

河口域におけるフミン物質と鉄の錯平衡モデルの構築

東北大学大学院工学研究科 学生員 ○藤井学 佐々木陽
東北大学大学院工学研究科 正会員 渡部徹 大村達夫

1 はじめに

河口域は他の水域と比べ生物生産性が高く、豊かな生態系を形成している。しかし近年、微量金属の中でもフミン物質と錯体を形成して存在する鉄(フミン鉄)が、食物連鎖の根底を担う植物プランクトンや藻類などの一次生産者に必須な物質であるにもかかわらず、多くの海洋や河口域では水生生物の生長制限要素となっていることが報告されている(Sunda *et al.*, 1995)。従って、豊かな河口域生態系の再生のためには、従来の水質基準で対象とされてきた窒素やリン、有機物質のみならず、流域内での鉄の発生や挙動にも着目した総合的な流域管理が望まれる。河口域は様々な金属イオンが高濃度で存在するため、フミン物質と鉄の錯平衡挙動は複雑な変化を示すと考えられるが、その挙動についてはほとんど研究が行われていない。本研究では、*Debye-Huckel* 理論をもとに、河口域におけるフミン鉄の錯平衡モデルを構築した。

2 河口域条件下でのフミン鉄の錯平衡実験

2.1 フミン物質試料

本実験では、日本腐植学会が提供する愛知県段戸森林土壌由来フミン酸及びフルボ酸を使用した。Watanabeら(1994)は、これらのフミン物質について、元素分析、官能基分析、 ^{13}C NMR スペクトル分析を行っている。

2.2 フミン鉄の錯平衡実験方法

Na、Mg、Ca のモル濃度比が 45.6:5.4:1 になるよう、塩濃度 30g/L の人工海水を用意し、さらに、塩濃度 30g/L の NaCl 溶液も用意した。その後、人工海水または NaCl 溶液と Milli-Q を混合し、塩濃度が 0、1、2、5、7、10、20、30g/L の人工海水と NaCl 溶液を作成した。

1g/L 硝酸第二鉄水溶液と 100mg/L 標準フミン物質溶液(フルボ酸またはフミン酸)を塩濃度の異なる人工海水溶液または NaCl 溶液に加え、NaOH 溶液を用いて pH を 8 に調整し、フミン物質濃度が 2mg/L、鉄濃度が 4.0 μM であるフミン鉄溶液を作成した。このサンプル 70mL をポリエチレンボトルに加え、攪拌台を用いて 20°C の暗室で 72 時間攪拌(100rpm)を行った。攪拌後、0.45 μm メンブレンフィルターでサンプルの濾過を行い、濾液の鉄濃度とフミン物質濃度を測定した。鉄濃度の測定は Ferrozine 発光試薬による比色分析法を採用した(Stookey, 1970)。フミン物質濃度は紫外線吸光度(254nm)から換算した。

3 河口域条件下でのフミン鉄の錯平衡モデル

3.1 *Debye-Huckel* 理論でのいくつかの仮定

図 1 に示すように、フミン物質と水中を自由に動くことのできる金属イオンが誘電率 $\epsilon_0\epsilon_r (=6.9 \times 10^{-10}) [\text{C}^2\text{N}$

$\text{m}^2]$ の水に浸されているとする。フミン物質と金属イオンはそれぞれ半径 R 、 $h (=10^{-10})[\text{m}]$ の球体とする。酸性官能基は、フミン物質の表面に均一に分布しており、金属イオンのフミン物質官能基への結合は考えない。

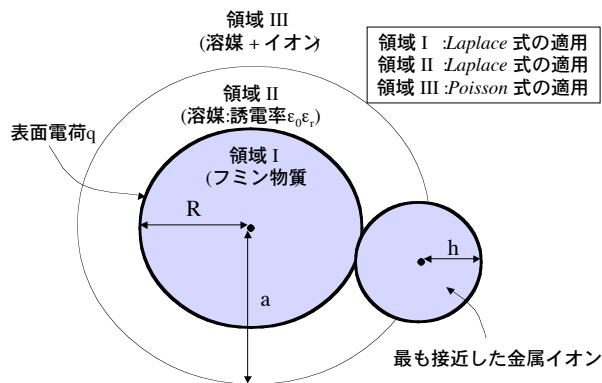


図1 *Debye-Huckel* モデルでのフミン物質と金属イオンの関係。

3.2 静電的自由エネルギーの算出

静電的引力により鉄イオンがフミン物質表面近傍に集まっている状態において、鉄イオン1分子の持つ静電的自由エネルギーを $W_{el(Fe)}$ [J]とする。鉄イオンの電荷を Z_{Fe} とすると、 $W_{el(Fe)}$ はフミン物質の表面に存在する陽イオン電荷を 0 から $Z_{Fe}(=3)$ まで荷電するのに要するエネルギーに等しく、(1)式で表される(Tanford, 1968)。

$$W_{el(Fe)} = \frac{Z_{HS} Z_{Fe} e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \left(1 - \frac{\kappa R}{1 + \kappa a} \right) \quad (1)$$

