



海洋における有機物の循環と生物共生系に関する研究

鈴木 欸*

第25回海洋化学学術賞（石橋賞）の授賞，大変うれしく思います。受賞は，私ひとりのものでなく，多くの共同研究者により，数十年間の間に，成し遂げられた成果へ与えられたものです。ここに感謝するとともに，これまでの，海洋化学に関する私の研究の歩みと，どのように研究を展開してきたのか，その一部をまとめました。

1：海洋無機化学研究から海洋有機化学研究へのはじまり

私の海洋化学に関する研究は，1978年に気象研究所地球化学研究部で，海水中のセレンの地球化学的研究を始めたのが最初です。どうしてセレンを研究しようとしたのか，今でも良く覚えています。三宅泰雄先生から，東京教育大学博士課程に在籍し，気象研究所で研究をしていた，角皆静男氏や和田英太郎氏の，海洋のヨウ素の化学形の研究や窒素の同位体の研究を通じての物質循環と生物活動に関する話を伺い，酸素酸に興味を持ちました。特に，海水中のヨウ素はヨウ素酸イオンとヨウ素イオンの二つの化学形が存在していること，この二つの化学形の共存は，海水中の元素の熱力学から理論的に予測されることと，違うということを知りました。三宅先生の勧めで，L. Gunner Sillen の著書

「海水の配位子化学（Coordinate Chemistry of Sea Water）」と当時名古屋大学の助教授であった金森悟先生の「海洋におけるヒ素の地球化学的研究」の論文を読みました。すると，ヒ素でも同じように，海水中では3価の亜ヒ酸と5価のヒ酸が存在すること，この共存はSillenのヒ素は5価のヒ酸が安定で，唯一存在する化学形という理論的計算と違うことを知りました。酸素酸について文献を調べてみると，アンチモンやクロムについても同様の化学形が複数存在する研究が行われていることを知りましたが，セレンについては，4価の亜セレン酸か，6価のセレン酸かの論争が行われている最中であることを知りました。同時にセレンをはじめとする酸素酸は海洋の生物活動とも関係していることを知りました。そこでセレンの化学形の研究は，海洋の元素の動態と生物活動との関係を理解する鍵になると考えました。これが海洋のセレンの地球化学的研究を始めた経緯です。

海水中のセレンの研究で，私をはじめたのは海水中の4価の亜セレン酸と6価のセレン酸の両方を同時に分析する方法の確立でした。この方法で北太平洋西部の表層から深層4,000までの海水中の4価と6価のセレン濃度の分布を測定したところ，ヒ素やアンチモンと同様に，両方の化学形が共存していること，また栄養塩の

*静岡大学 創造科学技術大学院教授

分布に非常に似ていること、深層では6価のセレン酸が卓越していることを明らかにしました (Sugimura et al. 1976, Suzuki et al. 1981; 1987). 「セレン, お前もか」という気持ちでした. その後, Old Dominion 大学の G. Cutter, 高柳和史氏や平木敬三氏のグループにより, 同様の結果が報告され, 海水中にセレンも二つの化学形が共存していることが確かになりました. どうして, 熱力学的な計算と異なるのかという新たな疑問が湧いてきました. セレンは海洋生物の代謝活動に関係しているために, 化学形が変化するのではないかと考えるようになりました. さらに疑問が出てきます. 6価のセレンが海水中では化学的に安定であるとすれば, 6価のセレンが4価のセレンに還元されるのでしょうか. しかし海水中には溶存酸素があり, 還元反応が起きるのは可能ではないと考えました. その時, イオウとセレンの有機化合物について調べていると, 体内でイオウもセレンも, タンパク質やアミノ酸の形で, しかも-2価として存在していることがわかり, セレンの有機化合物が海水中にも存在している可能性があることを確信しました. 次は有機態のセレンをどのように, 海水から抽出し, 分析するのかの課題に取り組みました. 発想としては海水から有機物を分離する樹脂を用いて, 吸着した有機物中のセレン濃度を測定すればよいと考えました. 当時は単純に有機物さえ吸着出来ればとの思いで, 研究を進めました. 確かに, 海水中に有機態のセレンが存在し, 有機態セレン濃度の鉛直分布は表層で高く, 深度と共に減少する結果でした. この有機態セレンの存在と分布についても, ほぼ同じ結果が上記のグループからも報告されました. 海水中の存在するセレンの3つの化学形の相互の関係をどのように説明するのが次の課題でした. その説明のために, 「動的平衡」と

いう言葉をはじめて, 論文で使いました. すなわちセレン6価が, 植物プランクトンに消費され, 体内で有機態セレンに変換され, その後海水中でセレン4価になり, 再び, セレン6価になるという仮説でした (Suzuki et al, 1980) (図1). これは仮説です. 海洋の生物活動が関係する元素の酸化・還元の問題を理論的に説明するのは, 現在でも重要な課題です.

この有機態セレンの研究の応用として, 他の重金属も一部有機態として存在している可能性があると思います. 鉄や銅, 亜鉛等に研究を進めました. しかし, 海水中の重金属の研究には欠かせないクリーン技術やクリーンベンチ等のことは, 当時はほとんど配慮していなかったために, 現在では信頼できる結果とは言い難いと思います. 有機態金属の存在, 化学形, 分布, 役割については, 今でも, 海洋の微量元素のスペシエーションとして重要な課題だと思います. この研究を通じて, 海洋の有機物の動態について, さらに研究したいという思いが, 有機物の研究をしようという, 課題へと繋がりました.

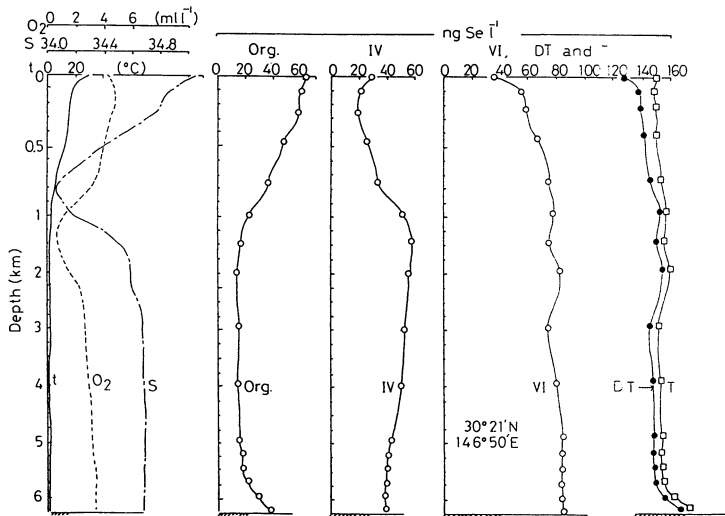
2: 海洋の有機物循環: 海洋溶存態有機炭素の研究

2.1 背景

1970年代の海洋化学の研究は, それまでの元素の分布や動態を無機化学・分析化学の立場で研究する課題から, 生物過程と関連した生物地球化学という新たな連携分野の研究が始まろうとしていました. その背景としては, GEOCES (地球化学横断計画) 後, (1)無機化学グループによるクリーン技術の開発による微量金属の正確な分布の報告, (2)有機化学・生化学グループによる生物関連元素・化合物のプロセス研究のスタート, (3)CO₂・炭酸系グループによる地球温暖化・炭素循環の研究によるCO₂濃度の変

化と生物プロセス (Biological Pump) の仮説実証, (4)放射化学・同位体・地質学グループによる sediments trap の研究成果, (5)生物, 特にプランクトン, 微生物グループによる食物網, 有機物生産, 消費, 有機物の動態, 特に溶存態有機物の再認識, (6)海洋観測機器・リモートセンシング技術等の進歩. これらの個々の研究が海洋の生態系・生物過程と物質循環を結びつけ一つの流れとして JGOFS (合同海洋フラックス研究) が立案され, 推進されました. 明確な研究課題・目標として, 海洋における二酸化炭素の挙動を生物過程との関連で明らかにしようと, 海洋の炭素・窒素循環の研究が始まりました.

炭素循環を理解のためには, 無機の炭素化合物の分布や挙動だけでなく, 有機炭素化合物の分布や動態の理解が必要です (図 2). 海水中の有機物は大きく粒子態有機物 (Particulate Organic Matter) (Casareto et al. 2003) と溶存態有機物 (Dissolved Organic Matter) (鈴木, 伊藤 1977) に分けられます. 海水中に存在する割合はおよそ 1 : 10 です. 粒子態有機物は植物・動物プランクトンおよびバクテリア等の生物粒子とその生物の遺骸である非生物粒子です. 海水中では, 生物起源の非生物粒子態有機物の割合は 80~90% を占めています. しかも, 粒子態有機物のサイズはほとんど $22\mu\text{m}$ より小さいです. また, 生物起源粒子の割合も



The vertical distribution of selenium in the western North Pacific waters ($30^{\circ}21'N$, $146^{\circ}50'E$, Sept. 1980).

