

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H02930

研究課題名(和文)地球表層炭素循環の鍵を握る海洋燃焼起源有機物の存在量と動態の解明

研究課題名(英文)Evaluating the environmental dynamics of dissolved pyrogenic organic matter in the ocean

研究代表者

山下 洋平 (Youhei, Yamashita)

北海道大学・地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：50432224

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスや化石燃料燃焼の際に、不完全燃焼物である燃焼起源有機物(PyOM)が生成する。PyOMは地球表層に普遍的に存在し、難分解な性質を有する事から地球表層炭素循環を制御しうると考えられる。海洋の溶存有機物画分にもPyOMが普遍的に存在する事が知られてきたが、その供給・除去・維持プロセスに関する知見はほとんどない。そこで、本研究では、広域な海域におけるPyOMの3次元分布を明らかにし、海洋におけるPyOMの動態(起源・除去・維持)に関する知見を集積することを目的とした。研究の結果、沿岸域および外洋域におけるPyOMの主要な起源は河川および大気沈着と異なる事を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、炭素循環におけるPyOMの重要性が広く認識され、陸域においてその収支や再分配に関する研究が多く行われている。その結果、森林火災などのバイオマス燃焼により生成したPyOMの一部が河川を通して海洋へと輸送される事が明らかとなった。しかし、海洋でのPyOM動態に関する知見は乏しく、地球表層におけるPyOM循環像は明らかでない。そのような背景の中、本研究は、海洋溶存有機物画分におけるPyOM動態に関して先駆的な成果を上げており、その学術的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：Pyrogenic organic matter (PyOM) is an important component in the global carbon cycle. The PyOM produced by biomass burning or fossil fuel combustion is transported to oceans by the atmosphere or rivers. However, environmental dynamics (i.e., major sources and sinks) of PyOM in marine environments have not been well-documented. In this study, dissolved PyOM (D-PyOM) collected from a wide range of marine environments, from coastal to open oceans and from surface to deep oceans, were analyzed using the benzene polycarboxylic acid (BPCA) method. We found that the possible major source of D-PyOM in the coastal and shelf regions was fluvial inputs through rivers, while D-PyOM in the open ocean was possibly derived from the atmospheric deposition.

研究分野：生物地球化学

キーワード：海洋科学 生物地球化学 溶存有機物 燃焼起源有機物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バイオマスや化石燃料燃焼の際に、不完全燃焼物である燃焼起源有機物 (Pyrogenic Organic Matter, PyOM; 分析の定義上、元素状炭素も含む) が生成し、それは地球表層に普遍的に存在する。2000 年以前は、PyOM は不活性であり比較的短時間の地球表層炭素循環から隔離されると考えられていた。しかし、研究の進捗により、PyOM の物理的・化学的性質は生成温度に依存し、生物学的・非生物学的反応性 (分解性) も物理的・化学的性質に伴い大きく異なる事が明らかとなってきた。また、分析法により PyOM 含有量の見積もりは大きく異なるが、土壌や海洋堆積物中では有機炭素の 10~65%程度が PyOM であると見積もられており、PyOM は地球表層の還元型炭素プールを構成する主要成分であると考えられている。すなわち、PyOM は地球表層炭素循環と密接にリンクしている事が考えられ始めている。しかし、土壌や海洋堆積物に匹敵する還元型炭素プールである海洋溶存有機物中の PyOM に関しては、PyOM は難水溶性であると考えられてきたため、研究例がほとんどなかった。

近年、土壌中の PyOM が微生物分解の結果、低分子化・可溶化し、河川の溶存有機物中に普遍的に存在する事が示された。また、溶存有機物中の PyOM を硝酸酸化し、その酸化物であるベンゼンポリカルボン酸 (benzene polycarboxylic acid, BPCA) を測定した結果、PyOM は河川水溶存有機物中のおよそ 10%を占める事が示され、河川から海洋へ輸送される PyOM の年間フラックスも見積もられた。これらの事は、PyOM が海水中に普遍的に存在し、海洋溶存有機物は地球表層における PyOM プールの一つである事を示唆する。

