

## 亜寒帯西部北太平洋での鉄散布実験 (SEEDS 2001, SEEDS II) における微量金属元素の動態

中塚 清次\*, 衣笠 正敏, 宗林 由樹

はじめに

海水には、各種の鉱物、生物、生物起源の有機化合物ならびに地球に存在するほぼ全ての元素が含まれている。主要成分である  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  は、海水 1 kg に ~35g 程度含まれており、その分布は世界中でほぼ一様である。

一方、微量元素とは、外洋海水中での濃度が 1 ppm 以下のものを示す場合に用いられる。微量元素の中には、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムのように、生物活動と密接に関連しているものが多く存在する。鉄は、生体内において光合成や呼吸系の電子伝達 (チトクロム、フェレドキシン)、窒素固定 (ニトロゲナーゼ、硝酸還元酵素、亜硝酸還元酵素)、活性酸素種の分解などの生理作用を司る酵素あるいは補酵素に含まれる。亜鉛は 300 近い酵素の補因子であり (Lohan *et al.*, 2002)、珪藻類による  $\text{Si}(\text{OH})_4$  の取り込み (Rueter *et al.*, 1981)、炭酸脱水素酵素、アルカリフォスファターゼの活性に必須である。また、ある種の植物プランクトンは、亜鉛濃度の低い条件下で、コバルトやカドミウムを亜鉛の代用として利用し、成長速度を維持するという報告もある (Lohan *et al.*, 2002, Price & Morel *et al.*, 1990, Sunda *et al.*, 1995)。

これら微量元素の濃度は海域や深度、季節によって大きく変動する。特に、高栄養塩-低クロロフィル (HNLC) 海域の表層水中では、鉄

がほとんど枯渇している。HNLC 海域は、赤道太平洋、南極海、亜寒帯太平洋で確認されており、全海洋表層の 20% 程度を占めている。Martin らは HNLC では、植物プランクトンの成長が微量生元素の一つである Fe の不足によって制限されていることを示し、海洋に Fe を散布すれば植物プランクトンによる大気中  $\text{CO}_2$  の吸収を促進できると主張した (Martin *et al.*, 1989)。これを Martin の Fe 仮説と呼ぶ。温暖化対策として、植物プランクトンの増殖は自然への負荷が比較的小さく、経済的であり実現可能性が高いと期待される。Coale らは 1995 年に赤道太平洋ガラパゴス沖で大規模な Fe 散布実験を行い、植物プランクトンの増殖を確認した (Coale *et al.*, 1996)。1999 年には Boyd らが南極海域で (Boyd *et al.*, 2000) で Fe 散布実験を行った。

日本の津田らのグループは、2001 年に北太平洋において初めての Fe 散布実験 (SEEDS I) を行い、劇的な植物プランクトンの増殖を見出した (Tsuda *et al.*, 2003)。Kinugasa *et al.*, 2005 は、SEEDS I において観測された Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd の動態について報告した。2004 年に津田らのグループは、同一の海域において 2 回目となる Fe 散布実験 (SEEDS II) を行なった。ここでは、その結果を中心に鉄散布実験と微量金属元素について簡単に述べる。

\*京都大学大学院理学研究科 M2

## SEEDS II の概要

SEEDS II (7/13~8/27) は、2004年に西部北太平洋亜寒帯域 (48°N, 165°E) において実施された。実験海域を図1に示す。散布に先立ち、実験海域が高栄養塩低クロロフィル (HNLC) の条件を満たしており (Chl  $a$  < 1  $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{NO}_3^- > 18\mu\text{M}$ )、季節温度躍層深度 (~30m) などの物理条件に関して同様であることを確認した。Fe 散布は、7/20~21 (Day 0~1,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ~1800kg) と7/26~27 (Day 6~7,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ~950kg) の二回行ない、海洋に鉄パッチ (Day 1で8×8 km) を形成した。SF<sub>6</sub> と pCO<sub>2</sub> をトレーサーとして、32日間 Fe パッチを追跡した。Day 8~14にかけて、Fe パッチ内では、植物プランクトンバイオマスの指標の一つである Chl  $a$  が ~3  $\mu\text{g/kg}$  (初期値の3倍) に増加した。実験初期の表層混合層における meso- 動物プランクトン (カイアシ類) バイオマスは SEEDS I よりも一桁以上多く、そのバイオマスは Day

