

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H04249

研究課題名（和文）海洋深層における超難分解性成分である燃焼起源有機物の除去過程の解明

研究課題名（英文）Removal of recalcitrant dissolved black carbon from the deep ocean.

研究代表者

山下 洋平（Youhei, Yamashita）

北海道大学・地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：50432224

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,500,000円

研究成果の概要（和文）：バイオマスや化石燃料の燃焼に伴い生成する燃焼起源有機物（PyOM）の大部分は、超難分解性成分であり、長期的な炭素循環を制御しうる。近年、地球表層における最大級の還元型炭素プールである海洋溶存有機物中にもPyOMが存在する事が示されたが、その動態は不明である。本研究では、太平洋全域における溶存PyOM分布を解析し、溶存PyOMは沈降粒子に吸着され除去される事を示し、その全球的な除去フラックスを0.040-0.085 Pg/yrと見積もった。この除去フラックスは、河川と大気から供給される溶存PyOMのフラックスよりも大きく、海洋には溶存PyOMのミッシングソースが存在する事を示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

森林火災などのバイオマス燃焼に伴い大気中にCO<sub>2</sub>が放出され、この放出プロセスは広く認知されている。バイオマス燃焼時には炭や煤などの燃焼起源有機物も生成され、その全球フラックスはCO<sub>2</sub>放出フラックスの10%程度を占めるが、このプロセスはあまり知られていない。燃焼起源有機物の多くは超難分解性成分であり、地球表層のどこかに蓄積している可能性がある。この蓄積は、CO<sub>2</sub>を有機物として地球表層炭素循環から隔離することに相当するため、燃焼起源有機物の生成は注目すべきプロセスである。本研究では、未知であった海洋における燃焼起源有機物の動態を明らかにし、その社会的認知の向上に貢献した。

研究成果の概要（英文）：Pyrogenic organic matter (PyOM) is biologically recalcitrant, and thus, is one of the important factors shaping global carbon cycle with long time scale. PyOM has recently been observed in dissolved organic matter fraction in the ocean. However, environmental dynamics of dissolved PyOM in the ocean has not been well elucidated. In this study, we showed the basin scale distribution of dissolved PyOM in the Pacific Ocean from the Southern Ocean to western North Pacific Ocean. We found decrease in dissolved PyOM concentration along with deep ocean circulation and indicated that dissolved PyOM is removed from the deep ocean via sorption onto sinking particles. We estimated the global removal flux as 0.040-0.085 Pg/yr which is larger than the input fluxes from river and atmosphere. The imbalance between removal and input fluxes of dissolved PyOM suggest that there is missing source of dissolved PyOM in the ocean.

研究分野：生物地球化学

キーワード：炭素循環 燃焼起源有機物 溶存有機物 海洋深層

### 1. 研究開始当初の背景

バイオマスや化石燃料の燃焼に伴い生成する燃焼起源有機物の大部分は、生物学的反応性に乏しい超難分解性成分であり、長期的な炭素循環を制御しうる。燃焼起源有機物は陸上で生成され土壌や大気へと放出されるが、陸上土壌から河川を經由して海洋へと燃焼起源有機物が輸送されること、大気沈着により大気から海洋へと燃焼起源有機物が輸送されること、が明らかとなった。また、地球表層における最大級の還元型炭素プールである海洋溶存有機物中にも燃焼起源有機物が存在する事が示された。しかし、海洋での溶存燃焼起源有機物の時空間分布に関する情報は極めて乏しく、その動態は不明である。

### 2. 研究の目的

本研究では、①溶存燃焼起源有機物の海盆スケールでの空間分布、②溶存燃焼起源有機物のサイズ分布、を明らかにする事により、海洋深層における溶存燃焼起源有機物の動態を解明する事を目指した。

