

Thalassiosira 属珪藻 2 種によるスラグ由来鉄の 生物学的有用性の持続度の推定

杉江 恒二*・谷口 旭*²

Continuation of Bioavailability as an Iron Fertilizer of a Steelmaking Slag for Two *Thalassiosira* Species

Koji SUGIE and Akira TANIGUCHI

Synopsis : We estimated probable length of continuation of steelmaking slag as an iron fertilizer enhancing marine phytoplankton growth. Bioavailability of the slag was determined by a recovery in growth rate by repeated addition of macronutrients other than iron during a prolonged culture period. Degree of the recovery was gradually reduced by repeated nutrient spikes possibly because concentration of the iron released from the slag decreased with culture age. No recovery can be performed when iron supply from the slag was exhausted. Therefore, we could calculate the final day of the bioavailability of the slag by extrapolating the reduction course of the recovery. We also made SEM observations on the slag particles before and after the culture experiments. Results indicate that the slag particles added to phytoplankton cultures at the concentration of 20 mg L^{-1} continually release bioavailable iron for up to 50 d. In the slag we used, submicron particles were often found, while predominant fraction was $5\text{--}20 \mu\text{m}$ before experiments. In the $5\text{--}20 \mu\text{m}$ fraction, three types of the particles were recognized by SEM: amorphous, crystalline and cotton-ball types. After the culture, only the crystalline type of the particle was observed insoluble. Surface structure and size of these particles are likely determinative in bioavailability and durability of the iron contained in the steelmaking slag.

Key words: decarburization steelmaking slag; bioavailability of iron; marine diatoms; iron fertilization.

1. 序論

生物にとって鉄は、生体内の酸化還元反応の補因子として必須元素である。植物プランクトンが必要とする超微量元素の濃度は、pMからnMのオーダーであり、これをミクロ栄養塩といい、鉄はこの代表例である。これに対して生体構成成分である硝酸塩やリン酸塩などは μM のオーダーで必要とされるので、マクロ栄養塩という。実際の海洋には、ミクロ栄養塩である鉄の方が先に消費し尽くされてマクロ栄養塩が未利用のまま残存している海域があり、高栄養塩-低クロロフィル (High-Nutrient Low-Chlorophyll: HNLC) 海域と呼ばれている。そのようなHNLC海域では、微量の鉄だけの供給で植物プランクトンの光合成生産を促進することができるため、二酸化炭素固定の場として注目されており、その面積は、世界の海洋総面積の25%程度といわれている。

海水は弱アルカリ性の性質をもち、海洋表層は酸化的環境であるため、3価の鉄イオンの溶解度は非常に低く、現場海域に無機イオン状の鉄を散布しても、その生物学的有用性は速やかに失われてしまう¹⁻⁶⁾。換言すれば、海洋表層では、溶存無機鉄イオン種の生物学的有用性には持続性

がほとんどないといえる。近年、陸からの持続的な鉄供給システムが存在する海域において単位鉄量当たりの炭素同化効率が高いことが報告され⁷⁾、HNLC海域への持続的な鉄供給に関心が集まっている^{7,8)}。

一方で、製鋼スラグ（以下スラグと称する）からは緩やかに鉄が溶解することが知られている^{9,10)}。さらに、粒径 $5\text{--}20 \mu\text{m}$ のスラグ微粒子は生物学的有用性のある鉄を、少なくとも30日間にわたって持続的に供給できることが明らかになった¹⁾。このとき、スラグから供給される生物学的有用性のある鉄の量が時間とともに低下することが示唆された¹⁾。したがって、鉄溶出量の低下過程を継続的にモニターすれば、鉄供給源としてのスラグの持続度の評価が可能になる。

スラグから溶出する鉄濃度の経時変化を高い精度でモニタリングすることは、原理的には不可能ではないが、生物の要求する極めて低い鉄濃度を精度よく、かつ、汚染なくモニタリングすることは容易ではない。しかも、それができたとしても、測定された鉄がどれほどの生物学的有用性を備えているかを判定することは不可能である。そこで本研究では、珪藻プランクトンを用いたバイオアッセイを行い、その結果にもとづいて、スラグから生物学的有用性の

平成20年4月21日受付 平成20年7月16日受理 (Received on Apr. 21, 2008; Accepted on July 16, 2008)

* 東北大学大学院農学研究科（現：北海道大学大学院環境科学院）(Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University, now Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Kita 10 Nishi 5 Kita-ku Sapporo Hokkaido 060-0180)

*² 東北大学大学院農学研究科（現：東京農業大学生物産業学部）(Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University, now Faculty of Bio-industry, Tokyo University of Agriculture Okhotsk)

