

天然水中の微量元素のスペシエーションのための連続分析法の開発

Studies on continuous methods for the chemical speciation

- | | | |
|-------|--|-------|
| 代表研究者 | 京都大学化学研究所教授
Prof., Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.
Masakazu MATSUI | 松井正和 |
| 協同研究者 | 京都大学理学部助手
Assist., Faculty of Sci., Kyoto Univ.,
Eiichiro NAKAYAMA | 中山英一郎 |
| | 京都大学化学研究所助教授
Assoc. Prof., Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.
Sorin KIHARA | 木原壯林 |
| | 京都大学教養部助教授
Assoc. Prof., College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto Univ.
Masahito SUGIYAMA | 杉山雅人 |
| | 島根大学理学部教授
Prof., Faculty of Sci., Simane Univ.
Hiroshi HASHITANI | 橋谷博 |
| | 京都大学化学研究所教務技官
Res. Assoc., Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.
Yoshiki SOHRIN | 宗林由樹 |

For a chemical understanding of the stationary and dynamic features of the hydrosphere, such investigations are considered to be indispensable as those on the concentration of the ultratrace of elements, the chemical forms of elements (speciation), and the temporal and spatial variation of the concentration of trace elements. In the present work, several novel analytical methods and automated systems have been developed to realize the above mentioned investigations.

Preconcentration methods. It has been found that 14 trace elements important from the view point of characterization of natural waters can be quantitatively extracted into 2-ethylhexyl acetate containing both ammonium tetramethylenedithiocarbamate and dibenzylammonium dibenzylidithiocarbamate as ligands. A column of the macroporous resin impregnated with 7-dodecenyloctyl-8-quinolinol (Kelex-100 column) has been demonstrated to be very powerful for the automated simultaneous concentration of heavy metal ions. Other column extraction methods have also been developed for selective concentrations of cobalt and chromium(III) in seawater.

Determination of ultratrace metals An improved continuous-flow method has been designed and applied to the determination of ultratrace of cobalt based on the catalytic reaction between cobalt-tiron complex and hydrogen peroxide. The polarographic catalytic currents obtained in a solution of chlorate, benzoic acid and 2-methyl-8-quinolinol have been found to be applicable to the simultaneous determination of ultratrace of tungsten and molybdenum.

Speciation methods A column extraction method selective to chromium(III) has been developed employing the complexation with 8-quinolinol. The chemiluminescence (CL) catalyzed by chromium(III) was also utilized for the speciation of chromium. The polarography at the electrolyte dropping electrode was proposed as a new voltammetric method for the speciation of

halogen, oxyacid, sulphonate and carboxylate ions.

Automated analytical systems Automated flow-systems suitable to the on-board analysis of manganese, chromium and iodine in seawater were constructed. Manganese was preconcentrated selectively by the oxidation at a column electrode of glassy carbon and determined by an improved CL detection. Chromium(III) in seawater was determined by CL after the removal of interfering trace elements with the aid of the Kelex-100 column. The analysis of total-chromium (Cr(III)+Cr(VI)) was attained by the same system with a pre-reduction step.

Investigation of the hydrosphere The developed methods have been successfully applied to the investigation of sea or lake water. Several interesting results were discovered on the distribution of manganese, iodine, chromium and tungsten in the ocean and the relation among various elements in Lake Biwa.

研究目的

天然水中の溶存無機元素の研究目的の一つは、水圏における物質の循環過程を明らかにし、さらに、人間活動に由来する物質の環境に与える影響を評価・予測することである。このため、従来、天然水中の主成分、微量成分の分析法の開発と分析値の蓄積が精力的に行われてきた。しかし、信頼性の高い元素分析法が確立された今日においても、なお、水圏の物質収支や環境汚染の機構や原因を説明しきれたとは言えない。これは、水圏の変化が元素量の増減のような大きな化学変化を反映するのみならず、錯形成や酸化還元反応による化学形変動などのより小さな化学変化をも反映していることを暗示する。このことは20年以上も前から指摘されていることであるが、具体的に化学形の分別分析(スペシエーション)が可能となったのは、ごく近年のことである。なお、水圏に存在する元素のなかで、水圏環境の変化に対応して化学形を変化すると考えられるもののほとんどが微量成分であることが、分析法の開発が遅れた一因である。さらに、化学系としての天然水の動態を把握するには、スペシエーションのみでは不十分であり、時間的に密な測定が不可欠であると考えられる。日周変化量が月単位の変化量を上まわるといふ報告があるからである。

本研究では、上記視点にたち、水圏の動態をより正確に把握するための各種分析法の開発を目的とした。具体的には、(1)水圏極微量元素の濃縮捕集法の開発、(2)微量元素の高感度分析法の開発、(3)水圏微量元素のスペシエーション法の開発、

