

博士論文

西部北太平洋とその縁辺海および河口域における白金の分布と挙動
に関する研究

Distributions and biogeochemical cycles of platinum in estuaries, the
western North Pacific and its marginal seas.

東京大学新領域創成科学研究科自然環境学専攻
鈴木 麻彩実

目次

1章 序章	3
1-1 産業における白金の利用	4
1-2 水圏環境における白金	4
1-3 人為起源の白金の環境への放出	5
1-4 本研究の目的	6
2章 高感度・高精度分析法の確立	8
2-1 同位体希釈-ICP 質量分析法の原理	9
2-2 実験	10
2-2-1 試薬と器具	10
2-2-2 器具の洗浄	11
2-2-3 装置	11
2-3 結果と考察	12
2-3-1 濃縮分離の最適条件	12
2-3-2 ブランク値・検出限界	13
3章 北西太平洋および縁辺海における白金の分布	22
3-1 緒言	23
3-2 方法	23
3-2-1 観測海域	23
3-2-2 採水法	24
3-3 結果	24
3-3-1 水塊構造	24
3-3-2 白金濃度	25
3-4 考察	25
3-4-1 西部北太平洋、オホーツク海、日本海における他の微量金属元素の分布との比較	25
3-4-2 保存型の分布	26
3-4-3 西部北太平洋における白金の人為的影響	27
3-5 まとめ	27
4章 河口域および河川水における白金の分布	33
4-1 緒言	34
4-2 方法	34

4-2-1	試料の採取	34
4-2-2	分析法	35
4-3	結果	35
4-3-1	河川水	35
4-3-2	河口域の海水	36
4-4	考察	36
4-4-1	河川水	36
4-4-2	河口域	37
4-5	まとめ	39
5章	2012年から2014年にかけての大槌湾における白金の分布と挙動	52
5-1	緒言	53
5-2	方法	53
5-2-1	試料の採取	53
5-2-2	分析法	54
5-3	結果	54
5-3-1	水塊構造	54
5-3-2	白金濃度	55
5-4	考察	55
5-4-1	白金濃度の経時変化	55
5-4-2	震災前後での白金濃度変化	56
5-4-3	大槌湾全体の白金の挙動	56
5-5	まとめ	57
6章	結論	72
	謝辞	74
	引用文献	75

1 章 序章

1-1 産業における白金の利用

ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)の6つの元素は、遷移金属元素の第2列、第3列に属する元素であり、白金族元素(Platinum Group Elements, PGE)と呼ばれている。これらの元素は化学的性質がよく似ており、自然界では同じ鉱物の中に存在していることが多い。さらに地殻中での存在量がいずれもきわめて小さく(Ru: 0.1 µg/kg; Rh: 0.06 µg/kg; Pd: 0.4 µg/kg; Os: 0.05 µg/kg; Ir: 0.05 µg/kg; Pt: 0.4 µg/kg; Wedepohl, 1995)、貴金属として扱われている。

その中でも白金は、アクセサリとしての需要だけではなく、工業的に幅広く用いられている。白金の融点(1769°C)、沸点(4170°C)は高く、化学的に非常に安定した元素である。現在は自動車触媒としての需要が高まるとともに、将来的には燃料電池の触媒としても注目されている。自動車触媒とは、エンジンから放出される窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、ガソリン未燃焼成分の炭化水素(HC)を分解するために自動車に取り付ける触媒であり、アルミナをベースとし、Pt、Pd、Rhを加えた三元触媒が使われている。日本で1973年に、アメリカで1975年に、さらにヨーロッパで1986年に導入されて以来、現在では全ての自動車に設置が義務付けされている。

また、抗がん剤のシスプラチン(cis-[PtCl₂(NH₃)₂])やカルボプラチン(C₆H₁₂N₂O₄Pt)、オキサリプラチン(C₈H₁₄N₂O₄Pt)のように白金が含まれる医薬品もある。これら抗がん剤が、人間の体内に入ると、白金ががん細胞内のDNAやたんぱく質と結合するためDNAの複製や転写が阻害される。これにより、がん細胞は分裂できなくなるため死滅する。腎臓機能の障害など副作用は多いものの、数多くの癌に有効性が認められているため、抗がん剤治療では中心的に用いられている。

白金の産出は世界で年間200トンほどで、主に南アフリカ共和国で産出されており、次いでロシア連邦で産出されている。この2ヶ国で世界の白金の産出量の95.9%を占めている(Reith et al., 2014)。

1-2 水圏環境における白金

白金の海洋地球化学的研究は1980年代頃から急速に進んだが、特に外洋域における海水中の溶存白金濃度は極めて低いために、その正確な濃度分布や挙動については未だ十分に理解されていない。外洋域における報告例は非常に少ないものの、東部北太平洋(Hodge et al., 1986)、インド洋(van den Berg and Jacinto, 1988)、および大西洋・西部北太平洋(Colodner et al.,

1993)においてピコモルレベルの溶存態 Pt の存在が示されている。しかし、これらの報告では、東部北太平洋では栄養塩型(Hodge et al., 1986)、インド洋では除去型(van den Berg and Jacinto, 1988)、さらに大西洋・西部北太平洋では保存型(Colodner et al., 1993)とそれぞれ海域ごとに全く異なる分布型を示している。Hodge et al. (1986)は原子吸光法、van den Berg and Jacinto (1988)はボルタンメトリー法、さらに Colodner et al. (1993)は誘導結合プラズマ質量分析法(Inductivity Coupled Plasma Mass Spectrometry; ICP-MS)を用いているため、これらは海域による違いを反映しているのではなく、分析法による違いを反映している可能性が指摘されるようになった(Colodner et al. 1991; Obata et al., 2006; Cobelo-García et al., 2014)。

沿岸域については、近年ようやく水中の白金の濃度分布が報告されるようになった。ボルタンメトリー法を使用して、スペインの Lézé 河口域で 0.02-0.62 pmol/L(Cobelo-García et al., 2013)、フランスの Gironde 河口域で 0.35~0.84 pmol/L(Cobelo-García et al., 2014)との報告例がある。Soyol-Erden and Huh (2012)は、東アジアを流れる河川 198 ヶ所で試料を採取し、ICP-MS 法を使用して 0.18~0.63 pmol/L(平均 0.36 pmol/L)の白金が存在していることを明らかにし、この東アジアの河川の濃度から推定される全球的な河川からの海洋への白金の年間流入量は 13,000 mol と見積もっている。さらに海洋における白金の滞留時間は数万年になると推定した(Soyol-Erden and Huh, 2012)。また、日本の多摩川(5~35 pmol/L; Obata et al., 2006)やイタリアの都市の水路(1.6~14 pmol/L; Monticelli et al., 2010)といった都市域では濃度が高くなる傾向が見られており、これらの都市域での高濃度の報告例は人為的影響を受けた結果であると考えられている。水圏環境における全球的な白金の分布や人間活動による白金の分布の変化を定量的に評価することは今後の課題である。

1-3 人為起源の白金の環境への放出

全球的に原子番号 2 のヘリウムから 92 のウランまでの 77 元素(酸素、希ガス、天然に安定同位体が存在しない放射性元素を除く)について鉱業や化石燃料燃焼などの人為起源のフラックス量、火山や河川流入などの自然起源のフラックス量を計算した結果、白金を含む白金族元素は、自然影響よりも人為的影響のフラックスのほうが大きいことが報告された(Sen and Peucker-Ehrenbrink, 2012)。

図 1-1 に人為起源白金(溶存態および粒子態)の流入経路を示す。白金は 1990 年代頃から自動車触媒として利用されるようになった。白金、パラジウム、ロジウムの需要量が 1990 年以降急増しているのは、これが要因となっている(Rauch and Morrison, 2008)。1980 年代は

白金の需要量が年間 100 トン程で推移していたが、その後 1990 年代後半には年間 200 トンを超えるようになり、2013 年の総需要は 238 トンに達すると報告されている (Johnson Matthey 2013)。世界中で自動車触媒として利用されているため、グリーンランド (Barbante et al., 2001; Rauch et al., 2005) やフランスのピレネー山脈 (Moldovan et al., 2007)、南極 (Soyol-Erdene et al., 2011) の氷床コア中の粒子態の白金族元素濃度 (Rh, Pd, Pt) が 1990 年から急激に上昇しており、これは自動車触媒が使われ始めたことに起因すると考えられている。さらに、アメリカボストンの湖の堆積物コアからも 1992 年から白金濃度の上昇が確認されており (Rauch et al., 2004)、様々な環境において白金族元素濃度の上昇が広く観測されている。

一方、白金は自動車触媒以外にも、抗がん剤などにも利用されており、下水などに流れた白金が都市部の水圏環境中の濃度を上昇させているとも指摘されている (Kümmerer and Helmerts, 1997; Ravindra et al., 2004; Vyas et al., 2014)。また、自動車触媒などから排出された粒子態の白金が、道路わきの塵などとともに雨水によって流され、最終的には下水中でカルボニル基をもつ有機物と結合することによって、溶存態に変化していくという過程が報告されている (Moldovan et al., 2002)。そのため、図 1-1 のように様々な経路から白金が水圏環境に流入していると考えられる。白金は特異的なプロセスを経て水圏環境に供給されると考えられるため、人為起源金属元素の沿岸域における挙動を知る上で白金は有用なトレーサーになると期待される。

1-4 本研究の目的

本研究では、同位体希釈-ICP 質量分析法による水中の白金濃度の高精度かつ高感度の分析法を確立する。確立した分析法を外洋域および沿岸域や河川も含めた様々な水圏環境に適用して白金の分布を明らかにし、循環過程を解明することを目的とした。

また、岩手県大槌湾において、東北地方太平洋沖地震とその後の津波により、大量に海に流された陸上の物質の影響が、海水中の白金濃度にどのように影響を及ぼしているのかを明らかにすることを目的とした。

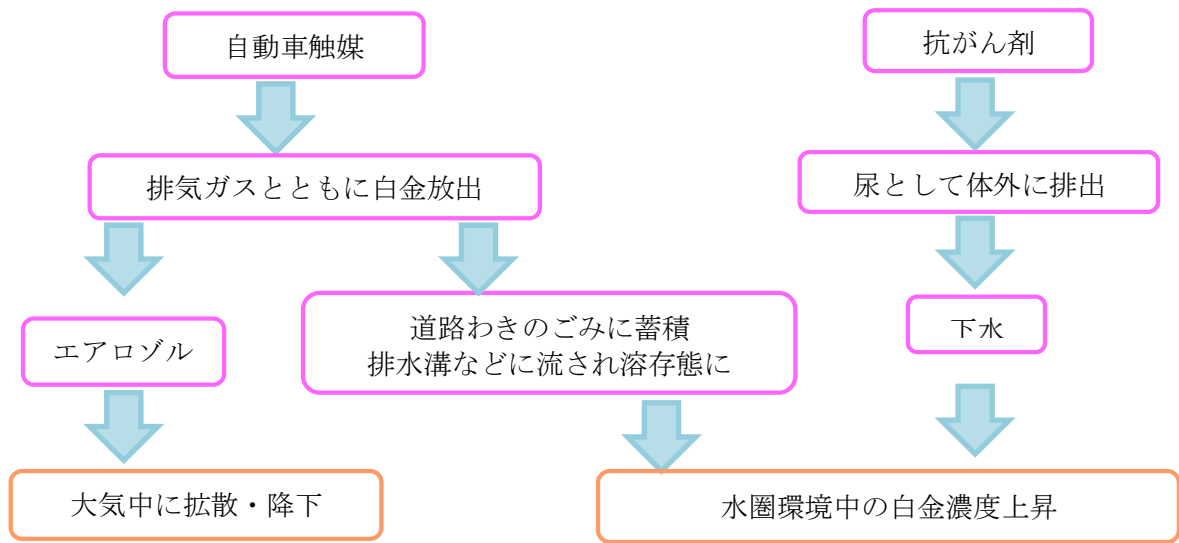


図 1-1 人為起源白金の流入経路

2 章 高感度・高精度分析法の確立

2-1 同位体希釈-ICP 質量分析法の原理

本研究では、海水中にピコモルレベルと極めて低濃度で存在する白金を測定するために、陰イオン交換樹脂を用いたカラム濃縮法を適用した。また、白金の定量には、同位体希釈 - ICP 質量分析法を用いた。

海水に塩酸を添加することにより、白金は PtCl_4^{2-} あるいは PtCl_6^{2-} という溶存形態となる (Colodner et al., 1993)。カラム濃縮では、スチレンジビニルベンゼンの合成樹脂に四級アンモニウム塩 ($\text{R-CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) が修飾された陰イオン交換樹脂のカラムに、塩酸酸性にした海水試料を通過させて、 PtCl_4^{2-} あるいは PtCl_6^{2-} となった白金を吸着させる (Koide et al., 1984)。カラムに濃縮した白金は、 $5\text{M HClO}_4 + 5\text{M HNO}_3$ 溶液を通すことで溶離される (Yi and Masuda, 1996)。

同位体希釈 - ICP 質量分析法とは、天然の同位体比とは異なる同位体比を持った濃縮同位体スパイク溶液を試料に添加し、変化した混合溶液の同位体比を ICP 質量分析計で測定することで試料中の対象元素の存在量を求める方法である。天然の同位体組成、スパイク溶液の同位体組成は常に一定であるため、スパイク溶液が均一に混ざれば、その後の化学操作で白金を完全に回収することができなくても存在量を求めることができる。そのため、一つの同位体のみを測定して濃度を決定する検量線法に比べて、他元素の干渉やマトリックスの影響を受けにくく分析精度は高い。

天然試料およびスパイク中の同位体 A の組成をそれぞれ $A_n(\%)$, $A_{sp}(\%)$ 、また同位体 B の組成をそれぞれ $B_n(\%)$, $B_{sp}(\%)$ とする。さらに、天然試料中の対象元素の量を X (未知数)、加えるスパイクの量を Sp とする。天然の試料にスパイクを添加し、同位体平衡に達した溶液の同位体比 A と B の組成比は、(1-1)式のように表される。

$$R = \frac{A}{B} = \frac{A_n X + A_{sp} Sp}{B_n X + B_{sp} Sp} \quad (1-1)$$

未知数は X のみであるので、同位体平衡に達した溶液中の対象元素同位体比 R を測定すれば(1-2)式のように X を算出することができる。

$$X = \frac{A_{sp} Sp - RB_{sp} Sp}{RB_n - A_n} \quad (1-2)$$

試料に添加する最適なスパイクの量は誤差拡大係数(F)が最小となるように添加することが望ましい (Heumann 1988; Ohata et al., 1998)。ここで F を(1-3)式のように定義する。

$$\left| \frac{dX}{X} \right| = F \left| \frac{dR}{R} \right| \quad (1-3)$$

この式は測定により得られた同位体比 R が定量結果 X にどれくらいの倍率(F)で影響を与えるかを示している。(2)式を R で微分すると

$$\frac{dX}{dR} = \frac{A_n B_{sp} - A_{sp} B_n}{(R B_n - A_n)^2} \times Sp = X \times \frac{A_n B_{sp} - A_{sp} B_n}{(R B_n - A_n)(A_{sp} - R B_{sp})} \quad (1-4)$$

となり、(1-3)式と(1-4)式から F は(1-5)式のように表せられる。

$$F = \frac{\frac{dX}{X}}{\frac{dR}{R}} = \frac{\left(\frac{A_n}{B_n} - \frac{A_{sp}}{B_{sp}}\right) R}{\left(R - \frac{A_n}{B_n}\right) \left(\frac{A_{sp}}{B_{sp}} - R\right)} \quad (1-5)$$

ここで、 F を R で微分すると、

$$\frac{dF}{dR} = \frac{\left(\frac{A_n}{B_n} - \frac{A_{sp}}{B_{sp}}\right)}{\left(R - \frac{A_n}{B_n}\right) \left(\frac{A_{sp}}{B_{sp}} - R\right)} \left\{ 1 - \frac{R}{R - \frac{A_n}{B_n}} + \frac{R}{\frac{A_{sp}}{B_{sp}} - R} \right\} \quad (1-6)$$

dF/dR が 0 となる時、定量結果の誤差が最小となる。

2-2 実験

2-2-1 試薬と器具

本研究では試料添加用に超高純度塩酸 TAMAPURE-AA-100 (30 %, 多摩化学)を用いた。陰イオン交換樹脂からの白金の溶離に用いた 5M HClO₄+5M HNO₃は、超高純度硝酸 TAMAPURE-AA-100 (68 %, 多摩化学)を 165 mL、超高純度過塩素酸 TAMAPURE-AA-100 (70 %, 多摩化学)を 216 mL 混合して調製した。白金の標準溶液として ICP 分析用標準溶液 (PLPT3-2Y, 1000 μg Pt/L, SPEX 社)を使用した。また同位体希釈法を用いるため、¹⁹²Pt が濃縮されたスパイク用の白金(Oak Ridge National Laboratory)を使用した。天然及びスパイクの白金の同位体比を表 2-1 に示す。スパイク用の白金(Metal)は加熱して王水に溶かし、塩酸を添加して蒸発させることを繰り返しながら、窒素酸化物を取り除いていく (Yi and Masuda, 1996)。スパイク用白金は最終的に 1 % 塩酸に溶解し、約 0.2 ppb 白金溶液に調整した。

また、陰イオン交換樹脂の洗浄は有害金属測定用塩酸(36 %,和光純薬工業)と超高純度水酸化ナトリウム溶液(3 mol/L,関東化学)を用いて行った。

カラム濃縮では陰イオン交換樹脂(AG1-X8, 100-200 mesh, Bio-Rad)を使用した。濃縮にはテフロン製の分液漏斗(Nalgen 社)を用いた。濃縮に用いるカラムは、テフロンチューブ(外

径 10 mm×内径 8 mm、外径 8 mm×内径 6 mm、外径 8 mm×内径 2 mm、フロン工業)および石英ウール(2-6 μm 、東ソー)を用いて作成した(図 2-1)。テフロンチューブはペリスタリックポンプ(HMK II、日本サーボ)につなぎ、試料・溶離液をカラムに通した。

2-2-2 器具の洗浄

試料を保存する容器は、1 L および 500 mL の低密度ポリエチレン製試料瓶(Nalgen 社)を用いた。まず 5 %アルカリ性界面活性剤(Extran MA01)に一日浸し、水道水、純水製造システムにより精製した超純水(Milli-Q Water、以後 MQW)で洗浄した後、3 M 塩酸(特級、和光製薬)溶液中に一日浸した。その後ポリエチレン瓶は MQW で洗浄し、Class100 のクリーンエア中で乾燥させて用いた。試料の採取に用いたポリエチレン製 6 L ロンテナー(住友化学)や、ICP-MS 測定時に使用する 1.5 mL ポリプロピレン製サンプルチューブ(ワトソン)も低密度ポリエチレン製試料瓶と同様の洗浄を行った。

テフロン製のカラムや分液漏斗は、ポリエチレン瓶と同じ方法で洗浄した後、硝酸、硫酸、過塩素酸を体積比 1:1:1 の割合で混合した溶液中(80°C)で 3 時間加熱洗浄した。MQW で 5 回濯いだ後、さらに 6 M HCl で 2 時間加熱(80°C)し、再び MQW で 5 回濯いだ。最後に MQW 中で 2 時間加熱(80°C)し、さらに MQW で 5 回濯いであらう用いた。また、カラムや分液漏斗に関しては、1 つの試料を処理した後はメタノール、1 M HCl、MQW を使って洗浄を行ってから、新しい樹脂を詰めて使用した。

陰イオン交換樹脂は洗浄用のカラムに充填し、0.1 M HCl (有害金属測定用塩酸、和光純薬工業)100 mL、MQW 200 mL、0.05 M NaOH (超高純度水酸化ナトリウム溶液、関東化学)100 mL、MQW 200 mL、0.1 M HCl 100 mL、MQW 200 mL の順に流して洗浄した。

溶離液の蒸発に用いる 30 mL テフロン容器(Savillex 社)は上記と同じ方法で洗浄を行った後、王水で 1 時間加熱洗浄(60°C)した。容器は MQW で 5 回濯いだ後、MQW 中で 2 時間加熱(80°C)し、さらに MQW で 5 回濯いであらう用いた。

2-2-3 装置

本研究での白金の測定は、四重極型 ICP 質量分析計 (Agilent 7700, 以後 ICP-MS)を用いた。本装置は、高周波発生装置と接続された誘導コイルで生成されるプラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)をイオン源とする。また、質量分析部は 4 本の棒状の電極からなる四

