

海洋化学における微量成分の自動流れ分析

中山英一郎

滋賀県立大学環境科学部環境生態学科：〒522彦根市八坂町2500番地

Automated Flowthrough Analyses of Trace Elements in Marine Chemistry

Eiichiro Nakayama

Department of Ecosystem Studies, School of Environmental Science, The University of Shiga
Prefecture

Hassaka 2500, Hikone, Shiga 522, Japan

The development of automated flowthrough analyses of trace elements in seawater in our laboratory is reviewed. The classical detection methods such as fluorometric, chemiluminescence and catalytic methods, which are not specific for an objective element, were demonstrated to be promising methods for the shipboard analyses of trace elements in seawater by combining with automated on-line concentration methods like column extraction methods using chelating resins. Some of these shipboard analytical methods are applicable to in situ analyses of trace elements in seawater.

1. はじめに

海洋化学の分野においては4半世紀も前から硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸などの栄養塩類の分析法としてテクニコン社のオートアナライザーに代表される空気分切式の自動流れ分析法がルーチン法として用いられてきた。しかし何故か、他の化学成分、例えば金属元素などについては、化学的手法によって自動分析しようという試みは、つい最近まで世界的にも、ほとんど見られることはなかった。これは海水中においてはアルカリ、アルカリ土類以外の金属元素は全て微量元素であり、マニュアル分析において、海洋化学者達を長らく悩ませ続けてきた汚染、コンタミネーションの問題によってその正確な測定が困難であったためであろう。表1に各時代に正しいと考えられていた一般的な重金属元素の海水中の濃度を示した。特に、汚染の問題が深刻であるアルミニウム、鉄などでは1965年代と1990年代では1000倍以上の濃度の隔りがある。このコンタミネーション問題は、エレクトロニクスの発展によるクリーン技術の開発と原子吸光分析法、ICP発光分光分析法などの原子スペクトル分析法の著しい進歩の流れの中において、海洋化学者達の努力によって解決されたのである。表1のデータも同位体希釈質量分析法による一部のものを除き、全て原子スペクトル分析法によるものである。海洋化学者達は重金属元素相互間の化学的な分離を必要としない原子スペクトル分析法に魅了され、共同沈殿法、溶媒抽出法、キレート樹脂濃縮法などコンベンショナルな濃縮法により、とにかく濃縮して分析装置で測定するという手法に長らく捕らわれていた。

表1 海水中の微量元素濃度の推定平均値 (ppb 単位) の推移

元 素	1965	1975	1982	1989
Al	10	2	0.8	0.002
Mn	2	0.2	0.2	0.003~0.1
Ni	2	1.7	0.4	—
Cu	3	0.5	0.2	—
Zn	10	4.9	0.4	—
Pb	0.03	0.03	0.01	—
Cd	0.11	0.1	0.08	—
Fe	3	—	—	0.005~0.05

また、最近、さらに高感度なICP質量分析法も登場し、その傾向は益々、著しくなった感がある。もちろん、海洋化学の分野において、これら優れた分析装置を用いない方はない。懸濁粒子やセディメントトラップ試料中の元素の同時分析では威力を発揮するし、目的とする元素の適当な化学的な検出手段がない場合もこれらに頼らざるを得ない。けれども、原子スペクトル分析(質量分析)の装置は大型である。全世界の海洋観測船のトップレベルにある東京大学海洋研究所の白鳳丸においても、この様な装置の持ち込みは大変難しい。原子スペクトル分析の装置の中では、原子吸光分析装置が、やや小型であるため、白鳳丸航海において利用されたことが幾たびかあったが、光学系が微妙で光軸が船の揺れによって歪み、そのためバックグラウンドのノイズが大きく、波立つ外洋上では役立たないため、どこかの港に入って静かになってからでないと測定できないことなどが分かった。

我々のグループが、ここ10年来取り組んできた古典的な化学発光法、蛍光法、接触法などを検出法として用いる微量重金属元素などの自動流れ分析法には、装置がコンパクトで取り扱いやすく、船の揺れなどにも影響されず、しかも、採取した海水試料を新鮮な状態で分析できるというメリットがある。船上で直ちに化学分析のデータが得られることは海洋観測においては大変有効であり、特に後で述べる海底熱水活動の探査などにおいては必須の条件である。世界的にも、この様な認識が深まり幾つかのグループが数年前から海水の自動分析法の開発に乗り出している^{1, 2, 3, 4, 5)}。本稿では我々のグループが開発してきた自動流れ分析法について順を追って紹介し、海水分析で得られた結果についても簡単に述べる。

