

# 大阪湾圏域における微量金属の分布と有毒有害プランクトン発生への寄与

内藤 佳奈子

県立広島大学生命環境学部准教授

## 1. 研究目的

瀬戸内海東部海域において、養殖ノリの色落ち被害は播磨灘を中心にほとんど毎年発生しており、春の珪藻赤潮によってノリ養殖はシーズンを終えるというパターンが定番化している。また、麻痺性貝毒による有用二枚貝類の基準値を超える毒化がほぼ毎年起こり、出荷規制の発生する海域が近年は大阪湾など西日本沿岸域にも拡大している。ゆえに、ノリと栄養塩の競合をする有害珪藻類、二枚貝類を毒化する有毒鞭毛藻類の生理生態を明らかにすることは非常に重要な課題である。これらの有害有毒プランクトンの増殖には、鉄をはじめとする生物活性微量金属が必須である。しかしながら、その利用特性および海域における分布はほとんど明らかにされていない。本研究では、有害有毒プランクトン種の生理・生態学的特性の解明を目的として、大阪湾圏域における有害有毒プランクトンの動態および微量金属の濃度分布の把握を行った。

## 2. 研究方法

平成 29 年度の大阪湾圏域における有害有毒プランクトンの出現状況、微量金属および栄養塩の濃度など生物、化学的環境について調査した。神戸大学内海域環境教育研究センター・マリンサイト「調査船おのころ HG2-8521」を利用し、播磨灘の北部沿岸 5 定点と中央部 1 定点および大阪湾北西部 1 定点における表層 (0 m) と底層 (B-1 m) の水質調査および海水サンプリングを行った (Fig. 1)。ノリ漁期などを考慮して 2017 年 5 月 25 日、8 月 31 日、11 月 9 日、12 月 21 日、2018 年 1 月 30 日および 2 月 27 日に採水調査を実施した。各層の採水は、金属コンタミネーションを防ぐため塩酸洗浄したテフロンコート仕様のニスキン-X 採水器 (GO-1010X 型) を用いて行い、採取した海水は塩酸洗浄済みのポリカーボネート製容器に保存した。水温、塩分、溶存酸素量 (DO) は、多成分水質計 (AAQ1186-PT, JFE アドバンテック) を用いて測定した。採水翌日に研究室内でサンプル処理を行った。

微量金属測定用の海水は、クリーンブース (AI 型, ASONE) 内で、酸炊き洗い済 0.2  $\mu\text{m}$  フィルターろ過および酸処理をした。溶存鉄 (DFe) 濃度については、ろ過海水試料にフェロジンを比色試薬として加え、長光路フローセル (光路長 1 m) を搭載した分光光度計 (Ocean Optics) にて測定した。他の微量金属 (Ni, Mo, Mn, Zn, Al) の濃度分析は、平沼自動固相抽出装置 SPE-100 (日立ハイテック) を用いてポリアミノポリカルボン酸型キレート樹脂固相抽出カラム (NOBIAS, CHELATE-PA1) により、海水の脱塩濃縮後、ICP-OES (Optima8300, Perkin Elmer) により溶存態の濃度を測定した。また、栄養塩 (DIN;  $\text{NH}_4\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{Si(OH)}_4\text{-Si}$ ) 濃度は、0.2  $\mu\text{m}$  フィルターろ過海水をオートアナライザー (TRACCS2000, BRAN+LUEBBE) により測

定した。鉄に関しては、海水中の存在形態を調査するため、全鉄 (TFe) 濃度測定サンプルとして 50 mL メタルフリー遠沈管 (labcon) に試料海水を 50 mL 入れ、硝酸 (超高純度分析用試薬 TAMAPURE-AA-100) 1 mL を添加後、冷凍保存した。後日、冷凍試料を解凍後、酸で炊き洗いした石英管に入れ、UV 分解装置にて 2 時間かけて有機物を分解後、長光路フローセル搭載の分光光度計にて 562 nm おける吸光度を測定し、TFe 濃度を算出した。海水の pH は、pH 計 (C-73, AS ONE) を用いて測定した。

