

— 2017年度日本海洋学会岡田賞受賞記念論文 —

植物プランクトン動態および生元素循環に 対する海洋酸性化の影響評価*

杉江 恒二†

要 旨

大気中の二酸化炭素濃度 (CO₂) の増加に起因する海洋酸性化は、世界中で進行している環境変化である。この環境変化が多くの生物に影響を及ぼすことは明らかになってきたが、海洋生態系の基盤を成す植物プランクトンに及ぼす影響、特に海洋酸性化とそれ以外の要因との複合影響については、ほぼ未解明である。そこで著者らは、鉄制限海域であるベーリング海海盆域において CO₂ と鉄の操作実験を行った。さらに、海水中の CO₂ と生物に利用可能な鉄を独立させて任意の濃度に制御する実験系を新規に確立し、海洋酸性化と鉄濃度の相互作用が珪藻の増殖過程と生元素動態に及ぼす影響について調査した。一連の研究によって、海洋酸性化が生物に利用可能な鉄濃度を減少させる可能性があること、および、CO₂ と鉄の濃度変化のそれぞれが、個々の生元素動態に異なる影響を与えることを明らかにした。本稿では、著者らのこれまでの研究を概説するとともに、近年の海洋酸性化に関する研究動向と今後の課題についても紹介する。

キーワード：海洋酸性化、植物プランクトン、培養実験、栄養塩、鉄

1. はじめに

化石燃料は現代の人類活動を支える必要不可欠なエネルギー源である。昨今の活発な人類活動によって、約3億年前から脈々と蓄積されてきた化石燃料は、約300年間の間(西暦1900–2200年)に燃やし尽くされる勢いである。このことは、陸上および水生植物の光合成によって

バイオマスに固定された二酸化炭素 (CO₂) が、固定速度の100万倍で再び大気に戻されているとも言える。化石燃料の燃焼によるCO₂排出量の、2006–2015年の期間における年間平均値は34 ± 1.8 Gtと推計されており、そのうち約28%の9.5 ± 1.8 Gtが海水に溶け込んでいる(Le Quéré *et al.*, 2016)。海水に溶け込んだCO₂は、熱力学的に不安定な炭酸(H₂CO₃)を経てCO_{2(aq)}と重炭酸イオン(HCO₃⁻)に分配され、水素イオン(H⁺)を放出する。大気CO₂の溶解によるH⁺濃度の上昇は、海水に存在していた炭酸イオン(CO₃²⁻)やホウ酸塩による緩衝を受けるものの、海水のpHを低下させる。大気中のCO₂濃度の上昇が引き金となって海洋表層のpHが低下する化学反応に不確定要因は少なく、化石燃料の使用が続き限り、海水のpHの低下は確実に進行する(Doney *et al.*,

* 2017年12月4日受領; 2018年1月13日受理

著作権: 日本海洋学会, 2018

† 国立研究開発法人海洋研究開発機構

〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15

TEL: 046-867-9449 FAX: 046-867-9455

e-mail: sugie@jamstec.go.jp

Table 1. Decreasing trend of seawater pH at the surface in the world.

| Location | Period | Ocean | pH (decade ⁻¹) | Reference |
|---|-----------|----------------|----------------------------|---------------------------------------|
| Northern Hemisphere | | | | |
| Iceland Sea (68°N, 12.7°W) | 1983–2012 | Atlantic | -0.014 ± 0.005 | Bates <i>et al.</i> (2014) |
| Irminger Sea (64.3°N, 28°W) | 1983–2012 | Atlantic | -0.026 ± 0.006 | Bates <i>et al.</i> (2014) |
| Tatoosh Island (48.3°N, 124.7°W) | 2000–2007 | Pacific | -0.45 (-0.39 to -0.54) | Wootton <i>et al.</i> (2008) |
| KNOT and K2 (44°N, 155°E and 47°N, 160°E) | 1999–2015 | Pacific | -0.025 ± 0.010 | Wakita <i>et al.</i> (2017) |
| BATS (32°N, 64°W) | 1983–2012 | Atlantic | -0.017 ± 0.001 | Bates <i>et al.</i> (2014) |
| ESTOC (29°N, 15.5°W) | 1995–2012 | Atlantic | -0.018 ± 0.002 | Bates <i>et al.</i> (2014) |
| 15–33°N, 137°E (winter) | 1983–2008 | Pacific | -0.018 ± 0.001 | Midorikawa <i>et al.</i> (2010, 2012) |
| ALOHA (22.75°N, 158°W) | 1988–2008 | Pacific | -0.019 ± 0.002 | Dore <i>et al.</i> (2009) |
| CARIACO (10.3°N, 64.4°W) | 1995–2012 | Atlantic | -0.025 ± 0.004 | Bates <i>et al.</i> (2014) |
| Southern Hemisphere | | | | |
| 40–45°S, 140–155°E | 1969–2003 | Southern Ocean | -0.011 ± 0.004 | Midorikawa <i>et al.</i> (2012) |
| Munida (45.7°S, 171.5°E) | 1998–2012 | Southern Ocean | -0.013 ± 0.003 | Bates <i>et al.</i> (2014) |
| 45–ca. 53°S, 140–160°E | 1969–2003 | Southern Ocean | -0.011 ± 0.004 | Midorikawa <i>et al.</i> (2012) |
| ca. 53–ca. 56°S, 140–155°E | 1969–2003 | Southern Ocean | -0.013 ± 0.003 | Midorikawa <i>et al.</i> (2012) |
| ca. 56–62°S, 140–155°E | 1969–2003 | Southern Ocean | -0.020 ± 0.003 | Midorikawa <i>et al.</i> (2012) |

2009)。大気のコ₂濃度が産業革命前の約280 ppmから2016年の平均値403 ppmに増加していること(Dlugokencky and Tans, 2017)に伴い、既に世界中の海でpHの低下が観察されている(Table 1)。海洋酸性化は、今まさに進行中の環境変化である。

海水のpH(あるいはCO₂濃度や分圧)の変化によって、生物が何らかの影響を受ければ、生態系のバランスが崩れ、あらゆる側面での生態系サービスが劣化する可能性がある。そのため、海洋酸性化が生物に及ぶ影響を把握することは極めて重要である。海水のpHの低下が円石藻による炭酸カルシウム生産量を減少させたことをRiebesell *et al.* (2000)が報告したことを契機に、海洋酸性化が生態系に及ぶ影響を明らかにすることが喫緊の課題であることがロンドン王立協会による政策文書(Royal Society, 2005)やIPCCの第4次報告書(IPCC, 2007)に明記された。海洋酸性化の知見は、上述の科学動向を背景に、2007年を境に急速に蓄積された。Web of Scienceを用いて1990年から2016年までの各年に出版された、“ocean acidification”のキーワードにヒットした論文数をFig. 1に示す。

生物群を特定せずに大局的な見方をしたとき、海洋酸性化が生態系に深刻な影響を与え得ることが、近年の海

洋科学に関する動向から伺える(Rhein *et al.*, 2013; Pörtner *et al.*, 2014)。このことは、2012年の国連持続可能な開発会議(Rio+20)において採択された成果文書(The Future We Want)に「海洋生態系と資源に対する海洋酸性化や気候変化の影響に取り組む戦略への支援を

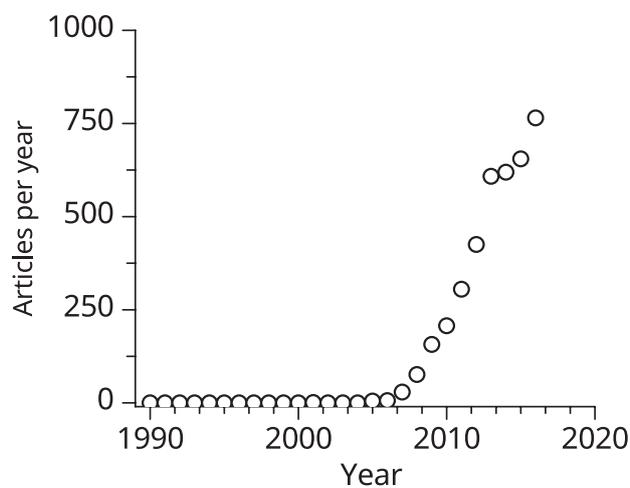


Fig. 1. The annual growth of the number of peer-reviewed articles concerning ocean acidification in Web of Science®.

