

「森林 - 河川 - 海洋系の物質循環に関する地球化学的研究」

COE 研究員： 関 宰

担当教官： 中塚 武

はじめに

鉄は植物プランクトンの生産に必須の微量栄養塩であり陸上-海洋間の鉄循環は物質循環の研究分野のなかでも重要な研究テーマの一つにあげられる。河川中には大量の鉄が含まれており、河川（特に大規模河川）は海洋への鉄の主要なソースとしての重要な働きをする。一般に鉄は森林や湿原などから流出していると考えられているが、鉄の分析から鉄の起源域を推定することは難しく、よくわかっていないのが現状である。よって河川流域における鉄の流出源の特定は今後の重要な研究課題といえる。鉄の起原推定で注目されるのが腐植物質である。鉄は水中ではすぐに水酸化鉄になり沈殿するが、腐植物質と錯体を形成することで溶存態として存在することが出来る。つまり河川水中では腐植物質は鉄のキャリアーとしての働きをするため、腐植物質の起原特定により鉄の起原を推定できる可能性を持っている。環境試料中の生物起原有機物の同位体比はその起原や環境情報を保持しており、起原を推定する手法としては安定炭素同位体比(^{13}C)が広く普及されている。しかし ^{13}C は陸起源と海起源の有機物を識別するといったレベルに留まっており、河川水中の有機物の流出源の特定は難しいのが現状である。しかし近年新しい質量分析計が開発されたことによって有機物の水素・酸素同位体比($\text{D} \cdot ^{18}\text{O}$)測定がこれまでよりも比較的容易に行うことが可能になった。腐植物質の材料となる植物の $\text{D} \cdot ^{18}\text{O}$ は(1)植物が利用する水の同位体比と(2)湿度によって概ね決まると考えられているが、天水の水循環や植物の蒸発散による $\text{D} \cdot ^{18}\text{O}$ の変化は非常に大きいため植物の生育環境により多様な値を取ると予想され地球化学的应用が期待されている。しかしながら研究が開始されたばかりの新分野であり、地球化学における研究例はわずかしら報告されておらず起源トレーサーとしての性能は未知数というのが現状である。そこで今年度は有機物の $\text{D} \cdot ^{18}\text{O}$ の地球化学研究への応用（特に詳細な陸起有機物の起源トレーサー開発）を目的に観測計画を立てサンプリングを行った。このうち雨龍研究林における研究の成果を中心に報告する。

1. 雨龍研究林における地球化学的研究

目的：比較的小規模な森林-河川-湖系の様々な地点において採取した試料の有機物（植物バイオマーカー・腐植物質）の $\text{D} \cdot ^{18}\text{O}$ の測定から、(1) 植生環境の違いによる同位体比の差異の有無ならびに(2) 河川により輸送された有機物の $\text{D} \cdot ^{18}\text{O}$ が起源情報を保持しているかどうかの評価検討を行うこと。

サンプリングと分析操作

2003年9月1日と2日に北海道大学の雨龍研究林において森林土壌、湿原泥炭、湖堆積物、リッター、湿原の植生を採取した。試料の詳細な情報は表1に示す。試料からの目的化合物(n-アルカン)の抽出分離は図1に示す操作によって行った。n-アルカンの定性・定量分析はそれぞれガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器(GC/FID)にて、分子レベル D はガスクロマトグラフ-熱分解炉-同位体質量分析計(GC/TC-IRMS)にて測定を行った。計42の試料を測定した。

結果および考察

森林土壌、湿原泥炭および湖堆積物試料の代表的な n-アルカンの分子分布を図 2 に示す。一般に n-アルカンは植物のワックスの成分で、陸上高等植物が作る n-アルカンは強い奇数優位性を持つ。n-アルカンの分子分布は全ての試料において強い奇数優位性を示すことから陸上植物起源と考えられる。植物の n-アルカンの分子分布は種や環境条件によってパターンが異なるため、その分子分布からある程度起源を類推することができる。ステーション別にみると森林(ステーション A,B,D)においては炭素数 29 か 31 の n-アルカンで最も高いピークを示し、これらは一般的な樹木や草本由来であると考えられる。湿原の試料ではステーション C と E において炭素数 25 と 29,31 において二峰性分布を示すという特徴がみられた。この炭素数 23 と 25 の強いピークは水苔の特徴であり、水苔からの寄与が大きいことが示唆される。ステーション F においては炭素数 31 の n-アルカンが非常に強いピークを持つ。また朱鞠内湖堆積物中の n-アルカンは森林のそれと類似した分子分布を示した。

