

# 現場型自動分析法を用いた海洋における鉄(II)の

## 生物地球化学的循環に関する研究

2010年3月 自然環境学専攻 086642 馬瀬輝

指導教員 小畑元 准教授

キーワード: Fe(II)、存在状態、船上分析法、現場型自動分析法

### 1. はじめに

外洋域には、High Nutrient, Low Chlorophyll(HNLC)海域と呼ばれ、表層に硝酸塩やリン酸塩などの栄養塩が消費し尽されずに存在する海域がある。これらの海域は大陸由来の鉄が不足しているため、鉄が植物プランクトンの成育を制限していると考えられる(Martin et al., 1987)。このように鉄は生物生産に大きな影響を与えるため、その存在量について多くの研究が行われている。しかし現在では鉄の存在量よりも生物が利用できる量を明らかにすることが重要視されている。特に Fe(II)は、以前からその存在が報告されているにも関わらず(Millero et al., 1987; Shaked et al., 2005; Shaked, 2008)、動態が十分に明かされていないため、注目が集まっている。

pH8 付近の好気的な条件の表層海水では Fe(II)は熱力学的に不安定な状態であるため酸化による半減期が約1分と非常に短い(Trapp and Millero, 2007)。そのため Fe(II)の分析では試料の採取から測定にかかるまでの時間をできる限り小さくするか、Fe(II)の酸化を防ぎ試料海水中で安定させる方法が必要となる。しかしこれまでに様々な手法が用いられてきたが系統的な研究が十分に行われてきたとは言い難い。

そこで本研究では現在測定の主流となりつつあるルミノール化学発光分析法(King et al., 1995)を用いて海水中の鉄(II)の船上分析を行い、その有用性と問題点を明らかにした。また、これらの基礎的検討にもとづき、化学発光分析法を現場分析装置 GAMOS、(Okamura et al., 2001)に適用し、海水中の Fe(II)の現場型自動分析法の開発を目指した。この化学発光法には Fe(II)を迅速かつ直接的に高感度に測定できるという利点がある。また現場分析法は海水中での存在状態を変化させないという点では最も優れた方法と考えられる。本研究ではまず船上分析法を用いて西部北太平洋およびベーリング海において Fe(II)の挙動を調べた。この船上分析法により得られた知見をもとに現場型自動分析法を開発し、インド洋において Fe(II)の挙動の解明を試みた。

### 2. 船上分析法を用いた西部北太平洋における Fe(II)の分布とその動態に関する研究

西部北太平洋およびベーリング海の海水試料については、淡青丸 KT-09-13 次航海(2009年7月24日-7月30日)と、白鳳丸 KH-09-4 次航海(2009年8月12日-9月3日)に参加し、曳航体を用いた表面連続採水システムと CTD-マルチキャロウセル採水システムを用いて採取した。

得られた試料から海水中の Fe(II)の酸化速度を比較したところ、海域・水温によって酸化速度が大きく異なることが分かった(図 1)。これらの海域の酸化による Fe(II)の半減期は1~2分程度であり極めて短い。

また塩酸を添加し海水の pH を 6 に下げることによって Fe(II)の酸化を防ぐ方法が提案されており(Hansard and Landing,2009)、これらの海域において pH6 での海水中の Fe(II)の時間変化を調べた(図 2)。西部太平洋の海水では40分以上 Fe(II)を維持することができた。しかし、ベーリング海では酸添加後 20 分でおおよそ 50%の Fe(II)の増加が起こった。ベーリング海は溶存有機物を多く含み、その有機物が Fe(III)を還元させることで Fe(II)が増加したと考えられる。

### 3. 現場型自動分析法による海水中の Fe(II)の測定

船上分析の結果から、Fe(II)の分析には、試料の状態変化をできる限り小さくするシステムが必要であることが明らかになった。そこで外洋域で使用できる自動分析装置 GAMOS(Geochemical Anomalies Monitoring System)を用いて Fe(II)の現場型自動分析法の開発を行った。図 3 に示したのが分析系の概略図である。2009 年 11-12 月に行われた白鳳丸 KH-09-5 次研究航海に参加し、GAMOS を用いてインド洋での観測を行った。

同じ観測点において、CTD-CMS システムに搭載された X 型ニスキン採水器から得られた海水中の Fe(II)を船上分析し、両者の結果と比較した。どちらも表層の濃度が高く深層に向かうにつれ濃度が低くなるという傾向を示した(図 4)。両者の結果は一致し、外洋域の典型的な分布を得たが、全溶存態の鉄濃度と比較した際に濃度レベルが高すぎるという問題が生じた。