呼びかける」と明記されたことと、国連開発計画 (UNDP) が 2015 年に採択した持続可能な開発アジェンダを達成するための 17 の持続可能な開発目標 (SDGs) において、「海洋と海洋資源を持続可能な開発に向けて保全し、持続可能な形で利用する (目標 14)」の中に「あらゆるレベルでの科学的協力の促進などを通じて、海洋酸性化の影響を最小限化し、対処する」と記されたことに象徴される (United Nations, 2012, 2015; 外務省, 2015)。また、フューチャー・アース (Future Earth: 持続可能な地球社会に向けて、研究者と社会が連携する、超学際的な地球環境研究に関する国際プログラム) においても海洋酸性化は人類の生活に影響を及し得る環境ストレス要因として取り上げられている (Future Earth, 2016)。その他、海洋酸性化は、2015 年から Future Earth の研究プロジェクトに位置づけられた海洋大気間物質相互作用研究計画 (SOLAS) 並びに海洋生物地球化学・生態系統合研究 (IMBeR) の共同プロジェクト SOLAS/IMBeR Carbon の 3 つの主要な課題の内の 1 つとなっている。SOLAS の 2015-2025 年の 10 年計画 (SOLAS, 2016) や国際学術連合会議 (ICSU) の下に置かれた海洋研究科学委員会 (SCOR) のワーキンググループ (SCOR, 2015) も海洋酸性化を含む複数の環境変化が海洋の生物圏に及ぼす影響を把握する重要性を指摘している。また、2017 年 11 月にドイツのボンにおいて国連気候変動枠組条約 (UNFCCC) 主導で開催された COP23 での、Future Earth とアース・リーグ (Earth League: 地球システムに関する世界的研究者・所の連盟) による共同声明「The 10 science 'must knows' on climate change」に、海洋酸性化の脅威が現在も進行中である旨が記された (Earth League and Future Earth, 2017)。大気にも海水にもありふれた分子であった CO_2 に起因する海洋酸性化の科学は、近年の気候変化に関する研究において重要な位置を占めるようになった。

上に述べた科学情勢は、主に水産重要種であるウニやアワビなどと、熱帯・亜熱帯における生物多様性のホットスポットであるサンゴ礁生態系の基盤を成すサンゴなどが、海洋酸性化に対して脆弱であるという研究結果に基づいている。しかしながら、植物プランクトンに対する海洋酸性化の影響については、未だに解明されていない課題が多い (杉江・芳村, 2011; Pörtner *et al.*, 2014)。

海洋酸性化が植物プランクトンと物質循環に及ぼす影響については、杉江・芳村 (2011) によって包括的にまとめられており、その中で、現在でも取り組むべき重要な課題の幾つかが提示されている。例えば、以下のように言及されている。

- (1) 室内実験ではモデル藻類を使った研究がほとんどであり、個々の種の生息域や生理生態を考慮した研究は非常に限られている
- (2) pH の変化による微量元素の化学形態の変化について考慮されていない
- (3) 溶存有機物並びに微生物食物網を構成する生物群の動態に海洋酸性化が及ぼす影響については報告数が非常に少ない

本論文では、亜寒帯北太平洋において植物プランクトンの増殖を律速させ、環境収容力を制限している要因の鉄に着目し (Nishioka and Obata, 2017)、上述の (1)、(2) の課題の解明に資する、海洋酸性化と鉄との相互作用について調査した研究成果を紹介する。(3) の課題は、現職において取り組んでいる最中であり、未だに知見は不足している (Caron and Hutchins, 2013; Sugie *et al.*, in press)。

2. 海洋酸性化に伴う鉄の利用性の変化が生元素動態に及ぼす影響

本章を理解する上で鍵となる、植物プランクトンにとっての鉄の機能と利用性について、始めに概説する。鉄は、植物プランクトンの光合成や硝酸塩の利用過程において働く酵素の補因子として必須元素であり、細胞内の鉄濃度は海水中と比較して数オーダー高い (Raven *et al.*, 1999)。必須元素であり、かつ、要求量が比較的多いにもかかわらず、海水中の鉄濃度は $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ と極めて低く、さらに利用可能な鉄の形態は溶存無機態 (Fe^+) に限られている。酸素に富む海水中で三価の Fe^+ の溶解度は 0.1 nmol L^{-1} 以下であり、海水中で溶存 (粒径 $< 0.2 \mu\text{m}$) している鉄のほとんどが有機リガンド (L) と錯体 $\{\text{Fe}(\text{III})\text{-L}\}$ を形成していると考えられている (Kuma *et al.*, 1996)。植物プランクトンは、 $\text{Fe}(\text{III})\text{-L}$ 錯体をそのまま取り込むことができないため、細胞表面の酵素で $\text{Fe}(\text{III})$ を L から乖離させてから摂取するか、

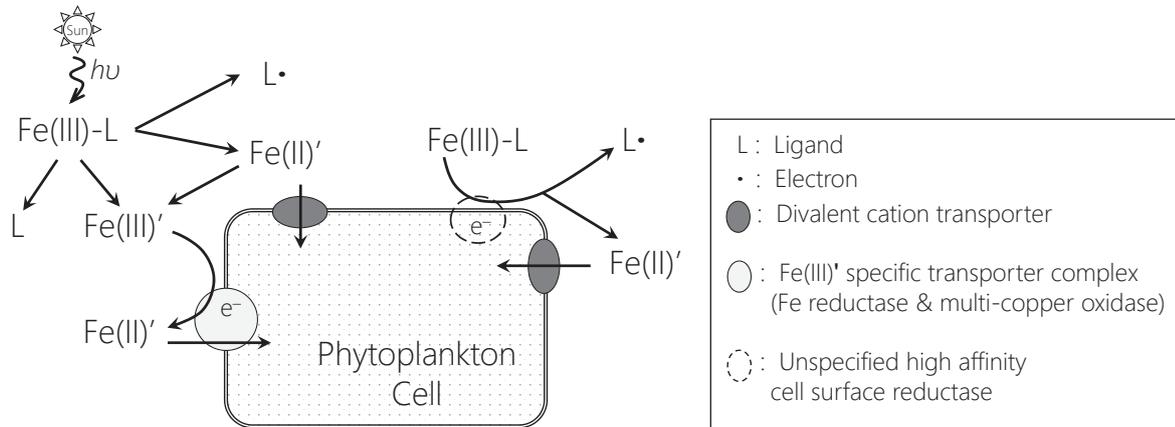


Fig. 2. Schematic illustrations of iron uptake processes involved in marine eukaryotic phytoplankton. Adapted from Shaked *et al.* (2005), Salmon *et al.* (2006), and Kustka *et al.* (2007).

あるいは太陽光で L が Fe (III) から電子を受け取って酸化され、生成した Fe (II) を利用するかのどちらかである (Fig. 2; Morel *et al.* (2008) と、その引用文献)。すなわち、鉄の濃度そのものも重要であるが、Fe (III) -L 錯体の結合安定度も植物プランクトンが鉄を利用する上で重要なパラメータである。

2.1. 自然プランクトン群集を用いた実験

学術研究船「白鳳丸」KH09-04 次航海に乗船し、ベーリング海の高緯度域 (北緯 53° 05', 西経 177° 00') の海水を用いた培養実験を行った (Sugie *et al.*, 2013; Yoshimura *et al.*, 2014; Endo *et al.*, 2015)。ベーリング海の高緯度域は、鉄の不足により植物プランクトンの生物量が制限され、硝酸塩をはじめとした栄養塩が残存している High Nutrient Low Chlorophyll (HNLC) 海域である (Leblanc *et al.*, 2005)。全海洋に占める HNLC 海域の面積は約 30% と考えられている (Moor *et al.*, 2013)。このため、鉄不足のプランクトンの群集組成や生元素動態に与える海洋酸性化の影響を把握することは極めて重要だと考えられる。

培養に用いた試水中の植物プランクトン群集の増殖が鉄律速にあるかどうかを調査するため、並びに、鉄が欠乏した状態と豊富な状態での CO₂ に対する応答を調べるため、鉄を添加しない系 (Control) と鉄を添加した系 (+Fe) の実験を設定した。Control と +Fe の両系列にお

ける試水の炭酸系は、CO₂ 濃度の異なる空気を海水に吹き込むことで調節した。その空気の CO₂ 濃度は 180, 380, 600 および 1000 ppm に設定した。培養に用いた約 300 L の海水は、Niskin-X 採水器を用いて採取し、6 本の 50 L ポリプロピレン製カーボーイに分取した。4 本の 50 L カーボーイには、最終濃度が 5 nmol L⁻¹ になるように鉄 (FeCl₃ を 5 mmol L⁻¹ HCl に溶解させた 25 μmol L⁻¹ Fe (III) の stock を使用) を添加し、残りの 2 本には何も添加しないことで、それぞれ +Fe (Fe180, Fe380, Fe600 および Fe1000 区とする) および Control (C380 および C600) の系列に用いた。それぞれの 50 L カーボーイから 3 本の 10 L ポリカーボネートボトルに分注した後、各 CO₂ 濃度の空気を 3 本ずつの 10 L ポリカーボネートボトルに直接吹き込むことで、培養系内における異なる鉄濃度および CO₂ 濃度を実現した。培養に用いる試水が触れる全ての実験器具は、何段階もの酸洗浄と超純水洗浄を繰り返すクリーンテクニックを適用することにより、微量元素の汚染リスクを回避した (Obata *et al.*, 1993)。

約 1 週間に及ぶ実験期間中、毎日、栄養塩とクロロフィル *a* (Chl-*a*) を採取し、2~3 日おきに、全炭酸 (DIC)、アルカリ度 (TA)、粒状有機炭素 (POC)、粒状窒素 (PN)、生物起源ケイ素 (BSi)、溶解有機炭素 (DOC)、溶解有機リン (DOP)、植物プランクトンの光合成 (補助) 色素、DNA、RNA および光合成活性 (F_v/

F_m), 検鏡用試料を採取した。実験開始時と終了時には、未ろ過の全可溶性鉄(粒状+溶存鉄)の試料を採集した。栄養塩, DIC, TA, DOC, 全可溶性鉄の試料については、標準物質とともに試料を分析することで、それぞれの分析値のトレーサビリティを担保した。なお、鉄の利用性の低下によって珪藻類が利用するケイ素と窒素の割合が上昇することはよく知られている(Takeda, 1998; Sugie *et al.*, 2010)。そこで、Controlの系では培養3日目、+Feの系では培養2日目に、10Lのポリカーボネートボトルから170 mLのポリカーボネートボトルに分取し、PDMPO(2-(4-pyridyl)-5-((4-(2-dimethylaminoethyl-aminocarbonyl)-methoxy)phenyl)oxazole: Lys-oSensor™ Yellow/Blue DND-160, Thermo Fisher Scientific社)を添加した後、24時間の培養実験を行った。PDMPOは増殖中に珪藻被殻に取り込まれるため、異なる環境で増殖した珪藻被殻の質の変化を捉えることが可能である(Leblanc and Hutchins, 2005)。PDMPOでラベリングした珪藻被殻は、蛍光顕微鏡-デジタルカメラシステムを用いて撮影し、ImagePro Plusを用いた画像解析によりPDMPOの輝度値を種毎に比較した(Fig. 3の(c)と(d))。

