

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K19957

研究課題名（和文）安定同位体比分析に基づく海洋における粒子態微量金属の起源・動態解析

研究課題名（英文）Investigation of the Sources and Behavior for Particulate Trace Metals in the Oceans Based on Stable Isotope Ratio Analysis

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） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：海洋においてFe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbなどの微量金属は、生物に必須もしくは毒性を持つ。これらの循環は、生物活動、海洋循環、酸化還元などの生物地球化学的過程の影響を受ける。本研究では、天然試料中の微量金属の安定同位体比分析法を開発し、その方法を用いて大気エアロゾル、海水中粒子、海水中の微量金属の起源と動態を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海水中の微量金属は、海洋の生物多様性や一次生産に影響を与える。本研究で得られた海水中微量金属の起源に関する知見は、人間活動による海洋汚染の規模推定や、その汚染が未来の海洋環境に与える影響の評価に役立つ。また、本研究で提案する海水中微量金属の海底への輸送メカニズムは、海底堆積物に保存されている微量金属から過去の海洋環境を復元できる可能性を示唆する。

研究成果の概要（英文）：In the ocean, trace metals such as Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb are essential or toxic to organisms. Their cycling is affected by biogeochemical processes such as biological activities, ocean circulation, and redox.

In this study, we have developed a method for determining stable isotope ratios of trace metals in natural samples and used the method to elucidate the origin and behavior of trace metals in atmospheric aerosols, seawater particles, and seawater.

研究分野：化学海洋

キーワード：微量金属 安定同位体比 生物地球化学循環 海洋 分析化学

1. 研究開始当初の背景

海洋において Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb などの微量金属は、生物に必須もしくは毒性を持つ。これらの循環は、固体地球との相互作用、生物活動、海洋循環、酸化還元などの生物地球化学的過程の影響を受ける。現代海洋における微量金属の循環を知れば、人間活動による汚染が未来の海洋に与える影響を評価できるほか、海底堆積物から過去の海洋環境を復元することが可能となる。このような重要性から、海洋の微量金属循環の解明を目的とした国際研究計画 GEOTRACES が発足し、世界の研究者によってその計画が進められている。

これまで、海洋の微量金属循環に関する研究は、主に微量金属濃度の分析に基づいて進められてきた。近年では、機器分析、化学分離技術の進歩によって、微量金属の同位体比分析が可能となり、安定同位体比を用いた微量金属循環の研究が実施され始めた。微量金属安定同位体比は、起源や反応過程（生物への取り込み、酸化還元など）の違いを反映するため、海洋の微量金属循環を探る強力なトレーサーとして利用されている。

現在までに報告された海洋の微量金属同位体比に関する研究は、海水に溶存する“溶存態”微量金属の分析によるものがほとんどであり、粒子として存在する“粒子態”微量金属に関する研究はごく少数であった。しかし、海水中微量金属の循環には、大気エアロゾル粒子による供給、沈降粒子による輸送など、粒子を介した過程が深く関わるため、海水中微量金属の循環を完全に理解するには、溶存態だけでなく粒子態微量金属の分析が必須である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、海水中溶存態・粒子態微量金属の起源および溶存態—粒子態変換過程を理解し、現代海洋における微量金属の供給—輸送—除去過程を解明することである。この目的達成のために、以下の研究を実施した。(A) 海水、大気エアロゾル、堆積物中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析法の確立、(B) 同位体比分析に基づく海水、沈降粒子、大気エアロゾル中微量金属の起源・動態の解明。

3. 研究の方法

(A) 海水、大気エアロゾル、堆積物中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析法の開発

エチレンジアミン三酢酸型キレート樹脂 (NOBIAS Chelate PA1, 日立ハイテクノロジーズ) と陰イオン交換樹脂 (AG MP-1M, Bio-rad) を組み合わせて、海水、大気エアロゾル、堆積物中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の化学分離を行った。マルチコレクター型 ICP-MS による Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比測定条件の最適化を行った。分析法の精度および精度を標準物質の分析によって評価した。

(B) 同位体比分析に基づく海水、沈降粒子、大気エアロゾル中微量金属の起源・動態の解明
開発した分析法を用いて、能登半島で粒径別に採取した大気エアロゾル、南シナ海および日本海で採取した沈降粒子、東シナ海で採取した海水を分析した。

