

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 30 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710024

研究課題名（和文）H<sub>2</sub> 濃度を指標に海洋窒素固定活性を直接検出することで活性分布を詳細に描写する研究課題名（英文）Development of H<sub>2</sub> indicator for figuring marine N<sub>2</sub> fixation

研究代表者

川口 慎介 (KAWAGUCCI SHINSUKE)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域・研究員

研究者番号：50553088

研究成果の概要（和文）：本研究で H<sub>2</sub> 濃度分析用ガスクロシステムを構築し洋上観測を実施した。「みらい」「白鳳丸」の連続採水システムからの採水では、採水器で採取した試料に比べて圧倒的に高い H<sub>2</sub> 濃度が観測された。これは採水システムにおける H<sub>2</sub> 生成を示唆しており、当初計画していた航走しながらの連続観測が、少なくとも「みらい」「白鳳丸」では、難しいことを示している。

研究成果の概要（英文）：Gas chromatograph system for determining marine H<sub>2</sub> concentration was developed. Measured H<sub>2</sub> concentrations of tap water of R/V Hakuho-maru and Mirai were significantly higher than those of seawater sample taken by Niskin samplers, suggesting H<sub>2</sub> contamination within the tap water systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011 年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：水素

## 1. 研究開始当初の背景

全海洋の 6 割を占める海域では、窒素栄養の不足が一次生産を制限している。このため、新たな窒素栄養の供給が一次生産を支配する重要な要因となっている。

そして、貧栄養海域の生態系へ新たな生物利用可能窒素を供給する唯一の生化学過程が窒素固定である。海洋窒素固定活性は、パッチ状に分布し、突発的に増加すること（ブルーム）が知られている。ブルームは発生が局所的・突発的であるがゆえ捕捉が困難であり、その全容解明において 2 つの問題点を持

つ。1 つは、ブルームの分布（頻度や規模）が把握しづらいこと。もう 1 つは、ブルームの性質（ブルーム発生原因や中で何が起きているか）の理解が進まないことである。

現在普及している窒素固定活性の検出法は、アセチレン還元法および <sup>15</sup>N トレーサー法で、日本国内においても利用・改良がなされている (Kitajima et al., 2009, L&O; Tsunogai et al., 2008, Anal. Chem.)。しかしこれらは、海水試料を処理し船上で培養する必要があるなど、原理的に航走観測で利用する指標としては有効でない。

## 2. 研究の目的

これらの問題点を解決する手段として、航走しながらの連続的な活性検出によるブルームの分布描写が考えられる。船上での迅速な活性検出は、ブルーム内での集中観測を可能にする。

それには、培養を必要としないで、海水試料から直接窒素固定活性を検出できる新たな指標の確立が期待されている。

## 3. 研究の方法

本研究期間内で、 $H_2$  濃度と窒素固定活性の変化が1対1に対応することを確認し、 $H_2$  濃度指標が窒素固定活性検出に有用であることを確認する。具体的には、1)もう一つの海洋  $H_2$  生成過程である光化学反応の寄与を、同過程で生成する  $CO$ (一酸化炭素)を同時に分析することで評価する。このために、2)溶存  $H_2$  と  $CO$  の同時分析が可能な気体抽出法およびガスクロシステムを構築する。3)研究船の連続採水システムを利用して、航走観測を実施する。この際、 $H_2$  および  $CO$  に加えて、 $^{15}N$  法をあわせて実施し、 $H_2$  濃度と窒素固定活性の相関を確認する。

微量還元性ガス分析計と自作のカラムを組み合わせ、 $H_2$  および  $CO$  を同時に分析できるガスクロマトグラフシステムを構築した。微量還元性ガス分析計は還元性ガスの還元反応を利用して微量の還元性ガス成分を高感度に検出する分析計で、酸化水銀と還元性ガスとの反応で生じる水銀蒸気を光学的に検出する。

