

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
環境学専攻自然環境コース

平成 18 年度

修士論文

海水中における生物由来ケイ酸のサイズ分布

Size distribution of biogenic silica in seawater

2006 年 3 月提出

指導教員 小川浩史 助教授

46718 田島義史

## 目次

1. 背景と目的	pp 2 - 3
2. 試料と方法	pp 4 - 7
2-1 採水及びろ過処理	
2-1-1 試料の採水	
2-1-2 BSi のろ過	
2-1-3 限外ろ過によるコロイド画分ケイ酸の濃縮	
2-2 培養珪藻を用いた BSi の分解実験	
2-3 試料の分析	
2-3-1 BSi の定量	
2-3-2 CSi の定量	
2-3-3 chl <i>a</i> の定量	
2-3-4 栄養塩の定量	
2-4 アルカリ抽出予備実験	
3. 結果	pp 8 - 12
3-1 中部北太平洋観測結果の概要	
3-1-1 観測結果の概要	
3-1-2 全海域における BSi 分布	
3-1-3 各海域における BSi の鉛直分布	
3-1-4 BSi の水柱内における濃度変化	
3-1-5 CSi の分布	
3-1-6 培養珪藻を用いた BSi 分解実験の結果	
3-2 相模湾及び黒潮周辺海域観測の結果	
3-2-1 BSi の鉛直分布	
3-2-2 BSi の経時変化	
4. 考察	pp 13 - 15
4-1 沈降に伴う BSi の溶解過程	
4-2 BSi の沈降・溶解過程における水温の影響	
4-3 BSi, CSi の存在形態	
5. 図表	pp 16 - 32
6. 謝辞	pp 33
7. 引用文献	pp 34 - 35

## 1 背景と目的

海洋における一次生産の大部分は植物プランクトンによって行われ、そのバイオマスが捕食者である高次の生物量に大きく影響する。そしてその一次生産を支えるのが植物プランクトンの成長に必要な栄養塩であり、一般的に硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ )、亜硝酸 ( $\text{NO}_2^-$ )、アンモニア ( $\text{NH}_4^+$ )、リン酸 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) の無機イオンを指す。そのためこれらの栄養塩が有光層内で欠乏すると植物プランクトンは成長が抑制される。外洋、特に熱帯・亜熱帯域においては陸由来の栄養塩供給がない上に成層によって深層からの供給も阻まれるため、植物プランクトンのバイオマスは小さい。一方で外洋においても高緯度海域や赤道などの湧昇域では、水柱内での鉛直混合によって深層より栄養塩の供給があるため高い一次生産性をもつ。また高緯度で栄養塩は豊富に存在するのにもかかわらず一次生産性の低い海域の存在も確認されており (HNLC 海域: High Nutrient Low Chlorophyll)、これは鉄律足が原因であると考えられている。

海洋の一次生産において、とりわけ珪藻の果たす割合は非常に大きく、全海洋における全一次生産の約 40% もしくは 45% が珪藻に起因する (Nelson et al, 1995; Mann, 1999) という試算も報告されている。珪藻が成長・増殖するためには、その被殻を形成する上で上記の栄養塩の他にケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ ) が不可欠である。海水中においてケイ酸の大部分は溶解態ケイ酸 (DSi: Dissolved Silica) で存在しており、これを珪藻が取り込んで形成される非結晶の被殻が生物由来ケイ酸 (Biogenic Silica: BSi) である。海洋において珪藻以外にケイ酸を必要とする生物としては、海綿や放散虫が知られている。珪藻は大型植物プランクトンの一種であり、一般的に直径が数  $\mu\text{m}$  - 数十  $\mu\text{m}$  である。さらに固体同士が結合して大きな群体を形成したりするために、小さな植物プランクトンが卓越する海域と比べて珪藻の優占する海域では生態系の栄養段階が少なくなり、大型の魚類が育つために良い漁場となる。大きな群体を形成した珪藻や、栄養塩律速などの環境ストレスによって細胞内密度を高めてシストとなった珪藻は水柱内を沈降する。また珪藻が捕食されてもケイ酸は捕食者にとって栄養価値がないため、糞粒として排出されて沈降する。これらの BSi は沈降しながら溶解し、溶解した DSi が濃度勾配によって有光層までいたると再び珪藻によって利用される。しかし BSi の一部は全て溶解することなく海底まで到達し、堆積物表層で DSi に溶解する。沈降 BSi は海洋において表層の炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を深層・海底へ輸送することが知られており、この働きは生物ポンプとよばれる。生物ポンプの強さは海洋の  $\text{CO}_2$  シンクとしての能力に反映されることから非常に重要であり、この働きは特に HNLC 海域で強いと考えられている (Dugdale et al, 1995; Dugdale and Wilkerson, 1998; Brzezinski et al, 2001)。また堆積物にたまった BSi (珪藻遺骸) は、過去に起こった地球環境の変動を解析する有効な指標として用いられている (Van Cappellen and Qiu, 1997)。

BSi の海水中における沈降速度や溶解速度、そして堆積物表層における BSi, DSi のフラックスについてはこれまで多くの研究がなされている。しかし、水柱内において BSi が沈

降・溶解しながらどのように分布しているかについて調べられた例は少ない。水柱内での BSi 研究があまりなされない背景には、BSi が海水中の全ケイ酸量に占める割合が非常に低いということがある。Issiki et al (1991) によると海水中のケイ酸をモリブデンブルー法で分析した DSi 値と ICP 分析した全ケイ酸量には数  $\mu\text{mol L}^{-1}$  の差しかないとされている。珪藻類のバイオマスが大きい北極海においても、BSi は DSi の 5% 程度であるという報告もある (Heiskanen, 1996)。これらの研究結果から考えれば、海洋のケイ酸循環において BSi の果たす役割は非常に小さいようにも思える。しかし海洋全体の大部分を占めるのは外洋の貧栄養海域であり、そこでは外部からの DSi 供給がほとんどないため、BSi 由来の DSi に寄与する割合が高い可能性がある。外洋の生態系、とりわけケイ酸の動態をとらえるためにはまず水柱内における BSi の分布を調べ、更に沈降における溶解過程を明確にする必要がある。

そこで本研究では、水柱内における BSi の存在状態を明らかにして、沈降過程において BSi がどのように変化するかを解明することを目的とした。まず BSi の分布をとらえるために海洋水柱内の存在する BSi のサイズ分画を行った。水柱内の BSi はこれまでもいくつかの研究で分析されてきたが、そこでは  $0.2 - 0.6 \mu\text{m}$  より大きい粒子状ケイ酸を全てまとめて BSi としており、それらがどのような大きさで分布するのかは良く分かっていない。BSi の沈降過程における変化を知るためにはサイズ分画を行ってそれぞれの分布を見ることが有効であると思われる。そこで本研究では BSi を  $>10 \mu\text{m}$ ,  $2 - 10 \mu\text{m}$ ,  $0.2 - 2 \mu\text{m}$  の 3 つの画分に分けてその分布を調べた。BSi の溶解過程はサイズ分画の結果だけで論じることができないので、さらに培養した珪藻を用いて BSi の分解実験を行った。BSi が捕食のない条件で溶解に伴いどのようなサイズ変化をするのかを、その時間軸を海洋における沈降過程と仮定して実験を行った。

本研究におけるもうひとつの目的は、コロイド画分ケイ酸 (Colloidal Silicate: CSi) の存在を明らかにすることである。海洋化学において溶存態と粒子態の境界は、ろ過操作によって便宜上  $0.2 - 0.6 \mu\text{m}$  で定義されることが多い。しかし実際にはコロイド態で存在する有機物について多くの研究がなされており、海洋生態を研究する上でコロイド画分に存在する物質は無視できない。ケイ酸に関しては、これまでその存在の有無について実際に調べられたことがない。ケイ酸の動態を知る上ではこれまで無視されてきた CSi の存在を確かめることが必要である。本研究では分子量分画を行うことによって、その存在を確認することを目的とした実験を行った。

## 2. 試料と方法

### 2-1 採水及び、ろ過処理

#### 2-1-1 試料の採水

観測は、海洋研究開発機構 JAMSTEC (Japan Agency for Marine – Earth Science and Technology) 所有の研究船白鳳丸による北部太平洋研究航海: KH 05 – 2 (2005. 8. 8 – 9. 21) 及び、淡青丸による相模湾及び黒潮周辺海域研究航海: KT 05 – 15 (2005. 6. 30 – 7. 7) において行った。KH 05 – 2 航海では西経 160° 上を南緯 10° から北上し、北緯 53° 36' までの 14 測点で行い (Figure 1)、各測点において深度 10 – 1000 m の 2 – 7 層から試料を採水した。KT 05 – 15 航海では 3 測点で観測を行い (Figure 2)、深度 10 – 1000 m の 3 – 7 層から試料を採水した。相模湾内の観測点 st. E では、7 月 5 日 p. m. 12:00 から 6 時間間隔で 5 回の定点観測 (st. E1: 12:00, E2: 18:00, E3: 0:00, E4: 6:00, E5: 12:00) を行った。CSi の分析は KH 05 – 2 航海で得られた試料のみ分析を行った。試料は CTD – CMS に取り付けられた  $1\text{ mol L}^{-1}$  HCl で洗浄済みの Niskin bottle により採水し、同時に水温、塩分、密度の観測を行った。さらに採水した海水から、基本データとして chl *a*、栄養塩 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) の分析を行った。

#### 2-1-2 BSi のろ過

BSi のろ過に使用したろ過筒やメスシリンダーなどの器具は、すべてガラス製でないものを利用した。得られた海水試料は船上にて直ちに直径 47mm Polycarbonate filter (Nuclepore Track – Etch Membrane: Whatman) を用いてろ過を施した。まず孔径 10  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過を行い、そのろ液を 2  $\mu\text{m}$  フィルターでろ過した。さらにそのろ液を 0.2  $\mu\text{m}$  フィルターでろ過することにより、BSi を  $>10\ \mu\text{m}$ , 2 – 10  $\mu\text{m}$ , 0.2 – 2  $\mu\text{m}$  の 3 つの画分に分別した。ろ過量は海域、深度、フィルターの孔径により異なるが 1 枚のフィルターにつき 500 ml – 4 L の海水をろ過した。また各画分の chl *a* を分析するために同条件のフィルターをそれぞれ複数枚作った。フィルターはアルミ箔に包んだうえで凍結保存して実験室へ持ち帰り、分析に用いた。0.2  $\mu\text{m}$  以下のろ液は 2 L のポリエチレン製容器に暗所・低温下で保存し、限外ろ過法による分子量分画の試料とした。

### 2-1-3 限外ろ過による CSi の分離

CSi の分離は、KH 05 - 2 航海において深度 10 m と 1000 m の試料で行った。<0.2  $\mu\text{m}$  の画分は BSi と同様のろ過方法ではサイズ分画できないため、攪拌型限外ろ過装置 (amicon) を用いて分子量分画を行った。分子量分画には 10 kDa (分子量 10000), 1 kDa (分子量 1000) の 2 段階の限外ろ過膜を用い、10 kDa - 0.2  $\mu\text{m}$ , 1k - 10 kDa, <1k Da の 3 つの画分に分けた。その手順を次に示す。まず 2 - 2.5 L の試料を限外ろ過膜に対し加圧ろ過し、膜上に保持される画分を 30 ml まで濃縮した。次に 270 ml の milli-Q 水を加え加圧ろ過するという作業を 2 - 3 回繰り返すことによって DSi を 1%程度になるまで除去し、最終的に 15 ml に濃縮した。膜状に保持される画分は 62 - 100 倍程度に濃縮されたことになる。濃縮された試料は 100 ml のポリエチレン製容器に保存し、暗所・低温下で実験室まで持ち帰り分析に用いた。

### 2-2 培養珪藻を用いた BSi の分解実験

KH 05 - 2 航海において、培養した珪藻を用いた BSi の分解実験を行った。植物プランクトンの培養は、北緯 33° 東経 143° にて採水した表面海水 20 L を 100  $\mu\text{m}$  メッシュでろ過したものに f 培地を 1/20 濃度で添加して液体培地とした (Guillard, 1975) 後、甲板水槽内で 2 日間培養した。そして植物プランクトンが増殖した海水を孔径 10  $\mu\text{m}$  の polycarbonate filter でろ過し、フィルター上に捕集された大型珪藻を貧栄養の海水 20 L に懸濁させ、暗所・室温 (24 - 28°C) で分解させた。培養珪藻の懸濁に用いた貧栄養海水は北緯 16° 東経 170° の亜熱帯海域表面より採水し、100  $\mu\text{m}$  メッシュでろ過して捕食者を取り除いたうえで使用した。サンプリングは分解開始から (0), 1, 3, 5, 10, 30 日目に行い、海水の試料と同様に BSi のサイズ分画及び CSi を分離して実験室に持ち帰り分析に供した。また同時に栄養塩分析用の試料も採取した。栄養塩分析用の試料は冷凍保存して研究室に持ち帰り、解凍して分析に用いた。DSi の分析のみ解凍後暗所・冷蔵条件で 1 週間保存してから分析を行った。また BSi のサイズ分画と同時に chl a のサイズ分画を行い、フィルターを冷凍保存して実験室へ持ち帰り分析に供した。

## 2-3 試料の分析

### 2-3-1 BSi の定量

BSi の定量には、最も広く用いられている方法の一つであるアルカリ抽出法を用いた。アルカリ抽出法はこれまで多くの研究例において様々なアルカリ溶液、抽出条件が検討されてきており、現在でも研究によって異なる条件が用いられていることが多い。主に用いられてきたアルカリ溶液は NaOH もしくは  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  であり、濃度は  $0.1 - 2 \text{ mol L}^{-1}$  と幅広いが、BSi の抽出能は pH に大きく影響を受けるとされている (Schluter and Rickert, 1998)。一方、本研究で対象とされる BSi の供給源は主に珪藻であると考えられるが、Kamatani and Oku (2000) によって珪藻由来の BSi をアルカリ抽出する際にはどのアルカリ溶液を用いてもほとんど差がなく、抽出時間による差も 20 分以降は変化のないことが報告されている。本研究では、海水中の BSi を対象に分析を行った Ragueneau et al (1994) の実験条件に基づいて実験を行った。

ポリプロピレン製 15ml 遠沈管の底にフィルターを押し込み、 $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH 4ml を加えて  $100^\circ\text{C}$  に加熱されているオーブンで 40 分間抽出させた。オーブンから出したら即座に水をはった容器に入れて、5 分間冷却させたのちに  $1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 1 ml を加えて中和した。中和した試料はフィルターを取り除いてから 4 ml をアクリル製スピッツ管に採り、Milli-Q 水 1 ml を加えてから分析に用いた。フィルターの碎片などが浮遊している場合には遠心分離 ( $1500\text{rpm}$ ,  $4^\circ\text{C}$ ,  $10\text{min}$ ) を行ってから上澄みをアクリル製スピッツ管に採った。分析はオートアナライザー AACS II 及び AACS III (BRAN LUEBBE) を用いて、モリブデンブルー法による比色分析を行った。また、本航海時に得た 8 つのサンプルで BSi の分析の繰り返し精度を求めた結果は、CV 値で  $6.2 - 11.3\%$  であった。

