

— 2016年度日本海洋学会賞受賞記念論文 —

## 微量元素の高精度分析法の開発と海洋化学への応用\*

宗林 由樹†

### 要 旨

海洋の微量元素は、海洋生物の微量栄養塩、現代海洋のトレーサー、古海洋研究のプロキシ (代替指標) としてきわめて重要である。しかし、海洋の微量元素は、濃度が低い、共存物質が測定を妨害する、採水から測定までの間に目的元素が汚染混入するなどの理由により分析が難しかった。著者は、簡便かつ精確な新しい分析法を開発し、それらを海洋研究に応用してきた。本稿では、以下の二つの内容について詳しく述べる。(1) 海水中アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛の多元素分析法の開発とその応用。(2) 海水中銅安定同位体比分析法の開発とその応用。これらの方法は、新しいキレート樹脂 NOBIAS Chelate-PA1 と誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) に基づいている。その分析結果の精確さは、国際共同観測計画 GEOTRACES の相互較正などを通して確認された。さまざまな元素の濃度比、および濃度と安定同位体比の情報が利用できるようになり、海洋の生物地球化学サイクルに関する理解がますます深まりつつある。

キーワード：微量元素、安定同位体、キレート樹脂、ICP-MS、GEOTRACES

### 1. はじめに

海水は、地球上のすべての元素を含んでいる。海水中の微量元素は、一般に濃度が  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  (1 ppm, モル濃度ではおよそ  $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) 未満のものとされる (Bruland and Lohan, 2003)。この定義によれば、14 種くらいの主要および少量元素をのぞいて、ほとんどの元素が微量元素となる。主要元素が海洋内に均一に分布するの

に対し、微量元素の濃度と分布は、海洋と地殻および大気との境界での供給と除去 (河川、大気塵、熱水活動など)、ならびに海洋内で起こる海水の循環、生物活動、化学反応などの影響を受け、さまざまに変化する。そのため、海水の微量元素は、海洋生物の微量栄養塩、海水・物質循環のトレーサー、および古海洋のプロキシ (代替指標) としてきわめて重要である。

しかし、海水の微量元素の分析は、現在の技術をもってしても容易ではない (Sohrin and Bruland, 2011)。その理由は、以下のようである。

第一に、微量元素はさまざまな形態 (スペシエーション) で海水中に存在し、それによって化学反応性や生物に対する効果が異なる。外洋では、多くの微量元素は粒子態より溶存態が高濃度である。一般に海水試料を孔径

\* 2016 年 8 月 22 日受領 ; 2016 年 8 月 30 日受理

著作権 : 日本海洋学会, 2016

† 京都大学化学研究所

〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

TEL : 0774-38-3100

e-mail : sohrin@scl.kyoto-u.ac.jp

0.2 ~ 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過するとき、フィルターを通過するものを溶存態と定義する。溶存態は、さまざまな化学種を含む。溶存無機態には、水酸化物錯体、塩化物錯体、炭酸錯体などがある。溶存有機態には、有機配位子が酸素、窒素、硫黄などを配位原子として金属原子と配位結合した有機錯体と、メチル基などが炭素-金属の共有結合によって金属原子と結合した有機金属化合物がある。また、現代の酸化的な海水では、一般に酸化数の高い化学種が熱力学的に安定であるが、生物過程や化学反応により Cu (I), Mn (II), Fe (II), As (III) のような酸化数の低い化学種が生じる。近年、これらのうち分解速度の遅い有機金属化合物については確からしい分別定量が可能となった。しかし、その他の化学種を実験的に定量することはきわめて難しい。さらに、試料の保存方法 (pH, 時間, 温度など), 濃縮分離法, 定量法によって、全濃度のうち測定される割合 (フラクション) が変化する。

第二に、最新の分析機器を用いても、ほとんどの微量元素は直接定量することができない。多くの分析法は、海水の主要成分によって妨害され、また微量元素を直接定量できるほど感度が高くない。したがって、測定に先だって目的金属を濃縮分離することが必要である。

第三に、試料の採取, 保存, 前処理, 測定のすべての操作を通して、目的金属の汚染 (コンタミネーション) を防がねばならない。汚染の原因は、いたるところにある。空気中のほこり, 海洋観測船の排水, 観測機器をつり下げるワイヤのさび, 採水器や保存容器, 試薬, 衣服や人間自身など。初期の研究においては、汚染を防ぐ十分な手段 (クリーン技術) がとられていなかった。1980 年代以降, クリーン技術の進歩によって、ようやく信頼できる微量元素濃度が得られるようになった。

その後、海洋の微量元素の分布が徐々に明らかにされてきた。その成果を踏まえて、Nozaki (1997) は北太平洋における元素の鉛直分布を周期律表のかたちにとまとめた。しかし、研究者はそれぞれ独自の方法を用いて測定を行っていた。外洋海水の標準物質は存在せず、分析法の相互較正はほとんど不可能であり、行われていなかった。さらに、多くの方法はひとつか少数の元素しか定量できなかったため、元素の間の化学量論を考えることはできなかった。2000 年代、国際共同観測計画 GEOTRACES

が始動した (SCOR Working Group, 2007)。この計画は、相互較正された方法を用いて、重要な微量元素 (キーパラメータは、Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd) の全球的な分布と環境変化による微量元素の変化を明らかにすることを目的としている。本計画の実施には、微量元素の簡単, 迅速, 精確な分析法の確立が必要であった。

