2005 年度 成果報告書
＜氏名＞
博士後期課程 3 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)

Ⅰ. 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(CO_2, N_2O,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。

最終目的

- 温室／冷却効果ガス(CO_2, DMS, N_2O)を個々に取り上げ、挙動を把握
  →・ルーチンデータ使用の下でアルゴリズム化 (過去のデータ復元)
  ・様々なパラメータに見られる経年変動との相互関係を明らかにする
- 各成分(DMS, N2O)復元結果から本研究対象親潮域の気候変動に対する潜在的影響について見積もる

Ⅱ. 平成 17 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(分析法完結編　含 塩分効果)
(2005 年春海洋学会、2005 年秋地球化学会発表、Anal. Chem.投稿中)
(2) 北太平洋表層における DMS の復元 (データ増で、より正確である時空間的なアルゴリズム作成)
(2005 年春海洋学会発表、Mar. Chem.投稿中)

(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

背景等は昨年度と同様のため省略。今回は、DMS の長期保存法の完結編として、保存法の現場展開、及び SPME が気液平衡を含む過程であることから、気相－液相間の DMS 分配率が試料の塩分値によって左右されるだろうと考えられるので、その 2 点を中心に実験・考察することにする

2. 方法

(サンプル処理法は昨年度の範囲なので省略)SPME-DMS 法による保存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。このとき保存前(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 で分離／検出させた。また、塩分効果の実験は、DMS 濃度が異なる 4 つ(2, 5, 10, 15nM)のサンプルに対してそれぞれ異なる塩分値(0,14, 21, 35‰)を用意して、計 16 点の DMS 濃度-GC-MS Area count でプロットさせた結果について考察した。

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)。赤実線は 100%の保存率を、また黒点線は本研究の精度 6%を考慮した保存率 94, 106%を示した。結果は、最長保存期間 20 日間の保存率が 97.6 ± 0.1%や全平均保存率が 94.7 ± 4.4%であること、また各保存期間の保存率$_{ave.}$ ± SEがいずれも測定精度内にあることから、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、上記保存法を現場で展開させた実験の結果、冬季に得られた本研究海域の海洋表層DMS濃度$_{(ave.)}$は、0.75 ± 0.43 nM (± SD、n = 30)となり、過去の西部北太平洋亜寒帯域秋季-冬季結果 0.82 ± 0.37nM (n =32)や 0.58 ± 0.27nM (n = 16) (ex. *Aranami & Tsunogai,* 2004)とほぼ一致する値であった。この結果は、SPME-DMS測定法自身の亜寒帯域への適用及び、長期保存が可能であるということを意味している。さらに、保存-非保存の関係を統計的にみても、関係式が $DMS_{pre} = -0.01 + 1.03 \times DMS_{unpre}$ (r^2 = 0.95, n = 11, p値:<0.0001)であり、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。

最後に、塩分効果の結果を図 3 に示した。この図から、塩分値が高くなるにつれ GC-MS の Area count 数が高まり、また DMS 濃度が高くなるにつれその塩分の効果が大きく現れるという傾向がみられた。そこで、0‰の回帰直線を基準して他の塩分値の Area count 数を DMS 濃度に戻し、基準との濃度差を各塩分値で割った。本研究では、その値を単位 nM / ‰-Sal をもつ⊿DMS で表記して、DMS 濃度に対してプロットさせた(図. 4)。そしてそのプロット(n = 12)に対して、回帰直線式を導き、その式を塩分効果の補正式とした

補正式：$DMS_{correct} = DMS_{observe} + \Delta DMS \times \Delta Sal$, $\Delta DMS = 5.1 \times 10^{-3} \times DMS_{observe} + 1.7 \times 10^{-2}$

(R^2 = 0.95、但し、⊿Sal = (標準溶液の塩分値)ー(試料の塩分値))。

結果、15nM DMS の場合、0.1nM /‰の補正が必要であることから、本研究海域のような塩分変化が小さい外洋 (2‰以下)では、その影響が低いといえる。一方、塩分変化が大きい沿岸では十分に考慮するべき効果であることから、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。

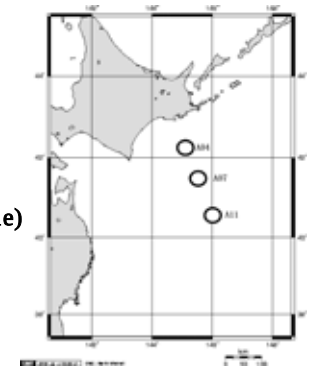


図 1.　観測海域 (A-line)

