

河川中におけるキレート鉄の測定法の確立と動態解明

広島大学大学院 学生会員 ○佐藤太一
広島大学大学院 正会員 尾崎則篤
広島大学大学院 非会員 喜多康介
広島大学大学院 正会員 金田一智規
広島大学大学院 正会員 大橋晶良

1. はじめに

近年、窒素やリンなどの栄養塩が豊富であるのに植物プランクトンが少ない海域（HNLC海域：High Nutrient Low Chlorophyll）において鉄を散布したところ、植物プランクトンが増加することが知られるようになった¹⁾。このことから鉄は、特に海洋において一次生産力を規定する因子と考えられている。また、鉄は光合成系や呼吸系の電子伝達、窒素固定などの生物活動に深く関与しており、生物にとって必須元素のひとつである。しかし、生物に利用できる鉄は溶存態であり、これは全鉄の中でも非常に少ない割合である。一般的な水環境中において、 Fe^{2+} はすぐに酸化され Fe^{3+} になり Fe^{3+} は溶解度が低いため、鉄はイオン状態で存在することが難しいからである。一方で、キレート鉄（有機物+鉄）は溶存鉄として生物に利用されていると考えられている。この有機物は主に、森林の腐葉土由来のフミン質であると考えられている。このことから生物利用可能な鉄は森を起源として川から海へと運ばれていると考えられる。本研究では、鉄を森から海へ運ぶ役割を担う河川に着目し研究を行う。2006年10月～2007年9月にかけて行った黒瀬川の調査では、溶存鉄濃度（ $\leq 0.5\mu\text{m}$ ）と河川中の有機物の指標であるE260と相関が観察された²⁾ことから、河川中の鉄はキレート鉄であることが示唆された。本研究の第一の目的は、水環境中の溶存鉄の主要な形態であると考えられるキレート鉄の測定法を確立することである。第二の目的は水環境中におけるキレート鉄の動態解明である。

2. サンプルング方法

調査対象を黒瀬川とする。図1に黒瀬川流域図を示す。黒瀬川の試料採取は、東広島市を流れる黒瀬川を対象とし、上流～下流の4地点を採水地点とした。上流～下流での濃度推移と月ごとの経時変化を調査した。降雨の影響を無視できるよう降雨日から3日以降に採水を行った。調査期間は、2007年12月～2008年3月の4回である。



図1 黒瀬川における調査地点

3. 分析方法

採取したサンプルはPTFE製メンブレンフィルター（孔径 $0.5\mu\text{m}$ ）を用いて減圧ろ過を行った。ろ液を溶存態とする。溶存態に硝酸を添加し酸分解を行った。これにより、キレート鉄をキレート+鉄イオンに分解する。その後、Ferrozineを発色試薬とした比色分析を行った。分析装置は紫外吸光度計（UV-2400 PC SHIMADZU社製）を用いた。また、水質項目としてpH、EC、水温、DOC、E260、SSを測定した。

4. キレート鉄測定法の検討結果

一般的な河川中（pHが中性で好気状態かつ有機物が存在する河川）における鉄の形態を Fe(III) のキレート鉄とコロイド鉄とリガンドが吸着した2つの形態が優先して存在すると仮定した。図2に一般的な河川中での鉄の反応経路と形態を示す。図2で、Lとはリガンドを示す。

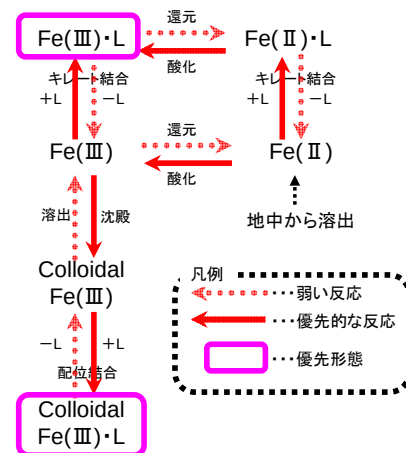


図2 河川中における鉄の反応経路

キーワード 鉄、溶存態鉄、キレート鉄、コロイド鉄、E260、リガンド

連絡先 〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1 広島大学大学院工学研究科 TEL082-424-5718

水環境中において、これら 2 つの形態はともに負に帯電して存在している。藤井ら³⁾によると、環境水を酸性にすると $\text{Fe(III)} \cdot \text{L}$ はすぐに解離して Fe(III) とリガンドに解離するが、 $\text{ColloidalFe(III)} \cdot \text{L}$ は $\text{Fe(III)} \cdot \text{L}$ と比較して解離しにくいことが分かっている。この性質を利用してAER（Anion Exchange Resin）により、 $\text{Fe(III)} \cdot \text{L}$ と $\text{ColloidalFe(III)} \cdot \text{L}$ を分離した。AERにトラップされるのは、酸性条件でも負に帯電している $\text{ColloidalFe(III)} \cdot \text{L}$ であり、AERをスルーするのは、 Fe(III) とリガンドに解離した $\text{Fe(III)} \cdot \text{L}$ である。

