

## 令和2年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	R2-R9
研究課題名	積雪および海水中の還元態鉄の生成過程
研究代表者	漢那 直也
所属・職 (または学年)	東京大学大気海洋研究所・日本学術振興会特別研究員

### 1. はじめに

極域、寒冷海域に分布する海水は、海洋で不足しがちな微量元素「鉄 (Fe)」を多量に含み、融解期に Fe を海洋表層へ放出する (例えば Kanna et al. 2014). Fe は海洋で様々な形態をとり、その形態によって生物利用性が異なる. Fe の還元種である Fe (II) は、海水中の溶解度が高く、生物利用されやすいため重要な形態である. 一方、Fe (II) は海水中で酸化されやすく (Millero et al., 1987), 海洋で Fe (II) を定量的に評価するためには、海水の採取後、速やかに Fe (II) を現場で測定する必要がある. 海水域では、厳しい気候条件下での野外観測、現場計測が制約となり、これまで Fe (II) の測定例はほとんどない. また海水域で Fe (II) を測定する場合、現場で変わりやすいサンプル(雪、海水、ブライン、海水)の塩分や、外洋に比べて高濃度で存在する化学種：バナジウム (V)、マンガン (Mn)、銅 (Cu) が、測定上問題になる可能性がある. そこで本研究では、まず室内実験により Fe (II) 測定法の検討を行い、海水域で適用可能な測定法を確立した. つぎに、本測定法を用いて実際の海水域で Fe (II) の現場測定を行った.

### 2. 方法

#### ① Fe (II) 測定法の検討

本研究では、Fe (II) 測定法としてフローインジェクションルミノール化学発光法 (King et al., 1995) を採用した. 水中の塩分が Fe (II) 測定系に与える影響を調べるため、外洋水と超純水

を用いて塩分 (S) < 34 の水試料を調製した. また外洋水を煮沸し、S > 34 の水試料を調製した. 塩分の異なる水試料に Fe (II) 標準液を添加し、ルミノール試薬を混合して得られる水試料中の発光強度を測定した. またナノモルレベル濃度の Fe (III), V (III), V (IV), Mn (II), Cu (II) が Fe (II) 測定系に与える影響を調べるため、Fe (II) を含む水試料にこれら化学種の標準液を添加し、ルミノール試薬を混合して得られる水試料中の発光強度を測定した. この実験により、とくに V (IV) の存在下で Fe (II) の測定値を過大評価することがわかった. そこで、5種類の Fe のマスキング剤：ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA), トリエチレンテトラミン六酢酸 (TTHA), フェロジン (PDTS), ビピリジン (BP), ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸 (BP-4,4'-DC) を用いて、Fe (II) 測定時の V (IV) の妨害を補正する検討を行った.

#### ② Fe (II) の現場測定

2021年2月26日から3月12日に、北海道サロマ湖の海水上で Fe (II) の現場測定を行った. 海水下海水中の Fe (II) を測定するために、氷上にテントを設営し、図1の Fe (II) 測定システムを構築した. 水質データは多項目水質センサー (EX01, Xylem Japan) により取得した. また海水サンプル、雪サンプルをガス交換のない特殊なバックに採取し、冷凍して持ち帰った.



