

学 位 論 文 題 名

A Biogeochemical Study on Colloidal
Ferric Oxides in Seawater

（海水におけるコロイド酸化鉄の生物地球化学的研究）

学位論文内容の要旨

近年、分析機器の発達、分析法の改良並びに採水技術の進歩により、海水中における微量金属の正確な定量値が報告されるとともに、生物との関係についても論じられるようになった。特に第一遷移元素である鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛は生物にとって必須微量金属と呼ばれ、生体反応に不可欠な元素である。その中でも鉄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、かなり以前から必須微量元素の一つであることが報告されている。

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、鉄は他の必須微量金属元素と異なり、酸化環境下における海水中では3価の水和酸化鉄として存在しており、その溶解度並びに溶解速度は極めて小さいとされている。また、天然水及び土壌中には無定形及び種々の結晶性水和酸化鉄が存在しており水和酸化鉄の形態の違いによりそれらの溶解度及び溶解速度は異なるものと推定されている。近年報告されている外洋深層水の溶存鉄濃度は0.3–0.7 nMと深度に関係なくほぼ一定値を示しており、ある種の水和酸化鉄との溶解平衡にあるものと推定される。また植物プランクトンが鉄を利用する場合、鉄を錯化出来るサイドロフォアを有する数種の赤潮プランクトンを除けば、植物プランクトンに摂取される鉄は、粒状水和酸化鉄と平衡で存在する溶存鉄及び粒状水和酸化鉄から溶解する溶存鉄である。すなわち粒状水和酸化鉄の溶解度と溶解速度は藻類による鉄の取り込み速度を支配する重要な因子である。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及び増殖が制限されており、鉄を人為的に海洋に供給することで植物プランクトンの増殖を促進させ、二酸化炭素を固定し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始め、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。

以上のことから、海水における種々の水和酸化鉄の溶解度並びに溶解速度を求めることは、実際の海洋に存在する粒状水和酸化鉄の形態を知る上で、また植物プランクトンが増殖しうる水和

酸化鉄の形態及びそれに取り込まれる溶存鉄の化学形態を知る上で重要である。本研究は、海水における数種の水和酸化鉄の溶解度並びに溶解速度を透析膜及びフィルターを使用して測定した。またこれらの水和酸化鉄存在下での植物プランクトンの増殖実験を行い、水和酸化鉄の溶解度及び溶解速度の観点から考察し、以下の知見を得た。

- 1) 透析実験から得られた海水における無定形水和酸化鉄及び γ -FeOOHの溶解度は約10nM及び 1.4 ± 0.4 nMであり、 $0.025 \mu\text{m}$ のフィルターを使用して得られた溶解度とほぼ一致した。また、pH 5.5から7までの酸性下ではpH上昇とともにその溶解度の対数値は減少し、理論的な傾き-1を示しその主な溶存種は $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ である。しかしながら、pH 7から海水のpH 8まではpHに関係なく、ほぼ一定値を示した。これは水素イオン濃度に関係ない溶存種 $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ の存在を示唆している。
- 2) 種々の水和酸化鉄の海水における溶解度の順は、無定形水和酸化鉄 (10 nM) > γ -FeOOH (1.4 ± 0.4 nM) > $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2-0.6 nM) > α -FeOOH (0.01 nM) であり、 α -FeOOHは最も安定な水和酸化鉄とされている。このことから外洋域での深層の溶存鉄濃度は準安定相の無定形水和酸化鉄よりむしろ安定相の結晶性水和酸化鉄の溶解度に支配されていると考えられる。しかしながら、溶存と粒子とを分離するために、現在一般に使用されている $0.4-0.45 \mu\text{m}$ フィルターでは微細コロイドを分離出来ない事、また外洋における粒状 $\text{Fe}(\text{III})$ の形態が明らかにされていない事等多くの問題点が残されている。
- 3) 透析実験並びに酸性下での溶解実験から得られた種々の水和酸化鉄の溶解速度の順は溶解度の順と同じであった。これらの順は水和酸化鉄の化学組成及び結晶構造の差に由来しており、水和酸化鉄の熱力学的安定性の違いによるものである。また、溶解に必要なとされる種々の水和酸化鉄の活性化エネルギーの順は、それぞれの溶解度及び溶解速度の順の逆になった。これは溶解に必要なとされる活性化エネルギーが大であると、その水和酸化鉄の熱力学的安定性は大であることを意味しており、必然的に溶解度及び溶解速度は小さいことを示している。
- 4) 種々の水和酸化鉄の存在下での植物プランクトン培養実験から粒状水和酸化鉄による増殖の度合いは、無定形水和酸化鉄 > γ -FeOOH $\gg$ $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ > α -FeOOHの順になり、これらの水和酸化鉄の溶解度及び溶解速度の順番と一致した。特に $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と α -FeOOHの水和酸化鉄の形態では植物プランクトンは栄養塩が多量に存在しているにもかかわらずほとんど増殖することが出来ず存在する水和酸化鉄の溶解度並びに溶解速度によって植物プランクトンによる鉄の取り込み速度が支配されていると考えられる。また、サイドフォアのような鉄とキレートをつくる物質を有している植物プランクトンによる鉄の取り