ある鉄の溶出経時変化を外挿することとした。このとき、スラグ粒子の形状の変化も走査型電子顕微鏡によって観察した。

2. 材料と方法

杉江・谷口¹⁾は、海産珪藻プランクトン *Thalassiosira oceanica* (培養水温 20°C) と *T. nordenskiöldii* (同 10°C) を用いて、スラグが生物学的有用性のある鉄を持続的に供給することを確認するとともに、その供給量が時間とともに低下する傾向を明らかにした。本研究では、その結果を次のように解析することにより、鉄供給能の経時変化とその限界期間を推定する。

2・1 データセット

本研究の解析に供したデータは前報¹⁾に詳述されている。すなわち、*T. oceanica* の Slag 0.2 区 (スラグ添加濃度が 0.2 mg L⁻¹) と Slag 20 区 (同 20 mg L⁻¹)、および *T. nordenskiöldii* の Slag 2 区 (同 2.0 mg L⁻¹) と Slag 20 区 (同 20 mg L⁻¹) の 4 実験区で得られた増殖曲線にもとづいたデータである。スラグ濃度 20 mg L⁻¹ は、有田ら¹⁰⁾が珪藻プランクトンにとって最適の添加濃度であると確認した濃度であり、前報でも *T. oceanica* および *T. nordenskiöldii* の増殖にとっても極めて高い有用性を示した一方で、0.2 mg L⁻¹ および 2.0 mg L⁻¹ では、両種の増殖速度は最大値に達しなかった¹⁾。この差に着眼して、以下に述べるような解析を行う。

2・2 データの処理

まず、前報¹⁾の実験で得られた *T. oceanica* および *T. nordenskiöldii* の増殖曲線から、次の式によって日間増殖速度 (μ : d⁻¹) を算出してその経時変化を描いた (Fig. 1 および 2)。

$$\mu = \ln \left(\frac{F_{t+1}}{F_t} \right)$$

ここで、 F_t は t 日目における、 F_{t+1} は $t+1$ 日目における、それぞれ *in vivo* 蛍光値 (F) である。得られた日間増殖速度のうち、培養実験初期の対数増殖期間中の最高値を各スラグ濃度実験区における潜在最高増殖能と定めた。

次に、定常期にマクロ栄養塩を添加したときに観察された回復増殖速度 (μ : d⁻¹) を培養日数 (days) に対してプロットし、その回帰曲線を最小二乗法によって求めた。このとき、高い回復増殖が 2 日以上にわたって続いたときには、高い水準にあった数日間の平均値をその中間日に対してプロットした。また、求められた回帰曲線の相関係数 (r^2) は t -test により検定した¹²⁾。

上記のようにして求められた回帰式から $\mu = 0.10 \text{ d}^{-1}$ となる経過日数 (培養系の齢) を計算し、その日までスラグ由来鉄の生物学的有用性の限界日数とした。 $\mu = 0.10 \text{ d}^{-1}$ とい

う値は 1 細胞が 2 細胞に分裂するのに要する時間に換算すれば 1 週間となる値であり、貧栄養な亜熱帯海域における植物プランクトンの増殖速度の下限値である¹³⁾。

2・3 走査型電子顕微鏡画像

本実験に使用する脱炭スラグ粉砕粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、サイズ組成と表面構造を調べた。また、*T. nordenskiöldii* の Slag 20 区の培養終了時 (33 日目)に残っていたスラグ粒子についても同様の観察を行った。それらの検鏡試料作成方法は以下のものであった。

まず、供試前のスラグの場合は、スラグ粉末を電子顕微鏡試料用エタノールに懸濁させた直後、80°C に暖めた約 5 mm 方形のガラス片に懸濁液を滴下し、急速にエタノールを気化除去した。この操作はガラス面にほぼ均一に、かつ安定的にスラグ粒子を定着させる上で有効であった。このガラス片を SEM 試料台に貼り付け、白金パラジウムを噴霧して検鏡に供した。

培養実験終了時に残存していたスラグの場合は、培養容器底の沈殿物の一部をパスツールピペットで採取し、孔径 2 μm のヌクレポアフィルター (Millipore) 上にろ集し、超純水 (Milli-Q: Simpli Lab SIMS 7000J, Millipore) で洗い流して脱塩した。このフィルターを適当な大きさにカットして SEM 試料台に貼り付け、前述と同様の処理を施して検鏡に供した。

3. 結果

3・1 培養実験の結果

T. oceanica はスラグを鉄源として速やかに増殖し、潜在最大増殖速度は Slag 0.2 区では 1~2 日目にかけて 1.43 d^{-1} 、Slag 20 区では 2~3 日目にかけて 2.33 d^{-1} となった。その後も増殖が続き、Slag 0.2 区および Slag 20 区における最大収量 (蛍光値) は、それぞれ 6 日目に 167 および 4 日目に 199 となった。その直後に増殖速度は負となり、Slag 0.2 区では 7 日目に、Slag 20 区では 5 日目に定常期に至った (Table 1 および Fig. 1)。

