

クロムやヨウ素はどうして海水中で2つの原子価状態で

存在するのか

中山 英一郎*

海水中のクロムとヨウ素がどのような機構によって、2つの原子価状態で存在し得るのかについて、その海洋における分布や実験的な事実に基づいて考察する。

1. はじめに

海洋における酸素酸元素の特徴の一つは、そのいくつかのものが複数の原子価状態で存在していることである。L. G. Sillén (1961年) が大気圧下の水の理論的酸化還元電位を $pE=12.5$ と表現することを提唱して以来、この問題をめぐって平衡論的な立場から説明しようという試みがいくつかなされた。例えば、W. G. Breck (1974年) は電極を用いて海水を測定して得られた値、 $pE=8.5$ を海水の見かけの Redoxlevel とすることを提案し、 $pE=12.5$ を到達され得る最高の Redoxlevel とすると、海水中に存在する Redox couple の多くのものが $pE 8.5 \sim 12.5$ の間に収まることを示した(図1)。Liss ら (1973年) は、 IO_3^-/I^- 比と NO_3^-/N_2 比の観測値が $pE=10.6$ とほぼ等しいことから、 IO_3^-/I^- 系が海水の Redoxindicator とな

り得るのではないかと指摘した。最近では、G. T. F. Wong (1980年) が Oxidation state diagram によって最も安定な化学種とメタステーブルな化学種の存在の可能性を示すことができると提案している。しかしながら例えばクロムの場合、 Cr^{6+}/Cr^{3+} 比の観測値から求めた pE は5~6の範囲にあり、 Cr^{3+} や As^{3+} 等海水中には Breck や Liss らの考え方では説明できない原子価状態の化学種がいくつも存在する。また、Oxidation state diagram についても議論の段階ではあるが Truesdale (1981年) によって余り意味がないことが指摘されている。平衡論的な考え方の中で全く無視されていたわけではないが酸素酸元素が低い原子価状態の化学種として存在し得ることは、溶存酸素によるその酸化が非常に遅いこと、すなわち酸化される際には酸素と結合する為に大きな活性化エネルギーを必要とするということに基づいている。従って、Elderfield (1970年) が指摘するように、“海洋は平衡状態にあるのではなく、永遠に到達されない平衡に向かって進んでいる”と考えるべきであり、この問題は速度論的に解明されなければならない。その為には、

* 606 京都市左京区北白川追分町 京都大学理学部機器分析センター

本論文は月刊海洋化学 第17巻第9号564ページから569ページ(1985年)を許可を得て転載したものである。

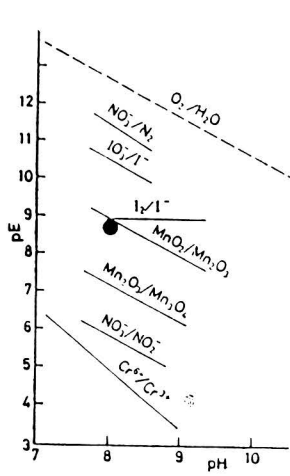


図1 クロム、ヨウ素及びその他の元素の pE/pH ダイアグラム

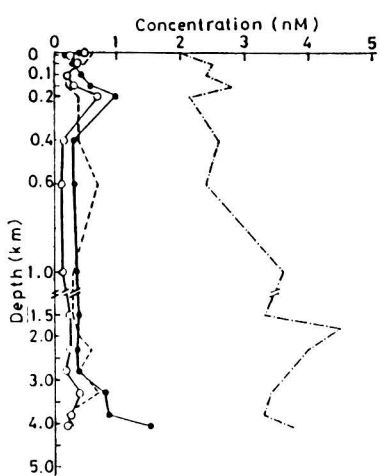


図2 北東太平洋 (32°19'N, 137°34'E) におけるクロムの分布
点線: Cr(III), 破線: Cr(VI), 白丸: 粒子状クロム, 黒丸: 粒子状マンガン