### 2-3-2 CSi の定量

限外ろ過によって得られたコロイド画分の濃縮溶液に対するケイ酸の分析は、BSi 試料と同条件になるように調整してアルカリ抽出を行った。限外ろ過試料 4.5 ml をポリプロピレン製遠沈管に移し、 $2 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH 0.5 ml を加えて BSi の分析と同条件下で抽出した。冷却後は  $1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl 1.25 ml で中和し、そのままアクリル製スピッツ管に移し変えて分析に用いた。限外ろ過の際に 1% まで DSi を除去したが、正確に CSi のみを定量するために、サンプルをアルカリ抽出処理せずに分析したコントロール値を求めた。そしてその分析値とアルカリ抽出処理を施したサンプルの分析値との差から、CSi 濃度を算出した。

### 2-3-3 chl *a* の定量

chl *a* 分析用にろ過した各サイズの Polycarbonate filter をザルステットチューブに移し、ディスペンサーを用いて N-N'-ジメチルホルムアミド (DMF) 6 ml を加えて chl *a* を抽出した。抽出は低温下で 1 日間行った。抽出したサンプルはキュベットに移し、蛍光光度計 (10-AU Fluorometer : Turner Designs) を用いて分析した。

### 2-3-4 栄養塩の定量

オートアナライザー-AACSⅢを用いて SiO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>をそれぞれ比色分析によって測定した。栄養塩は船上で SiO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の分析を行い、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>については冷凍保存して実験室へ持ち帰り、解凍して分析を行った。

### 2-4 BSi 分析法の検討

本研究で行った BSi の分析は Ragueneau et al (1994) の実験条件に基づいているが、本研究に適用できることを確認するためにサンプル分析の前に分析方法の検討を行った。検討ではアルカリ抽出を行ったサンプルがモリブデンブルー法による比色分析で正確に定量出来るかについて確認した。0.2 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液を用いて 15 μ mol L<sup>-1</sup> のケイ酸標準液を作成し、100°C・40 分の条件下に置いた後 1 mol L<sup>-1</sup> HCl 1 ml を加えて比色分析を行った。その結果、分析値は 15.09 ± 0.13 μ mol L<sup>-1</sup>であった。これによりアルカリ抽出-中和の過程がケイ酸の分析に誤差をもたらさないことを確認した。



### 3. 結果

#### 3-1 中部北太平洋観測の結果

##### 3-1-1 観測結果の概要

KH-05-2 航海では西経 160° 線上、南緯 10° から北緯 53.6 度までの広い緯度勾配の測線に沿った観測を行った。観測海域は深度が 5000-6000m であり、北へ行くほど低水温低塩分であった。赤道湧昇海域と亜寒帯海域を除くと表層は貧栄養であり、BSi, chl *a* 濃度共に非常に低かった。赤道湧昇海域と亜寒帯海域の表層では BSi, chl *a* 濃度が貧栄養海域と比べて著しく高かったが、chl *a* のサイズ組成を見ると全ての観測点において 0.2-2 $\mu$ m 画分の割合が最も大きかったことから、サイズの小さい植物プランクトンが優占していたことが分かる (Figure 3)。また、BSi のサイズ組成では 0.2-2  $\mu$ m 画分が非常に少なかったことから (Figure 4)、本航海では全ての観測点において珪藻がほとんど存在していなかったことが推測できる。観測項目の実測値は Table 1 に示す。

##### 3-1-2 全海域における BSi 分布

BSi 濃度はこれまでに研究報告がなされているように、同海水中に含まれている DSi 濃度と比べて著しく濃度が低く、1%にも満たなかった。いずれの海域においても表層では > 10  $\mu$ m 画分の濃度が最も高く、これは珪藻のバイオマスを反映しているものと考えられた。chl *a* 極大層の深度は海域によって異なったが、熱帯・亜熱帯海域では 100-150 m、亜寒帯・赤道湧昇海域では 100 m 以浅であった。また、BSi 極大層の深度は必ずしも chl *a* 極大層と一致しなかった。BSi のサイズ毎の鉛直分布の特徴は海域により異なり、熱帯海域から亜寒帯海域にかけて鉛直分布の特徴が推移していく傾向が認められた。以下に各海域における鉛直分布の特徴を述べる。>0.2  $\mu$ m の BSi の和を全 BSi とした。各観測点における BSi の鉛直分布図は Figure 5-1, 5-2 に示す。

##### 3-1-3 各海域における BSi の鉛直分布

###### 1) 熱帯海域 (10° S, 7, 10, 15° N)

BSi 極大層における濃度は 5.5-10 nmol L<sup>-1</sup> の範囲で非常に低かった。これは表層の栄養塩が枯渇していたために、珪藻のバイオマスが少なかったことが原因と考えられる。熱帯海域の鉛直的な BSi サイズ分布の特徴としては、深度 200-1000 m において 2-10  $\mu$ m,

0.2 – 2  $\mu\text{m}$  画分の BSi 濃度が高くなり、全 BSi 濃度はほとんど濃度が変化しない傾向が見られた。また、深度 1000m においては 0.2 – 2  $\mu\text{m}$  画分の濃度が最も高くなる現象が熱帯にのみ見られた。

## 2) 赤道湧昇海域 (5, 0° S)

太平洋の赤道付近では貿易風の影響で強い湧昇が起こっているため、熱帯域であっても表層において栄養塩の濃度が高い。そのため珪藻を含む一次生産量が豊富であり、BSi 極大層における濃度は 69 – 71  $\text{nmol L}^{-1}$  の範囲で他の熱帯海域をはるかに上回った。しかし鉛直的な分布の特徴としては上記の熱帯海域と同様の特徴を示した。

## 3) 亜熱帯海域 (20, 26.3, 30° N)

熱帯海域と同様の理由から BSi 濃度は概して低く、BSi 極大層の濃度は 9.5 – 27  $\text{nmol L}^{-1}$  の範囲であった。しかし鉛直分布としては熱帯域とは若干異なる特徴が見られ、深度 200 m 以深において > 10  $\mu\text{m}$  画分に加え 2 – 10  $\mu\text{m}$  画分の濃度の減少が認められた。BSi 濃度は表層では低く、深度 100 – 150 m 付近で最大となる特徴的な分布が見られた。

## 4) 温帯海域 (35, 40° N)

BSi 極大層における濃度は 15 – 17  $\text{nmol L}^{-1}$  の範囲であり、全ての画分で中深層以深、濃度が低下する傾向が認められた。ただし 0.2 – 2  $\mu\text{m}$  画分については他の画分に比べて濃度勾配が小さかった。

## 5) 亜寒帯海域 (45, 50, 53.6° N)

亜寒帯海域では表面水温が非常に低いことから水柱内での鉛直混合が起こり、表層でも栄養塩が豊富である。そのため赤道湧昇海域と同様に珪藻のバイオマスが大きく、BSi 極大層における濃度は 102 – 363  $\text{nmol L}^{-1}$  の範囲で他の海域と比べて非常に高かった。鉛直分布の特徴としては温帯海域と同様で、全ての画分で深度が深くなるほど濃度が低下した。北緯 53.6° の測点のみ極端に BSi 濃度が高く、表層では北緯 50° の 3 倍以上の濃度を示した。

### 3-1-4 BSi の水柱内における濃度変化

表層で全 BSi 濃度が高かった赤道湧昇海域と亜寒帯海域では深度に伴い減少したが、貧栄養海域では深度による差がほとんどなかった。深度 10 m ではすべての観測点において > 10  $\mu\text{m}$  画分の濃度が最も高かったが、200 – 1000 m で 2 – 10  $\mu\text{m}$  画分との逆転が見られた。また、一部の貧栄養海域では深度 1000 m で 0.2 – 2  $\mu\text{m}$  画分の BSi が最も高くなった。全

BSiに占める各画分の比率を計算した結果、全ての海域において深度が深くなるほど小さい画分のBSiの割合が相対的に高くなるという共通した傾向が認められた (Figure 6)。このことはBSiが沈降の過程において溶解し、サイズが小さくなっていることを示唆している。

赤道湧昇海域と亜寒帯海域では表層の全BSi濃度が同程度であっても、鉛直的なサイズ分布は異なった。赤道湧昇海域では全BSi濃度の極大層が10mにあり、200mではその9・15%まで減少した。しかし200-1000mではほとんど変化がなかった。それに対して亜寒帯海域では全BSi極大層の10・35mと比べて200mでは32-83%の濃度があり、さらに1000mでは200mの16-30%に減少した。全BSi濃度の水平分布を見ると、表層では貧栄養海域と亜寒帯・赤道湧昇海域の間に20-100倍程度もの濃度差があったが、1000mになるとその差は最大でも10倍以下まで小さくなり、深層ほど海域による濃度差がなくなる傾向が認められた (Figure 4)。

### 3-1-5 CSiのケイ酸の分布

本研究では限外ろ過処理で分離・濃縮することによって、10 kDa・0.2  $\mu\text{m}$ 画分からアルカリ抽出処理を行うことによって検出することのできるCSiを、全ての試料から測定することに成功した。CSiの測定は深度10m, 1000mの2層で行った。一方よりサイズの小さな1k-10kDa画分ではCSiの存在を有意に検出することができなかった。この画分ではアルカリ処理せずにモリブデンブルー法で比色分析を行った際に10 kDa・0.2  $\mu\text{m}$ の同測定結果と比べて濃度が数倍高く測定されたことから、膜上に一部のDSiが濃縮されていた可能性がある。この結果より、限外ろ過法によって分離することのできるCSiとDSiの境界は10 kDaの付近であるものと考えられる。

CSi濃度はDSiに比べると非常に微量であり、0.75-3.69  $\text{nmol L}^{-1}$ の範囲だった。分析結果はTable 3に示す。海域による濃度差はBSiのそれほど極端ではなかったが、10mの水平分布では赤道湧昇海域と亜寒帯海域で若干高くなる傾向が見られた (Figure 7)。1000mの水平分布からははっきりとした傾向が見られなかったが、熱帯・亜熱帯の貧栄養海域では10mの濃度と逆転、もしくは同等の濃度になる現象が見られた。海域による濃度差が小さいことから、DSi以外の全BSi濃度に占めるCSiの割合は貧栄養海域ほど大きくなり、その割合は最大で30%程度にもなった (Figure 8)。この結果は、これまでBSi分析で測定されたことのないコロイド画分のケイ酸が全BSi濃度の見積もりに大きく影響を与える可能性を示唆している。北緯53.6°の観測点では深度100m, 200mのサンプルも分析を行い、鉛直分布を得ることができた。その結果は同観測点の0.2-2  $\mu\text{m}$ 画分の鉛直分布と類似していた。このことはコロイド画分のケイ酸がBSiの分解過程で生成するものであることを示していると考えられる。このことについては考察で詳しく述べる。

### 3-1-6 培養珪藻を用いた BSi の分解実験の結果

全 BSi 濃度は分解開始時の  $2.91 \mu\text{mol L}^{-1}$  から 30 日目には  $0.34 \mu\text{mol L}^{-1}$  まで減少した。DSi 濃度は分解開始時では  $>10 \mu\text{m}$  画分 BSi よりも濃度が低かったが、開始直後から増加し続け、3 日目には逆転した。BSi と DSi を合計した全ケイ酸濃度は開始から 5 日目まではほぼ一致したが、30 日目では  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  程度の差がでた。分解開始時には  $>10 \mu\text{m}$  画分が全 BSi 濃度、chl *a* 濃度のそれぞれ 91%、94% を占めた。 $>10 \mu\text{m}$  画分の BSi 濃度は、1 日目から 3 日目にかけて最も大きく減少したが、同時に 2–10  $\mu\text{m}$  画分の増加が見られた。しかし画分間で濃度が逆転することなく、30 日目までともに減少した (Table 4, Figure 9)。0.2–2  $\mu\text{m}$  画分は 5 日目に最も濃度が高くなったがそれでも  $0.08 \mu\text{mol L}^{-1}$  であり、上の 2 つの画分と比べて著しく濃度が低かった。濃度の変動幅は  $0.07 \mu\text{mol L}^{-1}$  程度だった。

CSi 濃度は海洋のサンプルと比べると濃度が高く、3 日目では  $9.45 \text{ nmol L}^{-1}$  であったが、分解実験に用いた貧栄養海水中にも数  $\text{nmol L}^{-1}$  程度が存在していたと思われるため、全てが分解開始から生成されたものとはではないと考えられる。CSi は 3 日目から減少傾向が見られ、30 日目では  $0.6 \text{ nmol L}^{-1}$  と現場海水中の低濃度時と同等になった。全 BSi に占める CSi の割合は最大でも 0.7% 程度であり、現場海水中と比べて著しく低かった。

chl *a* は分解開始から 10 日目までにほとんど消失し、3 日目に 2–10  $\mu\text{m}$  画分の濃度が若干高くなる現象が見られた (Table 5, Figure 10)。貧栄養・暗条件で植物プランクトンが成長・増殖することは考えられないので、これは大きな群体を形成していた珪藻がばらけたりすることによってこの画分に入ったためだと推測される。他の栄養塩については、BSi の溶解が進むにつれてアンモニア濃度が高くなっていった。その間硝酸、亜硝酸濃度は非常に低かったが、30 日目ではアンモニアが消失し、硝酸、亜硝酸が同等の濃度になった。リン酸濃度は開始から高くなり続けたが、5 日目から 30 日目ではほとんど濃度変わらなかった。

## 3-2 相模湾及び黒潮周辺海域観測の結果

### 3-2-1 BSi の鉛直分布

BSi の鉛直分布は測点により大きく特徴が異なった。外洋域と異なり沿岸域では河川由来の BSi や鉍物由来のケイ酸が混在していた可能性があり、また様々な特徴を持つ水塊が混在していたことが原因していたことが考えられる。本研究では用いたアルカリ抽出法で鉍物由来のケイ酸がどの程度抽出されるか確認していないため、その影響がどれほどあるかは不明である。各測点における BSi の鉛直分布図を Figure 11 に示す。

黒潮外洋域の st. A は 100 m で BSi 極大となった。全 BSi 極大層の濃度は  $50 \text{ nmol L}^{-1}$  であり 250 m では  $18 \text{ nmol L}^{-1}$  に減少したが、1000 m では  $25 \text{ nmol L}^{-1}$  と若干濃度が増加した。鉛直分布は KH 05-2 航海における同緯度海域で得られた結果と類似していたが、濃度は 2 倍程度高かった。

相模湾内の 2 測点では st. A と比べて著しく濃度が高かった。st. D は表層 10 m で BSi 極大となり、濃度は  $343 \text{ nmol L}^{-1}$  だった。最も内湾部に位置する st. E では他の 2 測点と鉛直分布が大きく異なり、深層 1000 m で最も濃度が高くなり  $406 \text{ nmol L}^{-1}$  だった。BSi の鉛直分布が沈降によってのみ支配されているとしたら、有光層より深層で BSi 濃度が増加することは考えられない。相模湾では様々な由来の水塊によって複雑な海洋構造をしていることが知られており、BSi の鉛直分布を沈降過程のみで説明することはできず、深度によって様々な水塊の移流の影響を受けていたものと考えられる。

