

平成21年4月17日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2005～2008

課題番号：17310015

研究課題名(和文) 海洋における炭素・栄養塩変動把握のための国際標準物質の研究

研究課題名(英文) A study on international reference materials for carbon and nutrients cycles

研究代表者

青山 道夫 (Aoyama Michio)

気象研究所・地球化学研究部・主任研究官

研究者番号 80343896

研究成果の概要：

海水組成を持つ環境組成標準としての無毒全炭酸栄養塩一体型標準を確立させるために、標準物質の試験作成および保存実験を研究期間を通して計11回実施した。その結果、全炭酸濃度で $2387.8 \pm 0.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (N=8) の無毒全炭酸標準を達成することができた。2006年に行った栄養塩標準の国際共同実験の結果を出版するとともに、2008年に3回目の国際共同実験を56ラボの参加で行い、コンパラビリティの評価を行った。2回の国際ワークショップを行い、国際栄養塩スケールを確立する国際的な共同行動を継続している。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	4,500,000	0	4,500,000
2006年度	4,400,000	0	4,400,000
2007年度	3,900,000	0	3,900,000
2008年度	2,300,000	0	2,300,000
総計	15,100,000	0	15,100,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：

- | | | | |
|------------|----------|----------|----------|
| (1) 環境組成標準 | (2) 標準溶液 | (3) 環境化学 | (4) 物質循環 |
| (5) 環境分析 | (6) 全炭酸 | (7) 栄養塩 | (8) 海水 |

1. 研究開始当初の背景

基本的には標準物質の整備は本来国家および国際機関(この場合はISOが該当)の仕事であるが、ユーザが少ないあるいはある分野に特化している等の理由で環境計測特に海洋環境での測定については国際的な合意による定義とスケールの確立とそれを実体として支える標準物質の整備は遅れている。

現実に海洋における環境変動において重要な指標であり継続的に観測されている項目である水温、塩分、溶存酸素量、栄養塩濃

度、全炭酸濃度についていえば、

水温は1989年の国際度量衡委員会決議にもとづく1990年国際温度目盛(ITS-90)により全海洋における水温測定のトレーサビリティは理論的には確保されている。

また、塩分については、UNESCOの定義(UNESCO, 1981)によりPSS78塩化カリウム溶液に対する電気伝導度比から算出されるが、塩分計を校正するための標準としては、一般的にIAPSO(International Association for the Physical Sciences of the Ocean)

が承認した英国の Ocean Scientific international 社製の標準海水が市販され、事実上世界中で使用されている。標準海水には、あるバッチの標準海水を基準として、他のバッチの標準海水を計測すると、記載されている値とは異なる値が計測されるという「バッチ間の差 (オフセット)」があることが知られており、その結果現実の海洋観測では、異なるバッチの標準海水を用いて塩分計を調節した場合、同じ海水を計測しても、異なった計測値を出す可能性があるが、それでも定義と標準溶液が存在することにより、トレーサビリティは確保されていると言える。また、平成 14 年度～平成 16 年度に実施している科研費研究「海水中塩分測定用標準のトレーサビリティに関する研究」(本研究の研究代表者である青山が研究代表者を行っている)により標準海水の比較実験により IAPSO 塩分標準海水のオフセットを決め、塩分のトレーサビリティを 0.001 の水準で確保する事、また、将来にわたって、塩分の標準海水のトレーサビリティを確保するために、高純度塩化カリウムによる定義溶液を定期的に作成し、標準海水のオフセットおよび経時変化を確定できるようにする事、これらの結果の、現実の海洋データへの適用を研究すること、を目的として研究がおこなわれ、トレーサビリティは確保されている。

栄養塩濃度については本研究申請者らによる努力の結果、栄養塩単独での参照物質の供給が可能となった。さらに国際共同実験等をおこなうことにより、国際的な合意による定義とスケールの確立までにはいたっていないが、そのための準備作業をおこなってきた。

全炭酸については、米国スクリップス海洋研究所の Dickson 博士により測定用の標準物質が実費のベースで供給されており、事実上世界中で使用される標準物質となっている。しかし、この標準物質には保存のために塩化第 2 水銀が添加されており、使用後の廃棄における環境への負荷の問題を解決する必要がある。

2. 研究の目的

- (1) 海洋環境で海水と同じ組成を持つ全炭酸および栄養塩 (硝酸塩、リン酸塩、珪酸塩) 測定のための国際的な標準物質 (本件の場合は標準溶液であるが) を確立する。
- (2) 栄養塩測定についての国際的な合意による定義とスケールを確立する。
- (3) 現在は水銀を添加して生物活動を抑え

