

2004 年度 成果報告書

< 氏名 >

博士後期課程 2 年 坂本 愛

< 所属 >

大気海洋圏環境科学専攻 化学物質循環講座 内線 2246

< 指導教官 >

渡辺 豊 助教授

< 研究課題 >

海洋生態系による地球の自己調節機能 - 近辺環境の応答とその影響

(Dc.Th: 地球温暖化の促進 / 減速を制御している海洋生態系における化学成分の定量化及び機能の把握 - 過去の各化学成分の復元と将来の予測)

・ 背景及び目的

地球温暖化の促進 / 減速を起こす化学成分の変動が海洋の生態系を通じて起きており、この定量化及び機能を知ることが将来の気候を理解するために重要である。しかし、この系は未知な部分が多く、さらに物理 / 化学 / 生物素課程を含むため複雑である。

そこで、本研究は温室効果ガス(CO₂, N₂O, etc)と冷却効果ガス(DMS)を個々に取り上げ、その挙動を把握して、各々の成分の定量化及び待機への放出量はどう影響を受けるのかを個々に取り上げるのではなく、各々の比(温暖 / 冷却効果)の変化を見ることで、これらの相互関係を明らかにすることも目的とする。

・ 平成 16 年度の成果

- (1) SPME 法による簡易 DMS サンプル処理及び長期保存法の確立
- (2) 北太平洋表層における DMS の復元

(1) SPME 法による簡易 DMS サンプル処理及び長期保存法の確立

1. はじめに

海洋生物起源物質である硫化ジメチル(dimethylsulfide, DMS)は、地球の放射収支に影響を及ぼすと *Charlson et al.*, [1987] によって提唱され(後の CLAW 仮説)、その後多くの観測研究がなされてきた。海水中の DMS 測定法についてみると、従来のパージ&トラップ法では、海水試料の保存上の問題から船上での迅速な処理をすることが余儀なくされる。このため、船上に大型機器(GC-FPD)や H₂ 等のガスボンベ等を持ち込まなければならないため、大型観測船に限られ、また熟知した測定者が必ず乗船しなければならないという条件が課せられている。このような状況では、全球規模での海洋表層 DMS を把握するためのデータ数が不足しているのが現状である。

一方、*Niki et al.*, [2004] は、パージ&トラップ(GC-FPD 使用)法に替る分析法として SPME (Solid-Phase Micro Extraction)法による DMS 測定法を開発した。この SPME 法とは、海水試料を 25 の恒温槽内で気液平衡状態にさせた後に特殊 fiber を用いて、fiber 上に気相側の DMS を抽出させ、直接 GC-MS にて分離 / 検出させる方法である。この方法は、従来の測定法に比べ簡易で、複雑な装置を必要としない。もし、fiber に抽出させた後、長期保存して陸上での測定が出来れば、大型観測船の使用等という条件がなくなるので、より多くの DMS データを入手することが出来るだろう。そこで、本研究は保存法も含めた SPME-DMS 測定法を確立するために、既に開発されている SPME 法(*Niki et al.*, 2004)を応用し、DMS の長期保存法を検討することを目的とした。また、この測定法は気液平衡を含めた過程であるため、塩分効果による気相 - 液相間の DMS 分配率も考慮する必要があるが、これまで考慮されていない。このため、ここでは保存性と併せて、塩分効果についても検討した。さらに、これら実験室実験で確立した保存性を、現場で展開させ、その実用性の検討も行った。

2. 方法

保存法確立に使用した試料は、0.5N NaCl にて 0~20nM の DMSP を NaOH にてアルカリ加水分解(DMSP → DMS)させたものを気液平衡状態にさせ(25℃ 恒温槽、10min 振とう)、気相側の DMS を SPME fiber(85 μm Carboxen PDMS StableFlex)上に抽出し、保存させたものとした(表. 1)。本研究では保存環境として液体窒素内(-196℃)を選び、1~20 日間の保存率(減少率)を確認した。

0~20nM DMSP 試料作成(base : 0.5N NaCl)

