

## 植物プランクトン群集組成の変化とその化学的要因

大気海洋圏環境科学専攻 化学物質循環講座  
博士課程 2 年 前田巨宏 (指導教官 乗木新一郎)

### 背景

海洋は、大気中二酸化炭素の除去源として重要である。海洋の植物プランクトンの多くは、ケイ酸塩殻生物と炭酸塩殻生物である。これらの植物プランクトンは光合成をして、炭素を海洋深層へと運び、海洋表層の二酸化炭素分圧を減少させる。しかしながら、炭酸塩殻形成はケイ酸塩殻形成の場合とは逆に、表層海水中のアルカリ度を減少させ、海洋から二酸化炭素を大気へ放出させる。このため、ケイ酸塩殻 (Opal) 生物と炭酸塩殻 ( $\text{CaCO}_3$ ) 生物の比を時空間的に定量化することは地球温暖化を把握するためには重要である。しかしながら、その Opal と  $\text{CaCO}_3$  の定量法については、未だしっかりと確立されていない。

そこで本研究では、これらの分析法を確立し、西部北太平洋において、セジメントトラップ実験から得られた Opal/ $\text{CaCO}_3$  比の変化とその化学的要因について明らかにすることを目的とした。その目的のため、以下のことを行った。

- 1)  $\text{CaCO}_3$  測定法の検討；生物起源  $\text{CaCO}_3$  と非生物起源  $\text{CaCO}_3$  の分離測定技術の確立
- 2) Opal 測定法の検討と確立；沈降粒子におけるアルカリ抽出による Opal 測定法の確立
- 3) 粒径分布による表層海洋生物生産復元の試み (現在進行中)

生物起源  $\text{CaCO}_3$  は、円石藻類、有孔虫類と二種あり、それぞれ粒径が違う。このことから、それぞれの粒径を測定することで、各々の寄与を見積もることができる。Opal についても同様に、珪藻のサイズ別寄与が明らかになる。陸起源粒子もダスト等の寄与を見積もることができる。また再懸濁粒子と表層生産粒子もサイズに違いがあるはずである。

以上 1) 2) 3) を明らかにすることで、海洋表層と海洋内部の状況を、今まで以上に把握でき、現在進行しつつある海洋環境変動を復元することができる。

- 4) 沈降粒子主要成分 ( $\text{CaCO}_3$ 、Opal、有機物、陸起源物質) の測定

### 実験手法

#### **CaCO<sub>3</sub> 測定**

##### 測定法

$\text{CaCO}_3$  は 10% リン酸を滴下し、発生した二酸化炭素をクーロメーターにて測定した。

##### 結果と考察

その結果、陸起源物質の含有量が多い堆積物では、リン酸滴下後 10 分以降も二酸化炭素が検出された。陸起源物質の含有量が少ない沈降粒子では、10 分以降 15 分まで有意な量の二酸化炭素は検出されなかった。

ドロマイト状非生物起源  $\text{CaCO}_3$  は冷酸に対する反応速度が遅いことが報告されている。

そこで 10 分から 15 分の間で検出された二酸化炭素は、ドロマイト状非生物起源  $\text{CaCO}_3$  であると考えられた。よって、陸起源物質の含有量が多い堆積物試料は 10 分から 15 分で傾きを求め、ドロマイト状非生物起源  $\text{CaCO}_3$  の補正を行うと良いかもしれない。しかしながら、本研究で使用する沈降粒子は 10 分以降有意な量の二酸化炭素が検出されなかった。そのため、リン酸滴下後 15 分の二酸化炭素量をサンプルの生物起源  $\text{CaCO}_3$  起源の二酸化炭素とした。

## Opal 測定

### 測定法

#### Opal 前処理

最適分析試料量を決定するため、約 10 - 100mg の試料をあらかじめ空重量を測定した 50ml のポリ遠沈管に分取した。5ml の純水で試料を膨潤させたのち、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を 5ml 加え混合し、30 分程度放置した。その後、 $50^\circ\text{C}$  のオイルバスで 30 分程度反応させた。反応が収まったことを確認し、10 ml HCl を加え、30 分程度放置した。その後 20ml の純水を加え、遠心分離し、上澄み液を静かに捨てた。試料を凍結後、真空凍結乾燥機にて乾燥を行った。