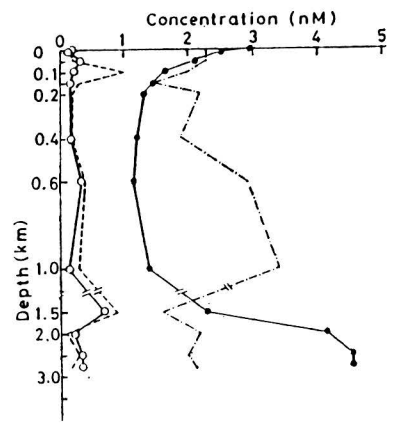


図3 日本海 (38°12'N, 132°50'E) におけるクロムの分布
点線: Cr(III), 破線: Cr(VI), 白丸: 粒子状クロム, 黒丸: 粒子状マンガン

観測や実験的な検討の見知に基づいて実際の海洋中でどのような酸化あるいは還元反応が起っているのかを突き止め、その速度がどれほどのものかを明らかにした上で、定量的な解析を行う必要がある。海洋における酸化還元反応は、 NH_4^+ から NO_3^- に至る窒素化合物間に見られる様に、プランクトンやバクテリア等の関与するバイオロジカルな過程に支配されることが多く、その説明は容易ではないと考えられるが、本稿では筆者がかねてから検討を行っているクロムと、生物との関連においてその還元や取り込みの過程等がかなり明らかにされたいヨウ素について、現在までに明らかにされている事実に基づいて私見を述べる。

2. 海洋におけるクロムの分布

クロムの海洋における分布を述べる前に、少し分析法の問題に触れておかなければならない。海水中のクロムの主要な化学種が6価で、極く一部3価として存在することは現段階で一般に認められている事実であり (Cranston *et al.*, 1978年, Nakayama *et al.*, 1981年 c, d, Murray *et al.*, 1983年, Cranston, 1983年, Jeandel *et al.*, 1984年), 本紙 (Nakayama, 1982年) で詳しく述べた様に、3価が主要な化学種であるとする様な従来の報告は、分析法の誤りに基づくものであることは明白である。しかしながらなおいくつか

の問題点がある。その一つは筆者ら (1981年 a, d) が主張する有機形クロムの存在である。有機形クロムは、クロムの有機錯体が水酸化物沈殿によって共沈捕集されないという事実に基づいて、海水試料を酸性下で過硫酸塩で酸化分解した後、共沈捕集される化学種である。最初筆者らが述べた様に有機形のクロムが Total クロムの60%を占めるというのは試薬からのコンタミネーションによるもので誤りであったことを認めなければならないが、コンタミネーションの問題を排除しても5~10%程度存在する。この化学種が果して有機形であるのかどうかについては議論の余地があり、一般には未だ認められていないが、筆者らは、少なくとも第3の化学種があることは事実であると考えている。第2の問題は、大きな分析上の誤りがなくなったと考えられる最近のデータにおいても同じ様な水酸化物共沈法を用いる手法で分析されているにもかかわらず Cr(III) の分析値が研究者によってかなり異なっていることである。例えば、Cranston 等の Cascadia Basin の結果 (1983年) ではほとんどの値が 0.01 nM のオーダーで、0.4 nM を越えることはないが、筆者らの日本近海の結果 (1981年 c, d) では、0.1 nM のオーダーであり、さらに Jeandel らのフランス沿岸水の結果 (1984年) では 1 nM のオーダーである。この相異は地域的なものではなく、恐らく共沈

法を用いた場合、6価クロムの1部が3価クロムとして共沈することや、操作法の相異に基づくものと考えられる。従ってCr(III)の正確な値を得るには、さらに分析法を改良する必要があると考えられる。

