

1989年8月

紀本岳志*

1989年8月2日から8月7日にかけて、国際純正応用化学連合 第32回 総会 (32nd IUPAC Congress) が、ストックホルムで開催された。これは、IUPACが主催する化学全分野にわたる総会・委員会 (General Assembly) と、各部会・セッションでの講演・シンポジウムが開催される国際会議で、通常、2年に1回、奇数年に開かれ、昨年で50回を数えている。

この会議の中で、大気化学・海洋化学 (Atmospheric and Marine Chemistry) のセッションが企画されており、Organizerの一人であった米国スクリプス海洋研究所 (Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, San Diego) エドワード D. ゴールドバーグ教授 (Edward D. Goldberg, 1921-2008) のお誘いで、私も参加させていただけることとなった。

ゴールドバーグ教授は、1950年代から、独創的な発想による海洋の微量化学成分や放射性核種の分析法を次々と開発され、その観測結果から海洋物質循環や海洋動態を解析する化学トレーサー研究のパイオニア的な存在であった。また、1970年ごろからの環境汚染への社会的関心の高まりとともに、マッスル・ウォッチ (Mussel Watch) などの新たな海洋モニタリング手法開発を手掛けられ、海洋汚染研究の先駆者としても活躍されていた。

そのころ私は会社では、水質化学成分の1時間に1回の測定が可能な連続自動観測システムの研究開発を行っており、通産省大阪工業技術試験所 (日色和夫博士、当時)、松下電器産業無線研究所

(平田寛博士、当時)、(株)名村造船所、などのご協力を得て、工場排水監視、河川・湖沼の水質汚濁規制、沿岸海洋赤潮観測、などへの展開を試みていた。合わせて、本(財)海洋化学研究所の主事・研究嘱託として、本研究所理事長(当時)の藤永太一郎先生(1919-2014)の元で研究所の運営業務に携わっていた。

そういった経緯から、1986年11月に京都で開催された「環境分析と新センサー国際会議 (International Symposium on New Sensors and Methods for Environmental Characterization: SMEC)」にゴールドバーグ教授が来日された折に、我々の海洋化学成分連続測定法に関心を示され、それがきっかけで上記セッションにお誘いいただいたのではないかと考えられる。

そこで、このセッションでは、1984年ごろから続けている日本有数の汽水湖である中海 (島根県) での観測結果から着想を得た、「硫化水素共存下における有機窒素含有オリゴマーの生成反応」について発表することにした。

この発表内容については、Elsevier から出ている Marine Chemistry, Vol.30, IUPAC Congress special issue (1990)¹⁾ に掲載されているので、そちらを見ていただければと思うが、なぜ、このような题目的研究を思いついたのかについて簡単に述べたいと思う。

1982年11月に京都で開かれた第1回日ソ分析化学シンポジウムで、研究室の先輩である島根大

*元(財)海洋化学研究所 主事・研究嘱託、紀本電子工業株式会社

学理学部 橋谷博教授にお目にかかる機会があり、その後、何度か橋谷教授の研究室にお伺いして宍道湖・中海についてお話しているうちに、中海の調査研究に参加することになった。

中海は、水深4~6mで、宍道湖から大橋川を通り西端から流れ込む淡水と、日本海から境水道を通り北端から流れ込む海水が中海で混ざり合い、湖底1~2mに塩分躍層を形成する。この塩分躍層は、夏に最も強くなり冬には弱混合状態となる。このことにより、上層の低塩分層での生物生産が活発な春から秋にかけても、下層の高塩分層が、いわゆる「下水道」のような役割を果たして、水質が比較的清浄に保たれるわけである。

しかし、この「下水道効果」をもたらす海水の流入を止め、中海を淡水化しようとする中海干拓事業が、戦後すぐに計画され着々と進んでいた。

中海干拓事業とは、戦後の食糧難の時に米の増産を目的として計画されたもので、海水の流入を防いで干潟を陸地化する他の地域での干拓事業とは異なり、日本海に繋がる境水道に上下可動式の水門（中浦水門）を建設し、干潮の時に開いて満潮で閉じることで湖を残して淡水化しようとするもので、計画から20年以上の歳月を経て1974年に完成した（図1）。

