

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境学研究系自然環境学専攻

海洋物質循環学分野

平成 26 年度修士論文

チャクチ海、ベーリング海および太平洋における
ヨウ素-129 の分布およびヨウ素の溶存状態に関する研究

Distributions of I-129 and iodine speciation in the
Chukchi Sea, Bering Sea and Pacific Ocean.

2015 年 1 月 22 日提出

2014 年度 3 月修了

指導教員 小畑 元 准教授

47-136629 三輪 一爾

目次

1. 序論

1.1 環境におけるヨウ素

1.2. 海洋におけるヨウ素の存在状態（スペシエーション）とその循環

1.3 海洋におけるヨウ素-129 とその分布

1.4 チャクチ海・ベーリング海

1.5 本研究の目的

2. 方法

2.1 ヨウ素スペシエーション分析

2.2. 海水中のヨウ素-129 の分析法

2.3 サンプルング

3. 結果と考察

3.1 ヨウ素スペシエーション分析の条件

3.2 ヨウ素スペシエーション

3.3 ヨウ素-129

4. 結論

5. 引用文献

6. 謝辞

1. 序論

1.1. 環境におけるヨウ素

ヨウ素はハロゲン元素のひとつであり、周期表の第 17 属 5 周期に位置する。原子番号は 53、原子量は 126.90447 である。単体としては I_2 の二原子分子として存在している。ヨウ素は生体内で甲状腺ホルモンを合成する際必要になるため、人間にとって必須元素である。また、ヨウ素は消毒液としてもよく用いられる。海藻類は海水中のヨウ素を濃縮する。日本人は海藻を食べることによってヨウ素を多く摂取している。そのため、海洋中に放射性ヨウ素が放出された場合、放射性ヨウ素を濃縮した海藻類を食べることによって内部被爆を受ける恐れがある。

ヨウ素は 37 種類の同位体を持つ。安定同位体はヨウ素-127 のみで、その他はすべて放射性同位体である。代表的な放射性同位体にヨウ素-129 とヨウ素-131 がある。ヨウ素-129 は半減期が 1570 万年と非常に長い同位体である。天然では地球上に存在するウランの自発核分裂や、大気中で宇宙線とキセノンが反応することにより生成される。しかし、いずれの場合もその生成量はごくわずかである。近年では、原子力発電所や核燃料再処理施設の稼働、大気圏内での核実験、原発事故により環境中に放出されており、現在環境中に存在するヨウ素-129 はほとんど人為起源のものと言える。一方、ヨウ素-131 は半減期が 8 日と非常に短いものの、ヨウ素の放射性同位体の中ではヨウ素-129 に次ぐ半減期の長さを持つ。ヨウ素-129 同様、天然にも生成されるがその量は非常に少ない。ヨウ素-131 は人体に取り込まれると β 線による甲状腺被爆が大きな問題となる。ヨウ素-129 以外の放射性ヨウ素は半減期が短いため基本的に環境中では観測されず、原子量(126.90447)は安定同位体のヨウ素-127 の質量数と一致する。

ヨウ素の地球表層における分布を塩素とともに示す (図 1)。地球表層に存在するヨウ素のほとんどは海底堆積物として存在している。これは海水中にあるヨウ素が生物に取り込まれ有機物となって沈降し、海底堆積物となるからである。地球誕生時、地球は高温であったため、ヨウ素は塩素などと同様地球内部からの脱ガスによって大気へ放出されたと考えられる。40 数億年前に海ができた際、それらのガスは海に溶け込み、ヨウ素も海洋に取り込まれた。当時、海洋は還元的でありヨウ素は I^- として存在していたと考えられる。その後 27 億年ほど前にシアノバクテリアにより光合成が始まると海水中の溶存酸素濃度が高くなり、生物生産が盛んになるとヨウ素を含んだ有機物が海底に堆積するようになった。このため、現在では海水中のヨウ素濃度は低く、ヨウ素の多くが海底堆積物に含まれている (村松, 2005)。

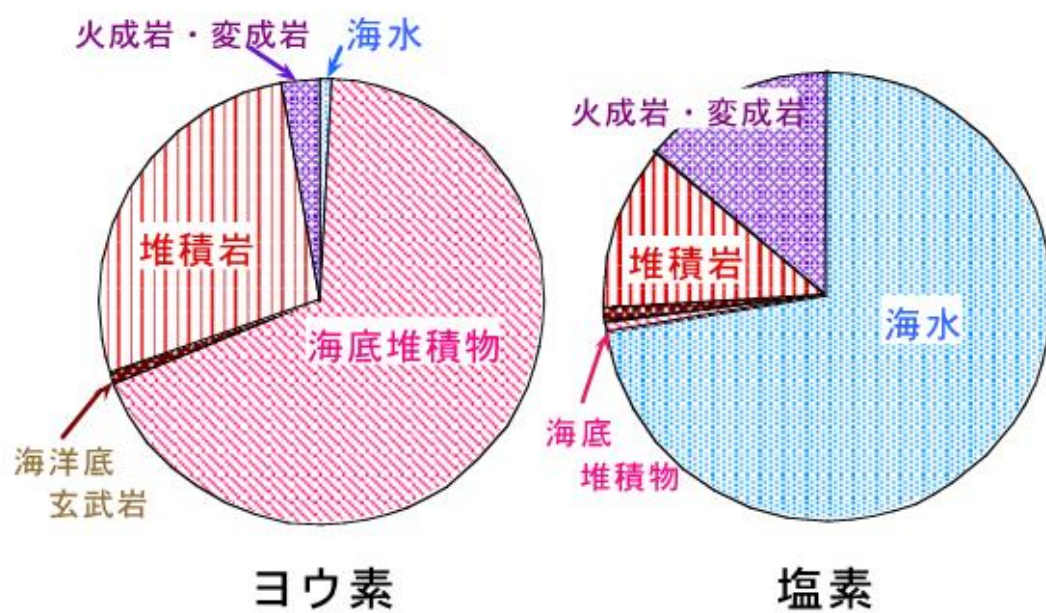


図 1：地球表層におけるヨウ素と塩素の分布(村松, 2005)

1.2. 海洋におけるヨウ素の存在状態（スペシエーション）とその循環

ヨウ素は酸化還元状態に敏感に反応する微量元素である(Wong, 1991)。海水中のヨウ素は主に、 I^- (iodide)、 IO_3^- (Iodate)、有機ヨウ素として存在している。 I^- 、 IO_3^- 、有機ヨウ素を合わせた溶存総濃度は 450 nM ほどであるといわれている(Campos et al., 1996)。このうち無機ヨウ素 (I^- や IO_3^-) は海洋の酸化還元環境によって形態が決定されている。酸化的な環境では IO_3^- 、還元的な環境では I^- として溶存している。現在の海洋では、 IO_3^- の方が熱力学的に安定に存在するが、 I^- も一定量存在する。外洋におけるヨウ素のほとんどは無機ヨウ素であり、 IO_3^- が 100 - 450 nM、 I^- が 10 - 300 nM の濃度範囲で存在する(Wong and Zhang, 2003)。外洋の一般的な無機ヨウ素の分布においては、 I^- は表層で高濃度であるが、深度が増すにつれて濃度が減少し、有光層以下で検出限界以下の 10 nM ほどになる。一方、 IO_3^- は I^- が減少するにつれて濃度が高くなり、 I^- が検出限界以下となる深度より深いところではほぼ一定の値となる。 I^- が表層に多く分布する決定的な理由は未だに明かされていないが、フィールドでの観測(Brandao et al., 1994)や、室内実験(Butler et al., 1981)により植物プランクトンやバクテリアによる生物生産が強く関係していると示唆されている。

有機ヨウ素の量は全ヨウ素量に比べて少ない。海洋中の有機ヨウ素には揮発性のものと不揮発性のものがある。揮発性有機ヨウ素にはヨウ化メチルなどが含まれるが、その濃度は一般的に 1 nM 以下と非常に低い(Lovelock, 1975)。不揮発性の有機ヨウ素も全ヨウ素量の 5%ほどである(Truesdale, 1975)。外洋では有機ヨウ素濃度は深度と共に減少することが知られているが(Wong and Cheng, 1998)、沿岸部(Wong and Cheng, 1998)や河口付近(Abdel-Moati, 1999)の低塩分域では有機ヨウ素が優占的に存在することが報告されている。

海洋中のヨウ素は生物活動を介して大気・海洋内を循環する (図 2)。植物プランクトンはヨウ素を I^- の形で取り込むと言われている(Shaw, 1962)。生体内に取り込まれたヨウ素の多くは I^- として放出されるが一部は有機ヨウ素化合物となり、気化しやすい CH_3I は大気に供給される(Lovelock, 1975)。また生物の死骸や代謝物 (デトリタス) は沈降し、海底で I^- を遊離する(Price et al., 1977)。このように、 I^- は生物活動に伴い海底や大気に移行するため、海洋におけるヨウ素の動態を知るうえでスペシエーション分析は不可欠である。ヨウ素のスペシエーションは海洋に放出されたヨウ素 - 129 がどのように海洋環境で循環するかを知る手がかりにもなる。

ヨウ素は海洋の微量元素の中では総濃度が高いこともあり、古くからさまざまな海域で研究されてきた。海水中の全ヨウ素濃度は全球的にほぼ一定の値を示すことが知られている。しかし無機ヨウ素に関しては緯度毎の傾向がみられる (図 3) (Chance et al., 2014)。 I^- は低緯度域で高濃度に存在し、緯度が高くなると濃度が減少する。一方 IO_3^- は海域ごとに濃度がばらつくが、高緯度域ほど濃度が高くなっていく。

海水中のヨウ素は塩分と関係を持つことも知られている。塩分が 30 以下の海域では、 I^- と塩分が強い正の相関($R^2=0.65$)を持つ(Chance et al., 2014)。これは沿岸海水と、 I^- が低濃

度の河川水が混合することが原因である。 I^- 同様、 IO_3^- と全ヨウ素も塩分 30 以下の河口域で塩分と強い相関を持つ例が確認されている(Wong and Zhang, 2003)。

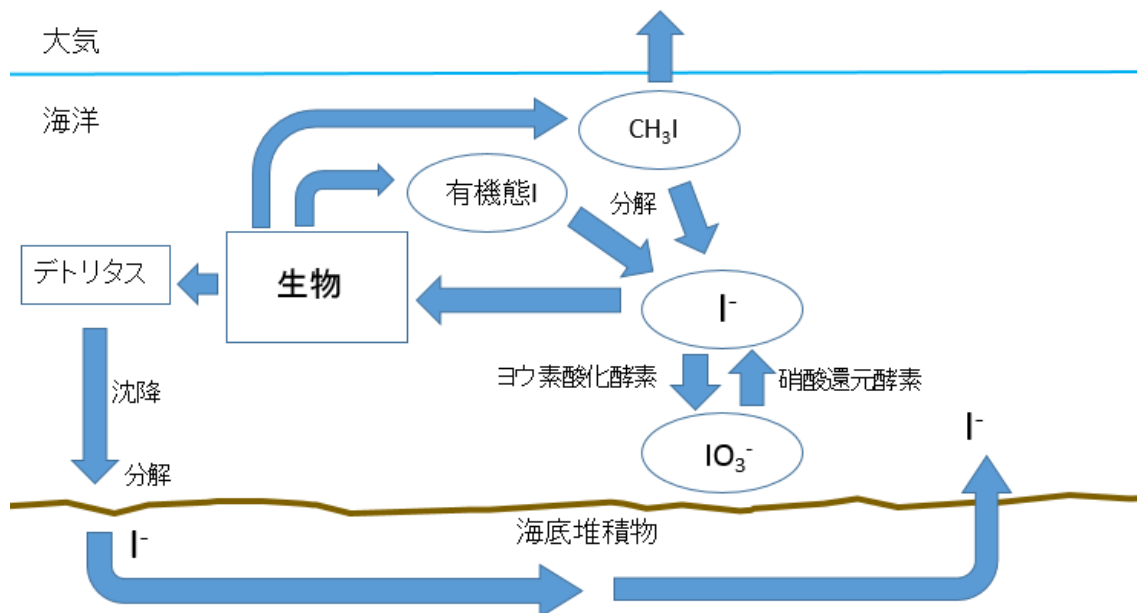


図 2：海水中におけるヨウ素の循環

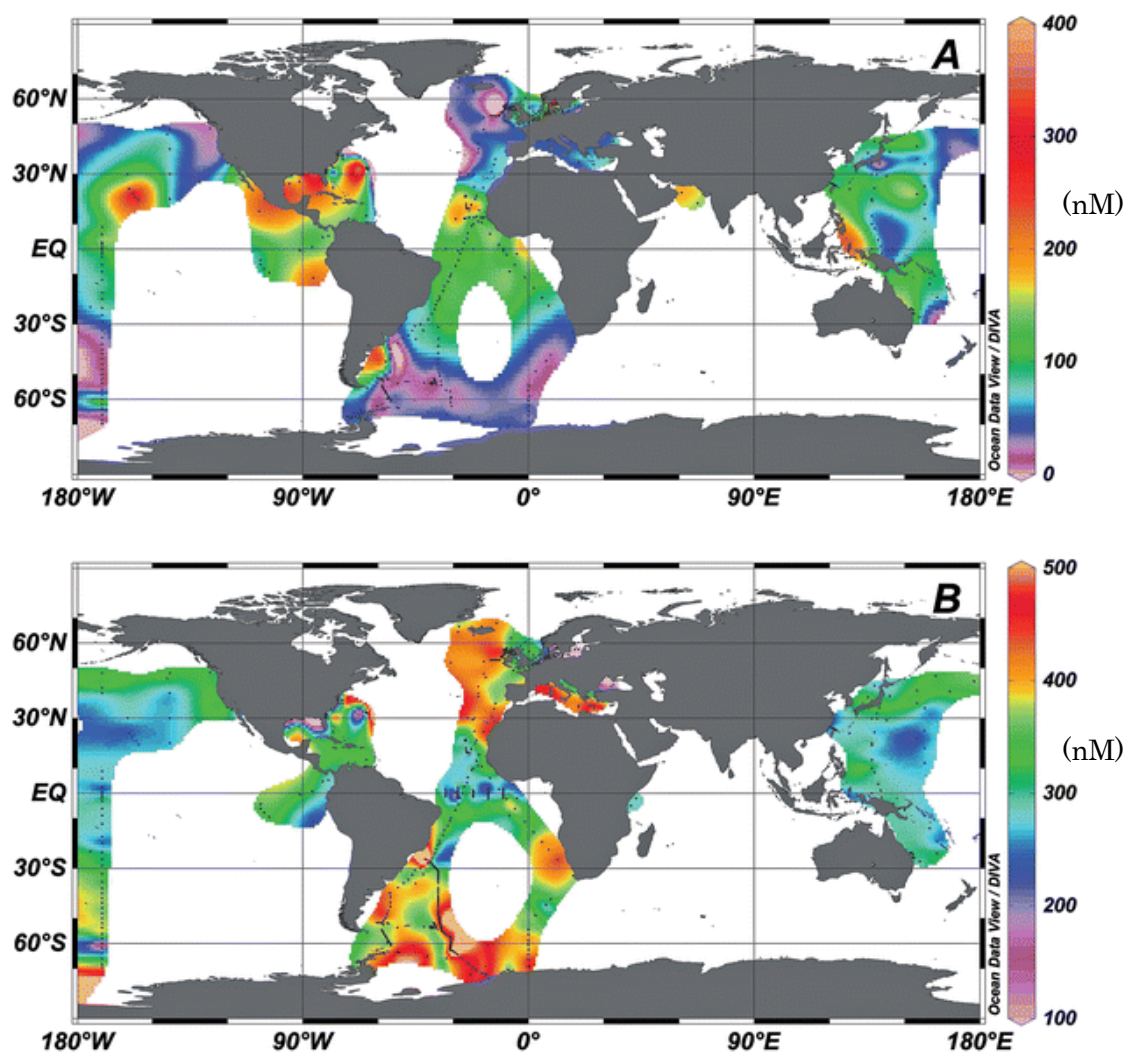


図3：これまでに報告されている無機ヨウ素の分布(A： I^- の分布 B： IO_3^- の分布)
(Chance et al., 2014)

1.3 海洋におけるヨウ素-129 とその分布

ヨウ素の安定同位体はヨウ素-127 であり海洋中にほぼ一様に存在している。一方、ヨウ素-129 は天然にはほとんど存在せず、主に核実験や核燃料再処理施設の稼働といった人間活動によって生成される。ヨウ素-129 は半減期が 1570 万年と非常に長いので、海洋における放射性物質の良いトレーサーとなっている。1960 年代以降、イギリス Sellafield とフランス La Hague にある核燃料再処理施設（図 4）からヨウ素-129 が大量に環境中に放出されている (Smith et al., 1998)。これらの施設から海洋中に放出されたヨウ素-129 は、北大西洋海流に乗りノルウェー海を通過して北極海に流入していることが知られている (Karcher et al., 2012)。また、2 施設は大気へもヨウ素-129 を放出しており、大気中に放出されたヨウ素-129 は世界中へ輸送されている (Moran et al., 1999)。

人工的に生成された放射性物質は、海面表層において緯度毎に特徴的な分布を示すことが知られている。例えば、 ^{14}C は太平洋表層において北緯 30 度から南緯 30 度にかけて高濃度に存在する (Ostlund and Stuiver, 1980)。ヨウ素-129 に関しても、太平洋の日本沖(北緯 36 度から 44 度)で北に行くほど濃度が高くなることが観測された (Suzuki et al., 2013)^a。これは、大気が緯度毎に異なる恒常的な循環パターンを持つため、放射性物質が大気経路で主に東方向に拡散し、海表面へ沈着するためである。このように、人工的に生成された放射性物質の緯度毎の分布を知ることは、放射性物質のソースや拡散過程を研究するうえでとても有効な手がかりとなる。

ヨウ素-129 の動態を探ることにより、ヨウ素-129 と同時に生成される他の放射性物質の動態を推定することが可能となる。さらに、核燃料再処理施設で事故等が起こった際の放射性物質の拡散を予測することにもつながるため、海洋中のヨウ素-129 の動態を把握することは重要である。

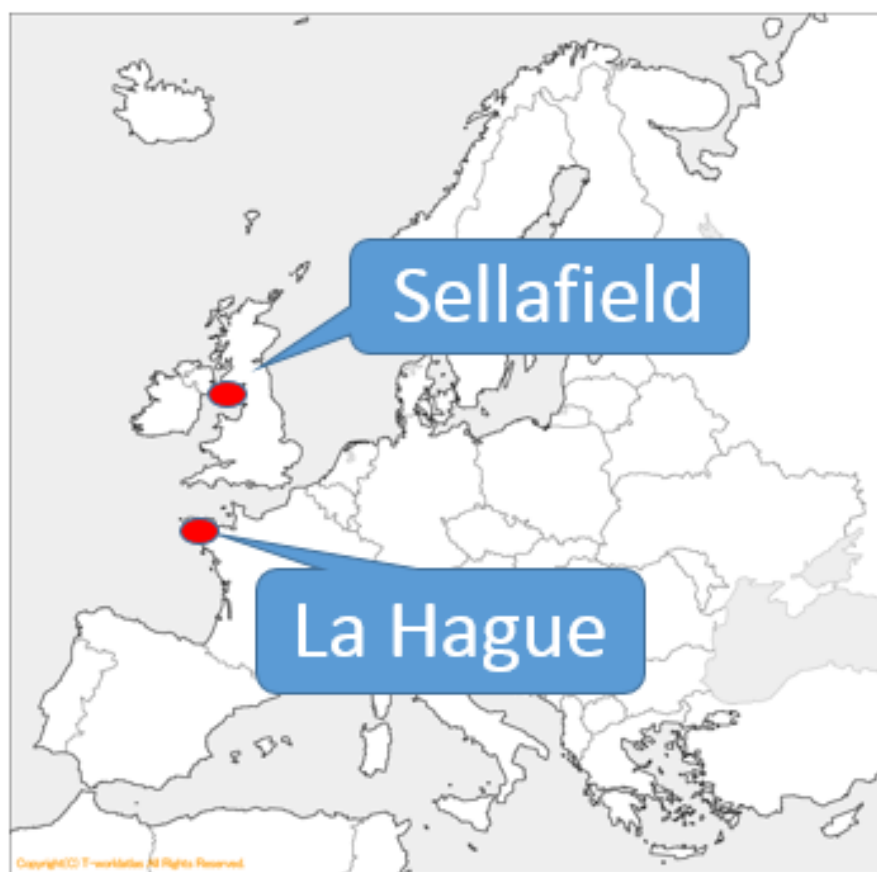


図 4：核燃料再処理施設 Sellafield と La Hague の位置

1.4 チャクチ海・ベーリング海

チャクチ海は西部北極海の一部であり、シベリア北東部とアラスカ北西部にかけての海域である（図 5）。ベーリング海峡を挟んでベーリング海と面しており、チャクチ海には北太平洋からベーリング海峡を通過して海水が流入している。本研究では、主にベーリング海、チャクチ海の陸棚域で観測を行った。

ベーリング海は、カムチャッカ半島とチュコト半島、スワード半島、アラスカ本土、アラスカ半島、アリューシャン列島に囲まれた太平洋の最北に位置する海域である。

北極海には、ヨーロッパの 2 つの核燃料再処理施設（Sellafield, La Hague）から放出された放射性核種が流入している。2 つの核燃料再処理施設から放出される放射性核種には ^{129}I , ^{137}Cs , ^{99}Tc , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{240}Pu 等がある（Dahlggaard, 1995）。流入した放射性核種は半閉鎖的である北極海内を循環している。しかしチャクチ海にはベーリング海の海水が流入しているため、北極海の放射性核種を含んだ多く含んだ海水の影響は現在のところ報告されていない。



図 5：チャクチ海とベーリング海

1.5 本研究の目的

現在、海洋環境における人工放射性核種の挙動は、世界的に注目されている。半減期が長く、供給源が限られている放射性核種は、海洋環境での動態を調べるには適している。また現在人為起源放射性核種の強い影響が報告されていない海域でも、将来汚染が予想される場合には、現時点での分布を把握しておく必要がある。ヨウ素-129は半減期が非常に長く供給源も限定されているため、海洋におけるトレーサーとして優れている。チャクチ海は現在大西洋側の北極海に比べ、人工放射性核種の影響は顕在化していないが、今後放射性物質を多く含んだ海水の直接流入による汚染の可能性が考えられる海域である。そこで本研究では、チャクチ海、ベーリング海、北太平洋においてヨウ素-129の分布を調べ、対象海域におけるヨウ素-129の分布とその供給経路を明らかにすることを目的とした。

また海水中に供給されたヨウ素-129の循環を明らかにするためには、対象海域における海水中のヨウ素の溶存状態を把握する必要がある。しかし、現在までにベーリング海およびチャクチ海においてヨウ素スペシエーション分析を行った研究はない。そこで、ベーリング海およびチャクチ海におけるヨウ素の溶存状態を解明することも本研究の目的とした。

2. 方法

2.1 ヨウ素スペシエーション分析

海水中のヨウ素の分析には Cathodic Stripping Voltammetry (CSV 法)を用いた (図 6)。CSV 法では海水中の測定対象となるイオンを吊り下げ水銀電極 (作用電極) に吸着濃縮させ、電位を掃引する際に流れる電流を測定することにより、試料中の対象イオン濃度を推定する方法である。電位走査により作用電極と対極で酸化還元反応を起こし、参照電極によって作用電極の電位決定を行う。ヨウ素の分析においては、 I^- を水銀電極上に濃縮させて測定を行う。

2.1.1. 装置

本研究の CSV 法による I^- 分析には Metrohm 社の 633 VA Stand を用いた。制御部には μ Autolab III/FRA2(Ecochemie)を使用した。制御用ソフトは General Purpose Electrochemical System (GPES) Version 4.9.007 を利用した。

紫外線照射装置の光源部にはセン特殊光源株式会社製の EUV200WS - 19 (200W)を用い、電源部にはセン特殊光源株式会社製の UV POWER SUPPLY UE2001N - 23 を用いた。