### 3-2-2 BSi の経時変化

St. E において 6 時間間隔で行った 5 回の定点観測では、表層で全 BSi の大きな濃度変化が見られた。全 BSi 極大は 10-30 m に存在し、濃度は  $111-175 \text{ nmol L}^{-1}$  の範囲で変動した (Figure 12)。表層では様々な水塊が進入していたことや、珪藻の日周鉛直運動などが表層の BSi 濃度に影響を与えていた可能性が考えられる。0.2-2  $\mu\text{m}$  画分の鉛直分布はほとんど変化がなく、主に大きなサイズ画分の BSi が変動していたことが分かる。200 m では全 BSi 濃度は  $56-75 \text{ nmol L}^{-1}$  の範囲で、各画分とも濃度変動が小さかった。この結果は、深層ほど BSi 濃度およびサイズ組成が安定していることを示唆している。

## 4 考察

### 4-1 沈降に伴う BSi の溶解過程

本研究の結果より、BSi が沈降する過程においてサイズ組成が変化していることが明らかとなり、BSi が水柱内において溶解する過程でサイズが小さくなる特徴が示唆された。しかしサイズ分布の鉛直変化だけでは沈降過程でどのように溶解しているのか言及することは難しいので、培養珪藻を用いた BSi の分解実験の結果と合わせて考察する。

外洋における BSi の主たる供給源である珪藻は  $>10 \mu\text{m}$  画分もしくは  $2-10 \mu\text{m}$  画分に入るため、表層ではこの 2 つのサイズ画分が全 BSi 濃度の 8-9 割を占めた。これは、表層では光があり微量ながら栄養塩も存在するため、BSi の溶解より生産が卓越していることが原因と考えられる。海洋表層 200 m 以浅では BSi の溶解速度を生産速度が上回る (Mark et al, 2003) という報告もある。 $>10 \mu\text{m}$  画分の BSi は極大層から深度とともに減少する傾向が全ての測点で見られた。 $2-10 \mu\text{m}$  画分の BSi の極大層は熱帯・亜熱帯海域では  $>10 \mu\text{m}$  画分と一致するのに対し、亜寒帯海域では  $>10 \mu\text{m}$  画分よりも深い層で極大となる傾向が認められた。分解実験の結果では、 $>10 \mu\text{m}$  画分の BSi は分解開始時から減少し続けるのに対し、 $2-10 \mu\text{m}$  画分は 3 日目に極大を示したことから、各画分の極大がずれる傾向は亜寒帯海域の鉛直分布と類似していた。これらの結果から、BSi は、亜寒帯海域ではある程度一定の速度で沈降しながら溶解するが、熱帯・亜熱帯海域では沈降がゆっくりで、表層内で溶解が進行している可能性が考えられる。これを証明するためには今後各海域で BSi の沈降速度を測定する必要がある。

$0.2-2 \mu\text{m}$  画分の BSi はほとんどの測点において  $2-10 \mu\text{m}$  画分の鉛直分布を反映していたが、上の二つの画分と比べてかなり濃度が低く、海域・深度による濃度勾配が小さかった。その濃度は亜寒帯の 2 測点の表層を除くと  $0.3-4.6 \text{ nmol L}^{-1}$  の範囲だった。BSi が沈降しながら DSi として溶解すると考えれば、小さい画分になるほど濃度が低くなることは説明できる。さらに、粒子のサイズが小さくなれば体積に対する表面積の割合が増して溶解速度が速くなると考えられるため、 $0.2-2 \mu\text{m}$  画分が上の二つの画分と比べて低濃度であることは説明できる。しかし、全 BSi の極大層と 1000 m で  $0.2-2 \mu\text{m}$  画分の濃度が同程度だったことや、貧栄養海域の深層で他の画分より濃度が高くなったことは説明がつかない。 $0.2-2 \mu\text{m}$  画分と同様に CSi も、10 m と 1000 m で大きな濃度勾配はなかった。またその水平分布については  $0.2-2 \mu\text{m}$  画分のものと同様であり、濃度もほぼ同程度であった。分解実験の結果でも  $0.2-2 \mu\text{m}$  画分と CSi は低濃度で推移し、30 日目では海洋と同程度の濃度になった。なぜ小さい二つの画分が大きい画分と比べて保存的なのかについての考察は 4-3 で述べる。

全 BSi 濃度は海域・深度により大きく異なったが、貧栄養海域では深度によらず  $5-20 \text{ nmol L}^{-1}$  の範囲であった。表層で BSi 濃度の高かった赤道湧昇海域でも 200 m ではこの濃

度に近づき、1000 m にかけて濃度の変化はほとんどなかった。それに対して亜寒帯海域の 2 測点では、200 m の全 BSi 濃度が 76–116 nmol L<sup>-1</sup> だったが、1000 m では 13–35 nmol L<sup>-1</sup> に減少した。BSi が溶解しながら沈降することを考えれば深層に向かうにつれ濃度は直線的に減少するはずであるが、全 BSi 濃度が 5 nmol L<sup>-1</sup> より減少することはなかった。また、表層の全 BSi 濃度によらず、1000 m ではほとんどの測点でこの濃度に近づいた。これらの結果は、海水中の全 BSi 濃度が 5–10 nmol L<sup>-1</sup> 程度になると溶解が抑制される可能性を示唆しており、大部分の外洋域では 1000 m までにこの濃度になることを示している。しかし海水中で DSi が飽和していることはないため、溶解が抑えられる原因は不明であり、今後 1000 m 以深の BSi 分布も調べる必要がある。

#### 4-2 BSi の沈降・溶解過程における水温の影響

本研究によって BSi の鉛直分布は海域によって異なることが明らかとなった。特に熱帯・亜熱帯海域と亜寒帯海域では鉛直分布が大きく異なり、沈降・溶解の過程が一様でないことを示している。この違いをつくる要因としては、沈降速度または溶解速度が異なることが考えられる。まず、熱帯・亜熱帯海域では亜寒帯海域より沈降速度がゆっくりであり溶解速度が同じであると仮定すると、鉛直分布の違いを説明することができる。一方、沈降速度が変わらなくても溶解速度が異なれば同じく説明は可能である。本研究では試料内の BSi の沈降速度の測定は行っていないが、沈降粒子としての役割が大きいと考えられる表層における >10 μm 画分の BSi の割合が海域によって大きく異なることから (Figure 6)、ここでは主に溶解速度の違いに着目して考察する。熱帯・亜熱帯海域と亜寒帯海域で最も異なった環境要因の一つに水温がある。BSi の溶解に関するこれまでの研究から、BSi は水温が高いほど溶解速度が速いことが知られている (Kamatani and Riley, 1979; Kamatani, 1982)。Table 1 でも示したように深度 10 m の水温において、熱帯・亜熱帯海域では 27–29°C なのに対して亜寒帯海域では 12–16°C と最大で 16°C 程度の差があった。1000 m になると海域による水温差が 2°C 以下になったが、その間の鉛直勾配が異なった。特に表層内では水温の鉛直勾配が大きく異なり、熱帯・亜熱帯海域では 1000 m まで水温が緩やかに低下したのに対して、亜寒帯海域では表層数 10 m までに水温が急激に下がった (Figure 13)。従って、水温の高い熱帯・亜熱帯海域の表層では BSi の溶解速度が速いため 200 m までに大部分の BSi が溶解し、それに対して亜寒帯海域では表層水温が低いために溶解速度が遅く、1000 m まで徐々に溶解したことが結果として BSi の鉛直分布の違いとなって現れたと考えられる。しかし亜寒帯海域であっても北緯 45° の測点では赤道湧昇海域と類似した鉛直分布を示していたため、必ずしも水温のみが鉛直分布の決定要因であるとは言い切れない。今後は BSi の鉛直的なサイズ分布と同時に水柱内の BSi の沈降速度、あるいは海流の影響による移流の効果についても検討する必要がある。

#### 4-3 BSi, CSi の存在形態

<0.2  $\mu\text{m}$  の BSi, CSi は大きい画分の濃度に関係なく 5  $\text{nmol L}^{-1}$  以上の濃度で保持することが明らかになった。サイズが小さいと溶解が早くなると考えれば、全 BSi 濃度の低い海水中では <0.2  $\mu\text{m}$  の画分はもっと低濃度になることが自然である。そこでまず考えられるのが、測定された <0.2  $\mu\text{m}$  の画分の BSi, CSi は何らかの理由で溶解しにくい状態で沈降しているという可能性である。小さな BSi, CSi が溶解しにくくなる原因として考えられるのは、その表面に難分解性有機物や金属などが付着、もしくは BSi を覆うことによって海水との接触面積が小さくなる可能性である。表面に付着物のない <0.2  $\mu\text{m}$  の画分の BSi は非常に短時間で溶解するため、このサイズの滞在時間は非常に短い。しかし一部が溶解しにくい形態で沈降するために、それらの BSi が深層まで濃度があまり変化することなく存在していると考えれば海域や深度による差が小さいことはある程度説明できる。貧栄養海域では 2・10  $\mu\text{m}$  画分も 0.2・2  $\mu\text{m}$  画分と似た鉛直分布を示しており、>10  $\mu\text{m}$  画分も 1000 m で完全に消失することはなかったことから、その現象は <0.2  $\mu\text{m}$  の画分に限ったことではないと思われるが、体積に対して表面積の割合が高いサイズの小さなものほど受ける影響は大きいと考えられる。

CSi はこれまで測定されたことがなく、BSi と DSi の境界付近に存在するケイ酸はであるため、それがどのような過程で生成するものかは不明である。生成過程としてはまず、粒子態の BSi が溶解して小さくなる過程で生成する、もしくは DSi が重合して生成するという 2 つの可能性が考えられる。本研究の結果から、後者の可能性は低いと考えられる。その理由は、DSi 濃度が著しく異なる深度 10 m と 1000 m で CSi は濃度差がほとんどなく、ほとんどの測点において DSi 濃度の低い 10 m の方で高かったからである。結果でも述べたように CSi の水平分布は 0.2–2  $\mu\text{m}$  画分と類似しており (Figure 14)、北緯 53.6° の測点では 4 層で測定を行ったが、その鉛直分布は同測点の 0.2–2  $\mu\text{m}$  画分のものと類似していた (Figure 15)。これらの結果からは BSi の分解過程で存在する可能性が高いように思われる。しかしこれらの考察は、CSi がケイ酸のみからなるとして成り立つものである。特に CSi や 0.2–2  $\mu\text{m}$  画分の BSi は低濃度であるため、このサイズにあたる他の物質と結合したケイ酸から成っているという可能性も考えられる。そのため CSi が必ず BSi の溶解過程で存在するとは限らない。今後は各サイズの BSi, CSi がそれぞれどのような形態で存在するのか、それぞれの溶解速度がことなるのかについて解明することが必要である。