T. oceanica 実験におけるマクロ栄養塩添加は 9、16 および 23 日目に行った。両実験区において、9 日目の添加で速やかに増殖し、両実験区ともに、9~10 日目の増殖速度は 0.85 d^{-1} の回復増殖速度を示した。このとき蛍光値は Slag 0.2 区および Slag 20 区で、それぞれ 165 および 138 まで回復した。16 日目の添加に対しても増殖の回復がみられ、Slag 0.2 区では 16~17 日目に 0.11 d^{-1} 、17~18 日目には 1.08 d^{-1} へと増殖が増し、18 日目の蛍光値は 109 まで回復した。一方の Slag 20 区では、16~17 日目に 0.54 d^{-1} 、17~18 日目に 0.61 d^{-1} と、Slag 0.2 区に比較して速やかな増殖応答を示し、蛍光値は 133 まで回復した。23 日目の添加に対しても両実験区で増殖を回復がみられたが、実験区間での差は顕著となり、回復増殖速度は Slag 0.2 区で 0.31 d^{-1} であっ

Table 1. Maximum fluorescence ($F_{\max}$) and growth rate ($\mu_{\max}$) of the diatoms *Thalassiosira oceanica* and *T. nordenskiöldii* with slag of different concentrations.

Treatment	$F_{\max}$	$\mu_{\max}$	$F_{\max}$	$\mu_{\max}$	$F_{\max}$	$\mu_{\max}$	$F_{\max}$	$\mu_{\max}$
<i>T. oceanica</i>	Initial (0-9)		1st spike (9)		2nd spike (16)		3rd spike (23)	
Slag 0.2	167	1.43	165	0.85	109	1.08	82	0.31
	(6)	(1-2)	(10)	(9-10)	(19)	(17-18)	(26)	(23-24)
Slag 20	199	2.33	138	0.85	133	0.61	127	0.92
	(4)	(2-3)	(10)	(9-10)	(18)	(17-18)	(24)	(23-24)
<i>T. nordenskiöldii</i>	Initial (0-14)		1st spike (14)		2nd spike (22)		3rd spike (30)	
Slag 2	119	1.48	95	0.62	31	0.13	N.G.	-
	(6)	(1-2)	(15)	(14-15)	(23)	(22-23)		
Slag 20	229	1.55	137	1.06	120	0.94	101	0.66
	(6)	(1-2)	(16)	(14-15)	(23)	(22-23)	(31)	(30-31)

$F_{\max}$ and $\mu_{\max}$ were measured in initial exponential phase and after 1st, 2nd and 3rd spikes of macronutrients. The days of the $F_{\max}$ and $\mu_{\max}$ are given in parentheses. N.G. means insignificant enhancement of growth rate ($\mu < 0.10 \text{ d}^{-1}$).

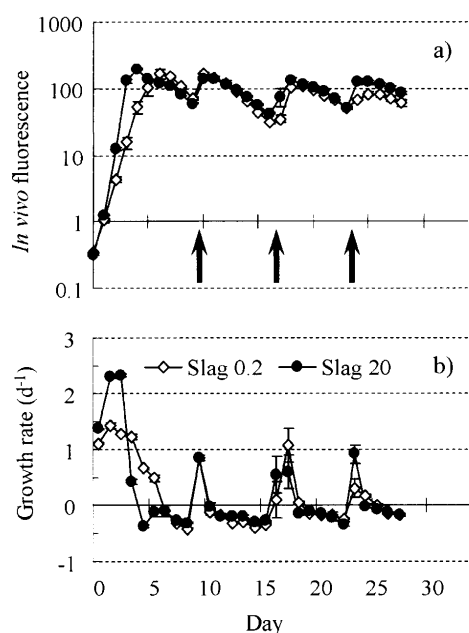


Fig. 1. *Thalassiosira oceanica*. Temporal variations of (a) *in vivo* fluorescence and (b) daily growth rate in two slag treatments of 0.2 mg L^{-1} and 20 mg L^{-1} . Arrows indicate the macronutrient spikes.

