

(70) 沿岸域において鉄の酸化還元反応に及ぼす 自然有機物質の影響

藤井 学^{1*}・大村 達夫¹

¹東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 (〒980-8579宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-06)

* E-mail: manabu@water.civil.tohoku.ac.jp

陸域由来の自然有機物質(NOM)に配位した鉄の酸化還元反応を沿岸域条件下で調べた。鉄の酸化・還元剤として自然水中に遍在する酸素とスーパーオキシドに着目し、有機鉄の酸化・還元速度や酸化還元電位を算定した。これらのデータから、好氣的条件ではNOMと結合することで第一鉄の酸化は促進され(半減期は0.9-8.6分)、第一鉄と比較して第二鉄の存在量は 10^2 - 10^4 高くなることが分かった。また、酸化速度定数(酸化還元電位の逆数)と有機第二鉄の錯平衡定数との間には有意な正の相関があり、強く結合している有機鉄ほど第二鉄の状態が安定であることが示された。酸化還元挙動はNOMの起源により異なったことから、鉄起因の沿岸域環境問題を抱える集水域では、土壌別の鉄流出等に着目した管理・改善が望まれる。

Key Words : iron, redox reaction, natural organic matter, coastal water, binding strength

1. はじめに

鉄は、食物連鎖の根底を担う藻類が窒素固定や光合成を行う際に不可欠な金属として認識されている¹⁾。鉄は藻類にとって微量栄養素であるが、様々な水環境中で、鉄濃度と藻類の増殖・代謝には密接な関連がある。例えば、陸域からの鉄の供給が少ない海洋や沿岸域において、鉄は海洋性藻類の生長制限栄養素となっている²⁾。湖沼などの淡水では、鉄制限が藍藻毒の生産を刺激することが明らかとなってきた³⁾。流域での人間活動に伴い沿岸域へ鉄の供給量に変化し、それによる沿岸域藻類への影響も報告されている⁴⁾。このように、藻類の鉄への応答が認識されつつある中、藻類による鉄利用形態やそれに関わる鉄の動態について知識を集積していくことは、今後の問題解決や自然生態系の有効利用に繋がる。

鉄の酸化還元反応は、水環境中での藻類の鉄摂取に重要な役割を持つ。有光層のように好氣的で中性pHを有する水域では、還元型である第一鉄(Fe(II))は溶存酸素により酸化を受ける⁵⁾。それ故、酸化型である第二鉄(Fe(III))が熱力学的に安定して存在する。Lewis酸であるFe(III)は、中性pHで加水分解を受け、コロイド・粒子状の水酸化物ポリマーを形成

する^{6,7)}。海水のようにpH 8付近では、溶解性の無機第二鉄は $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ および $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (aq), $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ で存在し、それらの溶解度の総和は 10^{-11} M程度と微量である⁷⁾。難溶解性の水酸化鉄コロイドは、通常、藻類にとって利用性は低い⁸⁾。

一方、フミン物質やシデロフォアなど、自然由来有機物質(NOM)による錯形成は、Fe(III)の溶解度を増加させる。例えば、フミン物質であれば表面に酸性官能基を多数有し、中性pHにおいても、鉄の溶解度を数オーダー上昇させる⁷⁾。このため、フミン物質は、河川中のみならず海水中での溶存態鉄の形成にも関与する⁷⁾。外洋では、溶存態鉄($< 0.45 \mu\text{m}$)のうち99%以上が、起源不明の自然有機リガンドに強く配位していることが分かっている⁹⁾。NOMは生物の代謝物質や遺骸分解物などの混合物であり、非常に変化に富む高分子構造を有する。このため、シデロフォアのような特別な鉄摂取機構を除き、藻類細胞は、NOMから解離した溶解性の鉄を細胞膜を通して摂取している¹⁰⁾。すなわち、NOMに配位した鉄は生物の鉄利用に重要なソースとなっているものの、直接は利用されない。

酸素の一電子還元型であるスーパーオキシドは、水酸化鉄や有機鉄など様々な形態の第二鉄を還元させる作用がある^{11,12)}。自然水中で、スーパーオキシ

ドは、微生物による代謝や光化学的反応により容易に生成され、特に鉄濃度の低い海洋・沿岸域環境において、微生物の鉄摂取に寄与していると考えられている¹³⁾。中性pHでは、第一鉄は第二鉄よりも溶解度が高い¹⁴⁾。そのため、スーパーオキシドによる還元反応は、溶解性の鉄濃度を増加させ、結果として生物利用性を高めている可能性がある。

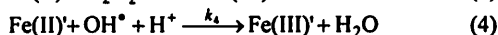
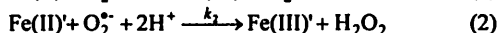
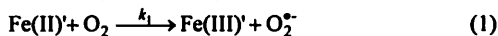
溶解性無機鉄の酸化還元反応に関しては、これまで十分な情報の蓄積があり、活性酸素種との反応速度定数も算出されている^{5,15-19)}。しかし、NOMに配位した鉄に関しては、NOMの種類により鉄の酸化還元反応は異なってくる。例えば、様々な溶存酸素濃度や pH の範囲において Fe(II)酸化速度が測定されているが、有機リガンドの種類により酸化の促進、遅延、そして影響なしと、あらゆるケースが報告されている²⁰⁻²³⁾。これは、鉄が有機リガンドと錯体形成をすることで、電子移動の程度が異なってくることを示している。

本研究では、沿岸域における有機鉄錯体の酸化還元反応を調べることを目的とした。沿岸域環境を対象とするため、陸域土壌や河川水からNOMサンプルを分離・回収し、それらに配位した鉄の酸化・還元反応速度定数や酸化還元電位を算出した。得られた速度定数や熱力学的諸量から沿岸域での鉄の酸化還元挙動を推測し、鉄と有機リガンドの結合強度が酸化還元反応に与える影響を解析した。

2. 化学反応モデル

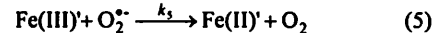
(1) Fe(II)の酸化反応

海水 pH では、溶解性の無機第一鉄(Fe(II))は、酸素(O₂)により熱力学的に安定な無機第二鉄(Fe(III))に酸化される。酸素が電子を一つ得た状態であるスーパーオキシドラジカル(O₂^{•-})も Fe(II)の酸化剤として働く。さらに、それにより生成する過酸化水素(H₂O₂)や H₂O₂ が還元されて生じるヒドロキシラジカル(HO[•])も Fe(II)に対して酸化作用を持つ。これら一連の反応は以下の式(1)から(4)で表され、Harber-Weiss 反応として、よく知られている。



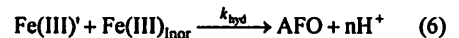
ここで、 k_1 から k_4 はそれぞれの反応における反応速度定数(M⁻¹ s⁻¹)であり、Fe(II)の各形態(Fe²⁺, Fe(OH)₂ など)により固有の値を持つ。そのため、ここで示

した k_1 から k_4 は包含されたみかけの速度定数となり、検討条件によりその値は変化する。例えば、pH が変化すると Fe(II)の各形態の割合も変わるため、結果として k_1 から k_4 の値も変化する。pH が ~8.2 である海水中では、それぞれ $k_1 = 13$ (M⁻¹ s⁻¹), $k_2 = 1.0 \times 10^7$ (M⁻¹ s⁻¹), $k_3 = 3.1 \times 10^4$ (M⁻¹ s⁻¹), $k_4 = 5.0 \times 10^8$ (M⁻¹ s⁻¹)と算出されている¹⁵⁾。OH⁻は自然水中の数種のイオン(e.g. CO₃²⁻や Cl⁻, Br⁻)と反応を示すが、Harber-Weiss 反応により新たに生成された OH⁻はすぐさま Fe(II)と反応を示すことが分かっている¹⁷⁾。また、O₂^{•-}は、Fe(III)の還元剤としても働く。



