

報 文

Ferrozine 試薬を用いる高速液体クロマトグラフィーによる
沖縄島沿岸海水中の鉄(II)の光化学的挙動の研究岡田孝一郎¹, 中島 仁美², 藤村 弘行¹, 新垣 雄光^{®3},
棚 原 朗⁴, 大 森 保³Photochemical Behavior of Fe(II) in Coastal Seawater around
Okinawa Island by HPLC with a Ferrozine ReagentKouichirou OKADA¹, Hitomi NAKAJIMA², Hiroyuki FUJIMURA¹, Takemitsu ARAKAKI³,
Akira TANAHARA⁴ and Tamotsu OOMORI³¹ Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus, 1, Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213² Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, 1-7-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8521³ Department of Chemistry, Biology and Marine Science, University of the Ryukyus, 1, Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213⁴ Instrument Research Center, University of the Ryukyus, 1, Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213

(Received 15 April 2005, Accepted 22 July 2005)

We studied the total dissolved iron concentrations and photochemical formation of Fe(II) in coastal seawater samples collected around Okinawa Island by using a Ferrozine (FZ) reagent. The total dissolved iron concentrations were the highest at sites receiving large river water. Red-soil polluted sites showed a higher total dissolved iron concentration than clean seawater sites, indicating the impacts of red soil. Fe(II) was studied by high-performance liquid chromatography using the FZ reagent (FZ-HPLC). We improved the reported FZ-HPLC method by adopting Poly Ether Ether Ketone (PEEK) materials to the instruments and joint tubing to minimize contamination from the analytical instrument. We also used a suction needle adopter so as to prevent the stainless-steel needle from contacting the injected solutions. The photochemical behavior of Fe(II) was studied by using a solar simulator, and the Fe(II) kinetics was roughly divided into three types. Type A was that the Fe(II) concentrations were almost constant during the irradiation experiments. Type B was that the Fe(II) concentrations increased for the 0 to 5 minutes of irradiation, and gradually decreased after that. Type C was that the Fe(II) concentrations increased with the irradiation time until it reached a plateau. It was inferred that the photoformation of Fe(II) was strongly affected by the dissolved Fe(III) concentrations, dissolved organic compounds, and salinity. It should be noted that since the Fe(II) concentrations were not zero at the beginning of the photochemical experiments, it became evident that oxidation-resistant Fe(II) species existed in the coastal seawater samples collected around Okinawa Island.

Keywords : iron; Fe(II); ferrozine; seawater; photochemistry; Okinawa.¹ 琉球大学大学院理工学研究科海洋環境学専攻: 903-0213 沖縄県西原町千原1番地² 広島大学大学院生物圏科学研究科環境循環系制御学専攻: 739-8521 広島県東広島市鏡山1-7-1³ 琉球大学理学部海洋自然科学科: 903-0213 沖縄県西原町千原1番地⁴ 琉球大学機器分析センター: 903-0213 沖縄県西原町千原1番地

1 緒 言

1980年代に行われた鉄散布実験により、富栄養-低クロロフィル(HNLC)な海洋での植物プランクトンの成長は、生物にとって有効な鉄の量に強く制限されていること

が報告された¹⁾²⁾。植物プランクトンは二酸化炭素を取り込み、光合成をすることで、海水中の二酸化炭素を消費するため、地球温暖化に影響を与えることが示唆されている³⁾⁴⁾。この鉄散布実験以来、海水中の鉄に関する研究が盛んに行われてきた。

海水中での鉄の化学種はFe(III)が支配的であると考えられている。それは、海水中のFe(II)はFe(III)と比較して溶解度は高いが、酸素や過酸化水素などによってすばやく酸化されてしまう^{5)~7)}ためである。しかし、実際の海水中でFe(II)が検出されたこと⁸⁾⁹⁾や雨水中においては1日経過してもFe(II)が安定に存在していたこと¹⁰⁾など、環境中のFe(II)の挙動はよく理解されていない。

Fe(II)は、Fe(III)-有機錯体に光が照射されることによって、有機物からFe(III)に電子が移動し生成されと考えられている¹¹⁾。海水中で生成したFe(II)は、光と相関があると報告されている¹²⁾。また、一部の海域ではFe(III)のほとんどが還元されたため、Fe(III)が検出されず、Fe(II)しか存在しない状態になることがあると報告されている¹³⁾。