次に図 3 に全ての n-アルカンの δD (DALK)を示す。泥川流域-朱鞠内湖において DALK は -243~-173‰の幅広い値を示した。サンプル間おける最大 70‰の差は同じような陸域環境下で報告されている $\delta^{13}C$ の変動幅より 1 倍以上大きい。さらに驚くべきことに DALK は森林と湿原において明瞭に異なる値をとる傾向が示された。森林においては DALK は -220~-173‰の高い値を示すのに対し、湿原においては -243~-205‰と軽い値を示す。この森林と湿原の DALK 値が異なる主要な原因としてはやはり湿度の違いが考えられる。背丈の高い樹木が多い森林の葉は比較的乾燥した条件下あると考えられ、蒸発散により葉水の同位体比が著しく増加したことを反映したものであると思われる。一方、コケや草本類など背丈の低い植生が多く湿度も高い湿原では蒸発散による同位体分別がほとんどおこっていなかったため植物の δD は低い値を取ったのではないかと考えられる。森林と湿原をステーション別に比較すると森林においてはどのサイトも比較的同様の値を取り、高度による違いは見られなかった(図 4)。

河川、湖堆積物の DALK では泥川下流の DALK が -220~-213‰と最も低い値をとり、湿原由来の有機物の影響を受けていることが示唆される。一方流域の湿原がほとんどないブトカマベツ川とモシリウンナイ川の河口堆積物の DALK は -200~-185‰と高く、森林の値と一致することから森林起源の有機物のみ寄与が示唆される。このことから泥川においては森林だけでなく湿原由来の有機物も重要なソースであると考えられる。また朱鞠内湖の沖合地点(3つの川の合流後の地点)における DALK は泥川河口の値と良く一致し、湖への有機物の供給源として泥川が最も重要であることが示唆された。

まとめ

雨龍研究林における研究から、植物バイオマーカー(n-アルカン)の δD は一つの流域内において非常に幅広い変動(最大 70‰)を示すことが明らかになった。さらに DALK は森林と湿原において当初予想していた以上に明瞭な違いを示した。これは湿度環境の違いを反映したものであると考えられる。この要因については下記に記した“植物葉水の同位体比の日周観測”によって今後さらに明らかにしていく予定である。また河川、湖堆積物の DALK 測定から植物バイオマーカーの δD は起原情報を保持し、比較的小規模な森林-河川-湖(海洋)系においても流域内の流出源レベルで起原を識別可能であることが強く示唆された。今年度から低温科学研究所と総合地球環境科学研究所の共同プロジェクトである北東アジア-アムール川-オホーツク海の鉄の物質循環の研究(アムール・オホーツク プロジェクト)が開始される。酸素・水素同位体比による有機物の起源推定は大陸を縦断するような巨大河川ほどその効果を発揮する

ことが期待出来き、このプロジェクト研究において非常に強力な手法となるだろう。

今後の研究計画

- ・ 腐植物質の抽出および ^{18}O の測定
- ・ 湿原の植生および森林のリッター中の n -アルカンの D 、セルロースの ^{18}O 測定

2. 植物葉水の同位体比の日周観測

雨龍研究林での観測の他に植物の $\text{D} \cdot ^{18}\text{O}$ を支配する要因を明らかにすることを目的した観測を低温科学研究所および苫小牧フラックスリサーチサイトにおいて行った。この観測では樹木の葉水と道管水および水蒸気を樹木の様々な部位において 2-4 時間間隔で採取した(表 2)。低温科学研究所ではミズナラ、マツ、ハウノキを苫小牧フラックスリサーチサイトにおいてはマツ、シダについてサンプリングを行った。この研究から蒸散に伴う葉水の同位体比の変動についての理解が期待できる。現在は水の同位体比測定のための前処理操作の検討中である。

学会・シンポジウム発表等

(1) Osamu Seki, Chisato Yoshikawa, Tomoaki Fujimune, Takeshi Nakatsuka, Kimitaka Kawamura, Hisatake Okada and Masaaki Wakatsuchi, 2003. Biomarker flux in sinking particles from the Sea of Okhotsk: Comparison between organic and inorganic tracers, The 13th Annual V.M. Goldschmidt conference, Kurashiki, Japan, September 7-12, *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 67, page A421.

