

報 文

フミン酸と有害金属イオンの錯生成反応に及ぼす 鉄(III)イオンの影響

山本 祐平^{*1}, 喜多 郁弥², 磯野 成美², 今井 昭二¹

環境中の主要な有機配位子である腐植物質の一種であるフミン酸について、金属イオン (Be^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) - フミン酸錯体の見かけの錯生成定数 ($\log \beta$) 及び静電的影響を排した真の錯生成定数 ($\log K_{\text{MA}}$) を Fe^{3+} イオン競合条件下において決定した。 Ni^{2+} イオン及び Cd^{2+} イオンは Fe^{3+} イオン濃度増加に伴い $\log \beta$ が減少し、競合の影響を受けることが示された。 Co^{2+} イオンは Fe^{3+} イオン濃度増加に対し $\log \beta$ はあまり減少せず、競合の影響が小さいことが示された。 Pb^{2+} イオンはほとんど競合の影響を受けず、 Fe^{3+} イオンと異なる結合サイトに結合していることが示唆された。 錯平衡モデルを用いて求めた $\log K_{\text{MA}}$ を基に、 Fe^{3+} イオン競合下での金属イオンの錯体生成量を見積もり、実測値とモデル計算値の比較を行った。 モデル計算値は Fe^{3+} イオンの競合影響を過大評価する傾向にあることが示された。

1 緒 言

水圏での元素の溶解度や拡散などの溶液化学的挙動を支配している因子は全濃度ではなく、その溶存化学状態であり金属元素においては様々な配位子との錯体の生成量が支配因子である¹⁾。 その中で腐植物質は環境中の重要な配位子であり^{2)~3)}、金属イオンとの錯生成定数の定量化について多くの研究が行われてきた^{4)~7)}。

腐植物質は微生物作用を受けて分解される過程で生成される不定形の不均一高分子有機物の総称である²⁾³⁾。 酸に対する可用性に基づいて、すべての pH 領域で可溶なフルボ酸、pH 2 以下で不溶なフミン酸、すべての pH 領域で不溶なヒューミンに分類される³⁾⁸⁾。 天然物であるために純物質を得ることが困難であることや、研究者間の手法のばらつきなど、様々な分析上の難しさのために過去に得られた知見を腐植物質の一般的性質として捉えることができなかった⁴⁾。 しかし近年では標準腐植物質試料頒布や分析手法の発展に伴う腐植物質の化学的特性の解明によって、腐植物質に関する知見の共有化が進んできている⁸⁾。

金属イオンと腐植物質の錯生成反応を理解するために、その結合挙動を熱力学的に解釈するアプローチが広く用いられており様々な錯平衡モデルが提案されている^{4)~6)}。 そのような錯平衡モデルを適用する条件として、宮島ら⁴⁾は錯生成反応の解析を行う上で腐植物質の i) 高分子電解質

性と ii) 官能基不均一性を分離して理解する必要性を指摘している。 また齊藤ら⁶⁾は i) と ii) に加えて iii) 結合における競合性と iv) 化学量論性をモデルに取り入れる必要性を指摘している。 これらを踏まえた代表的なモデルの一つとして Tipping らによって開発された Model VI が挙げられる⁹⁾。

Yamamoto *et al.*¹⁰⁾では希土類 (REE) イオンと標準腐植物質 (スワニーリバーフミン酸とフルボ酸) の錯生成定数の決定し Tipping's Model VI を用いて解析を行ったところ、錯生成定数の計算に不都合が生じた。 標準腐植物質に元来含まれる Fe^{3+} イオンの競合が原因であると報告した。

Yamamoto *et al.*¹¹⁾では上記のスワニーリバーフミン酸及びフルボ酸中の Fe の存在量を ICP-MS を用いて分析し、その化学形態を X 線吸収分光法を用いて調べた。 Fe の存在量はそれぞれ 570, 330 mg kg^{-1} であり、両者とも Fe^{3+} イオンにモノカルボキシル基が配位した状態で存在していることを報告した。 また Tipping's Model VI を用いたモデル計算から 2 価の陽イオンについて Fe^{3+} の競合によって生成される腐植物質錯体量に大きな違いがあることを報告した。

そこで本研究では Fe^{3+} イオン競合条件下における腐植物質と 2 価金属イオンの錯生成定数を決定した。 Tipping's Model VI による推定値と実験値との比較から Tipping's Model VI での結合の競合性の反映が妥当かどうかを評価することを目的とした。

2 Tipping's Model VI

この錯平衡モデル⁹⁾ではプロトン及び金属イオンに対しての 8 種類の結合サイトを仮定する点が特徴である。 この

* E-mail: yamamoto.yuhei@tokushima-u.ac.jp

¹ 徳島大学大学院社会産業理工学研究部: 770-8506 徳島市南常三島町 2-1

² 徳島大学総合科学部: 770-8502 徳島市南常三島町 1-1

八つのサイトは type A と type B に分類され、type A は全体の 2/3、type B は 1/3 の存在量である。各サイトの酸解離定数 (pK_i) は以下のように記述される。

$$i = 1 \sim 4 \text{ の場合 } pK_i = pK_A + \frac{(2i-5)}{6} \Delta pK_A \quad (1)$$

$$i = 5 \sim 8 \text{ の場合 } pK_i = pK_B + \frac{(2i-13)}{6} \Delta pK_B \quad (2)$$

ここで pK_A , pK_B はそれぞれ type A type B サイトの酸解離定数の平均値であり、 ΔpK_A , ΔpK_B は各タイプのサイトの酸解離定数の分布パラメータである。

