

平成 22 年 6 月 18 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19510010
 研究課題名（和文） 琵琶湖における鉄（Ⅱ）の動的濃度変化を支配する環境因子の解明
 研究課題名（英文） Environmental Factors controlling active variation in Iron（Ⅱ） concentration in Lake Biwa
 研究代表者 丸尾 雅啓（MARUO MASAHIRO）
 滋賀県立大学・環境科学部・准教授
 研究者番号：80275156

研究成果の概要（和文）：琵琶湖において生物の一次生産に寄与する Fe(Ⅱ)について、その鉛直分布を取り、有機物、光との関係について考察した。求められる Fe(Ⅱ)の濃度は、比色法、化学発光法により大きく異なり、Fe(Ⅱ)の錯生成を示唆した。また、水温躍層下では、腐植物質と Fe(Ⅱ)濃度に正の相間が見られた。Fe(Ⅱ)の酸化実験を行ったところ、腐植物質の共存下で、酸かが抑制されることが示された。

研究成果の概要（英文）：Vertical profiles of Fe(Ⅱ) that might affect the primary production, in the North Basin of Lake Biwa was obtained between 2007 – 2009. We studied the relationship between Fe(Ⅱ) concentration, dissolved organic matter (humic substances), and light intensity. Complexation of Fe(Ⅱ) was suggested because Fe(Ⅱ) concentration obtained by chemiluminescence was very much smaller than that obtained from photometric determination using PDTS. Below the euphotic zone of Lake Biwa, strong correlation between Fe(Ⅱ) and humic substances concentration was obtained. Existence of humic substances in the lake water retarded the oxidation of Fe(Ⅱ) probably because of complex formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

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：環境分析、地球化学、陸水学、スペシエーション、鉄（Ⅱ）

1. 研究開始当初の背景

鉄は外洋で一次生産の制限因子となることが示され、陸水においても藍藻類の培養実験で鉄添加の効果が確認されている。好気条件で優占化学種である Fe(Ⅲ)は理論上の溶

解度を上回る濃度で測定されるが、腐植物質、藻類が放出するキレーターとの錯生成によって鉄のかなりの部分が可溶化しているためと考えられる。錯体の鉄はすべての生物に等しく利用可能ではなく、藻類間の競争に、

利用可能な鉄の濃度が関係している。

Fe(II)は速やかに酸化を受ける一方でFe(III)に比して水溶性が高く、かつ錯体の安定度も小さく利用しやすい形態とされるが、好氣的条件下にあるFe(II)の濃度、生物への影響についての研究例は少ない。北海道噴火湾での測定において春期ブルーム時に表層で数十 nmol/l の Fe(II) が検出され、外洋表面水でも 1nmol/l 程度 Fe(II)が存在することが示されている。L. Greifen, L. Melch の表面水では、Fe(II) 濃度が夜間 0.1~0.2nmol/l、日中は最高で 0.9 nmol/l (pH 8.0-8.5) に達する。

琵琶湖においても、光還元、あるいは大気降水物、河川よりの流入などによって、Fe(II)の供給がある。河川においては、そのほとんどが溶存態であり、10nmol/l 以上の濃度で存在し、全溶存鉄に対して 2~50%を占めた。琵琶湖表層においても、10nmol/l 程度の Fe(II)が溶存し、全溶存鉄に対し 30%近くを占めた。この結果は、フェロジンを用いて沿岸海水を測定した結果に近い濃度である。一方でフローインジェクション-化学発光法に基づく L. Greifen における測定では Fe(II)の濃度は 1nmol/l 以下である。フェロジンを用いる手法は Fe(III)の還元を誘導し、Fe(II)濃度を過大評価することが指摘されているが、代表者の測定において、その影響は見られなかった。このことは手法によって、Fe(II)のうち測定される化学種が異なっている可能性を示している。生物に Fe(II)は安定度の高い錯体を形成した場合、すぐにフェロジンと反応するのではなく、徐々に配位子交換を起こすことも EDTA 共存下での実験より指摘されており、分析法の違い、反応時間の違いが研究者により異なるために、Fe(II)の環境動態は統一した理解が得られていなかった。また、Fe(II)濃度は Fe(III)に比べ、非常に低いことが多いが、Fe(II)の酸化によって生じた新鮮な Fe(III)コロイドは他元素の吸着性、また、生物利用性の面でも有効であり、そのもととなる Fe(II)の濃度を把握することは重要である。

