

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510029

研究課題名(和文) 表面海水の酸性化に伴うサンゴ石灰化に対する影響評価

研究課題名(英文) Effect of surface ocean acidification on coral calcification

研究代表者

大出 茂 (OHDE, SHIGERU)

琉球大学・理学部・教授

研究者番号：20117568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：大気二酸化炭素濃度の増大に伴う海水pH低下がサンゴの石灰化に与える影響に関する研究を行った。海水pH変化はその海水のアラゴナイト(炭酸カルシウム)に対する飽和度(D)を変化させることになる。pHを変化させたサンゴ礁および実験室でのサンゴ飼育実験の結果、サンゴの石灰化速度(R)と海水のアラゴナイトに対する飽和度(D)の間には、 $R = k(D-1)$ の関係が成立することが明らかになった(k:速度定数)。サンゴの石灰化機構は1次反応に規定されるので、化学シミュレーションに照らして、サンゴ石灰化速度は産業革命以前に比べて2014年は約20%減少し、2065年には約40%以上減少する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Due to fossil fuel burning, atmospheric carbon dioxide is predicted to be double of pre-industrial period in 2065. Such an increase is reducing surface oceanic pH and carbonate ion in sea water. We evaluated the effects of seawater pH and carbonate on coral calcification associated with elevated atmospheric carbon dioxide. From the culture experimental data obtained in the field and laboratory, coral calcification is possibly controlled by an precipitation law, $R = k(D-1)$, where R is the precipitation rate, k is the rate constant and D is the saturation state with respect to aragonite. Using the model equation, coral calcification is predicted to decline about 20% and over 40% by 2014 and 2065, respectively. We also determined F/Ca in coral skeletons to evaluate as a proxy of seawater pH. The F/Ca in corals showed a strong relationship with carbonate ion in seawater where the corals grew. The F/Ca in coral might be one of the proxies of seawater pH.

研究分野：海洋環境化学

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：海洋酸性化 二酸化炭素 サンゴ 石灰化 pH アラゴナイト

1. 研究開始当初の背景

(1)大気中の二酸化炭素濃度は化石燃料の燃焼によって19世紀はじめの280ppmから380ppmに増加した。さらに、2065年にその濃度は560ppmに達すると予測されている。大気中の二酸化炭素がこのまま増えると、その影響は地球温暖化(表面海水温度の上昇)ばかりではなく、表層海水の水素イオン濃度の増加(pHの低下、正確には中性化が正しいが、本研究では海水の酸性化と呼ぶことにする)をもたらす。その結果、炭酸カルシウムの殻をもった海洋生物の石灰化をさまたげ、海の生態系に深刻な影響を与える恐れがある。

現在の表面海水のpHは8.2(NBSスケールの観測値)である。また、大気-海水の炭酸系化学平衡から、 $pH=8.20$ (25度、1気圧下、アルカリ度=2.30 mmol/kg、 $CO_2=390$ ppm)と計算できる。理論的に、 CO_2 濃度変化に対する、アルカリ度の変化は無視できるので、1800年の $CO_2=280$ ppm、2065年の $CO_2=560$ ppmと仮定し、アルカリ度=2.30 mmol/kgを使って、過去と未来のpHが計算できる。その結果、1800年のpHは8.30、2065年のpHは8.07と計算できる。人間活動の結果、大気に放出された CO_2 の1/3-1/2は海水に溶け込んでおり、これまでと同様の人間活動が続き、 CO_2 が大気中へ放出された場合には、上記計算が示すように、表面海水のpHが下がり、海成炭酸塩生物の石灰化速度に影響を与える可能性がある。そこで、大気二酸化炭素濃度の増大に伴う海水pHの低下が海成炭酸塩(サンゴ)の石灰化に与える影響に関する研究を計画した。

(2)大気二酸化炭素濃度の増加はサンゴ礁海水の温度上昇およびpHの低下(酸性側へのシフト)を伴うから、サンゴ骨格(アラゴナイト結晶)中に含まれる微量元素および同位体分析を行ってサンゴが生息していた海環境(温度、pHなど)指標となる元素、同位体を検索することが可能である。サンゴ骨格中のホウ素同位体比は、pH指標として使える可能性がある(大出ら、1999)。また、サンゴ骨格中ウランおよびフッ素、ホウ素、硫酸塩(陰イオン)がサンゴが生息していた海水の炭酸イオン(pHとリンク)に規定される可能性があり、サンゴ骨格中の陰イオンと海水pHの関係は、まったく研究例がなく、可能性を秘めた研究課題であった。本研究の1つの目的はサンゴ骨格の化学、同位体分析からサンゴが生息していた海水のpHを推定することである。今はもう存在しない太古の海のpHを知ることは、私にとって夢の一つであった。その夢を一步、現実近づけたのがホウ素同位体である。

