

機関番号：17301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18067006

研究課題名（和文） 海洋表層における微量元素の動態と生物利用能

研究課題名（英文） Bioavailability and biogeochemical processes of trace metals in the surface ocean

研究代表者

武田 重信 (TAKEDA SHIGENOBU)

長崎大学・水産学部・教授

研究者番号：20334328

研究成果の概要（和文）：西部北太平洋に降下する黄砂などの大気エアロゾルから溶け出す微量元素が、海洋植物プランクトンの増殖に及ぼす影響について調べた。大気エアロゾルがアジア大陸から北太平洋に輸送される過程で人為起源物質の影響を受けると、鉄など微量元素の溶解率が高くなり、溶解した鉄の濃度に応じて植物プランクトンの増殖が促進されること、火山灰も大気から海洋への微量元素の供給源として重要であることなどが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

In the surface waters of the western North Pacific Ocean, we investigated biogeochemical processes of trace metals, which supplied through the deposition of atmospheric aerosols such as Asian dust, and its bioavailability for phytoplankton growth. Atmospheric aerosols influenced by anthropogenic sources during the transport from the Asian continent to the North Pacific showed relatively high trace-metal solubility, and growth of phytoplankton was stimulated along with the increases in dissolved iron concentrations. Volcanic ash depositions were found to initiate phytoplankton blooms in the subarctic North Pacific during summer and it could be one of the important sources of trace metals from the atmosphere to the surface-ocean.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	59,400,000	0	59,400,000
2007年度	13,700,000	0	13,700,000
2008年度	8,600,000	0	8,600,000
2009年度	12,750,000	0	12,750,000
2010年度	5,200,000	0	5,200,000
総計	99,650,000	0	99,650,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：海洋科学，大気海洋物質循環，海洋生態，微量元素，植物プランクトン

1. 研究開始当初の背景

気候変動やグローバルな物質循環の自然あるいは人為的な変化は、鉄などの必須微量元素を含むエアロゾルの大気から海洋へのインプットを大きく変えることが予想される。その結果、海洋プランクトン群集の生産力および食物網の構造が変化し、大気海洋間

の炭素の分配や硫化ジメチルなどの生物起源ガスの生成量に影響を与え、気候へのフィードバック作用を生じると考えられる。エアロゾル中の微量元素による生物活動の刺激効果を明らかにすることは、この一連のプロセスを理解する上での重要な鍵となる。

西部北太平洋亜寒帯域においては、鉄など、海水中の微量金属元素が植物プランクトンの制限因子となり、一次生産を制限していると考えられている。しかし、これらの微量金属元素の表面海水への主な供給過程である大気エアロゾルの降下・溶解過程などは十分解明されている訳ではない。また、このような大気エアロゾルから供給された微量金属元素がどのような形態で存在し、どのように植物プランクトンに取り込まれ、どのように表面水から除去されていくかという点について、化学形態と生物活動の相互作用を密接に関連付けた研究は進んでいなかった。

国際的には、地球圏-生物圏国際共同研究計画(IGBP)第2期のコアプロジェクトである海洋・大気間の物質相互作用計画(SOLAS: Surface Ocean-Lower Atmosphere Study)において、大気エアロゾル由来の鉄など微量元素の海水への溶解および生物利用過程の解明は重点課題の一つとされており、黄砂などによって大気から多量の微量元素が供給されている北太平洋での研究の推進が求められていた。

2. 研究の目的

西部北太平洋に降下するエアロゾルから、鉄などの必須微量元素が、生物に利用可能な形でどの程度供給されるのかを明らかにすることを目的として、海洋表層における微量元素の動態とその生物利用能を以下の三つの観点から検討した。

- (1) エアロゾルに含まれる微量元素の海水への溶解度を支配する要因は何か？
- (2) エアロゾルから溶出した微量元素は海水中でどのような化学的形態をとるか？
- (3) 植物プランクトンはどのような化学的形態の微量元素を利用し得るのか？

これらの研究により、大気由来の微量元素の供給と生物利用能の関係について、供給フラックスだけではなく、微量元素の海水中での物理的、化学的形態への依存性も考慮した定量的な評価を可能にすること、さらに、親生物元素循環や生物ポンプの理解に新たな知見を与え、気候変動に対する海洋の応答予測に資することを目標とした。

3. 研究の方法

西部北太平洋の亜寒帯域と亜熱帯域を主な対象海域として、研究船による現場観測・船上培養実験や陸上ステーションでの試料採取を実施するとともに、実験室におけるエアロゾル溶解実験、試料分析、植物プランクトン培養実験によって以下の研究を進めた。