(4) (1)~(3)の連続測定法への発展、(5)開発した手法の海水、湖水への適用と結果の評価、などである。

研究経過と研究成果

1. 水圏極微量元素の濃縮法の開発

1-1. 多元素同時濃縮法^{1)~5)}

水圏における微量元素の動態を明らかにするためには、種々の元素の絶対的な濃度変化を知ることはもちろんであるが、多元素の同時定量によって、異種元素間の相互作用を解明することが肝要である。微量元素の地球化学的な挙動には、多種の元素が複雑に影響を及ぼしあっているからである。一方、水質管理や複合汚染といった環境化学的な問題からも、多元素同時分析による総合的な判断を行うことが望ましい。

そこで、多くの元素について高感度で、ダイナミックレンジの広い誘導結合プラズマ発光分析法(ICPES)に注目し、同法による多元素同時分析の可能性を追求した。ただし、水圏中の微量元素濃度は、ICPESの感度に比べて極めて低いため、何らかの前濃縮が必要とされたので、溶媒抽出法によって多元素を同時に有機相に濃縮したのち有機相をICPESに導入して定量することを考えた。有機溶媒として、水への溶解度が低く、ICPESにも適用できる酢酸-2-エチルヘキシルを選び、これに多くの微量元素を濃縮可能と考えられるS-S配位のキレート試薬、ジチオカルバメートを加えて用いた。その結果、アンモニウムテトラメチレンジチオカルバメート・ジベンジルアンモニウムジベンジルジチオカルバメートの混合配位子系に

より、pH 4.3 の水溶液より 250 倍の濃縮率で As, Se, Mo, Zn, Cd, Ni, Co, Sn, Fe, Cr(VI), Pb, V, Cu の 13 元素を定量的に同時抽出できた。また、pH を 6.9 にして、Mn, Cr(III) を濃縮できた。さらに、有機相中に濃縮された金属イオンを定量する条件を明らかにし、上記元素の同時分析を可能とした。一方、上記ジチオカルバメート類のほか、金属元素濃縮のための新抽出試薬の開発に関する基礎的研究も行った。

1-2. 連続分析のための濃縮分離法^{6)~9)}

1-2-1. 合成吸着剤を充填した分離カラムによる微量元素の濃縮分離

カラム抽出法は、天然水中の微量元素の前濃縮法として、濃縮係数が比較的高い、大量の試料を汚染の危険の少ないクロズドシステムで扱うことができる、オンライン化が容易であるなどの利点を有する。また、カラム抽出法には、リガンドをあらかじめ合成吸着剤 (XAD 樹脂など) に化学的に結合あるいは物理的に吸着させた樹脂に金属イオンを捕集する手法や、金属キレート溶液中で生成させた後に吸着剤で捕集する手法などいくつかの変法があり、目的に応じて、幅広く応用することができる。

(a) 8-キノリノールと同様の錯形成能を有す

Table 1. Recovery of metal spikes from artificial seawater.

Metal ion	Spiked (ng)	Found ^a (ng)	Recovery (%)
Ag (I)	20	14.6±1.1	73±5
Al (III)	400	426±21	107±5
Bi (III)	100	100±2	100±2
Cd (II)	100	97±2	97±2
Co (II)	100	63±12	63±12
Cr (III)	100	<1	<1
Cu (II)	100	97±7	97±7
Fe (III)	100	98±5	98±5
Ga (III)	60	57±2	95±4
Mn (II)	100	91±2	91±2
Ni (II)	300	290±12	97±4
Pb (II)	100	95±4	95±4
Ti (IV)	2500	2420±180	97±7

^a Mean and standard deviation for five individual determinations.

る、7-ドデセニル-8-キノリノール (Kelex-100) を、スチレンジビニルベンゼン共重合体を骨格とする合成吸着剤 (アンバーライト) XAD-4 樹脂に吸着担持させたものは極めて安定で、樹脂カラムを繰り返し使用しても Kelex-100 の脱着による性能の劣化を招くことはない。この樹脂 (0.57 mmol Kelex-100 /g resin) 500 mg を充てんしたカラムに pH 5~8 の人工海水 500 ml を通したところ、sub ppb から ppb レベルの Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Ti が定量的に捕集された。また、捕集された微量元素は 8 ml 以下の 2 M 塩酸によってカラムから定量的に溶離されることが明らかとなった (Table 1)。この方法によって日本近海で採取した海水試料中の金属を捕集し、グラファイトファーネス原子吸光法 (GFAAS) で定量した結果を Table 2 に示した。Table 2 の値は鉛と鉄を除けば現在一般に受け入れられているものとよく一致しており、開発したカラム抽出法は、海水中の微量元素を観測船上などで迅速に同時濃縮する方法として非常に有効であると考えられる。また、このカラムは酸素酸アニオンである W, Mo の濃縮にも適用可能であった。W, Mo は pH 1~6.5 の人工海水中から定量的に捕集され、2 M アンモニア水によってカラムから溶離された。

(b) Table 1 に示した元素のうち、Co はカラム上で一部置換不活性な Co(III) 錯体となり、塩酸によって定量的に溶離されない。そこで、海水試料中にあらかじめキレート試薬を加えて錯体を生成させた後、XAD-4 樹脂を充てんしたカラムで捕集し、有機溶媒によって溶離することにし

Table 2. Analysis of seawater samples^a.

