

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18310008
 研究課題名（和文） ミズゴケ層の炭素同位体比を用いた大気中二酸化炭素濃度と海水位変動の時間的前後関係
 研究課題名（英文） Reproduction of the atmospheric CO₂ concentration of the past by analyzing carbon isotope ratio of sphagnum peat and the comparison with the sea-level variation.
 研究代表者
 赤木 右（AKAGI TASUKU）
 九州大学・大学院理学研究院・教授
 研究者番号：80184076

研究成果の概要：

本課題では、ミズゴケ層の炭素同位体比を測定することによって、間接的に大気中の二酸化炭素濃度を求め、その変動と海水位変動との時間的前後関係を明らかにすることを目的とした。

南北5地点で採取した泥炭コアについて、リグニン成分とセルロース成分を単離し、単離したそれぞれの成分について、炭素同位体比を測定した。処理試料数を増やすために、元素分析計付き安定同位体比質量分析計で測定を行った。年代軸を設定するために、東京大学 MALT の施設を用い、14C 年代の測定を行った。試料数は残念ながら一桁台に留まったが、文献値を援用することにより、コア試料の年代軸を設定し、解析を行った。北半球の代表的な試料として、北アイルランドの Fallahogy 泥炭コアを、南半球の代表的な試料として、アルゼンチンの Harberton 泥炭コアを用いて、いくつかの特徴的な変動ピークを同期させることにより、各半球に特徴的な現象と両半球に共通の現象を抽出した。両半球に共通の現象は、海水位の変動と良く類似し、また各半球に特徴的な現象は、南北極域のアイスコアから復元された気温の差異に良く一致した。以上の考察から、ミズゴケの炭素同位体比から、今まで盲点だった過去の二酸化炭素濃度の変動を知ることができると結論した。現在は時間軸の情報が不足しているため、海水位との連動の前後関係については結論できないが、5 百年以内で連動関係を保っていることと推察した。地球化学会で発表した。いくつかの論文を発表したが、核心の部分は現在投稿準備中である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2007 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2008 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境変動、ミズゴケ、二酸化炭素濃度、炭素同位体比、海水位

1. 研究開始当初の背景

海水位の変動については、Siddall ら (Nature, 2003)により、紅海のサンゴ礁を用いた研究から高精度の時間変動が報告されている。しかし、過去一万年の大気中の二酸化炭素濃度の変動は数千年の時間精度でしか分かっていない。

研究代表者は、先行研究でミズゴケ層の炭素同位体比を測定することによって時間精度約 600 年で、二酸化炭素の時間変動を明らかにした。その結果、Siddall らの海水位の変動と連動していることを見出した。

現在まで過去の二酸化炭素濃度は雪氷中に閉じ込められた空気の気泡を分析することによって求められている。しかし、雪氷の気泡を用いる方法には以下の点で限界があり、100 年未満の時間精度で海水位の変動と比較することができなかった。1) 気泡が完全に閉じ込められるまでに数十年から数百年程度の時間が必要なため、時間軸が百年程度のタイムスケールで平均化されてしまう。2) 雪とともに堆積する粉塵と二酸化炭素が化学反応し、濃度が変化する。3) 高緯度域の情報に制限される。これらの理由で千年程度の時間精度においては、雪氷柱の間で変動に一致が見られるが、より細かな時間精度では一致がみられないことが知られ、事実、過去 1 万年の最終間氷期においては、Taylor Dome と Byrd Station では相違が著しい (Indermule, 1999)。この相違は、分割した大気循環セルで説明されているが、大気中の二酸化炭素の短い滞留時間 (<10 年) を考慮すると数百年のタイムスケールでの相違の説明としては疑問が残る。一万年という比較的近過去について、寒暖の推定はあっても、大気中の二酸化炭素濃度の確立された情報は全くない。そのため、より時間軸の精度の高い情報が求められていた。代表者は、先行研究で尾瀬の泥炭の炭素同位体比を測定し二酸化炭素の変動を推定した所、その変動が Siddall ら (2003)の海水位の変動と良く一致だけでなく、水位/二酸化炭素濃度の変動比が氷期-間氷期のそれに一致していることを明らかにした。White ら (1994)もアルゼンチンで同様な研究が行ったが、この方法が適用できる時間軸は狭い範囲に限られていたため、いくつかの二酸化炭素濃度の上昇を報告したに留まっていた。