込みは、存在する水和酸化鉄の熱力学的安定性に支配されると考えられる。

以上を要約すると海洋における粒状水和酸化鉄の形態の違いによりそれらの溶解度及び溶解速度は著しく異なり、外洋域での深層の溶存鉄濃度は準安定相の無定形水和酸化鉄の溶解度よりむしろ安定相の結晶性水和酸化鉄の溶解度に支配されていると考えられる。また、植物プランクトンによる鉄の取り込みは存在する粒状水和酸化鉄の溶解度ならびに溶解速度さらにその水和酸化鉄の熱力学的安定性に支配されていると考えられる。

本研究では海水における種々の水和酸化鉄の溶解度及び溶解速度を明らかにした。また、植物プランクトンによって利用される粒状水和酸化鉄の形態を明らかにし、その増殖を水和酸化鉄の溶解度、溶解速度及び熱力学的安定性と関連づけた。

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

光合成生物は生体構成に炭素、酸素、水素、窒素、リン等を必要とするが、少量ではあるが生命維持には鉄、マンガン、銅等の微量元素が必要で、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ている。このうち鉄は光合成生物の光合成色素の生合成に不可欠とされている。

海洋では、必須微量元素はすべて溶存態で存在しているが、鉄だけが水和酸化鉄、いわゆる粒状で存在している。その溶解度並びに溶解速度は極めて小さいとされている。また、天然水及び土壌中には無定形及び種々の結晶性水和酸化鉄が存在しており水和酸化鉄の形態の違いによりそれらの溶解度及び溶解速度は異なるものと推定されている。

以上のことから、海水における種々の水和酸化鉄の溶解度並びに溶解速度を求めることは実際の海洋に存在する粒状水和酸化鉄の形態を知る上で、また植物プランクトンが増殖しうる水和酸化鉄の形態及びそれに取り込まれる溶存鉄の化学形態を知る上で重要である。本研究は、海水に

おける数種の水和酸化鉄の溶解度並びに溶解速度を透析膜及びフィルターを使用して測定した。またこれらの水和酸化鉄存在下での植物プランクトンの増殖実験を行い、水和酸化鉄の溶解度及び溶解速度の観点から考察し、以下の研究成果を得た。

- 1) 透析実験から得られた海水における無定形水和酸化鉄及び γ -FeOOH の溶解度は約 10 nM 及び 1.4 ± 0.4 nM であり、 $0.025 \mu\text{m}$ のフィルターを使用して得られた溶解度とはほぼ一致した。また、pH 5.5 から 7 までの酸性下では pH 上昇とともにその溶解度の対数値は減少し、理論的な傾き -1 を示し、その主な溶存種は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ である。しかしながら、pH 7 から海水の pH 8 までは pH に関係なく、ほぼ一定値を示した。これは水素イオン濃度に無関係な溶存種 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の存在を示唆している。
- 2) 種々の水和酸化鉄に海水における溶解度の順は、無定形水和酸化鉄 (10 nM) > γ -FeOOH (1.4 ± 0.4 nM) > $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2–0.6 nM) > α -FeOOH (0.01 n) であり、 α -FeOOH は最も安定な水和酸化鉄とされている。このことから外洋域での深層の溶存鉄濃度は準安定相の無定形水和酸化鉄よりむしろ安定相の結晶性水和酸化鉄の溶解度に支配されていると考えられる。しかしながら、溶存と粒子とを分離するために、現在一般に使用されている $0.4 \mu\text{m}$ フィルターでは微細コロイドを分離出来ない事、また海洋における粒状 Fe(III) の形態が明らかにされていない事等多くの問題点が残されている。
- 3) 透析実験並びに酸性下での溶解実験から得られた種々の水和酸化鉄の溶解速度の順は溶解度の順と同じであった。これらの順は水和酸化鉄の化学組成及び結晶構造の差に由来しており、水和酸化鉄の熱力学的安定性の違いによるものである。
- 4) 種々の水和酸化鉄の存在下での植物プランクトン培養実験から、粒状水和酸化鉄による増殖の度合いは、無定形水和酸化鉄 > γ -FeOOH $\gg$ $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ > α -FeOOH の順になり、これらの水和酸化鉄の溶解度及び溶解速度の順番と一致した。特に $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と α -FeOOH の水和酸化鉄の形態では植物プランクトンは栄養塩が多量に存在しているにもかかわらずほとんど増殖することが出来ず存在する水和酸化鉄の溶解度並びに溶解速度によって植物プランクトンによる鉄の取り込み速度が支配されていると考えられる。また、サイドロフォアのような鉄とキレートをつくる物質を有している植物プランクトンによる鉄の取り込みは、存在する水和酸化鉄の熱力学的安定性に支配されることが考えられる。

以上を要約すると海洋における粒状水和酸化鉄の形態の違いによりそれらの溶解度及び溶解速度は著しく異なり、外洋域での深層の溶存鉄濃度は準安定相の無定形水和酸化鉄の溶解度よりむしろ安定相の結晶性水和酸化鉄の溶解度に支配されていると考えられる。また、植物プランク

トンによる鉄の取り込みは存在する粒状水和酸化鉄の溶解度ならびに溶解速度さらにその水和酸化鉄の熱力学的安定性に支配されていると考えられる。

本研究は海水における種々の水和酸化鉄の溶解度及び溶解速度を明らかにした。また、植物プランクトンによって利用される粒状水和酸化鉄の形態を明らかにし、その増殖を水和酸化鉄の溶解度、溶解速度及び熱力学的安定性と関連する新しい知見を与え、生物生産機構を解明するところが大きく、よって博士（水産学）の学位を受けるにふさわしいものと審査員一同は認めた。