図2、図3は筆者らが北東太平洋と日本海で得た結果で、Cr(III)、Cr(VI)、粒子状クロム及び粒子状マンガンの鉛直分布を示している。なお有機形クロムについては、今回議論の対象としないので省いてある。太平洋ではCr(VI)は深度とともに増加するが、Cr(III)は鉛直的にはほぼ一定の値を示し、粒子状クロムとある程度相関がある。粒子状クロムと粒子状マンガンは、底層を別にすれば相関していると言える。日本海では、Cr(III)と粒子状クロムは太平洋の場合とほぼ等しく、両者には良い相関がある。Cr(VI)は全体として太平洋より少なく、深度1~1.5kmまでやや増加する様な傾向にあるが、それより深い所では顕著な減少が見られる。粒子状マンガンは太平洋の場合とは異なり、表層にやや多く中層から底層に向かって増大するという特異的な分布を示す。

3. Cr(III) から Cr(VI) への酸化過程

以上述べた様な太平洋と日本海における結果の著しい相異は、両方とも酸化環境にあり(溶存酸素量では日本海の方が高い)、溶存酸素量からは説明できないが、先に筆者らが行った室内実験(Nakayama *et al.*, 1981年b)で、Cr(III)を含む海水中に300時間以上空気を通じてもCr(VI)が全く検出されなかったのに対しマンガンノジュール粉末等のマンガン酸化物を添加した海水では100時間以内にかんりの量のCr(III)がCr(VI)に酸化されたという事実から推定することができる。すなわち太平洋では海底堆積物はかなり深い所まで酸化的でマンガン酸化物を多量に含んでいるので、懸濁粒子に吸着して堆積物中に沈降したCr(III)がマンガン酸化物のカタリテックな作用により酸化されCr(VI)となり底層から供給される為にCr(VI)量が底層に向かって増加するということができる。一方日本海では陸に囲まれている為、多量の有機物を含む堆積物が沈降するので、海底堆積物は表面の極く薄い酸化層を除いて還元的环境である。従って日本海における粒子状のMnの特異的な分布は海底堆積物中

で還元され、溶出したMn(V)が海水中で再び酸化された結果であり、海底堆積物中にマンガン酸化物がほとんど含まれていないので、Cr(III)が酸化されることがなく海底に向ってCr(VI)が増加しないと考えることができる。Cranston(1983年)は、Cascadia Basinにおいて筆者らの結果と同じ様に、Cr(VI)が深度とともに増加することを見出し、溶存シリカと強い相関があることから、この増加はdiatomに取り込まれたクロムがオパール溶解によって再生産される為であると報告している。確かに彼のデータによればこのBasinではシリカが深度とともに海底に至るまで増加している。しかし筆者らの太平洋の結果では、シリカは1000mまでは増加するが、それより深い所ではほぼ一定の値となり、それにもかかわらずCr(III)は増加している。さらに日本海では、シリカが増加し、一定の値となる深さからCr(VI)の減少が見られる。この矛盾については、筆者のモデルも多分に定性的であり、深層水の滞留時間3000年の間に、溶存酸素のみによって、あるいはマンガン酸化物以外の何らかの作用によってCr(III)が酸化される可能性も否定できないので、現段階では説明することはできない。今後の課題として溶存酸素のみによるCr(III)の酸化がこの様な長い期間中に達成されるかどうかについて時間的に測定が可能である強アルカリ性水溶液中のCr(III)の酸化速度を海水条件に外挿する必要があると考えられる。

4. Cr(VI) から Cr(III) への還元

Cr(VI)が還元される可能性は、(a)海水中の生物活性、(b)堆積物の還元層への拡散、(c)海盆の還元層中(Van Der Weiden *et al.*, 1982年)等が考えられるが、実際に起っていることが確かめられているのは、Cranstonら(1978年)によってSaanich Inletで観測された(c)の例だけである。還元環境ではないが、海岸に近い海域でもCr(III)がCr(VI)と同程度存在することももある(Nakayama *et al.*, 未発表)。しかし、これらの海域のCr(III)は偏在しているので、海洋全体のソースとなり得ない。(a)の生物活性については、生物の体外又は体内に取り込まれてからの2通りの還元が考えられる。筆者らは、pH7.5~8の海水中にお

