

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510024

研究課題名(和文) 溶存無機炭素の同位体組成による新たな流域診断指標の構築

研究課題名(英文) Carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon as a new assessment tool of basin environment

研究代表者

高津 文人 (Kohzu, Ayato)

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号：30514327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：河川水中の溶存無機炭素は主として流域の土壤呼吸由来の炭酸ガスが溶け込み地下水へと押し出されて出てきたものである。本研究では集水域に負荷された分解性有機物についての情報を得ることができた。具体的には、溶存無機炭素の濃度と同位体組成( $^{13}\text{C}$ )を組み合わせることで溶存無機炭素の由来(土壤呼吸、大気)と光合成による溶存無機炭素の消費を解析することができた。一方、底泥間隙水中の溶存無機炭素とメタンガスの $^{13}\text{C}$ の測定結果から、溶存無機炭素の $^{13}\text{C}$ は底泥中のメタン生成の指標となることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Dissolved inorganic carbon (DIC) in a stream is derived from the soil respiratory  $\text{CO}_2$  gas in the basin. So, we succeeded to obtain information about the loaded decomposable organic matter from the basin by using a plot of  $^{13}\text{C}$  vs. concentration of DIC. Most of all the  $^{13}\text{C}$  values of  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  were distributed from -26‰ to -22‰ that were close to the  $^{13}\text{C}$  values of the soil respiratory  $\text{CO}_2$ . In several streams, we were able to observe the effect of photosynthesis and atmospheric equilibrium on DIC pool. Meanwhile, we found that  $^{13}\text{C}$  values of DIC in pore water of lake sediment can be an index of methane production within a sediment.

研究分野：物質循環、生物地球化学

キーワード：溶存無機炭素 土壤呼吸 大気平衡 底泥 メタン生成

## 1. 研究開始当初の背景

水は流域の上流からさまざまな物質を取り込みながら、最終的に大きな河川へと流れ込むことから人間の血流にもたとえられ、河川や湖沼の水質の変化をモニターすることでの流域の健康診断ができないかという考えがある。しかしながら、現在モニターされている水質項目の多くは負荷の総量と関連するものが多く、全体の汚濁量をモニターする意味合いが強い。そこで、本申請では河川の溶存無機炭素の濃度、安定同位体( $^{13}\text{C}$ )、放射性同位体( $^{14}\text{C}$ )濃度を測定することで、同位体組成でしか検出することの難しい流域の炭素代謝の変化や多様性を明らかにし、流域での有機物分解活性の新たな指標を作りたいと考えている。河川水中の溶存無機炭素は流域の土壤呼吸由来の炭酸ガスが溶け込み雨などで伏流水や地下水へと押し出されて出てきたものがその主たるものと考えられる。流域へ易分解性有機物が多量に負荷されると分解が急速に進み、溶存無機炭素の濃度は上がり、その同位体比は負荷された有機物の同位体比の影響を強く反映することから、流域の炭素代謝の指標となる。また有機物分解に伴い発生する炭酸ガスは水に溶け(弱酸)地球上で炭素プールとして最も大きな炭酸塩鉱物を溶出させる。炭酸塩鉱物由来の溶存無機炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は高く $^{14}\text{C}$ は低いことから、本研究では石灰岩地帯で水系に輸送される溶存無機炭素に占める炭酸塩鉱物由来の割合を明らかにできる。

## 2. 研究の目的

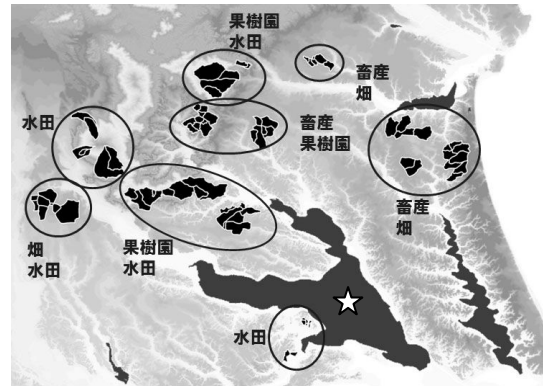
河川水中の溶存無機炭素は主として流域の土壤呼吸由来の炭酸ガスが溶け込み地下水へと押し出されて出てきたものであることから、集水域に負荷された分解性有機物についての情報を得ることができ、河川へ流出する有機物プールに比べ、流域の炭素代謝の総合指標として適している。さらに、溶存無機炭素の濃度と同位体組成( $\delta^{13}\text{C}$ )を組み合わせることで溶存無機炭素の由来(土壤呼吸、大気、炭酸塩)と主たる分解基質を解析することができるが、網羅的に研究された例はほとんどない。多様な水試料を採水し、新たな同位体指標を創出し、流域の炭素代謝を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) サンプルング河川

