# 北太平洋およびベーリング海における微量遷移元素の動態解析

| | |
|---|---|
| 氏名 | 藤島 夕喜代 |
| 生年月日 | |
| 本籍 | 石川県 |
| 学位の種類 | 博士（工学） |
| 学位記番号 | 博甲第387号 |
| 学位授与の日付 | 平成13年3月22日 |
| 学位授与の要件 | 課程博士（学位規則第4条第1項） |
| 学位授与の題目 | 北太平洋およびベーリング海における微量遷移元素の動態解析 (Analysis of the dynamics of the trace transition elements in the North Pacific and the Bering Sea) |
| 論文審査委員(主査) | 上田 一正（工学部・教授） |
| 論文審査委員(副査) | 宗林 由樹（京都大学・教授）上田 穣一（教育学部・教授） 元井 正敏（自然科学研究科・教授）宮岸 重好（工学部・教授） |

# 学位論文要旨

*Abstract*

In order to analyze trace transition elements in seawater, we have developed a new column extraction method using fluoride-containing metal alkoxide glass immobilized 8-hydroxyquinoline (MAF-8HQ) which was prepared under metal free conditions. Trace elements in 250 ml of seawater were collected with a MAF-8HQ column, eluted with 25 ml of 0.5 M nitric acid or 0.5 M nitric acid containing 0.01 M oxalic acid. The eluate was subjected to analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) or high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS). This procedure allowed the determination of eleven trace elements (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W). The analytical blanks were less than 10% of the oceanic concentrations except for Fe, and the precision was less than 15%. In the present thesis, the distributions of total dissolved Fe, Co, Ni, Cu and Zn in the subarctic North Pacific (~45°N) and the Bering Sea are reported. These results suggest that high availability of Fe and Zn might cause the ecosystem in the Bering Sea characterized by dominance of diatoms and high regenerated production. The distributions of total dissolved Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in the North Pacific are also reported.

## 1. 緒言

近年、海洋における生物生産を制限する因子として，微量生元素のひとつである Fe の重要性が広く認識されるようになった。一方、海域によっては Zn の欠乏のために植物プランクトンが成長できない可能性も報告されている。しかし、微量生元素の循環と海洋生態系との関係はよくわかっていない。生命にはさまざまな微量元素が必須であり、それらは相乗的にあるいは拮抗的に生物に影響をおよぼしうる。

Zr, Hf, Nb, Ta は、イオン半径が小さく価数が大きいため、マグマが結晶化する際に鉱物相に取り込まれにくいので、岩石や地殻の起源を解析するための手がかりとなりうる。しかし、第 2、第 3 遷移系列金属は存在濃度が極めて微量であるために、海

水中におけるこれらの元素の分布はほとんど報告されていない。このような海洋の微量遷移元素を研究するためには、多元素同時定量することが望ましいが、従来の技術では困難であった。

本研究では、8-ヒドロキシキノリン固定化含フッ素メタルアルコキシドガラス（MAF-8HQ）を用いるカラム濃縮法を開発した。この濃縮試料を高分解能 ICP 質量分析法に供することで、海水中微量金属の多元素同時定量を実現した。また、本法を北部北太平洋とベーリング海で採取した海水試料に適用し、溶存微量遷移元素の分布と動態を明らかにした。

2. 海水中微量遷移元素の定量法の開発

人工海水を試料としたとき、Be を除くアルカリ金属、アルカリ土類金属の溶離液中の濃度は人工海水中濃度の 100 分の 1 以下であり、本法が脱塩操作として有用であることが分かった。各金属の捕集率は pH に依存しており、その捕集曲線は 8-ヒドロキシキノリン錯体の抽出曲線と似た傾向を示した。カチオンは一般に pH が高いほど高回収率となったが、pH が 5 を越えると捕集される Mg、Ca の量が増えるため、海水中微量元素の濃縮分離には試水の pH を 4～5 に調節した。ppm 濃度レベルの予備実験では pH5 の人工海水から 34 元素が定量的に捕集された (Fig. 1)。ほとんどの元素は 0.5 M 硝酸で定量的に溶離された。

