

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02799

研究課題名(和文) 海洋の炭酸系物質の準リアルタイムな時空間高解像度マッピングの展開に関する研究

研究課題名(英文) Quasi-real time and high-resolution spatiotemporal distribution of ocean carbon species

研究代表者

渡辺 豊 (WATANABE, Yutaka)

北海道大学・地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：90333640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：迅速で高精度高確度な炭酸系物質測定方法を開発した。これらのデータと北太平洋高緯度海域における15万採水層に及ぶ高精度・高頻度水理データ群も用い炭酸系物質のパラメタリゼーションを行い、同海域における確度と精度ともに0.1%以内で炭酸系物質を復元出来る定式化を可能とした。併せて、人為起源CO<sub>2</sub>と人間活動起源由来の海水pHを推定する方法の開発にも成功した。

海洋自動観測ロボットデータに適用し、同海域の時空間的に詳細な準リアルタイムの炭酸系物質の動態を把握する観測システムの構築に成功した。その結果、人為起源由来の海洋酸性化はここ数十年にわたり一年に0.002づつ全球的に進んでいることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)： In order to clarify how ocean carbon cycle changes spatiotemporally, we developed the analytical technique for ocean carbon species (alkalinity, dissolved inorganic carbon, pH) along with making parameterization of ocean carbon species in the North Pacific.

Applying our parameterization to high precision hydrographic data set, we had the detailed spatiotemporal distributions of ocean carbon species in the North Pacific. Additionally, we found out the long-term trend of anthropogenic ocean acidification with -0.002 pH/year over the entire ocean.

研究分野：化学海洋学

キーワード：化学海洋 海洋酸性化

1. 研究開始当初の背景

現在、人間活動により環境に放出されたCO<sub>2</sub>によって地球温暖化が急速に進み、地球環境は大きく変わりつつある[IPCC, 2013]。熱吸収と言う点から見ると、海洋が大気から温暖化による熱を吸収することで、海洋の成層化が進行し海洋循環を弱め、海洋表層水と深層水との物質循環構造を急激に変えつつある[例えば、Watanabe et al., 2001, 2003, 2005, 2008, 2011, 2013]。例えば、海洋循環の弱化により、深海から表層へもたらされる栄養が減少することで、表層でこの栄養を使って光合成し繁茂する植物プランクトンが激減するのではないかと危惧される[例えば、Ishida, Watanabe et al., 2009; Watanabe et al., 2005, 2014]。さらに、海洋へ人間活動起源のCO<sub>2</sub>が吸収されることで、海洋の酸性化が進み、貝殻を構成する炭酸カルシウムが溶け易くなり、炭酸カルシウム殻を持つ多くの海洋生物が死滅する可能性がある[Orr et al., 2004]。さらに、海洋酸性化は海洋生態系の劇変を加速させるだけに留まらず、海洋へ固定される炭素量を抑制し、大気中のCO<sub>2</sub>量をさらに増加させて地球温暖化・海洋酸性化を促進することになる。これらの結果、海洋生物活動を劇変させて人類の重要な食糧資源確保の場を危うくしつつある。

このような現状であるにもかかわらず、海洋の酸性化について、その時間変化を捉えることができるのは熱帯海域・亜熱帯海域の数点の観測地点しかない(一例として、北太平洋亜熱帯海域のハワイ定点観測点の時系列を図1に示す。この点においては、1990年代から現在までの海水中のpHの減少は0.002pH/年)。このため、「海洋全体の酸性化は現在どのように進んでいるのか?」、「海洋酸性化はどのぐらいの時空間規模で変化しつつあるか?」という問いに対して、多くの努力が払われているにもかかわらず、その定量的な全貌とその時空間的な詳細については未だ明らかに答えることはできない。

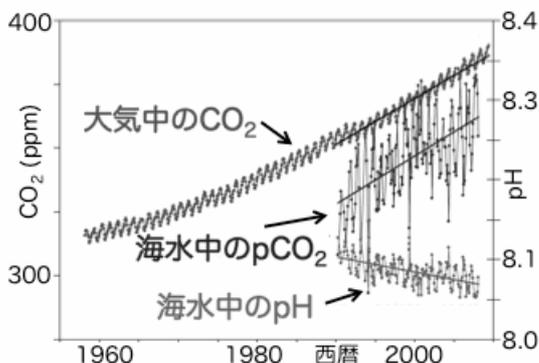


図1: ハワイ島の観測地点における海水中のpH等の時系列変化(1957-現在)(IPCC, 2013)

