# 水圏環境化学序論

# 京都大学化学研究所 宗林由樹

#### 水の循環

地球は水の惑星である. 水の存在は、地球と生命の誕生と進化を方向付ける一因となった. 図1は、現在の地球表層における水循環のボックスモデルである<sup>1)</sup>. 各貯留部における水の量  $(km^3)$ と貯留部間の水の移動量 $(km^3/y)$ が示されている. 水は蒸発と降水を繰り返し、活発に循環している. 定常状態を仮定すると、大気圏での水の滞留時間は  $10\,d$  くらいである.

水の 97%は、海に存在している. 淡水は地球上の水の小さな割合でしかない. 淡水の大部分は極地の氷であるが、これはほとんどの生物には利用できない. 資源として有用な淡水は、陸への降水および降水によって涵養される湖水、河川水、地下水である. 増大する人口と生活様式の変化は、淡水資源を量的にも質的にも悪化させている. 2000 年の全世界の取水量は約4,000 km³/y であった. これは陸上への降水量の4%に達するものである. 人類活動はすでに地球の水循環において無視できない要素となっているといえる.

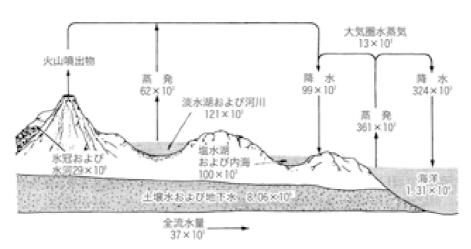


図1 地球表層における水の循環. 各貯留部の水量は $km^3$ , 貯留部間の移動量は $km^3$ /yで示す. J.W. Moore, E.A. Moore 著, 岩本振武訳, 環境理解のための基礎化学, 東京化学同人(1980). p. 333 に一部加筆.

#### 環境水の化学パラメータ

水は優れた溶媒である<sup>2)</sup>. 水はその特異な性質によって, さまざまな物質を溶解することができる. そのため水圏は, 地球の物質循環の主要な舞台の一つとなっている. 物質は, その化学的性質, 起源, 除去機構などに応じて, あるときは水とともに, またあるときは水とは独立に循環する. 水は, 蒸発して大気に移るときには, ほとんど純物質である. しかし, 雲の水滴や氷晶は, 硫酸イオン, 硝酸イオン, アンモニウムイオンなどを含む大気エーロゾルを核として凝結し, また大気中の気体成分を溶解するので, 溶液である. 降水は, 降下の過程で大気中の気

体成分やエーロゾルを洗い流す. 水は地上に達すると, さらに多くの成分を岩石や土壌から溶解し, またさまざまな物質を懸濁させる. 環境水の化学的特性は, このようにして溶解・懸濁した物質によって決められる.

環境水の化学を規定する重要なパラメータは、水素イオン指数 (pH)、酸化還元電位 (E)、イオン強度などである  $^{3,4)}$ . pH は次式で定義される.

$$pH = -\log a(H^+) \tag{1}$$

ここで  $a(H^+)$ は溶液中の水素イオンの活量である. 一般に p は $-\log$  を示すために用いられる. 天然の雨水の pH は,二酸化炭素の溶解とそれによって生じる炭酸の解離によって支配される. 大気中  $CO_2$  濃度を 350 ppm とすると,それと平衡にある雨水の pH は 5.7 となる. これよりも pH が低いものが酸性雨である.

酸化体(Ox)が還元体(Red)に還元される酸化還元平衡

$$Ox + mH^{+} + ne^{-} \iff Red + (m/2)H_{2}O$$
 (2)

に対する酸化還元電位は, 次式で与えられる.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})a(\text{H}^{+})^{m}}$$
(3)

ここで  $E^{\circ}$ は  $25^{\circ}$ C, 1 bar において, 含まれるすべての化学種の活量が 1 であるときの電位であって, 標準酸化還元電位 (標準電極電位) と呼ばれる. R は気体定数, T は絶対温度, F は Faraday 定数, a(Red), a(Ox)はそれぞれ Red と Ox の活量である.  $25^{\circ}$ C, 1 bar では,

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059m}{n} \text{pH} - \frac{0.059}{n} \log \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})}$$
 (4)

