



手法開発

元素の同位体比を分析するためには、自然界から試料をどのように取ってくるか、試料中から分析したい元素や化合物をどのように分離するか、同位体比をどのように測定するか、など数々の課題があります。さらに、すでに分析方法が確立している同位体比についても、さらに少ない試料で分析ができないか、より精度良く分析できないかなど、分析に関する手法開発は尽きることがありません。これらについて、具体的な研究を見てみましょう。

微量な試料の同位体比を測定する

小川 奈々子

(海洋研究開発機構)

1. 自然の中の小さな元素

自然とは、物質科学的に見れば、微量な粒子、多様な化合物、微生物などといった目に見えない小さな物質が多数集まった複雑な混合物とすることができます。個々の物質は往々にして異なる起源をもち、異なるプロセスを経てそこにあるものとも言えるでしょう。そんな自然を同位体比によって理解する方法は広く利用されていますが、研究の目的によっては、複雑な自然の物質を「そのまま」測定するのではなく、あらかじめ個々の物質に分けてからそれぞれの同位体比を求めるほうが望ましい場合もあります。しかしそういった研究を行おうとすると、物質をいかにして分けるかということと同時に、いかに微量・微量な物質の同位体比を正確に測定するかという問題にも直面します。自然の中のほんの小さな画分を測ろうとするわけですから、これは当然のことです。

炭素・窒素・硫黄といった軽元素の安定同位体比の測定は、多くの場合、同位体比質量分析計 (IRMS) と呼ばれる装置で行われます。この同位体比質量分析計の基本設計は 20 世紀前半に確立されました。試料は固体でも液体でもよいのですが、炭素同位体比なら二酸化炭素 (CO_2)、窒素同位体比なら窒素ガス (N_2)、硫黄同位体比なら二酸化硫黄 (SO_2) の形に変えてから質量分析計のイオン源に導入します。イオン化されたそれらの気体は磁場を経由するとき同位体(質量数)に応じた軌跡を通るので、これを質量数に応じた複数の検出器で計数して測定します。これらの気体を同位体比質量分析計のイオン源へ導入する方法には、様々なものがありますが、現在、軽元素の同位体比を用いた環境学の研究で最も広く用いられている方法の一つが、元素分析計 (EA) を

前処理装置としてオンライン (連続フロー式) で質量分析計につなげて使用する方法です。この方法は、元素分析計/同位体比質量分析計 (EA/IRMS, Elemental Analyzer/Isotope-Ratio Mass Spectrometry) と呼ばれます。この方法では、真空にしたガラスラインで試料ガスを単離精製してから、改めて拡散によってイオン源に導入するオフライン法 (デュアル・インレット法) に比べ、前処理の手間や測定までの時間が大幅に短縮されます。このため 1990 年代に EA/IRMS が市販されるようになると急速に広がり、標準的な同位体比測定法として研究者の間で受け入れられました。

筆者の研究室では、この EA/IRMS システムをさらに改造して、市販のものに比べて非常に少ない試料からでも同位体比を測定できるよう工夫してきました。少ない試料に含まれる元素量 (炭素や窒素の量) を知りたい、それらの同位体比を測定したい、また、測定で消費する試料はなるべく少なく済ませたいという要望はしばしば筆者の耳にも届きます。以下では、そうした「微量で同位体比を測定する方法」について紹介します。

2. 装置を微量用に改造する

図 1 に EA/IRMS の原理を示してあります。固体や液体の試料はスズなどのカプセルに包んでおき、オートサンプラーで EA の酸化炉に導入されます。そこで試料は高温で酸素と反応して燃焼酸化し、試料中に含まれている炭素は CO_2 に、窒素は窒素酸化物に、硫黄は SO_2 に変化します。還元管では燃焼で生じた窒素酸化物を N_2 に還元し、さらにその後、燃焼によって生じる水を吸湿性のある物質で除去します。その後、EA に内蔵されているガスクロマトグラフィー (GC) で