2. 電解濃縮一回転研磨電極検出法によるヨウ素の自動分析⁶⁾

我々は始めから海水中の微量元素の自動分析を目指したのではなかった。1980年頃、我々は海水中の酸素酸元素の挙動に注目していた。それは、クロムやセレンなど酸素酸元素が海水中で2つ以上の原子価状態で存在しており、それらの分布が海洋における酸化還元機構を解明する糸口となると思っていたからである。ヨウ素も海水中ではヨウ化物イオン(I⁻)とヨウ素酸イオン(IO₃⁻)として存在している。当時、用いられていた分

析法では主要成分である IO_3^- を過剰の I^- と反応させることによって生成する I_3^- イオンを比色法で測定するか、微量成分である I^- を正確に定量しようと思えば、塩化銀共沈法というやっかいな方法を用いるしかなかった。そこで、 I^- を正確に定量するため、 I^- を粒状グラシーカーボン（ガラス状炭素）を充填したカラム電極で電解酸化し、分子状の I_2 の形で濃縮しようと考えた。検出には適当な電位範囲において I^- に特異的に応答する Ag_3SI を作用電極とする回転研磨電極（シリコンカーバイトで覆われた回転子が作用電極表面を研磨することにより常に新しい電極面が現れ、安定した高感度な応答が得らる一種のイオン電極）を用いることにした。これらを繋げFig. 1のようなフローシステムにすると自動分析法が出来上がったわけである。この装置では海水中のヨウ素を I^- とTotal I^- ($\text{I}^- + \text{IO}_3^-$)として定量できる。装置はカラム電極 (E) と回転研磨電極セル (D)、洗液および試料溶液、溶離液を送る3つのペリスタポンプ (P)、および3組の電磁バルブ (V) で構成されている。洗液と溶離液は同濃度の酢酸溶液であるが、後者には少量のアスコルビン酸が添加されている。定量は次のような手順で行う。まず少量の酢酸を加えた海水試料 (Total I^- の定量の場合は試料にアスコルビン酸を加え、あらかじめ IO_3^- を I^- に還元しておく) を一定量 (Total I^- では数 ml、 I^- では数十 ml)、正電位に設定したカラム電極に通じ濃縮する。次に洗液でカラム内に残っている塩類を除去した後、カラム電極の電位を負電位に切り換えるとともに溶離液を通じて電着濃縮されている I_2 を I^- に還元し、溶離する。これを回転研磨電極セルに導入して定量する。各操作は6段のタイマーによって自動制御されている。この方法の利点は微量の I^- を共存物質の妨害を受けることなく、正確に定量できることのほか、オートサンプラーを付ければ連続自動的に測定できることである。検出限界は50 mlの海水を用いた場合、1nMである。表2に海水中のヨウ素の測定例を示した。

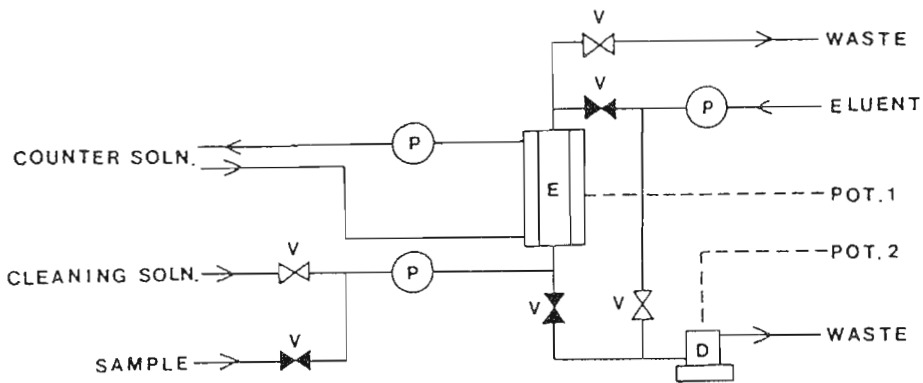


Fig. 1 Flow chart of the flow electrode system for automated analysis of iodine species in seawater: E, pre-concentration cell; D, detection cell; Pot., potentiostat; p, pump; V, valve.