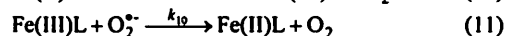
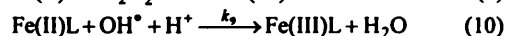
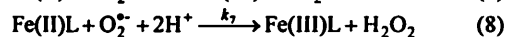
ここで、 k_5 は O₂^{•-}による Fe(III)の還元反応速度定数(1.5×10⁸ M⁻¹ s⁻¹)¹⁶⁾であり、その値は k_2 より大きい。従って、Fe(II)濃度と比較して Fe(III)濃度が極端に低い場合を除いて、見かけ上 O₂^{•-}は Fe(III)に対して還元作用を示す。

Fe(III)は海水 pH において水酸化鉄形成反応を生じる。



ここで、Fe(III)_{inor}は全無機鉄、AFOは無定形酸化水酸化鉄、 k_{hyd} は水酸化鉄の形成速度定数(M⁻¹ s⁻¹)を表す。pH 8.1の海水中では、 $k_{\text{hyd}} = 4.1 \times 10^7$ (M⁻¹ s⁻¹)と報告されている⁶⁾。

有機リガンドが存在する場合、式(1)~(6)に示した無機態の Fe(II)の酸化還元反応及び Fe(III)の水酸化鉄形成反応に加えて、Fe(II)-有機リガンド錯体(Fe(II)L)にも同様の酸化還元反応が生じていると考えられる。



ここで、 k_6 から k_{10} はそれぞれの式(7)から(11)における反応速度定数(M⁻¹ s⁻¹)である。 k_6 から k_{10} は、NOMの種類により変化する、その値は k_1 から k_5 と異なると予想される²²⁾。

Fe(II)濃度がナノモラーレベルの場合、マイクロモラーレベルとは異なり、O₂による Fe(II)酸化反応は相対的に速く進行し、それ以外の酸化反応は無視することができる。これは、活性酸素種(i.e., O₂^{•-}, H₂O₂, OH[•])の Fe(II)酸化に及ぼす影響が異なってくるためである。例えば、マイクロモラーレベルの場合、活性酸素種は Fe(II)酸化により比較的高い定常濃度で生成され、O₂だけでなく Harber-Weiss 反応により生じた、O₂^{•-}や H₂O₂, OH[•]も Fe(II)の酸

化に寄与してくる。それ故、Fe(II)とO₂の化学反応は、見かけ上化学量論数が4:1となる^{5,19,25}。一方で、Fe(II)濃度がナノモラーの場合、Fe(II)の酸化におけるH₂O₂やOH⁻の影響はほとんどなくなる。Rose and Waite (2003)²²は、大気飽和状態の海水中でFe(II)酸化を調べており、Fe(II)初期濃度が8 nM以下の場合、Fe(II)酸化反応は擬一次反応に従うことを明らかにしている。これは、O₂の一電子還元反応により生じるO₂⁻は、銅などの酸化還元に活性を持つ微量金属や有機物質により消費されてしまい、Fe(II)の酸化はO₂のみに支配されるためと説明されている。

さらに、NOMやクエン酸など、鉄キレートが存在する場合は、Fe(III)の加水分解反応やFe(II)の酸化反応は優位ではなくなり、錯形成反応により生じるFe(II)LのO₂による酸化反応のみが重要な反応となる。それ故、Fe(II)Lの酸化反応は、式(7)のみで表すことができる。25°Cにおける飽和溶存酸素濃度は0.24 mMであり、鉄濃度に比べて大きいので、Fe(II)Lの酸化速度式は、擬一次反応として表すことができる。

$$\frac{d[\text{Fe(II)L}]}{dt} = -k_{\text{ox1}}[\text{O}_2][\text{Fe(II)L}] = -k'_{\text{ox1}}[\text{Fe(II)L}]$$

$$\ln\left(\frac{[\text{Fe(II)L}]_t}{[\text{Fe(II)L}]_{\text{initial}}}\right) = -k'_{\text{ox1}}t \quad (12)$$

ここで、 k_{ox1} と k'_{ox1} は、Fe(II)Lの酸化反応における二次反応速度定数と擬一次反応速度定数を表す。 $[\text{Fe(II)L}]_{\text{initial}}$ と $[\text{Fe(II)L}]_t$ はそれぞれ、Fe(II)Lの初期および時間 t における濃度である。式(12)を片対数プロットにフィッティングさせることで、擬一次反応速度定数が算出される。二次反応速度定数は、 $k_{\text{ox1}} = k'_{\text{ox1}}/[\text{O}_2]$ から計算できる。

(2) キサンチン/キサンチン酸化酵素(X/XO)系でのスーパーオキシドの生成と消費

本研究では、Fe(III)NOM錯体がO₂⁻を消費する速度と同等であるとして、Fe(III)NOM錯体の還元速度を間接的に求めた。nMレベルでFe(II)濃度の経時変化が追跡なケミルミネッセンス法は、高濃度のO₂⁻が存在する場合に測定妨害を受けるため²⁶、Fe(III)NOMの還元により生成されるFe(II)を正確に定量することができないと考えられる。このような理由から、キサンチン(X)をキサンチン酸化酵素(XO)により酸化させることでO₂⁻を定常濃度で発生させ²⁷(以降、この系をX/XO系と呼ぶ)、Fe(III)NOM錯体投入後のO₂⁻濃度の減少分を測定し、Fe(III)NOM錯体の還元速度を求めた。従って、

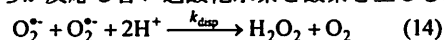
Fe(III)NOMの還元反応を記述する前に、X/XO系において、O₂⁻の生成と消費に関わる素反応を整理しておく必要がある。

X/XO系において、O₂⁻の定常濃度は、生産と消費のバランスにより支配される。X/XO系では、キサンチンがXOと中間体X-XOを形成し、それが酸素により酸化されることでO₂⁻が生成される。一般的に、基質と酵素の中間生成物は反応性が高く、蓄積されないため、中間体濃度について定常状態を仮定する(i.e., $d[\text{X-XO}]/dt = 0$)。また、XOについての質量保存則($[\text{XO}] = [\text{XO}]_T - [\text{X-XO}]$ 、ここで $[\text{XO}]_T$ はXOの全濃度を表す)を考慮すると、O₂⁻の生成速度はミカエリス-メンテン型で表される。大気飽和した海水中の溶存酸素濃度は、25°C、1 atmの条件下で0.24 mMであり、酸素とキサンチンの濃度が十分に高く一定であるとみなすことができる場合、O₂⁻の生成速度(v_0)は、 $[\text{XO}]_T$ に比例する¹²。

$$v_0 = k'_p[\text{XO}]_T \quad (= \text{constant}) \quad (13)$$

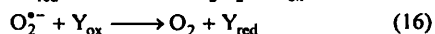
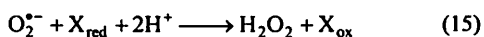
ここで、 k'_p はキサンチン酸化により生産されるO₂⁻生成速度定数である。 k_p の単位はM unit⁻¹ L s⁻¹で表され、unit⁻¹ Lで表されるXOの濃度から、O₂⁻の生成速度がM s⁻¹として算出される。本研究で使用した海水中における k'_p は、 1.4×10^9 M unit⁻¹ L s⁻¹と算出されている¹²。

一方、O₂⁻は自己不均化反応や金属、非金属物質による触媒作用により消費される。自己不均化反応では、自らが反応し合い過酸化水素と酸素を生じる。

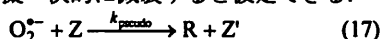


ここで、 k_{disp} は自己不均化反応における二次反応速度定数である。O₂⁻はプロトンと結合して、ヒドロペルオキシラジカル(HO₂[•]、 $pK_a=4.8$)を生成する。HO₂[•]の不均化反応は、O₂⁻二分子間のそれよりも非常に速い。しかし、海水pHではHO₂[•]は低濃度かつ一定であると考えられるので、式(14)のみが生じているとみなすことができる。本研究で用いた海水と同様のpH 8.1では、 k_{disp} は 2.7×10^4 M⁻¹ s⁻¹と算出されている¹²。

