



山中 勤 編集
Yamanaka, T. (ed)

電子モノグラフ No. 2
筑波大学 陸域環境研究センター

Electronic Monograph No. 2
Terrestrial Environment Research Center, University of Tsukuba

序

人体における血液循環は、水分や栄養分などの代謝機能、呼吸に伴う酸素・炭酸ガスの輸送機能、そしてウィルス等の異物に対する生体防御機能などを有し、人間の健康を維持するうえで重要な役割を果たしている。このシステムが変調をきたすと、循環器系疾病が生じるのはもとより、生活習慣病をはじめとする様々な障害がもたらされる。地球環境を人体になぞらえるとすれば、それ自体必要不可欠な物質であると同時に他の様々な物質を運ぶ水の循環システムが、この血液循環器系に擬せられる。そして、血液の成分組成が人体の代謝機能を診断する際の重要な指標であるのと同様に、水中溶存成分等の組成は環境システムの代謝機能を測る上で重要な情報源となる。ここでは、地球規模あるいは地域規模における水や物質の循環システムを“環境循環系”と定義する。

元素にはそれぞれ、陽子数が同じで中性子数が異なる同位体が存在する。これらの同位体はほんのわずかに異なる物性を持つ。このため、環境循環系において、ある時は同位体組成に変化が生じ、またある時にはその差が保存されることになる。そうした同位体指標をトレーサー（追跡子）として用いることにより、環境循環系の構造や機能を診断することができる。例えば、水分子を構成する水素や酸素の同位体は水循環の空間構造を可視的に捉える際に有用であるし、他の軽元素・重金属の同位体は人間活動を含む生物地球化学プロセスの詳細を明らかにするうえで極めて有効なツールとなり得る。

2005年12月19日に、環境循環系診断手法としての同位体トレーサー手法の体系化を目的として、筑波大学陸域環境研究センターワークショップ「環境循環系診断のための同位体トレーサー技術 ～環境システムの代謝機能を構造的に診る～」が開催された。本書は、そこで発表された様々な同位体トレーサー技術の応用事例を取り纏めたものである。対象領域としては、水圏・大気圏・地圏・生物圏そして人間社会におよび、関連するトピックスとしては、大気汚染・水質汚濁・酸性雨・温暖化・オゾン層・富栄養化・食物連鎖・生物多様性・里山管理・山体崩壊など、極めて多岐にわたっている。こうした異分野間のクロスカッティング的な情報交換と議論は、現在の同位体トレーサー技術をさらに発展させ、環境循環系診断手法として体系化してゆく上で不可欠なものと思われる。執筆者をはじめ、議論に参加された全てのワークショップ参加者に、改めて御礼申し上げる。

山中 勤

目次

全球スケール水循環過程と降水同位体比決定機構 芳村 圭.....	1
地表付近の水の安定同位体を用いた生態水文気象診断 山中 勤.....	4
トレーサー水文地形学 - 山体の崩壊メカニズムを診断する - 辻村真貴.....	11
地下水流動系からみた地下水汚染問題 - ホットスポット、ホットパス、ホットパスゾーン - 田瀬則雄.....	17
陸域生態系における窒素循環 木庭啓介.....	24
水圏生態系の安定同位体解析 吉岡崇仁.....	28
食物網からみた農業生態系の物質循環 森 淳・水谷正一・松澤真一	39
安定同位体組成を指標に用いた大気-海洋間の物質循環解析 角皆 潤・中川書子・笹川基樹・亀山宗彦	47
Sr-Nd 同位体を用いた地圏環境研究 横尾頼子.....	54
アジア大陸から日本への越境大気汚染と同位体比測定 村野健太郎.....	60

山中 勤 (編) : 環境循環系診断のための同位体トレーサー技術, 電子モノグラフ No. 2, 筑波大学陸域環境研究センター, 2006
Yamanaka, T. (ed) : *Isotopic tracer techniques for diagnosing environmental circulatory system*, Electronic Monograph No. 2, Terrestrial Environment Research Center, Univ. of Tsukuba, 2006

全球スケール水循環過程と降水同位体比決定機構

On the Mechanism of Precipitation Isotopes Determination Regarding with Global Hydrological Processes

芳村 圭*
Kei Yoshimura

はじめに

水の安定同位体を用いた研究は、水文学や生態学を中心とした様々な分野で古くから行われており、特に年代や起源、経路の特定及び更なる応用に有効なツールとして用いられてきた。中でも降水の同位体は、流出過程等の研究のはじめの入力値として必要なばかりではなく、アイスコアなどを用いた古気候再現等の研究を進めるに際して現行気候の理解を深める必要があるという意味からも、非常に重要視されており、1960年代から全球規模の観測を中心として精力的に行われてきた。これまでに、非常に大きな時間的・空間的遍在性が確認されるとともに、それらの変動に影響のある要素(例えば気象条件や地理条件、季節性)についていくつかの説明がなされてきた。

しかし実際には、数多くの因子が相互に複雑に絡み合い影響を及ぼしているため、降水同位体比の時空間変動メカニズムの説明は定性的なものに終始してきたといっても過言ではない。例えば、日々変化する降水同位体比の変化はおろか、月単位以上から発現する気温効果(気温との正相関)や高度効果(高度との逆相関)や、なども一般的かつ定量的な説明はなされていない。

本研究では、このような背景を持つ降水同位体比が決定されるメカニズムを突き詰めることを目的とする。

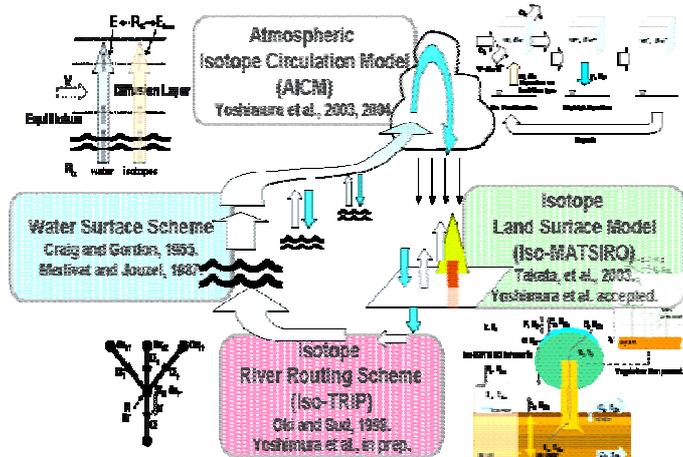
全球同位体循環モデルの構築

まず、これまで合理的な説明がされていなかった降水同位体比(^{18}O)の日々変動に着目して、その変動要因の解明を行った。既往研究では、大気大循環モデルに同位体の物理過程を組み込んだ Iso-AGCM や、より簡略なレイリー蒸留式を用いたモデルが用いられてきたが、ここでは、両者の特徴を併せ持つレイリー型同位体循環モデルを新たに開発した。

本モデルは、鉛直一層水平 2 次元のグリッドを持つ全球水蒸気輸送モデルであり、降水量・蒸発量・可降水量・鉛直積算水蒸気フラックスからなる水蒸気循環場を外力として大気水収支式に適用してグローバルな水蒸気輸送と混合過程を表現し、水蒸気から降水への同位体分別に際しては簡素なレイリー式を用いている。水面・地表面における境界値の決定には、それぞれ水面分別モデル(Craig and Gordon, 1965)と同位体地表面モデル(Yoshimura et al., 2006)を用いて、刻一刻と移り変わる表層気象条件に対する同位体応答を物理的に表現した(第1図)。

実験手法 / 結果

第1表に実験設定を示す。ヨーロッパ中期予報センターが発表した15年再解析データ(ERA15)を



第1図：全球同位体循環モデルの概要

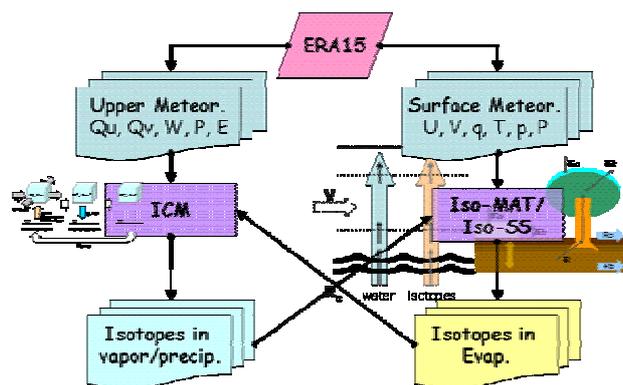
第1表：ERA15を用いたランの実験設定

General	
Spatial Resolution	1.°x1.°, globe
Simulation period	1979-1993
Model time step	1 hour for coupling and 10 min. for models
Meteorological variables	
W, Q _v , Q _s , P	ERA15
Rs ⁺ , RI ⁺ , u, v, q, p, T	ERA15
Boundary Conditions	
Land/Soil type, Topo.	GSWP2
SST	AMIP Climatology
Isotopes in sea water	δ ¹⁸ O=δD=0‰
Isotopic Parameter	
α _{eq} (Eq. fract. factor)	Majoube, 1971ab
α _{kin} (Kin. fract. Factor)	Merlivat, 1978

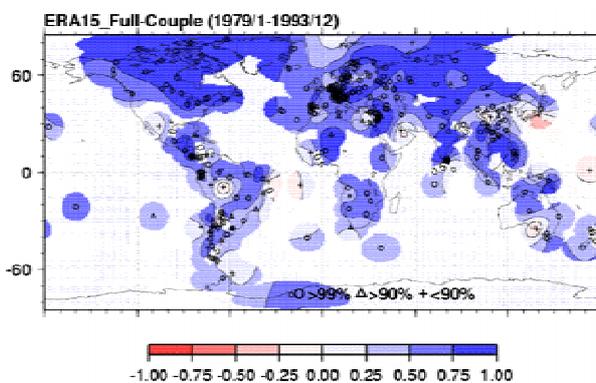
気象外力として使用した。大気同位体循環モデルで降水と水蒸気の同位体比を計算し、それに呼応した水面と陸面からの蒸発フラックスの同位体比を水面分別モデルと同位体地表面モデルがそれぞれ計算する仕組みになっている（第2図）。

15年間の降水同位体比の推定結果を全球降水同位体ネットワークによって検証した（第3図）。その結果、全球観測降水同位体比の季節変動及び経年変化が有意に再現された。このことは、少なくとも月単位の降水同位体比決定の主要因は大規模な大気水蒸気循環場と表面境界条件であることを示している。また、同位体の表面境界値をある一定値にした場合は、特に中高緯度で降水同位体比の季節変化の再現性が悪化することがわかった。

そのような地域では、地表面境界値のみを一定値にした場合には日々変動のパターンが変化し、水面境界値のみを一定値にした場合は季節変動のパターンが



第2図：モデル計算の概念図

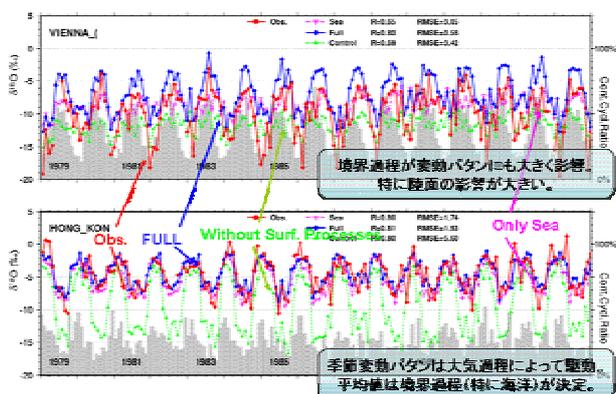


第3図：推定降水同位体比の検証。GNIP月単位観測との相関係数。図中の記号はそれぞれのGNIPサイトでの相関有意性を示す。

変化する（悪化する）ことが確認された（第4図上：ウィーンについて示す）。一方低緯度帯では、表面境界値が一定値であろうと降水同位体比の季節変動のパターンは変わらず、大気中の水蒸気輸送プロセスが降水同位体比の変動機構の大部分を受け持っていることが示唆された（第4図下：香港について示す）。

結論

以上の結果から、降水同位体比の変動は、低緯度帯では大気水蒸気輸送過程によって支配され、中高緯度帯ではそれに加えて降水起源地域での表層気象条件によって決められる、と結論付けた。気温効果や降水効果は、決定メカニズムがある期間以上積分された際に結果的に発現する、と考えられる。



第4図 水面・地表面境界条件を変えた実験の比較。ウィーンと香港についてのみ示す。

引用文献

Craig, H. and L.I. Gordon, 1965: Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures* (ed. E. Tongiorgi), Pisa, Italy, 9–130.

Yoshimura, K., S. Miyazaki, S. Kanae, and T. Oki, 2006: Iso-MATSIRO, a land surface model that incorporates stable water isotopes, *Glob. Planet. Change*, in print.

地表付近の水の安定同位体を用いた生態水文気象診断

Diagnosing Eco-hydro-meteorological Phenomena Using Isotopic Signature of Waters above and below the Land Surface

山中 勤*

Tsutomu Yamanaka

はじめに

水分子を構成する水素と酸素の安定同位体は、自然界における水の起源や流動経路を特定するためのトレーサーとして極めて有用なツールである。これまで、採取の容易な降水や地下水の同位体を用いて大気循環や地下水循環を明らかにしようとする研究が数多くなされてきたが、近年、大気水蒸気や植物体内水などのサンプリング技術が確立され、それらの同位体情報に基づいた研究も活発に行われてきている。そうした研究は必然的に、水文学と気象学あるいは生態学といった異なる学問分野間の研究交流を促進させ、生態水文気象学とも呼ぶべき新たなディシプリンを形成しつつある。

本稿では、このような学際的領域における諸現象・諸課題に対する同位体トレーサー手法の適用事例を幾つか紹介する。そうした事例をより高次の環境循環系診断手法として位置づけ、体系化する試みは、現在抱えている様々な環境問題を解決するうえで極めて重要な一歩となるに相違ない。

蒸発散経路の同定：蒸散活性の診断

地表面からの蒸発散現象は、環境循環システムにおいて大気への水蒸気供給機能を持つと同時に、地表や大気下層の温度制御機構でもある。それゆえ、地球温暖化等の外部条件の変化や砂漠化等の地表改

変による蒸発散プロセスの変化は、地球規模あるいは地域規模のさらなる環境変化にフィードバックされ得る。

蒸発散現象には、土壌面あるいは水面からの直接的な蒸発と、植生を介した蒸散の、二つの水輸送経路が存在する。前者は同位体分別を引き起こすのに対し、後者は基本的に同位体分別を伴わないため、両フラックスの同位体 signature には明瞭な差異が生ずる。このため、水の同位体をトレーサーとした輸送経路の同定・定量的評価が可能である。

いま、蒸発散フラックス(ET)を蒸発フラックス(E)と蒸散フラックス(T)の二成分に分けて考えると、水収支式および同位体収支式は以下のように表せる。

$$ET = E + T$$

$$ET \cdot \delta_{ET} = E \cdot \delta_E + T \cdot \delta_T$$

ここで、 δ は水素あるいは酸素の安定同位体組成(表記)であり、下付き添え字は各フラックスの値を意味する。これらの式を連立的に解くと、以下の式が導かれる。

$$T / ET = (\delta_{ET} - \delta_E) / (\delta_T - \delta_E)$$

すなわち、蒸発散・蒸発・蒸散の各フラックスの同位体組成が得られれば、蒸発散に占める蒸散成分の寄与率が算定できる。

E は、湿潤土壌面からの蒸発の場合、以下の Craig-Gordon モデル (Craig and Gordon, 1965) を用いて推定できる。

$$\delta_E = \left\{ K \frac{(1/\alpha_{eq})(10^{-3}\delta_s + 1) - h^*(10^{-3}\delta_v + 1)}{1 - h^*} - 1 \right\} \times 10^3$$

ここで、 K は通常の水分子に対する重い同位体分子の水蒸気拡散係数の比、 α_{eq} は平衡同位体分別係数、 δ_s と δ_v はそれぞれ表層土壌水と大気水蒸気と同位体組成、 h^* は土壌面温度で基準化された相対湿度である。

T は、植物の吸水深度 (草本植物の場合、表層数 10 cm 程度) における土壌水と同位体組成として与えられる。実際には、気孔における水の相変化の際に同位体分別が生じるが、葉から出てゆく水と入ってくる水の量が等しければそれらの同位体組成は常に等しく、蒸散フラックスの大きさに応じて葉内の水の同位体組成が変化するだけである。

以上のように、 E と T は幾つかの仮定の下で求めることができるが、 ET を求めることは難しいとされていた。なぜなら、たとえ地表面直上で水蒸気をサンプリングしたとしても、それは上空の水蒸気との混合の影響を受け、もはや蒸発散フラックスの同位体組成を示さないためである。しかしながら、Yakir and Wang (1996) は大気中 CO_2 の供給源を解析する手法である Keeling Plot (Keeling, 1958, 1961) を水蒸気と同位体に適用することで ET が決定できることを示した。

Keeling plot とは、気体濃度 (水蒸気の場合、混合比や絶対湿度) の逆数を横軸、その気体の δ 値を縦軸としたダイアグラムのことで、気体分子とその同位体の質量保存を基礎としている。例えば、混合比 (Q_{bg}) と水蒸気同位体組成 (δ_{bg}) が一様なバックグラウンド大気に、一定の同位体組成 (例えば、

ET) をもつ蒸発散起源水蒸気が混入するような状況を想定すると、以下の式が得られる。

$$Q_v = Q_{ET} + Q_{bg}$$

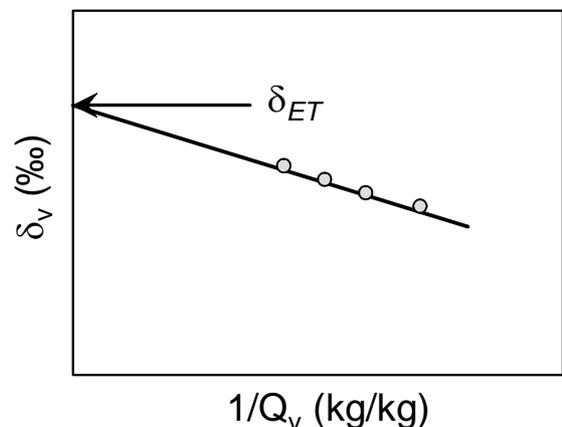
$$Q_v \cdot \delta_v = Q_{ET} \cdot \delta_{ET} + Q_{bg} \cdot \delta_{bg}$$

ここで、 Q_v と δ_v はそれぞれ任意の空気塊の水蒸気混合比と水蒸気同位体組成であり、 Q_{ET} はその空気塊に含まれる蒸発散起源の水蒸気混合比である。これらの式を連立させ、 δ_v について解くと、以下の式が得られる。

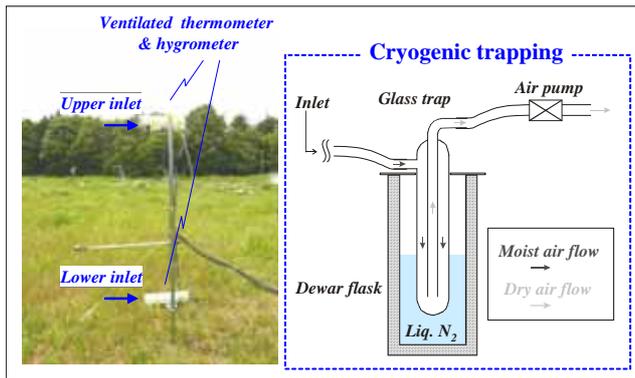
$$\delta_v = a \cdot (1/Q_v) + \delta_{bg}$$

ここで、 $a = Q_{bg} \cdot (\delta_{bg} - \delta_{ET})$ である。すなわち、 Q_{bg} 、 δ_{bg} および δ_{ET} が時空間的に一定であるような場合、混合比の逆数と δ 値の関係 (すなわち Keeling plot) は一つの直線で近似でき、その切片が ET となる (第 1 図)。逆に言えば、Keeling plot におけるデータの直線的分布は上記の前提が満たされていることを示唆する。

一方、このような決定法は、大気境界層内の物質輸送理論からも同様に導くことができる (He and Smith, 1999)。その場合の前提条件はボーエン比法と同じであり、このことからプロファイル観測高度の 100 倍から数百倍程度のフェッチが要求されることが分かる。



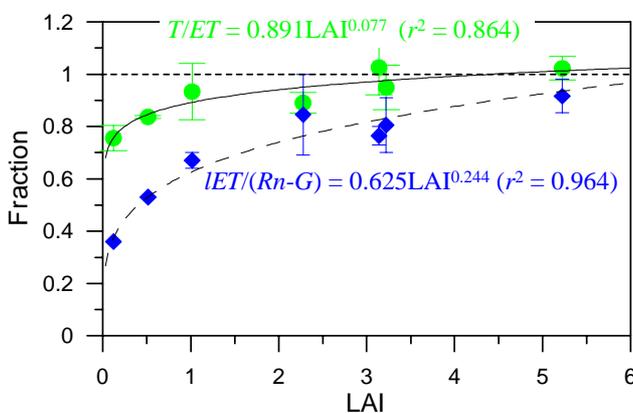
第 1 図 Keeling plot による ET の決定



第2図 観測装置概要

以上の手法をテストするため、筑波大学陸域環境研究センターの草地圃場において、二高度での水蒸気サンプリングと温湿度計測を実施した(第2図; Yamanaka et al., 2006)。予備実験により、水蒸気採取時に同位体変化が生じないことを確認している(綱川・山中, 2005)。また、降水および土壌水(5深度)の同位体組成をモニタリングした。水蒸気サンプリング実施時には、正味放射量と地中熱流量の測定を併せて行い、ボーエン比 熱収支法によって蒸発散フラックスを求めた。