いて 10^{-6} M のアスコルビン酸やヒドロキシアミンが存在すると Cr(VI) が還元されることを見出している (Nakayama *et al.*, 1981年 b). この事実はこれらの海水濃度が未知であるので、その寄与の大きさを推定することはできないが Cr(VI) が中性の海水中で自然に存在する有機物によって還元される可能性を示している。プランクトン中には、乾重量で約 7 ppm の Cr が 3 価の状態に含まれているが (Martin, *et al.*, 1973 年, Mertz, 1969 年, Mertz (1969 年) によれば、生物が利用できるのは Cr(III) のみであるから、Cr(VI) が体内に取り込まれてから還元されるのではなく、生物の排せつ物や体液によって local に還元された後体内に取り込まれるのであろうと、推定される (Cranston, 1983年)。プランクトンは表層水中に普遍的に存在するので、やはり(a)の過程が海洋における主要な Cr(VI) から Cr(III) への還元過程であるとするのが妥当であろう。しかし、生物活性の高い表層中で特に Cr(III) が最も多いと言う明確な証拠 (Cranston (1983 年) によれば NO_2^- 量の極大と Cr(III) の極大が一致することもある) もないので、Cr(VI) の主要な還元過程を明らかにすることは今後の課題である。

5. 海水中のヨウ素の挙動

海水中のヨウ素量は、Total で 50 ppb と微量成分の中ではかなり濃度が高いこともあって、古くから研究されており、海水中や海底堆積物、海洋生物さらに大気-海水間におけるヨウ素の挙動についてはかなりのことが明らかにされている。図 4 には、今日までに明らかにされて来た事実から考えられる海洋中のヨウ素の輪廻を示した。図の中の実線の矢印は化学変化を伴う変化、破線の矢印は単なる成分の移動を表わしている。丸で囲まれているのが存在することが知られているヨウ素の化学種である。この図によって海洋におけるヨウ素の挙動は次のように説明される。(a) 海水中の主要な成分である IO_3^- は主に表層水中で、バクテリア (例えば Nitrate Reductase) の働きによって還元される (Tsunogai, 1969年)。(b) I^- は Iodide Oxidase によって生体の表面上で I_2 となり、加水分解して HIO に変化した後に生体内に取り込まれるが、 IO_3^- が直接生体内に取り込まれることはない