## 2. 多元素分析法の開発とその応用

1990 年代以降の高分解能型誘導結合プラズマ質量分析装置 (HR-ICP-MS) の発展は、多元素の同時測定を可能にした。しかし、海水中の主要成分 (Na, Mg, K, Ca など) は、測定に干渉する。精確な定量のためには、目的元素の濃縮分離が欠かせない。キレート樹脂を用いる固相抽出は、海水から微量元素を濃縮分離するのに適している (Sohrin and Bruland, 2011)。著者は、エチレンジアミン三酢酸基を有するキレート樹脂 NOBIAS Chelate-PA1 (日立ハイテクノロジーズ) に注目した。エチレンジアミン三酢酸基は、分析化学でよく用いられるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) とよく似た構造であり、ひとつの金属イオンに 5 配位するため、微量元素に対する強力な配位子となる (Fig. 1)。さらに、Chelate-PA1 の親水性ポリヒドロキシメタクリレート樹脂は、物理的・化学的にきわめて頑丈であり、微量元素のブランクが低い。

Sohrin *et al.* (2008) は NOBIAS Chelate-PA1 樹脂を用いて、世界で初めて GEOTRACES の微量元素キーパラメータのすべてを含む 9 元素 (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,

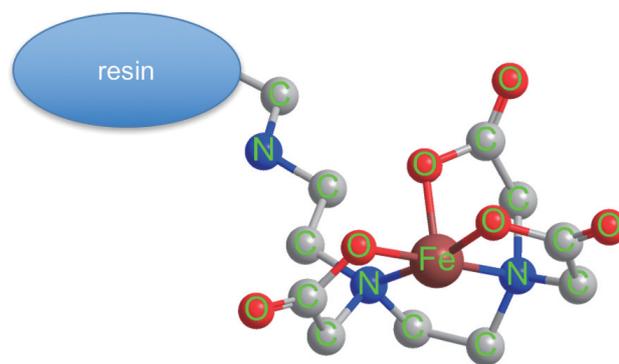


Fig. 1. Schematic view of the ethylenediaminetriacetate group coordinating to a ferric ion.

Zn, Cd, Pb) の一括濃縮分離-定量法を確立した。この方法は、分析化学の代表的な教科書 (Harris and Lucy, 2016) に掲載され、市販の自動濃縮分離装置に応用された。現在では、NOBIAS Chelate-PAI 樹脂は海水中微量元素の濃縮分離法のグローバルスタンダードとなった。

しかし、Sohrin *et al.* (2008) の方法は手動の濃縮系を用いており、操作には熟練と時間を要した。最近、著者らは、平沼産業製自動固相抽出装置 SPE-100 を改良して、新しいオフライン一括濃縮分離法を開発した (Minami *et al.*, 2015)。本法は、手動濃縮法に比べて簡便であり、操作者の負担が小さい。また、海水中主要成分の残存量をより低くできる。さらに、従来の報告と比べて、操作ブランクと検出限界は最低レベルである。

Fig. 2 は、GEOTRACES 外洋海水標準物質 GS の分析結果である (<http://www.geotraces.org>)。図中の著者たちの結果は、手動濃縮法を用いたものであったが、他の研究者の結果とよく一致し、この標準海水の合意値の確立に大きく貢献した。2015 年、カナダ国立研究所は、沿岸海水標準物質 CASS と NASS の新しいロットの保証値を決定するプロジェクトを実施した。著者らは、このプロジェクトに招待され、保証値の決定に貢献した。

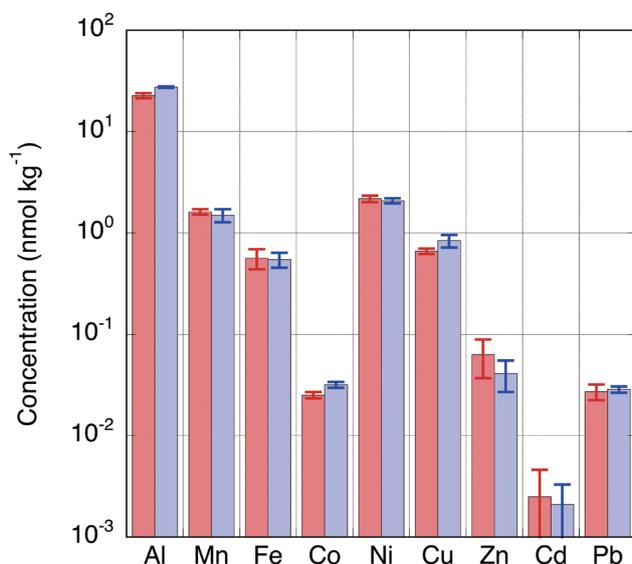


Fig. 2. Concentrations of dissolved trace metals in GEOTRACES reference seawater GS. Red bar: our data; blue bar: consensus values. The error bars are 2-sd.

著者らは本法を用いて、GEOTRACES Japan の研究航海などで採取された海水試料の分析を進めている。これまでに、インド洋、ベーリング海、北極海、太平洋、日本海などから採取された海水試料およそ 1400 個を分析した。以下にはこれまでに得られた結果から、トピックスを紹介する。GEOTRACES 計画では、大洋を横断または縦断する測線に沿って、表層から深層までの断面分布を明らかにする。2つの測線が交わる測点はクロスオーバーステーションと呼ばれ、そこでの分析結果は2つの航海の分析の精確さを評価するために用いられる。Fig. 3 は、白鳳丸による2つの GEOTRACES Japan 航海中に設定された西部北太平洋のクロスオーバーステーションにおける溶存態 9 元素の鉛直分布である。アルミニウムを除く 8 元素について、2つの鉛直分布は、おおむね誤差 10 % 以内で一致した。これは、リン酸イオンや硝酸イオンなど栄養塩の分析に準ずる精度である。アルミニウムについては、TR16 の濃度は BD07 の約 2 倍である。この測点はカムチャッカ半島から 500 km ほどの位置にあるので、溶存態アルミニウムの濃度は実際に時間とともに大きく変動するのかもしれない。別の原因としては、ろ過の方法の違いが考えられる。TR16 の海水試料はニュクレポアフィルターでろ過され、BD07 の海水試料はアクロパックカプセルフィルターでろ過された。これら2種のフィルターの有効孔径は 0.2  $\mu\text{m}$  で同じであるが、カプセルフィルターはコロイド態アルミニウムを過剰に除去した可能性がある。

