

令和 5 年 5 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19835

研究課題名（和文）海洋の窒素固定生物に着目した大気反応性窒素の新たな放出源の探索

研究課題名（英文）Exploratory research on new source of atmospheric reactive nitrogen focusing on marine nitrogen-fixing organisms

研究代表者

宮崎 雄三（Miyazaki, Yuzo）

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：60376655

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、海洋表層の窒素固定が大気反応性窒素の有意な放出源となり得るかを明らかにすることを目的とし、窒素固定生物（トリコデスミウム）の室内培養-大気捕集実験を行った。約2か月の実験期間でトリコデスミウムの成長過程を捉え、対数増殖期では窒素固定による海水中への溶存全窒素の放出を確認した。全期間で、大気中の粒子相・気相ともにアンモニウム塩/アンモニアと水溶性有機態窒素が反応性窒素の主要な組成であった。酸性の反応性窒素の大気放出は対数増殖期と静止期で顕著であり、減衰期と死滅期では塩基性成分の大気放出が顕著であることが明らかになるなど、窒素固定に伴う反応性窒素の海水から大気への放出を初めて実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海洋の窒素固定生物は、従来考えられてきた熱帯・亜熱帯などの貧栄養海域以外でも近年、極域などより広範囲にその存在が報告されている。海洋生物にとっての「利用源」である、窒素固定で生成された反応性窒素が大気の「放出源」になるという発想は従来なく、本研究は大気-海洋間の窒素収支の定量的理解において重要な知見をもたらし、その学術的意義は大きい。本研究で明らかになった海水から大気へ移行する反応性窒素は、大気微粒子の酸性度や新粒子生成など、大気質や粒子数変化の理解において重要であり、雲の生成などを通して海洋微生物が及ぼす気候影響などの理解において新たな研究展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to elucidate the contribution of marine nitrogen-fixing microorganism (*Trichodesmium*) to the formation of atmospheric reactive nitrogen by a laboratory incubation experiment. During the incubation period of approximately two months, it was observed that dissolved nitrogen was exuded from *Trichodesmium* during the exponential phase of the growth stage. Throughout the experiment, ammonium/ammonia and water-soluble organic nitrogen (WSO_N) were the major reactive nitrogen components in both particulate and gas phases. Overall results showed that the atmospheric emission of acidic WSO_N was more evident during the exponential and stationary growth phases, while the emissions of basic reactive nitrogen were more significant during the decline and death phases. This study demonstrated the sea-to-air emissions of ammonia and WSO_N associated with the growth and decline of nitrogen-fixing microorganism for the first time.

研究分野：大気化学

キーワード：大気反応性窒素 海洋窒素固定 アンモニア 有機態窒素 海洋大気

1. 研究開始当初の背景

大気反応性窒素(アンモニア態、有機態など)は、大気反応場やエアロゾル(浮遊微粒子)の酸性度など大気質に影響を与える。さらに生物地球化学的な大気-海洋間の窒素循環の理解においても鍵となる。従来、反応性窒素は主に人為起源成分が大気から海洋へ沈着し、海洋生態系へ栄養塩を供給するという観点で考えられてきたが、大気への放出源としての海洋微生物の役割については、未解明な点が多かった。近年、海洋(特に外洋)上の大気組成・濃度は、植物プランクトンなど海洋微生物の影響を受けた有機物の放出による影響が大きいことが明らかになってきているが、海洋からの反応性窒素の放出については十分な知見が得られていないため、海域によっては大気への放出フラックスに不確定性が大きい。

Paulot et al. (2015)による全球生物地球化学-大気化学輸送モデルを用いた、海洋から大気へのアンモニア放出量の見積りからは、熱帯太平洋では大気アンモニアのミッシングソースの存在が指摘された。これに対し研究代表者らによる船舶観測から、貧栄養海域における海洋表層の窒素固定生物活動に伴う反応性窒素の生成が、大気有機態窒素エアロゾルの重要な生成源になりうることを示唆された(Dobashi et al., 2023)。海洋の窒素固定に伴う海水での反応性窒素の放出に関する研究例はあるものの、大気への反応性窒素の放出を実証した室内実験等の研究例はこれまでなかった。