2. 研究の目的

本申請課題では、この方法を展開し、二酸化炭素濃度の全球的な時間変動を求めるとともに、時間軸の高精度化を図る。具体的には、交付を希望する時間内に以下のことを行う。

1) 北半球の4箇所、南半球の2箇所よりより比較的均一なミズゴケ層の炭素同位体比 ($\Delta^{14}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) の測定による南北両半球における二酸化炭素濃度の変動を求める。

2) 年精度で年代が決まるウィグルマッピング、火山灰堆積実験による時間尺度のさらなる高精度化の可能性を検討する。

3) 得られたデータを Siddallらの高精度海水位変動と比較し、過去一万年に三度の小規模の海水位変動との時間差を考察する。

3. 研究の方法

1) 泥炭試料の採取

日本、尾瀬ヶ原の泥炭コアを採取する。

泥炭コア試料の採取はヒラー式の泥炭コアサンプラーを特別に発注し使用する。このサンプラーは閉じたまま掘削し採取時に開き、包み込む様に円筒に保護して引き上げることにより、引き上げ途中の放射性炭素のコンタミの少ない、という特徴を有し、本研究に最適である。

試料は直ちにポリエチレン袋に入れ、研究室または海外の実験室に持ち帰り、試料の撮影および火山灰の挿入などの地質上の記載を行い、その後80°Cで乾燥させ、保存する。

2) 泥炭採取地についての情報収集、視察、仮採取

比較的中緯度の泥炭地として

英国キングストン アボン ハル付近のThorne Moor

英国領フォークランド諸島 西島

ニュージーランド北島Pakakura 付近Kopuatai Peat Dome

スペイン Cantabrian山脈

を候補に挙げた。これらは部分的に高層湿原を持ち、ミズゴケコアの採取が期待できる。次年度以降効率的に採取を行うために、視察と泥炭の仮採取を行い、泥炭コア植物種の記載を行う。仮採取の試料は厳重に乾燥後冷凍保管する。この試料を用いて、ホロセルロース成分の分解の程度を調べる。泥炭採取計画を立てるために、予めこれらの地点について、研究協力者のConvey博士と連絡を取りながら、情報収集を進める。泥炭研究の一人者の英国オックスフォードプルークス校名誉教授のClymo博士は強力な情報提供者であり、積極的に連絡を取る。

3) 試料の分割

試料の分割の前に注意深く組織を取り出す。5 cm以上の長さの連続した一本のミズゴケの試料が得られれば、10年分の変動に関する連続的な情報が得られる可能性があるため、次年度以降ウィグルマッピング (後述) を行うために別に保存する。断片的な屑試料についてはミズゴケ以外の試料を除き、2 cm 間隔に分割し、保存する。

4) 試料の化学処理

2)で分割した屑試料について、脂質、リグニン様物質、セルロース様物質の含有量を求めるために、先ず、ベンゼンとエタノールの混合溶媒で6時間処理し脂質を集め、残りの一部に対

し硫酸で処理し、リグニン様物質だけを残す。残りの一部は酢酸と亜塩素酸ナトリウムで処理しホロセルロース様物質だけを残す。このようにして、それぞれを別に回収し、リグニン様物質以外の成分が十分分解されていることを確認する。これらは別々に保存し、後に同位体比測定を行う。ホロセルロースの分解が不完全であることが考えられるが、ホロセルロースの混入を完全に除くリグニンの分離法を共同研究者北島が検討する。

5) グラファイト化と ^{14}C 測定

2)で分割した屑試料について、十分に塩酸と水酸化ナトリウムで洗浄し、若い炭素のコンタミネーションを取り除いた上で、 ^{14}C 測定のために鉄を用いてグラファイト化を行う。ここでは、試料の化学分離は必要ないだけでなく、無用の若い炭素のコンタミネーションを避けるために行わない。真空ライン中でグラファイト化を妨害するイオウをサルフィクスを用いて除去する。東大の加速器質量分析装置で ^{14}C の測定を行う。年代への変換へはStuvierらによるINTC AL98のプログラムを用いて行う。

6) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定

2)で分割した屑試料および3)で分離した各成分を酸化銅と共に真空中に閉じ込め、封管法によって、有機炭素を全て二酸化炭素とする。炭素同位体比を安定同位体比質量分析計で測定する。

成分の分離、ガスの精製は全て手作業で行う。また、同位体比の測定も高精度のデュアルインレット式の質量分析計を用い、手作業で行う。上記の一連の作業におよそ一年間を要する。

