

学 位 論 文 題 名

Application of size-fractionation method to study
biogeochemical dynamics of iron
in the North Pacific Ocean

（サイズ分画測定法を利用した北太平洋における
鉄の生物地球化学的挙動に関する研究）

学位論文内容の要旨

鉄は植物プランクトンが増殖するために必用な微量栄養物質であり、近年、海洋の高栄養塩低生産海域の生物生産をコントロールする重要な物質として注目されている。しかし、鉄は海水中で極めて低濃度で存在し、汚染を受けやすいため、分析が極めて困難である。また、海水中で熱力学的に反応性が高く、複雑な化学形をとる。このため、海水中における鉄の存在形態やその分布、植物プランクトンの利用可能な形態、海洋生態系内における挙動など、鉄と生物生産の関係は未解明の部分が多く残されている。近年になって感度の高い測定法が開発され、最新のクリーン技術をもって使用することで、ようやく信頼できる値が得られるようになった。しかし、形態別の情報としては、電気分析の知見から海水中の溶存鉄の 99% が有機錯体として存在していると考えられているのみで、低濃度の外洋域では未だ統一した見解は得られていない。海洋表層へ供給された鉄がどのような形態をとり、各形態が植物プランクトンの増殖や取り込みにどのように関わっているのかを明らかにすることは、海洋における鉄の生物地球化学的循環を解明する上で重要な知見となる。

本研究の目的は、外洋の高栄養塩低生産域である東部北太平洋亜寒帯域を対象とし、従来の定義では溶存態に含まれてくるコロイド粒子に着目して鉄の分画定量を試み、植物プランクトンの利用可能な形態や、植物プランクトンの増殖に伴う形態別濃度の変化を解析し、海洋中の鉄の挙動を明らかにすることである。

まず初めに、従来の溶存態（ $0.2\mu\text{m}$ 以下）に含まれる微細なコロイド状鉄を分画するために、分画分子量約 200kDa のポリエチレン性中空糸フィルターおよび $0.2\mu\text{m}$ テフロンメンブレンフィルターを用いてサイズ別分画測定法を確立した。分画装置は汚染を避けるためインラインの形で構成し、クラス 100 以下の環境で船上においても使用可能なものとした。分画したサンプルの鉄濃度の分析は、キレート樹脂濃縮—化学発光検出法による自動分析計を使用した。

本研究で作成した分画装置を用いて海水中の鉄のサイズ別分画測定を行なったとこ

ろ、1nM 以下の外洋レベルの鉄濃度を、汚染無しに、変動係数 11%以下で分画する精度を持ち、処理速度も 7m l/min 以上で外洋水の船上分析に十分適用できるものであった。本装置を用いて、海水中の鉄を粒子状鉄 ($>0.2\mu\text{m}$)、コロイド状鉄 ($0.2\mu\text{m}-200\text{kDa}$)、溶存鉄 ($<200\text{kDa}$) の 3 つの形態に定義した。

次に、この分画測定法を使用して、東部北太平洋亜寒帯域における海水中の鉄の分布を形態別に測定した。その結果、外洋の中・深層にはコロイド状鉄が存在しており、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の鉄の 13-50%を占めていることが分かった。この結果を従来の知見と合わせて考察すると、海洋の中・深層にはコロイド状の有機配位子が存在する可能性が考えられる。一方、表層混合層内に極低濃度で残存している鉄は、80%以上が 200kDa 以下の溶存鉄であることが明らかになった。東部北太平洋亜寒帯域に含まれるアラスカ湾では、沿岸に近づき鉄濃度が高くなるにつれ、コロイド状鉄が高い濃度で含まれており、大陸から供給される $0.2\mu\text{m}$ 以下の鉄の大部分がコロイド状の形態であることが明らかとなった。

東部北太平洋亜寒帯域の外洋表層における鉄の供給源としては、大気を通して運ばれる陸起源土壌粒子に含まれる鉄や、冬季の水深 100mに及ぶ強い鉛直混合によって中層から供給される鉄が考えられる。そこで、外洋表層へ供給され得る鉄の海水中における存在形態と、植物プランクトンの増殖に及ぼす影響を調べるため、大気粒子を含むと考えられる降雨および中層水を表層水へ添加して船上培養実験を行った。表層水に添加した後の主要な鉄の形態は、降雨を添加した場合と、中層水を混合した場合とで明瞭な違いが見られた。中層水の添加では、主に 200kDa 以下の溶存鉄が供給され、これらの鉄が植物プランクトンの増殖に寄与していることが示唆された。この溶存態の画分は光に対して反応性が高く、容易にコロイド状に変化することが分かった。また、降雨の表層海水中への添加によって生成する鉄の形態は、主にコロイド状鉄であり、この形態も植物プランクトンの増殖を促進することが確認された。これらの結果、表層水に供給されたコロイド状鉄は、植物プランクトンの増殖に何らかの役割を持っている可能性が高いとが示唆された。

