

# 四国太平洋海域の化学

今井 嘉彦\*

この度海洋化学研究所の海洋化学学術賞を賜り誠に有難く光栄に存じますとともに、これまでご指導を賜りました藤永太一郎先生ならびに重松恒信先生、さらに森井ふじ先生にまず深く感謝を捧げたいと存じます。そして故石橋雅義先生には海洋化学研究の重要性と指針をお示しください、高知大学において故山本広志先生の下で研究に取り組むことができましたのは私の生涯にとりまして誠に幸運なことでありました。その恩恵に対しましても感謝申し上げます。またそのほか多くの諸先生、先輩同僚のご指導とご鞭撻により微力ながら研究を進めることができたのは云うまでもありません。あらためて感謝申し上げます。私の研究が四国太平洋わけても土佐湾という地理的条件に恵まれていましたのも幸いでしたが、公害問題から環境問題というように社会的情勢が変化する中で、さまざまな課題を経験したことも、私にとっては大きな勉強になったと考えています。ここに研究成果を取りまとめ、ご指導を仰ぐと共に諸先生方への感謝といたしたく存じます。

さて、その第一は、内湾の潮目に関する研究です。四国の海域のうち土佐湾の海水は黒潮の蛇行に伴う外海水の分岐流と、湾内に流入する多くの河川水によって影響を受けた沿岸水によって、固有の水塊を形成しますが、土佐湾東部で形成された場合は反時計方向の流れが多いのに対して、湾西部の水塊では逆に時計方向の流動を示すことが多いことに気づきました。これらの水塊の境界域ではしばしば潮目を形成し、そこに優れた漁場が形成されています。そこで私は初期の研究において、潮目の水塊に集積する化学元素に着目し

て、その実態を調査しました。水塊の境界域がよい漁場となるためには化学元素の分布や存在状態の上から何か特徴があるはずだとの考えによるものです。塩分はもとより、栄養塩など多くの元素を研究の対象としましたが、特に内陸水と関係の深い鉄とアルミニウムについて詳細に調査しました。その結果、これらの元素が潮目で集積する事実のあることが明らかになりました。この現象は河口域でも、外海と沿岸水などでも、いわゆるフロントの化学にとって重要なものと考えます。この研究はさらに内湾など閉鎖水域の特性の解明にも応用し、リン、ヒ素、チタンなどの化学種が底土と海水との間で、また内陸水と海水との間で溶解、共沈などの現象を示す実態を明らかにしました。

第二は廃油による海洋汚染に関する一連の研究です。土佐湾は重油の輸送ルートになっているため、事故や不法投棄など、いわゆる油汚染の多い海域として注目されました。おりしも、タンカーから大量の原油が流出する事故が相次いでおこり、海域での油の挙動や油の識別方法に関する研究が求められました。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による分子量分画、ヨウ素価、ニッケルおよびバナジウムなどの金属含量を原油と廃油ボールのそれぞれについて分析し、これらの分析結果を組み合わせることによって有効な油の識別 (例えばタンカーの油と漂着した廃油ボールとの関係の判定になど) に役立てることができました。同時に廃油ボールの漂着状況から海水の流動状況を把握することができたのも幸いでした。またこれを機会に南四国太平洋沿岸のすべてを踏査

\* 高知大学名誉教授 今井先生は、その御研究『沿岸海水、内陸水およびそれらの境界領域における水質汚濁の研究』の御功績により第7回海洋化学学術賞受賞 (平成4年4月28日) を受賞されました。それを記念して開催されました御講演をもとに本論文を御執筆頂きました。

することができ、この研究は廃棄物による汚染の調査として継続することとなりました。

第三は土佐湾に流入する河川水の化学に関する研究です。これは主としてダム湖などの閉鎖水域に発生する淡水赤潮について研究しました。土佐湾に流入する河川にはいずれもダム湖がありますが、最近淡水赤潮が発生するようになり、その原因の解明が課題となりました。赤潮の原因となるプランクトンは、ペリジニウム属で、これまで5種類ほどが確認されています。走光性が強く、貧栄養状態でも発生し、主にダムの河川流入口付近に集積する性質があります。研究の興味は発生条件としての水質と赤潮の集積機構でありましたが、水質ではリンと微量の鉄とカルシウムがそれぞれ重要な発生の制限因子であることを確かめました。また集積機構については、ダム湖のほぼ全域で発生したペリジニウム属が、その走光性や湖水に生じる上流方向の流れに乗って集積することが明らかになりました。しかしダム周辺の汚濁解析や赤潮ブルームの前後でペリジニウム属と他のプランクトンとがどのような分布上の関係を持つのか、また水質のうち、赤潮発生の刺激となる化学物質の探査など未解決の課題の多くは今後の研究に待たなければなりません。

第四は深層海水などの錯化容量に関する研究です。土佐湾の東部室戸岬の東海岸は陸地から数百メートル離れると、水深300メートル以上となり、急に深く、水深海水の利用にとって好都合な地形となっています。このような立地条件により高知県は深層水研究所を設け、各方面に向かって利用のための研究が推進されており、これまで深海でしか観察されなかったサンゴやコンブが水槽実験において生育するなどの成果をあげています。

ところで、深層海水はウイルスなどの有害細菌や化学物質による汚染が少なく、その反面生物生産に必要な栄養塩を多く含むなどの特徴があります。しかし、生物への増殖活性は汲み上げた直後は十分でなく、しばらくすると活性がでてくるといういわゆるタイムラ

