

# 21COE 研究成果報告書

課題：森林-河川-海洋の物質循環系に関する地球化学的研究

氏名：関 宰 担当教官：中塚 武

## 1. 酸素・水素同位体比による河川有機物（腐植物質）の起源推定

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課題の一つである。河川中には大量の鉄が含まれており、河川（特に巨大河川）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。鉄が河川に溶出する流域の解明は地球表層の物質循環研究にとって重要な課題の一つであるが鉄の分析による起源域推定は困難なため、よくわかっていないのが現状である。鉄の起源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働くため、腐植物質の起源特定から鉄の起源を推定できる可能性がある。

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、同位体比分析は起源を推定する手法として広く普及している。腐植物質の材料となる植物の水素・酸素同位体比は(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同位体比の変化は非常に大きく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への応用が期待される。近年、新しい同位体質量分析計の開発により、有機物の水素・酸素同位体比測定がこれまでよりも容易になった。この研究では有機物の水素・酸素同位体比の地球化学研究への応用（特に起源トレーサーの評価）を目的に観測を行った。

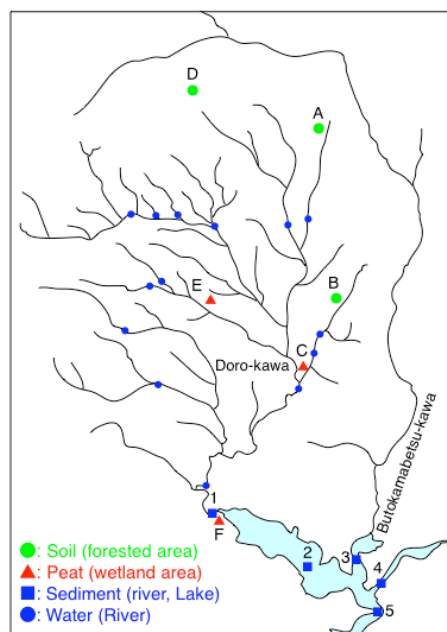


図1 雨龍研究林泥川流域における試料採取地点

## 雨龍研究林における事例研究

1999年に開発された分子レベル水素同位体比測定法(Hilkert et al., 1999)は有機地球化学の分野において注目を集めている最先端の技術の一つである。植物由来バイオマーカーの水素同位体比は植物が利用する水の同位体比を反映し、例えば過去の水の同位体比を復元する手法として注目されている(Xie et al., 1999; Saur et al., 2001)。しかしながら地球表層の水循環過程（蒸発、輸送、降水）における水の同位体比の変化は著しく大きく(数百パーミル)、地域や湿度に依存して植物の葉水内の同位体比は多様な値をとることが予想される。そのため水素同位体比は有機物の起原トレーサーとしても利用できると考えられる。このアイデアを河川の物質循環研究に適用できないかと考え、北海道大学の雨龍研究林内の泥川流域にて事例研究を行った(図1)。

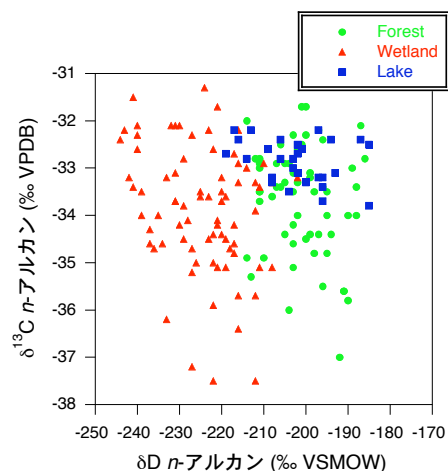


図2 雨龍研究林泥川流域におけるn-アルカンの安定炭素・水素同位体比

その結果、炭素同位体比では湿原と森林土壌中のn-アルカンを識別できなかったのに対し、水素同位

体比では両地点で明確な違いが認められた(図2)。土壌水の同位体比は全地点でほとんど変わらないため、これは湿度の違いを反映したものと考えられた。また河口、湖堆積物中のn-アルカンの水素同位体比はほぼ森林の値と一致し、泥川によって運ばれるn-アルカンの起原は湿原というよりは森林由来のものであることが示唆された。この研究により有機物の水素同位体比分析の河川有機分子が起原トレーサーとして有用であることが示された。