自己不均化反応に加えて、O₂⁻は海水に既に含まれている微量遷移金属類やNOMの触媒反応により消費されることが知られている。しかし、海水に金属結合キレート(例えば、ジエチレントリアミン五酢酸、DTPA)を加えた場合、キレートが金属類と結合して不活性化させるため、O₂⁻は非金属物質によってのみ触媒作用を受ける²⁸。この場合、反応式は以下のように表される。

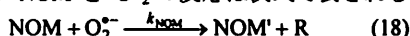


ここで、X と Y は、それぞれ、海水中に存在して O_2^- により一電子酸化および還元を受ける非金属物質である。式(15)と(16)は触媒的反応とみなすことができ、 O_2^- は擬一次的に減衰すると仮定できる。



ここで、R は O_2^- または H_2O_2 を表す。また、Z と Z' は非金属物質の還元体および酸化体を示し、それらの濃度は時間とともに変化しないと仮定する。実際、この仮定は、有色性有機物(CDOM)を含む沿岸水について妥当であることが確認されている²⁸⁾。 k_{pseudo} は、 O_2^- 減少における擬一次反応速度定数を表し、本研究で使用した海水に対して k_{pseudo} は $6.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ と算出されている¹²⁾。これは、Goldstone and Voelker (2000)²⁸⁾らが求めた値($10 \times 10^{-2} s^{-1}$)に近い。

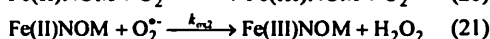
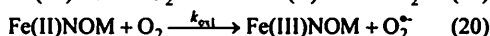
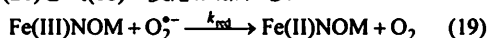
X/XO 系にさらに、NOM を添加すると、NOM のキノン系部位と O_2^- の反応により、 O_2^- の定常濃度は減少する。NOM と O_2^- の反応は次式で表される。



ここで、NOM と NOM' はそれぞれ、NOM の還元および酸化状態を表し、 k_{NOM} は二次反応速度定数($g^{-1} L s^{-1}$)を示す。クエン酸や EDTA のようにキノン系部位を含まない有機リガンドの場合、 O_2^- との反応とそれによる O_2^- 定常濃度の減衰は無視できる。

(3) Fe(III)NOM 錯体の還元反応

X/XO 系での O_2^- 濃度は式(13)-(17)で記述され、この系に Fe(III)NOM を添加した場合、以下の式(19)-(21)と式(18)の反応が加わる。



ここで、 k_{red} と k_{ox2} は、それぞれ O_2^- による Fe(III)NOM の還元速度定数、Fe(II)NOM の酸化速度定数であり、 k_{ox1} は O_2 による Fe(II)NOM の酸化速度定数である。X/XO 系に Fe(III)NOM 錯体溶液を添加した場合、FeNOM 錯体は、酸化還元反応に加えて、解離反応により、溶解性の無機鉄(Fe')を形成する。 Fe' もまた、 O_2^- と反応を示すが、上記した DTPA を含む海水の中では、 Fe' と DTPA はすぐさま結合し、その錯体は O_2^- とはほとんど反応を示さない(Fe(III)と DTPA の結合平衡定数は $K_{Fe(III)-DTPA} = 10^{29} M^{-1}$)²⁹⁾。従って、DTPA を含む溶液中において O_2^- との反応に関わる鉄の形態は、NOM に配位した鉄のみとみなすことができる。

3. 実験方法

(1) 試薬およびストック溶液の作成

$1.0 g L^{-1}$ 硝酸第二鉄溶液($HNO_3 = 0.2 M$, 和光純薬工業)を Milli-Q 水に加え $0.5 mM$ Fe(III)ストック溶液を作成した。硫酸アンモニウム第一鉄(関東化学)を $0.2 M$ HCl に溶かし、 $4 mM$ Fe(II)ストック溶液を作成した。この Fe(II)ストック溶液の pH は、酸素共存下における Fe(II)の酸化を防ぐ。

Fe(II)の酸化実験に用いるルミノール試薬(Sigma)を $1 M$ アンモニア溶液に溶解させ、 $0.5 mM$ ルミノールストック溶液を作成した。攪拌は数時間行い、ルミノールを完全に溶解させた後、 $5 M$ HCl により pH を 10.3 に調整した。このストック溶液は発光を安定させるため、使用前に 24 時間以上静置させた。

O_2^- を人工的に発生させるために用いる試薬として、 $1 unit mL^{-1}$ XO ストック溶液(Sigma)を、Milli-Q 水で希釈して用意した。このストック溶液は、 $1 mL$ ずつ分離して使用時以外 $-86^\circ C$ において冷凍保存した。X ストック溶液は、NaOH により pH を 12 に調整した海水中において、X を $12.5 mM$ となるように準備した。このストック溶液の pH は、 $5 M$ HCl により 9 に調整した。

O_2^- 濃度の測定には MCLA(Methyl cypridina luciferin analogue)を用いた³⁰⁾。MCLA ストック溶液は、MCLA (Fluka)を $0.2 mM$ となるよう Milli-Q 水に溶解させ、 $5 mL$ ずつ分離して用意し、 $-86^\circ C$ で冷凍保存した。使用時には、 $1 \mu M$ MCLA となるよう MCLA ストックを $0.05 mM$ 酢酸ナトリウムバッファー(Sigma)に加え、HCl により pH 5.5 に調整したものを用いた。この MCLA 試薬は、褐色ビン中で保存し、使用前 24 時間以内に作成した。金属キレート材として、 $0.1 M$ DTPA ストック溶液(Fluka)を Milli-Q 水中に用意し、pH を 8 に調整した。

海水は、松島湾沖 $5 km$ の地点で採水し、 $0.22 \mu m$ メンブレンフィルター (Millipore)で濾過したもの(pH: 8.2 , 塩濃度: 36%)を使用した。海水は、ポリエチレン容器に保存された。pH の測定には、HM-20 pH メーター(TOA DKK)を使用した。pH の調整には、Milli-Q 水中に用意された、 $5 M$ 及び $1 M$ HCl(関東化学)または NaOH(関東化学)を使用した。

以上の試薬及びストック溶液は、上記した場合を除き、使用時以外 $4^\circ C$ の暗室に保存した。実験に使用したすべてのガラス容器は、分析前に $0.1 M$ 塩酸により洗浄した。

(2) NOMの抽出

NOM サンプルとして、土壌フルボ酸(SFA1-8)及び水生フミン物質(AHS1-3)を用いた。水サンプルは、

2005 年 1 月豪州 Deception 湾流域において塩濃度及び DOC 濃度の異なる 4 地点から採取した。土壌サンプルは、Deception 湾集水域の 8 つの異なる植生における土壌を Queensland Department of Natural Resources and Mines から提供してもらった。採取した水及び土壌サンプルの詳細を表-1 に示した。

土壌フルボ酸及び水生フミン物質の抽出方法は、Supelite™ DXA-8 樹脂 (SUPELCO)³¹⁾を用いたこと、0.1M NaOH による溶出を順方向で行ったこと以外はすべて、IHSS 法³²⁾に従った。水生フミン物質については、水サンプルからフミン酸とフルボ酸を抽出し、凍結乾燥後それらを混合することで作成した。ストック溶液を、乾燥 NOM サンプルを濃度が 1.0 g L⁻¹ となるよう Milli-Q 水に溶解させて作成した。