### 3. 研究の方法

#### ①溶存燃焼起源有機物の海盆スケールでの空間分布

海水試料は、国立研究開発法人海洋研究開発機構所属の白鳳丸およびロシア極東海洋気象研究所所属のマルタノフスキー号で実施された研究航海により、南北太平洋およびベーリング海を中心とした広範な海域における表層から深層において採取した。採取された 9 L 程度の海水試料は、採取直後にガラス繊維フィルター (GF/F、Whatman) を用いて濾過した。その後、船上にて固相抽出カラム (Bond Elute PPL、Agilent) を用いて濃縮し、冷凍保存した。陸上研究室にて、固相抽出カラムを解凍後、窒素ガスを用いて固相抽出カラムを乾燥し、固相抽出カラムに吸着された燃焼起源有機物はメタノールを用いて溶出した。メタノール溶出物は乾固させ、濃硝酸を加えて、酸化分解させた。酸化分解によって生成した 8 種のベンゼンポリカルボン酸は、フォトダイオードアレイを検出器として有した高速液体クロマトグラフを用いて、分離・同定・定量した。先行研究 (Dittmar, 2008, *Org. Geochem.*, 39, 396-407; Nakane et al., 2017, *Front. Earth Sci.*, 5, 34) に従い、得られた各ベンゼンポリカルボン酸濃度を用いて、溶存燃焼起源有機物濃度と組成を求めた。

#### ②溶存燃焼起源有機物のサイズ分布

溶存燃焼起源有機物のサイズ分布を評価する試料は、石狩川、釧路川および国立研究開発法人海洋研究開発機構所属の新青丸航海で実施されたオホーツク海調査において採取した。採取した試料は、採取直後にガラス繊維フィルター (GF/F、Whatman) を用いて濾過した。その後、濾液は、公称分画分子量 3000 の膜を用いた限外濾過法により、低分子画分と高分子画分へと分画した。分画した試料は、上で述べた方法により、濃縮および酸化分解後、各ベンゼンポリカルボン酸濃度を求めた。得られた各ベンゼンポリカルボン酸濃度を用いて、溶存燃焼起源有機物濃度と組成を求めた。

### 4. 研究成果

#### ①溶存燃焼起源有機物の海盆スケールでの空間分布

本研究では、広範な海域において溶存燃焼起源有機物の海盆スケールでの空間分布を明らかにすることに成功した。本研究報告書では、特筆すべき成果について述べる。

太平洋における深層循環に伴う溶存燃焼起源有機物の動態を明らかにする為に、南北太平洋を縦断する観測線および西部北太平洋亜寒帯域において採取した試料を用いて、溶存燃焼起源有機物の分布を明らかにし、その分布を決定づける要因を解析した (図 1)。その結果、太平洋深層における溶存燃焼起源有機物濃度は、深層水年齢の新しい南太平洋で高く、深層水年齢の古い北太平洋で低いことが明らかとなった。また、深層循環に伴い、溶存燃焼起源有機物濃度は低くなる傾向にあることも分かった (図 2)。

