



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海水に含まれる鉄の生物利用能に関する研究
Author(s)	漢那, 直也; Kanna, Naoya; 西岡, 純 他
Citation	低温科学, 82, 93-101
Issue Date	2024-03-29
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.82.93
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91802
Type	departmental bulletin paper
File Information	08_p093-101_LT82.pdf



海水に含まれる鉄の生物利用能に関する研究

漢那 直也¹⁾, 西岡 純²⁾

2023 年 10 月 23 日受付, 2023 年 12 月 8 日受理

地球温暖化により極域海洋の海水が融け始め、海水が関わる鉄の研究が注目されている。海水の融解は、海洋で不足しやすい鉄の供給過程として重要であることがわかってきた。一方で、海水中の鉄の生物利用能に関する研究は、取り組むべき課題として残されていた。そこで著者らは、現場観測や植物プランクトンの培養実験、粒子態鉄の溶解実験を行うことで、海水中の鉄の生物利用能の解明に取り組んだ。培養実験により、植物プランクトンが海水中の粒子態鉄を利用して増殖したことを実証した。また溶解実験により、海水中の粒子態鉄の一部は、海水中へ溶出することが明らかになった。これらの成果は、植物プランクトンの春季ブルーム形成メカニズムの理解に貢献するものである。

Study on the bioavailability of iron in sea ice

Naoya Kanna¹, Jun Nishioka²

Much research in recent years has focused on the iron in sea ice because extent of sea ice in the polar ocean is declining due to global warming. The melting of sea ice has been shown to be an important process for supplying iron to the oceans. To better understand the bioavailability of iron in sea ice, we performed field observations, phytoplankton incubation experiments, and dissolution experiments of particulate iron in sea ice. The incubation experiments demonstrated that phytoplankton grew by utilizing particle iron in sea ice. The dissolution experiments have revealed that some of the particle iron in sea ice can be leached into seawater. These results contribute to our understanding of the mechanism of phytoplankton bloom formation during the melting of sea ice.

キーワード：海水, 微量元素, 鉄, 植物プランクトン
Sea ice, Trace metal, Iron, Phytoplankton

1. はじめに

海洋における鉄 (Fe) は、植物プランクトンの増殖に不可欠な微量栄養素である。Feは、海域間の基礎生産の違いや、植物プランクトンの群集構造の違い、植物プランクトンの生理状態などを考える上で鍵となる元素である。そのため、海洋へのFeの供給過程を解明する研究が、世界

中の海で進められている。海洋へのFeの供給過程は、1) 大気エアロゾルの沈着 (Duce and Tindale, 1991), 2) 河川水の流入 (Guieu et al., 1996), 3) 陸棚堆積物の水平輸送 (Johnson et al., 1997) と沿岸湧昇 (Johnson et al., 1999), 4) 渦を介した陸棚堆積物の輸送 (Johnson et al., 2005), 5) 海底熱水噴出 (Coale et al., 1991), 6) 氷河、氷山など陸氷の融解 (Hawkins et al., 2014; Smith et al., 2007), 7) 海水

連絡先

漢那 直也

東京大学 大気海洋研究所

〒 277-0882 千葉県柏市柏の葉 5 丁目 1-5

Tel: 04-7136-6086

Email: nkanna@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1) 東京大学 大気海洋研究所

Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, Kashiwa, Japan

2) 北海道大学 低温科学研究所 環オホーツク観測研究センター

Pan-Okhotsk Research Center, Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

の融解 (Lannuzel et al., 2007) などが報告されている。近年の地球温暖化によって、陸水や海水の融解が加速し、「氷」が関わるFeの研究が注目されるようになった (例えば Lannuzel et al., 2016; Hopwood et al., 2018)。このような現状にあつて、筆者らは主に季節海水域であるオホーツク海を対象とし、海水を介したFeの供給過程に関する研究を行ってきた。

2. 季節海水域オホーツク海におけるFeの研究

オホーツク海の海水研究は、海水がどこで生まれてどのように成長し、消滅するかという本質的な部分を追究することから始まった (若土, 1996)。著者らが研究を開始した当時は、海水の成長過程 (Toyota et al., 2004, 2007) や、海水を介したオホーツク海北部から南部への熱塩輸送 (Ohshima et al., 2001; Nihashi et al., 2012) など、おもに物理学の観点から多くの成果が得られていた。一方で、オホーツク海における海水研究の長い歴史の中でも、化学的・生物学的な観点による研究アプローチは数例 (Nomura et al., 2010) しか報告されていなかった。とりわけ、海水の微量元素研究はオホーツク海で全く行われていなかった。微量元素研究の高い専門性に加え、クリーン技術を用いた研究手法が、海水域で十分に確立されていなかったのが主な理由であった。Kanna et al. (2014) では、海水中のFeを取り扱う際に考慮しなければならない汚染の影響評価や、汚染を取り除くために必要な水のクリーニング手法の確立など、独自に検討したクリーン技術を海水域の微量元素研究に適用した (詳細は漢那ほか (2016))。クリーン技術を用いることで、海水に含まれるFeの定量化が可能になり、海水を介したオホーツク海表層へのFeの供給過程が明らかになった (Kanna et al., 2014, 2018)。その一方で、植物プランクトンが、海水から供給されたFeを利用できるのか? という問題に対しては、その重要性は認識されつつも (Sedwick and DiTullio, 1997; Lannuzel et al., 2016)、取り組むべき課題として残されていた。このような背景のもと、著者らは、現場観測や植物プランクトンの培養実験、粒子態Feの溶解実験など、複数のアプローチで海水に含まれるFeの生物利用能 (bioavailability) を研究してきた。本稿では、これまでの研究から明らかになってきた、海水中のFeの生物利用能について概説する。