ところが、1970年代の公害問題への社会的関心の高まりから、中海淡水化事業が汽水湖に甚大

な水質汚濁を生むのではないかと反対運動が勃発し、島根大学でも農学部・理学部を中心として観測調査が始められた。

橋谷教授は、長年、日本原子力研究所で分析化学・放射化学のご研究をなされていたが、1982年に島根大学理学部化学科の教授として赴任され、フィールド観測を中心に据えた分析化学を率先して実行されようとしてされていた。そこで、自ら船舶免許や潜水士の免許を取られ、「潜水士 源五郎」と名乗られるほど熱意を込めて、この問題に取り組まれていた。

私も大阪湾や琵琶湖での観測は少し経験していたが、このような典型的な汽水湖の観測は初めてであり、中海の定点観測に参加させてもらうことにした。また、1986年10月には、新しく開発した栄養塩などの水質連続自動モニタリングバージ（barge, 台船）を中海湖心（St. 4）に設置し、採水器による鉛直試料採取・分析と並行して、約2週間の塩分躍層の上下水塊の連続観測を行った。¹⁾

この1986年10月の連続観測でも、下層の高塩分層の溶存酸素濃度は常に低く、広域に低酸素水塊が広がっていることが確認できた。しかも、汲み上げた水は硫化水素臭がしていた。また、並行して行った採水分析による結果（水深6.5m）から、図2左に示すように、湖底から2m付近までの全窒素（ケルダール法）／全リン（アルカリ性過

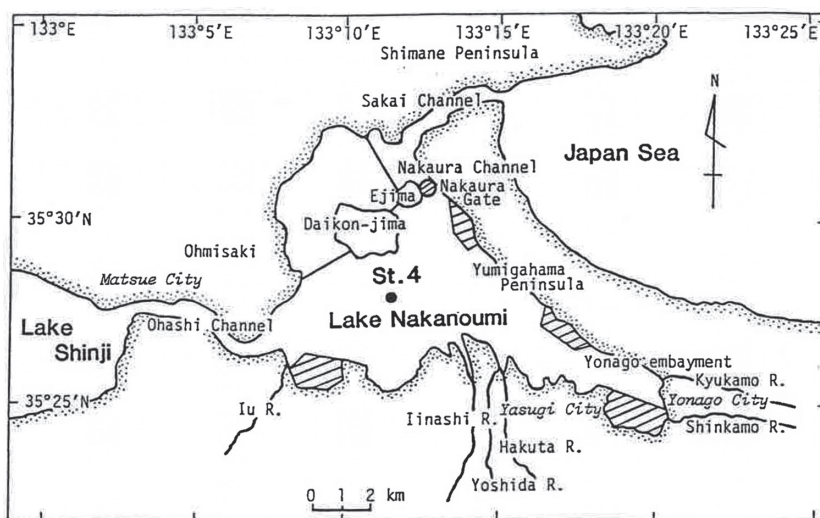


図1 中海の地図¹⁾

硫酸分解法)比は、あまり変化しないにも関わらず、無機態窒素/全リン比やアンモニウム態窒素/全リン比は、鉛直方向に大きく減少していた。もし、この原因が硝化・脱窒反応によるものであれば、全窒素/全リン比も同様に変化すると推察されるが、この結果からは、(化学か生物反応かは不明であるが)別の反応により有機態窒素の生成が起こっているような気がしてしよがなかつた(図2左)。

そこで、翌年の9月に、再度、鉛直コアサンプリングを行い、湖底付近の詳細な鉛直分布測定を行うことにした(図2右)。この1987年9月の測定では、コアサンプリングで採取した少量の水で分析を行わなければならない、ケルダール法による全窒素分析は困難であったため、(参考までに)それに代えて、有機窒素化合物の加水分解・オルトフタルアルデヒド法による液体クロマトグラフ-蛍光分析を行った。この鉛直分布測定結果から、定量性には欠けるし生物起源かもしれないが、少なくともアンモニウムイオン濃度を超える粒子状のアミノ酸濃度が湖底上の水塊から検出された²⁾。

いずれにしても当時の我々の分析法では、フィールド観測結果から、これ以上、有機態窒素の生成過程を推測するには無理があると思われたので、逆に硫化水素存在下での合成実験を試みることにしたのが、先述したセッションでの発表で

あった。

後日談ではあるが、Marine Chemistry に発表した論文に、英国グラスゴー大学のミハエル J. ラッセル教授(当時)らが追試を行ってくださり、GC-MS を使った詳細な分析結果を発表していただいた³⁾。それにより、私のたてた仮説は概ね正しかったが、まだ残された部分も多くあることも判明した。また、40億年以上前の原始地球環境に関する知見に関しても、最近の小惑星観測により、分析法も格段に進歩し、より多くのことが言えるような知見が得られているようである。