表2 海水中のヨウ素の分析例(北太平洋, 30°00'N, 159°19'W)

深度 (m)	I ⁻ (μM)	Total I (μM)
0	0.12	0.40
50	0.091	0.41
100	0.064	0.40
150	0.041	0.42
200	0.020	0.43
600	0.002	0.44
1000	0.019	0.46
2000	0.003	0.45
3000	0.002	0.47
5000	0.002	0.48

3. 電解濃縮-化学発光検出法によるマンガンの自動分析⁷⁾

約10年程前、白鳳丸の研究航海に参加した際、我々は上記のヨウ素の自動分析装置を船内に持ち込んでいた。この航海は北太平洋を通過してハワイ島のロイヒ海底火山に向かうもので、主要な目的はホットスポットの熱水活動を観測することであった。航海の途中で主任研究員である東京大学海洋研究所の酒井均先生から熱水探査のためにはマンガンが船上分析できると大変有効であるから、ヨウ素の自動分析ができるのならマンガンの自動分析法を開発してはどうかと勧められた。海水中のマンガン濃度は通常海域では数十ppt (1nM) 以下であるので、非常に高感度な検出法が要求される。アルカリ溶液中におけるルミノールの過酸化水素による酸化反応に対するマンガンの触媒作用を利用する化学発光法 (CL) が化学反応を用いる検出法の内、最も高感度であることが分かったのでこれを利用することにした。ルミノール-過酸化水素系のCLはマンガンの他、鉄、コバルト、クロムなど種々の金属によって触媒される。したがって、マンガンのみを特異的に濃縮しなければならない。キレート樹脂などではマンガンのみを選択的に濃縮することは困難であるので、Mn(II)を酸化して不溶性のMn(IV)、すなわち二酸化マンガ、にすれば可能であろうと考えていたところ、上記のヨウ素の自動分析装置の濃縮部がそのまま使えるのではないかと言うことに気付いた。酒井先生には大変な先見の明があった分けである。原子吸光法を用いグラシーカーボンを充填したカラム電極で電解の基礎検討をしたところ、Mn(II)は濃度に関係なく定量的に濃縮でき、条件を選べば、コンタミネーションによって出てくる鉄以外の元素からはマンガンを選択的に分離できることが明らかとなった。さらに、カラム電極からマンガンを溶離する際、弱酸性溶液にCLの試薬である過酸化水素を加えれば、容易にMn(IV)を還元できることにも考えが至った。そこで、ヨウ素の自動分析装置の濃縮部と化学発光の検出器を結合し、Fig. 2に示したシステムを組み上げた。操作は次のような手順で行う。酢酸緩衝溶液でpH5とした海水試料をペリスタポンプによってカラム電極に通じ、正電位でMn(II)を電解濃縮する。カラム電極内を純水で洗浄した後、溶離液 (H₂O₂を含む酢酸緩衝溶液) を、

低い正電位に切り換えたカラム電極に流し、電着されているMn(IV)をMn(II)に還元して溶離する。溶離液をキレート樹脂 (XAD4-Kelex 100) カラムに通じて、鉄を除去した後、試薬溶液 (ルミノールの炭酸カリウム溶液) と混合し、CL 検出セルに導入して発光強度を測定する。各操作の制御はヨウ素の自動分析のシステムを、そのまま用いることができ、sub-ppmオーダーの合成試料中のマンガンは容易に定量できることが分かった。

問題は実際の海水試料に適用するためCLの感度を上げると、測定システム全体から出てくる鉄などの重金属の汚染のため、バックグラウンド発光が高く、また、ノイズも大きいことであった。炭酸カリウム (Merck社製高純度試薬) を除く、全ての試薬を蒸留、再結晶などで精製し、溶液の流路の大部分を占めるテフロンチューブを過塩素酸、硫酸、硝酸の混合液で加熱洗浄したが、効果はなかった。これは酸によってリーチングされた重金属イオンが疎水的なテフロンチューブの細孔の中に残っており、それが徐々にでてくるためであった。このコンタミネーションは酸洗浄の後、沸騰水で洗浄すると効果的に除かれることが分かった。また、ノイズは溶液の混合が不十分なためであり、5mの反応チューブをCL検出部の前に取り付けることによってほぼ、完全に抑えることができた。さらに、鉄をマスキングする目的で試したトリエチレンテトラミン (TETA) がマンガンの発光強度を著しく増大させ、試料中のマンガン濃度に応じて、自由に感度が調節できることも分かり、マンガン濃度の低い通常の外洋水 (マンガン濃度、数~百ppt) にも熱水 (数百~数万ppt) にも適用できる自動分析装置が完成した。Fig. 3にこの装置を用いて、最も激しい熱水活動が観測される東太平洋海水膨で得られたマンガンの分布の等濃度線を示した。