インド洋の KH-09-5 航海では、東経 70° に沿った南北測線 (GI04) の溶存態微量 9 元素の鉛直断面分布を明らかにした (Vu and Sohrin, 2013)。このデータは、GEOTRACES Intermediate Data Product 2014 にも採用された (Mawji *et al.*, 2015)。Fig. 4 は、GI04 におけるマンガン/アルミニウム (Mn/Al) 比の鉛直断面分布である。マンガンとアルミニウムは、ともに表層で高濃度、深層で低濃度というスキャベンジ型の鉛直分布をとる。これらの元素は海水からスキャベンジ (吸着除去) されやすく、大気塵や海流による表層への供給が分布を強く支配するためである。マンガンは、酸化環境では +4 価が熱力学的に安定であるが、+2 価に還元されると溶解度が著しく高くなる。一方、アルミニウムは、酸化還元されず、+3 価のままである。表面水の Mn/Al 比は 0.3 ~ 1.4

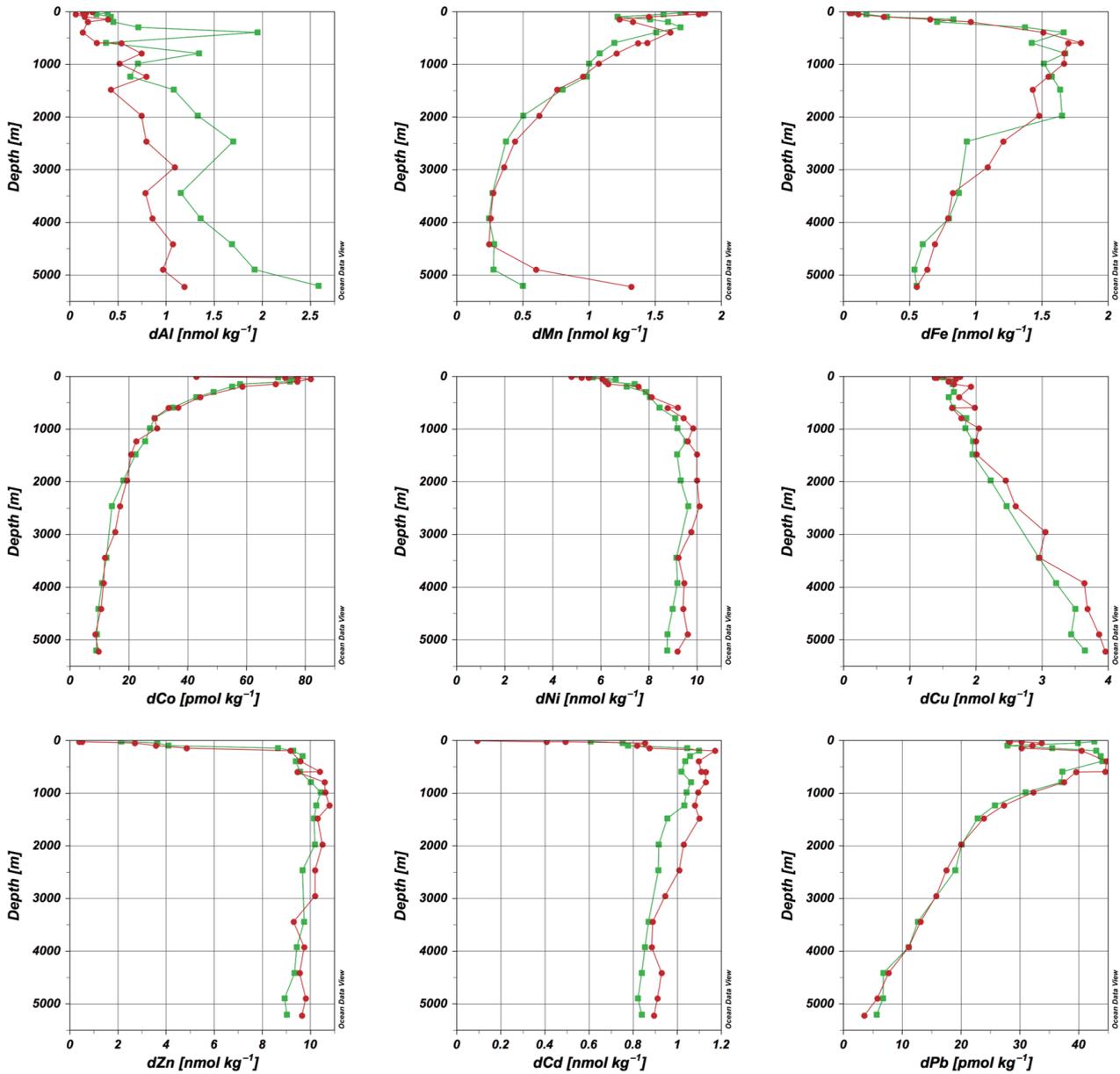


Fig. 3. Vertical profiles of dissolved trace metals at crossover stations in the western North Pacific. Green square : TR16 (160.047° E, 47.007° N ; 28 Jul 2011, KH-11-7). Red circle : BD07 (160.09° E, 47.00° N ; 28 Aug 2012, KH-12-4).