ここで、 e は電気素量($=1.6 \times 10^{-19})[\text{C}]$ 、 Z_{HS} はフミン物質の電荷数、 κ は Debye パラメータ $[\text{m}^{-1}]$ を表す。河口域のようなイオン強度が高い場合、(1)式中の κ は Davies の式により補正を行う必要がある(Stumm *et al.*, 1996)。

3.3 静電的自由エネルギーと平衡定数の関係

pH=8 という条件で、以下に示すフミン物質吸着サイト Site n ($n=1\sim 3$)と第二鉄イオンの平衡式を考える。



ここで、Site n -Fe はフミン物質と吸着した第二鉄イオンを表す。イオン強度が $I=0$ の状態および $I=i(i \neq 0)$ の状態での平衡定数をそれぞれ $K_{n,int}$ (本質的平衡定数)、 $K_{n,i}$ とする。イオン強度の増加に伴う鉄イオンの静電的自由エネルギーの減少量を $dW_{el(Fe)}$ とすると、自由エネルギー変化と平衡定数には以下の関係がある。

$$K_{n,i} = K_{n,int} \exp \left(- \frac{dW_{el(Fe)}}{kT} \right) \quad (3)$$

3.4 フミン物質パラメータ

フミン物質の分子量は不均一な分布を持つため、フ

キーワード: 河口域、フミン鉄、錯平衡モデル、*Debye-Huckel* 理論、塩濃度、フミン物質官能基

連絡先: 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 06, TEL:022-217-7483, FAX:022-217-7482

ミン酸とフルボ酸の平均分子量をそれぞれ 10,000Da、500Da とし、その分子量分布をガウス分布により連続的に表現した。フミン物質の半径 R は、フミン物質の分子量と密度($\rho_h=1.5\text{g/dm}^3$)から算出した。

鉄の吸着には pH=8 の条件で、プロトンが解離しているフミン物質官能基のみが影響を及ぼす。そのため、フミン物質の表面電荷は、フルボ酸及びフミン酸の酸性度(9.08, 5.88 $\mu\text{eq/mg}$)を採用した(Watanabe *et al.*, 1994)。表面電荷密度は分子量によらず一定(1.82)とした。

4 結果と考察

4.1 フミン物質吸着サイトへの鉄の吸着量

図 2 からフミン酸、フルボ酸の両ケースとも NaCl 溶液中では鉄の吸着量に大きな変化が見られなかったが、人工海水中では、塩濃度の増加に伴い指数的な減少を示した。この結果から、フミン物質からの鉄の解離は、溶液中の Na^+ ではなく Mg^{2+} 、 Ca^{2+} によって引き起こされることが明確となった。フミン物質と鉄の吸着は、フミン物質表面のカルボキシル基やフェノール水酸基、アミノ基、スルホ基を介して行われると考えられるが、これらの吸着サイトを鉄との親和性により大きく 3 種類に分類した。すなわち、NaCl 溶液中で鉄が解離したサイト(site1)、NaCl 溶液中では鉄は解離しなかったが、人工海水中で解離したサイト(site2)及び人工海水中でも鉄が解離しなかったサイト(site3)である。HSBA 法則から、Site1 の多くはカルボキシル基、Site2 は水酸基とカルボキシル基、Site3 はスルホ基とアミノ基から構成されていると考えられる(Senesi, 1992)。

塩濃度 30g/L の NaCl 溶液中におけるフミン酸とフルボ酸に吸着している鉄量はそれぞれ 2.59、1.75 $\mu\text{mol/mg}$ 、塩濃度 30g/L の人工海水溶液中では 0.41、0.23 $\mu\text{mol/mg}$ であった。フミン酸とフルボ酸の酸性度はそれぞれ、5.88、9.08 $\mu\text{mol/mg}$ であるので、金属イオンが高濃度で存在しているときに第二鉄イオンと官能基の吸着が 1:1 と仮定すると、全官能基に対するフミン酸とフルボ酸の Site n ($n=1,2,3$)の占有率は表 1 のよう算出できる。

