



## クリーン技術に基づく海洋における 微量金属元素研究

小 畑 元\*

### 1. はじめに

海水中の微量元素には現在、世界的に大きな注目が集まっている。例えば、鉄をはじめとする微量金属元素は海洋一次生産を担う植物プランクトンにとっての必須栄養素であり、その不足は植物プランクトンの成育の制限因子となりうる (Martin et al., 1989)。また、海水中の微量元素・同位体を測定することにより海洋における物質循環プロセスを追跡することも可能になる。特にトリウムなどの天然放射性核種は海水中から微量金属元素が除去される過程を調べるための良いトレーサーであると考えられている (Anderson, 2020)。一方、ネオジウム同位体は水塊のトレーサーになるとともに、古海洋環境の復元のための代替指標としても有力視されている (van de Flierdt et al., 2016)。全世界でこれらの微量元素・同位体の重要性が認められている。そこで国際共同研究プロジェクト GEOTRACES 計画「海洋の微量元素・同位体による生物地球化学研究 (An International Study of the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes)」が立案され、現在では 30 カ国以上の研究者が参加している。GEOTRACES の主要な目的は海水中の微量元素およびその同位体 (TEIs; Trace Elements and their Isotopes) の分布を決定する要因とそのフラックスを明らかにし、地球環境変化との関係を解明することである。そのため、国際的な協力に基づき、グローバルな規模において海洋断面観測を行い、表層から海底直

上までの海水中の微量元素・同位体の分布を明らかにすることを一つの目標としている。さらに、大気・陸域・海底などとの境界における TEIs の供給・除去過程、海洋内部における TEIs の物理学的・生物地球化学的循環過程を評価し、TEIs の分布を制御するプロセスおよびそのプロセスが気候変動に及ぼす影響を説明できるようにすることも目標としている (Henderson et al., 2007)。

このような国際的な海洋化学研究の動向はクリーン技術の発展と密接に関係している。これまで外洋域において微量金属元素研究を行う上では、試料採取や分析に「汚染」という大きな障害が存在したが、この問題をクリーン技術の発展により克服したことが大きな進歩につながった。本稿ではこれまでの海洋化学におけるクリーン技術の発展について、著者自身の研究を絡めて論述していきたい。

### 2. クリーン採水技術の発展

海水中の微量金属元素濃度を正確に測定するためにはまず海水試料を汚染なく採取しなければならない。このクリーン採水法は長年に渡って海洋化学の分野で大きな課題であった。世界的に最も有名な採水器はナンセン採水器であろう。北極観測で有名なナンセン博士 (1861-1930, ノルウェー) が開発した採水器で、本体が転倒することによって蓋を閉めるという原理で動く。日本でも 1980 年代まで現役の採水器として使われてきたが、その本体は真鍮製であった。ペンキなどで

\*東京大学大気海洋研究所教授

塗装していたが、微量金属元素用の海水を採取するには全く適用できなかった。いまだに日本でもよく使われている採水器はバンドーン採水器である。この採水器は本体がプラスチックでできており、ゴム製の蓋をゴムで閉めるという構造であるため、「金属を使っていない」採水器と言われていた。しかし、実は通常のゴムには多量の金属が含まれており、海水を汚染してしまう。バンドーン採水器で採取した水を使って一次生産量を測定すると、金属などの汚染により低い値が出てしまうという結果が湖では報告されている (Fahnenstiel et al., 2002)。

ニスキン採水器は General Oceanics 社を創設したニスキン博士が 1966 年に考案した最も標準的な採水器である。本体は塩化ビニールで作られており、上下の蓋はゴムチューブまたはバネの力を使って閉める構造になっている。著者が 1991 年の蒼玄丸（海洋バイオテクノロジー研究所、元の初代白鳳丸）航海に参加し、西部北太平洋の海水中の鉄濃度を初めて明らかにした時 (Obata et al., 1993)、海水はバネをテフロンコートしたニスキン採水器を用いて採取した。しかし、今見ると鉛直分布はギザギザした形をしており、サンプルは汚染されていたと考えられる。伸び縮みするバネをテフロンコートして汚染を防ぐことは難しかった。その後、ゴムチューブの代わりにシリコ

ンチューブを使うことによって、クリーンな海水を採取することに成功した (Obata et al., 1997)。内部をテフロンコートする、O-リングをバイトン製にする、コックをテフロン製にするなどの改良が必要である。しかし、密閉性を高めることが技術的に難しく、それほど普及はしなかった。

