

室戸海洋深層水の成分特性

—今までの成分濃度報告より—

隅田 隆・谷口 道子

1. はじめに

高知県海洋深層水研究所の設立以来、室戸海洋深層水は、魚類飼育用水、海藻類の培地、食品関連を中心とした工業原料など水産、非水産の様々な分野において利用されている。こうした深層水の利用を考える場合、深層水がどんな成分なのか、特性があるのかを知りたいというのは当然のことである。水産分野での生命体の効率的な成長維持、非水産分野での工業原材の品質管理において、その成分の把握は重要である。更に、食品利用や地球環境の観点より有害元素の測定、海洋化学的には物質循環解析にも必要となる。

こうしたなか、深層水の濃度分析は、取水施設の設置前にも取水地点周辺での窪田ら⁽¹⁾の栄養塩類測定、杉村ら⁽²⁾の鉄、銅測定を実施しており、取水施設の設置後現在まで研究所の深層水でいくつかの報告がある。本稿ではこれら深層水の報告書においての測定値や成分特性について概説する。また、深層水元素の分析方法は、主要成分や栄養塩類ではある程度測定方法が確立しているが、微量成分元素についてはまだ十分に確立しているとは言えず、測定値と同時に分析方法の明記が重要となるため、報告者らの行った分析方法について述べてみた。更に得られた測定値より深層水の特性を評価する方法についても述べてみた。

また、本稿の目的は今後深層水の利用者や研究者が参考にしやすいように海洋深層水の元素濃度を整理し示すことである。そのため、得られた測定値の単位を統一し、データは、できるだけ最新でより測定回数の多いものを用い、元素ごとに表示したので併せて紹介する。

2. 深層水成分の分析方法

深層水の分析方法のなかでも、微量元素に関しては、目的元素が低濃度であること、主成分が目

的要素の測定の障害となることなど測定自体が難しいことより報告者の行った分析方法について下に紹介した。

2.1 キレート吸着の全量分析

微量成分の全量分析測定では、川北ら⁽³⁾⁽⁴⁾や一色^{(5)~(8)}の取り組みが報告されている。海水中の金属元素定量では、化学発光法、原子吸光法、質量分析法などが行われているが、直接の測定は塩による干渉⁽⁹⁾を受け安定な測定は難しい。主要成分の金属では、適当な希釈と内標準を添加することにより干渉を押しえ測定できる。ところが、微量元素の場合、塩濃度を精製水で希釈することは分析目的元素の濃度が希釈されることを意味し、分析感度と関連して検出が難しくなる。このため、溶媒抽出の技法により主マトリックス（主要成分）であるアルカリ金属、アルカリ土類金属を除去する。これは目的元素の濃縮も可能で低濃度まで測定することができる。もちろん、分析に用いた器具類は徹底的に洗浄し、試薬類は高純度のものを使用する必要がある。

川北らは、スチレン-ジビニルベンゼンの共重合体を担体としたイミノ二酢酸キレート樹脂Chelex 100⁽¹⁰⁾を用いての個相抽出法での脱塩濃縮後に黒鉛原子吸光法（GFAAS）を行っている。また、一色は、同じ個相抽出法でも自ら合成した含フッ素メタルアルコキシドガラスを担体とした8-ヒドロキシキノリンキレート樹脂MAF-8HQを用いて、脱塩濃縮を行い誘導結合プラズマイオン源発光分光分析法（ICP-AES）にて測定している。Chelex 100は市販されているキレート樹脂で、MAF-8HQは樹脂自体の重金属汚染をより少なくさせるために合成されたキレート樹脂である。これらキレート樹脂と検出器AAS、ICP-AESや誘導結合プラズマイオン源質量分析法（ICP-MS）との組み合わせ

せで海洋分析に広く用いられている^{(11)~(18)}。ここでICP-MSは、ICP-AESと比較し3桁の精度向上が可能であり⁽¹⁹⁾、今後深層水の測定でも有効と考える。