比較のため、段戸森林土壌由来フルボ酸 (Dando fulvic acid: DFA, 日本腐植物質学会)を、標準フルボ酸として用いた。DFA ストック溶液は、Milli-Q 水中に 1.0 g L⁻¹ となるよう作成した。また、モデル有機リガンドとして、25 mM クエン酸塩(Citrate, 関東化学) 及びエチレンジアミン四酢酸(EDTA, 関東化学)ストック溶液を、それぞれ Milli-Q 水中に用意した。

(3) Fe(II)NOM錯体の酸化実験

4 mM Fe(II)ストック溶液と 0.4 mM HCl 溶液を Fe(II)濃度が 2 µM, HCl 濃度が 0.5 mM となるように混合し、Fe(II)ワーキング溶液を作成した。続いて、100 mg L⁻¹ NOM ストック溶液(250 µL)と Fe(II)ワーキング溶液(50 µL または 100 µL)を 1.5 mL ポリプロピレンチューブ内で混合し、Fe(II)NOM 溶液を作成した。溶液中での Fe(II)酸化を防止するため、10 mM HCl を濃度が 1 mM となるように追加した (pH ≈ 3.0)。その後、Fe(II)と NOM を十分に錯形成させるため、4°C の暗室で 24 時間静置させた。既往の研究³³⁾では、2 mg L⁻¹ DFA を含む pH 3 の海水溶液中において、100 nM 程度の Fe(III)が DFA に結合する結果が得られている。これより、pH 3 でのフルボ酸の鉄結合容量は 50 nmol mg⁻¹ 程度と算出されるが、この値は、本実験で用いた Fe:DFA 比である 4~8 nmol mg⁻¹ と比較して十分に高い。従って、ストック中において Fe(II)は十分に NOM と結合していると判断した。

Fe(II)NOM 錯体の酸化実験では、Fe(II)NOM 錯体を Fe(II)濃度が 4 nM または 8 nM, NOM 濃度が 1 mg L⁻¹ となるよう、海水~25mL に添加し、その後の Fe(II)濃度の時間変化を約 10 分間測定した。Fe(II)濃度の測定は、D. W. King により開発された

表-1 Deception湾流域において採取した土壌・水サンプルの基本的性質。

Site	Site description	Organic matter content (%)				
SFA1	Cleared pine plantation					4.2
SFA2	Pine plantation					11.4
SFA3	Native Bribie Pine					6.6
SFA4	Coastal heathland					12.0
SFA5	Casuarina glauca					93.0
SFA6	Young pine plantation					28.9
SFA7	Canal development					6.4
SFA8	Melaleuca					45.1
Site	Site description	Salinity (%)	DOC (mg/L)	pH	Latitude (South)	Longitude (East)
AHS1	Shirley Creek	20	5.93	7.99	27.0795	153.1583
AHS2	Pumicestone Passage	30	3.24	7.64	26.9240	153.0707
AHS3	Mellum Creek	0	11.8	5.00	27.0858	153.1601

FeLume ケミルミネッセンス装置 (Waterville Analytical)を用いた⁵⁾。この装置は、サブナノモラーレベルで Fe(II)濃度を測定でき、さらにフローインジェクション分析が可能である。酸化実験では、蠕動ポンプ(15 rpm = 2 mL min⁻¹)により Fe(II)NOM 錯体を含む海水サンプルとルミノール溶液を別々に FeLume 装置内に送り込み、スパイラルフローセル中で両溶液を混合した。このとき、Fe(II)とルミノール試薬中の O₂ が反応し、生成された酸化剤(O₂ や H₂O₂)によりルミノールが酸化されることで、ケミルミネッセンスを生じる²⁶⁾。この光量(PMT シグナル)をスパイラルフローセルの真上に位置する光量子倍增管(PMT, Hamamatsu)により -1200V で検出することで、Fe(II)濃度を測定した。PMT シグナルは、パーソナルコンピュータにより 1 秒間隔でモニタリングした。無機態 Fe(II)や有機態 Fe(II)に関わらず、ルミノール酸化剤は生成されるため、この方法では全 Fe(II)濃度を検出していることになる。

海水に Fe(II)NOM 錯体溶液を添加してから、定常シグナルを検出するまでには 45 秒を必要とした。従って、45 秒後のシグナルに対して片対数プロット(すなわち、log(signal) vs. time)を行い、回帰直線により外挿することで、初期のシグナル(t=0)を含む 45 秒以内のシグナルを決定した。初期シグナル値と添加した Fe(II)濃度(4 または 8 nM)を両対数プロット上で直線回帰を行うことで、Fe(II)濃度のキャリブレーションを行った。

クエン酸と EDTA の場合、リガンドの最終濃度は 10 µM となるようにし、その他はすべて上記と同様の方法で酸化実験を行った。Fe(II)やリガンド添加による海水サンプルの pH 変化は 0.1 unit 以下であった。Fe(II)の酸化実験は、25°C の暗条件下で、各鉄濃度について 3 度行われた。

(4) Fe(III)NOM錯体の還元実験

0.5 mM Fe(III)ストック溶液 10 µL, 1.0 g L⁻¹ NOM ストック 50 µL, 0.2 M 重炭酸バッファー溶液 (pH 8.2) 250 µL を 1.5 mL ポリプロピレンチューブ内で

混合し、5 分間静置させた。一方、0.1 M DTPA ストック溶液と 1 unit mL⁻¹ XO ストック溶液、12.5 mM X ストック溶液をそれぞれの濃度が 1 mM, 1 unit L⁻¹, 50 μM となるよう 25 mL 海水に添加した。この溶液の O₂⁻濃度を後述のケミルミネッセンス法により 5 分間測定した。その後、NOM 溶液(Fe との混合なし)または Fe(II)NOM 錯体溶液を、NOM 濃度は 2 mg L⁻¹, Fe(II)濃度は 200 nM となるようさらに添加し、5 分間 O₂⁻濃度の時間変化を測定した。EDTA やクエン酸を用いた場合、海水中での最終濃度が 100 μM (Fe(II)濃度は 200nM)となるように、有機鉄溶液を作成し、同様の実験を行った。以上の還元実験において、ストック溶液添加による pH の変化は、0.1unit 以下であった。

O₂⁻濃度は、前述した FeLume ケミルミネッセンス装置を用いて、MCLA の発光量を測定することで決定した。蠕動ポンプにより、サンプルと MCLA 試薬をスパイラルフローセル内で混合し、-1200V で光子増倍管により検出した。ケミルミネッセンス信号から O₂⁻濃度への変換は、O₂⁻濃度を 240nm における吸光度から算出することで行った³⁴⁾。還元実験は、25°C の暗条件で、各鉄濃度について 3 度行われた。実験値へのモデルフィッティングは、Kintecus V38³⁵⁾を用いて行った。

4. 結果と考察

(1) Fe(II)NOM錯体の酸化速度

海水中において Fe(II)NOM が O₂ に酸化される様子を、Fe(II)NOM 濃度の経時変化として図-1 に示した。縦軸は、初期全 Fe(II)NOM 濃度([Fe(II)]_{initial})とある時間での Fe(II)NOM 濃度([Fe(II)]_{total})の割合を表している。このデータに対して、式(12)を最小二乗法によりフィッティングさせることで、各 NOM についての k_{ox1} を算定した(表-2)。NOM についてみると、 k_{ox1} は SFA 8 で最も低い値 5.6 (± 2.6) M⁻¹ s⁻¹ を示し、SFA 5 で最も高い値 52 (± 5.3) M⁻¹ s⁻¹ を示した。概して、Fe(II)は NOM と配位することで、酸化速度が上昇した。

