

水圏中でのクロムの分布と挙動

— 色 健 司*

1. はじめに

無機 Cr は水溶液中では Cr(III) または Cr(VI) として存在し得るが、溶存酸素が存在する中性水溶液中では熱力学的には Cr(VI) が安定な溶存種である。水圏環境中で複数の酸化状態をとる微量元素は Cr をはじめとして少なくない。Cr がこれらの微量元素の中で特異な点は、Cr(III) は錯形成により配位子交換不活性でかつ酸化に対して安定な有機錯体を生成するが、Cr(VI) は酸素酸なので比較的不活性なこと、すなわち、低酸化数化学種と高酸化数化学種が全く異なった化学的特性を示す点にある。このため、Cr は水圏中では非常に複雑な挙動をされると考えられる。水圏に人為的に放出され蓄積された Cr(VI) の挙動や除染の観点からの研究は多いが、自然状態での Cr の挙動や輪廻に関する研究は少ない。この一因は、Cr の水圏中での挙動が複雑なことにあると思われる。

Cr の化学的特性と観測事実に基づいて中山ら [1] が提唱し、著者が一部修正した外洋における Cr の輪廻モデルを図 1 に示す。このモデルは、沿岸や河川などの淡水中でもおおむね適用が可能であろうと考えている。本稿では、図 1 に描かれた過程のいくつかについて、著者が得た知見を中心に概説する。

2. 外洋における Cr の分布 [2]

外洋における Cr(VI) の鉛直分布は、弱りサイクル型であることはほぼ確立されたものと

いってよい [1-6]。しかし、Cr(VI) 以外に、Cr(III) や有機態 Cr が溶存していることが明らかとなっている [1,4,5]。Cr(VI) が弱りサイクル型の分布を示すことは、表層近傍で Cr(VI) が生物に取り込まれているか、あるいは生物の活動によって Cr(VI) が別の化学形に変えられていることを強く示唆する。しかし、外洋での Cr の広域的な分布は明らかではなかった。

本節では、白鳳丸 KH-05-2 次航海における観測で得られた、Cr の太平洋での広域的な分布の特徴を概観する。

まず、全観測点の鉛直分布を図 2 に示す。かなりばらつきが大きいが、弱りサイクル型分布をしている傾向が見られる。Cr と他の化学種との相関係数は表 1 に示したとおりで、全デー

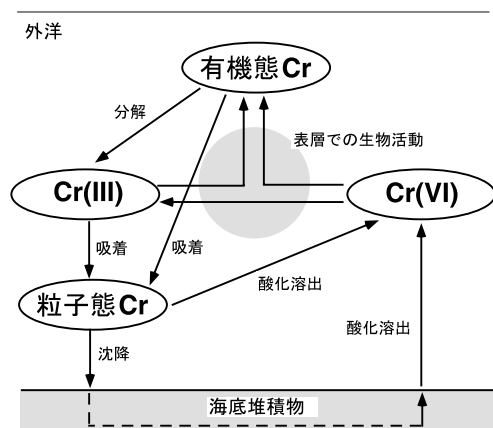


図 1 外洋における Cr の輪廻モデル

*高知女子大学生活科学部環境理学科教授

タで栄養塩類との間でのみ若干高い正の相関が見られた。しかし、300mを境として、それよりも浅い層での相関を見た場合、および、それよりも深い層での相関を見た場合には、Crと栄養塩類の間にはほとんど相関はなかった(表1)。このことは、Crは300mより浅い層では深い層よりも低濃度となる傾向はあるが、栄養塩類との直接の相関関係はあまり強くないことを示している。

次に、全Cr(Cr(III)+Cr(VI))の西経160度に沿った鉛直断面分布を図3に示す。右端の測点はアリューシャン列島に最も近い点であり、500m付近にCrの強い極大が見られる。しかし、この点を除くと、全体的には中深層でやや濃度が高いという傾向が見られる。注目したいのは、北緯20度付近(ハワイ諸島付近)を境にして、それよりも北側と南側では分布の傾向がかなり異なっていることである。これより北側ではCrの分布は一様に近く、一方、南側では弱リサイクル型の傾向が強いことを示している。