て使用されている全炭酸測定のための標準溶液を無毒 (何も加えない、何も引かない) 標準溶液化する。栄養塩標準についてはすでに無毒化された標準の供給が可能となっている。

- (4) 現在全炭酸測定用と、栄養塩測定用とそれぞれ個別に供給されている標準溶液について、同じボトル、ロットで対象としているすべての項目をカバーする標準として確立する。

3. 研究の方法

(1) 平成 17 年度

無毒 DIC 標準溶液作成にむけて、栄養塩との一体化を見越した容器の選定および長期保存実験の具体的計画を策定した。1 ロット 120 本での作成および保存実験を開始した。

作成実験に先立ち、全研究者が世界で唯一の大量海水高温高圧処理施設である KANSO テクノス計測分析所がある大阪で研究会を行い、目標数値を設定した。

平成 17 年度に計 3 回の作成実験および保存実験を行った結果について、平成 18 年 3 月に東京地区で行われる日本海洋学会春季大会とあわせて結果検討会を行った。

(2) 平成 18 年度

初年度に引き続き、120 本ロットの作成実験を行い、容器を確定させたうえで、100 リットル 300 本ロットの作成実験を行った。

国際共同実験に当たっては諸外国の研究機関の協力を得るために、研究協力者としてあげている 4 名 (フランス、米国) だけでなくさらに複数の機関を直接訪問して協力を要請するとともに中間結果を国際会議の場で発表し、協力を要請した。

(3) 平成 19 年度

平成 19 年度は、230 リットル 600 本ロットの全炭酸栄養塩一体型標準の作成実験を行った。計 2 回の作成実験と陸上および船上での測定を行った。

平成 18 年度に行った国際共同実験の報告書を出版するとともに、国際 workshop をつくばで開催し、本研究の目標の一つである国際的な合意による定義とスケールの確立を推進するための議論を行った。

(4) 平成 20 年度

最終的な作成実験と保存実験を継続し、 $2387.8 \pm 0.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (N=8) を達成することができた。CV では 0.04% となり、研究開始時の目標であった 1% 未満を達成できた。

また、本研究の成果を国際的な学会で発表し、世界中の海洋研究の機関が使用し明示的に全炭酸および栄養塩測定についてトレーサビリティが取れる状況を作り出す努力を継続する。

まとめの研究会をかねて、パリユネスコ本部において国際ワークショップを行った。

4. 研究成果

(1) 海水組成を持つ環境組成標準としての無毒全炭酸栄養塩一体型標準を確立させるために、標準物質の試験作成および保存実験を、研究期間を通して計 11 回実施した。海水中の全炭酸濃度を変化させる要因としては、生物活動に伴う変化やガス交換に伴う変化等が考えられる。この 2 つの要因の中で、栄養塩標準物質が安定して作成されている実績から生物活動による変化は抑えられていると判断できるので、同作成方法を基に塩化第二水銀を添加することなく全炭酸および栄養塩濃度の保存安定性を得るための条件を決定することを目的とした。栄養塩標準を作成するのと同様の高温高压処理を行って、無毒全炭酸標準の作成実験を行った。DIC-栄養塩無毒一体標準について、過酷環境での保存実験をおこなった。目標を達成するために必要な、CO₂のガス交換を遮断し保存中にDIC濃度の変動を生じさせずかつ栄養塩濃度変化を生じさせない容器と外装の組み合わせを「金属容器と金属膜入り外装」決定し、実験をおこなった。この組み合わせにより、容器内部から外部へおよび外部から容器内部への双方向のCO₂のガス交換を基本的には遮断することができた。また、分注を行なっている最中におきる気液間のガス交換が無視できない程度である(kgあたり数マイクロモル)ことがあきらかになったので、タンクを連結し分注した量を補充しタンク内の水位を変えないで実験が出来るように装置を改良した。無毒全炭酸標準の作成について、均一性を向上させる努力を行った結果、 $2387.8 \pm 0.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (N=8)を達成することができた。CVでは0.04%となり、研究開始時の目標であった1%未満を達成できた。また、現時点では100日程度の安定性を確認している。

(2) 平成 19 年 10 月に国際 workshop 「WORKSHOP ON CHEMICAL REFERENCE MATERIALS IN OCEAN SCIENCE」をつくばで開催し、本研究の目標の一つである海水中栄養塩についての国際的な合意による定義とスケール(国際栄養塩スケール)の確立を推進

