

(17) 河口・沿岸域におけるフミン物質と鉄の錯平衡モデル

Equilibrium Model for Humic Iron Complex in Estuary

藤井学*, 大村達夫*

Manabu FUJII*, Tatsuo OMURA*

Abstract ; Iron complexed by humic substance (HS) is one of the most essential metals for the growth of aquatic organisms in estuary. In this study, we investigated the equilibrium behavior of humic iron complex with mathematical model. The equilibrium model was developed on the basis of *Debye-Huckel* theory, which can take account of the potential energy of iron around the surface of HS. The dissociation of iron from HS in estuarine water was described as results of the competition with divalent cations (Mg^{2+} , Ca^{2+}) and the decrease of surface potential of HS with increase of ionic strength. In this model, adsorption sites on HS were divided into two classes depending on the affinity with iron. This classification resulted in the good agreement with the experimental data in artificial estuarine water. Furthermore, the experimental data in NaCl solution was also well explained by using the calculated intrinsic equilibrium constant. The calculated equilibrium constant between adsorption sites and iron exhibited similar value with reported equilibrium constants. In conclusions, developed model could theoretically describe the equilibrium behavior of humic iron complex with the variation of salinity in estuary.

KEYWORDS ; Humic Substance, Iron, Equilibrium Model, Debye-Hukel theory, Estuary

1. はじめに

河口・沿岸域において、植物の光合成による有機物質生産量は、地球全体の5%を占める¹⁾。河口・沿岸域が非常に狭い水域であることを考慮すると、そこでの生物生産性は高く、他の水域と比べ豊かな生態系が形成されている。河口・沿岸域で生物生産性が高い理由は、陸域由来の栄養塩や有機物質、微量金属などが豊富に存在し、海洋に生息する植物プランクトンや海藻群落の生長に最適な水域であることによっている^{2,3)}。微量金属の中でも鉄は、食物連鎖の根底を担う一次生産者が窒素固定や光合成を行う際に不可欠な必須金属であることが認識されている⁴⁾。これまで、河口・沿岸域における水質管理は、環境保全に関わる水質基準である窒素やリン、有機物質を対象としたものであった。しかしながら、近年、生物に利用可能な鉄の供給変化が、水生植物の生長に影響を与えている事例が報告されている^{5,6)}。例えば、豪州 Moreton 湾では、流域での森林伐採に伴う土壌有機鉄の供給量増加が、毒素シアノバクテリア(*Lyngbya majuscula*)の異常増殖を引き起こしていると考えられている⁶⁾。従って、豊かで健全な河口・沿岸域生態系の保全・維持のためには、今後新たに流域での鉄の発生や流下過程での挙動に着目した水環境管理を行っていくことが望まれる。

鉄の生物利用性は、その存在形態に大きく依存する⁷⁾。一般的な表流水のように好気的でかつ pH6~8 の水域において、無機鉄の多くは赤鉄鉱や針鉄鉱などの酸化鉄として粒子状態で存在し、植物プランクトンには利用しにくい形態となっている⁸⁾。一方、溶存有機物質と錯体を形成している鉄は、

*東北大学大学院工学研究科土木工学専攻(Department of Civil Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University)

溶存態で存在し、植物プランクトンに摂取しやすい形態であると考えられている⁹⁾。河川や沿岸域において、鉄と錯体を形成する溶存有機物質の多くは陸域由来のフミン物質(フミン酸やフルボ酸)であり、物質表面に多数分布する酸性官能基(カルボキシル基や水酸基)により様々な金属イオンと錯体を形成することが知られている¹⁰⁾。河口・沿岸域では、金属イオン(Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})が河川水の $10^4 \sim 10^5$ 倍以上もの濃度で存在するため、フミン物質表面で鉄イオンとこれらの金属イオンが競合することで、鉄の多くはフミン物質から解離する¹¹⁾。このような沿岸域でのフミン鉄の挙動、さらには水生生物への影響を予見的に評価していく上で、フミン物質と鉄の錯平衡挙動を理論的に説明した数理学的モデルを構築することは重要な課題である。

フミン物質と金属イオンの相互作用に関する研究は、これまで数多く行われてきており、錯平衡に関する数理学的モデル式(例えば、NICCA Donnan Model や Humic metal binding model VI)も構築されている¹²⁾⁻¹⁶⁾。これらのモデル式は、フミン物質特有の不均一さを克服し、銅やカドミウム、カルシウムなどの金属イオンとの錯平衡挙動を表現することに成功している。しかしながら、それらの多くが pH や対象金属イオン濃度変化に伴う吸着量変化を対象にした研究であり、河口域を想定したような塩濃度(イオン強度と競合金属イオン濃度)変化に伴う錯平衡挙動を表現するに至っていない。さらに、中性 pH 付近で鉄が水酸化物を形成する性質を持つことや、フミン鉄濃度の正確な測定が困難なことから、フミン物質と鉄の錯平衡に関してそのモデル化には至っていないのが現状である¹⁰⁾。

以上のような背景から、本研究では、フミン鉄の錯平衡を表現するモデル式を開発し、河口・沿岸域での塩濃度変化に伴うフミン鉄の錯平衡挙動を理論的に説明することを目的とした。フミン鉄の錯平衡変化を表現するためには、フミン物質の酸性官能基量やその種類、分子量、溶液のイオン強度や pH 等の物理化学的なパラメータを考慮する必要がある。そこで、以上の諸条件を考慮できる *Debye-Huckel* 理論に基づき、電気化学的視点から河口・沿岸域におけるフミン鉄の錯平衡モデル式を提案した。最終的に、河口・沿岸域条件下でのフミン鉄の錯平衡実験結果に適用することで、構築したモデル式の評価を行った。