2.2 スズ、ヒ素、クロムの形態別分析

田尾ら^{(20)~(23)}は、有機金属のスズ、ヒ素濃度を外洋、表層との比較により清浄性安全性を評価している。これらの金属には、吸着性が無いまたは低く先の全量分析に用いたキレート樹脂は使えない。スズでは、濃縮脱塩をヘキサンでの溶媒抽出法（液相抽出）で行い、気化させるためエチル化の誘導体化し、その後ガスクロマトグラフィ（GC）での分離、ICP-MSでの測定というシステム（GC-ICP-MS）^{(24)~(26)}を開発し測定している。また、ヒ素は、液体クロマトグラフィ（LC）でのヒ酸（As(v)）、亜ヒ酸（As(III)）、モノメチルアルソン酸（MMAs）に分離後、水素化物発生器（HG）を通り有機ヒ素を亜ヒ酸（III）に還元させた後ICP-MSで測定させている（LC-HG-ICP-MS）⁽²⁷⁾。濃縮操作はしていないが、一連の移動溶離液を高純度の酸溶液にしたことで、バンクグラウンドを低くおさえたシステムとなっている。また、このシステムはその他有機ヒ素の測定に応用できる。LCのカラム樹脂を変えることでジメチルアルシン酸（DMAs）、トリメチルアルシンオキサイド（TMAsO）⁽²⁸⁾、さらに、光分解（PR）と組み合わせることでアルセノベタイン（ABS）の定量まで可能性が考えられる（LC-PR-HG-ICP-MS）⁽²⁹⁾。

また、一色⁽³⁰⁾は、クロムの形態別測定を行い深層水中の化学環境を評価した。8-キノリノール及びスチレン-ジビニルベンゼン共重合体キレート樹脂による脱塩濃縮での分析方法である。キレート樹脂でのクロムの濃縮はCr(IV)のみしか吸着しない。この特性を利用して、Cr(III)と海水中のCr(IV)をCr(III)に還元しての2通りの操作⁽³¹⁾を行い、形態別の定量を実施している。

3. 測られた深層水成分の評価方法

こうした深層水の分析を行うことにより得られ

た成分濃度がどういう特性をもつのかを評価する方法は、外洋の成分濃度や室戸表層水の成分濃度などと比較することが多く用いられている。

外洋の表層水と室戸表層水のような沿岸海水とでは、陸起源元素の影響の有無がある。また、一般に海水中にはほとんどすべての元素が存在しており、海水中の元素濃度はその深度分布から保存型、栄養塩型、除去（スキャベジング）型、酸化還元支配型の4つのカテゴリに分類されることが知られている⁽³²⁾⁽³³⁾。保存性元素は、海水の主成分であるNaやClなど塩分濃度で規格化した値が深度に依存せず一定の濃度を示すもので極めて長い平均滞留時間（ 10^5 年以上）を示す。ハロゲン、アルカリ、アルカリ土類、ウラン、モリブデン、タングステン、レニウムなどがこれに該当する。栄養塩型の分布をする元素は、植物プランクトンの微量必須栄養塩素であるリン酸、硝酸、ケイ酸など表層で低く深度が増すに従って濃度が増加するプロファイルを示す。これは、栄養塩類を取り込んだ植物プランクトンが死後沈降して深海へ運ばれ、酸化分解を受けて海水中に無機成分として再生するためである。栄養塩類以外の元素では、鉄、カドニウム、ゲウマニウム、亜鉛、銀、バリウム等で平均滞留時間が $10^3 \sim 10^5$ 年の範囲にある。除去型元素は、栄養塩型の逆に濃度が深くなるに連れて減少する元素である。アルミニウム、マンガ、コバルト、セリウム、鉛、ビスマス、テルル、トリウム等である。これは、海水中で安定な溶存種を持たず反応性に富み、粒子に吸着されやすい。平均滞留時間は 10^3 年未満となっている。最後に、酸化還元支配型元素は、2つ以上の酸化状態をとる元素で、その分布形態は様々である。クロム、ヒ素、セレン、テルルなどがある。このように海水中元素は深度により濃度特徴を持っており、それぞれのカテゴリ元素で外洋の鉛直濃度分布⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾や取水口付近の表層水成分濃度を深層水と比較評価し化学環境を考察することができる。