2.1.2. 試薬

試薬の調整および、試料の希釈に用いる水は Merck 社製の Millipore Milli - Q Element A10 System によって生成された超純水 (MQW) を使用した。ボルタンメトリー分析を行う際、試料に添加する界面活性剤には、Triton X (Sigma-Aldrich, Laboratory grade) を 0.2 %溶液にしたものを用いた。緩衝液には試薬特級ほう酸 (和光純薬工業株式会社) を用い、1 M に調整した。 IO_3^- を I^- に還元する際に用いるアスコルビン酸と塩酸は、特級 L(+)-アスコルビン酸 (和光純薬工業) と有害金属測定用塩酸 (和光純薬工業) を、それぞれ 0.1 M と 6 M に調整した。pH 調整用のアンモニア溶液には、有害金属測定用アンモニア水 (関東化学株式会社) を希釈し、6 M に調整した。標準添加法に用いる KI 標準溶液には、試薬特級よう化カリウム (和光純薬工業株式会社) を MQW で調整し 10 μ M 標準溶液として使用した。

2.1.3 I^- (Iodide) 分析

分析は 既往研究 (Campos, 1997) をもとに行った。 I^- 分析は海水試料 10 ml を装置のガラスセルに入れ、界面活性剤の 0.2% TritonX 100 μ l と 1 M ほう酸バッファー 100 μ l を添加する。海水試料中の酸素はヨウ化物イオン測定の妨害となるため、5 分間窒素ガスをパージし、酸素を除いた。海水試料水中の I^- の測定後、KI 標準溶液を数回にわけて加え、標準添加法により I^- 濃度を求めた。添加する標準溶液には、10 μ M のヨウ化カリウム溶液を用いた。

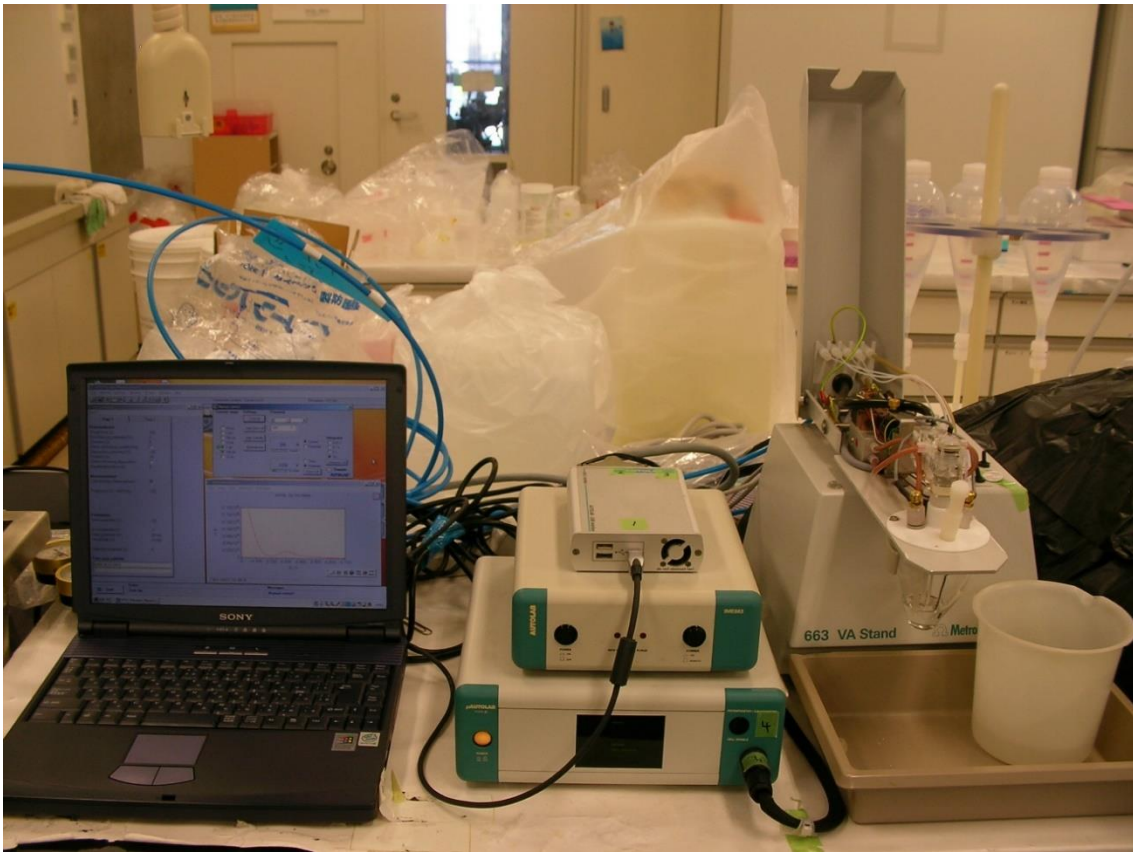


図 6：実験に用いたボルタンメトリー装置

2.1.4 IO_3^- (Iodate) 分析

CSV 法では I^- の分析が可能である。 IO_3^- を分析する際は IO_3^- を I^- に還元して分析を行い、あらかじめ求めた I^- 濃度を差し引いて IO_3^- の濃度を求めた。

既往研究(Campos, 1997) においては、 IO_3^- の還元は希釈した海水試料（海水試料 2 mL を MQW 8 mL で希釈）に 0.1 M アスコルビン酸 50 μl と 6 M 塩酸 50 μl を添加し 1 分間攪拌し、還元後 6 M アンモニア溶液により pH を 8 から 9 に調整し分析した。

しかし、既往研究(Campos, 1997)で使用されていた海水は外洋（太平洋）で採取された海水である。本研究では陸棚域の海水を用いるため、試薬の量、還元に要する時間を検討する必要がある。そこで下記の実験を行い IO_3^- 還元最適な条件を確立した。

2.1.5 アスコルビン酸の添加量

IO_3^- の還元剤にはアスコルビン酸溶液を用いた。還元に適したアスコルビン酸濃度を求めるため実験を行った。0.1M アスコルビン酸溶液の添加量を 30 μl , 40 μl , 50 μl , 60 μl , 70 μl と変化させ、海水中的還元可能なヨウ素 ($\text{IO}_3^- + \text{I}^-$)を測定した。還元時間は 1 分間で行った。試料には北海道噴火湾の室蘭港沖表層海水、お台場海浜公園の沿岸海水、福島沖の表面海水を用いた。各添加量につき 3 回ずつ実験を行った。

2.1.6 還元時間の決定

海水中的の IO_3^- は海水試料に 6 M 塩酸溶液を加え酸性状態にした後、アスコルビン酸溶液で還元する。海水試料に 6 M アンモニア溶液を添加し、pH を 8 から 9 に調整した時点で還元作業が終了する。アスコルビン酸溶液を加えてからアンモニア溶液を加えるまでの還元時間について検討を行った。アンモニア溶液を添加するまでの時間を 1 分、5 分、10 分、30 分、60 分と変化させて、海水中的還元可能なヨウ素($\text{IO}_3^- + \text{I}^-$)を分析した。分析は各時間一回ずつ行った。実験には北海道噴火湾の室蘭港沖表層海水と福島沖の表面海水を用いた。

2.1.7 全ヨウ素量の分析

海水中的のヨウ素は主に I^- と IO_3^- 、有機ヨウ素として存在している。全ヨウ素量は、試料に紫外線を照射し有機ヨウ素を分解した後、還元することで試料中の全ヨウ素を I^- として分析する。紫外線照射による有機物分解の最適条件を検討した。

海水試料中の有機ヨウ素を分解するために十分な UV 照射時間を実験により求めた。海水試料 10 ml をテフロンビーカーに分取し、石英製の蓋を載せ、低圧水銀ランプにより 5 分、10 分、15 分、30 分、60 分の紫外線照射を行った。ひとつの海域の試料の各照射時間に対して 3 個の紫外線照射サンプルを用意し、それぞれの試料で 3 回測定した。実験海水にはお台場海浜公園の沿岸海水、北海道噴火湾の室蘭港沖表層海水、福島沖の海水を用いた。

2.2. 海水中のヨウ素-129 の分析法

2.2.1. ヨウ素-129 の分析法

海水中のヨウ素-129 の分析は、ヨウ素を AgI として抽出後、加速器質量分析装置 (Accelerator Mass Spectrometry : AMS)を用いて行った(Smith et al.,1998)。AgI の抽出は東京大学大気海洋研究所で行い、ヨウ素-129 の分析は日本原子力研究開発機構青森研究開発センターむつ事務所において、タンデトロン加速器質量分析装置 (JAEA – AMS – MUTSU)により分析を行った。

ヨウ素-129 の分析法は AMS の他に、液体シンチレーション(Liquid Scintillation)、ガンマ線スペクトロメーター(γ – Spectrometer)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP – MS)、中性子放射化分析法(Radiochemical Neutron Activation Analysis)などがある。それぞれの分析法による検出限界を原子数および $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比についてまとめた(表 1)。かつてはヨウ素-129 の分析には中性子放射化分析法が用いられることが多かった。中性子放射化分析法は、放射性物質を取り扱う施設周辺の高濃度レベルのモニタリングなどには適しているものの、様々な地球環境試料を測定するには十分満足するものではなかった。近年、加速器質量分析装置(Accelerator Mass Spectrometry : AMS)の発達により、極低レベルのヨウ素-129 分析が可能になった(Suzuki et al., 2005)。

表 1 ヨウ素-129 の分析法とその検出限界

分析法	検出限界	
	原子数	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比
Liquid Scintillation	3×10^{13}	
γ – Spectrometer	10^{13}	
ICP – MS	3×10^{11}	10^{-6}
Radiochemical Neutron Activation Analysis	10^8	10^{-10}
Accelerator Mass Spectrometry	10^5	10^{-14}

加速器質量分析装置では試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定することができる。本研究では、加速器質量分析装置で測定した $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比とボルタンメトリー分析で求めた海水中の全ヨウ素量から、海水中のヨウ素-129 量を算出した。

2.2.2. 試薬

加速器質量分析装置を用いて $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定する際、一定量以上(1 mg 以上)のヨウ素が必要となる。このため、海水試料には、ヨウ素のキャリアーを添加する。ヨウ素のキャリアーには Woodward Iodine Corporation 製ヨウ素(I_2) ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 2 \times 10^{-14}$, USA)を用い、0.03 M に調整した。海水試料中の IO_3^- の還元には、特級 L(+)-アスコルビン酸(和光純薬工業)と有害金属測定用塩酸(和光純薬工業)をそれぞれ MQW により 0.1 M、2 M に調整したものをを用いた。海水試料中の I^- の酸化には、試薬特級亜硝酸ナトリウム(和光純薬工業)を MQW で 1.5 M 亜硝酸ナトリウム溶液に調整したものをを用いた。試料中 I_2 の抽出には試薬特級クロロホルム(和光純薬工業)を用いた。クロロホルム中の I_2 の還元には、試薬特級亜硫酸ナトリウム(和光純薬工業)を MQW により 0.01 M 溶液に調整して用いた。ヨウ素を AgI として Ag_2SO_3 と共沈させるため、試薬特級硝酸銀(和光純薬工業)を MQW で 0.02 M 硝酸銀溶液に調整し用いた。沈殿中の Ag_2SO_3 の溶解には有害金属測定用硝酸(和光純薬工業)を用い、MQW で 3 M 硝酸溶液に調整した。抽出したヨウ化銀はニオブ粉末(和光純薬工業)と混合した。

2.2.3. 海水からのヨウ素の抽出法

抽出操作の手順を図 7 に示す。海水試料 300 mL を $0.45 \mu\text{m}$ のフィルター(セルロース混合エステルタイプメンブレンフィルター, ADVANTEC)で吸引濾過し、濾過した海水は 500 mL 用ガラス製分液ロートに入れた。試料に 0.1 M アスコルビン酸 2 mL と 2 M 塩酸 4 mL を加え攪拌し、海水中の IO_3^- を I^- に還元した。還元終了後、海水試料に 0.03 M ヨウ素キャリアーを 3 mL を加えた。その後、クロロホルム 125 mL、1.5 M 亜硝酸ナトリウム 2 mL を加え、試料中の I^- をすべて I_2 に酸化し有機相にヨウ素を抽出した。この際、ヨウ素が有機相にしっかり抽出されるように十分攪拌した。クロロホルムがピンク色になったことを確認し、クロロホルム相をコニカルビーカーに取り出した。再度分液ロートにクロロホルム 125 mL を加え、攪拌しヨウ素を抽出した。この操作はクロロホルムのピンク色が消えるまで行った(通常 2 回)。ヨウ素を含んだクロロホルム溶液を 300 mL 用分液ロートに移し、0.01 M 亜硫酸ナトリウム 10 mL を加え攪拌することにより I_2 を I^- に還元した。還元により、ヨウ素が有機相から無機相に抽出され、クロロホルムのピンク色が消える。無機相(上層)を 50 mL 用遠沈管に取り出し、遠沈管に 0.02 M 硝酸銀溶液を 5 mL 加え、 AgI 、 Ag_2SO_3 を共沈させた。上澄み液をピペットで取り除き、3 M 硝酸溶液 5 mL を加え Ag_2SO_3 を溶解させた。沈殿しているヨウ化銀を純水で洗浄した後、ヨウ化銀をピペットで吸い上げ、時計皿上で赤外線ランプにより乾燥させた。乾燥したヨウ化銀は重量を測定した後、2.5 倍の重量のニオブ粉末と混合した。混合はメノウ乳鉢を用いてヨウ化銀の黄色とニオブの黒色が十分均一になるまで混合した。ヨウ化銀とニオブの混合物を日本原子力研究開発機構青森研究センターむつ事務所に送り、AMS により測定を行った。

I⁻の抽出方法

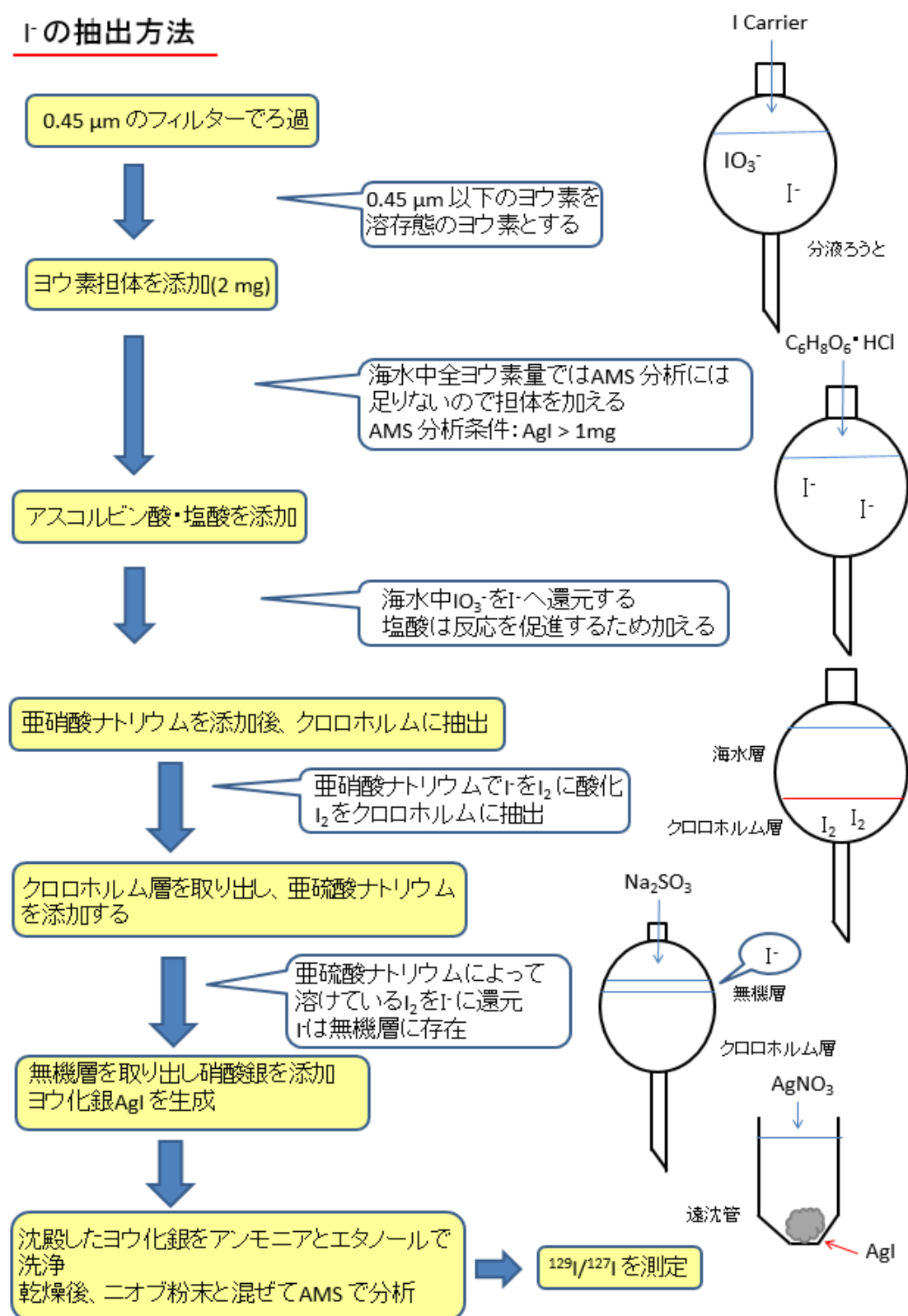


図 7: 海水試料からのヨウ素の抽出法

2.2.4 加速器質量分析装置 (AMS)

加速器質量分析装置(AMS)は、タンデム型加速器と質量分析計を組み合わせた分析装置である。その概念図を図8に示す。AMSは、試料に含まれる元素を物理的に分離し、その原子一つ一つを計測するため、放射性物質の放射壊変により発生する放射線を測定する方法に比べて試料がわずかでも短時間で測定することが可能である。

ヨウ素分析では、AgIにセシウムイオンを高速で衝突させることによりヨウ素の負イオンを取り出す。放出されたヨウ素イオンは、質量数毎に分離され加速部に入射される。 ^{129}I と ^{127}I の軌道を高速で切り替え交互に入射させることで、ほぼ同じ測定条件で二つのイオンを測定することが可能である。加速器部はタンデム型イオン加速器を用いている。加速された負イオンは荷電変換部でアルゴンガスと衝突し電子を剥ぎ取られ正イオンに変換される。加速部を通過したヨウ素イオンは、 115° 電磁石により質量分離され、 ^{127}I イオンはファラデーカップにより電流測定され、 ^{129}I イオンは TOF 型検出器で測定される。(日本原子力研究開発機構 HP 参照)

このようにして、加速器質量分析装置により試料中の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の測定を行った。MQWを用いて求めたブランク値は、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 3.61 \times 10^{-14} \pm 1.84 \times 10^{-14}$ であった。ブランク値から求めた検出限界は $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 5.52 \times 10^{-14}$ であり、環境中のヨウ素-129 分析に十分利用可能であった。

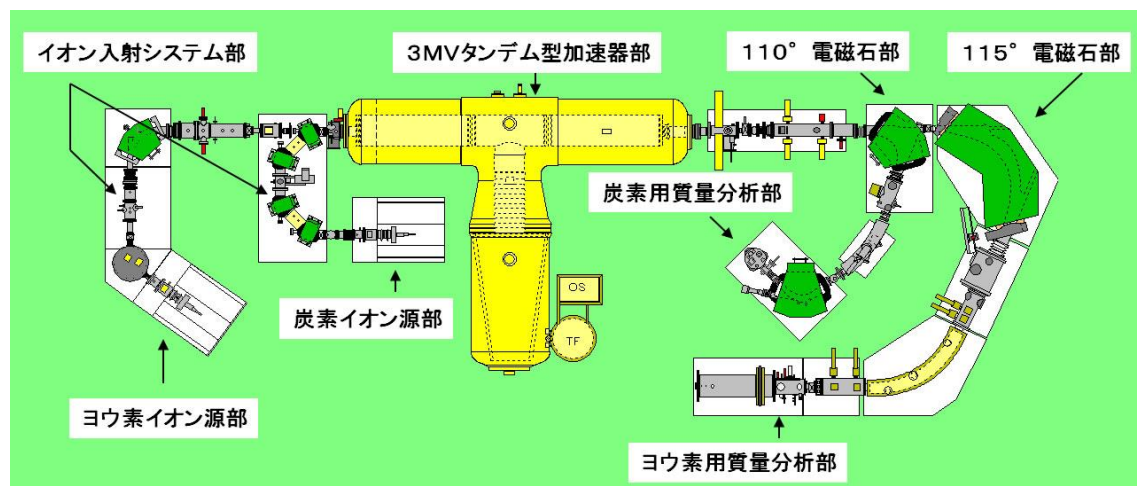


図8：加速器質量分析装置の概念図（原子力研究開発機構 HP より）

2.3 サンプルング

研究に用いた海水は北海道大学水産学部附属練習船おしよろ丸により実施された C255 航海で採取した。航海期間は 2013 年 6 月 14 日から 8 月 6 日である。函館港を出港し、アリューシャン列島のダッチハーバーに寄港 (Leg-1)、その後ベーリング海を抜けてチャクチ海で観測を行い、再びダッチハーバーに寄港し (Leg-2) 函館へ戻った (Leg-3) (図 9)。Leg-1 では、北太平洋の表層水を 4 測点 (S1 – S4) で採取し、ベーリング海の 1 測点 (E10) で底層まで鉛直的に採水を行った。Leg-2 ではベーリング海、チャクチ海で合計 35 測点採水を行った (図 10)。

採水には CTD - CMS に取り付けたニスキン採水器を用いた。おしよろ丸ではニスキン採水器を円形架台に 12 本取り付け鉛直採水を行った。ニスキン採水器は硬質ポリ塩化ビニル製の円筒型容器で、両端の開口部に円盤状の蓋がついており、蓋を開いた状態で海水中に降下し、目的の深度に達したら船上からの操作で蓋を閉じることにより採水を行う。降下中は、開口部が広いとニスキンボトル内部を海水が容易に通過することが可能である。蓋と開口部は O リングでシールドされているため水密性は保たれている。

ヨウ素-129 分析用の海水は 1 L ポリエチレン製タンク (ASONE 株式会社製) に 3 回共洗い後採取した。ヨウ素スペシエーション分析用の海水は 100 mL ポリプロピレン製容器 (ASONE 株式会社製) に 3 回共洗い後採取した。ヨウ素-129 分析用海水は採水後に常温保存、ヨウ素スペシエーション分析用海水は採水後に冷凍保存し、陸上研究室へ持ち帰った。

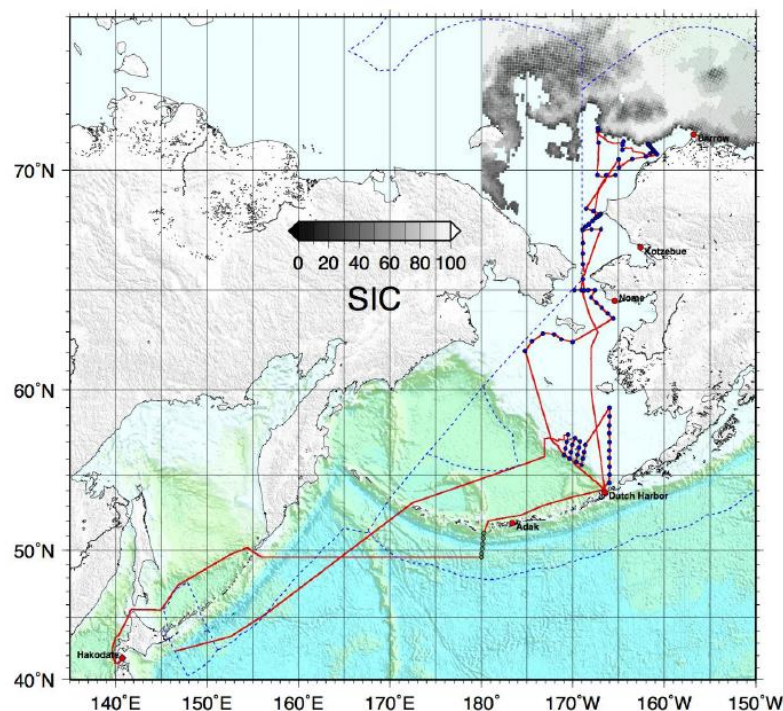


図 9 : おしよろ丸 C255 航海航路および測点図 (図中 SIC は Sea Ice Concentration)