2 フミン物質と金属イオンの錯平衡における理論

2.1 *Debye-Huckel* 理論に基づくポテンシャルエネルギーの導出

(1) モデルにおけるいくつかの仮定

図 1 に示すように、フミン物質と金属イオンが誘電率 $\epsilon_0\epsilon_r$ ($\approx 6.9 \times 10^{-10} [\text{C}^2 \text{N m}^{-2}]$) の水中に存在するとする。フミン物質は不浸透性で半径 $R [\text{m}]$ の球体、イオンは半径 $h (=10^{-10}) [\text{m}]$ の球体と仮定した。すべての金属イオンは点電荷であり、その大きさはフミン物質に接近したときのみ考慮される。金属イオン

はフミン物質の半径と金属イオンの半径の和である $a (=R+h) [\text{m}]$ より近づくことはできないので、 a 以内には金属イオンは存在しない。後述するフミン物質表面電位の計算において、フミン物質内の領域 I と誘電率 $\epsilon_0\epsilon_r$ の水のみで構成される領域 II には、電荷分布が存在しないため *Laplace* 式を適用し、金属イオンが存在する領域 III では、*Poisson* 式を適用した。

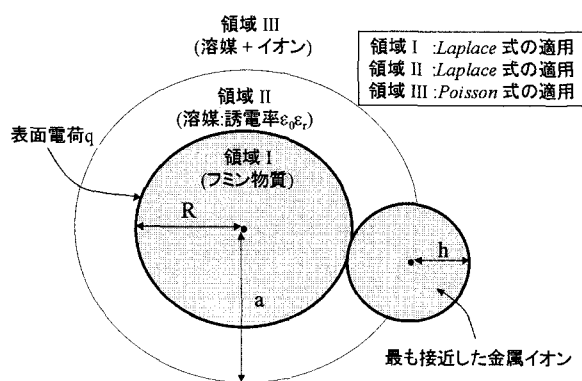


図 1 *Debye-Huckel* モデルに基づくフミン物質と金属イオンの関係。

(2) Debye-Huckel 理論によるフミン物質表面電位の算出

極座標系で Poisson-Boltzman 方程式は(1)式で表される。

$$\frac{1}{r} \left\{ \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} \right\} = - \frac{eN_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left\{ C_+^0 Z_+ \exp\left(\frac{-eZ_+ \psi}{kT}\right) + C_-^0 Z_- \exp\left(\frac{-eZ_- \psi}{kT}\right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 r はフミン物質の中心からの距離[m], ψ は電位[V], e はイオンの電荷 (1.60×10^{-19} [C]), N_0 はアボガドロ数, ϵ_0 は真空の誘電率 (8.85×10^{-12} [C² N m⁻²]), ϵ_r は水の比誘電率 (78 at 25 [°C]), C_+^0 と C_-^0 はそれぞれフミン物質表面から十分に離れた地点での陽イオンと陰イオンのモル濃度 [mol/m³], Z_+ と Z_- はそれぞれ陽イオンと陰イオンの原子価, k はボルツマン定数 (1.38×10^{-23} [J/K]), T は絶対温度 [K] を表す。(1)式において右边が0のとき、すなわち溶液中に電荷の密度勾配が生じないとき Laplace 式を得る。溶液内の電位が非常に小さく、 $eZ_+ \psi / kT \ll 1$ (Debye-Huckel 理論近似) を仮定すると、Poisson-Boltzman 方程式の一般解を導くことができる。

図1において、領域ⅠとⅡ、ⅡとⅢの境界では電位が等しく、かつ領域ⅡとⅢの境界では電位の勾配が等しい。さらに、領域ⅠとⅡの境界において、電位 ψ の勾配と表面電荷密度 σ_s [C m⁻²] には $d\psi/dr = -\sigma_s / \epsilon_0 \epsilon_r$ の関係がある。以上の境界条件を考慮し、領域Ⅰ、Ⅱでは Laplace 式、領域Ⅲでは Poisson 式を適用すると、最終的に算出されるフミン物質の表面電位 ψ_0 は(2)式で表される¹⁷⁾。

$$\psi_0 = \frac{q_s}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \left(1 - \frac{\kappa R}{1 + \kappa a} \right) \quad (2)$$

ここで、 q_s [C] はフミン物質の表面電荷を表し、フミン物質表面の電荷数を Z_{HS} で表すと、 $q_s = eZ_{HS}$ の関係がある。また、(2)式中における κ は以下の(3)式で表される。

$$\kappa = \left(\frac{2N_0 e^2}{kT\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

ここで、 I [mol dm⁻³] はイオン強度を表す。 $1/\kappa$ は Debye の半径と呼ばれ、イオンの雰囲気平均半径を表す。 κ の値はイオン強度に比例するので、イオン強度が高い場合、Debye の半径は小さくなりイオン雰囲気は中心に接近する。沿岸域のようなイオン強度が高い場合(3)式は成り立たないため、Davies 式により κ の補正を行う必要がある¹⁸⁾。

$$\kappa = \left(\frac{2N_0 e^2}{kT\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (4)$$

(3) ポテンシャルエネルギーの算出

陽イオンと陰イオンが一樣に分布しているとき、引力と斥力はバランスを保っているためイオンの持つ電氣的エネルギーの和はゼロとなる。しかし、フミン物質のように表面が負に帯電した高分子が存在すると、その周辺には電氣的引力により陽イオンが高密度で存在する。このとき、溶液内にはフミン物質の表面電位から生じるポテンシャルエネルギーが存在する。静電作用により陽イオン (電荷 q_c) がフミン物質表面近傍 (表面電位 ψ_0) に集まっている状態において、陽イオン1分子の持つポテンシャルエネルギー (W_{pe} [J]) は次式で表される。

$$W_{pe} = q_c \psi_0 \quad (5)$$

陽イオンの電荷を $q_c = eZ_c$ で表すと、(2)式及び(5)式から以下の(6)式が導かれる。

$$W_{pe} = \frac{Z_{HS} Z_c e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \left(1 - \frac{\kappa R}{1 + \kappa a} \right) \quad (6)$$