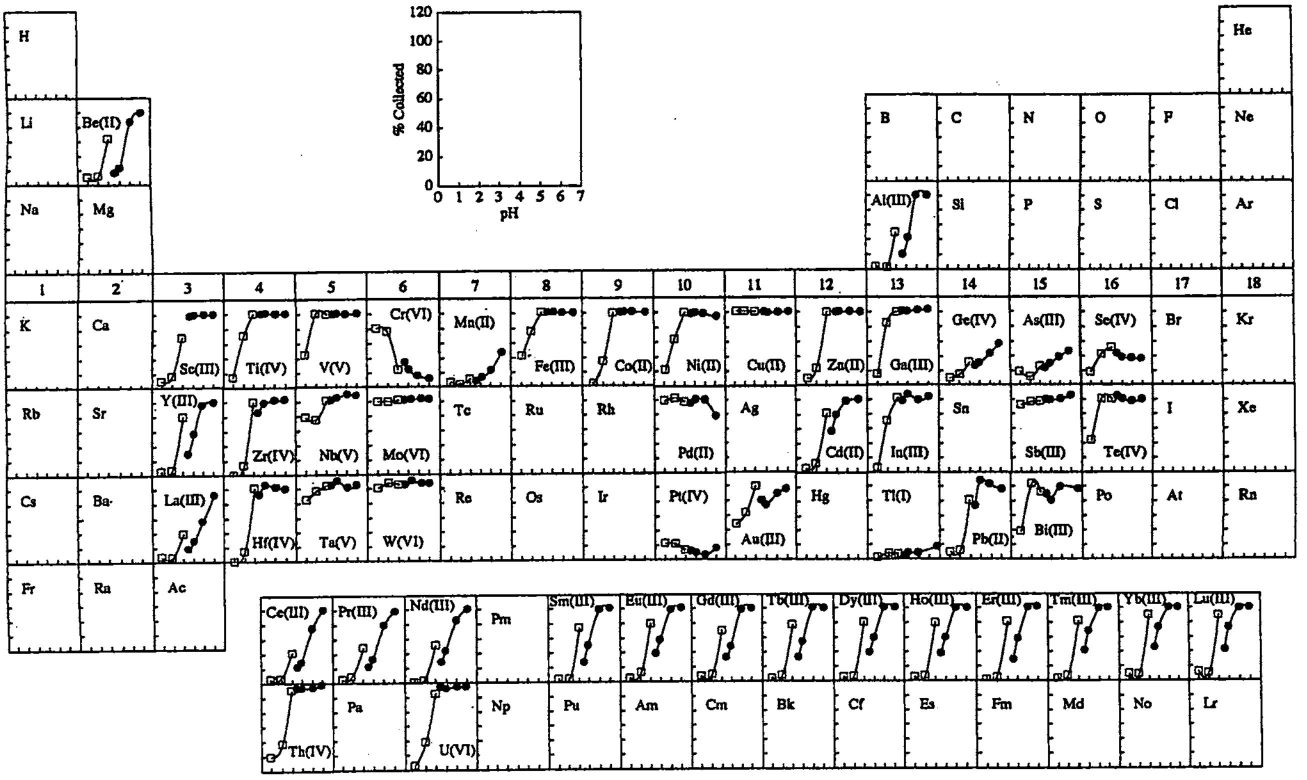


Fig. 1 The effect of pH on the collection percentage of metals from artificial seawater with a MAF-8HQ column. The pH of the solution was adjusted with nitric acid (□) or ammonium acetate buffer (●).

元素濃度が高い沿岸海水の分析には ICP-発光分析法を用いた。National Research Council of Canada の沿岸海水標準試料 CASS-3 中の Fe、Co、Ni、Cu、Zn を分析した結果は、保証値とよく一致した。

さらに低濃度の外洋海水の分析には高分解能-ICP-質量分析法を用いた。Co、Ni、Cu、Zn などについては操作ブランクと検出限界は海水平均濃度の 10 分の 1 以下となった。しかし、Fe のブランクと検出限界は海水濃度の半分程度である。上記の元素はすべて海水試料から定量的に回収された。分析精度は 15%以下であった。また、海水中 Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W の同時定量法を確立した。一連の濃縮操作は微量生元素の場合と同様であるが、溶離液に 0.5 M 硝酸-$10^{-2}$ M シュウ酸溶液を用いる点が異なる。溶出液中のシュウ酸はオートクレーブにより加熱分解後、金属濃度を測定した。これらの元素のブランク値は海水平均濃度の 10%以下であった。また、6 元素とも 0.5 M 硝酸-0.01 M シュウ酸により定量的に回収された。分析精度は 14%以下であった。