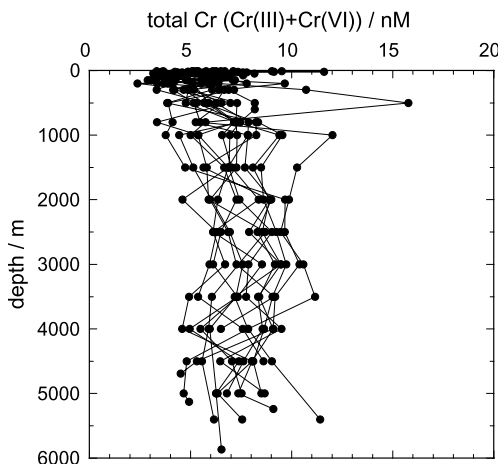


図2 中北部太平洋における全Cr濃度の鉛直分布[2] すべての測点のデータを重ね合わせてプロットしたもの。

また、南緯10度から北緯10度の間では、底層でCr濃度が減少するという傾向も見られる。

一方、太平洋の水塊構造は、図4に示した塩分の鉛直断面分布でもわかるように、太平洋深層水の上に北太平洋中層水が載った構造となっている。図3と図4を対比すると、Crの分布は塩分から推定される水塊構造とは対応していない。一方、栄養塩類の分布は塩分で推定される水塊構造とよく対応していた。したがって、Crの分布は水塊構造と対応したものではなく、また、栄養塩類と同じ挙動をしているわけでもないと考えられる。水塊構造や栄養塩類との対応関係がないとすれば、このような分布の違いを生み出す要因としては、Crの鉛直輸送と再生のしかたが北緯20度付近を境にして南北で異なっていることが考えられる。

図1に示した輪廻モデルでは、Crの鉛直輸送は主にCrの粒子状物質への吸着と粒子状物質の沈降によって担われていると推定している。Cr(VI)は粒子状物質への吸着はきわめて弱く、また有機物と錯形成もしないので、粒子状Crは主としてCr(III)であると考えられる。粒子に吸着したCr(III)が無機Cr(III)だった場合、粒子がMn酸化物を含んでいれば、溶存酸素の存在下では接触酸化によるCr(VI)への酸化と粒子からの溶出が促進される[7]。一方、

表1 全Cr濃度と他の化学種濃度との相関係数[2]

	全データ	300m以浅	300m以深
塩分	0.00	-0.14	0.13
溶存酸素	-0.26	-0.03	0.07
ケイ酸	0.46	0.13	0.19
硝酸	0.40	0.03	0.12
亜硝酸	-0.24	-0.16	-0.08
クロロフィル	-	-0.03	-

Cr(III)が生物生産に伴って生じた安定なCr(III)有機錯体の形で粒子に吸着しているのであれば、酸化溶出はほとんど起こらず、粒子にとり込まれたCr(III)有機錯体は粒子の沈降に伴う分解によって、きわめてゆっくりと再生されていくであろう。以上を考慮すると、有光層以深の深層における全Cr濃度の増加は、主要には粒子状物質に吸着した無機Cr(III)の酸化溶出によるものであり、これにCr(III)有機錯体の形で取り込まれていたCrが粒子状物質の溶解再生の過程で酸化分解されて付加されたことによるものと考えることができる。図1のモデルが外洋におけるCrの輸廻モデルとして妥当なものであり、南北での分布の違いがCrの鉛直輸送過程の違いによるものであるとすれば、南部でのCrの鉛直輸送と粒子状物質からの再生が北部に比べて顕著であることを示しているものと考えることができる。粒子状炭素フラックスと全Crフラックスが強い正の相関関係にあることを示すデータ[5]もあり、全Cr分布が生物生産によって生成した有機物の鉛直輸送と再生過程を強く反映している可能性がある。

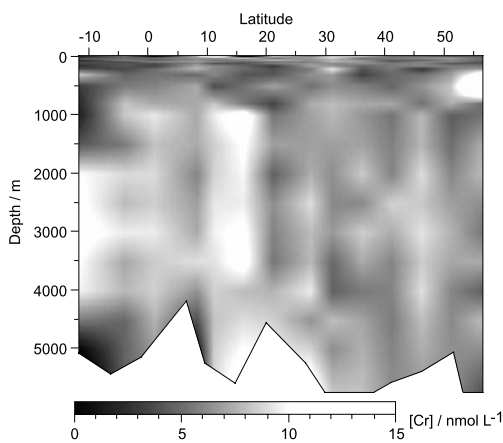


図3 中北部太平洋における全Cr濃度の鉛直断面分布(西経160度)[2]

一方、南側中層での弱い極大が水平方向の移流拡散による供給によると考えることもできる。この場合、全Crの供給源が何なのかが問題となる。このためには、東西方向の縦断面分布を得ることが必要である。

図3に示した北緯20度以南での鉛直分布が以上のいずれのプロセスによるものなのか、今後の検証が必要である。

3. 熱水域でのCrの分布[4]

マヌス海盆は、ビスマルク海にあって開裂速度が非常に大きい(10cm/y以上)背弧海盆であり、開裂軸に沿った海底熱水活動が活発な海域である。白鳳丸KH-90-3次航海における化学トレーサによる熱水探査において観測したCr溶存種、溶存Mnおよび粒子態Mnの分布を図5に示す。Mnは熱水トレーサのひとつとなる化学種であり、CH₄、Alの分布と組み合わせることにより、熱水プルームの広がりの様子が明らかにされている[8]。図5中のAQ36は熱水噴出が発見された窪地(DESAMOS Caldron)である。この窪地のやや上にある

