

# 海水の無機成分——溶存化学種を中心に

桑本 融\*

われらの太陽系の中で地球は生物を生み出したユニークな存在であり、生命の誕生は原始の海に営まれたといわれる。その海水の成分は当然、今までにも調べられてきてはいるが、試験管内での海水ではなく、あるがままにおかれた海水はきわめて複雑な系を持っている。宏大な海洋の微妙なバランスに注目したい。

海水は、当初、簡単な塩の溶液と考えられ、無機化学あるいは分析化学的立場で取り扱われてきたが、濃厚電解質溶液である海水を正しく解釈するには多くの補正項を導入する必要があった。海水を化学的に認識するためには、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濃厚溶液で、大気中のガスとの交換、推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、準平衡系であることを把握した上で、個々の現象を明らかにすることが必要であると考え。このため、本稿では溶存化学種の問題を中心に海水の性格について考えてみた。

## 海水の主成分

海水の主成分は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{BO}_3^-$ で構成される。その量的関係は表1に示す通りである。その中で多いのが $\text{Cl}^-$ であることは今では衆知の事実である。しかし、このような値がでるまでには多くの人々が測定に従事してきたのである。18世紀末から19世紀初頭にかけては、海水の成分を定量するとき、ただ単に海水を蒸発させて塩分を析出分離するだけであつたので、当然のことながら、蒸発乾固の条件が異なれば析出塩分量が異なるという非定量的な分析が行なわれた。当時 Lavoisier は、塩には塩化

カルシウムや硫酸ナトリウムが含まれていることを知っていたといわれているが、J. Murray(1818)も析出塩類が混合物であることに気がつき、カチオンとアニオン（当時はそれぞれ acid と base と呼んでいた）を別々に分析しなければ、海水の主成分を明らかにすることができないと考えた。そこで、硫酸イオンは塩化バリウムで沈殿、カルシウムはシュウ酸塩で沈殿したのち硫酸塩に変え、マグネシウムはリン酸アンモニウムを加えてピロリン酸塩沈殿を生成させて秤量した。さらにアニオンに対しては、Murray と Marcet(1819)がそれぞれ別箇に、海水に硝酸銀を添加し、塩化銀沈殿によって塩化物イオンを定量した。また、アニオンとカチオンに重量差があることから、この差がナトリウムに起因するものとして計算した。当時は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ しか定量されてはいなかったが、多少の改良を加えれば最近まで行なわれていた定量法とほとんど変わらない程度に完成されていた。“海水中に溶存している塩分の量は、場所によって少し異なるけれども、組成および成分相互の割合はほぼ同じ”といった結果が得られていたことは、まったく素晴らしい

表1 海水中の主成分イオン

イオン	g/kg 海水 (35%)	g/kg/Cl %	イオン	g/kg 海水 (35%)	g/kg/Cl %
$\text{Cl}^-$	19.354	0.9989	$\text{Na}^+$	10.77	0.5560
$\text{SO}_4^{2-}$	2.712	0.1400	$\text{Mg}^{2+}$	1.290	0.0665
$\text{Br}^-$	0.0673	0.00347	$\text{Ca}^{2+}$	0.4121	0.02127
$\text{F}^-$	0.0013	0.000067	$\text{K}^+$	0.399	0.0206
$\text{BO}_3^-$	0.0045	0.000232	$\text{Sr}^{2+}$	0.0079	0.00041

