

海洋生態系のメタローム・プロテオーム相互作用

宗林由樹(京都大学化学研究所)

1. 植物プランクトンと地球の気候

地球表面の 70%を占める海洋は、物質と熱の循環を通して、地球気候の決定に大きな役割を果たしている(1, 2)。地球は 260 万年前から氷河時代にあり、10 万年の氷期と 1 万年の間氷期が交互に繰り返されてきた。最近 42 万年の大気中二酸化炭素濃度は、氷期には 180 ppm、間氷期には 280 ppm であった。これによる温室効果の変化が、気温に影響を及ぼしたと考えられている。氷期には陸上の植物量は減少したであろうから、大気中二酸化炭素濃度を減少させた原因は海にあったと考えられる。海水中では二酸化炭素は水と反応し、炭酸水素イオンや炭酸イオンとして溶解する。海洋深層は、大気中の二酸化炭素全量の 60 倍に達する炭酸物質を擁している巨大な炭素貯蔵庫である。

過去の大気中二酸化炭素濃度の変動は短いタイムスケール(数十年から百年)で起こっている。多くの研究者はその原因を生物活動に求めている。海において光合成により有機物を生産する主役は、単細胞生物の植物プランクトンである。森林が形成される陸上に比べて、海における単位面積あたりの生物量(乾燥重量)は 1000 分の 1 にすぎない。しかし、植物プランクトンは日単位で増殖し、またほとんどすべての海域に分布しているため、世界の海の生物生産(生産される有機物の量)は陸上の約半分に達する。植物プランクトンによって生産された有機物は、動物により消費され、バクテリアによって分解されて、無機物に戻される。有機物が海洋深層に沈降し、そこで分解されて二酸化炭素を再生すると、その二酸化炭素は数 100 年のあいだ海水とともに深層を循環する。また、分解をまぬがれた一部の有機物は堆積物中に固定される。これらの過程は、二酸化炭素を大気から隔離する。したがって、大気中二酸化炭素濃度を急激に変化させる原因として、植物プランクトンは有力な候補である。では何が植物プランクトンの生長を変化させたのだろうか？

2. 南極パラドックス

海水は約 3.5%の塩分(塩化物、ナトリウム、硫酸、マグネシウム、カルシウム、カリウムなどのイオンが主要成分)を含んでおり、主要成分の比率は世界中で一定である。海水には、地球上に存在するすべての元素が溶存している。植物プランクトンは、光合成をおこない生長するためにさまざまな無機物を海水から吸収する。これらを栄養塩と呼ぶ。窒素(海水中では主に硝酸イオン NO_3^- として溶存している)とリン(リン酸イオン PO_4^{3-})、および珪藻がケイ酸殻の形成に使うケイ素(ケイ酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$)が、海洋環境では不足しやすい。ふつう植物プランクトンは

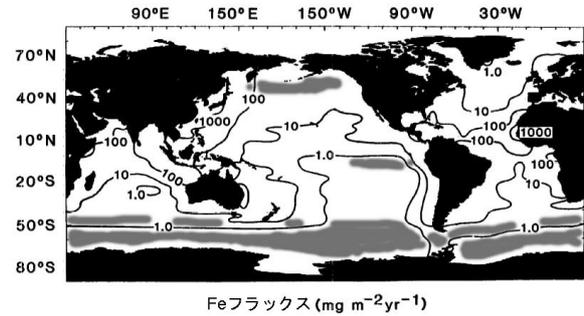


図 1 高栄養塩-低クロロフィル (HNLC) 海域 (灰色の部分)。等高線は大気経由の Fe フラックス。

溶存している栄養塩を使い尽くすまで増殖するので、表層水における栄養塩濃度はほとんどゼロとなる。しかし、南極海の表層水では硝酸イオンやリン酸イオンなどが豊富にあるにもかかわらず、植物プランクトンの生物量が少ない(低クロロフィル。植物プランクトンの現存量は光合成色素であるクロロフィルの量から推定できる)ことが、1930 年代に見いだされた。この現象は“南極パラドックス”と呼ばれた。その後、高栄養塩-低クロロフィル (HNLC; high nutrient low chlorophyll) 現象は太平洋の亜寒帯域や赤道域でも見出された(図 1)。これらの海において何が生物生産を制限しているのか？これは海洋学者にとって長年の問題であったが、80 年代末に発表されたマーチンの鉄仮説が議論をさらに沸騰させた。