4. 研究成果

(A) 海水、大気エアロゾル、堆積物中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析法の確立

海水、大気エアロゾル、堆積物などの天然試料に含まれる微量金属の同位体比分析は、試料中の複雑なマトリックスが MC-ICPMS を用いた微量金属の同位体比測定に干渉するため難しい。従来法では、共沈法やイオン交換などを用いて微量金属を化学分離することで、微量金属の同位体比測定を可能にしていたが、これらの分析法は、多段階の化学分離操作を含むため、分析に多大な労力と時間を要した。また、1 試料から 1~3 種の元素の同位体比しか分析できなかった。

本研究では、エチレンジアミン三酢酸型キレート樹脂 (NOBIAS Chelate PA1, 日立ハイテクノロジーズ) と陰イオン交換樹脂 (AG MP-1M, Bio-rad) を組み合わせた化学分離によって天然試料中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の精確な同位体比分析を可能にした。その概略図を図 1 に示す。NOBIAS Chelate PA1 樹脂を用いたキレート固相抽出によって試料からアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を除去すると同時に Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb を 100 倍以上に濃縮した。次に、陰イオン交換によって Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb を相互に分離する。分離した Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb を MC-ICP-MS に導入し、同位体比を測定する。海水、大気エアロゾル、堆積物、植物プランクトン標準物質を分析し、本法の精確さが環境中の微量金属同位体比分布の解明で十分であることを確かめた。

本法は、わずかに二段階の化学分離操作にもかかわらず、従来法と同程度かより良い精度で Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比を分析することが可能である。さらに 1 試料から 6 元素の同位体比を一斉に得ることができるため、ハイスループットな分析ができるだけでなく、貴重な試料を有効に利用できる。また、海水、大気エアロゾル、堆積物、植物プランクトンなどの幅広い試