- (1) エアロゾルに含まれる微量元素の海水への溶解度を支配する要因は何か？

フロースルーシステムを用いた黄砂標準粒子の溶解実験により、黄砂エアロゾルの溶解特性と、海水中に含まれる鉄有機配位子が黄砂中の鉄の溶解に及ぼす影響について検討した。また、黄砂が多く飛来する春季に、沖縄辺戸岬、釧路、大槌沿岸で大気降下物質を採取し、高分解能 ICP 質量分析計を用いて微量元素の含有量と溶解性を調べ、人為起源物質の影響について検討した。

- (2) エアロゾルから溶出した微量元素は海水中でどのような化学的形態をとるか？

西部北太平洋亜寒帯域と亜熱帯域において曳航式クリーン採水システムを用いた連続表面水サンプリングを行い、表層における微量元素の広域水平分布と存在形態を調べた。また、海水中の鉄(II)に関して、外洋域に適用可能な高感度分析法を確立し、上記観測航海において鉄(II)の挙動を調べた。さらに、西部北太平洋亜寒帯域で実施された現場鉄散布実験(SEEDS-II)において、表面海水中の希土類元素の挙動を調べ、植物プランクトンのブルーム時に生産される生物起源粒子によって、どのように海水中の微量元素が除去されるかを検討した。

- (3) 植物プランクトンはどのような化学的形態の微量元素を利用し得るのか？

日本沿岸や洋上で採取した大気降下物質、大気エアロゾル、雨水などを西部北太平洋の亜寒帯および亜熱帯域の表層水に添加して培養実験を行い、植物プランクトンの増殖応答を調べた。また、大気降下物質にバルクとして含まれる微量元素のうち、どの画分が植物プランクトンに利用されるのかについて、西部北太平洋亜寒帯域から単離した珪藻培養株を用いた室内培養実験により検討した。

上記の研究結果を総合的に取りまとめ、生物に利用可能な形態で供給されるエアロゾル起源の微量元素量を見積もるとともに、溶出した微量元素の生物利用過程について主要なプロセスを抽出し、大気海洋の相互作用における微量元素の役割を評価した。

4. 研究成果

- (1) エアロゾルに含まれる微量元素の海水への溶解度を支配する要因は何か？

①黄砂粒子からの鉄の溶解過程：フロースルーシステムを用いた黄砂エアロゾル標準粒子(CJ-2)の溶解実験では、黄砂粒子から溶出する鉄の濃度が、人工海水通水直後と通水開始7時間後にそれぞれピークを示す結果が得られた(図1)。このことから、黄砂エ

ロゾル標準粒子が海水と接触すると、まず粒子表面の反応性の高い鉄の溶解やコロイド態鉄の流出が起こり、その後、比較的反応性の低い鉄が溶存鉄ならびにコロイド態として徐々に流出することが分かった。

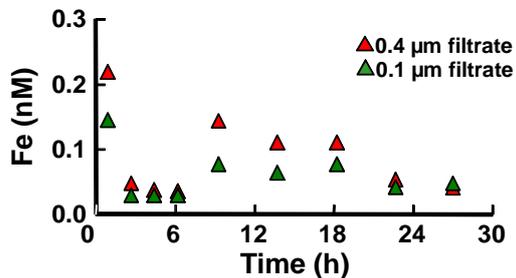


図1 黄砂標準粒子 CJ-2 から人工海水へ溶出する鉄の経時変化

24時間で溶解する黄砂中の鉄の量は、金属有機配位子のモデル化合物であるデスフェリオキサミン等を人工海水に添加した系と無添加系の間で有意な差は認められず、また人工海水と西部北太平洋亜寒帯域表層から採取した天然濾過海水の間にも明瞭な違いがみられなかった。従って、自然海水中に存在する濃度レベルの金属有機配位子が黄砂からの鉄の溶解を直ちに著しく促進する可能性は小さいと考えた。但し、海洋表層に降下した黄砂粒子は表層に数週間滞留するため、より長い時間スケールでは金属有機配位子が黄砂から溶出した鉄などの微量金属を溶存態で維持する上で役立っている可能性は否定できない。