5N 水酸化ナトリウム

アルカリ分解、気液平衡(25℃、30min 恒温振とう)

気相側の DMS を fiber 上に抽出(5min)

スピッツ管に fiber を保管(ゴムで fiber 先端保護)

液体窒素内で各期間保存

保存後

GC-MS にて分離 / 検出(SIM 測定)

表 1. SPME 法による fiber 抽出 / 保存 / 測定過程

また塩分効果で使用するサンプルは、上記保存用サンプルと同様に扱うが、そのとき使用する希釈溶媒の塩分値を変えている。本研究では、35‰の人工海水及び、それを蒸留水にて 3:2、2:3 に希釈させたもの、蒸留水と 4 つの塩分値を使用した。

これらの保存法を現場で展開させた実用性確認実験は、厚岸定線観測(A-line、図.1)における観測点(stn. A4,A7,A11)の水深 0~200m から採水した海水試料を使用した。

図 1. A-line 観測点

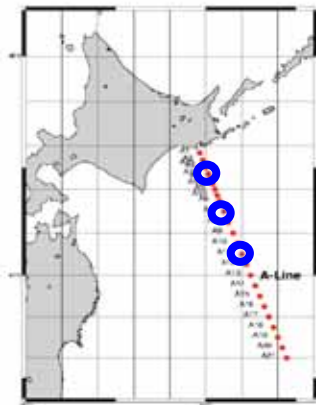


図 1. 観測海域 (A-line)

保存前(船上用)サンプルは、船上でサンプルを処理して、直接 GC-MS で分離 / 検出させた。一方、保存後(陸上用)サンプルは、船上でサンプルを処理して、液体窒素内にて保存させ、陸に持ち帰り GC-MS にて分離 / 検出させた。

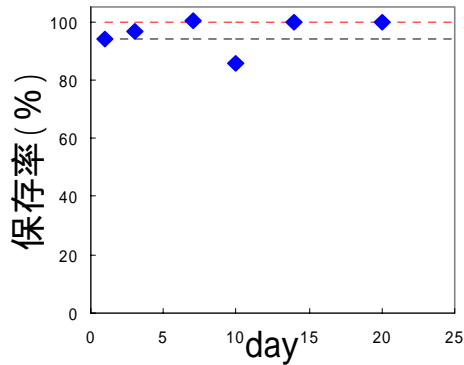
3. 結果と考察

1~20 日間の保存結果を保存率で示した(図. 2、表. 2)。

赤点線は 100%の保存率を、また黒点線は本研究の精度 6%を考慮した抽出率 94%を示した。結果は、ほぼ各保存日の抽出率がこの 2 ライン内に収まっていること、また最長保存期間 20 日間の保存率は 99.7%であることから、長期保存は十分に有効であるということが示された。

次に、塩分効果の結果を図.3 に示した。最も緩勾配であるのが蒸留水希釈によるもの、急勾配であるのが 35‰の人工海水希釈によるものとなり、DMS 濃度が増すにつれ、その効果が顕著にみられた。そこで、Area

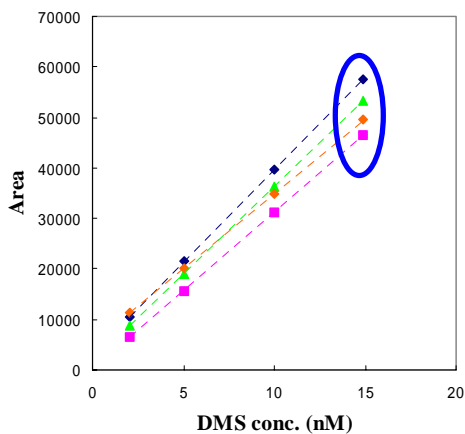
count 差が最大となる DMS 濃度(14.89nM)を取り上げ、この時の各 Area count 数を蒸留水の回帰式に代入して、各 DMS 濃度(nM)を求めた(表. 3)。結果、同サンプルでありながらも、14.89nM DMS に対して 3.6nM の DMS 濃度差が導き出された。これは、1‰ Sal.当りの DMS 濃度変化に換算すると 0.10nM となり、fiber のキャリブレーションを行うときは十分に考慮する必要があると示唆された(これに関する補正式は、現在検討中)。



