

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14250

研究課題名(和文) 海洋環境における微量金属安定同位体研究のための多元素同位体比一斉分析法の開発

研究課題名(英文) Simultaneous analysis of multi-element isotope ratios for trace metals in the marine environment

研究代表者

高野 祥太郎 (Takano, Shotaro)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：40758439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：微量金属安定同位体比は、微量金属の生物地球化学循環を探る強力なトレーサーである。従来の分析法の多くは、微量金属を一元素ずつ天然試料から分離濃縮するため、多元素の同位体比分析には膨大な時間と労力が必要であった。本研究では、海水、エアロゾル、沈降粒子試料中Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb同位体比一斉分析法の開発を行った。2種のカラムを用いて、試料中Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbを濃縮するとともに、測定に干渉する元素から分離した。本分析法の精度と確度は、Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb同位体比を用いた海洋・地球化学研究に十分であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微量金属の同位体比は、含まれる物質によって異なるため、海洋への微量金属の供給フラックス、人為起源物質による汚染の拡散などを知る手がかりとなる。また、海洋内の生物地球化学過程で起こる同位体分別を利用し、微量金属の海洋内での生物を介した輸送、沈降粒子による海洋からの除去などについての知見を得ることもできる。本研究で開発した方法は、迅速、効率的に多元素同位体比データを取得できるため、同位体比を用いた環境学、海洋地球化学などの分野に大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：Trace metal stable isotopes are the powerful tracer to understand the biogeochemical cycle of trace metals. Most of the conventional method requires enormous time and labor for determination of multi-element isotope ratios. In this study, we have developed a simple method for simultaneous determination of Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb isotopes in seawater, aerosol, and marine sinking particle samples. Using a chelate resin column and an anion exchange resin column, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the sample were quantitatively concentrated and separated from elements that interfere on their isotopic measurements. The accuracy and precision of this method were sufficient to reveal variation of isotope ratios in the natural environment.

研究分野：分析化学

キーワード：微量金属 安定同位体比 海洋化学 キレート樹脂 環境学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

海洋において Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb などの微量元素は、生物にとって必須または毒性がある。海洋におけるそれらの循環は、大陸との相互作用、生物活動、海洋大循環の影響を受けるため、多くの研究と密接に関係している。海洋における微量元素の循環を明らかにすれば、それらを変わりゆく海洋環境を知るためのトレーサーとしてだけでなく、過去の海洋環境を復元するプロキシとして利用できる。これまで、海水中微量元素の濃度分布から微量元素の生物地球化学循環を解明する取り組みがなされてきたが、濃度データのみで複雑な循環過程を解明することは困難であった。

マルチコレクター型 ICP 質量分析装置 (MC-ICPMS) の開発により、重金属同位体比の精密測定が可能となった。重金属は、生物への取り込み、粒子への吸着などの生物地球化学的過程および製錬などの人為的過程で同位体分別を起こすため、重金属同位体比は、環境中の重金属の循環を知る強力なトレーサーとなる。

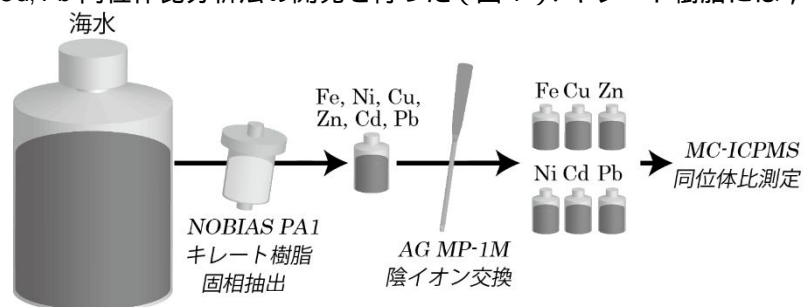
しかし、海水などの天然試料に含まれる微量元素の同位体比分析は、試料中の複雑なマトリックスが MC-ICPMS を用いた微量元素の同位体比測定に干渉するため難しい。共存元素は、MC-ICPMS 内で、多種多様な原子イオンおよび分子イオン (酸化物、アルゴン化物など) を生成し、質量電荷比 (m/Z) の近い同位体の測定に干渉する。これまでの微量元素同位体比分析では、同位体比測定に先立って多段階の化学分離を行い、分析目的元素を干渉元素から分離していた。しかし、複雑な化学分離操作は、膨大な時間と労力を要するだけでなく、外部からの汚染を引き起こすため、同位体比分析の精度を低下させる。海洋地球化学、環境学研究において堅固な議論を行うには、多数の試料の微量元素同位体比を精密に分析する必要があり、高効率、高精度な分析法が求められる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、様々な天然試料に適用可能な Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比一斉分析法を開発すること、そして、その分析法を用いて、天然試料を分析し、海洋の微量元素循環解明における多元素同位体比分析の有用性を示すことである。