その後、レバーアクション型ニスキン採水器が開発され、著者の学生時代には白鳳丸において多用した。図 1 のような採水器で外部のばね仕掛けで蓋を閉める構造となっている。内部に金属を一切使っていないことから、クリーンな海水試料を採取できた。しかし、実は各採水器の性能にバラツキが大きく、本格的に白鳳丸 KH-93-3 次研究航海で使ってみたところ、半分以上の蓋が閉まらないという状況であった。この時、一緒に乗船されていた下島公紀博士（当時電力中央研究所、現在東京海洋大学）のご尽力で修理でき、何とか使用可能な状態となった。この採水器を使って初めてインド洋で鉄の濃度分布を出すことができた (Obata et al., 1997)。

一方、欧米の研究者は当時 Go-Flo 採水器を使用していた。ケブラーなどの樹脂繊維のロープにこの Go-Flo 採水器を取り付け、各層採水を行うというのが最も普及した方法であった (Bruland et al., 1979)。図 2 のように Go-Flo 採水器はボールバルブという蓋を回転させることによって開閉

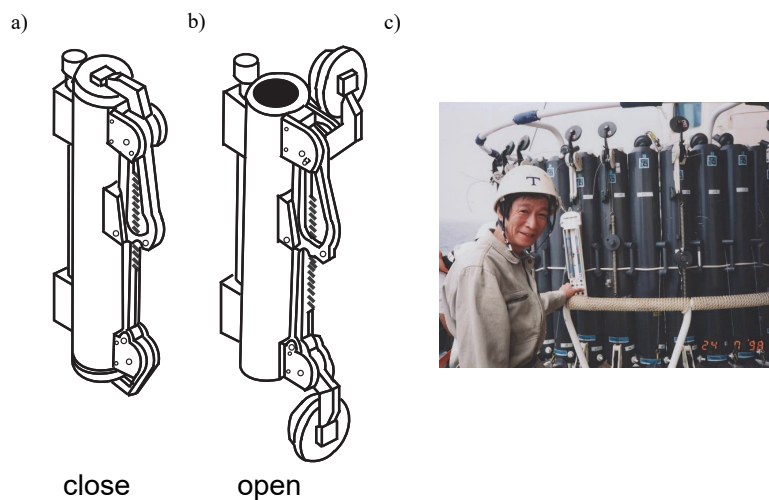


図 1. レバーアクション型ニスキン採水器. a) 閉じている場合, b) 開いている場合. c) CTD-CMS に搭載されたレバーアクション型ニスキン採水器. 中山英一郎先生と共に.

させる仕組みになっている。海水が金属と接触することはないので、クリーンな海水を採取することができる。さらに一定深度になってから蓋を開ける仕組みになっており、船からの汚染を防ぐ事ができるという利点もあった。しかし、部品の数が多く、一つ一つを洗浄し、クリーンルームで組み立てる必要がある。また、密閉性が良くないため、実際の現場で試してみるまで、ちゃんと海水を採取できるかどうか分からない。欧米では各研究者が採水器を保有し、自分専用で使っているため特に問題がなかったが、日本の白鳳丸では採水器を共同利用しているため、このような方法はあまり普及していなかった。

その後、ニスキン-X 採水器が開発され日本でも 1998 年頃から使い始めることとなった。この

採水器は本体の外側にあるステンレスのバネで蓋を閉じることができるため、海水に直接金属が接することはない（図3）。船から上げ下ろしする際に汚染しなければ、汚染を防ぐことができる。もちろん、内部をテフロンコートし、O-リングをバイトン製、採水口をテフロン製に取り替える必要がある。2000 年過ぎから白鳳丸ではこの採水器を使って採水をしてきたため、経験上、汚染なく採水できることは明らかであったが、世界的に普及していたわけではない。欧米には Go-Flo 採水器を使いたい研究者が多くいたという印象を持っている。