Depth (m)	Concentration (ng/L)					
	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
0	10.1	40	230	120	130	310
100	6.7	49	320	99	160	330
200	19	36	540	71	180	750
300	40	39	280	49	220	660
400	38	40	960	99	250	1600

^a Single determination.

た。錯形成剤として14種のキレート試薬について検討した結果、8-キノリノール、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール (PAR), 2-(2-チアゾリルアゾ)-カクレゾール (TAC), 2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール (TAM), 4-(2-チアゾリルアゾ)レゾルシノール (TAR) を用いれば、沈殿生成や器壁吸着による損失がなく、pH 8 近傍で Co を定量的に回収できることが分かった。とくに、TAR を用いれば広い pH 領域 (pH 5~9) で Co を回収できるのみならず、試薬もキレートも水溶性であるのでカラム抽出法に好都合である。カラム上に捕集された TAR 錯体は置換不活性な Co(III) の錯体であり酸によって溶離しないので、捕集後、酸でカラムを洗浄することにより Co 以外の金属をほぼ完全に除去できる。したがってこの方法は他元素の妨害を受けやすい高感度接触分析法などのための分離濃縮法として有効である。

(c) Table 1 に示したイオンのうち、Cr(III) は置換不活性であるため樹脂に全く捕集されない。そこで、Co と同様にあらかじめ8-キノリノールとの錯体を生成させ、これをカラム抽出することにした。すなわち、Fig. 1 のフローチャートに示したように試料溶液に8-キノリノールを加え、電子レンジ中で短時間加熱することにより Cr(III) 錯体を生成させた後、XAD-4 と類似した CHP-20P 樹脂で捕集する。一方、Cr(VI) も酸性下で塩酸ヒドロキシルアシンによって還元したのち Cr(III) として捕集できる。ここで、還元処理をしなければ Cr(III) のみが、処理をすれば Total-Cr が捕集されるので、Fig. 1 の操作によって Cr(III) と Cr(VI) の分別定量ができる。本法によって、外洋水 (400 ml) 中の Cr を捕集し、Cr(III) および Total-Cr として正確に測定することができた。

1-2-2. 濃縮分離過程の自動化

1-2-1 に述べた濃縮分離法をオンライン化するために、自動濃縮装置 (Trace element concentrator) を試作した。この装置は、1-2-1 で調製した分離カラムと試料溶液、洗浄液、溶離液などを送る2台のポンプ、流路を切り換える6個の電磁バルブ、およびシステムを制御するプログラマブ

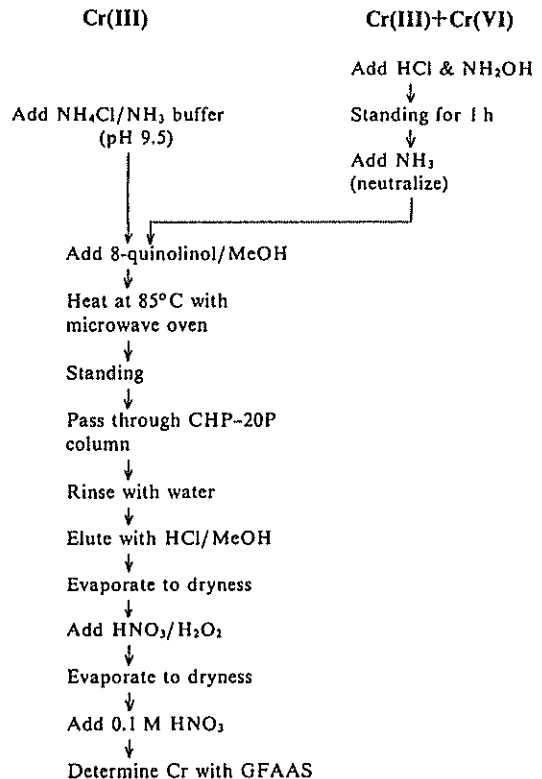


Fig. 1. Flow chart of the analytical procedure for the determination of chromium species in seawater.

ルコントローラーから成っている。本装置を用いると、試料の取り替え以外のすべての操作をクロズドシステムで行えるので、クリーンルームなどの特別な設備がなくても汚染の危険性は小さくなる。実際、Cu, Pb, Co, Cr のブランク値は溶離液のブランク値の変動の範囲に含まれた。

2. 高感度分析法の開発

2-1. 超微量コバルトのフロー分析法¹⁰⁾

Co はビタミン B₁₂ の中心元素で、海洋における生物化学的な過程において重要な元素である。ただし、Co は海水中の微量元素の中でも、特に濃度が低く、高濃縮後高感度分析法 GFAAS を用いたとしても定量には多量の試料と時間を要する。そこで、タイロンの過酸化水素による酸化反応における Co(II) の触媒活性を利用する接触分析法に着目し、その精度向上のためにフローシステム

