

有機炭素の地球化学 (その2)*¹

杉山裕子*²、堀智孝*²、藤永太一郎*³

1. はじめに

地球上空に届いた太陽エネルギーは、気圏（対流圏・成層圏）で様々な反応を引き起こしながら地表に到達する。気圏の光化学反応に関するこれまでの詳しい研究によると、強い紫外線は先ず大気中の有機分子の結合を切断し、各種のラジカルや酸化還元中間体を生成、そして、これら不安定な反応中間体が後続反応を誘発することになる [1]。この過程で生成した大気中の有機化合物は大部分が低分子量のものである [2]。

地上に到達した太陽エネルギーのおもな行き先は海洋である。海洋は地球表面の70%という大きな受光面を有する上に、光路長（海洋深度）が長いために海水中に入射したエネルギーのほとんどは海水に吸収される。しかし、海洋を初めとした水圏での光化学反応の研究は、1980年代までは標準物質を用いた水中光化学反応過程の究明にとどまっていて、天然水についての研究例はほとんどなかった。

一般に、光化学反応の研究には、照射光のスペクトル（エネルギー分布）に関する情報と反応基質となる物質の光吸収特性に関する情報の両者が不可欠である。しかし、天然水を対象にする光化学反応では、これら2つの情報

は何れも簡単に入手できないのである。すなわち、天然水中では風や海流といった物理的作用が複雑である上に、水中懸濁物の凝集や解膠によって光の透過度や反射率が変わるといった効果があって、水中に照射（入射）される光のスペクトルを深度の関数としてシミュレートできないのである。他方、基質である溶存物質は、290 nm以下の紫外領域に大きな吸収を有しているものの、この光吸収は可視部の700 nmに向かって極めて単調に減衰するというものであって、基質に特有の極大吸収などが認められないのが通例である。このような研究上の困難さがある、水圏の光化学反応は、長い期間にわたって取り上げられることはなかった。水圏における光化学反応に注目が集まるようになったのは1990年代になってからのことである。

本稿は、有機炭素の地球循環を念頭に置きながら水圏における光化学反応の研究例とその反応の地球化学的意味を紹介するものである。

2. 光化学反応の場としての海

晴れた日の昼間、海面は1時間当たり1 kW m²程度の太陽エネルギーを受ける。そのうちの95%が水中に入射する。そのエネルギーの約半分は赤外

*¹ 前報は、本誌9巻1号、38~47頁（1996） *² 京都大学大学院 人間・環境学研究所
*³ (財) 海洋化学研究所

領域であって水深 1 mまでのところではほとんどが吸収され、分子の回転、並進、振動運動に使われる。残りの半分は可視領域 (400~700 nm) と紫外領域 (290~400 nm) である。

光化学反応に重要な波長範囲 (300~500 nm) で、海面は約 2 mol m^{-2} の光子を受ける。この光子を吸収する最も大きな反応は光合成であるが、光化学反応としての強い光吸収体は溶存有機物である [3]。その他に硝酸、亜硝酸、遷移金属といった無機物が吸収体となるが、濃度が低いために、その寄与は小さい。

3. 炭素の地球循環と水中光化学反応

従来有機炭素の無機化は生物による過程のみが重要であり、非生物的な過程の寄与は重要でないと考えられ [3]、前者の過程に関する研究が活発に行われてきた。非生物的過程の関与が考えられるようになったのは最近のことである。

1976年、小倉 [4] は海水中の溶存有機炭素 (DOC) の分子量分画と分解実験により、速い微生物分解を受ける易分解性 (labile) 有機物の画分と、全有機炭素の 80~90 % を占める難分解性 (refractory) 有機物の存在を示した。この成果により、生物によって利用される DOC は全体の DOC の一部であることが認識されるようになった。また、深層水中の DOC は、見かけの年齢が 6000 年であること [5]、深層水の DOC 濃度がどの海域でもほぼ一致した値 ($0.6 \sim 0.8 \text{ mgC l}^{-1}$) を与えること [6] などが相次いで報告され、海洋の DOC

の大部分は難分解性であると結論づけられるようになった。しかし、1989年、Kieberら [7] が海水試料の光化学反応によってピルビン酸が生成し、これが生物に取り込まれることを示して以来、難分解性-DOCの除去過程として光化学反応が注目されるようになった。最近の研究の多くは、「難分解性-DOCが光化学過程によってより低分子量の形態、あるいは無機態へと変換され、その後の物理学的過程、生物学的過程などにより水圏から除去される」という見通しに基づいている。

