

北西北太平洋での鉄散布実験における微量金属の動態

宗林 由樹、衣笠 正敏、中塚 清次、南 知晴

京都大学化学研究所 水圏環境解析化学研究領域

The dynamics of dissolved and acid-dissolved species in the northwest subarctic Pacific

Yuki Munebayashi, Masatoshi Kinugasa, Seiji Nakatsuka, Chiharu Minami

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Abstract

The first mesoscale iron-enrichment experiments in the northwest subarctic Pacific were conducted in July-August 2001 (SEEDS2001) and July-August 2004 (SEEDS II). During these experiments, the dynamics of dissolved and acid-dissolvable trace metals were studied. For SEEDS2001, seawater samples were collected from the upper water column (5-70 m) of In- and Out-patch stations. Immediately after the collection, an aliquot of seawater for dissolved species was filtered through a 0.2 μm filter and acidified to pH 2.2. An aliquot for acid-dissolvable species was acidified without filtration and stored for 3 years at an ambient temperature. Before the Fe enrichment, the concentration of dissolved Fe in the surface mixed layer was <0.13 nM (the detection limit) and that of acid-dissolvable Fe was 4.7 nM. The difference was a particulate fraction. Since the photochemical quantum efficiency of algal photosystem II was low, Fe in this fraction was not easily available to phytoplankton. After the Fe enrichment, acid-dissolvable Fe in the patch decreased from 9.6 nM on day 2 to 4.6 nM on day 13 after starting the experiment, which was still ~ 3 nM higher than that at the Out-patch station. Dissolved Fe was 1.4 nM on day 2 and decreased exponentially to <0.13 nM on day 11. The concentration ratio of the acid-dissolvable fraction to the dissolved fraction for the other trace metals was lower than that for Fe. The acid-dissolvable concentrations for Co, Ni, Cu, Zn and Cd did not show significant changes. The dissolved concentrations in the surface layer decreased exponentially. The molar ratio of the concentration difference between days 2 and 13 was similar to the elemental ratio reported for phytoplankton. These are the first data showing that mesoscale iron-enrichment alters the dynamics of dissolved Co, Ni, Cu and Zn. On the contrary, significant decrease in the dissolved concentration was not detected except for Cd during SEEDS II.

Keywords : mesoscale iron-enrichment, northwestern North Pacific Ocean, trace metals, SEEDS2001, SEEDS II

本文

Martinらは南極海や太平洋のアラスカ湾、赤道海域では、植物プランクトンの成長が微量生元素の一つである

連絡先：宗林 由樹

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

京都大学化学研究所・水圏環境解析化学研究領域

T E L : 0774-38-3100

F A X : 0774-38-3099

E-mail : sohrin@scl.kyoto-u.ac.jp

論文受理日：平成17年10月12日

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CO₂の吸収を促進できると主張した[1]。これをMartinの鉄仮説と呼ぶ。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、経済的であり実現の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数十平方キロメートルの海域への中規模Fe散布実験を行い、植物プランクトンの増殖を確認した[2]。同様な中規模Fe散布実験は、1999年の南極海域[3]など世界の海洋の数カ所で実施された。

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散布実験を行い、劇的な植物プランクトンの増殖を見出した(SEEDS2001; [4])。また、2004年には同海域で同時季に2回目のFe散布実験を行った(SEED II)。以下では、これらのFe散布実験において観測されたFe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pbの動態について報告する[5]。

SEEDS2001の概要

Fe散布実験は西部北太平洋亜寒帯域における水産庁開洋丸KY01-3航海(2001年6月28日～8月6日)で行われた。散布に先立ち、48.5°N、165°E付近でプレサーベイを行い、目的とする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 μg/L, NO₃⁻ > 18 μM)、混合層深度(～15m)などの物理条件に関して一様であることを確認した。

Fe散布は同年7月18日～19日(Day 0～1)に行った。硫酸第一鉄(Feとして350kg)とSF₆を現場海水に溶解した溶液を船尾のチューブから約5mの深さに放出しながら船を走らせ、8×10kmのFeパッチを形成した。SF₆をトレーサーとして、14日間Feパッチを追跡した。