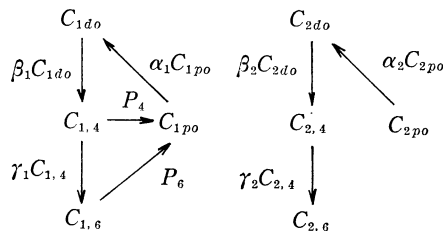


図 1 2層モデルによる各化学形セレン相互の関係

60～65%近くがバクテリアと藍藻で占められています。粒子態有機物のサイズが小さいということは、動物プランクトンから小魚という生食連鎖による有機物循環より、微生物ループによる有機物循環の方が優占している可能性を示唆しています。粒子態有機物のおよそ10倍以上存在している溶存態有機物の循環、あるいは挙動の理解が重要であると言えます (Suzuki and Tanoue, 1991)。

(1)海洋における溶存酸素の鉛直分布や水平分布の定量的な説明が物理的な混合・拡散・深層循環および粒子態有機物（主として沈降粒子）の分解・消費で説明できるとしていましたが、どこまで定量的に説明できるか、粒子態有機物の鉛直分布で、どこまで説明できるのか。(2)栄養塩の鉛直分布についても、粒子態有機物の挙動だけでは説明できない部分があります。(3)海水中の溶存態有機物は、海洋の炭素循環で、重要な成分か、濃度は正確に測定されているのかどうかという疑問です。当時は、溶存態有機物の主要な構成元素である、有機炭素・窒素の測

定の主流が、過硫酸カリウムやUV分解による湿式分解法で行われているために、有機物の分解が十分なのか、という疑問です。これらが当時、新たな有機物分解法による溶存態有機炭素 (DOC) 測定法の開発を始めた動機です。

2.2 海水中の溶存態有機炭素測定：何が起きたのか。

海水中の溶存態有機物の起源は、植物プランクトン、ピコ・ナノプランクトンや微生物（バクテリア）の遺骸、シアノバクテリアや従属栄養微生物の遺骸やその溶解成分、および代謝産物等です。海水中の溶存態有機物の10-40%は、バクテリア等の従属栄養生物に利用され易い、易分解性 (Labile) あるいは準易分解性 (Semi-Labile) 有機物の二つの分類できます (Suzuki et al. 2003, Onishi et al. 2004, Fairouz et al. 2008)。従属栄養生物に利用されにくい有機物部分を難分解性 (Refractory) 有機物と呼んでいます (図3) (Ikeda et al. 2003)。溶存態有機炭素のみかけの年齢 (Apparent

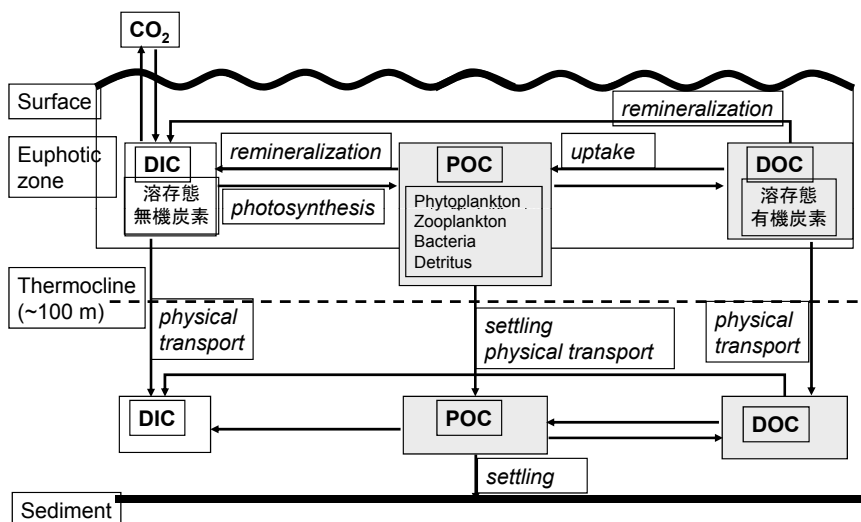


図2 海水中の有機炭素の循環

ages) を放射性炭素 (^{14}C) や分解速度から測定すると、易分解性有機物や準易分解性有機物は数時間から数年であるのに対して、難分解性有機物は、数十年から数百年です。これらの難分解性有機物は外洋の海水中には約85~90%存在しています。難分解性有機物の起源については十分に解明されていませんが、従来は分解され難いタンパク質、炭水化物、脂質等が長い時間の間に高分子化して難分解性有機物になったと考えられてきましたが、最近の多くの研究(鈴木 1997)では、海水中に存在する難分解性有機物の大部分は分子量が1,000以下の低分子化合物で、生物自身の体を構成する成分の一部であるとしています(Ohnishi et al. 2004)。しかし、海水中に存在する低分子化合物がどのように、難分解性有機物として存在するののかについては十分に解明されていません。

海水中の溶存態有機炭素・有機窒素の測定法の主流は、1980年代前半までは、湿式酸化・非分散赤外線分析法でした。海水中の有機物を過硫酸カリウムや、紫外線で分解し、二酸化炭素に変換して測定する方法です。他にも高温で有

機物を分解する燃焼法も用いられていましたが、950°Cという高温による、溶融塩類のため、炉や石英管の損傷が激しく、一般的には用いられていませんでした。海水中の溶存態有機炭素の役割についても、ほとんどが難分解性であるので、炭素循環等においては重要な役割を果たしていないであろうと考えられていた時代でした。溶存態有機炭素の重要な役割は、微生物学者が、主としてバクテリアの成長には重要であると評価していましたが、大部分の海洋化学者は、溶存態有機炭素は“死せる有機物”の集まりと考えていました。

1980年代の前半に海水中の溶存態有機炭素濃度を過少評価しているという報告が、三宅・猿橋ら(1985)によりされました。この報告では表層海水中の有機炭素濃度は、表層水中の溶存酸素濃度の消費量に比例するはずであるとしました。表層海水中の AOU (Apparent Oxygen Utilization), “みかけの酸素消費量”と呼ばれている値と比例関係にあるとすれば、海水中の溶存態有機炭素濃度は、150~300 μM Cで、従来報告されている溶存態有機炭素濃度の値は、

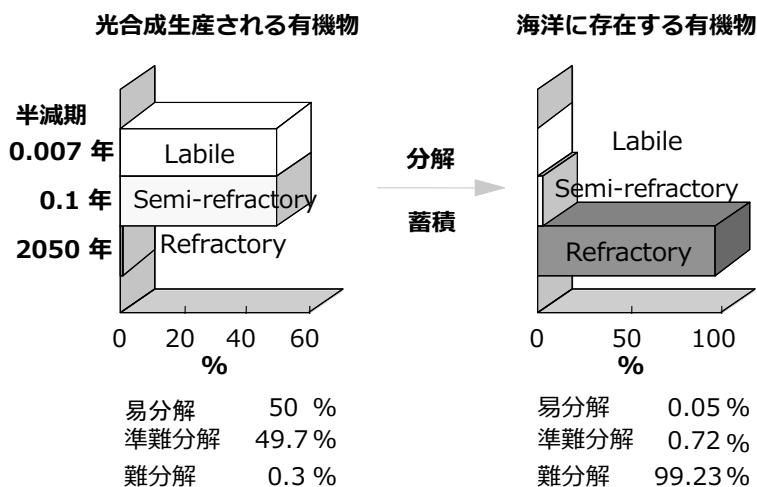


図3 海洋における溶存態有機物の分類

湿式法で分解されたものであるから、過少評価しているのではないかと主張しました。当時、私は気象研究所において、三宅泰雄先生の指導を受けておりましたから、この仮説を実証しようと、海水中の溶存態有機炭素・窒素を測定する新たな方法を、考案しました。それは、電気炉を縦にし、電気炉の中に挿入する石英管（反応管）中に、白金触媒を詰めて、炉の温度を、塩類が溶融する750°C以下にして、海水中の有機物を分解する方法でした。高温触媒酸化法（High Temperature Catalytic Oxidation Method: HTCO）です（Suzuki et al. 1992）。始めた当初は、海水中の溶存態有機炭素濃度を測定すると150~300 $\mu\text{M C}$ と従来の報告値に比べて、高い値が得られました。さらに、この高い値は、深さと共に減少するために、鉛直分布の特徴だけ見ると、AOUの分布と逆相関に見えたのです。この時、湿式法で分析した値より、10~15%程度、少し高い値が得られることも、しばしばあったのですが、三宅仮説の実証の可能性を確信し始めて、分析法に大きな問題点があることに、当時は気が付きませんでした。この方法で、溶存態有機炭素濃度の鉛直分布、分解実験の結果や、分子量分布まで研究し、Marine Chemistry（Sugimura and Suzuki 1988）に論文として報告しました。これにより、海水中の溶存態有機炭素濃度は、表層海水で高く、深さと共に減少し、AOUと逆相関にあるということを明らかにしたと報告しました。海水中の溶存態有機炭素は、表層海水で、炭素バランスの駆動力として働いていることを明らかにしました。この論文は、国際的にも大きな反響を呼び、それ以後、3年間にわたり、様々な、インターキャリブレーションが行われ、測定法が正しいか、どうかの検定が行われました。島津のTOC-500、ドーマン、アイオニク、スミ

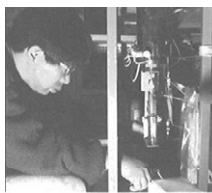
カ TOC-90（私が使用していた装置）と湿式分析法が、米国、Wood Holeの海洋研究所（1987）、Wood Hole海洋研究所のアトランティス号船上（1989）、ワシントン州立大学（1991）で、一同に集まり、同じ海水についての検定を行いました。1987年と1989年の時は、湿式分解法に比べて、海水中の溶存態有機炭素の値としては、高い値の120~165 $\mu\text{M C}$ が、Woods HoleやMoss Landingのグループでも得られ、高い値は、間違いない可能性がある結論しました。しかし、その後、非分散赤外分析計を従来のドーマンから、ライカの半導体型検出器に変えて、1991年のワシントン州立大学（シアトル）で、再びインターキャリブレーションを行いました。この時は、論文で報告したような、高い値が、私の測定器を含めて、再現できませんでした。最新の非分散の赤外線分析装置を導入し、さらに、装置の電気炉や触媒を改良した装置で、測定した海水中の溶存態有機炭素濃度が、湿式法で測定した値と比べると、15~25%しか高くない、という問題に直面することになりました。当時の測定装置の原型はすでに、ありませんでしたが、オリジナルのデーターを再検証したところ、当時、採用していたCO₂の測定装置は、室内の空気の二酸化炭素濃度を測定する装置で、さらに、測定値を面積でなく、ピークの高さで、定量する方法に問題があることが、わかりました。面積でなく、ピークの高さで、検量線を作成し、測定値を計算すると、面積で計算する方法と比べる、50%以上高くなることがわかりました。またシステムブランクの扱い方と非分散赤外線分析計が、わずかな流量変化に影響される等の問題を見出しました。1991年以降、海水中の溶存態有機炭素測定法については、多く研究者は高温触媒酸化法を取り入れて測定していますが、湿式酸化法との差は