鉄は環境中において様々な酸化還元反応に関与していることが知られている。特に活性酸素種の環境中への供給源となっていることは重要である。活性酸素種の一つである過酸化水素は、雲水や霧水中でFe(III)-シュウ酸錯体の光分解により生成する¹⁴⁾¹⁵⁾。また、活性酸素種の中で最強の酸化剤と言われているOHラジカルは、Fe(OH)²⁺の光分解¹⁶⁾¹⁷⁾やフェントン反応と呼ばれるFe(II)と過酸化水素の反応^{18)~20)}で生成することが知られている。この過酸化水素やOHラジカルは酸性雨や様々な有機物を分解するなど環境中で重要な役割を果たす。

このように様々な面で重要である鉄について、大気水や外洋水中での全溶存鉄濃度の報告は数多くあるが、海水中でのFe(II)の光化学的な挙動や沿岸海域での研究例はほとんどない。そこで、本研究では沖縄島沿岸海水中の全溶存鉄[Fe(II) + Fe(III)]濃度と光化学的に生成するFe(II)を測定し、その挙動を明らかにすることを目的とした。

2 実 験

2.1 試薬と海水のサンプリング

本研究では、Acros Organics製のFerrozine (FZと略す)(98+)を用いた。メタノールとアセトニトリルは関東化学製の高速液体クロマトグラフィー用を用いた。その他の試薬は、すべて関東化学製の特級試薬であった。溶液調製には超純水(>18.2 MΩ cm)を用いた。超純水製造にはMillipore社のMilli-Q PLUSを用いた。

2003年10月18日から2003年11月10日に沖縄本島24地点でポリエチレン製のひしゃくで表面海水(表面から約10 cm)を採取し、0.45 μmのポリテトラフルオロエ

チレン(PTFE)製フィルターですばやく汙過した。サンプリング場所は、Table 1及びFig. 1に示した。全溶存鉄測定用試料は、H₂SO₄を加えてpHを2付近に調製した。これは、海水などの高いpHでは溶存態鉄がFe(OH)₃などの溶解度の低い化学種に変化してしまうのを防ぐためである。光照射用試料は、汙過した後すぐに冷暗所で保存し、実験室で冷蔵保存(〜4℃)した。採取した翌日には光照射実験を行った。

全溶存鉄の測定は、FZを用いた吸光光度法で行った。塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えて、試料中に存在する全溶存鉄[Fe(II) + Fe(III)]をすべてFe(II)に還元した。その後、Fe(II)にFZを加え、5 cmセルに試料を入れ、波長562 nm ($\epsilon = 27900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²¹⁾における吸光度を測定した。試薬に不純物として存在する微量の鉄は、超純水をブランク溶液として差し引き、試料中の全溶存鉄濃度を求めた。

2.2 Fe(II)の定量法の改良

沿岸海水中のFe(II)濃度は、約30~40 nM (nM = 10⁻⁹ M)と低濃度である。よって、測定するためには、低い検出限界が必要とされる。本研究ではYiら²²⁾によって報告されたFZ試薬を用いた高速液体クロマトグラフィー(FZ-HPLC)法を改良し用いた。

そのFZ-HPLC法の改良点をTable 2に示した。最も大きな違いは、機器及び接続部をメタルフリー(Poly Ether Ether Ketone (PEEK)製)にしたことと、試料を導入する際にSuction Needle Adaptor(9125-076, Rheodyne製)を用い、導入する試料とステンレスのニードルが接触しないようにしたことである。この2つの変更によって、HPLCシステム自体からの鉄の汚染を防ぐことができる。また、移動相はメタノール:超純水=3:7、ポンプの流量は1.2 ml/min、カラムはInertsil ODS-3 5 μm 4.6 × 150 mm (GL sciences製)に変更することによって、測定時間を短縮することができる。更に、サンプルループは100 μl、カラムオープンの温度は40℃、検出器の波長は295 nmにすることによって、安定したピークを感度良く測定することができる。

このシステムで測定すると、Fig. 2のようなクロマトグラムを得ることができた。2分付近に出てくるピークが[Fe(FZ)₃]²⁺で、その後に出てくる大きなピークがFZである。また、HPLCシステムを改良したことにより、1サンプルの測定時間は約25分から7分へ短縮され、ポンプのプレッシャーも減少した。この測定法では、検出限界は2 nMであり、繰り返し測定による誤差は、±1 nMであった。検出限界は、S/N比が3となる濃度である。繰り返し測定による誤差は、50 nM Fe(II)標準溶液を3回測定した際の標準偏差である。

Table 1 Chemical compositions of the coastal water samples collected around Okinawa Island