実験に使用した海水のNO₃濃度は18 μmol L⁻¹と高い一方で、溶存鉄濃度は0.17 nmol L⁻¹と低く、植物プランクトンが鉄制限により栄養塩を利用し切れていない状態だったと考えられる。しかしながら、Chl-*a*濃度は約2 μg L⁻¹と比較的高く、10 μm以上の大型画分が65%を占めていたことと、優占していた珪藻類の多くが休眠胞子を形成する沿岸種(例えば、*Chaetoceros constrictus* および *Chaetoceros diadema*)であったことから、アリューシャン列島の影響を少なからず受けている可能性が考えられた。CO₂濃度の高低に拘わらず、植物プランクトンの比増殖速度は鉄の添加により加速し、F_v/F_mを上昇させたため(Control: 0.21-0.38; +Fe: 0.46-0.56)、Controlの植物プランクトン群集は鉄律速の状態と考えられた。さらに、C380区と比較して、C600区のChl-*a*の比増殖速度並びにF_v/F_m値(C380区: 0.32-0.38; C600区: 0.29-0.32)は有意に低下していた(Fig. 3の(a))。一方、鉄を添加した系列においては、CO₂濃度の違いによる比増殖速度とF_v/F_m値に有意な変化は見られなかった。培養期間中に生産されたBSiとPNの比は、+Feの

系列と比較してControlの系において有意に高くなり、さらに、C600区の値は、C380区と比較して有意に高くなった(Fig. 3の(b))。実験期間を通じて生物量で優占していた*Chaetoceros*属珪藻のPDMPOの蛍光値は、BSi:PN比の変化を引き起こすほどの大きな変化は見られなかった。また、Chl-*a*増加分当たりのケイ酸の利用量に変化がなかった。一方、Chl-*a*増加分当たりの硝酸塩の利用量は、C380区と比較してC600区において低下していた。すなわち、BSi:PNの値を変化させた要因は、生体内の窒素含量であった可能性が高い。炭素を固定するタンパクであるRubisCOの大サブユニットをコードする遺伝子*rbcL*の発現量が、珪藻類において、CO₂の増加とともに低下していたことも、細胞当たりの窒素含量の低下を一部支持する(Endo *et al.*, 2015)。

上述の結果から、CO₂濃度が増加したとき、HNLCにおける植物プランクトン群集は、群集全体の比増殖速度を低下させるとともに、窒素と比較してケイ素を多く利用する傾向を持つことが明らかになった(Sugie *et al.*, 2013)。また、植物プランクトンの色素の解析から、CO₂濃度が増加したときに珪藻類の優占度が低下する一方で、ハプト藻や渦鞭毛藻が増加する可能性も明らかになった(Endo *et al.*, 2015)。すなわち、HNLC海域における海洋酸性化は、生物ポンプの弱화를引き起こす可能性がある。一方、鉄が豊富にあるときには、CO₂濃度の増加が植物プランクトン群集の組成や炭素固定の活性および物質循環パラメータに及ぼす影響はほとんど見られなかった。C380区とC600区の結果で見られた違いは、Controlと+Fe区における変化が拡大したような傾向、すなわち、C600区において鉄濃度が低下したときと同じような結果と見てとれる。培養終了時における全可溶性鉄の濃度に有意な違いはなかったことから(C380区: 0.27 ± 0.02, C600区: 0.29 ± 0.02 nmol L⁻¹)、鉄の濃度ではなく、利用性、すなわち[Fe']が変化した可能性が考えられた。このことは、海水のpHの低下により、鉄との錯安定度が上昇する有機配位子が存在し、植物プランクトンによる鉄の取り込み速度がCO₂の増加によって低下していた過去の報告(Shi *et al.* 2010)と整合的である。しかしながら、自然海水を用いた実験では、pHの低下と鉄の利用性の変化が同時におこる。このため、植物プランクトンに及ぼす、pHの低下あるいはCO₂濃度の上

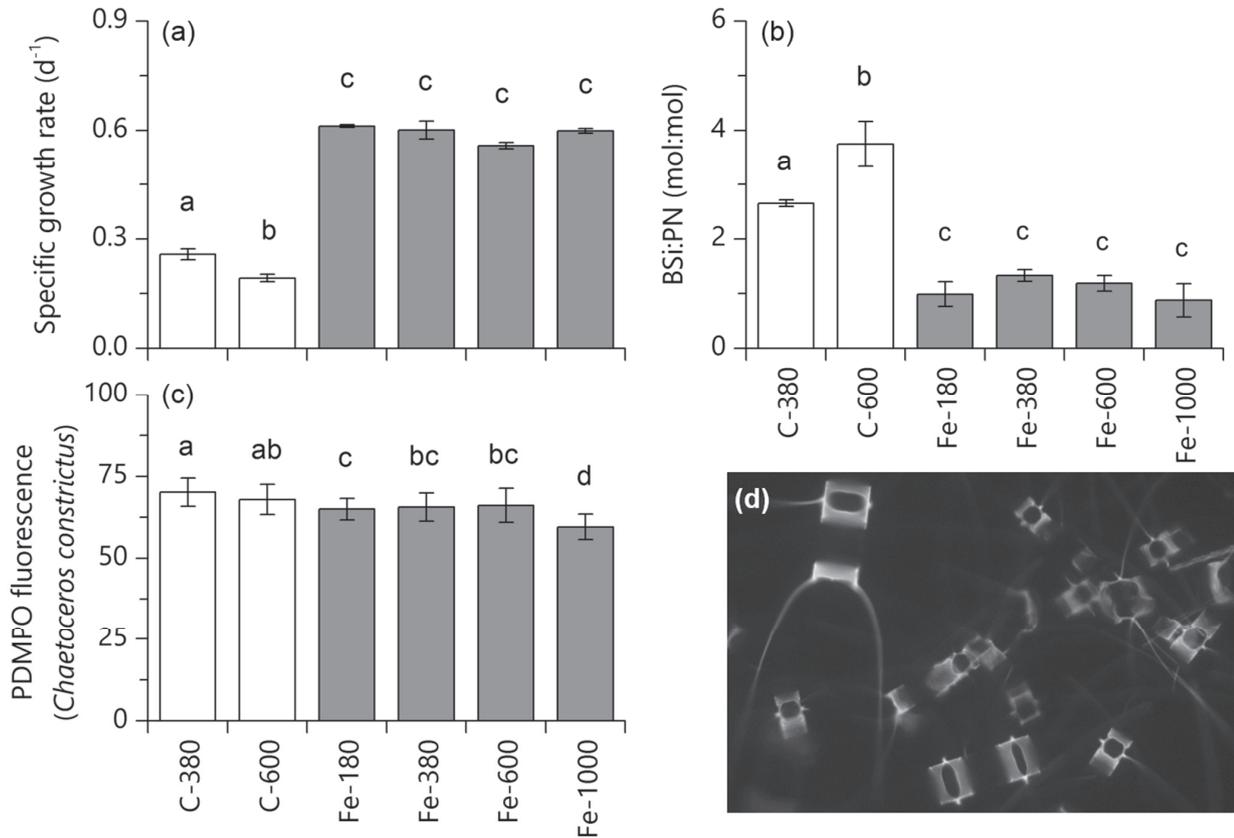


Fig. 3. Selected results of the impact of different CO₂ levels on (a) specific growth rate of phytoplankton in terms of chlorophyll-*a*, (b) produced biogenic silica (BSi) to particulate nitrogen (PN) during the course of experiment in the Bering Sea in September 2009, (c) fluorescence intensity of PDMPO labeled diatom frustule, and (d) the microscopic image of the fluorescent-labeled frustule of *Chaetoceros* spp. Open and gray bars represent the results in the control and iron-added treatments, respectively. Letters above the bars indicate the statistical group of Tukey's test. Adapted from Sugie *et al.* (2013).

