

講演 6

生命を支える海の微量元素



化学研究所教授 宗林 由樹

こんにちは、宗林です。皆さんお話がお上手でわかりやすくされていますけれども、私はかなり専門に近いこととお話ししたいので、少し難しくなるかもしれません。難しいお話を聞いても、ちゃんと寝ないでついてくるといのが大学で必要なことですから、よろしくをお願いします。

これは、うちのグループです。10 人の人数の少ないグループでやっていますが、上がスタッフで、下が学生です。司会の方にご紹介いただいたように、私たちの研究は、微量元素や同位体の分析法、測る方法をつくることを半分ぐらいやっています。これはもっと専門的になりますので、今日は実際の海の研究に限って、お話しさせていただきます。

この研究は、海に行って試料を取ってこないと始まりません。その試料を取る瓶を洗うのに 1 か月、2 か月も瓶洗いをしないとイケないし、船に乗るのにも 1 か月、2 か月も時間がかかります。海水試料を研究室に持って帰って分析するのも、今の技術だと、どうしても時間がかかりますので、とって時間もかかる研究です。スタッフと学生がそれを地道にやってくれているので、ここで話すような成果が得られました。

きょうは、まず「微量元素とは何か？」というのをご説明しないとイケないと思いま



Laboratory of Hydrospheric Environment-Analytical Chemistry Since 2000 水圏環境分析化学分科

- 水圏の現在・過去・未来を明らかにするため微量元素・同位体に注目し、分析化学、地球化学、海洋化学、陸水学、地質学、環境学などの学際的研究を展開
 - 微量元素・同位体の分析法の開発
 - 微量元素・同位体の水圏化学
 - 新規な選択的錯生成系の開発

内容

- 海の微量元素とは何か？
- 植物プランクトンは鉄不足か？
- 人為起源の鉛はどのように分布しているか？

す。それをイントロダクションとしまして、微量元素の中でも、鉄と鉛の話に限ってさせていただきます。

現代の海水は、地球上にある全ての元素を含んでいます。多くの元素はイオンとして溶けています。高校1年生の方でもイオンはわかりますよね。

代表的な海水の塩分は35です。よくNHKとかでも、塩分濃度35と言いますが、あれは、本当は間違いでして、塩分というのは、学術的には海水1キログラムに溶けている物質の量を意味します。「塩分」

という言葉の定義に濃度の意味が含まれています。塩分、サリニティ35というのが代表的な海水です。これは1キログラム当たり、イオンが35グラム溶けていることを意味します。

海水の主要成分は、塩素、ナトリウム、マグネシウム、硫酸の形の硫黄、カルシウム、カリウム、臭素という元素です。この7元素で海水中の塩分の99.8%を占めます。これらの主要成分は、とても水に溶けやすく、世界中の海に均一に溶けています。その比は、どこの海でも同じです。だから、太平洋の水をなめても、大西洋の水をなめても、南極海の水をなめても味は同じはずです。

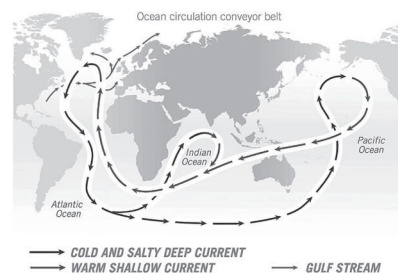
今の海はベルトコンベアモデルで表されるように、海全体が循環しています。大西洋の北のほうと南極海のあたりで、冷たく密度が高い水ができて、それが深層に沈みこんで、この青い矢印のように深層を流れていきます。北大西洋で沈み込んだ海水が、はるばる太平洋まで来るのにだいたい2000年ぐらいかかります。深層海水はどこかで湧昇し、表面に上がってきて、皆さんがよく知っている表面の海流によって、もとの北大西洋に戻るといった動きをしています。これが2000年ぐらいのオーダーで起こります。主要成分は海水から除かれるまでに10万年以上かかりますので、この2000年の循環をなんどもなんども繰り返します。それで世界中の海で一様になっています。

ところが微量元素は違います。海の微量元素は、一般に濃度が1ppm以下のものがあります。ppmというのは10のマイナス6乗のことです。1ミリグラムパーキログラム(mg/kg)のことになります。きょうのお話に出てくる鉄は、ゼロが5つ並ぶぐらい

現代の海水

- 地球上のすべての元素を、おもにイオンとして含む
- 塩分35
 - 海水1kgあたりイオン35gが溶けている
- 主要成分
 - 塩素(Cl), ナトリウム(Na), マグネシウム(Mg), 硫黄(S), カルシウム(Ca), カリウム(K), 臭素(Br)
 - 塩分の99.8%を占める
 - 世界の海に均一に分布

