

1. 水棲生物に対する重金属元素の意義と沿岸海域におけるそれらの挙動

松永勝彦・五十嵐康二（北海道大学水産学部）

1. はじめに

人間と海洋プランクトンなど生物体内の金属組成は海水中の金属組成と似かよっているし、海水中に存在するすべての金属が含有されている。生物はその発生時より当時の海水中に存在していた金属と接触し、骨、血液成分あるいは酵素触媒として働くような原子構成をもった金属を利用してきた。一般的に言えば、海水中の濃度が高い金属ほど生物体内の金属濃度も高く、いわゆる必須金属となっているが、逆に有害金属は海水中の濃度が低く、生物の歴史上うまく利用出来なかった金属と考えられる。

生物が必要とする元素には炭素、窒素、リンなどのように比較的大量のものと、量的にかなり少ないものがある。金属はその後者に属する。生物が生命を保持するに必要な金属を必須金属と呼び、中でも微量の鉄、マンガン、銅、亜鉛、バナジウム、コバルトなどは微量必須金属と呼ばれている。一方、鉛、カドミウム、水銀などは有害金属とみなされている。

微量必須金属の主な機能は酵素との関連で(1)酵素の主構成成分として酵素活性の中心となっているもの(2)酵素の活性化に有効なものである。たとえば、マンガンは呼吸酵素の活性化物質でもあり、また光合成時における水分解の触媒反応にマンガン酵素が関与している。鉄はチトクロム補酵素として細胞内の酸化還元に必要な働きをしているし、亜鉛は種々の酵素を活性化し、炭酸脱水酵素の金属成分でもあり、これら微量必須金属の生物に対する役割は大きい。

銅、亜鉛などの重金属はイオンとしてあるいは無機の配位子と結合した広義の錯体として溶存している。一方、鉄、マンガンは固相としての存在が最も安定とされているが、数十μ程度の植物プランクトンが固相のこれらを摂取しているとは考えられない。従って溶存の鉄、マンガンが存在しなければならない。本稿では鉄、マンガンを主として話を進める。

2. 銅・亜鉛、カドミウムの溶存形

先に述べたように鉄、マンガン以外の重金属は海水中に溶存している。LONG and ANGINO (1977) によって熱力学的に計算されたこれら元素の溶存形を図 1-3 に示した。たとえば銅について説明すると、Cu は Cu^{2+} を、

$(OH)_2$ は $Cu(OH)_2^0$ を、 CO_3 は $CuCO_3^0$ を、 Cl_2 は $CuCl_2^0$ 、 OH は $Cu(OH)^+$ を意味している。従って、pH 8 付近の海水中における銅は、 $Cu(OH)_2^0$ が 80% その他 $CuCO_3^0$ 、 $Cu(CO_3)_2^{2-}$ として溶存している。亜鉛

