

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K12812

研究課題名（和文）太平洋亜熱帯域における揮発性有機化合物の海洋-大気間の収支評価

研究課題名（英文）Sea-air flux of volatile organic compounds in the subtropical Pacific Ocean

研究代表者

大森 裕子 (OMORI, Yuko)

筑波大学・生命環境系・助教

研究者番号：80613497

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：アセトンなどの含酸素揮発性有機化合物（OVOC）は、対流圏オゾン生成やエアロゾル形成に寄与することで、気候変動に影響を及ぼす。海洋は大気OVOCの分布に強く影響することが示唆されているが、海洋表層におけるOVOC動態や微生物活動との関係性に関する知見はわずかである。本研究では、培養実験により海洋細菌によるアセトアルデヒドとアセトンの生成・分解速度を定量的に評価し、これまでOVOCの分解者だと考えられてきた海洋細菌がOVOC生成者であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、大気環境におけるOVOCの重要性から、グローバルなOVOC分布や収支に関するモデル研究が進められている。海洋は主要なOVOCの吸収・放出源であるにも関わらず、海洋表層のOVOC動態に関する知見は乏しく、OVOC収支の精度向上を律速している。このような背景の中、本研究は海洋微生物とOVOC動態の関わりについて定量的に評価することができた。この成果は、海洋-大気間のOVOC収支の理解に貢献する。

研究成果の概要（英文）：Oxygenated volatile organic compounds (OVOC) affect global climate change by contributing to the production of tropospheric ozone. The ocean strongly influences the distribution of atmospheric OVOC, however, there is little knowledge about its relationship with OVOC dynamics and microbial activity on the surface of the ocean. In this study, the production and decomposition rates of acetaldehyde and acetone by marine bacteria were quantitatively evaluated in culture experiments. We found that marine bacteria, which were considered to be OVOC decomposers, play a role as OVOC producer.

研究分野：生物地球化学

キーワード：海洋-大気相互作用 揮発性有機化合物 海洋細菌 海洋物質循環

### 1. 研究開始当初の背景

酸素を含む VOC (Oxygenated Volatile Organic Compound: OVOC) は、大気中に存在する揮発性有機化合物 (VOC) の 36-65% を占め、メタノールやアセトン、アセトアルデヒドを主成分とする。これら OVOC は、大気中の光分解によって OH ラジカルを生成し、温室効果ガスである対流圏オゾンの生成に寄与し、地球温暖化に深く関わっている。さらに近年、OVOC はエアロゾルの形成に寄与し、太陽光の放射収支に直接影響する可能性が示されている。以上から、OVOC の収支や変動要因の理解は、地球温暖化対策や地球環境の将来予測において重要な研究課題であると注目される。

大気中の OVOC の生成源は、陸上植物や人間活動による排出、大気中の光化学反応などが知られており、2000 年以降に海洋も OVOC の放出源であることが示された。近年の観測やモデル計算によって、海洋は大気中の OVOC の分布に強く影響を及ぼすことが示唆されているが、海洋-大気間の OVOC 収支はその見積り幅が大きく、定量的な評価が未だ不十分である。アセトアルデヒドについて海洋は全放出量の約 15-25% を担っていると見積もられているが、その幅は非常に大きい。アセトンについては、直接観測、海洋・大気中の濃度をもとにしたバルク法や大気グローバル化学輸送モデルから、海洋-大気間の収支の定量が試みられてきたが、観測情報が非常に乏しく、海洋がアセトンの放出源なのか吸収源なのかといった定性的評価も未だ議論中である。

海洋-大気間の OVOC 収支の不確かさの原因として、海表面における OVOC 濃度分布やその分布の変動要因に関する情報が非常に乏しいことがあげられる。これまでに、海洋表層の OVOC の主要な生成分解プロセスは、有機物の光化学反応による生成と海洋細菌による分解の 2 つが報告されている。しかし、それぞれの生成分解速度を定量的に評価した研究例は 2 つのみであり、OVOC 濃度分布の時空間変動を説明できていない。また、海洋細菌は OVOC の分解者として認識されており、海洋細菌による OVOC の生成に関する知見はほとんどない。

### 2. 研究の目的

海洋表層における OVOC の濃度分布の支配要因の解明に向けて、海洋細菌の自然群集を用いた培養実験システムを構築し、以下の 2 点を研究目的とした。

- (1) 海洋細菌によるアセトアルデヒドとアセトンの生成および分解速度を定量的に評価し、海洋表層における OVOC 動態と微生物活動の関係について知見を得る。
- (2) 海洋細菌が生成する VOC を網羅的に把握することで、海洋表層における VOC 動態における海洋細菌の役割を理解する。