Broeckerのベルトコンベアモデル



<http://www.earthzine.org/2007/10/29/esa's-earth-observation-programmes-advancing-earth-science-through-new-sensing-technology/>

のミリグラムパーキログラムの濃度です。化学では、粒子の数で数えたほうがお話しやすいので、モルに基づいたモルパーキログラム (mol/kg) という単位を使います。それだと鉄の濃度は、10のマイナス9乗のナノモルパーキログラム (nmol/kg) になります。鉛のほうは、それよりも少し薄くてピコモルパーキログラム (pmol/kg) です。

微量元素は、主要元素に比べて海水から除かれやすいので、場所によって違う分布をします。元素それぞれに個性がありまして、元素によって全て違う分布と挙動をします。

鉄は、海の生物にとって栄養になります。鉛は、もともと海にはほとんどない元素でして、生物にとっては多分毒です。また、いろいろな元素が物質循環のトレーサーになり、物質循環のようすを追跡するのに使うことができます。

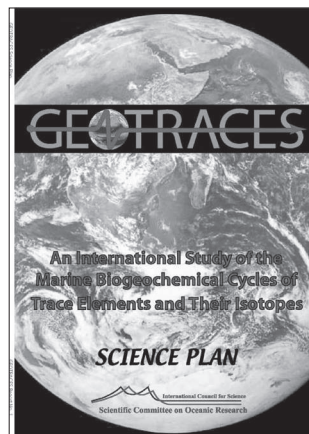
微量元素やその同位体を測る方法は、たいへん難しく、なかなか確立できませんでした。ようやく今世紀になって、世界のあちこちの研究室が一致する値を出せるようになってきました。その技術を使って、世界の海で微量元素がどんなふうに分布しているかを調べようという国際プロジェクト「GEOTRACES (ジオトレーシス)」が、今、走っています。日本もそれに参加してまして、2009年ぐらいから研究航海を続けてきています。今年には2017年に2か月ぐらい亜寒帯北太平洋の観測を行う予定です。以上が背景であります。

最初のトピックは鉄です。木庭先生のお話で陸上の植物が出てきました。海では、主に植物プランクトンという単細胞生物が光合成を行っています。特に外洋はそうです。陸では大きな森ができて植物がいるのがはっきり見えますけれども、植物プランクトンは顕微鏡でないと見えない。普通は見えないので、見落とされがちですけれども、実は海が広いので、陸全体で行われている光合成に匹敵するぐらいの量の光合成が、海の植物プランクトンによって行われています。

クロロフィルは、植物プランクトンが持っている色素です。それを測ることによって植

海の微量元素

- 海水中濃度が1 ppm (1 mg/kg) 以下
 - 鉄 (Fe) : 0.00006 mg/kg \approx 1 nmol/kg ($n = 10^{-9}$)
 - 鉛 (Pb) : 0.00001 mg/kg \approx 50 pmol/kg ($p = 10^{-12}$)
- 主要元素より海水から除かれやすい
- 元素ごとにさまざまな分布, 挙動
 - 生物の栄養素または毒素
 - 物質循環のトレーサー(追跡子)

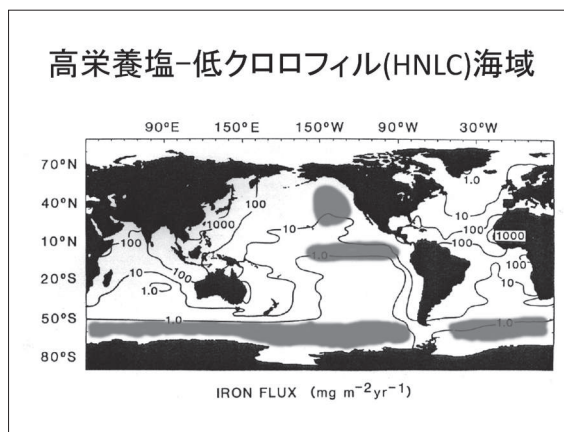


- 微量元素・同位体を用いて世界海洋の三次元断面診断を行う国際観測計画
- US GEOTRACES
 - 2008年6月国際相互校正
- GEOTRACES JAPAN
 - 2009年11月~2010年1月 インド洋
 - 2010年6月~7月 日本海・日本近海
 - 2011年7月~8月 西部北太平洋
 - 2012年8月~10月 亜寒帯北太平洋
 - 2014年12月~2015年2月 南太平洋・南極海
 - 2015年10月 西部北太平洋・東シナ海
 - 2017年6月~8月 亜寒帯北太平洋