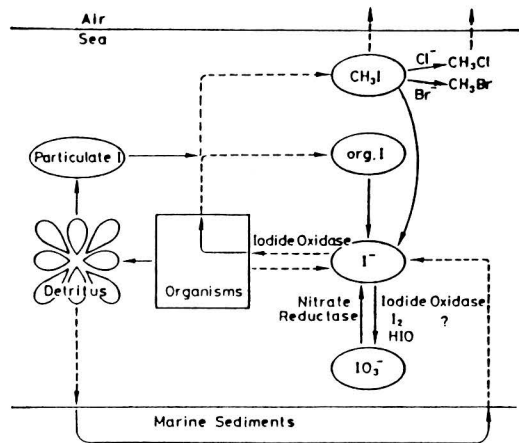


図4 海水中におけるヨウ素の輪廻

(Shaw, 1959年)。(c) I^- から IO_3^- への酸化は iodide oxidase によって触媒されるかもしれない (I^2 を経てできた HIO が有機物によって分解されなければ、さらに不均化して IO_3^- となる可能性がある)。しかし、これが海水中における支配的な酸化過程かどうかは分からない。(a)~(c)については栄養塩の豊富な海水中でプランクトンを使った実験において数週間以内に ^{131}I でラベルした IO_3^- , I^- の両方がプランクトンに取り込まれること、一部の I^- が IO_3^- に又一部の IO_3^- が I^- に変化することからも実証されている (Trusdale, 1978年)。(d) 生体内に取り込まれたヨウ素の多くは、そのまま I^- として排せつされるが、一部は有機ヨウ素化合物となり、その内、気化しやすいヨウ化メチルは塩素イオンや臭素イオンとの置換反応によって失われる分を除いて大気圏に供給される。大気中のヨウ素の大部分はヨウ化メチルに由来すると考えられている (Lovelock, 1975年)。(e) 海水中でヨウ素が無機化学的に不溶化する反応は考えられないので、海水堆積物に供給されるヨウ素は、生物体の死骸の破片 (Detritus) と伴に沈降したものである。Detritus は堆積物中で下層に行くに従って分解され、遊離した I^- は堆積物中を拡散し、表層で生体に取り込まれるのと同様の機構で Detritus 中に濃縮されるが一部は再び海水中に供給される (Price *et al.*, 1977年)。

6. ヨウ素の分析法

以上述べたように、海水中のヨウ素の挙動を正確に把握するには、図4の丸で囲んだすべての化学種の量を知る必要がある。ただし主要なものは IO_3^- と I^- であり、有機形ヨウ素と粒子状ヨウ素の量は極くわずかであると考えられる。有機形ヨウ素についてはガスクロマトグラフィーによって簡単に測定できるヨウ化メチル以外については、定量された例はない。海洋生物中にはチロシン誘導体、ヨードアルコール類、ヨードホルム等、多種多様なヨウ素化合物が見出されており、海中にはこれらの内、安定な化合物が溶存すると考えられるが、化学的性質がそれぞれかなり異なるので Total にとらえることは現段階では困難である。ヨウ化メチルについてだけ見ると、褐藻類が密生する海域でその濃度が外洋の1000倍もある場合でも、Totalヨウ素の1%程度を占めるにすぎない (Lovelock 1975年)。 IO_3^- と I^- は従来、非常に手間のかかる塩化銀共沈法を除いて、比色法、接触法等ではすべて IO_3^- と Total ($\text{I}^- + \text{IO}_3^-$) として定量され、 I^- は直接定量されていない。海中では、 I^- 量は IO_3^- 量に比べて低く、場合によっては I^- 量が Total (又は IO_3^-) の測定の誤差の範囲内に入ってしまうことがある。従って従来の方は酸化還元の問題を論じるにはあまり適切ではなかった。最近筆者らは、新しい電気化学的手法によって、海水中のヨウ素を I^- と Total I ($\text{IO}_3^- + \text{I}^-$) に分けて定量する方法を開発した。(Nakayama *et al.*, 1985年) この方法は、カーボンのカラム電極上で I^- を I_2 に酸化し電解濃縮した後、還元剤で溶離し、銀化合物 (Ag_3SI) を作用電極とする回転研摩電極によって I^- を検出するという原理に基づいている。図5に方法の概略を示した(装置はフローシステムで自動化されている)。この方法を用いると、Total Iは数 ml、 I^- はその濃度が 10^{-8} M 程度でも数10mlの試料によって2%以内の精度で再現性良く定量することができる。

7. ヨウ素の海洋における分布

図6と図7に筆者らの方法によって得られた北太平洋及び日本海におけるヨウ素の分布を示した。太平洋の例は、外洋におけるヨウ素の典型的な鉛直分布である。 I^- は100mより浅い、euphotic zone で 10^{-7} M 以