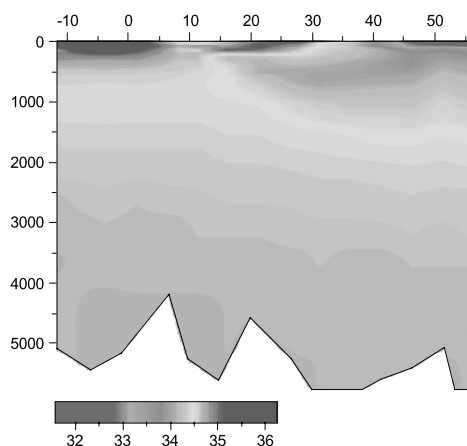


図4 中北部太平洋における塩分の鉛直断面分布(西経160度)[2]

Mn 濃度極大層が、DESMOS Caldron を起源とすると思われる熱水プルームに対応している。この Mn 極大に対応するように粒子態 Cr の極大があり、Cr(VI) が低濃度となっている。一方、これに対応するような Cr(III) の極大は存在しない。このことから、このプルーム中では、Cr(VI) の Cr(III) への急速な還元と粒子状物質への吸着除去が起こったものと考えられる。一

方、AQ37でもほぼ同深度に Mn 極大が見られ、これに対応する Cr(VI) の濃度の低下が見られるが、対応する粒子態 Cr の増加は見られない。AQ36で見られた Al の極大が AQ37では見られないことから、粒子態 Cr が存在しないのは、粒子状物質が海水中から Al および Cr(III) を吸着除去して沈降してしまったためと考えることができる。もし AQ37のプルームが AQ36と

