

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651012

研究課題名(和文)「磯焼け」鉄原因説に迫る

研究課題名(英文) Important role of the storm runoff Fe(II) flux in the supply of the dissolved iron in coastal seawater

研究代表者

吉村 和久 (Yoshimura, Kazuhisa)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80112291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：日本各地の沿岸海域で起きている「磯焼け」の鉄原因説について、溶存鉄化学種に関する平衡論と実試料分析からの検証を行った。低濃度Fe(II)のオンサイト分析のために開発した固相分光法により、山地溪流水中の数ppbレベルのFe(II)を現場で定量できた。また、Fe(II)を保存するためにCO₂を用いた独自の採水方法を確立した。降雨に伴う増水時に河川水中のFe(II)濃度はほとんど低下せず、川底付近の貧酸素条件となった高濃度Fe(II)を溶する水塊が増水時に短時間で海域まで供給され、それが沿岸域の溶存鉄源になっている可能性が高い。

研究成果の概要(英文)：One of the causes of Isoyake, sea desert, around the Japan coast is attributed to the decline in the supply of the dissolved iron from river. Fe(III) complexes of humic substances in the river water should be coagulated when the river water is mixed with seawater. Our hypothesis is that Fe(II) is mainly supplied to the sea during storm runoff and forms dissolved Fe(III)-organic complexes in the presence of O₂. To prove this hypothesis, on-site analysis method was established using solid-phase spectrophotometry to measure the low concentration of Fe(II). The sample collection method was also established by dissolving CO₂ in sample solution to decrease pH and the dissolved O₂ concentration and then by keeping pH at 2 within 1 hr after the sample collection. The bottom water of high Fe(II) concentration in the river was present in the local reduction environment under anoxic conditions. It was found that the Fe(II) flux at flood runoff was one hundred times more than that at base flow.

研究分野：分析化学・地球化学

キーワード：磯焼け 河川水 溶存鉄 スペシエーション分析 オンサイト分析 固相分光法 洪水流出 Fe(II)試料保存法

1. 研究開始当初の背景

沿岸域における藻場は海の生態系において重要な働きをしている。この藻場が衰退し消失する「磯焼け」が国内各地で起きている。その原因の一つが、藻類が微量必須元素として利用している溶存鉄濃度の低下と関連すると考えられてきた。しかし、通常の大気と平衡にある天然水ではFe(II)は安定には存在せず、分のオーダーで酸化が進行してしまう [1]。無機Fe(III)も普遍的に存在する水酸化鉄(III)の溶解度からはppt (ng dm⁻³) レベルでしか海水中には存在し得ない [2]。富栄養海底や底質中では硫酸イオンの還元で生成する硫化物イオンと難溶性の硫化物を生成する。よって、海水中の溶存鉄は有機錯体と考えられるが、化学平衡論、速度論からは、海域での鉄有機錯体の生成は起きそうにない。そのため、溶存鉄は、そのほとんどが腐植酸などの高分子有機酸と錯生成したFe(III)-有機錯体の状態で存在する河川から供給されると考えられてきた。しかし、Fe(III)-有機錯体は河口付近に到達すると、海水の影響によって塩濃度が高くなるため凝集沈殿し沿岸域までに除去される [3]。

降雨の際の河川増水時に河川のFe(II)が大量に沿岸域に供給されることだけが、海域での有機錯体生成を可能にするはずであり、河川改修に伴い淀みが減ったことがFe(II)の海域への供給を低下させたと考えられる。磯焼けの理解につながる海水中の溶存鉄の動態、特に溶存鉄の循環・供給源の解明を目的とし、我々が独自に開発した固相分光法（従来の市販分光光度計を改造して使用）を用いて博多湾や博多湾に流入する河川・降雨中の溶存鉄の分析を行ってきた。その中で、今までほとんど存在しないと考えていたFe(II)が、山地溪流水中でも数ppbレベルで存在し、リターなどが堆積した淀みでは局所的還元環境ができて鉄(II)が溶存することがわかった。さらに、人為的な有機汚濁の程度が高くなる中流域の淀

