

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月13日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011年度～2012年度

課題番号：23651001

研究課題名（和文） 海氷に含まれる微量元素分析法の開発

研究課題名（英文） Development of clean technique for trace metal measurement method in the sea ice

研究代表者

西岡 純 (NISHIOKA JUN)

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号：90371533

研究成果の概要（和文）：本研究では、海氷によって移送される可能性が高く植物プランクトン増殖へのインパクトの大きい微量栄養物質である「鉄」と陸起源の鉱物などの指標となる「アルミ」に着目した海氷内の微量元素の無汚染分析方法を開発した。開発にあたっては、①表面研磨による海氷サンプルクリーニング装置、②クリーン海氷融解インライン分析装置の2つを検討した。これらの装置を、南部オホーツク海氷域で採取した海氷サンプルに適用し、海氷内の微量な鉄やアルミニウム濃度を検出できることを確認した。

研究成果の概要（英文）：We developed two clean analytical procedure for determining iron and aluminium concentrations in the sea ice. One is the method that removed contaminated outer layer of sea ice. The sea ice corer is collected by a lightweight filament tube with an aluminum cutting shoe and heat-treated steel cutting teeth. The outer layers of core were carefully removed using a ceramic knife to remove contaminated part during coring. The other method is comprised by ice meltar and in-line sampling and Fe analytical system. These method were applied to ordinary a sea ice collected from the Sea of Okhotsk.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

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：海氷、微量元素、クリーン分析技術

1. 研究開始当初の背景

オホーツク海では、「オホーツク海の豊かな生態系は流氷（海氷）によって支えられている」との認識が一般に普及しているが、実のところ海氷の生成や融解がこの海域の生態系や物質循環にどのように影響を与えているかについては、科学的に十分な知見が集まっているとは言えない。確かに海氷は冬季の氷下のアイスレジャーに良好な光環境を与え、オホーツク海の一次生産を支える重要な役割を果たしていることは、サロマ湖など

の観測等から推測される。一方で、海氷は、冬季の間の大気降水物をオホーツク海表面にトラップし、または大陸棚浅海域や沿岸縁辺の底泥物質を巻き込むことで、植物プランクトン増殖のための必須微量元素である鉄などをオホーツク海の広範囲に移送している可能性がある。このように海氷が移送した化学物質は、春季から夏季にかけての海氷融解後のオホーツク内の一次生産に物理的・化学的な影響を与え、生物生産の増減に寄与していると考えられるが、これらを科学

的に裏付けるデータは未だ存在しない。特に、海水内に含まれる微量元素の濃度や分布、海水に微量元素が取り込まれるメカニズムなどはよく分かっていない。海水に微量元素が取り込まれるメカニズムを理解するためには海水中の微量元素を精度よく分析する必要がある。しかし、海水サンプル中の鉄・アルミは極めて濃度が低く、汚染を避けて分析することが極めて難しい。海水の微量元素を研究するためには、海水中の金属濃度がピコモルからナノモルレベルであるため、サンプリングから分析に至るまでクリーン技術と呼ばれる特殊なテクニックを用いて、海水独自の分析方法を開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、海水によって移送される可能性が高く植物プランクトン増殖へのインパクトの大きい微量栄養物質である「鉄」と陸起源の鉱物などの指標となる「アルミ」に着目した海水内の微量元素の無汚染分析方法を開発する。

3. 研究の方法

北海道大学低温科学研究所内の低温研究室クリーン環境下において、海水から微量元素測定用のサンプルをクリーンに処理するための装置を2つ開発する。具体的には、海水をクリーンに処理するために、(1)表面研磨による海水サンプルクリーニング装置、(2)クリーン海水融解インライン分析装置の2つの装置を開発し実用化を目指す。また、実際の現場からオホーツク海水を採取し、開発した2つの装置を用いて、実際に海水内に含まれる微量元素の分析を行う。

(1)の装置は、「表面研磨による海水サンプルクリーニング装置」で、直径約10cm、長さ数十cmの円筒状の海水コアの表面をセラミックの刃で削りとり、汚染された部分を除去して、微量元素分析用のサンプルを採取する装置を作成する。クリーニングされた海水コアは、分割して解凍され、ICP-AESや原子吸光高度法などの微量元素の分析に供する。

(2)の装置は、「クリーン海水融解インライン分析装置」で、先端にテフロンで被覆された熱源を持つ海水溶解用ヘッドに、テフロンチューブとペリスタリックポンプから成るインラインのサンプリング装置を組み込み、クリーンに海水を溶解しながら微量元素分析用のサンプルを採取し、インラインで反応・検出計に流し、ルミノール化学発光によって鉄(2価)を直接測定する装置を作成する。