4. 深層水の元素濃度

これまでの報告による深層水（及び表層水）の

主要成分・栄養塩類濃度、微量元素濃度、形態別
微量元素濃度を報告者別に Table 1 ~ Table 4 に示

した。また、報告書に書かれている結果の概要を
以下にまとめた。

	Temp. °C	pH	DO ^{a)} mg/l	TOC ^{b)} mg/l	NO ₃ ⁻ μM	PO ₄ ⁻ μM	SiO ₂ μM	Na %	Mg %
SSW ^{c)}									
Average	21.0	8.19	8.33	1.60	1.49	0.34	15.6	0.98	0.130
Standard deviation	4.6	0.05	1.50	1.16	1.48	0.38	8.0	0.08	0.007
DSW ^{d)}									
Average	13.1	7.87	7.28	0.93	25.95	1.65	63.9	0.99	0.133
Standard deviation	1.7	0.05	1.16	0.17	5.68	0.62	40.0	0.10	0.006
	Ca mg/l	K mg/l	Br mg/l	Sr mg/l	B mg/l	Ba mg/l	F mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Pb μg/l
SSW ^{c)}									
Average	421	407	79.1	7.91	4.75	0.025	0.53	2683	0.099
Standard deviation	20	10	11.0	0.99	1.02	0.031	0.07	299	0.058
DSW ^{d)}									
Average	426	419	80.8	8.03	4.69	0.045	0.50	2773	0.112
Standard deviation	19	18	12.7	0.98	1.02	0.068	0.10	203	0.050
	Cd μg/l	Cu μg/l	Fe μg/l	Mn μg/l	Ni μg/l	Zn μg/l	As μg/l	Mo μg/l	
SSW ^{c)}									
Average	0.009	0.320	0.371	1.21	0.330	0.66	0.335	7.81	
Standard deviation	0.010	0.267	0.522	1.76	0.137	0.31	0.204	1.81	
DSW ^{d)}									
Average	0.029	0.173	0.281	0.15	0.376	0.72	0.411	7.73	
Standard deviation	0.007	0.115	0.194	0.05	0.146	0.51	0.247	2.19	

a) : Dissolved oxygen b) : Total organic carbon c) : surface seawater, The seawater was gathered on board. D) Deepseawater

Table 2 Analytical results for Muroto deepseawater of Sumida et al's report⁽⁸⁹⁾

	Temp. °C	pH	DO ^{a)} mg/l	TOC ^{b)} /IC ^{c)} mg/l	ORP ^{d)} mV	Na mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	K mg/l
Average	13.5	7.83	3.4	1.03/26.7	112	10600	1270	400	395
Standard deviation	0.9	0.06	0.4	0.1/0.6	21	200	20	6.2	6.1
Variance rate (%)	6.7	0.8	11	14/2.1	19	1.8	1.5	1.5	1.5
Analytical error (%)	-	0.03	-	13/-	-	1.2	0.7	0.3	1.0
	Sr mg/l	B mg/l	Cl mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Br mg/l	F mg/l	NO ₃ ⁻ μM	PO ₄ ³⁻ μM	SiO ₂ μM
Average	7.81	4.56	19500	2700	66.1	0.64	27.2	1.90	52.6
Standard deviation	0.20	0.10	300	10	2.1	0.04	1.8	0.20	6.4
Variance rate (%)	6.7	0.8	11	14/2.1	19	1.8	1.5	1.5	1.5
Analytical error (%)	-	0.03	-	13/-	-	1.2	0.7	0.3	1.0

a) : Dissolved oxygen b) : Total organic carbon c) : Inorganic carbon d) : Oxidation-reduction potential

Table 3 Analytical results of Isshiki's report⁽⁸⁾

	Al μg/l	Ba μg/l	Cd μg/l	Cu μg/l	Fe μg/l	Mo μg/l	Ni μg/l	Pb μg/l	Si mg/l
SSW ^{a)}									
Average	2.14	6.27	0.00	0.03	2.19	7.74	0.19	0.00	0.10
Standard deviation	2.68	1.23	0.01	0.15	4.18	1.26	0.21	0.00	0.05
DSW ^{b)}									
Average	0.85	8.57	0.01	0.11	1.01	7.59	0.20	0.34	1.35
Standard deviation	1.78	1.51	0.02	0.56	1.04	2.11	0.21	1.70	0.18
	V μg/l	Zn μg/l							
SSW ^{a)}									
Average	0.22	0.22							
Standard deviation	0.29	0.25							
DSW ^{b)}									
Average	0.25	0.31							
Standard deviation	0.35	0.23							

a) : surface seawater, The seawater was gathered from surface seawater intake pipe. b) : Deepseawater

