

富栄養湖における鉄の季節変化とその存在状態

宮地成子・八木明彦

Seasonal Change and Existent State of Iron in Eutrophic Lake

Shigeko MIYACHI and Akihiko YAGI

はじめに

富栄養湖である深見池は長野県下伊那郡にある面積2,2ha, 最大深度8.5mの小湖である。窪地の中央に位置し、山々に囲まれている関係で風の影響が少なく水はよく成層する。このために4m以深は4月から11月の間無酸素状態を保っている。深見池における植物プランクトン、光合成細菌、マンガンについてはすでに報告¹⁾²⁾したが、マンガンとほぼ同様な性質を持つ元素である鉄について、過去に行った調査を整理すると共に、今回(1992年)再調査を行いその存在状態を求めたので報告する。鉄について季節的にその変化を求めたものには Verdouw and Dekkers³⁾や Davison and Woof⁴⁾の報告があるが、懸濁態と溶存態に分けた精密な調査研究は少ない。

方 法

1979年の6月から10月までの成層期に行った懸濁態と溶存態の鉄についての結果を整理した。1982年の7月31日の Fe^{2+} と Fe^{3+} 分析結果をまとめた。1992年6月には再び Fe^{2+} と Fe^{3+} を分離して測定し、更に懸濁態鉄、溶存態鉄及び全鉄を定量した。一方湖水の水温、溶存酸素、硫化水素も同時に測定を行った。測定方法は以下の通りである。

水温：サーミスター温度計により測定。

溶存酸素(DO)：YSI製DOメーターにより測定。

硫化水素： $CdCO_3$ 固定後に、 $Na_2S_2O_3$ 滴定法で分析。

懸濁態鉄と溶存態鉄：ミリポアフィルター(HA: 0.45μ , 47mm)でろ過を行い、ろ紙上のものを懸濁態、ろ液中のものを溶存態とそれぞれした。懸濁態は2H-HClで煮沸して抽出し、溶存態は濃塩酸を加え酸性で煮沸し、それらを日立208型原子吸光分光分析計で定量した。

Fe^{2+} ：採水直後に $\alpha\text{-}\alpha'$ -ジピリジル法⁵⁾で比色分析法で定量した。溶存態鉄より Fe^{2+} の値を差し引いたものを Fe^{3+} とした。

結果と考察

1) 懸濁態鉄の分布の特色

成層期における懸濁態鉄の鉛直分布を示すと図1のようになる。懸濁態鉄の分布の特色は全層に渡って存在することである。この沈澱物はろ紙上の色から判断して、表水層の物は

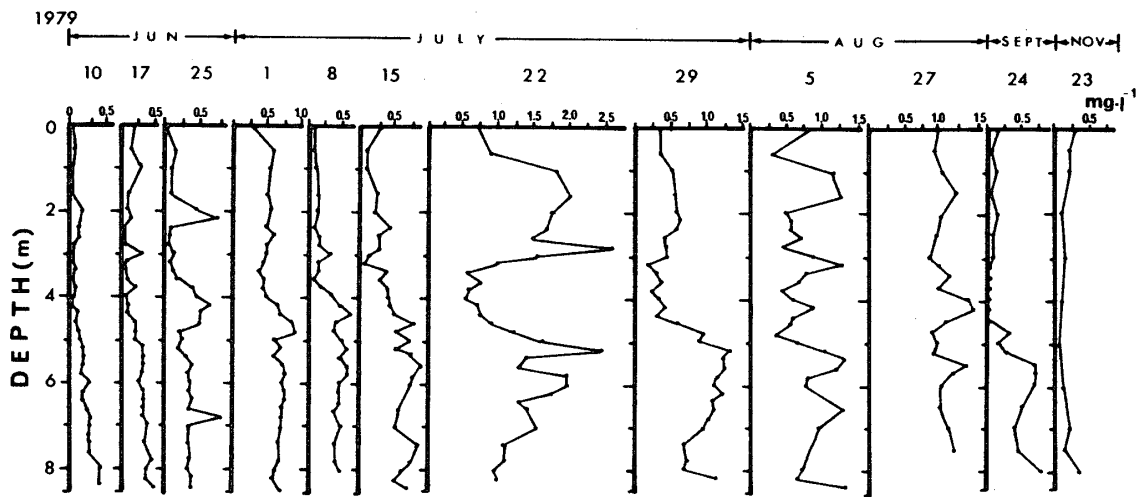


図1 成層期における懸濁態鉄の鉛直分布

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、深水層の物は FeS と考えられる。ただし11月23日は全層循環していたために全て $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となったと考えられる。