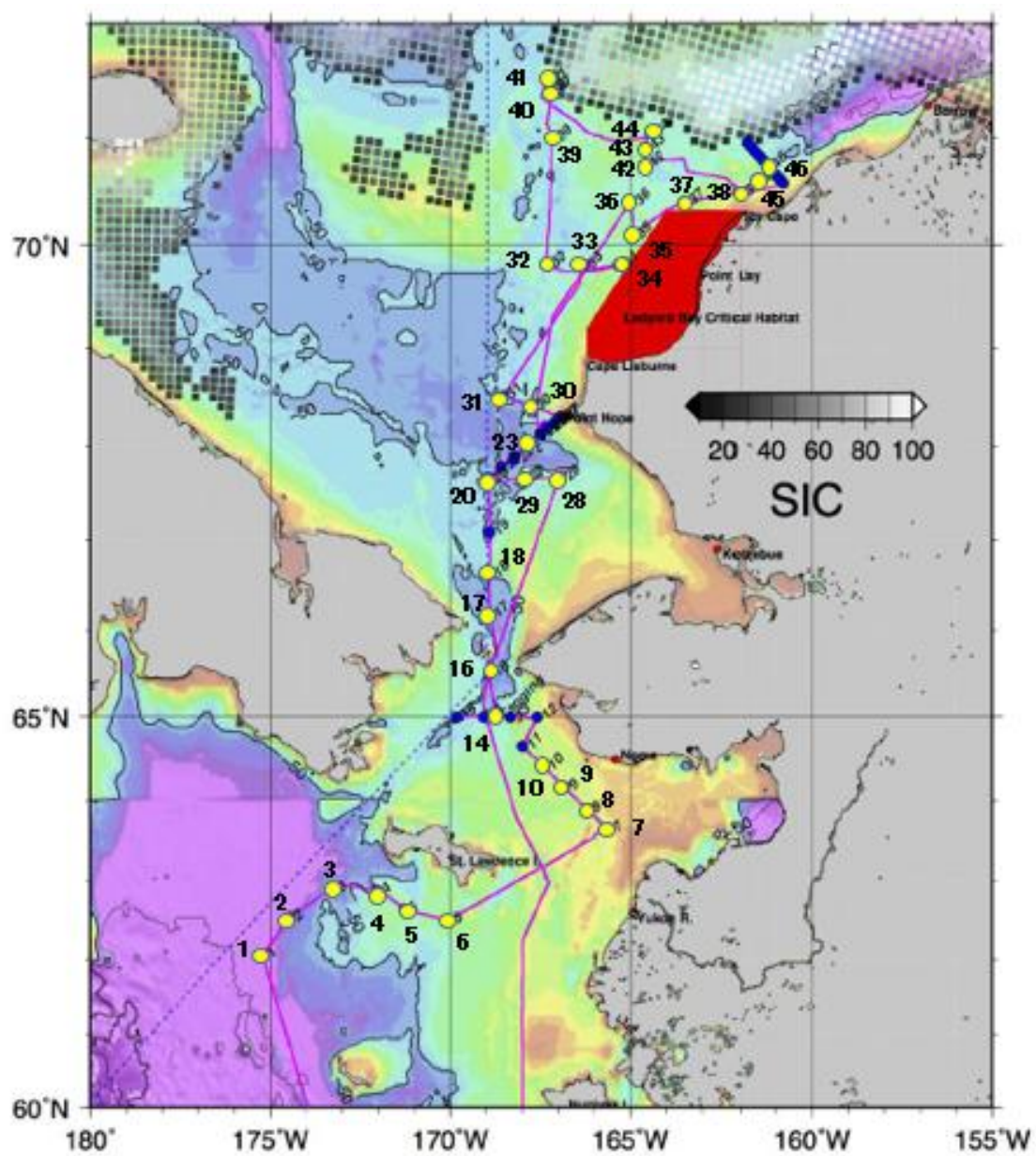


図 10：おしよろ丸 C255 航海 Leg-2 期間中の航路および測点図
(図中 SIC は Sea Ice Concentration)

3. 結果と考察

3.1 ヨウ素スペシエーション分析の条件

3.1.1 IO_3^- の還元

外洋域における IO_3^- の還元法に関しては既往研究(Campos, 1997)で示されている($\text{IO}_3^- > 272 \text{ nM}$)。本研究の対象海域は沿岸域である。沿岸域では海水中の IO_3^- が I^- に還元され易い環境にあるため (Wong, 1995)、沿岸域の IO_3^- 濃度は外洋域に比べて低いと考えられる。しかし、沿岸海水試料中の IO_3^- を還元する際、沿岸海水に含まれる有機物や重金属などにより、還元が阻害される可能性が考えられる。そこで、沿岸域においても還元条件の最適化のための実験を行った。

IO_3^- 還元のために必要な 0.1 M アスコルビン酸溶液添加量を検討した実験の結果を図 11 に示した。横軸はアスコルビン酸の添加量、縦軸は検出されたヨウ素に対応する電流のピーク値を示している。実験の結果、アスコルビン酸添加量 30–70 μl の間では、3 つの試料とも誤差範囲内ではほぼ一定であった。この結果から既往研究 (Campos, 1997)と同様、0.1M アスコルビン酸を 50 μl 添加することとした。

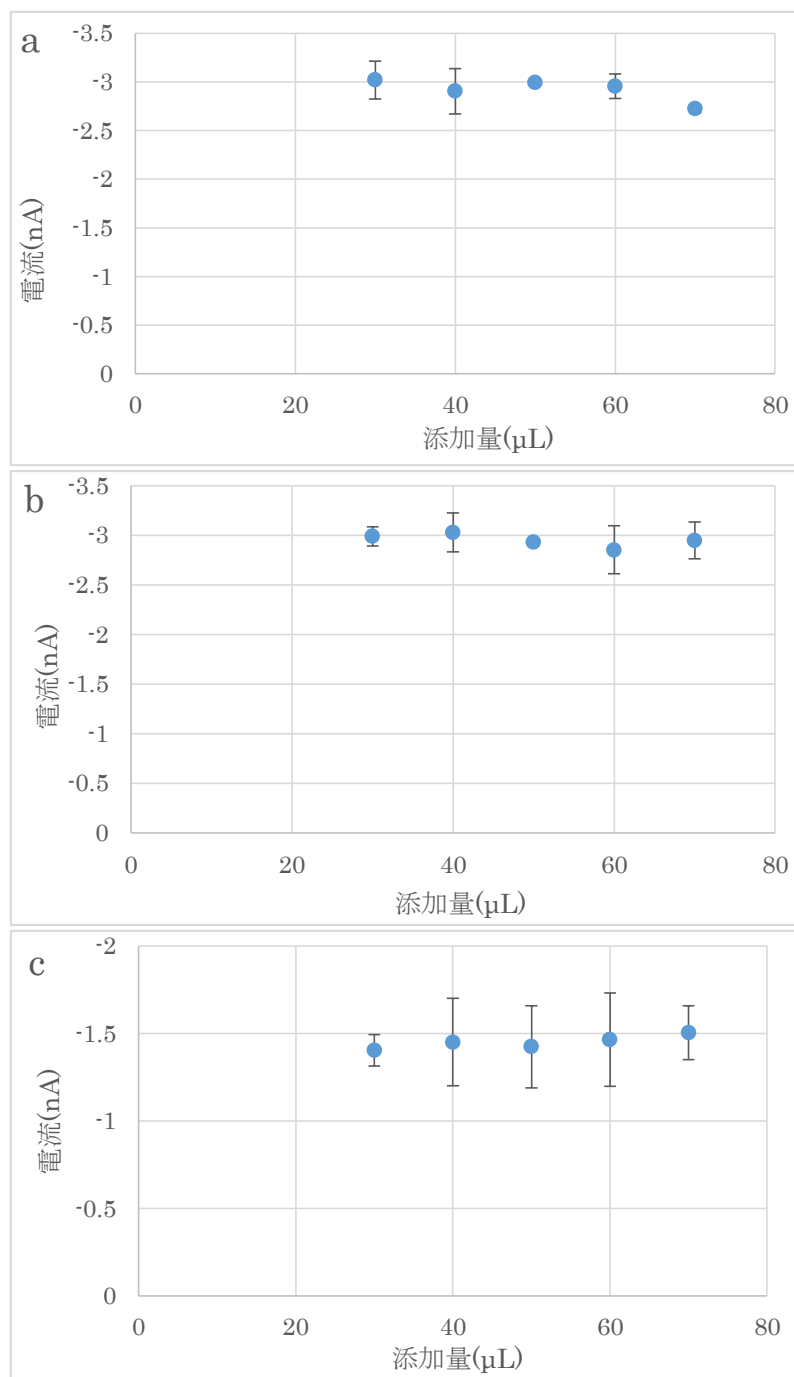


図 11 : アスコルビン酸の添加量と電流ピーク値 (a: 噴火湾、b: 福島沖、c: お台場)

次に常温で IO_3^- 還元が終了するまでの反応時間を検討した。実験の結果を図 12 に示した。横軸は還元時間、縦軸は検出されたヨウ素に対応する電流のピーク値を表している。

噴火湾の海水では 10 分以降ではほぼ一定の値となり、福島沖の海水では 1 分から 10 分までピーク値が上昇し、その後はほぼ一定の値となった。福島沖の結果から、還元に必要な反応時間は 10 分間となった。

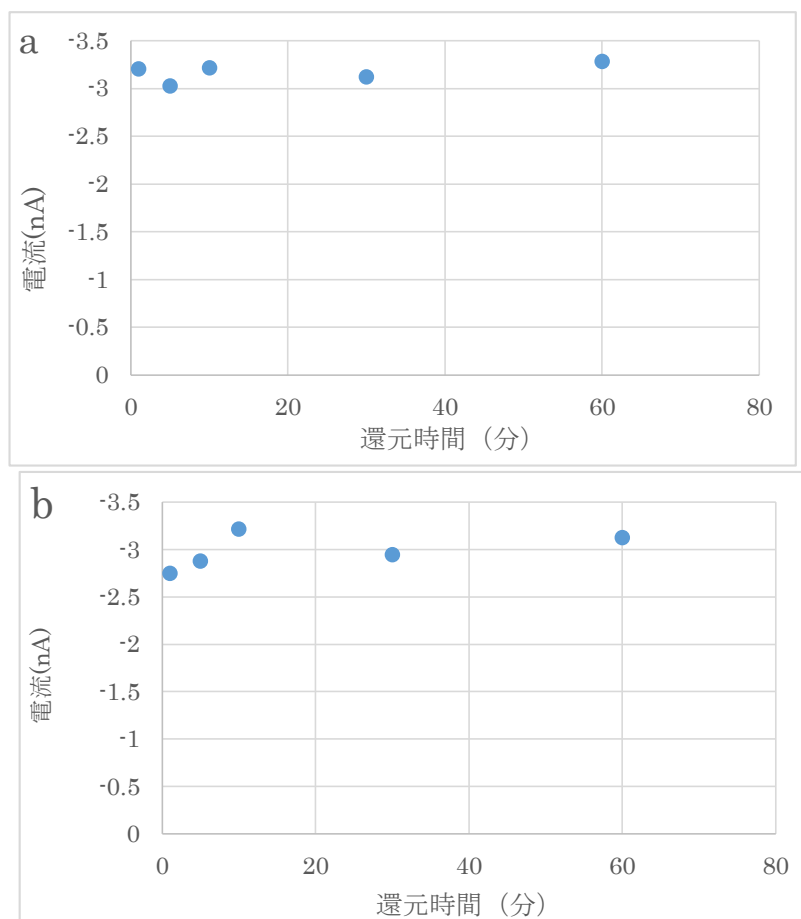


図 12：還元時間と電流ピーク値（a：噴火湾、b：福島沖）

3.1.2 紫外線照射による有機ヨウ素分解

本研究の対象海域の多くは沿岸域に位置しており、外洋域に比較して有機ヨウ素量が豊富であると考えられる。そこで沿岸域の海水試料、台場海浜公園の沿岸海水、北海道噴火湾の室蘭港沖表層海水、福島沖の海水を用いて、最適な有機ヨウ素の分解条件を実験で求めた。

海水試料に対して紫外線を照射する時間を変化させ、有機物分解に必要な照射時間を求めた。実験の結果を図 13 に示した。横軸は照射時間、縦軸は検出したヨウ素に対応した電流のピーク値を表す。実験の結果、3 つの海水試料とも照射時間 30 分まではピーク値が上昇し 30 分以降は平均ピーク値が一定となった。

各試料で紫外線照射前と後のピーク値に有意に差があるか、同一試料 3 回の分析値を用いて Friedman 検定を行い確認した。照射時間は 30 分照射までの 0 分, 5 分, 10 分, 15 分, 30 分である。Friedman 検定は一元配置分散分析に相当するノンパラメトリック検定であり、本実験のような時間変化による有意差の検定に適している。帰無仮説は「紫外線照射前後でピーク値に有意に差はない」と仮定し、対立仮説では、「紫外線照射前後でピーク値に有意に差がある」と仮定した。 $X^2 > X^2_{0.05}$ の時、 $p < 0.05$ となり帰無仮説を棄却する。本実験のように 5 つの時間($k=5$)に対して 3 回分析($n=3$)を行う際の $X^2_{0.05}$ 値は 9.488 である。検定の結果、各試料の X^2 値は、噴火湾で 10.483、福島沖で 8.000、お台場で 8.800 であった。お台場海浜公園、福島沖の海水については、紫外線照射試料と未照射試料の測定値に有意な差は見られなかったが、噴火湾では有意な差が存在した。お台場海浜公園と福島沖の海水試料については、海水中に含まれている有機ヨウ素が少なかったため、有意な差が見られなかった可能性が考えられる。噴火湾の海水試料の実験の結果より、30 分間の UV 照射を行うこととした。

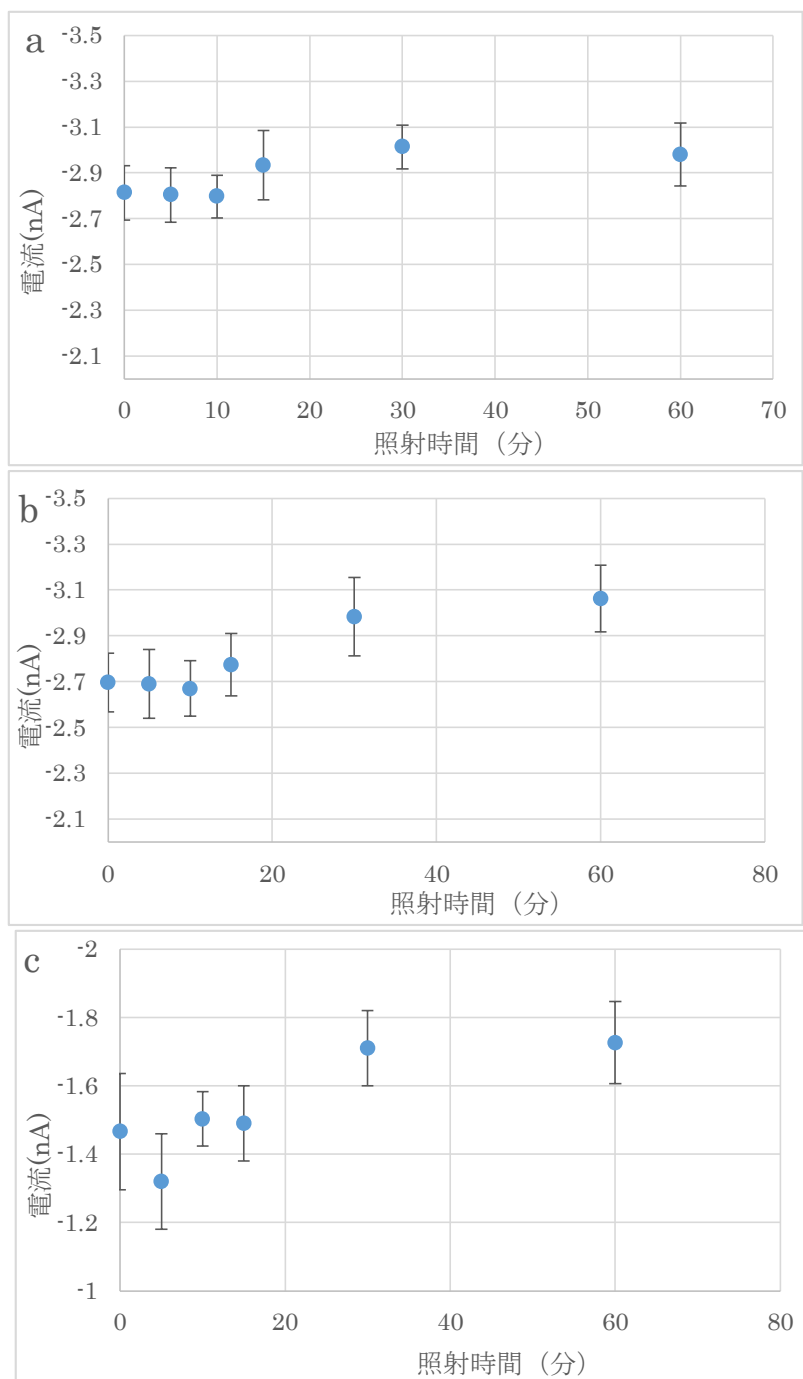


図 13 : UV 照射時間と電流ピーク値 (a: 噴火湾、b: 福島沖、c: お台場)

3.2 ヨウ素スペシエーション

本研究の各測点におけるヨウ素各種濃度、水温、塩分溶存酸素の鉛直分布を Appendix 図 1 に示した。また、ヨウ素各種濃度を Appendix 表 1 に示した。

3.2.1 ヨウ化物イオン(I^-)及び全ヨウ素の分布の特徴

ベーリング海における I^- 濃度の鉛直分布は一様に近いが、底層に向かって増加していく傾向がみられた。先行研究 (Nakayama et al., 1989) により、北太平洋($44^{\circ}40'N, 177^{\circ}45'E$)における I^- 濃度の分布は水深 100 m までは 60 nM ほどで一様分布を示すことが知られている。ベーリング海の I^- 鉛直分布(St.4, St.9)と北太平洋における鉛直分布を重ねて比較をした (図 14)。ベーリング海における I^- 濃度の分布は、北太平洋のように一様に近い分布を示す測点 (St.9)もあったが、底層にかけて濃度が上昇する測点(st.1, 2, 4, 6, 8, 10)の方が多くみられた (Appendix 図 1 参照)。

表層分布については、既往研究 (Nakayama et al., 1989) で記された北太平洋表層の I^- 濃度と、本研究で求めた全測点の表層 I^- 濃度を緯度毎にプロットして比較をした (図 15)。既往研究の結果では、北緯 20 度から 40 度にかけて 190 nM から 40 nM まで濃度が減少していく傾向が明確である。しかし、本研究では 20 nM から 120 nM まで、測点によって広い濃度範囲を示した。

チャクチ海における鉛直 I^- 濃度分布(St.23, St.46)も北太平洋における鉛直 I^- 濃度分布と重ねて比較をした (図 16)。チャクチ海においては鉛直一様に近い分布をとる点と深度毎に濃度が大きく変化する点がみられた。鉛直的に一様に近い測点はベーリング海峡付近の St.16 から St.31 に多く、これらの点では底層に向かって濃度が上昇する傾向も顕著である (Appendix 図 1 参照)。深度ごとに濃度がばらつく測点は、大陸棚上の水深 30–40 m の浅い海域 (St.32 から St.46) で多く観測された (Appendix 図 1 参照)。いずれの測点でも、 I^- 濃度は全体的に北太平洋の値よりも高い傾向にあった。

本研究ではベーリング海とチャクチ海の大陸棚上で観測を行った。本研究海域同様、大陸棚上に位置する海域に東シナ海がある。東シナ海の大陸棚上 (水深 50–80 m) でも I^- 濃度が 100 nM でほぼ鉛直一様に存在していた (Wong and Zhang, 2003)。東シナ海などの縁辺域では海水中の IO_3^- が I^- に還元され、外洋域に I^- が供給されていると言われている (Wong, 1995)。縁辺域で起こる湧昇によって、深層から IO_3^- を多く含んだ海水が表層に輸送され、表層で生物化学のプロセスによって I^- に変換されるからである。このシステムによって、大陸棚上や大陸棚近くの海域では I^- 濃度が高くなる。ベーリング海・チャクチ海で全体的に北太平洋($44^{\circ}40'N, 177^{\circ}45'E$)よりも I^- 濃度が高かったのは、縁辺海における IO_3^- を I^- に変換するシステムによるものと考えられる。

全ヨウ素量は、ベーリング海でもチャクチ海においても鉛直的に一様にはならなかった

(Appendix 図 1 参照)。ベーリング海においては底層で濃度が増加する測点が多かったが、チャクチ海においては底層で濃度が低下する測点が多くみられた。既往研究 (Nakayama et al., 1989) で示された北太平洋における水深 100 m までの全ヨウ素量分布は、濃度 400 nM ほどの一様分布であった。ベーリング海・チャクチ海における鉛直分布は北太平洋の分布に比べて水深ごとの濃度のばらつきが大きかった。

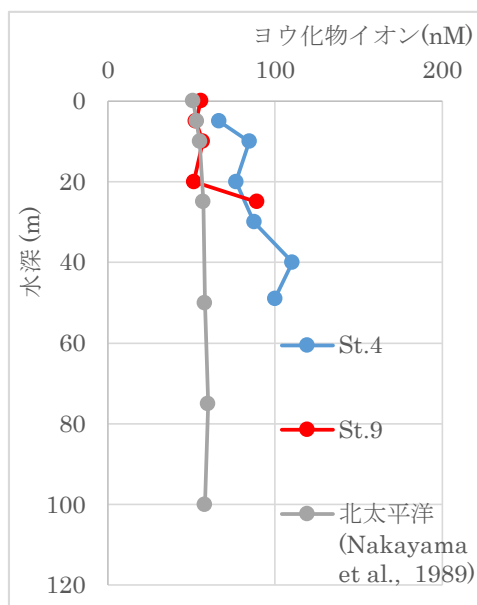


図 14：ベーリング海と北太平洋の I⁻ 鉛直分布

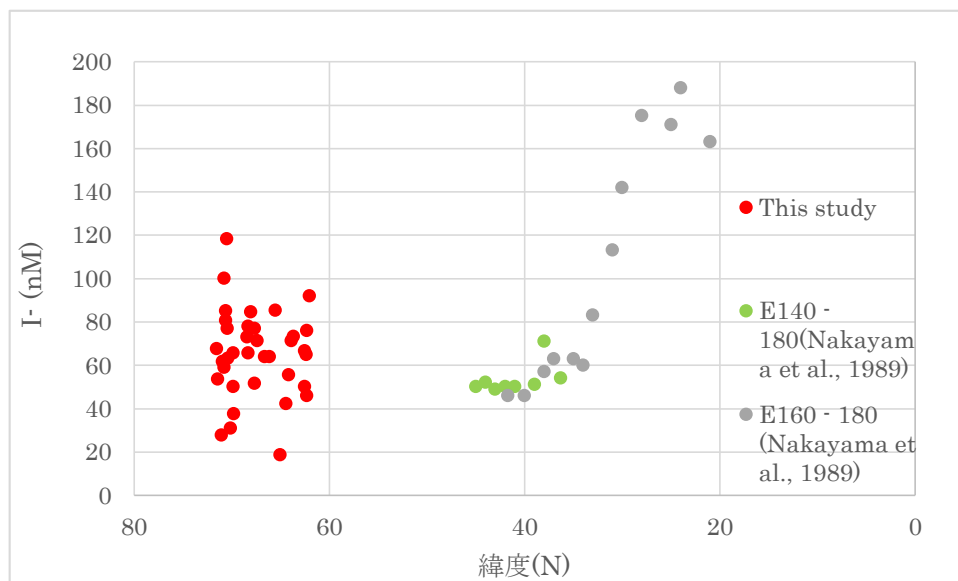


図 15：緯度毎の表層 I⁻ 分布

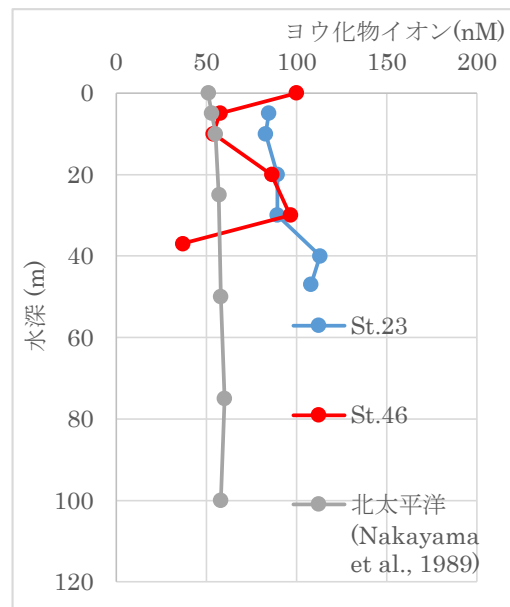


図 16：チャクチ海と北太平洋の I 鉛直分布

3.2.2 ヨウ化物イオン(I⁻)の分布と水塊構造

無機ヨウ素の鉛直分布を水塊構造と関連付けて検討する。観測した海域の水塊構造を調べるため、ベーリング海 (St.1-6)、ベーリング海からチャクチ海 (St.7-41)の2つの区域に分けてそれぞれの水温、塩分、溶存酸素量 (DO)に着目し鉛直断面図を作成した (図 17)。夏季の北極海では、海水の融解や河川水の流入により塩分の低い表層混合層が存在し、その下層には塩分が急激に変化する塩分躍層が存在する。本研究のチャクチ海においては St.32-41 の 10-20 m において塩分躍層がみられた (図 18)。またベーリング海の St.1-6 にかけては図 17-1 a, b より、St.1 方向から 20 m 以深に低温低塩分の海水が流入していることが分かる。ベーリング海の St.1-6 においても 20-30 m に塩分躍層がみられた (図 19)。St.1, 2, 4, 6 の 20-30 m 以深の I⁻ の濃度上昇 (図 20) は塩分躍層の存在に対応している。