### 4. 総合考察

ルミノール化学発光と現場分析装置 GAMOS を用いて海水中で Fe(II)濃度を連続測定するための新しい分析法を開発した。しかし得られた結果は全溶存態の鉄の値に比べ明らかに高すぎるため、海水中の Fe(II)ではなく O<sub>2</sub> ラジカルを測定している可能性が考えられる。このため Fe(II)以外に化学発光を生じる要因を突き止める必要がある。今後この問題点を克服することにより、外洋表層水中での鉄の酸化還元スペシエーションとその生物地球化学的循環過程の解明に用いることが期待される。

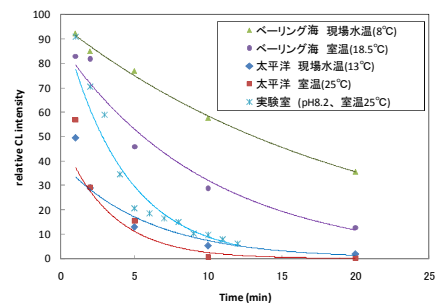


図1. 様々な海域におけるFe(II)の酸化速度

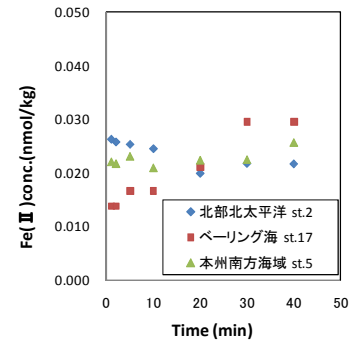


図2. 様々な海域におけるFe(II)の時間変化

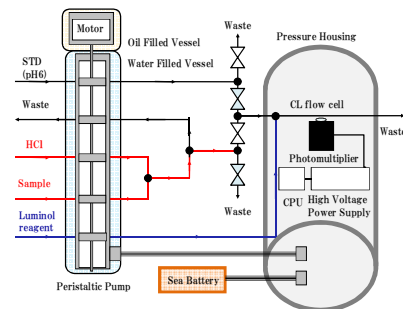


図3. フローシステムを用いたFe(II)の船上自動分析システム(GAMOS)の概要図

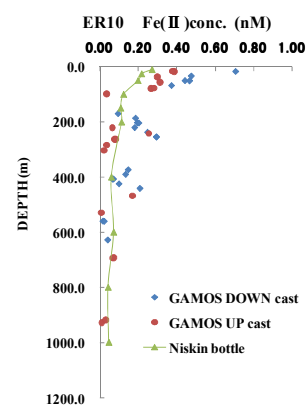


図4. GAMOSの DOWN castとUP castの Fe(II)のプロットと、ニスキンボトルから測定されたFe(II)鉛直分布

# Biogeochemical cycle of iron(II) in the ocean by using an *in-situ* autoanalyzer

March. 2010, Department of Natural Environmental Studies, 086642, Akira MASE

Supervisor; Associate Professor, Hajime OBATA

Keywords: Fe(II), Speciation, Onboard analysis, *In-situ* analysis

## 1. Introduction

Iron is an essential trace metal for all marine organisms, and has been considered as a limiting factor of primary production in various oceanic region due to its extremely low concentrations in surface waters (Martin et al 1987). Recently, the iron speciation is a main subject since the iron availability by phytoplankton depends on its speciation in seawater. Especially, Fe(II) is one of important chemical species for iron acquisition process by phytoplankton. However, the biogeochemical cycles of Fe(II) in the ocean are not well known yet (Millero et al., 1987; Shaked et al., 2005; Shaked, 2008). Because Fe(II) is easily oxidized in an oxic condition, it is difficult to determine Fe(II) in discreted seawater sample onboard the ship.

To solve these problems, I have developed a new method by combining a flow analytical system by luminal chemiluminescence (King et al., 1995) and an *in-situ* automated analytical method (Okamura et al., 2001). Firstly, I have investigated Fe(II) distributions in the western North Pacific Ocean and the Bering Sea, with the onboard analytical method. By applying this method for the open ocean samples, I have found the merits and problems of this method. Based on the basic information of the onboard analytical method, and I have developed an *in-situ* automated analytical method. I have also investigated the vertical distribution of Fe(II) in the Indian Ocean by comparing the results with the onboard analytical method and the *in-situ* analytical method.

## 2. Distribution of Fe(II) in the western-North Pacific Ocean by using an onboard analytical method

Seawater samples were collected during a research cruise of KT-09-13 (24 July,-30 July, 2009) by R.V. Tansei-maru and a research cruise of KH-09-4 (12 August,-3 September, 2009) by R.V. Hakuho-maru. Seawater samples were collected with X-Type Niskin samplers installed on the CTD-CMS system or a towed fish sampler with a Teflon diaphragm pump.