②大気降下物質中の微量金属元素の起源と溶解性：春季に辺戸岬（沖縄）、釧路（北海道）、大槌（岩手）で採取された大気降下物質に含まれる微量金属元素の平均沈着フラックスは、全濃度で見るとアルミニウムが最も多く、次いで鉄、チタンの順となった。全濃度に占める粒子態の割合は、アルミニウムと鉄に比べてチタンで低くなる傾向が認められ、アルミニウムと鉄については、試料のpHが高いほど粒子態の割合が高くなる傾向がみられた。鉄、アルミニウム、チタンは黄砂など地殻起源であったのに対し、銅、亜鉛、鉛、ニッケルは石炭・石油燃焼などに由来する人為起源の特徴を示し、マンガン、コバルト、カドミウム、トリウムは人為起源物質が黄砂に付着するなどして地殻起源のものと一緒に輸送されてくると推察された。

人為起源物質の影響を強く受けていると考えられる黄砂時以外の大気降下物質に含まれる微量金属元素は、黄砂時に比べて一般的に溶解しやすく、鉄の場合は溶存画分の割合が6%前後で、黄砂時の4倍程度高い溶解率

を示すことが分かった。黄砂時についても、大気輸送中に人為起源の硝酸や硫酸の作用を受けるとpHが低下して各元素の溶解率が上昇する傾向がみられ、一連の黄砂イベントでも黄砂量の多い前半と、人為起源物質の影響が相対的に大きくなる後半で溶解率に差が生じることが明らかになった。従って、大気から海洋表層への微量元素の供給を考える上で、人為起源物質の影響度を評価することが重要になると考えられる。その際、スカンジウムがアルミニウムとともに地殻起源物質の指標として有効であることを示した。

(2)エアロゾルから溶出した微量元素は海水中でどのような化学的形態をとるか？

①表層海水中における微量金属元素の広域分布：北太平洋亜寒帯域の表層では、植物プランクトン量の多少の変動に関わらず、溶存鉄濃度が広範囲にわたって極低濃度になっていることが明らかになり、数日から数週間の時間スケールで海水に溶解する微量元素の大部分は、速やかに植物プランクトンに取り込まれていると予想された（図2上）。一方、西部北太平洋から東シナ海にかけての亜熱帯海域では、黄砂の降下量分布とほぼ対応した西高東低の溶存鉄濃度分布がみられ、その多くは有機錯体として存在していると推察された（図2下）。

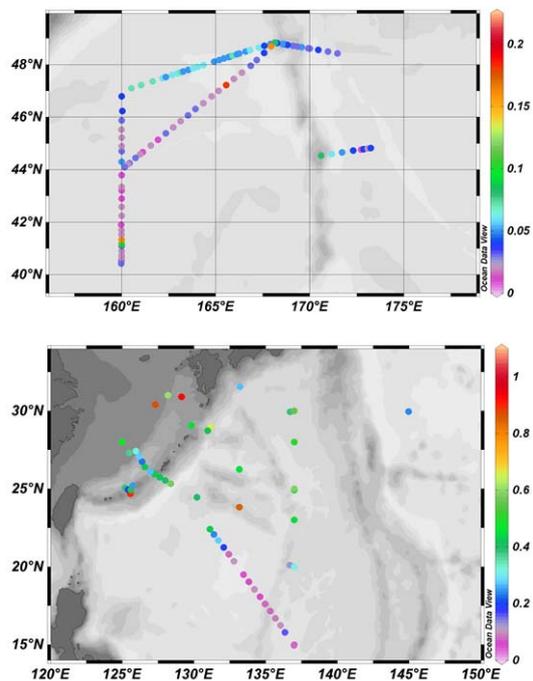


図2 西部北太平洋亜寒帯域（上）および亜熱帯域（下）における表層海水中の溶存鉄濃度 (nM) の水平分布

②表面海水中の鉄(II)の挙動：海水中の微量金属元素は有機錯体や無機イオンなど様々な形態で存在するが、なかでも鉄(II)は植物

プランクトンに利用可能な鉄と密接な関係にあると考えられている。西部北太平洋亜寒帯域の表面海水中の鉄(II)濃度は、本研究から 5~43 pM のレベルにあることが明らかになったが、これは過去の研究の報告値(Roy *et al.*, 2008)とほぼ同程度であった。鉄(II)は主に海面付近での光還元反応によって生成すると予想されるが、鉄(II)濃度と光量との明確な相関関係は見られず、20 pM 以上の濃度レベルが 12 時間以上保たれていた。極域においては水温が低いため鉄(II)の酸化速度が遅くなることが知られており(Croot *et al.*, 2001)、西部北太平洋亜寒帯域においても、光還元によって生成した鉄(II)は比較的長時間存在し得ると考えられる。また、紫外線を照射することにより、表面海水中の有機物の分解実験を行った。この結果、紫外線照射後の海水中で鉄(II)の酸化速度は有意に遅くなり、天然有機物の存在が鉄(II)の酸化速度に大きく寄与していることも明らかになった。