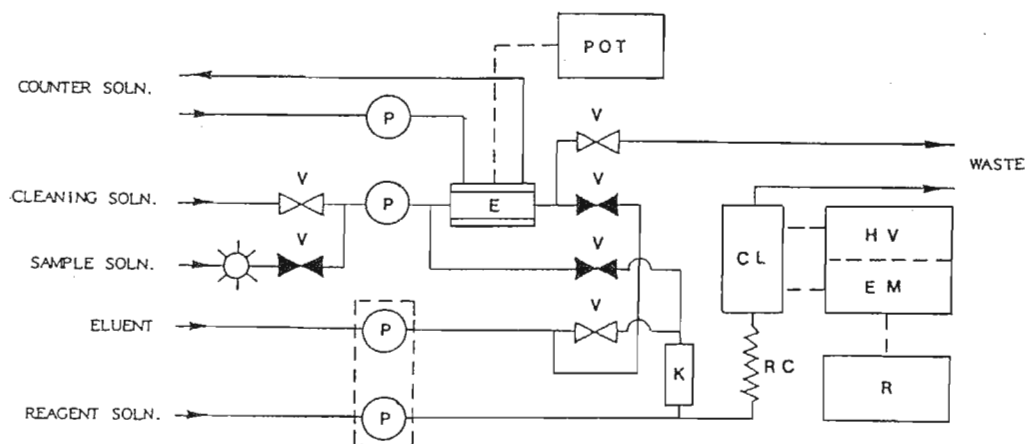


Fig. 2 Schematic diagram of the flow electrode cell and the CL detection system for automated analysis of manganese: E, preconcentration cell; Pot, potentiostat; p, pump; V, valve; K; Kelex-100-XAD4 column; CL, detection cell; HV, high voltage power supply; EM, electrometer; R, recorder.

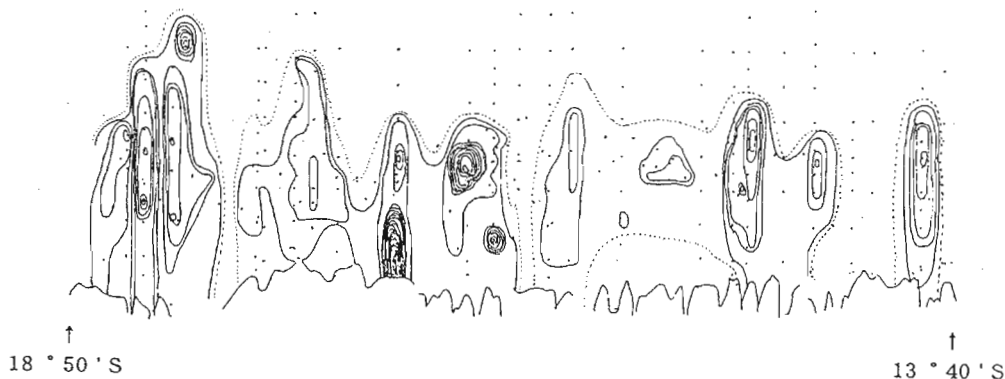


Fig. 3 Distribution of dissolved manganese in the East Pacific Rise. The intervals of contours are corresponding to 10 nM of manganese concentration.

4. キレート樹脂濃縮－化学発光法による鉄の自動分析⁸⁾

1988年、湧昇によって栄養塩類がもたらされている広範な外洋域において、植物プランクトンの一次生産が大気由来の鉄の不足によって制限されているという”鉄の仮説”が提唱されて以来⁹⁾、地球温暖化との関連において海水中の鉄がにわかに注目を集めるようになった。長年、海水中の微量元素の研究に関わってきた我々も、この説には少なからぬ衝撃を受けたが、鉄のように汚染の可能性の高い元素を正確に測定するには、クローズドシステムである自動流れ分析が最も有効な手段であろうと考え、4年ほど前その開発に取り掛かった。マンガンの自動分析で用いたルミノール－過酸化水素系のCLは鉄に対して最も高感度であり、また上述した様にマンガンの分析装置ではキレート樹脂カラムによって、鉄を分離しその妨害を除いていたことから、この装置を逆にすれば原理的に鉄の分析が可能であると思われた。まず、Fig. 2に示した装置のカラム電極をキレート樹脂カラムと取り替え、溶離液には希塩酸を用い、試薬溶液はルミノール溶液、アンモニア水、 H_2O_2 溶液の3つに分けて4連のペリスタポンプで送液した。この理由は、マンガンの自動分析で用いた炭酸カリウムでは希塩酸と混合する際、二酸化炭素の気泡が生じCLの検出に妨害となること、また、代わりに用いたアンモニアが共存するとルミノールの劣化が著しく進むためである。