分析法を開発した。この方法の感度は 3 pg/ml で GFAAS の約 300 倍である。1-2-1 で述べたカラム抽出法を用いて海水中の Co を選択的に濃縮分離しその後、この方法によって定量したところ、GFAAS 法で得た結果と良い一致を得た。この方法は迅速であり、多数の Co 試料の現場定量に有用と考えられる。

2-2. 海水中のタングステン、モリブデンの同時定量法の開発⁷⁾

海水中で W, Mo は酸素酸イオン (WO_4^{2-} , MoO_4^{2-}) として存在し、他の化学形は無視できる。また、 WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} は pH 8 近傍の海水中では有機物と化学的な相互作用をしにくいので、その挙動を観測することにより、海洋における物質分布や循環を支配する種々の要素のうち主に無機化学的因子のみを取り出して知ることができる。しかし、海水中の W は 10^{-10} ~ 10^{-11} M ときわめて希薄であるため、従来の方法では定量が困難であった。本研究では、前述のカラムを用いる濃縮法と接触波ポーラログラフィーによって、海水中の W と Mo (10^{-7} M) を同時に定量する方法を開発した。接触波ポーラログラフィーでは、W (または Mo) とベンジル酸および 2-メチル-8-キノリノールから成る混合リガンド-キレート化合物が、水銀電極上で電気的に還元され、生成した還元体が溶液中の塩素酸によって化学的に酸化されるサイクルを繰り返すことによって生じる接触電流を利用する。

2-3. ゲルマニウムの分析に関する研究^{11), 12)}

近年、海水中の Ge の主要溶存種は、類縁元素の Si とは異なり、共有結合型の有機形であるモノメチルゲルマニウムとジメチルゲルマニウムであることが見いだされた。Si は海洋の生物生産量を制御している元素の一つであり、Ge と Si の挙動の差異を研究することは、海洋の生物地球化学的サイクルを解明する上で重要である。本研究では、Ge の高感度定量法として GFAAS を確立した。従来の GFAAS による Ge の定量においては、原子化段階に至る以前に Ge(IV) が還元されて揮発性の GeO を生じ、感度と再現性の低下を招いたが、試料溶液を強アルカリ性水溶液とする

ことによりこの干渉を効果的に防ぎ得た。さらに、Ge をフェニルフルオロンおよびゼフィラミンとの三元錯体としたのち合成吸着剤を充てんしたカラムに捕集する濃縮分離法を開発し、日本近海における無機 Ge の分布を明らかにしつつある。

3. 新スペシエーション法に関する基礎的研究

—液液界面ポーラログラフィーの開発—^{13)~16)}

ポーラログラフィーなどの電気化学的手法は酸化状態や錯形成に関する情報を得る上できわめて有用であることは周知のとおりである。しかし、これらの電気化学的手法の対象になるのは、酸化還元しやすい化学種に限られていた。それは、同手法では金属などの電極と溶液との界面での電子のやりとりを観察するからである。もし、電子と同じように電荷をもつイオンの界面での移動を観察すれば、新しい電気化学的スペシエーション法が生まれると考えられる。本研究では、互いに混じり合わない水と有機溶液の間のイオン移動量を電流とし、2液間の電位差を電位として観察する液液界面ボルタンメトリー (ポーラログラフィー) について検討した。その結果、同ボルタンメトリーにおけるイオン移動半波電位は、①電荷分布がイオン中で均一であると考えられる小さな無機イオンではイオンの電荷 (z) と半径 (r) の関数 z^2/r と直線関係にあること、②電荷分布の偏在するカルボン酸イオンやスルホン酸イオンでは、電荷部分の電荷と半径および中性部分の体積によって決定されること、③ベンゼン環を持つイオンでは、ベンゼン環と電荷部分との電子の共鳴の度合を反映することなどが分かった。すなわち、半波電位はイオンの形状と酸化状態によって決定される。一方、イオン移動における限界電流は 10^{-5} ~ 10^{-3} M のイオン濃度に比例し、同法はスペシエーションに好都合であることが明らかとなった。さらに、液液界面での電子移動についても検討した。

4. 自動分析システムの開発

4-1. 電解濃縮-化学発光法による海水中のマンガンの自動分析法¹⁷⁾

Mn は地球化学的に活性な元素の一つであり、海洋においては環境の変化あるいは生物活動に応じて容易に酸化あるいは還元されるため、微量元素の除去機構を支配している重要な元素であると考えられている。また、海洋底から熱水に伴って大量に放出されていることが見いだされ、熱水活動の化学トレーサーとしても注目されるようになった。したがって、Mn の簡便かつ迅速な分析法を確立し、その海洋での分布を正確に把握することは、海洋の静態、動態を明らかにするうえで極めて重要であると考えられる。

本研究では、カラム電極電解法を用いれば海水中の Mn を選択的に分離濃縮できることを見だし、化学発光を原理とする高感度検出法と組み合わせ、連続自動分析システムを試作した。同法によれば研究船上などの現場で刻々 Mn 濃度を測定することができる。

