植物プランクトンの分解にともなう磷と珪素の再生

鎌谷明善・上野康弘

(1979年10月15日受理)

Regeneration Rate and Extent of Phosphorus and Silicon
from Decomposing Phytoplankton AssemblagesAkiyoshi KAMATANI*¹ and Yasuhiro UENO*²

A study of the aerobic decomposition of two different phytoplankton assemblages from Tokyo Bay was conducted under the thermostated-dark condition in an attempt to study the rate and extent of regeneration of phosphorus and silicon. The mechanisms for P and Si regeneration could be described by a simple first-order equation, and the process divided into two stages. In the first stage 70-80% of the biogenous-P regenerated and the remaining which was considered to be refractory and resistant, underwent slow biochemical oxidation in the second stage. The labile parts of biogenous silica differed not only from one sample to another but also from one portion to another portion on the same silica wall. Silica dissolution rate constant at the first stage was $0.5-8 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$, which was 10 to 30 times smaller than that for the acid-cleaned silica walls. The silica dissolution rate constant at the first stage increased about 2.3 times corresponding to a rise in temperature of 10°C and the activation energy was estimated to be about $14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. The ratio of reactive Si to P increased exponentially as regeneration proceeded.

植物プランクトンに取り込まれた栄養塩類は、複雑な経路を辿りながらも再び海水中に回帰するが、その速度と割合は海洋の生態系における他の物理化学的要素と同様に基礎生産量の時空間的推移を予測する上で、重要な位置を占めているといえよう。それ故、栄養塩類の分布と季節変化に関する調査研究は、古くからおこなわれて来ている。COOPER¹⁾は、英国海峡で永年に亘る栄養塩類および酸素の季節変動を調べ、珪酸消費量から植物プランクトンの生産量を求めたところ、他の関連元素から求めた値の10%にも満たない結果を得た。彼は、このように小さい原因が珪酸殻の溶解速度の大きいことによると推定した。珪酸殻を構成している珪酸はシリカゲル類似物で海水に溶けやすい性質を持つが、有機物の被膜によつて溶解から保護されていることが実験的に明らかにされている²⁻⁴⁾。ATKINS⁵⁾は珪酸殻の溶解速度が速いだけでなく、植物プランクトンの現存量に占める珪藻の割合が小さいので珪酸から見積つた生産量が低いのであるとCOOPERに論駁している。珪藻類が海洋の基礎生産に果たす役割の重要性は概念的に認められてはいるものの、これを定量的に把握する手法が確立されていないために、この論争に結論を下しがたいのが現状である。

生物体磷の無機化は生化学的反應であり、生物体珪酸

は有機物の被膜で保護されているにしても、もつばら無機化学的反應によつて溶解するので、磷と珪素の再生速度を左右する要素は自ら異なることが予測される。従つて、海洋におけるこれらの元素の挙動を解析していくためには、磷と珪素の分解の相互の関連性が得られるような条件のもとで実験を試みるのが肝要といえよう。プランクトンの分解について磷、窒素、珪素を個々の立場から取扱つた報告^{2,7-16)}は多いが、これらの各元素を関連づけて研究した報告はGRILL・RICHARDS¹⁶⁾とKAMATANI¹⁷⁾を挙げるにすぎない。

近年、内湾や半閉鎖系水域における富栄養化対策や漁場の造成・改善を目指した生態系の数値解析が試みられている。この場合においても生産速度に併せて分解速度に関する基礎資料が強く要望されている。

このようなことから、プランクトンからの磷および珪素の再生速度を定量的に捉えるための一つの試みとして以下のような実験をおこなつた。その結果について報告する。

試料および実験方法

実験に用いたプランクトンは1978年5月と10月に東京湾奥部でネット採集したものである。プランクト

*¹ 東京水産大学 (Tokyo Univ. of Fisheries, Konan, Minato-ku, Tokyo 108).

*² 岩手県水試 (Iwate Pref. Fisheries Exp. Station, Kamaishi, Iwate 026).

