

海の生物生産に必要な微量生物必須元素、 鉄の動態研究について

兒玉宏樹*

海洋における植物プランクトンの成長は光量や温度とともに硝酸イオンやリン酸イオン等の栄養塩の量により制限される。しかし、硝酸イオン、リン酸イオンの濃度が高く、かつ生物生産の指標であるクロロフィル濃度が低い領域 (high Nutrient Low Chlorophyll, HNLC) が南極海、太平洋赤道湧昇域、アラスカ湾などに見いだされ、微量成分欠乏による生育抑制が考えられていた。海の生物生産に必須の元素の一つである Fe は溶解度が低いことから欠乏し易い元素であり制限因子となりうることが指摘されていた¹⁾ が、実際に得られた観測濃度が予想よりも高かったことからしばらくの間、あまり真剣に議論されなかった。ところが、Martin らのグループにより外洋における溶存 Fe の測定値が得られ、Fe の分布が硝酸イオン等と同様にリサイクル型の鉛直分布を示すことが明らかになり²⁾、Martin による鉄制限仮説^{3, 4)} が提案された。Martin 仮説は実証実験が試みられ、一回のみの鉄散布では生物生産の増加は小さかった⁵⁾ が、3回の分割散布では生物生産増加が確認され⁶⁾、増殖速度と有光層の鉄濃度の維持の重要性が指摘された。植物プランクトン種によって Fe 制限の程度や動物プランクトンによる捕食圧が大きく異なり、光や Si による共制限についても考慮する必要があり⁷⁾、全てが肯定される訳ではないが、鉄制限説が証明された。海への鉄の供給については空からのエアロゾルによるものと河川水からの2通りが考えられ、陸域から離れた HNLC 域ではエアロゾルの寄与が重要視されている⁸⁾。一方で、沿岸域や河口域では河川や伏流水を通じての陸域からの供給

が重要であり、海の生産のために陸の植林をすること (魚付林) が重要なことは経験的に知られており、奨励されている^{9, 10)}。

河川中の Fe 濃度は中性 pH では水酸化物の生成が予想される濃度よりも高い濃度であり、溶存有機物との相関性から溶存有機物が Fe に配位し、安定化に寄与すると考えられている。溶存有機物の主成分である腐植物質は疎水性部位と親水性部位を合わせ持つ高分子電解質であるが、高い塩濃度 (約 3.5% 程度) により沈降することが知られており、河川水から海水中への Fe の安定化供給に関しては未知な部分が残されている。世界的に生物生産の高い海の一つであるオホーツク海の場合、大気からの供給よりも中層域の Fe を多く含んだ海流が生物生産性に寄与することが示唆されており、アムール川からの供給の関与が指摘されている¹¹⁾。また、深層水での溶存鉄濃度が約 0.6nM 程度と安定しており^{12, 13)}、Fe が有機錯体として存在することから^{14, 15)} Fe が溶存有機炭素濃度 (DOM) により影響されると考えられている。また、腐植物質様物質を混合した資材が海草の生育への効果が確認されるなど水中に溶存する腐植物質様物質の物質移動担体機能や存在量の変動やその応用技術についても注目されている^{16, 17)}。ところが、鉄の低濃度測定の困難さと同様に微量金属の安定化に寄与する溶存有機物の研究分野も多くの困難が立ちだかっていた。腐植物質に代表される溶存有機物の研究が困難であった原因は、これらの化合物が分子量、構造等に分布を持ち、様々な官能基を持つ合目的性を持たない高分子電解質の混合物であ

*佐賀大学 総合分析実験センター 准教授

り、生成する環境により、その特性が異なり標準となる物質や研究手法が定まらず、定量分析が困難であったことが挙げられる。また、日本の非有色水や海水中の水中腐植物質においては、濃度の希薄さや高濃度塩の存在のために捕集・濃縮・精製に大きな労力を要し、定性的な研究例も少ない状況であった。今回はこれまで行った鉄の移動担体機能を担う日本の水性腐植物質の研究概略を示す。なお、土壌から水系への移行の問題、懸濁物質を含んだ有機—無機複合体形成についてやその影響については触れていない。

① 水性腐植物質の標準試料の作成(琵琶湖)^{18, 19)}

腐植物質の抽出精製法、および標準試料の作成は日本腐植物質学会、および国際腐植物質学会 (IHSS) を中心として行われ、日本では現在、2種類の土壌(褐色森林土とクロボク土)の腐植物質(フルボ酸およびフミン酸)が頒布されており、IHSSからは土壌腐植物質、および水性腐植物質が頒布されている²⁰⁾。IHSSから頒布されている河川腐植物質は泥炭地帯に流れる河川から抽出したもので、泥炭腐植物質に近い性質を持っており、日本の水系腐植物質とは性質が異なることが指摘されている。フミン物質を濃縮精製する方法には減圧濃縮・凍結乾燥・凍結濃縮、限外ろ過・陰イオン交換樹脂を用いる方法、疎水性樹脂 DAX-8 吸着法等がある^{21, 22)}が、いずれも少量の分析試料精製法であった。今回の目的には大量の天然水を処理する必要があるため、物理的強度の強い DAX-8 疎水性樹脂を用いた。0.45 μm のガラスフィルターにより懸濁物質を除去し、HCl により酸性化した (pH=2) 150 ~ 200L の天然水を DAX-8 樹脂の直径 45cm の大型カラム(図 1, 2)に吸着させ、カラムから取り出した DAX-8 樹脂から 0.1mol dm⁻³ NaOH で溶出させ、水素型の陽イオン交換樹脂を通し水素型にした後、凍結乾燥して粉末樹脂物質試料を得た。試料は 2001 ~ 2004 年までの 4 つのロットがある。試料は元素分析、官能基滴定、¹H NMR、¹³C NMR、3次元蛍光測定、TMAH 熱化学メチル化 GC-MS のデータを付けて日本腐植物質学会事務局から頒布されている²³⁾。琵琶湖のフルボ酸試料

