

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610146

研究課題名(和文)堆積物中セルロース酸素同位体比分析による古気候復元

研究課題名(英文)Paleoclimate reconstruction by oxygen isotope analysis of sedimentary cellulose

研究代表者

山本 正伸 (YAMAMOTO, Masanobu)

北海道大学・地球環境科学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60332475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：泥炭中に残されている植物遺骸のセルロースの酸素同位体比を分析することにより、降水の酸素同位体比に関する情報を得る手法を確立した。植物遺骸を8種類前後に形態別に分け、それぞれについてリグニン分解を行い、セルロースを精製し、その酸素同位体比を測定した。ミズゴケの酸素同位体比は3000年前から2000年前にかけて負方向にシフトし、降水酸素同位体比が軽くなったことが示唆された。植物片とミズゴケの酸素同位体比の差は2000年前でもっとも大きく、相対湿度が低かったことが示唆された。これらの結果は花粉組成から推測される環境変化と調和的であった。

研究成果の概要(英文)：We established the method of oxygen isotope analysis for cellulose in plant remains in peats. We isolated different plant remains in each sample, degrade lignin, and measured oxygen isotopes of extracted cellulose. The oxygen isotopic ratio of Sphagnum cellulose shifts lighter from 3000 to 2000 years ago, suggesting changes in rain oxygen isotopes. The difference between Sphagnum and plant remains were maximum at 2000 years ago, suggesting minimum in relative humidity. These results are consistent with environmental changes reconstructed from pollen assemblages.

研究分野：古気候学

キーワード：セルロース 酸素同位体 降水 泥炭 気候変動 完新世

1. 研究開始当初の背景

降水の酸素同位体比は低緯度では降水量、高緯度では気温の影響を受けて変化するので、降水の酸素同位体比を保存するアイスコアや鍾乳石の酸素同位体比から過去の気候を復元することが盛んに行われている。しかし、氷床・山岳氷河や鍾乳石はどこにでもあるものではないために、その古気候データは特定地域に限られているのが現状である。また樹木年輪も時代が古くなると入手が極端に難しくなる。どこにでもある試料から降水の酸素同位体比に関する情報が得られるとしたら、その有用性は高い。

セルロースは陸上植物の主成分であり、難分解性であり、堆積物中によく保存される。セルロースは酸素原子を持つが、この酸素は植物が利用した水の酸素に由来する。このセルロースの酸素同位体比は合成時の分別が小さく、もしこれを測定することができれば降水同位体比推定に大いに役立つはずである。本研究では、堆積物中に細かな破片として存在するセルロースの酸素同位体比を測定することを試みる。この手法が確立されたら、地表堆積物から過去の降水酸素同位体比情報を得ることができ、場所や時代を選ばず、古気候復元することができるようになる。

植物片が多く含まれる試料であれば、植物片を拾い集め、リグニン分解(セルロース抽出)すれば、セルロースのまま酸素同位体比を測定することができる。リグニン分解には、樹木年輪セルロースに用いられている方法(たとえば Nakatsuka et al., 2004, *Geochemical Journal*, 38, 77) をそのまま用いることができる。このように実現可能な状況であるにも関わらず、実施例がこれまでにない。本研究において実現させる。

他方、小さな植物片が多く、大きな植物片が少ない場合、植物片を拾い集めるのは難しい。多くの陸上堆積物はこれにあてはまるので、この問題を解決することは意義が大きい。最近、ドイツのグループが表層土壌のセルロースを糖に分解して酸素同位体比を測定する手法を提案した(Zech and Glaser, 2009; *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 3522)。この方法だと堆積物をそのまま化学処理し、セルロース由来の糖の酸素同位体比を測定するので、植物片を拾い集める必要がない。しかし、セルロースを加水分解する過程で、セルロースのグリコシド結合の酸素が溶媒の酸素と入れ替わるため、それを考慮する必要がある。酸素の入れ替わりによる同位体比の変化を評価し、補正可能にする必要があるが、Zech and Glaser (2009)ではそこまで検討はされていない。

2. 研究の目的

本研究では、土壌、泥炭、湖沼堆積物中に残されている植物遺骸のセルロースの酸素

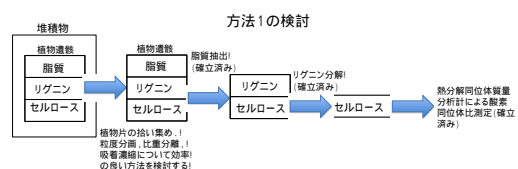
同位体比を分析することにより、降水の酸素同位体比に関する情報を得る手法を確立する。手法確立のために、堆積物から植物片を集めセルロースのまま熱分解同位体質量分析計で測定する方法と、セルロースを分解し、糖としてガスクロマトグラフ同位体質量分析計で分析する方法の両方について検討を行う。

3. 研究の方法

本研究では、堆積物中セルロースの酸素同位体比を測定するための手法として、植物片を拾い集め、精製し、熱分解同位体質量分析計で測定する方法(以下、方法1)と、堆積物を化学処理し、セルロースを糖に分解し、誘導体化し、ガスクロマトグラフ同位体質量分析計で測定する方法(以下、方法2)の両方を検討する。まずはじめに、植物片に富む試料を用いて、方法1を検討する。次いで、方法2について標準化合物を用いた分析化学的検討を行ったのち、初年度と同じ試料を分析し、結果を比較検討する。

