

放射性核種をマルチトレーサーとした海洋表層での二酸化炭素循環メカニズムに関する研究

独立行政法人 放射線医学総合研究所

放射線防護研究センター 那珂湊支所

日下部正志・中西貴宏

海洋環境技術開発室

青野辰雄

環境放射線影響研究グループ 山田正俊・鄭建

平成15～17年度合計額 110,742千円

(うち、平成17年度当初予算額 32,340千円)

[要旨] 海洋表層における炭素循環に関わる諸過程のパラメーターを解明するために、現場型超大容量海水濾過装置システムの開発、本システムを用いた北太平洋における現場観測を行い、次のような成果が得られた。

1) 現場型超大容量海水濾過装置の製作およびシステムの構築

海水中の目的深度で海水の濾過や濃縮ができる現場型超大容量海水濾過装置の製作を行った。同時に本装置により目的の溶存放射性核種を捕集濃縮する吸着剤の検討を行い、システムを構築した。茨城県沖の海域でテストを行った結果、本装置は必要量の海水を安定して長時間濾過を続け、試料採取できることが明らかになった。

2) 海洋試料中の放射性核種の分離と定量法の確立

本装置で採取した粒状物試料及び吸着剤を、より効率良く、かつ迅速に多種類の放射性核種を分離精製し、定量する方法について検討した。特に低濃度、短半減期の放射性リンについては、極低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターを用いて分離定量法を確立した。

3) 太平洋三海域における海洋表層における炭素循環に関わるパラメーターの解明

北太平洋西部亜寒帯域における鉄濃度調節実験では、 ^{234}Th を用いてPOCエクスポートフラックス(粒状有機態炭素の下方への輸出束)の推定を行った。その結果、鉄散布直後に表層で粒子濃度が高いために、プランクトン増殖後期よりも前期でPOCエクスポートフラックスが高い結果が得られた。また鉄散布後の栄養塩の移動速度について推定を行った。その結果、鉄散布により増加した炭素を含む生物起源粒子のほとんどが1日以内に下層へと輸送されていることが明らかになった。また表層に残った懸濁粒子(小粒子)は1-2週間で溶存有機物となり、さらにこの有機物の分解には、さらに2週間以上必要であることが明らかとなった。

西部北太平洋赤道域では、大きな宇宙線生成核種のインベントリが確認され、スコールによる影響と考えられた。また貧栄養塩である赤道付近の海域では亜寒帯域と比較して、 ^{32}P と ^{33}P から求めた栄養塩の循環速度は2-4倍以上遅い結果が得られた。つまりこの海域において炭素を含む有機態粒子は海洋表層から下層へ輸送量が少ないことが明らかになった。

中部北太平洋の断面観測から、宇宙線生成核種の生成量の緯度変化に強く関係した放射性リンのインベントリが確認された。貧栄養海域では西部北太平洋中低緯度域と同様の、また亜寒帯や赤道周辺の富栄養海域では、鉄散布実験終了後の西部亜寒帯海域と同様の循環様式であった。これらの結果から、北太平洋の栄養塩循環は大きく2つのモデルに分類できた。この結果から、海洋表層で光合成により二酸化炭素が固定される過程の時間軸を評価することができた。

[キーワード] 放射性核種、炭素循環、海洋表層、マルチトレーサー、現場型超大容量濾過装置

1. はじめに

大気中に放出された人類起原の二酸化炭素の約 2/7 は海洋が吸収しているといわれており、海洋は地球表面における炭素循環において重要な役割を担っている。海洋に吸収された二酸化炭素は植物プランクトンの光合成により有機物となり、その一部は海洋深部に粒子として運ばれ、一部は分解して再び無機の炭素になる。これら一連のプロセスは単に生物学的な過程のみならず、化学的、物理的な過程の影響も受けている。関連する過程として、(1)大気/海洋ガス交換、(2)光合成による炭素の固定、(3)生物起源粒子の沈降、(4)沈降粒子の分解(無機化)、(5)粒子の凝集/破碎、(6)栄養塩の中/深層よりの供給、(7)栄養塩の水平方向の移流等がある。これらの諸過程が相互に関連しながら、最終的な結果として、その海域での炭素の収支を決める(図1)。

従来の炭素循環研究において、各々の過程に注目して多くの成果が上げられて来たが、その全体像をとらえること、すなわち諸過程の相互作用、キープロセスの定量化に関しては、決して満足しうる成果が上がっている訳ではない。しかし、海洋表層における炭素循環は海洋全体における炭素循環のスタート点であり、そこで起こっている現象を定量的かつ総合的に記述し、解析することは地球環境変動・変化を予測する上で必須の要素である。

2. 研究目的

本研究の最終的な目的は、海洋表層における炭素循環に関わる諸過程(ガス交換を除く)のパラメーターを明らかにして、相互の関係を定量的かつ総合的に把握することである。実際には、各々の過程で行動を共にすると考えられる放射性核種の存在量、移動量、変化量を見積もることにより、その過程に時間軸を与え、炭素を中心とした物質の定量的な移動、変質過程の見積もりを行う。具体的には、本研究では、以下の四つの同位体をトレーサーとして使う：

- (1) トリウム同位体 (^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{234}Th) : Thは粒子へ吸着しやすいという性質を利用し、半減期の異なる3つのTh同位体を使い、粒状有機物の移動、変質に関わるパラメーターの精密化を図る(図2a)。
- (2) ラジウム同位体 (^{226}Ra 、 ^{228}Ra) : Raは粒子になりにくいため海水の移動・混合過程を把握するために使う。溶存炭酸塩、栄養塩等の移動量の見積もりに資する(図2b)。
- (3) 放射性リン (^{32}P 、 ^{33}P) : リンは植物プランクトンの成長に取っては、必須の栄養塩であり、表層における生物活動による栄養塩の取り込み、粒子の移動・分解プロセスについてのよいトレーサーになりうる。栄養塩の消費・生成のダイナミクスを解明する(図2c)。
- (4) 放射性ベリリウム (^7Be) : ^7Be は大気から供給され、かつ半減期が短いことを利用し、表層水の混合速度を見積もる(図2d)。

これら放射性核種のデータ解析により得られた種々のパラメーターは、同時に測定する溶存・粒状栄養塩、全炭酸、粒状有機物、溶存酸素等に適用され、海洋表層での炭素循環機構を総合的に明らかにする。

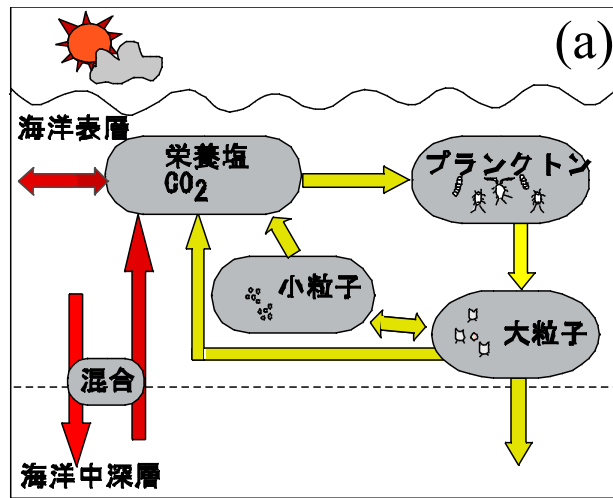


図1 海洋表層での炭素循環

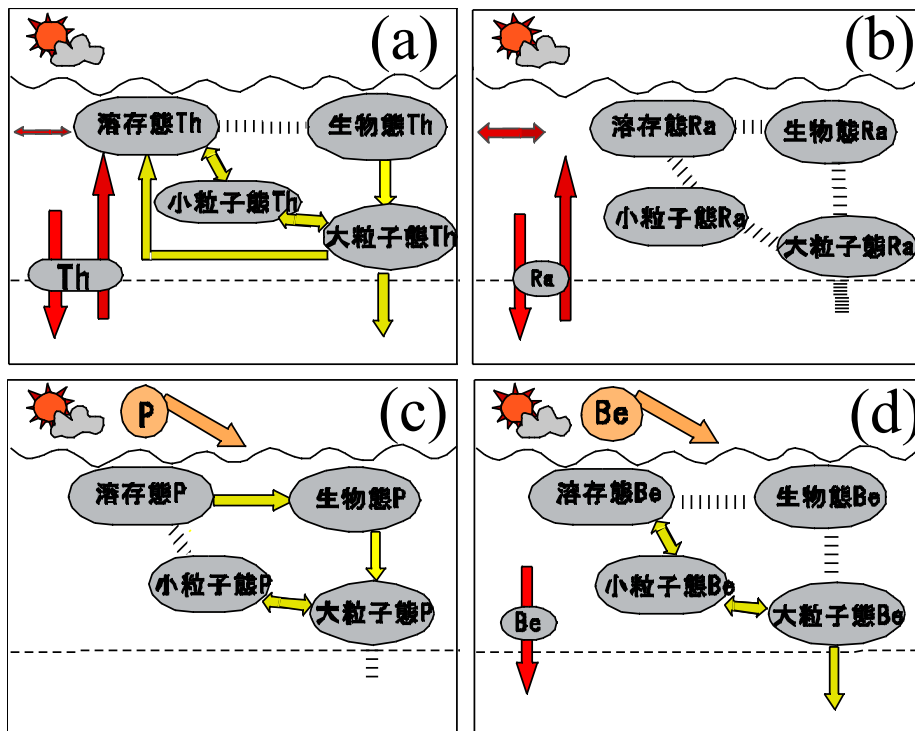


図2 海洋表層における放射性核種の挙動

3. 研究方法

(1) 現場型超大容量海水濾過装置の製作

現在汎用されている現場型海水濾過装置は電池内蔵式であり、これは本研究の目標達成のための能力を持っていない。唯一、我々の目的に叶う能力を持つ現場型海水濾過装置は Bishop の開発した外部電力供給型の濾過装置である¹⁾。本研究では、Bishop のシステムを参考に、我々の使用目的に合致した仕様のシステムを構築した。

(2) 吸着剤の検討

放射性リンに関しては、短寿命でしかもその放射能が極めて低いために海水中での分析例が限られている²⁾。このために、測定に必要な濃度を確保するために濃縮法から検討を行い、有効な吸着剤として活性アルミナと水酸化鉄を選択し、リンの濃縮や分離法についての最適条件を検討した。また海水中の Th、Ra、Be に関しては、過去の例^{3),4)}を参考にして、今回の作成する濾過装置に対応した方法について検討を行った。

(3) 分離および定量法の確立

粒子状物質や吸着剤等の採取した試料形態に応じた試料毎に分離定量法の検討を行った。特に、一つの試料から複数の核種を迅速かつ簡便に系統的に分離できる方法や低濃度でも精度良く定量できる分析方法に重点を置いて、検討を行った。

(4) 研究の実施海域について

本研究を実施した海域を図 3 に示す。

① 2004 年 7-8 月に北緯 48 度、東経 166 度で「北太平洋西部亜寒帯域における鉄濃度調節に対する生物地球化学的応答」に関する研究航海が海洋研究開発機構の学術研究船「白鳳丸」で実施された (図 3-A)。7 月 20 日に水塊トレーサーである SF₆ と 1800kg の硫酸鉄 6 水和物の混合溶液を北緯 48 度、東経 166 度付近 8 km x 8 km 四方の範囲の水深 5 m に散布を行った。この日を 0 日目 (D00) とした。鉄パッチ内で、CTD 観測を行い、鉄散布後の 2 日目 (D02)、4 日目 (D04)、9 日目 (D09)、23 日目 (D23)、31 日目 (D31) に、現場型超大容量海水濾過装置を用いて海洋試料の採取を行った。現場型超大容量海水濾過装置を用いた実験では、ポンプを稼働中に水温、クロロフィルや表面海水の二酸化炭素濃度をモニタリングしながら、パッチ内に船をできる限り保持する様に努めた。計 5 回の実験で、ポンプ稼働時間は 3-4 時間で、3-10 m³ の海水の濾過を行うことができた。

② 2004 年 11 月に、東経 155 度を北緯 35 度から赤道まで観測する「西部北太平洋における炭素循環の地理的変動の解明」に関する研究航海が海洋研究開発機構の海洋地球研究船「みらい」で実施された (図 3-B)。西部北太平洋の表層循環は、大きく分けて、亜寒帯循環系、亜熱帯循環系、熱帯・赤道循環系の 3 つの部分からなり、みらい研究航海では後者 2 つの海域を研究海域とした。これらの貧栄養海域では、*Trichodesmium* などの窒素固定藻類が増殖するためリンが制限因子となる。最近では、地球温暖化が進行すると海洋全体が窒素制限からリン制限に変わっていくという予測もされている⁵⁾。東経 155 度線に沿って、北緯 35 度から赤道まで南下した。現場濾過観測は、Stn. 10 (北緯 24.5 度)、19 (北緯 14 度)、23 (北緯 10 度)、28 (北緯 5.1 度)、

33 (赤道) の 5 測点において、水深 0–200m の範囲で行なった (図 3-B)。現場濾過装置のシステムは白鳳丸航海時と同じ仕様である。約 2–4 時間の観測で、5–12 m³ の海水を濾過した。表面海水の試料採取は、Stn. 02 (北緯 34 度)、10、19、23、28、33 の 6 測点で行なった (図 3-B)。約 7–16 時間の観測で、5–8 m³ の海水を濾過した。

③ 2005 年 8–9 月に、「中部北太平洋における生物地球化学的プロセスの南北断面観測」に関する研究航海が、南緯 10 度から北緯 53 度までの西経 160 度線で海洋研究開発機構の学術研究船「白鳳丸」で実施された (図 3-C)。本航海の目的は、中部北太平洋における一次生産力制限物質の解明、南北断面における微生物活動、生元素循環、有機物の動態の解明、放射線核種を用いた海洋表層における物質循環の解明等である。赤道から北緯 50 度までの 6 測点で現場濾過観測を実施した。

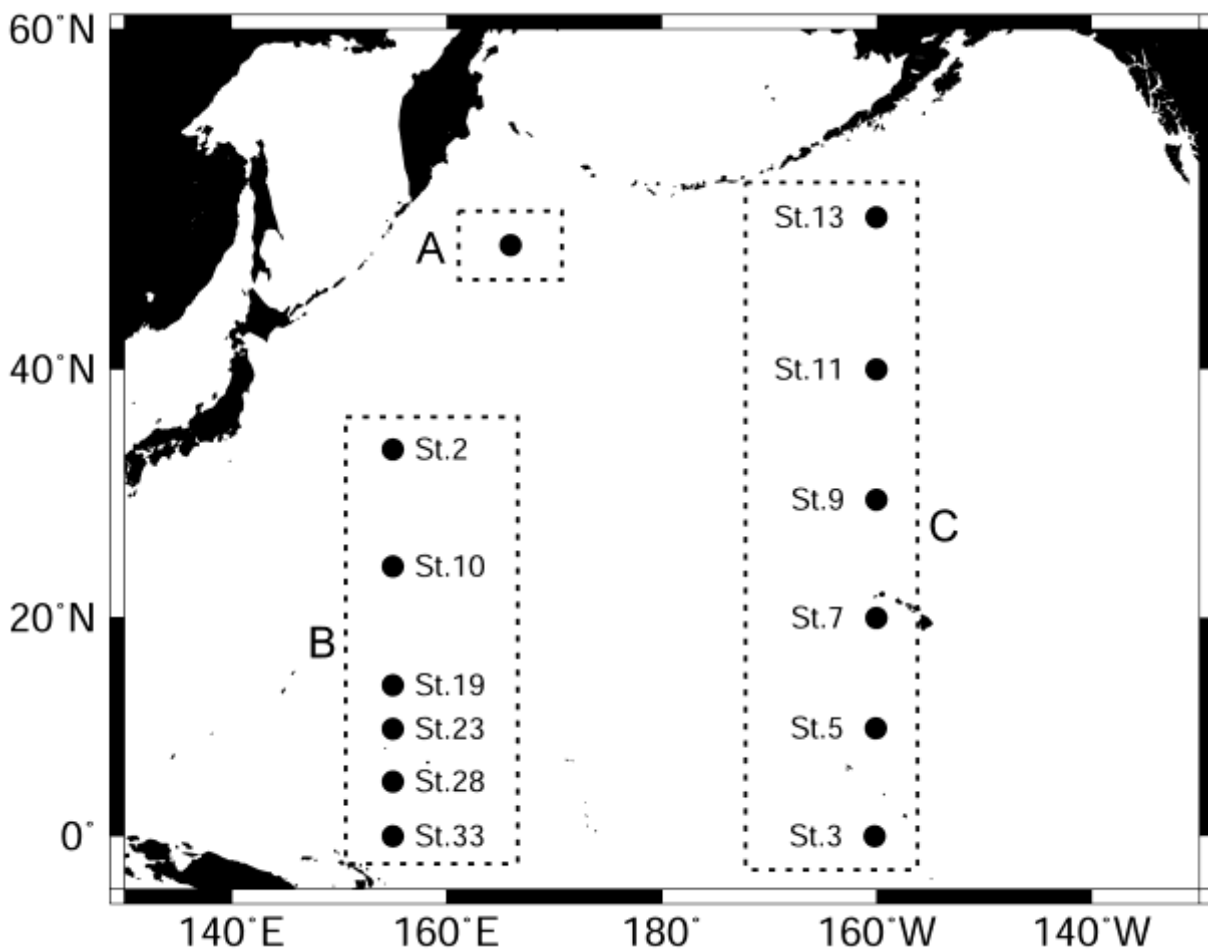


図3 観測を実施した研究海域

A: 白鳳丸研究航海 (2004年7–8月)、B: みらい研究航海 (2004年11–12月)、
C: 白鳳丸研究航海 (2005年8–9月)

(5) 採取試料の前処理法について

何れの航海においても採取した試料は、次の様に処理を行った。孔径70 μm のテフロンフィルター上の粒状物質試料は十分な量の濾過海水でビーカーに洗い流し、この海水についてはGF/Fで濾過を行い、大型粒子（粒径：70 μm 以上）試料を濃縮し、脱塩後に冷凍保存を行い、実験室に持ち帰った。小型粒子（粒径：1–70 μm ）試料を捕集した孔径1 μm のガラスフィルターは、脱塩後に冷凍保存を行い、実験室に持ち帰った。それぞれの粒子試料は、乾燥後に秤量を行った後に、測定項目に合わせて、分割を行い、化学分析を行った。溶存態放射性核種を吸着した水酸化鉄コートカートリッジフィルターやマンガンコートカートリッジフィルターは、ポリ袋に入れて保存し実験室へ持ち帰った。

(6) 分析方法

採取した試料の形態と分析項目を表1に、また分析項目とその定量法を表2に示した。粒子試料については、硝酸、過酸化水素、フッ化水素溶液の混酸で加熱分解を行い、溶液試料とした。リンはリンモリブデン酸アンモニウムとして、沈殿の回収を行い、イオン交換法等で精製後、超低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターを用いて ^{32}P と ^{33}P の放射能を測定した。また安定リンは吸光度法で測定した。リンの分離操作による回収率は60–100%で、おおむね80%以上であった。ベリリウムは、水酸化ベリリウムとして沈殿により回収を行い、ゲルマニウム半導体検出器で ^7Be の放射能を測定した。また回収率を求めるために、一部をICP-MSにより安定ベリリウム濃度を測定した。トリウムは、陰イオン交換法で精製を行い、電着し、測定試料の作成を行った。試料は低バックグラウンドベータカウンターを用いて ^{234}Th の、アルファースペクトロメーターを用いて ^{228}Th 、 ^{229}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th の放射能を測定した。

メインシステムの吸着剤である水酸化鉄コートカートリッジフィルターによって捕集した溶存リン、ベリリウム試料は脱塩後、500 $^{\circ}\text{C}$ で4時間燃焼して母材の減量と有機物の無機化を行なった。この灰化した試料は、8M塩酸と30%過酸化水素溶液で加熱分解を行い、溶液試料とした。ジイソプロピルエーテルで鉄を除去した後のリン、ベリリウムの分析は粒子試料の分析法と同様である。

サブシステムでマンガンコーティングカートリッジフィルターに吸着濃縮を行った溶存態ThとRa同位体については、鉄コーティングカートリッジフィルターと同じ操作で試料の灰化を行い、溶液試料に調整した。ラジウム同位体（ ^{226}Ra 、 ^{228}Ra ）は、担体として硝酸バリウムまたは水酸化バリウム約500 mgを添加し、pHを7にして硫酸バリウムで共沈を行った。これを測定容器に移し、密封した後、ゲルマニウム半導体検出器でラジウムの同位体比の測定を行った。

