

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：25406

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510016

研究課題名(和文) 有明海(佐賀県海域)における鉄の濃度変動と赤潮発生の関連に関する研究

研究課題名(英文) Study on the relation between iron concentration and red tide microorganism proliferation in the Ariake Sea (Saga prefectural sea area)

研究代表者

西本 潤(Nishimoto, Jun)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号：80253582

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：有明海では赤潮の件数が増加している。赤潮の原因は陸からの窒素、リンの大量供給が主とされているが、鉄も関与していないかを調べるのが本研究の目的である。夏の表層の珪藻類数と溶存態鉄濃度の平均は2012年度9667cell/mlと3.2ppb、2013年度3830cell/mlと1.2ppb、2014年度1778cell/mlと0.7ppbであった。2014年度は珪藻類数増加と共に表層の溶存態鉄が減少、珪藻類数減少と共に表層の溶存態鉄が増加するといった傾向が表れた。表層の溶存態鉄濃度が減少するとともに珪藻類赤潮が発生しにくくなっていることから、溶存態鉄濃度が重要な因子となっている可能性は高い。

研究成果の概要(英文)：The frequency of red tide is increasing in the Ariake Sea recently. The supply of a lot of DIN and/or DIP from land to the sea is being thought to cause the red-tide outbreak. However, we suspected the influence of iron on red tide microorganism proliferation; the purpose of this study is to investigate the relation between the dissolved iron concentration and the proliferation. The respective averages of the number of diatoms in 1 ml and the dissolved iron concentration in surface seawater in summer were 9667 cell/ml and 3.2 ppb in 2012, 3830 cell/ml and 1.2 ppb in 2013, and 1778 cell/ml and 0.7 ppb in 2014. Diatoms were hard to proliferate when the concentration of iron fall. Further, the following tendency appeared in 2014; when the iron concentration increased, the number of diatoms decreased; when the concentration decreased, the number increased. We think the iron concentration is an important factor for the diatom red tide in the Ariake Sea.

研究分野：分析化学

キーワード：鉄 珪藻類 窒素 リン ケイ素 シンクロトロン 硫黄

1. 研究開始当初の背景

2007 年において魚介類により世界の一人当たり動物性タンパク平均摂取量の 15.7% を提供している。¹⁾ この魚介類は、海洋生物における食物連鎖ピラミッドの最上位にあり、その最下位に位置しているのが植物プランクトンである。従って、植物プランクトンを如何にして増殖させるかは、魚介類の生産を左右し、ひいては人間の生き残りをかけた重要な研究テーマともいえる。そのような状況の中で、室内での研究から植物プランクトンを増殖させる要因として鉄の存在が指摘されてきている。^{2,3)} 一方、野外では、北太平洋亜寒帯域の西部および東部で現場散布実験が行われ、⁴⁾ 北海道ではシベリアからの鉄の供給が北海道近辺のプランクトンへ多大な影響があるとして指摘されている。⁵⁾ また、近年では、日本全国の沿岸域の藻場において使い捨てカイロを使った鉄粉の供給や鉄材の設置による実験も大規模に行われている。しかしながらどのような鉄が効果を及ぼしているか不明である。このような背景の中、我々は有明海において鉄と赤潮との関連の研究を進めることとした。それは赤潮の発生件数が増えるなどの有明海が異常な状態になってきたためである。

2. 研究の目的

近年有明海では、貝類の生息数の減少、海苔の色落ち、赤潮の発生件数の増加、貧酸素水塊の発生など様々な問題が起こっており、互いに関連している可能性が高い。赤潮は、窒素やリンによる富栄養化が起こった時に起こるとされているが、それだけでは説明できない場合がある。一時的な鉄の大量供給により、赤潮が発生する可能性が指摘されていることもあり、⁶⁾ 今回の研究の目的は赤潮と鉄の濃度との関係を探ることである。また鉄は陸域からの河川水等あるいは底泥から溶出により供給されることが考えられるが、今

