

— 総説 —

造礁サンゴ類の石灰化機構と地球環境変動に対する応答*

鈴木 淳†・井上 麻夕里**

要 旨

造礁サンゴの石灰化について、特に溶存無機炭素の役割に着目し、これまでに提唱されている石灰化メカニズムをレビューした。サンゴの石灰化は造骨細胞と骨格に挟まれた間隙の、いわゆる石灰化母液で進行する。石灰化の進行には、この石灰化母液にカルシウムイオンと溶存無機炭素（特に炭酸水素イオン）が適切に供給される必要があり、石灰化の阻害因子となる水素イオンが適切に除去されなければならない。造骨細胞に存在する炭酸脱水酵素は溶存無機炭素の供給に寄与していると考えられる。サンゴの石灰化機構の解明は、いまだ道半ばであり、今後の一層の研究の進展が待たれる。サンゴの石灰化メカニズムの解明は、その海洋酸性化影響を評価する上でも重要である。

キーワード：地球温暖化、海洋酸性化、骨格、炭酸カルシウム、炭酸脱水酵素

1. はじめに

造礁サンゴのような炭酸塩の殻や骨格を形成する海洋生物にとって、大気中二酸化炭素濃度の上昇に伴う海洋酸性化の影響が懸念されており、ここ10年程で様々な実験やモデル推定の結果が報告されている（例えば、Orr *et al.*, 2005）。海洋酸性化がサンゴ礁生態系へ与え

る影響に関しては、諏訪ら（2010）の総説があり、海洋酸性化の基本的な化学的な反応の解説から、サンゴ礁の各種生物の様々な研究結果まで詳しく紹介されている。造礁サンゴ（以下、単にサンゴと呼称する）を対象とした海洋酸性化の影響評価の研究は、最近1、2年の間にも急速に進展しており、近未来の予測値に近い範囲での精密な実験やイオン種の違いなどに着目した新しい実験結果が報告され、さらに、サンゴの石灰化機構についての研究の状況を詳しく解説した優れた総説も出版されている（Allemand *et al.*, 2011; Erez *et al.*, 2011）。本稿では、特にサンゴに焦点を当てて、最新の研究を紹介したい。

サンゴの石灰化が、細胞の中で行なわれるのか、あるいは細胞の外部で起きるのかについては、長い議論の歴史があるが、現在では、細胞外での反応であると考えられている。これは、ハプト藻類が細胞内で石灰質の円石を形成した後、細胞外に押し出す機構を持つのと対照

* 2011年12月14日受領；2012年5月7日受理
著作権：日本海洋学会，2012

** 東京大学大気海洋研究所
〒277-8564 千葉県柏市柏の葉5-1-5
TEL: 04-7136-6142 FAX: 04-7136-6148
e-mail: mayuri-inoue@aori.u-tokyo.ac.jp

† 連絡著者：鈴木 淳
産業技術総合研究所・地質情報研究部門
〒8567 つくば市東1丁目1-1 産総研つくば中央第7
TEL・FAX: 029-861-3918
e-mail: a.suzuki@aist.go.jp

的である。サンゴの場合、石灰化は、造骨細胞と骨格の間隙の間隙、いわゆる石灰化母液で起きると考えられている。サンゴの骨格形成が順調に進行するためには、この石灰化母液に必要なイオンや分子が輸送され、あるいは、不要な物質が効率的に除去される必要がある。サンゴの石灰化に重要な機構として、1) 代謝（光合成・呼吸）による石灰化母液の pH 変化、2) カルシウム ATP アーゼによるカルシウムイオンと水素イオンの交換作用、3) 有機基質としてのタンパク質の働き、などが指摘されている。本稿では、特にサンゴの石灰化に注目し、海水と石灰化母液の両方の溶存無機炭素（Dissolved inorganic carbon, DIC）の濃度や由来に着目し、これまでに分かっていることをまとめていきたい。サンゴの石灰化機構の解明は、その海洋酸性化影響を評価する上でもたいへん重要である。

2. 海水の炭酸塩飽和度とサンゴの石灰化

アラレ石を形成するサンゴ骨格の石灰化について重要な因子は海水のアラレ石結晶に対する飽和度（ Ω_{arag} ）であり、次の (1) 式で示される。

$$\Omega_{\text{arag}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] / K'_{\text{sp}} \quad (1)$$

ここで $[\text{Ca}^{2+}]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ は溶液中におけるカルシウムイオンと炭酸イオンの濃度を示しており K'_{sp} は見かけの溶解度積を示している。無機化学的には、この Ω_{arag} が 1 を下回るようになると、未飽和状態となり、結晶が溶解または析出できなくなるが、炭酸塩生物殻においてどの程度の飽和度が石灰化の閾値となるかは、今まさに研究が行われているところである（諏訪ら, 2010）。ここで海洋酸性化に関して重要になってくるのが炭酸イ

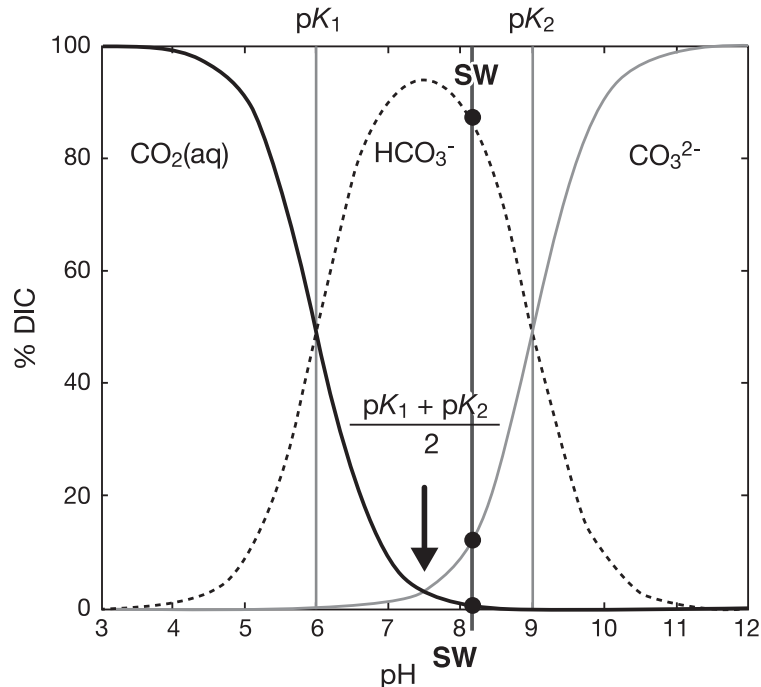


Fig. 1. The distribution of inorganic carbon species as a function of seawater pH at equilibrium in a closed system (Erez *et al.*, 2011). The thick vertical line marks present-day seawater values. The concentration changes in CO_2 and in CO_3^{2-} are relatively large compared to that in HCO_3^- due to the shifts in seawater pH and the subsequent equilibrium condition.