上記の採水法はいずれも市販の採水器を利用した方法である。1970 年代後半からクリーン採水に特化した採水器が開発された。C. C. Patterson

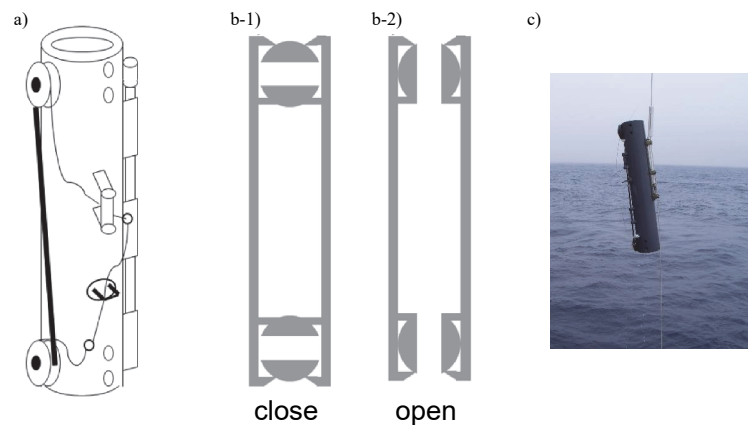


図 2. Go-Flo 採水器. a) 概観図, b-1) 閉じている場合, b-2) 開いている場合. c) 2008 年の GEOTRACES 相互検定航海において使用されている場合

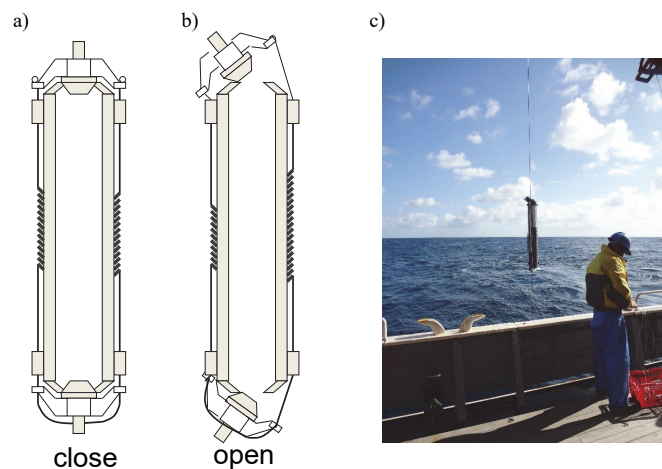


図 3. ニスキン-X 採水器. a) 閉じている場合, b) 開いている場合. c) 白鳳丸 KH-12-4 次航海においてチタンワイヤーに直付けされている場合

博士（カリフォルニア工科大）による CIT 採水器（Schaule and Patterson, 1981）、坪田博行博士（広島大学）による TRAMS 採水器（Tsubota et al., 1993）などである。確実に汚染のない採水が可能となったが、操作が難しく時間が掛かることから普及はしなかった。特に測点を密に設置し、微量金属元素の鉛直断面分布を調べる国際 GEOTRACES 計画のような大型プロジェクトには向いていなかった。

一方、採水は採水器だけで出来る訳ではない。特に微量金属元素の海洋における鉛直構造を明らかにするためには、深層の海底付近の海水まで採取しなければならない。過去のクリーン採水ではケブラーなどの樹脂繊維ワイヤーに採水器を取り付け、メッセンジャーによって採水器を閉めるという方法が主に使われていた。しかし、CTD センサーの発達に伴い、海水の水温・塩分を現場でモニタリングしながら採水を採取することが可能となった（CTD-Rosette Multi-Samplers (RMS), CTD-Carousel Multi-Samplers (CMS) など）。このシステムを使えば、船上で現場のデータを見ながら、狙った深度で採水器を閉じて採水することができる。よりの確に海洋環境の変化を捉えることが可能となった。クリーン採水にもこれらのシステムを使うことができれば観測には大きな利点となる。一方、このシステムは通常、銅製ケーブル（グリースが塗られている。最近では亜鉛メッキしている場合も多い）で船上局と繋がっている。この銅製ケーブルから溶出する金属が海水試料を汚染することが知られており（Johnson et al., 2007）、クリーン採水には利用できない。白鳳丸はチタン製のケーブルを備えており、チタン製ケーブルでは金属の汚染なく採水することができた（Kim et al., 2015）。このチタンケーブルはほとんど劣化しないため、同じケーブルを 20 年ほど使っていた。しかし、内部のケーブル線を被覆していたゴムが劣化していくことが判明し、劣化した部分は切断・廃棄せざるを得なくなった。徐々に短くなっていったチタンケーブルも

5000 m より短くなり、ついに 2015 年に使用できなくなった。当時、国際 GEOTRACES では樹脂繊維を使ったケーブルに接続した CTD-CMS システムを使うことが一般的となっていた。そこで、2013 年に稼働した新青丸は可搬式のベクトランケーブルを導入した。このシステムは米国 GEOTRACES と同じものであり、白鳳丸でも使用可能となった。2015 年以降は白鳳丸でもクリーン採水にはこのシステムを使うようになった。2021 年に行われた白鳳丸の大改造において、白鳳丸の No. 3 ウインチには常設の樹脂繊維ケーブルが導入されることとなった。国際標準のクリーン採水システムが白鳳丸でも常時利用可能になったことはたいへん喜ばしく、最大限に活用したいと考えている。