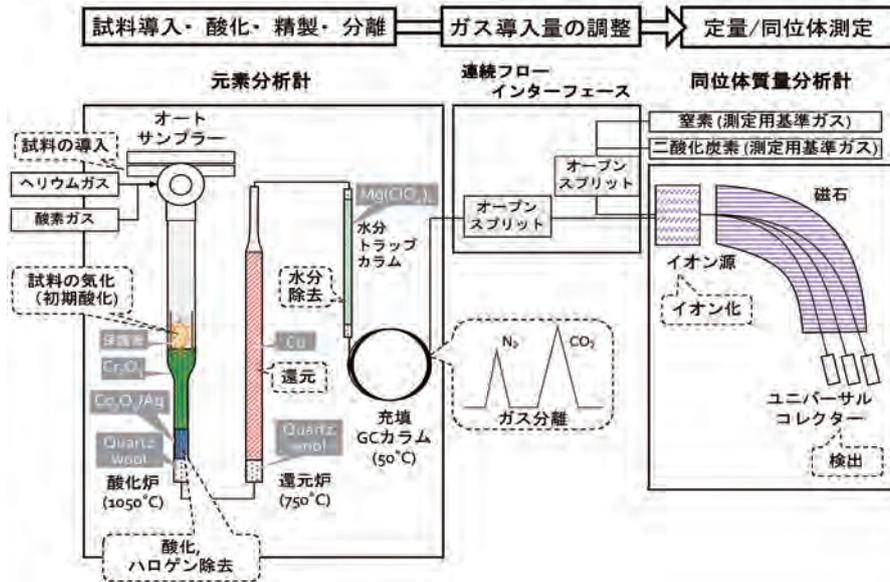


図1. 元素分析計／同位体比質量分析計 (EA/IRMS) システムの仕組み
 元素分析計で試料の気化から精製と分離までを担い、インターフェイスを通して検出器である同位体比質量分析計に導入するシステムです。図中の酸化炉と還元炉は微量化したあとのシステムのものを示してあります。

N_2 、 CO_2 、 SO_2 を個々のピークに分離します。分離されたガスは順次キャリアガスであるヘリウムの流れに乗って、IRMS のイオン源へと導入され、各元素の同位体比が測定されます。市販の装置はメーカーや型式によっていくらか異なるものの、普通は $<0.3\%$ の精度をもって同位体比を測定するのに、炭素では $20 \mu gC$ (マイクログラム炭素)、窒素は $50 \mu gN$ 、硫黄では $60 \mu gS$ 程度がそれぞれ必要とされます。

こうした測定の必要下限値を小さくするためには、燃焼管および還元管を図2に示したような異径管に変えることが有効です。具体的には、燃焼管はふつう外径 18 mm (内径 14 mm) の同径管を用いるところを、下部を外径 12 mm あるいは 10 mm (内径は 8 mm および 6 mm) に絞った異径管を用います。また還元管も外径を 12 mm または 10 mm (内径 8 mm および 6 mm) に絞ったものを用います。こうすることによって、クロマトグラム上の各ガスのピーク形状が改善され (相対的に細く高いピークになる)、測定感度が向上します。このような改良を加えるだけで、通常の $1/20 \sim 1/50$ の試料量で同位体比が分析できるようになります (図3)。これらの異径管は既に製



図2. 標準的に用いられる同径の酸化管・還元管と、微量測定用に用いられる異径の管の比較
 元素分析計に導入された試料は、初期酸化の反応で一気に大量の水蒸気を含むガスとなります。このため試料導入後には反応管は太いままにして十分なスペースを確保しておきます。一度気体になった試料は、クロマトグラフィー的に最適化された細い流路を通り、より濃縮された形で同位体質量分析計まで導かれます。

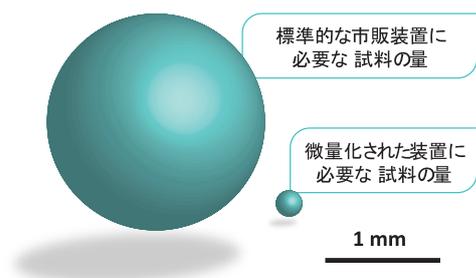


図3. 標準的な装置と微量化された装置で必要な試料の量の比較
炭素20%密度1の球状の有機物と仮定すると、それぞれ半径0.94mmと0.11mmのサイズになる。

品として市販されています。

窒素同位体比の場合は、大気窒素 (N_2) の混入を防ぐことは非常に重要です。したがって、あらゆる継ぎ目でのリークチェックは重要な手続きになります。また筆者の研究室では、EAとIRMSのインターフェース部でオープン・スプリットからイオン源までのキャピラリー・カラムを市販のものより少し太く短くして、イオン源へのガスの導入量を意図的に増やしています。これはイオン源の真空度を下げることにもなるので、注意深く行う必要があります。

このような改良を通して、筆者の研究室では最も微量な場合では、炭素同位体比は $0.5 \mu\text{gC}$ 、窒素同位体比は $0.08 \mu\text{gN}$ 、硫黄同位体比は $1.5 \mu\text{gS}$ 、と市販装置での場合と比べて2-3桁少ない量で測定出来るように装置を調整しています。

