

## 学位論文題名

海洋における、メタンを含む低分子炭化水素  
の生成と大気への供給

## 学位論文内容の要旨

温室効果気体であるメタンの大気中の濃度は、近年増加傾向にある。このメタンの増加は、二酸化炭素の増加に次いで、地球温暖化へ寄与する役割が大きいといわれる。地球規模でのメタンの収支が見積もりが試みられているが、海洋の評価は現時点では不十分である。特に沿岸域は水深が浅く、一般的に生物生産が高いことから、海底堆積物がメタンの発生する還元環境になりやすいと考えられる。

メタン以外の炭化水素は大気中の濃度レベルがメタンと比べて一桁以上小さく、また大気中の滞留時間も短いことから、温室効果気体としてメタンほど重要な役割は担っていない。しかしながら、これらの炭化水素は大気中の OH ラジカルと反応することから、大気中の化学反応の鍵を握る物質といわれる。特に人類活動起因の汚染のない海洋大気上では、海洋から発する低分子炭化水素 (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) が重要である。今のところ、外洋、沿岸とも観測例が少なく、全海洋からの放出量を見積もるには十分なデータがそろっていないとはいえない。またその生成機構についても調べられ始めたばかりの段階である。

以上のような背景をふまえて、本研究では様々な海域における観測を行い、炭化水素濃度の分布を明らかにし、以下に述べるような知見を得た。

・東シナ海でメタンの分布を各季節を通して観測した。夏季から秋季にかけて大陸棚上の密度躍層以深で 10 nmol/l 以上になる高濃度のメタンが検出された。冬季には激しい鉛直混合によって、それらのメタンは表面にもたらされ、大気へ逃散する。酸素との相関から、これらのメタンは長江河口域の泥質堆積物から放出された可能性が高いことがわかった。酸素との相関関係はメタンの海水中の平均寿命が少なくとも 1 年以上であることも示している。底層水中の高濃度のメタンが初冬に一気に大気へ放出される量と、外洋へ運ばれる量をあわせると、それらを考えずに求めた放出量に対して 20% 大きな放出量となった。

・東シナ海、オホーツク海、噴火湾、ベーリング海各海域におけるメタン濃度の観測値から、沿岸域から放出されるメタンについて考察した。噴火湾では外洋の100倍にも達する放出量が見積もられたものの、その他の海域では広大な大陸棚域を有するにも関わらず、外洋に比べて特に大きな放出量の見積もりには至らなかった。Bange et al. (1993)が見積もった、全海洋からのメタンの放出量の最大値  $18 \text{ Tg CH}_4/\text{yr}$  を超える見積もりをもたらず高濃度のメタンは噴火湾以外ではみられなかった。ただし、生物生産の大きな海域ほどメタン濃度が高く、またその変動も大きかった。このことは将来、富栄養化や気候変動などで特に沿岸の生物生産に変化が現れたときに、海洋からのメタンの供給量に変化が生ずる可能性があることを示している。今後の課題として、堆積物中でどのようにメタンができて、どれだけ海水に供給されるのかを定量的に明らかにすることが、将来の予測のために重要であろう。

・海水中の C1-C4 低分子炭化水素の、船上の分析に適した測定法を新たに開発した。真空散布による脱気法を用いて、脱気時間を大幅に短くすることに成功した。また、2段階濃縮により、脱気した炭化水素ガスを漏れなく高温で捕集することができるようになった。さらに、メタンを前分離して別に捕集することで、他の炭化水素ガスのピークを妨害することなく、測定することが可能になった。定量は FID 付きガスクロマトグラフィーを用いて行われた。測定精度は 15% 以下であり、従来法とほぼ同程度であった。1 サンプルの処理にかかる時間は 45 分で、従来の半分以下である。

・北部北太平洋およびベーリング海において低分子炭化水素濃度を測定した。北部北太平洋におけるメタンは、その濃度、鉛直分布とも以前の報告とよく一致していた。両海域において、炭素数が同じ場合は不飽和炭化水素の方が飽和炭化水素よりも高い濃度を持つ傾向があった。また、炭素数が少ない分子ほど濃度レベルが高かった。不飽和炭化水素の濃度は表層が最大で、深くなるにつれて減少した。このことは表面で、生物活動と太陽光のもとで、不飽和炭化水素が生成することを示唆している。一方飽和炭化水素濃度は、一般に表層に極大を持たず、北部北太平洋では 200m 深まで減少がみられなかった。ベーリング海陸棚域ではむしろ底層の方が高い濃度を示した。この濃度分布はメタンのそれと一致しており、両者が共通の供給源を持っている可能性を示唆するものであった。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 角 皆 静 男  
副 査 教 授 米 田 義 昭  
副 査 教 授 松 永 勝 彦  
副 査 教 授 乗 木 新一郎