従来の知見では、海水中の植物プランクトンが増殖のために取込める鉄の形態としては鉄イオンが報告されているが、実際の海域に存在する鉄イオンの量は極めて少ない。船上培養実験で示されたとおり、海洋表層へ供給されたコロイド粒子などの形態が何らかの役割を持っている可能性は高い。そこで、本研究で確立したサイズ分画測定法を用いて室内培養実験を行い、形態別の海水中鉄濃度が珪藻 *Chaetoceros* sp.の増殖に伴ってどのように変化していくかを調べた。実験の結果、*Chaetoceros* sp.の増殖期間中にコロイド状鉄の顕著な減少が見られ、コロイド状鉄が枯渇すると他の形態の鉄が残っているにもかかわらず増殖が停止した。このことから、コロイド状鉄が利用可能な鉄の供給に重要な働きを持つことが明らかとなった。

分画された形態別の鉄が、プランクトン生態系内でどのように除去されているかは、海洋の鉄の鉛直分布を決定する要因を明らかにするための重要な情報になり得る。ボトルによる培養実験では、鉄が海水中で受ける複雑な生物間相互作用を含めて実験することは難しく、挙動および除去過程には未解明な部分が多く残されている。本研究では、比較的鉄の挙動を解析しやすい沿岸海域において閉鎖生態系実験を行い、珪藻のブルー

ム期間中の形態別鉄濃度の変動を観測し、除去までの過程を定量的に解析した。その結果、珪藻のブルーム前には、従来の溶存鉄の中に高い割合（約 78%）で含まれていたコロイド状鉄が、ブルームの発達とともに大きな $25\mu\text{m}$ 以上の粒子に変化し、ブルーム期間中高い濃度で海洋表層に保持された。ブルームが終わると植物プランクトンの沈降とともに、高濃度の鉄が下層へ沈降した。 $25\mu\text{m}$ 以上のサイズに変化した鉄のうち、生物的に取り込まれサイズを大きくした鉄は約 18–26%であり、その大部分がブルーム開始直後に植物プランクトン粒子へ吸着したか、化学的に凝集したものと見積もられた。

船上培養実験の結果との比較から、外洋生態系に供給された鉄についても低濃度レベルで同様の挙動を示し下層へ除去されていると考えられ、このような高い鉄濃度を含んだ大型粒子が中・深層で分解再生し、コロイド状鉄や溶存態鉄を再生していることが示唆された。

現在、海洋の生物生産にとって鉄の重要性が再認識されており、海洋の生物地球化学を理解するためには、鉄と生物生産の関係を明らかにすることが急務となっている。本研究によって、従来の $0.2\mu\text{m}$ 以下の溶存鉄に含まれるコロイド状の鉄は、植物プランクトンが利用可能な鉄の供給源として重要な働きを持ち、一方では海洋の鉄の生物地球化学的循環を理解する上でも重要な画分であることが示された。

学位論文審査の要旨

主査	教授	松永勝彦
副査	教授	久万健志
副査	助教授	築田満
副査	助教授	工藤勲

学位論文題名

Application of size-fractionation method to study biogeochemical dynamics of iron in the North Pacific Ocean

(サイズ分画測定法を利用した北太平洋における
鉄の生物地球化学的挙動に関する研究)

鉄は植物プランクトンが増殖するために必要な微量栄養物質であり、近年、海洋の高栄養塩低生産海域の生物生産をコントロールする重要な物質として注目されている。海洋へ供給された鉄がどのような形態をとり、各形態が植物プランクトンの増殖や取り込みにどのように関わっているのかを明らかにすることは、海洋における鉄の生物地球化学的循環を解明する上で重要な知見となる。