海洋での研究例は極めて限られているが、河川溶存有機物中の PyOM 分析と同じ分析法である BPCA 法を用いた結果、南大洋および北大西洋深層水の溶存有機物画分に PyOM が 2%程度存在する事が示された。しかし、外洋域における PyOM の分布を評価した研究は南大洋で実施された一例のみであり、海洋 PyOM の供給・除去・維持プロセスに関する知見はほとんどない。すなわち、現時点では、地球表層炭素循環において重要な役割を担っている可能性の高い PyOM に関して、その海洋での動態に関する知見が圧倒的に不足している。

2. 研究の目的

- (1) チュクチ海、ベーリング海および西部北太平洋の表層における溶存有機物画分中の PyOM の高解像度分布を明らかにし、海洋表層における PyOM の起源および除去過程に関する知見を得る。
- (2) 太平洋全域および東部インド洋における溶存有機物画分中の PyOM の 3 次元分布を明らかにし、海洋内部における PyOM の動態 (起源・除去・維持) に関する知見を集積する。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成する為には、広範囲な海域から海水試料を得るのが重要である。そこで、目的 (1) を達成する為には、北海道大学水産学部所属おしよろ丸 C255 航海、海洋研究開発機構所属白鳳丸 KH-14-3 航海、海洋研究開発機構所属白鳳丸 KS-16-9 航海において、チュクチ海、ベーリング海、西部北太平洋における表層水 (~10 m) を採取した (図 1)。また、目的 (2) を達成する為には、海洋研究開発機構所属白鳳丸 KH-13-7、KH-14-3、KH-17-4、KH-18-6、KH-19-6 航海およびロシア極東海洋気象研究所所属マルタノフスキー号 Mu18 航海にて、表層から深層までの試料を採取した (図 2)。

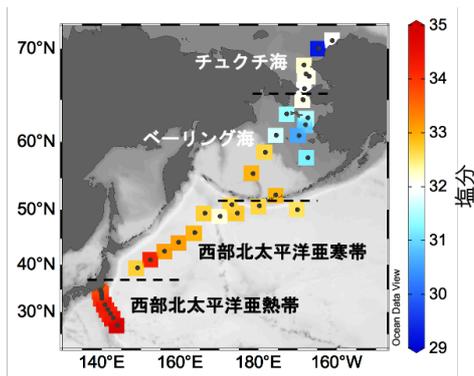


図1. チュクチ海、ベーリング海および西部北太平洋において表層水 (~10 m) を採取した点とその塩分。

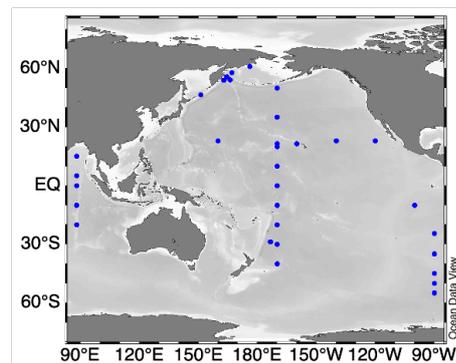


図2. 表層から深層までの試料を採取した観測点。

溶存有機物画分における PyOM の定量方法として、河川試料に広く適用されている BPCA 法を用いた。6~9 L の海水を孔径 0.7 μm のガラス繊維濾紙で濾過後、濃縮効率を上昇させるため濃塩酸を用いて濾液の pH を 2 に調整した。その後、ポリマ系固相抽出カラム (Bond Elute PPL、Agilent) を用いた固相抽出法により、溶存有機物を濃縮した。濃縮試料は濃硝酸により酸化し、酸化後に生成した BPCA はダイオードアレイ検出器を備えた高速液体クロマトグラフにより分離、定量した。なお、海水中の溶存有機物画分に存在する PyOM を定量した研究例は極めて限られており、硝酸酸化の条件を検討した例はなかった。そこで、多くの研究で用いられている

SRHA 腐植標準物質 (2S101H、International Humic Substances Society) と北海道沖の 2000 m から採取された溶存有機物濃縮試料を用いて、硝酸酸化の温度と時間を検討した。その結果、170°C、6 時間が最適な条件である事が分かった (図 3)。

