



サンゴ骨格を用いた低緯度域の 海洋表層における栄養塩指標の開発

山崎 敦子*

低緯度域の海洋表層の栄養塩

海洋表層の栄養塩は生物生産を支配し、海洋の生態系を支えている。低緯度の貧栄養海域において継続的な栄養塩の観測は過去数十年、数百年間という時間スケールでは、未だ乏しい状況にある。貧栄養海域に生息する造礁サンゴ年輪による古環境指標は、過去数百年間にわたって継続かつ広範囲にわたって得ることのできる唯一の栄養塩の記録計となり得る。

熱帯・亜熱帯域を中心に分布する造礁サンゴは外骨格として炭酸カルシウム（アラゴナイト）の骨格を付加成長させ、樹木のように年輪を刻む。その年輪の成長幅及び成長方向に沿った地球化学分析は低緯度域の海洋表層の有用な古環境指標として用いられてきた。インド洋および太平洋に生息する大型で塊状の群体を形成するハマサンゴ属のサンゴは大型の群体で数百年～千年弱の間、成長し、その平均的な成長（堆積）速度は約1 cm/年である。その早い堆積速度により、例えば0.2 mm 毎にマイクロサンプリングを行って年輪を40分割以上すると、週単位の時間解像度でサンゴ骨格の粉末試料を得ることができる。炭酸カルシウムは酸に容易に溶解する為、主要な元素である酸素や炭素の安定同位体比や、カルシウムと置換する2価の陽イオンに由来する微量元素濃度などが地球化学指標として用いられている（e.g. Watanabe *et al.*, 2019）。例えば、ストロンチウム（Sr/Ca）比は最も使用される水温指標であり、サンゴの生息期間中の水温の季節変動の復元に用

いられる。サンゴ骨格の栄養塩の代替指標として用いられてきたのは、水柱で栄養塩と同じ分布を示すバリウム（Ba）、カドミウム（Cd）の二つの元素であった（Lea *et al.*, 1989, McColloch *et al.*, 2003）。

主要な栄養塩である窒素の安定同位体比は、海洋の窒素の挙動を追うための重要なトレーサーとして用いられてきた。有機態窒素の窒素同位体比分析は1990年代以降、連続フロー型質量分析計が市販されるようになって加速し、それに伴ってサンゴの軟体部および共生する渦鞭毛藻類（褐虫藻）の窒素同位体比がサンゴ礁内の窒素トレーサーとして分析されるようになった（e.g. Risk *et al.*, 1994, Muscatine and Kaplan, 1994, Yamamuro *et al.*, 1995, Heikoop *et al.*, 1998, 2000a, 2000b, Sammarco *et al.*, 1999, Hoegh-Guldberg *et al.*, 2004）。Muscatine and Kaplan（1994）とHeikoop *et al.*（1998）では、ジャマイカのデイスカバリー湾において、海洋表層から水深30 mに生息する三種のサンゴを採取し、水深が増すに従って、軟体部の窒素同位体比が約+4%から約+0%に減少していくことを報告した。当時サンゴの窒素同位体比の減少は光の減衰による光合成および窒素同化の低下によって、同位体分別が起こった結果であると考えられた。その後、2000年代に入るとサンゴ骨格中に微量に含まれる有機物の窒素（0.01%）の安定同位体比が測定されるようになった。Muscatine *et al.*（2005）では有藻性と無藻性のサンゴ骨格中の窒素同位体比の分

*名古屋大学大学院環境学研究科大気水圏科学系講師

析を行い、無藻性のサンゴでは栄養段階に伴い、有藻性よりも窒素同位体比が高くなること、有藻性のサンゴでは、褐虫藻、軟体部、骨格中の窒素同位体比がほぼ同じ値になることを報告した。さらに三畳紀中期（2億4000年前）のサンゴ化石の窒素同位体比が現生の有藻性サンゴの窒素同位体比と一致することから三畳紀中期にはサンゴが藻類と共生している可能性を示唆した。

Muscartine *et al.* (2005) は、北海道大学の指導教員であった渡邊剛先生が私に、最初に渡してくれた論文であった。私は北海道生まれ、埼玉県と北海道育ちであったために、サンゴという生き物のことは何一つ知らなかった。しかし、高校生の時には大気中の二酸化炭素が増えていることはもちろん知っており、その多くが海洋に吸収され、生き物の体となって巡る炭素循環に強い興味を持ち、北海道大学理学部に進学した。渡邊先生と出会い、サンゴが体内に褐虫藻を共生させて、そのエネルギーで生きていることを知った時に、その生き方に興味を持ち、共生について研究したいと思った。卒業研究を始める前には渡邊先生の紹介で微細藻類の分子系統分類をされている堀口健雄先生と、コッコリスの研究をされている萩野恭子さんに微細藻類の単離培養を習い、積丹の海にいたウメボシイソギンチャクから褐虫藻を取り出し、水槽にいるサンゴに与えてみるなどをしていたが、良い実験をすることはできず、ただただ褐虫藻を増やすことができるようになった。（この経験が後半で紹介する Ba/Ca 比のキャリブレーション研究において稚サンゴに褐虫藻を感染させるときに役立っている。）Muscartine *et al.* (2005) で報告された三畳紀中期の造礁サンゴの報告は、褐虫藻とサンゴの共進化を、地質時代を通じて明らかにすることを示したものであり、遠い過去の海洋環境とサンゴの生き方を知るかもしれないと私の心をワクワクさせた。よって私は、当時ほとんど分析例のなかったサンゴ骨格の窒素同位体比の研究に取り組むことになった。