重極分析計が用いられている。本研究ではテフロン製のマイクロフローネブライザー (Agilent 社) と Ni 製のサンプリングコーンを使用した。

ネブライザーとスプレーチャンバーからなる試料導入部において、試料は細かい霧状にされてプラズマ中へ導入される。プラズマ中で元素はイオン化され、さらに質量分析部に導入される。ここでは、4本の電極に電圧をかけて双曲線電場を発生させ、測定質量数のイオンのみを通過させて、検出部に到達したイオンの数をカウントする。分析時における ICP-MS 設定条件を表 2-2 に示す。

2-3 結果と考察

2-3-1 濃縮分離の最適条件

同位体希釈法では、試料溶液中の白金と添加したスパイク溶液中の白金が同位体平衡に達していることが前提条件となっており、同位体平衡に達しない状態で測定が行われると、正しい結果は得られない。そのため、まずスパイク溶液を添加してから同位体平衡に達するまでの時間について基礎実験を行った。1 L の外洋海水に白金スパイク 21 pg を添加し、1 時間、12 時間、24 時間、および 5 日間静置した試料について濃縮操作を行った後、同位体比を測定した。その結果、24 時間以上静置した場合 $^{192}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$ 比はほぼ一定となることが明らかとなった(図 2-2)。また、加熱によって平衡時間が変化するかについても実験を行った。同一海水試料にスパイクを添加し、常温で 24 時間静置したサンプルと、ホットプレート上で 80°C で 24 時間加熱したサンプルをそれぞれ 3 つ用意する。それぞれに対して白金の濃縮分離操作を行った後、同位体比を測定したところ、サンプル間で同位体比の有意な差は見られなかった。これより、海水試料はスパイクを添加して常温で 24 時間以上静置した後に濃縮することにした。

陰イオン交換樹脂カラムを用いた濃縮分離の最適条件を表 2-3 に示す。

今回の実験により以下の分析操作を行うことにより、白金を精度良く測定できることが明らかになった。海水試料 1 L に塩酸を添加して 0.5 M 塩酸酸性溶液にした後、白金のスパイク溶液を添加し、24 時間以上置いて同位体平衡にさせる。陰イオン交換樹脂をつめたカラムに混酸 (5 M HNO_3 + 5 M HClO_4) 30 mL を、ペリスタリックポンプを使って流速 2 mL/min で流し樹脂を洗浄する。0.5 M HCl を 20 mL 流してサンプル溶液と同じ状態にした後、サンプルを流して陰イオン交換樹脂に白金を濃縮していく。0.05 M HCl と Milli-Q を 6 mL ずつ流して洗浄した後、逆方向から混酸 (5 M HNO_3 + 5 M HClO_4) 25 mL を流して白金

を溶離する。テフロン容器に集められた溶離液はホットプレートの上に置いて加熱し蒸発させる。0.1 mL 以下になったら 5 % HCl で 1.5 mL に調整する。作成されたサンプル溶液を ICP-MS で分析し、同位体希釈法から濃度を求めた(図 2-3)。

2-3-2 ブランク値・検出限界

分析によるブランク値を求めるために、外洋海水を用いて白金を除去したブランク海水を作成した。溶離液を 30 mL 流して洗浄した陰イオン交換樹脂に 0.5 M 塩酸酸性にした外洋海水(1 L)を流す。海水中に含まれている白金は陰イオン交換樹脂に吸着し、海水から除かれる。この操作を 1 回行った海水と 2 回行った海水、3 回行った海水を用意する。それぞれの海水に対して、白金を定量する操作を行い、海水中に含まれている白金の量を求めた。その結果を表 2-4 に示す。カラムに 2 回あるいは 3 回通した海水は、白金の含有量が溶離液の白金含有量と同程度となり、ほぼ完全に白金が取り除かれている。これらから操作によるブランク値を海水中の濃度に換算すると 0.015 pmol/L 以下と求められる。

さらに、外洋海水 1 L の同一試料を 8 回測定し、その標準偏差の 3 倍を検出限界とした。確立した分析法における検出限界は 0.015 pmol/L である。同じ同位体希釈 ICP-MS 法を用いて海水中の白金濃度を測定した Colodner et al. (1993)ではブランク値が 0.05 pmol/L、検出限界が 0.07 pmol/L となっており、本研究で確立した分析法は従来の方法よりも少ないサンプル量で高精度な分析が可能となった。

本研究では Colodner et al. (1993)や Obata et al. (2006) で報告された方法に改良を加えている。先行研究(Colodner et al., 1993)では使用する陰イオン交換樹脂量が 12 mL であったが、本研究では細長いカラムを作製することにより、樹脂量を 3 mL まで減らすことが可能となり、ブランク値を下げる事ができた。Colodner et al. (1993) ではサンプル量が 2 L、溶離液量が 30 mL 必要だったが、本研究ではサンプル量は 1 L 済み、溶離液量も 25 mL と少なくすることができた。

外洋海水中の白金を測定する場合、白金スパイクを 21 pg 添加して分析を行った。それぞれのサンプルから得られた誤差拡大係数 F は、1.172~1.212 の値を示した。また回収率は 75~90%であった。

さらに、確立した分析方法を用いて白鳳丸 KH-10-02 次研究航海において採水した CR-19 の 26 m、745 m、5880 m、及び 7507 m の海水をそれぞれ 1 L ずつ 3 つに分取し、それぞれの試料について前濃縮操作を行った。この時の分析値は 26 m で 0.23 ± 0.026 pmol/L、745

m で 0.21 ± 0.029 pmol/L、5880 m で 0.22 ± 0.021 pmol/L、7507 m で 0.23 ± 0.021 pmol/L と再現性の良い値となった。

本章の内容については Suzuki et al. (2014)にて公表した。

表 2-1. 白金の存在比

同位体	天然の存在度 (%)	スパイク溶液中の存在度 (%)
190	0.014	
192	0.782	56.97
194	32.97	26.16
195	33.83	11.23
196	25.24	4.74
198	7.163	

表 2-2. ICP-MS の操作条件

Plasma conditions		
ICP RF power(W)		1500
Cooling chamber temperature(°C)		2
Argon gas flow rate		
Plasma(L/min)		0.6
Carrier(L/min)		0.7
Auxiliary(L/min)		0
Sampling condition		
Sampling cone diameter(mm)		1.0
Skimmer cone diameter(mm)		0.4
Torch vertical position(mm)		-0.5
Nebulizer flow rate(μ L/min)		100
Data acquisition		
Dwell time per point(ms)		100
Data acquisition time(s)		25.2

表 2-3. 濃縮分離の最適条件

酸の添加量	1000 mL of seawater containing 0.5 M HCl
カラムの長さ	6 cm (内径 8mm)
流速	2 mL/min
溶離液	25 mL of 5 M HClO ₄ + 5 M HNO ₃ (Room temperature)

表 2-4. 本研究による白金分析のブランク値（平均値±標準偏差(n=3)）

試料	白金の含有量(pg)	海水 1 L 中の濃度(pmol/L)
海水 (1 L, 北太平洋)	53 ± 5.0	0.270 ± 0.026
1 回カラムに通した海水 (1 L)	6.3 ± 1.8	0.033 ± 0.009
2 回カラムに通した海水 (1 L)	1.8 ± 0.9	0.009 ± 0.004
3 回カラムに通した海水 (1 L)	1.9 ± 0.8	0.010 ± 0.004
溶離液	2.3 ± 0.5	

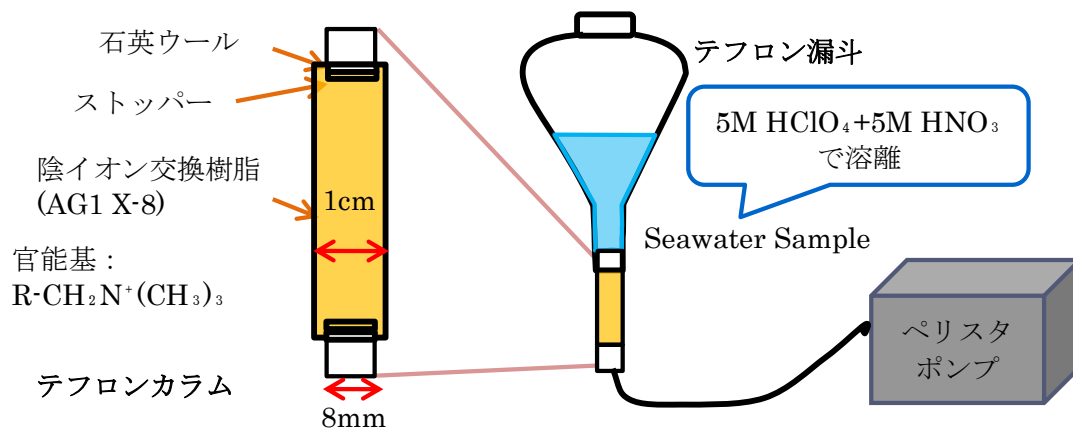


図 2-1 濃縮系の概略図

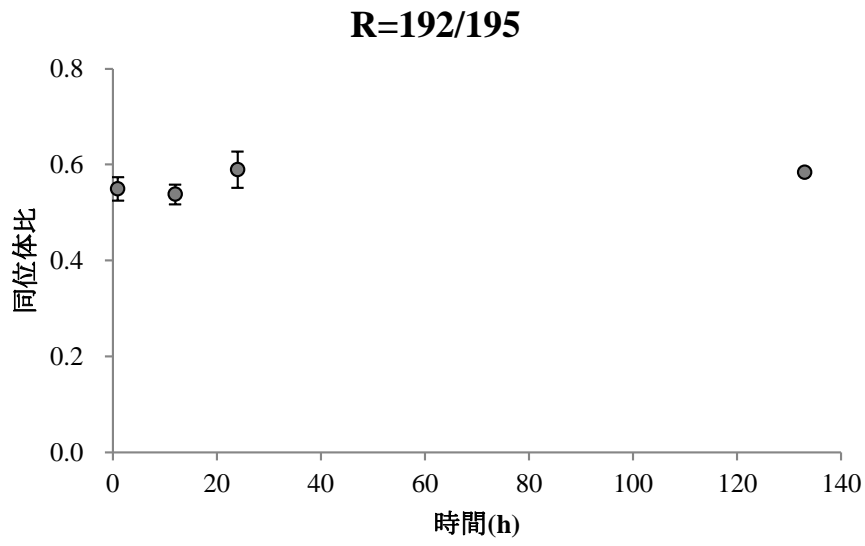


図 2-2 同位体比の時間変化

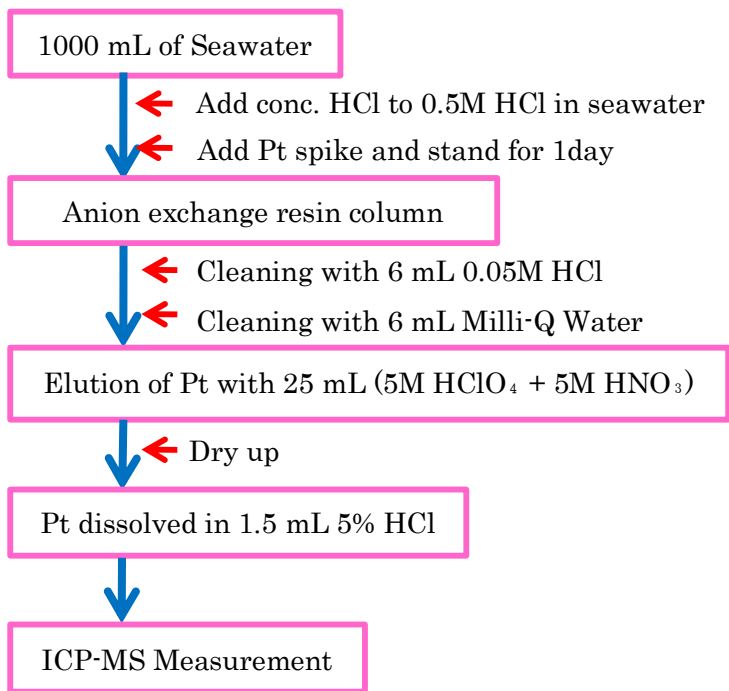


図 2-3 分析手順のフローチャート

3 章 北西太平洋および縁辺海における白金の分布

3-1 緒言

白金の海洋地球化学的研究は 1980 年代頃から急速に進んだが、海水中の溶存濃度が極めて低いために、未だに外洋域における分布は十分に解明されていない。その鉛直分布については、東部北太平洋における栄養塩型(Hodge et al., 1986)、インド洋における除去型(van den Berg and Jacinto, 1988)、大西洋・西部北太平洋における保存型(Colodner et al., 1993)という 3 つが報告されている。海域による違いを反映しているとも考えられるが、それぞれ分析法が異なるため、分析法の違いがこのような分布の違いを生み出している可能性が高い。Hodge et al. (1986) の結果については、カラム分離を行った時使用した放射性トレーサーの回収率が低く、濃度を過大評価してしまった可能性が指摘されている (Colodner et al. 1991)。また、ボルタンメトリーを使用した van den Berg and Jacinto (1988)の研究では、紫外線照射による有機物の分解が十分ではなく、濃度を過小評価してしまった可能性(Obata et al., 2006)や、バックグラウンドレベルが高いという問題点(Cobelo-García et al., 2014)が指摘され、正確に測定されていなかったのではないかと考えられている。

人為起源の白金が水圏環境に放出されている現在、外洋域において白金の正確な濃度分布を調べておくことは重要である。例えば、同じ白金族元素である Os は大西洋など外洋やニューギニアの河口域において人為的汚染が指摘されている(Chen et al., 2009; Levasseur et al., 1999; Martin et al., 2001)。人為起源の Os は低い同位体比($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)を持ち、白金鉱床から白金を製錬する際に放出される(Chen et al., 2009)。白金族元素はお互いに似た挙動を示すため、白金についても外洋域における人為的汚染が存在する可能性は否定できない。本研究では確立した分析法を適用して、外洋における白金の鉛直分布を明らかにし、その挙動を支配する要因を解明することを目的とした。

3-2 方法

3-2-1 観測海域

本研究で用いた海水試料は、学術研究船白鳳丸 ((独) 海洋研究開発機構)による KH-10-02 次研究航海(2010/6/21~7/14)において採取した。試料の採取は、日本海溝上(CR-19; 40°26' N, 144°30' E; 水深 7301 m)、西部北太平洋 (CR-27; 46°58' N, 159°59' E; 水深 5114 m)、オホーツク海(CR-30; 45°15' N, 145°05' E; 水深 2781 m)、日本海(CR-47; 42°43' N, 138°12' E; 水深 3610 m)の観測点で行った(図 3-1)。

3-2-2 採水法

採水には 2% アルカリ性界面活性剤、0.1 M 塩酸溶液、MQW を使って洗浄した 12 L の X 型ニスキン採水器(GENERAL OCEANICS)を使用した。採水器は、白鳳丸 No.2 ウィンチのチタンアーマードケーブルにつなげられた 36 本掛けの CTD-カラーセルマルチサンプリングシステム(SeaBird)に取り付けた。船内に設置したクリーンブース内(Class-100 のエアフロー)に採水器を持ち込み、採取試料を分取した。

ろ過には 0.2 μm のカプセルフィルター(Acropak, PALL)を用いた。Acropak フィルターの洗浄は、陸上の実験室で航海前に以下の手順で行った。MQW を流してすすいだ後、フィルターに加熱した 0.1 M HCl (Tamapure AA-100)を満たし、一晩置く。HCl を捨てて MQW ですすいだ後、加熱した MQW で充填し、さらに一晩置く。最後に MQW でさらにすすいだ状態の Acropak をろ過に使用した。

ろ過した海水サンプルは酸洗浄をした 6 L ロンテナーに入れ、国際 GEOTRACES 計画の Trace elements 測定の手順(Cutter et al., 2010)に従い、0.024 M HCl となるよう高純度 HCl (30 %, Tamapure AA-100)を添加した。

水温・塩分に関しては CTD センサー (Model SBE-9-plus, Seabird)を、溶存酸素については DO センサー (SBE-43, Seabird)を用いて測定した。

3-3 結果

3-3-1 水塊構造

調査海域の T-S ダイアグラムを図 3-2 に示す。日本海における観測点 CR-47 では 500 m 以深ではほぼ均質な水温(~ 0.3 °C)と塩分(~ 34.07)を示した。このような特徴を示す日本海の深層水は日本海固有水(JSPW)と呼ばれている。この観測点では海水中の溶存酸素濃度が他の測点よりも高い値(~ 4.7 ml/L)を示しており、これは酸素を多く含んだ表面海水が深層まで沈み込んでいることを示している(図 3-3)。

またオホーツク海の CR-30 では、表層水以外は北西太平洋の測点(CR-27)よりも水温が低い値を示した(-1.0 ~ 2.3 °C)。水深 40~150 m では水温が氷点下になっており、“dicothermal layer”と呼ばれている(Kitani, 1973)。これはオホーツク海や北太平洋亜寒帯で特徴的な構造であり、サハリン沖から来る冷たい水によって形成されている(Miura et al. 2002)。

CR-19、CR-27 は西部北太平洋の測点であり、CR-27 は西部北太平洋亜寒帯循環域に位置

する。CR-19 に関しては日本海溝に位置し、水深 2000 m 以深では水平方向に一定な塩分と水温を示す北太平洋深層水(NPDW)が存在していることが確認された。

3-3-2 白金濃度

確立した分析法を用いて 2010 年に採取した海水試料について分析を行った。その結果、それぞれ濃度レベルは 0.19-0.24 pmol/L (CR-19)、0.19-0.25 pmol/L (CR-27)、0.20-0.24 pmol/L (CR-30)、0.20-0.25 pmol/L (CR-47)となった (図 3-3)。また、JSPW では 0.20~0.23 pmol/L、NPDW では 0.21~0.24 pmol/L、dicothermal layer では 0.20~0.23 pmol/L とほぼ均一の値を示した。

いずれの観測点においても、白金の鉛直分布は保存型を示した。それぞれの測点に関して有意水準 5%でフリードマン検定を行ったところ P 値は 0.134 となり深度によって有意な差は認められなかった。

3-4 考察

3-4-1 西部北太平洋、オホーツク海、日本海における他の微量金属の分布との比較

多くの金属を含む陸起源物質は通常、河川や大気、大陸棚堆積物を經由して縁辺海に多量に運ばれる。そのため、日本海やオホーツク海などの縁辺海では西部北太平洋よりも陸起源物質に多く含まれるアルミニウムやインジウムの濃度が高い (Obata et al., 2007)。白金は縁辺海の海水と外洋海水で濃度に有意な差が見られなかった。このため、陸から供給される白金は海水中の存在量に対して非常に少なく、滞留時間が長いと考えられる。

白金をはじめ銀(Ag)やカドミウム(Cd)などの微量金属元素は海洋においては塩化物イオンと錯生成すると考えられている。海水中では Ag は AgCl^0 あるいは AgCl^{2-} , AgCl_3^{2-} として、Cd は CdCl_2^0 として存在すると考えられる (Turner et al., 1981)。Pt も水中では二価あるいは四価として存在し、塩化物イオンと安定に錯生成する (Reith et al., 2014)。典型的な海水の pH (~8.2) では、 PtCl_4^{2-} , $\text{PtCl}_5\text{OH}^{2-}$ の存在形態が熱力学的に安定と考えられている (Cosden and Byrne, 2003)。最近の研究では、海水中 (pH 7.5-8.4) では Pt^{2+} (PtCl_4^{2-}) より Pt^{4+} ($\text{PtCl}_5\text{OH}^{2-}$) のほうが優先的に存在していると考えられている (Cobelo-García et al., 2013)。

西部北太平洋、オホーツク海、日本海における Ag や Cd の鉛直分布は栄養塩型であり、Si や P とよく似た挙動を示している (Zhang et al., 2001; Abe, 2002; Abe, 2005)。また、日本海

では西部北太平洋よりも Ag や Cd の濃度が低くなっている (Zhang et al., 2001; Abe, 2005)。北太平洋の深層水は ^{14}C のデータから深層水が形成されてから～1,000 年が経過していると見積もられている (Matsumoto, 2007)。一方、日本海に存在する日本海固有水の滞留時間は短く (300 年; Gamo and Horibe, 1983)、これらの水塊の年齢の違いが Ag や Cd の濃度の差を生み出していると考えられる。しかし、白金はどちらの水塊でも濃度がほぼ同じであった。

