

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550073

研究課題名（和文） シリカ化学種による海域と季節変動の分析および淡水への新しい分析法の開発

研究課題名（英文） The studies on the silica species in regional and seasonal change, and on development of measurement in pure water

研究代表者 高橋 美穂（田中 美穂）（TAKAHASHI MIHO（TANAKA MIHO））

東京海洋大学・海洋科学部・准教授

研究者番号：30236640

研究成果の概要（和文）：

東京湾と相模湾の海水を採水し、シリカ化学種の変化から、シリカ（ケイ酸）の消費挙動を検討した。一般には春に相模湾で珪藻の栄養となるシリカ化学種が枯渇するが、2003年の冷夏では、春の時点で、東京湾、相模湾ともに、珪藻の栄養となるシリカ化学種が枯渇することなく余っていた。夏季の影響は秋季には通常の暑さの年と同じ、状況に回復していた。このことから、春にその年の夏の暑さについて珪藻のシリカの摂取のされ方から予測できると考えられる。また、淡水では、このシリカ化学種の測定が難しかった。そこで、まず、淡水に存在するシリカの調製を行った。また、この溶液を用いて、質量分析計によるイオン化方法を変え、測定方法によって生じるシリカの検出される化学種の比較を行った。

研究成果の概要（英文）：

The silica concentration and species change according to season by the activity of diatom and circulation of seawater. The silica species were observed in seawater of Tokyo and Sagami Bays. Dimer and linear tetramer were consumed by diatom. In spring, dimer and linear tetramer became very low concentration compared with cyclic tetramer. However, in spring of 2003, which was the year of cold summer, dimer and linear tetramer did not become low. And in fall of 2003, the distribution of dimer and linear tetramer was almost same as those in fall of 2002 and 2004. This indicated that the distribution of dimer and linear tetramer in spring showed the hot summer or not.

By this measurement of silica species by FAB-MS, it was difficult to detect these species in pure water. The preparation with high concentration of silica in pure water was developed. From this way, the artificial solution could be reproduced just the same as the river water with high concentration of silica. This high concentration silica solution was examined by FAB-MS and ESI-MS, and observed silica species were compared with each other. The silica species were pass the desolvated process by ESI-MS, therefore, detected silica species changed by dehydration.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：シリカ（ケイ酸）・溶存化学種・海水・淡水・質量分析計

1. 研究開始当初の背景

(1) シリカ化学種による海域と季節変動の分析

「シリカ」という物質が、どのように水に溶けているか、本研究者はイオン状シリカに着目し、イオン状シリカが海水や水圏環境の水にどのように溶存しているか、そのイオンの溶存の状態を明らかにすることを目的として研究を行ってきた。シリカの溶存化学種を直接、測定する、高速原子衝撃質量分析計（FAB-MS）による測定方法を開発した。また単純な水溶液での系でのシリカの溶存特性や、また採水する海水の条件と得られるFAB-MSの測定結果から海水中のシリカ化学種の測定条件も明らかにしてきた。その結果、海水中では1量体の場合には塩の主成分であるナトリウムをイオン交換させたナトリウム錯体、2量体(dimer)、直鎖状4量体(linear tetramer)とそのナトリウム錯体、環状4量体(cyclic tetramer)が主に溶存形態を構成していることもわかった。

その海水表面で、シリカを取り込んで生活する珪藻は、海水内の食物連鎖の最下層である、1次生産を担っている。2量体、直鎖状4量体のシリカを主に摂取することが、海水中のシリカ濃度とその化学種変化からわかってきた。近年、珪藻の細胞壁にある糖が珪素と結合して珪藻のシリカ骨格となるという報告とも矛盾しない。これらの経緯から、さらに海域に対するシリカ化学種の挙動の変化を検討する必要が出てきた。予備実験において、相模湾のような開放され黒潮の影響を強く受ける海域では、春季のシリカ化学種の珪藻への摂取の状況が、シリカ濃度、シリカ化学種ともに年ごとに大きく変化し、その年の夏季の気温や珪藻の活動への予測が可能になるのではないかと考えられる結果が得られた。したがって、その為のデータの集積が相模湾海域で必要となっている。このことは黒潮の活動にも関連しており、この黒潮の影響が、その年の夏季の季節の変動と関連していることも考えられ、さらなる研究が必要であった。

