

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651002

研究課題名（和文）：海洋における二酸化炭素吸収変動量の高精度決定法の開発

研究課題名（英文）Precise estimation for oceanic uptake rate of anthropogenic carbon in the ocean

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（和文）：

海水中の溶存無機炭素中の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を高精度に図り、大気から海水へ取り込まれる人為起源二酸化炭素の吸収速度を高分解能で求める新規見積り法を開発することを研究目的とした。このため、分析法改良や採水手法改良にも取り組み、 $\delta^{13}\text{C}$ を用いた海洋の人為起源二酸化炭素吸収速度の見積り法を開発した。この方法を用いた結果、北太平洋高緯度海域では、近年、大気中の二酸化炭素分圧で期待されるより 1.2 倍高い人為起源二酸化炭素の吸収が行われていたことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

The aims of this study were to develop the high precise method for $\delta^{13}\text{C}$ in the oceanic dissolved inorganic carbon, and to evaluate the oceanic uptake rate of anthropogenic carbon by using the new $\delta^{13}\text{C}$ approach. Using this approach with $\delta^{13}\text{C}$ data set, we found that the uptake rate of anthropogenic carbon in the North Pacific high-latitude region was 1.2 times higher than the expected value derived from oceanic equilibration with increasing atmospheric carbon dioxide.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	0	2,300,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	270,000	3,470,000

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：化学海洋学、海洋大気物質循環

1. 研究開始当初の背景

海水中の栄養塩（硝酸塩、リン酸塩）は海洋の植物プランクトンの生存にとって欠かせないものであり、その生物活動によって固定された炭素などの循環を制御する役割を担っている。特に、高緯度海域は、生物生産ならびに大気からの CO_2 吸収・放出という

CO_2 の出入りの点では、低緯度に比べて 2 桁以上の大きさを持っている。さらに大気と接した高密度海水が海洋内部へ潜り込み、数十年から数百年の時間規模で大気から CO_2 を隔離させる点で、生物地球化学的物質循環において大きな役割を占めている（例えば、Takahashi et al., 2009）。この中には、人間

活動で大気中に放出され海洋へ入ってくる人為起源 $\text{CO}_2(\text{C}_{\text{ant}})$ が含まれている。前者は天然 $\text{CO}_2(\text{C}_{\text{nat}})$ 、後者は人為起源 $\text{CO}_2(\text{C}_{\text{ant}})$ と言われている。この高緯度海域での大気と海洋の CO_2 の出入りの大きさは、大気から海洋へ吸収される C_{ant} の 100 倍以上とかなり大きい。このことが実は、全球の炭素循環に大きな役割を果たしている高緯度海域の C_{ant} の見積り精度を下げていている一つの要因である。

従来の海洋への C_{ant} の吸収速度の見積り (ΔDIC 法や ΔC^* 法) は、時間分解能の悪さには目を瞑り、地球化学的な記載に重点をおいた空間分布に焦点を絞った研究であり、その時間分解能は十年規模でのものしか対応していない。その確度は 20-30% であり、近年の地球温暖化変動に対応した見積りを行うには不適である(例えば、Gruber, 1996)。また、従来の $\delta^{13}\text{C}$ を用いたこれまでの研究は全球平均の粗い見積りを求めるに留まるか(例えば、Quay et al., 1992, 2007)、局所的に限定した議論に留まるもの(例えば、Sonnerup et al., 2007)で、大洋・全球スケールでの高確度で詳細な見積りはこれまでに行われていない。加えて、 C_{ant} に留まらず、これと対となる気候変動由来の CO_2 吸収変動 ($= \text{C}_{\text{nat}} - \text{C}_{\text{ant}}$) の見積りもこれまでは行われていない。これらの従来の方法では、急激に進行する近年の地球温暖化によって引き起こされる人為起源 CO_2 や気候変動由来の CO_2 吸収変動速度を高い確度で迅速に定量化することはできない。このため、海洋の人為起源 CO_2 吸収の高確度な見積り法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