小さいという認識になりました。国際的には、海水中の溶存態有機炭素の測定法については、ほぼ確定したとしていいと思います (Benner et al. 1993, Sharp et al. 1993, Suzuki 1993)。この研究は、私の研究者人生の中で、極めて厳しい状況を突き付けました。海洋学の世界に、大きな混乱を与えたことは間違いないからです。なぜ、このような誤りを引き起こしたのかを考えると、一つは三宅仮説について、自分なりの理解が不十分で、AOUの持つ化学的な意味を十分に理解していなかったことです。AOUは見かけの酸素消費量ですから、表層では、酸素の供給等があり、正しい計算ができないのです。つまり、表層のAOUを議論することは意味がないのです。実際には、表層海水の中では、生産された有機物の80%近くが消費・分解されているのですから、海水中の溶存態有機物の濃度と、AOUが逆相関するというのも、ありえません。

海水中の溶存態有機物は大部分が難分解性部分で、生物的分解を免れた部分とも言えるからです。もう一つは、測定装置を構成するハードな部分について、十分な性能、確からしさについての検討が不十分で、仮説の検証を急ぎすぎたことが、原因です。さらに、分析法の確定には複数の研究者による相互の検討が必要ですが、これも十分行わないどころか、最初の溶存態有機炭素濃度の高い値を、おかしいと思わないでいたところにも原因があります。私の研究がマイナスの要素を海洋学の世界に与えたのは確かですが、同時に、これが契機で、海水の溶存態有機炭素の正確で、簡便な高温触媒酸化法測定が完成し、さらに溶存態有機物の海洋における重要性が再認識されるようになり、溶存態有機物の測定値抜きに、海洋の生物地球化学や物質循環については議論できなくなりました。今では、私の研究がプラスにも貢献したのではない

The Strange Case of DOC

The manuscript by Sugimura and Suzuki provoked an extraordinary response. This purported to show a strong correlation between DOC and AOU, thereby fundamentally challenging long established concepts of ocean biogeochemistry. The technique was examined in great detail, and shown to be excellent, although the DOC-AOU correlation did not exist. DOC data are now solid, and provide essential mass balance.



Japanese Scientist Joins U.S. Bloom Cruise

Yoshimi Suzuki returned from his first cruise on a United States research vessel with a harvest of new and provocative data on levels of dissolved organic carbon (DOC) present in the waters of the North Atlantic. A marine chemist from the Meteorological Research Institute in Ibaraki, Japan, Suzuki spent 30 days at sea with U.S. investigators aboard RV *Atlantis II* during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment this spring.

Working side by side, the Japanese scientist and Woods Hole Oceanographic Institution chemist Edward Pelzer collected daily samples from various depths in the water column, developing a profile of data on DOC over time and space as the ship moved northward and the spring phytoplankton bloom developed. Using different equipment with similar techniques and sharing samples with British researchers aboard RV *Discovery*, the two investigators found that their numbers agreed remarkably well after initial signal integration problems were resolved.

Suzuki's high-temperature method of analyzing DOC first attracted attention two years ago

when he reported figures from North Pacific waters that were two to four times higher than those obtained by traditional methods of analysis. U.S. researchers have recently been able to duplicate his results, suggesting that a missing piece of the oceanic carbon cycle has been found.

Earlier techniques only measured a fraction of the total, missing the labile or biological portion of DOC in surface and deep waters, Suzuki explained. This missing fraction appears to play an important role in the consumption of oxygen and remineralization of organic nutrients in the deep waters, calling into question the traditional assumption that these processes can be explained by particle flux alone.

The numbers he and Pelzer obtained indicate that the surface waters of the North Atlantic contain less DOC than those of the North Pacific, while the deeper waters contain more. Noting that the Pacific mixes more slowly than the Atlantic, he added that DOC distribution appears to be controlled primarily by lateral flux in the deep Pacific and by convection in the Atlantic.

The ocean contains a major underutilized reservoir of carbon, said WHOI chemist Peter Brewer. The new data on DOC reveal information on the cycling of carbon in the ocean in a way that no other study has been able to do and help shed light on the ways in which the ocean affects carbon dioxide levels in the atmosphere, he added.

Suzuki's participation in the Bloom study was supported with funds from the Andrew W. Mellon Foundation, arranged through the U.S. JGOFS Planning Office. He and Pelzer plan to submit a joint publication to *Nature* on the results of their work in the North Atlantic.

Characterized by his shipmates as a tireless worker, Suzuki expressed his appreciation of the good planning and technical help aboard *Atlantis II*. On a Japanese ship, where technical support is often unavailable, he said he would have had to work 20-hour days.

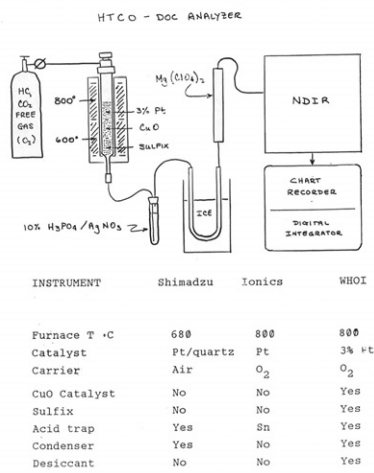


図4 海水中のDOCの測定法に関する結論

かと考えています (図4).

2.3 駿河湾における海水中の溶存態有機炭素・窒素の挙動：時間変化を追いかけて

1993年に静岡大学に気象研究所から移り、翌年静岡県水産試験場 (当時：現在は静岡県水産技術研究所) と共同で、駿河湾深層水の研究を始めました。静岡県の調査船「駿河丸」を用いて、駿河湾に定点を設け、表層から深層1,500 m 付近までの調査を、年4回行いました。図5に、表層40mまでの、密度の鉛直分布の季節変化を示しました (Iwata et al. 2005)。混合層 (Mixed layer: ML) の深さは、夏季には浅く、冬季に深いです。

問題は、海水中の溶存態有機炭素濃度の分布が、生物活動に関係しているということを、定量的に示すことができるのかです。容易ではない理由は、海水中の DOC は、大部分が難分解

性有機物として存在し、そのため、海水の混合・拡散・移流によりコントロールされています (Taki and Suzuki 2004)。そのため、生物的過程により、生産・分解される溶存態有機物の濃度の変化は小さいため、変化量を検出するのは難しいです。実験室レベルの研究では、植物プランクトンはおよそ50%を溶存態有機物として排出する (鈴木編 1977) という報告がなされています。そこで、海水中の DOC の生物活動の影響による変化を捉えるために、できるだけ短い時間スケールの研究が必要であると考え (Suzuki 1993)、表層海水における昼夜の DOC の鉛直分布を調べました。この時間変化を調べる前に、定点における DOC 濃度の季節別の鉛直分布を示しました (Shinomura et al. 2005) (図6)。混合層深度は季節的に変動するけれど、DOC 濃度は、表層30m 以浅については、季節により変化するが、それより深いところでは、

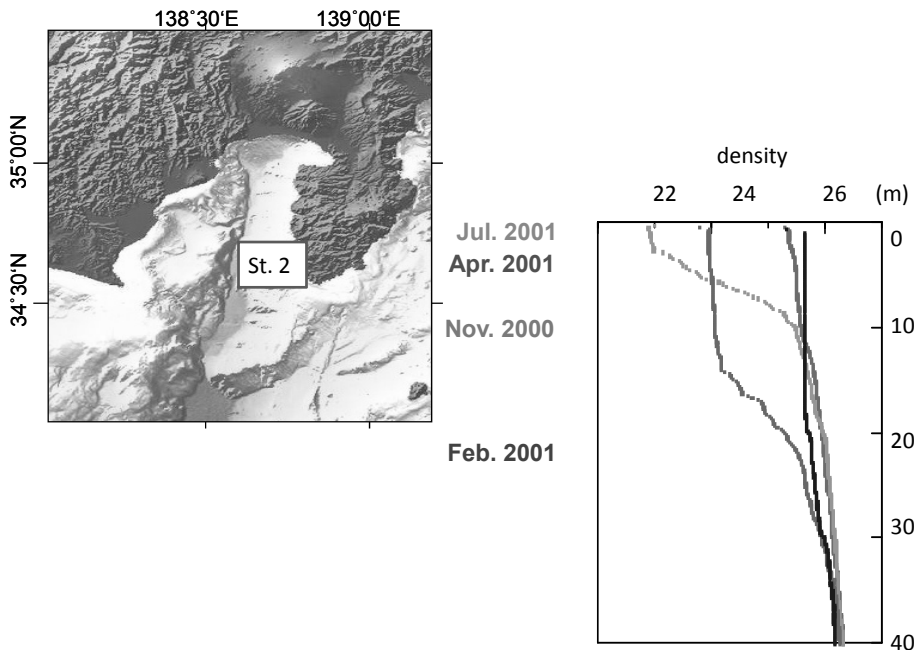


図5 駿河湾の観測点と表層水の密度分布の季節変化

濃度変化は小さいです。濃度範囲は、 $39.0 \sim 91.3 \mu\text{M C}$ でした。この表層の DOC 濃度の昼夜の変化と海水の混合の指標である、密度との関係から、表層における生物活動の影響による DOC 濃度の変化を計算することが可能であると考えました。表層100mまでの季節別の、DOC 濃度の昼夜の観測による結果を図7に示しました。測定とサンプリングにおける平均誤差は $0.85 \mu\text{M C}$ とボトル間の誤差 $1.93 \mu\text{M C}$ を考慮しても、DOC 濃度の変動は、 $7.0 \mu\text{M C} \sim 21.7 \mu\text{M C}$ です。季節的では、4月の昼夜の DOC 濃度差が大きく、春季の珪藻のブルームが影響しています。生物プロセスによる DOC 濃度の変化に及ぼす影響を定量的に評価するために、海水の密度との関係を調べるのは役に立ちます。もし、海水の密度と DOC 濃度との間

