

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26281001

研究課題名(和文)北極海における海洋揮発性有機分子の動態とその支配要因に関する研究

研究課題名(英文)Studies on factors controlling spatial and temporal variations in volatile organic compounds in the Arctic Ocean

研究代表者

吉川 久幸(井上久幸)(Yoshikawa, Hisayuki)

北海道大学・地球環境科学研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：60344496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：北極海の夏季海水面積の減少は、地球温暖化に起因すると考えられている。この海域における気候変動・変化に関連する化学物質、すなわち揮発性有機化合物(VOC)や温室効果ガス(CO₂及びCH₄)の大気-海洋間の交換の実態を把握し、将来予測に資するため、海洋地球研究船「みらい」(研究開発機構)において平成26年度～28年度にかけて北極海海洋観測を実施した。その結果、カナダ海盆においては海水融解水が表層の成層を強化し、水面下30mくらいの活発な生物活動にもかかわらず大気-海洋間の気体交換を抑制する役割を果たしていることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In the Arctic Ocean, surface area of sea-ice has been decreasing in summer season over a few decades due to the global warming, which could lead to positive or negative feedback to the climate system via variations in air-sea exchange of gases related to the climate. In order to clarify the air-sea exchange of volatile organic carbon (VOC), CH₄, and CO₂, measurements of VOC, CH₄, and CO₂ were made on board the R/V Mirai (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology) in the Arctic Ocean during the summer period from FY 2014 to FY2016. In Canada Basin we found the water originated from sea-ice melting (less saline water) plays an important role in reducing the air-sea exchange of gases by forming shallow and strong stratification, while active biological activities exist about 30 m below the surface.

研究分野：海洋化学

キーワード：環境分析 環境変動 北極海 揮発性有機化合物 海洋炭酸系 溶存メタン

1. 研究開始当初の背景

北極海においては、地球温暖化によるとされる夏季の海氷融解が進行し、それに伴う海洋生態系への影響、ひいては気候系へのフィードバックが注目されていた。これは、研究開始当初のみならず、今日においても解明すべき重要な研究課題である。本研究においては、北極海で海洋生物が関与する炭素含有の気候変動・変化に係る気体に着目し、大気-海洋間交換過程とその支配要因を明らかにすることを目指した。具体的には、北極海で揮発性有機化合物 (volatile organic compounds, VOC)、二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)を時・空間的に密に観測し、これらの物質の動態を把握するとともに、変動要因を解明することであった。以下に北極海におけるVOCと炭素循環に関する学術的背景を説明する。

VOCは微量ながら、大気の酸化能やエアロゾルの生成などに寄与し気候変動・変化に影響を与える物質であり、生物地球化学過程を通じて海洋表層から多く放出されている。海洋が発生源とされるVOCのうち、雲の凝結核となる硫酸塩の前駆物質として重要な硫化ジメチル(dimethyl sulfide, DMS)や大気中における光化学反応性が極めて高いイソプレンやテルペンは、大気環境化学における重要性から特に注目されている成分である。DMSは海洋での実測データから基礎パラメータを使って濃度分布や放出量のモデル化もなされていた。しかし、その見積もりの幅は大きく、モデル間の不一致も多く見られ、現在でも包括的な理解には至っていない。海域によって実測データの時・空間的なデータ密度に大きく差があることがその原因の一つと考えられ、北極海は特にデータが不足していた海域である。

温室効果ガスであるCH₄も(全てが生物活動に起因しないが)、定義上はVOCの範疇でもある。一般的に海洋のCH₄は大気に対して過飽和であるが、北極海におけるCH₄の生成・消失のメカニズム、すなわち動物プランクトンによる生成、海底堆積物からの寄与とメタン酸化過程は、今日でも良く分かっていない。東シベリアの大陸棚上では、メタンハイドレートから放出されたことにより、海水中で非常に高いCH₄濃度が観測されている。また、大気中のCO₂濃度レベルを規定する要

因の一つである大気-海洋間のCO₂交換に関して、北極海のそれはほとんど分かっていない状況であった。Takahashiら(2009)の論文は、世界中の科学者が協力し、1970年代からの海洋の二酸化炭素分圧測定結果に基づいて全球海洋でのCO₂吸収量を評価した唯一の論文であった。この論文では南極海はCO₂吸収量が評価されているが、残念ながら北極海のCO₂吸収量は空白である。北極海(14×10⁶km²)は、南極海(38.5×10⁶km²)に次ぐ面積を有しているうえ、近年の夏季の開氷域の拡大により、植物プランクトンによる基礎生産が増加していると推定されている。開氷域の拡大と基礎生産の増加はCO₂吸収量の増加を期待させる。一方で、北極海は必ずしも顕著なCO₂吸収域にはならないとしている論文もあった。さらに大気からのCO₂吸収による酸性化の影響は、今後数十年の時間スケールで、南極海とともに北極海において炭酸カルシウムを持つプランクトンに影響を及ぼすことが予測されており、北極海の炭素循環像を早急に描いていく必要があった。