たのに対して Slag 20 区では 0.92 d^{-1} となった。以上のように、*T. oceanica* では、両実験区においてともに最終日まで (23 日目) 増殖速度が回復した (Table 1 および Fig. 1)。

同様に *T. nordenskiöldii* もスラグを鉄源として速やかに増殖し、最大増殖速度はともに 1~2 日目にみられ、Slag 2 区および Slag 20 区で、それぞれ 1.48 および 1.55 d^{-1} となった。その後も対数増殖は続き、ともに 6 日目に最大蛍光値は 119 および 229 に達した。その後、蛍光値は Slag 20 区では速やかに、Slag 2 区では比較的緩やかに減少し、7 日目に定常期に至った (Table 1 および Fig. 2)。

T. nordenskiöldii 実験系ではマクロ栄養塩添加を 14, 22 および 30 日目に行った。Slag 20 区では、いずれのときにも増殖は直ちに回復し、増殖速度は回を重ねるごとに低下したものの、30 日目の添加によってもなお 0.66 d^{-1} という高い値であった。一方 Slag 2 区では、14 日目の添加では

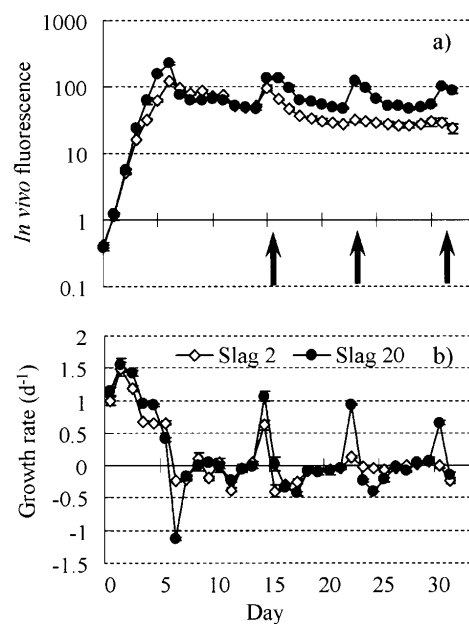


Fig. 2. *Thalassiosira nordenskiöldii*. Temporal variations of (a) *in vivo* fluorescence and (b) daily growth rate in two slag treatments of 2.0 mg L^{-1} and 20 mg L^{-1} . Arrows indicate the macronutrient spikes.

0.62 d^{-1} へと回復したものの、22 日目の回復増殖速度はわずか 0.13 d^{-1} に過ぎず、30 日目には全く回復しなかった (Table 1 および Fig. 2)。

3・2 投入スラグの鉄供給源としての持続性

以上の結果から、マクロ栄養塩添加による回復増殖速度が 0.1 d^{-1} 以下に低下するまでの日数を回帰解析によって求め、それを鉄供給源としてのスラグの持続性の指標とした (Fig. 3 および 4)。 *T. oceanica* の場合、Slag 0.2 区における経過日数 (x , days) に対する回復増殖速度 (y , μ) の回帰式は、

$$y = 1.617e^{-0.0797x} \quad (r^2 = 0.996, p < 0.005) \dots \dots \dots (1)$$

であった。この式から $y = 0.10$ となる日は 34.8 日と求められ (Fig. 3a)、Slag 0.2 区では 34.8 日間に亘って生物学的有用性のある鉄がスラグから供給されたと判断した。同様に

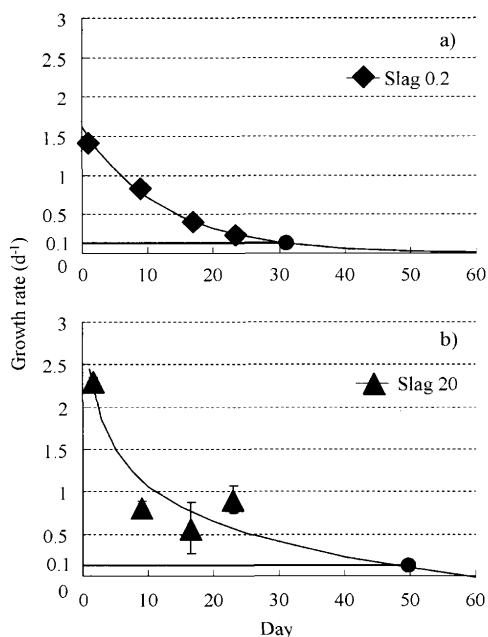


Fig. 3. *Thalassiosira oceanica*. Decrease of growth rate in cultures with slag of different concentrations, i.e. 0.2 mg L^{-1} (a) and 20 mg L^{-1} (b). Growth rates below 0.10 d^{-1} are considered to be suppressed by iron deficiency.

