

# 深見池の成層期における溶存態鉄, 懸濁態鉄の存在状態

—— 特に溶存有機態鉄について ——

八木明彦・長谷成子\*・山田久美子

## Dissolved and Particulate Irons during the Stagnation Period in the Seasonally Anoxic Lake, Lake Fukami-ike.

— Dissolved Organic Iron —

Akihiko YAGI, Shigeko HASE and Kumiko YAMADA

### Abstract

Lake Fukami-ike is a small lake having a maximum depth of 8.0m, and is well protected from the wind. Lake water stratified from March to October and circulated from November to March. Anoxic condition prevailed below 4-5m depth from April to October.

This study was undertaken to clarify in detail the distributions of iron chemical forms in Lake Fukami-ike. The concentration of dissolved iron seemed to be controlled by the balance among the supply of Allochthonous iron, the deposition or dissolution of particulate iron (P-Fe) in the hypolimnion and the FeS fixation at the bottom. The dissolved iron (D-Fe) in the hypolimnion water was specified by ultrafiltration. Percentages of dissolved iron in two molecular weight fractions in depth of 7.0m were 20-30% (M. W. < 5,000), 45-10% (5,000 < M. W. < 100,000) and 5-70% (M. W. > 100,000), respectively. These results indicate that about 50-80% of total dissolved iron was present as the organic form, mainly having a molecular weight of 5,000-100,000, in the hypolimnion of Lake Fukami-ike.

### はじめに

富栄養湖である深見池は、長野県下伊那郡阿南町に位置し、海拔約484m、面積2.2haの小湖である。地形的には、東及び南に、南陵な赤石山脈と、西に高原性恵那山脈の東端とが相迫っており、周囲に対して全く孤立した地形をなしている。このため、この湖は窪地の中に位置しているため、風の影響が少なく水がよく成層する。夏期は、4 m以深で Yagi et al. (1983)<sup>1)</sup>によれば、無酸素状態である。深見池の形成は、明確ではないが、上野益三(1952)<sup>2)</sup>によると1662年であると言われている。

Davison et al. (1982)<sup>3)</sup>は Lake Estaitte の研究で、中層における粒状マンガンの供給には、湖底泥から溶出した Mn (II)が酸化層で酸化されたものばかりでなく、外部から供給された沈降性粒状マンガンが大きな影響を持つとした。この様に、成層した還元的深水層中の溶存態マンガンの主な供給源としては、Spencer et al. (1972)<sup>4)</sup>, Davison (1981)<sup>5)</sup>, Davison and Woof

\*元名古屋女子大学講師

(1984)<sup>6)</sup>によれば、沈降性の懸濁物質、湖底堆積物及び湖底堆積物間隙水中 (Tipping et al., 1981)<sup>7)</sup>からの溶出とがあり、それぞれの供給における重要性は個々の湖で異なると考えられる。

深見池におけるマンガンについては Yagi and Shimodaira (1986)<sup>8)</sup> および八木 (1994)<sup>9)</sup> によって詳細に研究されているが、マンガンと同様な化学的挙動を示すと考えられる鉄についてはほとんど行なわれていない。鉄は、一般にはイオンまたはコロイド状で溶存していると考えられている。しかし、Linnik and Nabivanets (1977)<sup>10)</sup> は、河川中にも溶存有機態鉄の存在を報告し、また、Sugimura et al. (1978 a,b)<sup>11)12)</sup>によれば、海水中では、有機物と結合した錯体である溶存有機態鉄 (DOFe) としても存在が認められている。

そこで、湖水中においても、鉄の存在状態については、宮地、八木 (1993)<sup>13)</sup> に報告したが、鉄の錯体についての報告は少ない。そこで、鉄の錯化合物が存在するのではないか、存在するとするならば、溶存態鉄の占める割合はどれくらいか、あるいはその分子量はどのくらいかを求めるために、深見池を調査対象として、成層初期から循環が始まるまでの期間、観測を行った。