Sampling point	Salinity, ‰	pH	W.T. ^{a)} , ℃	DOC/ ppm	Total dissolved Fe/ nM	[Fe(II)] _n / nM	Photoformation type
1. Yona	35	8.26	25.8	1.5	3	1	A
2. Henan	29	8.26	25.6	1.6	9	6	A
3. Henan River	0	8.01	24.2	3.0	382	83	C
4. Genka	35	8.24	26.4	2.1	4	4	A
5. Ookobori	35	8.23	26.2	1.9	3	2	A
6. Sesoko	35	8.30	26.2	1.7	5	4	A
7. Tancya	34	8.28	27.1	2.0	26	9	B
8. Nakadamari	35	8.26	26.2	1.8	5	3	A
9. Hijiya	35	8.29	26.8	2.4	6	5	A
10. Hijiya River	13	7.70	26.9	2.2	65	34	A
11. Shirahi	31	8.07	28.0	1.5	31	27	A
12. Ajya	35	8.18	25.1	1.8	13	10	B
13. Kokuba River	32	7.92	26.2	2.7	55	43	C
14. Naha Port	36	8.22	25.9	1.6	7	7	A
15. Itoman	34	8.20	26.6	2.0	26	16	A
16. Kyan Port	36	8.36	26.3	1.9	12	9	A
17. Yuhi River	33	8.15	25.3	1.9	23	23	A
18. Nakagusukuhama	35	8.28	24.6	2.0	18	17	A
19. Hamahiga	35	8.31	25.8	2.2	10	9	A
20. Tengan	26	8.03	25.6	3.9	48	31	A
21. Ishikawa	34	8.25	25.8	2.2	16	16	A
22. Hukuchi	33	8.11	25.5	1.8	20	14	B
23. Kinbaru River	23	7.93	24.2	2.0	47	33	C
24. Thima Port	35	8.18	25.9	1.8	10	5	B
25. Taira Bay I	9	7.94	24.4	2.6	73	56	C
26. Taira Bay II	32	8.20	25.4	1.7	27	5	B

a) W.T. means water temperature

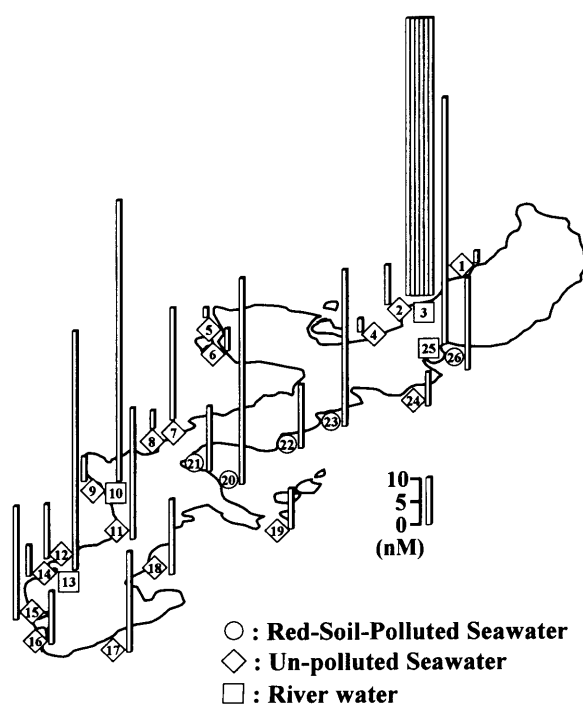


Fig. 1 Total dissolved Fe concentrations in the coastal water samples collected around Okinawa Island. Number corresponds to number of sampling points in Table 1.

2.3 光照射実験装置

光照射装置は、500 W キセノンランプを光源とした太陽光シミュレーター及び500 W 超高圧水銀ランプを光源とするモノクロメータ (313 nm) を用いた。太陽光シミュレーター使用時はガラスセルを用い、モノクロメータ使用時は石英セルを用いた。太陽光シミュレーターで照射を行う際は、地上に届く太陽光には含まれない波長 (290 nm 以下) の光も照射してしまう²³⁾²⁴⁾ため、波長 300 nm 以下の光を通さない²⁵⁾ガラスセルを用いて実験を行った。

冷蔵保存してある試料は暗所で室温まで戻してから光照射した。セルホルダーには、光照射による温度の上昇などを防ぐために冷却システムからの冷却水が流れており、セル中の試料は 20℃ に保たれている。光照射中は、常にスターラーによりかくはんした。