W_{pe} は κ の減少関数となるため、イオン強度 I の増加に伴い W_{pe} は減少する。実際にフミン物質は球形であるとは限らず、楕円や円柱型など様々な形を取っていることが予想される¹⁹⁾。従って、(6)式で算出されるポテンシャルエネルギーは、フミン物質を球形とした場合における値であり、実際とは異なっている可能性がある。そこで、本研究では新たに補正係数 β^m (m は整数)を導入し、ポテンシャルエネルギー W'_{pe} を以下の式で定義した。

$$W'_{pe} = \beta^m W_{pe} \quad (7)$$

2.2 平衡定数とエネルギーの関係

以下に表されるようなフミン物質吸着サイトと金属イオン Me の平衡を考える。



ここで、 $\text{Site } n$ ($n=1\sim N$)はフミン物質における金属イオンの吸着サイトであり、金属との結合強度により分類される。 $\text{Site } n-Me$ はフミン物質と吸着した金属イオンを表す。あるイオン強度 $I=i$ における、 $\text{Site } n$ と金属イオンの平衡定数 $K_{Me(n,i)}$ は以下のように定義することができる。

$$K_{Me(n,i)} = \frac{[\text{Site } n-Me]_{I=i}}{[Me]_{I=i} [\text{Site } n]_{I=i}} \quad (9)$$

ここで、 $[Me]_{I=i}$ 、 $[\text{Site } n]_{I=i}$ 、 $[\text{Site } n-Me]_{I=i}$ は、それぞれあるイオン強度 $I=i$ における金属イオン濃度、 $\text{Site } n$ 濃度、 $\text{Site } n$ に吸着している金属イオン濃度を表す。対象とする金属イオンの形態（例えば水酸化物など）や酸性官能基のプロトン解離程度は pH により変化するが、本研究では、pH を一定 (pH 8) と仮定し、金属イオンの加水分解反応や酸性官能基の酸解離平衡を考慮しない。

イオン強度 $I=0$ 、 $I=i(i \neq 0)$ における平衡定数をそれぞれ、 $K_{Me(n,int)}$ 、 $K_{Me(n,i)}$ と定義する。イオン強度 $I=i(i \neq 0)$ では、 $I=0$ と比べて溶液のイオン強度が高く、フミン物質表面近傍の金属イオンの持つポテンシャルエネルギーも減少する。すなわち、 $\text{Site } n$ に吸着している金属イオン量は減少するため、平衡定数も減少する ($K_{Me(n,int)} > K_{Me(n,i)}$)。イオン強度の変化に伴う金属イオンのポテンシャルエネルギー変化量を $dW'_{pe(i)}$ とすると、エネルギー変化と平衡定数には以下の関係にある²⁰⁾。

$$K_{Me(n,i)} = K_{Me(n,int)} \exp \left(-\frac{dW'_{pe(i)}}{kT} \right) \quad (10)$$

ここで、 $K_{Me(n,int)}$ は $\text{Site } n$ と金属イオンの本質的平衡定数と呼ぶ。pH を一定とすると、フミン鉄の錯平衡における条件（イオン強度、フミン物質酸性官能基量、フミン物質分子量）と平衡定数を(6)式及び(10)式により関連付けることが可能となる。

2.3 フミン物質の半径及び表面電荷密度の推定

(1) フミン物質の半径

フミン物質表面電位の計算にはフミン物質の半径を決定する必要がある。フミン物質の半径 R [m] は、分子量 M [Da] を用いて以下の(11)式から算出した。

$$R = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi N_0 \rho_{HS}}} \quad (11)$$

ここで、 ρ_{HS} はフミン物質の密度 (1.5 g cm^{-3})²¹⁾ である。フミン物質の分子量は、ゲルクロマトグラフィ

一により測定した分子量分布を用いた(図2)¹¹⁾。本研究では、段土土壌由来フミン物質(フルボ酸及びフミン酸)を標準フミン物質として使用した。

(2)フミン物質の表面電荷密度

金属イオンの吸着にはプロトンが解離しているサイトのみが影響を及ぼす。従って、pH 8でプロトンが解離しているサイトの量を表す酸性度を用いて、単位質量当たりのフミン物質表面電荷数 A_T [meq/g] を決定した。本研究で用いた標準フミン酸とフルボ酸の酸性度はそれぞれ 5.88, 9.08 [meq/g] である²²⁾。フミン物質の表面電荷密度を σ_s [個 nm⁻²]、フミン物質の表面積を $S_{HS} (=4\pi R^2)$ とすると、フミン物質1分子当たりの表面電荷数は $Z_{HS} = \sigma_s S_{HS}$ [個] で表される。このとき、 σ_s と A_T は(12)式で関係付けられる。

$$A_T = \frac{1000 Z_{HS}}{M} = \frac{1000 \sigma_s S_{HS}}{M} \quad (12)$$

図2から算出したフルボ酸とフミン酸の重量平均分子量はそれぞれ 2.4 [kDa], 84 [kDa] である。 σ_s をフミン物質の分子量に依らず一定とし、分子量 2.4, 84 [kDa] の2点における A_T の計算値と文献値との差の平方和が最小となるように σ_s を決定した(図3)。このとき、 $\sigma_s = 2.46$ [個 nm⁻²] と推定された。

2.4 モデル計算の流れ

図4にモデル計算におけるフローチャートを示した。はじめに、金属イオンのポテンシャルエネルギーの計算に必要なフミン物質の半径及び表面電荷数を決定した。続いて、(6)式及び(10)式を用いて $W_{pe(i)}$ と $K_{Me(n,i)}$ の計算を行った。その後、後述する3つのケース(図5～図7)において、モデルの計算を行った。モデルの実験値へのフィッティングにより補正係数 β^n 、鉄と吸着サイトの本質的平衡定数 $\log K_{Fe(n,int)}$ 、吸着サイトの占有率 α_n が算出される。実験値へのフィッティングは、実験より得られた $v_{Fe(i)}$ (吸着可能なサイトに吸着している鉄イオンの割合)とモデルより得られた $v_{Fe(i)}$ の残差平方和(Re)が最小となるように行った。モデ

