

## (62) 河川水中における様々な鉄種からの二価鉄イオンの生成

廣田 健人<sup>1\*</sup>・尾崎 則篤<sup>1</sup>・金田一 智規<sup>1</sup>・大橋 晶良<sup>1</sup>

<sup>1</sup>広島大学大学院工学研究科 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

\* E-mail:m100960@hiroshima-u.ac.jp

本研究では、 $\text{Fe}^{2+}$ と選択的に結合し発色するキレート剤(Ferrozine(FZ))を河川水中に添加した際の、様々な鉄種からの $\text{Fe}^{2+}$ への平衡の移動を解析した。FZとEDTAを同時に添加する実験では、様々な $\text{Fe(III)}$ 種の解離・還元によって $\text{Fe}^{2+}$ が供給されることが分かった。FZを添加した後、長期(24時間)にわたり平衡の移動を観察する実験からは、キレート鉄+イオン鉄は24時間でほとんど $\text{Fe}^{2+}$ へ移動することが確認された。また、この平衡移動が、3つの成分がそれぞれの濃度に比例した一次反応により解離・還元していると仮定したモデルを作成して、各成分の濃度および速度定数を求めた。これらを室内実験から得られている速度定数と比較した結果、供給成分のうち大部分が $\text{Fe(III)}$ Lである可能性が示唆された。

**Key Words :** iron,  $\text{Fe}^{2+}$ , river water, equilibrium kinetics

### 1. はじめに

鉄は、生物にとって必須元素のひとつである。鉄の生物体への取り込みや利用性は、その価数や他の物質との結合状態によって異なる。環境水中の溶存態鉄は二価あるいは三価のイオン鉄、キレート鉄、コロイド鉄に大別されるが、そのうち二価鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )が最も生物利用性が高いと考えられている<sup>1-2)</sup>。環境水中の $\text{Fe}^{2+}$ 濃度は非常に低く<sup>3)</sup>、その濃度しか利用できなければ多くの水域が鉄律速になることが予想されるが、必ずしも藻類が増殖していないわけではない。このほかの生物体への取り込み経路としては、キレート鉄などの他の形態の鉄の直接摂取や $\text{Fe}^{2+}$ への平衡の移動による供給が考えられているが、直接摂取についても詳細にみると細胞近傍での平衡の移動とも考えられており<sup>4)</sup>、平衡の移動の把握が極めて重要である。鉄の動力学については様々な研究されておりその詳細が明らかになっているが<sup>5-11)</sup>、多くの研究では、人工的に作製された鉄錯体溶液に対して行われており、それらが現場での状況をどの程度表しているかは不明な点も多い。

本研究では、 $\text{Fe}^{2+}$ と選択的に結合し発色するキレート剤(Ferrozine(FZ))を環境水に加えた際、経時的に発色が上昇する現象に着目した(図-1)。FZを鉄に対して十分に添加した時、水中に元々ある $\text{Fe}^{2+}$ はFZと瞬時に結合するため(図-1の切片値)、ここでの経時的な $\text{Fe}^{2+}$ 濃度の上昇は、 $\text{Fe}^{2+}$ 以外の様々な鉄

種の平衡の移動によるものと考えられた<sup>3)</sup>。そして、この移動速度、あるいは最終的な可能移動量(二価鉄イオン供給ポテンシャル)は、藻類による鉄の摂取過程と深く関連付けられるのではないかと考えた。そこで本研究ではFZを環境水に添加することによる発色の上昇の解析に基づき、実河川における $\text{Fe}^{2+}$ を中心とする鉄の動的平衡状態を解明することを目的とした。実験から動力学定数を定めそれらの値が従来室内実験で得られている値とどのように関連付けられるか考察した。

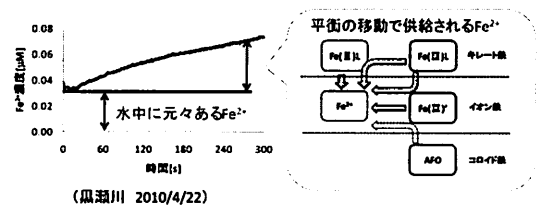


図-1 河川水にFZを添加した際の発色の経時変化  
FZ=895 $\mu\text{M}$ , pH=6.6(酢酸アンモニウムにより調整), 波長562nmで吸光度を測定(300秒, 暗条件).

### 2. 実験方法

#### (1) 試薬およびストック溶液の作成

無鉄FZ粉末(Acros organics社製)1.285gをMilli-Q水で250mLにメスアップし、0.01MのFZ発色試薬を作成した。塩化ヒドロキシルアンモニウム(無鉄、

関東化学社製) 10 g を Milli-Q 水で 100 mL にメスアップし、100 g L<sup>-1</sup> 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を作成した。60%硝酸(シグマアルドリッチ社製)は、酸分解に用いた。酢酸アンモニウム(シグマアルドリッチ社製) 500 g L<sup>-1</sup> を緩衝剤として用いた。陰イオン交換樹脂(AER: Anion Exchange Resin)(アンバーライト IRA400JCL, オルガノ社製) 5 g は、コック付きガラス管に流し込み、使用前に 1M 塩酸(塩酸(36%)(無鉄, 関東化学社製)を Milli-Q 水で希釈)を速度 20 mL min<sup>-1</sup> で 300 mL 通液させ、その後 Milli-Q 水を 50 mL min<sup>-1</sup> で 500 mL 通液させ、樹脂中の鉄を除去した。エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA, 無鉄: 片山化学工業製) 0.338 g を Milli-Q 水で 100 mL にメスアップし、0.01M の EDTA 試薬を作成した。本実験で使用する容器、フィルターは全て 1M 塩酸により洗浄し、純水による洗浄を行った後に使用した。

## (2) 河川水の採取と測定項目

河川水の採取場所は、東広島市に端を発し呉市を経て広湾へと流れ出る黒瀬川上流部とした。採取は 2010 年 4 月上旬~2011 年 4 月中旬にかけて、降水の影響が少ないと考えられる期間に行った。測定日には、午前 9 時頃に現場でサンプルを採取し、測定は実験室まで持ち帰って行った。サンプル(全 17 サンプル)に対して基礎水質項目(気温、水温、pH、ORP(酸化還元電位: Oxidation-reduction Potential)、DO(溶存酸素: Dissolved Oxygen)、DOC(溶存有機炭素: Dissolved Organic Carbon)、E260(波長 260nm の吸光度))および各種溶存鉄濃度(AER 通過鉄, AER 捕捉鉄, Fe<sup>2+</sup>濃度: 図-2)を測定した。気温については採取地点近傍(東広島市八本松原: 採取地点より約 2km 地点)の気象庁の気象統計情報データを用いた<sup>12)</sup>。DOC、E260 および各種溶存鉄濃度は PTFE(polytetrafluoroethylene)製メンブレンフィルター(直径 47 mm, 孔径 0.2 μm: ADVANTEC 社製)を用いて減圧濾過を行った後に測定した。また、キレート形成による平衡移動実験(キレート競合実験)を二種類実施し(実験方法は後述)、それらの結果に基づいて室内実験で得られている動力学定数との比較を行った。採取してから平衡移動実験までは可能な限り迅速に行い、最大 2 時間以内に実施している。