一方、日本海のような半閉鎖的領域では、粒子による除去過程が強く働くため、ウラン 234 の娘核種であるトリウム 230 の濃度は外洋海水よりも低くなることが報告されている (Nozaki and Yamada, 1987; Okubo et al., 2007)。しかし白金は、縁辺海でも外洋でもほぼ一定の濃度を示しており、粒子との反応性が低く、海水中から除去されにくいと言える。海水中の $\text{PtCl}_5\text{OH}^{2-}$ の粒子反応性が低い、あるいは反応速度が遅いと考えられる。

3-4-2 保存型の分布

本研究で得られた日本海、オホーツク海、西部北太平洋における白金の鉛直分布の結果は保存型となった。海洋において同じように保存型の分布を示す微量元素はモリブデン(Mo)、タングステン(W)、レニウム(Re)、セシウム(Cs)、ルビジウム(Rb)などが挙げられる。Cs や Rb は一価の陽イオンとして海水中に存在しており、比較的反応性が低い。また Mo や W、Re はそれぞれ MoO_2^{2-} (Sohrin et al., 1987)、 WO_2^{2-} (Sohrin et al., 1987)、 ReO_4^- (Anbar et al., 1992) として海水中に存在しており、海水の pH では粒子との反応性が低い。保存型を示す元素においては、生物起源粒子への吸着、あるいは生物起源粒子からの離脱といった過程による濃度分布への影響は、無視できるほど小さいと考えられる (Bruland and Lohan, 2006)。

海水中で塩化物を形成する微量元素の中で、Cd や Ag は栄養塩型の分布を示す (Bruland and Lohan, 2006)。Cd や Ag は植物プランクトンなどの生物に取り込まれるため、表層での濃度が低くなると考えられる (Martin and Knauer, 1973; Fisher and Went, 1993; Ratte 1998; Lane and Morel, 2000; Ho et al., 2003)。一方、白金は海水中で PtCl_4^{2-} あるいは $\text{PtCl}_5\text{OH}^{2-}$ として存在しているが (Cosden and Byrne, 2003; Cobelo-García et al., 2013)、生物との関係性を明らかにした研究はほとんどない (Ravindra et al., 2004; Mulholland and Turner, 2011; Shams et al. 2014)。保存型を示す元素は一般的に生物による取り込みや放出の影響を受けにくいと考えられており、白金もその 1 つに属する。

本研究の結果や Colodner et al. (1993) の結果から、白金の海洋における滞留時間は非常に長いことが示唆されている。河川水中の白金の分析結果から、海洋における白金の平均滞留時間を約 10,000 年と推定した研究もあり (Soyol-Erdene and Huh, 2013)、今回の結果と整合的

である。一方、先行研究においては、東部北太平洋における栄養塩型 (Hodge et al., 1986)やインド洋における除去型 (van den Berg and Jacinto, 1988)も報告されている。分析法の違いに起因する問題だということが指摘されており、海洋における白金の循環を考える上では、本研究で確立した方法により、今後これらの海域で測定を行っていく必要がある。

3-4-3 西部北太平洋における白金の人為的影響

今回測定した CR-19、CR-27 の 2 つの測点と Colodener (1991)で観測された測点 (24°N, 164°E)はともに西部北太平洋の測点である。これらの測点で白金の鉛直分布を比較し (図 3-4)、有意水準 5 % でフリードマン検定を行ったところ P 値は 0.368 となり有意な差は見られなかった。本研究で得られた溶存態白金の濃度と 20 年前に得られた北太平洋での溶存態の白金濃度(Colodener, 1991)には有意な差がないと考えられる。先行研究において、氷床コア中の粒子態の白金濃度の上昇から、白金の人為的汚染は全球的に広がっていると指摘されている (Barbante et al., 2001; Rauch et al., 2005; Moldovan et al., 2007; Soyol-Erdene et al., 2011)。粒子態として放出された白金は海洋表面にも降下していると考えられるが、溶存態の白金には 20 年の間で濃度の有意な差は見られない。海洋表面に降下した白金を含む粒子はほとんど溶解することなくすぐに沈降してしまっている可能性が考えられる。

白金族元素(PGE)の中でも、オスmium(Os)は全球的な大気汚染を引き起こしていると考えられている (Chen et al., 2009)。この影響により、近年 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比が、表面海水中で深層水よりも低くなっていることが報告されている (Chen et al., 2009; Levasseur et al., 1999; Martin et al., 2001)。これは大気中に拡散している人為起源の ^{187}Os が雨水などによって沈着し、表層水中で同位体比が低くなっていると考えられる。このように Os の人為的汚染は海洋にも広がっている。これは、Os は融点が低い(135°C)ため、白金製錬の際に OsO_4 として蒸発されやすいことに起因すると考えられる。一方、白金は融点が非常に高い (4170°C)ため、同じ白金族元素でも白金は製錬による人為的影響が比較的少ないと考えられる。Os とともに海洋表層に粒子態の白金も降下している可能性はあるが、非常にその量が少ないか、あるいは溶存態とならず海底に沈降してしまうと考えられる。

3-5 まとめ

本研究で確立した高精度・高感度な分析法で西部北太平洋、オホーツク海、日本海の海水

中の溶存態白金を分析した結果、測点によらず海水中でほぼ一定の値(0.19~0.25 pmol/L)となる保存型の分布を示すことを明らかにした。これは海洋における白金の滞留時間が非常に長いことを示していると考えられる。また、日本海、オホーツク海のような縁辺海でも同じ濃度レベルで保存型の分布を示していたことは、外洋域においては溶存態白金の供給プロセスとして陸からの供給の寄与は小さいということを示唆していると考えられる。

本研究で観測を行った西部北太平洋から得られたデータを見る限り、20年前に報告されている先行研究のデータと比較しても溶存態の濃度に有意な差は確認されなかった。

本章の内容については Suzuki et al. (2014)にて公表した。

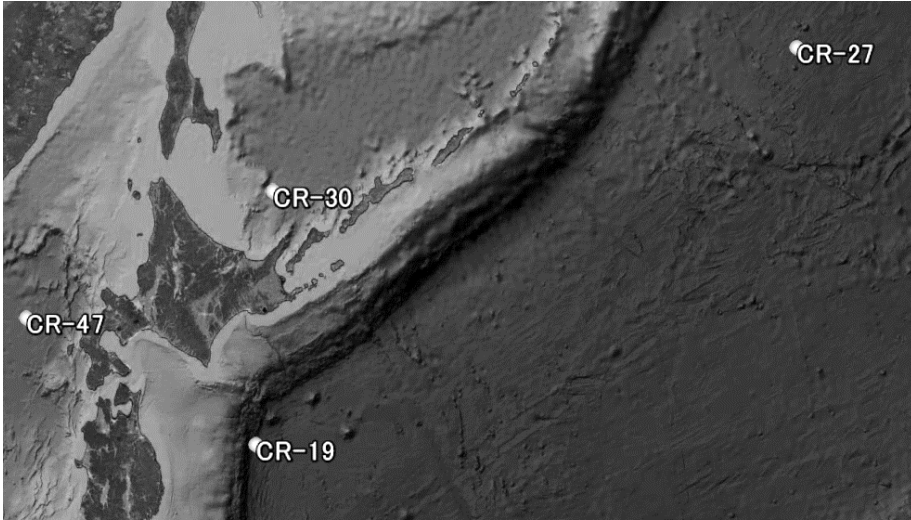


図 3-1 白鳳丸 KH-10-2 次研究航海におけるサンプリング地点

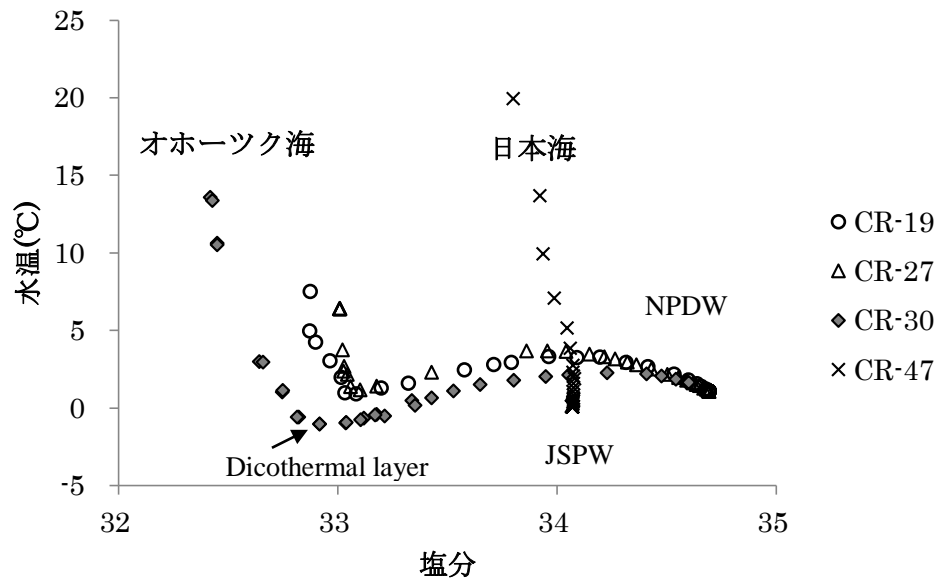


図 3-2 西部北太平洋・オホーツク海・日本海における T-S ダイアグラム

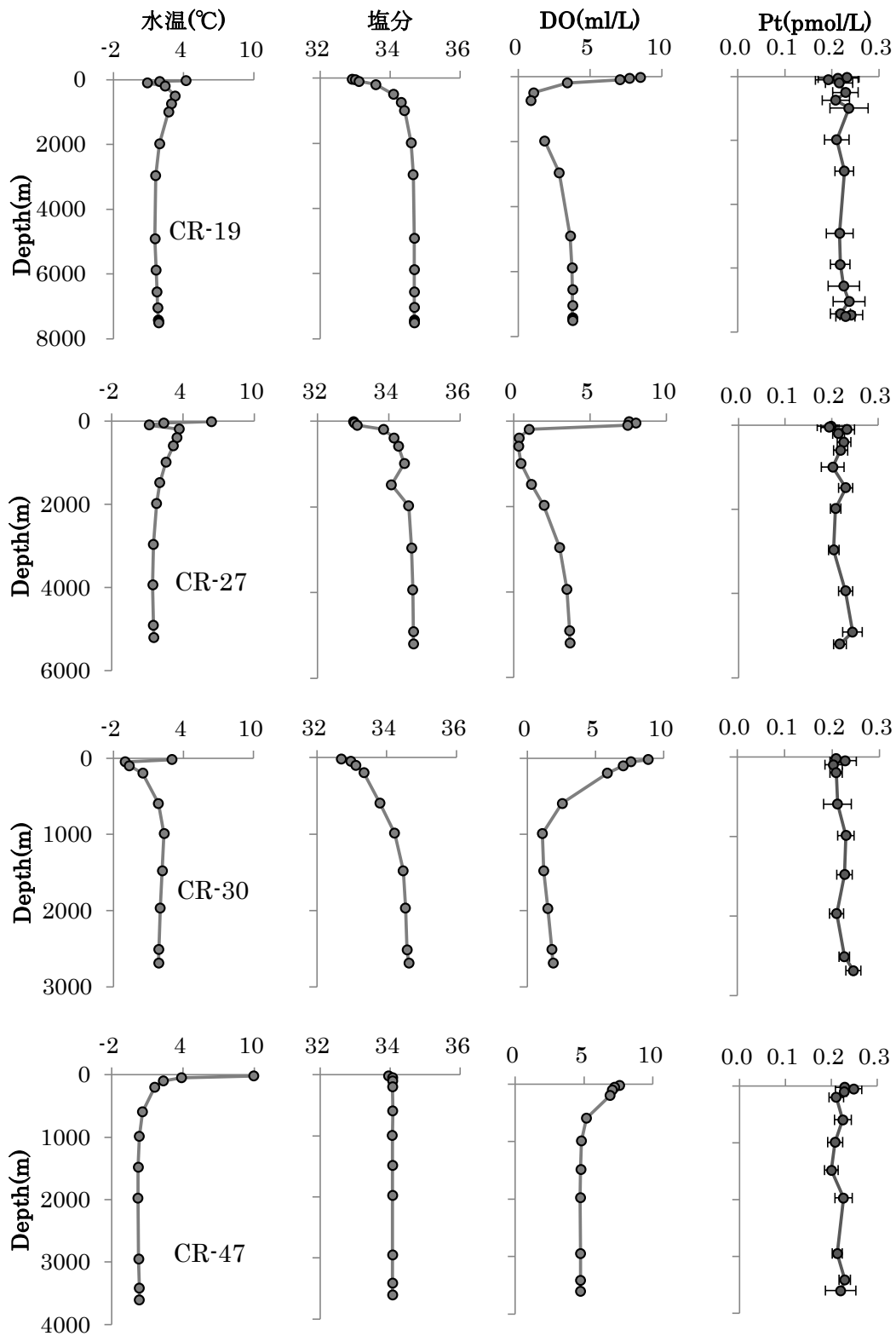


図 3-3 西部北太平洋・オホーツク海・日本海における白金、水温、塩分、溶存酸素濃度の鉛直分布

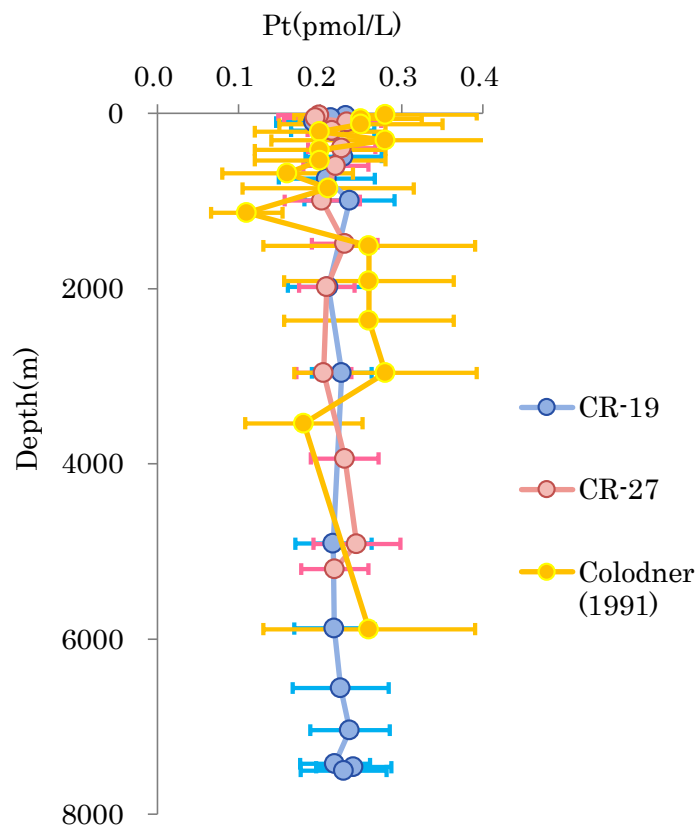


図 3-4 西部北太平洋における白金の鉛直分布

4 章 河口域および河川水における白金の分布

4-1 緒言

東アジア(中国、ロシア、タイ)を流れる河川(メコン川、アムール川、長江など)198ヶ所の試料を採取し、白金濃度を測定した結果、多くは 0.18~0.63 pmol/L の範囲に収まり、平均すると 0.36 pmol/L となると報告されている(Soyol-Erden and Huh, 2012)。この結果から、全球での河川から海洋への白金の流入量は年間 13,000 mol と見積もられている。一方、日本の多摩川(5~35 pmol/L; Obata et al., 2006)やイタリアの都市の水路(1.6~14 pmol/L; Monticelli et al., 2010)においても白金濃度の報告があり、都市域では濃度が高くなる傾向が見られている。淡水域の水圏環境における白金濃度は近年増加傾向にあると言われているが、確からしい結果が得られたのは最近になってからである。

また、河口域における最近の研究で、スペインの Lérez 河口域で白金濃度は 0.02-0.62 pmol/L (Cobelo-García et al., 2013)、フランスの Gironde 河口域で 0.35~0.84 pmol/L (Cobelo-García et al., 2014)と報告された。河口域では、塩分の上昇とともに白金の溶存形態が $\text{Pt}(\text{OH})_2$ から $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ へと変化し、負に帯電している粒子から脱離するため、白金濃度が塩分の上昇とともに高くなり、その後外洋海水と混ざり合うことによって濃度が低くなるという過程が考えられている(Cobelo-García et al., 2013)。一方、東京湾における溶存態白金濃度は 0.27~1.48 pmol/L と報告されており、高濃度の白金を含む河川水が東京湾内に流入しているため、湾内の海水の白金濃度も高くなっていると考えられる(Antoni Ferrer I Santos, 2004)。

上記のような報告例はあるものの、河川水や河口域での水中の白金濃度のデータは未だに少ない。本研究では東京や人為的汚染が比較的少ないと考えられる岩手県大槌湾で試料を採取して白金を測定し、白金の挙動を比較することにより、白金の循環過程を解明する。

4-2 方法

4-2-1 試料の採取

東京における河川水試料は多摩川において採取した(図 4-1)。2010年9月29日と2011年2月1日の2回にわたって表層水の採水を行い、上流から河口までの8地点(T1~T8)でサンプリングを行った。T1~T4は2010年、T5~T8は2011年にそれぞれ採取した。水試料は酸洗浄したポリプロピレンビーカーにロープをつけ、橋または河辺から採取した。水試料は酸洗浄したロンテナー(セキスイ)に入れた。採水後、すぐに現場でペリスタルティックポンプを使って孔径 0.2 μm のポリカーボネイト製フィルター(Steradisk, Toyobo)でろ過を行った。ろ過試料は実験室に持ち帰ったのち、0.024 M HCl となるよう高純度 30 % HCl (Tamapure-

AA100、多摩化学)を添加し、1ヶ月以内に白金濃度の分析を行った。

岩手県大槌湾の試料は2006年と2007年に採取したものを使用した(図4-2)。湾内の海水については2007年5月に東京大学大気海洋研究所国際沿岸海洋研究センター所属の研究船弥生を用いて採水を行った(図4-2, St.1~5)。酸洗浄したポリプロピレンビーカーにロープを取り付け、表面海水を採取した。海水は500 mL ポリエチレン瓶(Nalgene)に入れて国際沿岸海洋研究センターに持ち帰り、実験室において孔径0.2 μm のポリカーボネイト製フィルター(Steradisk, Tokobo)によりろ過した。また流入河川である大槌川と小槌川の採水は、2006年の5月に行った(図4-2, OTC-1~5, KTC-1)。採水は多摩川と同様、酸洗浄したポリプロピレンビーカーを使用し、ペリスタルティックポンプを使って孔径0.2 μm のメンブランフィルター(Steradisk, Tokobo)でろ過を行った。

4-2-2 分析法

採取した海水の塩分はサリノメーター(Autosal; Model 8400B, Guildline Instruments Ltd.)を使用して測定した。標準化はIAPSOの標準海水を用いて行った。また、河川水中の塩化物イオン濃度の測定にはイオンクロマトグラフィー(DX-320, DIONEX)を使用した。検量線用の標準溶液には、陰イオン混合標準溶液(Cl濃度: 10mg/L; 和光純薬工業)をMQWで希釈し使用した。溶存態白金濃度については2章の方法を用いた。F値(2章参照)は1.25~1.48となり、回収率は63~76%であった。

4-3 結果

4-3-1 河川水

淡水は塩分が <0.5 と定義されているため(Elliott and McLusky, 2002)、多摩川のT1~T7の測定の河川水は淡水に分類される。多摩川で採水した試料について白金濃度の測定を行った結果、0.07~4.65 pmol/lの値を示した(表4-1)。上流(T1; 0.11 pmol/L)では濃度が低かったが、T4からT5で0.4 pmol/Lから3.74 pmol/Lと急激に上昇した。さらに、その後下流で濃度が高い(T6, T7: 1.25~4.65 pmol/L)傾向が見られた(図4-3)。一方、2007年の大槌湾に流入する河川では検出限界以下(<0.015 pmol/L)の値であった。

4-3-2 河口域の海水

大槌湾における白金濃度は0.26~0.55 pmol/Lであった(表 4-2)。流入河川は検出限界(<0.015 pmol/L)以下であり、外洋の北太平洋では0.19~0.25 pmol/Lであることから、湾内で白金濃度が上昇していることが分かる。湾口の測点(St.1)では外洋海水の影響があり、塩分も高く、白金濃度も低くなっている。St.3は大槌川や小槌川の河口部分に位置するため、他の測点に比べて塩分が低くなっているが、白金濃度は0.39 pmol/Lであり、河川水の影響により濃度が高くなるという傾向は観測されなかった(図 4-4)。