第3図に、 T/ET と葉面積指数(LAI)の関係を示す。LAIの増加とともに T/ET は対数関数的に増加し、LAI>3で T/ET は概ね1に等しくなる。LAIが1未満の場合も T/ET は0.7以上と比較的高い値を示しているが、これは刈り取った植物残渣が地表を被覆し、土壌面蒸発を抑制したためと考えられる。有効放射エネルギー($Rn - G$)に占める潜熱フラッ



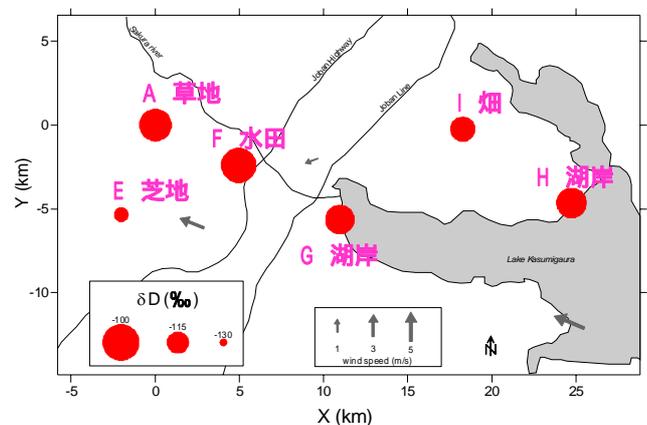
第3図 葉面積指数(LAI)と T/ET および $IET/(Rn - G)$ の関係 (Yamanaka et al., 2006)

クス(IET)の割合も T/ET と同様に、LAIの対数関数として近似できる。以上の結果から、植物の成長が蒸散活性を通じて地表面熱収支を制御している実態が明確に示された。

大気水蒸気供給源の同定: メソ大気の診断

Keeling plotを広域的な水蒸気同位体情報に適用すると、大気水蒸気の供給源に関する手がかりが得られる。なお、節で示したように、地表面直上の水蒸気同位体の鉛直プロファイルは局所的な蒸発散フラックスの影響を強く受けているが、値そのものは2 km程度のスケールでは水平的に均質化されている(ただし、森林キャノピーなどの閉じた空間を除く)ことが確認されている(清水・山中, 2005)。

第4図に、霞ヶ浦周辺域における大気水蒸気D(高度1 m)の空間分布を示す。この図から、霞ヶ浦との位置関係や土地利用が大気水蒸気同位体組成に及ぼす影響を読み取ることは難しい。しかしながら、Keeling plotでは、東部3地点と西部3地点(ただし、A地点では高度1 mと30 mの2高度で測定)のデータが異なる傾向線上にプロットされることが分かる(第5図)。西部3地点の回帰直線の切片は-44‰で、周囲の土壌水や田面水の値(-30 ~ -60‰)にほぼ等しい。すなわち、これらの地点では、蒸散による水蒸気供給が卓越していることが示唆さ



第4図 霞ヶ浦周辺域のDの空間分布 (矢印は風向・風速を示す)

れる。一方、東部 3 地点の回帰直線の切片は - 87‰ で、霞ヶ浦からの蒸発フラックスの同位体組成 (- 115‰; Craig - Gordon モデルにより算出) により近い。いま、蒸散フラックスの同位体組成を西部地域のものと同じと仮定し、これと湖面蒸発フラックスとの混合によって東部地域の切片の値が決定されて

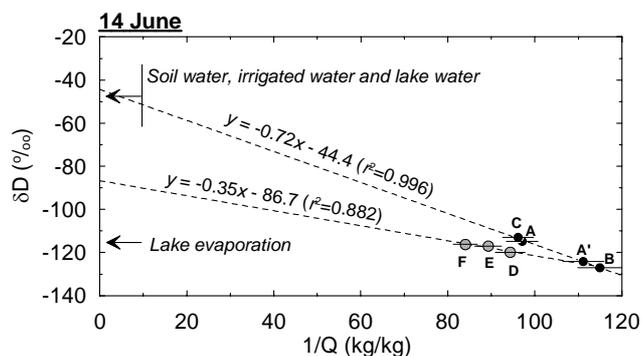
いると考えると、湖面蒸発と蒸散の量的割合は 3:2 となる。さらに、2 本の回帰曲線の交点をバックグラウンド大気値 (- 125‰) と考えると、ローカルソース成分 (湖面蒸発と蒸散の和) とバックグラウンド成分の比は 1:3 となる。以上の試算結果から、霞ヶ浦に近接した東部 3 地点では、高度 1m 程度の大気中に含まれる水蒸気のうち、15% が霞ヶ浦起源、10% が水田や畑など周囲の陸面起源、残りの 75% が外部起源であると見積もられる (Shimizu and Yamanaka, 2006)。

しかしながら、外部起源とされる水蒸気の実体は定かでない。関東平野程度の空間規模では内陸に向かうにつれ水蒸気 値が低下する傾向と霞ヶ浦近傍での局所的な落ち込みが認められるが (第 6 図) Keeling plot 上ではデータのばらつきが大きく (第 7 図) バックグラウンド大気値の非一様性が示唆される。こうした空間スケールでの水蒸気同位体組成空間分布構造の形成機構については現在のところ不明な部分が多いが、海陸風や山地 盆地風などとも関係している可能性があり、その説明はメソ気候循環系の診断に関して有益な情報をもたらすものと期待できる。

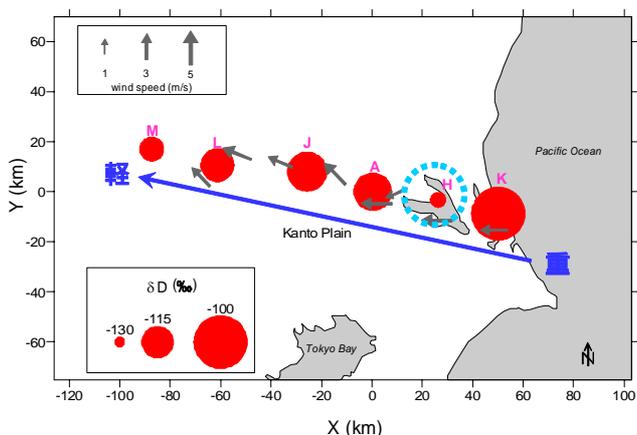
植物吸水源の同定：種間競合の診断

節で述べたように、草本植物は主に浅層の土壌水を利用しているが、樹木や灌木では環境や種によって吸水深度が異なることが近年数多く報告されるようになってきた。

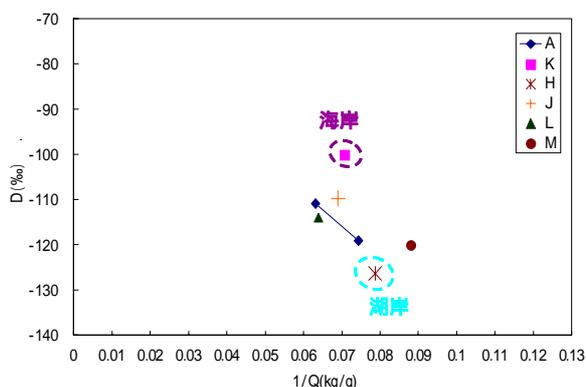
例えば Dawson and Ehleringer (1991) は、樹液・河川水・地下水・降水の同位体組成の比較から、半乾燥域の河畔に生育する樹木が河川水ではなく地下水を利用しているという実態を見出している。またその理由として、洪水によって流路が頻繁に変化する河川よりも安定した供給が見込める地下水を利用したほうが、干ばつ時の生存確率を向上させることができるためであろうと推論している (Dawson, 1993)。同様の手法によって、Flanagan et al. (1992)



第 5 図 霞ヶ浦周辺域データの Keeling plot (Shimizu and Yamanaka, 2006)



第 6 図 関東地域の D の空間分布 (矢印は風向・風速を示す)

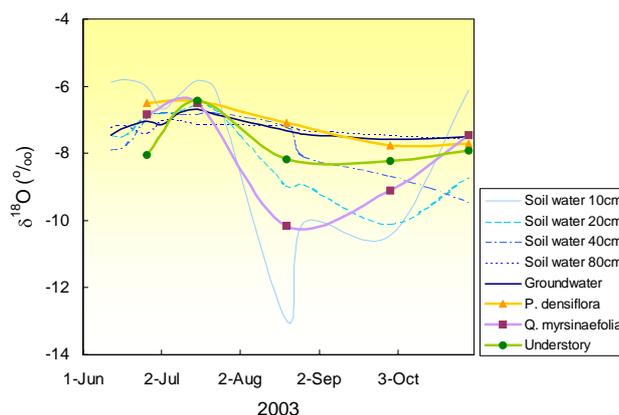


第 7 図 関東地域データの Keeling plot

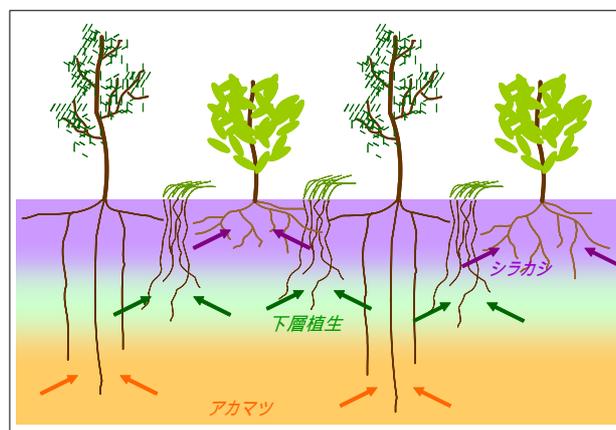
は半乾燥気候下で共存する樹木と灌木の吸水深度を調べ、灌木のほうがより深層から吸水していることを明らかにした。彼らは、水資源の獲得競争や種毎の耐乾性の差異などの観点から、樹木 - 灌木間の水利用様式の差異を論じている。一方、Smith et al. (1997)はサヘル地域における農作物(キビの一種)とそれを取り囲む防風樹木の吸水深度を調査し、地下水面が非常に深い場合には両者とも浅層土壌水を利用するため水資源の獲得競争が生じるものの、地下水面が比較的浅い場合にはキビが浅層土壌水を、樹木が地下水をそれぞれ利用することによって競合が回避されていることを明らかにした。

以上のような先行研究結果を考慮し、筆者らは陽樹(アカマツ)林から陰樹(シラカシ)林への遷移過程にある林分において、植物種毎の吸水源を調査した。対象としたのは筑波大学陸域環境研究センターのアカマツ二次林で、シラカシのほか、アズマネザサなどの下層植生の進入が顕著である。そこで、アカマツ・シラカシ・下層植生の3つのカテゴリーから枝・幹などの植物組織をそれぞれ3サンプルずつ、月1回の頻度で採取し、真空蒸留法(飯塚ほか, 2004)によって樹液を抽出した。また、地下水・土壌水も同時に採取し、樹液とともに同位体組成を測定した。

測定結果を第8図に示す。浅層土壌水の値は降水の同位体的変化を反映して大きく変化しているが、その振幅は深くなるほど小さくなり、また位相が遅れている。そして、深度80cmの土壌水の値は地下水のそれとほぼ等しくなっていた(地下水面深度はほぼ1.3mで不変)。アカマツ(*Pinus densiflora*)樹液の値は、深層土壌水あるいは地下水の値に概ね等しく、時間変化の振幅は小さい。一方、シラカシ(*Quercus myrsinaefolia*)樹液の値の振幅は大きく、深度10~20cm程度の土壌水の値に近い。下層植生の値は両者のほぼ中間に位置する。以上の結果から、アカマツが深層の土壌水もしくは地下水、シラカシが浅層土壌水、そしてアズマネザサ等の下層植生が中間の深度帯の土壌水をそれぞれ利用していることが明らかである(第9図)。すなわち、我



第8図 土壌水・地下水・植物樹液の同位体組成 (Yamanaka et al., 2004)



第9図 植物種ごとの吸水深度の差異

が国のような湿潤気候下でも、共存植物種間で吸水深度に差異があることが示された。このような結果は、それぞれの植物種の根群域の分布とも整合的であった(山中ほか, 2005)。一方、競合相手のない単純林では、アカマツも深度40cm程度までの浅層水源を利用していることが最近の調査で明らかになっており(松尾, 2006) 植生遷移に伴う水資源獲得競争を避けるために、植物種間の水源分化が生じたものと解釈される。

このような共存植物種間の水源の使い分けは、棲息空間という資源を異種間で使い分ける“棲み分け”と同様に、ニッチ分化(松田, 2004)の1形態とみなすことができる。多様な植物種の共存メカニズムを探る上で、様々なニッチ分化に関する理解の重要

性が再認識されつつあるが (Silvertown, 2004)、植物の吸水源に関わるニッチ分化のメカニズムは未解明である。今後、様々な遷移段階にある植物生態系を対象とした調査事例を蓄積するとともに、根系の発達や機能変化の調査を併せて行う必要がある。

まとめ

本稿では、安定同位体情報に基づく環境循環系診断手法の実例として、地表付近の水の起源や輸送経路の同定について述べた。これらの試みは、植生を含む大気 - 陸面系の水循環構造に関して新たな知見を提供すると同時に、適切な土地利用管理や生物多様性の保全に関しても重要な示唆をもたらさう。今後は、より高精度な測定結果を得るためにサンプリング技術・分析技術の向上を図るとともに、同位体トレーサーの強みを生かした適切な研究デザインの設定が鍵になるう。

引用文献

飯塚幸子・山中 勤・田中 正 (2004) : 安定同位体分析のための植物体からの水の抽出について ポット試験による検討 . 筑波大学陸域環境研究センター報告, 5号, 81-86.

綱川明芳・山中 勤 (2005) : 安定同位体分析のための大気水蒸気サンプリング手法の信頼性. 水文・水資源学会誌, 18, 306-309.

清水亮介・山中 勤 (2005) : 微気象学的スケールにおける大気水蒸気同位体組成の空間構造. 筑波大学陸域環境研究センター報告, 6号, 3-9.

松田裕之 (2004) : ゼロからわかる生態学 環境・進化・持続可能性の科学. 共立出版.

松尾大悟 (2006) : アカマツの水利用様式に関する同位体生態水文学的研究 - アカマツ単純林における事例 -. 筑波大学第一学群自然科学類卒業論文.

山中 勤・松尾大悟・矢野 翠・角張順一・飯田真一・涌井久司・清水亮介・田中 正 (2005) : 遷移過程のアカマツ二次林における植物種間の根系分布の差異. 筑波大学陸域環境研究センター報告, 6号, 39-44.

Craig, H. and Gordon, L.I. (1965) : Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi, E. (Ed.), *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Spoleto, Italy, 9-130.

Dawson, T.E. (1993) : Water sources of plants as determined from xylem-water isotopic composition: perspectives on plant competition, distribution, and water relations. In: Ehleringer, J.R., Hall, A.E., Farquhar, G.D. (Eds), *Stable Isotopes and Plant Carbon-Water Relations*. Academic Press, San Diego, 465-496.

Dawson, T.E. and Ehleringer, J.R. (1991) : Streamside trees that do not use stream water. *Nature*, 350, 335-337.

Flanagan, L.B., Ehleringer J.R., and Marshall, J.D. (1992) : Differential uptake of summer precipitation among co-occurring trees and shrubs in a pinyon-juniper woodland. *Plant Cell Env.*, 15, 831-836.

He, H., and Smith, R.B. (1999) : Stable isotope composition of water vapor in the atmospheric boundary layer above the forests of New England. *J. Geophys. Res.*, 104, 11657-11673.

Keeling, C.D. (1958) : The concentration and isotopic abundance of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, 322-334.

Keeling, C.D. (1961) : The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural and marine air. *Geochim. Cosmochim. Acta*,

24, 277-298.

Shimizu, R. and Yamanaka, T. (2006) : Diagnosis of sources and mixing of atmospheric moisture using its isotopic signature: a case in the vicinity of a lake. *Geophys. Res. Lett.*, submitted.

Silvertown, J., 2004. Plant coexistence and the niche. *Trends Ecol. Evol.*, **19**, 605-611.

Smith, D.M., Jarvis, P.G., Odongo, J.C.W., 1997. Sources of water used by trees and millet in Sahelian windbreak systems. *J. Hydrol.*, **198**, 140-153.

Yakir, D., Wang, X.-F., 1996. Fluxes of CO₂ and water between terrestrial vegetation and the atmosphere estimated from isotope measurements. *Nature*, **380**, 515-517.

Yamanaka, T., S. Iizuka, and T. Tanaka (2004) : An isotope-ecohydrological study on water use strategy of plants in a suburban secondary forest. *EOS Trans. AGU*, **85** (28), West. Pac. Geophys. Meet. Suppl., Abstract B12A-05.

Yamanaka, T., Tsunakawa, A., and Smith, R.B. (2006) : Isotopic signature of evapotranspiration flux and its use for partitioning evaporation/transpiration components. *J. Meteor. Soc. Jpn.*, submitted.

トレーサー水文地形学 - 山体の崩壊メカニズムを診断する

Tracer Hydro-geomorphology: Diagnosis of Hillslope Processes using Multi-tracer Approach

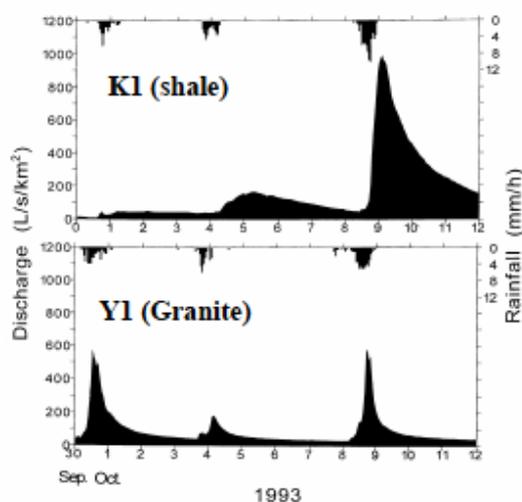
辻村真貴*

Maki Tsujimura

はじめに

山地流域において、斜面地形プロセスが地中水の挙動と密接な関係があることが、従来指摘されている(田中,1996)。また、降雨条件や地形条件が同じであっても、地質が異なることにより流出特性や地形プロセスが異なることも指摘されている(恩田,1989)。1970年代以降、我が国を含めた温帯湿潤域の各地において、小流域を対象とした降雨流出プロセス観測研究が精力的に行われてきた(Anderson and Burt,1990)。これらは、「代表的な試験流域において、降雨流出メカニズムに関する一般則を導き出す」ことを志向し(田中,1989)結果として、流出に寄与するいくつかの流動プロセスや、概念モデルが提唱された(たとえば、Pearce et al.,1986)。一方で、降雨流出プロセスは流域の場の条件に強く影響を受けるため、単一の流域において求められた経験則は、多くの流域に簡単には適用できないという問題点が挙げられてきた(田中,1996)。

筆者はこれまでに、流域の地質条件と、水文 - 地形プロセスの相互作用との関係性に関する流域比較観測事例を蓄積することにより、山地流域における降雨流出プロセスに関する一般解を求めようとしてきた。本稿では、トレーサーによる水文地形プロセス研究の概要を紹介し、山体崩壊メカニズム診断の可能性を検討する。

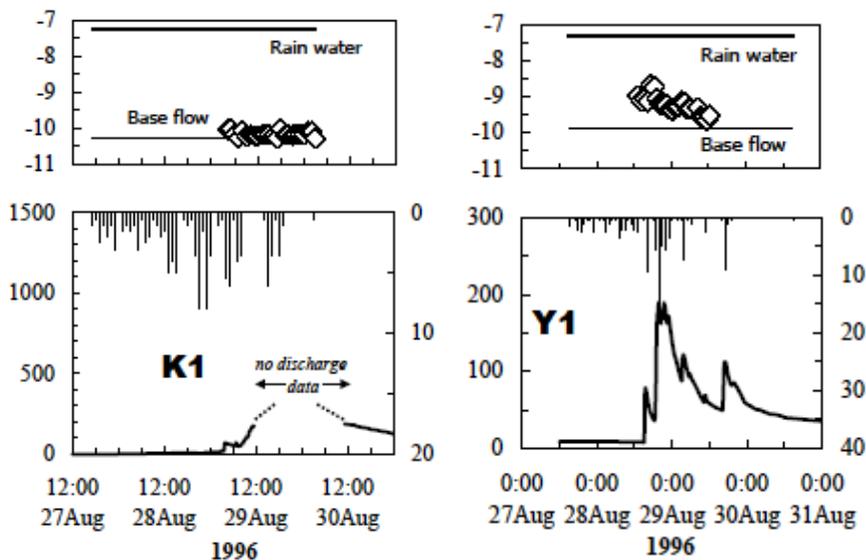


第1図 小渋川(上)と与田切川(下)上流域の洪水ハイドログラフ (Onda and Tsujimura, submitted)

堆積岩流域と花崗岩流域の比較

長野県伊那地方の天竜川源流の小渋川(堆積岩)と与田切川(花崗岩)上流域では、斜面崩壊のパターンが顕著に異なることが従来から指摘されていた。小渋川上流では、1963年に大規模な岩盤崩壊が記録されているのに対し、与田切川上流では、表層崩壊が頻繁に発生している(恩田ほか,1999)。こうした斜面プロセスの違いを水文 - 地形プロセス学的視点から検討するために、水文観測を行った。