日数	保存率 (%)
1	93.9
3	96.8
7	100.5
(10	85.6)
14	99.9
20	99.7

図2(表2). 液体窒素内で fiber 上に抽出保存させた DMS の保存率

最後に、以上得られた保存法を、実際現場で展開させた実験の結果は、いずれの観測点でも図4のようになり((保存後) = 0.10 + 0.99x(保存前), $r^2 = 0.85$, $n = 16$, $p < .0001$)、統計的にも保存前後の測定値に有意な差が見られないことから、SPMEによるDMS保存は十分に適応可能な方法であることが示された。



14.89nM時 (DMS) $nM \text{ } \text{‰}^{-1}$		
	nM	
0‰	14.57	-
2/5conc.	15.55	-
3/5conc.	16.76	-
conc.(35‰)	18.15	0.10

図3. 塩分効果(ピンク:蒸留水、オレンジ:2/5人工海水、黄緑:3/5人工海水、青:人工海水(35‰))

表3. 塩分効果による同サンプルの DMS 濃度差

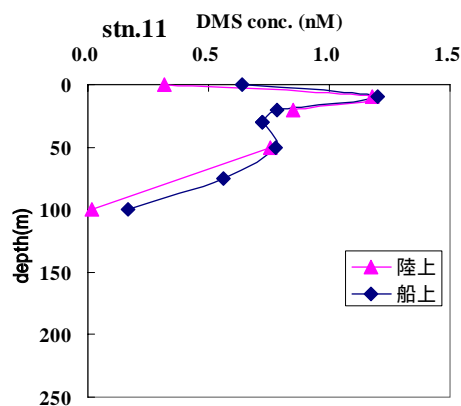


図4. 保存前後の DMS 濃度比較 (ex. Stn.11)

4. 結果

DMSの長期保存は、SPMEによる液体窒素(-196)の環境で十分に適応可能な、実用性のある方法であることが示された。ただし、この時使用するfiberのキャリブレーションは、塩分効果により変化分 $0.1\text{lnM}\%^{-1}$ (DMS濃度 14.89nM 時)であることから、海域の特徴を理解した上で、補正する必要があるといえる。

(2) 北太平洋表層における DMS の復元

1. はじめに

現在、北太平洋では表層混合層の成層化が強化され、海洋内部から表層への栄養塩の供給が減少し〔例えば、*Watanabe et al.* 2001; *Ono et al.*, 2001; *Emerson et al.*, 2004〕、それに伴い生物活動の減少が起こっている〔例えば、*Chiba et al.*, 2004; *Watanabe et al.*, 2005〕。一般的に、北太平洋亜寒帯域のような高生産域では珪藻のような大型植物プランクトンが卓越しているが、栄養塩の一つである珪酸が枯渇し始めると、その他のサイズの小さな種が卓越するようになる。同海域では現在、生物生産量が減少する一方、小さな生物の生産量増加の報告もあり〔*Ishida et al.*, 2002〕、上記の小さな種への移行を示している可能性がある。

もし、これが事実だとすると、小さな生物種の増加によって、大気から海洋への二酸化炭素の吸収が抑えられる一方、雲核となる DMS が海洋表層で増加し、大気中に放出されることで、太陽光反射率を増加させるため、温暖化を抑制する側面も持ち合わせているかもしれない。現在、世界的に DMS 観測が行われているが、生物活動由来のために時空間的もばらつき、スナップショット的観測では今後どのような変化をするのかを予測するのは実は難しい。