となる. 電位の基準には、標準水素電極 (NHE) を用いる. NHE の電極電位は次式の反応によって決まる. この反応の  $E^{\circ}$ を 0 V と定義する.

$$2H^{+} + 2e^{-} \iff H_{2} \qquad E^{\circ} = 0 \text{ V} \tag{5}$$

Eが大きな正の値をもつ系ほど酸化体は還元されやすい. 逆に, Eが大きな負の値をもつ系ほど還元体は酸化されやすい. E は次式によって反応の自由エネルギー変化と結びつけられる.

$$\Delta G = -nFE \tag{6}$$

酸化還元状態のもう一つの表記法は, 次式で定義される pe を用いるものである.

$$pe = -\log a(e^{-}) \tag{7}$$

ここに  $a(e^-)$ は溶液中の電子の活量である. 電子は水素イオンよりもはるかに反応性が高いので,  $a(e^-)$ は仮想的な量である.  $25^{\circ}$ C, 1 bar では, 次の関係が成り立つ.

$$pe = \frac{F}{2.30RT}E = 16.9E \tag{8}$$

水の安定領域の上限は、次の反応で規定される.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \iff 2H_2O \qquad E^\circ = 1.23 \text{ V}$$
 (9)

 $O_2$ と $H_2O$  の活量がともに1 であるとき,

$$E = 1.23 - 0.059 \text{pH} \tag{10}$$

となる. この値よりも電位が高いと、H2O は O2 に酸化されてしまうので、安定に存在できない.

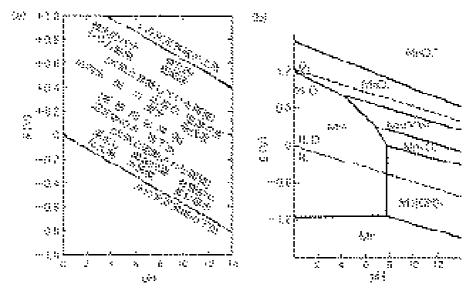


図 2 E-pH ダイヤグラム. (a) さまざまな環境水のおよその位置. (b) Mn-H<sub>2</sub>O 系. 破線は水の酸化および還元電位を示し, (a) の一点鎖線と同じもの. B. Mason 著, 松井義人, 一国雅巳訳, 一般地球化学, 岩波書店(1970), p. 208, 209 に一部加筆.

一方, 水の安定領域の下限は式(5)の反応によって規定される.  $H_2$  の活量を 1 とすると,  $E = -0.059 \mathrm{pH} \tag{11}$ 

である.この値よりも電位が低いと、 $H^{\dagger}$ は  $H_2$ に還元される.環境水の酸化還元電位はこのふたつの電位の間にある.酸化還元電位はさまざまな化学種によって影響されるので、実際の観測では酸素や硫化水素のようなおもな酸化体、還元体を直接定量することが必要である.

E-pH 図は, 熱力学的平衡状態での化学種を考える上で有用である(図 2)<sup>5</sup>. マンガンの場合, pH8 で酸素を含む海水では  $MnO_2$ や MnOOH などのマンガン酸化物が安定であり, 溶解度は低くなる. 硫化水素が存在し, E と pH がともに低い還元的環境では,  $Mn^{2+}$ が安定であり, 溶解度は高くなる.

## 生物地球化学サイクル

物質循環には生物が深く関与しており、その作用を総称して生物地球化学サイクルと呼ぶ. 生物地球化学サイクルにおける主題は、光合成による有機物の生産と呼吸・分解による有機物の消費である. 光合成では太陽の可視光線のエネルギーが、還元体である有機物に蓄えられる. 呼吸と分解は、有機物を酸化することによりこのエネルギーを取り出し、生命維持と増殖に利用する反応である.

水圏は、多くの生物の棲息環境である  $^{2)}$ . 例として、外洋海洋における生物地球化学サイクルを図  $^{3}$  に示す  $^{6)}$ . 外洋では、単細胞浮遊生物である植物プランクトンが光合成の主役である. 光合成に十分な強度の光は、水深およそ  $^{150}$  m くらいまで到達する.この有光層では、植物プランクトンの光合成が呼吸・分解を上回り、有機物の正味の生産がある. Redfield は海洋植物プランクトンの元素組成を調べて、 $^{6}$  にいたした.これを Redfield 比と呼ぶ.この比に基づいて光合成を次式で表すことができる.