懸濁態鉄については、その鉛直分布をより詳細に検討するために、7月15日、22日、29日の2週間についての変化を取り上げた。これを図2に示す。この図より7月22日の結果で、表水層と深水層に極大値が認められるが、表水層の高い値は降水の影響で水酸化鉄が土壌粒子表面に付着して周囲から湖内に流入し、これが浮遊していたことによるものと考えられる。この後は降水がなかったため7月29日には表水層で減少しているのが認められる。また深水層の極大値は土壌粒子に付着した鉄分がそこに存在する H_2S と反応し FeS となり、土壌粒子と共にその層で浮遊しているために生じたものと考えられるが、現在のところこのような報告は他にない。このような現象は深見池が非常に安定な成層を持つために生じたのではないかと考えられる。

一方、図1で示される8月27日の場合は、溶存酸素が4 mで $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、5.5mで $0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となっており酸化還元境界層付近(4.25m)と深水層の上部(5.5m)に極大値がそれぞれ観測される。4.25mの値は水酸化鉄($\text{Fe}(\text{OH})_3$)によるもので、これは Yagi and Shimodaira²⁾らの報告にあるようにその酸化還元電位がマンガンと鉄において異なるために MnO_2 層直下に出現したのと考えられる。一方深水層の値は、鉄成分が土壌粒子に付着し徐々に沈下して還元的環境に到達し、 FeS と

