

海洋の生物生産を支える鉄

河川からの物質流入が、海洋の生物生産に影響を与える可能性について

久万健志（北海道大学大学院水産科学研究科）

海洋における鉄の化学形態と溶存鉄濃度

酸化環境下における海水中の鉄のほとんどは、3価の粒状水酸化鉄として存在していると考えられており、海水におけるその溶解度及び溶解速度は極めて小さいとされている（Waite, 2001）。しかしながら、海洋には3価鉄と溶存有機錯体鉄を形成する有機リガンドの存在が多数報告されるようになった（van den Berg, 1995; Rue and Bruland, 1995; Kuma et al., 1996）。近年、我々の北太平洋外洋域での3価鉄の溶解度の鉛直分布は、表層混合層で高く、50–200mで極小値を示し、その後、深度とともに増加する傾向にある（Kuma et al., 1998; Nakabayashi et al., 2001, 2002; Tani et al., 2003）。これは、固体の3価の水酸化鉄と無機的な海水との溶解平衡からだけでは説明できず、天然海水には3価鉄と溶存有機錯体鉄を形成する有機リガンドの存在を示している。表層混合層での高い3価鉄の溶解度は、植物プランクトンまたはシアノバクテリアから放出された3価鉄と溶存有機錯体鉄を形成する有機リガンドによるものと推察され、藻類による鉄摂取及び増殖に重要な役割を果たしていると考えられる。鉛直混合の激しい冬期を除けば、外洋表層混合層の溶存鉄は極端に低く（0.0–0.1nM程度）、藻類によって摂取されていることが示されている。また栄養塩

濃度は十分あるにもかかわらず、鉄制限を受けている海域（High Nutrient Low Chlorophyll: HNLC 海域）も存在している。

3価鉄の溶解度極小値を示す深度以下での3価鉄の溶解度及び溶存鉄濃度の増加は、栄養塩と同様、生物起源粒子の分解過程で放出された有機リガンドと鉄によるものと推察される。表層での植物プランクトンまたはシアノバクテリアから放出された有機リガンドの化学成分と異なり、中層及び深層での生物の分解及び変成により生成された海産性フミン物質的なものと考えられ、中深層での溶存鉄濃度を支配する重要な因子である（Kuma et al., 2003; Tani et al., 2003）。このように、中深層で生成される鉄と有機リガンドについても、北部北太平洋の湧昇域での藻類による鉄摂取と、その後の増殖に重要な役割を果たしていると考えられ、海洋における基礎生物生産を支える重要な因子である。

藻類による鉄摂取及び増殖機構

藻類にとって、鉄は必須微量元素の一つであり、植物プランクトンの光合成系や呼吸系における電子伝達、クロロフィルの生合成、硝酸及び亜硝酸の還元などに深く関与しており、藻類増殖に不可欠な元素である。しかしながら、藻類による鉄の摂取機構については、いまだよ

く解っていないのが現状である。

一般的に、無機の金属イオン種を摂取するという Free-ion Activity Model (Campbell, 1995) に従う。例えば、藻類の鉄摂取速度及び比生長速度は、(1) 無機の海水中に存在する 3 価の粒状水酸化鉄と溶解平衡にある、溶存鉄濃度 (溶解度) と粒状水酸化鉄の溶解速度に関係する (Wells et al., 1983; Kuma and Matsunaga, 1995)。(2) 海水中の 3 価鉄が溶存有機錯体鉄として存在した場合、溶存有機錯体鉄から鉄が解離 (光化学反応、有機リガンドの分解反応、金属イオンの交換反応等) する速度と関係し、解離した無機鉄イオン種を藻類が摂取する (Kuma et al., 1999 and 2000)。しかし、ある種の植物プランクトンやシアノバクテリアは、直接溶存有機錯体鉄を利用できる機能を備えているとの報告もある (Hutchins et al., 1999; Maldonado and Price, 1999)。

河川からの供給される鉄の化学形態と藻類による鉄摂取

河川水中の溶存鉄のほとんどは、フミン物質と有機錯体 (フルボ酸 鉄錯体) を形成していると考えられる。しかしながら、河川水が海水と混合する河口及び沿岸域では、河川水中に存在する溶存有機錯体鉄は、海水と混合することによる平衡のずれで鉄が解離 (金属イオンの交換反応等: Stumm and Morgan, 1996) し、生物利用可能な無機鉄イオン種濃度が増加するであろうと考えられる (Kuma et al., 1999)。一般に、藻類による鉄取り込み速度は、周囲の無機鉄イオン濃度に依存しており (Sunda, 2001)、特に河川水の影響を強く受ける海域では、生物利用可能な無機鉄イオン濃度が過飽和状態にな