その結果、小渋川上流では降雨に対し流出の応答が半日程度遅れ、また降雨の累積とともに流出ピー

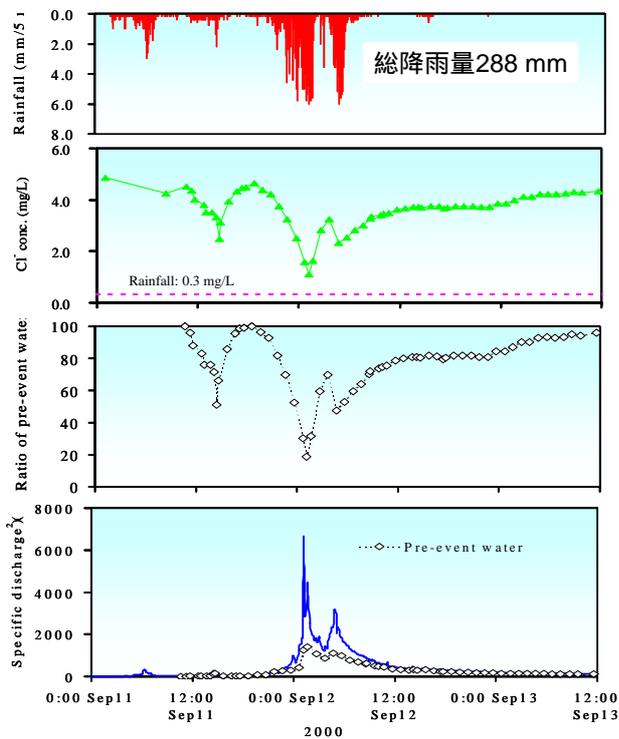


第 2 図小渋川(左)と与田切川(右)上流域の洪水時における安定同位体比変動プロセス (Onda and Tsujimura, submitted)

クが顕著に高くなることが認められた(第1図)。与田切川上流では降雨に対し流出は迅速に応答した。さらに、降雨イベント時における流出水の安定同位体比をみると、与田切川上流においては降雨の影響が明瞭に見られるのに対し、小渋川上流ではまったくなかった(第2図)。以上のデータから、小渋川上流では、降雨に伴い岩盤浸透が卓越し、与田切川上流では降雨に伴い飽和側方流が卓越するため、両流域における斜面地形プロセスの違いが生じるものと推測された(恩田ほか,1999 ; Tsujimura et al., 2000)

丘陵地源流域の流出における飽和地表流と地中水の役割

愛知県豊田市の矢作川支流の丘陵地源流域(花崗岩)は、比較的平坦な谷底飽和帯と急峻な側壁斜面とからなり、谷底は小規模な湿地帯の様相を呈する。この谷底土層厚は2~4 mと比較的厚く、ここに存在する飽和帯は、いわゆる riparian zone として降雨流出や水質形成プロセスにおいて重要な役割を果たす。



第 3 図 丘陵地源流域における降雨流出時のハイドログラフと流出成分 (浅井,2001)

また、飽和地表流の生起場としても機能する。こうした場の条件下においては、土層中の地中水貯留能

山地流域の流出に及ぼす岩盤地下水の影響

源流域スケールの湧水や溪流においても、降雨時における流出に岩盤地下水が寄与している可能性が近年示唆されてきた。とくに堆積岩の流域においてその傾向が顕著であるが、流紋岩の流域においても、降雨規模によって岩盤地下水の流出に対する寄与が大きくなることが示唆されている。

栃木県日光北部市街の流紋岩からなる山地流域を対象に、水文観測、トレーサー解析を行った(川上,2003;浦野,2005)。その結果、総降雨量数 10 mm の比較的小規模な降雨イベントにおいては、流出ピークは降雨に対し速やかに出現し、それに伴う流出水の溶存イオン濃度は顕著に低下した。

一方総降雨量 100 mm を超える大規模降雨イベントにおいては、流出ピークはやや降雨に対し遅れ、また減衰がきわめて緩やかであり、さらに流量減衰時の溶存イオン濃度は基底流量時よりも高くなる傾向がみられた(第 5 図)。

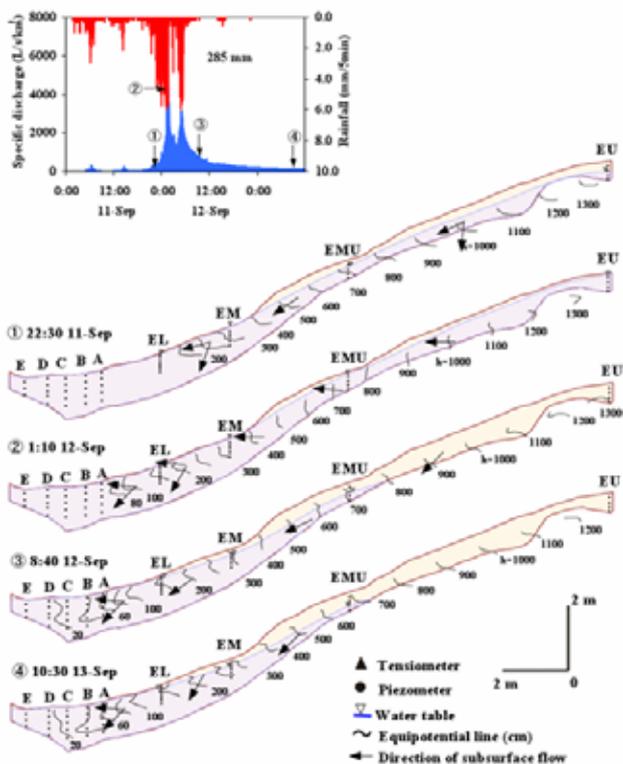
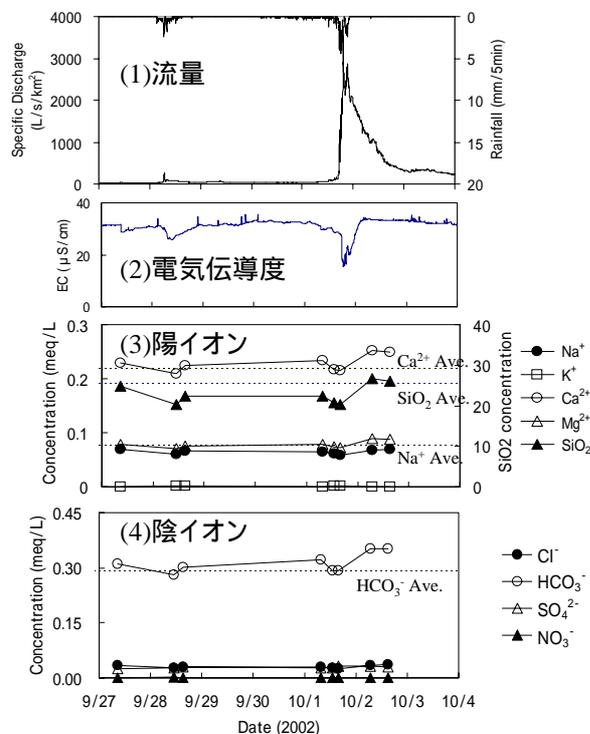


Fig.0 Temporal change of hydraulic head distribution in the hillslope during a rainstorm.

第 4 図 丘陵地源流域における降雨流出時の地中水の流動プロセス (浅井、2001)

が比較的高いため、大規模な斜面崩壊は発生しにくく、地中水の湧出点において斜面勾配の変換点がれ、全体として谷底はより平坦にまた斜面はより急峻になっていく傾向がある(恩田,1996)。

当流域において、1998 年から 2001 年にかけて水文観測およびトレーサー解析を実施した(浅井,2001)。その結果、総降雨量 288 mm の大規模な降雨イベントにおいては、流出水に占める降水成分の役割が顕著に高く、これは飽和地表流の寄与によるものであることが示唆された。また洪水流出における地中水成分の流出量は、 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ cm/s オーダーであり、大勝流域の飽和透水係数相当であることが示された。



第 5 図 流紋岩流域における降雨流出ハイドログラフと溶存成分の変化 (川上,2003)

Rainfall total (A-1)	$R < 40$	$40 < R < 100$	$100 < R$
Runoff model			
Hydrograph			
EC	回復せず	回復	上昇
Bedrock water	極少量	少量	多量

A-1における降雨流出過程の概念モデル

第6図 流紋岩流域における降雨規模による岩盤地下水の役割の比較 (浦野,2005)

このことから、大規模降雨時には、山体内部の岩盤地下水ネットワークが水理的に連続し、山体地下水の動水勾配が大きくなるために流出に対する岩盤地下水の寄与が顕著になることが推測された (第6図)

地形・地質条件による山体水文地形プロセスの分類

第7図に、流域の起伏と基盤岩の物理特性をパラメーターに、降雨流出イベント時とその後において卓越する地中水流動、および水文地形プロセスを整理した。きわめて大起伏かつ亀裂系に富む堆積岩や流紋岩などからなる流域においては、基盤岩地下水流動が卓越しその結果、大規模な深層崩壊が生じやすいものと考えられる。一方、花崗岩など比較的亀裂等が生じにくい基盤岩の流域においては、起伏が大きい与田切川流域などの場合土層内の地中水流動が卓越し、その結果表層崩壊が頻発する。しかし、豊田源流域にみられるように、谷底飽和帯が存在するような丘陵地源流域では、崩壊よりはむしろ地中水の湧出による浸食地形が主な水文地形プロセスになる。

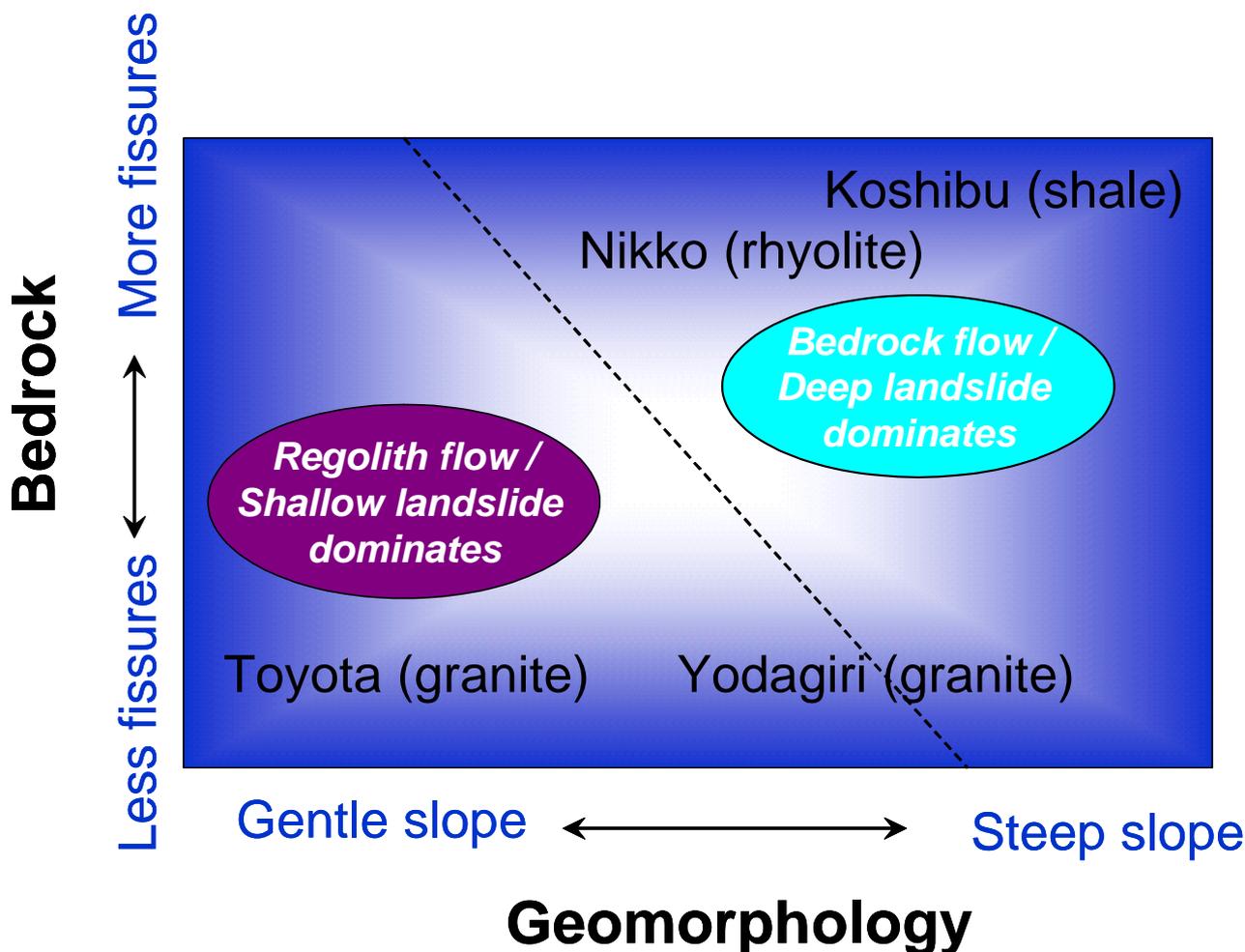
以上のように、岩盤地下水の寄与というキーワードに注目し、基盤地質と水文地形プロセスの関係を明らかにしていくことにより、山地流域の降雨流出に関する経験則がより精度の高いものになることが期待される。しかし、こうしたフィールド観測を継続することは、人的かつ物質的パワーを常に維持しなければならないことでもある。地道な努力と、データに対する謙虚な姿勢がより一層求められる。

引用文献

Anderson, G. and Burt, T.P. (1990): Process Studies in Hillslope Hydrology. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp.539.

浅井和由 (2001): 丘陵地源流域における降雨流出過程にともなう水素・酸素同位体比の変化に関する研究. 愛知教育大学大学院教育学研究科理科教育専攻修士論文, 13p.

川上貴宏 (2003): 流紋岩からなる山地源流域における水質形成プロセス. 筑波大学第一学群自然科学類地球科学主専攻卒業論文, 2p.



第7図 地質条件、地形条件による山地源流域の地中水流動プロセスと水文地形プロセスの分類

恩田裕一(1989): 土層の水貯留機能の水文特性および崩壊発生に及ぼす影響. 地形, ol. 10, 13-26.

恩田裕一(1996): 地中水の湧出に伴う侵食と船底型の谷の形成. 恩田裕一・奥西一夫・飯田智之・辻村真貴編「水文地形学」古今書院、208-216.

恩田裕一・小松陽介・辻村真貴・藤原淳一(1999): 降雨流出ピークの遅れ時間の違いからみた崩壊発生時刻予知の可能性. 砂防学会誌, ol.1.No.5, 48-52.

Onda, Y. and Tsujimura, M.: Runoff generation mechanisms in high-relief mountainous watersheds with different underlying geology. Journal of Hydrology. (submitted)

Pearce, A. J., Stewart, M. K. and Sklash, M. G.

(1986) Storm runoff generation in humid headwater catchments 1. Where does the water come from?: Water Resources Research, Vol.22, 1263-1272.

田中 正(1989): 流出. 気象研究ノート、No. 167、67-89.

田中 正(1996): 降雨流出過程. 恩田裕一・奥西一夫・飯田智之・辻村真貴編「水文地形学」古今書院、56-66.

Tsujimura, M., Onda, Y., Fujiwara, and Ito, J. (1999): Hydrometric and tracer approaches to investigate rainfall-runoff processes in mountainous basins with different geologies. International Association of Hydrological

Sciences Publication, No. 258, 59-166.

浦野弘規(2005): 流紋岩からなる山地源流域における降雨流出プロセスに果たす基盤岩地下水の役割. 筑波大学大学院修士課程教育研究科教科教育専攻修士論文, 6p.

地下水流動系からみた地下水汚染問題

- ホットスポット、ホットパス、ホットパスゾーン -

Groundwater Flow System and Groundwater Contamination

- Hot Spot, Hot Path and Hot Path Zone -

田瀬則雄*

Norio Tase

はじめに

地下水汚染問題において、地下水の流動は汚染源の特定、汚染機構の解明、汚染プルームの移動(運命)予測などに考慮はされてきたものの、必ずしも地下水流動系という3次元的な視点で取り組まれてこなかったと思われる。

これまで扱われた地下水汚染では、点源あるいは工場敷地内など局所的な対応が中心であったため、そこまでの情報が求められなかったものと思われる。

最近問題となっている硝酸性窒素による地下水汚染は、農地が主な汚染源である面源汚染で、その対応もこれまでの汚染とは異なっており、実効的な浄化・修復法が確立できていないのが現状である。硝酸性窒素による地下水汚染の詳細については、田瀬(2005,2006)などを参照して頂ければ幸いである。

硝酸性窒素で広範に汚染された地下水を浄化する実効的な方法は模索の段階で、環境省は実証試験など可能性のある対策法を探索しているが、既存の水処理技術を応用するようなものが多く、発想の転換が求められている(田瀬,2004b)。一部、反応性透過壁や脱窒促進剤の注入などによる原位置浄化も試験的に実施され、効果は確認されているが、コストの問題などがある。

演者はこの数年、地下水流動系という視点から、

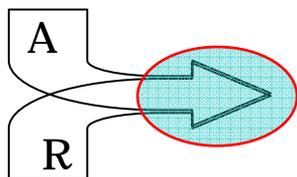
自然浄化機能(微生物による脱窒、植物による吸収、流動系での混合希釈など)について、実態の把握、活用の可能性などを調査・検討している(井岡・田瀬,2004a,b;菅原・田瀬,2004;田瀬,2005;中野・田瀬,2005)。微生物の脱窒による浄化は、ライパリアンゾーン(河畔域、台地末端部から低地・水域との境界域や移行帯)の機能としてこの10年くらい、アメリカやカナダを中心に研究が進められてきている(Böhlke and Denver, 1995; Hill, 1996; Böhlke et al., 2002)。浄化ゾーン(フロント)が存在する条件、地下水流動系との関係なども明らかにされつつある。これらの研究から、実態を正確に捉えるためには、反応の場としての地質構造と地下水流動系の把握、とくに3次元的な理解が重要であることが示されてきている。

ここでは、ワークショップの副題である「環境システムの代謝機能を構造的に診る」という観点から、流動系と地下水汚染、浄化の問題を考えてみる。

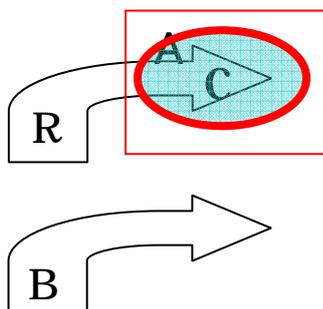
ホットスポット、ホットパス、ホットパスゾーン

McClain et al.(2003)は、biogeochemical **hot spots** と **hot moments** という用語を活発に起こる浄化ゾーンと時期にあて、とくに陸域と水域の境界域で活発で、いろいろな空間スケールで認知・設定されると

:流動型



:構造型



第1図 2種類のホットスポットの模式図

している。すなわち、ミクロなスケールでは土壌の間隙構造や団粒構造から、流域規模では湿地やライパリアンゾーンまでで、演者らが主に対象としているのはこれらの中間の台地と低地の境界域である。言い方を変えると、周囲との関係で点、線、面、あるいは立体として捉えられる。

第1図に示すように、ホットスポットは2つのタイプに分けられる。 のタイプは2つの異なる条件を持った地下水（たとえば、Aは還元的で溶存有機炭素に富み、Bは高濃度の硝酸イオンを持つ）が会合して、脱窒が促進し浄化が起こる。希釈もこのタイプになる。一方、 のタイプは反応が起こる条件を備えた場に、高濃度の硝酸イオンを含む地下水が流入するものである。このタイプは地質や地形条件により規定されていると考えられるが、ホットスポットの多くはこのタイプになるものと考えている。

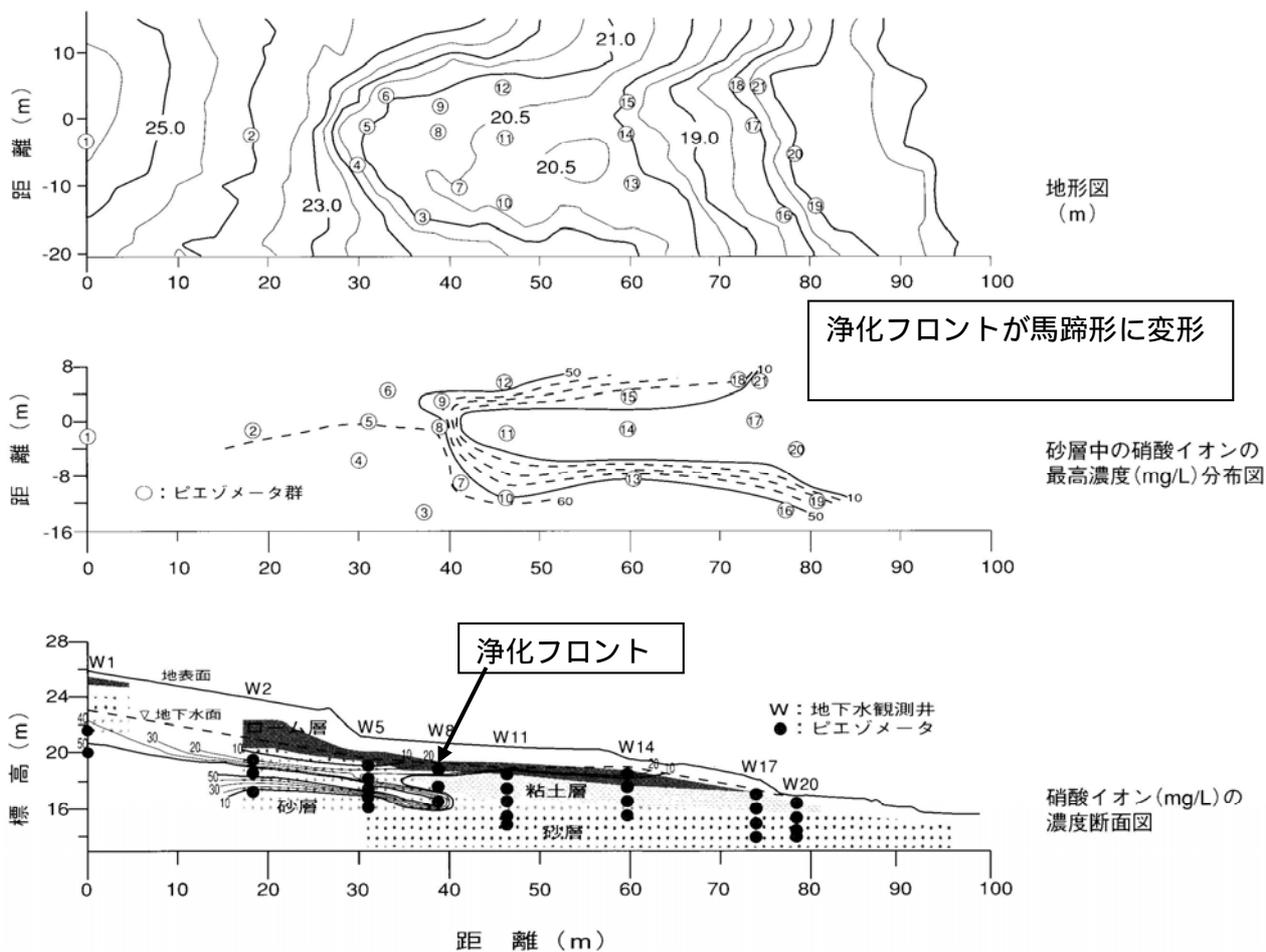
ホットスポットの同定、すなわちどこに存在し、どのような反応が生じているのかを明らかにすることが必要である。海外では多くの研究がなされてき