オン濃度の変化である。なぜなら、海洋酸性化が進行すると pH の低下に伴い海水中の炭酸イオン濃度も減少するからである (Fig. 1)。実際にこれまでの水槽飼育実験によって炭酸イオンあるいは飽和度の減少に対応したサンゴの石灰化量の減少が報告されており (Gattuso *et al.*, 1998; Schneider and Erez, 2006; Inoue *et al.*, 2011), これらのことから海洋酸性化はサンゴの骨格成長に対して負の影響を与えると認識されている。

一方で、地中海の造礁サンゴを用いた研究では、今世紀末に予想される二酸化炭素分圧の値約 $700 \mu\text{atm}$ において石灰化の減少が見られず (Rodolfo-Metalpa *et al.*, 2010), あるいは、炭酸イオンではなく炭酸水素イオンがサンゴの石灰化を律速しているとする実験結果 (Jury *et al.*, 2010) も報告されている。これらの結果は、海洋酸性化が直ちにサンゴの石灰化を阻害するわけではないことを示す。また分かりやすい例として、周囲の海水がアラレ石に対して未飽和状態でもサンゴのポリプ骨格が直ちには溶解しないといった実験結果 (Cohen *et al.*, 2009) などから、サンゴの石灰化母液の pH は生理学的な作用によって何かしらの調整が行われて、石灰化を促進させるメカニズムが働いていることが共通の認識となりつつある。

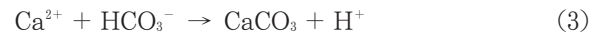
2011 年 1 月に沖縄県名護市で開催された IPCC 海洋酸性化ワークショップでは、海洋石灰化生物の海洋酸性化応答について研究のレビューが行なわれた。その中で、ハプト藻類および浮遊性有孔虫については、ほぼすべての研究例が海洋酸性化の進行に伴う石灰化量の減少を示す結果であるのに対して、サンゴについては、石灰化量の低下と増加、あるいは無影響とする研究結果が混在する状況であることが確認された (IPCC, 2011)。このような多様な結果が、種による違いであるのか、石灰化機構の差異に起因するのかを解明することは、海洋酸性化に対するサンゴの応答を正確に知ることに繋がると考えられる。そこで次章以降では、海水のアラレ石結晶に対する飽和度にも大きく関係する炭酸系の変化を、海水—サンゴ組織内 (細胞内)—石灰化母液の経路におけるイオンや分子の輸送に着目して、サンゴの石灰化がどのように進行しているのかについて見ていきたい。

3. 海水から石灰化母液への分子およびイオンの輸送

サンゴ骨格の形成が実際にどのような化学反応で起きているかは未だ明らかにはなっていない。一般的に溶液中での炭酸カルシウムの生成には以下の反応が考えられる。



しかしながら、pH が 7.5–9.0 程度と考えられているサンゴ体内や石灰化間隙の pH 環境下では、炭酸水素イオンに対する炭酸イオンの割合が極めて低く ($[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = \sim 5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$), そのため実際にサンゴ骨格が形成される際には、(2) 式ではなく、炭酸水素イオンを用いた以下の反応が起きているのではないかと考えられている。



(3) 式で骨格形成が行われていれば、炭酸カルシウムの生成と共に石灰化母液中に水素イオンが発生するため、体内の pH を一定に維持し、さらなる石灰化を促進させるためにも、この水素イオンは速やかに石灰化母液から除去される必要がある。このように、サンゴ骨格の形成には、海水からサンゴ組織で隔てられた石灰化母液に必要なイオンが供給され、不要なイオンは除去される機構が必要となる。

それでは、石灰化母液への石灰化の材料となる各種イオンの輸送はどのように行われているのであろうか。現在提唱されている仮説を大きくまとめると、1) 細胞間隙を浸透する海水による輸送、2) 細胞間隙を通過する際に化学種選択を受ける輸送、および 3) サンゴ細胞を経由した能動輸送、の 3 つになる (Allemand *et al.*, 2011)。

まず、第一の経路は、細胞間隙を通過するものであり、特にイオン選択性などはなく、バルク溶液として海水が細胞間を拡散すると考えられており、このような物質輸送はカルシウム結合性の蛍光色素であるカルセインを用いた実験で確認されている (Fig. 2a)。カルセインを海水に投与してサンゴを飼育すると、新しく形成された骨

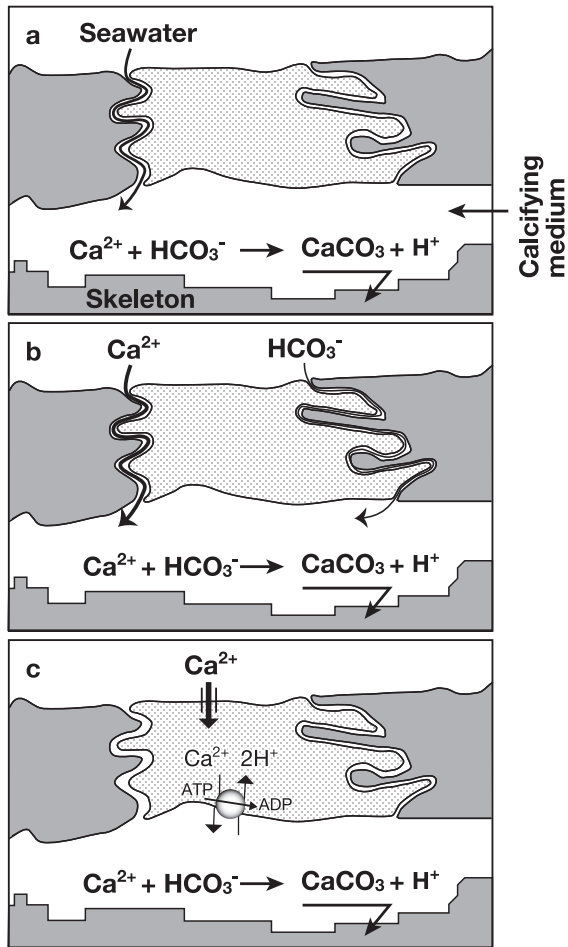


Fig. 2. Schematic view of hypotheses explaining transfer across the calicodermis to supply ions to the subcalicoblastic extracellular calcifying medium (see text and Allemand *et al.*, 2011, for details): (a) Bulk seawater provides the essential of ions by a paracellular pathway, (b) ions are provided by a passive paracellular pathway between calicoblastic cells, and (c) ions are supplied by an active transcellular pathway through calicoblastic cells.

