

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550093

研究課題名(和文)藻場の磯焼けと沿岸海水中に存在する鉄化学種濃度との関連

研究課題名(英文) Study on the causal relation between Isoyake (rocky-shore denudation) and the concentration of iron species in coastal seawater

研究代表者

松岡 史郎 (Matsuoka, Shiro)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：10219404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：藻場の磯焼けと沿岸海水中に存在する溶存鉄化学種との関連を明らかにすることを目的に、我々は、測定することの困難な海水中の溶存Fe化学種を、on-siteでも測定可能な精度・正確さに優れた簡易高感度分析法を開発した。

本研究期間中に開発してきた方法を実試料分析に適用したところ、磯焼けの有無にかかわらず、全ての沿岸海水中でsub-ppbレベルのFe(II)の存在が確認された。これまでFe(II)濃度の減少と磯焼けの関連が数多く報告されてきたが、本研究により、磯焼けにはFe(II)濃度以外の要因が影響していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Recently "Isoyake" has been widely observed in the coastal region in Japan. One of the causes is considered to be the decrease in the dissolved iron(II) or iron(III) concentrations in the coastal seawater. The reliable data which make it possible to clarify the causes of Isoyake, however, have not been well reported because to determine the concentrations of trace amounts of iron in different oxidation state present in coastal seawater is quite difficult.

In this study we have developed the high sensitive and selective speciation method using solid phase spectrometry for trace iron. By the practical application of this method on various coastal sea water samples, it is clarified that the concentration of iron(II) are not strongly correlated to Isoyake.

研究分野：分析化学

キーワード：磯焼け 鉄 スペシエーション

1. 研究開始当初の背景

海藻が石灰藻などにとってかわり藻場から消失する「磯焼け」が、日本の太平洋側だけでなく日本海側でも顕著に見られるようになった。磯焼けの発生には、海水温の上昇、食植生物による食害、海藻の生育に必要な栄養塩の減少、など様々な要因が考えられている。しかもこれらの要因が単独ではなく、時に複合的に藻場の衰退に関わってくるため、磯焼けに対する適切な対策が立て難く、食植生物の駆除や、海草の生育に必要な基質の投入など、藻場の回復のためにこれまで非常に多くの試みがなされてきた。そのような中、海藻の生育に必要な鉄分の安定的な供給が、藻場の回復に一定の効果があることが報告されている¹⁾。磯焼けがかなり進行しており、しかも食植生物の個体数の少ない海域において、二価鉄を多く含有する鉄鋼スラグと人工腐植土を混合した藻場回復材を投入したところ、同海域へ鉄分が供給されることで溶存鉄濃度が対照海域と比較して10倍ほど増加し、明確な藻場の回復が観測されている。このことから、鉄化学種濃度が海藻の生育、さらには藻場の石灰藻化と密接な関わりを持つことが明らかである。ところがこの藻場回復材から溶け出した鉄の中でも、どのような化学種が海藻の生育に中心的な役割を果たすのかは未だに明確にされてはいない。

海藻の生育に必須とされる鉄化学種は、一般的にFe(II)であると考えられている。したがって磯焼けの進行した海域に鉄分を施肥する場合には、長期間にわたり安定的にFe(II)化学種を供給できるようにFe(II)を有機錯体として供給するような工夫が施される。このようにして実際に磯焼けした海域に対してFe(II)の有機錯体を施肥したところ、同海域における溶存鉄濃度が対照地域に比べて大幅に増加し、およそ $6 \mu\text{g dm}^{-3}$ 程度になればいったん石灰藻化した藻場が再生される可能性の高いことが報告されている¹⁾。しかしながら磯焼けの観測されるような浅い沿岸海中は、溶存酸素の影響により酸化的な雰囲気下にあるため、海水のpHである8程度においては、無機態の溶存鉄濃度は溶解度の非常に低いFe(OH)₃に支配される。したがって比較的高い濃度の溶存鉄が存在するならば、そのほとんどはFe(III)-フルボ酸錯体のような可溶性の有機錯体として存在する可能性が高く、その一方でFe(II)濃度はFe(III)化学種の濃度に比べて極めて低く保たれることになる。実際、我々のこれまでの予備実験の結果では、ほとんどの沿岸海水においてFe(II)濃度はsub- $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルであることが確認されている。したがって、藻場の回復をめざして施肥した直後はFe(II)であるかも知れないが、Fe(II)のままで先に述べた藻場の回復の目安である数 $\mu\text{g dm}^{-3}$ の濃度レベルまで溶存している可能性は極めて低く、