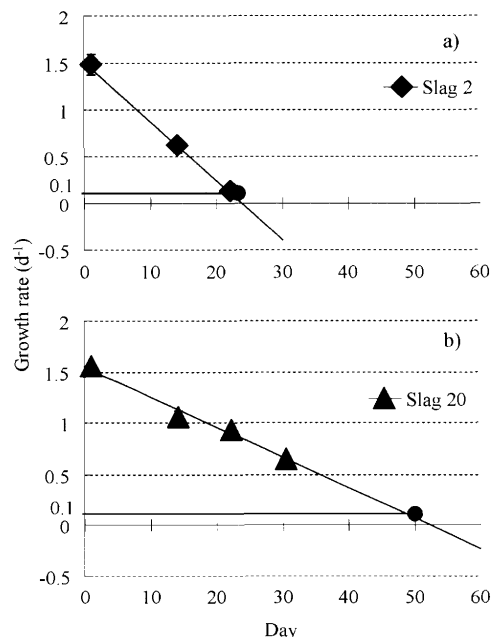


Fig. 4. *Thalassiosira nordenskiöldii*. Decrease of growth rate in cultures with slag of different concentrations, i.e. 2.0 mg L^{-1} (a) and 20 mg L^{-1} (b). Growth rates below 0.10 d^{-1} are considered to be suppressed by iron deficiency.

Slag 20区で得られた式は,

$$y = -0.603 \ln(x) + 2.45 \quad (r^2 = 0.863, p < 0.05) \quad (2)$$

であり, スラグ由来鉄の有効性は49.7日間持続したといえる(Fig. 3b)。

*T. nordenskiöldii*の場合, Slag 2区では30日目に増殖回復がみられなくなったため (Table 1), データ数は初期値, 14および22日目の3セットとなった。その結果得られた式は,

$$y = -0.0644x + 1.54 \quad (r^2 = 0.9995, p < 0.025) \quad (3)$$

となり, スラグ由来鉄の有効性は22.3日間持続したと判断された (Fig. 4a)。Slag 20区では,

$$y = -0.0296x + 1.55 \quad (r^2 = 0.979, p < 0.01) \quad (4)$$

となり, 50.0日間持続したと推定できた (Fig. 4b)。

3・3 走査型電子顕微鏡観察

本研究で使用したスラグ粒子 (粒径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$) の培養系に投入前の走査型電子顕微鏡像が Fig. 5a~g であり, 投入後33日目の電顕像が Fig. 5h である。投入前のスラグ粒子には, 表面が不定形の粒子で覆われたもの (不定形型, Fig. 5aおよび5b), 滑らかな表面を持つ粒子の表面に立方体または直方体の水酸化カルシウム様の小型の結晶状粒子を有するもの (結晶型, Fig. 5cおよび5d), および表面が綿状のものに覆われた粒子 (綿型, Fig. 5eおよび5f) が認められた。さらに, 長径 $300 \sim 500 \text{ nm}$, 短径 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 程度の超微細粒子の存在も確認された (Fig. 5g)。さらに,

$2 \sim 5 \mu\text{m}$ の小型粒子が集塊になっているものも多く, これらが海水中で分散する可能性もあるため, 培養系投入時のスラグ粒子のサイズ組成を正確に算出することはできなかった。すなわち, 培養系投入時のスラグ粒子の長径の変動幅は $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ と2オーダーにも及んでいた可能性がある。

一方, 培養終了時のスラグ粒子は, 長径約 $3 \sim 18 \mu\text{m}$, 短径約 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 程度であり, 33日の間に超微細粒子は消滅し, 最大サイズは $20 \mu\text{m}$ から $18 \mu\text{m}$ に縮小したことが分かる。このとき残存していた粒子のほとんどは結晶型またはその集合体であり, 投入前には表面に付着していた多くの小型結晶の大部分が消失していた (Fig. 5h)。

4. 考察

4・1 種によるスラグ添加効果の差異

*T. oceanica*のSlag 0.2区と*T. nordenskiöldii*のSlag 2区とでは, スラグ添加濃度が10倍異なるにも拘らず, スラグの鉄供給能の持続性は前者の方が長くなった。同様の傾向は前報¹⁾でも見られたが, 今回の結果はさらに顕著であった。このことは, 外洋性種の*T. oceanica*が要求する鉄濃度が低いのに対して, 沿岸性種である*T. nordenskiöldii*の要求濃度が高いことに起因する¹⁴⁻¹⁷⁾。鉄を摂取する速度は植物プラントンの種や分布生態の差異に関わらず, 細胞表面積当たり一定であると考えられている^{16,17)}。*T. oceanica*と*T. nordenskiöldii*の殻径は, それぞれ $3 \sim 12 \mu\text{m}$ および $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であるから¹⁸⁾, 表面積は最大 $(50/3)^2$ 異なっているこ

