

海水中の鉄など微量栄養物質が 植物プランクトン増殖へ与える影響

近藤能子*

1. 海洋一次生産を制御する微量栄養物質

海洋一次生産を支える植物プランクトンの増殖を制御する主要因には、温度、光、栄養素の存在量等が挙げられる。栄養素の中でも、植物プランクトンの生長に多量に必要とされ、かつ海水中で不足しやすい窒素、リン、ケイ素は海水中で不足しやすい元素であり、これらの無機塩である硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニウム塩、リン酸塩、溶存ケイ酸は栄養塩と総称される。これらの栄養塩に加え、海洋植物プランクトン増殖の制限要因となり得る元素には、海水中に 10^{-13} ~ 10^{-9} モルレベルと極僅かにしか存在しない鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、カドミウム、コバルトなどの微量金属元素が挙げられる。これらの微量金属元素はそれぞれ生体内の様々な代謝過程に必須の補酵素に含まれる。例えば、鉄は植物プランクトンの細胞内においてタンパク質の高次構造の保持に関わるとともに、電子伝達系、硝酸塩利用、クロロフィル *a* 生合成、硫酸還元等に作用する酵素の構成成分として、光合成、呼吸、栄養塩の同化等の主要な代謝系で重要な役割を果たしている。また、マンガン、ニッケル、亜鉛、カドミウム、コバルトもそれぞれ活性酸素の無毒化、リンや炭素の代謝など多くの代謝過程に作用する酵素の構成成分である (Twining and Baines, 2013)。海洋植物プランクトン増殖は、光と共に栄養素の中で最も存在量が少ないものによって制限される場合が多く、通常、海洋では窒素が欠乏し易い。一方、南極海沖合域、東部太平洋赤道域、北太平洋亜寒帯域およびカルフォルニアやペルー沖等の沿岸湧昇域の

一部では、栄養塩濃度が高いにも関わらず、クロロフィル *a* 濃度の低い、いわゆる High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) 海域が存在する。これらの HNLC 海域では、植物プランクトンによる表層水中に存在する栄養塩の利用が鉄不足によって抑制されていることが現場鉄撒布実験などにより証明されている (Martin et al., 1994)。こうして、全海洋の約 30% の海域を占める HNLC 海域では鉄は窒素、リン、ケイ素の栄養塩同様に植物プランクトンの増殖制限因子の 1 つとして重要視されており (Moore et al., 2013)、海洋における鉄の挙動やその生物利用能の理解が求められてきた。

2. 海水中の鉄の化学的形態とその生物利用能

海水中で鉄は様々な物理・化学的存在形態を持つ。海洋化学研究では、海水中の鉄を物理的なサイズの違いから、孔径 0.2-0.4 μm のフィルターを通過する溶存鉄と、そのフィルターを通過できない粒子状鉄に大きく分けて扱うことが多い。粒子状鉄には、プランクトンやデトリタスの内に存在しているもの、またそれらに付着しているもの、無機鉱物等が含まれる。溶存鉄には、無機鉄イオン等の無機態鉄、無機・有機コロイド鉄、そして有機錯体鉄が含まれる。無機態鉄は、三価の場合は主に $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ として、そして二価の場合は、主に Fe^{2+} 、 FeCO_3 として存在する (Millero et al., 1995)。pH 8 付近の好気的な条件である表層水中では、無機態鉄の大部分