2. 研究の目的

本研究は、海水中で微生物が窒素分子を(栄養塩として利用可能な)反応性窒素へと変換するプロセスである「窒素固定」に着目し、実験室内において人工海水中での窒素固定生物の細胞培養と大気反応性窒素成分を測定することで「海洋表層の窒素固定生物は大気反応性窒素の有意な放出源となり得るか?」を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1)人工海水(培地)を用いた窒素固定生物の培養-大気捕集システムの構築と実験条件の最適化を行った。人工海水での窒素固定生物の培養と大気捕集が可能な測定システムを恒温槽内に製作し、大気の吸引による培養容器(水槽)内の圧力変化が細胞増殖に与える影響や容器への負荷を調べた。培養容器約30Lの材質は、光合成のための光を照射するため透明かつ強度が大きく、測定への有機物の干渉がないアクリル製を予備実験により選定した。

1回あたり1-2カ月を要する予備実験を計4回行い、実験条件の最適化を行った。その後、この実験システムを使用し、窒素固定生物の中でも代表的な種であるトリコデスミウム(藍藻)を用いた室内培養-大気捕集実験を約2カ月間行った。恒温槽内に設置した人工海水中でトリコデスミウムを培養した。培養は25°Cに制御された恒温槽内に設置したアクリル水槽内でYBC-人工海水培地を使って行った。

(2)大気中の粒子相(PM_{2.5})・気相成分をNILUインパクターにより3段階に分け、24時間毎の大気捕集を行った。粒子相は石英繊維フィルターで捕集した。気相はセルロースフィルターをアルカリと酸でそれぞれ含浸し、各々酸性、アルカリ性の反応性窒素(アンモニア/アンモニウム塩、有機態窒素、硝酸/硝酸塩等)成分を捕集した。人工海水試料は24時間毎に採取した。

(3)大気成分を捕集したフィルターは超純水抽出を行い、大気試料中の水溶性全窒素(WSTN)濃度と水溶性有機炭素(WSOC)濃度、および海水試料中の全溶存態窒素(TDN)濃度と溶存態有機炭素(DOC)濃度は全窒素測定ユニット付き全有機炭素計で測定した。窒素固定ラン藻の現存量変化を把握するため、蛍光光度計を用いた生体内クロロフィル a 蛍光強度と超高速液体クロマトグラフィー(UHPLC)を用いたクロロフィル a 濃度の測定を行った。UHPLCで測定したクロロフィル a 濃度と、毎日測定した蛍光強度の線形関係式を導き出し、この関係式から毎日のクロロフィル a 濃度を算出した。さらに、フローサイトメーターを用いて培地中の従属栄養細菌濃度の測定を行った。

4. 研究成果

(1)約2か月の培養実験期間中、トリコデスミウムの成長から死滅に至る成長過程を観測することに成功した。クロロフィル a 濃度の時間変化から計算した成長速度をもとに、トリコデスミ

ウムの成長段階を誘導期 (lag phase)、対数増殖期 (exponential phase)、静止期 (stationary phase)、衰退期 (decline phase)、死滅期 (death phase) と期間を分けて定義した。海水組成の特徴として、対数増殖期におけるクロロフィル *a* 濃度の増大に伴って溶存全窒素および溶存態有機炭素濃度が増大を示した (図 1)。これら溶存全窒素、溶存態有機炭素のナトリウム塩に対する比 (揮発等による海水損失・濃縮効果を相殺するため規格化) でも、濃度と同様の傾向を示した。これらの結果から、トリコデスミウムの対数増殖期において、窒素固定により溶存全窒素および溶存態有機炭素が海水中に放出されたことが示唆された。