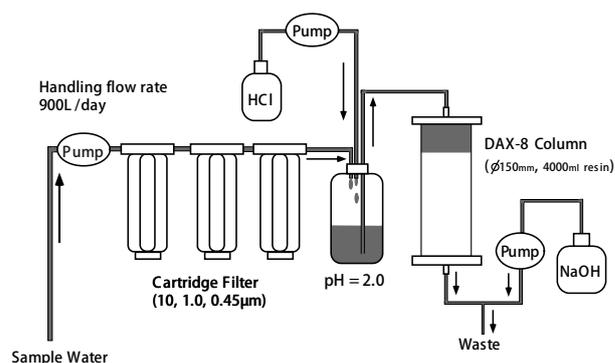


図 1 水中腐植物質濃縮システム概念図



図 2. 水中腐植物質濃縮システム外観

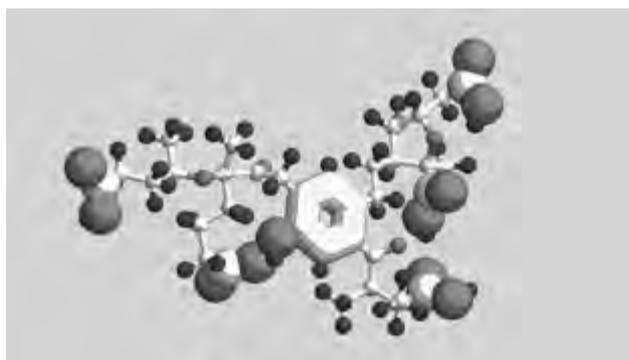


図 3 琵琶湖フルボ酸の 3次元平均化学構造モデル

については平均化学構造が推定されている¹⁷⁾(図 3)。

② 日本の河川、及び湖沼のフルボ酸特性

亜寒帯から亜熱帯までの日本の非有色系河川水および、湖沼水のフルボ酸について構造特性の比較を



広葉樹林

管理型針葉樹林

非管理型針葉樹林

図4 サンプル採取地点

行っているが、非有色系の河川水（不動川）、および湖沼水（琵琶湖）のフルボ酸では明確な季節変動を示し、その違いは河川より湖沼が顕著であることが示されている²⁴⁾。流速が早く、滞留時間が短い日本の河川では有色水系で滞留時間の長い海外の河川と比べて²⁵⁾ 微生物の分解産物や苔等からの溶出成分の影響を受け難く同一水系では構造特性が非常に類似している^{24, 25)}。非有色系フルボ酸の採取環境（植生や土壌型）による違いは人為の影響の少ない水系の場合、針葉樹林下では表面流が発生し易いため未分解の糖が含まれ、広葉樹林下では糖構造が少なく、難分解性のリグニン成分の割合が高くなる傾向が認められた。また、人為の影響が多い地域では、人為的な成分の流入により人為的な成分に多いとされる親水性酸成分がフルボ酸構造に取り込まれることが指摘されている²⁴⁾。また、森林形態の違いによる渓流水のフルボ酸の比較では（図4-7）²⁶⁾ 広葉樹林と管理された針葉樹林ではフルボ酸の収率（図5棒グラフ）と、TOC（溶存有機炭素）の値には相関がある。しかし、BOD（生物的酸素要求量）とTOCとの割合は非管理林フルボ酸（NMCFA）の場合と他の2つの場合とで大きく異なっている。これはNMCFAで難分解性有機物の割合が高くなったことを示している。NMCFAが元素分析の結果（図6）で水系フルボ酸よりも土壌フルボ酸に近い組成を持ち、かつ¹³C NMRの結果（図7）で脂肪族炭素（0-50ppm）が相対的に低く、芳香族炭素（90-145ppm）やフェノール性炭素（145-165ppm）

が高くなっていることから裏付けられる。これらの結果はNMCFAが土壌の流亡に起因する土壌からの水系への影響を反映していると考えられる。この様に様々な要因で構造特性が変わる水系フルボ酸量と溶存する鉄の総量とには直線的な関係が得られており²⁷⁻³¹⁾、同じ水系（筑後川水系）においてその相関係数の季節変動が見られている²⁷⁾。海洋の生産性に影響の大きい鉄の動態に対する土地の利用形態の変遷の影響には強い興味が寄せられている^{9, 11)}。汽水域の底層生物生態系への有機物の構造特性の関与が示唆²⁸⁾され、また、有機無機複合体を形成している懸濁物質による鉄の移送との関係にも関心が向けられている^{24, 32-34)}が、学際領域的にも模索がなされている状況だと考えられる。

