

VII — 8

河口域条件下におけるフミン物質と鉄の錯平衡実験

東北大学 学生員 ○藤井学 佐々木陽
東北大学 正会員 渡部徹 大村達夫

1 はじめに

河口域は河川から供給される栄養塩や微量金属と、海域に生息する多様な水生生物が会う水域で、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。近年では、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(Turner, et al., 2001; Sunda et al., 1995)。

河口域は様々な金属イオンが高濃度で存在し、かつ塩濃度や pH が大きく変化する水域であるため、フミン鉄は複雑な挙動を示すが、その研究例は少ない。本研究では、フミン物質の種類及び海水中の陽イオンがフミン物質と鉄の錯平衡に与える影響を把握することを目的とし、標準試料(段戸森林土壌由来)フミン酸及びフルボ酸の 2 種類のフミン物質を用いて、河口域条件下でのフミン鉄の錯平衡実験を行った。

2 実験方法

2.1 フミン物質試料

フミン物質は、酸性溶液での溶解性の違いにより、 $\text{pH} < 2$ で溶出するフミン酸とすべての pH で溶解するフルボ酸に分類される。本実験では、日本腐植学会が提供している愛知県段戸森林土壌(Dystic Cambisol, Dando, Aichi)由来フミン酸及びフルボ酸を使用した。Watanabe ら(1994)は、フミン物質の抽出方法として、NAGOYA method または IHSS method を用い、抽出された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、塩濃度が 30g/L の人工海水を用意し、さらに、塩濃度が 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 を混合することで塩濃度が 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 硝酸鉄水溶液 1mL を Milli-Q で 35.8mL にメスアップし 0.5mM 標準第二鉄溶液を用意した。塩濃度の異なる人工海水溶液または NaCl 溶液 291.6mL に 0.5mM 標準第二鉄溶液 2.4mL 及び 100mg/L 標準フミン物質溶液（フルボ酸またはフミン酸）6mL を加え、NaOH 溶液を用いて pH を 8 に調整した。このとき、フミン物質濃度は 2mg/L、鉄濃度は 4.0 μM となる。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)。この分析方法の検出限界は 0.1 μM であり、測定の際には、海水の塩やフミン物質の影響を受けない(Konnonets et al., 2002)。フミン物質濃度は紫外線吸光度(254nm)から換算した。

3 実験結果と考察

3.1 溶存鉄の割合

NaCl 溶液または人工海水中でフミン物質（フルボ酸またはフミン酸）と鉄の平衡実験を行い、それにより得られた、溶存鉄の割合と塩濃度の関係を図 1(a)に示した。溶存鉄の割合は、添加した鉄濃度に対する平衡状態での溶存鉄濃度の割合で定義した。 $\text{pH}=8$ における熱力学的平衡定数を考慮すると鉄イオンや水酸化鉄イオンは 10^{-10}M ($=0.1\text{nM}$) のオーダーでしか存在せず、水酸化鉄フロックの大部分は 0.45 μm 以上の粒状態となるため、本実験において 0.45 μm 以下の鉄はフミン鉄とみなした。

平衡状態で 0.45 μm 以下の溶存鉄の割合はフミン酸、フルボ酸ともに NaCl 溶液中の塩濃度増加に伴い緩やかな減少をみせ、塩濃度 30g/L でそれぞれ 74、60%を示した。一方、 Mg^{2+} と Ca^{2+} の含まれる人工海水中において、溶存鉄の割合はフミン酸、フルボ酸ともに塩濃度増加に伴い急激に減少し、塩濃度 30g/L でそれぞれ、3%、19%であった。これより、二価の金属陽イオンである Mg^{2+} と Ca^{2+} が溶存鉄の割合に大きな影響を与えることが分かる。

平衡状態において、溶存鉄の割合が減少した原因としては、1)フミン物質そのものが凝集により 0.45 μm 以上の粒子を形成し、それと同時に吸着していた鉄も粒状態に変化してしまったこと、2)金属イオンとの競合により鉄がフミン物質から解離して、粒状態の水酸化鉄フロックを形成したこと、の二点が考えられる。

3.2 粒状態フミン物質の割合

溶存鉄の割合に対するフミン物質の凝集の影響を評価するため、平衡時における粒状態フミン物質の割合と塩濃度の関係を調べた(図 1(b))。ここで、粒状態フミン物質の割合は、溶液中に存在する全フミン物質濃度に対する、平衡状態で凝集により 0.45 μm 以上の粒状態を形成したフミン物質濃度の割合と定義した。

粒状態フルボ酸の割合は、NaCl 溶液と人工海水中で塩濃度増加に伴い緩やかな増加傾向を示し、塩濃度 30g/L でそれぞれ、8%、14%を示した。一方で、粒状態フミン酸の割合は、塩濃度 30g/L において NaCl 溶液