クロロフィル *a* 濃度は、海水試料 100 mL をガラス繊維濾紙 (GF/F) でろ過し、ろ過試料を 10 mL の *N,N*-ジメチルホルムアミドで浸漬抽出した後、蛍光光度計 (Au-10, TurnerDesign) で測定し、Holm-Hansen 法により算出した。有害有毒プランクトン種組成については、倒立顕微鏡 (TMD300, NIKON) を用いて計数観察をした。珪藻類についてはグルタルアルデヒド固定試料 (終濃度 1%) を必要に応じて 2-7 倍に濃縮し、試料 100  $\mu$ l ずつ 2 回顕微鏡観察を行い、平均値から細胞密度を算出した。*Coscinodiscus* に対しては、1 ml ずつ 2 回顕微鏡観察を行った。鞭毛藻類については採水日の翌日に生海水 1 ml 試料を 1 回観察した。

### 3. 結果と考察

2017 年 5 月~2018 年 2 月の各調査定点において、水温は 6.0~28.8  $^{\circ}$ C、塩分は 30.1~32.9、DO は 3.9~19.0  $\text{mg l}^{-1}$ 、pH は 7.68~8.13 の範囲で推移した。2017 年調査月のうち 5, 8, 11, 12 月のクロロフィル *a* 量、栄養元素 (DIN,  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{Si(OH)}_4\text{-Si}$ , DFe) 濃度の水平分布を Fig. 3 に示す。クロロフィル *a* 量は、表層において 0.39~19.6  $\mu\text{g l}^{-1}$ 、底層において 0.41~20.3  $\mu\text{g l}^{-1}$  の範囲で推移した (Fig. 2)。調査期間内において、灘中央部域の定点 HN-6 では 0.39~2.24  $\mu\text{g l}^{-1}$  と低い値を示していた。DIN 濃度は 0.37~16.4  $\mu\text{M}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度は 0.13~2.88  $\mu\text{M}$ 、 $\text{Si(OH)}_4\text{-Si}$  濃度は 0.51~54.0  $\mu\text{M}$  の範囲で推移した (Fig. 3a-c)。ほとんどの調査月および定点において、DIN 濃度はノリの色落ちが始まる 3  $\mu\text{M}$  以下となっていた (Fig. 3a)。灘北部域の定点 HN-2, 3, 4, 5 の表層底層で 12 月の DSi 濃度は 3  $\mu\text{M}$  以下と低い傾向が認められ、冬季の珪藻類の出現との関連性が考えられた。また、各栄養塩の元素比を算出し、レッドフィールド比と比較した場合、8 月は全定点で DIN 不足、12 月は定点 MS と HN-6 を除く定点で DSi 不足であったことが分かった。

DFe 濃度は <0.2~56.2 nM の範囲で推移した (Fig. 3d)。拡張レッドフィールド比と比較した場合、灘中央域の定点 HN-6 では 5 月表層底層、11 月底層、12 月表層底層で、灘北部域では定点 HN-3 の 8 月底層、定点 MS と HN-1 の 11 月表層底層、および 12 月のほとんど全ての定点の表層底層において、溶けている鉄が不足していたことが分かった。一方で粒子態鉄 (PFe; TFe - DFe) 濃度は、表層に比べて底層において高い濃度傾向を示し、16~7353 nM の範囲で推移した。今回検討した大阪湾圏域における鉄濃度分布から、溶存態の鉄濃度は植物プランクトン増殖に対して不足の傾向 (とくに灘中央部域) を示しているが、全鉄は高い濃度で存在することから、増殖に鉄源として粒子態鉄を利用できる植物プランクトン種にとって、本海域における鉄の存在状態は制限要因となりにくいと考えられる。