金属イオンと腐植物質分子の結合 $R^Z + M^z \rightleftharpoons RM^{Z+z}$ において錯生成定数は以下のようにかける。

$$i = 1 \sim 4 \text{ の場合} \\ \log K(i) = \log K_{MA} + \frac{(2i-5)}{6} \Delta LK_1 \quad (3)$$

$$i = 5 \sim 8 \text{ の場合} \\ \log K(i) = \log K_{MB} + \frac{(2i-13)}{6} \Delta LK_1 \quad (4)$$

ここで $\log K_{MA}$, $\log K_{MB}$ はそれぞれ type A, type B サイトへの結合の真の錯生成定数 (intrinsic) であり、 ΔLK_1 は平衡定数についての分布パラメータである。2 座及び 3 座配位による結合の平衡定数は単座配位の平衡定数を用いて以下のように記述される。

$$\log K(i,j) = \log K(i) + \log K(j) + x \cdot \Delta LK_2 \quad (5)$$

$$\log K(i,j,k) = \log K(i) + \log K(j) + \log K(k) + y \cdot \Delta LK_2 \quad (6)$$

ここで ΔLK_2 は錯生成定数の分布パラメータであり、 x と y は ΔLK_2 の調節パラメータである。2 座サイトの 90.1 % について $x=0$, 9 % について $x=1$, 0.9 % について $x=2$ と仮定されている。3 座サイトについては 90.1 % について $y=0$, 9 % について $y=1.5$, 0.9 % について $y=3$ と仮定されている。2 座及び 3 座のサイトの組み合わせ総数は、複雑化を避けるために制限をかけ、それぞれ 36 と 120 とされている。

上記 (1)~(6) の平衡定数は静電的相互作用の効果によって以下のように補正される。

$$K_H(Z) = \frac{[R^{Z-1}]a_{H^+}}{[RH^Z]} = K_H \exp(2\omega Z) \quad (7)$$

$$K_M(Z) = \frac{[RM^{Z+z}]}{[R^Z]a_M} = K_M \exp(-2\omega z Z) \quad (8)$$

ここで腐植物質の電荷 Z , ω はイオン強度 (I) に依存した静電的相互作用因子であり、パラメータ P を用いて以下のようにかける。

$$\omega = P \log I \quad (9)$$

Tipping's Model VI では腐植物質分子は均一なサイズと平均的な電荷を有する球と仮定される。静電的に結合した金属イオンの濃度は Donnan 平衡に基いて記述される。高分子電解質相の体積 V_D は以下のように記述され、

$$V_D = \frac{10^3 N_A}{M} \cdot \frac{4\pi}{3} \left[\left(r + \frac{1}{\kappa} \right)^3 - r^3 \right] \quad (10)$$

ここで N_A はアボガドロ数、 M は腐植物質分子の分子量、 r は腐植物質分子の半径であり、フミン酸対して $r=1.72$ nm, フルボ酸に対して $r=0.8$ nm とされている¹²⁾。高分子電解質相内のイオン濃度 C_D とバルクでの濃度 C_S の比は以下のようにかけ、

$$\frac{C_D}{C_S} = K_{sel} R^{z_{mod}} \quad (11)$$

ここで、 z_{mod} は金属イオンの電荷の絶対値、 R は電気的中性条件から腐植物質分子の電荷 Z を中和するために要する高分子電解質相内の対イオン濃度とバルクでのイオン濃度の比である。 K_{sel} は最適化のための係数で 1 と仮定される。

Tipping's Model VI におけるフィッティングパラメータは酸解離において、type A の官能基量 (n_A), pK_A , pK_B , ΔpK_A , ΔpK_B , P であり、金属イオンの結合において、 $\log K_{MA}$, $\log K_{MB}$, ΔLK_1 , ΔLK_2 の計 10 個であるが、本実験では同一実験条件内の比較を行うため、 $\log K_{MA}$ のみがフィッティングパラメータである。他のパラメータは Tipping⁹⁾ に報告されている代表値 (Table 1) を用いた。

3 実 験

3.1 試薬・装置

腐植物質はアルドリッチ製のアルドリッチフミン酸 (泥炭フミン酸, 以下 AHA) を使用した。AHA は標準腐植物質ではないが、AHA の化学的性質 (元素組成, 吸光度, 蛍光スペクトル, 分子量, 粘性, 帯電挙動) は他のフミン酸と同程度であるとの報告から^{12)~14)}、本研究において採用した。金属イオンとして 2 価の陽イオン Be, Co, Ni, Cd,

Table 1 Parameters of Tipping's Model VI

Parameter	Description	values
n_A	Amount of type A sites	3.3
n_B	Amount of type B sites	$0.5n_A$
pK_A	Intrinsic proton dissociation constant for type A sites	4.1
pK_B	Intrinsic proton dissociation constant for type B sites	8.8
ΔpK_A	Distribution terms that modifies pK_A	2.1
ΔpK_B	Distribution terms that modifies pK_B	3.6
P	Electrostatic parameter	-330
K_{sel}	Selectivity coefficient for counterion accumulation	1
M	Molecular weight	15000
r	Molecular radius	1.72

All parameters were cited from Tipping (1998)⁹⁾.