また採水を行った海水試料からマンガンファイバーに吸着したラジウムは、強塩酸でマンガンとともに溶解した後、ラドン抽出システムによって ^{226}Ra の娘核種であるラドン-222（ ^{222}Rn ）にしてシステムの活性炭カラムへ吸着を行った。吸着した ^{222}Rn はラドン転送システムによって活性炭カラムからカウンティングセルに移し、ラドンカウンターで定量した。この結果と先に得たラジウム同位体比から、海水中の ^{226}Ra と ^{228}Ra の定量を行った。

表1 採取試料の形態と測定項目

試料の種類	試料の形態	測定項目
大粒子(粒径:70-330 μm)	GF/F フィルター	P, Be, Th, POC, PON
小粒子(粒径:1-70 μm)	ガラスフィルター(孔径:1 μm)	P, Be, Th, POC, PON
溶存態-1	水酸化鉄コートカートリッジフィルター	P, Be
溶存態-2	マンガンコートカートリッジフィルター	Th, Ra

表2 分析法について

測定項目	分析法
^{31}P , ^{32}P	超低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター
^7Be	ゲルマニウム半導体検出器
^{234}Th	低バックグラウンドベータカウンター
^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th , ^{232}Th	アルファースペクトロメーター
^{226}Ra , ^{228}Ra	ゲルマニウム半導体検出器、ラドンカウンター
POC, PON	CHN元素分析計

4. 結果・考察

(1) 現場型超大容量海水濾過装置の製作

製作した現場型超大容量海水濾過装置（以下、濾過装置）は海水中で濾過を行う装置本体（図4）とそれに電気を供給するケーブル（図5）よりなる。装置本体はケーブルに固定し、目的深度まで海水中を降下させ、その現場水深で大容量の海水を濾過した（図6）。濾過装置本体は2つのシステムを持つ。大容量（数 m^3 ）の海水を濾過し、サイズ別に粒子成分の捕集を行い、また濾過海水については溶存の微量成分を濃縮する吸着フィルターを有するシステム（メインシステム）と、比較的少量（数千リッター）の海水を濾過し、目的成分を濃縮するシステム（サブシステム）である（図4）。2つのシステムを持つ利点は2つある：(i) 目的核種の海水中の濃度の違いにより使うシステムを選ぶことにより、分離・濃縮操作が簡略される、(ii) 大量の粒子成分を捕集した時、システムが一つの場合では、メインフィルターに目詰まりが生じ、流速が低下し、その結果ポンプに多大な負荷がかかる。濾過面積の大きい（抵抗が少ない）サブシステムのフィルターを併設することによりその弊害を除くことが出来る。メインフィルター部には孔径の異なる2種類の濾紙を使用し、粒径 $70\mu m$ 以上の大粒子と粒径 $1-70\mu m$ の小粒子の分別捕集を行った。また濾紙上で乱流などにより採取した粒状物質の損失を防ぐために、逆流防止のためにビニルシートで覆った高さ $10cm$ の筒状のパッフルを先端に取り付けた。メインフィルターを通過した濾過海水はメインの吸着材を通した。この吸着材には、放射性リン(^{32}P 、 ^{33}P)と放射性ベリリウム(7Be)が濃縮される鉄コーティングフィルターを用いた。サブシステムでは孔径 $1\mu m$ のプレフィルター（サブフィルター）を用い、濾過をおこなった。この濾過海水はマンガンコーティングフィルターを通り、溶存態のトリウム同位体(^{234}Th 、 ^{228}Th 、 ^{230}Th)やラジウム同位体(^{228}Ra 、 ^{226}Ra)等の濃縮を行った。サブ吸着材を通過した海水はサブ流量計を通り、メインのシステムの海水と合流する。その後、海水はメインの流量計を通過して排出される。システム全体の流量とサブの流量差から、メインシステムの濾過量を計算した。

東海村沖海域において、濾過装置のテストを行った。濾過装置は、水深 $25m$ から $25m$ 間隔で6本取り付け、濾過を4時間実施した。各水深におけるシステムの海水濾過量を表3に示す。システム全体では $7m^3$ 以上の海水を濾過し、その流速は $30-34L/min$ で、メインシステムの流速は $18-23L/min$ であった。メインシステムのろ過量はシステム全体の濾過量の6割以上を占めており、サブシステムの吸入口の調整によりメインとサブの海水濾過量の割合を調整できることも実証できた。また、メインシステムで採取した粒子物質の濃度分布を表3に示す。粒径 $70\mu m$ 以上の粒子物質（以下大粒子）は、水深 $25m$ で $13\mu g/L$ であったが、水深 $150m$ では $5.7\mu g/L$ と水深と共に減少する傾向にあった。一方、粒径 $1-70\mu m$ の粒子物質（以下小粒子）は、水深 $25m$ から $50m$ にかけて減少し、水深 $100m$ で濃度極大値を示した。塩分と水温の深度分布（図7）と比較すると、水深 $25m$ 以浅は塩分が低く、陸水の影響が考えられた。また水深 $25m$ から $110m$ にかけては混合層のために混合層下部に懸濁粒子が集積した可能性が考えられる。

また本装置による時間経過に伴う流速の変化について調査を行った。その結果を図8に示す。30分毎に積算流量値から濾過量を比較したところ、濾紙の濾過面積の大きいサブシステムでは3時間の流速に変化は認められなかった。一方濾過面積の小さいメインシステムでは開始90分間は、流速が初期30分よりも30分毎に約15%減少したが、開始90分以後は流速の低下も約10%になった。粒子物質による濾紙の目詰まりによる流速の減少はあったが、試料採取には十分な流速が

維持できることがわかった。

以上、現場型超大容量海水濾過装置の製作を行い、装置の試験を行った結果、本装置は今後の研究に十分に対応できるものであることが明らかになった。



図4 現場型超大容量海水濾過装置



図5 電源伝送ケーブル

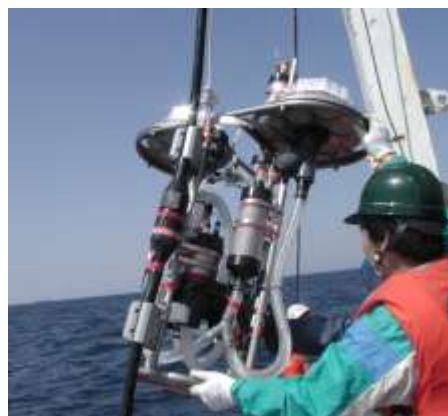


図6 ケーブルに濾過器を取付け

表 3 東海村沖における粒子状物質の重量と濃度

Sta.	Depth m	Water volume l	> 70 μ m fraction		1- 70 μ m fraction	
			Weight mg	Concentration mg/L	Weight g	Concentration mg/L
2 (2004 March 24, 36' 23N, 141' 01E, Depth 524 m)						
	25	5482	73.13	13.3	4.15	756
	50	4398	54.5	12.4	2.03	460
	75	5023	48.1	9.58	2.89	575
	100	5076	40.5	7.97	4.25	837
	125	5479	32.0	5.85	1.78	325
	150	4675	26.6	5.69	2.87	613

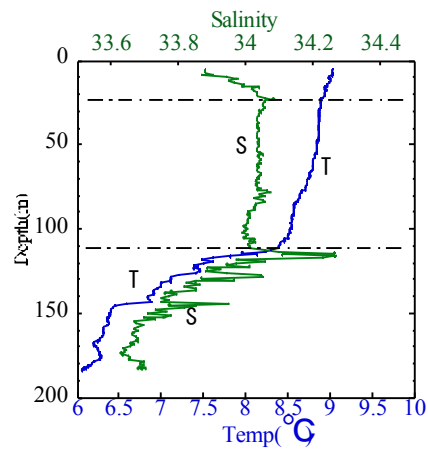


図 7 測点 2 における水温と塩分の鉛直分布

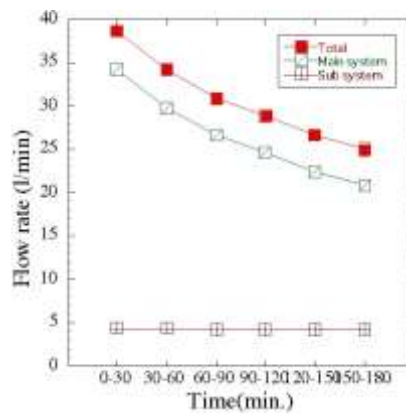


図 8 時間経過に伴う流速の変化

(2) 吸着剤の検討

海水に含まれる放射性リン (^{32}P 、 ^{33}P) の放射能は非常に低く、溶存態で $<0.007\text{dpm/L}^{6)}$ 、粒状物で $<0.005\text{dpm/g P}^{7)}$ しか存在しない。水深が増すにつれて放射能はさらに低くなるため、放射性リンの鉛直分布はカリフォルニア湾でしか報告されていない^{8,9)}。また、短半減期核種 (^{32}P : 14日、 ^{33}P : 25日) であり、船上での試料採取から実験室での測定までに数週間かかることから、その間の減衰を考慮するとその測定には数 m^3 の海水を必要とする。しかし、船上作業時間には制限があるため、4~8時間で試料採取を達成しなければならない。そこで上記濾過装置の高流速条件下で溶存態リンを吸着濃縮する吸着剤の検討を行なった。

試験に用いた吸着剤は活性アルミナと水酸化鉄(III)である。活性アルミナは結晶表面がOH基で覆われているため極性が高く、富栄養化した河川や上下水道からリン酸を除去する吸着剤として利用されている。Waser et al. はこれを雨水に含まれる放射性リンの吸着濃縮に用いており、高流速条件下での吸着率を98%以上と報告している¹⁰⁾。本試験では住友化学工業株式会社製 KHD-12 (粒径1~2mm; 図9) を使用した。水酸化鉄(III)は単位重量あたりの表面積が大きく、特定のイオンだけを選択的に吸着する。鉄共沈法ではリン酸イオン (PO_4^{3-}) をほとんど完全に共沈する。Lee et al. は水酸化鉄、活性炭、イオン交換樹脂を比較して、水酸化鉄がもっとも高いリン吸着能をもつことを示した¹¹⁾。均質な吸着剤を作成するため、水酸化鉄(III)を母材に付着させることにした。Lee et al. (1992) ではアクリル繊維、Benitez-Nelson and Buesseler らはポリプロピレンシートを利用している⁴⁾が、本試験ではADVANTEC社製ポリプロピレンワインドカートリッジフィルター(以降、カートリッジフィルター)を母材とした。このフィルターは小さい容積(0.5L)で大容量、高流速の海水濾過を実現し、海水との接触面積が大きいという利点がある。また、500°Cで2時間燃焼することで母材はほぼ焼失し、その後の分析操作を小さいスケールで簡便に行なうことができる。本研究では孔径0.5 μm 、5 μm 、25 μm の各カートリッジフィルターを試験した。無リン洗剤、1M水酸化ナトリウム、1M塩酸の順に洗浄したカートリッジフィルターに50%塩化鉄(III)六水和物/1M塩酸溶液をじゅうぶん染み込ませる。溶液から取り出した後、15%アンモニア水を浸透することによってフィルターの内部、表面に水酸化鉄沈殿が形成される。純水で余分な鉄を濯ぎ、ビニール袋に入れて乾燥しないように保管する。完成したものが図10である。同じ方法で水酸化鉄を付着させた活性アルミナ(図11)についても試験した。

実験室での吸着試験では安定リンからなるリン酸 (KH_2PO_4 : 無水リン酸二水素カリウム) を吸着指標とした。既知濃度のリン酸を含んだ濾過海水 ($<0.5\mu\text{m}$) を、ペリスタポンプによって一定流速 (3.7~14.3CV/min) で850~1800CV、各吸着剤に通水した (CV: カラム容積)。300Lポリバケツに貯めた濾過海水は吸着カラム、ペリスタポンプの順に通過して排水される。吸着剤を通った海水をポリプロピレン容器に採取して、そのリン濃度から吸着剤への吸着率を求めた。リン濃度はKoroleffに基づくモリブデンブルー法¹²⁾により、分光光度計で測定した。試験結果を表4に示す。3種類の鉄付着カートリッジフィルターは、ポンプの回転数が一定(400rpm)にも関わらず、フィルター孔径の違いにより流速に差がみられた。これは現場型濾過装置の流速を変動させる要因となると推測された。

活性アルミナの平均リン吸着率は18.6%と非常に低かった。別に行なった、濾過海水の代わりに純水を用いた吸着試験での平均吸着率は63.1%だったことから、何らかの障害を受けていると考えられた。おそらくは海水中に含まれるリン酸よりも高い極性を持つ様々な溶存物質が活性

アルミナに吸着することで、リン酸の吸着が妨げられていると推察された。このことから、活性アルミナは本研究の吸着剤として不適當であると結論付けた。また、水酸化鉄を付着させた活性アルミナでも平均吸着率は 21.5%と低かった。これは、母材の粒径が大きい (1–2mm) ことにより海水と吸着剤の接触面積が小さいため、水酸化鉄の吸着能が制限されたものと推測された。一方、より小さい粒径 (たとえば 0.1–0.2mm) では高流速での濾過が不可能であった。つまり、粒状物を母材とした水酸化鉄によるリン吸着法は本研究目的にそぐわないことが分かった。

水酸化鉄付着カートリッジフィルターの平均リン吸着率はフィルター孔径によって異なった。孔径 0.5 μm 、5 μm 、25 μm でそれぞれ 92.3%、68.4%、55.6%と、いずれも活性アルミナに比べて高い吸着率を示した。いずれもリン酸 12,000 μmol を通しても破瓜の兆候は見られず、外洋表層水 ($\sim 1\mu\text{M}$) を 10 m^3 濾過してもじゅうぶん吸着できる能力があることが示唆された。孔径 5 μm のフィルターについて 0.5 μm の試験に近い低流速条件 (3.2CV/min) での試験を行なったが、その平均吸着率は 69.8%であり、高流速条件 (12.2CV/min) の場合 (68.4%) と比べて有意な差は認められなかった。したがって、孔径による吸着率の違いは流速よりも接触面積に強く依存していると考えられた。このことは、上記の水酸化鉄付着活性アルミナの例からも類推できた。つまり、孔径が小さいほど高い吸着率を達成することが可能である。ただし、実験結果が示すように孔径 0.5 μm のフィルターでは流速が大きく低下した。製作した現場型濾過装置に孔径 0.5 μm の鉄付着フィルターをセットした場合での平均流速は 2.9L/min と非常に遅く、4~8 時間では 0.7~1.4 m^3 の海水しか濾過できない。これでは当初の目的である短時間での大容量海水濾過が達成できず、粒状物までも必要量のサンプリングがなされない。そこで、上記試験結果から (流速) \times (平均吸着率) の値 (0.5 μm : 342、5 μm : 834、25 μm : 795) が最も高い孔径 5 μm の鉄付着カートリッジフィルターを最適条件とみなし、濾過装置の吸着剤として使用することに決定した。吸着率の優れた孔径 0.5 μm のフィルターは、濾過量が少なく作業時間に制限の無い雨水試料の簡便な濃縮採取として利用することが可能である。

水酸化鉄沈殿にはベリリウムもよく共沈し、海水中の放射性ベリリウムの吸着濃縮にもよく用いられる (例えば Benitez-Nelson¹³⁾)。孔径 5 μm の鉄付着カートリッジフィルターで同時に行なった安定ベリリウムの吸着試験では、平均吸着率が 95.8%であった。すなわち、放射性リンと同じく宇宙線起源の放射性ベリリウム (^7Be) も同時に採取する吸着濃縮システムとして完成することができた。

平成 16 年 3 月 22~26 日に茨城県東海村沖海域で濾過装置の試験を行なった。濾過装置は水深 25、50、75、100、125、150m の 6 層に設置した。水深 25m の濾過装置にはメインフィルターを 2 台セットした。水酸化鉄付着カートリッジフィルターはメインシステムの吸着剤として 2 本を直列にセットした。また、船上の海水ポンプを利用して表面海水の濾過も行なった。表面海水は、孔径 1 μm のカートリッジフィルターを通過した濾過海水について、二連の水酸化鉄付着カートリッジフィルターでリン、ベリリウムを吸着濃縮した。吸着剤は常温のまま実験室に持ち帰り、500 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間燃焼した残りの鉄を 8M 塩酸に溶解し、一部を分取して分光光度計により安定リン濃度を測定した。別に、リンの吸着率を求めるため、CTD-RMS によって各水深の採水を行った。採水試料は塩酸洗浄済みのポリプロピレン容器に入れて冷凍保存した。試料は実験室に持ち帰った後、過硫酸酸化法によって有機態リンを無機化して、分光光度計により全リン濃度を測定した。

試験結果を表 5 に示す。平均流速 18.3~29.4L/min で海水 4.4~5.5 m^3 を濾過して、リンの

吸着率は 35.2～52.6%の範囲であった。水深 25m では粒状物が多いにも関わらず、メインフィルターを 2 台にしたために 50m 層よりも濾過量が多くなったと推測された。流速、濾過量と吸着率の間に関係は認められなかった。室内実験に比べて軒並み吸着率が落ちたのはポンプの性能が高くなったため流速が速くなったことに起因すると考えられた。それでもなお、水深 0～50m で検出可能な放射性リンを採取することができた (50m で $0.03 \pm 0.008 \text{dpm/ m}^3$)。これはこれまで報告例のある最低検出濃度 (水深 80m で $0.02 \pm 0.02 \text{dpm/ m}^3$: Lee ら⁹⁾) に十分に匹敵するものであり、測定精度はこれを上回った。しかも、今回の初試験ではメインシステムとサブシステムの流量バランスが悪かったため、サブシステム側の吸引濾過量が過剰となってしまった。その点で依然改良の余地は残されており、より深い水深での放射性リンを検出できる可能性が残されている。今後の為に、室内実験による流量バランスの調整を行った。

表4 溶存態リンの吸着試験（実験室）

吸着剤	流量 (CV)	流速 (CV/分)	平均吸着率 (%)
鉄付着カートリッジフィルター（孔径 0.5 μ m）	1,800	3.7	92.3
鉄付着カートリッジフィルター（孔径 5 μ m）	1,800	12.2	68.4
鉄付着カートリッジフィルター（孔径 25 μ m）	1,800	14.3	55.6
鉄付着活性アルミナ（粒径 1-2 μ m）	850	5.7	21.5
活性アルミナ（粒径 1-2 μ m）	850	5.7	18.6

表5 溶存態リンの吸着試験（茨城県東海村沖海域現場濾過）

水深 (m)	溶存態リン (μ M)	流速 (L/分)	濾過時間 (時間)	濾過量 (L)	濾過リン (μ mol)	吸着リン (μ mol)	吸着率 (%)
0	0.45	29.4	2.9	5,144	2,315	1,076	46.5
25	0.51	22.8	4	5,481	2,775	1,446	52.1
50	0.59	18.3	4	4,396	2,594	1,365	52.6
75	0.73	20.9	4	5,022	3,662	1,290	35.2
100	0.62	21.2	4	5,076	3,131	1,269	40.5
125	0.65	22.8	4	5,479	3,554	1,432	40.3
150	0.56	19.5	4	4,676	2,626	1,349	51.4



図9 活性アルミナ



図11 鉄付着活性アルミナ



図10 鉄付着カートリッジフィルター

(3) 分離、定量法の確立

低レベルの放射性リン 2 核種 (^{32}P 、 ^{33}P) を同時に定量するため、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (Packard 社製 Tri-Carb2900TR) を購入した (図 12)。液体シンチレーションカウンターは通常のベータカウンターと異なり、スペクトル解析により多核種同時測定が行なえる。その中でも、この製品は他社製品に比べて最もバックグラウンドが低かったために選定した (表 6)。この液体シンチレーションカウンターについて、バックグラウンドの低減、検出効率の最適化を目的に、種々の検討を行なった。