絶海の孤島に生きるサンゴが取り入れる窒素

Muscartine *et al.* (2005) と同時期にサンゴ骨格の窒素同位体比の新しい結果が Marion *et al.* (2005) によって報告された。それはバリ島の人為起源の窒素のサンゴ礁への流出を捉えるものであった。では、人が住んでいないサンゴ礁の海では、貧栄養な環境でサンゴやそこに住む魚たちはどうやって生きているのか？という疑問が出てきた。私は卒業研究として渡邊先生が前年に白鳳丸 KH-06-2 航海において沖ノ鳥島で採取したサンゴ骨格中の窒素同位体比分析を行うことになった。大きな研究船で、外洋の小さなサンゴ礁から、40 cm ~ 60 cm 台、重さ 100 kg 以上のサンゴ群体を採取する大変さというのは、ある程度のフィールドの経験を積んだ今でも、想像ができない。河川や人の活動の影響を受けていない貴重なサンゴを、研究を始めたばかりのうちに使わせてもらったのは、とても幸運であった。また渡邊先生は当時、北海道大学に着任したばかりで、研究室には 60 L の水槽といくつかのサンゴ群体があるだけであったが、当時もこれまでも、第一線の研究が行える試料と環境を常に用意してくださった。表 1 に、本稿に出てくるサンゴ骨格の窒素同位体比の分析手法をまとめた。窒素同位体比に限らず、私は学部生から現在に至るまで様々な研究室の最先端の分析手法に触れることができた。

沖ノ鳥島サンゴ骨格の分析は海洋研究開発機構の大河内直彦先生・小川奈々子先生の研究室で極微量の有機物の炭素・窒素同位体比が測定可能な超高感度元素分析計 - 安定同位体比質量分析計 (Ultra-sensitive EA-IRMS; Ogawa *et al.*, 2011) を利用して測定させていただいた。Ultra-sensitive EA-IRMS はイオンソースに導入される試料気体量を増やす、クロマトグラムのピーク形をシャープにする、N₂ が導入される時のバックグラウンドを下げるという改良により市販の EA-IRMS の 160-340 倍の感度で窒素同位体比を分析可能であり (Ogawa *et al.*, 2011)、世界で最も少ない試料量で窒素同位体比が分析できる研究室で

表 1. サンゴ骨格の窒素同位体比の分析手法

Amount of Carbonate powder	Pretreatment	Introduced sample type	Analytical system for nitrogen isotopes	Reference
15-50 g	Lyophilizing after decalcified	Organic matter	EA/IRMS	Muscatine et al., 2005
75 mg	Filtering after decalcified	Organic matter	EA/IRMS	Marion et al., 2005
3 mg	none	Bulk sample	Ultra sensitive EA/IRMS	Yamazaki et al., 2011a
28 mg	Chemical conversion method (Tsunogai et al., 2008)	N ₂ O gas	CF-IRMS	Yamazaki et al., 2011a, 2015, 2016
5-10 mg	Denitrifer/Bacterial method (Sigman et al., 2001, Casciotti et al., 2002)	N ₂ O gas	CF-IRMS	e.g. Wang et al., 2016, Ren et al., 2017
5-15 mg	Stepwise heating method	N ₂ gas	Noble gas MS	Uchida et al., 2008, Yamazaki et al., 2013

あった。サンゴ骨格の窒素同位体比分析を試みた当初は、先行研究のように炭酸塩を脱灰した残渣の窒素同位体比を分析することを考えていた。大きめの銀カップの中にサンゴ骨格資料の粉末をいれ、酸に溶かして蒸発乾固するという手法であったが、オープンで乾燥させているうちに値が従来報告されていた値とは違い、負の値になる結果となった。しかし、Ultra-sensitive EA-IRMSでの分析に必要なサンゴ骨格粉末の試料量が先行研究の25分の1である3mgだったことから、脱灰せずにそのままスズカップに包んでバルク分析をすることとなった。その結果、沖ノ鳥島のサンゴ骨格の窒素同位体比が夏に低く、冬に高い傾向があり、+1%~+8%で大きく季節変動しているのを初めて見る事ができた (Yamazaki et al., 2011a)。

当初、先述の Muscatine and Kaplan (1994) と Heikoop et al (1998) の結果から、サンゴ骨格中の窒素同位体比の変化は、窒素が同化される際の同位体比分別を見ていると思い込んでいた。しかし、サンゴ骨格の窒素同位体比は海洋の硝酸の同位体比とほぼ変わらず、同位体分別で説明することができなかった。共同研究者の先生方が忍耐強く論文を手直ししてくださる中で、たくさんの助言をいただき、もしかしたらそのまま海水中の無機態窒素（硝酸）の窒素同位体比の低下と増大を見ているのかもしれないと考えるようになっ

た。また2008年に東京大学大気海洋研究所の佐野有司先生、高畑直人先生の研究室からサンゴ骨格を加熱分解して、出てきた窒素を希ガス質量分析計で測定するという手法でパラオのサンゴ骨格の季節変動が報告された (Uchida et al., 2008)。パラオのサンゴ骨格の窒素同位体比は+1~+10%の間で変動しており、夏に窒素同位体比が下がり、冬に上昇するという同じ傾向を示していた。なるほどと勇気づけられ、夏に著しく低い値になるのは窒素固定が海洋表層で行われており、冬季の鉛直混合で亜表層の水塊が表層に供給された時には+5%以上の値になると推察した。また、窒素同位体比だけでは沖ノ鳥島の周辺海域で起こる事象を説明できないため、湧昇の指標であったBa/Ca比の分析を東京大学大気海洋研究所の白井厚太郎さんの元でレーザーアブレーションICP発光質量分析計(LA-ICP-MS)により分析し、同じ測線のBa/Ca比の季節変動から湧昇が発生している時期を確かめた。また、夏にサンゴ骨格の窒素同位体比が上昇する短期のイベントが確認されたため、台風による湧昇が発生している可能性を検討した。KH-06-2航海の首席で会った植松光夫先生の紹介で虎谷充浩先生を紹介していただき、NASAの地球観測衛星TERRA/AQUAに搭載されたセンサMODISによるクロロフィル濃度の時系列データを沖ノ鳥島の周辺海域において解析していただき、台風通過時にもクロロフィル濃

度が増大していたことから、強風により垂表層の硝酸が巻き上げられ、ほぼ同位体分別を受けずに、サンゴに同化されている可能性を示した (Yamazaki et al., 2011a).

