

平成15年度 21COE 研究成果報告書（改訂版）

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. オホーツク海の物質循環、生物地球化学サイクル

はじめに

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（図1）。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高栄養塩低クロロフィルではない海域でもあり、この海の生物地球化学的諸過程を理解することは重要な課題であると言える。この海の物質循環で特にユニークかつ重要と考えられるのが北西の大陸棚で形成されるオホーツク海中層水である。オホーツク海中層水は北西の大陸棚で形成され、東サハリン海流にそって南に移動し最後には北太平洋へ流入していく。先の研究により北西の陸棚での活発な朝夕混合によって海底から巻き上げられた有機物がこの中層水によって大量に輸送されていることが明らかになった（図2）。実はこのオホーツク海中層水は単に生物ポンプとしてだけでなく中層の生態系にとっても重要な存在と考えられている。この研究ではオホーツク海中層水の生物地球化学的諸過程をより詳細に明らかにするためにセジメントトラップ中の陸上植物起原、バクテリア起原バイオマーカーの分析を行った。

サンプルと分析操作

オホーツク海サハリン沖のM4, M6サイトで1998年8月～2000年6月の期間に11日～17日のサイクルで沈降粒子を2深度で採取した（図1）。n-アルカン、ホパノールの定性・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 $\delta^{13}\text{C}$ はガスクロマトグラフ-燃焼炉-同位体質量分析計(GC/C-IRMS)にて測定を行った。

1.3. 陸起原有機物の循環

近年オホーツク海は北太平洋に輸送されている陸起原有機物の主要なソースの可能性が指摘されているが、オホーツク海陸起原有機物の循環については明らかにされていないのが現状である。オホーツク海への陸起原有機物のソースとしてはやはり北西の陸棚に注ぐ大規模河川アムール川が重要と考えられる。そこでオホーツク海西部の陸起原粒状有機物の循環を明らかにするために表層堆積物および時系列セジメントトラップにて捕集した陸上植物起原バイオマーカー(n-アルカン)の定量および安定炭素同位体比測定を行った。n-アルカンの安定炭素同位体比測定からはオホーツク海の n-アルカンの起原は C3 裸子植物のそれと一致し、周辺（極東ユーラシア）の植生と一致した。陸上植物バイオマーカーのフラックスは中層水の貫入イベント（中層の水温が低下する時期）で増大した（図3）。このことからアムール川によって北西の大陸棚に供給された陸起原有機物が中層水によって海洋内部に運ばれていることが明らかになった。またエアロゾルや海氷によって運ばれる陸起原有機物の量は少なく、大部分が大陸棚起原である可能性が高いことも示唆された。陸起原有機物の輸送過程において無機物と有機物では違いが見られるなどの物質循環に関する新しい知見も得る事が出来た。

1.4. 中層水の微生物ループと放散虫

オホーツク海の物質循環と生態系を考える上で注目に値するのは中層水の深度（200-500m）に生息する放散虫の *C. davisiana* の存在である。これまでの研究で *C. davisiana* の生産を規定している

要因は水温や塩分濃度といった要素でなく中層水によって供給される餌ではなかと考えられており大陸棚から供給される有機物やまた中層の微生物ループが *C. davisiana* の生産を規定しているという仮説が提案されている。今回バクテリアマーカーのホパノールを分析してみた所、上層トラップではほとんど検出されなかったが下層トラップでは検出された (図4)。そしてそのフラックスは *C. davisiana* のフラックス (Okazaki et al., 2002) と同様の季節変動を示した。また M6 よりも M4 でフラックスが高く、これも *C. davisiana* の結果と良く一致する。このことから *C. davisiana* の生産には中層水によって陸棚から供給される有機物とともに微生物ループも重要であることが示唆された。

2. 酸素・水素同位体比による陸起原有機物の起源推定

2.1. 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。しかしながら鉄がどの流域から来ているのかを明らかにすること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からの起源域推定は難しく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により鉄の起源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源や環境情報を保持しており、起源を推定する方法としては安定炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)が広く普及されている。しかし $\delta^{13}\text{C}$ 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。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($\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$)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 $\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 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 $\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 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。そこで今年度は有機物の $\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$ の地球化学研究への応用 (特に有機物の起源トレーサー開発) を目的に観測を行った。

森林-河川-湖の有機物の水素同位体比の研究

目的: 比較的小規模な森林-河川-湖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 $\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 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 $\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 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。