3. マーチンの鉄仮説

鉄は多くの酵素やタンパク質に含まれ、さまざまな生理学的役割を担っている。光合成系および呼吸系における電子伝達、クロロフィルの生合成、硝酸と亜硝酸の還元、窒素固定、活性酸素種の分解などに鉄が必要とされる。

鉄は地殻中で 6 番目に豊富な元素である。海水には、酸素濃度が低かった太古代には鉄は 2 価イオン $\text{Fe}(\text{II})$ として溶存しており、生物は進化の初期において鉄を簡単に利用できた。しかし、光合成による酸素濃度の増加によって、鉄は $\text{Fe}(\text{III})$ に酸化され、ほとんどが水酸化物沈殿として除かれた。そのため、鉄を効率的に獲得することが生物にとって深刻な問題となった。

海水の鉄は、 n mol/L ($10^{-9} \text{ mol/L} = 56 \text{ ppt}$; ppt は 1 兆分の 1) レベルという超微量である。その測定に当たっては、採水、前処理、定量操作を通して試料への鉄の汚染(コンタミネーション)を防ぐクリーン技術と、感度の高い分析法の確立が必要であった。米国モス・ランディング海洋研究所のマーチンらは、80 年代末にはじめて正確な鉄の分布を得ることに成功した。

鉄は硝酸イオンやリン酸イオンと同様に表層で少なく、深層で高濃度である。植物プランクトンは太陽光の届く水深 200 m 以浅に生息する。植物プランクトンによる取り込みのため、栄養塩は表面水で枯渇する。植物プランクトンは、マリンスノーや動物プランクトンの糞粒などの巨大な粒子となり、深海へ沈降する。沈降する粒子はバクテリアによって分解され、その成分元素は再び溶解する。このような過程によって、栄養塩元素のダイナミックな鉛直分布が形作られている。

海洋の植物プランクトンは栄養塩元素をほぼ一定の比率で取り込む。世界の海で観測された平均値はリン 1 原子に対して、窒素 16 原子、炭素 106 原子である。この関係をレッドフィールド比と呼ぶ。鉄に対してもこのような比を求める努力がなされ、リン 1 に対して 10^{-3} から 10^{-4} の鉄が必要であると推定された。この比に基づいて考えると、アラスカ湾や南極海では鉄は硝酸イオンやリン酸イオンよりも先に枯渇することが分かった。

Fe(III)は pH8 の海水では水酸化物を生成するため溶解度が低い。河川から供給された鉄は沿岸で大部分が沈殿し海水から除去されるので、外洋まで運ばれない。外洋において鉄の主要な供給源は、黄砂のように大気を通して風で運ばれる塵(土壌粒子)である。HNLC 海域は塵の供給源となる大陸から遠く離れており、塵の降下量が少ない。これらの事実から、マーチンは HNLC 海域の生物生産は鉄の不足によって制限されていると考えた(3)。

鉄制限を確かめるために、アラスカ湾、南極海や赤道太平洋で採集された海水を用いて、鉄を添加した場合と添加しない場合とで植物プランクトンの増殖の違いを比較するボトル培養実験が行われた。その結果、鉄を添加した場合は植物プランクトン(特に大型の珪藻類)の増殖速度が有意に速いことが明らかになった。

現代の南極海は塵の供給がきわめて少ないが、過去もずっとそうであったわけではない。南極ポストーク基地で採取された氷柱の分析から、氷期には現代の 50 倍にも達する塵が降っていたと推定されている。この大量の塵は大量の鉄を南極海に供給した(図 2)。過去の大気中二酸化炭素濃度は、大気経由の鉄供給量と逆相関を示している。この結果をマーチンらは次のように解釈した。氷期には強風のため南極海に多量の塵が降り、植物プランクトンは塵に含まれる鉄を利用して大增殖した。その結果、大気中二酸化炭素濃度が減少した。一方、間氷期である現代は、大気経由の鉄の供給が少ないために、南極海の植物プランクトンは生長が制限されており、大気中二酸化炭素をわずかしか除去していない。