4-4 考察

4-4-1 河川水

多摩川の上流の測点(T1~T4)では、溶存態白金濃度は0.11~0.40 pmol/Lであった。東京で降った雨水中の白金濃度は0.12~0.62 pmol/L (Ferrer I Santos, 2004)と報告されており、河川の上流ではこのような雨水の濃度をそのまま反映していると考えられる。また、アジアの主要な河川(メコン川、アムール川、長江など)で測定した白金濃度(平均0.36 pmol/L; Soyol-Erdene and Huh, 2012)と差は見られなかった。一方、大槌の河川では検出限界以下(<0.015 pmol/L)となっており、これまでに報告された他のどの河川よりも濃度が低かった。大槌は北日本に位置し、人口が少なく(2010年の人口密度:76人/km²; 国勢調査)、下水からの汚染のような人為的影響を受けにくいと考えられる。また、東京の雨水と比べて大槌における雨水中の白金濃度が低かった可能性も考えられる。

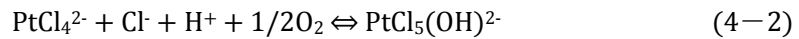
一方、多摩川の中下流域では上流域よりも高い濃度の白金が検出された(T5~T7; 1.25~4.65 pmol/L)。先行研究において同じ多摩川の白金濃度を測定したデータ(Obata et al. 2006)でも4.8~35.2 pmol/Lと濃度が高かった。スペインのLeréz川河口の淡水中の白金濃度は0.19~0.23 pmol/L (Cobelo-García et al., 2013)、フランスのGironde川河口の淡水中の白金を測定した結果は0.53 pmol/Lと報告されており(Cobelo-García et al., 2014)、東京の河川では人為的影響を受けて濃度が高くなっている可能性が高い。イギリスの病院における排水の分析から、白金を含む抗がん剤(シスプラチン、カルボプラチン、オキサリプラチン)の排出が、河川水中の白金濃度に影響を与えている可能性が報告された(Vyas et al., 2014)。しかし、白金を含む抗がん剤だけでは多摩川の極端な濃度の上昇は説明できず、排気ガスとともに放出された白金が道路わきの塵などとともに排水溝に流され、水圏環境中の濃度が上昇するという過程も存在していると考えられる。

さらに下流にいくと(T8)、濃度が 1.52 pmol/L と低くなる。これは、白金濃度の低い河口域の海水と混ざり合っているため、河川水中の白金濃度が希釈され、低くなっていると考えられる。

4-4-2 河口域

大槌湾の海水中では西部北太平洋の外洋水より白金濃度が高い。一方、流入河川水の白金濃度は検出限界以下のため、河川水と外洋海水以外に湾内への白金の供給過程が存在する。スペインの Leréz 川においても、塩分の上昇に伴う白金濃度の上昇が観測されている。この濃度上昇については、河川水と海水の混合により白金の溶存状態が変化する過程が関係していると説明されている(Cobelo-García et al., 2013)。

熱力学的平衡を仮定すると、海水中での白金の存在状態は PtCl_4^{2-} または $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ と考えられる(Cosden and Byrne, 2003; Gammons, 1996)。これらの化学種の平衡は次のように表される。



この時、

$$K = \frac{[\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}]}{[\text{PtCl}_4^{2-}][\text{Cl}^-][\text{H}^+][\text{O}_2]^{1/2}} \quad (4-3)$$

となり、

$$\log([\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}]/[\text{PtCl}_4^{2-}]) = \log K - \log[\text{Cl}^-] - 1/2\log[\text{O}_2] - \text{pH} \quad (4-4)$$

とあらわされる。Cobelo-García et al. (2013)より $\log K=11.7$ 、酸素は飽和状態になっていると仮定して 0.2 mM として計算すると、

$$\log([\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}]/[\text{PtCl}_4^{2-}]) = 11.35 - \log[\text{Cl}^-] - \text{pH} \quad (4-5)$$

海水中の pH は 7.2~8.2 であり、河川水中では 6.5~8.5 となるため、S=0 の pH を 6.5、S=35 の pH を 8.2 とし、河川水と海水の単純な混合により pH をそれぞれ変化させた。全体の存在度を 1 とし、 $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ 、 PtCl_4^{2-} それぞれの存在度を計算すると図 4-5 のようになる。塩分の上昇とともに 1%ほど $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ が減少し、 PtCl_4^{2-} が増加する傾向となるが、 $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ が支配的な存在形態だと計算される。海水が混ざり、Cl⁻濃度が上昇すると Pt はほぼ $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ として存在することがわかった。

海水中において $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ が主たる化学種である場合、懸濁態粒子が負に帯電しているため(Hunter and Liss, 1982)、懸濁粒子から遊離しやすくなる。河川水中では $\text{Pt}(\text{OH})_2$ という水酸化物を生成し(Cobelo-García et al., 2013)、粒子に吸着しやすくなるのとは対照的である。

大槌湾の海水中の白金濃度を塩分に対してプロットした(図 4-6)。塩分は河川水と海水の混合において単純に希釈されるため、塩分と同じような保存性の成分であれば塩分とプロットした場合、直線的に変化する。大槌湾流入河川と西部北太平洋の海水が単純に混合していると仮定すると、白金濃度は図 4-7 中に示した直線のように変化する。大槌湾における実測値と比較してみると塩分 14 以下では単純混合直線よりも下となり、塩分 31.2 以上では混合直線よりも上にプロットされる。河口域の低塩分側では粒子による除去が強く働いていると考えられる。一方、塩分が高くなると固相への分配が低くなるため、固相から白金が遊離してくると考えられる。スペインの Leréz 川(Cobelo-García et al., 2013)においても、本研究の大槌湾と同様に、湾内において溶存態の白金が付加されたと考えられる(図 4-8)。ただ、上記のように河口域では白金の溶存状態はほぼ $\text{PtCl}_5(\text{OH})^2$ と考えられる。塩分の上昇によって速やかに溶存状態が変化するのであれば、河口域ですぐに溶存態濃度が上昇するはずである。大槌湾では、低塩分側で除去過程が観測されるなど、塩分の上昇と白金濃度の上昇にずれが生じている。これは、粒子態の $\text{Pt}(\text{OH})_2$ から溶存態の $\text{PtCl}_5(\text{OH})^2$ への変化する反応速度が遅いことなどが考えられる。

一方、東京湾では、大槌湾やスペインの沿岸域とは全く異なる傾向が観測されている(図 4-9)。これは大槌湾やスペイン河口域に比べて、都市域である東京は自動車触媒などの人為起源白金の影響を受けやすいことが影響している。そのため、図 4-3 の分布のように都市域を流れる多摩川の下流にいくにつれ白金濃度が高くなる傾向や、陸に近い測点ほど湾内の海水中の白金濃度が高くなる傾向(Ferrer I Santos, 2004)に表れていると考えられる。

大槌湾と東京湾の河川から河口へのフラックスを比較するために、河口の混合モデル(Boyle et al., 1974; Andreae et al., 1983)を利用した。河川から河口への白金のフラックスを RC_0 (R =河川流量、 C_0 =河川の端成分濃度)とする。また、河口域から湾外に流出する白金と湾内に入ってくる白金が等しいとすると、湾内への白金の流入量は RC^* として計算できる(Boyle et al., 1974)。 C^* は高塩分側の白金濃度を外挿し、 $\text{S}=0$ とした時の白金濃度である。東京湾では $\text{S}=16\sim 35$ 、大槌湾では $\text{S}=31\sim 35$ の範囲の白金濃度を用いて計算を行う。海水の端成分濃度は北太平洋の 0.23 pmol/L (3 章)と仮定できるため、単純混合直線を引くと、湾内への流入量が計算できる。河川からの流入量を除いた湾内の白金濃度の増加量(IE)は式(4-6)のように与えられる。

$$\text{IE} = \text{RC}^* - \text{RC}_0 = \text{R}(\text{C}^* - \text{C}_0) \quad (4-6)$$

多摩川の流入量の年間平均は $40 \text{ m}^3/\text{s}$ と見積もられており淡水の白金濃度を T7 の 4.65 pmol/L 、さらに先行研究で報告された荒川(Obata et al., 2006; 平均流量: $115 \text{ m}^3/\text{s}$ 、淡水中の白金濃度 6.51 pmol/L)を含めて計算すると、東京湾に流入する河川水の白金の平均濃度は 6.0

pmol/L と見積もられる。東京湾においては、 $C^*=25.0$ pmol/L と計算されるため、

$$IE = R(C^*-C_0) = 155 \text{ (m}^3\text{/s)} \times \{25.0 \text{ (pmol/L)} - 6.0 \text{ (pmol/L)}\} = 2.9 \text{ (}\mu\text{mol/s)} \quad (4-7)$$

一方、大槌川、小槌川、鶴住居川における流量はそれぞれ、 $1.4\sim 11.7$ m³/s、 $0.6\sim 7.1$ m³/s、 $3.46\sim 39.3$ m³/s と報告されているため(岩手県水産技術センター、1999)、平均値として 6.6 m³/s、 3.9 m³/s、 21.4 m³/s という値を採用する。大槌湾では、 $C^*=2.34$ pmol/L と計算され、 $C_0 < 0.015$ pmol/L となるため、

$$IE = R(C^*-C_0) = 31.9 \text{ (m}^3\text{/s)} \times 2.34 \text{ (pmol/L)} = 0.07 \text{ (}\mu\text{mol/s)} \quad (4-8)$$

となる。

先行研究(Leréz 河口、Gironde 河口)で得られた結果に対して同じように見積もったフラックス量を表 4-3 に示す。全白金流入量(RC*)に対する IE の割合(IE/RC*)を比較すると、大槌湾や Leréz 河口ではそれぞれ 1.0、0.9 となり、湾内の溶存態白金のほぼ全てが湾内での付加に起因することがわかる。東京湾では IE/RC*比は 0.7 と高い値を示しているが、河川からの流入量も他の河口域より高くなっており、全体的に濃度レベルが高い。一方 Gironde 河口では IE/RC*比は 0.07 と低く、大槌湾や Leréz 河口とは逆に湾内のほぼ全ての白金が河川水から供給されている。このように河口域ではいくつかの異なる白金の供給プロセスが確認された。

4-5 まとめ

岩手県大槌湾に流入する河川水中の溶存態白金濃度は検出限界以下(<0.015 pmol/L)となり、陸での影響をほとんど受けずに湾内に流れ込んでいることがわかった。一方、東京の多摩川では、上流では濃度が低く、雨水(0.12~0.62 pmol/L)と同じ程度の濃度であったが、下流では急激に濃度が上昇し、流域における人為的影響が示唆された。また、大槌湾の河口域では塩分の上昇に伴って、化学形態が Pt(OH)₂ から PtCl₅(OH)²⁻へと変化し、溶存態の白金濃度が上昇する傾向が見られた。それぞれの河口域で白金の湾内における付加のフラックスを計算すると、東京湾では 2.9 μmol/s、大槌湾では 0.07 μmol/s という結果が得られ、湾内への全白金流入量に対するその割合は、東京湾では 70%、大槌湾ではほぼ 100%と計算された。大槌湾では湾内の溶存白金のほぼ全てが湾内での付加に起因する一方、東京湾では河川からの供給も多くあり、河口域によって白金の供給プロセスが異なることが示された。

表 4-1 多摩川における白金濃度、水温、塩分

採水地点	採取日時	水温(°C)	塩分	白金濃度(pmol/L)
T1	2010/9/29	22.1	0.002	0.11±0.02
T2	2010/9/29	18.2	0.004	0.08±0.04
T3	2010/9/29	19.9	0.006	0.07±0.03
T4	2010/9/29	20.6	0.013	0.40±0.02
T5	2011/2/1	12.2	0.087	3.74±0.01
T6	2011/2/1	15.3	0.051	1.25±0.02
T7	2011/2/1	13.7	0.076	4.65±0.02
T8	2011/2/1	12.1	30.76	1.52±0.02

表 4-2 大槌湾における白金濃度、水温、塩分

採水地点	採水日時	水温(°C)	塩分	白金濃度 (pmol/L)
St. 1	2007/5/22	11.64	33.43	0.26 ± 0.12
St. 2	2007/5/22	12.81	32.21	0.55 ± 0.05
St. 3	2007/5/22	12.53	31.26	0.39 ± 0.04
St. 4	2007/5/22	12.38	32.30	0.29 ± 0.10
St. 5	2007/5/22	12.74	31.89	0.35 ± 0.06
KTC-1	2006/5/16		0.07	< 0.015
OTC-1	2006/5/16		0.1	< 0.015
OTC-2	2006/5/16		0.6	< 0.015
OTC-3	2006/5/16		1.26	< 0.015
OTC-4	2006/5/16		7.24	< 0.015
OTC-5	2006/5/16		14.2	< 0.015

表 4-3 各湾における白金のフラックス量

	RC* ($\mu\text{mol/s}$)	RC₀ ($\mu\text{mol/s}$)	IE ($\mu\text{mol/s}$)	IE/RC*	Reference
東京湾	3.9	1.0	2.9	0.7	This study
大槌湾	0.07	<0.0005	0.07	1.0	This study
Lérez 河口 (スペイン)	0.05	0.004	0.045	0.9	Cobelo-García et al. (2013)
Gironde 河口 (フランス)	0.14	0.13	0.01	0.07	Cobelo-García et al. (2014)

RC* : 全白金流入量、RC₀ : 河川流入量、IE : 湾内の白金増加量

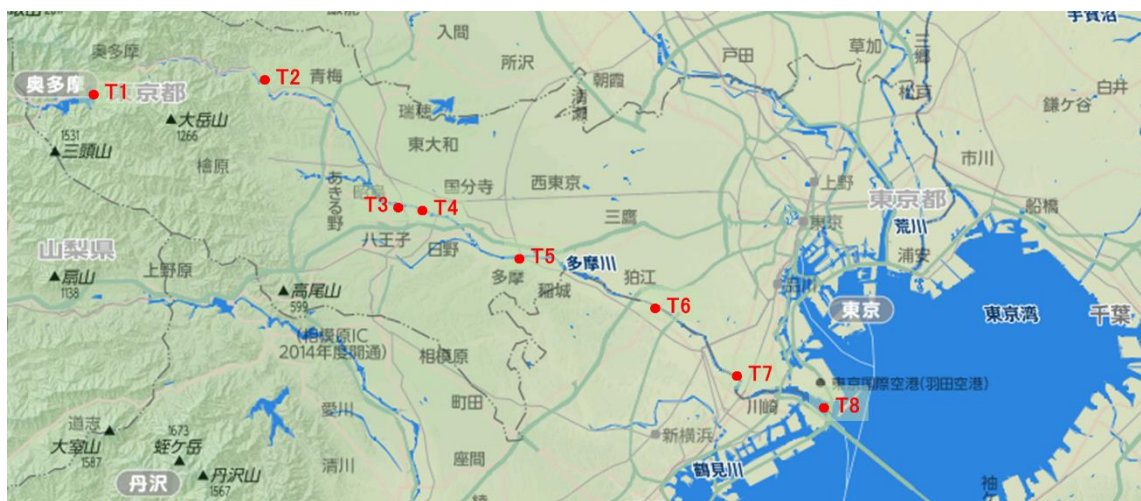


図 4-1 多摩川における採水地点 (出典：国土地理院)

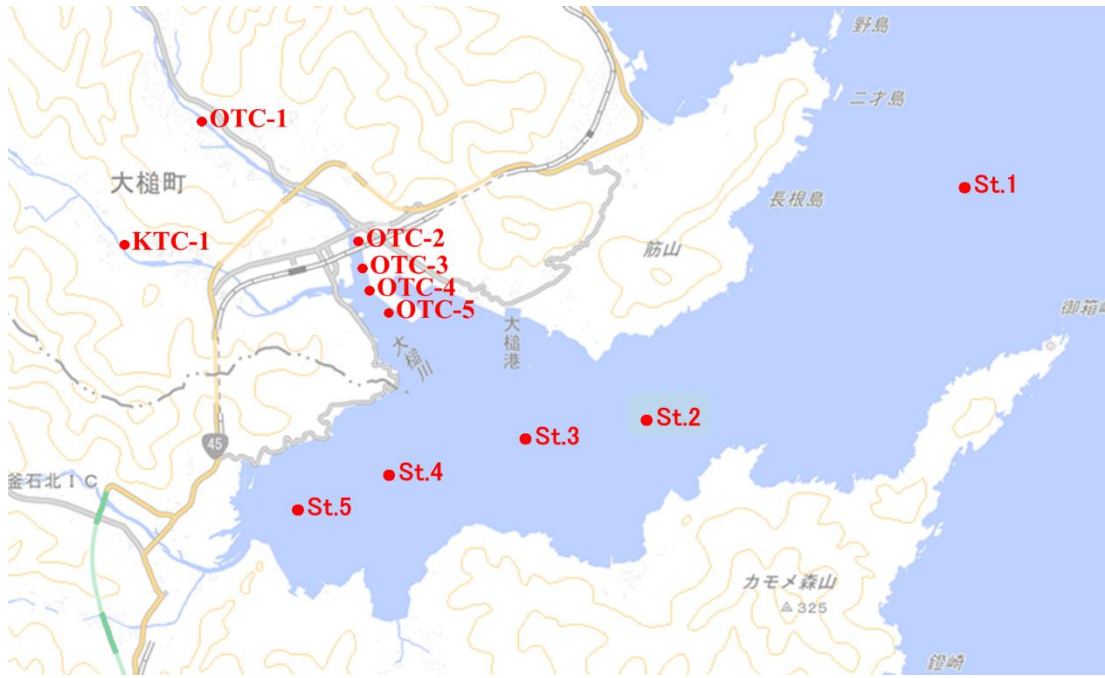


図 4-2 岩手県大槌湾における採水地点（出典：国土地理院）

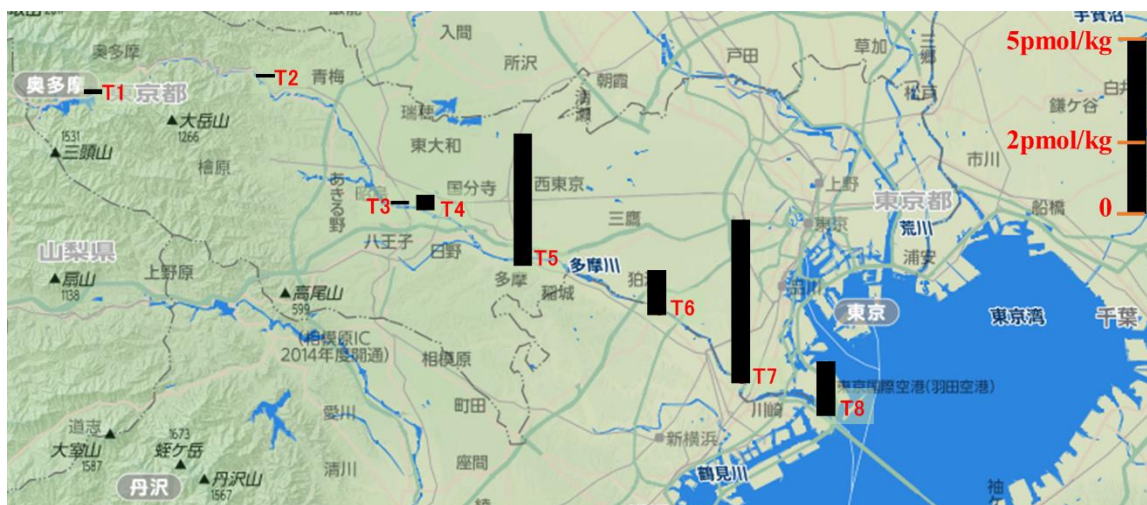


図 4-3 多摩川における河川水中の白金濃度の変化

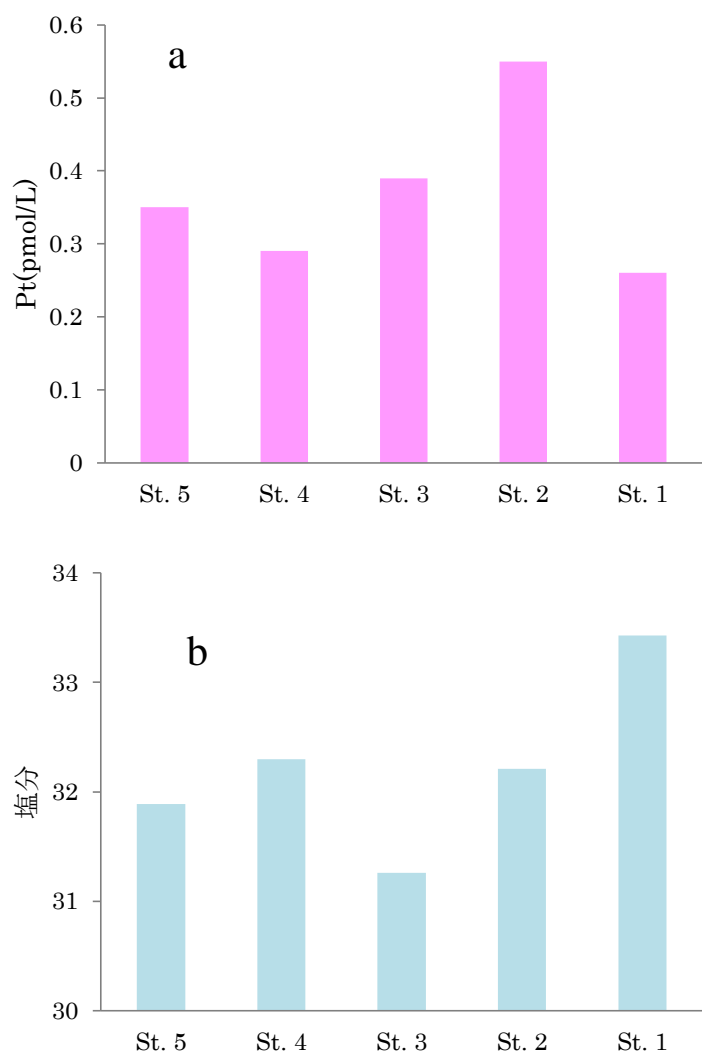


図 4-4 2007 年 5 月の大槌湾各測点における白金濃度(a)と塩分(b)