サンゴ骨格中の窒素の起源

では、実際にサンゴ骨格の窒素同位体比は海水中の硝酸の窒素同位体比をそのまま反映しているのか。2008年の修士一年生の時、藻類と海水中の主要な溶存無機態窒素である硝酸の窒素同位体比とサンゴ骨格中の有機物の窒素同位体比の分布を同じサンゴ礁内で比較をするという調査を、石垣島の轟川河口のサンゴ礁において実施した。当時、博士研究員として同じ研究室に所属していた中村隆志さん（現・東京工業大学）は白保サンゴ礁の岸から沖まで700 mの測線を引き、50 m沖に24時間採水を行って、炭酸系の物質循環モデル、サンゴ礁の形成モデルを作成するという凄まじい調査を実施しており (e.g. Nakamura and Nakamori, 2007), そのおかげでサンゴ礁内の硝酸の窒素同位体比の分布を示す海水試料を得ることができた。また同時に研究室のメンバーと共に、岸から沖まで700 mあるラグーンの中でハマサンゴを見つけては掘削するという調査を実施することができ、海岸から沖までのサンゴ骨格試料のセットが揃った。修士課程からは渡邊研究室の1フロア下の角皆潤先生・中川書子先生（現・名古屋大学）の研究室で、海水中の硝酸とサンゴ骨格の窒素同位体比を測定させてもらえるようになった。粒状有機態窒素PONによる窒素固定量を見積もるための有機態窒素の手法 (Tsunogai et al., 2008) を、サンゴ骨格に応用するため、前処理の条件決めをすることが、私の課題であった。サンゴ骨格を酸で分解した残りの残渣に、酸化剤を加えて酸化分解を行い硝酸にした後、カドミウムスポンジにより還元して亜硝酸化し、アジ化物を加えて N_2O 化するというプロセスである (Yamazaki et al., 2011b)。用いる酸とアルカリの濃度、バッファの量、カドミウムの量、還元時間を一つ一

つ基礎実験で決めていく際、角皆先生に「こんなに失敗した人はいない」と言わしめるぐらいの失敗を重ねた。渡邊先生にも散々心配をかけ、もう一年、修士をやろうかと諦めかけた矢先に、 N_2O の濃度と同位体比が安定して測定できるようになった。その後、死ぬもの狂いで分析を行い「博士論文が書けるぐらいのデータが出たね」と言ってもらえたが、二度と当時の頑張りは発揮できないだろう。

その結果の一つとして、先述の研究室全員で採取したサンゴ骨格コアの窒素同位体比が得られた。サンゴの表面から二年分の年輪を切り取って、窒素同位体比を分析した結果、河口から180 mのところでは+8.6%であったが450 mにかけて+3.5%まで減少するという分布になった (図1)。石垣島から持ち帰った海水試料中の硝酸の窒素同位体比はラグーンの中ではほとんどの海水試料中の窒素濃度が $0.5 \mu\text{mol/L}$ 以下であり、やはり窒素同位体比を分析するには硝酸の濃度は低かった。しかし、轟川の河口では150–250 mmol/Lという濃度の硝酸が検出され、サンゴ礁の外縁 (礁嶺) では $0.5\sim 1 \mu\text{mol/L}$ の硝酸が検出されたため、硝酸の窒素同位体比と酸素同位体比を分析することができた。礁池の中の溶存無機態窒素の窒素同位体比はUmezawa et al. (2002) によって報告された、大型藻類 (Macro algae) の窒素同位体比の分布により補った。その結果、サンゴ骨格、海水中の硝酸、大型藻類の窒素同位体比の分布がほぼ同じ傾向を示していることがわかり、栄養塩濃度の低いサンゴ礁域では、硝酸は褐虫藻によって同位体分別がほぼ起こらない形で同化され、サンゴ骨格中においてもほぼ同じ値を示すことがわかった。その後、プリンストン大学の研究チームにより、様々な海域のサンゴ骨格および硝酸の窒素同位体比の値が一致することが報告された (Wang et al., 2016)。彼らの手法は有機態窒素を N_2O 化して連続フロー型の安定同位体比質量分析計に導入する過程は同じであるが、前処理において硝酸から N_2O に変換するときに脱窒菌法を用

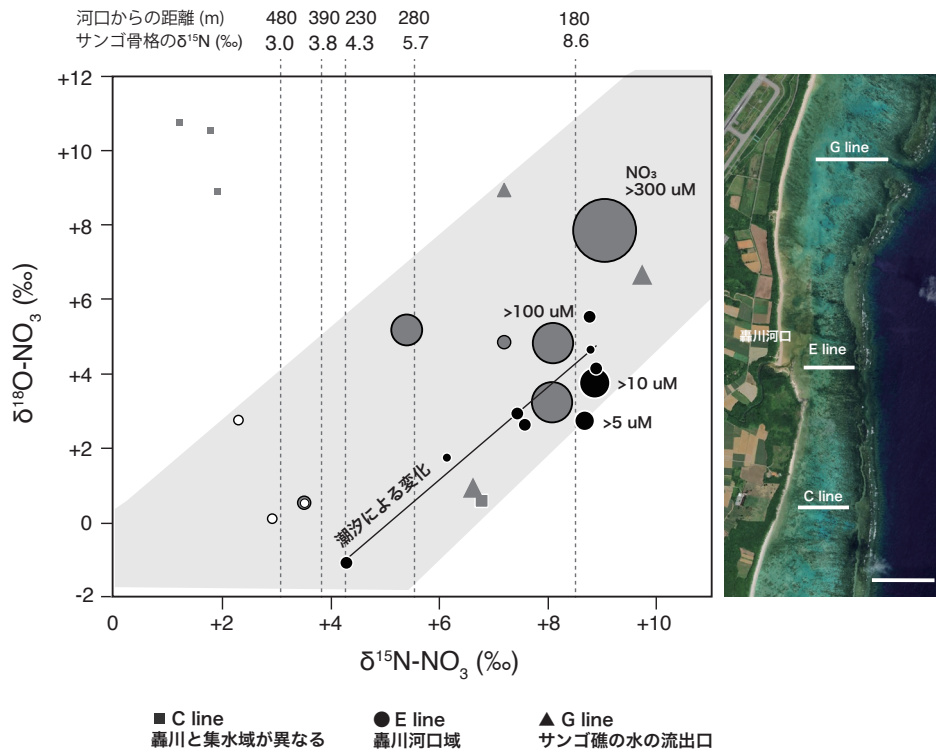


図 1. 石垣島白保サンゴ礁における硝酸の窒素同位体比 (横軸)・酸素同位体比 (縦軸) とサンゴ骨格の窒素同位体比 (グラフ上) の比較. E line (轟川河口) において, 1日6時間おきに採水された試料 (サンゴ礁内: ●, サンゴ礁外: ○) と1年間3ヶ月おきに採水された試料 (灰色の●), G line (サンゴ礁の水の出入りがある) で採水された試料 (▲), C line (轟川河口の南) で採水された試料 (■) を比較した. マーカーの大きさは硝酸濃度を表す.