4. 水中光化学反応の機構

水中光化学反応は、詳しく研究された大気中の反応機構を参考にして、次のような経路で起こると考えられている [1]。すなわち、溶存酸素 (DO) が豊富に存在する表水層で溶存有機物 (DOM) や有機物-金属 (Fe, Cu など) 錯体、金属酸化物、金属水酸化物、硝酸、亜硝酸などに対して日光が作用し、第一段の反応が起こって反応性に富んだ酸素化合物が生成する。この反応で生成する主な酸素化合物と、それらの生成経路を表 1 にまとめた。ここで生じた酸素化合物の殆どは不安定で、短寿命 (マイクロ秒単位) の化学種であるが、 H_2O_2 は比較的長い寿命 (時間単位) を持っている。光化学反応過程の観測に、 H_2O_2 を指標とした例が多いのはこのためである。

これらの酸素化合物は後続の反応を引き起こす。後続反応としては、ラジカルによる連鎖的な置換反応、エステル結合の切断などが考えられている。

表1. 天然水中に存在する光化学反応生成物とその生成経路（文献 [1] より引用）

生成物	生成経路	
一重項酸素	$^1\text{O}_2$	励起した溶存有機物 (DOM)、例えばフミン酸など
超酸化物質アニオンラジカル	$\text{O}_2^{\cdot -}$	Fe (III) 錯体の光分解: HO_2^{\cdot} の脱水素化
ヒドロペルオキシラジカル	HO_2^{\cdot}	気相からの取り組み、 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 水素付加
過酸化水素	H_2O_2	$(2\text{O}_2^{\cdot -} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2)$: 気相からの取り込み
オゾン	O_3	大気中で生成、気相からの取り込み
ヒドロキシラジカル	OH^{\cdot}	Fe (III) 錯体・水酸化物の光分解: NO_3^- 、 NO_2^- の光分解; O_3 の分解、 H_2O_2 の光分解
有機ペルオキシラジカル	RCOO^{\cdot}	DOM の光分解
水和電子	e_{aq}^-	DOM の光分解

しかし、光化学反応の基質となる DOM の大部分が未だ同定されていないため、その最終生成物の完全な予測はできない。現在、光化学過程により生成する化学種としては、一酸化炭素、二酸化炭素、カルボニル化合物などが報告されている。

5. 天然水中光化学反応の観測

光化学反応が前節で述べたような機構によって起こるとすると、天然水中での光化学反応は、日射によって溶存酸素 (DO) や溶存有機物 (DOM) といった反応基質が減衰する様子、あるいは過酸化水素 (H_2O_2)、溶存無機炭素 (DIC) といった生成物の増加として観測されることになる。

Laane ら [8] は、表水層での DO の消費に対する光酸化過程の寄与を見積もるために、北海中心部で採取し濾過したサンプルを、紫外線に透明な輸血バッグと不透明なガラス瓶に分け取り、それぞれを 0~10 m の深度につるして、現場での紫外線照射実験を行った。輸血バッグ中の表層水試料で DO は 3 mM

h^{-1} の速度で減少したが、ガラス瓶ではほとんど減少しなかった。このことから DO は光化学過程を観測するための重要な基質の一つであることが確認された。この研究から計算した光化学過程による DO の消費速度は $4.0 \text{ mmolO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であって、これは基礎生産による DO の平均付加速度 $5 \text{ mmolO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に匹敵する。

Zika ら [9] は光化学反応により生成する H_2O_2 に着目し、オリノコ川が流入する東カリブ海においてその濃度を精細に観測した。北緯 15 度に沿って西経 63 度から 68 度、水深 0~200 m の範囲で採取された試料について DOM の蛍光 (励起; 365 nm、発光; 496 nm)、塩分量とともに H_2O_2 を測定したところ、深度 40 m までの表水層に H_2O_2 の蓄積が見られた。その濃度と DOM の蛍光の間には強い正の相関があり、さらに DOM の蛍光は塩分量と逆相関することから、この蛍光が河川から流入してきた DOM によるものであると推測され、流入した DOM が光化学反応の基質となっていることを示した。

Scullyら [10] もまた H_2O_2 に着目している。DOC 濃度が $1.4\sim 20\text{ mgC l}^{-1}$ のオントリオ周辺の23の湖沼水を採取し、実験室での紫外線照射実験により DOC 初期濃度と生成した H_2O_2 濃度との相関を検討した。太陽光と同程度の紫外線を照射すると全ての試料で H_2O_2 が生成し、蛍光 (励起; 365 nm , 発光; 437 nm) 強度に対してその生成速度をプロットし、発色団の関数として表すと、両者の間に正比例関係が得られる。また溶存鉄濃度の高い試料では、この相関関係から予測されるよりも大きな H_2O_2 生成速度が得られるが、これは鉄そのものも光化学反応に関わるためであると考えられている。