る可能性があり、その海域での生物生産を支える最も重要な因子であろう。また、ある種の藻類は、直接フルボ酸 鉄錯体から鉄を摂取している可能性も示唆されている。

アムール川からの鉄の供給が、オホーツク海の生物生産に影響を与える可能性について

上記の河川及び海水における、鉄の存在形態並びに藻類による溶存鉄 (無機鉄イオン種、有機錯体鉄) の取り込み機構からすると、アムール川からオホーツク海への溶存鉄 (フルボ酸—鉄錯体) の供給量と、その供給がどのくらいの範囲まで広がっているかが重要である。また、アムール川からの鉄の供給のどの程度が、オホーツク海の生物生産に寄与しているかを見積もる必要が在る。

以上のことから、鉄に関して、アムール川及びオホーツク海で何をすべきか列記すると、

(1)アムール川

- a) 河川水中の溶存及び Total 鉄濃度、溶存鉄の化学形態 (フルボ酸 鉄錯体)
- b) 河川水中のフミン物質 (フルボ酸)
- c) 河川水中の栄養塩
- d) アムール川からオホーツク海への上記物質の供給量を見積もる。

(2)オホーツク海

- a) オホーツク海での溶存及び Total 鉄濃度と 3 価鉄の溶解度 (有機リガンド: フミン物質) 測定により、どのくらいの範囲までアムール川起源の鉄が影響しているか検証する。また、栄養塩濃度、クロロフィル *a* 量と溶存鉄濃度の関係についても測定する必要がある。

- b) オホーツク海での河川起源のフミン物質と海産性フミン物質との違いと、どのくらいの範囲までアムール川起源のフミン物質が影響しているか検証する。
- c) 上培養実験にて、アムール川からの物質流入、特に鉄供給が現在のオホーツク海の生物生産をどのくらい支えているのかを、鉄コントロール培養実験から検証する。また藻類の生理活性についても調べる必要があるであろう。

参考文献

- Campbell, P. G. C. (1995) Interactions between Trace Metals and Aquatic Organisms: A Critique of the Free-ion Activity Model, p. 45–102. In A. Tessier and D. R. Turner [eds.], *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. Wiley
- Hutchins, D. A., A. E. Witter, A. Butler and G. W. Luther III (1999) Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species. *Nature* **400**: 858–861.
- Kuma, K. and K. Matsunaga (1995) Availability of colloidal ferric oxides to coastal marine phytoplankton. *Mar. Biol.* **122**: 1–11.
- Kuma, K., J. Nishioka and K. Matsunaga (1996) Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.* **41**: 396–407.
- Kuma, K., A. Katsumoto, H. Kawakami, F. Takatori and K. Matsunaga (1998) Spatial variability of Fe(III) hydroxide solubility in the water column of the northern North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Part I* **45**: 91–113.
- Kuma, K., J. Tanaka and K. Matsunaga (1999) Effect of natural and synthetic organic-Fe(III) complexes in an estuarine mixing model on iron uptake and growth of a coastal marine diatom, *Chaetoceros sociale*. *Mar. Biol.* **134**: 761–769.
- Kuma, K., J. Tanaka, K. Matsunaga and K. Matsunaga (2000) Effect of hydroxamate ferrisiderophore complex (ferrichrome) on iron uptake and growth of a coastal marine diatom, *Chaetoceros sociale*. *Limnol. Oceanogr.* **45**: 1235–1244.

- Kuma, K., Y. Isoda and S. Nakabayashi (2003) Control on dissolved iron concentrations in deep waters in the western North Pacific: Iron(III) hydroxide solubility. *J. Geophys. Res.*, 108 (in press).
- Maldonado, M. T. and N. M. Price (1999) Utilization of iron bound to strong organic ligands by plankton communities in the subarctic Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Part II* **46**: 2447–2473.
- Nakabayashi, S., M. Kusakabe, K. Kuma and I. Kudo (2001) Vertical distributions of iron(III) hydroxide solubility and dissolved iron in the northwestern North Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.* **28**: 4611–4614.
- Nakabayashi, S., K. Kuma, K. Sasaoka, S. Saitoh, M. Mochizuki and N. Shiga and M. Kusakabe (2002) Variation in iron(III) solubility and iron concentration in the northwestern North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* **47**: 885–892.
- Rue, E. L. and K. W. Bruland (1995) 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.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996) *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd edn. John Wiley & Sons. 1022 pp.
- Sunda, W. G. (2001) Bioavailability and Bioaccumulation of Iron in the Sea, p. 41–84. In D. R. Turner and K. A. Hunter [eds.], *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. Wiley
- Tani, H., J. Nishioka, K. Kuma, H. Takata, Y. Yamashita, E. Tanoue and T. Midorikawa (2003) Iron(III) hydroxide solubility and humic-type fluorescent organic matter in the deep water column of the Okhotsk and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Part I*, 50: 1063–1078.
- van den Berg, C. M. G. (1995) Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Mar. Chem.* **50**: 139–157.
- Waite, T. D. (2001) Thermodynamics of the Iron System in Seawater, p. 291–342. In D. R. Turner and K. A. Hunter [eds.], *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. Wiley
- Wells, M. L., N. G. Zorokin and A. G. Lewis (1983) The role of colloid chemistry in providing a source of iron to phytoplankton. *J. Mar. Res.* **41**: 731–746.