であり、アラビア海のエアロゾルの比 (0.007) よりはるかに高い。これは、塵などから供給されたマンガン (IV) 酸化物が表面水中で光還元を受け、 $Mn^{2+}$ として溶解した結果である。 $Al^{3+}$ は還元されないの、相対的に  $Mn^{2+}$ がより速く、より多く溶解する。アラビア海北部では、

80 ~ 1500 m の深さに溶存酸素極小層が発達する。本航海の観測点では、北緯 10°以北の深さ 200 m 付近に、亜硝酸イオンとともにマンガン、コバルトの極大が認められた。これは、微生物による硝酸還元とマンガン還元がほぼ同じ深度で起こっていることを示す。その結果、海

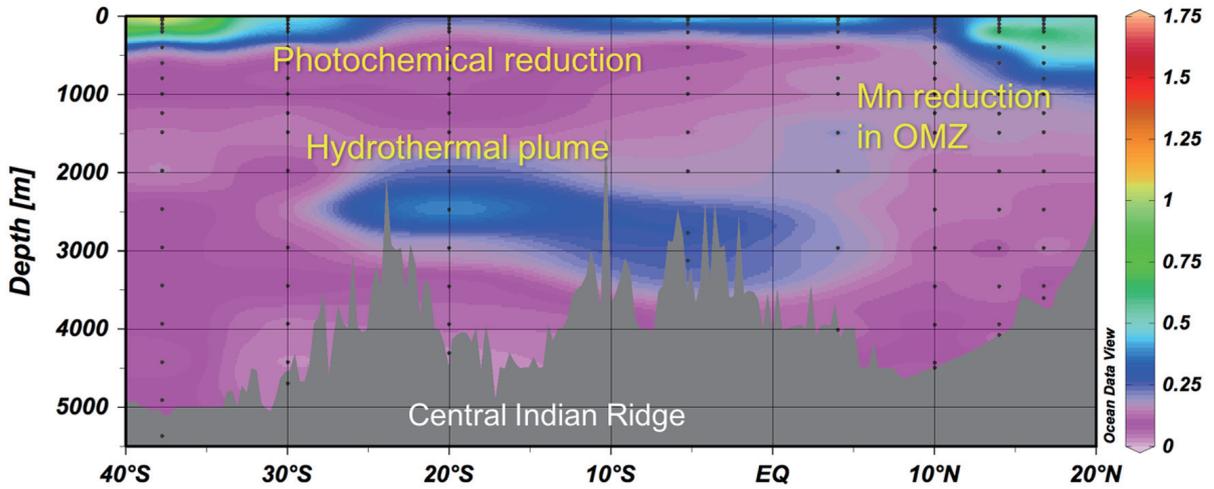


Fig. 4. Vertical section of dissolved Mn/Al ratio along 70°W in the Indian Ocean (GI04). Modified from Vu and Sohrin (2013).

水の Mn/Al 比が増加した。さらに、Mn/Al 比は、南緯 5°~20°の中央インド洋海嶺の上方、深さ 2500 m 付近で極大を示す。この極大は、溶存態鉄の極大とほぼ一致している。中央インド洋海嶺では、熱水活動が報告されている。きわめて還元的な熱水噴出流体は、けた違いに高濃度のマンガンを含む。Mn/Al 比の極大は、熱水流体が海水と混合・拡散して生じた熱水プルームを示す。以上のように、Mn/Al 比は海洋で起こる還元反応と、その影響の広がりを示すよいトレーサーであることがわかった。

炭素、窒素、リンなどの栄養塩には、一般にレッドフィールド比が成り立つ。すなわち、植物プランクトンの元素組成は、典型的に C:N:P = 106:16:1 という比で表される。さらに、窒素とリンについては、海水中の濃度の比もほぼ 16:1 である。これと同じような化学量論が微量栄養塩についても成り立つかどうかは、長年の議論的であった (Bruland *et al.*, 1991; De La Rocha, 2003)。微量栄養塩を含めた化学量論は、拡張レッドフィールド比と呼ばれる。植物プランクトンの微量元素組成を正しく求めることも、高度な分析技術を必要とする。近年、ようやく確からしい値の報告が増えてきた。それによれば、植物プランクトンの微量元素の濃度比は、種や環境条件によって 1 桁以上も変動する。

著者たちの多元素分析法により、海水中溶存態微量元素の化学量論が明らかになった。Fig. 5 は、深層水塊の溶

存態金属/リン (M/P) 比を比較したものである (Vu and Sohrin, 2013)。年齢の若い北大西洋深層水 (NADW) では、アルミニウム、コバルト、鉛などのスカベンジ

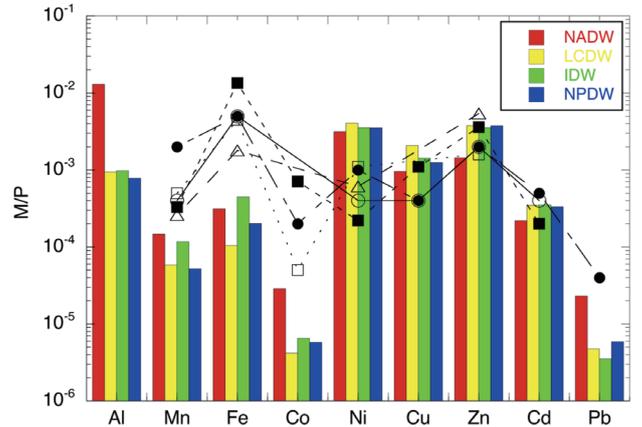


Fig. 5. M/P ratios in seawater (bar graph) and phytoplankton (symbols). NADW: North Atlantic Deep Water. LCDW: Lower Circumpolar Deep Water. IDW: Indian Deep Water. NPDW: North Pacific Deep Water. Open circle: Bruland *et al.* (1991). Closed circle: Kuss and Kremling (1999). Open triangle: Twining *et al.* (2004). Closed square: Ho *et al.* (2007). Open square: Twining *et al.* (2011). Modified from Vu and Sohrin (2013).