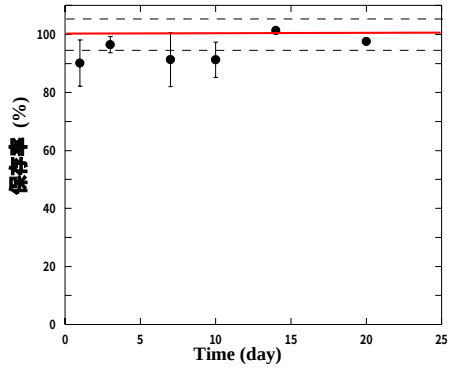


図 2.　液体窒素内で fiber 上に抽出保存させた DMS の保存率

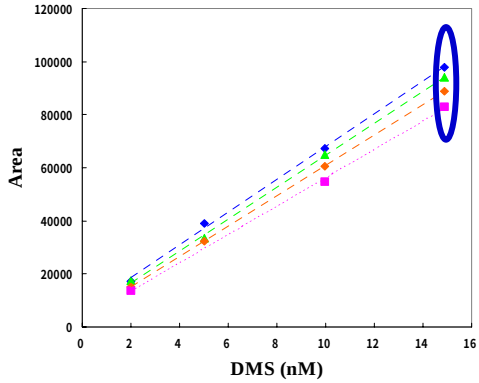


図 3. 塩分効果(ピンク:0‰蒸留水、オレンジ:14‰人工海水、黄緑:21‰人工海水、青: 35‰人工海水)

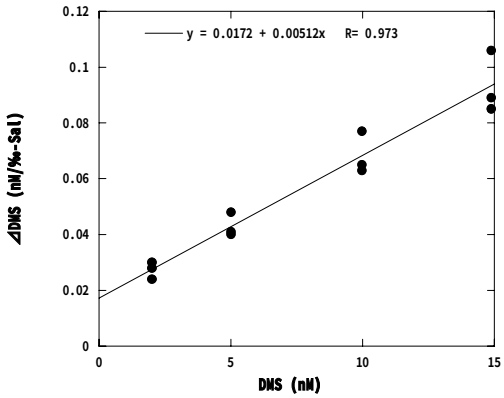


図 4. SPME-DMS 測定法における fiber 抽出時の塩分効果による DMS 濃度変化

(2) 北太平洋表層における DMS の復元

1. はじめに

背景等は昨年度と同様のため省略。海洋表層の DMS 濃度復元を試みることを目的とした本研究は、以前に比べより多くの DMS データを使用し、より正確な西部北太平洋のアルゴリズム作成を行った。

2. 方法

方法は (1)-(4)式までの導き方は前回同様(2004 年度 COE 報告書参照)だが、実サンプルデータ数を 244 から 514 と増やしてアルゴリズムの作成を行った。以前使用し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(μg/l), T(K)のみ〔*Watanabe et al.,* 1995a&b*; Aranami et al.,* 2001; その他の未公開データ〕だが、今回それに加えて以下のデータを用いた(追加データ源：Wong et al., 2005; Global Surface Seawater Dimethylsulfide Database, 2006)(図. 5)。

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。

$$\ln(DMS) = 0.04602T - 13.91\cos(L) - 0.1382SSN - 1.300 \qquad (1)$$

$$(n = 514,\ p<0.0001,\ R^2 = 0.64,\ RMSE = 0.65nM)$$

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かった。また、亜寒帯海域の方が高いことがわかった(図 6、表)。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

$$DMS = -ay + b + c\sin\{2\pi(y-d)/e\} \qquad (2)$$

周期は 11.8 ± 0.5year 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、1.4~5.0 μ molm-2y-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。

4. 結論

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。

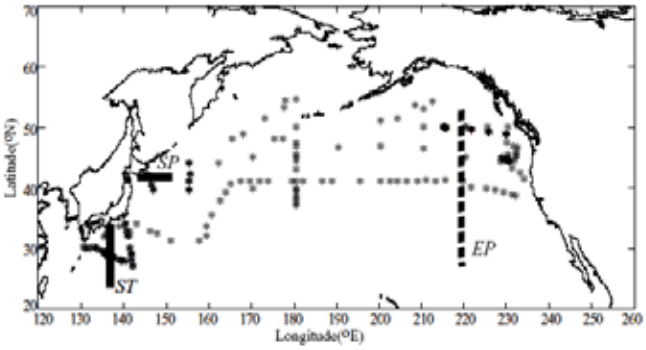
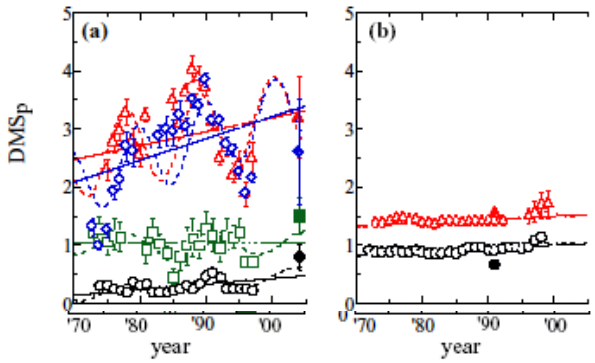


図 5. 使用データセット(＊: アルゴリズム作成データ; ━ SP, ST : 時系列データ; ━ ━ EP : DMS データ(Bates and Quinn, 1997)



	$SP_{ave.}$ (nM)	$ST_{ave.}$ (nM)
1～6月	0.65 ± 0.06	0.93 ± 0.01
7～12月	2.75 ± 0.11	1.47 ± 0.02

表. 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)

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

Ⅲ. 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、地球化学会 2005 年秋発表

“ Establishment of long term preservation for Dimethylsulfide (DMS) by Solid-Phase Micro Extraction (SPME) method “として *Anal. Chem.*に投稿中

・ 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 sea surface dimethylsulfide in the North Pacific during 1970s to 2000s”として *Mar. Chem.*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