3. Feの存在状態

海水中のFeの存在状態は、植物プランクトンによるFe

利用と大きく関係している。Feの存在状態は、物理的なサイズの違いによって、 $< 0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の溶存態Fe (dFe) と、それよりもサイズの大きい粒子態Fe (pFe) に分けられる (Bruland and Rue, 2001)。溶存態は、植物プランクトンが利用しやすいFeの存在状態である。dFeは、さらに分画分子量 $200 \sim 1000 \text{ kDa}$ から $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のコロイド態Fe (colloidal Fe) と、 $< 200 \sim 1000 \text{ kDa}$ の真の溶存Fe (soluble Fe) に分けられる (Wu et al., 2001; Nishioka et al., 2000)。コロイド態は、Feの存在状態の中でも反応性の高い画分であり、真の溶存Feへと形態を変えることで、植物プランクトンに利用されうる (Nishioka et al., 2000)。一方、粒子態は、植物プランクトンが利用しにくいFeの存在状態であると考えられている (Wells et al., 1995)。海水に含まれるFeの生物利用能を解明するためには、海水中のFeの存在状態に関する研究が必要であった。このような背景のもと、著者は、2015年にオーストラリア南極観測プロジェクトに参加し、海水中のFeの存在状態を観測する機会を得た。本章では、Duprat et al. (2019) に掲載された、南極海水中のFeの存在状態とその時間変化に関する成果を概説する。

3.1 南極海水中のFeの存在状態の変化

観測は、2015年11月16日から12月2日にかけて、オーストラリアのデービス南極基地周辺の定着氷上で行った。海水の柱状コアは、電解研磨したステンレス製アイスコーラー (Lannuzel et al., 2006) を用いて、3日に1度の頻度で採取した。採取したコアは、チタンコートのノコギリを用いて分割し、ポリエチレン製バケツおよびコンテナに分取した。コア試料は、基地内の実験室に持ち帰ったのち融解し、クリーンベンチ内でFeのサイズ分画を行った。コア試料中のFeは、フィルターを用いて4つのサイズ:dFe ($< 0.2 \mu\text{m}$), colloidal Fe ($0.02\text{--}0.2 \mu\text{m}$), soluble Fe ($< 0.02 \mu\text{m}$), pFe ($> 0.2 \mu\text{m}$) に分画した。dFe, colloidal Fe, soluble Feは、高純度塩酸を加えてpH 2以下で一定期間保存した。pFeは、フィルター上にろ過捕集した粒子を強酸 (硝酸、塩酸、フッ化水素酸の混合液) で全分解したのち、硝酸溶液に溶解した。分画したFeは、高分解能型プラズマ質量分析法 (HR-ICP-MS) で分析した (Bowie et al., 2010)。

南極基地周辺の気温と、海水中の物理データ (水温、塩分、ブラインの体積率) を図1a-dに示す。海水の表面から80 cm厚に着目すると、水温は観測期間を通して -5°C から -2.5°C まで上昇した (図1b)。水温の増加は、気温の上昇に起因する (図1a)。海水表面の塩分は、6.6から4.1まで減少し、ブライン体積率は5%から10%に増加した (図1c, d)。海

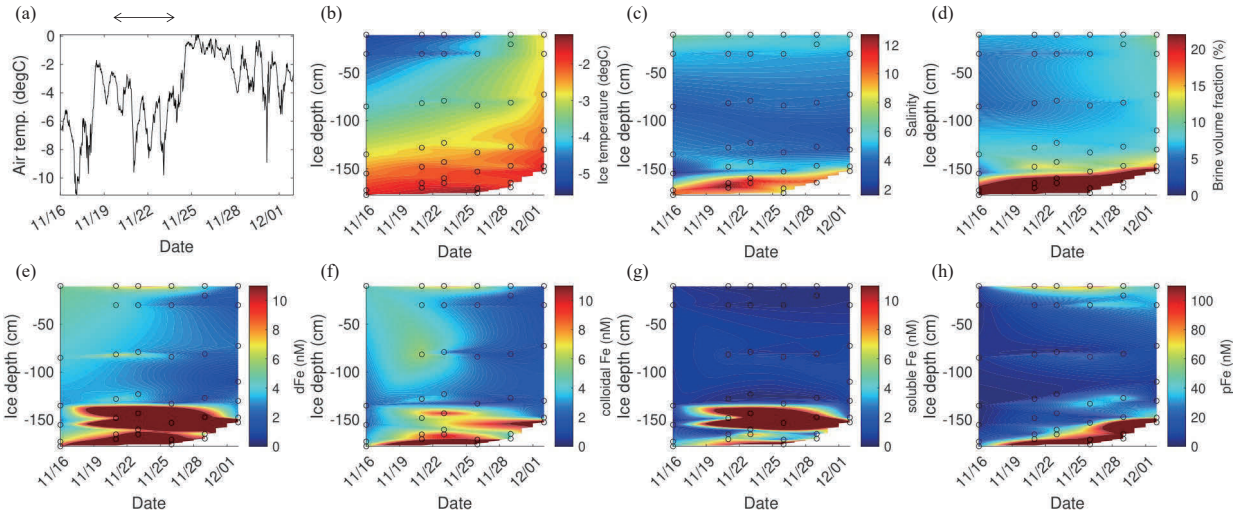


図1:(a)南極デービス基地周辺の気温。南極定着氷における(b)氷温、(c)塩分、(d)ブライン体積率、(e)dFe、(f)colloidal Fe、(g)soluble Fe、(h)pFeの時間変化。図(a)の矢印は暴風が発生した期間を示す。

Figure 1: (a) Air temperature around the Davis Station, Antarctica. Temporal changes in (b) ice temperature, (c) salinity, (d) brine volume fraction, (e) dFe, (f) colloidal Fe, (g) soluble Fe, and (h) pFe in fast ice, Antarctica. The arrows in the figure indicate the period of storm event.