型元素の比が他の水塊に比べて有意に高い。一方、下部南極周極水 (LCDW)、インド洋深層水 (IDW)、北太平洋深層水 (NPDW) では、M/P 比の変動はおおよそ 5 倍以内である。すなわち、年齢数 100 年以上の古い深層水は、微量元素の化学量論比がおおよそ等しい。さらに、栄養塩型の鉛直分布を示すニッケル、銅、亜鉛、カドミウムでは、深層水と植物プランクトンの M/P 比がほぼ一致している。表面に湧昇する深層水は、窒素とリンの主要な供給源である。深層水は、植物プランクトンに必要な量のニッケル、銅、亜鉛、カドミウムを同時に供給できる。しかし、マンガン、鉄、コバルトでは、深層水の M/P 比は植物プランクトンの比より 1 桁以上も小さい。したがって、深層水は植物プランクトンが必要とする量のマンガン、鉄、コバルトを供給できない。深層水によってもたらされる窒素とリンを利用して植物プランクトンが生長し、増殖するとき、マンガン、鉄、コバルトは他の供給源から供給されねばならない。考える主な供給源は、大陸、島、およびその周囲の海域の堆積物である。

以上のように、微量栄養塩について、単純な拡張レッドフィールド比は成り立たないことが確かめられた。また、現代の海洋においては、マンガン、鉄、コバルトが植物プランクトンの制限因子になりやすいことが再確認された。

ベーリング海東部の大陸棚域は、世界でも指折りに生物生産の高い海域である。この海域の溶存態マンガン、鉄、コバルトの濃度は、太平洋深層水に比べて 1 桁から 3 桁も高いことがわかった (Cid *et al.*, 2011)。粒子態はさらに高濃度であった。鉄の場合、粒子態が全濃度の 8 割以上を占めた。これらの金属は、ユーコン川および還元的な大陸棚堆積物から供給されていた。このマンガン、鉄、コバルトの豊富な供給が、ベーリング海の高い生物生産を支えていると考えられる。

鉛は、外洋でも人類活動による汚染の影響が検出される元素として有名である。近年の大西洋での報告によれば、溶存態鉛は深さ 500 m くらいに極大を示すが、その大きさは 1979 年から 2008 年までに顕著に減少した (Lee *et al.*, 2011)。この海洋上層における鉛濃度の減少は、アメリカとヨーロッパにおける有鉛ガソリンの禁止の結果であると考えられる。しかし、著者らの観測結果によれば、

現在でもベーリング海表層水の鉛濃度は北太平洋の 2 倍に達する (Cid *et al.*, 2011)。さらに、北極海のカナダ海盆では、深さ 3000 m でも約  $40 \text{ pmol kg}^{-1}$  の溶存鉛が存在する (Cid *et al.*, 2012)。この濃度は、太平洋深層水の約 2 倍である。カナダ海盆の深層水の平均年齢は約 450 年であるので、鉛汚染の影響は太平洋よりも早く深層にまでおよぶと考えられる。以上の結果は、人類活動がすでに海洋の微量元素の動態に大きな影響をおよぼしていること、および海洋の微量元素が定常状態にあると単純に仮定することは誤りであることを示唆する。

### 3. 銅安定同位体比分析法の開発とその応用

安定同位体地球化学は、かつては水素、炭素、窒素、酸素、硫黄のような軽元素に限られていた。しかし、最近 20 年、マルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS) の発達により、ほとんどの重元素が安定同位体研究に利用できるようになった (Wiederhold, 2015)。安定同位体は、質量差に基づいて分別される。軽元素では、蒸発、凝縮、拡散などにもなう分別が顕著である。同位体分別は、化学反応においても起こる。同じ元素の同位体は、同じ電子配置を持つので、同じ化学反応を起こす。しかし、原子核が重い核種は、より強い結合をつくる。その結果、化学反応により同位体比が変動する。同位体比の変動はごく小さいので、一般に次の  $\delta$  値 (%) で表される。

$$\delta^x E = \left( \frac{(^x E / ^y E)_{\text{sample}}}{(^x E / ^y E)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

ここで、 $^x E$  は重い核種、 $^y E$  は軽い核種である。この定義によれば、正の  $\delta$  値は重い核種の濃縮を、負の  $\delta$  値は軽い核種の濃縮を意味する。重元素安定同位体は、地球化学において多くの革新的な成果をあげつつある。

重元素安定同位体は、海洋化学においても大きな可能性を秘めている (Tanimizu *et al.*, 2013)。そのためには、海水中の溶存重元素の同位体組成が最も基本的なデータとなる。しかし、海水の精確な分析はきわめて難しい。同位体比の測定のためには、濃度測定よりも高い濃度が必要である。また、濃度測定よりも共存イオンの干渉が大きいので、より高い効率の分離が必要である。さらに、