\* Tooru KUWAMOTO, 京都大学理学部化学教室

表2 海水中の元素の溶存量

元素	溶存化学種 (推定)	濃度(モル)	μg/l	元素	溶存化学種 (推定)	濃度(モル)	μg/l
Li	Li <sup>+</sup>	2.6×10 <sup>-5</sup>	180	Cd	CdCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1×10 <sup>-9</sup>	0.1
Be	BeOH <sup>+</sup>	6.3×10 <sup>-10</sup>	5.6×10 <sup>-3</sup>	In	In(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.8×10 <sup>-12</sup>	1×10 <sup>-4</sup>
B	B(OH) <sub>3</sub> , B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4.1×10 <sup>-4</sup>	4440	Sn	Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup> (?)	8.4×10 <sup>-11</sup>	1×10 <sup>-2</sup>
C	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>2</sub>	2.3×10 <sup>-3</sup>	2.8×10 <sup>4</sup>	Sb	Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup> (?)	2×10 <sup>-9</sup>	0.24
N	N <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.07×10 <sup>-2</sup>	1.5×10 <sup>5</sup>	Te	HTeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
O	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub>	55	8.8×10 <sup>9</sup>	I	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	5×10 <sup>-7</sup>	60
F	F <sup>-</sup> , MgF <sup>+</sup>	6.8×10 <sup>-3</sup>	1.3×10 <sup>3</sup>	Cs	Cs <sup>+</sup>	3×10 <sup>-9</sup>	0.4
Na	Na <sup>+</sup>	4.68×10 <sup>-1</sup>	10.77×10 <sup>6</sup>	Ba	Ba <sup>2+</sup>	1.5×10 <sup>-7</sup>	2
Mg	Mg <sup>2+</sup>	5.32×10 <sup>-2</sup>	12.9×10 <sup>5</sup>	La	La(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2×10 <sup>-11</sup>	3×10 <sup>-3</sup>
Al	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.4×10 <sup>-8</sup>	2	Ce	Ce(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1×10 <sup>-10</sup>	1×10 <sup>-3</sup>
Si	Si(OH) <sub>4</sub> , MgH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>+</sup> (?)	7.1×10 <sup>-5</sup>	2×10 <sup>6</sup>	Pr	Pr(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	4×10 <sup>-12</sup>	6×10 <sup>-4</sup>
P	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2×10 <sup>-6</sup>	60	Nd	Nd(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1.9×10 <sup>-11</sup>	3×10 <sup>-3</sup>
S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.82×10 <sup>-2</sup>	9.05×10 <sup>5</sup>	Pm	Pm(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>		
Cl	Cl <sup>-</sup>	5.46×10 <sup>-1</sup>	18.8×10 <sup>6</sup>	Sm	Sm(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	3×10 <sup>-12</sup>	0.5×10 <sup>-4</sup>
K	K <sup>+</sup>	1.02×10 <sup>-2</sup>	3.8×10 <sup>5</sup>	Eu	Eu(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	9×10 <sup>-13</sup>	0.1×10 <sup>-4</sup>
Ca	Ca <sup>2+</sup>	1.02×10 <sup>-2</sup>	4.12×10 <sup>5</sup>	Gd	Gd(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	4×10 <sup>-12</sup>	7×10 <sup>-4</sup>
Sc	Sc(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1.3×10 <sup>-11</sup>	6×10 <sup>-4</sup>	Tb	Tb(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	9×10 <sup>-13</sup>	1×10 <sup>-4</sup>
Ti	Ti(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup> (?)	2×10 <sup>-8</sup>	1	Dy	Dy(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	6×10 <sup>-12</sup>	9×10 <sup>-4</sup>
V	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5×10 <sup>-8</sup>	2.5	Ho	Ho(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1×10 <sup>-12</sup>	2×10 <sup>-4</sup>
Cr	Cr(OH) <sub>3</sub> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.7×10 <sup>-9</sup>	0.3	Er	Er(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	4×10 <sup>-12</sup>	8×10 <sup>-4</sup>
Mn	Mn <sup>2+</sup> , MnCl <sup>+</sup>	3.6×10 <sup>-9</sup>	0.2	Tm	Tm(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	8×10 <sup>-13</sup>	2×10 <sup>-4</sup>
Fe	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.5×10 <sup>-8</sup>	2	Yb	Yb(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	5×10 <sup>-12</sup>	8×10 <sup>-4</sup>
Co	Co <sup>2+</sup> , CoCO <sub>3</sub> (?)	8×10 <sup>-10</sup>	0.05	Lu	Lu(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	9×10 <sup>-13</sup>	2×10 <sup>-4</sup>
Ni	Ni <sup>2+</sup> , NiCO <sub>3</sub> (?)	2.8×10 <sup>-8</sup>	1.7	Hf		4×10 <sup>-11</sup>	7×10 <sup>-3</sup>
Cu	CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , CuOH <sup>+</sup>	8×10 <sup>-9</sup>	0.5	Ta		1×10 <sup>-11</sup>	2×10 <sup>-3</sup>
Zn	ZnOH <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	7.6×10 <sup>-8</sup>	4.9	W	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5×10 <sup>-10</sup>	0.1
Ga	Ga(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4.3×10 <sup>-10</sup>	0.03	Re	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2×10 <sup>-11</sup>	4×10 <sup>-3</sup>
Ge	GeO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (?), Ge(OH) <sub>4</sub>	6.9×10 <sup>-10</sup>	0.05	Au	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2×10 <sup>-11</sup>	4×10 <sup>-3</sup>
As	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5×10 <sup>-8</sup>	3.7	Hg	HgCl <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , HgCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> (?)	1.5×10 <sup>-10</sup>	3×10 <sup>-2</sup>
Se	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.5×10 <sup>-9</sup>	0.2	Tl	Tl <sup>+</sup>	5×10 <sup>-11</sup>	1×10 <sup>-2</sup>
Br	Br <sup>-</sup>	8.4×10 <sup>-4</sup>	6.7×10 <sup>4</sup>	Pb	PbCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	2×10 <sup>-10</sup>	3×10 <sup>-2</sup>
Rb	Rb <sup>+</sup>	1.4×10 <sup>-6</sup>	120	Bi	BiO <sup>+</sup> , Bi(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1×10 <sup>-10</sup>	2×10 <sup>-2</sup>
Sr	Sr <sup>2+</sup>	9.1×10 <sup>-5</sup>	8×10 <sup>4</sup>	Po	PoO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PoO(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> (?)		
Y	Y(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Y(OH) <sub>n</sub> <sup>3-n</sup>	1.5×10 <sup>-11</sup>	1.3×10 <sup>-3</sup>	Rn	Rn(gas)	2.7×10 <sup>-21</sup>	6×10 <sup>-13</sup>
Zr	Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup> , Zr(OH) <sub>n</sub> <sup>4-n</sup>	3.3×10 <sup>-10</sup>	3×10 <sup>-2</sup>	Ra	Ra <sup>2+</sup>	3×10 <sup>-16</sup>	7×10 <sup>-8</sup>
Nb		1×10 <sup>-10</sup>	1×10 <sup>-2</sup>	Th	Th(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup> , Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>4-2n</sup> (?)	4×10 <sup>-11</sup>	1×10 <sup>-2</sup>
Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1×10 <sup>-7</sup>	10	Pa		2×10 <sup>-16</sup>	5×10 <sup>-8</sup>
Ag	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4×10 <sup>-10</sup>	0.04	U	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	1.4×10 <sup>-8</sup>	3.2