③ 海の溶存有機成分

海水中の有機物については溶存量が希薄なため、直接的な実態を掴む研究は困難であった。また、海水中の溶存有機物を濃縮する手法は溶存有機物の定義（粒径）をどうするかによって異なってくる。陸水の場合に用いている疎水性樹脂（DAX-8）を用いる方法は、親水性な有機物に用いることはできない。海水中有機物は、親水性な有機物から構成されていると考えられるので、より疎水性な骨格を持つ樹脂（XAD-2等）を用いる必要がある。しかし、その方法ではアルカリで溶出できない成分が多く、回収率が悪いことが知られている。イオン交換樹脂を用いる方法では樹脂自体の分解物の混入の問題で用いられなくなった。逆浸透圧法（RO）、ROと

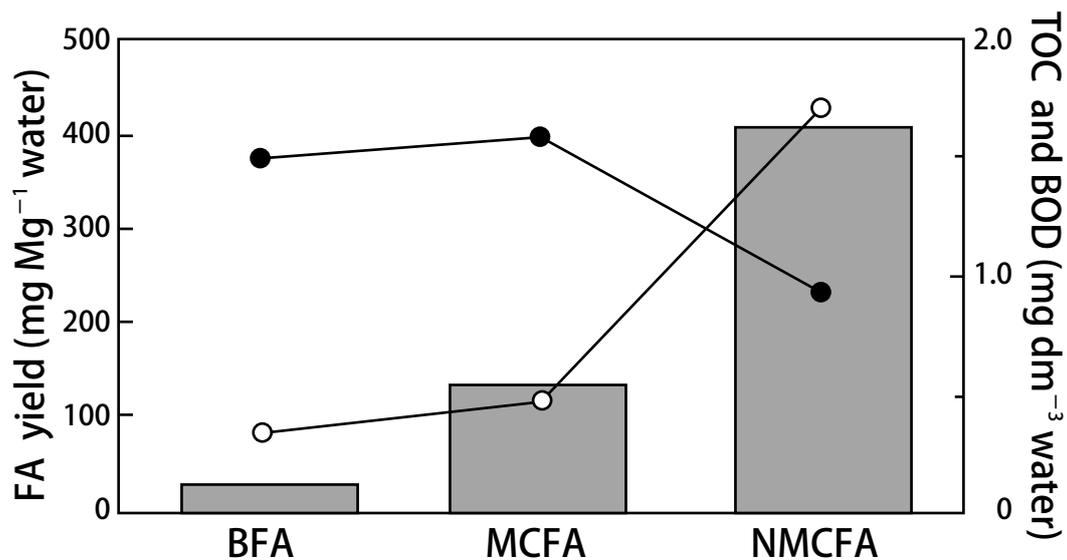


図5 フルボ酸の収率と有機成分の相関

棒グラフ：フルボ酸収率, (○)：TOC, (●)：BOD

