

平成21年5月20日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006-2008
 課題番号：18310001
 研究課題名（和文）北太平洋高緯度海域のDMSフラックスの動態解明に関する研究

研究課題名（英文）DMS flux in the North Pacific subpolar region

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院・准教授
 研究者番号：90333640

研究成果の概要：

北太平洋高度海域の沿岸・外洋において、地球温暖化抑制物質であるDMS(ジメチルサルファイド)濃度について、植物プランクトン・クロロフィル・色素データと炭酸物質等とともに、世界で初めての周年規模の時系列観測を試みた。その結果、DMSの北太平洋における月別の詳細な空間分布を描き出すことに成功し、さらに、北太平洋全体でその表層濃度ならびに大気への逃散速度がここ30年で増加して傾向にあることを明らかとした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2007年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：DMS 北太平洋 温室効果気体

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化予測モデルへの気候フィードバック効果の組み込みは、大気海洋物質循環モデルでは、物理諸過程の変動による二酸化炭素溶解度の変化のような単純なものが含まれているにすぎない。ところが、近年、高緯度高生産海域では海洋表層成層化による栄養塩供給の減少によって単に植物プランクトンの減少が起こるばかりでなく、

植物プランクトン種の急激な変遷が起きて、モデルには現在組み込まれていないフィードバック効果が急激にすすんでいるとの指摘がある。

そのひとつは、栄養塩枯渇にともなうケイ藻などの大型植物プランクトンから円石藻などの小型プランクトンへの種の変遷で、大型であるケイ藻の減少に加えて、炭酸カルシウムの殻を持つ円石藻などが卓越すること(アルカリ度の減少)によって海洋の二

酸化炭素吸収能を低下させて温暖化を加速するフィードバック効果である（正のフィードバック）。もうひとつには、ケイ藻に比べて小型の種が卓越すると、雲核となるジメチルサルファイド(DMS)が大量に放出され、温暖化を抑制するフィードバック効果がある（負のフィードバック）。これらのフィードバック効果のモデルへの組み込みはまだ開発が始まったばかりであり、十分な信頼性を持つに至っていない。その最大の原因は、海洋における時空間的に密なDMSの実測データが極めて少なく、また、植物プランクトン種・サイズや海水中のアルカリ度の変動との関係が不明な点、さらに、信頼のおける周年規模の時系列データが全く存在していない為に、植物プランクトン生産や炭素循環変動にともなうDMSのフィードバック効果の影響について、現場データに基づいた定式化を充分に行うことが不可能だった点に求められる。

2. 研究の目的

本研究では、北太平洋高緯度海域の海洋環境・植物プランクトン種・生物生産量・炭酸物質環境の異なる親潮海域(42.3°N-40.5°N, 145.0°E-146.0°N)、西部亜寒帯域(44°N, 155°E)、オホーツク海西部海域(45.5°N-44.5°N, 143.3°E-145.2°E)をモデル海域として、混合層内のDMS濃度について、植物プランクトン種・クロロフィルサイズ分画と炭酸物質とともに、世界で初めての周年規模の時系列観測を試みる。得られた高分解能のDMSの時空間変動の情報を、同時に観測する化学・生物パラメータと共に解析し、同モデル海域のDMSの動態と、それが地球温暖化フィードバック効果として物質循環モデルに組み込み可能な形の定式化を行うことを最終目的とする。特に重要な下記の3項目について、集中的な解析を行う。

3. 研究の方法

- 1) モデル海域において、特に春期と秋期の植物プランクトンのブルームを経て植物プランクトンの変遷が起る時期に焦点を絞り、DMS集中観測を行う。事前の予備的実験では、植物プランクトン種を便宜的に表現するサイズ分画クロロフィルデータがDMS濃度と高相関を示している。このため、採水とともに同時に、鉛直的に開閉式プランクトンネットによる植物プランクトンを採取し、植物プランクトンの種・クロロフィルサイズ分画・HPLC