表 1 フミン物質サイトの占有率。

	サイト占有率 (%)			
	フルボ酸		フミン酸	
	SD		SD	
Site 1	79.3	1.3	50.9	0.4
Site 2	18.0	2.3	41.3	2.2
Site 3	2.7	1.1	7.8	2.5
Total Site	100		100	

4.2 フミン鉄の錯平衡シミュレーション

フミン鉄の錯平衡実験において、あるイオン強度 $I=i$ でフミン物質吸着サイトに占める鉄の割合 $\theta_{\text{Fe}(i)}$ は、平衡時での溶存態フミン物質の吸着サイト濃度に対する溶存鉄濃度の割合で算出できる。一方、フミン鉄の錯平衡モデルにおいて $\theta_{\text{Fe}(i)}$ は、Site n ($n=1\sim 3$)の平衡定数 $K_{n,i}$ を用いて次式で計算できる。

$$\theta_{\text{Fe}(i)} = \sum_{n=1}^3 \frac{K_{n,i}}{1 + K_{n,i}} \quad (4)$$

しかし、 $K_{n,i}$ を算出するためには、イオン強度が 0 における本質的平衡定数 $K_{n,int}$ を推定しなければならない。 $K_{n,int}$ は、実験より得られた $\theta_{\text{Fe}(i)}$ に、モデルより得られた $\theta_{\text{Fe}(i)}$ を最小二乗法でフィッティングさせることで、それぞれ $\log K_{1,int}=3.3$ 、 $\log K_{2,int}=3.64$ 、 $\log K_{3,int}>9.0$ と算出された。HASB 法則では、鉄はソフト性を示し、同様のソフト性を示すアミノ基やスルホ基(Site3)と強い親和性を示す。一方、カルボキシル基やフェノール性水酸基(Site1,2)はハード性の塩基であり、鉄との親和性は低い。同様にソフト性を示す Ag^+ において、ハード性の塩基との $\log K$ は 1.6、ソフト性の塩基との $\log K$ は 4.3 であることから、鉄と Site3 の結合は非常に強固な結合といえる(西尾, 2000)。

以上の本質的平衡定数を採用した場合、モデルから算出した $\theta_{\text{Fe}(i)}$ は、実験結果と適合した(HA: $R^2=0.996$, FA: $R^2=0.998$) (図 2)。よって、本研究で構築したモデルにより、フミン物質分子量とイオン強度の変化に伴う、フミン鉄の錯平衡挙動をよく表現できた。

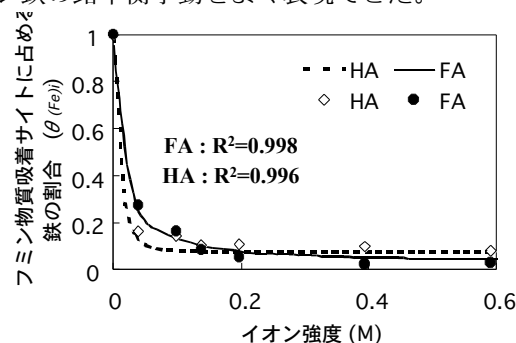


図 2 モデル(実線)と実験(点)から算出した、フミン物質吸着サイトに占める鉄の割合($\theta_{\text{Fe}(i)}$)とイオン強度の関係。HA と FA はフミン酸及びフルボ酸を表す。

5 まとめ

本研究では、Debye-Huckel 理論を基礎として、フミン鉄の錯平衡モデルを構築した。フミン物質官能基の鉄に対する親和性に基づき、官能基を 3 種類に分類することで、フミン鉄の平衡実験結果と非常に適合した結果(HA: $R^2=0.996$, FA: $R^2=0.998$)が得られた。

参考文献

- 西尾元宏(2000)有機化学のための分子間力入門, 講談社
- Senesi, N. (1992). *Biogeochemistry of Trace Metals*. Adriano, D. C. (ed.), Lewis Publisher, 429-496.
- Stookey, L. L. (1970). *Anal. Chem.*, **42**(7), 778-779.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1996) *Aquatic Chemistry, 3rd Edition*. John Wiley & Sons, Inc.
- Tanford C., 1968 *Physical chemistry of macromolecules*, Wiley, New York
- Watanabe, A., Itoh, K., Arai, S. and Kuwatsuka, S. (1994). *Soil Sci. Plant Nutri.*, **40**(4), 601-608.