ことであった。

さて、海水の主成分とはどのような成分を意味するのか厳密に考えると、定義しなければならない。通常は“海水中に溶けている塩分を測定する際に著しく影響を与えるイオンで、実際には1 ppm以上の濃度を有する成分”とすればよいように考えられている。ケイ素は海水中に数 ppmの濃度で溶存しているので、この範囲内にあるが、生物活動の影響を大きく受け、他の成分と典型的な挙動をしないので慣習的に除去されている。主成分組成は同一海水では一定で、塩分量\*として定義

されている。全塩の量もまた同一海水では一定である(素性が同一である海水は同一塩分と考えられている)。したがって、塩分量は保存性物質(conservative)として海水の特性化指標に利用されている。特性化指標に用いられるものとして、その他、塩素量\*, 温度, 比重などがあるが、ここでは省略する。

70年前、Sörensenは、塩分の量が一定である

\* 塩分量: 1 kgの海水に含まれる全塩分量を示し、千分率で表わす(S%)。また、塩素量は臭化物イオン、沃化物イオンをすべて塩化物イオンに換算、1 kg海水に含まれる塩化物のg数で表わす。Cl%と通常記す。

ことから、塩分量と塩素量との間に、

$$S\% (\text{塩分量}) = 1.805 \text{ Cl}\% (\text{塩素量}) + 0.030$$

という一定の関係があることを知った。最近、塩分量の測定に対し、電気伝導度を用いる方法が国際的に認められ、この関係は 1962 年以降  $S\% = 1.80655 \text{ Cl}\%$  という関係に変更されている。

この式は、 $S=35\%$  を基準にして経験的に求められているので、 $S=32\%$  とか  $S=38\%$  に変動すると  $0.026\%$  の偏差が生じ、淡水が混合して希釈されると、すなわち  $S\%$  が低下すると  $0.025\% \sim 6\%$  の大きい偏差が生じるといわれている。また、 $S\%$  は電気伝導度により測定するので、これから  $\text{Cl}\%$  を求めると上記のような偏差に基づいた誤差が生じる。したがって、 $\text{Cl}\%$  の正確な値を求めるときは古典的な硝酸銀滴定により求めなければならない。