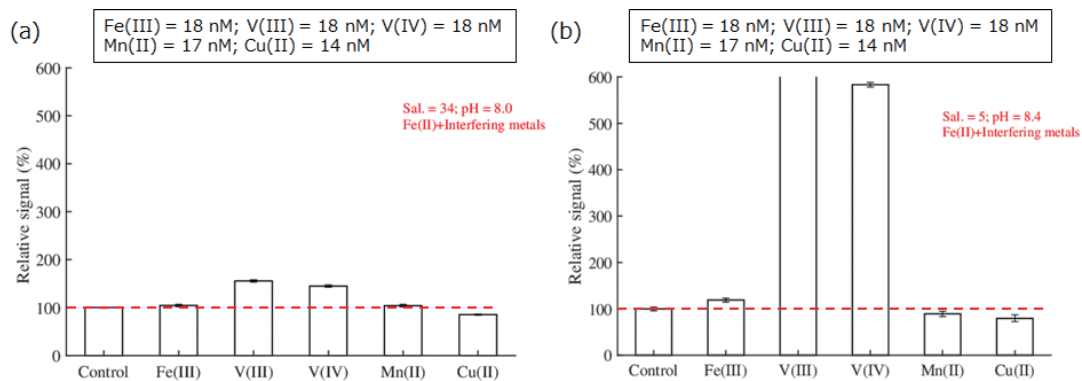


図 3. Fe (III), V (III), V (IV), Mn (II), Cu (II) が存在する水試料 : (a) S = 34, (b) S = 5 に、それぞれ 0.5 nM Fe (II) 標準液を添加して得られた相対発光強度. 凡例は各化学種の水試料中の濃度を示す. 0.5 nM Fe (II) に由来する発光強度 (Control) を 100% とした.

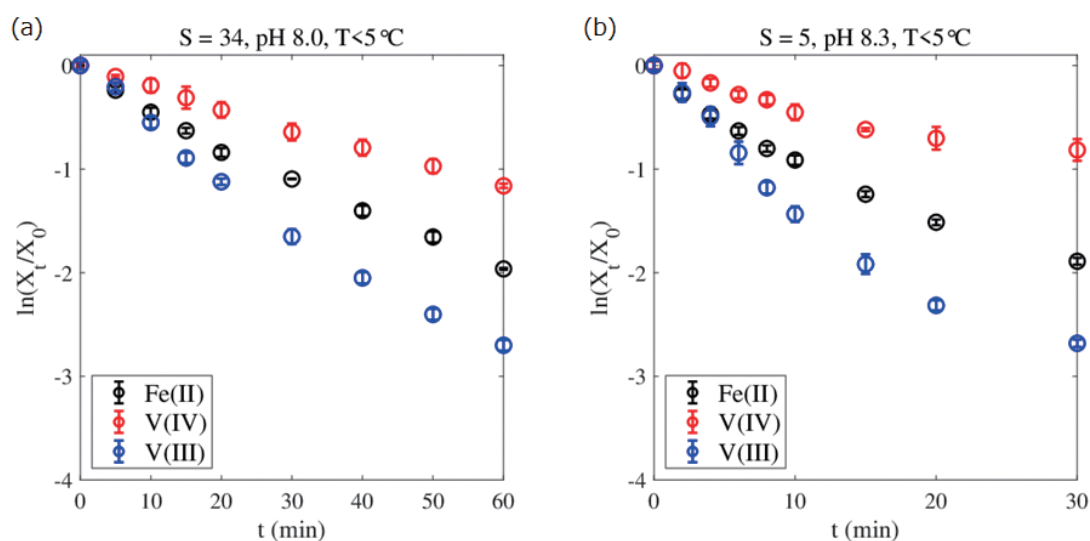


図 4. (a) S = 34, (b) S = 5 の水試料に、それぞれ 0.5 nM Fe (II), 48 nM V (III), 48 nM V (IV) 標準液を添加して得られた発光強度の時間変化.  $X_0$  は添加直後に得られた発光強度,  $X_t$  は  $t$  分経過後に得られた発光強度を示す.

で、V (IV) の方が水中で安定して存在することが示唆された。また、Fe (II) と比較すると、V (IV) の酸化速度は遅く、V (IV) が Fe (II) 測定時の主な妨害元素となることがわかった。

Fe (II) 測定における V (IV) の妨害は、Fe (II) + V (IV) の発光強度から、V (IV) に由来する発光強度を差し引くことで補正できる。Fe のマスク剤を水試料に添加すると、Fe (II) に由来する発光強度を抑えることができる。そのため、Fe (II) と V (IV) が共存する水試料にマスク剤を添加すると、V (IV) に由来する発光強度を検出することができる。図 5 は、マスク剤の選定を行った結果を示す。DTPA と TTHA