(2) 淡水におけるシリカ化学種の測定

ところが、この海水に関するシリカの溶存状態の測定では適応しにくい系がでてきた。河川のシリカ濃度は海水表面に含まれるシリカの濃度と比べて遙かに高いにもかかわらずFAB-MSで観測される、シリカ化学種の強度はシリカの濃度に比例して高いわけではなく、

イオン化がされにくい。FAB-MSにおいては、河川におけるすべてのシリカ化学種が測定されないわけではなく、一部分が観測されていると考えられる。さらに、ナトリウムイオンやカルシウムイオンが、河川に混入するとFAB-MSでのシリカのイオン化は促進されることが観測された。この理由は、海水に比べて河川水は淡水であるために、シリカ化学種が水和しやすく、イオン化しにくいという点や、河川中に含まれるシリカ化学種が様々なコロイドを含むためにFAB-MSにおいてイオン化されにくいコロイドであることが理由と考えられる。本研究者は、エレクトロスプレーイオン化法質量分析計(ESI-MS)によって、アルミニウムなどの溶存状態も測定できる手法を確立してきた。FAB-MSの場合には測定に際し、塩分による物理的な影響は認められないが、ESI-MSの場合、塩分などのマトリックスの影響が強いとイオン化を妨げるデメリットが出てくる。したがってESI-MSでは、淡水のシリカ化学種の測定には適しているが、イオン化の際にシリカ化学種の部分的分解が生じるので、ESI-MSによって測定したシリカ化学種のデータの解釈が非常に難しい。またESI-MSでは多価のイオンやシリカと金属イオンが結合した状態が様々に検出されるので、これまでFAB-MSによって得られなかったシリカ化学種が検出できる可能性もあるが、そのためにも淡水に溶存したシリカ化学種のデータの集積が重要であるので、その測定方法も開発も必要であった。

2. 研究の目的

本申請研究は以下の2つの大きな項目から構成する。

(1) 海水中のシリカの溶存状態を閉塞性海域である東京湾と黒潮の影響の高い外洋の相模湾など他の地域について比較し、季節変化、深度分布などを明らかにする。外洋である相模湾では、黒潮の影響を受けるので春季の時点において夏季の珪藻の活性などについて予測できる可能性があり、このためのデータを集積する。

(2) 河川などのいわゆる淡水の水圏において、存在するといわれているシリカのポリマーやコロイドを検出する測定方法の確立をする。そのためにこれまでにシリカ化学種の同定に使用している高速原子衝撃質量分析計（FAB-MS）以外の測定装置、エレクトロスプレーイオン化法質量分析計(ESI-MS)を使用することによって、淡水中のシリカ化学種の同定や、コロイド状のシリカ化学種の同定のための測定方法の確立をする。

3. 研究の方法

(1) 海水試料の採取とその保存

海水の研究水域として、相模湾を対象水域と設定し、これまで得られた、また同時に得た東京湾の海水の季節変化、年変動、深度分布と比較した。試料の採取方法は、ロゼット多筒採水器を用いて、深度に応じた試料採取ポイントを設定し、同時に塩分、水温などの物理的パラメーターをCDTにより、測定する。採水した海水は、250mlを出来るだけ海水温と近い状況でそのまま冷暗所に保管した。さらに、福井県水産試験場に依頼し、能登半島沖の海水、表面海水と海水から10mの地点での採水をした。