に、直線関係が成立するとすれば、生物プロセスの影響はほとんどないという結論になります。直線関係から外れる部分があるとすれば、直線からの差の DOC 濃度が生物プロセスにより影響されている濃度ということになります (Shinomura et al. 2005) (図8)。海水中の物質の濃度変化が、どの程度生物活動により影響されているのかを、フィールドの観測結果から推定するのは容易ではありません。しかし、海洋の物質循環に関する研究を行う限り、海水の混合・拡散・移流による物理的プロセスの効果と、生物学的プロセスによる効果をそれぞれ評価することが必要です。生物学的プロセスだけを評価できる、特異的なバイオマーカーや指標があれば、非常に役に立つけれど、それを探索し、指標として確定するのは容易ではありません。

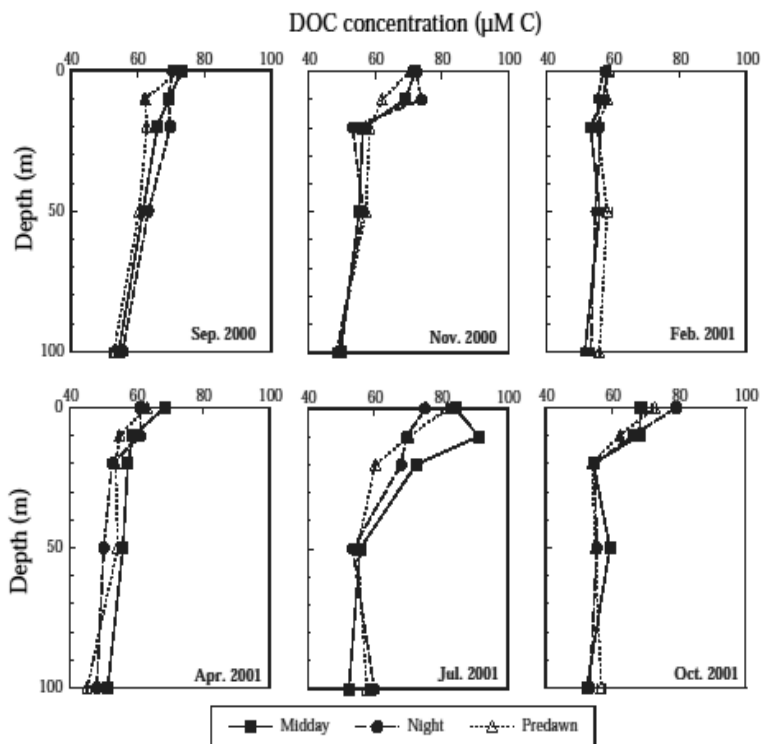


図6 駿河湾の定点における表層水の DOC 濃度の季節変化

そのような状況下では、海水の密度あるいは水塊と共に動く、化学物質との関係から、生物学的プロセスの評価をする必要があります。古典的な方法ですが、化学物質の分析の精度さえ確かなら、十分活用できる方法です。

海水中の化学物質濃度の変化の生物学的プロセスを研究する上で、もう一つ重要な時間変化に関する研究は、海水中の有機物の分解実験 (Kirchman et al. 1991) と珪藻の溶解実験です。海水中の溶存態および粒子態有機物の分解実験については、多くの研究が行われてきました (鈴木款編 1997)。表層水中の溶存態有機物の分解速度は速く、深層水中の溶存態有機物の分解速度は極めて遅く、大部分が難分解性です。溶存態有機炭素と同じく、それぞれの深度で採取した海水中の全有機窒素と全有機リンに

ついて、分解実験により、易分解性部分 (Labile+Semi-Labile) と難分解性部分 (Refractory) についての鉛直分布を研究した例を図9に示しました (Natori et al. 2004)。深さと共に易分解性の有機態窒素及び有機態リン濃度も減少しているが、分解速度は、相対的に有機態窒素の方が速いことを示しています。そのため、有機態窒素と有機態リンの濃度比は20から40に増加しています。この全有機態窒素とリンを溶存態と粒子態に分けて分解速度を測定すると、溶存態では、有機態リンが、粒子態では有機態窒素が優先的に分解します (Natori 2004)。海水中の有機物が、どの程度、生物学的プロセスに影響を受けているのかを評価するためには、易分解性部分の有機物の分布と変化を知ることが鍵です。時間と労力が必要な