### 3. 海水試料のクリーンな保存法について

海水試料を保存する容器としては、比較的安価なポリエチレン瓶が主に使われている。ポリエチレンの製造には金属の触媒が使われるが、比較的金属の添加量が少ない低密度ポリエチレン瓶であれば問題なく使うことができる。適切な洗浄法を適用すれば、海水中の pM レベルの鉄でも汚染させることはほとんどない（Obata et al., 1997）。一方、高密度ポリエチレン瓶やポリプロピレン瓶はアルミニウムなどの汚染を防ぐことができないため、GEOTRACES などのプロジェクトでは使われなくなった（Brown and Bruland, 2008）。現在、多くの研究者は Thermo Fisher 社のナルゲン低密度ポリエチレン瓶を使っている。しかし、この容器にはポリプロピレン製の蓋が使われており、アルミニウムが汚染することが知られている。倒して試料を保存するとアルミニウムが汚染してしまうことから、立てたまま保存することが必要になる。他の元素で特に注意が必要となるのが、水銀やオスミウムなど揮発しやすい元素である。ポリエチレンのような素材では元素の一部が揮発して失われてしまうことが明らかになっている。このような元素には PFA などのテフロン瓶が必

要になる。試料瓶の詳しい洗浄法はGEOTRACESのCookbook (Cutter et al., 2010)などに記載されているので、そちらを参考にさせていただきたい。元素ごとに最適な洗浄法を選ぶことが大切である。

#### 4. 船上分析法の重要性

汚染させずに海水を採取するためのサンプリング法は上記のようにある程度確立しつつある。しかし、本当に汚染なく採水できているかどうかは、分析してみないと分からない。特にサンプリング法を試す段階では、同じ海水を様々な方法で採取し、その値を比較していく必要がある。後述する鉄の相互検定 (SAFE) 航海やGEOTRACESの相互検定航海などでは、様々なサンプル法で採取した海水を船上分析法で測定し、その結果をもとに信頼できるサンプル採取法を確立していった。この過程で特に重要であったのが船上分析法である。様々なサンプリング法を試す時、持ち帰り分析する場合と比較すると船上で分析する方が圧倒的に効率は良い。船上で得られた結果を見ながら、さらに比較ができるからである。海水中の微量金属の中でも特に汚染しやすい元素は鉄と亜鉛である。鉄は船本体が鉄であり、サンプリング中や船内実験室での前処理中に汚染されるということはしばしば起こっていた。また亜鉛も船や観測機器の犠牲電極としてさまざまところで使われているために極めて汚染しやすい元素であった。これらの元素の汚染を防いでサンプリング・前処理を行うことが重要であった。

著者の学生時代の研究テーマは海水中の鉄の船上自動分析計を開発することであった。鉄の自動分析計については、キレート樹脂によるカラム濃縮法とルミノール-過酸化水素系化学発光法を組み合わせて、pMレベルの分析を可能とした (Obata et al., 1993; 1997)。この方法はSAFE航海においても様々な研究機関の皆さんに使ってもらい、鉄の汚染なく外洋水をサンプリングする方法を確立するのに役立った (小畑, 2003)。一方、英国リバプール大学において開発したCathodic

Stripping Voltammetry法 (CSV, Obata and van den Berg, 2001) は高感度ではあったが自動化されていないため、上記の自動分析法に比べると船上分析にはやや難しい方法であった (小畑, 2006)。GEOTRACES基準のクリーンサンプリング法については、北海道大学低温科学研究所の西岡純博士が鉄自動分析計を使って船上分析してくださったお陰で、確立することができた。ただ、亜鉛の汚染についてはやや不安があったため、船上分析法を確立する必要があった。そこで当時大気海洋研究所の大学院生であった金泰辰さん (現在韓国釜慶応大学助教) にCSV法を使った亜鉛の船上分析法を確立してもらった (Kim et al., 2015)。詳しい分析法は過去の総説をご覧ください (Kim, 2019)。中でも白鳳丸KH-12-4次研究航海では3種類のサンプリング法を試して結果を比較した。白鳳丸のチタンケーブルを使ったCTD-CMS法と、チタンワイヤーを使った直付け採水法、船尾からケブラーロープを使って行った直付け採水法である。いずれの方法もニスキーン-X採水器を使用した。このうち、ケブラーロープによる採水法を使うと、どうしても亜鉛濃度が高くなってしまふという結果が出た。過去の研究では最も確実なサンプリング法と考えられていたこの方法に問題があるということで、金さんと大いに悩むこととなった。最終的には船のプロペラ付近に取り付けられた犠牲電極が原因ではないかということとなり、サンプリング時にプロペラを停止することによって、どの方法でも同じ亜鉛濃度を得ることに成功した (Kim et al., 2015)。この時、ようやく白鳳丸においても亜鉛の汚染を防いで海水が採取できると確信できた。金さんが船上で苦勞しながらCSV法で亜鉛を測定してくれたからこそ、得られた成果であった。