光照射後、すぐに試料をセルから抜き取り、光生成した Fe(II) と FZ を反応させ Fe(II) を固定した。Fe(II) を固定した試料は、HPLC システムに導入して測定した。

光強度の測定には、2-Nitrobenzaldehyde (2-NB) を用いた化学光量計を用いた²⁵⁾²⁶⁾。本研究で用いた太陽光シミュレーターの光強度指標は平均 (±標準偏差) $0.0134 \pm 0.0022 \text{ s}^{-1}$ であった。ここで、2-NB を用いて求めた 2002 年 8 月 26 日 (快晴) の 11 時 50 分～12 時 12 分間の琉球大学での太陽光強度指標は、 0.0128 s^{-1} であったことから、

Table 2 Comparison of FZ-HPLC method between Yi *et al.*²²⁾ and this study

	Yi <i>et al.</i> ²²⁾	This study
Instruments	LC-95, UV-VIS detector (Perkin-Elmer Corp.)	LC-10Ai, PEEK pump (Shimadzu) SPD-10Ai, PEEK UV-VIS detector (Shimadzu)
Column	5 μ m Supelco LC-18 (Supelco Inc.) Stainless steel column, 4.6 $\times$ 250 mm Temperature = 20 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C	Inertsil ODS-3 5 μ m (GL Sciences Inc.) PEEK column, 4.6 $\times$ 150 mm Temperature = 40 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C
Mobile phase	CH ₃ OH : H ₂ O = 8 : 2 Sodium chloride Sodium dodecyl sulfate Tetrabutylammonium phosphate	CH ₃ OH : H ₂ O = 7 : 3 Sodium perchlorate 1-Octanesulfonic acid
Flow rate	1.0 ml min ⁻¹	1.2 ml min ⁻¹
Injection mode	Needle injection Sample loop (50 μ l)	Suction needle adopter (Rheodyne, Inc.) PEEK sample loop (100 μ l)
Detection limit	10 nM	2 nM ($\pm$ 1 nM)
Analysis time	ca. 25 minutes	7 minutes

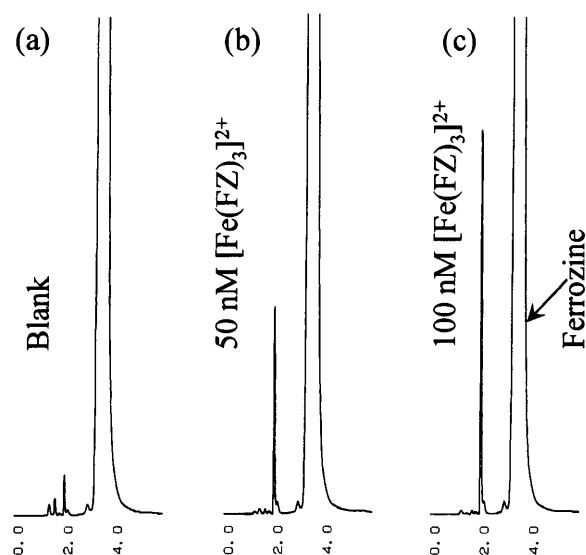


Fig. 2 HPLC chromatograms of (a) 100 μ M FZ only, (b) 50 nM $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{2+}$ in 100 μ M FZ, and (c) 100 nM $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{2+}$ in 100 μ M FZ

本研究で使用した太陽光シミュレーターの光強度は、実際環境の真夏の太陽光とほぼ同程度である。すべてのデータを太陽光強度指標、 0.0128 s^{-1} に規格化した。また、モノクロメータ (313 nm) の光強度を Arakaki ら²⁶⁾の方法を用いて求めると、 $1.95 \mu\text{einstein l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。ただし、 $1 \text{ einstein} = 1 \text{ mole of photons}$ 。

3 結果と考察

3.1 海水試料の化学組成

2003年10月18日から2003年11月10日の快晴時に、沖縄本島周辺沿岸海域24地点で採取した沿岸水中の全溶存鉄濃度の測定結果を Fig. 1 に示した。沖縄本島沿岸海域で最も高い全溶存鉄濃度を示したのは河川水である平南川 (3. Henan River) の沿岸水であり、平南川以外でも

河川水は海水よりも高い値を示した。採取した河川水は pH = 7 とそれほど低い pH ではなかった。しかし、溶液中に存在する全溶存鉄の化学種がすべて Fe^{3+} と考えると、pH = 8 の海水中での溶解度は 10^{-12} M 、pH = 7 では 10^{-11} M と溶解度は 10 倍になる²⁷⁾。今回の実験では全溶存鉄濃度の平均が海水中では 15 nM、河川水は 99 nM で、河川水は海水の 6.5 倍あり、溶解度から計算される濃度よりもかなり高い値であった。よって、pH 以外に全溶存鉄濃度を支配している因子があることが示唆された。