<http://www.geotraces.org/>



物プランクトンが、海にどのように分布しているかを調べることができます。それで見ていくと、この赤で印をつけたような海域は、窒素とかリンとかの栄養はまだあるのに、植物プランクトンがすごく少ないということがわかりました。その原因は長年の謎でしたが、1990年ぐらいから、鉄が原因であるということがわかってきました。



この図で、等高線で書いてあるのは毎年、1平方メートルあたりに空から降ってくる鉄の量（フラックス）です。鉄は地球全体で見ると4番目にたくさんある元素ですけれども、今の海ではすごく少ないのです。今の海水はpH8ぐらいで酸素が溶けています。そのような状態では、鉄は三価のイオンになってしまって、それは、とても溶けにくいんですね。加水分解という反応を起こして、水酸化物になって沈殿してしまいます。

おそらく40億年前ぐらいに生命が最初に海で誕生しました。そのときには光合成はまだありませんでした。酸素がなかったので、鉄は二価の形で海水にたくさん溶けていて、生物はそれを利用しやすかったと考えられます。光合成が始まって、海水に酸素がたくさん溶けるようになると、鉄は三価になり、海水から除かれてしまって、鉄が足りない海ができてきたと考えられます。

海水中の鉄を一所懸命に研究したのが、マーチンという車椅子に乗っていた海洋学者です。彼の学説を「鉄仮説」と言います。今の海、南極海、太平洋の赤道域などでは、鉄が足りないから、植物プランクトンが増えられない。

マーチンの鉄仮説

- 南極海, 太平洋亜寒帯域, 太平洋赤道海域のHNLC海域では, 鉄が植物プランクトンの生長を制限
- 氷期には南極海への鉄供給が多く, 大気中CO₂が減少
- 南極海への鉄散布(肥沃化)が大気中CO₂の削減策となる

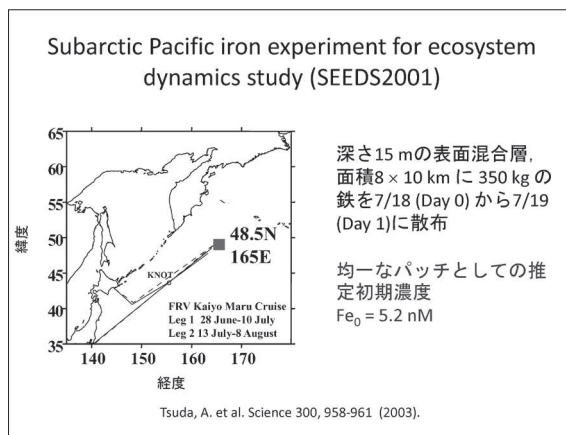
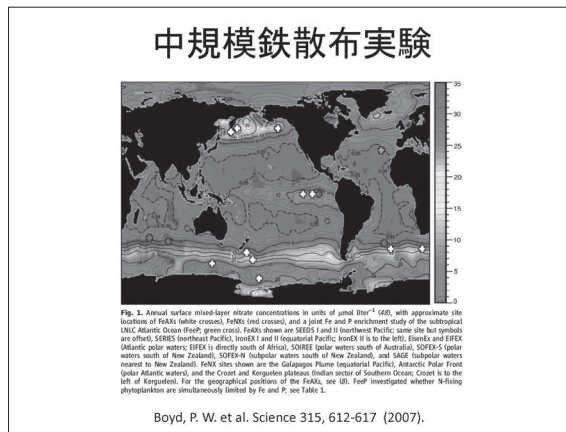
歴史を調べてみると、氷期には南極海に鉄がたくさん降っていたようです。そのときには、大気中の二酸化炭素が減りました。マーチンは、その原因は、南極海に鉄がたくさん降ってきて、植物プランクトンが増えたからだと考えました。

さらに、今、南極海は鉄が足りないんですけれども、そこに人間が鉄を肥料としてまいてやれば、植物プランクトンを増やして大気中の二酸化炭素を減らすことができると言いました。この方法は、エネルギー効率がとても高いので、本当だったら大気中の二酸化炭素を固定する上で有効かもしれないということで、センセーションを呼びまして、いろいろな研究が行われました。

そのうちの 하나가「中規模鉄散布実験」です。この地図で白いクロスで示した十数カ所で行われました。数十から百平方キロメートルぐらいの海域に鉄をまいて、本当に植物プランクトンが増えるか、生態系がどういふふうに応答するかを調べましようという実験です。日本のグループも、カムチャッカ半島沖で実験を行いました。

最初の実験を行ったのが 2001 年です。そのとき、この海域は、深さ 15 メートルぐらゐまで風で攪拌されていました。8 キロメートル掛ける 10 キロメートルの海域に 350 キログラムの鉄を 1 日かけてまきました。これが完全に均一になったとしたら、初期濃度としては、5 ナノモルパーキログラムぐらいになります。

