

## 淡水における金属のスペシエーション

丸尾雅啓\*

### 1. 金属のスペシエーション

地球化学, 分析化学の分野におけるスペシエーションとは, 生態学で用いられる「種分化」とは違って, 「ある元素における化学的形態の分化」をさす. 言い換えれば「ある元素が環境中に存在する化学的形態または各化学種の存在する比率」, 「ある元素が環境中に存在する化学的形態別分析」となる. 鉄, 銅, 亜鉛などは水環境中ではほとんど何らかの分子, イオンと結合(錯生成)している. 海水中の銅の場合, 炭酸イオンや水酸化物イオンと結合して生じる無機錯体を考慮すると, 銅のフリー(水和)イオンとして存在するのは5%程度であると考えられる[1]. 琵琶湖のような淡水中でも, 一部は無機イオンと結合していると考えるのが自然であるが, 海水環境中にもまして影響を与えるのが有機物である. 有機化合物の中にはこれらの金属をほとんど結合させ, 溶存金属の濃度は無機態として溶存しうより高濃度になりうる. 逆に有機物との強い結合があるために, ほとんど全ての溶存形態が有機態となり[1], 生物が金属を利用できなくなることもおこりうる.

銅は無機錯体に関する研究が最も行われてきた元素である. 銅は植物プランクトンにとって必須元素であり, かつ第三周期の遷移金属のうち最も安定な有機錯体を形成する. さらに鉄にくらべて試料採取, 分析時に起きる試料汚染の影響が少なく, 1970年代の終わりに正確な濃度が求められていた. 海洋での鉄濃度が正確に求

められはじめたのは1990年初頭からである. スペシエーション手法は, 当初銅に適用されたものがほとんどである.

実際の海洋で銅が不足するような報告はないが, EDTA を配位子として行った培養実験から, クロレラなど淡水性植物プランクトンの増殖には, 銅フリーイオン ( $[Cu^{2+}]$ ) 濃度が  $10^{-16} \text{ mol/l}$  より高い必要があるという結果が得られている[2]. 逆に  $10^{-13} \text{ mol/l}$  以下では, 渦鞭毛藻の成長抑制が報告されている[3].  $10^{-11} \text{ mol/l}$  以上になると, 多くの海洋性植物プランクトンに対し毒性を発現し増殖を抑えることも報告されている[4, 5]. 外洋における溶存銅の濃度は  $1 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$  程度であり, 銅がすべて銅フリーイオンで存在すると, 植物プランクトンの増殖は抑制されることになる. 実際は無機錯体の形成により, フリー銅イオン濃度は極低く抑えられていることがほとんどである[6]. しかし Sargasso 海では光分解により表層の有機配位子濃度が低下し, 銅フリーイオン濃度が上昇する場合がある. この濃度上昇に応じて, ラン藻類の *Synechococcus* は, 銅と強力に結合する有機配位子を細胞外に放出することが培養実験により確認された[7, 8]. 一方, 同じラン藻類でも *Prochlorococcus* は銅への耐性がないために銅フリーイオン濃度の高い表層に生息できず, 両種の鉛直分布が逆になることが観察されている[9].

陸水における微量元素の挙動は海洋と異なる

\*滋賀県立大学環境科学部講師

ことが想像できる。バイカル湖のような例外はあっても、多くの湖の場合、水の滞留時間は短く、比較的大きな琵琶湖であっても5~7年程度である。海水のように2000年近くかかる化学変化は、湖では検出できない。しかしながら海洋に比べ高い生産性や、水温躍層の発達、短時間におこる生物、化学的变化を明瞭に示してくれると期待し、琵琶湖でもスペシエーションを行っている。

## 2. 電気化学による金属スペシエーション

### ～カナダにおける測定結果

電気化学的分析法として用いるストリッピング法は、滴水水銀電極表面に目的元素あるいはその化合物を濃縮して感度を上げる方法であるため、溶液中の金属溶存形の間に成立している平衡を動かしてしまう。しかし、銅を意図的に添加して測定を行うことによって、天然水中の配位子に関する情報（配位子濃度、安定度定数）を得ることができる[11, 12]。カナダ西部のいくつかの湖で採取した水を対象に行った測スベ

