学 位 論 文 題 名

春季プランクトンブルーム時における溶存二価鉄の存在
および鉄の光還元機構に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、分析機器の発達、分析法の改良ならびに採水技術の進歩によって、過去の海水中における微量金属の報告値が次々と刷新され、それらの正確な定量値が報告されると共に微量金属と生物との関係も報告され始めた。生物は、その生体の構成に炭素、窒素、リン等を必要とするが、これらは量的にかなり多量である。それに比べ、少量ではあるが生命維持には鉄、マンガン、銅等が必要であることは古くから知られており、これらは必須微量金属と呼ばれている。特に、鉄やマンガンは、古くからプランクトンの増殖に重要な役割を果たすと考えられ、鉄がプランクトンに必要な必須微量元素の一つであることはかなり以前から報告されている。

海洋において、必須微量金属元素の大部分は溶存態で存在しているが、鉄の酸化速度は塩分濃度、pH、イオン強度等の条件に影響されるが、河川では溶存態で存在していたFe(II)は海洋に流入すると河口付近で粒状のFe(III)に酸化され、凝集により粒状Fe(III)とし沈降除去される。従って、酸化環境下の海水中では熱力学的には溶存のFe(II)は存在しえないことになり、必須微量金属の中では特異な挙動を示す元素と見なされている。

しかしながら、植物プランクトンが鉄を利用する場合、鉄を錯化できるサイデロフォアを有する赤潮種である数種の植物プランクトンを除けば、粒状の鉄を利用できず、植物プランクトンに摂取される鉄は、溶存の鉄と考えた方がより普遍的である。栄養塩の枯渇しない外洋域の表層では、鉄によって植物プランクトンの成長が制限されており、鉄を人為的に供給することで植物プランクトンを増殖させ、二酸化炭素を固定させ、地球温暖化を抑制させるという考えが最近活発に議論されはじめており、地球環境を考える上でも海洋における鉄が注目されている。

植物プランクトンが短期間に急激に増殖する現象にスプリングブルームがある。物理的には水が安定すること、太陽照度が強まる等の条件が必要であるが、化学的観点からはその発生機構は解明されていない。植物プランクトンが急激に増殖するブルーム時には、植物プランクトンの成長が、より鉄に制限されると考えられる。

粒状鉄が溶存鉄に変わる機構としては有機物と錯体を形成すること、Fe(II)に還元され溶存することの二つが考えられるが、酸化環境下の海水中においては解明されていない。

以上のことから、海洋における鉄の挙動、存在状態、あるいは酸化還元機構を明らかにすることは、単に地球化学的な興味のみならず、鉄が水棲生物に果たす役割を知る上においても、また地球環境を考える上でも重要であると思われる。本研究は、噴火湾におけるスプリングブルーム時の溶存Fe(II)の挙動ならびに鉄還元物質の存在および粒状Fe(III)から溶存Fe(II)への還元機構を解明し、スプリングブルームに及ぼす鉄の影響を化学的に解明することを目的とし、以下の知見を得た。

- 1) 酸化環境下の海洋では熱力学的に存在しえない溶存のFe(II)をブルーム時の海洋表層で検出し、海洋におけるFe(II)の存在を明らかにした。Fe(II)はブルームが起こる数日前から検出され、ブルームピーク時に表層で最大60nM検出され、その後減少し、ブルームの終焉と共に検出されなくなった。Fe(II)は溶存種であり、植物プランクトンが摂取可能な形態であることから、化学的にはFe(II)がブルームの発生機構に関与していることが示唆された。
- 2) Fe(II)の起源は冬季鉛直混合で表層にもたらされた海底土起源の粒状Fe(III)であり、海洋表層において還元されたものであった。
- 3) Fe(III)還元物質は海底土起源の物質ではなく、植物プランクトン起源の溶存有機物であり、この物質は種々のヒドロキシカルボン酸であり、Fe(III)の還元には紫外線の照射が必要であることを明らかにした。
- 4) ヒドロキシカルボン酸では、酒石酸、グルコン酸、グルカル酸、グルカル酸-1, 4-ラクトンがFe(III)の還元率が高く、グルカル酸では83%の高還元率を示したが、ヒドロキシカルボン酸の構造の違いによりFe(III)の還元率に差があり、この原因は、ヒドロキシカルボン酸の鉄との錯化能の違いであった。
- 5) Fe(III)の還元反応は温度に依存せず光強度にのみ依存する光還元反応であることを立証した。
- 6) 蛍光ラベル試薬としてADAMを用い、オクタデシルシラン逆相系カラムを用い、HPLCで分離後蛍光光度法により検出することにより感度を高め、鉄還元物質の一つであるグルコン酸を定量可能にし、本研究で初めて海水中の鉄還元物質の存在を明らかにした。
- 7) グルコン酸は海洋表層で高濃度であり、深度と共に減少した。また、その季節変化はクロロフィル-aのそれと一致し、ブルームピーク時の海洋表層で700nMの最大値を示した。

8) ブルーム時の粒状 Fe (III) 濃度とグルコン酸濃度より算出した Fe (II) 濃度から、ブルーム時に検出した Fe (II) の43~56%が、グルコン酸により光還元された Fe (II) であると推定された。