これは実験のようすの写真です。鉄をまく



ために、食品添加物に使う硫酸第一鉄を、このタンクに入れた海水の中に溶かしました。pH8だと溶けないので、塩酸を入れて酸性の海水にしました。こちらはSF6という人工ガスのタンクです。SF6を海水にまぜて目印にしました。

その鉄をたくさん溶かした海水を、この赤いチューブの先っぽから、深さ5メートルぐらいに注入しながら、船をジグザグに走らせて、鉄濃度の高いパッチをつくりました。

その後、このような採水器で水をとって化学成分を分析しました。

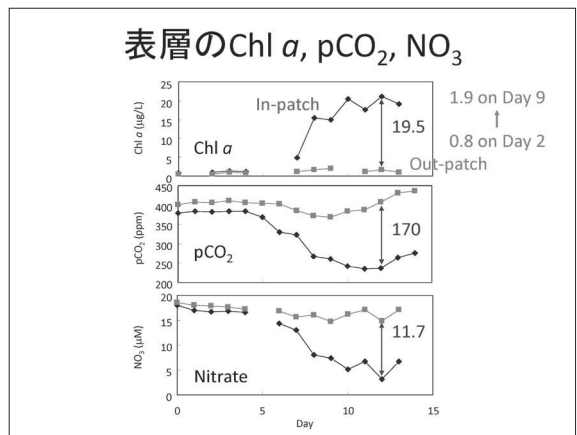
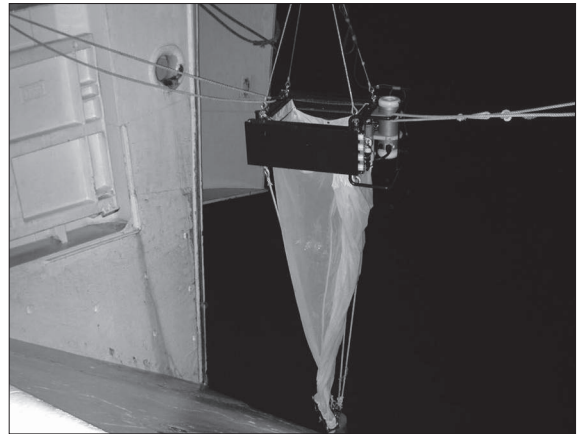
また、これは植物プランクトンネットと言います。一度沈めておいて上に引き上げると、植物プランクトンが上から入って下の瓶にたまるというものです。これらの機器を使って観測しました。

これは、当時のうちの学生の衣笠君です。船の研究室の中にこういう簡易のクリーンルームをつくりました。微量元素を測ろうと思うと、周りのほこりとかが入ってくると、それだけで試料が汚染されるので、こういう工夫をします。

観測した結果、参照海域ではクロロフィルはほとんど増えなかったんですが、鉄をまいた海域では、クロロフィルが20マイクログラムパーキログラムくらいまで増えました。これは、外洋にしてはべらぼうに高い値です。多分、東京湾とか大阪湾とか、そういう非常に富栄養化したところじゃないとふつうは出ないような値になりました。

そのときに、海水中に溶けていた二酸化炭素は減りまして、硝酸イオンも減りました。だから、硝酸イオンが初めに余っていたのは、鉄が足りないために植物プランクトンが増えられなかったからだということがわかりました。