シエーションの結果について述べる。

バンクーバー市には天然の水食湖に加え、水食地形を利用した飲料水用、工業用水用、発電用など多くのダム湖が存在する。これらの湖やFraser川などから流れ出た水が、太平洋にそそいでいる。海洋における有機配位子は自生性有機物に加え、陸からの流入が供給源となる可能性が高いので、陸で生産される有機化合物に関する研究は海洋化学にも直結している。

対象としたのはGreater Vancouver（バンクーバーの近郊都市地域で総人口300万人以上）の3分の2の飲料水を供給している人造湖：Capilano Lakeである。この湖は水質保護のため集水域への立入りが厳しく制限され、有機物の供給源はほとんど渓谷の土壌由来である。湖の出口と、谷を流れる小渓流の水を採取し、比較した。2003年のカナダは夏から秋にかけて異常乾燥状態にあり、貯水量が大幅に低下した。乾燥期の終わりの9月、大量の降水をみた11月採水を行った。

得られた結果を表1に示す。降水前後の採水、

表1：採水地点における銅濃度と、配位子濃度

[12] をもとに作成。L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> はそれぞれ添加する配位子濃度を変えて測定した結果得られた配位子に関する数値である。

採水地点	[Cu total] (nmol/l)	安定度定数 LogK' <sub>ML</sub>	配位子濃度 (nmol/l)	[Cu <sup>2+</sup> ] (fmol/l)
Capilano L. Outflow (Sep.)	6.4	L <sub>1</sub> : 14.6 L <sub>2</sub> : 12.7	L <sub>1</sub> : 15 L <sub>2</sub> : 29	1.8
Capilano L. Outflow (Nov.)	10.2	L <sub>1</sub> : 14.8 L <sub>2</sub> : 12.8	L <sub>1</sub> : 34 L <sub>2</sub> : 87	0.59
Capilano Valley	9.2	L <sub>2</sub> : 12.8	L <sub>2</sub> : 61	28
L. Burnaby St. 1	79.0	L <sub>2</sub> : 13.5	L <sub>2</sub> : 3.0×10 <sup>2</sup>	13
L. Burnaby St. 2	137	L <sub>2</sub> : 12.4	L <sub>2</sub> : 7.0×10 <sup>2</sup>	91
L. Burnaby St. 3	16.1	L <sub>2</sub> : 11.9	L <sub>2</sub> : 1.4×10 <sup>3</sup>	14
Moraine L. Outflow	n. d.	L <sub>2</sub> : 13.2	L <sub>2</sub> : 11	—

また渓流水と比較しても配位子濃度、安定度定数はほとんど変わらず、配位子の供給源は集水域の土壌起源物質の流入であり湖内の生産は無視できると考えられる。

比較としてカナディアンロッキーの Moraine Lake で採水・測定した。この湖は周囲の植生も少なく、上方はほとんど万年雪と岩盤からなる。銅濃度はフレームレス原子吸光法の検出限界以下であった。湖水に含まれる配位子は低濃度であるが Capilano Lake と同様の安定度定数を示した。土壌中で生産された配位子が普遍的に存在していると予想できる。

これら人為的な影響を受けていない湖の比較対象として、都市河川の流入により、金属汚染を引き起こしている水食湖：Burnaby Lake (図1) を選んだ。ここの湖水から、ブリティッシュコロンビア州の30日平均値、最大値とも暫定ガイドラインを上回る重金属（銅、亜鉛、鉛）が検出されている[13]。最大の流入河川河口付近 (St. 1)、流入河川の河口の上にある滞留部 (St. 2)、流出口 (St. 3)

の3地点で試料を採取した。銅濃度の測定結果は、通常の陸水に比べても非常に高い値を示した。配位子濃度もこれに応じるように高い値を示し、その結果銅フリーイオン濃度はかなり低く抑えられている。特徴的だったのは、配位子濃度の増加とともに、安定度定数が徐々に低下する傾向にあることである。この湖は極めて浅く（最大水深2.2m）、大型水生植物が繁茂している。確証はないが、水面の大部