$\text{Fe}(\text{III})$ が生物由来の Desferrioxamine-B や Mugineic acid などの有機物と錯体を形成した場合、pH = 8 における溶解度は $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ M}$ と非常に大きくなると報告されている²⁷⁾。また、Rue and Bruland²⁸⁾ や van den Berg²⁹⁾ は、海水中の鉄の 99% 以上が有機物との錯体を形成していると報告している。沖縄島周辺の河川水中の溶存有機炭素濃度は 2~3 ppm と海水よりも高かった。よって、有機物量が鉄の化学種及び濃度に大きく影響していると考えられる。

海水中の全溶存鉄濃度の平均は赤土汚染沿岸海域 (以前から赤土の汚染が確認されている海域) で 24 nM、他の沿岸海域で 13 nM と赤土汚染沿岸海域が他の沿岸海域よりも高い値を示した。これは、沖縄本島北東部ではゴルフ場建設や農地開発などで赤土が露出しており、降雨によって赤土が海に流入したためと考えられる。赤土は酸性土壌で約 3.3~5.3% の鉄を含有している³⁰⁾。海に流入してきた赤土から鉄が溶出したと考えられる。その際も赤土と共に流出した有機物による影響があると考えている。全溶存鉄濃度は赤土などの沿岸海域の土壌の組成によっても影響されることが示唆された。

3.2 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 水溶液中の $\text{Fe}(\text{II})$ の光生成

本実験で用いた FZ-HPLC 法の有用性を確認するために、モデル実験として $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 溶液中に光生成する

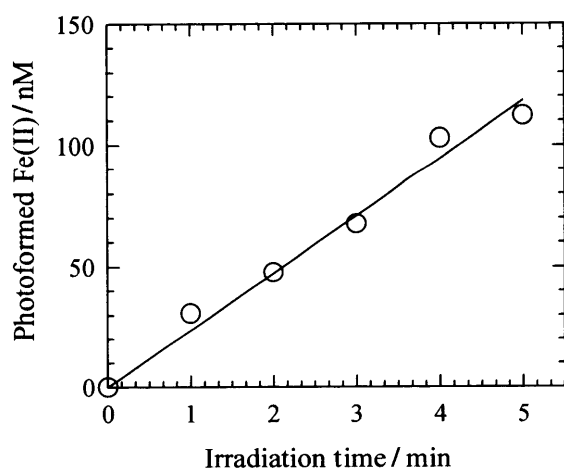
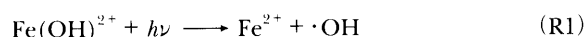


Fig. 3 Fe(II) photoformation in $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ solution at 313 nm (pH = 4.00, Ionic strength = 0.03 M, T = 293 K)

Fe(II)の光生成反応の量子収率を求め、文献値と比較した。 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ は、pH = 2.5~5の範囲でFe(III)-水酸化物錯体の中で最も支配的な化学種である。 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 水溶液に光を照射すると光分解し、Fe(II)を生成する¹⁶⁾。



Fe(II)の光生成速度($R_{\text{Fe(II)},\lambda}$, M s^{-1})は下記の式(1)のように一次速度定数($J_{\text{Fe(II)},\lambda}$, s^{-1})とFe(III)の初期濃度($[\text{Fe(III)}]_0$, M)であらわすことができる。

$$R_{\text{Fe(II)},\lambda} = J_{\text{Fe(II)},\lambda} \times [\text{Fe(III)}]_0 \quad (1)$$

また $J_{\text{Fe(II)},\lambda}$ は下記の式(2)のようにあらわすこと²⁶⁾ができ、Fe(II)の光生成反応の量子収率($\Phi_{\text{Fe(II)},\lambda}$, mole einstein^{-1})を求めることができる。

$$J_{\text{Fe(II)},\lambda} = 2.303 \times \Phi_{\text{Fe(II)},\lambda} \times \epsilon_{\text{Fe(III)},\lambda} \times I_{\lambda} \times L \quad (2)$$

ここで、 $\epsilon_{\text{Fe(III)},\lambda}$ は水溶液中に存在するFe(III)の波長 λ における吸光度($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)、 I_{λ} は波長 λ における光強度($\text{einstein l}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 L はセルの長さ(cm)である。この量子収率はFe(II)の起源となるFe(III)の化学種によって異なる。

