

海洋学の10年展望(Ⅱ)

—日本海洋学会将来構想委員会化学サブグループの議論から—

神田穰太¹, 石井雅男², 小川浩史³, 小埜恒夫⁴, 小畑元³, 川合美千代¹, 鈴木昌弘⁵, 本多牧生⁶, 山下洋平⁷, 渡邊豊⁷

1 東京海洋大学大学院海洋科学系, 2 気象庁気象研究所, 3 東京大学大気海洋研究所, 4 独立行政法人水産総合研究センター, 5 独立行政法人産業技術総合研究所, 6 独立行政法人海洋研究開発機構, 7 北海道大学大学院地球環境科学研究院

(目次)

はじめに—なぜ「いまだに」物質循環か？

1. ハイビジョン観測による物質動態の可視化

1.1. 化学計測のセンサー化

- 1.1.1. 溶存酸素センサー
- 1.1.2. 炭酸系センサー
- 1.1.3. 栄養塩(マクロ栄養塩)計測センサー
- 1.1.4. 堆積物間隙水中濃度および堆積物-海水間フラックス計測センサー
- 1.1.5. 微量金属計測センサー
- 1.1.6. 溶存有機物計測センサー
- 1.1.7. 微生物学的計測センサー
- 1.1.8. 粒子計測センサー
- 1.1.9. プランクトン計測センサー
- 1.1.10. 一次生産計測センサー
- 1.1.11. 光学式セディメントトラップ
- 1.1.12. 化学センサーについての総合的議論

1.2. 4次元観測のプラットフォーム

- 1.2.1. 基礎技術の開發現状
- 1.2.2. 今後の発展

2. 物質循環の未解明プロセス

2.1. 有機物

- 2.1.1. 海洋有機物の全容(化学形)解明
- 2.1.2. 外洋域における陸起源有機物貢献の再評価
- 2.1.3. 海水中の金属に対する有機配位子
- 2.1.4. 微細環境における有機物分解過程の解明
- 2.1.5. 今後の海洋有機物の研究展開に関するその他の視点

2.2. 微量元素

- 2.2.1. 海洋における微量金属の存在状態とその生物利用性解明

- 2.2.2. 人為起源物質の海洋への放出とその行方
- 2.3. プロセスの発生頻度観測
- 2.4. 鉛直構造
 - 2.4.1. 亜熱帯海域における栄養塩の鉛直供給プロセス
 - 2.4.2. 窒素固定へのリン・鉄の供給源の解明
 - 2.4.3. トワイライトゾーンの物質収支
 - 2.4.4. 微生物炭素ポンプ
- 3. 物質循環の統合的理解
 - 3.1. ハイビジョン観測とプロセス研究の統合
 - 3.2. ターゲット海域の例
 - 3.2.1. 西部北太平洋およびその縁辺海
 - 3.2.2. ベンガル湾
 - 3.2.3. 沿岸
 - 3.3. おわりに

引用文献

はじめに一なぜ「いまだに」物質循環か？

海洋に存在する様々な物質の定量は、科学の歴史の中で多くの研究者が挑戦してきた課題である。海洋における試料採取技術や分析技術の進歩により、ようやく 20 世紀後半になって、海洋における主要な化学物質の分布が明らかにされるようになってきた。特に 1980 年代から現在に至る機器分析技術の急速な発展と、海洋環境試料の採取技術、とりわけ試料の汚染管理技術の進歩や世界標準試料の配布や分析手法の統一化によるデータ品質管理手法の進歩などにより、化学物質の分布やその変動について多くの情報が得られており、その全体像が把握されつつある。

一方、地球化学や生態学の分野で培われた「物質循環」の概念がこの間に海洋研究に取り入れられてきた。特に地球規模の環境変動に対する関心を背景に、炭素などのいわゆる生元素の循環が様々な時空間スケールで研究の対象にされてきた。特に海洋では、大気中の温室効果気体の変動と海洋の物質循環の関わりが大きくクローズアップされ、1990 年代からの複数の大規模国際共同研究プロジェクトを通じて、海洋の物質循環に関する研究は大きく進展した。これらの成果により、物質循環についての地球科学的アプローチ（旧来の地球化学を超えて）や生物学的アプローチを統合した生物地球化学 *biogeochemistry* の体系は、海洋研究においても重要な地歩を得ることにもなった。

このようにして海洋の物質循環の理解が進む中で、例えばごくわずかずつ進む海洋表層の酸性化や深層の貧酸素化の検出や、様々な周期の大気・海洋システムの経年的振動が化学物質の変動に反映される事例の発見などの観測成果が得られている。しかしこれらの観測成果と対になる物理的項目の観測データを比べると、その解像度の粗さを改めて認識せざるを得ない。日本海洋学会将来構想委員会・化学サブグループの議論の中では、物質動態について物理系の解像度と見合った時空間情報がない点が一致して指摘された。すなわち、我々はまだ物質循環の実像を目にしていない可能性が高いのである。3 次元の空間分布に時間変化を加えた 4 次元の物質動態が、

高解像度のいわば「ハイビジョン」（石井雅男）で可視化されたとき、我々の物質循環への現在の理解が、この高解像度データによる検証に耐えうるレベルであるという保証はない。

他方、例えば鉄の生物生産過程への支配的影響が発見（再発見）されて以降、海洋の物質循環像が一変した例を見れば明らかなように、物質循環系を構成する各プロセスの正確な把握は依然として重要な課題であり続けている。物質循環は物理プロセスと生物プロセスの両方に関わる複合的システムであり、海洋で起こっている物質をめぐる諸事象には未知の因果関係が作用している可能性が高い。ハイビジョン的な可視化によって物質の動態が把握できたとしても、それ自体が直ちに物質循環の理解を意味するものではない。この意味で、物質循環を将来予測可能なレベルで理解しようとする際には、ハイビジョン的な可視化と並行したプロセス研究が必要である。

本報告では、物質動態の可視化に不可欠なセンサーおよびプラットフォームの現状と展望を取り上げる（1章）。次いでプロセス研究の対象となる未解明部分をいくつか取り上げて紹介する（2章）。最後に、両者を統合した今後の物質循環研究のあり方について、モデルとなりうる海域と共に展望する（3章）。

1. ハイビジョン観測による物質動態の可視化

1.1. 化学計測のセンサー化

海洋における化学成分の分析・解析は、高精度、正確さ、高度な専門的知識が求められ、いわゆる職人芸の世界で、その道の専門家のみのものであった。従って、少数の熟練した専門家が実際に現場に赴いて分析・解析することが求められてきたため、取得データ数がこれまでは限定されてきた。このため、海洋の化学成分のデータ統合化を行うことは困難であり、リアルタイムでの物質循環の動態を把握するには至っていない。

近年、国際アルゴ計画のプロファイリングフロート観測網により、全海洋の約 3,500 点において水温・塩分の鉛直分布の詳細な観測が可能となり、表層混合層の時空間的変動の把握など海洋物理学研究のパラダイムシフトを実現しつつある。一方、これらアルゴフロートの一部には酸素センサー、硝酸センサー、蛍光光度計、後方散乱計が搭載されている。これらのデータの精度、正確さは船上での分析に比べて劣るもののその時空間的な高解像度の圧倒的な情報量は海洋化学にとって新たな知見を与えつつある。さらにグライダーも普及しつつある今日、精度、正確さは低いが多量の情報を提供する化学・生物センサーの開発がますます重要視されている（例えば *Special issue on Autonomous and Lagrangian Platforms and Sensors (ALPS) [Limnology and Oceanography, 53 (5), 2008.]*）。

今後、海洋の化学成分の分析は、船舶観測による従来のもとともに、化学計測センサー化、これらを搭載したプラットフォーム（プロファイリングフロート、係留ブイ等）の展開によって進展し、その時空間的に圧倒的なデータ群により新たな海洋科学的知見が得られると期待される。

1.1.1. 溶存酸素センサー

北太平洋では、亜寒帯域、親潮域、亜熱帯域、東部熱帯域の酸素極小層、そして日本海の深層で、広範囲かつ長期に溶存酸素の減少傾向が観測されている。その原因として、温暖化＝成層化

によるベンチレーションの弱まりや、亜寒帯循環の強化による躍層からの低酸素水の混合の強まりなどが挙げられており、なお議論が続いている。しかし、海洋の物理循環や物質循環のなんらかの長期変化が、溶存酸素濃度の減少を引き起こしていることについて、疑問をはさむ余地はない。

この例が示すように、溶存酸素濃度の分布・変動は、海洋の物理循環・物質循環の様相や変動を知る上で、極めて重要なトレーサーである。また、炭素循環を駆動する海洋表層の生物群集による生産を評価したり、海洋内の CO₂ 濃度の増加に対する人為起源 CO₂ の蓄積と物理循環・物質循環の変動の寄与を分別する上でも、溶存酸素濃度の時空間変動の情報は大変有効である (Gruber, *et al.*, 2010)。酸素センサーによる CTDO₂ 観測のデータによって、ウインクラー法による離散的な各層採水観測のデータや、CTD による水温・塩分の鉛直プロファイルだけでは検出できなかった海洋の微細構造も明確になり始めている。

酸素センサーを搭載したプロファイリングフロートや水中グライダーの運用体制、データの検定体制、データの収集・公開体制を整えて、溶存酸素濃度の観測を拡充できれば、広域の 4 次元的な酸素濃度変動や、船舶では観測が困難な中・高緯度域の厳冬期やメソスケール・サブメソスケールの現象に伴う酸素濃度の変動を追跡可能となる。これによって、北太平洋の溶存酸素の減少傾向の実態と原因のほか、海洋内部のベンチレーションや亜表層の物質循環の実態解明も飛躍的に発展するものと期待される。

センサーの現状：溶存酸素センサーは、未だ改良の余地はあるものの、海洋観測への普及が期待される化学センサーの中で最も技術的完成度が高く、小型で消費電力の少ないセンサーの実用化が進んでいる。中でも安定性の高い Aanderaa Oxygen Optode や SeaBird SBE 43 などがアルゴフロートや水中グライダーに搭載されているほか、応答の速さが特長の JFE アドバンテックの RINKO-III が、海洋研究開発機構の「みらい」や気象庁凌風丸・啓風丸による CTDO₂ 観測にも使われ始めている。センサー応答の遅延を補正する式は、Uchida *et al.* (2010) によって提案されており、ウインクラー法で測定された各層採水のデータでドリフトや圧力ヒステリシスを補正すれば、条件にもよるが 1 μmol kg⁻¹ レベルの高い精度でデータを取得できる。

酸素センサーを搭載したプロファイリングフロートによる観測はすでに始まっており、ラブラドル海におけるベンチレーション変化の研究 (Körtzinger *et al.*, 2004) や、ハワイ近海の亜表層における純群集生産の研究 (Riser and Johnson, 2008) などについて、その特性を活かした興味深い研究成果が報告されている

引用文献

Gruber, N., *et al.* (2010): Adding oxygen to Argo: Developing a global in-situ observatory for ocean

deoxygenation and biogeochemistry. *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society*, Eds. J. Hall, D. E. Harrison, and D. Stammer, Venice, Italy, ESA Publication WPP-306.

Körtzinger, A., *et al.* (2004): The Ocean Takes a Deep Breath. *Science*, **306**, 1337.

Riser, S. C., and K. S. Johnson (2008): Net production of oxygen in the subtropical ocean. *Nature*, **451**, 323–325, doi:10.1038/nature06441.

Uchida, H., *et al.* (2008): In Situ Calibration of Optode-Based Oxygen Sensors. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **25**, 2271, 727, doi:10.1175/2008JTECHO549.1.

1.1.2. 炭酸系計測センサー

海洋の炭酸物質の分布と変動は、一方で有光層の生物群集による有機物生産・炭酸カルシウム殻形成や有光層下の有機物分解（呼吸）・炭酸カルシウム溶解により、他方でこれらの生物過程の結果生じた濃度勾配とそれを解消させる方向に作用する海洋の物理的拡散・混合・循環に強く影響を受けている。その変動は、大気・海洋間の CO_2 交換速度を変化させ、長期的に大気中の CO_2 濃度に大きな影響を及ぼしている。

また海洋は、化石燃料消費や森林破壊によって排出された CO_2 のおよそ 1/4 を吸収し、大気中の CO_2 濃度の増加を抑制することで、地球温暖化の進行を緩和している。実際に多くの海域では、高精度の炭酸系測定の実現によって、表面水のほか海洋の内部でも CO_2 の経年増加が観測されている。また同時に、海洋の CO_2 増加は、「もうひとつの CO_2 問題」とも呼ばれる海洋酸性化を引き起こすため、海洋生態系および生物活動を介した物質循環への影響が危惧されている。海洋酸性化の進行は、基本的に大気中の CO_2 増加と海洋の物理循環場に支配されていると考えられるが、気候変化や海洋温暖化に伴う物理循環場の変化や、物理循環場の変化と海洋酸性化に伴う物質循環の変化も、その進行に顕著な影響を及ぼすはずである。たとえば、北太平洋で観測されている長期の酸素濃度の減少は、有機物分解による海水中の CO_2 濃度の増加傾向を伴っており、海洋内部の海洋酸性化を加速させている。

海洋における炭酸系観測は、大気・海洋間の CO_2 交換や海洋への CO_2 蓄積・海洋酸性化の実況把握はもちろん、それらの変動を制御する海洋表層の純群集生産や海洋の表層から内部への CO_2 輸送メカニズムを解明し、地球温暖化予測や海洋酸性化予測の信頼性を向上させるためにも、重要な観測である。高解像度の時空間変化のデータ取得が主な目的のセンサー搭載プラットフォームによる遠隔自動観測と、長期かつ高精度のデータ取得やプロセス解明が主な目的の船舶観測、これらの補間・補外する上で必要なデータを広域で取得できる衛星観測、さらには観測データの品質管理とデータベースの作成・更新作業などが連携した海洋観測ネットワークの構築が、強く望まれる。

センサーの現状：炭酸系パラメータ（ CO_2 分圧・全炭酸・全アルカリ度・pH）の中で、自動観測のセンサー開発が進んでいるのは、 CO_2 分圧と pH である (Byrne *et al.*, 2010)。

係留系やドリフター用の表層 CO_2 分圧センサーについては、ドリフターの CARIOCA システムが 1990 年代に開発され、北大西洋などで運用されている (Hood *et al.*, 2001 など)。また、MBARI (Monterey Bay Aquarium Research Institute) のシステムや、Sunburst Sensor 社の SAMI (Submersible Autonomous Moored Instrument)- CO_2 も実用化され、市販されている。前者は船舶の航走観測と同様に NDIR (非分散型赤外線分析計) を使うシステム、後者はガス透過膜を介した液液平衡と酸塩基指示薬の変色から CO_2 分圧を測定するシステムである。後者と測定原理が同じ装置は、海洋研究開発機構でも開発されている。

最近、プロファイリングフロートに搭載して CO_2 分圧の鉛直分布を 1 日 1 回ほどの高い頻度で観測できる CONTROS/HydroC[®] も開発され、大西洋のケープベルデ近海で試験が行われた (Fiedler *et al.*, 2012)。しかし、NDIR を搭載しているため小型化が難しく、 CO_2 透過膜を介した応答が遅く、長期にわたる高精度観測の実現には至っていない。プロファイリングフロートや水中グライダーへの実用化が最も近いと予想されるのは、Durafet[®] pH センサーである (Martz *et al.*, 2010)。Durafet[®] は、医療分野への応用を目指して開発された半導体センサー (Ion Sensitive Field Effect Transistor : ISFET) であり、小型で応答も速い。ドリフトはあるが、1 カ月程度の観測期間なら測定精度は

0.005と報告されている。これは、船舶での分光光度法による高精度pH測定の精度(~0.002)に比べて、さほど劣ってはいない。国内では下島らが1990年代からISFETの海洋pH観測への実用化を行ってきた(下島・許, 1998)。

引用文献

Byrne, R., *et al.* (2010): Sensors and systems for observations of marine CO₂ system variables. *Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society*, Eds. J. Hall, D. E.