$HgO+H_2 \rightarrow Hg \text{ ガス} + H_2O$

$HgO+CO \rightarrow Hg \text{ ガス} + CO_2$

高純度ガス中の還元性不純物ガスや大気中の微量還元性ガスの測定に最適の分析計である。従来法(GC・TCD)では検出感度が悪く測定できなかったppbレベルの水素が検出可能となった。また、メタン変換法を用いてFIDで測定していた微量の $CO$ 成分も本分析計を用いると、キャリアガスのみを準備する事より高感度な測定が可能となる。

$H_2$  と  $CO$  の完全な分離および総分析時間の短縮を同時に実現するよう、カラム長や温度、流速などの調整した。ガス透過チューブを用いて、海水中に溶存する  $H_2$  および  $CO$  を全自動で連続的に抽出・分析するシステムを構築した。ガスクロシステムへの気体試料導入部をメンブレンチューブで作成し、これを航走採水した研究用海水が流れる水槽に浸す。海水に溶存する気体成分がチューブ内に透過する。PC 制御によりバルブを動作させ、チューブ内に抽出した気体成分をガスクロへ導入する。

## 4. 研究成果

2010年度は本研究の遂行に不可欠なガスクロシステムを構築した。最適分析条件決定のための基礎実験を行った。ガスクロシステムの根幹となる微量還元性気体検出器の最適条件を決定する実験を実施し、検出器温度290度で高精度高感度分析が実現することを確認した。この他にバルブを含めたガス配管用継手類を接続し、船上での多数の分析試料に対応できるより簡易なガスクロシステムへと随時改良を施し $H_2$ と $CO$ について濃度を定量するのに十分な分離が可能になった。

同システムをインド洋調査航海に持ち込み海水試料の分析を実施し、本来低濃度であるべき深層海水中で、既報値と同様に低濃度の $H_2$ の観測に成功した。これは同システムがコンタミネーションを回避した有用なものであることを保証している。

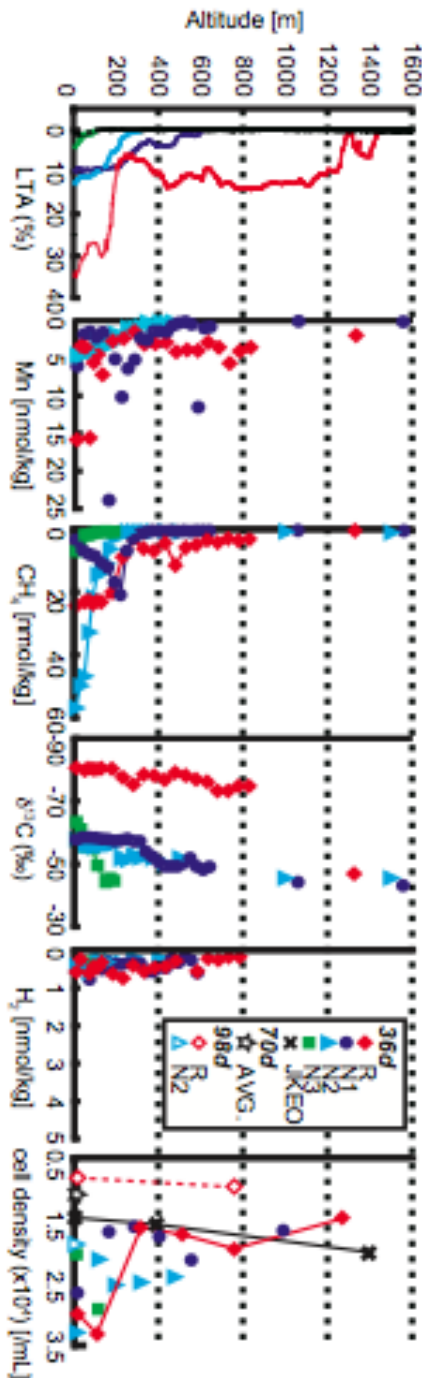
同航海では $H_2$ を大量に含むことが知られている熱水ブルーム試料の分析も実施し、一般的な深層海水中の $H_2$ 濃度よりもはるかに高い $H_2$ 濃度を得た。同試料では $H_2$ とともに熱水ブルーム中で高い濃度を示す $CH_4$ の高濃度も見られており、本研究で構築したシステムが正常に稼働していることを示している。