## 調 査 方 法

### 〈観測時期〉

1992年6月11日、7月13日、9月15日及び10月8日の4回行った。

### 〈調査方法〉

採水は、最大深度7.75mで、サイフォン式採水器を使用し行った。試水はタイストンビンに密栓し、アイスボックス内で保存し、研究室にて分析した。現地では、水温及び溶存酸素 (DO) の測定を行った。

### 〈化学分析方法〉

#### (1) 水温, DO

HORIBA, LTD. DO メーター OM14を使用し測定を行った。

#### (2) H<sub>2</sub>S

DO ビンを使い、炭酸カドミウムで固定し、0.01N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で滴定し測定を行った。

#### (3) T-Fe (全鉄)

試水を塩酸で煮沸分解したのち原子吸光法にて測定を行った。

#### (4) Fe<sup>2+</sup>

加圧濾過 (濾過器47φ mm テフロンホルダー、濾紙47φ mm テフロンメンブランフィルター使用) した試水を、オルトフェナントロリン法にて、Spectrophotometer 660 (日本分光) を使用し、525nm の波長で吸光度の測定を行った。

#### (5) D-Fe (溶存態鉄)

加圧濾過した試水を原子吸光法にて測定を行った。

#### (6) DIFe (溶存態無機鉄)

加圧濾過した試水を XAD-2 樹脂に通し、通過溶液を原子吸光法にて測定を行った。

#### (7) D-Fe の分子量5,000

加圧濾過した試水を遠心濾過チューブ法 (MILLIPORE ウルトラフリー CL MW 5,000 使用, 3,000rpm, 30分間) で限外濾過したのち原子吸光法にて測定を行った。

#### (8) D-Fe の分子量100,000

加圧濾過した試水を遠心濾過チューブ法 (MILLIPORE ウルトラフリー CL MW 100,000使用, 3,000rpm, 15分間) で限外濾過したのち原子吸光法にて測定を行った。

(9) P-Fe (懸濁態鉄) は以下の式より算出した。

$$P\text{-Fe} = (T\text{-Fe}) - (D\text{-Fe})$$

(10) DOFe は以下の式より算出した。

$$DOFe = (D\text{-Fe}) - (DIFe)$$

また分子量画分は  
 MW > 100,000 分子量 100,000 以上  
 5,000 < MW < 100,000 分子量 5,000~100,000  
 MW < 5,000 分子量 5,000 以下 とする。

### 結果及び考察

水温、溶存酸素、硫化水素の調査時期 (1992年 6月11日, 7月13日, 9月15日, 10月8日) の鉛直分布の結果を示すと図1のようになる。6月の場合, 4.25m 以下で酸素が消失している。硫化水素は6.5m から出現し, 最深部7.75m で3.2mg/l となっている。7月は酸素が4.75m で消失しこれに対し硫化水素は5.5m から出現する。溶存酸素は1.75m からほぼ直線的に深度が深くなるにつれて減少が認められる。9月の溶存酸素は4.25m で5.0mg/l 存在するが5 m で0.2 mg/l と急激な減少が認められた。硫化水素は6.5m 以深で4 mg/l 存在している。10月の場合, 湖水面から6.0m までは水温・溶存酸素が一定で水が循環していることがわかる。溶存酸素は6.5m で0.2 mg/l, 硫化水素は7 m 以深で5 mg/l 存在していた。