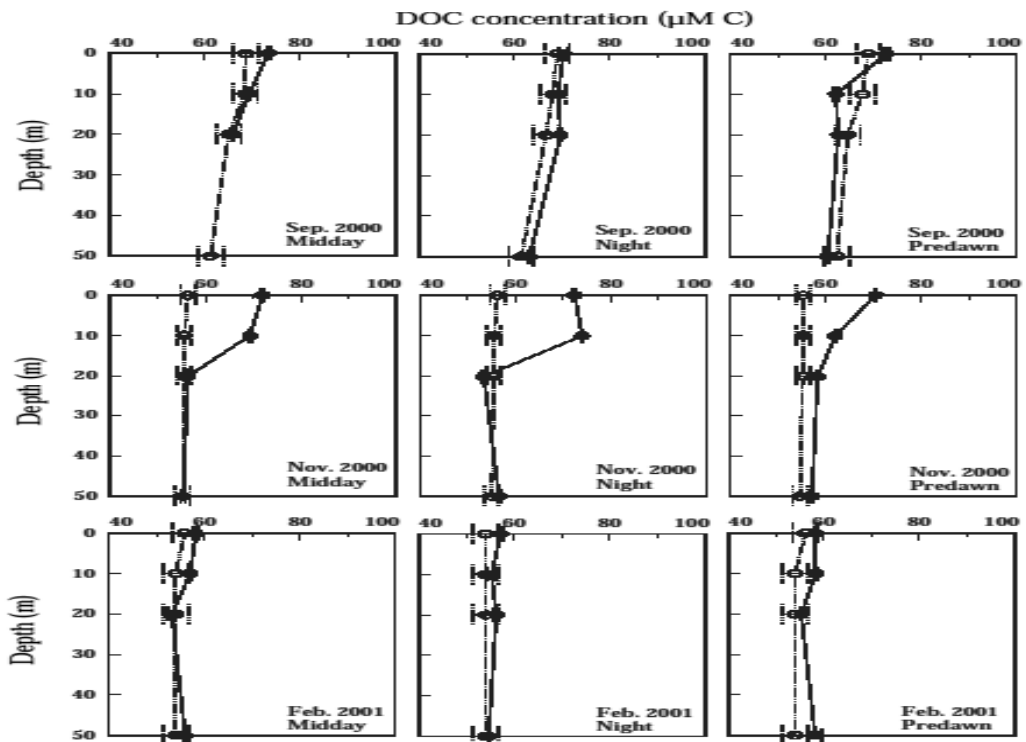


図7 駿河湾 定点における表層水中の昼夜のDOC濃度変化

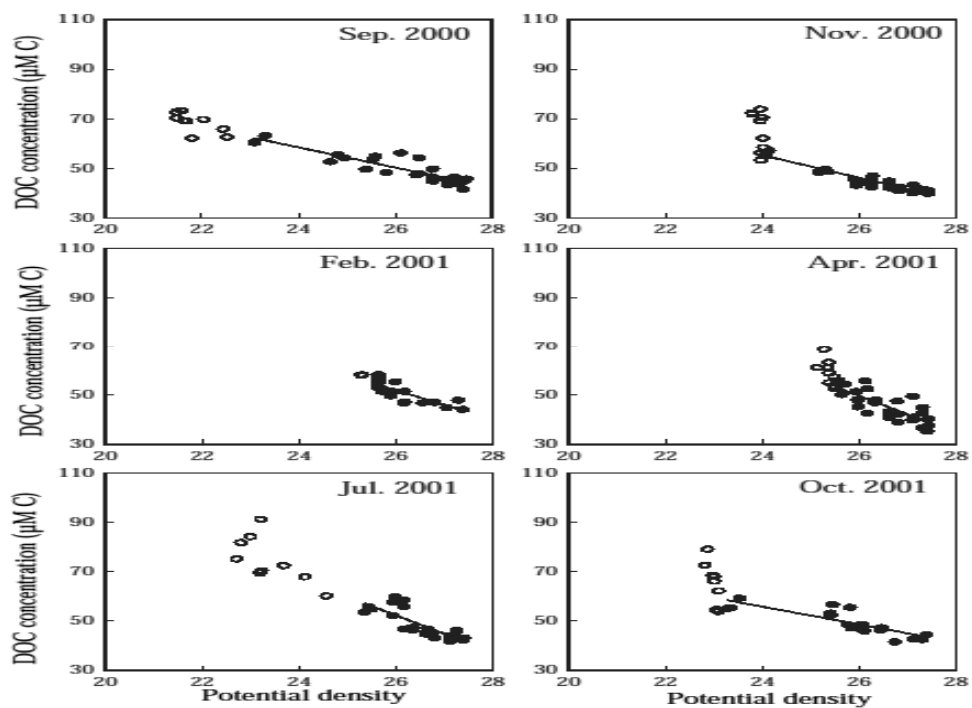


図8 駿河湾 定点の表層水中のDOC濃度と密度の関係

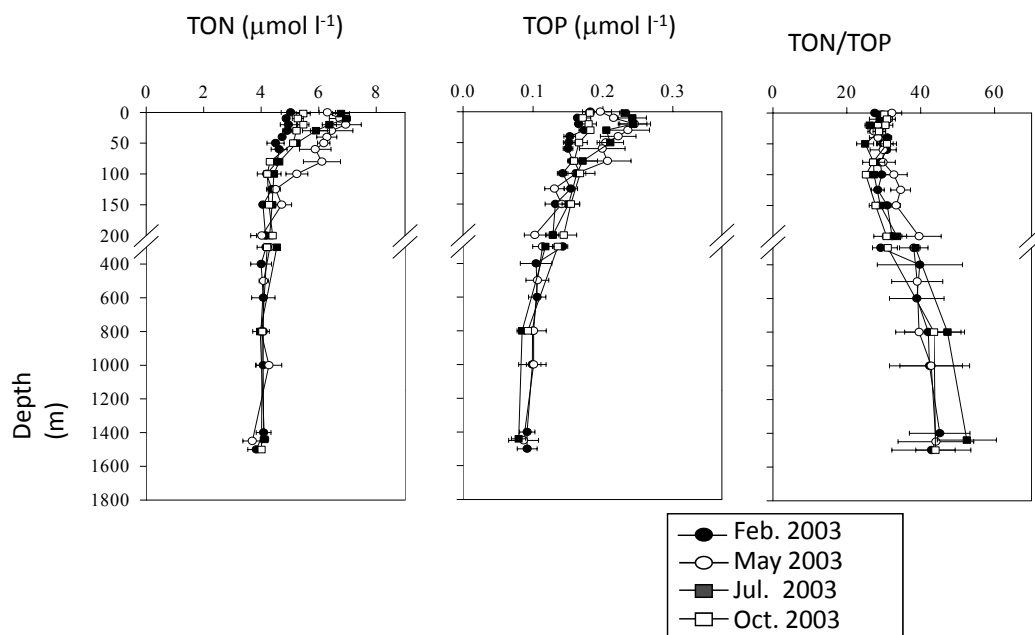


図9 駿河湾 定点における有機態窒素とリン濃度の鉛直分布

このような研究方法により、海水中の有機物の動態を定量的に評価することができる道が開けると確信しています。

今までは海水中の化学物質の濃度変化がどの程度、生物学的プロセスに影響されているのかという視点で、研究を進めてきました (Nilaura et al. 2007, Nakagawa and Suzuki, 2008) が、逆に生物学的プロセスが化学物質の変化と、どう関係しているのかの例は、珪藻と珪藻の遺骸の表層水中での溶解プロセスの研究です。Bidle と Azam (1999) は、生物起源ケイ素の溶解には物理化学的な要因 (水温・圧力・溶解度) のほかに生物学的な要因 (有機被膜, バクテリアの酵素活性) の影響も重要であるという報告をしました。彼らはバクテリアが、珪藻の溶解を促進していると報告したのです。この報告は、以前から、有光層内における珪藻の溶解には、有機物の分解と関係があると考えていた私には衝撃を与えました。Bidle と Azam (1999) の研究は、いくつかの異なる種の珪藻を培養し (Bidle et al. 2002), 実験をしていました。実際の海水中の珪藻の実験は行っていなかったの

です。そこで、駿河湾の深度の異なる海水を用いて、有機物の分解とバクテリアの効果と珪藻の溶解と水温との関係を研究しました (Natori et al. 2006)。図10に異なる深度の海水を用いた、珪藻の溶解実験の結果を示しました。

予想したように、珪藻の溶解は水温に依存し、易分解性の有機物の濃度が高ければ、バクテリアの増殖により、有機物濃度の低い場合に比べて、2倍程度溶解速度が速いことを見出しました。表層水と深層水と比べると、珪藻の溶解速度は表層水の方が、はるかに速いことも突き止めました (Natori, et al, 2006)。表層水中での珪藻の溶解率 (再生率) は30%程度とかなり高く、表層でケイ素は、珪藻の成長に必要な量を賄える条件を有していることを示しています。海水中の有機物の動態が、植物プランクトンである珪藻の動態に深く関連していることを示したこの研究は、海洋化学の研究が、生態系との関わりを理解することなしに、進めることができないということを教えてくれました。次の、サンゴ礁に関する物質循環の研究はより明確に、海洋生物学と海洋化学の融合の必要性を私たち

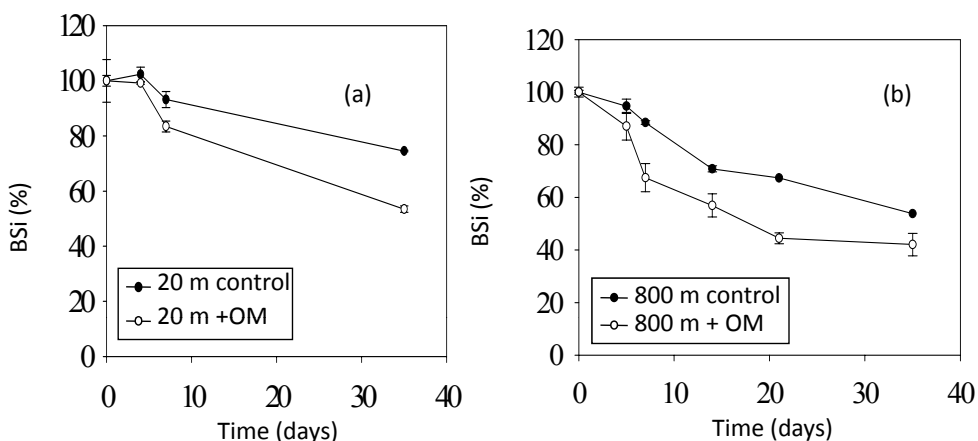


図10 駿河湾の20mと800mの海水を用いた珪藻の溶解実験
(a): 20m, (b): 800m OM: Organic Matter

教えてください。特に今や物質循環の研究は、生物活動の理解なくして、ありえない時代です。

3. サンゴ礁における有機物循環と生物共生系の研究：化学共生の提唱

3.1 サンゴ礁のマイクロ生態系

サンゴ礁生態系はマクロな生物群集とマイクロな生物群集に大きく分けることができます。マクロな生物群集を構成している生物はサンゴ、ナマコ、ウニ、魚介類、ウミガメ、ジュゴン等多くが知られています。主に肉眼で観察できるものが大部分です。これに対して、マイクロな生物群集を構成している主な生物群集はサンゴに共生しています。植物プランクトンの渦鞭毛藻類の仲間である褐虫藻、従属栄養微小生物の仲間であるバクテリア、従属栄養ナノ鞭毛虫、

原生動物（プロトゾア）の仲間の繊毛虫、さらには光合成と窒素固定をするシアノバクテリア（藍藻）、光合成細菌等です。マイクロ生態系を構成する生物群集の間の相互の関係とそれを動かしている“からくり（仕組み）”に重要な役割を果たしているのが、栄養塩や有機物循環です。サンゴ礁のマイクロとマクロの生態系の相互の関係は、図11のようになかなか複雑ですが、よく見ると栄養塩と有機物循環を中心に廻っています。このマイクロ生態系を「見えない世界」と呼び、この見えない世界が、マクロに見える世界をささえていると考えています。その見えない世界を支えるのが物質循環です（Casareto et al, 1995）。

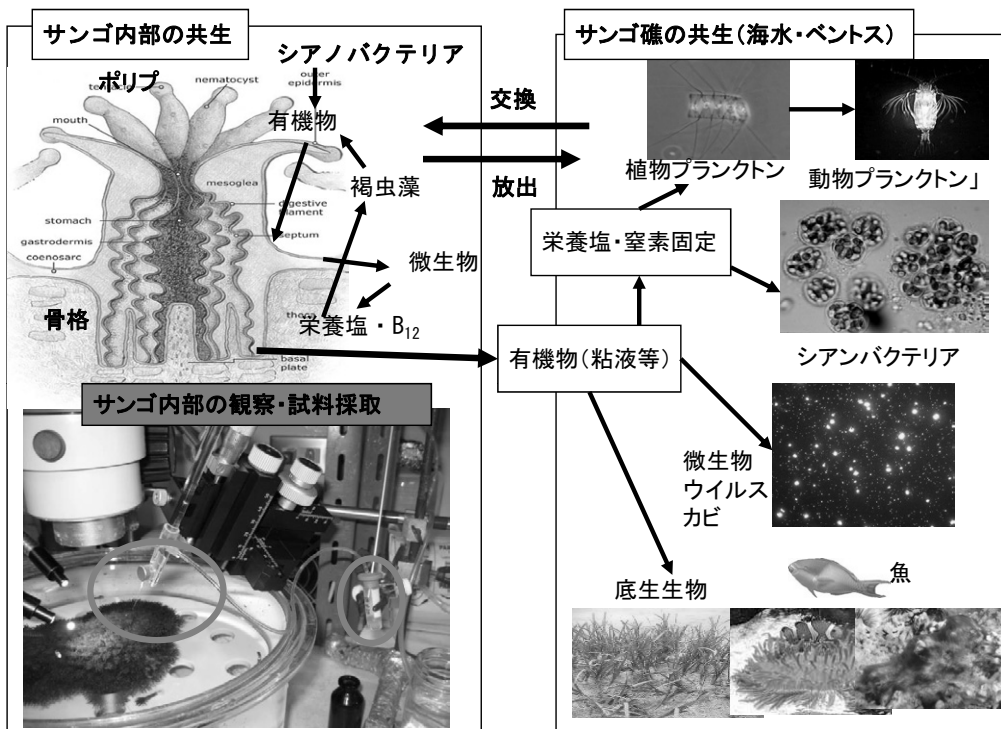


図11 サンゴ礁における物質循環・生態系との共生とサンゴ内部の研究手法

3.2 サンゴ礁は本当に貧栄養海域か：サンゴ礁の一次生産量？

従来基礎生産量の評価は海水中の溶存酸素、溶存無機炭素、pHあるいは海水に炭素の安定同位体あるいは放射性同位体を添加して、その変化量から求めていました (Kraines, et al, 1996; Kraines, et al, 1997). サンゴ礁の基礎生産者はサンゴ内の褐虫藻、堆積物(砂地を含む)中の微細藻類、藍藻、有虫等と共生している褐虫藻、サンゴの瓦礫中の微細藻類等です。すなわちサンゴ礁の基礎生産量を正確に測定するためには、海水だけでなく、それぞれのサブ環境での基礎生産量の測定が必要です。サブ環境での基礎生産量の測定のための現在利用できる有効な方法は炭素の安定同位体 (^{13}C) 法とマイクロ酸素センサーによる方法です。沖縄県、瀬底と共に石垣島の白保での炭素の安定同位体

