

河川水が海の生物生産に及ぼす影響に関する基礎知識

松永勝彦（四日市大学）

はじめに

今日では世界の研究者の間で鉄と生物生産との関連が重要視されているが、1975年以前では鉄に限らず海水中の信頼出来る重金属値を得ることが極めて困難であり、生物と重金属の関連の研究はまだ先の研究課題であった。従って、今日に至るまでには幾多の苦勞があり、世界中で多くの研究者がまず重金属の分析法の開発に努力してきた結果、今日に至ったのだ。昔重金属を研究された方はほとんど退職されてしまったので、過去の苦勞を知っている私が1995年頃までの水圏における重金属の状況に触れておくことにする。今後若い研究者の参考になれば幸いです。

1975年以前の重金属の測定と分析値

当時、微量金属と生物とのつながり等については、ほとんど研究されていなかった。海洋でのこれらの濃度は極めて低かったが、当時は分光光度計か原子吸光光度計（無炎でない）で測定するしか方法がなかったため、抽出、濃縮等を駆使して、信頼出来る値をだすことがまず先決だったからである。採水から濃縮までに汚染を受けたが、当時は採水器から重金属が溶出することにより、試水が汚染されても分からなかったし、鋼鉄ワイヤーからの汚染も明らかでなかったこともあり、現在よりも10 1000倍も高い値であった。河川については海洋ほど低濃度ではなかったのに、海洋での値よりは信頼性は高かった。

1970年初期、水俣湾の水銀汚染があったにもかかわらず、水圏の水銀の分析値に信頼性がなかったため、恩師の西村雅吉教授（現北大名誉教授）が私に水圏の水銀の正しい分析方法を確立しなさいといわれた。当時正しい分析値を出せなかった理由は濃縮時の汚染を防げなかったからである。開発まで2年ほどかかったが、私は銀や金粒子による金属状水銀の濃縮、原子吸光度法による無汚染、高感度分析法を開発した（西村ら 1975）。この方法により海洋（Matsunaga et al.1975）、河川（Matsunaga 1976）等の水銀の値を報告したが、信頼性は高かった。信頼性の高い値が得られたので、魚と水中の水銀濃度の関連も研究した（Matsunaga 1975）。

その後、重金属の高濃度分析法としてASV（アノードックストリッピングボタンメトリー）、無炎原子吸光光度計の進歩により、さらにクリーンルームが研究室に設置され始めたことに伴い、1975年以後の重金属のデータは、海洋といえども信頼の高い値が報告されるようになった。

私事になるが、亜鉛とか鉛は比較的汚染を受けやすいため、海水中のこれらの分析は困難であったが、カドミウムはほとんど汚染を受けないため、Cdと PO_4 との相関等について報告をした（Abe and Matsunaga 1988）。分析値の信頼性が高くなったので、プランクトンとの関係についても研究を行った（Abe et al. 1990）。

鉄についても、海洋での正しい値を得ることは困難であったが、河川水中のデータはかなり報告されており、特に腐植物質との関連は Perdue et al. (1976)の研究が優れていた。

私は後述するように陸水の鉄の挙動等について研究を行っていたことと、海水中の鉄の高感度定量法が報告されたこと (Bruland et al. 1979, Landing and Bruland 1987),さらにクリーンルームが設置されたこともあり、私共も海水中の鉄を測定し始めた。

Martin 博士

今日、海洋の鉄の研究が活発になされるようになったが、そもそものオリジナルは米国のモスランディング海洋研究所の J. H. Martin 博士が、鉄不足海域の存在と、それによる生産力の低下を発表したことによるものである (Martin and Fitzwater 1988, Martin and Gordon 1988)。その後、プランクトンと鉄の関係等多くの優れた研究を残した (Martin et al. 1989, Martin et al. 1990)。

仮にこの部門にノーベル賞があったとすると Martin 博士に授与されたであろう。1989年環太平洋国際化学会議 (ハワイ) で Martin 博士の写真を撮らせてもらった (写真1)。足に障害があったようだが、少々ハンデキャップがあろうとも世界をリードする頭脳があれば研究の第一人者としてやっていけることを証明している。

1994年にはバミューダ島で鉄のワークショップが開催され、世界の鉄研究者が集まったが、日本から私一人が招待された。この時、Martin 博士は亡くなっていたようだが、ポスドクの K.H.Coale 氏がガラバゴス島付近での鉄散布実験結果を報告して