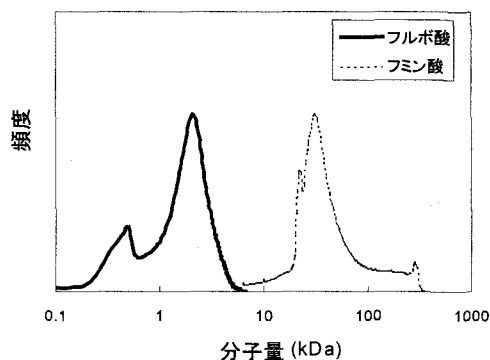


図2 段土土壌由来フルボ酸とフミン酸分子量分布¹¹⁾。

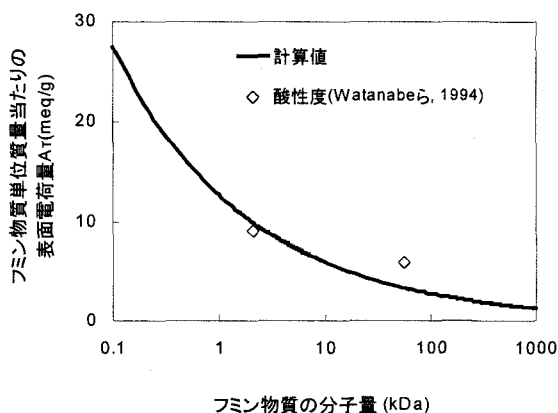


図3 フミン物質分子量と単位質量当たりのフミン物質表面電荷数の関係。実線は計算値、プロットは Watanabe ら(1994) が求めた酸性度を表す²²⁾。

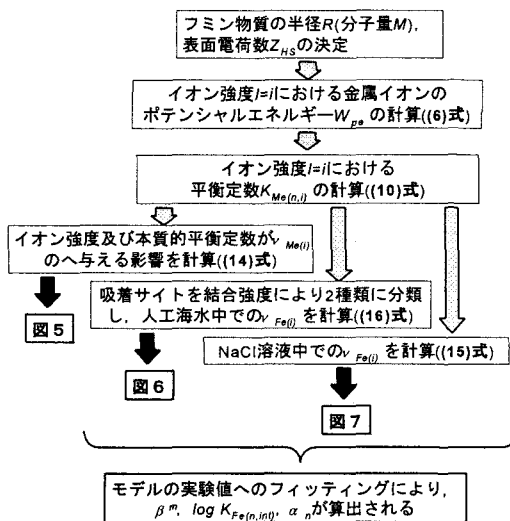


図4 モデル計算におけるフローチャート。

ルの妥当性を評価するためには、フィッティングにより算出された鉄と吸着サイトの平衡定数についての議論を行う必要がある。平衡定数の妥当性に関する議論は3.4で行っている。モデルの実験値へのフィッティングの際には、藤井ら(2004)の行った河口域条件下(塩濃度:0~30‰, pH: 8.0)でのフミン鉄の錯平衡実験結果を用いた。実験におけるフミン物質濃度と鉄濃度は、それぞれ2 [mg L⁻¹], 4 [μM]とした(実験手法及び結果に関する詳細は、藤井ら(2004)を参照のこと)¹¹⁾。

3 結果と考察

3.1 イオン強度と分子量の変化が錯平衡に与える影響

イオン強度の増加に伴い、フミン物質に吸着している金属イオンの一部は解離する。これは、イオンの増加により静電的引力が遮蔽されることに起因する。Debye-Huckel 理論では、Debye の半径である $1/\kappa$ がイオンの雰囲気を表し、 κ (イオン強度)の増加に伴い、イオンの雰囲気が減少する。従って、Debye-Huckel 理論では、 κ により電氣的な遮蔽効果を考慮することができるといえる。

(2)式から、 κ の増加に伴い表面電位(ψ_0)の絶対値は低下する。これは、外部溶液中の陽イオン電荷密度が増加し、フミン物質表面と外部溶液中の陽イオン電荷密度差が小さくなるためである。表面電位の絶対値が低下すると、表面近傍の金属イオンが持つポテンシャルエネルギーが低下し、フミン物質からの解離が生じる。今、pH 及び金属イオンに対するサイトの結合強度を一定とし、さらに溶液中の金属イオンは高濃度で存在するため、金属イオンと吸着サイトが 1:1 の結合を行うと仮定した場合、吸着可能なサイトに吸着している金属イオン(Me)の割合($v_{Me(i)}$)は、以下の式で定義される。

$$v_{Me(i)} = \frac{[\text{Bound Metal}]}{[\text{Total Sites}]} = \frac{K_{Me(i)} [Me]_{l=i}}{1 + K_{Me(i)} [Me]_{l=i}} \quad (13)$$

(10)式を(13)式に代入すると、 $v_{Me(i)}$ は本質的平衡定数 $K_{Me(int)}$ を用いて、以下の(14)式で表される。

$$v_{Me(i)} = \frac{K_{Me(int)} \exp\left(-\frac{dW'_{pe(i)}}{kT}\right) [Me]_{l=i}}{1 + K_{Me(int)} \exp\left(-\frac{dW'_{pe(i)}}{kT}\right) [Me]_{l=i}} \quad (14)$$