昇と鉄の利用性の低下の各々の影響が同じである場合には、区別がつけられない。両者の影響を分離した実験が可能になれば、ベーリング海で行った実験結果の解釈を深化するとともに、HNLCにおける海洋酸性化の影響を解明するための重要な手法になると考えられる。

一方、Yoshimura *et al.* (2014) は、Sugie *et al.* (2013) と同様な実験システムを用いて、HNLC 海域で行われた海洋酸性化を模擬した実験であっても、Sugie *et al.* (2013) と同様な結果が得られないことを報告している。Sugie *et al.* (2013) では沿岸性の *Chaetoceros* 属珪藻が植物プランクトンの生物量において優占していた。それに対し、Yoshimura *et al.* (2014) が報告している 3 回の

実験では、珪藻の優占度が低く、かつ、外洋性の珪藻 (例えば *Pseudo-nitzschia* 属) が多く見られた。このことは、優占する植物プランクトンの違いが海洋酸性化の影響の現れ方を変えている可能性を示唆している。このことを明らかにするための最も有効な手段は、単離培養株を用いた実験である。

2.2. 単離培養株を用いた実験

CO₂ 濃度と [Fe'] の両方を互いに独立に変化させることが可能な培地として、自然海水をベースにした Aquil 改変培地を用いることとした。まず、自然プランクトン群集を用いた実験と同様に、CO₂ 濃度の異なる空気を

用いて海水の pH を調節した。Aquil 培地では、Fe(III) と EDTA の濃度比を変えることで Fe(III)-EDTA 錯体から乖離する $[\text{Fe}']$ を任意に制御することが可能である (Price *et al.*, 1988/89; Sunda and Huntsman, 2003)。海水中での Fe(III)-EDTA 錯体からの Fe' の乖離定数は、pH に依存する (Sunda and Huntsman, 2003)。このため、用いる CO_2 濃度から予想される pH と添加する鉄および EDTA の濃度から $[\text{Fe}']$ を算出することができ (Fig. 4), pH と $[\text{Fe}']$ を独立して操作することが可能となる。また、全アルカリ度 (TA) の電位差滴定分析の際、pH 4 以下では EDTA イオンが H^+ と結合するため、約 pH 3 まで滴定する通常の測定法では正しく分析できない。Sugie and Yoshimura (2013) では、pH 4 までの滴定プロセスの改変と測定データの再解析により、分析誤差を 0.1% 以下まで低減させる方法を確立し、TA の測定を行った。

植物プランクトンの培養株は、珪藻 *Pseudo-nitzschia pseudodelicatissima* (単離者: 杉江) (Sugie and Yoshimura, 2013) と *Thalassiosira weissflogii* CCMP1336 株 (現在

は *Conticribra weissflogii* のシノニム) を用いた (Sugie and Yoshimura, 2016)。前者は主に温帯域の汎存種である。後者は汽水域にのみ生息する種であり沿岸～外洋域には出現しない (Sugie and Suzuki, 2017) が、参照データの多いモデル生物という観点から Sugie and Yoshimura (2016) に用いた。単離株を用いた培養実験では、実験前に約 1 週間、細胞分裂の回数にして 7～10 回程度、実験と同じ環境条件で培養することで、馴致させた。

両種とも、 $[\text{Fe}']$ の上昇により比増殖速度を上昇させたが、 $p\text{CO}_2$ の違いによる変化は見られなかった (Fig. 5 の (a) と (e))。ただし、*P. pseudodelicatissima* については、高い $[\text{Fe}']$ のデータのみ抜き出すと、比増殖速度と $p\text{CO}_2$ の間には有意な正の相関が見られた ($p = 0.01$)。珪藻細胞の BSi:PN 比は、*P. pseudodelicatissima* では $[\text{Fe}']$ および $p\text{CO}_2$ の上昇によって低下する傾向が見られたのに対し、*T. weissflogii* では、Fe-240 区でのみ $p\text{CO}_2$ の上昇によって低下する傾向が見られた。 $[\text{Fe}']$ の変化によって BSi:PN 比は 30-40% の変化を示したのに対し、 $p\text{CO}_2$ の変化による BSi:PN 比は、最大でも

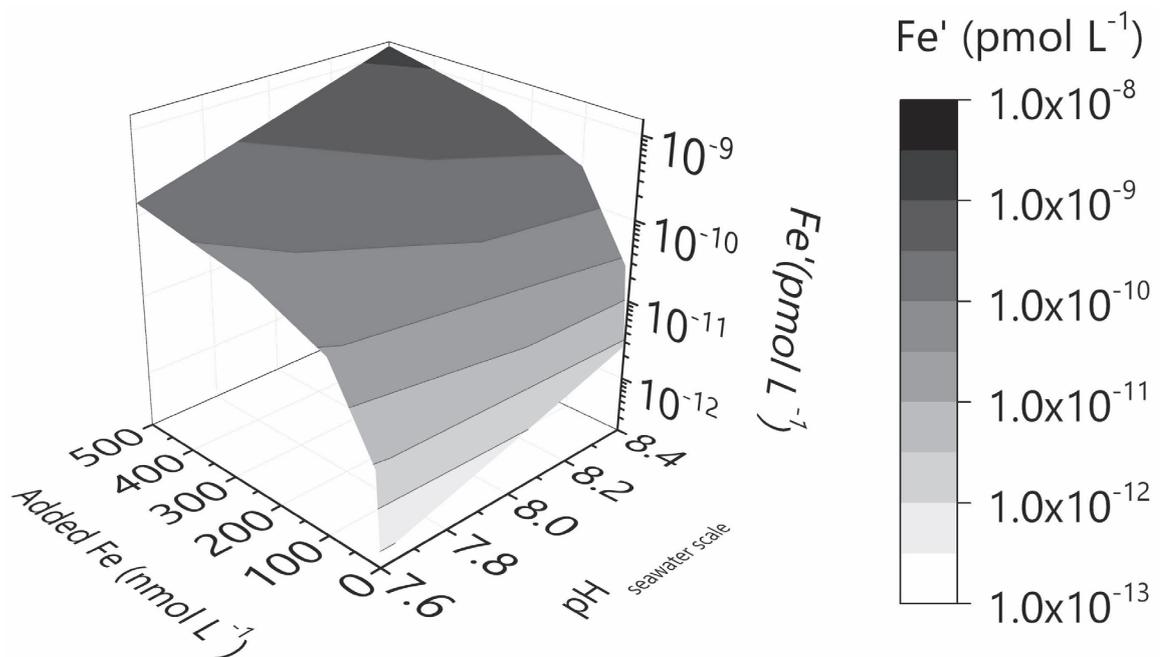


Fig. 4. Estimated Fe' as a function of added Fe and pH levels in seawater after Sunda and Huntsman (2003). The seawater media contains $100\mu\text{mol L}^{-1}$ EDTA and illuminated under $100\mu\text{mol photon m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 12h-light:12-L dark condition using a fluorescent light.

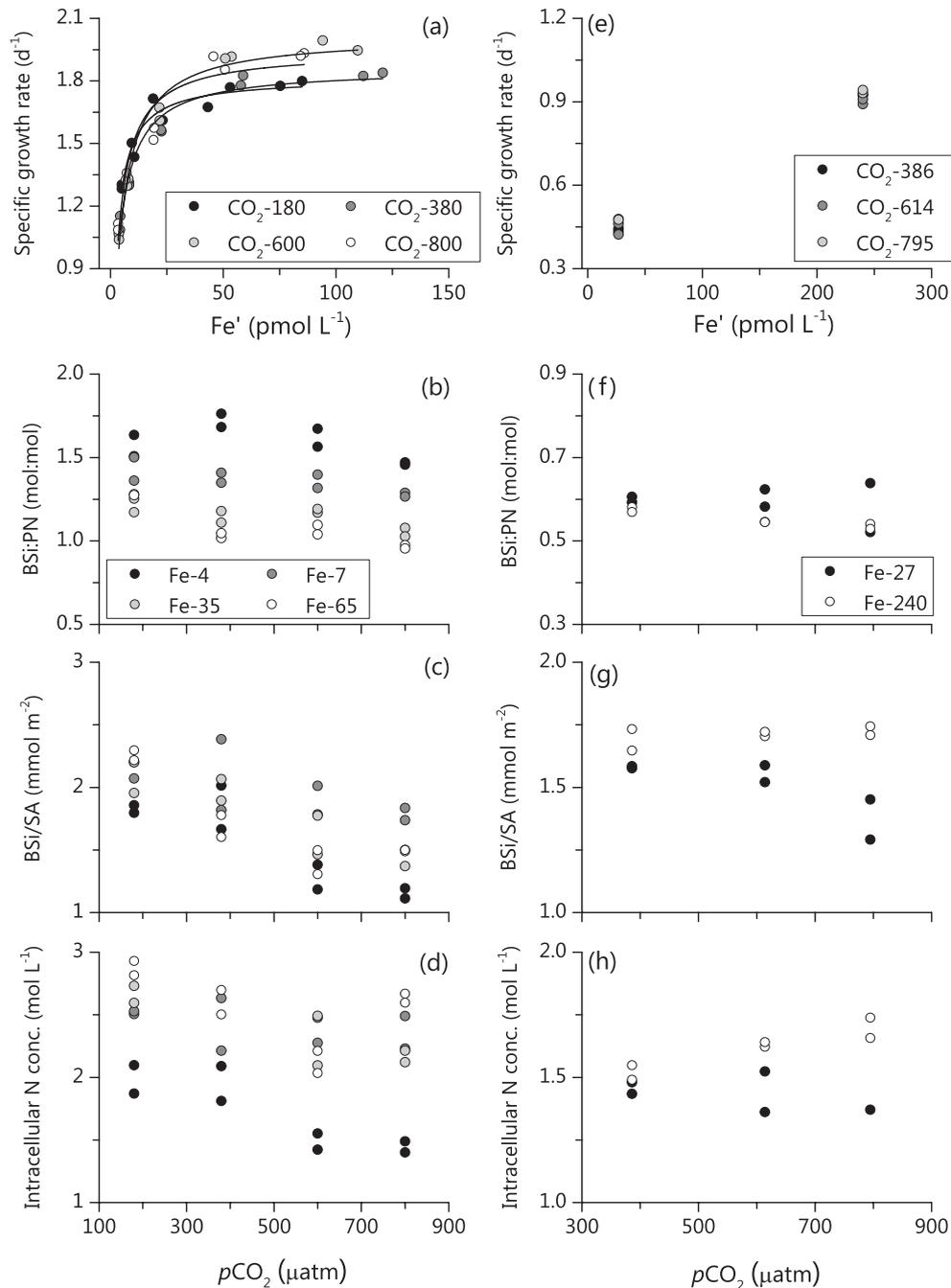


Fig. 5. Growth and elemental dynamics of (a)-(d) *Pseudo-nitzschia pseudodelicatissima* and (e)-(h) *Thalassiosira weissflogii* grown under different pCO_2 and dissolved inorganic iron (Fe') conditions. (a) and (e) specific growth rate, (b) and (f) biogenic silica (BSi) to particulate nitrogen (PN) ratio, (c) and (g) BSi per unit surface area (SA), and (d) and (h) intracellular nitrogen concentrations of diatoms. Lines in (a) represent curve fitting using Michaelis-Menten equation. Numbers after the legends of CO_2 and Fe- represent pCO_2 levels in μatm and Fe' concentrations in $pmol L^{-1}$, respectively. Note that the data of Fe-20 treatment in *P. pseudodelicatissima* culture experiment was eliminated from the figure to improve visibility. Figures were redrawn from the data in Sugie and Yoshimura (2013, 2016).