ンの組成をみると、少量の動物プランクトンや原生動物の混在は認められたが主体は珪藻であつた。5月の試料(以下試料Ⅰとする)は *Eucampia zoodiacus*, *Skeletonema costatum*, *Chaetoceros* sp. が多く、なかでも *E. zoodiacus* が卓越していた。10月の試料(試料Ⅱ)では *Coscinodiscus gigas* が卓越種であつた。

採集したプランクトンの適当量を海水(塩分: 33.8‰, pH: ~8.0, $6.7 \mu\text{g at. Si l}^{-1}$, $2.0 \mu\text{g at. P l}^{-1}$)に懸濁させ、これを2l ポリエチレンビンに分注し、恒温に保たれた暗所に保存した。実験開始後の10日間は毎日1回、数分間に亘つて酸素ボンベから試料ビンに酸素を補給した。10日以後は分析に必要な懸濁液を採取する時のみ酸素の補給をおこなつた。

試料ビンをよく攪拌した後に懸濁液の適量を取り出し、ミリポアフィルター(HA)で濾過を行ない、この濾液について磷酸態磷と珪酸の分析をおこなつた。懸濁液を過硫酸カリ法¹⁹⁾で分解して全磷を求めた。この全磷と磷酸態磷の差をプランクトン体磷とみなした。ミリポアフィルター上に集めた懸濁物を白金坩堝に入れ、炭酸ナトリウムで溶融した後珪酸の分析をおこなつた。このようにして求めた珪酸をプランクトン体珪素とした。

磷は MURPHY・RILEY 法¹⁹⁾で、珪酸はモリブデン酸黄法²⁰⁾に従つて比色定量した。

実験開始の試料Ⅰに懸濁させたプランクトン体磷および珪素は $23.6 \mu\text{g at. l}^{-1}$ と $686 \mu\text{g at. l}^{-1}$ で、試料Ⅱにおいては $19.4 \mu\text{g at. l}^{-1}$ と $497 \mu\text{g at. l}^{-1}$ であつた。

結果および考察

プランクトンの分解過程は複雑であるが、総体的にみると単純な一次反応式で近似できる^{15,16,21)}。即ち、

$$kt = -\ln[(C_0 - C)/C_0]$$

k は速度定数、 C_0 はプランクトン体磷(珪素)の初濃度、 C は時間 t における濃度である。そこで本論文においても時間と濃度の関係を図示し、分解過程について解析を試みた。

プランクトン体磷の分解 試料Ⅰの磷の分解過程を異なる3つの温度条件下で調べた結果を Fig. 1-A に示した。いずれの温度条件においても分解過程は3段階に分けられる: (1) プランクトン体磷の約70%の分解が終了する迄の期間(第1段階)、(2) 分解の停滞期、(3) その後に見られる分解の再開から終了時(第2段階)までである。27°Cの実験ではプランクトン体磷の約90%が85日間に分解を受け、その後の分解はほとんどみられなかつた。従つて、プランクトン体磷の10%程度は分解を受けにくい部分と考えられた。

試料Ⅱの分解過程は試料Ⅰと様相を多少異にし、分解

Fig. 1. Change of biogenous silica and phosphorus as a function of time in days at various temperatures in dark (Sample I). A: Phosphorus, B: Silicon. The sample was a mixture of phytoplanktons; *E. zoodiacus*, *S. costatum*, *Ch. sp.* and et al., in which *E. zoodiacus* dominated. Circles; 8°C, triangles; 14°C, and diamonds; 27°C.