シンチレーションバイアルには多くの種類があり、それぞれバックグラウンドが異なる。今回はガラス製 20ml、テフロン製 7ml、ポリエチレン製 6ml バイアルについて、同一条件 (純水 2.5ml + カクテル剤 3.5ml) でのバックグラウンドを測定した (表 7)。テフロン製とポリエチレン製のバックグラウンド値はガラス製バイアルに比べて 1/2 以下であった。90–1710keV のエネルギー範囲ではより半減期の短い ^{32}P が検出される。また、後述するように ^{32}P の方が計数効率は低い。したがって、そのエネルギー範囲のバックグラウンドが低いポリエチレン製バイアルを採用することにした。特注品のテフロン製に比べて価格が千分の一という利点もある。

計数効率の最適化のため、(計数効率 : E) ² / (バックグラウンド計数率 : B) の値が高い測定条件を設定する必要があった。液体シンチレーションカウンターの特性として光電子増倍管のアフターパルスがあげられる。DBB (Delay Before Burst) の設定時間を短くすることによって、低エネルギー核種の ^{33}P (0–249 keV) に対するアフターパルスの影響を軽減することができる。しかし一方、発光の遅い高エネルギー核種の ^{32}P (0–1710 keV) は計数効率が下がる。そのため、エネルギーが大きく異なる 2 核種を同時測定するための最適な DBB 時間について試験した (表 8)。E²/B は ^{32}P では 450 nsec が高く、 ^{33}P では 250 nsec が高かった。2 核種の E²/B を併せて評価した上で、最も測定感度の高い 450 nsec に DBB 時間を設定することにした。

分析対象核種である放射性リン 2 核種 (^{32}P 、 ^{33}P) は化学分離が不可能なため、定量には β 線波高分布の違いを利用した。異なるエネルギー範囲における効率から、連立方程式により上記 2 核種の同時定量を行なった (図 13)。各核種の標準線源を測定し、設定した 2 つのエネルギー範囲 (A、B) での計数効率 (^{32}P : ϵ_{A1} 、 ϵ_{B1} ; ^{33}P : ϵ_{A2} 、 ϵ_{B2}) を求めた。測定試料の各エネルギー範囲での計数率を n_A 、 n_B とすると、 ^{32}P 、 ^{33}P の放射能は以下の式から求められる。

$$\begin{aligned} {}^{32}\text{P} \text{ (dpm)} &= (n_A \times \epsilon_{B2} - n_B \times \epsilon_{A2}) / (\epsilon_{A1} \times \epsilon_{B2} - \epsilon_{B1} \times \epsilon_{A2}) \\ {}^{33}\text{P} \text{ (dpm)} &= (n_A \times \epsilon_{B1} - n_B \times \epsilon_{A1}) / (\epsilon_{A2} \times \epsilon_{B1} - \epsilon_{B2} \times \epsilon_{A1}) \end{aligned}$$

実際の測定から得た各係数を表 9 に示す。こうした最適化の検討を重ねた結果、 ^{32}P 、 ^{33}P の検出限界は、5 時間測定で 0.28、0.22dpm、10 時間測定で 0.20、0.16dpm まで下げることができた。さらに繰り返し測定を行なうことで 0.10dpm 以下にすることができる。このことは、報告例のある海水中最低レベルの放射性リン (0.02 ± 0.02dpm/m³) について数 m³ の海水による高精度測定 (± 0.005dpm/m³) を可能にした。すなわち、製作した「濾過装置」と吸着剤により採取した試料から新たな知見を得られるだけの定量測定法を開発することに成功した。

液体シンチレーションカウンターで海水中の放射性リンを定量するためには、 β 線を放出する他の核種をあらかじめ除去しなくてはならない。また、他の測定核種である放射性ベリリウム

(⁷Be) やトリウム同位体 (²³⁴Th、²²⁸Th、²³⁰Th) を定量分析するために分画する必要がある。粒状物からはベリリウムとトリウム、吸着剤の水酸化鉄付着カートリッジフィルターからはベリリウムを分画した。以下に試料採取後の分析手順を示す。リンの精製方法については Benitez-Nelson and Buesseler³⁾ を参考にした。

石英フィルター上に採取した粒状物試料は脱塩、乾燥後に秤量した。粒状有機炭素 (POC)、²³⁴Th 測定用試料を抜き取ってから、500°Cで4時間燃焼して有機物を無機化した。抜き取った試料はベーターカウンターで²³⁴Thの放射能を測定した後、元素分析計で粒状有機炭素を測定した。灰化した試料は内部標準として安定ベリリウムを添加してから、8M 硝酸+30%過酸化水素溶液で12時間加熱抽出してリン、ベリリウム、トリウムを抽出した(図14)。濾過した抽出液の1~2%を分取して、分光光度計で試料の安定リン濃度を測定した。残りの抽出液はpHを0.6~0.8に調製し、30~40°Cに暖めながらモリブデン酸アンモニウム溶液を添加して、リンモリブデン酸アンモニウムの沈殿を形成させた。上澄み液にはベリリウムとトリウムが含まれており、濾過により沈殿と上澄み液を分画した。沈殿はアンモニア水で溶解した後、塩化マグネシウム溶液を添加してリン酸マグネシウムアンモニウム沈殿を形成させた。この操作によりリン試料が酸性溶液に溶けるため、イオン交換による精製を可能にした。8M 塩酸で溶解した試料は陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad 社製 AG1X8 100-200 メッシュ) を通して鉄、銅、亜鉛などを取り除いた。さらに試料をpH0.8~1に調製した後、陽イオン交換樹脂 (Rohm and Haas Co. 社製 Amberlite IRC-748) を通してβ線を放出する²¹⁰Pb、²¹⁰Biを取り除いた。精製したリン試料は純水2.5mlで溶解し、シンチレーションバイアルに移した。一部は分光光度計により安定リン濃度を測定し、分離操作による回収率を求めた。バイアルにカクテル剤 (Ultima Gold AB) 3.5mlを添加して、液体シンチレーションカウンターで³²Pと³³Pの放射能を測定した。リンの分離操作による回収率は60~100%で、おおむね80%以上であった。ベリリウムとトリウムを含むフラクションは、陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad 社製 AG1X8 100-200 メッシュ) によりベリリウムとトリウムを分離した。ベリリウム画分はアンモニア水でpH6~11に調整して水酸化ベリリウム沈殿を形成させた。これをヌクレポアフィルター上に採取して、ゲルマニウム半導体検出器で⁷Beの放射能を測定した。計数効率は4.5%であった。一部はICP-MSにより安定ベリリウム濃度を測定した。分離操作によるベリリウムの回収率は80%以上であった。トリウム画分は電着してベーターカウンターで²³⁴Thの、アルファカウンターで²²⁸Th、²³⁰Thの放射能を測定した。

メインシステムの吸着剤である水酸化鉄付着カートリッジフィルターによって採取した溶存リン、ベリリウム試料は脱塩後、500°Cで4時間燃焼して母材の減量と有機物の無機化を行なう。灰化した試料は内部標準として安定ベリリウムを添加してから、8M 塩酸+30%過酸化水素溶液で12時間加熱抽出してリン、ベリリウムを抽出する(図15)。濾過した抽出液の1~2%を分取して、分光光度計で試料の安定リン濃度を測定する。抽出液はジイソプロピルエーテルとの液々分配により、過剰の鉄を有機相へ除去する。試料はその後pHを0.6~0.8に調製し、30~40°Cに暖めながらモリブデン酸アンモニウム溶液を添加して、リンモリブデン酸アンモニウムの沈殿を形成させる。上澄み液にはベリリウムが含まれており、濾過により沈殿と上澄み液を分画する。沈殿に含まれるリンの以後の精製・測定方法は上記粒状物試料と同様である。リンの分離操作による回収率はおおむね80%以上であった。ベリリウム画分は残存する鉄と共沈させ、沈殿物を8M 硝酸5~10mlで溶解した後にゲルマニウム半導体検出器で⁷Beの放射能を測定する。一部はICP-MS

により安定ベリリウム濃度を測定する。ベリリウムの回収率は80%以上であった。

茨城県東海村沖海域での実証試験の結果、溶存態の放射性ベリリウム (^7Be) は水深 0-150m において 55.3-88.2dpm/m³ の濃度範囲でほぼ均質な鉛直分布を示した。このことは表層水が ^7Be の半減期 (53 日) よりも短い時間単位でよく混合されていることを示唆している。一方、同じ宇宙線起源である放射性リン (^{32}P 、 ^{33}P) は ^7Be と異なる鉛直分布を示した。水深 0-25m において溶存態放射性リンは 0.7-1.1dpm/m³ の濃度範囲であったが、50m では 0.03-0.04dpm/m³ と著しく低くなり、75m 以深では検出できなかった。リンは植物プランクトンに利用される必須栄養塩であり、短半減期を考慮しても尚、生物活動による取り込みが溶存態放射性リンの減少に大きく関わっていることが推測された。

また、Th 同位体 (^{234}Th 、 ^{228}Th 、 ^{230}Th) についても分離、定量法の検討を行った。分析は以下の方法で行った。濾過装置のメインシステムで得られた粒状物質試料については、孔径 70 μm のテフロンシート上のは孔径 1 μm の石英フィルター上に再度濃縮し、乾燥後に秤量を行った。また孔径 0.8 μm の石英フィルターはろ過後、脱塩、乾燥および秤量を行った。これらのろ紙の一部を切り抜き、低バックグラウンドベーターカウンターで粒径別の粒子態 ^{234}Th の測定を行った。これは非破壊分析による測定法により、分析過程での試料の損失や放射性壊変による放射能の減衰を最小限に押さえる長所がある。残りのろ紙は、リンやベリリウムの測定のための分析過程途中で Th 同位体の画分を分取し、測定した。溶存態 Th と Ra 同位体については、サブシステムでマンガンコーティングカートリッジフィルターに吸着濃縮を行い、鉄コーティングカートリッジフィルターと同じ操作で試料の灰化を行い、イールドモニターを添加して、化学分離を行い、Th と Ra それぞれの精製を行い、測定する。以下に、海洋表層中で Th 同位体の中でも放射能の高い ^{234}Th について、得られた結果を示す。 ^{234}Th は半減期が 24 日と海洋での物質循環の時間尺度から見た場合には短い、生物活動に伴う粒子の輸送過程の解明には有効なトレーサーの一つである。東海村沖の海域で採取した粒子物質では、>70 μm および 1-70 μm 粒子画分中において ^{234}Th は、それぞれ 0.27-0.78 と 0.2-2.0 dpm/mg の濃度範囲であった。また、ろ過を行った海水量から海水中の濃度を求めた場合、 ^{234}Th 濃度は >70 μm および 1-70 μm 粒子画分中でそれぞれ約 0.01 と 0.06-0.15 dpm/L の濃度範囲であった。1-70 μm 粒子画分中の ^{234}Th 濃度と 20 リットルの海水試料から分析した >0.6 μm の懸濁粒子態 ^{234}Th 濃度は比較的類似していた。しかし測定による誤差は、20 リットル試料の場合が 20-40% に対して、大容量海水をろ過した場合には 10% 程度であった。1-70 μm 粒子画分中の ^{234}Th 濃度と粒子量を比較すると、得られた粒子量が 10mg までは粒子量の増大と共に ^{234}Th 濃度も増える傾向にあったが、10mg 以上の粒子量に対しては ^{234}Th 濃度の大きな変化は認められなかった。粒子態 ^{234}Th 濃度は懸濁粒子濃度だけでなく粒子組成により起因することが明らかとなった。



図 12 液体シンチレーションカウンター

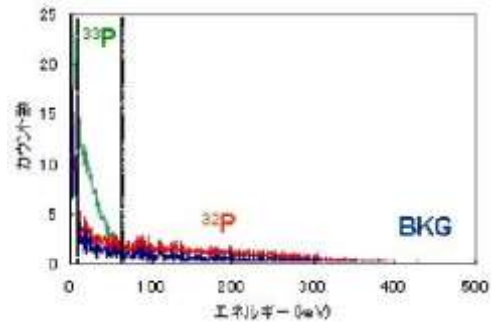


図 13 ^{32}P 、 ^{33}P 同時測定時のスペクトル

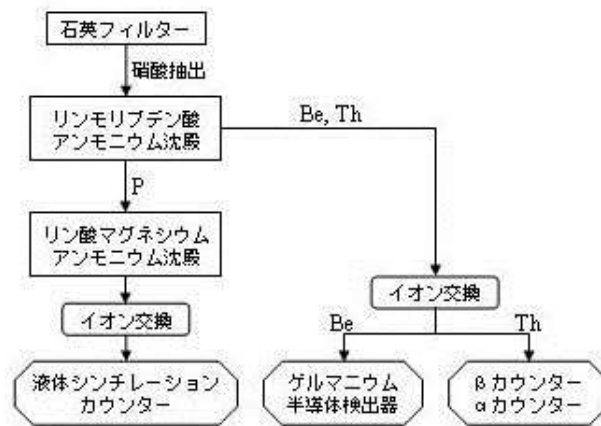


図 14 粒状物試料の分析法

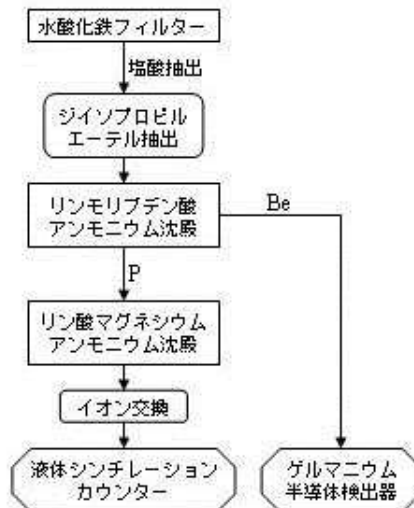


図 15 水酸化鉄フィルター試料の分析法

表6 各液体シンチレーションカウンターのバックグラウンド値

検討製品	5-90keV (cpm)	90-1710keV (cpm)
Packard社製 Tri-Carb2900TR	0.87	1.12
Aloka社製 LSC-LB5	1.53	1.15
Wallac社製 Quantulus	2.36	2.82

表7 各バイアルのバックグラウンド値

シンチレーションバイアル	5-90keV (cpm)	90-1710keV (cpm)
ガラス製20ml	2.11	3.12
テフロン製7ml	0.87	1.12
ポリエチレン製6ml	1.05	0.98

表8 DBB時間とE²/B

DBB (nsec)	³² P			³³ P		
	E (%)	B (cpm)	E ² /B	E (%)	B (cpm)	E ² /B
75	-	-	-	48.3	0.72	3240
250	73.3	1.72	3124	81.7	1.35	4944
450	95.5	2.35	3881	91.4	1.77	4720
800	102.4	2.95	3554	96.8	2.26	4146

表9 ³²P、³³P同時定量方程式の係数

	5-90keV (A)	90-1710keV (B)
³² P	0.40 (ϵ_{A1})	0.61 (ϵ_{B1})
³³ P	0.79 (ϵ_{A2})	0.01 (ϵ_{B2})

(4) 白鳳丸での北太平洋西部亜寒帯域における観測

① 実験海域における海洋環境と粒子濃度の変化

今回の鉄濃度調節によって2001年のSEEDS-Iの様な大型珪藻類の大規模なブルームの発生は起きなかった。実験を行った現場海域における鉄散布時(D00)、鉄散布後のパッチ内の2日目(D02)、4日目(D04)、9日目(D09)、23日目(D23)、31日目(D31)の水温、塩分、溶存酸素、蛍光強度の測定結果を図16に示した。表面水温は鉄散布時に8°Cであったが、1ヶ月後には11°Cを越え、3.5°Cの上昇があった。表層混合層は期間を通して25m程であった。植物プランクトン量の指標となる蛍光強度は鉄散布時から散布後のD09(9日目)までは表層混合層内にピークが検出されたが、D23(23日目)とD31(31日目)には表層混合層下部でピークが検出された。大型粒子についてその濃度、POC(粒状有機態炭素)およびPON(粒状有機態窒素)濃度、大型粒子中の有機態C/N(炭素/窒素)比の鉛直分布を図17に、小型粒子についてその濃度、POCおよびPON濃度および濃度、小型粒子中のC/N比の鉛直分布を図18に示した。

大型粒子は、D02の水深10mで20 $\mu\text{g/L}$ が最も高い濃度であった。概ね、水深と共に濃度は減少する傾向にあり、水深100m以深では4 $\mu\text{g/L}$ 程度であった。大型粒子中のPOCおよびPON濃度の鉛直分布は、粒子濃度の分布に良く類似していた。またC/N比は表層では6で、水深と共に約8までに増加する傾向にあった。小型粒子は、D23を除いて、濃度は、0.5 mg/L 以下で、表層から水深50mにかけて一度減少し、これ以深ではわずかに増加する傾向にあった。小型粒子中のPOCおよびPON濃度の鉛直分布は、D31を除いて、表層で濃度が高く、水深と共に水深100mまで減少し、水深100m以深では大きな変動は認められなかった。またこの粒子のC/N比は表層では6で、その後は水深150m付近まで2倍近くの12まで増える傾向にあった。

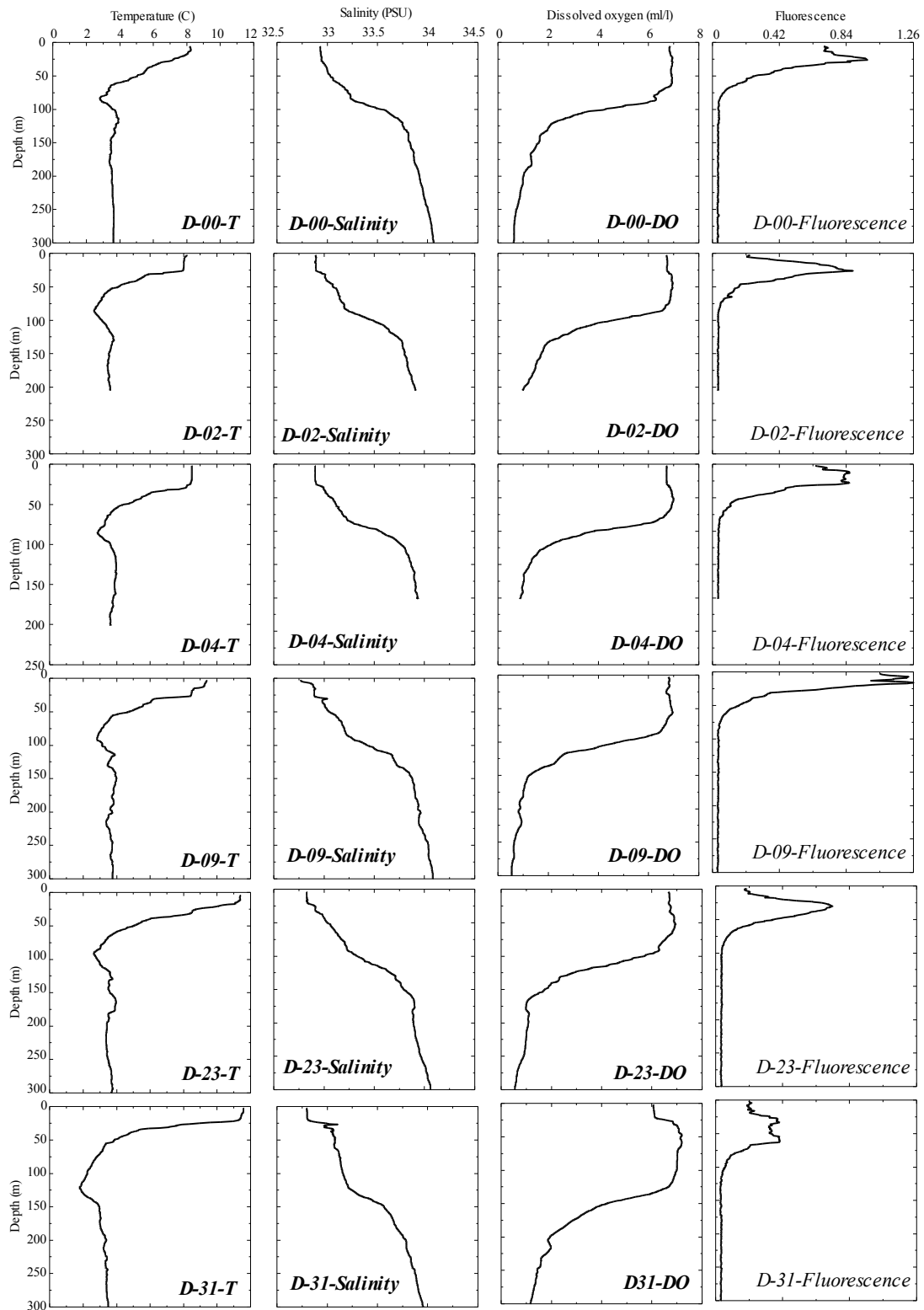


図16 北太平洋西部亜寒帯域における水温 (T)、塩分 (Salinity)、溶存酸素 (DO)、蛍光強度 (クロロフィル) (Fluorescence) の鉛直分布と鉄散布後の経時変化

