

氏 名	なか つか せい じ 中 塚 清 次
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3278 号
学位授与の日付	平 成 20 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	海水中微量金属の存在状態および海洋生態系との相互作用に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 宗 林 由 樹 教 授 中 原 勝 教 授 磯 田 正 二

論 文 内 容 の 要 旨

Co, Ni, Cu, Zn, Cdは生物分子の構造要素あるいは活性中心として作用し、海洋植物プランクトンの生長に必須である。一方、Pbは海洋への人為起源物質の供給を評価する有力な指標である。これら微量金属の濃度分布と存在状態を精確に決定することは、海洋の生物地球化学サイクルを理解する出発点である。従来、海水中微量金属の定量にはクリーンルームなどの特別な設備が必要であり、海洋化学者の多くが微量金属の重要性を認識しつつも、その定量を実行出来なかった。申請者は、通常の実験室でも使用出来る分析法を開発し、海洋生態系と微量金属の相互作用を明らかにした。

開発した分析法の概要は以下のようなものである。懸濁態Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbの分析法では、マイクロ波分解法と閉鎖型蒸発乾固法を組み合わせることにより、通常の実験室でも汚染が生じない前処理法を確立した。金属濃度測定のため、8-ヒドロキシキノリンを官能基にもつキレート吸着剤(MAF-8HQ)カラムを用いたフローインジェクション誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を構築した。溶存態Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbの分析法では、海水から微量金属を分離濃縮するため、MAF-8HQカラムを用いた閉鎖型濃縮装置を構築し、条件を最適化した。これら二つの方法により、通常の実験室でも、世界最小レベルの海水量(500mL)で懸濁態および溶存態Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbの定量が可能となった。

西部北太平洋における中規模海洋Fe散布実験(SEEDS II)に参加し、開発した分析法を用いて、フィールド観測と船上Fe添加培養実験を行った。

Fe散布前のフィールド観測では、表層混合層における溶存態Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbの平均濃度は、 70 ± 4 pmol/L, 4.9 ± 0.1 nmol/L, 2.1 ± 0.4 nmol/L, 1.6 ± 0.3 nmol/L, 0.48 ± 0.01 nmol/L, 52 ± 2 pmol/Lであった。一方、懸濁態Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbの平均濃度は、 1.7 ± 0.7 pmol/L, 0.05 ± 0.02 nmol/L, 0.09 ± 0.08 nmol/L, 0.46 ± 0.06 nmol/L, 0.04 ± 0.01 nmol/L, 5.7 ± 0.5 pmol/Lであった。溶存態Ni, Zn, Cdとリン酸イオンの間、ならびに懸濁態Ni, Zn, Cdとクロロフィル a の間に正の相関があり、Ni, Zn, Cdの分布が生物地球化学サイクルにより支配されていることが示唆された。

船上培養実験では、Fe添加によってクロロフィル a が $8.9 \mu\text{g/L}$ に増加した。Fe添加後の植物プランクトンによる元素取り込みモル比は、 $(\text{Si}_{13}\text{N}_{20}\text{P}_1)_{1000}\text{Zn}_{1.0}\text{Cu}_{0.46}\text{Cd}_{0.42}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.020}$ であった。これは、Fe添加によって植物プランクトンのSi/P, Zn/P, Cd/Pなどの比が減少することを示している。

Fe散布後のフィールド観測では、溶存態および懸濁態微量金属ともにFeパッチの内外で有意差が見られなかった。植物プランクトンによる元素の取り込み比が船上Fe添加培養実験とFeパッチ内で等しいと仮定すると、Feパッチ内におけるリン酸イオンの減少量($0.13 \mu\text{mol/L}$)に対応する懸濁態Co, Ni, Cu, Zn, Cd濃度の増加は 2.6 pmol/L, 0.043 nmol/L, 0.078 nmol/L, 0.13 nmol/L, 0.055 nmol/Lと推定される。これらの値は、Feパッチ内表層混合層で観測した懸濁態微量金属濃度の標準偏差より小さかった。また、セジメントトラップ観測の結果を併せて考えると、表層混合層で生産された粒子物質の少なくとも32%は沈降粒子として混合層から除去された。すなわち、フィールドで微量金属濃度の有意な変化が観測されなかった原因は、植物プランクトン増加量が小さかったこと、および生物起源粒子の下方輸送であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

海水中微量元素は、海洋-大気間での物質移動や海洋内部での生物地球化学的循環などのよい指標となる。特に、Co, Ni, Cu, Zn, Cdは海洋生物の必須元素として、Pbは人為起源汚染物質として注目されている。これら微量元素は溶存態ならびに粒子態として海水中に存在する。海洋の粒子は、陸源の粘土鉱物、自生鉱物、生物起源の有機物、シリカおよび炭酸カルシウムなどから構成されている。溶存態微量元素は、これら粒子に吸着・共沈すること、または生物に取り込まれることによって粒子態に変化する。粒子態微量元素は、粒子の溶解や微生物による分解を通して溶存態に変化する。したがって、微量元素の循環を明らかにするためには、溶存態と粒子態を同時に観測することが望ましい。しかし、一般に粒子態微量元素は溶存態に比べて低濃度であるため、従来の方法ではその定量に数L以上の海水を必要とした。申請者は、ろ過による粒子の捕集から前処理を経て定量に至るまでのすべての操作を洗練し、操作中の目的元素の汚染を徹底的に排除した。その結果、500 mLの海水試料を用いて、溶存態と粒子態の濃度を同時に定量することが可能となった。本法は現時点で最も先進的な手法であり、時空間的に密な海洋観測を行ううえできわめて有用である。

中規模Fe散布実験は、数10平方キロメートル程度の外洋海域に人為的にFeを散布して、海洋生態系の応答を観測する実験である。その主たる目的は、海洋生物生産、炭素循環ひいては気候に対するFeの役割を明らかにすることである。1993年から今日までに北太平洋、赤道太平洋、南極海などで12回実施された。しかし、Fe散布がその他の微量元素の循環に及ぼす影響は、わずかしかなかった。申請者は、2004年夏季に西部北太平洋亜寒帯域で実施されたSEEDS IIに参加して、フィールド観測と船上Fe添加培養実験を行い、上述の分析法を用いて微量元素の動態を観察した。船上培養実験では、Fe添加により植物プランクトンの現存量が10倍に増加し、溶存態金属濃度は減少、粒子態金属濃度は増加した。この結果に基づいて、申請者は植物プランクトンの元素取り込みモル比を推定し、それがFe濃度に依存した植物プランクトンの生理状態変化に伴って変化することを示した。一方、フィールドでは、Fe散布による植物プランクトン現存量の増加は3倍程度に過ぎず、溶存態および粒子態微量元素の分布に有意な変化は観察されなかった。申請者は、フィールド観測と船上Fe添加培養実験の間での植物プランクトン増加量の差を考慮すると、微量元素の応答の違いが合理的に説明できることを論じた。これらは、外洋における植物プランクトン増殖時の微量元素の挙動を捉えた貴重なデータである。

したがって、本論文は分析化学と化学海洋学のどちらの観点からも優れた成果であると結論できる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。