この点を克服するため、近年、海洋表層の DMS 復元のためのアルゴリズム開発が進められている〔例えば、*Simo and Dachs*, 2002〕。その中で、最も北太平洋の観測値に近い値をだす全球適用方のアルゴリズムはクロロフィルa(Chl)と表層混合層深度(MLD)比のfunctionとして表現している。しかしその根拠は乏しい。また、北太平洋では実際の観測値に対しては、最大で実濃度の約 1/5 程度しか表現できていない($R = 0.5$ 程度)。これでは、DMS の時空間的変動がどのようになっているのかを解析するのは、少なくとも北太平洋では難しい。そこで、本研究では、北太平洋に焦点を絞り、海洋表層の DMS 濃度の復元を試みることを目的とした。

2. 方法

一般に生物由来の物質濃度は植物プランクトン成長速度の指数関数として表現できる。そこで、以下のように表現できるものとした。

$$DMS = B_0 \exp(f(T, I, N)) \quad (1)$$

ここで、 B_0, T, I, N はそれぞれ、DMSを生成する生物初期値、表層水温、光強度、栄養塩濃度。

DMS観測時には、 B_0, I を測定していることはこれまで希であるので、ここでは、これらの代わりにそれぞれChlと緯度(L)で代替し、Nについては硝酸(SSN)を使うことにする。このため、(1)式は以下ようになる。

$$DMS = Chl \exp(f(T, \cos(L), SSN)) \quad (2)$$

さらに、 $\ln(DMS)$ に対して、 $\ln(Chl), T, \cos(L), SSN$ が多変量直線回帰できるものと仮定した。(2)式に対して用いたデータは機関毎のオフセット補正を避けるために、過去 20 年間にわたり北海道大学で測定し、季節も網羅した DMS(nM), Chl($\mu\text{g/l}$), T(K)のみを使用した〔*Watanabe et al.*, 1995a&b; *Aranami et al.*, 2001; その他の未公開データ〕。(図 5)。SSN については、実データあるいは、*Goes et al.*〔2000〕の SSN アルゴリズムを用いた。

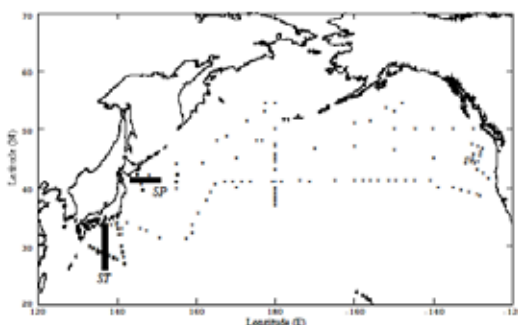


図 5. 使用データセット(*: アルゴリズム作成データ; — 時系列データ)

3. 結果と考察

F 検定を行った結果、以下のような結果を得た。

$$\ln(DMS) = 0.072 T - 13.23 \cos(L) - 0.119 SSN - 9.53$$

($n = 244, p < .001, R = 0.8, RMSE = 1.7nM$) (3)

上記の式による推定値と、アルゴリズム作成時に未使用の季節毎の DMS 実測データを比較すると、誤差の範囲でよく一致し、これまでに提案されているアルゴリズムより良い結果 $R = 0.8$ が得られ、北太平洋における表層 DMS の時空間解析の可能性が高いものとなった。

そこで、このアルゴリズムを使用して海洋表層の DMS の時系列解析を試みた。ここでは、気象庁が過去 30 年間に渡り T, S, Chl, SSN 等を観測している亜寒帯・熱帯海域の 137E ラインのデータ(137E、図 5 参照)を用いて解析を試みた〔JMA, 2002〕。

その結果、季節変動は明瞭で、7 月から 12 月にかけて濃度が高い。また、亜寒帯海域の方が高いことがわかった(図 6、表 4)。さらに、時系列変化については、亜寒帯海域で、7 月から 12 月にかけて有意に増加していることが示唆された。このことは、北太平洋における表層混合層の成層化の強化と、一般的に優勢種が大型珪藻であるこの海域では、上半期(1~6 月)内に起こる bloom により珪素や微量栄養塩である鉄が枯渇することでその優勢種が減少し、その代わりとなる生物種(小型種: コッコリス、渦鞭毛藻等)が下半期に活性化し、これらは一個体に対して DMS 生成量が多いことから、図表で示された結果になると示唆された。

