

# 吸着濃縮ボルタンメトリーによる湖水中の溶存鉄とその存在形態の分析

\*永井孝志・今井章雄・松重一夫（国立環境研究所・水圏環境研究領域）  
横井邦彦（大阪教育大学・自然研究講座）

## 1. はじめに

海洋の基礎生産が鉄によって制限されているという報告がたびたびなされているが、霞ヶ浦などの湖沼においてもアオコの増殖が鉄によって制限されているという可能性が示されている<sup>1)</sup>。この事を証明するためには湖水中の溶存鉄濃度のみならずその存在形態を分析することが必要となる。海洋においてはすでに生物が利用可能な（フリーイオン+加水分解種）鉄濃度は全溶存鉄濃度に比べてかなり低い（0.1%程度）事が知られているが、陸水においてこのような分析がされた例はない。そこで本研究では海洋における鉄の存在形態分析に用いられている吸着濃縮ボルタンメトリーを陸水に適用することを試みた。

## 2. 方法

分析に用いた試料は2002年7月霞ヶ浦の湖心にて採取し、孔径0.2 μmのNucleporeフィルターにてろ過を行った。

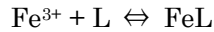
吸着濃縮ボルタンメトリーはPAR303A吊り下げ水銀滴電極を用いて、1-nitroso-2-naphthol (NN)を錯体とし、酸化剤を加え感度を増幅させる方法<sup>2)</sup>を適用した。

**全溶存鉄の分析**・・・試料に塩酸を加えてpHを2.5に落とし、低圧水銀ランプによるUV照射を60分間行うことにより試料中の溶存有機物を分解した。

UV照射後の試料を10倍希釈し、NN 20 μM, Tris 10 mM, NaCl 50 mMになるようそれぞれ加え、アンモニア水でpHを8.1に調整した。さらに酸化剤としてKBrO<sub>3</sub> 10 mMを加え、ボルタンメトリー測定においては吸着時間30秒間、微分パルス法にてスキャンを行った。3段階の鉄標準液を加えた標準添加法により鉄濃度の定量を行った（図1）。

**鉄錯化に対する安定度定数の分析**・・・天然有機錯体とNNとの競合を起こさせ、そこに鉄を添加することによって得られる滴定曲線から天然有機錯体の錯化容量と鉄錯化に対する安定度定数を算出した<sup>3)</sup>。競合を適切に起こさせるためにNN濃度を50 μMとし、元の鉄濃度の10倍程度まで段階的に鉄標準液を加え、一晚平衡化させた。ボルタンメトリー測定における他の条件は全溶存鉄の分析と同様とした。

なお、計算には以下の定義を使用した。



$$K_{\text{FeL}} = [\text{FeL}] / [\text{Fe}^{3+}] [\text{L}]$$

L：天然有機錯体

$K_{\text{FeL}}$ ：安定度定数

## 3. 結果と考察

溶存鉄濃度は42.6±5.6 nM、鉄天然有機錯体錯化容量は63.5±20.0 nM、安定度定数は10<sup>25.5±0.8</sup> M<sup>-1</sup>となった。海洋における鉄錯体の安定度定数は10<sup>19-23</sup>と報告されており、比較的結合力の強い錯体が霞ヶ浦に存在することになる。Imaiらは霞ヶ浦のフルボ酸の鉄錯化に対する安定度定数が10<sup>25</sup> M<sup>-1</sup>以上であると算出しており<sup>4)</sup>、この錯体がフルボ酸である可能性も考えられる。

さらにこの結果から、全溶存鉄のうちpH 8.1の条件で99.9%以上が有機錯体と結合した状態で存在しており、生物利用可能鉄の濃度は10<sup>-12.9</sup> Mであると算出された。この濃度は代表的なアオコ形成種である*Microcystis aeruginosa*にとっての過酷な鉄制限状態を意味する<sup>4)</sup>。今後、鉄の存在形態の詳細な時空間的変動とその植物プランクトン群集への影響、鉄錯体の起源などについて研究を進めていく予定である。

## 参考文献

- 1) 矢木ら (1987) 水質汚濁研究 10 (2), 115.
- 2) Yokoi et al. (1992) Electroanalysis 4, 65.
- 3) Gledhill et al. (1994) Mar. Chem. 47, 41.
- 4) Imai et al. (1999) Can. J. Aquat. Sci. 56, 1929.

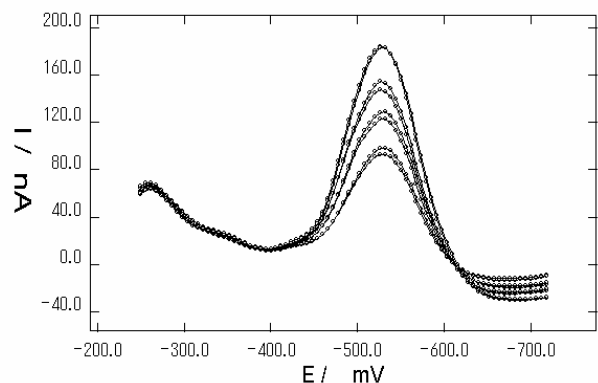


図1. 湖水と3段階標準添加後のボルタモグラム