クエン酸及び EDTA については、それぞれ 3.6 (± 0.1), 12 (± 6.4) M⁻¹ s⁻¹ が得られた。Fe(II)-クエン酸錯体の酸化速度定数は Rose and Waite (2003) が海水中にて測定した値(2.6 M⁻¹ s⁻¹)と同程度であった。Santana-Casiano ら(2000)²⁵⁾は、Fe(II)EDTA の酸化速度定数を、25°C で大気飽和させた 0.7 M NaCl 中で(他の条件として、[HCO₃]_{total} = 9 mM, [Fe(II)]_{total} = 20

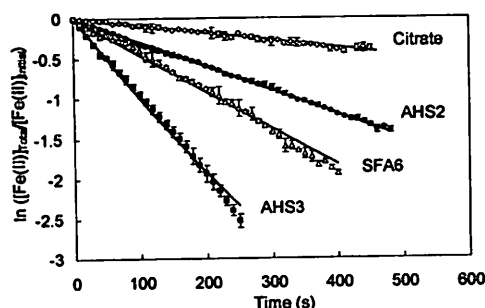


図-1 ケミルミネッセンス法により測定した、海水中での Fe(II)L の酸化動力学データ。縦軸は、初期全 Fe(II)濃度($t=0$)に対するある時間経過後の全 Fe(II)濃度の自然対数値を示す。シンボルは測定平均値、エラーバーは標準偏差を表わす($n = 3$)。実線は式 12 で表されるモデル値を示す。

μM, [EDTA]_{total} = 2 mM), Bathophenanthroline を Fe(II)検出の比色試薬とした分光光度法により測定している。これより、一次反応速度定数は $\log k_{obs} = -0.08(\pm 0.06) + \text{pH} \times 0.08 (\pm 0.06) \text{ min}^{-1}$ に従うと推定されており、pH 8 では 0.061 s⁻¹ と見積もられる。また、実験誤差から推定される下限値と上限値はそれぞれ 0.012 s⁻¹ と 0.30 s⁻¹ となる。マイクロモラーでの Fe(II)と O₂ の反応において化学量論数は 4:1 となるため、O₂ そのものによる酸化速度は 4 倍低くなり、これを考慮すると、平均値、下限値、上限値がそれぞれ 63, 14, 316 M⁻¹ s⁻¹ となる。本研究から得られた Fe(II)EDTA の酸化速度定数は 12 (± 6.4) M⁻¹ s⁻¹ であることから、Santana-Casiano ら(2000)²⁵⁾ の実験から推定される下限値と同程度の値を示した。

(2) NOMによるO₂⁻の消費速度

50 μM キサンチンと 15 μM DTPA を含む海水に XO を 1 unit L⁻¹ 添加することで発生させた O₂⁻ の定常濃度は、23.2 (± 0.6) nM であった。NOM による O₂⁻ の消費効果を調べるため、NOM ストック溶液のみを 2 mg L⁻¹ となるようさらに海水に投入し、NOM 投入後における O₂⁻ 定常濃度の減少分を測定した。測定したデータに対して、Kintecus V38 を用いたモデルフィッティングを行い、NOM による O₂⁻ の消費速度定数(k_{NOM})は、4.3 から 13.7 g⁻¹ L s⁻¹ と算出された。これら算出された値は、Goldstone and Voelker (2000)²⁹⁾ が求めた値(1-100 g⁻¹ L s⁻¹)の範囲内であった。さらに、NOM ストック中に微量存在すると考えられる鉄や銅の影響を見るため、NOM ストックに予め 15 μM DTPA を添加した系で、 k_{NOM} を算出したが、有意な差異は見られなかった。これ

表-2 本研究において算出された反応速度定数と熱力学的諸量.

Name	k_{ox1} ($M^{-1} s^{-1}$)	k_{ox2} ($\times 10^5 M^{-1} s^{-1}$)	k_{red} ($\times 10^4 M^{-1} s^{-1}$)	k_{NOM} ($L g^{-1} s^{-1}$)	K_1 ($\times 10^{-4}$)	ΔG° ($kJ mol^{-1}$)	$E^\circ_{Fe(II)L/Fe(III)L}$ (mV)	$K_{Fe(III)L}^{(a)}$ ($\times 10^9 M^{-1}$)
DFA	19 (± 6.4)	10 (± 0.4)	2.9 (± 0.8)	6.7 (± 2.3)	6.6	18	28	2.5
AHS1	19 (± 3.3)	10 (± 0.5)	3.9 (± 0.4)	5.6 (± 0.8)	4.9	19	36	4.6
AHS2	12 (± 0.8)	8.7 (± 0.7)	5.6 (± 1.4)	4.3 (± 1.0)	2.2	21	56	3.5
AHS3	45 (± 3.6)	16 (± 0.8)	3.8 (± 0.6)	4.6 (± 0.8)	12	17	13	3.3
SFA1	25 (± 1.6)	15 (± 0.3)	3.8 (± 0.8)	14 (± 0.4)	6.6	18	28	6.6
SFA2	23 (± 7.9)	12 (± 0.6)	3.4 (± 0.6)	12 (± 0.6)	6.6	18	28	4.5
SFA3	25 (± 6.7)	11 (± 0.1)	2.0 (± 0.03)	7.0 (± 0.9)	13	17	11	4.2
SFA4	15 (± 4.3)	8.3 (± 0.2)	2.5 (± 0.7)	7.3 (± 0.4)	5.8	18	31	1.9
SFA5	52 (± 5.3)	23 (± 0.9)	3.9 (± 0.4)	13 (± 1.1)	13	16	10	8.8
SFA6	20 (± 1.6)	11 (± 0.6)	2.6 (± 0.7)	9.9 (± 3.3)	7.5	18	25	3.0
SFA7	21 (± 3.5)	12 (± 0.01)	3.0 (± 0.1)	11 (± 0.6)	7.0	18	27	4.0
SFA8	5.6 (± 2.6)	6.9 (± 1.8)	2.8 (± 0.1)	10 (± 7.6)	2.0	21	59	2.7
Cit	3.6 (± 0.1)	4.3 (± 0.4)	1.8 (± 0.6)	N.A. ^{b)}	2.1	21	58	0.1
EDTA	12 (± 6.4)	8.2 (± 0.1)	22 (± 1.1)	N.A. ^{b)}	0.56	24	91	5.8
Inorganic Fe	13 ^{c)}	100 ^{d)}	15000 ^{b)}	N.A. ^{b)}	0.00087	40	260	N.A. ^{b)}

a) 藤井ら (2007)³⁴⁾で算出された速度定数より計算($K_{Fe(III)L} = k_t/k_{ox1}$). b) Not applied, c) Rose and Waite (2002)¹⁵⁾, d) Bielski et al. (1985)³⁷⁾, e) Rush and Bielski (1985)¹⁷⁾

は、 O_2^- との反応において、NOM ストック中に微量金属が無視できることを示している。また、クエン酸や EDTA のみを X/XO 系に投入した場合、 O_2^- 定常濃度の変化は観測されなかった。

(3) O_2^- による Fe(III)NOM 錯体の還元速度

DTPA を含む X/XO 系に Fe(III)NOM 錯体溶液を添加した場合、 O_2^- 濃度は図-2 に示すような時間変化を示した。Kintecus V38 を用いて、式(13)-(21)をデータにフィッティングさせることで、 O_2^- による Fe(III)NOM の還元および Fe(II)NOM の酸化速度定数(k_{red} : 式 21 と k_{ox2} : 式 19)を同時に算出した。NOM に対して、 k_{red} と k_{ox2} はそれぞれ、 $2.0 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$ (SFA 3)から $5.6 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$ (AHS 2), $6.9 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ (SFA 8)から $2.3 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ (SFA 5)の範囲で算出された。クエン酸に対してはそれぞれ、 $1.8 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$ と $4.3 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$, EDTA は、 $2.2 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ と $8.2 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ であった。既往の文献値との比較により得られた速度定数の妥当性を検討すると、EDTA の k_{red} 値は、海水中で Rose and Waite³⁶⁾により決定された値($1.3 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$)、および Bielski et al.³⁷⁾により求められた値 1.5×10^5 から 5.0×10^5 (対象 pH 範囲は 8.0 - 8.5)と同程度であった。 O_2^- による Fe(II)L の酸化に関しては、データはさらに限られているが、Bielski et al.³⁷⁾は、Fe(II)EDTA の k_{ox2} 値を $0.4\text{-}2.0 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ (対象 pH 範囲は 7.8 - 9.7)と算出しており、本研究で得られた値はこの範囲内であった。