近年の地球温暖化による海洋循環の急激な弱まりによって、海洋への人為起源 CO_2 吸収量が減るとともに、海洋内部で再無機化され海洋表層へ上がってくるはずの天然 CO_2 が大気へ放出されず、海洋内部へ留まってしまっている可能性がある(例えば、Watanabe et al., 2001, 2008; Wakita et al., 2005)。従来広く行われてきた海水中の溶存無機炭素(DIC)の直接比較法(例えば、Sabine et al, 2004) や ΔC^* 法(Gruber, 1996)では、前提となる仮定が多いため誤差が大きく、10年程度の時間規模での人為起源 CO_2 吸収速度の変動しか見積もれない。このため、近年予測される急激な人為起源 CO_2 吸収速度の変動を定量的にとらえることは困難となる。この結果、地球温暖化に伴う CO_2 の海洋のフィードバック効果予測をますます不確かなものとしている。このため、海洋の人為起源 CO_2 吸収の高確度な見積り法の開発が望まれていた。

そこで、本申請では、従来法では見積もることの困難な海洋の人為起源 CO_2 吸収量の高

確度評価のための新たな見積り方法を開発・提案する。これは、人為起源 CO_2 が陸上植物由来の化石燃料燃焼によって生成されているため、その炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)が低いことに基づいた方法である。海水中の溶存無機炭素 (DIC_{obs}) は大気から海洋へ入ってきたもの(DIC_{as})、生物由来の有機炭素再無機化によって海水へ再帰してきた炭素の付加分 ($\Delta\text{DIC}_{\text{org}}$)、生物由来の炭酸カルシウム殻溶解による付加分($\Delta\text{DIC}_{\text{CaCO}_3}$)の3つの合算として表現できる。

$$\begin{aligned} \text{DIC}_{\text{obs}} &= \text{DIC}_{\text{as}} + \Delta\text{DIC}_{\text{org}} + \Delta\text{DIC}_{\text{CaCO}_3} \\ &= \text{DIC}_{\text{as}} + R_{\text{DIC}/\text{AOU}} \text{AOU} + \Delta\text{Alk} / 2 \quad (1) \end{aligned}$$

ここで、 $\Delta\text{DIC}_{\text{org}}$ は化学量論比($R_{\text{DIC}/\text{AOU}}$)と酸素消費量(AOU)で表現でき、 $\Delta\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ はアルカリ度変化量(ΔAlk)の半分の値として表現できる。

観測された DIC 中の $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{obs}}$) についても DIC 同様に以下のように表される。

$$\begin{aligned} {}^{13}\text{C}_{\text{obs}} \text{DIC}_{\text{obs}} &= \delta^{13}\text{C}_{\text{as}} \text{DIC}_{\text{as}} \\ &\quad + \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \Delta\text{DIC}_{\text{org}} \\ &\quad + \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} \Delta\text{DIC}_{\text{CaCO}_3} \\ &= \delta^{13}\text{C}_{\text{as}} \cdot \text{DIC}_{\text{as}} \\ &\quad + \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \cdot R_{\text{DIC}/\text{AOU}} \cdot \text{AOU} \\ &\quad + \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} \cdot \Delta\text{Alk} / 2 \quad (2) \end{aligned}$$

ΔAlk は非常に小さく、 DIC_{obs} が AOU の関数($f(\text{AOU})$)として良い相関($r=0.99$)を持っていることを考慮し、(1)と(2)式を $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ について整理すると、以下のようになる。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{as}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{obs}} - R_{\delta^{13}\text{C}/\text{DIC}} R_{\text{DIC}/\text{AOU}} \text{AOU}}{f(\text{AOU})} \quad (3)$$

ここで、 R はそれぞれの成分比である。これを産業革命以前(pre)の値との差をとり、海洋表層混合層の $\delta^{13}\text{C}$ と DIC の時間変化量比 $D (= \Delta\delta^{13}\text{C}/\Delta\text{DIC})$ で除すると、任意の時間(t)での人為起源 CO_2 量(C_{ant})を求めることができる。

$$\text{C}_{\text{ant}}(t) = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}(t) - \delta^{13}\text{C}_{\text{as}}(0)}{D} \quad (4)$$