いている (表1).

その後, 石垣島の白保に通いながら, 轟川の集水域の土地利用を調べ, 窒素の起源になりそうな畑の井戸水, 河川水, 牛小屋から糞を拝借して, 窒素同位体比を分析するようになった. 集水域の様々な窒素源が流域面積 10.9 km², 長さ 1 km の小さな轟川に流入し, 地下水および河川水の硝酸の窒素同位体比は上流から河口にかけて +2~+10% まで著しく変化していた (Yamazaki et al., 2015). また WWF 白保さんご村が続けていた年 4 回の赤土の堆積調査 (現在は NPO 夏花に引き継がれている) の際に, 1 年間, 採水を続けていただき, 硝酸の窒素同位体比を分析した (図 1). その結果, 2008 年~2009 年にかけての轟川河口におけるサンゴ礁内の硝酸の窒素同位体比を横軸, 酸素同位体比を縦軸にプロットしたところ, 潮汐および季節による変動は窒素同位体比で +4%~+9%, 酸素同位体比で +0%~+8% の間で変化

しており, その分布に線形性が見られた (図 1). しかし, 河口より南側の集水域が異なる地域では硝酸の窒素同位体比と酸素同位体比の値が異なる集団としてプロットされるため, 人為起源の物質の流入を捉える際には流域における硝酸の窒素同位体比の確認が必要になると考えられる.

2010 年には白保にて長尺のサンゴコアを再び採取し, 過去 52 年間の轟川河口における窒素同位体比変動を報告した (Yamazaki et al., 2015) 本稿ではその結果は割愛するが, 人為起源の硝酸流入のあるサンゴ礁においては, サンゴ骨格の窒素同位体比は, 硝酸の窒素同位体比の端成分が明らかでない場合, 有力な起源物質の変化や濃度を示す記録計になる. しかし, 近郊のフィールドであっても, 集水域やサンゴ礁内の水の流れが変化した場合には, 同じように端成分を調べる必要がある. 端成分が明らかでない場合でも, 例えば酸素同位体比からは淡水の流入の有無や, Ba/Ca 比から

は土砂の流入が捉えられるため、サンゴ骨格の他の地球化学指標を同時に用いることによって、人為起源の窒素がサンゴ礁に流入する様子を詳細に記載することができるだろう。

サンゴ骨格の窒素同位体比の保存性

最後の課題はサンゴ骨格中に有機物がどのように保存されているか、どれくらい保存されるかを確かめることであった。先述の Uchida *et al.* (2008) は、サンゴ骨格の窒素同位体比を分析するために、試料を 450°C で熱して、骨格の表面の有機物を除去したのちに、900°C で加熱し、サンゴ骨格のアラゴナイト結晶を崩壊させて全ての有機物を加熱分解し、希ガス質量分析計で測定した。この段階加熱の手法を用いて、加熱温度による窒素量と窒素同位体比から、分析しているサンゴ骨格中の窒素がどこに保存されているものなのかを明らかにすることができないかというアイデアで、東京大学大気海洋研究所の佐野有司先生（現・高知大学海洋コア研究センター）と高畑直人先生の指導を受けて、分析を行った。もし、Muscatine *et al.* (2005) で示されたように 1 億年以上にもわたって有機態窒素が保存されているのであれば、化石であっても有機物が溶脱しない結晶構造の内部に保存されている可能性がある。

Yamazaki *et al.* (2013) では現生と化石のサンゴ骨格を用いて、加熱の温度段階を 200°C から 1000°C の間で七段階に設定し、加熱温度に対する窒素の量及び窒素同位体比の分析を行った。現生サンゴ骨格試料は Yamazaki *et al.* (2011b, 2016) で報告した高知県竜串湾で採取したハマサンゴ骨格を使用した。また化石試料として Watanabe *et al.* (2011) で報告された鮮新世（約 350 万年前）の保存の良いハマサンゴ化石を用いた。加熱温度は以下のような目的で設定した。200°C ではサンプルの中の大気窒素、アルゴン、水を除去し、450°C で結晶の外側に付着している有機物を除去した。550°C がアラゴナイト結晶の崩壊温度であり、化石サンゴ試料からは多量の窒素が放出され

た。700°C になると現生サンゴ試料からの窒素放出が増え、800°C、900°C、1000°C のステップでも窒素の放出は続くが、窒素量は減少した（図 2）。窒素同位体比はそれぞれの試料でアラゴナイト結晶が崩壊した温度から現生サンゴでは 900°C、化石サンゴでは 800°C の段階まで上昇し、それ以上の高温の段階で減少していた。この結果は、加熱温度を高くしていく過程でアラゴナイト結晶の崩壊に伴って動的な同位体分別が起こっていることを示唆していた（図 2）。またアラゴナイト結晶が崩壊した温度以降の総窒素の窒素同位体比を求めたところ、ケミカルコンバージョン法によって分析した値と同じであった。化石サンゴにおいては石灰化中心などのアモルファス結晶が抜け落ちることが報告されており、現生サンゴに比べて空隙が増える結果、崩壊温度が低かったと考えられる。

図 3 は PaleoReefs Database (PARED) (<https://www.paleo-reefs.pal.uni-erlangen.de/>) からサンゴを主要な礁形成生物とするリーフサイトの数の変遷を表している。“サンゴ” と呼ばれる生物はカンブリア紀の初期から化石記録が見られ、すでに複雑な骨格形態を有していたと報告されている (Savarese *et al.*, 1993)。造礁サンゴ (*Acropora digitifera*) とイソギンチャクのゲノム解読の結果、両者の分岐は約 5 億年前と報告されており (Shinzato *et al.*, 2011)、サンゴは顕生代のごく初期に出現したと考えられる。しかし、オルドビス紀以降の古生代のサンゴ礁は主に、クサリサンゴやハチノスサンゴなどの床板サンゴ (*Tabulata*) や四射サンゴ (*Rugosa*) により形成されていた。中生代三畳紀中期以降、サンゴ礁を作る“サンゴ”の主役は現生でもサンゴ礁を形成するイシサンゴ目 (*Scleractinia*) に変化しており、Muscatine *et al.* (2005) の窒素同位体比はその時には褐虫藻との共生関係があったことを示唆している。また、図 3 は顕生代を通じてサンゴ礁は温暖期には衰退し、寒冷期に発達してきたことを示しており、褐虫藻との共生関係の有無、もしくはサンゴ礁の発達を支配する環境要因に依存する可能性がある。