土地利用形態は流域へ負荷される有機物の量と種類を大きく規定すると同時に流域の水文学的特性に大きく影響する。畑や果樹園などでは易分解性有機物が負荷され分解も早いと考えられるが、水田や湿地など貧酸素環境下では分解は抑えられる。また、流域全体の平均勾配の違いは水の滞留時間に大きな違いをもたらす。こうした流域の多様性を確保するための流域の選定を GIS ソフトを用いて行った結果、霞ヶ浦流域を中心として、

流域面積  $0.1 \sim 10 \text{ km}^2$  (平均  $2.2 \text{ km}^2$ ) の小河川を 80 サイト選定した(図 1)。また、底泥間隙水試料は霞ヶ浦(西浦)湖心での底泥



コアから抽出した。  
図 1 採水地点の流域分布図。星印は底泥間隙水を抽出した底泥コア採取地点

### (2) サンプルング方法

河川水はバケツ採水を行った直後の水を現場で 20ml のバイアル瓶に気泡が入らないように密封し、微生物呼吸活性を止めるために  $\text{HgCl}_2$  飽和溶液を 0.2ml 注入し、試料とした。霞ヶ浦の底泥中の底泥間隙水の採水は、RIGO 社の不攪乱柱状採泥器により採取した大口径底泥コア(11cm)を専用架台にセットし窒素雰囲気下で厚さ 3cm ごとに窒素雰囲気下でカットし、遠心により取り出した底泥間隙水を河川水と同様にバイアル瓶に密封し測定試料とした

### (3) $\delta^{13}\text{C}$ の測定方法

溶存無機炭素の $\delta^{13}\text{C}$ の測定には、自作の  $\text{N}_2\text{O}$  精製ラインを  $\text{CO}_2$  が精製できるように改変したものを用いた(高津ら, 2011)。IAEA の標準物質 5 種類 ( $\text{CO}1$ ,  $\text{CO}8$ ,  $\text{CO}9$ ,  $\text{LSVEC}$ ,  $\text{NBS}19$ )を用いて補正した結果、測定精度は  $\pm 0.1 \sim 0.25\%$ であった。溶存無機炭素の濃度は同位体 Mass の  $m/z$  44 の検出ピーク面積から計算して求めた。

## 4. 研究成果

### (1) 小河川の溶存無機炭素の濃度

溶存無機炭素の濃度は  $10 \mu\text{M}$  から  $1000 \mu\text{M}$  まで河川ごとに大きく変動した。流域の土地利用の畑の占める割合と強い正の相関を示した。畑地割合の大きな流域の河川水には高濃度のカルシウム、マグネシウムイオンが含まれており、それらが河川水の Alkalinity を上昇させた結果、溶存無機炭素の濃度も高くなったものと考えられた。

### (2) 小河川の溶存無機炭素の起源解析

溶存無機炭素は中性付近では重炭酸イオンがその大部分を占めるが、一部が水和した  $\text{H}_2\text{CO}_3$  として、残りはガス態として溶存した  $\text{CO}_2(\text{aq})$  として存在している。重炭酸イオンはこれら  $\text{H}_2\text{CO}_3$  と  $\text{CO}_2(\text{aq})$  をまとめた  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  と平衡に達していると考えられ、