の時間変化を同時に解析し、植物プランクトン変遷がDMS濃度変動に及ぼす影響を定量化し、物質循環モデルに組み込み可能なDMS濃度の定式化を目指す。また、補足実験として、当モデル海域においてDMSを生成する代表的なケイ藻と円石藻の植物プランクトンについて培養実験を行い、ラボ実験レベルでの植物プランクトン消長速度とDMS濃度の関係を明らかにし、実海域レベルでのDMS濃度の定式化の妥当性を評価する。

- 2) 炭酸物質について、特にアルカリ度の変動についてはこれまで、塩分の変動のみからその変動が定式化されてきたが、高緯度高生産海域の植物プランクトン種変遷時にはこの定式化は当てはまらない。このため、高緯度高生産域では、海水中の炭酸濃度を定式化することが難しかった。事前の予備的実験では、本モデル海域におけるアルカリ度の変動は、サイズ分画クロロフィルデータと塩分とに高相関がある。これまで、植物プランクトン種同定・クロロフィル分画・HPLCとの同時測定が行われていないことから、本研究の集中観測時にアルカリ度・炭酸物質もまた測定し、1)の結果と併せて解析し、植物プランクトン変遷がアルカリ度・炭酸物質濃度変動に及ぼす影響を定量化し、物質循環モデルに組み込み可能な高緯度高生産海域のアルカリ度・炭酸物質濃度の定式化をすることで、海水中の炭素変動パラメータ化の改善を目指す。
- 3) 生産された粒子中の有機物(POC)の初期分解の段階で、DMSの前駆体物質(DMSP)を放出するとの示唆があり、それがどの程度DMS生産に寄与しているのか不明である。そこで、春期と秋期のブルーミング時期に混合層内から混合層直下にかけて漂流トラップを設置し、沈降粒子を採取し、その試料を用いて実験室内でDMSPおよびDMSの海水溶出実験を行い、DMSPとDMSとの関係の定式化を行う。併せて、海水中のDMSP濃度もまた測定し、海水中のDMSPが海水中のPOCとともにどのように変動しているかを定量化し、定式化を目指す。

4. 研究成果

本研究における主な成果としては(1)DMSの高精度で大量のデータを得るための、長期保存法の開発とその応用の成果、(2)この方法を主に用いて、植物プランクトン・フロ

ロフィル・色素・炭酸系物質等とともに、世界で初めての周年の時系列観測の試み、DMS 濃度のアルゴリズム化に成功し、DMS の北太平洋における月別の詳細な空間分布を描き出すことに成功したことの成果、(3) この DMS 濃度のアルゴリズムを用いて、北太平洋の過去 30 年の DMS 表面濃度が全体に増加していることを明らかにした成果である。

(1) DMS 高精度大量データを得るための長期保存法の開発とその応用

海水中の DMS 測定は、海水試料の保存上の問題から船上での迅速な処理をすることを余儀なくされていた。このため、船上に大型機器 (GC-FPD) や水素ガスなどのボンベ等を持ち込まなければならないため、大型観測船に限られ、また熟知した測定者が必ず乗船しなければならないという制約条件が科せられていた。このような状況では、全球規模での海洋表層 DMS を把握するためのデータ数が不足しているのが現状であった。

一方、*Niki et al.* [2004] は、GC-FPD 法に替わる方法として SPME (Solid Phase Micro Extraction) 法による DMS 測定法を開発した。この SPME 法とは、海水試料を 25°C の恒温槽内で気液平衡状態にさせた後に特殊 fiber を用いて、fiber 上に気相側の DMS を抽出させた後、GC-MS にて分離・検出する方法である。この方法は、従来法よりも簡易であり、長期間の保存が可能であれば陸上での測定ができ、大型観測船の制約条件がなくなるので飛躍的に DMS データを増やすことが可能である。そこで、SPME-GC-MS 法による長期保存検討を実施した (図 1)。