の停滞期が認められない (Fig. 2-A)。試料Ⅱにおいてもプランクトン体磷の70~80%はすみやかに分解を受け、この部分の分解終了時を境に分解速度は急激に小さくなっている。このように試料ⅠとⅡで分解過程に多少の違いは見られたが、プランクトン体磷を易分解性と難分解性部分に分画するとそれらの割合には大差が認められなかつた。

GRILL・RICHARDSの実験¹⁹⁾によればプランクトン体磷の64%が分解を受け易い部分で、32%が難分解性である。純粋培養した珪藻にバクテリアを作用させ栄養塩類の再生を調べた報告¹⁷⁾では70~80%が分解を受け易い部分であつたとされている。緑藻からの磷の再生過程を調べた結果²²⁾によれば、磷の再生割合は31~95%で、磷の過剰吸収の大きい試料ほど再生割合も大きい傾向が認められている。植物プランクトンによる磷の過剰吸収の割合は環境水中の磷濃度に左右されるため、培養条件によつて生体内の磷に対する窒素や炭素の比は大きく変化することが知られている²³⁻²⁶⁾。このような植物プランクトンの化学組成比の変動が、ひいては磷の再生割合にも影響を及ぼすものと考えられよう。

プランクトン体珪素の溶解 試料Ⅰの珪素の溶解過程

Fig. 2. Change of biogenous silica and phosphorus as a function of time in days at various temperatures in dark (Sample II). A: Phosphorus, B: Silicon. *C. gigas* dominated in the plankton assemblages. Circles; 8°C, triangles; 14°C, and diamonds; 20°C.

は Fig. 1-B に示した。8°C の実験では、時間と濃度の関係が実験期間を通して一つの直線で近似できるが、14°C および 27°C の実験では溶解過程を 2 段階に分けて検討する方が望ましい様相を呈している。そこで各段階を別々に直線で近似したところ、両直線の交点はプランクトン体珪素の約 55% が溶け出した時期に対応していた。即ち、この試料のプランクトン体珪素の約 55% は溶け易い部分といえる。また 27°C の実験から約 15% は溶解を受けにくい部分と推定される。

試料 II の珪素の溶解速度は試料 I に比較して小さい (Fig. 2-B)。8°C と 14°C の実験においては実験期間中の時間と濃度の関係は一つの直線で近似される。しかし、20°C の実験では溶解過程を 2 段階に分け、各段階を別々の直線で近似するのが妥当とうかがえる。この両直線の交点は珪素の約 27% が溶出した時点に対応しており、この値は試料 I よりも小さい。

珪酸殻の溶けてゆく過程を顕微鏡観察で追跡したところによれば、比較的珪質化程度の弱い構造を持つ環帯部や起伏の多い部分は蓋殻や小棘のように強く珪質化している部分よりも早く溶解、消失してゆくという構造上の差異が認められている^{14,15,27)}。このようなことから起伏の際立つ部分や繊細な構造を持つ部分がまず珪酸の解

重合反応を受け溶解初期 (第 1 段階) に溶け出し、その後 (第 2 段階) において珪質化程度の強い部分が溶解の主体になってくるものと理解される。*Coscinodiscus* は溶け易い部分も少なく、且つ溶解速度も小さい種であり *Rhizosolenia* や *Thalassiosira* は溶け易い部分も多く、且つ溶解速度も大きい種に属している^{14,15)}。試料 I と試料 II で溶解速度や珪酸殻の溶けやすい部分の割合に大きな開きがあつたことは、試料中に含まれる珪藻の種の違い、即ち珪酸殻の構造上の違いによるところが大きいと判断される。

磷と珪素の関係 プランクトンの分解により再生して来る磷と珪素の関係を Figs. 3 と 4 に示した。再生時の Si/P は分解初期に小さく、分解が進行するにつれ漸次増大している。この過程を便宜的に二つの直線で近似すると、両直線の交点はプランクトン体磷の易分解性部分の分解が終了した時期に対応している。分解初期の Si/P は試料 I で 12.2、試料 II で 2.0 であり、分解後期においてはそれぞれ 53.8 と 26.0 であつた。

植物プランクトンを暗所に放置しておく、活性は低下し、自己分解により磷を放出する²⁸⁾が、原生動物やバクテリアを共存させることによって、磷の再生はより効果的におこなわれる^{29,30)}。動物プランクトンの磷の排泄作用は活発で、その体内に含まれる磷の 10~40% が 1

Fig. 3. Correlation diagram between reactive-silica and -phosphate concentrations. The sources of data are in Fig. 1-A and -B. The slopes (Si/P) of the solid lines at the first and the second stages are calculated to be 12.2 and 53.8 by atoms.