得られたデータより、海水に取り込まれている鉄やアルミの定量的な情報を収集する。

4. 研究成果

(1) 表面研磨による海水サンプルクリーニング装置の開発

大きな海水ブロックから採取した際、微量元素分析用の試料とするために、ノコギリやアイスピック、コアラを用いて試料を切り出す必要があり、その際にサンプル表面は鉄やアルミニウムの汚染を受けることが確認された。この汚染した表面をクリーンに除去する為に、セラミック刃を用いた表面研磨による氷のクリーニング操作を検討した。低温室に設置したクリーンブース内で、厳密に酸洗浄したセラミック刃を用いて氷表面を2mm-5mm ずつ削り、順次クリーンに洗浄したポリエチレンの容器にサンプルを集め、融解し酸性溶液にした後、鉄とアルミニウムの濃度を原子吸光法によって測定した。その結果、試料の採取や前処理の段階で汚染があった場合に、周囲を1cm以上削ることでその影響を除くことが可能であることが明らかになった(図1)。このクリーニング方法を用いて、南部オホーツク海域における海水のサンプルを測定したところ、海水内の全鉄濃度は 685 ± 203 nM (n=53)であり、北極海やベーリング海、バルト海の縁辺海で形成された海水の全鉄濃度に近い値を示した。また同様に測定したアルミニウム濃度から、海水内に含まれている鉄:アルミニウム濃度比は0.3-0.4となり、陸上鉱物粒子と近い値であることが明らかとなった。

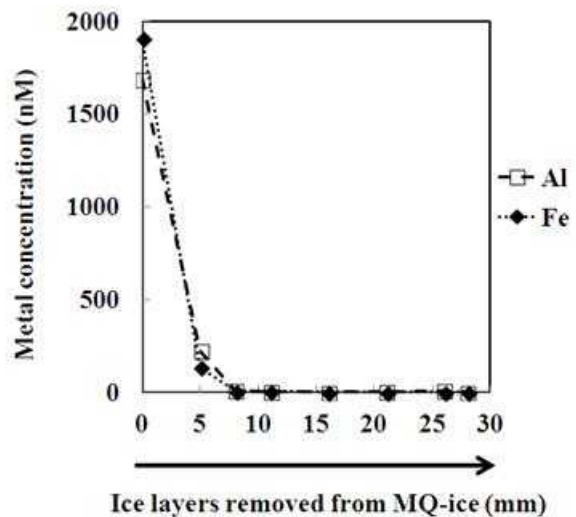


図1 表面研磨による海水サンプルクリーニング装置の検討結果

(2) クリーン海氷融解インライン分析装置の開発

海氷をクリーンに融解してサンプルを得るための融解装置のヘッド部分の開発を実施した。融解装置のヘッドを当初熱伝導のよい銅とチタンを用いて作成したが、サンプル融解時の金属元素の汚染を避ける事が出来なかった。そのため溶解ヘッド部分をテフロンに変え、加熱したエアによって海氷を融解させる装置を組み上げた(図2)。この装置をテストしたところ、海氷内の微量元素を汚染なく分析できる性能を有している事を確認できた。

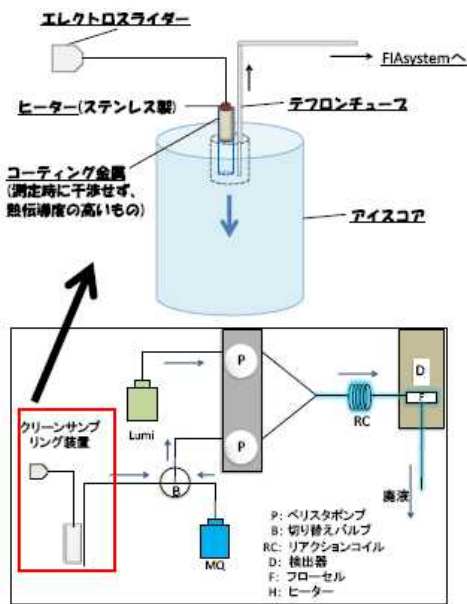


図2 クリーン海氷融解インライン分析装置+FeII分析計の概要図

次に海氷内の微量元素を分析するための分析計を構築した。ターゲットとして、海氷内に存在する還元的な環境や光化学反応などによって生成される二価鉄の分析を試みた。二価鉄は非常に酸化速度が速い化学形態であり、酸化的環境下で直ちにFe(III)へと変化するため、二価鉄の半減期は常温の海水中では数分しかなく、低濃度でしか存在していない。この為、二価鉄分析は感度良く少量のサンプルで迅速に実施するために、ルミノール化学発光法を応用してインラインの分析計を組み上げた。この装置を、2012年2月に南部オホーツク海氷域で行われた観測航海に持ち込み、現場海氷域において二価鉄濃度の測定を実施した。その結果、海氷や融氷水の影響を受けていた表層海水で周囲より有意に高い濃度で二価鉄を検出する事ができた(図3)。