<引用文献>

Takahashi T., S. C. Sutherland, H. Yoshikawa-Inoue et al.,
Climatological Mean and Decadal Change in Surface Ocean pCO₂, and Net Sea-air CO₂ Flux over the Global Oceans,
Deep-Sea Res., II, 56, 554-577,
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.12.009>

2. 研究の目的

本研究の目的は、北極海のCO₂、CH₄およびVOCの大気-海洋間交換と、その変動要因(特に生物活動の影響)を解明することである。CO₂は気候変化と海洋酸性化をもたらす原因物質であり、海洋生物への影響が懸念されること、VOCは生物活動により生成し、大気オゾンの動態やエアロゾルの生成などを通じて気候変化に関与する物質であることから本目的を設定した。北極海は、南極海とともに全世界の海洋に先駆けて酸性化の影響が現れると予想されている。海氷生成の減少とあいまって生物相の変化が生じ、VOCの生成に影響を及ぼすことが考えられる。海氷生成の減少と酸性化による炭素循環の変動を把

握すると共に生物活動に伴う VOC 放出・生成過程の理解が気候変化の将来予測のために必要であった。このため、北極海において VOC、 CH_4 及び海洋炭酸系の海洋観測を実施し、生物活動由来の VOC および温室効果ガス関連物質の総合的な理解を目指すこととした。北極海での観測によって、生物活動の場、例えば河川水流入の影響、太平洋水の流入の影響、海氷融解の影響などと生物活動そのものの考察を行うことで、急激に変わりつつある環境への生物応答に関する知見を得ることが重要である。

3. 研究の方法

平成 26 年度から 28 年度の間、海洋地球研究船「みらい」(研究開発機構)による海洋観測(MR14-05 ダッチハーバー 8 月 31 日～横浜 10 月 10 日; MR15-03 陸奥関根浜 8 月 26 日～ダッチハーバー 10 月 6 日; MR16-06 陸奥関根浜 8 月 24 日～ノーム 10 月 6 日)を実施した。これらの航海では、海水試料の VOC 測定(DMS、モノテルペン、イソプレンなど)、 CH_4 濃度と炭素安定同位体比測定、炭酸系測定に加え、大気と表面海水のメタン分圧($p\text{CH}_4$)及び二酸化炭素分圧($p\text{CO}_2$)連続測定を行った。また、船上では一般気象観測、溶存酸素、栄養塩などの観測が実施された。

本研究では VOC 測定のため、抽出ライン及びキューリーポイントインジェクター付ヘッドスペース 水素炎イオン化検出器ガスクロマトグラフ測定装置を新たに開発した。また $p\text{CH}_4$ と $p\text{CO}_2$ 観測については、既存の試料海水-空気間のガス平衡器を改良し、波長スキャンキャピティリングダウン分光法(Picarro G2301)を用いたシステムを用いた。海洋の炭酸系精密測定は、研究開始までに開発した機器を用いて実施した。

4. 研究成果

これまでに得られた結果のうち、平成 27 年度に「みらい」(MR15-03)航海で実施した DMS の観測結果を例として示す。MR15-03 航海の航跡は図 1 に示した。この航海においては、硫化ジメチル(DMS)及びその前駆体であるジメチルスルフォニオプロピオネート(DMSP)の分析用試料は、鉛直プロファイルを得るために、1 日に約 2 回、合計 25 測点で海水試料の採集を行った。DMS については、

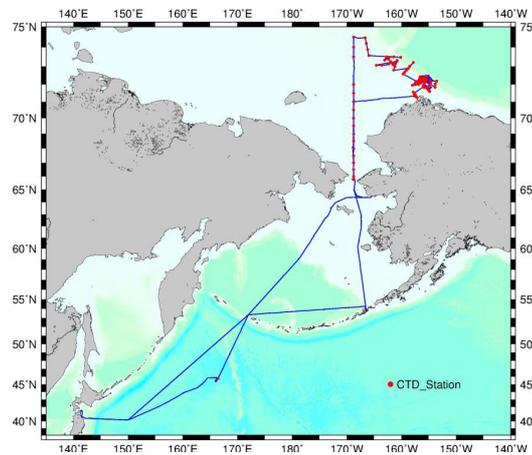


図 1 海洋地球研究船「みらい」MR15-03 航海の航跡図(赤印は CTD 観測地点)