鉄の分析では、マンガンの分析法の開発の過程でフローシステムの汚染や試薬の精製などの問題は解決されていた上、基礎検討の結果、妨害金属についてもコバルトは炭酸カリウムの代わりに用いたアンモニアによってマスクされ、クロムはキレート樹脂（後述）には全pH領域で捕集されないこと、マンガンはpH8以上で部分的にしか捕集されないなどが分かり比較的順調に開発できるように思われた。さらに、キレート樹脂によってFe(II)とFe(III)が酸性領域において完全に分離できることも明らかとなった。しかし、

最も困難であったのは心臓部とも言えるキレート樹脂について、鉄の汚染のないものを得ることであった。市販のキレート樹脂や、市販の樹脂担体（シリカゲルやアンバーライトXADなど）に8-キノリノール（8HQ）系の官能基を修飾したものは、すべてその基質にかなりの鉄が含まれており、どの様に洗浄してもそれを取り除くことは不可能であり、希塩酸で樹脂カラムから鉄を溶離する際に、海水中の鉄濃度をはるかに上回る鉄が常時溶出し、大きな空試験値を与えることが分かった。そこで、汚染のない樹脂担体を合成し、これに8HQを修飾することを試みた。オルトケイ酸メチルを蒸留精製し、これに蒸留したエタノール中で高純度の純水、塩酸とフッ化水素酸を作用させて加水分解し、ヒドロゲルを得、乾燥した後、加熱してシリカゲル（含フッ素メタルアルコキシドガラスの意味でMAFと呼ぶ）とした。

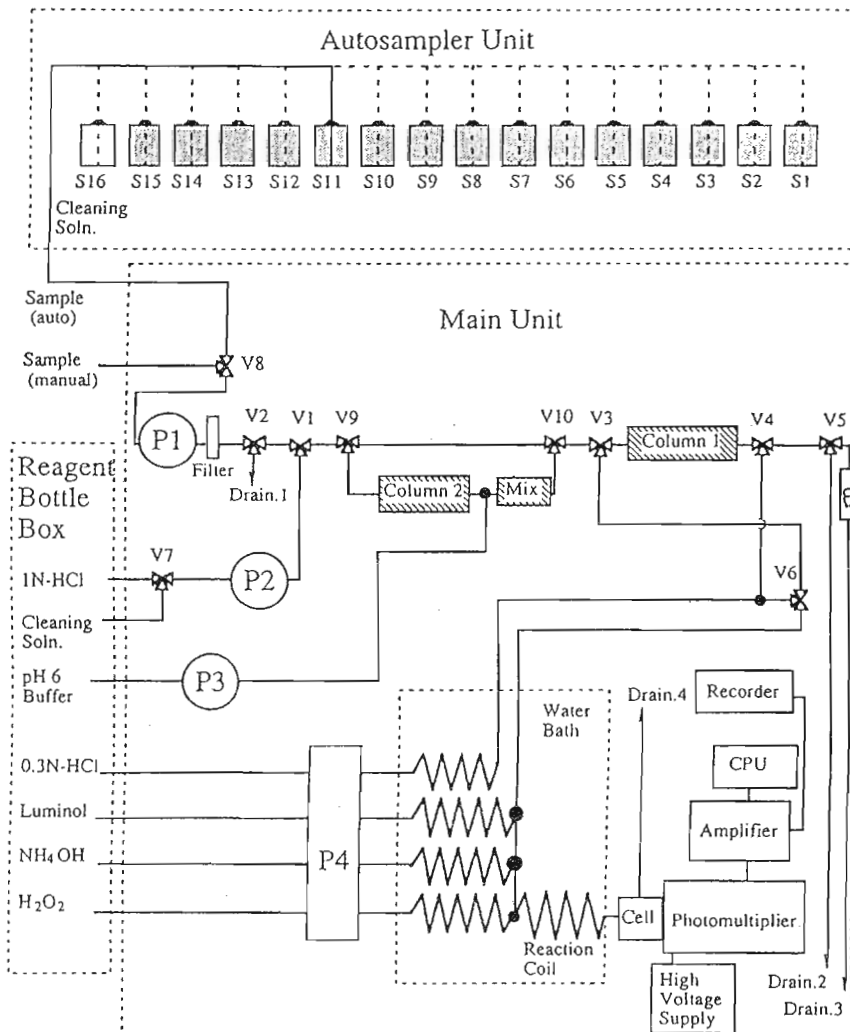


Fig. 4 Schematic diagram of flow concentration and CL detection system for automated analysis of Fe(II) and Fe(III) in seawater: P, pump; S, sample solution; V, valve.