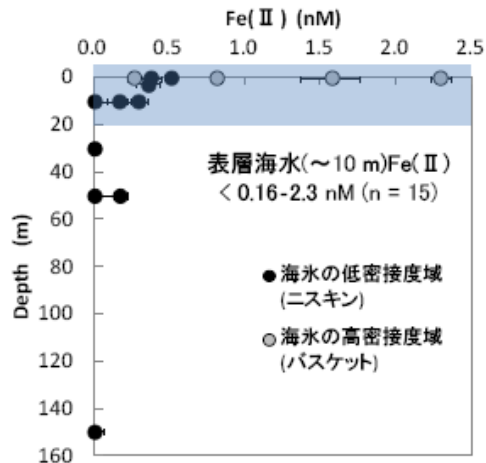


図3 海水域の2価鉄濃度測定結果

本研究によって、海氷内に含まれる微量元素の濃度をクリーンに取り扱い正確に分析できる技術が確立された。海氷域の微量元素濃度は、微量栄養物質の観点から、極域・亜極域の生物生産の発生メカニズムと気候変動に伴う変化を理解していく上で欠かせない知見となる。本研究で構築した技術は、今後の極域の研究の展開には欠かせないものと考えられる。既に本研究で検出された冬季海氷域の高い二価鉄濃度は、海氷域で粒子態鉄が何らかの還元プロセスを経て溶解している事を示しており、鉄が植物プランクトンにとって利用しやすい形態に変化する海氷の関わる過程の初めての報告となる。

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)

- (1) Jun Nishioka, Y.N. Volkov, A. Scherbinin, Pivotal roles of sea ice on biogeochemical processes in the Sea of Okhotsk, Proceedings of the 2nd international meeting of Amur-Okhotsk consortium 2011, 査読無, 2012, 59-63.
- (2) 西岡 純, 海氷がオホーツク海の物質循環と生物生産に及ぼす影響—凍る海の豊かな生態系を支える機構の解明を目指して—, 月刊海洋, 査読無, 504, 368-374, 2012
- (3) 漢那直也, 西岡 純, 村山愛子, 豊田威信, 南部オホーツク海域の海氷に含まれる栄養塩と鉄の定量評価, 月刊海洋, 査読無, 504, 517-522, 2012
- (4) Matoba, S., T. Shiraiwa, A. Tsushima, H. Sasaki, Y. D. Muravyev (2011): Records of sea-ice extent and air temperature at the Sea of Okhotsk from an ice core of Mount Ichinsky, Kamchatka. Annals of

[学会発表] (計 6 件)

- ① 稲垣成一、漢那直也、村山愛子、西岡 純、
冬季オホーツク海における F E (I I) の
定量的評価, 日本海洋学会春季大会,
2013 年 03 月 24 日, 東京海洋大学 (東京
都)
- ② Kanna, Naoya, Koji Suzuki, Aiko
Murayama and Jun Nishioka,
Bioavailability of sea ice-derived
iron for phytoplankton growth, PICES
annual meeting, 10.20, Hiroshima
University (Japan), 2012
- ③ Nishioka, J., Pivotal roles of sea ice
on iron transport in the Sea of Okhotsk,
SOLAS-open science conference,
2012.5.6, Cle Elum conference center
(USA)
- ④ 漢那直也、西岡 純、村山愛子、豊田威
信, オホーツク海氷中に含まれる主要栄
養塩と鉄分, 2011 年度日本海洋学会
秋季大会, 2011.9.25, 九州大学 (福岡)
- ⑤ 西岡 純、的場澄人、村山愛子、小野数
也、豊田威信、Y. V o l k o v, オホ
ーツク海の海氷融解過程が植物プランク
トン増殖に与える影響—化学物質の付加
の影響—, 2011 年度日本海洋学会秋
季大会, 2011.9.25, 九州大学 (福岡)
- ⑥ 的場澄人、佐々木央岳、白岩孝行、山岳
アイスコアから推定した大気由来鉄の沈
着量と溶解度、地球化学会年会、2011 年
09 月 13 日, 北海道大学 (札幌)

[図書] (計 0 件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

ホームページ等

<http://wwwoc.lowtem.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西岡 純 (Nishioka Jun)

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号: 90371533

(2) 研究分担者

的場 澄人 (Matoba Sumito)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号: 30391163

(3) 連携研究者

なし