による基礎生産量と窒素の安定同位体による窒素固定量を測定しました (Casareto et al, 2006). その結果を表1に示します。これは一例に過ぎませんが、海水中の溶存酸素濃度の変化から計算される基礎生産量は小さい可能性があります。サンゴの瓦礫や藍藻のマット・砂地中の基礎生産量は海水中の溶存酸素の測定だけでは、測定されていない可能性が高いです。サンゴ礁のサブ環境の基礎生産量をそれぞれ個別に測定しないと、サンゴ礁全体の基礎生産量を測定したことになりません。サンゴ礁の基礎生産量は従来の評価値に比べて高いということになると、サンゴ礁は貧栄養海域であるという従来の説明が正しいかどうかの再検討も必要です。その鍵は海水以外のサブ環境、サンゴ内部、砂地、間隙水等の栄養塩濃度の分布と変動にあります。砂地の間隙水の栄養塩濃度は、底層の

表 1

Comparison of primary production and nitrogen fixation among different coral sites and sub-environments

		Primary Production $\mu\text{g C cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$	N_2 fixation 12h (dark) nanograms N $\text{cm}^{-2} \text{ time}^{-1}$	N_2 fixation 24h nanograms N $\text{cm}^{-2} \text{ time}^{-1}$
Coral gravel	La Reunion	11 (6)	57 (37)	207 (125)
	Sesoko	12 (6)	145 (84)	237 (193)
	Shiraho	14 (7)	16 (3)	56 (25)
Cyanobacteria mat	La Reunion	212 (113)	2712 (732)	9698 (228)
	Sesoko	278 (189)	6414 (305)	9481 (742)
	Shiraho	3836 (1350)	251 (53)	567 (116)
Sand	Sesoko	80 (32)	20 (17)	308 (179)
	Shiraho	52 (19)	105 (56)	355 (94)
Water column	La Reunion	19.6 (3)		0.03 (0.003)
	Sesoko	7.8 (2)		0.05 (0.02)
	Shiraho	7.9 (4.2)		0.03 (0.010)

Sesoko: PP from DO = 178-220 $\mu\text{gC cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ サンゴ礁の基礎生産量 過小評価
Gravel + cyan + sand + water + Zoox
= 12 + 278 + 80 + 7.8 + 150 = 527.8 $\mu\text{gC cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$

海水中の濃度に比べると5倍から10倍高い値です。これらのことはサンゴ礁海水中の硝酸塩濃度から判断すると貧栄養海域であるが、サンゴ礁の基礎生産量の高い、サブ環境での硝酸塩濃度から判断すると、サンゴ礁は貧栄養海域と言うことはできません。この栄養塩循環を駆動しているのは有機物の生産・消費による栄養塩の分解・再生過程です。次にサンゴ礁の有機物循環について考えてみます。

3.3 サンゴ礁における有機物循環のダイナミクス

サンゴ礁の有機物生産者は、従来はサンゴや有孔虫に共生している褐虫藻や、石灰藻、海藻類、海草、植物プランクトンなどが、主な生物群集であると考えられてきました。最近では、サンゴの死んだ骨や砂地、堆積物中の緑藻類、附着珪藻、藍藻と多くの生物群集が担っていることも明らかにされつつあります。有機物生産に関わる重要な因子はCO₂、栄養塩、光量、水温および海水の流速です。サンゴ礁の総一次生産量 (Gross Primary production) と呼吸量 (Respiration) はほぼ直線関係にあります。サンゴ礁の有機物の総一次生産量は200~1,800 mmol m⁻² d⁻¹、呼吸量もほぼ同程度の値ですが、総一次生産量に比べて低い値です。このことは、サンゴ礁において生産された有機物はすべて同じ時間の中で消費されるわけではなく、有機物として残存していることを示しています。総一次生産量から呼吸量を差し引いたものを純一次生産量 (Net Primary Production) といいます。最終的には有機物はすべて消費されますが、サンゴ礁の生態系が維持・成長する限り絶えず有機物は生産されます。このように、サンゴ礁生態系のダイナミクスは有機物という餌のサイクル、すなわち有機物の生産、分解、

捕食という過程と深く関係しています。

サンゴ礁海水中の溶存態有機物の代表的な起源は、サンゴが放出する粘液 (Mucus) です (Ducklow and Mitchell 1979, Daumas et al. 1982, Coffroth 1990)。サンゴが放出する粘液の放出量は、オーストラリアのグレートバリアリーフのヘロン島での Wild et al. (2004) の研究によると一日当たり、海水に溶解する粘液有機物の炭素として90kmol、不溶性の有機物の炭素として27.7kmolと報告されています。炭素だけでなく有機窒素としても測定し、溶解性部分で7.6kmol、不溶性部分で1.9kmolとしています。この放出された粘液の大部分はサンゴ礁の海水中で生物遺骸等の粒子に吸着したり、あるいは粘液同士が粒子化して、サンゴ礁の海底へ沈降したり、分解・消費されにくく、蓄積したり、サンゴ礁の外へ運ばれたりするとしています (Suzuki et al. 2003, Casareto et al. 2003)。堆積物に蓄積した有機物の大部分が堆積物中の底生生物に消費されるとしています。Tanaka et al. (2010) は *Montipora digitata* を用いて、サンゴが放出する粘液質の有機物を測定しました。溶存態有機炭素 (DOC: Dissolved Organic Carbon) として8.7nmol cm⁻² h⁻¹、溶存態有機窒素 (DON: Dissolved Organic Nitrogen) として0.48nmol cm⁻² h⁻¹ を報告しています。

サンゴの放出する粘液質の溶存態有機物の構成成分は80%が炭水化物、特に高分子性の炭水化物で、タンパク質が7%、脂質が8%です。ただし、放出された粘液は直ちに海水中に存在しているバクテリアにより消費されます。そのため、サンゴからの放出直前の純粋な粘液の組成を得るのは簡単ではありません。粘液を採取する際は、周りに海水や大気との接触を出来るだけ避ける必要があります。サンゴ内の粘液の

存在しているのは、サンゴの皮層の外側に位置し、微生物が粘液に付着しています。粘液を構成する有機物の起源は、サンゴ内で光合成を行う褐虫藻が生産した有機物が主なものです。石田(2001)によるとサンゴが有機物の分解・呼吸により放出した二酸化炭素を褐虫藻が利用して、有機物を生産します。しかし、褐虫藻は生産した有機物を自分の成長には僅か0.1%、呼吸で10%しか利用していません。残りの90%をサンゴに提供しています。このうちサンゴは約50%を体外に放出しています。サンゴ自身の成長には、褐虫藻からおよそ70-80%の有機物を、残りを海水からバクテリア、ピコプランクトンを主として餌として得ています。動物プランクトンについては非常に小さなもの、あるいは遺骸を利用している可能性があります。この餌の利用の可能性が、サンゴの白化と、サンゴがその後回復するか死滅するかを左右する重要な鍵です。また、サンゴが褐虫藻から得る大部分の有機物をサンゴ自身の成長に利用する際、サンゴが群体として成長するための土台である炭酸カルシウムの骨格形成(石灰化: Calcification)のエネルギーとして利用しています。

3.4 サンゴ内部の物質循環の研究：本当にできるの？

複合ストレスは環境において起きている変化からサンゴをはじめとする様々な生物群集に影響します。サンゴを取り巻く海水、陸水、大気、堆積物等での変化がどのようにサンゴに影響を与えるのか、サンゴ自身はどのように応答するのかを知る必要があります。そのためにはサンゴ内部を測定するためのマイクロセンサーが必要です。溶存酸素・pHのマイクロセンサーと顕微鏡・試料採取システムを組み合わせるサンゴ内部の研究を進めています。サンゴの胃腔のおよ

そ三分の二はほとんど酸素がなく、かつ昼夜の変動がないことが測定されました。この還元環境がサンゴの胃腔内での有機物の消費・消化に重要な役割を果たしている可能性と、有機物の消化により獲得したエネルギーを石灰化に利用している定量的関係が示唆されます。サンゴ胃腔中の栄養塩濃度の測定を進めて、この問題へのさらなる鍵を見つける研究を進めました。サンゴの胃腔内の海水を採取するマイクロサンプリング法を開発しました(図11)。図11に示すように、マイクロマニピュレータ・顕微鏡・パステルチューブと真空ラインにより、サンゴのポリプ一つ一つの体内水(平均1ポリプ当たり0.05ml)を200個程度から採取します。この少量の試料水を用い、栄養塩濃度、ビタミンB₁₂、pH、アルカリ度の測定を行いました。サンゴ胃腔内の硝酸塩濃度は2.0-8.0μM、アンモニア濃度は2.3-14.5μM、リン酸塩濃度は0.7-5.0μM(Shiroma et al.2010)、それに対して海水中の硝酸塩濃度は0.1-0.6μM、アンモニア濃度は0.1-1.0μM、リン酸塩濃度は0.1-0.2μMと比べると高い値です。

サンゴは褐虫藻・バクテリア・シアノバクテリアの複合共生システムを形成している可能性が高いです。その状況証拠としてサンゴの胃腔中のバクテリアの細胞数は10⁷/Lのオーダーであり、サンゴの外側の海水中のバクテリア数10⁵/Lに比較してかなり高いです。同時に測定したビタミンB₁₂の濃度もサンゴ内では100-700pMに対して、海水中では2-5pMです。ビタミンB₁₂は褐虫藻、他の植物プランクトンの増殖に必要な化合物であり、それらがサンゴ内で高いということは、栄養塩のサンゴ内の循環が重要であることを示唆しています(Agostini et al. 2009)。サンゴ内部の測定からサンゴの周りの海水に対してサンゴは半閉鎖