素早く分析結果を出し、その分析結果をもとに次の観測を考えるとという点では、海洋観測における船上分析法は今後も重要である。特に植物プランクトンの成育に必須の微量金属元素については春季ブルーム時の濃度変化などをまだ細かく追跡

できてはいない。今後は微量栄養塩動態を時間的・空間的に詳細に解明していくことが求められている (Grand et al., 2019)。このような観測を目指して、時系列連続観測に適用できる自動分析法も開発されつつある。小型化、省電力化などを進めて、最終的にはブイや水中グライダーなどにも搭載できるようなシステムを製作していくことが未来の海洋観測には求められている。分析法の新しい技術開発はさらに進めていかなければならない。

## 5. 相互検定の重要性

海水中の鉄濃度が本格的に測定できるようになった 1990 年代後半から 2000 年代にかけて多くの鉄濃度分布が報告された。その中で、特に米国モスランディング研究所のグループが、「外洋域における深層水中の鉄濃度はどこでも大体 0.6 nM」という仮説を提出し、大きな話題となった (Johnson et al., 1997)。しかし、海水中の鉄の濃度範囲はもっと大きいという研究グループもあり (著者も含めて)、そもそもの分析データの信用性が問われるようになった。そこで鉄の分析法・海水のサンプリング法を比較して海水中の鉄の正確な分析値を出せるようにしようというプロジェクトが国際的に立ち上げられた。まず欧州では IRONAGE というプロジェクトが始められ、同じ海水を世界中の研究グループに送りその分析値を比較するという活動が行われたが (Bowie et al., 2006)、分析値のバラツキが大きすぎたため、上手くいったとは言えなかった。そこで米国が中心となり Sampling and Analysis of Fe (SAFe) 航海が実施された (Johnson et al., 2007)。世界の様々な研究者が各自の船上分析法を持ち寄り、その結果を比較するという刺激的な航海であった。著者は当時大学院生だった土井崇史さん (東京大学農学生命科学研究科) とともにハワイからサンディエゴまでの航海に参加した。この航海は世界の様々な研究者と知り合いになるという意味で、とても良い機会となった。私自身、陸上・船上で様々な実験を重ねてきていたため分析法自体には

自信があったが、前処理には細かな注意が必要であることが明らかになった。著者の分析法では海水を pH3 にしてキレート樹脂に濃縮していた (Obata et al., 1993) が、この方法だと、一旦海水の pH を 2 以下にした場合と比較するとやや濃度が低くなる傾向があることが分かった。また、pH を 2 以下にした場合、鉄が Fe (II) に還元される可能性があることも分かった。低い pH で Fe (III) として鉄を測定する方法の場合は過酸化水素など鉄の酸化剤を添加しておく必要がある。このような細かい手順は SAFe 航海に参加して初めて明らかになった。自分一人が陸上で実験しているだけでは気づかないこともあるというのがこの航海で得られた教訓である。この SAFe 航海は世界の海洋化学の研究者にも大きなインパクトを与えることとなった (Johnson et al., 2007)。この相互検定の方法、標準海水の作成は後の国際 GEOTRACES 計画の基礎となった。