DNi は $< 2 \sim 102$  nM、DMo は $0.62 \sim 157$  nM、DMn は $0.37 \sim 2675$  nM、DZn は $< 4 \sim 184$  nM、DAI は $3.8 \sim 335$  nM の濃度範囲で推移した。これらの溶存態の微量金属は、8月の HN-6 底層において調査期間内で最も低い値を示した。拡張レッドフィールド比が報告されている Ni, Mn, Zn の 3 元素 (C: N: P: Fe: Zn: (Mn, Ni) = 106: 16: 1: 0.005: 0.002: 0.0004) について元素比を算出し比較した場合、8月の HN-6 底層で Ni と Zn が不足であったことがわかった。また、調査期間内で発生した主要な有害有毒プランクトンの細胞密度と微量金属 6 種類の溶存濃度について、ピアソンの積率相関分析を行った結果、*Eucampia zodiacus* は Mo との間に正の相関 ( $r = 0.23$ ) が、*Coscinodiscus* spp. は Ni, Mo, Al との間に負の相関 ( $r = -0.24, -0.20, -0.22$ ) が、*Chaetoceros* spp. は Mo との間に正の相関 ( $r = 0.26$ )、Zn との間に負の相関 ( $r = -0.25$ ) が、*Skeletonema* spp. は Ni と Mo との間に正の相関 ( $r = 0.23, 0.40$ ) が、Zn との間に負の相関 ( $r = -0.23$ ) が、*Leptocylindrus* spp. は Mo との間に負の相関 ( $r = -0.21$ ) が認められた。さらに *Pseudo-nitzschia* spp. と Mn との間には強い正の相関 ( $r = 0.66$ ) が認められた。また、PFe 濃度についても相関分析を行ったところ、*Skeletonema* spp. との間に正の相関 ( $r = 0.44$ )、*Leptocylindrus* spp. との間に負の相関 ( $r = -0.20$ ) が認められた。正の相関が認められた微量金属については、そのプランクトン種の発生の誘発要因として、負の相関が確認された元素については、プランクトン増殖に伴う消費に依るものだと考えている。

#### 4. 結論

大阪湾圏域の 7 定点における微量金属 6 種 Fe, Ni, Mo, Mn, Zn, Al の濃度分布を明らかにし、本海域における水平分布の特徴を把握することができた。また、*Eucampia zodiacus* などの主要な有害有毒プランクトン発生状況との関連性を示すことができた。海水中に溶存する微量金属の存在状態および挙動を明らかにしたことにより、これまでに報告されている環境要因（特に温度、光強度）や栄養塩類 (N, P, Si) に加え、有害有毒プランクトンの発生予察や赤潮発生機構の解明に対する重要なパラメーターとして活用されることが期待できる。

#### [図表]

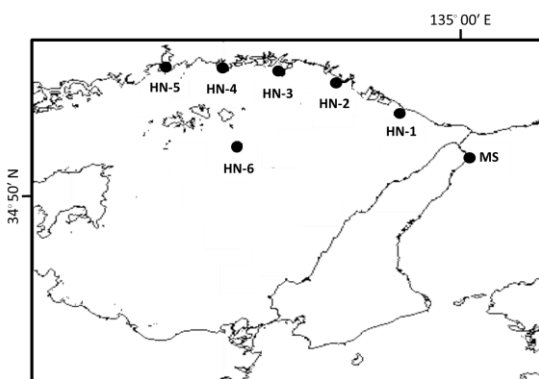


Fig. 1 調査定点図 (大阪湾圏域) .

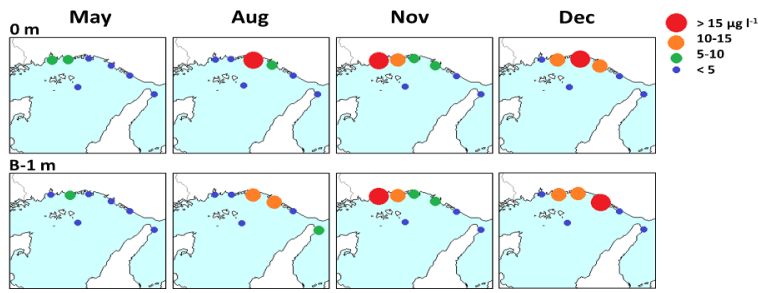


Fig. 2 大阪湾圏域におけるクロロフィル *a* 量の水平分布.