Feパッチ内では、Day 4にfirst repetition rate fluorometry (FRRF)測定によるF_v/F_m値が上昇した(ここで、F_vはクロロフィル蛍光収率の最大値(F_m)と最小値(F_m)の差である)。植物プランクトン生物量はDay 6以降に顕著に増加し、Day 10にはChl a濃度が20 μg/Lに達した。同時に海水中の栄養塩濃度やpCO₂は大きく減少した。顕著に増加した植物プランクトンは、直径10 μm以上の大型種であった。これらがChl aに占める割合は、Fe散布前の36%から95%まで増加した。特に中心目珪藻の*Chaetoceros debilis*はきわめて高い増殖速度を示し(2.6 d⁻¹)、最優占種となった。

酸可溶態と溶存態金属の変化

微量金属分析用の海水試料は、Feパッチ内とパッチ外の測点の水深5～70mから、ケブラーワイヤーに取り付けたニスキンX型採水器を用いて採水した。海水中金属のスペシエーションを調べるために、溶存態、酸可溶態、粒子態の分析を行った。溶存態分析用の海水は、採水後ただちに船上で孔径0.2 μmのニュクリポアフィルターでろ過し、HClを添加してpH 2.2として保存した。このフィルターを粒子態の分析に用いた。酸可溶態分析用の海水は、ろ過のままHClを添加しpH 2.2として保存した。これらの海水試料を室温で数か月以上保存した後、微量金属をキレート吸着剤MAF-8HQカラムを用いて濃縮し、ICP-MSにより定量した[6]。

表面混合層において、パッチ外では酸可溶態FeはDay 2～4の5 nMからDay 13の1.7 nMまで減少した(図1)。パッチ内では、Day 2に8.5 nMであった。この増分は、散布したFeが表面混合層に一様に分布したと仮定したときの濃度である5.2 nMの約70%である。パッチ内の酸可

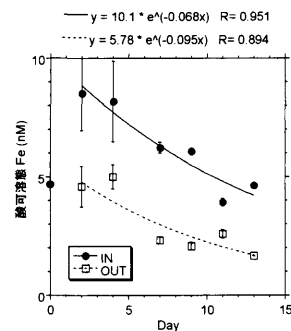


図1 表面混合層中の酸可溶態Feの変化。
●、パッチ内；□、パッチ外。水深5～10mのデータの平均。エラーバーは2σを示す。式はデータを指数関数で回帰した結果である。[5]に一部加筆。

溶態Fe濃度も指数関数的に減少し、Day 13には4 nMとなったが、パッチ外と比べるとなお3 nMほど高かった。Co、Ni、Cu、Zn、Cdの酸可溶態濃度は、パッチの内外で有意な差がなく、また期間を通して有意な変化を示さなかった。

すべてのデータを通してみると、酸可溶態と溶存態の比はFeでは25±16(n=65)と高かったが、Co、Ni、Cu、Zn、Cdでは平均2以下であった。表面混合層では、溶存態FeはDay 2の1.4 nMからDay 13の0.13 nM(検出限界)以下まで指数関数的に減少した(図2)。Day 9以降は、パッチ外と有意な差が検出されなかった。パッチ内では溶存態Co、Ni、Cu、Zn、Cdも指数関数的に減少した。

フィルターに捕集された粒子態では、表面混合層のAl、Mn、FeがDay 0からDay 4にかけて顕著に減少した。Day 0の粒子態Fe/Alモル比は0.37であり、この値は地殻中存在度のモル比0.41とほぼ等しかった。

Feのスペシエーションと生物利用可能性

酸可溶態Feは、溶存態Feに加えて、含水酸化物、粘土鉱物、生物起源有機物などの粒子から、長期間の保存中に酸によって溶かし出されたFeを含んでいる。今のところ酸可溶態Feが全Fe濃度のどれだけの割合を占めているかはわからない。

F_v/F_m値は、鉄散布によりDay 0の0.2からDay 9の0.42まで増加した。したがって、Fe散布前の植物プランクトン群集は、Fe不足のために生理学的ストレスを受けていた。このとき酸可溶態Feは5 nM存在したが、溶存態Feは0.13 nM以下であった。粒子態Feは、反応不活性(refractory)であり、植物プランクトンにとって利用しにくかったと考えられる。粒子態Feは観測開始以前におそらく大気経路で塵として供給され、観測中にスキャベンジされたと考えられる。アメリカ海軍研究所の海軍エアロゾル分析予測システム(<http://www.nrlmry.navy.mil/~westphal/>)のデータによると、2001年7月7日にゴビ砂漠(43°N、110°E)で発生した高密度の塵が、7月13日～15日