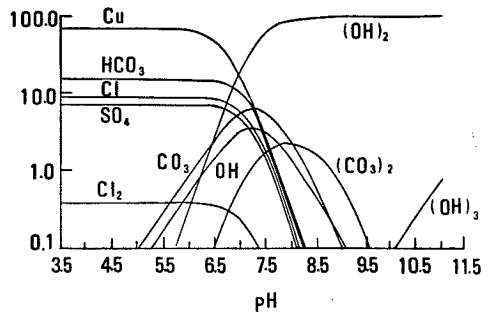


図 1 海水中の銅の溶存形

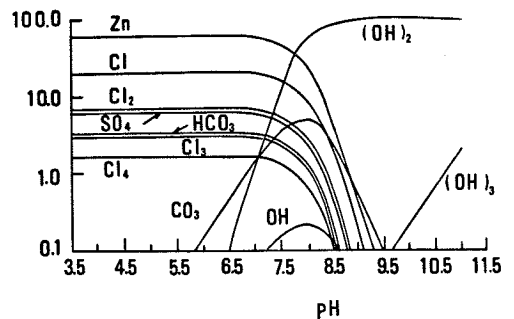


図 2 海水中の亜鉛の溶存形

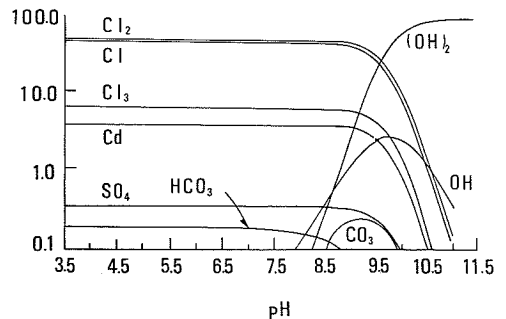


図 3 海水中のカドミウムの溶存形

は、 Zn^{2+} 、 $Zn(OH)_2^0$ が大部分で、残りは $ZnCl^+$ 、 $ZnCO_3^0$ である。カドミウムは $CdCl^+$ 、 $CdCl_2^0$ が主な化学種である。

このように重金属は種々の化学種として溶存しているが、植物プランクトンが摂取している化学種は明らかでない。一般的に、重金属濃度が高くなると植物プランクトンの増殖を抑制したりして有害金属となるが、たとえば EDTA のような有機物配位子を添加するとその毒性が低下するといわれている。従って、プランクトンは無機の配位子と結合した錯体を摂取し利用しているのではないかと推定される。溶存形の相連はあるが、これらの重金属元素が溶存種として存在していることは事実であり、それらが植物プランクトンによって摂取されている。

3. プランクトンが摂取できる溶存のマンガンは海水中に存在するか

海水中のマンガンは熱力学的に MnO_2 としての固相が最も安定とされている。もし固相の MnO_2 として存在するのならば、その溶解度から計算される溶存マンガンは $10^{-7} \mu g/l$ と極めて微量であり、これが事実ならばプランクトン必須元素であるとは考えられないし、プランクトンは生育しないであろう。少なくとも $10^{-2} \mu g/l$ 程度の

マンガンが溶存しなければならない。

著者らがこれまで行ってきた沿岸から外洋にかけてのマンガンの挙動を中心にこの矛盾を解明する(松永ら, 1980, 1981, 1982a)。

沿岸海域には河川からのマンガンの寄与が大きいと考えてよい。河川水中では PH の関係もあり大部分 Mn^{2+} として溶存していると考えられる。 Mn^{2+} が海に流入した場合、直ちに酸化されるわけではなく、図 4 に示したように希釈混合で拡散している。大阪湾淀川河口における溶存マンガンの分布を図 5 に示したが(松永ら, 1982b)、沿岸海域ではプランクトンが摂取できる溶存のマンガンは十分に存在していると考えられる。調査を行った大阪湾は赤潮状態であったが、淀川からのマンガンで十分赤潮状態を維持できるものと推定される。

一方、外洋に拡散混合した溶存マンガンは溶存種として長時間存在することはできない。噴火湾では海底土から還元で生じた Mn^{2+} が海水に溶出するが、 Mn^{2+} は溶存種として安定に存在できず、大部分の Mn^{2+} は固相のアルミニウムに吸着する。アルミニウムに吸着した Mn^{2+} をプランクトンは摂取できないが、湾内ではプランクトンが必要とする Mn^{2+} は存在する。アルミニウムに吸着した Mn^{2+} はそれ以上酸化還元の変化を受けず、噴火湾に存在している。一方、外洋水のマンガンは噴火湾とは全く異なる挙動を示す。

一般にマンガンは 2, 4 価の酸化数を有し、海水中では最も安定な 4 価の MnO_2 とされている。マンガン粒子を顕微鏡を用い肉眼でみることのできるベンジデンという有機試薬がある。このベンジデンはマンガン(3あるいは4価)によって酸化され、青色を呈する。海水 5 l 程度