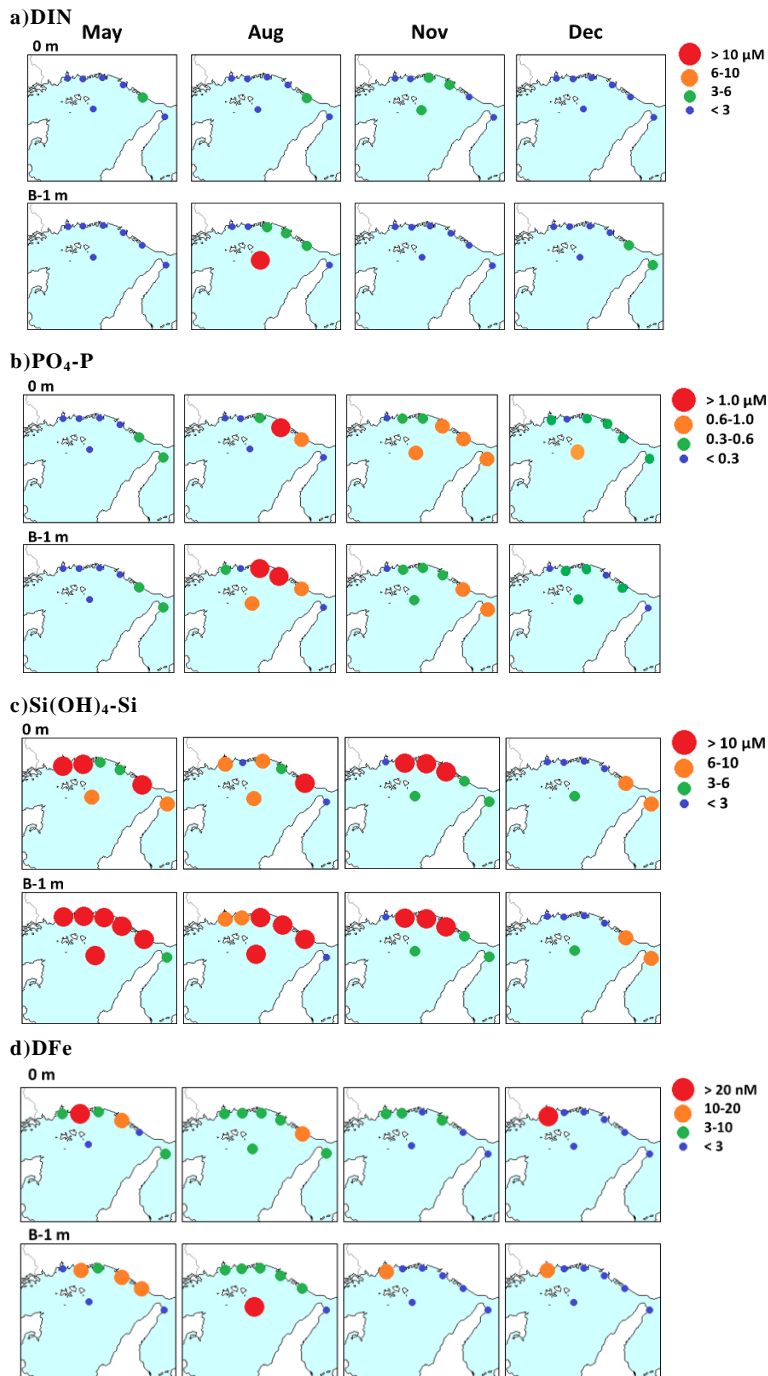


Fig. 3 大阪湾圏域における栄養元素 (a; DIN, b; DIP, c; DSi, d; DFe) の水平濃度分布.