

# 植生の異なる渓流水中溶存腐植物質の鉄錯化容量

山本陽太、大田啓一、○丸尾雅啓（滋賀県立大学環境科学部）、早川和秀（滋賀県琵琶湖・環境科学研究センター）

## 1. はじめに

腐植物質は植物が腐朽し植物成分のリグニンやセルロースなどが変質して、または微生物の代謝物同士が土壤中で無機成分の触媒的な作用を受け、複雑に反応してできた天然の高分子物質である。腐植物質は多くの官能基を有し、微量金属と錯体を形成する。その中でも鉄は植物プランクトンや藻類の一次生産にとって必須元素であり、腐植物質と錯形成して、陸域から沿岸域に輸送されると言われている。

日本では、かつて国策により建築材として利用できる杉やヒノキなどの針葉樹が広葉樹に替わり植林されてきた。その結果、沿岸域の生物生産が低下した例が報告されている。この事実だけでは断定できないが、陸域からの腐植物質供給量が減少し、同時に鉄の供給が減少したことも原因の一部である可能性がある。

そこで本研究では、琵琶湖淀川水系の生物生産に与える集水域の植生の影響を腐植物質の面から評価するため、琵琶湖集水域において針葉樹由来、広葉樹由来2種類の腐植物質を抽出し、吸着濃縮ボルタンメトリー法を用いて鉄との錯体形成能を測定、比較した。

## 2. 採水地点、方法

2006年9月29日滋賀県高島市の安曇川上流で採水を行った。周囲はコナラが優占する落葉広葉樹二次林であり、一部スギが植林された区画がある。本研究では、落葉広葉樹二次林の区画から三角堰に流れ込む水（広葉樹由来試料水）を採取した。同日、大津市桐生町の草津川上流で採水を行った。周囲はスギが優占する演習林で、三角堰に流れ込む水（針葉樹由来試料水）を採取した。

試料水を孔径 0.7 $\mu$ m グラスファイバーフィルターでろ過した後、DAX-8に通し腐植物質を吸着させた。次に、0.1N NaOH で溶離して、H<sup>+</sup>型陽イオン交換樹脂に通し過剰な Na<sup>+</sup>を除去した。この溶液を凍結乾燥して腐植物質粉末試料を得た。なお、広葉樹由来試料水 60L から 0.155g、針葉樹由来試料水 70L から 0.157g の腐植物質を採取した。これを MQW に溶解させ、原水とほぼ同じ濃度になるよう調節したのち、10 倍に希釈して錯化容量の測定に用いた。図 1 に測定手順を示す。

試水に濃度既知の Fe(III) を添加してゆくと、腐植物質と Fe(III) は錯体を形成する。当初はほとんどが腐植物質と錯体をつくるが、いずれ腐植物質のもつ配位能が飽和する。余剰の Fe(III) は、ポーラログラフィーの一種である、吸着濃縮ボルタンメトリー法(参考文献 1)で検出できるので、Fe(III) の添加量と、ボルタンメトリー法への Fe(III) の応答量（腐植の結合に関与していない鉄）を比較することで腐植物質と鉄の錯体形成能を測定することができる。

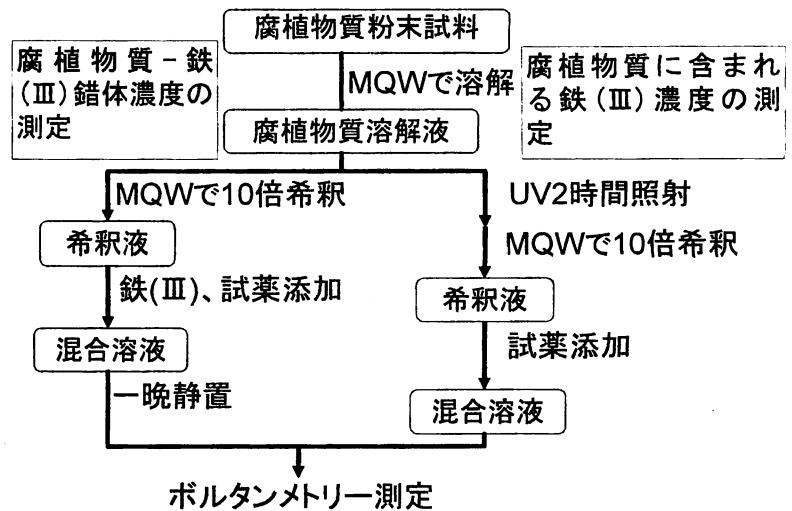


図 1：錯化容量の測定手順

なお、もとの腐植物質にも若干の鉄が含まれている可能性があるため、図1の右側に示したように、紫外線照射によって腐植物質中の配位子を破壊した上で、Fe(III)の初期濃度を予め測定している。