学 位 論 文 題 名

## 海洋における、メタンを含む低分子炭化水素 の生成と大気への供給

本論文は、海洋におけるメタンおよびその他の低分子炭化水素の分布から、その生成機構と大気への供給量について考察したものである。メタンは温室効果気体であり、その大気中濃度は年々増加している。地球温暖化への寄与は二酸化炭素に次ぐものであり、地球上での正確な収支を見積もることが急務となっている。海洋は比較的弱いメタンの放出域とされているが、沿岸域の観測は不足しており、過小評価されている可能性がある。また、メタン以外の低分子炭化水素は、大気中の反応性が非常に大きいことから、大気化学反応の鍵を握る物質として、近年急速に注目が集まってきた。低分子炭化水素は海洋表面水中で生成するといわれており、海洋からの正確な放出量を求めることが重要であるが、その海水中濃度の観測例は未だ少ない。本研究では、東シナ海、オホーツク海、ベーリング海および噴火湾において数多くの海水中メタン濃度の測定を行っており、その季節変動や空間分布が明らかになった。また、北部北太平洋およびベーリング海において低分子炭化水素の測定を行った。得られた成果を以下にまとめる。

・東シナ海で1993年2月、10月、1994年6月、8月に観測した結果、夏季から秋季にかけて大陸棚上の密度躍層以深で10 nmol/l以上になる高濃度のメタンが検出された。冬季にはそれらのメタンは表面にもたらされ、大気へ逃散する。酸素との相関から、これらのメタンは長江河口域の泥質堆積物から放出された可能性が高いことがわかった。酸素との相関関係はメタンの海水中の平均寿命が少なくとも1年以上であることも示している。底層水中の高濃度のメタンが初冬に一気に大気へ放出される量と、外洋へ運ばれる量をあわ

せると、外洋に比べ約 20%大きな放出量となった。

・東シナ海、オホーツク海、噴火湾、ベーリング海各海域におけるメタン濃度の観測値をもとに、沿岸域から放出されるメタンについて考察した。オホーツク海の夏季底層水およびベーリング海の冬季の海氷下の海水中メタン濃度は、東シナ海夏季底層水と同様に高かった。また生物生産の最も大きい噴火湾では外洋レベルの 100 倍にも達する高濃度のメタンが検出された。これらの事実は、沿岸域からの放出量を考慮すれば、海洋からのメタンの放出量が外洋域のみを考慮した場合に比べ大きくなることを示している。また、生物生産の大きな海域ほどメタン濃度が高く、その変動も大きかった。噴火湾では特に、植物プランクトンの大増殖の直後に底層で大量のメタンの発生がみられた。このことは沿岸域のメタンの生成が、海洋表層の生物生産に影響されていることを示す。

・海水中の C1-C4 低分子炭化水素の、船上の分析に適した分析法を新たに開発した。真空噴霧による脱気法を用いて、脱気時間を大幅に短くすることに成功した。また、2 段階濃縮により、脱気した炭化水素ガスを漏れなく高温で捕集することができるようになった。さらに、メタンを先に分離して別に捕集することで、他の炭化水素ガスのピークを妨害することなく、測定することが可能になった。定量は FID 付きガスクロマトグラフィーを用いて行われた。測定精度は 15%以下であり、従来法とほぼ同程度であった。1 サンプルの処理にかかる時間は 45 分で、従来の半分以下であった。

・北部北太平洋およびベーリング海水中の低分子炭化水素濃度を測定した。北部北太平洋におけるメタンは、その濃度、鉛直分布とも以前の報告とよく一致していた。両海域において、炭素数が同じ場合は、アルケン類の方がアルカン類よりも高い濃度を持つ傾向があった。また、炭素の数が少ない分子ほど濃度レベルが高かった。アルケン類炭化水素の濃度は表層が最大で、深くなるにつれて減少した。このことは表面で、生物活動と太陽光のもとで、アルケン類が生成することを示唆している。一方アルカン類炭化水素濃度は、表層に極大を持たず、北部北太平洋では 200m 深まで減少がみられなかった。ベーリング海陸棚域ではむしろ底層の方が高い濃度を示した。この濃度分布はメタンのそれと類似しており、両者が共通の供給源を持っている可能性を示唆するものであった。

以上、海水中のメタンおよび低分子炭化水素に関する分析法の開発とその応用によって得られた知見は極めて重要なものであり、博士(水産学)の授与に値するものと審査員一同は認めた。