

海洋における鉄の存在形態と微量金属元素（鉄，マンガン，ニッケル，亜鉛，カドミウム等）の動態に関する研究

近藤 能子*

1. はじめに

海洋は地球上の化石燃料起源の二酸化炭素の約半分を吸収し、大気中の二酸化炭素濃度上昇を緩和させるリザーバーとしての役割を持つため、海洋における一次生産の仕組みを明らかにすることは極めて重要である。鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、カドミウムといった金属元素は、海水中ではピコ・ナノモルレベルとごく微量にしか存在しないものの、海洋一次生産を担う植物プランクトンの生長には不可欠である。中でも鉄は全海洋の約30%の海域で一次生産の律速要因になると考えられており (Moore et al., 2013), その循環メカニズムの解明は海洋化学分野の重要課題とされている。これまで国内外の研究者により確立されたクリーン技術の発達により、海水中の微量金属元素の濃度分布については1980年代以降確からしい値が得られるようになってきた (小畑, 2003)。その結果、海洋内部の鉄など微量金属元素の分布が徐々に明らかになってきたが、その分布の変動要因については未だ不明瞭な点が多い。その背景には、各金属元素の持つ存在形態の複雑さが挙げられる。

図1に海水中の鉄循環の模式図を示す。鉄は、河川水や堆積物、大気エアロゾルなどから供給されると考えられており、外洋域への供給は少ない。さらに、酸化的環境下における鉄の海水中における無機化学的溶解度は ~ 0.1 nM程度と極めて低く (Kuma et al., 1996), 天然海水中の溶存態の鉄 (溶存鉄) の分布やその生物利用能は現場の水温や溶存酸素量, pH, 溶存有機物との錯形成な

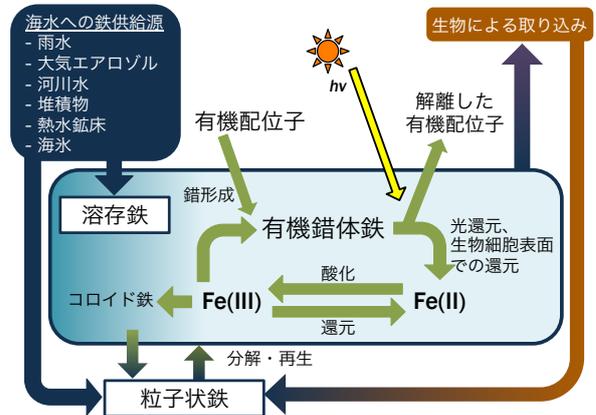


図1. 海水中の鉄循環の模式図.

どによって決まる化学的存在形態に制御される。電気化学的な分析法である配位子交換平衡-吸着カソーディックストリッピングボルタンメトリー法を用いた研究などにより、表層水など酸化的環境下の海水中の溶存鉄の99%以上は熱力学的に安定な三価鉄 (以後, Fe(III)) が海水中に溶存している天然有機配位子と錯形成した有機錯体鉄として存在することが示されている (e.g., Gledhill and van den Berg, 1994)。その一方、海洋表層で起こる光化学反応過程および貧酸素水塊のような還元的環境下では、生物利用能の高い二価鉄 (以後, Fe(II)) へ還元されることも報告されている (e.g., Moffett et al., 2007)。しかし、このFe(II)は酸化的環境下では不安定で、暗条件下ではすぐさまFe(III)へ酸化される。そして一部は再度有機配位子と錯形成して有機錯体鉄になると考えられるが、一部は凝集してコロイド鉄、粒子鉄、と変化すると考えられている。このように、海水中で鉄は様々な存在形態を持つが、それぞれの形態

