

VII-53 河口域におけるフミン酸と鉄の結合に関する平衡モデルの開発

東北大学 学生員○村谷 優
東北大学 正会員 渡部 徹
東北大学 正会員 大村達夫

1. はじめに

河口域は、河川上流から運ばれてくる栄養塩や微量金属により、水生の動植物の生長に適した生産性の高い水域である。そのため近年、河口域は様々な学問あるいは産業の観点から注目を集めており、河川から海洋にわたる水中の栄養塩や微量金属の挙動を研究することは非常に重要である。

従来より、河川水中における微量金属の輸送過程にはフミン酸と呼ばれる水溶性の腐植物質が深く関与していることが知られている。しかし、フミン酸の構造や挙動には未知の部分が多いため、フミン酸と微量金属の相互作用はいまだ明確にされていない。本研究では、河川水中における微量金属の輸送機構解明に役立つようなフミン酸と金属の結合に関する平衡モデルの構築を行った。そして、微量金属の中でも最も水産資源に与える影響の大きい物質の一つである鉄とフミン酸の結合に注目し、この平衡モデルの適用を試みた。モデル適用に用いる結合に関するデータは、フミン酸の吸着能をもつ XAD16 樹脂を用いて、塩濃度をパラメータとしたフミン酸と鉄の結合に関する分析により評価した。

2. フミン酸と金属の結合に関する平衡モデル

フミン酸と金属の結合に関して、平衡状態での金属の結合量を算出するために、Langmuir の競合モデルと Donnan 平衡式をもとにして、以下のモデル式を構築した。

$$\theta_i = \frac{K_i \times 10^{-Z\Delta pK} \times c_i}{1 + \sum \{K_i \times 10^{-Z\Delta pK} \times c_i\}} \quad (I)$$

ここで、 θ_i は結合する金属 i によるフミン酸の結合サイトの被覆率、 K_i は金属 i とカルボキシル基などフミン酸の結合する場所（サイト）との結合の平衡定数、 Z は金属 i のイオン状態での価数、 ΔpK はフミン酸の酸解離平衡定数 K から単一官能基での平衡定数を引いた値、 c_i は金属 i の濃度である。この平衡モデルの基本である Langmuir の競合モデルとは、結合部位への物質の吸着現象を被覆率 θ を用いて濃度の関数として表した Langmuir の吸着等温式を拡張したモデルで、吸着する物質が数種類存在している場合における競合吸着を表現するモデルである。この競合モデルは、従来よりフミン酸と金属の結合に関する研究において利用されてきた。一方、Donnan 平衡式とは、フミン酸のような高分子イオンの存在する水溶液において、高分子イオン表面付近で電荷の影響を受けている溶液組成と、外部溶液中の溶液組成の違いを補正する式である。この Donnan 平衡式を用いることにより、フミン酸表面における物質の結合に関する厳密な平衡定数が得られる。

これら2つのモデルにもとづいた平衡モデル (I) では、河口域において Na、Ca、Mg といった金属と競合状態にある鉄のフミン酸への結合量を算出することが可能となる。ただし、そのためには金属 i とフミン酸の結合する場所（サイト）との結合の平衡定数 K_i と、フミン酸の酸解離平衡定数 K から単一官能基での平衡定数を引いた値 ΔpK を決定する必要がある。フミン酸は不定形の物質であることより、それらの値を決定するためにはフミン酸と金属に関する実験を行う必要があるが、本研究ではフミン酸に対して吸着能を有する XAD16 樹脂を利用して以下に示す実験を行った。

3. 実験方法

(1) フミン酸の精製

和光純薬工業社製のフミン酸 5g を 0.1N NaOH 溶液 1l に添加、攪拌し、一晚暗所に放置する。その後、1.0 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、HCl で pH6 に調整した後、1.0 μ m のフィルターでろ過する。さらに pH 1 に調整し、遠心分離により得られる沈殿物を回収し、50~60℃で乾燥したものをフミン酸とした。フミン酸 1g を再び 0.1N NaOH 溶液に溶解し、pH6 に調整し 1.0l としたものを、1.0g/l のフミン酸標準溶液として、これを希釈して使用した。

