

アルミニウムの環境化学 (その1)

環境水中の溶存態アルミニウムの自然濃度について

堀 智孝*1、金尾昌美*2

1. はじめに

Thompson は、1932年、海水中のアルミニウム濃度を600~2400ppbと記した [1]。分析法は定かでないが、天然水中のアルミニウムに注意が向けられたのは、恐らく、これが最初であろう。アルミニウムは粘土の細粒として海にもたらされるのであるから沿岸部では高濃度になるし、またアルミニウムは必ずしもすべてが溶解しているわけではないとした上で、Haendler and Thompson は、160~1800 ppb にわたる海水中のアルミニウムを観測している [2]。

石橋と河合はアルミノン比色法を改良して明石沖500mのアルミニウムを定量し、295~325 ppb であると報じた [3]。石橋と本島は、アルミノン法に及ぼす pH と Mg²⁺ 濃度の影響を精査した後、舞鶴沖の日本海海水について、アルミニウム濃度は315~360 ppb であるとした [4]。また、石橋と藤永は、新しくポーラログラフ法による定量を試み、須磨沖と白浜沖の海水について、それぞれ288 ppb と 9 ppb の値を得ている [5]。一方、Ishibashi and Shigematsu は、アルミニウムのクラーク数とイオンポテンシャル (電荷/イ

オン半径) から、海水中元素の賦存則にのっとり、アルミニウムの海水中濃度を8 ppb と予測した [6]。しかし、“溶存態”と“懸濁態”アルミニウムを区別する方法が確立され、一般化するにはさらに20年を要することになる。

人体の消化管はそれを吸収しない仕組みになっているとはいえ、溶存態アルミニウムによる神経障害が深刻に議論されるようになった。Al³⁺の高い電荷密度が、このイオンを典型的な“強い酸”として働かせ、人体内で重要な役割を果たすはずの“強い塩基”PO₄³⁻に強く作用するというものである [7]。他方、天然水中にはケイ酸が含まれていて、これがAl³⁺に作用してアルミノケイ酸に類縁の化合物を形成、これによって溶存態アルミニウムの生体への取り込みが抑制される事実も知られるようになった [8]。

生体内のみならず天然水圏中において、Al³⁺はFe³⁺と同様に反応性に富んだイオンである。本稿は、外洋海水、沿岸海水、中性および酸性湖沼水を取り上げ、これらの水域で観測される“溶存態”アルミニウムの動態を系統的に比べながら、環境中のアルミニウム濃

*1 京都大学大学院 人間・環境学研究科 *2 国立環境研究所

度を支配し制御する機構を描くことを目的にしたものである。

2. 外洋海水中のアルミニウム

アルミニウムを主成分とする鉱物の海水に対する溶解度は極めて低いといつてよい。しかも溶解したアルミニウムは反応性が高く、懸濁粒子表面に吸着して水中から簡単に除去される [9]。総じて、アルミニウムはこのように溶け難くまた除去され易い元素であり、その定常的な溶存濃度は 0.01~1 ppb といった極めて低いものに保たれる。

外洋のアルミニウム濃度を支配する要因は比較的単純で、すなわち、大気からの供給による濃度の上昇と、沈降粒子への吸着除去による濃度の低下である。これら 2 要因の釣り合いによって、アルミニウム濃度は表層で高く、底層で低くなり、栄養塩とは逆の鉛直分布が定常的に形成されることになる [10, 11]。ただし、北大西洋では、これに加えて地中海からアルミニウムを高濃度で含む水塊が流入混合し、アルミニウム濃度の不規則な上昇が観測される。また、しばしば海底付近で見られる濃度の増加は、堆積物の続成作用に伴う溶解と間隙水を通して海底から拡散するアルミニウムによると考えられる。以下にその詳細を述べる。

Hydes は、1979 年、北大西洋でのアルミニウムの鉛直分布を詳しく報じた [12]。併せて、北大西洋では北太平洋に比べて表層の溶存アルミニウムが多く溶存ケイ酸が少ないことから、溶存アルミニウムがケイ藻殻により吸着除