Fig. 4. Correlation diagram between reactive-silica and -phosphate concentrations. The sources of data are in Fig. 2-A and -B. The slopes (Si/P) of the solid lines at the first and the second stages are calculated to be 2.0 and 26.0 by atoms.

日間に入れ替わるといわれている²⁹⁾。本実験に供した試料には上述のような生物が少なからず混在していた。それ故、分解初期にこれらの生物による磷の再生速度が珪素の再生速度を凌駕していたために、この時期の Si/P が小さかったと判断される。なお、海水中の Si/P は表層で小さく、水深が増すにつれ漸次増大してゆく傾向³¹⁾を持っているが、本実験結果はこれを旁証しているといえよう。

分解速度 Figs. 1-A と 2-A の直線の勾配から求めた磷の分解速度定数を Table 1 にまとめた。なお、分解の第 1 および第 2 段階における速度定数を各々 k_1 と k_2 で表示した。分解速度定数と温度 ($t^{\circ}\text{C}$) の間には次のような関係式がえられた。

試料 I においては、

$$\log k_1 = -0.887 + 2.46 \times 10^{-2} t$$

$$\log k_2 = -2.49 + 2.43 \times 10^{-2} t$$

であり、 k_1 は k_2 よりも約 4 倍大きい、 t の係数についてはよい一致がみられる。即ち、 10°C 上昇する毎に分解速度定数は、いずれも 1.95 倍大きくなることを示している。

試料 II においては、

$$\log k_1 = -1.90 + 3.34 \times 10^{-2} t$$

であつたが、 k_2 と t の間には良い関係は認められな

Table 1. Rate constants for the decomposition of biogenous phosphorus at various temperatures (day^{-1})

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	k_1	k_2
Sample I		
8	2.12×10^{-2}	5.15×10^{-3}
14	3.10×10^{-2}	7.08×10^{-3}
27	5.36×10^{-2}	1.53×10^{-2}
Sample II		
8	2.54×10^{-2}	9.17×10^{-3}
14	3.20×10^{-2}	9.80×10^{-3}
20	7.32×10^{-2}	4.12×10^{-3}

Rate constants, k_1 and k_2 , corresponding to the first and the second stages, are calculated from the slopes in Figs. 1-A and 2-A.

Table 2. Rate constants for the dissolution of biogenous silica at various temperatures (day^{-1})

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	k_1	k_2
Sample I		
8	7.92×10^{-3}	—
14	1.49×10^{-2}	6.18×10^{-3}
27	3.53×10^{-2}	5.04×10^{-3}
Sample II		
8	1.77×10^{-3}	—
14	2.46×10^{-3}	—
20	5.01×10^{-3}	3.09×10^{-3}

Rate constants, k_1 and k_2 , corresponding to the first and the second stages, are calculated from the slopes in Figs. 1-B and 2-B.

つた。試料 I に比べ試料 II の k_1 の温度の係数は約 1.4 倍大きくなっている。これは分解に関与する生物相の温度に対する依存度の違いによるのではないかと考えられる。

磷の分解速度定数は実験試料により違いはあるが、 20°C の k_1 は $4.0 \sim 7.5 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ と見做される。このような条件で植物プランクトン体磷の易分解部分 (70%) が消失するのに要する日数を求めると、16~30 日となる。植物プランクトンが流れのない水柱を沈降する速度は平均 1 m day^{-1} 程度とされている³²⁾。このようなことから、中緯度~低緯度海域においては、植物プランクトン体磷の再生は受光層内では完了するものと予測されよう。