格が蛍光を帯びることが観察され、カルセインが骨格に沈積していることがわかる (Tambutté *et al.*, 2012)。細胞膜にはカルセインを透過させる性質はないと考えられることから、生理学的なイオンポンプなどを経ることなく、海水の成分がそのまま石灰化母液までもたらされていることを示している (Erez and Braun, 2007)。し

かしながら、カルセインには自己消光のため濃度の高いところでは弱い蛍光を発生し、逆に濃度が低いところで強く発光するという特性があるため、サンゴ骨格で観察されたカルセインの濃度は低いかもしれない。この場合は細胞間隙を通過して石灰化母液にもたらされる海水の寄与が小さいことが考えられる (Allemand *et al.*, 2011)。

第二の経路は、やはり細胞間隙を通過するものであるが、イオンや分子は濃度勾配に従って海水から石灰化部位へと拡散し、その透過性は分子種や電荷の大きさに依存する (Fig. 2b)。一般的な動物の上皮細胞では、例えば塩化物イオンよりカリウムイオンの透過性が高いなど、陽イオン選択性が知られている (Kottra and Frömter, 1983)。しかし、サンゴでは、例えばパラオクサビライシ (*Heliofungia actiniformis*) の口側上皮細胞では陽イオンに比べて陰イオンに高い透過性が報告されている (Bénazet-Tambutté *et al.*, 1996)。なお、分子状の二酸化炭素 (CO_2) は、細胞膜を透過することができるために、細胞を横断する経路でも、濃度勾配に従って受動的に石灰化母液に輸送されることがあると考えられている (Cohen and McConnaughey, 2003)。

第三の経路は、細胞を横断するルートであり、細胞膜に存在する各種のイオンポンプや輸送体 (トランスポーター)、酵素などの働きにより、能動的にイオンが石灰化母液まで輸送される経路である (Fig. 2c)。特に濃度勾配に逆らってイオンが運搬される場合には、それに応じたエネルギーが必要となるため、上記の2つの経路に比べ、骨格形成 (石灰化) への生物学的な関与が大きいと考えられる。石灰化母液中での骨格形成が (3) 式で行われている場合は、炭酸カルシウムの生成と共に発生する水素イオンの除去に、カルシウム ATP アーゼ (Ca^{2+} -ATPase) が作用していると考えられている (Cohen and McConnaughey, 2003; Zoccola *et al.*, 2004)。細胞膜上に存在する酵素の一種であるカルシウム ATP アーゼは、石灰化母液から細胞内に水素イオンを取り込むと同時に反対方向にカルシウムイオンを輸送し、イオンチャンネル、あるいは対向輸送体 (アンチポーター) として機能しているとも考えられているが、その存在と機能発現に関する実証的な研究は乏しい。

イオンが細胞間隙を通過して受動的に石灰化母液まで運搬されているのか、それとも細胞膜を横断して能動的

に運搬されているのかを調べるために、一般的には輸送体阻害剤 (carrier inhibitors) などを用いた薬理的な手法が用いられている。例えば、カルシウムチャンネルの阻害剤として知られるベラパミル (verapamil) は、アザミサンゴ (*Galaxea fascicularis*) の石灰化を抑制することが報告されている (Marshall, 1996)。しかし、カルシウムイオンは様々な生理学的反応に関与しているため、ベラパミルが Ca^{2+} チャンネルだけではなく、他のカルシウムイオンに関連した作用にも影響を与え、その結果、間接的に石灰化を抑制したと捉えることもでき、その解釈は複雑である (Allemand *et al.*, 2011)。現在のところ、輸送体阻害剤を用いた石灰化抑制実験から、能動的なイオン輸送が行われていることは支持されつつあるものの、すべての物質輸送が能動輸送によるものではなく、恐らく細胞間隙を受動的に通過してくるものと細胞を横断する能動輸送の両者が混在しているであろう。

サンゴの石灰化を考える際に、炭酸カルシウムの生成の反応式 ((2), (3) 式) から分かるように、陽イオンであるカルシウムイオンと陰イオンである炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンがまずは材料として必要である。カルシウムイオンについては、本特集号の井上 (2012) によっても解説があるように、カルシウム ATP アーゼやカルシウムチャンネルなどを介して石灰化母液に運ばれていることが指摘されており、このときに他の陽イオンとの分別が起きて、海水とは異なる組成の石灰化母液が形成されていると考えられている。ある陽イオンのカルシウムイオンに対する分別の大きさが、水温その他の環境パラメータに依存する場合、骨格中の元素・カルシウム比 (Me/Ca 比) を測定して環境指標として利用することが可能になる。これは、サンゴ骨格気候学の分野で精力的な検討が進められている (例えば、Inoue *et al.*, 2007; Felis *et al.*, 2009)。次章では、溶存態の無機炭素に注目して、その起源や供給経路をみていく。

4. 石灰化に用いられる溶存無機炭素の起源と経路

骨格の成長そのものを考えた場合、海水中に大量に存在するカルシウムイオンより、むしろ溶存態の無機炭素

が骨格成長を律速していると考えられている (Furla *et al.*, 2000; Schneider and Erez, 2006)。細胞膜は、分子状の二酸化炭素を透過するが、その量は小さい。したがって、サンゴ骨格の成長には、溶存無機炭素がいかに効率よく石灰化母液に供給され、石灰化に用いられる形として存在するかということが鍵になっていると思われる。しかし、溶存無機炭素は共生藻による光合成やサンゴの呼吸など生理作用に深く関わる物質であるため、その挙動の解明は容易ではない。

石灰化の際の溶存無機炭素の起源については、トレーサとして放射性炭素 (^{14}C) を用いた研究が古くから行われているが、それらの結果からは、炭酸カルシウム形成の際の炭素はその大部分 (~70%) が代謝由来の二酸化炭素であることが報告されている (Goreau, 1977; Erez, 1978; Furla *et al.*, 2000)。特に造骨細胞内には多くのミトコンドリアが存在しているため、代謝経由の二酸化炭素は石灰化に必要な十分な量が供給されていると考えられている (de Beer *et al.*, 2000)。

一方で、海水由来の溶存無機炭素が直接、サンゴの骨格形成に関与していることを示唆する実験結果も多く報告されている。サンゴや有孔虫のいくつかの種については、海水の炭酸系の変化に敏感に反応して石灰化量が変動していることが、最近の海水の炭酸イオン (CO_3^{2-}) 濃度などを制御した実験からも確認されている (Inoue *et al.*, 2011; Iguchi *et al.*, 2011; Hikami *et al.*, 2011)。このような実験結果は、海洋酸性化が海洋石灰化生物へ悪影響を与えることを示しているわけであるが、一方で、海水由来の溶存無機炭素が骨格形成に関与していることを示す根拠ともなる。