氷中に占めるブラインの体積率は、氷温と氷に含まれる塩分から算出され、海水の空隙率と関係がある。ブラインの体積率が大きいほど、氷の空隙率は大きくなり、ブラインが海水から排出されやすくなる (Golden et al., 1998)。すなわち、観測した海水域は、時間経過に伴って、ブラインが海水から排出されやすい状況に変化したことが考えられる。一方、海水の底面に着目すると、海水は比較的暖かい海水 (約 -1.8°C) と常に接しているため融けやすく、海水流入も頻繁に起こる。そのため、底面の氷温は観測期間を通して -2°C 以上、塩分は約10、ブライン体積率は約30%と比較的高い値を示した(図1b-d)。

サイズ分画を行ったFe濃度の時間変化を図1e-hに示す。海水の表面から80 cm厚に着目すると、dFe濃度は5 nMから2 nMまで減少した(図1e)。dFeのうち、コロイド態の濃度減少が顕著であった(図1f)。ブライン体積率のデータを踏まえると、dFeは、ブラインを介して海水の表面から底面へ移動したことが考えられる。また、海水の表面でdFe、colloidal Fe、pFe濃度が比較的高い値を示したが、これは観測期間に発生した暴風により、大気ダスト由来のFeが海氷上へ沈着したことを反映している(図1e, f, h)。一方、海水の底面に着目すると、海水中のFe濃度は、その存在状態に関わらず顕著に高い値を示した(図1e-h)。海水(10 m)中のpFe、dFe、colloidal Fe、soluble Fe濃度が、それぞれ 4.4 ± 4.3 nM, 4.3 ± 1.2 nM, 3.4 ± 0.6 nM, 0.4 ± 0.2 nMであったことを考慮すると(Duprat et al. 2019)、海水は海水の数10～100倍のFeを保持していた。海水底

面において、pFe、dFe、colloidal Fe、soluble Feはそれぞれ79%、10%、7%、4%の割合で存在し、Feの主要な存在状態は粒子態であった。観測期間中に海水から海水中へ供給されたpFeとdFeは、それぞれ $8.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$, $0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ と見積もられた。

4. Feの生物利用能

海水中のFeは、融解期に溶存態と粒子態で異なる挙動を示す。海水中のFeは、次の2つの段階を経て海水中へ放出されると考えられる。1) ブライン体積率の増加：溶存態はブラインの排出に伴い海水中へ放出される。一方、粒子態は海氷内に残りやすい。2) 海水の融解：粒子態は氷の融解とともに海水中へ放出される(Lannuzel et al., 2013)。南極海水域の例で示したように、南極海水域中のFeの主要な存在状態はpFeである(Lannuzel et al., 2014; Duprat et al. 2019)。南極だけでなく、オホーツク海の海水に含まれるFeの存在状態も、全Feの9割以上がpFeであることがわかっている(Kanna et al., 2014)。南極海やオホーツク海の海水融解期には、植物プランクトンの春季ブルームが見られる(Smith and Nelson, 1985; Mustapha and Saitoh, 2008)。このブルーム形成メカニズムを理解するうえで、植物プランクトンによるpFeの利用能を明らかにすることは重要である。そこで著者らは、Feのサイズ分画と植物プランクトンの船上培養実験を組み合わせ、海水から海水中へ供給されたFeの存在状態とその生物利用能に関する研究に取り

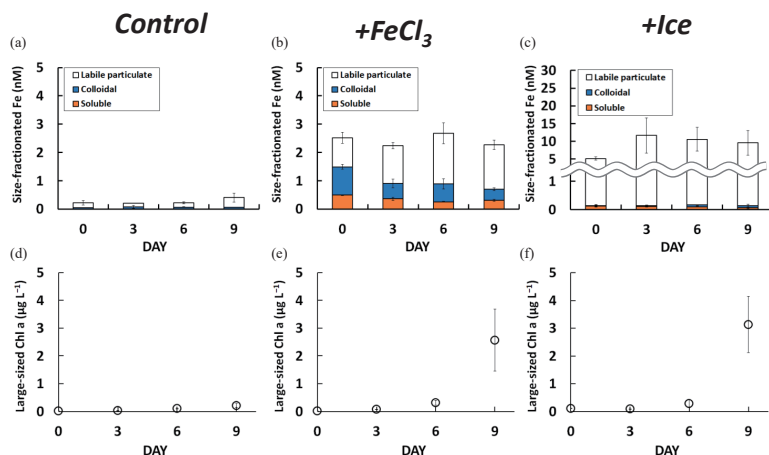


図2: (a-c)無添加区, 鉄添加区, 海水添加区における海水中的Feの存在状態の時間変化および, (d-f)大型植物プランクトンのクロロフィルa濃度の時間変化。

Figure 2: (a-c) Temporal changes in the presence of Fe in seawater and (d-f) in the concentration of chlorophyll *a* for large phytoplankton in control, Fe treatment, and sea ice addition treatment during incubation experiments.