3. 微量化することの長所と短所

この微量化はさまざまな長所を持っています。その一つは当然ながら、ほんの少しの試料で測定できることです。たとえば土壌の中の特定の粒子や化合物、生き物の各器官など小さな試料、もともと目的となる生元素の含有量の少ない環境試料（たとえば、樹木のリグニン中の窒素、化石の中の有機物、隕石など）などの同位体比がうまくいけば測定できるようになります。同位体比分析のように、測定すると元の試料が無くなってしまふ分析を破壊分析と呼ぶのですが、こうした破壊分析で使う試料の量が少なくてすむことは、貴重な

試料の場合、その毀損を最小限に抑えることに繋がります。量が少なくて測定できることはとても重要な条件になるのです。そういったことだけではありません。元素濃度が低い試料などでは、必然的にEAに導入する試料量が多くなるため、今度は燃焼管内での燃焼効率が悪くなり、測定がうまくいかないことがあります。微量化により導入する試料量を減らすことができれば、このような燃焼効率の問題を防ぐこともできます。また酸化炉や還元炉に充填する高価な反応試薬（酸化クロム、酸化銀コバルト、酸化タングステン、還元銅など）の使用量が減ると測定のコストも下がります。IRMSにとっても、導入される試料ガスが少ないことは負担が小さくなり、メンテナンスの頻度を減らすことにつながります。

一方、長所と同時に、微量化することによる短所もあります。例えば、窒素の場合では配管のつなぎ目などからのほんの少しの漏れ、炭素の場合では測定時に試料を包むカプセルのスズに含まれる炭素というように、「これまで見ていなかった（無視できた）バックグラウンド」が顕在化して分析に干渉してきます。特にスズカプセルは精製時にスズに微量な炭素が含まれるため取り除くことが難しく、試料が微量になるほどその分の補正が必要になります。また、小さな試料を計るため今までよりも下の桁まで秤量できる天秤が必要になりますし、逆に大きな量の試料が測定しにくくなることもあります。同位体比測定では、比較のために標準物質も同時に測定しなければなりません。あまり小さくなると小さな粒子同士の間での同位体比の違いまで見えてくることもあります。そのような場合は、固体標品をいったん溶媒に溶かして均質化する必要があります。

このように長所と短所がありますが、うまく見極めて目的に合わせて使い分けられることが出来れば、より多様な試料について、微量で正確な同位体比測定ができます。

筆者らが開発した方法は、パーツをその時々に合わせて組み替えるだけで、時に応じて簡単に微

量化できるものです。いくつかの研究室では実際に部分的な改造による微量化を汎用測定にも活用しています。皆さんも是非お試しください。

文献

Ogawa NO, Nagata T, Kitazato H, Ohkouchi N (2010) Ultra-sensitive elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometer for stable nitrogen and carbon isotopic analyses. in *Earth, Life, and Isotopes* (Eds. Ohkouchi N, Tayasu I, Koba K), Kyoto University Press, p. 339-353.

小川奈々子、王曉水、篠原宏文、大河内直彦 (2013) 「安定同位体比精密測定のためのマニュアル」(財)日本分析センター

木庭啓介、木下桂、大西雄二、福島慶太郎、尾坂兼一、松尾奈緒子、舟川一穂、瀬古祐吾、目戸綾乃、平澤理世、小川奈々子、兵藤不二夫、由水千景 (2021) 元素分析計連結型安定同位体比質量分析計の簡易改造による微量試料炭

素窒素安定同位体比測定. RADIOISOTOPES, 70 : 291-299.

<https://doi.org/10.3769/radioisotopes.70.291>

微量同位体比分析用パーツの販売情報

<http://www.koshin-rs.co.jp/products/>

著者情報



小川奈々子 (海洋研究開発機構生物地球化学センター 生元素動態研究グループ グループリーダー) 東京農工大学農学部環境保護学科で土壌水界環境学を専攻後、京大大学生態学研究センターで博士。水と生物が好きで、有機汚染物質

や有機物の安定同位体比を軸に堆積物や生物標本を使って近過去の水界環境と生態系変動の復元研究をしてきました。ウズホール海洋研究所を経て海洋研究開発機構に着任後は「大切なものは目に見えない」をモットーに、微量同位体分析技術の改良に着手。深海から宇宙まであらゆる環境の試料を対象に研究を楽しんでいます。

(2022年3月31日掲載)

海水中粒子に含まれる重金属の起源を調べる

高野 祥太郎
(京都大学化学研究所)