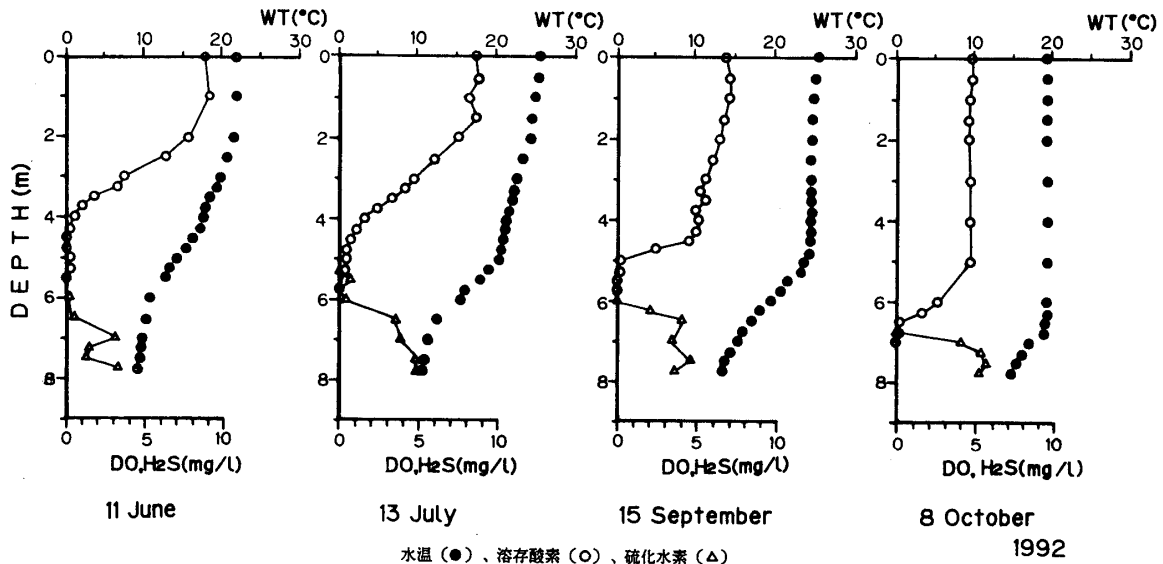


図1. 深見池における水温, 溶存酸素, 硫化水素の鉛直分布

このような結果から6月は4.50m 以深, 7月は4.75m 以深, 9月5.00m 以深及び10月6.50m 以深がそれぞれ深水層であり, 還元状態であることが認められた。

全鉄中に占める溶存態鉄と懸濁態鉄のそれぞれの鉛直分布を示したものが図2である。また, この時の両者の割合 (%) を図3鉛直分布として示す。

6月の場合, 懸濁態鉄は5.5m 付近までは約70%存在するが, それ以深の深水層で徐々に溶存態鉄の割合が大きくなり, 7.25m で溶存態と懸濁態の割合が逆転し, 溶存態鉄の方が多くなっ