20%程度しか変化しないことも明らかになった。*Pseudonitzschia pseudodelicatissima* では $[\text{Fe}']$ に拘わらず、*T. weissflogii* では Fe-27 区のみで、 $p\text{CO}_2$ の上昇によって単位表面積当たりのケイ素含量 (BSi/SA: 被殻の厚さの指標) を低下させていた。 $[\text{Fe}']$ が BSi/SA に与える影響は、*T. weissflogii* のみに現れ、 $[\text{Fe}']$ の低下により BSi/SA 値は低下した (Fig. 5 の (c) と (g))。両種共に $[\text{Fe}']$ の低下によって細胞内の窒素の濃度は低くなる傾向が見られた。一方、 $p\text{CO}_2$ の変化の影響は不明瞭であり、*T. weissflogii* の Fe-240 区においてのみ、 $p\text{CO}_2$ と細胞内の窒素濃度との間に正の相関が見られた (Fig. 5 の (d) と (h))。

Sugie and Yoshimura (2013) は、*P. pseudodelicatissima* の BSi:PN 比は $[\text{Fe}']$ と $p\text{CO}_2$ の両方の影響を受けることを明らかにした。これは、ケイ素動態が主に $p\text{CO}_2$ に応じた変化を示したのに対して、窒素動態は $[\text{Fe}']$ によって変化していた事による。一方、*T. weissflogii* のケイ素と窒素の動態については、 $[\text{Fe}']$ の高低によって $p\text{CO}_2$ に対する応答が異なっていたが、両元素の動態が BSi:PN 比において変化を打ち消し合うように変化する結果、ほぼ一定な値を取ることが明らかになった (Sugie and Yoshimura, 2016)。Sugie and Yoshimura (2013) によって開発した新規培養手法を用いた一連の研究は、珪藻の中でも種によって、 $p\text{CO}_2$ と $[\text{Fe}']$ の相互作用が生元素動態に及ぶ影響が異なることを明らかにし、植物プランクトン群集の中での優占種の違いが、 $p\text{CO}_2$ の変化に対する HNLC 海域における物質循環過程を変える可能性があることを初めて提示した。

2.3. 自然プランクトン群集と単離株を用いた実験のまとめ

ベーリング海で行った海洋酸性化の影響評価実験では、鉄無添加の系において $p\text{CO}_2$ が上昇すると BSi:PN 比が上昇するなどの応答がみられ、HNLC 海域での pH の低下は植物プランクトン群集の鉄律速をいっそう厳しくするような結果であった (Sugie *et al.*, 2013)。培養株を用いた実験から、海水の $p\text{CO}_2$ の上昇は、 $[\text{Fe}']$ の違いに拘わらず、BSi:PN 比を低下させることはあっても上昇させることはなかった。一方、 $[\text{Fe}']$ の低下は、Sugie and Yoshimura (2013, 2016) で用いた 2 種の珪藻の BSi:PN 値を上昇させる要因であり、この傾向はこれま

での研究結果と合致する (Bucciarelli *et al.*, 2010; Takeda, 1998, Sugie *et al.*, 2010, Sugie and Kuma, 2017)。すなわち、ベーリング海で観測された高 CO_2 、かつ、鉄制限環境における BSi:PN 値の上昇は、海水の pH の低下に伴う鉄の利用性の低下である可能性が高い。これら一連の研究から、海洋酸性化は海洋生態系サービスの基盤である栄養塩循環過程に影響を与える要因になり得ると結論づけられる。

しかしながら、Yoshimura *et al.* (2014) で報告された、Sugie *et al.* (2013) 以外の HNLC 海域で行われた海洋酸性化実験において同様の傾向が観察されなかった事実については、さらなる研究により原因を究明する必要がある。植物プランクトン群集の (優占) 種の違い、特に、沿岸性か外洋性かなど、生息環境の違いが実験結果に影響を与えるかどうかは、今後も知見を蓄積していかなければならない。例えば、沿岸性種の方が CO_2 濃度の増加に伴う $[\text{Fe}']$ の僅かな低下に対して外洋性種より強いストレスを感じる可能性がある (例えば、Sunda and Huntsman, 1995)、2009 年のベーリング海の実験でのみ CO_2 の増加とともに BSi:PN や F_v/F_m 値の低下が見られたことに適切な解釈を与える。事実、著者の未公表データおよび Sunda and Huntsman (1995) より、沿岸性と言われるモデル珪藻 (*Thalassiosira pseudonana* and *T. weissflogii*) の Fe' に対する増殖の半飽和定数 (k_s) 並びに親和性 (α : Michaelis-Menten 式の初期傾斜) は外洋性種を含めた他の種より約 1 桁高い (Fig. 6)。本研究では珪藻が優占する天然プランクトン群集および 2 種の珪藻の単離株を用いた実験を行ったのみであり、海洋酸性化と鉄との相互作用が生態系と物質循環に及ぶ影響について理解を深めるためにはさらなる知見の蓄積が望まれる。海洋酸性化の影響が海域あるいは水塊毎に異なるのであれば、プランクトン群集の生物地理学的な情報が極めて重要であり、今後も注力する必要がある (Sugie and Suzuki, 2015, 2017)。また、pH の変化によって鉄の利用性が変化する可能性については、天然に存在する鉄-有機配位子の錯体の安定度が pH によって変化するのか、海域による有機配位子の質的变化はあるのか (Gledhill *et al.*, 2015; Stockdale *et al.*, 2016)、などの新たな研究課題を生み出すことで、より深く海洋システムを理解するための研究にも貢献している。

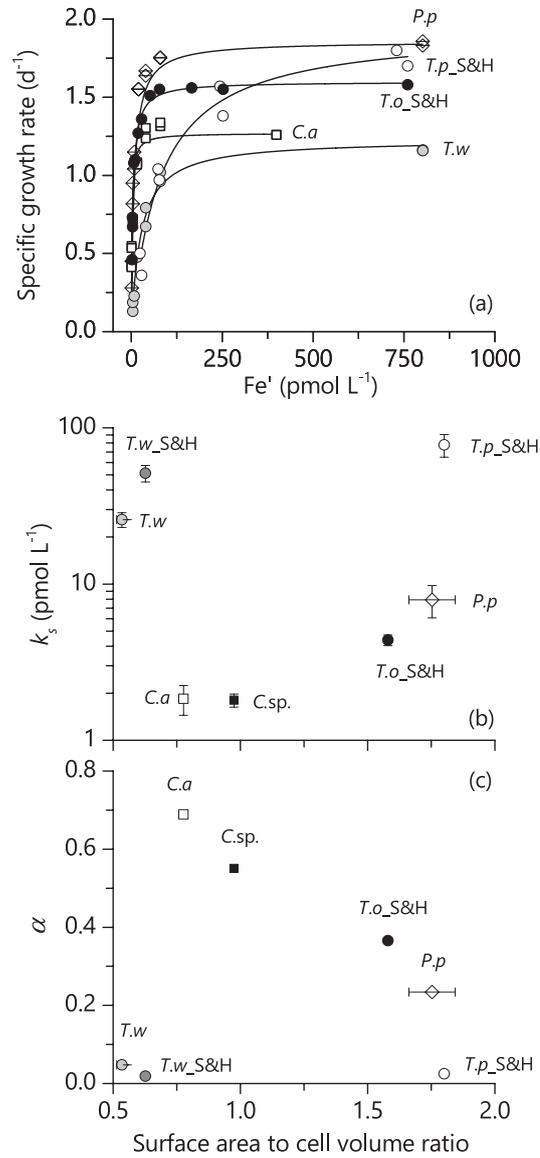


Fig. 6. (a) Growth response of five diatom species against dissolved inorganic Fe (Fe') concentrations and lines represent curve fitting using Michaelis-Menten equation. (b) Relationship between half saturation constant for Fe' and surface area to cell volume ratio and (c) relationship between initial slope of Michaelis-Menten equation and surface area to cell volume ratio. Abbreviation of diatom species: *C.a.*: *Chaetoceros affinis* (isolated by Koji Sugie from coastal region); *C.sp.*: *Chaetoceros* sp. (kindly provided from Dr. Koji Suzuki, Hokkaido University, isolated from Oyashio region); *P.p.*: *Pseudo-nitzschia pseudodelicatissima* (isolated by Koji Sugie from coastal region); *T.o_S&H*: *Thalassiosira oceanica*, data reported by Sunda and Huntsman (1995); *T.p_S&H*: *Thalassiosira pseudonana*, data reported by Sunda and Huntsman (1995); *T.w.*: *Thalassiosira weissflogii* (CC-MP1336); *T.w_S&H*: *T. weissflogii*, data reported by Sunda and Huntsman (1995). Data of *C.a.*, *C.sp.*, *P.p.*, and *T.w.* are Sugie's unpublished data. Surface area of some *Thalassiosira_S&H* were estimated from reported cell volume data and empirical diameter (AL) to cell height (PA) ratio of each species; AL:PA of *T.o.*, *T.p.* and *T.w.* are 2:1, 2:3, and 1:1, respectively. Note *T.o_S&H*, *T.p_S&H* and two *T.w.* strains were isolated from oceanic region, coastal region, and brackish waters, respectively.