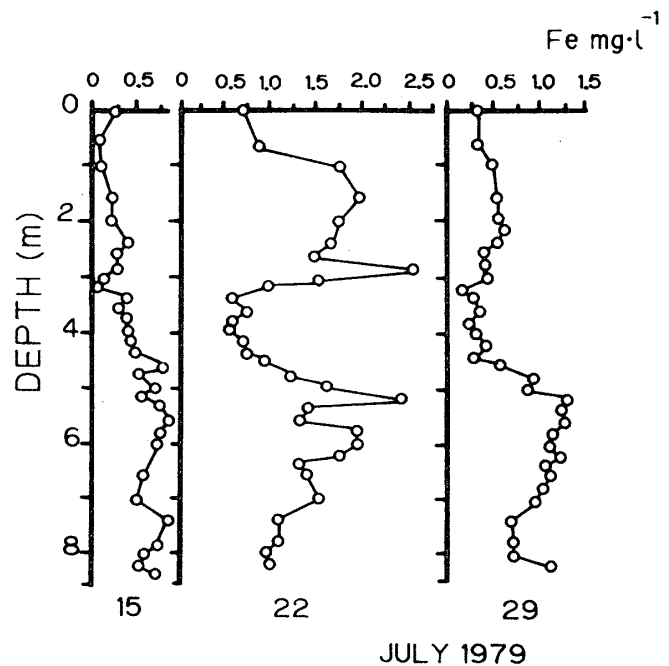


図2 短期間(2週間)における懸濁態鉄の鉛直分布変化

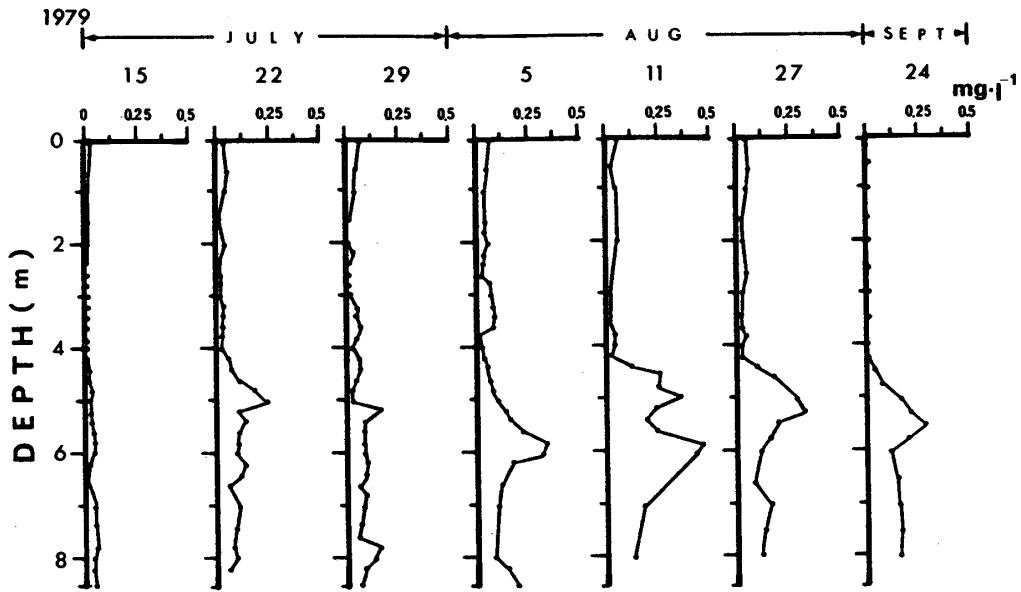


図3 溶存態鉄の鉛直分布

して土壌粒子と共に存在したものと考えられる。

2) 溶存態鉄の特徴

成層期における溶存態鉄の鉛直分布を図3に示す。溶存態鉄の鉛直分布で注目すべきことは、7月22日 ($1\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 4m, $0\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 5.5m) の5m, 29日 ($1\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 3.75m, $0\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 5.5m) の5.25m, 8月5日 ($1\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 3.5m, $0\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 5.75m) の5.75m, 27日 ($1\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 3.5m, $0\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 5.75m) の5.25m 及び 9月24日 ($1\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 4.5m, $0\text{mgO}_2\cdot\text{l}^{-1}$: 6m) の5.5mの極大値の出現である。このような明瞭な溶存態鉄の極大値の存在は、理論的には Stumm and Morgan⁹⁾が述べているが、湖水での報告はほとんどなく、成層の安定した深見池の特徴と考えられる。このメカニズムは湖内に流入した鉄分 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) が沈降し、還元状態が強まると共に Fe^{2+} となり溶出し始めるが、深度が深まるにつれ H_2S が存在するため

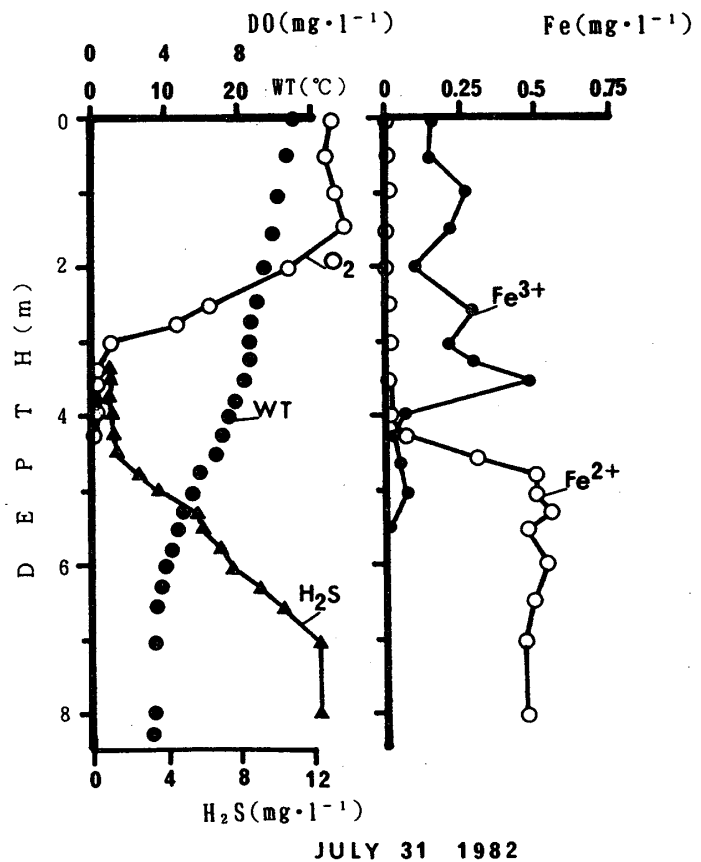


図4 水温、溶存酸素、硫化水素と2価鉄、3価鉄の鉛直分布

Fe^{2+} は FeS となって再び溶解度の低い沈澱物となり沈下し、極大値をとるものと思われる。さらに鉄の鉛直分布において深見池が他の湖沼と違うのは、成層期に最深部で H_2S を多量($12\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)に含むため FeS となり沈澱するのでYoshimura⁷⁾が報告した蔵王の御釜での $19\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ やKoyama⁸⁾が報告した木崎湖の $5.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ というような溶存態鉄の高い値は測定されないことである。

3) Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在

鉄の存在状態をより精細に知るために、溶存態鉄の Fe^{2+} と Fe^{3+} を分離して測定した結果が図4である。 Fe^{3+} は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド状態として存在し、還元的環境には存在しないのが一般的であるが、酸化還元境界層の下5.5mまでわずかではあるが存在することが確認された。深水層には $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 前後の Fe^{2+} が存在し、上層に出現する Fe^{3+} と分離された。

図5は1992年6月11日の全鉄、溶存態鉄及び懸濁態鉄の鉛直分布を示した。溶存態鉄は6m以深で $0.05\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ から増加し $0.18\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に達している。このことは、底泥から鉄が回帰していることを示唆している。懸濁態鉄は0m~5mの表水層で多く存在し、深水層では少なくなっているのが特徴である。