その最大の理由は、海洋のCO<sub>2</sub>吸収や酸性化を把握するための炭酸系物質(pH, アルカリ度(Alk), 全炭酸(無機炭素全量, DIC)の測定がその他の観測成分(海水温(T), 塩分

(S)、溶存酸素(DO)、栄養塩類)に比べて煩雑で時間がかかり、さらに、海洋観測船を用いての観測を基盤とせざるを得ない制約条件にある。このため、時空間的には離散的データ群の集積に留まり、詳細な海洋の炭素循環の応答を把握する目的に対応していない。

一方、炭酸系物質の測定はできないが、その他の化学成分を検出できるセンサーを搭載した自動海洋観測ロボット(中層プロファイリングフロート、水中グライダー)の観測網の進展は目覚ましいものがある。

現在、水深0mから2000mを2週間間隔で昇降し、その際に、センサーによりT・S・DOを鉛直的に測定し、衛星回線を通して陸上局にデータを送信してくる中層プロファイリングフロートは全世界で3000機(DOセンサー搭載型については約200機)以上稼働しており、T・S・DOについては時空間的に詳細なデータが準リアルタイム(実際に測定してから陸上へデータ転送するまでに数時間の遅れを生じるが、ほぼリアルタイムという意味)に観測・データ蓄積がされつつあり(図2)、今後もその稼働台数は全世界的に増える予定である。

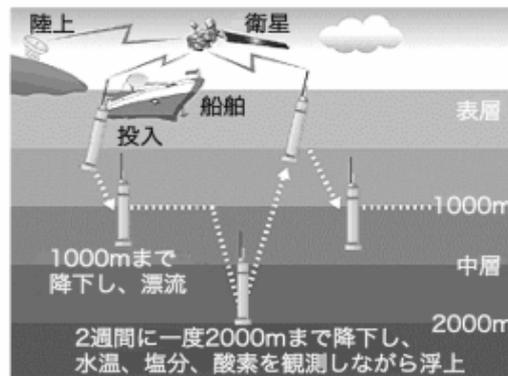


図2: 中層プロファイリングフロートの概要

また、中層プロファイリングフロートよりは稼働台数は劣るものの、水深1000mから表層を1日数回程度往復し、その際、T・S・DOを鉛直的に測定し、これを約1ヶ月の期間運航可能な水中グライダーも北太平洋海域にはすでに数十機展開されており、今後も稼働台数の増加が期待できる。

ここで、海洋物質循環が海洋の物理過程と生物活動過程に支配されていることを考慮すると、TとSは物理過程の指標であり、また、DOは生物活動過程の指標となる。このため、これらの成分を用いて海洋の炭酸系物質(pH, Alk, DIC)をパラメタリゼーション(pH, Alk, DIC = f(T, S, DO); T・S・DOによる炭酸系物質の関数化)できると期待された。

2. 研究の目的

そこで、本申請では、以下の5項目を研究目標に設定した。

- (1) これまでの炭酸系物質の煩雑な測定を克服するため、簡便で高精度・高確度な海洋炭酸系測定法の実現を行う。
- (2) 海洋炭酸系物質のパラメタリゼーションの基本原則の評価のための観測を日本近海で行う。
- (3) 地球温暖化に敏感な北太平洋高緯度海域をテストケースとして、この領域でこれまでに海洋観測船により得られた高精度高確度な炭酸系物質データ群と T・S・DO データ群を用い、海洋炭酸系物質のパラメタリゼーション開発を行う。
- (4) 上記で得た結果を同領域に展開している海洋自動観測ロボット（中層プロファイリングフロートと水中グライダー）のデータに適用することで、準リアルタイムな炭酸系物質の動態を把握するための観測システムの構築を目指す。
- (5) ここで得られた時空間高解像度の北太平洋高緯度海域の炭酸系物質マッピングを用いて、pH の詳細で定量的なトレンドの解明を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究の目標達成のために、次の 5 つの研究項目に取り組んだ。