海洋における微量金属

海水の主要成分は、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムなどのアルカリ金属・アルカリ土類金属塩ですが、海水には微量成分として鉄、亜鉛、銅などの遷移金属が溶けています。これらの元素は、海水 1 kg あたり数ナノグラムから数マイクログラムしか含まれていません。これは、25 m プール満杯の水にひとつまみの塩を加えた時の塩の濃度に相当します。このように微量な遷移金属ですが、そのいくつか（鉄、銅、亜鉛など）は、海洋に生息する植物プランクトンに必須もしくは毒性を示し、海洋生態系や気候変動に大きくかかわっていることが知られています。現在、海洋における微量金属を調査する国際的な研究プロジェクト (GEOTRACES 計画: <https://www.geotraces.org/>) が進行しており、世界の海洋における微量元素の挙動が明らかになってきました。微量金属は、岩石の風化・浸食および人間活動による放出によって大陸から海洋へ運ばれ、海水中で粒子となって、海底堆積物へと除去されます。

微量金属の同位体比

微量金属の同位体比は、起源や反応過程の違いを反映するため、海洋における微量金属の起源や循環を知る重要な手がかりとなります。海水中の微量金属の同位体比分析は、測定したい元素が微量であり、さらに海水に含まれる塩が測定を妨害するために非常に困難とされてきました。近年、分析装置や化学分離技術の発展によって、海水中のさまざまな微量金属についてその同位体比の分析法が開発されました。これらの分析法を用いて、海洋における微量金属同位体比の分布が明らかになりつつあります。しかし、これまでの研究は、

そのほとんどが溶存態（海水に溶けている成分）を対象としたもので、海水中の粒子に含まれる微量金属の同位体比に関する研究は非常に少ないです。海水中の粒子は微量金属の鉛直輸送を担うため、海洋における微量金属の循環を理解するには、溶存態だけでなく粒子の分析が必須です。

日本海の沈降粒子に含まれる微量金属の同位体比

私たちの研究では、日本海の沈降粒子に含まれる微量金属（ニッケル、銅、亜鉛、鉛）の同位体比を分析し、それらの元素の起源を明らかにしました。ここではその一部を紹介します。

沈降粒子は、文字どおり海水中を沈んでいく粒子のことで、セディメントトラップという装置を海の中に設置して採取します（図 1）。日本海の沈降粒子は、大陸から運ばれてくる黄砂などの大気中粒子、海流によって輸送される陸棚堆積物、海洋表層の生物活動によって生産される有機物などで構成されることが知られています (Otosaka et al., 2004)。日本海は、西部北太平洋の縁海で、水深 3,000 m 程度の大和海盆、水深 2,500 m 程度の対馬海盆、水深 2,500 m 程度の日本海盆からなります。私たちの分析した沈降粒子は、大和海盆および日本海の水深 1,000 ~ 3,000 m で採られたものです。

沈降粒子に含まれるニッケル、銅、亜鉛の同位体比は、黄砂や海底堆積物と比べて重い同位体に富んでいました（図 2）。この重い同位体の起源として考えられるのが、有機物粒子です。有機物粒子は、おもに植物プランクトンの死骸から成り、沈降中に微生物によって分解されるため、水深が深くなるにつれて減少します。有機物粒子は、植物プランクトンが取り込んだ微量金属を含み、さ