Table 4 Analytical results of Tao et al and Isshiki's reports. (23),(30)

	MBT ^{a)}	DBT ^{b)}	TBT ^{c)}	MPT ^{d)}	DPT ^{e)}	TPT ^{f)}	MOT ^{g)}	DOT ^{h)}	TOT ⁱ⁾
DSW^{j)} (ngSn/l)									
Average	0.0539	0.4106	0.024	0.0128	0.0029	0.0200	0.9955	0.105	0.3941
Standard deviation	0.0689	0.2724	0.032	0.0163	0.0040	0.0249	1.9082	0.239	0.6588
SSW^{k)} (ngSn/l)									
Average	0.1480	1.295	0.4443	0.0218	0.0182	0.0494	1.191	0.2998	0.074
Standard deviation	0.2003	1.125	0.6368	0.0369	0.0224	0.0672	2.026	0.6107	0.084

	As(v)	As(III)	MMAs ^{l)}	Cr(III)	Cr(VI)+Cr(III)
DSW^{j)}* (μgAs/l)				DSW^{j)} (μg/l)	
Average	1.44	0.0127	0.0194	Average	0.052
Standard deviation	0.08	0.0063	0.0129	Standard deviation	0.016
SSW^{k)} (μgAs/l)				SSW^{k)} (μg/l)	
Average	1.06	0.0663	0.0261	Average	0.060
Standard deviation	0.06	0.0687	0.0050	Standard deviation	0.032

a) : Monobutyltin b) : Dibutyltin c) : Monophenyltin d) : Tributyltin e) : Diphenyltin f) : Triphenyltin g) : Monoctyltin
 h) : Dioctyltin i) : Trioctyltin j) : Deep seawater k) : Surface seawater, The seawater was gathered from surface seawater intake pipe.
 l) : Monomethylarsonic acid

4.1 深層水主要成分・栄養塩類等の元素

高知県深層水研究所では、北緯33°17′東経134°13′に水深320m及び344mの2本の取水管を設置している。川北ら⁽³⁾⁽⁴⁾は、この研究所内で取水している深層水について、深層水と表層水とを分析・比較した。また、著者ら^{(36)~(39)}は、川北らの結果を基に3年間深層水の主成分が海水中の水塊変動に伴う変動性、元素間の相関を調べた。これらの結果、深層水の低温性及び富栄養塩類特性の再確認、ナトリウム、塩素イオンに代表される主成分での明確な濃度差が無かったことに加え、pH値、溶存酸素(DO)、有機体炭素(TOC)の差が明らかになり、また、栄養塩類元素の年間変動性、栄養塩類元素間の連動性が示唆された。これらは、閉鎖系海洋モデル実験により生物活動に伴う物質循環や無機炭酸形態の変動が原因と推論した。また、外洋の栄養塩類鉛直分布濃度と比較し、深層水の湧昇性を示唆した。

Table 1の深層水溶存酸素(DO)が高いことについて、川北らは、採水を深層水揚水後地上沈殿槽前の放出口より行っていることより、サンプリング時に酸素の溶解がおこったのが原因と述べている。その後、研究所地下ピット内深層水取水ポンプのストレーナ前に採水用バルブが設置された。これにより、採水された深層水は、取水管のみに接している海水であり、取水設備の通過における前処理等の影響を受けてないため、深層水取水口付近に最も近い組成と言える。よって、その後深層水の分析に用いる採水はこのポイントを採用している。

4.2 深層水微量成分の元素

4.2.1 キレート吸着の全量分析による微量元素一色^{(5)~(8)}は、先のキレート吸着の分析法を用い、深層水中の溶存態および粒子態周年変動、粒子の分画測定等を実施した結果、バリウム、ケイ素、モリブデンで周年変動性が少なく、表層水や外洋との比較より300m以深の海水と示している。その一方、その他の微量元素で系統的ではないものの大きな変動性を示し、粒子態物質ではアルミウム、鉄、マンガンを多く含み陸起源の可能性を示している。これは、深層水の起源が複数あることを示唆していると考えられる。