3. 研究の方法

本研究では、キレート固相抽出と陰イオン交換の二段階の化学分離を用いて海水、海水沈降粒子、大気塵中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析法の開発を行った (図 1)。キレート樹脂には、エチレンジアミン三酢酸基を有する NOBIAS Chelate PA1 樹脂を用いた。陰イオン交換樹脂には、第四級アンモニウム基を有する AG MP-1 M を用いた。



4. 研究成果

4. 1 海水中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析法の開発

NOBIAS Chelate PA1 樹脂を用いた海水中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 濃縮の最適化を行った。海水試料を NOBIAS Chelate PA1 樹脂を充填したカラムに通液することで試料中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb を樹脂に捕集した。その後、超純水を通液し、カラムに残存する塩を除去した。樹脂に捕集された金属は、1 M HNO₃ によって溶離した。試料 pH が回収率に与える影響を調べるため、試料の pH を 3~6.5 に変化させて濃縮を行った。濃縮時の試料の pH が 4.5 より低いと Ni

が定量的に回収できなかった。一方、試料 pH が 5 以上では、試料中 Fe が容器壁面へ吸着し、Fe の回収率が低下した。この濃縮操作によって海水中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb を 100 倍程度に濃縮すると同時に、海水に多量に含まれるアルカリ金属、アルカリ土類金属を 99.99%除去することができた。

NOBIAS Chelate PA1 樹脂カラムで濃縮した試料に含まれる Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb は、陰イオン交換によって相互に分離した。陰イオン交換においては、従来、塩酸溶液が用いられ、重金属を塩化物錯体として樹脂へ吸着させていたが、本研究では、塩酸溶液の代わりに、酢酸 塩酸混合溶液を用いて陰イオン交換を行った。重金属を酢酸錯体とすることで、重金属の陰イオン交換樹脂への分配が大きくなり、狭いバンドに重金属を濃縮することができるため、より短いカラムでの分離が可能となった。

それにより、従来 13 時間かかっていた陰イオン交換が 6 時間に短縮され、薬品使用量も約半分となった。本法を用いて、南太平洋海水試料の Ni, Cu, Zn 同位体比分析を行った。得られた値は、従来法で分析した値と一致した。

濃縮分離した Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb は、MC-ICP-MS で同位体比の測定を行った。Fe, Ni, Zn, Cd 同位体比測定時における同位体差別効果は、それぞれの測定元素の濃縮同位体を添加するダブルスパイク法を用いて補正した。Cu の同位体差別効果は、試料に添加した Ga を用いて補正した（外部補正法）。Pb の同位体差別効果は、試料測定の前後の Pb 同位体比標準物質の測定から見積り、補正した（挟み込み法）。

分析法の精度と確度を評価するために、太平洋外洋海水試料の Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比の繰り返し分析と標準物質を添加した同海水試料の分析を行った。得られた精度と確度は、海洋の Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分布を解明するのに十分であった。

4. 2 粒子中 Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析法の開発

海水沈降粒子およびエアロゾル中 Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析の開発を行った。これらの試料には海水と比べて Al, Fe, Ti, Mn などの陸源元素が豊富に含まれる。これらの陸源元素は、Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比の測定に干渉するため、測定に先立って除去する必要がある。上述の NOBIAS Chelate PA1 樹脂による固相抽出では、Al, Fe, Ti, Mn は、Ni, Cu, Zn, Cd, Pb とともに濃縮される。後に続く陰イオン交換では、Ti, Mn は Cu とともに、Al は Ni とともに溶離される。そのため、海水と同じ方法で、粒子中 Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析を行うのは困難である。