代謝由来の溶存無機炭素が骨格形成に大きく関与していることを実験的に示した Furla *et al.* (2000) は、海水の炭酸水素イオン (HCO_3^-) 濃度が 1 mM 以上では石灰化量が飽和することも報告しているが、最近の Marubini *et al.* (2008) によると長期間 (~1 週間) の実験では同様の条件下で石灰化が促進されることも見出されている。サンゴの光合成には時間スケールによって異なる順応性を示すことが知られているが、石灰化反応も同様に時間スケールによって順応性が異なることを示していると考えられている。あるいは、石灰化速度が大きい場合には、海水から直接もたらされる溶存無機炭素

だけでは供給が間に合わず、代謝経由の溶存無機炭素を用いざるを得ないのかもしれない (Erez *et al.*, 2011)。サンゴは石灰化を維持するために、分子状の二酸化炭素 (CO₂) を炭酸水素イオン (HCO₃⁻) あるいは炭酸イオン (CO₃²⁻) に効率的に変換したり、細胞内で生成された炭酸種を能動的に石灰化母液に運ぶためのエネルギーを必要としており、海水由来の炭酸イオン供給量が上昇すると、このエネルギーが軽減する方向に働き、サンゴにとってより負担が少なく石灰化することができるのかもしれない。

5. サンゴの石灰化における炭酸脱水酵素の役割

では、具体的にはどのような反応がサンゴに起きているのであろうか。サンゴの造骨細胞はかなり密な組織構造をしているので、海水から細胞間隙を経由する受動的供給経路では、十分な量の炭酸種が供給されることは想定しにくく (Cohen and McConnaughey, 2003; Allemand *et al.*, 2004)、通常であればカルシウムイオンと同様に炭酸イオンに特化した輸送体 (CO₃²⁻ トランスポータ) などが働いていると考えられるが、このような輸送体は現在までのところ見つかっていない。そこで、Cl⁻/HCO₃⁻ チャンネルのような対向輸送体が働いている可能性も考えられている。さらに、細胞内における溶存無機炭素の供給源として重要なのが炭酸脱水酵素 (carbonic anhydrase; CA) の働きである。炭酸脱水酵素は以下の反応の触媒として働くため、石灰化に直接関与していることが示唆されている (Tambutté *et al.*, 2007; Moya *et al.*, 2008; Allemand *et al.*, 2011)。



炭酸脱水酵素には少なくとも α , β , δ , γ , ξ の 5 種類が知られており、多系統的に発生したと考えられるが、Moya *et al.* (2008) はその中でも脊椎動物や無脊椎動物などに見られる α -炭酸脱水酵素 (α -CA) をショウガサンゴ (*Stylophora pistillata*) から単離し、STPCA と名付けた。そして、この STPCA が造骨外胚葉 (calicoblastic ectoderm) に存在していることから、この酵素が石灰化に関与しているとした。STPCA は、分子状二酸化炭素の水和反応を助け、炭酸水素イオンの

生成を促進することで石灰化に必要な溶存無機炭素の供給に役立っている可能性が高い (Fig. 3)。また、STPCA を生成する遺伝子が夜間に多く発現していることから、炭酸脱水酵素は夜間の石灰化に重要な役割を担っている可能性がある。

サンゴの炭酸脱水酵素が石灰化に関わるメカニズムについてはまだ研究が限られていて不明な点が多い。Allemand *et al.* (2011) は、上述の作用に加えて、炭酸カルシウムの生成 ($\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$) に伴って酸性化しやすい石灰化母液中で、炭酸脱水反応 ($\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) を促進して水素イオンを除去し、石灰化の進行を補助している可能性にも言及している。なお、この反応を最初に指摘したのは Goreau (1959) であり、光による石灰化促進効果 (Kawagiti and Sakamoto, 1948) のメカニズムとして提唱されたものである。

サンゴ骨格の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の規定要因については議論が多々あるところであるが、最新の研究結果には、海水中の溶存無機炭素が骨格に取り込まれていることを示すものがある (Moyer and Grottoli, 2011)。

二枚貝は、サンゴとは石灰化メカニズムや生理生態が大きく異なるため、単純に比較はできないが、二枚貝の研究からは、研究当初は殻の材料となる溶存無機炭素は周囲の海水から来ていると考えられていた。また、汽水域に生息するムラサキガイの仲間 (*Mytilus edulis*) では代謝経由の溶存無機炭素は 10% 以下であることが報告されている (McConnaughey and Gillikin, 2008)。

光合成に対する溶存無機炭素濃度の影響については、溶存無機炭素が制限要因であることを示す実験結果 (Dennison and Barnes, 1988; Muscatine *et al.*, 1989; Lesser *et al.*, 1994; Kühl *et al.*, 1995) と、それとは反対に溶存無機炭素濃度や pH の変化に伴う光合成量の変化が認められない結果の両方が報告されている (Burriss *et al.*, 1983; Goiran *et al.*, 1996; Leclercq *et al.*, 2002; Langdon *et al.*, 2003)。Marubini *et al.* (2008) は、この相反する実験結果は主に飼育期間の違いによってもたらされているのではないかと指摘しており、2~3 時間未満の短時間での反応をモニタリングした実験では後者の反応が見えており、半日近くから数日以上と比較的長期で実験を実施している場合は前者の反応が捉え

