

## 腐植物質中の鉄の存在状態の違いによる腐植物質と微量元素の錯生成の変化

○山本祐平<sup>1\*</sup>、高橋嘉夫<sup>2</sup> (<sup>1</sup>日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup>広大院理)

有機物と鉄との相互作用における、鉄の存在状態の違いは、鉄自身の挙動だけでなく、他の元素の挙動にも影響を与えるため、正確に把握する必要がある。多成分混合系における微量元素の存在状態決定にはX線吸収微細構造(XAFS)法が有効である。天然水より回収された有機物中の鉄の存在状態についての研究例を紹介する。

### 【標準腐植物質試料のFe】

天然の高分子有機物は構造中に多くの官能基を含むため、金属イオンと錯体を形成しキャリアーとして働く。天然高分子有機物と金属イオンとの錯生成の定量化には標準腐植物質がよく用いられる。標準腐植物質は天然物質からの抽出法に起因して多量のFeを不純物(数百mg/kg)として含んでおり、微量な金属イオンと腐植物質の錯生成に影響する。Feがイオンで存在した場合には金属イオンの錯生成を阻害し、水酸化鉄で存在した場合には金属イオンを吸着することが予測されている。しかし、標準腐植物質中のFeの存在状態は明らかにされていない。本研究ではXAFSを用いて標準腐植物質中のFeの存在状態を解明し、得られた結果を基にモデル計算を行い、標準腐植物質中のFeが微量金属イオンと腐植物質の錯生成に与える影響を評価した。

標準腐植物質試料は国際腐植物質学会配布の standard Suwannee River humic and fulvic acids (SRHA and SRFA)を用いた。凍結乾燥された腐植物質はペレット状に整形し測定に用いた。Fe K 吸収端 XAFS スペクトルはKEK-PFのBL-12Cにて、19 素子 Ge 半導体検出器を用いて測定した。比較のために2価鉄として硫酸鉄、3価の鉄水酸化物として goethite 及び ferrihydrite、カルボン酸鉄として oxalate 及び citrate を参照試料としてXAFS スペクトルを測定した。さらにアクリル酸樹脂(AA resin)及びイミノ二酢酸樹脂(IDA resin)にFe<sup>3+</sup>を吸着させた試料についてもXAFS スペクトルを測定した。

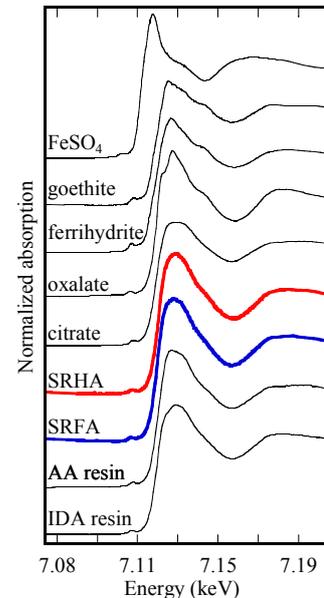


Fig. 1. XANES spectra of humic substances

参照試料との比較から腐植物質中のFeはほとんど3価であることが示された。またピークトップの形状が水酸化鉄よりもカルボン酸鉄に類似している(Fig. 1)。EXAFS スペクトルにおいて水酸化鉄とカルボン酸鉄を比較すると、スペクトルの周期及び振幅が異なることが示された。腐植物質のスペクトルは4.1、6.3、8.2 Å<sup>-1</sup>に見られる3つのピークがカルボン酸鉄に類似する。一方、水酸化鉄に見られた5.3、7.4 Å<sup>-1</sup>の小ピークは腐植物質では見られなかった。さらにフーリエ変換スペクトルについても検討を行った。Fe-O shell に対応する第一ピークについてフィッティングを行った結果、結合距離や配位数の明確な違いは見られなかった。一方、Fe-Fe shell に対応する第二ピークについて水酸化鉄では見られたが、腐植物質およびカルボン酸鉄では見られなかった。これらの結果は標準腐植物質中のFeは水酸化鉄ではなく、イオンとしてカルボキシル基に結合したカルボン酸鉄として存在していることを示している。

腐植物質と金属イオン(Be<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Th<sup>4+</sup>)の錯生成におけるFe<sup>3+</sup>の影響を評価するために錯生成モデル(Windermere Humic Aqueous Model ver. 6.0)を用いた計算を行った。その結果、金属イオン濃度1 µg/dm<sup>3</sup>、腐植物質濃度10 mg/dm<sup>3</sup>の条件においてFe<sup>3+</sup>が存在する場合の腐植物質錯体の生成量がFe<sup>3+</sup>が存在しない場合に比べて2価イオンで最大40%、3価4価イオンで5%程度減少することが示された。この結果は金属イオンと腐植物質の錯生成を評価する際にFe<sup>3+</sup>の影響による錯体生成量の過小評価を考慮する必要があることを示唆している。

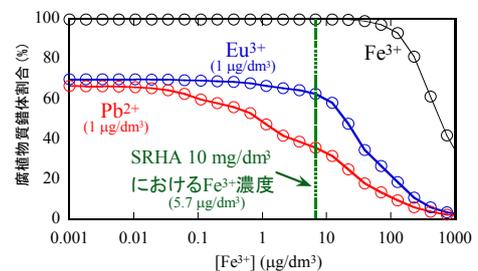


Fig. 2. Fraction of metal-humic complexes at various Fe<sup>3+</sup> concentrations. (pH = 4.0, I = 0.10 M)

\*本研究は発表者が広島大学所属時に実施したものです。