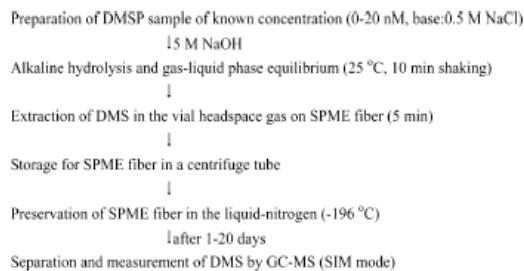


図 1: SPME 法を用いた DMS 長期保存実験法の流れ (Sakamoto, Watanabe et al. (2007))

その結果、液体窒素では SPME fiber に吸着した DMS の 20 日間までの長期保存が確認され、十分に現場の DMS データを再現していることが明らかになった (図 2)。この成果は、海洋の DMS 研究者のなかで大きな反響を呼び、今後、大型観測船、習熟者の乗船の制約がなくなることから、この方法が海水の DMS 測定法の世界標準となることが期待される。

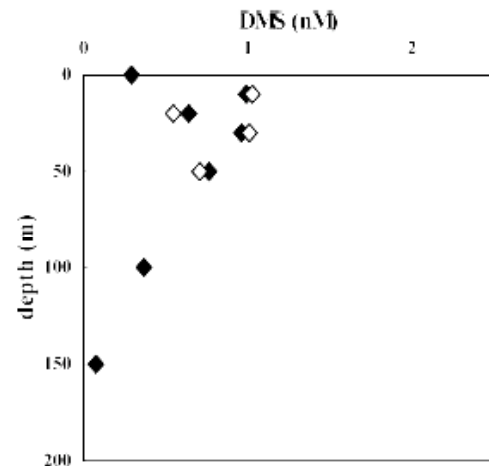


図 2: SPME 法を用いた海水中の DMS 分布の例。黒と白の記号はそれぞれ、現場測定値と長期保存測定

(2) 北太平洋表層の DMS 濃度のアルゴリズム化

現在、北太平洋では表層混合層の成層化が強化され、海洋内部から表層への栄養塩供給が減少し [例えば、*Watanabe et al.*, 2001]、それに伴い生物活動の減少が起こっている [例えば、*Watanabe et al.*, 2005]。一般的に、北太平洋亜寒帯域のような高生産域ではケイ藻のような大型植物プランクトンが卓越しているが、栄養塩の一つであるケイ酸が枯渇し始めると、その他のサイズの小さな種が卓越するようになる。同海域では現在、生物生産量が減少する一方、小さな生物の生産量増加の報告もあり [Ishida et al., 2002]、上記の小さな種への移行を示している可能性はある。

もし、これが事実だとすると、小さな生物種の増加によって、大気から海洋への二酸化炭素の吸収が抑えられる一方、雲核となる DMS が海洋表層で増加し、大気中に放出されることで、太陽光反射率を増加させるため、温暖化を抑制する側面も持ち合わせている。現在、世界的に DMS 観測が行われているが、生物活動由来のために時空間的にばらつき、スナップショット的観測では今後どのような変化をするのかを予測するのは実は難しい。

この点を克服するため、近年、海洋表層の DMS 復元のためのアルゴリズム開発が進められている [例えば、*Simo and Dachs*, 2002]。その中で、最も北太平洋の観測値に近い値を出す全球適用型のアルゴリズムはクロロフィル a (Chl) と表層混合層深度 (MLD) 比の function として表現している。しかしその根拠は乏しい。また、北太平洋では実際の観測値に対しては、最大で実濃度の約 1/5 程度しか表現できていない ($R=0.5$ 程度)。これでは、DMS の時空間的変動がどのようになっているのかを解析するのは、少なくとも北太平洋では難しい。そこで、本研究では、(1) で開発した SPME 法の高精度簡易周年データもあわせ、北太平洋に焦点を絞り、海洋表層の DMS 濃度の復元を試みることを目的とした。