## (3) 各種鉄濃度の測定

鉄の測定は全て FZ を用いて行った。FZ は pH = 3~10 で Fe<sup>2+</sup>と鋭敏に反応し赤紫色キレートを形成するため<sup>13)</sup>、サンプル中に FZ を添加しその吸光度を紫外分光吸光度計(UV-2400, 島津科学社製)により測定することで鉄の濃度を求めた。吸光度測定は、10 cm 石英セルを用い、562 nm で測定した。750 nm 吸光度を用いてベースライン補正を行った。Fe<sup>2+</sup>標準液に対して十分反応したとみられる状態でのモル吸光係数は 2.9×10<sup>4</sup> (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)であり、これは既往の文献値(3.0×10<sup>4</sup> (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>))<sup>13)</sup>と同程度であった。また、定量下限は検出器の検出感度を考慮して

0.054 μM とした。

全溶存鉄は、サンプル 30 mL に 60%硝酸 3 mL、100 g L<sup>-1</sup> 塩化ヒドロキシルアンモニウムを 3 mL 添加し、オートクレーブに 110 °C で 40 分かけて酸分解および還元を行った後、FZ 3 mL、500 g L<sup>-1</sup> 酢酸アンモニウム 10 mL を添加し、吸光度を測定して求めた。

AER 通過鉄は、鉄を除去した AER へ、1M 塩酸で pH = 2.0 に調整したサンプル 30 mL を 30 分以内に速度 10 mL min<sup>-1</sup> で通液させ、通過したサンプルの全溶存鉄を AER 通過鉄とした。pH = 2.0 に調整すると、サンプル中のキレート鉄(Fe(II)L, Fe(III)L)はイオン鉄(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)に分解される。一方で、30 分以内であれば、AFO (Amorphous Ferric Oxyhydroxide) とリガンドの吸着態の表面は負に帯電している。従って、この時間内にサンプルを AER に通液させることでこれらの分画が可能となる。AER 通過鉄は、(キレート鉄+イオン鉄)と考えている(図-2)<sup>14)</sup>。

AER 捕捉鉄は、サンプル 30 mL を通液させた AER に対して、さらに 1M 塩酸 30 mL を速度 10 mL min<sup>-1</sup> で通液させ、AER に捕捉された鉄を溶出させ、その全溶存鉄を AER 捕捉鉄とした。AER 捕捉鉄は AFO と考えている(図-2)<sup>14)</sup>。

なお、河川水中における(全溶存鉄)は、(AER 通過鉄+AER 捕捉鉄)とある程度一致したため(全溶存鉄/(AER 通過鉄+AER 捕捉鉄) = 1.17 ± 0.30 (n = 7)), 期間途中から全溶存鉄の測定は省き、サンプル自体の全溶存鉄は AER 通過鉄と AER 捕捉鉄を足したものととした。

Fe<sup>2+</sup>の濃度は、サンプルに 0.01M FZ 溶液 1~3 mL を投入し、直後から吸光度を測定し、更に測定時の ORP 変化が測定に影響を与えると考え、その影響を ORP により補正することによって求めた。方法は尾崎ら(2009)に詳細を示す<sup>3)</sup>。

## (4) キレート競合実験

黒瀬川にて採取した溶存態サンプルに、FZ を添加した際の Fe(II)FZ の発色の経時変化を見ると、多くの測定で切片値を持ち、その後緩やかに上昇している。

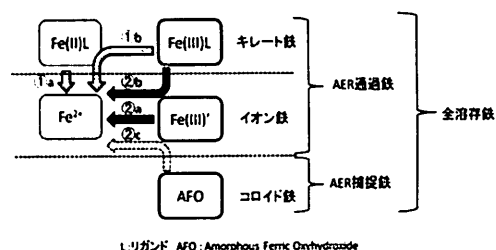


図-2 Fe<sup>2+</sup>以外の鉄種が Fe<sup>2+</sup>に変わりうる経路

切片値はフリーの Fe<sup>2+</sup>濃度(および瞬時の酸化還元生成物)と見なすことができるが<sup>3)</sup>、その後の緩やかな上昇は、Fe<sup>2+</sup>以外の鉄種が Fe<sup>2+</sup>へと変化して

いると考えられ、①Fe(II)L が FZ との解離的な交換反応により Fe(II)FZ に変化したもの(図-2① a, b), ②様々な形態を含む Fe(III)が徐々に還元され Fe(II)FZ に変化したもの(図-2② a, b, c), を含んでいると考えられる。本研究では、これらのありうる経路のうち、どれが卓越しているのかを知るために二種類のキレート競合実験を行い、Fe<sup>2+</sup>濃度上昇の経時変化を調べた。

#### a) FZ と EDTA を用いたキレート競合実験

Fe<sup>2+</sup>と選択的に結合する FZ と、Fe(III)'に対して強い結合性を持つ EDTA を同時にサンプルに添加し、経時変化を見ることで、図-2①と②の分画を行った。すなわち FZ を Fe(II)L の解離成分(①)と結合させ、EDTA を Fe(III)'と結合させる(②)。キレート形成した EDTA は波長 562 nm で吸光を示さないことを確認しているため、ここでの発色の上昇については①とみなすことができると考えた。なお FZ は、いったん解離した初期リガンドと結合する disjunctive 経路で鉄とキレート結合するとし、直接結合した後、初期リガンドから鉄を奪う adjunctive 経路はないものと考えている<sup>15)</sup>。

実験に際して、添加する FZ と EDTA の濃度比が重要となる。すなわち(i) Fe(II)に対して FZ が十分に結合する (ii) Fe(III)に対して EDTA が十分に結合する (iii) EDTA が Fe(II)と結合しない (iv) FZ が Fe(III)と結合しない、という条件を満たさなくてはならない。これらの条件が成立する濃度範囲をそれぞれの平衡関係から計算した<sup>16-17)</sup>(付録参照)。図-3に、実際に計算した pH=4 および pH=7 の場合のキレート競合実験の濃度範囲例を示す。実験に際しては、これを満たす FZ, EDTA 濃度 (FZ=896 μM, EDTA=149 μM)で 5 分間、暗条件で測定を行った。この量はそれぞれ単独で Fe(II)に対しては FZ が、Fe(III)に対しては EDTA が十分かつ瞬時に反応する量を添加している。そのことを確認するために、実河川で最大濃度に相当する Fe<sup>2+</sup>または Fe<sup>3+</sup>標準溶液に、本実験で定めた濃度の FZ および EDTA を同時に添加した。その結果、Fe<sup>2+</sup>標準溶液に対しては FZ のみの場合と同等の結合を長期にわたり維持した((i), (iii)を確認)が、Fe<sup>3+</sup>標準溶液に対しては FZ は結合しなかった((ii), (iv)を確認)。

