

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340051

研究課題名(和文) 海洋酸性化のサンゴ石灰化に及ぼす影響評価

研究課題名(英文) Effect of 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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：サンゴ石灰化に対する海水のpH低下の影響に関する研究を行った。沖縄のサンゴ礁及び実験室でサンゴをpHを変えた海水中で飼育した結果、石灰化速度(R)と飽和度()の間には、 $R = k(\text{ }^{-1})$ の関係が成立することが明らかになった(k：速度定数)。石灰化機構は1次反応に規定される。海水アルカリ度(2.3 mmol/kg)から計算した を上式に代入すると、R値は1800年の値に対して、2017年は80%、2100年は57%と計算できる。したがって、本研究から得られた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約20%、2100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)：Atmospheric carbon dioxide is predicted to be double of pre-industrial period in 2100. Such an increase reduces surface ocean pH and carbonate ion in seawater. We evaluated effects of seawater pH and carbonate on coral calcification. From the coral culture data obtained from the field and laboratory, the calcification is possibly controlled by an reaction law, $R=k(\text{ }^{-1})$, where R is the rate, k is the rate constant, and is the seawater saturation state with respect to aragonite. If atmospheric carbon dioxide increases from ~280 ppm in 1800 to ~400 ppm in 2017 and to ~560 ppm in 2100, seawater is predicted to decrease from 4.5 to 3.8 and 3.0, respectively. Using the above model equation, the coral calcification rate is predicted to decline 80% and 57% by 2017 and 2100, respectively. In conclusion, coral calcification is closely coupled to seawater carbon dioxide and , and declined coral calcification is predicted near future when atmospheric carbon dioxide further increases.

研究分野：海洋環境化学

キーワード：海洋酸性化 二酸化炭素 サンゴ 石灰化 アラゴナイト pH 沖縄

1. 研究開始当初の背景

(1)大気中の二酸化炭素は地球表面における炭素循環(特に光合成)にとって重要な物質である。二酸化炭素は赤外線を吸収することによって地球大気の温暖化をもたらす。大気二酸化炭素濃度は化石燃料の燃焼等による人間活動によって19世紀はじめの280ppmから現在の400ppmに増加した。さらに、2100年には産業革命ころの濃度の2倍である560ppmに達すると懸念されている。大気中の二酸化炭素がこのままのスピードで増えると、その影響は地球温暖化(表面海水温度の上昇を含む)ばかりではなく、表面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、本研究では海洋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が妨げられ、海洋生態系に深刻な影響を及ぼす恐れがあることが予想される。

現在の表面海水のpHは約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も、 $\text{pH}=8.19$ (25度、1気圧下、アルカリ度=2.30 mmol/kg、 $\text{CO}_2=400$ ppm)と計算できる。理論上、二酸化炭素濃度変化に対する、アルカリ度の変化は無視できるので、1800年の $\text{CO}_2=280$ ppm、2100年の $\text{CO}_2=560$ ppmと推定し、アルカリ度=2.30 mmol/kgを使って、過去と未来のpHが計算可能である。その計算結果、1800年のpHは8.30、2100年のpHは8.07と計算できる(Morse and Mackenzie, 1990 平衡定数データを使用し計算した)。人間活動の結果、大気に放出された二酸化炭素の1/3-1/2は海水に溶け込んでおり、このままの人間活動が続き、二酸化炭素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および同位体分析を行ってサンゴが生息していた海の環境(温度、pHなど)指標となる元素、同位体を検索することは意義があると考えられた。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、サンゴ骨格中のウラン、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

大気二酸化炭素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()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)など数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()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実施する。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()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()の間の関係を明らかにするのが本研究の目的である。さらに、沖縄のサンゴ礁をフィールドとして、サンゴ礁タイドプールの海水中へ塩酸を添加し、人工的に海水を酸性化させて、そこに生息するサンゴの石灰化速度を計測する。サンゴ石灰化が無機化学的であれば、MucciらがpHスタットを使った無機化学沈殿反応から得た実験式、 $R = k(-1)^n$ の関係が成立するはずである(R:反応速度または石灰化速度、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。

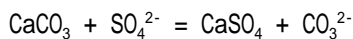
=4.5のときのサンゴ石灰化率(G)を100%とすると、上式は一般式として、 $G(\%)=100(-1)^n/(4.5-1)$ となる。2017年($\text{CO}_2=400$ ppm, $\text{pH}=8.19$)、2100年($\text{CO}_2=560$ ppm, $\text{pH}=8.06$)の値はそれぞれ3.8および3.0と計算される。サンゴ石灰化が1次反応であるとすれば、Mucciらの上式に $n=1$ と各値を代入すると、G値はそれぞれ80%(2017年)、57%(2100年)と計算できる。したがって、このような化学シミュレーションに照らして、サンゴ石灰化速度は産業革命以前に比べて現在は約20%減少しており、2100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j用いて過去から未来への地球環境変動を解読し、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、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、pH を変えた数種の海水を使ってサンゴを実験室で飼育するだけではなく、沖縄のサンゴ礁をフィールドとして、サンゴ礁タイドプールの海水中へ塩酸を添加し、人工的に海水を酸性化させて、そこに生息するサンゴの石灰化速度を計測する実験を行った。琉球大学の実験室だけではなく、沖縄のサンゴ礁でも石灰化速度を測定した。室内および野外実験を通して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 () 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) 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。たとえば硫酸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、 $K = [\text{CaSO}_4][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{CaCO}_3][\text{SO}_4^{2-}]$ 変形すると、

$$[\text{CaSO}_4] / [\text{CaCO}_3] = K [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CO}_3^{2-}]$$