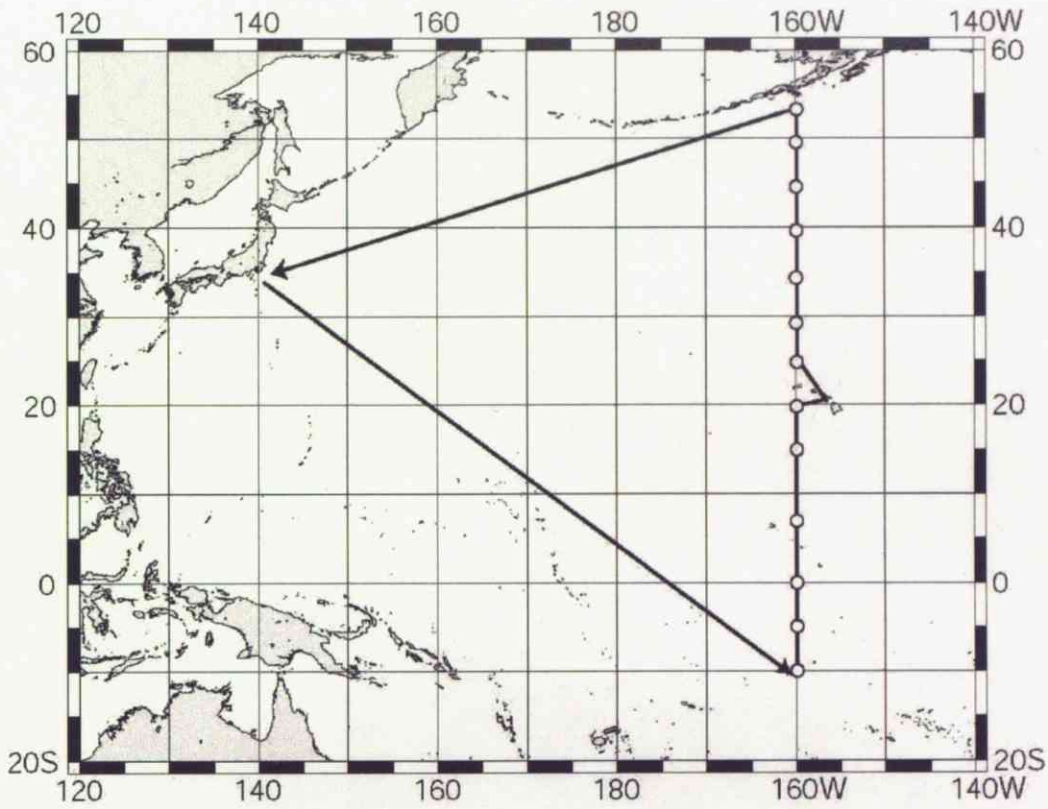


Figure 1. KH-05-2 航海図。白抜き丸は観測点

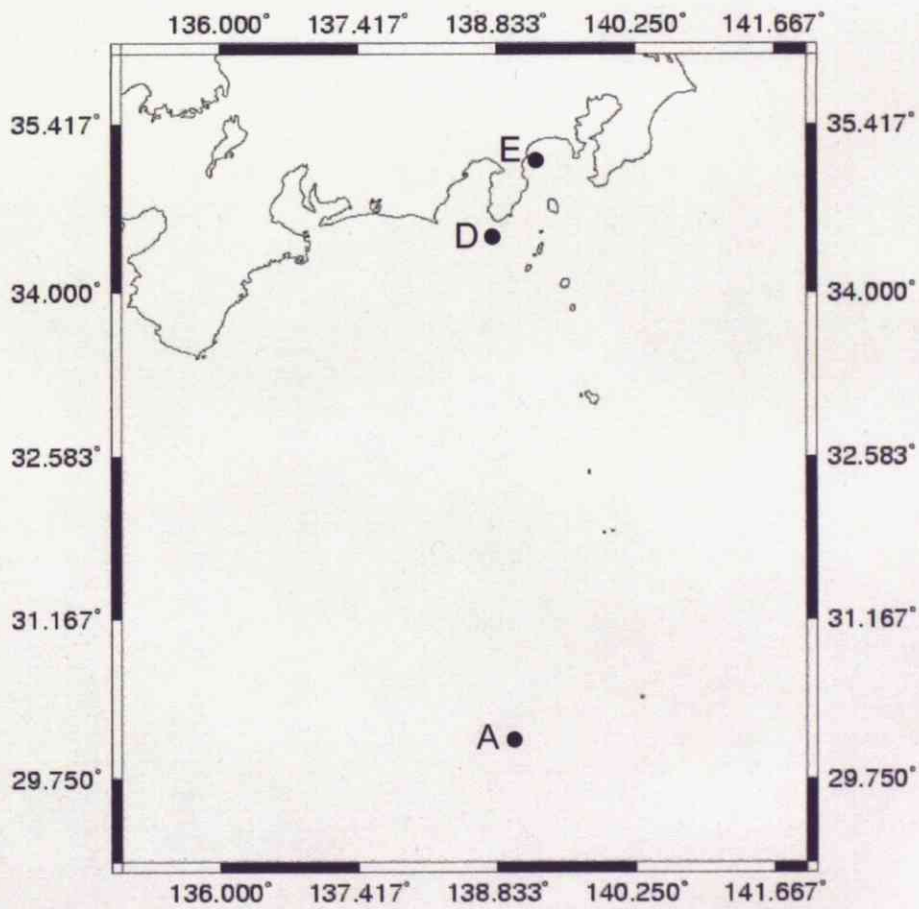


Figure 2. KT-05-15 航海図。st. A は黒潮外洋。



Station	Latitude (N)	Depth (m)	chl a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Sarnity (PSU)	Sigma- $\theta$	DO ( $\text{ml L}^{-1}$ )
			>10 $\mu\text{m}$	2-10 $\mu\text{m}$	0.2-2 $\mu\text{m}$	total				
1	-10	10	0.003	0.006	0.037	0.046	28.97	35.66	22.6	4.48
		50	0.003	0.006	0.016	0.025	28.85	35.67	22.62	4.47
		135	0.001	0.01	0.121	0.132	26.5	36.34	23.8	4.05
		200	0.002	0.011	0.02	0.033	22.83	36.18	24.88	3.64
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	4.32	34.54	27.39	2.43
2	-5	10	0.015	0.023	0.114	0.152	28.32	35.39	22.57	4.53
		75	0.016	0.021	0.117	0.154	28.29	35.39	22.59	4.51
		100	0.012	0.021	0.09	0.123	28.25	35.45	22.62	4.33
		200	<0.001	<0.001	0.002	0.002	15.84	35.25	25.94	2.35
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	4.59	34.54	27.34	2.1
3	0	10	0.029	0.035	0.194	0.258	27.27	35.45	22.97	4.4
		35	0.031	0.033	0.229	0.293	27.23	35.44	22.98	4.35
		100	0.006	0.008	0.04	0.054	24.63	35.47	23.85	3.15
		200	<0.001	<0.001	<0.001	0	14.71	35.04	26.02	3
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	4.7	34.55	27.36	1.93
4	7	10	0.002	0.001	0.048	0.051	28.78	34.42	21.67	4.5
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	4.97	34.55	27.35	1.12
5	10	10	0.001	0.003	0.024	0.028	27.69	34.44	22.07	4.54
		50	0.003	0.007	0.029	0.039	27.06	34.51	22.34	4.63
		105	0.005	0.013	0.133	0.151	20.96	34.75	24.45	4.5
		200	<0.001	<0.001	0.003	0.003	11.29	34.69	26.48	0.22
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	4.44	34.55	27.39	1.07
6	15	10	0.005	0.013	0.031	0.049	27.05	34.71	22.48	4.63
		100	0.006	0.014	0.086	0.106	26.32	34.85	22.81	4.72
		150	0.002	0.008	0.126	0.136	23.06	35.16	23.87	4.48
		200	<0.001	<0.001	0.014	0.014	17.37	34.6	25.02	3.99
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	4.58	34.53	27.32	0.99
7	20	10	0.001	0.011	0.031	0.043	26.9	35.02	22.76	4.66
		50	0.004	0.013	0.053	0.07	24.4	35.14	23.63	4.97
		106	0.008	0.023	0.229	0.26	21.95	35.18	24.38	4.78
		200	<0.001	<0.001	0.003	0.003	16.98	34.66	25.26	4.37
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	4.17	34.52	27.4	1.24
8	26.3	10	0.003	0.009	0.021	0.033	27.46	35.36	22.81	4.71
		90	0.009	0.019	0.168	0.196	17.6	34.92	25.31	5.12
		200	<0.001	<0.001	0.002	0.002	14.78	34.54	25.69	4.83
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	3.69	34.42	27.32	0.78
9	30	10	0.002	0.005	nd	0.007	26.56	35.09	22.92	4.68
		50	0.003	0.01	nd	0.013	17.34	34.49	24.75	6.18
		90	0.008	0.04	nd	0.048	14.32	34.49	25.6	5.42
		200	<0.001	<0.001	nd	0	12.84	34.4	25.94	5.23
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	3.56	34.35	27.32	0.27
10	35	10	0.002	0.015	0.029	0.046	25.1	34.48	22.93	4.86
		60	0.012	0.067	0.169	0.248	14.55	34.3	25.71	6.55
		100	0.002	0.018	0.072	0.092	12.62	34.35	25.97	5.5
		200	<0.001	<0.001	<0.001	0	11.37	34.24	26.13	5.52
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	3.33	34.31	27.31	0.33
11	40	10	0.004	0.012	0.028	0.044	21.06	33.58	23.4	5.32
		50	0.116	0.095	0.221	0.432	11.99	33.67	25.54	6.62
		100	0.002	0.007	0.014	0.023	10.46	33.89	25.99	5.75
		200	<0.001	0.001	0.001	0.002	9.65	34.11	26.31	5.14
		300	<0.001	<0.001	<0.001	0	8.2	34.02	26.47	4.71
		500	<0.001	<0.001	<0.001	0	5.6	33.99	26.81	2.64
12	45	1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	3.29	34.32	27.32	0.47
		10	0.027	0.094	0.086	0.207	15.87	32.73	24.03	5.96
		60	0.023	0.038	0.125	0.186	8.42	32.96	25.52	6.78
		100	0.008	0.026	nd	0.034	6.8	33.05	25.88	6.61
		200	<0.001	0.001	nd	0.001	6.88	33.86	26.53	5.02
13	50	1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	3.05	34.35	27.36	0.6
		10	0.012	0.063	0.084	0.159	12.56	32.29	24.35	6.19
		35	0.008	0.04	0.103	0.151	10.4	32.43	24.55	6.76
		100	0.003	0.008	nd	0.011	4.11	33.5	26.58	3.51
		200	<0.001	<0.001	nd	0	3.94	33.9	26.91	1.05
		300	<0.001	<0.001	<0.001	0	3.88	34.03	27.02	0.54
14	53.6	500	<0.001	<0.001	<0.001	0	3.53	34.2	27.19	0.4
		1000	<0.001	<0.001	<0.001	0	2.71	34.41	27.44	0.57
		10	0.066	0.335	1	1.401	12.35	31.58	23.84	6.35
		100	0.007	0.006	0.009	0.022	5.03	33.22	26.16	4.27
		200	0.003	0.002	0.001	0.006	4.39	33.84	26.82	1.61
1000	0.001	<0.001	0.002	0.003	2.98	34.37	27.38	0.39		

Table 2. 各観測点、深度における chl a、POC 及びその他の環境データ

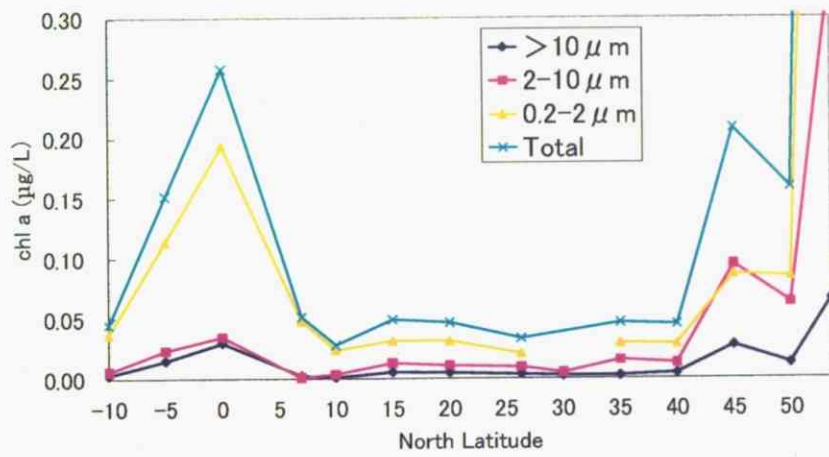


Figure 3. 西経 160° 線上、深度 10 m における各画分 chl a の水平分布図

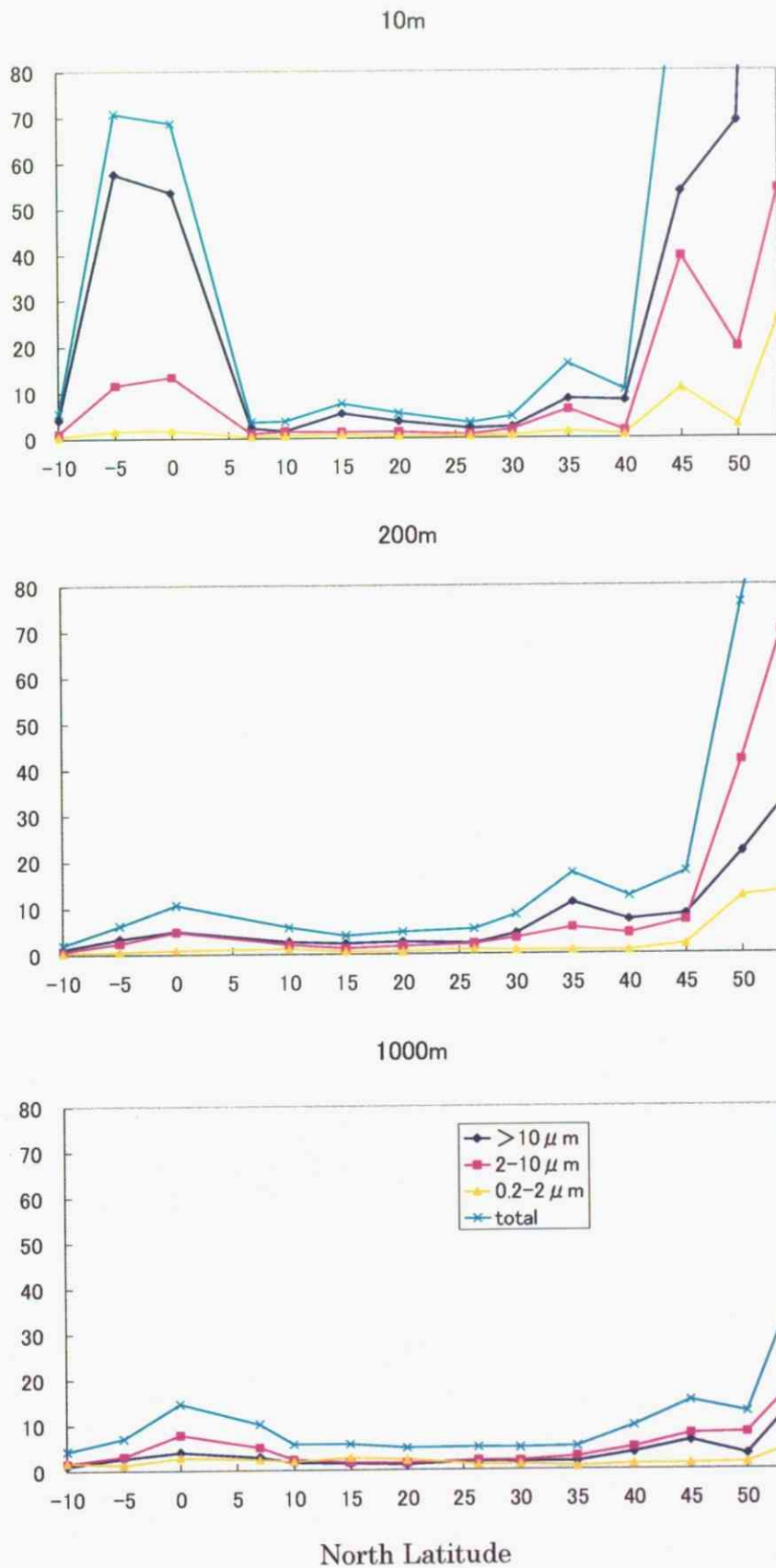
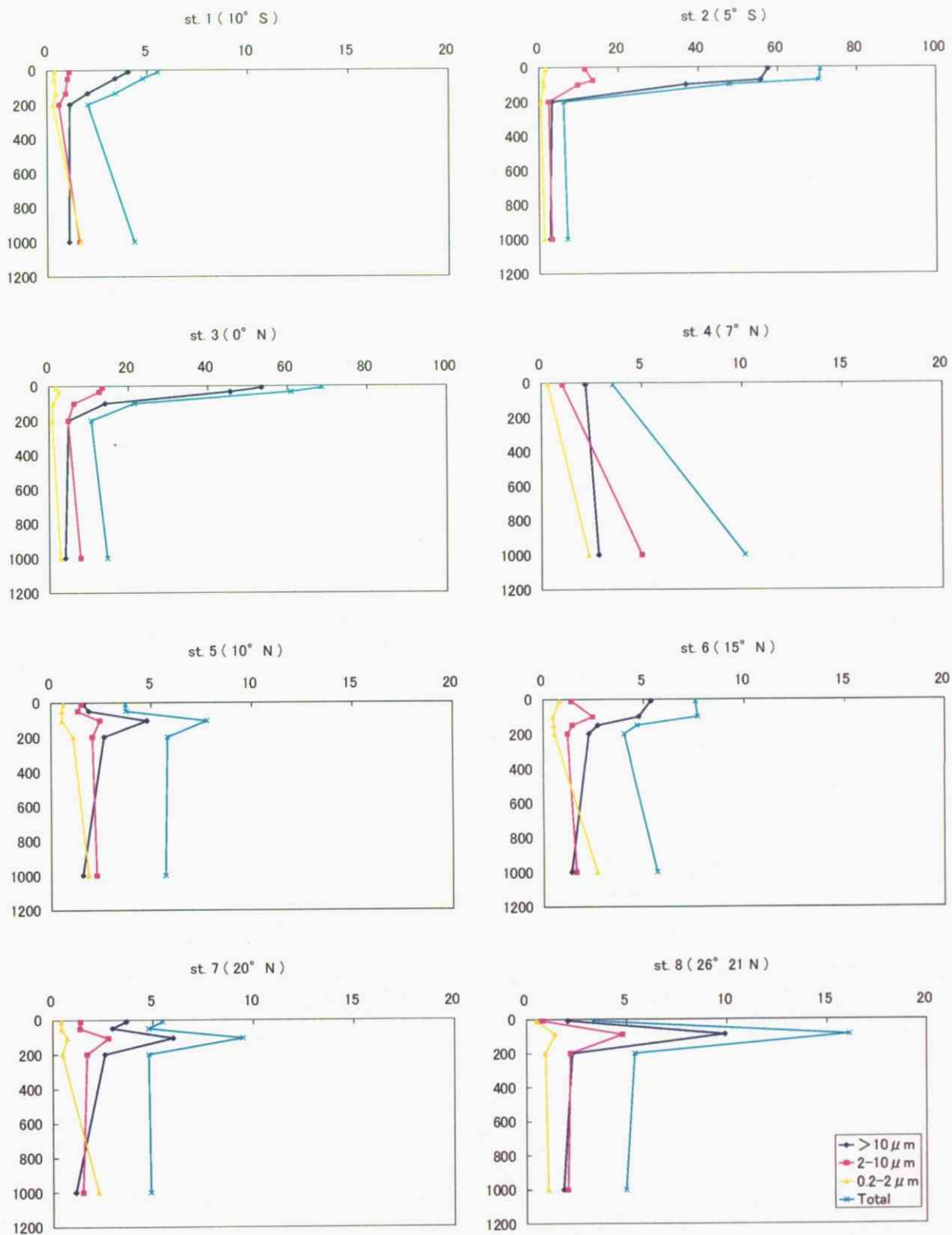