試作したシステムの概略を Fig. 2 に示した。分離濃縮部には、粒状あるいは繊維状グラシーカーボンを作用電極とするカラム電極電解セルを用いている。同システムはプログラブルコントローラーで制御されており、試料交換-洗浄-濃縮-洗浄-溶離の 5 段階を自動的に行うことができる。

化学発光検出部は、キャリアー溶液（溶離液）と試薬溶液を送る 2 連のポンプ、反応コイル (5 m)、テフロン製渦巻型セルと発光検出器などにより構成されている。

分析操作法：酢酸緩衝液を添加した海水の一定量をカラム電極に流し、0.9 V *vs.* Ag/AgCl で Mn(II) を電解酸化し、Mn(IV) 酸化物として作用電極上に捕集する。ついで、カラム電極内を純水で洗浄後、溶離液 (H₂O₂ を含む酢酸緩衝液) を流し、電位を 0.2 V *vs.* Ag/AgCl に切り換えて、Mn(IV) を Mn(II) に再還元、溶離する。次に、溶離液を試薬溶液（ルミノールの炭酸カリウム溶液）と混合し、発光検出セルに導入して Mn 量を求める。

本分析システムによる Mn の定量下限は ppt レベルであり、海水中の Mn 濃度は数十から数百 ppt であるから、本システムによれば 5 ml 程度の海水試料中の Mn を 1% 以内の精度で定量できる。なお、本法における他元素の妨害は、Kelex-100 カラムの併用、試料液の pH および電解電位の適当な選択によって除くことができる。

4-2. 化学発光法による海水中の Cr(III) および Cr(VI) の自動分析法

海水中の Cr の大部分は熱力学的に安定な化学種である Cr(VI) として存在するが、一部 Cr(III) の形で存在する。このことは生物活動等による

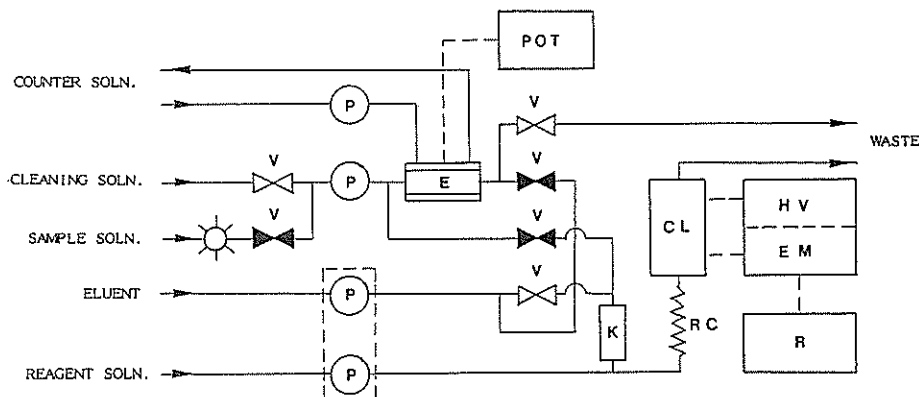


Fig. 2. Schematic diagram of the flow electrode cell and the CL detector system for automatic analysis of manganese: E, preconcentration cell; P, pump; Pot, potentiostat; V, valve; C, Kelex-100 column; CL, photomultiplier with Teflon vortex cell; HV, high voltage power supply; EM, electrometer; R, recorder.

Cr(VI)の還元を反映していると考えられているが、その機構については十分解明されていない。したがって、上記 Mn と同様、Cr の簡便かつ迅速な分別定量法を開発することは海洋における酸化還元反応を理解する上で重要であると考えられる。Cr の分別定量法については 1-2-1 のカラム抽出法でも述べたが、ここでは、さらに高感度で現場測定可能な分析システムについて検討した。これは、Cr を Cr(III) および Total-Cr(Cr(III)+Cr(VI)) として化学発光法によって直接定量するものである。

方法の原理は、①ルミノール-H₂O₂系の化学発光法において、Cr は 3 価のみが触媒活性を示すこと、②Cr(VI) は酸性条件下で H₂O₂ によって還元されること、③Cr(III) は置換不活性であるのでカラム抽出法やマスクングによって他の金属による妨害を除きうることである。開発した分析システムは、キャリアーである人工海水と試料海水、還元用の H₂O₂-HCl 溶液、中和溶液、およびルミノールの H₃BO₃-KOH 溶液と H₂O₂ 溶液を送る 4 連のポンプ、流路を切り換える 4 個の電磁バルブおよび化学発光セルからなっている (Fig. 3 参照)。

分析操作法: Total-Cr の測定の場合には試料海水を Kelex-100 カラムに通じ妨害元素を除いた後、H₂O₂-HCl 溶液と混合し反応管中で Cr(VI) を Cr(III) に還元する。中和後、ルミノール溶液および H₂O₂ 溶液と混合し、化学発光セルに導入する。Cr(III) の測定の場合には流路を切り換え、還元-中和過程をスキップする。