Harrison and D. Stammer, Venice, Italy, ESA Publication WPP-306.

Hood, E. M., *et al.* (2001): Short timescale variations of fCO₂ in a North Atlantic warm-core eddy: Results from the Gas-Ex 98 carbon interface ocean atmosphere (CARIOCA) buoy data. *J. Geophys. Res.*, **106**, 2561-2572.

Fiedler, B., *et al.* (2012): In situ CO₂ and O₂ measurements on a profiling float. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, doi:10.1175/JTECH-D-12-00043.1, in press.

Martz, T., *et al.* (2010): Testing the Honeywell Durafet® for seawater pH applications. *Limnol. Oceanogr.*, Methods **8**, 172-184, doi: 10.4319/lom.2010.8.172.

下島公紀・許正憲 (1998): 化学センサの海洋学への適用 - ISFETを用いた深海用pHセンサの開発一. *地球化学*, **32**, 1-11.

1.1.3. 栄養塩(マクロ栄養塩)計測センサー

海洋における栄養塩の濃度と分布は、海洋の一次生産を左右し、海洋の生態系と海洋の物質循環、引いては気候変動に影響を与える。その重要性から、古くから測定されてきた項目であるが、未だその動態には不明な点も多い。例えば、有機物の再無機化速度の時空間変動、窒素固定・脱窒過程における窒素・リン比の変動、局所的なイベント(低気圧、降水、黄砂など)による表層への栄養塩の供給過程と生物応答などである。これらの解明には、生物過程のように短い時定数の過程に合わせた時系列観測と、現在の海洋観測船観測ではカバーできないより詳細な空間把握が必要である。つまり栄養塩計測センサーを搭載したプラットフォーム(プロファイリングフロートや時系列観測器)の展開による4次元観測の実施である。このセンサー開発と搭載・展開により、栄養塩の全球規模の循環、時間変動(数時間から数十年規模の変動まで)、海域や生物種による栄養塩取り込み比の違いなどを、さらに詳細かつ定量的に理解することができ、これまでに知られていない海洋化学および地球化学の概念に変革をもたらすと同時に、水産資源の管理や気候の予測などにつながる重要な知見を得ることが期待できる。主なターゲット海域としては、栄養塩大循環の要である極域および湧昇域、変動の大きい沿岸域、窒素固定の盛んな亜熱帯域などがあげられる。また、近年指摘されている栄養塩濃度の低い亜熱帯域における有機物生成過程を明らかにするためには、ナノモルレベルの栄養塩センサーおよび溶存有機態の窒素やリンを測定するセンサーが望まれる。

センサーの現状: 現在市販されている栄養塩センサーは、海水と試薬を混合して吸光光度法で測定するものが多い(SubChemのAPNA, WETLabのCycle-PO₄, EnvirotechのEcoLABなど)。このタイプは、応答時間が遅く、測定により廃液が生じ、試薬の交換の必要性といった問題がある一方、従来の実験室実験と同様の原理であるため信頼性が高く、ナノモルレベル栄養塩測定などへの展開が期待できる。

一方、従来の測定原理とは異なり、紫外線スペクトルの吸収特性から濃度を推定するセンサー

が硝酸塩については近年開発されている (Satlantic の ISUS, TriOS の ProPS など)。CDOM (有色溶存有機物) や懸濁粒子などによる吸収の補正が必要な場合があるが、小型で利用が簡便であることから、係留系への搭載などに利用され始めている。ただしプロファイリングフロート等への搭載には未だそれ自体が大きすぎる点などの問題はある。ケイ酸とリン酸塩についても、試薬を用いず電気化学的測定法を用いたセンサーの開発が進められているが未だ実用レベルのセンサーには至っていない(e.g., Jońca *et al.*, 2011; Giraud *et al.*, 2012)。溶存有機態窒素・リンを測定するセンサーは現在のところ存在しないが、その必要性は研究者および開発者の間で認識されている (ACT, 2006)。

引用文献

Jońca, J., V., *et al.* (2011): Phosphate determination in seawater: Toward an autonomous electrochemical method. *Talanta*, 87, 161-167.

Giraud, W., *et al.* (2012): Reagentless and calibrationless silicate measurement in oceanic waters. *Talanta*, 97, 157-162.

Alliance for Coastal Technologies (ATC) (2006): Recent developments in *in situ* Nutrient Sensors: applications and future directions. ACT-06-08, UMCES CBL07-048.

1.1.4. 堆積物間隙水中濃度および堆積物-海水間フラックス計測センサー

堆積物の続成過程や、堆積物-海水間の物質移動は海洋における栄養塩、炭素、金属などの除去・供給過程を含む物質収支を知る上で重要である。さらに、温暖化や海洋酸性化が、直接的あるいはバクテリア活性などを通じて間接的に堆積物からの物質フラックスを変える可能性があるため (Rysgaard *et al.*, 2004; Widdicombe, 2009)、堆積物中の間隙水濃度やフラックスの観測による変動の有無を確かめることの重要性が高まっている。例えば、堆積物から海水への炭素やリンの回帰、脱窒とアナモックス、堆積物上での炭酸カルシウムの溶解などの変化を定量的に捉えることは、気候変動研究だけでなく生物生産に関わる重要な研究課題である。有機物フラックスは小さいながら空間的には大きな面積を占める外洋域での研究を行うことはもちろんであるが、上記の物質収支ならびに気候変動関連の研究をするうえでは、有機物フラックスが大きく生物量の大きい沿岸域が主なターゲット海域となる。沿岸域の堆積物は外洋域に比べて時空間的に不均一である場合が多いので、空間的に数キロから数十キロスケールの詳細な観測が必要である。それを実現するためには、海水とのわずかな濃度差を測定できる精度を有し、簡便で長期的な現場測定を維持することが可能なセンサーの利用が望ましい。

センサーの現状: これまでに、 O_2 などの溶存気体、pH や pCO_2 などの炭酸系、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} など金属イオン濃度を測定するマイクロセンサーが開発され、現場での堆積物間隙水中濃度測定に用いられている (原理及び文献が Taillefert *et al.* (2000) にまとめられている)。市販の装置では、例えば Unisense の MiniProfiler MP4 があり、堆積物表層の詳細な (空間分解能 50 μm) プロファイルを観測することが可能で、 O_2 、 H_2 、 N_2O 、NO、pH、 H_2S 、酸化還元電位、比抵抗の 8 種類のセンサーを搭載でき、1 か月までの係留観測も可能である。その他の方法としては、渦拡散法を用いて酸素フラックスを求める装置も製作され、使用されている (例えば Kuwae *et al.*, 2006)。今後は、間隙水中のプロファイル測定や渦拡散法に適用するための微小で応答速度の速い栄養塩センサーの開発と、長期係留の実施が望まれる。

引用文献

- Kuwae, T., *et al.* (2006): Oxygen exchange flux between sediment and water in an intertidal sandflat, measured by in situ by the eddy-correlation method. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **307**, 59–68.
- Rysgaard, S., *et al.* (2004): Denitrification and anammox activity in Arctic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **49**, 1493–1502.
- Taillefert, M., *et al.* (2000): The application of electrochemical tools for *in situ* measurements in aquatic systems. *Electroanal.*, **12**, 401–412.
- Widdicombe, S., *et al.* (2009): Effects of CO₂ induced seawater acidification on infaunal diversity and sediment nutrient fluxes. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **379**, 59–75.

1.1.5. 微量金属計測センサー

生物生産に関わる海水中の微量金属元素として鉄は最も重要な元素である。特に北部北太平洋には高栄養塩低クロロフィル (HNLC) 海域が広がっており、植物プランクトンの成育の主要制限因子は鉄と考えられる (Tsuda *et al.*, 2003; Boyd *et al.*, 2004)。このため、表層の生物生産の変化を生物活動の時空間スケールで追跡するためには、海水中の鉄濃度を連続測定する必要がある。例えば、表層への鉄の供給プロセスの一つは大気からの鉱物粒子の降下である。黄砂などの鉱物粒子の降下とそれに伴う植物プランクトンブルーム (Yuan and Zhang, 2006) を、鉄散布実験の結果 (Tsuda *et al.*, 2003) などから想定すると、数日という時間スケールで起こると推測される。このような時間変化を追跡するためには、一日数回の分析を必要とする。外洋域の表層水中の鉄濃度は $<0.05\text{nM} \sim 0.5\text{ nM}$ 程度と低いため、これに見合う極微量の鉄を測定することが望ましい。また、植物プランクトンの種組成や成育速度に影響を与える微量金属として鉄に加えて、銅・亜鉛・コバルトなどが挙げられており、これらの金属元素に対するセンサーの実用化も急がれている。

深海においては、熱水活動域調査のトレーサーとして微量金属元素は注目されている。これまでの海底熱水活動域における研究 (Gamo *et al.*, 1996, 2004) から、熱水ブルーム中の微量金属元素を測定することにより熱水噴出口の場所を特定するという調査法は有用であることが分かっており、センサーを利用した研究の展開が期待される。

センサーの現状: 海水中の鉄については、 $0.05\text{nM} - 2\text{nM}$ 程度の濃度範囲を測定できるセンサーの開発が望ましい。センサーに利用できる有力な分析法は、化学発光法・電気化学分析法などであるが、無人連続測定という課題を克服しなければならない。特に電気化学分析法の場合には、測定妨害となる有機物を分解するために反応管内蔵型紫外線ランプなどを前処理に使用する必要がある。将来的には、生物に利用可能な鉄濃度を測定するため、有機錯体鉄・鉄(II)などの化学種別分析システムの開発も課題となる。これらのシステムは、銅・亜鉛・コバルトなどの金属元素にも適用できるであろう。

熱水活動域において、マンガンは海水中での酸化速度が比較的遅いことから、熱水ブルームの良いトレーサーとなることが知られている。マンガンの分析法としては化学発光法が使用されており (Okamura *et al.*, 2001)、熱水ブルーム調査ではすでに実績を挙げている。また、熱水活動により放出された鉄は比較的安定に存在し (Bennett *et al.*, 2008)、熱水ブルーム探査の良い指標になると考えられる。表層の微量金属元素測定用に高感度なセンサーを開発すれば、熱水ブルーム探査にも応用できると期待される。しかし、深海調査の場合、高度な耐圧技術が求められる。さらにセンサーを曳航しながら観測を行うことを想定すると、小型化が必須である。これらの技術開

発によって、実用化の道が開けて来ると考えられる。

引用文献

- Bennett, S. A., E. P. Achterberg, D. P. Connelly, P. J. Statham, G. R. Fones, C. R. German (2008): The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **270**, 157-167.
- Boyd, P. W., C. S. Law, C. S. Wong, Y. Nojiri, A. Tsuda, M. Levasseur, S. Takeda, R. Rivkin, P. J. Harrison, R. Strzepek, J. Gower, R. M. McKay, E. Abraham, M. Arychuk, J. Barwell-Clarke, W. Crawford, D. Crawford, M. Hale, K. Harada, K. Johnson, H. Kiyosawa, I. Kudo, A. Marchetti, W. Miller, J. Needoba, J. Nishioka, H. Ogawa, J. Page, M. Robert, H. Saito, A. Sastri, N. Sherry, T. Soutar, N. Sutherland, Y. Taira, F. Whitney, S. K. E. Wong, T. Yoshimura, (2004): The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature*, **428**, 549-553.
- Gamo, T., E. Nakayama, K. Shitashima, K. Isshiki, H. Obata, K. Okamura, S. Kanayama, T. Oomori, T. Koizumi, S. Matsumoto, H. Hasumoto, (1996): Hydrothermal plumes at the Rodriguez triple junction, Indian ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 261-270.
- Gamo, T., H. Masuda, T. Yamanaka, K. Okamura, J. Ishibashi, E. Nakayama, H. Obata, K. Shitashima, Y. Nishio, H. Hasumoto, M. Watanabe, K. Mitsuzawa, N. Seama, U. Tsunogai, F. Kouzuma, Y. Sano (2004): Discovery of a new hydrothermal venting site in the southernmost Mariana Arc: Al-rich hydrothermal plumes and white smoker activity associated with biogenic methane. *Geochem. Jour.*, **38**, 527-534.
- Okamura, K., H. Kimoto, K. Saeki, J. Ishibashi, H. Obata, M. Maruo, T. Gamo, E. Nakayama, Y. Nozaki (2001): Development of a deep-sea in situ Mn analyzer and its application for hydrothermal plume observation. *Mar. Chem.*, **76**, 17-26.
- Tsuda, A., S. Takeda, H. Saito, J. Nishioka, Y. Nojiri, I. Kudo, H. Kiyosawa, K. Imai, T. Ono, A. Shimamoto, D. Tsumune, T. Yoshimura, T. Aono, A. Hinuma, M. Kinugasa, K. Suzuki, Y. Sohrin, Y. Noiri, H. Tani, Y. Deguchi, N. Tsurushima, H. Ogawa, K. Fukami, K. Kuma, T. Saino (2003): A mesoscale iron enrichment in the western Subarctic Pacific induces a large centric diatom bloom. *Science*, **300**, 958-961.
- Yuan, W. and J. Zhang (2006): High correlations between Asian dust events and biological productivity in the western North Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L07603, DOI: 10.1029/2005GL025174.