これはプランクトンの試料の写真です。鉄をまいた直後は、こんなスカスカでほとんどいないんですけども、まいてから11日目には、どっさりとれました。これは、かなり



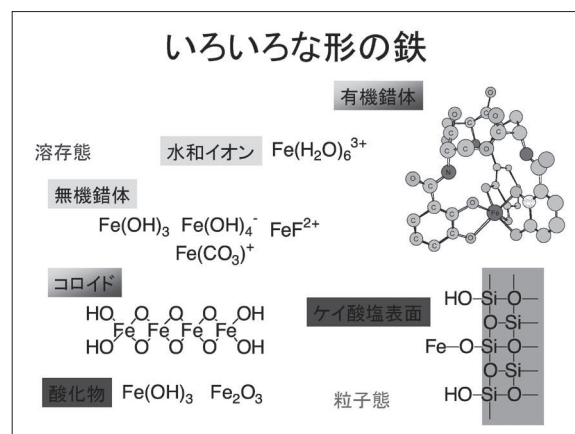
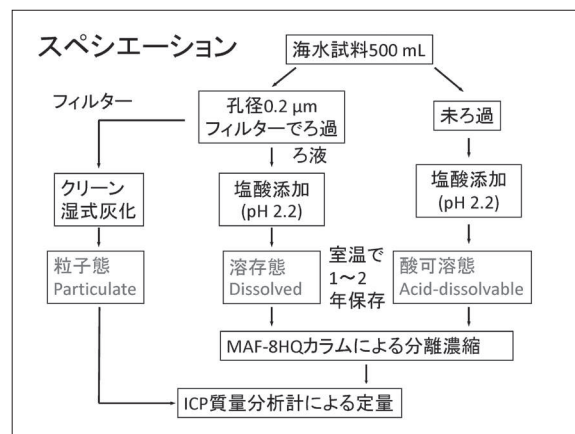
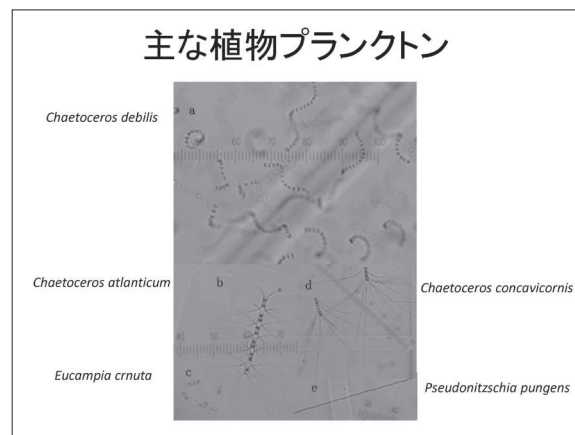
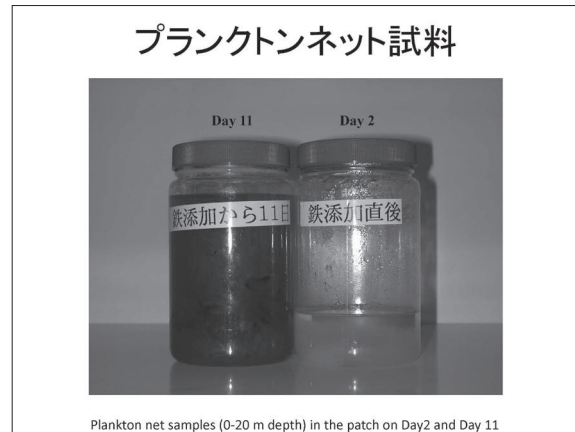
臭かった。

いろいろな植物プランクトンが増えましたが、特に増えたのは、チェーン状になるキートセラステプリスというケイ藻です。シリカの殻を持つものです。だから、鉄をまくと植物プランクトンが増えるということが確かめられました。

この航海で、私たちは海水中の微量元素の変化を調べました。海水試料をとってきて、それをろ過したものに塩酸を添加して保存した試料を用いて、溶存態を測りました。海水に溶けているものですね。これとは別に、未ろ過の海水に直接塩酸を打った試料を用いて、酸可溶態を測りました。この試料には粒子が残っていますので、粒子から溶けだしてくるものを含めて測ることになります。さらに、海水をろ過したとき、フィルターの上にたまった粒子を測るということをしました。このように形の違うものを測るのをスペシエーションと言います。

何でそんな面倒くさいことをするかというと、鉄はいろんな形で海水中に存在するからです。どういう形であるかによって、生物の応答が大きく異なります。本当は、分子レベルまで形を決めて、濃度を測りたいんですけども、今の技術では、とてもそんなことはできません。そこで、せいぜいえいやと、孔径0.2マイクロメートルのフィルターでろ過して、溶存のものと粒子のものに分けて測ろうということです。

実験の結果、鉄パッチの外、参照海域では溶存鉄の濃度は、すごく低かったです。だから確かに溶存の鉄が少なかったため、植物プランクトンは増えられなかった。ところがですね、酸可溶態鉄は、かなりたくさんあった