さらにマーチンらは、南極海に人為的に鉄を散布して肥沃化すれば、植物プランクトンを増殖させ、大気中二酸化炭素の吸収を促進できると考えた。植物プランクトンが南極海表層の硝酸イオン、リン酸イオンなどの栄養塩をすべて利用するのに必要とされる鉄の量は約 30 万トンである。これは大型タンカー 1 隻で運搬できる量である。散布された鉄が 100%の効率で植物プランクトンの増

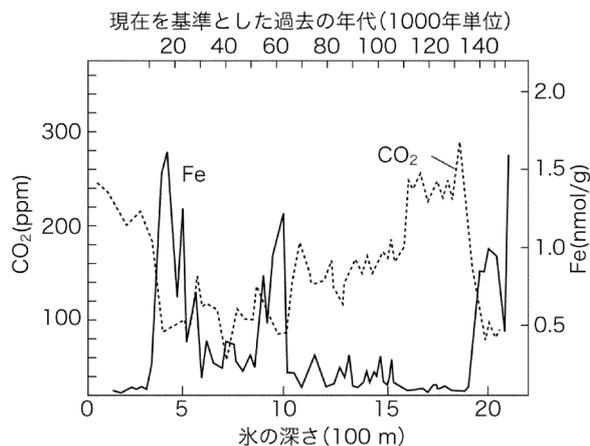


図 2 南極ポストーク基地氷柱試料から復元された二酸化炭素濃度と鉄降下量。

殖に働くとすれば、毎年大気中に蓄積されている人為起源二酸化炭素の半分以上に相当する無機炭素(炭素として 1.8×10^9 トン)を有機物に変換できる。海洋表層で生産された有機物が深層に沈降し、そこで炭酸物質に分解されると、それは数 100 年間深海に隔離される。南極海に毎年数 10 万トンの鉄を散布することで、海洋深層の炭酸物質濃度が少し高い定常状態を実現できるならば、大気中二酸化炭素の増加抑制に効果があると期待される。

4. 中規模鉄散布実験

マーチンの鉄仮説は、海洋学にセンセーションを巻き起こした。ボトル培養実験は HNLC 海域が鉄制限を受けていることを示唆したが、この実験では動物プランクトンが除かれるなど、人工的な影響を否定できない。鉄制限を確証するには、海洋生態系全体を対象とする実験が必要である。そこで、外洋の数 10~数 100 km²の海域に数 100 kg の鉄を散布する中規模鉄散布実験が企画された。1993 年から現在までに 12 回の中規模鉄散布実験が、赤道太平洋、亜寒帯北太平洋、南極海などで実施された(4)。

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鉄散布実験を行い、劇的な植物プランクトンの増殖を見出した(SEEDS I; (5))。また、2004 年には同海域で同時季に 2 回目の鉄散布実験を行った(SEEDS II; (6))。我々は、これらの鉄散布実験において Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb など微量金属の動態を観測した(7, 8)。以下に結果の概要を述べる。

SEEDS I 鉄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 HNLC の条件を満たしており(クロロフィル *a* < 1 μg/L, NO₃⁻ > 18 μM)、表面混合層深度(~15 m)などの物理条件に関して同様であることを確認した。鉄散布は 7 月 18 日~19 日(Day 0~1)に行われた。硫酸第一鉄(Fe として 350 kg)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 5 m の深さに放出しながら船を走らせ、8 × 10 km の鉄パッチを形成した。SF₆ をトレーサーとして、14 日間鉄パッチを追跡した。

鉄パッチ内では、植物プランクトン生物量が Day 6 以降に顕著に増加し、Day 10 にはクロロフィル *a* 濃度が 20 μg/L に達した。同時に海水中の栄養塩濃度や二酸化炭素分圧は大きく減少した。顕著に増加した植物プランクトンは、大きさ 10 μm 以上の大型種であった。これらがクロロフィル *a* に占める割合は、鉄散布前の 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。

微量元素分析用の海水試料は、鉄パッチ内とパッチ外の測点の水深 5~70 m から、ケブラーワイヤーに取り付けたニスキ X 型採水器を用いて採水した。海水中金属の化学形(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 のニュクリポアーフィルターでろ過し、塩酸を添加して pH 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、未ろ過のまま塩酸を添加し pH 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、微量元素はキレート吸着剤カラムを用いて濃縮し、ICP 質量分析法により定量した(9)。