海水中の $[\text{SO}_4^{2-}]$ は保存成分であるので、定数とすると、炭酸塩中の硫酸塩含量はその沈澱を生成した母液中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ によってコントロールされる。 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 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 CaCO_3 中 CO_3^{2-} と SO_4^{2-} が置換すれば、 SO_4^{2-} 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、フッ化物イオンなどについても検討した。

(2) 生きた石サンゴ (コブハマサンゴとクサピライシ) 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 () を変化させることになる。実験で使用した海水の飽和度 () を計算する。そして、値と水槽飼育実験で得られたサンゴの石灰化速度 (R) の間の関係をプロットし、無機化学的共沈実験で得られた Mucci らの実験式である $R = k(-1)^n$ の関係が成立するのかが確かめられた。さらに、沖縄のサンゴ礁をフィールドとして、サンゴ礁タイドプールの海水中へ塩酸を添加し、人工的に海水を酸性化させて、そこに生息するサンゴの石

灰化速度を計測する実験が同様に行われた。

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およびホウ素はサンゴが生息していた海水の炭酸イオンおよび炭酸水素イオン (pH とリンク) に規定されることを明らかにした。すなわち、サンゴ骨格アラゴナイト (CaCO_3) 結晶中の炭酸イオン (CO_3^{2-}) 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、ポナペ、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、サンゴ中のフッ化物イオン 2 個はイオン交換によって、サンゴ骨格中の炭酸イオン 1 個と置換し、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。また、イオン交換モデルを使って、サンゴ骨格中のホウ素は海水の炭酸水素イオンに規定されることを同様に示した。そこで、サンゴ骨格中のフッ素とホウ素は海水中の炭酸イオンと炭酸水素イオンがそれぞれ規定因子であると結論した。サンゴ骨格中のフッ素およびホウ素含量のデータからサンゴが生息していた海水中の炭酸イオンおよび炭酸水素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およびホウ素同位体についてはさらに各イオンのアラゴナイト結晶表面への吸着等の問題が提議されたので、更に研究中であり今後の成果が期待される。

(2) 浦添市勢理客海岸のサンゴ礁をフィールドとして、サンゴ礁タイドプールの海水中へ塩酸を添加し、人工的に海水を酸性化させて、そこに生息するサンゴの石灰化速度を計測する実験を行い、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た。2 箇所のダイドプール A, B で実験は行われた。アルカリ度減少法を使って石灰化速度を測定した結果、図 1 (a, b) に示すように、ゼロまたは負の石灰化速度を示す値が夜間の実験から得られた。すなわち、夜間はほとんど石灰化が観察できなかった。また、夜間には負の石灰化 (溶解) を示すデータも確認できた。しかし、昼間の実験ではサンゴの石灰化速度 (c) と飽和度 () の間には、 $c = a + b$ ($R^2 =$

0.537、0.666、aとbは定数)のよい相関が見いだされた(図1)

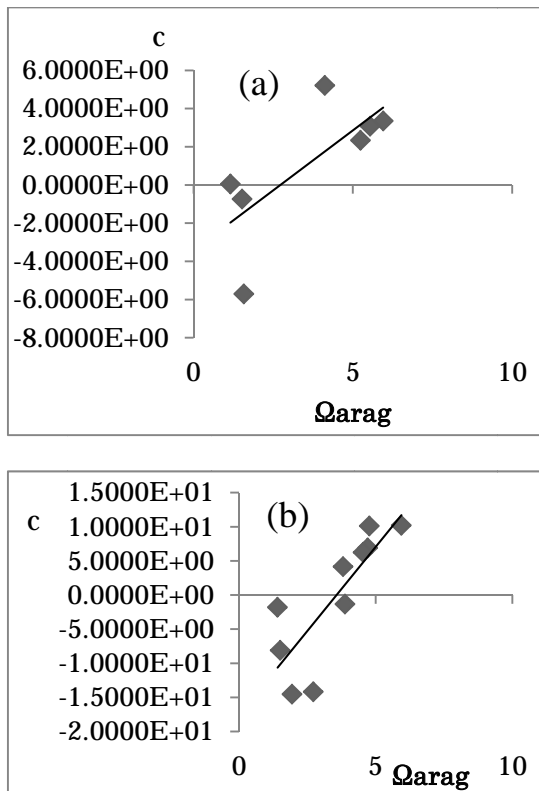


図1 サンゴ礁タイドプールAおよびBにおいて海水を人工的に酸性化した時の石灰化率(c)と海水のアラゴナイトに対する飽和度(Ω)の関係

次に、琉球大学の実験室において、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を変化させた海水中でサンゴ飼育実験を行った。海水のpHが低下し、飽和度(Ω)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(Ω)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中でサンゴの飼育実験を実施した。また、沖縄では生きたサンゴ(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(ハマサンゴとクサビライシ)をpHを変えた海水中で飼育し、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。さらに、負の石灰化すなわちアラゴナイトの溶解を間接的に示す結果が得られた。

