

海洋における蛍光性溶存有機物分布の 高精度評価法の検討

北海道大学・大学院地球環境科学研究所 山下洋平

1. 要旨

海洋における蛍光性溶存有機物の主成分である腐植様蛍光物質の鉛直分布を市販されている現場型蛍光センサーにより高精度・高解像度に評価する方法に関して情報交換・議論を密に行う事を目的として、フロリダ国際大学の Rudolf Jaffé 教授を北海道大学に招聘した。Jaffé 教授との密な情報交換や議論、また Jaffé 教授によるセミナーを介して、外洋域での腐植様蛍光物質の観測に現場型蛍光センサーを使用するには、水温補正が必要である事、濁度および内部遮断効果に対する補正は不必要である事、で見解が一致した。さらに、観測直後に現場型蛍光センサーの観測面を清水で洗浄すると良い事が Jaffé 教授からの助言としてあった。また、現時点では、現場型蛍光センサーの安定性や感度が十分ではないため、情報交換や議論を継続する必要があるとの事で意見が一致した。

2. 研究の背景

溶存有機物は天然水を孔径 0.2-1.0 μm の濾紙で濾過した後、濾液画分に存在する有機物と定義され、外洋域においてはその大部分 (99%以上) は生物体ではない非生物態有機物として存在する (Ogawa and Tanoue, 2003)。溶存有機物は構造的にはほとんどが未同定ではあるが、数千種以上の分子から構成されており (Dittmar and Paeng, 2009)、そのほとんどは生物学的難分解性であると考えられている (Hansell, 2013)。また、海洋における溶存有機物の総量は炭素ベースで 662 PgC と見積もられており (Hansell et al., 2009)、それは大気中二酸化炭素の総量や陸上植生の炭素量に匹敵する。すなわち、溶存有機物中の難分解性成分の挙動を把握する事は地球表層炭素循環を理解する上で重要である。

海洋溶存有機物の一部は蛍光特性を示し、蛍光性

溶存有機物はその蛍光ピークの位置からタンパク質様蛍光物質と腐植様蛍光物質に区分されている (図 1)。

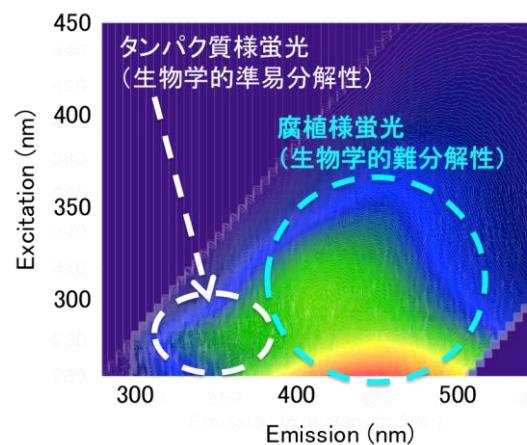


図 1. 海洋溶存有機物の典型的な 3 次元蛍光スペクトル。

タンパク質様蛍光物質はタンパク質を構成する芳香族アミノ酸に由来する事が知られている (Yamashita and Tanoue, 2003)。腐植様蛍光物質は土壌中の腐植物質と同様な蛍光特性を有し、沿岸域では河川由来の腐植物質が淡塩混合に従い希釈されていると理解されている。一方、外洋域では、腐植様蛍光物質の鉛直分布は栄養塩型であり、その動態として、表層では光分解が、中深層では微生物による有機物の分解過程での生成が考えられてきた。現在では、腐植様蛍光物質は生物学的に難分解であり、その分布を決定づける要因として陸起源と海洋自生性の両者が重要であると考えられている (Yamashita et al., 2008)。

土壌腐植物質は鉄やアルミニウムと錯体を形成することにより、土壌中の難溶性の金属種を溶解させ、陸域水圏へと移行させる役割を有すると考えられてきた。一方、外洋中深層では腐植様蛍光強度と 3 価

[テキストを入力]

鉄の溶解度の間に正の直線関係があり、腐植様蛍光物質は 3 価鉄の有機配位子として重要である事が指摘されている (Tani et al., 2003)。すなわち、海洋における腐植様蛍光物質の分布や動態を明らかにする事は、海洋溶存有機物プールの動態を評価する上や微量栄養塩である鉄の循環を評価する上で重要となる。

腐植様蛍光物質の分析に関して、蛍光センサーを用いて現場観測できる点が一つの利点であり、腐植様蛍光物質を対象とした現場観測型蛍光センサーは市販されている（市販されている現場型蛍光センサーは、CDOM センサーや FDOM センサーと称されている）。しかし、これまでに外洋域における腐植様蛍光物質の分布を現場型蛍光センサーにより評価した研究例は数少なく、現場型蛍光センサーの補正や校正法を検討した研究例はなかった。そのような背景の中、著者は市販されている現場型蛍光センサーを電気伝導度・水温・水深 (CTD) センサーに直接接続し (図 2)、CTD と同じ解像度で腐植様蛍光物質の分布を評価する事を試みている。申請者はこれまでに、現場型蛍光センサーから得られるデータに対して、水温補正や平滑化、またベンチトップ型蛍光光度計を用いて分析し得られたデータによる標準化を実施することにより、現場型蛍光センサーにより外洋域における腐植様蛍光物質の高解像度鉛直分布を得ることは可能だと結論付けた (Yamashita et al., 2015)。