川北らと一色の採水場所は、深層水では先に述べたとおりであり、表層水では川北らは船上より一色は研究所内での表層水取水施設より採水している。このことより測定値の比較は難しいが、バリウム、鉄、鉛を除いて、標準偏差を考慮すると、変動の範囲内での値となっている。ただ、この変動が深層水の変動性なのか誤差変動なのかは、今後の測定報告を待つ必要があると考える。

4.2.2 スズ、ヒ素、クロムの形態別微量元素

田尾ら^{(20)~(23)}は、有機金属のスズ、ヒ素濃度の測定結果により、船底塗装に用いられ地球規模の環境問題となっているトリブチルスズ(TBT)では表層水より約20倍の清浄度があり、外洋表層水と同程度である。また、検出された有機スズ化合物は、懸濁態として表層からの沈降したものと考えたとしている。ヒ素では、表層水がAs(v)から

As(Ⅲ)への還元が起こるため変動性が認められたが、深層水では形態を含めてほとんど変化がなかった。これは、ヒ素がオキソアニオンとして存在し懸濁粒子に吸着することがなかったためと考察している。

また、一色⁽³⁰⁾のクロムの形態別測定結果より、クロム総濃度(Cr(Ⅲ)+Cr(Ⅵ))は外洋と同濃度であったが、Cr(Ⅲ)の比率は高かった。その原因として、生物活動あるいは生物起源の有機物の可能性があると考えたが、今回得られたデータだけでは検討できなかったとしている。これについては、有機ヒ素形態であるアルセノベタインの光分解の過程でも同様に還元現象が見られた。⁽²⁹⁾

5. 今までのまとめと室戸海洋深層水濃度の周期表

これまでの報告により、主要成分では、表層水と比べ安定している。また、表層水の雨水等の希釈、蒸発等の濃縮を考慮すると表層水と濃度的にあまり差がない。栄養塩類では、主成分と比べ変動性があり、外洋鉛直分布濃度と比較し取水管深

度300mより深い濃度分布を示す。微量成分は、一部(バリウム、モリブデン)の元素を除き、相対的に変動性が高い。この変動の少ない元素バリウム、モリブデンに注目すると、バリウムは、栄養塩型のカテゴリに当てはまり、外洋300mより深い深度の海水である。モリブデンは、やや低い濃度であるが、表層と同じ濃度であり保存性のカテゴリである。また、明らかに濃度の高い鉄、アルミニウム(マンガンも含め)は陸起源の物資で懸濁粒子の沈降による。また、有機スズも表層からの沈降溶出の可能性が高い。ヒ素は変動性が少なく安定しており、表層からの影響はヒ素が粒子吸着しないことより認められない。変動性の高い微量金属は、十分な説明がついていない。

深層水濃度に関しては、これまでの分析結果をわかりやすく表示するため周期律型にTable 5にまとめてみた。標記単位は、「質量/体積」で統一している。深層水成分の測定値については、できるだけ最新の、また測定数の多い報告よりまとめてみた。また、参考値として周年変動まで至っていない遷移金属、希土類金属などの値を載

Table 5. The periodic table - typed concentrations of each element in Muroto deepseawater.

