

# A Study on Accurate Analysis of Seawater Nutrients

海水栄養塩の精密分析に関する研究

生命環境科学研究科 持続環境学専攻

チョン 千香子

# 論文の概要

## 1章 序論

海水中の栄養塩（溶存シリカ、硝酸、亜硝酸、りん酸）は、動植物の栄養源となる無機塩で、地球環境の変動を追う上で重要な物質である。物質循環の理解や地球温暖化の影響を追う等様々な目的のために、世界海洋循環実験計画等のプロジェクトにて全球規模での観測が行われている。これらの観測では、環境中の有意な変動を掴むために、栄養塩の分析値に1%~3%の不確かさが求められている。一方で、現状、独立した一測定においてはこの不確かさを達成しているものの、測定時期や測定者をまたいだ比較が困難な状態である。栄養塩分析値に対して計量学的信頼性を得るためには、第一に精確で確固たる信頼性のある栄養塩分析法が、第二に精度管理の基準に使用できる海水組成の認証標準物質（CRM）が必要である。本研究では、海洋観測における栄養塩分析値の精度向上を目的として、この二点の開発を行った。

## 2章 連続流れ分析法を用いた精確な分析法の開発

精確な栄養塩分析法の開発にあたり、最初に着目したのは、上述の全球海洋観測で使用されている連続流れ分析法（CFA）である。CFAは吸光度法をベースとし、高感度かつ高い繰り返し性を持つが、一方で正確さの要となる検量線の非直線性が指摘されていた。検量線特性の詳細検証と定量手法の精確さの検証を行った結果、吸光度0.8までの範囲を用いることで、検量線による測定値と調製値との偏差が概ね±1%以内となることを明らかにした。この吸光度範囲を適用し、人工海水に既知濃度の標準液を添加した合成試料を用いた添加回収を行った結果、回収率は100%を示すことを確認した。人工海水ベースの標準液を用いた検量線法および二点挟み込み法を適用し、海水中の4種の栄養塩を精確に定量できることを明らかにした。

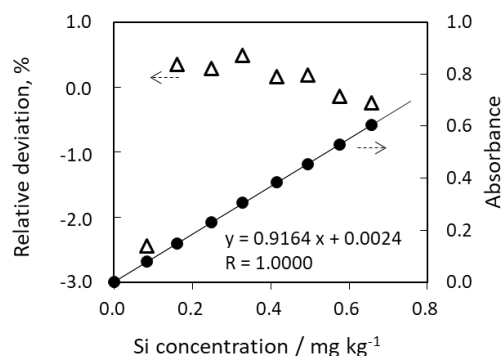


Fig. 1 人工海水中の溶存シリカの検量線による測定値と調製値との偏差

## 3章 溶存シリカ分析用イオン排除クロマトグラフィポストカラム吸光度法の開発

海水塩分が分析値に与える影響を考慮して、無機イオンの定量分析に汎用されるイオンクロマトグラフィ（IC）を取り上げ、精確さの検証を行った。溶存シリカは、海水中では概ね  $\text{Si}(\text{OH})_4$  の形で存在しているためイオン排除カラムを利用し、溶離液にオンライン発色反応（モリブデンイエロー法）を適用した、イオン排除クロマトグラフィポストカラム吸光度法（IEC）を適用した。発色反应用コイル長と溶離液濃度を最適化し、海水を分析した結果、CFAと統計学的に有意差のない分析値が得られた。

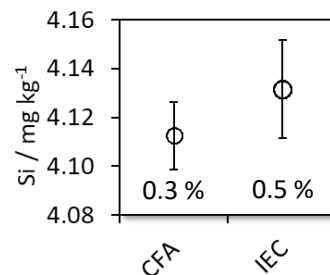


Fig. 2 太平洋深層海水中の溶存シリカの分析結果  
(バーは拡張不確かさ( $k=2$ ))

#### 4章 硝酸、亜硝酸、りん酸分析用イオンクロマトグラフィの高度化

硝酸、亜硝酸、りん酸は、海水中にイオンで存在するため、陰イオン交換カラムを用いたイオンクロマトグラフィ (IC) による定量を行った。硝酸については、栄養塩濃度が最大 3 mg/kg ( $\text{NO}_3^-$ として) と比較的高いことに加え、海洋学的に分析データの重要性が高く、海水塩分の影響について詳細な確認を行うために、異なる分離カラムや検出方法を組み合わせた比較や、オフラインでのハロゲン分離を併用した方法との比較をあわせて行った。その結果、カラムや検出方法、ハロゲン分離の有無に関わらず、IC を用いて CFA と統計学的に有意差のない分析値が得られた。一方で、もともと海水中含有濃度の低いりん酸の分析や、亜熱帯表層海水を中心とした低い栄養塩濃度域の海水分析においては、電気伝導度検出、吸光光度検出ともに感度不足のため評価が難しく、感度向上が望まれた。