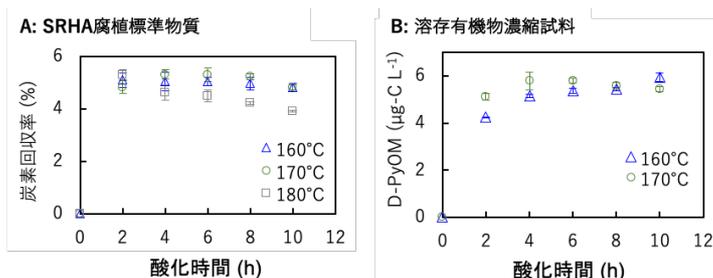


図3. 腐植標準物質 (A)と溶存有機物濃縮試料 (B) を用いて行った硝酸酸化の温度および時間の検討実験の結果. D-PyOMは溶存燃焼起源有機物の略称。

4. 研究成果

(1) チュクチ海、ベーリング海および西部北太平洋の表層における PyOM 高解像度分布

チュクチ海、ベーリング海および西部北太平洋における溶存有機物画分に存在する PyOM の分布を高解像度で明らかにした結果、その濃度は、チュクチ海 > ベーリング海 > 西部北太平洋亜寒帯 ≒ 西部北太平洋亜熱帯であった (図 4)。また、燃焼起源有機物の縮合度 (分子量) の指標であるベンゼンポリカルボン酸比 (B5CA + B6CA / all BPCAs) の分布は、チュクチ海 ≒ ベーリング海 > 西部北太平洋亜寒帯 ≒ 西部北太平洋亜熱帯であった (図 4)。これらの事より、沿岸域の方が外洋域よりも高縮合で特徴的な PyOM が溶存有機物画分に豊富に存在する事が示された。

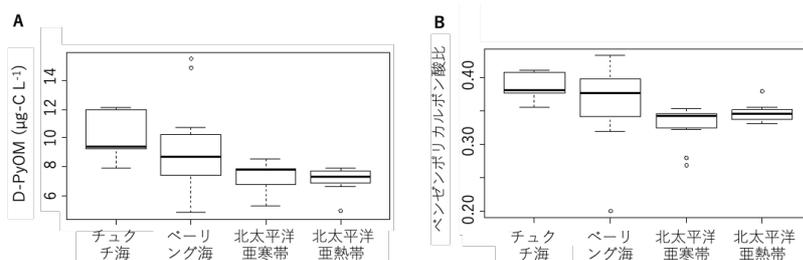


図4. チュクチ海、ベーリング海および西部北太平洋における溶存有機物画分に存在する PyOM濃度 (A) およびベンゼンポリカルボン酸比 (B) の箱ヒゲ図. D-PyOMは溶存燃焼起源有機物の略称であり、ベンゼンポリカルボン酸比 (B5CA + B6CA / all BPCAs) はPyOMの縮合度 (分子量) の指標である。

そこで、チュクチ海およびベーリング海における溶存有機物画分における PyOM 濃度と、同時に測定された塩分および有色溶存有機物から見積もったリグニン濃度とを比較した。その結果、PyOM 濃度と塩分の間には有意な負の関係 ($r = -0.63$, $p < 0.01$, $n = 17$) が、PyOM 濃度と陸起源有機物の指標であるリグニン濃度との間には有意な正の関係 ($r = 0.77$, $p < 0.01$, $n = 17$) がある事が分かった。これらの事より、沿岸域に存在する溶存有機物画分中の高縮合な PyOM は河川由来である事が示唆された。

また、西部北太平洋亜熱帯域における PyOM 濃度とベンゼンポリカルボン酸比の分布と水温や塩分の分布を比較した。その結果、水温や塩分は日本周辺海域から亜熱帯循環域 (外洋域) に向かうにつれ高くなる傾向にあったが、PyOM 濃度とベンゼンポリカルボン酸比の比較的一様に分布している事が分かった。これらの事より、外洋域における溶存有機物画分中の比較的低縮合な PyOM は大気沈着が主な起源である事が考えられた。