#### 研究項目(1)：簡便で高精度・高確度な海洋炭酸系物質測定法の実現

一般に海水の pH を高精度高確度に直接測定することは困難なため、Alk と DIC データから炭酸平衡計算によって pH データが求められる。従来のオープンセル法（※注 1 参照）による Alk の高精度高確度測定法（精度 0.1%、測定時間 15 分）ならびに、電量滴定法による DIC の高精度高確度測定法（精度 0.2%、測定時間 15 分）はともに煩雑である。さらに、これらはそれぞれに別個に測定することから、それぞれの測定時間の合算以上に時間がかかり、大量なサンプルを迅速に処理するのは難しい。また、これらの Alk と DIC データから計算される pH の精度は 0.3% 程度であり、経年変動を捉えるにはこの精度を半減する必要がある。

そこで、迅速処理可能で Alk・DIC の高精度高確度で同時測定が期待できるクロードセル法（※注 2 参照）の装置（全炭酸アルカリ度測定装置、KIMOTO Electro Co. Ltd, ATT-05）を導入し（備品として計上）、さらに、この装置の酸滴定ビュレットの改良（5 ml を 10ml へ改造）と海水サンプル分取法の改良（100ml 海水ビュレットを導入することで高確度サンプル分取の実施）により、迅速で高精度高確度な炭酸系物質測定を行い、測定時間 20 分以内、pH 精度で 0.15% の測定法の実現を H27 年度 9 月末までに目指した。

※注 1: オープンセル法: 海水サンプルを開放系のもとで酸滴定し、大気中に CO<sub>2</sub> を放出後、水中の炭酸平衡により Alk のみが算出できる測定法。

※注 2: クロードセル法: 海水サンプルを閉鎖系のもとで酸滴定し、すべての滴定点での水中の炭酸平衡を計算し最適化することで、DIC と Alk を同時算出することができる方法。

#### 研究項目(2)：炭酸系物質(pH, Alk, DIC)のパラメタリゼーションの基本原則の評価

近年の海洋酸性化の進行の程度と海洋の季節変動量を考慮すると、絶対値にして pH では 0.02 以内、Alk と DIC については 2 μmol/L 以内の確度と精度が必要とされる。しかし、炭酸系物質のパラメタリゼーションによってこの精度を得ることができるか不明で、その評価が必須である。

本申請前の予備的実験として、時空間的に離散的でデータ数は少ないものであるが日本周辺のデータ群を用いて pH のパラメタリゼーションを行ったところ、水深 1000m 以浅での pH 精度は約 0.02 であり、季節変化等も考慮すればさらに高精度なパラメタリゼーションの可能性を示唆した。季節変化も考慮してこの方法が妥当ならば、大量にある既存の高精度高確度栄養塩データ群を用いることで、時空間高分解能な海洋の炭酸系物質のパラメタリゼーションが可能となり、海洋の酸性化トレンドを詳細に捉えることが期待できる。

そこで、本申請では、札幌近郊の石狩湾・小樽沖 1 km 沖に観測地点（水深約 50m）を設け、H27 年度 10 月から 2 週間毎・計 4 回にわたり、鉛直採水（0m, 5m, 10m, 20m, 30m, 40m, 海底直上）を行い、T・S・DO と炭酸系物質（Alk, DIC, pH (Alk と DIC より計算)）を測定し、T・S・DO による海水中の炭酸系物質のパラメタリゼーションを行うことで、その確度と精度の評価を行った。上記の結果によって、その精度評価が良好であることを確認後、研究項目(3)に着手した。なお、炭酸系物質データの測定は、研究項目(1)で開発したクロードセル法により実施した。

#### 研究項目(3)：北太平洋高緯度海域における炭酸系物質のパラメタリゼーション

##### ①：既存高精度高確度データ群を用いた炭酸系パラメタリゼーションの開発

研究項目(1)において基本原則の評価が確認され次第、北太平洋高緯度海域（20°N-70°N, 120°E-120°W）の海洋横断面観測計画 CLIVAR の約 10 万採水層、ならびに日本主導の海洋炭酸系データ品質管理計画の約 5 万採水層の水深 0m~6000m までに及ぶ高精度・高頻度な T・S・DO・炭酸系物質（DIC, Alk, pH）データ群を用い、炭酸系物質のパラメタリゼーションを行い、同領域における 3 次元の空間