1.1.6. 溶存有機物計測センサー

溶存有機物は海洋の物質循環像を構築する上で重要な構成成分のひとつであるが、未だその収支の定量化は困難な研究課題である。この量的指標である溶存有機炭素濃度のセンサーを用いた4次元観測は極めて重要であるが、そのようなセンサーは現在のところ存在せず、今後の開発が望まれる。一方、溶存有機物中には紫外～可視領域の光を照射すると蛍光を発する成分（蛍光性溶存有機物）が存在する。従って、クロロフィルセンサーと同じ原理の蛍光センサーを用いることで、蛍光性溶存有機物の4次元観測を容易に行える。近年、溶存有機物用蛍光センサー（CDOMセンサー）がWET Labs, Turner Designs, TriOSなどから市販されており、陸域水圏および沿岸域での使用例が報告されている（e.g., Chen and Gardner, 2004; Spencer *et al.*, 2007）。既存のCDOMセンサーを用いることにより、主に土壌由来腐植物質を検出することができるため、沿岸域にお

いては、陸起源有機物の挙動を評価できる可能性がある。また、上記 CDOM センサーとは異なる波長域に励起源・検出部を有するセンサーを利用することで、主に自生性であるタンパク質様蛍光の検出も可能となる。すなわち、複数の光学センサーを用いることにより、起源および反応性の異なる溶存有機物を同時に評価する事も可能であり、多波長型 CDOM センサーの開発も望まれる。多波長型 CDOM センサーを沿岸域の観測プラットフォームに組み込むことで、溶存有機物の起源や反応性を考慮した物質循環および生態系の評価が期待される。

一方、外洋域では、蛍光性溶存有機物に占める陸起源腐植物質の割合は小さく、ほとんどは自生性の海洋性腐植様蛍光物質である。海洋性腐植様蛍光物質は生成後、光化学的に分解するものの、生物学的には難分解であると考えられている (Yamashita and Tanoue, 2008)。また、有光層以深において、海洋性腐植様蛍光強度と見かけの酸素消費量との間には直線関係が確認されており (e.g., Hayase and Shinozuka, 1995; Yamashita and Tanoue, 2008)、その直線関係の切片は preformed 栄養塩と同様に水塊が沈み込む前の海洋性腐植様蛍光強度を示す。すなわち、溶存酸素センサーと同時に CDOM センサーを外洋域の観測に適用することにより、物理循環場の解析などへの応用が期待される。現時点では観測結果はほとんどないが、CDOM センサーによる外洋域の観測データを積み重ねて行くことにより、海洋性腐植様蛍光強度を新たな生物地球化学的パラメータとして確立できるかもしれない。尚、CDOM センサーの外洋域への適用にあたっては、既存 CDOM センサーの 10~100 倍程度の精度がある事が望ましく、CDOM センサーの改良・開発も今後の重要な課題である。

引用文献

Chen, R.F. and G. B. Gardner (2004): High-resolution measurements of chromophoric dissolved organic matter in the Mississippi and Atchafalaya River plume regions. *Mar. Chem.*, **89**, 103-125.

Hayase, K. and N. Shinozuka (1995): Vertical distribution of fluorescent organic matter along with AOU and nutrients in the equatorial Central Pacific. *Mar. Chem.*, **48**, 283-290.

Spencer, R. G. M., *et al.* (2007): Diurnal variability in riverine dissolved organic matter composition determined by in situ optical measurement in the San Joaquin River (California, USA). *Hydrol. Process.*, **21**, 3181-3189.

Yamashita, Y. and E. Tanoue (2008): Production of bio-refractory fluorescent dissolved organic matter in the ocean interior. *Nature Geosci.*, **1**, 579-582.

1.1.7. 微生物学的計測センサー

海洋における物質動態を考えた時、特にマイクロ環境で生じる化学反応はそのほとんどが原核生物を主体とする微生物群集の代謝によるものであり、そこに化学と生物の境界線を設けることは不合理であろう。窒素の循環を例にとると、窒素固定、脱窒、硝化、アナモックス、タンパク質（有機態窒素化合物）合成あるいは分解など、いずれも微生物の代謝の結果として引き起こされている。従って、海水中の化学種を「化学的」に検出することに加え、物質循環に関与する微生物の時空間分布や活性を「生化学的」に検出することが不可欠である。このためには、環境（海水等）に生息する複数種類の微生物を簡便に分離し、未知の微生物をも追跡できる簡便な同定技術の開発が必要となる。次世代シーケンサーの著しい発展に加え、キャピラリー電気泳動とレーザーイオン化質量分析技術を組み合わせた極めて簡便かつ正確な環境中の微生物同定技術の開発が進められており (Shintani *et al.*, 2002, 2005; Teramoto *et al.*, 2007a and b)、近い将来、船上での

微生物分析は飛躍的な進歩が期待される（生物サブワーキンググループ報告を参照）。さらに特定の遺伝子やタンパク質をターゲットとしたプローブの開発（新規発光蛍光プローブなど; Aoki *et al.*, 2010a and b; Kim *et al.*, 2011）と超高感度の検出技術（水晶振動子など; Aizawa *et al.*, 2006）を組み合わせることにより、現場海水中で鍵種となる微生物の量や活性の自動計測技術のプラットフォーム（アルゴフロートなど）への展開が望まれる。

引用文献

- Aoki, H., A. Kitajima and H. Tao (2010): Electrochemical sensor array chips for multiple gene detection, *Sensor. Mater.*, **22**, Special Issue, 327-336.
- Aoki, H., A. Kitajima and H. Tao (2010b): Label-free and 'signal-on' DNA detection using a probe DNA terminated with ferrocene and β -cyclodextrin, *Supramol. Sci.*, **22**, 455-460.
- Kim, S.B., Y. Takenaka and M. Torimura (2011): A bioluminescent probe for salivary cortisol, *Bioconjugate Chem.*, **22(9)**, 1835-1841.
- Shintani, T., M. Torimura, H. Sato, H. Tao and T. Manabe (2005): Rapid separation of microorganisms by quartz microchip capillary electrophoresis, *Anal. Sci.*, **21**, 57-60.
- Shintani, T. K. Yamada and M. Torimura (2002): Optimization of a rapid and sensitive identification system for *Salmonella enteritidis* by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence, *FEMS Microbiol. Lett.*, **210**, 245-249.
- Teramoto, K., H. Sato, L. Sun, M. Torimura and H. Tao (2007a): A simple intact protein analysis by MALDI-MS for characterization of ribosomal proteins of two genome-sequenced lactic acid bacteria and verification of their amino acid sequences, *J. Proteome Res.*, **6**, 3899-3907.
- Teramoto, K., H. Sato, L. Sun, M. Torimura, H. Tao, H. Yoshikawa, Y. Hotta, A. Hosoda and H. Tamura (2007b): Phylogenetic classification of *Pseudomonas putida* strains by MALDI-MS using ribosomal subunit proteins as biomarkers, *Anal. Chem.*, **79**, 8712-8719.
- Aizawa, H. Y. Gokita, J.W. Park, Y. Yoshimi and S. Kurosawa (2006): Antibody immobilization on functional monolayers using a quartz crystal microbalance, *IEEE Sensors J.*, **6**, 1052-1056.

1.1.8. 粒子計測センサー

海水中の懸濁粒子・沈降粒子は、海洋の物質を系から除去し再循環させる重要なキードライバーである。海水中の粒子計測センサーで既に確立しているものとして、懸濁物質の粒径スペクトルの観測を海中現場で行うシステム、LISST (Laser In Situ Scattering and Transmissometer)が挙げられる (Traykovski *et al.*, 1999)。この原理は、レーザー回折を基に、水中の懸濁物質による散乱光の角度強度分布を記録し、この分布を粒子濃度、粒径スペクトルに変換するものである。透過度計としても使用可能であり、海水中の粒子の鉛直分布、その時系列変化、沈降速度計測に貢献しており、既に市販化されている。

引用文献

- Traykovski *et al.* (1999): A laboratory evaluation of the laser in situ scattering and transmissometry instrument using natural sediments. *Marine Geology*, **159**, 355-367.

1.1.9. プランクトン計測センサー

プランクトンの観測・計測は海洋学研究の原点と言っても過言ではなく、古くから行われてお

り、現在でもネットサンプリングは主に行われている重要な計測項目である。プランクトン計測センサーとして既に確立され実用化されているものとして、以下の2つが挙げられる。

VPR (Visual もしくは Video Plankton Recorder) : プランクトンの研究は通常ネットサンプリングで行われているが、本装置は海中を曳航または垂直に移動される際に、浮遊するプランクトンの画像を高速撮影するものである (Iwamoto *et al.* 2001)。1秒間に十数回点滅する高速ストロボフラッシュライト、デジタル CCD カメラ、ハードディスク、CPU、水中バッテリーケース等で構成されている。得られた画像データをあらかじめ準備されたデータベースと照合して画像解析、プランクトンの同定・定量を行なうものであり、既に市販化されている (例えば <http://www.whoi.edu/instruments/viewInstrument.do?id=1007>)。現在、同装置による海中の懸濁・沈降粒子 (マリンスノー) 解析も試みられている。現状は粒子の大きさ、形状の解析のみであるが、将来的には粒子の“色”の解析から、粒子の化学組成の推定も期待されている。

LOPC (Laser Optical Plankton Counter) : 現場において、およそ 7cm x 7cm x 0.1cm の測定部に導入された海水にレーザー光を照射、100 μ m 以上の海水中のプランクトン、粒子をホログラム撮影することができ、画像解析からプランクトンの種同定、定量を行うことが可能で、既に市販されている (例えば <http://www.brooke-ocean.com/lopc.html>; Herman *et al.*, 2004; Checkley *et al.*, 2008)。

引用文献

Herman, A.W., *et al.* (2004): The next generation of Optical Plankton Counter: The Laser-OPC. *Jour.*

Plank. Res., **26**, 1135-1145.

Iwamoto, S., *et al.* (2001): REFLICS: Real-time flow imaging and classification system. *Mach. Vis. Appl.*,

13, 1-13.

Checkley, D. M., *et al.* (2008): Assessing plankton and other particles in situ with the SOLOPC. *Limnol.*

Oceanogr., **53**, 2123-2136.

1.1.10. 一次生産計測センサー

一次生産測定には植物プランクトンの培養が必須であり、これまでは酸素法、炭素同位体法 (^{14}C もしくは ^{13}C) が主に行われてきたが、近年は培養することなく瞬時に一次生産を測定できる高速フラッシュ励起蛍光光度法 (FRR 法) が開発されている (Raateoja, 2004)。この原理は、暗所に適応させた植物プランクトンに対して光合成に有効な光を照射し、光合成電子伝達系 (PSII) の電子受容体を酸化した状態から還元した状態へと変化させて、生体内クロロフィル蛍光の誘導曲線を描かせるものである。

この FRR 法に基づく測定装置 FRRF (Fast Repetition Rate Fluorometry) は既に市販化されている。FRRF は、海水中で光源を高速 (高い周波数) で点滅させて、光源から出射される光を海水中の植物プランクトンに対して照射、植物プランクトンが発するクロロフィル蛍光を光電子増倍管で受光検知し、受光検知出力に基づいて植物プランクトンの PSII のパラメータを測定するものであり、これによって総一次生産が測定される。これまでに、係留系に設置して、高分解能な総一次生産データを得ているものがある (例えば、才野 CREST の結果) が、機材が高額で大型であるため、高分解能な空間的展開には至っていない。

引用文献

Raateoja (2004): Fast repetition rate fluorometry (FRRF) measuring phytoplankton productivity: A case study at the entrance to the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Boreal Environment Research*, **9**, 263-276.

1.1.11. 光学式セディメントトラップ

海水中の沈降粒子は、海洋の物質循環像を描き出す上で重要な要素であり、これを捕集する装置がセディメントトラップである。これまでは、一定期間、現場に係留した後、これを回収し、捕集された沈降粒子を研究室に持ち帰り分析を行ってきた。しかし、膨大な経費と労力、かつ煩雑な作業を伴っており、時空間的高分解能データを得るためのネックになっている。これを克服する手段として、現在、光学的セディメントトラップ (Carbon explorer) が開発されている。

この装置は、沈降粒子を画像撮影し粒子沈降量を光学的に推定するもので、形状はプロファイリングフロート様である。その概要は以下のとおり。任意の深度を漂流しながら数時間から一日程度、沈降粒子を透明な底を持つ測定室に捕集する。透明底越しにCCDカメラにより捕集された粒子を撮影し、画角の被服率から沈降粒子量を推定する。また偏向撮影 (複屈折撮影) することで炭酸カルシウム粒子のみを撮影することも可能である。測定終了後はポンプにより捕集粒子を廃棄し、次の観測モードへ移行する。南極海の鉄散布実験時、鉄散布後に現場海域に投入。船が現場から離脱後、沈降粒子が増加する様子を記録することに成功している (Guay and Bishop, 2002; Bishop *et al.*, 2002; Bishop *et al.*, 2004; Bishop and Wood, 2009)。

引用文献

- Guay, C. K. H., and J. K. B. Bishop (2002): A rapid birefringence method for measuring suspended CaCO_3 concentrations in seawater. *Deep-Sea Research I*, **49**, 197–210.
- Bishop, J. K. B., *et al.* (2002): Robotic Observations of Dust Storm Enhancement of Carbon Biomass in the North Pacific. *Science*, **298**, 817–821.
- Bishop, J. K. B., *et al.* (2004): Robotic Observations of Enhanced Carbon Biomass and Export at 55S During SOFeX. *Science*, **304**, 417–420.
- Bishop, J. K. B. and T. D. Wood (2009): Year-round observations of carbon biomass and flux variability in the Southern Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, **23**, GB2019, doi:10.1029/2008GB003206.