During these cruises, oxidation rates of Fe(II) in oxic seawaters were studied in the research ships (Fig. 1). The oxidation rates were very

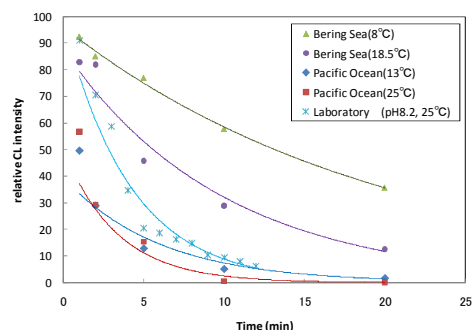


Fig. 1 Fe(II) oxidation in the various oceanic basin

different among the oceanic region, which mainly depends on the seawater temperatures. Half-lives of Fe(II) were about 1~2 minute, which is too short to analyze the discreted samples.

By acidifying the sample to pH6 with hydrochloric acid, Fe(II) oxidation can be slowed down. (Hansard and Landing., 2009). This method was applied to the samples obtained during these cruises (Fig. 2). In the sample collected in the western North Pacific, the Fe(II) concentration was almost constant 40 minute. However Fe(II) concentration in the Bering Sea increased were from 0.014nM to 0.021nM for 20 minutes. Humic substances in the seawater of the Bering Sea might promote the Fe(II) photo-reduction in seawater.

### 3. Determination of Fe(II) in seawater by using an in-situ automated analytical method

I applied the onboard analytical method to an *in-situ* autoanalyzer GAMOS (Geochemical Anomalies Monitoring System). The schematic diagram of the flow through system is indicated in Fig. 3. We use this analytical method for determination of Fe(II) in seawater during a research cruise of KH-09-5 (November-December) in Indian Ocean by R/V Hakuho-maru. The results obtained by the *in-situ* analytical method showed the surface maximum of Fe(II) and rapid decrease with the depth. These results were similar to those obtained by the onboard analytical method, though the values by the onboard method were lower than those by using the in-situ analytical method.

### 4. Conclusion

I develop a new analytical method to determine Fe(II) in the seawater continuously by using luminol chemiluminescence and an in-situ autoanalyzer. However, our results of Fe(II) might be overestimated because total dissolved iron concentrations in surface water are less than 0.1nM. The overestimation might be caused by interference of oxygen radical naturally occurred in seawater. By solving these analytical problems, this method will be applied for the biogeochemical studies of iron in the open ocean.

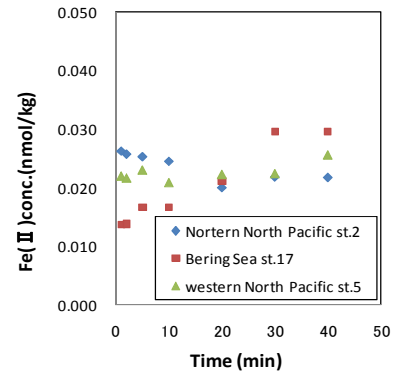


Fig. 2 Time variation of Fe(II) in acidified seawater (pH6) in various oceanic basin

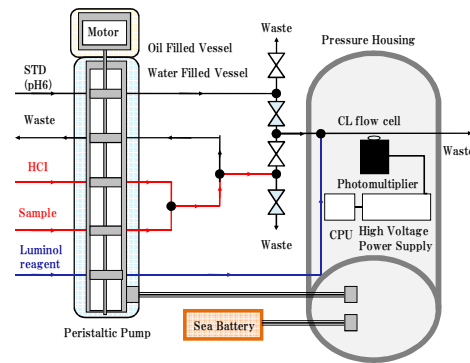


Fig. 3 Schematic diagram of the flow through system for automatic determination of Fe(II) in seawater

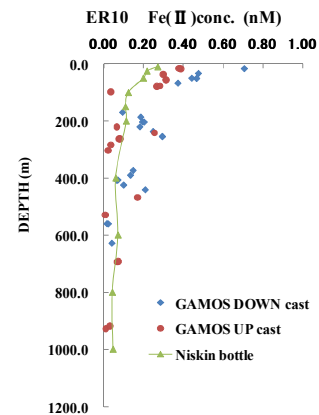


Fig. 4 Vertical Profiles of Fe(II) in the Indian Ocean determined by an onboard analytical method and an in-situ analytical method