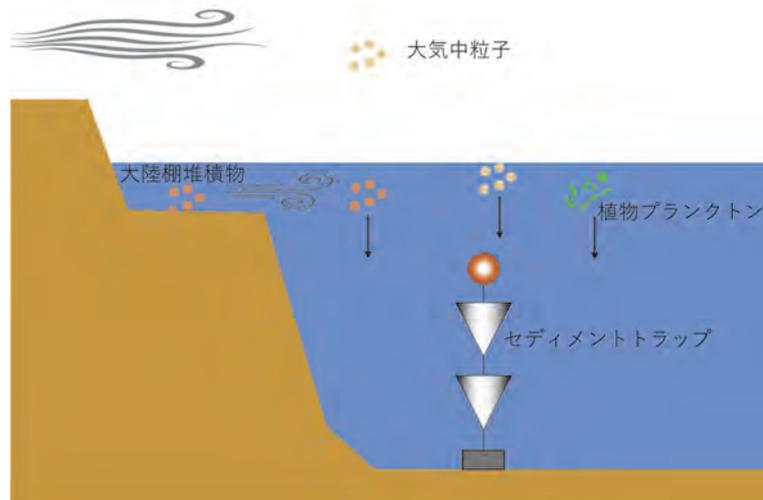


図 1. 沈降粒子とそのサンプリング

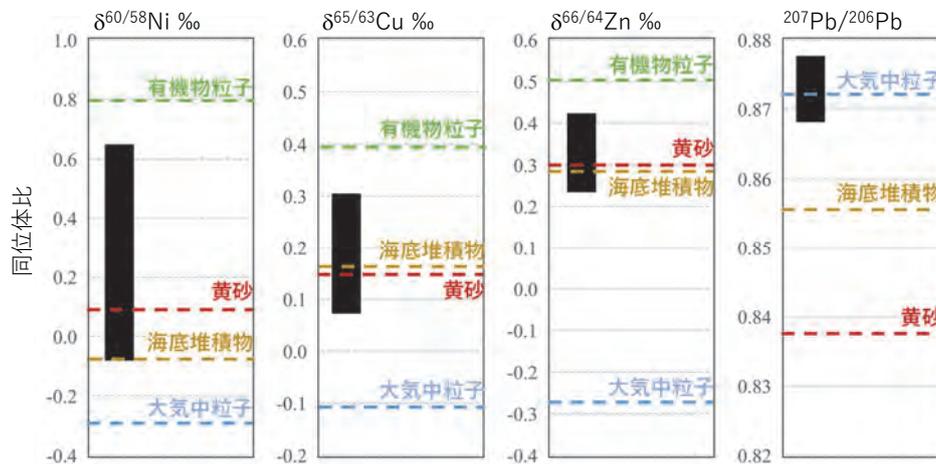


図 2. 日本海における沈降粒子中のニッケル、銅、亜鉛、鉛同位体比（黒色の四角）。ニッケル、銅、亜鉛の同位体比は δ 値で表記してある。 δ 値が大きいと重い同位体に富み、小さいと軽い同位体に富む。沈降粒子の起源となりうる有機物粒子、黄砂中の同位体比を以下の論文から推定し、その推定値を点線で示す（Cameron et al., 2009; Little et al., 2018; Schleicher et al., 2020; Takano et al., 2020; Wu et al., 2011; Zhang et al., 2021）。日本海の高底堆積物と日本海沿岸でとられた大気中粒子中の同位体比もともに示す。これらの値は、本研究の分析によるもの。

らに有機物粒子の表面には、海水に溶けている微量金属が吸着します。沈降粒子の元素濃度・同位体比を詳しく解析すると、沈降粒子中のニッケル、銅、亜鉛は、その 30～80%が有機物に由来することがわかりました。今回分析した沈降粒子は、水深 1,000～3,000 m の深海で採られたため、浅海のものに比べて有機物の含有量は少ないですが、沈降粒子中のニッケル、銅、亜鉛の起源としては、大きな割合を占めていることが明らかになりました。

日本海沈降粒子中の鉛の同位体比は、黄砂と大きく異なり、日本海沿岸の大気中粒子と同程度でした。大気中粒子は、化石燃料の燃焼などの人間活動によって大気へ放出された鉛を多く含むことが知られています。そのため、沈降粒子中の鉛は、人間活動によって放出された鉛の粒子が、日本海で降下し、深海まで沈降したものであると考えられます。データの詳細な解析によって、人間活動に由来する鉛が沈降粒子中鉛の 80～90%を占めることがわかりました。

今後の展望

沈降粒子は長年にわたって海底に降り積もることによって堆積物を形成します。沈降粒子の微量金属の同位体比がどのような要因によって変動するかを解明できれば、海底堆積物から人間活動による汚染の推移や過去の海洋における生物生産を明らかにできるかもしれません。

文献

Cameron V, Vance D, Archer C and House CH (2009) A biomarker based on the stable isotopes of nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(27): 10944-10948.

Little SH et al. (2018) Paired dissolved and particulate phase Cu isotope distributions in the South Atlantic. *Chemical Geology*.

Otosaka S et al. (2004) Lithogenic flux in the Japan Sea measured with sediment traps. *Marine Chemistry*, 91(1): 143-163.

Schleicher NJ et al. (2020) A Global Assessment of Copper, Zinc, and Lead Isotopes in Mineral Dust Sources and Aerosols. *Frontiers in Earth Science*, 8(167).

Takano S et al. (2020) 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. *Marine Chemistry*, 219: 103751.

Wu F, Ho SSH, Sun Q and Ip SHS (2011) Provenance of Chinese Loess: Evidence from Stable Lead Isotope. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 22: 305-314.

Zhang Y et al. (2021) The isotopic composition of sedimentary organic zinc and implications for the global Zn isotope mass balance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 314: 16-26.

著者情報



高野祥太朗（京都大学化学研究所水圏環境解析化学領域助教）、2015年3月京都大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了、2015年4月より現職。

（2022年3月31日掲載）