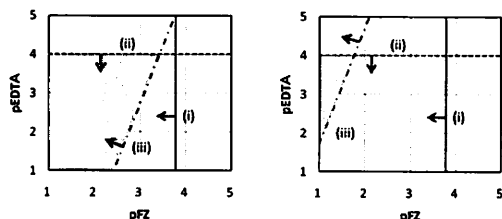


図-3 競合キレート実験が成立する濃度範囲の例。左図：溶液の pH=4、右図：溶液の pH=7、(i) Fe(II)に対して FZ が十分に結合する範囲、(ii) Fe(III)に対して EDTA が十分に結合する範囲、(iii) EDTA が Fe(II)と結合しない範囲。

また、この実験は全て酸性条件で行った(pH 調整を行わず、pH=3.5~4.5 となった)。これは、河川水と同程度(pH=7)に設定すると、条件を満たす範囲が極端に小さくなってしまいうからである(図-3、右参照)。pH の影響については後段で記述する。

#### b) FZ を用いた長期キレート競合実験

採取した溶存態サンプルに、FZ = 896 μM を添加し FZ に結合した鉄濃度の上昇を観察した。測定の際、酢酸アンモニウムによって現場の pH と同程度である 6.6~6.7 に調整した。なお、この FZ 量は、たとえ溶存鉄(本河川水では最大 4.17 μM)が全て Fe<sup>2+</sup>だとしても瞬時に(<数秒)ほぼ全て(99%以上)と反応し、平衡に達する量である<sup>3)</sup>。実験は暗条件で行い、実験時間は 24 時間の長期測定とした。十分平衡に達する時間よりは短かったが、24 時間で打ち切ったのは、pH の変化や生物の再増殖の影響を避けるためである(この実験終了後の pH は初期値からほとんど変化がなかったことを確認している(ΔpH は ±0.1 以内))。また、5 分間の詳細測定は 1 秒ごとに、24 時間の長期測定は、最初の 3 時間は 1 分間隔、以後は 5 分間隔でプロットした。

### 3. 調査および実験結果

#### (1) 基礎水質項目および各種溶存鉄濃度の測定値

黒瀬川における基礎水質項目および各種溶存鉄濃度を表-1 に示す。なお、表-1 の先行無降雨時間は、測定時以前に最後に 1.0 mm h<sup>-1</sup>以上の雨が降ってからの経過時間である。基礎水質項目についてみると、pH は 6.6~7.5 であり、ORP は 273~372 mV であった。これらに季節性はほぼ見られなかった。DO は 4.84~8.35 mg L<sup>-1</sup>で冬期に高い傾向があった。DOC は 1.58~4.61 mg C L<sup>-1</sup>、E260 は、47~109 mABS cm<sup>-1</sup>であった。

次に、各種溶存鉄濃度についてみると、全溶存鉄は 1.47~4.17 μM、AER 通過鉄(キレート鉄+イオン鉄)は 0.91~3.37 μM、AER 捕捉鉄(コロイド鉄)は 0.39~0.81 μM、Fe<sup>2+</sup>濃度は 0.002~0.032 μM であった。全溶存鉄の年間の濃度推移を図-4 に示す。

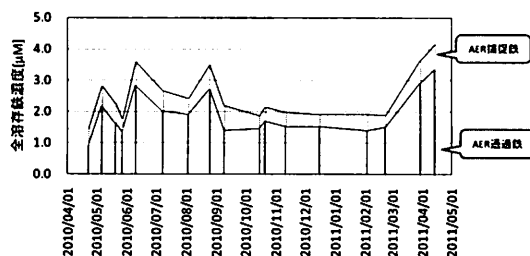


図-4 全溶存鉄の年間の濃度推移

表-1 サンプルの基礎水質項目と各種溶存鉄濃度

| 採水日        | 先行無降雨時間<br>[h] | 気温<br>[°C] | 水温<br>[°C] | ORP<br>[mV] | pH  | DO<br>[mgO L <sup>-1</sup> ] | DOC<br>[mgC L <sup>-1</sup> ] | E260<br>[mABS cm <sup>-1</sup> ] | 全溶存鉄<br>[μM] | AER通過鉄<br>[μM] | AER捕捉鉄<br>[μM] | Fe <sup>2+</sup><br>[μM] |
|------------|----------------|------------|------------|-------------|-----|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------|----------------|--------------------------|
| 2010/4/22  | 0              | 9.8        | 11.8       | 337         | 6.6 | 5.11                         | 2.31                          | 63                               | 1.47         | 0.91           | 0.56           | 0.028                    |
| 2010/5/6   | 177(2.5mm)     | 22.5       | 18.6       | 282         | 7.2 | 4.84                         | 2.43                          | 64                               | 2.81         | 2.17           | 0.64           | 0.024                    |
| 2010/5/20  | 13(1.0mm)      | 22.9       | 19.5       | 300         | 7.3 | 5.91                         | 3.77                          | 104                              | 2.25         | 1.63           | 0.62           | 0.012                    |
| 2010/5/27  | 75(4.0mm)      | 15.0       | 14.5       | 289         | 7.3 | 6.14                         | 2.14                          | 47                               | 1.77         | 1.38           | 0.39           | 0.016                    |
| 2010/6/10  | 61(7.5mm)      | 25.3       | 19.3       | 273         | 7.4 | 5.45                         | 3.83                          | 109                              | 3.59         | 2.84           | 0.75           | 0.009                    |
| 2010/7/8   | 54(13.5mm)     | 24.8       | 21.3       | 275         | 7.4 | 5.40                         | 1.58                          | 58                               | 2.67         | 2.03           | 0.65           | 0.012                    |
| 2010/8/3   | 461(1.5mm)     | 29.3       | 26.2       | 289         | 7.5 | 6.87                         | 1.42                          | 66                               | 2.43         | 1.91           | 0.52           | 0.006                    |
| 2010/8/25  | 323(2.0mm)     | 27.8       | 26.7       | 307         | 7.4 | 6.57                         | 2.08                          | 93                               | 3.51         | 2.72           | 0.78           | 0.013                    |
| 2010/9/9   | 10(2.0mm)      | 25.9       | 24.8       | 284         | 7.5 | 6.76                         | 2.93                          | 80                               | 2.19         | 1.40           | 0.80           | 0.010                    |
| 2010/10/15 | 135(1.0mm)     | 19.7       | 19.9       | 310         | 7.5 | 7.50                         | 2.71                          | 51                               | 1.87         | 1.45           | 0.42           | 0.005                    |
| 2010/10/21 | 279(1.0mm)     | 17.4       | 18.2       | 292         | 7.3 | 8.15                         | 2.13                          | 53                               | 2.15         | 1.70           | 0.45           | 0.008                    |
| 2010/11/11 | 97(3.0mm)      | 6.3        | 10.0       | 282         | 6.9 | 7.05                         | 2.32                          | 42                               | 1.97         | 1.53           | 0.44           | 0.016                    |
| 2010/12/18 | 58(1.0mm)      | 2.0        | 8.2        | 273         | 7.3 | 7.83                         | 2.48                          | 47                               | 1.90         | 1.53           | 0.37           | 0.014                    |
| 2011/2/3   | 92(1.0mm)      | 4.0        | 3.5        | 324         | 7.4 | 5.83                         | 2.30                          | 41                               | 1.91         | 1.39           | 0.52           | 0.008                    |
| 2011/2/22  | 108(1.0mm)     | 6.1        | 5.0        | 285         | 7.5 | 5.50                         | 2.75                          | 50                               | 1.90         | 1.51           | 0.39           | 0.014                    |
| 2011/3/30  | 204(1.0mm)     | 12.2       | 12.0       | 372         | 7.5 | 6.05                         | 4.15                          | 69                               | 3.66         | 2.91           | 0.75           | 0.002                    |
| 2011/4/14  | 135(1.0mm)     | 15.0       | 13.0       | 302         | 7.2 | 8.35                         | 4.61                          | 78                               | 4.17         | 3.37           | 0.81           | 0.032                    |