(2) XAD16 樹脂を用いたフミン酸と鉄の結合の分析

フミン酸の吸着能がある XAD16 樹脂を利用することにより、水中のフミン酸と溶液相が分離が可能である。したがってフミン酸溶液に鉄を加えた後で、XAD16 樹脂によりフミン酸を溶液相から排除することで、溶液にはフミン酸に吸着していなかった鉄だけが残されることとなる。この原理を利用した具体的な実験方法を図 1 に示す。まず、フミン酸濃度 5.0mg/l の溶液を準備し、河川水中における鉄濃度と同じ 1.0 $\times 10^{-4}$ mol/l となるように鉄を添加した。

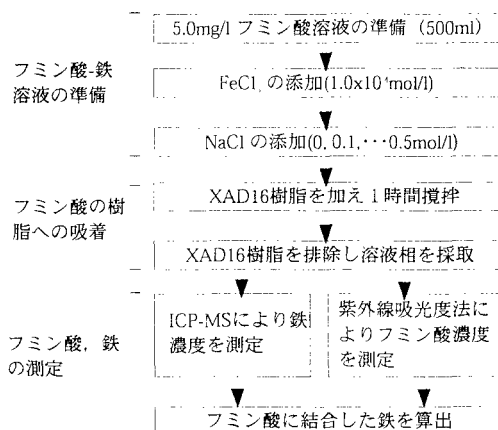


図 1. 実験方法のフロー

河川から海洋における塩濃度を再現するため、0~0.5mol/l の NaCl 濃度の溶液を 0.1mol/l ごとに用意した。その後、XAD16 樹脂 10ml を加え 1 時間攪拌後、速やかに 0.45 μ m フィルターでろ過し、樹脂と溶液相を分離した。溶液相について、ICP-MS によって鉄濃度を測定し、XAD16 樹脂添加前における鉄濃度と比較することで、フミン酸に結合した鉄の量を算出した。ただし、フミン酸は XAD16 樹脂に完全に吸着されるわけではないため、ここで算出された鉄の量について、XAD16 樹脂除去後の溶液に残ったフミン酸の量で補正する必要がある。その補正に用いる溶液のフミン酸濃度は紫外線吸光度法により測定した。

4. 結果および考察

(1) フミン酸と鉄の結合のモデル化

単位フミン酸あたりに結合している鉄と塩濃度の関係を、図 2 に示す。塩濃度の上昇に従い、フミン酸と結合している鉄は減少することが分かった。これは、フミン酸と鉄の結合がナトリウムによって阻害されることを意味している。このような傾向は、河口域における溶存鉄濃度変化においても確認されている。フミン酸 1g が 0.01mol の結合サイトを有していると仮定すると、この実験結果より塩濃度 0mol/l における鉄とフミン酸の結合サイトとの平衡定数は $\log K_{Fe}=7.19$ と算出された。この平衡定数をモデル式 (1) に代入すると、 $\Delta pK=2.11$ の時に実験結果に最も近い値を予測することができた。

(2) フミン酸と他の金属の結合のモデル化

フミン酸と鉄の場合と同様に、フミン酸とカルシウムの結合についても、XAD16 樹脂を用いた実験を行った。図 3 にその結果を示す。この結果より、フミン酸とカルシウムの平衡定数は $\log K_{Ca}=3.65$ と算出された。この平衡定数と先に述べたフミン酸の ΔpK 値 ($\Delta pK=2.11$) を式 (1) に代入すると、図 3 に示すような結果が得られた。フミン酸に結合しているカルシウム量について、モデル式による結果が実験結果よりも NaCl 濃度 0mol/l では大きく、NaCl 濃度 0.2mol/l 以上では小さく算出されたものの、モデルによる予測結果は実験結果とおおむね同様な傾向を示した。その他、フミン酸とマグネシウムの結合に関しても、実験結果とモデルによる結果において近い値を得ることができたことから、鉄以外の金属についても、モデル式 (1) は利用可能であると言える。