Figure 4. 西経 160° 線上の深度 10m、200m、1000m における BSi 各画分及び全 BSi の水平分布図 (全 BSi 濃度は 3 つの画分の合計)、縦軸は BSi 濃度 ( $\text{nmol L}^{-1}$ )。



Si (n mol L<sup>-1</sup>)

Figure 5-1. 各観測点における各画分 BSi の鉛直分布図 (10° S-26° 21' N)。縦軸は深度 (m)。

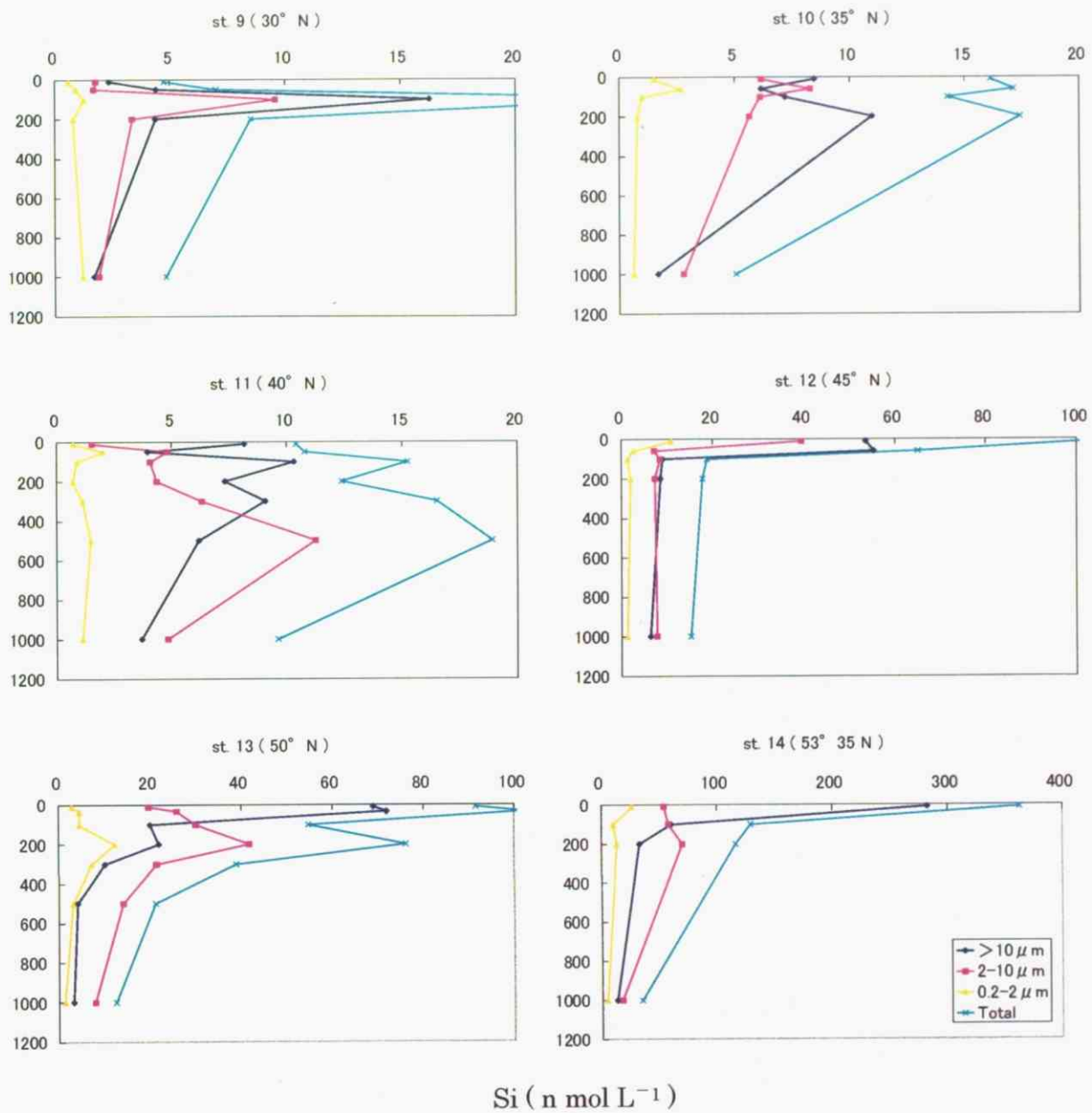


Figure 5-2. 各観測点における BSi 各画分の鉛直分布図 (30° N - 53° 35 N)。縦軸は深度 (m)。

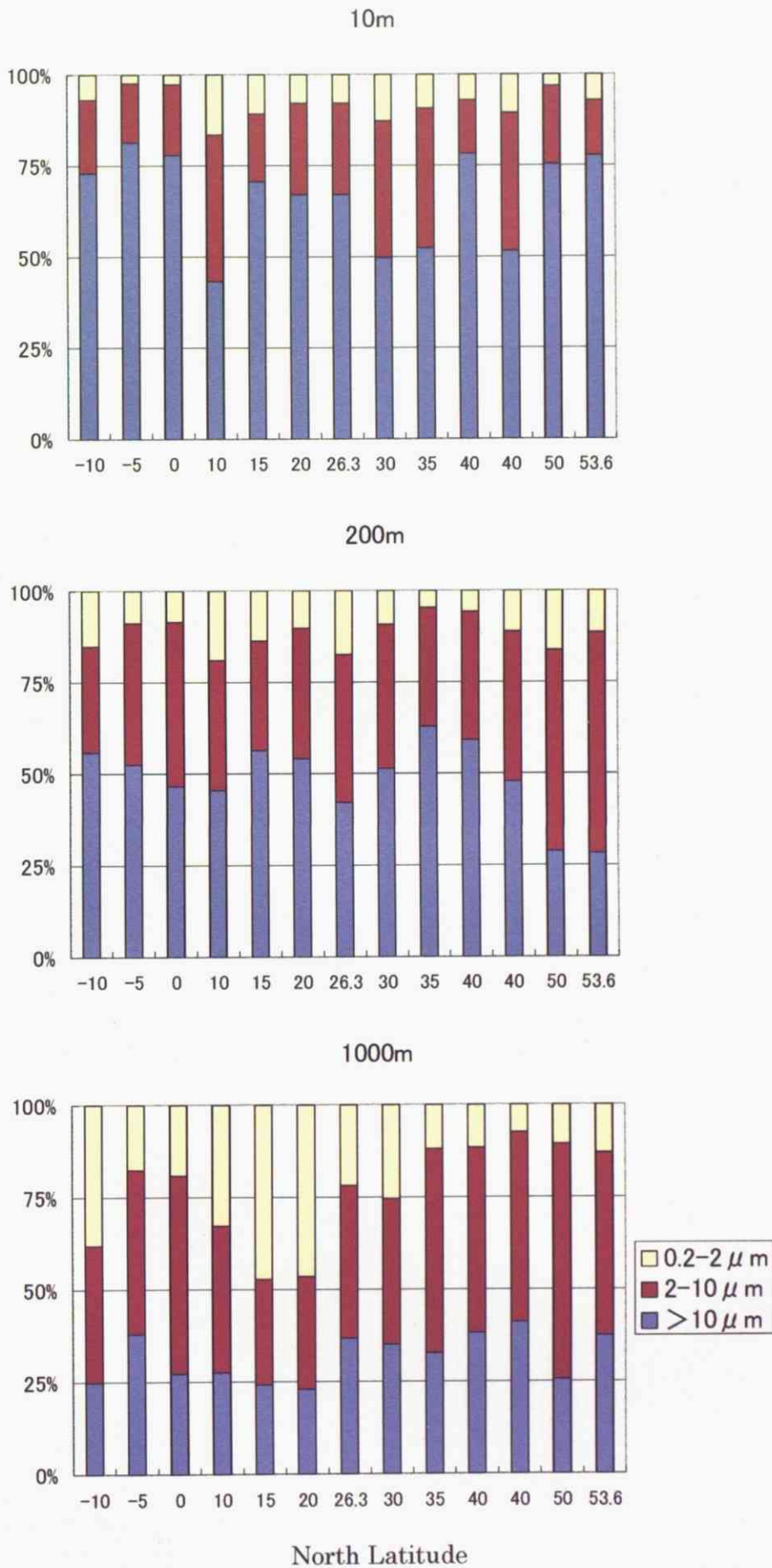


Figure 6. 各測点の深度 10m、200m、1000m における BSi のサイズ比率。縦軸はそれぞれの占める割合。



Station	Depth	>0.2 $\mu\text{m}$ (nmol L <sup>-1</sup> )	10kDa-0.2 $\mu\text{m}$ (nmol L <sup>-1</sup> )
1	10	5.54	1.07
	1000	4.32	1.09
2	10	70.78	2.88
	1000	7.01	0.75
3	10	68.71	1.32
	1000	14.56	1.15
4	10	3.56	ND
	1000	10.12	ND
5	10	3.71	1.06
	1000	5.69	1.97
6	10	7.58	1.06
	1000	5.64	2.11
7	10	5.46	1.54
	1000	4.85	0.94
8	10	3.31	1.83
	1000	4.95	1.97
9	10	4.72	1.77
	1000	4.82	1.71
10	10	16.13	3.17
	1000	5.04	2.47
11	10	10.39	2.13
	1000	9.61	1.46
12	10	103.92	3.69
	1000	15.09	1.34
13	10	91.52	1.13
	1000	12.52	0.82
14	10	363.00	2.7
	100	129.20	1.23
	200	116.31	2.49
	1000	34.96	0.84

Table 3. 各測点深度 10m、1000m における全 BSi 及び CSi 濃度。st. 14 のみ深度 100m、200m の結果も含む。

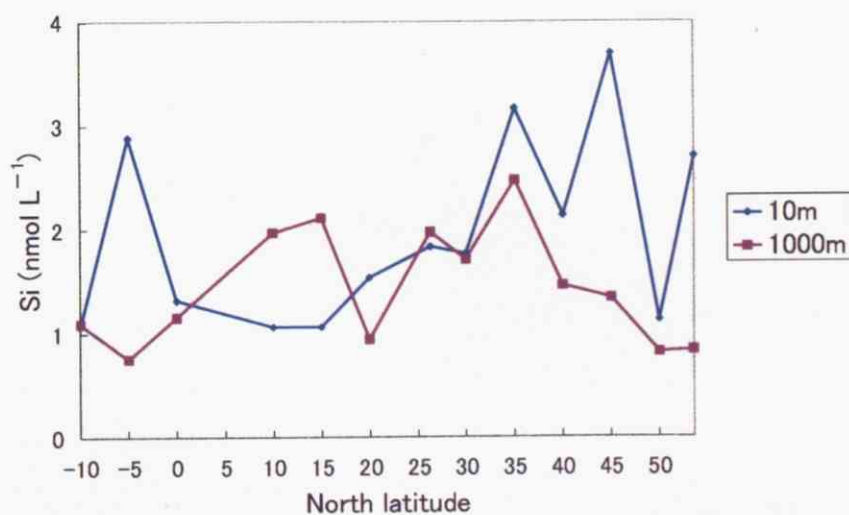


Figure 7. 深度 10m、1000m における CSi の水平分布図

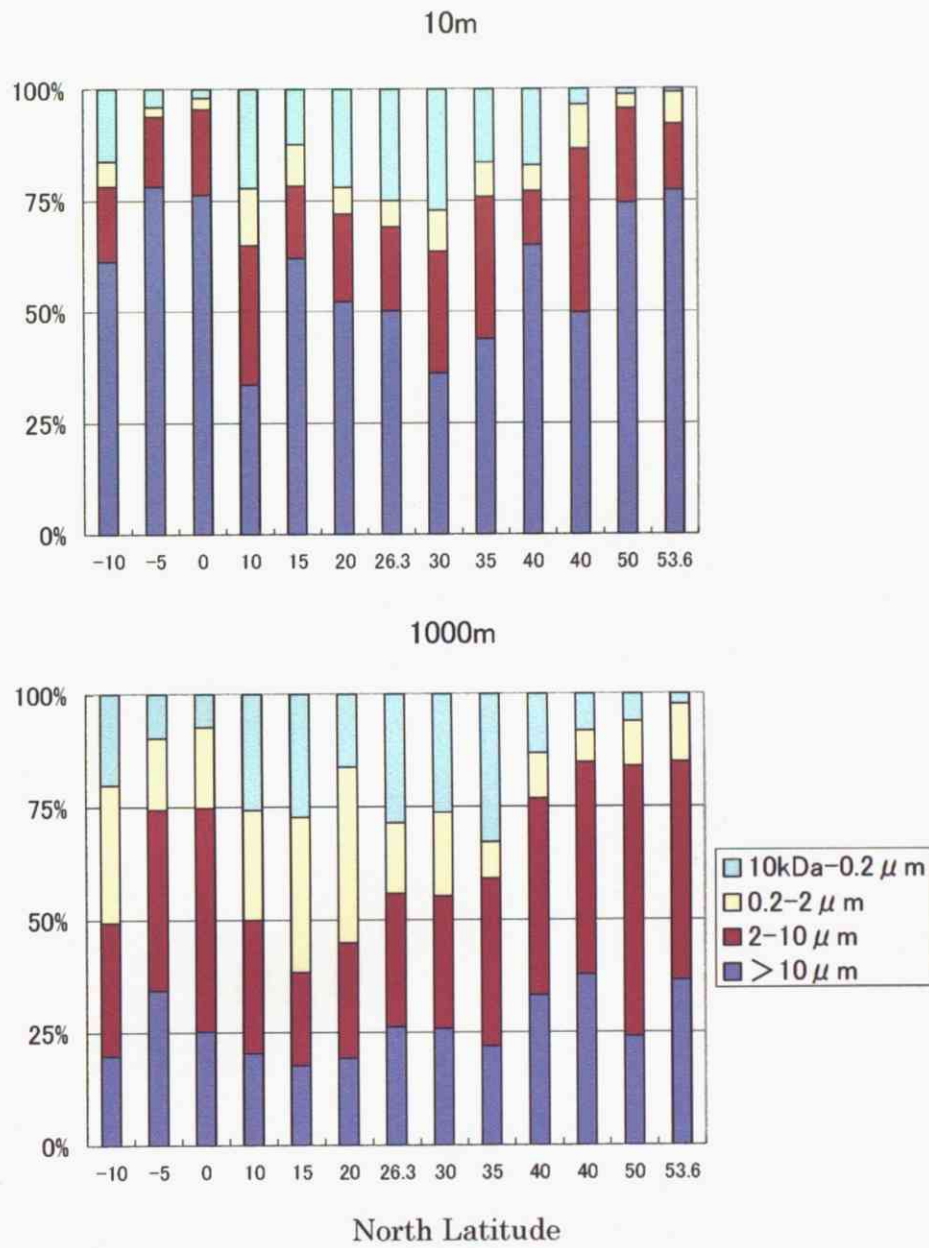


Figure 8. 各測点の深度 10m、1000m における BSi 及び CSi のサイズ比率。縦軸はそれぞれの占める割合。

Days	BSi (nmol Si L <sup>-1</sup> )				10kDa - 0.2 μm (nmol L <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> (μmol L <sup>-1</sup> )
	>10μm	2-10μm	0.2-2μm	total		
0	2.64	0.25	0.02	2.91	nd	1.63
1	2.59	0.21	0.03	2.83	nd	2.01
3	1.48	0.6	0.06	2.14	9.45	2.39
5	1.58	0.32	0.08	1.98	9.28	2.55
10	1.03	0.06	0.05	1.14	8.05	nd
30	0.3	0.03	0.01	0.34	0.60	3.18