するための議論を行った。これにはこの分野で研究を行っている4名の国外の研究者を招聘した。本 workshop の合意により、国際栄養塩スケールを確立する国際的な共同行動を開始した。この国際共同の一環として、2009年2月にパリのUNESCO本部会議室において、国際栄養塩スケールの国際ワークショップを行った。議論の結果、3年間の栄養塩標準の安定度試験を世界共同で行うこと、IOC総会に国際栄養塩スケールを提案することなどを決めた。

(3) 2006年に行った栄養塩標準の国際共同実験の結果を出版するとともに、2008年に3回目の国際共同実験を56ラボの参加で行った。個々のラボ内でのコンパラビリティは、一部のラボを除くと大変良いことが確認され、国際栄養塩スケールが確立すれば全球の栄養塩データのコンパラビリティが明らかに向上することが期待できる結果となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① M. Aoyama, 2003 Intercomparison Exercise for Reference Material for Nutrients in Seawater in a Seawater Matrix, *TECHNICAL REPORTS OF THE METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE*, 50, 1-91, 2006, 査読無
- ② M. Aoyama, S. Becker, M. Dai, H. Daimon, L. I. Gordon, H. Kasai, R. Kerouel, N. Kress, D. Masten, A. Murata, N. Nagai, H. Ogawa, H. Ota, H. Saito, K. Saito, T. Shimizu, H. Takano, A. Tsuda, K. Yokouchi, A. Youenou, Recent comparability of Oceanographic Nutrients Data: Results of a 2003 Intercomparison Exercise using Reference Materials, *Analytical Science*, 23, 1151-1154, 2007, 査読有
- ③ 青山道夫, J. Barwell-Clarke, S. Becker, M. Blum, Braga E. S., S. C. Coverly, E. Czobik, I. Dahllhof, M. Dai, G. O'Donnell, C. Engelke, Gwo-Ching Gong, Gi-Hoon Hong, D. J. Hydes, Ming-Ming Jin, 葛西広海, R. Kerouel, 清本容子, M. Knockaert, N. Kress, K. A. Kroglund, 熊谷正光, S. Leterme, Yarong Li, 増田真次, 宮尾孝, T. Moutin, 村田昌彦, 永井直樹, G. Nausch, A. Nybakk, M. K. Ngirchchol, 小川浩史, J. van Ooijen, 太田秀和, J. Pan, C. Payne, O. Pierre-Duplessix, M. Pujo-Pay, T.

Raabe, 齊藤一浩, 佐藤憲一郎, C. Schmidt, M. Schuett, T. M. Shammon, J. Sun, T. Tanhua, L. White, E. M. S. Woodward, P. Worsfold, P. Yeats, 芳村毅, A. Youenou, Jia-Zhong Zhang, 栄養塩測定用海水組成標準の2006年国際共同実験報告, 気象研究所技術報告, 58, 1-104, 2008, 査読無

[学会発表] (計 17 件)