組んだ。本章では, Kanna et al. (2020) に掲載された, 海水中のpFeの生物利用能に関する成果を概説する。

4.1 オホーツク海海水中のFeの生物利用能

培養実験に使用した海水は, 2011-2012年の2月に南部オホーツク海から採取した。植物プランクトンの船上培養実験は, 2012年の7月に西部北太平洋で行った。培養海水と現場の植物プランクトンは, CTD-CMSに搭載した12 L X-ニスキン採水器を用いて採取した。採取した培養海水は, メソ動物プランクトンを除いたのち, ポリカーボネート製タンクおよびボトルに分取した。準備した培養海水について, 次の3つの実験区を設けた。1) 無添加区, 2) 無機態Fe (FeCl_3) を加えて最終濃度2.5 nMに調節したFe添加区, 3) 海水の融解水を, 融解水:海水の体積比が1:100になるように加えた海水添加区。海水添加区は, 氷厚0.5 mの海水が融解し, その融解水が水深50 mの海水に混ざること想定した実験区である。培養海水は, 船上に設置したインキュベータに入れ, 海水中的植物プランクトンを水温5°C, 光量 $140 \mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ の条件下で9日間培養した。培養海水は, 3日に1度の頻度でインキュベータから取り出し, 船上のクリーン実験室内でFeのサイズ分画を行った。培養海水中的Feは, フィルターを用いて3つのサイズ: dFe ($<0.2 \mu\text{m}$), colloidal Fe (1000 kDa- $0.2 \mu\text{m}$), soluble Fe ($<1000 \text{kDa}$) に分画した。また未ろ過のFe (TdFe)とdFeの濃度差から, 粒子態Fe濃度を算出した。なお, ここで議論する粒子態Feは, フィルターによるサ

イズ分画, 強酸を用いた粒子の全分解を行っていないため, 反応性の高い粒子態Fe (labile pFe) と定義する。TdFeおよび分画したFeは, 高純度塩酸を加えてpH 2以下で保存したのち, キレート樹脂濃縮化学発光分析法で分析した (Obata et al., 1993)。

各実験区における, 海水中的Feの存在状態の時間変化 (図a-c) および, 大型植物プランクトンのクロロフィルa濃度 (図d-f) の時間変化を図2に示す。培養初日 (Day 0) の無添加区, Fe添加区, 海水添加区のdFe (colloidal Fe + soluble Fe) 濃度はそれぞれ0.05 nM, 1.5 nM, 0.14 nMであり, labile pFe濃度は0.17 nM, 1.0 nM, 5.0 nMであった。海水添加区では, 全Feのうち97%が粒子態として存在した。培養初日以降, 無添加区に対してFe添加区の大型植物プランクトンは増殖応答を示した (図2d, e)。Fe添加区のcolloidal Feとsoluble Feは, 培養終日 (Day 9) までにそれぞれ0.63 nM, 0.15 nM減少し, コロイド態の濃度減少が顕著であった (図2b)。また, 海水添加区の大型植物プランクトンは, Fe添加区と同様に増殖応答を示した (図2f)。しかしながら, 海水添加区のcolloidal Feとsoluble Fe濃度は, 培養終日 (Day 9) までにほとんど変化しなかった (図2c)。培養実験の結果から, 海水添加区で増殖した大型植物プランクトンは, 海水から放出されたlabile pFeを何らかの形で利用したことが考えられた。

4.2 オホーツク海海水中のpFeの起源

培養実験で用いた海水中のpFeの起源を調べるために,

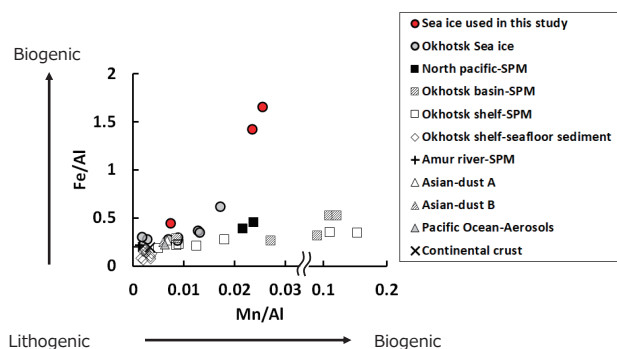


図3: オホーツク海の海水中の粒子態Fe/Al比, Mn/Al比の関係。海水の懸濁物, 河川水の懸濁物, 海底堆積物, 大気ダストおよびエアロゾル, 大陸地殻の値もプロットした。

Figure 3: Relationships between Fe/Al and Mn/Al ratios of particles in sea ice, the Sea of Okhotsk. The values of suspended matters (SPM) in seawater and river water, marine seafloor sediments, atmospheric dust and aerosols, and continental crust were also presented in the figure.

海水中の粒子をフィルター上にろ過捕集し, 強酸による粒子の全分解後にpFe, マンガン(pMn), アルミニウム(pAl)をHR-ICP-MSで分析した。海水中へ取り込まれるpFeの起源として, 大気ダストや水中懸濁物, 大陸棚堆積物, 海洋生物起源粒子がある (Lannuzel et al., 2010)。これらの粒子と海水中の粒子が示す金属濃度比を比較することで, 海水中へ取り込まれたpFeの起源推定を行った。