各成分量の精確さは、表 1 の  $1 \text{ Cl}\%$  当たりの  $\text{g/kg}$  数で示されている。小数点 4 桁まで正確に測定される。ただ、 $\text{Mg}$  のみは異常で、 $0.06692 \pm 0.00004$  (Culkin, Cox, 1968),  $0.0667 \pm 0.00007$  (Riley, 1968),  $0.06626$  (Carpenter, 1973) と値が変動するので、現在  $0.01\%$  の正確さについて議論が行なわれている。海水中の主成分は、音響速度などに関係があり、海中での艦船航行など予想外のところで問題となっている。

### 海水中の微量元素

海水中の主成分以外に微量元素について注目されたのは第二次大戦後のことであり、以降多くの研究が行なわれるようになった。溶存量は表 2 のようになる。19 世紀の中頃 Marcet は、“陸上の物質は川を通して海へ入る。海の中では化学的に共存しえないものでも、不思議なことに微量ではあるが溶存している。なぜ海は貯蔵庫として働くのだろうか”という疑問を提起したという。このことは、今もなお研究の主題になっている。このように、本来“単純であるべき溶存則が数多くの要因によって一見複雑な様子を呈しているように見える”という考えのもとで研究しなければ、何一つ成果が得られなくなるのが海の研究なのである。

海水中の微量元素の研究は、生物への寄与、化学的反応性などの問題と関連があるが、現在までの成果は溶存量とか分布にとどまっているので、溶存機構の検討までには、なおかなりの道程を要すると思われる。これは、海水が濃厚電解質溶液であり、微量元素と錯形成する有機、無機の配位子が共存し、さらに微量元素の濃度が  $10^{-6} \text{ M}$  以下と低いので直接定量することが困難なことに起因する。ところが、好都合にも、海洋の主成分の組成比はほぼ一定で、 $\text{pH}$ 、温度、塩分量もまた局部的には一定と見なすことができ、ほぼ準平衡溶液として取り扱うことが可能であった。そのため、溶存量が測定できれば、溶存形は熱力学的平衡論によって計算、予測できることがわかった。表 2 の推定溶存化学種はこのような計算の結果である。なお、この問題に関しては溶存有機物と関係があるので、後で再び詳細に述べる。

### 海水中の有機化合物

Natterer (1892~94) は、海水の乾燥重量と成分合計重量に差があることを見だし、乾燥体を加熱すると炭化し、焼くとアクロレイン臭(焼魚臭)がすることから、リン酸水素ナトリウムで  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  を沈殿除去したのち、エチルエーテルで抽出したところ、グリセロールの臭いがする無色澄明の液体が回収できることを報告した。これが溶存有機物についての報告の最初とされている。続いて、表面水で約  $2 \text{ mg/l}$ 、ギリシャ沿岸で  $10 \sim 20 \text{ mg/l}$  の有機物が報告された。当初は、このようなことで、海水中の有機物が固形有機物としてより、溶存形として存在するということが大きな反響を呼んだ。炭素量の測定法は、今日とほとんど変わりなく、海水を乾固したのち、高温で燃焼して  $\text{CO}_2$  量を測るか、濃硫酸あるいは酸-重クロム酸カリで酸化したり、湿式、乾式を共用することにより測定が行なわれている。量的にも  $1 \text{ mg/l}$  というのが平均的な値となっている。

溶存有機物の研究は、生物関係の研究者によって、食物関連研究として進められ、1950 年代以後、蛋白質、脂肪酸、ビタミン、ホルモンなど数多くの化合物が確認された。これら多くの有機化

化合物、たとえば糖とかアミノ酸は生体分解中間体と考えられる一方で、光化学反応の結果溶存するとも考えられている。しかし、これらの生成あるいは規制因子については明らかでない。分析化学的には、濃縮、共存物質の分離、無機塩の影響などに注目すれば、存在量の測定は容易に行なうことができると考えられるが、有機化合物の役割ということになる簡単な話題ではなくなる。