みでは、数十ppbのFe(II)が検出された。また、降雨後の博多湾海水中の溶存鉄濃度が塩分濃度と逆相関を示すことも明らかとなってきた。そこで、沿岸域でのFe(III)-有機錯体形成のための鉄のソースは河川の底質や淀みの下部にストックされたFe(II)であり、増水時にFe(II)が海域に短時間に供給され、酸化される過程で有機錯体となっている可能性が高いと着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は「磯焼け」鉄原因説を定量的に検証することにある。Fe(II)-1,10-フェナントロリン錯体を少量のイオン交換樹脂に濃縮し、その着色固相の吸収を直接計測する超微量Fe(II)分析のための固相分光法を開発する。光源をLEDとすることで、sub-ppbレベルFe(II)のオンサイト分析を可能にする。山地溪流水のような溶存酸素に富むような河川においても、川底付近に普遍的にFe(II)が溶存することを、開発した方法を用いて明らかにする。また、より容易に定量を可能にするために、河川水の採水法およびFe(II)の固定法を確立し、試料を実験室に持ち帰り連続流れ分析法による分析ができるようにする。さらに、降雨の際の増水時に、河川を通じてFe(II)が沿岸海水にもたらされ、これが溶存Fe(III)-有機錯体形成に大きく関与することを明らかにする。

3. 研究の方法

研究は以下のような手順で行った。

(1) 低濃度Fe(II)のオンサイト分析法の確立: 共同開発して市販されている簡易分析装置（サトダサイエンス社製固相分光測定器SP-301型）に白色光高輝度LEDを光源としたシステムを構築した。1,10-フェナントロリンを発色試薬として用いた。福岡市多々良川上流の九州大学農学部附属福岡演習林においてFe(II)のオンサイト分析を行い、その実用性を確認した。

(2) Fe(II)濃度が変化しない採水法および保存法の確立： 注射筒とシリコーン樹脂チューブを連結し、大気との接触をできるだけ避けた採水装置を開発した。また、採水の際に高純度CO₂を溶解させることでpHを5程度まで下げることで、大気と接触してもFe(II)の酸化が抑制できることを、1の分析法を用いてFe(II)濃度の時間変化を追跡した。酸化速度は溶存酸素濃度に対して一次であるので、溶存酸素濃度を低下できる方法を検討した。また、pH 4以下ではFe(II)の酸化速度は水素イオン濃度に依存せず、もっとも遅くなる。そこで、酸添加の効果についても検討を行った。

(3) 河川水中の溶存鉄のスペシエーション分析： 福岡市多々良川と室見川および長崎県壱岐市幡鉾川について、平水時に上流から下流まで、現地でCO₂によるFe(II)の固定をしたのちに0.20 μmおよび0.45μmメンブランフィルターでろ過をし、直ちに塩酸を加えてpH 2とした試料を実験室に持ち帰り、1,10-フェナントロリン (phen) 溶液と試料を流れ系で混合発色させその吸光度変化を連続モニターするFIAシステムで分析を行った。さらに、同一試料をICP-MSにより分析することで溶存全Feを定量し、二つの分析値の差を溶存Fe(III)有機錯体濃度とした。

(4) 多々良川および幡鉾川では降雨による増水時の河川水の分析を行った。とくに多々良川に関しては、増水時の博多湾へのFe(II)フラックスの見積もりを行った。

4. 研究成果

(1) 低濃度 Fe(II)オンサイト分析法の開発

固相分光法 (SPS) のための簡易分光光度計の CCD アレイセンサのための電源はパソコンから取ることができる。白色光高輝度LEDを光源とし、Ni-Cd 電池を用いて点灯することで、野外における *in situ* 分析が可能である。試料 25 cm³ と陽イオン交換樹脂 0.080 cm³ を 30 分間攪拌して Fe(phen)₃²⁺ 呈色錯体を吸着濃縮した後、樹脂を光路長 1 cm のマイ

クロブラックセルに充填して、512 および 600 nm における吸光度の測定を行った。固相ブランクに近いバックグラウンド強度をもつ減光板 (あるいは PTFE シート) を対照として用い、試料セル測定の直前に常に対照の測定を行うことで、測定誤差を軽減することができた。検出限界は 0.2 ppb であった [4]。