Table 4. 培養珪藻を用いた BSi 分解実験の結果。各画分の BSi、CSi 濃度及び DSi 濃度の経時変化。

Days	Nutrients (μmol L <sup>-1</sup> )				chl a (μg L <sup>-1</sup> )			
	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub>	>10μm	2-10μm	0.2-2μm	total
0	<0.05	0.18	5.85	0.6	119	5.21	0.57	124.78
1	<0.05	0.09	8.62	0.79	54	4.24	0.8	59.04
3	<0.05	0.08	13.1	1.06	35.4	10.5	0.59	46.49
5	<0.05	0.06	17.3	1.25	23.5	4.95	0.2	28.65
10	nd	nd	nd	nd	2.37	0.05	0.08	2.5
30	25.7	21.5	0.46	1.31	<0.007	<0.007	<0.007	0

Table 5. 培養珪藻を用いた BSi 分解実験の結果。栄養塩及び各画分 chl a 濃度の経時変化。

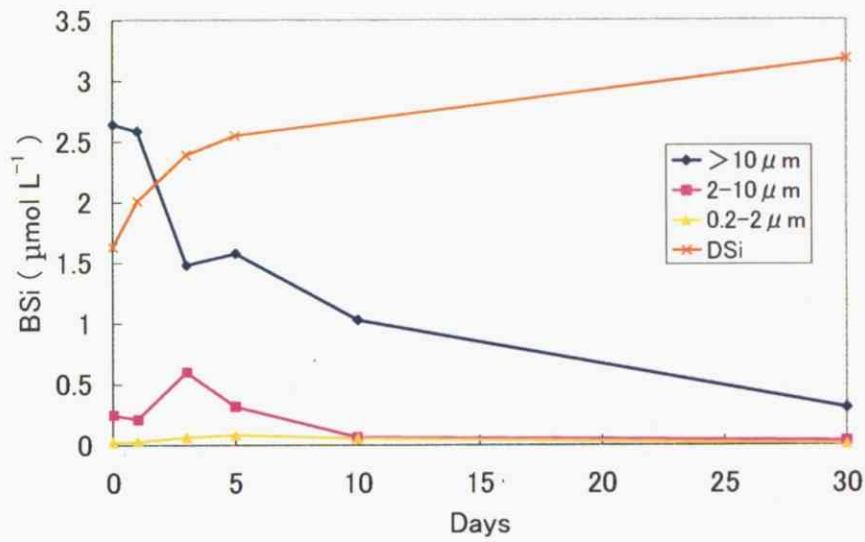


Figure 9. 培養珪藻を用いた分解実験結果 (BSi 及び DSi)。

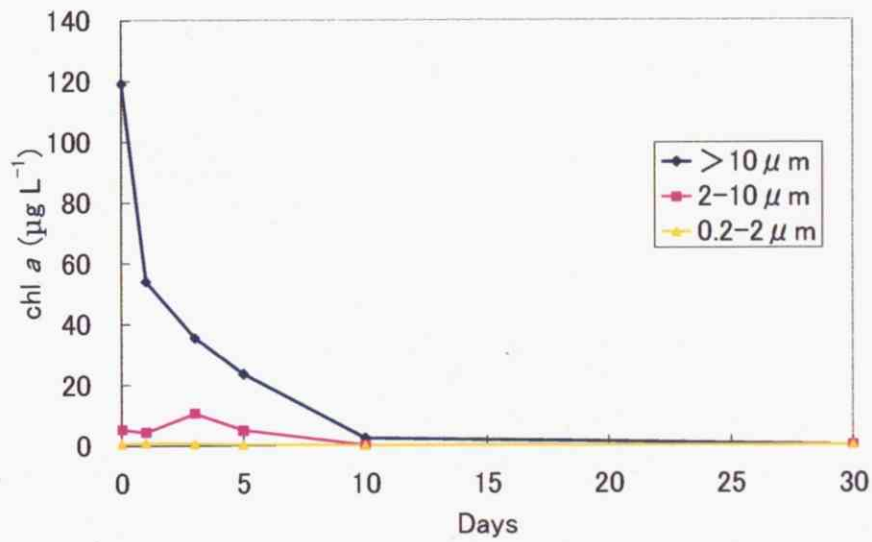


Figure 10. 培養珪藻を用いた分解実験結果 (chl a)。

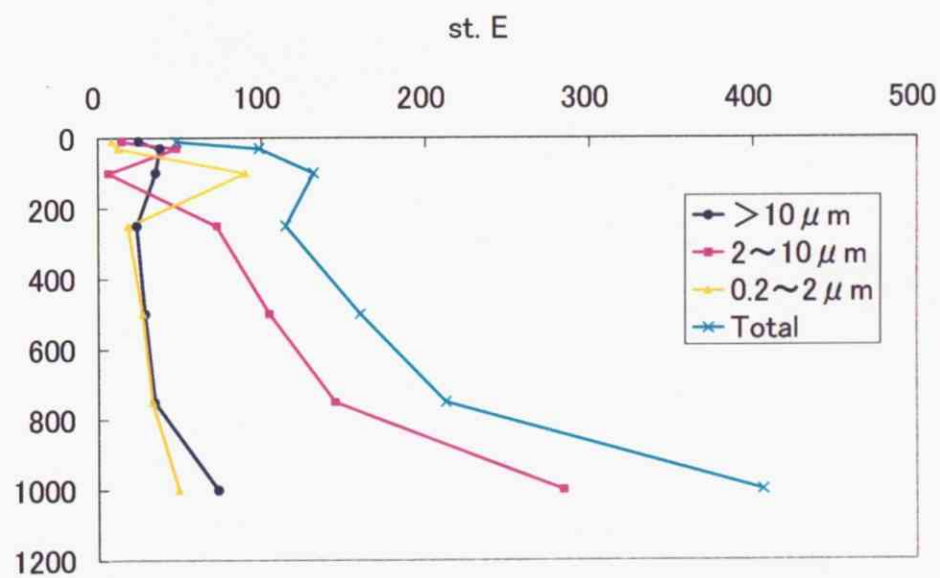
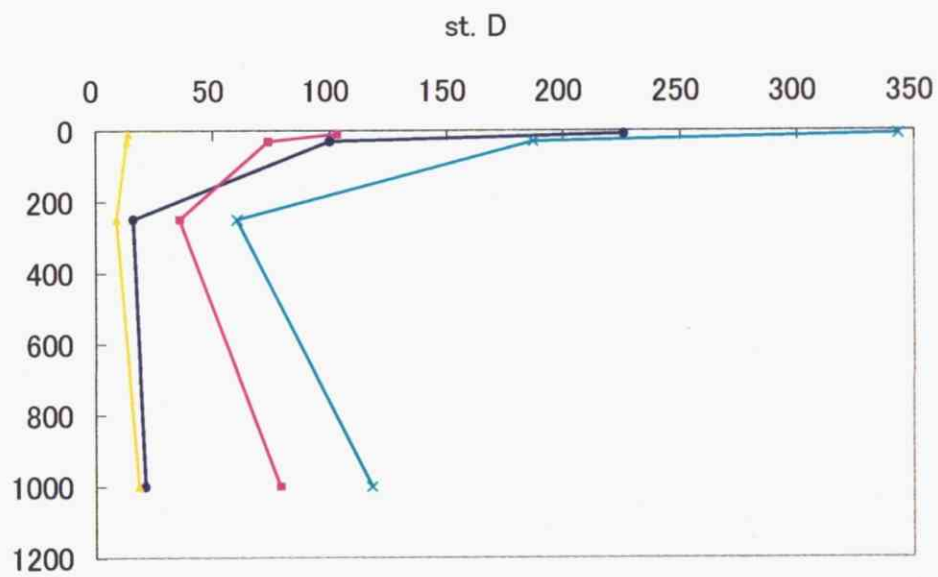
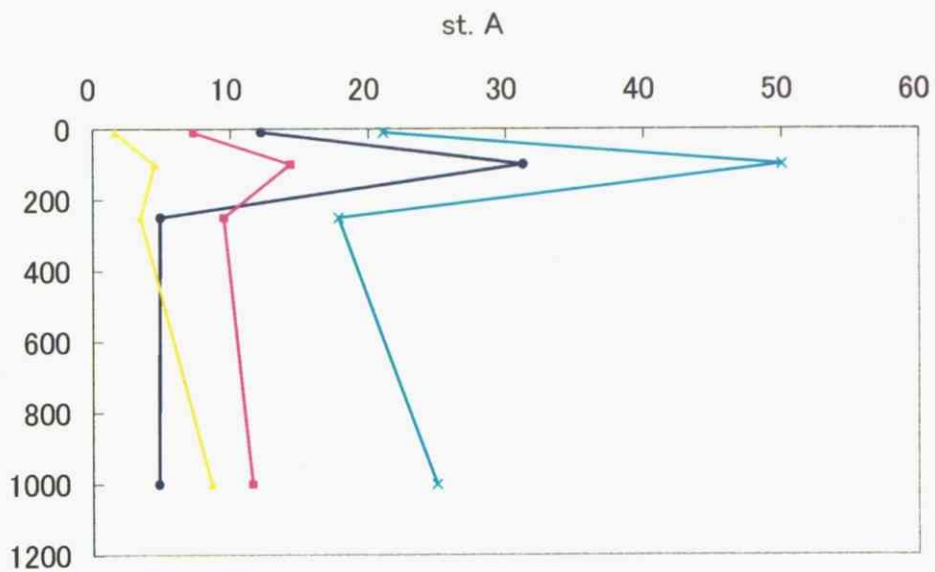


Figure 11. KT 05-15 航海各測点における BSi 各画分の鉛直分布.縦軸は深度 (m)、横軸は BSi 濃度 (nmol L<sup>-1</sup>)

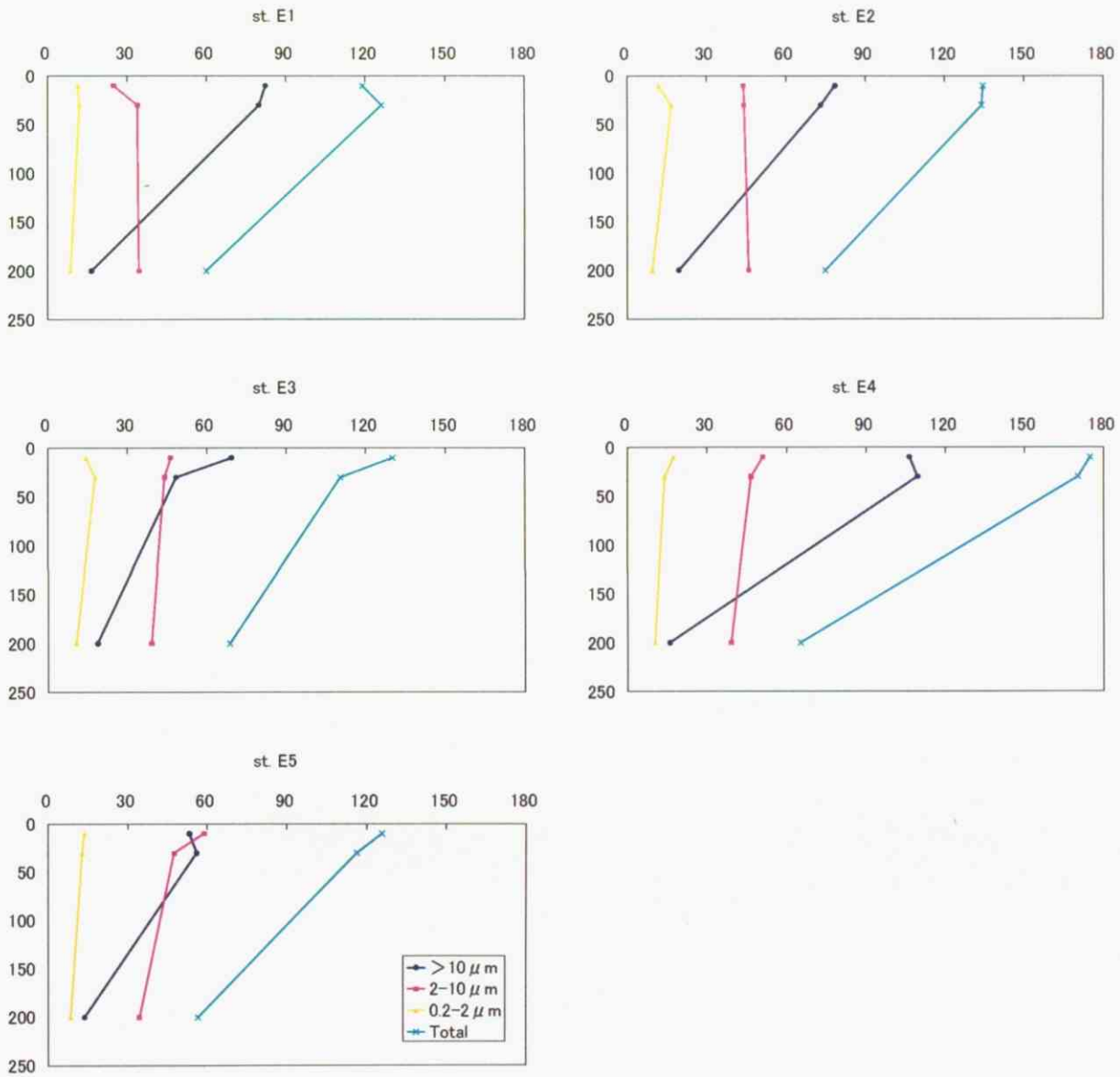


Figure 12. KT 05-15 航海 st. E において行った定点観測における BSi 各画分の鉛直分布 (2005. 7/5 - 7/8 st. E1: 12:00, E2: 18:00, E3: 0:00, E4: 6: 00, E5: 12:00).