### 3. 結果と考察

#### 1)測定原理

Fe(III)が腐植物質と形成する錯体の条件安定度定数 ( $K_{FeL}$ )、天然の配位子濃度 ( $C_L$ ) は、以下の関係を用いると求めることができる。

$$\frac{[Fe\ labile]}{[FeL]} = \frac{1}{C_L} [Fe\ labile] + \frac{\alpha_{Fe} + \alpha_{FeNN}}{K_{FeL} C_L}$$

ここで[Fe labile]は腐植物質と錯形成しなかったFe(III)濃度であり、試薬として添加している配位子(1-ニトロソ2-ナフトール:NN)と錯生成し、電極に濃縮されて測定にかかる部分である。

一方の[FeL]は、腐植物質と錯形成したFe(III)の濃度であり、測定にかからなかった部分を示している。[FeL]は、Fe(III)初期濃度と添加したFe(III)濃度の合計から、[Fe labile]を差し引いたものとなる。 $\alpha_{Fe}$ と $\alpha_{FeNN}$ は定数であり、Fe(III)と競合する金属イオン濃度、pH、イオン強度に依存する。[Fe labile]と[Fe labile]/[FeL]を求めてプロットすると、図2に示されるような直線関係が得られる。ここから広葉樹由来、針葉樹由来の各腐植物質と鉄の条件安定度定数 ( $K_{FeL}$ )、天然の配位子濃度 ( $C_L$ ) を求めた。

#### 2)測定結果

$K_{FeL}$  は、広葉樹由来腐植物質が  $2.5 \times 10^{26}$  (mol/L)、針葉樹由来腐植物質が  $6.0 \times 10^{25}$  (mol/L) であり、広葉樹由来腐植物質の方が4程度倍高い値を示した。

$C_L$  から求めた単位炭素量当たりの天然配位子濃度は、広葉樹由来腐植物質 1mgC/L あたり 72nmol/L、針葉樹由来腐植物質 1mgC/L あたり 42nmol/L であり、配位子濃度、安定度定数共に広葉樹由来のものが高い値を示した。未飽和の状態では、[Fe labile]の濃度にして10倍程の違いを

生じる結果となった。少なくともFe(III)を運搬するという働きについては、広葉樹由来の腐植物質の方が高い能力を持つことが明らかになった。

#### 参考文献

- (1) Nagai.T, et al. (2004) : Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater. *Limnology*, 5, 87-94.

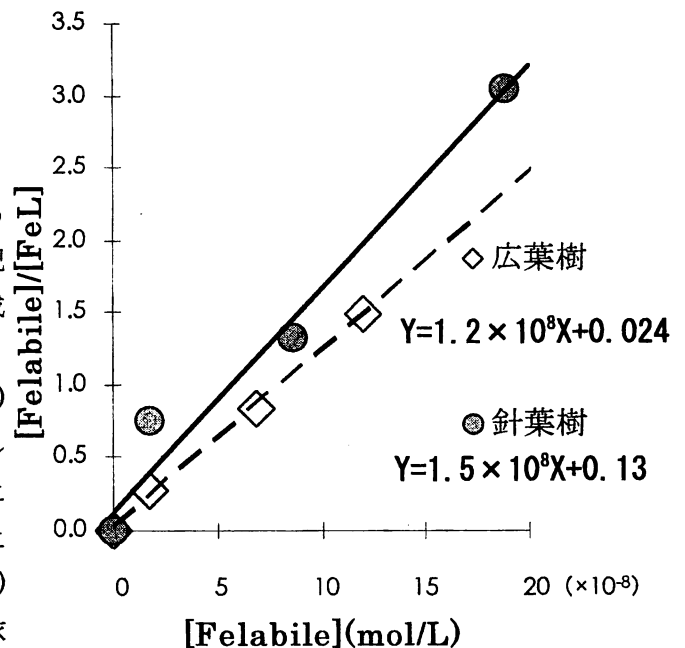


図2 各腐植物質における[Fe labile]と[Fe labile]/[FeL]の直線式