(2) Osamu Seki, Takeshi Nakatsuka, Kimitaka Kawamura and Masaaki Wakatsuchi, 2003. Biogeochemistry and paleoceanography in the Sea of Okhotsk, The 6th Joint Symposium between Seoul National University – Hokkaido University (The Brain Korea 21 and Center of Excellence Programs), Seoul, Korea, October 17-18.

投稿論文

COE, オホーツク海研究関係

(1) Osamu Seki, Kimitaka Kawamura, Minoru Ikehara, Takeshi Nakatsuka and Tadamichi Oba, 2004. Variation of alkenone sea surface temperature in the Sea of Okhotsk over the last 85 kyrs, *Organic Geochemistry* 35, 347-354.

(2) Osamu Seki, Minoru Ikehara, Kimitaka Kawamura, Takeshi Nakatsuka, Keiko Ohnishi, Masaaki Wakatsuchi, Hisashi Narita and Tatsuhiko Sakamoto, 2004. Reconstruction of paleoproductivity in the Sea of Okhotsk over the last 30 kyrs. *Paleoceanography* 19, PA1016, 10.1029/2002PA000808.

(3) Osamu Seki, Chisato Yoshikawa, Takeshi Nakatsuka, Kimitaka Kawamura and Masaaki Wakatsuchi, 2004. Terrestrial biomarker flux in settling particle from the western region of the Sea of Okhotsk, submitted to Deep-Sea Research Part I.

(4) Osamu Seki, Hisatake Okada, Takeshi Nakatsuka, Kimitaka Kawamura, Sei-ichi Saito and Masaaki Wakatsuchi, Biogeochemistry of lipid biomarkers in settling particles in seasonal sea ice ocean (Sea of Okhotsk), in preparation.

COE 関係以外

(1) Kohei Matsumoto, Osamu Seki and Ryoshi Ishiwatari, 2004. Millennial responses of primary productivity in the California margin over the past 60 kyrs, submitted to Geology.

(2) Osamu Seki, Kohei Matsumoto and Ryoshi Ishiwatari, 2004. High-resolution alkenone record in the California margin over the last 140,000 years, submitted to Earth and Planetary Science Letters.

紀要等

(1) 関 宰, 2004. 酸素・水素同位体分析による有機物の起源推定, 21 世紀 COE プログラム 生態地球圏システム激変の予測と回避 News Letters.

表1 雨龍研究林(森林-河川-湖系)にて採取したサンプルの情報

場所	高度	採取試料
森林(泥川流域) St. D	600m	リッター、表層土壌×5、土壌コア×2(0-90cm)
森林(泥川流域) St. A	420m	リッター、表層土壌×5、土壌コア(0-90cm)
森林(泥川流域) St. B	330m	リッター、表層土壌×5、土壌コア(0-90cm)
湿原(泥川流域) St. C	290m	泥炭コア×1(0-180cm)
湿原(泥川流域) St. E	310m	植生数種、表層泥炭×3、泥炭コア×2(0-90cm)
湿原(泥川流域) St. F	>290m	植生数種、表層泥炭×3、泥炭コア×2(0-120cm)
泥川下流		表層堆積物×1
朱鞠内湖(泥川河口)		表層堆積物×3
朱鞠内湖(ブトカマベツ川河口)		表層堆積物×3
朱鞠内湖(モシリウンナイ川河口)		表層堆積物×3
朱鞠内湖(沖合)		表層堆積物×3

表2 低温科学研究所と苫小牧フラックスリサーチサイトにおけるサンプリングスケジュール

低温科学研究所				苫小牧フラックスリサーチサイト						
日付	時間	サンプル			日付	時間	サンプル			
		葉	導管	水蒸気			葉	導管	水蒸気	Soil
2003年8月15日	0:00				2003年8月19日	18:00				
	2:00					20:00				
	4:00					22:00				
	6:00					2003年8月20日	0:00			
	8:00				2:00					
	10:00				4:00					
	12:00				6:00					
	14:00				8:00					
	16:00				10:00					
	2003年8月16日	18:00				12:00				
20:00					14:00					
4:00					16:00					
7:00					18:00					
10:00					20:00					
2003年8月21日	13:00				22:00					
	16:00				0:00					
	19:00				2:00					
					4:00					
					6:00					
					8:00					
					10:00					