BFA：広葉樹林フルボ酸, MCFA：管理型針葉樹林フルボ酸, NMCFA：非管理型針葉樹林フルボ酸

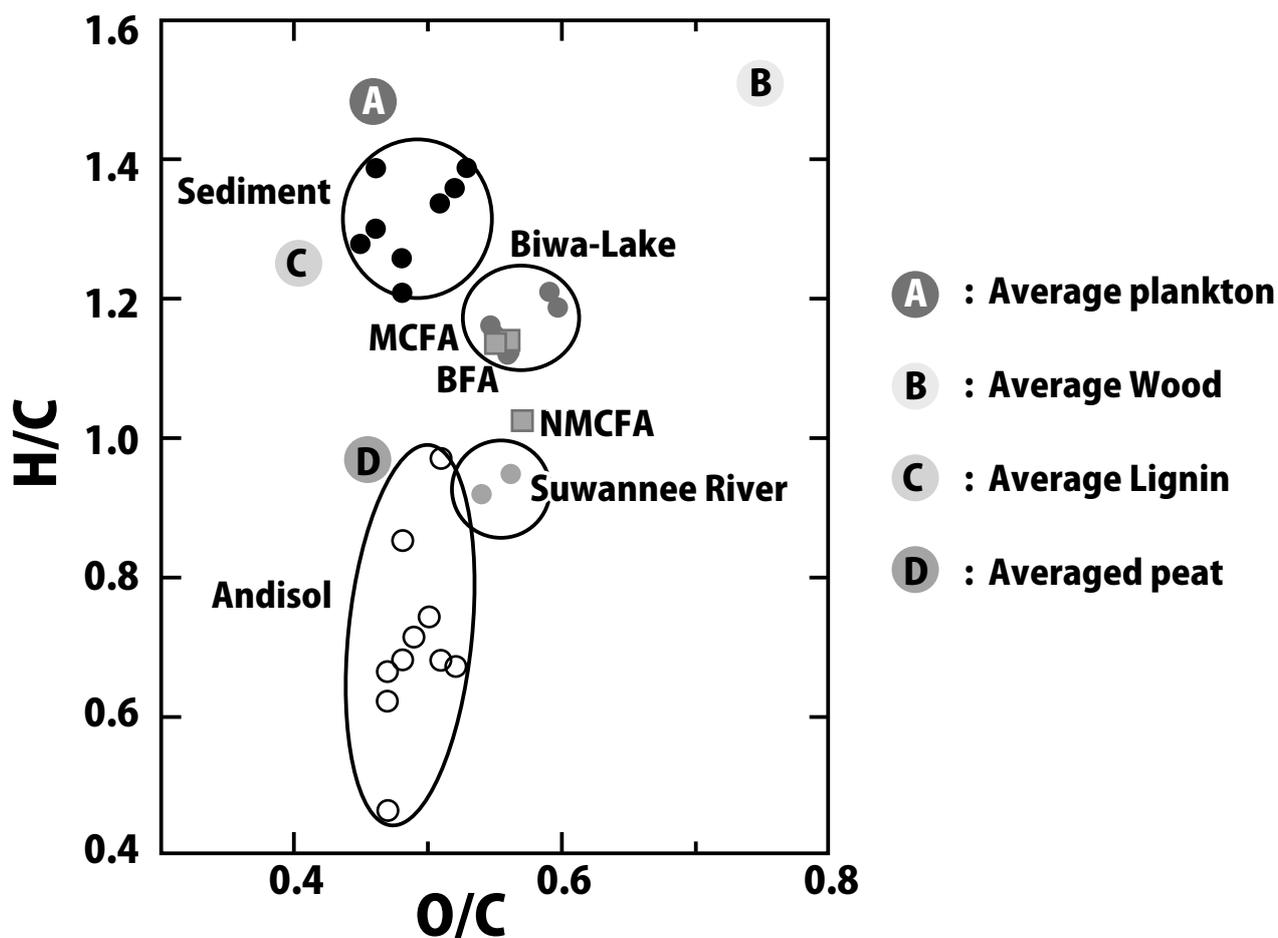


図6 フルボ酸の元素分析比較

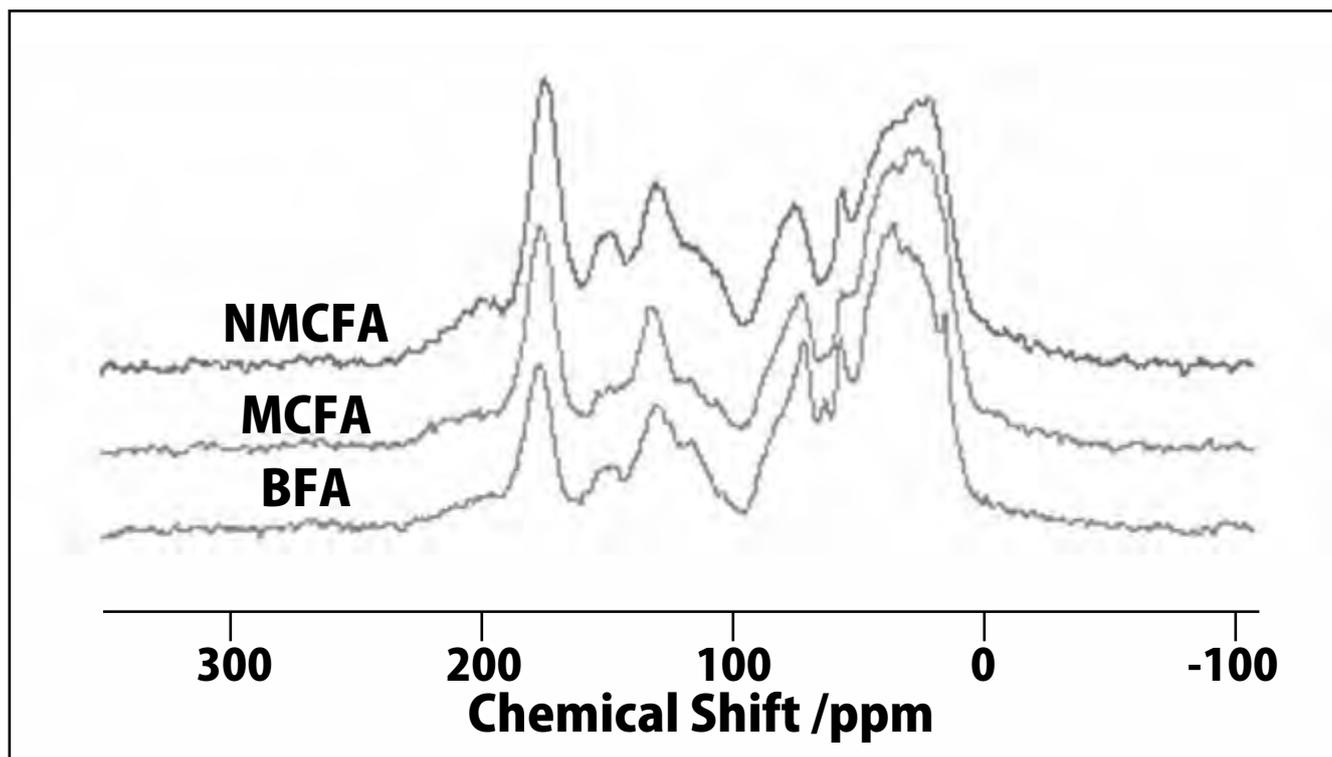


図7 森林利用形態の異なる溪流フルボ酸のCP-MAS¹³C NMR スペクトル

electrodialysis (ED) を組み合わせた手法^{35, 36)}では粒径の細かいものまで集めることが出来る(80~90%)が、処理能力は低く、膜の目詰まりに注意を要し、比較的大きな無機成分の除去に手間取ることもある。一方タンデムフローでは分子量の低い成分の回収は出来ないものの(回収率20~30%)コロイド有機成分(Colloidal Organic Component, COC)の大部分(DOCの20~30%程度とされている)は回収できると考えられ、処理能力も(膜の断面積によるが)比較的大きい。