を用いると、S = 5 の水試料中ではいずれも 50  $\mu$ M でほぼ全ての Fe (II) をマスクできるが、S = 34 の水試料中ではいずれも 300  $\mu$ M 必要であった (図 5a)。一方、BP-4,4'-DC と PDTS を用いると、水試料中の塩分に対するマスク剤添加の影響はほぼ同じであり、PDTS の方が高いマスク効果を示した (図 5b)。S = 5, 34 の水試料中の Fe (II) は、400  $\mu$ M の PDTS を添加することでほぼマスクできた (図 5b)。V (IV) + Fe (II) の実験区を設けて、400  $\mu$ M の PDTS と S = 5, 34 の水試料をそれぞれ混合して発光強度を測定した結果、V (IV) に由来する発光強度のみを検出できた。

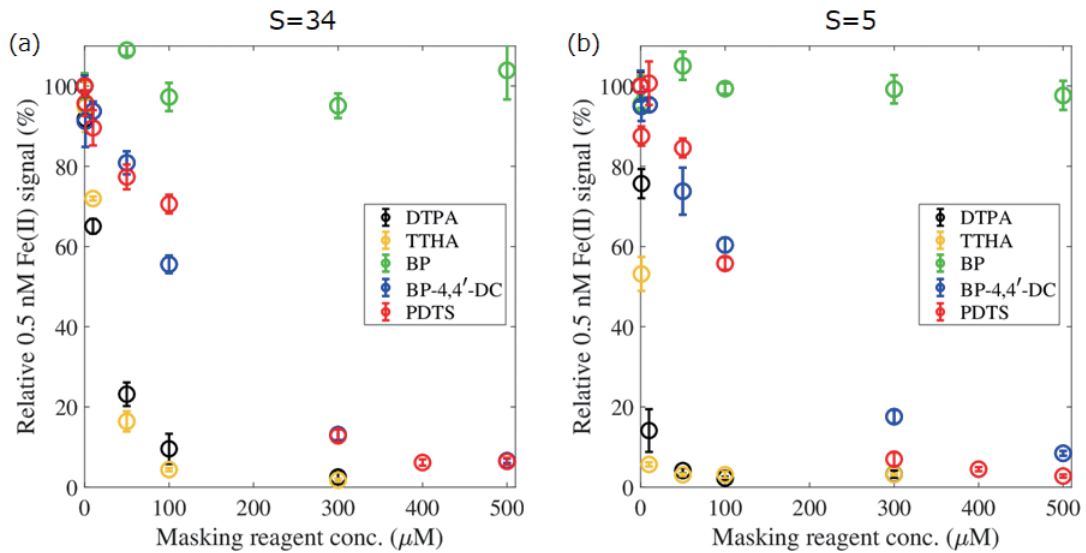


図 5. (a) S = 34, (b) S = 5 の水試料に、異なる濃度のマスキング剤を添加して得られた 0.5 nM Fe (II) の相対発光強度。

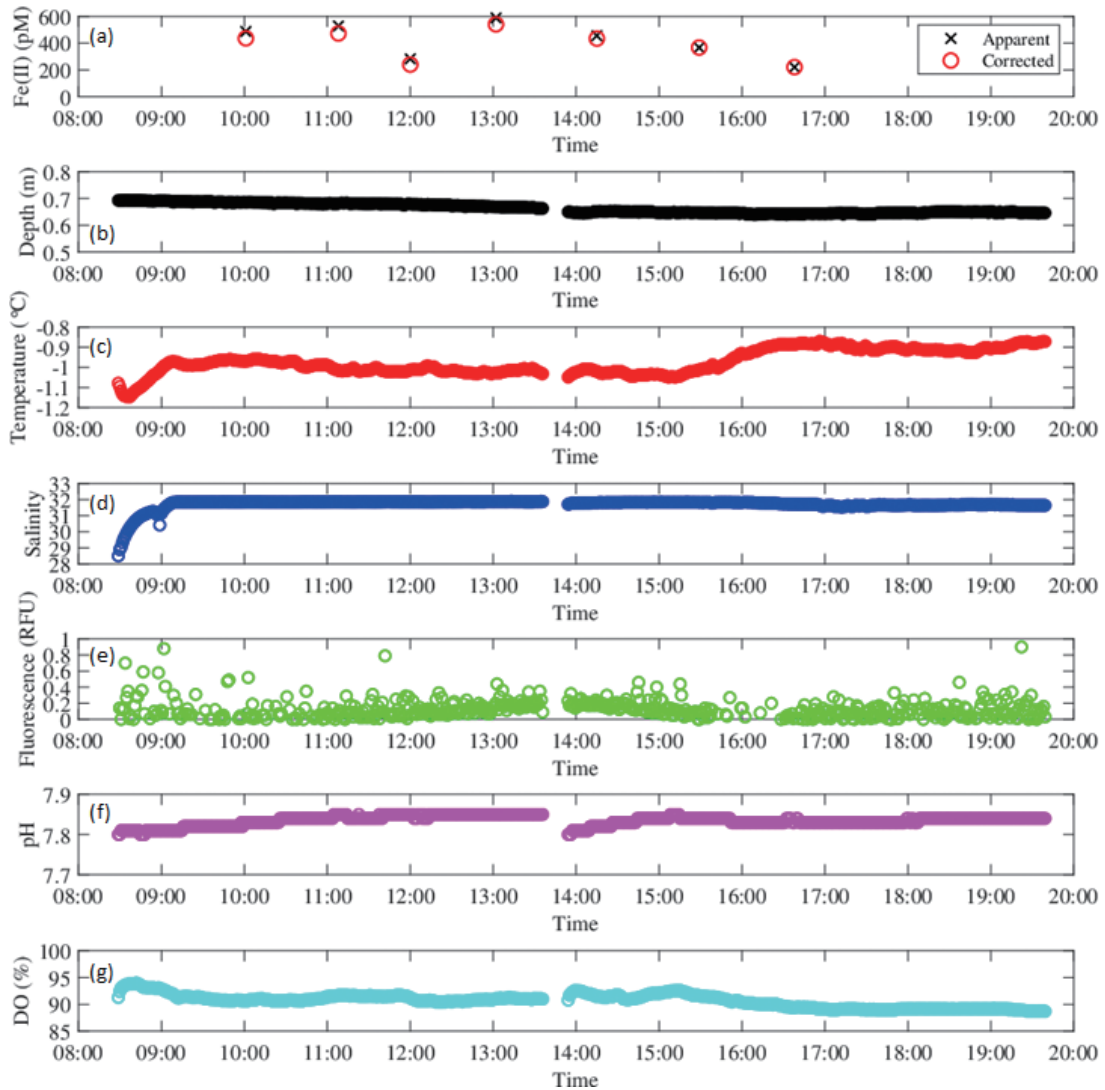