分を覆っている睡蓮[13] など大型水生植物組織の分解、放出によって生じる有機物が、錯生成に寄与していると考えている[12, 14]。

以上の測定から得た安定度定数は、これまでの海洋研究において得られた値と比較してほぼ同様の数値であった。安定度定数については、測定法の特徴から大きな違いは生じにくいため議論が難しいが、濃度は海水と比較してかなり高い値をしめし、陸起源の有機物が海洋に放出され、希釈、拡散しつつ徐々に分解していくことが想像された。残念ながら電気化学分析法で得られる情報は、配位子の安定度定数と濃度に限定される。銅フリーイオンの濃度を議論するのであれば十分だが、配位子の構造について情報を得ることはできない。

今後琵琶湖についても同様の測定を行う予定である。銅については年間のデータを蓄積した結果、少なくとも水温躍層の形成される時期、表水層と深水層では2倍近く濃度が異なること、全層循環すると、夏季の深水層の濃度に全て収



図1：Burnaby Lake の水面をおおう睡蓮などの抽水植物。これらが有機配位子の供給源の一つになっている。

束する、つまり水に溶けている銅はどこかに失われることが明らかになった。溶存銅の全濃度は平均 $10^{-8}$  mol/l 程度であり、植物プランクトンにとって厳しい環境であるが、琵琶湖で銅の毒性が問題になったことはない。これは多くの湖と同様に、銅がほとんど有機物と結合しているため毒性が抑えられると考えられ、それを支持する結果も得られつつある。また、霞ヶ浦で報告されているような、溶存態鉄の生物利用性 [15, 16] について、琵琶湖ではほとんど考慮されていないことから、種々の金属について実際の溶存状態を議論する必要があると考えている。今後有機物の構造、形態、由来を含めて研究する必要がある。

#### 引用文献：

- [1] F. Millero, *Geochem. Trans.*, **2**, 56 (2001)
- [2] S.E. Manahan, M.S. Smith, *Environ. Sci. Technol.* **7**, 829 (1973)
- [3] R.C. Schenck, *Mar. Biol. Lett.*, **5** (1984)
- [4] J. Gavis, J., R.R.L. Guillard, B.L. Woodward, *J. Mar. Res.*, **39**, 315 (1981)
- [5] P.L. Croot, B. Carlson, J.T. von Elteren, J.J. Kroon J.J., *Limnol. Oceanogr.*, **48**, 179 (2003)
- [6] K.H. Coale, K.W. Bruland, *Deep-Sea Res.* **37**, 317 (1990)
- [7] J.W. Moffet, *Deep-Sea Res. I*, **42**, 1273 (1995)
- [8] J.W. Moffet, L.E. Brand, *Limnol. Oceanogr.*, **41**, 388 (1996)
- [9] E.L. Mann, N. Ahlgren, J.W. Moffet, S.W. Chisholm, *Limnol. Oceanogr.*, **47**, 976 (2002)
- [10] 一色健司, 中山英一郎, 月刊海洋, **21**, 165 (1989)
- [11] M.L.A.M. Campos, C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta* **284**, 481 (1994)
- [12] M. Maruo, K.J. Orians, *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **29**, part 3, in press.
- [13] City of Burnaby, *Environmental Assessment of the Burnaby Lake Rejuvenation Program: Sediment and Water Quality, Benthic Invertebrates and Plankton Studies: Final Report*. Enkon Environmental Ltd.: Chapter 5 (2002)
- [14] 丸尾雅啓, 月刊海洋, 号外**39**, 61 (2005).
- [15] T. Nagai, A. Imai, K. Matsushige, K. Yokoi, T. Fukushima, *Limnology*, **5**, 87 (2004)
- [16] T. Nagai, A. Imai, K. Matsushige, T. Fukushima, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **29**, in press.