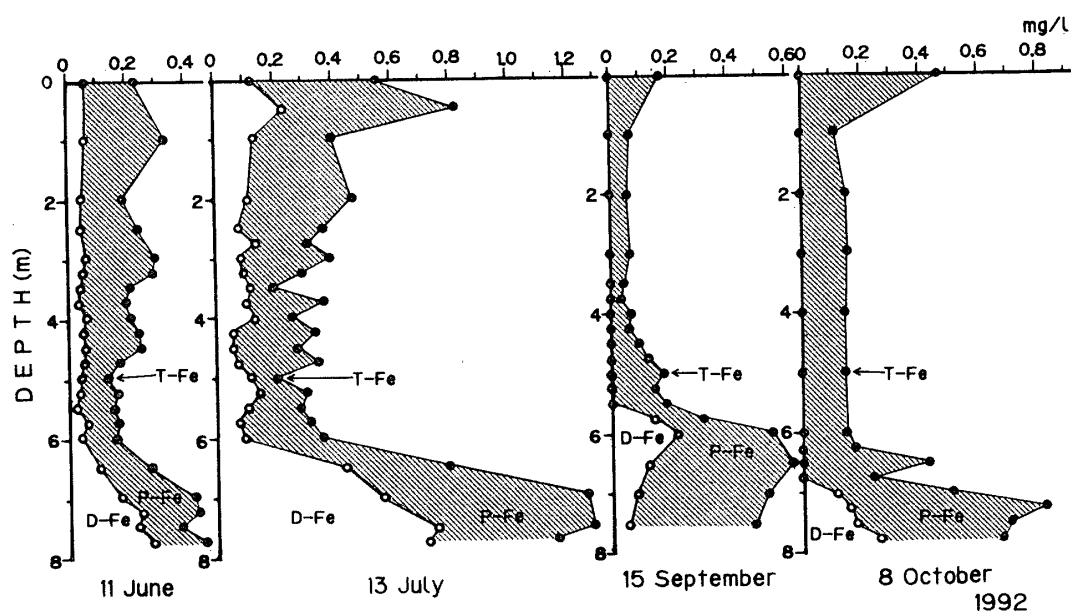


図2. 深見池における全鉄に占める溶存態鉄 (D-Fe) と懸濁態鉄 (P-Fe) の鉛直分布

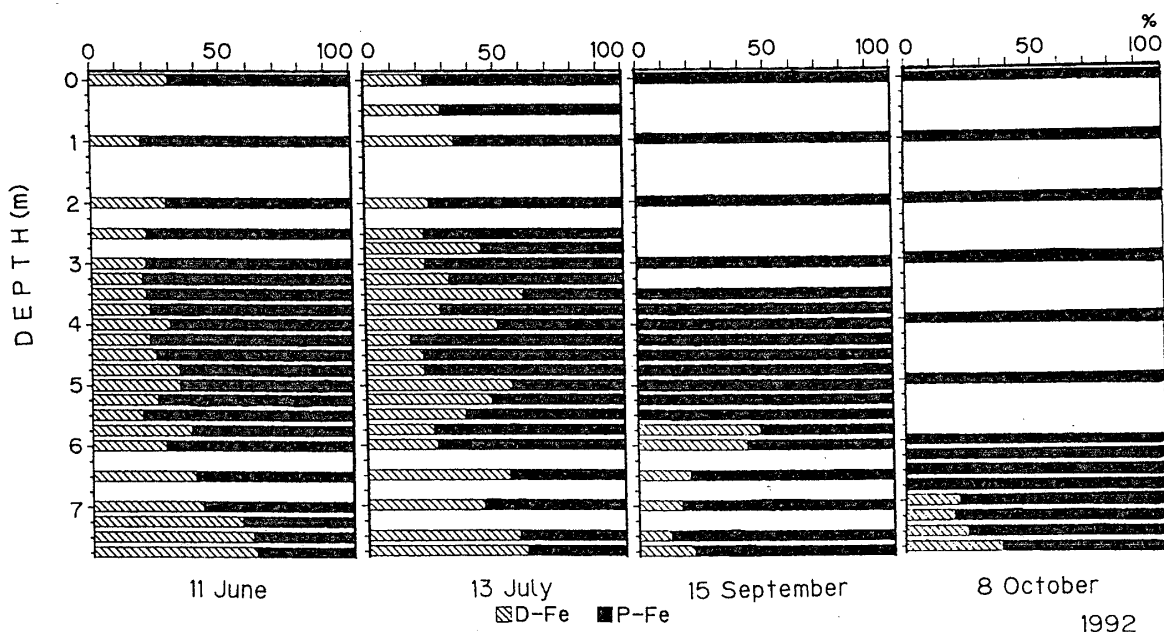


図3. 全鉄中に占める溶存態鉄 (D-Fe) と懸濁態鉄の割合 (%) の鉛直分布

ている。7月の場合は、深度によってそれぞれの割合にかなりの変動が認められるが、6 m 以深の深水層においては溶存態鉄の値が急激に大きくなり、観測期間を通じて最大値となり、 $0.75\text{mg/l}$ をとった。懸濁態鉄は $0.5\text{mg/l}$ を示した。9月については、溶存態鉄は5.5mまで全く存在せず5.75mから急激に出現し6.0mで最大値 $0.23\text{mg/l}$ をとった後に徐々に減少する傾向を示した。懸濁態鉄は深水層でも約80%以上存在していることが認められた。10月においても6.75mまでは溶存態鉄は存在せず、それ以深で徐々に出現が認められ、7.75mで $0.3\text{mg/l}$ に達している。懸濁態鉄も9月と同様に多く、深水層でも70~80%の存在が認められた。

以上、観測期間を通じて懸濁態鉄は表水層から変水層さらに深水層にかけて存在することが

認められた。懸濁態鉄はいずれの月も表面水または0.5mで1つの最大値を示すことから、これは周囲からこの湖に流入していると示唆された。この流入した懸濁態の鉄は中間層まではほぼ一定に存在しているが深水層においては硫化物となって粘土質に付着した型で大量に浮遊していると考えられる。すなわち酸素のある層では水酸化鉄の固体として、無酸素の層ではFeSとして懸濁していると示唆される。