合わせて、フィールド観測法についても、海洋中の全有機態炭素(TOC)・全有機態窒素(TON)・全有機態リン(TOP)の定量的な分析法の開発が、地球規模での化学・生物過程の役割を知る上でも極めて重要である。

さて、32nd IUPAC Congress (1989) では、大きな特別講演に出会う機会があった。それは、その年の春に、「常温核融合が重水素水中でのパラジウム電極による電気分解で起こった」と発表した、英国サウザンプトン大学のフライシュマン博士の特別講演であった。大きな会場で立ち見が出るほどの中、はじめた講演は、割れんばかりの拍手と共に締めくくられた、素晴らしいものであった。

この実験については、後に否定されたが、最近、これについても、過剰の中性子を検出したとの報

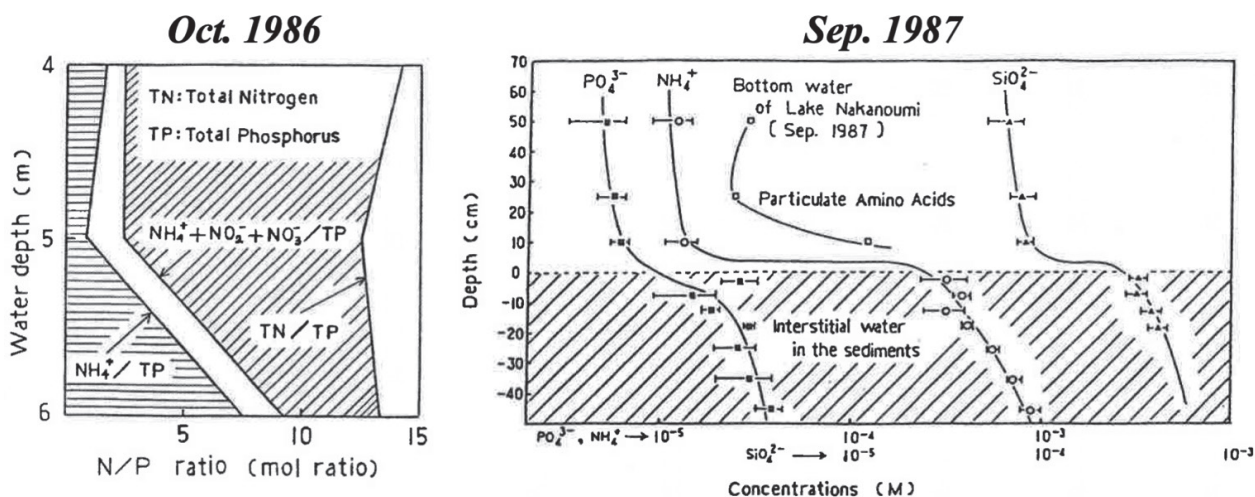


図2 1986年10月と1987年9月の採水観測結果による湖底付近の鉛直分布²⁾

告が出されている⁴⁾.

私自身も、もし、パラジウム中で核融合が起こるとすれば、ボゾンの状態で詰め込めれば起こるかもしれないと勝手に空想しているが、これも年寄りの「科楽」の一つかもしれない。

参考文献

- 1) Kimoto, T.; Fujinaga, T. Non-biotic Synthesis of Organic Polymers on H₂S-Rich Sea-Floor: A Possible Reaction in the Origin of Life. *Mar. Chem.* **1990**, *30*, 179-192.
- 2) Kimoto, T.; Hashitani, H.; Fujinaga, T. A Unique Nitrogen Balance at the Anaerobic Sea Bottom in Brackish Lake Nakanoumi. *Chem. Express* **1988**, *3* (2), 89-92.
- 3) Cole, W. J.; Kaschke, M.; Sherringham, J. A.; Curry, G. B.; Turner, D.; Russell, M. J. Can Amino Acids Be Synthesized by H₂S in Anoxic Lakes? *Mar. Chem.* **1994**, *45*, 243-256.
- 4) Chen, K.-Y.; Maiwald, J.; Schauer, P. A.; Issinski, S.; Garcia, F. H.; Oldford, R.; Egoriti, L.; Higashino, S.; Vakili, A. E.; Wen, Y.; Koh, J. Z. X.; Schenkel, T.; Stolar, M.; Brown, A. K.; Berlinguette, C. P. Electrochemical Loading Enhances Deuterium Fusion Rates in a Metal Target. *Nature* **2025**, *644*, 640-645.