前処理における同位体分別を防ぐため、回収率はすべての操作を通して定量的でなければならない。

著者らは、海洋化学における重元素安定同位体の可能性にいち早く着目し、海水中のモリブデンおよび銅の安定同位体の研究を行ってきた。以下には銅の研究成果について述べる。モリブデンについては、Nägler *et al.* (2014), Nakagawa *et al.* (2008), Nakagawa *et al.* (2012) を参照されたい。Takano *et al.* (2013) は、まず銅の安定同位体比の新しい分析法を開発した。銅は、MC-ICP-MS の測定に対する共存元素の影響が大きく、精密な同位体比分析が難しい。Takano *et al.* (2013) は、NOBIAS Chelate-PA1 を用いる固相抽出と陰イオン交換を組み合わせることで、きわめて高選択的な銅の濃縮分離を実現した。本法の分離効率を Fig. 6 に示す。銅の同位体比測定に対する共存元素 (E) の干渉は、試料中の E/Cu 比に依存して大きくなる。海洋化学研究のためには、すべての元素について、E/Cu 比を 0.04‰ の干渉を起こすしきい値未満にする必要がある。例えば、ナトリウムは、海水中の量の  $10^7$  分の 1 未満にまで除去されねばならない。著者たちの方法は簡便であるが、図から明らかのようにこの難しい課題を克服することができた。

Takano *et al.* (2014) はこの方法を用いて、インド洋と太平洋における溶存態銅の濃度と同位体比の鉛直分布を明らかにした。 $\delta^{65}\text{Cu}$  は、一般に表層でやや低く、中層で極大を示した。また、大西洋深層水の銅の濃度と同位体比を測定した。以上の結果、銅とカドミウムは、濃度の鉛直分布はともに栄養塩型に分類されるが、同位体比の分布には明確な差があることがわかった。

Fig. 7 は、表面海水中の銅の同位体比を濃度の逆数に対してプロットしたグラフである (Takano *et al.*, 2014)。このプロット上では、単純希釈は直線で表される。著者たちが測定した深層海水、雨水、および文献の河川水のデータは、影をつけた範囲にある。表面海水が深層海水、雨水、および河川水の平均の単純混合でできるとすれば、表面海水のデータは赤色の三角形の中に現れるはずである。しかし、実際の表面海水のデータは、この三角形より右側に現れる。この原因は植物プランクトンによる取りこみであると考えられる。植物プランクトンは表面水中の銅濃度を約 10 分の 1 にまで減少させるが、そのとき水中に残った銅には同位体変動はほとんど現れな

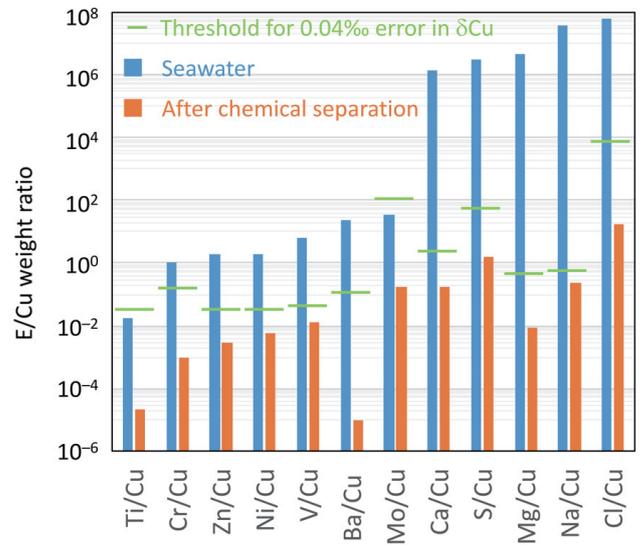


Fig. 6. Separation of interfering elements (E) from Cu through the analytical method for Cu isotopic ratio.

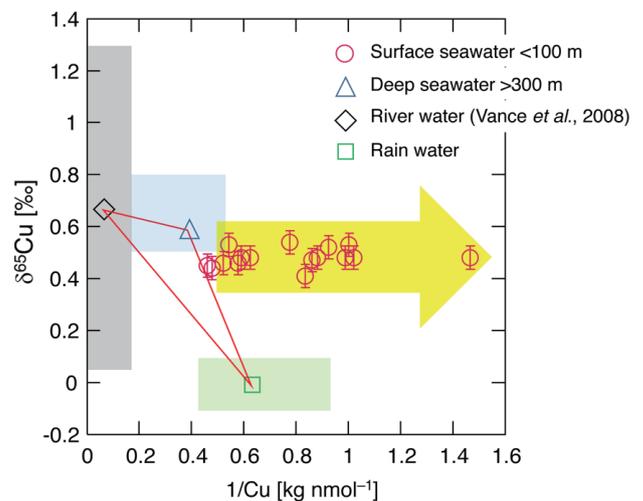


Fig. 7.  $\delta^{65}\text{Cu}$  versus reciprocal Cu concentration in surface seawater (<100 m). The error bars are 2-sd. Blue, grey, and green shaded areas indicate the ranges of data for deep seawater, river water, and rural rainwater, respectively. The red triangle indicates the possible range of mixtures of average deep seawater, river water, and rainwater.

い。一方、カドミウムの場合、表面水中の濃度は約1000分の1にまで減少し、同位体比は顕著に増加する (Schmitt *et al.*, 2009)。植物プランクトンは、カドミウムの軽い同位体を優先的に取りこむ。水中に残るカドミウムの割合が小さいため、取りこみによる同位体分別の影響が検出されると考えられる。

Takano *et al.* (2014) は、一般に  $\delta^{65}\text{Cu}$  は見かけの酸素消費量 (AOU) と相関することを見いだした。Fig. 8 は、2000 m 以深の深層水における  $\delta^{65}\text{Cu}$  と AOU の間には、全海洋でほぼ直線関係が成り立つことを示す。AOU は深層水の年齢の目安であるので、この結果は、軽い銅同位体が深層水から時間とともに選択的に除去されることを意味する。一方、カドミウムの場合、深層水中の同位体比はほぼ一定である。この原因は、カドミウムの分布は表層での生物による取りこみと深層での生物起源粒子の分解によって支配されるが、銅の分布はこの取りこみと分解に加えて、沈降粒子によるスキヤベンジと堆積物表面からの再溶解の影響を強く受けるためと考えられる。海水中の溶存態銅はほとんど有機錯体として存在す