図4は、溶存鉄中の溶存無機態鉄と溶存有機態鉄の6月、7月、9月、及び10月に観測した時の鉛直分布(単位はmg/l)を示した。成層初期の6月の場合、3m~3.25mと7m以深で0.3mg/lの高い値がそれぞれ認められた。3mと3.25mは全て無機態鉄であるが、7.25m以深の溶存態鉄には溶存有機態鉄が0.15mg/l程度、割合としては50%程度存在することが認められた。7月には、溶存有機態鉄の存在が非常に高くなり、最大では7.75mで0.7mg/lに達した。9月と10月も6m以深において溶存有機態鉄が認められた。この図から成層期には深水層において、無機態の鉄よりも溶存態有機鉄の存在が大きく重要であることが示された。

一方、成層期における深水層の鉄の存在状態について、湿地で観測された過去のデータをもとにして考察すると、1980年9月21日と1981年7月29日の場合に、上記と同様な結果が得られた。(Yagi and Shimodaira, 1986)<sup>8)</sup>すなわち、9月において4m以深が還元状態でありFe<sup>2+</sup>が4.75mから急激に出現し5.25mで最大値約0.75mg/lを示し、7月29日の場合、4.25mから急激にFe<sup>2+</sup>が出現し5.5mで最大値0.8mg/lを示した。

このように深見池の深水層においては溶存の鉄であるFe<sup>2+</sup>が最大値をとっていることが観測されている。また、最大値を示す深度より深くなると硫化水素が存在するため8mではFe<sup>2+</sup>は0.25m~0.5mg/l程度と小さくなる。この理由はFe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>S→FeS↓となるためである。さらにFe<sup>2+</sup>の最大値が出現する層より上層においては懸濁態鉄が存在し、この懸濁態鉄の極大値は溶存酸素がわずかに存在するところで出現していることが認められている。

溶存鉄中のDIFeとDOFeの割合(百分率(%))は、7月の場合、溶存有機態鉄が表層水から変水層において、鉄の全てを示していることが判った。深水層においては、9月と10月は大部分溶存有機態鉄であり、7月は約70%程度、6月は約50%程度、それぞれ存在していることが判った。このように溶存有機態鉄は、成層初期では少なく、それ以後多くなる傾向が認められた。このことは還元状態が強まり、かつ長期に存在することにより、無機態の鉄が存在する有機物と結びついて、溶存有機態鉄に変化したものと考えられる。しかしながら7月の表面水の溶存有機態鉄の存在は、周囲から流入した様に推定されるが厳密には判定不可能である。