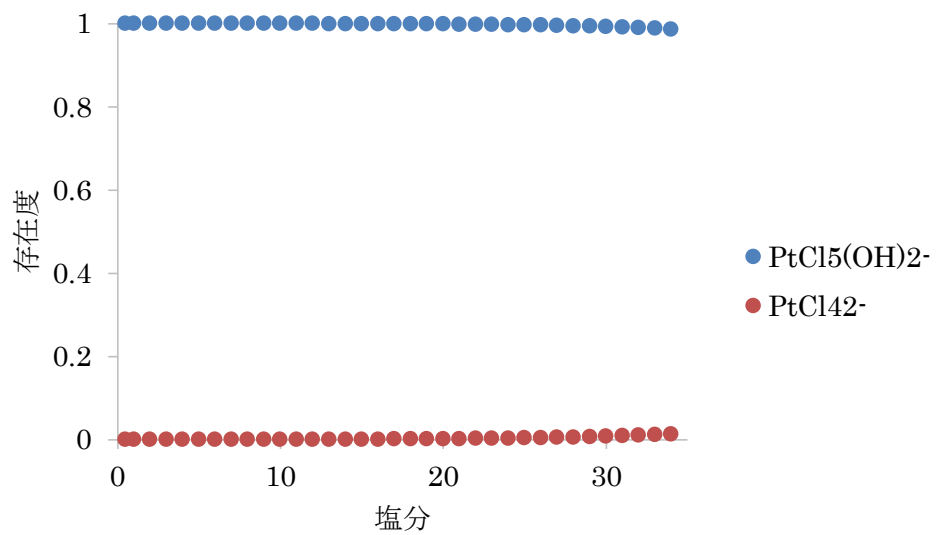


図 4-5 熱力学平衡計算から求めた塩分による $\text{PtCl}_5(\text{OH})_2^{2-}$ と PtCl_4^{2-} 存在度の変化

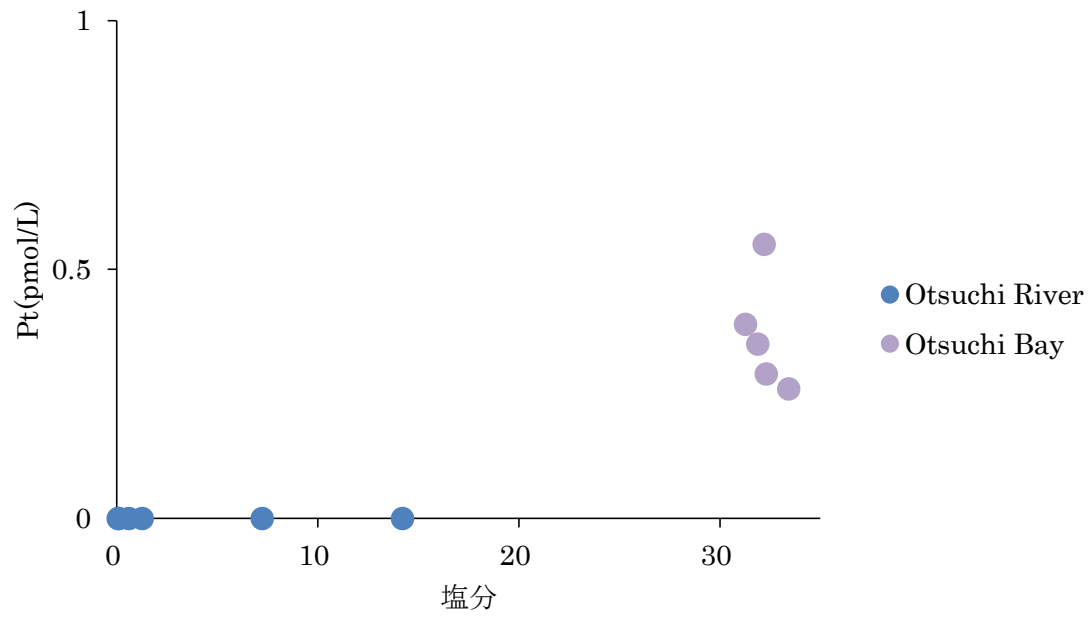


図 4-6 大槌湾における塩分と白金濃度の関係

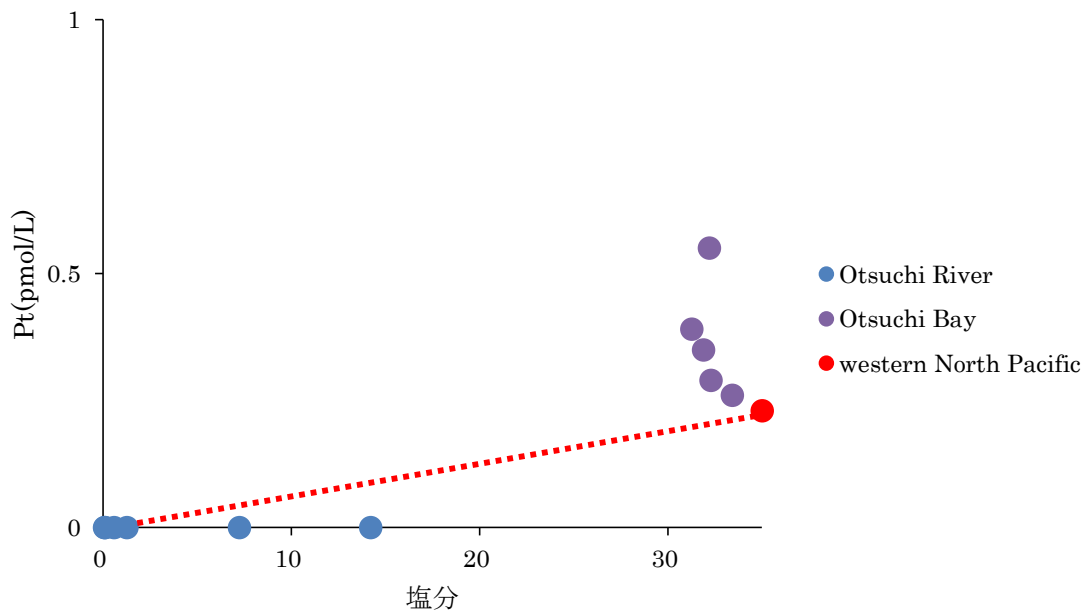


図 4-7 大槌湾における塩分と白金濃度の関係

点線は河川水(S=0, Pt=<0.015 pmol/L)と西部北太平洋の外洋海水の平均値(3章; S=35, Pt=0.23 pmol/L)との単純混合直線

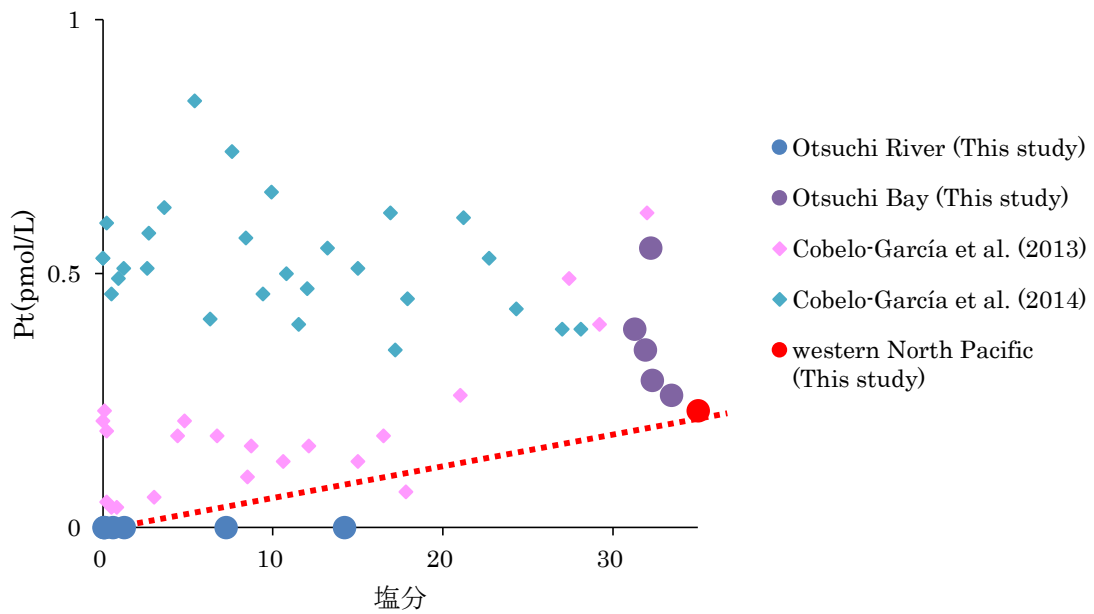


図 4-8 河口域における塩分と白金濃度の関係

点線は河川水(S=0, Pt=<0.015 pmol/L)と西部北太平洋の外洋海水の平均値(3章; S=35, Pt=0.23 pmol/L)との単純混合直線

Cobelo-García et al. (2013)はスペインの Leréz 川、Cobelo-García et al. (2014)はフランスの Gironde 川河口の結果

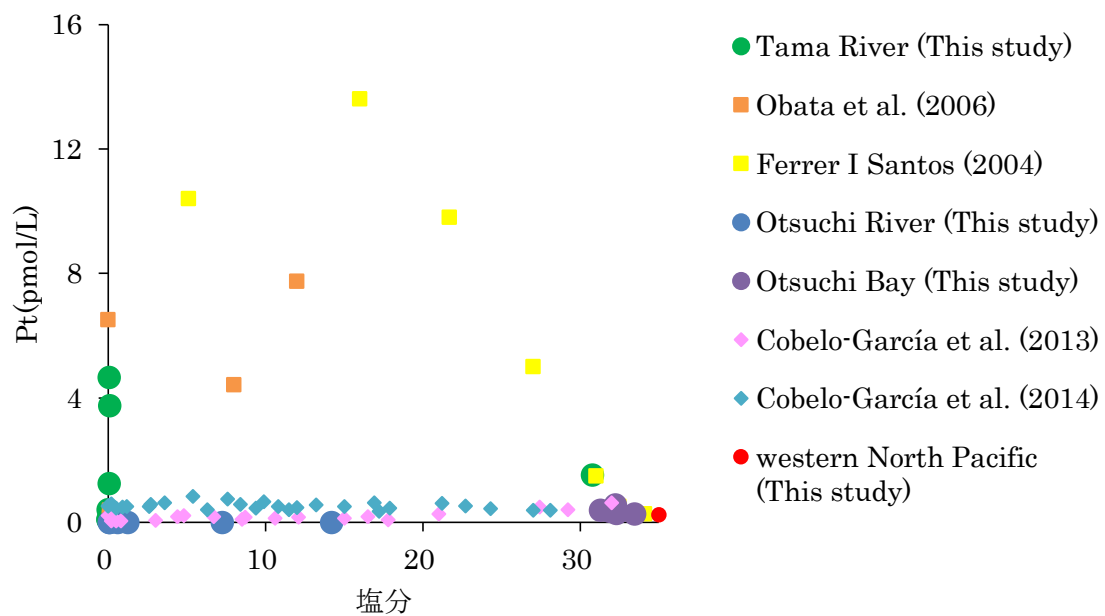


図 4-9 東京湾における塩分と白金濃度の関係

Obata et al. (2006)は荒川、Ferrer I Santos (2004)は荒川・東京湾、Cobelo-García et al. (2013)はスペインの Leréz 川、Cobelo-García et al. (2014)はフランスの Gironde 川河口の結果

5 章 2012 年から 2014 年にかけての大槌湾における
白金の分布と挙動

5-1 緒言

岩手県大槌湾は、北日本の太平洋側に位置し、湾口幅南北約 3.5 km、奥行き約 8 km となっている細長い湾である。流入河川は大槌川(全長 12.5 km)、小槌川(全長 11.8 km)、鵜住居川(全長 23.1 km)の 3 河川である。

2011 年東北地方太平洋沖地震とその後の津波により、東北地方の沿岸域は壊滅的な被害を受けた。津波によって多くの陸上の物質が海に流され、三陸沖に堆積していると考えられている。土壌や陸上の植物など天然のものだけではなく、自動車など人工物も多く流されているため、沿岸の環境が大きな影響を受けたと考えられている。大槌湾では約 12 m の高さの津波が襲い、湾北部に位置する大槌町では住宅地・市街地の 52% が浸水被害を受けた(大槌町東日本大震災津波復興計画基本計画, 2011)。本章では、震災前の観測結果(4 章)と比較し、大槌湾において海水中の白金が震災後どのように変化したのか調べる事を目的とした。

5-2 方法

5-2-1 試料の採取

今回測定した海水試料は 2012 年 5 月、11 月、2013 年 3 月、5 月、2014 年 5 月に岩手県大槌湾にて採取した(図 5-1, St.18, 2, 6, 11, 16, 8)。観測には東京大学大気海洋研究所国際沿岸海洋研究センター所属の研究船「グランメーユ」「弥生」を利用した。それぞれ水深は 80 m(St.18)、45 m(St.2)、37m(St.6)、20 m(St.11)、9 m(St.16)、18 m(St.8)であり、底層水は全て海底直上 1 m で採水を行った。

採水には 12 L の X 型ニスキン採水器(GENERAL OCEANICS)を使用した。採水器はアルカリ性界面活性剤 (Extran MA01, Merk) と 0.1M 塩酸、MQW により洗浄した。海水は、採水口に直接接続した孔径 0.2 μm のポリサルフォン製カプセルフィルター (Acropak, PALL) を使って船上で重力ろ過を行った。ろ過海水は洗浄した低密度ポリエチレン瓶 (Nalge 社製) に入れ実験室に持ち帰り、高純度塩酸 (Tmapure AA-100, 多摩化学) で 0.024 M 塩酸酸性となるように調節した。また流入河川である大槌川、小槌川、鵜住居川(図 5-1)の採水は、酸洗浄したポリプロピレンビーカーを使用し、酸洗浄したロンテナー(セキスイ)に入れ実験室に持ち帰った。国際沿岸海洋研究センターにおいて、ペリスタルティックポンプを使って 0.2 μm のフィルター(Acropak, PALL)でろ過をした。サンプル採取後、1 ヶ月以内に白金濃度の分析を行った。

また、堆積物の採取にはスミスマッキンタイヤー型採泥器を使用した。表層の泥を酸洗浄

したプラスチック製のスコップですくい、ユニパックの中に入れ密閉後、冷凍保存し実験室に持ち帰った。

5-2-2 分析法

堆積物中の白金を測定するために、堆積物の全溶解を行った。酸洗浄したビーカーに冷凍保存した堆積物を入れ、マッフル炉に入れた。110°Cで1時間加熱して水を蒸発させたのち、560°Cで一晩加熱して有機物を分解させた。6 M HCl 15 mL でテフロン容器に移した。テフロン容器中の堆積物は HF:HNO₃=5:1 の混酸を 15 mL 入れ1時間置いたのち、白金スパイクを添加した。テフロンビーカーに移してホットプレート上で 140°Cで加熱し、蒸発乾固させた。その後 HNO₃ 20 mL、HF 20 mL、HCl 20 mL、5 M HClO₄+5 M HNO₃ 25 mL を入れそれぞれ蒸発乾固させ、最後に 0.5 M HCl 20 mL に溶解し、蓋付きのテフロン容器に入れた。その後遠心分離器で 1000 rpm の速度で 10 分間遠心分離し、上澄み溶液だけを回収した。さらにテフロン容器に 0.5 M HCl 20 mL 入れ、遠心分離し、上澄み溶液を回収した。同じ操作をもう一度繰り返し、回収した上澄み溶液に対して、2章の方法を使用して白金濃度の測定を行った。F値は 1.14~1.34 であり、回収率は 51~97%であった。

5-3 結果

5-3-1 水塊構造

観測海域の T-S ダイアグラムを図 5-2 に示す。Hanawa and Mitsudera (1987)より、大槌湾の水塊構造の分類が報告されており、塩分と水温の分布から、津軽暖流水系(TW)、親潮水系(OW)、黒潮水系(KW)、低層冷水系(CL)、表層水系(SW)、沿岸親潮水系(CO)の6つに分類される。この分類に従うと、2012年5月、11月、2013年5月、2014年5月の試料は表層水系に分類される。2013年3月の試料に関しては親潮水系に分類され、他の試料とは異なり、外洋海水が湾内に流れ込んでいることが分かった。また、5月の試料に関してはどの年でも水温躍層が形成されており、水深5m以浅では水温が高く、塩分が低くなっていた。一方で、2012年11月、2013年3月の観測時には水温躍層は形成されておらず、深度に関わらず塩分・水温ともほぼ一定の値をとっていた。

5-3-2 白金濃度

東北地方太平洋沖地震後の大槌湾では溶存態の白金は 0.38~3.75 pmol/L の値を示し(図 5-3)、流入河川水中ではいずれも検出限界以下であった。2012 年 5 月~2013 年 3 月では St.11 の表層で高濃度の白金が観測された以外は、ほぼ一様の鉛直分布を示した。しかし、その後 2013 年 5 月には全ての測点で、2014 年 5 月には St.6 以外の測点で、海底に近いほど濃度が高くなる傾向(1.0~3.75 pmol/L)が見られた。特に湾口の測点である St.18 では深度とともに白金濃度が高くなる傾向が顕著に見られた。

堆積物中の白金濃度を表 5-1 に示す。鵜住居川の河口である St.16 で高い濃度の白金(9.61 ng/g)が検出され、湾全体でも、海底堆積物中のバックグラウンドレベル(0.5 ng/g; Rudnick and Gao, 2003)よりも高い値を示した。

5-4 考察

5-4-1 白金濃度の経時変化

各測点ごとの白金濃度の変化を図 5-4 に示す。湾口の測点(St.6, St.2, St.18)では 2013 年 3 月に白金濃度が減少する傾向が見られた。この変化は水塊構造の変化に対応しており、白金濃度の低い外洋海水である親潮系の海水が湾内に流入してきたため、湾内の濃度が低くなったと考えられる。その後湾内の白金濃度が全体的に上昇し、特に海底に行くほど濃度が高くなる傾向が強くなった。2013 年 3 月に親潮系の海水が流れ込んだことにより、湾内の海水が均一化し、白金濃度もほぼ一様の鉛直分布を示したが、その後 5 月にかけて成層化し、海底から白金が供給されたため、水温躍層以深で白金濃度が上昇したと考えられる。

各測点における表層堆積物中の白金濃度を図 5-5 に示す。地殻中の白金濃度は 0.4 ng/g (Wedepohl, 1995)と報告されており、ポルトガルのタホ川河口(Cobelo-García et al., 2011)や、マサチューセッツ湾(Tuit et al., 2000)の堆積物中の白金濃度は 0.5 ng/g 前後と報告されている。また、海洋堆積物中の白金濃度も東部太平洋では 1.1~3.0 ng/g (Hodge et al., 1985)と報告されており、これらと比較しても大槌湾内の堆積物中の白金濃度は明らかに高いことがわかる。