Pb について各 1000 mg L⁻¹ 溶液 (原子吸光用 関東化学) を使用した。鉄(III) イオン溶液として関東化学製, 原子吸光用 1000 mg L⁻¹ 溶液を使用した。支持電解質として NaCl (関東化学製純度 99.5 %) を使用した。HCl は関東化学製 Ultrapur-100 35 % を使用した。NaOH は関東化学製 97.0 % を使用した。各試薬は適宜超純水で希釈して用いた。超純水はメルクミリポア製 Milli-Q[®] Reference で製造したものを使用した。

pH は HORIBA LAQUA F-72 を使用して測定した。金属イオン濃度は ICP-MS (ThermoFisher Scientific 製 X-seriesII) 及び黒鉛炉型原子吸光装置 (日立ハイテック Z-5000 及び Z-2710) を用いて測定した。フミン酸錯体とフリーなイオンの分離は遠心分離型限外ろ過装置 (Sartorius Stedim VIVASPIN 20 分画分子量3000) を用いて行った。フミン酸濃度は分光光度計 (HITACHI U-5100) を用いて測定した。

3・2 実験操作

3・2・1 フミン酸の精製

AHA は初期状態では多量の金属イオンを含むことから、塩酸を用いて酸洗浄を繰り返し行いブランクの金属イオン濃度を下げた。AHA 約 30 g を遠沈管に取り 20 % HCl を全量が 100 g になるよう加えたのち、激しく振とうした。その後遠心分離を行い上澄みを捨て、超純水を全量が 100 g になるよう加えたのち、振とうした。その後遠心分離を行い、上澄みを捨てた。再度塩酸を加え、以下同様の手順を 55 回繰り返し行った。その後超純水で AHA 中の塩酸を洗い流したのち、真空下で凍結乾燥させ AHA の粉体を得た。以降の実験には精製を行った AHA を使用した。

3・2・2 錯生成定数決定実験

AHA は超純水を用いて希釈し 1 g L⁻¹ の AHA 溶液を作成した。AHA 溶液, Fe³⁺ 溶

Table 2 Concentration of metal ions in AHA

	before washing	after washing
Be	N.D.	< 0.001
Fe	5900	1.55
Co	N.D.	0.0044
Ni	N.D.	0.023
Cd	N.D.	0.0029
Pb	N.D.	0.0024

/μg L⁻¹

液, 金属イオン溶液を混合し, AHA 10 mg L⁻¹, 金属イオン 1 μg L⁻¹ となるように調製した。Fe³⁺ イオン濃度は 1.55 (無添加), 5.70, 50.0, 100 μg L⁻¹ となるように調製した。イオン強度は NaCl 溶液を用いて 0.01 M とした。試料溶液は全量を 30 g となるよう定容した。微量の HCl 及び NaOH 溶液を用いて試料溶液の pH を 3, 4, 5 となるよう調整した。pH 調整後 48 時間振とうを行った。途中 24 時間経過で初期 pH とのずれを確認し, 必要に応じて再調整を行った。振とう後, 遠心分離型限外ろ過装置で AHA 錯体とフリーな金属イオンを分離した。ろ液中の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) 及び黒鉛炉原子吸光装置で測定した。また未ろ過の試料溶液中の金属イオン濃度も同様に測定を行った。未ろ過とろ液中濃度の差分から AHA 錯体量を算出し錯生成定数を求めた。

4 結果と考察

4・1 精製 AHA 中の金属イオン濃度

Table 2 に AHA 中の金属濃度を示す。錯生成定数決定実験における金属イオン濃度は Fe³⁺ イオンが 1.55 μg L⁻¹ で、精製前の 5.9 mg L⁻¹ と比較して約 1/3800 になった。他の金属イオンは 0.0024 ~ 0.023 μg L⁻¹ の範囲であり、添加濃度と比較して約 1/400 ~ 1/40 以下となった。

4・2 解離官能基量

AHA 中の解離官能基量は Tipping's Model VI⁹⁾ を内包した化学種計算ソフト Windermere Humic Aqueous Model (WHAM ver. 6.0) を用いて求めた¹⁵⁾。モデル計算に使用したパラメータは Table 1 に示した通りである。Table 3 には WHAM6 で求めた pH 3, 4, 5 での解離官能基量と見かけの解離度を示した。解離官能基量は pH 3 と比較して pH 4 で 2.76 倍, pH 5 で 4.74 倍に増加した。AHA の解離度は 0.07 から 0.33 に増加した。

4・3 金属イオンの錯生成割合

Table 4 に実験条件ごとの各金属イオンの錯生成割合をまとめ、Fig. 1 に Fe³⁺ イオン濃度変化に対する金属イオン-AHA 錯体の割合の変化を示した。いずれの金属イオンも pH 上昇にともない錯生成割合が増加した。Be²⁺ イオン,

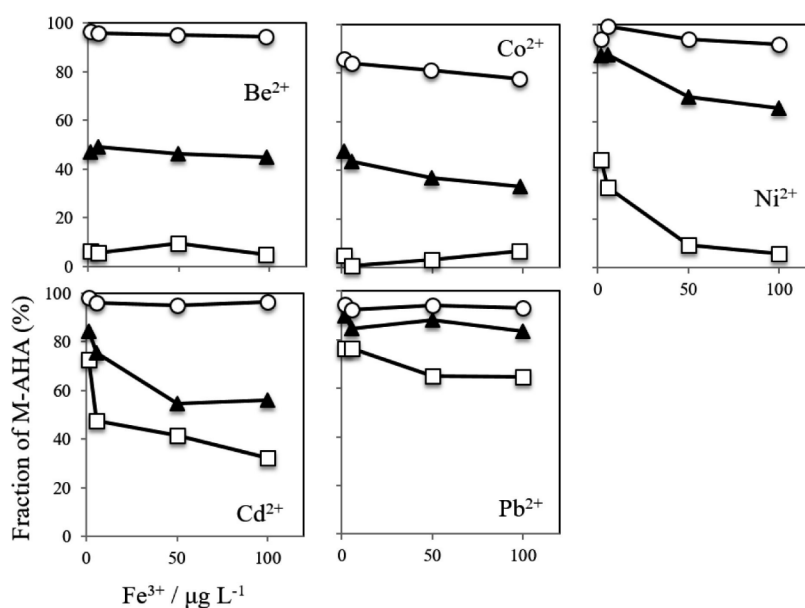
Table 3 Abundance of dissociated ligands of AHA and degree of dissociation