## 腐植物質の水素同位体比の地球化学的研究

雨龍研究林における事例研究により、河川システムにおける有機物の起源特定に水素同位体比が有効であることが示された。では実際の腐植物質においては適用可能なのか？腐植物質の水素・酸素同位体比の研究はこれまでほとんどなされておらず（知る限りでは報告が数報程度あるのみ）、腐植の水素・酸素同位体比が地球化学的研究においてどのような意味をもつのかはわかっていないのが現状である。本研究では様々な地域で採取された土壌腐植と溶存腐植物質の酸素水素同位体比を測定し、その結果を地球化学的に考察した。図3に腐植物質の水素・酸素同位体比のプロットを示す。水素同位体比は-200~-64‰と幅広い値を示した。この水素と酸素の同位体プロットにより起源のプロファイリングが可能となったことが示された。また腐植の種類に関して見ると水素同位体比は土壌腐植>河川溶存腐植>湖溶存腐植の傾向が見て取れる。土壌腐植に比べ溶存腐植が高い同位体比を示すのはおそらく両者における腐植物質の化合物の組成比の違いを示していると思われる。河川と湖における水素同位体比の違いは腐植物質の材料となる生物の違いに起因していると思われる。おそらく湖腐植は植物プランクトン起源の有機物を多く含み、河川腐植はほぼ陸上植物由来の有機物で構成されていることがこの違いを生んだ原因と考えられる。

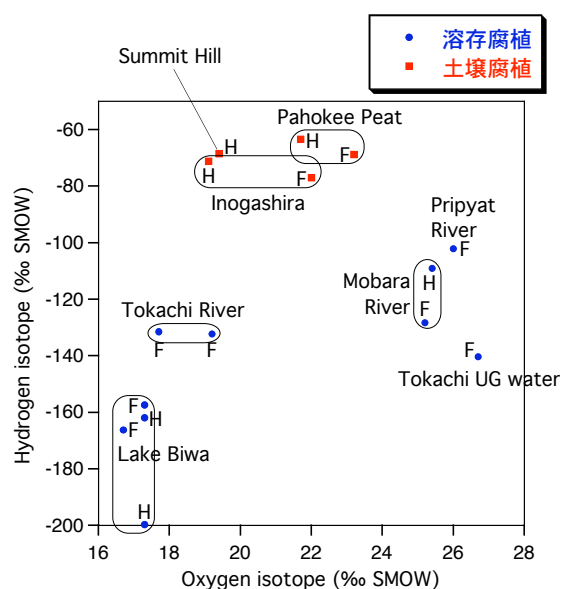


図3 溶存及び土壌腐植物質の水素・酸素同位体比のプロット

## 2. オホーツク海西部における有機物の物質循環の研究

海洋に供給される物質の大半は河川によって輸送されており、その有機物の供給量は海洋で生じた全有機物が堆積物へ埋没する量に匹敵する(Hedges et al., 1995)。そのため海洋における陸上起原有機物の輸送、変質、分解過程の理解は炭素循環の解明にとって重要となる。北太平洋の北西部に位置するオホーツク海は北半球では最南端に位置する季節海氷域であり北太平洋中層水の起原域という特徴を持つ。そのため地球温暖化の影響が顕著に現れる場所としてまた北太平洋の海洋循環を考えるうえで重要な海域である。またオホーツク海は生物生産が高く北太平洋高緯度域では唯一鉄制限を受けていない海域であり、これはアムール川からの豊富な鉄供給によるものと考えられている。従ってこの海域の西部の有機物の物質循環の理解は炭素循環することは重要な課題である。

オホーツク海には巨大河川のアムール川から大量の陸起原有機物が放出されているため(Nakatsuka et al., 2004a)、この海における陸起原有機物の循環過程の理解は重要な課題といえる。これまでの研究

ではアムール川からの物質供給が海水形成や生物生産性に影響を及ぼしていることや、北西の大陸棚で形成されるオホーツク海中層水による大陸棚有機物の外洋への輸送システムが明らかにされた(Ogi et al., 2001; Nakatsuka et al., 2002, 2004b)。本研究ではオホーツク海に係留したセジメントトラップにより2年間(1998-2000年)採取した沈降粒子中の陸上植物由来 *n*-アルカンの沈降流量と安定炭素同位体測定を行った(図4)。高密度陸棚水がトラップ地点に貫入する時期に安定炭素同位体比は高い値を示し、陸棚起源と思われる安定炭素同位体比の重い有機物が中層水経由でトラップ地点まで運ばれていることが示唆された。また陸上植物由来 *n*-アルカンの沈降流量も陸棚水の貫入時期に増大し、アムール川起原の陸上植物由来 *n*-アルカンが中層水によってさらに南の沖合へ水平輸送されている事が示唆された(図5)。1998年には中層水輸送では説明がつかない *n*-アルカン沈降流量増大イベントも見いだされた。これは大気輸送による可能性が高く、トラップ地点においてはアムール川と大気両方の経路により *n*-アルカンが供給されていることが示唆される。