料に適用可能であり、汎用性が高い。この分析法についてまとめた論文を現在執筆中である。

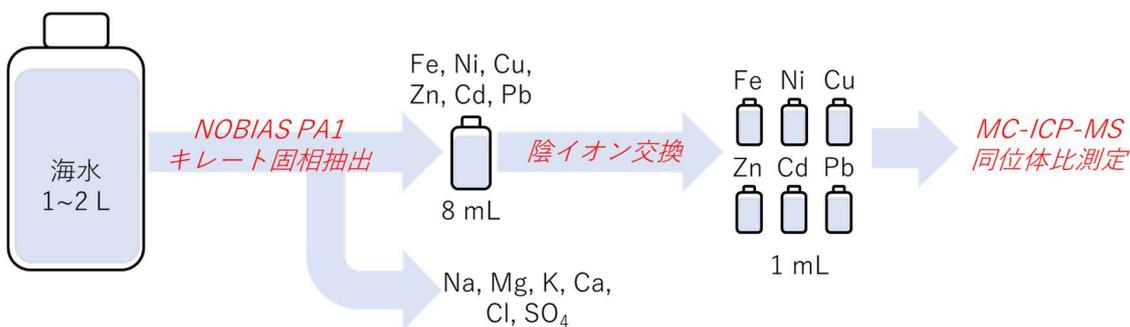


図1 海水中 Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 同位体比分析法の概略図

(B) 同位体比分析に基づく海水、沈降粒子、大気エアロゾル中微量金属の起源・動態の解明
(B-1)能登半島で粒径別に採取したエアロゾルの分析

大気エアロゾルは、海水中微量金属の供給源の一つであり、海洋表層の微量金属分布に影響を与える。本研究では、大気エアロゾル中の微量金属の起源を推定した。

2020年の1月から2023年の3月にかけて石川県珠洲市にある能登大気観測スーパーサイトにおいて粒径を7段階に分けて大気エアロゾルを採取した。この観測点は、日本海側に位置し、東アジアのエアロゾルが偏西風によって飛来する。大気エアロゾル試料に含まれる Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb 濃度と Ni, Cu, Zn, Pb 同位体比を分析した。粒径 1.3 mm 以上のエアロゾルにおいて、Ni および Cu のエンリッチメントファクター $[(X/Al)_{\text{エアロゾル}} / (X/Al)_{\text{上部地殻}}]$ と同位体比は、観測地点付近の道路粉塵と同程度であった。粒径 1.3 mm 以下のエアロゾルでは、道路粉塵よりもエンリッチメントファクターが 10~1000 倍程度高く、同位体比は軽い同位体に富んでいた。Zn のエンリッチメントファクターと同位体比は、粒径 10 mm 以上のエアロゾルでは、道路粉塵と同程度であったが、粒径 10 mm 以下のエアロゾルでは、道路粉塵よりもエンリッチメントファクターが 10~1000 倍高く、同位体比は軽い同位体に富んでいた。高いエンリッチメントファクターと軽い同位体に富む同位体比に特徴づけられるエアロゾル中の Ni, Cu, Zn は化石燃料の燃焼などの高温過程によって生じたと考えられる。

(B-2) 南シナ海および日本海の採取した深海沈降粒子中の Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 濃度・同位体比

沈降粒子は、海水中微量金属を海洋表層から深層、さらに海底へと運ぶため、海水中微量金属の輸送、除去において重要な役割を担う。本研究では、沈降粒子中微量金属の起源や溶存態微量金属との相互作用を明らかにした。

南シナ海の測点 (18.0° N, 116.0° E) と日本海の大和海盆 (38.0° N, 135.0° E) および日本海盆の測点 (42.5° N, 138.5° E) の深海 (1000 m 以深) で採取した沈降粒子の Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 濃度・同位体比を分析した。沈降粒子中の元素濃度比と同位体比を用いることで、沈降粒子中の Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の起源を推定した。沈降粒子中 Ni と Cu の同位体比や元素濃度比 (Ni/Al, Cu/Al) が植物プランクトンや粘土鉱物の中間にあることから、沈降粒子中 Ni と Cu の起源は、岩屑性堆積物に加えて、海水中の溶存態 Ni, Cu を吸着した生物源有機物であると推定された。沈降粒子中 Zn の濃度および同位体比は、陸源粒子、生物源粒子からの供給だけでは説明できず、それらに加えて、人為起源の大気エアロゾルからの供給が示唆された。沈降粒子中 Cd の同位体は、陸源粒子や生物源有機物粒子に比べて、軽い同位体に富んでいた。これは生物源炭酸カルシウムへの取込みによるものであると推定された。沈降粒子中 Pb の同位体比は、能登半島で採取した大気エアロゾルと同程度であり、大気エアロゾル中 Pb が深海まで沈降粒子として運ばれていることが明らかとなった。

(B-3) 東シナ海溶存態 Ni, Cu, Zn 濃度および同位体比

東シナ海には、アジア最大の河川である長江が流入するため、多量の陸源もしくは人為起源物質が流入することが報告されている。東シナ海の陸棚域および沖縄トラフにおける海水溶存態 Ni, Cu, Zn 濃度および同位体比の分布を明らかにした。東シナ海では、外洋に比べて高い Ni, Cu, Zn 濃度が観測され、長江を介して大陸から供給されていることが示唆された。また、東シナ海の Ni 同位体比は、長江河川水および外洋水と大きく異なっていた。この理由としては、河口堆積物からの溶出や河口の都市からの人為起源 Ni の放出があげられる。Ni の同位体比は水塊 (長江希釈水、北太平洋中・深層水、黒潮表層水) によって大きく異なるため、Ni の濃度と同位体比を組み合わせることで、東シナ海の Ni の供給源を定量化できた (図2)。長江希釈水から供給された Ni は、沖縄トラフの亜表層に拡がり、黒潮によって西部北太平洋へと運ばれていることが明らかとなった。