また同システムを利用したさらなる洋上観測を実施した。当初予定していた貧窒素栄養海域における航海は震災の影響などもあり実施できなかったが、比較的窒素栄養の枯渇している海域での別航海(西部北太平洋)において洋上観測を実施できた。

窒素栄養が豊富な中緯度域では表層水の $H_2$ 濃度は一日を通じて大気平衡濃度以下であったが、亜熱帯域においては、日中に過飽和となっていることが判明した。これらの成果はサンプル瓶に採取して実施する従来の分析法でのものである。同航海の船舶は「白鳳丸」および「みらい」であったが、「白鳳丸」および「みらい」の連続採水システムからの採水では、バイアル瓶試料に比べて圧倒的に高い $H_2$ 濃度が観測された。これは採水システムにおける $H_2$ 生成を示唆しており、当初計画していた航走しながらの連続観測が、少なくとも「白鳳丸」および「みらい」では、難しいことを示している。

「みらい」航海では、ここまで述べた表層水の調査に加えて、震源域周辺の海底直上水の採取を行い、 $H_2$ 濃度の観測を実施した。この結果、深層水では本来ありえない $H_2$ 濃度の過飽和が検出された。 $H_2$ 以外の、たとえばメタンやマンガンについても同様に濃度の高まりが検出され、また微生物菌数の増加や微生物群集構造の変化も認められた。これらの原因として、地震による海底堆積物の舞い上

がりと海底下深部からの流体放出を想定し、成果をまとめ論文を投稿し、ネイチャー出版会のオンラインジャーナルであるサイエンティフィックリポート誌に掲載された。この成果は多くのメディアで取り上げられた。地震という地球の活動と海洋環境の変化のリンクを検出した同研究の結果を受け、掘削船「ちきゅう」による東北沖震源域掘削計画（JFAST）が立案され、地震断層帯に存在が想定されることになった海底下化学合成微生物生態系の調査が実施されることとなった。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

Kawagucci, S., Y. T. Yoshida, T. Noguchi, M. C. Honda, H. Uchida, H. Ishibashi, F. Nakagawa, U. Tsunogai, K. Okamura, Y. Takaki, T. Nunoura, J. Miyazaki, M. Hirai, W. Lin, H. Kitazato, and K. Takai, Disturbance of deep-sea environments induced by the M9.0 Tohoku Earthquake, Scientific Reports (査読有), 2012, 10.1038/srep00270.

〔その他〕

ホームページ等

①2012年2月16日

New Scientist

「Japan's megaquake disturbed creatures beneath the sea」

<http://www.newscientist.com/article/dn21485-japans-megaquake-disturbed-creatures-beneath-the-sea.html>

②2012年2月17日

独立行政法人海洋研究開発機構プレスリリース

「東北地方太平洋沖地震による深海の化学環境および微生物生態系の変化」

[http://www.jamstec.go.jp/j/about/press\\_release/20120217/](http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20120217/)

③2012年2月17日

「深層海水中の微生物生態系に大きな変化」  
化学工業日報(朝刊)

④2012年2月17日

マイナビニュース

「JAMSTECら、東北地方太平洋沖地震の震源周辺海域における環境の激変を報告」

<http://news.mynavi.jp/news/2012/02/17/093/index.html>

⑤2012年2月24日

「東北地震後の震源域深海で環境や微生物生態系に変化」

科学新聞

⑥2012年2月24日

MISSION BLUE

「Powerful Earthquakes May Promote  
Deep-Sea Microbial Life」

<http://www.mission-blue.org/node/65>

⑦2012年3月14日

「深海環境 震災が乱す」

朝日新聞（夕刊）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

川口 慎介 (KAWAGUCCI SHINSUKE)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極

限環境生物圏領域・研究員

研究者番号：50553088

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし