

海水中の有機配位子のスペシエーション

廣瀬 勝己*

1. はじめに

海水中の有機配位子のスペシエーションについて、研究の現状および将来について紹介する。海水中の無機微量元素濃度の分析およびスペシエーションについて現在までに多くの研究が行われてきた (Hirose, 2006)。過去30年の研究の結果として、海水中の銅や鉄など微量元素濃度の濃度レベルや化学形についての理解が進んできた。その重要な成果は、海水中の多くの微量元素濃度は nM 以下であり、特に鉄の濃度は 0.1nM 以下で非常に低いこと (Martin and Fitzwater, 1988; Sohrin et al., 2000)、海水中の鉄や銅は大部分海水中の溶存有機物と錯体を形成していること等である (Hirose et al., 1982)。しかし、金属錯体を構成する有機配位子については殆ど研究が進んでいないように見える。その主要な原因は、海洋化学者の興味を中心が海水中の微量元素の存在量と地球化学的役割にあるからである。特に、海水中の鉄は極めて微量ではあるが、生物に必須の元素であり、海洋の生物生産の制限因子となっている可能性も指摘されており、多くの研究が行われている。このように、微量元素の濃度レベルや化学形についての理解は進んできたが、金属錯体の海洋生態学的役割については十分解明されているとはいえない。

海水中の化学で重要な研究課題の一つは、生物起源粒子による微量元素の吸着と粒子の沈降による微量元素の海洋表層からの除去

に関するプロセス研究である。微量元素が海洋の表層から除去されているということは、トリウム同位体の研究で古くから認識されていた (Bacon and Anderson, 1982)。しかし、除去を担う粒子の性質と粒子とトリウム同位体の相互作用については十分研究されているとは言えない。トリウムを吸着する粒子については、当初土壌粒子と考えられてきた。それは、海水中でトリウムイオンは容易に加水分解して難溶性の水酸化物ないし酸化物に変わり、それが土壌ないし堆積物など地殻起源物質に化学的に類似であると考えられたためである。しかし、海洋では、土壌などに由来する無機鉱物の粒子は殆ど存在しないことが分かってきた。その原因は、外洋では河川や大気を経由してもたらされる粒子が少ないことに由来する。さらに、海洋の粒子状物質の大部分は海洋生物が生産した有機物や殻から構成されていることが分かってきた。そのようなことから1990年代になりトリウムと相互作用している粒子は生物起源有機物であるとの認識が広まった。トリウムと相互作用している粒子が生物起源粒子であるとすれば、トリウム同位体 (^{234}Th) の除去速度が評価できれば $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ 比から炭素のフラックスを求めることができる (Buesseler et al., 1992)。現在、セジメントトラップ法と共に、この方法で海洋の生物起源粒子 (即ち、炭素) の鉛直フラックスが求められている。この方法の根拠を高めるためには、粒子とトリウムの相互作用の

*気象研究所 地球化学研究部部長

解明は不可欠である。この相互作用には、粒子状物質に含まれる配位子が重要な役割を果たすと考えられる。しかし、粒子とトリウムの相互作用あるいはそれを担う配位子はSantschiのグループなど一部を除いて十分関心が深まっているとはいえない状況である(Santschi et al., 2006)。

分析化学や溶液化学の発展により、溶液中の金属イオンの錯形成反応について多くの知見が蓄積されている。ただし、その成果が海洋化学の分野に十分反映されているとは言えないのが実情であろう。溶液化学の知見によると、溶液中の金属イオンの溶存状態を知るためには、どのような配位子がどの程度存在するかが重要な鍵となる。配位子の化学的性質が明らかになれば、配位子と相互作用する微量金属イオンの化学形が推定できる。さらに、配位子の海洋における動態が明らかになれば、海洋における金属錯体の生態学的役割にも重要な知見を与えることができると考えている。

2. 海水中の有機配位子とは

海洋化学における1980年代の最も重要な研究の成果の一つは、海水中に有機配位子が存在し、それが微量金属成分の存在様式(濃度、分布等)に重要な役割を果たしていることが認識された点にある。つまり、海水中の微量金属元素の化学形や分布様式は、有機配位子の存在量(及び分布)とその化学的性質に還元できる可能性がある。海水中には様々な有機物が溶存している。海水中に存在する有機物の大部分は海洋生物起源と考えられ、海洋有機化学の進歩により生物起源を特徴づける有機化合物(アミノ酸、脂質、炭水化物、あるいはタンパク質等高分子化合物)が海水に含まれていることが明らかにされている。これらの有機物はカルボキシル基やアミ

ノ基等の官能基を含むので、配位子としての性質を持ち、海水中で金属イオンと錯体を形成する潜在能力を有する。しかし、海水中の有機物量は極めて低いため、金属錯体の安定度定数が充分大きくないと有為な量の錯体を形成することができない(Hirose, 1994)。従って、海水中の条件で金属イオンが錯体を形成する為には、海水の条件下で有機錯体がどの程度の大きさの安定度定数もつことが必要かを推定することは重要となる。

海水中で金属錯体が存在するための安定度定数を推定するためには有機配位子濃度と各種の競争反応の効果を評価することが必要である。最も重要な因子である海水中の有機配位子濃度を推定することは容易ではない。その原因の一つは海水中では有機物濃度が低い点にある。最近の測定値によると溶存有機炭素濃度は表層でも $100\mu\text{M C}$ 以下(多くは、表層で $40-60\mu\text{M}$ 程度)と考えられている(Sharp, 2002)。海水中で有機物は低分子から高分子にいたる様々な形態で存在している。アミノ酸等の配位機能を有する分子は存在しているが、それらの濃度は低く、 $0.1\mu\text{M}$ 以下である(Mantoura, 1978)。従って、ある特定の金属イオンについて同一の配位機能を有する有機分子濃度の上限を $1\mu\text{M}$ と仮定することは合理的である。事実、金属滴定法で得られた有機配位子濃度の上限は数 100 nM である。

海水中の微量金属元素の有機配位子との錯形成平衡について、一般に次のように書き表すことができる。



ここで、 M^{n+} と L はそれぞれ遊離の微量金属イオン及び有機配位子を表す。(1)式に対応す

る平衡定数は次の式で定義される。

$$K_{ML} = [ML][M^{n+}]^{-1}[L]^{-1} \quad (2)$$

ここで、 $[ML]$ 、 $[M^{n+}]$ 及び $[L]$ はそれぞれ有機錯体濃度、遊離の金属イオン濃度及び遊離の配位子濃度を表す。(2)式より配位子濃度の上限値が予測出来れば条件安定度定数の下限を推定することができる。同一の配位機能を有する有機分子濃度の上限を $1\mu\text{M}$ と仮定し、ある微量金属イオンについてその総濃度の10%が錯形成している場合を有意な有機錯体の生成量とすると、(2)式より条件安定度定数の下限値は 10^5M^{-1} となる。この条件安定度定数の値から、一般にカルボン酸やアミンの様な有機の単座配位子と金属イオンの錯体が海水中に存在することは除外される。さらに、1価ないし2価の金属イオンの場合、二カルボン酸(蔭酸等)の様な二座配位子も錯体として溶存出来るほど大きな安定度定数を有しない(Martell and Smith, 1974)。この様な考察から、海水中に有機錯体が存在するとすれば相手の有機配位子は複数のキレート環を形成する多座配位子であることが必要な条件となる。

海水は多成分系であり金属イオンに結合可能な多くの無機の陰イオン (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} ,

OH^- , CO_3^{2-} 等) が有機配位子より遥かに高濃度で存在している。従って、条件安定度定数の下限値を推定するためには、これらの無機配位子との競争反応を考慮する必要がある。海水中の微量金属イオンと無機配位子の錯形成平衡は一般に次のように書き表すことができる。



ここで、 I_i は無機配位子 (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} 等) を表す。

無機配位子との競争反応を考慮すると、条件安定度定数の下限値は次の式で評価することができる。

$$K_{ML}^c = f(1-f)^{-1} \alpha_{M(D)} [L] \quad (4)$$

ここで、 f はある金属元素の総濃度に対する有機錯体濃度の比を表す。また、 $\alpha_{M(D)}$ は副反応係数を表し、次の式で定義される。

$$\alpha_{M(D)} = 1 + K_{MCl}[\text{Cl}^-] + K_{MSO_4}[\text{SO}_4^{2-}] + K_{MOH}[\text{OH}^-] + \dots \quad (5)$$

ここで、 K_{MI} は無機錯体の安定度定数を示す。

海水中の金属イオンの無機錯体に関する研究

表1 Side-reaction coefficients and lower limit values of conditional stability constants for metal ions under the conditions of seawater.

Metal ion	log $\alpha_{M(D)}$	log K_{ML}^c
Th^{4+}	14.8	19.8
Fe^{3+}	11.3	16.3
Hg^{2+}	14.9	19.9
Cu^{2+}	1.77	6.8
Zn^{2+}	0.3	5.3
Ca^{2+}	0.08	5.1
Mg^{2+}	0.03	5.0

成果を考慮にいれ (Stanley and Byne, 1990), いくつかの微量金属元素について, (4)式を用いて海水中の有機錯体の条件安定度定数の下限値を計算した. その結果を表1に示す. 海洋中の生物地球化学的挙動に関して注目を集めているいわゆる粒子と反応性の高い金属元素 (トリウム, 鉄, 水銀等) の場合, 条件安定度定数の下限値は非常に高く, 海水の条件で有機錯体として存在するためには有機配位子は複数のキレート環を形成することが可能な分子構造を有することが要求される. 従って, この点からも単座ないし2座配位子の機能しか有しない単純なカルボン酸類, フェノール類, アミン類, あるいはアミノ酸類等は, 海水の条件下で金属イオンと錯体を形成することができる有機配位子の候補から除外される.

海水中の有機錯体の条件安定度定数の下限値を上げる要因として, 配位子の副反応を考慮する必要がある. 有機配位子は通常酸ないし塩基 (Brønsted の意味) の性質を有するため, プロトン (水素イオン) との反応を考慮しなければならない. この点に関して, 有機配位子の酸解離定数については現在の所ほとんど直接的な知見はない. さらに, 有機配位子が特定の金属イオンに特異的でないとすると金属イオン間の競争反応を無視することはできない. 有機配位子に対する金属イオン間の競争反応については重要な問題である.

3. 海水中の有機配位子の検出

海水中の粒子状物質や溶存有機物中に, どのような配位子が存在するかが, 新しい海洋化学のテーマの一つとなる. しかし, 海水中の粒子状物質や溶存有機物について配位子の組織的な研究は殆ど行われていない. その理由は, 有機化学的手法による官能基分析では, 配位子の実

態を捉えることが困難であることによる. 別の理由は, 現在の分析法によれば, 低分子の場合, 分子構造まで含めて構造決定可能であるが, 海水中の配位子は低分子よりむしろ高分子化合物に含まれる可能性が高いことにある. さらに, 海水中では有機配位子の濃度が絶対的に低いこと等が挙げられる. 例えば, 官能基分析で, カルボン酸の数やアミノ酸の数が分かっても, 配位子に関する十分な知見とはならない.

海水中の有機配位子を化学的に研究する場合, 逆に金属イオンを利用することが配位子の化学的性質を特定するため有効である. これに関連した初期の試みとして, 天然水 (海水も含む) 中の銅錯化容量を求めることを挙げるができる (Mantoura, 1978). 海水に銅イオンを滴下して, 遊離の銅イオン濃度の変化を追跡し, その結果から銅と反応する配位子の量 (銅錯化容量) を求めると共に, この配位子の銅イオン錯体に対応する条件生成定数が求められる. しかし, 海水中の銅錯化容量の研究は1980年代始めて頓挫した. その理由は, この実験の本来の目的が銅と反応しうる有機配位子の解明であったにも拘わらず, 研究の目的が海水中の銅のスペシエーションに置き換わったためである. この方法で得られた条件生成定数と配位子濃度を用いて計算すると, 海水の条件で銅イオンは錯体を形成しないことになり, つまり, この方法では, 海水中の金属イオンのスペシエーションはできないことになった. 当初の目的に立ち返り, 種々の金属イオンを用いて添加実験により錯体の形成状況を調べれば, 海水中の有機配位子についての知見が得られるはずである. ただし, 海水の低い配位子濃度, 高感度の遊離金属イオン分析法が必要などの条件を考えると, 配位子の研究に応用可能な金属イオンは銅イオン等に限られることは事実であった. 銅イオンは

多くの配位子と安定な錯体を形成する点で、優れたツールであるが、銅イオンは酸素、窒素、硫黄をドナー原子として含む配位子と反応するため、配位子の化学的性質を特定するのに最適な金属イオンではない。この点では、HSABの概念をもとにした金属イオンの選択が求められた。

4. 粒子状有機物中の配位子

海水中の粒子状物質は、海水当たりの炭素量として溶存有機物より少ない。しかし、多量の海水を濾過することにより、容易に海水と分離濃縮できるため、実験には適した試料である。さらに、粒子状物質と金属イオンの相互作用に関する知識は、前述したように海洋における物質の除去過程を解明するためには不可欠である。この相互作用を担っているのが、逐次抽出法で明らかになってきた粒子状物質中の配位子である (Hirose and Sugimura, 1993)。

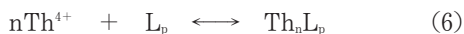
トリウムは、HSABの考え方によると典型的な“硬い”酸に分類される。一方では、海洋化学の分野で最も研究されてきた放射性核種の一つでもある。従って、トリウムを指標として用いれば粒子状物質中にある配位子の化学的性質を明らかにすることができると考えられる。トリウムと反応させた場合、反応する配位子は硬い塩基に限られる。即ち、配位子が有機化合物の場合、ドナー原子として酸素原子を含むことは必要条件となる。

ここでは粒子状物質 (POM) の配位子とトリウムの相互作用を吸着実験により研究し溶液化学の平衡論で解析した例を示す (Hirose and Tanoue, 1994)。吸着実験条件として、存在するかも知れない無機配位子や弱い有機配位子の影響を取り除くと共に、抽出溶液のトリウムイオンが全て遊離で存在していること及び実験が

行い易い条件生成定数にするために、0.1M HCl 溶液を用いた。

酸性溶液下でトリウムの粒子状物質への吸着が質量保存則に従う場合には、溶液中のトリウム濃度依存性を調べることにより、酸性溶液中で POM 中のトリウム錯体の条件安定度定数や配位子濃度を推定することができる。一定配位子濃度の条件下で、トリウム吸着量のトリウム濃度依存性を調べた所、トリウム濃度が $1 \mu\text{M}$ 以下で濃度と共に吸着量が減少することが分かった。この吸着反応が錯形成である場合には、質量保存則が適用できる。

海水中に存在する粒子状物質は有機高分子から構成されていると考えられるので、配位部位に複数のトリウムが結合できる可能性がある (Hirose and Tanoue 1994)。従って、次のような吸着平衡が成立する。



ここで、 L_p は POM 中の結合部位を示す。この平衡に対応する条件安定度定数は次の式で定義される。

$$K_{\text{Th}_n\text{L}_p} = [\text{Th}_n\text{L}_p] [\text{Th}^{4+}]^{-n} [\text{L}_p]^{-1} \quad (7)$$

ここで、POM 中の配位子総濃度を C_L とすると次のように書き表すことが出来る。

$$C_L = [\text{L}_p] + [\text{Th}_n\text{L}_p] \quad (8)$$

式(7)と(8)から、次の式が得られる。

$$[\text{Th}_n\text{L}_p] = -K_{\text{Th}_n\text{L}_p}^{-1} [\text{Th}_n\text{L}_p] [\text{Th}^{4+}]^{-n} + C_L \quad (9)$$

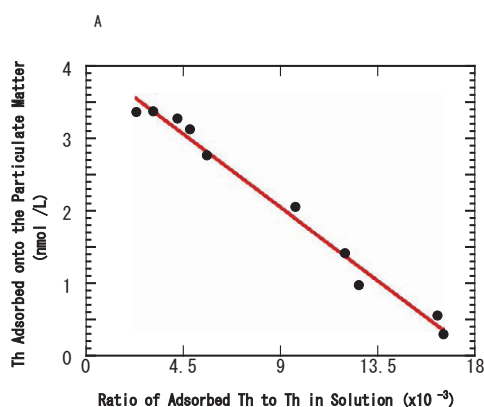


図1 The relationship between the amount of the Th adsorption onto particulate matter (PM) and the ratio of the adsorbed Th to the concentration in solution (Hirose and Tanoue, 1994).

POMに吸着したトリウム錯体の組成が1種類しか存在しない場合、(9)式よりトリウム吸着量と $[\text{Th}_n\text{L}_p][\text{Th}^{4+}]^{-n}$ の値の間で直線関係が成立することが分かる。

実験結果についてトリウム吸着量と $[\text{Th}_n\text{L}_p][\text{Th}^{4+}]^{-n}$ の値の間関係を調べた所、 n が1の時良い直線関係が得られることが分かった。即ち、実験条件下でトリウムの吸着平衡は質量保存則に従うことが分かる。結果を図1に示す。この直線関係の傾きと切片から条件安定度定数と配位子濃度を求めることができる。粒子状物質中のトリウム錯体の条件安定度定数は平均として $10^{6.6} \text{ M}^{-1}$ となる。

このような実験を行う場合、微量金属イオンの汚染等によりトリウムの吸着が妨害される可能性がある。その可能性が高い金属イオンとして鉄(III)を取り上げその影響を調べた。トリウム及び配位子濃度を一定にして、鉄(III)の添加実験を行った。その結果、鉄の濃度が $10\mu\text{M}$ をこえるとトリウムの吸着量に明瞭な減少がみられた。普通、試料に含まれる金属イオン濃度は実験条件下でマイクロモル以下であり、比較

的酸濃度が高い実験条件を考慮すると通常の汚染に注意した実験を行っている限り、トリウムの吸着過程での妨害イオンの効果は殆どないことが分かる。一方、鉄添加実験は一種のトリウムイオンと鉄イオン間の競争反応であり、質量保存則にしたがうと考えられる。この反応は次のように書ける。



この平衡に対する金属イオン交換定数はつぎの式で定義される。

$$K_{\text{ex(Th-Fe)}} = \frac{[\text{FeL}_p][\text{Th}^{4+}][\text{ThL}_p]^{-1}}{[\text{Fe}^{3+}]^{-1}} = K_{\text{FeL}} K_{\text{ThL}}^{-1} \quad (11)$$

ここで K_{FeL} は粒子状物質中の有機配位子と鉄(III)の間の錯体の条件生成定数である。実験条件下では、粒子状物質中の有機配位子濃度に対して、両金属イオンは共に充分高い濃度であるので、有機配位子は事実上、鉄ないしトリウム錯体として存在している。したがって、有機配位子濃度は次の様に見える。

$$C_L = [\text{ThL}_p] + [\text{FeL}_p] \quad (12)$$

これらの式から次の関係を得ることができる。

$$[\text{ThL}_p] = -K_{\text{ex(Th-Fe)}}X + C_L \quad (13)$$

$$X = [\text{ThL}_p][\text{Th}^{4+}]^{-1}[\text{Fe}^{3+}]$$

トリウムと鉄(III)の間で交換平衡が成立する場合、 $[\text{ThL}_p]$ と X の間で直線関係が成立する。その傾きと切片から条件交換定数と配位子濃度を求めることができる。 $[\text{ThL}_p]$ に対し X の値をプロットした結果を図2に示す。明らか

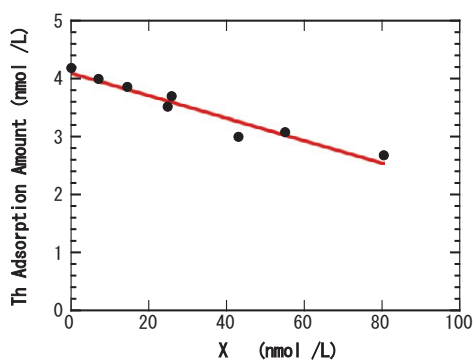


図2 The relationship between the amount of the Th adsorption onto PM and X.

に良い直線関係が成立している。この結果は、直線関係の傾きと切片から条件交換定数と配位子濃度を求めたところ、交換定数の対数値として -1.7 の値が得られた。この値はトリウム錯体の安定度が鉄錯体より高いことを意味している。この実験条件下で鉄錯体の条件安定度定数を評価すると $10^{4.9} \text{ M}^{-1}$ となる (Hirose and Tanoue, 1994)。

金属イオン交換反応に対する条件交換定数は定義から明らかのように副反応係数を含まない。したがって、異なった水素イオン濃度の条件下で得られた定数とも直接比較可能である。既に記述したように、海水中に溶存する金属イオンと錯形成し得る有機配位子はEDTA型とDTPA型に分類でき、2種類しかない可能性が高いことを示してきた。これらの有機配位子のトリウム並びに鉄錯体の海水の条件下での条件安定度定数の推定値が報告されている。これらの値を用いると、海水の条件下での金属イオン交換定数を推定することが可能となる (Hirose, 1994)。計算した結果、EDTA型の有機配位子では金属イオン交換定数の対数値として 1.9 の値が、DTPA型の有機配位子の場合 -1.0 の値が得られた。実験で得られた結果は

EDTA型よりむしろDTPA型の交換定数と良く一致していることが分かった。つまり、海水中の粒子状物質には少なくとも溶存有機物中に検出されたDTPA型の配位子である可能性が高いことが分かる。

粒子状物質中の強い配位子濃度（あるいはトリウム錯化容量）は一つの独立した観測量になる。従来、天然水の錯形成能の指標として金属錯化容量が研究されてきた。金属イオンとしては錯形成能が高く比較的高感度の分析が可能な銅イオンが用いられてきた。この量は金属緩衝能の尺度であるが、銅イオンと結合し得る配位子の総濃度も意味する。海水中の粒子状物質の錯形成能は現在までほとんど理解されていなかったが、トリウムを用いることによって強い配位子濃度（あるいは錯化容量）を一義的に決めることが可能になった。

粒子状物質中の強い配位子濃度（トリウム錯化容量）は、平衡論に基づくと次の式で定義される。

$$C_{\text{SOL}} = [\text{ThL}_p] \{1 + (K_{\text{ThL}} [\text{Th}^{4+}])^{-1}\} \quad (14)$$

この方法によって、容易に海洋の粒子状物質の強い配位子濃度（トリウム錯化容量）を求めることができる。

5. 溶存有機物中の強い配位子

海水中の溶存金属イオンのスペシエーションあるいは溶存有機物中の配位子の研究は海水試料そのものが複雑系であることに加えて分析手順の過程での汚染等の問題もあり研究が困難であった。また、現在でもその事情は変わらない。しかし、海水中の溶存有機配位子のみに着目するとその存在の有無を比較的容易に知ることができる。酸性条件下でトリウムと反応する有機

配位子が分離できれば、トリウムを指標として溶存有機配位子濃度を知ることが可能となろう (Hirose, 1996). 既に、明らかなように配位子を含む溶存有機物は疎水性 (hydrophobic) の性質を有し、XAD-2樹脂に吸着する。したがって、トリウム錯体も XAD-2樹脂に吸着することが期待される。

粒子状物質中の強い配位子を検出した場合と同じ実験条件下で、溶存有機配位子の性質を知るために、トリウムを用いた。有機配位子のトリウム錯体の分離は XAD-2樹脂を用いた。解析は前述の粒子状物質の場合と同じである。DOM に中の有機配位子とトリウムとの間の錯体が 1 種類しか存在しない場合、(9) 式より XAD-2 樹脂へのトリウム吸着と $[\text{Th}_n\text{L}_n]$ $[\text{Th}^{4+}]^{-n}$ の値の間で直線関係が成立することが分かる。

実験結果について XAD-2樹脂上へのトリウム吸着量と $[\text{Th}_n\text{L}_n][\text{Th}^{4+}]^{-n}$ の値の間を調べた所、 n が 1 の時良い直線関係が得られることが分かった。即ち、実験条件下でトリウムの錯形成平衡は質量保存則に従うことを意味している。結果を図 3 に示す。この直線関係の傾きと切片から条件安定度定数と配位子濃度を求めることができる。粒子状物質中のトリウム錯体の条件安定度定数は平均として $10^{6.7} \text{ M}^{-1}$ となる。この値は粒子状物質の有機配位子について求めた条件生成定数と実験誤差内で一致している。したがって、粒子状物質中で検出された強い配位子と同じ性質の配位子が溶存有機物に存在していることが分かる。この配位子は粒子状物質に付いての実験結果より DTPA 型と結論できる。同時に配位子の化学的性質を知るための重要な点として、配位子を含む溶存有機物の主要な部分は疎水的 (hydrophobic) な性質を有する点であろう。

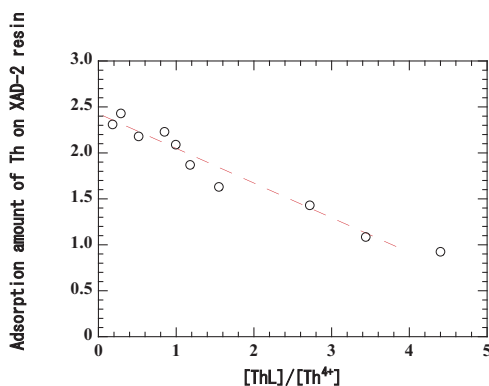


図 3 The relationship between the amount of the Th adsorption onto XAD-2 resin and the ratio of the adsorbed Th to the concentration in solution (Hirose, 1996).

この実験の重要な点は、容易に溶存有機物中の DTPA 型の強い配位子濃度についての知見が得られる点にある。現在までの分析結果によると、表面海水中に含まれる溶存有機物中の強い配位子濃度は 1 – 3 nM 程度である。この結果は、銅や鉄のスペシエーション研究で得られた、強い配位子濃度と同程度である。この溶存有機配位子濃度は、場合によっては粒子状物質中の強い配位子濃度より低くなる。この配位子は効果的に多くの金属元素と錯体を形成するが、濃度が溶存金属濃度と同程度の低い値であるため、直に金属イオンとの錯形成により飽和してしまう可能性が高い。

6. 海洋微生物中の有機配位子

海水中の粒子状物質は、その殆どが生物の遺骸、糞粒、生物体からなる有機物から構成されており、海洋生物起源である。一方、溶存有機物も一部堆積物起源の腐食物質を含むにしても海洋生物起源である。従って、有機配位子の起源は海洋生物と推定されるが、本当に海洋生物に同様な配位子が存在するか、存在するとすればどのような海洋生物にどの程度存在するかが

重要になる。

海水中の微生物の大部分は同定されていない。その原因は、殆どの微生物が海洋の環境（低栄養塩）に適応しており、実験室で培養することが困難であるからである。従って、限られた種類ではあるが、培養された海洋バクテリア、植物プランクトン及び動物プランクトン試料について、トリウム吸着実験により、配位子の有無とその性質が調べられた（Hirose and Tanoue,

2001）。実験条件は粒子状物質と同様である。結果は、いずれの海洋微生物についても一種類の配位子しか存在しないことが分かった。得られた条件生成定数（表2）は、実験精度内で粒子状物質について得られた値と一致しており、DTPA型と結論される。生物単位重量当たりの配位子濃度は微細なバクテリアが最も高いことが分かった。配位子が生体のどの部位にあるかを明らかにするために、生物の大きさと配位

表2 Conditional stability constants of the Th complex with a strong ligand in marine organisms under the conditions of 0.1 M HCl solution and the concentrations of the strong organic ligand in marine organisms

	Carbon content in organisms (gC/ g d.w.)	log K_{ThL} pH = 1	Concentration of the ligand nmol/mg d.w.	Ratio of ligand to OC mmol/mol C
Organisms				
Bacteria				
<i>Shewanella algae</i> ^a				
	0.148	6.63	51.6	4.2
<i>Alteromonas tetraodonis</i> ^b				
	0.285	6.88	60.5	2.5
<i>Alteromonas macleodii</i> ^b				
	0.302	6.81	58.4	2.3
<i>Vibrio alginolyticus</i> ^b				
	0.215	7.07	56.0	3.1
<i>Flavobacterium marinotypicum</i> ^b				
	0.273	6.88	96.6	4.3
Zooplankton (Copepods) ^a				
91-3A NXX13	0.381	6.74	10.5	0.34
91-3A NGG54	0.409	6.68	7.8	0.23
Phytoplankton (diatom) ^a				
93-4A NXX13	0.292	6.59	8.1	0.33
Particulate matter ^c				
		6.6	Surface	0.9–2.4 ^d
			Deep	0.2–0.6 ^d
Dissolved organic matter				
		6.7		~0.04 ^e

a. Hirose and Tanoue (1999), b. Hirose and Tanoue (2001), c. Hirose and Tanoue (1994),
d. Hirose and Tanoue (1998), e. Hirose (1996)

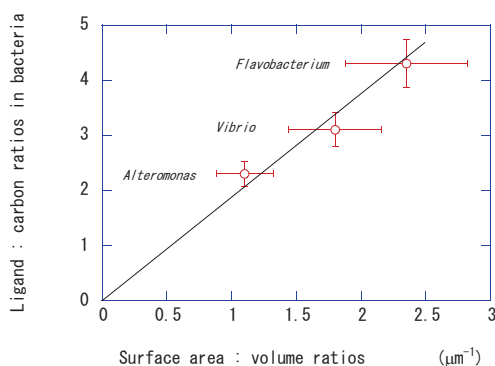


図4 The relationship between the ligand : carbon and the surface area : volume ratios in bacteria.

子濃度の関係を調べた所、図4に示すように、配位子濃度は生物体の表面積に比例することが分かった。つまり、DTPA型の配位子は微生物細胞表面に存在し、小さな生物ほど配位子濃度が高くなる事が分かる。この結果は、海洋という生元素の極低濃度環境で、海洋生物が生元素を摂取するための第一段階として、細胞表面に多様な金属イオンを吸着させる機構を進展させた生物のみが環境に適応できたことを示唆している。

7. 強い配位子の化学的性質

酸性の条件下でトリウムにより検出することができた粒子状物質中の強い配位子は、はたして海水の条件下で幾つかの微量金属イオンと錯体を形成している結合サイトに対応しているだろうかという疑問が残っている。既に、実験から明らかなようにトリウムイオンにより検出することができた粒子状物質等に含まれる配位子はキレーター性の性質を有し、その濃度がナノモルの桁では唯一つの配位子である。しかし、現在得られている情報では求められた条件生成定数は0.1M塩酸溶液のもののみであり、配位子

の酸解離定数が不明な状態では直接海水の条件へ外挿し、錯体の生成を確かめることはできない。しかし、既知の配位子については、pH = 1の条件と海水の条件下のトリウム錯体の生成定数を計算で求めることができる。溶液中でトリウムと錯体を形成する配位子はPearsonの分類による硬い塩基であるので、ドナー原子として酸素を含むものが有力候補となる。即ち、カルボン酸やフェノールを含む既知の配位子について、pH = 1の条件と海水の条件下のトリウム錯体の生成定数を求め、海水中の粒子状物質で求められた生成定数を比較することによって、海水中に存在する有機配位子の化学的性質について推定することができる(Hirose and Tanoue, 2001)。

既知の有機配位子についてpH = 1の条件と海水の条件下のトリウム錯体の条件生成定数の関係を調べた。図5に既知の配位子について求められたpH = 1の条件と海水の条件下のトリウム錯体の条件生成定数の関係を示す。図5から明らかなように、カルボン酸を含む配位子グループについてはpH = 1の条件と海水の条件下のトリウム錯体の条件生成定数の対数値の間で良い相関が成立する。シュウ酸については、カルボン酸のグループの中では特異的(酸解離定数から明らか)で、相関からずれても不思議ではない。ここで、海水中に存在する有機配位子がカルボン酸を含む配位子グループに属すると仮定すると、粒子状物質についてpH = 1の条件下で求められたトリウム錯体の条件生成定数から海水中の条件生成定数を推定することができる。計算によると、その値は20.7となり、海水中のDTPA型配位子とトリウムとの錯体について与えられた値(21.1)と良い一致を示す。従って、pH = 1の条件下でトリウムと錯体を形成する配位子は、海水中で銅、亜鉛、鉄

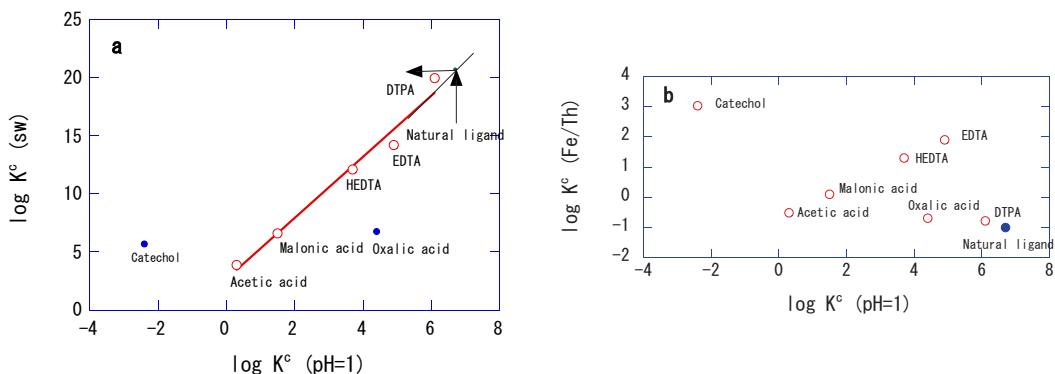


図 5 The characteristics of the organic ligands. a. The relationship between $\log K^c(\text{pH} = 1)$ and $\log K^c(\text{sw})$ for known organic ligands. b. The relationship between $\log K^c(\text{Fe/Th})$ and $\log K^c(\text{pH} = 1)$. The values of $\log K^c(\text{pH} = 1)$ and $\log K^c(\text{sw})$ were calculated from the corresponding stability constant by following equation; $K^c(\text{pH} = 1)$ (or $K^c(\text{sw})$) = K_{ThL}^{-1} and $\alpha_L = 1 + \sum \beta_{\text{HIL}}[\text{H}^+]^i + K_{\text{MgL}}[\text{Mg}^{2+}] + K_{\text{CaL}}[\text{Ca}^{2+}]$. The metal-exchange constants for known organic ligands were calculated from the stability constants of Th and Fe(III) complexes; $K^c(\text{Fe/Th}) = K_{\text{FeL}}/K_{\text{ThL}}$. For calculation, we used the stability constants of Th and Fe(III) complexes determined in the solution with the same ionic strength.

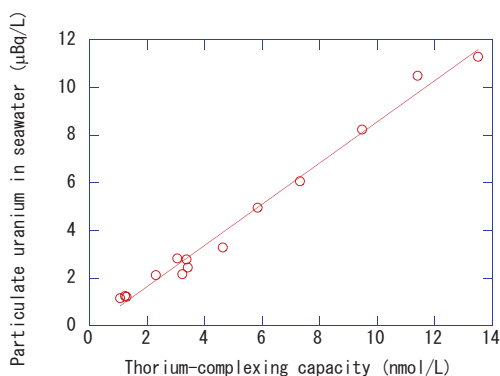


図 6 The relationship between the concentration of the strong organic ligand in PM and particulate uranium.

イオンと安定な錯体を形成する DTPA 型配位子であると推定することができる。

トリウムで検出できた粒子状物質中の強い配位子が海水中での金属イオンの錯形成に関係していることを実験的に明らかにするためには、海水中の粒子状物質に含まれる金属イオン濃度と配位子濃度を比較することは意味がある。も

しトリウムで検出できた粒子状物質中の強い配位子が粒子状金属イオンの錯形成に直接関係しているならば、直線関係が成立するはずである。ウランについて、その関係をプロットした結果を図 6 に示す (Hirose, 1995)。原点を通る直線関係が成立し、確かにトリウムで検出できた粒子状物質中の強い配位子が海水中でのウランイオンの錯形成に関係していると結論づけられる。この直線関係の傾きと配位子の副反応係数の推定値からウラン(VI)の有機錯体条件安定度定数を計算すると、 $10^{14.5} \text{ M}^{-1}$ となる。この値は、粒子状ウランの推定値の範囲内にあり、結論を補強するものとなる。さらに、同様の関係は、トリウムやプルトニウムでも成立していることが分かってきた (Hirose and Aoyama, 2002; Hirose, 2004)。この強い配位子 (DTPA 型) は、海水中の硬い金属イオン (Fe^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , 等) の錯形成に直接関連していることが分かる。

以上の結果から、溶存有機物中の強い配位子

として2種類抽出し化学的に特徴付けてきたうち、金属イオンにより強い親和力を示すDTPA型配位子は粒子状物質にも存在し、また逆に粒子状物質にはDTPA型配位子しか存在しない。ここで紹介した幾つかの実験結果によると、海水中で見いだされたDTPA型配位子の化学的性質は複数の酸性残基を持つキレートであり、DTPAそのものに極めて近い分子構造を有すると推定できる。

8. 海水中の溶存有機配位子の生態学的役割

海水中の溶存有機物に金属イオンと錯体を形成する配位子が存在する理由について考察することは重要である。一つの理由は、既に述べたように、海洋表層中の微量金属元素は常に海洋生物起源の沈降粒子による除去に曝されている。また、大気を経由した微量金属元素の海洋表層への供給は、大陸からの距離や風系に大きく依存している。したがって、供給量は海域で大きく変動しており、多くの外洋海域では海洋表面への微量金属元素の供給量は極めて低い。さらに海洋表層に供給された微量元素を含む(鉱物)粒子の海水に対する溶解度は概して低いという問題もある。これらの点を考慮すると、溶存有機配位子の金属錯体は、生物が利用可能な形態で表層水に微量元素を保持する働きがあると考えられる(Hirose and Sugimura, 1985)。

海洋の微量元素(銅、鉄など)の海洋微生物の生長に及ぼす影響について、多くの研究が行われている。微量元素の中でも、銅や亜鉛は海洋のかなり低い濃度水準でも毒性が発現する場合がある。一方、同じ生元素でも、鉄の場合、多くの海域で鉄欠乏の状態にある(Martin and Fitzwater, 1988; Sohrin et al., 2000)。このような生元素間の海洋生態系に及

ぼす影響の差を理解するためには、スペシエーションの知識が重要である(Hirose, 2006)。

金属元素の生物毒性の研究によると、毒性の発現は金属元素の総濃度ではなく、遊離の金属イオン濃度と関連していることが明らかにされた(Anderson and Morel, 1978)。この結果は、金属イオンの生物毒性発現にも化学反応が関わっていることを示している。海洋微生物に対する金属毒性の発現は、生物種に依存していることが知られている。例えば、銅毒性は微小なシアノバクテリアの場合、遊離銅イオン濃度が低濃度でも発現するのに対して、個体のサイズが大きな珪藻の場合、銅感受性は低い(Mann et al., 2000)。海洋には多様な微生物種が存在することを考慮に入れると、遊離の銅イオンが10 pMを超えると何らかの生物毒性が現れるものと考えられる。従って、海水中の銅の濃度が1-4 nMであることを考慮に入れると、全ての銅イオンが遊離イオンとして存在していた場合、多くの海洋微生物の生長に銅毒性が発現するレベルになる。海洋に溶存有機配位子が存在すると、どのように遊離銅イオン濃度が変化するかを知ることが、溶存有機配位子の生態学的役割の理解に重要である(Hirose, 2006)。

条件生成定数と、海水中で存在可能な配位子濃度から、各種の条件下で、遊離銅イオン濃度の変化を計算で予測することができる。海水中で溶存有機配位子は遊離の状態で溶存している訳ではなく、大部分はCaやMgと錯体を形成している(Hirose, 1994)。これは、CaやMgにより配位子緩衝状態にあることを意味する。CaやMgの効果は図7に示すように、見かけ上、溶存有機配位子濃度以下で遊離銅イオン濃度を高める。その効果は、EDTA型の溶存有機配位子の方が大きい。しかし、総銅濃度の広い範囲に亘って、遊離銅イオン濃度は10pM以

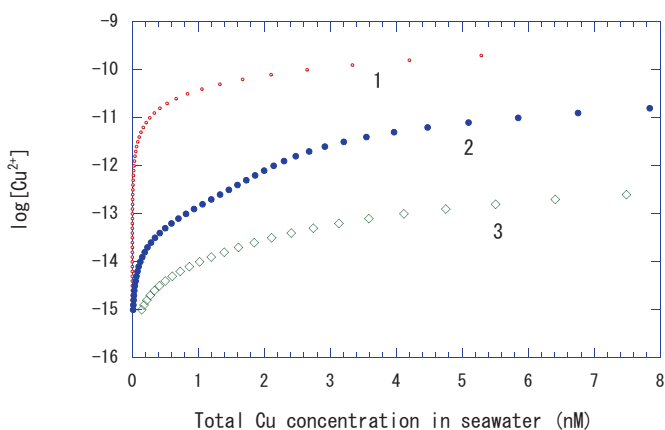


図7 Relationship between total Cu and free Cu^{2+} concentrations in the presence of Ca and Mg. 1. Inorganic Cu species exist in solution without ligand or Ca and Mg. 2. Cu complexes with two dissolved organic ligands exist in solution with both Ca and Mg. 3. Cu complexes with two dissolved organic ligands exist in solution without Ca or Mg.

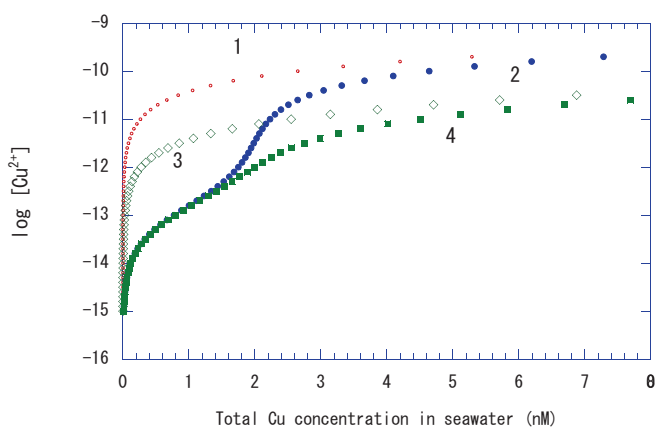


図8 Contribution of each dissolved organic ligand to the complexation of Cu in seawater. 1. Inorganic Cu species exist in seawater without dissolved organic ligand. 2. A Cu complex with a stronger dissolved organic ligand (2 nM) exists in seawater. 3. A Cu complex with a weaker dissolved organic ligand (40 nM) exists in seawater. 4. Cu complexes with two dissolved organic ligands (stronger ligand, 2 nM; weaker ligand, 40 nM) coexist in seawater.

下にある。海水中には、二種類の溶存有機配位子が存在していることが分かっている。いずれの溶存有機配位子が遊離銅イオン濃度の変化への寄与をしているかを明らかにする必要がある。それぞれの有機配位子の寄与を計算した結果を図8に示す。強い配位子の場合、遊離銅イオン濃度はシグモイド曲線となり、総銅濃度が配位

子濃度を超えると急激な遊離銅イオン濃度変化を起し、銅毒性の発現レベルまで上昇する。海洋では、総銅濃度と強い配位子濃度は同程度のため、銅濃度変動に対して、遊離銅イオン濃度は大きく変化し金属イオン緩衝状態にないと言える。一方、弱い配位子の場合、海水中で銅濃度の存在範囲について、遊離銅イオン濃度は

低いレベルに抑えられる。これは、一種の金属イオン緩衝状態にあることを意味し、系外から銅イオンの付加や系外への銅イオンの除去に対して、遊離銅イオン濃度の変化が小さく抑えられている。遊離銅イオン濃度レベルは配位子濃度に依存して、配位子濃度が高いほど低くなる。銅毒性を低下させる作用は両配位子共に存在するが、弱い配位子の場合広い銅濃度にわたって効果的である。現実の海洋では、両配位子の作用で銅イオンの生物毒性が低減され、海水中の遊離銅イオン濃度が海洋微生物の存在と生長に適切なレベルに調整されていると考えられる。

銅は強い配位子と広範に錯体を形成するため、他の生元素と競争反応を起こすことが予想される。特に、生元素の中でも、既に触れたように鉄は海洋で欠乏元素となっており、遊離銅イオン濃度の変化がどのように鉄の錯形成に影響するかを評価することは、重要である。その結果、遊離銅イオン濃度が1 pM 超えると鉄錯体量は減少し始め、遊離銅イオン濃度の増加と共に、鉄錯体量は減少する。このように、鉄の錯形成は遊離銅イオン濃度に大きく影響されることが分かった。同時に、遊離銅イオン濃度が海洋微生物の生存に適切なレベルにある場合、鉄の有機錯体濃度は海水中的鉄濃度程度になる。つまり、海水中的鉄濃度は、配位子濃度ばかりでなく、銅との競争反応で決定している可能性があることがわかる。この様に、鉄は海水中では加水分解で低濃度になる他、粒子に付着して表層から除去される。さらに、銅との競争反応も溶存鉄濃度の低下の原因となることを示している。

既に、海洋微生物への金属イオン吸着機構の研究から、微生物の細胞表面にDTPA型の配位子が存在していることは明らかになった。この配位子への金属イオンの錯形成が、微生物の生元素利用に深く関連しているものと推定され