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 3)。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 が表面混合層に一樣に分布したと仮定したときの濃度 5.2 nM の約 70% である。パッチ内の酸可溶態 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。一方、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。すべてのデータを通してみると、酸可溶態 Fe と溶存態 Fe の比は 25±16 ($n = 65$) という高い値であった。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。

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。鉄散布前の植物プランクトン群集は、鉄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、置換不活性であり、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

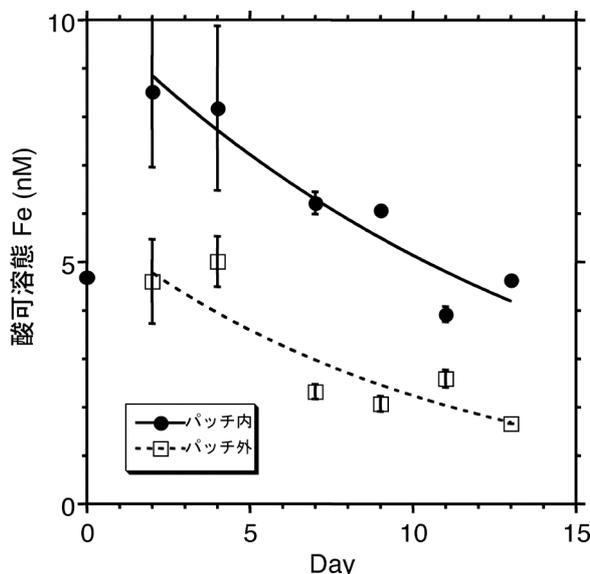


図 3 鉄パッチ内と外の表層水中酸可溶態 Fe 濃度。

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。パッチ外においても、クロロフィル *a* は Day 2 の 0.8 μg/L から Day 9 の 1.9 μg/L まで増加した。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、塵起源の粒子態 Fe に依存していたと考えられる。

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。しかし、溶存態 Co, Ni, Cu, Zn, Cd は、パッチ内で指数関数的に減少した。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。これらの結果は、溶存態微量元素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、ほかの酸可溶態微量元素の濃度はほとんど変化していないので、取り込まれた微量元素の多くは表面混合層に残っていたと考えられる。これは炭素収支計算の結果と調和的である。

SEEDS II は、2004 年に SEEDS I とほぼ同じ海域で、同じ時季に、同様の手法で行われた。このときクロロフィル *a* は Day 0 の 1 μg/kg から Day 8 の 2.9 μg/kg まで増加したが、SEEDS I で観測されたような大型珪藻の大増殖は起こらなかった。これは、表面混合層深度がほぼ 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。

5. 残された課題と鉄肥沃化の問題点

中規模鉄散布によって、現代の HNLC 海域で鉄が植物プランクトンの制限因子であることが確かめられた。しかし、マーチンの鉄仮説の第二点(氷期南極海では鉄

供給が大きく、植物プランクトンが増殖し、大気中二酸化炭素を減少させた)および第三点(南極海の鉄肥沃化が大気中二酸化炭素の固定策となる)については、課題が残っている。中規模鉄散布では、溶解度の大きい Fe(II) をパルス的に大量に加えている(4)。観測は数週間まで、10 km 程度のスケールに限られている。氷期南極海にどのようなかたちで鉄が供給されたかはよく分かっていない。さらにそれは数 100 年、数 1000 km スケールの現象である。したがって、中規模鉄散布実験の結果を単純に拡張することはできない。

鉄肥沃化による大気中二酸化炭素の固定については、さまざまな議論がある(10)。現在、短期および長期の鉄肥沃化の効果を予測する我々の能力は限られている。鉄肥沃化に対する応答は大いに状況特異的であると考えられる。SEEDS の例でも明らかのように、海域、季節、生態系条件などによって結果は異なるであろう。また潜在的な危険性をよく考えねばならない。人工的な鉄散布は、海洋生態系を改変する。表層での生物量の増加は、一酸化二窒素やメタンのようなより温室効果の大きいガスの発生を促進するかも知れない。さらに、深層への有機物供給量の急激な増加は、深海の酸性化や酸素欠乏を生じる恐れもある。鉄肥沃化は代償措置であり、温室効果ガスの排出を低減するものではない。それが有効であるためには、シンクが実在し、検証可能であり、恒久的であらねばならないが、それは科学的に証明されていない。米国ではすでにベンチャービジネスが鉄散布での金儲けを考えている。今のところ、海洋鉄肥沃化活動および鉄肥沃化クレジットに基づくカーボンオフセットに対する有効な法規は無い。ポスト 2012 京都議定書交渉および将来の国連海洋法会議やロンドン条約での議論が必要である。正式な規制がないので、鉄肥沃化でカーボンクレジットを販売するベンチャーは、恒久性、検証性、付随する環境影響などに関してみずから高い制約を設けることが求められる。最終的に鉄肥沃化を受け入れるか否かは倫理の問題である。議論の基には、異なる文化的価値体系がある。一方は、たとえ人類の影響を修復するためであっても、生態系を改変することに反対する。もう一方は、気候危機に対処するために生態系工学が必要であると考えられる。