a) 実際にはどの鉄化学種濃度がこの海域で

増加するのか

b) これまでの説のように海藻の生育には本当にFe(II)が必須であるのか

c) そうでなければどのような鉄化学種が海藻の生育に関与しているのか

などの事項については興味を持たれるところである。しかしながら海水中の溶存鉄の存在状態別定量の困難さゆえ、これらの点についてはこれまで明確にされてはいない。

2. 研究の目的

沿岸海水中のFeの状態別定量を行う際には、その濃度レベルが最大の問題となる。全Feでさえ $\mu\text{g dm}^{-3}$ であり、これ以外にsub- $\mu\text{g dm}^{-3}$ で存在するFe(II)化学種濃度を測定するためには前分離・濃縮が不可欠となる。しかしこの場合濃縮媒体からの脱着が必要となるが、多くの場合これらの操作は温和とは言えない溶液条件下で行われ、酸化状態など目的とする成分の化学状態がその過程で変化する可能性が高い。さらに試料採取から定量までの間に生じる化学種の状態変化も考慮した場合、場合によってはon-siteでも行えるほど簡易で、しかも特定の化学状態に選択的で、かつ高感度な分析法が不可欠となる。

我々は、水試料中の目的化学種を高感度で分析できる固相分光法 (SPS) を長年開発してきた²⁾。この分析法は、目的成分を錯生成により有色化学種としたのち少量の固相に濃縮し、この固相の直接分光測定により目的成分を定量する方法である。その特徴は、高感度であること、目的化学種に選択的な呈色反応を穏和な条件下で適用すれば、固相に濃縮した成分の脱着に伴う化学状態の変化を考慮しなくて良いこと、等が挙げられ、超微量成分の化学種別定量に適した方法であると言える。

本研究では、溶存成分の化学種別分析に適したこのソフトな分析法をベースにした沿岸海水中の超微量溶存鉄の酸化状態別定量法を確立し、十分な実証実験の後、磯焼けが顕著な海域と対照海域での溶存鉄の分析を行い、その結果を基に、鉄の溶存状態や濃度が磯焼けに及ぼす影響を議論することを目的とした。

3. 研究の方法

海水中の溶存 Fe(II)分析は、Fe(II)に対してすぐれた反応選択性を示す 1,10 フェナントロリン (phen) を発色試薬として用いる SPS により行った。海水中での種々の化学反応に関与し得る、安定有機錯体以外の Fe(III) 化学種の定量は、温和な条件下で溶存 Fe(III) 化学種を還元したのち上述の方法により行った。さらに安定有機錯体を含む全 Fe の定量は、コリジョンガスとして H₂-He を用いた ICP-MS に標準添加法を適用することにより行った。

4. 研究成果

(1) SPS法の高感度化

本研究で用いたSPS法の高感度化のためには、定量に用いる試料溶液の体積と固相の体積との比を増加させることが効果的である。しかしながら、海水試料の様にごく低濃度の目的成分しか含まない試料溶液に対しては、一回の試料測定に数 100 cm^3 の試料溶液がしばしば必要となるため、複数回の測定を想定すれば各試料採取地点で 1 dm^3 以上の試料溶液が必要となる。この場合、現地での試料のろ過に長時間を要するだけでなく、この間に試料が周囲の環境からの鉄汚染を受けやすいといった問題点があった。試料の処理や分析の容易さを考慮すれば、より少量の試料体積により定量が行えることが望ましい。そこで、内容積が非常に小さな光学セルを用いることにより定量に要する固相体積を減少させ、高い感度を維持したままより少ない試料溶液でも高感度な分析が行えるようSPSの最適化を行った。実際に用いた光学セルの概略図を図1に示した。バッチ発色させた陽イオン交換樹脂約 0.07 cm^3 を、少量の平衡溶液とともに光路部内径 $1.5 \text{ mm } \phi$ 、光路長 10 mm の超マイクロブラックフローセルに対してシリンジを用いて充填する。このセルを測光装置に挿入して固相の分光測定を行うことにより、固相の光路長を減少させることなくより少量の試料溶液による高感度化が可能であることが確認された。試薬ブランクの6回繰り返し測定により求めた検出限界は、試料溶液を 38 cm^3 用いたとき $0.04 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ であり、これまでのSPS法と同等の感度を $1/25$ 程度の試料溶液を用いるだけで達成可能であった。