#### Opal 抽出

最適アルカリ濃度を決定するため、0.1M、0.5M、1.0M そして 2.0M の  $\text{NaCO}_3$  を用意した。用意したアルカリ溶液を、乾燥した試料に 40ml 加えた。その後  $85^\circ\text{C}$  のオイルバスで 2.5 時間抽出した。この間数回の攪拌を行った。抽出溶液の Si をモリブデンイエロー法で測定した。

## 結果と考察

### 前処理の必要性

過去の研究では、Opal 測定の際、Opal を覆っている有機物や炭酸カルシウムを除去する前処理の有無は、それぞれの研究者によって異なっていた。そこで本研究では前処理の必要性を明らかにするため、前処理したものとしないものを比較した。その結果、前処理したものとしないものでは、全アルカリ濃度で、前処理したもののほうが有意に高い値を示した。このことから、前処理は必要であることが明らかになった (図 1)。

### 試料重量

最適試料重量を決定するため、まず堆積物試料で条件を検討した。(本研究で開発したいのは沈降粒子の Opal 測定法であるが、沈降粒子は採取される量が少量であり、かつ採取に多額の費用がかかるため、まず堆積物で条件を検討した。)試料濃度をアルカリ溶液中で 0.1 g/l ~ 2.83 g/l まで変化させて測定した。その結果、全アルカリ濃度で、試料濃度が低いときほど抽出される Opal の割合が大きいことが明らかになった (図 1)。このことから、アルカリ抽出法で Opal を測定するときは、試料重量が重要であることが分かった。アルカリ溶液にはアルミノケイ酸塩が溶け出す。このアルミノケイ酸塩からの汚染の割合を見積もるため、アルカリ溶液中の Al を ICP-MS で測定した。この結果、試料濃度が低いときほど、

アルミノケイ酸塩からの汚染の割合が高いことが示唆された。このことから、最適試料重量はアルカリ溶液約 40ml に対して、20～30mg と見積もった。

#### アルカリ濃度条件

最適アルカリ濃度を決定するため、0.1M、0.5M、1.0M そして 2.0M の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で抽出を行った。その結果、試料重量 20～30 mg でアルカリ濃度が増加するにつれて、算出される Opal 濃度が増加し、0.1M と 2.0M では 25%も増加した。このとき抽出された Al 量も増加した。このことから、アルカリ濃度が増加するとアルミノケ

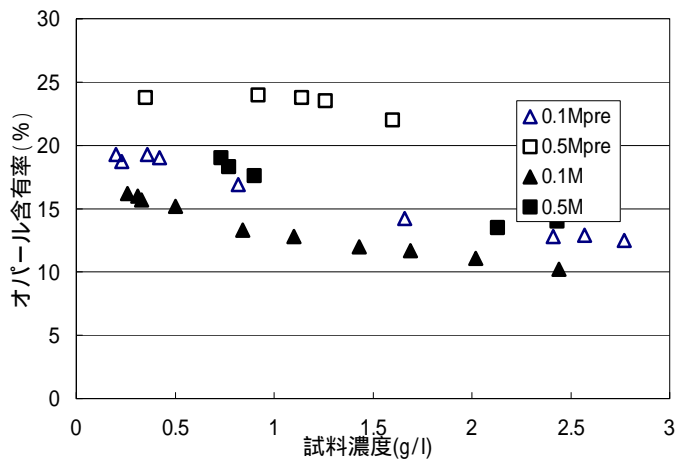


図 1 0.1M 0.5M はそれぞれ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  濃度を示している

イ酸塩からの汚染量も増加することが分かった。この現象は過去の研究と一致している。堆積物と比較して、沈降粒子はアルミノケイ酸塩の量が少ない。また Opal の溶解速度は含水率が高いほど速いことが報告されている。これらのことから、堆積物試料と比較して、含水率の高いことが予想される沈降粒子では、弱いアルカリ条件で良いことが分かった。

#### 沈降粒子の測定条件

次に 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で試料濃度を 0.22～0.82 まで変化させ、沈降粒子でも試料濃度条件を検討した。その結果、沈降粒子試料では試料濃度はそれほど結果に影響を与えないことが分かった。また 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  では前処理したものとししないものでは算出された Opal 濃度に有意な差があった。