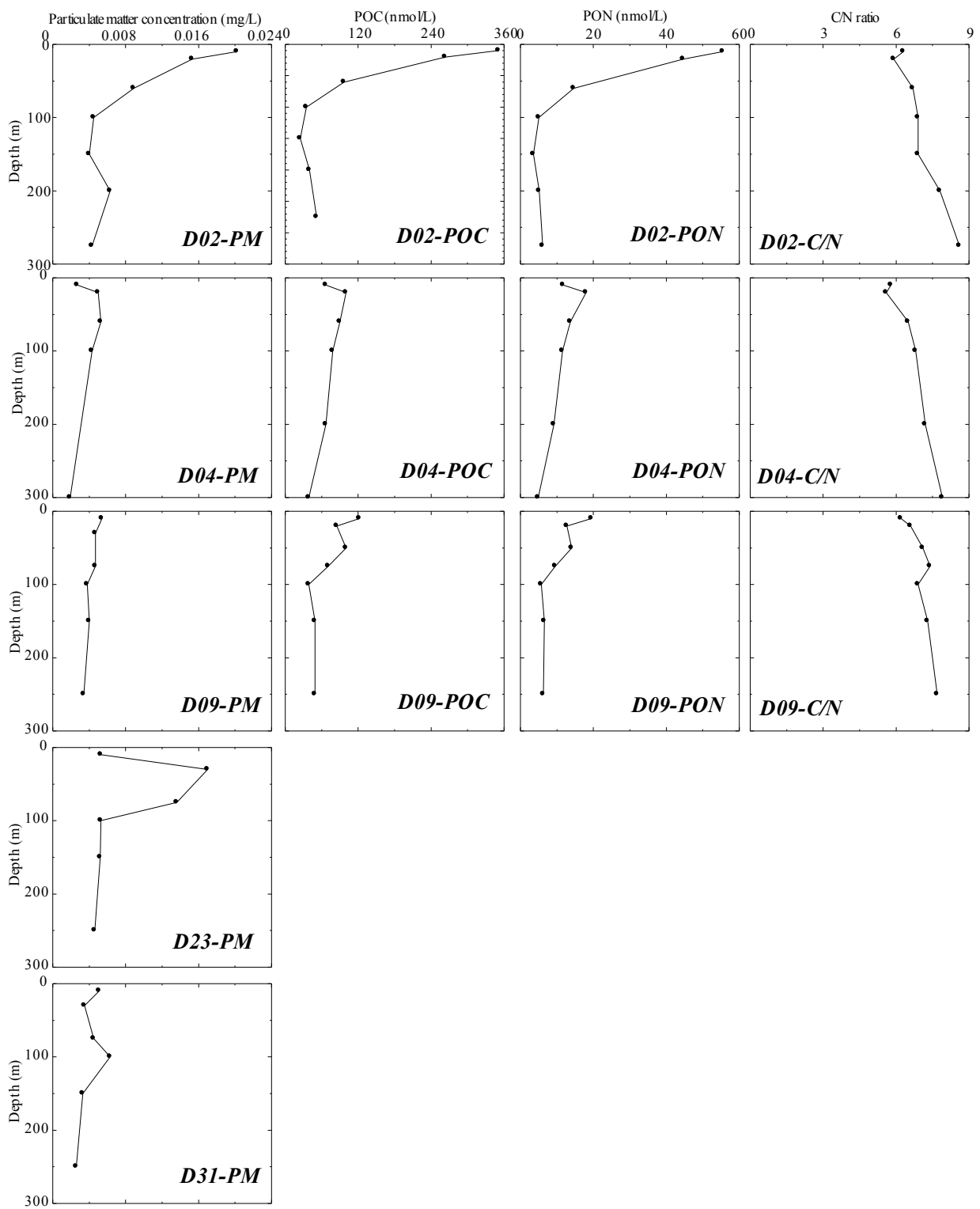


図17 北太平洋西部亜寒帯域における粒径70-330 μm の粒子重量(PM)、粒状有機態炭素(POC)、有機態窒素(PON)および有機態炭素/窒素比(C/N)の鉛直分布と鉄散布後の経時変化

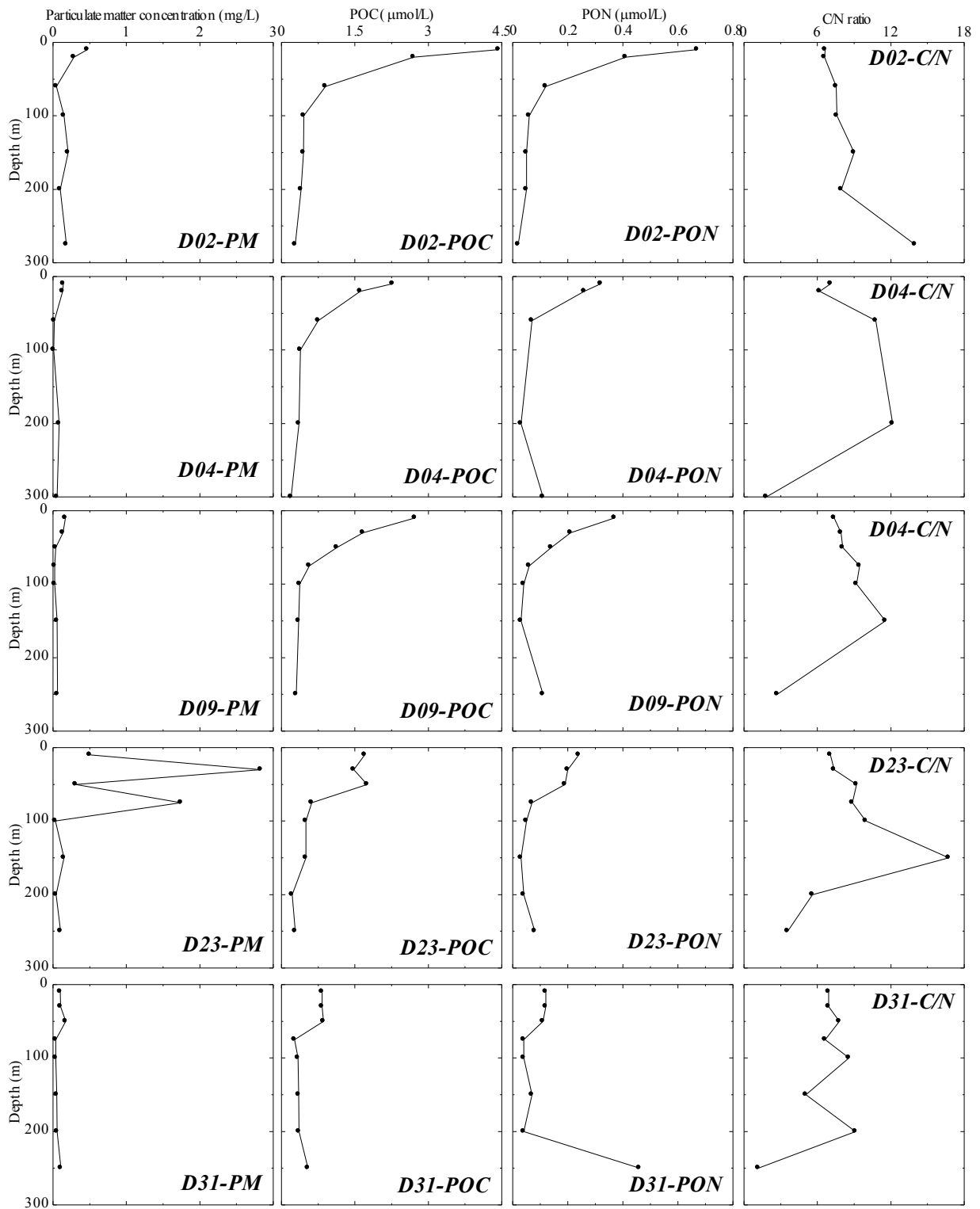


図 18 北太平洋西部亜寒帯域における粒径 1-70 μm の粒子重量 (PM)、粒状有機態炭素 (POC)、有機態窒素 (PON) および有機態炭素/窒素比 (C/N) の鉛直分布と鉄散布後の経時変化

② 実験海域におけるTh同位体とThから推定した炭素の輸送量の変化

鉄散布後の2日目と9日目の各状態別の²³⁴Thの鉛直分布を図19に示した。大粒子態²³⁴Thは、いずれも濃度は0.2 dpm/L以下であった。また水深50mで濃度が増えた。小粒子態²³⁴Thでは、D02で表層において最大濃度の0.8 dpm/Lであったが、水深と共に減少した。D09は、濃度は0.2 dpm/L以下であった。溶存態は、小粒子態²³⁴Thの濃度が高かったD02では、水深30 mで0.2 dpm/Lと最も低く、水深50–100mに掛けて1.1–1.2 dpm/Lに増加した。D09は、水深30mで1.5 dpm/L以上で、水深50–100mに掛けて2 dpm/L以上に増加した。海水中の全²³⁴Th濃度はD02の水深30mを除いて溶存態の割合が70%以上であった。また親核種である²³⁸Uに対する放射能比はD02では0.4–0.6に対してD09は0.7–1と高かった。つまり鉄散布直後D02の方が、鉄散布後D09のプランクトン増殖期よりも、²³⁸Uに対する放射能の非平衡量が大きい結果が得られた。

親核種の²³⁸Uから壊変した²³⁴Thは、海水中で水酸化物を形成するために、粒子に対する吸着性が高くなる。一方、海洋における粒子輸送は外洋では生物起源のものが大半である。そのため、²³⁸Uに対する²³⁴Thの非平衡量から²³⁴Thのフラックスを求め、粒子中のPOC/Th比を掛け合わせるにより、有機炭素の輸送量を推定することができる¹⁴⁾。粒子によって除去される²³⁴Thの割合を推定するために、海水中の²³⁸Uと²³⁴Thの両者のバランスは式(1)で表される¹⁵⁾。

$$\frac{\partial A_{Th}}{\partial t} = [A_U - (A_{Th_d} + A_{Th_p})] \lambda_{Th} - P_{Th} + V \quad (1)$$

式(1)の $\frac{\partial A_{Th}}{\partial t}$ は全²³⁴Thの放射能濃度の時間的な変化、 A_U は²³⁸Uの放射能濃度、 A_{Th_p} は粒子態²³⁴Th放射能濃度、 A_{Th_d} は溶存態²³⁴Th放射能濃度、 λ_{Th} は²³⁴Thの壊変常数(0.0288 d⁻¹)、 P_{Th} は粒子により除去されるネットの²³⁴Thフラックスを表す。また項目 V は拡散や移行等の物理過程による寄与を表す。拡散や移行等の物理過程による寄与が極めて小さいために $V = 0$ とし、定常状態(SS)を仮定すると式(1)は $\frac{\partial A_{Th}}{\partial t} = 0$ となる。この結果、溶存態²³⁴Thのネット除去フラックス(単位面積当たりの溶存態から粒子態への変換速度)(J_{Th}^{SS})と粒子により除去される²³⁴Thのネットフラックス(面積当たりの粒状子態Thの除去速度)(P_{Th}^{SS})は、式(2)、(3)で表すことができる。

$$J_{Th}^{SS} = [A_U - A_{Th}^d] \lambda_{Th} \quad (2)$$

$$P_{Th}^{SS} = [J_{Th} - A_{Th}^p] \lambda_{Th} \quad (3)$$

式中の A_{Th}^d と A_{Th}^p は、溶存態²³⁴Thと粒子態²³⁴Thのそれぞれの放射能濃度(インベントリー)を表す。これらの式を用いて、求めた²³⁴Thフラックス、平均滞留時間を表10に示した。

J_{Th}^{SS} と P_{Th}^{SS} はそれぞれD02に4410と3540 dpm/m²/dayを、D09に1910と1460 dpm/m²/dayであった。これをもとに溶存態²³⁴Thと粒子態²³⁴Thの平均滞留時間を計算すると、D02は0.7と0.3ヶ月、D09は3.0と0.4ヶ月であった。粒子態²³⁴Thの平均滞留時間は時間の経過による変動が見られなかったが、溶存態²³⁴Thの平均滞留時間は約4倍大きくなった。これは、水深100mまでの溶存態²³⁴Thのインベントリーが1週間で2倍に増加したためである。粒子中のPOC/²³⁴Th(μmol/dpm)比を比較した結果、

大粒子では、2.2-2.8と大きな差は認められなかったが、小粒子はD02からD09にかけて7から22へ約3倍も増加した。粒子態のPOCと粒子態²³⁴Thの濃度がD02からD09にかけて減少した。その割合は大粒子中のPOC濃度と粒子態²³⁴Th共に60%であったが、小粒子の場合ではPOC濃度の減少した割合が30%に対して粒子態²³⁴Thの減少は60%であった。これは、小粒子の粒子濃度の減少に伴い、粒子態²³⁴Th濃度が極めて低くなったことが原因と考えられる。粒子の沈降する速度の大きい大粒子中のPOC/²³⁴Th比と沈降粒子により除去される懸濁粒子態²³⁴Thフラックス (P_{Th}) を用いてPOCエクスポートフラックスの計算を行い、比較をした。D02は7.9 mmol/m²/dayに対してD09では4.1 mmol/m²/dayと半減した。これは、D09と比較してD02の方が水深50 m以浅では粒子の濃度が高いためと考えられる。

表10 粒子により除去される溶存態 ²³⁴Thフラックス (J_{Th})、沈降粒子により除去される懸濁粒子態 ²³⁴Thフラックス (P_{Th})、POC/²³⁴Th比、²³⁴Thの平均滞留時間 (τ_d :溶存態²³⁴Th、 τ_p :粒子態²³⁴Th) および ²³⁴Thから推定したPOCエクスポートフラックス

Day	J_{Th} dpm/m ² /day	P_{Th} dpm/m ² /day	τ_d month	τ_p month	POC/Th ratio $\mu\text{mol/dpm}$	POC export flux mmol/m ² /day
D02	4410	3540	0.7	0.3	2.2-6.5	7.9
D09	1910	1463	3	0.4	2.8-21.8	4.1

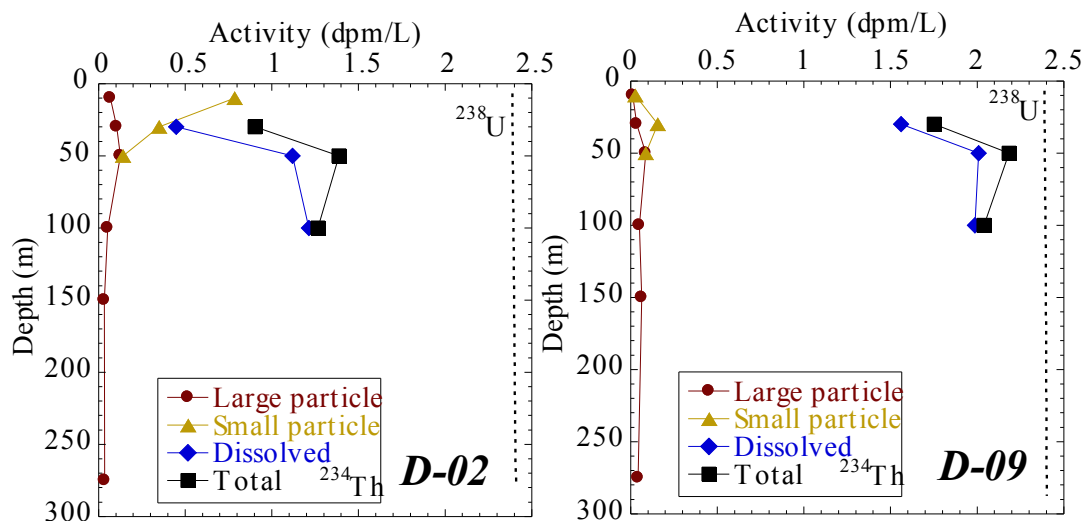


図19 北太平洋西部亜寒帯域における鉄散布2日目と9日目の各態²³⁴Thの濃度分

③ 宇宙線放射性核種から見た海洋表層の栄養塩循環と炭素循環

溶存⁷Beの濃度分布を図20に示す。溶存⁷Beは10–153 dpm/m³の範囲で変動し、水深20–50m以深で濃度が低くなる傾向が見られる。溶存態リンの放射能分布は、D02で0.01–0.96 dpm/m³、D04で0.03–0.76 dpm/m³、D09で0.09–0.59 dpm/m³、D23で0.02–0.69 dpm/m³、D31で0.01–0.91 dpm/m³の範囲で変動した(図20)。溶存態放射性リンの同位体比(³³P/³²P)はD02で0.77–1.71、D04で0.75–1.44、D09で0.86–1.29、D23で0.99–1.29、D31で0.98–1.416の範囲で変動し、水深が深くなるにつれて比は高くなる傾向にあった。表層水における小粒子試料のリン同位体比は0.64–0.86の範囲であった。

研究海域は鉛直混合のさかんな海域であり、深層から豊富な栄養塩が供給されている(例えば溶存リン:図20)。深層からの栄養塩供給量を推定するためには、表層と深層の間の鉛直渦拡散係数(K_z)を評価する必要がある。粒子に吸着しにくい宇宙線起源放射性核種である⁷Beはその見積りに利用されている¹⁶⁻¹⁸)。降水によるインプットを一定とし、粒子による除去を無視した定常状態を仮定すると、混合層付近の放射能は式(4)で表される⁴)。

$$C_2 = C_1 \exp[-z(\lambda/K_z)^{0.5}] \quad (4)$$

C_1 と C_2 は混合層上下の放射能、 z はその距離、 λ は壊変定数を示す。それぞれの日について計算した結果を表11に示す。混合層深度はD02–09で深く、D23、D31で浅い。一方、鉛直渦拡散係数はD02–09で大きく、D23、D31で小さかった。2001年に同じ海域で行なわれた鉄散布実験に比べてプランクトンの増殖が減少した理由として表層中の鉄濃度希釈を証拠として挙げられているが、この結果はそれを如実に示している。

溶存態宇宙線核種のインベントリーは、⁷BeがD09に最大値をとるのに対して、³²PはD02に最大値を示し、以後D23までは減少する傾向にあった(表12)。このことは、D02–23の期間に降水による宇宙線起源核種のインプットがあつたにもかかわらず、リンが消費されていたことを表す。鉛直渦拡散係数がD02とD04、D09でほとんど変わらないことや小粒子中の³²P、³³PインベントリーがD09で増加していることから、リンがプランクトンに取り込まれていたことが考えられる。またD04とD09における混合層以深の小粒子態のC/N比がプランクトン中のC/N比(6–8)の範囲内にあり、分解が進んだC/N比の高い有機物が無いことから、増殖したプランクトンが速やかに混合層以深に除去されたために、溶存態と小粒子態のリンのインベントリー収支が合わないと考えられる。

リンの存在状態毎の滞留時間を見積もるために、定常モデルと非定常モデルの2つの評価方法がある。しかし、本研究では数日間隔でのリンの循環過程を推定することを主たる目的としているため、非定常モデルを用いた。このモデルでは、リンの存在状態が移行する時に変わる³³P/³²P比を単純に放射壊変だけとしており、式(5)で表すことができる。

$$R_p = R_s \times [\exp(-\lambda_{33}t)/\exp(-\lambda_{32}t)] \quad (5)$$

R_s 、 R_p はそれぞれ移行前後の状態での³³P/³²P比、 λ_{32} 、 λ_{33} はそれぞれ³²P、³³Pの壊変定数、 t は滞留時間である。滞留時間は、この式(5)を式(6)に置き換えて、求めることができる。

$$t = [\ln(R_p/R_s)]/(\lambda_{32} - \lambda_{33}) \quad (6)$$

研究海域における大気からの降水によるインプットの³³P/³²P比は測定できなかったため、溶存リンで最も低い測定値であった0.75を降水の³³P/³²P比と仮定して計算を行い、結果を表13に示した。小粒子態に対して溶存態は深度が増すにつれて滞留時間が長くなった。これはプランクトンによって生産された粒子はすみやかに深層へ除去されるのに対し、溶存態の³²P、³³Pは鉛直拡散による受動的な移動に支配されながら減衰していくことに起因する。また、溶存態が小粒子態よりも長い滞留時間を示したことは、プランクトンが「新しい」リンを取り込んでいることに対して、溶存態は有機リンの分解によってリサイクルされた「古い」リンの影響を受けていることが考えられる。D09とD23で小粒子態のリンの平均滞留時間が長くなっていることは、プランクトン増殖初期に生産された粒子が表層に滞留している可能性が考えられる。