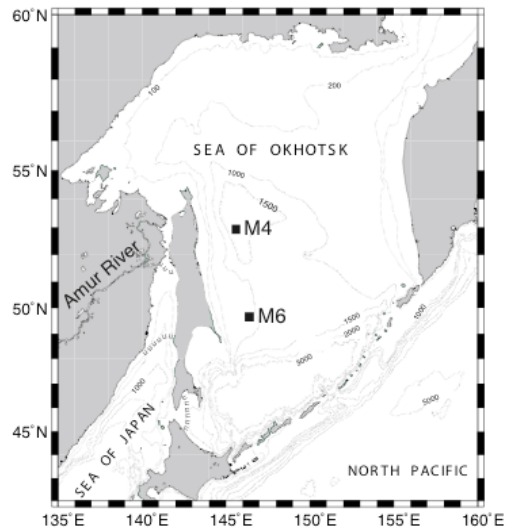


図4 オホーツク海におけるセジメントトラップ(M4, M6)の係留地点

### 3. まとめ

雨龍研究林では植物由来バイオマーカー(*n*-アルカン)の水素同位体比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。さらに水素同位体比は森林と湿原において明瞭な違いを示し、これは湿度の差を反映したものと考えられる。また河川、湖堆積物の水素同位体比測定から植物バイオマーカーの水素同位体比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。

腐植物質の水素・酸素同位体比測定により起源のプロファイリングが可能であることが示された。腐植物質の水素同位体比は(1)植物が利用する水の同位体比と(2)腐植物質を構成する有機化合物の組成を反映していると考えられた。

オホーツク海の時系列セジメントトラップによって捕集した沈降粒子中の陸上高等植物 *n*-アルカンの分析からオホーツク海ではアムール川から北西の陸棚に供給された陸起原有機物が中層(水深200-500m)を通り、オホーツク海南部に輸送されていることが示された。今後は海洋内部に輸送される陸起原有機物を定量的に推定することが次の研究課題である。

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るため、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)

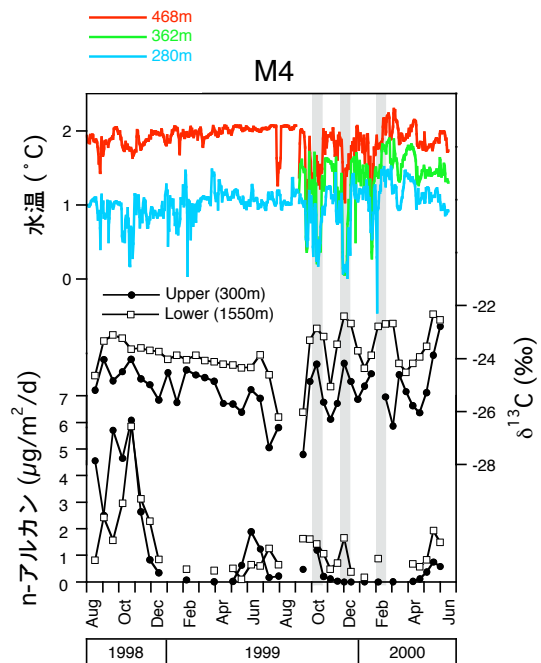


図5 M4地点における中層水温、全有機炭素の安定炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )、陸上植物*n*-アルカンフラックスの季節変化。灰色で示された期間は高密度陸棚水の流入期を示す。

において有効な手法となるであろう。

## 投稿論文

- (1) Osamu Seki, Kimitaka Kawamura, Tatsuhiko Sakamoto, Minoru Ikehara, Takeshi Nakatsuka, and Masaaki Wakatsuchi, Decreased surface salinity in the Sea of Okhotsk during the last glacial period estimated from alkenones, *Geophysical Research Letters* 32, 2004GL022177, 2005.
- (2) Osamu Seki, Chisato Yoshikawa, Takeshi Nakatsuka, Kimitaka Kawamura, and Masaaki Wakatsuchi, Fluxes, source and transport of organic matter in the western Sea of Okhotsk: Stable carbon isotopic ratios of *n*-alkanes and total organic carbon, *Deep-Sea Research Part I* 53, 253-270, 2006.
- (3) Osamu Seki, Takeshi Nakatsuka, Kimitaka Kawamura, Seiichi Saito and Masaaki Wakatsuchi, Seasonal record for alkenones in sinking particle from the Sea of Okhotsk, submitted to *Marine Chemistry*, 改訂版投稿.

## 準備中の論文

- (1) Osamu Seki, Takeshi Nakatsuka, Hideaki Shibata, and Kimitaka Kawamura, Compound-specific isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$ ) of long-chain *n*-alkanes in a forested basin: Implication for source and delivery of particulate organic matter in a river system.

## 学会・シンポジウム発表

- (1) Osamu Seki, Takeshi Nakatsuka, Hideaki, Shibata, Kimitaka Kawamura, 2005, Hydrogen isotopic compositions of long-chain *n*-alkanes in the Doro River Basin, northern Hokkaido, Japan. The 15<sup>th</sup> Annual V.M. Goldschmidt conference, Moscow Idaho, USA, May 2005.