サンプルと分析操作

2003年9月と2004年5月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 (図5)。試料の詳細な情報は表1に示す。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 δD 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。

図6に雨龍研究林におけるサイト別の C_{23} - C_{33} n-アルカンの δD ($\delta\text{D}_{\text{ALK}}$)を示す。泥川流域-朱鞠内湖において $\delta\text{D}_{\text{ALK}}$ は-243~-173‰の幅広い値を示した。サンプル間における最大70‰の差は同じような陸域環境下で報告されている $\delta^{13}\text{C}_{\text{ALK}}$ の変動幅より10倍以上大きい。さらに $\delta\text{D}_{\text{ALK}}$ は森林と湿原において異なる値をとることが示された。森林においては $\delta\text{D}_{\text{ALK}}$ 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。この主要な原因としては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であると考えられ、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。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ないために植物の δD は低い値を取ったのではないかと考えられる。

河川、湖堆積物の δD_{ALK} では泥川下流の δD_{ALK} が $-220\sim-213\%$ 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 δD_{ALK} は $-200\sim-185\%$ と高く、森林の値と一致することから森林起原の有機物のみが寄与が示唆される。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 δD_{ALK} 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。

植物葉水の同位体比の日周変化の観測

植物の $\delta D \cdot \delta^{18}O$ を支配する要因を明らかにすることを目的に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観測を行った。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（表2）、その水素同位体比を測定した。低温科学研究所ではミズナラ、マツ、ホ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。図7は低温科学研究所のシラカバ、ホウノキ、マツ、メタセコイアの植物水（葉水、導管水）と水蒸気の水素同位体比の日周変化である。どの植物も導管水（植物が利用する土壌水）の水素同位体比は低い値を示し、また日周変化も見られない。一方で葉水の水素同位体比は導管水のそれよりも $30\sim40\%$ 高く、湿度の日周変化に対応し最大 15% 程度の大きな日周変化を示した。この結果は葉の蒸散による同位体効果が重要であることを示している。

3. まとめ

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バイオマーカー測定によってオホーツク海西部における陸上起原有機物の循環とバクテリアの生態に関する新しい知見を得る事が出来た。陸上高等植物マーカー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によってオホーツク海深層に輸送されていることが明らかにされた。今後はオホーツク海中層水によって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。バクテリアマーカーの測定から中層水でのバクテリアの存在が示唆された。また放散虫（*C. davisiana*）のフラックスとの相関は良く、微生物ループが *C. davisiana* の生産に大きく貢献していることが示唆された。

雨龍研究林における研究では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 δD_{ALK} 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である。また河川、湖堆積物の δD_{ALK} 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。低温科学研究所における樹木の植物水の同位体比の日周観測からは植物の水素同位体比は基本的に利用する水の同位体比と湿度によって支配されていることが確認された。

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）が開始された。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でき、このプロジェクト研究において有効な手法と考えられる。

4. 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.
- (3) 関 宰, 中塚 武, 柴田 英昭, 河村 公隆, 2004. 北海道泥川流域における森林土壌、湿原泥炭、湖堆積物のn-アルカンの水素同位体比, 有機地球化学シンポジウム, 大妻女子大 東京, 8月.
- (4) 関 宰, 中塚 武, 柴田 英昭, 河村 公隆, 2004. 北海道泥川流域における森林土壌、湿原泥炭、湖堆積物のn-アルカンの水素同位体比, 日本地球化学会, 静岡大 静岡, 9月.

投稿論文 (査読付き)

- (1) Osamu Seki, Kimitaka Kawamura, Takeshi Nakatsuka, Keiko Ohnishi, Minoru Ikehara and Masaaki Wakatsuchi, 2003. Sediment core profiles of long-chain n-alkanes in the Sea of Okhotsk: Enhanced transport of terrestrial organic matter from the last deglaciation to the early Holocene, *Geophysical Research Letters* 30, 2001GL014464.
- (2) 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.
- (3) 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, 2002PA000808.
- (4) 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*.
- (5) Osamu Seki, Kimitaka Kawamura, Tatsuhiko Sakamoto, Minoru Ikehara, Takeshi Nakatsuka, and Masaaki Wakatsuchi, 2004. Down core record of tetra-unsaturated C₃₇ alkenone in the Okhotsk Sea sediments: Implication for the reconstruction of paleosalinity. submitted to *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- (6) 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*.
- (7) 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*.
- (8) Osamu Seki, Takeshi Nakatsuka, Kimitaka Kawamura, Seiichi Saito and Masaaki Wakatsuchi, Seasonal record for alkenones in sinking particle from the Sea of Okhotsk, in preparation.