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B			
2	3 Li No data	4 Be No data	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: auto;"> Atomic number Element Concentration </div>						5 (mg/l) B 4.56±0.10	6 (mg/l) C TDC 1.26±0.1 IC 26.7±0.6	7 (mg/l) N 1.99±0.11	8 (mg/l) O Dissolved 2.4±0.4	9 (mg/l) F 0.44±0.04	2				
3	11 (mg/l) Na 10600±30	12 (mg/l) Mg 1270±2							13 (mg/l) Al 0.85±1.78	14 (mg/l) Si SiO ₂ 3.16±0.38	15 (mg/l) P PO ₄ ³⁻ 0.15±0.02	16 (mg/l) S SO ₄ ²⁻ 270±16	17 (mg/l) Cl 1900±3	3				
4	19 (mg/l) K 395±6.1	20 (mg/l) Ca 400±6.2	21 (mg/l) Sc 0.0006*	22 Ti No data	23 (mg/l) V 0.25±0.35	24 (mg/l) Cr 0.065±0.02 15±3 0.19±0.02	25 (mg/l) Mn 0.152±0.051	26 (mg/l) Fe 1.01±1.04	27 (mg/l) Co 0.002*	28 (mg/l) Ni 0.20±0.21	29 (mg/l) Cu 0.11±0.56	30 (mg/l) Zn 0.31±0.23	31 (mg/l) Ga 0.0041*	32 Ge No data	33 (mg/l) As 1.4±0.026 E 0.0137 ± 0.0063 Org 0.0188*	34 (mg/l) Se E 0.0075*	35 (mg/l) Br 86.1±2.1	4
5	37 Rb No data	38 (mg/l) Sr 7.81±0.20	39 (mg/l) Y 0.014*	40 Zr No data	41 Nb No data	42 (mg/l) Mo 7.59±2.11	44 Ru No data	45 Rh No data	46 Pd No data	47 Ag No data	48 Cd 0.01±0.02	49 (mg/l) In 0.00007*	50 (mg/l) Sn Inorganic 2.26±0.2*	51 Sb No data	52 Te No data	53 I No data	5	
6	55 Cs No data	56 (mg/l) Ba 8.97±1.51	57~71 L Lanthanoid	72 Hf No data	73 Ta No data	74 W No data	75 Re No data	76 Os No data	77 Ir No data	78 Pt No data	79 Au No data	80 Hg No data	81 Tl No data	82 (mg/l) Pb 0.34±1.70	83 (mg/l) Bi 0.008*	6		
7			89~103 A Actinoid													7		

L Lanthanoid	57 (mg/l) La 0.0081*	58 (mg/l) Ce 0.00043*	59 (mg/l) Pr 0.00041*	60 (mg/l) Nd 0.0030*
A Actinoid	90 (mg/l) Th <0.0008*	91 Pa No data	92 (mg/l) U 3.57*	

62 (mg/l) Sm 0.00043*	63 (mg/l) Eu 0.00009*	64 (mg/l) Gd 0.00062*	65 (mg/l) Tb 0.0011*	66 (mg/l) Dy 0.00088*	67 (mg/l) Ho 0.00023*	68 (mg/l) Er 0.00083*	69 (mg/l) Tm 0.00010*	70 (mg/l) Yb 0.00072*	71 (mg/l) Lu 0.0012*
-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------

*Information value only

せている。Table 5 の未知濃度の元素については、分析技術力の向上を含め、測定者の課題となる。また、外洋および表層水との比較で元素の変動や起源の説明のついていない元素が多い。既知元素を含めての微量元素濃度およびその変動性の確認や同時に表層水や土佐沖外洋の鉛直方向の濃度測定を実施することが必要と考えられる。室戸沖の鉛直分布は、杉村ら⁽²⁾の鉄、銅があるが (Table 6)、今後他の微量元素においても実施されることを期待したい。また、複数の測定者からより多くの測定結果を得ることにより、成分特性の起源が明らかになると考える。

さらに、最近、日本各地で海洋深層水の取水が行われているが、取水地により水質の違いが想像されることより、その成分比較をすることも興味深い。今後それらの成分値も公開されるものと思われる。室戸深層水の成分データに関しては、今後も蓄積していく予定であり、室戸海洋深層水濃度の周期表も今後更新していくつもりである。

Table 6 Vertical profiles of Fe,Cu in Muroto coastal seawater.⁽²⁾

Depth (m)	Fe $\mu\text{g/l}$	
	Average	Standard deviation
0	1.22	0.32
50	1.04	0.30
100	1.24	0.19
230	1.47	0.20
Depth (m)	Cu $\mu\text{g/l}$	
	Average	Standard deviation
0	0.12	0.04
50	0.10	0.05
100	0.15	0.05
230	0.21	0.07