3. おわりに

HNLC 海域において、CO₂ 濃度の増加による海水の酸性化は、珪藻のような比較的大型の植物プランクトンの増殖を抑制し、ケイ素が窒素と比較して多く使われることを見いだした。さらに、pCO₂ と生物に利用可能な鉄の濃度を独立させて制御する実験システムを構築し、珪藻の単離株を用いた室内実験に適應することで、pCO₂ の上昇ではなく、鉄の利用性の低下が BSi:PN 値を上昇させる要因であることを明らかにした。しかしながら、Yoshimura *et al.* (2014) に取りまとめられた過去 4 回の HNLC 海域における海洋酸性化の影響評価実験の中では、BSi:PN 値の変化をとらえたのは沿岸性珪藻の優占度が高かった Sugie *et al.* (2013) の研究のみである。また、植物プランクトン群集や生元素の動態は、pCO₂ の変化に対して常に一定の変化傾向を示すわけでもない。単離株を用いた実験における生元素動態は pCO₂ の変化に対して一定の方向性を持った変化を示すことから、海洋酸性化に対する天然プランクトン群集の応答はボトムアップ (≡植物プランクトンの変化) 以外の要因も考慮する必要があるだろう。そこで筆者は、2017 年より希釈培養法 (Landry and Hassett, 1982; Chen, 2015) を海洋酸性化の実験に適應することで、微小動物プランクトンによるトップダウンを考慮した実験を開始しており、pCO₂ の上昇が 10 μm 未満の小型の植物プランクトンの増殖速度を上げることを捉えている (杉江, 未発表データ)。微小動物プランクトンだけでなく、幼生時に海洋酸性化の影響を受けやすいメソ動物プランクトンと大型植物プランクトンとの関係性に及ぶ pCO₂ の影響についての知見は著しく不足している。自然プランクトン群集や生元素の動態が pCO₂ の変化に対して時折非線形になるメカニズムを解明するためには、さらなる研究努力が必要と考えられる。

近年、培養実験での CO₂ 操作実験の環境と実際に進行している海洋酸性化とは、pH の変化する時間スケールが違うことに注目が集まっている。すなわち、実験では数分から数日の間に CO₂ 環境を変えることがほとんどであるが、CO₂ の排出規制に特段の努力が払われないような社会経済的シナリオにおいても約 80 年後における海

洋表層の pH の低下分は 0.3-0.4 であり、実際の海洋酸性化は実験室で起こる現象より圧倒的に遅いことは明らかである (Doney *et al.*, 2009)。そこで、より長期的な実験が行われるようになってきている。通常は 1 週間程度の海洋酸性化の影響評価実験を 1 から数年程度の期間続けることで、実験に使用した培養株に CO₂ 濃度上昇に依存した不可逆的な適應応答が起こることが、緑藻 *Chlamydomonas* やシアノバクテリア *Trichodesmium* で報告されている (Collins and Bell, 2004; Collins *et al.*, 2014; Hutchins *et al.*, 2015; Walworth *et al.*, 2016)。また、長期実験における適應応答は、短期実験における表現型の可塑性が鍵になっていることが多い (Collins *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016)。このことは、海洋酸性化の研究においても様々な時間スケールでの実験を引き続き行うことが重要であることを示している。例えば、沿岸域における日周変化や季節変動は人為起源の海洋酸性化と比較して短期間に起こる CO₂ 環境のじょう乱であり (例えば、Wotton *et al.*, 2008)、短期間の操作実験は、自然に起きている環境変動とプランクトン動態の相互作用を理解する上で有用な手段と考えられる。対象生物の生息環境に依って細やかに環境条件を操作することは、プランクトンのみならず全ての生き物の実験において重要であろう。

海洋酸性化は恐らく単独では進行しない環境変化であることも忘れてはならない。地球気温の将来予測にはさまざまな不確定要素はあるが、海洋酸性化は温暖化とともに顕在化してゆくことが想定される。さらに、海域毎に植物プランクトンの増殖を律速する栄養塩の種類や、将来起こりうる環境じょう乱が異なると考えられる (Moor *et al.*, 2013; Boyd *et al.*, 2015)。例えば、北極や南極海では海水の融解に伴って塩分の低下と光環境の好転が起き得るし、都市化の進む沿岸域では都市排水や工場排気に由来する NO_x や SO_x などの酸性ガス、有機物や有害金属などによる汚染の進行が想定される (Doney, 2010; AMAP, 2013)。室内での培養実験や現場海域での観測研究の質を向上させるために、海域毎の特性を把握し、いずれの環境じょう乱が生態系に深刻な影響を及ぼすかを注意深く検討し、研究を進める必要がある (杉江・芳村, 2011; Boyd *et al.*, 2015)。

海洋酸性化が植物プランクトンや生元素動態に与える影響は、種や群集組成によっても異なるし、植物プラン

クトンの栄養状態（本論文では鉄の有無）によっても変わることが著者らの研究により明らかになった。植物プランクトンに限らず、海洋酸性化の影響は対象生物にとってのデメリットあるいはメリットが生じることもあれば、何の影響も現れないことがある（Kroeker *et al.*, 2013; Browman, 2016, 2017）。すなわち、多種多様な生物が混在する自然環境では、海洋酸性化によって種間競争や種間相互作用に影響が生じ、現在とは異なる定常状態が生まれると考えられる。残念ながら、現在まで得られた数多くの海洋酸性化に関する知見に思いを馳せても、将来の人類が享受できる生態系サービスが、現代と異なる定常状態の生態系においても現在と同等に得られるのかを予測することは、現状では困難を極める。予測できない事態が起こる可能性があるのであれば、究極的にはCO₂の純排出量をゼロにし、海洋酸性化の影響を最小限化することが最も有効な対策だと結論づけられる（United Nations, 2012, 2015; 外務省, 2015）。我々研究者は、予測の厳しい事態を少しでも改善するように着実に研究を進め、知見を蓄積する努力を継続しなくてはならない。海洋酸性化の研究の発展を契機として、CO₂が生態系動態を変化させる要因であることが明確になってきた今、CO₂は生態“系”における研究対象の欠かせない一要素として今後も継続して調査し続けることが重要である。

謝 辞

この度は栄誉と伝統のある日本海洋学会岡田賞を賜り、身に余る光栄に存じます。推薦し続けてくださった皆さま、選考に携わった皆さまには心より御礼申し上げます。また、この栄誉に甘んじることなく今後も生物海洋学、教育、広報等、様々な側面における海洋学の発展に貢献できるように努力することをここに誓います。

東北大学に入学後、谷口旭先生の生物海洋学の講義が大変面白く、生物海洋学講座に配属したことが、今日のめまぐるしくもやり甲斐のある研究生活に繋がるとは当時は思いも寄りませんでした。東北大学で谷口先生に指導をして頂いた約3年間の研究室での生活、並びに谷口先生の示唆に富む数多くの著作物や日常の会話が私のプランクトン生態学に関わる知識の根幹を成し、さらに新たなアイデアの源になっております。心より御礼申し

上げます。当時講座に所属していた諸先輩方にも恵まれており、特に植物プランクトンの観察法や生態学の知識については一宮陸雄博士および五味泰史博士より、精密な培養実験法については有田康一博士より、現場での試料の採取や処理については秋保太郎博士、遠藤裕子博士、本田亮氏より多くの知識や技術を教えて頂いたことは今でも私の研究活動の基盤をなしております。

博士課程後期において北海道大学に移り、久万健志先生の研究室で過ごしたことで、今日の研究スタイルを築くことができました。現職まで研究生活が続けられたのは、「実験室内での単離株を用いた培養実験と、自然プランクトン群集を使った実験の両方でできた方が良い。」という久万先生のご指導法の賜だと感じております。また、久万先生にご指導頂いた海中における鉄の動態についての知識は、博士論文のみならずこの度の受賞研究においても欠かすことのできない重要な部分を成すようになりました。厚く御礼申し上げます。船舶を使った観測では、池田勉先生、中塚武博士、西岡純博士、山口篤博士、小針統博士、太田尚志博士には大変お世話になり、数多くの業績につなげることができました。また、当時セミナー等でご一緒する機会の多かった岸道郎先生、門谷茂先生、工藤勲先生および各研究室の同僚、後輩の研究において多方面の海洋学に触れ、知識を深められたことは今でも私の貴重な財産です。

続いて、特別契約研究員として（財）電力中央研究所環境科学研究所に入所し、芳村毅博士とともに海洋酸性化に関する研究に携われたことにより、この度の受賞に繋がる研究活動を行えたことはとても幸運だったと感じております。海洋酸性化の実験手法や精密な化学分析のご指導だけにとどまらず、学生気分の抜け切らない私を研究者として根気よく導いて頂いた芳村博士には本当にお世話になりました。深く感謝しております。また、仲敷憲和博士、佐田幸一博士、吉田義勝博士、津旨大輔博士を始め、同僚の皆さまのお力添え無くしては研究活動に没頭することができなかつたと感じております。素晴らしい研究環境で自由に研究させて頂いたことに厚く御礼申し上げます。

