

汽水域における有機物と金属の相互作用に関する研究

東北大学 学生員○渡辺和雄
東北大学 正会員 福士謙介
東北大学 正会員 大村達夫

1. はじめに

汽水域においては河川水と海水が混合するため、一般の河川水とは異なる物理化学的特徴を持つと考えられる。金属は、汽水域においては塩分濃度の増加とともに水に不溶性の化合物を形成して沈殿する。その一方で、フミン質等の有機物は、金属と結合しその輸送に大きな影響を与えると考えられている。そのため、自然水中の金属の溶解度は理論的に計算された値よりも大きくなる。金属は生物が生命を維持していくために必須であるため、フミン質等の有機物の働きにより金属の溶解度が増すことは、生物が金属を摂取するのを助けることになるので、カキやノリ等の養殖業の観点からも重要である。

この論文では、金属として銅を例にとり化学反応式及びその平衡定数から溶解度ダイアグラムを描き、フミン質が微生物により分解される過程で生じると考えられるフタル酸が存在することでその溶解度ダイアグラムがどのように変化するかを理論的に調べた。また汽水域では、 Na^+ や Ca^{2+} などのイオン濃度が増加するため、それらが金属と有機物の結合に与える影響が無視できなくなる。そこで、 Ca^{2+} が存在することが、銅とフタル酸との結合にどのように影響するかを理論的に計算し、その影響を考察した。

2. 理論

2.1 銅の溶解度ダイアグラム 銅の溶解度ダイアグラムは表1に示す(1)～(9)式の化学反応式及び平衡定数Kを用いて計算することができる。

2.2 フタル酸存在時の溶解度ダイアグラム

水中で金属と結合する有機物としてフミン質があげられる。フミン質は植物が腐朽していく過程などで生じる物質であり、その構造は複雑である。主に、ベンゼン環にカルボキシル基や水酸基がついているものが多数重合して巨大分子を形成していると考えられている。フタル酸はベンゼン環にカルボキシル基が二つ付いた物質であり、フミン質の構造の一部を成していると思われるため、本研究では有機物としてフタル酸を用いた。

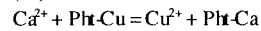
フタル酸が存在する時の溶解度ダイアグラムは、表1の(1)～(9)式の化学反応式に加えて(10)式を考慮することにより求めることができる。フタル酸の全濃度をT-Phlと表すと、

$$\text{T-Phl} = [\text{Phl}] + [\text{Phl-Cu}] \quad (12)$$

である（[]は濃度であることを示す）。自然水中の有機物の濃度はおよそ数 mg/l であるので、 $\text{T-Phl} = 10^{-5}$

mol/l とした。(10)、(12)式からフタル酸銅の濃度を計算した。

2.3 カルシウムイオンの影響 カルシウムイオンとフタル酸との反応は表1の(11)式により表される。(10)及び(11)式から次式を導くことができる。



この反応式と平衡定数より、フタル酸カルシウムとフタル酸銅の濃度の比を計算した。また、全カルシウムイオン濃度(T-Caとする)は一般的な海水中のカルシウムイオンの濃度に従い0.01mol/lとした。 $[\text{Ca}^{2+}] \gg [\text{Phl-Ca}]$ であるので、計算においては $[\text{Ca}^{2+}] = \text{T-Ca}$ と近似した。

表1. 化学反応式。Phl はフタル酸を表し、Phl-Cu 及び Phl-Ca はそれぞれフタル酸銅、フタル酸カルシウムを表す。平衡定数は全て参考図書1) から引用した。

式番号	化学反応式	平衡定数 (logK)
(1)	$\text{CuO(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	7.65
(2)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s}) + 4\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2(\text{g})$	14.16
(3)	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	-8
(4)	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-10.95
(5)	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3(\text{aq})$	6.77
(6)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}(\text{aq})$	10.01
(7)	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-7.82
(8)	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-26.3
(9)	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-39.4
(10)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Phl} = \text{Phl-Cu} + 2\text{H}^+$	4
(11)	$\text{Ca}^{2+} + \text{Phl} = \text{Phl-Ca} + 2\text{H}^+$	2.4

3. 計算結果及び考察

図1に銅の溶解度ダイアグラム及びフタル酸が存在する時の銅の溶解度ダイアグラムを示した。全銅濃度をT-Cuで表す。

図1を見ると、フタル酸が存在している時の方が、 $\text{pH}=7\sim 13$ の範囲で銅の溶解度が増加しているのがわかる。従って、汽水域においては pH がおおよそ8付近まで増加するので、無機態の銅の溶解度は図1の破線で示されたように減少するが、フタル酸と結合することにより溶解するため、全銅イオン濃度の減少は抑えられる。また、今回の計算では全フタル酸濃度は 10^{-5}mol/l としたが、その濃度が増加すると銅の溶解度に与える影響も大きくなることは明らかで