これに8HQを修飾することにより、キレート樹脂MAF-8HQが得られた。この樹脂の空試験値は検出限界 (sub-ppt) 以下であった。また、MAFに含まれるフッ素によって官能基が樹脂担体に強固に結合されているので、溶離の際に切れる官能基 (bleeding) が少ないという特徴もあった。bleedingが多いと切れた官能基によって鉄イオンがマスクングされ、鉄濃度が低い場合には検出が不可能となるので、このことは大きな利点である。かくして、Fig. 4に示したようなFe(II)、Fe(III)の全自動分析装置が完成した。この装置は濃縮システム、検出システムおよび制御システムを組み合わせたメインユニット、15個の試料をセットできるクリーンオートサンプラーおよび試薬ボックスからなっている。操作は次のように行われる。Fe(III)の場合は、ギ酸緩衝溶液でpH3とした海水試料をカラム1に通じて濃縮分離し、純水で洗浄した後、希塩酸で溶離し、溶離液を3種の試薬溶液と混合し、CL検出部に送り測定する。Fe(II)の場合は同様の海水試料をまずカラム2に通じてFe(III)を除き、酢酸緩衝溶液を加えてpH5.5とした後カラム1に通じてFe(III)と同様に測定する。この装置は西部太平洋、太平洋赤道域、南大洋などにおける表層水中の鉄の生物活動に及ぼす影響の研究に役立てられている他、マンガンの自動分析装置とともに熱水活動の調査にも活躍している。

5. キレート樹脂濃縮-接触分析法によるV(IV)、V(V)の自動分別定量¹⁰⁾

バナジウムは水圏において一般に全量としては特徴のない分布を示す元素であるが、同じ酸素酸元素であるモリブデンやタングステンとは異なり、特異的な挙動を示すことがある。例えば、東京湾などの半閉鎖水域で夏期に表層において濃度が増加する現象が見られる。一方、V(IV)が存在しているという報告が幾つかあるので、この様な異常には未だよく解明されていない、天然水中のバナジウムの酸化還元反応が関与しているのではないかと思われたので、V(IV)、V(V)を分別定量する自動分析法の開発し、検討して見ようと考えた。検出法としてはビンドシエドラーズグリーンロイコ塩基 (BGL) の臭素酸による酸化反応に対するバナジウムの触媒作用を利用する接触接触分析法が特に高感度で妨害元素も少ないので、これを利用することにした。また、V(IV)、V(V)の相互分離のため、種々のキレート樹脂について検討した結果、上記MAFに β -ジケトン (アセチルアセトン) を修飾した樹脂MAF-AAが有効であることが分かった。さらに、BGL-臭素酸系の接触分析で妨害となる鉄は上記MAF-8HQ樹脂で、V(IV)を捕集する際、アスコルビン酸によってFe(II)に還元しておけば分離できることも明らかとなった。以上の基礎検討に基づいて、いささか複雑であるがFig. 5に示したようなV(IV)、V(V)の自動同時分析装置が完成した。この装置は2つのキレート樹脂カラムと3つのペリスタポンプと電磁弁からなる濃縮部、ブラン・ルーベ社製のオートアナライザーの送液システムおよびプログラブルコントローラーからなっている。操作は次のように行われる。ギ酸緩衝溶液でpH2.8とした天然水試料をMAF-AA樹脂カラムに通じるとV(V)のみが選択的に捕集される。このカラムを通過したV(IV)とFe(II)、Fe(III)を含む試料溶液にアスコルビン酸を加えた後、MAF-8HQ樹脂カラムに通じるとV(IV)のみが捕集される。2つの樹脂カラムに捕集されたバナジウムは希塩酸によって溶離され送液システムから送ら

れた試薬と混合され、分光光度計に導入され測定される。12mlの試料溶液を用いた場合0.05~15.0nMの濃度範囲で直線の検量線が得られ、この装置によって、あらゆる天然水中のV(IV)、V(V)が妨害を受けることなく、同時に定量できるようになった。海水、湖水、降水中のバナジウムを測定した結果、期待とは裏腹に自然界ではV(IV)はpH5以下の降水中や、中性では硫化水素の発生する非常に還元的な雰囲気でのみ存在し得ることが分かった。通常の天然水中にV(IV)が存在するという報告は試料を酸性保存したことによると推定され、残念ながら、閉鎖性水域におけるバナジウムの挙動は未だ謎である。