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*はさらに試料水と接している外気中のCO<sub>2</sub>ガスと平衡に達している。このことから、小河川の溶存無機炭素の起源を推定するためには、再計算して求められるH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*のδ<sup>13</sup>Cを使用するのが良い。H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*の濃度とδ<sup>13</sup>Cの2軸に今回の結果をプロットしたのが図2である。この2軸平面上には大気平衡に達した際の濃度と同位体比を範囲として示すことができ、また光合成の影響により、溶存無機炭素が同位体分別の影響を受けた際の変化方向も図示できる。

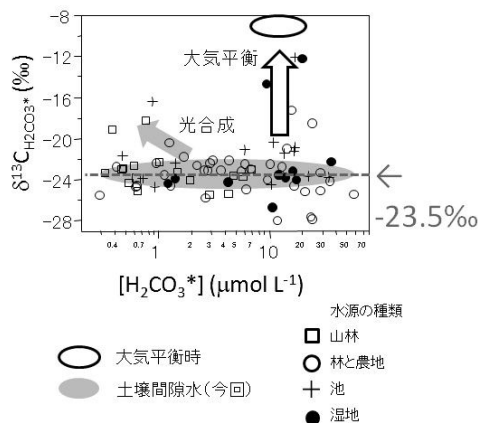


図2 溶存無機炭素の起源推定のための再計算したH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*の濃度とδ<sup>13</sup>Cのプロット

これらと合わせて今回の結果を解釈するとすれば、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*のδ<sup>13</sup>Cが集中しているのが-23.5‰付近であることが分かる。関東周辺の土壌有機物のδ<sup>13</sup>Cは-25~-24‰であると考えられ、その土壌呼吸のδ<sup>13</sup>Cは-23~-22‰程度と推測できる。一方、今回の結果からδ<sup>13</sup>Cが-23.5‰のH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*は-22.4‰のδ<sup>13</sup>Cの土壌呼吸由来のCO<sub>2</sub>と平衡に達していた可能性が高い。すなわち、今回の結果は、小河川の溶存無機炭素の起源が土壌呼吸由来のCO<sub>2</sub>ガスであると推定出来た。

他方、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*のδ<sup>13</sup>Cが-23.5‰から高めに大きく外れる小河川もいくつかあった。一つはH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*の濃度が10~20μM付近のものであり、もう一つは2μM以下のものであった。10~20μM付近で高めに外れる小河川は大気平衡の影響が強いと推測できた。最も高めに外れたそうした3河川は水源に湿地もしくは池のあることから、こうした場所で水の滞留時間が長くなり、大気と平衡に達した可能性が高い。H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*の濃度が2μM以下で、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*のδ<sup>13</sup>Cが高めに外れる河川は光合成の影響を強く受けている可能性が高い。光合成がどういった河川で活性が高いかのデータは持ち合わせてはいないが、光合成の影響をH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*の濃度とδ<sup>13</sup>Cの2軸プロットで検出できることが分かった。

### (3) 底泥間隙水中の溶存無機炭素のδ<sup>13</sup>C

メタンガスのδ<sup>13</sup>Cを炭酸ガスのδ<sup>13</sup>Cに対してプロットした結果を図3下に示した。両者は傾きがほぼ1のライン上に位置すること

から、底泥中のメタンガスはCO<sub>2</sub>ガスと密接な関係のあることが分かる。ただし、両者のδ<sup>13</sup>Cが傾きがほぼ1のライン上にプロットされる場合でも、反応物がCO<sub>2</sub>で生成物がメタンの場合と反応物がメタンで生成物がCO<sub>2</sub>の場合の2ケースが考えられる。後者のケースはメタン酸化といわれるプロセスであり、その場合には、δ<sup>13</sup>Cの低いメタン由来の炭素がCO<sub>2</sub>のδ<sup>13</sup>Cを大きく低下させることから、メタン生成および酸化が働かない時のCO<sub>2</sub>のδ<sup>13</sup>C(底泥有機物のδ<sup>13</sup>Cと同じ-24‰前後)より、底泥間隙水中の溶存無機炭素のδ<sup>13</sup>Cは大きく低下するはずである。