続いて、FeNOM 錯体と O_2^- の反応についてのモデルの妥当性を検討する。X/XO 系での O_2^- 定常濃度は式(13)-(17)で表される。そして、X/XO 系に FeNOM 錯体を投入すると、式(18)-(21)で表される

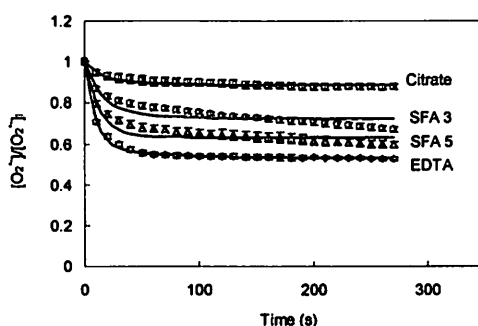


図-2 X/XO 系に Fe(III)L 溶液を投入した($t=0$)後の O_2^- 濃度の時間変化。縦軸は、Fe(III)L 溶液投入前における O_2^- 定常濃度に対する Fe(III)L 溶液投入後における O_2^- 濃度を表す。 O_2^- 濃度の減少は、有機鉄の酸化還元反応により消費されたことを示す。シンボルは測定平均値であり、エラーバーは標準偏差を表わす($n=3$)。実線はモデル値を示す。

FeNOM 錯体と O_2^- の反応が生じ、時間と共に O_2^- 濃度が減少したと考えられる。モデルは全体的な O_2^- 濃度の時間的減少を表現することができていることが分かる。しかし、NOM に対して観測された O_2^- 濃度は、モデルと比較して、時間とともに僅かな減少傾向を続けた。以上のような O_2^- 濃度の僅かな減少傾向は、NOM についてのみ見られ、クエン酸や EDTA には見られなかった。

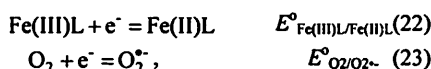
NOM についてはモデルと実測値の差異が見られたが、その理由の一つとして、NOM の不均一性が Fe-NOM 錯体と O_2^- の反応速度に影響を与えたことが考えられる。高濃度で存在する海水金属イオンの影響や、NOM の三次元構造変化により、Fe と NOM の結合様式(距離や結合強度など)が時間的に変化して、結果として反応速度に影響を与えたのか

もしれない。Fe(III)とフミン物質の錯形成反応速度定数は非常に高く($\sim 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)³⁹⁾、即座に完了すると考えられる。しかし、フミン物質は不均一であり、Feと錯形成後もその構造を時間とともに変化させることが推測される。フミン物質の立体構造変化や金属に配位している配位子の置換反応等を平衡化させるためには、数日程度が必要と考えられる⁴⁰⁾。一方で、Fe(III)NOMストック溶液中では、錯形成反応に競合するFe(III)の沈殿反応も常に進行しているため、時間経過に伴い鉄酸化物の沈殿が増すと考えられる。本研究では、沈殿を最小限に抑えるために、5分という比較的短い静置時間を採用したが、フミン物質とFeの錯形成における時間変化に関しては、これから詳細に議論していく必要があると考えている。

また、特筆すべきことは、 O_2 によるFe(II)Lの酸化反応(式21)を考慮しない場合、モデルは図-2で見られた観測中期または後期で見られる定常または僅かに減少を続ける O_2 濃度の傾向を全く再現することができなかったことである。この場合、モデルでは、酸素によるFe(II)L酸化で生じる O_2 が徐々に蓄積され、観測後期において O_2 濃度が増加する結果となった。これは、Fe(II)Lが蓄積され比較的高濃度で存在する場合は、Fe(II)Lの還元だけでなく、Fe(II)Lの酸化による O_2 消費が有意に生じてくることを示している。

(4) 酸化還元に関わる熱力学的定数

有機リガンドに配位している第一鉄と第二鉄、溶存酸素と O_2 の酸化還元の半反応は次式で表される。



ここで、 $E^\circ_{\text{Fe(III)L/Fe(II)L}}$ と $E^\circ_{\text{O}_2/\text{O}_2^-}$ は、それぞれ海水中(25°C)におけるFe(III)LとFe(II)L、 O_2 と O_2^- に対する標準酸化還元電位を表す。 $E^\circ_{\text{O}_2/\text{O}_2^-}$ は、よく知られており-160 mVである。これら二つの半反応を併せることで、酸化還元反応は以下のように表せる。

$\text{Fe(II)L} + \text{O}_2 = \text{Fe(III)L} + \text{O}_2^-$ $K_1 = k_{\text{ox1}} / k_{\text{red}}$ (24)
 k_{ox1} と k_{red} は既に算出されているため、酸化還元平衡定数 K_1 は計算することが可能となる。標準自由エネルギー(ΔG°)とFeLの標準酸化還元電位 $E^\circ_{\text{Fe(III)L/Fe(II)L}}$ は、以下の式を用いて計算できる。

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K_1 & (25) \\ &= -F(E^\circ_{\text{O}_2/\text{O}_2^-} - E^\circ_{\text{Fe(III)L/Fe(II)L}}) \end{aligned}$$

ここで、 R 、 T 、 F は、それぞれ気体定数、絶対温度、ファラデー定数である。以上より計算された平衡定数や自由エネルギーを表-2に示した。参考として、

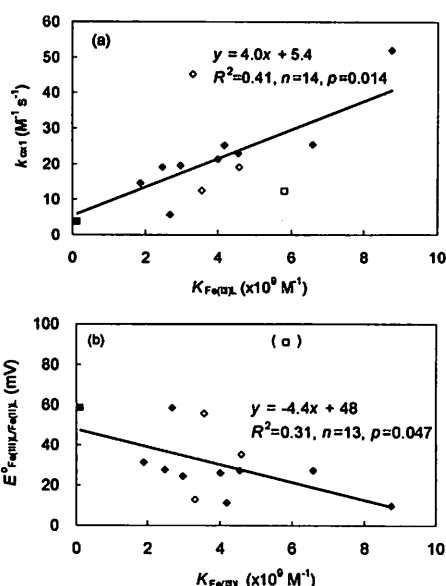


図-3 結合平衡定数 $K_{\text{Fe(III)L}}$ と (a) 酸化速度定数 k_{ox1} , (b) 酸化還元電位 $E^\circ_{\text{Fe(III)L/Fe(II)L}}$ の関係。シンボル■はクエン酸、□はEDTA、◆はSFA1-8またはDFA、◇はAHS1-3を表す。実線は、線形回帰分析により求められた直線を表す。 R^2 , n , p は統計量であり、それぞれ相関定数、観測数、有意確率を表す。括弧内のデータは、外れ値として統計分析には考慮しなかった。

溶解性無機鉄(Fe(III)/Fe(II))についてもその値を併記した。

Fe(III)L/Fe(II)Lについての標準酸化還元電位は、クエン酸について+58 mV、EDTAについて+91 mV NOMについて+10から+59 mVであった。酸化還元電位は溶液pHや温度により大きく影響を受けるが、pH 7で25 °Cという条件では、有機リガンドに配位している鉄に関して、クエン酸の場合+372 mV、EDTAでは+96 mV、フミン物質では-200から+300 mVという報告がある⁴¹⁾。EDTAの場合、本研究で決定された酸化還元電位は、報告されたものとほぼ一致した。NOMに関しても、報告された値の範囲内であった。しかし、クエン酸の場合は、約6倍もの違いが生じた。この差に関しては、錯形成における海水金属イオンの影響や、クエン酸一分子錯体や二分子錯体が鉄の酸化還元挙動に及ぼす影響などを考慮して、今後さらなる検討が必要である。