## 3. 北部北太平洋およびベーリング海における微量生元素の分布

カラム濃縮-高分解能-ICP-質量分析法を用いて、白鳳丸 KH-97-2 次航海において北部北太平洋（~45°N）とベーリング海で得られた海水試料中の Fe、Co、Ni、Cu、Zn 濃度を定量した。採水地点を Fig. 2 に示す。

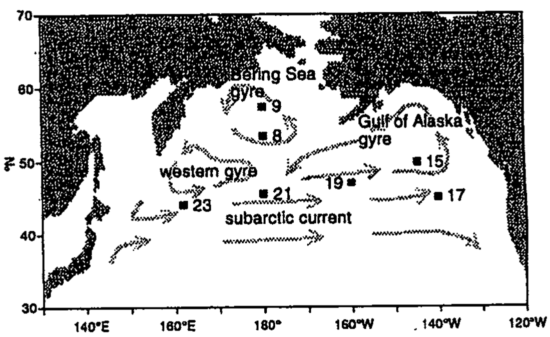


**Fig. 2 Sampling stations of the R/V Hakuho Maru cruise KH-97-2 (July 9-September 8, 1997).**

Fe、Ni および Zn は栄養塩型の分布を示し、ベーリング海の深層水中濃度は北東太平洋の 4 -1.3 倍であった。北太平洋における Co と Cu の分布は従来の報告と調和的であった。表層で検出限界以下であったのは Fe と Zn である。栄養元素は表層水中で植物プランクトンやバクテリアに取り込まれるため濃度が低下する。枯渇した微量生元素は生物の成長を制限する可能性がある。 Fig. 3 に Fe と Zn の鉛直分布を示す。北東北太平洋（アラスカ湾）では、Fe と Zn は水深 100 m まで検出限界以下であった。北西北太平洋では、Fe と Zn は表面水では枯渇していたが、50 m くらいの深さから濃度が増加した。ベーリング海の表面水では、Zn は検出限界以下であったが、Fe は少量（~0.3 nM）残存していた。両元素ともより浅く（~30 m）から濃度が増加した。解析の結果、N や Si よりも Fe と Zn が先に枯渇すること、および Fe と Zn の N や Si に対する比はベーリング海＞北西北太平洋＞北東北太平洋の順に低下することが分かった。

海域ごとの Fe と Zn の現存量の差は、生物の生理活性に影響を及ぼし、ひいては生態系を特徴づける可能性がある。北部北太平洋、とくにアラスカ湾は、小型植物プランクトンが優先する海域であるが、これは Fe および Zn が表層水中で枯渇しているためであろう。小型植物プランクトンは大型種に比べて Fe 不足の影響を受けにくいことが知られている。一方、ベーリング海はケイ藻が優先し、世界でも有数に生産性の高い海である。ベーリング海では北太平洋に比べて Fe 濃度が高いため、大型のケイ藻が成長するのに有利である。さらに Zn を利用できることが、バクテリアの加水分解酵素の活性を高め、活発な再生生産を支えていると考えられる。