一般に生物由来の物質濃度は植物プランクトン成長速度の指数関数として表現できる。そこで、以下のように表現できるものとした。

$$DMS = B_0 \exp(f(T, I, N)) \quad (式1)$$

ここで、 B_0 , T , I , N はそれぞれ、DMS を生成する生物初期値、表層水温、光強度、栄養塩濃度。

DMS 観測時には、 B_0 , I を測定していることはこれまで希であるので、ここでは、これらの代わりにそれぞれ Chl と緯度 (L) で代替し、 N については硝酸 (SSN) を使うことにする。このため、(1)式は以下ようになる。

$$DMS = Chl \exp(f(T, \cos(L), SSN)) \quad (式2)$$

さらに、 $\ln(DMS)$ に対して、 $\ln(Chl)$, T , $\cos(L)$, SSN が多変量直線回帰できるものと仮定した。(2)式に対して観測値を代入し、F 検定を行った結果、以下のような結果を得た。

$$\ln(DMS) = 0.072 T - 13.23 \cos(L) - 0.119 SSN - 9.53 \quad (n=244, p<0.001, R=0.8, RMSE=1.7 \text{ nmol/l}) \quad (式3)$$

上記の式による推定値と、アルゴリズム作成時に未使用の DMS の季節毎の実測データを比較すると、誤差の範囲でよく一致し、これまでに提案されているアルゴリズムより良い結果 $R=0.8$ が得られ、北太平洋における表層 DMS の時空間解析の高いものとなった。

そこで、このアルゴリズムを使用して北太平洋海洋表層の DMS 濃度の気候値復元を試みた(図3)。その結果、DMS 濃度は夏期以降に沿岸部で高く、また外洋でも、夏期以降に全域で高くなっていることが初めて明らかになった。これは現場で、DMS 生成がどの生物活動優占種によって行われているかを推定する上で非常に重要な知見であり、今後の気候変動における DMS 濃度の推移を知る上で欠かせない情報となっている。今後の展望としては、現場の生物種とこの情報を海域毎につきあわせ、その検証を広く行う必要があることが示唆された。

3) 北太平洋における DMS 表層濃度時系列変動

さらに、(2) で求めた推定値を用いて、北太平洋の DMS 表層濃度の時系列解析を試みた。ここでは、気象庁が過去 30 年間に渡り T , S , Chl , SSN 等を観測している亜寒帯海域の PH ラインデータおよび亜熱帯・熱帯海域の 137E ラインのデータを用いて、各季節毎の過去 30 年の時系列解析を試みた [JMA, 2002]。

その結果、(2) の結果と同様に季節変動は明瞭で、7 月から 12 月にかけて濃度が高い。また、亜寒帯海域のほうが高いことが分かった(図4)。さらに、時系列変化については、亜寒帯域で、7 月から 12 月にかけて DMS 濃度および逃散速度 (フラックス) がともに有意に増加していることが明らかとなった。このことは、北太平洋における表層混合層の成層化の強化と、それに伴う生物種の変化がもたらした結果と言える。これは世界で初めて明らかにした DMS 濃度の増加傾向を示すもので

あり、国内外に大きな反響を呼んだ。今後、これが全海洋に広く見られる現象なのかどうかを詳細に検証していき、DMS 濃度が全球的にどのような影響を与えるのかを定量化する必要があることが示唆された。

