

琵琶湖水中における Fe(II) の鉛直分布を決定する要因について

○楯敬介、大田啓一、丸尾雅啓（滋賀県立大学・環境科学部）、早川和秀（滋賀県琵琶湖・環境科学研究センター）

1. はじめに

Fe は植物プランクトン体内の酵素やタンパク質に含まれ、生理学的役割を担っている。植物プランクトンの体内に取り込み可能な Fe の形態は殆ど溶存態とされている。好気的環境の水中(pH6~8)では、好気的環境の水中(pH6~8)では、Fe の殆どが懸濁態の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として存在しているが、溶存 $\text{Fe}(\text{III})$ もわずかに存在する。その殆どは有機配位子（主に腐植物質）と結合した $\text{Fe}(\text{III})$ として存在している。

一方で $\text{Fe}(\text{II})$ も極低濃度であるが存在することがわかっている。 $\text{Fe}(\text{II})$ の生成過程として紫外線の影響や、微生物の植物プランクトン分解過程によるものなどがあるが、細部の解明には至ってはいない。植物プランクトンは溶存態 $\text{Fe}(\text{III})$ を $\text{Fe}(\text{II})$ に還元してから摂取するという特徴をもつので、摂取する Fe が $\text{Fe}(\text{II})$ ならば $\text{Fe}(\text{III})$ を還元する必要がない。植物プランクトンにとって $\text{Fe}(\text{II})$ の有用性は高いといえる。

琵琶湖において $\text{Fe}(\text{II})$ に的を絞った研究例は見られない。そこで極微量の $\text{Fe}(\text{II})$ を測定するため、PDTs (Ferrozine) が $\text{Fe}(\text{II})$ と錯体を作る際により強い発色を示すことを利用し、更に検出限界を下げるために固相抽出法による $\text{Fe}(\text{II})$ 濃縮測定法を使用した。琵琶湖北湖において $\text{Fe}(\text{II})$ の鉛直分布を測定し、その特徴を決定する要因について考察を行った。

2. 採水地点、方法

採水は滋賀県立大学実習調査船「はっさか」にて、琵琶湖北湖の多景島沖 T4 地点 (N35°20'00 E136°09'00) で7月14日、8月2日、9月8日、9月25日の計4回行なった。10m以深の層はバンドーン採水器で、10m以浅の層は採水ポンプで採水した。試水にふれる器具はすべて塩酸洗浄を行っている。試水は500ml 褐色ポリエチレン瓶に

氷冷保存し、試水のうち200mlを採水後に船上にて速やかにろ過（酸処理済 Nuclepore filter：孔径 0.4 μm ）した。ろ過後の試水200mlを褐色ポリエチレン瓶に移し、1mmol/L の Ferrozine 10ml、1mol/L の MOPS-NH₃ 緩衝液 (pH6.8) 10ml を添加し試水中の $\text{Fe}(\text{II})$ を固定した。

研究室でペリスタポンプを用い、試水中の $\text{Fe}(\text{II})$ -Ferrozine 錯体を Sep-pak PS-1（スチレンジビニルの共重合体）に吸着させた。この錯体を1mlのメタノール、3mlの純水を順次流して溶離し（50倍濃縮）した。溶離液の562nmにおける吸光度を50mmガラスセルを用いて測定した。

3. 結果と考察

1) 最表層について

7月（図1）、9月初旬の最表層にてその直下の深度と比べてみて $\text{Fe}(\text{II})$ 濃度が高くなっていることが確認された。この機構は、太陽光中の紫外線が照射されたことにより表層中の溶存有機物が酸素と反応し、発生したラジカルによる $\text{Fe}(\text{III})$ の間接的還元反応と、有機配位子と錯形成している $\text{Fe}(\text{III})$ が紫外線の影響により分解し、有機配位子から電子を受け取ることで発生する直接的還元反応の影響であると考えられる。同地点、同日