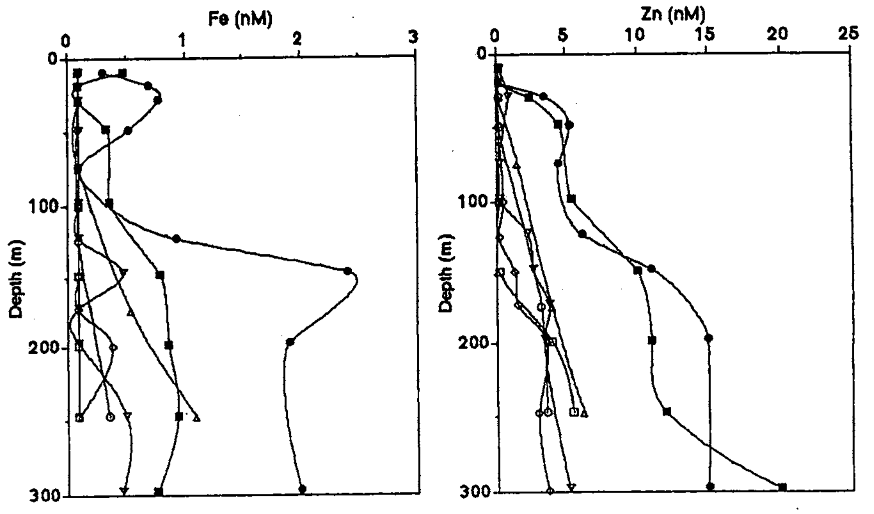


Fig. 3 The vertical profiles of total dissolved Fe and Zn in shallow water (< 300 m). The concentrations less than the detection limits are assumed to be 0.09 nM for Fe and 0.14 M for Zn. ■, Stn. 8; ●, Stn. 9; ▽, Stn. 15; ◇, Stn. 17; □, Stn. 19; ○, Stn. 21; △, Stn. 23.

4. 北太平洋における第2、第3遷移系列元素の分布

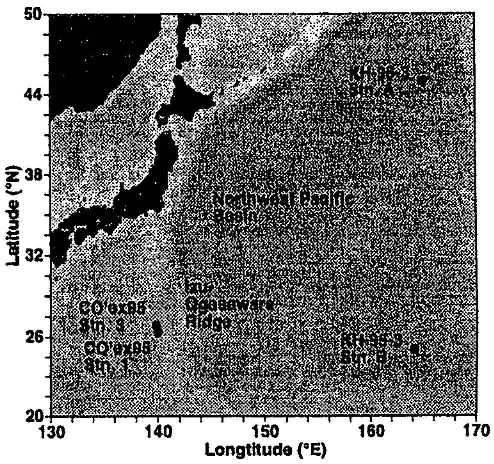


Fig. 4 Sampling stations of the R/V Hakuho Maru cruise KH-95-3 and the R/V Sogen Maru COex'95.

海水試料は白鳳丸による KH-95-3 次航海、蒼玄丸による Coex'95 航海において Fig. 4 に示した4測点で採取した。Fig. 5 に Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W の鉛直分布を示す。溶存 Zr、Hf 濃度は表層で低く深層で増加する栄養塩型の分布を示した。Zr 濃度は表層水中で 19-32 pM、深層水中で約 250 pM であった。Hf 濃度は表層水中で 0.10-0.43 pM、深層水中で 0.66-1.0 pM であった。溶存 Nb 濃度は表層でわずかに減少しており、表層水中で 2.8-3.5 pM、深層水中で約 4 pM であった。Ta 濃度は表層で 0.07-0.65 pM と低く、深度とともに緩やかに増加し海底近くで更なる濃度の増加が見られ、底層水中で 0.3 pM であった。Nb と Ta の外洋における分布は、本研究が世界で最初の報告である。溶存 Mo、W は表層から深層まで一様に分布しており、Mo 濃度は 94-109 nM、W 濃度は 40-50 pM であった。この結果は、周期律表で 4 族から 6 族に増加するにつれて、海水中に存在する粒子に対する反応性が減少することを示唆している。また、深層水中と地殻中の元素の存在比を比較すると、Zr、Mo、W は深層水中のモル比の方が大きく、海水中に濃縮されていることがわかった。