・前年度尾瀬が原と釧路湿原において申請者が求めた炭素同位体比の変化が先行研究で求めた変化と一致していれば、我が国においては同じような条件、即ち二酸化炭素濃度と水分条件が支配していたと考えられる。さらに全球的な二酸化炭素の濃度変化を調査するため、19年度には海外の泥炭コアの採取を行う。

日本の場合と異なり、試料の乾燥処理だけを現地の施設を借用して行い、日本に持ち帰り、試料の分割、保存処理を行う。以降、前述した方法を用いて、最終的に $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ を測定する。リグニン様物質とセルロース様物質の分解挙動が日本と同じかどうか、また、ミズゴケの単一層かどうかを予め重点的に調べておく。

2. 付随的な実験

a) ミズゴケの栽培

ミズゴケの同位体比の変動の原因についてはWhiteら(1994)がまとめている。諸々の条件

の中で、ミズゴケ自身の水分量と二酸化炭素濃度により変動を受けることが報告されている。尾瀬ヶ原のミズゴケの場合、一年を通じて湿潤であり、水分の変動は少ないと考えられるが、これは確認する必要がある。現生の泥炭で水分の変動を調査するとともに、ミズゴケの水分量は実際の泥炭の中でどの程度変動し、それがどの位の誤差をもたらすのかを栽培によって調査する。栽培に関しては、北海道大学北方生物圏フィールド科学センターの植村滋博士に指導を請う。

b) ウィグルマッキング法の検討

ミズゴケには樹木に相当する年輪はないが、一本の個体からおおよそ数cm置きに5-10年分のデータが得られる。先ず、現生の植物個体一個体を各年の成長に対応する部分に分割し、その各部分から $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ を測定し、ウィグルマッキングを試みる。 $\Delta^{14}\text{C}$ の測定に必要な炭素の量は数mg程度で十分であるので、この方法が適用できれば、数年の精度で年代の同定が可能になる。

泥炭から採取した一本が5cm以上のミズゴケ試料にウィグルマッキングを試みる。

c) 火山灰堆積実験

通常の地質では挿入された火山灰を用いて、年代の校正を行うことがしばしば行われるが、坂口は以前よりミズゴケ層においても火山灰の堆積層も絶対的な年代として採用した。しかし、ミズゴケでは通常の地層とは異なり、火山灰だけが融雪や降水で下方に移動することがあり得るのではないかと疑っている。事実、先行調査からは火山灰から想定される年代より、14C年代の方が若干古くなる傾向があった。園芸用に栽培されたミズゴケ層を用いて、火山灰の垂直移動の有無を実験的に調査する。移動が起こることが示されれば、年代軸の設定には挿入火山灰を使用しない。

3. 海水位との関係についての議論

Siddallは、Natureに2003年に報告した海水位のデータのうち過去10000年のデータについて、モデルの信頼性を高めるために研究中所である。1年後にその新しいデータが発表できるといふ。そのデータと二酸化炭素濃度の変動データを比較する。海水位は陸の上下運動によっても影響されるため、これを補正し、海水位変動と二酸化炭素濃度との関係を議論する。

4. 研究成果

(1) ミズゴケ様物質中の主要有機成分の抽出

ミズゴケ中の主要有機成分として、 $\delta^{13}\text{C}$ の異なるリグニン成分とセルロース成分があり、この2成分は深度によって存在率が異

なる (Waksman and Stevens., 1928 ; Akagi et al., 2004)。ここでは、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定に際して目的外物質の除去と、抽出処理の時間効率を上げることが目的とした。その結果、各成分の単離処理で目的外物質の除去を考慮した、適正な処理時間を見出した。

(2)各地点におけるミズゴケ様物質の炭素同位体比変動

北アイルランドでは、深度の増加とともに、リグニン様成分の存在率はわずかな増加傾向を、セルロース様成分の存在率は緩やかな減少傾向を示した。また両成分の $\delta^{13}\text{C}$ には一定の差が存在した。さらに、アルゼンチン試料の $\delta^{13}\text{C}$ を測定して、北アイルランドと尾瀬ヶ原(先行研究)の結果も含めて、計3地点の $\delta^{13}\text{C}$ 変動の連動性を報告した。