系な振る舞いをしていることが示唆されました。

3.5 高水温下におけるサンゴの応答：ものを言う化学物質

サンゴとサンゴ礁を取り巻く環境は年々厳しさを増しています。気温の上昇と共に、海水温も年々上昇の傾向があります。大気中の二酸化炭素濃度の増加は、海水中の二酸化炭素濃度の増加にも繋がり、いわゆる海洋酸性化を引き起こしています。紫外線の増加も懸念されています。このような地球規模の影響だけでなく、都市開発、農地改良、観光開発にともなう赤土の流入、農業活動による栄養塩の流入による富栄養化、オニヒトデの大量発生と食害、生活排水等の流入による汚染物質や陸域起源の細菌の流入による感染等、多くのストレスによりサンゴとサンゴ礁の様々な生物群集は衰弱・死滅しています。その典型的な例がサンゴの白化と病気です。高水温下でのサンゴはストレスを感じ、粘液を体外に放出します。その応答によりサンゴと共生している褐虫藻と細菌もまた新たな応答・挙動を示します。Fairoz et al. (2008) は、サンゴの高水温ストレスによる、栄養塩と有機物の挙動について研究しました。28℃と35℃での比較では、35℃の高水温によりサンゴはアンモニア、および有機物を多量に放出します。有機物は粘液であり、放出される粘液は、有機窒素化合物に富んでいます。この窒素化合物の分子量は1,000以上のタンパク質です。粘液とアンモニアがほぼ同時に高水温のストレスによりサンゴから放出されると、それを餌にして、細菌の細胞数も増殖します。細菌が粘液の有機物の主成分である炭水化物とアンモニアを利用して増殖します。タンパク質の放出量の増加、細菌の増加に伴い、タンパク質分解酵素であるプロテアー

ゼも増加します。プロテアーゼの増加はサンゴや褐虫藻を構成するタンパク質を分解し、褐虫藻の色素の喪失による白化の促進、あるいはサンゴのポリプ等の組織の破壊による病気の原因になると考えられます。高水温によるサンゴのストレス、そのストレスが長期に及ぶことによりサンゴの抵抗力や免疫力が低下し、様々な化学物質の放出により、サンゴの生存が影響を受けます。

もう一つ重要なことは、高水温下において、褐虫藻の光合成能が低下することです。高水温下でサンゴ体内の褐虫藻はどうなるのか、さらに海水へはどの程度放出されるのかの疑問があります。この疑問に答えることは、白化はどのように起きるのかに答える事になります。褐虫藻は渦鞭毛藻の仲間、クロロフィル a 以外に独自の色素を持っています。その色素はペリジニン (Peridinin) です (Daigo et al. 2008)。28℃と33.5℃でサンゴの体内の色素量と海水に放出された色素量の変化を比較すると、以外にもサンゴの体内から海水に放出される色素量が非常に少ないことに驚かされます。高水温で放出される色素は1%以下です。むしろ27℃の条件のほうが海水への放出量がわずかではあるが多いです。高水温ではサンゴ体内の色素量が減少しています。同時に褐虫藻の密度、形、サイズ、色素の有無について顕微鏡で観察すると、健康なサンゴは生きている褐虫藻を放出するが、高水温下でのストレスのかかるサンゴ内では褐虫藻は色素を失なったり、サイズが小さくなったり、あるいは形が歪んだりしているのが観察できます。これらがサンゴの体内から海水へ放出されると、色素としてはほとんど測定されません。ペリジニンはサンゴ体内と海水への放出、サンゴ内での褐虫藻の健全性を判断するのに非常に有効な色素です (図12)。このように、環

境条件の変化とストレスにより生物の代謝活動が影響を受け、様々な化学成分の濃度と成分比が変化し、それがまた生物の代謝活動に影響を与えるという関係が生まれます。この関係を私は、「化学共生：Chemical Symbiosis」と呼んでいます。

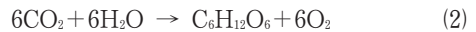
3.6 サンゴ礁の海洋酸性化問題と石灰化：石灰化を支える有機物循環

サンゴ（主として造礁サンゴ）の成長速度と言えば、サンゴ体の軟組織（ポリプ等）の成長速度と言うよりは石灰質の骨格の成長速度です。もちろん軟組織と骨格形成は非常に密接に関連しています。この密接な関係が褐虫藻とサンゴとの共生、化学的共生関係の維持です。サンゴは骨格を形成（石灰化）するとき、次のような反応を行います。



すなわち、炭酸カルシウムの生成には、海水中の重炭酸イオンの2分子とカルシウムイオンが反応し、1分子は骨格である炭酸カルシウム

に、もう1分子は二酸化炭素になります。このことから、サンゴは二酸化炭素の固定でなく、放出源になると考えられました。しかし、炭酸カルシウムの生成からみると炭素は固定されています。二酸化炭素の固定・吸収源というと不正確ですが、炭素の吸収源とは言えます (Ishikawa et al. 2006)。問題はここからです。炭酸カルシウムの生成と同時に生成した二酸化炭素 (CO₂) はどうなるのでしょうか。そのまま大気へ放出されれば、サンゴ礁は二酸化炭素の放出源になります。ところが、実際にはサンゴが放出した二酸化炭素はサンゴに共生する褐虫藻が光合成に利用しています。光合成速度は石灰化速度のおよそ10倍です。(2)式のような反応がサンゴ体内で起きています。



サンゴの体内で生成された二酸化炭素はサンゴ体内に共生している褐虫藻により消費利用され有機物に変換されます。この有機物はサンゴが消費し、そのエネルギーでサンゴは成長し、骨格を形成します。この石灰化をトランス石灰

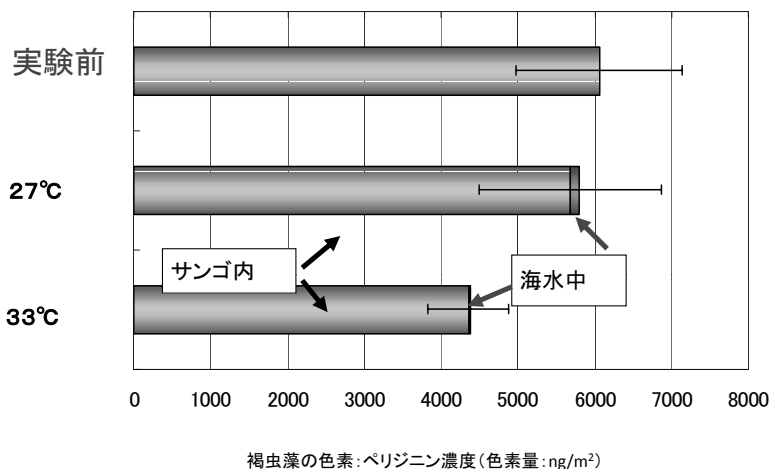


図12 サンゴ内の褐虫藻の色素（ペリジニン）の濃度と海水に放出された色素濃度の比較（実験前、27°C、33°Cの5日後の濃度）

化と呼んでいます。栄養塩を褐虫藻は光合成に利用するのだから、サンゴと褐虫藻は化学物質のやり取りを通じて共生していることとなります。化学共生 (Chemical Symbiosis) が成立しています。海洋酸性化に関連して, Casareto et al. (2009) は, 沖縄県宮古島のサンゴ礁の海水中に生存する炭酸カルシウムの殻を形成する植物プランクトン, ココリス (円石藻) の仲間のプリオロクリシス カルテア *Pleurochrysis carterae* を用いて二酸化炭素の増加による光合成量と石灰化量の変化を調べたところ, 1,000ppm 程度の高い二酸化炭素濃度でも順応し, 光合成量と石灰化量を増加したと報告しました。光合成を停止した条件下での実験では, 炭酸カルシウムの殻は一部溶解しました。光合成等の有機物生産, 呼吸活動等の生命活動が維持されていれば, 高濃度の二酸化炭素濃度の条件下でもある程度, 生物は適応できることを示しました。

4. まとめ

サンゴ礁で, 物質循環の研究を始めて18年になります。静岡大学に, 気象研究所から移動した年に, サンゴ礁が二酸化炭素の吸収源か, 供給源かのプロジェクトを始めました。その時, 有機物循環の解明こそ, 二酸化炭素の動態を理解する重要な鍵と考え, 現在まで進めてきました。これは間違いでなかったと今では, 確信しています。海洋の無機化学の研究から, 有機物の研究へ, さらに生態系のからくりを物質循環から解明するという課題に取り組んできて第25回「海洋化学学術賞 (石橋賞)」を頂きました。これは私の一つの到達点であると思います。この賞の受賞は, 私の研究を長い間支えてくれた, 静岡大学, 琉球大学, 東京大学等の同僚や学生達との共同研究の結果です。現在まで12名の博

士と多くの修士・学部生を卒業させました。その中で, 20年近く, いつも一緒に共同研究を進めてきた, 同僚の Casareto E. Beatriz 博士には, 心から感謝しています。環境科学技術研究所の石川義朗博士も, 私の最初の学生で, 18年間, いつも私の研究を助けてくれました。学生の研究・教育の指導で助けてくれた, 同僚の宗林留美博士にも感謝します。最後に, 忘れてはならない, 2人の先生と1人の友人です。三宅泰雄先生と北野康先生です。私の今日あるのは, 両先生のおかげです。それから, 故中山英一郎博士です。彼にどんなに励まされたか, 本当に感謝しています。有難うございました。