本研究では、外洋の高栄養塩低生産域である東部北太平洋亜寒帯域を対象とし、従来の定義では溶存態に含まれてくるコロイド粒子に着目して鉄の分画定量を試み、植物プランクトンの利用可能な形態や、植物プランクトンの増殖に伴う形態別濃度の変化を解析し、海洋中の鉄の挙動を解明することを試みた。

初めに、従来の溶存態 ($0.2\mu\text{m}$ 以下) に含まれる微細なコロイド状鉄を分画するために、分画分子量約 200kDa のポリエチレン性中空系フィルターおよび $0.2\mu\text{m}$ テフロンメンブレンフィルターを用いてサイズ別分画測定法を確立し、海水中の鉄を粒子状鉄 ($>0.2\mu\text{m}$)、コロイド状鉄 ($0.2\mu\text{m}-200\text{kDa}$)、溶存鉄 ($<200\text{kDa}$) の3つの形態に定義した。

この分画測定法を使用して、東部北太平洋亜寒帯域における海水中の鉄の分布を形態別に測定した。その結果、外洋の中・深層にはコロイド状鉄が存在しており、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の鉄の 13–50% を占めていることが分かった。この結果を従来の知見と合わせて考察すると、海洋の中・深層にはコロイド状の有機配位子が存在する可能性が考えられた。一方、表層混合層内に極低濃度で残存している鉄は、80%以上が 200kDa 以

下の溶存鉄であることが明らかになった。東部北太平洋亜寒帯域に含まれるアラスカ湾では、沿岸に近づき鉄濃度が高くなるにつれ、コロイド状鉄が高い濃度で含まれており、大陸から供給される $0.2\mu\text{m}$ 以下の鉄の大部分がコロイド状の形態であることが明らかとなった。

また本研究では、外洋表層へ供給され得る鉄の海水中における存在形態と、植物プランクトンの増殖に及ぼす影響を調べるため、大気粒子を含むと考えられる降雨および中層水を表層水へ添加して船上培養実験を行った。表層水に添加した後の主要な鉄の形態は、降雨を添加した場合と、中層水を混合した場合とで明瞭な違いが見られた。中層水の添加では、主に 200kDa 以下の溶存鉄が供給され、これらの鉄が植物プランクトンの増殖に寄与していることが示唆された。この溶存態の画分は光に対して反応性が高く、容易にコロイド状に変化することが分かった。また、降雨の表層海水中への添加によって生成する鉄の形態は、主にコロイド状鉄であり、この形態も植物プランクトンの増殖を促進することが確認された。これらの結果、表層水に供給されたコロイド状鉄は、植物プランクトンの増殖に何らかの役割を持っている可能性が高いとが示唆された。

さらに、本研究で確立したサイズ分画測定法を用いて室内培養実験を行い、形態別の海水中鉄濃度が珪藻 *Chaetoceros* sp. の増殖に伴ってどのように変化していくかを調べた。実験の結果、*Chaetoceros* sp. の増殖期間中にコロイド状鉄の顕著な減少が見られ、コロイド状鉄が枯渇すると他の形態の鉄が残っているにもかかわらず増殖が停止した。このことから、コロイド状鉄が利用可能な鉄の供給に重要な働きを持つことを明らかにした。

また、比較的鉄の挙動を解析しやすい沿岸海域において閉鎖生態系実験を行い、珪藻のブルーム期間中の形態別鉄濃度の変動を観測し、除去までの過程を定量的に解析した。その結果、珪藻のブルーム前には、従来の溶存鉄の中に高い割合（約 78%）で含まれていたコロイド状鉄が、ブルームの発達とともに大きな $25\mu\text{m}$ 以上の粒子に変化し、ブルーム期間中高い濃度で海洋表層に保持された。ブルームが終わると植物プランクトンの沈降とともに、高濃度の鉄が下層へ沈降した。 $25\mu\text{m}$ 以上のサイズに変化した鉄のうち、生物的に取り込まれサイズを大きくした鉄は約 18–26% であり、その大部分がブルーム開始直後に植物プランクトン粒子へ吸着したか、化学的に凝集したものと見積もられた。

本研究によって、従来の $0.2\mu\text{m}$ 以下の溶存鉄に含まれるコロイド状の鉄は、植物プランクトンが利用可能な鉄の供給源として重要な働きを持ち、一方では海洋の鉄の生物地球化学的循環を理解する上でも重要な画分であることが示された。

審査員一同は申請者が博士（水産科学）の学位を授与される資格のあるものと判定した。