(2) 海水の化学的分析—FAB-MSによるシリカの同定

シリカの化学種の測定と同定を行う上で、海水に含まれる陽イオン・陰イオンをイオンクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動、ICP-AESで分析するとともに、極微量元素をICP-MSによって測定した。これらの分析機器は、本研究である、高橋（田中）が所属研究室に所有している。また本研究が客員研究員である理化学研究所所属のFAB-MSによって、シリカの化学種分布を測定する。FAB-MSによる海水中のシリカ化学種の測定はすでに報告した論文をもとに行った。海水の塩濃度は、ちょうどシリカの塩析現象を受ける濃度に当たるために、FAB-MSでシリカ化学種を分析すると、環状4量体 ($\text{Si}_4(\text{OH})_7\text{O}_5$ m/z 311)と、直鎖4量体 ($\text{Si}_4(\text{OH})_9\text{O}_4$ m/z 329)のピーク強度比は海水塊の性質を反映して大きな変化を生じる。分子の小さいシリカが、より珪藻に摂取されやすく、環状4量体よりは直鎖4量体また2量体が摂取されやすいので、これら3つのシリカ化学種に特に注目して測定を行った。またシリカの1量体のナトリウム錯体は珪藻の吸収は受けませんが、海水には特に多く含まれており、この化学種をナトリウム由来のピークとして認識する。これまでの研究から、珪藻では、2量体、直鎖状4量体はその生物活動において摂取されることがわかっており、環状4量体は安定に存在するが、珪藻には摂取されない。

また淡水では、2量体と環状4量体が安定に存在しており、これらの構成比なども検討した。

(3) 淡水のシリカの化学種を測定するためのESI-MSによる測定法の確立

本研究は、淡水におけるシリカ化学種の同定、イオン化を高めるためと、コロイド状シリカの分析のためにESI-MSを用いてその測定方法を確立することを本研究の目的とした。淡水にシリカを人為的に溶解させ、様々な状態のシリカを含んだ水試料を入手し、

ESI-MSによってどのような測定結果が得られるかを検討した。すなわち、淡水のシリカの標準溶液の調製がまず重要になり、しかもシリカをいかに高濃度で溶解するかが問題であった。予備実験からは、超純水をシリカゲルと混ぜただけではシリカのコロイドが溶解しにくいこともわかっており、天然の水試料の分析が重要であると考えた。したがって、日本の中でもシリカの濃度が高い河川、例えば大分県の大野川などで河川水を採水した。また、超純水とシリカゲルの溶解量は温度にも依存するので、高温に水を保ちシリカゲルと接触させることで高濃度のシリカ溶液、すなわち、高濃度を有する河川水、地下水などに温度をかけて高濃度のシリカの水溶液を得ることも試みた。これは地下水（温泉水）などをくみ上げたときのシリカスケールの生成過程の研究にもつながる。この申請研究の途中で、稲作はシリカが必要であり、この肥料は、純水にシリカを高濃度に溶解させることを知った。この溶液を用いて、特にシリカ化学種の淡水における存在状態をFAB-MSとESI-MSによって比較した。ESI-MSにおける測定は、これまでにアルミニウムの溶存状態に関して、シリカ化学種や粘土の構成単位であるアルミノシリケートの生成および、その同定も予備実験から確認したので、これらも明らかにした。

4. 研究成果

(1) 海水の化学的分析—FAB-MSによるシリカの同定

FAB-MSによって東京湾、相模湾のシリカ（ケイ酸）の存在状態をあきらかにした。海水中には、1量体、2量体、環状4量体と、直鎖状4量体のシリカ、およびこれらのナトリウム錯体が含まれている。これまでの研究から、2量体と直鎖状4量体が珪藻の栄養として摂取されることが、本研究のこれまでの研究からわかっている。また、海水中のシリカは、環状4量体と、直鎖4量体のピーク強度比は海水塊の性質を反映して変化を生じる。すなわち、海水中のシリカは海水の塩によって塩析の影響を受ける。したがって、海水の塩濃度においては、環状4量体と直鎖4量体では、直鎖状4量体の方が比較的安定である。また、海水の表面に供給される、河川水や雨水によって、塩濃度が海水よりも低い状況では、環状4量体と直鎖4量体では、環状4量体の方が安定に存在できる事がわかっている。

したがって、このピーク強度比は海水塊の性質を反映して変化を生じる。特に、相模湾では、河川水の影響を東京湾よりは受けにくい。したがって、冷夏ではない2002年では、東京湾よりは、相模湾の方が春から夏にかけ