この方法による $\text{Fe(III)} \cdot \text{L}$ と $\text{ColloidalFe(III)} \cdot \text{L}$ の分離実験の検討結果を図4に示す。AERに通液させたサンプルは、有機物のみ=【DFA 溶液】、 Fe(III) のみ=【 Fe(III) 標準液】、 $\text{Fe(III)} \cdot \text{L}$ =【DFA+ Fe(III) 】、 $\text{ColloidalFe(III)} \cdot \text{L}$ =【DFA+ ColloidalFe(III) 】のそれぞれ pH=2 と pH=7 の計 8 種類である。ここで、DFA とは段戸森林土壌由来フルボ酸(日本腐食学会)である。以上の 8 種類のサンプルを AER に通液させ、AER にどの形態がトラップされどの形態がスルーするかを検討した。その結果を図3に示す。

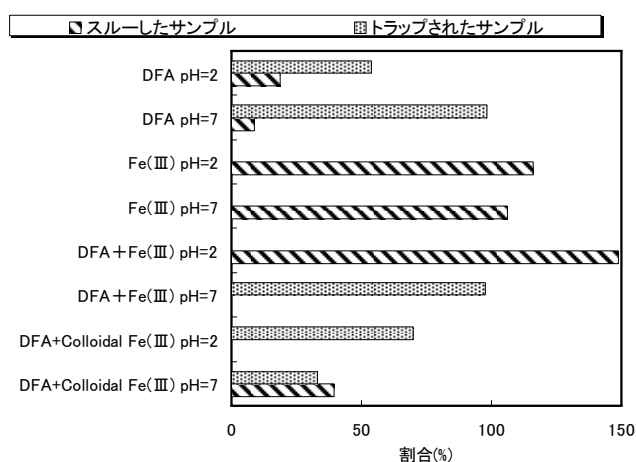


図3 キレート鉄濃度測定法の検討結果

図3より、有機物のみのサンプルであるDFAはpH=2, 7ともにほぼAERにトラップされ、 Fe(III) のみのサンプルは、pH=2, 7ともにAERを通過した。これより、水中で有機物は負に帯電して存在し Fe(III) は負に帯電せず存在することが証明された。続いてキレート鉄であるDFA+ Fe(III) はpH=7においてはAERにトラップされるものの、pH=2においてはAERをスルーする傾向がみられた。これより酸性にすることで負に帯電していたキレート鉄が Fe(III) とリガンドに分離されAERを通過したと考えられる。一方、 $\text{ColloidalFe(III)} \cdot \text{L}$ であるDFA+ Colloidal Fe(III) はpH=2, 7ともにある程度はトラップされたことか

ら酸性にしても負に帯電して存在していることが考えられる。

5. 測定結果

4. で検討したキレート鉄測定法を用いて黒瀬川での溶存態キレート鉄濃度と非キレート鉄濃度($\leq 0.5\mu\text{m}$)を測定した。図4に測定結果を示す。図4における各月の鉄濃度は①～④の平均値である。

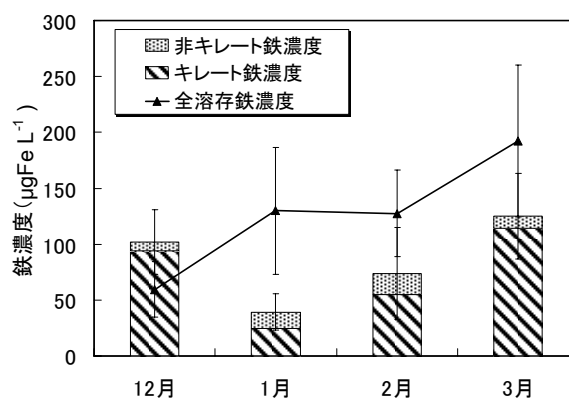


図4 黒瀬川における各形態の鉄濃度

図4より、全溶存鉄中のキレート鉄の平均割合は80.3%でありキレート鉄が溶存鉄中で支配的である傾向がみられた。キレート鉄濃度の平均値は $72 \pm 44 \mu\text{gFe} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、非キレート鉄濃度の平均値は $13 \pm 8 \mu\text{gFe} \cdot \text{L}^{-1}$ 、全溶存鉄濃度の平均値は $127 \pm 66 \mu\text{gFe} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。12月～3月のいずれにおいても全溶存鉄濃度とキレート鉄濃度+非キレート鉄濃度の収支には幾分かの差がみられた。採水地点①～④において、どの形態においても顕著な違いはみられなかった。

6. 結論と今後の課題

陰イオン交換樹脂を用いて、キレート鉄とそうでない形態を分離することができた。この方法を用いて黒瀬川のキレート鉄濃度を測定したところ8割の溶存鉄がキレート鉄であることが分かった。これより、今後はキレート鉄のさらなる動態追跡、キレート形成しているリガンドの正体を解明すること、リガンドごとのキレート形成のしやすさの解明などが課題である。黒瀬川調査では溶存鉄濃度とキレート鉄濃度+非キレート鉄濃度の収支には幾分かの差がみられたことから、精度よく測定できるよう改善することも今後の課題である。

<参考文献>

- 1) Martin et al. Nature Vol.345, 156～158 (1990)
- 2) 佐藤ら 土木学会第62回年次学術講演 275～276(2007)
- 3) 藤井ら 水環境学会誌 Vol.30, No.5 267～275 (2007)