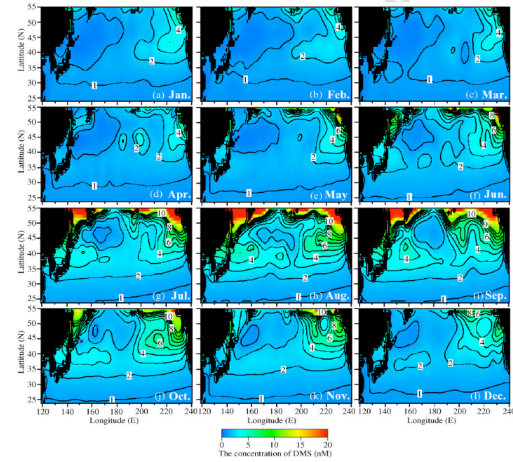


図3：生物化学物理パラメータより推定された月別の北太平洋表面の DMS 濃度

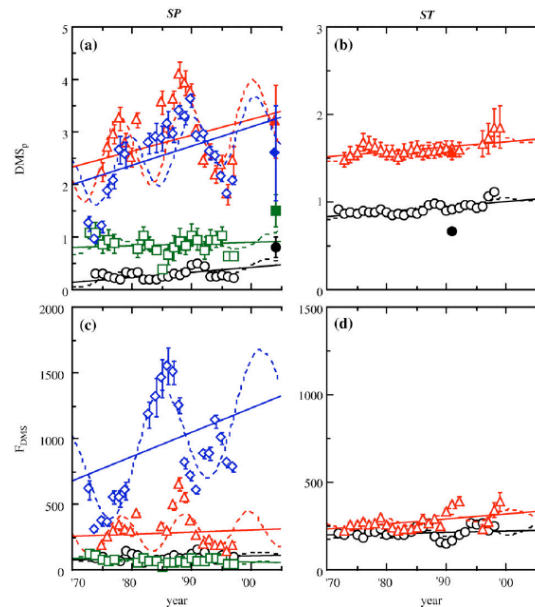


図4：北太平洋亜極域(SP)と亜熱帯域(ST)における表面水中の DMS 濃度(nM)と大気への DMS 逃散速度($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{year}$)。赤△(7-9月)、青○(10-12月)、緑□(4-6月)、黒○(1-3月)。上段が DMS 濃度、下段が DMS 逃散速度。

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 5 件)

①Ikeda, M., Greve, R., Hara, T., Watanabe, Y. W., Ohmura, A., Kawamiya, M. (2009): Identifying crucial issues in climate science: drastic change in the Earth system during global warming. *EOS Transactions*, 90(2), 15. (査読有)

②Sakamoto, A., Watanabe, Y. W., Osawa, M., Kido, K., Noriki, S. (2008): Time series of carbonate system variables off Otaru coast in Hokkaido, Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 79, 377-386. (査読有)

③Watanabe, Y. W., Yoshinari, H., Sakamoto, A., Nakano, Y., Kasamatsu, N., Midorikawa, T., Ono, T. (2007): Reconstruction of sea surface dimethylsulfide in the North Pacific during 1970s to 2000s. *Marine Chemistry*, 103, 347-358. (査読有)

④Niki, T., Shimizu, M., Fujishiro, A., Kinoshita, J. (2007): Effects of salinity downshock on dimethylsulfide production. *Journal of Oceanography*, 63, 873-877. (査読有)

⑤Sakamoto, A., Niki, T., Watanabe, Y. W. (2006): Establishment of long-term preservation for demethylsulfide by the solid-phase micro extraction method. *Analytical Chemistry*, 78, 4593-4597. (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

①本間則仁, 渡辺豊, 坂本愛(2008): 北西部北太平洋における海水中のジメチルサルファイドの鉛直分布の解明に関する研究. 2008年度日本地球化学会年会、東京 (東京大学) 2008年9月18日.

②Watanabe, Y. W. (2007): Decadal change in N/P/Si ratio over the North Pacific subpolar region. North Pacific Marine Science Organization 16th Annual Meeting, Victoria, Canada, 4th Nov. 2007.

③渡辺豊, 田所和明(2007): 北太平洋亜寒帯域における海洋化学成分の長期変動の東西比較. 日本海洋学会 2007 春季大会、東京 (東京海洋大学)、2007年3月28日.

④Sakamoto, A., Niki, T., Watanabe, Y. W. (2006): The Change of dimethylsulfide (DMS) in the western North Pacific by using solid-phase micro extraction method. Western Pacific Geophysical Meeting, Beijing, China, 15th July 2006.

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院・准教授
研究者番号: 90333640

(2) 研究分担者

小埜 恒男(ONO TSUNEO)
水産総合研究センター北海道区水産研究所・室長
研究者番号: 40371786

仁木 拓史(NIKI TAKUSHI)
立正大学・地球環境科学部・助教
研究者番号: 00339607

乗木 新一郎(NORIKI SHINICHIRO)
北海道大学大学院地球環境科学研究院・教授
研究者番号: 80109511

(3) 連携研究者

なし