回は底泥に注目して研究を行うこととした。

3. 研究の方法

赤潮と水質の関係を調べるために、有明海（佐賀県海域）において以下の項目を表層と底層（底から 1m）において調査した。サンプリングは、表層はポリバケツで底層は採水器（リゴ-B 号透明採水器）で行った。測定項目は植物プランクトンである珪藻類とシャットネラのそれぞれの単位体積当たりの数、水温、塩分濃度、植物プランクトンの栄養塩である溶存無機窒素（DIN）、溶存無機リン（DIP）溶存ケイ素（DSi）及び溶存態鉄濃度、溶存酸素濃度（DO）、さらに鉄の総濃度とマンガンの総濃度である。ただし植物プランクトンについては表層のみ調査した。植物プランクトン組成は、界線スライドグラス（松浪硝子工業株式会社 S6117）を用いて正立顕微鏡下（Nikon 社 ECLIPSE E600）で顕鏡した。水温と DO は多項目水質計（JFE アドバンテック社 RINKO-Profilor）により測定した。塩分濃度は実験室で卓上塩分計（鶴見精機社 Digital Salinometer E-202）を用いて測定した。DIN、DIP、DSi は、オートアナライザー（ピーエルテック株式会社 QuAAtro39 - 2HR）を使用し測定した。

溶存態鉄濃度測定は黒鉛炉原子吸光光度計（株日立ハイテクノロジー Z-2710）を用いておこなった。海水試料を Millipore 製の Stericup+Steritop のフィルターユニット（0.22 μm ）で濾過し、塩酸濃度が 0.1M になるように超微量分析用塩酸（和光純薬工業）を添加し、冷凍保存した。この試料を解凍後、試料 1ml に鉄濃度の異なる 0.3M 硝酸溶液 1ml 加えたものを作製し、標準添加法で海水中の溶存態鉄濃度を測定した。硝酸は超微量分析用硝酸（和光純薬工業）を用いた。

海水試料採取地点は有明海湾奥部の 5 地点（St.2、St.5、St.12、St.15、St.18）で行った（図 1）。採水は 2012 年度については 6 月 27

日、7月4日、10日、26日、8月3日、20日、31日、9月14日、20日、10月22日、11月2日、20日、12月17日、28日、1月18日の計15日、2013年度については6月24日、7月8日、12日、17日、23日、29日、8月9日、14日、23日、12月25日、1月7日、16日の計12日、2014年度については6月30日、7月4日、14日、18日、25日、8月12日、27日の計7日行った。

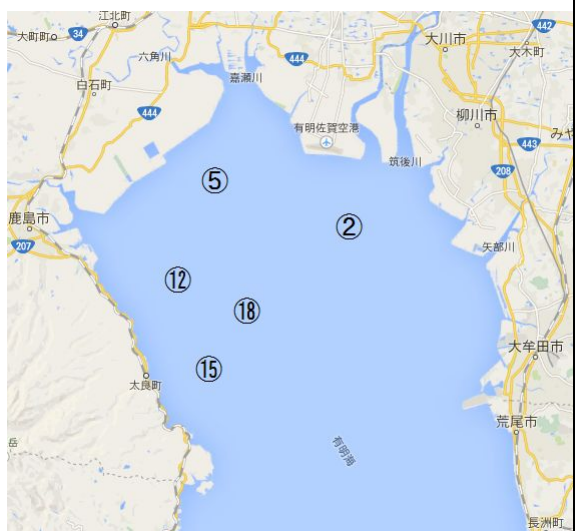


図1 採水地点 (google map を用いた)

気象に関する情報は佐賀気象台のホームページから得た。

シンクロトロン (XANES 測定) は九州シンクロトロン光研究センター (BL11) にて次のようにして行った。有明海の底泥を5地点で、2012年8月20日と12月28日に採取した。空気に触れないように海水と一緒に容器に保存した。窒素を通じながらグローボックス内で湿ったままの底泥をシンクロトロン測定用ポリエチレン袋に入れ封じた。硫黄(S)、硫化ナトリウム(Na_2S)、硫化鉄(II)(FeS)、二硫化鉄(I)(FeS_2)、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO_3)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)を標準物質として用いた。試料室は空気を全てヘリウムガス置換して、空気の影響を除き、Sの吸収端付近のXANESスペ