て直鎖状4量体と2量体が珪藻によって、かなり摂取されて、これら2種類のシリカ化学種がほとんど無かった。しかし、冷夏(2003年)では、春の時点でも、直鎖状4量体と2量体が消費されていないことがわかった。このことから、冷夏を春の時点で予測できる可能性があることがわかった。2003年の秋には、直鎖状4量体の分布は、2001年と2002年の秋の分布の中間にあった。今回の研究で、相模湾では、黒潮の影響を受けて、冷夏が生じる年には、春季の時点において、すでに夏季の珪藻の活性が抑制されることがわかった。この冷夏は秋季にはすでに、通常の夏の年とおなじような分布を示した。冬季には海洋環境は完全に復元しており、また春の「ブルーミング」に対応するために、ケイ素の供給をしていることがわかった。

しかし、東京湾では、相模湾における海水ほどには冷夏の影響を受けていないことがわかった。これは東京湾の場合には河川からの供給の影響が高く、仮に、黒潮からの影響を東京湾湾口部から受けても、河川からの影響によって、珪藻によって消費された2量体、直鎖状4量体の消費が補われてしまうためと考えられる。また東京湾のような閉鎖性海域では、富栄養塩化の影響も高いと考えられる。

以上のように、海水中のシリカの溶存状態を閉塞性海域である東京湾と黒潮の影響の高い外洋の相模湾など他の地域について比較し、季節変化、深度分布などを明らかにした。

さらに日本海側の福井の能登半島西側の海水を海水表面にそって採水した。一年を通して、シリカの濃度は東京湾に比べてシリカの濃度が低く、ほとんど相模湾の表面海水と同じ程度の低い濃度であった。しかも2月の冬季にシリカの濃度が比較的高くなっていた。このことから、冬から春にかけて供給される「黄砂」がシリカを海水表面に供給しているのではないかと考え、今後の研究に進めていく予定である。

(2) 淡水のシリカの化学種を測定するためのESI-MSによる測定法の確立

シリカの濃度が高い河川、例えば大分県の大野川、大分川などの河川水、茨城県筑西市、笠間市などの地下水などのシリカの溶存状態を測定した。大分川、大野川では、名水として使用されている。しかし、工業用水として使用すると、循環している間に、シリカスケールを形成し、工業用水使用時の問題点となっていることが知られている。また、茨城県筑西市、笠間市などの地下水と、これらの地下水を何度か熱交換機にかけた水についての比較も試みた。大分川、大野川の河川水と、シリカスケールをSEM-EDXで測定すると、茨城県筑西市、笠間市などの地下水には、

ケイ素、酸素、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの河川、地下水の主成分である元素が含まれていた。これらの水はシリカを1mmol/l程度含んでいた。また、茨城県筑西市、笠間市、大野川などの水を熱交換して循環させ、シリカスケールを形成した場合にはシリカが濃縮して2-2.3mmol/lになった。水に塩化ナトリウム、または塩化カルシウムを高濃度加え、シリカゲルを溶解させたときにも、その飽和のシリカ濃度は2.3mmol/l程度であることも実験から確かめており、天然においては、シリカはこの濃度以上は溶けないと判断した。この時のFAB-MSによるシリカ化学種は、非常にイオン化効率が低かった。先の東京湾、相模湾のシリカの濃度が、表面海水で10 μ mol/l程度、深海部で300 μ mol/lであり、この時のFAB-MSによるシリカ化学種ピーク強度は、どの海域においても、淡水中でシリカの検出されたピーク強度と比較して、遙かに高かった。このことから、淡水中のシリカ化学種の測定において、イオン化効率が低くなることに加え、淡水中でシリカはモリブデン黄法などの一般的に使用されるシリカとして観測されるが、FAB-MSによって測定されない化学形、たとえば、イオン化しにくい粒子状などが多く含まれているためでないか、と推測している。

