



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Role of marine nitrogen-fixing organisms in the formation of atmospheric reactive nitrogen [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	土橋, 司
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15259号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89470
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Dobashi_Tsukasa_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 土 橋 司

審査委員	主査	教 授	鈴 木 光 次
	副査	教 授	西 岡 純
	副査	准教授	山 下 洋 平
	副査	助 教	宮 崎 雄 三
	副査	教 授	角 皆 潤

(名古屋大学大学院環境学研究科)

学 位 論 文 題 名

Role of marine nitrogen-fixing organisms
in the formation of atmospheric reactive nitrogen
(大気反応性窒素の放出生成に対する海洋窒素固定生物の役割)

大気の微小エアロゾル（浮遊微粒子）は、太陽の光を効果的に散乱・吸収することで気温の変化をもたらす、また雲粒ができる際の核（雲凝結核・氷晶核）になることで雲の量や降水過程に影響を与えるなど、気候変動に重要な役割を果たす。なかでも有機物は微小エアロゾルに最大80～90%の割合で含まれ、海洋表層は全球的にも大気有機エアロゾルの主要な生成源であると考えられている。特に陸域起源の影響が小さい外洋域では海洋生物活動に由来する有機物がエアロゾル質量に大きく寄与することが知られている。エアロゾル有機物の中でも化学構造に窒素を含む成分（有機態窒素）はエアロゾルの水溶性特性、酸性度、光吸収特性に影響を及ぼし、大気光化学反応場において重要であると考えられる。また、アンモニアやアンモニウム塩は大気の主要な無機成分であり、粒子生成や大気酸性度へ影響を及ぼす。しかしながら、海洋上の大気において、これら反応性窒素の起源・生成過程に関する理解は著しく不足しており、特に熱帯・亜熱帯太平洋上では未知の海洋起源による反応性窒素の大気放出が先行研究により示唆されていた。

本研究は海洋上の大気反応性窒素の起源として、熱帯・亜熱帯域を中心に全球的に広く存在する窒素固定生物に着目し、大気反応性窒素の放出・生成における海洋窒素固定生物の役割を明らかにするため、亜熱帯東部北太平洋における船舶データの解析と室内培養-大気捕集実験を行った。申請者はまず、2017年夏季～秋季に亜熱帯北太平洋上で船舶により取得された大気エアロゾルと表層海水試料を用い、北緯23度上で微小エアロゾル中の水溶性有機態窒素（WSON）濃度が東部において西部より有意に高いことを示した。次にエアロゾルの安定炭素同位体比と後方流跡線の解析結果から、観測された微小エアロゾルの大部分は海洋由来であることを示した上で、起源トレーサー化合物との相関関係からWSONの生成プロセスとして、海洋大気で代表的な硫酸ジメチルの酸化とは異なる二次生成プロセスが支配的であることを示した。さらに、元素状炭素濃度から陸域起源の影響は小さいことを示した上で、海

洋表層の窒素固定速度、溶存有機態窒素濃度、エアロゾル中のWSON濃度の間に有意な正の相関関係があることを示した。これらの結果から、観測海域における海洋表層の窒素固定生物から滲出・生成された反応性窒素（主に溶存有機態窒素とアンモニア）が大気WSONエアロゾルの生成に寄与していたことが示唆された。

船舶観測の結果から示唆された窒素固定に伴う大気への反応性窒素の放出生成を実証するため、申請者は実験室内で窒素固定ラン藻（*Trichodesmium erythraeum* IMS101株; 以下、*Trichodesmium*）を用いた人工海水培養・大気捕集実験を行った。2か月の培養実験期間中、対数増殖期において、窒素固定ラン藻の現存量指標であるクロロフィル a 濃度の増大に伴って海水中の溶存全窒素および溶存態炭素濃度が増大を示したことから、*Trichodesmium*の対数増殖期に窒素固定により溶存全窒素および溶存態炭素が海水中に放出されたことが示唆された。培養実験の全期間を通して、粒子相・気相ともにアンモニウム塩/アンモニアが反応性窒素の主要な組成（平均約70%）であり、その次にWSON（平均約20%）が多かったことが示された。さらに細胞の増殖減衰期と死滅期において、大気放出されたアンモニアと気相の塩基性WSONの濃度が顕著に増大していたことを明らかにした。この結果は、海水中で増加したバクテリアによる溶存全窒素や死滅細胞の分解や光化学反応により、低分子で揮発性の高い塩基性の溶存窒素が海水から大気に移行したことを示唆した。全体として*Trichodesmium*の対数増殖期と定常期においては酸性WSONの大気放出、減衰期と死滅期においては塩基性の反応性窒素の大気放出が顕著である結果を示した。これらの結果から、*Trichodesmium*の成長・死滅に伴うWSONとアンモニアの海水から大気への放出を初めて実証し、放出フラックスについても評価を行った。

窒素固定生物の成長段階の違いによる大気放出された反応性窒素の組成・酸性度の違いは、エアロゾルの大気反応に影響を及ぼし、さらに気相から粒子相への移行を促進することで大気粒子の数濃度を増加させると考えられる。海洋上の大気粒子数の変化はその後の雲粒子数の変化にも影響を及ぼすと考えられるため、領域的な気候影響を考える上でも、今後、重要となる可能性がある。本研究は船舶観測と室内培養実験から海洋大気の反応性窒素の新たな放出源を見出して実証したとともに、海洋から生成する大気エアロゾルの組成と大気光化学反応場への影響に関する新たな知見を与えるなど、地球科学における重要性を評価できる。さらに、研究課題として新規性が高いため今後の研究の発展性が期待できるものである。大学院博士課程における研究スキルの習得や修得単位等もあわせ、審査委員一同は申請者が博士（環境科学）の学位を受ける資格を有するものと判定した。