海水沈降粒子およびエアロゾル試料は、酸分解、pH 調整した後、NOBIAS Chelate PA1 樹脂カラムに通液し、重金属元素を捕集した。その後、1.5 M フッ化アンモニウム水溶液を通液することで、Al, Fe, Ti, Mn を選択的に溶離した。最後に 1 M HNO₃ を流すことで、Ni, Cu, Zn, Cd, Pb を溶離した。この分離によって Al, Fe, Ti, Mn の 99%以上を除去しつつ、Ni, Cu, Zn, Cd, Pb を定量的に回収することができた。その後、海水試料と同様に陰イオン交換を行い、Ni, Cu, Zn, Cd, Pb を相互に分離した。同位体比の測定条件は、海水試料の時と同様である。本法で植物プランクトンおよび海底堆積物の標準物質の Ni, Cu, Zn 同位体比を分析した。分析の精度は Ni, Cu, Zn いずれも $\pm 0.05\%$ (2SD) 以内であり、地球化学的な議論を行うには十分であった。また、本法を用いて南シナ海沈降粒子の分析を行った (Takano et al., 2020)。Cd, Pb については、今後分析を行う。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takano Shotaro, Liao Wen-Hsuan, Tian Hung-An, Huang Kuo-Fang, Ho Tung-Yuan, Sohrin Yoshiki	4. 巻 219
2. 論文標題 Sources of particulate Ni and Cu in the water column of the northern South China Sea: Evidence from elemental and isotope ratios in aerosols and sinking particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Marine Chemistry	6. 最初と最後の頁 103751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103751	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Liao Wen Hsuan, Takano Shotaro, Yang Shun Chung, Huang Kuo Fang, Sohrin Yoshiki, Ho Tung Yuan	4. 巻 34
2. 論文標題 Zn Isotope Composition in the Water Column of the Northwestern Pacific Ocean: The Importance of External Sources	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Global Biogeochemical Cycles	6. 最初と最後の頁 e2019GB006379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1029/2019GB006379	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Takano Shotaro, Liao Wen-Hsuan, Tian Hung-An, Huang Kuo-Fang, Ho Tung-Yuan, Sohrin Yoshiki	4. 巻 219
2. 論文標題 Sources of particulate Ni and Cu in the water column of the northern South China Sea: Evidence from elemental and isotope ratios in aerosols and sinking particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Marine Chemistry	6. 最初と最後の頁 103751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103751	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Liao Wen Hsuan, Takano Shotaro, Yang Shun Chung, Huang Kuo Fang, Sohrin Yoshiki, Ho Tung Yuan	4. 巻 34
2. 論文標題 Zn Isotope Composition in the Water Column of the Northwestern Pacific Ocean: The Importance of External Sources	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Global Biogeochemical Cycles	6. 最初と最後の頁 e2019GB006379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2019gb006379	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yang Shun-Chung, Welter Lisa, Kolatkar Anand, Nieva Jorge, Waitman Kathryn R., Huang Kuo-Fang, Liao Wen-Hsuan, Takano Shotaro, Berelson William M., West A. Joshua, Kuhn Peter, John Seth G.	4. 巻 411
2. 論文標題 A new anion exchange purification method for Cu stable isotopes in blood samples	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical and Bioanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 765 ~ 776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00216-018-1498-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sieber M., Conway T.M., de Souza G.F., Obata H., Takano S., Sohrin Y., Vance D.	4. 巻 511
2. 論文標題 Physical and biogeochemical controls on the distribution of dissolved cadmium and its isotopes in the Southwest Pacific Ocean	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 494 ~ 509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2018.07.021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 高野祥太郎、宗林由樹、Wen-Hsuan Liao, Tung-Yuan Ho
2. 発表標題 南シナ海における沈降粒子およびエアロゾル中の Ni, Cu 同位体比
3. 学会等名 GEOTRACES-Japanの現状と今後の展開
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shotaro Takano, Makoto Tsujisaka, Katsuhiko Suzuki, Yusuke Fukami, and Yoshiki Sohrin
2. 発表標題 Isotopic distributions of Ni, Cu, and Zn in the Southern Ocean and the South Pacific Ocean
3. 学会等名 BIOGEOTRACES JAPAN BEGINS
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高野 祥太郎, 辻阪 誠, 土屋 真緒, 申 基澈, 深海 雄介, 鈴木 勝彦, 宗林 由樹
2. 発表標題 南極海, 南太平洋の西経170度測線における溶存Ni, Cu, Zn同位体比鉛直断面 分布の解明
3. 学会等名 2018年度 日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mao Tsuchiya, Shotaro Takano, Makoto Tsujisaka1, Shoji Imai2, Yuhei Yamamoto, Ki-Cheol Shin, Yoshiki Sohrin
2. 発表標題 Isotope Ratios of Ni, Cu and Zn in Rainwater Collected in Urban and Mountainous Area
3. 学会等名 第8回同位体環境学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高野祥太郎
2. 発表標題 海水中Ni, Cu, Zn同位体比一斉分析法の開発および海洋化学研究への応用
3. 学会等名 第23回 徳島地区分析技術セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shotaro Takano, Yoshiki Sohrin, Wen Hsuan Liao, Tung-Yuan Ho
2. 発表標題 Nickel and Copper Isotopes in Aerosols and Sinking Particles in the Northern South China Sea
3. 学会等名 日本海洋学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shotaro Takano, Yoshiki Sohrin
2. 発表標題 Distribution of dissolved Ni, Cu, and Zn and their isotopes in the Southern Ocean and the South Pacific Ocean
3. 学会等名 Ocean Science meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mao Tsuchiya, Shotaro Takano, Makoto Tsujisaka, Shoji Imai, Yuhei Yamamoto, Yoshiki Sohrin
2. 発表標題 Improved Isotopic Analysis for Ni, Cu, and Zn and its Application to Natural Water Samples
3. 学会等名 Goldschmidt 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考