前述のように溶存有機態鉄の存在が認められたので、この溶存有機態鉄の大きさを把握する

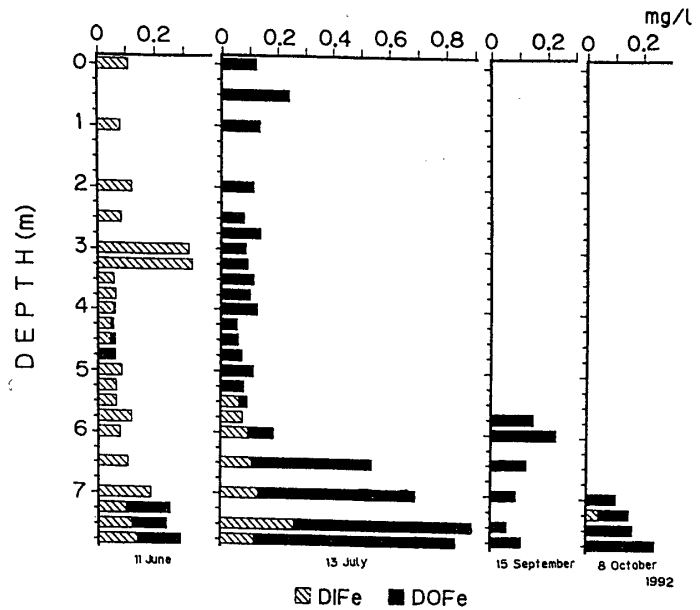


図4. 深見池における溶存無機態鉄 (DIFe) と溶存有機態鉄 (DOFe) の鉛直分布

ために分子量分画 (>100,000, 100,000~5,000, <5,000) により, 3つの分子量分画に分けて示すと図5のようになる。

深水層において鉄は溶存鉄として存在可能であり, このことから還元状態についてのみ論議する. 6月の場合, 7.0mでは3つの分子量に分画されたものは, ほほいずれも同程度ずつ存在していたが, それより以深では分子量分画100,000~5,000のものが最も多く存在することが認められる. 分子量分画<5,000は, 無機態, すなわち  $\text{Fe}^{2+}$  が主であろうと考えられるが, 5.75m以深から7.75mまで存在している. 7月の場合, 5.5m以深において, 分子量分画100,000~5,000のものと分子量分画<5,000のものが多く存在していた. 7.75mでは, 分子量分画100,000~5,000のものが大部分であり, 分子量分画<5,000のものは全く存在していないことが注目される. 6.5mと7.75mで分子量分画<5,000のものが存在するのは, この層付近で  $\text{Fe}^{2+}$  の最大値が存在するのと一致していると思われる. 9月の場合, 5.5m以深にのみ溶存有機態鉄が存在し, 大部分は分子量分画100,000~5,000であった. 10月の場合, 7m以深で測定されるが, 7.75mで分子量分画>100,000のものが約6割程度存在しているのは他の季節とやや異なっていた.

以上の様に深水層において, 溶存有機態鉄は分子量分画 100,000~5,000の範囲が主として存在していると考えられ, この画分の範囲の溶存有機物質と鉄の結び付きが最も行われ易いものと推定された.

百分率 (%) で示すと, 6月の場合, 5.75m以深に分子量分画<5,000が存在し, 6.5mまでは最も多く存在する. 7.0mでは分子量分画>100,000が多いが, それより以深では分子量分画100,000~5,000が最も多く存在する. 7月の場合, 6.5m~7.0mでは分子量分画100,000~5,000と分子量分画<5,000がほぼ同程度存在している. 7.5m以深では大部分が分子量分画100,000~5,000である. 7.75mでは, 分子量分画<5,000は存在していない. 9月の場合, 6.5m~7.0mでは, 分子量分画>100,000, 100,000~5,000, <5,000, それぞれ存在するが, 7.5mでは全てが分子量分画100,000~5,000, 7.75mでも大部分が分子量分画100,000~5,000である. 10月の場合, 7.0m以深で存在し, 分子量分画>100,000が半分以上存在し, 他の季節に比べ多くなっている.

以上のように, 溶存態鉄 (D-Fe) と溶存有機態鉄 (DOFe) の6月・7月・9月・10月の鉛直分布から, D-Feは6月の場合, 全層で測定され, 特に6m以深では7.75mまではほぼ直線的に増加が認められ, この時の最大値は7.75mで0.283mg/lであった. 溶存有機態鉄は7.25m以深で出現していることが認められる. 7月の場合は, 0~5.75mまでは0.1mg/l程度とほぼ一定の値を示し, 6m以深では急激にその量を増し, 7.75mで0.7mg/lに達した. この値は