次に、Figs. 1-B と 2-B の直線の勾配から珪素の溶解速度定数を求め、Table 2 にまとめた。また、他の研究者の資料に基づき溶解速度定数を求め、それらと本実験結果を併せて Fig. 5 に示した。溶解速度定数、 k_1 は種によつて大きな開きがあるが、 k_1 と t の間には良い

Fig. 5. Rate constants for the dissolution of biogenous silica as a function of temperature. Encircled numbers correspond to the following samples: ① *Skeletonema costatum*,¹⁷⁾ ② *Chaetoceros* sp.,¹⁷⁾ ③ *Thalassiosira decipiens*,¹⁷⁾ ④ cultured centric diatoms,¹⁸⁾ and ⑤ plankton assemblages collected by net⁴⁾. Filled circles and triangles are the rate constants calculated from this work.

直線関係がみられる。そしてその直線の勾配 ($\log k_1/t$) は 3.64×10^{-2} に近い値を示している。換言すれば k_1 は 10°C の上昇に対し約 2.3 倍大きくなることを意味している。この時の活性エネルギーは $14,100 \text{ cal mol}^{-1}$ となる。Fig. 5 に示すような有機物を除去しないプランクトン体珪素の k_1 は、酸処理により有機物を除去した珪酸殻から求められた $k_1^{14,15)}$ よりも 10~30 倍小さかった。

20°C における珪素の k_1 は $0.5 \sim 8 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ である (Fig. 5)。磷と同様にプランクトン体珪素の 70% が溶解するに要する日数を求めると 15~240 日となる。従つて、低緯度から中緯度海域において、溶け易い珪酸殻は磷と同様に受光層内で溶解・消失するであろう。しかし、大型で沈降速度も大きく且く溶けにくい珪酸殻は磷よりも深層まで運ばれてゆく可能性が強いといえる。

東京湾の夏季にみられる懸濁物の磷窒素および炭素の 80% が、また珪素の 54% が 10 m 以浅で分解すると推定されている⁸³⁾。この時期の東京湾の平均水温は 23°C 程度である。この温度における磷の k_1 は $5.0 \sim 7.5 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ と見積られる。懸濁物の磷の 80% が分解するに要する時間は 22~32 日となる。同様に珪素の 54% が溶出するに要する時間は、溶解の速い種 ($k_1 = 9.5 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$) で 8 日、中位の種 ($k_1 = 3.0 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$) で 26 日、溶けにくい種 ($k_1 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$) で 129 日と計算される。プランクトンの沈降速度が 1 m day^{-1} 程度ならば、磷の k_1 は上記の値よりも 2~3 倍大きくなければ分解の推定値と一致しない。実際の海洋においては複雑な流れが存在しており、これがプランクトンの沈降を妨げ、滞留時間を長びかせているであろう。それ故、分解速度定数および沈降速度から推算され

たよりも浅い層内で多く分解されると解釈されよう。珪酸殻の溶解についても中程度の溶解速度定数を持つ種までは推定量の珪素を 10 m 以浅で消失すると考えられよう。これに対し、大型で溶けにくい *Cosinodiscus* のような種はほとんど溶けることなく海底に沈積してゆくであろう。

なお、珪酸殻の沈降と溶解に関する詳細な数値計算については別の機会に報告する。

要 約

1. プランクトン組成の異なる試料について、磷と珪素の分解割合と分解速度について実験を試みた。その結果、分解速度は二段階に大別された。各段階を一次反応式で近似し、解析をおこなった。

2. プランクトン体磷の分解を受け易い部分は 70~80% であり、この分解速度は $4.0 \sim 7.5 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ (20°C) であった。

3. プランクトン体珪素の溶け易い部分は種によつて異なっていた。また、分解速度にも大きな差異が認められ、分解初期の分解速度定数は $0.5 \sim 8 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ (20°C) であった。