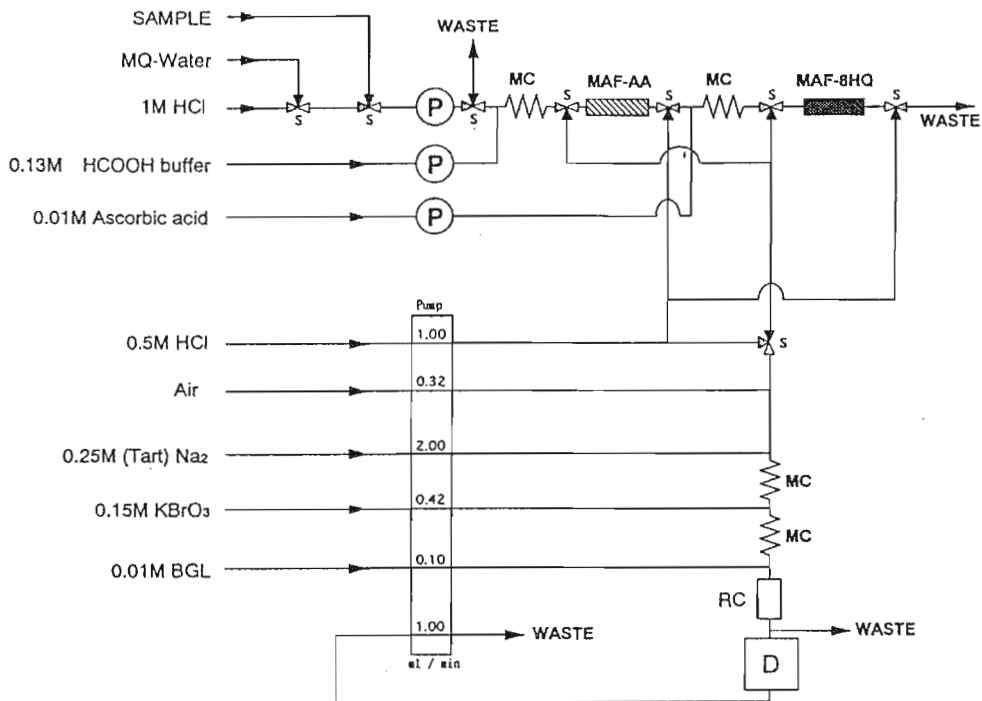


Fig. 5 Schematic diagram of flow concentration and air-segmented continuous flow detection system for automated analysis of V(IV) and V(V) in natural waters: P, pump; S, solenoid valve; MC, mixing coil; RC, reaction coil; D, spectrophotometer.

6. 現場型 (in situ) 鉄、マンガン自動分析装置の開発¹¹⁾

熱水探査には海水中のマンガン、鉄の船上自動分析が必須であるが、さらに効率をあげるためには現場型 (in situ) 分析装置によってリアルタイムでデータが得られる方が望ましい。我々は上記のマンガン、鉄の自動分析法の原理を見直し、濃縮分離を行わず、海水を直接導入する方法について検討した。その結果、ルミノール-過酸化水素系の化学発光では海水中のマグネシウム、カルシウムの影響で鉄、マンガンを含むほとんどの元素の触媒活性がなくなるが、好都合なことに、試薬中に上記のTETAを加えると鉄とマンガンのみの活性が回復し高感度に測定出来ることが分かった。また、TETAの代わりに同種類の錯形成剤であるジエチレントリアミン (DETA) を用いると鉄のみの触媒

活性が回復することも見出した。これらの事実は非常にシンプルな測定システムで海水中の鉄とマンガンをFe(II)、Fe(II)+Fe(III)、Mn(II)に分別して定量できることを示している。すなわち、Fe(II)+Fe(III)の場合は海水を直接DETAを含むCLの試薬溶液と混合し検出部に導く、Fe(II)の場合はpH3とした海水試料をMAF-8HQ樹脂カラムを通過させFe(III)を除いた後にDETAを含むCLの試薬溶液と混合し検出部に導く、Mn(II)の場合はpH5とした海水試料をXAD4-Kelex 100に通じてFe(II)、Fe(III)を除去した後、TETAを含むCLの試薬溶液と混合し検出部に導くことによって定量することができる。Fig. 6に一例としてMn(II)の測定システムのフローチャートを示した。この直接定量法は上記の自動分析法ほど高感度ではないが、検出限界は0.1nM程度で通常の海水試料のも適用できる。また、CLの感度が温度にほとんど影響されないのので、海洋のように表層から深層にかけて温度が大きく変化する場合にも補正の必要がないことも分かった。