ているが、わが国での研究例は少ない。第2図などは構造型のホットスポットの代表例と考えられるが、日本国内での事例の蓄積によるタイプ分けなどが、対策として活用するためには必要である。

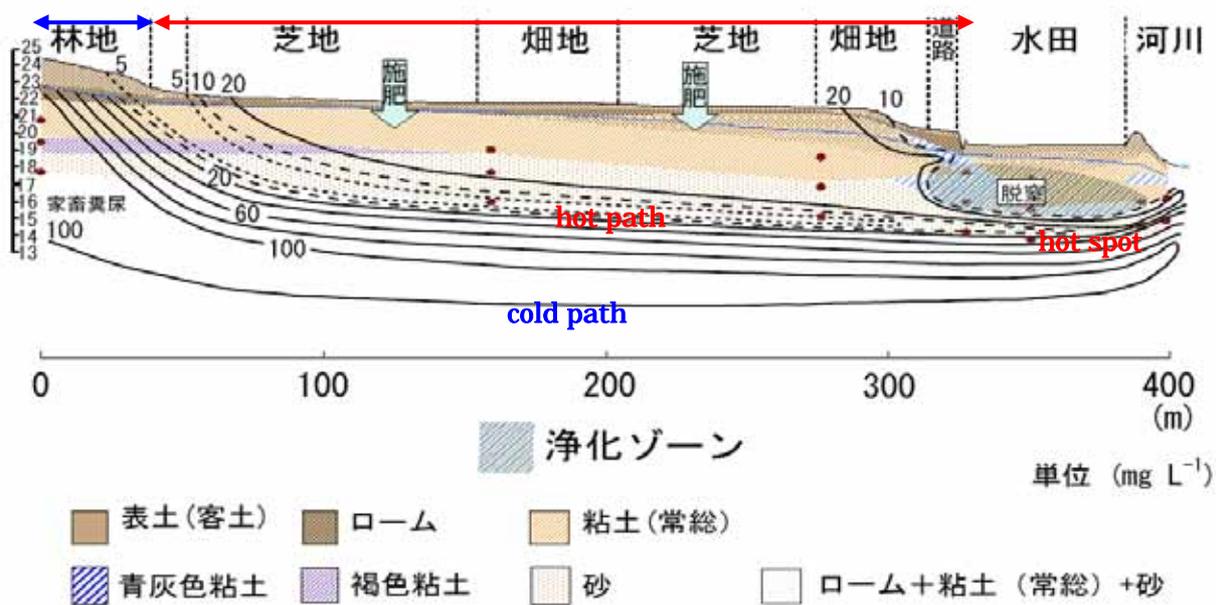
演者はホットスポットを通過するような地下水流動を**ホットパス**とし、逆に通過せずに流出する流動を**コールドパス**と名付けた(田瀬,2005b)。ホットパス、コールドパスはホットスポットと地表面（流域）の関係、すなわちホットパスが地表に現れたものが**ホットパスゾーン**、コールドパスと繋がった地域が**コールドパスゾーン**である。これらの考え方は、今後の汚染源対策、土地利用計画、自然浄化機能の活用などで重要なコンセプトになると考えられる。すなわち、汚染源対策は、コールドパスのゾーンで集中して実施する、あるいは堆肥置場などはホットパスゾーンに設置すれば、浸透したとしても浄化されることになる。また、将来的にはホットパスを制御したり、創出したりすることも可能かもしれない。

第2図はつくば市の小さな谷地において、詳細な3次元的観測ネットワークによって、明らかにした硝酸イオンの濃度分布と浄化ゾーン（フロント）の位置で、地質構造とも密接に関係していることが示されている（菅原・田瀬,2004）。すなわち、黑色粘土の存在により、還元的雰囲気形成と有機物の供給により、その直下で脱窒が進行している。この構造型の浄化ゾーンでは流入してくる年間30kg近くの窒素が浄化されていると試算しており、浄化能は十分評価できると考えられる。

第3図はつくば市の緩斜面での状況に、ホットパスなどを模式的に示したものである。台地中央部の集落と林地の境界が過去の養豚の影響により高濃度の硝酸イオンの供給源となっている（飯泉ほか,2005）。これがなければ、ホットスポット、ホットパスから見ると理想的な（硝酸性窒素を河川へ流出させない）土地利用がなされていると見ることができる。ただし、圃場・河道整備以前は河床面が今より高く、コールドパスの範囲はもっと狭かったものと推測される。



第2図 つくば市の谷地における硝酸イオンの分布と浄化ゾーン (菅原・田瀬, 2004)



第3図 ホットスポットとホットパス・コールドパス (飯泉ほか(2005)に加筆)

ホットパスの同定は重要であるが、必ずしも容易ではない。3次元的地質構造と水理ポテンシャルの分布、さらに硝酸イオン濃度などの分布を基礎として、ホットパス、流動系の特定を行うことになる。この際、数値シミュレーションも有効な補助手段となる。また、フローパスに時間情報が加われば、時空間スケールで土地利用の変遷を含め窒素の輸送、変質を理解することが可能となる(Dunkel et al., 1993; Böhlke et al., 2002; Tesoriero, 2005)。なお、Tóth(1999)の考え方なども重要である。

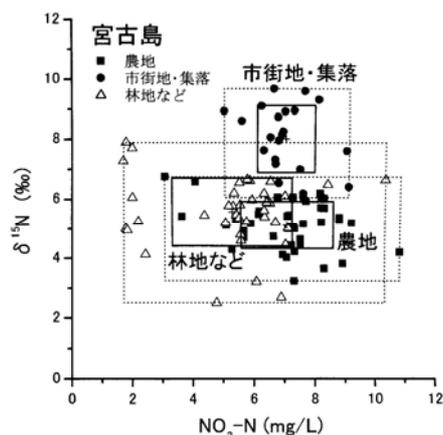
ホットパス・コールドパスという視点に立った保護区(protection zone)の設定は非常に効果的である。ゾーニングは負荷源の削減と希釈効果が期待できる。Thomsen and Thorling(2003)はデンマークのTunø島で水源井の周辺300mを保護区に設定し、肥料の使用制限、草地下をはかり、設定前に150mg/Lを越えていた硝酸イオンを10年でほぼEUの基準値(50mg/L)まで低下させた。さらに今後10年で非汚染涵養地下水が帯水層下部まで到達すると予測している。施肥量の削減を伴ったゾーニングは、もっとも効果的な対策と考えられるが、配置の仕方や面積比などの検討のほか、経済的保証なども課題としてあげられる。

ホットパス、コールドパスは必ずしも一定でなく、ホットスポットが変動したり、逆に流動系が変動することにより季節的に変動すると考えられる。実際にホットパスを確定するためには、詳細に汚染プルームを追跡することが基本であるが、汚染源に特異なトレーサー(例えば、家畜排せつ物起源であればウロピリン、あるいは¹⁵N安定同位体など)を利用することも有効と考えられ、検証の価値がある。

ホットスポット、ホットパス、ホットパスゾーンの特定には、3次元の水理地質構造(帯水層、難透水層、そして反応層など)とポテンシャル分布(流線)の情報が必須となってくる。自然浄化能(脱窒、植生による吸収、混合希釈など)のあるホットスポットを見つけ、ホットスポットからホットパスゾーンを特定するback-tracing(逆追跡)の手法を確立することが要である。

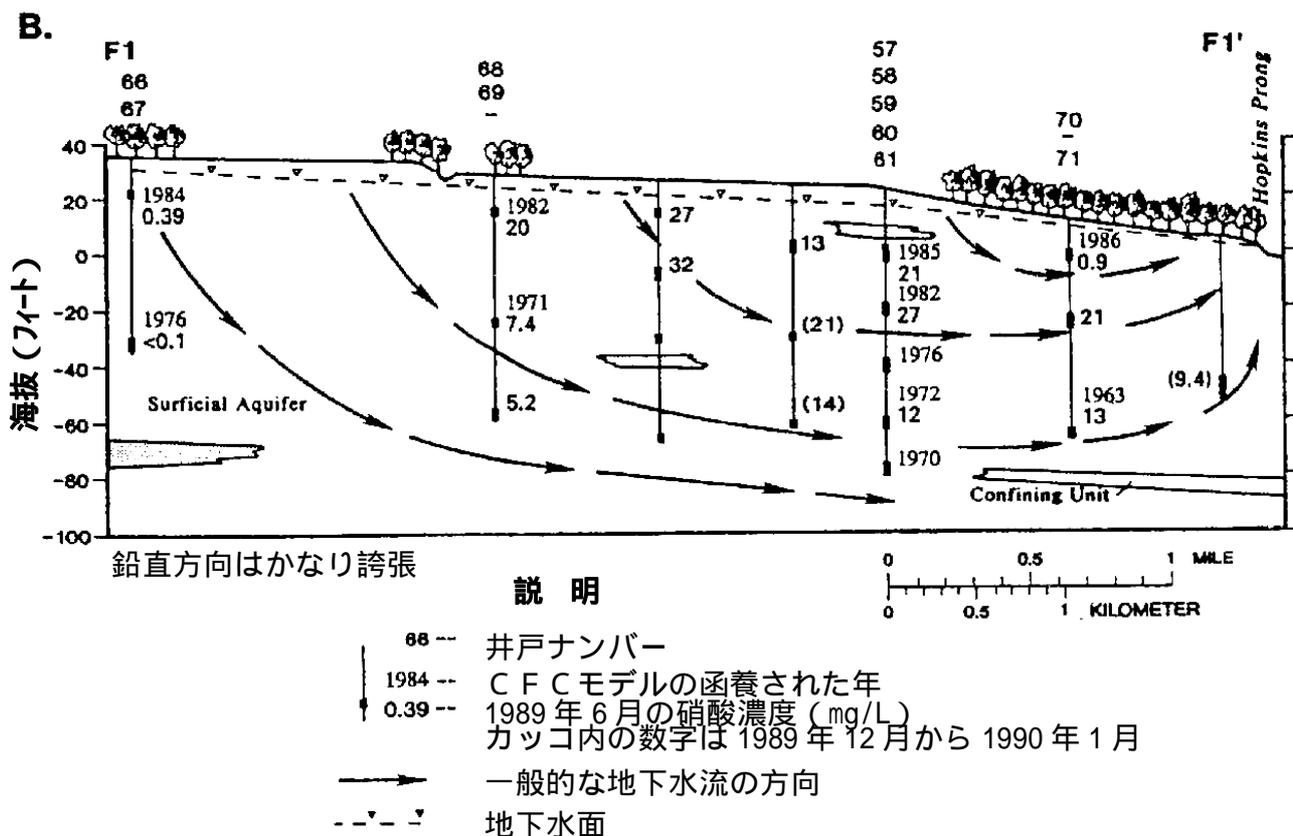
ここで、同位体トレーサー技術がどのように活用できるのだろうか。第4図に示したように、汚染源(物質)の同定には、窒素の安定同位体(¹⁵N)の利用が可能である(田瀬,2003)。また、酸素・水素の安定同位体を利用して涵養高度を推定することも可能である(Suzuki,2003)。しかし、そのパスを直接同定することは難しいので、シミュレーションなどとともに何らかの工夫が必要となる。ただし、3次元的にプルームを追うことにより、ホットパスに乗っているか、乗っていないかの判定は可能であろう。その際に、同位体などの特異なトレーサーを利用できる場合がある。たとえば、窒素の供給源の同定に利用されている¹⁵Nだけでなく肥料や土壌資材を構成するCa、Mgなどの一般項目や微量元素なども利用できる可能性もある。

時間情報も重要となるが、³⁶Cl(戸崎ほか,2005)、³H/³He やフロンガスなどによる単独の時間情報(滞留時間や年齢)だけでなく、第5図のような地表の土地利用履歴などとパスに絡めた情報にしなければならない。なお、わが国では絶対年代を恒常的に測定できる分析機関が存在しないという現状を早急に解決しなければならない。



第4図 硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比の関係(+は各土地利用別の平均、実線は平均±標準偏差の範囲、点線は包絡四角形)(田瀬, 2003)

おわりに



第5図 CFCより推定した年齢（涵養年）と流線にのる硝酸性窒素の濃度の関係(Dunkel et al., 1993)

地下水研究の基本は、やはり3次元、できれば時間軸を含めて4次元で、流動系を把握することである。これは詳細な水理地質、水理ポテンシャル分布の把握である。これらを基に、汚染物質の挙動が詳細に解明できることとなる。

この中で、同位体などのトレーサーの利用は、時空間情報、プロセス情報を与えてくれることになるが、相互のフィードバックが不可欠である。今回のワークショップなど、多様な研究対象、手法での情報交換は非常に重要である。

引用文献

飯泉佳子・田中智也・木内豪・田瀬則雄・深見和彦 (2005)：筑波台地緩斜面における地下水の流動と硝酸イオンの濃度分布．水文・水資源学会2005年研究発表会要旨集．208-209.

井岡聖一郎・田瀬則雄(2004a)：地下水中の硝酸イオンに対するシルト、粘土層の役割 - 水理的バリアか生物化学的バリアか - ．地下水学会誌，46(1)，37-50．

井岡聖一郎・田瀬則雄(2004b)：茨城県筑波台地、斜面-湿地プロットでの地下水帯における硝酸イオンの還元場．地下水学会誌，46(2)，131-144．

環境省(2002)：硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引．公害研究対策センター，359p．

環境省(2004)：硝酸性窒素による地下水汚染対策事例集．286p．

近藤洋正・田瀬則雄・平田健正(1997)沖縄県宮古島における地下水中の硝酸性窒素の窒素安定同位体比について，地下水学会誌，39，1-15

菅原洋平・田瀬則雄(2004)：台地末端部における硝酸イオン浄化ゾーンの3次元分布．地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第10回講演集，383-390．

- 田瀬則雄(1996)窒素安定同位体を利用した調査法．平田健正編著「土壌・地下水汚染と対策」, 181-193, 日本環境分析協会.
- 田瀬則雄(2000): 土壌層の持つ土地利用メモリーと地中水との相互作用の解明．平成9～11年度科学研究費補助金(基盤研究B2)研究成果報告書(09460113), 77p.
- 田瀬則雄(2003): 水文学における環境同位体の利用．化学工業, 67(2), 97-99.
- 田瀬則雄(2004a): 硝酸・亜硝酸性窒素による地下水汚染の現状と動向．環境管理, 40(3), 47-55.
- 田瀬則雄(2003b): 硝酸・亜硝酸性窒素による水質汚染の現状と動向．水環境学会誌, 26(9), 2-6.
- 田瀬則雄(2005a): 台地・谷地境界域における地下水流動系、湧出形態と硝酸性窒素の自然浄化ゾーン．平成14～16年度科学研究費補助金 基盤研究B(2)研究成果報告書、102p.
- 田瀬則雄(2005b): 地下水循環と硝酸汚染 - ホットスポットとホットパス．シンポジウム「トレーサーを用いた水循環研究の現状と将来」講演要旨集, 9-13, 日本学術会議 大気・水圏科学研究連絡委員会 陸水専門委員会.
- 田瀬則雄(2006): 硝酸性窒素による地下水汚染．地下水技術, 48(1), (印刷中)
- 田瀬則雄・井岡聖一郎(2003): 水文地質と地下水・土壌汚染．地下水学会誌 45(1), 49-58.
- 田淵俊雄(1999)地下水の硝酸汚染と対策, 農業土木学会誌, 67, 59-66.
- 戸崎裕貴・田瀬則雄ほか(2005): 放射性核種 ^{36}Cl による地下水の滞留時間の推定．地球惑星科学関連学会 2005 年合同大会予稿集、H060-10.
- 中西康博編著(2002)サンゴの島の地下水保全 - 「水危機の世紀」を迎えて．宮古島地下水水質保全対策協議会・宮古広域圏事務組合・宮古島水道企業団, 182p.
- 中野誠一郎・田瀬則雄(2005): 樹木による地下水中の硝酸性窒素の吸収浄化の可能性．地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第11回講演集, 212-217.
- 森田明雄(2002): 15N値を用いて窒素の流出起源を知る．長谷川周一ほか編「環境負荷を予測する - モニタリングからモデリング - 」, 75-94, 博友社.
- Böhlke, J.K. and J.M. Denver (1995): Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research*, 31(9), 2319-2339.
- Böhlke, J.K., Wanty, R., Tuttle, M., Delin, G., and Landon, M.(2002): Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. *Water Resources Research* 38(7), 10-1 ~ 10-26.
- Dunkle, S.A., L.N. Plummer, E. Bunsenberg, P.J. Phillips, J.M. Denver, P.A. Hamilton, R.L. Michel, and T.B. Coplen(1993): Chlorofluorocarbons(CCl_3F and CCl_2F_2) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States, *Water Resources Research* 29(12), 3837-3860.
- Gallardo, A. and Tase, N.(2005): Role of small valleys and wetlands in attenuation of a rural-area groundwater contamination. *IAHS Publication* 294, 86-92.
- Hill, A.R. (1996): Nitrate removal in stream riparian zones. *Journal of Environmental Quality*, 25(4), 743-755.
- McClain, M.E., et al.(2003): Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems* 6, 302-312.
- Okada, R., Tase, N., Tamura, K., Negishi, M., and

- Takagi, K. (1999):Fate of fertilizer from surface to groundwater - How much does it accumulate in the soil?-. Proc. Internat. Symp. Groundwater in Environ. Problems, Chiba University, 57-62.
- Suzuki, H.(2003):Chemical and isotopic compositions of spring water around Asama volcano, central Japan. Science Reports Sec.A, Vol.24, Inst. Geosci, Univ. Tsukuba, 51-70.
- Tesoriero, A.J., Spruill, .B., Mew, H. E., Jr., Farrell, .M., and Harden, .L.(2005) : Nitrogen transport and transformations in a coastal plain watershed: Influence of geomorphology on flow paths and residence times. Water Resour. Res. 41(2), W02008 10.1029/2003WR002953
- Thomsen, R., and Thorling, L.(2003):Use of protection zones and land management restore contaminated groundwater in Denmark. EOS, 84(7), 99.
- Tóth, J.(1999):Groundwater as a geologic agent: an overview of the causes, processes, and manifestations. Hydrogeology Journal 7, 1-14.