*長崎大学大学院水産・総合科学研究科助教

の鉄の安定性や生物利用能は異なる。すなわち、海洋における鉄の生物利用能や輸送メカニズムを明らかにするためには、その存在形態の把握が鍵となる。

こうした背景から、筆者は2002年に東京大学大学院農学生命科学研究科修士課程に入学以降、海水中の鉄分布や生物利用能の制御要因として挙げられる有機配位子の動態、また鉄の酸化還元状態を把握することで海洋鉄循環機構を明らかにすることを目的として研究を行ってきた。加えて、近年はマンガン、ニッケル、亜鉛、カドミウムといった鉄以外の微量元素元素も分析対象に加えて研究を行っている。本論は、これまで筆者が行った鉄を中心とした微量元素の動態に関する研究結果の一部 (Kondo et al., 2008, 2012, 2016; Kondo and Moffett, 2015) を要約したものである。

2. 太平洋における鉄有機配位子の動態

海水中に存在すると想定されている有機配位子には、陸あるいは海洋起源の腐植物質や植物プランクトンや細菌が生成する化合物、また植物プランクトン細胞から動物プランクトンによる捕食やウイルスによる細胞溶解を経て放出される有機物などが挙げられ (Vaper and Bulter, 2009),

海水中ではこれら多様な有機配位子が混在している。筆者は太平洋における鉄の有機配位子の動態を把握するため、太平洋および周辺縁辺海における鉄有機配位子の広域鉛直分布 (Kondo et al., 2007; Kondo et al., 2012) を調べた。海水試料は、2003年～2005年に実施された海洋研究開発機構研究船白鳳丸 KH-03-2, KH-04-5, KH-05-2 次航海において表層 10 m から 5,000 m までの鉛直クリーン採水により得た。海水試料はサブサンプリング時に孔径 0.22 μm のカートリッジフィルターで濾過し、その濾過試料を -20°C で凍結保存して持ち帰った。試料は解凍後、陸上研究室にて競合配位子に 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol を用いた配位子交換平衡-吸着カソーディックストリッピングボルタンメトリー (以後、CLE-ACSV) 法 (Croot and Johansson, 2000) により分析した。

太平洋西経 160 度～170 度ライン上における塩分、溶存酸素、リン酸塩、溶存鉄、鉄有機配位子の分布について図 2 に示す。リン酸塩、溶存鉄がそれぞれ栄養塩型、栄養塩・除去混合型のプロファイルを示す一方で鉄有機配位子の分布は不規則的であり、表層で濃度極大を示し深層で低下するパターンもあれば、深層で濃度極大を示すパターンも観察された。このように、有機配位子の

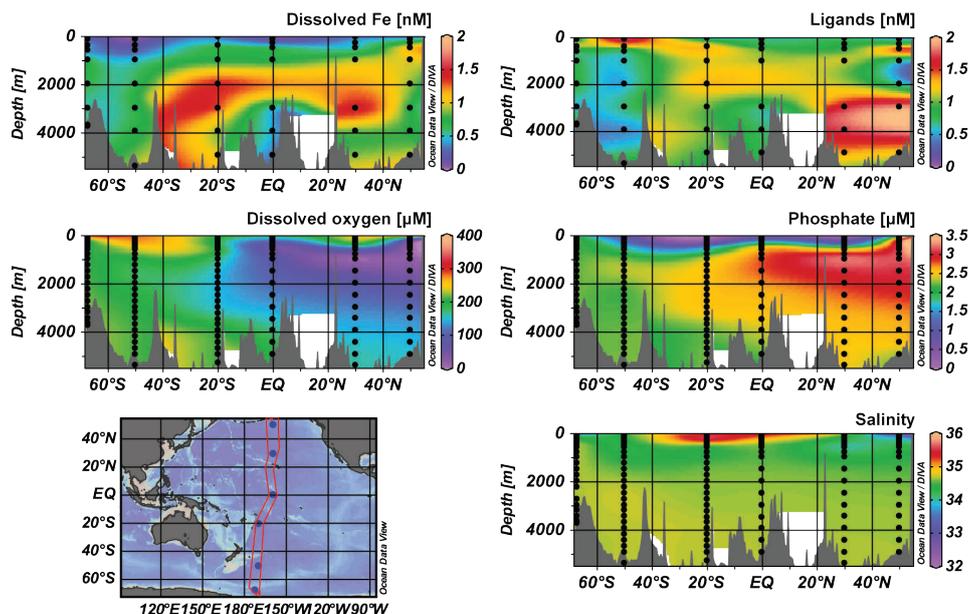


図 2. 太平洋西経 160 度～170 度測線における溶存鉄、有機配位子、溶存酸素、リン酸塩の濃度と塩分の鉛直断面図 (Kondo et al. (2012) より一部改変)。