※先行無降雨時間の括弧内はその直近の降雨量を示す

図-4 より、全溶存鉄は秋から冬よりも、春から夏にかけて多い傾向が見られたが、そのオーダーは変わらなかった。全溶存鉄の内訳である AER 通過鉄と AER 捕捉鉄の存在比率(AER 通過鉄/AER 捕捉鉄)は 1.6~4.1 と AER 通過鉄の方が多かった。また、AER 通過鉄と AER 捕捉鉄の間には相関がある事が分かった(図-5)。

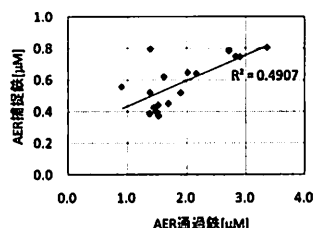


図-5 AER 通過鉄と AER 捕捉鉄の関係

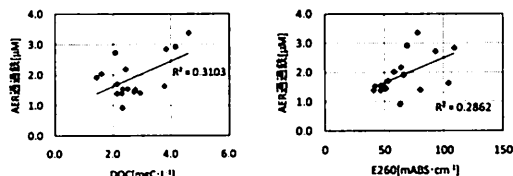


図-6 DOC と AER 通過鉄(左)及び E260 と AER 通過鉄(右)の関係

一方で、前述のように有機物量の指標となる DOC および E260 についても全溶存鉄と同様に、春から夏にかけてやや高くなっている。これらのことから、DOC や E260 の増加が、キレート鉄の形成による AER 通過鉄の増加、すなわち全溶存鉄の増加に繋がっているのではないかと考えた。図-6 に DOC と AER 通過鉄、E260 と AER 通過鉄の関係を示している(分画はしていないので、AER 通過鉄にはイオン鉄も含む)。これによると、DOC 及び E260 とともに、AER 通過鉄濃度と相関があることが分かった。従って、AER 通過鉄濃度の変動は、DOC や E260 の増減に影響されていると考えられる。

Fe<sup>2+</sup>は全溶存鉄に対して 0.001~0.019 の割合であり、季節に依存する変化は見られなかった。

## (2) FZ と EDTA を用いたキレート競合実験

FZ と EDTA を同時に添加した実験の結果例を図-7 に示す。FZ のみの場合に見られた濃度上昇速度 ( $1.8(\pm 0.4) \times 10^{-4} \mu\text{M s}^{-1}$ ) は、FZ と EDTA を同時添加した場合 ( $6.4(\pm 7.8) \times 10^{-6} \mu\text{M s}^{-1}$ ) には明らかに減少した ( $p < 0.05$ )。したがって、Fe<sup>2+</sup>の供給は、Fe(II)L の解離(図-2 の①)ではなく、様々な Fe(III)の還元(図-2 の②)が支配的であると考えられた。

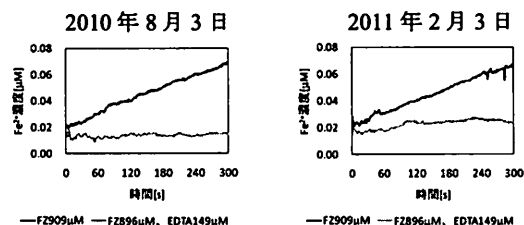


図-7 河川サンプルに対して FZ、及び FZ+EDTA 添加後の発色の経時変化の例

前述のように、この実験は酸性条件(pH=4 程度)で実施しているため、実河川程度の pH(=7 程度)では異なる現象が生じている可能性があり、その点を考察する。まず、FZ のみの添加実験は、後述する長期実験も同様の実験であり、また pH を中性付近に調整している。そこでその初期の傾きを比較したところ、それぞれほぼ同程度の値であり、FZ のみの添加実験は実際の pH でも同じ結果が得られているといえる。その上で FZ と EDTA の同時添加において pH によって異なる現象が生じているとすれば、(i) pH=7 のとき生じていた  $\text{Fe(II)L} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  という経路が、pH=4 にすると  $\text{Fe(II)L} \rightarrow \text{Fe(III)L} \rightarrow \text{Fe(III)}' \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の経路になること、(ii) pH=7 の時に起こっていた  $\text{Fe(III)L} \rightarrow \text{Fe(II)L} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の経路が、pH=4 にすると  $\text{Fe(III)L} \rightarrow \text{Fe(III)}' \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の経路になること、の二通りが考えられる。しかし、(i)については、pH=4 とした時に  $\text{Fe(II)L} \rightarrow \text{Fe(III)L}$  の酸化と、 $\text{Fe(III)}' \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の還元が同時に活発になる事は不自然であり、(ii)についても、pH=7 の時に活発であった  $\text{Fe(III)L} \rightarrow \text{Fe(II)L}$  の還元が、pH=4 にするとなくなり、同じ還元である  $\text{Fe(III)}' \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  が活発になるというのも不自然である。従って、いずれの経路も pH の低下に伴

い生じるとは考えにくく、これらの事から本実験結果はpH=7の場合でも妥当すると考えている。

### (3) FZ を用いた長期キレート競合実験

FZ を用いた長期キレート競合実験の測定例を図-8に示す。図-8の左から順に、測定値とモデル値の経時変化、測定した全溶存鉄の内訳、モデルによる成分の内訳を示している。また、全ての実験結果のまとめは表2に示している。