2. 研究の目的

大気 CO_2 濃度の増大に伴う海水pHの低下がサンゴの石灰化に与える影響について定量的なデータを提出することが本研究の目的である。海水のpHが変化すると、炭酸塩の化学平衡からその海水のアラゴナイト(炭酸カルシウム)に対する飽和度(D)を変化させることになる。

サンゴが生息している海水のpHが低下し、飽和度が低下すると、それに伴ってサンゴ石灰化速度が低下することが無機化学(速度論)的見地から予想できる。すでに、Gattuso et al.(1998)など2、3例のサンゴ飼育実験が行われた。しかし、サンゴ石灰化速度と飽和度(D)の間には明瞭な関係は見出せなかった。私は彼らが実験に使用した人工海水(化学組成)に問題があるように思える。したがって、本研究では、沖縄のサンゴ礁海水を使って、pHを酸とアルカリを添加し変化させた海水中でサンゴの飼育実験を沖縄のサンゴ礁タイドプールおよび実験室内水槽で行った。前述したように海水のpHを変化させると炭酸塩の化学平衡からその海水のアラゴナイト(炭酸カルシウム)に対する飽和度(D)を変化させることになる。

また、沖縄では生きた石サンゴ(コバハマサンゴとクサビライシ)の試料を大学近くのサンゴ礁で採取することができる。pHを変えた数種の海水中でサンゴを飼育し、石灰化速度を測定し、サンゴの石灰化速度(R)と海水のアラゴナイトに対する飽和度(D)の関係性を明らかにするのが本研究の目的である。サンゴ石灰化が無機化学的であれば、Mucciらの実験式、 $R = k(D-1)^n$ の関係が成立するはずである(k:速度定数、n:反応次数)。

1800年ころの大気二酸化炭素(280 ppm)と海水のアルカリ度(2.3 mmol/kg)(pHの推定値は8.3)から19世紀の海水のアラゴナイトに対する飽和度は4.5と計算される。 $D=4.5$ のときのサンゴ石灰化率(G)を100%とすると、上式は一般式として、 $G(\%)=100(D-1)^n/(4.5-1)$ となる。2014年($CO_2=390$ ppm, $pH=8.20$)、2065年($CO_2=560$ ppm, $pH=8.07$)のD値はそれぞれ3.8および3.0と計算される。サンゴ石灰化が1次反応であるとすれば、Mucciらの上式に $n=1$ と各D値を代入すると、G値はそれぞれ80%(2014年)、57%(2065年)と計算できる。したがって、このような化学シミュレーションに照らして、サンゴ石灰化速度は産業革命以前に比べて2014年は約20%減少しており、2065年には約40%以上減少する可能性があることが示唆される。本研究では、二酸化炭素、炭酸塩と海水pHの関係を用いて過去から未来への地球環境変動を解釈し、予測する試みに挑戦する。

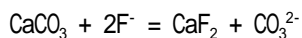
3. 研究の方法

大気二酸化炭素濃度の増加はサンゴ礁海水のpHの低下(酸性側へのシフト)を伴うとの考えから、(1)サンゴ骨格(アラゴナイト結晶)中に含まれる微量元素および同位体分析を行ってサンゴが生息していた海環境(温度、pHなど)指標となる元素、

同位体を検索した。さらに、(2) pHを変えた数種の海水を使ってサンゴをサンゴ礁タイドプールおよび実験室水槽で飼育し、石灰化速度を測定する。サンゴの石灰化速度(R)と海水のアラゴナイトに対する飽和度(D)の間の定量的データを提出する。この2つの方法を使って本研究は実施された。