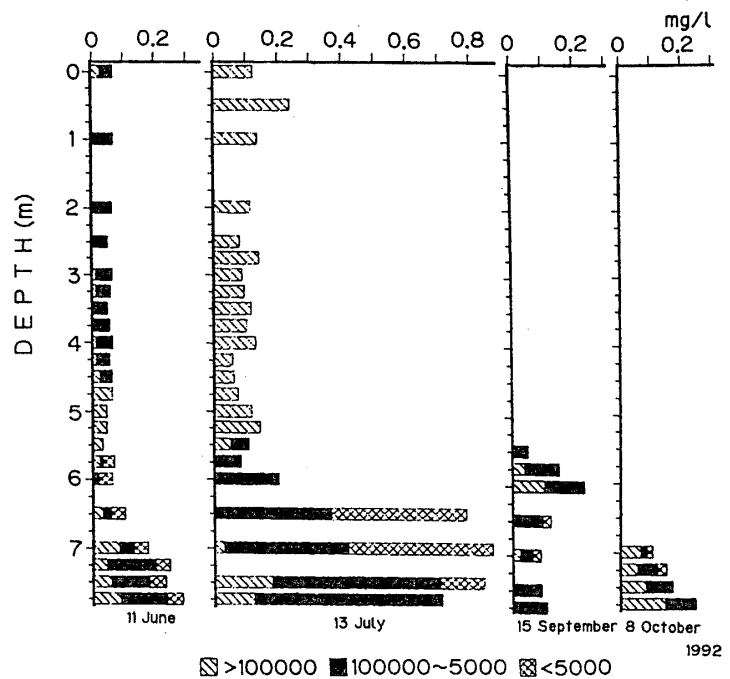


図5. 深見池における溶存態鉄中の各分子量画分の鉛直分布

D-Fe と DOFe が同値であったことから、7月の場合ほとんどが溶存有機態鉄であることが示唆された。9月の場合、6.0m で最大値0.3mg/l をとり、他の時期との違いが認められた。10月の場合は7.0m 以深で溶存有機態鉄の存在が認められた。この結果より、6月を除いて溶存態鉄はすなわち溶存有機態鉄から成り立っていることが示唆された。これは、他の結果<sup>14)15)16)</sup>よりも大きな値であった。

次に、3つに分子量分画されたものの中で、分子量>5,000の範囲の溶存態鉄は溶存有機態鉄と推定されるので、これら2つの関係を明らかにするために、分子量分画>5,000と DOFe の分散分布図を示すと図6の様になる。いずれの月も両者の間により対応が認められ、回帰曲線を求めたところ、 $DOFe = 1.01 \times (MW > 5,000) - 0.018$  ( $r: 0.96$ ) が算出された。この結果より、分子量分画>5,000のものは溶存有機態鉄であると考えられる。

また、分子量分画<5,000のものと  $Fe^{2+}$  との関係は、ほとんど対応が認められなかった。この理由は、分子量<5,000の中にもまだかなりの溶存有機態鉄の存在する可能性があるためと考えられる。よって  $Fe^{2+}$  は分子量分画がさらに小さなもので行った時のろ液として存在すると推定される。

以上のように、深見池の深水層中における鉄の分布状態より、溶存鉄は  $Fe^{2+}$  よりも、高分子状態の DOFe として存在することが認められた。この DOFe がそこに生息する生物にどのような影響を行っているかを、今後解明し、錯体鉄の存在を詳細に検討する必要がある。さらに、鉄の存在状態を環境計測の中で行う場合には、イオンであるか錯体として存在するかを見分ける必要があると推定された。