さらに、同一地点で任意の時間差(Δt)を経た $\delta^{13}\text{C}_{\text{as}}$ の変化量を得られれば、海洋の人為起源 CO_2 の吸収速度($\Delta\text{C}_{\text{ant}}$)さえ、以下のように高精度で求めることができる。

$$\Delta C_{ant} = (C_{ant}(t+\Delta t) - C_{ant}(t)) / \Delta t$$

$$= \left(\frac{\delta^{13}C_{as}(t+\Delta t) - \delta^{13}C_{as}(t)}{D} \right) / \Delta t \quad (5)$$

すなわち、海洋表層混合層のDを求めてやることさえできれば、気候変動由来の誤差を受けることなく、 C_{ant} ならびに ΔC_{ant} を高精度に求めることが可能となる。

この新規法の最大のメリットは、(i)従来法では、人為起源CO₂吸収量はDIC全量のわずか1/2000程度であるが、この $\delta^{13}C$ を用いた方法では1/50程度となり、その精度が向上し、年スケールでその吸収速度を見積もれること、(ii)地球温暖化や気候変動に伴う誤差伝播がないので、これまでの見積り法より精度が増すことである。

ここで、溶存気体高頻度採水用システム(曳航体)の開発・導入により、海洋観測船の航走中にDICと $\delta^{13}C$ の採水を行うことができれば、広範囲・高頻度の海洋表層混合層のこれらのデータを得ることが可能となり、(4)式と(5)式による C_{ant} と ΔC_{ant} の詳細な見積りが可能となる。さらに、ここで得た ΔC_{ant} と ΔDIC の差をとると、気候変動由来のCO₂変動量も併せて求めることが可能となる。この新規評価法の提案は、炭素循環・気候変動研究へのブレークスルーとなるはずである。そこで、本申請期間内に、 $\Delta\delta^{13}C/\Delta DIC$ 比(D)の時空間分布を求め、この新規方法の開発・現場海洋への適用を行うことを目指した。

3. 研究の方法

本計画を実施するため以下の3つの項目を実施する。

(1) 海水中のDIC中の $\delta^{13}C$ 高速抽出・濃縮処理法の開発

申請者はこれまでにDICと $\delta^{13}C$ の0.02%以下の高精度分析を可能としてきた(Tanaka, Watanabe et al., 2003)。しかし、海水のDIC中の $\delta^{13}C$ 抽出時間は操作が煩雑なため、1時間程度もかかり、時空間分布を把握するための大量の処理を行うには不十分である。15分以内の測定であることが望ましい。これまでに開発した分析法をベースにその分析時間短縮のための機器開発を実施する。

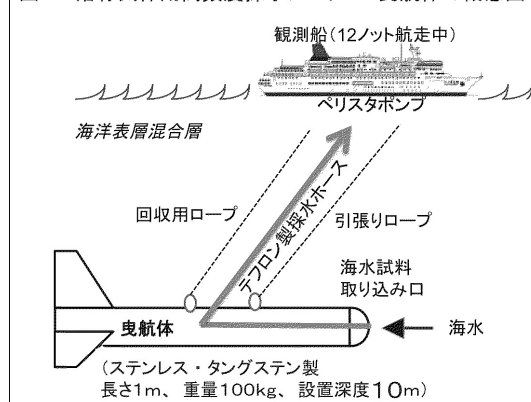
具体的には、一系統の抽出・濃縮系の手動操作を展開し測定していたが、この条件では15分以内の測定時間を達成するのは難しい。そこで、この処理系の試料抽出・濃縮の自動化、特に、律速段階となるCO₂冷却濃縮操作に自動化を組み込むことで時間を半減でき、また、2試料を並行して測定するプログラム導入により、15分以内での0.02%以下の高精度測定法を目指す。