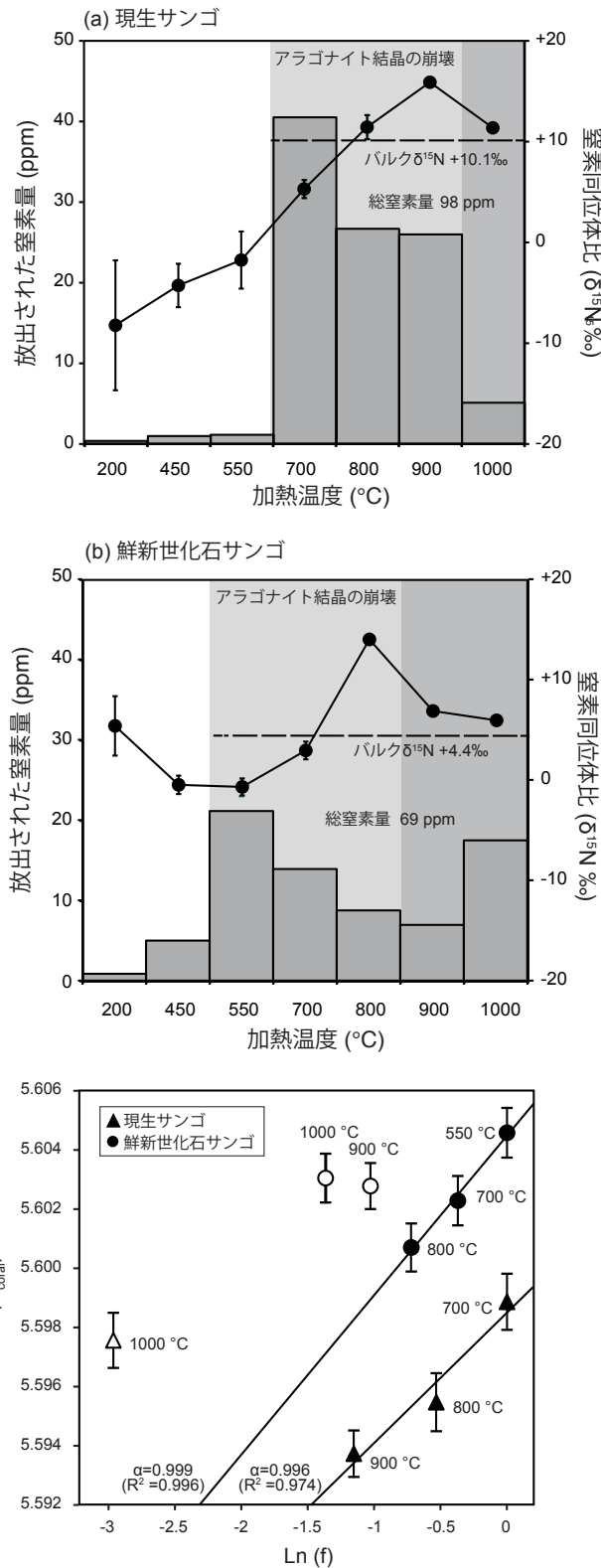


図 2. (a) 高知県竜串湾で採集された現生サンゴと (b) フィリピンのルソン島にあるタルタロ層 (3.5 Ma) から発掘された鮮新世の化石サンゴの加熱段階における窒素同位体比 (折れ線グラフ, 右軸) と放出された窒素量 (棒グラフ, 左軸). (c) 試料を加熱している間の窒素同位体比の速度論的分別の検量線. R は試料中に残存する窒素の同位体比 ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$) ($\text{ln} [^{14}\text{N}/^{15}\text{N}] \text{ AIR} = 5.609$), f は試料中に残存する窒素の割合である. 分別係数 (α) は, 現生サンゴ (▲) で 0.996 ($R^2=0.974$), 鮮新世化石サンゴ (●) で 0.995 ($R^2=0.996$) であり, アラゴナイトが崩壊した後の 3 つの温度段階で得られた値から算出した. 高温 (1000°C と 900°C) では現生サンゴ (△) と化石サンゴ (○) の窒素同位体比は同位体比分別による値ではないことを示している. (Yamazaki *et al.*, 2013 を改変)

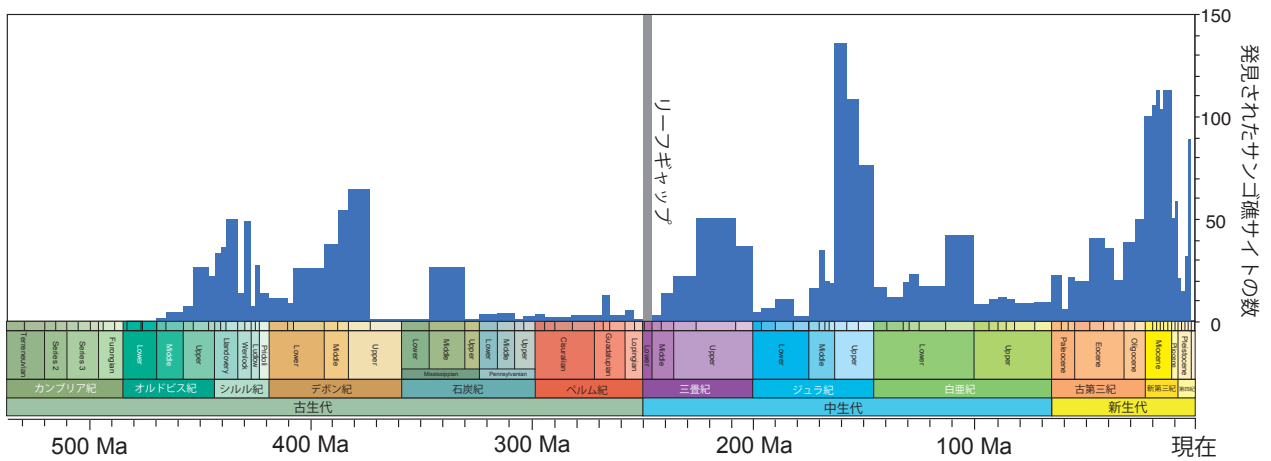


図 3. Paleoreef Database (PARED; <https://www.paleo-reefs.pal.uni-erlangen.de/>) に登録されている顕生代のサンゴを主要な礁形成生物とするリーフサイトの数 (山崎, 渡邊, 2017 を改変)