以上の結果を図 21 に示す鉄散布実験における栄養塩循環モデルにまとめた。図中の矢印線が太いほど移動量大きいことを示す。プランクトン増殖前期 (D02-D04) では、⁷Be の結果から鉛直混合により下層から栄養塩の供給があったと推定された。また、降水が観測されたことから、宇宙線起源放射性核種である ³²P、³³P、⁷Be も海洋表層に多く供給されていたと考えられる。³³P/³²P 比から、表層の栄養塩 (リン酸) を植物プランクトンが取り込む過程の滞留時間は 1 日以内と推定された。新しく生産された粒子は 1 日以内に多くが下層へと沈降していた。懸濁粒子としては、C/N 比からも推測されるように、分解の進んだ (放射性リンが減衰により検出できなくなる) 数週間以上経った粒子が残っていると考えられた。プランクトン増殖後期 (D09) も依然として下層からの栄養塩供給と降水による ³²P、³³P、⁷Be の供給があった。クロロフィル (1.2 µg/L から 3.2 µg/L) と小粒子 ³²P、³³P インベントリー (1.7 dpm/m²、1.3 dpm/m² から 4.5 dpm/m²、3.9 dpm/m²) からプランクトンの生産量は 3 倍近くまで増加したと推定された。粒子の多くは沈降していき、C/N 比からも分解の進んでいない有機粒子が下層にて確認された。新しく生産された粒子の一部は懸濁粒子として残存しており、平均滞留時間は 3-7 日と見積もることができた。プランクトン増殖終了後 (D23-D31) は、鉛直拡散も小さく、降水も少なかった。生物生産は小さくなり、懸濁粒子の生成量も少なくなった。プランクトン増殖期に生成された易分解性の懸濁粒子はさらに溶存態有機リンまで分解が進んだと考えられるが、プランクトンの ³³P/³²P 比から、リン酸 (無機リン) に無機化するまでは進行していないと推定された。

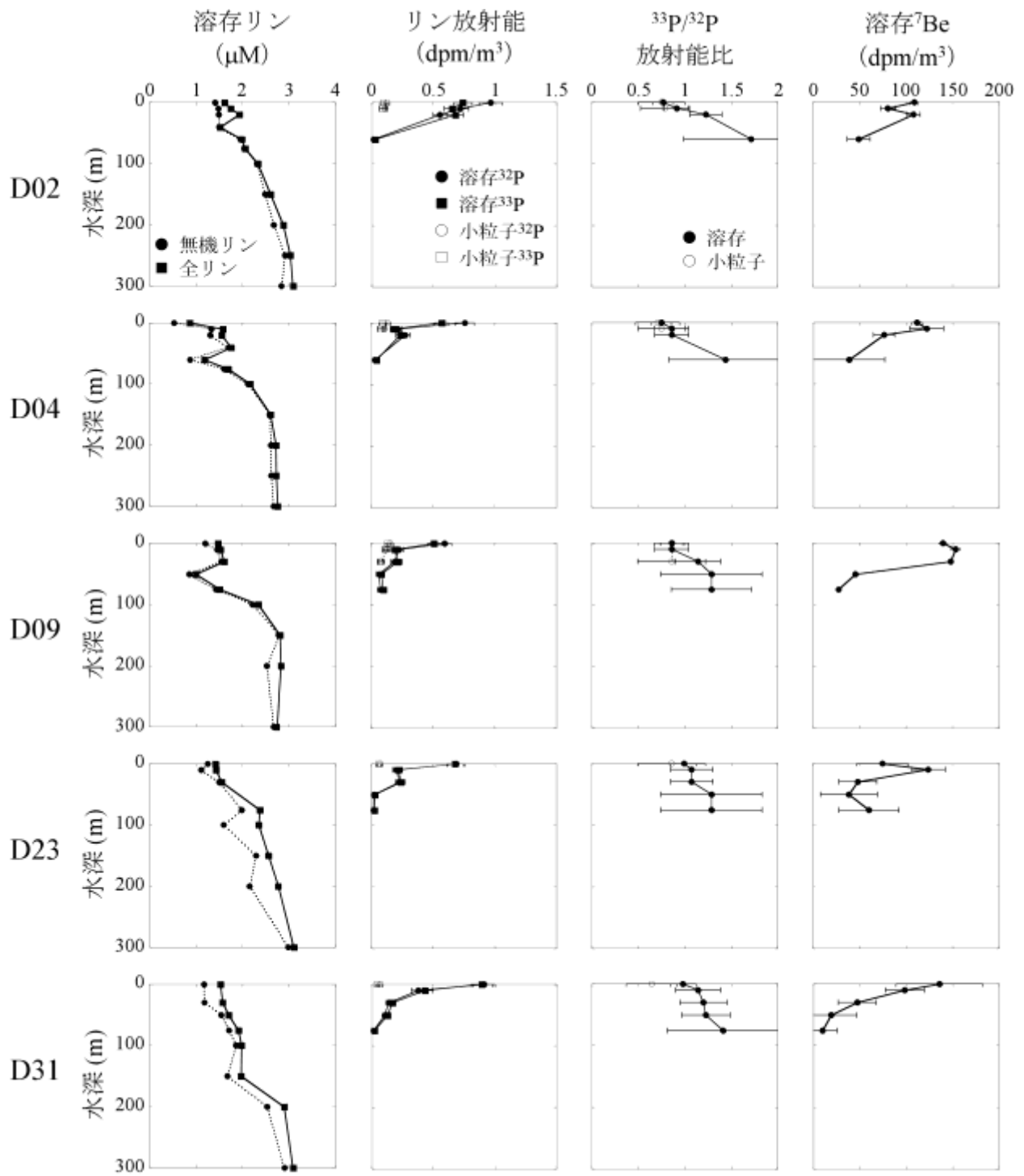


図 20 北太平洋西部亜寒帯域における溶存リン、リン放射能、 $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 放射能比および溶存 ^7Be の鉛直分布と鉄散布後の経時変化

表11 鉄散布海域における混合層深度と鉛直渦拡散係数

	D02	D04	D09	D23	D31
混合層深度 (m)	51	58	49	21	22
鉛直渦拡散係数 (cm ² /s)	3.9	5.1	3.7	0.7	0.7

表12 鉄散布海域混合層内における ³²P、³³P、⁷Beインベントリーの経日変化

	D02	D04	D09	D23	D31
溶存態 ³² Pインベントリー (dpm/m ²)	26.4	14.2	13.7	11.8	15.6
溶存態 ³³ Pインベントリー (dpm/m ²)	28.1	12.5	14.3	12.6	17.6
小粒子 ³² Pインベントリー (dpm/m ²)	1.71	1.78	4.51	0.34	0.34
小粒子 ³³ Pインベントリー (dpm/m ²)	1.32	1.31	3.86	0.29	0.22
溶存態 ⁷ Beインベントリー (dpm/m ²)	6010	5211	7668	5552	3764

表13 非定常モデルから計算した鉄散布海域におけるリンの存在状

測点	水深 (m)	小粒子 (日)	溶存態 (日)
D02	0	< 1	1 ± 0
	10	2 ± 1	9 ± 1
	20		23 ± 3
	60		39 ± 17
D04	0	< 1	< 1
	10	< 1	6 ± 1
	20		6 ± 1
	60		31 ± 13
D09	0	6 ± 1	6 ± 1
	10	6 ± 1	6 ± 1
	30	6 ± 1	20 ± 4
	50		25 ± 11
	75		25 ± 9
D23	0	6 ± 3	13 ± 2
	10		17 ± 4
	30		17 ± 4
	50		25 ± 11
	75		25 ± 11
D31	0	< 1	13 ± 2
	10		20 ± 4
	30		22 ± 5
	50		22 ± 5
	75		30 ± 13

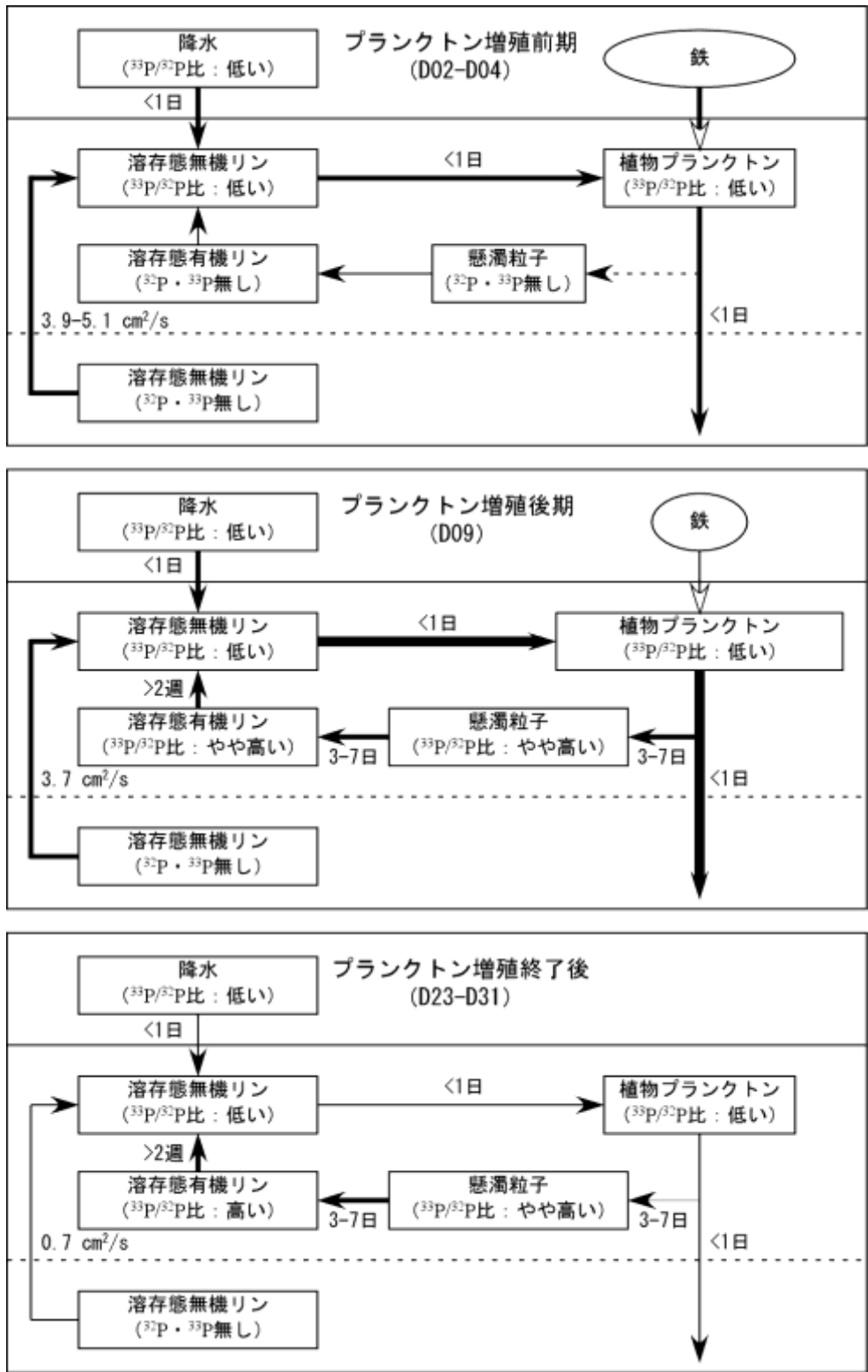


図 21 鉄散布実験における栄養塩循環モデル

(5) みらいでの西部北太平洋における観測

① 海洋環境と粒子濃度

CTDの結果を図22に示す。黒潮より南にある亜熱帯循環内の北太平洋中央水（亜熱帯水）は高温、高塩分の水塊で、成層化が顕著である。そのため、植物プランクトンに必要な栄養塩の鉛直混合が制限されており、生物生産性は低い（図22 Stn. 19、23）⁷⁾。また、赤道域は極めて水温が高い西太平洋暖水塊を形成しており、深層からの栄養塩の供給が断たれているため、東部の湧昇域に比べて生物生産性が低い（図22 Stn. 33）¹⁹⁾。

現場濾過装置によって得られたサイズ毎の粒子濃度分布とPOCとPONの鉛直分布を図23と図24に示す。参考として、CTDにより得られた蛍光強度をクロロフィル濃度の指標として併記した。大粒子（粒径70 μm以上）はStn. 10で0.96–1.57 μg/L、Stn. 19で0.57–1.18 μg/L、Stn. 23で0.19–2.03 μg/L、Stn. 28で1.05–3.90 μg/L、Stn. 33で0.52–2.26 μg/Lの範囲で変動した。どの測点においても最大濃度は蛍光強度ピークと同じかやや深い水深であった。小粒子（粒径1–70 μm）はStn. 10で29–141 μg/L、Stn. 19で18–103 μg/L、Stn. 23で13–94 μg/L、Stn. 28で13–91 μg/L、Stn. 33で10–115 μg/Lの範囲で変動した。小粒子は表層付近と蛍光強度以深で高い濃度を示す傾向が見られた。大粒子中の粒子濃度に対するPOC濃度の割合は概ね一定であった。また粒子中の有機態の炭素/窒素比は、大粒子態が6–9に対して小粒子態は4–11であった。各粒子濃度とPOCとPON濃度の鉛直分布は類似していることから海洋表層では粒子組成に大きな変化はなかったと考えられる。また外洋の生物生産の低い貧栄養海域を反映して、粒子濃度は低かった。溶存無機リンは混合層内で欠乏していることから（ $<0.1\mu\text{M}$: 図25）、貧栄養海域であることが示される。有機リンは混合層内の全溶存リンの55–100%を占めていたことから、表層のプランクトンは混合層にある有機態栄養塩を再利用している可能性が考えられる。

② 西部北太平洋におけるTh同位体の分布

小粒子態²³⁴Th濃度は水深10m付近で0.006–0.017 dpm/Lであった。一方、大粒子態²³⁴Thの濃度は、水深30m以浅では検出下限以下であったが、水深50m以深で0.03から0.20 dpm/Lと増加し、大粒子の濃度が高い水深では大粒子態²³⁴Thの濃度も高くなる傾向にあった。POC/Th比（μmol/dpm）は、小粒子が6–76の範囲で、大粒子態は水深30m付近では1.8で、水深と共に減少する傾向にあった。

水深100m以浅で小粒子態²³⁰Thは検出されたが、大粒子態²³⁰Thは検出下限以下で、水深150m以深では0.01–0.03 dpm/m³の濃度範囲であった。今回の観測海域は西太平洋暖水塊に位置しており、表層から水深50m付近では海水温が高く、海水の密度が小さいために貧栄養状態で、表層よりも温度躍層での生物生産量が高い。大粒子態²³⁴Thの濃度分布はこれらの影響を受けていると考えられる。

③ 西部北太平洋における栄養塩循環とその地理的変動

海洋表層の溶存態リンの放射能分布は、Stn. 02で0.69–0.74 dpm/m³、Stn. 10で0.11–0.44 dpm/m³、Stn. 19で0.11–0.55 dpm/m³、Stn. 23で0.08–0.68 dpm/m³、Stn. 28で0.19–1.61 dpm/m³、Stn. 33で0.14–0.78 dpm/m³の範囲で変動した（図25）。粒状物の放射性リンは小粒子のみで検出され、0.04–0.19 dpm/m³の範囲で変動していた（図25）。低生物生産の海域のため、大粒子を測

定するには採取した粒子量が少なかった。溶存態放射性リンの同位体比 ($^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$) はStn. 02で1.07、Stn. 10で0.86–1.22、Stn. 19で0.94–1.22、Stn. 23で0.75–1.29、Stn. 28で0.63–0.75、Stn. 33で0.70–0.86の範囲で変動し、水深が深くなるにつれて比は高くなる傾向が見られた (図25)。小粒子試料の同位体比は0.64–0.86の範囲を示した。溶存 ^7Be の濃度分布を図26に示す。溶存 ^7Be は3–103 dpm/m³の範囲で変動し、水深が深くなるにつれて濃度が低くなる傾向が見られた。溶存 ^{226}Ra の濃度分布を図27に示す。溶存 ^{226}Ra は64–123 dpm/m³の範囲で変動し、水深が深くなるにつれて濃度が高くなる傾向が見られた。

研究海域の海洋表層では成層化していることが知られている。式(4)を利用して、宇宙線起源放射性核種である ^7Be から海洋表層の鉛直渦拡散係数を評価した。結果を表14に示す。鉛直渦拡散計数は亜寒帯に比べて全体的に小さく、特にStn. 23、28で小さい。宇宙線起源である放射性リンも海洋表層10–30mで生物に取り込まれ、または減衰してしまっていると考えられた。

^7Be のインベントリーは、亜寒帯に比べて全体的に小さかった (表15)。溶存態放射性リンのインベントリーはStn. 28で最大値になることが示された。これは赤道域に特徴的な現象であるスコールが海洋表層に放射性リンを多く供給していることを示唆している。宇宙線は高緯度になるほど強度を増すために宇宙線起源放射性核種の生成量が多いが、短半減期核種である放射性リンは、高頻度の雨により降下することで、少ない減衰の影響で海洋に供給されると考えられる。亜寒帯に比べて放射性リンに対する ^7Be の割合が低いこともこの結果を支持する。

ここで、式(6)を用いて、存在状態別のリンの滞留時間を評価した。研究海域における大気からの降水によるインプットの $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 比は測定できなかったため、太平洋亜熱帯循環内で測定された値 0.54²⁰⁾を降水から供給される初期 $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 比と仮定して計算し、結果を表16に示した。降水頻度が高いことにより亜熱帯域に比べて赤道域における溶存態の滞留時間が短いことが考えられる。

得られた結果より、西部北太平洋低緯度域の海洋表層における栄養塩循環を模式化したものを図28に示した。降水頻度は赤道域で高く、亜熱帯域で低いため、 $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 比の初期値は異なることが推定される。しかしStn. 28は、降水頻度が高く、溶存態放射性リンのインベントリーが最も高いことから、表層の $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 比がほぼリン酸 (無機リン) の値を反映しているものと考えられる。この結果、計算で得られた小粒子態と溶存態リンと植物プランクトンとの平均滞留時間の差から、プランクトンのリン酸取り込みには1–4日の期間が必要と考えられる。また各測点で小粒子の $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 比に鉛直変化がほとんど見られないことから、生産された粒子のほとんどは1日以内に下層に除去されると考えられる。溶存態リンの平均滞留時間は0.5–1ヶ月であるが、溶存態リンの55–100%が有機態であることを考慮すると、有機態リンの平均滞留時間は1ヶ月以上と推測される。すなわち、植物プランクトンから懸濁粒子、溶存態有機リンへの変遷に1ヶ月以上かかることが考えられる。リン欠乏海域ではピコプランクトンやバクテリアが有機態リンを取り込むことが報告されている^{5), 21), 22)}。特にStn. 02やStn. 19で見られる小粒子中の高い $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 比は、有機態リンの取り込みを反映していることが示唆される。実際、研究海域の表層付近では*Trichodesmium*などのラン藻類が卓越していることが知られている⁷⁾。これまでに得られた ^{226}Ra の結果からは深層からの栄養塩供給速度を見積もることができなかったが、西部北太平洋亜寒帯域の結果と比較すると、温帯や亜熱帯海域ではリンから求めた栄養塩の循環速度が遅い。つまりこの海域が栄養塩の欠乏により生物生産が低いことと一致する結果を得た。