*長崎大学総合生産科学域（水産）大学院水産・環境科学総合研究科准教授

は酸素や過酸化水素によって酸化されるため、熱力学的に安定な形は三価鉄である。この三価鉄は加水分解されやすく、pH 8の海水中では大部分が難溶性の水酸化物や酸化物となる。その過程で無機コロイド鉄が形成される。有機物を含まない海水への三価鉄の無機化学的な溶解度は0.1 nM程度と極めて低く、海水中で定常的に無機態鉄として存在している割合は小さいことがモデル計算からも見積もられている (Millero et al., 1995)。有機錯体鉄は、鉄イオンと海水中の溶存有機物の一部である有機配位子が錯形成した形態の鉄を指す。電気化学的測定法の一つである配位子交換平衡-吸着濃縮カソーディック・ストリッピング・ボルタンメトリー法を用いた研究結果から、外洋域では溶存鉄濃度を上回る有機配位子の存在が認められ、その配位子濃度およびその錯形成能から、溶存鉄の中の99%以上が有機錯体鉄として存在していることが示されている (Gledhill and van den Berg, 1994)。有機配位子の存在により海水中の鉄溶解度は上昇するため、海水中の鉄の挙動や存在形態の把握のためには有機配位子の影響を考慮する必要がある。海水中で有機錯体鉄を形成する有機配位子の由来には、バクテリアが細胞内の鉄が不足した際に生産・放出するとされるシデロフォア、植物プランクトン増殖の過程で細胞外に放出される細胞外多糖類、動物プランクトンによる捕食時およびウイルスによる細胞溶解等の過程で植物プランクトン細胞内から滲出する細胞破壊由来物質、加えて河川や陸棚堆積物からの供給や海洋内部での有機物分解で形成される腐植物質があると考えられている (e.g., Gledhill and Buck, 2012)。天然海水中ではこれら起源が多様な有機配位子が混在した状態であるが、海域によって存在する主要な有機配位子のタイプは変化する。陸域に近い海域では、河川流入の寄与が大きいフルボ酸などの腐植物質や植物プランクトン増殖に伴う細胞外多糖類が多くを占め、配位子濃度も高くなるが、鉄濃度の低い外洋域ではシデロフォアの影響が増えると予想されている (Hassler et al.,

2017)。

3. 鉄の生物利用能

海水中の鉄の存在形態は物理学的にも化学的にも様々だが、その生物利用能も形態により異なる。一般的に、浮遊性の植物プランクトンは海水中に溶存する鉄(溶存態鉄)を利用する。まず、無機態鉄のうち、鉄イオン(Fe^{3+} および Fe^{2+})について、植物プランクトンは細胞表面に存在する輸送配位子と結合させて取り込んで利用することが出来る (Hudson and Morel, 1990)。次に、海水にほとんど溶解しない鉄の水酸化物および酸化物に関しては、脱水・結晶化の進行に伴い植物プランクトンにとって利用されにくくなる (Wells et al., 1983)。また、有機錯体鉄については、有機錯体鉄中の鉄を植物プランクトン細胞表面に存在する鉄輸送配位子による配位子交換によって獲得するまでの反応速度が遅く、生物利用能は低めであることが予測されている。海水中の溶存鉄の99%以上が天然の鉄有機配位子と錯形成した有機錯体鉄として存在していることを仮定すると、海水中の植物プランクトンが利用可能な無機鉄イオン濃度は 10^{-14} M程度と見積もられ、室内培養実験によって得られている植物プランクトン鉄要求量 (Brand, 1991) を満たすことが難しい。しかし、天然海洋では栄養塩が不足している亜熱帯海域やHNLC海域以外の海洋表層では植物プランクトンは鉄律速を受けず増殖している。海水中の鉄の大部分が有機錯体鉄という天然環境において、どうやって植物プランクトンは生長しているのか。ここで、光化学反応という配位子の濃度や安定定数だけではない要素が鍵となる。海洋表層では、日中は太陽光による光化学反応によって、有機錯体鉄は還元され配位子と鉄が解離し Fe^{2+} が生成する (Barbeau et al., 2001)。無機鉄の一種である Fe^{2+} は植物プランクトンにとって取り込みやすい形態の鉄であり、実際、薄暗い環境で培養するよりも光照射した環境で培養した方が植物プランクトンによる鉄取込み速度は上昇することが示