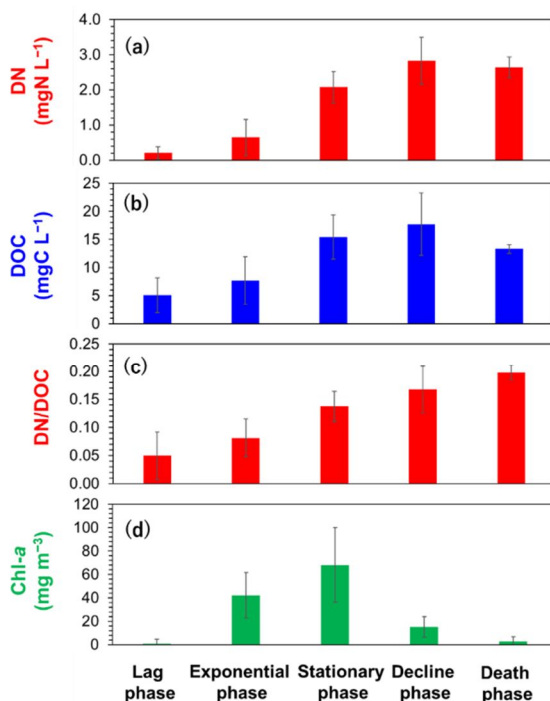


図 1. 実験室内での人工海水を用いた窒素固定生物 (トリコデスミウム) の培養に伴う、海水中での (a) 溶存態窒素 (DN) 濃度、(b) 溶存態有機炭素 (DOC) 濃度、(c) DN/DOC 比、および (d) クロロフィル *a* 濃度の各成長段階における平均値。

(2) 培養実験の全期間を通し、大気は粒子相・気相ともにアンモニウム塩/アンモニアが反応性窒素の主要な組成 (粒子相: 平均 62%, 気相: 平均 86%) であり、その次に水溶性有機態窒素 (粒子相: 平均 33%, 気相: 平均 13%) が多いという結果が得られた (図 2)。特に、塩基性の水溶性有機態窒素がアンモニウム塩/アンモニアに次いで 2 番目に多い反応性窒素成分であった。対数増殖期と静止期において、粒子相のアンモニウム塩と水溶性有機態窒素、および気相の酸性水溶性有機態窒素の濃度が増加した。この結果から、窒素固定に伴うこれら反応性窒素成分の海水から大気への放出が初めて示された。一方、減衰期と死滅期において、大気放出されたアンモニアと気相の塩基性水溶性有機態窒素の濃度が顕著に増大した。この結果は、海水中で増加したバクテリアによる溶存全窒素・死滅細胞の分解や光化学反応により、低分子で揮発性の高い塩基性の反応性窒素が海水から大気に移行したことを示唆した。期間全体として酸性水溶性有機態窒素の大気放出はトリコデスミウムの対数増殖期と定常期において顕著であり、減衰期と死滅期においては塩基性の反応性窒素の大気放出が顕著であった。まとめとして、トリコデスミウムの成長・死滅に伴うアンモニアと水溶性有機態窒素の海水から大気への放出を初めて実証した。

(3) さらに海水から大気への反応性窒素放出フラックスについて計算し、評価を行った。簡易的なフラックス計算の結果から、本研究におけるトリコデスミウムの衰退期における反応性窒素の海面から大気への放出フラックスは、Paulot et al. (2015) で見積もられた亜熱帯太平洋上のフラックスの最大~40%程度を説明できることが示唆された。本研究は、海洋大気のアムモニア/アンモニウム塩や有機態窒素の新たな放出源としての海洋窒素固定プロセスの役割を室内実験から初めて示した。海洋上での大気反応性窒素は、エアロゾルの酸性度や新粒子生成にも影響を及ぼすため、その海洋表層 - 大気間の正味のフラックスを定量的に理解する上で重要な知見となり得る。