以上要約すると、海洋における鉄の還元機構は粒状 Fe (III) の表面でヒドロキシカルボン酸が錯体を形成し、この錯体が太陽光の照射により Fe(II)に光還元される。Fe (II) は Fe (III) に酸化されるが、粒状態になる前に、溶存 Fe (III) は海水中のヒドロキシカルボン酸と錯体を形成する。海水中の溶存 Fe (III) 錯体は、再び Fe (II) に光還元される。また、海水中に過剰のヒドロキシカルボン酸が存在すると絶えず粒状 Fe (III) と錯体を形成し、上述の反応が繰り返され Fe (II) の光還元が起こる。また、光還元は温度に依存しないが酸化反応、加水分解反応は低温ほど反応速度が遅くなり、その結果低温ほど光還元で生じる Fe (II) が多くなり、また Fe (II) ならびに溶存 Fe (III) 錯体が存在し易くなる。溶存 Fe (III) 錯体は、太陽光の照射により容易に Fe (II) に還元される。ブルーム時は水温が低く、また海水中の鉄還元物質が多いため、海洋表層で Fe (II) が存在できる条件が整っており、この Fe (II) がブルームを維持しているものと推定された。

本研究により、スプリングブルーム時における Fe (II) の存在、鉄還元物質の存在および鉄の光還元機構を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主査	教授	松永勝彦
副査	教授	梶原昌弘
副査	教授	大谷清隆
副査	教授	米田義昭
副査	教授	角皆静男

生物は、その生体の構成に炭素、窒素、リン等を必要とするが、これらは量的にかなり多量である。それに比べ、少量ではあるが生命維持には鉄、マンガン、銅等が必要であることが古くから知られており、これらは必須微量元素と呼ばれている。特に、鉄やマンガンは、古くからプランクトンの増殖に重要な役割を果たすと考えられ、鉄がプランクトンに必要な必須微量元素の一

つであることはかなり以前から報告されている。

海洋において、必須微量元素元素の大部分は、溶存態で存在しているが、鉄の酸化速度は塩分濃度、pH、イオン強度等の条件に影響され、河川では溶存態で存在していたFe(II)は、海洋に流入すると河口付近で粒状のFe(III)に酸化され、凝集により粒状Fe(III)として沈降除去される。従って、酸化環境下の海水中では熱力学的には溶存のFe(II)は存在しえないことになり、必須微量元素の中では特異な挙動を示す元素とみなされている。

しかしながら、植物プランクトンが鉄を利用する場合、鉄を錯化できるサイデロフォアを有する赤潮種である数種の植物プランクトンを除けば、粒状の鉄を利用できず、植物プランクトンに摂取される鉄は、溶存の鉄と考えた方がより普遍的である。

植物プランクトンが短期間に急激に増殖する現象にスプリングブルームがある。物理的には水が安定すること、太陽照度が強まる等の条件が必要であるが、化学的観点からはその発生機構は解明されていない。植物プランクトンが急激に増殖するブルーム時には、植物プランクトンの成長が、より鉄に制限されると考えられる。

粒状鉄が溶存鉄に変わる機構としては有機物と錯体を形成すること、あるいはFe(II)に還元され溶存することの二つが考えられるが、酸化環境下の海水中においては解明されていない。

以上のことから、海洋における鉄の挙動、存在状態、あるいは酸化還元機構を明らかにすることは、単に地球化学的な興味のみならず、鉄が水棲生物に果たす役割を知る上においても、また地球環境を考える上でも重要であると思われる。

本研究は、噴火湾におけるスプリングブルーム時の溶存Fe(II)の挙動ならびに鉄還元物質の存在および粒状Fe(III)から溶存Fe(II)への還元機構を解明し、スプリングブルームに及ぼす鉄の影響を化学的に解明することを目的としたものである。

- 1) 酸化環境下の海洋では熱力学的に存在しえない溶存のFe(II)をブルーム時の海洋表層で検出し、海洋表層におけるFe(II)の存在を明らかにした。Fe(II)はブルームが起こる数日前から検出され、ブルームピーク時に表層で最大60 nM 検出され、その後減少し、ブルームの終焉と共に検出されなくなった。Fe(II)は溶存種であり、植物プランクトンが摂取可能な形態であることから、化学的にはFe(II)がブルームの発生機構に関与していることが示唆された。
- 2) Fe(III)還元物質は、植物プランクトン起源の溶存有機物であり、この物質は種々のヒドロキシカルボン酸であった。また、Fe(III)の還元には紫外線の照射が必要であることを明らかにした。

- 3) ヒドロキシカルボン酸のうち、酒石酸、グルコン酸、グルカル酸、グルカル酸-1, 4-ラクトンが Fe (III) の還元率が高く、グルカル酸では83%の高還元率を示したが、ヒドロキシカルボン酸の構造の違いにより Fe (III) の還元率に差があり、この原因は、ヒドロキシカルボン酸の鉄との錯化能の違いであった。
- 4) グルコン酸は海洋表層で高濃度であり、深度と共に減少した。また、その季節変化はクロロフィル-aのそれと一致し、ブルームピーク時の海洋表層で700nMの最大値を示した。
- 5) ブルーム時の粒状 Fe (III) 濃度とグルコン酸濃度より算出した Fe (II) 濃度から、ブルーム時に検出した Fe (II) の43~56%が、グルコン酸により光還元された Fe (II) であると推定された。

以上要約すると、海洋における鉄の還元機構は、粒状 Fe (III) の表面でヒドロキシカルボン酸が錯体を形成し、この錯体が太陽光の照射により Fe (II) に光還元される。Fe (II) は Fe (III) に酸化されるが、粒状態になる前に、溶存 Fe (III) は海水中にヒドロキシカルボン酸と錯体を形成する。海水中の溶存 Fe (III) 錯体は、再び Fe (II) に光還元される。また、海水中に過剰のヒドロキシカルボン酸が存在すると絶えず粒状 Fe (III) と錯体を形成し、上述の反応が繰り返され、Fe (II) への光還元が起こるものと推測した。

本研究により、スプリングブルーム時における Fe (II) の存在、鉄還元物質の存在および鉄の光還元機構を明らかにした。