Leréz 河口では平均で 1.2 ± 0.5 ng/g の堆積物中の白金が観測されており、最も濃度が高い測点では 2.2 ng/g の値を示した(Cobelo-García et al., 2013)。同じ測点で同時期に採取した懸濁態粒子中の白金濃度も似た値を示しており(0.7~1.6 ng/g)、巻き上げられた河口域・河川の堆積物が、水中の白金濃度に影響を与えていると考えられる。大槌湾の海水中の鉛直分布に

は海底に近づくほど白金濃度が高くなる傾向が見られており、堆積物や巻き上がった堆積物起源粒子からの溶出により底層水中の白金濃度が上昇している可能性が高い。

5-4-2 震災前後での白金濃度変化

2007年の大槌湾の表層水のデータ(4章)と、2012~2014年に測定した表層水のデータを図5-6に示す。震災前の2007年と同様に、震災後でも塩分の上昇に伴って白金濃度が上昇する傾向が見られた。しかし、2007年よりもその濃度上昇が顕著であり、湾内全体で白金濃度が高くなっている。河川水中の白金濃度は震災前後で変わらず、検出限界以下(<0.015 pmol/L)となっており、海水中の白金濃度のみが高くなっている。2014年5月の湾内の堆積物中の白金濃度はバックグラウンドレベルよりも高い値が観測されており、震災で流された陸起源物質が海底に堆積し、海水と混ざり合うことによって、徐々に溶存態として遊離していく過程が考えられる。

2011年3月の津波によって流された陸起源物質の大部分は海底に堆積した。2011年の時点では自動車や船など大型のものが沈んだままの状態であり、津波の巻き上げなどにより海底も大きな影響を受けた。その後徐々にそれらは取り除かれていき、2012年9月の時点で津波後に一度いなくなった底生生物(オカメブンプク)が再び定着していることが確認され、海底環境は徐々に元の状況に戻りつつあると言われている(Seike et al., 2013)。しかし、陸から運ばれ海底に堆積した土壌などの細かい陸起源物質はそのまま海底に残っており、津波前に比べて陸起源物質の割合が増加したままである可能性がある。特に水柱が成層化すると陸起源物質を多く含む海底堆積物から白金が供給されるようになり、2013年5月に見られたような急激な濃度上昇が生じるものと考えられる。

2007年の海水試料は表層しかないため、過去の大槌湾の底層海水の白金濃度はわからない。しかし、2013年、2014年にかけて成層化すると深度とともに濃度が高くなる傾向が確認されたため、2007年においても同じように底層水中の白金濃度は表層水中よりも高かったと思われる。表層水中の白金濃度が震災の後で高くなっていることから、震災後は湾内全体で白金濃度が高くなっていると考えられる。

5-4-3 大槌湾全体の白金の挙動

大槌湾における白金濃度の変化を図5-7の模式図で表す。4月~10月では躍層が形成され、湾内の海水は成層化されている(図5-7上)。そのため、海底堆積物中から遊離した溶存

態の白金が海底付近の海水中に多く含まれるようになり、深度とともに白金濃度が高くなる鉛直分布を示す。一方、11月～3月にかけて、表層水の水温が下がることによって湾内の海水が鉛直的に混合され、親潮のような外洋水が湾内に流れ込むと、湾内の海水は均一化され白金濃度も一様な鉛直分布を示す(図 5-7 下)。海底堆積物中から遊離した溶存態の白金は冬季の鉛直混合により表層海水と混ざり合い、深度に関係なくほぼ一定の濃度を示すようになる。その後、親潮系の海水との混合により、湾全体の白金濃度は一度、減少する。夏季になると再び成層化され、深度とともに白金濃度が高くなるという傾向を繰り返していると思われる。震災後、多くの陸起源物質が海底に堆積しているため、このような繰り返しの中で、海底堆積物中から遊離する白金の量が徐々に増え、2007年よりも湾内全体で白金濃度が上昇したのだと考えられる。

本研究では初めて河口域における溶存態白金の鉛直分布を明らかにした。岩手県大槌湾では水塊構造の変化に対応して白金濃度も変化するが、震災後は湾内全体で徐々に濃度が上昇する傾向が確認された。これは震災による影響が示唆されるが、河口域での白金の鉛直分布を調べた研究が他にないため、今後他の河口域における鉛直分布との比較が必要になるとともに、大槌湾内での濃度の時間変化を注意深く見守っていく必要がある。

5-5 まとめ

大槌湾内の鉛直分布は海底に行くほど濃度が高くなる傾向を示した。河口域で白金の鉛直分布を明らかにした研究は本研究が初であり、湾内で白金濃度が高くなる要因は海底堆積物である可能性が示唆された。さらに、2007年と同じく塩分の上昇に伴って白金濃度が上昇する傾向が見られたことから、東北地方太平洋沖地震後の津波で流された大量の陸起源物質が海底に堆積し、その堆積物から徐々に白金が溶出し海水中へ移行していると考えられる。また、震災前よりも表層水中の白金濃度が高くなっていることから、震災後の湾内全体の濃度も震災前より高くなっていると考えられる。

表 5-1 大槌湾における表層堆積物中の白金濃度

採取地点	Pt (ng/g)	TOC (mg/g)
St.2	4.60 ± 0.02	22.9
St.6	7.89 ± 0.06	20.0
St.11	5.19 ± 0.05	2.86
St.16	9.61 ± 0.02	35.1
St.0	2.76 ± 0.06	7.44

2014/5/27 に採取

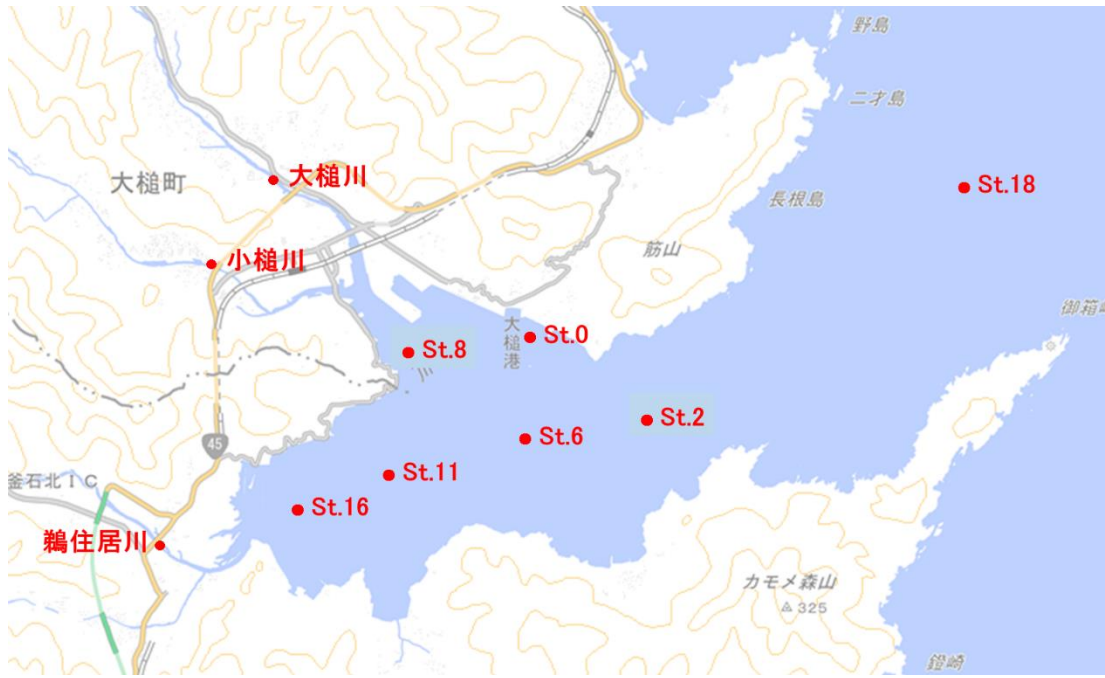


図 5-1 岩手県大槌湾における観測地点 (出典：国土地理院)

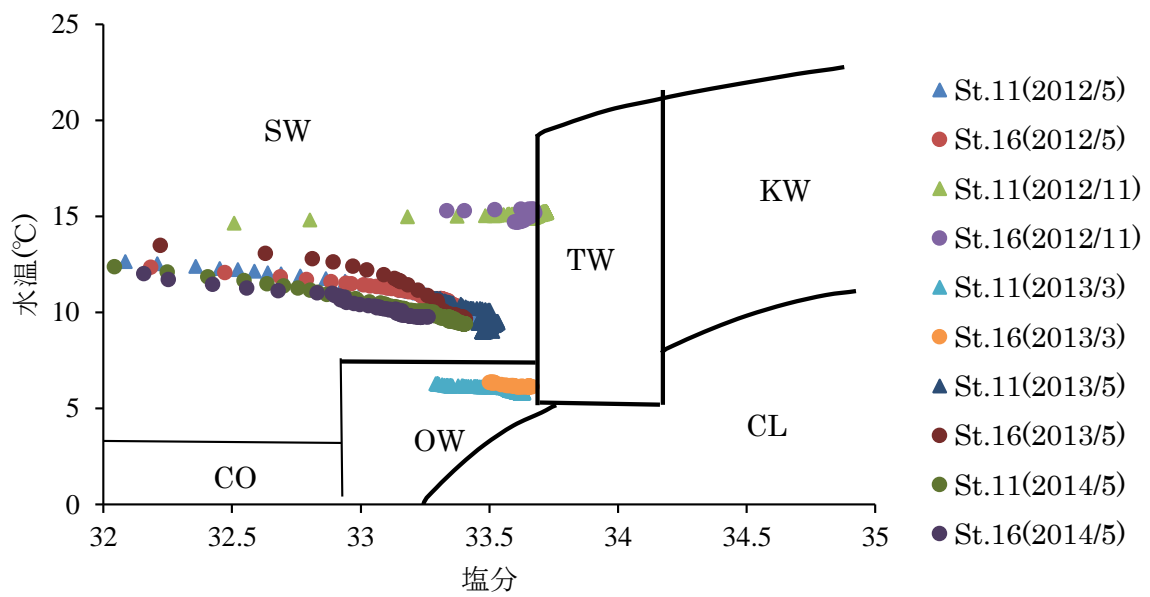


図 5-2(a) 岩手県大槌湾の測点 St.11, St.16 における水塊構造

SW: 表層水系; CO: 沿岸親潮水系; OW: 親潮水系; TW: 津軽暖流水系; KW: 黒潮水系; CL: 表層冷水系 (Hanawa and Mitsudera, 1987)

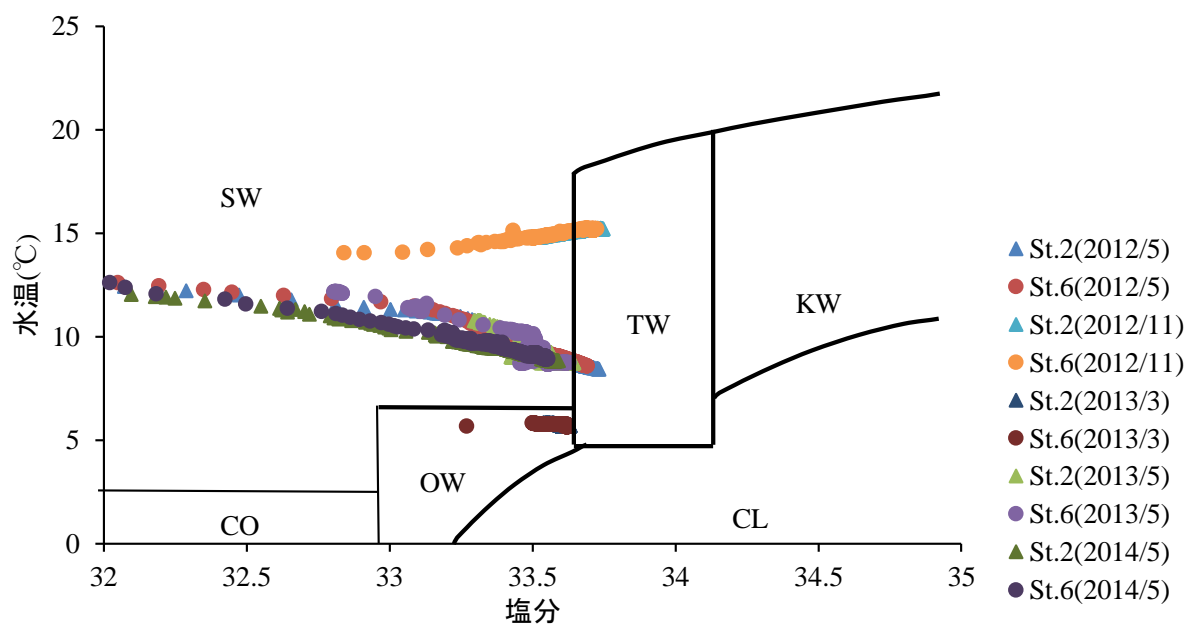


図 5-2(b) 岩手県大槌湾の測点 St.2, St.6 における水塊構造

SW: 表層水系; CO: 沿岸親潮水系; OW: 親潮水系; TW: 津軽暖流水系; KW: 黒潮水系; CL: 表層冷水系 (Hanawa and Mitsudera, 1987)

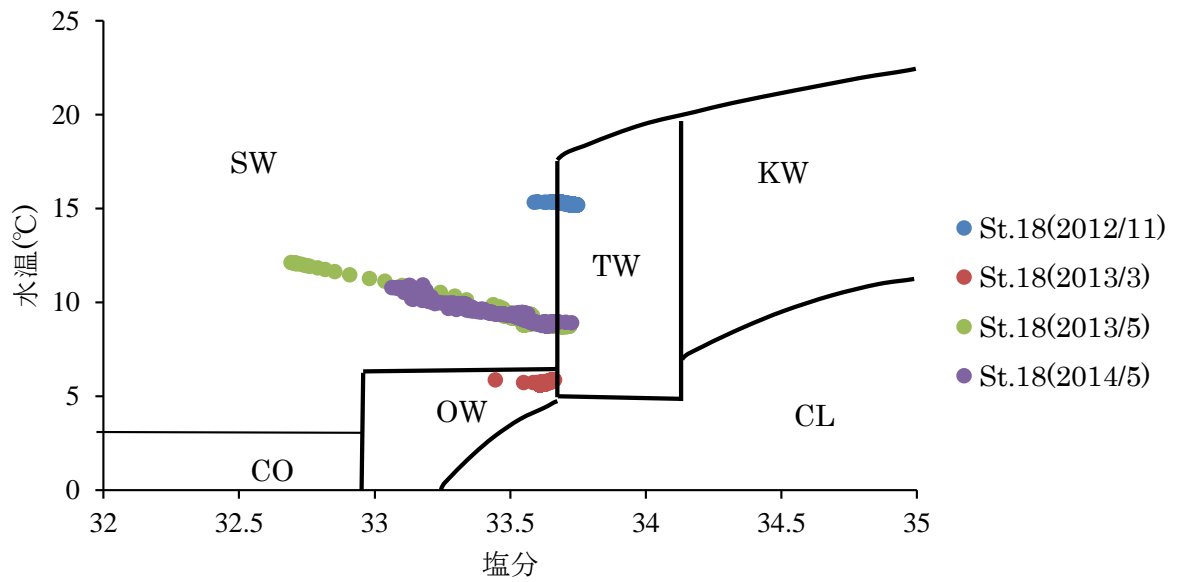


図 5-2(c) 岩手県大槌湾の測点 St.18 における水塊構造

SW: 表層水系; CO: 沿岸親潮水系; OW: 親潮水系; TW: 津軽暖流水系; KW: 黒潮水系; CL: 表層冷水系 (Hanawa and Mitsudera, 1987)

