

学 位 論 文 題 名

Stable isotope geochemistry on the variations of oceanic trace gases through biological activities

(海洋における生物活動に対する微量気体の挙動に関する
同位体地球化学的研究)

学位論文内容の要旨

海洋表層の生物地球化学的過程が大きな役割を果たす主な微量気体成分には二酸化炭素や、メタン、亜酸化窒素、一酸化炭素、非メタン炭化水素、塩化メチルなどがあるが、これらは大気中では地球温暖化、対流圏や成層圏のオゾン濃度、有機エアロゾル、大気酸化能などに大きく影響している。海洋表層におけるこれらの微量気体の生成・消費には、動植物プランクトンからの直接放出、バクテリアや光による生成および分解、さらに沈降粒子や動物プランクトンの体内などの微小還元環境からの放出などが寄与することが定性的には証明されている。しかし、実海洋は非常に複雑な混合系であり、様々な生成・消滅過程の定量的な理解には程遠いのが現状である。特に将来の気候変動によってこれらの微量気体の海洋から大気への放出量がどのように変化するか全くとっていいほど理解されていない。そこで本研究では様々な海域・環境下において微量気体の濃度およびその安定同位体比を定量することによって海洋表層における生物地球化学的な生成・消滅過程の検討をおこなった。具体的には 1) 酸化的な海水中に浮遊する微小還元環境における微生物活動に関する検討、2) 多様な海域におけるメタン、亜酸化窒素の濃度および同位体比の分布の定量、そして 3) プランクトンブルームの生成・消滅に対する微量気体の応答の定量、などを通じて海洋表層における生物地球化学的な生成・消滅過程の解明をおこなった。

まず、酸化的な海水中でメタンおよび亜酸化窒素が生成する環境として、海水中に浮遊する懸濁粒子やプランクトン内部の還元的な環境に注目し、西部北太平洋においてセディメントトラップの上澄み海水を採取し、捕集した懸濁粒子からのメタンおよび亜酸化窒素の生成の有無を定量し、さらにプランクトンネットで得られたプランクトンを培養しプランクトンからの生成の有無も考察した。その結果、メタンはセディメントトラップで採取した懸濁粒子から放出されており、その炭素同位体組成は約-31‰であった。これは一度粒子内部で生成したメタンが、粒子表面近傍で酸化されていることを示している。一方、亜酸化窒素はプランクトンの培養時間が長くなるにつれ濃度が顕著に増加し、窒素同位体比は約+10‰で推移する一方、酸素同位体比は重くなる傾向にあった。これはプランクトンの体内で脱窒によって亜酸化窒素が生成していることを示唆する。以上から、生物生産が現在よりもさらに盛んになって浮遊性粒子が増加すると海洋は今以上の巨大なメタンと亜酸化窒素のソースになりうることを示唆された。

次に海洋環境の海域毎の違いに起因するメタンおよび亜酸化窒素の濃度・同位体比の違いやその原因について明らかにするために、北太平洋、東太平洋湧昇域（貧酸素水塊発達海域）、南極・ロス海さらにインド洋においてメタンおよび亜酸化窒素の濃度・同位

体比の定量をおこなった。その結果、南極・ロス海を除く海域で亜表層における過飽和メタン極大を確認した。過剰分のメタンの同位体比を見積もったところ、3つの海域全てで共通して-40~-30‰であった。この同位体比は過飽和分のメタンの同位体比とよく一致しており、海洋に広く見受けられる亜表層のメタン濃度異常は懸濁粒子によって放出されたものだと考えられる。一方、亜酸化窒素は東太平洋湧昇域のみで亜表層付近に硝化による濃度極大がみとめられ、亜表層以深ではどの海域でも脱窒による濃度増大が確認された。これは動物プランクトンの培養によって放出された亜酸化窒素の結果とよく一致し、動物プランクトンが海洋中の脱窒による亜酸化窒素生成に大きく寄与していると考えられる。