いた (Martin et al. 1994, Coal et al. 1996)。

かつて、私は日本海洋学会で酸化環境下でもある種の有機物質と紫外線により $Fe(II)$ が還元され、 $Fe(III)$ が生じることを発表したことがあった。それに対して、某大先生が酸化環境下で $Fe(III)$ の存在はあり得ないと言われたが、海洋に生物が存在しなくて、太陽光が注いでいなければ、 $Fe(III)$ の存在はあり得ないことは事実である。生物が生存するからこそ熱力学で説明出来ない現象が生じるから研究の意味があるのではないかと私は反論したが、 $Fe(III)$ の存在は間違いないと今日では言われている (Kuma et al., 1992)。鉄に関してはそのような時代もあったのだ。さらに、私がアムール川に注目したのは、ハバロフスクで眺めたアムール川の大きさとそれを囲む広大な湿地を見たからである。オホーツク海の生物生産にアムール川が多大な影響を及ぼしているとそのとき感じたこともあり、オホーツク海の鉄の測定も行ったが、オホーツク表層低塩分水の溶存鉄は $1 - 4 \mu M$ と高く、おそらくアムール川の影響と思われた。種々の事情により、これを最後に私は外洋の鉄から手を引き、森林の鉄に重点を移した。

鉄不足海域への鉄散布実験は Martin らによって既に試みられており、オリジナル性に欠けるが、アムール川がオホーツク海に及ぼす研究はオリジナルな研究課題であり、高い評価が得られるものと思われる。

河川水について、フルボ酸銅の存在を熱力学的に証明した (Matsunaga et al. 1980, Negishi and Matsunaga 1983)のをきっかけに、鉄錯体の河川水中の濃度、挙動、プランクトンとの関連等について研究した (Matsunaga et al. 1982, Matsunaga et al. 1984,

Matsunaga et al. 1998, Matsunaga et al. 1998, Yanada et al. 2000)。森林起源のフルボ酸鉄は大部分コロイド(0.4 - 0.02 μm)であるが、光合成生物からみると、bioavailableである(Deein et al. 2002)ことから、溶存種とみなして差し支えないと思われる。また、海洋での生物生産に多大な役割を果たしていることは間違いないものと思われるし、マングローブの底泥から溶出するフルボ酸鉄も同様の機能を有しているものと思われる(Thimdee et al. 2002, Thimdee et al. 2003, 2003)。

参考文献

- Abe K and Matsunaga K (1988) *Mar. Chem.* 23:145-152
- Abe K, Kuma K, Kudo I and Matsunaga K (1990) *Mar. Chem.* 28:325-331
- Bruland K W, Franks R P, Knauer G and Martin J H (1979) *Anal. Chem. Acta* 105:233-245
- Coale KH et al. (1996) *Nature* 383:495-501
- Deein G, Thimdee W and Matsunaga K (2002) *Mar. Freshwater Res.* 53:1-5
- Kuma K, Nakabayashi S, Suzuki Y, Kudo I and Matsunaga K (1992) *Mar. Chem.* 37:15-27
- Landing W M and Bruland K W (1987) *Geochim. Cosmochim. Acta* 51:29-43
- Martin JH, and Fitzwater SE (1988) *Nature* 331:341-342
- Martin JH and Gordon RM (1988) *Deep-Sea Res.* 35:177-196
- Martin JH, Gordon RM, Fitzwater SE and Broenkow WW (1989) *Deep-Sea Res.* 36:649-680
- Martin JH, Gordon RM, Fitzwater SE (1990) *Nature* 345:156-158
- Martin JH et al. (1994) *Nature* 371:123-129
- Matsunaga K, Nishimura M, Konishi S (1975) *Nature* 258:224-225
- Matsunaga K (1975) *Nature* 257:49-50
- Matsunaga K (1976) *Jap.J.Limnol.* 37:131-134
- Matsunaga K, Negishi M, Fukase S and Hasebe K (1980) *Geochim. Cosmochim. Acta* 32:199-202
- Matsunaga K, Igarashi M and Fukase S (1982) *Jap.J.Limnol.* 43:182-188
- Matsunaga K, Igarashi K, Fukase S and Tsubota H (1984) *Estuar. Coastal & Shelf Sci.* 18:615-622
- Matsunaga K, Nigi G, Suzuki Y, Yasui H and Deein G (1998) *Bull.Soc.Sea Water Sci.Jpn.* 52:315-318
- Matsunaga K, Nishioka J, Kuma K, Toya K and Suzuki S (1988) *Water Res.* 32:3436-3442
- Negishi M and Matsunaga K (1983) *Water Res.* 17:91-95
- 西村雅吉、松永勝彦、小西繁樹(1975), *分析化学* 24:655-658
- Perdue EH, Beck KC and Reuter JH (1976) *Nature* 260 418-420
- Thimdee W, Deein G, Sangruuang C and Matsunaga K (2002) *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* 56:165-173
- Thimdee W, Deein G and Matsunaga K (2003) *Wetlands in press*
- Thimdee W et al. (2003) *Wetlands Ecology and Management in press*
- Yanada M, Deein G, Thimdee W and Matsunaga K (2002) *Bull. Soc. Sea Water Sci.Jpn.* 54: 390-397