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.

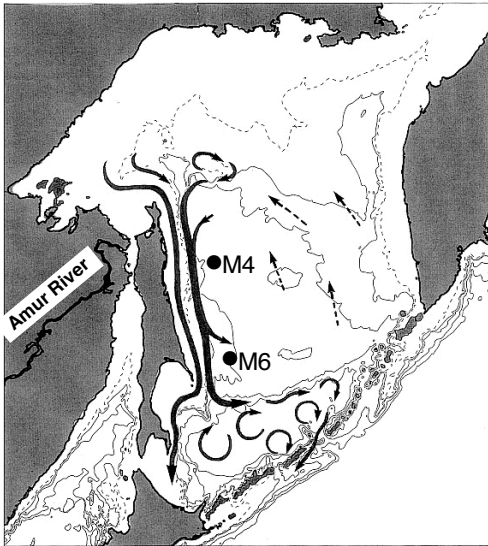


図1 オホーツク海におけるセジメントトラップ(M4, M6)の位置と表層海流 (Ohshima et al., 2002)

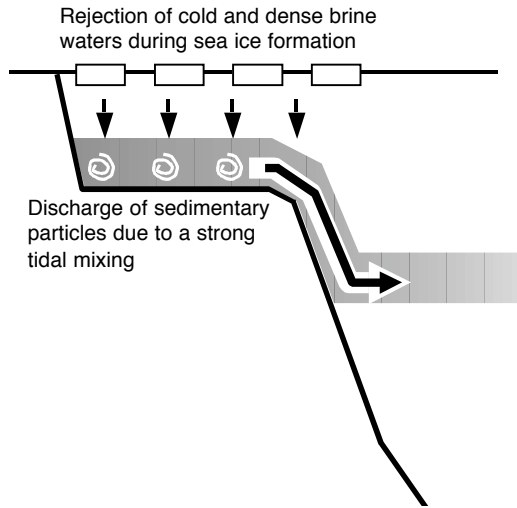


図2 北西の大陸棚における中層水形成による陸棚から外洋内部への物質循環

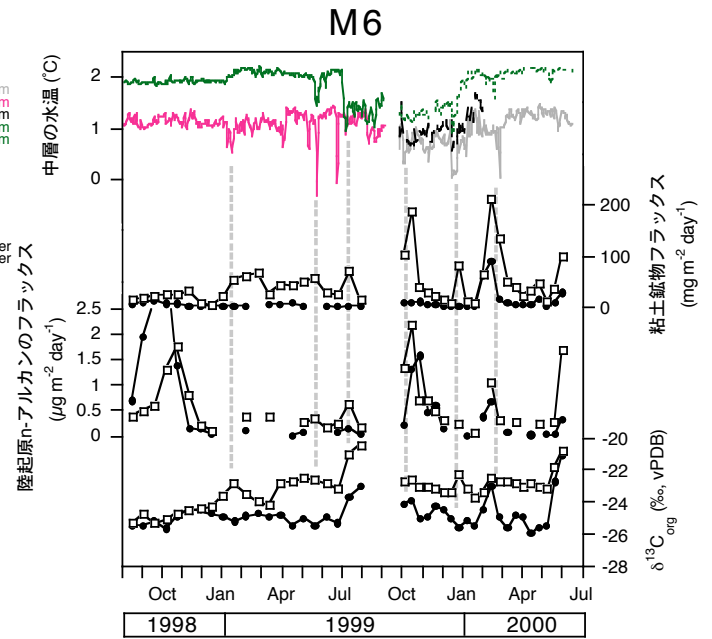
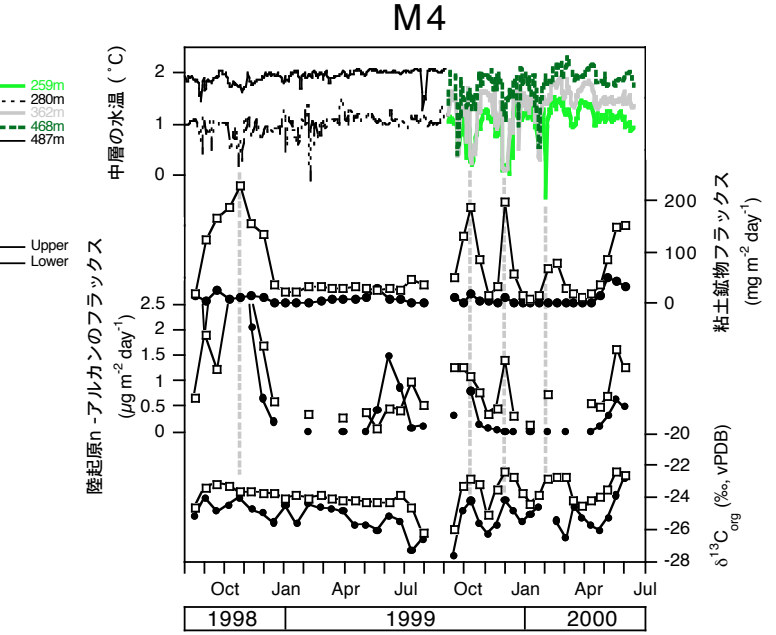