1.1.12. 化学センサーについての総合的議論

海洋の化学センサーのハイビジョン化の展開にとって必須項目は、(1)高精度、(2)高確度、(3)高応答性、(4)耐久性、(5)小型化(小電力を含む)、(6)安価が求められる。(1)と(2)を保証するためには、船舶観測によるこれまでの採取・分析・解析データと比較・検討することで、センサーの高精度・高確度の検定を行う必要がある。しかし、これだけでは、従来の熟練専門家データの域を出て居らず、時空間高分解能なデータによるハイビジョン化は実現できない。このためには、(3)から(6)の項目のクリアは必須である。

また、センサー開発・展開には資金面・人的資源の確保も欠かせない。既存センサーの高精度化・高応答化・小型化、あるいは、現有原理のセンサーへの新規展開・開発にはこれまでの科研費の予算枠では賄うことが困難である場合が多く、学会のバックアップの下、民間との共同研究も視野に入れ新規研究費枠を確保する必要がある。さらに、センサーの開発には時間がかかるのはもちろんのこと、そのセンサー検定にはやはり高度な専門知識が必要とされる。同様に、時空間的高分解能データの蓄積には研究面とモニタリング面の両面がある。特にモニタリングに関わる人材について、研究という点での評価がマイナスとなる可能性があり、現在のような人材評価ではモニタリング作業に従事するものの減少が懸念される。このため、他分野の連携も視野に入

れ、このような人材を育てる環境の整備とともに、従来の論文業績一辺倒の評価ではない研究環境と地位の確保が必要となろう。

センサーが開発された場合の展開として、単体でセンサーを使用することは稀でその多くはプラットフォームに搭載し、物理・生物パラメータとともに、化学センサーの統合的観測を行うことが想定される。プラットフォームとして考えられるものとしては、(a) 船舶・CTD への搭載、(b) プロファイリングフロート・グライダーなどのラグランジェ的プラットフォーム、(c) 係留系・定点自動観測ブイなどのオイラー的プラットフォームが挙げられる。上記のセンサー必要項目(1)-(6)がすべて満たされていれば、どのプラットフォームへの展開も可能であるが、観測時点でのセンサー開発段階に応じて、プラットフォームを選ぶ必要がある。

最後に、センサー開発・展開がなされた後には、積極的なデータ公開はハイビジョン化を目指すためには必須である。さらに、新規の研究展開や、センサーデータとの比較を行う上で、研究観測船による従来の観測は欠かすことができず、研究観測船研究とセンサー展開は両輪であることを決して忘れてはならない。

1.2. 4次元観測のプラットフォーム

1990年代以降の気候変動に関する研究の進展により、海洋の物質循環は長期的には定常状態ではなく、温暖化に伴う遷移状態にある事が明らかになった。このような海洋環境の遷移を把握し将来を適切に予想するために、海洋環境の観測データの全球的、継続的なモニタリングの必要性が急速に高まっている。こうしたモニタリングは海洋環境の空間変動と時間変動を分離し得るだけの時空間分解能を併せ持つ必要があるため、全海洋をカバーする高密度観測網の整備が必要となる。

また海洋生態学および水産学分野における研究の進展により、海洋生態系の多様性が小さい時空間スケールの環境多様性に大きく依存することがはっきりとしてきた。栄養塩や酸化還元環境、pHなどの化学環境の多様性も同様に生物多様性に大きく寄与している。こうした生物多様性を左右する環境多様性の時空間スケールは、沿岸や外洋の高生産海域では特に非常に小さくなるため、これらの海域では上述のような長期的海洋遷移を把握するため以上に小時空間スケールの海洋環境観測が必要となる。

上記で求められているような高時空間分解能の観測は、調査船観測だけでは到底実現できないため、主に2000年代以降、調査船観測を補完するための無人で展開が可能な海洋観測プラットフォームが多数開発されてきた。特に海洋物理分野ではアルゴフロートの全球展開の成功により、観測時空間密度の大幅な向上に成功しているが、海洋化学的な測定項目は陸上・船上での分析操作や大容量の試料取得が必要なものが多い事から、船舶以外の観測プラットフォームを用いた全球観測システムの構築は大きく立ち後れているのが現状である。それでも、化学観測に適応可能な観測プラットフォームの基礎技術は以下に述べる通り、数多く開発されてきている。今後個々の技術について開発を強力に進展させ、各技術の特性を明確化させるとともに、全球をカバーする高時空間分解能の海洋化学観測網を構築するための、海域、観測項目毎に展開すべき観測プラットフォームのベストミックスを検討・決定する必要がある。

1.2.1. 基礎技術の開發現状

プロファイリングフロート： 海面から水深 2000m まで自動昇降を繰り返しながら漂流するフロートで、水温、塩分センサーが標準装備されている。国際アルゴ計画のもと、既に全海洋で 3600 個以上のフロートが投入され、100 万プロファイル以上のデータが収録されている。既存展開数が最大の観測プラットフォームである。展開数が多いことから観測時空間密度の向上には最も即効性のある観測プラットフォームであるが、搭載する測器の重量と使用電力量に限りがあるため、適用可能な科学観測器は軽量の化学センサーに限られる。このプラットフォームを用いた化学観測としては、溶存酸素センサー付きフロートの展開が既に開始されている他、硝酸センサー、pH センサー等のフロートへの適用が試験運用段階にある。

水中グライダー： 有翼式フロートであり、プロファイリングフロートと同様に海洋中で自動昇降を繰り返すが、昇降の際に筐体や翼の姿勢を制御することによって指定した方向に水平移動をする事が可能である。1 台で 3~5 年、最大航続距離 4 万 km 程度の観測が可能であり。搭載可能な測器の重量と使用電力量もプロファイリングフロートに比べれば大きい、基本的にはセンサー観測のみが適用範囲である。既に米国の 3 社で商業販売が開始されており、米国、ヨーロッパを中心に急速な普及が始まっているが、日本においてはまだ数台が試験的に導入されている段階に留まっている。

AUV (Autonomous underwater vehicles)： モーター推進の完全自律型無人潜水機であり、海洋工学分野や軍事分野で旧来から使用されてきたが、近年になりこのシステムの海洋環境調査への応用が様々な研究機関で試みられている。特にモンレー海洋研究所が開発中の大型 AUV は、1000km 以上の航続距離と航行中の採水機能を備えており、港湾から半径 500km 以内の近海域であれば、無人で採水観測を行って試料を持ち帰ることが可能である。

篤志貨物船 (VOS) による表面観測： 無人観測プラットフォームではないが、商業貨物船に表層環境自動モニタリングシステムを搭載し、航路上の海洋環境調査を行う事が 90 年代から実用化されている。原理的に海洋表面の観測しかできないが、測器の積載容量・使用電力量の制限をほぼ受けないため、化学センサー以外にも各種の自動観測装置を搭載する事が可能である。更に貨物船側の協力を得られる場合には、乗務員による採水試料の定期採取も可能である。既に北太平洋においては、海洋表層二酸化炭素分圧と表層栄養塩の 90 パーセント以上のデータはこの篤志貨物船によって得られたものとなっている。

係留式プラットフォーム： 海洋上の定点に係留系を設置して海洋観測を行う方法では、各種の化学センサーによる観測や海水、懸濁粒子、沈降粒子等の時系列自動採取が可能である。海底から海表面まで緊張係留させたワイヤーに沿って自動昇降するセンサーシステム（自動昇降センサー）では連続的な鉛直プロファイルの時系列観測も可能だが、海面漁業やバンドリズムの影響が大きい海域、また気象・海象条件の厳しい海域では、海底から推進 100-300m まで緊張係留された係留系上に水中ウインチを設置し、亜表層から海表面までを定期的にセンサー・採水ユニットを昇降させる昇降ブイシステムがより有効である。これらの係留式プラットフォームでは大容量のバッテリーを装備できるため、FRRF センサーによる一次生産力測定や、栄養塩の現場自動観測システム等の浮遊式プラットフォームでは不可能な大型自動測器を搭載できる利点がある。

中性浮力セディメントトラップ： 海洋浅層域における沈降粒子のモニタリングには、これまで漂流型セディメントトラップが多く使用されてきたが、この方式は 1) 波浪の影響により海中のトラップが上下する、2) 流れに必ずしも追従しない、3) (多くの場合) 蓋がない、等の欠点がある。そこで近年、自己浮力が調整できるプロファイリングフロートに筒状あるいは円錐型の蓋付きセ

ディメントトラップを搭載した中性浮力セディメントトラップが開発され、欧米で数回の実用例がある (Valdes and Price, 2000; Lampitt *et al.*, 2008)。現在は数日間の「放流」で一回のサンプリングであるが、将来的には数ヶ月の放流で複数 (時系列) サンプリングが可能となるようなシステムも考案中である。

海底観測プラットフォーム: 海底堆積物や海底直上環境の自動観測プラットフォームとして、間隙水および直上水用の各種化学センサーや直上水、懸濁物、沈降粒子の採取システム、海底インキュベーション用のチャンバーシステムを搭載した「海底モニタリングランダー」を海底に接地係留させるシステムが商業販売されている。国内でも散発的に短期モニタリングとして使用されているが、定常的なモニタリングに使用された例は未だ存在していない。

NEPUTUNE システム: 陸上ステーションから延長数 100km~数 1000km にのぼる電源・通信ケーブルを海洋底に敷設し、その上に各種の係留型観測機器 (化学センサーおよび採水システム付き自動昇降ブイ、流向流速計、ADCP、音響トモグラフィ、プランクトンカメラ等) および海底接地型観測機器 (海底観測プラットフォーム、地震計、重力計等) を多数配置させた有線式総合海洋環境モニタリングシステムである。外洋に接地された NEPUTUNE システムの他に、沿岸域に接地されたより小規模なシステムがカナダ (VENUS システム) および米国 (MARS システム) に存在する。日本には地震および地殻変動計測のための有線システム DONET が存在しているが、これに海洋環境測器群を増設すると同様のシステムになる。

引用文献 (今のところ中性浮力セディメントトラップ関係のみ)

Valdes and Price (2000) A neutral buoyant upper ocean sediment trap. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* **17**, 62- 68.

Lampitt *et al.*, (2008) Particle export from the euphotic zone: estimates using a novel drifting sedimenttrap, Th-234 and new production. *Deep-Sea Research Part I*, **55** (11),1484-1502.

1.2.2. 今後の発展

外洋域においては、既に実用化されている、あるいは間もなく実用化される化学センサー搭載プロファイリングフロートの迅速な展開に加えて、次世代の外洋域無人観測プラットフォームである水中グライダーの国内普及に重点を置くことが、最も即効性のある化学観測時空間密度の増加戦略である。ただしセンサー化が不可能な化学観測項目はこれらのプラットフォームが利用できないので、重要な海域には各種の係留型自動観測プラットフォームを展開させ、多項目の化学モニタリングを実施できる体制が必要である。

最も時空間変動の大きい海洋表層環境については、これに加えて採水観測可能な篤志貨物船の数を更に増加させる事により、センサー観測が不可能な化学観測項目についても技術的な困難を伴わずに観測時空間密度を向上させる事ができる。ただし、定期貨物船の航海頻度が極端に少ない南太平洋や極域では篤志観測船による観測は行いう事が出来ないので、上記の係留型自動観測プラットフォームによる表層の定期観測がより重要になる。

沿岸域では AUV による定期的な海水採取や、NEPUTUNE システムの様な有線係留系観測を用いて外洋より稠密な科学データを取得出来る可能性が有る。しかし外洋域に比べて物質の濃度やフラックスの時空間変動が著しいので、測定精度や分解能よりも時空間的な観測密度に重きを置いて推進すべきである。海水中の pCO_2 を例にとってみると、外洋域においては ± 1 ppm 以下の精度が要求され、この性能を満たす連続計測システムの構築には技術的にも費用の面からも解決す

べき課題が多い。一方、日変動が数 100 ppm にも達する沿岸海域では、はるかに廉価なシステムの導入で十分な可能性がある。沿岸海域の複雑でダイナミックな物質動態の把握に最適な観測システムを構築するには、求められる性能（精度）と掛かる費用のバランスを十分に検討すること、そしてその検討に必要な基礎データの蓄積を進めてゆくことが重要である。

底層環境については、外洋においても沿岸においても継続的なモニタリング観測は殆ど行われていないのが現状であり、特に底層と表中層のリンクが大きい沿岸域において、早急に試験的な底層環境の継続モニタリングを開始する必要がある。

外洋、沿岸、底層のいずれにおいても、無人観測プラットフォームによる化学観測を展開維持していくための共通の問題として校正の問題が有る。化学センサー観測による確度の確保は一般に非常に難しく、特に海洋展開後の経時的なセンサーのドリフトについては定期的な調査船による同時観測の実施により、適宜補正していく必要がある。また濃度等の現存量については無人観測プラットフォームによる観測や試料採取がだいぶ現実的になってきた観があるが、一次生産による生元素の消費速度や有機物のバクテリア分解による再生速度など、物質のフローに関してはまだまだ無人プラットフォームによる観測は非現実的な状況にある。このため、無人観測プラットフォームの展開は調査船調査の展開とのバランスを常に考慮しつつ進める必要がある。単純に校正の問題だけを考えても、無人観測プラットフォームの数が増すだけ調査船調査の必要は並行して大きくなる。

2. 物質循環の未説明プロセス

2.1. 有機物

生物ポンプの主役ともいえる生物起源有機物粒子は、まさしく海洋の物質循環のキーパラメータであり、20 世紀における海洋有機物研究の花形であった。現在でもなお、全容解明には至ってはいないものの、その動態や性状に関する膨大な情報がこれまでに得られている。

一方、溶存態有機物の研究が本格的に始まったのは、20 世紀の終わり 1990 年代に入ってからであり、未だにその化学的実体や物質循環における機能については未解明な点が多く残されている。溶存態有機物は、物質循環における役割が粒状有機物に比べて明らかに多様であり、特に、単独ではなく有機物以外のパラメータの循環プロセスと共役する部分が多い。例えば、現代の海洋生態学を支える重要な基礎概念の一つ「微生物食物連鎖」では、溶存有機物はその起点となり、その利用性が食物連鎖全体を制御していることは広く知られている。また、微量金属元素に対するリガンド（有機配位子）として、それらの挙動を制御し、さらにはそれが生物生産への制御にもつながっていることも理解され始めている。あるいは、陸起源由来の物質、元素が海洋へ輸送される際の主要な化学形態（あるいはキャリア）としての重要性も指摘されている。しかし、このように溶存有機物が海洋の物質循環全体にわたり多様で且つ重要な機能を果たしていることが認識されている一方で、これまでに得られている情報量はあまりに不足している。本章では、このような背景のもと、海洋の有機物プールの大部分を占める溶存有機物を中心に、今後の有機物研究に対するいくつかの方向性、戦略についてまとめることにする。

2.1.1. 海洋有機物の全容（化学形）解明 Censuses of Marine Organic Matter (CoMOM)

海水中の有機物は大気 CO₂ に匹敵する炭素リザーバーであるが、その化学形に関する知見は圧倒的に不足している。核磁気共鳴分析法や各種分光分析法など従来の機器分析手法も、有機物の詳細を解明するには至っていない。一部の構造タンパク質がその起源生物も含めて同定されているものの、海洋有機物全体から見れば絶望的に断片的である。海洋の有機物（炭素、栄養塩）動態というパズルを解くためには、一片一片のピース（個々の有機物）を見極め、その目録作りをすることがこれからの海洋生物地球化学の発展の上で欠かせない作業である。

近年、MALDI-TOFMS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization [マトリックス支援レーザー脱離イオン化] – Time of Flight Mass Spectrometry [飛行時間型質量分析法]) などの発展により、従来では適用の難しかった高分子有機物の質量分析が可能になってきている。また微量の有機物を、例えば生きている細胞の状態のまま 3次元構造解析が可能な X線自由電子レーザー (XFEL) 分析も開発されている。我が国は世界でも唯一、共同利用可能な XFEL 施設として SACLA を有しており、海洋有機物研究に適用すれば世界に対して大きくリードできる状況にある。これらの最新手法を用いるにしても、当面は海水の大量サンプリングやそのハンドリング（濃縮等）技術の展開は不可欠である。海洋ハイビジョン化による 3D、4D 情報の蓄積に加え、研究船や観測ステーションによる詳細プロセス研究との連携により海洋有機物の全容解明が期待される。

2.1.2. 外洋域における陸起源有機物貢献の再評価

海洋溶存有機物は、地球表層における最大級の還元型炭素プール（およそ 700 PgC）を構成する。その巨大なプールの 90% 程度は生物学的に難分解な成分により構成されており、難分解性成分が海洋溶存有機物プールの消長を決定する。陸域から海洋へは河川を通して、年間 0.4 PgC の陸起源有機物が供給されている。海洋溶存有機物の平均年齢が 2,000-6,000 年である事を考えると、陸起源有機物は溶存有機物中難分解性成分の起源の一つと考える事ができる。しかし、リグニンフェノール濃度（高等植物のバイオマーカー）から見積もった海洋溶存有機物中に占める陸起源有機物の割合が 3% 以下である事 (Opsahl and Benner, 1997; Hernes and Benner, 2002; 2006)、溶存有機炭素の安定炭素同位体比が -20 から -23‰ の値を示す事 (Bauer, 2002) から、現時点では、陸起源有機物は海洋溶存有機物中にほとんど存在しないとされている。ただし、これらのパラメータを測定するには高い技術が必要であり、研究例は極めて限られている。従って、リグニンフェノールおよび安定炭素同位体比の簡便な分析法を確立し、様々な海域において、これらの分布を評価する必要がある。一方、陸起源有機物の除去過程に関しても十分な理解が得られているとは言い難く、沿岸域で集中的な観測を実施すると共に、プロセス研究を積み重ねる必要がある。また、新たな陸起源有機物のバイオマーカーを模索し、それを適用する事により、海洋における陸起源有機物動態に関して、異なった視点から評価を行う事も重要である。陸起源有機物の供給経路に関しても、従来は河川からの供給が主に評価されて来たが、大気からの供給経路も評価する必要がある。

引用文献

- Hernes, P.J. and R. Benner, (2002) Transport and diagenesis of dissolved and particulate terrigenous organic matter in the North Pacific Ocean. *Deep-Sea Research I* 49, 2119-2132.
- Hernes, P.J. and R. Benner, (2006) Terrigenous organic matter sources and reactivity in the North Atlantic Ocean and a comparison to the Arctic and Pacific oceans. *Marine Chemistry* 100, 66-79.