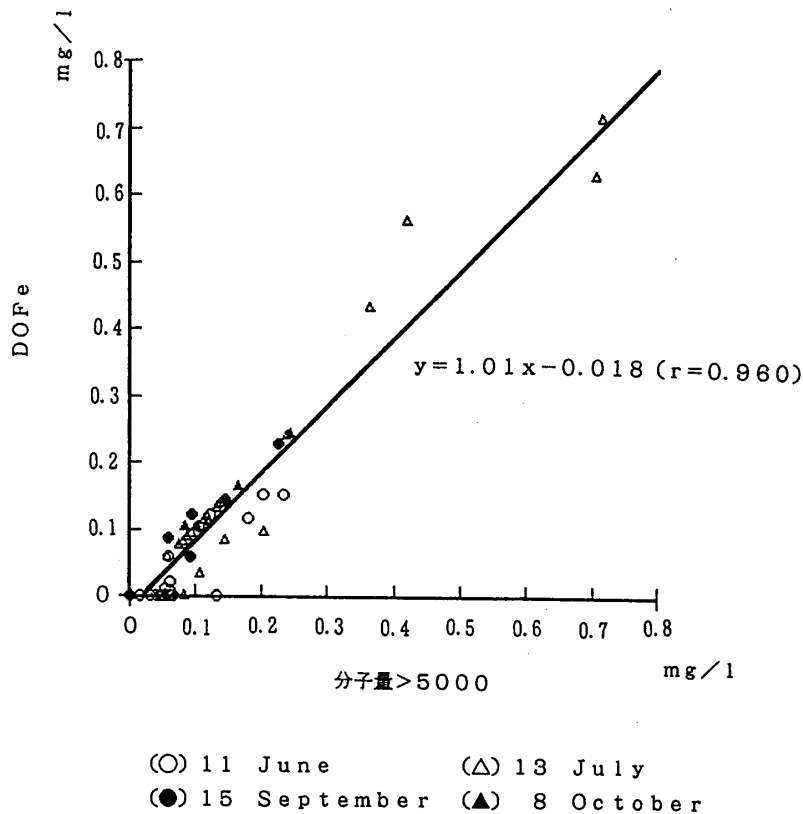


図6. 深見池における溶存有機態鉄と分子量分画5,000以上の分散分布図

## ま と め

深見池において鉄の存在形態を成層期の初期から循環期直前まで調査研究を行った。

懸濁態の鉄は全層に渡って常に存在が認められた。表水層の存在量から推定し、周囲から流れ込んで来たものが湖沼に懸濁しているものと、深水層においては濾紙の色から判断して、ここに存在する硫化水素と反応した硫化鉄とが同時に存在しているということが認められた。

溶存態については、2価の鉄と同時に高分子状態の溶存有機態鉄 (DOFe) の存在が確認された。DOFeは深水層において成層期の初期に溶存態鉄中の約50%程度、成層期後半には、大部分存在することが認められた。DOFeの最大値は7月において0.7mg/lに達していることが判った。

溶存有機態鉄が溶存有機物のどのような分子量と結合しているかを明らかにするため、分子量画分を試みた。分子量画分 $>5,000$ のものと溶存有機態鉄はよく対応し、回帰曲線を求めたところ、 $DOFe = 1.01 X (MW > 5,000) - 0.018$  ( $r : 0.96$ ) が算出された。その結果、深見池における深水層の溶存有機態鉄は、分子量画分の主として、 $>5,000$ のものであることが示唆された。

## 参 考 文 献

- 1) Yagi, A., I. Shimodaira, H. Terai and Y. Saijo : Jpn. J. Limnol., **44**, 283-292 (1983)
- 2) 上野盆三 : 長野県下伊那郡深見池, p120, 下伊那教育会 (1952)
- 3) Davison, W., C. Woof and E. Rigg : Limnol. Oceanogr., **27**, 987-1003 (1982)
- 4) Spencer, D.W., P. G. Brewer and P. I. Sachs : Geochim. Cosmochim. Acta, **36**, 71-86 (1972)
- 5) Davison, W. : Nature, **290**, 241-243 (1981)
- 6) Davison, W. and C. Woof : Water Res., **18**, 727-734 (1984)
- 7) Tipping, E., C. Woof and D. Cooke : Geochem. Cosmochim. Acta, **45**, 1411-1419 (1981)
- 8) Yagi, A. and I. Shimodaira : Jpn. J. Limnol., **47**, 279-289 (1986)
- 9) 八木明彦 : 名古屋大学博士論文 (1994)
- 10) Linnik, P. N. and B. I. Nabivanets : J. Hydrobiol., **13**, 91-98 (1977)
- 11) Sugimura, Y., Y. Suzuki and Y. Miyake : J. Oceanogr. soc. Jpn., **34**, 93-96 (1978a)
- 12) Sugimura, Y., Y. Suzuki and Y. Miyake : Deep-Sea Res., **25**, 309-314 (1978b)
- 13) 宮地成子, 八木明彦 : 名古屋女子大学紀要 (家政・自然), **39**, 71-75 (1993)
- 14) 金森悟 : 化学の領域, **35**, 254-263 (1979)
- 15) 西村雅吉 : 化学の領域, **35**, 535-540 (1979)
- 16) 岡崎正規 : 水質汚濁研究, **10**, 407-412 (1987)