クトルを測定した。

4. 研究成果

4-1 2012年度

レッドフィールド比(窒素:リン:ケイ素:鉄 = 16:1:16:0.005)を参考にすると、⁸⁾ 2012年において溶存態鉄は十分量存在し、珪藻類増加の制限因子にはなっていないと考えられる。実際に溶存態鉄と珪藻類数との間に相関はみられていない。一方珪藻類数と溶存無機窒素、溶存無機リンの結果を見ると、珪藻類数増加とともに溶存態窒素、溶存無機リン濃度がほぼ0付近まで減少しているなど、一般に考えられている富栄養化と赤潮の関係が再現されていた。8月上旬から8月下旬にかけて、すべての採水地点で溶存無機リン濃度は回復の兆しがあったが、溶存無機窒素濃度は依然として低いままだった。8月上旬から下旬にかけては窒素制限であることが推察される。溶存無機窒素、溶存無機リンはすべての観測地点で6月下旬から7月上旬にかけて表層の溶存無機窒素、溶存無機リン濃度が急激に増加していることがわかる。これは6月下旬から7月上旬にかけて九州北部豪雨と命名された記録的な大雨になったため、おそらく主に筑後川から大量の窒素、リンが流れ込んだからであると考えられる。溶存態ケイ素も6月下旬から7月上旬にかけて濃度が高いが、これも窒素、リンと同じように大雨の影響だと考えられる。9月下旬から10月下旬にかけてすべての採水地点で溶存態ケイ素濃度の減少があった。これはこの時期まとまった雨が降っていないため、供給より珪藻類による消費のほうが多かったためだと考えられる。しかしながら、レッドフィールド比から判断すると珪藻類に対してケイ素は十分量存在したと考えられ制限因子にはなっていないと判断できる。

8月31日は珪藻類数と溶存態鉄濃度が同時に大きく減少していた。これは溶存態鉄の

減少が原因で珪藻類数が減少したのではなく、近くを台風が通過したことによるものと考えられる。珪藻類に関しては強風で流されたため大きく減少した可能性が高い。溶存態鉄が大きく減少した原因は硫化鉄生成による可能性があると考えている。後で出てくるシンクロトロンの結果からすると底泥中に硫化鉄や酸化数0の硫黄が生成していたこと、貝類の生息数の減少が既に起こっていたこと、^{10,11)} 西側の測定定点3か所で表層と底層のDOの値の差が小さくなっていて成層がくずれていることに注目している。アサリは高い濃度の硫化物が存在すると死滅することが調査されている。¹²⁾ これらのことから海底で生成した硫化水素が有明海の佐賀県海域全体に拡散し、溶存態鉄と硫化物イオンが反応して硫化鉄が生成し、海水中の溶存態鉄の濃度を下げたと考えられる。有明海はにごっているため青潮は観測されにくいし、海水中の硫化物を直接測定できたわけではないので断言はできないが、貝類の生息数の減少を考えると硫化物の拡散現象にも注意が必要であり、有明海において青潮を検出する方法について今後検討が必要であると考ええる。

4-2 2013年度

2013年度の溶存態鉄の結果から、2012年度に比べ溶存態鉄の濃度が減少傾向にあることが分かった。珪藻類数と溶存無機窒素、溶存無機リンの結果より昨年同様、珪藻類数増減と窒素、リンの増減に関連があるが2012年度の結果よりその相関は明確ではなかった。

4-3 2014年度

2014年6月下旬から8月末において珪藻類数がこの3年間で最も少なかった。表層の珪藻類数の平均は2012年度9667 cell/ml、2013年度3830 cell/ml、2014年度1778

cell/mlであった。溶存態鉄濃度においても2014年度が一番低かった。6月下旬から8月末までの平均で比較すると表層の溶存態鉄の濃度は2012年度3.2 ppb、2013年度1.2 ppb、2014年度0.7 ppbであった。珪藻類数増加と共に表層の溶存態鉄が減少、珪藻類数減少と共に表層の溶存態鉄が増加するといった傾向が見てとれた。ただし表層の溶存無機窒素濃度や溶存無機リン濃度がほぼ0になっている時もあり、溶存態鉄がいつも制限因子になっているというわけではない。しかしながら、表層の溶存態鉄濃度が減少するとともに珪藻類赤潮が発生しにくくなっていることから、溶存態鉄濃度が重要な鍵を握っている可能性がある。

4-4 シンクロトロンによる底泥中の硫黄の状態測定

標準固体化合物として、FeS, Na₂S, Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, Na₂SO₄のXANESスペクトルを測定した。それらのXANESスペクトルの主なピーク位置は次のとおりであった。FeS (2469.3, 2476.8 eV), Na₂S (2471.0, 2475.0 eV), S (2471.4 eV), Na₂S₂O₃ (2479.4 eV), Na₂SO₃ (2477.5.0 eV), Na₂SO₄ (2481.5 eV)であった。これらの標準化合物のXANESスペクトルと底泥試料とを比べると、St.15(8月)ではFeSが生成しNa₂SO₄と共存している。同様に、St.12(12月)ではSとNa₂SO₄が共存している。夏季の有明海西海岸沖は還元状態がかなり進んでいることが分かる。同地点では12月でもNa₂SO₄と同じぐらいSが生成している。他の地点ではFeSの生成は見られないが、すべての地点でSが生成している。SとNa₂SO₄の強度比は地点によって異なった。St.12では、12月でもSの生成が多かった。これらの結果から、有明海西海岸では還元状態が夏季に進み、底泥ではFeSが生成し、硫化水素の発生の可能性が高いことが暗示された。酸化還元電位(ORP)の値もSt.15(8月)では他と比べて低い値(-410