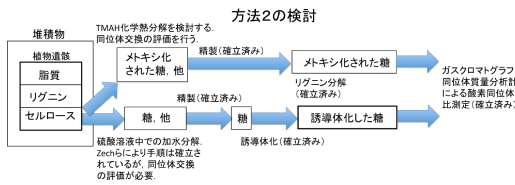
方法1の検討: 植物片を拾い集め、精製し、熱分解同位体質量分析計で測定する方法では、いかに効率よく植物片を拾い集めるかが重要になる。フルイを用いた細粒分画の粗い流し、塩水など比重の異なる水を用いた分離、有機溶媒との親和性を利用した吸着による濃縮等を検討し、最適な方法を確立する。

濃縮した植物片は、樹木年輪セルロースで確立されているリグニン分解法(Nakatsuka et al., 2004)によりセルロースを抽出し、熱分解同位体質量分析計により酸素同位体比を測定する。



方法2の検討: 試薬のセルロースを用いて、セルロースの分解方法の検討を行う。Zech and Glaser (2009)で用いられている硫酸水溶液による加水分解のほかに、水酸化テトラメチルアンモニウム存在下での化学熱分解とその条件を検討し、それぞれの方法における、分解に伴う同位体比への影響を評価する。同位体交換を評価することにより、分解前の酸素同位体比を求めるための補正式を作成する。分解により得られた α -D-グルコース分子をメチルポロン酸とピストリメチルシリルフルオロアセトアミドを用いて誘導体化したのち、ガスクロマトグラフ同位体質量分析を用いて、 α -D-グルコースの酸素同位体比を測定する。天然土壌試料を分析し、方法1で得られた結果と比較することにより、手法全

体の有効性を確認する．分析値が一致しない場合には，分析方法の全体を見直し，再検討を行う．



4. 研究成果

堆積物から植物片を集めてセルロースのまま熱分解同位体比分析計で測定する方法(方法1)を検討した．研究の途中で，セルロースと間隙水の酸素同位体比を比較することがセルロースの酸素同位体比を解釈する上で重要であることに気がつき，利尻島南浜湿原で泥炭コアをピートサンプラーを用いて採取した．泥炭を構成する植物の種類を同定し，記載した．泥炭コア2本から計200試料を選び，間隙水の抽出を行った．含水率から1m深前後に地下水面があることが明らかになった．また植物遺骸を8種類前後に形態別に分け，それぞれについてリグニン分解を行い，セルロースを精製し，その酸素同位体比を測定した．ミズゴケの酸素同位体比は3000年前から2000年前にかけて負方向にシフトし，降水酸素同位体比が軽くなったことが示唆された．植物片とミズゴケの酸素同位体比の差は，2000年前でもっとも大きく，相対湿度が低かったことが示唆された．これらの結果は花粉組成から推測される環境変化と調和的であった．植物片とミズゴケを分離してセルロース酸素同位体比を分析することにより，降水酸素同位体比と相対湿度の復元を行うことができることが期待された．手法上の成果としては，間隙水の抽出方法としては遠心分離による方法がもっとも効率的であった．植物遺骸を集める方法としては，ピンセットを用いて肉眼で観察しながらピックアップしてゆく方法が，時間はかかるが，最も確実であった．セルロースの精製方法については，樹木年輪分析で従来から用いられている方法が有用であった．この方法は水溶液中で煮込むので，そのさい不純物を取り除くこともでき，泥炭試料分析に向いていることが分かった．

方法2については時間がなく十分に検討を行うことができなかった．

本研究では，降水で涵養されている高位泥炭地の泥炭中ミズゴケのセルロース酸素同位体比が降水酸素同位体比を反映しており，他方，植物片とミズゴケのセルロース酸素同位体比が相対湿度を反映していることを確認した．これは方法1を用いるさいに植物片とミズゴケを区別することができたからである．泥炭は堆積速度が速く，年代測定も容易であり，長時間解像度気候復元に向いている．極域・亜寒帯域や熱帯域には高位泥炭地

に泥炭が厚く発達している．そこから泥炭コアを採取し，セルロース酸素同位体比を測定すれば，過去の極域・亜寒帯域の水蒸気供給源の変化や熱帯域の大気対流活動を復元することができると思われる．また，植物片の酸素同位体比，花粉・孢子組成を分析し，気温・降水量を推定し，水蒸気供給源や大気対流活動変動と対比することにより，大気循環と気候との関係を検討できる可能性がある．このような可能性は研究開始時には予期していなかったが，応用範囲が広いので，この方法を今後は実地に活用してゆく予定である．

酸素同位体比の結果はまだ論文として公表するに至っていないが，研究対象として用いた久住山麓土壌試料の有機物分析結果を先に公表したので，下記の発表論文のリストにあげた．

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1件)

Yamamoto, Y., Ajioka, T., Yamamoto, M. (2015) Climate reconstruction based on GDGT-based proxies in a paleosol sequence in Japan: Postdepositional effect on the estimation of air temperature. *Quaternary International*, in press.

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 正伸 (YAMAMOTO Masanobu)
北海道大学・大学院地球環境科学研究所・
准教授
研究者番号：60332475

(2) 研究分担者

関 宰 (SEKI Osamu)
北海道大学・低温科学研究所・准教授
研究者番号：30374648

(3) 連携研究者

()

研究者番号：