pH	total Fe ³⁺ /μg L ⁻¹	dissociated ligand /meq L ⁻¹	degree of dissociation
3	1.57	0.00347	0.070
	5.7	0.00346	0.070
	50	0.00340	0.069
	100	0.00332	0.067
4	1.57	0.00956	0.193
	5.7	0.00954	0.193
	50	0.00928	0.188
	100	0.00902	0.182
5	1.57	0.0164	0.332
	5.7	0.0164	0.331
	50	0.0161	0.325
	100	0.0157	0.317

Co²⁺ イオンでは pH 上昇時の錯生成割合増加量が大きい。Cd²⁺ イオン、Ni²⁺ イオンでは Fe³⁺ イオンが少ない条件では pH に対する錯生成割合の増加量は相対的に小さいが、Fe³⁺ イオンが多い条件では錯生成割合の増加量が大きくなった。Pb²⁺ イオンはいずれの条件においても錯生成割合の増加量は小さかった。Co²⁺ イオン以外の金属イオンは pH 5 では 95 % 以上が AHA 錯体として存在した。pH 3 では Be²⁺ イオン、Co²⁺ イオンは AHA 錯体割合が 10 % 以下であるのに対して、Pb²⁺ イオンでは 60 ~ 80 % AHA 錯体として存在した。Cd²⁺ イオンと Ni²⁺ イオンでは Fe³⁺ イオンが少ない条件ではそれぞれ 70 %, 45 % が AHA 錯体として存在していたが、Fe³⁺ イオンが多い条件ではそれぞれ 30 %, 5 % 程度と AHA 錯体が減少する傾向を示した。pH 4 では pH 3 と 5 の中間の傾向が見られた。

Table 4 Fraction of metal ion-AHA complexes

pH	total Fe ³⁺ μg L ⁻¹	Be ²⁺ %	Co ²⁺ %	Ni ²⁺ %	Cd ²⁺ %	Pb ²⁺ %	Fe ³⁺ %
3	1.55	6.23 ± 4.33	5.15 ± 1.11	44.3 ± 1.68	72.8 ± 2.41	76.2 ± 1.64	N.D.
	5.7	8.51 ± 4.13	1.43 ± 1.03	33.2 ± 2.14	47.6 ± 1.00	76.4 ± 1.57	71.1 ± 2.82
	50	9.35 ± 0.82	3.48 ± 1.79	9.35 ± 0.32	41.4 ± 0.76	65.0 ± 3.60	77.7 ± 0.80
	100	7.06 ± 0.22	0.45 ± 0.32	5.73 ± 0.52	32.1 ± 2.12	64.8 ± 2.80	65.5 ± 0.74
4	1.55	46.9 ± 1.93	47.8 ± 1.94	87.2 ± 5.89	84.4 ± 1.83	89.8 ± 6.50	N.D.
	5.7	49.2 ± 2.60	43.6 ± 1.65	87.6 ± 7.33	75.5 ± 1.98	84.5 ± 4.52	76.3 ± 1.16
	50	46.3 ± 2.06	37.1 ± 4.65	70.1 ± 7.34	54.4 ± 1.76	88.1 ± 5.09	89.1 ± 0.92
	100	44.9 ± 1.00	33.5 ± 0.69	65.7 ± 4.57	56.0 ± 1.89	83.5 ± 3.25	86.9 ± 1.90
5	1.55	96.6 ± 1.13	85.8 ± 0.96	93.9 ± 8.46	98.1 ± 4.71	94.3 ± 4.49	78.3 ± 2.62
	5.7	95.8 ± 0.68	84.0 ± 1.42	95.4 ± 13.7	95.9 ± 8.57	92.1 ± 2.86	80.3 ± 2.71
	50	95.1 ± 0.90	81.4 ± 1.21	93.8 ± 9.97	94.9 ± 0.83	93.8 ± 1.80	96.8 ± 1.52
	100	94.4 ± 0.42	77.7 ± 1.19	91.9 ± 3.33	96.4 ± 4.51	93.1 ± 3.15	97.3 ± 2.42

Fig. 1 Fraction of metal ion-AHA complexes at various Fe³⁺ ion loading levels

Square, pH 3; triangle, pH 4; circle, pH 5, respectively. A data plot was an average value of triplication.

Table 5 Concentrations of metal species in filtered solution

pH	total Fe ³⁺	Be ²⁺	BeOH ⁺	Co ²⁺	CoCl ⁺	Ni ²⁺	NiCl ⁺	Cd ²⁺	CdCl ⁺	Pb ²⁺	PbCl ⁺	Fe ³⁺	FeOH ²⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	FeCl ²⁺
	μg L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹	nmol L ⁻¹
3	1.55	10376	30.5	1588	21.2	933	15.7	146	93.2	91.0	23.6				
	5.7	10123	29.8	1651	22.1	1119	18.8	280	179	90.4	23.5	463	1925	474	81.1
	50	10030	29.5	1616	21.6	1519	25.6	314	201	134	34.7	3132	13026	3204	549
	100	10283	30.2	1667	22.3	1580	26.6	363	233	135	35.0	9728	40413	9932	1701
4	1.55	5718	169	874	11.8	214	3.63	83.0	53.6	39.0	10.2				
	5.7	5472	162	944	12.7	208	3.53	131	84.3	58.9	15.4	16.5	690	1708	2.91
	50	5785	171	1054	14.2	500	8.49	243	157	45.5	11.9	66.2	2774	6866	11.7
	100	5935	176	1114	15.0	574	9.74	235	151	62.8	16.5	160	6710	16604	28.3
5	1.55	294	87.0	237	3.20	103	1.75	10.3	6.68	21.9	5.74	0.056	23.5	581	0.010
	5.7	361	107	267	3.61	77.8	1.32	21.7	14.0	30.2	7.91	0.184	77.1	1909	0.033
	50	416	123	312	4.21	103	1.75	27.5	17.7	23.5	6.16	0.259	108	2686	0.046
	100	479	142	373	5.03	136	2.31	19.0	12.2	26.3	6.88	0.447	188	4647	0.079

Table 6 Apparent stability constants (log β) of metal ions with AHA

	pH	total Fe ³⁺ μg L ⁻¹	Be ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺
This study	3	1.55	4.28	4.20	5.37	6.11	6.07	
		5.7	4.43	3.63	5.17	5.64	6.07	6.66
		50	4.48	4.03	4.49	5.54	5.84	6.82
		100	4.36	3.14	4.27	5.37	5.84	6.56
	4	1.55	4.98	4.99	5.86	5.98	6.07	
		5.7	5.02	4.92	5.88	5.73	5.86	7.70
		50	4.98	4.81	5.41	5.33	6.00	8.11
		100	4.97	4.75	5.33	5.37	5.85	8.03
	5	1.55	6.35	5.57	5.98	6.71	6.10	9.38
		5.7	6.25	5.51	6.10	6.38	5.95	9.43
		50	6.20	5.44	5.98	6.28	6.08	10.32
		100	6.14	5.35	5.86	6.46	6.04	10.39
Susetyo <i>et al.</i> ¹⁶⁾	3-4		3.5		3.3	3.3	5.2	7.7
Takahashi <i>et al.</i> ¹⁷⁾	7		10	6.5				16

4.4 ろ液中の化学種濃度

Table 5 には WHAM6 を用いて求めたろ液中のフリーな金属イオン濃度及び濃度の高い錯体を示した。存在割合が 1 % 以下の錯体は省略した。Be²⁺ は pH 3, 4 ではほとんどがフリーなイオンであるが, pH 5 では水酸化物錯体の割合が 1/4 程度となった。Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ ではフリーなイオンについて塩化物錯体の割合が高くなった。Co²⁺, Ni²⁺ ではフリーなイオンの割合が高く, 錯体は全体の約 1.3~1.7 % 程度であった。Cd²⁺, Pb²⁺ では錯体の割合は高く, Cd²⁺ で 40 % 程度, Pb²⁺ で 20 % 程度となった。Fe³⁺ ではフリーなイオンはマイナーな化学種であり, pH 3 で 16 %, pH 4 で 0.6 %, pH 5 では 0.009 % であった。

4.5 金属イオンの見かけの錯生成定数

Table 6 に各金属イオンの log β をまとめ, 比較として本研究で用いた金属イオンに対する log β を複数報告してい

る文献値を記した¹⁶⁾¹⁷⁾。Fig. 2 に Fe³⁺ イオン濃度変化に対する log β を示した。β は以下の式で定義される。

$$\beta = \frac{[M-AHA]}{[M^{2+}][AHA]} \quad (12)$$

ここで [M-AHA] は金属イオン-AHA 錯体の濃度であり, [AHA] は AHA 中の解離官能基濃度である。Be²⁺ イオン, Co²⁺ イオン, Ni²⁺ イオンでは pH が上昇するに伴い log β は増加した。Cd²⁺ イオンでは pH 4 と 5 の間に差が見られた。Pb²⁺ イオンでは pH 条件に対して log β は変化を示さなかった。Cd²⁺ イオン, Ni²⁺ イオンでは Fe³⁺ イオンの濃度上昇に伴い log β が減少する傾向が見られた。Co²⁺ イオンの pH 3 のデータは全体としては減少傾向を示すが, 錯生成割合が非常に低いため, 添加濃度との差分で求める AHA 錯体の濃度が大きくなばらつきが生じている。pH 4 と

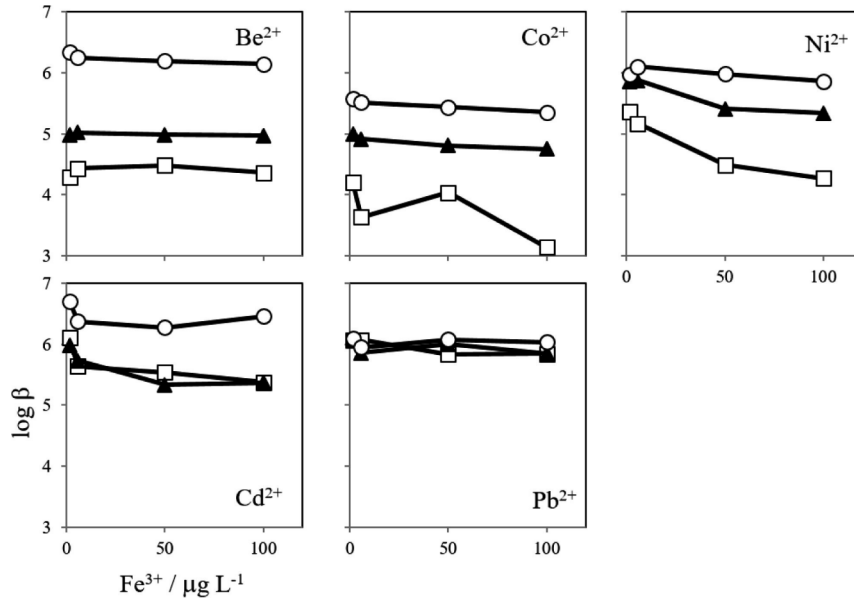


Fig. 2 Apparent stability constant of metal ion-AHA complexes at various Fe³⁺ ion loading levels

Square, pH 3; triangle, pH 4; circle, pH 5, respectively.

Table 7 Intrinsic stability constants of metal ions with AHA

	Be ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
pH 3	2.14	2.04	2.24	2.43	2.52
pH 4	1.99	1.90	2.03	2.09	2.22
pH 5	2.02	1.70	1.67	1.93	1.92
average	2.05 ± 0.08	1.88 ± 0.17	1.98 ± 0.29	2.15 ± 0.26	2.22 ± 0.30
Tipping ⁹⁾	-	1.1	1.1	1.3	2.0

5では緩やかな減少傾向を示した。Be²⁺イオン、Pb²⁺イオンではFe³⁺イオン濃度に対してlog βは明確な変化を示さなかった。

4・6 真の錯生成定数

Table 7にTipping's Model VIにおける真の錯生成定数(log K_{MA})の値をまとめた。Be²⁺イオンでは2.05 ± 0.08、Co²⁺イオンでは1.88 ± 0.17、Ni²⁺イオンでは1.98 ± 0.29、Cd²⁺イオンでは2.15 ± 0.26、Pb²⁺イオンでは2.22 ± 0.30であった。Be²⁺イオン以外のイオンではpH増加に伴いlog K_{MA}は減少した。Tipping⁹⁾はBe²⁺イオンを除く四つの金属イオンについて、金属イオン毎に60から300程度のデータセットを基に最適化したlog K_{MA}を報告しており、それぞれCo²⁺イオンは1.1、Ni²⁺イオンは1.1、Cd²⁺イオンは1.3、Pb²⁺イオンは2.0であった。本研究の結果はいずれの金属イオンについてもTippingの値よりも大きくなっている。

4・7 Fe³⁺イオン競合におけるモデル値と実測値の比較

Fig. 3は金属イオンのAHA錯生成割合のモデル計算値(実線)と実測値(シンボル)の比較である。Be²⁺イオンとPb²⁺イオンでは実測値が減少しないのに対して、モデル値は大きく減少している。Ni²⁺イオンではpH 3においてはモデル値と実測値は良く一致しているが、pH 4、5ではモデル値の方が大きく減少している。Cd²⁺イオンでは[Fe³⁺] = 5.7 µg L⁻¹までは実測値とモデル値のズレは小さいが、それ以降はモデル値の減少の方が大きくなっている。Co²⁺イオンでは実測値の減少量にくらべてモデル値の減少量の方が大きくなっている。pH 3の値はAHA錯体がほとんど生成されていないため差が現れていない。

4・8 Fe³⁺イオン競合の影響

Tipping's Model VI内ではイオンの競合は主に結合サイトの取り合いとして反映され、単純にlog K_{MA}値の高いイオンが安定な結合サイトを占有する。Fe³⁺イオンのlog K_{MA}は2.5であり、Pb²⁺イオンのpH 3の2.52を除いて最も高い値である。さらにFe³⁺イオンは多座サイトの分布パ

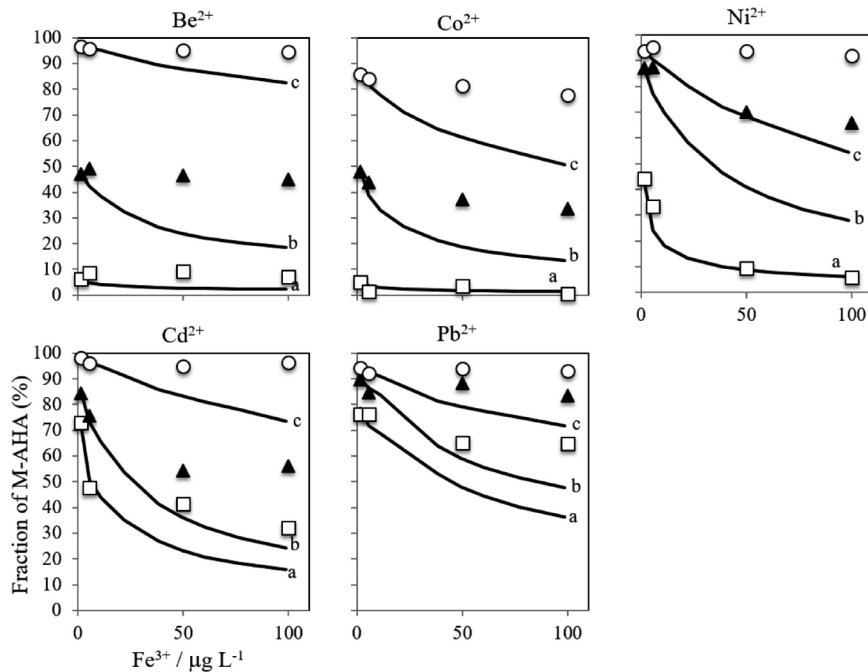


Fig. 3 Fraction of metal ion-AHA complexes obtained from the model calculation using Tipping's Model VI and experimental values

Solid lines correspond to model values: a, pH 3; b, pH 4; c, pH 5. The symbols correspond to the experimental values: square, pH 3; triangle, pH 4; circle, pH 5.

Table 8 Ionic radius and surface charge density¹⁾

	$r/\text{\AA}$	z/r
Be ²⁺	0.45	4.44
Co ²⁺	0.745	2.68
Ni ²⁺	0.69	2.90
Cd ²⁺	0.95	2.11
Pb ²⁺	1.19	1.68
Fe ³⁺	0.645	4.65

ラメータ ΔLK_2 ($=2.2$) が Pb²⁺ イオン ($\Delta LK_2=0.93$) よりも大きいので、すべての実験条件で Fe³⁺ イオンが優先的に結合を持つようになる。Ni²⁺ イオンの pH 3 及び Cd²⁺ イオンの [Fe³⁺] が $5.7 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下の条件では、実験値とモデル値が一致していることから Fe³⁺ イオンによって Ni²⁺ イオン及び Cd²⁺ イオンが結合サイトを奪われたことが考えられる。その他の条件においてはモデル値の競合影響の評価は過剰になっている。

Table 8 に各金属イオンのイオン半径と表面電荷密度 ($=z/r$) を示す¹⁾。Be²⁺ イオンは Fe³⁺ イオンと比較的近い z/r を持つことから、単純なイオン結合においては Fe³⁺ イオンに近い親和性を示すことが考えられる。実際には Be²⁺ イオンの $\log K_{MA}$ は Fe³⁺ イオンよりも低く Cd²⁺ イオンや Ni²⁺ イオンに近い。同様の傾向は Susetyo *et al.*¹⁶⁾ でも報告されている。したがって Be²⁺ イオンの実測値が Fe³⁺ イオンの競合影響を受けていない理由として、結合力の強さでは

説明できない。一方 Be²⁺ イオンは $r=0.45 \text{\AA}$ と Fe³⁺ イオン ($r=0.645 \text{\AA}$) と比較してサイズが小さいことで、構造的なサイト選択性によって Fe³⁺ イオンと結合サイトの住み分けが行われている可能性がある。クラウンエーテルのような大環状配位子では配位原子との親和性に加え構造的な適合性が錯体の安定性により強く寄与する¹⁸⁾。腐植物質中でも骨格に固定された官能基が局所的にリジッドな配位子としてイオンのサイズ選択性を持つ可能性がある。

Pb²⁺ イオンは Fe³⁺ イオンの濃度だけでなく pH の増加に対しても錯生成割合の変化が小さい。このことは Pb²⁺ イオンがプロトン交換による結合サイトではなくチオール基のような共有結合性サイトに結合していることが考えられる。Tipping⁵⁾ では Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ イオンはソフトなイオンであるために腐植物質内の共有結合性サイトに高い親和性を持ち、イオン性の競合の影響を受けにくいとされている。一方 Pinheiro *et al.*¹⁹⁾ では、Pb²⁺ イオンは Cd²⁺ イオンと比較してよりマイナーで結合力の強いサイトを好み、腐植物質濃度に対して Pb²⁺ イオン濃度が高い条件では Pb²⁺ イオンの錯生成定数が小さくなること、Cd²⁺ イオンではその傾向が小さいことが報告されている。しかし Fig. 3 では Cd²⁺ イオンは Fe³⁺ イオンの競合の影響を受けており、Pb²⁺ イオンは影響を受けていない。このことは Pb²⁺ イオンに対する競合が Pb²⁺ イオン自身による場合と他イオンからの競合の場合で錯生成挙動への影響が異なることを示唆している。

Ni²⁺イオン ($r=0.69 \text{ \AA}$) は Fe³⁺イオン ($r=0.645 \text{ \AA}$) に近いイオンサイズであったために、Fe³⁺イオンの競合影響をもっとも強く受け錯生成割合が減少したと考えられる。Co²⁺イオン ($r=0.745 \text{ \AA}$) はややイオンサイズが大きいために Fe³⁺イオンが好む多座サイトへの親和性が構造的に低く、競合影響が限定的であったと考えられる。結果として Co²⁺イオンは非競合条件下においても AHA への錯生成定数が小さい (Table 6 及び 7)。Cd²⁺イオンは Fe³⁺イオン濃度変化及び pH 変化に対する錯生成割合の変化から、プロトン交換による結合サイトへ結合していると考えられ、Pb²⁺イオンとは異なる結合様式を示している。

全体として Tipping's Model VI のモデル値が Fe³⁺イオンの競合を過剰に評価している理由としては、多座サイトの寄与が過大評価されている可能性、イオンサイズ及び Hard Soft Acid Base (HSAB) の違いによるサイト選択性が反映されていないことが挙げられる。