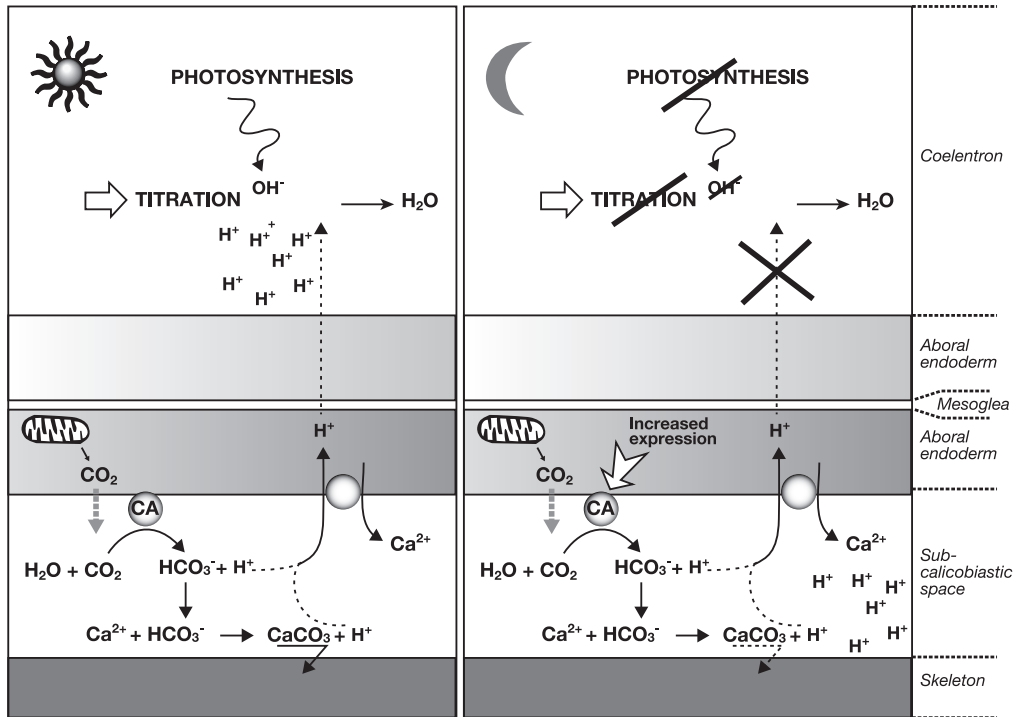


Fig. 3. Schematic model proposed for the function of carbonic anhydrase in the calcification process (Moya *et al.*, 2008). During the light, protons produced by calcification are titrated by the alkaline environment because of the photosynthetic process, which facilitates CO_2 diffusion and thus calcium carbonate precipitation. During the dark, protons are not titrated and tend to be accumulated in the subcalicoblastic space and the surrounding tissues, which decrease CO_2 diffusion from calcicoblastic cells and thus calcification. Moya *et al.* (2008) suggested that an up-regulation of STPCA expression during the dark allows coping with night acidosis.

られているようである。そして実際に8日間の飼育を行った Marubini *et al.* (2008) の実験では、2 mM の炭酸水素イオン (HCO_3^-) の添加によりショウガサンゴ (*S. pistillata*) の光合成量は有意に増加している。

これまでに近未来に予測されている範囲内の炭酸イオン (CO_3^{2-}) あるいは pH の変化に伴うサンゴ骨格の成長パターンの変化が報告されており、海洋酸性化影響が懸念されているが、これはわずかな pH の変化であり、実はサンゴ礁内ではもっと大きな pH の日周変化あるいは季節変化があり、その環境内でサンゴは生息している (Kayanne *et al.*, 1995; Suzuki *et al.*, 1995)。また、サンゴの腔腸内の海水の pH は昼間だと 8.9 であるが、夜には 7.4 になることが報告されており、この変動幅は近

い将来に予測されている海水の pH 変化よりもずっと大きい (Furla *et al.*, 1998)。このことは既にサンゴには大きな pH の変化に順応できる機能が備わっている可能性があることを示唆しているとも考えられる。サンゴの pH の変化に対する順応性についてみて見ると、海洋酸性化に敏感な種もあればほとんど影響が見られない種もあり、その反応は種によって様々である (IPCC, 2011)。属から種レベルで、サンゴには多様な海洋酸性化応答が見られることから、イシサンゴ目として見たときには、この分類群が比較的順応性が高いということもできよう。

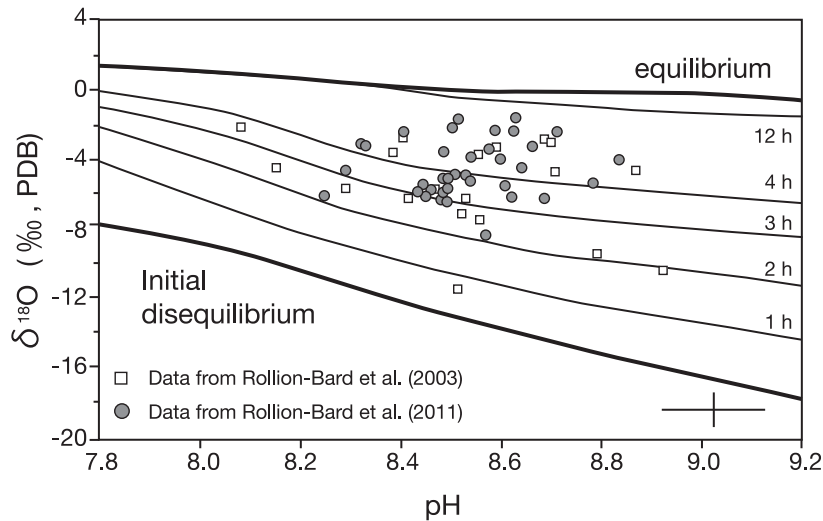


Fig. 4. Small-scale variability in oxygen isotope ratio of *Porites lutea* coral skeleton (Rollion-Bard *et al.*, 2011). $\delta^{18}\text{O}$ measured by ion microprobe in function of pH calculated from measured $\delta^{11}\text{B}$ (square: Rollion-Bard *et al.*, 2003; circle: Rollion-Bard *et al.*, 2011). Error bars indicate the precision of each analysis (1σ). The lines represent the calculated evolution of carbonate $\delta^{18}\text{O}$ according to the pH of the solution for different time of equilibration of the carbonate species and water. Most of the measurements show that the necessary time for the precipitation of the carbonate constitutive of the coral skeleton would be between 2 and 3 h (without considering any catalysis).

6. サンゴ骨格の微小領域組成と石灰化メカニズム

サンゴ骨格の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_c$) は、水温や海水の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_w$, 塩分に相関する) の間接指標としてこれまでに数多くの古気候・古海洋学的研究が行われてきている。一方、骨格の酸素や炭素の同位体比から、石灰化のメカニズムを考察する試みも早くからあり、代表的なものとして McConnaughey (1989) が知られている (詳しくは、鈴木・川幡, 2007)。そして、本特集号で井上 (2012) が報告しているような微量元素と同様に、近年はこの酸素同位体比についても骨格の微小領域における変動パターンからサンゴの石灰化メカニズムについて考察が行われている (例えば、Meibom *et al.*, 2008)。最近の研究からは、微小領域 (30–50 μm) での酸素同位体比の変動は、周囲の水温変動ではとても説明できない程大きな変動 ($\sim 10\%$) であることが明らかになっている (Meibom *et al.*, 2006; Rollion-Bard *et*

al., 2003; 2010)。微小領域での変動は、骨格形成時の短時間 (\sim 数時間) での酸素同位体比の変動に対応すると解釈され、このような短時間では温度よりも溶液の pH や結晶形成速度に関係した反応速度論的な影響が強く影響していることが示唆されている (Allison *et al.*, 2010; Rollion-Bard *et al.*, 2011)。