淡水におけるシリカ化学種の同定のために、まず、淡水中のシリカの溶存状態を再現する試料の調製を行った。淡水におけるシリカの溶解は非常に困難であった。この問題を米作物用の肥料を用いることによって、河川に溶解するシリカの溶存状態を再現させることに成功した。肥料を用いたシリカの濃度は2.3mol/Lであり、FAB-MSによるシリカ化学種の同定を行った。これにより、河川中のシリカ濃度とも整合性がとれた。このシリカ溶液を得ることによって、河川、地下水におけるシリカ化学種と同じシリカ濃度、シリカ化学種の存在状態で、水が人為的に得られた。先にも述べた通り、淡水中のシリカは海水とは異なり、イオン状態に加え、イオン化しにくい、極小さい粒子状のシリカが存在していると推定される。さらに、この肥料による超純水からのシリカ水溶液の調製が可能になったことで、FAB-MSにより、これまでに得られなかった熱力学的な測定結果を得た。さらに、淡水に溶解するシリカ試料を得ることによってESI-MSでの測定が測定しやすくなった。ESI-MSは水溶液を噴霧させて、同時に電圧をかけることによってイオン化させる。(注; FAB-MSでは高速のキセノンイオンを目的試料にあてて、その時に溶液から出てくるシリカイオンを測定する。)したがって、ESI-MSでは、イオン化したシリカ化学種は、検出されるまでに、脱水過程を経る。

その結果、1分子中のケイ素の数はわかり、分子構造式までは明らかにできないが、多量体についての分別は可能になり、シリカ化学種の定量が可能になることがわかった。さらに、シリカの濃度を測定するモリブデン黄法におけるモリブドケイ酸の発色条件についても明らかにした。すなわち、FAB-MSでは観測できなかったケイ素を含む他の金属を含んだ安定な錯体が検出できるようになった。

このシリカを含む溶液は、FAB-MSによって分子の構造の情報が得られるが、ESI-MSでは、シリカを含む多量体や安定な金属イオンの情報を得ることが可能になる。この研究により、今後、溶液中のシリカ化学種は、FAB-MSによる溶液中の構造に関する情報、ESI-MSによる安定な多量体やケイ素を含む金属錯体についての情報を相補的に補い、シリカ化学種において、目的別に情報を得ることができることがわかった。したがって、測定できる質量分析計の相性、つまり得たい情報によって測定する質量分析計の特徴を生ずることが必要である。さらに、環境水において、シリカやリン酸の定量としてJISでも設定されている、モリブデン黄法やモリブデン青法として用いられる、モリブドケイ酸とモリブドリン酸の違い、モリブデン黄法とこれよりも感度が高いモリブデン青法との違いについて、明らかにした。本研究によって、環境分析には必須である、シリカの濃度測定に用いる、モリブデン黄法の発色過程を明らかにすることもでき、今後様々な反応を分子レベルで明らかにできる可能性も示唆された。

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6件)

- ① Tetsuyuki Tani, Sachiko Wakasugi, Susumu Hashimoto, Ai Shimada, Tatsuya Urabe, Kazuya Takahashi and Miho Tanaka, Elution Behavior and Environmental Impact of Heavy Metals and Rare-Earth Elements from Volcanic Ashes of Mt. Oyama, Miyake Island. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 査読有、92、2012、601-612
- ② Tomohiro Oikawa, Tatsuya Urabe, Shin-ichi Kawano, Miho Tanaka, Basic Study on Lanthanide Nitrate Species in Solution by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Solution Chemistry*, 査読有、40、2011、1094-1107
- ③ 若杉将史、卜部達也、田中美穂、キャピラ

リー電気泳動/エレクトロスプレーイオン化質量分析法による高濃度塩中の金属イオンの水和状態分析. *分析化学、日本分析学会誌*、査読有、60(5)、2011、399-107(2011).

- ④ Tatsuya Urabe, Miho Tanaka, Time-resolved analysis of hydrolytic aluminum species in the formation of tridecamer using electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 査読有、25、2933-2942 (2011).
- ⑤ 田中美穂、卜部達也、(解説) 溶液中の溶存元素の化学形態別分析とその応用 ぶんせき、*日本分析化学会誌*、査読有、2010、11、571-577. (ぶんせき誌依頼原稿)
- ⑥ 長谷川篤、田中美穂、久野章仁、松尾基之、谷津干潟堆積物中の浄化機能における間隙水の役割に関する研究. *分析化学、日本分析化学会誌*、査読有、58(4)、2009、327-332.