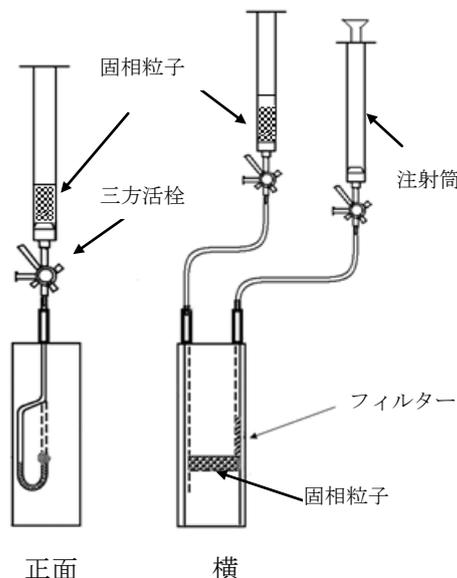


図1 省試料化のためのフローセル
光路部内径: $1.5 \text{ mm } \phi$, 光路長: 1 cm

(2) ビーズインジェクション-固相分光流れ分析法 (BI-FI-SPS)

前述の通り、バッチ法を適用した SPS の高

感度化が、より少量の試料溶液でも達成可能であることが確認された。しかしながら同法の定量操作は煩雑であるだけでなく、オープンなシステムで行わなければならないため、周囲の環境からの鉄汚染の問題が顕著であった。これらの問題点は、同法の流れ分析化 (固相分光流れ分析法; FI-SPS) で解決可能である²⁾。

FI-SPS 法では、いったん固相に濃縮した成分の脱着が1回の試料測定のために必要となる。しかしながら本研究で適用した Fe(II)-phen 錯生成系に関しては、固相として用いた陽イオン交換樹脂に対する $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 錯体の分配比が、海水のイオン強度とほぼ等しい 0.72 の条件下であっても 10^5 以上と非常に大きな値を示し、固相に一度吸着させた錯体の脱着は困難であった。また FI-SPS ではフローセルに充填された固相は繰り返し使用されることになるが、海水の様に高濃度の溶存有機物を含む試料の測定を行う場合には、溶存有機物の固相に対する非可逆的吸着により、数サンプルの定量を行っただけで定量値の再現性の低下が見られた。そこで、1 サンプルの測定ごとに $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 錯体の濃縮された固相をフローセルから排出し、新たな固相を再充填して次の試料測定を行うビーズインジェクション (BI) を FI-SPS に適用した BI-FI-SPS 法をあらたに開発することにより、この問題の解決を試みた。

BI-FI-SPS では、フローセル内に充填される固相の体積や固相の充填状態(セル内の固相の部分的な偏り)といった物理的条件が再現性に大きく影響する。フローセル内への樹脂の導入にはサンプルループと六方バルブを用いたが、充填量の変動は $\pm 1.4\%$ ($n=6$) であり、ほぼ一定体積の樹脂がセル内に毎回充填されることが確認された。さらに、錯体の極大吸収波長 (512 nm) と、錯体の吸収の小さな波長の二波長における固相減光度の差をマルチチャンネル検出器により同時測定することで、波長依存性の無い固相の充填状態の不均一さの影響を軽減可能であった。 $0.2 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 溶液の繰り返し測定を通じて樹脂の充填状態の再現性に関する検討を行ったところ、その相対標準偏差は $\pm 2.9\%$ ($n=7$) であったが、これは波長依存性の無い固相の充填状態の不均一さが効果的に軽減された結果である。