海水中の鉄について、サンプリング法・分析法の見直しが進められていくと、他の金属元素についても同様な作業が必要になることは容易に想像できる。特に国際 GEOTRACES によって地球規模の観測を行うとなると、鉄と同様な相互検定が必要になるのは必然であった。国際 GEOTRACES の科学計画案 (Henderson et al., 2007) には標準化・相互検定小委員会 (Standard and Intercalibration (S&I) Committee) の設置が明記されており、標準海水や共通のプロトコール作成が行われることとなった。SAFe 航海に参加した経験のある著者にも 2007 年に S&I 小委員会への参加依頼が届いた。第一回の会合はモナコの国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency, IAEA) において実施された。IAEA では放射性物質用の標準試料が作成されており、その作成過程なども見学した。その後の S&I 小委員会の会議は基本的にはメールで行われたが、年に一回は必ず対面で会合を行った。著者は 2014 年まで委員を務めたが、かなり重たい任務であった。特に GEOTRACES の Intermediate Data Product に

掲載するデータの採否についてのプロセスでは非常に厳しい議論が行われた。その後、2015年からは国際 GEOTRACES の科学委員会にも参加したが、S&I 小委員会に比べると厳しい議論に出くわすことはなかった。

この S&I 小委員会では GEOTRACES で行うべき共通のプロトコール (Cookbook) もまとめられた (Cutter et al., 2010)。この内容を確定させ、プロジェクトで使用する標準海水を作成するため、2008 年には SAFe 航海と同様な GEOTRACES 相互検定航海が行われた。この航海は国際 GEOTRACES 計画に大きな影響を及ぼす重要な航海であったが、基本的には米国 GEOTRACES の航海であったため、則末和宏博士 (当時は京都大学化学研究所, 現在は新潟大学) と著者がオブザーバーという立場で参加することとなった。国際 GEOTRACES 計画を実施するにあたって、Go-Flo 採水器しか認めないという事態になると、日本がこれまで使っていたニスキン-X 採水器を全く使えないことになりかねない。そこで、ニスキン-X 採水器が問題ないことを示す良い機会と考え、ニスキン-X 採水器を持参してこの相互検定航海に参加することにした。2009 年には日本

で初めての GEOTRACES 航海が白鳳丸で実施されるため、情報収集をしておく必要もあった。この航海中に、ニスキン-X 採水器で取った海水も Go-Flo 採水器で取った海水も微量金属元素濃度は全く変わらないことが示され、問題なく使えるようになった。こういう比較はやはり航海に参加し、世界の皆さんが見ている前で示して初めて信用してもらえるのだと実感した。自分では完璧な実験を行った気になっていても、いろいろと見落としがある場合は多い。このようなリスクをなるべく減らすためにも相互検定はやはり重要である。研究での国際的な交流を深め、お互いに健全に批判しあいながら、研究を進めていくことの大切さが国際 GEOTRACES 計画から学んだことの一つである。

## 6. GEOTRACES-Japan について

これまでに示したクリーン技術を駆使して日本でも国際 GEOTRACES 計画の観測を実施してきた。インド洋、南北太平洋を中心に様々な海域において観測が行われた。関係する研究航海を図 4 に示す。研究成果として数多くの原著論文が出版され、海洋科学の発展に大きく貢献するプロジェ

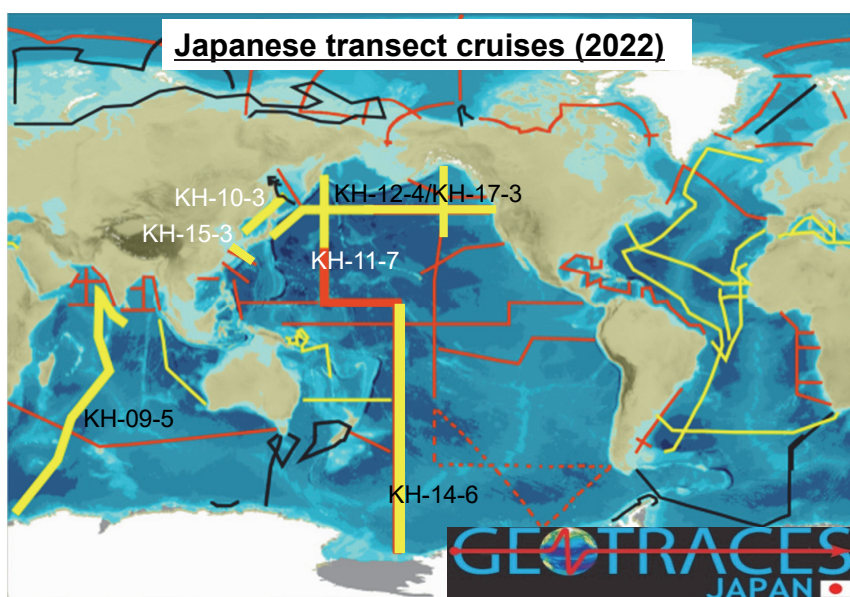


図 4. GEOTRACES-Japan が 2022 年 3 月までに実施した GEOTRACES 航海。黄色太線が日本が白鳳丸を用いて実施した航海。黒字は東京大学大気海洋研究所海洋無機化学分野が主催した航海。