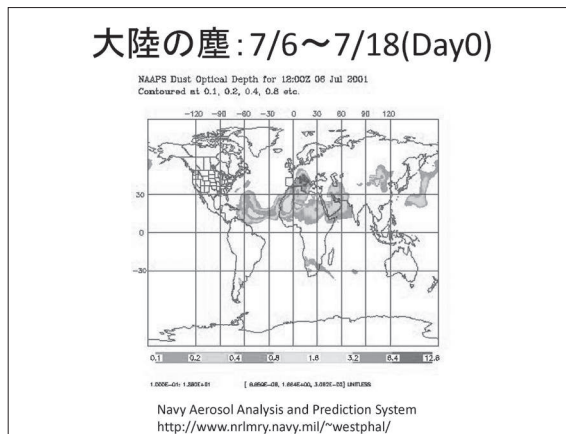
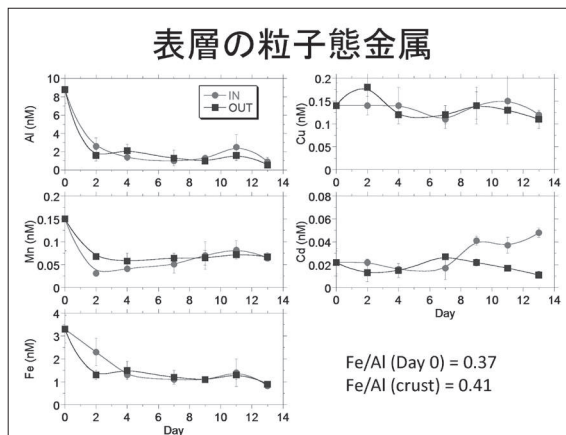
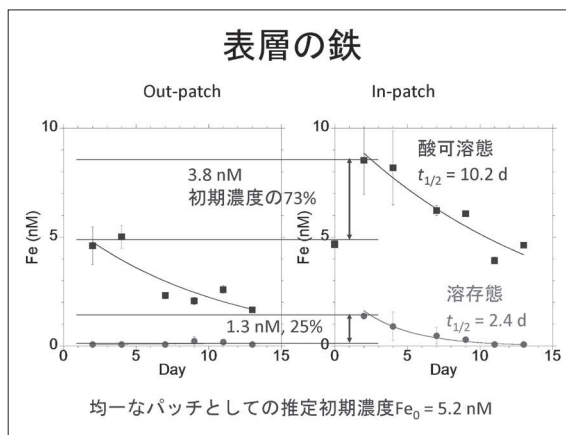
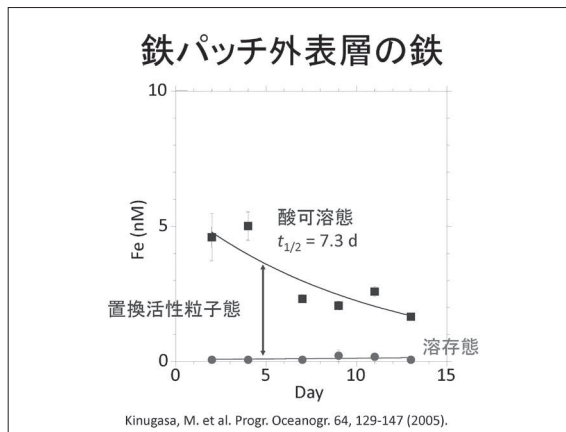
んです。もともとは5ナノモルパーキログラムくらいありました。それが実験の途中にだんだん減っていくという状態であったということがわかりました。実は鉄はたくさんあったんですけれども、それは粒子態のもので、植物プランクトンには使いにくいものだったので、植物プランクトンは鉄不足状態にあったということです。

これは、先ほどの参照海域で、こっちが鉄パッチの中です。鉄パッチの中では、鉄を0日から1日までにまいて、それから2日目から観測しました。酸可溶態鉄は、2日目に3.8ナノモルパーキログラムだけ増えていまして、それが日につれて減っていきました。溶存態鉄も、2日目には1.3ナノモルパーキログラムありました。この増えた溶存態鉄が植物プランクトンには使いやすかったので、植物プランクトンが増えたと考えられます。

二価の鉄を塩酸酸性の海水に溶かしてまきましたが、あっという間に周りの海水で希釈されて、鉄は三価になって、どんどん沈殿していきました。2週間ぐらいで、溶存態鉄はほとんど全て沈殿してなくなりました。

フィルター上に残った粒子を測ってみると、鉄だけではなく、アルミニウムとかマンガンとかも初めは多くて、それが減っていくようすであったということがわかりました。鉄とアルミニウムの比は0.4ぐらいで、これは地殻の比と大体同じぐらいでした。だから多分、最初に鉄が高かったのは、黄砂みたいなものが降ってきたからだと考えられます。

それを証明するのは、なかなか難しいです。これはアメリカ海軍の研究所が出している大気中のちりの分布図です。衛星のデータとシミュレーションを組み合わせで作られたデ




一タです。これによると、7月6日に、ゴビ砂漠のあたりでちりが発生しているのがわかります。多分黄砂が舞い上がって、それがだんだん東に飛んでいって、7月13日から14日ぐらいに実験海域に到達しています。7月18日から鉄をまきました。だから多分、この黄砂によって、ちりが降ったあとに実験が行われたので、もともと鉄濃度が高かったと思われる。