③植物プランクトンブルーム中の希土類元素の挙動：西部北太平洋亜寒帯で行われた鉄散布実験(SEEDS-II)において、植物プランクトンブルーム中の海水中の希土類元素の分別を解析した。粒子反応性の高い軽希土類元素が、重希土類元素に比べて、生物起源粒子に吸着され除去されていく過程が明らかになった。この除去過程は生物起源粒子表面の有機物と希土類元素の錯生成により説明できる。他の微量金属元素にも同様の除去過程が存在すると考えられる。

(3)植物プランクトンはどのような化学的形態の微量元素を利用し得るのか？

①黄砂に含まれる鉄の生物利用能：親潮域の現場プランクトン群集を含む表層水に黄砂標準粒子を添加して5日間の船上培養実験を行い、無機硫酸鉄と生物利用能を比較したところ、現場植物プランクトンの増殖は、硫酸鉄添加により有意に促進され、*Chaetoceros* 属珪藻の応答が顕著であったのに対して、黄砂標準粒子の添加に対する増殖応答は比較的小さいことが分かった。また、西部北太平洋から単離した珪藻株を鉄欠乏状態にした上で、大気降下物質に含まれる微量元素の生物利用能を比較検討したところ、珪藻の増殖速度は大気降下物質から溶け出した溶存鉄濃度と相関を示したことから、粒子態で残存する鉄の大部分は植物プランクトンに利用されないと考えられた。

②大気降下物質による現場植物プランクトン群集の増殖促進効果：春季に釧路等で採取した大気降下物質、洋上で採取した雨水およびエアロゾルを用いて、西部北太平洋亜寒帯

の表層海水への添加培養実験を実施した結果、いずれも大型植物プランクトンの増殖を顕著に促進することが示され(図3)、植物プランクトン増殖量と溶存態鉄濃度の間に対応がみられた。また、人為起源物質由来の鉄は植物プランクトンによる利用能が高い可能性が示唆された。

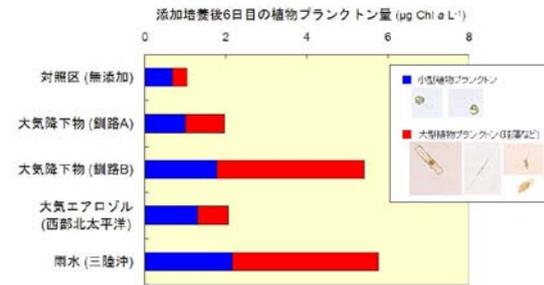


図3 大気降下物や雨水の添加に対する北太平洋亜寒帯域の植物プランクトン群集の増殖応答

大気降下物質には銅やカドミウムなど生物毒性を示す微量元素も含まれるが、上記の培養実験において、それらの元素による増殖の阻害作用は認められなかったことから、現在の降下量では、植物プランクトンの増殖はほとんど阻害されないと推察される。但し、東シナ海では、表層水への銅添加に対してプランクトン群集による銅有機配位子生成などの応答が見られ、生成した有機配位子によって微量元素の化学的形態やその生物利用能を変化させ得ることを示唆する結果も得られた。

西部北太平洋亜熱帯海域で行った大気降下物質(黄砂、雨水)添加培養実験では、特に貧栄養海域において、微量元素と共に人為起源の無機窒素を多く含む雨水による植物プランクトンの増殖促進が大きいことが示され、大気降下物質によって単細胞性の窒素固定シアノバクテリアの生物量が増加することも明らかになった。また、インド洋で行った表面水への雨水添加培養実験では、現場で卓越する小型植物プランクトンが1日で応答するのに対して、大型植物プランクトンの増殖が促進されるまで3日程度を要することが示された。

③北太平洋亜寒帯域への火山灰降下による植物プランクトン増殖促進の可能性：北太平洋亜寒帯海域では、夏季にアリューシャン列島で起きた火山噴火に伴って洋上に輸送されてきた火山灰の降下イベントに遭遇し、火山灰降下がみられた海域で約4日後に現場の植物プランクトンの増殖応答が観測された(図4)。火山灰は大気輸送中に酸性霧と反応して鉄など微量元素の海水への可溶