本研究では、pH = 4.00の350 nM FeCl_3 水溶液(0.03 M NaCl + 100 μM メタノール)にモノクロメータを用いて波長313 nmの光を照射し、Fe(II)の光生成を確認した。その結果をFig. 3に示した。光照射時間と共にFe(II)濃度が増加していることが確認できた。このときのFe(II)の $R_{\text{Fe(II)},313 \text{ nm}}$ は 0.38 nM s^{-1} である。また、 $[\text{Fe(III)}]_0 = 350$

nMであるので、式(1)より $J_{\text{Fe(II)},313 \text{ nm}} = 0.0011 \text{ s}^{-1}$ を求めることができる。更に、 $\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},313 \text{ nm}} = 1760 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ¹⁶⁾、 $I_{313 \text{ nm}} = 1.95 \mu\text{einstein l}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $L = 1 \text{ cm}$ であるので、式(2)より $\Phi_{\text{Fe(II)},313 \text{ nm}} = 0.14 \text{ mole Einstein}^{-1}$ となる。Faust and Hoigné¹⁶⁾によると、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ から波長313 nmで光生成するFe(II)の量子収率は、 0.14 ± 0.04 (mole einstein^{-1}) (293 K, ionic strength = 0.03 M)である。これは、本研究の実験で求めた量子収率とよく一致する。このことから、本実験で用いたFZ-HPLC法の有用性が確認できた。

3.3 沿岸試料中でのFe(II)の光化学的生成

太陽光シミュレーターを用いて沖縄本島周辺沿岸海域24地点で採取した沿岸水への光照射実験を行った。その結果、海水中での光還元によるFe(II)の変化量は小さいことが分かった。その小さな変化の中でも大きく3つのタイプに分けることができた。

1つ目は、光を照射してもFe(II)濃度の変化がほとんど見られないタイプである(Type A, Fig. 4)。このタイプは、源河(4. Genka)、瀬底(6. Sesoko)や比謝(9. Hijya)などのFe(II)の初期濃度が全溶存鉄濃度とほぼ等しく、Fe(II)濃度の変化量が1~2 nM、全溶存有機炭素(DOC)が2 ppm以下の比較的清浄な沿岸水に多く見られた。このタイプは、全溶存鉄がほとんどFe(II)として存在しているために、光生成と酸化によるFe(II)濃度の変化が非常に小さく、見かけ上ほとんど変化してないように見えたと考えられる。

2つ目は、Fe(II)濃度が光照射時直後の0~10分間では増加し、その後徐々に減少するタイプである(Type B, Fig. 4)。このタイプは、谷茶(7. Tancya)、福地(22. Hukuchi)や汀間漁港(24. Thima Port)などの光照射して変化するFe(II)の変化量が5 nM以上で、DOCは2 ppm以下の沿岸水に見られた。このタイプは、光照射直後はFe(II)が生成する。しかし、光照射時間が長くなると、同時に生成する過酸化水素やOHラジカルなどの酸化剤により酸化されることと、溶存有機物の分解も進むため、徐々にFe(II)が減少し、Type Bのような挙動が観測されたと考えられる。

3つ目は、光照射とともにFe(II)濃度が増加し、ほぼ一定になるタイプである(Type C, Fig. 4)。このタイプは、平南川(3. Henan River)、国場川(13. Kokuba River)や平良湾I(25. Taira Bay I)などのFe(II)の初期濃度が約30~80 nMと高く、光照射して変化するFe(II)の濃度は約10~40 nM程度であり、DOCは2~3 ppmの沿岸水、特に河川水に見られた。Type Cは、雲水や雨水などで報告されているFe(II)の挙動と似ている¹⁶⁾¹⁸⁾³¹⁾。海水中でこのようなFe(II)の光生成がほとんど見られないの

