

(様式第3号)

## 論文要旨

論文題目

### 海水、エアロゾル、Fe(III)-ジカルボン酸水溶液中で 光化学的に生成するFe(II)に関する研究

沖縄島沿岸海中の全溶存鉄濃度 (Fe(II)+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、赤土土壌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、機器および接続部に 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 は光照射時間に関わらず 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。

私はエアロゾル粒子の Water soluble Fraction (WSF) 溶液中の Fe(II) が急激に光化学的に生成し、溶液中では WSFe の主要な部分は Fe(II) として存在していることがわかった。Fe(oxalate)<sub>2</sub><sup>-</sup>の直接的な光分解は、Fe(oxalate)<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が十分に高いならば WSF 溶液中で観測された Fe(II) 光生成を説明できた。WSF 溶液中で観測された Fe(II) 光生成の波長依存性は、Fe(oxalate)<sub>2</sub><sup>-</sup>を供給源とする Fe(II) 光生成の波長依存性と類似していた。エアロゾルの水溶性画分は、雲凝結核として振る舞い、水滴を形成するために周囲の大気から水蒸気を引き付けるので、WSF 溶液から得られた結果は大気性の液相中における日中の Fe(III)/Fe(II) サイクルを推測するのに使用できると考えられる。

氏名 岡田 孝一郎

2008年2月12日

琉球大学大学院  
理工学研究科長 殿

論文審査委員

主査 氏名 大森 保  
副査 氏名 渡久山 章  
副査 氏名 宇地原 敏夫  
副査 氏名 新垣 雄光



学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 海洋環境学 氏名 岡田孝一郎 学籍番号 <span style="background-color: black; color: black;">XXXXXXXXXX</span>	
指導教員名	大森 保	
成績評価	学位論文 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格	最終試験 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格
論文題目	海水、エアロゾル、Fe(III)-ジカルボン酸水溶液中で光化学的に生成する Fe(II)に関する研究	
審査要旨（2000字以内） 環境水中の溶存鉄は、主にFe(II)とFe(III)として存在しており、様々な酸化還元反応を通して2つの酸化数状態を循環している。このFe(II)-Fe(III)循環は、過酸化水素やヒドロキシラジカルのような活性酸素種の生成に重要な役割を果たしているが、これまで、環境水中で起こるFe(II)生成に関する知見は不十分であった。 そこで、本博士論文では、1) 沖縄沿岸海域における海水中の全溶存鉄の分布および沿岸水中でのFe(II)の光生成を明らかにすること、2) 沖縄で採取された大気エアロゾル中での		

(次頁へ続く)

## 審査要旨

Fe(II)の光生成メカニズムを明らかにすること、3) Fe(III)-ジカルボン酸水溶液をモデル化合物として用い、Fe(II)の起源を明らかにすること、を目的に研究を行っている。

研究方法として、試料は沖縄本島沿岸海域の24地点で採取した海水と河川水、琉球大学と辺戸岬で採取したバルクエアロゾル粒子、Fe(III)-ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸）水溶液を用いている。また、光照射実験は、キセノンランプを光源とした太陽光シミュレーターと超高压水銀ランプを光源とした単色光照射装置を用いている。Fe(II)は、Ferrozine 試薬を用いた高速液体クロマトグラフィー（HPLC）法で測定している。

研究の結果、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における Fe(II)の光化学的挙動の研究では、沖縄島沿岸海水中の 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を示した。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)化学種が存在していたことを明らかにした。

次に、沖縄で採取した大気エアロゾル中の Fe(II)に関する研究では、波長 313, 334, 366, 405 nm の光を照射することによって、エアロゾル粒子の水溶性画分（WSF）中で Fe(II)が光化学的に生成することを明らかにした。また、理論計算の結果、溶液中に  $\text{Fe}(\text{oxalate})_2$  化合物が存在し、その濃度が十分に高い場合 ( $[\text{Fe}(\text{III})]_0$  の 20 % 以上)、WSF 溶液で観測された Fe(II)光生成速度を説明することが可能であることを示した。さらに、 $\text{Fe}(\text{oxalate})_2$  化合物から光化学的に生成する Fe(II)の波長依存性は、WSF 溶液中で観測された Fe(II)光生成の波長依存性と一致していた。

さらに、エアロゾル中での Fe(II)の起源化合物を検討するために、Fe(III)-ジカルボン酸水溶液中で光化学的に生成する Fe(II)の挙動を調べている。ジカルボン酸は、大気エアロゾル中に存在する有機物の中でも主要な有機化学成分である。研究手法として、理論計算と定量的な実験を結びつけることで、各 Fe(III)-ジカルボン酸錯体のモル吸光係数と Fe(II)光生成の量子収率を決定している。大気エアロゾルの水溶性画分における Fe(II)光生成速度と既に報告のあった  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  と  $\text{Fe}(\text{oxalate})_2$  に加えて、今回決定した Fe(III)-マロン酸錯体と Fe(III)-コハク酸錯体を Fe(II)供給源として計算した Fe(II)光生成速度を比較すると、エアロゾル中での Fe(II)供給源としては、 $\text{Fe}(\text{oxalate})_2$  が有力であることが示された。

本博士論文の研究成果より、これまで未知であった環境水中での Fe(II)光生成に関する新たな知見を得ている。また、研究成果の一部は、国際学術雑誌で発表しており、国際的に認められる水準にあると判断できる。

以上により、博士の学位論文および参考論文として提出された2編の査読付き学術論文、さらに、平成20年2月5日（火）に理系複合棟202教室で行われた博士論文の研究課題についての口頭発表による最終試験を厳正に審査した結果、全員一致で申請のあった博士論文が博士の学位論文として十分な内容を持つものであることを認め、最終試験も合格と判定した。