St.7 以北においては、St. 11 から St.16 にかけて水深が急激に変化 (35 m - 56 m) しており、水温の鉛直分布図 (図 17 -2, a)は St.13 を境に水塊が分かれていることを示している。St.8 から St.10 までは底層に向かって I⁻ 濃度が上昇する傾向がみられた (図 21)。しかし、図 17 -2, a から St.9-10 の 20 m 以深には低温の水塊が流入していることがわかる。St.7-8 と St.9-10 では水塊が変化しているにも拘わらず、St.8-10 の底層の濃度が同じように上昇していることから、この海域の底層では堆積物から I⁻ が供給されていると考えられる。チャクチ海の St.16 から St.31 にかけては鉛直的に水温塩分ともに一様であり、全層よく混合されている (図 17 -2, a, b)。St.16 から St.31 では I⁻ 濃度も鉛直一様に近い分布をとり、底層で I⁻ 濃度が上昇する傾向もみられた (図 22)。St.16 から St.31 では堆積物から I⁻ の供給がされている可能性がある。

St.31-41 の表層 10 m は塩分が低く海氷の融解水の影響が考えられる (図 17 -2, b)。鉛直的によく混合されている St.31 とともに St.43, St.44 の塩分と I⁻ 濃度の鉛直分布を図 23 に示した。St.41 同様、チャクチ海の北部に位置する St.43, St.44 の表層では塩分が低く、また I⁻ 濃度も低いことから、融解水によって海水が薄められ I⁻ 濃度も同時に低下したと考えられる。

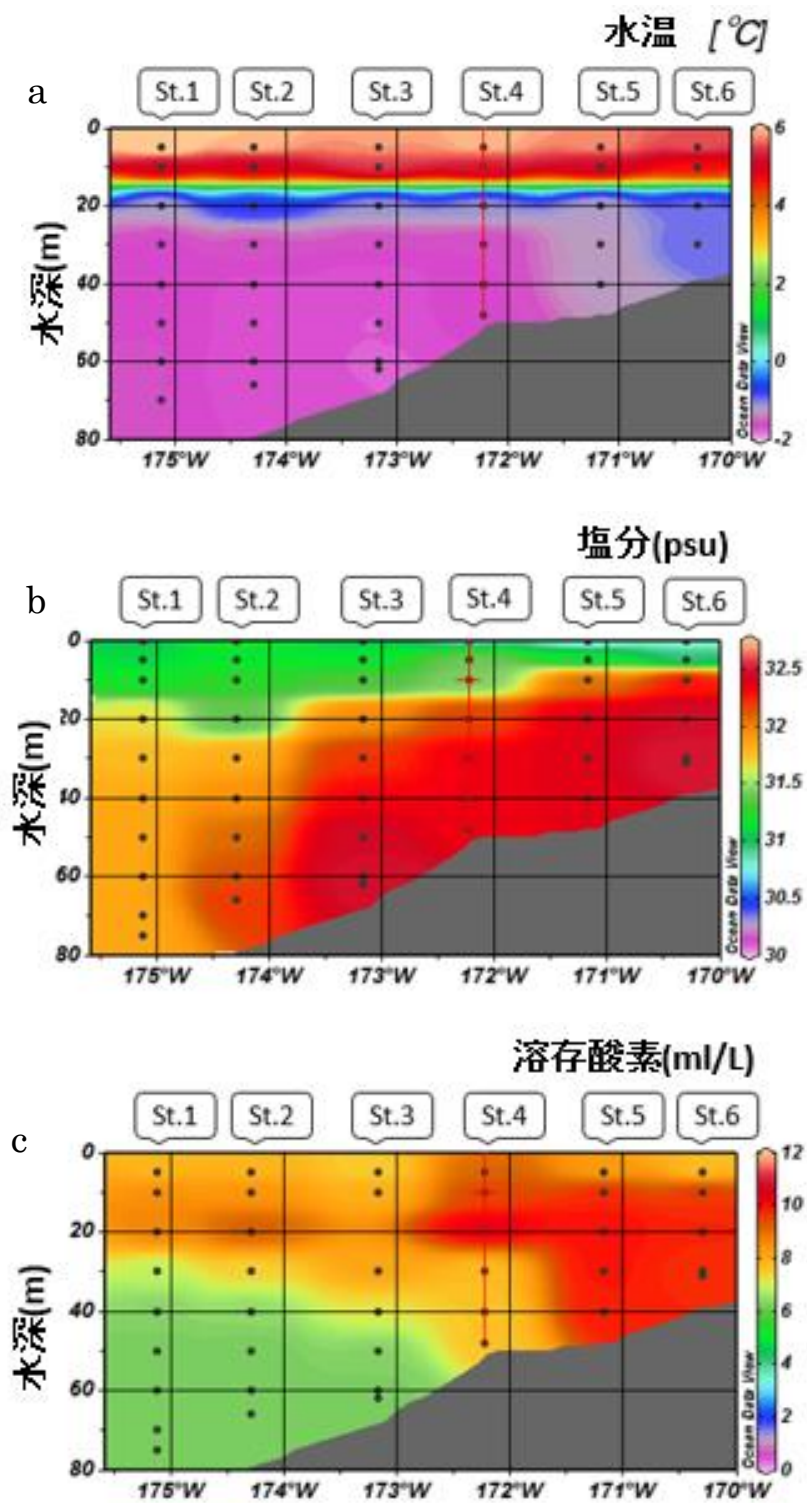


図 17-1: ベーリング海における a)水温 b)塩分 c)溶存酸素量

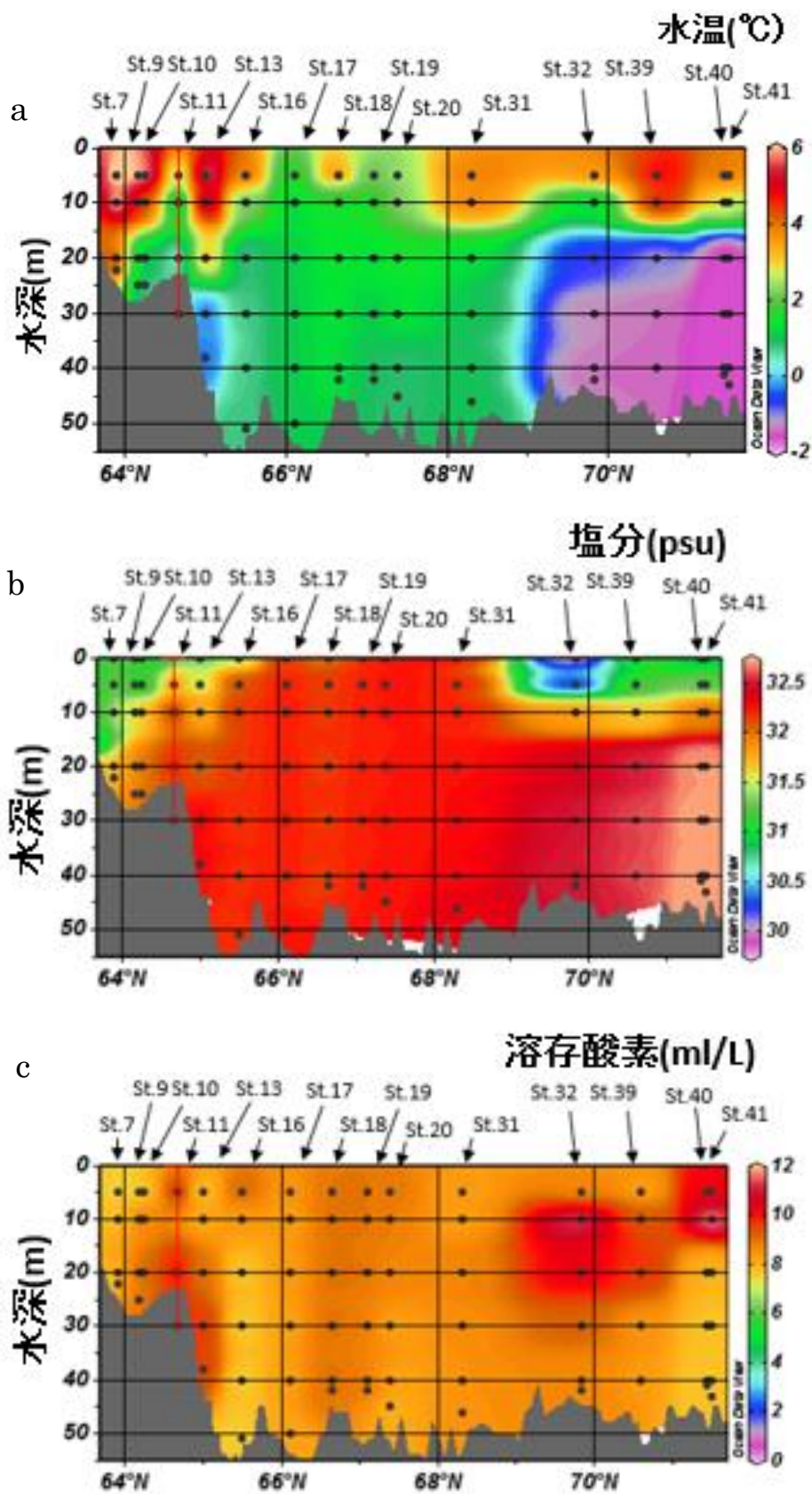


図 17-2: ベーリング海、チャクチ海における a)水温 b)塩分 c)溶存酸素量

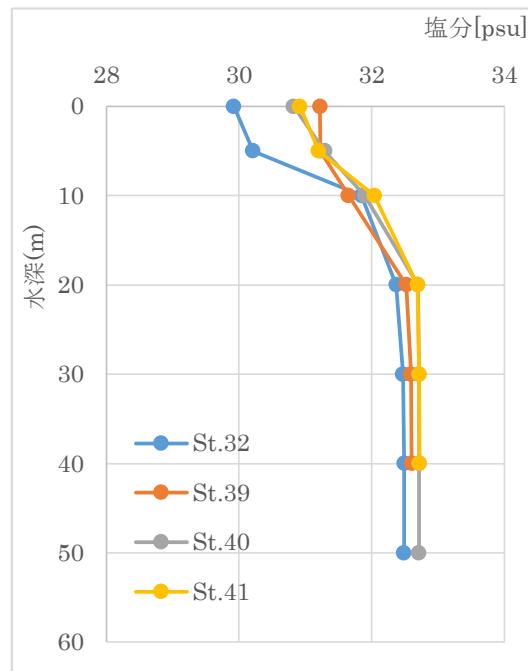


図 18: チャクチ海における塩分の鉛直分布

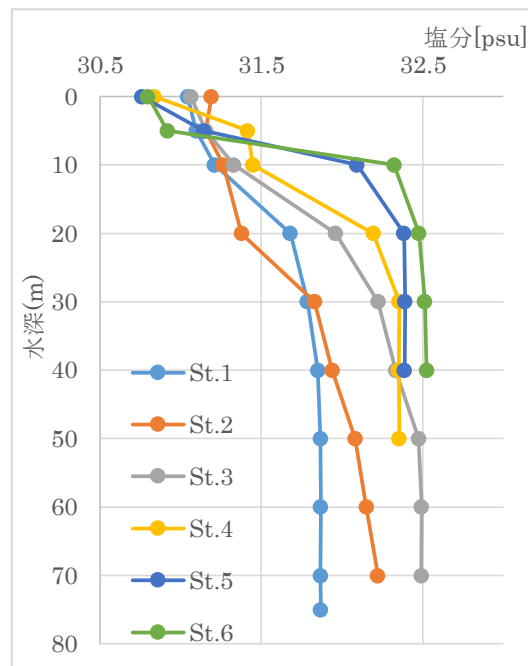


図 19: ベーリング海における塩分の鉛直分布

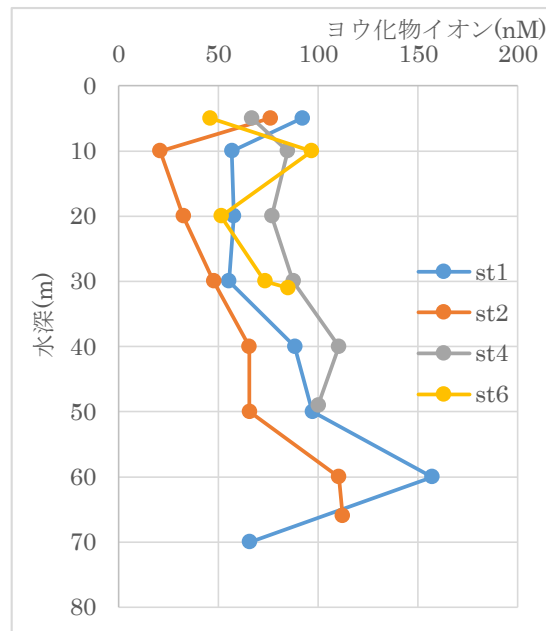


図 20 : St.1, 2, 4, 6 の I- 鉛直分布

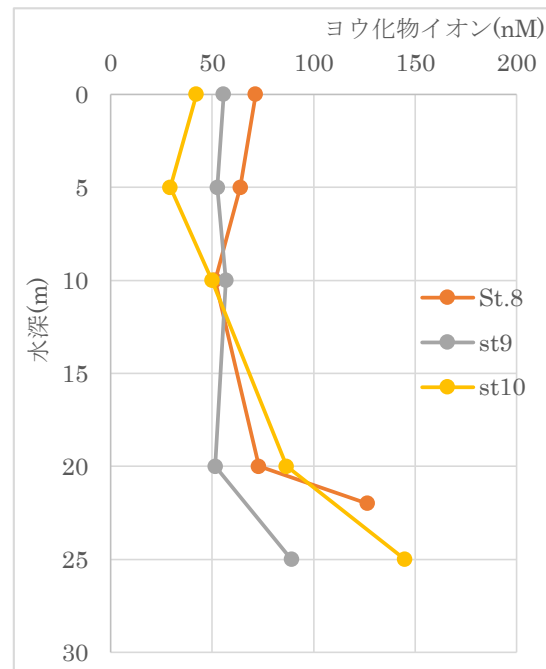


図 21 : St.8 - 10 の I- 鉛直分布

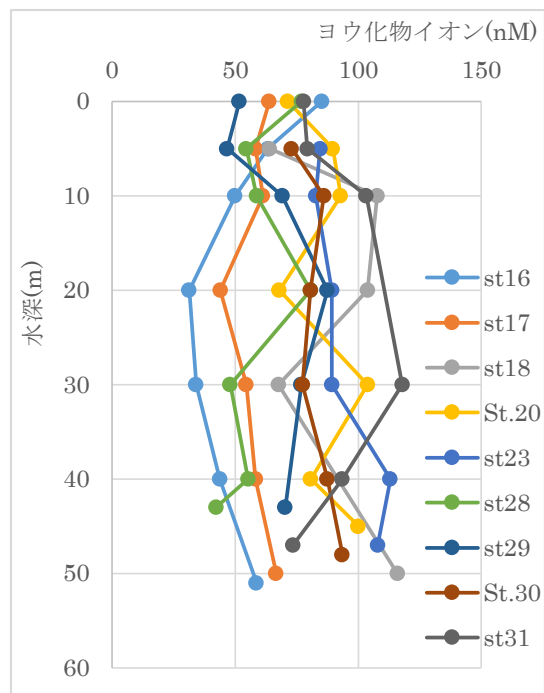


図 22 : St.16 – 31 の I- 鉛直分布

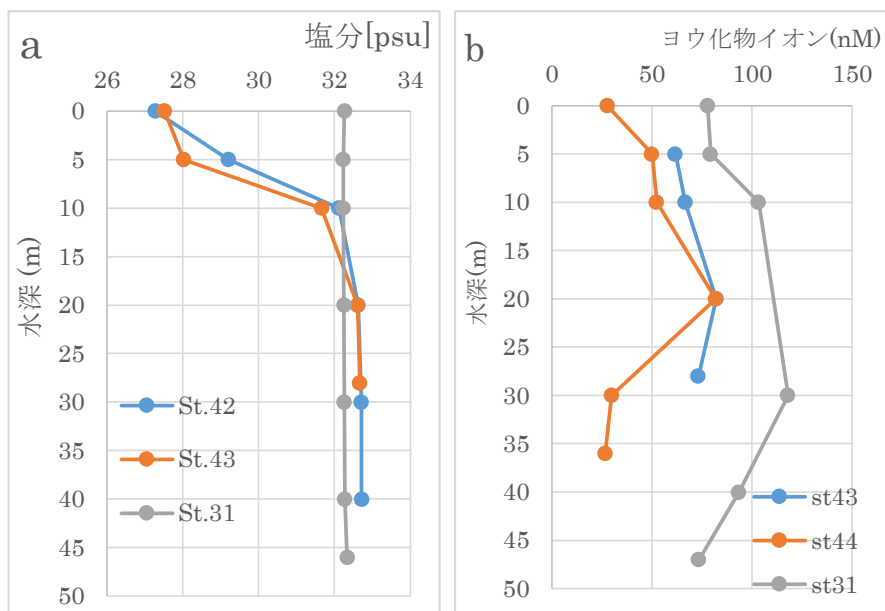


図 23 : St.42, 43 の a) 塩分鉛直分布 b) I- 鉛直分布

3.2.3 ベーリング海・チャクチ海の I^- 分布に影響を与えるプロセス

本研究の対象海域は、主にベーリング海・チャクチ海の大陸棚上に位置しており、鉛直混合の影響を受けやすく、鉛直的に一様な分布を示す可能性があった。しかし、本研究では、様々な I^- の鉛直分布が得られた。これらの海域では、 I^- の濃度分布を変化させるプロセスが存在すると考えられる。

海水中では硝酸還元細菌によって、 IO_3^- が I^- に変換されることが知られている (Tunogai and Sase, 1969)。硝酸還元細菌が海水中の硝酸イオン(NO_3^-)を亜硝酸イオン(NO_2^-)へ還元する反応と、 IO_3^- から I^- への還元反応の酸化還元電位が近いためである。そのため、 NO_2^- の濃度が高い点では、硝酸還元細菌によって IO_3^- が I^- へ還元されている可能性もある。 I^- 濃度と NO_2^- 濃度の鉛直分布図を図 24 に示した。ベーリング海の St.4 においては 20–30 m に NO_2^- の急激な増加がみられるが、 I^- 濃度には大きな変化がみられなかった。チャクチ海の海水が鉛直的によく混合された St.17 においては、40 m で NO_2^- 濃度が急激に下がるが、 I^- 濃度連続的な分布を示した。海氷の融解水の影響を受けている St.39 に関しては、 NO_2^- と I^- の分布は全く異なるものであった。ベーリング海・チャクチ海における I^- 分布に硝酸還元細菌が影響を与えているという傾向は観測されなかった。

また、溶存酸素濃度の低い還元的な海域では無機ヨウ素は I^- として多く存在することが知られている (Farrenkopf and Luther, 2002)。しかし、本研究で観測したベーリング海・チャクチ海においては最も溶存酸素量が少ない点でも 6ml/L 以上であり、高濃度の I^- が観測された測点に貧酸素層は観測されなかった。既往研究 (Wong and Brewer, 1977) で観測された、貧酸素海域における I^- 濃度上昇は溶存酸素 0.3 ml/L 以下で起きており、本研究海域では該当する水塊は存在しないと考えられる。

底層では、海底堆積物から I^- が供給されることがある (Price and Calvert, 1973)。海底堆積物へのヨウ素の供給は、生物体の死骸などのデトリタスの沈降によって行われる。デトリタスは堆積物中に取り込まれると分解されて I^- を遊離する。遊離した I^- は酸化的な環境では堆積物表層の有機物に濃縮されるが、還元的な海域では I^- は間隙水中に拡散される (Price and Calvert, 1973)。本研究で観測したチャクチ海の St.16 から St.31 の底層では表層堆積物の間隙水を経由して I^- が供給され、濃度が上昇したと考えられる。本研究で観測したベーリング海・チャクチ海の大陸棚上の観測点では I^- 鉛直分布は、海底堆積物からの I^- 供給が大きく影響している可能性が示唆された。