### 3. 研究の方法

海洋 OVOC の動態に関する研究が滞っている原因は、OVOC が低濃度であり、大気からの汚染の影響を受けやすいため、測定が難しい点にある。そこで、高精度かつ大気に触れずに OVOC の生成分解プロセスを定量するため、VOC を高精度かつオンラインで測定できる陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) とバブリング式培養瓶を組み合わせた「モニタリング培養システム」を構築した (図 1)。バブリング式培養瓶では、ガラス製の培養瓶に入れた培養試料に流量を調整した純空気ガスをバブリングし、培養試料に溶存している VOC を純空気ガスに抽出した。この抽出された VOC を、培養瓶上部に設置した PFA チューブを介して PTR-MS に直接導入し、分子量 21 から 150 までの VOC のイオン強度を連続的に測定した。このモニタリング培養システムにより、培養期間同じ培養試料中の VOC 濃度の変動を捉えることと、幅広い分子量を検出することで生物由来 VOC の網羅的な把握が可能になった。

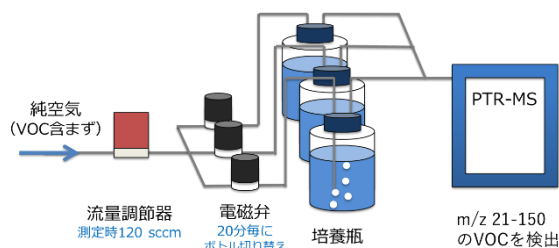


図 1 モニタリング培養システム概略図

海洋細菌によるアセトアルデヒドとアセトンの生成速度の定量のため、グルコースを基質とした海洋細菌の培養実験を行った。海洋細菌は、静岡県下田市鍋田湾沿岸で採取した表面海水をろ過したろ液中に含まれる自然群集を用いた。人工海水にこの海洋細菌を含む沿岸海水を混合し、基質としてグルコースまたは安定同位体  $^{13}\text{C}$  で標識されたグルコースを添加した培養瓶をそれぞれ3本ずつの培養瓶を準備した。さらに、アセトアルデヒドとアセトンの分解速度を求めるために、グルコース添加した培養瓶に重水素で標識したアセトアルデヒドとアセトンを添加した。計6本の培養瓶を暗条件下で10日間静置し、モニタリング培養システムにより、各培養瓶中のVOC濃度をPTR-MSで測定した。また、培養試料中の細菌数の計測と細菌の群集組成の解析を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 海洋細菌によるアセトアルデヒドとアセトンの生成および分解速度の定量評価

グルコースを基質とした培養実験において、海洋細菌は培養2日目までに指数関数的に増殖し、3日目以降細胞数は大きく変化せず定常期を示した(図2)。海洋細菌の増殖とともに、アセトアルデヒド濃度は急激に増加し、3日目に最大値を示したのち速やかに減少した(図2a)。一方、アセトン濃度は細菌の増殖期間中に変化せず、定常期で大きく増加した(図2b)。この結果から、海洋細菌はアセトアルデヒドとアセトンの生成者であり、海洋細菌によるアセトアルデヒドとアセトンの生成プロセスが大きく異なることが示された。

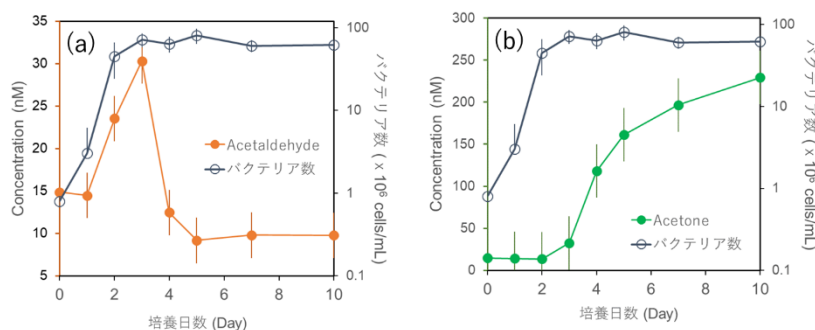


図2 グルコース添加した培養実験における海洋細菌数、(a) アセトアルデヒド濃度および (b) アセトン濃度の変化 (n = 3)

海洋細菌の増殖期におけるアセトアルデヒド濃度の増加速度およびアセトアルデヒド-d6濃度の減少速度から、アセトアルデヒドの生成速度は32 nM/dと見積もられた。一方、アセトアルデヒドの分解速度は23 nM/dであったことから、海洋細菌は増殖期に生成したアセトアルデヒドを速やかに取込み分解したと考えられる。海洋細菌の定常期におけるアセトン濃度の増加速度とアセトン-d3濃度の減少速度から、アセトンの生成および分解速度はそれぞれ30 nM/dと0.3 nM/dと算出された。これまで、海洋細菌はアセトンの主な分解要因であると示唆されている。しかし、本研究では海洋細菌による分解は生成に比べて微小であり、海洋細菌によるアセトンの生成は海洋表層におけるアセトンの主要な生成プロセスの一つである可能性が示された。