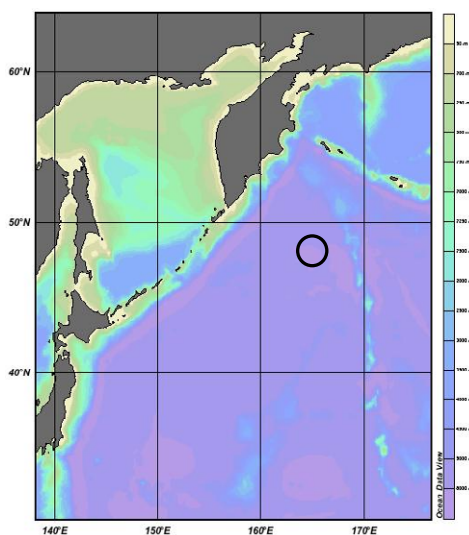


Fig. 1. Experimental site for SEEDS II (○; 48°N, 165°E).

20まで指数関数的に増加した (最大値, 5448mgC m<sup>-2</sup>).

SEEDS II 期間中, meso- 動物プランクトンを取り除いた海水を用いて鉄添加培養実験を行った。培養実験では、1 nMの鉄添加により、Chl  $a$  が0.35から8.88 $\mu\text{g/kg}$ に増加した。

## SEEDS I, SEEDS II, 鉄添加培養実験における植物プランクトンの応答

SEEDS Iでは、鉄散布により Chl  $a$  が劇的に増加し、最大で21.8 $\mu\text{g/kg}$ に達した (Tsuda *et al.*, 2003)。これは、植物プランクトンバイオマスが鉄不足によって成長抑制を受けていたことを示している (Bottom up 型)。一方、SEEDS IIでは、植物プランクトンバイオマスは、鉄不足と meso- 動物プランクトンの摂餌圧の両方によってコントロールされていた (Top down 型) と考えられる。SEEDS IIにおける Top down 型の植物プランクトン成長制限は、動物プランクトンを除去した鉄添加培養実験で Chl  $a$  が大幅に増加したことと調和的であった。

## 鉄散布実験における微量元素の動態

微量元素分析用の海水試料は、採水後ただちに船上で孔径0.2 $\mu\text{m}$ のニュクリポアーフィルターでろ過し、溶存態 (ろ液)、懸濁物 (ろ過残渣) に分画した。溶存態は、キレート樹脂 (MAF-8HQ) カラムで濃縮した後、ICP-MSで定量した。懸濁物はマイクロ波分解後、溶存態と同様に分析した。SEEDS IIで特徴的だったのは、Fe パッチ内で溶存態 -Cd が減少傾向を示したことである。

我々の知る限り、鉄散布実験にともなう微量元素元素の動態は、IronEx (赤道太平洋, R.M. Gordon *et al.*, 1998), SOIREE (南極海,

P.W. Boyd *et al.*, 2001, R. Frew *et al.*, 2001), SEEDS I (亜寒帯太平洋, Kinugasa *et al.*, 2005) で報告されている. 各々の鉄散布実験で観測された Chl *a* と溶存態微量元素の変化を Table 1 に示す. SEEDS II では, Chl *a* の最大値が  $\sim 3 \mu\text{g}/\text{kg}$  (初期値の 3 倍) と SOIREE とほぼ同程度であり, 観測された溶存態微量元素の変化も類似していた. 鉄添加培養実験では, Chl *a* が  $8.88 \mu\text{g}/\text{kg}$  (初期値の 10 倍) に増加した時, 溶存態が減少して懸濁物 -Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb が増加した. Chl *a* の増加が最も顕著であった SEEDS I でも溶存態 -Co, Ni, Cu, Zn, Cd が減少した. これらの結果から, 植物プランクトンバイオマス増加の規模が溶存態微量元素の減少や粒子化を促進する主要な要因であると示された. 特に溶存態 Cd では, その変化が鋭敏であるようである. この他, SEEDS II の観測で示されたように mesozooplankton も摂餌によって植物プランクトンバイオマスをコントロールする点において, 広義には海洋の溶存態微量元素濃度をコントロールする要因になり得るかもしれない.