(5) 酸化還元反応と結合強度

図-3に示すように、酸化速度定数 k_{ox1} とFe(III)Lの結合平衡定数 $K_{\text{Fe(III)L}}$ は有意な正の相関関係があった

($K_{\text{Fe(III)L}}$ の算出方法は表-2に記載した)。また、酸化還元電位 $E^{\circ}_{\text{Fe(III)L}/\text{Fe(II)L}}$ と $K_{\text{Fe(III)L}}$ は負の相関を示した。

Rose and Waite⁴²⁾は、様々な陸域由来NOMに対して得られたFe(III)およびFe(II)との結合平衡定数($K_{\text{Fe(III)L}}$ と $K_{\text{Fe(II)L}}$)が正の関係を示したという結果を得ている。すなわち、Fe(III)と強く結合するのであれば、Fe(II)とも同様に強く結合すると考えられる。鉄とNOMの結合には、カルボキシル基や水酸基などの酸性官能基が重要であると考えられている。藤井ら³⁸⁾はフーリエ変換型赤外分光分析により、以上のような酸素含有官能基を多く含むNOMほど鉄との錯形成容量が大きく、錯体の解離速度が低下する(すなわち強固な錯体を形成する)ことを示している。

従って、図-3の結果は、有機リガンドとの結合強度が、鉄の酸化還元挙動に影響を与えることを示している。Fe(III)の電子の受け取り、もしくはFe(II)の電子の与えやすさは、リガンドとの配位状態に依存すると考えられる。負に帯電したリガンドがFe(II)またはFe(III)に配位すると、鉄の軌道電子が中心正電荷から受ける静電的引力は低下すると考えられる。例えばFe(II)の場合、静電的に強く有機リガンドと結合するほど、最外殻電子を与え(酸化され)やすい状態になると解釈できる。

(6) 沿岸域での酸化還元反応の特徴

沿岸域に供給される鉄の形態は、河川などの表層水であれば酸化状態にあり、地下水などの無酸素(または低酸素水)であれば還元状態となる。還元態であるFe(II)は、しかしながら、有酸素領域に接触するとすぐさま酸素による酸化を受ける。本研究から得られた、速度定数や酸化還元電位から評価すると、無機態のFe(II)よりも有機態のFe(II)の方が酸化速度は速い(半減期は0.9-8.6 min)。酸化還元平衡定数 K_1 から分かるように式(24)では、左辺分子(Fe(II)Lと酸素)の存在がエネルギー的に優位である。しかし、大気飽和した海水中での溶存酸素濃度(0.24mM)、スーパーオキシド濃度($\sim 10\sim 400\text{pM}$)²⁸⁾を考慮すると、 $[\text{Fe(III)L}]/[\text{Fe(II)L}]$ 比は120-32,000となるため、Fe(III)Lが卓越する。 $[\text{Fe(III)L}]$ が0.01から1 μM のような通常の沿岸域では、 $[\text{Fe(II)L}]$ の定常濃度は、0.3pM-8.3nMと推定される。 $[\text{Fe(III)L}]$ の方が $[\text{Fe(II)L}]$ より $10^2\sim 10^4$ 程度高く存在するが、例えば、Rose and Waite⁴²⁾が示すように、NOMについてFe(II)とLの錯平衡定数は、Fe(III)とLのそれと比較して、3-4オーダー程度低い場合もある。この場合、Fe(II)Lから供給されるFe(II)'は、Fe(III)Lから供給されるFe(III)'と比較して、同程度またはそれ以上にな

ると推定される。

本研究では12種類のNOMをDeception湾集水域から回収・精製し、それらに配位した鉄の酸化還元反応を調べた。NOMの起源によって、酸化速度定数 k_{ox1} は最大で約10倍程度、還元速度定数 k_{red} については約2倍、酸化還元電位については6倍程度の差が見られた(表-2)。これは有機鉄の起源により、酸化還元挙動が異なることを示している。土壌由来フルボ酸をみても、SFA8(Melaleuca土壌)と配位した鉄はSFA5(Casuarina glauca)と比較して酸化速度が遅いため、Melaleuca土壌由来の鉄は生物利用性の高い第一鉄として比較的長い時間水中に存在するといえる。鉄は藻類にとって微量栄養素であるが、Deception湾流域では、流域開発に伴い河川や地下水を経て鉄が過剰に供給され、これが主因となり毒性シアノバクテリア*Lyngbya majuscula*の大量発生を生じている⁴⁾。従って、このような流域では、生物利用性の高い有機鉄の下流への供給を制限するようなマネージメントにより、鉄を起因とする問題の解決や被害縮小に取り組む必要がある。そのマネージメントとして、例えば、農業や森林伐採、宅地開発などに伴う土壌流出を管理したり、また場合によっては傾斜面保護工事等を施すことで、土壌からの過剰な鉄の流出を制限することが挙げられる。

5. 結論

本研究では、ケミルミネッセンス法を用いて、動力学的および熱力学的観点から自然由来有機物質(NOM)と錯形成した鉄の酸化還元反応を調べた。

沿岸域表層水で起こりうる、酸素による酸化反応、スーパーオキシドによる酸化・還元反応について速度定数を算出し、それらを利用して、有機鉄錯体の酸化還元平衡定数、ギブスの自由エネルギー、および酸化還元電位を求めた。概して、鉄はNOMと錯形成することで、酸化還元電位を減少させ、また酸素による酸化速度を上昇させた。これは、NOMと配位することで鉄が電子を与えやすくなると解釈できる。酸素による鉄酸化反応の半減期は、数分のオーダーであり、地下水などの無酸素水から供給される第一鉄は、表層水などの好気性条件下では速やかに酸化されると考えられる。そして、好気性条件下では、第二鉄は第一鉄よりも $10^2\sim 10^4$ 程度高い濃度で存在すると見積もられた。鉄とリガンドの結合強度が大きくなると、酸化速度が上昇し、また酸化還元電位は減少したことより、NOMとの結合様式が

鉄の酸化還元反応(電子の授受)に影響を及ぼしていることが示された。

最後に、鉄の酸化還元挙動は、NOM の起源により異なっていたことから、鉄を起因とする沿岸域環境問題を抱える集水域では、鉄の生物利用や河川への土壌流出などを考慮することで、土地利用・管理を行っていくことが望まれる。