陸域生態系における窒素循環

Nitrogen Cycles in Terrestrial Ecosystems

木庭啓介*

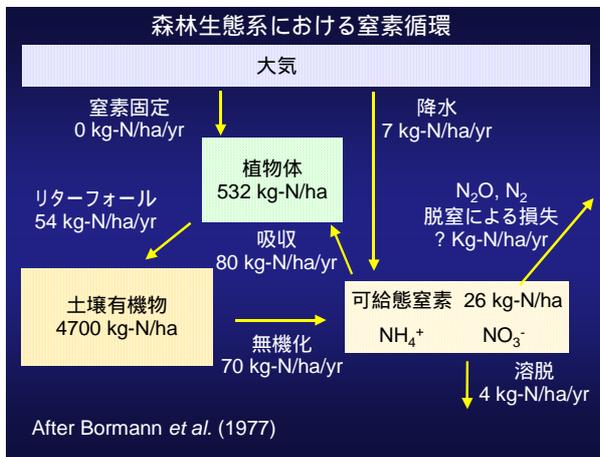
Keisuke Koba

はじめに

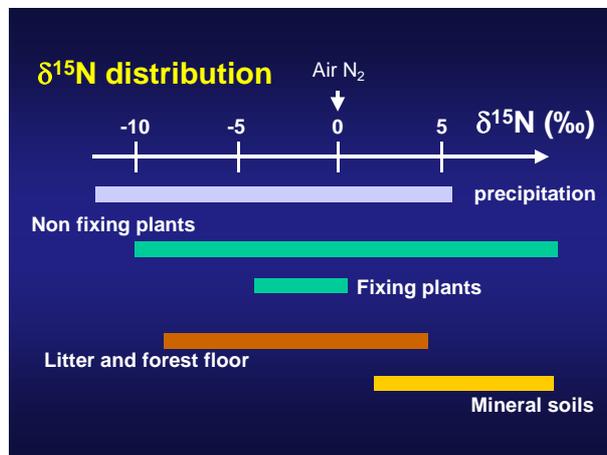
窒素は生物に必須の元素であり、生物活動にともなって、地球上の様々な生態系を行き来している。窒素は大気約 80% を占めており、土壤中にも大量の窒素が蓄積されているものの、実際のところ、森林生態系を例にして考えると、植物や土壤微生物に利用できる形（可給性窒素）は、土壤全体の窒素の 1% にも満たないことが多い（第 1 図）。植物や土壤微生物は、無機態（アンモニウムや硝酸）あるいは低分子の有機態（たとえばアミノ酸）のような形態にまで有機物が分解されなければ、利用できないと考えられている。そのため、マスとして大量に存在するにも拘わらず、陸上生態系の生産性は窒素の供給が制限していると考えられている（Vitousek and Howarth 1991）。

そして、第 1 図にあるように、この可給性窒素は、プールとして存在する量と比較して、フローとして流れる量（吸収、無機化）が大きい、つまり回転率が非常に高いといった特徴がある（Stark and Hart 1997）。このような高い回転率を持つ物質の挙動を表すためには、単なるプールとしてどれだけ存在しているか、という情報だけでなく、どれだけのフローがあるのか、といった情報を得ることが重要であり、安定同位体の情報は、現場でのフロー情報を与えるツールとして期待されている（Ostrom *et al.* 2002）。

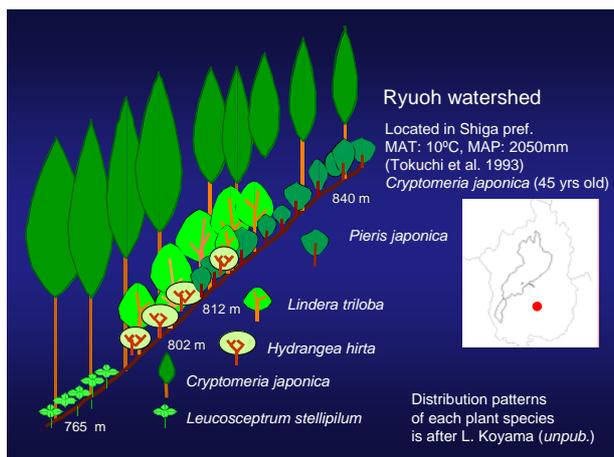
窒素自然安定同位体存在比（ $\delta^{15}\text{N}$ ）を森林生態系の各コンパートメントについてまとめてみると第 2 図のようになる。窒素固定を行う植物は一般に大気に近い値に集中するが、一方、多くの非窒素固定植物の値は大きなレンジを持つ（Handley *et al.* 1999）。



第 1 図 陸上生態系における窒素循環の模式図



第 2 図 森林生態系の ^{15}N 分布



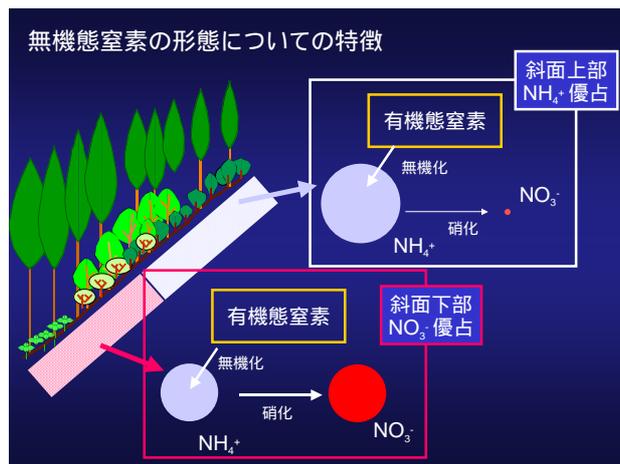
第 3 図 竜王調査地の概略図

このレンジをもたらす要因は様々なものがあるが (Högberg 1997) ここでは、可給性窒素の 2 つの主な形態である、アンモニウムと硝酸の吸収度合いが異なることが、植物の $\delta^{15}\text{N}$ 値を決定しているという可能性について考察した結果について報告する。

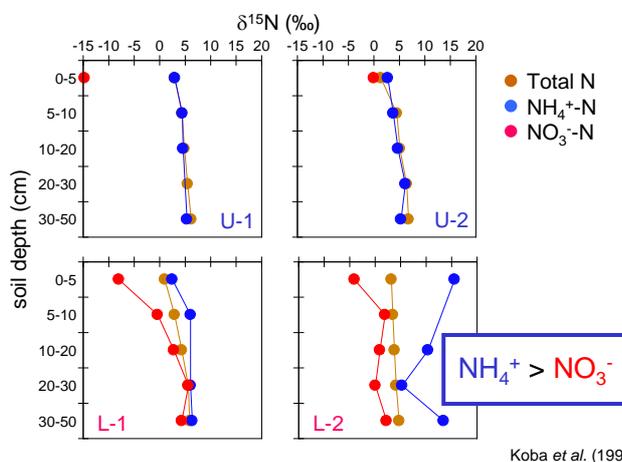
調査地の特徴について

調査は、滋賀県東部の竜王山にあるスギ人工林で行った (第 3 図)。下層植生として、斜面上部にはアセビ、下部にはミカエリソウ、中部にシロモジとコアジサイが分布している (小山、未発表)。

このサイトでは、非常に特徴的な窒素循環が明らかになっており、斜面上部の土壌では、アンモニウムが多く、硝酸がほとんど検出されないのに対し、斜面下部の土壌では、硝酸が多く存在する (第 4 図)。これは、斜面下部の土壌が、大きな総硝化速度を持ち、硝酸不動化速度を上回ることによって、硝酸プールがのこっているのに対し、斜面下部では、総硝化速度が存在するものの、とても小さく、さらに硝酸不動化速度が硝化速度に匹敵した大きさで存在していることに起因する (Hirobe *et al.* 1998, 2003; Tokuchi *et al.* 1999, 2000)。また、下層植生も、土壌中の無機態窒素がアンモニウムか硝酸か、という特徴に対応した窒素吸収能を発揮していると考えられている (Koyama and Tokuchi 2003)。



第 4 図 竜王調査地の窒素循環の特徴



Koba *et al.* (1998)

第 5 図 斜面上部 (U) と下部 (L) での同位体土壌プロファイル。常にアンモニウムが硝酸と比較して高い値をとっている

この試験地の土壌を用い、アンモニウムと硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定したところ、斜面上部と下部とは異なるプロファイルとなるものの、アンモニウムは硝酸と比べて高い $\delta^{15}\text{N}$ 値をとることが示された (第 5 図 Koba *et al.* 1998)。そこで斜面上部の植物は、多く存在しているアンモニウムを、斜面下部の植物は硝酸を吸収していれば、植物の $\delta^{15}\text{N}$ 値に反映されるという仮説を立て、植物の $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。

植物体の $\delta^{15}\text{N}$ 値

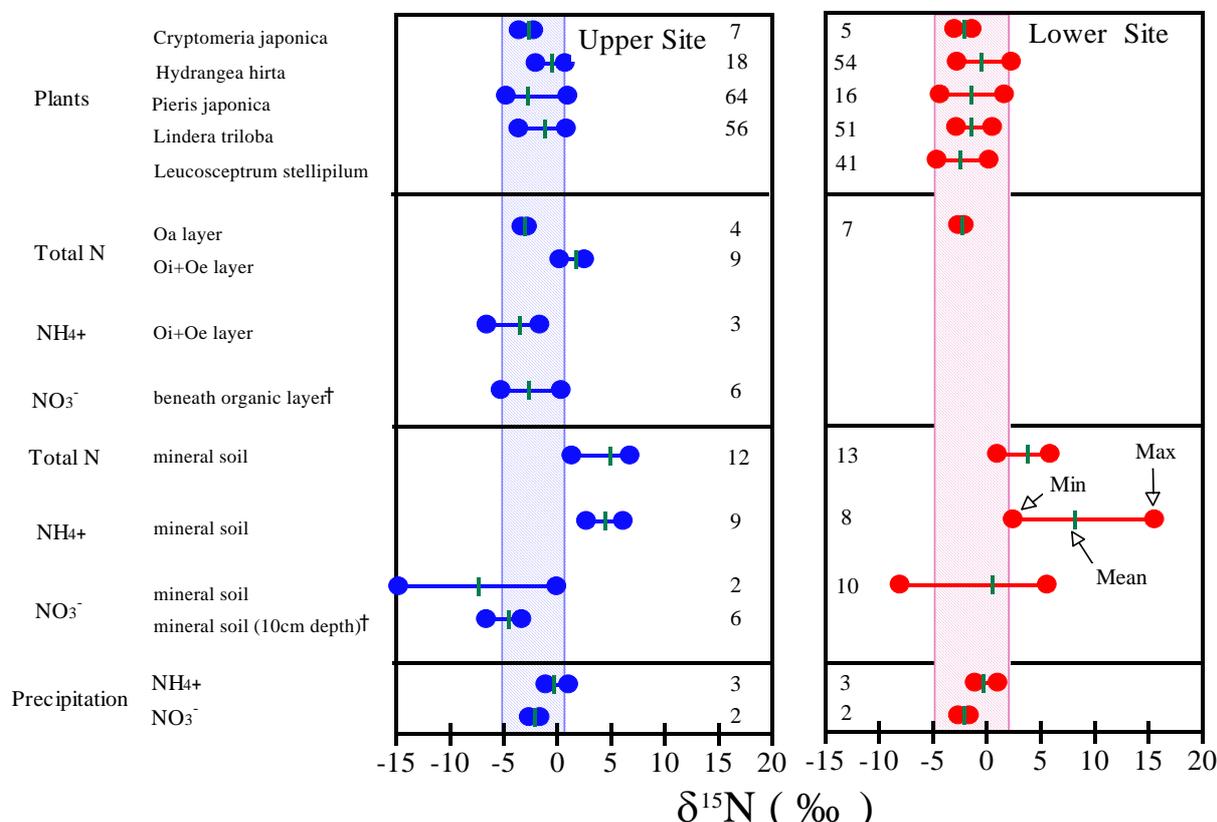
竜王山の植物および様々な深度での土壌、無機態窒素がとる $\delta^{15}\text{N}$ 値をまとめたものが第 6 図である

(Koba *et al.* 2003 より改変)。植物の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、調査機関 3 年間を通じて大きな変動はなく、全体として非常に狭いレンジに収まっていた。そして、斜面上部と下部で $\delta^{15}\text{N}$ 値の差は顕著ではなかった(アセビのみ有意な差が認められた)。

なぜ、仮説の通り、斜面上部の植物は高い $\delta^{15}\text{N}$ 値をとり、斜面下部の植物は低い $\delta^{15}\text{N}$ 値を取らなかったのか? その原因は、土壤中の無機態窒素が取る、広い $\delta^{15}\text{N}$ 値のレンジにある(第 6 図)。第 5 図でも分かるように、土壤深度を経ると共に、全窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は上昇し、そこから生成されるアンモニウム、そしてアンモニウムから生成される硝酸も深い深度の土壤で高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を取る。これは Nadelhoffer and Fry (1994)でも予想されていたことであるが、ここで問題となってしまったのは、その深度方向への $\delta^{15}\text{N}$ 変化が、硝化の際の同位体分別(または単純にアンモニウムと硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ の差)を打ち消してしまっているという事実である。第 6 図の斜面下部では、確かに植物の $\delta^{15}\text{N}$ の範囲は土壤中の硝酸の範囲

とよい一致を見ており、斜面下部の土壤中には硝酸が多いことを考えると、斜面下部の植生は硝酸に依存していることと結論づけることが出来る。しかし、同様に斜面上部を見てみると、植物の $\delta^{15}\text{N}$ と一致する窒素源として、有機物層中のアンモニウムと硝酸、鉱質土壤中の硝酸というように、単純にアンモニウムだけ、ということとは出来ず、硝酸の寄与が否定できなかった。

では、斜面上部も本当に硝酸は植物にとって重要な窒素源となり得るのか? 詳しい議論は Koba *et al.* (2003)に譲るが、結局、プールサイズで窒素の可給性を議論してきた窒素循環研究であったが、特に硝酸のような回転速度の高い物質については、濃度の高低と、可給性がパラレルではないということに帰着すると考えられる。河川や湖沼におけるリン酸濃度あるいはアンモニウム濃度のように、非常に低い(または検出限界以下)濃度であるが、その役割が非常に重要であるという物質が、今回の研究の場合、硝酸であったと考えられる。事実、硝酸の回転



第 6 図 竜王山の $\delta^{15}\text{N}$ 値分布 (Koba *et al.* 2003 より改変)。左が斜面上部(アンモニウム多)、右が斜面下部(硝酸多)。 $\delta^{15}\text{N}$ のレンジと平均値を表した。数字はサンプル数である。

速度は ^{15}N トレーサーを用いて計算するとかなり早く、また斜面上部でも硝酸は生成していることが確かめられており (Hirobe et al. 2003) 重要であるだけに、その物質を捉えることが困難である、という物質である硝酸が果たしている役割の一端を $\delta^{15}\text{N}$ が示唆したものだと考えている。

引用文献

- F. H. Bormann *et al.* 1977 *Science* 196: 981–983.
- J. M. Stark and S. C. Hart (1997) *Nature* 385:61-64
- N. E. Ostrom *et al.* (2002) *Ecological Applications* 12:1027-1043
- P. M. Vitousek and R. W. Howarth (1991) *Biogeochemistry* 13:87-115
- L. L. Handley *et al.* (1999) *Australian Journal of Plant Physiology* 26:185-199
- P. Höglberg 1997 *New Phytologist* 137:179-203
- M. Hirobe *et al.* 1998 *European Journal of Soil Biology* 34:123-131
- M. Hirobe *et al.* 2003 *Ecological Research* 18:53-64
- N. Tokuchi *et al.* 2000 *Journal of Forest Research* 5:13-19
- N. Tokuchi *et al.* 1999 *Ecological Research* 14:361-369
- L. Koyama and N. Tokuchi 2003 *Tree Physiology* 23:281-288
- K. Koba *et al.* 1998 *Soil Science Society of America Journal* 62:778-781
- K. J. Nadelhoffer and B. Fry 1994 In: Lajtha K, Michener RJ, editors. *Stable isotopes in ecology and environmental science*. Blackwell Scientific Publications. p 22–44.

水圏生態系の安定同位体解析

Stable Isotope Analyses in Aquatic Ecosystems

吉岡崇仁*

Takahito Yoshioka

はじめに

近年、安定同位体の天然存在比 (δ 値) によって生態系の構造と機能に関する研究が盛んに行われるようになってきた。この安定同位体の天然存在比による研究は、地球化学の分野では、1940年代以後、安定同位体地球化学として発展しているが、生態学、特に生物圏における物質循環を研究対象とする生物地球化学の分野でも、1980年代になって安定同位体存在量の精密測定の有用性が次第に認められるようになってきた。生物試料の炭素や窒素などの安定同位体組成の測定は、地質学者によって始められ、Craig (1953) は、さまざまな植物の炭素同位体組成 (^{13}C 値) を測定し、そのほとんどが -27‰ 程度であったが、アメリカ中西部で採取された草本だけが -12‰ であることを報告している。この草本の種は同定されていないが、現在では、 C_4 植物であったのではないかと考えられている。このような生物体の $\delta^{13}\text{C}$ 値の測定や後に述べる同位体分別係数の測定が、生物学者ではなく、地質学者の手によって始められたには理由がある。それは、石油などの化石燃料の起源・生成過程の推定や埋蔵環境の推定など、学問的興味に加えて実利的な側面も関係していたようである。しかし、質量分析技術の進歩により、誰でも簡単・迅速に δ 値を測定することができるようになり、生物学・生態学研究者による報告数が格段に多くなってきている。水界生態系においても、さまざまな研究が行われているが、ここでは安定同位体が

(第1図) を利用した水圏生態系の研究例について概観する。

なお、ワークショップでの講演およびここで紹介している内容に関連するものとして

<http://www.chikyu.ac.jp/idea/seminars/isotopeseminar.htm> に資料を掲載しているほか、日本地球化学会監修の地球化学講座第5巻「生物地球化学」(南川・吉岡編著、2006年)に、安定同位体による生物地球化学研究が詳しく解説されているので、合わせて参考にさせていただければ幸いである。

天然の標識

生物学関連で同位体元素が応用された研究としては、 ^2H を用いた Schoenheimer ら (Schoenheimer and Rittenberg 1939) の生化学的物質代謝過程の解明が最初であろう。その後、 ^{14}C や ^{32}P といった放射

安定同位体: 二つの情報

天然の標識



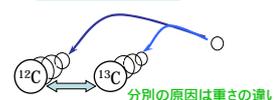
積分情報

物質の起源

物質の混合モデル

You are what you ate!

同位体分別



微分情報

生成の履歴書

物質循環過程の駆動様式

生態生理学的情報

第1図 安定同位体が持つ2つの情報

第 1 表 海底堆積有機物の $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$

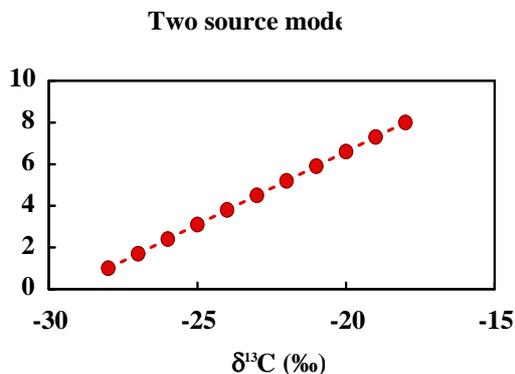
Location	(units: ‰)			
	Terrestrial		Marine	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
West coasts of Alaska, California and Mexico ¹	-26	2	~-20	~9
Otsuchi River watershed ²	-26.5	1.8	-22~-21	4~9
Schelde Estuary ³	-26	3.5	~-18	~9

¹Peters et al. 1978; ²Wada et al. 1987; ³Middelburg and Nieuwenhuize 1998.

性同位元素を用いたトレーサ実験が盛んに行われてきた。水圏生態系では、 ^{14}C をトレーサとした海洋の一次生産速度の測定など、光合成活性の測定には、 ^{14}C が盛んに使用されてきた。しかしながら、野外での放射性同位体の使用が制約されるにつれ、安定同位体である ^{13}C を使った研究に移行している。窒素代謝に関しては、1960-70 年代以降、土壌肥科学の関係で、 ^{15}N を用いたトレーサ実験が行われている（たとえば、「重窒素利用研究法」1980、三井他編、学会出版センター）。

[起源推定：混合モデル]

これら人為的に加えられた同位体を標識としたトレーサ実験に対し、天然の標識として利用する研究もほぼ同時期に始まっている。水圏においても、1970-80 年代に沿岸、海洋における堆積物中の有機物の起源の推定を目的として、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の空間分布が盛んに測定されている。これらは、陸上起源の有機物が、一般に、海洋起源に比べて $\delta^{13}\text{C}$ 値、 $\delta^{15}\text{N}$ 値ともに低いこと（第 1 表）を利用して、いわゆる

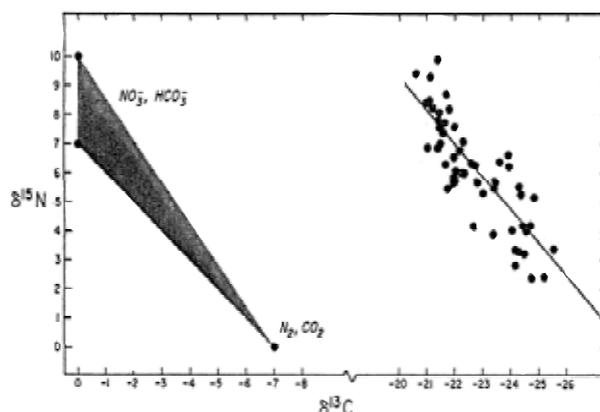


第 2 図 2 成分混合モデルの概念図

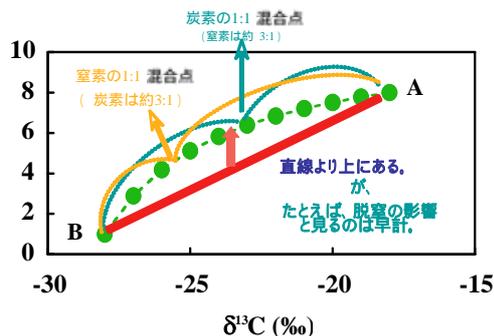
第 2 表 溶存有機物の $\delta^{13}\text{C}$

		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
		Marine DOC		Freshwater DOC	
Calder and Parker	1968	-21.6			
Jeffrey	1969	-23.5	~	-20.5	
Williams and Gordon	1970	-24.4	~	-21.2	-28.5
Eadie et al.	1978	-25.5	~	-19.6	
Willams and Druffel	1987	-22	~	-20	
Peterson et al.	1994	-25	~	-22	-29 ~ -25
Santschi et al.	1995	-23.9	~	-21	
Guo et al.	1996	-24	~	-20	-31 ~ -25
Fry et al.	1996	-23.4	~	-20.9	
Schiff et al.	1997				-28.6 ~ -25.5
Benner et al.	1997	-22.2	~	-21.3	
Karlsson et al.	2003				-29.9 ~ -27.6
Aravena et al.	2004				-28 ~ -26.1
Yoshioka et al.	unpub.				-28.4 ~ -22.4