6. 海洋生態系のメタローム・プロテオーム相互作用

鉄肥沃化が物質循環や生態系に及ぼす影響について正確な科学的知見を得ることは、緊急かつ重要な課題である。しかし、生物は鉄のみで生きていけるわけではない。遺伝子情報の伝達ならびに多くの酵素や機能性タンパク質の発現には、さまざまな微量元素が必要である。一方、微量元素は高濃度では毒性を現す。海洋における微量元素は種々の化学形(スペシエーション)、分布、循環をとり、それらすべてが生物に対する活性を規定する要因となる。このような金属の全体をゲノム、プロテオームにならってメタロームと呼ぶ(図 4)。陸上の土壌にはさまざまな微量元素が蓄えられているが、海洋で

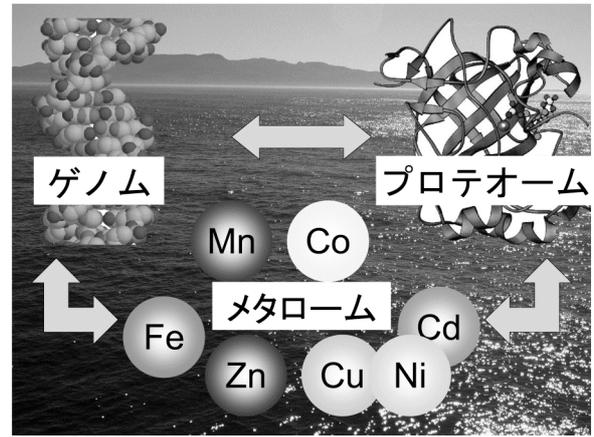


図 4 海洋生態系のメタローム・プロテオーム相互作用。

は、微量元素は粒子の沈降に伴って表層から除かれる。そのため、外洋表層は微量元素が低濃度であり、この点で生物にとって過酷な環境であるといえる。一方、人間活動はさまざまな微量元素を環境に大量に放出している。恐らく、その影響が全海洋的な微量元素の循環にもすでに及んでいると懸念されるが、その実態はほとんど分かっていない(11)。海洋のメタロームとプロテオーム、ゲノムとの相互作用を総合的に理解するために、学際的研究の推進が必要である。

参考文献

1. 海と環境—海が変わると地球が変わる。日本海洋学会編、(講談社、2001)。
2. 野崎義行、地球温暖化と海 炭素の循環から探る。(東京大学出版会、1994)。
3. J. H. Martin *et al.*, *Deep-Sea Res.* **36**, 649 (1989)。
4. P. W. Boyd *et al.*, *Science* **315**, 612 (2007)。
5. A. Tsuda *et al.*, *Science* **300**, 958 (2003)。
6. A. Tsuda *et al.*, *J. Oceanogr.* **63**, 983 (2007)。
7. M. Kinugasa *et al.*, *Progr. Oceanogr.* **64**, 129 (2005)。
8. S. Nakatsuka *et al.*, *Deep-Sea Res. II*, (submitted)。
9. M. Ezoe *et al.*, *Geochem. J.* **38**, 535 (2004)。
10. R. Sagarin *et al.*, *Iron Fertilization in the Ocean for Climate Mitigation: Legal, Economic, and Environmental Challenges* (The Nicholas Institute for Environmental Policy Solutions at Duke University, 2007)。
11. 藤永太郎監修、宗林由樹、一色健司編、海と湖の化学—微量元素で探る、(京都大学学術出版会、2005)。

2008年 5月 29日