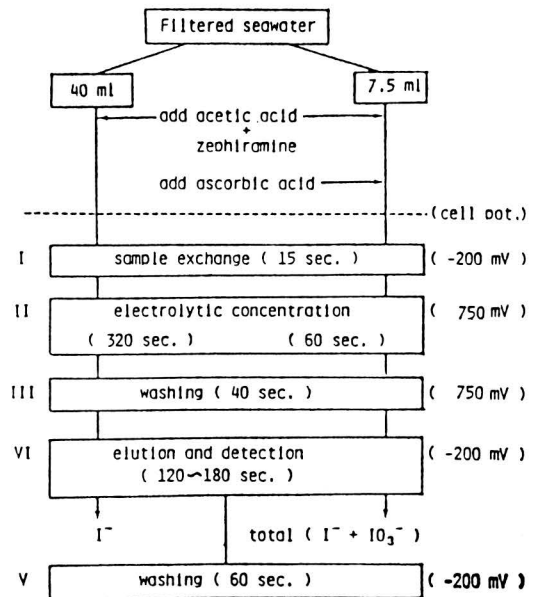


図5 自動分析法による海水中のヨウ素の定量のフローチャート

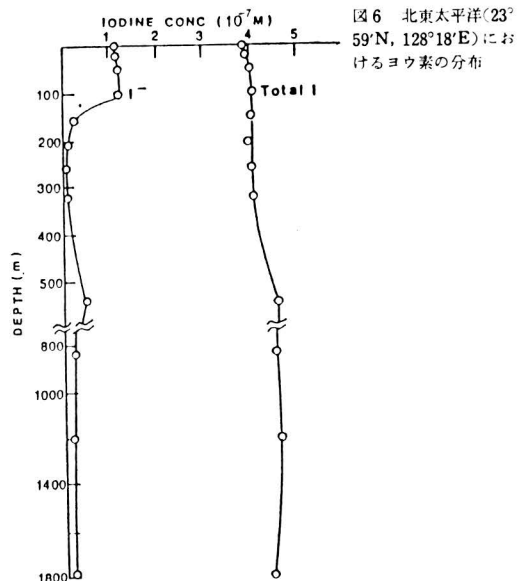


図6 北東太平洋(23°59'N, 128°18'E)におけるヨウ素の分布

上存在するが、それより深い所では急に減少し、 10^{-8} M 程度となる。Total Iは深度と共に増加し、600mより深い所では表層より10%程度増加するという、弱い栄養塩型のパターンを示している。日本海の場合も、太平洋の場合とはほぼ同様であるが、底層で I^- が増加する傾向が見られ、堆積物から I^- が供給されて

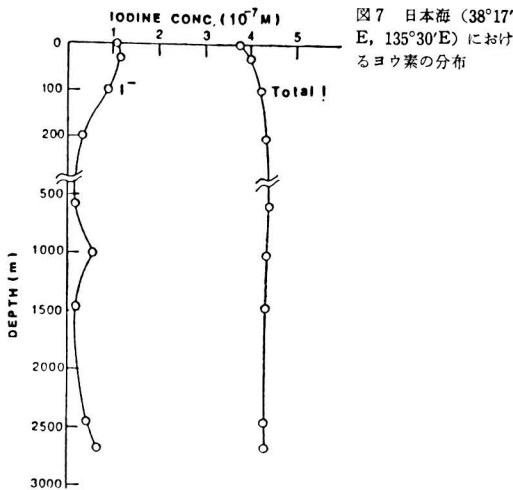


図7 日本海 (38°17' E, 135°30' E) におけるヨウ素の分布

いることを示している。Truesdale ら (1978年) の報告によると、海洋におけるヨウ素の分布は4つのタイプに分けられる；Salinity 35.42‰に換算して、55 $\mu\text{g/l}$ IO_3^- -I, 57 $\mu\text{g/l}$ Total I である外洋深層水, 40 $\mu\text{g/l}$ IO_3^- -I, 54 $\mu\text{g/l}$ Total-I である温帯, 亜熱帯表層水, 36 $\mu\text{g/l}$ IO_3^- -I, 58 $\mu\text{g/l}$ Total I である熱帯表層水. 33 $\mu\text{g/l}$ IO_3^- -I, 52 $\mu\text{g/l}$ Total である沿岸表層水. 彼はこの内、熱帯表層水では栄養塩類の濃度が低く、基礎生産量が少ない（生物によるヨウ素の取り込みが温帯, 亜熱帯表層水に比べて少ない）にもかかわらず、 I^- 量が多い (IO_3^- が少ない) ことは、硝酸細菌によって IO_3^- が利用されるという Tsunogai らの説を裏付けていること、さらに沿岸表層水中では陸起源の有機物質によって IO_3^- が還元されていることを指摘している。