本システムによる検出限界は 5×10^{-11} M (SN 比=3) である。また、人工海水および天然海水に Cr(III) または Cr(VI) を添加して検討したところ、発光強度は 10^{-10} M ~ 5×10^{-9} M の範囲で Cr 濃度とよく比例した。海水中の Cr(III) は 10^{-10} M オーダー、Cr(VI) は 10^{-9} M オーダーであるので本法によって海水中の Cr を直接定量することができる。

なお、本法に及ぼす他元素の妨害は、Kelex-100 カラムの併用、EDTA によるマスクングによって除きうることを明らかにした。

5. 開発した手法の海水、湖水への適用

5-1. 海洋における観測^{17)~20)}

(a) 4-1 で述べた Mn 自動分析装置を東京大学海洋研究所の白鳳丸に搭載し、熱水の噴出が観測される沖縄トラフ付近の Mn の分布を現場測

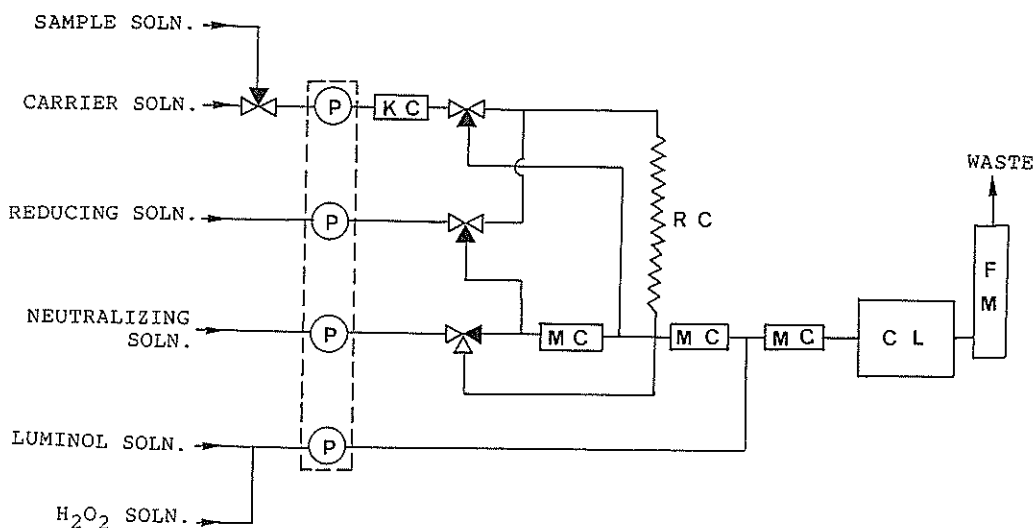


Fig. 3. Schematic diagram of flow CL detection system for automated analysis of chromium (III) and chromium (VI) in seawater: P, pump; KC, Kelex-100 column; MC, mixing column; RC, reaction coil; CL, CL detection cell; FM, flow meter.

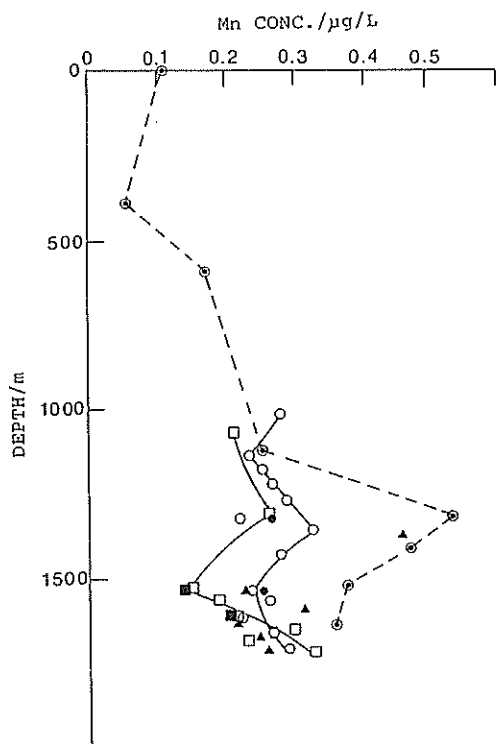


Fig. 4. Vertical distribution of manganese in the water column at the Okinawa Trough. Solid line, determined by this method (unfiltered sample); \square , CB6-12 (■, collected with clean sampler); \blacktriangle , CB6-14, \circ , CB6-17 (\bullet , collected with clean sampler); dashed line, determined by 8-quinolinol extraction-ICP AES detection method (unfiltered sample); CB6-3 (collected with clean sampler).