図5に、溶液中のイオン強度と本質的平衡定数($\log K_{Me(int)}$)の変化が、フルボ酸またはフミン酸と金属イオンの錯平衡へ与える影響を示した。ここでは、モデルの傾向を見るため、金属イオン濃度と補正係数はそれぞれ1 [M], $\beta^m=1$ とし計算を行った。本質的平衡定数が小さい場合、イオン強度の増加に伴い電氣的遮蔽の影響により、 $v_{Me(i)}$ は指数的な減少を示した。一方で、本質的平衡定数が増加するとイオン強度の増加に伴う金属イオンの解離程度は小さくなった。フルボ酸とフミン酸の場合を比較してみると、フミン酸の場合は、本質的平衡定数が $\log K_{Me(int)}=3\sim9$ と非常に高い値を示していることが分かる。これは、フミン酸の分子量が大きく、イオン強度の増加に伴う表面電位絶対値の低下がフルボ酸と比較して大きいためと考えられる。

3.2 人工海水中でのフミン鉄の錯平衡モデル

フミン物質は不均一な物質であり、金属イオンが吸着するサイトである酸性官能基もフミン物質表面上に不均一に分布している。そのため、同様の酸性官能基種であっても、周辺の環境によって金属イオンとの結合の強さが異なってくる。従って、フミン物質と金属イオンの錯平衡挙動を正確に把握するためには、酸性官能基の結合強度とその存在量を調べなければならない。しかしながら、フミン物質の不均一さからそれらを正確に測定することは実際には困難であり、ある程度の仮定を置いて錯

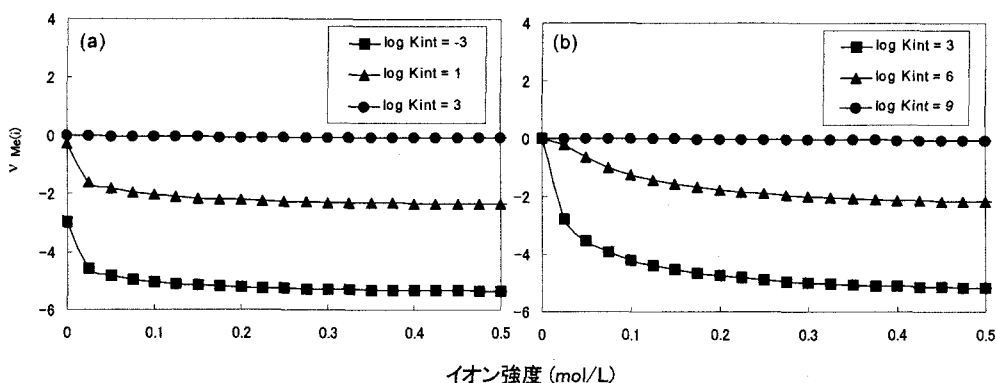


図5 イオン強度と本質的平衡定数が $v_{Me(i)}$ に与える影響。(a), (b)はそれぞれ、フルボ酸とフミン酸の場合を示す。

平衡を議論して行く必要がある。錯平衡モデルを構築する上でのフミン物質酸性官能基の取り扱い方に関しては、酸性官能基の結合強度による分類を行うのが一般的である¹⁰⁾。これまでに、酸性官能基の結合強度に分布を持たせる *Distribution Ligand Model* や、官能基を結合強度により分類する *Discrete Ligand Model* が提案されている。*Discrete Ligand Model* の場合、 $v_{Me(i)}$ は以下の(15)式で表される。

$$v_{Me(i)} = \sum_{n=1}^N \alpha_n v_{Me(n,i)} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \left(\frac{K_{Me(n,i)} [Me]_{I=i}}{1 + K_{Me(n,i)} [Me]_{I=i}} \right) \quad (15)$$

ここで、 N は結合強度に基づくサイトの分類数、 α_n は全吸着サイトに対する *Site n* の占有率を表す。フミン物質から解離した第二鉄イオンはすぐさま水酸化鉄コロイドを形成し、その後、錯平衡反応には寄与しないと考えられる²³⁾。本研究において、水酸化鉄コロイドを含む無機態の鉄濃度は、 10^{-6} M のオーダーである¹¹⁾。このように無機態の鉄が比較的高濃度で存在する場合、イオン態で存在する無機の鉄濃度は、一定(10^{-9} [M] at pH 8.0¹⁸⁾)となる²⁴⁾。以上より、平衡定数 $K'_{Fe(i)}$ は $K'_{Fe(i)} = K_{Fe(i)} [Fe]_{I=i}$ で定義した。

人工海水中では、 Mg^{2+} や Ca^{2+} が存在するため、フミン物質への吸着において鉄と競合を行う。競合金属イオンである Mg^{2+} と Ca^{2+} が存在する場合、 $v_{Fe(i)}$ は(16)式で表すことができる。

$$v_{Fe(i)} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \left(\frac{K'_{Fe(n,i)}}{1 + K'_{Fe(n,i)} + K_{Mg(n,i)} [Mg^{2+}] + K_{Ca(n,i)} [Ca^{2+}]} \right) \quad (16)$$

(16)式から、競合の程度は Mg^{2+} や Ca^{2+} の結合強度や濃度によって異なってくることが分かる。これらの二価の金属イオンと吸着サイトの本質的平衡定数は、 $\log K_{Me int} = 3.5$ を採用した²⁵⁻²⁷⁾。吸着サイトの結合強度が変化すれば、本質的平衡定数も変化するが、その変化量は鉄の場合と比較して小さい。従って、吸着サイトに依らず Mg^{2+} と Ca^{2+} の本質的平衡定数は一定とした。

鉄イオンとの結合強度により吸着サイトを2種類に分類した場合(本質的平衡定数は *Site 1* < *Site 2*) について、錯平衡モデルを人工海水中でのフミン鉄の錯平衡実験結果に適用した(図6)。実験値へのフィッティングにおいて、ポテンシャルエネルギーの補正係数 β^m 及び *Site 1*, *Site 2* の本質的平衡定数を決定する必要がある。図6から β^m が変動するに伴い、 $v_{Fe(i)}$ も大きく変化することが伺える。中でも、 β を 0.29, m をフルボ酸の場合1, フミン酸の場合2とした場合において、実験値と予測値の残差平方和が最小であった(表1)。このとき、*Site 1* 及び *Site 2* の本質的平衡定数($\log K'_{Fe(n,mt)}$)は、フルボ酸の場合それぞれ-1.5 と 0.7 であり、フミン酸の場合それぞれ 0.6 と 4.0 であった。また、*Site 1* 及