分布パターンには不規則性が認められた一方で、有機配位子と溶存鉄の濃度比較を行ったところ、表層では常に有機配位子濃度が溶存鉄濃度を上回ったのに対し、深層（1,000 m 以深）では溶存鉄濃度が有機配位子濃度を上回るケースも見られた。その結果、溶存鉄のうち有機配位子と錯形成した有機錯体鉄として存在する割合は表層で99%以上であったのに対し、深層（1,000 m 以深）ではその割合が低下することが示された。同様の傾向は太平洋フィリピン西部に位置する縁辺海であるスルー海でも見受けられており（Kondo et al., 2007）、深層では Croot and Johansson (2000) による方法で測定可能な有機配位子とは錯形成していない溶存鉄の存在が示唆された。近年、構造が複雑な腐植物質のように海水中に存在する有機リガンドの種類によってはこの2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol を用いた CLE-ACSV 法で正確な測定ができない可能性が指摘されており（Laglera et al., 2011）、Kondo et al. (2012) の研究で示された有機配位子と錯形成していない溶存鉄の存在形態については調査しているところである。

図2が示すように、海洋表層における鉄の有機配位子の分布は変動的であったが、それが植物プランクトンなどによる低次生産とどう関わりがあるのかを明らかにするため、北西太平洋亜寒帯域における2004年海洋研究開発機構研究船白鳳丸KH-043次航海で実施された大規模鉄散布実験SEEDS II (Tsuda et al., 2007) 期間中の鉄散布水塊10 m層中の有機配位子の時系列変化を調べた。海水試料は上記広域分布に関する研究と同様、クリーン採水により得、陸上研究室にサンプルを持ち帰り分析した。図3に鉄散布域内外のクロロフィル *a* ならびに溶存鉄、有機配位子の濃度変化を示す。SEEDS II では2回の鉄散布を行い（0日目と6日目）、その結果、散布した水塊内では最大2.9 µg/Lのクロロフィル *a* が観測された。有機配位子は鉄添加の直後とブルーム後期に濃度上昇が認められ、特にブルーム後期の増加は動物

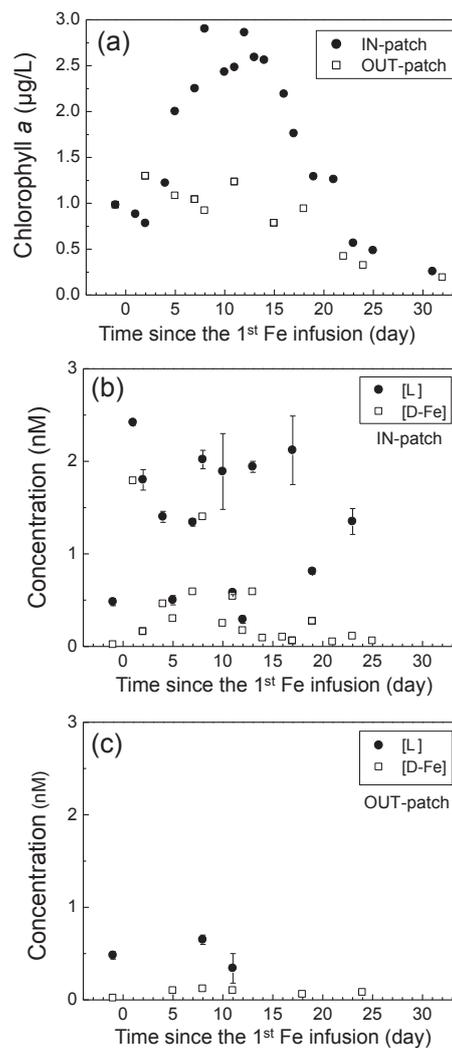


図3. 北西太平洋亜寒帯域で実施された大規模鉄散布実験SEEDS II期間中における (a) 鉄散布域内外のクロロフィル *a* 濃度変化, (b) 鉄散布域内の溶存鉄、有機配位子の濃度変化, (c) 鉄散布域外の溶存鉄、有機配位子の濃度変化 (Kondo et al. (2008) を一部改変)。