- Bauer, J.E. (2002) Carbon isotopic composition. p. 405-453. In *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, ed. by Hansell, D. and C. A. Carlson, Academic Press, New York
- Opsahl, S. and R. Benner (1997) Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature* **386**, 480-482.

2.1.3. 海水中の金属に対する有機配位子

植物プランクトンの成育に対する鉄の重要性は、近年の数多くの研究によって明らかにされてきた (Boyd and Ellwood, 2010)。しかし、鉄の有機錯体、特にその有機配位子がどのような化合物であるかという点はほとんど解明されていない。海水中には、鉄と極めて安定度定数の高い錯体を生成する配位子が存在するため (Gledhill and van den Berg, 1994; Rue and Bruland, 1995)、当初は鉄と特異的に強い錯生成能を持つシデロフォアがこの配位子であろうと予想された。しかし、近年、海水中のシデロフォアを分析する方法が開発され、大西洋において実試料を測定したところ、シデロフォアは 2 - 12pM 程度しか検出されなかった (Mawji *et al.*, 2008)。数百 - 千 pM レベルの鉄と錯生成するにはあまりに微量であった。このため、有機配位子の正体については、未だ不明のままとなっている。生物体の分解 (Sato *et al.*, 2007)、腐植物質の生成 (Laglera and van den Berg, 2009) など様々な過程が指摘されているが、有機配位子生成の主たる過程は解明されていない。海水中に存在する鉄のうち、どの程度を生物が利用できるかという問題は、海洋の生物生産にとって重要である。近年の質量分析法の進歩は著しいため、これらの最新の分析法を駆使して海水中の有機配位子の構造解明が精力的に進めることが期待される。この問題は国際的にも認識されており、SCOR に「Organic Ligands: A Key Control on Trace Metal Biogeochemistry in the Ocean」という WG が設置され (SCOR WG139)、これまでの知見が集約されつつある。日本からも廣瀬勝己会員 (上智大学) が Full Member として参加している。

引用文献

- Boyd, P. W. and M. J. Ellwood (2010): The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nature Geosci.*, **3**, 675-682, doi:10.1038/ngeo0964, 2010.
- Gledhill, M. and C. M. G. van den Berg (1994): Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.*, **47**, 41-54.
- Mawji, E., M. Gledhill, J. A. Milton, G. A. Tarran, S. Ussher, A. Thompson, G. A. Wolff, P. J. Worsfold, E. P. Achterberg (2008): Hydroxamate Siderophores: Occurrence and Importance in the Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8675-8680.
- Laglera, L. M. and C. M. G. van den Berg (2009): Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, **54**, 610-619.
- Rue, E. L. and K. W. Bruland: Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Mar. Chem.*, **50**, 117-138.
- Sato, M., S. Takeda, K. Furuya (2007): Iron regeneration and organic iron (III)-binding ligand production during in situ zooplankton grazing experiment. *Mar. Chem.*, **106**, 471-488, 2007.

2.1.4. 微細環境における有機物分解過程の解明

有機物の再無機化の多くは、細菌や古細菌、ウイルスなどの微生物による複雑な分解過程を介

している。海洋における有機物の生成・分布は局在的であるため、微生物による再無機化はその微生物の周りの微細環境に大きく左右される。例えば、溶存有機物の排出に対して運動性・走化性をもつ微生物が素早く反応すること (Fenchel et al., 2002), TEP やマリンスノーには海水に比べて高密度の微生物が付着しており、再無機化のホットスポットを形成していることが知られている。乱流による有機物の分配の影響 (Taylor and Stocker, 2012) や、菌体外酵素の短期変動 (Allison et al., 2012) などの研究も進みつつある。このような微細環境における有機物と微生物の相互作用の変化が、海洋物理や大きなスケールの物質循環とどのような関係にあるのか (Stocker, 2012), そしてそれらが今後どのように変化する可能性があるのかという点について、今後明らかにされる必要があるだろう。

引用文献

- Allison, S. D., Y. Chao, J. D. Farrara, S. Hatosy, and A. C. Martiny (2012): Fine-scale temporal variation in marine extracellular enzymes of coastal southern California. *Frontiers in Microbiology*, **3**, doi: 10.3389/fmicb.2012.00301.
- Fenchel, T. (2002): Microbial behavior in a heterogeneous world. *Science*, **296**, 1068-1071.
- Stocker, R. (2012): Marine microbes see a sea of gradients. *Science*, **338**, 628-633.
- Taylor, J. R. and R. Stocker (2012): Trade-offs of chemotactic foraging in turbulent water. *Science*, **338**, 675-679.

2.1.5. 今後の海洋有機物の研究展開に関するその他の視点

(1) 化学的実体

溶存有機物の大部分は微生物分解に抵抗性を示す難分解性の画分であり、そのプールが存在することによって、潜在的に大気中の二酸化炭素ガスの量が緩衝されていることが、近年広く指摘され始めている。そのメカニズムに対し、「微生物炭素ポンプ」という概念が提唱され、国際的な研究プロジェクトも動き始めたが、それについては別章で述べることにする。ここでは、溶存有機物の起源や続成過程に対する理解を深化する上で不可欠な、新しい技術の導入について少し補足しておきたい。

難分解性溶存有機物のプール全体に対する陸起源有機物の寄与は、今のところマイナーであるというのが統一された見解であるが (2.1.2 参照), 確実な証拠が全て揃っていないわけではない。また、溶存有機物に与えられている数千年という ^{14}C 年代測定に基づく年齢も、あくまで平均値に過ぎない。このような、20 世紀の研究によって示されてきた溶存有機物全体に対する平均像は、「溶存有機物とは何か」を教えてくれたが、「何故そうなっているのか」に対する解は全く得られていないのである。従って、今後の研究の一つの進むべき方向としては、これまで主としてバルクの有機物を対象に解析されてきたものを、特定な化合物群、あるいは分子レベルでの理解を進めていくべきことは当然といえる。具体的な例としては、分子レベルでの炭素・窒素の安定同位体比、あるいは、分子レベルでの ^{14}C 年代測定は、溶存有機物の起源や変質過程に関する情報、すなわち「何故そうなったか」の疑問に対する解へ、我々を確実に近づけてくれるであろう。それと並行して、有機物が実際に分解 (変質) している環境 (現場) を観察する技術を導入し (2.1.4 参照), これまでブラックボックス化していた有機物の分解過程に対しビジュアル化を進めることも望まれる。技術革新が目覚ましい、分子生物学や材料科学の分野では、有機物を 1 分子毎に観察する技術も確立されており、それらの技術導入も検討していく価値があるだろう。

一方、難分解性溶存有機物の研究の進展の障害となっているのは、その大部分が、一般的な生体有機化合物（アミノ酸、タンパク質、糖、炭水化物、脂質等）では同定できない未知化合物であるという事実であろう。この状態を打破するために 20 世紀後半に導入された NMR による官能基解析は、溶存有機物の化学的実体解明にブレークスルーをもたらしたのは間違いないが（2.1.1 参照）、結局は、その実体に対し、「xxx様の物質」という曖昧な記述を与えるだけに終わってしまっている。これに対し、今後は最先端技術の導入を進め（2.1.1 参照）、最終的に溶存有機物を「構造式」として正確に記述できるような努力を続けられない限り、次なるブレークスルーはやってこないであろう。逆に、これが実現されれば、溶存有機物の動態解明が飛躍的に進展するだけでなく、「炭素の隔離技術」、「未知なる生理活性物質の発見」など、他の研究分野への波及効果は計り知れないものがあるだろう。

(2) ポテンシャル栄養塩としての溶存有機物の評価

他章で記述されているように、近年におけるナノモル濃度レベルの栄養塩類の測定技術の導入は、従来「海の砂漠」と称されていた亜熱帯を中心とした貧栄養海域における生物生産機構の解明に、ブレークスルーをもたらした。ただし、そのようなナノモルレベルの栄養塩動態でも説明がつかないような、活発な生物生産が行われているのも、また、事実として明らかになっている。生物達は「海の砂漠」で、窒素やリンを一体どうやりくりしているのだろうか？我々は未だこの疑問に明確に答えられずにいるが、その答えの一つのポテンシャルが溶存有機物にある。すなわち、溶存有機態窒素・リンである。亜熱帯海域の有光層内には、溶存有機態窒素がおおよそ 4,000 nM、リンが 200 nM 存在していると言われている。仮にこの中の数%が生物に利用されることができるとしたら、それはナノモルレベルの栄養塩類を補うのに十分すぎる量といえる。これら、溶存有機態窒素・リンの生物利用性の解明は、「海の砂漠」で行われている生物生産機構の理解の深化に不可欠な要素といえるだろう。

(3) 溶存有機物プールの定常／非定常状態の解明

仮に、微生物炭素ポンプによって、人為起源炭素の一部が海洋の溶存有機物のプールに移入しているとするならば、そのプールの大きさは増大し非定常状態にある筈であり、また、それによって、海洋酸性化の進行は確実に減速されている筈である。現在、我々はこの重大な疑問には全く答えられずにいる。もちろん、このような間に答えるための戦略の王道、すなわち「高精度測定による長期モニタリング」は、当然、今後世界各地の海域において精力的に展開されなくてはならないが、明確な答えを得るためには長期の時間を要する。我々はこれに代わり、過去の溶存有機物プールの大きさの長期的変動を間接的に知るための、何らかのプロキシを開発する必要があるだろう。

(4) 陸起源物質のキャリアとしての溶存有機物の評価

微量元素の生物利用性は、その宿主（すなわち有機リガンド）である溶存有機物の動態と密接に関わっている（2.1.3 参照）。同様に、河川から海洋へ流入する陸起源の微量元素も、溶存有機物がそれらのキャリアとして重要な役割を果たしているものと考えられているが、その実態はまだ十分わかっていない。

一方、大河川の集水域では、活発な人間活動が営まれ、重金属や有機汚染物質、あるいは放射性元素などの様々な人気起源物質が排出され、河川を通じて海洋へ輸送されている。このうち溶存態の一部は、単体の化合物やイオンの状態だけでなく、河川水中に存在する溶存有機物と何らかの物理化学的な作用により結合した状態で輸送されることが考えられるが、そのメカニズムに

についてはほとんどわかっていない。粒子態で運ばれるものの大部分は沿岸域で沈降、除去されるのに対し、溶存態で輸送されるものは、相対的により安定して海洋内部へ運ばれる可能性が高い。汚染物質の海洋への輸送、拡散メカニズムに、天然の溶存有機物がキャリアとして関与している可能性は十分考えられ、有機汚染物質、重金属等の研究分野と連携し、新たな研究領域が開拓されることも期待される。

2. 2. 微量元素

2.2.1. 海洋における微量金属元素の存在状態とその生物利用性解明

クリーン技術と分析技術の進歩により、海洋における微量金属元素の分布が明らかになってきた。また、鉄をはじめとする金属（銅、亜鉛、コバルト、ニッケルなど）の、生物に対する必須栄養素としての役割も解明されつつある（例えば、Morel *et al.*, 2003）。今後も微量金属元素の供給・除去過程、生態系への影響に関する研究は継続されていくであろう。これらの知見は主に微量金属元素の全濃度をもとに得られている。しかし、海水中に存在する金属元素は、その存在状態によって海洋における挙動が異なる可能性が指摘されている。例えば、海水中の鉄の大部分は、有機錯体として溶存している（Gledhill and van den Berg, 1994; Rue and Bruland, 1995）。この有機錯体を形成した鉄のすべてを生物が利用できるとは限らない。また、有機錯体となった鉄は粒子による吸着除去作用を受けにくいと考えられている（Johnson *et al.*, 1997）。海洋における鉄の分布を再現するモデルにおいても、このような仮定を置いた方が分布を良く説明できるという結果が示された（Misumi *et al.*, 2011）。鉄以外にも、銅・亜鉛・コバルトなどは、海水中では大部分が有機錯体であると言われている（Coale and Bruland, 1988; Bruland, 1989; Ellwood and van den Berg, 2001; Saito and Moffett, 2001）。さらに、鉄の場合は、コロイド態も海水中に多く存在する（Nishioka *et al.*, 2001; Bergquist *et al.*, 2007）。このように、海水中の微量金属元素の存在状態は複雑であり、未だその全貌は把握されていない。海洋における微量金属元素の役割を解明するためには、存在状態に関する研究を進める必要がある。

微量金属元素の存在状態に関する研究が十分進んでいない原因は、その技術的な困難さに起因している。海水中の nM から pM という微量の金属元素について、操作中の形態変化を起こすことなく、存在状態別に定量することは極めて難しい。例えば、海水中の金属有機錯体に対して適用できる手法は、競争配位子を用いるカソーディックストリッピングボルタンメトリーやアノードイックストリッピングボルタンメトリーなど一部の電気化学的手法に限られており、現在も主流となっている。近年、疑似ポーラログラフ法（Baar and Croot, 2011）、Reverse Titration 法（Nuester and van den Berg, 2005）などの新しい方法が提案されており、従来の方法と組み合わせることによって多角的に研究を推進することが可能になりつつある。今後は、陸水の研究で用いられている手法（DGT 法、PML 法など、Sigg *et al.*, 2006）も海洋へ適用すべきである。また、有機物に対する非破壊型の質量分析法が格段に進歩したため、有機配位子の分子量や構造に関する詳しい知見が得られると期待される。一方、これまであまり注目されていなかった微量の無機配位子（フッ化物イオン、リン酸イオン、硫化物イオン、ケイ酸など）と微量金属元素との錯作成（Byrne, 1996）についても、新しい技術を取り入れることによって検討していく必要がある。

