

## 審査の結果の要旨

氏名 ブリクル スジャリ

海表面に存在するマイクロレイヤー(SML)は、その厚さが 50  $\mu\text{m}$  程度と非常に薄い層であるが、大気・海洋間における境界面をなし、海洋における物質循環を考慮するうえで非常に重要な場所とされている。また、海洋中における生物にとって必須元素とされているリンは生物とのかかわりが深く、粒子表面で吸脱着を起こすなど物理化学的にも未知な部分がある。この層における物質の供給・放出の生物地球化学的過程を明らかにするために、本学位論文では、リンを化学的存在状態別に定量して、物質循環過程を中心に考察した。

海洋表層におけるリンの存在化学形態には、溶存態と粒子態がある。海洋におけるリンの溶存態濃度は、西部北太平洋亜熱帯海域(白鳳丸 KH-10-1 航海)と琉球列島周辺海域(淡青丸 KT-10-21 航海)における日本周辺海域での観測では 0.2-0.4  $\mu\text{M}$ 、生産性の高い東部太平洋赤道海域(白鳳丸 KH-12-1 航海)における観測では 1.0-2.0  $\mu\text{M}$  であった。同様に粒子態は、それぞれ日本周辺海域では 15-50 nM、太平洋赤道域の一部を除けば 3-40 nM となり、溶存態は赤道域で高く、粒子態濃度はほぼ同じレベルであった。SML とその直下 1.5 m 下である表層水(SSW)では、平均で同じ濃度であるか、もしくは、SML のリン濃度は数倍程度高かった。このため、SML と SSW 中のリンの濃縮状態を示す濃縮係数(EF, SML と SSW 中の濃度比)を導入した。溶存態及び粒子態の EF はそれぞれ、1-4、1-71 と粒子態が SML 中に多く存在する傾向が見られた。また、溶存態リンをより反応性の強いリン(SRP)や有機態のリン(DOP)に分類することができた。沿岸では SRP や DOP の EF 値の大小が入れ替わるなど変化に富むが、外洋においては両者の EF 値がほぼ同じであった。これに対して、粒子態については、沿岸での EF 値は平均で 1-2 となっているが、外洋においては無機態、有機態ともに数倍となり、粒子態が SML 側に濃縮されていることがわかった。これらのことから、生産性の高い沿岸海域におけるリンの SML や SSW への分配は海域へのリン供給が大気や河川などの影響を受けるため変化するのに対し、外洋においてはその供給が沿岸と比較して限定されるためほぼ一定に保たれていると考えられた。

しかしながら、太平洋赤道域の観測点(0°N, 95.5°W)において、リン濃度が高く、粒子として濃縮されている事例が見つかった。この時、ほとんどのリンは溶存態であり、総リン中で 98%を占めていた。この海域は HNLC と呼ばれ、一部の栄養塩が不足している。特に、鉄・亜鉛・コバルトなどの微量元素が不足しているため、生物活動が停滞していると

いわれている。しかし、赤道海域のこの観測点では、有機態や総粒子態のリンの EF が 63、72 で、鉄の EF 値が 11 と高くなっていたので、微量栄養塩の不足が緩和されていると考えられた。また、単一微粒子質量装置 (ATOFMS) による個別粒子分析では珪藻の破片などが検出され、生物活動が認められた。これは周辺海域の海水の約 7 倍の濃縮を持つことがわかり、珪藻などの粒子にさらにリンが付着し、EF 値の増加につながることも考えられた。

海洋において海塩粒子が生成するには、バブルバースティングという機構がある。これは、大気中の気体が波によって海洋表層に取り込まれたときに生じる泡の破裂による飛沫が原因となる。同様に海洋表面の SML において濃縮されたリンが大気へと放出される機構でもある。室内実験において、エアロゾル中のリンは海洋表面水と比べて  $10^2$ – $10^3$  倍濃縮されることが分かった。特に、無機リンは有機リンと比較して 1.5-6 倍濃縮されていた。また、海水中成分ではナトリウムがリンと相関が高く、有機リンはこれとは逆に負の相関があった。これより、海洋大気中海塩生成機構に無機・有機リン濃度の差を生じさせる可能性を見出した。観測海域から採取した SML と SSW の試水を用いて同様の実験を行った。この結果、SML と SSW から生成した粒子では、SML 試料水の粒子径(Da)が 0.7-2  $\mu\text{m}$  と大きい傾向を示した。また、海塩粒子だけが生成するのではなく、海塩を含まない有機物を主体とした粒子も生成されていた。これは、無機と有機で分別していることが原因と考えられる。

このように、海洋表層における SML においては、リンは濃縮されており、それが海洋大気へさらに濃縮されて供給、循環するが、その濃縮されたリンが別の海域に輸送され、生物生産へ使われる可能性を見出した。

これらの研究成果は、学術上応用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。