

氏 名	お 小 畑 元
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1779 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	海水中の微量鉄の定量法の開発と海洋における鉄の動態に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 松 井 正 和	助 教 授 梅 谷 重 夫	助 教 授 梅 村 純 三
--------	----------------------	---------------	---------------

### 論 文 内 容 の 要 旨

海水中の微量金属元素については、試料採取時や試料測定時の汚染に対する認識と、クリーン技術の向上により、近年ようやく外洋における確からしい値が得られ始めた。このような方法論の進歩に伴って海水中の鉄の正確な濃度が明らかになり、現在では特に二酸化炭素による地球温暖化の問題との関連から注目を集めている。「表層で硝酸塩などの栄養塩が使いつ果たされていない HNLC (High Nutrient, Low Chlorophyll) 海域では鉄が植物プランクトンの生育を制限している」というアメリカの J. H. Martin らの「鉄仮説」は海水中の鉄濃度を測定することから始まった。しかし、現在でも海水中の鉄を測定するための方法論は確立されたとは言いがたい。本論文では観測船上で汚染なく海水中の鉄を測定するため、鉄の自動分析法を開発して外洋観測に適用し、実際の観測結果から海洋における鉄の動態を検討している。

海洋において主な溶存種と考えられる鉄(Ⅲ)を測定するため、キレート樹脂を用いたカラム濃縮法とルミノール-過酸化水素系化学発光法をフロー系で組み合わせた自動分析法を開発している。ルミノール-過酸化水素系化学発光法は鉄(Ⅲ)に対して高感度な検出法であるが、マンガ(Ⅱ)、クロム(Ⅲ)、鉄(Ⅱ)が検出の妨害となる。以上の元素を分離し鉄(Ⅲ)を選択的に濃縮するため、キレート樹脂を用いたカラム濃縮法の検討を行っている。検討にはまず市販のキレート樹脂を用いたが、濃縮した鉄を塩酸で溶離する際、鉄の汚染があることから使用できないことが明らかになった。そこで、全て精製した試薬から含フッ素メタルアルコキシドガラス (MAF) をキレート樹脂の担体として合成し、この MAF にオキシシ(8-hydroxyquinoline) を化学的に修飾してオキシシ系キレート樹脂 (MAF-8HQ) を作成し、鉄(Ⅲ)を選択的に濃縮している。本論文では以上の基礎検討から、鉄の自動分析装置を製作し、試料を汚染なく扱えるように、クリーンオートサンプラーを具備している。さらに海水 54 mL に対して検出限界 ( $3\sigma$ ) を約 0.01 nM まで改良を加え、外洋の表面水の分析を可能にしている。

この開発した装置を用いて、海洋における鉄の動態を調べている。海洋において鉄は表層で濃度が高く、有光層中で濃度が減少し、中深層にかけて再生によって濃度が増加する栄養塩型の分布を示す。西部南太

平洋からタスマン海にかけての海域において、大気からの供給によると見られる濃度極大が表層に存在することを明らかにしている。これは大陸からの供給が大きくなる時期に見られる一時的現象を捉えたと考察している。また、船上における植物プランクトンの鉄添加培養実験の結果から、表層での鉄の除去に植物プランクトンによる取り込みが大きく関わっていることを明らかにしている。

本論文では、中深層においては鉄は再生するが、再生時の Fe:C 比は植物プランクトン中の Fe:C に比べて低いことが明らかにされている。このことは深層で再生した鉄が再び沈降粒子などにより除去されるという過程が存在することを示唆している。中深層水中の鉄濃度は、大気からの鉄の供給と表層での一次生産によって規定されることも明らかにしている。以上のことから、深層から表層への供給において、鉄は他の栄養塩に比べて不足する傾向にあり、大気からの鉄の供給が減少した場合、鉄が一次生産の制限因子となるシステムが常に存在することを結論づけている。

最後に、日本近海や海溝域における鉛直分布を明らかにし、鉄の分布を支配する要因について考察している。

### 論文審査の結果の要旨

海水中の鉄については、試料採取時や試料測定時の汚染に対する認識と、クリーン技術の向上により、近年ようやく外洋における確からしい値が得られ始めた。このような方法論の進歩に伴って、現在では特に二酸化炭素による地球温暖化の問題との関連から海洋における鉄の挙動が注目を集めている。しかし、現在でも海水中の鉄を測定するための方法論は確立されたとは言いがたい。申請者は本論文で、観測船上で汚染なく海水中の鉄を測定するための自動分析法の開発に成功している。さらに開発した方法を外洋観測に適用し、実際の観測結果から海洋における鉄の動態を検討して新たな知見を得ている。

申請者は海洋において主な溶存種と考えられる鉄(Ⅲ)を測定するため、キレート樹脂を用いたカラム濃縮法とルミノール-過酸化水素系化学発光法をフロー系で組み合わせた自動分析法の開発を行っている。この方法は鉄(Ⅲ)に対して高感度な検出法であるが、妨害元素からの分離を行うため、キレート樹脂を用いたカラム濃縮法の検討を行っている。市販のキレート樹脂は鉄の汚染があることから使用できないので、蒸留、精製した試薬から含フッ素メタルアルコキシドガラス (MAF) を合成し、この MAF にオキシシン (8-hydroxyquinoline) を化学的に修飾してオキシシン系キレート樹脂 (MAF-8HQ) を作成した。これを充填したカラムに、pH 3.2 に調製した試料を通過させて、鉄(Ⅲ)を選択的に濃縮することを可能としている。以上を基に、申請者は海水中の鉄の自動分析装置を試作している。この装置は船上で、試料を汚染なく扱えるように、クリーンオートサンプラーを具備し、また系内の洗浄法などを改良することにより、さらに低濃度の鉄の検出を可能にしている。この装置の開発によって船上で迅速に外洋表層水中の鉄を測定できるようになり、海洋観測に極めて有力な方法を開発したと評価できる。

申請者は開発した装置を用いて、海洋における鉄の動態を調べている。海洋において鉄は表層で濃度が高く、有光層中で濃度が減少し、中深層にかけて再生によって濃度が増加する栄養塩型の分布を示す。申請者は鉄が栄養塩型の分布を示す要因を北太平洋での観測結果から考察している。船上における植物プランクトンの鉄添加培養実験の結果から、表層での鉄の除去に植物プランクトンによる取り込みが大きく関

わっていることを明らかにした。さらに中深層において再生する鉄濃度の海域による違いから、中深層水中の鉄濃度は、主にその海域の表層での一次生産によって規定されることも明らかにした。南インド洋の中深層水中で鉄濃度が極めて低いことは、申請者が初めて明らかにした事実である。申請者はその低濃度の鉄が表層での一次生産の低さに起因すると説明した。

さらに、日本近海の高層の底層で極めて鉄濃度が高いという事実を発見した。このような観測例はこれまで報告がなく、申請者はその原因を海底の地震活動の影響であると説明した。申請者は他の幾つかの海域でも局所的な鉄濃度の異常を発見しており、深層水中の鉄濃度が非定常的な現象により容易に変化しうると言う主張は今後の海洋の化学的な研究に対して重要な知見であると評価できる。

以上本申請論文は、海水中の微量鉄の定量を行うための極めて有力な方法を開発し、これまで知られていなかった海洋における鉄の挙動を初めて明らかにしたものであり、博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。