新しい技術を開発し、海水中の微量金属元素の存在状態に関する知見を深めるための研究を推進すべきである。この存在状態に関する研究では、状態が変化する前に試料を処理・分析する必

要があり、大型研究船の実験室の利用が不可欠である。さらに、化学系の他分野との交流を深めると共に、最新の分析機器の導入も積極的に進める必要がある。

2.2.2. 人為起源物質の海洋への放出とその行方

先端技術の発展に伴い様々な素材が工業的に開発・利用されており、海洋に放出される人為起源物質の組成・量は年々変化している。これまで、外洋域において人為的な影響が最も顕著に現れるのは海水中の鉛であると考えられてきた。アメリカの Patterson らは、アイスコアや海水を分析してその濃度変化を調べ、鉛の広範囲な人為的汚染を明らかにしてきた（例えば、Murozumi et al., 1969; Schaule and Patterson, 1981）。近年の研究では、鉛以外の元素、水銀（Hg）や白金族元素（特にオスmium [Os]）についても、人為的な影響が海洋に現れていると指摘されている（Hg: Sunderland et al., 2009; Os: Chen et al., 2009）。特に西部北太平洋は東アジアの経済的発展に伴い、人為起源物質の影響を受けやすい海域となっている。今後の海洋環境の変化を常に注視していくためには、同じ海域での定期的観測による学術研究が不可欠である。また、海水中の濃度変化だけでなく、人為起源微量元素の供給過程や海洋内部での循環過程も解明していく必要がある。この目的に対して、微量元素同位体の精密分析は特に有望な研究手段になると期待される。これまで、鉛同位体の精密分析により、鉛の起源とその供給過程を明らかにしようという研究が行われてきた（Veron et al., 1993 など）。鉛以外の金属についても、鉱物から金属を取り出して精錬し、工業製品に加工するまでの過程で様々な化学操作を経る。その過程で大きな分別が生じ、天然とは大きく異なった同位体組成を持つ金属が精製される可能性がある。海水中の微量金属元素の同位体比を測定すれば、供給源から海洋に到達するまでの過程を追跡できると期待される。このような研究は、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析法（MC-ICPMS）が開発されて初めて可能となった。新しい分析技術を用いて、微量元素の新たなトレーサーを開発することも今後の研究の大きな課題である。

クリーン実験設備を持つ大型研究観測船を使って定点における定期的な学術研究を長期にわたり継続すること、最新の分析機器を導入して新しい技術開発を行うことにより、海洋環境の変化をいち早く捉え、その対策を講じる体制を構築することが必要になる。

引用文献

- Baars, O. and P. L. Croot (2011): The speciation of dissolved zinc in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res. II*, **58**, 2720-2732.
- Bergquist, B. A., J. Wu, E. A. Boyle (2007): Variability in oceanic dissolved iron is dominated by the colloidal fraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 2960-2974.
- Bruland, K. W. (1989): Complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **34**, 269-285.
- Byrne, R. H. (1996): Specific problems in the measurement and interpretation of complexation phenomena in seawater (technical report). *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1639-1656.
- Chen, C., P. N. Sedwick, M. Sharma (2009): Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, 7724-7728.
- Coale, K. H. and K. W. Bruland (1988): Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 1084-1101.
- Ellwood, M. J. and C. M. G. van den Berg (2001): Determination of organic complexation of cobalt in

- seawater by cathodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.*, **75**, 33-47.
- Gledhill, M. and C. M. G. van den Berg (1994): Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.*, **47**, 41-54.
- Johnson, K. S., R. M. Gordon, K. H. Coale (1997): What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Mar. Chem.*, **57**, 137-161.
- Misumi, K., D. Tsumune, Y. Yoshida, K. Uchimoto, T. Nakamura, J. Nishioka, H. Mitsudera, F. O. Bryan, K. Lindsay, J. K. Moore, S. C. Doney (2011): Mechanisms controlling dissolved iron distribution in the North Pacific: A model study. *Jour. Geophys. Res.*, **116**, G03005: 10.1029/2010JG001541.
- Morel, F. M. M., A. J. Milligan., M. A. Saito (2003): Marine Bioinorganic Chemistry: The Role of Trace Metals in the Oceanic Cycles of Major Nutrients, p. 113-143. In *Treatise on Geochemistry*, Vol. 6, edited by H. D. Holland and K. K. Turekian, Elsevier, New York.
- Murozumi, M., T. J. Chow, C. C. Patterson (1969): Chemical concentrations of pollutant lead aerosol, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strara. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247-1294.
- Nishioka, J., S. Takeda, C. S. Wong, W. K. Johnson (2001): Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: distribution of soluble and small colloidal iron. *Mar. Chem.*, **74**, 157-179.
- Nuester, J. and C. M. G. van den Berg (2005): Determination of metal speciation by reverse titrations. *Anal. Chem.*, **77**, 11-19.
- Rue, E. L. and K. W. Bruland (1995): Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Mar. Chem.*, **50**, 117-138.
- Saito, M. A. and J. W. Moffett (2001): Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. *Mar. Chem.*, **75**, 49-68.
- Sigg, L., F. Black, J. Buffle, J. Cao, R. Cleven, W. Davison, J. Galceran, P. Gunkel, E. Kalis, D. Kistler, M. Martin, S. Noel, Y. Nur, N. Odzak, J. Puy, W. Van Riemsdijk, E. Temminghoff, M. L. Tercier-Waeber, S. Toepperwien, R. M. Town, E. Unsworth, K. W. Warnken, L. P. Weng, H. B. Xue, H. Zhang (2006): Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1934-1941.
- Schaule, B. K. and C. C. Patterson (1981): Lead concentrations in the Northeast Pacific – Evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **54**, 97-116.
- Sunderland, E. M. et al. (2009): Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: Insights from data and models. *Global Biogeochem. Cycles*, **23**, GB2010: 10.1029/2008GB0034.
- Veron, A. J., T. M. Church, A. R. Flegal, C. C. Patterson, Y. Erel (1993): Response of lead cycling in the surface Sargasso Sea to changes in tropospheric input. *Jour. Geophys. Res.*, **98**, 18269-18276.

2. 3. プロセスの発生頻度観測

海洋中の物質循環は、あるリザーバー間の物質の移動を実現する生物地球化学的なプロセスが

一つしかないという場合は非常にまれであり、「リザーバー」の取り方にもよるが）殆どの場合には複数のプロセスが並行して存在している。例えば外洋域において海水から「植物プランクトン群集」へ生元素を輸送する過程は、子細に見れば個々の植物プランクトン種（あるいはグループ）が異なる炭素・窒素比の輸送プロセスを並行して発現する事によって実現されている。更にはケイ藻の場合のように、同じ植物グループであっても鉄濃度、pH 等の環境変数によって異なる炭素・窒素比の輸送プロセスを発現する場合もある。こうした複数のプロセスの併存によって実現されている物質輸送を理解する方法として、我々は当初、「海水」・「植物プランクトン」という二つのリザーバー間に巨視的な単一の輸送プロセスを仮定し、このプロセスの実現する物質毎の輸送速度を水温、塩分、(鉄を含む) 栄養塩濃度等の変数でパラメタライズする手法を用いてきた(物質循環モデルで言えば EPZD モデルに相当)。それがここ 20 年ほどの生物地球化学的な分析技術の進展により、実際に「海水」・「植物プランクトン」間に存在する複数の物質輸送プロセスを「少なくとも瞬間的には」解像する事が可能になった。これにより、例えば植物プランクトン群集のサイズ画分毎に輸送する炭素・窒素比が異なる事や、窒素制限下と鉄制限下でケイ藻の輸送する炭素・窒素比が異なる事が観測的に理解されるようになった。こうした「プロセスの解像度」の高度化は、観測データの時空間密度の高度化と同様に、ここ 20 年ほどの物質循環研究の大きな進展である。

次の段階として、我々はこのように並行して存在する複数の物質輸送プロセスが、どのような環境においてどのような比率で発生するのかを理解する必要がある。実は、この「海洋中におけるあるプロセスの発生頻度」を直接観測的に証明した研究は未だ存在していない。現状では、モデル上で複数の物質輸送プロセスを明示的に解像し（これは具体的には、従来単一のリザーバーとして扱ってきたものを複数のリザーバーに分解し、個々のリザーバーに対して単一の輸送プロセスを仮定する事で実現されている。従って実際にはモデル上で解像されているのは「リザーバー」の方であり、一つのリザーバーには一つの輸送過程しか対応していないという点では従来の EPZD モデルと同質である）、それらの過程に係わる物質の濃度の時空間変動のデータから、物質循環モデル上で逆算して「この海域（あるいはこの年）ではこのプロセスが優先した筈である」といった推定が行われている（例えば海洋上の主要栄養塩と溶存鉄の分布から海域別に鉄制限の発生頻度を推定した Aumont *et al.* [2003]の例がある）。しかしこのような推定ではモデル上で物質輸送がどのように関数化されているかによって結果が大きく左右され、現実にマッチした推定結果であるか否かは結局観測で確かめる必要がある。また現在のモデルでは、物質輸送プロセスを並列化するためには従来単一であったリザーバーを仮想的に複数に分画する必要があるが、この分割されたリザーバーが実際にどのような観測値に対応するものかは必ずしも自明でない場合もある。例えば標準的な NEMURO モデルでは植物プランクトンをサイズ別に 3 段階に分割しているが、実際にはこれは「機能の異なる 3 つの群集」に分けているだけなので、ある具体的なプランクトンが機能上どのリザーバーに属しているかを体サイズで一意的に決定することは厳密には不可能である。

物質輸送プロセスの高解像度化（あるいは複数並列化）を確実に進展させるためには、従って、直接のプロセス観測によって「あるプロセスの海洋上での発生頻度」の評価を行っていく必要がある。これは例えば複数の観測プラットフォームによってあるプロセスが発生しているか否かを多数点でシノプティックに観測し、そのプロセスの発生頻度を直接にもとめるような、いわば「プロセスのモニタリングシステム」を構築する必要があるという事である。このような「発生頻度

観測」は調査船による観測でも不可能では無いが（例えば春期親潮域における鉄制限の発生頻度を、1隻の調査船で観測した SPINUP クルーズ等）、安定的にこのような観測を実施していくためには、個々のプロセスが発生した際に特異的に発生する物質や生物の生理状態（「プロセスのトレーサー」）を観測する技術を開発する方が近道であろうと思われる。例えば窒素固定・脱窒プロセスの発生頻度のトレーサーとしては N^* が使用可能であり、これは窒素濃度とリン酸濃度の双方がセンサー観測化能になれば、1.1 章および 1.2 章で議論されたような無人観測システムによって全球的なリアルタイムモニタリングが可能となる。鉄制限については VOS 観測等でフラボドキシニン/フェロドキシニン比の試料採取と分析を恒常的に実施できれば発生頻度のモニタリングを行える可能性が有る。その他のプロセスについても同様のトレーサー開発を行う事によって、そのトレーサーを用いた「プロセスの発生頻度のモニタリング」が順次可能となっていくと期待される。

引用文献

- Aumont, O., *et al.* (2003): An ecosystem model of the global ocean including Fe, Si, P colimitations, *Global Biogeochem. Cycle*, **17**, 1060, doi:10.1029/2001GB001745.
- Nishioka, J., T. Ono, H. Saito, T. Nakatsuka, S. Takeda, T. Yoshimura, K. Suzuki, K. Kuma, S. Nakabayashi, D. Tsumune, H. Mitsudera, W. K. Johnson, and A. Tsuda (2007): Iron supply to the western subarctic Pacific: Importance of iron export from the Sea of Okhotsk. *J. Geophys. Res.*, **112**, X10012.

2. 4. 鉛直構造

海洋学は鉛直 1 次元の解析からスタートしたとも言えるが、物質循環について 3 次元の空間的把握、4 次元の時空間的把握が問われている中で、あえてここで鉛直構造を論ずることに疑義のある向きもある。だが、海洋の物質循環研究で最大のトピックは、沈降粒子による鉛直的な物質輸送であったことを今一度思い起こす必要がある。海洋は、鉛直方向数 m~数十 m の環境傾度が水平方向数百 km のそれを超える、特異な場である。鉛直方向のごく近接した水が「隔絶」している中で、粒子は数日の時間スケールで、数百年以上の時間スケールの差異を超えて移動するのである。3 次元的理解が進む中で、粒子の沈降だけでなく溶存物質の交換・移送においても、鉛直方向の「近さ」が今一度問われてもよい。

2.4.1. 亜熱帯海域における栄養塩の鉛直供給プロセス

亜熱帯成層海域で出現する溶存酸素の季節的過飽和層は、栄養塩躍層よりかなり上にあるとする観測結果がある。高感度分析で得られている栄養塩躍層上端の濃度勾配は非常にシャープで、上端以浅へ栄養塩が継続的に供給されている痕跡は見えない。リン酸と硝酸の濃度躍層のわずかなずれを考慮したとしても、溶存酸素の季節的過飽和層には下層から窒素とリンの両方が到達できない可能性が高い。以上が正しいとすれば、亜表層からの栄養塩が届かない層で新生産が駆動されていることになる（2.4.3 参照）が、窒素のみの供給である窒素固定ではこの説明は困難である（2.4.2 参照）。中規模渦、台風などの非定常の現象に伴う供給や、生物移動に伴う輸送、あるいは大気経由での供給（2.4.2 参照）が仮定されることが多いが、定量的な検証により決着を見たとは言い難い。窒素・リンの両方について、栄養塩の鉛直輸送プロセスにはまだ未解明な部分がある。

2.4.2. 窒素固定へのリン・鉄の供給源の解明

近年、化学的・生物的手法による大洋規模での窒素固定量の見直しが行われ、窒素固定量が従来考えられていたよりも大きく、海洋における物質循環や生物に重要なプロセスであることが明らかになった。今後加速すると考えられる温暖化による水温上昇や海洋酸性化は窒素固定をさらに増大すると言われているが、同時に窒素固定の制限要因であるリンと鉄の供給も変化させる可能性がある。このため、窒素固定の将来予測のためには、窒素固定生物の種類・生態や分布の解明に加えて、それぞれの種や海域へのリン・鉄の供給源を定量的に理解することが必要である。

例えば、*Trichodesmium* は溶存有機態リンの利用が可能であり、また、浮力調整による鉛直移動を行い下層の栄養塩を取り込んでいる可能性があるが、どちらも定量的情報は少なく、将来予想をする段階には至っていない (Zehr, 2011)。大気エアロゾルによる鉄の供給は知られているが、リンの供給源としてはあまり重要ではないと考えられている (Okin *et al.*, 2011)。しかし、エアロゾルに含まれる有機物由来の易溶性リンの供給量や経路、大気中の SO_2 や NO_x による鉱物由来のリンの海洋への溶解量の増加 (Nenes *et al.*, 2011) などに関する情報は不足しており、海域によっては重要なリン源になっている可能性もある。中規模渦などの局所的イベントが窒素固定を活性化するという報告もあるが (Church *et al.*, 2009)、メカニズムの解明には更なる研究が求められている (Sohm *et al.*, 2011)。脱窒などにより窒素に対してリンが過剰になった海水の移流により、他の海域の窒素固定にリンが供給されているという指摘もある (Palter *et al.*, 2011)。太平洋でも、オホーツク海などの縁辺海の沿岸で脱窒を受けた水の水平輸送が北西太平洋亜熱帯域での窒素固定にリンや鉄を供給している可能性が考えられる。このプロセスにおいては、物理的な海水輸送過程に加えて、上流域での脱窒過程の変化を解明・予測することも重要である。

引用文献

- Nenes, A. *et al.* (2011): Atmospheric acidification of mineral aerosols: a source of bioavailable phosphorus for the oceans. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 6265-6272.
- Okin, G. S., *et al.* (2011): Impacts of atmospheric nutrient deposition on marine productivity: roles of nitrogen, phosphorus, and iron. *Global Biogeochemical Cycles*, **25**, doi: 10.1029/2010GB003858.
- Palter, J. B., M. S. Lozier, J. L. Sarmiento and R. G. Williams (2011): The supply of excess phosphate across the Gulf Stream and the maintenance of subtropical nitrogen fixation. *Global Biogeochemical Cycles*, **25**, doi: 10.1029/2010GB003955.
- Sorm, J. E. A. Webb and D. G. Capone (2011): Emerging patterns of marine nitrogen fixation, *Nature Reviews Microbiology*, **9**, 499-508.
- Zehr (2011):?