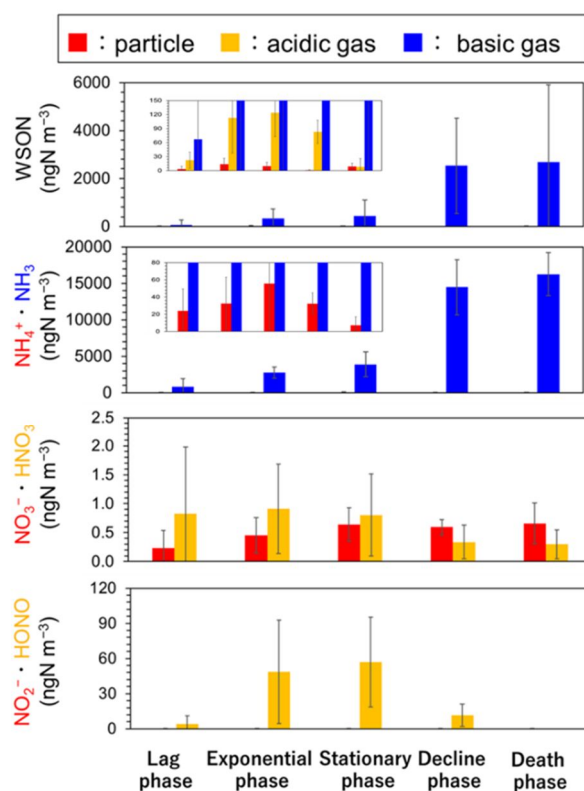


図2. 培養実験の各成長期間における大気中の水溶性有機態窒素(WSON)、アンモニア/アンモニウム塩濃度、硝酸/硝酸塩濃度、亜硝酸/亜硝酸塩濃度の平均値。水溶性有機態窒素、アンモニア/アンモニウム塩濃度の図内の左上の挿入図は縦軸(濃度)の拡大図を示す。

< 引用文献 >

Dobashi, T., Miyazaki Y., Tachibana, E., Takahashi K., Horii, S., Hashihama, F., Yasui-Tamura, S., Iwamoto, Y., Wong, S. K., and Hamasaki, K.: Marine nitrogen fixation as a possible source of atmospheric water-soluble organic nitrogen aerosols in the subtropical North Pacific, *Biogeosciences*, 20, 439–449, <https://doi.org/10.5194/bg-20-439-2023>, 2023.

Paulot, F., Jacob, D. J., Johnson, M. T., Bell, T. G., Baker, A. R., Keene, W. C., Lima, I. D., Doney, S. C., and Stock, C. A.: Global oceanic emission of ammonia: Constraints from seawater and atmospheric observations, *Global Biogeochem. Cycles*, 29, 1165–1178, <https://doi.org/10.1002/2015GB005106>, 2015.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Dobashi Tsukasa, Miyazaki Yuzo, Tachibana Eri, Takahashi Kazutaka, Horii Sachiko, Hashihama Fuminori, Yasui-Tamura Saori, Iwamoto Yoko, Wong Shu-Kuan, Hamasaki Koji	4. 巻 20
2. 論文標題 Marine nitrogen fixation as a possible source of atmospheric water-soluble organic nitrogen aerosols in the subtropical North Pacific	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Biogeosciences	6. 最初と最後の頁 439 ~ 449
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5194/bg-20-439-2023	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 伊藤彰記, 宮崎雄三, 竹谷文一, 岩本洋子, 金谷有剛, 西岡純	4. 巻 47
2. 論文標題 大気海洋統合：人新世における生物地球化学的物質循環と気候への海洋エアロゾルフィードバック	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 大気化学研究	6. 最初と最後の頁 047A06
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Ito Akinori, Miyazaki Yuzo, Taketani Fumikazu, Iwamoto Yoko, Kanaya Yugo	4. 巻 5
2. 論文標題 Marine aerosol feedback on biogeochemical cycles and the climate in the Anthropocene: lessons learned from the Pacific Ocean	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 D2EA00156J
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2EA00156J	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3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 土橋 司, 鈴木光次, 宮崎雄三
2. 発表標題 室内培養実験による大気水溶性有機態窒素の生成に及ぼす海洋窒素固定プロセスの影響の解明
3. 学会等名 Japan Geoscience Union (JpGU) Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuzo Miyazaki, Tsukasa Dobashi, Eri Tachibana, and Koji Suzuki
2. 発表標題 Effects of marine nitrogen fixation on atmospheric emissions of reactive nitrogen revealed by a laboratory incubation experiment
3. 学会等名 SOLAS Open Science Conference 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土橋 司, 鈴木 光次, 立花 英里, 宮崎 雄三
2. 発表標題 海洋からの大気反応性窒素の放出生成における海洋窒素固定プロセスの役割
3. 学会等名 Japan Geoscience Union (JpGU) Meeting 2023
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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 分 担 者	鈴木 光次 (Suzuki Kouji) (40283452)	北海道大学・地球環境科学研究所・教授 (10101)	

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
---------	---------