Allison *et al.* (2010) は 20–30 日間に相当する時間分解能で二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いてフカアナハマサンゴ (*Porites lobata*) の酸素同位体比を測定した。彼女らが測定した骨格中の酸素同位体比変動は、海水由来の溶存無機炭素が、石灰化母液の溶存無機炭素の約 80% を占めるように供給されていること、そして、1 時間以内での速い石灰化反応を仮定すると説明できるとしている。ただし、もし炭酸脱水酵素が分子状二酸化炭素から炭酸水素イオンへの変換を触媒していれば、より高い割合で二酸化炭素由来の溶存無機炭素が骨格形成に用いられているともしており、いずれにしても周囲の海水環境をそのまま反映して骨格の酸素同位体比が変動しているわけではなさそうである。これは Rollion-

Bard *et al.* (2011) の結果とも整合的である。

Rollion-Bard *et al.* (2011) は、石灰化反応は瞬時に起こるが、下記の水和と水酸化の反応が時間的な制限要因になっていて、それゆえ同位体平衡を考える際にこれらの反応を特に考慮する必要があるとしている。



ここで (6) 式で生成する炭酸水素イオンの方が (5) 式で生成するものよりも酸素同位体比が低い (水和による HCO_3^- : -3.2% , 水酸化による HCO_3^- : -15.8% ; Cohen and McConnaughey, 2003)。 (5) 式と (6) 式のどちらの反応が進行するかは、溶液中の pH に依存する。そこで温度を 25°C として、酸素同位体比測定と同じ空間スケールで測定されたサンゴ骨格中のホウ素同位体比 ($\delta^{11}\text{B}$) から見積もられたサンゴ体内の pH の変動範囲で考えた場合、pH が 8.1 で水和の割合が約 67% であるのに対して、pH が 8.9 になると 24% に減少し、この割合に応じて炭酸水素イオンの酸素同位体比も変化し、最終的に骨格の酸素同位体比も微小スケールで変動するものと考えられている。以上のことを踏まえて、体内の pH と反応時間の違いによるサンゴ骨格の酸素同位体比の変化をモデル計算したのが Fig. 4 である。同様のモデル結果は、McConnaughey (1989) や最近では Allison *et al.* (2010) によっても報告されており、このモデルは石灰化母液中の溶存無機炭素の起源が分子状二酸化炭素 (CO_2) と仮定した場合の結果であり、炭酸脱水酵素による効果は考慮していない。

サンゴ骨格については、このような短時間 (微小領域) での大きな酸素同位体比の変動が報告されている一方で、月単位以上 (～数 mm) では周囲の海水の温度や塩分をよく反映している。これは前述の光合成や溶存無機炭素の起源と輸送とも同様で、どうも時間スケールの違いによって見えてくる石灰化プロセスに大きな違いがありそうである。いくつかの異なるプロセスが重なり合いながら、バルクとしての骨格が形成されていることも考えられ、それぞれのプロセスの寄与率や、どのプロセスが環境変動に影響されやすく骨格にシグナルとして残りやすいのかといったことを明らかにしていくことが今後の課題である。

7. 最後に

本稿では、サンゴの石灰化について、特に溶存無機炭素に着目し、これまでに提唱されている石灰化メカニズムを概観した。サンゴの石灰化機構の解明は、いまだ道半ばであり、今後の一層の研究の進展が待たれる。生理学的手法に加え (中村, 2012; 田中, 2012), 骨格組成の微小領域分析 (井上, 2012) や分子生物学による検討 (井口・磯村, 2012), ゲノム解析 (Shinzato *et al.*, 2011; 新里, 2012) の応用など、より学際的な取り組みが必要である。サンゴの石灰化メカニズムの詳細解明は、その海洋酸性化影響を評価する上でとてもたいへん重要である。

謝 辞

本研究は、環境省環境研究総合推進費 (A-0804 海洋酸性化が石灰化生物に与える影響の実験的研究, RF-1009 サンゴ骨格を用いたサンゴ礁環境に及ぼす人間活動の影響評価に関する研究) による成果である。

References

- Allemand, D., C. Ferrier-Pagès, P. Furla, F. Houlbrèque, S. Puverel, S. Reynaud, É. Tambutté, S. Tambutté, and D. Zoccola (2004): Biomineralisation in reef-building corals: from molecular mechanisms to environmental control. *Comptes Rendus Palevol*, **3**, 453–467.
- Allemand, D., É. Tambutté, D. Zoccola, and S. Tambutté (2011): Coral Calcification, Cells to Reefs, p.119–150. In *Coral Reefs: An Ecosystem in Transition*, Part 3, edited by Z. Dubinsky and N. Stambler, Springer, Dordrecht.
- Allison, N., A. A. Finch, and EIMF (2010): $\delta^{11}\text{B}$, Sr, Mg and B in a modern *Porites* coral: the relationship between calcification site pH and skeletal chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 1790–1800.
- Bénazet-Tambutté, S., D. Allemand, and J. Jaubert (1996): Permeability of the oral epithelial layers in cnidarians. *Mar. Biol.*, **126**, 43–53.
- Burris, J.E., Porter, J.W., Laing, W.A. (1983): Effects of carbon dioxide concentration on coral photosynthesis. *Mar. Biol.*, **75**, 113–116.
- Cohen, A. L., D. C. McCorkle, S. de Putron, G. A. Gaetani, and K. A. Rose (2009): Morphological and compositional changes in the skeletons of new coral recruits reared in acidified seawater: Insights into the biomineralization response to ocean acidification.