分布の把握を行う。

さらに、同領域において、1990 年から時間的に離散的ではあるが定点観測が実施されている観測ステーションの時系列高精度データ群 (T・S・DO・炭酸系物質) に上記のパラメタリゼーションを適用し、実データと比較することで、パラメタリゼーションによって得られた炭酸系物質の時系列データの妥当性の評価を行った。

## ②：高精度・高確度な炭酸系物質測定データ群による炭酸系物質パラメタリゼーションの展開

研究項目(1) で開発した「簡便で高精度・高確度な海洋炭酸系物質測定法」による海洋炭酸系物質のデータ数を増やし、これを用いることで、パラメタリゼーションの高精度高確度化が改善されると期待される。そこで、北太平洋高緯度海域の広い領域において、H27 年度研究航海計画予定の北海道大学・おしよろ丸、JAMSTEC・みらい、水産総合研究センター・北光丸等を用いて、炭酸系サンプル(水深 0m-2000m、3000 サンプル以上を採取予定)を採取し、研究項目(1)「簡便で高精度・高確度な海洋炭酸系物質測定法」により測定した。このデータ群を用いて、新規に高精度高確度な同領域における炭酸系物質パラメタリゼーションを行った。

## 研究項目(4)：北太平洋高緯度海域における準リアルタイムな炭酸系物質のマッピング

研究項目(2)での詳細な時空間規模でのパラメタリゼーションの妥当性の評価が終了後、研究項目(3)で得られた炭酸系物質(DIC, Alk, pH)のパラメタリゼーションを、北太平洋高緯度海域に現在展開している海洋自動観測ロボット(中層プロファイリングフロート、水中グライダー)のデータに適用した。同時に、その周辺で同時期に得られる離散的な炭酸系物質と比較し、海洋自動観測ロボットによって得られる炭酸系物質の精度評価を実施する。これらによって、海洋自動観測ロボットデータ群を用いた北太平洋高緯度海域の時空間的に詳細な準リアルタイムの炭酸系物質の動態を把握する観測システムの構築を目指した。

## 研究項目(5)：北太平洋高緯度海域における pH の時間変動の把握

同海域に展開する海洋自動観測ロボットデータに適用して得られた pH データ群、ならびに定点観測点の時系列高精度のデータ群より得られた pH を統合し、同海域全域にわたり緯度経度 10 度格子・水深 1000m まで 100m 毎の pH の時系列変動解析を行った。これにより、同海域における詳細な pH の時系列変動を明らかにすることを目指した。

## 4. 研究成果

本研究における主な成果としては、

- (1) 迅速で高精度高確度な炭酸系物質測定法を開発したこと
- (2) 北太平洋における高確度・高精度な炭酸系物質のパラメタリゼーションの開発に成功したこと
- (3) 上記で開発したパラメタリゼーションを海洋自動観測ロボットデータに適用し、同海域の時空間的に詳細な準リアルタイムの炭酸系物質の動態を把握する観測システムの構築に成功したこと
- (4) 上記で得た結果と時系列データを組み合わせ、人為起源由来の海洋酸性化は全球的にわたり、ここ数十年で一年に 0.002 ずつに進んでいることなど、人為起源 CO<sub>2</sub> の挙動を捕らえたことが、その成果である。

## (1)：簡便で高精度・高確度な海洋炭酸系物質測定法の実現

ATT-05(紀本工業株式会社)を用いた Semi-closed-cell 法による DIC・TA 同時測定法の改良・開発を行った。塩酸の滴定間隔、攪拌子の回転速度の変更等を行い、国際海洋観測の精度(e.g., Global Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Program, DIC: 1-2 μmol/kg, TA: 2-3 μmol/kg)と同等で、DIC と TA を別々に測定する従来法より 1 サンプル辺りの測定時間を半分以下にすることを試みた。

その結果、DIC、TA 測定の繰り返し精度はそれぞれ 0.78 μmol/kg、0.84 μmol/kg で従来法の半分程度となった。また、1 サンプルの測定時間は当初より約 5 分短い、18-21 分となった。本研究で開発した方法は、従来法である DIC 測定(Coulometer; 10-15 分)と TA 測定(Open-cell; 14-17 分)を別々に測定する方法合計測定時間の約半分にまで測れる迅速な方法であり、かつ高精度な方法となった(表 1)。