船上において本研究で新たに導入したキューリーポイントインジェクターを使用し、ガスクロマトグラフを用いて分析した。イソプレン及びモノテルペンの試料は、抽出処理が複雑で時間を要する。このため 7 測点で試料採取を行い、本研究で導入した VOC 抽出ライ

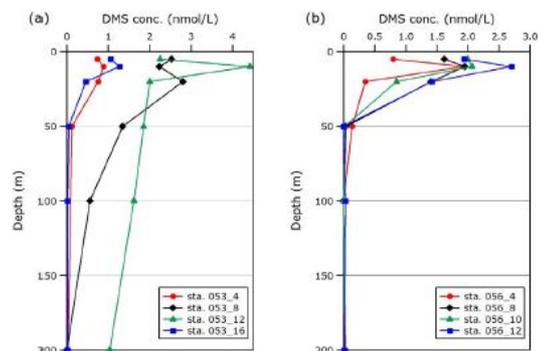


図 2 海洋地球研究船「みらい」MR15-03 航海 053 ステーション(左パネル)および 056 ステーション(右パネル)で観測された DMS 鉛直分布

ンを用いて抽出し、ガスクロマトグラフにより船上で測定を行った。

採水ステーション 053 (72° 21' N、155° 23' W)と 056 (72° 17' N、155° 59' W)で DMS を分析した結果を図 2 に示した。それぞれの採水ステーションでは 2 日間停船して観測を行った。053 ステーションでは 50 m よりも深い層を含めて濃度が短期間のうちに大きく変動している。一方 053 ステーションと距離的に近い 056 ステーションでは、50 m よりも浅い層で濃度が大きく変わるものの鉛直プロファイルのパターンは変わっていない。これ

らの結果は、DMS 分布の空間スケールはかなり小さく、パッチ状であることを示している。海水温や塩分の変動と合わせて考えると、生物的な要因に加え物理的な要因(暖水渦)を考慮しなければならないことを示唆していた。また、船上において海水温等を変化させる培養実験を行った結果、昇温した培養実験区においては、現場の水温で培養した実験区に比べて顕著に大きなDMS(及びDMSP)放出が見られることが分かった。

これまでに「みらい」航海で取得した $p\text{CO}_2$ 及び $p\text{CH}_4$ データのうち、平成26年度「みら

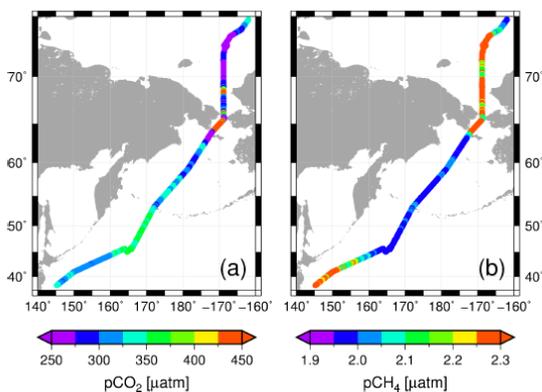


図3 2014年9月25日から10月7日(MR14-05航海)の間に観測された表面海水中の $p\text{CO}_2$ (左パネル)及び $p\text{CH}_4$ (右パネル)

い」(MR14-05)航海の結果を例として図3に示す。北極海においては表面海水の $p\text{CO}_2$ は大気と比べて低く、一方 $p\text{CH}_4$ は大気とほぼ等しいか若干高い値を示していた。図から、北極海においては $p\text{CO}_2$ の変動は $p\text{CH}_4$ と反対の傾向を示していることがわかるが、全ての海域でこの傾向が認められるわけではない(例えばベーリング海峡)。本研究では、まずチュクチ海、カナダ海盆における $p\text{CO}_2$ 変動の解析を行った。全アルカリ度と塩分を用いて、淡水の起源を河川水と海水融解水に分離し、それぞれが $p\text{CO}_2$ に与える影響を解析した。その結果、海水融解水が多く塩分が低いカナダ海盆では、成層が強化され混合層が薄くなっており、そのため大気からの CO_2 吸収により海洋表面の $p\text{CO}_2$ が大気レベルに近づきやすいたことが確認された。その一方で、水深約30m付近には太陽光が届くため、一次生産によって $p\text{CO}_2$ が表面より低くなる層があることが観測によりわかった。外洋域では一般的にこの深度までは低気圧の通過などによる強風

で鉛直的にかき混ぜられる。しかし、カナダ海盆では塩分による成層が強すぎるため、この強風による混合が起こり辛い。従って、海水融解水下の低 $p\text{CO}_2$ 層が表面に現れて CO_2 吸収源となる可能性は低いとみられる(Kosugi et al., Biogeosciences Discussions, doi:10.5194/bg-2017-148, 査読中, 2017)。海水融解に伴う CO_2 吸収の増加は、ポテンシャルとして存在するものの、物理的要因により制限される可能性を示している。このメカニズムは、同海域におけるVOCと CH_4 の大気-海洋間交換にも当てはめて考えることが出来る。

これまでの観測により、アラスカ寄りの北極海海域では、夏季にデータを得ることが出来たが、シベリア沖でのデータは空白である。今後、北極海が気候変動・変化に及ぼす影響を考えると、ロシア参加のもとで(国際的な協力のもとで)観測を実施していく必要があると思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Kameyama, S., S. Yoshida, H. Tanimoto, S. Inomata, K. Suzuki, and H.