プランクトンによる植物プランクトンの補食 (Sato et al., 2007) などが寄与している可能性が考えられた。このように、北西太平洋亜寒帯域表層での植物プランクトンブルーム期間中には有機配位子濃度が動的に変化し、有機配位子の生成プロセスに低次生産が関与することが示唆された。また、同時期に行った船上鉄添加ボトル培養実験では、ブルーム形成過程で植物プランクトン群集による有機錯体鉄の生物利用能が変化し、その要因の一つとして現場で見られた有機配位子濃度の変化が関与している可能性が考えられている

(Kondo et al., 2013).

3. 海水中の鉄の酸化還元状態

好気的な pH 8 の海水中では、溶存鉄の大部分は Fe(III) が溶存有機物と錯形成した有機錯体鉄として存在するが (Gledhill and van den Berg, 1994), 海水中では様々な Fe(III) の還元プロセスが存在する。例を挙げると、海洋表層における光化学反応 (Barbeau et al., 2001) や植物プランクトン細胞表面での生物的還元反応 (Shaked et al., 2005), また中深層における有機物の分解再生過程や海底熱水鉱床付近のような環境下における鉄の還元反応 (Statham et al., 2005) などである。一般的に、還元態の鉄である二価鉄 (Fe(II)) は Fe(III) に比べて生物利用能が高いと考えられている。すなわち、海水中の Fe(II) の存在は、その現場の生物による鉄利用の際、有利に働いている可能性がある。しかし、海水中における Fe(II) の half life は、数十秒 - 数時間と極めて短く (Santana-Casiano et al., 2005), 海水中に安定的に存在する Fe(II) は極めて少ないと考えられる。それ故に、海洋における溶存鉄の挙動に与える Fe(II) の影響の評価は困難とされていた。しかし、2000 年代以降、高精度な Fe(II) 分析方法の活用により、海洋の Fe(II) 分布に関する知見が徐々に蓄積されてきたことで、海洋の表層 (Hansard et al., 2009) や貧酸素水塊 (Moffett et al., 2007), 底層付近 (Lohan and Bruland, 2008) といった場所で Fe(II) の存在が認識され始めてきた。そのような背景から、筆者は海洋の窒素ガス生成の約 35% を担うといわれている外洋酸素極小域 (oxygen minimum zones, 以後 OMZs) (Ward et al., 2009) における鉄の酸化還元状態に着目し、全海洋を代表する OMZs であるアラビア海・西部インド洋と東部南太平洋熱帯域における Fe(II) の分布を調べた (Kondo and Moffett, 2013, 2015)。本論では、米国研究船 Atlantis AT-15-61 航海で得られた東部南太平洋熱帯域の結果 (Kondo and Moffett, 2015) を紹介する。

図 4 に東部南太平洋南緯 10 度ラインの溶存鉄、Fe(II)、溶存酸素、亜硝酸塩の分布を示す。東側の測点である測点 9, 10, 11 の中層には溶存酸素濃度が 5 μM 以下の貧酸素水塊の存在し、その水塊中では脱窒過程で生成する亜硝酸塩のピークが確認された。溶存鉄については、200 m 以深で深度とともに上昇し、陸域に近い測点ほど高濃度を示す傾向が見られた。また、溶存鉄は 400 m 付近より上層部と下層部で 2 つのプルームの存在が