に実験海域に達していた。この塵によって粒子態Feが供給された可能性がある。

パッチ外のデータによれば、表面混合層の粒子態Feの半減期は7.3 dである。パッチ外においても、Chl aはDay 2の0.8 $\mu\text{g/L}$ からDay 9の1.9 $\mu\text{g/L}$ まで増加した。珪藻の色素であるフコキサンチンも有意な増加を示した[7]。したがって、パッチ外においても植物プランクトンはゆっくりと増殖していた。この増殖は、粒子態Feに依存していたと考えられる。

微量金属の動態

外洋での植物プランクトンブルームにおいて、溶存態Co、Ni、Cu、Znの変化が見出されたのは、本研究が初めてである。Day 2から13の間の変化をみると、主要栄養塩の減少はケイ酸では98%、リン酸イオンでは72%であった。微量金属の減少量はFeの95%からNiの14%まで差があった。減少量のモル比は、 $\text{Si}(\text{OH})_4 : \text{NO}_3^- : \text{PO}_4^{3-} : \text{Fe} : \text{Zn} : \text{Ni} : \text{Cu} : \text{Cd} = 27 : 16 : 1 : 1 \times 10^{-3} : 1 \times 10^{-3} : 6 \times 10^{-4} : 4 \times 10^{-4} : 5 \times 10^{-5}$ である。この $\text{NO}_3^- : \text{PO}_4^{3-}$ 比はRedfield比と等しく、 $\text{Si}(\text{OH})_4 : \text{PO}_4^{3-}$ 比はHNLC海域で観測された植物プランクトンによる栄養塩消費比と等しい[8]。微量金属のモル比は、植物プランクトン元素組成の比[9]とほぼ一致している。これらの結果は、溶存微量金属が植物プランクトンに取り込まれ、粒子態に変化したことを示唆している。Day 13においても散布されたFeの60%はパッチ内に残っており、ほかの酸可溶性微量金属の濃度はほとんど変化していないので、取り込まれた微量金属の多くは表面混合層に残っていたと

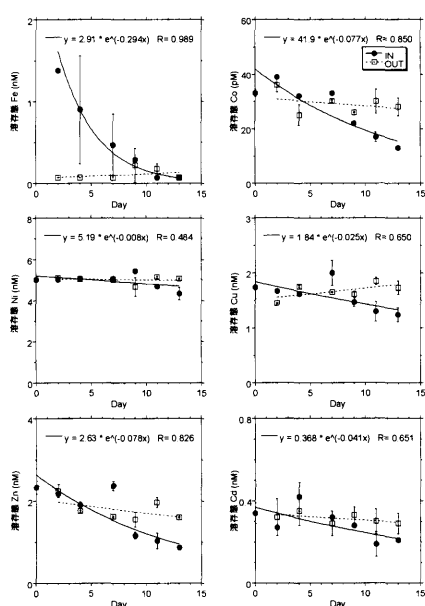


図2 表面混合層中の溶存Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cdの変化。●、パッチ内；□、パッチ外。水深5~10mのデータの平均。エラーバーは2 σ を示す。式はパッチ内のデータを指数関数で回帰した結果である。[5]に一部加筆。

考えられる。これは炭素収支計算の結果と調和的である。

大きく異なる応答が観測されたSEEDS II

SEEDS IIでは、表面混合層深度は30~20mであった。JAMSTEC研究船白鳳丸により、2004年7月20日 (Day 0) ~21日 (Day 1) に、現場海水に溶解した硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1,600kgを水深約5mに注入し、8 km \times 8 kmのパッチを形成した。生物群集の応答が期待よりも鈍かったため、Day 6~7に、鉄パッチ内に硫酸第一鉄780kgを再散布した。観測は、Day 0~12とDay 23~32は白鳳丸により、Day 13~21は米国研究船Kilo Moanaにより行われた。二回の鉄散布により、光合成系IIの光化学反応量子収率の指標である F_v/F_m 値は0.3から0.4まで増加した。これは植物プランクトンの生理状態が改善されたことを示す。Chl aはDay 0の1 $\mu\text{g/kg}$ からDay 8の2.9 $\mu\text{g/kg}$ まで増加したが、SEEDS2001で観測された大型珪藻の大増殖は起こらなかった。これは、混合層深度がほぼ2倍であったこと、動物プランクトン(カイアシ類)の現存量が著しく高かったことが原因と考えられる。表層海水中のリン酸イオン、硝酸イオン、ケイ酸の減少は、SEEDS2001では72~98%であったが、SEEDS IIでは30%程度にとどまり、特にケイ酸ではパッチ内外で有意な差がなかった。