6. 参考文献

- (1) 窪田敏文, 村田宏, 森山貴光, 田島健司, 山重政則, 明神寿彦, 宮本猛, "深層水の物理的環境の解明に関する研究", 科学技術庁研究開発局編, 海洋深層水資源の有効利用技術の開発に関する研究 (第 I 期) 成果報告書, pp.71-81 (1990)
- (2) 杉村行勇, 鈴木款, 田上英一郎, 緑川貴, "深層水の化学的環境の解明に関する研究", 科学技術庁研究開発局編, 海洋深層水資源の有効利用技術の開発に関する研究 (第 I 期) 成果報告書, pp82-86 (1990)
- (3) 川北浩久, 田村光政, 澤村淳二, 山口光明, 上野幸徳, 岡村雄吾, "海洋深層水利用のための基礎調査 (第 1 報)", 高知県工業技術センター研究報告, No25, pp6-10 (1994)
- (4) 川北浩久, 田村光政, 澤村淳二, 上野愛理, 山口光明, 上野幸徳, 岡村雄吾, "海洋深層水利用のための基礎調査 (第 2 報)", 高知県工業技術センター研究報告, No26, pp8-12 (1995)
- (5) 一色健司 "キレート吸着による金属の濃縮", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成 10 年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp27-33 (1999)
- (6) 一色健司 "キレート吸着による金属の濃縮", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成 11 年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp26-35 (2000)
- (7) 一色健司 "キレート吸着による金属の濃縮", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成 12 年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp25-38 (2001)
- (8) 一色健司 "キレート吸着による金属の濃縮", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成 10~12 年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp37-57 (2001)
- (9) 分析化学ハンドブック編集委員会編, 分析化学ハンドブック, 朝倉書店, pp906-914 (1997)
- (10) Bio - Rad Laboratories "ChelexTM100 Chelating Ion Exchange Resin for Analysis, Removal or Recovery of Trace metals", Bulletin 2020 (1983)
- (11) Chu Jia Cheng, Tasuku Akagi, Hiroki Haraguchi, "Simultaneous Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Chelating Resin Column Preconcentration" Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, pp3229-3234 (1985)
- (12) Chu Jia Cheng, Tasuku Akagi, Hiroki Haraguchi, "Simultaneous Multi-element Analysis for Trace Metals in Sea Water by Inductively-Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry after

- Batch Preconcentration on a Chelating Resin." *Anal. Chim. Acta*, 198, pp173-181 (1987)
- (13) Shizuko Hirata, Yoshimi Umezaki, Masahiko Ikeda, "Determination of Chromium(III), Titanium, Vanadium, Iron(III), and Aluminum by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with an On-Line Preconcentrating Ion-Exchange Column." *Anal. Chem.* 58, pp2602-2606 (1986)
- (14) Shizuko Hirata, Kazuto Honda, Takahiro Kumamaru, "Trace Metal Enrichment by Automated On-Line Column Preconcentration for Flow-Injection Atomic Absorption Spectrometry." *Anal. Chim. Acta*, 221, pp65-76 (1989)
- (15) Peter Moller, Peter Dulski, Joachim Luck, "Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma-mass spectrometry." *spectrochimica Acta*, 47B, 12, pp1379-1387 (1992)
- (16) Hideyuki Sawatari, Takeshi Toda, Tomoo Saizuka Chisen Kimata, Akihideo Itoh, Hiroki Haraguchi, "Multielement Determination of Rare Earth Elements in Coastal Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Preconcentration Using Chelating Resin." *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, pp3065-3070 (1995)
- (17) Tomoki Yabutani, Shan Ji, Fumihiko Mouri, Hideyuki Sawatari, Akihideo Itoh, Koichi Chiba, Hiroki Haraguchi, "Multielements Determination of Trace Elements in Coastal Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Aid of Chelating Resin Preconcentration." *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72, pp.2253-2260 (1999)
- (18) Yoshiki Sohrin, Shun-ichi Iwamoto, Shoji Akiyama, Takeshi Fujita, Toyokazu Kugii, Hajime Obata, Eiichiro Nakayama, Shiro Goda, Yukiyo Fujishima, Hiroshi Hasegaa, Kazumasa Ueda, Masakazu Matsui, "Determination of trace elements in seawater by fluorinated metal alkoxide glass-immobilized 8-hydroxyquinoline concentration and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection", *Anal. Chim. Acta*363, pp11-19 (1998)
- (19) 河口広司, 中原武俊編, プラズマイオン源質量分析, 学会出版センター, pp61 (1995)
- (20) 田尾博明, 富永衛, 宮崎章, "微量有機金属化合物の解明", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成10年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp17-26 (1999)
- (21) 田尾博明, 富永衛, 宮崎章, "微量有機金属化合物の解明", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成11年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp18-25 (2000)
- (22) 田尾博明, 中里哲也, 富永衛, 宮崎章, "微量有機金属化合物の解明", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成12年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp19-24 (2001)
- (23) 田尾博明, 中里哲也, 富永衛, 宮崎章, "微量有機金属化合物の解明", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成10~12年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp22-36 (2001)
- (24) Hiroaki Tao, Ramaswamy Babu Rajendran, Christophe R. Quetel, Tetsuya Nakazato, Mamoru Tominaga, Akira Miyazaki, "Tin Speciation in The Femtogram Range in Open Ocean Seawater by Gas Chromatography/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using a Shield Torch at Normal Plasma Conditions." *Analytical Chemistry*, 71, 19, (1999)
- (25) 井出邦和, 郡宗幸, 佐藤幸一, 井上義則, 大河内春乃, "海水中の一置換体及び二置換体有機スズ化合物の個相抽出" *BUNSEKI KAGAKU*, 48, 2, pp245-252 (1999)
- (26) 田尾博明, Ramaswamy Babu Rajendran, 長縄竜一, 中里哲也, 宮崎章, 功刀正行, 原島省, "瀬戸内海における有機スズ化合物の分布と起源" *環境化学*, 9, 3, pp661-671 (1999)
- (27) Tadashi Taniguchi, Hiroaki Tao, Mamoru Tominaga, Akira Miyazaki, "Sensitive Determination of Trace Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using a Shield Torch at Normal Plasma Conditions." *Analytical Chemistry*, 71, 19, (1999)