性画分の割合が増えている可能性があり、火山灰からの溶出も北太平洋における微量元素の供給源として重要であると考えられる。

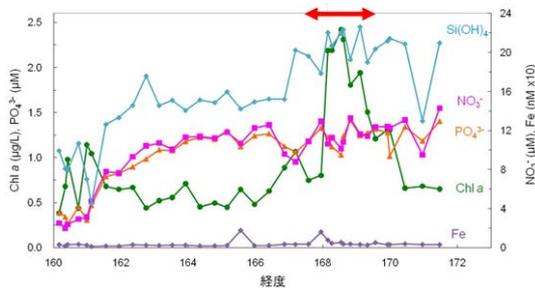


図4 西部北太平洋亜寒帯域の北緯48度付近における表面水中の溶存鉄、クロロフィル、栄養塩濃度の東西分布と火山灰降下域の関係

(4)まとめ

本研究の結果から、西部北太平洋に沈着する大気エアロゾルに含まれる鉄のうち1~20%が溶存態となって、生物に利用可能な形態で供給されていると考えられた。但し、人為起源物質の影響を強く受けている場合や、大気中の硝酸や硫酸との反応によってpHが低下している場合は溶解する割合が大きくなるため、平均値など単一の溶解率を適用することは難しいことも分かった。鉄欠乏海域では、溶解した鉄は速やかに生物に取り込まれて、表層水中濃度が低く保たれていることから、沈着した微量元素の生物利用過程を考える上で、今後は粒子態鉄の挙動を詳細に把握することが必要である。

鉄以外の微量元素についても、人為起源物質の寄与が大きいマンガン、亜鉛、銅などで20~80%の高い溶解率が見られたが、供給される絶対量が現場の表層海水中濃度と比べて少ないことから、現時点では、海洋表層の植物プランクトンの増殖に直接的な影響を及ぼしている可能性は小さいと考えられる。

現場の一次生産が強い鉄制限を受けている北太平洋亜寒帯域の高栄養塩・低クロロフィル海域では、火山灰の降下に対応した植物プランクトンのブルームがみられた。従って、北太平洋では火山灰も大気からの微量元素供給源として考慮する必要があるとともに、夏季の成層期に黄砂が同海域に飛来した場合は、植物プランクトン生産が増大する可能性もあることが示唆された。

東アジア地域の経済発展に伴って、北太平洋に輸送される人為起源物質の量は、今後さらに多くなると予想される。このため、大気から供給される微量元素や窒素化合物

の海洋生物生産における重要性は、今後さらに増すものと思われる。本研究で明らかになったいくつかのプロセスを大気-海洋相互作用の物理・生物モデルに反映させることによって、二酸化炭素吸収や生物起源気体の生成を含めた海洋の物質循環が人間活動や将来の気候変動に対してどのように応答するのかを精度良く予測できるようになるものと期待される。

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32件)

- (1) Takeda S.: Iron and phytoplankton growth in the subarctic North Pacific. Aqua-BioScience Monographs, 4, in press, 2011, 査読有
- (2) Sato M., S. Takeda(他3名, 4番目): Distribution of nano-sized cyanobacteria in the western and central Pacific Ocean, Aqua. Microbial Ecol., 59, 273-282, 2010, 査読有
- (3) Kameyama, S., S. Takeda(他6名, 7番目), H. Obata(8番目): High-resolution measurement of multiple volatile organic compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS). Mar. Chem., 122, 59-73, 2010, 査読有
- (4) Sato, M., S. Takeda, K. Furuya: Responses of pico- and nano phytoplankton to artificial iron infusions observed during the second iron enrichment experiment in the western subarctic Pacific (SEEDS II). Deep-Sea Res. II. 56, 2745-2754, 2009, 査読有
- (5) Nishioka, J., S. Takeda(他7名, 2番目), H. Obata(4番目): Changes in iron concentrations and bio-availability during an open-ocean mesoscale iron enrichment in the western subarctic Pacific, SEEDS II. Deep Sea Res. II, 56, 2796-2809, 2009, 査読有
- (6) Nakatsuka, S., S. Takeda(他5名, 3番目): Behaviors of dissolved and particulate Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb during a mesoscale Fe-enrichment experiment (SEEDS II) in the western North Pacific. Deep Sea Res. II, 56, 2822-2838, 2009, 査読有
- (7) Hara, Y., H. Obata(他4名, 2番目), S. Takeda(6番目): Rare earth elements in seawater during an iron-induced phytoplankton bloom of the western