このような中規模鉄散布実験が世界の十数カ所で行われて、確かに今の海洋では多くのところで鉄が足りなくて、鉄を肥料としてまいてやれば、植物プランクトンを増やせて、大気中の二酸化炭素を固定できる可能性があるということがわかりました。

だけど、それを本当に実行するかどうかについては、多くの議論があります。たくさん問題があります。副作用がいっぱい考えられますが、その範囲とか大きさがよくわからない。今のところ、国連機関での議論により、生物多様性の予防原則にのっとり、沿岸以外での鉄肥沃化は禁止しようということになりました。今では、原則として中規模の鉄散布実験も外洋で行ってはいけないことになっています。

ところが2012年7月に、アメリカのベンチャービジネスがカナダの沖合で鉄をまきました。これはそのときの衛星写真で、ここはクロロフィルが高いことを示していますけれども、多分ここで鉄をまいた。鉄をまくのは簡単なので、それをカーボンクレジットとして販売しようとしている企業が実際にあるということです。

鉄のお話は、鉄が栄養として本当は必要なんですけれども、海では鉄がすごく少なくて、



Ocean Fertilization
A scientific summary for policy makers

海洋鉄肥沃化の問題点

- 副作用の範囲、大きさが不明
- 生物多様性の予防原則にのっとり、沿岸域以外での鉄肥沃化を禁止

Wallace, D. W. R. et al. Ocean Fertilization. A Scientific Summary for Policy Makers. (IOC/UNESCO, 2010).

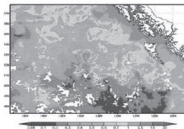
the guardian

World's biggest geoengineering experiment 'violates' UN rules

Controversial US businessman's iron fertilisation off west coast of Canada contravenes two UN conventions

- What is geoengineering?
- Canadian government 'knew of plans to dump iron into the Pacific'

Stavria Lakovic
guardian.co.uk, Monday 15 October 2012 11:34 BST

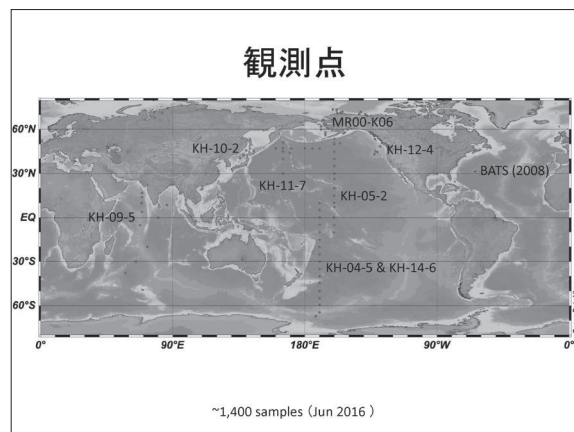
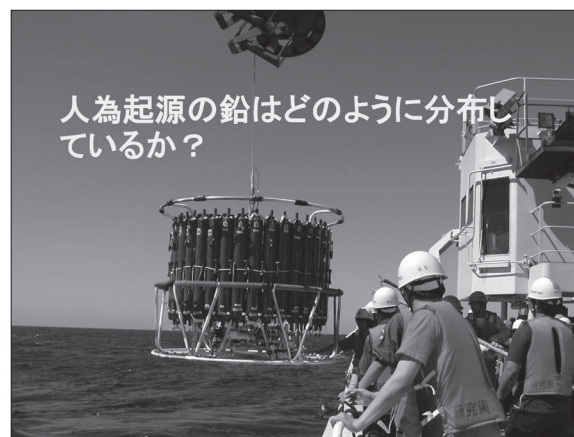


Yellow and brown colors show relatively high concentrations of chlorophyll in August 2012, after iron sulphate was dumped into the Pacific Ocean as part of a controversial geoengineering scheme. Photograph: Greenpeace/Canadian Earth Sciences Data and Information Services Centre/CIERSA.

A controversial American businessman dumped around 100 tonnes of iron sulphate into the Pacific Ocean as part of a geoengineering scheme off the west coast of Canada in July, a Guardian investigation can reveal.