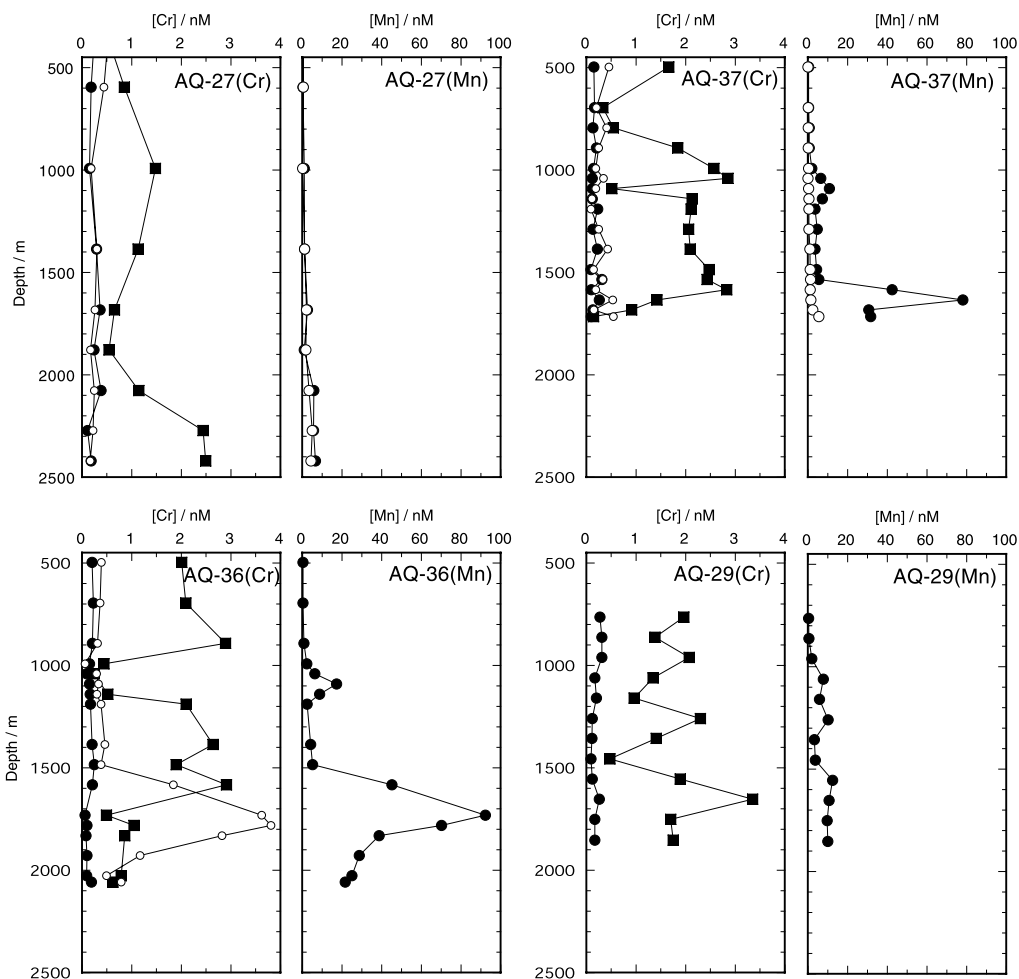


図5 ビスマルク海マヌス海盆東部における Cr, Mn の分布[4]
 AQ27, 3°39.55' S, 151°30.08' E; AQ37, 3°42.11' S, 151°41.62' E; AQ36, 3°41.99' S, 151°52.18' E; AQ29, 3°43.03' S, 152°9.92' E. Cr 分布図中の●は溶存 Cr(III), ■は溶存 Cr(III) + Cr(VI), ○は粒子態 Cr, Mn 分布図中の●は溶存 Mn, ○は粒子状 Mn である。AQ36の粒子状 Mn, AQ29の粒子状 Cr, Mn は測定していない。溶存 Mn の分布データは文献[8]による。

独立したプルームであるとすれば、AQ37の方は粒子状物質が沈降するのに十分な時間が経過した古いプルームであると考えられる。Cr(VI)の濃度異常が保持されていることから、周辺の海水との混合がきわめて遅いことが推測され、安定な水塊として存在していることがうかがわれる。

一方、AQ36とAQ37の1,000m付近に見られるMnの小さな極大はメガプルームの痕跡であると考えられているが、この深度においても粒子態Cr増加を伴わないCr(VI)の極小が見られる。AQ36とAQ37の1,000m付近にもAlの極大は見られなかったことから、Cr(VI)の極小は、やはり、Cr(VI)が還元されて粒子状物質に吸着除去されたことによるものと考えられる。Mn、Al、CH₄のいずれについても濃度異常がわずかしか見られなかったAQ27とAQ29においても、Cr(VI)濃度の低下が見られる深度がある。Cr(VI)の濃度異常は、MnやAlが除去されCH₄が分解されてしまった後も、かなり長い期間にわたって熱水プルームが保持

されていることを示しているのかも知れない。

次に、白鳳丸KH-03-4次航海における観測で得た、東太平洋海膨およびその周辺におけるCrの鉛直分布を図6に示す。HY11は東太平洋海膨中心部からかなり離れた地点であり、HY15AおよびHY16は東太平洋海膨中央に近い点である。HY15Aでは水深2500mを中心としてMnの顕著な濃度異常(最大3nM)が見いだされており、HY16の1,800m(1nM)および2,400m(0.7nM)にも弱いMn極大が見いだされている[9]。いずれの地点においても、Cr(III)濃度は典型的な外洋とほとんど同じレベルとなっている。一方、HY15Aにおいては、1,500mと3,000mを中心として顕著なCr(VI)の濃度減少が見られ、HY16においては1,000mと2,800mにわずかなCr(VI)の極小が見られる。しかし、これらの深度はMnが濃度異常を示した深度とは必ずしも対応していない。この海域で観測されたMn濃度異常は、マヌス海盆で見られた濃度異常(最大100nM)に比べてかなり小さい。このことは、熱水プルーム

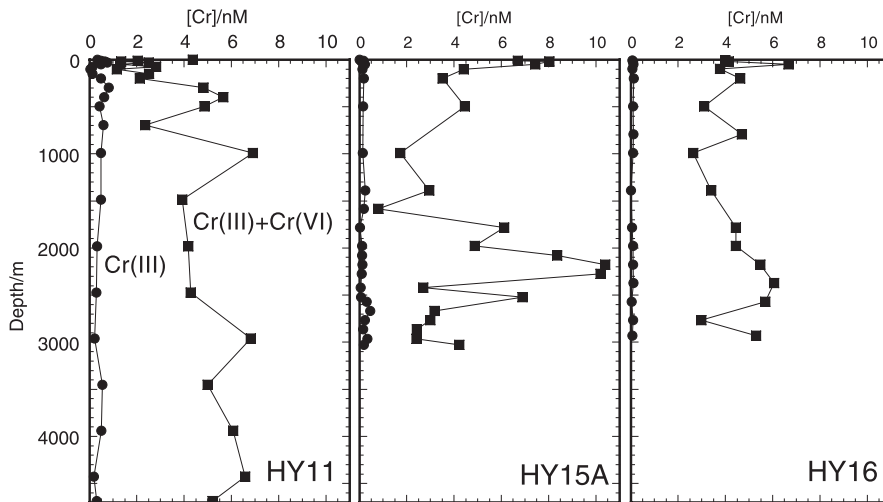


図6 東太平洋海膨付近の海域におけるCr溶存種の分布[4]
HY11, 15°9' S, 85°50' W ; HY15A, 25°0' S, 116°0' W ; HY16, 26°0' S, 120°0' W.