引用文献

- Agostini S, Suzuki Y, Casareto BE, Nakano Y., Hidaka M. and Badrun N (2009) Coral symbiotic complex: Hypothesis through vitamin B₁₂ for a new evaluation. *Galaxea, Journal of Coral Reef Studies*, 11: 1-11.
- Bidle, K.D. and Azam, F (1999) Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature*, 397: 508-512.
- Bidle, K.D., Manganello, M. and Azam, F (2002) Regulation of oceanic silicon and carbon preservation by temperature control on bacteria. *Science*, 298: 1980-1984
- Benner, R., Bodungen, V. Farrington, J., Hedges, J., Lee, C, Mantoura, F. Suzuki, Y., Williams, P.M (1993) Measurement of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters. *Marine Chemistry*, 41: 5-10.
- Casareto BE, Nilaula MP, Fujimura H,

- Suzuki Y (2009) Effects of carbon dioxide on the coccolithophorid *Pleurochrysis carterae* in incubation experiments. AQUATIC BIOLOGY Aquat Biol, 7: 59–70.
- Casareto BE, Charpy L, Langlade MJ, Suzuki T, Oba H, Niraula M, Suzuki Y (2008) Nitrogen fixation in coral reef environments. In: Proceedings of the 11th International Coral Reef Symposium. Ft. Lauderdale, Florida: 890–894.
- Charpy L, Palinska KA., Casareto BE., Langlade MJ, Suzuki Y, Abrd RMM and Golubic G (2010) Dinitrogen-fixing cyanobacteria in microbial mats of two shallow coral reef ecosystems. Microbial Ecol, 59: 174–186.
- Casareto B.E, K. Yoshida, Y. Suzuki and T. Hiraga (1995) The role of a coral reef ecosystem in the biological fixation of CO₂. Energy Convers. Mgmt, 36: 775–779.
- Casareto BE, Charpy L, Blanchot J, Suzuki Y, Kurosawa K, Ishikawa Y (2006) Phototrophic prokaryotes in Bora Bay, Miyako Island. In: Proceedings of the 10th International Coral Reef Symposium. Okinawa, Japan: 844–853.
- Casareto BE, Suzuki Y, Fukami K, Yoshida K (2003) Particulate organic carbon budget and POC flux in a fringing coral reef at Miyako Island, Okinawa, Japan in July 1996. In: Proceedings of the 9th International Coral Reef Symposium. Bali, 1: 95–100.
- Coffroth MA (1990) Mucus sheet formation on poritid corals – an evaluation of coral mucus as a nutrient source on reefs. Mar. Biology, 105: 39–49.
- Ducklow HW. and Mitchell R (1979) Bacterial populations and adaptations in the mucus layers on living corals. Limnol Oceanogr, 24: 715–725.
- Digo K, Nakano Y, Casareto BE, Suzuki Y, Shioi Y (2008) High-performance liquid chromatographic analysis of photosynthetic pigments in coral: an existence of a variety of epizoic, endozoic and endolithic algae. In: Proceedings of the 11th International Coral Reefs Symposium. Ft. Lauderdale, Florida: 123–127.
- Daumas R, Galois R, Thomassin B (1982) Biogeochemical composition of soft and hard coral mucus on a new Caledonian lagoonal reef. In: Proceedings of the 4th International Coral Reef Symposium, 2: 59–68.
- Fairoz M, Suzuki Y, Casareto BE, Agostini S, Shiroma S and Charpy L (2008) Role of organic matter in chemical symbiosis at coral reefs: release of organic nitrogen and amino acids under heat stress. In: Proceedings of the 11th International Coral Reef Symposium. Ft. Lauderdale, Florida: 895–899.
- Ikeda Y, Fukami K, Casareto BE and Suzuki Y (2003) Refractory and labile organic carbon in coral reef seawater. Galaxea, JCRS, 5: 11–19.
- 石田祐三郎 (2001) 「海洋微生物の分子生態学入門」培風館, pp186

- Ishikawa Y, Suzuki Y, Casareto BE, and Oomori T (2006) Organic production and calcification in coral reef communities in Bora Bay, Miyako Island. In: Proceedings of the 10th International Coral Reef Symposium. Okinawa, Japan: 913-924.
- Iwata T, Shinomura Y, Sorin R and Suzuki Y (2005) Relationship Between Salinity and Nutrients in the Subsurface Layer in the Suruga Bay. *Journal of Oceanography*, 61: 721-732.
- Kirchman, D.L., Y. Suzuki, C. Garside and H.W. Ducklow (1991) High turnover rates of dissolved organic carbon during a spring phytoplankton bloom. *Nature*, 352: 612-614.
- Kraines, S. Y. Suzuki, K. Yamada and H. Komiyama (1996) Separating Biological and Physical Changes in Dissolved Oxygen Concentration in a Coral Reef. *Limnology and Oceanography*, 41: 1790-1799.
- Kraines. S, Y. Suzuki, T. Oomori, K. Shitshima, S. Kanahara, H. Komiyama (1997) Carbonate dynamics of the coral reef system at Bora Bay, Miyako Island. *MARINE ECOLOGY PROGRESS SERIES*, 156: 1-16.
- Odum HT and Odum EP (1955) Trophic structure and productivity of windward coral reef community on Eniwetok Atoll. *Ecol. Monogr*, 25: 291-320.
- Ohnishi Y, Fjii M, Murashige S, Yuzawa A, Miyasaka H and Suzuki Y (2004) Microbial Decomposition of Organic Matter Derived from Phytoplankton Cellular Components in Seawater. *Microbes Environ*, 19(2): 128-136.
- 三宅泰雄, 猿橋勝子, 金沢照子, 鷺猛 (1985) 海水中の溶存炭素について, *日本海水学会誌*, 38: 353-367
- Nakagawa Y. and Suzuki Y (2008) Production of lower-trophic organisms during incubation of unaltered deep-sea water. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 362: 32-37.
- Natori Y, Hanada A, Iwata T, Suzuki Y and Igarashi Y (2004) Differences of behavior between nitrogen and phosphorus in degradation processes of organic matter in Suruga Bay. *Closed Habitation Experiments and Material Circulation Technology*, 444-451.
- Natori Y, Hanada A and Suzuki Y (2006) Vertical and seasonal differences in biogenic silica dissolution in natural seawater in Suruga bay, Japan: Effects of temperature and organic matter. *Marine Chemistry*, 102: 230-241.
- Nilaura M.P, Casareto B.E, Smith L, Suzuki Y (2007) Examining the effects of nutrients on the composition and size of phytoplankton using unaltered deep-sea waters. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 348: 23-32.
- Sharp, J.H. Suzuki Y. and Munday W.L. (1993) A comparison of dissolved organic carbon in North Atlantic Ocean nearshore waters by high temperature combustion and wet chemical oxidation. *marine Chemistry*, 41: 253-259.

- Shinomura Y, Iwata T and Suzuki Y (2005) Diel changes in dissolved organic carbon in the upper layer of Suruga Bay, Japan. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 62: 699-709.
- Shiroma K, Casareto BE, Ishikawa Y, Suzuki Y (2010) Effects of Heat stress and Nitrate Enrichment on Nitrogen Allocation in Zooxanthellate Corals. *Eco-Engineering*, 22(3): 101-104.
- Sugimura, Y. and Suzuki Y (1976) A new fluorometric method of analysis of selenium in sea water. *J.Oceanogr. Soc. Japan*, 34: 23-29.
- Sugimura, Y. and Suzuki Y (1988) a high temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Mar. Chem.*, 24: 105-131.
- Suzuki Y., Miyake Y, Saruhashi K, and Sugimura Y (1980) A cycle of selenium in the ocean. *Pap. Met. Geophys*, 31: 185-189.
- Suzuki Y, Sugimura Y, and Miyake Y (1981) The content of selenium in sea water in the western North Pacific and its marginal seas. In the Kuroshio-IV, Proc. 4th CSK Symp., Tokyo, 1979. Seikan Publ. Co., Tokyo, 396-414.
- Suzuki Y and Sugimura Y (1987) Distribution of Selenium in the Western North Pacific Waters – Re-evaluation of Dissolved Organic Selenium –. *J. Earth Sci. Nagoya Univ*, 35(2): 305-324.
- Suzuki Y. and E. Tanoue (1991) Dissolved organic carbon enigma: Implications for ocean margin. In: *Ocean Margin Processes in Global Change*, by eds R.F. Mantoura, Jhon Wiley Sons Ltd, 197-209.
- Suzuki Y, E. Tanoue and H. Ito (1992) High temperature catalytic oxidation method for the determination of dissolved organic carbon in seawater – analysis and improvement. *Deep-Sea Research*, 39: 185-198.
- Suzuki Y (1993) On the measurement of DOC and DON in sea water. *Marine Chemistry*, 41: 278-289.
- Suzuki Y (1993) Dynamic cycle of dissolved organic carbon and marine productivity, In Heimann, M (ed) *Global Carbon cycle*, Springer-Verlag, New York: 531-549.
- 鈴木 款, 伊藤博 (1994) 地球環境における炭素循環と海水中の溶存態有機炭素の測定法. *環境化学*, 4: 1-18.
- 鈴木 款 (編) (1977) 「海洋生物と炭素循環」 東京大学出版会, pp 256.
- Suzuki Y, Casareto BE and Kurosawa K (2003) Import and export fluxes of HMW-DOC and LMW-DOC on a coral reef at Miyako Island. In: *Proceedings of the 9th International Coral Reef Symposium*. Bali, 1: 555-559.
- Taki Masato and Suzuki Y (2001) Accumulation and Export of Dissolved Organic Carbon in Surface, Waters of Subtropical and Tropical Pacific Ocean. *Journal of Oceanography*, 57: 631-646.
- Tanaka Y, Ogawa H and Miyajima T (2010)

Effects of nutrient enrichment on the release of dissolved organic carbon and nitrogen by the scleractinian coral *Montipora digitata*. *Coral Reefs*, 29: 675-682.

Wild C, Huettel M, Kuelter A, Kremb SG, Rasheed MYM and Jorgensen BoB (2004) Coral mucus function as an energy carrier and particle trap in the reef ecosystem. *Nature*, 428: 66-70.