去されている可能性を指摘した。上述の結果は Measures et al. によって追認され、さらに地中海をはじめとするヨーロッパ大陸棚から北大西洋に流れ込む水塊の影響が考慮に入れられた [13]。

Orians and Bruland は、1985 年、北太平洋の溶存態アルミニウムの鉛直分布が、北大西洋と似通った形状を示すことを確認した [14]。ただし、北太平洋では北大西洋に比べて溶存アルミニウム濃度は全体に 8~40 倍低く、栄養塩の分布とは逆の関係になることがわかった。たとえば、北太平洋の 1~4 km の深層水では、溶存アルミニウム濃度は約 0.005 ppb と極めて低い。これは、太平洋の深層水が大西洋と比べて古いため、溶存態アルミニウムがより長い期間をかけて吸着除去されてきたためである。彼らはまた、北太平洋東部から中央部にかけての鉛直分布および水平分布を調査し、中央部へいくほど濃度が高いことを見出した。この事実から、北太平洋中央部のアルミニウムは、北太平洋東部の河川を供給源とするよりむしろ、大気を供給源とすることを示した [15]。

Van Bennecom et al. は、やや特殊な海域ではあるが南極海において 0.027~0.081 ppb の溶存アルミニウム濃度を観測し、北大西洋と北太平洋の間の値をとるとのべた [16]。併せて、懸濁態ケイ素の溶解実験を行い、溶存アルミニウム濃度が高いほど、溶解速度および溶解度が低下することを示した。

Moore and Millward は、北大西洋

で採取した水を用いて、懸濁物からのアルミニウムの溶出実験を行った [17]。pH 1 の酸性条件で懸濁態アルミニウムの 20% が溶存態に変わることを確認し、大気から表層水に供給された懸濁態アルミニウムが無機化学的に可溶化される可能性を示した。併せて、1000 気圧まで加圧すると溶存態アルミニウム濃度が 30% 増大することを確認し、沈降粒子が深海の高圧条件で可溶化される可能性を示した。なお、大気から北太平洋表層への供給量の見積もりは、Maring and Duce が行っている [18]。

北大西洋の溶存アルミニウム濃度について、地中海から流入する高塩分の水塊が主な供給源の一つであることは Hydes が最初に示唆した [19]。Kremling は地中海に加えて北海から流入する高塩分の水塊が大事な供給源の一つであることを示唆した [20]。Measures and Edmond は、地中海の溶存アルミニウム濃度 (3.24 ppb) が大西洋に比べて大きいことに注目し、地中海と大西洋を結ぶジブラルタル海峡における溶存アルミニウムの水平分布を描いた。そして、これを指標に用いて、地中海の水塊が大西洋へ移動する様子を描くことに成功している [21]。Chou and Wollast は同様に、北海の溶存アルミニウム濃度 (0.27~5.67 ppb) が大西洋と比べて大きいことに注目し、これを北海と大西洋を結ぶ英国海峡において詳細に観測した [22]。溶存アルミニウムを指標にすると、北海の水塊が大西洋へ移動する様子が明らかになる。Gelado-Caballero et al.

は、中央東大西洋の溶存アルミニウム濃度を観測し、湧昇域において溶存アルミニウム濃度が低いこと、サハラ砂漠の粉塵の降下量が多い海域では溶存アルミニウム濃度が高いことをのべ、溶存アルミニウムが水の混合の優れた指標となることを示した [23]。

上述の Hydes [12]、Orlans and Bruland [15, 16]、Measures and Edmond [13]、Maring and Duce [17] のデータを引用しながら、Bruland et al. は、アルミニウムの大気からの供給と水相中における吸着除去を以下のようにまとめている [24]。

北太平洋中央部の溶存態および懸濁態アルミニウムの鉛直分布を測定すると、前者は表層で高く (0.054~0.135 ppb)、中、深層で低下し (0.011 ppb)、底近くで再び上昇する (0.054 ppb) のに対して、後者は表層で低く (0.010 ppb)、中、深層で高く (0.027 ppb)、底近くで一層高くなる (0.12 ppb) ことがわかる。また懸濁態アルミニウムのうち酸可溶態分画 (25% 酢酸に可溶の分画, HAc leachable fraction) が占める割合は、表層で 7.6%、中、深層で 4.7% であり、懸濁態のほとんどは酸不溶態分画 (25% 酢酸に不溶の分画, refractory fraction) であり、鉱物あるいはそれに類する形態のアルミニウムである。溶存態と酸可溶態の比は、表層で 96:1、中深層で 9:1 であり、これを溶存態と懸濁態のあいだの分配比とみなすと、沈降粒子が表層から中深層に下降するにつれて、より多くの溶存アルミニウムが懸濁態に変えられていることがわかる。大気

から降下するアルミニウム量およびその溶解度から、表層のアルミニウム濃度を見積もると 0.081 ppb となり、この値は観測値とよく一致する。この結果を北大西洋中央部における結果と比較すると、北大西洋では大気からの降下物量が多く、このために表層におけるアルミニウム濃度が高くなるのであるが他方、深層水は滞留時間が短く、これによって溶存態は十分に懸濁態へ移行せず、結果的に深層水の溶存アルミニウム濃度が高くなる事が分かる。

3. 海洋沿岸のアルミニウム

海洋沿岸でアルミニウム濃度を支配する要因は主に、高濃度のアルミニウムを含む河川水の流入による濃度上昇と、基礎生産の盛んな沿岸で生物がアルミニウムを取り込むことによる濃度低下である。このほか、化学的な除去の可能性を確かめるために、Willey は、アルミニウムとケイ酸を含む海水に対して、不定形縮合ケイ酸や海底堆積物などを組み合わせた添加実験を行い、溶存アルミニウムと溶存ケイ酸の共沈現象および溶存アルミニウムの不定形縮合ケイ酸および海底堆積物による吸着除去現象を室内実験で再現した [25]。一方、生物による除去を確かめるために、Stoffyn は実験室でケイ藻の培養実験を行い、ケイ藻による溶存アルミニウムの除去を確認した [26]。また、Moran and Moore は沿岸に設置した大型培養装置 (mesocosm) で珪藻の培養実験を行い、珪藻殻への吸着による溶存アルミニウムの除去を確認した [27]。彼らは深さ 10m、容積 117m³ の大

型タンクでケイ藻を培養し、溶存アルミニウム濃度とアルミニウムの沈降量の経時変化を観測し、ケイ藻が繁茂すると、水深 1m における溶存アルミニウム濃度が 1.6 から 0.2 ppb に急減すること、および、水深 6m で観測したアルミニウムの沈降量が約 3 倍に増大することを見出した。この事実から、ケイ藻が溶存アルミニウムを沈降粒子にかえて表層水中から除去することがひとまず明らかになった。彼らはさらに進んで、沈降粒子中のアルミニウムを酸可溶態と酸不溶態に分画して、その変化の経緯をケイ藻の生滅に合わせて観測した。その結果、後者の形態に経時変化はないが、前者はケイ藻の繁茂後 6 倍に増加する事実が見つかった。すなわち、アルミニウムは酸可溶態として水中から除去されるのであって、ケイ酸殻に取り込まれるのではなく、ケイ藻殻の表面への吸着またはケイソウの軟組織への取り込みにより除去されるのである。彼らはまた、1989 年、死んだ珪藻の殻を用いて同様の吸着現象を室内実験で確かめた [28]。

制御された実験室実験および野外実験とならんで、環境中では次のような観測事実が知られている。まず、汽水域の研究として、Hydes and Liss は、北海で 0.5~5.5ppb、北海に注ぐ 3 本の河川 (Great Ouse, Yare, Conway) で 2~98 ppb の溶存アルミニウムを観測した [29]。とりわけ、Conway 河の溶存アルミニウムの 30% が河口域において除去されること、そしてこの除去は塩分 8 ‰以下で完了することなど、汽水域でのアルミニウムの動きが明ら

かにされたことになる。Measures et al. は、北太平洋東岸で河川から供給された低塩分の水塊が高濃度のアルミニウムを含むことを確認した [30]。Mackin et al. は、水中におけるアルミノケイ酸塩の生成に注目して、中国揚子江の河口から東シナ海にかけて溶存アルミニウムを観測した [31]。Kremling は、北海で観測した塩分と溶存アルミニウムの相関関係を外挿して、北海に流入する淡水に含まれる溶存アルミニウム濃度の平均値 31 ppb を推算した [20]。併せて、北海および地中海から北大西洋中央部を横切ってブラジルの沿岸に至るまでの微量金属濃度を観測し、溶存アルミニウムは溶存マンガンと同様に大気から供給された粒子が溶解していると述べた。Yan et al. は、合衆国ニュージャージーの汽水域で、溶存アルミニウムが増加することを観測し、これが、溶存態の Fe および Ti と互いによく相関すること、およびこの相関は懸濁態でも同様に見い出されることを示した。沈殿物が再懸濁したものがアルミニウムの主要な供給源であることを示した [32]。Upadhyay and Gupta は、インドの Mandovi 河口域における溶存アルミニウム濃度を測定し、河川から海に向かって塩分が上昇すると、溶存アルミニウムはまず減少し、さらに塩分が上昇すると、懸濁物に吸着していたアルミニウムが溶出することを見い出している [33]。

沿岸の溶存アルミニウムは、表層で少なく底層で多い栄養塩と同様の鉛直分布を示すことがある。MacKenzie et

al. は、地中海のコルシカ島の近くで、溶存アルミニウム濃度の鉛直分布が溶存ケイ酸濃度および硝酸イオン濃度とよく相関することを観測し、溶存アルミニウムは栄養塩と同様にケイ藻の繁茂に支配されていると主張した [34]。Stoffyn は、北大西洋西岸の Zn や Cd をはじめとするいくつかの微量金属の鉛直分布が栄養塩と類似することから、溶存アルミニウムについてもほぼ栄養塩と似た傾向を示すと述べている [35]。Hydes et al. は、同様の栄養塩に似た鉛直分布を地中海で認め、表層の濃度は大気から供給された粒子の溶解と生物による除去の釣り合いをもとにして、底層の高濃度は沈降粒子の溶解をもとにして説明している [36]。

Moran and Moore は、カナダのベッドフォード湾でケイ藻が繁茂すると溶存アルミニウムが 4.1 から 2.7 ppb に減少し、同時に酸可溶態アルミニウムは 1.4 から 3.5 ppb に増加すること、ならびに、河川から流入する水量が急に増大した時には、溶存アルミニウムが 4.1 から 31.1 ppb に増大するが、酸可溶態アルミニウムに目立った変化がないことなどを観測している [37]。すなわち、沿岸部における溶存アルミニウムは、ケイ藻が除去すること、及び大気と河川が供給源となることにより、季節と地形により変化することがほぼはっきりした。Moran and Moore はまた、カナダのノバスコシア沖で、従来溶存アルミニウムとされてきた分画のうちにコロイド状アルミニウムが含まれているとし、この状態のアルミニウムはコロイド状有機炭素の濃度と相

関することを示して、溶存アルミニウムが有機炭素粒子表面への吸着により除去される可能性を示した [38]。

4. 調和型湖沼および中性河川中のアルミニウム

中性の陸水中のアルミニウムは、微量金属の一つとして濃度変化が観測されているが、その変化の原因を究明する研究例は少ない。

Hydes and Liss [39] は、重松らのルモガリオン法 [40] をもとにして、英国 Conway 河の溶存アルミニウム濃度 21 ppb を観測した。ちなみにルモガリオン法 [40] は天然水中の溶存アルミニウムに関するその後の研究の多くで用いられている。Lum and Leslie [41] は、合衆国エリー湖における微量金属濃度を観測し、溶存アルミニウムに目立った時期的空間的変動がみられないと報告したが、Sutheimer [42] は、合衆国 East Twin 湖で、温度成層と関連した鉛直分布を観測している。すなわち、表水層で高く (2.0 ppb)、下水層で低い (0.6 ppb) 分布形態である。

最近の研究の一つであるが、Stabel et al. は、基礎生産が盛んな時期、pH が7から9に上昇すると、ギブサイト $[Al(OH)_3]$ が溶解し、溶存態アルミニウムが増大すると論じている [43]。彼らは、スイスのコンスタンス湖の溶存態および懸濁態のアルミニウム濃度の鉛直分布の推移を、1986~1987までの期間、一週間間隔で測定し、水深20mより上層で、溶存態および懸濁態はどちらも大きく季節変化すること、夏

の表層で最大値 (溶存態7.5 ppb、懸濁態65 ppb) が、また、冬に最小値 (溶存態0.7 ppb、懸濁態2 ppb) が示されることを確めた。夏は水位が上昇する時期であり、浸水した湖岸から供給された鉱物がアルミニウム濃度の上昇をもたし、加えて、春から夏にはプランクトンによる基礎生産が活発になり、これによってpHが9.0近くまで上昇すると、岸から流入した懸濁態アルミニウムの可溶化が起こる。しかし、中層の溶存アルミニウム濃度 (1.2~2.5ppb) とpH値 (7.8) はいずれも目立った季節変化を示さない。また、深度100~140mの底層で、懸濁態アルミニウムが冬に最大値 (70ppb) を示した。これは、湖底に沈んだ粒子態アルミニウムが、底層水の運動によって再び水中に懸濁したためであると考えてよい。

5. 酸性湖沼および酸性河川中のアルミニウム

湖や河川が酸性化すると、溶存態アルミニウム濃度が上昇する。そして、この影響が、水素イオンのみならず溶存カルシウムや有機炭素の多寡といった湖の諸条件を反映しながら、生物に対する毒性として顕在化する。

Shindler [43] は、酸性雨が湖沼のアルミニウム濃度に与える影響について、次のように述べている。酸性化した土や湖底堆積物から水相内に放出されたアルミニウムは、イオンあるいは水酸化物の形態になっていて、これらの形態が魚類にはげしい毒性を示す。アルミニウムの毒性は100~200 ppbを

超えると現れ、多くは窒息死である。魚のえらをコロイド状の高分子アルミニウム化合物が塞ぐからである。この影響は、pH 5.2~5.4で最大となり、とくに酸性の強い雪融け水にあたると、魚は100%死亡する。他の生物は、魚ほど敏感でない。このようにアルミニウムの影響は、生態系の違い、酸性の度合い、集水域の違い、水中の錯生成反応の違い、などによって異っている。また、アルミニウムの毒性は、pHのほかアルカリ金属イオン濃度およびそれへの暴露時間にも依存する。陸水でアルミニウムが放出される際の化学反応はよく分かっていないが、溶出したアルミニウムの化学形態はpHのみならずDOCの濃度によっても影響される。

溶存態アルミニウムを整えている自然の調節機構の崩壊は、生命の存続にもかかわることになる。次稿では、このような観点に立って、アルミニウムの地球循環について紹介する。

参考文献

- [1] T. G. Thompson : *Bull. Nat. Res. Council (U.S.)*, **5** (1932) 113.
 [2] H. M. Haendler and T. G. Thompson : *J. Marine Res.*, **2** (1939) 12.
 [3] 石橋雅義, 河合保 : 日化誌, **73** (1952) 380.
 [4] 石橋雅義, 本島健次 : 日化誌, **73** (1952) 491.
 [5] 石橋雅義, 藤永太一郎 : 日化誌, **73** (1952) 783.
 [6] M. Ishibashi and T. Shigematsu : *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **24** (1951)