が周辺の海水に希釈されたか、あるいは、熱水ブルーム生成後に長時間が経過したかのいずれかであると考えられるが、HY15AにおけるCr(VI)の濃度異常が顕著であることを考慮すると、後者であると推定される。

一方、フィジー海盆の海底熱水活動域におけるCrの観測結果[10]によると、熱水の強い影響を受けた海底近くの海水中に、外洋の平均的なCr濃度の数倍（最大で48nM）のCrが溶存しており、そのほとんどがCr(III)であること、そこから離れるに従ってCr(III)濃度の低下とCr(VI)濃度のゆるやかな増加が見いだされている。このような分布から、海水中のCr(VI)が熱水中の硫化水素によりCr(III)に還元され、生成したCr(III)は有機錯体の生成によって安定化され、Cr(VI)への酸化が非常にゆっくりとした速度で起こっていると推定されている。しかし、マヌス海盆、東太平洋海膨のいずれの海域においても、Cr(VI)の減少に対応するようなCr(III)濃度の増加は見られなかったことから、これらの海域でのCrの挙動はフィジー海盆とは大きく異なっていると思われる。

4. 沿岸におけるCrの分布[11]

地圏の鉱物内に存在するCrのほとんどはCr(III)であることから、陸域からの物質供給の影響を強く受ける沿岸海域においては、Cr(III)の濃度が外洋よりも大きいと予想される。次の節で述べるように、陸水中でのCrの挙動は単純ではないと推定されるが、ここでは沿岸域のCrの分布の一例として、高知県海洋深層水研究所の取水施設で採取した室戸岬近傍の沿岸水中でのCrの分布を紹介する。

室戸岬直近の水深320mの海底直上で採取した海水(DSW)中の溶存全Cr濃度は0.9~2.3 nMであり、北太平洋海水中の平均的な濃度

(3 nM程度)と同程度かやや小さかった。しかし、溶存Cr(III)の溶存全Crに対する割合は30~60%であり、北太平洋海水中の典型的な比率(10%以下)に比べてかなり高かった。このことは、DSWが陸起源あるいは海底起源のCr(III)の供給を受けていることを示唆している。

一方、DSW中のCrをルミノール-過酸化水素系を用いた化学発光法で測定したところ、触媒活性を持つCr(III)は溶存Cr(III)の10%程度であった。この比率は、水和Cr(III)を人工海水に添加し長時間放置した後の触媒活性を持つCr(III)の比率と同程度である[12]。このことは、DSW中には還元されて間もないCr(III)はほとんど含まれていないことを示している。

DSWと室戸岬沖表面海水(SSW)のCr化学種濃度の日観測における時間変化を図7に示す。DSWとSSW中のCr溶存種濃度は連動して変動しているように見える。この傾向は、1年間の通年観測でも見られた。DSW、SSWとも海底に固定した採水設備から採水しているため、海底に接する水塊が移動して交替すると、取水した海水中の成分も変動する。DSWとSSW中のCr溶存種濃度が連動して変動する傾向を持っていることは、水深0mの海水と300mの海水が同一の水塊として移動したことを示唆している。

以上のように、陸や海底の影響を強く受ける沿岸海域では、Crの分布や変動は外洋とはかなり異なっていた。

5. 河川水中でのCrの分布[13]

高知市の中心部を流下する久万川は典型的な都市河川であり、市街域では周辺からの付加を受けて有機汚濁を中心とした汚濁が進んでいる。

しかし、市街域に入る直前の流域では、水質階級 I の指標水生生物が優先して生息しており、清浄な水質が維持されている。一方、久万川は高知市北部に東西方向に長く胚胎する蛇紋岩地質帯を南北に横切って流下しており、この影響を受けて、河川水や堆積物中の Mg, Cr, Ni が他の河川と比べて特異的に多いという特徴を持っている [14]。このような特徴的な流域地質を持つ久万川水は、Cr の陸水中での挙動を観測するのに適している。

久万川水中の Cr 溶存状態の観測結果を図 8

に示す。久万川水中の溶存全 Cr の濃度は、蛇紋岩地質帯（地点 2, 3）およびその直下（地点 4, 5）で最大値 50nmol/L を示し流下とともに減少することから、久万川水中の Cr の主な起源は蛇紋岩地質帯からの溶出であると推定される。一方、久万川水中の Cr の主要な溶存形は流域の全域にわたって Cr(VI) であった。蛇紋岩に含まれる Cr は Cr(III) であるから、Cr は溶出の過程で速やかに Cr(VI) に酸化されたか、溶出後に河川中で速やかに酸化されたかのいずれかであると推定される。

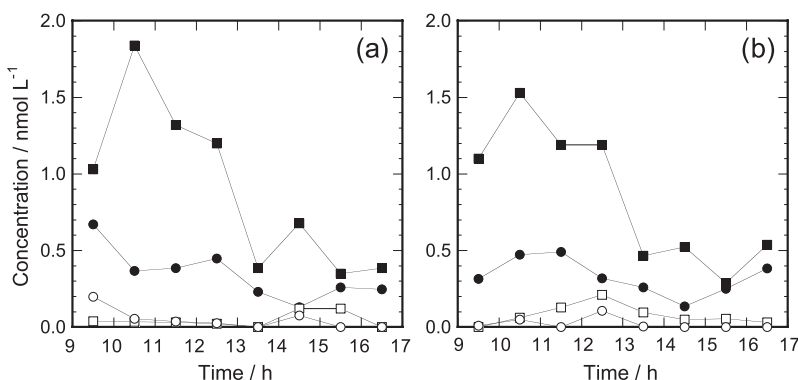


図7 室戸岬沿岸海水中の Cr 化学種濃度の日観測における時間変化 (1990年11月25日) [11]
(a)室戸海洋深層水, (b)室戸岬沖表面水. ●, Cr(III); ■, Cr(III)+Cr(VI); ○, organic Cr; □, particulate Cr.

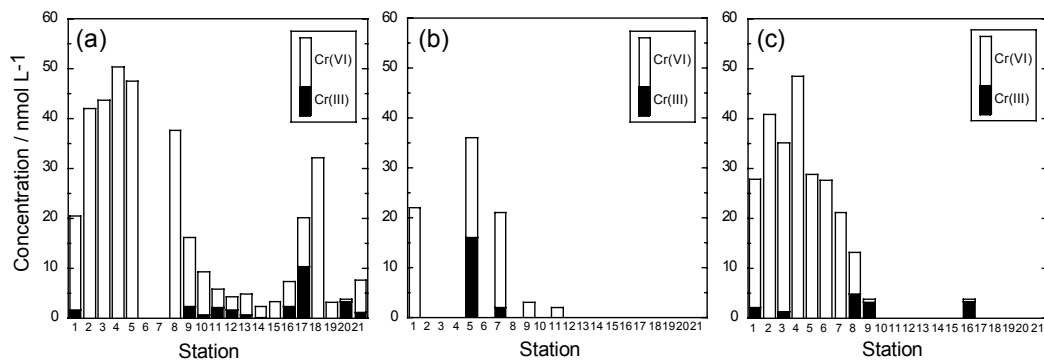


図8 久万川における Cr 溶存種の濃度分布 [13]
(a)2004年12月17日, (b)2005年12月29日, (c)2006年1月13日. 地点1~15は久万川, 地点16~21は久万川に流入する河川.

次に、河川水中の Cr の供給要因を明らかにするために、高知市北部の蛇紋岩地質帯で採取した蛇紋岩を用いて Cr の溶出実験を行った。結果は表 2 に示したように、Cr(VI)は検出されず Cr(III)のみが検出された。すなわち、蛇紋岩から溶出した直後の Cr はすべて Cr(III)であった。このことから、久万川水中では、Cr は蛇紋岩から溶出した後に河川水中で Cr(VI)に酸化された可能性が高いと考えられる。しかし、溶出実験を 1 ヶ月継続しても、図 9 に示し

表 2 風化蛇紋岩から溶出した Cr 化学種*[13]

試料番号	試料質量 /g	溶出量/(nmol/g)		
		Cr(VI)	全 Cr	Cr(III)**
1	0.25	0.00	0.19	0.19
2	0.25	0.00	0.08	0.08
3	0.50	0.01	0.09	0.08
4	0.50	0.00	0.07	0.07

*粉碎した風化蛇紋岩 (150 μ m 以下) を純水 40mL に懸濁させて、超音波洗浄機に 15 分かけ、ろ過した上澄み中の Cr を測定したもの

**全 Cr から Cr(VI) を差し引いた値

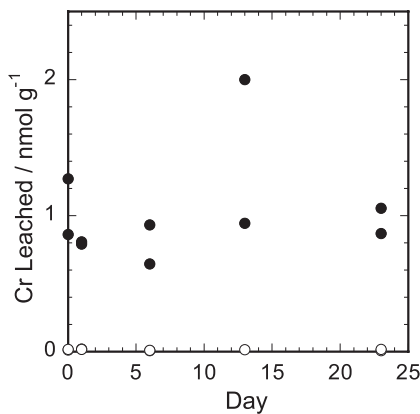


図 9 風化蛇紋岩を懸濁させた水中の Cr 化学種濃度[16]

粉碎した風化蛇紋岩 (150 μ m 以下) 4.0g を純水 100mL に懸濁させて、超音波洗浄機に 15 分かけて、その後、1 日に 1 回再懸濁させ、上澄み中の Cr 化学種濃度を測定したもの。

○, Cr(VI); ●, 全 Cr.

たように、Cr の溶出量は増加せず、溶出した Cr(III)の Cr(VI)への酸化もほとんど進行しなかった。河川堆積物からの Cr の溶出と酸化を促進する過程がどのような過程なのかについては、今後、さらに検討していくことが必要である。

一方、流下にとまなう溶存 Cr(VI)の減少は、流入河川水や海水による希釈だけでは説明できない。図 10 に示したように、溶存 Cr(VI)と粒子状 Cr の間に逆相関がある傾向が見られることから、粒子状物質への取り込みが Cr の主要な除去過程のひとつであることが示唆された。

6. Cr 化学種に対する植物プランクトンの影響[17]

外洋において全 Cr が弱栄養塩型の鉛直分布を示すことや、室戸岬沿岸表面水におけるクロロフィル a 濃度と Cr(VI)濃度に負の相関が見られること[11]は、Cr(VI)の還元と植物プランクトンの活動に何らかの関連があることを示唆している。有光層における Cr の溶存形変化とりわけ Cr(VI)から Cr(III)への還元と植物

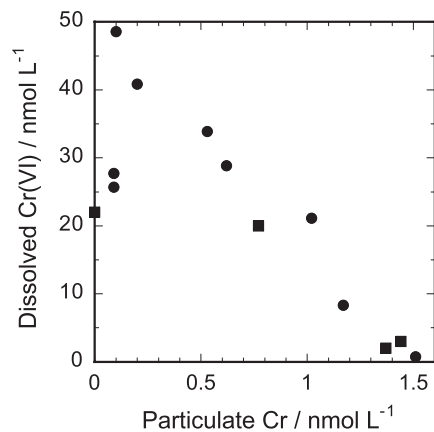


図 10 久万川における溶存 Cr(VI)と粒子態 Cr の関係[13]

■, 2005年12月29日; ●, 2006年1月13日.

プランクトンの活動の関係を明らかにするために、バッチ培養実験を行ったところ、植物プランクトンの増殖段階の定常期においてCr(VI)の濃度減少が見られた。

そこで、定常期に見られたCr(VI)減少の要因を明らかにするために、植物プランクトンが定常期にさしかかったときに培養液あるいはそれをろ過したものに1 $\mu\text{mol/L}$ のCr(VI)を添加して、照射下および遮光下において培養を続けた。ろ過によって植物プランクトンを除去した試料については、照射（図11(a)）、遮光（図11(b)）のいずれの条件下においても、Cr(VI)の顕著な減少は見られなかった。この

ことは、Cr(VI)還元が定常期までの間に植物プランクトンが細胞外に排泄した溶存物質によって起こるのではないことを示している。未ろ過のまま遮光して培養を続けた場合、クロロフィルaもフェオフィチンも大きな増加や減少は示さず、Cr(VI)の顕著な減少も見られなかった（図11(c)）。一方、未ろ過のまま照射し続けた場合、照射開始約0.5日後にCr(VI)の顕著な減少が見られた（図11(d)）。Cr(VI)の減少に対応してフェオフィチンの急激な増加が見られ、これに少し遅れてクロロフィルaの急激な減少が見られた。フェオフィチンが増加してクロロフィルaが減少したことは植物プラン