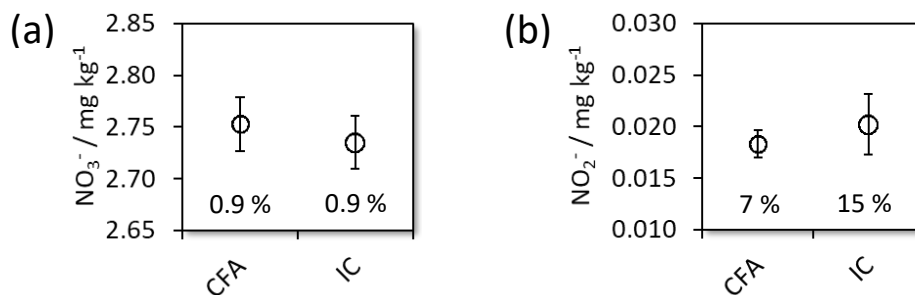


Fig. 3 IC (直接分析法) および CFA による(a)太平洋深層海水中の硝酸、(b)大西洋中深層海水中の亜硝酸の分析結果 (バーは拡張不確かさ( $k=2$ ))

#### 5章 りん酸分析用イオンクロマトグラフィ誘導結合プラズマ質量分析法の開発

前章の課題として挙げられたりん酸の感度不足を解決すべく、イオン交換カラムの溶出液を誘導結合プラズマ質量分析装置に導入する、IC-誘導結合プラズマ質量分析法 (IC-ICP-MS) を開発した。試料導入系内での海水塩分の析出を防ぐために、二つの装置をスイッチングバルブで連結し、りん酸と海水塩の主成分である塩化物イオンとの完全な分離ができる系を構築した。加えて、イオン化エネルギーが比較的高い  $^{31}\text{P}^+$  を効果的に検出するために、Jet-interface と呼ばれる高真空型の試料導入系を用い、 $^{31}\text{P}^+$  について、従来装置と比較して約 18 倍もの感度向上を達成した。既存の海水栄養塩 CRM である MOOS-3 にて本法の妥当性を確認するとともに、CFA、IC による分析値と比較した。その結果、太平洋深層海水および大西洋中深層海水については、CFA と統計学的に一致する分析結果が得られた。一方で、亜熱帯表層海水のようなゼロ近傍の濃度域は、本法においても感度不足で検出することができなかった。ゼロ近傍の濃度域に対応するためには、更なる感度向上やりん酸の濃縮についての検討が必要である。

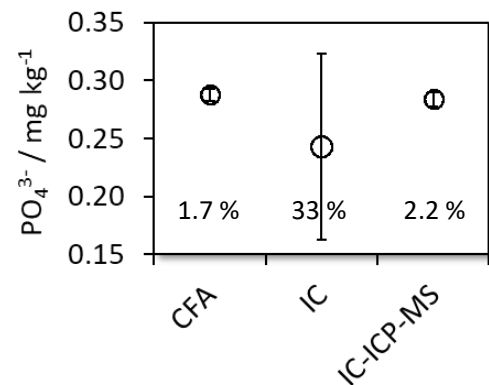


Fig. 4 CFA, IC (直接分析法), IC-ICP-MS による太平洋深層海水中的りん酸の分析結果 (バーは拡張不確かさ( $k=2$ ))

## 6章 栄養塩分析用海水組成 CRM の開発

本研究で開発した複数の分析法を用いて、海水候補標準物質 3 濃度水準（太平洋深層海水、大西洋中深層海水、亜熱帯表層海水）の値付けを行い、全球の栄養塩観測の精度管理に使用可能な海水栄養塩 CRM を開発した。認証値は、妥当性が確認された複数の分析法による分析結果から決定した SI トレサブルな特性値で、方法に依らず精確な分析の指標として使用できる。本研究の結果開発された CRM は、太平洋深層のような栄養塩高濃度域から、栄養塩成分は限られるものの、表層水のようなゼロ近傍濃度まで広く対応できる、世界初の標準研究所頒布 CRM となった。

## 7章 総括

本研究では、不確かさ 1% を目指した精確な栄養塩分析のために、異なる検出・分離原理を用いた複数の栄養塩分析法を開発した。開発した高精度な分析法を用いて、信頼性が担保された SI トレサブルな栄養塩分析用海水組成 CRM を開発した。海水中含有濃度の低い亜硝酸やりん酸は依然として測定感度や精度が不足しており、低い濃度域での分析値の精確さ担保のためには、分析法の更なる検討や、化学形態を保持した濃縮法の開発が必要ではあるが、太平洋深層海水等の栄養塩高濃度域から大西洋中深層海水等の栄養塩中濃度域における栄養塩分析については、本研究の成果にて概ね対応可能である。本研究にて開発した分析法と CRM は、海洋観測の精確さの向上と比較可能性の獲得に大きく貢献した。既に海洋化学の分野では CRM の利用が進められており、関連機関が参加する国際比較を通じた検証により、栄養塩分析値の精確さは確実に向上してきており、時間空間をまたいだ膨大な観測データの相互比較が可能になりつつある。本研究の成果によって、これまで判別できなかった海水中栄養塩の有意な濃度変動が見分けられるようになり、地球温暖化や海洋酸性化等の環境影響のより精確な評価と予測が可能になることが期待される。加えて、海洋物理学や気象学等、海洋循環に関連した様々な研究の促進にも繋がることが期待される。