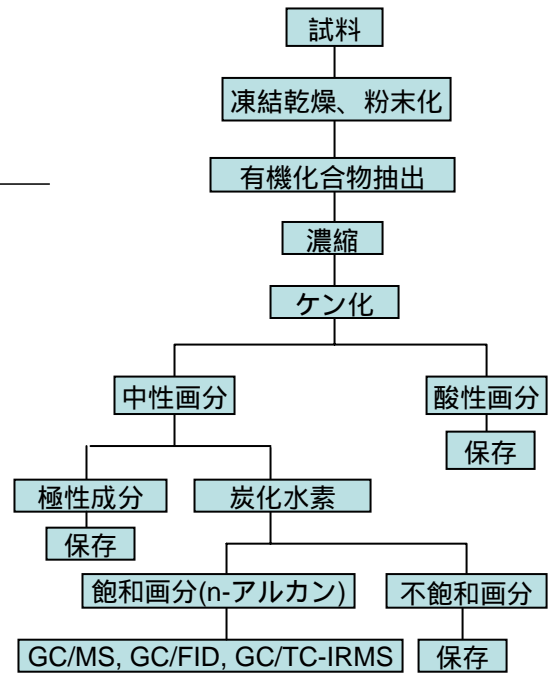


図1 分析フローチャート

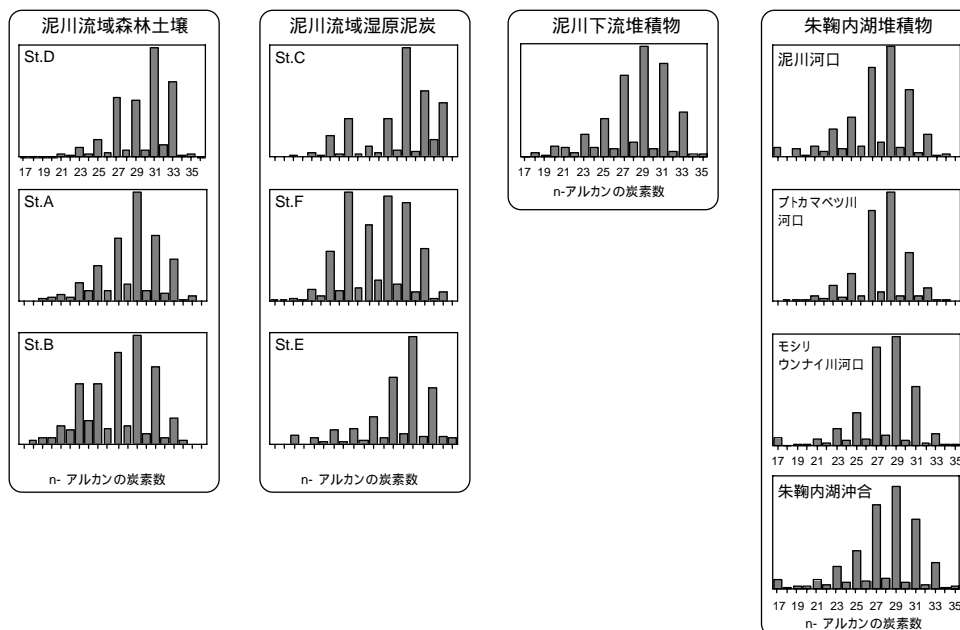


図2 雨龍研究林(森林-河川-湖系)における代表的なn-アルカンの分子分布

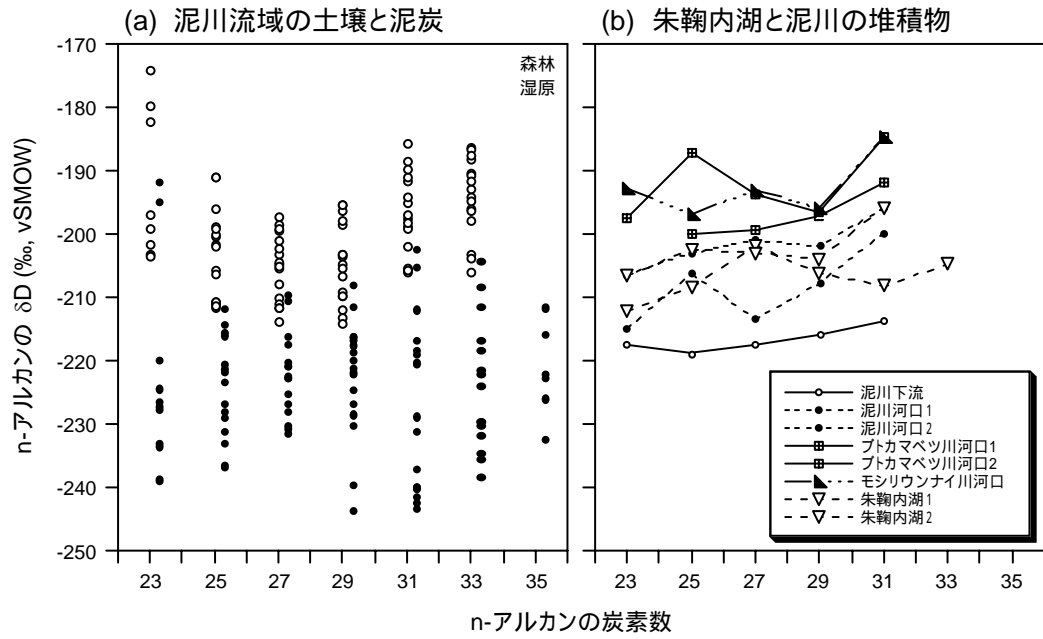