今回、海域の溶存有機物の構造特性、陸域からの影響を検討するために、二つの海域から海水を採取し、溶存有機物を濃縮精製した。集水域が狭い伊万里海域でサンプリング前1ヶ月間降雨観測のない時期を選択し、陸域からの影響が少ない海域、および時期のサンプルを採取した。一方、筑後川を初めとした多くの河川が流入しており、底泥との混合が激しく常に懸濁している海域である有明海域を陸域および底泥からの影響が大きであろうサンプルとして採取した。

伊万里湾海水のサンプリングは佐賀大学海洋エネ

ルギー研究センター(図8)で2007年7月25日~31日および12月4~9日の期間でタンデムフロー装置(図9)を用いて行った。海水13.84m³、および11.2m³を取水して濃縮操作を行った。(図10)。タンデムフロー装置(MILLIPORE PELLICONE SYSTEM, 図9)を直列に接続し、10μm, 10.0μm, 0.45μmのフィルターで濾過した表層海水(水深12m)を通した。濾液の水量を積算流量計で記録した。濃縮槽は10℃未満に冷却しながら濃縮を行った。13.84トンの海水を濃縮し、750Lのイオン交換水で脱塩後(AgNO₃の沈殿生成で確認)1734mlの脱塩濃縮液を得た(図10)。半分量(827ml)はH⁺型の陽イオン交換樹脂アンバーライトIR-120Bを用いてイオン交換し、凍結乾燥を行った。また半分量(827ml)は6mol dm⁻³ HClでpH1.2とし、200mlのDAX-8樹脂に通した。最後に2ベット容量の0.1mol dm⁻³ HClで洗浄した。DAX-8通過液はH⁺型の陽イオン交換樹脂アンバーライトIR-120Bを用いてイオン交換し、凍結乾燥を行った。DAX-8に0.1mol dm⁻³ NaOHを通し、疎水性酸成分を溶出した。溶出液はH⁺型の陽イオン

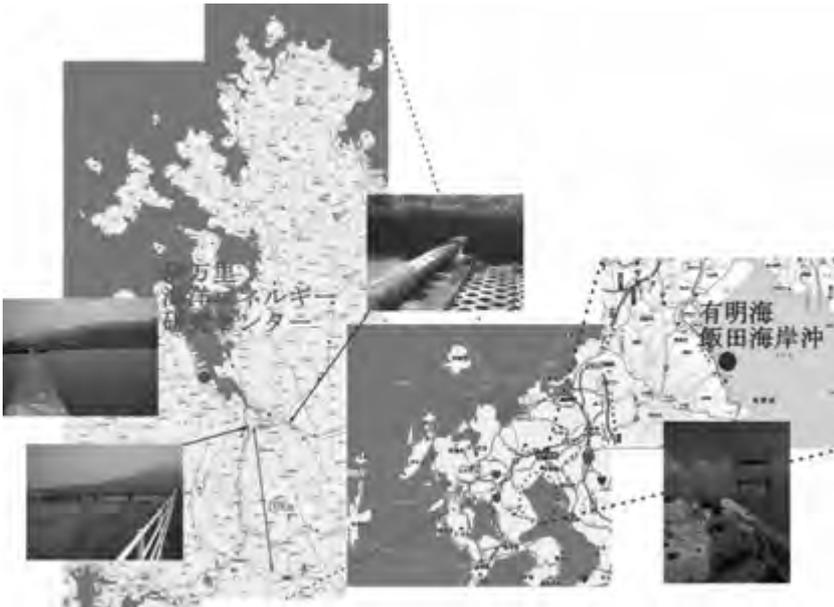


図8 サンプルング地点周辺状況



図10 COC濃縮溶液
(2007.07 伊万里)

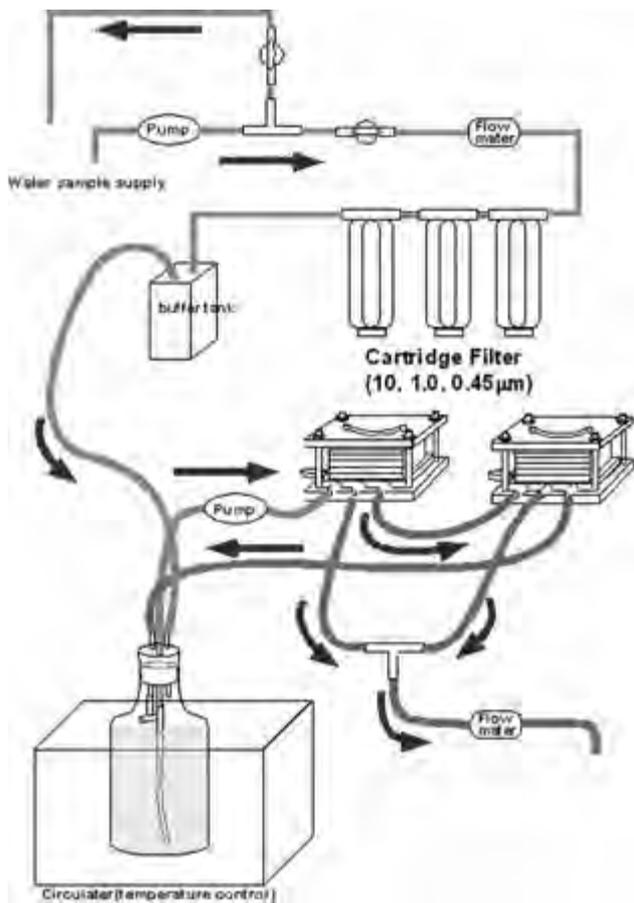
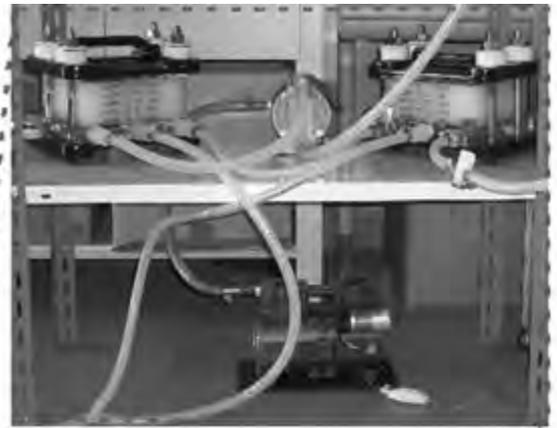