微量金属分析用の海水試料は、クリーン採水を行った。溶存態、酸可溶性および粒子態用の試料を得た。これまでに分析が完了したのは、溶存態金属である。溶存態用海水は、白鳳丸では0.2 μm ニュクリポアフィルターでろ過し、Kilo Moanaでは0.22 μm ミリポアカートリッジフィルターでろ過した。微量金属はMAF-8HQカラム濃縮法で分離濃縮した後、ICP-MSによって定量した。溶存Cdは、リン酸イオン、硝酸イオンとよく似た濃度変化を示し、パッチ内の濃度がパッチ外と比べて有意に減少した。その他の元素では、パッチ内外の濃度に有意な差は見られなかった。これらの結果は、植物プランクトンによる微量金属の取り込みは主要栄養塩の取り込みとは必ずしも同期しておらず、その取り込み機構は金属によって異なっていることを示唆している。また、SEEDS2001と異なり、多くの微量金属で溶存濃度の変化が検出されなかったのは、増殖した植物プランクトンの種および量の違いに原因があると考えられる。

References

- 1) Martin JH, Gordon RM, Fitzwater SE, Broenkow WW: VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. Deep-Sea Res. 36: 649-680, 1989.
- 2) Coale KH, Johnson KS, Fitzwater SE, Gordon RM, Tanner S, Chavez FP, Ferioli L, Sakamoto CM, Rogers P, Millero F, Steinberg P, Nightingale PD, Cooper DJ, Cochlan WP, Landry MR, Constantinou

- J, Rollwagen G, Trasvina A, Kudela R: A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383 : 495-501, 1996.
- 3) Boyd PW, Watson AJ, Law CS, Abraham ER, Trull T, Murdoch R, Bakker DCE, Bowie AR, Buesseler KO, Chang H, Charette M, Croot PL, Downing K, Frew R, Gall M, Hadfield M, Hall J, Harvey M, Jameson G, LaRoche J, Liddicoat M, Ling R, Maldonado MT, McKay RM, Nodder S, Pickmere S, Pridmore R, Rintoul S, Safi K, Sutton P, Strzepek R, Tanneberger K, Turner S, Waite A, Zeldis J: A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. *Nature* 407 : 695-702, 2000.
 - 4) Tsuda A, Takeda S, Saito H, Nishioka J, Nojiri Y, Kudo I, Kiyosawa H, Shiimoto A, Imai K, Ono T, Shimamoto A, Tsumune D, Yoshimura T, Aono T, Hinuma A, Kinugasa M, Suzuki K, Sohrin Y, Noiri Y, Tani H, Deguchi Y, Tsurushima N, Ogawa H, Fukami K, Kuma K, Saino T: A mesoscale iron enrichment in the western subarctic Pacific induces a large centric diatom bloom. *Science* 300 : 958-961, 2003.
 - 5) Kinugasa M, Ishita T, Sohrin Y, Okamura K, Takeda S, Nishioka J, Tsuda A: Dynamics of trace metals during the subarctic Pacific iron experiment for ecosystem dynamics study (SEEDS2001). *Progr. Oceanogr.* 64 : 129-147, 2005.
 - 6) Ezoe M, Ishita T, Kinugasa M, Lai X, Norisuye K, Sohrin Y: Distribution of dissolved and acid-dissolvable bioactive trace metals in the North Pacific Ocean. *Geochem. J.* 38 : 535-550, 2004.
 - 7) Suzuki K, Hinuma A, Saito H, Kiyosawa H, Liu H, Saino T, Tsuda A: Responses 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.* 64 : 167-187, 2005.
 - 8) Takeda S: Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters. *Nature* 393 : 774-777, 1998.
 - 9) Martin JH, Knauer GA: The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 : 1639-1653, 1973.