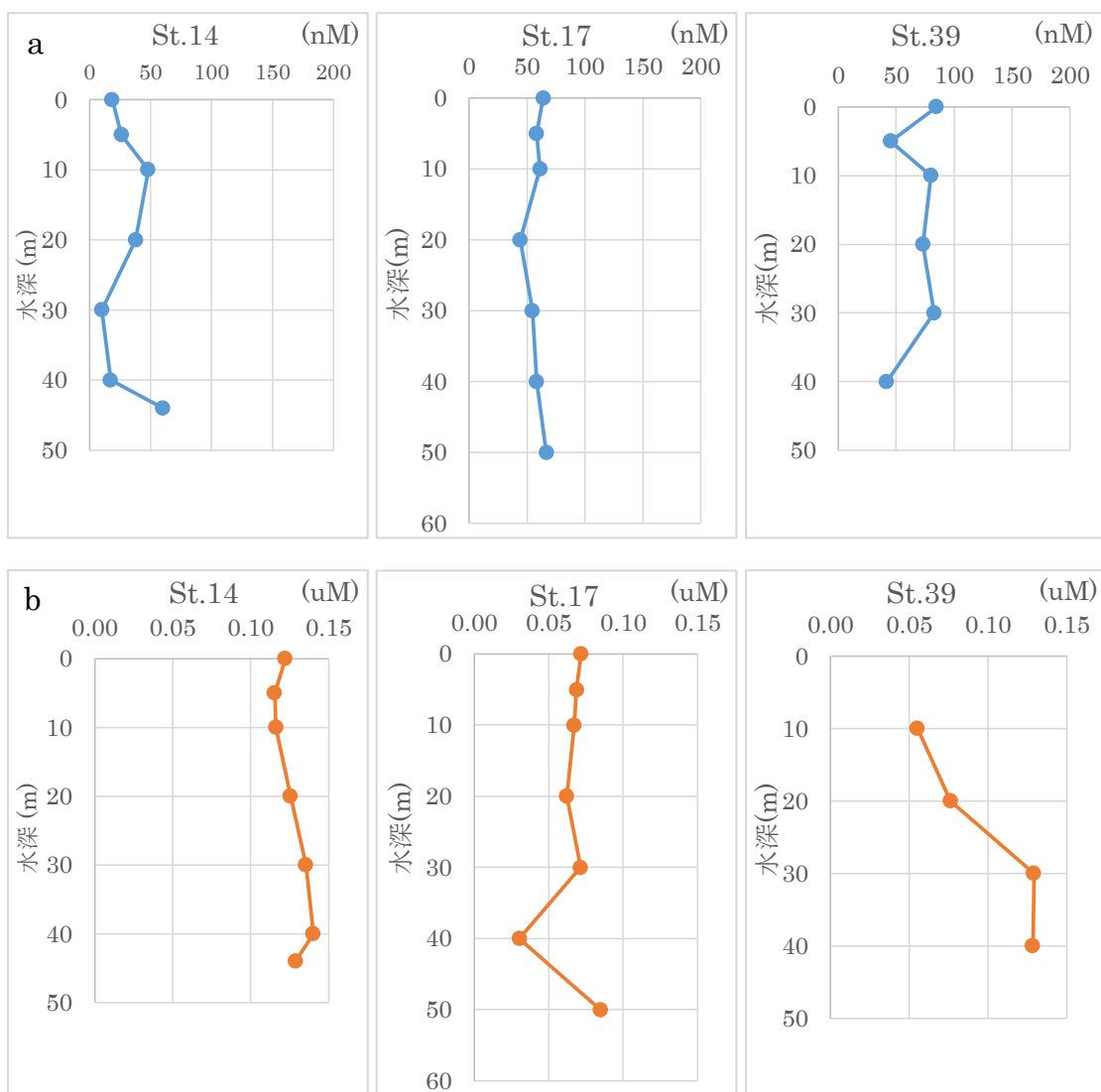


図 24 : St.14, 17, 39 の a) I⁻, b) 亜硝酸イオンの鉛直分布図

3.2.4 有機ヨウ素

St.7, St.31, St.41 の塩分の鉛直分布を図 25 に示した。また、全ヨウ素濃度と($\text{IO}_3^- + \text{I}^-$)濃度の鉛直分布を図 26 に示した。図 26 の 2 本の線の差が有機ヨウ素量を表す。各測点で求めた全ヨウ素濃度から IO_3^- と I^- ($\text{IO}_3^- + \text{I}^-$) 濃度を差し引き、有機ヨウ素濃度を算出した (表 2)。多くの海水試料について全ヨウ素濃度と($\text{IO}_3^- + \text{I}^-$)濃度に有意な差は見られず (St.7 の 5, 10, 16 m, St.31 の 0, 5, 10 m, St.41 の 10, 20, 30, 43 m)、有機ヨウ素は検出されなかった。

St.7 では表層で高い有機ヨウ素濃度 (145 nM) が検出された。St.31 では水深 20m から底層の 46m で 48–176 nM の範囲で存在し、有機ヨウ素は最大で全ヨウ素の 30 % となった。St.41 では表層と底層付近の 40m で 146 nM であり全ヨウ素の 31 % を占めた。

海洋における有機ヨウ素は、半閉鎖的な湾、干潟、河口域で高濃度に存在することが知られている (Wong et al., 1998)。河口域においては河川水が流入し塩分が低下すると、無機ヨウ素が有機ヨウ素に変換される可能性が示されている (Wong et al., 2001)。本研究の有機ヨウ素が検出された St.7 の 0 m、St.41 の 0 m では、塩分が他の測点よりも低くなっていた。St.7 はユーコン川に最も近い測点であり、河川水の影響を受けている。また、St.41 は海水との境界間近であり、表層に融解水が流入している。塩分の低下により、無機ヨウ素が有機ヨウ素に変換されやすい環境にあったと考えられる。

海洋における溶存有機ヨウ素は、生物化学的プロセスや無機的プロセスを通して、主に I^- と IO_3^- から生成される (Luther et al., 1991; Harvey, 1980; Francois, 1987)。生成された溶存有機ヨウ素は光による分解 (Wong and Cheng, 2001)^b と、バクテリアによる分解 (Luther et al., 1995) によって I^- を生成する。また溶存有機ヨウ素は光による分解で揮発性ヨウ素のヨウ化メチルを生成することも示されている (Wong and Cheng, 2001)^a

本研究では St.7 の表層、St.31 の底層、St.41 の表層と底層で有機ヨウ素が存在することが示された。底層で検出された有機ヨウ素については、未だその供給源が明らかにされていない。海底堆積物表層において溶存有機ヨウ素が生成されている可能性もあり、今後、そのメカニズムを明らかにしていく必要がある。また、溶存有機ヨウ素は全体の 31 % を占めている場合もあり、ヨウ素の循環に大きな役割を果たしている可能性がある。縁辺海における溶存有機ヨウ素の生成と分解のプロセスについて、室内実験なども含めて研究を進めていく必要がある。

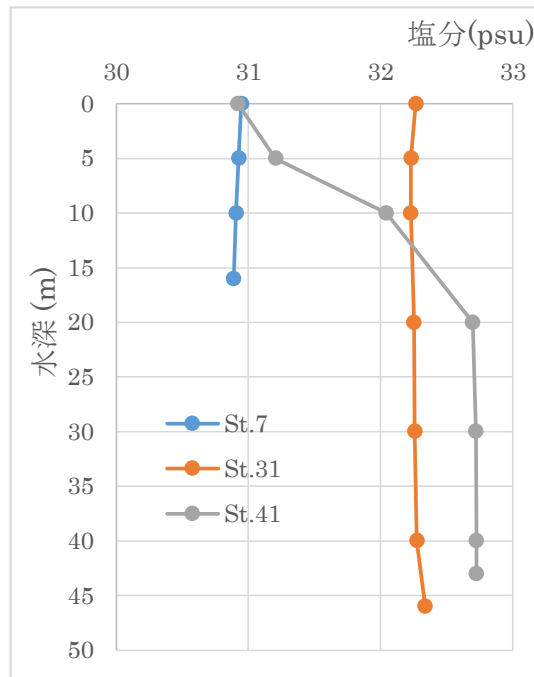


図 25: St.7, St.31, St.41 の塩分の鉛直分布

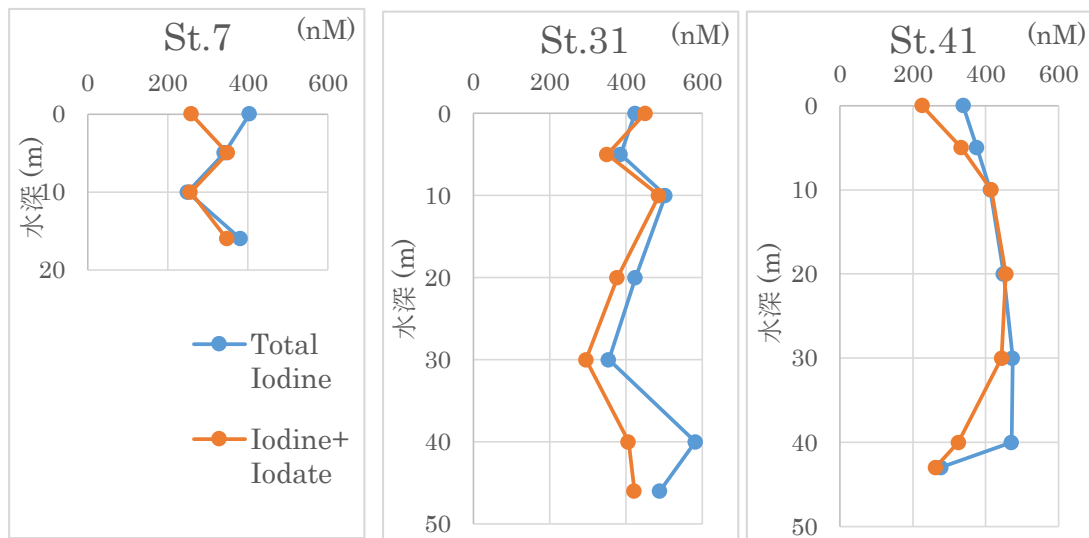


図 26 : St.7, St.31, St.41 の全ヨウ素と($\text{IO}_3^- + \text{I}^-$)濃度の鉛直分布

表 2：有機ヨウ素濃度

測点	水深(m)	濃度(nM)
St.7	0	145.2
	5	N.D.
	10	N.D.
	16	N.D.
St.31	0	N.D.
	5	N.D.
	10	N.D.
	20	47.8
	30	59.1
	40	175.5
	46	66.7
St.41	0	112.8
	5	42.1
	10	N.D.
	20	N.D.
	30	N.D.
	40	145.6
	43	N.D.

* (N.D. = 検出されず)

3.2.5 ベーリング海・チャクチ海におけるヨウ素スペシエーションに関わる諸過程

本研究により、ベーリング海、チャクチ海におけるヨウ素スペシエーション、特に I^- について新たな知見を得た。縁辺域に位置するベーリング海、チャクチ海では、海水中の IO_3^- から I^- への還元プロセスによって、 I^- が高濃度に存在することが示された。還元プロセスについては、海水中の溶存酸素の減少や硝酸還元菌の作用がこれまで考えられていたが、今回の観測結果には当てはまらなかった。今後、詳しいプロセスを明らかにしていく必要がある。

一方、底層水には間隙水を経由して海底堆積物から I^- が供給されていることが示唆された。

有機ヨウ素は、河川水が流入しているユーコン川沖や海水の融解が起きるチャクチ海の北部において存在することが明らかになり、塩分の低下により有機ヨウ素が生成されやすくなっていると考えられる。同時にこれらの点では IO_3^- が有機ヨウ素に変換されている可能性も示唆された。

本研究の結果をもとにベーリング海、チャクチ海におけるヨウ素循環を図 27 に示した。本研究からベーリング海、チャクチ海においては表層における IO_3^- の I^- への還元過程、大陸棚上での活発な鉛直混合、間隙水を経由した海底堆積物から底層水への I^- 供給過程が強く働き、ヨウ素スペシエーションの分布に影響を与えていると考えられる。また、ベーリング海ではユーコン川河口域、チャクチ海では北部の海水近辺で溶存有機物が供給される過程も示唆された。

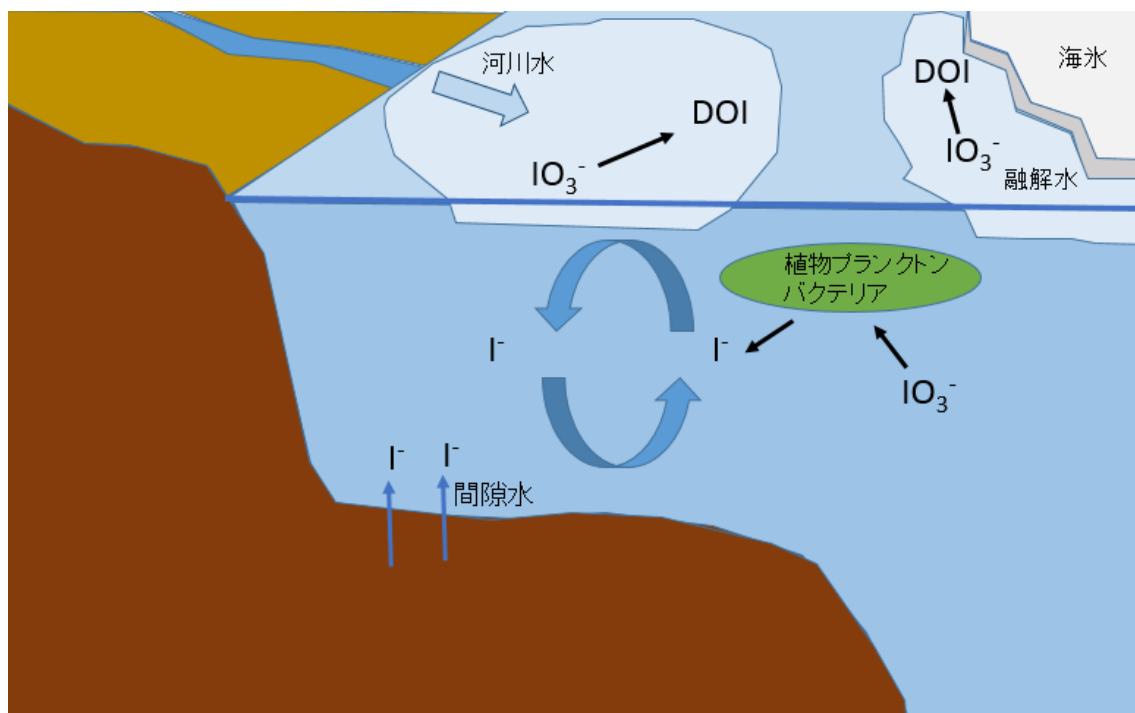


図 27: ベーリング海・チャクチ海におけるヨウ素の動態の概念図

3.3 ヨウ素-129

3.3.1 ベーリング海・チャクチ海におけるヨウ素-129 鉛直分布

本研究では、ベーリング海からチャクチ海におけるヨウ素-129 の鉛直分布を明らかにした。ヨウ素-129 の濃度は加速器質量分析装置で求めた $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比と、CSV 法により求めた全ヨウ素量から算出した。各測点のヨウ素-129 鉛直分布を（Appendix 図 2）に示す。また各測点のヨウ素-129 濃度は（Appendix 表 2）に示す。

既往研究からヨウ素-129 が大気経由で供給されることが示されている北太平洋(154°58' E, 43°58' N, Suzuki et al., 2013)^a と日本海(135°29' E, 38°28' N, Suzuki et al., 2013)^b のヨウ素-129 鉛直分布を、ベーリング海の測点 E10 の鉛直分布と比較した（図 28）。E10 では、表層で高濃度を示し深度が増すにつれてヨウ素-129 濃度が減少していく傾向がみられた。この分布は、表層から底層にかけて濃度が減少していく北太平洋の鉛直分布に類似していた。このことから、E10 にも北太平洋同様、大気から表層にヨウ素-129 が供給されていることが示唆された。一方、日本海の混合層内では、表層で濃度が低く 100 m 以深から濃度が上昇するという分布を示した(Suzuki et al., 2013)^b。日本海の観測点(135°29' E, 38°28' N)には対馬海峡を通じて黒潮起源の海水が流入しており、比較的ヨウ素-129 が低濃度の南方の海水が混合していると考えられる。黒潮は低緯度域に起源を持つため、海水中のヨウ素-129 濃度が低いと考えられる。

ベーリング海、チャクチ海におけるヨウ素-129 の濃度範囲を表 3 に示した。北太平洋の最低値は、大気から表層に降下した人為起源のヨウ素-129 が底層水まで到達していないことを反映している(Suzuki et al., 2013)^a。最高値については、ベーリング海で濃度が高く、日本海とチャクチ海は同程度の値を示した。

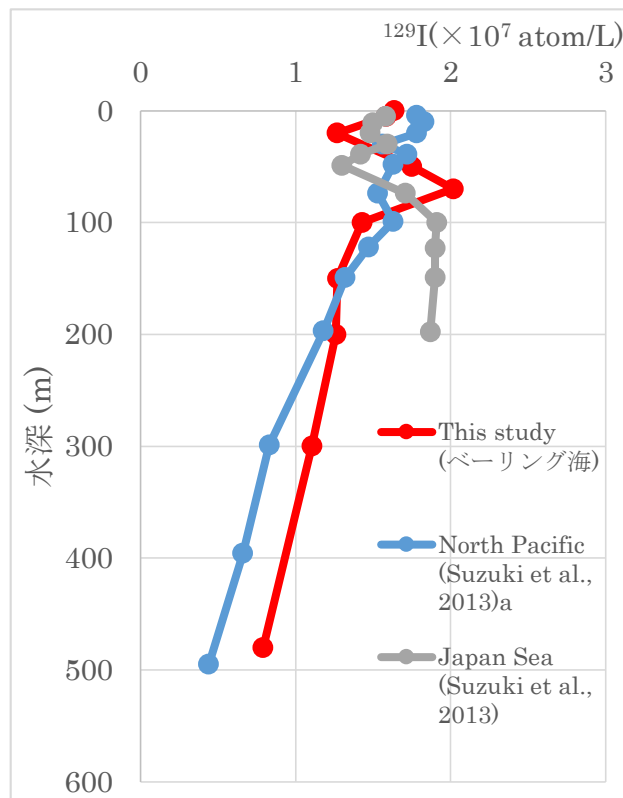


図 28：各測点のヨウ素－129 鉛直分布

表 3：各海域のヨウ素－129 濃度範囲

Oceanic Region	^{129}I Range (min – max) ($\times 10^7$ atom/L)	Reference
Bering Sea	0.79 - 2.89	This study
Chukchi Sea	0.88 - 2.38	This study
North Pacific	0.01 - 1.83	Suzuki et al., 2013 ^a
Japan Sea	1.13 - 2.32	Suzuki et al., 2013 ^b
Makarov basin surface	>100	Karcher et al., 2012

3.3.2 緯度毎の表層ヨウ素-129 分布

本研究では北緯 50 度から 70 度にかけて、ベーリング海およびチャクチ海表層水中のヨウ素-129 濃度を調べた。緯度に対する表層水中のヨウ素-129 分布を過去の北太平洋におけるデータ(Suzuki et al., 2013)^aと共に示した(図 29)。各測点は図 30 に示した。

既往研究(Suzuki et al., 2013)^aでは 2008 年から 2010 年にかけて、北太平洋北緯 36 度から 44 度の間で表層のヨウ素-129 分析を行い、高緯度域において濃度が高くなる傾向を示した。この傾向は、北緯 50 - 55 度に位置する大規模な核燃料再処理施設(Sellafield, La Hague)による影響を反映していると述べられている(Suzuki et al., 2013)^a。2 つの再処理施設は合わせて年間 200 kg のヨウ素-129 を海洋中に、6- 12 kg のヨウ素-129 を大気中へ放出している(Moran et al., 1999)。大気中へ放出されたヨウ素-129 は主にヨウ化メチルの形で東方に輸送され降下している(Moran et al., 1999)。そこで、北太平洋の高緯度で観測されたヨウ素-129 は大気経由の供給が考えられる。

図 29 から本研究でも高緯度域で表層水中のヨウ素-129 が高濃度となる傾向がみられた。ヨウ素-129 の表層水への供給プロセスを検討するため、Sellafield と La Hague から海洋を経由してヨウ素-129 が直接流入している北極海のマカロフ海盆表層のヨウ素-129 濃度を表 3 に示した。マカロフ海盆は北極点直下に位置し、アメラジアン海盆の一部を構成している。北大西洋からヨウ素-129 が直接供給されるマカロフ海盆表層では本研究で調べたベーリング海・チャクチ海に比べ、表層水中のヨウ素-129 濃度が 2 桁高い。北極海における既往研究(Karcher et al., 2012)では、チャクチ海の表層ヨウ素-129 について 1 点だけ値(1994 年)が示されており、その濃度は 10×10^7 atom/L 以下であった。既往研究(Karcher et al., 2012)では、チャクチ海にはベーリング海から海水が流入してきているため、Sellafield と La Hague 由来のヨウ素-129 を含んだ海水は、現在のところ流入してきていないと述べられている。本研究で求めたチャクチ海の表層ヨウ素-129 濃度も、既往研究(Karcher et al., 2012)で示されている 1994 年に観測した濃度と同程度であり、北大西洋から直接的に流入したヨウ素-129 の影響はほとんどないと考えられる。現在においてもチャクチ海へのヨウ素-129 の供給は海洋ではなく大気経由であると示唆された。

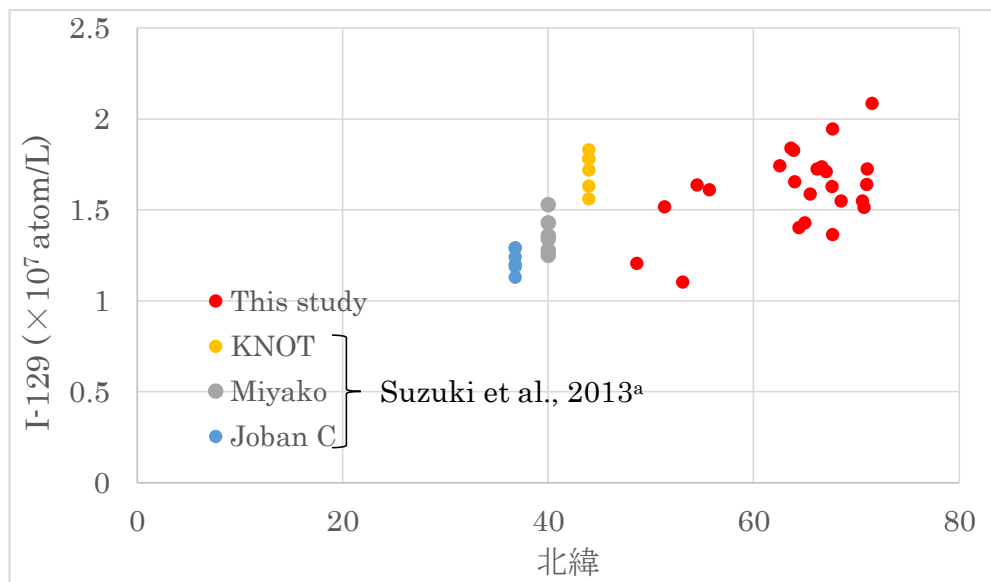


図 29：表層ヨウ素-129 濃度の緯度変化

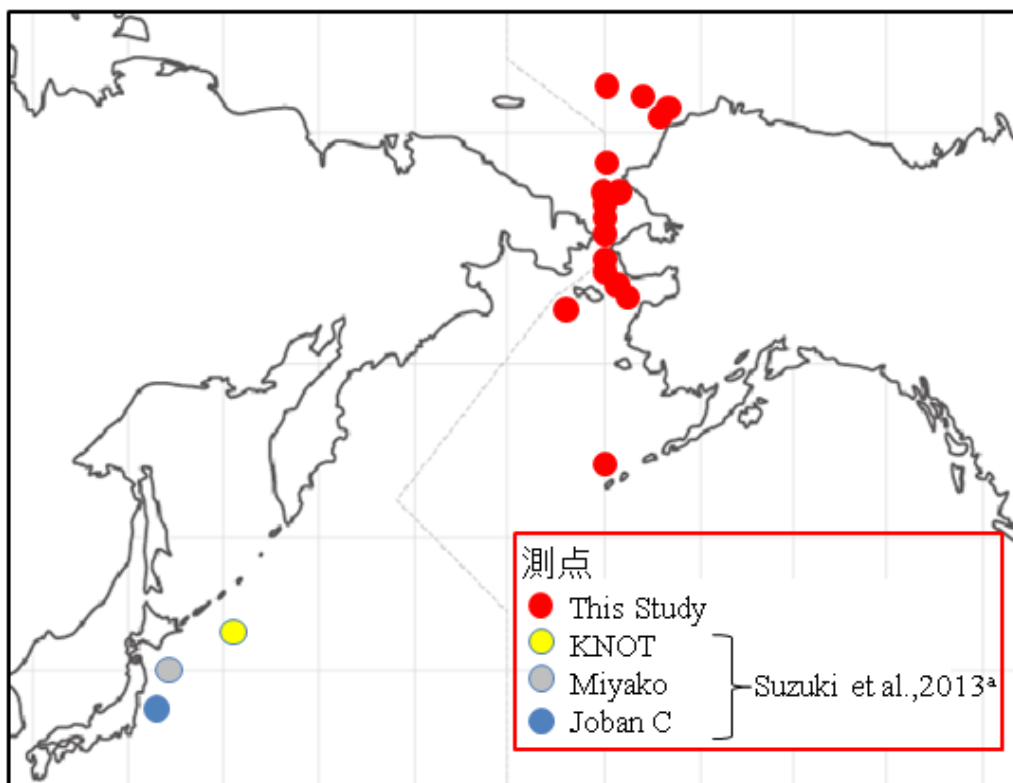


図 30：ヨウ素-129 測点

4. 結論

北部北太平洋、ベーリング海、チャクチ海におけるヨウ素-129 の分布を明らかにした。ベーリング海におけるヨウ素-129 の 500 m までの鉛直分布は、表層で濃度が高く深度と共に減少した。ヨウ素-129 の表層海水中の分布から、本研究海域では Sellafield と La Hague の 2 つの核燃料再処理施設から大気を経由してヨウ素-129 が供給されていることが示唆された。