(2) 溶存気体高頻度採水用システムの開発と実証試験

これまでに、海水中の微量元素採水用の高頻度採水用システム(曳航体)はあるものの、溶存気体研究を対象とするものは開発されていない。本研究が目指す溶存気体高頻度採水用システムは、(i)観測船平均巡航速度12ノットでの採水、(ii)大気からの気泡が入らない状態での可能な採水、(iii)高頻度観測に求められる緯経度0.5度程度の高分解能の採水、これらの条件を満たす曳航体を開発・実証することである。これが可能になれば、炭酸系物質であるDICや $\delta^{13}C$ 、生物活動パラメーターである生物起源粒子やその栄養塩等が高頻度で時空間的に詳細に採水でき、さらに、この曳航体をさまざまな観測船に搭載することで、観測頻度・範囲が飛躍的に拡張されることとなる。

そこで、本研究に必要な仕様となるように、まずはこれまでの問題点を精査し、開発・改良を実施する。具体的には、観測船平均巡航速度12ノットでの安定した採水を可能とする開発・改良を目指す。従来のものと比べ、(i)大気からの気泡貫入をなくするため、深く潜行させるための曳航体の重量化(本体総重量100kg、本体はステンレス使用、内部はタングステン使用)、(ii)水中内での曳航体本体の安定性の向上を図るための尾翼の改良、(iii)曳航体先端にある採水取り組み口での乱流発生を抑制するための改良(採水取り部分の形状の改良)、(iv)曳航体から観測船まで海水をくみあげるために必要な採水ポンプが気泡を発生しないような改良(ペリスタポンプの導入)等を行う予定とする(図1)。曳航体実機完成後、速やかにこれを観測船舶に搭載し、実証試験を用いて行うものとし、緯経度0.5度程度の高頻度・高分解能の溶存気体採水を可能とする溶存気体高頻度採水用システムの開発を目指す。

図1：溶存気体用高頻度採水システム：曳航体の概念図



(3) モデル海域における高精度な人為起源CO₂吸収速度と、気候変動由来のCO₂吸収変動量のマッピングとその定量化

本計画のモデル海域として、人為起源二酸化CO₂が大量に吸収されている北太平洋高緯度海域を設定し、曳航体データならびにこれまでに得られている結果を統合し、本計画の人為起源CO₂吸収速度に関する基本原理式(式3~5)から、上述の高緯度海域における人為起源CO₂吸収速度と気候変動由来CO₂吸収変動量の評価を行い、その定量化を試みる。

4. 研究成果

本研究における主な成果としては、(1) 海水中のDIC中の $\delta^{13}C$ 高速抽出・濃縮処理法の開発に取り組み、15分以内での0.02%以下の高精度測定を実現したこと、(2) 溶存気体高頻度採水用システムの開発を行い実地試験において概ね良好な結果を得たこと、(3) これらと過去のデータ群を用いて、本計画の基本原理式の妥当性を評価し、世界で初めて $\delta^{13}C$ を用いた海洋の人為起源二酸化炭素吸収速度を定量化し、北太平洋高緯度域においては大気中のCO₂分圧より期待される値より1.2倍高く、人為起源CO₂吸収において北太平洋高緯度域が重要な役割を果たしていることを明らかとした成果である。

(1) 海水中のDIC中の $\delta^{13}C$ 高速抽出・濃縮処理法の開発

海水中のDIC中の $\delta^{13}C$ の抽出・濃縮系の手動操作で、特に、律速段階となるCO₂冷却濃縮操作にPC制御による自動化を組み込んだ。さらに、2試料を並行して測定するプログラム導入にした。この結果、当初の目標である15分以内での繰り返し精度0.02%以内の $\delta^{13}C$ 測定を行うことができるようになった。