(2) 河川水中 Fe(II)の固定法

河川の pH ではFe(II)は速やかに酸化されてしまうため、正確な濃度の測定が困難である。そこで、試料に CO₂ ガスを溶解して Fe(II)を固定する可能性について検討した。採水と分析は九大演習林内の溪流において行った。河川水試料に何も処理を行わない air 置換、そして CO₂ を溶解してろ過を行った CO₂ 置換の二種類の方法で処理した試料の Fe(II)濃度の時間変化は図 1 のようになった。0 時間と 1 時間後はオンサイト分析を行い、11 時間後は実験室で分析を行った。CO₂ 置換に関しては溶解後の pH は約 5.5 であった。air 置換では時間の経過とともに Fe(II)濃度は約 30%減少したが、CO₂ 置換は 1 時間後ではほとんど変化はなく、11 時間後では約 5%の Fe(II)濃度の減少が見られた。CO₂ 置換は溶液の pH と溶存酸素濃度を低下させることができたため、Fe(II)の酸化を抑制できたと考えられる。なお、採水直後に pH を 2 にした試料については Fe(II)濃度の低下は観測されなかった。以上の結果から、CO₂ 溶解後、1 時間以内でろ過をし、pH を 2 にすることで Fe(II)の酸化を抑制することができ、正確な測定が可能となることが明らかとなった。

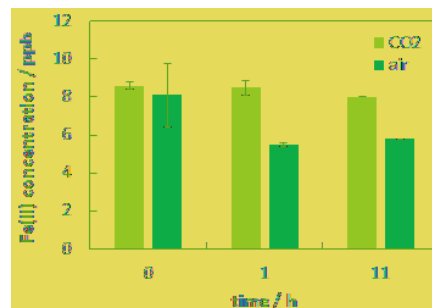


図 1. 河川水の採水処理法と Fe(II)濃度の経時変化 (試料：多々良川津屋堰河川水)

(3) 河川水中の溶存鉄のスペシエーション

一般的な河川における溶存鉄の形態、濃度、その分布を調べるため、三つの異なる河川で上流から下流までの溶存鉄のスペシエーション分析を行った。採水地点を図2に示した。福岡市室見川、多々良川は博多湾に注ぐ二級河川であり、博多湾内の磯焼けは顕著でない。一方、長崎県壱岐市の幡鉾川も二級河川であり、壱岐市の中央部を流れ東部の内海湾に注ぐが、一帯は磯焼けが顕在化してきている。流域は古来から洪水が頻発していた。1952年～1959年耕地整理事業に伴う河川改修が行われ、幡鉾川の流路は直線化された。また1992年～2004年にも河川改修が行われた。

都市活動や農業活動の影響を受けない多々良川上流の3地点(T-1～T-3)で測定を行ったところ、3～4 ppbの溶存鉄が検出された。また、Fe(II)が優勢化学種であった(図3(a))。人為的な影響のない山地溪流水中においても、自然由来のリターなどが溜まった淀みから鉄が供給されることが明らかになった。室見川(図3(b))、幡鉾川(図3(c))では、上流から下流に向かうにつれてFe(II)、Fe(III)-有機錯体濃度が次第に増加していく傾向を示した。下流ほど土壤中からの有機物の供給や人為的な有機汚濁の影響が大きくなり、貧酸素条件の局所的還元環境が増えることによってFe(II)として溶解する。Fe(II)は溶存酸素により酸化され、その際、腐植酸のような有機物と錯体を形成して溶存するかFe(OH)₃として除去される。したがって、Fe(II)は還元と酸化のバランスの中で過渡的に存在するものと考えられる。多々良川のT-3およびT-4地点(図2)において、平水時の2013年8月9日に表層と底層で採取した水では、溶存鉄濃度は表1のようになった。河川にはFe(II)が存在し、特に底層には貧酸素状態の局所的還元環境があり、そこにFe(II)が多く存在していることがわかる。