本議論について、詳細は山崎, 渡邊 (2017) に記載しているが、古生代のデボン紀—石炭紀境界や中生代白亜紀のように富栄養化があったとされる年代において古海洋における窒素循環の変化などの情報もサンゴ骨格の窒素同位体比が今後、提供する可能性がある。

サンゴ骨格の栄養塩指標の高精度化に向けて

サンゴ骨格の窒素同位体比は海洋における窒素のエンドメンバーおよび挙動を示すトレーサーとして有用であるが、サンゴ骨格中の窒素濃度が水柱の窒素化合物の濃度を直接的に表していないこと、水柱において、生物の代謝活動の過程によって起源物質から硝酸の窒素同位体比が変わりうることから、解釈には十分に注意が必要である。以上の課題は、従来のサンゴ骨格の栄養塩濃度指標と組み合わせることにより、解決できる可能性がある。同一のサンゴ骨格のリン／カルシウム比 (P/Ca 比) やバリウム／カルシウム比 (Ba/Ca 比) を分析することにより、サンゴの生息環境における栄養塩濃度の変化が分かれば、窒素の起源物質の推定を補完できる。

最も用いられる栄養塩代替指標である Ba/Ca 比は海水からサンゴのアラゴナイト骨格に取り込まれるバリウムの分配係数が 1 に近いことから海水中のバリウム濃度の指標として用いられてきた (Bowen, 1956, Livingston and Thompson, 1971)。

しかし、バリウムの海水からサンゴ骨格への分配係数 (DBa) は、地域や種によって異なることや (Lea *et al.*, 1989, LaVigne *et al.*, 2016, Gonnea *et al.*, 2017), 温度依存性 (Dietzel *et al.*, 2004, Gaetani and Cohen, 2006) アラゴナイト結晶の成長が Ba/Ca の制御因子である可能性 (Cohen and McConaghey, 2003, Holcomb *et al.*, 2009) などが指摘されている。サンゴ骨格の微量元素のキャリアレーションには現場の海水中の元素濃度の観測記録との比較が必要となるが、熱帯・亜熱帯域では特にデータは少ない。そこで近年、サンゴを骨格形成が始まる前から飼育し、海水の飼育条件を変えることによって海水中とサンゴ骨格中の微量元素濃度が比較されるようになってきた。骨格形成が始まる前に飼育する方法には幼生から稚サンゴに育てる方法と成熟したサンゴを骨格から脱出させるポリプペイルアウト法 (e.g. Shapiro *et al.*, 2016) の二つがある。それぞれ、個体の状態から飼育をするため、シャーレの中で少ない海水で飼育が可能であり、飼育条件を複数作ることが水槽で飼育するよりも容易である。幼生から稚サンゴに育てる手法は生物学において用いられてきた手法であり、産卵前のサンゴ群体を水槽で飼育し、産卵したのちに受精をさせることによって幼生を得ることができる。また、幼生のうちに褐虫藻を感染させることも可能であり、光合成の有無も変えることが可能である。2012 年から琉球大

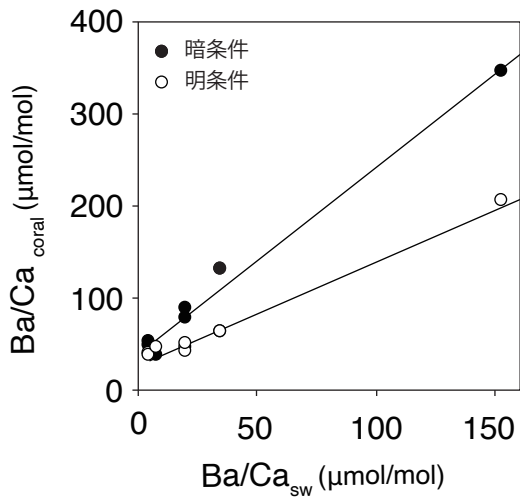


図 4. 明条件と暗条件での稚サンゴの Ba/Ca 比 (Ba/Ca_{coral}) と飼育海水の Ba/Ca 比 (Ba/Ca_{sw}) の関係. (Yamazaki *et al.*, 2013 を改変)

学の瀬底研究施設に産卵の時期に通い、波利井佐紀先生の指導のもと、安定して稚サンゴの飼育ができるようになった。この手法を用いて、海水からサンゴ骨格中へのバリウムの分配係数を明らかにする実験を、北海道大学の学生のみなさんと実施した。明条件・暗条件の異なる 2 つの光条件下で、バリウムの濃度を変えた海水を用意し、ミドリイシ属の稚サンゴを飼育した。その結果、明条件・暗条件ともにサンゴ骨格の Ba/Ca 比は海水の Ba/Ca 比と高い相関を示したが、光量によりその分配係数が変化することを報告した (Yamazaki *et al.*, 2021; 図 4)。サンゴ骨格が採取された水深や濁度の影響を考慮することにより、Ba/Ca 指標がより定量的な海水のバリウム濃度試料として用いることができる可能性がある。

サンゴ骨格の窒素同位体比指標の開発により、窒素固定や大気沈着、海流に伴う海洋表層への窒素の供給を捉えられるようになった (Yamazaki *et al.* 2011a, 2016, 2019, 2022, Ren *et al.*, 2017)。さらに、従来のサンゴ骨格の栄養塩指標の分析手法の改良や高精度のキャリブレーションにより、低緯度域の見えない栄養塩の動きがさらに明らかになる可能性がある。