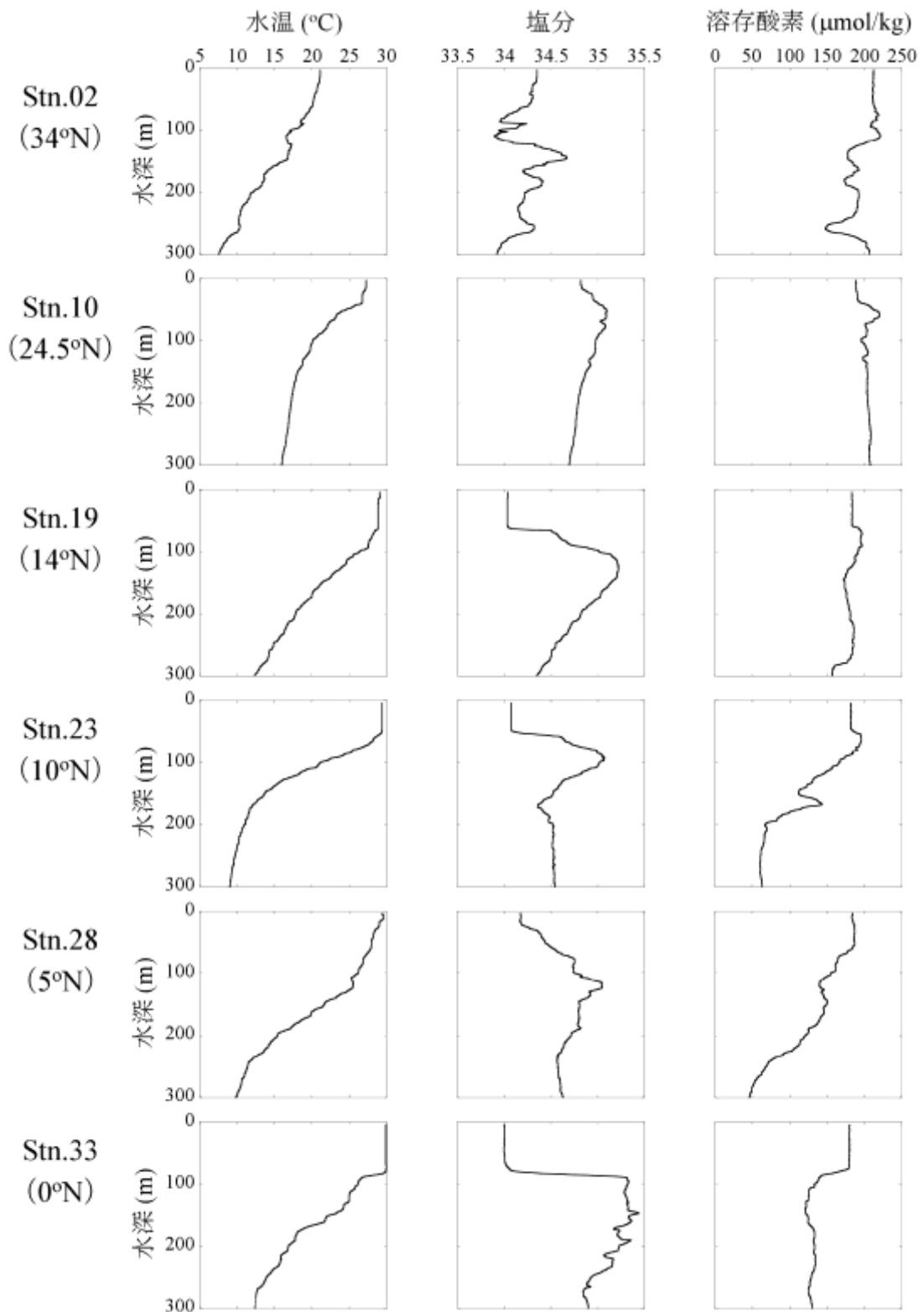


図 22 東経 155 度線上での水温、塩分、溶存酸素の鉛直分布

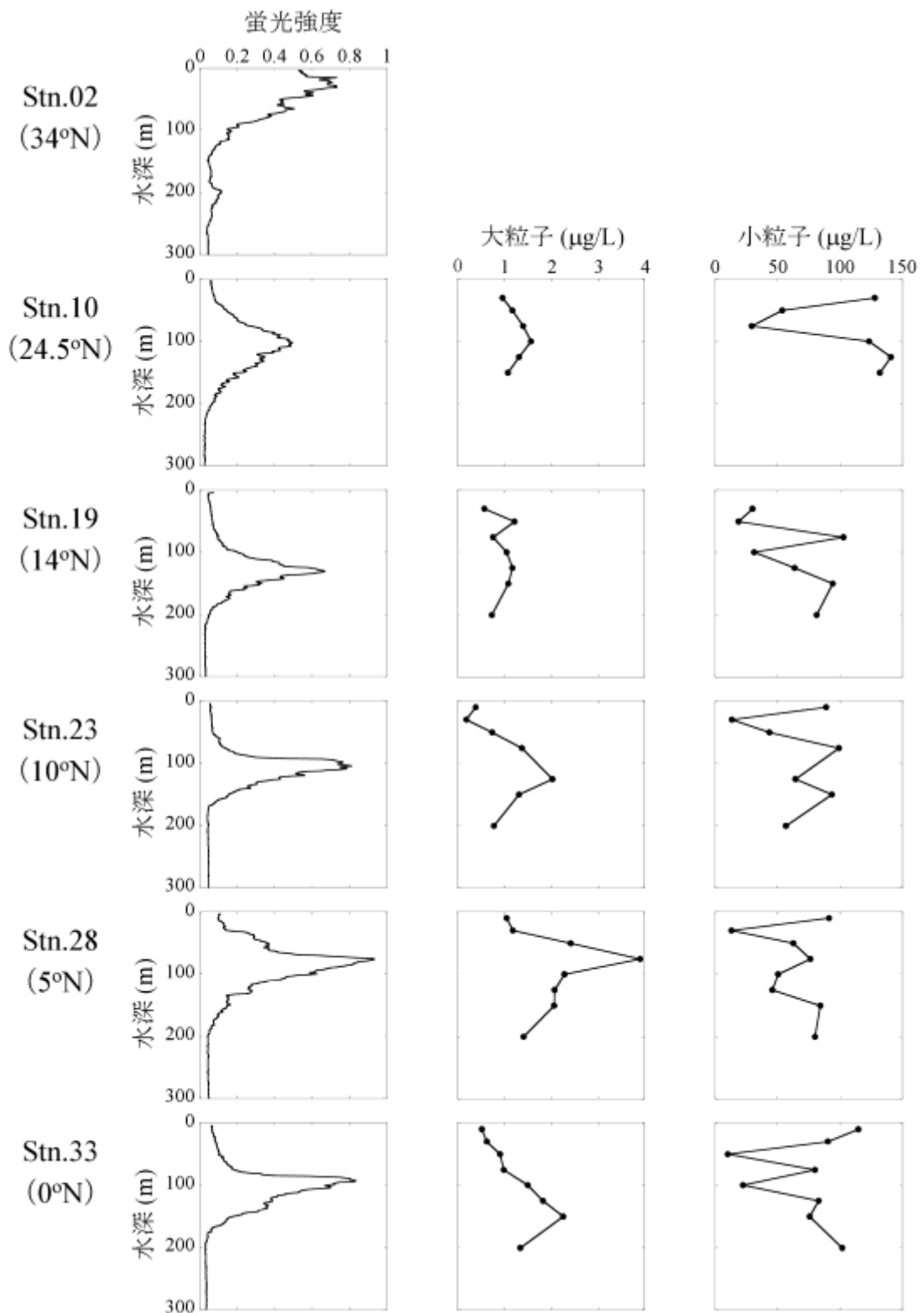


図 23 東経 155 度線上での蛍光強度と、大粒子、小粒子の鉛直分布

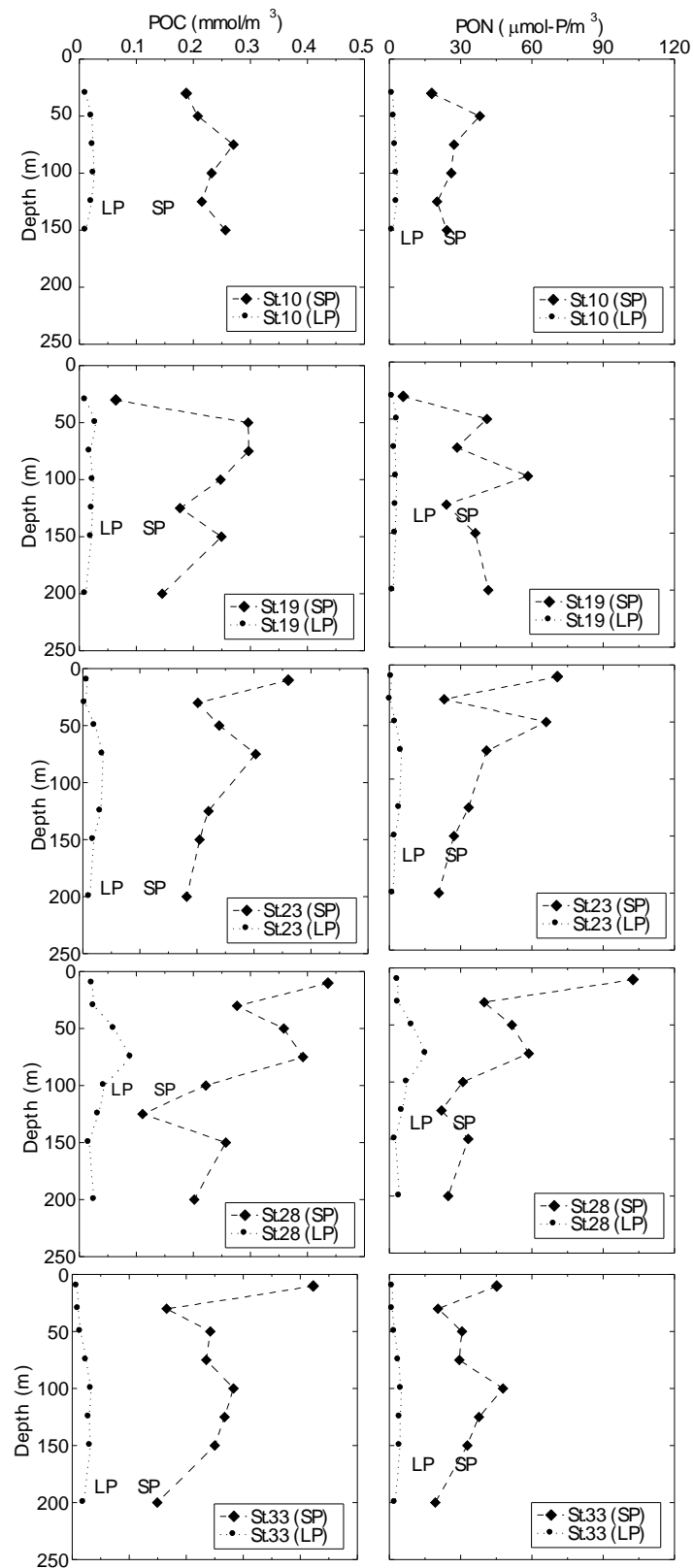


図 24 東経 155 度線上における POC、PON 濃度の鉛直分布
 LP : >70 μ m 以上の大粒子、SP:1-70 μ m の小粒子

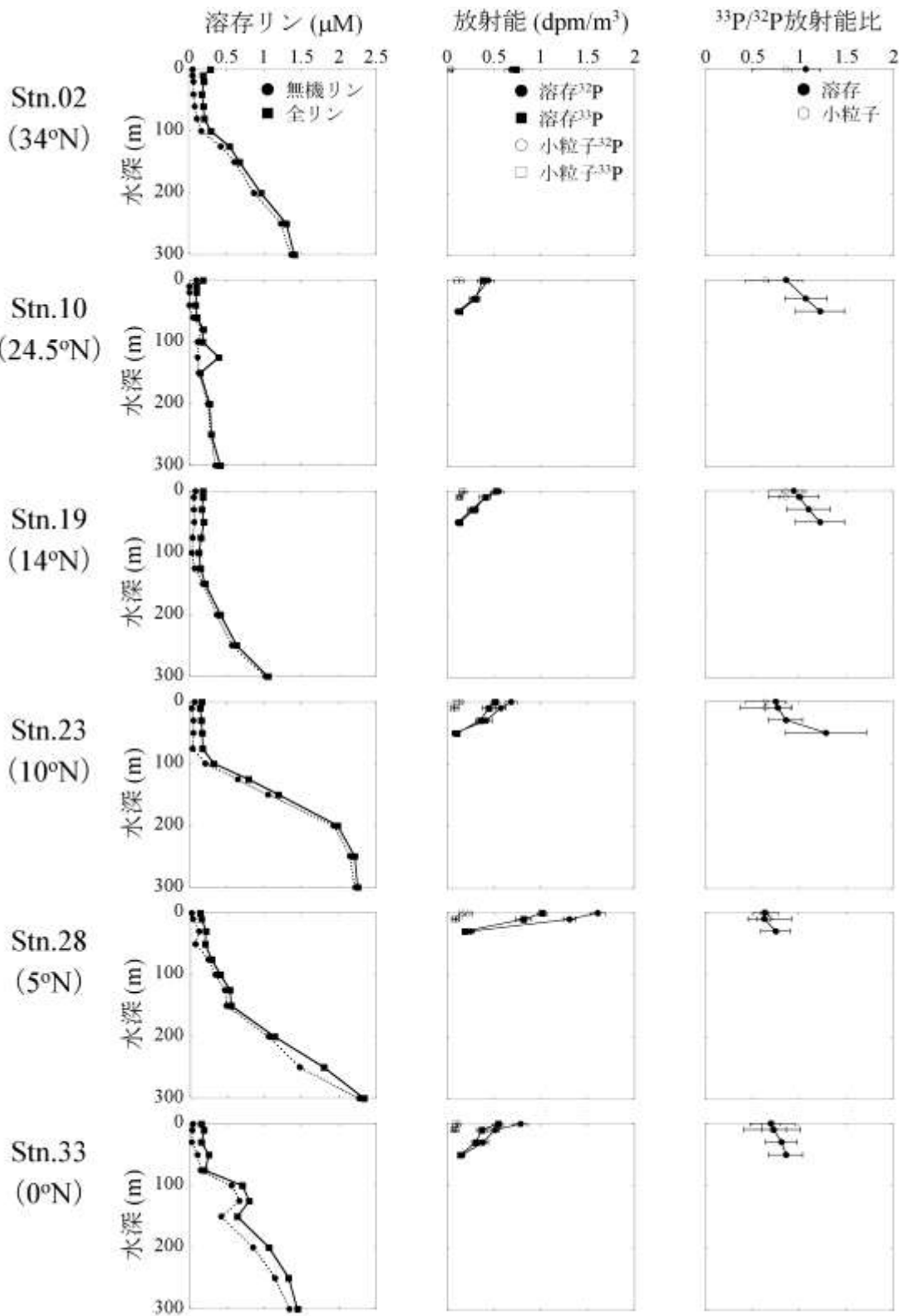


図25 東経155度線上での溶存リン、放射能、 $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 放射能比の鉛直分布

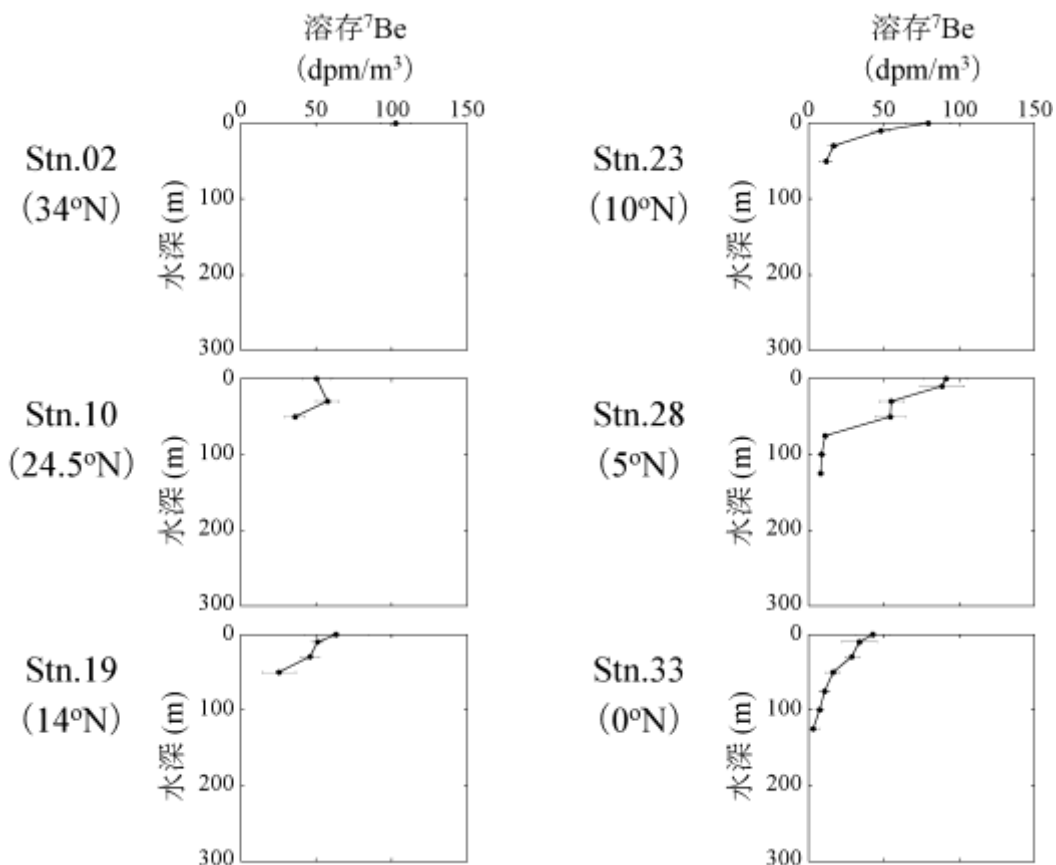


図26 東経155度線上での溶存 ^7Be の鉛直分布

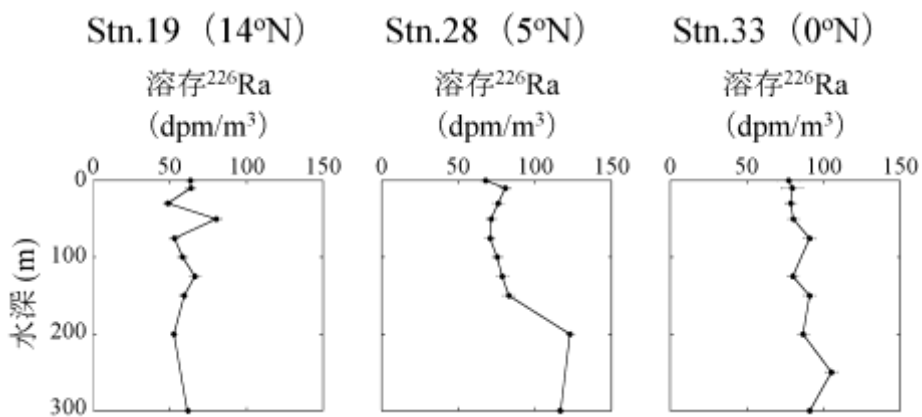


図27 東経155度線上での溶存 ^{226}Ra の鉛直分布

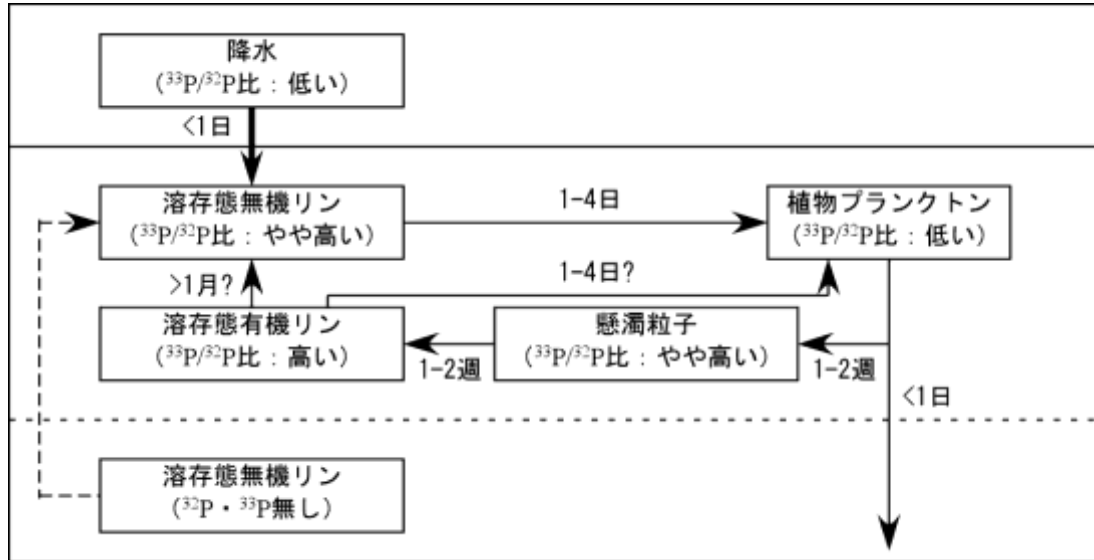


図 28 北太平洋(東経 155 度)の低緯度域における栄養塩循環モデル

表14 西部北太平洋における混合層深度と鉛直渦拡散係数

	Stn.10	Stn.19	Stn.23	Stn.28	Stn.33
混合層深度 (m)	43	33	20	16	35
鉛直渦拡散係数 (cm ² /s)	2.7	1.7	0.6	0.4	1.8