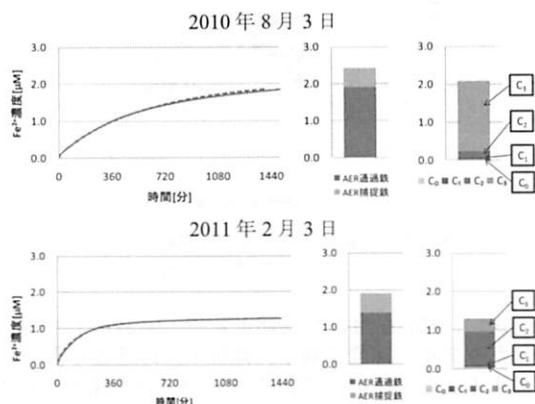


図-8 測定値とモデル値の経時変化の比較例(実線：実測値、破線：モデル)、測定した全溶存鉄の内訳およびモデルによる成分の内訳。

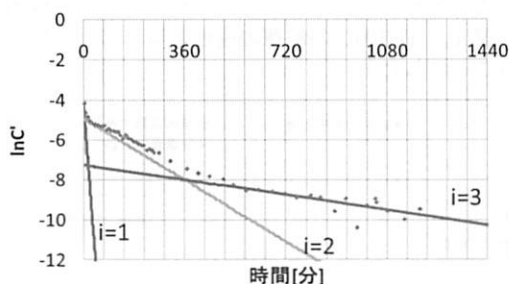


図-9 測定値のフィッティング例(2011年2月3日)。測定値の時間変化の対数と時間の関係をプロットする。一番緩やかな傾きを持つ直線を*i*=3とし、傾き、切片より(2)式を利用し  $C_3$  および  $k_3$  を求める。その後順次 *i*=2, 1についても求めていく。

FZ 添加の際の濃度上昇は以下の様に、複数の反応が生じていると考えモデル化した。

$$C = C_0 + \sum_{i=1}^n \{C_i - C_i \exp(-k_i t)\} \quad (1)$$

ここで、 $C_0$ は切片値(水中にある元々の  $\text{Fe}^{2+}$ )であり、 $C_i$ は各成分濃度、 $k_i$ は  $C_i$ の速度定数である。フィッティングの方法は、まず(1)式を微分して式(2)を得る。

$$C' = \sum_{i=1}^n \{C_i k_i \exp(-k_i t)\} \quad (2)$$

各  $k$  について、 $k_i > k_{i+1}$  ( $k_i > 0; \forall i$ ) とする。ここで、 $t$  が十分大きく、 $k_i - k_{i+1}$  を含む項が無視できるとき、 $C' = C_{i+1} k_{i+1} \exp(-k_{i+1} t)$  と近似でき、この式の対数グラフの傾きおよび切片値から  $k_{i+1}$  および  $C_{i+1}$  を求めることができる。得られた値を式(2)に代入し、同様の手順で  $k_i$  および  $C_i$  についても求めることができる。微分した系でパラメータフィッティングしたのは、これにより  $C_0$  や  $\sum C_i$  が消え、対数化により線形回帰するためである。

図-8は、 $n=3$  としてモデルを描いている。また、図-9にはフィッティングの例を示す。フィッティングを  $n=3$  としたのは、それぞれの測定に対して赤池情報量基準<sup>18)</sup>を適用することによって決定した。赤池情報量基準とは、統計モデルの良さを評価するための指標であり、なるべく少ないパラメータ数でより適合度が高いフィッティングを望ましいとする。本研究では、 $n=2$  以上で順次基準への当てはめを行った。その結果、ほとんどの測定で  $n=3$  の場合で(14/17 サンプル)、一番良いモデルと評価された。したがって、本研究では全て  $n=3$  で統一したモデルとしている。

図-8より、3成分の速度定数を持つと考えるモデルは測定値をおおよそ表せることが分かる。すなわち、様々な鉄種がその濃度に比例したそれぞれの一次反応で解離、還元し  $\text{Fe}^{2+}$ へ移動していると考えられる。また、異なるサンプル間であっても、同じ  $i$  の  $k_i$  はそれぞれ同程度となり、 $k_1, k_2, k_3$  はそれぞれ、 $(1.7 \pm 1.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $(8.5 \pm 2.5) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $(1.7 \pm 0.9) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  であった。また、 $k_1, k_2, k_3$  の速度定数を持つ成分の濃度に対応する  $C_1, C_2, C_3$  はそれぞれ  $0.06 \pm 0.03 \mu\text{M}$ ,  $1.18 \pm 0.66 \mu\text{M}$ ,  $1.07 \pm 0.52 \mu\text{M}$  であった(表-2)。なお、ここで最も反応速度定数の小さな  $C_3$  成分について、初期における反応速度を算定すると、 $1.7(\pm 1.3) \times 10^{-6} \mu\text{M s}^{-1}$  であった。前述のFZ+EDTA添加実験は5分と短いため  $C_3$  のような反応の遅い成分は検出できていない可能性があったが、実際にはFZ+EDTA添加実験の反応速度は  $C_3$  よりも有意に小さく( $p < 0.05$ )、FZ+EDTA添加実験でのわずかな傾きの中に  $C_1 \sim C_3$  に匹敵する解離が生じていることはない。

表-2 濃度および速度定数 (平均値±標準偏差,  $n=17$ )

| 全溶存鉄<br>[μM] | AER通過鉄<br>[μM] | AER捕捉鉄<br>[μM] | $k_1 (\times 10^{-3})$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $k_2 (\times 10^{-4})$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $k_3 (\times 10^{-5})$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $C_0$         | $C_1$<br>[μM] | $C_2$       | $C_3$       | $C_0 + C_1 + C_2 + C_3$<br>[μM] |
|--------------|----------------|----------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|---------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| 2.48(±0.79)  | 1.91(±0.68)    | 0.58(±0.16)    | 1.7(±1.3)                                    | 0.9(±0.3)                                    | 1.7(±0.9)                                    | 0.040(±0.013) | 0.061(±0.034) | 1.18(±0.66) | 1.07(±0.52) | 2.35(±1.00)                     |

次に、AER による分画と FZ を用いた長期キレート実験による分画とを比較することで反応している成分の内訳を探るために、AER 通過鉄と AER 捕捉鉄、そして  $C_0$ – $C_3$  合計値( $C_0+C_1+C_2+C_3$ )をそれぞれ全溶存鉄で除した値を比較した(図-10)。 $C_0$ – $C_3$  合計値は、AER 通過鉄にはかなり近いもののそれよりはやや大きかった( $p<0.05$ )。一方で、 $C_0$ – $C_3$  合計値と全溶存鉄には有意差は見られなかった。 $C_0$ – $C_3$  合計値は AER 通過鉄に一致するのではないかと当初予測した。なぜならば AER 通過鉄を構成するフリーの鉄、またはキレート鉄は動的平衡状態にあり  $Fe^{2+}$  を捕捉する FZ を長期にわたり過剰に添加すればいずれすべて解離、還元され FZ に捕捉される。一方、AER 捕捉鉄を構成する AFO は長期にわたり安定したコロイドを形成し続けると考えたためである。AER 通過鉄と  $C_0$ – $C_3$  合計値が近かった事はそのことを裏付けていると考えている。一方、AER 捕捉鉄まで解離されたのは、これらの成分も動的平衡状態にあることを示唆している。しかし筆者らが人工的に作成した AFO 溶液に対して FZ 添加を行っても、このような水準での解離は見られておらず環境水で解離したのは AFO そのものよりも AFO と外圈的に結合しているキレート鉄かもしれない。