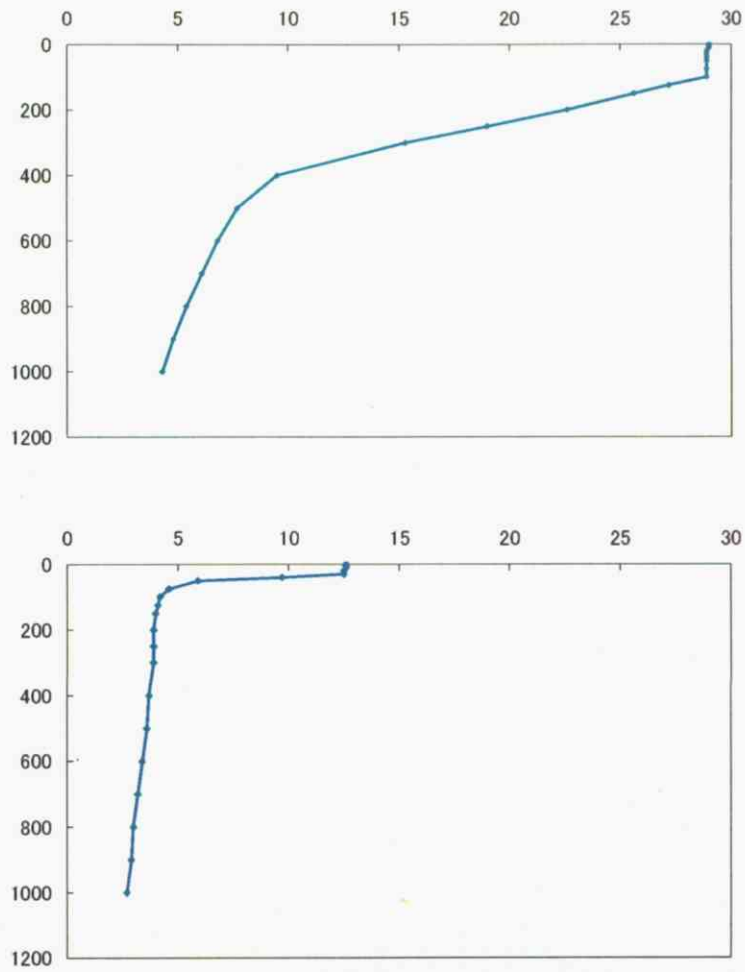


Figure 13. 赤道湧昇海域と亜寒帯海域における水温の鉛直勾配。上図は赤道 (0° N)、下図は亜寒帯 (50° N)。横軸が水温 (°C)、縦軸が深度 (m)。

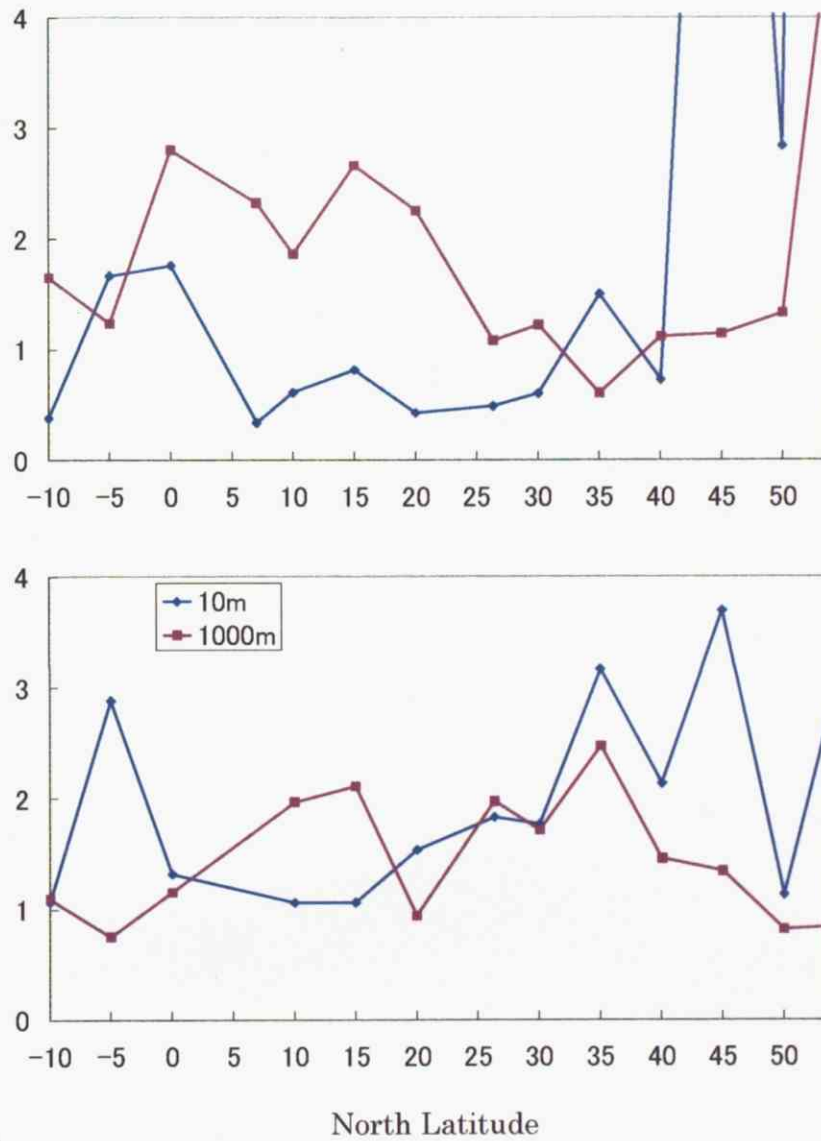


Figure 14. 0.2 – 2  $\mu\text{m}$  画分の BSi 及び CSi の水平分布図。上図は 0.2 – 2  $\mu\text{m}$  画分の BSi、下図は CSi、縦軸は濃度 ( $\text{nmol L}^{-1}$ )。



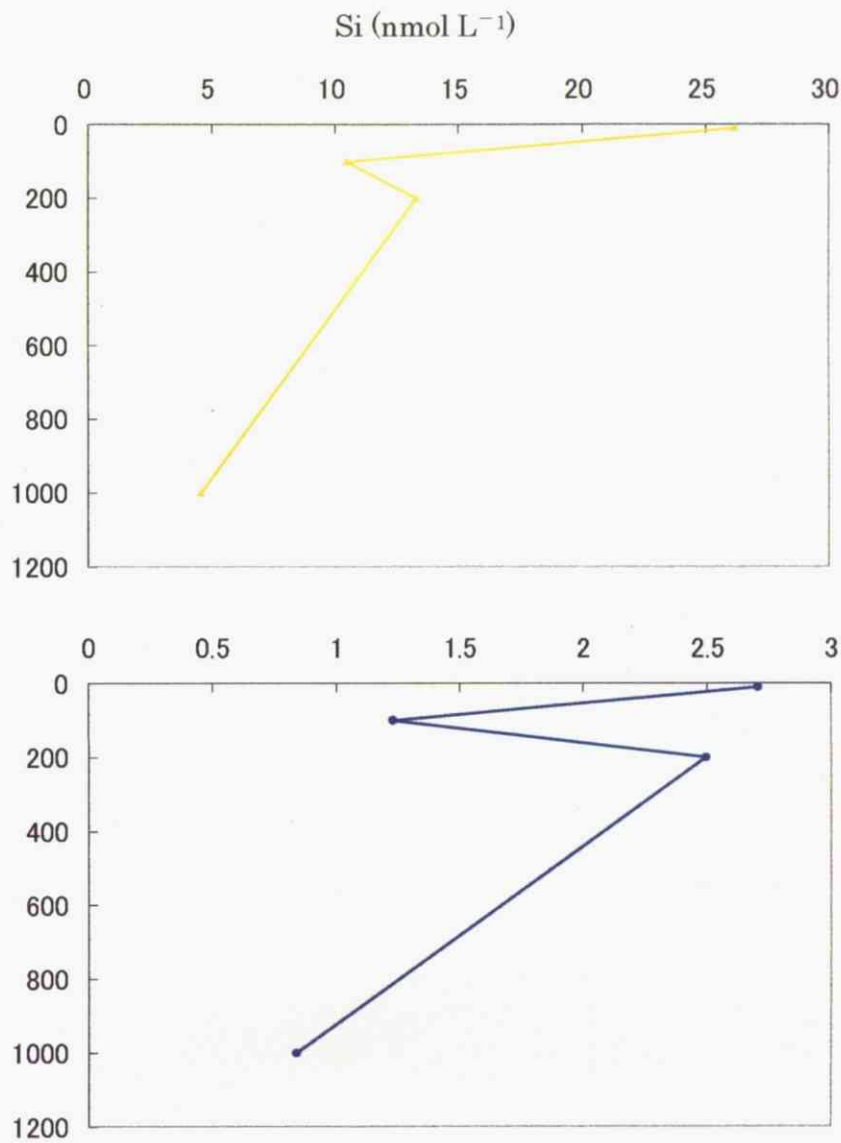


Figure 15. 北緯 53.6° における鉛直分布図。上図は 0.2 – 2 μm 画分の BSi、下図は CSi、縦軸は深度 (m)。

## 6 謝辞

本研究を行うにあたり、小池勲夫教授、小川浩史助教授、宮島利宏助手には実験の手法から結果の考察にいたるまでの確なご指導をいただき、このような結果をまとめることができましたことを心より御礼を申し上げます。小池先生、小川先生、福田秀樹さん、今井圭理さんには研究室に限らず、航海や大槌臨海試験場でのサンプリング時でも何かとご迷惑、ご心配をおかけしましたが、常に親身なご指導と激励をいただきました。これらの激励がなければ本研究を最後までやり遂げることはできなかったかもしれません。心から感謝いたします。研究室の皆様には常に快適な研究空間をご提供いただきました。宮島先生からは私の研究の参考になる論文や様々な基本知識をいただきました。田中義幸さんには研究の構成や発表の仕方について多くのご指摘をいただき、藤本洋子さんには分析に用いた AACS II, III の使用方法について、何度同じ質問をしても丁寧に教えていただきました。関根典子さんとは研究室内において数少ない喫煙仲間として、飲み会では常に近くの席で楽しいお話を聞かせていただきました。早乙女伸枝さん、野木佐智子さんはいつもやさしく見守ってくださり、かけていただく言葉が心の励みになりました。そして梅澤有さんとは KH 05-2 航海でハワイに寄港したときに交わした握手が忘れられません。また KH 05-2 航海では、東京水産大学からの縁がある東京大学農学部の橋濱史典さんのおかげで大変楽しく充実した航海生活を送ることができました。一緒に航海に参加されていた全ての研究者の皆様も本研究をやり遂げる上で不可欠な存在でした。研究でお世話になった方々だけではなく、自然環境コースの先生方、辛いときを共有し支えてくれた友人、感謝の意を表したい方々は数知れませんが、この 2 年間支えてくださった皆様、本当にありがとうございました。

- Brezezinski, M. A., D. M. Nelson., V. M. Franck., D. E. Sigmon., 2001. Silicon dynamics within an intense open-ocean diatom bloom in the Pacific sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II* 48, 3997 – 4018.
- Dugdale, R. C., F. P. Wilkerson., 1998. Understanding the eastern equatorial Pacific as a continuous new production system regulating on silicate. *Nature*. 391, 270 – 273.
- Dugdale, R. C., F. P. Wilkerson., H. J. Minas., 1995. The role of the silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res. I* 42, 697 – 719.
- Gehlen, M., van Raaphorst, W., 1993. Early diagenesis of silica in sandy North Sea sediments: quantification of the solid phase. *Mar. Chem.* 42, 71 – 83.
- Heiskanen, A. S., Keck, A., 1996. Distribution and sinking rates phytoplankton, detritus, and particulate biogenic silica in the Laptev Sea and Lena River (Arctic Siberia). *Mar. Chem.* 53, 229 – 245.
- Issiki, K., Sohrin, Y., Nakayama, E., 1991. Form of dissolved silicon in seawater. *Mar. Chem.* 32, 1 – 8
- Kamatani, A. 1982. Dissolution rates of silica from diatoms decomposing at various temperatures. *Mar. Biol.* 68, 91 – 96.
- Kamatani, A, and J. P. Riley. 1979. Rate of dissolution of diatom silica walls in seawater. *Mar. Biol.* 55: 29 – 35.
- Kamatani, A., Oku, O., 2000. Measuring biogenic silica in marine sediments. *Mar. Chem.* 68, 219 – 229.
- Ku, T. L., S. Luo, M., Kusakabe., J. K. B. Bishop., 1995. Ra-derived nutrient budgets in the upper equatorial Pacific and the role of new silicate in limiting productivity. *Deep-Sea Res., Part II*, 42, 479 – 497.
- Mann, D. G., 1999. The species concept in diatoms. *Phycologia*, 38, 437 – 495.

- Nelson, D.M., Treguer, P., Brzezinski, M.A., Leyneart, A., Queguiner, B., 1995. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochem. Cycles* 9, 359–372
- Ragueneau, O., Gallinari, M., Corrin, L., Grandel, S., Hall, P., Hauvespre, A., Lampitt, R. S., Rickert, D., Stahl, H., Tengberg, A., Witbaard, R., 2001. The benthic silica cycle in the Northeast Atlantic: annual mass balance, seasonality, and importance of non-steady-state processes for the early diagenesis of biogenic opal in deep-sea sediments. *Prog. Oceanogr.* 50, 171–200.
- Ragueneau, O., Treguer, P., 1994. Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. *Mar. Chem.* 45, 43–51.
- Schluter, M., Rickert, D., 1998. Effect of pH on the measurement of biogenic silica. *Mar. Chem.* 63, 81–92.
- Van Cappellen, P., Qiu, L., 1997. Biogenic silica dissolution in sediments of Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Research II*, 44, 1129–1149.
- 鎌谷明善., 2000. 生物ケイ酸の測定法—現状と問題点—. *海の研究* Vol.9, No.3, 143–159.