海水中の粒子態Fe/Al比, Mn/Al比を, 海水や河川水中の懸濁物, 海底堆積物, 大気ダストおよびエアロゾル, 大陸地殻の値と比較した結果を図3に示す。海水(図3の○)の粒子態Fe/Al比, Mn/Al比は, それぞれ0.23 ~ 1.65, 0.002 ~ 0.03の値を示した。海底堆積物(図3の◇)や大気ダストおよびエアロゾル(図3の△), 水中懸濁物(図3の□, +)に比べると, 海水中の粒子態Fe/Al比の変動幅が大きいことがわかった。非生物粒子のFe/Al比は, 大陸地殻(図3の×)中のFe/Al比(0.193)に近い値を取るが, 生物粒子のFe/Al比はそれよりも高い値(例えばクジラの糞粒で0.40 ~ 0.99, Ratnarajah et al., 2017)を取ることが知られている。地殻中のFe/Al比を基準として, 海水に含まれる粒子のうち, 非生物粒子と生物粒子のどちらが多いかを相対的に評価した。培養実験で使用した海水中の粒子態Fe/Al比(図3の赤丸)は, 大陸地殻の値よりも2.3 ~ 8.5倍高い値を示したことから, 海水は生物粒子に富んでいることがわかった。海水内微生物へのFeの取り込みや, 生物粒子へのFeの吸着により, 海水中の粒子態Fe/Al比が増加したことが考えられる。非生物粒子に対して, 生物粒子(有機物や炭酸塩な

ど)に含まれるpFeは, 弱い酸にも比較的溶けやすく, 反応性の高い画分であることが知られている (Fitzwater et al., 2003; Hurst et al., 2010)。培養実験の結果は, 海水から生物粒子に富んだpFeが放出された後, その一部は海水中に溶出し, 植物プランクトンに利用されたことを示唆する結果であった。

5. 粒子からのFeの溶出

粒子態で存在するFeの一部は, 海水中での熱力学的な溶出 (Kuma and Matsunaga, 1995; Yoshida et al., 2006), 光による分解 (Rich and Morel, 1990), 細胞表面のFe還元酵素を介した生物還元 (Maldonado and Price, 2001)などの過程を経て溶存態となり, 植物プランクトンに利用され则认为されている。なかでも, 海水中におけるpFeの熱力学的な溶出過程は, Feの生物利用能を議論する上で基本となる考え方である (Kuma and Matsunaga, 1995)。pFeの溶出過程に関する研究は, Feの酸化物および水酸化物, 大気エアロゾル粒子についてこれまで行われてきたが (Kuma and Matsunaga, 1995; Yoshida et al., 2006; Wu et al., 2007; Schroth et al., 2009), 海水中の粒子についてはほとんど研究されてこなかった。そこで著者らは, オホーツク海の海水中の粒子を用いて, pFeの溶出過程の定量化を試みた。

5.1 海水中の粒子のFe溶出過程

南部オホーツク海から採取した2つの海水試料 (Okh-ice A: 2011年に採取, Okh-ice B: 2012年に採取) に含まれる粒子を, それぞれ0.2 μmのフィルター上にろ過捕集し, pFeの溶出実験に用いた。溶出実験は2つの海水試料について2回ずつ, 次の手順で行った (図4)。粒子を捕集したフィルターをろ過ホルダーに設置し, ろ過ホルダーに100 mLのろ過海水を満たした。粒子と接したろ過海水は, 事前に設定した時間ステップ (0, 0.15, 0.5, 1, 4, 24, 48時間) が経過するまで室温で静置した。ある時間ステップが経過すると, ストップコックを開き, フィルターを通過したろ過海水を分取した。その後ストップコックを閉じ, 新たに100 mLのろ過海水をろ過ホルダー内に満たして次の時間ステップが経過するまで静置した。この操作を繰り返し, 時間ステップごとに得られたろ過海水中のFeの増分を, 粒子から溶出したFe (Leach Fe) と定義した。また, 48時間後にフィルター上に残った粒子中のFeは, 難溶性のFe (non-Leach Fe) と定義した。粒子とフィルターを回収後, ろ過ホルダー内に100 mLの酸性ろ過海

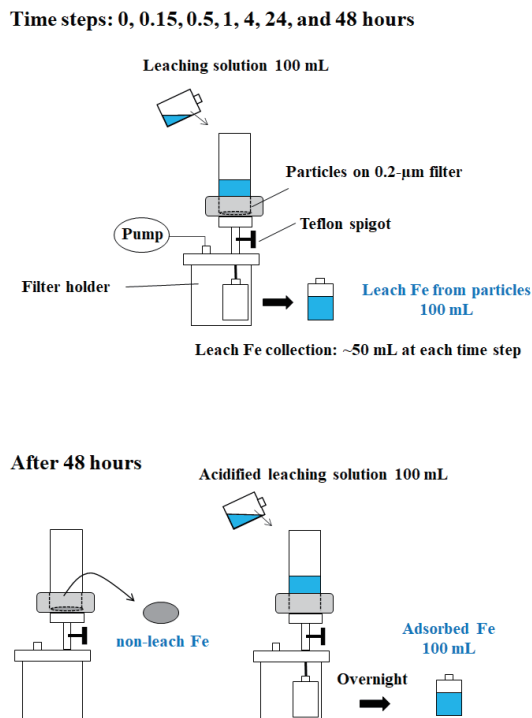


図4：Fe溶出実験の操作手順。

Figure 4: Schematic of the handling procedure for the leaching experiment.