2. 研究の目的

琵琶湖表層、琵琶湖流入河川における Fe(II)の形態、現存量を測定した結果、相当量の鉄(II)が溶存していることが明らかになった。一方で手法によって、測定される Fe(II)の化学種が異なる可能性を示している。溶存する Fe(II)の濃度は一般に過小評価になっている可能性があり、その生態系への影響を考慮するうえで、正確な濃度の決定と存在形態を把握することが必要である。今まで別個に

検討されてきた種々の手法を再検討し、Fe(II)の実際の濃度を求め、生物利用性について精査すると共に、Fe(II)の生成に関与する生物の機構を探ることを目的とする。水圏環境における Fe(II)は、ルミノール-過酸化水素系の化学発光法で検出できるいわゆる”labile”な形態、フェロジンを添加することにより速やかに発色する”intermediate”な形態、フェロジン添加によっても、長時間交換を起ささない”inert”な形態が存在する可能性がある。これらの存在形態の割合を把握し、生物に利用可能な形態がどのようなものを、決定することが目的である。

3. 研究の方法

3-1: 現在の Fe(II)分析法について、同一試料を分析することによって比較し、そのうち Fe(III)の還元の影響を受けない条件で得られた結果から、各手法がとらえている Fe(II)の形態について考察した。

琵琶湖の各水深で採取した試料について、現在利用できる Fe(II)分析法(化学発光法、フェロジン固相抽出-分光光度法など)について、分析結果を比較した。Fe(III)の影響を確実に受けない条件を検討した上で分析を行い、各手法がとらえている Fe(II)化合物の形態について考察した。鉄の場合はルミノール-過酸化水素を用いるため同一条件での比較はできないが、配位子の影響を強く受けている可能性がある。フェロジン-分光光度法の場合、配位子交換を起こす程度の時間が反応に必要なので、錯体のうちかなりの部分をとらえている可能性がある。

有機物については、溶存態の鉄に対する配位子としての腐植物質の機能が、Fe(II)生成に与える効果のうち、どの過程が主要なのかを特定する。湖底付近における Fe(II)の存在についても配位子の影響は無視できないので、琵琶湖全層における腐植様物質の化学的性質を比較した。

4. 研究成果

4-1: Fe(II)の鉛直分布と環境要因、および分析手法の比較について

2007 年度は Fe(II)の詳細な測定を行うとともに存在要因について考察した。夏期の表層において Fe(II)の濃度を測定したところ、昨年度予備調査を行ったときと同様に 1m 以浅で Fe(II)の極大が認められた。表層における Fe(II)の光還元生成は、腐植様物質を介している可能性が高いが、関与する構造、錯生成の影響は明らかではない。

また、2007 年末より琵琶湖湖水の年一回循環の時期になっても全層循環が起らず、溶存酸素の低下に伴う Fe(II)の溶出が見込まれ

たため、全層における採水とFe(II)の測定も合わせて行った。その結果、11月後半には湖底付近での酸素濃度は最低1.5mg/Lまで低下し、Mn²⁺の溶出には寄与したが、Fe(II)濃度の上昇には結びつかなかった。湖底の酸化還元電位を考慮すると、溶出したFe(II)は、最終的にFe(III)へと酸化されることは明らかである。一方で水温躍層下から水深70mあたりまでの溶存鉄のスペシエーションを考えるとその相当部分がFe(II)で占められることが明らかになった。

