

University of Groningen

Photochemistry and organic complexation of iron

Rijkenberg, Michaël Johannes Adrianus

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2005

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Rijkenberg, M. J. A. (2005). *Photochemistry and organic complexation of iron: Interactions in the Southern Ocean*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Het spoor-metaal ijzer (Fe) speelt in grote delen van de oceaan een belangrijke rol in de limitatie van algengroei. De chemie van Fe is daarom ondermeer van belang voor het koolstofdioxide budget in de Zuidelijke IJszee. De fotoreductie van ijzer is essentieel in de transformatie van colloidaal en organisch gebonden ijzer naar een reactievere Fe vorm die beter beschikbaar is voor opname door algen. Iedere lente ontstaat boven Antarctica een gat in de ozonlaag resulterend in een verhoogde intensiteit ultraviolet-B licht (UVB: 280-315 nm) die het aard- en zeeoppervlak bereikt. Onderzocht werd of deze hogere intensiteit aan UVB de fotoreductie van Fe(III) bevordert, resulterend in hogere concentraties biologisch beschikbaar Fe. Daarnaast werd onderzocht hoe de aanwezigheid van Fe-bindende organische moleculen (liganden) en twee typische Antarctische algen van invloed zijn op de fotoreductie van Fe. Natuurlijke organische liganden, zoals die voorkomen in de Westerschelde en het Marsdiep, werden onderzocht op hun gevoeligheid voor afbraak door ultraviolet licht.

Dekincubaties van zeewater in de Zuidelijke IJszee tonen aan dat de concentratie Fe(II) (het resultaat van de fotoreductie van Fe) een dagelijkse cyclus vertoont en dat de Fe(II) productie ten gevolge van UVB het hoogst is gevolgd door ultraviolet-A licht (UVA: 315-400 nm) en zichtbaar licht (VIS: 400-700 nm) (Hoofdstuk 3). Vergelijkbare conclusies konden worden getrokken met betrekking tot de golflengte afhankelijkheid van de productie van H_2O_2 in de oostelijke equatoriale Atlantische Oceaan (Hoofdstuk 2). H_2O_2 is een belangrijke oxidator van Fe en transformeert Fe(II) terug naar Fe(III). De hoogste concentraties H_2O_2 worden geproduceerd door het licht met de laagste golflengte. Het UVB is 228 keer beter en het UVA is 6,5 keer beter dan het VIS in het produceren van 1 nM H_2O_2 . UVB is dus niet alleen het meest effectief in de fotoproductie van Fe(II) maar ook in de productie van H_2O_2 . Verbazingwekkend was echter dat de oxidatie van Fe(II) door het H_2O_2 , dat als de belangrijkste oxidator van Fe(II) wordt beschouwd, constant bleef tijdens de dekincubaties. De oxidatie van Fe(II) nam tijdens het experiment niet toe door fotoproductie van H_2O_2 .

Alhoewel we nu weten dat UVB een belangrijke rol speelt in de fotochemie van Fe, kunnen we nog niets zeggen over de invloed van een hogere intensiteit UVB op de Fe fotochemie. Afnemende concentraties ozon zorgen niet alleen voor een hogere intensiteit van het UVB dat het zee-oppervlak bereikt maar ook voor een verschuiving van het lichtspectrum naar lagere golflengten. Om de invloed van zowel de hogere intensiteit UVB als de verschuiving van het lichtspectrum naar lagere golflengten op de fotoreductie van Fe in het zeewater te kunnen bepalen werd de golflengte afhankelijkheid van de invloed van het licht op de fotoreductie van Fe onderzocht door het opstellen van een weegfunctie. Deze weegfunctie beschrijft de golflengte afhankelijkheid van de fotoproductie van Fe(II) in