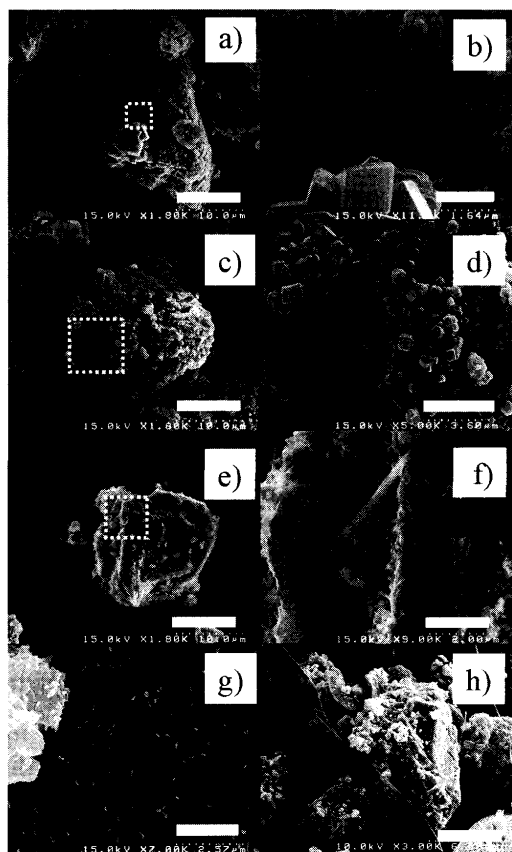


Fig. 5. SEM photographs of particles of decarburization steelmaking slag. (a)–(g) particles before used in culture experiments and (h) particles after the experiment with *Thalassiosira nordenskiöldii* (Slag 20 treatment) run for 33 d. Dashed squares in (a), (c) and (e) are enlarged in (b), (d) and (f), respectively. Scale bars and magnifications: 10 μm and $\times 1800$ for (a), (c) and (e), 1.5 μm and $\times 11000$ for (b), 4 μm and $\times 5000$ for (d), 2.0 μm and $\times 9000$ for (f), 2.5 μm and $\times 7000$ for (g) and 6.0 μm and $\times 3000$ for (h).

とになり、*T. oceanica*の方が低濃度の鉄に対する摂取能が高いことは当然だといえる¹⁷⁾。さらに*T. oceanica*は低い鉄濃度環境に対しても光合成反応中心の電子伝達効率を低下させずに順応できることが知られている¹⁴⁾。このような特性により、本種に対するスラグの鉄供給能が長期に及んだと考えられる。すなわち、植物プランクトンのサイズおよび生理学的特徴によってスラグの鉄供給能に差が生じるので、今後、様々なサイズ、生理および生態特性を備えた種について実験を重ねることが望ましい。

スラグ添加濃度を20 mg L⁻¹に高めたときには、スラグの鉄供給源としての持続性は、両種に対してともに約50日となった。ここで留意すべきことは、*T. oceanica*の培養水温が20°Cであったのに対して*T. nordenskiöldii*のそれは10°Cであったという事実である。鉄の溶出といった物理化学過程はQ₁₀則に従うといわれているので、*T. oceanica*の培養系(20°C)では、スラグからの鉄溶出は10°Cである*T. nordenskiöldii*の培養系と比較して急速に進行したはずである。にもかかわらず、両培養系における持続性がとも

に約50日であったということは、やはり*T. oceanica*の要求鉄濃度がより低いことによって補償された結果であるといえる。あるいは、スラグの主成分である水酸化カルシウムの溶解度は高温で低下するので、高温の*T. oceanica*培養系ではスラグの溶解速度の低下につれて鉄の溶出速度も低下したために、その分持続日数が延長したとも推察できる。これらのことは、植物プランクトンの種やサイズだけでなく、水温によってもスラグの有効性が変化することを意味する。したがって、将来の利用に備えて、スラグ粒子の溶解および鉄の溶出の挙動に関するより詳細な研究が必要である^{9,10)}。

現在考えられるスラグの利用は、HNLC海域に鉄供給源として撒布し、生産性が高く、かつ、生物ポンプの効率が低い珪藻類を優先的に増殖させて炭素の深層隔離を実現するということである。珪藻類は一般に大型であり、多量の鉄を要求する^{15–17)}ので、撒布したスラグから十分量の鉄が長期間供給されることが必要である。本研究の結果は、撒布するスラグ濃度が低すぎれば鉄要求量の少ない小型の植物プランクトン(その多くが珪藻以外のものである)の増殖が優勢になる可能性を示唆している。その可能性を排除するためにも、スラグの溶解と鉄の溶出に関する知見は極めて重要である。