手法の比較として、本研究で用いているフェロジン比色法とルミノール化学発光法を用いて、鉄(II)の測定を同時におこなった。両方法の測定結果は大きく異なり、フェロジン比色法の方が一桁ほど高い値を示した。これらの二つの方法は、鉄(II)のうち異なる化学種を測定している可能性があり、分析法による違いを詳細に検討する必要があることが明らかになった。

4-2: 2007年度に引き続き、琵琶湖におけるFe(II)の測定を季節毎に採取した。琵琶湖最表層(0.5-1m)では、夏季に直下の深度と比べてFe(II)濃度が高く、同深度の腐植物質濃度と併せると、有機物を介した光分解が起きていることが示唆された。また試水を6時間程度放置しても、検出されるFe(II)濃度はほとんど変化しなかったことから、錯生成など安定化機構の存在が示唆された。なお、湖底付近におけるFe(II)の溶出は顕著ではなかった。

また、比較対象となる中栄養湖として、人為的影響が少なく、光反応の影響を強く受けると考えられる、池田湖・鰻池での調査を2008年4月末に行った。池田湖表層において、琵琶湖同様にFe(II)の濃度変化が観察され、鹿児島地方の日射量に応じた変化を示していた。

本研究ではフェロジン-Fe(II)錯体を固相抽出により濃縮して測定を行っているが、海洋研究者はその低濃度故に化学発光法を用いることが多い。両者の定量値をについて犬上川河川水を用いて比較したところ、フェロジンでは10 nmolL⁻¹であったのに対し、化学発光では0.6 nmolL⁻¹となった。フェロジン法については錯生成時にFeの酸化あるいは還元が起こる可能性を指摘されているが、今回用いた試薬のpHは6.8であり、還元が起こるとされるpH4よりもかなり高く、定量値の違いは、Fe(II)のスペシエーションによるものと考えられる。

4-3: 溶存有機物の影響、特に腐植物質
2008-2009年度における複数回の琵琶湖観

測結果では、光化学反応の影響を受けないと考えられる水深10m以深においてFe(II)/Fe(III)が腐植物質と正の相関を示し、腐植物質によるFe(II)の安定化が示唆された。これに関して人工琵琶湖水を用いてこれにFe(II)と琵琶湖深水層水より抽出した溶存腐植物質を添加し、定温実験においてFe(II)の酸化速度を評価した。その結果、腐植物質が存在することによりFe(II)の酸化が遅くなることが示された。同様に腐植物質に加えてFe(III)を添加した場合もFe(II)の酸化が抑制された。琵琶湖の腐植物質はFe(II)とある程度強力な錯形成能をもち、Fe(II)の酸化を抑制すると推測される。

一方で太陽光による光化学反応の影響を受ける水深0-5mにおいてはFe(II)とFe(II)/Fe(III)は腐植物質と負の相関を示した。溶存有機物の光分解にともなうFe(III)の還元によるものと考えられるが、鉄-腐植物質の錯生成が反応に関与するのであれば、むしろ正の相関を示すものと考えられる。このことから、琵琶湖表層におけるFe(II)生成量は、紫外線による直接還元、あるいはヒドロキシラジカルの生成量に依存し、同様の因子による腐植物質の蛍光発色団の構造変化が同時に起きているものと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

① Masahiro Maruo, Keisuke Tate, Keiichi Ohta, Kazuhide Hayakawa and Hajime Obata
“Vertical distribution of iron(II) and its relation to organic substances in Lake Biwa, Japan”
Verh. Internat. Verein. Limnol., 30 (9), 1379-1383 (2010).

② 丸尾雅啓、戸田全則、左部智子、小畑元
「琵琶湖表層水及び流入河川水中に存在する鉄(II)の濃度分布と存在形態」
陸水学雑誌 68(3), 415-423 (2007).