次に、この長期トレンドをフーリエ展開で表せると仮定し、以下の式により

$$DMS = -a y + b + c \sin\{2 (y - d)/e\} \quad (4)$$

周期は 12.9 ± 2.2 year と導き出された。しかし、この周期は酸素やリン酸、水温の 20 年振幅変化よりもわずかに短く、動物プランクトンの生物量における時間変化の傾向に近似していることから、これらの捕食効果が、DMS の濃度変化に影響していると示唆される。ただし、ここでは y は calendar year(y)、 $a y$ 経年変化、 c 振幅(y)、 e 周期(y)である。

最後に、北太平洋における大気 - 海洋間の DMS flux を見積もった。使用した気体交換係数は *Wanninkhof and McGill*, [1999] を、またシュミットナンバーは *Saltzman et al.*, [1993] である。結果は、 $1.1\sim 4.3 \mu \text{molm}^{-2}\text{y}^{-1}$ で増加傾向が見られ、これは海洋表層水温の上昇と生物種のシフトに起因するだろう。

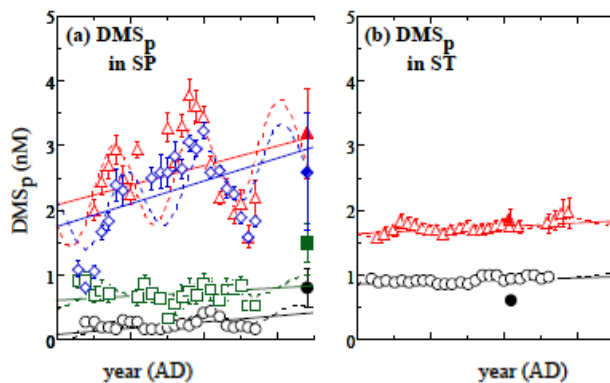


図 6. 北太平洋亜寒帯・亜熱帯域の表層 DMS 濃度時系列(nM)
 ()推定値: 1-3 月; 4-6 月; 7-9 月; 10-12 月(3 年移動平均値)
 ()実データ: solid circle (0-20m 平均値)

	SP ave.(nM)	ST ave. (nM)
1~6月	0.5 ± 0.04	0.92 ± 0.01
7~12月	2.44 ± 0.1	1.76 ± 0.02

表 4. 各海域の時系列に基づいた上半期、下半期の海洋表層 DMS 平均値(nM)

4. 結果

本研究では、全球規模で展開された DMS のアルゴリズムでは北太平洋の復元が困難であるとされていた問題点を解決へと導けるだろうアルゴリズムの作成に成功した。結果、より正確な海洋表層 DMS 濃度とその flux を見積もることが出来、これらは増加傾向にあることが示された。しかし、本研究結果と地球温暖化の予測を確かめるためには、将来、北太平洋においてより多くの、かつ長期時系列データの蓄積を得つづける必要があるといえる。

・ 研究成果 - 論文及び学会発表 -

・ DMS サンプルの長期保存法の確立

日本海洋学会 2005 年春発表

“Establishment of long term preservation for DMS by SPME (Solid-Phase Micro Extraction) method”として論文執筆中 (*Marine Chemistry* に投稿予定)

・ 西部北太平洋において、DMS 海洋表層濃度復元のためのより信頼できるアルゴリズムの作成

日本海洋学会 2005 年春発表

IOC/WESTPAC in china 発表

“Reconstruction of dimethylsulfide in the North Pacific surface water during 1970s to 2000s”として *Geophysical Research Letter* に投稿中

・ 地球温暖化の促進 / 減速を制御している海洋生態系における化学成分の定量化及び機能の把握

- 過去の各化学成分の復元と将来の予測 -

これが本研究タイトルであり、最終目標となる複合的な像となる

“The decoding of the climate change by using the marine biogas as a proxy”としてまとめられるように、綿密な計画のもとに進める