(1) 生きた石サンゴ(コブハマサンゴとクサビライシ) 試料を大学近くのサンゴ礁で採取し、琉球大学の研究室に設置したアクリル製水槽中で2-3ヶ月間、常温(25℃)でサンゴを飼育した。次に、沖縄のサンゴ礁海水を使って、pHを酸(塩酸)とアルカリ(水酸化ナトリウム)を添加し変化させた数種類の海水を使ってサンゴの飼育実験を25℃で実施した。昼間は陽光ランプを使用し、天然の照度にコントロールする。夜間は光りを遮断する。アクリル水槽中の海水を3時間ごとに採取し、アルカリ度と塩分を測定する。アルカリ度の減少から、昼間および夜間のサンゴ石灰化速度は計算された。海水のpHが変化すると、炭酸塩の化学平衡からその海水のアラゴナイト(炭酸カルシウム)に対する飽和度(D)を変化させることになる。実験で使用した海水の飽和度(D)を計算する。そして、D値と水槽飼育実験で得られたサンゴの石灰化速度(R)の関係から無機化学的共沈実験で得られたMucciらの実験式である $R = k(D-1)^n$ の関係が成立するのかが確かめられた。同様に沖縄本島牧港海岸のサンゴ礁タイドプールでの実験でも上式を確かめることができた。

(2) サンゴ骨格中のホウ素同位体以外の元素、特に陰イオンが古pHメータとして使用できるか検討した。たとえばフッ化物イオンを例にすると、次のイオン交換反応式が成立する。



平衡定数、 $K = [\text{CaF}_2][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CaCO}_3][\text{F}^-]^2$
変形すると、 $[\text{CaF}_2]/[\text{CaCO}_3] = K[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$
海水中の[F⁻]は保存成分である。したがって定数として取り扱えるので炭酸塩中のフッ素含量はその沈澱を生成した母液中の[CO₃²⁻]によってコントロールされる。[CO₃²⁻]はpHとリンクしたパラメータであるので、化学平衡論的にはCaCO₃中1個のCO₃²⁻と2個のF⁻が置換すれば、サンゴ骨格中のフッ素は古pHの情報を提供できる可能性がある。さらに、陰イオンであるホウ酸イオン、硫酸イオンなどについても検討した。

4. 研究成果

(1) 大気二酸化炭素濃度の増加はサンゴ礁

海水のpHの低下(酸性側へのシフト)を伴うとの考えから、サンゴ骨格(アラゴナイト結晶)中に含まれる微量元素を分析し、サンゴが生息していた海水のpH指標となる微量元素を検索した。その結果、サンゴ骨格中に陰イオンとして存在するフッ素はサンゴが生息していた海水の炭酸イオン(pHとリンク)に規定されることを明らかにした。すなわち、サンゴ骨格アラレ石(CaCO₃)結晶中の炭酸イオン(CO₃²⁻)1個が2個のフッ化物イオン(F⁻)と置換するイオン交換モデルを提出し、イオン交換モデルからサンゴ骨格中のフッ素含量は海水中の炭酸イオン濃度に対して反比例の関係を持つことを理論的に推定した。そこで、世界各地(タイ、フィリピン、ボナペ、沖縄など)から採取したハマサンゴ骨格中のフッ素を分析した。その結果、サンゴ骨格中のF/Caとサンゴ礁海水中の炭酸イオン濃度(水質データを使った化学平衡計算値)の間には明確な反比例の関係が認められた。理論と実験が一致したので、サンゴ中のフッ素はイオン交換によって、サンゴ骨格中の炭酸イオンと置換し、海水中の炭酸イオンに規定されるという結論が得られた。そこで、サンゴ骨格中のフッ素は海水中の炭酸イオンが規定因子であると結論した。サンゴ骨格中のフッ素含量のデータからサンゴが生育していた海水中の炭酸イオン濃度ばかりではなく、海水の炭酸系化学平衡から海水のpHを計算できることを示した本研究は意義がある。サンゴ骨格の微量元素分析から海水のpHを推定できるとした本研究の成果は、過去、現在から未来への大気海洋の二酸化炭素に関連した地球環境変動を予測する基礎的研究として貢献すると思われる。サンゴ骨格中の硫酸塩、ホウ素およびホウ素同位体についてはさらに研究中であり今後の成果が期待される。

(2) サンゴの石灰化に対する海水のpHの影響について定量的なデータを得るため、pHを変化させた海水でサンゴ飼育実験を行った。海水のpHが低下し、飽和度(D)が低下すると、それに伴ってサンゴ石灰化速度が低下することが無機化学(速度論)的見地から予想できる。すでに、サンゴ飼育実験がGattuso et al. (1998)によって行われたが、サンゴ石灰化速度と飽和度(D)の間には明瞭な関係は見出せなかった。私は彼らが実験に使用した人工海水(化学組成)に問題があるように思える。本研究では、沖縄のサンゴ礁海水を使って、pHを酸(HCl)とアルカリ(NaOH)を添加し変化させた海水でサンゴの飼育実験を実施した。また、沖縄では生きた石サンゴ(コブハマサンゴとクサビライシ)の試料を大学近くのサンゴ礁で採取した。