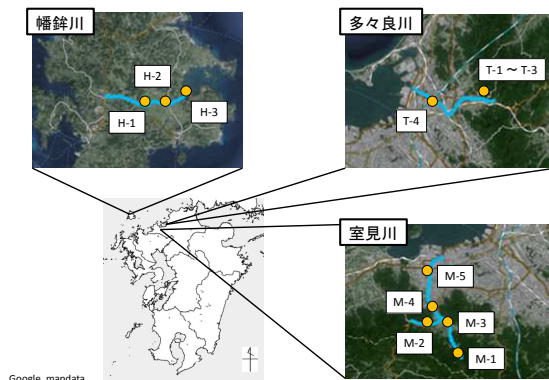


図2. 河川水調査地点

| | 水温 (°C) | pH | DO (ppm) | TOC (ppm) | Fe(II) (ppb) | Fe(III)-有機錯体 (ppb) |
|-------|------------|------|-------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| T-1表層 | 25.3 | 7.81 | 6.2 | 1.3 | 1.3±0.5 | 6.5±0.5 |
| T-1底層 | 24.6 | 7.32 | 5.9 | 1.3 | 1.6±0.5 | 4.0±0.5 |
| T-4表層 | 33.7 | 6.30 | 7.6 | 2.5 | 11.9±1.6 | 16.2±1.6 |
| T-4底層 | 30.7 | 7.78 | 4.8 | 2.1 | 21.5±6.6 | 129±7 |

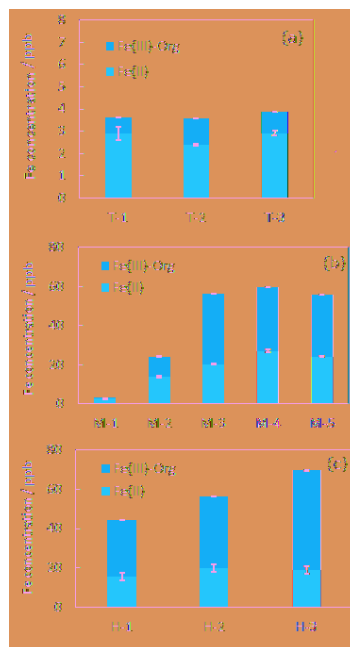


図3. 河川水中の溶存鉄濃度。(a)福岡市多々良川溪流、(b)福岡市室見川、(c)長崎県壱岐市幡鉾川

(4) 多々良川における溶存鉄のスペシエーション分析と博多湾へのFe(II)フラックス

多々良川水系の津屋堰において溶存鉄のスペシエーション分析を行った(表2)。津屋堰より約1 km上流の雨水(あもうず)橋に設置された国土交通省テレメータ水位と、福岡県県土整備事務所から提供いただいた増水時水位-流量データに平水時のデータを追加して作成した水位-流量曲線の回帰式に、採水時の水位データを入れて流量を見積もった。降雨時のハイドログラフの一例を図6に示した。ここでは示していないが、それぞれの試料について主成分はほとんどが増

水時よりも平水時のほうが高くなった。直接流出による希釈の寄与が大きいためであると考えられる。水温が低下すると還元反応速度が低下するために、溶存鉄濃度は低下した。同程度の水温において、Fe(II)濃度は増水時のほうが高くなった。流量が増加することによって、Fe(II)濃度が薄まる効果よりも底層からの巻き上げによって濃度が増加する効果のほうが大きくなっていくためである。

最後に、1回の洪水流出で博多湾に供給されるFe(II)量の概算を行った。図4に示した降雨に際して、矢印で示した1回だけの採水しか行っていないが、流量によってFe(II)濃度には著しい変化は観測されなかったため、表2の16.0 ppbの値を用いた。ハイドログラフの積分値として博多湾への流入河川水量は $1.4 \times 10^9 \text{ m}^3$ となり、Fe(II)が酸化されことなく海域へ到達すると仮定すると、約600 kgのFe(II)が流入すると見積もることができた。また、0.21 atmの酸素と平衡にあったとしても、津屋堰から5 km下流の河口までの河川水の到達時間は30分以内となり、約40 kgのFe(II)が酸化されずに海域に到達することがわかった。平水時のように流速が小さく海域まで到達するのに時間がかかる場合は、Fe(II)のほとんどは酸化される。実際には、河するものと思われる。ただし、Fe(II) 600 kg川水の海域までの到達時間と水塊の溶存酸素濃度次第で、Fe(II)フラックスは大きく変動を博多湾海水で完全混合したとするとその濃度は0.4 ppbとなり、オーダーとしては妥当であると考えられる。