試料溶液 8 cm^3 を用いた場合の検出限界 (3σ) は、イオン強度が 0.72 の場合でも 0.043 ppb (0.34 ng) と良好であり、海水のように高濃度の電解質を含む試料溶液に対しても、本法は有効であることが確認された。

(3) on-site分析法としての試み

前述の BI-FI-SPS 法で Fe(II) を定量する場合には、試料採取後からその濃度変化が経時的に観測された。試料採取後から定量までの間に生じる、Fe(III) 化学種の光還元と Fe(II)

化学種の溶存酸素による酸化がその原因の
 であると考えられているが、本当に Fe(II)化学種は表層海水中に存在しえないのかも含
 めて議論するためには、半減期が短い Fe(II)
 化学種を試料採取地点で直ちに測定するこ
 とが必要となる。そこで、前述の BI-FI-SPS
 システムを on-site 分析に対して適用するた
 めの試みとして、ノートパソコンとその USB
 電源で駆動できる簡易型 CCD アレー検出器、
 ならびに高輝度光源を組み合わせた測光装
 置を用いることを検討した。

定量に関する種々の至適条件を検討した
 結果、最終的に用いることとした流れ系を図
 2 に示した。固相の充填されたフローセルは
 透過光測定に供されるが、測光に CCD ア
 レー検出器を用いた場合の検出限界は 190 ppt
 であり、通常のマルチチャンネル検出器を用
 いた場合の検出限界 (13 ppt) よりも 10 倍
 ほど悪化した。この原因は、用いた CCD ア
 レー検出器自身の性能の問題であると考え
 られるが、この程度の検出限界では精度よく
 海水中の Fe(II)濃度は測定できないので、
 on-site で Fe(II)分析を行う際には、自動車用
 バッテリーとインバーター、安定化電源等に
 より電源を確保したのち、通常のマルチチ
 ャンネル検出器による測光を行わなければ
 ならないことが確認された。

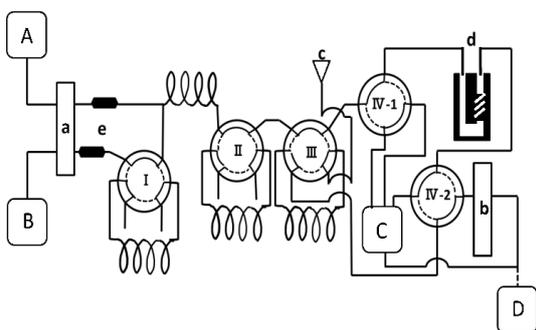


図2 流れ系の概略図

A: バッファー溶液, B: キャリアー溶液, C: ドレイン, D: 固相排出用溶液, a: 送液ポンプ, b: 固相充填・排出用ポンプ, c: シリンジ接続部, d: マイクロブラックフローセル, e: 精製用オンラインカラム, I: サンプル用六方バルブ, II: 脱着剤用六方バルブ, III: 樹脂導入用六方バルブ, IV-1, 2: 二連四方バルブ

(4) 海水試料の分析結果

磯焼けの顕著な沿岸域で 7 か所、その対象
 海域として 6 か所、磯の存在しない沿岸域で
 3 か所の計 16 か所の沿岸海水を採取して、上
 述の方法により Fe 化学種の定量を行った。
 その結果、以下の点が明らかとなった。

a) すべての試料において Fe(II)と Fe(III)の
 存在が確認され、Fe(III)濃度の方が Fe(II)濃
 度よりも明らかに高い傾向を示す。

b) Fe(II)濃度は磯焼けの有無にかかわらず
 0.1~1.0 $\mu\text{g dm}^{-3}$ のレベルにあり、顕著な差
 は見られない。一方 Fe(III)に関しては 1~5
 $\mu\text{g dm}^{-3}$ のレベルにあり、海域によっては 10
 $\mu\text{g dm}^{-3}$ を超える場合も観測された。

d) Fe(III)濃度に関しては、磯焼けしている海
 域の方が磯焼けの見られない海域よりも低
 い傾向を示した。

e) 顕著な季節的变化は、Fe(II)、Fe(III)とも
 に見られなかった。

f) 流入河川の河口域では、Fe(II)と Fe(III)
 の濃度が他のものより高い値を示した。また
 河川水の中の溶存鉄濃度は海水中の濃度よ
 りも高い傾向にある。