mV vs. Ag/AgCl(3.33M KCl)) を示した。本研究で初めて有明海底泥中の硫黄の酸化状態を直接観測することができた。特徴的なことはすべての底泥でSが生成していることであり、西海岸の一部ではあったがFeSが生成していたことである。2012年の8月31日において溶存態鉄濃度が極端に低くなっていたが、FeSが生成していることから判断すると、台風による海水の攪拌のために発生した硫化水素が佐賀県海域に拡散した可能性が考えられる。

参考文献

- 1) 世界漁業・養殖業白書 2010年(日本語概要版), 2010, 2-13.
- 2) J. H. Martin, S. E. Fitzwater, 1988, *Nature* 331: 341-343.
- 3) G. F. Firme, E. L. Rue, D. A. Weeks, K. W. Bruland, 2003, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 17: 16/1-16/13.
- 4) K. H. Coale, K. S. Johnson, F. P. Chavez, 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. Stratton, 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, Z. I. Johnson, 2004, *Science* 304: 408-414.
- 5) 特集 大陸と外洋を結ぶ溶存鉄: アムール川とオホーツク海・親潮, 2012, 海洋と生物 198.
- 6) 内藤佳奈子, 2006, 藻類 54: 177-180.
- 8) K. W. Bruland, J. R. Donat, D. A. Hutchins, 1991, *Limnol. Oceanogr.* 36: 1555-1577.
- 9) 気象庁, 2012年佐賀県佐賀市の気象データ, (http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/select/prefecture.php?prec_no=85&block_no=&year=&month=&day=&view=).
- 10) 朝日新聞, 2013年4月4日, 有明海、潮干狩りピンチ 諸富支所、今年の中止発表 アサリ成貝不作, 佐賀全県・1地方 朝刊, 35.
- 11) 丸茂恵右・横田瑞郎, 2012, 海生研研報 15, 23-40.
- 12) 朝日新聞, 2012年11月14日, タイラギ成貝、福岡側もゼロ, 佐賀全県・1地方 朝刊, 35.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3件)

Shogo Sakita, Jun Nishimoto, Kazuyuki Nishimura, A survey on characteristics of leachate pond in an offshore municipal solid waste disposal site, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 査読有、17巻、2014、Ahead of Print.

DOI:10.1007/s10163-014-0343-x

田端正明、庄野章文、多硫化カルシウムによるアスベストの無害化処理、産業と環境、査読無、6巻、2012、75-79.

DOI:なし

西本潤、西岡和恵、岡本泰明、伊藤一明、岩本悦郎、超合金セル(ハステロイC-276)を用いた微量元素分析のための

超臨界分解法に関する基礎研究、生命環境学術誌、査読有、5巻、2013、19-27.
DOI:なし

〔学会発表〕(計 3件)

西本潤、綿貫岳人、田端正明、原子吸光法による硝酸をマトリックスモディファイヤーとして添加した海水中の微量鉄の定量法、第72回分析化学討論会、2012年5月19日から20日、鹿児島大学郡元キャンパス

田端正明、西本潤、岡島敏浩、有明海底泥中の硫黄化合物の酸化状態直接分析、日本分析化学会第62年会、2013年9月10日から12日、近畿大学東大阪キャンパス

西本潤、古賀正輝、松原賢、田端正明、2012年度と2013年度の夏と冬における有明海海水中の溶存態鉄、全鉄、全マンガンの挙動、日本分析化学会第63年会、2014年9月17日から19日、広島大学東広島キャンパス

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西本 潤 (NISHIMOTO Jun)

県立広島大学・生命環境学部・准教授

研究者番号: 80253582

(2) 研究分担者

松原 賢 (MATSUBARA Tadashi)

佐賀県有明水産振興センター(ノリ研究担当及び資源研究担当)・その他の部署・その他

研究者番号: 30601611

田端 正明 (TABATA Masaaki)

佐賀大学・大学院工学系研究科・研究員

研究者番号: 40039285

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

綿貫 岳人 (WATANUKI Gakuto)

古賀 正輝 (KOGA Masaki)