zeewater afkomstig uit de Zuidelijke IJzee (Hoofdstuk 4). De sterk golflengte afhankelijke Fe(II) fotoproductie uit amorphe Fe(III) (hydr)oxiden kan worden beschreven als een exponentiele functie: $\varepsilon(\lambda) = 3.57 \cdot 10^3 \cdot e^{-0.02(\lambda-300)}$. Gebruik makend van zonnenspectra gemeten tijdens het Antarctische ozon minimum in het jaar 2000 laat toepassing van de weegfunctie zien dat de Fe(II) fotoproductie gedomineerd wordt door de dagelijkse variatie in het UVA en VIS. Dit geldt gedurende alle seizoenen voor zowel het zee-oppervlak (respectievelijk >60% en 30%) als dieper in de water kolom. Alhoewel UVB het meest effectieve golflengte gebied is in de fotoproductie van Fe(II), was de uiteindelijk invloed van UVB erg klein door de relatief lage intensiteit van het UVB dat de oppervlakte van de zee bereikt. Desalnietemin was de invloed van het verhoogde UVB op de Fe(II) fotoproductie statistisch significant. De invloed van het UVB als percentage van de Fe(II) fotoproductie door het gehele zonnenspectrum steeg van 3,54% naar 6,15% gedurende het ozon minimum. Geconcludeerd kan worden dat de invloed van het verhoogde UVB relatief klein is in vergelijking met de invloed van het UVA en VIS op de productie van biologisch beter beschikbaar Fe voor de algen in de Zuidelijke IJzee.

Organische Fe liganden spelen een belangrijke rol in de chemie van Fe in zeewater. Meer dan 99% van de concentratie opgelost Fe is gebonden aan organische liganden. Deze organische liganden zorgen ervoor dat het slecht oplosbare Fe in zeewater toch in concentraties hoger dan het oplosbaarheidproduct van anorganisch Fe oxiden opgelost kan zijn. In dit proefschrift onderzochten wij twee aspecten van de interactie tussen licht en Fe gebonden door organische liganden, namelijk: i) de invloed van zowel individuele model liganden als de assemblage aan natuurlijke organische Fe liganden op de fotoreductie van Fe, en ii) de invloed van licht, en met name het UV, op de afbraak van deze natuurlijke organische liganden.

Het toevoegen van de Fe bindende liganden desferrioxamine B (DFOB), phytic acid en protoporphyrine IX (PPIX) leidde tot veranderingen in de fotochemie van het ijzer die ieder volgens een ander mechanisme resulteerde in een verhoging of een verlaging van de Fe(II) fotoproductie (Hoofdstuk 5). De fotoreduceerbare Fe fractie nam af na toevoeging van DFOB. Daarnaast werd het gevormde Fe(II) nadat het terug oxideerde tot Fe(III) door DFOB gebonden waardoor bij hoger wordende concentraties DFOB de evenwichtsconcentratie Fe(II) omlaag ging. Geconcludeerd kan worden dat DFOB samen met zijn mariene varianten de transformatie van kristalijn Fe naar een mogelijk biologisch beschikbare Fe fractie voorkomt. In plaats daarvan wordt het Fe getransformeerd van een kristalijne Fe fractie naar een organisch gebonden Fe fractie waarvan bekend is dat deze niet biologisch beschikbaar is.

Het toevoegen van phytic acid leidde juist tot een verhoging van de fotoreduceerbare Fe fractie. Doordat het Fe en de phytic acid onregelmatige aggregaten vormen ontstaat een groter oppervlakte waardoor meer Fe gefotoreduceerd kan worden. Echter, wanneer de concentratie phytic acid te hoog wordt, verdwijnt dit effect en neemt de fotoreduceerbare Fe

fractie juist af. Het lijkt erop dat phytic acid in die situatie het Fe aan het oppervlakte van de aggregaten afschermt door aan het oppervlak van colloïdale Fe deeltjes te binden. Een belangrijk deel van het fosfaat dat via de rivieren in zee terecht komt bestaat uit phytic acid. Phytic acid kan dus een belangrijke rol spelen in de chemie van Fe in de kustwateren.

Het PPIX bindt geen Fe(III) in zeewater zoals in de wetenschappelijke literatuur werd gesuggereerd, maar bindt in plaats daarvan Fe(II). Het PPIX gedraagt zich als een lichtgevoelige katalysator in de productie van superoxide en mogelijk van vrije radicalen gevormd uit aanwezige Fe liganden. Superoxide en de vrije radicalen gevormd uit aanwezige Fe liganden kunnen Fe(III) ook in het donker reduceren tot Fe(II). Het PPIX beïnvloedt niet alleen de Fe chemie in zeewater maar ook de chemie van zuurstof en zijn radicalen en dus de concentratie van waterstof peroxide dat via dismutatie uit superoxide kan ontstaan. Deze resultaten zijn erg belangrijk voor het Fe gelimiteerde mariene milieu waarin de algen afhankelijk zijn van het hergebruik van Fe. Veel van het Fe in deze milieus is namelijk gebonden door biologische moleculen, zoals porphyrines en gerelateerde moleculen, die in het water terecht komen na het stuk gaan van de algen cellen.