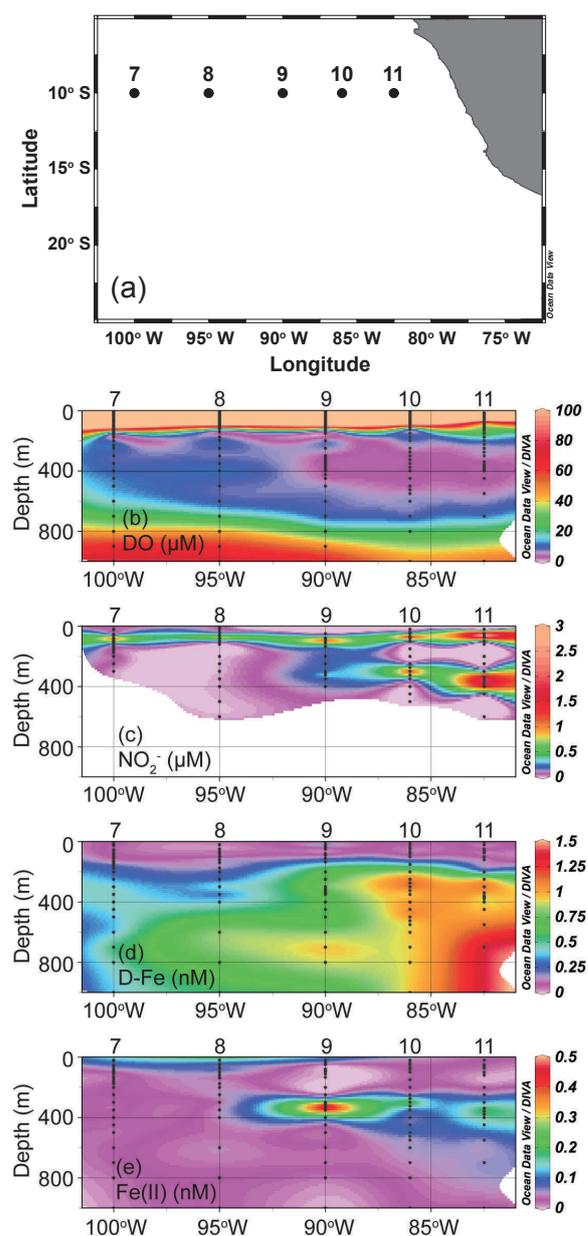


図 4. 東部南太平洋南緯 10 度測線の (a) 測点図および (b) 溶存酸素濃度, (c) 亜硝酸塩濃度, (d) 溶存鉄濃度, (e) Fe(II) 濃度の鉛直断面図 (Kondo et al. (2015) を一部改変)。

あることがうかがえた。一方、Fe(II)分布は溶存鉄の分布とは異なり、亜硝酸塩のピークが見られた貧酸素水塊で極大を示す傾向が見られた。このFe(II)のプルームは陸側から西経90度までは存在し、上層の溶存鉄プルームと一致した。そしてこの水塊内では溶存鉄のうち6~68%はFe(II)として存在していたことが示された。こうしたOMZs垂表層におけるFe(II)と亜硝酸塩の極大層の一致はアラビア海でも観察されており(Moffett et al., 2007; Kondo and Moffett, 2013), OMZsで起こる還元反応が海洋垂表層における鉄輸送に大きく影響している可能性が示された。

3. 西部北極海における微量金属元素(鉄, マンガン, ニッケル, 亜鉛, カドミウム)の分布

西部北極海のチャクチ海陸棚域では、太平洋起源水や冬季海水生成時に供給される低温高塩分のブライン水と陸棚堆積物の相互作用の影響により、底層付近に発達する低温高塩分水層(Halocline Layer, 以後HL)で栄養塩および溶存有機物の濃度極大が観測されることが知られている。近年、HLの上層部(Upper Halocline Layer, 以後UHL)では、溶存鉄の濃度極大も認められることが明らかとなり、西部北極海では太平洋起源のブライン水と陸棚堆積物の双方が鉄輸送に関して重要な役割を果たしていると考えられている。一方、植物プランクトンの生長に関わる微量金属元素には、鉄だけでなくマンガン、ニッケル、亜鉛、カドミウム等も挙げられるが、これらの西部北極海における分布に関する知見は乏しい。筆者は、西部北極海のチャクチ海からカナダ海盆にかけて、大陸棚、陸棚斜面域および海盆域における微量金属(マンガン、鉄、ニッケル、亜鉛、カドミウム)の輸送メカニズムを明らかにすることを目的とし、各微量金属の分布を調べた。