(2) 太平洋全域および東部インド洋における PyOM の 3 次元分布

南北太平洋、東部インド洋における溶存有機物画分中の PyOM の 3 次元分布を評価可能な試料を 6 つの長期航海により採取し、前処理および PyOM の定量分析を終えた。なお、研究目的 (2) については、申請者が代表を務める本研究の継続課題「海洋深層における超難分解性成分である燃焼起源有機物の除去過程の解明; 基盤研究 B; R01-R04 年度」において、海洋内部における PyOM の動態を評価する上で欠かせない海洋学データの収集、有色溶存有機物や溶存有機炭素濃度の分析およびデータ解析を行っている。これらのデータを含めた総合的な解析から海洋内部における PyOM の供給および除去過程を定量化し、その収支を明らかにする。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yamashita, Y., J. Nishioka, H. Obata, and H. Ogawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Shelf humic substances as carriers for basin-scale iron transport in the North Pacific	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4505
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-61375-7 1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Mizuno Yu, Nishioka Jun, Tanaka Takahiro, Tada Yuya, Suzuki Koji, Tsuzuki Yuta, Sugimoto Atsuko, Yamashita Youhei	4. 巻 74
2. 論文標題 Determination of the freshwater origin of Coastal Oyashio Water using humic-like fluorescence in dissolved organic matter	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Oceanography	6. 最初と最後の頁 509 ~ 521
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1007/s10872-018-0477-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Nakane M, Ajioka T, and Yamashita Y	4. 巻 5
2. 論文標題 Distribution and Sources of Dissolved Black Carbon in Surface Waters of the Chukchi Sea, Bering Sea, and the North Pacific Ocean.	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science	6. 最初と最後の頁 34
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/feart.2017.00034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yamashita, Y., F. Hashihama, H. Saito, H. Fukuda, and H. Ogawa	4. 巻 62
2. 論文標題 Factors controlling the geographical distribution of fluorescent dissolved organic matter in the surface waters of the Pacific Ocean	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Limnology and Oceanography	6. 最初と最後の頁 2360 ~ 2374
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/lno.10570	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yamashita, Y., J. Nishioka, H. Obata, and H. Ogawa
2. 発表標題 An insight into chemical speciation of dissolved iron in the intermediate water of the North Pacific
3. 学会等名 JpGU Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山下洋平, 西岡純, 小畑元, 小川浩史
2. 発表標題 北太平洋中層水による外来性腐植様溶存有機物の輸送
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森雄太郎, 山下洋平, 小川浩史
2. 発表標題 東部インド洋における燃焼起源溶存有機物の分布と動態に関する研究
3. 学会等名 2019年度日本海洋学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Lu, S., Y. Yamashita, and T. Irino
2. 発表標題 Sources and formation environment of biomass burning products in Pliocene and Pleistocene marine sediments in the Japan Sea
3. 学会等名 JpGU Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Lu, S., Y. Yamashita, and T. Irino
2. 発表標題 Biomass burning temperature in East Asia during the last 1.8 million years reconstructed from IODP Site U1423 using chemical proxies
3. 学会等名 2018年度地球環境史学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Lu, S., Y. Yamashita, T. Irino, and T. Sagawa
2. 発表標題 Biomass burning history and possible origin of fire in East Asia during the million years using chemical proxies
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水野優, 西岡純, 多田雄哉, 鈴木光次, 山下洋平
2. 発表標題 蛍光性溶存有機物を用いた沿岸親潮水の起源推定
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint meeting 2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yamashita Y, Nishioka J, Obata H, and Ogawa H
2. 発表標題 Distribution of allochthonous humic-like fluorescent dissolved organic matter in the western North Pacific Ocean
3. 学会等名 2018 Ocean Sciences Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yamashita, Y., F. Hashihama, H. Saito, H. Fukuda, and H. Ogawa
2. 発表標題 Quantitative and qualitative distribution of fluorescent dissolved organic matter in the Pacific surface waters
3. 学会等名 18th International Conference of the International Humic Substances Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 山下洋平, 橋濱史典, 齊藤宏明, 福田秀樹, 小川浩史
2. 発表標題 太平洋表層における蛍光性溶存有機物の量的および質的分布
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2016年大会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究代表者ホームページ https://pablos.ees.hokudai.ac.jp/yamashita/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	入野 智久 (Irino Tomohisa)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	宮崎 雄三 (Miyazaki Yuzo)		