る。この点を明らかにするため遊離銅イオン濃度の変化に対して、細胞表面配位子がどの程度反応しているかを化学モデルにより調べられている。遊離銅イオン濃度が0.1pMより低くなると、銅イオンの錯形成量は減少し始める。海洋微生物の生存に関して銅イオン濃度の影響を調べた研究によると、0.001pM以下にまで減少すると銅不足状態になり、海洋生物の生長を阻害することが分かっており、配位子への吸着量と微生物への生理学的影響が密接に関連していることがわかる。一方、海水中の遊離の銅イオン濃度が増加すると細胞表面配位子で競争反応が起り鉄の吸着量は減少する。このことは海洋微生物に対する銅の毒性の一部に鉄の摂取阻害の可能性のあることを示している。

9. おわりに

現在、海洋無機化学は大きな転機にある。海洋化学の研究の多様性が失われ、海洋学のうち海洋化学が縮小しているように見える。このような時にこそ、日本の研究者によって培われてきた化学や海洋化学の豊富な蓄積結果を学ぶと共に、諸先輩の言葉に耳を傾けるべきであろう。桑本と藤永(1980)は、化学総説の中で「海水が無機、有機の元素あるいは化合物を含む多成分系の溶液で、大気中のガスとの交換、堆積物とのイオン交換、会合、解離反応、光化学反応などの化学反応の場であり、平衡系であることを考えれば、当然のことと思われるが、たとえ帰納的であるにせよ、海洋における一つ一つの化学反応を明確にしていくことが、海洋を化学的に認識する手段の一つであると信ずる。」と述べている。現在の日本の海洋化学研究は、海水中的化学反応を扱う研究と大きく離れているように見える。海洋中の化学物質に関わる現象を全て物理現象や生物過程に還元することなく、

どのような化学反応が海水中の化学物質間で起っているかを明らかにすることが、即ち化学環境としての海洋の実態解明が、今日海洋化学者に求められている重要な課題の一つと考える。

海洋化学において海水中の化学反応の重要性を信奉している者にとって、この度、第21回海洋化学学術賞（石橋賞）を受賞して、大変光栄に感じると共に、推薦して頂いた土器屋由紀子先生をはじめ皆様に改めて感謝申し上げます。最後に、この場を借りて、溶液化学や分析化学の基礎及びその考え方について教授して頂いた田中元治先生に深く感謝申し上げます。

文献

- Anderson, D.M. and F.M.M. Morel, 1978. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnol. Oceanogr.* **23**: 283-295.
- Bacon, M.P. and R.F. Anderson, 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *J. Geophys. Res.*, **87**: 2045-2056.
- Buesseler, K.O., M.P. Bacon, J.K. Cochran, and H.D. Livingston, 1992. Carbon and nitrogen export during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment estimated from ^{234}Th : ^{238}U disequilibria. *Deep-Sea Res.*, **39**: 1115-1137.
- Hirose, K., 1994. Conditional stability constants of organic metal complexes in seawater: past, present and a simple coordination chemistry model. *Anal. Chim. Acta.*, **284**: 621-634.
- Hirose, K., 1995. The relationship between particulate uranium and thorium-complexing capacity of oceanic particulate matter. *Sci. Total Environ.*, **173/174**: 195-201.
- Hirose, K., 1996. Determination of a strong organic ligand dissolved in seawater: Thorium complexing capacity of oceanic dissolved organic matter. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **204**: 193-204.
- Hirose, K., 2004. Chemical speciation of thorium in marine biogenic particulate matter. *The Scientific World JOURNAL*, **4**: 67-76.
- Hirose, K., 2006. Chemical speciation of trace metals in seawater: a review. *Anal. Sci.*, **22**: 1055-1063.
- Hirose, K. and M. Aoyama, 2002. Chemical speciation of plutonium in seawater. *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**: 418-420.
- Hirose, K. and Y. Sugimura, 1985. Role of metal-organic complexes in the marine environment. A comparison of the copper and ligand titration methods. *Mar. Chem.*, **16**: 239-247.
- Hirose, K. and Y. Sugimura, 1993. Chemical speciation of particulate ^{238}U , $^{239, 240}\text{Pu}$ and Th isotopes in seawater. *Sci. Total Environ.*, **130/131**: 517-524.
- Hirose, K. and E. Tanoue, 1994. Thorium-particulate matter interaction. Thorium complexing capacity of oceanic particulate matter: theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 1-7.
- Hirose, K. and E. Tanoue, 1998. The vertical distribution of the strong ligand in particulate organic matter in the North Pacific. *Mar. Chem.*, **59**: 235-257.

- Hirose, K. and E. Tanoue, 1999 Strong organic ligands in marine organisms. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363**: 531-533.
- Hirose, K. and E. Tanoue, 2001. Strong ligands for thorium complexation in marine bacteria. *Mar. Environ. Res.*, **51**: 95-112.
- Hirose, K., Y. Dokiya and Y. Sugimura, 1982. Determination of conditional stability constants of organic copper and zinc complexes dissolved in seawater using ligand exchange method with EDTA. *Mar. Chem.*, **11**: 343-354.
- 桑本融, 藤永太一郎, 1980. 海水のトレースキャラクターゼーション — 海水溶液化学元素を中心にして —, *化学総説*, No. 28, pp. 117-134.
- Mann E. L., N. Ahlgern, J.M. Mofett and S.W. Chisholm, 2002. Copper toxicity and cyanobacteria ecology in the Sargasso Sea. *Limnol. Oceanogr.* **47**, 976-988.
- Mantoura, R.F.C. (1981): Organo-metallic interactions in natural waters. In: E.K. Duursma and R.Dawson (Editors), *Marine Organic Chemistry*. Elsevier Amsterdam, pp. 179-223.
- Martell, A.E. and R.M. Smith, 1974. *Critical Stability Constants*. Vol.1 Plenum Press, New York.
- Martin, J.H. and S.E. Fitzwater, 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the N.E. Pacific Subarctic. *Nature*, **331**: 341-343.
- Santschi, P.H., J.M. Murray, M. Baskaran, C.R. Benitez-Nelson, L.D. Guo, C.-C. Hung, C. Lamborg, S.B. Moran, U. Passow and M. Roy-Barman, 2006. Thorium speciation in seawater, *Mar. Chem.*, **100**: 250-268.
- Sharp, J.H., 2002. Analytical methods for total DOM pools. In: *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Ed. D.A. Hansell and C. A. Carlson, Academic Press, pp. 35-58.
- Sohrin, Y., S. Iwamoto, M. Matsui, H. Obata, E. Nakayama, K. Suzuki, N. Handa and M. Ishii, 2000. The distribution of Fe in the Australian sector of the Southern Ocean, *Deep-Sea Res., Part I*, **47**, 55-84.
- Stanley Jr, J.K. and R.H. Byne, 1990. Inorganic complexation of zinc(II) in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 753-760.