Haanは [11]、DOMの中でとりわけ腐植質 (Humic Substance, HS) に注目し、天然水から抽出したHSに対する日光照射実験を行った。照射時間の経過に伴い、「DOC」・「 250 nm における吸光度」・「 365 nm における吸光度」・「蛍光 (励起; 365 nm , 発光; 470 nm)」といった項目の全てが減少した。また、ゲル濾過により分子量分布を調べた結果、日光照射前のHSには二つの大きなピークが見られるが、日光の照射に伴って高分子量のピークが低分子量のピークに比して著しく減少し、著者はこれを光化学反応により高分子量HSが低分子量HSに移行していくためであると結論づけている。また、HSを含有する水試料を水深 $0\sim 26\text{ cm}$ の水中につるした現場実験では、植物による基礎生産量に匹敵するHSの分解速度 ($22\text{ mgC m}^{-2}\text{d}^{-1}$) を観測した。

Zeppらのグループ [12] は、光化学

反応により生成する一酸化炭素などの無機成分に着目している。北アメリカの湿地や沼など、DOC濃度が $3.2\sim 56\text{ mgC l}^{-1}$ の、腐植性と目される11件の天然水を対象に、太陽光と同レベルの光を照射する実験を行った。一酸化炭素の生成速度は $0.041\sim 3.2\text{ mM h}^{-1}$ であり、 350 nm における吸光度と正の相関を示した。吸光度で規格化した生成速度は $14\pm 2\text{ nM m h}^{-1}$ となつて、全ての試料でほぼ同一の値となる。南東アメリカのスワニー川からメキシコ湾にかけての調査 [13] では、DICの測定を行い、DICの生成量が 350 nm における吸光度の減少と強く相関し、吸光度で規格化した平均DIC生成速度は $0.23\sim 0.59\text{ mM m h}^{-1}$ であり、この値は先の研究 [12] での一酸化炭素生成速度より格段に大きな値を取ること、生成したDIC濃度とDOC初濃度の比が最大 0.15 にもなることから、日光によるDOCからDICへの変換とそれに続く空気中へのDICの拡散はDOCの除去過程として無視できないと結論づけている。

これら一連の研究成果により、天然水においてはDOCが光化学反応の基質となっていることが確かめられたと言つてよい。

6. 光化学反応による低分子量易分解性-DOCの生成

MopperらのグループはDOCの光反応によって生成する一連のカルボニル化合物に着目している。海水試料に対して分子量分画と日光照射を組み合わせた実験を行い [7]、分子量 500 以上のフラクションに日光を照射すると、ピ

ルビン酸が生成し、そのピルビン酸は生物に取り込まれることを報告した。また、オリノコ川（平均DOC濃度 = 4.8 mgC l⁻¹）より抽出した腐植酸を海水に溶解させて日光にさらすと、ピルビン酸、ギ酸、酢酸、アルデヒド類などが生成すること、およびそれらの生成速度は試料の300 nmにおける吸光度、蛍光強度（励起； 350 nm, 発光； 450 nm）と正比例関係を示すことを報告した [14]。日光照射後の試料では 400 nm以下の紫外線の吸収が減少することから、カルボニル化合物の生成に紫外線が大きく寄与していると結論している。また、この時生じたカルボニル化合物の生成速度から、「腐植性河川と分類されるオリノコ川が海洋に流入し、光反応を受けて低分子量カルボニル化合物を生成、続いて生物に取り込まれる」との仮定の下に、河川水中DOCの海洋における寿命を計算している。計算結果は半減期15年となるが、この計算にはDOCの無機炭素や有機酸への変換を考慮していないので、実際にはもっと短い半減期を取るはずであると論じ、河川水から海水へ流入したDOCが表層水において光反応を受け、数年の半減期で分解されるという機構を提示した。

彼らはまた最近の報告 [15] で、サルガッソ海でカルボニル化合物の測定を行っている。表面水でのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキシル酸、グリオキサール、メチルグリオキサール濃度を2時間毎に測定すると、これらは日中では次第に濃度を増し、14時ごろにそれぞれは最高濃度

160 nM, 35 nM, 75 nM, 35 nM, 10 nMに達した。彼らはさらにこれらの化合物の表面水から空気中への揮散について考察している。ホルムアルデヒドのように親水性の大きい化合物は、生成した後も水中にとどまるが、溶解度の低いアセトアルデヒドやアセトンは空気中に拡散する。この速度は紫外線による生成速度より10倍以上大きいので、実際には観測された値よりずっと多量のアセトアルデヒドやアセトンが生成していることになる。このように、DOCの分解に対して光化学反応が大きく関わっているとの証拠が確実に整いつつある。