次に、CRESTの博士研究員として北海道大学の鈴木光次博士の元で植物プランクトンの生態学、生物地理学、分類学の研究に携われたことは、自然プランクトン

群集を用いた海洋酸性化の研究成果における理解の深化において鍵となる新たな知識体系を構築することができました。貴重な時間を過ごすことができたことに感謝しております。

現在、国立研究開発法人海洋研究開発機構において、海洋酸性化に加えて温暖化や塩分の変化などの複数環境ストレスがプランクトン群集に及ぶ影響について亜寒帯北太平洋や北極海において研究を進めています。機構では、昨今の若手研究者の研究環境が芳しくない時代にも関わらず、原田尚美博士のもと、生物や化学の研究者だけでなく、数値モデルや大気化学の研究者とともに自由度の高い研究生活を送ることができています。この幸運に恵まれたことへの感謝を忘れず、研究者でいられる限り貪欲に研究活動をして参ります。

北海道大学附属練習船「おしよろ丸」、国立研究開発法人海洋研究開発機構の学術研究船「白鳳丸」、「淡青丸」、および同機構の海洋地球研究船「みらい」、ロシアの海洋観測船「クロモフ号」、国立研究開発法人水産研究・教育機構の漁業調査船「蒼鷹丸」の各船舶の士官、船員の皆さまによる安全かつ円滑な調査協力は、私の研究活動において必要不可欠でした。また、東京大学大気海洋研究所観測研究推進室および株式会社マリン・ワーク・ジャパンの皆さまのサポート無くして船舶観測の成功は成り立ちません。太平洋、オホーツク海、ベーリング海、北極海での航海とともに乗船した多くの研究者と過ごした経験と人脈は掛け替えのない宝物です。また、各所属機関において膨大な書類作業して頂いた事務員の皆さまのご協力に支えられて今日の研究生活を送れている事に対しても感謝の念に堪えられません。

繰り返しになりますが、皆さまには心より感謝申し上げます。また、今後ともご面倒をお掛けすることになりますが、ご指導ご鞭撻のほど、何卒よろしく願いいたします。

References

- AMAP (2013): *AMAP Assessment 2013: Arctic Ocean Acidification*. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. viii + 99 pp.
- Bates, N. R., Y. M. Astor, M. J. Church, K. Currie, J. E. Dore, M. González-Dávila, L. Lorenzoni, F. Muller-Karger, J. Olafsson, and J. M. Santana-Casiano (2014): A time-series view of changing surface ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO₂ and ocean acidification. *Oceanography*, **27**, 126-141.
- Boyd, P. W., S. T. Lennartz, D. M. Glover and S. C. Doney (2015): Biological ramifications of climate-change-mediated oceanic multi-stressors. *Nat. Clim. Change*, **5**, 71-79.
- Brévière, E. and the SOLAS Scientific Steering Committee (eds.) (2016): *SOLAS 2015-2025: Science Plan and Organisation*. SOLAS International Project Office, GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Kiel, 76 pp.
- Browman, H. I. (2016): Applying organized skepticism to ocean acidification research. *ICES J. Mar. Sci.*, **73**, 529-536.
- Browman, H. I. (2017): Towards a broader perspective on ocean acidification research. *ICES J. Mar. Sci.*, **74**, 889-894.
- Bucciarelli, E., P. Pondaven and G. Sarthou (2010): Effects of an iron-light co-limitation on the elemental composition (Si, C, N) of the marine diatoms *Thalassiosira oceanica* and *Ditylum brightwellii*. *Biogeochem.*, **7**, 657-669.
- Caron, D. A. and D. A. Hutchins (2013): The effects of changing climate on microzooplankton grazing and community structure: drivers, predictions and knowledge gaps. *J. Plankton Res.*, **35**, 235-252.
- Chen, B. (2015): Assessing the accuracy of the "two-point" dilution technique. *Limnol. Oceanogr. Methods*, **13**, 521-526.
- Collins, S. and G. Bell (2004): Phenotypic consequences of 1,000 generations of selection at elevated CO₂ in a green alga. *Nature*, **431**, 566-569.
- Collins, S., B. Rost and T. A. Rynerason. (2014): Evolutionary potential of marine phytoplankton under ocean acidification. *Evol. Appl.*, **7**, 140-155.
- Denman, K. L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P. M. Cox, R. E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S. Ramachandran, P. L. da Silva Dias, S. C. Wofsy, and X. Zhang (2007): Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry, p. 501-587. In *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, U.S.A.
- Doney, S. C. (2010): The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry. *Science*, **328**, 1512-1516.
- Doney, S. C., V. J. Fabry, R. A. Feely, and J. A. Kleypas (2009): Ocean acidification: The other CO₂ problem. *Ann. Rev. Mar. Sci.*, **1**, 169-192.
- Dore, J. E., R. Lukas, D. W. Sadler, M. J. Church, and D. M. Karl (2009): Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **106**, 12235-12240.

- Dlugokencky, E. and P. Tans (2017): Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. NOAA/ESRL, www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/, (last accessed on 14 Nov. 2017).
- Earth League and Future Earth (2017): The 10 science ‘must knows’ on climate change. *Report for the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) 23rd Conference of the Parties (COP23), 2017*. 17 pp.
- Endo, H., K. Sugie, T. Yoshimura, and K. Suzuki (2015): Effects of CO₂ and iron availability on *rbcL* gene expression in Bering Sea diatoms. *Biogeosci.*, **12**, 2247–2259.
- Future Earth (2016): Development of an integrated ocean research network Future Earth’s “Ocean KAN”. Workshop summary report. 120 pp.
- Hutchins, D. A., N. G. Walworth, E. A. Wenn, M. A. Saito, D. Moran, M. R. Millvie, J. Gale, and F.-X. Fu (2015): Irreversibly increased nitrogen fixation in *Trichodesmium* experimentally adapted to elevated carbon dioxide. *Nature comm.*, **6**, 8155.
- 外務省 (2015): 我々の世界を変革する：持続可能な開発のための2030アジェンダ (United Nations, 2015 の仮訳). 37 pp.
- Gledhill, M., E. P. Achterberg, K. Li, K. N. Mohamed, and M. J. A. Rijkbergen (2015): Influence of ocean acidification on the complexation of iron and copper by organic ligands in estuarine waters. *Mar. Chem.*, **177**, 421–433.
- Kroeker, K. J., R. L. Kordas, R. Crim, I. E. Hendriks, L. Ramajo, G. S. Singh, C. M. Duarte, and J. P. Gattuso (2013): Impacts of ocean acidification on marine organisms: quantifying sensitivities and interaction with warming. *Glob. Change Biol.*, **19**, 1884–1896.
- Kuma, K., J. Nishioka, and K. Matsunaga (1996): Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.*, **41**, 396–407.
- Kustka, A., A. E. Allen, and F. M. M. Morel (2007): Sequence analysis and transcriptional regulation of iron acquisition genes in two marine diatoms. *J. Phycol.*, **43**, 715–729.
- Landry, M. R. and R. P. Hassett (1982): Estimating the grazing impact of marine microzooplankton. *Mar. Biol.*, **67**, 283–288.
- Leblanc, K., C. E. Hare, P. W. Boyd, K. W. Bruland, B. Sohst, S. Pickmere, M. C. Lohan, K. Buck, M. Ellwood, and D. A. Hutchins (2005): Fe and Zn effects on the Si cycle and diatom community structure in two contrasting high and low-silicate HNLC areas. *Deep-Sea Res. I*, **52**, 1842–1864.
- Leblanc, K. and D. A. Hutchins (2005): New applications of a biogenic silica deposition fluorophore in the study of oceanic diatoms. *Limnol. Oceanogr. Methods*, **3**, 462–476.
- Le Quere, C., R. M. Andrew, J. G. Canadell, S. Sitch, J. I. Korsbakken, G. P. Peters, A. C. Manning, T. A. Boden, P. P. Tans, R. A. Houghton, R. F. Keeling, S. Alin, O. D. Andrews, P. Anthoni, L. Barbero, L. Bopp, F. Chevallier, L. P. Chini, P. Ciais, K. Currie, C. Delire, S. C. Doney, P. Friedlingstein, T. Gkritzalis, I. Harris, J. Hauck, V. Haverd, M. Hoppe, K. K. Goldewijk, A. K. Jain, E. Kato, A. Körtzinger, P. Landschützer, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, D. Lombardozi, J. R. Melton, N. Metz, F. Millero, P. M. S. Monteiro, D. R. Munro, J. E. M. S. Nabel, S. Nakaoka, K. O’Brien, A. Olsen, A. M. Omar, T. Ono, D. Pierrot, B. Poulter, C. Rödenbeck, J. Salisbury, U. Schuster, J. Schwinger, R. Séférian, I. Skjelvan, B. D. Stocker, A. J. Sutton, T. Takahashi, H. Tian, B. Tilbrook, I. T. van der Laan-Luijkx, G. R. van der Werf, N. Viovy, A. P. Walker, A. J. Wiltshire, and S. Zaehle (2016): Global carbon budget 2016. *Earth Syst. Sci. Data*, **8**, 605–649.
- Li, F., J. Beardall, S. Collins, and K. Gao (2016): Decreased photosynthesis and growth with reduced respiration in the model diatom *Phaeodactylum tricornutum* grown under elevated CO₂ over 1800 generations. *Glob. Change Biol.*, **23**, 127–137.
- Midorikawa, T., H. Y. Inoue, M. Ishii, D. Sasano, N. Kosugi, G. Hashida, S. Nakaoka, and T. Suzuki (2012): Decreasing trend estimated from 35-year time series of carbonate parameters in the Pacific sector of the Southern Ocean in summer. *Deep-Sea Res. I*, **61**, 131–139.
- Midorikawa, T., M. Ishii, S. Saito, D. Sasano, N. Kosugi, T. Motoi, H. Kamiya, A. Nakadate, K. Nemoto, and H. Y. Inoue (2010): Decreasing pH trend estimated from 25-yr time series of carbonate parameters in the western North Pacific. *Tellus B*, **62B**, 649–659.
- Moor, C. M., M. M. Mills, K. R. Arrigo, I. Berman-Frank, L. Bopp, P. W. Boyd, E. D. Galbraith, R. J. Geider, C. Guieu, S. L. Jaccard, T. D. Jickells, J. La Roche, T. M. Lenton, N. M. Mahowald, E. Maranon, I. Marinov, J. K. Moore, T. Nakatsuka, A. Oschlies, M. A. Saito, T. F. Thingstad, A. Tsuda, and O. Ulloa (2013): Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nat. Geosci.*, **6**, 701–710.
- Morel, F. M. M., A. B. Kustka, and Y. Shaked (2008): The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.*, **53**, 400–404.
- Nishioka, J. and H. Obata (2017): Dissolved iron distribution in the western and central subarctic Pacific: HNLC water formation and biogeochemical processes. *Limnol. Oceanogr.*, **62**, 2004–2022.
- Obata, H., H. Karatani, and E. Nakayama (1993): Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. *Anal. Chem.*, **65**, 1524–1528.
- Pörtner, H.-O., D. M. Karl, P. W. Boyd, W. W. L. Cheung, S. E. Lluch-Cota, Y. Nojiri, D. N. Schmidt, and P. O. Zavialov (2014): Ocean systems, p. 411–484. In *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by C. B. Field, V. R. Barros, D. J. Dokken, K. J. Mach, M. D. Mastrandrea, T. E. Bilir, M. Chatterjee, K. L. Ebi, Y. O. Estrada, R. C. Genova, B. Girma, E. S. Kissel, A. N. Levy, S. MacCracken, P. R. Mastrandrea, and L. L. White. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Price, N. M., G. I. Harrison, J. G. Hering, R. J. M. Hudson, P. M. V. Nirel, B. P. Palenik and F. M. M. Morel (1988/89): Preparation and chemistry of the artificial algal culture medium Aquil. *Biol. Oceanogr.*, **6**, 443–461.
- Raven, J. A., M. C. W. Evans, and R. E. Korb (1999): The role of trace metals in photosynthetic electron transport in O₂-evolving organisms. *Photosynth. Res.*, **60**, 111–149.
- Rhein, M., S. R. Rintoul, S. Aoki, E. Campos, D. Chambers, R. A. Feely, S. Gulev, G. C. Johnson, S. A. Josey, A. Kostianoy, C. Mauritzen, D. Roemmich, L. D. Talley, and F. Wang (2013): Observations: Ocean, p. 255–316. In *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P.M. Midgley. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