以上の結果をまとめると、実際の河川ではある程度の貧酸素条件となった水塊が海域まで到達し、それが沿岸域の溶存鉄源になっているという作業仮説を立証することができた。河川改修などにより貧酸素環境となる淀みの減少が、磯焼けの一因となっている可能性は高い。今後、降雨時の連続観測や季節変動の観測などより詳細にわたる検討が望

まれる。

参考文献 [1] W. Stumm and G. F. Lee, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 143 (1961). [2] W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York (1996). [3] H. Hasegawa *et al.*, *Ecotech. Res.*, 14, 25-28 (2008). [4] Sarenqige *et al.*, *Anal. Sci.*, 29, 677 (2013).

| | 水温 (°C) | 雨水橋水位 (cm) | 流量 (m ³ /s) | Fe(II) (ppb) | Fe(III)-有機錯体 (ppb) |
|------------|------------|---------------|---------------------------|-----------------|-----------------------|
| 2013/8/9 | 33.7 | < 0.3 | < 8 | 11.9±1.6 | 16.2±1.6 |
| 2013/10/11 | 23.3 | 0.60 | 74.1 | 13.0±0.2 | 8.4±0.2 |
| 2013/10/24 | 18.8 | 1.05 | 174 | 16.0±2.7 | 9.9±2.7 |
| 2013/12/6 | 10.1 | <0.3 | < 8 | 5.1±0.4 | 1.4±0.4 |
| 2014/6/20 | 23.8 | 0.30 | 8.9 | 20.6±0.1 | 1.1±3.3 |
| 2014/7/3 | | 1.35 | 260 | 24.9±0.9 | 0.5±0.9 |
| 2014/11/12 | 15.7 | <0.3 | <8 | 14.5±0.3 | 8.5±0.3 |

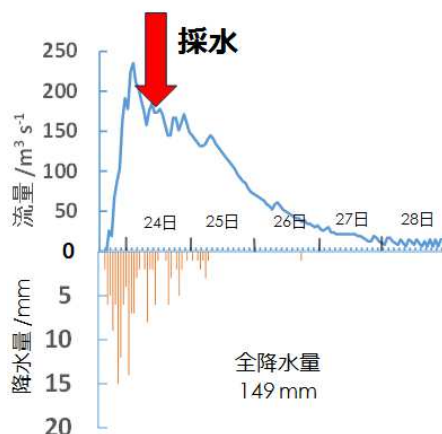


図4. 多々良川雨水橋における降雨時ハイドログラフ (2013/10/24)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① Sarenqige, A. Maeda and K. Yoshimura, Determination of trace iron in the boiler water used in power generation plants by solid-phase spectrophotometry, *Analytical Sciences*, 査読有, Vol. 30, No. 10, 2014, pp. 1013-1017
- ② Sarenqige, S. Saputro, S. Kai, M. Satoda, S. Matsuoka and K. Yoshimura, Solid-phase spectrophotometer for on-site analysis of trace elements in natural water, *Analytical Sciences*, 査読有, Vol. 29, No. 6, 2013, pp. 677-680
- ③ S. Saputro, K. Yoshimura, S. Matsuoka, K. Takehara, Narsito, J. Aizawa, and Y. Tennichi, Speciation of dissolved chromium and the mechanisms controlling its concentration in natural water, *Chemical*