また、ベーリング海、チャクチ海においてヨウ素のスペシエーションを初めて明らかにした。縁辺域に位置するベーリング海、チャクチ海の表層においては、海水中に IO_3^- から I^- への還元過程が存在することが示唆された。この還元過程により、全体として既往研究の北太平洋外洋域と比較し I^- が高濃度に存在すると考えられる。

ベーリング海、チャクチ海の底層水中では I^- 濃度が上昇しており I^- を豊富に含んだ間隙水が海底堆積物から供給されていることも示唆された。

有機ヨウ素は、河川水が流入しているユーコン川河口域や海氷の融解が起こるチャクチ海の北部において存在することが示され、塩分の低下により有機ヨウ素が生成されやすくなっている可能性が示唆された。また底層においても有機ヨウ素が存在したが、未だその供給源が明らかにされていない。海底堆積物表層において有機ヨウ素が生成されている可能性もあり、今後、そのメカニズムを明らかにしていく必要がある。

本研究の結果を検討すると、大気から供給されたヨウ素-129 はベーリング海やチャクチ海の陸棚域上では、 I^- に還元された形で溶存する可能性がある。 I^- は生物に取り込まれやすい形であり、これらの海域における I^- の生物への濃縮過程については詳しい研究が必要である。海水中での IO_3^- から I^- への還元過程については未だ十分に解明されていないため、今後も研究を進めていく必要がある。

5. 参考文献

- Abdel-Moati, M. A. R. (1999) : Iodine speciation in the Nile River estuary. *Marine Chemistry* 65, 211–225.
- Brandaˆo, A. C. M., Wagener, A. L. R., Wagener, K. (1994) : Model experiments on the diurnal cycling of iodine in seawater. *Marine Chemistry* 46, 25–31.
- Butler, E. C. V., Smith, J. D., Fisher, N. S. (1981) : Influence of phytoplankton on iodine speciation in seawater. *Limnology and Oceanography* 26, 382–386.
- Campos, M. L. A. M., Farrenkopf, A. M., Jickells, T. D., Luther, G.W., III. (1996) : A comparison of dissolved iodine cycling at the Bermuda Atlantic time-series station and Hawaii Ocean time-series station. *Deep-Sea Research II* 43, 455–466.
- Campos, M. L. A. M. (1997) : New approach to evaluating dissolved iodine speciation in natural waters using cathodic stripping voltammetry and a storage study for preserving iodine species. *Marine Chemistry* 57, 107–117.
- Chance, R., Baker, A. R., Carpenter, L., Jickells, T. D. (2014) : The distribution of Iodide at the sea surface. *Environmental science and technology* 16, 1841-1859.
- Dahlgaard, H. (1995) : Transfer of European coastal pollution to the arctic : Radioactive tracer. *Marine Pollution Bulletin* 31, 3-7.
- Farrenkopf, A. M., Luther III, G. W. (2002) : Iodine chemistry reflects productivity and denitrification in the Arabian Sea: evidence for flux of dissolved species from sediments of western India into the OMZ. *Deep-Sea Research II* 49, 2303–2318.
- Francois, R. (1987) : The influence of humic substances on the geochemistry of iodine in nearshore and hemipelagic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2417-2427.
- Harvey, G. R. (1980) : A study of the chemistry of iodine and bromine in marine sediments. *Marine Chemistry* 8, 327-332.
- Karcher, M., Smith, J. N., Kauker, F., Rüdiger Gerdes, Smethie Jr, W. M. (2012) : Recent changes in Arctic Ocean circulation revealed by iodine-129 observations and modeling. *Journal of Geophysical Research* 117, C08007.
- Lovelock, J.E. (1975) : Natural halocarbons in the air and in the sea. *Nature* 256,193-194.
- Luther III, G. W., Wu, J., Cullen, J. B. (1995) : Redox Chemistry of Iodine in Seawater- Frontier Molecular-Orbital Theory Considerations. *In: Aquatic chemistry, Vol. 244, Haung, C. P., O'Melia, C. R., Morgan, J. J., editors, ACS Advances in Chemistry Series, New York. 135-155.*

- Luther III, G. W., Ferdelman, T., Culberson, C. H., Kostka, J., Wu, J. (1991) : Iodine chemistry in the water column of the Chesapeake Bay: Evidence for organic iodine forms. *Estuarine, Coastal Shelf Science* 32, 267-279.
- Moran, J. E., Oktay, S., Santschi, P. H., Schink, D. R. (1999) : Atmospheric dispersal of ^{129}I from nuclear fuel reprocessing facilities. *Environmental Science and Technology* 33, 2536-2542.
- 村松康之 (2005) : ヨウ素を通してみた地球・環境・生物. *Isotope News* 5, 2-7.
- Nakayama, E., Kimoto, T., Isshiki, K., Sohrin, Y., Okazaki, S. (1989) : Determination and distribution of iodide- and total iodine in the North Pacific Ocean—by using a new automated electrochemical method. *Marine Chemistry* 27, 105-116.
- Östlund, H.G., Stuiver, M. (1980) : Geosecs pacific radiocarbon. *Radiocarbon* 22, 25-53.
- Price, N. B., Calvert, S. E. (1973) : The geochemistry of iodine in oxidised and reduced recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 2149-2158.
- Price, N. B., Calvert, S. E. (1977) : The contrasting geochemical behaviours of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1769-1775.
- SHAW T. I. (1962) : Halogens in algae, *In: Physiology and Biochemistry of Algae*, Lewin, R. A., editor , Academic Press. 247-253.
- Smith, J. N., Ellis, K. M., Kilius, L. R. (1998) : ^{129}I and ^{137}Cs tracer measurements in the Arctic Ocean. *Deep Sea Research* 45, 959-984.
- Suzuki, T., Otsuka, S., Kuwabara, J., Kawamura, H., Kobayashi, T. (2013)a : Iodine-129 concentration in seawater near Fukushima before and after the accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Biogeosciences* 10, 1401-1419.
- Suzuki, T., Otsuka, S., Togawa, O. (2013)b : Concentration of iodine-129 in surface seawater at subarctic and subtropical circulations in the Japan Sea. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 294, 563-567.
- 鈴木崇史・村松康行 (2005) : AMS を用いた ^{129}I 分析とその地球環境科学への応用. *Radioisotopes*, 54, 51-53.
- Truesdale, V. W. (1975) : “Reactive” and “unreactive” iodine in seawater - a possible indication of an organically bound iodine fraction. *Marine Chemistry* 3, 111-119.
- Tsunogai, S., Sase, T., (1969) : Formation of iodide-iodine in the ocean. *Deep-Sea Research* 16, 489-496.
- Wong, G.T.F., Brewer, P.G. (1977) : The marine chemistry of iodine in anoxic basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 151-159.

- Wong, G. T. F. (1995) : Dissolved iodine across the Gulf Stream Front and in the South Atlantic Bight. *Deep-Sea Research* 42, 2005–2023.
- Wong, G. T. F., Cheng, X.H. (1998) : Dissolved organic iodine in marine waters: determination, occurrence and analytical implications. *Marine Chemistry* 59, 271–281.
- Wong, G. T. F. (2001) : Coupling iodine speciation to primary, regenerated or “new” production: a re-evaluation. *Deep-Sea Research I: Oceanographic Research Papers* 48, 1459–1476.
- Wong, G. T. F. Cheng, X.H. (2001) ^a: Dissolved organic iodine in marine waters: role in the estuarine geochemistry of iodine. *Journal of Environmental Monitoring* 3, 257–263.
- Wong, G. T. F., Cheng, X. H. (2001)^b : The formation of iodide in inshore waters from the photochemical decomposition of dissolved organic iodine. *Marine Chemistry* 74, 53–64.
- Wong, G. T. F., Zhang, L.S. (2003) : Geochemical dynamics of iodine in marginal seas: the southern East China Sea. *Deep-Sea Research II : Topical Studies in Oceanography* 50, 1147–1162.

6. 謝辞

本研究を進めるにあたって、指導教員である小畑元准教授には大変お世話になりました。常に的確な助言により、海洋化学の初歩でさまよう私を正しい方向へ導いてくださいました。また、何時でも誠意と情熱をもって私の悩みに対応してくださり、研究の事のみならず進路についてまで相談に乗ってくださったことはとてもありがたかったです。本当に感謝しております。また、東京大学大気海洋研究所海洋無機化学分野の蒲生俊敬教授、中山典子助教には研究を進めていく上で様々な助言をいただきました。深く感謝しています。

日本原子力研究開発機構の鈴木崇史博士にはヨウ素-129 分析に関して大変お世話になりました。海水中のヨウ素抽出方法から AMS 分析の仕組みまで一から丁寧に教えていただき深く感謝しています。同じく、日本原子力研究開発機構の乙坂重嘉博士には、実験用海水と分析のアドバイスをいただきました。ありがとうございます。

また、研究室の先輩の近藤能子博士、金泰辰博士、鈴木麻彩実博士には常に身近で研究生生活を支えていただきました。明るく健全な研究生生活を送れました。ありがとうございました。そして、修士課程卒業まで育て上げてくれた両親には最上の感謝の意を述べます。

最後に、学部4年時にご指導いただいていた北海道大学水産学部海洋生物資源科学部門の大木淳之准教授に感謝の意を示したいと思います。大木先生には学部時代に引き続き大変お世話になりました。C255 航海では、初の遠洋航海でたよりない私を時に厳しく時に優しく、常に気にかけていただきました。また、実験海水試料を提供していただきました。小畑先生を紹介してくださったのも大木先生でした。ここに感謝の意を示します。