以上の結果から、沈降粒子のアルカリ抽出法における最適測定条件は試料 20～30mg を前処理し 0.1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で 2.5 時間アルカリ抽出する条件であると考えた。

#### 沈降粒子の主要成分

上記の測定法をもとに、試料は、北緯 41 度 29 分東経 145 度 37 分の Sta.H7 と北緯 44 度東経 155 度の Sta.KNOT にセジメントトラップを設置し採取した。セジメントトラップは Sta.H7 では約 1400m、Sta.KNOT では約 770m と約 5100m の水深に設置した。設置期間は 2002/6/12～2003/5/28 である。本研究海域は生物生産量が多く、大気中二酸化炭素の除去源であると報告されている。また珪藻類が優占種であると報告されている。また St.H7 は Sta. KNOT より沿岸にあり、Sta. H7 のほうが Sta. KNOT より高生産海域であると予想される。よって、本研究海域は植物プランクトン群集組成を研究する上で、非常に有用な海域である。

## 結果

Opal フラックスは Sta.H7 では 6 月から 6 月から 7 月にかけて  $500\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$  という観測期間を通じての最大値を観測した。

その後低い値で推移したが、1 月から 2 月にかけて、再び極大値を観測した(図 2)。Sta.KNOT 上層では Sta. H7 と比較すると変動の幅は小さかった(図 2)。CaCO<sub>3</sub> のデータは、Sta. KNOT では、ほぼ全期間で鉛直的に CaCO<sub>3</sub> 濃度が減少しているのに対して、CaCO<sub>3</sub> フラックスは、6~8 月では鉛直的に増加、9~12 月では減少していた。そのフラックスは、1~4 月でも再び鉛直的に増加していた。上記のフラックスのデータは、生物起源粒子が海洋表層で形成されることを考慮すると、セジメントトラップが再懸濁粒子を捕集した可能性を示していた。有機物と炭酸カルシウムおよび Opal を化学的に除去した残渣を陸起源物質と定義すると、陸起源物質のフラックスが鉛直的に増加している時期には、陸起源物質の粒度分布は小さいものの割合が多かった。このことから、再懸濁した陸起源物質は粒径が小さい可能性があった。一方 Opal/CaCO<sub>3</sub> フラックス比は平均で Sta. KNOT 上層では 1.7 で下層では 1.9 であった。Sta. H7 は 3.5 であった。この比も、陸起源物質で見られた再懸濁物質の効果が現れているかもしれない。

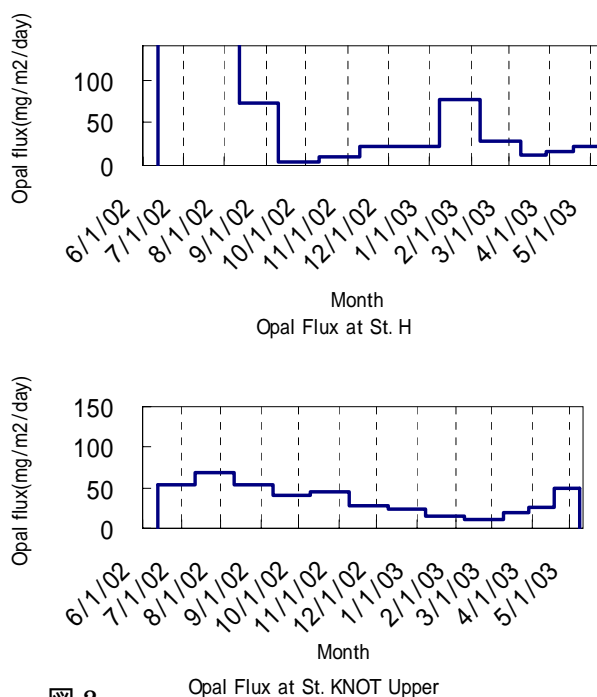


図 2

## 今後

上記の観測結果を受けて、今後以下のようなことを行う予定である。

- ・表層からの粒子と再懸濁粒子でのサイズ分布を明らかにし、表層の Opal/CaCO<sub>3</sub> 比を還元
- ・Opal/CaCO<sub>3</sub> 比の変化とその化学的要因（栄養塩環境等）の解明

## 学会発表

2004 年 3 月 日本海洋学会春季大会発表予定