定した結果, Fig. 4 に示したように深度 1300 m 近辺に熱水性 Mn のブルームがあることを見いだした。従来, 熱水源の発見は主として海水温度の測定によっていたが, 本 Mn 測定法によって, より高精度で, より早期の熱水探査が可能になると考えられる。一方, 地殻のすべりこみ地帯である相模湾の初島沖においては, すべり込みの圧力による冷湧水起源と推定される高濃度 Mn が存在することを本法によって明らかにし得た (1988 年 3 月)。さらに, 群発地震の最中の 1989 年 7 月には, 1988 年 3 月の観測の 10 倍以上 (外洋深層水の約 100 倍) の濃度の Mn を見だし,

地殻活動に関する情報を得る上で, Mn の連続測定が有用であることも明らかにした。

(b) Mn と同様な原理を用いる電解濃縮法と回転研磨電極検出法を組み合わせた自動分析装置によって北太平洋および日本近海の I の分布を現場観測した。その結果, 外洋では表層を除きほとんど存在しない I^- が日本海溝や日本海の深層および外洋の海底直上に存在することが明らかとなった。 I^- の分布は, 生物が利用できる新鮮な有機物の分布と関連していると考えられる。

(c) 生物生産が盛んで水産資源の観点から注目されている三陸沖暖水塊において, 1-2-1(c) で述べた Cr の分析法を適用し, Cr の分布を検討した。Cr(VI) から Cr(III) への還元はかなり速く, 光合成過程と深く関係することが分かった。また, 上述した I の分析法によって, I^- が暖水塊中で一様に分布することを見だし, IO_3^- から I^- への還元も I^- から IO_3^- への酸化も共に非常にゆるやかに起こると推定した。

(d) 2-2 で開発した方法を用いて北太平洋および東シナ海の W と Mo の分布を観測した。W は Mo と同様に, 北太平洋では一様な鉛直分布をとること, 東シナ海の陸棚域では陸水と海水の単純混合によって濃度が決まっていることを明らかにした。一方, 陸棚域の還元的な環境や, 熱水活動のある特殊な環境下では, W は Mo より環境の影響を受け易いという知見を得た。W と Mo の反応性の差異について, 地殻中の W と Mo の量は同程度であるにもかかわらず, 海水中では 1:1800 となることも考え合わせて検討中である。

5-2. 湖沼における観測²¹⁾

従来, 湖沼での微量元素の動態に関するいくつかの報告があるが, それらの大部分は人為的汚染の大きい富栄養な湖沼についてであり, 人為的影響の小さい貧-中栄養湖での研究は少ない。中栄養湖に属し, 近畿圏の水資源としても重要な役割を担っている琵琶湖北湖は, 陸水化学, 環境化学, 湖沼生物学的に興味深い湖である。

1-1 で述べた ICPES による多元素同時分析法などを用いて, 琵琶湖水中の微量元素の定期観測を行い, 動態の解明を試みた。その結果, 次のよ

うな事実が明らかになった。①アルカリ土類元素の中で、Baだけが特異挙動を示した。すなわち、Mn 酸化物への吸着により、停滞期末期に底層で濃度が減少した。②Mo, V はともに生元素であるが、Mo 濃度は、表層であっても深層であっても年間を通してほとんど変化しないのに対し、V の表層水での濃度は、初秋に高く春に低い顕著な季節変化を示した。③Mn, Fe は、停滞期の開始により、中層域で溶存濃度が減少した。これは、Mn, Fe の酸化あるいは有機コロイドの分解に伴う沈殿生成のためである。一方、停滞期末期には、底層堆積物からの還元溶解により Mn の溶出が起こった。現在、これらの現象について、室内実験などによる検証を加えつつ詳細な機構の解明を試みている。

今後の課題と発展

本助成による研究の結果、水圏環境中の多元素の相互作用を知るための分析法、水圏の酸化還元電位の指標となる微量元素(Cr, I) および酸化還元や有機物との錯形成に関与しない参照元素(W, Mo)の濃縮分離定量法、水圏での無機元素除去剤および地殻変動の指標として重要な Mn の定量法、多量元素 Si の類縁元素でありながら存在が微量である Ge の定量法などを確立し得た。また、開発した分析法を連続観測に使用するためのシステム化にも成功し、実観測に適用した。さらにスペシエーションのための新分析法(液液界面ポラログラフィー)についての研究も進展した。

今後は、これらの成果に立脚して、さらに多数回の海洋、湖沼観測を行い、水圏の動態をよりよく把握するとともに、水圏を化学反応系として解明していかなければならない。それには、室内実験を併用し、その結果を観測に反映させるといったサイクルの確立が肝要である。(このとき、現在のように観測船の利用回数と利用目的が制限されている状況は大きな障害となる。))

一方、本助成によっては着手し得なかった有機態元素のスペシエーション法の開発も今後の重要な課題であるが、そのとき、本研究で開発した濃縮法、スペシエーション法、連続観測システムに関する知見は大いに役立つものと期待される。