表15 西部北太平洋における³²P、³³P、⁷Beのインベントリー

	Stn.10	Stn.19	Stn.23	Stn.28	Stn.33
溶存態 ³² Pインベントリー (dpm/m ²)	16.2	16.7	22.2	32.7	22.9
溶存態 ³³ Pインベントリー (dpm/m ²)	16.4	17.7	18.7	21.1	17.7
小粒子 ³² Pインベントリー (dpm/m ²)	2.3	3.1	2.2	2.9	2.0
小粒子 ³³ Pインベントリー (dpm/m ²)	1.5	2.7	1.4	1.9	1.4
溶存態 ⁷ Beインベントリー (dpm/m ²)	3001	2567	1703	4790	2185

表16 非定常モデルから計算した西部北太平洋におけるリンの存在状態別の平均滞留時間

測点	水深 (m)	小粒子態 (日)	溶存態 (日)
Stn.02	0	22 ± 9	32 ± 5
Stn.10	0	8 ± 3	22 ± 5
	30		32 ± 7
	50		39 ± 8
Stn.19	0	22 ± 5	26 ± 4
	10	22 ± 5	29 ± 6
	30		34 ± 7
	50		39 ± 8
Stn.23	0	8 ± 3	16 ± 2
	10	8 ± 3	17 ± 3
	30		22 ± 5
	50		41 ± 14
Stn.28	0	8 ± 2	7 ± 1
	10	11 ± 4	7 ± 1
	30		16 ± 3
Stn.33	0	13 ± 4	12 ± 2
	10	13 ± 6	14 ± 3
	30		19 ± 4
	50		22 ± 5

(6) 白鳳丸における中部北太平洋における観測

① 海洋環境と粒子濃度

観測を行った6測点の水温、塩分、蛍光強度の鉛直分布を図29に、粒子濃度、POCおよびPON濃度の鉛直分布を図30に示した。Stn. 3は赤道に位置し、測点は10度毎に北上した。亜熱帯、温帯、亜寒帯域における特徴が見られる分布が観測された。粒子濃度は必ずしも蛍光強度の分布に比例したものではなかった。表層付近においては、Stn. 3では赤道湧昇流の影響により、亜寒帯の測点13と同じようなPOCやPON濃度を観測した。大粒子は小粒子に比べて、粒子濃度、有機態炭素および窒素濃度は1-2桁低い値であった。粒子中の有機態炭素量の割合を比較すると、小粒子はばらつきが大きい、大粒子は測点毎に近い割合を示した。

② 中部北太平洋北太平洋におけるTh同位体の分布

海水中の²³⁴Thの定量を行い、その結果の一部を鉛直分布で、図31に示した。Stn. 3 (赤道) と Stn. 5 (北緯10度) における各粒子態²³⁴Th濃度は0.4dpm/L以下であった。また粒子濃度と粒子態²³⁴Thに相関性は認められなかったが、POCと粒子態²³⁴Thに相関性が認められる測点もあった。水深100mより浅くでは、親核種の²³⁸U濃度に対して²³⁴Th濃度は非平衡状態であった。水深150m付近では²³⁸U濃度に対して13-16%の過剰の²³⁴Th濃度が観測された。中部太平洋赤道付近では卓越した赤道湧昇流により過剰の²³⁴Thが存在する報告もある。Stn. 3と5の²³⁸Uと²³⁴Thの非平衡量から計算した J_{Th}^{SS} と P_{Th}^{SS} を表17に示す。大粒子中のPOC/Th比から計算した水深100mにおけるPOC export fluxは、0.3~1.0 mmol/m²/dayであった。生物生産量の高い西部北太平洋に比べて、中火太平洋におけるPOC export fluxは低く、活発な炭素輸送が行われていないことが考えられる。

表17 粒子により除去される溶存態²³⁴Thフラックス (J_{Th})、沈降粒子により除去される懸濁粒子態²³⁴Thフラックス (P_{Th})、POC/²³⁴Th比、²³⁴Thの平均滞留時間 (τ_d :溶存態²³⁴Th、 τ_p :粒子態²³⁴Th) および²³⁴Thから推定したPOCエクスポートフラックス

Day	J_{Th}	P_{Th}	τ_d	τ_p	POC/Th ratio	POC export flux
	dpm/m ² /day	dpm/m ² /day	month	month	μmol/dpm	mmol/m ² /day
Stn.3	2927	2347	1.6	2.3	0.43	1.0
Stn.5	2049	770	2.7	9.1	0.42	0.3

③ 中部北太平洋における栄養塩循環とその地理的変動

Stn. 3、5、7で溶存⁷Beの鉛直分布が得られた(図32)。溶存⁷Beは10–94 dpm/m³の範囲で変動し、水深が深くなるにつれて濃度が低くなる傾向が見られた。溶存⁷Beの結果が得られたStn. 3、5、7について、式(4)を利用して求めた渦拡散計数はそれぞれ2.0、0.9、0.7 cm²/sで、栄養塩が豊富なStn. 3でよく混合していることが分かった。また、⁷Beのインベントリーは、それぞれ3536、3981、2485 dpm/m³で、西部北太平洋の低緯度域と同程度のインベントリーであり、宇宙線放射性核種の降下量の違いは緯度変化によるものと考えられた。

海洋表層におけるリン同位体の分布を図33に示す。溶存態リンの放射能分布は、Stn. 3で0.22–0.94 dpm/m³、Stn. 5で0.44–0.94 dpm/m³、Stn. 7で0.14–0.69 dpm/m³、Stn. 9で0.17–0.77 dpm/m³、Stn. 11で0.14–1.10 dpm/m³、Stn. 13で0.29–1.28 dpm/m³の範囲で変動した(図33)。粒状物の放射性リンは小粒子のみで検出され、0.08–0.39 dpm/m³の範囲で変動していた。溶存態放射性リンの同位体比(³³P/³²P)はStn. 3で0.57–0.92、Stn. 5で0.71–0.89、Stn. 7で0.78–1.28、Stn. 9で1.00–1.16、Stn. 11で0.81–1.25、Stn. 13で0.93–1.49の範囲で変動し、水深が深くなるにつれて比は高くなる傾向が見られた。小粒子試料の同位体比は0.58–1.19の範囲を示した。

溶存態放射性リンのインベントリーは中低緯度(Stn. 3、5、7、9)で小さく、高緯度(Stn. 11、13)で大きかった(表18)。宇宙線生成核種である放射性リンの降下量の緯度変化や、プランクトンへの取り込み速度の変化などが原因と考えられた。中低緯度の結果は西部北太平洋(表15)と同程度のインベントリーであった。今回得られた結果は、文献にあるハワイ沖の表層の年間結果²⁰⁾に比べると、低い時の値と同等であった。水深が深くなるにつれて³³P/³²P放射能比が増加する傾向は、海水の混合速度や生物の取り込み速度が影響していると考えられた。生物生産の高いStn. 3では0–30 mの3層で粒子状の放射性リンが観測され、³³P/³²P比に深度変化が見られず、有光層からの速い粒子除去を示唆した。また、Stn. 5、7では粒子態より溶存態の³³P/³²P放射能比が明らかに高く、時間の経過したリンが存在することが示唆された(図32)。鉛直混合に伴う深層のリンによる希釈や、生物より再生された溶存態(有機)リンの影響と考えられた。

ここで、式(6)を用いて、存在状態別のリンの滞留時間を評価した。研究海域における大気からの降水によるインプットの³³P/³²P比は測定できなかったため、中低緯度域(Stn. 3、5、7、9)では(5)の西部北太平洋で用いた、太平洋亜熱帯循環内で測定された値0.54²⁰⁾を、高緯度(Stn. 11、13)では(4)の亜寒帯域で用いた0.75を、降水から供給される初期³³P/³²P比と仮定して計算した。結果を表19に示す。生物生産の低いStn. 5、7では、溶存態が小粒子態よりも長い滞留時間を示した。これは、プランクトンが「新しい」リンを取り込んでいることに対して、溶存態は有機リンの分解によってリサイクルされた「古い」リンの影響を受けていることが考えられる。生物生産の高いStn. 11、13では、小粒子態の平均滞留時間が長く、プランクトンの遺骸や糞粒などの懸濁粒子が表層に長く滞留していると考えられた。これらの結果から、栄養塩の乏しい海域のStn. 5、7、9は西部北太平洋低緯度域の栄養塩循環モデル(図28)が、富栄養海域のStn. 3、11、13は西部亜寒帯太平洋での鉄散布実験におけるプランクトン増殖終了後のモデル(図21)に該当することが分かった。

表18 中部北太平洋における³²P、³³Pのインベントリー

	Stn. 3	Stn. 5	Stn. 7	Stn. 9	Stn. 11	Stn. 13
溶存態 ³² Pインベントリー (dpm/m)	23.3	26	23.4	14	36.5	43.7
溶存態 ³³ Pインベントリー (dpm/m)	17.5	20.9	21.7	14.3	34.3	44.9
小粒子 ³² Pインベントリー (dpm/m)	3.4	5.1	3.4	-	3.9	1.7
小粒子 ³³ Pインベントリー (dpm/m)	2.2	3.3	2.5	-	3.8	2

表19 非定常モデルから計算した中部北太平洋におけるリンの存在状態別の平均滞留時間

測点	水深 (m)	小粒子態 (日)	溶存態 (日)
Stn.3	0	6 ± 4	3 ± 1
	10	9 ± 9	7 ± 3
	30	8 ± 6	22 ± 8
	50		25 ± 18
Stn.5	0	3 ± 2	13 ± 5
	30	13 ± 9	20 ± 11
	50		24 ± 17
Stn.7	0	5 ± 4	17 ± 6
	30	22 ± 15	24 ± 13
	50		30 ± 21
	75		41 ± 29
Stn.9	0		29 ± 10
	10		31 ± 22
	30		32 ± 23
	50		36 ± 26
Stn.11	0	12 ± 9	4 ± 1
	10	13 ± 9	11 ± 3
	30		16 ± 6
	50		14 ± 10
	75		24 ± 17
Stn.13	0	17 ± 12	11 ± 2
	10	22 ± 25	10 ± 2
	30		23 ± 7
	50		25 ± 14
	75		32 ± 23