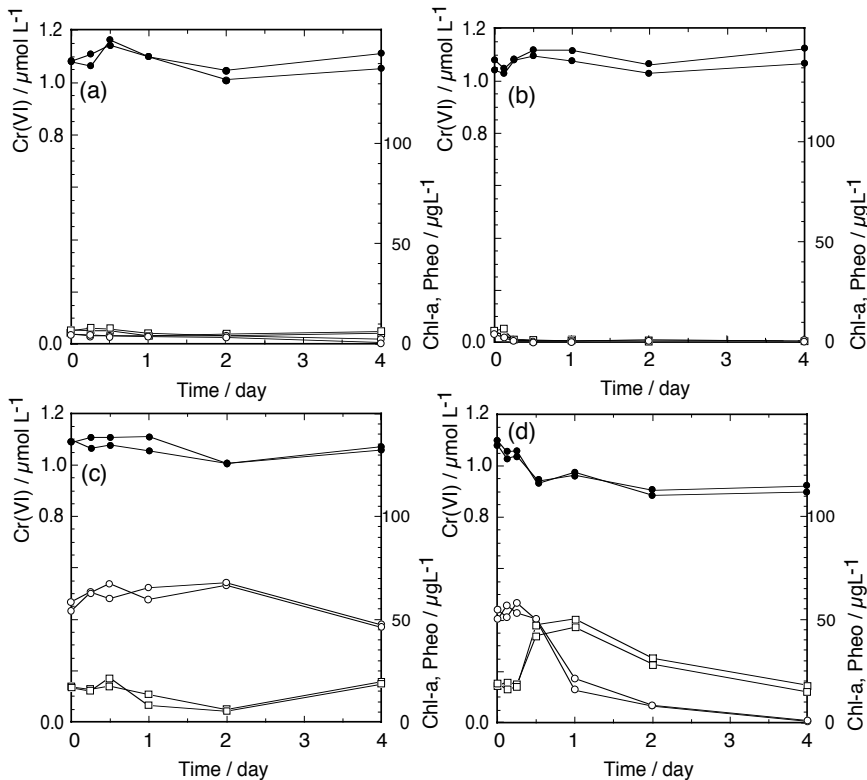


図11 定常期後のCr(VI)、クロロフィルa、フェオフィチンの濃度変化[17]
 (a)ろ過試料、遮光；(b)ろ過試料、照射；(c)未ろ過試料、遮光；(d)未ろ過試料、照射。
 ●, Cr(VI)；○, クロロフィルa；□, フェオフィチン。

クトンがこの時期に死滅したことを示している。Cr(VI)の還元が死滅した植物プランクトン細胞の内部で起こるのか、それとも、細胞の破壊に伴って細胞外に放出される物質によって起こるのかは明らかではないが、Cr(VI)の還元は植物プランクトンの死滅の過程の中で起こるものと推定される。

海洋のような定常状態に近い状態となっていると思われる系では、クロロフィル a の極大層では植物プランクトンの増殖と死滅が同時に起こりながら定常状態に近い状態を維持していると思われるので、上の推定が正しいとすれば、外洋や沿岸で観測された Cr(VI)とクロロフィル a の間の負の相関は、Cr(VI)の還元が植物プランクトンの増殖や光合成過程ではなく、死滅の過程と関係しているためと考えられる。

7. おわりに

以上に見てきたように、水圏における Cr の化学種別分布は水圏の環境によって大きく異なっている。残念ながら、得られた知見はまだ断片的なものに留まっており、Cr の生物地球化学的あるいは海洋化学的意義は未だ明確になっていない。今後も Cr に関するジグソーパズルのピースをさらに収集・集積しつつ、これらを組み合わせることで Cr の水圏での挙動の全体像を明らかにすることを目指したい。

謝 辞

本稿に述べた研究は、故・中山英一郎先生が先駆的な成果をあげられた海洋中の Cr に関する研究を基礎として行ったものです。中山先生には、貴重な助言や様々なご支援をいただきました。ここに深く感謝いたします。外洋および沿岸の試料の採取には、東京大学海洋研究所海洋化学部門無機化学分野、研究船白鳳丸、高知

県海洋深層水研究所の方々のご協力をいただきました。試料の分析では、高知女子大学家政学部生活理学科、同生活科学部環境理学科の多くの卒業研究生にご協力いただきました。ここに感謝いたします。

引用文献

- [1] E. Nakayama, H. Tokoro, T. Kuwamoto, T. Fujinaga (1981): *Nature*, 290, 768-770.
- [2] 一色健司 (2010): *月刊海洋*, 42, No. 1, 27-30.
- [3] W. Sirinawin, D.R. Turner, S. Westerlund (2000): *Mar. Chem.*, 71, 265-282.
- [4] 一色健司 (2005): *月刊海洋*, 号外 No. 39, 69-78.
- [5] D.P. Connelly, P.J. Statham, A.H. Knap (2006): *Deep-Sea Res. I*, 53, 1975-1988.
- [6] Y. Nozaki (2001): *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Vol. 2 (J. Steele, S. Thorpe and K. K. Turekian, eds.) 840-845, Academic Press, London.
- [7] E. Nakayama, T. Kuwamoto, T. Tsurubo, T. Fujinaga (1981): *Anal. Chim. Acta*, 130, 401-404.
- [8] T. Gamo, H. Sakai, J. Ishibashi, E. Nakayama, K. Isshiki, H. Matsuura, K. Shitashima, K. Takeuchi, S. Ohta (1993): *Deep-Sea Res.*, 40, 2335-2349.
- [9] T. Doi, H. Obata (2004): Personal communication.
- [10] S. Sander, A. Koschinsky (2000): *Mar. Chem.*, 71, 83-102.
- [11] 一色健司 (2004): *高知女子大学紀要生活科学部編*, 53, 11-17.
- [12] K. Isshiki, E. Nakayama (2001): *Anal.*

Sci., 17 Supplement, i1571-i1574.

- [13] 一色健司 (2007) : 高知女子大学紀要
生活科学部編, 56, 67-73.
- [14] 一色健司, 古庄まみ, 仁志貴子, 前原眞
智子 (1999) : 高知女子大学紀要 生活科学
部編, 48, 7-19.
- [15] 一色健司 (2007) : 分析化学討論会 (講
演番号 E1022), 日本分析化学会, 宇都宮.
- [16] 一色健司 : 未発表データ
- [17] 一色健司 (2002) : 海洋化学研究, 15,
114-119.