### 海洋の成分は何を教えるか？

海洋化学の歴史は一義的には無機化学の歴史とあってよく、そのなかでも、無機分析化学が研究の大部分を占めてきた。海水中の金属イオンは、実験室で学んだ化学的知見とまったく異なった挙動を示す。たとえば、活量係数は当然の如く1以上になり、単純水溶液で好結果が得られる分析方法を海水に応用した途端に、満足すべき結果が得られなくなるなどの不思議さがあった。これは、今日では、強電解質、溶存化学種の多様性、活性有機物、固形懸濁質への吸着、錯形成などが著しく影響することが明らかになり、その結果であるとされている。溶存イオン種を例にあげると、古くは完全解離したフリーイオンで溶存すると考えられていた化学種も、最近では表3に示すように、研究者によって計算値は異なるが、種々の溶存形態が示されている。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を例にして説明すると、フリーの2価イオンとして約50%を占め、その他はNaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、KSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、MgSO<sub>4</sub><sup>0</sup>、CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup>のような溶存種で構成されていることがわかるであろう。

海洋中の主成分は常に一定の組成で溶存することを先に述べたが、微量元素あるいは微量化合物の量は場所、季節による変動が大きい。とくに、表層水と呼ぶ深さ約1,000m程度までの海水の組成は、季節、地形、海流、生物相などによって著しく影響を受ける。これに反し、1,000m以深の

表3 イオン対としてのアニオンの存在比(%:イオン会合モデルによる)

アニオン	イオン対	Garrels ら*	Bernar ら*	Pytkowicz ら**	Elgquist ら**	Dyrssen ら**
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	18.3	21.9	37.0	39.0	43.2
	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.6	0.7	0.4	0.4	—
	MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	22.7	23.5	19.3	14.5	17.5
	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	3.2	3.7	3.9	4.1	3.4
	フリーイオン	55.2	50.2	39.4	42.0	35.9
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.5	19.1	17.1	16.7	—
	MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	67.0	63.3	67.8	68.4	54.8
	CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	6.6	7.1	6.3	6.2	10.6
	フリーイオン	8.9	10.5	8.8	8.7	34.6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	8.6	8.3	8.5	8.5	—
	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	17.1	14.5	17.6	18.1	4.8
	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.4	3.2	3.3	3.3	0.9
	フリーイオン	70.9	74.0	70.6	70.1	94.3

\* 計算に基づく定数を使用, \*\* 実験で求めた定数を使用.

深層水(太平洋の平均深度は4,000m)に溶解している物質量はほぼ一定の値を示すことが、最近明らかになっている。

ところで、海水にとけている量が一定であるという現象から、物質収支について種々の考察ができる。幾つかの問題を例示してみよう。海の不思議さに思いをはせていただければ幸いである。

1) 川から海へは常時物質が流入している。海水での溶容量が一定と考えると、流入量に見合う量が海から排除されねばならない。大気中に散逸しないとすれば、沈積して堆積物になるより他に方法はない。海底面と海洋との濃度平衡はどのようになっているのだろうか？

2) 海水中の濃度の規制因子は、堆積物表面の平衡ではなく、懸濁粒子との吸着平衡にあるとすれば、その程度はどれくらいか、その際沈積した懸濁粒子からの溶出は考えなくてもよいか？これらは、卑近な例でいえば、放射性物質の海洋投棄の是非を定めるスケールになる。

3) 表層水での不均一分布の主な原因は海流に基づく混合拡散なのか、生物体によるものなのか？生物体によるとすれば、どのような規模、速さであると考えればよいか？前者であるとすると、物質の海洋における大循環の指標に物質が使えることになるかどうか？

4) 海水1lには、ほぼ1mgの炭素量の有機化合物が含まれ、有機金属化合物も検出されている。これらは通常の錯形成反応なのか、合成反応

なのか、それとも生体を經由するのであろうか？  
水俣で排出された水銀がアルキル水銀として溶存し、食物連鎖としてとり込まれた事実などを考えると、この設問に対する解答が明らかにされていないことによる、と考えてよい。

以上は海が教える問題の一例であるが、現象を明らかにするために解決しなければならない多くの要因があることに気がつかれるであろう。

### 溶存化学種をどのようにして明らかにするか？

海水環境では、実験室でほとんど出遭うことのない複雑な現象に出遭うことはすでに述べた。たとえば、海水中の化学種を直接分離することはおろか、検出さえ困難な場合がある。このような時、化学種が、酸化体なのか還元体なのか、錯体か、コロイドか、単量体かそれとも多量体なのかを推測するため計算によることがある。海水での反応は、ミリ秒から地質学的年代に至るまでの速度でそれぞれ進行しているが、力学的には、平衡を考えることが最も容易であり、また安定した状態と考えられる。したがって、海水を準安定状態にあるとして考察が加えられている。この際、実験室で遅いと考えられている反応でも海洋では意外と速かったり、海洋で遅いと考えられている金属イオンの酸化、硫酸塩の還元などの酸化還元反応、金属オキシ化合物、水酸化物の多量体化、ケイ酸塩、炭酸塩の生成、有機物の分解反応でも、バクテリアなどの解媒作用、酸-塩基反応、錯形成反応によって、急速に進行することがあるので注意することが必要である。繰り返しになるが、準平衡状態として海を取り扱うことができれば、微量元素の溶存形は実測で定められなくても熱力学的平衡論から計算で予測できる。