7. 光化学反応生成物によるバクテリア活性の促進

Lindellら [16] は、光化学反応による生成物質とバクテリア活性の関係を調べるために、腐植性の湖水に紫外線を照射し、その後バクテリアを接種する実験を行った。太陽光と同程度の紫外線を照射した試水で培養を行い、数時間後のバクテリア細胞数、細胞容量、バイオマスを測定し、照射時間との関係を調べた結果、これらの値は、照射しない試料（コントロール）が示す値の2~3倍に増加することを確認した。彼らは紫外線によって、バクテリアに利用されないような溶存有機物が利用されやすい形態に変わり、バクテリアの活性が促進されたと論じている。

AmonとBenner [17] はLindellらの結果を受けて、アマゾン川とその周辺に点在する湖の水を使って、日光の照射とバクテリア培養を併用したDOCの

分解実験を行った。アマゾン支流の一つである Rio Negro の試水を濾過せずに、暗所と明所で培養し、培養時間と試水中の DO と DOC の関係を調べた。明所では時間と共に DO は $3.8 \text{ mM O}_2 \text{ h}^{-1}$ 、DOC は 4.5 mM C h^{-1} の速度で大きく減少したが、暗所では DO は $0.21 \text{ mM O}_2 \text{ h}^{-1}$ 、DOC は 0.4 mM C h^{-1} と小さい値にとどまった。DO と DOC の減少には光による分解促進効果が大きいことが明らかになった。尚、この時、光反応による O_2 :DOC 比は 1.11~1.14 であった。

Rio Negro の試水を用いて紫外線照射とバクテリア培養を組み合わせた実験では、紫外線を照射することによるバクテリア生産の顕著な増加は見られなかった。この研究では生物的分解より紫外線による分解過程が大きく関与することは証明できたが、光化学反応生成物によってバクテリアの活性が促進されることは証明されなかった。たとえバクテリアにとって利用しやすい有機物が付加されたとしても、水域によっては別の要因(栄養塩、温度など)が活性を制限していることもあり、この種の検討は難しいと言える。

8. まとめ

光化学反応の研究は紫外域に強い吸収を持つ腐植酸を中心に研究が進められ、腐植酸の輪廻には光化学反応が強く関わっていることが明らかとなってきた。DO が DOC を酸化分解する反応が光が促進するのもこの例の一つである。また、難分解性-DOC が光化学反応によって易分解性へ変換し、これが生物に取り込まれる事例も知られるように

なった。つまり、難分解性-DOC であっても、光が作用すると分解が進み、無機化が促進されることになる。これらは目下証明されている途中であって、この反応経路が炭素の地球循環に与える影響も定かではない。海洋での現場観測例がまだ少ないためである。しかし、有機炭素の地球循環を新しく捉え直す確かな契機であって、早急に DOC の除去速度の観測値を大系的に集積する必要がある。

参考文献

- [1] W. Stumm and J. J. Morgan, "Aquatic chemistry", 3rd ed., Wiley, New York (1996)
- [2] 河村公隆, 海洋 / 号外, 8, 108 (1995)
- [3] R. G. Zika, "Marine organic chemistry", E. K. Duursma and R. Dawson ed., Elsevier, New York (1981)
- [4] 小倉紀男, 地球化学, 10, 19 (1976)
- [5] P. M. Williams and E. R. M. Druffel, Nature, 330, 246 (1987)
- [6] C. A. Carlson, H. W. Ducklow and A. F. Michaels, Nature, 371, 405 (1994)
- [7] D. J. Kieber, J. McDaniel and K. Mopper, Nature, 341, 637 (1989)
- [8] R. W. P. M. Laane, W. W. C. Gieskes, G. W. Kraay and A. Eversdijk, Neth. J. Sea Res., 19, 125 (1985)
- [9] R. G. Zika, P. J. Milne and O. C. Zafiriou, J. Geophys. Res., 98, 2223 (1993)
- [10] N. M. Scully, D. J. McQueen, D. R. S. Lean and W. J. Cooper, Limnol.

- Oceanogr., **41**, 540 (1996)
- [11] H. D. Haan, *Limnol. Oceanogr.*, **38**, 1072 (1993)
- [12] R. L. Valentine and R. G. Zepp, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 409 (1993)
- [13] W. L. Miller and R. G. Zepp, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 417 (1995)
- [14] R. J. Kieber, X. Zhou and K. Mopper, *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 1503 (1990)
- [15] X. Zhou and K. Mopper, *Mar. Chem.*, **56**, 201 (1997)
- [16] M. J. Lindell, W. Graneli and L. J. Tranvik, *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 195 (1995)
- [17] R. M. W. Amon and R. Benner, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1783 (1996)