- subarctic Pacific (SEEDS-II). Deep Sea Res. II, 56, 2839-2851, 2009, 査読有
- (8) Obata, H., K. Shitashima, K. Isshiki, E. Nakayama: Iron, manganese and aluminum in upper waters of the western South Pacific Ocean and its adjacent seas. J. Oceanogr., 64, 233-245, 2008, 査読有
- (9) Kondo, Y., S. Takeda (他4名, 2番目), H. Obata (4番目): Organic iron (III) complexing ligands during an iron enrichment experiment in the western subarctic North Pacific. Geophys. Res. Lett., 35, L12601, doi:10.1029/2008GL033354, 2008, 査読有
- (10) Sato, M., S. Takeda, K. Furuya: Iron regeneration and organic iron(III)-binding ligand production during in situ zooplankton grazing experiment. Mar. Chem., 106, 471-488, 2007, 査読有
- (11) Tsuda, A., S. Takeda (他41名, 2番目), H. Obata (32番目), M. Sato (38番目): Evidence for the grazing hypothesis: Grazing reduces phytoplankton responses of the HNLC ecosystem to iron enrichment in the western subarctic Pacific (SEEDS II). J. Oceanogr., 63, 983-994, 2007, 査読有
- (12) Nishioka, J., S. Takeda (他11名, 5番目): Iron supply to the western subarctic Pacific: Importance of iron export from the Sea of Okhotsk. J. Geophys. Res., 112, C10012, doi:10.1029/2006JC004055, 2007, 査読有
- (13) Wong, C. S., S. Takeda (他5名, 7番目): Iron speciation and dynamics during SERIES, a mesoscale iron enrichment experiment in the NE Pacific. Deep-Sea Res. II, 53, 2075-2094, 2006, 査読有
- (14) Hongo, Y., H. Obata, D. S. Alibo, Y. Nozaki: Spatial variations of rare earth elements in North Pacific surface water. J. Oceanogr., 62, 441-455, 2006, 査読有
- [学会発表] (計36件)
- (1) Takeda, S., A. Okubo, I. Tanita, T. Kodama, H. Obata: Observation of natural phytoplankton blooms in the western subarctic North Pacific: Is there relation to atmospheric iron supply? American Geophysical Union 2010 Fall Meeting, 2010年12月15日, San Francisco, USA
- (2) Obata, H. A. Mase, T. Gamo, J. Nishioka, S. Takeda: Determination of dissolved Fe(II) in seawater of the western North Pacific with luminol chemiluminescence method. 2010 American Geophysical Union 2010 Fall Meeting, 2010年12月15日, San Francisco, USA
- (3) Takeda, S., M. Sato, Y. Mukae, H. Obata: Influence of atmospheric nutrients input on phytoplankton assemblage in the East China Sea and the subtropical NW Pacific Ocean. The 5th joint workshop on Asian Dust and Ocean Ecosystem with Asian SOLAS/WESTPAC/METMOP/SALSA, 2010年11月29日, ホテル JAL シテイ, 長崎市
- (4) Takeda S., A. Okubo, H. Obata: Links between atmospheric deposition, nutrient cycling and phytoplankton productivity in the East China Sea. The Second Workshop on Marine Environment in the East China Sea and Its Sound Future, 2010年2月7日, 都ホテル, 福岡市
- (5) Okubo, A., S. Takeda, H. Obata: Atmospheric deposition of trace metals at the coast of Japan and its effect on phytoplankton growth in the NW Pacific. SOLAS Open Science Conference 2009, 2009年11月17日, Barcelona, Spain
- (6) Takeda, S., Y. Kondo: Organic complexation of iron in the Pacific Ocean, PICES 17th Annual Meeting, 2008年10月30日, 大連, 中国
- (7) Takeda, S.: Response of subarctic Pacific phytoplankton to the addition of simulated Asian mineral dust. 7th IOC/WESTPAC Symposium, 2008年5月21日, Kota Kinabalu, Malaysia.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 重信 (TAKEDA SHIGENOBU)
長崎大学・水産学部・教授
研究者番号: 20334328

(2) 研究分担者

小畑 元 (OBATA HAJIME)
東京大学・大気海洋研究所・准教授
研究者番号: 90334309

(3) 連携研究者

佐藤 光秀 (SATO MITSUhide)
東京大学・大学院農学生命科学研究科・助教
研究者番号: 60466810