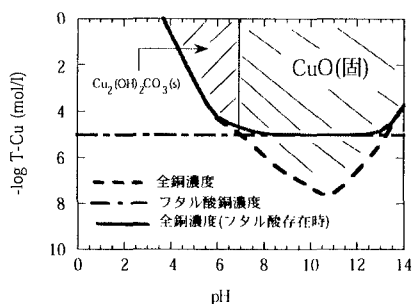


図1. フタル酸が存在時の銅の溶解度ダイアグラム。破線がフタル酸が存在しない時の全銅濃度、実線がフタル酸が存在時の全銅濃度である。一点鎖線はフタル酸銅の濃度を表す。図中の斜線部では銅は固体として存在する。

ある。すなわち、有機物含有量が大きい河川ではその影響も大きくなると推察できる。フタル酸はフミン質の構造の一部であり、フミン質が分解されていく過程で生じる物質であると考えられる。フミン質はフタル酸にくらべて分子量がはるかに大きく多くの官能基を持っているために、分子間力や電気的な引力などがフタル酸とは異なるが、この計算結果はフミン質と銅との反応の性質を理解する手助けと思われる。

図2に、全銅濃度に対するフタル酸銅の割合を示した。pHが5～10の範囲ではpHが増加するにつれ、フタル酸銅の割合が増加している。汽水域では、pHはおよそ6.5～8の範囲にあるが、この結果から、pH=8である海域においてはほとんどの銅がフタル酸などの有機物と結合していると推察することができる。

図3に、カルシウムイオンが存在する時のフタル酸銅とフタル酸カルシウムの濃度の比を示した。この計算結果を見るとpHが増加するにつれてフタル酸カルシウムの割合が増加しているのがわかる。また、汽水域におけるpHの範囲ではフタル酸カルシウムの濃度がフタル酸銅の濃度よりもはるかに大きな値であることがわかる。この結果から、河川水中でフタル酸等の有機物と結合していた銅は、汽水域において塩分濃度が増加するとカルシウムイオン等の陽イオンにより置換されるということがいえる。これは、図2に示された結果とは反するものである。図2からpHが高い海域では銅は有機物と結合していると推察されたが、図3の結果から、カルシウムイオン濃度の影響は図2で得られた結果を打ち消す程強いと言える。平衡定数の値を比較すると、銅イオンの方がカルシウムイオンよりもフタル酸と親和性が強いが、カルシウムイオンの方がはるかに濃度が大きいためにこのようなことが起こると思われる。

実際の汽水域では、カルシウムイオンの他にナトリウムイオンやマグネシウムイオン等の金属陽イオンが高濃度で存在するためそれらの影響も無視できないはずである。本研究では、塩分濃度を一定にして計算を行ったが、実際の汽水域ではpHと塩分濃度が同時に増加するため、実際の現象とは若干異なる結果が得られたと思われるが、汽水域における金属と有機物の相互作用を考える上で、参考となる結果が得られたと思われる。

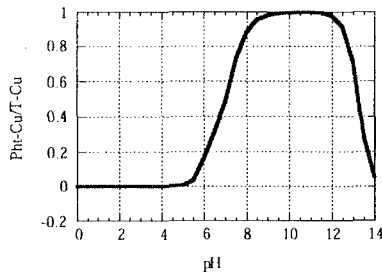


図2. 全銅濃度に対するフタル酸銅の割合。

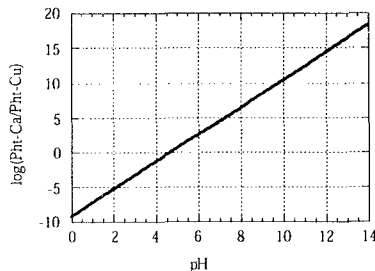


図3. フタル酸銅とフタル酸カルシウムの濃度の比

4. おわりに

本研究の結果から、銅イオンの溶解度がフタル酸が存在することにより増加することがわかった。また、汽水域で塩分濃度が増加するとカルシウムイオン等の金属陽イオンの影響によりフタル酸銅の濃度は減少することが示された。本研究では計算により理論的に有機物が金属の溶解度に与える影響を調べたが、今後、実際にフミン質等を用いて金属との結合特性を調べる実験をしていくことが課題である。

<謝辞>

本研究を進めるに当たり、御援助頂いた(社)国土緑化推進機構に感謝いたします。

<参考文献>

1) Werner Stumm and James J. Morgan: AQUATIC CHEMISTRY, Wiley-Interscience, 1996.