図9 タンデンシャルフロー装置概要



濾過膜部分画大図



装置写真

交換樹脂アンバーライト IR-120B を用いてイオン交換し、凍結乾燥、および真空乾燥を行い、粉末試料を得た。試料は元素分析、固体 CP-MAS ^{13}C NMR の測定を行った。

有明海水サンプルは飯田海岸 300 m 沖から約 1 トンの海水を $10\ \mu\text{m}$ 、 $10.0\ \mu\text{m}$ 、 $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、回収し、実験室に持ち帰り、タンデムシロフロ装置 (MILLIPORE PELLICONE SYSTEM, 図 9) を用い、伊万里海水と同様に COC 成分、および分画成分を得て、同様の測定を行った。

伊万里湾内の海水から夏期、および冬期の 2 回、それぞれについて、分子量 1000 以上で $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターを通過する成分、COC を回収できた。冬期には海水 1m^3 当りの COC 回収量が夏期の 3.6% であったため (表 1)、DAX-8 による疎水性酸、親水性成分、沈殿成分への分画による試料の回収が出来なかった。夏期の分画においては DAX-8 に吸着され、 0.1mol dm^{-3} NaOH で溶出されない成分、疎水性中性、および塩基性成分が 16.3%、酸性で沈殿を形成する成分が 36.8%、親水的成分が 43.4% で、疎水性酸に分類される成分は 3.5% で、河川や湖沼水中の有機成分に比べて低い割合であった (表 2)。 ^{13}C NMR の結果 (図 11) から明らかな様に河川由来の筑後川フルボ酸に比べ、脂肪族性炭素

(0-45ppm) や炭水化物を含む酸素に隣接した炭素 (60-90ppm) が高い割合で存在し、筑後川フルボ酸でみられる芳香族性炭素 (90-145ppm)、フェノール性炭素 (145-165ppm) が著しく少ない特徴が見られ、主な骨格成分として多糖類を含み、陸水のものと同様の起源が異なると考えられる。COC の分画成分それぞれについて見てみると (図 12)、NMR のスペクトルピーク形状が類似しており、ある程度決まった繰り返し構造が断片化して分子量の違いにより分画された成分が多い事によるものと考えられる。しかし、親水性成分と疎水性成分や未分画成分を比較してみると疎水性成分や未分画成分の芳香族生炭素やカルボキシル基炭素 (165-190ppm) の割合が高くなっている事がわかる。夏期の伊万里 COC の主成分はカルボキシル基を持つ多糖類である可能性が高く、夏期の生物活動に由来していると考えられる。冬期にはその成分の影響が小さくなるために COC の回収量が少なくなったと考えられる。

有明海域 COC 収率の季節変動は春秋が高く、冬が低い傾向が得られ、2 倍ほどの差があったが、冬の期間でも 100mg m^{-3} 程度の収量が確保され、河川からの有機物の供給が影響していると考えられた。一方、伊万里海域 COC は夏と冬の収量は 20 倍以上有り、冬の時期の収率は低かった (表 1)。構造特性についても、有明海域 COC は河川フルボ酸と伊

表 1. 溶存有機コロイド回収結果

日付	海水供試量 (m^3)	COC 回収量 (mg)	COC 濃度 (mg m^{-3})
有明海水			
有明春	2007.05.19	1.05	291
有明秋	2007.09.12	1.05	258
有明冬	2007.12.11	1.07	138
伊万里海水			
伊万里夏	2007.07.25 ~ 07.31	13.8	2654
伊万里冬	2007.12.04 ~ 12.09	11.2	74

表 2. COC 画分の比率比較

	未分画 mg (%)	DAX8 通過 mg (%)	DAX8 吸着 mg (%)	沈殿 mg (%)	未回収 (%)
有明 9 月	179 (100%)	4.7 (2.6%)	88 (49%)	0 (0%)	(48.4%)
伊万里 7 月	1,328 (100%)	576 (43.4%)	47 (3.5%)	488 (36.8%)	(16.4%)