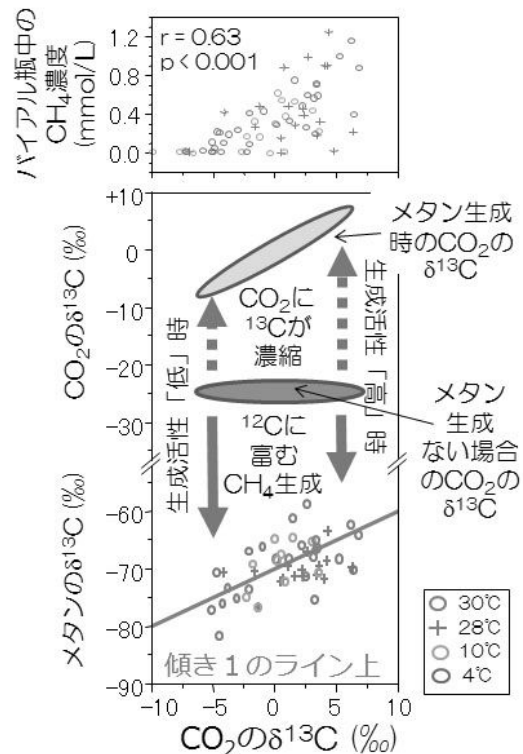


図3 底泥間隙水中の溶存無機炭素のδ<sup>13</sup>Cとメタンガスのδ<sup>13</sup>Cの関係(下)およびバイアル瓶中のメタン濃度との関係(上)。シンボルの違いは1月間だけ操作した泥温と対応する。

実際はそれとは逆の傾向を示し、-10~+8‰の高い値を示したことから、反応物がCO<sub>2</sub>で生成物がメタンという炭酸ガスの水素還元によるメタン生成プロセスが霞ヶ浦底泥中で駆動しているということが確認できた。また、大きな同位体分別を有するCO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>

CH<sub>4</sub>が進行すればするほど、CO<sub>2</sub>のδ<sup>13</sup>Cはより高くなることが予想されることから、逆に底泥間隙水中の溶存無機炭素のδ<sup>13</sup>Cからメタン生成活性を評価することもできる。実際に、CO<sub>2</sub>のδ<sup>13</sup>Cとバイアル瓶の底泥試料中のメタンガス濃度との間には強い正の相関関係が認められた(図3上)。このことから、底泥間隙水中の溶存無機炭素のδ<sup>13</sup>Cはメタン生成活性の指標となることが明らかとなった。

<引用文献>

高津 文人、今井 章雄、中島 泰弘、川崎  
伸之、佐藤 貴之、硝酸イオンの窒素・酸素  
安定同位体比測定のための自作による安価  
な自動前処理ラインの開発、60 巻、2011、  
231-240

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Nishikiori T., Takamatsu T., Kohzu A.,  
Nakajima Y., Watanabe M. Distribution of  
nitrate in groundwater affected by the  
presence of an aquitard at an agricultural  
area in Chiba, Japan. Environ. Earth Sci.,  
査読あり, 67, 2012, 1531-1545

〔学会発表〕(計2件)

高津文人, 今井章雄, 河川水・湖水の硝酸  
および溶存無機炭素の安定同位体比による  
流域における窒素・炭素循環の解析, 日本地  
球化学会第 60 回年会講演要旨集、2013 年 9  
月 12 日、つくば大学(茨城県・つくば市)  
166

高津文人, 今井章雄, 小松一弘, 三浦真吾,  
川崎伸之, 佐藤貴之, 篠原隆一郎、安定同位  
体分析による出水時の河川水溶存無機炭素  
の起源推定, 日本水環境学会第 47 回年会講  
演要旨集、2013 年 3 月 11 日、大阪工業大学  
(大阪府・大阪市) 110

6 . 研究組織

(1)研究代表者

高津 文人 (KOHZU Ayato)  
独立行政法人国立環境研究所・地域環境研  
究センター・主任研究員  
研究者番号：3 0 5 1 4 3 2 7

(2)研究分担者

今井 章雄 (IMAI Akio)  
独立行政法人国立環境研究所・地域環境研  
究センター・センター長  
研究者番号：4 0 2 0 3 2 8 6