おわりに

最後に, 鉄散布実験とは単なる CO<sub>2</sub> 海洋固

定技術の模索ではないことを述べたい. 従来の海洋観測は, ある時期・ある海域で採取した海水から海洋の動態を考察してきた. 言い換えれば, 静的断面を基に動的過程をとらえていた.

しかし, 鉄散布実験では人為的な鉄の供給, 植物プランクトンバイオマスの増加, 連続観測を通して, 実際の海洋内で起っている生物地球化学過程をリアルタイムで観測できる. この点において, 鉄散布実験の性質は従来の海洋観測と全く異なり, 学術的にも非常に重要であったことを明記したい.

#### 参考文献

- Boyd, P.W., Watson, A.J., Law, C.S., Abraham, E.R., Trull, T. *et al.*, 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature*, **407**: 695-702.
- Coale, K.H., Johnson, K.S., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Tanner, S. *et al.*, 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, **383**: 495-501.
- Ezoe, M., Ishita, T., Kinugasa, M., Lai, X.,

**Table 1** Relationship between biomass (evaluted as Chl *a*) and dissolved trace metals

Experiment	Biomass		Changes in dissolved trace metals
	Initial Chl <i>a</i>	Chl <i>a</i> maximum	
IronEX <sup>a</sup>	$\sim 0.2$	0.65	none
SOIREE <sup>b</sup>	$0.25 \pm 0.03$	> 2	Cd
SEEDS I <sup>c</sup>	0.7	21.8	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd
SEEDS II	$\sim 0.8$	$\sim 3$	Cd
Incubation (+Fe)	0.35	8.9	Co, Ni, Zn, Cd

a; R. M. Gordon *et al.*, 1998. b; P. W. Boyd *et al.*, 2001. c; Tsuda *et al.*, 2003.

- Norisuye, K. *et al.*, 2004. Distribution of dissolved and acid-dissolvable bioactive trace metals in the North Pacific Ocean. *Geochem. J.*, **38**: 535–550.
- Kinugasa, M., Ishita, T., Sohrin, Y., Okamura, K., Takeda, S. *et al.*, in press. Dynamics of trace metals during the subarctic Pacific iron experiment for ecosystem dynamics study (SEEDS 2001). *Progr. Oceanogr.*
- Martin, J.H., Gordon, R.M., Fitzwater, S.E. and Broenkow, W.W., 1989. VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.*, **36**: 649–680.
- Martin, J.H. and Knauer, G.A., 1973. The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**: 1639–1653.
- R.M. Gordon, K.S. Johnson, K.H. Coale, 1998. The behavior of iron and other trace elements during the IronEx-I and PlumeEx experiments in the Equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part II*, **45**: 995–1041.
- Russell Frew, Andrew Bowie, Peter Croot, Stuart Pickmere, 2001. Macronutrient and trace-metal geochemistry of an in situ iron-induced Southern Ocean bloom. *Deep Sea Research Part II*, **48**: 2467–2481.
- Sohrin, Y., Iwamoto, S., Akiyama, S., Fujita, T., Kugii, T. *et al.*, 1998. Determination of trace elements in seawater by fluorinated metal alkoxide glass-immobilized 8-hydroxyquinoline concentration and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Anal. Chim. Acta*, **363**: 11–19.
- Suzuki, K., Hinuma, A., Saito, H., Kiyosawa, H., Liu, H. *et al.*, in press. Response of phytoplankton and heterotrophic bacteria in the northwest subarctic Pacific to in situ iron fertilization as estimated by HPLC pigment analysis and flow cytometry. *Progr. Oceanogr.*
- Takeda, S., 1998. Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters. *Nature*, **393**: 774–777.
- Tsuda, A., Takeda, S., Saito, H., Nishioka, J., Nojiri, Y. *et al.*, 2003. A mesoscale iron enrichment in the western subarctic Pacific induces a large centric diatom bloom. *Science*, **300**: 958–961.