4・2 スラグ粒子の性状

本研究において、Slag 20区で観察された*T. oceanica*および*T. nordenskiöldii*の最大増殖速度2.33および1.55 d⁻¹は、これらの種について報告されている数値の中で最も高い値に相当する^{15,16,20,21)}(Table 1)。この速やかな初期増殖は、予め鉄飢餓培養しておいた株に対して、スラグ由来鉄の有用性が高く発揮されたことを示唆する。本研究に用いたスラグの粒径は20 μm 以下であり、表面積：体積比が大きいために溶解速度が速かったと考えられる。そのなかには長径が500 nm以下の超微細粒子(Fig. 5g)も含まれており、それらはさらに速く溶解して鉄を供給したと思われる。一方、不定形型粒子(Fig. 5aおよび5b)と綿型粒子(Fig. 5eおよび5f)の溶解が明らかであったのに対して、結晶型粒子(Fig. 5cおよび5d)が比較的大型のまま培養終了時(33日目)まで残存していた(Fig. 5h)。スラグの結晶構造にはケイ素-酸化カルシウム系もしくはアパタイト系のように非常に溶解しにくいクラスタが存在することが知られているが^{9,10)}、本研究でみられた結晶型粒子はそういう構造のものであった可能性が高い。今後は粉碎スラグの中に占める難溶性粒子の割合に関しても分析が必要である。スラグ粒子の溶解性は、鉄供給効率を決定すると同時に、撒布されたスラグ粒子の深層および海底生態系への沈降率も決定するので、正確な知見が必要である。

5. 結語

本研究の結果は、粒径0.3~20 μm のスラグ粒子は溶解速度が速いために鉄供給能が高いこと、また、その持続性が最長約50日に及ぶことを示した。このとき、低温における持続性は高温におけるよりも長くなる可能性が示唆された。この持続性は培養容器内で行ったものであり、投入したスラグ粒子が他水域へ移出したり、有光層下へ沈降して無効になるという可能性が無かった。粒径を大きくすれば持続性はさらに長期に及び、また、小型と大型の粒子を混合すれば、初期にはより高濃度の鉄を速やかに供給し、その後長期に亘って鉄供給を持続させることもできるが、自然海洋中での沈降速度を考慮しなければ現実的な方法を選択することはできない。単純な大型粒子は速やかに沈降するから、大型粒子を用いるときには、沈降速度を制御するための加工が必要になるであろう。

一方、結晶型粒子は水柱でほとんど溶けず、原型のまま海底に堆積する可能性が示唆された。そのことによる海底環境および海底生態系に及ぼす影響に関しても注意深い研究が必要である。

本研究で使用したスラグの種類と粒径および植物プランクトン種は限られており、スラグの有効性のごく一端が確認されたに過ぎない。近年溶存ケイ素も海洋の生物ポンプの機能発現に対して支配的に作用していることが指摘²²⁻²⁴⁾されているので、スラグの有効性の判定には、鉄だけでなくケイ素供給源としての側面も考慮することが望ましい²⁵⁻²⁸⁾。一方、近年のスラグ研究によって成分の溶出過程^{8,9)}や溶出成分の栄養塩としての有効性^{1,11)}を、かなりの程度理論的に推定することが可能になってきている。したがって、本研究の結果は、限定的ではあるものの、今後の理論的發展に同様に大きく貢献するものと確信する。

この研究を行うにあたり、走査型電子顕微鏡観察にご協力いただいた東北大学農学研究科佐藤鶴治氏に厚くお礼申し上げます。本研究の一部は(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金およびJFE技研より受けた研究費によって行われたものである。

文 献

- 1) K.Sugie and A.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 556.
- 2) K.H.Coale, K.S.Johnson, S.E.Fitzwater, R.M.Gordon, S.Tanner, F.P.Chavanz, L.Feroli, C.Sakamoto, P.Rogers, F.Millero, P.Steinberg, P.Nightingale, D.Cooper, W.P.Cochlan, M.R.Landry, J.Constantinou, G.Rollwagen, A.Trasvina and R.Kudela: *Nature (London)*, **383** (1996), 495.
- 3) P.W.Boyd, A.J.Watson, C.S.Law, E.R.Abraham, T.Trull, R.Murdoch,