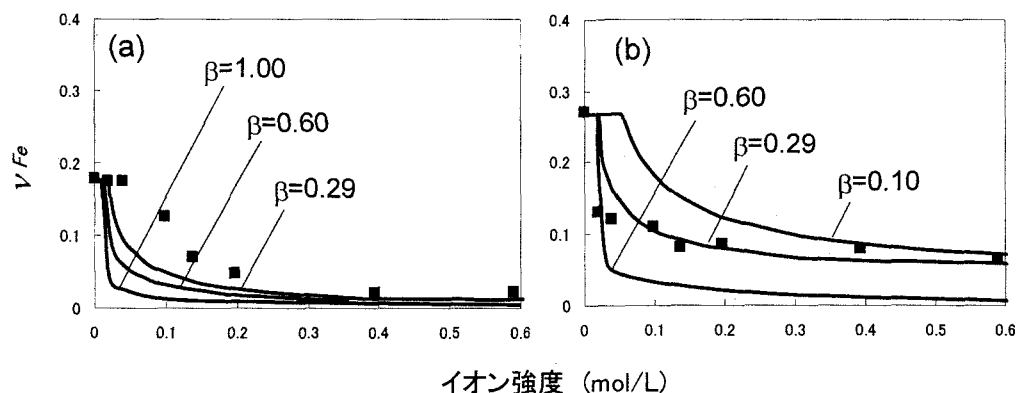


図 6 人工海水中におけるフミン鉄の錯平衡モデルの適用。(a), (b)はそれぞれフルボ酸とフミン酸の場合を示す。補正係数 β^m において、 m はフルボ酸の場合 1、フミン酸の場合 2 である。本質的平衡定数は表 1 に示した。

表 1 実験値へのモデルの適用により得られたパラメータ。

Fraction	Number of site groups (N)	Solution*	Occupation (α_n)		$\log K'_{Fe(n, int)}$		$\log K_{Fe(n, int)}^{**}$		$\log K_{Fe(n, 0.6)}^{**}$		$\log [Re]$
			Site 1	Site 2	Site 1	Site 2	Site 1	Site 2	Site 1	Site 2	
Fulvic acid	2	ASW	0.60	0.40	-1.5	0.7	3.2×10^7	5.0×10^9	4.1×10^8	6.5×10^8	-1.73
Humic acid	2	ASW	0.95	0.05	0.6	4.0	4.0×10^9	1.0×10^{13}	3.4×10^8	8.4×10^{11}	-1.68
Fulvic acid	2	NaCl	0.60	0.40	-1.5	0.7	3.2×10^7	5.0×10^9	4.1×10^8	6.5×10^8	-3.60
Humic acid	2	NaCl	0.95	0.05	0.6	4.0	4.0×10^9	1.0×10^{13}	3.4×10^8	8.4×10^{11}	-3.40

* NaClはNaCl溶液、ASWは人工海水を表す。

** $\log K_{int}$ は溶存態無機鉄の濃度を $10^{-9}[M]$ と仮定して算出した。

び Site 2 占有率は、フルボ酸においてそれぞれ 60%, 40%, フミン酸においてそれぞれ 95%, 5%であった。Site 1 及び Site 2 の本質的平衡定数と占有率を変化させ、実験値へのフィッティングを試みたが、上記のケースが最も実験値に適合した。フミン物質の吸着サイトは不均一であり、ここで算出された本質的平衡定数は、様々な結合強度を持つ吸着サイトの平均的な値である。HSAB 法則(Hard and Soft, Acid-Base Roles)から鉄の吸着特性を見てみると、第二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と強い親和性を示す²⁸⁾。例えば、菌類由来のシデロフォア(Desferrioxamine B)は hydroxamate を有しており、鉄と非常に高い親和性($\log K = 31.9^{18)}$ をもつ。一方で、カルボキシル基やフェノール性水酸基はハード性の塩基であり、鉄との親和性はソフト性の塩基よりも低いことが知られている。フミン物質と鉄の錯平衡挙動は、以上のような結合親和性により大きく影響を受けると考えられる。従って、本研究で行った結合強度に基づくサイトの分離は、以上のような吸着サイトと鉄の結合特性を反映したものとと言える。

図 6 から、イオン強度増加に伴うフルボ酸及びフミン酸への鉄の吸着量は全体的に実験値と同様の減少傾向を示し、構築されたモデルはフミン鉄の錯平衡挙動を比較的良好に表現できているといえる。しかしながら、フルボ酸についてモデルを実験値に適用した結果、イオン強度が低いところで実験値とモデル値に異なる傾向が見られた(図 6(a))。実験結果では低イオン強度で鉄の解離程度が小さく、一方で、モデルでは解離程度を大きく算出する結果となった。この相違の一つの要因として、鉄と吸着サイトとの 1:2 結合が挙げられる。鉄はフミン物質やシデロフォアを含めた様々な有機物質と結合し、その結合形態として 1:1 結合のみならず比較的強い 1:2 結合も行う。例えば、サリチル酸などが有する α -hydroxycarboxylate と鉄は強固な 1:2 結合($\log K = 17.6^{18}$)を行う。従って、 Mg^{2+} や Ca^{2+} が低濃度において、吸着サイトと 1:2 結合した鉄は競合金属からの影響を受けなかったため、フルボ酸から