図3 雨龍研究林(森林-河川-湖系)におけるn-アルカンの水素同位体比(δD)
 (a)泥川流域の森林と湿原試料、(b)泥川と朱鞠内湖試料

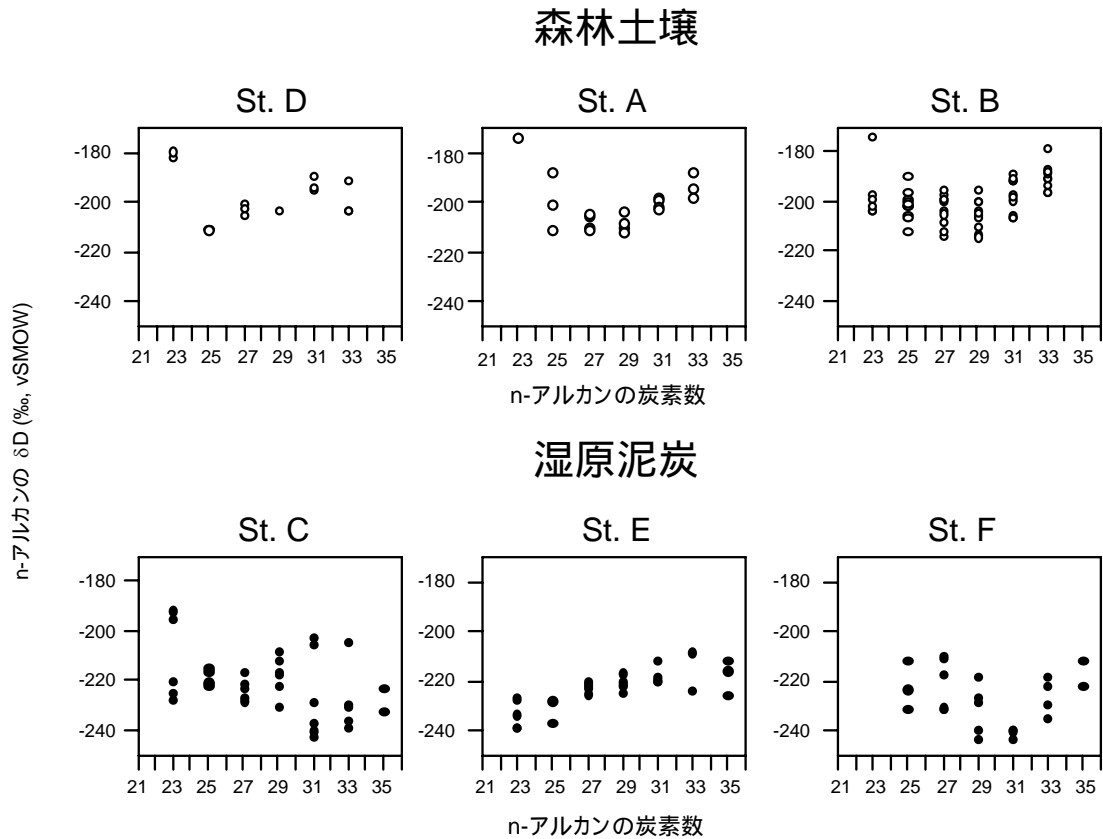


図4 雨龍研究林泥川流域におけるステーション別のn-アルカンの水素同位体比(δD)