深層水中では、主に沈降粒子中の有機物が微生物

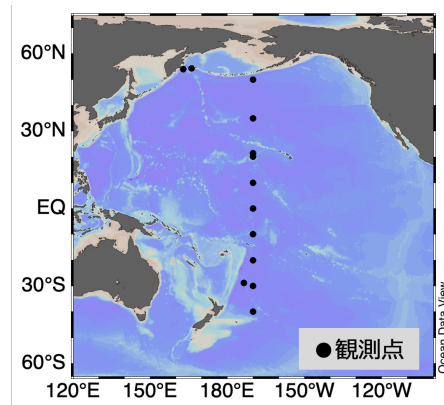


図1.太平洋における深層水循環に伴う溶存燃焼起源有機物の動態を明らかにする為に用いられた試料を採取した観測点。

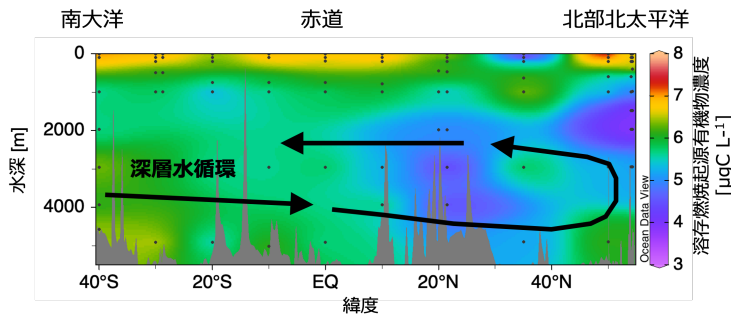


図2. 太平洋における燃焼起源有機物濃度の南北断面分布。

関係調べたところ、微生物分解を受け易いとされる低分子燃焼起源有機物に由来するベンゼンポリカルボン酸濃度と見かけの酸素消費量の間には直線関係が見られないものの、微生物分解を受け難いとされる高分子燃焼起源有機物に由来するベンゼンポリカルボン酸濃度と見かけの酸素消費量の間には負の直線関係があることが分かった。これらの関係性より、深層循環に伴う溶存燃焼起源有機物濃度の減少は、微生物による分解ではなく、沈降粒子への吸着が要因であると結論づけた。

溶存燃焼起源有機物濃度と見かけの酸素消費量の直線関係の傾き (図 3) と海洋中深層における全球酸素消費フラックスを用いて、沈降粒子への吸着により海洋中深層から除去される溶存燃焼起源有機物の全球フラックスを算出した。その結果、溶存燃焼起源有機物の除去フラックスは  $0.040\text{--}0.085 \text{ Pg yr}^{-1}$  と見積もられ、この値は先行研究で報告されている河川および大気から海洋へと輸送される溶存燃焼起源有機物フラックスの合計を上回る事が分かった (図 4)。これらのフラックス解析により、海洋には未知の溶存燃焼起源有機物の供給源 (ミッシングソース) があることが示唆された。

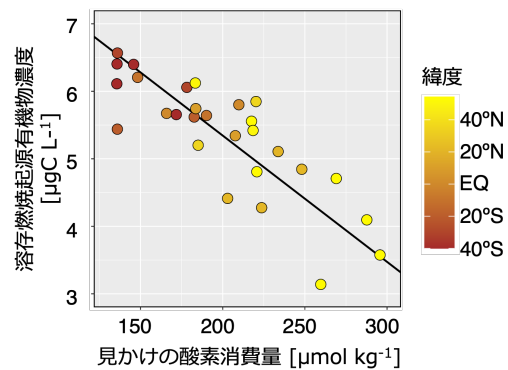


図3. 太平洋深層における溶存燃焼起源有機物と見かけの酸素消費量の関係。直線は標準主軸回帰により求めた回帰直線を示す。

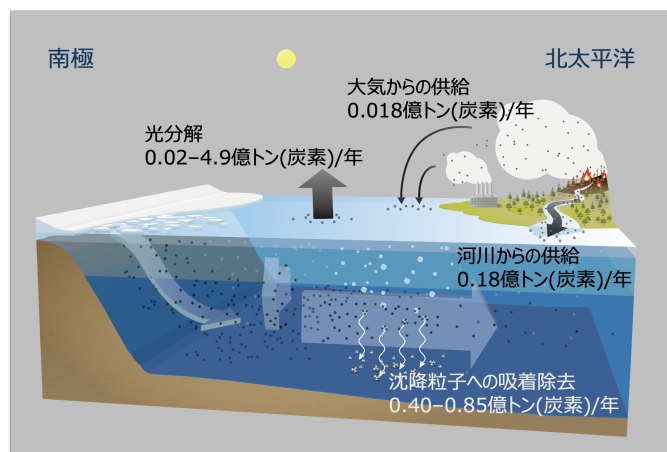


図4. 海洋における溶存燃焼起源有機物の供給および除去フラックス。

## ② 溶存燃焼起源有機物のサイズ分布

河川水および海水中の溶存燃焼起源有機物のサイズ分布を明らかにした結果、全ての試料において溶存燃焼起源有機物は主に分子量 3000 以下の画分に存在する事が分かった。この結果より、溶存有機物画分中に存在する燃焼起源有機物の主な存在状態は、コロイド態ではないことが明らかとなった。

により分解されるが、その分解過程において溶存酸素が消費される。見かけの酸素消費量は、深層水が沈み込んだ後に消費された溶存酸素量を示し、深層水の年齢が古くなるにつれ、その値は大きくなる。太平洋深層において、溶存燃焼起源有機物濃度と見かけの酸素消費量を比較したところ、両者の間には負の直線関係があることが明らかとなった (図 3)。さらに、各ベンゼンポリカルボン酸濃度と見かけの酸素消費量との