Appendix

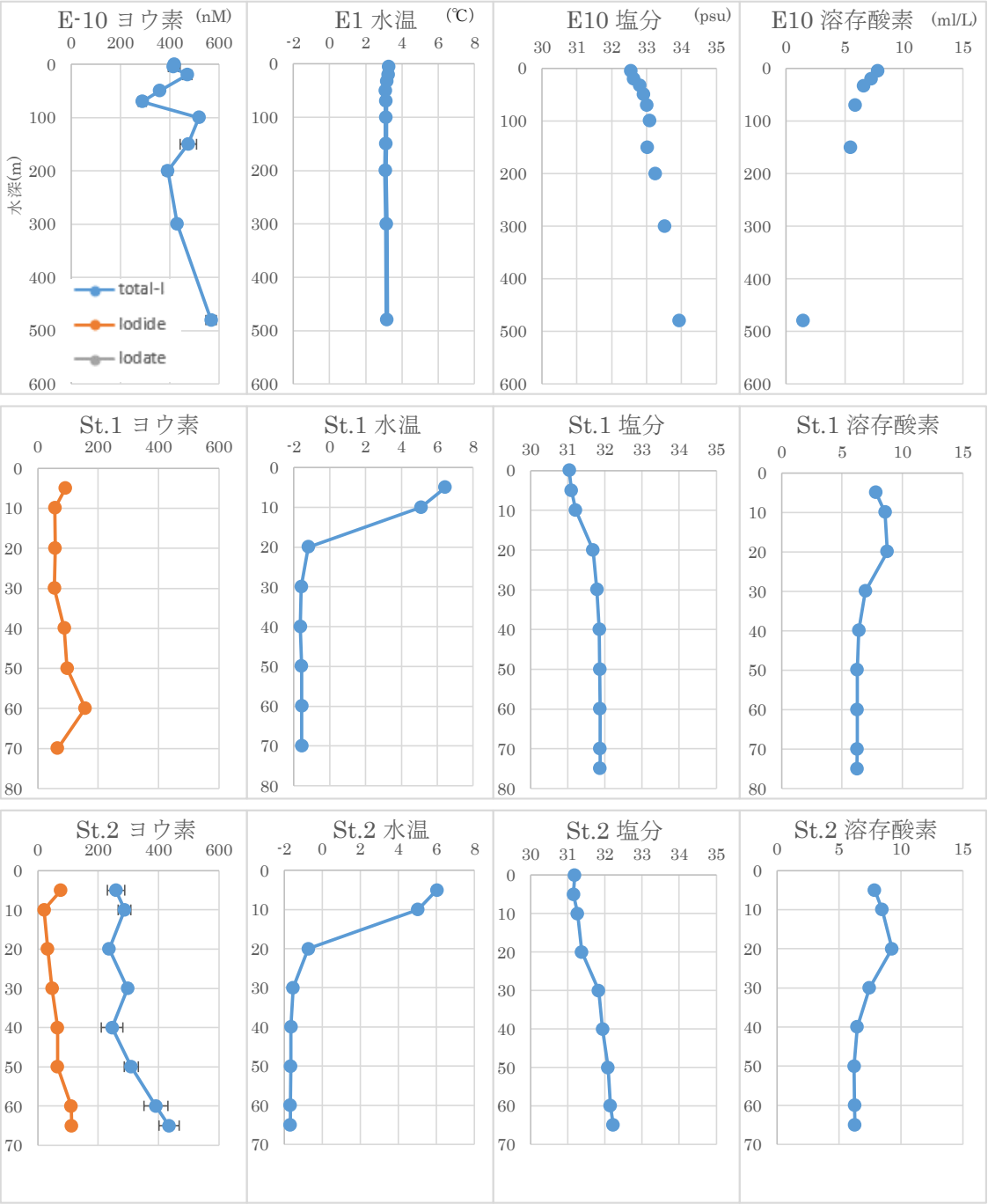


図 1 - 1 : E10 から St.2 の鉛直分布

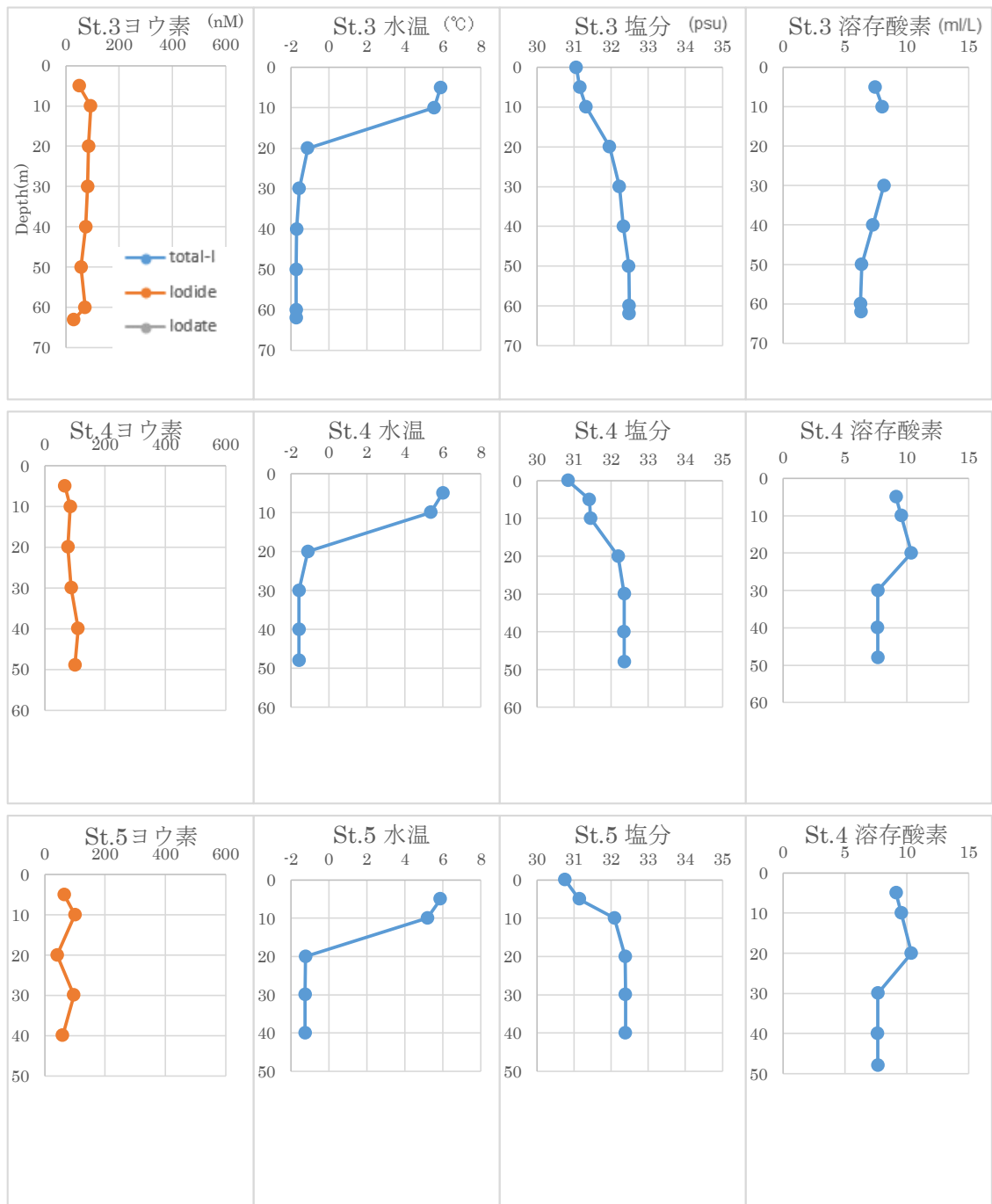


図 1-2 : St.3 から St.5 の鉛直分布

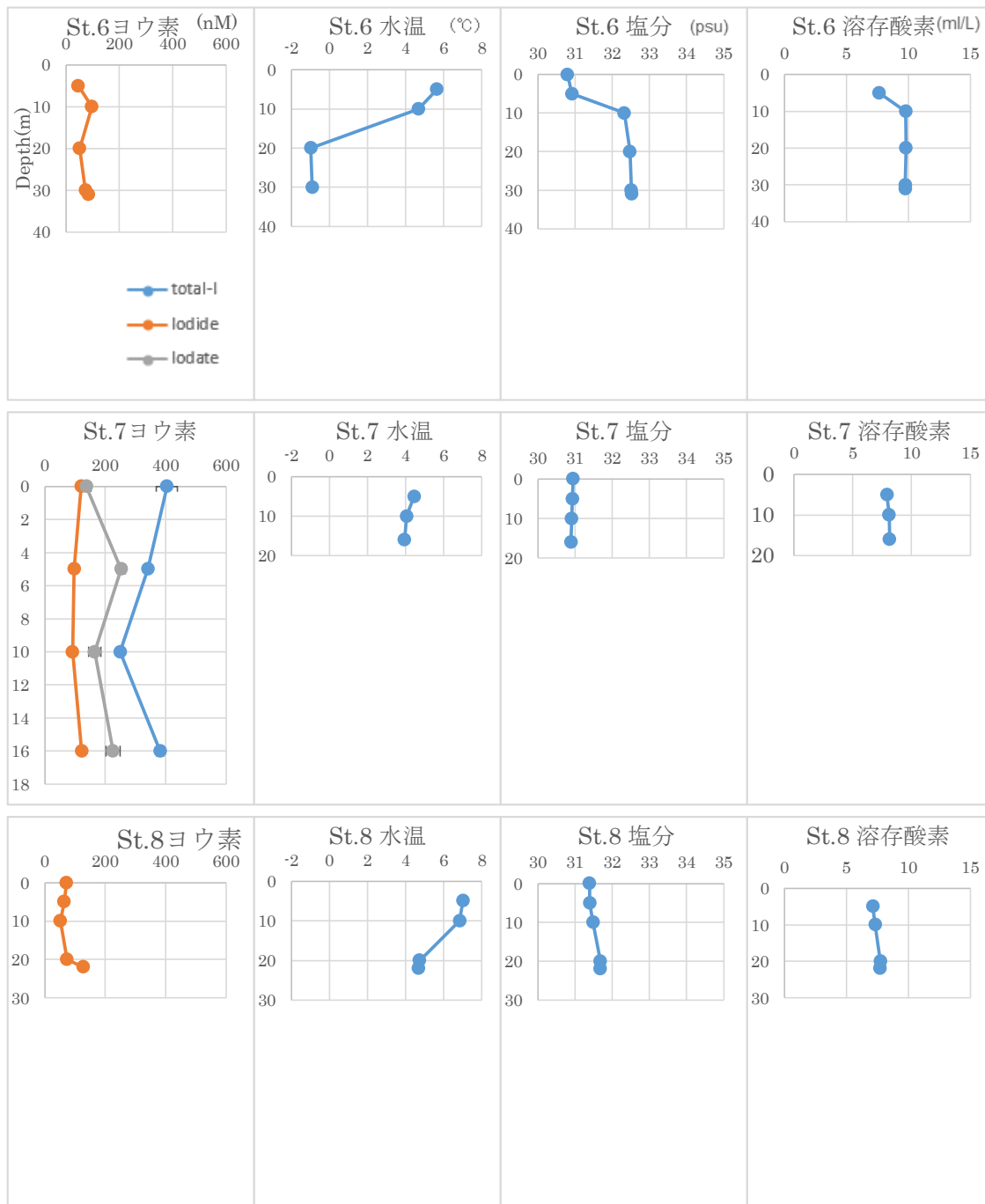


図 1-3: St.6 から St.8 の鉛直分布



図 1-4: St.9 から St.14 の鉛直分布

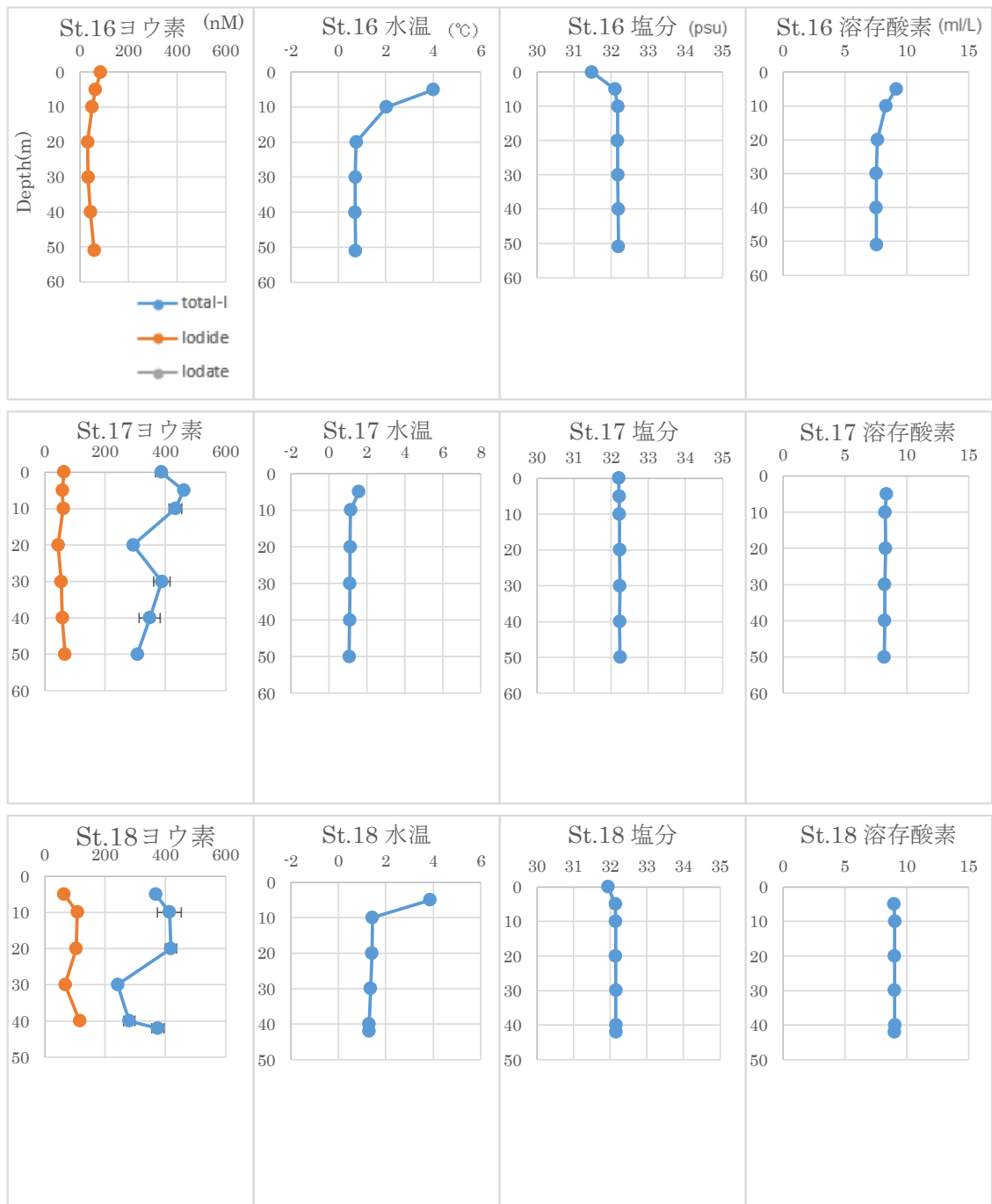


図 1-5: St.16 から St.18 の鉛直分布

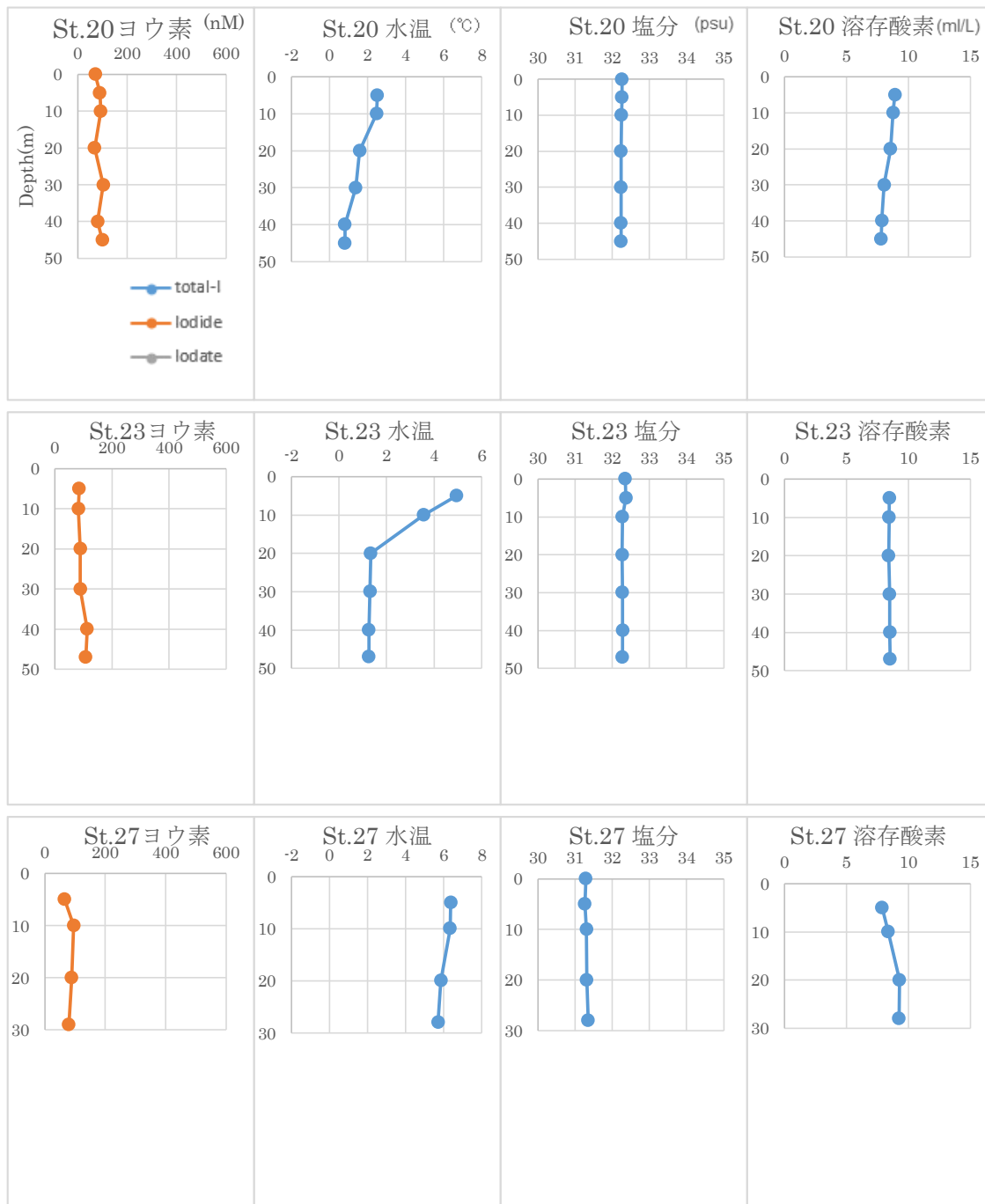


図 1-6: St.20 から St.27 の鉛直分布

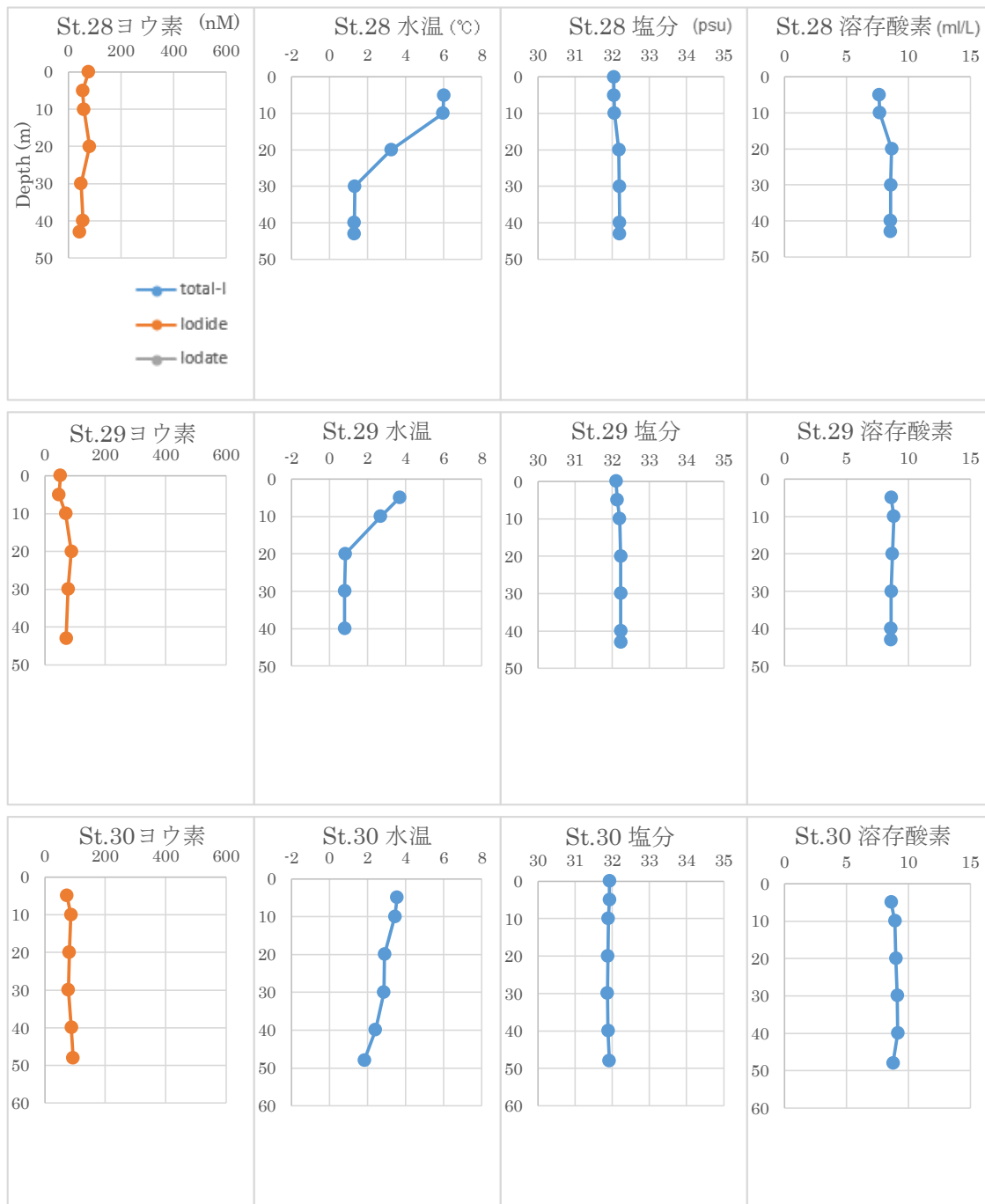


図 1-7: St.28 から St.30 の鉛直分布

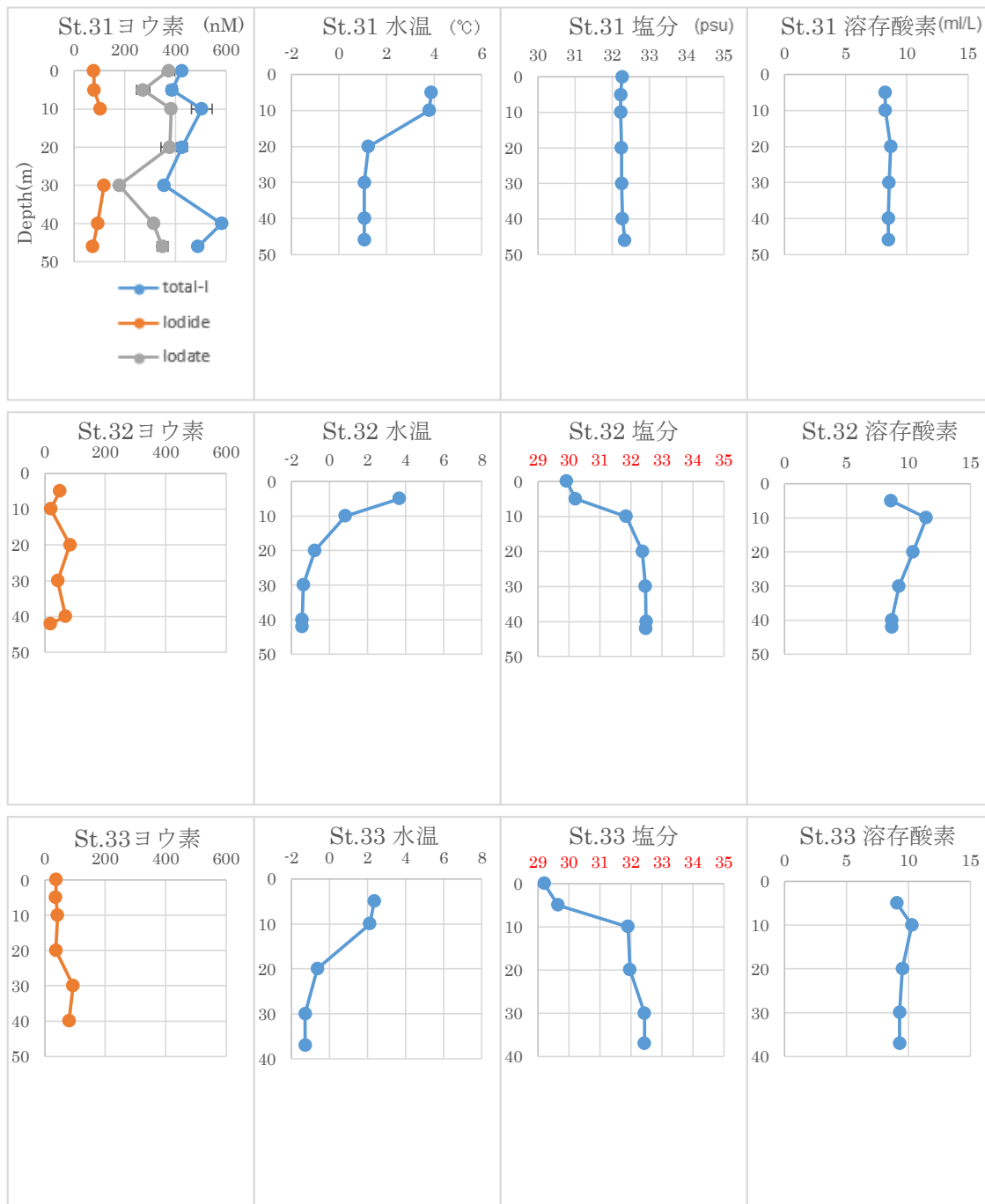


図 1-8: St.31 から St.33 の鉛直分布

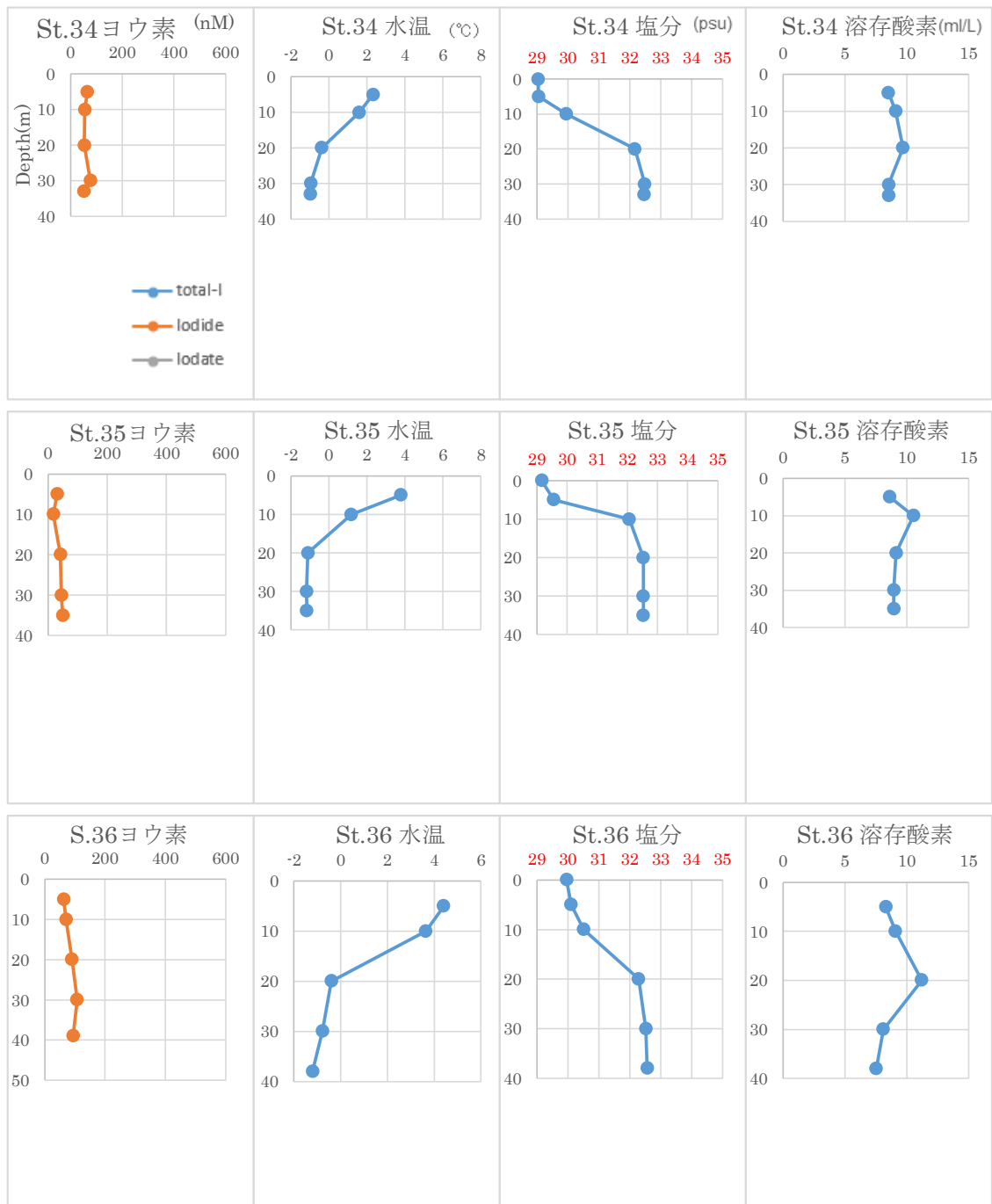


図 1-9: St.34 から St.36 の鉛直分布

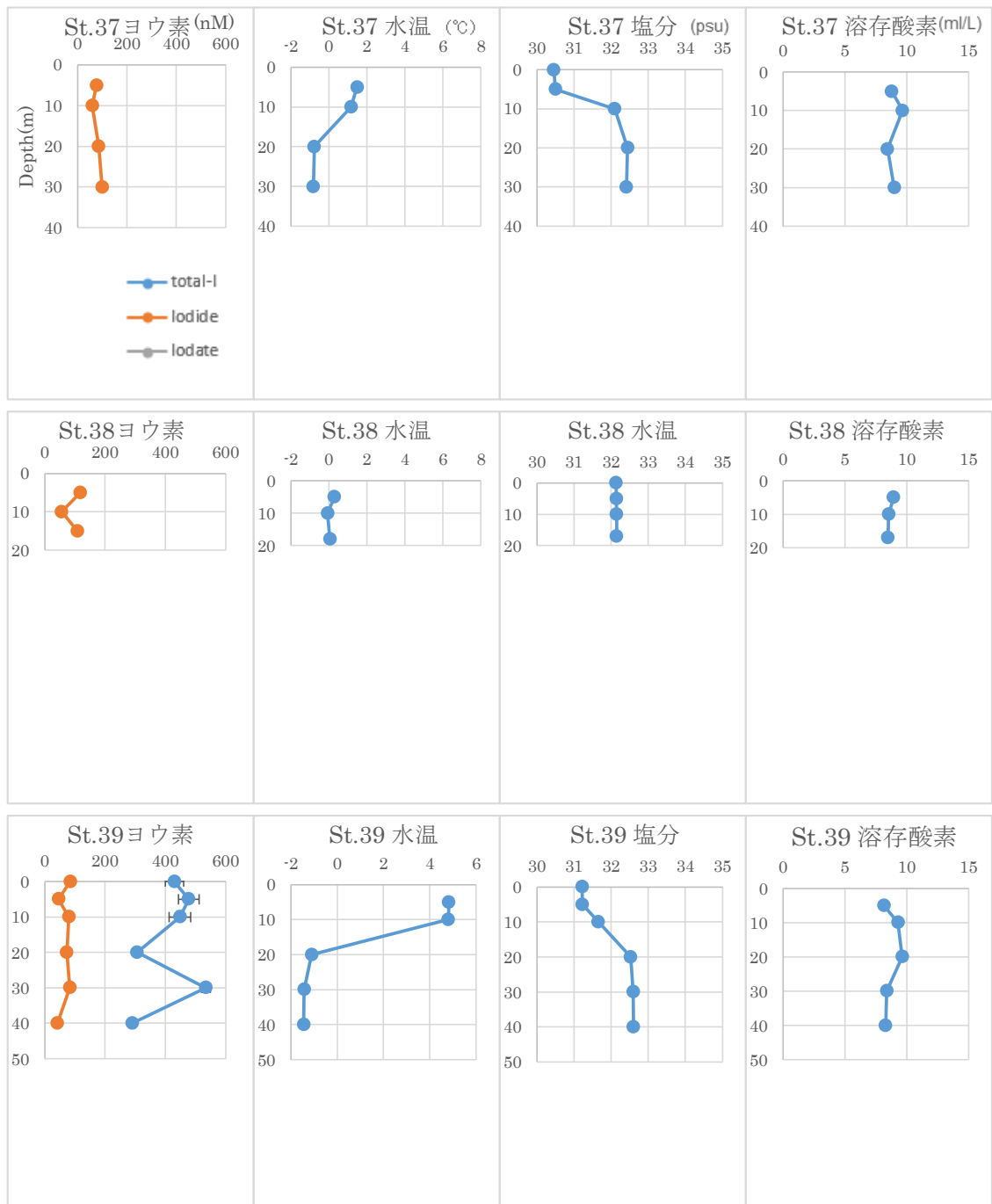


図 1-10 : St.37 から St.39 の鉛直分布

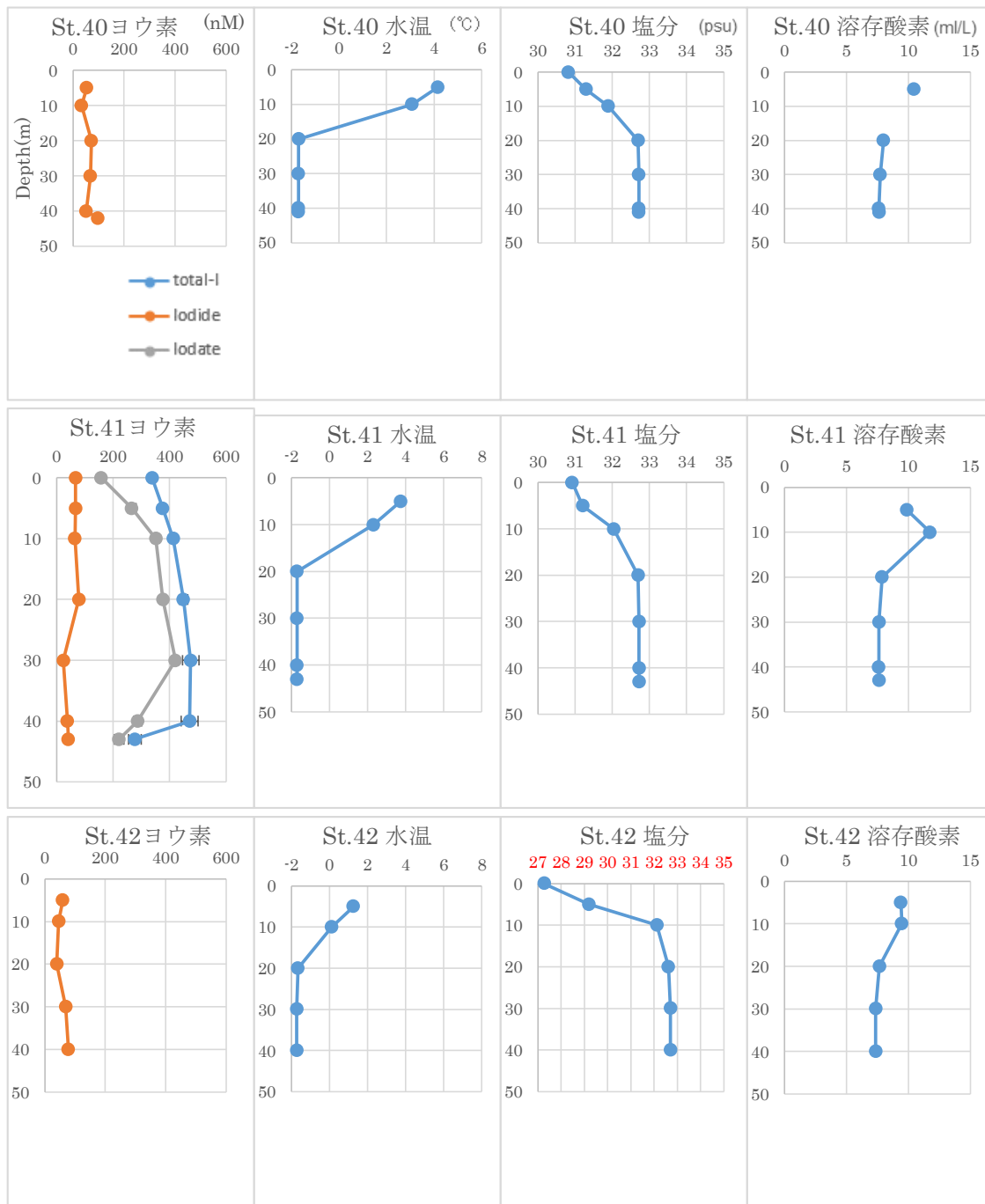


図 1 - 11 :St.40 から St.42 の鉛直分布

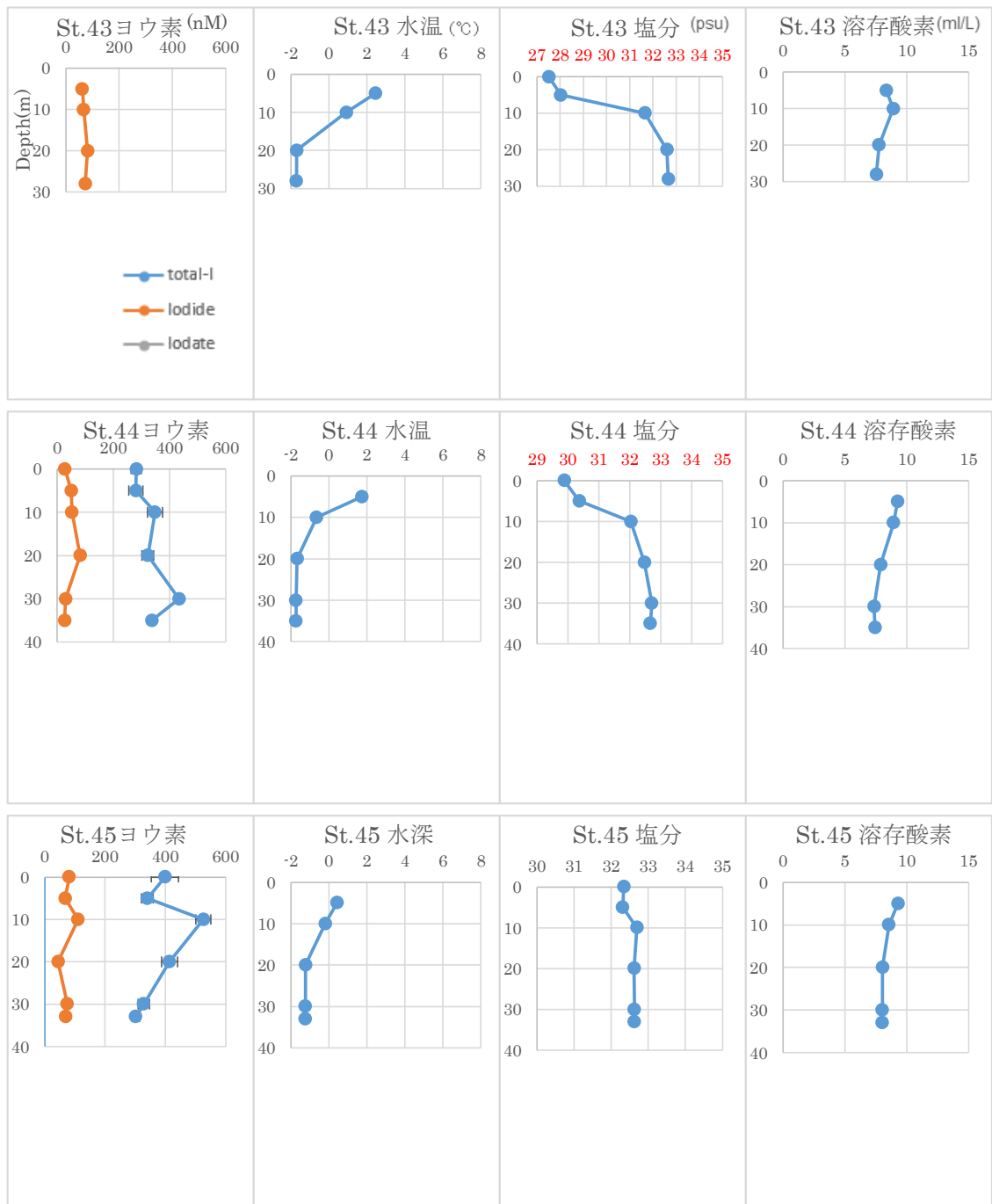


図 1-12: St.43 から St.45 の鉛直分布

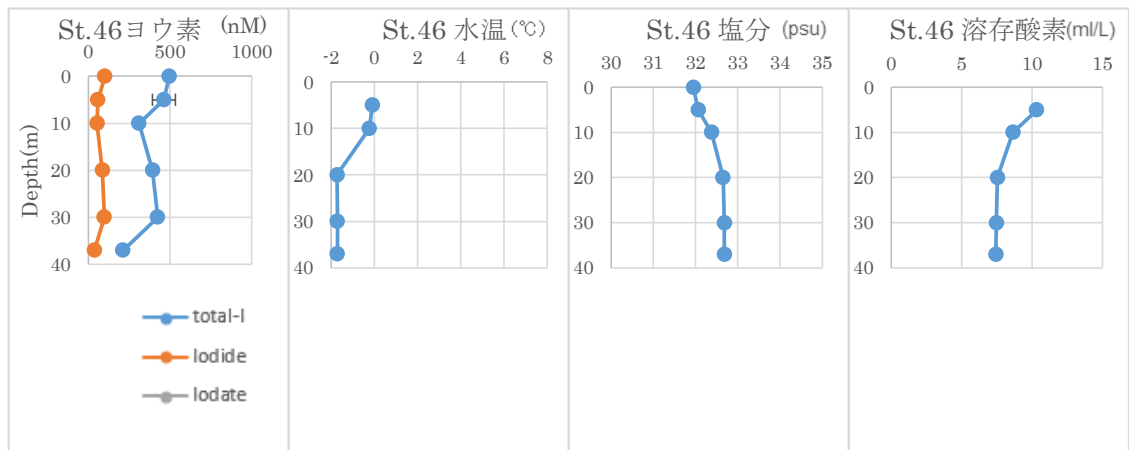


図 1 - 13 : St.46 の鉛直分布

表 1：各測点のヨウ素スペシエーション測定値

測点	水深 (m)	Iodide (nM)	Iodate (nM)	全ヨウ素 (nM)		
S1				516.8	±	17.0
S2				201.1	±	3.2
S3				235.5	±	19.6
S4				388.5	±	5.7
E10	0			417.8	±	24.0
	5			414.3	±	20.0
	20			471.2	±	17.8
	50			358.6	±	3.6
	70			288.9	±	16.7
	100			518.6	±	11.2
	150			474.9	±	33.4
	200			391.8	±	17.4
	300			430.5	±	10.5
	480			568.4	±	20.4
St.1	5	92				
	10	56.7				
	20	57.6				
	30	55.2				
	40	88.2				
	50	97				
	60	157				
	70	65.7				
St.2	5	76		258.6	±	28.7
	10	20.8		287.5	±	20.6
	20	32.4		236.2	±	10.5
	30	47.6		297.8	±	10.6
	40	65.4		246.2	±	36.1
	50	65.5		309.1	±	23.5
	60	110.3		390.8	±	39.6
	65	112.1		434.8	±	33.6

St.3	5	50						
	10	93.3						
	20	85.2						
	30	82.1						
	40	74.4						
	50	57.6						
	60	72.4						
St.4	63	30						
	5	66.7						
	10	84.6						
	20	76.7						
	30	87.5						
	40	110.3						
	49	100						
St.5	5	64.9						
	10	100						
	20	41						
	30	96.3						
	40	59						
St.6	5	45.9						
	10	96.7						
	20	51.4						
	30	73.3						
	31	84.8						
St.7	0	120.8	137.8	±	14.1	403.8	±	35.1
	5	97.1	252.5	±	13.5	341.1	±	9.0
	10	92	164.9	±	19.9	249.8	±	2.8
	16	122.2	225.6	±	23.7	381.8	±	11.6
St.8	0	71.4						
	5	63.9						
	10	51.4						
	20	73						
	22	126.5						

St.9	0	55.6	445.4	±	8.3
	5	52.6	475.9	±	20.9
	10	56.8	537.0	±	4.5
	20	51.5	250.6	±	8.0
	25	89.2	378.8	±	18.8
St.10	0	42.3	436.7	±	19.5
	5	29.4			
	10	50			
	20	86.7			
	25	145			
St.14	0	18.6	186.6	±	28.4
	5	26.1	395.5	±	25.6
	10	48	328.1	±	8.7
	20	37.9	302.1	±	13.1
	30	10	258.6	±	7.1
	40	17.2	189.8	±	7.2
	44	60	353.6	±	20.6
St.16	0	85.2	401.5	±	11.8
	5	63.3			
	10	50			
	20	31.4			
	30	34.2			
	40	43.8			
	51	58.6			
St.17	0	63.9	386.4	±	19.0
	5	58.3	460.7	±	9.6
	10	61.2	433.2	±	21.1
	20	44	292.7	±	7.4
	30	54.5	387.8	±	27.1
	40	58.3	347.9	±	34.3
	50	66.7	307.1	±	8.0

St.18	5	64	367.9	±	0.6
	10	107.7	413.3	±	40.1
	20	103.8	418.2	±	18.3
	30	67.7	241.8	±	5.4
	40	116	279.9	±	18.5
	42		374.8	±	20.4
St.19	0		400.1	±	10.3
St.20	0	71.4	430.4	±	18.3
	5	89.6			
	10	92.9			
	20	68			
	30	103.8			
	40	80.8			
	45	100			
St.23	5	84.6			
	10	82.8			
	20	89.3			
	30	89.3			
	40	113			
	47	108			
St.27	5	65.6			
	10	95.8			
	20	88.9			
	29	79.3			
St.28	0	77	544.1	±	18.3
	5	54.5			
	10	58.8			
	20	80.6			
	30	48			
	40	55.3			
	43	42.3			

St.29	0	51.7				395.7	±	19.2
	5	46.7						
	10	69.2						
	20	87.5						
	30	76.9						
	43	70.4						
St.30	5	73						
	10	86.1						
	20	80.6						
	30	77.4						
	40	87.5						
	48	93.5						
St.31	0	77.8	373.3	±	24.1	424.8	±	9.1
	5	79.3	272.1	±	25.7	386.0	±	19.7
	10	103.3	383.3	±	2.8	452.4	±	11.5
	20		377.8	±	34.2	425.6	±	21.4
	30	117.9	178.1	±	12.9	355.1	±	11.1
	40	93.5	313.8	±	11.3	582.7	±	16.5
	47	73.5	349.0	±	21.8	489.2	±	5.2
St.32	5	50						
	10	19.4						
	20	82.8						
	30	42.9						
	40	68.3						
	42	18						
St.33	0	37.5						
	5	36.1						
	10	41.9						
	20	36.7						
	30	92.9						
	40	80						

St.34	5	65.6			
	10	55.2			
	20	53.3			
	30	76.7			
	33	52.9			
St.35	5	31			
	10	18.3			
	20	41.9			
	30	45.2			
	35	50			
St.36	5	63.2			
	10	70.6			
	20	90			
	30	106.9			
	39	94.1			
St.37	5	76.9			