謝辞

この度は荣誉ある海洋化学奨励賞を賜り、大変光栄に思っております。近年 5 年間は過去の自分を今回のような機会とともに振り返り、次に何ができるかを考えてきました。この受賞を励みに次の展開へ進む前に、これまでの研究で指導いただき、背中を見せていただいた先生方、お世話になった方々の貢献や、楽しかった苦労や失敗なども残しておきたいと思い、一部散文的ではありますが、栄養塩指標の研究に取り組んできた中で、基礎研究の過程を記載いたしました。推薦者である佐野有司先生、師である渡邊剛先生をはじめ、本稿に登場する先生方には大変なご苦勞をかけましたが、振り返るたびに、いただいた言葉が大きな学びとなっています。また、一緒に研究をしてくださった北海道大学・九州大学・名古屋大学のサンゴ礁地球環境学研究室の皆様、名古屋大学生物地球化学グループの皆様、東京大学大気海洋研究所分析化学分野の皆様にご感謝を申し上げます。

引用文献

- Bowen HJM (1956) Strontium and barium in seawater and marine organisms. *J Mar Biol Assoc U K* 35(3): 451–460, doi: 10.1017/S0025315400010298
- Casciotti KL, Sigman DM, Galanter Hastings M, Böhlke JK, Hilkert A (2002) Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the Denitrifier Method, *Analytical Chemistry* 2002 74 (19), 4905–4912, doi: 10.1021/ac020113w
- Cohen AL, McConnaughey TA (2003) Geochemical Perspectives on Coral Mineralization. *Rev Mineral Geochem* 54(1): 151–187, doi: 10.1021/10.1021/0540151
- Dietzel M, Gussone N, Eisenhauer A (2004) Coprecipitation of Sr^{2+} and Ba^{2+} with aragonite by

- membrane diffusion of CO₂ between 10 and 50°C. *Chem Geol* 203(1): 139–151, doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.09.008
- Gaetani GA, Cohen AL (2006) Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: A framework for understanding paleoproxies. *Geochim Cosmochim Acta* 70(18): 4617–4634, doi: 10.1016/j.gca.2006.07.008
- Gonneea ME, Cohen AL, DeCarlo TM, Charette MA (2017) Relationship between water and aragonite barium concentrations in aquaria reared juvenile corals. *Geochim Cosmochim Acta* 209: 123–134, doi: 10.1016/j.gca.2017.04.006
- Holcomb M, Cohen AL, Gabitov RI, Hutter JL (2009) Compositional and morphological features of aragonite precipitated experimentally from seawater and biogenically by corals. *Geochim Cosmochim Acta* 73(14): 4166–4179, doi: 10.1016/j.gca.2009.04.015
- Heikoop JM, Dunn JJ, Risk MJ, Sandeman IM, Schwarcz HP, Waltho N (1998) Relationship between light and the δ¹⁵N of coral tissue: Examples from Jamaica and Zanzibar. *Limnol Oceanogr* 43(5): 909–920, doi: 10.4319/lo.1998.43.5.0909.
- Heikoop JM, Risk MJ, Lazier AV, Edinger EN, Jompa J, Limmon GV, Dunn JJ, Browne DR, Schwarcz HP (2000a) Nitrogen-15 Signals of Anthropogenic Nutrient Loading in Reef Corals. *Mar Pollut Bull* 40: 628–636.
- Heikoop JM, Dunn JJ, Risk MJ, Tomascik T, Schwarcz HP, Sandeman IM, Sammarco PW (2000b) δ¹⁵N and δ¹³C of coral tissue show significant inter-reef variation. *Coral Reefs* 19, 189–193.
- Hoegh-Guldberg O, Muscatine L, Goiran C, Siggaard D, Marion G. (2004) Nutrient-induced perturbations to δ¹³C and δ¹⁵N in symbiotic dinoflagellates and their coral hosts. *Mar Ecol Prog Ser* 280: 105–114.
- LaVigne M, Grottoli AG, Palardy JE, Sherrell RM (2016) Multi-colony calibrations of coral Ba/Ca with a contemporaneous in situ seawater barium record. *Geochim Cosmochim Acta* 179: 203–216, doi: 10.1016/j.gca.2015.12.038
- Lea D, Shen G, Boyle E (1989) Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature* 340: 373–376, doi: 10.1038/340373a0
- Livingston HD, Thompson G (1971) Trace element concentrations in some modern corals. *Limnol Oceanogr* 16(5): 786–796, doi: 10.4319/lo.1971.16.5.0786
- Marion G, Dunbar R, Mucciarone D, Kremer J, Lansing J, Arthawiguna A (2005) Coral skeletal δ¹⁵N reveals isotopic traces of an agricultural revolution. *Mar Pollut Bull* 50(9): 931–944, doi: 10.1016/j.marpolbul.2005.04.001.
- McCulloch M, Fallon S, Wyndham T, Hendy E, Lough J, Barnes D (2003) Coral record of increased sediment flux to the inner Great Barrier Reef since European settlement. *Nature* 421: 727–730.
- Muscatine L, Goiran C, Land L, Jaubert J, Cuif J-P, Allemand D (2005) Stable isotopes (δ¹³C and δ¹⁵N) of organic matrix from coral skeleton. *Proc Natl Acad Sci USA* 102(5): 1525–1530, doi: 10.1073/pnas.0408921102
- Muscatine L, and Kaplan IR (1994) Resource partitioning by reef corals as determined from stable isotope composition. II. ¹⁵N of symbiotic dinoflagellates and animal tissue versus depth. *Pac Sci* 48: 304–312.
- Nakamura T, Nakamori T (2007) A geochemical