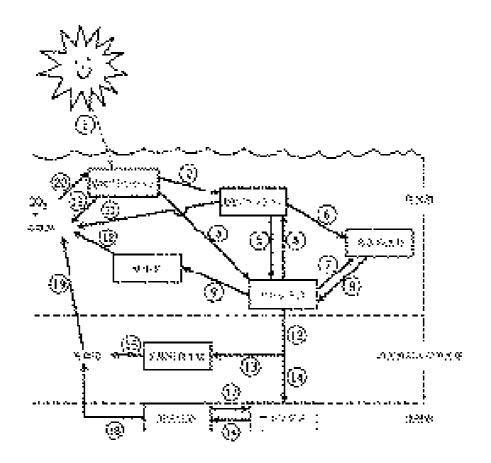


図 3 外洋海洋における生物地球化学サイクル. ①光合成, ②摂食, ③死, ④摂食, ⑤POM の排出と死, ⑥捕食, ⑦摂食, ⑧POM の排出と死, ⑨分解, ⑩栄養塩の再生, ⑪栄養塩の排出, ⑫沈降, ⑬摂食, ⑭堆積, ⑮栄養塩の再生, ⑯摂食, ⑰POM の排出と死, ⑱栄養塩の再生, ⑲鉛直移流および渦拡散による輸送, ⑳同化. S.M. Libes, *An Introduction to Marine Biogeochemistry*, John Wiley & Sons (1992), p. 131 に一部加筆.

 $106\text{CO}_2 + 122\text{H}_2\text{O} + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138\text{O}_2$  (12) ここで $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ は有機物を表す。式(12)には 5 つの元素だけが表現されているが,植物プランクトンが健全に生長し,増殖するためには,さまざまな元素を適当な比率で取り込むことが必要である。植物プランクトンには,有機物に加えて炭酸カルシウム $(\text{CaCO}_3)$ または非晶質含水シリカ $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ の殻をつくるものがある。

ある元素が必要最小量以下に減少すると、それが生物の生長・増殖を制限する. 環境水では、窒素またはリンが制限元素となりやすい. 富栄養化は、制限元素である窒素やリンが過剰に供給されることで、その結果、植物の異常増殖を引き起こす.

植物プランクトンは動物プランクトンに食べられ、動物プランクトンはより高次の生物に食べられる(生食連鎖).これらの生物は、さまざまな分解生成物(デトリタス)を生成する.このうち、 糞粒やマリンスノーなどの大きな粒子は、沈降粒子となり、有光層下へ落ちていく.これらの過程を通して、分解者である細菌は有機物を分解し、構成元素を溶存無機物へ戻している.生産された有機物の約90%は、有光層内で動物の捕食や細菌の分解によって再利用される. 残りの約10%が深層へ沈降する. 深さ数千mの外洋海底に届くのは、わずかに1%程度である.

## 1 酸素環元

 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 138O_2 \rightarrow 106CO_2 + 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O$  $\Delta G^{\circ} = -3190 \text{ kJ/mol}$ 

#### 2 マンガン環元

 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 236MnO_2 + H^+ \rightarrow$ 

$$236Mn^{2+} + 106CO_2 + 8N_2 + H_3PO_4 + 366H_2O_1$$

 $\Delta G^{\circ} = -3090 \text{ kJ/mol}$  (バーネス鉱)

 $\Delta G^{\circ} = -3050 \text{ kJ/mol}$  (エヌスータイト)

 $\Delta G^{\circ} = -2920 \text{ kJ/mol}$  (軟マンガン鉱)

#### 3a 硝酸還元

 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 94.4HNO_3 \rightarrow 106CO_2 + 55.2N_2 + H_3PO_4 + 177.2H_2O$  $\Delta G^{\circ} = -3030 \text{ kJ/mol}$ 

#### 3b 硝酸還元

 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 84.8HNO_3 \rightarrow 106CO_2 + 42.4N_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 148.4H_2O$ 