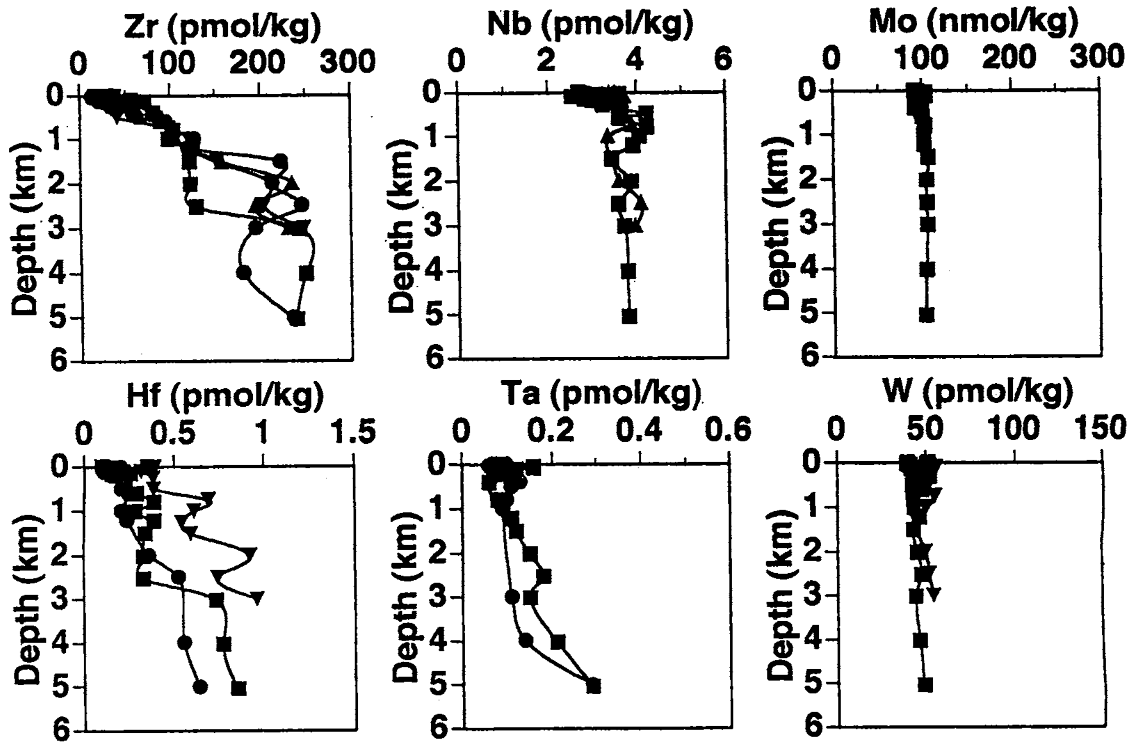


Fig. 5 Vertical profiles of dissolved elements in the Northwest Pacific. ■, Station A (45°00.45' N, 164°58.90' E; depth 5962 m; Oct. 24, 1995); ●, Station B (25°01.72' N, 164°04.71' E; depth 5942 m; Nov. 13, 1995); ▲, Station 1 (26°21.00' N, 139°58.00' E; depth 3900 m; Aug. 18, 1995); ▼, Station 3 (26°50.00' N, 139°50.00' E; depth 3840 m; Aug. 18, 1995).

## 学位論文審査結果の要旨

各審査委員によって提出学位論文について個別に審査を行うとともに，平成13年1月23日に第1回論文審査委員会，平成13年1月29日に開催した口頭発表の結果を踏まえて，同日に第2回論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果，以下のように判定した。

海水中の微量元素は，海洋環境のトレーサーとしてまた海洋生物の栄養元素として重要であるが，測定が困難であるためにその動態はよく分かっていない。本論文では，新規に開発したキレート吸着体を用いるカラム濃縮法に基づいて，多元素同時分析法を開発した。微量分析では目的元素の混入（コンタミネーション）を防ぐことが肝要である。器具の選択と洗浄法の検討，閉鎖系濃縮系の開発など徹底的なクリーン技術に基づいて，信頼性の高い分析法を確立した。この方法を北太平洋とベーリング海における微量遷移元素の動態研究に適用した。北太平洋では鉄と亜鉛が表面水中で枯渇しており，生物生産を制限している可能性が示された。ベーリング海では鉄と亜鉛の表層への供給がより大きいため，大型のケイ藻が優先し，再生生産が高いことを示唆された。また，外洋におけるニオブとタンタルの分布を，世界に先駆けて明らかにした。

本論文で開発された分析法は，現代の超微量分析の分野で最先端を行くものであり，また得られた観測結果は，海洋学の発展に大きく寄与するものである。従って，本論文は博士（工学）の学位に値すると判断する。