- D.C.E.Bakker, A.R.Bowle, K.O.Busseler, H.Chang, M.Charette, P.Croot, K.Downing, R.Frew, M.Gall, M.Hadfield, J.Hall, M.Harver, G.Jameson, J.LaRoche, M.Liddicoad, R.Ling, M.T.Maldonado, R.M.McKay, S.Modder, S.Pickmere, R.Pridmore, S.Rintoul, K.Safi, P.Sutton, R.Strzepek, K.Tanneberger, S.Turner, A.Waite and J.Zeldis: *Nature (London)*, **407** (2000), 695.
- 4) K.H.Coale, K.S.Johnson, F.P.Chacez, K.O.Buesseler, R.T.Barber, M.A.Brzezinski, W.P.Cochlan, F.J.Millero, P.G.Falkowski, J.E.Bauer, R.H.Wanninkhof, R.M.Kudela, M.A.Altabet, B.E.Hales, T.Takahashi, M.R.Landry, R.R.Bidigare, X.Wang, Z.Chase, P.G.Strutton, G.E.Friederich, M.Y.Gorbunov, V.P.Lance, A.K.Hilting, M.R.Hiscock, M.Demarest, W.T.Hiscock, K.F.Sullivan, S.J.Tanner, R.M.Gordon, C.N.Hunter, V.A.Elrod, S.E.Fitzwater, J.L.Jones, S.Tozzi, M.Koblizek, A.E.Roberts, J.Herndon, J.Brewster, N.Ladizinsky, G.Smith, D.Cooper, D.Timothy, S.L.Brown, K.E.Selph, C.C.Sheridan, B.S.Twining and Z.I.Johnson: *Science*, **304** (2004), 408.
- 5) S.Takeda and A.Tsuda: *Prog. Oceanogr.*, **64** (2005), 95.
- 6) P.W.Boyd, C.S.Law, C.S.Wong, Y.Nojiri, A.Tsuda, M.Levasseur, S.Takeda, R.Rivkin, P.J.Harrison, R.Strzepek, J.Gower, R.M.McKay, E.Abraham, M.Arychuk, J.Barwell-Clarke, W.Crawford, D.Crawford, M.Hale, K.Harada, K.Johnson, H.Kiyosawa, I.Kudo, A.Marchetti, W.Miller, J.Needoba, J.Nishioka, H.Ogawa, J.Page, M.Robert, H.Saito, A.Sastri, N.Sherry, T.Soutar, N.Sutherland, Y.Taira, F.Whitney, S.K.E.Wong and T.Yoshimura: *Nature (London)*, **428** (2004), 549.
- 7) S.Blain, B.Quéguiner, L.Armand, S.Belviso, B.Bombled, L.Bopp, A.Bowie, C.Brunet, C.Brussaard, F.Carloti, U.Christaki, A.Corbière, I.Durand, F.Ebersbach, J.L.Fuda, N.Garcia, L.Gerringa, B.Griffiths, C.Guigue, C.Guillerm, S.Jacquet, C.Jeandel, P.Laan, D.Lefèvre, C.L.Monaco, A.Malits, J.Mosseri, I.Obernosterer, Y.H.Park, M.Picheral, P.Pondaven, T.Remenyi, V.Sandroni, G.Sarthou, N.Savoye, L.Scouarnec, M.Souhaut, D.Thuiller, K.Timmermans, T.Trull, J.Uitz, P.van Beek, M.Veldhuis, D.Vincent, E.Viollier, L.Vong and T.Wagener: *Nature (London)*, **446** (2007), 1070.
- 8) R.Pollard, R.Sanders, M.Lucas and P.Statham: *Deep-Sea Res. II*, **54** (2007), 1905.
- 9) T.Futatsuka, K.Shitogiden, T.Miki, T.Nagasaka and M.Hino: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 381.
- 10) T.Miki, K.Shitogiden, Y.Samata, T.Nagasaka and M.Hino: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 388.
- 11) K.Arita, Y.Umiguchi and A.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 415.
- 12) R.A.Fisher: *Biometrika*, **10** (1915), 507.
- 13) C.M.Lalli and T.M.Parsons: *Biological Oceanography an Introduction*, Butterworth-Heinemann, Oxford, (1997), 314.
- 14) R.F.Strzepek and P.J.Harrison: *Nature (London)*, **431** (2004), 689.
- 15) M.T.Maldonado and N.M.Price: *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **141** (1996), 161.
- 16) W.G.Sunda and S.A.Huntsman: *Mar. Chem.*, **50** (1995), 189.
- 17) W.G.Sunda and S.A.Huntsman: *Nature (London)*, **390** (1997), 389.
- 18) C.R.Tomas (ed.): *Identifying Marine Phytoplankton*, Academic Press, San Diego, (1997), 858.
- 19) J.A.Raven: *Funct. Ecol.*, **12** (1998), 503.
- 20) E.G.Durbin: *J. Phycol.*, **10** (1974), 220.
- 21) E.Paasche: *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **18** (1975), 173.
- 22) K.G.Harrison: *Paleoceanography*, **15** (2000), 292.
- 23) P.Tréguer and P.Pondaven: *Nature (London)*, **406** (2000), 358.
- 24) J.L.Sarmiento, N.Gruber, M.A.Brzezinski and J.P.Dunne: *Nature (London)*, **427** (2003), 56.
- 25) K.Haraguchi, K.Suzuki and A.Taniguchi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1461.
- 26) K.Haraguchi and A.Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 430.
- 27) M.Suzuki and T.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 783.
- 28) M.Suzuki and T.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 635.