### 1. 計算による溶存化学種の図示

計算による溶存化学種の推定例は後に述べる

\* pE 値：海水の酸化還元電位（酸化領域あるいは還元領域）を示す指標として、 $O_2(gas)$  と  $H_2O$  の平衡を考え、酸化還元にあずかる電子の濃度の対数の逆数、すなわち  $pE = -\log(e^-) = E_H/59.15$  を定義した ( $E_H$ : 水素電極を基準電位としたときの酸化還元電位)。  $O_2(gas) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$  ( $\log K = 83.10$ ) の平衡反応に、海水の  $pH = 8.1$ 、酸素の海水への分圧 0.21 気圧を代入すると  $pE = 12.5$  となる。

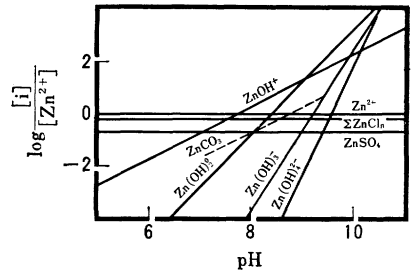


図1 亜鉛の化学種の溶存比と pH の関係  
フリー  $[Cl^-] = 0.6 M$ , フリー  $[SO_4^{2-}] = 0.01 M$ , フリー  $[CO_3^{2-}] = 1.4 \times 10^{-5} M$  ( $pH = 8$ ),  $[Br^-] = 8 \times 10^{-4} M$  として計算

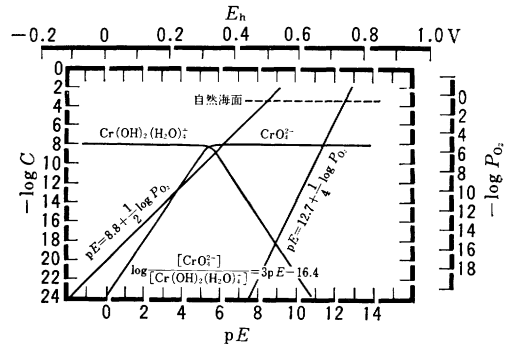


図2 溶存化学種の濃度と pE の関係

が、溶存化学種が推定できれば、存在領域を示すのに図示すると理解が容易になる。このため、溶存化学種の存在量を pH あるいは海水の酸化還元電位である  $pE^*$  の関数として図示することが多い。しかし、微量成分の熱力学的データは非常に少なく、多量試料で求められているので、外挿して使用することが多く、データの選択によってはまったく異なった推定値が得られることがある。計算結果をもって現実の姿とするには誤りが多いので、参考値として留めなければならない。関数値の溶存化学種の濃度は、代って化学種の存在比を用いる場合もあり、研究目的に応じ変えることは当然である。図 1, 2 は図表示の例である。

### 2. 化学種の分離定量

計算結果から化学種を予測、図示するのに対し、化学的分離法を用いて化学種を直接証明することが考えられる。しかし、操作中化学種が変化することが考えられるので、この場合は真の化学種と考えるよりはむしろ“特定操作条件下で定義

表 4 化学種の分別法

方法	内 容	例
物理的方法	密度, 荷電, 分子量 大きさ	透析, 電気透析, 遠心分離, クロマトグラフィー, 膜濾過, ゲル濾過
化学的方法	イオン交換, 発色反 応などの導入	酸-塩基平衡, 酸化還元 反応, イオン交換, 吸着, 溶解平衡, 抽出
電位差測定	活量とポテンシャル	イオン選択性電極, 水素 電極, ガラス電極など
電極反応	一定電極下での電流, 電位, 時間の変化	各種ポーラログラフィー, クロノポテンシオメトリ あるいはアンペロメトリ ーなど
電子, 原子 構造の直接 測定	性質の直接測定	吸光光度法, NMR, ESR, 音響法など
触媒, パイ オッセイ	金属触媒, 生物の成 長と抑制	配位および電子移動反応, 培養, 酵素反応など