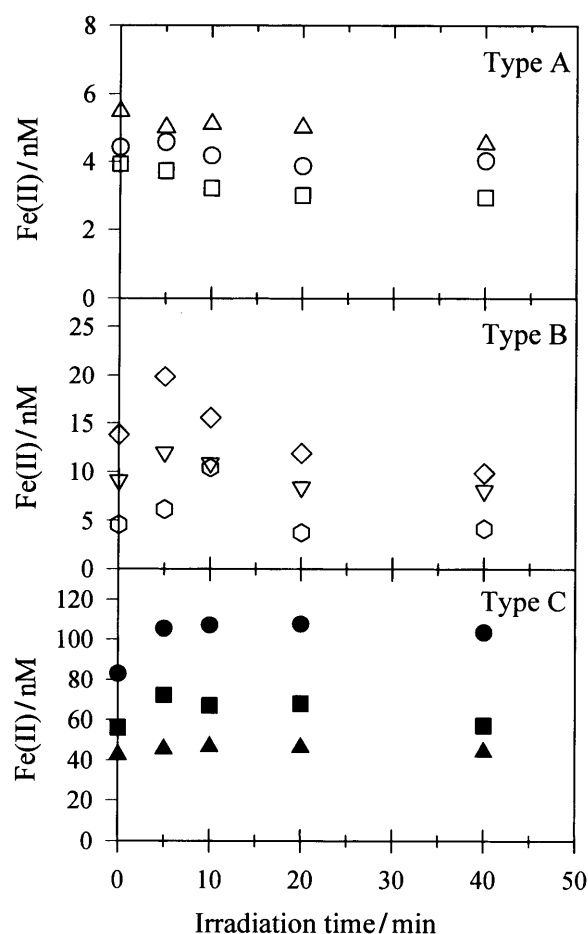


Fig. 4 Fe(II) photoformation in the coastal water samples collected around Okinawa Island

Fe(II) photoformation kinetics were divided into 3 types; Type A, Type B, and Type C. Each symbols indicate samples from; ○: Sesoko, △: Hijya, □: Genka, ▽: Tancya, ◇: Hukuchi, ○: Thima Port, ●: Henan River, ▲: Kokuba River, ■: Taira Bay I.

は、pHが高く、溶存鉄や溶存有機物が比較的小さいためであると考えられる。また、塩分の違いにより鉄のスペシエーションが変化することが報告されている^{31,32)}。河川水は海水よりも塩分が低いために鉄のスペシエーションが変化し、その結果としてFe(II)の光生成を起こしやすい化学種が多く存在することになったのではないのかと考えられる。

ここで、本研究で用いたすべての試料において、Fe(II)の初期濃度はゼロではなかったことを記しておく (Table 1)。このことから、沿岸水において、Fe(II)は比較的酸化を受けにくい化学種として存在していることが示唆された。今後、更にFe(III)-有機物錯体の光還元反応及びFe(II)-有機物錯体の安定性について研究する必要がある。