##### (2) 海洋細菌が生成するVOCの種類に関する定性評価

$^{13}\text{C}$ -グルコースを基質とした培養実験では、海洋細菌が生成するVOCが $^{13}\text{C}$ で標識される。グルコース添加した培養実験で増加したVOCと $^{13}\text{C}$ -グルコース添加した培養実験で増加した $^{13}\text{C}$ -VOCを比較し、同様の挙動を示すVOCと $^{13}\text{C}$ -VOCの質量数の差から、VOCの炭素数を推定し、海洋細菌が生成するVOCを特定した。その結果、海洋細菌によって8種類のVOCの生成を確認し、アセトアルデヒド、メタンチオール、アセトン、硫化ジメチル、二硫化ジメチル、 $\text{CH}_2\text{S}_2$ の6種類のVOCを特定した。また、海洋細菌の成長過程において生成されるVOCが異なることがわかった。海洋細菌の増殖期中に増加するアセトアルデヒド、定常期初期にメタンチオールが生成され、その後にアセトンや硫化ジメチル、二硫化ジメチルなどが緩やかに増加した。定常期にアセトンとともに含硫黄VOCも生成されることから、ともに二次代謝産物であることが示唆される。

本研究の結果から、海洋表層のOVOC動態において、海洋細菌はアセトンの生産者としての役割を担うことが示唆された。また、OVOC以外の含硫黄VOCも二次代謝産物として生成することから、海洋細菌は海洋一大気間の硫黄収支に影響を及ぼす可能性が示唆された。

## 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 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Wang Siyuan, Apel Eric C., Schwantes Rebecca H., Bates Kelvin H., Jacob Daniel J., Fischer Emily V., Hornbrook Rebecca S., Hills Alan J., Emmons Louisa K., Pan Laura L., Honomichl Shawn, Tilmes Simone, Lamarque Jean Francois, Yang Mingxi, Kameyama Sohiko, Tanimoto Hiroshi, Omori Yuko et. al.	4. 巻 125
2. 論文標題 Global Atmospheric Budget of Acetone: Air Sea Exchange and the Contribution to Hydroxyl Radicals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 1-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020JD032553	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 該当する

1. 著者名 大森裕子	4. 巻 53
2. 論文標題 海洋表層における溶存有機化合物に関する生物地球化学的研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 地球化学	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14934/chikyukagaku.53.2.	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 -

1. 著者名 Jones Graham, Curran Mark, Deschaseaux Elisabeth, Omori Yuko, Tanimoto Hiroshi, Swan Hilton, Eyre Bradley, Ivey John, McParland Erin, Gabric Albert, Cropp Roger	4. 巻 123
2. 論文標題 The Flux and Emission of Dimethylsulfide From the Great Barrier Reef Region and Potential Influence on the Climate of NE Australia	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 13,835 ~ 13,856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2018JD029210	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 該当する

1. 著者名 Yuko Omori, Hiroshi Tanimoto, Satoshi Inomata, Kohei Ikeda, Toru Iwata, Sohiko Kameyama, Mitsuo Uematsu, Toshitaka Gamo, Hiroshi Ogawa, Ken Furuya	4. 巻 122
2. 論文標題 Sea-to-air flux of dimethyl sulfide in the South and North Pacific Ocean as measured by proton transfer reaction-mass spectrometry coupled with the gradient flux technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 7216-7231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/2017JD026527	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yuko Omori, Toshiki Takahashi, Hiroshi Tanimoto, Satoshi Inomata, Shigeki Wada
2. 発表標題 Quantification of microbial and photochemical production of oxygenated volatile organic compounds in coastal seawater
3. 学会等名 SOLAS Open Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大森裕子, 谷本浩志, 猪俣敏
2. 発表標題 EI-PTR-MSシステムを用いた北太平洋亜寒帯域における海表面VOCs濃度分布の観測
3. 学会等名 第67回質量分析総合討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuko Omori, Hiroshi Tanimoto, Satoshi Inomata, Kohei Ikeda, Toru Iwata, Sohiko Kameyama, Mitsuo Uematsu, Toshitaka Gamo, Hiroshi Ogawa, Ken Furuya
2. 発表標題 Sea-to-air flux of dimethylsulfide in the South and North Pacific Ocean as measured by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry coupled with the Gradient Flux technique
3. 学会等名 IGAC science conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大森裕子
2. 発表標題 海洋表層における溶存有機化合物に関する生物地球化学的研究
3. 学会等名 日本地球化学会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大森裕子、谷本浩志、猪俣敏、池田恒平、岩田徹、亀山宗彦、植松光夫、蒲生俊敬、小川浩史、古谷研
2. 発表標題 太平洋における硫化ジメチルの海洋 - 大気間フラックスの実計測
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大森裕子、谷本浩志、猪俣敏、岡本祥子、宮崎雄三、西岡純
2. 発表標題 春季親潮域における揮発性有機化合物の海洋および大気観測
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------