される化学種”としなければならない。全溶存値が正しくとも、溶存化学種の測定値が正しいとは断定できないので、客観的に化学種の量的関係、平衡を取り扱うことが難しくなる場合もあるが、ある条件設定下における化学種の予測という点に限定すれば、計算法に優るとも劣るとは考えられない。とくに、計算では生物の影響、懸濁粒子への影響などを導入することが困難なので、化学的分離分析法によらなければならない。海水に使用可能な分別法をまとめると表 4 のようになるが、塩の影響および共存物質の除去を必要とするならば傍線を引いた方法に限定されるであろう。

### 3. 溶存化学種の計算例

i) 微量元素の淡水-海水系における溶存状態の変化

微量元素が溶液中の主成分の影響を受けて、化学種の溶存状態にどのような変化が起こるか興味のあるところなので、淡水 (1 g/l 以下の塩を含む自然水) と海水 (33~36 g 塩/l) の混合を考える。この状況は河口域と想定してよい。カチオンとして亜鉛、アニオンとして  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,

\* 計算は次式によって行なう。

$$(M)_{\text{全}} = (M) + \sum_{n=1}^4 \sum_{i=1}^j \beta(i)_n (M) (L(i))^n \cdot \frac{\gamma_M \gamma_L^n}{\gamma_{ML}(i)_n}$$

(M)全は金属の全濃度, (M) は金属のフリーイオン, 第 2 項は錯体の濃度, i はリガンドの種類,  $\beta(i)_n$  は錯体 ML(i)<sub>n</sub> の生成定数,  $\gamma_M$ ,  $\gamma_L$ ,  $\gamma_{ML}(i)_n$  は, それぞれ金属, リガンド錯体の活量係数, フリーイオンの % = (M)/(M)全 × 100,

$$\text{錯体の \%} = \beta(i)_n (M) (L(i))^n \cdot \frac{\gamma_M \gamma_L^n (i)}{\gamma_{ML}(i)_n} / (M)_{\text{全}}$$

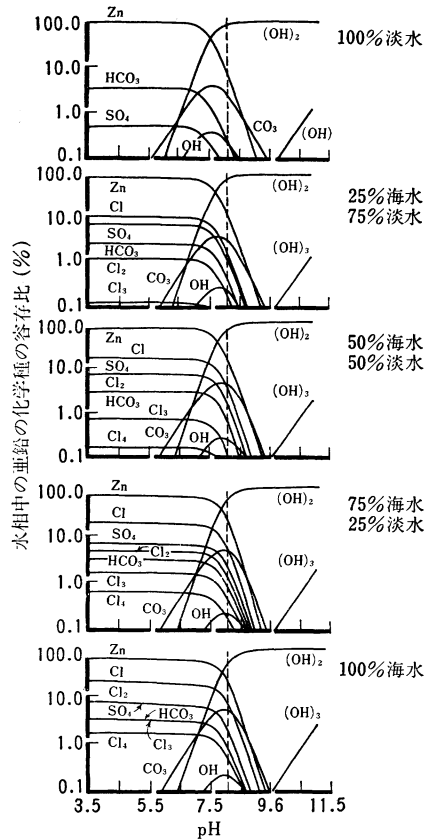


図 3 水相中の亜鉛の化学種の溶存比と pH の関係 (Long, Agino: *Geochim, Cosmochim. Acta*, 41, 1183 (1977))

100% 海水中:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  62%,  $\text{ZnCl}^+$  6.4%,  $\text{ZnCO}_3^0$  5.8%,  $\text{ZnSO}_4^0$  4%,  $\text{ZnCl}_2^0$  4%

$\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  を用い, 多核錯体の生成, 粘土, 有機物の影響がないものと考え, 図 3.4 に示すような結果\*が得られる。

ii) 海水に溶存する有機物と金属元素の関係

海水中に溶存する有機物は金属元素と共有結合性有機金属化合物, 配位結合性の錯体, 弱い結合のイオン対生成が考えられるが, 金属元素と結合している有機物を個々に同定することは分析化学的に比較的困難である。したがって, このような関係を推測するには, 平衡計算を行なってみることが重要である。

溶存有機物のモデルとして酢酸とグリシンを考え, 有機金属化合物の生成比が,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\approx 0.0095M$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\approx 0.0486M$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\approx 5 \times 10^{-9}M$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\approx 2 \times 10^{-8}M$ ) によって左右されると考えると,