本研究は、科学研究費補助金 (課題番号 14703036) 及び琉球大学 21 世紀 COE プログラム「サンゴ礁島嶼系の生物多様性の総

合解析」の支援にて行った。ここに感謝の意を表す。

(2004 年 5 月分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) H. J. W. de Baar, A. G. J. Buma, R. F. Nolting, G. C. Cadée, G. Jacques, P. J. Treguer: *Marine ecology progress series*, **65**, 105 (1990).
- 2) J. H. Martin, R. M. Gordon, S. E. Fitzwater: *Nature*, **345**, 156 (1990).
- 3) A. J. Watson, D. C. E. Bakker, A. J. Ridgwell, P. W. Boyd, C. S. Law: *Nature*, **407**, 730 (2000).
- 4) K. H. Coale, K. S. Johnson, F. P. Chavez, K. O. Buesseler, R. T. Barber, M. A. Brzezinski, W. P. Cochlan, F. J. Millero, P. G. Falkowski, J. E. Bauer, R. H. Wanninkhof, R. M. Kudela, M. A. Altabet, B. E. Hales, T. Takahashi, M. R. Landry, R. R. Bidigare, X. J. Wang, Z. Chase, P. G. Strutton, G. E. Friederich, M. Y. Gorbunov, V. P. Lance, A. K. Hiltling, M. R. Hiscock, M. Demarest, W. T. Hiscock, K. F. Sullivan, S. J. Tanner, R. M. Gordon, C. N. Hunter, V. A. Elrod, S. E. Fitzwater, J. L. Jones, S. Tozzi, M. Kobizek, A. E. Roberts, J. Herndon, J. Brewster, N. Ladizinsky, G. Smith, D. Cooper, D. Timothy, S. L. Brown, K. E. Selph, C. C. Sheridan, B. S. Twining, Z. I. Johnson: *Science*, **304**, 408 (2004).
- 5) F. J. Millero: *Mar. Chem.*, **28**, 1 (1989).
- 6) F. J. Millero, S. Sotolongo, M. Izaguirre: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **51**, 793 (1987).
- 7) F. J. Millero, S. Sotolongo: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **53**, 1867 (1989).
- 8) K. Kuma, S. Nakabayashi, Y. Suzuki, I. Kudo, K. Matsunaga: *Mar. Chem.*, **37**, 15 (1992).
- 9) G. Zhuang, Z. Yi, G. T. Wallace: *Mar. Chem.*, **50**, 41 (1995).
- 10) R. J. Kieber, S. A. Skrabal, B. J. Smith, J. D. Willey: *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1576 (2005).
- 11) B. C. Faust: "Aquatic and Surface Photochemistry", Edited by G. R. Helz, R. G. Zepp, D. G. Crosby, p. 3 (1994), (Lewis Publishers, Michigan).
- 12) T. D. Waite, R. Szymczak, Q. I. Espey, M. J. Furnas: *Mar. Chem.*, **50**, 79 (1995).
- 13) R. J. Kieber, B. Peake, J. D. Willey, B. Jacobs: *Atmospheric Environment*, **35**, 6041 (2001).
- 14) Y. Zuo, J. Hoigné: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1014 (1992).
- 15) D. L. Sedlack, J. Hoigné: *Atmospheric Environment*, **27A**, 2173 (1993).
- 16) B. C. Faust, J. Hoigné: *Atmospheric Environment*, **24**, 79 (1990).
- 17) D. W. King, R. A. Aldrich, S. E. Charnecki: *Mar. Chem.*, **44**, 105 (1993).
- 18) T. Arakaki, B. C. Faust: *Journal of Geophysical Research*, **103**, 3487 (1998).
- 19) T. Arakaki, M. Shibata, T. Miyake, T. Hirakawa, H. Sakugawa: *Geochemical Journal*, **38**, 383 (2004).
- 20) A. S. Derbalah, N. Nakatani, H. Sakugawa: *Chemosphere*, **57**, 635 (2004).
- 21) L. L. Stookey: *Anal. Chem.*, **42**, 779 (1970).
- 22) Z. Yi, G. Zhuang, P. R. Brown, R. A. Duce: *Anal. Chem.*, **64**, 2826 (1992).
- 23) B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr.: "Chemistry of the

- upper and lower atmosphere*", (2000), (Academic press, San Diego).
- 24) 秋元 肇, 河村公隆, 中澤高清, 鷺田伸明: “対流圏大気の化学と地球環境”, p. 63 (2002), (学会出版センター).
- 25) 中島仁美, 岡田孝一郎, 藤村弘行, 新垣雄光, 棚原 朗: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 891 (2004).
- 26) T. Arakaki, C. Anastasio, P. G. Shu, B. C. Faust: *Atmospheric Environment*, **29**, 1697 (1995).
- 27) S. M. Kraemer: *Aquatic Sciences*, **66**, 3 (2004).
- 28) E. L. Rue, K. W. Bruland: *Mar. Chem.*, **50**, 117 (1995).
- 29) C. M. G. van den Berg: *Mar. Chem.*, **50**, 139 (1995).
- 30) A. S. Vuai: “MS thesis. University of the Ryukyus”, Okinawa, (2001).
- 31) M. Fukushima, K. Tatsumi: *Colloids and Surfaces A*, **155**, 249 (1999).
- 32) M. J. Pullin, S. E. Cabaniss: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **67**, 4067 (2003).

要 旨

沖縄島沿岸海水中の全溶存鉄濃度 $[\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}]$ と光化学による Fe(II) 生成について Ferrozine (FZ) 試薬を用いて調べた。全溶存鉄濃度は、河川水の影響が大きい場所で最も高く、赤土土壤に汚染された海域では、清浄な海域よりも高かった。Fe(II) は、FZ 試薬を用いた高速液体クロマトグラフィー (FZ-HPLC) 法で調べた。既存の FZ-HPLC 法を改良し、機器及び接続部に Poly Ether Ether Ketone (PEEK) 樹脂を用いることで、計測機器からの汚染を抑えた。光照射実験の結果、Fe(II) の挙動は、3 タイプに大別できた。Type A は光照射時間にかかわらず Fe(II) 濃度の変化が見られないタイプ、Type B は Fe(II) 濃度が光照射直後増加するが、その後やや減少するタイプ、Type C は Fe(II) 濃度が光照射時間とともに増加し、一定になるタイプである。Fe(II) の挙動は、Fe(III) 濃度、溶存有機物量、塩分などが影響していることが示唆された。また、光照射開始時点で Fe(II) 濃度がゼロでなかったことから、沿岸海水中には溶存酸素や過酸化水素などに酸化されにくい Fe(II) 化学種が存在することが明らかになった。