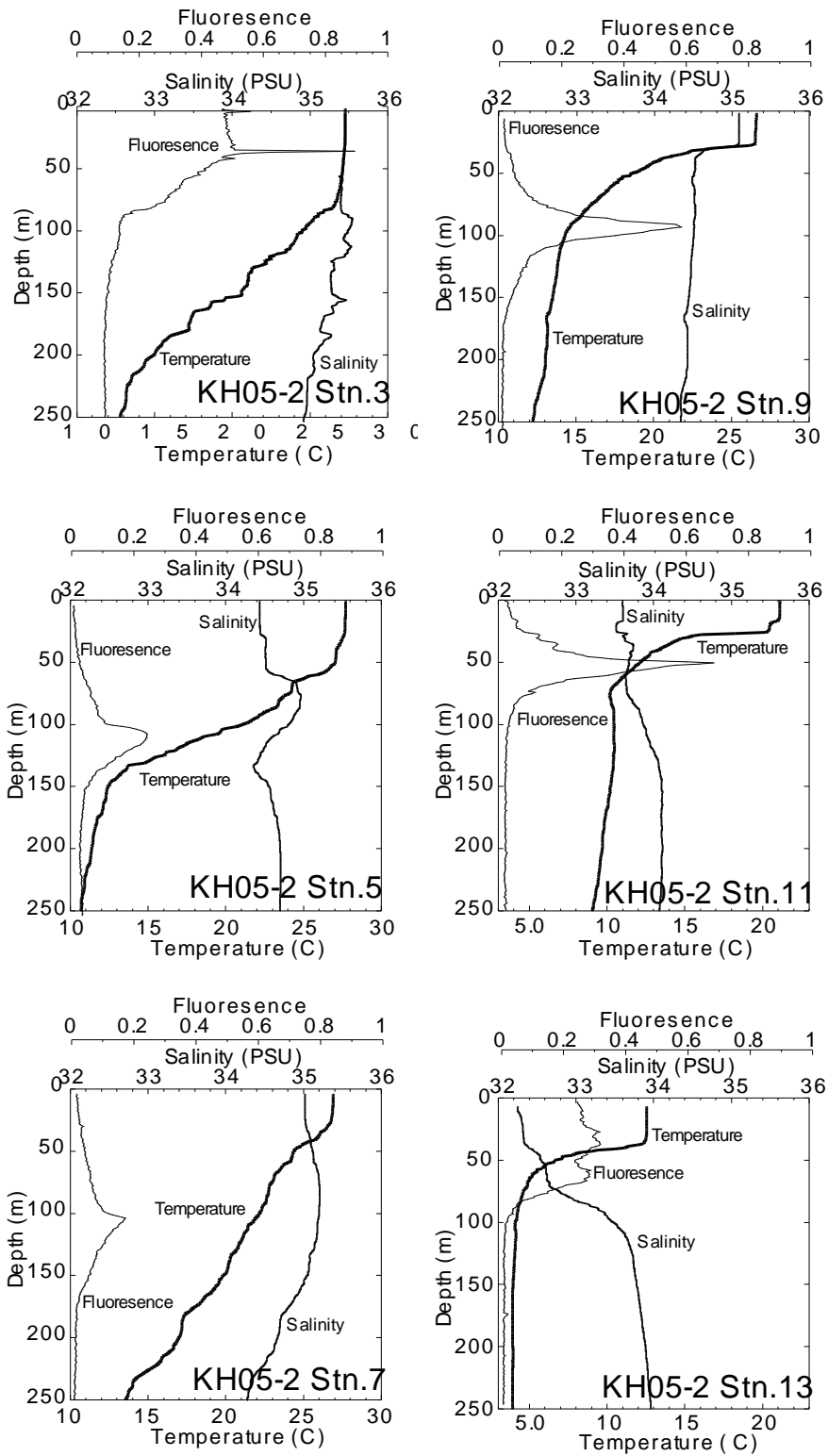


図 29 西経 160 度線上における水温、塩分、蛍光強度 (クロロフィル) の鉛直分布

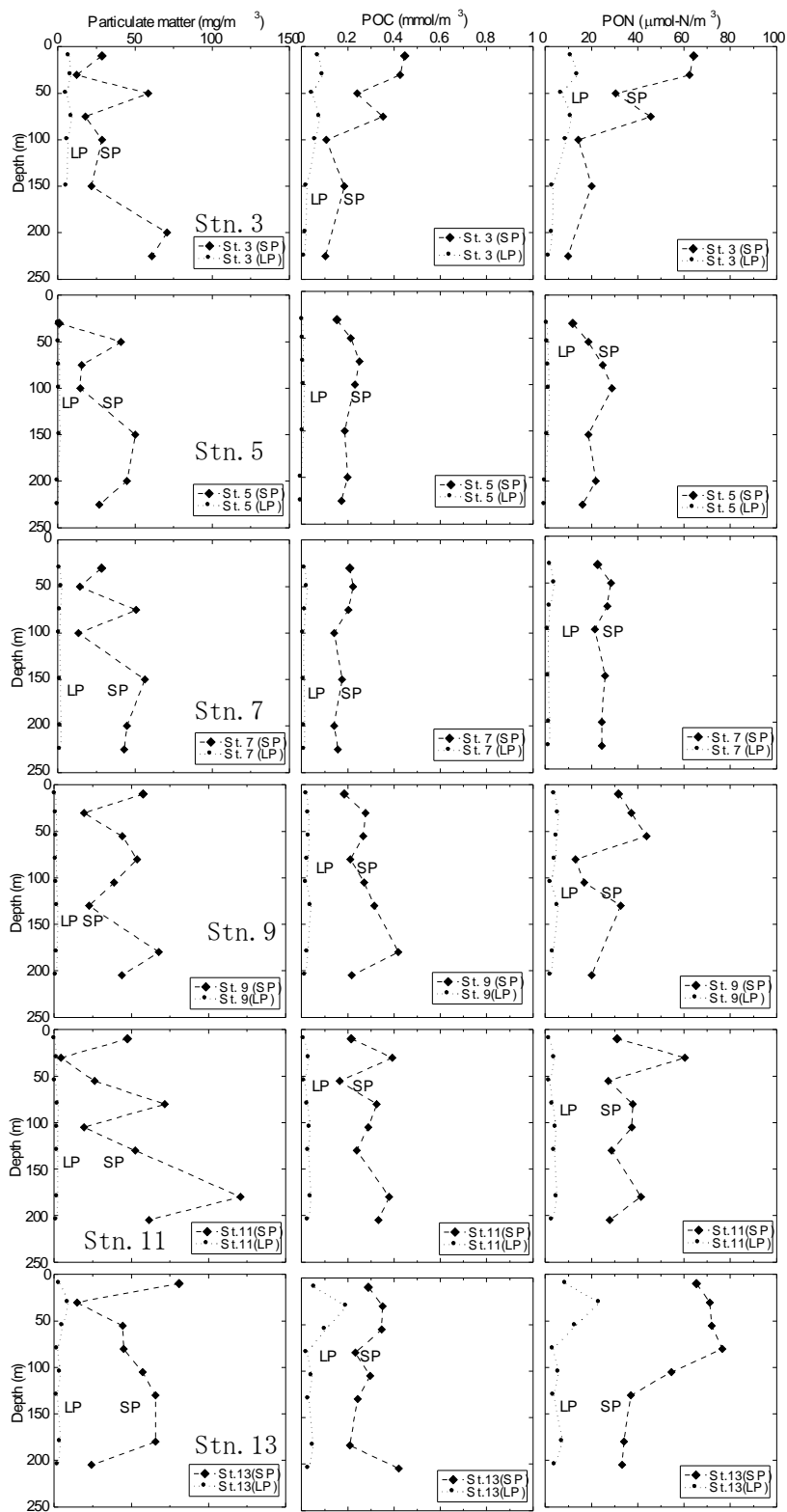


図 30 西経 160 度線上における粒子、POC、PON 濃度の鉛直分布
 LP : >70μm 以上の大粒子、SP:1-70μm の小粒子

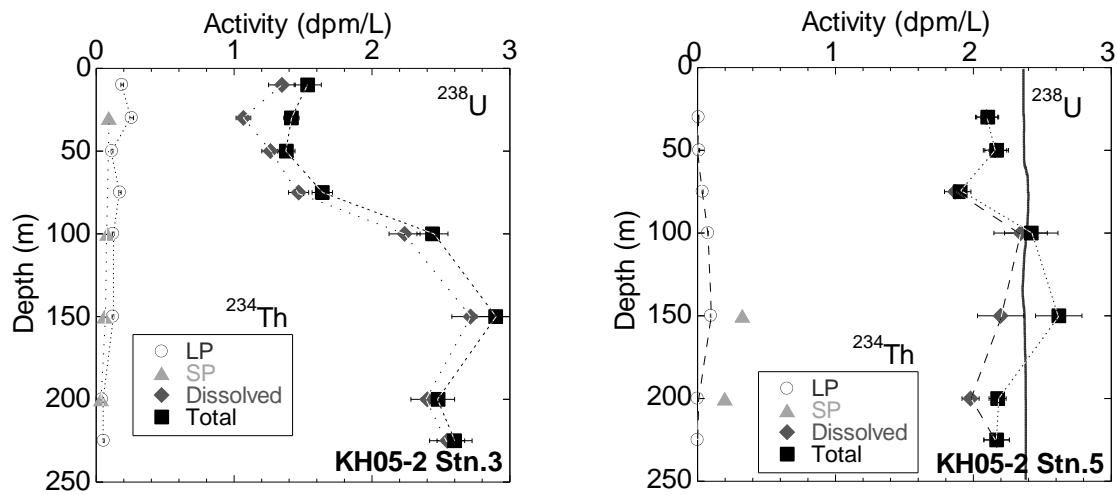


図 31 西経 160 度線上における ^{234}Th の鉛直分布

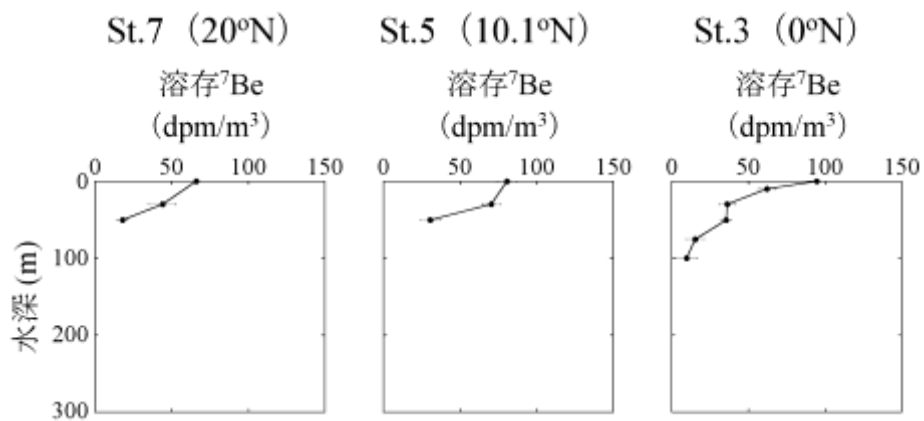


図 32 西経160度線上での溶存 ^7Be の鉛直分布

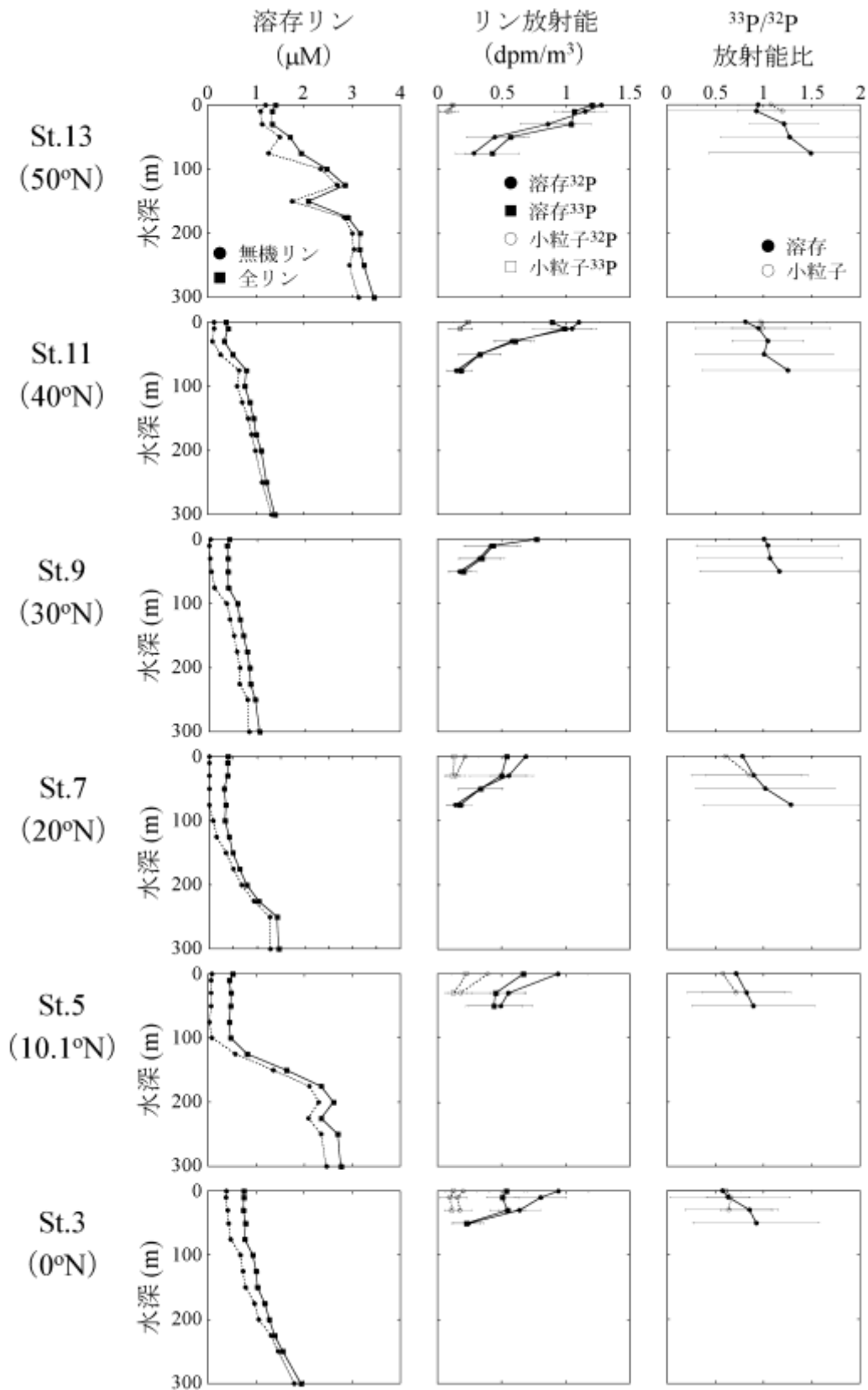


図 33 西経 160 度線上での溶存リン、放射能、 $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ 放射能比の鉛直分布

5. 本研究により得られた成果

(1) 船上より電源を直接装置に供給することにより、数時間に数 m³ オーダーの海水の濾過が可能で、またサイズ毎に粒子を分画できる機能を有する現場型超大容量海水濾過装置を作成することができた。またリン、トリウム、ラジウム、ベリウムの物理的特徴の異なる4種の放射性核種を効率良く濃縮する一方、試料を系統的に、また迅速かつ簡便に分離定量できる分析法を確立することができた。実証海域試験では、1測点で同時に6層の海水試料の採取が行うことができた。この結果、粒子濃度と粒子態トリウムの関係を、また同じ宇宙線により生成するベリウムとリンでは、その鉛直分布の違いから生物の寄与や物理的要因に寄る影響についての予察的な知見が得られた。

(2) 太平洋西部亜寒帯域における鉄濃度調節実験では、溶存態 ²³⁴Th の平均滞留時間は、D02 では0.7ヶ月に対して、D09では3ヶ月と長くなったが、粒子態 ²³⁴Th の平均滞留時間がD02からD04にかけて、0.3-0.4ヶ月でほぼ同じであった。粒子により除去される粒子態 ²³⁴Th フラックスや POC/²³⁴Th を用いて POC エクスポートフラックスの推定を行った。鉄散布直後に表層で粒子濃度が高く、プランクトン増殖後期よりも前期で POC エクスポートフラックスが高い結果が得られた。鉄散布後の栄養塩循環について、³²P と ³³P から時間軸を決定し、移動量について推定を行った。その結果、鉄散布により増加した炭素を含む生物起源粒子のほとんどが1日以内に下層へと輸送されていることが明らかになった。また表層に残った懸濁粒子(小粒子)は1-2週間で溶存有機物となり、無機物にはさらに2週間以上費やすことが明らかとなった。

(3) 西部北太平洋赤道域では、大きな宇宙線起源放射性核種のインベントリーが確認され、スクールによる大気からの供給による影響と考えられた。また貧栄養塩である赤道付近の海域では亜寒帯域と比較して、³²P と ³³P から求めた栄養塩の循環速度は2-4倍以上遅い結果が得られた。つまりこの海域において炭素を含む有機態粒子は海洋表層から下層への輸送量が少ないことが明らかになった。

(4) 中部北太平洋の断面観測から、宇宙線生成核種の生成量の緯度変化に強く関係した放射性リンのインベントリーが確認された。貧栄養海域では西部北太平洋中低緯度域と同様の栄養塩循環が認められた。また、亜寒帯や赤道周辺の富栄養海域では、鉄散布実験終了後の西部亜寒帯海域と同様の循環様式であった。これらの結果から、北太平洋の栄養塩循環は大きく2つのモデルに分類することができた。この結果から、海洋表層で光合成により二酸化炭素が固定されるプロセスの時間軸を評価することができる。

6. 引用文献

- 1) Bishop J. K. B., D. Schupack, R. M. Sherrell and M. Conte (1985) A multiple-unit large-volume in situ filtration system for sampling oceanic particulate matter in mesoscale environments. In: *Mapping strategies in chemical oceanography*, A. Zirino, editor, *Advances in chemistry series* No. 209, the American Chemical Society, 155-175
- 2) Benitez-Nelson, R. Claudia, and Ken O. Buesseler (1998) Measurement of cosmogenic ³²P and ³³P activities in rainwater and seawater. *Analytical Chemistry*, **70**, 64-72
- 3) Luo, S., T.L. Ku, M. Kusakabe, J.K.B. Bishop, and Y.L. Yang (1995) Tracing particle cycling in the

- upper ocean with ^{230}Th and ^{228}Th : An investigation in the equatorial Pacific along 140°W , *Deep-Sea Research*, **42**, 805-829
- 4) Ku, T. L., S. Luo, M. Kusakabe, and J. K. B. Bishop (1995) ^{228}Ra -derived nutrient budgets in the surface equatorial Pacific and the role of "new" silicate in limiting productivity. *Deep-Sea Res. II*, **42**, 479-497.
 - 5) Karl, D. M., Bidigare, R. R. and Leterlier, R. M. (2001) Long-term changes in plankton community structure and productivity in the North Pacific Subtropical Gyre: The domain shift hypothesis. *Deep-Sea Research II*, **48**, 1449-1470.
 - 6) Benitez-Nelson, C. R. and Karl, D. M. (2002) Phosphorus cycling in the North Pacific Subtropical Gyre using cosmogenic ^{32}P and ^{33}P . *Limnology and Oceanography*, **47**, 762-770
 - 7) Waser, N. A. D., Bacon, M. P. and Michaels, A. F. (1996) Natural activities of ^{32}P and ^{33}P and the $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ ratio in suspended particulate matter and plankton in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research II*, **43**, 421-436
 - 8) Lal, D. and Lee, T (1988) Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P used as tracers to study phosphorus recycling in the upper ocean. *Nature*, **333**, 752-754
 - 9) Lee, T., Barg, E. and Lal, D (1991) Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides ^{32}P and ^7Be . *Limnology and Oceanography*, **36**, 1044-1053
 - 10) Waser, N. A. D., Fler, A. P., Hammar, T. R., Buesseler, K. O. and Bacon, M. P. (1994) Determination of natural ^{32}P and ^{33}P in rainwater, marine particles and plankton by low-level beta counting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **338**, 560-567.
 - 11) Lee, T., Barg, E. and Lal, D (1992) Techniques for extraction of dissolved inorganic and organic phosphorus from large volumes of sea water. *Analytica Chimica Acta*, **260**, 113-121
 - 12) Koroleff, F. (1983) Determination of nutrients. In: Grasshoff, K., Ehrherd, M., Kremling, K. (Eds.), *Methods of Seawater Analysis. 2nd edn.* Verlag Chemie, Weinheim, pp. 125-135
 - 13) Benitez-Nelson, C. R., Buesseler, K. O. and Crossin, G. (2000) Upper ocean carbon export, horizontal transport, and vertical eddy diffusivity in the southwestern Gulf of Maine. *Continental Shelf Research*, **20**, 707-736
 - 14) Coale, K.H., & Bruland, K.W. (1985). Th-234/U-238 disequilibria within the California Current. *Limnology and Oceanography*, **32**, 22-33.
 - 15) Buesseler, K.O., Cochran, J.K., Bacon, M.P., Livingston, H.D., Casso, S.A., Hirschberg, D., Hartman, M.C., & Fler, A.P. (1992a). Determination of thorium isotopes in seawater by non-destructive and radiochemical procedures. *Deep-Sea Research II*, **39**, 1103-1114.
 - 16) Silker, W. B. (1972) Horizontal and vertical distributions of radionuclides in the north Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **77**, 1061-1070.
 - 17) Young, J. A. and Silker, W. B. (1974) The determination of air-sea exchange and oceanic mixing rates using ^7Be during the bomex experiment. *Journal of Geophysical Research*, **79**, 4481-4489.
 - 18) Lee, T., Barg, E. and Lal, D. (1991) Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides ^{32}P and ^7Be . *Limnology and Oceanography*, **36**, 1044-1053.
 - 19) Sugimoto, T., Tadokoro, K. and Furushima, Y. (1995) Climate and weather effects on the

chlorophyll concentration in the northwestern North Pacific. In: Sakai, H. and Nozaki, Y. (Eds.), *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*. Terra Scientific Publishing Co., Tokyo, pp. 575-592.

- 20) Benitez-Nelson, C. R. and Karl, D. M. (2002) Phosphorus cycling in the North Pacific Subtropical Gyre using cosmogenic ^{32}P and ^{33}P . *Limnology and Oceanography*, **47**, 762-770.
- 21) Karl, D. M. and Yanagi, K. (1997) Partial characterization of the dissolved organic phosphorus pool in the oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, **42**, 1398-1405.
- 22) Benitez-Nelson, C. R. and Buesseler, K. O. (1999) Variability of inorganic and organic phosphorus turnover rates in the coastal ocean. *Nature*, **398**, 502-505.

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

- ① 青野 辰雄、中西 貴宏、櫻木 智史、河崎 将己、山田 正俊、日下部 正志: 現場型超大容量海水濾過装置を用いた海洋表層におけるトリウムの濃度分布について、*Proceedings of the Workshop on Environmental Radioactivity (KEK Proceedings)*, 165-167, 2005
- ② 中西 貴宏、河崎 将己、青野 辰雄、山田 正俊、日下部 正志: 現場型超大容量海水濾過装置を用いた放射性リン及びベリリウムの濃縮・定量法について、*Proceedings of the Workshop on Environmental Radioactivity (KEK Proceedings)*, 168-171, 2005

(2) 口頭発表

- ① 青野 辰雄、山田 正俊、日下部 正志: SEEDSIIの課題、同位体挙動、海洋・大気間の物質相互作用計画 (SOLAS)の立案、東京、2003. 11
- ② Tatsuo Aono, Masatoshi Yamada, Yoshizumi Nakagawa*, Yoshimi Suzuki: BEHAVIOR OF ^{234}Th WITH ORGANIC MATTER IN THE SURUGA BAY, 4th European Meeting on Environmental Chemistry, Plymouth, 2003. 12
- ③ 青野 辰雄、山田 正俊: 太平洋赤道域海洋表層におけるエルニーニョ時のPOCエクスポートフラックスについて、第7回みらいシンポジウム、横浜、2004. 01
- ④ 青野 辰雄、中西 貴宏、櫻木 智史、山田 正俊、日下部 正志: 放射性核種を用いた海洋表層における物質循環、東京大学海洋研究所共同利用シンポジウム「大気・海洋間の生物地球化学的循環過程」、東京、2004. 11
- ⑤ 中西 貴宏、河崎 将己、青野 辰雄、山田 正俊、日下部 正志: 現場型超大容量海水濾過装置を用いた放射性リン及びベリリウムの濃縮・定量法について、第6回「環境放射能」研究会、つくば、2005. 03
- ⑥ 青野 辰雄、河崎 将己、中西 貴宏、櫻木 智史、山田 正俊、日下部 正志: 現場型超大容量海水濾過装置を用いた海洋表層におけるトリウムの濃度分布について、第6回「環境放射能」研究会、つくば、2005. 03
- ⑦ 青野 辰雄: 散布域における放射性核種をマルチトレーサーとした粒子の挙動について、2005年度日本海洋学会春季大会シンポジウム、東京、2005. 03
- ⑧ 中西 貴宏、青野 辰雄、山田 正俊、日下部 正志: 現場型超大容量海水濾過装置を用い

- た溶存態放射性リン及びベリリウムの吸着濃縮法の検討、2005年度春季大会、東京、2005.03
- ⑨ 青野 辰雄、中西 貴宏、櫻木 智史、河崎 将己、山田 正俊、日下部 正志：現場型超大容量海水濾過装置を用いた太平洋表層における放射性核種と粒子の濃度と分布について、地球惑星科学関連学会2005年合同学会、千葉、2005.05
- ⑩ 青野 辰雄、大久保 綾子、櫻木 智史、中西 貴宏、鄭 建、山田 正俊、日下部 正志：現場型超大容量海水濾過装置を用いた東海村沖におけるトリウム同位体と粒子の濃度分布について、2005年度日本海洋学会秋季大会、仙台、2005.09
- ⑪ 中西 貴宏、青野 辰雄、山田 正俊、日下部 正志：西部北太平洋における放射性リン(^{32}P 、 ^{33}P)の鉛直分布、2005年度日本海洋学会秋季大会、仙台、2005.09
- ⑫ 青野 辰雄、日下部 正志、大久保 綾子、櫻木 智史、中西 貴宏、鄭 建、山田 正俊：現場型超大容量海水濾過装置を用いた青森県沖太平洋における放射性核種と粒子の濃度分布について、2005年度日本地球化学会年会、那覇市、2005.09
- ⑬ Tatsuo Aono, Takahiro Nakanishi, Jian Zheng, Masatoshi Yamada, Masashi Kusakabe: BEHAVIOR OF THORIUM AND PARTICLES OBTAINED BY THE MULTIPLE-UNIT LARGE-VOLUME in situ FILTRATION SYSTEM IN SEEDS-II, SEEDS II International Workshop -Second Iron Enrichment Experiment in the Western Subarctic Pacific, 東京, 2005.10
- ⑭ Takahiro Nakanishi, Tatsuo Aono, Masatoshi Yamada, Masashi Kusakabe: Temporal variability of cosmogenic radionuclides ^{32}P , ^{33}P and ^7Be in SEEDS II, SEEDS II Workshop, 東京, 2005.10
- ⑮ Takahiro Nakanishi, Tatsuo Aono, Masatoshi Yamada, Masashi Kusakabe: Distributions of Cosmogenic P-32 and P-33 in Surface Seawater in the Western North Pacific, 2005 AGU Fall Meeting, San Francisco, 2005.12
- ⑯ 中西 貴宏、青野 辰雄、山田 正俊、日下部 正志：MR04-07航海より得られた西部北太平洋における放射性リン(^{32}P 、 ^{33}P)の鉛直分布、ブルーアース'06 第9回みらいシンポジウム、横浜、2006.02
- ⑰ 青野 辰雄、中西 貴宏、山田 正俊、日下部 正志：現場型超大容量海水濾過装置を用いた北部太平洋における粒子の濃度分布、2006年度日本海洋学会春季大会、横浜、2006.03
- ⑱ 中西 貴宏、青野 辰雄、山田 正俊、日下部 正志：西部北太平洋における放射性リン(^{32}P 、 ^{33}P)の緯度分布、2006年度日本海洋学会春季大会、横浜、2006.03
- ⑲ 青野 辰雄、中西 貴宏、山田 正俊、日下部 正志：現場型超大容量海水濾過装置を用いた西部北太平洋表層におけるトリウム同位体の濃度分布について、第7回「環境放射能」研究会、つくば、2006.03
- ⑳ 中西 貴宏、青野 辰雄、山田 正俊、日下部 正志：現場型超大容量海水濾過装置を用いた西部北太平洋における放射性リンの分布、第7回「環境放射能」研究会、つくば、2006.03

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5)一般への公表・報道

なし

(6)その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

主に国内外の学会等における講演で成果を積極的に公表して来た。本プロジェクトで開発した現場型超大容量海水濾過装置システムや成果に関して他の研究機関から問合せもあり、今後の新しい研究の萌芽に結びつく可能性がある。これまでの成果を学会や誌上で発表することにより、成果の広報や普及に努め、地球温暖化対策の一つでもある海洋における炭素循環の解明ができる研究基盤への貢献を行う。