Geconcludeerd kan worden dat de organische Fe bindende liganden van groot belang zijn voor de fotochemie van het Fe in zeewater. We weten echter niet of de gebruikte individuele organische Fe bindende liganden in relevante concentraties in het mariene milieu en meer specifiek de Zuidelijke IJsee voorkomen.

Om onderzoek te kunnen doen naar de afbraak van natuurlijk Fe bindende liganden door licht werd gebruik gemaakt van water, rijk aan organisch materiaal, afkomstig uit estuaria (Hoofdstuk 8). Het water afkomstig uit het Marsdiep bevatte 24,4 eq nM Fe aan liganden met een conditionele stabiliteits constante (K') van 10^{21} . Het water van de Westerschelde bevatte ongeveer 4,6 eq nM Fe aan liganden met een conditionele stabiliteits constante (K') van $10^{20.1}$.

De organische Fe liganden in het water afkomstig uit de Westerschelde en het Marsdiep werden niet meetbaar afgebroken door UVA en UVB. Er werden geen veranderingen in de concentraties of de conditionele stabiliteits constanten geconstanteerd. Deze observaties werden bevestigd door de lage fotoproductie van Fe(II) (<240 pM) in vergelijking met de concentraties organische Fe liganden. Verder suggereert de grote gelijkheid tussen het verloop van de concentratie Fe(II) met de tijd in dit water en de concentratie Fe(II) afkomstig van colloïdaal Fe, zoals aangegeven in de wetenschappelijke literatuur, dat het Fe(II) waarschijnlijk afkomstig is van colloïdaal Fe. Bovendien bleken de natuurlijke organische Fe bindende liganden in water afkomstig uit de Zuidelijke IJsee ongevoelig te zijn voor destructie door UV (Hoofdstuk 5). De observatie dat ook de relatief verse organische Fe liganden in het estuariene water niet worden afgebroken bevestigd verder dat de natuurlijk voorkomende organische Fe bindende liganden, in tegenstelling tot de model Fe liganden, geen grote rol spelen binnen de fotochemie van Fe.

De complexatie van Fe door organische liganden speelt ook een belangrijke rol in de geochemie van estuariene milieus aangezien daardoor het Fe in de opgeloste fase wordt gehouden. Het opgelost Fe zal vanuit het estuarium in de kustwateren stromen terwijl het Fe dat niet door organische liganden wordt gebonden zal aggregeren tot, en adsorberen aan, deeltjes die een veel langere verblijftijd in het estuarium hebben. We laten in dit hoofdstuk uit het proefschrift zien dat UV geen invloed heeft op het transport van opgelost organisch materiaal vanuit de estuarium naar de kustwateren (Hoofdstuk 8).

Verrassend genoeg vonden we naast de sterke organische Fe bindende liganden ook concentraties van 4 (Mardiep) en 12 nM (Westerschelde) TAC-labiel Fe (Fe dat na een periode van > 12 uur gebonden is door het Fe bindende ligand TAC, 10 μ M). De concentratie TAC-labiel Fe was lager in de fractie < 1 kDa. Een gedeelte van het TAC-labiel Fe is dus colloidaal.