# 海水中における生物由来ケイ酸のサイズ分布

2006年3月修了 環境学専攻自然環境コース 46718 田島義史

指導教官 小川浩史助教授

キーワード : 生物由来ケイ酸、サイズ分布、コロイド態ケイ酸

## 1. 背景と目的

珪藻は大型植物プランクトンの一種であり、海洋における全一次生産の約40%は珪藻に起因するという試算が報告されている重要種である。珪藻は他の植物プランクトンと異なり、増殖・成長するのに溶存態ケイ素(DSi: Dissolved Silicon)を必要とする。DSiが珪藻に取り込まれて形成される非結晶の被殻が生物由来ケイ酸(BSi: Biogenic Silica)である。珪藻が枯死したり捕食されたりしてもBSiは生物にとって利用価値がないために沈降しながら溶解し、その一部は海底堆積物まで到達する。そのためBSiは表層の炭素(CO<sub>2</sub>)を深層・海底へ輸送する働きがあり、この働きは生物ポンプと呼ばれる。また、海洋の大部分を占める外洋域では外部からDSiの供給がほとんどないため、赤道湧昇域や高緯度海域を除いて表層においてDSiが涸渇する。そのため外洋表層における一次生産は、鉛直混合により有光層へ供給されるDSiに依存する割合が高くなり、その水柱内での動態を把握することは重要である。しかし水柱内においてBSiがどのように沈降し分解しているのか、そのメカニズムは良く分かっていない。そこで本研究ではBSiの沈降過程における挙動に注目し、水柱内におけるBSiのサイズ分画を行った。特にこれまでその存在を示唆されながらも実際に測定された例のないコロイド画分のケイ酸の測定を試みた。さらに培養した珪藻を用いてBSiの分解実験を行った。

## 2. 試料と方法

観測は研究船白鳳丸によるKH 05 - 2航海(2005. 8. 8 - 9. 21)において、西経160°線を南緯10°から北上し、北緯53°36'までの間14測点で行った。得られた海水は孔径10 μm フィルターでろ過を行い、そのろ液を2 μm フィルターでろ過した。さらにそのろ液を0.2 μm フィルターでろ過することにより、BSiを >10 μm, 2 - 10 μm, 0.2 - 2 μm の3つの画分に分別した。<0.2 μm の画分は通常のろ過方法ではサイズ分画できないため、攪拌型限外ろ過装置を用いて分子量分画を行った。分子量分画には10 kDa (分子量 10000), 1 kDa (分子量 1000) の2段階の限外ろ過膜を用い、10 kDa - 0.2 μm, 1k - 10 kDa, <1k Da の3つの画分に分別した。BSiの分析にはアルカリ抽出法を用い、モリブデンブルー法により比色分析を行った。

## 3. 結果と考察

BSi濃度はいずれの海域においても表層では>10 μm画分の濃度が最も高かった。この画

分の BSi 濃度は深度が深くなるほど低くなり、中深層で 2-0.2  $\mu\text{m}$  画分と濃度の逆転が見られたことから、サイズの大きい BSi が沈降の過程で小さいサイズに分解されていることが示唆された。全 BSi 濃度の水平分布を見ると、深度 10m では亜寒帯・赤道湧昇海域は貧栄養海域と比べて 20 - 100 倍程度濃度が高かったが、1000 m になるとその差は最大でも 10 倍以下まで小さくなり、深層ほど海域による濃度差がなくなる傾向が見られた (Fig. 1)。外洋における BSi の主たる供給源である珪藻の大部分は >10  $\mu\text{m}$  画分もしくは 2 - 10  $\mu\text{m}$  の画分に入る。このため大部分の海域では表層において >10  $\mu\text{m}$  画分が全 BSi 濃度の 50 - 80% を占めたが、その割合は深度に伴い大きく低下し、1000m では 20 - 30% まで減少した。培養珪藻の分解実験では、分解 1 日目から 3 日目に >10  $\mu\text{m}$  画分の大きな減少が見られ、同時期に 2 - 10  $\mu\text{m}$  画分と DSi は増加した。またそれらの増加分がほぼ同等であったことから、BSi が小さいサイズに分解されただけでなく、直接 DSi へ溶解したものと考えられる。

本研究では限外ろ過法で分子量分画を行うことによって、10 kDa - 0.2  $\mu\text{m}$  のコロイド画分から DSi ではないケイ酸の存在を確認することに成功した (Fig. 2)。その濃度は特に貧栄養海域においては全 BSi の 20 - 30% を占めた。この画分のケイ酸は海域による大きな濃度勾配が BSi ほど顕著に見られず、その分布は 0.2 - 2  $\mu\text{m}$  画分の分布と類似していた。また、深度 10 m と 1000 m では DSi 濃度が数十倍も異なるがコロイド画分のケイ酸濃度は比較的一定であったことから、DSi の物理的な凝集によって生成しているものではないことを示唆している。

BSi のサイズ分画及びコロイド画分のケイ酸の分布の特徴から、珪藻の沈降過程における BSi の分解メカニズムが明らかとなった。外洋におけるケイ酸の動態を明確にするためには、さらに温度による分解・溶解速度の違いや小さい画分のケイ酸がどのような形態で存在しているのかを調べる必要がある。

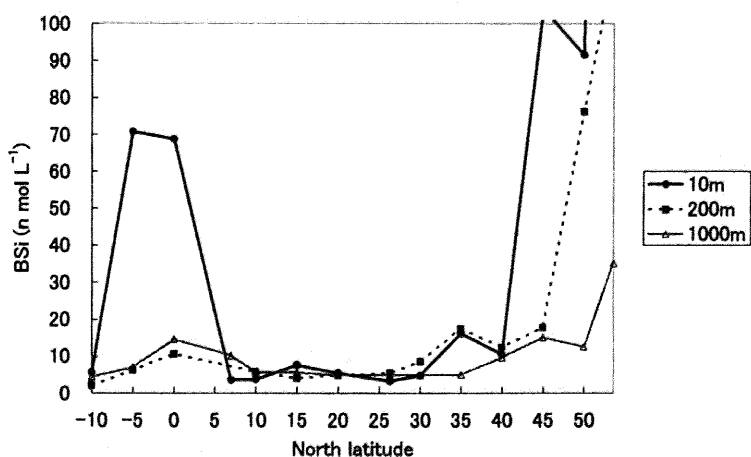


Fig. 1 深度 10m, 200m, 1000m における全 BSi 濃度の水平分布図。 >10  $\mu\text{m}$ , 0.2 - 2  $\mu\text{m}$ , 0.2 - 2  $\mu\text{m}$  画分の和を全 BSi 濃度とした。

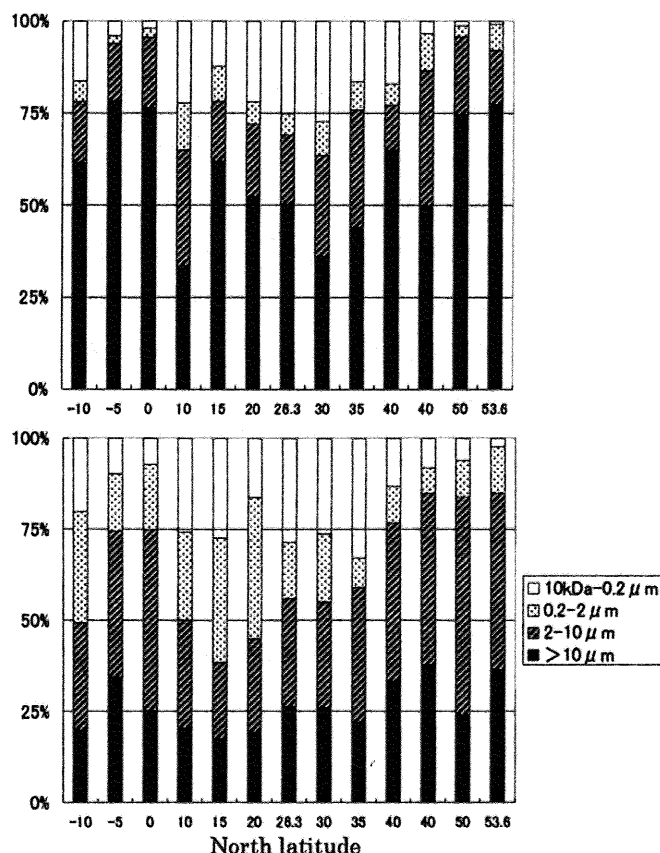


Fig. 2 各測点におけるケイ酸のサイズ比率 (DSi は除く)。

# Size distribution of biogenic silica in seawater

March 2006, Institute of Environmental Studies,  
Course of Natural Environmental Studies, 46718 Yoshifumi Tajima  
Supervisor; Associate Professor, Hiroshi Ogawa

Keyword: Biogenic Silica, Size distribution, Colloidal Silicate

## 1. Introduction

Diatom is large-size phytoplankton, and their contribution to primary production in the ocean is very important. They uptake dissolved silica (DSi) and make their amorphous frustule. When diatom is decomposed through autolysis or predation, their frustule is broken to be particle (BSi; Biogenic Silica). It is considered that BSi sinks with dissolved to DSi because most of organism cannot utilize particulate silica, and a part of BSi reach to deep sea and accumulated on the surface of sediment. This process is called Biological pump because they transport CO<sub>2</sub> to deep sea and bottom. In a large part of the open ocean there is little supply of DSi from the outside, DSi is depleted in surface layer except upwelling areas. Therefore, primary production in the open ocean depends on DSi supply from deep water by vertical mixing. It is necessary to know the dynamics of silica in the open ocean. But little is known how BSi sink and decompose in water column. In this study, size fractionation of BSi was employed to investigate its changes during sinking in water column, and silica in colloidal fraction was separated using ultrafiltration technique, which have never measured by previous studies. And degradation experiment with cultured diatoms.

## 2. Materials and Methods

Sampling was performed fourteen stations on 160° W line from 10° S to 53° N in the central North Pacific on KH 05 - 2 (2005. 8. 8 - 9.21) cruise of R/V HAKUHO - MARU. Water samples were filtered by three different pore sizes of polycarbonate membranes (10, 2, 0.2µm) to separate BSi into three size fractions (> 10 µm, 2 - 10 µm, 0.2 - 2 µm). For the < 0.2µm fraction ultrafiltration technique (nominal molecular weight cut - off 10k, 1kDa) was used to separate into the fraction of 10 kDa - 0.2 µm, 1k - 10 kDa, < 1k Da. Separated BSi samples were analyzed by alkaline digestion method. Silica was measured by molybdate blue method.

## 3. Results and Discussion

BSi concentrations in > 10µm fraction were higher than other fractions in surface layer and its concentration decreased with depth. The Si concentration of > 10µm

fraction were lower than those of 0.2 – 2 $\mu$ m fraction in 200 – 1000m layer. These results suggest that large size BSi particles were decomposed to small size with sinking in water column. Horizontal distribution of total BSi (sum of >0.2 $\mu$ m) showed that their concentrations in upwelling areas were about 20 – 100 times higher than those in oligotrophic areas in 10m depth, but these differences were less than 10 times at 1000m depth (Fig. 1). Because most of diatom is included into >10 $\mu$ m or 0.2 - 2 $\mu$ m fraction, the BSi in the >10 $\mu$ m fraction accounted for 50 – 80% of total BSi in 10m depth in many areas. But >10 $\mu$ m fraction declined sharply to lower. >10 $\mu$ m while they are 20 – 30% in 1000m depth. Degradation experiment of BSi shows change of BSi along the time course clearly. The >10 $\mu$ m fraction was decreased drastically between 1st and 3rd days. In the Same period, 0.2 - 2 $\mu$ m fraction and DSi were increased, and their increasing was nearly equal. From these result, it is considered that BSi in large particles were degraded to not only small size but also directly dissolved to DSi.

In this study, the silica in colloidal fraction (10kDa - 0.2 $\mu$ m fraction) was successfully measured using ultrafiltration technique (Fig. 2). Their distributions showed small differences among areas compared with those of BSi, which seemed to be similar to the distribution of the 0.2 - 2 $\mu$ m fraction. The concentration of DSi at 1000m depth is much higher than at 10m, but the colloidal fraction showed contrary tendency. Suggesting that the silica in the colloidal fraction would not be resulted from aggregation of DSi. The results of this study indicated that BSi changes their size with sinking in water column.

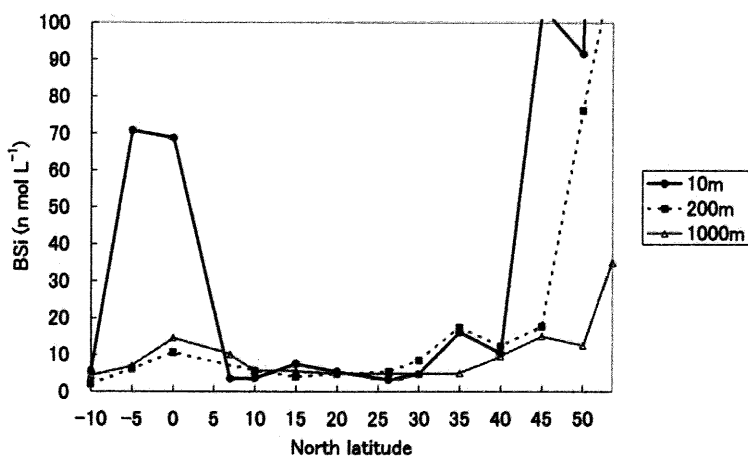


Fig. 1 Horizontal distribution of total BSi at 10m, 200m, 1000m depth.

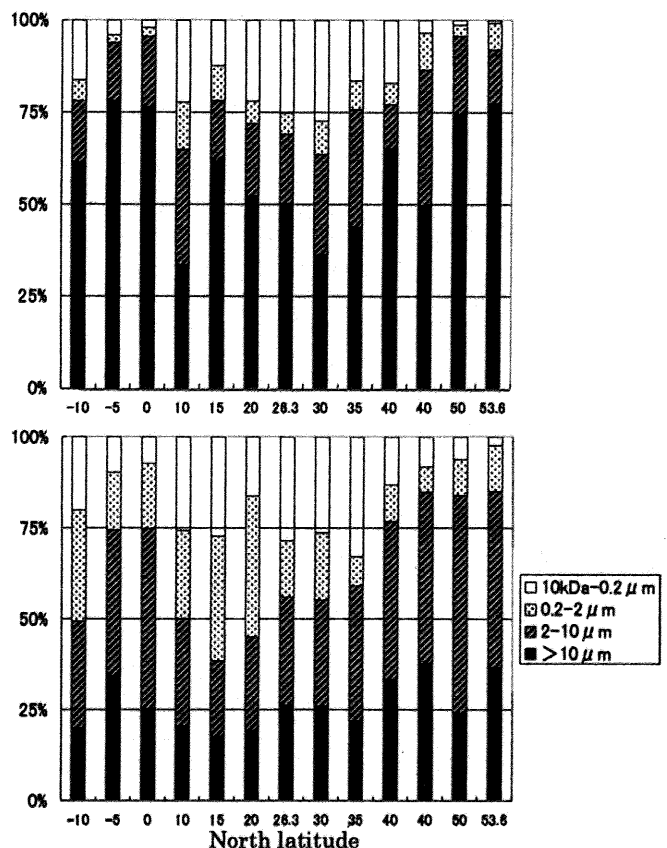


Fig. 2 Size ratio of silica (except for DSi) at 10m and 1000m depth.