Yoshikawa-Inoue, High-resolution observations of dissolved isoprene in surface seawater in the Southern Ocean during austral summer 2010-2011, Journal of Oceanography, 70, 225-239, 2014. 査読有

DOI:10.1007/s10872-014-0

Nomura, D., H. Yoshikawa-Inoue, S. Kobayashi, S. Nakaoka, and G. Hashida, Winter-to-summer evolution of $p\text{CO}_2$ in surface water and air-sea CO_2 flux in the seasonal ice zone of the Southern Ocean, Biogeosciences, 11, 5749-5761, 2014. 査読有

DOI:10.5194/bg-11-5749-2014

Mawji, E., R. Schlitzer, E. M. Dodas, C. Abadie, W. Abouchami, R. F. Anderson, O. Baars, K. Bakker, H.

Yoshikawa-Inoue et al., (126名中121番目、アルファベット順), The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014, Marine Chemistry, 177, 1-8, 2015. 査読有

〔学会発表〕(計 17件)

Kameyama S., H. Tanimoto, S. Inomata, K. Suzuki, D. D. Komatsu, A. Hirota, U. Konno, and U. Tsunogai, Application of PTR-MS to an incubation experiment of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*, The 6th International Symposium on biological and environmental chemistry of DMS(P) and related compounds, 2014年5月26日~5月29日、バルセロナ (スペイン)

Sasano D., M. Ishii, N. Kosugi, A. Murata, H. Uchida, S. Toyoda, K. Yamada, K. Kudo, N. Yoshida, T. Mifune, M. Yamamoto-Kawai, H. Yoshikawa-Inoue, S. Nishino, and T. Kikuchi, Relationship between CH₄ and CO₂ in the surface seawater in the western Arctic Ocean, The 4th International Symposium on the Arctic Research, 2015年4月23日~4月30日、富山国際会議場 (富山県・富山市)

Kosugi, N., D. Sasano, M. Ishii, S. Nishino, J. Inoue, and H. Yoshikawa-Inoue, Oceanic CO₂ Evolutions at the fixed stations in the Arctic in summer, The 4th International Symposium on the Arctic Research, 2015年4月23日~4月30日、富山国際会議場 (富山県・富山市)

亀山 宗彦, 谷本 浩志, 猪俣 敏, 大森 裕子, 笹野 大輔, 石井 雅男, Bui Thi Ngoc Oanh, 吉川 久幸, 大気海洋境界層における微量体動態の把握 - 新規実験系を用いたアプローチ -, 2016年度日本地球化学会年会, 2016年9月13日~9月15日、大阪市立大学 (大阪府・大阪市)

Kosugi, N., D. Sasano, M. Ishii, S. Nishino, H. Uchida, and H. Yoshikawa-Inoue, Frequent column observations revealed low pCO₂ water under the sea ice melt in the Canada Basin of the Arctic Ocean, North Pacific Marine Science Organization 2016 annual meeting, 2016年11月2日~11月13日、サンディエゴ (米国)

〔図書〕(計 1件)

亀山 宗彦 他、エヌ・ティー・エス出版、生物の科学 遺伝、2015、524

〔その他〕

ホームページ等

<http://geos.ees.hokudai.ac.jp/kameyama/>
http://www.mri-jma.go.jp/Dep/oc/oc_3.html
<http://www.jamstec.go.jp/rcgc/j/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 久幸 (井上 久幸) (Yoshikawa Hisayuki)
北海道大学・地球環境科学研究科(研究院)・名誉教授
研究者番号: 60344496

(2) 研究分担者

小杉 如央 (Kosugi Naohiro)
気象庁気象研究所・海洋・地球化学研究部・研究官
研究者番号: 20553168

村田 昌彦 (Murata Akihiko)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球環境観測研究開発センター・グループリーダー
研究者番号: 60359156

亀山 宗彦 (Kameyama Sohiko)
北海道大学・地球環境科学研究科(研究院)・准教授
研究者番号: 70510543

(3) 連携研究者

石井 雅男 (Ishii Masao)
気象庁気象研究所・海洋・地球化学研究部・研究室長
研究者番号: 70354553

(4) 研究協力者

笹野 大輔 (Sasano Daisuke)