5 結 言

環境中の重要な配位子であるフミン酸について有害金属イオンとの錯生成定数を Fe³⁺イオン競合条件下において決定した。Ni²⁺イオン及び Cd²⁺イオンでは Fe³⁺イオンの競合により β が大きく減少した。AHA 中の錯生成能の高いサイトを Fe³⁺イオンが占有することで Ni²⁺イオンと Cd²⁺イオンの錯生成が阻害されることが示された。Co²⁺イオンでは Fe³⁺イオンの競合による β の減少は相対的に小さかった。Be²⁺イオンは Fe³⁺イオンとは異なる結合サイトに錯生成しているために、競合の影響がほとんどなかった。Pb²⁺イオンは共有結合性の強いサイトに結合しており、Fe³⁺イオンの競合の影響及び pH の影響を受けず、錯生成はほとんど阻害されないことが示された。静電的な影響を排した真の錯生成定数 $\log K_{MA}$ はそれぞれ Be²⁺イオンは 2.05 ± 0.08 、Co²⁺イオンは 1.88 ± 0.17 、Ni²⁺イオンは 1.98 ± 0.29 、Cd²⁺イオンは 2.15 ± 0.26 、Pb²⁺イオンは 2.22 ± 0.30 であった。Tipping's Model VI で Fe³⁺イオンの競合影響を見積もり、実測値と比較した結果、モデル値は競合影響を過大評

価することが示された。競合条件下の多座サイトの取扱いとイオンのサイト選択性を考慮する必要がある。

(平成 29 年 5 月 28 日、日本分析化学会 77 会討論会において、一部発表)

文 献

- 1) D. Langmuir : "Aquatic Environmental Geochemistry", (Prentice Hall, New Jersey), (1997).
- 2) 藤嶽暢英 : 日本土壤肥科学雑誌, **74**, 223 (2003).
- 3) 石渡良志, 米林甲陽, 宮島 徹 : "環境中の腐植物質", (2008), (三共出版).
- 4) 宮島 徹, 森めぐみ : 分析化学 (Bunseki Kagaku), **45**, 369 (1996).
- 5) E. Tipping : "Cation binding by humic substances", (2002), (Cambridge University Press, Cambridge).
- 6) 齊藤拓巳, 長崎晋也, 田中 知 : 日本原子力学会和文誌, **3**, 215 (2004).
- 7) 玉村修司, 長尾誠也, 渡部芳夫 : 原子力バックエンド研究, **17**, 31 (2010).
- 8) 渡辺 彰, 藤嶽暢英, 長尾誠也 : "腐植物質分析ハンドブック", (2007), (三恵社).
- 9) E. Tipping : *Aquat. Geochem.*, **4**, 3 (1998).
- 10) Y. Yamamoto, Y. Takahashi, H. Shimizu : *Geochem. J.*, **44**, 39 (2010).
- 11) Y. Yamamoto, Y. Takahashi, H. Shimizu : *Chem. Lett.*, **38**, 278 (2009).
- 12) M. F. Benedetti, W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal : *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1805 (1996).
- 13) R. Vermeer : "Interaction between humic acid and hematite and their effects on metal ion speciation", Doctoral thesis, Wageningen University, Netherlands, (1996).
- 14) C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, E. Tipping : *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2049 (2001).
- 15) E. Tipping : *Comp. Geosci.*, **20**, 973 (1994).
- 16) W. Susetyo, L. A. Carreira, L. V. Azarrage, D. M. Grimm : *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**, 624 (1991).
- 17) Y. Takahashi, Y. Minai, S. Ambe, Y. Makide, F. Ambe, T. Tominaga : *Sci. Tot. Environ.*, **198**, 61 (1997).
- 18) 梅谷重夫 : 素材物性学雑誌, **1**, 1 (2004).
- 19) J. P. Pinheiro, A. M. Mota, M. L. Simões Gonçalves : *Anal. Chim. Acta*, **284**, 525 (1994).

Impact of Competitive Fe(III) Ion on the Complexation of Humic Acid and Toxic Metal Ions

Yuhei YAMAMOTO^{*1}, Fumiya KITA², Narumi ISONO² and Shoji IMAI¹

^{*} E-mail : yamamoto.yuhei@tokushima-u.ac.jp

¹ Graduate school of Advanced Technology and Science, Tokushima University, 2-1, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8506

² Faculty of Integrated Arts and Sciences, Tokushima University, 1-1, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

(Received July 21, 2017; Accepted September 3, 2017)

The apparent and intrinsic stability constants ($\log \beta$ and $\log K_{MA}$) of metal ions (Be^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) and humic acid under Fe^{3+} ion competition were determined on using an ultrafiltration method. For Ni^{2+} and Cd^{2+} ions, $\log \beta$ decreased with an increase of the Fe^{3+} ion loading level, suggesting that the complexation of Ni^{2+} and Cd^{2+} ions with humic acid can be blocked by Fe^{3+} ion. $\log \beta$ of Co^{2+} ion slightly decreased with an increase of the Fe^{3+} ion loading level, suggesting that the impact of the Fe^{3+} ion competition on Co^{2+} ion was limited. $\log \beta$ of Be^{2+} and Pb^{2+} ions with AHA was almost constant with an increase of the Fe^{3+} ion loading level, suggesting that the binding sites of Be^{2+} and Pb^{2+} ions in AHA were different from that of Fe^{3+} ion. Based on $\log K_{MA}$ obtained from a complexation equilibrium model, the amount of metal-AHA complexes was calculated under Fe^{3+} ion competition. The calculated values were larger than the experimental values, suggesting that the calculated values overestimated the impact of Fe^{3+} ion competition.

Keywords: humic acid; metal complexation; Fe^{3+} ion competition.