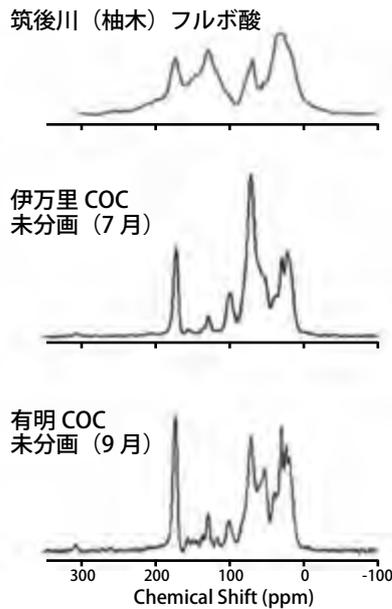


図 11 水域別 ^{13}C NMR スペクトルの比較

万里海域 COC との官能基特性を持っており、有明海域 COC は河川からの影響が示唆される (図 11)。DAX-8 分画実験結果においても、伊万里海域 COC では DAX-8 吸着画分 (フルボ酸画分) が少ないのに対して、有明海域 COC では半分量が DAX-8 吸着画分 (フルボ酸画分) となり、陸水からの影響が大きいことが伺える。

謝辞

一連の研究は科学研究費補助金 (基盤研究 (B) (1) 平成 13 ~ 14 年度, 代表者; 米林甲陽「水中フルボ酸標準試料の調製と保証データの作成」), 科学研究費補助金 (基盤研究 (B) (2) 平成 15 ~ 17 年度, 代表者; 長尾誠也「陸域における難分解性有機炭素の蓄積と移行動態解明研究」),

文部科学省科学技術振興調整費・「有明海生物生息環境の俯瞰型再生と実証試験」平成 17 ~ 22 年度, 代表者; 宮島徹, 海洋エネルギー研究センター共同利用研究助成金 (平成 18 ~ 19 年度, 代表者; 兒玉宏樹「海洋深層水中の腐植物質特性評価」), Amur-Okhotsk Project, Reserch Institute for Humanity and Nature (2004-2009) に助成を頂いています。この場を借りて御礼申し上げます。また、共同研究を通じて非公開のデータを含めた情報交換や議論を

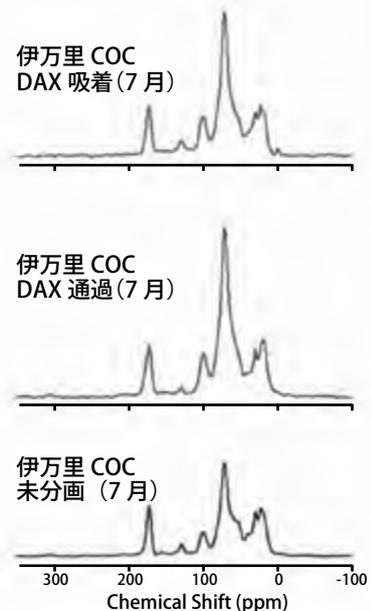


図 12 伊万里湾 COC 各画分の ^{13}C NMR スペクトルの比較

して頂いた石川県立大学米林甲陽先生, 佐賀大学宮島徹先生, 金沢大学長尾誠也先生, 神戸大学藤嶽暢英先生, 筑波大学足立泰久先生, 佐賀大学滝澤登先生に感謝申し上げます。

文献

- 1) T. J. Hart, "On the phytoplankton of the south-east Atlantic and the Bellingshausen Sea", 1929-1930. Discovery Reports 8, 1-268 (1934)
- 2) R. M. Gordon, J. H. Martin, G. A. Knauer, "Iron in northeast Pacific waters.", Nature, 299, 611-612 (1982)
- 3) J. H. Martin, Fitzwater, "Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east pacific subarctic", Nature, 331, 341-343 (1988)
- 4) J. H. Martin, R. M. Gordon, S. E. Fitzwater, W. Broenkow, "VELTEX: phytoplankton/Iron studies in the Gulf of Alaska.", Deep-Sea Res., 36, 649-680 (1989)
- 5) J. H. Martin, K. H. Coale, K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, S. J. Tanner, C. N. Hunter, V. A. Elrod, J. L. Nowicki, T. L. Coley, et. al., "Testing the iron hypothesis in