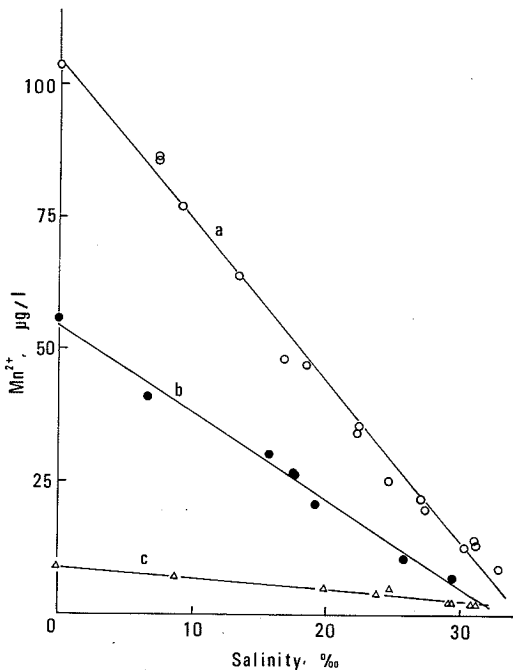


図 4 沿岸海域におけるマンガンと塩分との関係 (久根別川河口, 函館湾)

—○—, Sep. 20, 1979; —●—, Sep. 12, 1979
—△—, Aug. 29, 1979

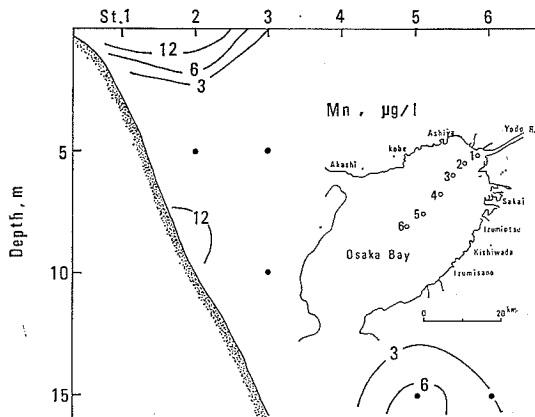


図 5 大阪湾淀川河口域の溶存マンガンの分布

をHA型ミリポアフィルターでろ過し、ろ紙上にベンジデンを1滴落すことによってマンガン存在の確認ができる。噴火湾から得たフィルターにベンジデンを落しても青色を呈さないが、外洋水から得たフィルター上では青色球形がみられ、明らかにマンガン(3あるいは4価)粒子が存在していることがわかる。室内実験で Mn^{2+} を添加した海水に Al^{3+} あるいは Fe^{3+} を添加していくと、 $Al(OH)_3$ あるいは $Fe(OH)_3$ 粒子の生成とともに、溶液中の Mn^{2+} は減少していく。海水の一部をとってろ過し、ろ紙上にベンジデンを落した場合、 Al^{3+} の系では青色は全くみられないが、 Fe^{3+} の系では明らかに青色球形がみられる。すなわち、 Fe^{3+} の系では、 $Fe(OH)_3$ の表面に吸着した Mn^{2+} が鉄によって3あるいは4価の酸化数まで酸化されていることが明らかである。 Al^{3+} の系では Mn^{2+} は単に $Al(OH)_3$ に吸着しただけで、それ以上の変化をうけていない。噴火湾内と外洋水で得られたフィルターを酢酸に浸し、溶出したマンガン、鉄、アルミニウム濃度を測定し、それぞれの関係を図6、7に示した。噴火湾ではアルミニウムとマンガンの相関がみられるが、外洋水ではアルミニウムとマンガンの相関はみら