 $\Delta G^{\circ} = -2750 \text{ kJ/mol}$ 

#### 4 鉄環元

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 212Fe_2O_3 \text{ (or } 424FeOOH) + 848H^+ \rightarrow 424Fe^{2+} + 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 530H_2O \text{ (or } 742 \text{ H}_2O)$$

 $\Delta G^{\circ} = -1410 \text{ kJ/mol} ( 赤鉄鉱, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)$ 

 $\Delta G^{\circ} = -1330 \text{ kJ/mol}$  (褐鉄鉱ゲーサイト, FeOOH)

# 5 硫酸還元

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 53SO_4^{2-} \rightarrow 106CO_2 + 16NH_3 + 53S^{2-} + H_3PO_4 + 106H_2O$$
  
 $\Delta G^{\circ} = -380 \text{ kJ/mol}$ 

#### 6 メタン発酵

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) \rightarrow 53CO_2 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_3PO_4$$
  
 $\Delta G^{\circ} = -350 \text{ kJ/mol}$ 

細菌は水 1 mL に 100 万細胞以上も存在し、他の生物に比べて増殖が速い. 細菌は、溶存有機物 (DOM) も利用する. この場合、細菌は DOM を高い効率で粒状有機物 (POM) に変換することになる. 細菌は鞭毛虫、繊毛虫のような原生動物のえさとなり、微生物ループとよばれる食物連鎖の起点となる. これは、植物プランクトンを起点とする生食連鎖とともに、環境水の物質循環において重要な役割を果たしている.

有機物は水柱で分解され、さらに堆積物中でも分解される。これはおもに微生物による酸化的分解である。その際使われる酸化剤は、酸素、マンガン酸化物、硝酸イオン、鉄酸化物、硫酸イオンである。これらの過程をそれぞれ酸素還元(呼吸)、マンガン還元、硝酸還元、鉄還元、硫酸還元と呼ぶ。これらの酸化剤がなくなると、メタン発酵が起こる。表1に、Redfield 比を持つ

有機物が酸化分解される場合の反応式,および1モルの有機態炭素(グルコース)を酸化するときに得られる標準自由エネルギー変化を示す<sup>7)</sup>. 標準自由エネルギー変化は,その分解反応によって生物が獲得できるエネルギーの理論的な最大値である. 分解反応は,上位の酸化剤が消費され,系の酸化還元電位が低下すると,次の還元反応が始まるというように段階的に進行する.

現在の地球上の海や湖は、ふつう酸素を含んでおり酸化的である.酸素は、大気からの溶解と有光層での光合成により供給され、対流、移流および拡散によって深層まで運ばれる.しかし、例えば20°Cの水への酸素の溶解度は、およそ9 mg/L に過ぎない.9 mg の酸素で酸化できる有機物は、たかだか 4 mg である.富栄養化の進んだ湖や内湾では、化学的酸素要求量(COD)や生物化学的酸素要求量(BOD)が9 mg/L を超えることがある.これは有機物量が過剰であり、容易に酸素が枯渇しうることを示している.酸素が枯渇すると好気的な生物は生息できなくなり、さらには上で述べた段階に従って硫化水素やメタンが発生する.内湾などで観測される青潮は、還元的状態の底層水が湧昇するとき、硫化物イオンが酸化されて硫黄コロイドを生じ、海水が青白く見える現象である.

## 文献

- 1) J. W. Moore, E. A. Moore 著, 岩本振武訳, "環境理解のための基礎化学", 東京化学同人(1980).
- 2) T. G. Spiro, W. M. Stigliani 著, 岩田元彦, 竹下英一訳, "地球環境の化学", 学会 出版センター(2000).
- 3) W. Stumm, J. J. Morgan, "Aquatic Chemistry", 3rd ed., John Wiley & Sons (1996).
- 4) F. M. M. Morel, J. G. Hering, "Principles and Applications of Aquatic Chemistry" John Wiley & Sons (1993).
- 5) B. Mason 著, 松井義人, 一国雅巳訳, "一般地球化学", 岩波書店(1970).
- 6) S. M. Libes, "An Introduction to Marine Biogeochemistry", John Wiley & Sons (1992).
- 7) P.N. Froelich, G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D.E. Hammond, B. Hartman, V. Maynard, Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1076 (1979).