- ecosystems of the equatorial Pacific Ocean", *Nature* 371, 123-129 (1994)
- 6) K. H. Coale, K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, S. J. Tanner, F. P. Chavez, L. Ferioli, C. Sakamoto, P. Rogers, F. Millero, et. al., "A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean ", *Nature*, 383, 495-501 (2006)
- 7) A. J. Watson, "Iron limitation in the oceans." In *The Biogeochemistry of Iron in the Seawater* (eds. D. R. Turner and K. A. Hunter) , 9-39, (John Willy & Sons 2001)
- 8) T. D. Jickells et.al., "Global iron connections between desert dust, Ocean biogeochemistry, and climate", *Science*, 308, 67-71 (2005) .
- 9) 畠山 重篤, 「森は海の恋人」(文春文庫)
- 10) 松永 勝彦, 「森が消えれば海も死ぬ」(ブルーバックス)
- 11) J. Nishioka, T. Nakatsuka, K. Kuma, Y. Volkov and A. Scherbinin, "Importance of tidal mixing process at Kuril Strait for iron supply to western subarctic pacific oyashio region", 11-19 Report on Amur-Okhotsk Project No.5, Reserch Institute for Humanity and Nature (2008)
- 12) K. S. Johnson, R. M. Gordon, K. H. Coale, "What controles dissolved iron concentrations in the world ocean", *Mar. Chem.*, 57, 137-161 (1997)
- 13) K. Kuma, J. Nishioka, K. Matsunaga, "Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater. The influence of pH and natural organic chelators", *Limnol. Oceanorg.*, 41, 396-407 (1996)
- 14) E. L. Rue and K. W. Bruland, "Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method", *Mar. Chem.*, 50, 117-138 (1995)
- 15) C. M. G. van den Berg, "Evidence for organic complexation of iron in seawater", *Mar. Chem.*, 50, 139-157 (1995)
- 16) 沖田伸介, 荒牧寿弘, 福島正巳, 辰巳憲司, 上田成, 堀家茂一, 渋谷正信, 篠原亮, 山本光夫, 定方正毅, "腐植物質と製鉄スラグを用いた海の環境修復技術に関する研究" 第20回腐植物質学会講演会(千葉工業大学大会) 要旨集, 29-30 (2004)
- 17) 山本光夫, 西田敦, 大塚敬嗣, 駒井武, 福島正巳, "堆肥から抽出した腐植物質と鉄(II)の錯生成能" 第25回腐植物質学会講演会(兵庫県立大学大会) 要旨集, 11-12 (2009)
- 18) K. Yonebayashi and H. Kodama, "Structural model proposed for Lake Biwa fulvic acid using DEPT/QUAT ¹³C-NMR techniques.", *Proceedings of 10th International Meeting of IHSS*, 2, 1225-1228 (2000)
- 19) K. Yonebayashi, H. Kodama, "Preparation on Aquatic Fulvic Acid Standard Sample", *Proceedings of 10th International Meeting of IHSS*, 2, 51-52 (2002)
- 20) 日本腐植物質学会ホームページ (<http://www.research.kobe-u.ac.jp/ans-soil/jhss/>)
- 21) 長尾誠也, 「水中腐植物質の分離精製法」, 環境中の腐植物質, 98-106, 三共出版
- 22) P. Jones, "Separation methods in the chemistry of humic substances", *J. Chromatography A*, 983, 1-18 (2003)
- 23) N. Fujitake, H. Kodama, S. Nagao, K. Tsuda, and K. Yonebayashi, "Chemical properties of aquatic fulvic acids isolated from Lake Biwa, a clear water system in Japan", *Humic Substances Research*, 5/6, 1, 45-53 (2009)
- 24) 長尾誠也, 山本正伸, 藤嶽暢英, 兒玉宏樹, 入野智久, 「陸域における難分解性有機炭素の蓄積と移行動態解明研究」, 科学研究補助金 基盤研

- 究 (B) (2) 研究成果報告書
- 25) G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. A. Harnish and R. L. Wershaw, "Geochemistry of aquatic humic substances", *Antarctica. Biogeochemistry*, 34, 157-188 (1996)
- 26) H. Kodama et. al., "Characterization of non-colored river water humic substances", *Proceedings of International Conference Interfaces against pollution (IAP2006)* , 144 (2006)
- 27) T. Miyajima (未公開データ)
- 28) 宮島徹, 滝澤登, 兒玉宏樹, 文部科学省科学技術振興調整費・「有明海生物生息環境の俯瞰型再生と実証試験」報告書
- 29) H. Shibata, E. Konohira, F. Satoh, K. Sasa, "Export of dissolved iron and the related solutes from terrestrial to stream ecosystems in northern part of Hokkaido, northern Japan", *In Report on Amur-Okhotsk Project, No. 2, Res. Inst. Humanity and Nature*, 87-92 (2004)
- 30) 谷昌幸, 近藤鍊三, 筒木潔, 「泥炭土における鉄の形態および分解指標との関係」, *日本土壤科学雑誌*, 72, 180-188 (2001) .
- 31) 谷昌幸, 近藤鍊三, 筒木潔, 「泥炭土中の溶存有機物と溶存鉄との相互作用」, *日本土壤科学雑誌*, 72, 348-356 (2001) .
- 32) L. K. Koopal, "Humics, Special components", *Proceedings of International Conference Interfaces against pollution (IAP2008)* , 29 (2008)
- 33) M. Brigante, G. Zanini, M. Avena, "The dissolution kinetics of humic acid particles", *Proceedings of International Conference Interfaces against pollution (IAP2008)* , 81 (2008)
- 34) K. Nakamura, S. Fukuda, K. Matsumoto, "Fouling monitoring during Microfiltration of surface water and humic acid suspension by streaming potential measurement", *Proceedings of International Conference Interfaces against pollution (IAP2008)* , 126 (2008)
- 35) T. Kusakabe, K. Ikeda, Y. Kawabata, S. Higashi, Y. Ahimizu, "The relevance of a new purification technique for RO isolates and application to Lake Biwa water", *Proceedings of 13th International Meeting of IHSS*, 1, 189-192 (2006)
- 36) A. Huguet, C. Innocent, H. R. Balmann, E. Parlanti, "Concentration of Marine organic matter by Reverse osmosis and electro dialysis", *Proceedings of 13th International Meeting of IHSS*, 1, 373-376 (2006)
- 37) 兒玉宏樹, 平成 19 年度海洋エネルギー研究センター共同利用研究報告書