鉄散布ベンチャービジネス

- 2012年7月、カナダ沖の太平洋(カナダの排他的経済水域?)に100tの硫酸鉄を散布
- 図は8月のクロロフィルの分布



大陸から供給されているというものでした。今度は、鉛のお話です。

初めに申しましたジオトレーシス関係の研究航海で、うちの研究室は、この地図に示すような測点から海水試料をとってきまして、今のところ 1400 個くらいの試料を分析しました。

今日は、北太平洋のデータについてお話しします。西経 160 度北緯 50 度付近では、2012 年の航海と 2005 年の航海で 3 つの測点から試料をとってきました。これらの測点はかなり近くて、100 から 300 キロメートルしか離れていません。こういうところはクロスオーバーステーション、二つの航海で結果を比較することができる測点になると考えられます。実際、3 つの測点のデータを比べてみますと、アルミニウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、カドミウムの分布は、よく似ていることがわかりました。距離が 100 から 300 キロメートル離れていて、時間も 7 年経過しているんですけども、ほとんど変わっていないということがわかりました。

ところが鉛は違まして、特に表面で変化がありました。鉛の濃度は、2005 年のほうが高くて、2012 年のほうが低いということがわかりました。鉛濃度の減少は、実は大西洋では、もっと顕著に見えています。大西洋ではアメリカとヨーロッパの人たちが研究しているので、データも多いんですが、垂表層の鉛濃度は、1970 年代には 150 ピコモルパーキログラムを超えるような値だったものが、今では 30 ピコモルパーキログラムぐらいに減っていて、垂表層極大が完全になくなってしまったということが報告されています。

かつてアメリカやヨーロッパではアンチノッキング剤として四エチル鉛をガソリンに入れていました。四エチル鉛は揮発性で、それが大気を経由して大西洋の外洋まで行って、濃度極大をつくりました。四エチル鉛の使用が禁止されたことによって、外洋の鉛濃度が減ってきたというふうに説明されています。鉛濃度の減り方を調べてみると、オーダーは同じですけども、太平洋のほうが小さい。

さらに、これは 2005 年のデータですけど、西経 160 度の南から北まで観測して、表面から底までの海水を全て測ってみると、鉛はこんなふうに垂表層でたいへん濃度が高いことがわかりました。拡大したのが下の図です。深さ 1000 メートルまでで見ると、北緯 35 度の深さ 200 メートルぐらいに中心がありまして、非常に濃度の高いところが北太平洋に広がっています。北太平洋中層水というのが、オホーツク海のほうから出てきて太平洋に広がっているんですけど、鉛の極大はその上側に乗っているということがわかりました。

ほかの航海の結果を合わせて鉛の極大の深さを見てみると、一番濃度が高いのは、西のほうの測点です。濃度は東に行くにつれて低くなっていて、だからセンスとしては西から東に広がっているということです。で、35 度に中心がある。

この図は、エアロゾルの時間平均分布です。やはり北緯 35 度ぐらいのところに中心があって、それがずうっと東のほうに広がっているのが見えます。エアロゾル粒子はいろん

な起源のものがまじっていますけれども、この中には、中国とかでの石炭燃焼でできた粒子も含まれていて、多分そういうものが鉛の供給源になっています。鉛を含んだエアロゾル粒子が海に降って、冬場の攪拌によって亜表層にまで到達し、それが黒潮続流などの東向きの海流によって、太平洋全体に広がっていったというふうに考えられます。

全然違う元素ですけど、福島第一原発から放出された放射性セシウムも、この鉛と非常によく似た分布をしています。空から降ってきたものが攪拌によって亜表層に到達し、それが北太平洋全体に広がるというのは一般的なことのようにです。

まとめますと、海の生物には大陸から供給される鉄という微量元素が欠かせません。海は広いですが、海だけがあって生物が生きていけるわけじゃなくて、大陸があって、そこから元素が供給されないと生物は生きていけない。それから、人間の影響というのは、鉛で顕著に見えますけれども、明らかに北太平洋全体に広がっています。海は大きく見えますけれども、実は思ったほど大きくはないんじゃないかというのが最近の感想です。

こういう海洋科学の研究というのは、とても地味な研究で、しかも、なかなか就職先とかを見つけるのが大変ということもあって、日本的にというか世界的に、若い人材がちょっと不足しています。地球の生命を考える上では、海の研究というのは欠かせないと思いますし、皆さんの中にも志してくれる人がいればいいなと思います。

今までは海というのは、私たちにとっては一つしかなかったんですけども、今、ケプラーとかで宇宙の海が見つかっていますよね。ほかの惑星や衛星の海が見つかっていますよね。だから、多分皆さんが本当に研究生生活に入るようになるころには、こういうほかの海も対象になって、どんどん可能性が広がると思います。ぜひ挑戦してみてくださいたらありがたいと思います。以上です。

まとめ



- 海の生物には、大陸から供給される鉄が欠かせない
- 人為起源の鉛が北太平洋全域に広がっている
- 海は思ったほど大きくない！

宇宙海洋学



地球から40万光年、惑星TRAPPIST-1f表面の想像図
<https://www.nasa.gov/press-release/nasa-telescope-reveals-largest-batch-of-earth-size-habitable-zone-planets-around>