発表論文

- 1) Sugiyama, M., Fujino, O., Kihara, S. and Matsui, M.: Preconcentration by Dithiocarbamate Extraction for Determination of Trace Elements in Natural Waters by Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 181, 159-168 (1986).
- 2) Umetani, S., Maeda, K., Kihara, S. and Matsui, M.: Solvent Extraction of Lithium and Sodium with 4-Benzoyl or 4-Perfluoroacyl-5-pyrazolone and TOPO. *Talanta*, 34, 779-782 (1987).
- 3) Mukai, H., Miyazaki, S., Umetani, S., Kihara, S. and Matsui, M.: Synergic Liquid/Liquid Extraction of Lithium and Sodium with 4-Acyl-5-pyrazolones with Bulky Substituents and Tri-*n*-octylphosphine oxide. *Anal. Chim. Acta*, 220, 111-117 (1989).
- 4) Umetani, S., Kihara, S. and Matsui, M.: The Synergistic Extraction of Alkaline Earth Metals with 4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone and Bis(diphenylphosphinyl) methane. *Chem. Lett.*, 1545-1548 (1986).
- 5) Yasuda, N., Nakao, N., Sohrin, Y., Kihara, S. and Matsui, M.: Extraction Behavior of Metals as Hydrotris (1-pyrazolyl) borate and Tetrakis (1-pyrazolyl) borate Chelates. Proceedings of Symposium on Solvent Extraction, 203-208 (1987).
- 6) Isshiki, K., Tsuji, F., Kuwamoto, T. and Nakayama, E.: Preconcentration of Trace Metals from Seawater with 7-Dodeceny1-8-quinolinol Impregnated Macroporous Resin. *Anal. Chem.*, 59, 2491-2495 (1987).
- 7) Sohrin, Y., Isshiki, K., Nakayama, E., Kihara, S. and Matsui, M.: Simultaneous Determination of Tungsten and Molybdenum in Sea Water by Catalytic Current Polarography after Preconcentration on a Resin Column. *Anal. Chim. Acta*, 218, 25-35 (1989).
- 8) Isshiki, K. and Nakayama, E.: Selective Concentration of Cobalt in Seawater by Complexation with Various Ligands and Sorption on Macroporous Resins. *Anal. Chem.*, 59, 291-295 (1987).
- 9) Isshiki, K., Sohrin, Y., Karatani, H. and Nakayama, E.: Preconcentration of Chromium (III) and Chromium (VI) in Seawater by Complexation with 8-Quinolinol and Adsorption on Macroporous Resin. *Anal. Chim. Acta*, 224, 55-64 (1989).
- 10) Isshiki, K. and Nakayama, E.: Determination of Ultratrace Amounts of Cobalt by Catalysis of the Tiron-Hydrogen Peroxide Reaction with

- an Improved Continuous-Flow Analysis System. *Talanta*, **34**, 277-281 (1987).
- 11) Sohrin, Y., Isshiki, K., Kuwamoto, T. and Nakayama, E.: Determination of Germanium by Graphite-Furnace Atomic-Absorption Spectrometry. *Talanta*, **34**, 341-344 (1987).
 - 12) 宗林由樹, 一色健司: 海水中のゲルマニウムの挙動には生物活動が関与しているか, 月刊海洋, **21**, 127-136 (1989).
 - 13) Kihara, S., Suzuki, M., Maeda, K., Ogura, K. and Matsui, M.: The Transfer of Anions at the Aqueous/Organic Solutions Interface Studied by Current-Scan Polarography with the Electrolyte Dropping Electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 147-159 (1986).
 - 14) Kihara, S., Yoshida, Z. and Matsui, M.: Palladium Hydride pH Electrode Equipped with Electrolysis System for Continuous Hydrogen-Charging. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **64**, 207-217 (1986).
 - 15) Kihara, S., Suzuki, M., Sugiyama, M. and Matsui, M.: The Transfer of Carboxylate and Sulphonate Anions at the Aqueous/Organic Solution Interface Studied by Polarography with the Electrolyte Solution Dropping Electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 109-122 (1988).
 - 16) Kihara, S., Yoshida, Z., Suzuki, M., Maeda, K., Ogura, K. and Matsui, M.: The Electron Transfer at a Liquid/Liquid Interface Studied by Current-Scan Polarography at the Electrolyte Dropping Electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 107-125 (1989).
 - 17) Nakayama, E., Isshiki, K., Sohrin, Y. and Karatani, H.: Automated Determination of Manganese in Seawater by Electrolytic Concentration and Chemiluminescence Detection. *Anal. Chem.*, **61**, 1392-1396 (1989).
 - 18) Nakayama, E., Kimoto, T., Sohrin, Y., Isshiki, K. and Okazaki, S.: Determination and Distribution of Iodide- and Total-Iodine in North Pacific Ocean—by Using a New Automated Electrochemical Method. *Marine Chem.*, **27**, 105-116 (1989).
 - 19) Nakayama, E., Sohrin, Y., Isshiki, K., Saino, T. and Suzuki, Y.: Distributions of Chromium, Iodine and Selenium Species in the Warm-Core Ring off Sanriku. *Deep-Sea Res.*, submitted.
 - 20) Sohrin, Y., Isshiki, K., Kuwamoto, T. and Nakayama, E.: Tungsten in North Pacific Waters. *Marine Chem.*, **22**, 95-103 (1987).
 - 21) Sugiyama, M.: Seasonal Variation of Vanadium Concentration in Lake Biwa, *Japan. Geochem. J.*, in press.