海水試料は、2012年9月~10月に実施された海洋研究開発機構研究船「みらい」による北極海観測航海MR12-E03にて、チャクチ海陸棚域(2

測点)、陸棚斜面域(1測点)、カナダ海盆域(2測点)の計5測点より得た(図5)。各測点において、酸洗浄した10LニスキンX採水器を用いて深度5mから海底直上あるいは500mまで鉛直的にクリーン採水を行い、未濾過試料および孔径0.22μmのカートリッジフィルターを用いて濾過試料を得、pH<1.7に調整して陸上研究室へ持ち帰り、室温で2年以上保存した。濾過および未濾過試料より、それぞれ溶存態と酸可溶態の微量金属元素(鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、カドミウム)の濃度をNobias Chelate PA1カラムを用いたキレート樹脂濃縮-ICPMS法にて分析した。チャクチ海陸棚域からカナダ海盆域にかけての

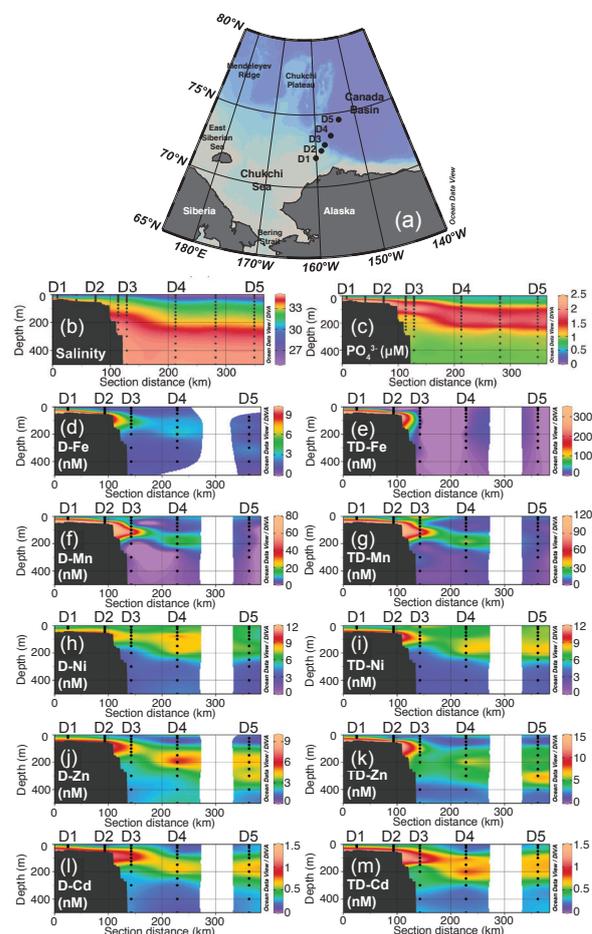


図5. 西部北極海(チャクチ海~カナダ海盆)における(a)観測点(D1~D5)および(b)塩分,(c)リン酸塩,(d)溶存鉄,(e)酸可溶態鉄,(f)溶存マンガン,(g)酸可溶態マンガン,(h)溶存ニッケル,(i)酸可溶態ニッケル,(j)溶存亜鉛,(k)酸可溶態亜鉛,(l)溶存カドミウム,(m)酸可溶態カドミウム濃度の鉛直断面図(Kondo et al. (2016)を一部改変)。