[学会発表] (計41件)

招待講演

- ① 鉄鋼スラグの海水中でのケイ素・鉄の化学種分析による環境への影響と資化性の検討、高橋 (田中) 美穂、助成研究 研究討論会 (依頼講演) 公益財団法人 鉄鋼環境基金、鉄鋼会館、2012年3月16日
- ② 珪藻が摂取するシリカの化学形態からの選択性、田中美穂、日本珪藻学会 第32回大会、2011年5月14日、東京海洋大学
- ③ 化学種の組み換えの解析に基づいた河川域におけるシリカの溶存状態の解明、高橋 (田中) 美穂、第16回 河川整備基金助成事業成果発表会、2009年10月28日開催、発明会館
- ④ 海洋中溶存元素の状態に関する研究: FAB-MS と ESI-MS による検討、田中美穂、独立行政法人日本学術振興会 製鋼第19委員会、2009年5月11日 東大山上会館

一般講演

- ① Silica Speciation with Pure Water and its Implication, Miho Tanaka, Kazuy Takahashi, *International Conference of Analytical Science 2011*, 2011, May 22-26, Kyoto (May 26th)
- ② Characterization of Silicomolybdic Acid in Molybdate Yellow, Mariko Takahashi, Tatsuya Urabe, Miho Tanaka, *International Conference of Analytical Science 2011*, May 22-26, Koyo, 2011 (May 24th)
- ③ シリカを通してわかる、冬季における海洋の役割、田中美穂、高橋和也、根本雅生、

日本分析化学会第 60 年会、名古屋、2011 年 9 月 14 日、名古屋大学

- ④ Silica uptake by diatom in spring predicts summer temperature, Miho Tanaka, Kazuya Takahashi, 4th Workshop on the Aqueous Chemistry and Biochemistry of Silicon in Cambridge in 21-23th June 2011.(June, 23th)
- ⑤ The circulation of silica from river to ocean; study on chemical species by FAB-MS, Miho Tanaka, Kazuya Takahashi, Pacificchem 2010, 15th-21th, Dec. 2010, Hawaii. (Dec.17th)
- ⑥ 海水中のシリカ化学種の冷夏からの回復の過程 ; 冷夏が秋まで影響を及ぼすか、田中美穂、高橋和也、根本雅生、日本分析化学会第 59 年会 仙台 2010 年 9 月 15 日 東北大学
- ⑦ 河川、地下水などからみた冷却水のシリカスケールの形成過程、田中美穂、高橋和也、生川智啓、山本博之、第 71 回分析化学討論会 島根 2010 年 5 月 16 日
- ⑧ 温泉中のアルミノシリケートの同定 : FAB-MS によるシリケート-3 価の金属の結合化学種の同定、田中美穂、高橋和也、卜部 達也、生川智啓、長谷川篤、山本博之、日本分析化学会第 58 年会 札幌 2009 年 9 月 24 日 北海道大学
- ⑨ Aluminosilicate species identification by FAB-MS in natural waters: silicate-M(III) complex detection, Miho Tanaka, Kazuya Takahashi, Tomohiro Oikawa, Tatsuya Urabe, Atsusi Hasegawa, 18th International Mass Spectrometry Conference, Bremen 2009, 30th Aug-4th Sep. 2009. (8 月 30 日)
- ⑩ 冷夏における海水中のシリカ化学種の挙動、田中美穂、高橋和也、根本雅生、長島秀樹、第 70 回分析化学討論会 和歌山大学 2009 年 5 月 16 日

その他 27 件

[図書] (計 2 件)

- ① 古米弘明、山本晃一、佐藤和明編、分担 高橋(田中)美穂、技報堂出版株式会社、ケイ酸-その由来と行方、2012、p. 108-115、p. 149-173 (査読有)
- ② 改訂 6 版 分析化学便覧 日本分析化学会編 丸善出版株式会社 5 章 対象別試料分析法-金属元素別分析法の「アルミニウム・ガリウム・インジウム・タリウム」の項 分担 田中美穂 (2011) p.305-313.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 美穂(田中 美穂) (TAKAHASHI MIHO(TANAKA MIHO))
東京海洋大学・海洋科学部・准教授