前述の通り、酸化的雰囲気下の沿岸海水中
 では、無機態の Fe(III)化学種はこれほどの高
 濃度では存在しえない。したがって Fe(III)
 は溶存有機物との錯生成により可溶性の有
 機錯体として存在している可能性が極めて
 高いことをこれらの結果は示している。一方
 Fe(II)に関しては、非常に還元的な特殊な環
 境を除き、大気と十分に接することのできる
 天然水中には存在し得ないはずである。しか
 しながらすべての沿岸海水中で Fe(II)が同程
 度検出された。この理由は明確になっていな
 いが、可溶化した Fe(III)の有機錯体の光還元
 と、光還元により生じた Fe(II)錯体の溶存酸
 素に再酸化のサイクルが沿岸海水中には存
 在しているのかもしれない。

沿岸海水中やその流入河川中の Fe(II)と
 Fe(III)の酸化状態を規定するメカニズムに
 関してはまだ不明な点も多いが、測定したほ
 ぼすべての海水において、Fe(III)化学種濃度
 が Fe(II)化学種濃度よりも高く、しかも磯焼
 けしているか否かに関わらず Fe(II)濃度に大
 きな差は見られなかった一方で、Fe(III)濃度
 は磯焼けしている海域の方が磯焼けの見ら
 れない海域よりも低い傾向を示した。これま
 で、その低い溶解度のため Fe(III)化学種は海
 水中にほとんど存在しておらず、生体が利用
 できうる Fe 化学種は Fe(II)化学種である
 と言われてきたが、これら結果から、Fe(II)
 よりむしろ海水中に高濃度で溶存している
 Fe(III)の方が、藻場の生育に利用されている
 可能性が高いことが、本研究により示唆され
 た。

<引用文献>

- 1) 加藤敏朗, 相本道宏, 三木 理, 中川雅夫:
 第20回海洋工学シンポジウム, OES-17,
 2008
- 2) 松岡史郎, 吉村和久: 分析化学, 54 (12),

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4件)

①S. Saputro, K. Yoshimura, S. Matsuoka, K. Takehara, Narsitod, J. Aizawa, Y. Tennichi, Speciation of dissolved chromium and the mechanisms controlling its concentration in natural water, *Chemical Geology*, Vol.365, pp.33-41, 2014 (査読有)

②Sarenqiqige, S. SAPUTRO, S. KAI, M. SATODA, S. MATSUOKA and K. YOSHIMURA, *Analytical Sciences*, Vol.29, No.6, pp.677-680, 2013 (査読有)

③竹原 公, 宮崎 義信, 藤森 崇夫, 松岡 史郎, 吉村 和久, ホウ酸-アゾメチンH 錯生成系の化学とホウ酸の電気化学的定量への応用、九州大学中央分析センター報告、No.30, pp.10-20, 2012 (査読無し)

④ J. Vukovic, S. Matsuoka, K. Yoshimura, R. J. Grubestic, D.Kremer, N. Santic, Development and Validation of a Sensitive and Fast Solid-phase Spectrophotometric Procedure for Phenol Determination in Pharmaceuticals, *Analytical Sciences*, Vol.28, No.4, pp. 397-402, 2012 (査読有)

[学会発表] (計15件)

①吉村 和久・坂野 悠・上原 渉・Saren, Qiqige・松岡 史郎、河川水中に溶存Fe(II)は存在するかー固相分光法によるオンサイト分析、日本分析化学会第63年会、2014年09月17日～2014年09月19日、広島大学東広島キャンパス

②松元 愛・相本 道宏・加藤 敏朗・松岡 史郎・吉村 和久、九州沿岸域における溶存鉄化学種濃度と磯焼け、日本分析化学会第63年会、2014年09月17日～2014年09月19日、広島大学東広島キャンパス

③上原 渉・坂野 悠・松元 愛・野尻 祥太・松岡 史郎・吉村 和久、河川水中の溶存鉄のスペシエーションと動態、日本分析化学会第63年会、2014年09月17日～2014年09月19日、広島大学東広島キャンパス