されている (Shaked et al., 2020). 一方で, 有機錯体鉄の光化学反応性は配位子の種類によって異なることも示唆されており (Maldonado et al., 2005), シデロフォアモデル配位子として培養実験で頻繁に使われるデスフェリオキサミン B は光化学反応性に乏しい. また, 光化学反応によって生成した Fe^{2+} は酸化的环境下では不安定であるため, 暗条件下では直ちに三価鉄へ酸化される. よって, 植物プランクトンによる鉄利用能を考える上では, 鉄と錯形成する配位子の濃度や錯形成能だけでなく, 光化学反応性およびその安定性についても理解することが重要である. また, 現場海洋における船上培養実験結果からは, 鉄添加に対する植物プランクトンの増殖応答や鉄取込速度は海域の違いのみならず, 植物プランクトンのその時々生理状態によって変化することが示されていることから, 化学的手法と生物学的手法の双方の観点から結果を解析する必要がある.

4. 複数の栄養物質の不足がもたらす共制限

これまで天然植物プランクトン群集を対象にした船上培養実験からは, 主要栄養塩や鉄以外の栄養素の不足も制限要因となりうる事が確認されている (Moore et al., 2013). 例えば, 鉄不足が主要な一次生産制限要因と考えられている南極海では, 鉄に加えてコバルト錯体であるビタミン B_{12} を添加した結果, 天然植物プランクトン群集の増殖がさらに促進されたことが示された (Bertrand et al., 2007). また, 窒素不足が制限要因と見なされている大西洋亜熱帯域の一部では, 窒素と鉄とビタミン B_{12} の同時的な不足によって制限を受けていることが示された (Browning et al., 2017). ビタミン B_{12} は生体内ではアミノ酸代謝, DNA 生合成, 硫黄代謝など鉄と同様に様々な生物代謝ステップに関わる補酵素であり (Sanudo-Wilhelmy et al., 2014), 植物プランクトンの培養株を維持するのに使われる培地などに一般的に含まれる重要な栄養成分である. 海洋真核植物プランクトンの約半数の種は, 生長にビタミ

ン B_{12} を必要とするが自ら生合成できず, 環境中に存在する細菌などによって生産されたビタミン B_{12} を取り込む必要がある (Sanudo-Wilhelmy et al., 2014). よって, 自らビタミン B_{12} を生成できない種がこれらの実験で増殖応答を示したものと予想される. またビタミン B_{12} (コバルト) 以外でも, 亜鉛やマンガンも一部の海域では鉄と同様に, あるいは鉄と同時に植物プランクトン増殖を制限している可能性が示唆されている (Chappell et al., 2015; Browning et al., 2021). このような研究の進展により, 「海洋一次生産は単一の栄養物質により制限されているのではなく, 複数の栄養物質が同時に不足することにより制限されている」という「共制限」の概念 (Saito et al., 2008) が徐々に認識されている. この概念の普遍性を検証するためには, 今後, 「どの海域で」, 「どの植物プランクトンが」, 「どの栄養物質によって」, 「どの程度」影響を受けているか, 総合的に調べる必要があるだろう.

5. おわりに

海洋一次生産を支える植物プランクトン増殖の制御機構の解明は今後の地球温暖化の影響予測の観点でも重要なトピックである. 国際 GEOTRACES プロジェクト等の進展により, 近年海洋における微量元素元素分布に関する知見は蓄積されているが, それらの挙動と植物プランクトン増殖の関わりについては, まだ不明な点も多い. 今後は, 海洋一次生産を支える植物プランクトンの増殖機構や多様性との関わりに焦点を当てた研究の進展がより一層期待される.

参考文献

- Barbeau, K., E. L. Rue, K. W. Bruland, and A. Butler (2001), Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands, *Nature*, 413, 409–413.
- Bertrand, E. M., M. A. Saito, J. M. Rose, C. R.

- Riesselman, M. C. Lohan, A. E. Noble, P. A. Lee, and G. R. DiTullio (2007), Vitamin B12 and iron colimitation of phytoplankton growth in the Ross Sea, *Limnol. Oceanogr.*, *52*(3), 1079–1093.
- Brand, L. E. (1991), Minimum iron requirements of marine phytoplankton and the implications for the biogeochemical control of new production, *Limnol. Oceanogr.*, *36*(8), 1756–1771.
- Browning, T. J., E. P. Achterberg, A. Engel, and E. Mawji (2021), Manganese co-limitation of phytoplankton growth and major nutrient drawdown in the Southern Ocean, *Nat. Commun.*, *12*(1), 884.
- Browning, T. J., E. P. Achterberg, I. Rapp, A. Engel, E. M. Bertrand, A. Tagliabue, and C. M. Moore (2017), Nutrient co-limitation at the boundary of an oceanic gyre, *Nature*, *551*(7679), 242–246.
- Bruland, K. W., and E. L. Rue (2001), Analytical methods for the determination of concentrations and speciation of iron, in *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*, edited by D. R. Turner and K. A. Hunter, pp. 255–289, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- Chappell, D. P., J. Vedmati, K. E. Selph, H. A. Cyr, B. D. Jenkins, M. R. Landry, and J. W. Moffett (2016), Preferential depletion of zinc within Costa Rica upwelling dome creates conditions for zinc co-limitation of primary production, *J. Plankton Res.*, *38*(2), 244–255.
- Gledhill, M., and K. N. Buck (2012), The organic complexation of iron in the marine environment: a review, *Front. Microbiol.*, *3*, 69.
- Gledhill, M., and C. M. G. van den Berg (1994), Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.* *47*, 41–54.
- Hassler, C. S., C. M. G. van den Berg, and P. W. Boyd (2017), Toward a Regional Classification to Provide a More Inclusive Examination of the Ocean Biogeochemistry of Iron-Binding Ligands, *Frontiers in Marine Science*, *4*, 19.
- Hudson, R. J. M., and F. M. M. Morel (1990), Iron transport in marine phytoplankton: Kinetics of cellular and medium coordination reactions, *Limnology and Oceanography*, *35*(5), 1002–1020.
- Maldonado, M. T., R. F. Strzepek, S. Sander, and P. W. Boyd (2005), Acquisition of iron bound to strong organic complexes, with different Fe binding groups and photochemical reactivities, by plankton communities in Fe-limited subantarctic waters, *Global Biogeochemical Cycles*, *19*(4), GB4S23.
- Millero, F. J., W. Yao, and J. Aicher (1995), The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters, *Marine Chemistry*, *50*, 21–39.
- Moore, C. M., Mills, M. M., Arrigo, K. R. et al., 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nat. Geosci.*, *6*, 701–710.
- Morel, F. M. M., R. J. M. Hudson, and N. M. Price (1991), Limitation of productivity by trace metals in the sea, *Limnol. Oceanogr.*, *36*(8), 1742–1755.
- Saito, M. A., T. J. Goepfert, and J. T. Ritt (2008), Some thoughts on the concept of colimitation: Three definitions and the importance of bioavailability, *Limnol. Oceanogr.*, *53*(1), 276–290.
- Sanudo-Wilhelmy, S. A., L. Gomez-Consarnau, C. Suffridge, and E. A. Webb (2014), The role of B vitamins in marine biogeochemistry, *Ann. Rev. Mar. Sci.*, *6*, 339–367.

Shaked, Y., K. N. Buck, T. Mellett, and M. T. Maldonado (2020), Insights into the bioavailability of oceanic dissolved Fe from phytoplankton uptake kinetics, *ISME J*,

14(5), 1182–1193.

Twining, B. S., and S. B. Baines (2013), The trace metal composition of marine phytoplankton, *Ann. Rev. Mar. Sci.*, *5*, 191–215.