8. おわりに

以上見てきたように、海洋におけるクロムとヨウ素の酸化還元メカニズムについてはいくつかの事実が明らかにされており、これらの元素が2つの原子価状態で存在し得ることは定性的には理解できる。しかしその程度の大きさを定量的に把握し、速度論的に解明するにはまだまだデータ不足であるので、今後は正確な分析手段を開発し海洋における詳細な分布を明らかにするとともに、マンガン酸化物等による無機な過程、細菌や酵素等による生化学的な過程につ

いて室内実験によって緻密な検討を行う必要があると考えられる。さらにヒ素、アンチモン、セレンといった他の酸素酸元素の挙動とも比較して行けば、酸素酸元素に共通した、あるいは類似した酸化還元メカニズムを見出すことができるかもしれない。

参考文献

- [1] Breck, W. G., "The Sea" Vol. 5, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Tront (1974)
- [2] Cranston, R. E. and J. W. Murray, *Anal. Chim. Acta.* **99**, 275-282 (1978)
- [3] Cranston, R. E., *Mar. Chem.*, **13**, 109-125 (1983)
- [4] Elderfield, H., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9**, 10-16 (1970)
- [5] Jeandel, C. and J. F. Minster, *Mar. Chem.*, **14**, 347-364 (1984)
- [6] Liss, P. S., J. R. Herring and E. D. Goldberg, *Nature*, **245**, 108-109 (1973)
- [7] Lavelock, J. E., *Nature*, **256**, 193-194 (1975)
- [8] Martin, J. H. and G. A. Knauer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1639-1653 (1973)
- [9] Mertz, W., *Physiol. Rev.*, **49**, 163-235 (1969)
- [10] Murray, J. W., B. Spell and B. Paul, "Trace Metals in Seawater" *Nato Conference Series IV*, Vol. 9, Plenum Press, New York (1983)
- [11] Nakayama, E., T. Kuwamoto, S. Trubo, H. Tokoro and T. Fujinaga, *Anal. Chim. Acta*, **130**, 289-294 (1981 a)
- [12] Nakayama, E., T. Kuwamoto, S. Turubo and T. Fujinaga, *Anal. Chim. Acta*, **130**, 401-404 (1981 b)
- [13] Nakayama, E., T. Kuwamoto, H. Tokoro and T. Fujinaga, *Anal. Chim. Acta*, **131**, 247-254 (1981 c)
- [14] Nakayama, E., H. Tokoro, T. Kuwamoto and T. Fujinaga, *Nature*, **290**, 768-770 (1981 d)
- [15] Nakayama, E., "海洋科学", 海洋出版 1982年9号
- [16] Nakayama, E., Kimoto and S. Okazaki, *Anal. Chem.*, **57**, 1157-1160 (1985)
- [17] Price, N. B. and J. E. Calvert, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1769-1775 (1977)
- [18] Shaw, T. I., "Physiology and Biochemistry of Algae" *Acad. Press, London* (1962)
- [19] Sillén, L. G., "The Physical Physical Chemistry of Sea Water" in *Oceanography, Amer. Ass. Adv. Sci. Publ.*, No. 67 (1961)
- [20] Truesdale, V. W., *Mar. Chem.*, **6**, 1-13 (1978)
- [21] Truesdale, V. W., *Mar. Chem.*, **10**, 455-459 (1981)
- [22] Tsunogai, S. and T. Sase, *Deep-Sea Res.*, **16**, 489-496 (1969)
- [23] Van Der Weiden, C. H. and M. Reith, *Mar. Chem.*, **11**, 565-572 (1982)