi:10.2343/geochemj.1.0158
- Nakatsuka S, Okamura K, Norisuye K, Sohrin Y (2007) Simultaneous determination of suspended particulate trace metals (Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) in seawater with small volume filtration assisted by microwave digestion and flow injection inductively coupled plasma mass spectrometer. *Anal Chim Acta* 594 (1):52-60. doi:10.1016/j.aca.2007.04.057
- Nakatsuka S, Okamura K, Takeda S, Nishioka J, Lutfi Firdaus M, Norisuye K, Sohrin Y (2009) Behaviors of dissolved and particulate Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb during a mesoscale Fe-enrichment experiment (SEEDS II) in the western North Pacific. *Deep-Sea Res II* 56 (26):2822-2838. doi:10.1016/j.dsr2.2009.06.008
- Sohrin Y, Fujishima Y, Ueda K, Akiyama S, Mori K, Hasegawa H, Matsui M (1998) Dissolved niobium and tantalum in the North Pacific. *Geophys Res Lett* 25 (7):999-1002. doi:10.1029/98GL00646
- Sohrin Y, Isshiki K, Kuwamoto T, Nakayama E (1987) Tungsten in north Pacific waters. *Mar Chem* 22 (1):95-103. doi:10.1016/0304-4203(87)90051-x
- Sohrin Y, Iwamoto S, Matsui M, Obata H, Nakayama E, Suzuki K, Handa N, Ishii M (2000) The distribution of Fe in the Australian sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res I* 47 (1):55-84. doi:10.1016/s0967-0637(99)00049-7
- Sohrin Y, Urushihara S, Nakatsuka S, Kono T, Higo E, Minami T, Norisuye K, Umetani S (2008) Multielemental Determination of GEOTRACES Key Trace Metals in Seawater by ICPMS after Preconcentration Using an Ethylenediaminetriacetic Acid Chelating Resin. *Anal Chem* 80 (16):6267-6273. doi:10.1021/ac800500f
- Suzuki K, Liu H, Saino T, Obata H, Takano M, Okamura K, Sohrin Y, Fujishima Y (2002) East-west gradients in the photosynthetic potential of phytoplankton and iron concentration in the subarctic Pacific Ocean during early summer. *Limnol Oceanogr* 47 (6):1581-1594. doi:10.4319/lo.2002.47.6.1581
- Takano S, Tanimizu M, Hirata T, Sohrin Y (2013) Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Anal Chim Acta* 784 (0):33-41. doi:10.1016/j.aca.2013.04.032
- Takano S, Tanimizu M, Hirata T, Sohrin Y (2014) Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nat Commun* 5. doi:10.1038/ncomms6663
- Tsuda A, Takeda S, Saito H, Nishioka J, Nojiri Y, Kudo I, Kiyosawa H, Shiimoto A, Imai K et al. (2003) A mesoscale iron enrichment in the western subarctic Pacific induces a large centric diatom bloom. *Science* 300 (5621):958-961. doi:10.1126/science.1082000
- Vu HTD, Sohrin Y (2013) Diverse stoichiometry of dissolved trace metals in the Indian Ocean. *Sci Rep* 3:1745. doi:10.1038/srep01745

- 伊藤光昌 (2013) 木田英元海洋化学研究所理事長の思い出. 海洋化学研究 26 (2) : 53-55
- 桑本融 (2005) 海洋と石橋雅義先生. 海洋化学研究 18 (1) : 1-2
- 宗林由樹 (2016) 微量元素の高精度分析法の開発と海洋化学への応用 (2016 年度日本海洋学会賞受賞記念論文). 海の研究 25 (6) : 145-155
- 松井正和 (2004) 重松恒信先生を偲んで. 海洋化学研究 17 (1) : 3-4
- 村井重夫 (2013) 桑本融先生を悼む. 海洋化学研究 26 (1) : 3-4
- 藤永太一郎 (2000) 石橋雅義先生と海洋化学. 海洋化学研究 13 (1) : 30-33
- 藤永太一郎, 宗林由樹, 一色健司 (2005) 海と湖の化学 - 微量元素で探る. 京都大学学術出版会, 京都
- 日高敏隆 (2002) 不思議な人 中山英一郎. 海洋化学研究 15 (1) : 3
- 堀智孝 (2014) 藤永太一郎先生を悼んで. 海洋化学研究 27 (2) : 81-82