2.4.2. トワイライトゾーンの物質収支

1) トワイライトゾーンにおける沈降粒子の挙動

生物活動を介した物質循環過程の観測研究は、表層域（水深 100/200m 以浅）では動物・植物プランクトンの現存量や基礎生産力等に関して、海洋観測船あるいは人工衛星により実施されてきた。また流体力学が小さく生物量が少ない深層域（水深 1000m 以深）では、時系列式セディメントトラップにより沈降粒子のフラックス・化学組成に関する時系列観測研究が実施されてきた。これに対して海洋の中層（表層混合層直下から深層直上: 水深約 100/200m~1000m）、いわゆる「トワイライトゾーン」と呼ばれる層における物質循環過程については、その重要性が指摘されてき

たにもかかわらず、未だに十分な観測が実施されていない。その中で、沈降粒子の挙動に関しては以下の点がオープンクエッションのままである。

(a) 輸出生産力・率

表層からトワイライトゾーンへ輸送される有機炭素フラックス（輸出生産力）と有光層における基礎生産力に対するその割合（輸出生産率）が、基礎生産力、植物プランクトン優占種、動物プランクトン捕食圧、水温（＝微生物活性）等などの因子により主に制御されるのか？そして現在進行中の環境ストレス（温暖化、酸性化等）によりそれらの制御能力がどのように変化するか？を明らかにしていく事が重要である。

(b) 鉛直変化率（沈降粒子の分解過程）

トワイライトゾーンにおける沈降粒子の鉛直変化（水深に伴う沈降粒子量の減少傾向）に関しては「マーチンカーブ」という「べき乗関数」（Martin and Gordon, 1988）で数式化され、多くのモデルに使用されてきたが、近年その見直しが求められている。また鉛直変化の度合い（鉛直変化率）の大小が、海洋表層の植物プランクトン優占種により決定されるのか？生物起源オパール、炭酸カルシウム、陸起源物質等の錘（バラスト）で決定されるのか否か（Honda and Watanabe, 2010; Le Moigne et al., 2012）？セディメントトラップで観測された沈降粒子（有機炭素粒子）の鉛直変化とトワイライトゾーンに生息する動物プランクトン、（その多くは沈降粒子とともに沈降する）バクテリアの炭素要求量と整合性があるのか（Buesseler et al., 2007, 2008）？それらが前述した環境ストレスによりどのように変化するか？等引き続き観測研究すべき事は多々ある。加えて、この10年間で強調されている、沈降粒子による受動的な炭素鉛直輸送に対する、動物プランクトンの能動的な炭素輸送（周年的炭素鉛直輸送、鉛直移動時の呼吸による炭素放出量）の重要性（Kobari et al., 2008）については未だ結論がでていない。

これらを観測研究するためには第1章で紹介された「バイオ」プロファイリングフロート（酸素センサー、蛍光光度計、後方散乱計付プロファイリングフロート）、「バイオ」グライダー、そして中性浮力型あるいは光学式セディメントトラップの導入が強く望まれる。

2) 上部トワイライトゾーンでの溶存物質収支

海洋表層では、赤道域を除くほぼ全海洋で、全炭酸濃度が顕著に季節変化している。夏季における表面付近の全炭酸濃度の減少が、生物生産（と成層化に伴う下層からの全炭酸供給の低下）に起因することは明らかである。しかし、栄養塩が枯渇した亜熱帯域については、夏季の全炭酸濃度減少を引き起こす生物生産性を維持するメカニズムは解明されておらず、海洋物質循環の重要な課題のひとつとなっている。

一方、冬季の表面水における全炭酸濃度や栄養塩濃度の増加についても、議論は尽くされていない。冬季の鉛直混合によって引き起こされる海洋表面付近の全炭酸濃度や栄養塩濃度の上昇は、上部トワイライトゾーン（夏季混合層の底より深く、冬季混合層の底より浅い層）における、全炭酸や栄養塩の季節変化に依存している。上部トワイライトゾーンと、より浅い層で生成された沈降・懸濁態有機物粒子と準易分解性の溶存態有機物の分解や、下層からの（たとえば亜熱帯モード水からの）鉛直的な供給が、上部トワイライトゾーンの全炭酸濃度や栄養塩濃度の季節変化にどう寄与しているのか、これに亜表層の移流や渦の通過はどう影響しているのか、といった問題については、未だに定量的な回答が得られていない。

海水温上昇や気候変動は、上部トワイライトゾーンの物質循環を長期に変化させ、海洋表層への全炭酸と栄養塩の供給に重大な影響を及ぼす可能性がある。また、大気CO₂濃度の増加によっ

て海洋表層の CO₂ 分圧が高くなる将来は、全炭酸濃度や水温の変化に対して、CO₂ 分圧が現在よりも鋭敏に変化する。このため上部トワイライトゾーンの物質循環の変化は、表面付近との相互作用を通じて、大気・海洋間の CO₂ フラックスや海洋酸性化の動向に影響を及ぼす可能性がある。バイオアルゴやバイオグライダーによる観測で、物理環境や物質濃度の変動を高時間・空間解像度で観測するとともに、研究船による集中的な観測によって、上部トワイライトゾーンとその近接層における生物地球化学的プロセスとその長期トレンドの解明を図ることが重要である。

引用文献

Buesseler, K. O. et al. (2007) Revisiting carbon flux through the ocean's twilight zone. *Science* 316, 567-570.

要追加

2.4.4. 微生物炭素ポンプ

大気中の二酸化炭素ガスが海洋に吸収されるメカニズムには、物理的な溶解ポンプ、化学的なアルカリポンプ、そして生物ポンプが知られているが、特に生物ポンプについては、前者の二つに比べ、それを制御するパラメータやしくみが複雑であり、温暖化の将来予測の不確定要因の一つともなっている。

一方、生物ポンプが、有光層内の一次生産を起点とする生物起源粒子の鉛直輸送によって行われるのに対し、海洋の生物群集が関与するもう一つの炭素吸収固定メカニズムの概念、**Microbial Carbon Pump** (微生物炭素ポンプ) と呼ばれるメカニズムが (Jiao *et al*, 2010) 近年、注目を集めている。これは、海洋の一次生産によって供給された有機物が微生物群集によって利用される過程において、その一部が難分解な有機物に変換され、その結果、炭素が海洋内部に長期間安定に固定されるというメカニズムである。海洋には、地球表層圏内では土壌有機物に次いで大きな有機炭素の貯蔵庫である、溶解有機態炭素 (Dissolved Organic Carbon: DOC) のプールの存在が知られており、その現存量は大気中の二酸化炭素ガスの炭素量にほぼ匹敵する 700 Gt 程度に上るものと推定されている。その大部分は生分解に対し極めて安定で、難分解な性質を有することが知られており、その年齢は最長で 6,000 年にも達することが ¹⁴C 年代測定の研究から明らかになっている。すなわち、この不動で巨大な DOC プールが、究極的な微生物炭素ポンプの行先と考えられている。

現在、上述した二酸化炭素の吸収ポンプの働きによって、大気中の二酸化炭素ガス濃度の上昇が緩衝されている一方で、海水が次第に酸性化し、アルカリポンプの弱体化と共に、炭酸カルシウム殻をもつ生物を中心に生態系への影響が懸念されている。これに対し、微生物炭素ポンプは、長期間にわたり二酸化炭素に回帰しない炭素プールを意味し、酸性化に結びつかない質の高い二酸化炭素の吸収固定プロセスと言える。しかし、その具体的なメカニズムはほとんどブラックボックスのままとなっており、今後、プロセス解明に精力的に取り組む必要がある。特に、微生物炭素ポンプの概念が生まれた背景として、近年の日本人による多くの研究成果が影響を及ぼしている (Tanoue *et al.*, 1995; Ogawa *et al.*, 2001; Yamashita and Tanoue, 2008)。当該研究テーマの進展に当たっては、是非日本人研究者がイニシアチブをとっていくべきであろう。

引用文献

Jiao, N., G.J. Herndl, D.A. Hansell, R. Benner, G. Kattner, S.W. Wilhelm, D.L. Kirchman, M.G.

Weinbauer, T. Luo, F. Chen and F. Azam (2011): Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nat. Rev. Microbiol.* **8**, 593-599.

Ogawa, H., Y. Amagai, I. Koike, K. Kaiser and R. Benner (2001): Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. *Science*, **292**, 917-920.

Tanoue, E., S. Nishiyama, M. Kamo and A. Tsugita (1995): Bacterial membranes: possible source of a major dissolved protein in seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2643-2648.

Yamashita, Y. and E. Tanoue (2008): Production of bio-refractory fluorescent dissolved organic matter in the ocean interior. *Nature Geosci.*, **1**, 579-582.

3. 物質循環の統合的理解

3.1. ハイビジョン観測とプロセス研究の統合,

1章および2章で概観してきたハイビジョン観測とプロセス研究は、相互に補完しながら物質循環の統合的な理解を進める大きな2本の柱と位置づけられる。プロセス研究の成果から新たな観測パラメータが提案されてハイビジョン観測を高度化し、ハイビジョン観測の結果が新たに解明すべきプロセスを浮き彫りにしていくことを期待している。モデルについては、プロセス自体に未解明な部分が残されている以上、仮に適切なバリデーション観測を併用したとしてもハイビジョン観測を代替できるものではない。しかしプロセス研究の成果を随時取り込み、またハイビジョン観測データによって随時検証していくことで、プロセス研究とハイビジョン観測のなかたちとして、物質循環の統合的な理解を進める上で、重要な機能を果たすことが期待される。

ハイビジョン観測は、リアルタイムで化学系(生物系)の項目を計測できる様々なセンサーと、そのセンサーを搭載する無人のフロートや係留系などの研究船・観測船以外のプラットフォームが主要な部分を担うことになる(1章参照)。しかし、ハイビジョン観測におけるプラットフォームの展開・回収作業や、センサーのバリデーション観測には船舶を用いる必要があるのはいうまでもない。プロセス研究のプラットフォームは、船舶が中心となる。プロセス研究は、データをもとに新たな仮説を立て、その検証のための観測や洋上実験を繰り返す「実験室」的な研究展開をしていく。あらかじめ計画された必要最小限の研究施設・測定機器を航海ごとに搭載していく従来型の研究船ではなく、洋上で誕生する新たな仮説に対し、現場で検証のための観測や実験を計画・実施できる、いわば洋上ラボの機能を備えた次世代型の高機能研究船が望ましい。プロセス研究とハイビジョン観測が密接に連携しながら研究を展開していくためには、高機能研究船にはハイビジョン観測の司令塔としての機能も求められる。無人プラットフォームからリアルタイムで供給されてくる膨大な量のデータを処理し、その解析結果を船上のプロセス研究の現場に反映させる機能を持つことが望ましい。また、ハイビジョン観測やプロセス研究の進行に合わせて、ハイビジョン観測プラットフォームの展開をコントロールしていく機能も望まれる。

このような研究方向を支える鍵になるのが技術開発であろう。化学系パラメータのハイビジョン観測はセンサーとプラットフォームの両面の技術開発無しには展開し得ない。高機能研究船によるプロセス研究もまた絶えず新しい技術や研究手法を取り入れることで革新的な展開をしていくことが可能になる。ハイビジョン観測とプロセス研究の双方から技術開発のニーズが提示され、新たな技術開発がセンサー/プラットフォームと船上での研究に投入されるサイクルの確立が求められる。