図 6. (a) サロマ湖の海水直下の海水（水深 1m）中の Fe (II) 濃度. マスキング剤 PDTS を用いた補正法を適用した場合 (Corrected) と適用しなかった場合 (Apparent) のデータを示す. (b) - (g) 海水直下の海水の水深, 水温, 塩分, クロロフィル蛍光, pH, 溶存酸素飽和度.

## ② Fe (II) の現場測定

検討した測定法を用いて、実際の海水域で Fe (II) の現場測定を行った。図 6 は、海水直下の海水（水深 1 m）から得られた Fe (II) 濃度の時間変化を示す。マスク剤 PDTS の添加の有無で、海水サンプル中の発光強度を比較したところ、Fe (II) に由来する発光強度と、それ以外の発光強度が検出された。PDTS による補正法を用いない場合、Fe (II) の測定値を最大で 18% 過大評価することがわかった。

## 4. まとめと今後の展望

本研究において、海水域で適用可能な Fe (II) 測定法を検討し、マスク剤を用いた Fe (II) 測定の補正法を確立した。実際の海水域で Fe (II) の現場測定を行い、海水下海水中の正確な Fe (II) 測定値を得ることができた。今後は、現場で採取した雪や海水サンプルを用いて、Fe (II) の酸化速度実験や、光照射による Fe (II) の生成速度実験を行い、現場データと合わせて、積雪および海水中の Fe (II) の生成過程を明らかにしていく。