- Geochem. Geophys. Geosyst.*, **10**, Q07005, doi : 10.1029/2009GC002411.
- Cohen, A. L., and T. A. McConnaughey (2003): Geochemical perspectives on coral mineralization, pp. 151–187. In *Biom mineralization*, Vol. 54, edited by P. M. Dove, J. J. De Yoreo and S. Weiner, Mineralogical Society of America.
- de Beer, D., Kühl, M., Stambler, N., Vaki, L. (2000): A microsensor study of light enhanced Ca^{2+} uptake and photosynthesis in the reef-building hermatypic coral *Favia* sp. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **194**, 75–85.
- Dennison, W. C., and D. J. Barnes (1988): Effect of water motion on coral photosynthesis and calcification. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **115**, 67–77.
- Erez, J. (1978) : Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature*, **273**, 199–202, doi : 10.1038/273199a0
- Erez, J., and A. Braun (2007): Calcification in hermatypic corals is based on direct seawater supply to the biomineralisation site. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, SA260.
- Erez, J., S. Reynaud, J. Silverman, K. Schneider and D. Allemand (2011): Coral Calcification Under Ocean Acidification and Global Change, p. 151–176. In *Coral Reefs: An Ecosystem in Transition*, Part 3, edited by Z. Dubinsky and N. Stambler, Springer, Dordrecht.
- Felis, T., A. Suzuki, H. Kuhnert, M. Dima, G. Lohmann, and H. Kawahata (2009): Subtropical coral reveals abrupt early-twentieth-century freshening in the western North Pacific Ocean. *Geology*, **37**, 527–530.
- Furla, P., S. Bénazet-Tambutté, J. Jaubert, D. Allemand (1998): Functional polarity of the tentacle of the sea anemone *Anemonia viridis*: role in inorganic carbon acquisition. *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.*, **274**, R303–R310
- Furla, P., I. Galgani, I. Durand, and D. Allemand (2000): Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *J. Exp. Biol.*, **203**, 3445–3457.
- Gattuso, J.-P., M. Frankignoulle, I. Bourge, S. Romaine, and R. W. Buddemeier (1998): Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. *Global Planet. Change*, **18**, 37–46.
- Goiran, C., S. Al-Moghrabi, D. Allemand, and J. Jaubert (1996): Inorganic carbon uptake for photosynthesis by the symbiotic coral/dinoflagellate association. I. Photosynthetic performances of symbionts and dependence on sea water bicarbonate. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **199**, 207–225.
- Goreau, T. J. (1959): The physiology of skeletal formation in corals I. A method for measuring the rate of calcium deposition by corals under different conditions. *Biol. Bull.*, **116**, 59–75 .
- Goreau, T. J. (1977): Coral Skeletal Chemistry: Physiological and Environmental Regulation of Stable Isotopes and Trace Metals in *Montastrea annularis*. *Proc. R. Soc. Lond. B*, **196**, 291–315 doi: 10.1098/rspb.1977.0042
- Hikami, M., H. Ushie, T. Irie, K. Fujita, A. Kuroyanagi, K. Sakai, Y. Nojiri, A. Suzuki, and H. Kawahata (2011): Contrasting calcification responses to ocean acidification between two reef foraminifers harboring different algal symbionts, *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L19601, doi : 10.1029/2011GL048501.
- 井口 亮・磯村尚子 (2012): 造礁サンゴの環境変化に対する順応機構と適応の可能性. *海の研究*, **21**, 147–158.
- Iguchi, A., S. Ozaki, T. Nakamura, M. Inoue, Y. Tanaka, A. Suzuki, H. Kawahata, K. Sakai (2011): Effects of acidified seawater on coral calcification and symbiotic algae on the massive coral *Porites australiensis*, *Marine Environmental Research*, in press, 10.1016/j.marenvres.2011.10.008.
- 井上麻夕里 (2012): 環境指標としてのサンゴ骨格中の微量元素とその変動メカニズムの解明に向けて. *海の研究*, **21**, 159–175.
- Inoue, M., R. Suwa, A. Suzuki, K. Sakai, and H. Kawahata (2011): Effects of seawater pH on growth and skeletal U/Ca ratios of *Acropora digitifera* coral polyps. *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L12809, doi : 10.1029/2011GL047786.
- Inoue M., A. Suzuki, M. Nohara, K. Hibino, and H. Kawahata (2007): Empirical assessment of coral Sr/Ca and Mg/Ca ratios as climate proxies using colonies grown at different temperatures. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, doi : 10.1029/2007GL029628.
- IPCC (2011): *Workshop Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Workshop on Impacts of Ocean Acidification on Marine Biology and Ecosystems* [Field, C.B., V. Barros, T.F. Stocker, D. Qin, K.J. Mach, G.-K. Plattner, M.D. Mastrandrea, M. Tignor and K.L. Ebi (eds.)]. IPCC Working Group II Technical Support Unit, Carnegie Institution, Stanford, California, United States of America, pp. 164.
- Jury, C. P., R. F. Whitehead, and A. M. Szmant, (2010): Effects of variations in carbonate chemistry on the calcification rates of *Madracis auretenra* (= *Madracis mirabilis sensu* Wells, 1973): bicarbonate concentrations best predict calcification rates. *Global Change Biol.*, **16**, 1632–1644. doi: 10.1111/j.1365-2486.2009.02057.x
- Kawagiti S. and D. Sakamoto (1948): The effect of light on calcium deposition in corals. *Bull. Oceanogr. Inst. Taiwan*, **4**, 65–70.
- Kayanne, H., A. Suzuki and H. Saito (1995): Diurnal changes in the partial pressure of carbon dioxide in coral reef water. *Science*, **269**, 214–216.
- Kotra, G. and E. Fromter (1983): Functional properties of the paracellular pathway in some leaky epithelia. *J. Exp. Biol.*, **106**, 217–229.
- Kühl, M., Y. Cohen, T. Dalsgaard, B. B. Jørgensen, N. P. Revsbech (1995): Microenvironment and photosynthesis of zooxanthellae in scleractinian corals studied with microsensors for O_2 , pH, and light. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **117**, 159–172.
- Langdon, C., W. S. Broecker, D. E. Hammond, E. Glenn, K. Fitzsimmons, S. G. Nelson, T.-H. Peng, I. Hajdas, G. Bonani (2003): Effect of elevated CO_2 on the community metabolism of an experimental coral reef. *Global Biogeochem Cycles*, **17**, 1011, doi : 10.1029/2002GB001941.
- Leclercq, N., J.-P. Gattuso, and J. Jaubert (2002): Primary production, respiration, and calcification of a coral reef mesocosm under increased CO_2 partial pressure. *Limnol. Oceanogr.*, **47**, 558–564.
- Lesser, M. P., V. M. Weis, M. R. Patterson, and P. L. Jokiel (1994): Effects of morphology and water motion on carbon delivery and productivity in the reef coral, *Pocillopora damicornis* (Linnaeus): Diffusion barriers, inorganic carbon limitation, and biochemical plasticity, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **178**, 153–179, 10.1016/0022-0981(94)90034-5.
- Marshall, A. T. (1996): Calcification in hermatypic and ahermatypic