(3)両地点の $\delta^{13}\text{C}$ 変動の解析

さらに北アイルランド、アルゼンチンの2地点の $\delta^{13}\text{C}$ 変動の比較を行った。全体的な傾向は、年代が新しくなるにつれて、 $\delta^{13}\text{C}$ の値は大きくなるという傾向が現れたが、細かいピークの形は必ずしも一致していなかった。これは $\delta^{13}\text{C}$ の持つ情報が、全球的な情報と局所的な情報を同時に含んでいるため、対象とする二酸化炭素濃度の情報が見えにくくなっていると考えた。2地点の $\delta^{13}\text{C}$ の差を取った変動は、グリーンランド(北半球)とポストーク(南半球)で採取された氷床コアの分析により推定された南北気温の差の変動とよく一致した。このことは共通の情報が存在することを強く示唆している。その共通の情報を抽出するために和をとると、過去の海水準変動とよく一致した。これはミズゴケ泥炭層の $\delta^{13}\text{C}$ 変動と海水準変動は連動した関係性を持つことを示唆している。

以上より、次の2つの結論を得た。

1. 泥炭コアのミズゴケの $\delta^{13}\text{C}$ は、大気中の二酸化炭素濃度の情報を保持している。
2. 同時に、局所的な因子も $\delta^{13}\text{C}$ に影響しており、確かな大気中の二酸化炭素濃度を求めるためには、その局所的な影響を取り除くことが必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- M. Seto and T. Akagi, "Coexistence introducing regulation of environmental conditions." *Journal of Theoretical Biology*, 248, 267-274 (2007).
- F.-F. Fu, K. Watanabe, N. Shinohara, X. Xu, L. Xu, and T. Akagi "Morphological and light-absorption characteristics of individual BC particles collected in an urban seaside

area at Tokaimura, eastern central Japan." *Sci. Total. Environ.*, 393, 273-282 (2008).

M. Seto and T. Akagi "Chemical condition for the appearance of negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters." *Geochem. J.*, 42, 371-380 (2008).

S. Issei, K. Hayashi, Y. Igarashi, H. Takahashi, Y. Sawa, N. Ogura, T. Akagi, and Y. Dokiya, "Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji." *Atmospheric Environment*, 42, 8027-8035 (2008).

Grzegorz Skrzypek, Tasuku Akagi, Wojciech Drzewicki, Mariusz-Orion Jędrysek "Stable isotope studies of moss sulfur and sulfate from bog surface waters." *Geochem. J.*, 42, 481-492 (2008).

他6件

[学会発表] (計 25 件)

1. 大木誠吾、加藤和浩、北島富美雄、赤木右 日本地球化学会 岡山 同位体比測定のための泥炭有機物の化学分離条件の検討 2007 2007年9月19日 ポスター
 2. 赤木右 日本地球化学会年会 東京 生物における同位体比の新しいミキシング理論 定濃度ミキシング 2008 2008年9月17日 口頭
 3. 大木誠吾, Lars G. Franzhen, 加藤和浩, 倉富伸一, 北島富美雄, 奈良岡浩, 赤木右 日本地球化学会年会 東京 北アイルランド、Fallahogy 湿原における泥炭層の炭素同位体比変動の検討 2008 2008.9.19 口頭
 4. 大木誠吾 水圏を中心とした物質の循環と古環境の復元-今後の発展に向けて -Paleoenvironmental Reconstruction and Material circulation by water system 九州福岡 Vertical profiles of the carbon isotope ratios of the several peat cores 2008 2008.12.24 口頭
 5. 大木誠吾 第四紀の環境変動に関する台湾・日本合同セミナー-Taiwan - Japan Joint Seminar for the Quaternary Environmental Changes Vertical profiles of the carbon isotope ratios of the several peat cores 2009 2009.3.6 口頭
- 鈴木 一成、五十嵐康人、土器屋由紀子、6. 赤木右 水圏を中心とした物質の循環と古環境の復元-今後の発展に向けて -Paleoenvironmental Reconstruction and Material circulation by water system

九州福岡 Wetlands: the Window of
the Earth 2008 2008.12.23

口頭

7. Grzegorz Skrzypek, Tasuku Akagi,
Wojciech Drzewicki, Mariusz-Orion
Jędrysek IsoEcol VI 2008 Honolulu,
Hawaii The sulfur stable isotope
composition of peat-forming plants - a
possible record of environmental
conditions? 2008 Aug.08 ポスタ
ー

他 18 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤木 右 (AKAGI TASUKU)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号 : 80184076

(2) 研究分担者

北島 富美雄 (KITAJIMA FUMIO)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号 : 40274427