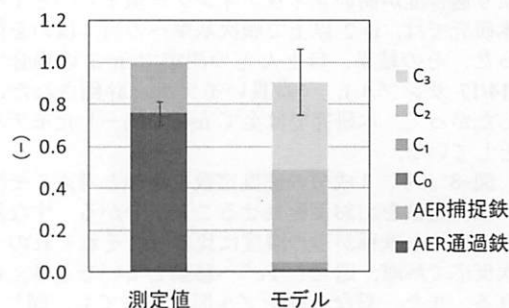


図-10 測定値とモデルの比較

(全溶存鉄で割った基準値；モデルの土バーは合計値の標準偏差を表す)

FZ 添加実験の際に得られる  $C_0$ – $C_3$  合計値は 24 時間で打ち切った実験値から外挿したものであり、過大にも過小にも評価される為、数値としての信頼性は低い。24 時間時点の実測値を AER 通過鉄と比較したところ AER 通過鉄と非常に良い一致をみせており(24 時間時点の実測値/AER 通過鉄 $=1.0\pm0.1$ )(図-11)、そのことから 24 時間で反応は終息している可能性は否定できない。しかし、24 時間時点でもわずかではあっても明らかに反応は進行していたため、確かに AER 通過鉄を越えるレベルで反応は進行しようと考えている。AER による分画方法に戻って考えると、AER 通水の前にサンプルの pH を 2 に下げ、30 分以内に通水したときに、解離しない成分を AFO と見なしている。これによる AER 通過鉄の値が FZ 添加後 24 時間の値と一致したことは、pH=2 では 30 分で解離する AER 通過鉄が pH=7 程度では 24 時間で解離するという事を実験上は意

味している。pH=7 で 24 時間後も反応が安定的に進行していたということは AER 分画法での pH=2 への調整後 30 分時点でも反応は進行していると考えることができ、AER 分画の為の反応時間が十分ではなかった可能性がある。

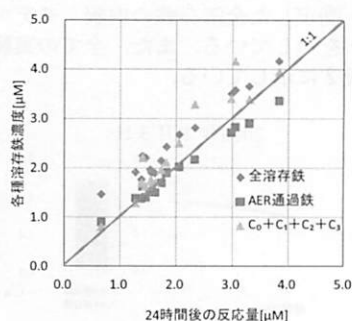


図-11 実験終了時の反応量(24時間後)と各種鉄濃度の関係

次に、FZ を用いた長期キレート実験により得られたモデルの速度定数と、鉄種の反応速度定数を比較することで反応している成分の内訳を探るために、 $k_1$ – $k_3$  を室内実験から得られている鉄種の解離または還元の速度定数と比較した(図-12)。これまでの結果から、反応しているのはほとんどが三価の鉄種であり、その中でも AER 通過鉄が大部分を占めている可能性が高いことが分かった。そこで、 $Fe(III)'$  の還元、 $Fe(III)L$  の解離の速度定数について比較することにした。

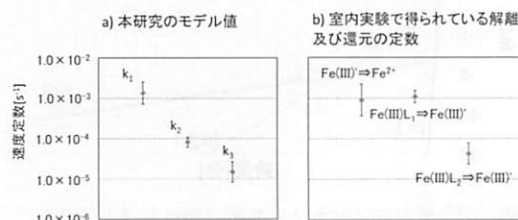


図-12 モデルと室内実験から得られている鉄種の解離及び還元の速度定数の比較

$Fe(III)' \rightarrow Fe^{2+}$  の速度定数は実験によって定めた。長期実験と pH が同じ条件(pH = 6.6, 酢酸アンモニウムで調整)で  $Fe(III)'$  標準溶液( $0.89$ – $8.90 \mu M$ )へ FZ( $896 \mu M$ )を添加し、 $Fe(III)'$  が一次反応で  $Fe^{2+}$  へ還元していると仮定して速度定数を計算した。得られた値は  $1.2(\pm 0.9) \times 10^{-3} s^{-1}$  ( $n=4$ )であり、この値を  $Fe(III)' \rightarrow Fe^{2+}$  の値として採用した。Rush ら<sup>5)</sup>は、 $Fe(III)' \rightarrow Fe^{2+}$  はスーパーオキシド等が関与した一連の反応であるとしている。その定数は、 $1.5 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$  であった。この速度定数に対して黒瀬川の採水時 DO 平均濃度および平均 ORP を用いて、酸素の酸化還元電位( $E^0_{O_2/O\cdot-} = -160 mV$ )<sup>9)</sup>から算出したスーパーオキシドの濃度( $4.4 \times 10^{-12} M$ )を乗じて、 $Fe(III)' \rightarrow$

$\text{Fe}^{2+}$ の速度定数を求めた結果、 $6.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。ただし、実際にはスーパーオキシドの供給が律速となり、これより低い可能性もある。一方で、藤井・大村<sup>19)</sup>が海洋水条件(pH=8.2)で測定した  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe(III)}'$  の速度定数を使用した場合についても調べた。この速度定数に対して黒瀬川の採水時 DO 平均濃度を乗じて求めた結果、 $2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。ここで、河川において  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}'$  の平衡状態が成り立っていると仮定して、この値を  $\text{Fe(III)}' \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の速度定数と考えた。以上の計算で求めた値は、本実験で採用した値とほぼ同等であった。

$\text{Fe(III)L} \rightarrow \text{Fe(III)}' (\rightarrow \text{Fe}^{2+})$  : この反応は律速していないとみなす(速度定数については、藤井ら<sup>9)</sup>が海洋水の条件で(pH=8.1)実測している。リガンドの結合強度が弱いもの(L<sub>1</sub>)と強いもの(L<sub>2</sub>)があると仮定していた為、それぞれの場合について計算した。 $\text{Fe(III)L}_1 \rightarrow \text{Fe(III)}'$  の速度定数は、 $1.2(\pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $\text{Fe(III)L}_2 \rightarrow \text{Fe(III)}'$  の速度定数は  $4.9(\pm 2.6) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  であり(n=12)、これらの値を比較対象とした。

モデル値との比較の結果(図-12)、 $k_1$  は  $\text{Fe(III)}' \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 、あるいは  $\text{Fe(III)L}_1 \rightarrow \text{Fe(III)}'$  の定数と同程度となった。 $k_2$ 、 $k_3$  については  $\text{Fe(III)L}_2 \rightarrow \text{Fe(III)}'$  の定数と同程度となった。