水 (pH < 2) を満たして一晩浸け置き、ろ過ホルダー内に吸着したFe (Adsorbed Fe) を酸性ろ過海水中に溶解した。Leach Fe, Adsorbed Feは、キレート樹脂濃縮化学発光分析法で分析した (de Jong et al. 1998)。non-Leach Feは、強酸による粒子の全分解後に、HR-ICP-MSで分析した (Bowie et al., 2010)。データ解析では、時間ステップ (t) ごとに得られたLeach Feを時間積算し、48時間で粒子から溶出したFeの全量 ($\sum_{t=0}^{48} (\text{Leach Fe})_t$) を算出した。任意のtにおける、海水中の粒子に含まれるLeach Feの割合は、次式より求めた。

$$\text{Leach Fe (\%)} = \frac{(\text{Leach Fe})_t}{\sum_{t=0}^{48} (\text{Leach Fe})_t + (\text{non-Leach Fe}) + (\text{Adsorbed Fe})} \times 100$$

海水中の粒子に含まれるLeach Feの割合を、時間ステップごとに評価した結果を図5に示す。Okh-ice Aを用いて2回行ったExp. Aでは、粒子からのFeの溶出パターンが異なった。Exp. A-1では、0.15時間で粒子からFeが溶出し始めたのに対し、Exp. A-2では24時間後にFeの溶出が起こった。48時間後のLeach Feの割合は、Exp. A-1およびA-2でそれぞれ6.8%, 1.6%に達した。この結果から、Okh-ice Aの粒子中には、海水中で速やかに溶存態へと移行するpFeの画分と、海水中に比較的溶けにくいpFeの画分が存在

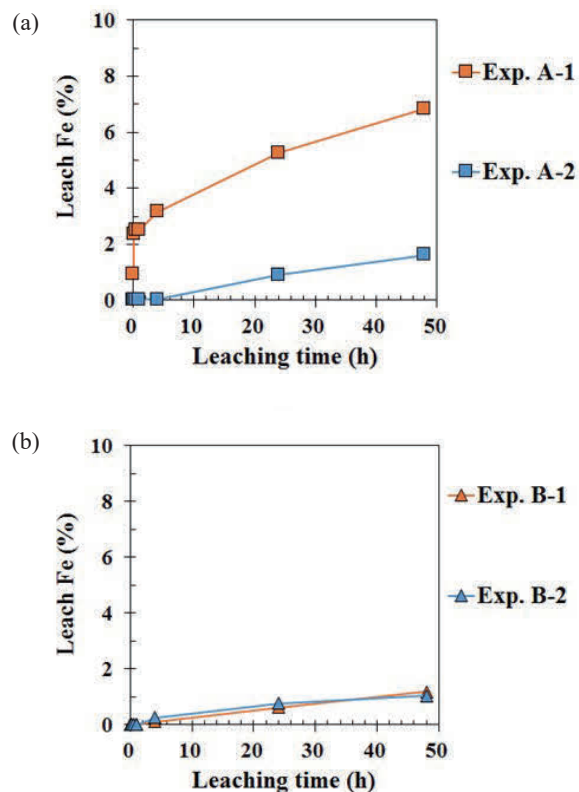


図5：海水中粒子に含まれるLeach Feの割合の時間変化。Okh-ice AおよびOkh-ice Bの粒子を用いて2回実施した実験を、それぞれExp. A-1, 2およびExp. B-1, 2とした。

Figure 5: Temporal changes in Leach Fe (%) of particles in (a) Okh-ice A and (b) for Okh-ice B. The leaching experiment was conducted twice using Okh-ice A and Okh-ice B, and designated as Exp. A-1, A-2 and Exp. B-1, B-2, respectively.

することが示唆された。一方、Okh-ice Bを用いて行ったExp. Bでは、Exp. A-2と同様の結果が得られた。48時間後のLeach Feの割合は、Exp. B-1およびB-2でそれぞれ1.0%, 1.2%に達した。海水中には、様々な起源を持つ粒子が不均一に分布することが知られている (例えばLannuzel et al., 2014)。本実験で評価した海水中粒子のLeach Feの割合は、反応性の高い粒子 (生物粒子など) と反応不活性の粒子 (鉱物粒子など) が含まれる割合によって値が変わることが考えられる。

6. おわりに

植物プランクトンが、海水から供給されたFeを利用できるのか? という問題に対し、著者らは海水中のFeの存在状態、pFeの生物利用能、粒子からのFe溶出過程に関する研究を展開し、課題の解決に取り組んできた。海水融解期には、海水中で主要な存在状態であるpFeが海水中へ供給される。これまでpFeは、植物プランクトンが利用しに

くい存在状態と考えられてきたが、本研究の結果は、植物プランクトンが海水中のpFeを利用して増殖したことを示していた。また海水中のpFeには、海水中へ溶出可能な画分が数%程度含まれていることも明らかになった。今後、海水中へ取り込まれる粒子の起源および特性（粒径、化学組成、生成機構など）の解明が進むと、海水中のFeの生物利用能に関する理解がより深まることが期待される。

これまでの著者らの研究により、季節海水（Kanna et al., 2014, 2018）や北極域氷河（Kanna et al., 2020）の融解は、海洋で不足しやすいFeを表層海水へ供給し、海洋一次生産に影響を与える重要なプロセスであることがわかってきた。オホーツク海から始まった著者らの研究は、対象フィールドを南大洋に移し、新たな展開を迎えている。南大洋の基礎生産は、主にFeの不足により低く抑えられているが、南極大陸から張り出した棚氷周辺海域や季節海水域では、局所的に植物プランクトンの大増殖が起こる。棚氷や海水の融解水などが、植物プランクトンの増殖を支えるFeの供給源として考えられているが、これらのFe供給と植物プランクトン増殖への影響はいまだ定量的に理解されていない。現在、南大洋の大型観測研究が日本南極地域観測隊（JARE）により計画されており、2022年から著者らも参画している。これまで、JAREではFeに関する研究を実施できておらず、新たに発足したFe観測ワーキンググループがこの新しい研究課題に挑戦している。季節海水域オホーツク海で確立した著者らのクリーン技術と観測ノウハウを南大洋のFe研究に広く展開し、多様で豊かな海洋生物が生息する南大洋の生物生産機構を究明していきたい。