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Takaki Yuji, Hattori Keisuke, Yamashita Youhei	4. 巻 10
2. 論文標題 Factors Controlling the Spatial Distribution of Dissolved Organic Matter With Changes in the C/N Ratio From the Upper to Lower Reaches of the Ishikari River, Japan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science	6. 最初と最後の頁 826907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/feart.2022.826907	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yamashita Youhei, Nakane Motohiro, Mori Yutaro, Nishioka Jun, Ogawa Hiroshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Fate of dissolved black carbon in the deep Pacific Ocean	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-27954-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takano Shinya, Yamashita Youhei, Tei Shunsuke, Liang Maochang, Shingubara Ryo, Morozumi Tomoki, Maximov Trofim C., Sugimoto Atsuko	4. 巻 9
2. 論文標題 Stable Water Isotope Assessment of Tundra Wetland Hydrology as a Potential Source of Arctic Riverine Dissolved Organic Carbon in the Indigirka River Lowland, Northeastern Siberia	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science	6. 最初と最後の頁 699365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/feart.2021.699365	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Yamashita Y., Tosaka, T., Bamba, R., Kamezaki, R., Goto, S., Nishioka, J., Yasuda, I., Hirawake, T., Oida, J., Obata, H., Ogawa, H.	4. 巻 191
2. 論文標題 Widespread distribution of allochthonous fluorescent dissolved organic matter in the intermediate water of the North Pacific	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Oceanography	6. 最初と最後の頁 102510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pocean.2020.102510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori, Y., Nishioka, J., Fujio, S., Yamashita, Y.	4. 巻 193
2. 論文標題 Transport of dissolved black carbon from marginal sea sediments to the western North Pacific	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Oceanography	6. 最初と最後の頁 102552
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pocean.2021.102552	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita, Y., Kojima, D., Yoshida, N., Shibata, H.	4. 巻 271
2. 論文標題 Relationships between dissolved black carbon and dissolved organic matter in streams	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 129824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2021.129824	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita, Y., Nishioka, J., Obata, H., Ogawa, H.	4. 巻 10
2. 論文標題 Shelf humic substances as carriers for basin-scale iron transport in the North Pacific	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-61375-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 溪流水中の溶存黒色炭素の起源
2. 発表標題 山下 洋平、児島 大貴、吉田 なつ美、柴田 英昭
3. 学会等名 JpGU 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石坂洸太、山下洋平
2. 発表標題 沿岸域における燃焼起源溶存有機物の挙動
3. 学会等名 有機地球化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下洋平
2. 発表標題 海洋における溶存黒色炭素の挙動
3. 学会等名 金沢大学環日本海域環境研究センター研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山下 洋平, 森 雄太郎, 遠坂 哲, 亀崎 龍一, 後藤 周史, 西岡 純, 馬場 梨世, 安田 一郎, 藤尾 伸三, 平譯 享, 大井田 穰示, 小畑 元, 小川 浩史
2. 発表標題 北太平洋における中層水循環に伴う外来性溶存有機物の輸送
3. 学会等名 2020秋季海洋学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山下 洋平, 西岡 純, 小畑 元, 小川 浩史
2. 発表標題 北太平洋中層水による外来性腐植様溶存有機物の輸送
3. 学会等名 JpGU 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森 雄太郎, 山下 洋平, 小川 浩史
2. 発表標題 東部インド洋における燃焼起源溶存有機物の分布と動態に関する研究
3. 学会等名 2019秋季海洋学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究室ホームページ  <a href="https://pablos.ees.hokudai.ac.jp/yamashita/">https://pablos.ees.hokudai.ac.jp/yamashita/</a>          プレスリリース  <a href="https://www.hokudai.ac.jp/news/2022/01/post-971.html">https://www.hokudai.ac.jp/news/2022/01/post-971.html</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	小川 浩史  (Ogawa Hiroshi)	東京大学・大気海洋研究所・教授	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------