一方、Pullin と Cabaniss<sup>15)</sup>は藤井らと同様に Suwannee River fulvic acid に結合した  $\text{Fe(III)}$  を対象として、筆者らと同様に FZ を投入した際の解離と還元を調べ、同様に解離/還元速度は 2 成分に分かれるという結果を得ている。その速度定数は pH によって異なるとしているが筆者らと同様の pH = 6.0 では、早い成分は  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、遅い成分は  $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  となっている。これらの値は藤井らのものよりは小さく、筆者らのものにはやや近い。それぞれの実験で得られた成分がどれに対応するか考えると、いずれも 2 成分に分けられるとしておりそれぞれの速い成分と遅い成分とが対応していると考えるのが簡明であるが、藤井らの結果は、その速いほうの成分が筆者らのもの( $k_2$ )や Pullin と Cabaniss のものよりもだいぶ速く、単純な対応関係があるとはいえない。解離速度に影響を与える主要な因子としては pH がある。pH に関する基本的な傾向としては、Pullin と Cabaniss は pH が小さい方が解離速度が早くなるという結果を得ている。藤井らの結果は筆者らのものよりも高い pH のものであり、相当する成分であれば筆者らよりも遅い値が得られると考えられる。その点からも筆者らの  $k_2$ 、 $k_3$  は藤井らの速い成分/遅い成分には直接対応すると考えると pH による傾向とは矛盾しうするため、むしろ  $k_2$ 、 $k_3$  とともに藤井らの遅い成分と対応する可能性がある。

次に、それぞれの成分の濃度の割合に注目すると(図-10)、 $C_2$ 、 $C_3$  は、河川水の大部分を占める事が分かる。これらの結果は、河川水中で  $\text{Fe(III)L}$  が、大きな  $\text{Fe}^{2+}$  の供給ポテンシャルを持つことを示唆している。

最後に、以上の考察に基づき平衡と仮定し黒瀬川の鉄種間の関係を描いた(図-13)。各成分の対応

については定かではないが、本実験のモデルで定義したように  $C_0$  の平均値を  $\text{Fe}^{2+}$  とした。また、次に平衡移動の速い成分である  $C_1$  の平均値を  $\text{Fe(III)}'$  とし、残りの  $C_2$  と  $C_3$  の平均値はそれぞれ  $\text{Fe(III)L}_1$ 、 $\text{Fe(III)L}_2$  であると仮定して計算した。

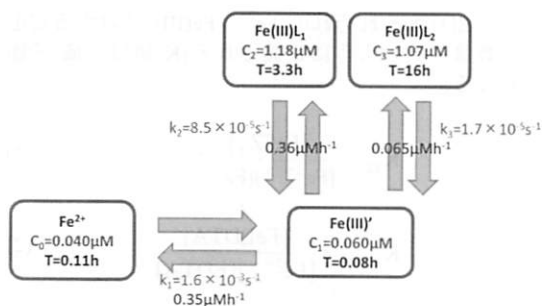


図-13 黒瀬川における各種溶存鉄のやり取り  
(pH = 7.3(±0.2), ORP = 299(±26)mV, DOC = 2.70(±0.89)mgC L<sup>-1</sup>, n=17)

河川中で大部分を占める  $C_2$  と  $C_3$  に関して、同程度の濃度にもかかわらず  $C_2$  は  $C_3$  の 5~6 倍程度速く供給される。この供給速度の違いは、リガンドの結合強度の違いによりもたらされるものだと考えられるが、鉄の摂取に関して大きな影響を与え得る因子である可能性がある。

#### 4. まとめ

黒瀬川から採取した溶存態サンプルに対して各種溶存鉄濃度を測定した結果、全溶存鉄は春から夏にかけてやや多くなる傾向を示した。また、DOC や E260 がキレート鉄の量を表す指標となることが示唆された。河川水中の  $\text{Fe}^{2+}$  は全溶存鉄に対して非常に少なかった。

このわずかな  $\text{Fe}^{2+}$  の供給源を明らかにするために、二種類の競合キレート実験を行った。

FZ と EDTA をサンプル中に同時に添加する競合キレート実験を行った結果、 $\text{Fe}^{2+}$  の供給源は  $\text{Fe(II)L}$  の解離よりも  $\text{Fe(III)}$  の還元によるものが支配的であることが分かった。

次に、FZ を用いた長期競合キレート実験を行った。得られた  $\text{Fe}^{2+}$  への平衡移動のグラフは 3 成分からなることが分かった。そこで、3 成分からなるモデルを作成し、それぞれの濃度および速度定数を求めた。求めた速度定数を  $\text{Fe(III)}$  の解離および還元の速度定数と比較した結果、河川中の溶存態鉄の大部分が  $\text{Fe(III)L}$  であることがわかった。これらのことから、 $\text{Fe(III)L}$  が大きな  $\text{Fe}^{2+}$  の供給ポテンシャルを持つことが示唆された。また、その中でもリガンドとの結合の強弱によって速度定数が異なると考えられた。

今後はこの結合強度の違いが、生物の鉄の利用性に対してどのような影響を及ぼすか明らかにすることが課題となる。また、本研究では、他の溶存無機

イオンや光の影響を考慮しておらず、今後はこういった事も含めて  $\text{Fe}^{2+}$  の供給や生物の鉄摂取に与える影響を考えていく必要がある。

## 付録

FZ, EDTA それぞれの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe(III)}$  に対する安定度係数は以下のように定義される (K 値は二価/三価で異なる)。

$$K_{\text{FZ}} = \frac{[\text{FeFZ}_3]}{[\text{Fe}^{2+/3+}][\text{FZ}]^3} \quad (1)$$

$$K_{\text{EDTA}} = \frac{[\text{FeEDTA}]}{[\text{Fe}^{2+/3+}][\text{EDTA}]} \quad (2)$$

マスバランスを考えると、二価鉄について、

$$[\text{Fe(II)}_{\text{total}}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe(II)FZ}_3] \quad (3)$$

$$[\text{FZ}_{\text{total}}] = [\text{FZ}] + [\text{Fe(II)FZ}_3] \quad (4)$$

三価鉄について、

$$[\text{Fe(III)}_{\text{total}}] = [\text{Fe(III)}'] + [\text{Fe(III)EDTA}] \quad (5)$$

$$[\text{EDTA}_{\text{total}}] = [\text{EDTA}] + [\text{Fe(III)EDTA}] \quad (6)$$

また、条件(i)~(iii)は十分さの目安となる R を用いると以下のように表される。

$$(i) \quad : \frac{[\text{FeFZ}_3]}{[\text{Fe}^{2+}]} \geq R \quad (7)$$

$$(ii) \quad : \frac{[\text{FeEDTA}]}{[\text{Fe(III)}]} \geq R \quad (8)$$

$$(iii) \quad : \frac{[\text{Fe(II)FZ}_3]}{[\text{Fe(II)EDTA}]} \geq R \quad (9)$$

<条件(i)について>

(1), (3), (4), (7)より、

$$[\text{FZ}_{\text{total}}] \geq \sqrt[3]{\frac{R}{K_{\text{FZ}}}} + \frac{[\text{Fe}_{\text{total}}]}{\left(1 + \frac{1}{R}\right)} \quad (10)$$

<条件(ii)について>

(2), (5), (6), (8)より、

$$[\text{EDTA}_{\text{total}}] \geq \frac{R}{K_{\text{EDTA}}} + \frac{[\text{Fe}_{\text{total}}]}{\left(1 + \frac{1}{R}\right)} \quad (11)$$