[学会発表] (計16件)

① 永岡一樹、小林一星、丸尾雅啓、琵琶湖の腐植物質がFe(II)酸化に与える影響、日本陸水学会近畿支部第21回研究発表会、大学サテライト・プラザ彦根、2010年3月

② 永岡一樹、小林一星、丸尾雅啓、大田啓一、琵琶湖の腐植物質がFe(II)の安定性に与える影響、25回日本腐植物質学会研究発表会、兵庫県立大学環境人間学部、2009年11月

③丸尾雅啓、小林一星、永岡一樹、大田啓一、小沢佳那子、小畑元、琵琶湖水中の銅錯化容量に対する腐植物質の寄与について、日本陸水学会第74回大会、大分大学、2009年9月

④永岡一樹、丸尾雅啓、大田啓一、小畑元、琵琶湖水中の腐植物質がFe(II)の挙動に与える影響について、日本陸水学会第74回大会、大分大学、2009年9月

⑤Nagaoka K., M. Maruo, I. Kobayashi, K. Ohta, H. Obata, "Relationship between ratio of Fe(II) to Total Dissolved Iron and Humic Substances in Lake Biwa", ISRLE2009 (The 14th International Symposium on River and Lake Environments)、信州大学繊維学部、2009年8月

⑥丸尾雅啓、永岡一樹、小林一星、小沢佳那子、大田啓一、小畑元、P D T S 錯体形成一固相抽出による好氣的湖水中Fe(II)の定量、第70回分析化学会討論会、和歌山大学栄谷キャンパス、2009年5月

⑦小林一星、小沢佳那子、丸尾雅啓、大田啓一、琵琶湖における銅錯化容量の季節変化と配位子の起源、第20回日本陸水学会近畿支部会研究発表会、大阪府立大学、2009年2月28日

⑧永岡一樹、小林一星、丸尾雅啓、琵琶湖におけるFe(II)存在比と腐植様物質の関連性について、第20回日本陸水学会近畿支部会研究発表会、大阪府立大学、2009年3月

⑨島野淳、小沢佳那子、大田啓一、丸尾雅啓、琵琶湖水および流入下水処理水中腐植物質の光分解反応、第20回日本陸水学会近畿支部会研究発表会、大阪府立大学、2009年3月

⑩丸尾雅啓、永岡一樹、楯敬介、大田啓一、小畑元、水圏環境におけるFe(II)の存在を支

配する因子について、東京大学海洋研究所共同利用研究集会：「微量元素海洋学」事始：海洋の微量元素・同位体研究の動向と今後の展望 東大海洋研講堂、2009年1月

⑪丸尾雅啓、徳永萌、永岡一樹、大田啓一「琵琶湖水の錯化容量に対する腐植様物質の影響」日本陸水学会第73回大会、北海道大学学術交流会館、2008年10月

⑫Maruo M., M. Tokunaga, K. Nagaoka, K. Ohta, H. Obata、琵琶湖深層におけるFe(II)分布の特徴、日本陸水学会第73回大会、北海道大学学術交流会館、2008年10月

⑬Maruo M., M. Tokunaga, K. Nagaoka, K. Ohta, H. Obata, "Role of humic substances in metal complexation in freshwater of Lake Biwa (Japan) "ASLO Summer Meeting 2008, Marconi Hall, St.John's, NF, Canada. (Poster), 2008年6月

⑭永岡一樹、大田啓一、丸尾雅啓、琵琶湖深層部におけるFe(II)の濃度変化について、日本陸水学会近畿支部会第19回研究発表会、京都大学総合人間学部、2008年3月

⑮丸尾雅啓、小畑元、琵琶湖における微量金属(銅・鉄)の存在形態、シンポジウム「水圏環境の化学—新しい方法論の探求」、京都大学百周年時計台記念館国際交流ホール、2007年12月

⑯丸尾雅啓、楯敬介、大田啓一、小畑元、早川和秀、琵琶湖におけるFe(II)の分布を支配する因子について、日本陸水学会第72回大会(茨城大学：3C01)、2007年9月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸尾雅啓 (MARUO MASAHIRO)

滋賀県立大学・環境科学部・准教授

研究者番号：80275156