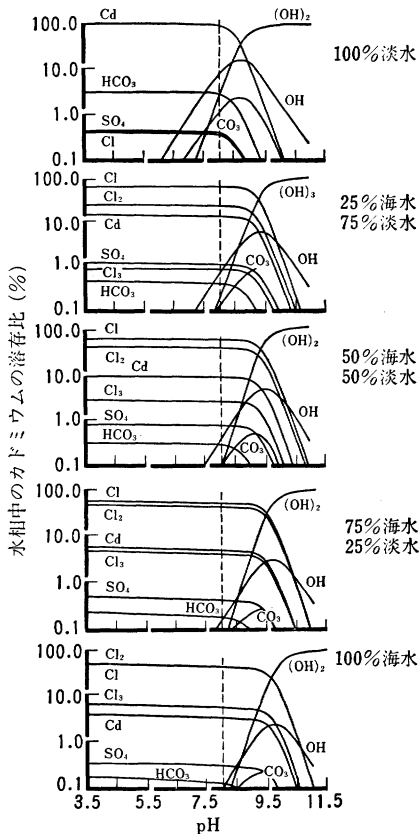


図 4 水相中のカドミウムの化学種の溶存比と pH の関係 (Long, Agino: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1183 (1977))

100% 海水中:  $\text{CdCl}_2^0$  51%,  $\text{CdCl}^+$  39%,  $\text{CdCl}_3^-$  6%  
 $\text{Cd}^{2+}$  2.5%

表 5 酢酸, グリシン金属有機化合物の存在比

	$\text{CH}_3\text{COOH}^-$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
HL	0.027%	40.7
$\text{L}^-$	81.6	1.17
$\text{MgL}^+$	15.9	57.3
$\text{CaL}^+$	2.5	0.11
$\text{CuL}^+$	<0.001	0.74
$\text{ZnL}^+$	<0.001	<0.01

次のようにして計算すればよい。

いま, 金属をM, リガンドをLで表わすと, 錯形成反応は,  $\text{M}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{ML}^+$  となり, 錯生成定数は  $K_1 = [\text{ML}^+]/[\text{M}^{2+}][\text{L}^-]$  で表わされる。  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  に対する  $\log K_1$  ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) の値はそれぞれ 0.6, 0.5, 1.6, 1.0,  $\log K_1$  ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) の値はそれぞれ 3.0, 1.0, 8.1, 4.9 であることが知られているので, 酢酸とグリ

シンの  $\text{p}K_a$  をそれぞれ  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 4.69,  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ : 2.22,  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ : 9.66 とすると, 全リガンド濃度式

$$L_{\text{全}} = [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{ML}] = [\text{L}](1 + [\text{H}^+]/K_a + \sum [\text{M}^{2+}]/K_i)$$

に代入して生成比を求めることができる。酢酸はフリーのイオンが多く, グリシンは, Mg 錯体と非解離のグリシンが主要溶存種となることが予想される (表 5)。

\*

溶存化学種の研究は, 単なる溶存量の分析定量から, 濃厚電解質溶液である海水の性格を明らかにした上で, 溶存化学種の同定, 挙動の解明を行なおうという, より高次の状態へ移ってきた。しかし, 最近では本来人間活動と密接な関係を持つべき自然界の基礎研究が, 政治の場に移されているような感じがする。海もまた例外ではない。ともあれ海洋の化学については, 近年非常に多くの総説があるので, 個々の詳細については, これらの書物を参考にされたい。本稿では海に対するものの考え方に重点をおいたつもりである。

### 参考書

- J. P. Riley & G. Skirrow (ed.): "Chemical Oceanography", Academic Press, London, Vol. 1~2, 1st ed., 1975, Vol. 1~6, 2nd ed., 1983.
- E. D. Goldberg (ed.): "The Sea", John Wiley and Sons, New York, 1974.
- 堀部純男(編): "海水の化学", 東海大学出版会, 1970.
- 堀部純男(編): "海洋無機化学", 東京大学出版会, 1975.
- 堀部純男(編): "海洋環境の科学", 東京大学出版会, 1977.
- 堀部純男(編): "海洋化学としての海洋学", I, II, 東京大学出版会, 1979.
- 日本化学会(編): "トレース・キャラクターゼーション", 化学総説 No. 28, 1980.