表 1：本研究と他研究の測定結果の比較

	DIC		TA	
	Repeatability (μmol kg <sup>-1</sup> )	Accuracy (μmol kg <sup>-1</sup> )	Repeatability (μmol kg <sup>-1</sup> )	Accuracy (μmol kg <sup>-1</sup> )
This study	0.78	2.06	0.84	1.64
Japan Meteorological Agency (2015) <sup>a</sup>	1.26	-	0.67	-
Hood et al. (2010) <sup>b</sup>	1-2	1-2	2-3	2-3
Dickson et al. (2007) <sup>c</sup> (Open cell)	-	-	1.00	2.00
Dickson et al. (2007) <sup>c</sup> (Closed cell)	-	-	3.00	6.00
Dickson et al. (2007) <sup>c</sup> (Coulometer)	1.50	4.00	-	-
Lamb et al. (2002) <sup>d</sup>	0.6-2.8	-3	1.4-4.3	-5

## (2)：北太平洋高緯度海域における炭酸系物質のパラメタリゼーション

CLIVAR の約 10 万採水層、ならびに日本主導の海洋炭酸系データ品質管理計画の約 5 万採水層の水深 0m~6000m までに及ぶ高精度・高頻度な T・S・DO・炭酸系物質(DIC, Alk, pH) データ群を用い、炭酸系物質のパラメタリゼーションを行い、同領域における 3 次元の空間分布の把握を行った。その結果、以下

のような高精度高確度な炭酸系物質のパラメタリゼーションを得ることができた。

$$TA = 641.60 - 0.12 DO - 4.38 T + 49.60 S$$

$$(R^2 = 0.95, RMSE = 7.36 \mu\text{mol kg}^{-1})$$

$$DIC = 1113.23 - 0.67 DO - 16.71 T + 38.28 S$$

$$(R^2 = 0.99, RMSE = 7.12 \mu\text{mol kg}^{-1})$$

$$pH = 6.354 + 0.00162 DO$$

$$+ 0.0335 T + 0.0219 S$$

$$(R^2 = 0.99, RMSE = 0.018)$$

### (3) : 北太平洋高緯度海域における準リアルタイムな炭酸系物質のマッピング

上記で得た炭酸系物質のパラメタリゼーションを、北太平洋高緯度海域に現在展開している海洋自動観測ロボットのデータに適用した。その結果、1週間程度の時間間隔で詳細な炭酸系物質の動態を把握が可能となった(図3)。このことにより、海洋自動観測ロボットデータ群を用いた時空間的に詳細な準リアルタイムの炭酸系物質の動態を把握する観測システムの構築ができた。

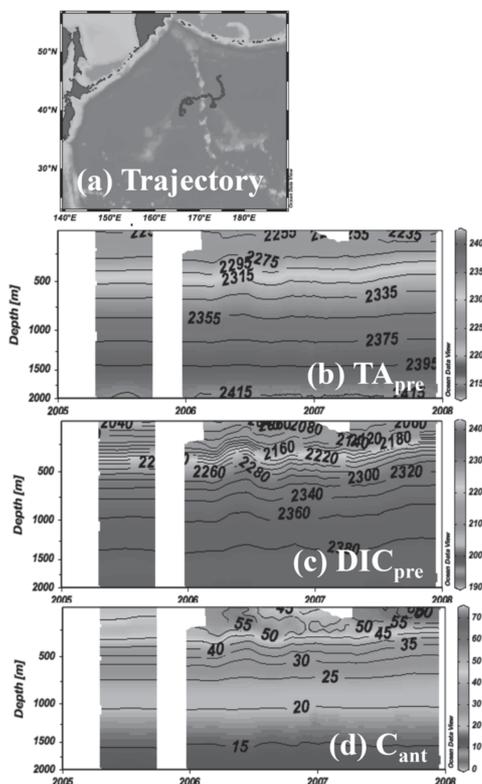


図3 : 北太平洋高緯度・西部海域における  $TA_{pre}$ ,  $DIC_{pre}$ ,  $C_{ant}$  [ $\mu\text{mol/kg}$ ] の鉛直分布の時系列

### (4) : 北太平洋高緯度海域における pH の時間変動の把握

上記の同海域に展開する海洋自動観測ロボットデータに適用して得られた pH データ群、ならびに定点観測点の時系列高精度のデータ群より得られた pH を統合することで、ここ数十年間における pH の時系列変動解析を行った。その結果、人為起源由来の海洋酸性化は全球的にわたり、ここ数十年で一年に 0.002 づつに進んでいることが明らかとなった(図4)。