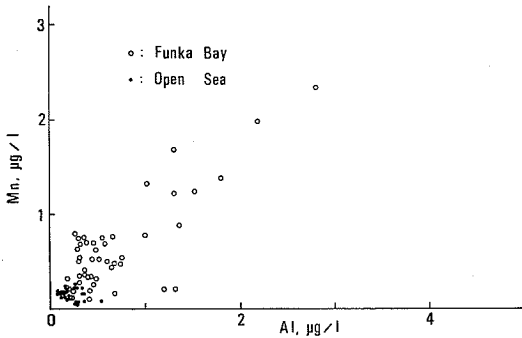


図6 懸濁物中のマンガンとアルミニウムとの関係

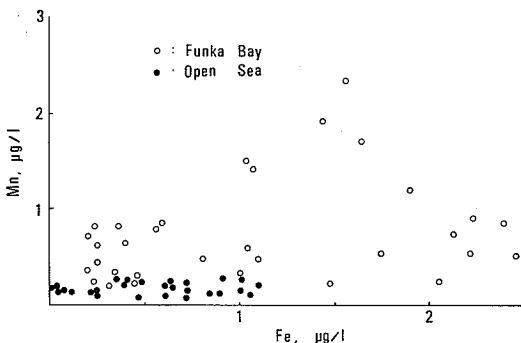


図7 懸濁物中のマンガンと鉄との関係

れず、鉄濃度が変化しても、マンガン濃度は一定である。

外洋水中のマンガンの酸化数は3なのか4価なのかという問題が残っている。4価は MnO_2 、3価は Mn_2O_3 あるいは Mn_3O_4 (2価と3価の混合)であるが、 MnO_2 は酢酸に溶解しないことから、4価までは酸化されていない。従って、 Mn_2O_3 か Mn_2O_4 のいずれかである。外洋水中にも溶存の Mn^{2+} が $0.0n \sim 0.0n \mu g/l$ 程度は存在していることから、それぞれの溶解度を考えると、 Mn_3O_4 ではないかと考えられる。外洋水中では固相の $Mn_3O_4 \rightleftharpoons Mn^{2+}$ の平衡が生じており、鉄濃度が増加しても Mn^{2+} は平衡濃度以上に固相の鉄には吸着しない。図7で鉄濃度が変化してもマンガン濃度が一定であるのにはこのことによるものである。

外洋水では Mn_3O_4 の固相と平衡で溶存する Mn^{2+} をプランクトンは摂取している。

4. プランクトンが摂取する鉄の起源

鉄は固相で安定に存在し、溶解度から計算される溶存の $Fe(OH)_3^0$ は $0.0n \mu g/l$ 程度であるが、固相から溶存への溶解速度は極めて緩慢とされている。赤潮のようにプランクトンが急激に増殖する場合、鉄の固相の溶解度から計算される溶存鉄量では、鉄不足になるものと考えられる。従って、何らかの溶存鉄の供給が必要である。