- corals. *Science*, **271**, 637–639, DOI: 10.1126/science.271.5249.637
- Marubini, F., A. E. Christine, A. E. Ferrier-Pagès, P. Furla, and D. Allemand (2008): Coral calcification responds to seawater acidification: a working hypothesis towards a physiological mechanism. *Coral Reefs*, **27**, 491–499.
- McConnaughey, T. (1989): ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 151–162.
- McConnaughey, T., and D. P. Gillikin (2008): Carbon isotopes in mollusk shell carbonates. *Geo-Mar. Lett.*, **28**, 287–299.
- Meibom, A., H. Yurimoto, J. P. Cuif, I. Domart-Coulon, F. Houlbreque, B. Constantz, Y. Dauphin, E. Tambutté, S. Tambutté, D. Allemand, J. Wooden, and R. Dunbar (2006): Vital effects in coral skeletal composition display strict three dimensional control. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L11608, doi : 10.1029/2006GL025968.
- Meibom, A., J. P. Cuif, F. Houlbreque, S. Mostefaoui, Y. Dauphin, K. L. Meibom, and R. Dunbar (2008): Compositional variations at ultra-structure length scales in coral skeleton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 1555–1569.
- Moya, A., S. Tambutte Ryukyus, southweTambutta, S. Lotto, D. Vullo, C. T. Supuran, D. Allemand, and D. Zoccola (2008): Carbonic anhydrase in the scleractinian coral *Stylophora pistillata*: Characterization, localization, and role in biomineralization. *J. Biol. Chem.*, **283**, 25475–25484, doi : 10.1074/jbc.M804726200
- Moyer, R. P. and A. G. Grottole (2011): Coral skeletal dual isotope ($\delta^{13}\text{C}$ & $\Delta^{14}\text{C}$) record of the delivery of terrestrial carbon to the coastal waters of Puerto Rico. *Coral Reefs*, **30**, 791–802, doi: 10.1007/s00338–011–0758–y.
- Muscatine, L., J. W. Porter and I. R. Kaplan (1989) : Resource partitioning by reef corals as determined from stable isotope composition. *Mar. Biol.*, **100**, 185–193, DOI: 10.1007/BF00391957
- 中村 崇 (2012): 造礁サンゴにおける温度ストレスの生理学的影響と生態学的影響. *海の研究*, **21**, 101–117.
- Orr, J. C. *et al.* (2005): Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, **437**, 681–686.
- Rodolfo-Metalpa, R., S. Martin, C. Ferrier-Pagès, and J.-P. Gattuso (2010): Response of the temperate coral *Cladocora caespitosa* to mid-and long-term exposure to $p\text{CO}_2$ and temperature levels projected for the year 2100 AD. *Biogeosciences*, **7**, 289–300, doi : 10.5194/bg–7–289–2010, 2010.
- Rollion-Bard, C., M. Chaussidon, and C. France-Lanord (2003): pH control on oxygen isotopic composition in symbiotic corals. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **215**, 275–288.
- Rollion-Bard, C., M. Chaussidon, C. France-Lanord (2011) Biological control of internal pH in scleractinian corals: Implications on paleo-pH and paleo-temperature reconstructions, *Comptes Rendus Geoscience*, **343**, 397–405, 10.1016/j.crte.2011.05.003.
- Rollion-Bard, C., D. Blamart, J.-P. Cuif, and Y. Dauphin (2010): In situ measurements of oxygen isotopic composition in deep-sea coral, *Lophelia pertusa*: Re-examination of the current geochemical models of biomineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 1338–1349.
- Schneider, K. and J. Erez (2006): The effect of carbonate chemistry on calcification and photosynthesis in the hermatypic coral *Acropora eurystroma*. *Limnol. Oceanogr.* **51**, 1284–1293.
- 新里宙也 (2012): サンゴの遺伝子研究のこれまでの歩みとゲノム解読による新展開. *海の研究*, **21**, 119–130.
- Shinzato, C., Shoguchi, E., Kawashima, T., Hamada, M., Hisata, K., Tanaka, M., Fujie, M., Fujiwara, M., Koyanagi, R., Ikuta, T., Fujiyama, A., Miller, D.J., Satoh, N. (2011): Using the *Acropora digitifera* genome to understand coral responses to environmental change. *Nature*, **476**, 320–323.
- 諏訪僚太・中村崇・井口亮・中村雅子・守田昌哉・加藤亜記・藤田和彦・井上麻夕里・酒井一彦・鈴木 淳・小池勲夫・白山義久・野尻幸宏 (2010): 海洋酸性化がサンゴ礁域の石灰化生物に及ぼす影響一, *海の研究*, **19**, 21–40.
- 鈴木 淳, 川幡穂高 (2007): サンゴなどの生物起源炭酸塩および鍾乳石の酸素・炭素同位体比にみる反応速度論的效果. *地球化学*, **41**, 17–33.
- Suzuki, A., T. Nakamori, and H. Kayanne (1995): The Mechanism of production enhancement in coral reef carbonate systems: model and empirical results. *Sediment. Geol.*, **99**, 259–280.
- Tambutté, E., S. Tambutté, N. Segonds, D. Zoccola, A. Venn, J. Erez and D. Allemand (2012): Calcein labelling and electrophysiology: insights on coral tissue permeability and calcification. *Proc. R. Soc. B*, **279**, 19–27.
- Tambutté, S., E. Tambutté, D. Zoccola, N. Caminiti, S. Lotto, A. Moya, D. Allemand, and J. Adkins (2007): Characterization and role of carbonic anhydrase in the calcification process of the azooxanthellate coral *Tubastrea aurea*. *Mar. Biol.*, **151**, 71–83.
- 田中泰章 (2012): 造礁サンゴの栄養塩利用と生態生理学的影響. *海の研究*, **21**, 101–117.
- Zoccola, D., E. Tambutte, E. Kulhanek, S. Puverel, J.-C. Scimeca, D. Allemand, *et al.* (2004): Molecular cloning and localization of a PMCA P-type calciumATPase from the coral *Stylophora pistillata*, *Biochim. Biophys. Acta*, **1663**, 117–126.

Coral calcification and its response to global environmental changes

Atsushi Suzuki[†] and Mayuri Inoue^{**}

Abstract

Calcification mechanism of reef-building corals and its response to global environmental changes are reviewed based on the recently published literature. Coral calcification is an extracellular reaction occurred in subcalicoblastic extracellular calcifying medium. To maintain progress of calcification, calcium ions and dissolved inorganic carbon species are needed to be supplied in the calcifying medium while calcification inhibitors such as protons should be removed efficiently. Catalytic reaction of carbonic anhydrase in calicoblastic endoderm layers seems to play important role for fast calcification of corals. Better understanding on coral calcification is essential to evaluate on-going ocean acidification impact on reef calcification. More integrated research strategy is required including physiology, skeletal geochemistry, and molecular biology.

Key words: global warming, ocean acidification, skeleton, calcium carbonate, carbonic anhydrase

(Corresponding author's e-mail address: a.suzuki@aist.go.jp)

(Received 14 December 2011; accepted 7 May 2012)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2012)

[†] Geological Survey of Japan

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

AIST Tsukuba Central No.7, 1-1-1 Higashi,

Tsukuba, Ibaraki, 305-8567 Japan

Tel+81.298.61.3918 Fax+81.298.61.3765

E-mail:a.suzuki@aist.go.jp

^{**} Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo

5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-8564, Japan

Tel+81.4.7136.6142 Fax+81.4.7136.6148

E-mail:mayuri-inoue@aori.u-tokyo.ac.jp