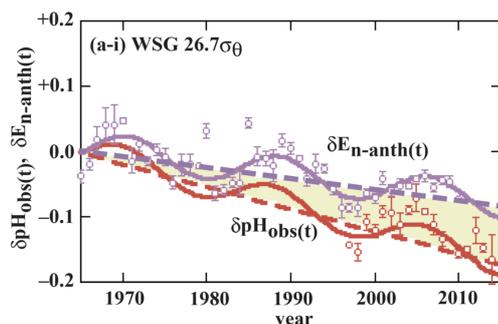


図4 : 北太平洋における非人為起源 pH ( $\delta E_n\text{-anth}$ ) と観測 pH ( $\delta pH$ ) の時系列

## 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 7 件)

- ① Ikeda M., Tanaka S.S., Watanabe Y. W. (2018): Circulation patterns in the Arctic Ocean derived by geochemical data., *Journal of Oceanography*, doi:10.1007/s10872-018-0472-2. 査読有
- ② Li B., Watanabe Y.W., Yamaguchi A. (2016): Spatiotemporal distribution of pH in the North Pacific subpolar region using the parameterization technique. *Journal of Geophysical Research*, 121, doi: 10.1002/2015JC011615. 査読有
- ③ Nomura D., et al. (2016): Effect of elevated  $CO_2$  concentration on the microalgae in Antarctic pack ice algal communities. *Deep-Sea Research II*, doi: 10.1016/j.dsr2.2016.01.005. 査読有
- ④ Nomura D., et al. (2015): A global-scale map of isoprene and volatile organic iodine in surface seawater of the Arctic, Northwest Pacific, Indian and Southern Oceans. *Journal of Geophysical Research*, 120, doi: 10.1002/2014JC010519. 査読有

[学会発表] (計 6 件)

- ① 李勃豊、渡辺豊、細田滋毅、佐藤佳奈子、

中野善之：北太平洋高緯度海域における時空間的に高分解能な人為起源 CO<sub>2</sub> 分布の見積り．日本海洋学会 2017 年度秋季大会、東北大学、仙台市、2017 年 10 月 16 日．

- ② 李勃豊、渡辺豊：オホーツク海の出入り口の人為起源 CO<sub>2</sub> の分布の見積り．日本海洋学会 2017 年度秋季大会、東北大学、仙台市、2017 年 10 月 16 日．
- ③ 山崎玲寿、渡辺豊、李勃豊、今井圭理：高精度炭酸系データを用いた西部北太平洋沿岸海域の pH 推定．日本海洋学会 2017 年度秋季大会、東北大学、仙台市、2017 年 10 月 17 日．
- ④ 渡辺豊、李勃豊、脇田昌英：北太平洋高緯度海域における海洋酸性化の 20 年変動．日本海洋学会 2016 年度秋季大会、鹿児島大学、鹿児島市、2016 年 09 月 14 日
- ⑤ 李勃豊、渡辺豊、西岡純：北太平洋亜寒帯海域の海洋酸性化に対するオホーツク海の緩衝作用．日本海洋学会 2016 年度秋季大会、鹿児島大学、鹿児島市、2016 年 09 月 14 日．
- ⑥ Li B., Watanabe Y. W.: Spatiotemporal distribution of carbonate species in the North Pacific subpolar region using the parameterization technique. 2015 annual meeting of the North Pacific Marine Science Organization, 青島 中華人民共和国、2015 年 10 月 22 日．

〔図書〕(計 1 件)

渡辺豊(分担執筆)：「低温と環境の科学事典」朝倉書店(2016)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：水中観測システム及び水中観測システムの音波競合排除方法

発明者：中野善之ら

権利者：同上

種類：特許

番号：2017-162650

出願年月日：2017

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 豊 (WATANABE Yutaka)

北海道大学・大学院地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：90333640

### (2) 研究分担者

野村 大樹 (NOMURA Daiki)

北海道大学・大学院水産科学研究所・助教  
研究者番号：70550739

中野 善之 (NAKANO Yoshiyuki)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋工学センター・技術研究員

研究者番号：20566103