4. 分解に伴ない溶出してくる珪素と磷の比 (Si/P) は、分解の進むにつれ漸次増大してゆく傾向がうかがえた。

試料採集にあたり、ご協力いただいた東京水産大学、青鷹丸の乗組員の方々に御礼申し上げます。

文 献

- 1) L. N. H. COOPER: *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **18**, 677-763 (1933).
- 2) J. C. LWEIN: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**, 182-198 (1961).
- 3) A. KAMATANI: *Mar. Biol.*, **8**, 89-95 (1971).
- 4) D. S. LAWSON, D. C. HURD, and H. S. PANKRATZ: *Amer. J. Sci.*, **27**, 1373-1393 (1978).
- 5) W. R. G. ATKINS: *Nature*, **156**, 446-447 (1945).
- 6) L. N. H. COOPER: *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **20**, 197-200 (1935).
- 7) K. HOFFMAN: *Kiel. Meeresforsch.*, **12**, 25-36 (1956).
- 8) T. VON BRAND, N. W. RAKESTRAW, and C. E. RENN: *Biol. Bull.*, **72**, 165-175 (1937).
- 9) T. VON BRAND, N. W. RAKESTRAW, and C. E. RENN: *Biol. Bull.*, **77**, 285-296 (1939).
- 10) T. VON BRAND and N. W. RAKESTRAW: *Biol. Bull.*, **79**, 231-236 (1940).
- 11) T. VON BRAND and N. W. RAKESTRAW: *Biol. Bull.*, **81**, 63-69 (1941).
- 12) T. VON BRAND, N. W. RAKESTRAW, and J. W. ZABOR: *Biol. Bull.*, **83**, 273-282 (1942).
- 13) D. C. HURD: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **15**, 411-417 (1972).
- 14) 鎌谷明善・中沢信之: 日本プランクトン学会報, **25**, 1-6 (1978).
- 15) A. KAMATANI and J. P. RILEY: *Mar. Biol.*, **55**, 29-35 (1979).
- 16) E. V. GRILL and F. A. RICHARDS: *J. Mar. Res.*, **15**, 51-69 (1964).
- 17) A. KAMATANI: *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **25**, 63-74 (1969).
- 18) D. W. MENZEL and N. CORWIN: *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 280-282 (1965).
- 19) J. MURPHY and J. P. RILEY: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31-36 (1962).
- 20) C. S. K.: On the Preparation of CSK Standards for Marine Nutrients Analysis, National Committee on Oceanic Research, Science Council of Japan, Tokyo, 1969, pp. 19-41.
- 21) N. OGURA: in "Biological Oceanography of the Northern North Pacific Ocean" (ed. by A. Y. TAKENOUTI *et al.*), Idemitsu Shoten, Tokyo, 1972, pp. 507-515.
- 22) J. V. DEPINTO and F. H. VERHOFF: *Environ. Sci. & Tech.*, **11**, 371-377 (1977).
- 23) J. Y. RHEE: *J. Phycol.*, **10**, 470-475 (1974).
- 24) J. Y. RHEE: *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 10-25 (1978).
- 25) F. J. MACKERETH: *J. Exp. Bot.*, **4**, 296-313 (1953).
- 26) M. BHOVIVHITRA and E. SWIFT: *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 73-83 (1977).
- 27) H. J. SCHRADER: *Science*, **174**, 55-57 (1971).
- 28) R. F. VACCARO: *J. Mar. Res.*, **21**, 284-301 (1963).
- 29) E. D. S. CONOVER and A. G. DAVIES: *Adv. Mar. Biol.*, **9**, 101-204 (1971).
- 30) R. E. JOHANNES: *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 434-442 (1965).
- 31) U. STEFANSSON and F. A. RICHARDS: *Limnol. Oceanogr.*, **8**, 394-410 (1963).
- 32) T. J. SMAYDA: in "Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev." (ed. by H. BARNES), Vol. 8, George Allen and Unwin Ltd., London, 1970, pp. 353-414.
- 33) 鎌谷明善: 日水誌, **45**, 1109-1114 (1979).