クトとなっている(概要は小畑ら(2020)を参照)。さらにこれまでの世界各国の分析結果はとりまとめられ、Intermediate Data Productとしてリリースされている。eGEOTRACESのwebページ(<https://www.egeotraces.org>)を見ていただくと、これまでの成果を確認することができる。やがてこれらの結果はGEOSECSやWOCEのような過去の海洋大型プロジェクトと同様にAtlasとしてまとめられると予想している。研究者個人がこのような世界的な分布を得ることは難しいことから、海洋分野においては画期的な成果として後世に語り継がれると考えている。著者も最近では、まずWOCE Atlasなどのグローバルなデータを見て、海洋研究のアイデアを考えることが多い。海洋研究者がGEOTRACESのデータセットを見て、今後の研究を考える時代はもう始まっているのではないかと思っている。日本としてもこの大型プロジェクトに十分貢献し、大きな成果を挙げている。これらの成果は、東京大学大気海洋研究所蒲生俊敬名誉教授、富山大学張勁教授、京都大学宗林由樹教授、北海道大学西岡純教授、長崎大学近藤能子准教授をはじめとする多くの研究者の尽力があってこそである。日本の研究者が力を合わせて、まだしばらくは国際GEOTRACES計画の枠組みで研究を推進していくことを望んでいる。

## 謝辞

本総説は2021年度海洋化学学術賞の受賞記念論文として執筆しました。まずは学術賞に推薦して下さった川幡穂高先生、選考して下さった選考委員の皆様には感謝いたします。誠にありがとうございました。また日頃から海洋化学研究所を切り盛りしておられる宗林由樹先生にも深く感謝いたします。

本研究は著者の修士・博士研究から始まっており、その全てが故中山英一郎先生のご指導に基づくものでした。現在著者が取り組んでいる研究の多くは中山先生のお仕事を引き継いだものです。

一方、白鳳丸による観測研究に関わるようになったのは、故野崎義行先生が主席研究員を務められた航海にたくさん参加させていただいたことがきっかけです。また野崎先生に2001年6月より東京大学海洋研究所の助手として採用していただいたことが現在の研究の礎となっています。両先生にはこの場を借りて厚く感謝申し上げます。誠にありがとうございました。日本のGEOTRACESプロジェクトは東京大学名誉教授の蒲生俊敬先生に導いていただき、著者はその膝元でやりたい研究を自由に取り組みさせていただきました。蒲生先生の寛容なご指導なくして、現在の研究が続けられてはいなかったと思います。深くお礼申し上げます。また、ここで示した研究は数多くの共同研究者の皆様、学生、ポスドク研究員、研究室スタッフの皆さんと共に成し遂げてきたものです。個別のお名前をここでは挙げませんが、この場をお借りして感謝いたします。

## 引用文献

- Anderson, R. F. (2020): GEOTRACES: Accelerating research on the marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Annual Review of Marine Science*, 12, annurev-marine-010318-095123. doi:10.1146/annurev-marine-010318-095123.
- Bowie, A. R., E. P. Achterberg, P. L. Croot, H. J. W. de Baar, P. Laan, J. W. Moffett, S. Ussher, P. J. Worsfold (2006): A community-wide intercomparison exercise for the determination of dissolved iron in seawater. *Marine Chemistry*, 98, 81–99.
- Brown, M. T. and K. W. Bruland (2008): An improved flow-injection analysis method for the determination of dissolved aluminum in seawater. *Limnology and Oceanography Methods*, 6, 87–95.
- Bruland, K. W., R. P. Franks, G. A. Knauer and J. H. Martin (1979): Sampling and analytical



- methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at sonogram per liter level in sea-water. *Analytica Chimica Acta*, 105, 233–245.
- Cutter, G. A., P. Andersson, L. Codispoti, P. L. Croot, R. Francois, M. Lohan, H. Obata, M. Rutgers van der Loeff (2010): Sampling and sample-handling protocols for GEOTRACES Cruises. <http://www.geotraces.org/libraries/documents/Intercalibration/Cookbook.pdf>.
- Fahnenstiel, G. L., C. Beckmann, S. E. Lohrenz, D. F. Millie O. M. E. Schofield and M. J. McCormick (2002): Standard Niskin and Van Dorn bottles inhibit phytoplankton photosynthesis in Lake Michigan. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie*, 28, 376–380.
- Grand, M. M., A. Laes-Huon, S. Fietz, J. A. Resing, H. Obata, G. W. Luther III, A. Tagliabue, E. P. Achterberg, R. Middag and A. Tovar-Sánchez (2019): Developing autonomous observing systems for micronutrient trace metals. *Frontiers in Marine Science*, 6:35. doi: 10.3389/fmars.2019.00035.
- Henderson, G. M., R. F. Anderson, J. Adkins, P. Andersson, E. A. Boyle, C. Cutter, H. de Baar, A. Eisenhauer, M. Frank, R. Francois, K. Orians, T. Gamo, C. German, W. Jenkins, J. Moffett, C. Jeandel, T. Jickells, S. Krishnaswami, D. Mackey, C. I. Measures, J. K. Moore, A. Oschlies, R. Pollard, M. R. D. van der Loeff, R. Schlitzer, M. Sharma, K. von Damm, J. Zhang, P. Masque, P (2007): GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie Der Erde- Geochemistry*, 67, 85–131.
- Johnson, K. S., R. M. Gordon and K. H. Coale (1997): What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Marine Chemistry*, 57, 137–161.
- Johnson, K. S., E. Boyle, K. Bruland, K. Coale, C. Measures, J. Moffett, A. Aguilar-Islas, K. Barbeau, B. Bergquist, A. Bowie, K. Buck, Y. Cai, Z. Chase, J. Cullen, T. Doi, V. Elrod, S. Fitzwater, M. Gordon, A. King, P. Laan, L. Laglera-Baquer, W. Landing, M. Lohan, J. Mendez, A. Milne, H. Obata, L. Ossiander, J. Plant, G. Sarthou, P. Sedwick, G. Smith, B. Sohst, S. Tanner, S. Van den Berg, J. Wu (2007): Developing standards for dissolved iron in seawater. *EOS*, 88, 11, 131–132.
- Kim, T., H. Obata, T. Gamo and J. Nishioka (2015): Sampling and onboard analytical methods for determining subnanomolar concentrations of zinc in seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, 13, 30–39.
- Kim, T. (2018): Determination of subnanomolar zinc and its speciation in seawater with improved clean sampling and analytical method. *海洋化学研究*, 32, 17–28.
- Martin, J. H., R. M. Gordon, S. Fitzwater, and W. W. Broenkow (1989): VERTEX-Phytoplankton iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.-A*, 36, 649–680.
- Obata, H., H. Karatani and E. Nakayama (1993): Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Analytical Chemistry*, 65, 1524–1528.
- Obata, H., H. Karatani, M. Matsui and E. Nakayama (1997): Fundamental studies for chemical speciation of iron in seawater with an improved analytical method. *Marine*

- Chemistry, 56, 97–106.
- Obata, H. and C. M. G. van den Berg (2001): Determination of picomolar levels of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 73: 2522–2528.
- 小畑 元 (2003) : 海水中の微量金属 (とくに鉄) に関する海洋分析化学的研究 (2002 年日本海洋学会岡田賞受賞記念論文). *海の研究*, 12, 5, 449–459.
- 小畑 元 (2006) : カソーディックストリッピングボルタンメトリーを用いた海水中の微量鉄の分析. *海洋化学研究*, 19, 2–12.
- 小畑 元, 西岡 純, 張 勁, 蒲生 俊敬 (2020) : 2009–2018 年にかけての GEOTRACES-Japan の活動, *月刊海洋*, 52, 364–371.
- Schaule. B. K. and C. C. Patterson (1981): Lead concentrations in the Northeast Pacific -Evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth and Planetary Science Letters*, 54, 97–116.
- Tsubota, H., S. Nakamura and K. Shitashima, K. (1993): Trace metals in the north Pacific - recent development of clean techniques and their applications to ocean chemistry. *Deep Ocean Circulation -Physical and chemical aspects* (Edit. T. Teramoto) , Elsevier, Amsterdam, pp. 169–184.
- van de Flierdt, T., A. M. Griffiths, M. Lambelet, S. H. Little, T. Stichel and D. J. Wilson (2016): Neodymium in the oceans: a global database, a regional comparison and implications for palaeoceanographic research. *Philosophical Transactions of Royal Society A*, 374, 20150293.