	10	60			
	20	85.2			
	30	100			
St.38	5	118.2			
	10	55.6			
	15	107.7			
St.39	0	85	429.6	±	30.2
	5	45.5	477.3	±	34.2
	10	80	448.1	±	35.3
	20	73.3	306.5	±	7.3
	30	82.9	533.9	±	15.1
	40	41.9	291.0	±	7.5
St.40	5	53.6			
	10	33.4			
	20	71.8			
	30	67.7			
	40	51.4			
	42	96.8			

St.41	0	67.6	158.2	±	6.6	338.6	±	10.3
	5	67.7	265.8	±	15.2	375.6	±	6.0
	10	64.5	351.2	±	12.5	413.1	±	8.1
	20	78.8	376.6	±	11.1	449.1	±	14.8
	30	23.8	420.3	±	9.2	474.1	±	29.1
	40	38.2	287.0	±	14.5	470.8	±	30.6
	43	41.3	221.1	±	16.3	215.6	±	20.5
St.42	5	59						
	10	45.9						
	20	39.5						
	30	69.4						
	40	77.8						
St.43	5	61.8						
	10	66.7						
	20	82.1						
	28	73.2						
St.44	0	27.8				281.6	±	18.1
	5	50				280.3	±	25.0
	10	52.5				348.0	±	26.6
	20	81.8				322.6	±	21.4
	30	30				434.1	±	13.3
	36	26.8				337.4	±	10.7
St.45	0	80.6				398.3	±	45.2
	5	67.5				340.4	±	19.1
	10	110.7				525.7	±	24.6
	20	44.4				413.6	±	26.3
	30	75				327.9	±	18.4
	31	69.7				301.7	±	12.0
St.46	0	100				495.4	±	19.5
	5	57.5				461.8	±	70.3
	10	53.8				309.7	±	16.6
	20	86.2				392.4	±	17.6
	30	96.6				423.7	±	15.1
	37	36.8				212.3	±	8.2

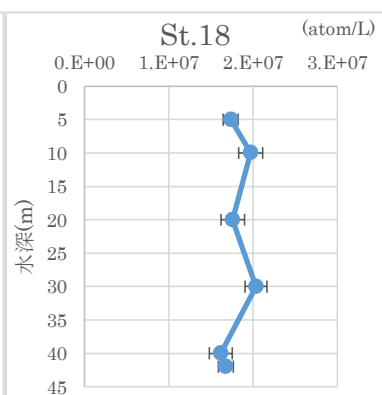
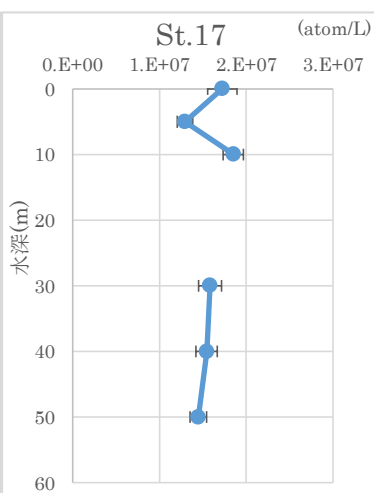
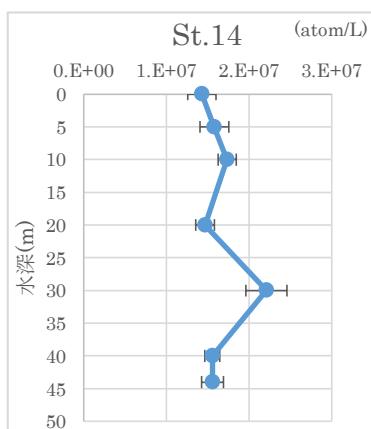
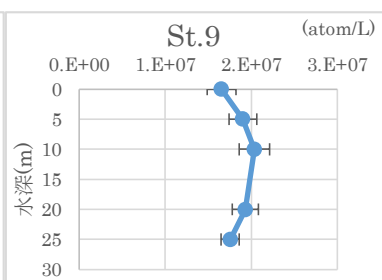
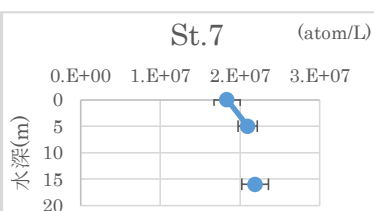
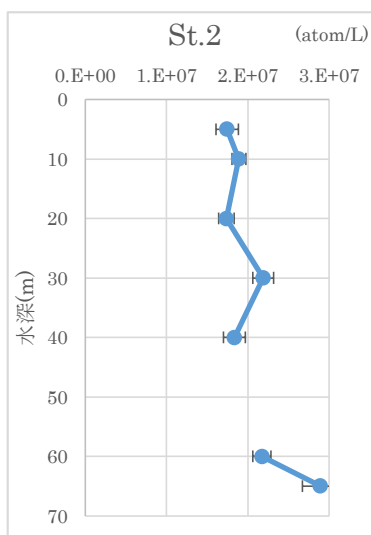
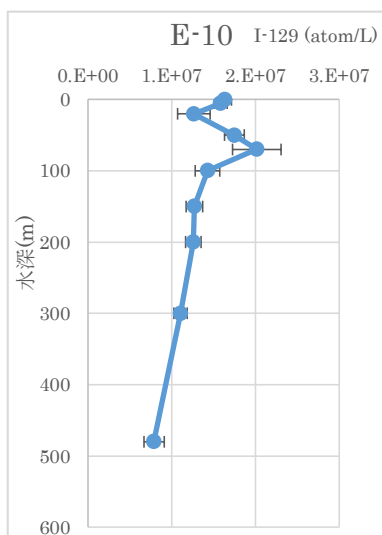


図 2-1 : E10, St.2-18 のヨウ素-129 鉛直分布

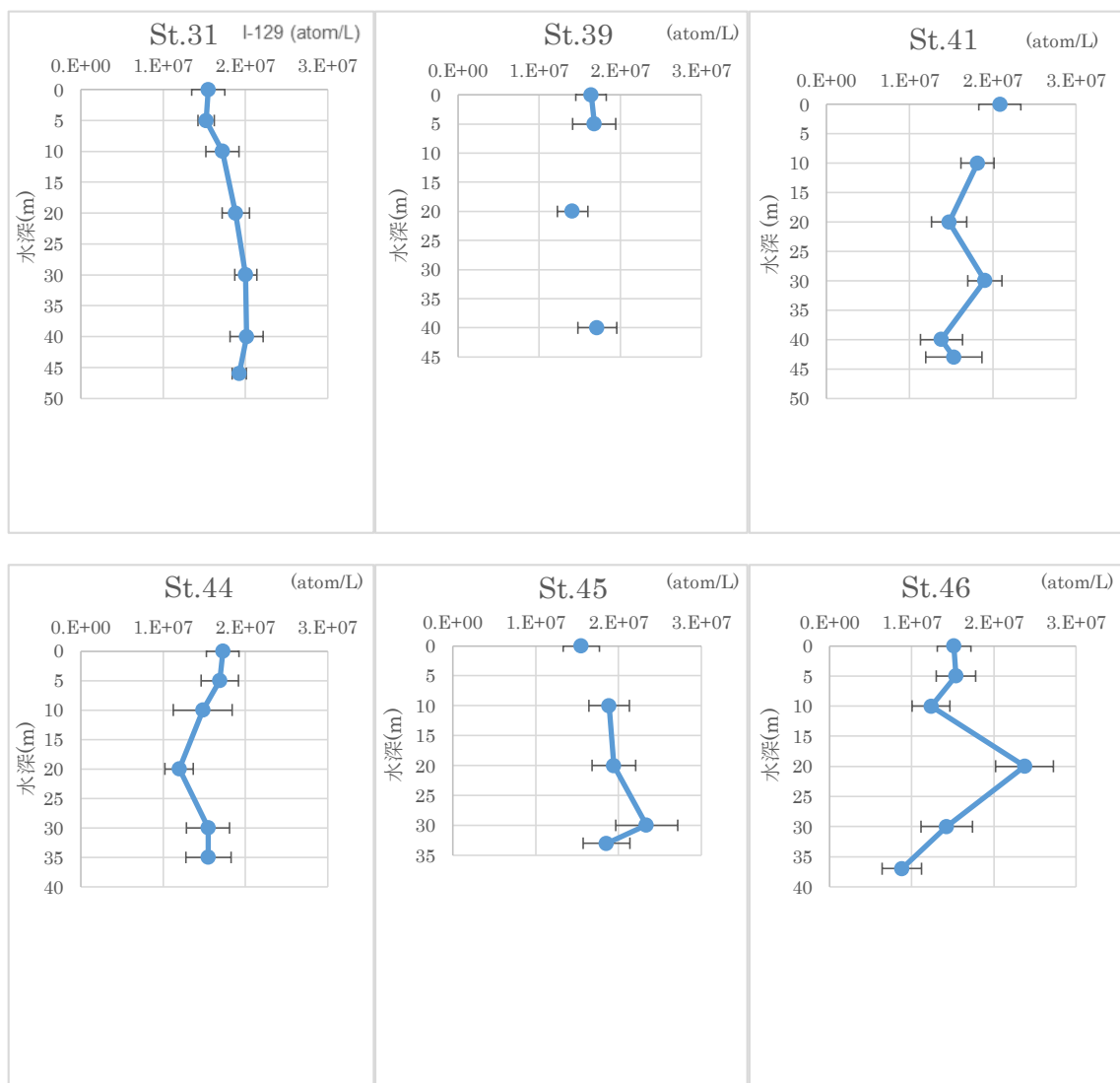


図 2-2 : St.31 - 46 のヨウ素-129 鉛直分布

表 2：各測点のヨウ素-129 濃度

測点	水深(m)	I-129 (atom/L)
Leg-1 S1	0	1.206E+07 ± 6.028E+06
Leg-1 S2	0	1.517E+07 ± 7.584E+06
Leg-1 S3	0	1.103E+07 ± 5.517E+06
Leg-1 S4	0	1.612E+07 ± 8.058E+06
E10	0	1.637E+07 ± 8.184E+06
	5	1.586E+07 ± 7.930E+06
	20	1.267E+07 ± 6.333E+06
	50	1.751E+07 ± 8.753E+06
	70	2.017E+07 ± 1.008E+07
	100	1.428E+07 ± 7.142E+06
	150	1.271E+07 ± 6.356E+06
	200	1.260E+07 ± 6.301E+06
	300	1.106E+07 ± 5.528E+06
	480	7.907E+06 ± 3.954E+06
St.2	5	1.744E+07 ± 8.718E+06
	10	1.891E+07 ± 9.453E+06
	20	1.738E+07 ± 8.690E+06
	30	2.189E+07 ± 1.095E+07
	40	1.838E+07 ± 9.190E+06
	60	2.174E+07 ± 1.087E+07
	65	2.894E+07 ± 1.447E+07
St.7	0	1.839E+07 ± 9.197E+06
	5	2.096E+07 ± 1.048E+07
	16	2.189E+07 ± 1.095E+07
St.8	0	1.826E+07 ± 9.131E+06
St.9	0	1.654E+07 ± 8.270E+06
	5	1.902E+07 ± 9.510E+06
	10	2.039E+07 ± 1.020E+07
	20	1.932E+07 ± 9.661E+06
	25	1.756E+07 ± 8.778E+06
St.10	0	1.402E+07 ± 7.012E+06

St.14	0	1.430E+07	±	7.150E+06
	5	1.581E+07	±	7.907E+06
	10	1.736E+07	±	8.682E+06
	20	1.467E+07	±	7.337E+06
	30	2.210E+07	±	1.105E+07
	40	1.558E+07	±	7.788E+06
	44	1.557E+07	±	7.787E+06
St.16	0	1.587E+07	±	7.936E+06
St.17	0	1.726E+07	±	8.631E+06
	5	1.297E+07	±	6.483E+06
	10	1.852E+07	±	9.259E+06
	30	1.585E+07	±	7.924E+06
	40	1.543E+07	±	7.717E+06
	50	1.451E+07	±	7.253E+06
St.18	5	1.736E+07	±	8.679E+06
	10	1.971E+07	±	9.855E+06
	20	1.759E+07	±	8.793E+06
	30	2.037E+07	±	1.019E+07
	40	1.617E+07	±	8.083E+06
	42	1.677E+07	±	8.384E+06
St.19	0	1.709E+07	±	8.547E+06
St.20	0	1.628E+07	±	8.141E+06
St.28	0	1.944E+07	±	9.721E+06
St.29	0	1.364E+07	±	6.820E+06
St.31	0	1.548E+07	±	7.740E+06
	5	1.523E+07	±	7.613E+06
	10	1.721E+07	±	8.603E+06
	20	1.883E+07	±	9.416E+06
	30	2.005E+07	±	1.003E+07
	40	2.017E+07	±	1.008E+07
	46	1.925E+07	±	9.624E+06

St.39	0	1.640E+07	±	8.198E+06
	5	1.678E+07	±	8.390E+06
	20	1.411E+07	±	7.056E+06
	40	1.715E+07	±	8.573E+06
St.41	0	2.086E+07	±	1.043E+07
	10	1.818E+07	±	9.092E+06
	20	1.478E+07	±	7.392E+06
	30	1.904E+07	±	9.521E+06
	40	1.382E+07	±	6.910E+06
St.44	43	1.532E+07	±	7.661E+06
	0	1.726E+07	±	8.631E+06
	5	1.691E+07	±	8.455E+06
	10	1.482E+07	±	7.410E+06
	20	1.196E+07	±	5.980E+06
	30	1.548E+07	±	7.739E+06
	35	1.549E+07	±	7.746E+06
St.45	0	1.550E+07	±	7.751E+06
	10	1.886E+07	±	9.429E+06
	20	1.945E+07	±	9.725E+06
	30	2.337E+07	±	1.169E+07
	33	1.855E+07	±	9.275E+06
St.46	0	1.515E+07	±	7.573E+06
	5	1.540E+07	±	7.702E+06
	10	1.236E+07	±	6.178E+06
	20	2.376E+07	±	1.188E+07
	30	1.426E+07	±	7.132E+06
	37	8.818E+06	±	4.409E+06