- model for coral reef formation. *Coral Reefs* 26(4): 741–755, doi: 10.1007/s00338-007-0262-6.
- Ogawa NO, Nagata T, Kitazato H, Ohkouchi N (2010) Ultrasensitive elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometer for stable nitrogen and carbon isotope analyses. In: Ohkouchi N, Tayasu I, Koba K (eds) *Earth, Life, and Isotope*, Kyoto Univ Press, pp 339–353.
- Ren H, Chen Y-C, Wang XT, Wong GT, Cohen AL, DeCarlo TM, Weigand MA, Mii H-S, Sigman DM (2017) 21st-century rise in anthropogenic nitrogen deposition on a remote coral reef. *Science* 356: 749–752, doi: 10.1126/science.aal3869
- Risk MJ, Lapointe BE, Sherwood OA, Bedford BJ (2009) The use of $\delta^{15}\text{N}$ in assessing sewage stress on coral reefs. *Mar Pollut Bull* 58: 793–802.
- Sammarco PW, Risk MJ, Schwarcz HP, Heikoop JM (1999) Cross-continental shelf trends in coral $\delta^{15}\text{N}$ on the Great Barrier Reef: Further consideration of the reef nutrient paradox. *Mar Ecol Prog Ser* 180: 131–138.
- Savarese M, Mount JF, Sorauf JE, Bucklin L (1993) Paleobiologic and paleoenvironmental context of coral-bearing Early Cambrian reefs: Implications for Phanerozoic reef development. *Geology* 21 (10): 917–920. doi: [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1993\)021<0917:PAPCOC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0917:PAPCOC>2.3.CO;2)
- Shapiro O, Kramarsky-Winter E, Gavish A. et al. (2016) A coral-on-a-chip microfluidic platform enabling live-imaging microscopy of reef-building corals. *Nat Commun* 7: 10860. doi: 10.1038/ncomms10860
- Shinzato C. et al. (2011) Using the *Acropora digitifera* genome to understand coral responses to environmental change. *Nature* 476 (7360): 320–323, doi: 10.1038/nature10249.
- Sigman DM, Casciotti KL, Andreani M, Barford C, Galanter M, Böhlke JK (2001) A Bacterial Method for the Nitrogen Isotopic Analysis of Nitrate in Seawater and Freshwater, *Analytical Chemistry* 73 (17): 4145–4153, doi: 10.1021/ac010088e
- Tsunogai U, Kido T, Hirota A, Ohkubo SB, Komatsu DD, Nakagawa F (2008) Sensitive determinations of stable nitrogen isotopic composition of organic nitrogen through chemical conversion into N_2O , *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22(3): 345–354, doi: 10.1002/rcm.3368.
- Uchida A, Nishizawa M, Shirai K, Iijima H, Kayanne H, Takahata N, Sano Y (2008) High sensitivity measurements of nitrogen isotopic ratios in coral skeletons from Palau, western Pacific: Temporal resolution and seasonal variation of nitrogen sources. *Geochem J* 42(3): 255–262, doi: 10.2343/geochemj.42.255.
- Umezawa Y, Miyajima T, Yamamuro M, Kayanne H, Koike I (2002a), Fine - scale mapping of land - derived nitrogen in coral reefs by $\delta^{15}\text{N}$ in macroalgae. *Limnol Oceanogr* 47(5): 1405–1416, doi: 10.4319/lo.2002.47.5.1405.
- Yamazaki A, Watanabe T, Ogawa NO, Ohkouchi N, Shirai K, Toratani M, Uematsu M (2011) Seasonal variations in the nitrogen isotope composition of Okinotori coral in the tropical western Pacific: A new proxy for marine nitrate dynamics. *J Geophys Res Biogeosciences* 116: 1–9, doi: 10.1029/2011JG001697
- Wang XT, Sigman DM, Cohen AL, Sinclair DJ, Sherrell RM, Cobb KM, Erler D, Stolarski J, Kitahara M, Ren H (2016) Influence of open ocean nitrogen supply on the skeletal $\delta^{15}\text{N}$ of

- modern shallow water scleractinian corals. *Earth Planet Sci Lett* 441: 125–132, doi: 101016/JEPSL201602032
- Watanabe T, Suzuki A, Minobe S. et al. (2011) Permanent El Niño during the Pliocene warm period not supported by coral evidence. *Nature* 471: 209–211, doi: 10.1038/nature09777
- Watanabe T, Watanabe TK, Yamazaki A, Yoneta S, Sowa K, Frederic S, Eyal G, Loya Y, Harii S (2019) Coral Sclerochronology: Similarities and differences in the coral isotopic signatures between mesophotic and shallow-water reefs. In: Loya Y, Puglise K, Bridge T (eds) *Mesophotic Coral Ecosystems Coral Reefs of the World*, Vol 12. Springer, Cham, doi: 101007/978-3-319-92735-0_36
- Yamamoto M, Kayanne H, Minagawa M (1995) Carbon and nitrogen stable isotopes of primary producers in coral reef ecosystems. *Limnol Oceanogr* 40: 617–621.
- Yamazaki A, Watanabe T, Tsunogai U (2011) Nitrogen isotopes of organic nitrogen in reef coral skeletons as a proxy of tropical nutrient dynamics. *Geophys Res Lett* 38(19): L19605, doi: 101029/2011GL049053
- Yamazaki A, Watanabe T, Takahata N, Sano Y, Tsunogai U (2013) Nitrogen isotopes in intra-crystal coralline aragonites. *Chem Geol* 351: 276–280. doi: 101016/jchemgeo201305024
- Yamazaki A, Watanabe T, Tsunogai U, Hasegawa H, Yamano H (2015) The coral $\delta^{15}\text{N}$ record of terrestrial nitrate loading varies with river catchment land use. *Coral Reefs* 34(1): 353–362, doi: 101007/s00338-014-1235-1
- Yamazaki A, Watanabe T, Tsunogai U, Iwase F, Yamano H (2016) A 150-year variation of the Kuroshio transport inferred from coral nitrogen isotope signature. *Paleoceanography* 31(6): 838–846, doi: 101002/2015PA002880
- 山崎敦子, 渡邊 剛 (2017) 顕生代の地球環境変動とサンゴ礁. *月刊海洋* 号外 60: 133–141
- 山崎敦子 (2019) 造礁サンゴ骨格の窒素同位体比指標. *地球化学* 53 (1) : 1–12, doi: 10.14934/chikyukagaku.53.1
- Yamazaki A, Yano M, Harii S, Watanabe T (2021) Effects of light on the Ba/Ca ratios in coral skeletons. *Chem Geol* 559: doi: 101016/jchemgeo2020119911
- 山崎敦子 (2022) サンゴ礁の栄養塩ダイナミクス. *日本サンゴ礁学会誌* 24 : 1–17.