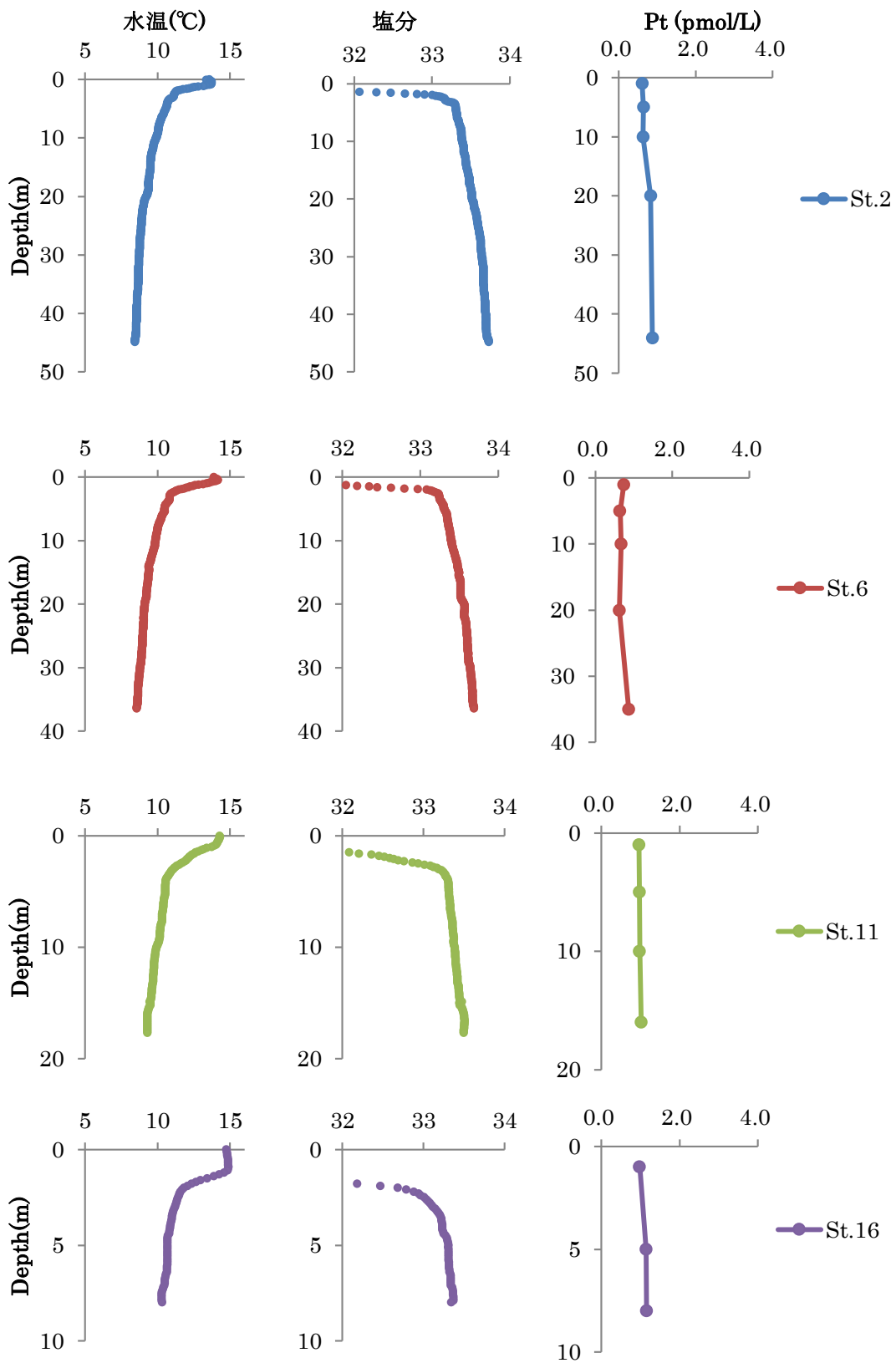


図 5-3(a) 2012 年 5 月 22 日における大槌湾各測点の水温、塩分、白金の鉛直分布

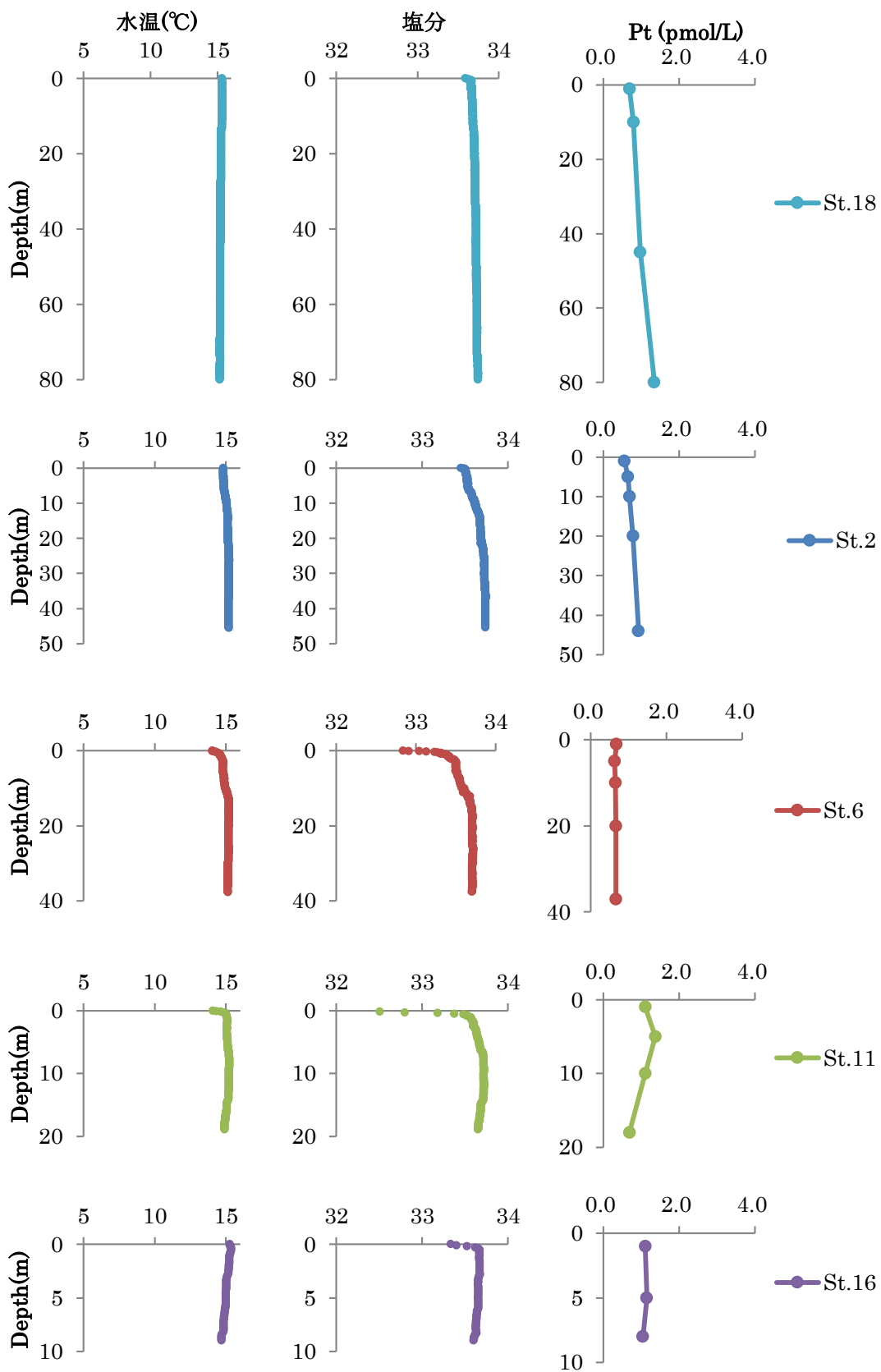


図 5-3(b) 2012 年 11 月 28 日における大槌湾各測点の水温、塩分、白金の鉛直分布

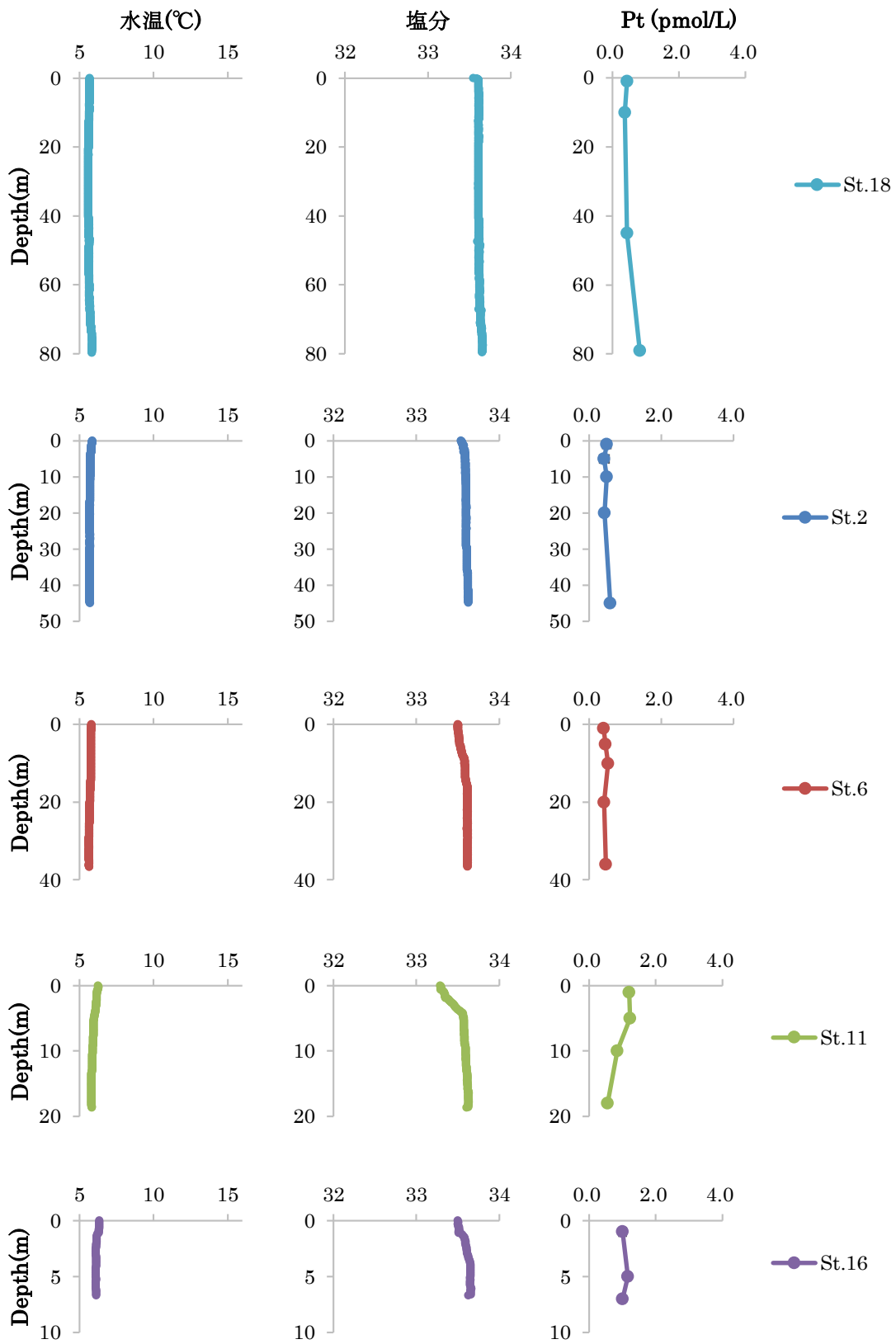


図 5-3(c) 2013 年 3 月 12 日における大槌湾各測点の水温、塩分、白金の鉛直分布

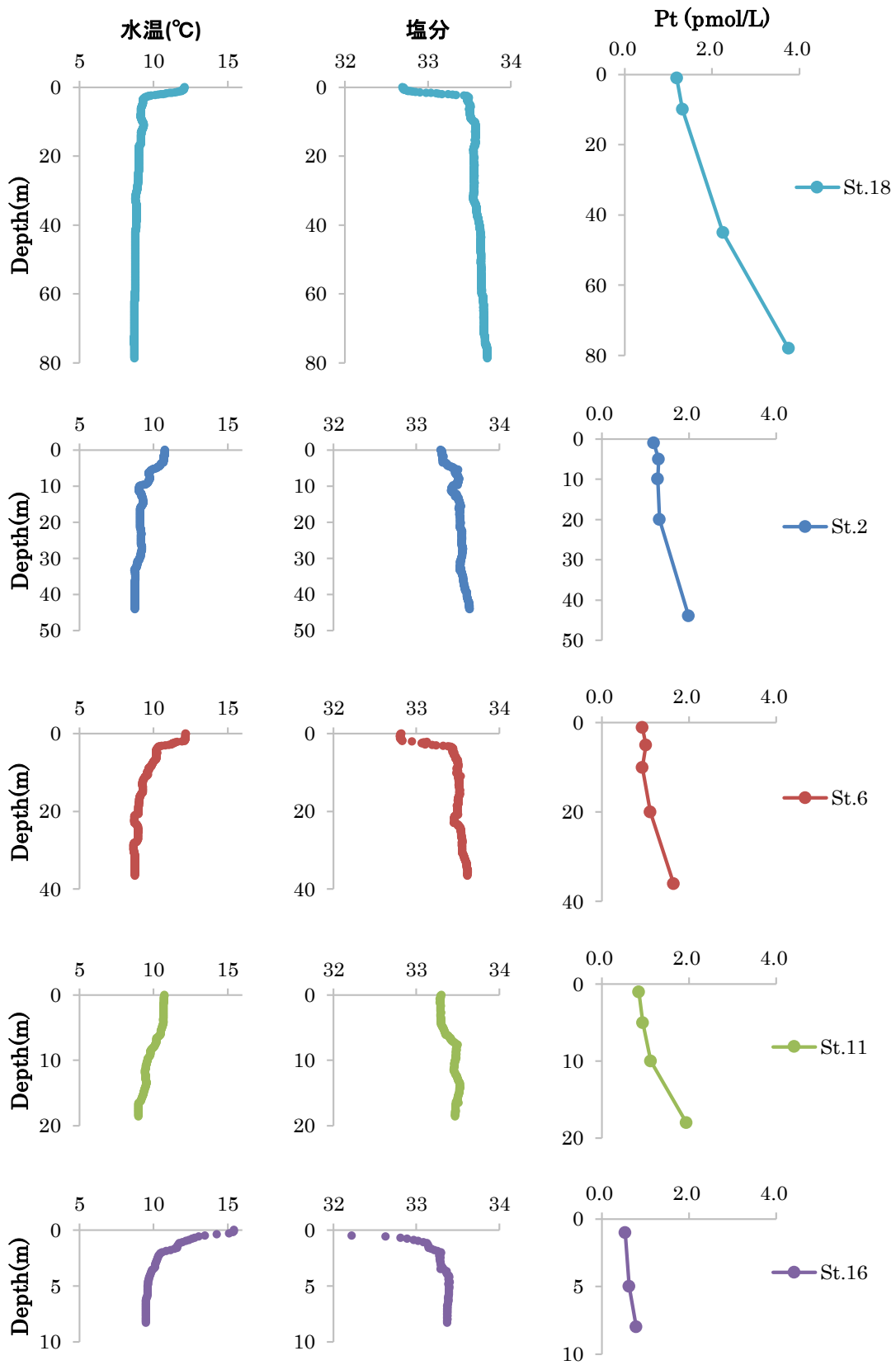


図 5-3(d) 2013 年 5 月 28 日における大槌湾各測点の水温、塩分、白金の鉛直分布

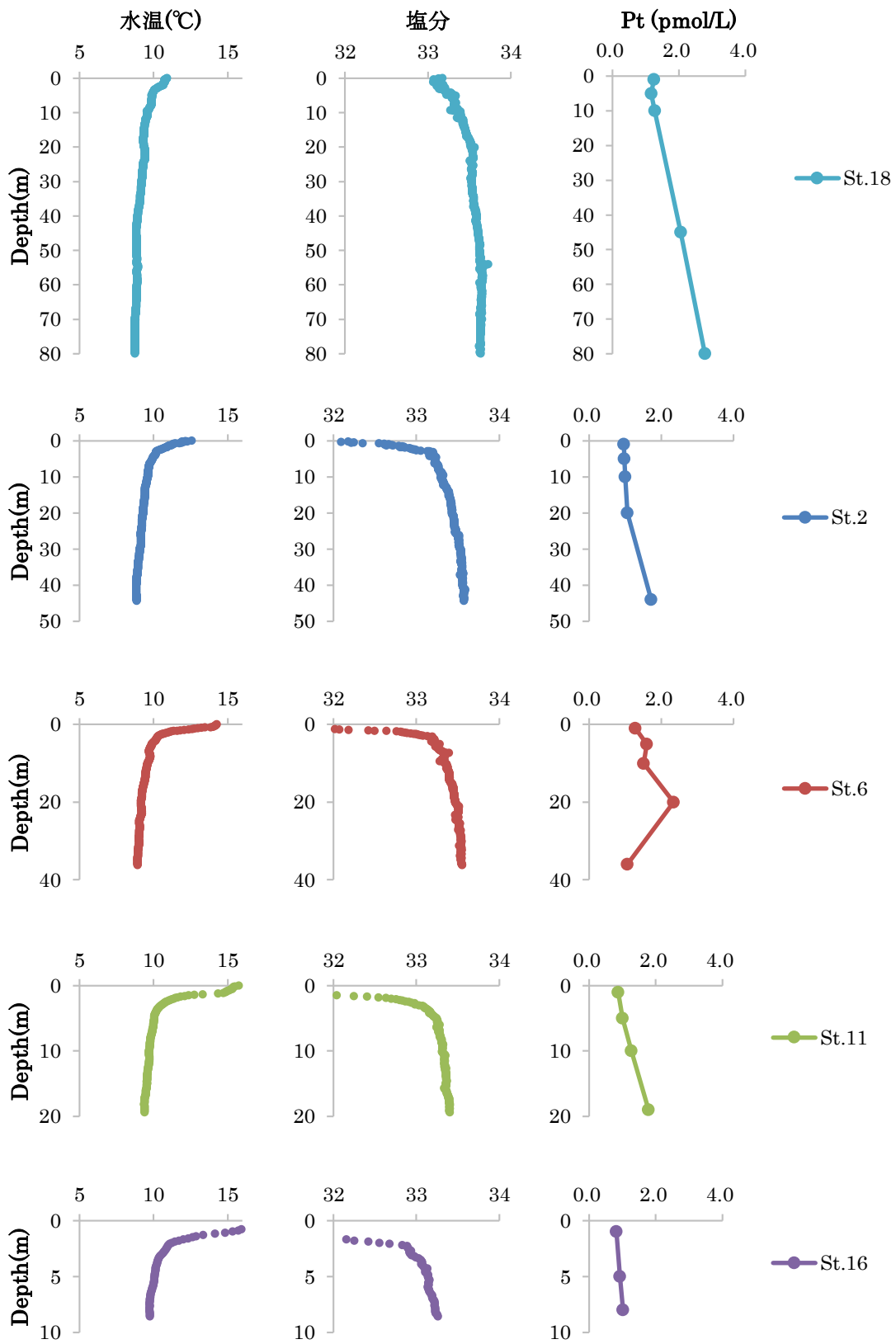


図 5-3(e) 2014年5月28日における大槌湾各測点の水温、塩分、白金の鉛直分布

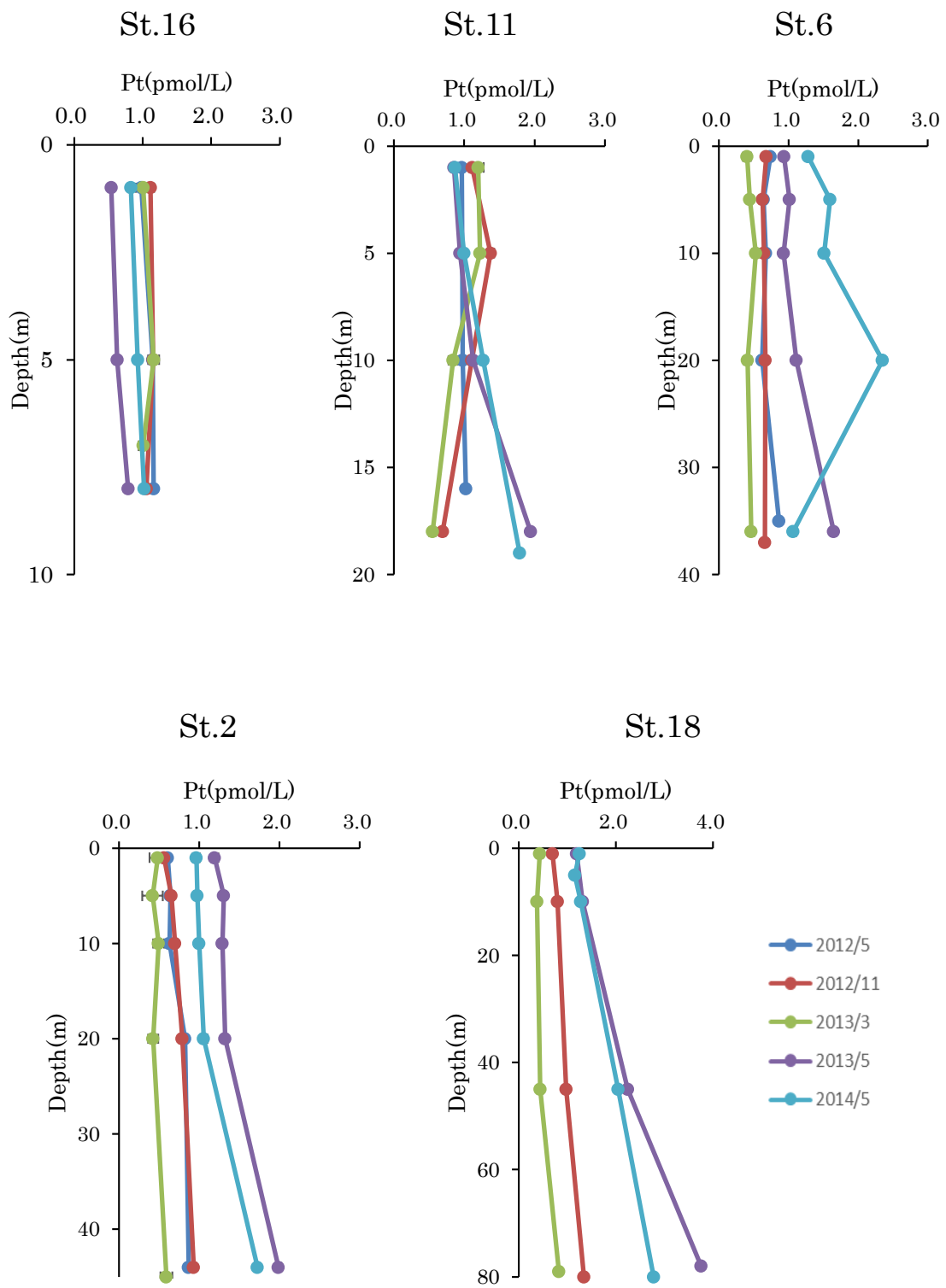


図 5-4 大槌湾における白金濃度の鉛直分布の経時変化

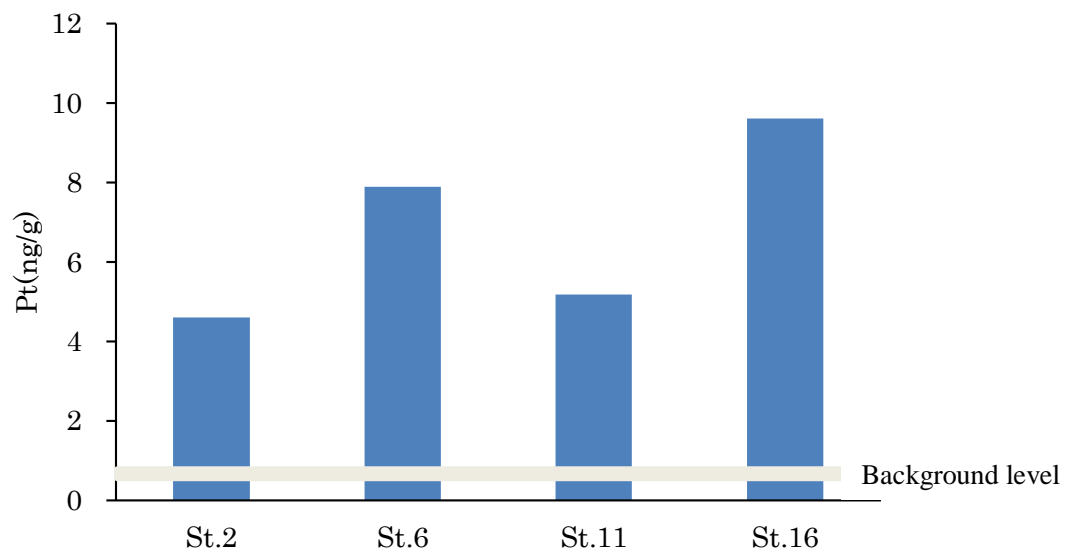


図 5-5 大槌湾における堆積物中の白金濃度

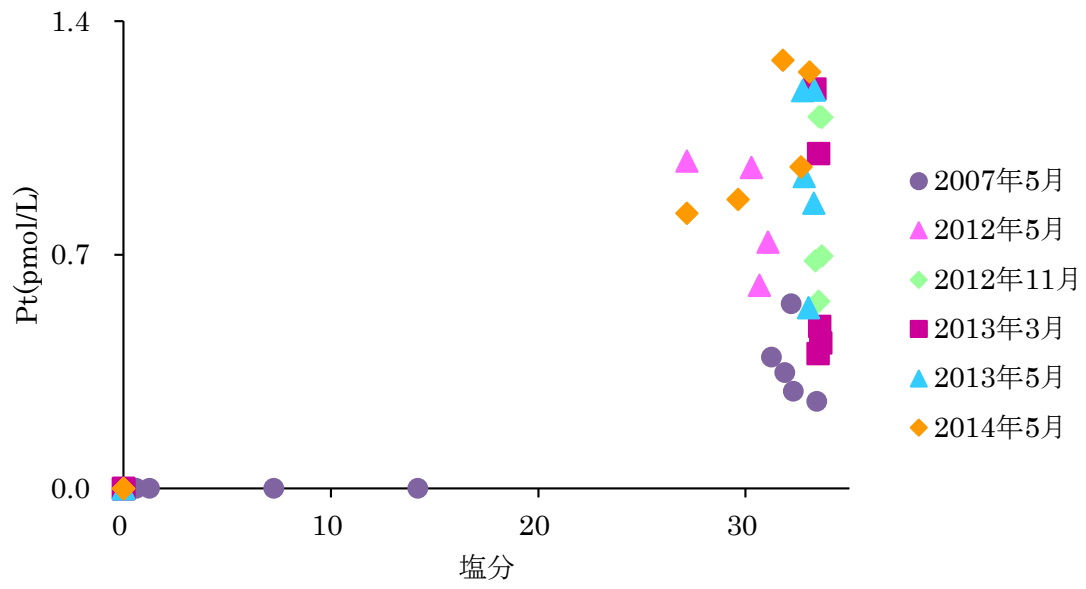


図 5-6 震災前後の表層水中の塩分と白金濃度の関係

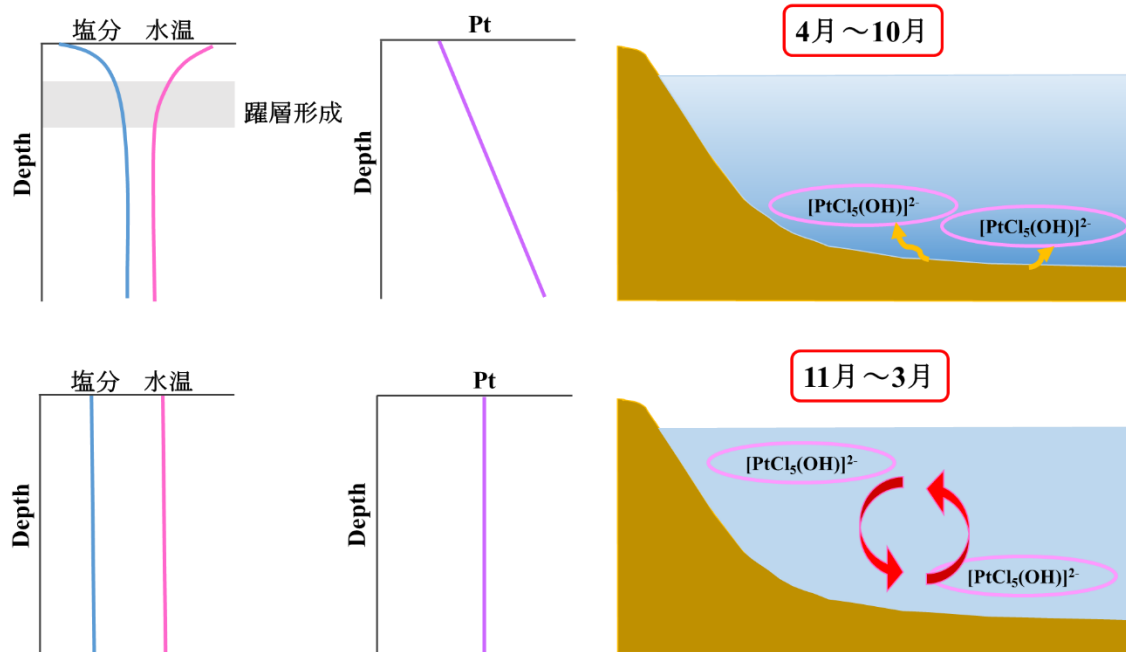


図 5-7 白金濃度変化の模式図

6 章 結論

本研究で確立した白金の分析法による検出限界は 0.015 pmol/L であり、従来の方法よりも少ないサンプル量で高精度な分析が可能となった。この方法を用いて、外洋海水として西部北太平洋、オホーツク海、日本海の海水中の溶存態白金を分析した結果、0.19~0.25 pmol/L のほぼ一様な値を示した。西部北太平洋においては 20 年前に測定した先行研究のデータと比較しても濃度に有意な差は確認されなかった。さらに日本海、オホーツク海のような縁辺海でも同じ濃度レベルで保存型の分布を示しており、白金の陸上からの供給は少なく、海洋における白金の滞留時間は非常に長いと考えられる。沿岸海水・河川水では、検出限界以下 (<0.015 pmol/L、大槌湾流入河川) から、4.65 pmol/L (多摩川) と場所による大きな違いが観測された。また、大槌湾の河口域では塩分の上昇に伴って、白金濃度が上昇する傾向が見られた。熱力学的平衡計算により、河口域では白金の溶存状態はほぼ $\text{PtCl}_3(\text{OH})^2$ と考えられたが、大槌湾では、低塩分側で除去過程が観測されるなど、塩分の上昇と白金濃度の上昇にずれが生じていた。これは、粒子態の $\text{Pt}(\text{OH})_2$ から溶存態の $\text{PtCl}_3(\text{OH})^2$ へ変化する反応速度が遅いことなどが原因と考えられた。さらに、大槌湾では湾内の溶存白金のほぼ全てが湾内での付加に起因する一方、東京湾では河川からの供給も多くあり、河口域による白金の供給プロセスは場所によって異なっていた。東北地方太平洋沖地震により津波を受けた後の大槌湾では、白金の鉛直分布は海底に行くほど濃度が高くなる傾向を示し、白金の供給源が堆積物である可能性が考えられた。さらに、震災前よりも表層水中の白金濃度が高くなっていることから、東北地方太平洋沖地震後の津波で流された大量の陸起源物質が海底に堆積し、その堆積物から徐々に白金が溶存態へ移行している事が考えられる。

本研究では初めて沿岸域での白金濃度の鉛直分布を明らかにした。今後は、堆積物からの溶存態白金の供給過程の解明が必要となると同時に、大槌湾において白金の分布がどのように経年変化していくかを注意深く見ていく必要がある。

謝辞

博士研究を遂行、論文を執筆するにあたって、指導教員である小畑元准教授には大変お世話になりました。最後まで見捨てることなく、粘り強く指導していただき、本当に感謝しています。また蒲生俊敬教授には、研究室の先生として忙しい中でも発表の指導をしていただいたりして、大変感謝しています。中山典子助教と近藤能子博士には本論文を執筆するにあたって、多数の意見をいただきました。また2人には公私ともに様々なアドバイスをしていただき、今後の人生に役立つことを多く教えていただきました。どうもありがとうございます。ICP-MSの分析など、基礎実験に関しては大久保綾子博士にご指導いただき、実験の指導のほか、河川水のサンプリングには弘前大学の田副博文助教にお手伝いいただきました。2人の研究室OBの方々にも非常に感謝しています。私よりも半年早く入学し、学位を取得したばかりの金秦辰博士をはじめ、海洋無機化学分野のみなさまには日々の研究生活の中で大きな支えとなりました。ここに感謝の意を表したいと思います。

また、大槌調査を行うにあたって、生元素動態分野の小川浩史准教授、国際沿岸海洋研究センターの福田秀樹助教に調査を計画・手配等していただきました。大槌の国際沿岸海洋センターの方々にも調査するうえで、調査船の運航など、様々な面でお手伝いいただきました。彼らがいなければ、本研究を遂行することはできず、ここにお礼を申し上げたいと思います。本当にありがとうございました。東海大学の南秀樹教授には、堆積物関連でお世話になりました。間隙水の採取は全くわからなかったため、南先生の研究室の方々に教えていただき、サンプリングに行くときは採取道具一式も貸していただきました。議論をしていく中で、堆積物・間隙水の情報が必要になってきたため、無理を言ったにも関わらず、快く引き受けていただき大変感謝しています。堆積物の測定には東京農工大学の水川薫子助教、国際沿岸海洋研究センターの杉原奈央子博士にもお世話になり、お2人にも感謝の意を表します。

大気海洋研究所の同期である橋本緑氏、日高裕華氏、山田洋輔氏、安木奈津美氏とは修士入学時から共に励ましあってきました。時にアドバイスし合い、時に愚痴を言い合いながら、楽しいことも辛いことも共に乗り越えてきました。彼女たちがいなければここまで来られなかったかもしれません。感謝の気持ちを伝えるとともに、今後もよき同期でよきライバルであってほしいと願います。

最後に、遠くでいつもいつも心配しながら、言いたいことがたくさんあっても黙って見守っていてくれる両親に深く深く感謝いたします。

引用文献

- Abe, K., 2002. Preformed Cd and PO₄ and the relationship between the two elements in the northwestern Pacific and the Okhotsk Sea. *Mar. Chem.*, 79, 27-36.
- Abe, K., 2005. Concentration and regeneration of Cd in the Japan Sea proper water. *J. Oceanogr.*, 61, 455-463.
- Anbar, A. D., Creaser, R. A., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G. J., 1992. Rhenium is seawater-confirmation of generally conservative behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 4099-4103.
- Andreae, M. O., Byrd, J. T. and Froelich, P. N., 1983. Arsenic, antimony, germanium, and tin in the Tejo Estuary, Portugal: modeling a polluted estuary. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 731-737.
- Barbante, C., Veysseyre, A., Ferrari, C., Van de Velde, K., Morel, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Scarponi, G. and Boutron, C., 2001. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 835-839.
- Boyle, E., Collier, R., Dengler, A. T., Edmond, J. M., Ng, A. C. and Stallard, R. F., 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1719-1728.
- Bruland, K. W. and Lohan, M. C., 2006. Controls of trace metals in seawater. *Ocea. Mar. Geochem.*, 23-47.
- Chen, C., Sedwick, P. N. and Sharma, M., 2009. Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 106, 7724-7728.
- Cobelo-García, A., Lopez-Sanchez, D. E., Almecija, C. and Santos-Echeandia, J., 2013. Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra Ria, NW Iberian Peninsula). *Mar. Chem.*, 150, 11-18.
- Cobelo-Garcia, A., Lopez-Sanchez, D. E., Schäfer, J., Petit, J. C. J., Blanc, G. and Turner, A., 2014. Behavior and fluxes of Pt in macrotidal Gironde Estuary (SW France). *Mar. Chem.*, 167, 93-101.
- Colodner, D. C. 1991. The marine geochemistry of rhenium, iridium and platinum. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- Colodner, D. C., Boyle, E. A. and Edmond, J. E. 1993. Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments, and iridium in sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 65, 1419-1425.
- Cosden, J. M. and Byrne, R. H., 2003. Comparative geochemistries of Pd^{II} and Pt^{II}: Formation of mixed hydroxychloro and chlorocarbonato-complexes in seawater. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 67, 1331-1338.

- Cutter, G., Anderson, P., Codispoti, L., Croot, P., Francois, R., Lohan, M. and Obata, H., 2010. Sampling and sample-handling protocols for GEOTRACES cruises. 2010 GEOTRACES standards and intercalibration committee.
- Elliott, M. and McLusky, D. S., 2002. The need for definitions in understanding estuaries. *Estuar., Coast. Shelf Sci.*, 55, 815-827.
- Ferrer I Santos, A., 2004. Distribution and dynamics of platinum in Tokyo Bay. Master Thesis, The University of Tokyo.
- Fisher, N. S. and Went, M., 1993. The release of trace elements by dying marine phytoplankton. *Deep-Sea Res.*, 40, 671-694.
- Gammons, C. H., 1996. Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: V. equilibria between platinum metal, Pt(II), and Pt(IV) chloride complexes at 25 to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60, 1683-1694.
- Gamo, T. and Horibe, Y., 1983. Abyssal circulation in the Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, 39, 220-230.
- Hanawa, K. and Mitsudera, H., 1987. Variation of water system distribution in the Sanriku coastal area. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 42, 435-446.
- Heumann, K. G., 1988. Isotope dilution mass spectrometry. In Adams, F., Gijbels, R., Van Grieken, R. (Eds.), *Inorganic mass spectrometry*. Wiley, New York, pp. 301-376.
- Ho, T. Y., Ouigg, A., Finkel, Z. V., Milligan, A. J., Wyman, K., Falkowski, P. G. and Morel, F. M. M., 2003. The elemental composition of some marine phytoplankton. *J. Phycol.*, 39, 1145-1159.
- Hodge, V., Stallard, M., Koide, M. and Goldberg, E. D., 1986. Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments, and organisms. *Anal. Chem.*, 58, 616-620.