以上のように懸濁態鉄と溶存態鉄の鉛直分布を主として測定し、懸濁態鉄の表水層と深水層の存在状態の違いと溶存態鉄の深水層での極大値の出現について明らかにした、溶存態鉄は錯体を作り存在することが報告されている⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ので、深水層での鉄の存在状態を求めることを今後の課題としたい。

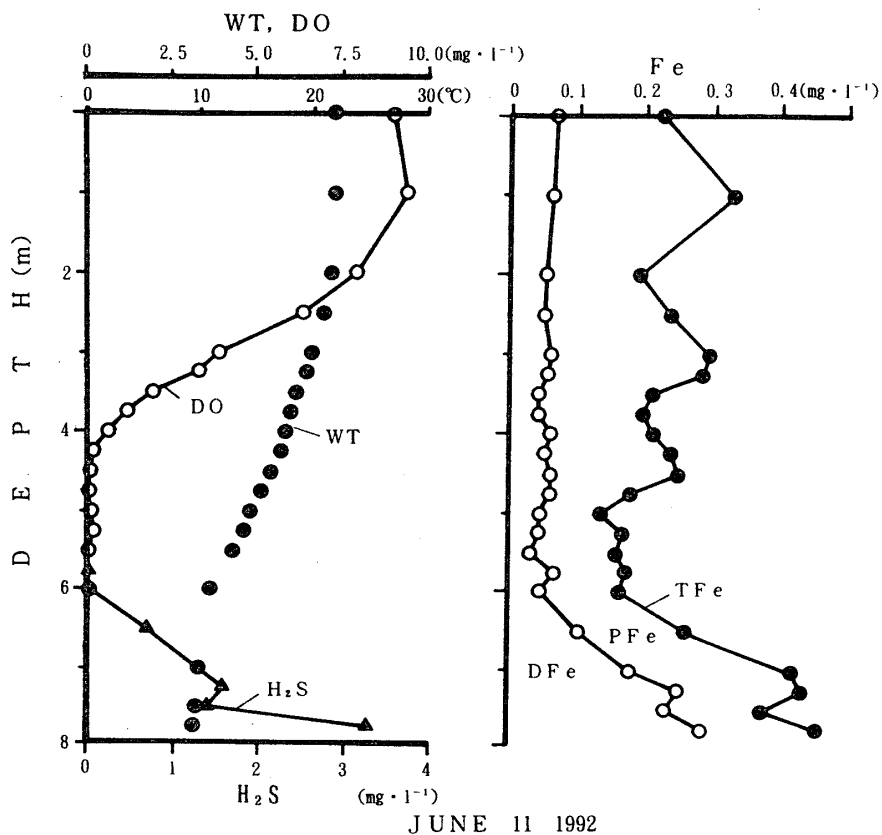


図5 水温、溶存酸素、硫化水素と全鉄、溶存態鉄、懸濁態鉄の鉛直分布

要 約

富栄養湖である深見池において表水層と深水層で溶存態鉄の極大値が観測された。この溶存態鉄は化学分析の結果 Fe^{2+} と考えられるが、これは湖内に流入し沈下していく $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が還元状態の強まりと共に Fe^{2+} となって増える現象と、還元状態の中で存在する H_2S と底泥から溶出する Fe^{2+} とが FeS となって沈澱していく現象が相まって生じる極大値と考えられる。

夏期成層期、深見池では表水層と深水層において懸濁態鉄が認められたが、表水層のものは酸化鉄であるが深水層のものは土壤等に付着した Fe^{2+} が H_2S と反応した FeS の沈澱物と考えられた。

参 考 文 献

- 1) A. Yagi, I. Shimodaira : 日本陸水学雑誌, **44**, 283~292 (1983)
- 2) A. Yagi and I. Shimodaira : 日本陸水学雑誌, **47**, 279~289 (1986)
- 3) B. H. Verdouw and E. M. Dekkers : Arch. Hydrobiol., **89**, 509~532 (1980)
- 4) W. Davison and C. Woof : Water Reserch, **18**, 727~734 (1984)
- 5) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇 : 湖水・海水の分析, 127~129, 講談社(1972)
- 6) W. Stumm and J. J. Morgan : Aquatic Chemistry, 448~475 (1981)
- 7) S. Yoshimura : 日本地理学誌, **9**, 61~69 (1931)
- 8) T. Koyama : Sugawara Festival Volume, Maruzen (1964)
- 9) 金森悟 : 化学の領域, **35**, 254~263 (1981)
- 10) 西村雅吉 : 化学の領域, **33**, 535~540 (1979)
- 11) 岡崎正規 : 水質汚濁研究, **10**, 407~412 (1987)