(2) 溶存気体高頻度採水用システムの開発と実証試験

本研究の目指す溶存気体高頻度採水用システムは、(i)観測船平均巡航速度12ノットでの採水、(ii)大気からの気泡が入らない状態での可能な採水、(iii)高頻度観測に求められる緯経度0.5度程度の高分解能の採水、これらの条件を満たす曳航体を開発・実証することにある。このため、まず、平均巡航速度12ノットで最大目的深度10mにおいて安定し採水可能となる曳航体の設計を、先行研究で行われている微量金属採水用曳航体構造と流体力学計算に基づき実施した(図2)。

また、採水組み上げ時に気泡が入らないようなポンプを精査し、ベーンロータリーポンプが最も適切であることを見出した。これらを組み合わせ、日本周辺海域で実証試験を2010年10月ならびに2011年2月に北海道大学おしよろ丸を利用して行った。

その結果、平均巡航速度10ノットまでは目標深度10mにおいて、本計画の曳航体は安定していることが確認された。目標平均巡航

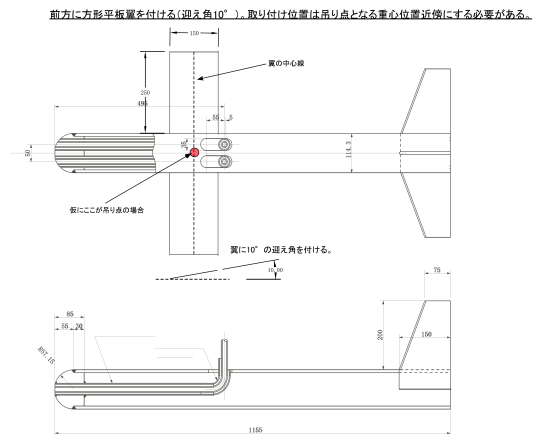


図2: 本計画の曳航体の設計図

速度12ノットでは曳航体が多少浮き上がるため、今後、曳航体自身の抵抗の低減等を行う必要があることが明らかとなった。

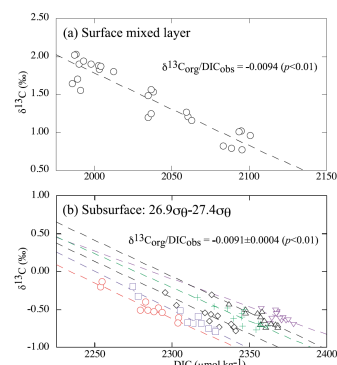
このため、安定した曳航を確保するため、今回はおしよろ丸に依頼し、平均巡航速度10ノットで、曳航体とベーンロータリーポンプと接合し、曳航体採水時での検証を行うこととした。検証成分としては海水中の溶存酸素を用いて、曳航体試験で採水したものと、観測船停船時に従来の採水器で採水した海水試料中の溶存酸素濃度の比較を行った。その結果、両者は $5\mu\text{mol/kg}$ 程度で一致し、繰り返し精度も同程度で良好であった。より精度を高めるためには、採水時での温度管理が必要であり、今後の使用にはベーンロータリーポンプのうしろに温度計を設置し、現場温度との補正を行うことで精度を上げる改良を行った。

(3) モデル海域における高確度な人為起源CO₂吸収速度と、気候変動由来のCO₂吸収変動量のマッピングとその定量化

2011年5月、北海道大学おしよろ丸に本計画で開発した溶存気体高頻度採水用システムを搭載し、北太平洋高緯度海域(北緯40度以北、経度155度以西)の緯経度0.5度の $\delta^{13}C$ とDICの高頻度海洋表層混合層海水採水(水深10m)を実施した。採水試料として計120を得た。これらは現在、処理を進めており測定中である。

ここで得た結果も含めこれまでに得られた同定点(北緯40度以北、経度155

図3: 海水中の $\delta^{13}C$ と全炭酸(DIC)の関係



度以北、経度155

度以西)における $\delta^{13}\text{C}$ とDICをプロットしたところ、非常に良い線形関係があった(図3)。この $\delta^{13}\text{C}$ とDICを時系列に並べて、季節変動性をサイン周期として除去すると、北太平洋高緯度海域の $\Delta\delta^{13}\text{C}/\Delta\text{DIC}$ 比(D)として、 $D = -0.012 \pm 0.003$ (‰ ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)⁻¹)となり、世界で初めてDを精度よく明らかにすることができた(図4)。