謝辞

本研究の実施にあたり、北海道大学低温科学研究所の村山愛子氏の協力を得ました。オホーツク海の観測航海では、海上保安庁砕氷巡視船「そうや」の船長をはじめ乗組員の皆様、北海道大学低温科学研究所の豊田威信博士の協力を得ました。また本研究の一部は、オーストラリア・タスマニア大学ツネイチフジイ奨学金の援助を受け、タスマニア大学南極海洋研究所のDelphine Lannuzel博士、Pier van der Merwe博士の協力を得て実施しました。ご協力いただいた皆様に感謝します。

参考文献

Bruland, K. W. and E. L. Rue (2001) Analytical methods for the determination of concentrations and speciation of iron. In:

- Turner, D. R., and K. A. Hunter (Eds.), *The biogeochemistry of iron in seawater*. John Wiley & Sons Ltd. Press, Chichester, England, 255-289.
- Bowie, A. R., A. T. Townsend, D. Lannuzel, T.A. Remenyi and P. van der Merwe (2010) Modern sampling and analytical methods for the determination of trace elements in marine particulate material using magnetic sector inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **676**, 15-27.
- Coale, K. H., C. S. Chin, G. J. Massoth, K.S. Johnson and E. T. Baker (1991) In situ chemical mapping of dissolved iron and manganese in hydrothermal plumes. *Nature*, **352**(6333), 325-328.
- Duprat, L. et al. (2019) Enhanced Iron Flux to Antarctic Sea Ice via Dust Deposition From Ice - Free Coastal Areas. *J. Geophys. Res.: Oceans*, **124**, 8538–8557, <https://doi.org/10.1029/2019jc015221>.
- De Jong, J. T. M., J. den Das, U. Bathmann, M. H. C. Stoll, G. Kattner, R. F. Nolting and H. J. W. de Baar (1998) Dissolved iron at subnanomolar levels in the Southern Ocean as determined by ship-board analysis. *Anal. Chim. Acta*, **377**, 113-124.
- Duce, R. A. and N. W. Tindale (1991) Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnol. Oceanogr.*, **36**(8), 1715–1726.
- Fitzwater, S. E., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. P. Ryan, L. J. Coletti, S. J. Tanner, R. M. Gordon and F. P. Chavez (2003) Iron, nutrient and phytoplankton biomass relationships in upwelled waters of the California coastal system. *Cont. Shelf Res.*, **23**, 1523-1544.
- Golden, K. M., S. F. Ackley and V. I. Lytle (1998) The percolation phase transition in sea ice. *Science*, **282**(5397), 2238-2241.
- Guieu, C., W. W. Huang, J-M. Martin and Y. Y. Yong (1996) Outflow of trace metals into the Laptev Sea by the Lena River. *Mar. Chem.*, **53**, 255-267.
- Hawkings, J., J. Wadham, M. Tranter et al. (2014) Ice sheets as a significant source of highly reactive nanoparticulate iron to the oceans. *Nat. Commun.*, **5**, 3929.
- Hopwood, M. (2018) Iron from ice. *Nat. Geosci.*, **11**, 462. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0167-8>
- Hurst, M., A. M. Aguilar-Islas and K. W. Bruland (2010) Iron in the southeastern Bering Sea: elevated leachable particulate Fe in shelf bottom waters as an important source for surface waters. *Cont. Shelf Res.*, **30**, 467-480.