De concentratie TAC-labiel Fe was veel hoger dan de concentratie Fe bindende liganden en zeker hoger dan het oplosbaarheids product van Fe oxiden in het estuariene water. De overmaat aan Fe, die het TAC-labiel Fe vormt, zou verklaard kunnen worden door de aanwezigheid van een relatief zwak Fe bindend ligand met een conditionele stabiliteits constante die buiten het bereik van de voltammetrische methode met TAC als competerend ligand ligt. Door het probleem kinetisch te benaderen werd een schatting verkregen van de conditionele stabiliteits constante liggend tussen de 10^{16} en 10^{18} (Hoofdstuk 7). We concluderen dat deze zwakke Fe bindende liganden de precipitatie van Fe(hydr)oxiden voorkomt. De hoge concentraties TAC-labiel Fe zijn in de wetenschappelijke literatuur al een keer eerder beschreven en waargenomen tijdens een algen bloei en daarnaast ook tijdens experimenten met een Antarctische alg (Hoofdstuk 6). Deze waarnemingen wijzen op de mogelijkheid dat biologische processen een rol spelen in het ontstaan van deze zwakke Fe bindende liganden. Het is echter niet mogelijk om conclusies te trekken over de identiteit van deze zwakke Fe bindende ligand klasse, alhoewel resultaten met ultrafiltratie en de detectie van hoge concentraties TAC-labiel Fe na het toevoegen van grote hoeveelheden Fe aan het zeewater tijdens een Fe verrijking experiment er op wijzen dat colloidaal Fe hier een rol kan spelen.

We hebben het nu gehad over de fotochemie van amorfe Fe (hydr)oxiden en organische Fe liganden maar we laten het laatste woord aan de algen zelf. We hebben heel veel fotochemische experimenten uitgevoerd in relatie tot verschillende vormen van Fe om te achterhalen hoe en of licht de biologisch beschikbare Fe fractie verhoogt, maar de algen hebben inderdaad het laatste woord. *Thalassiosira* sp. en *Chaetoceros brevis*, twee Antarctische algen beïnvloeden direct de fotochemie van Fe (Hoofdstuk 6).

Een verhoging van de gefotoreduceerde concentratie Fe(II) tegelijkertijd met een relatieve toename in het belang van VIS in de Fe fotochemie suggereert een verandering in de Fe fotochemie door organisch materiaal uitgescheiden door de Antarctische algen. Hierdoor

werd het fotochemische proces verbeterd resulterend in een hogere concentratie reactief en biologisch beschikbaar Fe. Alhoewel UVB de meest effectieve golflengte is en UVA de hoofdrol speelt in de fotoreductie van amorfe Fe (hydr)oxides, lijkt de aanwezigheid van organisch materiaal uitgescheiden door algen de rol van VIS in de fotoreductie van Fe te vergroten.

De algen verrasten ons niet alleen met het verbeteren van de fotoreduceerbaarheid van de Fe fractie maar *C. brevis* veranderde ook een gedeelte van de sterke organische Fe bindende liganden in een zwakker Fe bindende ligand klasse. In de wetenschappelijke literatuur wordt in onderzoek met behulp van radio-isotopisch Fe aangetoond dat algen Fe gebonden door organische Fe bindende liganden op kunnen nemen. Hoofdstuk 6 laat zien dat de bindings karakteristieken van de organische Fe bindende liganden veranderen door de aanwezigheid van de alg *C. brevis*. Er kan over gespeculeerd worden of deze verandering optreedt gedurende de biologische opname van het gecomplexeerde Fe, of dat *C. brevis* de sterke Fe bindende liganden zodanig verandert dat het gecomplexeerde Fe beter beschikbaar wordt. De mogelijkheid bestaat dat *C. brevis*, als kleine alg onder Fe limiterende omstandigheden, niet alleen voordeel heeft van zijn oppervlakte tot volume verhouding maar ook door de mogelijkheid om de organische gebonden Fe fractie te beïnvloeden (Hoofdstuk 6).

Een beter begrip van de enorme complexiteit en diversiteit van de Fe chemie in zeewater is alleen mogelijk wanneer gebruik gemaakt wordt van meer gedetailleerde en gecontroleerde experimenten. Daarnaast moeten resultaten wel geverifieerd worden aan de processen zoals deze in de natuur voorkomen. We hebben aangetoond dat UVB het meest effectieve golflengte gebied is in de fotoreductie van Fe afkomstig van vers gevormde amorfe Fe (hydr)oxiden, hoewel het UVB afkomstig van de zon vergeleken met de de golflengte regionen UVA en VIS het minst belangrijk is. Verder gaf de toevoeging van individuele liganden aan zeewater duidelijke en interessante resultaten. Deze processen konden echter niet direct gerelateerd worden aan processen die in de kustwateren met hoge concentraties Fe bindende liganden plaatsvinden. Uiteindelijk waren al deze experimenten van groot belang voor het begrip van de processen, die in aanwezigheid van algen, de fotoreductie van het Fe veroorzaakten.