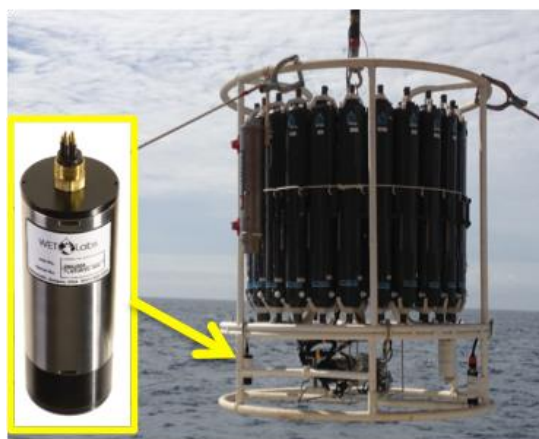


図 2. CTD に接続した現場型蛍光センサーによる観測風景

しかし、現場型蛍光センサーに対する補正や校正

法を評価した研究は、陸域水圏や沿岸域を含めても限られており、関連研究者と情報交換や議論する必要がある。そこで、沿岸域のマングローブ生態系において、現場型蛍光センサーを用いて腐植様蛍光物質の高解像度時間変化を評価しているフロリダ国際大学 東南域環境研究センター (Southeast Environmental Research Center, Florida International University) の Rudolf Jaffé 教授を北海道大学に招聘し、現場型蛍光センサーに関して意見交換や議論を実施した。

3. 実施内容および成果

平成 28 年 10 月 25 日の 14:00-15:30 に北海道大学大学院地球環境科学研究院において Rudolf Jaffé 教授によるセミナーを開催し、現場型蛍光センサーによる観測成果などを紹介して頂いた。セミナー参加者は 11 名（教員 3 名）であった。セミナー以外の Jaffé 教授の滞在時には著者や著者が指導する学生と情報交換や議論を密に行った。特に、現場型蛍光センサーによる観測成果に関しては、公表されていないデータも含む詳細な内容を紹介していただいた。

Jaffé 教授は著者とは異なり、多項目（腐植様蛍光物質の他に、水温、塩分、溶存酸素、pH、クロロフィル蛍光）を同時に観測できる現場型センサー (図 3) を使用しており、沿岸域のマングローブ生態系で



図 3. Jaffé 教授が使用されている多項目センサー (Jaffé 教授がセミナーで用いられたプレゼンテーションファイルから引用)

あるエバーグレイズ国立公園 (フロリダ州) にて観測を実施されている。

今回、Jaffé 教授と情報交換や議論を行い、コンセンサスが得られた事は以下の点である。

[テキストを入力]

(1) 水温補正

蛍光物質の蛍光収率は水温と共に変化する。また、センサーの応答に水温依存がある可能性も指摘されている。外洋の表層から深層では水温の温度勾配が大きい海域もあるため、現場型蛍光センサーから得られるデータに対して水温補正は必須であるとの事で見解が一致した。補正式の作成に関して、Jaffé 教授から Yamashita et al. (2015) で報告した内容に基づく事で問題ないとの意見があった。

(2) 濁度および内部遮断効果に対する補正

Jaffé 教授から、エバーグレースは高濁度および高有色溶存有機物で特徴的であり、それらの影響を補正する必要があるとの紹介があった。一方、著者が有している外洋域のデータや過去の知見を吟味した結果、外洋域においては、現場型蛍光センサーから得られるデータに対する濁度および内部遮断効果の補正は必要ないとの事で見解が一致した。

(3) 生物に対する対応策

エバーグレースでは、一ヶ月間センサーを水中に設置し観測した後、現場型センサーを一度引き上げメンテナンスした後、観測を継続している事が Jaffé 教授から紹介された。エバーグレースでの観測では、ワイパーによるセンサー観測面の洗浄、銅板で覆う事による生物付着の低減、網でセンサーを覆う事による大型生物からのセンサーの保護、が必要である事が紹介された。著者が行っている外洋域の観測は、センサーを水中に長期間設置する観測ではないため、上記の様な対応策は不要であるとの事で見解が一致した。一方、Jaffé 教授から、著者らの観測方法においては、毎観測後、すみやかにセンサー観測面を清水で洗浄すると良いとの助言があった。

(4) 今後の課題

Jaffé 教授との情報交換および議論の結果、市販の蛍光センサーに関して、(i) 安定性が良くない事、(ii) 感度が十分でない事が確認され、今後も密に情報交換を行う必要があるとの事で意見が一致した。

5. 謝辞

総括班事務の小林奈緒美さんには Jaffé 教授の招聘にあたって大変お世話になりました。

6. 引用文献

1. Dittmar, T., and J. Paeng (2009) A heat-induced molecular signature in marine dissolved organic matter. *Nature Geoscience*, 2, 175-179.
2. Hansell, D.A. (2013) Recalcitrant dissolved organic carbon fractions. *Annual Review of Marine Science*, 5, 421-445.
3. Hansell, D.A., C.A. Carlson, D.J. Repeta, and R. Schlitzer (2009) Dissolved organic matter in the ocean: A controversy stimulates new insights. *Oceanography*, 22, 202-211.
4. Ogawa, H., and E. Tanoue (2003) Dissolved organic matter in oceanic waters. *Journal of Oceanography*, 59, 129-147.
5. Tani, H., J. Nishioka, K. Kuma, H. Takata, Y. Yamashita, E. Tanoue, and T. Midorikawa (2003) Iron(III) hydroxide solubility and humic-type fluorescent organic matter in the deep water column of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep-Sea Research I*, 50, 1063-1078.
6. Yamashita, Y., and E. Tanoue (2003) Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Marine Chemistry*, 82, 255-271.
7. Yamashita, Y., R. Jaffé, N. Maie, and E. Tanoue (2008) Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography*, 53, 1900-1908.
8. Yamashita, Y., C.-J. Lu, H. Ogawa, J. Nishioka, H. Obata, and H. Saito (2015) Application of an in situ fluorometer to determine the distribution of fluorescent organic matter in the open ocean. *Marine Chemistry*, 177, 298-305.

[テキストを入力]