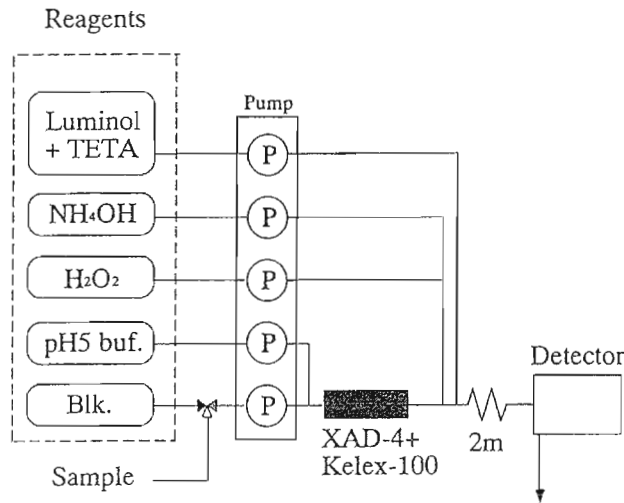


Fig. 6 Flow chart of flow CL detection system for automated analysis of Mn(II) in seawater.

以上の基礎検討に基づいて検出部とマイクロコンピューターを内蔵した耐圧容器、5連のペリスタポンプとギヤーヘッドを内蔵した被圧容器および試薬袋を入れた被圧容器からなる現場型 (in situ) 鉄、マンガン自動分析装置を作成した。高圧試験装置中に入れて300気圧(3000m)まで正常に作動することを確認した上、この秋、熱水活動が観測されるビスマルク海、マヌス海盆において、しんかい6500に装着しテストした結果、マンガン濃度の変動をリアルタイムで得ることができた。

なお、ZAPS (Zero Angle PhotoSpectrometer) とする光ファイバー分光光度計を利用し、蛍光を有するN, N'-diethylanilineが過ヨウ素酸によって酸化され、蛍光を失いN,N,N',N'-tetra ethylbenzidineに変化する反応に対するマンガンの触媒作用を利用し、深度6000mまでの通常海域で測定できる現場型 (in situ) マンガン分析装置^{1,2)}が米国において開発され、英国から市販されているが、原理的な欠陥のためうまく作動していないことに言及しておく。

7. おわりに

以上、今日までに我々が開発してきた海水分析のための自動流れ分析法を紹介した。今後は、外国ですでに開発されている方法もあるが、さらに、我々独自の方法で銅、亜鉛、アルミニウムなど重要と考えられる元素や我々が以前から興味を持っているクロムやセレンなどの元素の自動分析法を開発するとともに、観測船上で使い易いように装置をよりコンパクトにするためにマイクロ化を計りたいと考えている。特に現場型 (in situ) 分析装置については自律型無索無人潜水艇に搭載したり、海底係留システムで、長期間作動させるためにはマイクロ化は必須である。

文 献

- 1) C. M. Sakamoto-Arnold, K.S. Johnson: Anal. Chem., 59, 1789 (1987)
- 2) T. P. Chapin, K. S. Johnson, K. H. Coale: Anal. Chim. Acta, 249, 469 (1991)
- 3) V. A. Elrod, K. S. Johnson, K.H. Coale: Anal. Chem., 63, 893 (1991)
- 4) K. H. Coale, P. M. Stout, K. S. Johnson, C. M. Sakamoto: Anal. Chim. Acta: 266, 345 (1992)
- 5) J. A. Resing, C. I. Mesures: Anal. Chem.: 66, 4105 (1994)
- 6) E. Nakayama, T. Kimoto, S. Okazaki: Anal. Chem.: 57, 1157 (1985)
- 7) E. Nakayama, K. Isshiki, Y. Sohrin, H.Karatani: Anal. Chem: 61, 1392 (1989)
- 8) H. Obata, H. Karatani, E. Nakayama: Anal. Chem.: 65, 1524 (1993)
- 9) J. H. Martin: Nature: 353, 123 (1991)
- 10) K. Okamura, E. Nakayama, H. Obata, T. Gamo, H. Karatani, H. Kimoto, T. Kimoto :
未発表
- 11) E. Nakayama, H. Obata, K. Okamura, T. Gamo, H. Karatani, H. Kimoto, T. Kimoto:
未発表
- 12) G. P. Klinkhammer: Marine Chem.: 47, 13 (1994)