南極・ロス海では多くの観測点において表層はメタンが未飽和であり、海洋のメタンの鉛直分布に一般的な亜表層の濃度極大が見られなかった。また亜酸化窒素も他の海域に比べ過飽和度が低かった。これは南極・ロス海は他の海域と違って微小還元環境が作られにくい海域であることを示唆している。メタンの炭素の同位体比の結果から、南極海におけるメタンの過飽和の欠如は一度生成したメタンが酸化されたのではなく、生成自体がほとんど起きていないことがわかった。また、メタン生成量と水温との間に良い相関を確認した。これは微小還元環境内におけるバクテリアの活性が低くなっていることを示していると結論された。

鉄散布実験は外洋域においてプランクトンブルームを生成するため、プランクトンブルームが微量気体の生成・消滅に果たす役割を把握するのに適した実験である。2004年に西部北太平洋でおこなわれた鉄散布実験である SEEDSII においてプランクトンブルームに対する様々な微量気体（メタン、亜酸化窒素、一酸化炭素、非メタン炭化水素類、塩化メチル）の濃度および同位体比の変化を定量した。メタン、亜酸化窒素、塩化メチルの濃度および同位体比は観測期間中では顕著な変化がみられなかったので、植物プランクトンブルームはこれらの化学種の主な生成過程には影響しなかったといえる。一酸化炭素は濃度には変化はなかったものの、同位体組成がプランクトンブルームの生成に伴って最大 15‰低下することを確認した。これから一酸化炭素の前駆体が増加したことが明らかになった。非メタン炭化水素類ではアルカンがプランクトンブルームの増加と共に濃度が顕著に増加し同位体比も顕著に変化した。この変化が植物プランクトンからの直接放出であると推測し、植物プランクトンの培養実験をおこないそれぞれの化学種を放出する植物プランクトン種の検討をおこなった。その結果、エタン・プロパンは珪藻から、ブタンはクリプト藻もしくは独立栄養種の渦鞭毛藻から放出されると結論した。

学位論文審査の要旨

主 査 助 教 授 角 皆 潤

副 査 教 授 鈴 木 徳 行

副 査 教 授 垠 本 尚 義

学 位 論 文 題 名

Stable isotope geochemistry on the variations of oceanic trace gases through biological activities

(海洋における生物活動に対する微量気体の挙動に関する
同位体地球化学的研究)

海洋表層の生物地球化学的過程が大きな役割を果たす主な微量気体成分には二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、一酸化炭素、非メタン炭化水素類、塩化メチルなどがあるが、これらは大気中では地球温暖化、対流圏や成層圏のオゾン濃度、有機エアロゾル、大気酸化能などに大きく影響している。海洋表層におけるこれらの微量気体の生成・消費には、動植物プランクトンからの直接放出、バクテリアや光による生成および分解、さらに沈降粒子や動物プランクトンの体内などの微小還元環境からの放出などが寄与することが定性的には証明されている。しかし、実海洋は非常に複雑な混合系であり、様々な生成・消滅過程の定量的な理解には程遠いのが現状である。特に将来の気候変動によってこれらの微量気体の海洋から大気への放出量がどのように変化するのか全くと言っていいほど理解されていない。

本論文は様々な海域・環境下において微量気体の濃度およびその安定同位体比を定量することによって海洋表層における生物地球化学的な生成・消滅過程の検討をおこなったものである。具体的には1)酸化的な海水中に浮遊する微小還元環境における微生物活動に関する検討、2)多様な海域におけるメタン、亜酸化窒素の濃度および同位体比の分布の定量、そして3)プランクトンブルームの生成・消滅に対する微量気体の応答の定量、などを通じて海洋表層における生物地球化学的な生成・消滅過程の解明をおこなっている。筆者は実験室におけるモデル実験ではなく、実海洋における観測データをもとに、現在に比べ過去や将来における生物生産の多い時期には海洋から大気へ様々な微量気体が放出していた可能性を指摘している。例えば北西太平洋における鉄散布実験に伴う植物プランクトンブルーム形成時に植物プランクトンから非メタン炭化水素類が直接放出されていることを明らかにした本論文の結果は、生物生産の多い時期に直接的・間接的に様々な大気化学反応系（メタン・オゾンの対流圏における濃度上昇、有機エアロゾルの増加等）に対して影響を及ぼしていた可能性を示唆している。

これを要するに、筆者は、海洋中における様々な微量気体成分の生物化学

的な挙動についての新知見を得たものであり、今後の海洋・大気地球化学に対する本論文の貢献するところ大いなるものがある。

よって筆者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。