- Riebesell, U., I. Zondervan, B. Rost, P. D. Tortell, R. E. Zeebe, and F. M. M. Morel (2000): Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature*, **407**, 364-367.
- Royal Society (2005): *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*. Policy document 12/05, The Royal Society, London, 60 pp.
- Salmon, T. P., A. L. Rose, B. A. Neilan, and T. D. Waite (2006): The FeL model of iron acquisition: Nondissociative reduction of ferric complexes in the marine environment. *Limnol. Oceanogr.*, **51**, 1744-1754.
- SCOR (2015): SCOR Working Group 149. Changing Ocean Biological Systems (COBS): How will biota respond to a changing ocean? http://www.scor-int.org/SCOR_WGs_WG149.htm, (last accessed on March 25, 2018).
- Shaked, Y., A. B. Kustka, and F. M. M. Morel (2005): A general kinetic model for iron acquisition by eukaryotic phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.*, **50**, 872-882.
- Shi, D., Y. Xu, B. M. Hopkinson, and F. M. M. Morel (2010): Effect of ocean acidification on iron availability to marine phytoplankton. *Science*, **327**, 676-679.
- Stockdale, A., E. Tipping, S. Lofts, and R. J. G. Mortimer (2016): Effect of ocean acidification on organic and inorganic speciation of trace metals. *Env. Sci. Tech.*, **50**, 1906-1913.
- Sugie, K., H. Endo, K. Suzuki, J. Nishioka, H. Kiyosawa, and T. Yoshimura (2013): Synergistic effects of pCO₂ and iron availability on nutrient consumption ratio of the Bering Sea phytoplankton community. *Biogeosci.*, **10**, 6309-6321.
- Sugie, K. and K. Kuma (2017): Change in the elemental composition and cell geometry of the marine diatom *Attheya longicornis* under nitrogen- and iron-depleted conditions. *Diatom Res.*, **32**, 11-32.
- Sugie, K., K. Kuma, S. Fujita, and T. Ikeda (2010): Increase in Si:N draw-down ratio due to resting spore formation by spring bloom-forming diatoms under Fe- and N-limited conditions in the Oyashio region. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **382**, 108-116.
- Sugie, K. and K. Suzuki (2015): Size of dominant diatom species can alter their evenness. *PLoS ONE*, **10**, e0131454.
- Sugie, K. and K. Suzuki (2017): Characterization of the synoptic-scale diversity, biogeography, and size distribution of diatoms in the North Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **62**, 884-897.
- 杉江恒二・芳村毅 (2011): 海洋酸性化が植物プランクトンの動態および物質循環に及ぼす影響. 海の研究, **20**, 101-148.
- Sugie, K. and T. Yoshimura (2013): Effects of pCO₂ and iron on the elemental composition and cell geometry of the marine diatom *Pseudonitzschia pseudodelicatissima* (Bacillariophyceae). *J. Phycol.*, **49**, 475-488.
- Sugie, K. and T. Yoshimura (2016): Effects of high CO₂ levels on the ecophysiology of the diatom *Thalassiosira weissflogii* differ depending on the iron nutritional status. *ICES J. Mar. Sci.*, **73**, 680-692.
- Sugie K., T. Yoshimura, and M. Wakita (in press): Impact of CO₂ on the elemental composition of the particulate and dissolved organic matter of marine diatoms emerged after nitrate depletion. *Limnol. Oceanogr.*, doi:10.1002/lno.10816.
- Sunda, W. and S. Huntsman (2003): Effect of pH, light, and temperature on Fe-EDTA chelation and Fe hydrolysis in seawater. *Mar. Chem.*, **84**, 35-47.
- Takeda, S. (1998): Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters. *Nature*, **393**, 774-777.
- United Nations (2012): *The Future We Want. Outcome document of the United Nations Conference on Sustainable Development. Rio de Janeiro, Brazil, 20-22 June 2012*, A/RES/66/288, United Nations, New York, 72 pp.
- United Nations (2015): *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*. A/RES/70/1, United Nations, New York, 38 pp.
- Wakita, M., A. Nagano, T. Fujiki, and S. Watanabe (2017): Slow acidification of the winter mixed layer in the subarctic western North Pacific. *J. Geophys. Res.*, **122**, 6923-6935.
- Walworth, N. G., F. Fu, E. A. Webb, M. A. Saito, D. Moran, M. R. McIlvin, M. D. Lee, and D. A. Hutchins (2016): Mechanisms of increased *Trichodesmium* fitness under iron and phosphorus co-limitation in the present and future ocean. *Nature Comm.*, **7**, 12081.
- Wootton, J. T., C. A. Pfister, and J. D. Forester (2008): Dynamic patterns and ecological impacts of declining ocean pH in a high-resolution multi-year dataset. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **105**, 18848-18853.
- Yoshimura, T., K. Sugie, H. Endo, K. Suzuki, and J. Nishioka (2014): Organic matter production response to CO₂ increase in open subarctic plankton communities: Comparison of six microcosm experiments under iron-limited and -enriched bloom conditions. *Deep-Sea Res. I*, **94**, 1-14.

Impact of ocean acidification on phytoplankton dynamics and bioelement cycling

Koji Sugie*

Abstract

Ocean acidification (OA) is one of the many severe ongoing environmental changes resulting from the increase in anthropogenic CO₂. Many studies have reported that OA can affect marine organisms such as calcifying algae and animals. However, the interactive impacts of OA and other environmental stressors on marine phytoplankton remain poorly understood. First, we investigated the interactive effect of OA and iron availability on Bering Sea phytoplankton community. Second, we developed new culture media that allow for the independent manipulation of carbonate chemistry and iron availability. Third, we conducted unialgal culture experiments to examine the interactive effect of OA and iron availability using the new culture media. Through these above studies, we demonstrated that (i) iron availability could change as a result of OA in the iron-limited region of the Bering Sea, and (ii) CO₂ and iron availability can independently affect individual bioelements in different ways. This paper presents a brief summary of our previous studies, recent trends in OA research worldwide and the agendas of OA-related studies.

Key words : ocean acidification, phytoplankton, culture experiment, nutrient, iron availability

(Corresponding author's e-mail address: sugie@jamstec.go.jp)

(Received 4 December 2017; accepted 13 January 2018)

(doi: 10.5928/kaiyou.27.3_125)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2018)

* Research and Development Center for Global Change,
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology
2-5, Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa, 237-0061, Japan.
TEL: +81468679449 FAX: +81468679455
e-mail: sugie@jamstec.go.jp