

琵琶湖表水層・流入河川における鉄(II)の定量と分布

戸田全則・大田啓一・丸尾雅啓 (滋賀県立大学 環境科学部)

はじめに

一般に陸水における鉄は十分量供給されていると考えられているが、酸化環境で大部分を占めるFe(III)水和物は極めて溶解度が低い。水酸化鉄(III)の溶解度を上回る鉄が水中に溶存しているが、有機物(主として腐植物質)との錯生成によると考えられる。しかし錯生成している鉄が生物に利用可能とは限らない。Nagaiら(2004)は吸着濃縮ボルタンメトリーを用いて、霞ヶ浦における溶存鉄の配位子濃度と生じた錯体の安定度定数を評価している。これによると鉄濃度数十 nmol/l のときに $\log K_{ML}=10^{26}$ であり、利用可能なFe(III)の濃度は極めて低いと見積もられている。生物種、条件によっては陸水でも鉄欠乏を引き起こす可能性が否定できない。

一方でFe(II)の影響については未知数のままとされている。Fe(II)はFe(III)に比して水溶性が高く、かつ錯体の安定度も低いと考えられており、生物にとっては利用しやすい形態であるとされる。一方で、高pH条件下では極めて酸化速度が早いためにほとんど存在し得ないとされてきた。しかしYi(1992)、Zhuang(1995)の研究から、少量であるがエアロゾル、雨水、表面海水にFe(II)の存在が確認され、大気反応や表面水での光還元によって、Fe(II)が生じていることがわかってきた。琵琶湖、集水域においても同様の現象が当然起こりうると考えられる。

今回はYiらと同様にフェロジン-Fe(II)錯体濃縮法を用い、琵琶湖表層および流入河川におけるFe(II)の現存量を測定し、起源について考察した。

実験法および試料採取

2006年11月10日に実習調査船「はっさか」にて琵琶湖北湖表層水(T1のみ5, 10, 20mでも採水)を採取した。採水にはニスキン式採水器(5L:テフ

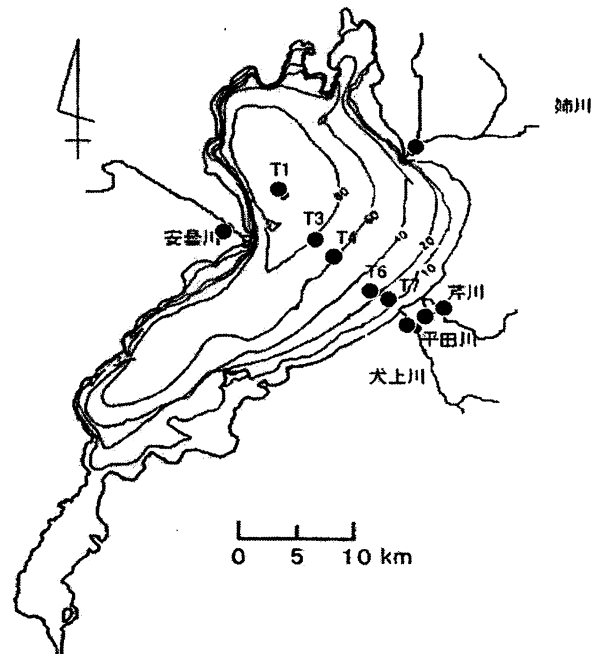


図1: 琵琶湖・流入河川の採水地点

ロンコート済)を用い、試水は褐色ポリエチレン瓶に採取した。直ちに船上で濾過(Nuclepore Filter: 孔径0.2 μ m)を行い、フェロジンおよび緩衝溶液(pH 7.0)を加えたあと、ペリスタルティックポンプでSep-Pak PS-1(スチレンジビニルベンゼン共重合体)に送液して生じたフェロジン-Fe(II)錯体を濃縮(50倍)した。当初はYiらと同様にSep-Pak C18を使用した。フェロジン-Fe(II)錯体をほとんど回収できなかったため、PS-1に変更した。PS-1については、pH4.0~7.0の条件で定量的に錯体を濃縮することができた。メタノール1ml、純水3mlを順次通じて錯体を溶離し、560nmにおける吸光度からFe(II)濃度を求めた。一部は濾過を行わずに同様の処理を行い、溶存態濃度と比較した。

流入河川では2006年12月13,14日に、河口より500m上流へ移動したところで採水を行い、全Fe(II)は現場で、溶存態は採取約1時間後に濾過、試薬添加を行った。2006年10月27日、犬上川で