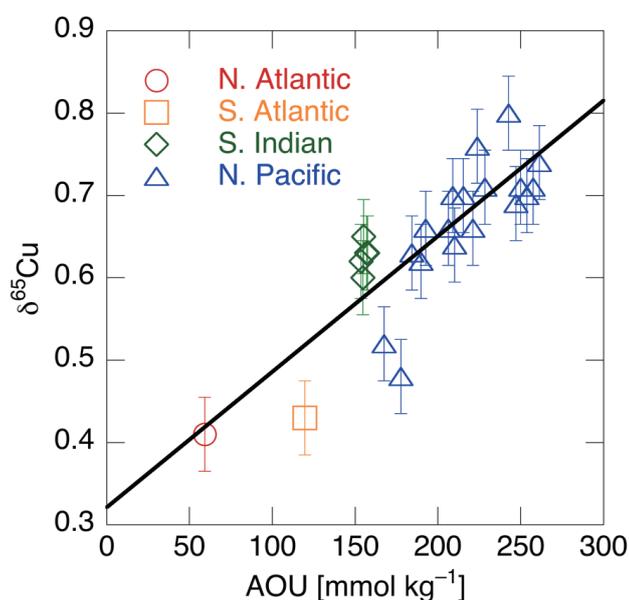


Fig. 8.  $\delta^{65}\text{Cu}$  versus AOU in deep seawater (>2000 m). The error bars are 2-sd. The solid line was determined by a regression analysis of all plots:  $\delta^{65}\text{Cu} = 0.0016 \times \text{AOU} + 0.32$ ,  $R^2 = 0.70$ ,  $n = 25$ ,  $p < 0.001$ . Modified from Takano *et al.* (2014).

ると推定されている。重い銅同位体は有機配位子とより安定な錯体をつくるためスキヤベンジされにくく、その結果、深層水が古くなるにつれて  $\delta^{65}\text{Cu}$  値が高くなること説明できる。

さらに、安定同位体比を測定することの利点は、それぞれの同位体についても質量保存則が成り立つことである。従来のボックスモデルは、元素の全濃度について質量保存則が成り立つことに基づいていた。濃度と安定同位体比のデータがあれば、両方について質量保存則の式を立てて、より精密なボックスモデルを構築できる。このようにして、Takano *et al.* (2014) は海洋の溶存態銅の新しいボックスモデルを構築した。その結果、例えば、海洋における溶存態銅の平均滞留時間は2000年であることがわかった。

#### 4 今後の展望

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。著者らが開発してきたキレート樹脂固相抽出-ICP-MS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可能となった。著者は、この新しい手法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。

#### 謝辞

このたび日本海洋学会賞を受賞しましたことをたいへん光栄に思います。私は海洋学会の片隅で地味な研究を続けてきましたが、そのような研究に目を向けてくださったことをたいへん有り難く思います。日比谷紀之会長、蒲生俊敏先生、古谷研先生をはじめ選考委員の皆様は厚く御礼申し上げます。

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ます (藤永太一郎ら, 2005)。京都大学の海洋化学を創始されたのは、石橋雅義先生です。石橋先生は、京

都大学理学部化学教室分析化学講座教授 (1936 ~ 1959) をお務めになりました。その研究方針は、「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」というものでした。また、石橋先生は京都大学化学研究所にも研究室を開設され、それが現在の私たちの研究室の起源となりました。

1983年、私が理学部分析化学研究室に入ったとき、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した。桑本融先生には、海水中ゲルマニウムの研究という私の最初のテーマをいただきました。中山英一郎先生には、研究の進め方を懇切丁寧にご指導いただきました。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、今回の受賞の根幹をなすものです。

化学研究所教授松井正和先生には、1987年に教務職員としてご採用いただき、1992年の博士号取得など、長らくお世話になりました。松井先生は、特にキレート配位子にご造詣が深く、そのご指導のおかげで、有用な配位子を見つける能力を養えました。

その他、1996年から2000年まで金沢大学工学部でご指導いただいた上田一正先生をはじめ、先生方、共同研究者、学生諸君など多くの方々のご協力のおかげで、これまでの成果を挙げることができました。改めて皆様に厚く御礼申し上げます。特に本稿で紹介した内容に大きく貢献して下さったのは以下の方々です。(1) 多元素解析：南知晴技術職員、漆原翔平、肥後衣里、中塚清次、Abigail Parcasio Cid, Vu Thi Dieu Huong, 小長谷巨、鄭臨潔、(2) 銅安定同位体：高野祥太郎助教。