の鉄の解離程度は小さかったと推測される。このような傾向は、フルボ酸の場合のみ見られたが、これは、フルボ酸が比較的低分子であり、鉄と近隣する2つの吸着サイトが1:2結合をすることが可能であるためと予想される。一方、フミン酸は高分子であり、実際には近隣する吸着サイトが少なく、鉄と吸着サイトが1:2結合しないため、フルボ酸と同様の傾向が見られなかったものと考えられる。

3.3 NaCl 溶液中でのフミン鉄の錯平衡モデル

フミン物質への吸着に関して、 Na^+ は鉄とほとんど競合せず、静電効果のみにより影響を与えていると考えられる。従って、静電効果のみを考慮し、NaCl 溶液中での段戸土壌由来フミン酸とフルボ酸について錯平衡モデルを適用した。図7から、イオン強度の増加に伴う若干量の鉄の解離をよく表現できているといえる。このとき、補正係数及び本質的平衡定数は人工海水におけるフミン鉄の錯平衡実験にモデルを適用することで得られた値を使用した(表1)。以上から、本研究で構築したモデルは人工海水及びNaCl 溶液中におけるフミン物質と鉄の錯平衡挙動をよく表現できているといえる。

3.4 算出された平衡定数の妥当性

本研究では、モデルから算出された $v_{\text{Fe}(f)}$ を実験値にフィッティングさせることで、 $K'_{\text{Fe}(n, \text{int})}$ を算出した。本来、フミン物質と鉄の本質的平衡定数として $K_{\text{Fe}(n, \text{int})}$ を算出すべきであるが、錯平衡へ寄与する無機態の溶存鉄濃度を把握できなかったため、 $K_{\text{Fe}(n, \text{int})}$ を直接算出することができなかった。そこで、新たに $K'_{\text{Fe}(n, \text{int})} = K_{\text{Fe}(n, \text{int})} [\text{Fe}]_{\text{f}}^{-1}$ を定義することでモデルの構築を行った。

これまでの研究において、フミン物質と鉄の平衡定数に関する知見はほとんどないが、唯一、Roseら(2003)²⁹⁾は、様々な植生由来の自然有機物質(NOM)に対して、鉄との解離速度と錯形成速度を算出している。それらの値から計算した平衡定数は、弱い吸着サイトに対して $5.3 \times 10^7 \sim 4.8 \times 10^{11} [\text{M}^{-1}]$ 、強い吸着サイトに対して $1.6 \times 10^9 \sim 9.6 \times 10^{13} [\text{M}^{-1}]$ となる。仮に、pH 8における溶存態無機鉄の濃度を $10^{-9} [\text{M}]$ とし、海水を想定してイオン強度を $0.6 [\text{M}]$ とすると、本研究から得られる平衡定数は、フルボ酸の場合、弱い吸着サイト(site 1)に対して $4.1 \times 10^6 [\text{M}^{-1}]$ 、強い吸着サイト(site 2)に対して $6.5 \times 10^8 [\text{M}^{-1}]$ 、フミン酸の場合、弱い吸着サイト(site 1)に対して $3.4 \times 10^8 [\text{M}^{-1}]$ 、強い吸着サイト(site 2)に対して $8.4 \times 10^{11} [\text{M}^{-1}]$ となる(表1)。フルボ酸の場合、Roseら(2003)²⁹⁾の研究から得られた平衡定数よりも1オーダー低い値を示したものの、フミン酸の場合では同様の値を示した。実験値へのフィッティングにより得られたフミン酸の本質的平衡定数はフルボ酸よりも高く、比較的強固な吸着サイトを含むと考え

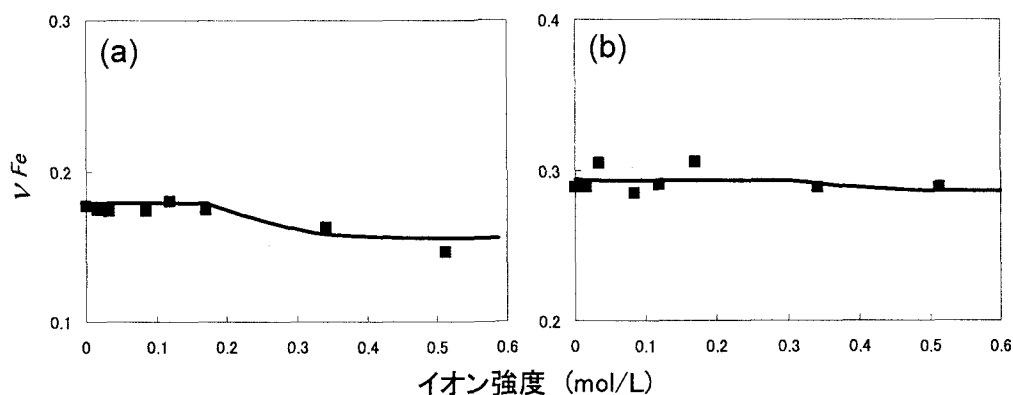


図7 NaCl 溶液中におけるフミン鉄の錯平衡モデルの適用。(a), (b)はそれぞれフルボ酸とフミン酸の場合を示す。補正係数及び本質的平衡定数は人工海水における結果と同様の値を用いた。

られた。

4.まとめ

本研究では、*Debye-Huckel* 理論を基に電気化学的視点からフミン物質と鉄の錯平衡モデルを構築した。本モデルでは、水中のイオン強度の増加に伴うフミン物質表面電位（絶対値）の減少や二価の金属イオンとの競合により、フミン物質からの鉄の解離を表現した。さらに、鉄に対するフミン物質官能基の親和性に基づき、吸着サイトを2種類に分類することで、フミン物質と鉄の平衡実験結果を表現することができた。また、算出された補正係数及び本質的平衡定数を用いて、NaCl 溶液中での実験結果を説明することができた。人工海水中において実験値へのフィッティングにより得られた吸着サイトと鉄の平衡定数は、これまでの研究で得られている値と非常に近い値を示した。従って、本研究では塩濃度変化に伴うフミン鉄の錯平衡挙動を理論的に説明できるモデル式を構築することができたといえる。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(A)「豪州 Moreton 湾における毒素生産シアノバクテリアの増殖メカニズムの解明」(研究代表者：大村達夫)および日本学術振興会オーストラリアとの共同研究「フミン鉄の挙動に着目した河口・沿岸域における生態系評価モデルの構築」(研究代表者：大村達夫)によって行われたことを報告する。