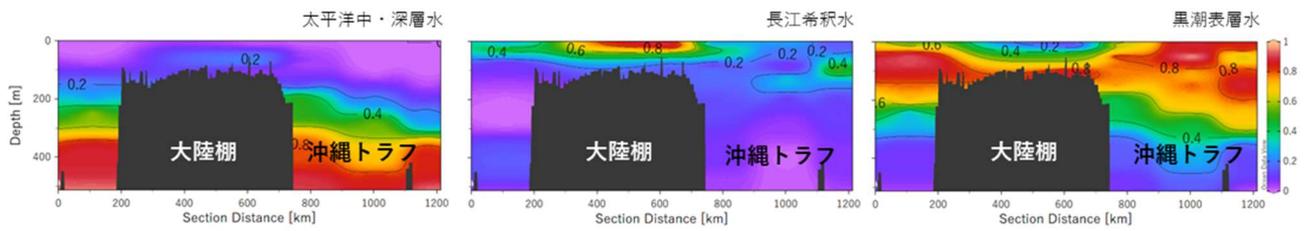


図2 東シナ海における Ni 供給源の寄与率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Liao, W.-H.; Takano, S.; Yang, S.-C.; Huang, K.-F.; Sohrin, Y.; Ho, T.-Y.	4. 巻 314
2. 論文標題 Zn elemental and isotopic features in sinking particles of the South China Sea: Implications for its sources and sinks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 68-84
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.gca.2021.09.013	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 Isotopic analysis of nickel, copper, and zinc in various freshwater samples for source identification	4. 巻 55
2. 論文標題 Takano, S.; Tsuchiya, M.; Imai, S.; Yamamoto, Y.; Fukami, Y.; Suzuki, K.; Sohrin, Y.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochemical Journal (accepted)	6. 最初と最後の頁 171-183
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2343/geochemj.2.0627	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 -
1. 著者名 Takano, S.; Liao, W.-H.; Ho, T.-Y.; Sohrin, Y.	4. 巻 243
2. 論文標題 Isotopic evolution of dissolved Ni, Cu, and Zn along the Kuroshio through the East China Sea	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Marine Chemistry	6. 最初と最後の頁 104135
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.marchem.2022.104135	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, S.; Liao, W.-H.; Tian, H.-A.; Huang, K.-F.; Ho, T.-Y.; Sohrin, Y.	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） 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, W.-H.; Takano, S.; Tian, H.-A.; Chen, H.-Y.; Sohrin, Y.; Ho, T.-Y.	4. 巻 314
2. 論文標題 Zn elemental and isotopic features in sinking particles of the South China Sea: Implications for its sources and sinks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 68-84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2021.09.013	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 高野祥太郎	4. 巻 なし
2. 論文標題 海水中粒子に含まれる重金属の起源を調べる	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 同位体環境学がえがく世界 2022年度版	6. 最初と最後の頁 241-243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計8件(うち招待講演 3件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 高野祥太郎, 乙坂重嘉, 宗林由樹
2. 発表標題 同位体比分析に基づく日本海沈降粒子中重金属の起源解析
3. 学会等名 日本地球化学会第68回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野祥太郎, 坂田昂平, 宗林由樹
2. 発表標題 安定同位体比を用いた大気エアロゾル中微量金属の起源解析
3. 学会等名 東京大学大気海洋研究所共同利用研究会「微量元素・同位体を用いた海洋生物地球化学研究の推進と新しい展開に向けて」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野祥太郎
2. 発表標題 微量金属同位体比分析に基づく大気・海洋化学研究について
3. 学会等名 分析化学会近畿支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野祥太郎
2. 発表標題 天然試料中微量金属の同位体比分析
3. 学会等名 プラズマ分光分析研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野祥太郎，坂田昂平，宗林由樹
2. 発表標題 安定同位体比を用いた大気エアロゾル中微量金属の起源解析
3. 学会等名 東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会 「微量元素・同位体を用いた海洋生物地球化学研究の推進と新しい展開に向けて」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野祥太郎、坂田昂平、宗林由樹
2. 発表標題 エアロゾル中ニッケル，銅，亜鉛，鉛同位体比分析法の開発
3. 学会等名 第10回同位体環境学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高野祥太郎, Wen-Hsuan Liao, Tung-Yuan Ho, 宗林由樹
2. 発表標題 東シナ海における溶存態ニッケル, 銅, 亜鉛の同位体比分布
3. 学会等名 日本地球化学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高野祥太郎
2. 発表標題 微量金属の精密同位体分析法の開発とその海洋・地球化学への応用
3. 学会等名 プラズマ分光分析研究会115回講演会(招待講演)
4. 発表年 2022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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
その他の国・地域	Taiwan Academia Sinica		