- Hunter, K. A. and Liss, P. S., 1982. Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, 27, 322-335.
- Johnson Matthey, 2013. Platinum 2013 Interim Review.
- Kitani, K., 1973. An oceanographic study of the Okhotsk Sea - particularly in regard to cold waters. *Bull. Far Seas Fish. Res. Lab.* 9, 45-76.
- Koide, M., Lee, D. S. and Stallard, M. O., 1984. Concentration and separation of trace metals from seawater using a single anion exchange bead. *Anal. Chem.*, 56, 1956-1959.
- Kümmerer, K. and Helmers, E., 1997. Hospital effluents as a source for platinum in the environment. *Sci. Total Environ.*, 193, 179-184.
- Lane, T. W. and Morel, F. M. M., 2000. A biological function for cadmium in marine diatoms. *Proc.*

- Nat. Acad. Sci. USA, 97, 4627-4631.
- Levasseur, S., Birck, J. L. and Allegre, C. J., 1999. Osmium isotopic composition of Corals: Evidences for multiple sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 1335-1343.
- Martin, J. H. and Knauer, G. A., 1973. The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1639-1653.
- Martin, C. E., Peucker-Ehrenbrink, B., Brunskill, G. and Szymczak, R., 2001. Osmium isotope geochemistry of a tropical estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 3193-3200.
- Matsumoto, K., 2007. Radiocarbon-based circulation age of the world oceans. *J. Geophys. Res.*, 112, C09004.
- Miura, T., Suga, T. and Hanawa, K., 2002. Winter mixed layer and formation of dichothermal water in the Bering Sea. *J. Oceanogr.*, 58, 815-823.
- Moldovan, M., Palacios, M. A., Gómez, M. M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Zischka, M., Pettersson, C., Wass, U., Luna, M., Saenz, J. C. and Santamaría, J., 2002. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic. *The Sci. Total Environ.*, 296, 199-208.
- Moldovan, M., Veschambre, S., Amouroux, D., Benech, B. and Donard, O. F. X., 2007. Platinum, palladium, and rhodium in fresh snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environ. Sci. Technol.*, 41, 66-73.
- Monticelli, D., Carugati, G., Gastelletti, A., Recchia, S. and Dossi, C., 2010. Design and development of a low cost, high performance UV digester prototype: Application to the determination of trace elements by stripping voltammetry. *Microchem. J.*, 95, 158-163.
- Mulholland, R. and Turner, A., 2011. Accumulation of platinum group elements by the marine gastropod *Littorina littorea*. *Environ. Poll.*, 159, 977-982.
- Nozaki, Y. and Yamada, M., 1987. Thorium and protactinium isotope distributions in waters of the Japan Sea. *Deep Sea Res.*, 34, 1417-1430.
- Obata, H., Yoshida, T. and Ogawa, H., 2006. Determination of picomolar levels of platinum in estuarine waters: A comparison of cathodic stripping voltammetry and isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 580, 32-38.
- Obata, H., Alibo, D. S. and Nozaki, Y., 2007. Dissolved aluminum, indium, and cerium in the Sea of Japan and the Sea of Okhotsk: Comparison to the marginal seas of the western North Pacific. *J. Geophys. Res.-Ocean*, 112, C12003.

- Ohata, M., Ichinose, T., Furuta, N., Shinohara, A. and Chiba, M., 1998. Isotope dilution analysis of Se in human blood serum by using high power nitrogen microwave-induced plasma mass spectrometry coupled with a hydride generation technique. *Anal. Chem.*, 70, 2726-2730.
- Okubo, A., Obata, H., Gamo, T., Minami, H. and Yamada, M., 2007. Scavenging of ²³⁰Th in the Sulu Sea. *Deep Sea Res. II*, 54, 50-59.
- Ratte, H. T., 1998. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 89-108.
- Rauch, S., Hemond, H. F. and Peucker-Ehrenbrink, B., 2004. Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 396-402.
- Rauch, S., Hemond, H. F., Barbante, C., Owari, M., Morrison, G. M., Peucker-Ehrenbrink, B. and Wass, U., 2005. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the Northern hemisphere. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8156-8162.
- Rauch, S., and Morrison, G. M., 2008. Environmental relevance of the platinum-group elements. *Elements*, 4, 259-263.
- Ravindra, K., Bencs, L. and Van Grieken, R., 2004. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Sci. Total Environ.*, 318, 1-43.
- Reith, F., Campbell, S. G., Ball, A. S., Pring, A. and Southam, G., 2014. Platinum in Earth surface environments. *Earth-Sci. Rev.*, 131, 1-21.
- Rudnick, R. L. and Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry*, 3, 1-64.
- Seike, K., Shirai, K. and Kogure, Y., 2013. Disturbance of shallow marine soft-bottom environments and megabenthos assemblages by a huge tsunami induced by the 2011 M9.0 Tohoku-Oki Earthquake. *PLOS ONE*, 8, 6, e65417.
- Sen, I., S. and Peucker-Ehrenbrink, B., 2012. Anthropogenic disturbance of element cycles at the Earth's surface. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 8601-8609.
- Shams, L., Turner, A., Millward, G. E. and Brown, M. T., 2014. Extra- and intra-cellular accumulation of platinum group elements by the marine microalga, *Chlorella stigmatophora*. *Wat. Res.*, 50, 431-440.
- Sohrin, Y. Issiki, K., Kuwamoto, T. and Nakayama, E., 1987. Tungsten in North Pacific waters. *Mar. Chem.*, 22, 95-103.
- Soyol-Erden, T. O., Huh, Y., Hong, S. and Hur, S. D., 2011. A 50-year record of platinum, iridium,

- and rhodium in Antarctic snow: volcanic and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 5929-5935.
- Soyol-Erdene, T. and Huh, Y., 2012. Dissolved platinum in major rivers of East Asia: Implications for the oceanic budget. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 13, 1-13.
- Suzuki, A., Obata, H., Okubo, A. and Gamo, T., 2014. Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 166, 114-121.
- Tuit, C., Ravizza, G. E. and Bothner, M. H., 2000. Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston Harbor. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 927-932.
- Turner, D. R., Whitfield, M. and Dickson, A. G., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 855-881.
- Van den Berg, C. M. G. and Jacinto, G. S., 1988. Different behavior of platinum in the Indian and Pacific Oceans. *Anal. Chim. Acta*, 211, 129-139.
- Vyas, N., Turner, A. and Sewell, G., 2014. Platinum-based anticancer drugs in waste waters of a major UK hospital and predicted concentrations in recipient surface waters. *Sci. Total Environ.*, 493, 324-329.
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 7, 1217-1232.
- Yi, Y. V. and Masuda, A., 1996. Simultaneous determination of ruthenium, palladium, iridium, and platinum at ultratrace levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry in geological samples. *Anal. Chem.*, 68, 1444-1450.
- Zhang, Y., Amakawa, H. and Nozaki, Y., 2001. Oceanic profiles of dissolved silver: precise measurements in the basins of western North Pacific, Sea of Okhotsk, and the Japan Sea. *Mar. Chem.*, 75, 151-163.