混合モデルによって、陸・海起源有機物の相対的寄与率を推定するというものである（第 2 図）。淡水と海水の混合を指標する塩分と懸濁態有機炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値との間には明瞭な関係が見られ、陸起源有機物が海洋のどの範囲まで影響を及ぼしているかなどが理解できる（Santschi et al. 1995）。Sweeney and Kaplan (1980)は、この二つのソースの δ 値の違いを、植物が取り込む炭素および窒素源の δ 値の違いとして解釈しているが（第 3 図）。河口域・沿岸から外洋に向かって堆積物中の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{15}\text{N}$ 値が明瞭な傾向を示して変化していることが示されている。ただし、陸と海とで有機物の炭素・窒素含有量（C/N 比）に大きな違いがあることから、第 2 図に示した二つのソースの間の直線上に混合線は現れず、上に凸の曲線となることに注意が必要である（第 4 図）。したがって、二つのソース間の直線よりも上



第 3 図 堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の関係



第4図 起源物質のC/N比が異なる場合の混合線

に位置するからといって、たとえば、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が大きくなる脱窒作用の影響を推測したりすることには注意が必要である。溶存有機物については、懸濁態や堆積物に比べると報告例は少ないが、やはり、陸海間の物質のやりとりの観点から $\delta^{13}\text{C}$ 値が測定されている(第2表)。海起源の溶存有機物で -22‰ 前後、陸起源で -27‰ 前後であり、第1表に示した堆積物の値や海洋植物プランクトンと陸上植物の代表的な値を反映したものとなっている。

湖沼などの淡水生態系で生産される有機物は、季節の変動など条件によって同位体組成が大きく変動することから、海域での解析に比べて複雑、不正確になりがちである。湖沼は、水中栄養塩濃度や全窒素、全リン、クロロフィル濃度などによって、富栄養湖、中栄養湖、貧栄養湖といった栄養度で分類されることが多い。一般的には、植物プランクトンの生育が活発な富栄養湖では、光合成に伴う同位体分別が小さいため $\delta^{13}\text{C}$ 値は高くなり、人為的な栄養塩の負荷により $\delta^{15}\text{N}$ 値も高くなると予想される。一方、貧栄養湖では、光合成活性も低く、人為的な栄養塩の流入も少ないので、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ ともに低いと考えられる。しかしながら、富栄養湖でも堆積有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値が -33‰ 以下、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が 0‰ 程度と非常に低かったり、貧栄養湖で $\delta^{15}\text{N}$ 値が高かったりと、予想が当てはまらない例が見られる(第3表)。

富栄養湖では、有機物の分解によって供給される低い $\delta^{13}\text{C}$ 値をもつ CO_2 が光合成に利用される可能性があること、富栄養湖では、夏季などにはかえって

窒素栄養塩枯渇状態になるため、窒素固定能を持つシアノバクテリア(藍藻類)が増殖して $\delta^{15}\text{N}$ 値が低くなる可能性などが考えられる。また、中～貧栄養湖でも、集水域や湖岸の環境が貧酸素状態になる湖では、脱窒作用によって $\delta^{15}\text{N}$ 値の低い窒素が N_2 ガスになるため、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の非常に高くなった NO_3^- が湖に供給される場合は、有機物の $\delta^{15}\text{N}$ 値も高くなる可能性がある。中栄養湖である琵琶湖では、堆積物中の貧酸素化による脱窒の進行で、 NO_3^- と堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値が高くなっていると考えられている(Yamada et al. 1996)。この NO_3^- が湖水の全循環期(1-3月頃)に表層に運ばれ、植物プランクトンに取り込まれることで、懸濁態有機物の $\delta^{15}\text{N}$ 値も高くなるものと考えられる。

河川の懸濁物については、アマゾン川など世界の大河において研究報告があり、湿地由来有機物の供給時期と寄与率の推定が懸濁態有機炭素の低い $\delta^{13}\text{C}$ 値を指標として行われている(Quay et al. 1992)。われわれは、地球圏-生物圏国際協同研究計画の一環として取り組んだ「陸域生態系の地球環境変化に対する応答の研究」(IGBP-MEXT-TEMA、1997-2001年度)において、琵琶湖集水域を対象として、森林・河川・湖沼生態系における炭素・窒素循環を調査した(大手ほか、2006)。その中で、琵琶湖に流入する河川の上下流で懸濁態有機物を採取し、その炭素・窒素含量および安定同位体組成を測定したところ、上流域で採取した試料(東・西俣谷川)は高C/N、低 $\delta^{13}\text{C}$ 値で、下流域で採取した試料(姉川、天野川、

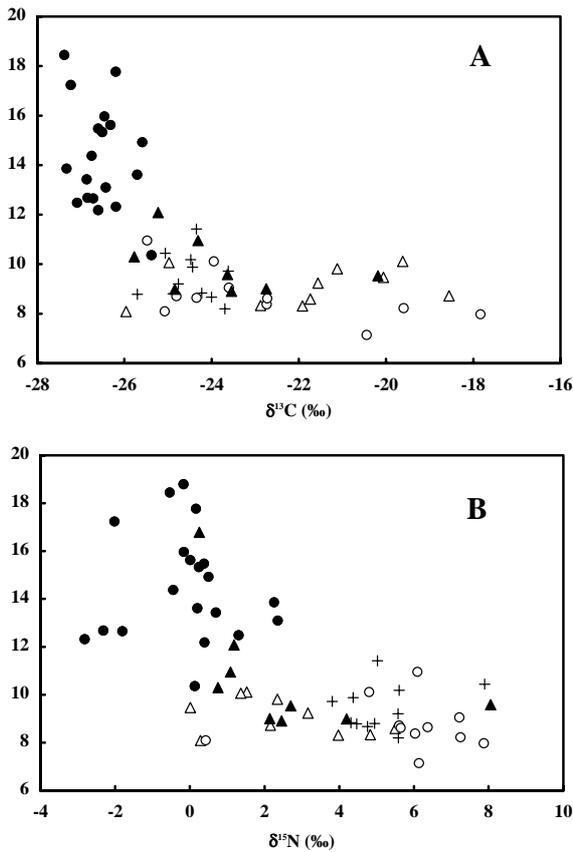
第3表 湖沼における $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の報告例

Lake	Trophic status	(units: ‰)	
		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
Lake Suwa ^a	eutrophic	-24.6 ± 0.5	4.0 ± 0.7
Lake Bled ^b	eutrophic	-33.3 ± 2.4	
Smith Lake ^c	eutrophic	-29.2	0.3
Lake Fukami-ike ^d	eutrophic	-27.2	
Lake Kasumigaura ^e	eutrophic		$5.7 \sim 6.9$
Lake Erie ^f	meso-eutrophic	$-25.9 \sim -24.9$	
Lake Kizaki ^f	mesotrophic	$-27.8 \sim -23.4$	$1.7 \sim 4.5$
Lake Biwa (north basin) ^f	mesotrophic	$-24.7 \sim -23.4$	$7.0 \sim 7.8$
Lake Ontario ^g	mesotrophic	$-27.0 \sim -23.8$	$4.0 \sim 9.4$
Lake Superior ^h	oligotrophic	$-26.5 \sim -25.5$	$4.5 \sim 6.0$
Findley Lake ⁱ	subalpine oligo.	$-28 \sim -33$	
Florida lakes ^j	oligotrophic	-27.1	1.4
	mesotrophic	-26.9	2
	eutrophic	-26.3	2.4
	hypereutrophic	-23.5	1.9

^aYoshioka et al. 1988; ^bCermelj et al. 1996; ^cGu et al. 1997; ^dTakahashi et al. 1990; ^eToda and Wada 1990; ^fOstrom et al. 1998b; ^gYoshioka et al. 1988; ^hYamada et al. 1996; ⁱHodell and Schelske 1998; ^jOstrom et al. 1998a; ^kRau 1980; ^lGu et al. 1996.

第4表 各栄養段階における代表的同位体組成

System	TF (δ)	Source	References	
$\delta^{13}\text{C}$	Laboratory	0.8 ± 1.1	Animals and their diets	DeNiro & Epstein (1978)
	Marine	0.73, 1.38	Animals	Rau <i>et al.</i> (1983)
	Field and laboratory	± 2	Animals or microbes and their diets	Fry & Sherr (1984)
	Arctic lake	0.1 ± 1.0	Lipid extracted zooplankton	Kling <i>et al.</i> (1992)
$\delta^{15}\text{N}$	Laboratory	3.0 ± 2.6	Animals and their diets	DeNiro & Epstein (1981)
	Land, freshwater and marine	3.4 ± 1.1	Terrestrial and aquatic consumers	Minagawa & Wada (1984)
	Laboratory	3.2	<i>Neomysis</i> reared in the laboratory	Toda & Wada (1990)
	Stream and lake	2.5 ~ 3.5	Primary producers and consumers	Fry (1991)
	Arctic lake	3.2 ± 0.3	POM and <i>Diaptomus</i>	Kling <i>et al.</i> (1992)
	Arctic marine	3.8	Primary producers and consumers	Hobson & Welch (1992)
	Lake Superior	2.7	Primary producers and consumers	Keough <i>et al.</i> (1996)
	Lake Baikal	3.3	Primary producers and consumers	Yoshii <i>et al.</i> (1999)



第5図 琵琶湖流入河川の懸濁態有機物の $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$

愛知川、野洲川)は低 C/N、高 $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$ 値で特徴づけられることが示された(第5図)。上流域のデータは、森林由来の有機物の特性を示しており、下流に向かっての変化は、河床付着藻類や人為起源の有機物負荷が下流域で起こっていることを示唆している。

[食物連鎖]

いわゆる「食う・食われる」の関係で、 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ が変動することが知られている(第4表)。 $\delta^{13}\text{C}$ 値が被食者・捕食者間であまり変わらないことから、食物連鎖の一次生産者の推定に、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は捕食者で3‰ほど高くなることから、捕食者の栄養段階(一次生産者からの距離)を推定するのに応用できる(第6図)。

基本的には堆積物と同じく、混合モデルによって解析することができる。餌源が二種類の場合は、炭素または窒素どちらかの δ 値によって、相対的な割合を求めることができる。

すなわち、2種類の餌の同位体比と相対割合を、それぞれ、 δ_1 、 δ_2 と f_1 、 f_2 とすると、

動物が実際に食べた餌の δ 値(δ_s)は、

$$\delta_s = f_1\delta_1 + f_2\delta_2$$

で表すことができる。 $f_1 + f_2 = 1$ なので、餌1の

相対割合は、

$$f_1 = (\delta_s - \delta_2) / (\delta_1 - \delta_2)$$

となる。

動物の δ 値を δ_{animal} 、濃縮係数を ϵ とすると、

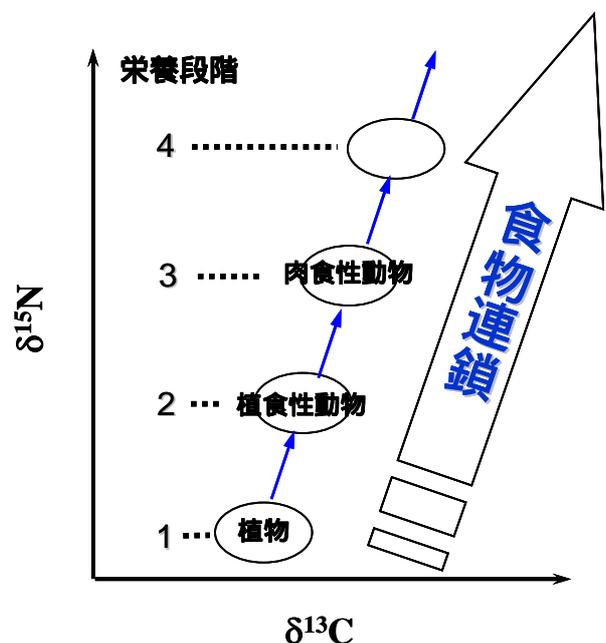
$$\delta_{\text{animal}} = \delta_s + \epsilon$$

であるので、

$$f_1 = (\delta_{\text{animal}} - \epsilon - \delta_2) / (\delta_1 - \delta_2)$$

となり、動物と餌2種類の同位体比測定で餌の割合が求められることになる。

食物連鎖解析においても、堆積物の混合モデルと



第6図 食物連鎖構造のマッピング

同様に、餌源の C/N 比の違いがある場合は、 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ で推定した餌源の寄与率が異なる可能性がある。

餌源が 3 種類の場合は、2 種類の δ 値（以下では、 δ と δ で示す）の測定が必要で、餌を 1 から 3 の、動物の餌を s の添え字で表すと、

$$f_1 = \frac{(\delta_s - \delta_3)(\delta_2 - \delta_3) - (\delta_2 - \delta_3)(\delta_s - \delta_3)}{\delta(1 - \delta_3)(\delta_2 - \delta_3) - (\delta_2 - \delta_3)\delta(1 - \delta_3)}$$

$$f_2 = \frac{(\delta_s - \delta_3) - f_1(\delta_1 - \delta_3)}{\delta_2 - \delta_3} = \frac{(\delta_s - \delta_3) - f_1(\delta_1 - \delta_3)}{\delta_2 - \delta_3}$$

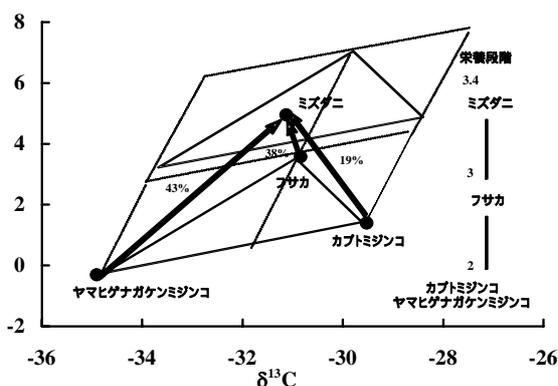
$$f_3 = 1 - f_1 - f_2$$

また、 $\delta_{\text{animal}} = \delta_s + \delta$ である。

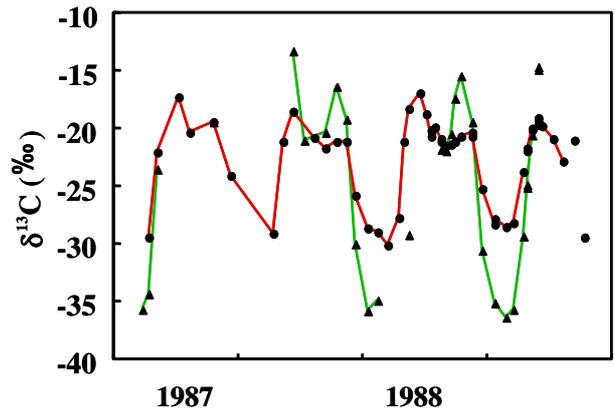
第 7 図は、長野県八ヶ岳にある白駒池の食物網の解析例である (Lee et al. 2002)。 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の測定により、ミズダニの餌としてのフサカ幼虫、カプトミジンコ、ヤマヒゲナガケンミジンコの寄与率を推定している。

餌源が 4 種類以上となると、確率論的な推定が必要となり、あらゆる餌の混合割合を sweeping out 法あるいはモンテカルロ法で検討し、それぞれの餌の利用可能な確率分布を求めることになる (Minagawa 1992)。

水圏生態系における主要な一次生産者は、植物プランクトンであるが、湖沼の植物プランクトンでは、その同位体組成に大きな季節変動のあることが知られている (Zohary et al. 1994, Yoshioka 2001)。特に、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化は大きく、20‰以上におよぶことがある (第 8 図)。これは、淡水の pH 緩衝能が小さいため、夏季成層期に植物プランクトンによる光合



第 7 図 長野県八ヶ岳にある白駒池の食物網解析例

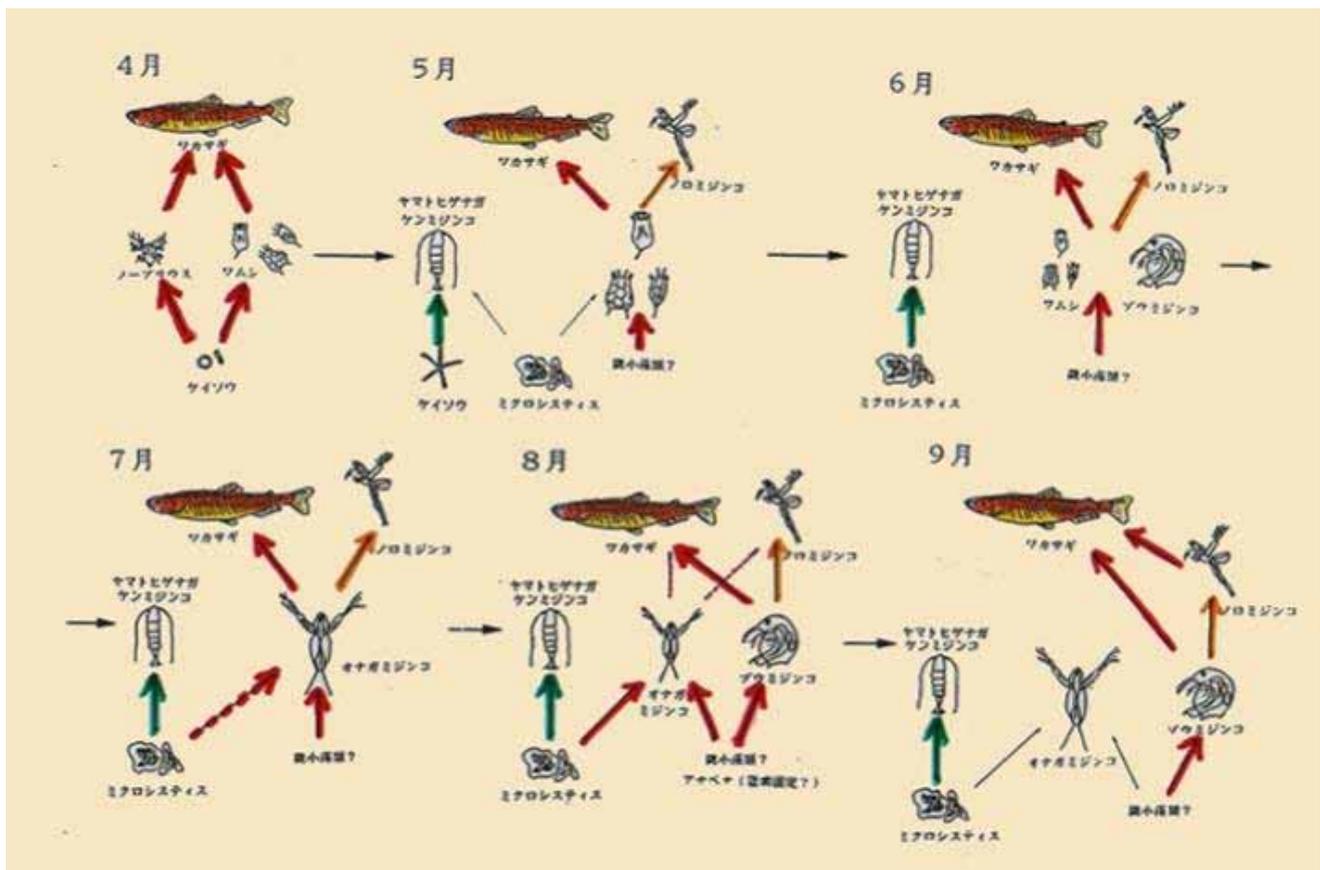


第 8 図 植物プランクトンの $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動

成の結果、水中に溶存する CO_2 濃度が極端に低くなり、同位体分別を起こさなくなるため $\delta^{13}\text{C}$ 値が高くなることと、循環期には、水温・光量の低下によって光合成が弱まり同位体分別が大きくなるために、季節変動がこのように大きくなるものと考えられる。このような同位体組成に大きな季節変動が見られる環境では、食物連鎖の解析もむずかしくなる。日本の代表的富栄養湖である諏訪湖で行った食物連鎖の解析では、月ごとに動植物プランクトンやワカサギの採取を行い、それらの炭素・窒素同位体組成を測定した。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は、どの試料でも大きな季節変動があり、栄養段階に伴う濃縮で解析することが困難であった。 $\delta^{15}\text{N}$ 値にも季節的な変動があり、餌間の相対寄与率をある程度以上に正確に求めることはできなかったが、約 3‰の濃縮係数を使うことで、生物種間の「食う-食われる関係」を定性的に判断することができ、食物網の動態を把握することができた (第 9 図)。

プランクトンなどの栄養段階の下位に位置する生物は、時間的変動が速く、また種ごとの試料の採取や同位体分析が難しいが、魚などの大型の生物では、時間分解能は悪い反面、積分的、平均的な系の状況を指標していると考えられるため、生態系の指標としては適している。肉食魚など栄養段階の上位にある動物の δ 値には、水圏の環境変化が反映されており、標本試料などにより過去の環境を推定することも利用できる。