謝辞：本研究は平成 21 年度科学研究費補助金（特別研究員研究奨励費）によって行われたことを報告する。また、調査の遂行にあたり御協力頂いた James W. Udy 博士、Simon Albert 氏、Kathleen S. Ahern 氏には感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Crichton, R. (2001) Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism: From Molecular Mechanisms to Clinical Consequences, 2nd ed.; John Wiley and Sons: Chichester, England.
- 2) Martin, J. H. and Fitzwater, S. E. (1998) Iron deficiency limits phytoplankton growth in the northeast Pacific subarctic, *Nature* 331, 341-343.
- 3) Utkilen H. and Gjølme N. (1995) Iron-stimulated toxin production in *Microcystis aeruginosa*. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 797-800.
- 4) Albert, S., O'Neil, J. M., Udy, J. W., Ahern, K. S., O'Sullivan, C. M., Dennison, W. C. (2005) Blooms of the cyanobacterium *Lyngbya majuscula* in coastal Queensland, Australia: disparate sites, common factors, *Marine Pollution Bulletin* 51, 428-437.
- 5) King, D. W., Lounsbury, H. A., Millero, F. J. (1995) Rates and mechanism of Fe(II) oxidation at nanomolar total iron concentrations. *Environmental Science & Technology* 29, 818-824.
- 6) Rose, A. L., Waite, T. D. (2003) Kinetics of hydrolysis and precipitation of ferric iron in seawater, *Environmental Science & Technology* 37, 3897-3903.
- 7) Liu, X. W., Millero, F. J. (1999) The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3487-3497.
- 8) Rich, H.W., Morel, F.M.M. (1990) Availability of well-defined colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*, *Limnology and Oceanography* 35, 652-662.
- 9) Rue, E. L. and Bruland, K. W. (1995) Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method, *Marine chemistry* 50, 117-138.
- 10) Morel, F. M. M., Kustka, A. B. and Shaked, Y. 2008. The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 53, 400-404.
- 11) Fujii, M., Rose, A. L., Waite, T. D. and Omura, T. (2006) Superoxide-mediated dissolution of amorphous ferric oxyhydroxide in seawater, *Environmental Science & Technology* 40, 880-887.
- 12) Fujii, M., Ito, H., Rose, A. L., Waite, T. D. and Omura, T. (2008) Superoxide-mediated Fe(II) production from organically complexed Fe(III) in coastal waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 6079-6089.
- 13) Rose, A. L., Salmon, T. P., Lukondh, T., Neilan, B. A., Waite, T. D. (2005) Use of superoxide as an electron shuttle for iron acquisition by the marine cyanobacterium *Lyngbya majuscula*, *Environmental Science & Technology* 39, 3708-3715.
- 14) Morel F. M. M and Hering, J. G. (1993) Principles and applications of aquatic chemistry. New York: Wiley-Interscience.
- 15) Rose, A. L., Waite, T. D. (2002) Kinetic model for Fe(II) oxidation in seawater in the absence and presence of natural organic matter, *Environmental Science & Technology* 36, 433-444.
- 16) Rush, J. D., Bielski, B. H. J. (1985) Pulse radiolytic studies of the reactions of HO₂/O₂⁻ with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction, *Journal of Physical Chemistry* 89, 5062-5066.
- 17) King, D. W. (1998) Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems. *Environmental Science & Technology* 32, 2997-3003.
- 18) Santana-Casiano, J. M., González-Dávila, M., Millero, F. J. (2004) The oxidation of Fe(II) in NaCl-HCO₃⁻ and seawater solutions in the presence of phthalate and salicylate ions: a kinetic model. *Marine Chemistry* 85, 27-40.
- 19) Millero, F. J., Sotolongo, S., Izaguirre, M. (1987) The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 793-801.
- 20) Emmenegger, L., King, D. W., Sigg, L., Sulzberger, B. (1998) Oxidation kinetics of Fe(II) in a eutrophic Swiss lake. *Environmental Science & Technology* 32, 2990-2996.
- 21) Voelker, B. M., Sulzberger, B. (1996) Effects of fulvic acid on Fe(II) oxidation by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 30, 1106-1114.
- 22) Rose, A. L., Waite, T. D. (2003) Effect of dissolved natural organic matter on the kinetics of ferrous iron oxygenation in seawater. *Environmental Science & Technology* 37, 4877-4886.
- 23) Theis, T. L., Singer, P. C. (1974) Complexation of iron(II) by organic matter and its effect on iron(II) oxygenation. *Environmental Science and Technology* 8, 569-573.
- 24) Liang, L., McNabb, J. A., Paulk, J. M., Gu, B., McCarthy, J. F. (1993) Kinetics of Fe(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic matter. *Environmental Science and Technology* 27, 1864-1870.
- 25) Santana-Casiano, J. M., González-Dávila, M., Rodríguez, M. J., Millero, F. J. (2000) The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II). *Marine Chemistry* 70, 211-222.
- 26) Rose A.L., Waite, T.D. (2002) Chemiluminescence of Luminol in the Presence of Iron(II) and Oxygen: Oxidation Mechanism and Implications for Its Analytical Use, *Analytical Chemistry*, 73, 5909-5920.
- 27) Fridovich, I. (1970) Quantitative aspects of production of superoxide anion radical by milk xanthine oxidase, *Journal of Biological Chemistry*, 245, 4053-4057.
- 28) Goldstone, J. V., Voelker, B. M. (2000) Chemistry of superoxide radical in seawater: CDOM associated sink of superoxide in coastal waters. *Environmental Science & Technology* 34, 1043-1048.

- 29) Martell, A. E.; Smith, R. M. (1974) Critical stability constants. Plenum Press: New York.
- 30) Nakano, M. (1998) Detection of active oxygen species in biological systems, *Cellular and Molecular Neurobiology*, 18, 565-579.
- 31) Peuravuori, J., Ingman, P., Pihlaja, K., Koivikko, R. (2001) Comparisons of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy's point of view, *Talanta* 55, 733-742.
- 32) Thurman, E. M., Malcolm, R. L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology* 15 463-466.
- 33) Fujii, M., Ito, H., Rose, A. L., Waite, T. D., Omura, T. (2008) Transformation dynamics and reactivity of dissolved and colloidal iron in coastal waters. *Marine Chemistry* 110, 165-175.
- 34) McDowell, M. S., Bakac, A., Espenson, J. H. (1982) A convenient route to superoxide ion in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* 22, 847-848.
- 35) Ianni, J.C. (2002) Kintecus v3.0, Windows Version, <http://www.kintecus.com>.
- 36) Rose, A. L., Waite, T. D., (2005) Reduction of organically complexed ferric iron by superoxide in a simulated natural water, *Environmental Science and Technology* 39, 2645-2650.
- 37) Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., Ross, A. B. (1985) Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, 1041-1100.
- 38) 藤井学, Rose, A. L., Waite, T. D., 大村達夫 (2007) 沿岸域における有機鉄の解離及び錯形成動力学—有機リガンドの性質と反応速度定数の関係—, *水環境学会誌*, 30, 267-275.
- 39) Fujii, M., Rose, A. L., Waite, T. D., Omura, T. (2008) Effect of divalent cations on the kinetics of Fe(III) complexation by organic ligands in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1335-1349.
- 40) Rate, A. W., McLaren, R. G., Swift, R. S. (1993) Response of copper(II)-humic acid dissociation kinetics to factors influencing complex stability and macromolecular conformation. *Environmental Science and Technology* 27, 1408-1414.
- 41) Straub, M., Benz, M. & Schink, B. (2001) Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. *FEMS Microbiology Ecology* 34, 181-186.
- 42) Rose, A. L., Waite, T. D. (2003) Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters, *Marine Chemistry* 84, 85-103.

(2009.5.22 受付)

Effect of Natural Organic Matter on Redox Reaction of Iron in Coastal Water

Manabu FUJII¹, Tatsuo OMURA¹

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University

Redox reaction of iron complexed by terrestrially-derived natural organic matter (NOM) was investigated under coastal water condition. Particular attention was given to oxygen and superoxide anion radical as oxidant and reductant of iron, as these molecules are ubiquitous redox mediators in natural waters. By using chemiluminescence technique, oxidation and reduction rate constants and thermodynamic parameters such as redox potential were determined for iron complexed by 12 different NOM samples. The determined constants suggested that oxidation of ferrous iron under aerobic condition was enhanced by complexation with NOM (half-life was 0.9-8.6 min) and concentration of ferric iron is two to four orders of magnitude greater than ferrous iron concentration in air-saturated coastal water. There was a positive correlation between oxidation rate constant (and reciprocal of redox potential) and stability constant of organically complexed ferric iron, indicating that oxidized state is favorable when complexed by stronger binding ligand. Since behavior of the redox reaction depends on origin of NOM, management or remediation based on different iron load from land soils may be required in coastal area with iron-relevant environmental problems.