中では29%であったが、人工海水中では79%と高い値を示した。一般的に、分子量はフルボ酸よりもフミン酸の方が大きい。また、フミン酸の方がフルボ酸より電荷密度が低い(Watanabe et al., 1994)。粒子に働く主な力は、表面電位により生じる静電的斥力と分子間引力である。従って、NaCl 溶液、人工海水中ともに粒状態フミン酸の割合が高かった要因は、フルボ酸と比較して表面電荷密度が低く、分子量が大きかったためだと考えられる。また、人工海水中における粒状態フミン酸の割合が79%であったことから、溶存鉄の割合の減少(図1(a))にフミン酸の凝集が大きく影響していたことが分かる。

3.3 フミン物質への鉄の吸着量

図1(c)はフミン物質への鉄の吸着量と塩濃度の関係を示している。フミン物質への鉄の吸着量は平衡状態での溶存鉄フミン物質濃度に対する溶存鉄濃度比と定義した。フミン酸、フルボ酸とも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。これより、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分かる。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。 Na^+ はこれらの酸性官能基に対して鉄よりも親和性を持たないため、鉄の解離に Na^+ はほとんど影響しない。一方で、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は鉄イオンと官能基の競合を行い、鉄イオンの約8割がフミン物質から解離することが分かった。

HASB 法則によると、遷移金属イオンに属する鉄(Fe^{3+})はアミノ基やスルホ基のような窒素や硫黄を含む官能基と強い親和性がある(Senesi, 1992)。そのため、塩濃度30g/Lの人工海水中で存在するフミン鉄は、これらの官能基と吸着しており、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} との競合に打ち勝つより強い結合力を有していたと考えられる。段戸土壌由来フミン物質の元素分析結果から、フミン酸とフルボ酸で窒素の含有量はそれぞれ5.1%、1.7%、硫黄の含有量はそれぞれ0.31%、0.68%であったことから(Watanabe et al, 1994)、段戸土壌由来フミン物質はアミノ基やスルホ基を有していると考えられる。また、塩濃度30g/Lの人工海水中におけるフミン酸とフルボ酸に吸着する鉄量(フミン酸:0.41 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 、フルボ酸:0.20 $\mu\text{mol}/\text{mg}$)を比較すると、フミン酸の方が高い値を示していることは、フミン酸の方が重量に対するアミノ基の割合が高かったためだと考えられる。

4 まとめ

本研究結果から河口域条件下で溶存鉄の8割以上が粒状態となることがわかった。この溶存鉄の減少は、フミン物質の凝集とフミン物質からの鉄の解離が原因であり、その挙動には Na^+ ではなく二価の金属イオンである Mg^{2+} と Ca^{2+} が大きく影響していた。また、フミ

ン物質の凝集や錯平衡の挙動には表面電荷と分子量が深く関与していると考えられる。

参考文献

- Kononets, M. Y., Pakhomova, S. V., Rozanov, A. G. and Proskurnin, M. A. (2002). *Anal. Chem.*, 57(7), 586-589.
- 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.
- Sunda, W. G. and Huntsman, S. A. (1995). *Marine Chemistry* 50, 189-206.
- Turner, D. R. and Hunter, K. A., (2001). *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. John Wiley and Sons Ltd.
- Watanabe, A., Itoh, K., Arai, S. and Kuwatsuka, S. (1994). *Soil Sci. Plant Nutri.*, 40(4), 601-608.

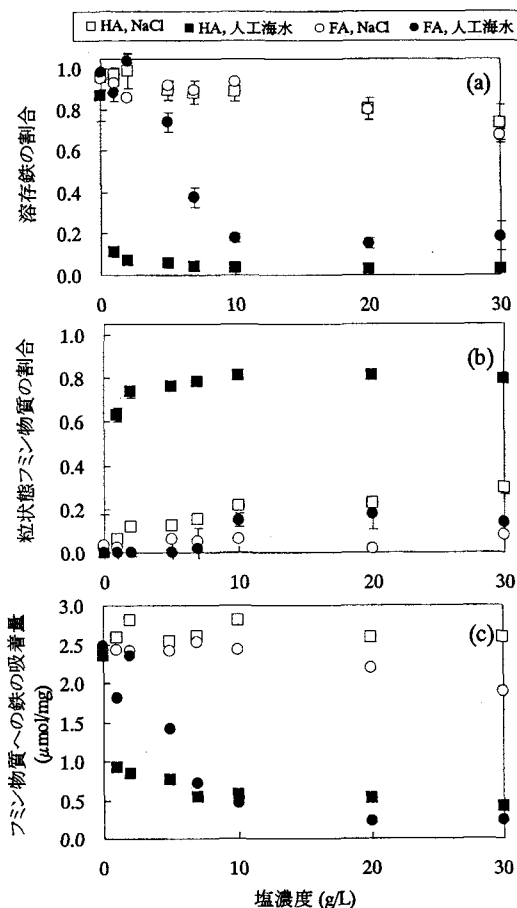


図1 フミン物質と鉄を用いた錯平衡実験により得られた、(a)溶存鉄の割合と塩濃度の関係、(b)粒状態フミン物質の割合と塩濃度の関係、(c)平衡時にフミン物質に吸着している鉄量と塩濃度の関係。HAはフミン酸、FAはフルボ酸を表す。エラーバーは標準誤差を表す(n=3)。