参考文献

- 1) Turner, R. K. and Adger, W. N. (1996) Coastal Zone Resource Assessment Guidelines. LOICZ Reports and Studies No. 4, LOICZ-IGBP, Texel, The Netherlands, 101.
- 2) Martin, J. H. and Fitzwater, S. E. (1998) Iron deficiency limits phytoplankton growth in the northeast Pacific subarctic, *Nature* **331**, 341-343.
- 3) Young, S. L., Seiki, T., Mukai, T., Takimoto, K. and Okada, M. (1996) Limiting nutrients of phytoplankton community in Hiroshima Bay, Japan, *Water Research* **30**, 1490-1494.
- 4) Sunda, W. G. and Huntsman, S. A. (1995) Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton, *Marine Chemistry* **50**, 189-206.
- 5) Lewitus, A. J., Kawaguchi, T., DiTullio, G. R. and Keesee, J. D. N. (2004) Iron limitation of phytoplankton in an urbanized vs. forested southeastern U.S. salt marsh estuary, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **298**, 233-254.
- 6) Albert, S., O'Neil, J. M., Udy, J. W., Ahern, K. S., O'Sullivan, C. M. and Dennison W. C. (2005) Blooms of the cyanobacterium *Lyngbya majuscula* in coastal Queensland, Australia: Disparate sites, common factors, *Marine pollution Bulletin* **51** 428-437.
- 7) Johnson, K.S., Gordon, R.M. and Coale, K. H. (1997) What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Marine Chemistry* **57**, 137-161.
- 8) Rich, H. R. and Morel, F. M. M. (1982) Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*, *Limnology and Oceanography* **27**, 789-813.
- 9) Rose, A. L.; Waite, T. D. (2005) Use of superoxide as an electron shuttle for iron acquisition by the marine cyanobacterium *Lyngbya majuscula*, *Environmental Science and Technology* **39**, 3708-3715.
- 10) Tipping, E. (2002) Cation Binding by Humic Substances, Cambridge University Press
- 11) 藤井学, 佐々木陽, 渡部徹, 大村達夫(2004) 河口・沿岸域におけるフミン鉄の錯平衡と凝集特性,

- 12) Koopal L. K., Van Riemsdijk W. H. and Benedetti M. F. (1994) Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surface, *Journal of colloid and interface science* **166**, 51-60.
- 13) Benedetti, M. F., Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., Van Riemsdijk, W. H. and Koopal, L. K. (1995) Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model, *Environmental Science and Technology* **29**, 446-457.
- 14) Kinniburgh, D. G., Milne, C. J. (1996) Metal-Ion Binding By Humic-Acid - Application Of the Nica-Donnan Model, *Environmental Science and Technology* **30**, 1687-1698.
- 15) Hamilton-Taylor, J., Postill, A. S., Tipping, E. and Harper, M. P. (2002) Laboratory measurements and modeling of metal-humic interactions under estuarine conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 403-415.
- 16) Hering, J. G. and Morel, F. M. M. (1988) Humic Acid Complexation of Calcium and Copper, *Environmental Science and Technology* **22**, 1234-1237.
- 17) Tanford, C. (1961) *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley.
- 18) Stumm, W. and Morgan, J. J. (1996) *Aquatic Chemistry*, 3rd Edition. Wiley.
- 19) Steinberg, E. W. (2003) *Ecology of Humic Substances in Freshwaters*, Springer.
- 20) Morel, F. M. M. and Hering, J. G. (1993) *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley.
- 21) Tipping, E., Reddy, M. M. and Hurley, M. A. (1990) Modeling electrostatic and heterogeneity effects on proton dissociation from humic substances *Environmental Science and Technology* **24**, 1700-1705.
- 22) Watanabe, A., Itoh, K., Arai, S. and Kuwatsuka, S. (1994) Comparison of the composition of humic acid and fulvic acids prepared by IHSS method and NAGOYA method. *Soil Science and Plant Nutrition* **40**, 601-608.
- 23) Blesa, M. A. and Matijevic, C. (1989). Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. *Advances in Colloid and Interface Science* **29**, 173-221.
- 24) Rose, A. L. and Waite, T. D. (2003). Kinetics of hydrolysis and precipitation of ferric iron in seawater. *Environmental Science and Technology* **37**, 3897-3903.
- 25) van den Hoop, M. A. G. T., van Leeuwen, H. P., Pinheiro, J. P., Mota, A. M. and Goncalves, M. L. S. (1995) Voltammetric analysis of the competition between calcium and heavy metals for complexation by humic material, *Colloids and Surfaces A* **95**, 305-313.
- 26) Mathuthu, A. S. and Ephraim, J. H. (1993) Calcium binding by fulvic acids studied by an ion selective electrode an ultrafiltration method, *Talanta* **40**, 521-526.
- 27) Mantoura, R. F. C., Dickson, A. and Riley, J. P. (1978) The complexation of metals with humic materials in natural waters, *Estuarine and Coastal Marine Science* **6**, 387-408.
- 28) Senesi, N. (1992) *Biogeochemistry of Trace Metals. In Metal-humic Substance Complexes in the Environment. Molecular and Mechanistic Aspects by Multiple Spectroscopic Approach*, Adriano, D. C. (ed.), Lewis Publisher, 429-496.
- 29) Rose, A. L. and Waite, T. D. (2003) Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters, *Marine Chemistry* **84**, 85-103.