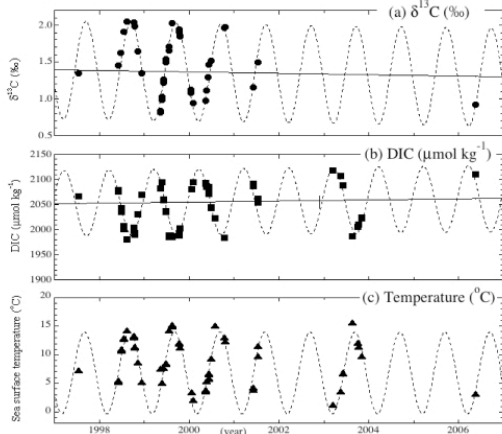


図4：北太平洋における海水中の $\delta^{13}\text{C}$ -13、全炭酸(DIC)、水温の時系列変化

このDを本計画の人為起源 CO_2 吸収速度に関する基本原理式(式3~5)に代入することで、上述の高緯度海域における人為起源 CO_2 吸収速度の定量化を試みた(図5)。その結果、独立に見積もった ΔC^* 法と良く一致しているとともに、 ΔC^* 法に比べて高精度であることが明らかとなった。さらに、ここで得た人為起源 CO_2 吸収速度が、大気中の CO_2 分圧の上昇から期待される値より1.2倍も高く、単純に大気から CO_2 が溶け込むだけでなく、陸域との相互作用によるアルカリ度等の変動が影響している可能性があることを世界で初めて明らかとした。

今後、2011年のデータも解析を進め、北太平洋高緯度海域における人為起源 CO_2 の吸収速度の時系列変動ならびに気候変動由来の CO_2 吸収速度もまとめる予定である。

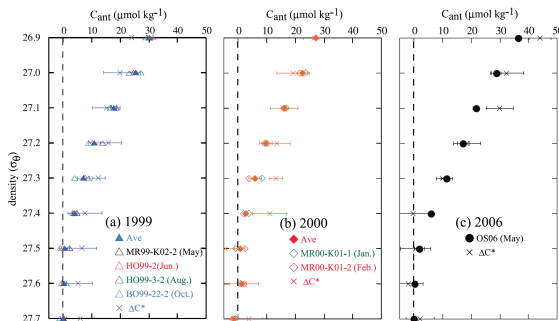


図5：人為起源二酸化炭素の鉛直分布。(a)1999年 (b)2000年(c)2006年

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4件)

1. Watanabe, Y. W., et al. (2011): Recent change in the ocean uptake rate of anthropogenic carbon in the North Pacific subpolar region determined by using a C-13 time series.

Journal of Geophysical Research, 116, C02006, doi:10.1029.2010JC006199. (査読有)

2. Shigemitsu, M., Watanabe, Y. W., et al. (2011): Relationship between sinking organic matter and minerals in the shallow zone of the western North Pacific.

Journal of Oceanography, 66, 697-708, doi:10.1007/s10872-010-0057-1. (査読有)

3. 渡辺豊 (2011): オホーツク海と太平洋をつなぐ物質循環-潮汐混合のインパクト. *月刊海洋*, 43, 662-667. (査読無)

4. Yoshimura, T., Watanabe, Y. W., et al. (2010): Impacts of elevated CO_2 on phytoplankton community composition and organic carbon dynamics in nutrient-depleted Okhotsk Sea surface water. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 395, 191-198, 10.1016/j.jembe.2010.09.001. (査読有)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計1件)

渡辺豊(2012):地球と宇宙の化学事典:海の物質循環(分担執筆).朝倉書店,掲載決定・印刷中.

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

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所・
准教授
研究者番号：90333640

(2) 研究分担者
なし