

## 論文の内容の要旨

論文題目 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.)

氏 名 鈴木 麻彩実

### 1章 序章

白金(Pt)は地殻中での存在量が非常に小さく(0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; Wedepohl, 1995)、貴金属として扱われている。融点(1769°C)・沸点(4170°C)が高く化学的にも安定しているため、様々な分野で利用されている。その一つが自動車触媒であり、現在では白金、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)を用いた三元触媒が使われている。世界中で触媒として利用されているため、自動車からエアロゾルとして放出された白金が全球的に拡散し、環境中の白金濃度が上昇しているとの報告がある(Barbante et al., 2001)。また、自動車触媒以外にも、白金は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可能性も指摘されている(Vyas et al., 2014)。そのため、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ている。

一方、白金の海洋地球化学的研究は長年続けられているが、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。その鉛直分布パターンについては、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)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。

本研究では、まず水中の白金の高精度かつ高感度の分析法を確立した。先行研究から、原子吸光法(Hodge et al., 1986)やボルタンメトリー法(van den Berg and Jacinto, 1988)では海水中の白金を正確に測定できていなかった可能性が指摘されているため(Colodner et al. 1991; Obata et al., 2006; Cobelo-García et al., 2014)、本研究では ICP-MS 法を利用した。ICP-MS 法を用いた高精度・高感度分析法を確立し、外洋域および沿岸域や河川も含めた様々な水圏環境における白金の分布を調べ、その分布と循環過程を解明することを目的とした。さらに、東北地方太平洋沖地震とその後の津波により、陸上の物質が大量に海に流された岩手県大槌湾において、白金濃度がどのように変化しているかを明らかにした。

## 2章 高感度・高精度分析法の確立

白金の分析には陰イオン交換樹脂カラムを用いた濃縮分離法を使用した。陰イオン交換樹脂(AG-1 X8)を充填したテフロン製のカラムに、0.5 M 塩酸酸性にした海水をペリスタポンプによって通過させ白金を濃縮する。0.05 M 塩酸と Milli-Q 水により海塩を除去した後、溶離液(5 M HClO<sub>4</sub> + 5 M HNO<sub>3</sub>)で白金を溶離する。溶離した白金は蒸発乾固させ、5% HCl 1.5 ml に溶かし、四重極型 ICP 質量分析計(Agilent 7700; ICP-MS)で測定した。定量には同位体希釈分析法を用いた。確立した分析法で得られた検出限界は 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。さらに、同一海水に対して同じ濃縮分離操作を行い、白金濃度を分析した結果、再現性の良い結果が得られた。

## 3章 北西太平洋および縁辺海における白金の分布

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、西部北太平洋においても、日本海固有水中においても、オホーツク海の水温が氷点下となる *dicothermal layer* においても 0.19~0.25 pmol/L のほぼ均一な値を示した。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ず、粒子態として全球的に拡散した人為起源の白金は、海面表層に降下しても溶解することなく海底に沈降してしまうと考えられた。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いることから、陸からの白金の流入は少なく、海洋における白金の滞留時間は非常に長いと考えられた。

#### 4章 河口域および河川水における白金の分布

岩手県大槌湾に流入する河川水は検出限界以下(<0.015 pmol/L)となり、陸上での影響を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(0.07~0.40 pmol/L)、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(1.25~4.65 pmol/L)、人為的影響が示唆された。大槌湾の河口域では 0.26~0.55 pmol/L の値を示し、湾内で塩分の上昇に伴って一時的に濃度が上昇する傾向が見られた。熱力学的平衡を仮定すると、河川水が海水と混合し、Cl<sup>-</sup>濃度が上昇すると Pt はほぼ PtCl<sub>5</sub>(OH)<sup>2-</sup>になると計算された。観測の結果から、河川水中で粒子態の Pt(OH)<sub>2</sub>として存在する白金が溶存態の PtCl<sub>5</sub>(OH)<sup>2-</sup>へ変化する反応速度は遅いと考えられた。さらに、湾内の海水への白金の付加量は、東京湾では 2.9 (μmol/s)、大槌湾では 0.07 (μmol/s)と見積もられた。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 100 %と計算され、河口域では様々な白金の供給プロセスが存在することが確認された。

#### 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

岩手県大槌湾は、北日本の太平洋側に位置する細長い湾であり、流入河川は大槌川、小槌川、鵜住居川の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。土や陸上の植物など自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。震災前の岩手県大槌湾での観測結果と比較しながら(4章)、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ていたのか調べた。

大槌湾内の白金濃度は 0.38~3.75 pmol/L の値を示し、流入河川では検出限界以下(<0.015 pmol/L)であった。鉛直分布は 2013年3月に白金濃度が減少する傾向が見られたが、これは親潮を起源とする海水が流れ込んだことによる水塊構造の変化に対応していた。その後2013年5月、2014年5月には、海底に行くほど濃度が高くなる傾向を示した。また、湾内の堆積物中の白金濃度は 2.76~9.61 ng/g と先行研究で報告されたバックグラウンドレベル(0.5ng/g)よりも高い値を示し、湾内の低層水中で増加する白金の供給源は堆積物だと考えられた。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存態へ移行していると考えられた。そして水塊構造が変化することによって白金の鉛直分布が変化し

ていた。また、2007年よりも表層水中の白金濃度が高くなっていることから、湾内全体の白金濃度も2007年より高くなっていると考えられた。

## 6章 結論

本研究で確立した高精度・高感度な分析法で得られた検出限界は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。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、陸からの白金の流入は少なく、海洋における白金の滞留時間は非常に長いと考えられた。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)と様々な値が観測された。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 $\text{PtCl}_5(\text{OH})_2$ と考えられた。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 $\text{PtCl}_5(\text{OH})_2$ への変化する反応速度が遅いことなどが原因として考えられた。東北地方太平洋沖地震とその後の津波を受けた後の大槌湾では、白金の鉛直分布は深度とともに濃度が高くなる傾向を示し、この湾内で増加する白金の供給源は堆積物である可能性が考えられた。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存態へ移行していると考えられた。2007年よりも表層水中の白金濃度が高くなっていたことから、湾内全体の濃度も2007年より高くなっていると推測された。

本研究では高精度・高感度で海水中の白金を分析することが可能となったとともに、初めて沿岸域での白金濃度の鉛直分布を示すことができた。この鉛直分布から底層水への白金の供給源は堆積物であることが示唆された。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。