サンゴ試料をpHを変えた海水で飼

育し、アルカリ度減少法を使って石灰化速度を測定した結果、夜間はほとんど石灰化が観察できなかった。しかし、昼間蛍光灯下ではサンゴの石灰化速度(c)と飽和度(D)の間には、 $c = aD + b$ ($R^2 = 0.75 - 0.99$, aとbは定数)のよい相関が見いだされた。サンゴの大きさ、健康状態などの違いによって生じるそれぞれの石灰化速度(c)のデータを比較するために、次の規格化方法を用いた。1800年の pCO_2 を280 ppmとし、Dを計算すると、 $D=4.5$ が得られる。D値が4.5の時の各サンゴ石灰化速度をGとし上式($c = aD + b$)に代入し、c値を得る。その値を100%とする。すなわち $D=4.5$ のとき、 $G=100$ として、すべての実験データを規格化した。そのような方法で得られたデータを整理すると、サンゴの石灰化率(G)と海水のアラゴナイトに対する飽和度(D)の間には、 $G = k(D-1)$ の関係がみられる(k:速度定数)。したがって、これらサンゴの石灰化機構を1次反応とみなすことができ、上式は、一般式として $G(\%) = 100(D-1)/(4.5-1)$ となる。2014年($CO_2=390$ ppm, $pH=8.20$)、2065年($CO_2=560$ ppm, $pH=8.07$)のD値はそれぞれ3.8および3.0と計算される。上式に各D値を代入すると、G値はそれぞれ78% (2014年)、56% (2065年)と計算できる。このような化学シミュレーションに照らして、サンゴ石灰化速度は産業革命以前に比べて現在は22%減少しており、2100年には44%減少する可能性があることが示唆される。将来、表層海水がさらに酸性化した時に造礁サンゴなどの石灰化に深刻な影響を及ぼす可能性が本研究から予測される。二酸化炭素とpHを規定した海水中でのサンゴ飼育実験は、過去から未来への地球環境変動を解釈、予測する可能性を秘めている。

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 6件)

Tanaka, K., Ohde, S., Cohen, M. D., Snidvongs, A., Ganmanee, M., McLeod, C. W. (2013) Metal contents in *Porites* coral from Khang Khao Island, Gulf of Thailand: Anthropogenic input of river runoff into a coral reef from urbanized areas, Bangkok. *Applied Geochemistry*, 37, 79-86 (査読有) doi.org./10.1016/j.apgeochem.2013.07.005

Wijaya, A. R., Oouchi, A. K., Tanaka, K., Cohen, M. D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R., Ohde, S. (2013) Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River

sediments: Implication for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *Jour. Geochem. Exploration*, 126-127, 45-54 (査読有)

doi.org./10.1016/j.gexplo.2012.12.009

Tanaka, K., Ono, T., Fujioka, Y., Ohde, S. (2013) Fluoride in non-symbiotic coral associated with seawater carbonate. *Marine Chemistry*, 149, 45-50 (査読有) doi.org/10.1016/j.marchem.2012.12.004

Wijaya, A. R., Oouchi, A. K., Tanaka, K., Shinjo, R., Ohde, S. (2012) Metal contents and Pb isotopes in road-side dust and sediment of Japan. *Jour. Geochem. Exploration*, 118, 68-76 (査読有) doi.10.1016/j.gexplo.2012.04.009

Ohde, S., Tanaka, K., Snidvongs, A., Matsue, H. (2011) Boron in coral skeletons determined by prompt gamma-ray analysis. *Jour. Radioanal. Nuclear Chem.*, 289, 401-406 (査読有) doi.10.1007/s10967-011-1102-2

田中健太郎, 小野朋典, 棚原朗, 大出茂 (2011) 沖縄県玉泉洞地下水中の平衡二酸化炭素分圧. *洞窟学雑誌*, 36, 25-37 (査読有) <http://www.speleology.jp/publish/journal.html>

[学会発表](計 0件)

[図書](計 1件)

Ohde, S. (2011) Funafuti. In Hopley, D. (ed.) *Encyclopedia of Modern Coral Reefs*, Springer, pp. 446-449 (査読有)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大出 茂 (OHDE SHIGERU)
琉球大学・理学部・教授
研究者番号：20117568

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：