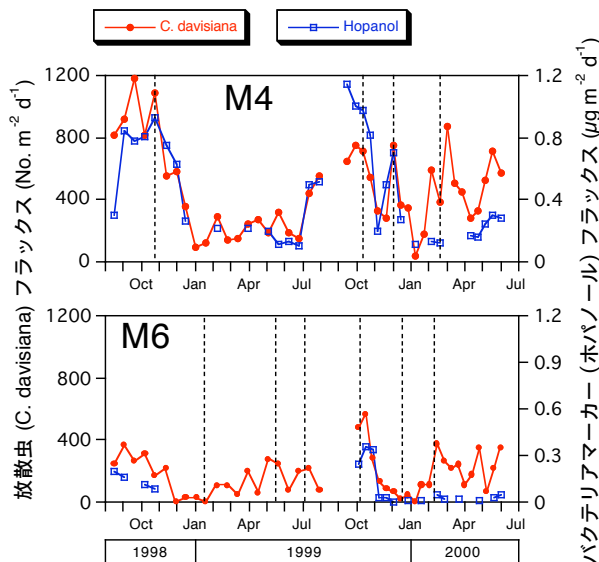


図3 M4, M6地点における中層の水温の季節変化とM4, M6セジメントトラップの陸上植物起原バイオマーカー (n-アルカン)と粘土鉱物のフラックスおよび有機物の安定炭素同位体比の季節変化

図4 M4, M6の低層セジメントトラップのバクテリアバイオマーカー(ホパノール)と放散虫(*C. davisiana*; Okazaki et al., 2002)のフラックスの季節変化

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 (フトカマベツ川河口)		表層堆積物×3
朱鞠内湖 (モシリウナイ川河口)		表層堆積物×3
朱鞠内湖 (沖合)		表層堆積物×3