幸い定年までまだ10年ほどの時間がありますので、海洋化学の発展のために微力を尽くしたいと思います。今後ともご指導ご鞭撻のほど、どうぞよろしくご厚意申し上げます。

## References

- Bruland K. W., J. R. Donat, and D. A. Hutchins (1991): Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology and Oceanography*, **36**, 1555–1577. doi: 10.4319/lo.1991.36.8.1555
- Bruland K. W., and M. C. Lohan (2003): Controls of Trace Metals in Seawater. p. 23–47. In *The Oceans and Marine Geochemistry*, edited by H. Elderfield, Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Cid A. P., S. Urushihara, T. Minami, K. Norisuye, and Y. Sohrin (2011): Stoichiometry among bioactive trace metals in seawater on the Bering Sea shelf. *Journal of Oceanography*, **67**, 747–764. doi: 10.1007/s10872-011-0070-z
- Cid A. P., S. Nakatsuka, and Y. Sohrin (2012): Stoichiometry among bioactive trace metals in the Chukchi and Beaufort Seas. *Journal of Oceanography*, **68**, 985–1001. doi: 10.1007/s10872-012-0150-8
- De La Rocha C. L. (2003): The Biological Pump. p. 83–111. In *The Oceans and Marine Geochemistry*, edited by H. Elderfield, Elsevier-Pergamon, Oxford.
- 藤永太郎・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.
- Harris D. C., and C. A. Lucy (2016): *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman and Company, New York.
- Lee J.-M., E. A. Boyle, Y. Echegoyen-Sanz, J. N. Fitzsimmons, R. Zhang, and R. A. Kayser (2011): Analysis of trace metals (Cu, Cd, Pb, and Fe) in seawater using single batch nitrilotriacetate resin extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **686**, 93–101. doi: 10.1016/j.aca.2010.11.052
- Mawji E., and 135 coauthors (2015): The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014. *Marine Chemistry*, **177**, Part 1, 1–8. doi: 10.1016/j.marchem.2015.04.005
- Minami T., W. Konagaya, L. Zheng, S. Takano, M. Sasaki, R. Murata, Y. Nakaguchi, and Y. Sohrin (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. *Analytica Chimica Acta*, **854**, 183–190. doi: 10.1016/j.aca.2014.11.016
- Nägler T. F., A. D. Anbar, C. Archer, T. Goldberg, G. W. Gordon, N. D. Greber, C. Siebert, Y. Sohrin, and D. Vance (2014): Proposal for an International Molybdenum Isotope Measurement Standard and Data Representation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **38**, 149–151. doi: 10.1111/j.1751-908X.2013.00275.x
- Nakagawa Y., M. L. Firdaus, K. Norisuye, Y. Sohrin, K. Irisawa, and T. Hirata (2008): Precise Isotopic Analysis of Mo in Seawater Using Multiple Collector-Inductively Coupled Mass Spectrometry Coupled with a Chelating Resin Column Preconcentration Method. *Analytical Chemistry*, **80**, 9213–9219. doi: 10.1021/ac801383t
- Nakagawa Y., S. Takano, M. L. Firdaus, K. Norisuye, T. Hirata, D. Vance, and Y. Sohrin (2012): The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. *Geochemical Journal*, **46**, 131–141. doi: 10.2343/geochemj.10158
- Nozaki Y. (1997): A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean. *EOS*, **78**, 221–223.
- Schmitt A.-D., S. J. G. Galer, and W. Abouchami (2009): Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, **277**, 262–272. doi: 10.1016/j.epsl.2008.10.025
- SCOR Working Group (2007): GEOTRACES—An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie der Erde—Geochemistry*, **67**, 85–131. doi: 10.1016/j.chemer.2007.02.001
- Sohrin Y., S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuye, and S. Umetani (2008): Multielemental Determination of GEOTRACES Key Trace Metals in Seawater by ICPMS after Pre-

- concentration Using an Ethylenediaminetriacetic Acid Chelating Resin. *Analytical Chemistry*, **80**, 6267–6273. doi: 10.1021/ac800500f
- Sohrin Y., and K. W. Bruland (2011): Global status of trace elements in the ocean. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **30**, 1291–1307. doi: 10.1016/j.trac.2011.03.006
- Takano S., M. Tanimizu, T. Hirata, and Y. Sohrin (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. *Analytica Chimica Acta*, **784**, 33–41. doi: 10.1016/j.aca.2013.04.032
- Takano S., M. Tanimizu, T. Hirata, and Y. Sohrin (2014): Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nature Communications*, **5**. doi: 10.1038/ncomms6663
- Tanimizu M., Y. Sohrin, and T. Hirata (2013): Heavy element stable isotope ratios: analytical approaches and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **405**, 2771–2783. doi: 10.1007/s00216-013-6728-1
- Vu H. T. D., and Y. Sohrin (2013): Diverse stoichiometry of dissolved trace metals in the Indian Ocean. *Scientific Reports*, **3**, 1745. doi: 10.1038/srep01745
- Wiederhold J. G. (2015): Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology*, **49**, 2606–2624. doi: 10.1021/es504683e

## Development of precise analytical methods for trace elements and its application to marine chemistry

Yoshiki Sohrin\*

### Abstract

Trace elements in the ocean are important as micronutrients for marine organisms, tracers in the modern ocean, and proxies for paleoceanography. However, the determination of trace elements in seawater is highly challenging, because of their low concentrations, interference of matrix elements with analysis, and contamination of analytes during sampling, preconcentration, and analysis. I have been developing new analytical methods with convenience and high-precision, applying them for oceanographic study. Here I describe the following two topics in detail: (1) Multielemental determination of aluminum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, and lead in seawater; (2) Determination of isotopic ratio of copper stable isotopes in seawater. These methods are based on novel chelating resin NOBIAS Chelate-PA1 and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The accuracy and precision have been certified through intercalibration activities, such as an international study program GEOTRACES. Our methods offer new information on stoichiometry and stable isotopic ratios of trace elements, contributing to deepen our understanding on biogeochemical cycling of trace elements.

**Key words** : trace elements, stable isotopes, chelating resin, ICP-MS, GEOTRACES

(Corresponding author's e-mail address : sohrin@scl.kyoto-u.ac.jp)

(Received 22 August 2016 ; accepted 30 August 2016)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2016)

---

\* Institute for Chemical Research, Kyoto University  
Gokasho, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan  
TEL : +81774383100  
e-mail: sohrin@scl.kyoto-u.ac.jp