溶存態および酸可溶態の鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、カドミウムの鉛直断面図を図5に示す。いずれの元素も西部北太平洋など外洋域に比べて高めの濃度で分布し、溶存態、酸可溶態共にリン酸塩同様にUHLで濃度極大を示す傾向が見られ、濃度の最大値はチャクチ海陸棚域の底層付近で確認された。UHL以深の下部低温高塩分水層や大西洋起源水では、微量金属濃度は深度と共に減少する傾向が見られた。また、カドミウム以外の微量金属については、低塩分 ($S \leq 32$) の表層水 (5 m層) にも濃度上昇が見られ、ベーリング海から流入する太平洋起源水や海水融解水、河川水の影響が考えられた。ニッケル、亜鉛、カドミウムといった栄養塩型分布を持つと言われる微量金属は、酸可溶態の濃度に関しても基本的には溶存態と似た分布を示したことから、大部分は溶存態として存在していたと考えられた。一方、鉄やマンガンの酸可溶態濃度はそれらの溶存態濃度に比べて極めて高く、その傾向は最大濃度が確認されたチャクチ海陸棚底層付近で顕著であった。すなわち、高濃度の試料中では鉄やマンガンの大部分は粒子態として存在していたと考えられた。これらの結果から、晩夏、チャクチ海陸棚域からカナダ海盆側へ微量金属元素が輸送される過程では、鉄やマンガンの濃度分布はチャクチ海陸棚域UHL内で起こる堆積物からの供給とスキヤベンジングによる除去のバランスにより左右されるのに対し、ニッケル、亜鉛、カドミウムはリン酸塩同様にUHLを介してカナダ海盆側へ長距離輸送されている可能性が示された。

4. おわりに

海水中の微量元素の分析を可能にする高感度分析法と海水試料を汚染させないための徹底したクリーン技術の確立により、この30数年で海洋における鉄など微量金属元素の分布に関する知見は徐々に蓄積されてきた。そして筆者も参加する現在進行中の国際共同研究計画GEOTRACES (<http://www.geotraces.org>) でも世界中の海に

における微量金属元素の濃度およびその同位体について網羅的に調べるための海洋観測が展開されている。

本論で紹介したように、筆者はこれまで海洋における鉄など微量金属元素の動態について、濃度分析に加え、分布の制御要因となる有機配位子や酸化還元状態から存在形態を調べる研究を進めてきた。これらの情報は、鉄などの金属元素がどのように供給され、どのように消失するか、といったメカニズムを把握する上で鍵となる。今後も微量金属元素やそれを含む補酵素に関して、海洋など水圏におけるその循環機構や、地球温暖化などの環境変動との関わりについての研究を展開していければ幸いである。

また、冒頭にも述べたが本論はこれまで筆者が行った鉄を中心とした微量金属元素の動態に関する研究結果の一部 (Kondo et al., 2008, 2012, 2016; Kondo and Moffett, 2015) を要約が含まれる。より詳細な議論などは、原著論文についても併せて参考にしていただければ幸いである。

5. 謝辞

この度第1回海洋化学奨励賞を受賞するにあたって、選考委員の皆様をはじめ海洋化学研究所関係者の皆様に大変お世話になりましたこと、厚く御礼申し上げます。これまでの一連の研究成果は、指導教員および先輩研究者の皆様と共同研究者の皆様の支援と励ましのおかげです。

武田重信博士 (現. 長崎大学) と古谷研博士 (現. 創価大学) には東京大学大学院生時代より指導教員として大変お世話になりましたこと、深く御礼申し上げます。また、西岡純博士 (北海道大学低温科学研究所) と小畑元博士 (東京大学大気海洋研究所) にも、大学院生時代の頃よりサンプリングや微量金属元素の分析指導、実験補助など数え切れないほどお世話になりました。南カリフォルニア大学のJames W. Moffett博士、北海道大学の久万健志博士には、特任研究員としての研究活動の機会を与えていただき、貴重なご指導を賜り