昼間蛍光灯下ではサンゴの石灰化速度(c)と飽和度(Ω)の間には、 $c = a + b\Omega$ ($R^2 = 0.749 - 0.985$ 、aとbは定数)のよい相関が見いだされた。しかし、サンゴの大きさ(表面積)、健康状態等の違いによって石

灰化速度には大きな差異が生じると考えられる。そこで、それらの因子をキャンセルし、データを比較できるようにするために、得られた石灰化速度(c)のデータを次の方法で規格化した。1800年の pCO_2 を280ppmとし、 $\Omega = 4.5$ を計算すると、 $G = 100$ が得られる。

値が4.5の時の各サンゴ石灰化速度をGとし上式($c = a + b\Omega$)に代入し、c値を得る。

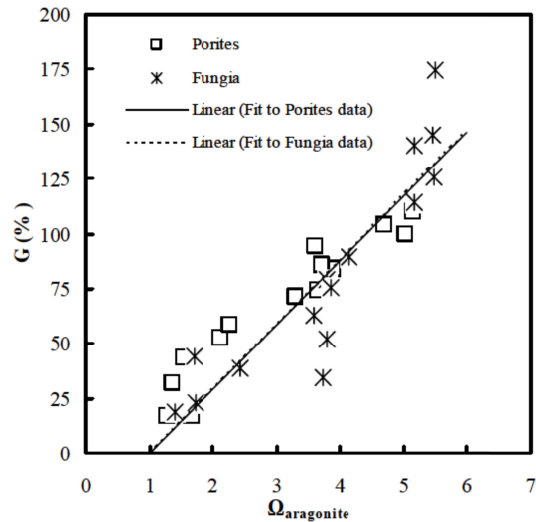


図2 ハマサンゴとクサビライシの石灰化率と海水のアラゴナイトに対する飽和度(Ω) (ハマサンゴの R^2 値0.766、クサビライシの R^2 値0.811)

1800年の pCO_2 を280ppm($\Omega = 4.5$)とした時のG値を100%とする。すなわち $\Omega = 4.5$ の時、 $G = 100$ 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プロットしたのが図2である。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(Ω)の間には、図2の回帰直線($R^2 = 0.811$ と 0.766)に示すように、 $G = k(\Omega - 1)$ 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反応機構を1次反応とみなすことができ、上式から、次の一般式が得られる。

$$G(\%) = 100(\Omega - 1) / (4.5 - 1)$$

2017年($CO_2 = 400$ ppm, $pH = 8.19$)、2100年($CO_2 = 560$ ppm, $pH = 8.07$)の Ω 値はそれぞれ3.8および3.0と計算される。上式に各値を代入すると、G値はそれぞれ80%(2017年)、57%(2100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(2017年)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 3件)

Ohde, S., Ouchi, A. K., Ganmanee, M. (2017) The ocean's surface acidification with increasing atmospheric carbon dioxide and the threats for coral reef calcification. *Advances in Environmental Research*, 56, in press

Wijaya, A. R., Ohde, S., Shinjo, R., Ganmanee, M., Cohen, M. D. (2016) Geochemical fractions and modeling adsorption of heavy metals into contaminated river sediments in Japan and Thailand determined by sequential leaching technique using ICP-MS. *Arabian Journal of Chemistry*, online in Nov.

Ohde, S., Bogan, R. (2014) Rainwater acidification with increasing atmospheric carbon dioxide and its impact on calcium carbonate dissolution. *Advances in Environmental Research*, 31, 119-132

[学会発表](計 2件)

長濱秀紀, 新城竜一, 大出茂, サンゴ骨格の LA-ICP-MS 化学分析によるタイ湾環境モニタリング, 沖縄地学会, 琉球大学, 沖縄県西原町, 2016年12月17日

玉城瑩, 大出茂, 南大東島のストロンチウム同位体年代, 日本サンゴ礁学会, 慶応大学(三田キャンパス)東京都港区, 2015年11月28日

[図書](計 1件)

Ohde, S., Tanaka K., Ganmanee, M., McLeod, C. W. (2016) Coral skeletons as a recorder of marine pollution: Environmental monitoring in the Gulf of Thailand. In Ortiz S. L., (Ed.) *Coral Reefs: Ecosystems, Environmental Impact and Current Threats* (Chapter 4), pp. 121-154, Nova Sci. Pub., NY

[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:

(4) 研究協力者
なし ()