<条件(iii)について>

(1), (2), (9)より

$$[\text{EDTA}] \leq \frac{[\text{FZ}]^3}{R} \frac{K_{\text{FZ}}}{K_{\text{EDTA}}} \quad (12)$$

条件(i)~(iii)を満たすように添加する FZ, EDTA の濃度範囲((10), (11), (12))を計算した。ここで、 $\text{Fe}_{\text{total}} = 100 \mu\text{M}$ , R はすべて 100 とした(なお、条件(iv)については、広い濃度範囲で成立すると考え検討していない)。計算に用いたそれぞれの条件付き安定度係数 K は各キレート鉄の絶対安定度定数、各リガンドの酸解離定数を用いて求めた(表-3)<sup>16-17)</sup>。

表-3 条件付き安定度定数<sup>16-17)</sup>

|                   | pH | $\log K_{\text{FZ}}$ | $\log K_{\text{EDTA}}$ |
|-------------------|----|----------------------|------------------------|
| $\text{Fe}^{2+}$  | 4  | 14.5                 | 6.2                    |
|                   | 7  | 14.5                 | 11.2                   |
| $\text{Fe(III)}'$ | 4  | -                    | 16.8                   |
|                   | 7  | -                    | 21.8                   |

## 参考文献

- 1) Maldonado, M. T. and Price, N. M.: Reduction and transport of organically bound iron by *thalassiosira oceanica* (bacillariophyceae), *J. phycol.*, 37, pp. 298-309, 2001.
- 2) Morel, F. M. M., Kustka, A. B. and Shaked, Y.: The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 53, pp. 400-404, 2008.
- 3) 尾崎則篤, 山本薫, 佐藤太一, 金田一智規, 大橋晶良: 河川における溶存二価鉄の定量法の検討と測定, 環境工学研究論文集, 46, pp. 545-551, 2009.
- 4) Turner, D. R. and Hunter, K. A.: The Biogeochemistry of Iron in Seawater, pp.41-78, JOHN WILEY & SONS, LTD, 2002.
- 5) Rush, J. D. and Bielski, B. H. J.: Pulse Radiolytic Studies of the Reactions of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  with  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  Ions. The Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  with Ferric Ions and Its Implication on the Occurrence of the Haber-Weiss Reaction, *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 23, pp. 5062-5066, 1985.
- 6) 藤井学, Rose, A. L., Waite, T. D., 大村達夫: 沿岸域における有機鉄の解離及び錯形成動力学-有機リガンドの性質と反応速度定数の関係-, 水環境学会誌, 30, 5, pp. 267-275, 2007.
- 7) McKnight, D. M., Kimball, B. A. and Runkel, R. L.: pH dependence of iron photoreduction in a rocky mountain stream affected by acid mine rainage, *Hydrological Process*, 15, pp. 1979-1992, 2001.
- 8) Nagai, T., Imai, A., Matsushige, K., Yokoi, K. and Fukushima, T.: Dissolved iron and its speciation in a shallow eutrophic lake and its inflowing rivers, *Water Research*, 41, pp. 775-784, 2007.
- 9) Pierre, J. L. and Fontecave, M.: Iron and activated oxygen species in biology: The basic chemistry, *BioMetals*, 12, pp. 195-199, 1999.
- 10) 伊藤紘児, 藤井学, 真砂佳史, 大村達夫: フルボ酸第二鉄錯体とシデロフォア Desferrioxamine B のリガンド交換速度論に及ぼす二価鉄イオンの影響, 水環境学会誌, 33, 9, pp. 131-139, 2010.
- 11) King, D. W., Lounsbury, H. A and Millero, F. J.: Rates and Mechanism of  $\text{Fe(II)}$  Oxidation at Nanomolar Total Iron Concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp. 818-824, 1995.
- 12) 気象庁 HP <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 13) Stookey, L. L.: Ferrozine-A new spectrophotometric reagent for iron, *Analytical Chemistry*, 42, 7, pp. 779-781, 1970.
- 14) Fujii, M., Ito, H., Rose, A. L., Waite, T. D. and Omura, T.: Transformation dynamics and reactivity of dissolved and colloidal iron in coastal waters, *Marine Chemistry*, Vol. 110, pp. 165-175, 2008.

- 15) Pullin, M. J. and Cabaniss, S. E. : The effects of pH, ionic strength, and iron-fulvic acid interactions on the kinetics of nonphotochemical iron transformations. II. The kinetics of thermal reduction, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, pp.4079-4089, 2003.
- 16) 木村優, 溶液内の錯体化学入門, pp. 32-49, 共立出版株式会社, 1991.
- 17) Turner, D. R., Whitefield, M., and Dickson, A. G. : The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1atm pressure, *Geochemical and Cosmochemical acta*, 45, pp. 855- 881, 1981.
- 18) Akaike, H.: Information theory and an extension of the maximum likelihood principle , *2nd Inter.Symp.on Information Theory* , 1, pp. 267-281, 1973.
- 19) 藤井学, 大村達夫 : 沿岸域において鉄の酸化還元反応に及ぼす自然有機物質の影響, 環境工学研究論文集, 46, pp. 593-603, 2009.

(2011. 5. 30 受付)

## Dissociation to $\text{Fe}^{2+}$ from Various Ferric Species in River Water

Kento HIROTA<sup>1</sup>, Noriatsu OZAKI<sup>1</sup>, Tomonori KINDAICHI<sup>1</sup> and Akiyoshi OHASHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Hiroshima University

Iron is one of the essential elements for living organisms. In this study, we focused on the gradual increase of chelate Fe(II) concentration after adding a chelate agent (Ferrozine(FZ)) , which binds to  $\text{Fe}^{2+}$  selectively. Since  $\text{Fe}^{2+}$  in water bind to FZ promptly, the gradual increase would be due to the equilibrium shifts from other iron species and implies the  $\text{Fe}^{2+}$  supply potential from other iron species. We investigated the mechanisms of the equilibrium shifts in river water.

From the comparison of concentration increase of FZ and FZ/EDTA addition, the increase of Fe(II) complex with FZ was found to be not due to the dissolution of Fe(II) organic chelate complexes, but to the reduction of Fe(III) species. From the long term (~24hours) FZ complexation experiments, the source of the supply of  $\text{Fe}^{2+}$  was classified into three different Fe(III) species,  $C_1$ ,  $C_2$ , and  $C_3$ , by the fitting with the equation of  $C=C_0+\sum\{C_i-C_i\exp(-k_it)\}$  ( $i=1\sim3$ ) ( $k_1>k_2>k_3$ ,  $C_0$  : original  $\text{Fe}^{2+}$ ). In comparison with the dissolution or redox rate constants of known iron species obtained from literatures,  $C_1$  was attributed to the free Fe(III) or weak organic complexes, and  $C_2$  and  $C_3$  to the strong organic complexes.