④岡部 成子・松岡 史郎・里田 誠・吉村 和久、沿岸海水中に存在する超微量Fe(II)の現場分析法、日本分析化学会第63年会、2014年09月17日～2014年09月19日、広島大学東広島キャンパス

⑤松元 愛・甲斐 さつき・薩仁 其其格・相本 道宏・加藤 敏朗・松岡 史郎・吉村 和久、海水中の微量溶存鉄の存在状態別定量と磯焼け、日本分析化学会第74回分析化学討論会、2014年05月24日～2014年05月25日、日本大学工学部 福島県郡山市

⑥松岡 史郎・島田 えりな・甲斐 さつき・吉村 和久、沿岸海水中に溶存するFeの酸化状態別分析、日本分析化学会第62年会、2013年09月10日～2013年09月12日、近畿大学東大阪キャンパス、大阪府東大阪市

⑦松元 愛・甲斐 さつき・薩仁其其格・天日 美薫・相本 道宏・松岡 史郎・吉村 和久、海水中の微量溶存鉄の存在状態別定量と磯焼け、日本分析化学会第62年会、2013年09月10日～2013年09月12日、近畿大学東大阪キャンパス、大阪府東大阪市

⑧野尻 祥太・松岡 史郎・天日 美薫・吉村 和久、宮石 義隆、固相分光流れ分析法を用いた天然水中の溶存微量アルミニウムのスペシエーション分析、日本分析化学会第62年会、2013年09月10日～2013年09月12日、近畿大学東大阪キャンパス、大阪府東大阪市

⑨吉村 和久・甲斐 さつき・川上 優芽・Sarenqiqige・天日 美薫・相本 道夫・松岡 史郎、Speciation analysis of dissolved iron in coastal seawater by solid-phase spectrophotometry、ASIANALYSIS XII、2013年08月22日～2013年08月24日、九州大学馬出キャンパス、福岡県福岡市

⑩荒井 貴博・松岡 史郎・吉村 和久、沿岸海水中に存在する超微量溶存Crの酸化状態別定量、日本分析化学会第61年回、2012年09月19日～2012年09月21日、金沢大学角間キャンパス

⑪甲斐 さつき・喜井 直哉・薩仁其其格・天日 美薫・松岡 史郎・吉村 和久、固相分光法を用いた海水中の微量溶存鉄の存在状態別定量、日本分析化学会第61年回、2012年09月19日～2012年09月21日、金沢大学角間キャンパス

⑫松岡 史郎・黒沼 洋子・下山田 朝美・島田 えりな・甲斐 さつき・吉村 和久、新潟県佐渡島・粟島の沿岸域における溶存鉄の酸化状態、日本分析化学会第61年回、2012年09月19日～2012年09月21日、金沢大学角間キャンパス

⑬甲斐 さつき・薩仁其其格・天日 美薫・松岡 史郎・吉村 和久、固相分光法を用いた天然水中の微量溶存鉄のオンサイトスペシエーション分析法、第72回分析化学討論会、2012年05月19日～2012年05月20日、鹿児島大学

⑭Sarenqiqige・Sulistyo Saputoro・甲斐 さつき・里田 誠・松岡 史郎・吉村 和久、Solid-phase spectrophotometer for On-site analysis of trace elements in natural water、第72回分析化学討論会、2012年05月19日～2012年05月20日、鹿児島大学

⑮松岡 史郎・大塚 雅広・吉村 和久、ビーズインジェクション法を適用した固相流れ分析法による沿岸海水中の超微量Fe(II)分析、第72回分析化学討論会、2012年05月19日～2012年05月20日、鹿児島大学

〔図書〕（計1件）

松岡 史郎, Sarenqiqige, 吉村 和久, 製品中に含まれる(超)微量成分・不純物の同定・定量ノウハウ, 第1章第7節 固相分光法による超微量成分分析ー水中の溶存微量成分の簡易高感度分析法、溶存クロムなどの分析事例, 株式会社 技術情報協会, 2014

6. 研究組織

(1)研究代表者

松岡 史郎 (MATSUOKA Shiro)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：10219404

(2)研究分担者

吉村 和久 (YOSHIMURA Kazuhisa)
九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号：80112291