- [7] たとえば, J. Burgess : *Chem. Soc. Rev.* (1996) 85.
 [8] J. D. Birchall : *Chem. Soc. Rev.* (1995) 351.
 [9] M. Whitfield and D. R. Turner : "Aquatic surface chemistry" (ed. W. Stumm), *Wiley-Intersci.* (1987) 457.
 [10] 野崎義行 : 地球化学, **26** (1992) 25.
 [11] 中山英一郎, 小畑元, 岡村慶 : 月刊海洋, 号外**8** (1995) 37.
 [12] D. J. Hydes : *Science*, **205** (1979) 1260
 [13] C. I. Measures, J. M. Edmond and T. D. Jickells : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50** (1986) 1423.
 [14] K. J. Orians and K. W. Bruland : *Nature*, **316** (1985) 427.
 [15] K. J. Orians and K. W. Bruland : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **78** (1986) 397.
 [16] A. J. Van Bennekom, A. G. J. Buma and R. F. Nolting : *Mar. Chem.*, **35** (1991) 423.
 [17] R. M. Moore and G. E. Millward : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** (1984) 235.
 [18] H. B. Maring and R. A. Duce : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **84** (1987) 381.
 [19] D. J. Hydes : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47** (1983) 967.
 [20] K. Kremling : *Deep-Sea Res.*, **32** (1985) 531.
 [21] C. I. Measures and J. M. Edmond : *J. Geophys. Res.*, **93** (1988) 591.
 [22] L. Chou and R. Wollast : *Oceanologica Acta*, **16** (1993) 577.

- [23] M. D. Galado-Carballero, M. E. Torres-Padron, J. J. Hernandez-Brito, J. A. Herrera-Melian and J. Perez-Pena : *Mar. Chem.*, **51** (1996) 359.
- [24] K. W. Bruland, K. J. Orians and J. P. Cowen : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (1994) 3171.
- [25] J. D. Willey : *Mar. Chem.*, **3** (1975) 227.
- [26] M. Stoffyn : *Science*, **203** (1979) 651.
- [27] S. B. Moran and R. M. Moore : *Nature*, **335** (1988) 706.
- [28] S. B. Moran and R. M. Moore : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56** (1992) 3365.
- [29] D.J. Hydes and P. S. Liss : *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, **5** (1977) 755.
- [30] C. I. Measures, B. Grant, M. Khadam, D. S. Lee and J. M. Edmond : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **71** (1984) 1.
- [31] J. E. Mackin and R. C. Aller : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** (1984) 281.
- [32] L. Yan, R. F. Stallard, R. M. Key and D. A. Crerar : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55** (1991) 3647.
- [33] S. Upadhyay and R. S. Gupta : *Mar. Chem.*, **51** (1995) 261.
- [34] F. T. MacKenzie, M. Stoffyn and R. Wollast : *Science*, **199** (1978) 680.
- [35] M. Stoffyn : *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **18** (1984) 433.
- [36] D. J. Hydes, G. J. de Lange, and H. J. W. de Baar : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52** (1988) 2107.
- [37] S. B. Moran and R. M. Moore : *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **27** (1988) 205.
- [38] S. B. Moran and R. M. Moore : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53** (1989) 2519.
- [39] D.J. Hydes and P. S. Liss : *Analyst*, **101** (1976) 922.
- [40] 重松恒信, 西川泰治, 平木敬三, 長野憲子 : *分析化学*, **19** (1970) 551.
- [41] K. R. Lum and J. K. Leslie : *Sci. Tot. Environ.*, **30** (1983) 99.
- [42] S. H. Sutheimer and S. E. Cabaniss : *Anal. Chim. Acta*, **303** (1995) 211.
- [43] H. -H. Stabel, J. Kleiner, P. Merkel and H. W. Sinemus : *Vom Wasser*, **76** (1991) 73.
- [44] D. W. Schindler : *Science*, **239** (1988) 149.