- nation of three arsenic species in water in ion exclusion chromatography-hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry." *J. Anal. At. Spectrom.* 14, pp651-655 (1999)
- ②8 Tetsuya Nakazato, Tadashi Taniguchi, Hiroaki Tao, Mamoru Tominaga, Akira Miyazaki, "Ion-exclusion chromatography combined with ICP-MS and hydride generation-ICP-MS for the determination of arsenic species in biological matrices." *J. Anal. At. Spectrom.* 15, pp1546-1552 (2000)
- ②9 隅田隆, "海水中Arsenobetaineの光反応", 高知県海洋深層水研究所報告書, 5 (2002)
- ③0 一色健司, "室戸海洋深層水中のCrについて", 平成11年度特性把握委託研究報告書, (2000)
- ③1 Kenji Isshiki, Yoshiki Sohrin, Hajime Karatani, Eiichiro Nakayama, "Preconcentration of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Complexation with Quinolin-8-OL and Adsorption Macroporous Resin." *Anal. Chem. Acta*, 224, pp55-64 (1989)
- ③2 野崎義行, "最新の海水の元素組成表(1996年度版)とその解説" *日本海水学会誌*, 51, No5, pp302-308 (1997)
- ③3 野崎義行, 地球化学 "海水中の微量元素:平均濃度と北太平洋における鉛直分布 26, pp25-39 (1992)
- ③4 Y. Nozaki, "A Fresh Look at Element Distribution in the North Pacific Ocean", *EOS trans. AGU*, 78, pp.221-223 (1997)
- ③5 野崎義行, "海洋の化学・地球化学における知識空白部" *地球化学*34, pp161-167 (2000)
- ③6 隅田隆, 関田寿一, 田村光政, 田村愛理, "主要成分の特性把握-変動特性の把握", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成10年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp42-45 (1999)
- ③7 隅田隆, 田村愛理, 川北浩久, 関田寿一, 田村光政, "主要成分の特性把握-変動特性の把握", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成11年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp43-52 (2000)
- ③8 田村愛理, 岡崎由佳, 浜田和秀, 河野敏夫, 竹内宏太郎, 川北浩久, 関田寿一, 田村光政, "主要成分の特性把握-変動特性の把握", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成12年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp53-62 (2001)
- ③9 隅田隆, 田村愛理, 川北浩久, 岡崎由佳, 浜田和秀, 河野敏夫, 竹内宏太郎, 関田寿一, 田村光政, "主要成分の特性把握-変動特性の把握", 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明平成10~12年度科学技術総合研究委託費地域先導研究成果報告書, pp84-99 (2001)