ました。また、これまで参加した海洋観測での研究船および練習船の船長、乗組員、乗船研究者にはサンプリングなどでご協力いただきました。そして、これまで筆者を支えてくれた東京大学大学院農学生命科学研究科水圏生物環境学研究室の皆様、南カリフォルニア大学 Moffett Lab の皆様、東京大学大気海洋研究所海洋無機化学研究室の皆様、長崎大学水産学部水産海洋学研究室の皆様には大変感謝しております。これまで私を支えてくださった皆様に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- Barbeau, K., Rue, E.L., Bruland, K.W., Butler, A., 2001. Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands. *Nature* 413, 409–413.
- Croot, P.L., Johansson, M., 2000. Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol (TAC). *Electroanalysis* 12, 565–576.
- Gledhill, M., van den Berg, C.M.G., 1994. Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.* 47, 41–54.
- Kondo, Y., Takeda, S., Furuya, K., 2007. Distribution and speciation of dissolved iron in the Sulu Sea and its adjacent waters. *Deep-Sea Res. II*, 54, 60–80.
- Kondo, Y., Takeda, S., Nishioka, J., Obata, H., Furuya, K., Johnson, W.K., Wong, C.S., 2008. Organic iron (III) complexing ligands during an iron enrichment experiment in the western subarctic North Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, 35, doi:10.1029/2008GL033354
- Kondo, Y., Takeda, S., Furuya, K., 2012. Distinct trends in dissolved Fe speciation between shallow and deep waters in the Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 134–135, 18–28.
- Kondo, Y., Takeda, S., Nishioka, J., Sato, M., Saito, H., Suzuki, K., Furuya, K., 2013. Growth stimulation and inhibition of natural phytoplankton communities by model organic ligands in the western subarctic Pacific. *J Oceanogr.*, 69, 97–115.
- Kondo, Y., Moffett, J.W., 2013. Dissolved Fe(II) in the Arabian Sea oxygen minimum zone and western tropical Indian Ocean during the inter-monsoon period. *Deep-Sea Res. I*, 173, 73–83.
- Kondo, Y., Moffett, J.W., 2015. Iron redox cycling and subsurface offshore transport in the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Marine Chem.*, 168, 95–103.
- Kondo, Y., Obata, H., Hioki, N., Ooki, A., Nishino, S., Kikuchi, T., Kuma, K., 2016. Transport of trace metals (Mn, Fe, Ni, Zn and Cd) in the western Arctic Ocean (Chukchi Sea and Canada Basin) in late summer 2012. *Deep-Sea Res. I*, 116, 236–252.
- Kuma, K., Nishioka, J., Matsunaga, K., 1996. Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: the influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.* 41, 396–407.
- Laglera, L.M., Battaglia, G., van den Berg, C.M.G., 2011. Effect of humic substances on the iron speciation in natural waters by CLE/CSV. *Mar. Chem.* 127, 134–143.
- Lohan, M.C., Bruland, K.W., 2008. Elevated Fe(II) and dissolved Fe in hypoxic shelf waters off Oregon and Washington: an enhanced source of iron to coastal upwelling regimes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6462–6468.
- Moffett, J.W., Goepfert, T.J., Naqvi, S.W.A., 2007.

- Reduced iron associated with secondary nitrite maxima in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res. I* 54, 1341–1349.
- Moore, C. M., Mills, M. M., Arrigo, K. R. et al., 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geosci.* 6, 701–710.
- 小畑元, 2003. 海水中の微量金属（とくに鉄）に関する海洋分析化学的研究. *海の研究* 12, 449–460.
- Sato, M., Takeda, S., Furuya, K., 2007. Iron regeneration and organic iron(III) binding ligand production during in situ zooplankton grazing experiment. *Mar. Chem.* 106, 471–488.
- Santana-Casiano, J.M., González-Dávila, M., Millero, F.J., 2005. Oxidation of nanomolar levels of Fe(II) with oxygen in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2073–2079.
- Shaked, Y., Kustka, A.B., Morel, F.M.M., 2005. A general kinetic model for iron acquisition by eukaryotic phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 50, 872–882.
- Statham, P.J., German, C.R., Connelly, D.P., 2005. Iron (II) distribution and oxidation kinetics in hydrothermal plumes at the Kairei and Edmond vent sites, Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 588–596.
- Tsuda, A., Takeda, S., Saito, H., 2007. Evidence for the grazing hypothesis: grazing reduces phytoplankton responses of the HNLC ecosystem to iron enrichment in the western subarctic pacific (SEEDS II). *J. Oceanogr.* 63, 983–994.
- Vraspir, J. M., Bulter, A., 2009. Chemistry of marine ligands and siderophores. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1, 43–63.
- Ward, B.B., Devol, A.H., Rich, J. J., Chang, B. X., Bulow, S. E., Naik, H., Pratihary, A., Jayakumar, A., 2009. Denitrification as the dominant nitrogen loss process in the Arabian Sea. *Nature*, 461, 78–81.