グを生じる現象が知られています。タイムラグを起こす原因は生物生産の刺激となる物質の化学種が何らかに変化するためであろうと考えられ、その解明が待たれています。私どもはまず、その指標として錯化容量の測定から始めました。それには優れた錯化容量の測定方法を開発する必要があります。錯化容量の測定法は各種の方法がありますが、私どもは、海水中の有機物を濃縮するのに都合のよいXAD-4樹脂を利用し、これに2-テノイルトリフルオロアセトン (TTA) の銅錯体をコーティングして、それをカラムにつめ、試料海水をこれに通し、配位子交換により溶出する銅イオンを原子吸光光度法で測定する方法を開発しました。この方法で測定される銅錯化容量は試料の260nm吸光度やDOC量と高い相関を示し、有機物による配位子の挙動を調べる手がかりになるという結果が得られました。

さて、深層海水については、はじめに述べましたように、生物増殖のタイムラグを生じますがその原因にどのような錯体が関与し、それがどのような経時変化を示すのか興味あるところであり、解決すべき課題が残されています。このことに関してまず深層海水を一定期間凍結保存したのち、解凍し、銅錯化容量を測定することから始めました。深層水を水深300mより汲み上げた直後の銅イオンは $0.3\mu\text{g/l}\sim 0.6\mu\text{g/l}$ であり、全体量の約30%が錯体として存在していましたが、これを凍結保存し、解凍しますとその後は次第に銅錯化容量が減少しました。このことは経時的に銅イオンが錯化するためであると推察されます。深層水の化学種の実態についてさらに研究を進めたいと考えています。

次に錯化容量の応用を河口水域について実施しました。河口水域で海水と河川水とが混合する度合に対応し、銅錯化容量を測定しますと、塩分の消長以上に銅錯化容量の高い海水が存在し、このことから海水と河川水とが混合する際に有機物等が濃密となる過程があると注目しました。

さらに銅錯化容量をデトライタスにも応用しました。河川の河床に堆積したデトライタスは付着藻類など水生生物の分解物や無機堆積物を含むもので、水中の生物生産にとって重要であるばかりでなく、金属イオンの補足などにも関与すると考えられます。各地の河川のデトライタスを採取し、その銅錯化容量をイオン選択性電極法により測定しますと、特に銅イオンの多い鉱山廃水を含む河川のデトライタスでは、他の河川の場合よりも銅錯化容量が値が低いという結果が得られました。これはデトライタスがすでに銅イオンと結合していて新たに錯化する余地が少ないためであろうと思われます。このようにデトライタスは水中の溶存金属イオンに少なからず関わっているものとみられます。河川水の汚濁解析にも錯化容量の測定は有意義であり、さらにこの詳細な検討が必要であります。

最後に潮間帯におけるイオウ化合物の動態に関する研究についても述べたいと思います。潮間帯は内陸部と海域の接点であり、生物生産にとっても、大気と海水との相互作用の点でも重要ですが、四国太平洋海域では資料の蓄積が要求されているところでもあります。たとえば漂着物の堆積やその分解などによる化学種の実態やそれらが、卵、稚魚の生産に及ぼす影響などが注目されるところです。そこでまず、高感度で迅速な分析法の開発を目指し、次のような分析法を開発しました。すなわち水溶性ボルフィリンの一種である5, 10, 15, 20 - テトラキス (4 - スルホフェニル) ボルフィリン (TTPS) とマンガンイオンとの錯形成反応を水銀 (II) イオンが定量的に促進することを見出し、硫化物イオンによって水銀 (II) イオンの触媒作用が定量的になくなることを利用して硫化物イオンを定量する新しい方法を開発しました。この方法では $10^{-8}$ Mレベルの硫化物を定量することが可能となり、FIA法と組み合わせて現場測定に応用すべく研究を進めております。

以上四国太平洋海域の内陸部より海域に及ぶ環境汚染を主とする研究の成果を述べさせ

今後ともご指導宜しくお願い申し上げます。

#### [参考文献]

- 1)山本広志、今井嘉彦：本部内湾の海洋化学的研究—X、浦戸湾における鉄およびマンガンについて、日本海洋学会誌、15 (4) : 185 - 190 (1960)
- 2)山本広志、今井嘉彦：元素の挙動に関する海洋化学的研究 (I)、浦戸湾の潮目付近における底土の鉄およびマンガンについて、日本海洋学会誌16 (3), 134 - 138 (1960)
- 3)今井嘉彦：元素の挙動に関する海洋化学的研究 (II) 内湾における海水中の鉄およびアルミニウムの分布、日本海洋学会誌16 (3), 134 - 138 (1960)
- 4)今井嘉彦ほか、：人造湖における重金属の分布と挙動、高知大学学術研究報告、35, 185 - 193 (1986)
- 5)安井隆次ほか、鏡ダムにおける水質について、高知大学学術研究報告、24 自然科学13号、113 - 121 (1976)
- 6)今井嘉彦ほか、山本健吉：高知平野における地下水中のフッ素について、高知大学学術研究報告、24 自然科学13号、113 - 121 (1976)
- 7)今井嘉彦ほか、：廃油の環境化学的研究 (第1報) 高知大学教育学部研究報告 (III) 31, 1 - 12 (1979)
- 8)同上：廃油の環境化学的研究 (第2報) 高知大学理学部紀要1, 1 - 19 (1980)
- 9)同上：廃油の環境化学的研究 (第3報) 高知大学理学部紀要2, 1 - 8 (1981)
- 10)畑幸彦ほか、：海洋環境汚染に関連する調査研究の現状と問題点、日本海洋学会特集号(1975)
- 11)今井嘉彦ほか、：海水の錯化容量について、高知大学黒潮圏研究所報告 くらしお特別号 NO. 5, 3 - 8 (1991)
- 12)溝淵泰司ほか、：デトライタスの金属錯化容量、高知大学理学部紀要13, 24 - 34 (1992)