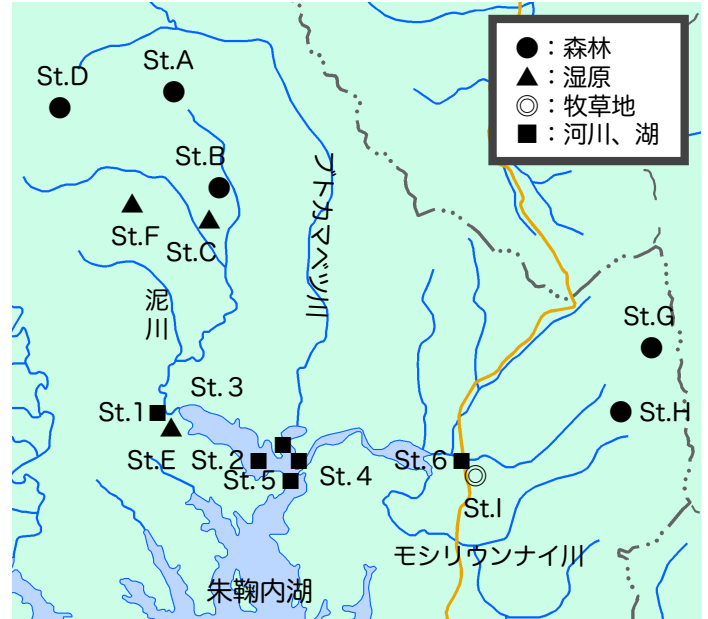


図5 北海道大学雨龍研究林におけるサンプル採取地点の地図

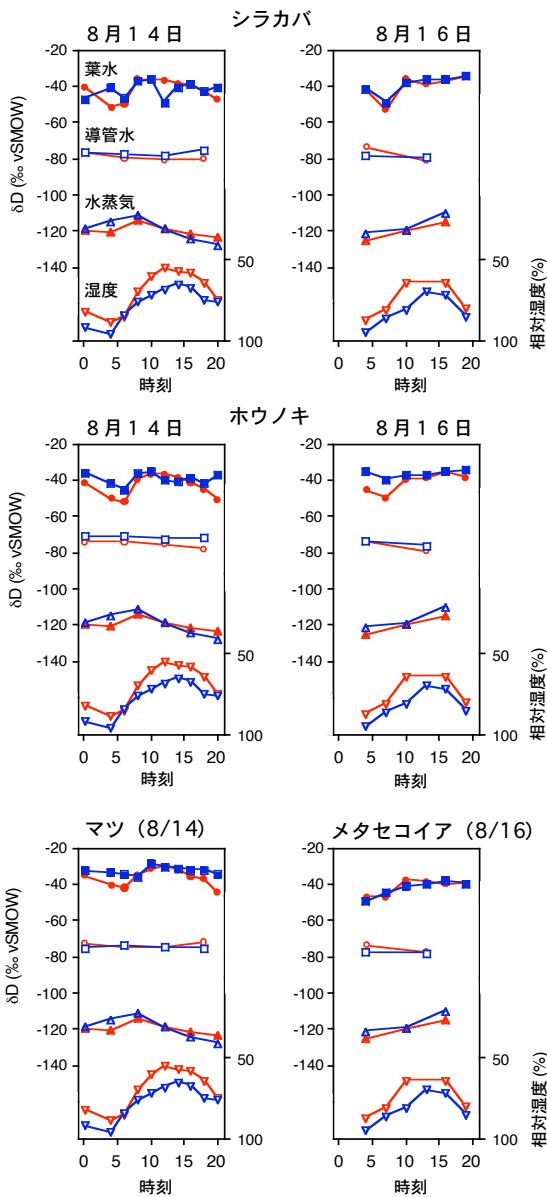


図7 低温科学研究所の植物の葉水、導管水及び水蒸気の日周変化

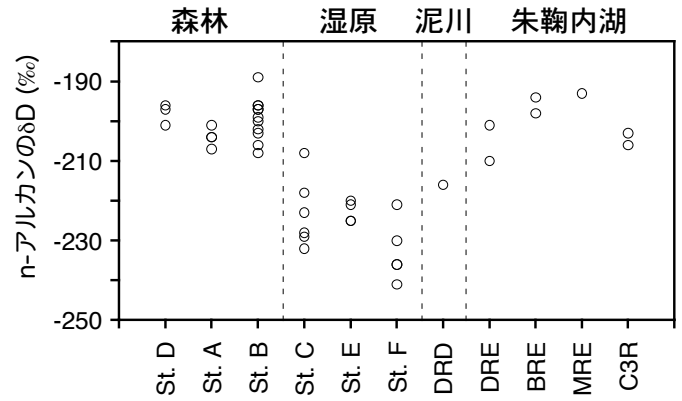


図6 雨龍研究林泥川流域におけるステーション別の陸上植物起源n-アルカンの水素同位体比(δD)

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	●		●	2003年8月20日	22:00				
	6:00	●	●			0:00	●	●	●	
	8:00	●		●		2:00				
	10:00	●				4:00	●		●	
	12:00	●	●	●		6:00	●	●		●
	14:00	●				8:00	●		●	
	16:00	●		●		10:00	●			
	18:00	●	●			12:00	●	●	●	
20:00	●		●	14:00		●				
2003年8月16日	4:00	●	●	●		16:00	●		●	
	7:00	●			18:00	●		●	●	
	10:00	●		●	20:00	●	●		●	
	13:00	●	●		22:00					
	16:00	●		●	2003年8月21日	0:00	●	●	●	
	19:00	●				2:00				
				4:00		●		●		
				6:00		●	●		●	
				8:00		●		●		
				10:00		●				