(3) 鉄、カルシウム、マグネシウムの競合

最後に、実際の河口域のように、鉄、カルシウム、マグネシウムが競合してフミン酸に結合する場合において、フミン酸に結合している鉄の量を平衡モデルより算出した。NaCl 濃度 0.1mol/l における鉄の結合量を 1 とすると、図 4 のような結果が得られた。図 2 と同様に、NaCl 濃度が上昇するとフミン酸と吸着している鉄は解離していく傾向が見られた。しかし、カルシウムやマグネシウムは鉄よりも解離度が高いため、鉄濃度の減少の割合は他の金属との競合がない場合 (図 2) に比べて小さい。2000 年 3 月に名取川河口域における溶存鉄濃度調査を行った際の測定値と比較すると、NaCl 濃度が 0.4mol/l 以外の点において非常に近い値を示した。この結果より、平衡モデル (1) は、比較的低い NaCl 濃度下ではフミン酸と鉄の結合を予測できたが、0.4mol/l をこえる高い濃度下でのモデルの適用については検討の必要がある。

5. 結論

本研究では、Langmuir の競合モデルと Donnan の平衡式をもとに、フミン酸と金属に関する平衡モデルの構築を行った。この平衡モデルに必要な平衡定数 K と ΔpK は理論的に決定することは困難なため、XAD16 樹脂を用いたフミン酸と金属の結合に関する分析によってこれらの値を推定した。本研究で構築された平衡モデルは、河口域における金属濃度の予測に有効であったが、より海洋に近い (塩濃度の高い) 領域においては予測精度が低下するため、検討の余地が残された。

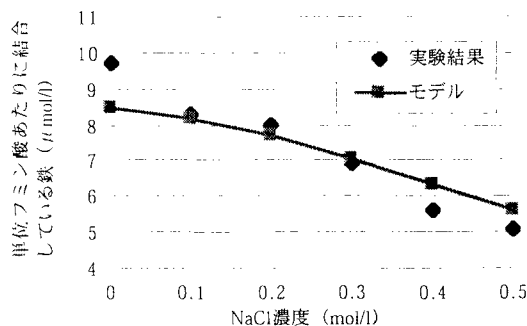


図 2. フミン酸と鉄の結合における実験結果とモデル式による結果

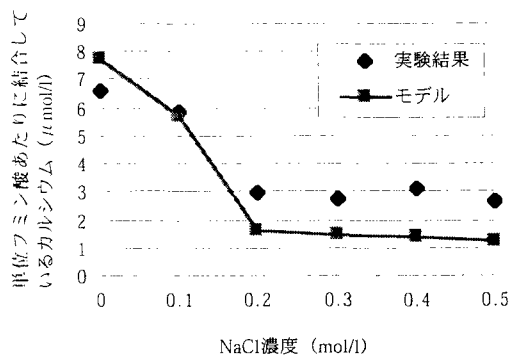


図 3. フミン酸とカルシウムの結合における実験結果とモデル式による結果

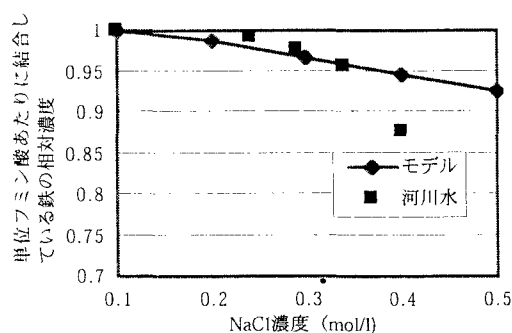


図 4. 0.1mol/l NaCl の鉄濃度を 1 とした時の競合を考慮した平衡モデルによる結果と河川水測定結果