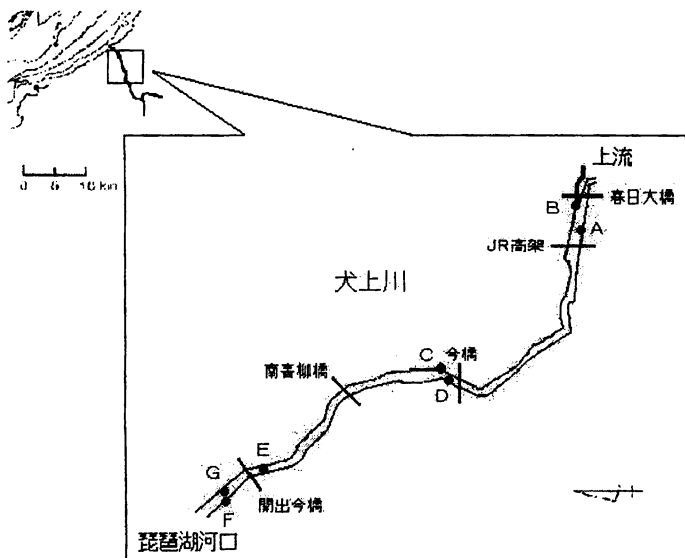


図2：犬上川における採水地点

別途採水を行った時(図2)は、処理時間の関係から全Fe(II)のみを測定した。なお、溶存態Fe濃度をICP-AESで測定し、Fe(II)濃度と比較した。

結果と考察 <琵琶湖表層>

琵琶湖T1における全Fe(II)は0mがもっとも低く、5~20mはほぼ同程度の値であった(表1参照)。逆に溶存Fe(II)は、0mがもっとも高く、全量の60%近くを占めた。このことからFe(II)の大半は懸濁態含まれているが、表層では可溶化していることがわかる。光還元の影響を見積もるため、夏季に測定を行い、強光条件下での溶存濃度を測定する予定である。Mitoら(2004)が琵琶湖で測定した溶存Fe平均値は28 nmol/Lであり、全溶存鉄中のFe(II)の割合

表1：鉄(II)濃度測定結果

採水地点	水深(m)	Fe(II)Total nmol/l	Fe(II)Dissolved nmol/l
T1	0	21	12
T1	5	29	5
T1	10	28	7
T1	20	32	7
T3	0	15	8
T4	0	12	7
T6	0	15	12
T7	0	19	6
安曇川		38	29
姉川		33	28
芹川		20	16
平田川		93	86
犬上川		8	7

は25~43%程度と高い値を示した。

表層5地点の全Fe(II)中に占める溶存Fe(II)の割合は32%~80%で、T4から両岸に近づくにつれ高く、陸からの供給が示唆された。

流入河川における全Fe(II)、溶存Fe(II)共、犬上川を除いて琵琶湖表層の平均より高い値を示した。また全Fe(II)中の溶存態の割合は、77~95%となった。芹川の河川水を用いてFe(II)濃度の減少速度を見積もったところ半減期は60分程度であった。河川水中のFe(II)はほとんど溶存態であった可能性がある。短時間で酸化されるにも関わらず、Fe(II)が存在するには、常に生成、供給され続ける必要がある。

犬上川的全溶存Fe(II)濃度、全鉄濃度を図3に示す。全溶存鉄に占める溶存Fe(II)の割合は7~39%であり、本流に限れば比率は琵琶湖表層とほぼ同様であった。

参考文献

- Mito S. et al., *Limnology*, 5, 7-16 (2004).
- Nagai T. et al., *Limnology*, 5, 87-94 (2004).
- 左部智子 滋賀県立大学環境科学部卒業論文(2006).
- Yi Z. et al., *Anal. Chem.*, 64, 2826-2830(1992).
- Zhuang G. et al., *Mar. Chem.*, 50, 41-50(1995).

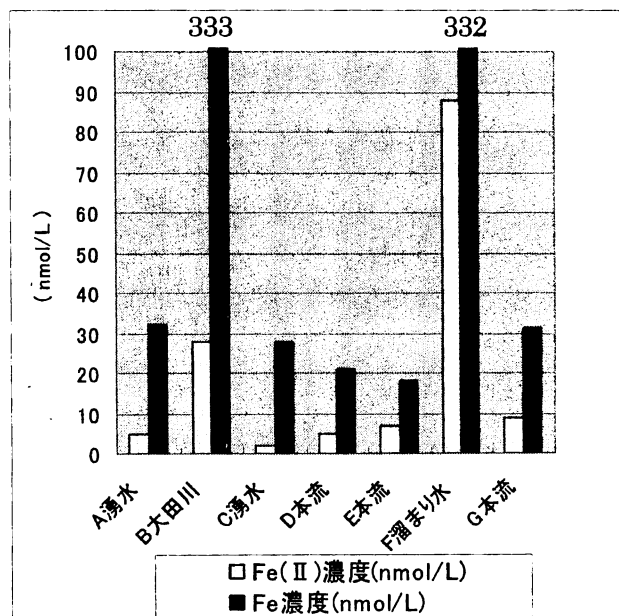


図3：全Fe(II)・溶存Fe濃度(左部,2006)の比較