- Johnson, K. S., R. M. Gordon and K. H. Coale (1997) What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Mar. Chem.*, **57**(3-4), 137-161.
- Johnson, K. S., F. P. Chavez and G. E. Friederich (1999) Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton. *Nature*, **398**, 697-700.
- Johnson, W. K., L. A. Miller, N. E. Sutherland and C. S. Wong (2005) Iron transport by mesoscale Haida eddies in the Gulf of Alaska. *Deep Sea Res. Part II: Top. Stud. Oceanogr.*, **52**(7-8), 933-953.
- Kanna, N., T. Toyota and J. Nishioka (2014) Iron and macro-nutrient concentrations in sea ice and their impact on the nutritional status of surface waters in the southern Okhotsk Sea. *Prog. Oceanogr.* **126**, 44-57.
- 漢那直也, 西岡純, 豊田威信 (2016) オホーツク海における海水が関わる鉄の供給過程の解明. 低温科学, **74**, 1-10.
- Kanna, N., Y. Sibano, T. Toyota and J. Nishioka (2018) Winter iron supply processes fueling spring phytoplankton growth in a sub-polar marginal sea, the Sea of Okhotsk: Importance of sea ice and the East Sakhalin Current. *Mar. Chem.*, **206**, 109-120.
- Kanna, N., D. Lannuzel, P. van der Merwe and J. Nishioka (2020) Size fractionation and bioavailability of iron released from melting sea ice in a subpolar marginal sea. *Mar. Chem.*, **221**, 103774.
- Kanna, N., S. Sugiyama, Y. Fukamachi, D. Nomura and J. Nishioka (2020) Iron supply by subglacial discharge into a fjord near the front of a marine - terminating glacier in northwestern Greenland. *Global Biogeochemical Cycles*, **34**(10), e2020GB006567.
- Kuma, K. and K. Matsunaga (1995) Availability of colloidal ferric oxides to coastal marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, **122**, 1-11.
- Lannuzel, D., J. de Jong, V. Schoemann, A. Trevena, J-L. Tison and L. Chou (2006) Development of a sampling and flow injection analysis technique for iron determination in the sea ice environment. *Anal. Chim. Acta*, **556**(2), 476-483.
- Lannuzel, D., V. Schoemann, J. de Jong, J-L. Tison and L. Chou (2007) Distribution and biogeochemical behaviour of iron in the East Antarctic sea ice. *Mar. Chem.*, **106**(1-2), 18-32.
- Lannuzel, D., V. Schoemann, J. de Jong, B. Pasquer, P. C. van der Merwe, F. Masson, J-L. Tison and A. R. Bowie (2010) Distribution of dissolved iron in Antarctic sea ice: Spatial, seasonal, and inter-annual variability. *J. Geophys. Res.*, **115**, G03022, doi: 10.1029/2009JG001031.
- Lannuzel, D., V. Schoemann, I. Dumont, M. Content, J. de Jong, J.-L. Tison, B. Delille and S. Becquevort (2013) Effect of melting Antarctic sea ice on the fate of microbial communities studied in microcosms. *Polar Biol.*, **36**, 1483-1497.
- Lannuzel, D., P. van der Merwe, A. T. Townsend and A. R. Bowie (2014) Size fractionation of iron, manganese and aluminium in Antarctic fast ice reveals a lithogenic origin and low iron solubility. *Mar. Chem.*, **161**, 47-56.
- Lannuzel, D. et al. (2016) Iron in sea ice: Review and new insights Iron in sea ice: Review and new insights. *Elementa: Science of the Anthropocene*, **4**.
- Maldonado, M. T. and N. M. Price (2001) Reduction and transport of organically bound iron by *Thalassiosira oceanica* (Bacillariophyceae). *J. Phycol.*, **37**(2), 289-310.
- Mustapha, M. A. and S. Saitoh (2008) Observation of sea ice interannual variations and spring bloom occurrences at the Japanese scallop farming area in the Okhotsk Sea using satellite imageries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **77**, 577-588.
- Nihashi, S., K. I. Ohshima and N. Kimura (2012) Creation of a heat and salt flux dataset associated with sea ice production and melting in the Sea of Okhotsk. *J. Clim.*, **25**, 2261-2278.
- Nishioka, J. and S. Takeda (2000) Change in the concentrations of iron in different size fractions during growth of the oceanic diatom *Chaetoceros* sp.: importance of small colloidal iron. *Mar. Biol.*, **137**(2), 231-238.
- Nomura, D., J. Nishioka, M. A. Granskog, A. Krell, S. Matoba, T. Toyota, H. Hattori and K. Shirasawa (2010) Nutrient distributions associated with snow and sediment-laden layers in sea ice of the southern Sea of Okhotsk. *Mar. Chem.*, **119**, 1-8.
- Obata, H., H. Karatani and E. Nakayama (1993) Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.*, **65**, 1524-1528.
- Ohshima, K. I., G. Mizuta, M. Itoh, Y. Fukamachi, T. Watanabe, Y. Nabae, K. Suehiro and M. Wakatsuchi (2001) Winter Oceanographic Conditions in the Southwestern Part of the Okhotsk Sea and Their Relation to Sea Ice. *J. Oceanogr.*, **57**, 451-460.
- Ratnarajah, L., D. Lannuzel, A. T. Townsend, K. M. Meiners, S. Nicol, A. S. Friedlaender and A. R. Bowie (2017) Physical speciation and solubility of iron from baleen whale faecal material. *Mar. Chem.*, **194**, 79-88.

- Rich, H. W. and F. M. M. Morel (1990) Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 652-662.
- Schroth, A. W., J. Crusius, E. R. Sholkovitz and B. C. Bostick (2009) Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean. *Nat. Geosci.*, **2**(5), 337-340.
- Sedwick, P. N. and G. R. DiTullio (1997) Regulation of algal blooms in Antarctic shelf waters by the release of iron from melting sea ice. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2515-2518.
- Smith, W. O. and D. M. Nelson (1985) Phytoplankton bloom produced by a receding ice edge in the Ross Sea: spatial coherence with the density field. *Science*, **11**, 163-166.
- Smith Jr, K. L., B. H. Robinson, J. J. Helly, R. S. Kaufmann, H. A. Ruhl, T. J. Shaw, B. S. Twining and M. Vernet (2007) Free-drifting icebergs: hot spots of chemical and biological enhancement in the Weddell Sea. *Science*, **317**, 478-482.
- Toyota, T., T. Kawamura, Kay I. Ohshima, H. Shimoda and M. Wakatsuchi (2004) Thickness distribution, texture and stratigraphy, and a simple probabilistic model for dynamical thickening of sea ice in the southern Sea of Okhotsk. *J. Geophys. Res.*, **109**.
- Toyota, T., S. Takatsuji, K. Tateyama, K. Naoki, K. Naoki and K. I. Ohshima (2007) Properties of Sea Ice and Overlying Snow in the Southern Sea of Okhotsk. *J. Oceanogr.*, **63**, 393-411.
- 若土正暁 (1996) オホーツク海研究の今後. 日本気象学会, 棚氷 42.
- Wells, M. L., N. M. Price and K. W. Bruland (1995) Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: a workshop report. *Mar. Chem.*, **48**(2), 157-182.
- Wu, J., E. Boyle, W. Sunda and L. S. Wen (2001) Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific. *Science*, **293**(5531), 847-849.
- Wu, J., R. Rember and C. Cahill (2007) Dissolution of aerosol iron in the surface waters of the North Pacific and North Atlantic oceans as determined by a semicontinuous flow-through reactor method. *Global Biogeochemical Cycles*, **21**, GB4010, 1-10.
- Yoshida, M., K. Kuma, S. Iwade, Y. Isoda, H. Takata and M. Yamada (2006) Effect of aging time on the availability of freshly precipitated ferric hydroxide to coastal marine diatoms. *Mar. Biol.*, **149**, 379-392.