以上をまとめた概念図を示す。また、以下にこのような研究の展開を想定する海域を例示する。

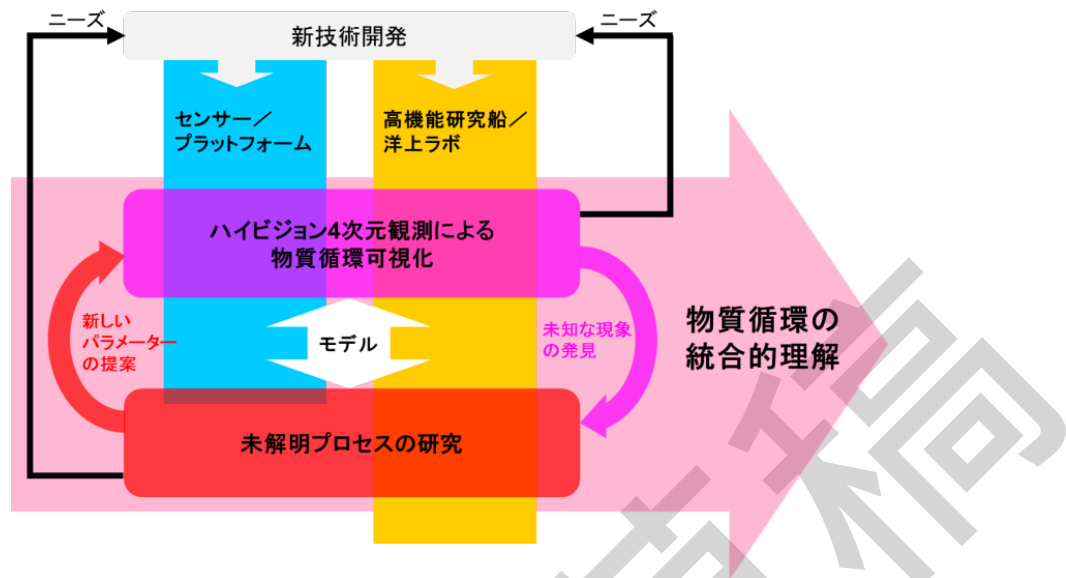


図 物質循環の統合的理解のためのハイビジョン観測とプロセス研究について、相互の関係と技術開発・モデルの位置づけを示す概念図（サブグループでの議論をもとに作成）

3.2. ターゲット海域の例

3.2.1. 西部北太平洋およびその縁辺海

西部北太平洋は、大河川である黄河、揚子江、アムール川とともに、ベーリング海・オホーツク海・日本海・東シナ海・南シナ海など多くの縁辺海に接している。西部北太平洋には、これらの大河川・縁辺海を経由して陸起源物質・炭素・栄養塩物質が供給されている（Liu *et al.*, 2010）。例えば、オホーツク海から供給された高濃度の鉄は、北太平洋中層水（NPIW）中の鉄濃度上昇に寄与していると考えられる（Nishioka *et al.*, 2007）。加えて、縁辺海は温暖化・陸域変化・人為的攪乱などの環境変化の影響を受けやすい海域である。例えば、日本海の深層水では温暖化の影響による溶存酸素濃度の減少が報告されている（Gamo, 1999; 2011）。このような縁辺海の変化は、西部北太平洋への様々な物質の供給過程にも影響を及ぼす可能性がある。全球的な海洋における物質循環の変化をいち早く検出するためには、西部北太平洋ならびに縁辺海における継続的かつ集中した学術調査を実施する必要がある。

また、西部北太平洋においては、偏西風に乗って風上にあるアジア大陸から粘土鉱物や人為起源物質が風送塵として大量に降下してくる（Uematsu *et al.*, 2003）。例えば、海水中の鉛は大気を経由して外洋に運ばれる人為起源物質の代表として有名である（Boyle, 2001）が、北大西洋においては有鉛ガソリンの使用が禁止されてから海水中の鉛濃度は減少し続け、1970年代から1990年代にかけて5-6分の1程度に低下している（Lee *et al.*, 2011）。これに対して、ハワイ沖の表層海水中の鉛濃度は2分の1程度までしか減少していない（Boyle *et al.*, 2005）。この違いは、アジア地域の発展と大きく関わっていることは否定できない。今後も大きな経済の発展と人工増加が見込まれるアジア地域では多量の人為起源物質が放出され、西部北太平洋に降下することが予想される。西部北太平洋は人為起源物質の影響を受けやすい海域であり、環境変化が鋭敏に現れる。継

続的な学術研究を行い、その変化を常に注視すべきである。

引用文献

- Boyle, E. A. (2001): Anthropogenic trace elements in the ocean, p. 195-202. In *Encyclopedia of Ocean Sciences*, edited by J.H. Steele, S. A. Thorpe, K.K. Turekian, Academic Press Inc., London.
- Lee, J. M., E. A. Boyle, Y. Echevoyen-Sanz, J. N. Fitzsimmons, R. F. Zhang, R. A. Kayser (2011): Analysis of trace metals (Cu, Cd, Pb, and Fe) in seawater using single batch nitrilotriacetate resin extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **686**, 93-101.
- Boyle, E. A. B. A. Bergquist, R. A. Kayser, N. Mahowald (2005): Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean Time-series station ALOHA: Temporal variability and intermediate water hydrothermal plume. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 933-952.
- Gamo, T. (1999): Global warming may have slowed down the deep conveyor belt of a marginal sea of the northwestern Pacific: Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 3141-3144.
- Gamo, T. (2011): Dissolved oxygen in the bottom water of the Sea of Japan as a sensitive alarm for global climate change. *Trends Anal. Chem.*, **30**, 1308-1319.
- Liu, K., L. Atkinson, R. Quinones, L. Talaue-McManus (2010): Carbon and Nutrient fluxes in continental margins: global synthesis, p. 741-. In *Global change-IGBP seires*, Springer, Berlin, Germany.
- Nishioka, J., T. Ono, H. Saito, T. Nakatsuka, S. Takeda, T. Yoshimura, K. Suzuki, K. Kuma, S. Nakabayashi, D. Tsumune, H. Mitsudera, W. K. Johnson, A. Tsuda (2007): Iron supply to the western subarctic Pacific: Importance of iron export from the Sea of Okhotsk. *Jour. Geophys. Res. – Oceans*, **112**, C10012, 10.1029/2006JC004055.
- Uematsu, M., Z. F. Wang, I. Uno (2003): Atmospheric input of mineral dust to the western North Pacific region based on direct measurements and a regional chemical transport model. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1342: 10.1029/2002GL016645.

3.2.2. ベンガル湾

様々な時間スケールの気候フォーシングに応じた海洋環境の変化によって生態系構造（生物多様性）は変化する。その結果、機能的生物多様性（functional biodiversity）が変化し、それが表層から深層に輸送される物質フラックスに影響を与え、結果として地球環境へとフィードバックしていくであろう。従って自然的・人為的外的強制力（フォーシング）の変化による海洋生態系を介した物質循環過程の変化を把握し、地球環境変動予測に資することが急務である

インド洋東部のベンガル湾はインドモンスーン（季節風）の変化、それに連動した河川水流入量や風送塵供給量の変化により海洋物理学の特徴（海流、鉛直混合）、海洋化学の特徴（栄養塩濃度、懸濁物量）が大きく変化する海域である。また世界第二位の人口を持つインドを筆頭に周辺諸国を合わせると世界人口の約 20%がベンガル湾周辺に密集しているため人類活動の結果生じる海洋酸性化や富栄養化、貧酸素化の影響を受けやすい海域と考えられる。さらに地球温暖化に伴う海水温上昇率が高い海域でもある。従って同海域をモデル海域とすることで外的フォーシングと海洋変化のメカニズムを理解することにより現実的な地球環境の将来予測が可能となると考えられる。

そこでベンガル湾外洋域の南北方向複数点に時系列観測定点を設定し、セディメントトラップや水中ウインチで自動昇降する FRRF を搭載した係留系および観測船による総合的な生物・化

学・物理学的時系列観測研究を複数年にわたって実施する。

ベンガル湾には米国やインド等により既に多くの表層ブイが展開され主に海洋気象・海洋物理学的観測ネットワークが構築されている。それは同海域のみならず世界の熱収支・気象に大きく影響するインド洋ダイポールモード現象 (IOD) やマッデンジュリアン変動 (MJO) 等の海洋物理変動, 気象変動が発生するからである。これら既存のブイの活用, 数値シミュレーション解析を組み合わせることで, 海洋の生物地球化学に大きな影響を与える海洋物理学的・海洋気象学的環境状況に関する情報を有効活用でき, 全ての分野へのシナジー効果が期待できる。

国際的には CLIVAR (Climate Variability and Predictability) および IO-GOOS (Indian Ocean Global Ocean Observing System) の下のインド洋パネル (IOP) が国際協力によりインド洋の観測ブイ網を構築, 海洋物理学的・海洋気象学的観測が実施されてきたが, IMBER (Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research) 等から同海域の生物地球化学的観測の重要性が指摘されてきた。そのために組織されたのが SIBER (Sustained Indian Ocean Biogeochemistry and Ecosystem Research) である。2007 年にサイエンスプランが提案され 2010 年以降にインドの沿岸域を中心とした生物地球化学的観測研究が実施され始めた。しかし外洋域での同観測研究は実施されてこなかった。そのため SIBER では 2013 年 (平成 25 年) 以降の数年間にインド洋での集中観測 (ワールドキャンペーン) を検討中である。本観測研究はその一環となるものである。

以上をまとめると, ベンガル湾は以下の点でホットスポットであり, 今後の重点研究対象海域といえることができる。

- 大気-海洋相互作用 (モンスーン, インド洋ダイポール現象, マッデンジュリアン振動による海洋学的変動)
- 陸域-海洋相互作用 (淡水流入, 大気塵の海洋学への影響)
- 人間活動-海洋相互作用 (周辺に世界人口の約 1/4 が集まっている海域。人為的物質供給による海洋学的変動)

引用文献

Wiggert et al. edits (2009) Indian Ocean Biogeochemical Processes and Ecological Variability. *AGU Geophysical monograph* 185. 429pp.

SIBER homepage URL: <http://www.incois.gov.in/Incois/siber/siber.jsp>

3.2.3. 沿岸

沿岸海域は面積では海洋のわずか 0.2% を占めるに過ぎないが, 陸上の森林全体の約半分に匹敵する炭素吸収能を有し (2.4–4.5 億トン C/年), その固定速度は熱帯雨林の 2-11 倍に達するとされている (UNEP, 2009)。国連環境計画 (UNEP) は, 沿岸における生物活動に伴う二酸化炭素の吸収・固定を“Blue Carbon”と名付け, 陸上の“Green Carbon”と並ぶ重要な炭素循環プロセスの場であると評価している。また沿岸海域は, 河口域, 藻場, 干潟, 岩礁帯, サンゴ礁, 浅海浮遊生態系, 底棲生態系など, 種々の地形・生態系が複合的に入り組んで共存し, 海洋の生物多様性の保全にも重要な海域である。生物生産性や生物多様性の高さは, 沿岸海域の水産資源の供給ポテンシャルが極めて高いことに無縁ではない。

沿岸域は陸域と外洋域 (海洋) の境界に位置している。特に河口域・内湾域は化学的 (塩分等) にも環境が急変する場であり, 河川や地下水を通じて沿岸域に運び込まれた物質は単純にそこを通過するのではなく, 化学環境の変化に伴う種々のプロセス (凝集・吸脱着等) や活発な生物活

動によって著しい影響を受ける。このため「沿岸域は陸から海洋への物質のフィルター」という概念が提唱されてきた（前田, 1991）。しかし、必ずしもフィルターのように物質を濾し取るばかりではなく、そこでは新たな代謝産物が生み出され、ポンプのように外洋に送り出す仕組みも指摘されている。

このような陸から海洋への物質輸送を量的・質的に評価するためには、沿岸海域で生じているプロセスの理解が欠かせない。しかし、沿岸域は上述のように様々な地形・生態系の複合的なシステムであり、その入れ子具合によって性質は大きく変化する。加えて、沿岸海域は人間活動の影響を最も直接的に受ける場であり、影響の度合いによって全く異なる姿を見せる。さらに、人間活動の影響は“環境負荷”だけではない。都市域に発達した流域下水道システムは、人間活動によって排出された様々な物質を一旦「下水処理」というボックスで変質させた後に自然界に還流しており、そこで見られる物質循環は従来（自然）の姿とは大きく異なると予想される。特に経済発展の著しい東南アジア諸国において、このような傾向はより顕著に表れてくると考えられる。さらに、全球規模の問題として取り上げられる気候変動や海洋酸性化についても、最も顕著な影響が表れるのは沿岸生態系であろうと危惧される。以上を踏まえて、沿岸海域における物質循環の統合的理解には、以下に挙げる研究項目の推進が必要である。

- ・沿岸海域の複合的システム（地形・生態系・人間活動の影響度合い）の類型化
- ・高密度のモニタリング体制の構築（1章参照）による物質循環過程のハイビジョン化
- ・陸域、外洋域あるいは大気物質循環研究との連携促進
- ・人間域（都市工学、衛生工学）と生物地球化学（物質循環）の融合による都市域での沿岸物質循環像の創出
- ・生物多様性と海洋（水産）資源の持続可能性を支える理想的な物質循環プロセスの解明
- ・種々の環境問題（富栄養化、人工化学物質汚染など）のヒストリカルな知見の統合
- ・地球温暖化および海洋酸性化に関連した沿岸生態系影響の予測と検出手法の開発

沿岸海域の包括的な理解を目的とするこれらの研究の推進には、物理、生物、化学の相互連携による観測・解析手法の適用が不可欠である。さらにマイクロメートルスケール（堆積物-海水境界層）から、100キロスケール（湾~大陸棚）までのシームレスな研究を展開するための方法論についても議論が必要であろう。

引用文献

前田 勝 (1991) 河口域は物質のフィルター. 「海と地球環境」, 日本海洋学会編, 東京大学出版, pp. 176-1807.

UNEP (2009) Blue Carbon: The Role of Healthy Oceans in Binding Carbon.

http://www.unep.org/pdf/BlueCarbon_screen_english.pdf

3.3. おわりに—研究体制の整備

1.1.12にも述べられているとおり、ハイビジョン観測は単にセンサーやプラットフォームが手に入れば実施できるようになるものでは決してない。新しいかたちの研究の進め方に見合った研究体制の整備が極めて重要な意味を持つ。ハイビジョン観測では多数のセンサーやプラットフォームを運用することになる。これらの機器を維持し、リアルタイムで流される膨大なデータを管理し解析するための体制が必要である。3.1で述べた高機能研究船とハイビジョン観測のためのプ

プラットフォーム群がハード面のインフラとすれば、それらを運用する組織、人材などソフト面の体制づくりが鍵を握るといえよう。

物質循環研究の学際性に見合った研究体制も必要となる。幸いこの10年ほどの間に、海洋の物質循環研究の現場では、化学系の研究者だけでなく物理系、生物系、モデル関係の研究者も加わり、組織的・学際的に共同研究を行うスタイルが定着してきている。物質循環研究のこうした学際的な取り組みは、例えば福島第一原子力発電所事故により放出された放射性物質の海洋における動態に関する取り組みにも生かされている。このような統合的な研究のための努力を今後も継承・発展させつつ、次世代の研究プラットフォームの展開に対応した新たな海洋研究の体制を考えるべきであろう。

海洋の研究には船舶や観測プラットフォームなど、ハード面のインフラが不可欠である。加えて、洋上での作業に関わる多くの人材を確保する措置も必要になる。個々の研究者が競争的研究資金を得ていく場面で、こうしたインフラや人的体制の整備についても責任を課されるとすれば、海洋分野の研究者は他分野に対して大きなハンディキャップを負うことになる。一方で、海洋に特有なインフラや研究体制の整備が無条件に保証される社会情勢ではない。化学系サブグループの議論でも、残念ながらこうしたハンディキャップが次世代の海洋研究を支える優秀な研究者や研究支援者の確保に影を落とすつつある現状が認識された。海洋国・先進国の研究者集団として、我々には気候変動に関わる国際的観測への貢献や福島原発事故の海洋への影響解明など様々な国際的責任がある。加えて、我が国の将来を考えると、海洋の有効な利用について先導的な役割を果たすことは文字通り国の死活にかかわる社会的要請でもあろう。こうした要請にきちんと応え、海洋研究の未来を担う体制を作っていく責任を我々は共有している。

引用文献（現時点では各節に分散または未挿入＝最終的にはここにまとめたリストを置く）