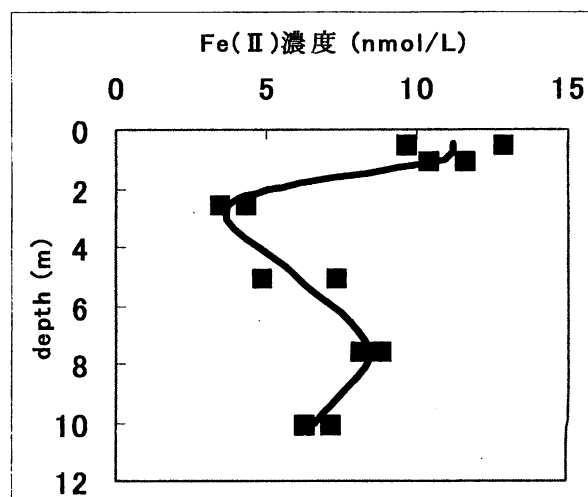


図1：7月の表水層での $\text{Fe}(\text{II})$ 鉛直分布

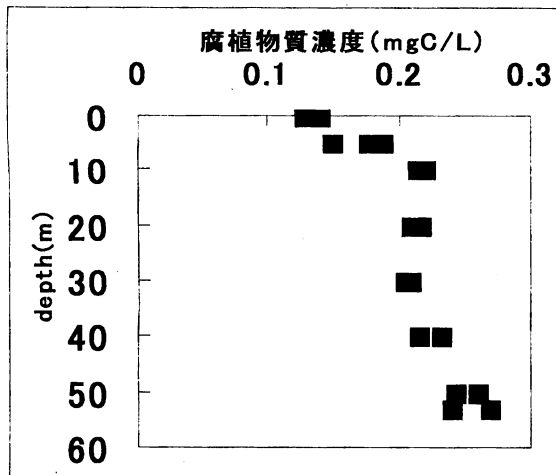


図 2 : 7月の表層水での腐植物質濃度の鉛直分布

時の腐植物質の鉛直濃度分布 (図 2) と比較すると、最表層において腐植物質濃度がその直下より低くなっていた。このことから間接的、直接的な光分解が起こっていると考えられる。

2) 光還元による Fe(II) 生成の確認

太陽光中の紫外線による影響を考察するため晴天の 10 月 17 日に太陽光照射実験を行った。9 月 25 日に琵琶湖 T4 地点にて採取した水深 5m の試水を濾過し、これを石英瓶に移した。大学の環濠の浅瀬に浸して太陽光に暴露し、同様の方法にて Fe(II) 濃度を測定し、その変化を調べた。

太陽光照射実験時の日射は彦根気象台の積算日射量のデータより、日射量は実験開始時から徐々に上昇していき正午において一番高くなり、それから徐々に下降していく典型的な晴天の日

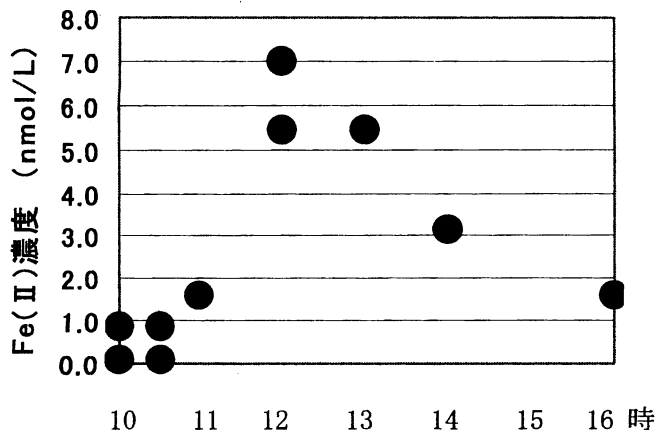


図 3 : 太陽光照射実験での Fe(II) 濃度の変化

の値を示した。10時から10時半にかけては Fe(II) 濃度の変化はなく、11時で上昇し、1日の間で最も日射の強くなる正午にて最大の Fe(II) 生成を確認した。その後 Fe(II) 濃度は徐々に下降していくという結果が得られた。溶存酸素により常に Fe(II) は酸化を受けると考えられ、日射中の紫外線は常に当てられているので、Fe(II) 濃度が上昇する際は還元が酸化を上回り、それとは逆に濃度下降の際は酸化が還元を上回ると考えられる。このことから日射の強い夏の昼間ではこの機構が Fe(II) の濃度上昇に大きな寄与していると考えられた。

3) クロロフィル極大層直下について

7月、8月は、Fe(II) クロロフィル極大層の直下にて、Fe(II) 濃度極大が見られた。これは他の湖沼においても指摘されていたが、植物プランクトンの死骸や残渣が微生物に分解される際に放出される還元性物質や、鉄還元酵素の影響により Fe(II) が安定に存在することを示している可能性がある。生分解実験などで検証を行っていないが、この機構が存在する可能性は高いと考えられる。

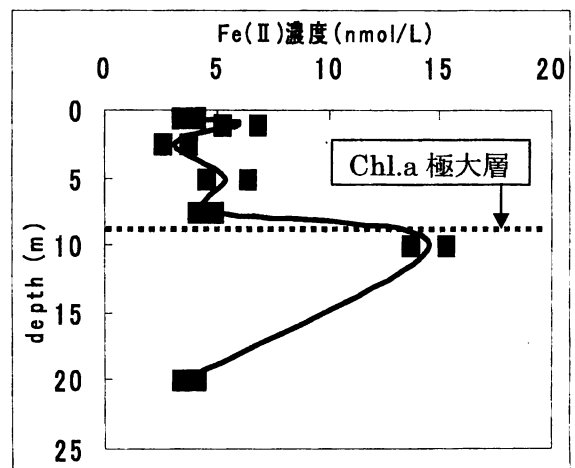


図 4 : 8月の表層水の Fe(II) 鉛直分布