第 10 図は、1986-1987 年の 2 年間、諏訪湖のワ

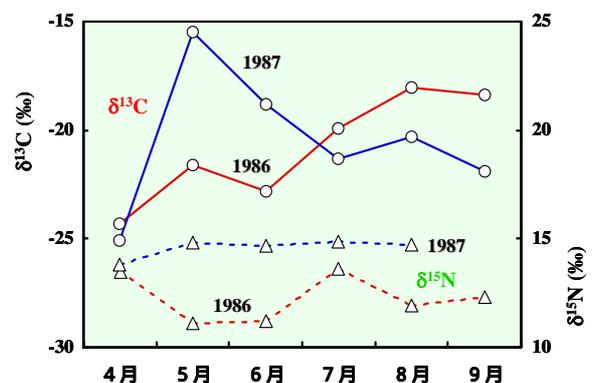


第9図 同位体からみた食物連鎖動態

カサギの $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の値を測定したものである。1986年に比べて1987年で非常に高く、 $\delta^{15}\text{N}$ 値も常に高いことから、春の植物プランクトンの生育（一次生産）は1987年の方が高く、栄養塩が枯渇した状況が夏季にも継続していたものと推定される。一方、1986年は春季に $\delta^{15}\text{N}$ 値が低下していることから、窒素栄養塩が比較的多量に存在し、そのために同位体分別が起こっていた可能性が指摘できる。夏季に $\delta^{13}\text{C}$ 値が上昇し、1987年よりも高くなっているため、夏季の光合成は1986年の方が活発であったものと推定できる。これらの推定は、栄養塩濃度や植物プランクトンの現存量の指標であるクロロフィル濃度の変動から指示されるものであった。

標本試料を使った研究例としては、バイカル湖のオムルという魚の50年にわたるウロコ試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値に、化石燃料使用に伴う大気二酸化炭素濃度の増大とその $\delta^{13}\text{C}$ 値の低下が反映されていた例（Ogawa et al. 2000）や、琵琶湖集水域の人口増加

と湖沼富栄養化の進行が底魚の一種イサザと湖底堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の増加に現れている例（Ogawa et al. 2001）などがある。これらは、安定同位体を持つ天然の標識という情報を活用し、生物試料を材料とした古環境解析の例として興味深い。また、カナダの湖沼に生息するレイクトラウト（lake trout）は、食



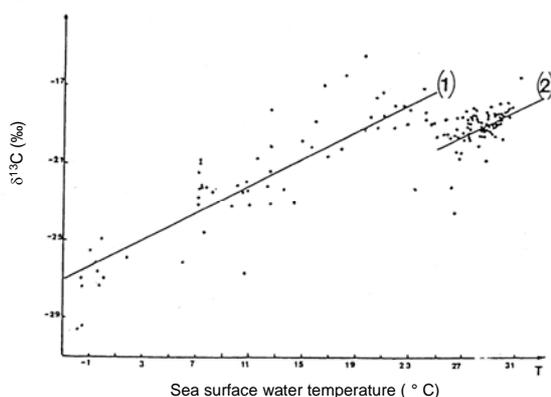
第10図 諏訪湖のワカサギの $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$

物連鎖の構造が湖沼ごとに異なることから、栄養段階もそれぞれ異なっていることが、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の解析によって明らかとされている。魚体への水銀の蓄積量も湖沼ごとに異なっており、それが魚の栄養段階と比例していることから、生物濃縮(bioaccumulation)によって水銀が蓄積されていることが示されている (Cabana and Rasmussen 1994)。このように、安定同位体分析は、重金属や人口化学物質による環境汚染の研究にも応用されている。

同位体分別:物質循環・生態生理学に関する指標

同位体分子は、質量の違いによって分別を受け、反応の前後で δ 値が変化する。その程度は、反応の駆動状況、たとえば律速因子に関する指標となる。安定同位体のもつこの情報を応用して、古環境解析や生態生理学的研究が行われている。

海洋堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、過去の海水温や大気 CO_2 濃度の代替記録媒体 (プロキシー) になると考えられ、1980 年代以降、盛んに研究された。たとえば、Fontugne and Duplessy (1981)は、海洋表面水温と植物プランクトンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の間に相関関係を見だし、水温 25 以下と以上で二つの異なる回帰直線を得ている (第 11 図)。植物プランクトン由来の有機物は、この相関関係に従って表面水温を記録しているととらえることができる。したがって、この有機物が堆積した海底の堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 値から過去の水温を推定できるとするものである。



第 11 図 植物プランクトンの $\delta^{13}\text{C}$ と海水面温度

大気 CO_2 濃度に関しては、植物プランクトンの光合成による炭素固定時の炭素同位体分別が、 CO_2 濃度に依存するというモデルに基づいて、推定されている。植物プランクトンは、濃度勾配にしたがって細胞内に入る海水中の溶存 CO_2 を光合成に使っていると考えられており、溶存 CO_2 濃度と同位体分別の大きさについて、研究者によって若干の表現上の違いがあるが、基本的には陸上植物の分別モデルを応用してモデル化されている(南川・吉岡 2006 参照)。

$$\Delta = es + al + (b - es - al)Ci/Ce$$

ここで、 Δ は同位体分別係数、 es は CO_2 の溶解平衡に関わる同位体分別係数、 al は CO_2 の水中での拡散に関する同位体分別係数、 b は rubisco (光合成過程において、 CO_2 を有機物に取り込む最初の段階で働く酵素) の同位体分別係数、 Ci 、 Ce は、それぞれ細胞内外の CO_2 濃度を示す。

この式から、有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値と海水中の溶存 CO_2 濃度に相関が期待されることから、1990 年代にさまざまな研究がなされた。しかしながら、上式からわかるように、細胞内の CO_2 濃度 (Ci) を与えることができない場合、堆積有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値から溶存 CO_2 濃度を一義的に決定することができない。植物プランクトンの生育速度などに関する情報が必要であり、生育速度に加えて細胞の表面積や炭素含量 (cell carbon quota) についての情報も必要である (Popp et al. 1998)。最近では、 C_{37} アルケノンといった特定有機分子の定量と同位体組成の測定が、水温や溶存 CO_2 濃度推定に有効と考えられている。

前述のように、淡水域では、pH 緩衝能が弱いため、植物プランクトンによる光合成によって、溶存 CO_2 濃度の変動が大きく、同位体分別も大きく変動することが知られている (第 8 図)。淡水植物プランクトンの炭素同位体分別に関しては、海洋植物プランクトンと同じ、つまりは陸上植物の分別モデルが用いられているが、研究例は決して多くない。溶存 CO_2 の能動輸送 (炭素濃縮機構) を考慮した同位体分別モデルを用いた考察からは、淡水植物プランクトンは海洋植物プランクトンに比べて、溶存 CO_2 に対する親和性が高い可能性が示唆されている (Yoshioka

1997)。安定同位体組成の季節変化には、生態生理学的にも環境科学的にも重要な知見が隠されていると考えられるが、さらなる研究が必要である。

おわりに

水圏生態系における安定同位体解析の例を見てきたが、天然の標識としての情報と同位体分別による物質循環過程に関する情報を用いて、さまざまな研究が行われてきたことがわかる。これらの研究を通して、水圏環境中における物質循環過程を診断する指標として、安定同位体組成がもつこれら二種類の情報が非常に有効であることが理解される。同位体分析手法が簡便迅速になってきたことから、今後さらに研究がなされることであろう。しかしながら、同位体分別に基づく生態生理学的な研究は、陸上植物の光合成や水利用などに関する研究と比べると、まだ少ない状況にある。人間活動に影響を受ける水圏環境を診断するうえで、水生生物の生態生理学は重要な項目であり、安定同位体の情報をさらに活用すべきと考えられる。また、ここではふれなかった窒素同位体分別などは、富栄養化問題などと直接関わるものであり、今後の進展が望まれる。

引用文献

- Aravena, R., L. I. Wassenaar and S. C. Spiker (2004) Chemical and carbon isotopic composition of dissolved organic carbon in a regional confined methanogenic aquifer. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 40:103-114.
- Benner, R., B. Biddanda, B. Black and M. McCarthy (1997) Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Marine Chemistry*, 57:243-263.
- Cabana, G. and J. B. Rasmussen (1994) Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature*, 372:255-257.
- Calder J. A. and P. L. Parker (1968) Stable carbon isotope ratios as indices of petrochemical pollution of aquatic system. *Environmental Science and Technology*, 2:535-539. (cited by Williams and Gordon 1970)
- Cermelj, B., J. Faganeli, B. Ogorelec, T. Dolenc, J. Pezdieq and B. Smodieq (1996) The origin and recycling of sedimented biogenic debris in a subalpine eutrophic lake (Lake Bled, Slovenia). *Biogeochemistry*, 32:69-91.
- Craig, H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3:53-92.
- DeNiro, M. J. and S. Epstein (1978) Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42:495-506
- DeNiro, M. J. and S. Epstein (1981) Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45:341-351
- Eadie, B. J., L. M. Jeffrey and W. M. Sackett (1978) Some observations on the stable carbon isotope composition of dissolved and particulate organic carbon in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42:1265-1269.
- Fontugne, M. R. and J.-C. Duplessy (1981) Organic carbon isotopic fractionation by marine plankton in the temperature range -1 to 31°C. *Oceanologica Acta*, 4:85-90.
- Fry, B. (1991) Stable isotopes diagrams of freshwater food webs. *Ecology*, 72:2293-2297
- Fry, B. and E. B. Sherr (1984) $\delta^{13}\text{C}$

- measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contributions in Marine Science*, 27:13-47.
- Fry, B., E. T. Peltzer, C. S. Hopkins Jr. A. Nolin and L. Redmond (1996) Analysis of marine DOC using a dry combustion method. *Marine Chemistry*, 54:191-201.
- Gu, B., V. Alexander and D. M. Schell (1997) Stable isotopes as indicators of carbon flows and trophic structure of the benthic food web in a subarctic lake. *Archiv für Hydrobiologie*, 138:329-344.
- Guo, L., P. H. Santschi, L. A. Cifuentes, S. E. Trumbore and J. Southon (1996) Cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the Middle Atlantic Bight as revealed by carbon isotopic (^{13}C and ^{14}C) signatures. *Limnology and Oceanography*, 41: 1242-1252.
- Hobson, K. A. and H. E. Welch (1992) Determination of trophic relationships within a high Arctic marine food web using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis. *Marine Ecology Progress Series*, 84:9-18.
- Hodell, D. A. and C. L. Schelske (1998) Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. *Limnology and Oceanography*, 43:200-214.
- Jeffrey, L. M. (1969) Lipids of marine waters. Symposium on organic matter in natural waters, University of Alaska, College, September 1968. (cited by Williams and Gordon 1970)
- Karlsson, J., A. Jonsson, M. Meili and M. Jansson (2003) Control of zooplankton dependence on allochthonous organic carbon in humic and clear-water lakes in northern Sweden. *Limnology and Oceanography*, 48:269-276.
- Keough, J. R., M. E. Sierszen and C. A. Hagley (1996) Analysis of a Lake Superior coastal food web with stable isotope techniques. *Limnology and Oceanography*, 41:136-146
- Kling, G. W., B. Fry and W. J. O'Brien (1992) Stable isotopes and planktonic trophic structure in Arctic lakes. *Ecology* 73:561-566
- Lee, J. Y., T. Yoshioka and T. Hanazato (2002) Faunal trophic interaction in an oligotrophic-dystrophic lake (Shirakoma-ike, Japan). *Limnology*, 3:151-158.
- Middelburg, J. J. and J. Nieuwenhuize (1998) Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Marine Chemistry*, 60:217-225.
- Minagawa, M. and E. Wada (1984) Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains: Further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:1135-1140
- Minagawa, M. (1992) Reconstruction of human diet from $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in contemporary Japanese hair: a stochastic method for estimating multi-source contribution by double isotopic tracers. *Applied Geochemistry*, 7:145-158.
- 南川雅男・吉岡崇仁 (共編) (2006) 「生物地球化学」地球化学講座第 5 巻、日本地球化学会監修、培風館、pp.256 .
- 三井進午・吉川春寿・中根良平・熊沢喜久雄 (編) (1980) 「重窒素利用研究法」学会出版センター、pp. 279.
- Ogawa, N.O., K. Yoshii, N.G. Melnik, N.A. Bondarenko, O.A. Timoshkin, N.S. Smirnova-Zalumi, V.V. Smirnov and E. Wada. (2000) Carbon and nitrogen isotope studies of the pelagic ecosystem and environmental fluctuations of Lake Baikal. In: *Lake Baikal. A Mirror in Time and Space for Understanding Global Change Processes*, (Ed. K. Minoura), Elsevier Science, p.262-272.
- Ogawa, N. O., T. Koitabashi, H. Oda, T. Nakamura,

- N. Ohkouchi and E. Wada (2001) Fluctuations of nitrogen isotope ratio of gobiid fish (Isaza) specimens and sediments in Lake Biwa, Japan, during the 20th century. *Limnology and Oceanography*, 46:1028-1036.
- 大手信人・川崎雅俊・木平英一・吉岡崇仁・占部城太郎(2006)陸水生態系の構造と機能、「地球環境と生態系 陸域生態系の科学」(武田博清・占部城太郎編) 共立出版(印刷中)。
- Ostrom, N. E., D. T. Long, E. M. Bell, and T. Beals (1998a) The origin and cycling of particulate and sedimentary organic matter and nitrate in Lake Superior. *Chemical Geology*, 152:13-28.
- Ostrom, P. H., N. E. Ostrom, J. Henry, B. J. Eadie, P. A. Meyers, and J. A. Robbins (1998b) Changes in the trophic state of Lake Erie: discordance between molecular $\delta^{13}\text{C}$ and bulk $\delta^{13}\text{C}$ sedimentary records. *Chemical Geology*, 152:163-179.
- Peters, K. E., R. E. Sweeney and I. R. Kaplan (1978) Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnology and Oceanography*, 23:598-604.
- Peterson, B., B. Fry, M. Hullar, S. Saupe and R. Wright (1994) The distribution and stable carbon isotopic composition of dissolved organic carbon in estuaries. *Estuaries*, 17:111-121.
- Popp, B. N., E. A. Laws, R. R. Bidigare, J. E. Dore, K. L. Hanson and S. G. Wakeham (1998) Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:69-77.
- Quay, P. D., D. O. Wilbur, J. E. Richey, J. I. Hedges, A. H. Devol and R. Victoria (1992) Carbon cycling in the Amazon River: Implications from the ^{13}C compositions of particles and solutes. *Limnology and Oceanography*, 37:857-871.
- Rau, G. H., A. J. Mearns, D. R. Young, R. J. Olson, H. A. Schafer and I. R. Kaplan (1983) Animal $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ correlates with trophic level in pelagic food webs. *Ecology*, 64:1314-1318
- Santschi, P. H., L. Guo, M. Baskaran, S. Trumbore, J. Southon, T. S. Bianchi, B. Honeyman and L. Cifuentes (1995) Isotopic evidence for the contemporary origin of high-molecular weight organic matter in oceanic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:625-631.
- Schiff, S. L., R. Aravena, S. E. Trumbore, M. J. Hinton, R. Elgood and P. J. Dillon (1997) Export of DOC from forested catchments on the Precambrian Shield of central Ontario: Clues from ^{13}C and ^{14}C . *Biogeochemistry*, 36:43-65.
- Schoenheimer, R. and D. Rittenberg (1939) Studies in protein metabolism. *Journal of Biological Chemistry*, 127: 285-299.
- Sweeney, R. E. and I. R. Kaplan (1980) Natural abundances of ^{15}N as a source indicator for nearshore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Marine Chemistry*, 9:81-94.
- Takahashi, K., E. Wada, and M. Sakamoto (1990) Carbon isotope discrimination by phytoplankton and photosynthetic bacteria in monomictic Lake Fukami-ike. *Archiv für Hydrobiologie*, 120:197-210.
- Toda, H. and E. Wada (1990) Use of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios to evaluate the food source of the mysid, *Neomysis intermedia* Czerniawsky, in a eutrophic lake in Japan. *Hydrobiologia*, 194:85-90.
- Wada, E., M. Minagawa, H. Mizutani, T. Tsuji, R. Imaizumi and K. Karasawa (1987) Biogeochemical studies on the transport of organic matter along the Otsuchi River watershed, Japan. *Estuary, Coastal and Shelf Science*, 25:321-336.
- Williams, P. M. and E. R. M. Druffel (1987) Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature*,

330:246-248.

- Williams, P. M. and L. I. Gordon (1970) Carbon-13:carbon-12 ratios in dissolved and particulate organic matter in the sea. *Deep-Sea Research*, 17:19-27.
- Yamada, Y., T. Ueda and E. Wada (1996) Distribution of carbon and nitrogen isotope ratios in the Yodo River watershed. *Japanese Journal of Limnology*, 57:467-477.
- Yoshii, K., N. G. Melnik, O. A. Timoshkin, N. A. Bondarenko, P. N. Anoshko, T. Yoshioka and E. Wada (1999) Stable isotope analyses of the pelagic food web in Lake Baikal. *Limnology and Oceanography*, 44:502-511.
- Yoshioka, T. (1991) Assessment of primary production in eutrophic lake from carbon and nitrogen isotope ratios of a carnivorous fish (a pond smelt). *Mass Spectroscopy*, 39(5):277-281.
- Yoshioka, T. (1997) Phytoplanktonic carbon isotope fractionation: equations accounting for CO₂-concentrating mechanisms. *Journal of Plankton Research*, 19:1455-1476.
- Yoshioka, T. (2001) Stable isotope studies. In "Lake Kizaki", Saijo, Y. and Hayashi, H. (eds), Backhyus Publisher, Leiden, The Netherlands, pp. 173-181.
- Yoshioka, T., E. Wada and Y. Saijo (1988) Isotopic characterization of Lake Kizaki and Lake Suwa. *Japanese Journal of Limnology*, 49:119-128.
- Zohary, T., J. Erez, M. Gophen, I. Berman-Frank and M. Stiller (1994) Seasonality of stable carbon isotopes within the pelagic food web of Lake Kinneret. *Limnology and Oceanography*, 39:1030-1043.

食物網からみた農業生態系の物質循環

Material Circulations in the Agricultural Ecology from the Food Web

森 淳*・水谷正一*・松澤真一*

Atsushi Mori, Masakazu Mizutani and Shinichi Matsuzawa

はじめに

陸水域における安定同位体比を用いた物質循環解析は、河川・湖沼や地下水を中心に行われてきたが、農業生態系における知見はほとんど見あたらない。農業生態系は河川、湖沼、地下水から独立して存在しているのではないから、正確には流域における「農」と「水」の相互作用を視野に入れた物質循環というべきであろう。

翻って、農業生態系の生物多様性を保全するため、2003年頃から安定同位体比を用いた水田生態系における食物網解析が着手された。生態系と物質循環は密接に関連するから、この研究の進捗とともに物質循環に関する知見が蓄積されつつある。

本稿では、灌漑排水や農地整備などをカバーする農業土木学の立場から、安定同位体比を用いてアプローチした食物網解析事例と物質循環について報告する。

わが国の農業生態系の特徴と現状

わが国の農業生態系は、北海道の酪農地帯や生産団地を形成している畑作地帯などを除き、水田の影響を受けていることが多い。本州、九州および四国では、灌漑が出来なくて水田として利用できなかった土地が畑作に用いられてきた。この他にも生産調整により畑として用いられている水田がかなりある。これらも水田生態系の一部としてとらえられること

が多い。

縄文晩期にわが国で水稻作が始まって以来、河川の後背湿地などが水田になり、これらの湿地をハビタットとしていた生物は水田を生息空間として用いるようになった。水田生態系は、ヒトが作り出し、また関与することで継続する管理生態系である点で河川生態系や湖沼生態系とは異なる。この関与は生態系としての不完全さを意味するものではない。むしろ、人間が無意識のうちに生物多様性を保全してきたという点で特異的・自然調和的である。

現在わが国の水田面積は約260万ha(2.6万km²)、国土の約7%を占める。また、受益面積が100ha以上の基幹的農業水路の総延長は4.5万kmに達する。これは水田に接している小排水路を含まない数値であるので、水路の総延長は恐らくこの何十倍に達すると考えられる。水路は流水域を選好する生物のハビタットである。さらに全国に21万箇所の溜池がある。これらの生物多様性の保全に果たす重要性は計り知れない。

しかし、農業生産の近代化や農業や農村を取り巻く社会経済情勢の変化にともなって、水田を中心とする農業生態系の構成要素が変貌し、生物の生息空間としての機能が低下している。農業生産の近代化に伴う生態系への影響は、農薬の使用と水田などの物理的条件の変化によるものが大きい。ここでは後者について述べる。

圃場整備事業は、あちこちに分散している小さな区画の水田をまとめ、用水路と排水路を分離し、湿田の場合は暗渠排水を施備事業により、収穫ま

* (独) 農業工学研究所 宇都宮大学農学部

第1表 農業生態系の構成要素と変貌

構成要素	特徴と変貌
水田	一時的水域（止水域）、単一植生、面的広がり、営農による管理（耕起、防除、中干） 圃場整備による乾田化・水路との落差形成
水路	流水域、流量変動大 用排分離が進み、用水はパイプライン化
溜池	止水域、水位変動大 用水改良事業に伴い改廃、管理放棄による環境悪化、一部で富栄養化、外来種の侵入
畦畔	傾斜地では水田面積の20%を越えることも、イネ科雑草、カヤツリグサ科雑草、広葉雑草 一部はコンクリート化、雑草防除のために黒マルチ化
畑・樹園地	作付作目により様々な生態系 転作により水田の一部が畑地化
農道	緑地帯として機能 畦道の消失、大規模化・アスファルト舗装化 一定規模以上の畜舎に対して水質汚濁防止法および家畜排せつ物法の規制
人家	屋敷林は鳥類など小動物の生息場所 生活雑排水の水域への流入
畜舎	有機性資源の農地還元 経営規模の拡大・排水が周辺環境に影響
里山	かつて薪炭林、肥料源などとして利用 管理放棄による荒廃