Geology, 査読有, Vol. 364, 2014, pp. 33-41,
<http://10.1016/j.chemgeo.2013.11.024>

- ④ 吉村和久、固相分光法による天然水中の溶存微量成分のスペシエーション分析ークロムと鉄の動態解明への展開、海洋化学研究、査読なし、Vol. 25, No. 1, 2012, pp. 15-23
- ⑤ M. Koga and K. Yoshimura, Regulation of the dissolved phosphate concentration of a mountainous stream, Kitakyushu, Southwestern Japan, Journal of Environmental Monitoring, 査読有, Vol. 14, No. 7, 2012, pp. 1951-1958

[学会発表] (計 39 件)

- ① 吉村和久、海中の微量鉄の存在形態について (依頼講演) 海の緑化研究会シンポジウム「海域における鉄の存在形態と藻類への取込みに関する研究の最前線」、2015年3月4日、東京大学
- ② K. Yoshimura, Serenqiqige and S. Matsuoka, Analytical application of solid phase to flow trace analysis (Invited), 19th International Conference on Flow Injection Analysis, Dec. 12, 21014, Fukuoka
- ③ 吉村和久、板野 悠、上原 渉、Sarenqiqige、松岡史郎、河川水中に溶存 Fe(II)は存在するかー固相分光法によるオンサイト分析 (依頼講演)、日本分析化学会第 63 年会、2014 年 9 月 17 日、広島大学
- ④ 松元 愛、相本道宏、加藤敏朗、松岡史郎、吉村和久、九州沿岸域における微量溶存鉄化学種濃度と磯焼け、日本分析化学会第 63 年会、2014 年 9 月 17 日、広島大学
- ⑤ 上原 渉、板野 悠、松元 愛、野尻祥太、松岡史郎、吉村和久、河川水中の溶存鉄のスペシエーションと動態、日本分析化学会第 63 年会、2014 年 9 月 17 日、広島大学
- ⑥ 海中の微量溶存鉄の存在状態別定量と磯焼け、松元 愛、甲斐さつき、薩仁其其格、天日美薫、相本道宏、松岡史郎、吉村和久、日本分析化学会第 62 年会、2013 年 9 月 12 日、近畿大学
- ⑦ K. Yoshimura, S. Kai, Y. Kawakami, Sarenqiqige, Y. Tennichi, M. Aimoto, S. Matsuoka, Speciation analysis of dissolved iron in coastal seawater by solid-phase spectrophotometry (Invited), ASIANALYSIS

XII, Aug. 22, 2013, Fukuoka

- ⑧ 甲斐さつき、川上優芽、Sarenqiqige、天日美薫、松岡史郎、吉村和久、固相分光法を用いた天然水中の微量溶存鉄のオンサイトスペシエーション分析法 (展望とトピックス講演)、第72回分析化学討論会、2012年5月19日、鹿児島大学
- ⑨ Sarenqiqige、S. Saputro、甲斐さつき、里田 誠、松岡史郎、吉村和久、Solid-phase spectrophotometer for on-site analysis of trace elements in natural water、第 72 回分析化学討論会、2012 年 5 月 20 日、鹿児島大学

[図書] (計 1 件)

- ① 松岡史郎、Sarenqiqige、吉村和久 (分担執筆；著者多数)、技術情報協会、製剤中に含まれる (超) 微量成分・不純物の同定・定量ノウハウ、2014 年、818

[その他]

ホームページ等

http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/reac/index_j.html

吉村和久、磯焼けの溶存鉄原因説にせまる、九州大学理学部化学科 2013 年度前期特別談話会、2013 年 8 月 8 日、YouTube で公開

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 和久 (YOSHIMURA, Kazuhisa)
九州大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：80112291

(2) 研究分担者

松岡 史郎 (MATSUOKA, Shiro)
新潟大学・理学部・教授
研究者番号：10219404

(3) 研究協力者

里田 誠 (SATODA Makoto)
相本道宏 (AIMOTO, Michihiro)
加藤敏朗 (KATO, Toshiaki)
天日美薫 (TENNICHI, Yoshika)
薩仁其其格 (Sarenqiqige)
甲斐さつき (KAI, Satsuki)
坂野 悠 (BANNO, Yu)
松本 愛 (MATSUMOTO, Megumi)
上原 渉 (UEHARA, Wataru)