河川、湖水中には腐植物質の1つであるフルボ酸と錯体を形成したフルボ酸-Fe錯体が溶存しており(IGA-

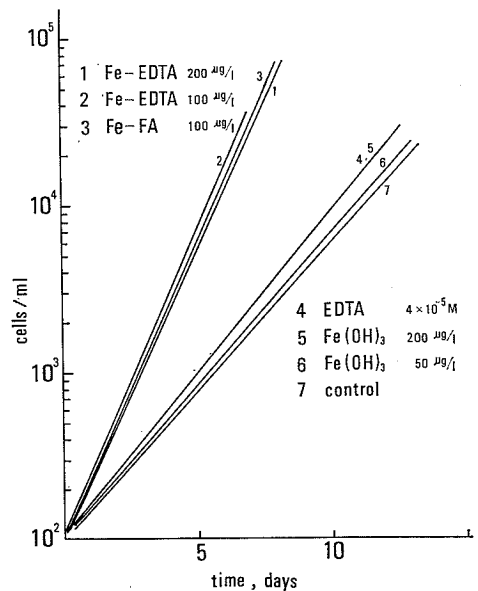


図8 形態の異なる鉄による植物プランクトンの増殖効果

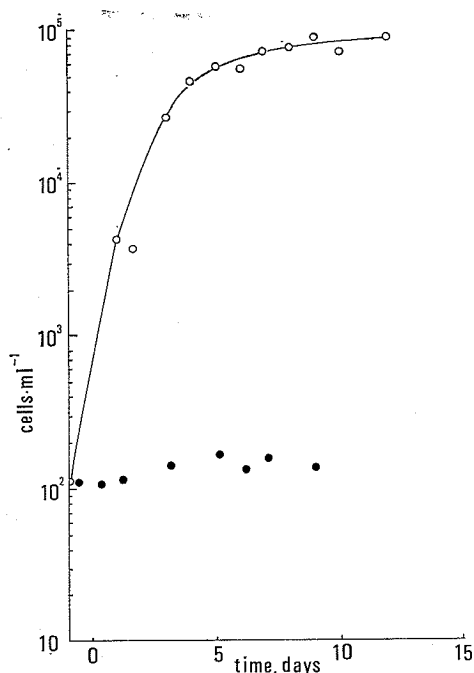


図9 河川水を培養液とした場合のクロレラの培養実験
 ○—○—, 培養液に河川水を使用;
 ●—●—, 培養液にフルボ酸鉄錯体を除去した河川水を使用

RASHI *et al.*, 1982), この錯体は植物プランクトンを著しく増殖させる効果がある (MATSUNAGA *et al.*, 1982)。培養実験の結果を図8に示したが, 植物プランクトン (*Selenastrum capricornutum*) は無機の鉄添加ではコントロールと増殖速度は変わらない。有機配位子を添加した EDTA-Fe の場合には, 増殖速度は増加する。フルボ酸-Fe 錯体の添加も EDTA-Fe と同様の効果を示した。河川水を培養液として, *Chlorella* sp. を培養した結果を図9に示す, 培養液である河川水からフルボ酸-Fe 錯体を除去すると, 増殖は全くみられないことがわかる。

このフルボ酸-鉄錯体が河川から沿岸海域に流入した場合, フルボ酸-鉄錯体の大部分は塩分 10‰ までに凝集するが, 数~数十 $\mu\text{g/l}$ のフルボ酸-Fe 錯体は沿岸海域で溶存している。しかしながら, 外洋水では陸起源のフルボ酸-Fe 錯体存在の可能性はほとんどない。

大阪湾は淀川河口から数十 km 沖まで大規模な赤潮状

態を呈している。無機の溶存鉄だけでは鉄不足で赤潮状態にはならないが, 河川から供給されるフルボ酸-Fe 錯体を摂取することによってプランクトンが異常増殖しているものと推定される。

5. まとめ

外洋では $\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ の平衡で溶存する $0.0n \sim 0.1n \mu\text{g/l}$ の Mn^{2+} をプランクトンは摂取している。沿岸では主に河川から流入した Mn^{2+} が多量に存在し, 赤潮状態になっても十分量の Mn^{2+} は存在している。一方, 鉄については外洋で固相の無機鉄の平衡で生じる $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ の溶存鉄をプランクトンは利用している。沿岸域では河川から供給されるフルボ酸-Fe 錯体をプランクトンは摂取し, 赤潮状態になってもフルボ酸-鉄錯体は十分に河川から供給されている。

他の重金属について, 配位子となる無機元素あるいは化合物は異なるが, いずれも溶存種として存在している。ただし, どのような化学種の重金属をプランクトンが摂取しているかはまだ明らかでない。

文 献

- IGARASHI, K., K. MATSUNAGA, K. KOIKE, K. TOYA and S. FUKASE (1982): Determination of organically-bound iron in fresh and coastal sea waters. *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, **33**, 51-55.
- LONG, D. T. and E. E. ANGINO (1977): Chemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in mixed freshwater, and brine solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1183-1193.
- MATSUNAGA, K., K. IGARASHI and S. FUKASE (1982): Behavior of organically-bound iron in the Lake Ohnuma. *Jap. J. Limnol.* **43**, 182-188.
- 松永勝彦, 西本 純, 根岸正美, 深瀬 茂 (1980): 海水中のマンガンの酸化に関する研究. 海洋学会春季大会講演要旨集, p. 168.
- 松永勝彦, 佐久間良昭 (1981): 噴火湾内水の粒状マンガンの化学形態. 海洋学会春季大会講演要旨集, p. 165.
- 松永勝彦, 五十嵐康二, 佐藤信光, 深瀬 茂 (1982a): 海水中の粒状マンガンの化学形態. 海洋学会春季大会講演要旨集, p. 136-137.
- 松永勝彦, 五十嵐康二, 工藤 勲, 深瀬 茂 (1982b): 大阪湾淀川河口における重金属濃度. 海洋学会春季大会講演要旨集, p. 144-145.