- ① 青山道夫, 石井雅男, 太田秀和, 北尾隆, 廣瀬勝己, 宮尾孝, 村田昌彦, 吉川 (井上) 久幸, 海水中栄養塩分析用標準溶液の現状と全炭酸-栄養塩一体型の無毒標準溶液の開発研究について, 日本分析化学学会第 54 年会, 2005 年 9 月 16 日, 名古屋大学東山キャンパス
- ② 佐藤憲一郎, 浜中純子, 青山道夫, 渡辺修, WOCE 再観測における栄養塩精度管理—高精度分析と分析信頼性の保証への取り組み—, 2006 年度日本海洋学会春季大会, 2006 年 3 月 28 日, 横浜市立大学瀬戸キャンパス
- ③ 青山道夫, 河野健, 海洋における塩分, 栄養塩および全炭酸の測定標準の現状と開発研究, 2006 年度日本海洋学会春季大会, 2006 年 3 月 26 日, 横浜市立大学瀬戸キャンパス
- ④ 青山道夫, 緑川貴, 廣瀬勝己, 太田秀和, 栄養塩標準物質の開発研究と国際共同実験, 2006 年度日本海洋学会秋季大会, 2006 年 9 月 27 日, 名古屋大学東山キャンパス
- ⑤ M. Aoyama, T. Midorikawa, K. Hirose, Recent Comparability of the Nutrients Data in the world Ocean: Results of 2003 and 2006 RMNS Intercomparisons and an “International Nutrients Scale System (INSS) in Sea Water”, BERM11 (11th International Symposium on Biological and Environmental Reference Material), 2006 年 10 月 30 日, つくば国際会議場 (エポカルつくば)
- ⑥ H. Ota, M. Aoyama, A. Murata, Y. Arii, K. Fukuda, K. Sato, J. Hamanaka, Reference Material for Nutrients in Seawater (RMNS) on the Seawater Base, BERM11 (11th International Symposium on Biological and Environmental Reference Material), 2006 年 10 月 30 日, つくば国際会議場 (エポカルつくば)
- ⑦ A. Murata, M. Aoyama, M. Ishii, H. Ota, K. Hirose, T. Miyao, H.Y. Inoue, Y. Arii, K. Fukuda, Development of Nontoxic RM for Dissolved Inorganic Carbon, 2007 Workshop on chemical reference materials in ocean science, 2007 年 10 月 29 日, つくば国際会議場 (エポカルつくば)
- ⑧ M. Aoyama, T. Midorikawa, K. Hirose, Recent Comparability of the Nutrients Data in the World Ocean: Results of 2003 and 2006 RMNS Intercomparisons and an International Nutrients Scale System (INSS) in Sea Water, 2007 Workshop on chemical reference materials in ocean science, 2007 年 11 月, つくば国際会議場 (エポカルつくば)
- ⑨ 太田秀和, 福田和宏, 有井康博, 青山道夫, 無毒全炭酸栄養塩一体型標準の作成および保存実験, 2008 年度日本海洋学会春季大会, 2008 年 3 月 28 日, 東京海洋大学品川キャンパス
- ⑩ David J Hydes, Michio Aoyama, How do we improve the comparability of nutrient measurements?, 2009 INSS International Workshop, 2009 年 2 月 10 日, UNESCO HEAD QUARTERS, Paris, France
- ⑪ Kenichiro Sato, Michio Aoyama, Comparability of Cruise-to-Cruise Using Reference Material for Nutrients in Seawater, 2009 INSS International Workshop, 2009 年 2 月 10 日, UNESCO HEAD QUARTERS, Paris, France
- ⑫ Michio Aoyama, International Nutrients Scale System, INSS, in seawater, Proposal, 2009 INSS International Workshop, 2009 年 2 月 10 日, UNESCO HEAD QUARTERS, Paris, France
- ⑬ Akihiko Murata, Masao Ishii, Michio Aoyama, Hidekazu Ota, Hitoshi Mitsuda, Development of non-toxic RM for dissolved inorganic carbon, 2009 年 2 月 10 日, UNESCO HEAD QUARTERS, Paris, France
- ⑭ Kazuhiro Misumi, Daisuke Tsumune, Takeshi Yoshimura, Yoshikatsu Yoshida, Frank O. Bryan, Keith Lindsay, Keith Moore, Scott C. Doney, Michio Aoyama, Nutrient distributions simulated in

an Ocean General Circulation model,
2009年2月11日, UNESCO HEAD QUARTERS,
Paris, France

- ⑮ Michio Aoyama, Preliminary report of
2008 RMNS inter-laboratory comparison
study, 2009年2月10日, UNESCO HEAD
QUARTERS, Paris, France
- ⑯ Hitoshi Mitsuda, Asami Murao, Yoshiko
Takeda, Hidekazu Ota, Michio Aoyama,
Development of Seawater Reference
Material for Dissolved Oxygen, 2009
年2月10日, UNESCO HEAD QUARTERS,
Paris, France
- ⑰ Kenichiro Sato, Michio Aoyama,
Results of short-term stability test
of RMNS and improve comparability of
nutrients data, 2009年2月10日,
UNESCO HEAD QUARTERS, Paris, France

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青山 道夫 (Aoyama Michio)
気象研究所・地球化学研究部・主任研究官
研究者番号 80343896

(2) 研究分担者

吉川 久幸 (Yoshikawa Hisayuki)
北海道大学大学院・地球環境科学・教授
研究者番号 60344496
(H17-H19)

石井 雅男 (Ishii Masao)
気象庁気象研究所・地球化学研究部・主任研
究官
研究者番号 70354553
(H17-H19)

村田 昌彦 (Murata Akihiko)
独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境観
測研究センター・海洋大循環観測研究プログ
ラム・研究員
研究者番号 60359156
(H17-H19)

廣瀬 勝己 (Hirose Katsumi)
気象庁気象研究所・地球化学研究部・部長
研究者番号 70343895
(H17-H19)

(3) 連携研究者