注：変貌を青字で標記

でに要する労働時間は大幅に短縮され農業生産の近代化に寄与し、水田を畑として利用できるようになり需給バランスに応じた農業生産が可能になった。

一方で、水田生態系に負のインパクトを与えたことも事実である。たとえば、圃場整備により乾田化が進んだため、非灌漑期に産卵するアカガエル類の産卵適地が失われた。暗渠排水を行うためには水田と排水路の高低差を確保する必要がある。水田と排水路の間には落差が生じ、水田を産卵場として用いてきたドジョウ類などの遡上が妨げられた。水路がコンクリート化、流速が増大したことにより、生物の生息環境として適さなくなった。

ハビタットの質の低下は農業生態系の脆弱化につながる。たとえば、レッドデータブック種が集中する地域の49%が里地里山と呼ばれる範囲に分布している。生態系には物質循環機能があるから、生物群集の種数・個体数の減少により、農業生態系における「生物を介在する物質循環」（食料・農業・農村基本法）は縮小したと考えられる。この全てが水田生態系の物理的条件の改変に起因するわけではないが、

かなりのインパクトを与えてきたということは容易に想像できる。農業生態系の構成要素の特徴と変貌を第1表に示す。

食料・農業・農村基本法において、農業生産基盤の整備にあたっては、「環境との調和に配慮しつつ」必要な施策を講ずることとされた。平成13年には土地改良法が改正され、事業の実施に当たっての原則に「環境との調和に配慮すること」が位置づけられた。その後も平成15年から自然再生推進法が施行されるなど、生態系保全にむけた法制度の整備が進められている。

農業生態系と安定同位体比

農業生態系に関する研究のうち生態系保全に関する研究としては、ここに生息する水生生物の生態の解明と移動確保に関するものが多く、生物群集間の相互作用やこれにともなう物質循環に関する知見は少ない。農業生態系の特質を把握したうえで効果的

な保全対策を講じるためには農業生態系の食物網解析が急務であり、安定同位体比法はそのための有効な手段である。また、生物を介在する物質循環を活性化させることは、栄養塩類や有機物の除去につながる。

農業生態系における安定同位体比を用いた研究としては、主として農作物の栄養構造の解析（米山,1991）、土壌に含まれる有機物の炭素安定同位体比を用いた過去の植生の推定（Hiradate et al.,2004）、農業水域における脱窒の解析（駒田・竹内,1998）など、作物学、土壌学、肥料学を中心に成果がある。しかし、食物網など生物界内部あるいは無生物界との相互作用および農村空間における物質移動の解析に適用した事例は少なく、ここ2、3年前にようやく着手されたところである。

食物網における消費者の ^{13}C は捕食によって1‰程度しか上昇しないため、起源となる有機物の ^{13}C を反映する。このため生産者の ^{13}C は食物網を解析する上で重要な情報である。炭素安定同位体比(^{13}C)は C_3 植物で低く(-27‰前後)、 C_4 植物で高い(-13‰前後)、藻類はこの中間の-20‰前後であることが多い。このため C_3 植物が多い食物網に属する動物の ^{13}C は低く、 C_4 植物の影響を受けていれば高くなる。水域の中に ^{13}C の高い生物がいれば、藻類の影響が示唆される。谷津田の食物網では陸起源有機物が重要な生産者機能を有していること（松澤,2005）、扇状地の排水路では陸起源有機物とともに藻類が生産者となっており、両者から構成される付着物の ^{13}C は藻類の生産が活発化する夏季に上昇したこと（森,2006）が知られている。まず、陸起源有機物は農業生態系の水生动物の重要な栄養源となっていると考えられることから、大量の落葉落枝を水域に供給する里山で生産される有機物の ^{13}C 特性を報告する。

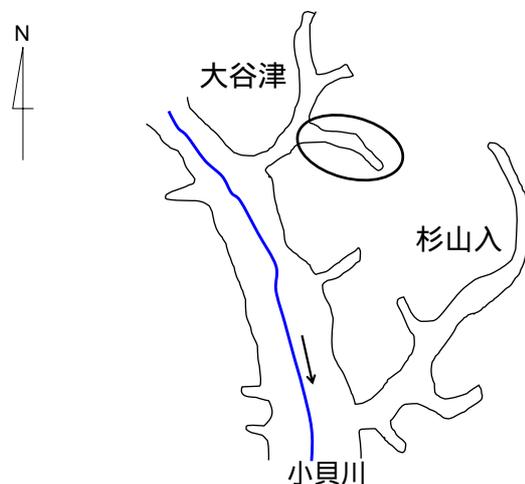
一方、 ^{15}N は栄養段階が1段階上がるごとに、つまり捕食が起きるたびに約3‰上昇するので ^{15}N によって栄養段階を知ることが出来る。また、農業生態系に多くみられる畜舎や人家からの排水に含まれる無機態窒素（多くは硝酸態窒素）の ^{15}N は、降雨

に含まれる無機態窒素のそれより高いので、適当な立地条件のもとで生物や無生物の ^{15}N を農業生態系における窒素動態を探るトレーサーとして用いることが出来る。森(2004)は農業排水路に流入した ^{15}N の高い無機態窒素が藻類に吸収され食物網に移動していること、生活雑排水が流入する溜池の水際に生育しているアシ類の ^{15}N が堤体で採取したものより高いことから、水際は水域から陸域への物質移動が発生していることを示した。本稿では松澤(2005)のデータを元に谷津田地域における窒素循環を検証する。

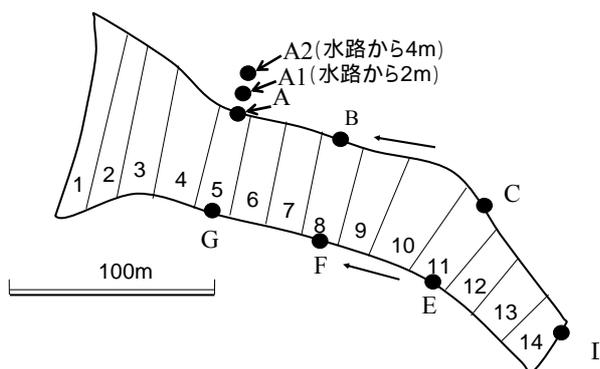
調査地概要と測定方法

本稿は、農業生態系における生産者の ^{13}C 特性と食物網の ^{15}N 特性から構成されている。いずれも利根川水系小貝川の上流部に位置する、栃木県市貝町の谷津田地域における調査結果を用いている。

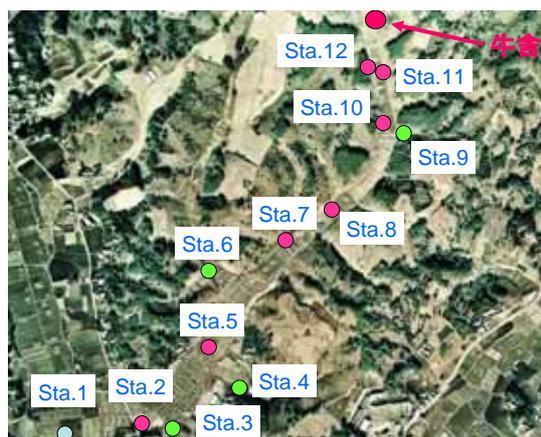
生産者の ^{13}C 特性調査は、同町大字大谷津で実施した（第1図,第2図）。里山の斜面下部を土水路が流れており、傾斜はかなり急である。水面幅は50cm程度と狭い。左岸の地下水位は右岸に比べて高く、斜面法尻付近でしばしば地下水が滲出している。また小規模な斜面崩落個所には地下水の湧水がみられる。流量は右岸の方が左岸より少なく、調査を行っ



第1図 調査対象谷津の位置関係



第2図 大谷津の調査地点位置図



国土画像情報(国土交通省)より

第3図 杉山入の調査地点位置図(地点記号の桃色は谷津本流、黄緑は支流、水色は小貝川本流を示す)

た2005年1月から2月にかけては、右岸最上流部から水田10の間のところどころで水流が途絶えていた。

さらに、水生動物を介した炭素の移動を確かめるため2005年7月にこの谷津田地域においてクモ類を採取した。クモ類は水路のカバーとなっている植物をスリーピング法によって、隣接する畦畔で見取り法によって地上徘徊性種(ウツキコモリグモ)を採取した。これらの試料の ^{13}C をThermo Finnigan社製の質量分析計Delta plus XPで測定した。

谷津田地域における窒素循環の検証に用いるデータは、大谷津の南隣に位置する杉山入の谷津田で採取した生物の ^{15}N である。この谷津は、最上流部で牛舎からの排水が混入しており(第3図)、これをトレーサーとして用いることができるため物質循環の解析に適した調査サイトである。本稿では水路堆積物、ユスリカ類(幼虫)、アジアサナエトンボ類(幼虫)およびドジョウの ^{15}N を解析した

結果と考察

1. 陸起源有機物の炭素・窒素安定同位体比特性

1.1. ^{13}C の挙動

コナラ落葉の ^{13}C 平均は -30.0‰ となり、A1およびA2地点の ^{13}C が有意に低かった($t(10)=4.464, p<0.05$) (第4図)。A地点とB、C地点の日照条件には差はないため、この差は日照以外の

環境条件の違いによるものと考えられる。

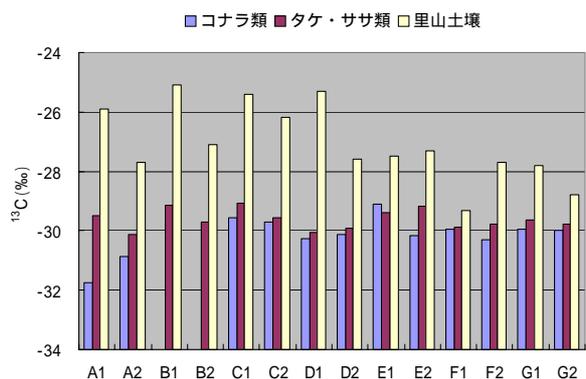
土壌の ^{13}C 平均は -27.1‰ となり、落葉より 2.9‰ 高かった。この差は有意である($t(20)=7.662, p<0.05$)。しかし、落葉と土壌の ^{13}C に有意な相関はみられなかった。

土壌水分量と ^{13}C の関係を第5図に示す。土壌の ^{13}C と土壌水分量との間には、 $r = -0.558$ ($p<0.05$)のやや弱い負の相関がみられた。特に水路から2m離れた地点では -0.900 ($p<0.05$)の非常に強い負の相関が認められた。

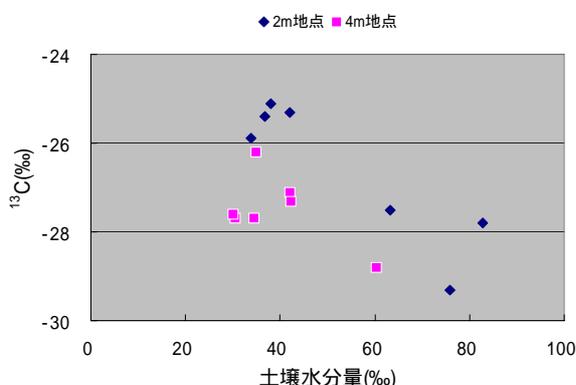
土壌の ^{13}C が落葉より高かったのは、有機物の分解にともなって ^{13}C が上昇するためと考えられる。有機物は好氣的条件下で分解が促進される。左岸では土壌水分が多いため有機物の分解が抑制され、 ^{13}C が相対的に低かったものと推察される。

水路堆積物の ^{13}C はA~G平均で -26.7‰ 、28地点平均で同じく -26.7‰ (最低値: -29.6‰ ,最高値: -23.8‰)となり、土壌 ^{13}C より 0.4‰ 高い値を示したが、この差は有意ではなかった。

堆積物の ^{13}C と土壌との相関はみられなかった。これは、流域から流入した有機物が混合しながら流下するためである。堆積物の特徴については後述する。



第4図 落葉と土壤の ^{13}C



第5図 土壤水分量と ^{13}C の関係

1.2. ^{15}N の挙動

落葉の ^{15}N 平均は -2.7‰ (最低値: -4.2‰ , 最高値: -0.8‰) となり、この里山林の樹木が降雨由来の窒素に依存していることを示している。

土壤の ^{15}N 平均は 1.4‰ となり、落葉に比べて 4.1‰ 高かった。これは、分解過程における硝化と脱窒によるものであると考えられる。土壤の ^{15}N と落葉の間に有意な相関はみられなかった。土壤の ^{15}N についても ^{13}C と同様に、生体の ^{15}N よりも分解過程における化学反応の影響が大きいと考えられる。

堆積物の ^{15}N は、A~G 平均で 3.3‰ 、28 地点平均で 3.1‰ (最低は 0.7‰ , 最高は 5.6‰) となり、土壤平均との差は 1.7‰ だった。落葉との差は 6.0‰ となった。これは栄養段階でいえば 2 に相当する、大きな差である。右岸 (3.5‰) と左岸 (2.6‰) に有意な差があった。堆積物 ^{15}N の分布特徴については

後述する。

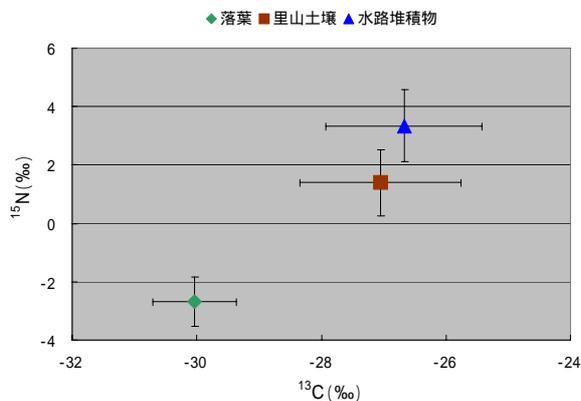
1.3. 堆積物の炭素・窒素安定同位体比分布

水路堆積物に含まれる有機物は、陸起源有機物と藻類で構成される。森(2006)は付着藻類の生産が活発な農業排水路で付着物の ^{13}C と流速の間に相関がみられた理由を、流速の大きな地点では陸起源有機物が掃流されるためと考え、付着物に占める藻類比は付着物の ^{13}C を決定する重要な要因であることを示した。

^{13}C の低かった地点の中には未分解の落葉が多察されたことから、分解速度が遅い、または細片化されない有機物が集積しやすい環境であることが示唆されたが、低い値を示した原因がわからない地点もあった。

左右岸別にみると、 ^{13}C に有意な差はなかったが、 ^{15}N は右岸の方が有意に高かった ($t(26)=2.247, p<0.05$)。灌漑期に土水路の流速が増大し攪乱され嫌氣的条件が起きにくいため脱窒量が減少することが知られている(駒田・竹内, 1998)。左岸の流速は右岸より大きいため、右岸に比べて脱窒量が小さく、 ^{15}N の上昇が抑えられた可能性がある。

第6図に A~G 地点における落葉、土壤および堆積物の ^{13}C - ^{15}N マップを示す。土壤の ^{13}C は落葉と堆積物の差の 88.7% に、 ^{15}N は 67.7% に位置しており、水路堆積物の ^{13}C および ^{15}N は陸域における分解過程でほとんど決定されることが示された。また、落葉 - 水路堆積物の ^{13}C - ^{15}N を結ぶ直線



第6図 落葉から堆積物の ^{13}C 変化

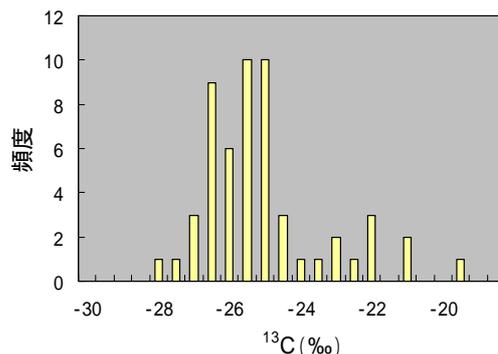
の勾配の方が、落葉 - 土壌の勾配よりも大きい。陸域で有機物分解により上昇した ^{13}C は水域では分解速度が小さくなるためあまり上昇せず、一方水域に流入してから促進される脱窒に伴って ^{15}N が上昇すると解釈できる。

1.4. クモ類の ^{13}C と炭素移動

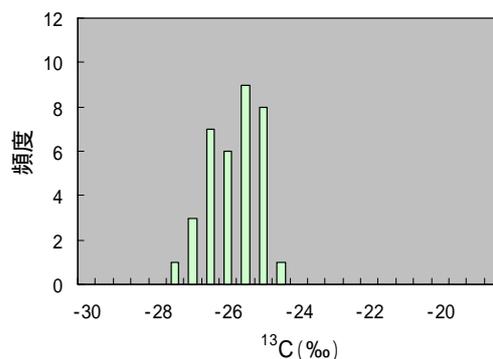
クモ類採取の結果、水路上部の植物群落では造網性のヤサガタアシナガグモ、オオシロカネグモおよび徘徊性であるイオウイロハシリグモ、ハエトリグモ類、カニグモ類などが採捕された。ここでは植物体で採取された徘徊性種を、地上で生活するウズキコモリグモと区別するために樹上徘徊性種とする。以下、クモ類の ^{13}C をサンプル全体（第7図）、造網性種（第8図）、樹上徘徊性種（第9図）、地上徘徊性種（ウズキコモリグモ、第10図）のヒストグラムを示す。ただし第7図のヒストグラムには異なる採捕方法で採取されたデータが含まれているので、2つのピークの大小を比較することは出来ない。

造網性クモ類の平均 ^{13}C は -26.0‰ （標準偏差： 0.72 ）となった。このうち個体数の多かったヤサガタアシナガグモとオオシロカネグモの平均 ^{13}C は、それぞれ 26.1‰ （同： 0.74 ）、 26.0‰ （同： 0.78 ）と非常に近い値を示したことから、両種は同じ餌資源を利用していることが強く示唆された。これらの値は前述の水路堆積物の ^{13}C に近く、造網性種は幼虫期を里山由来有機物に依存した昆虫類を主要な餌としていると考えられる。

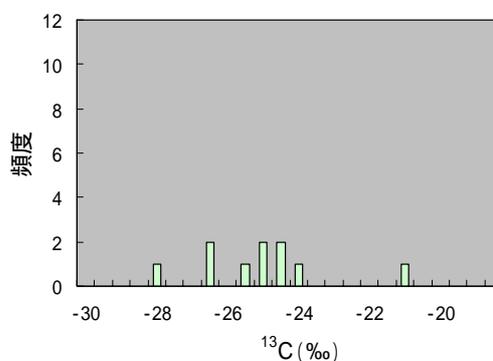
一方、ウズキコモリグモの平均 ^{13}C は -22.2‰ （標準偏差： 1.15 ）となり、 C_3 植物やこれに由来する食物網の属する造網性種とくらべてかなり高い値を示した。一次消費者の ^{13}C を計測すると -27‰ 付近に集中する種や -10‰ 付近に集中する種が見られる。このような ^{13}C の差は、一次消費者が C_3 植物の特定種を好んで餌とするか、 C_4 植物の特定種を選ぶか、つまり、草食動物にしばしば見られる狭食性に起因していると考えられる。クモ類は広食性なので、一次消費者の ^{13}C 差はある程度相殺されているだろう。このように考えると、ウズキコモリグモの ^{13}C の平均値は、畦畔における植物生産の平均的な



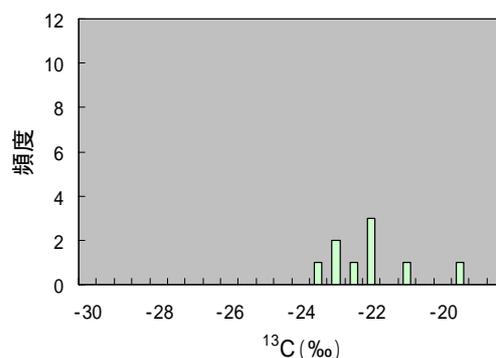
第7図 クモ類の ^{13}C 分布



第8図 造網性クモ類の ^{13}C 分布



第9図 樹上徘徊性クモ類の ^{13}C 分布



第10図 地上徘徊性クモ類の ^{13}C 分布

^{13}C に近いと思われる。地上匍匐性クモ類の ^{13}C が高かったことから畦畔の植物群落にはかなり C_4 植物が含まれていると考えられる。

以上をまとめると、水路の上で巣を張っていたクモ類は里山で生産された有機物由来の食物網に属し、一方畦畔で生息している匍匐性クモ類は、畦畔で生産された有機物由来の食物網に属する。このような生物界における資源の使い分けは、イネ、畦畔雑草、里山など様々な種類の有機物が生産される農業生態系ではよく見られるのかも知れない。

2. 谷津田地域における窒素循環

杉山入の谷津田では第 11 図に示すように、土壌堆積物、ユスリカ類、ヤゴ類およびドジョウの ^{15}N は上流ほど高く、流下とともに低下した後再び高くなっていることが明らかになった。上流部では畜産排水の影響により高い ^{15}N を示し、山林および水田からの流入によって ^{15}N が低下した後に集落からの生活雑排水が混入したため再び上昇したと考えられる。

これは源流部で ^{15}N が低く流下とともに漸増する、一般的な溪流の動態とは異なっている。農業生態系では、本調査地のように比較的標高の高い丘陵部に畜産施設が立地していることがある。このような環境では、畜産由来の窒素が環境に排出され、食

物網に取り込まれている。

ドジョウの ^{15}N はユスリカ類よりほぼ 3%程度高く、ユスリカ類がドジョウの主要な餌資源であることが確かめられた。

おわりに

本調査地では、里山、畜舎などで発生する有機物が食物網に取り込まれ、上位消費者へと移動していることが明らかになった。これらは多くの谷津田地域に共通する点源・面源であり、今後調査が進むに従って同様の解析結果が得られるものと推察される。

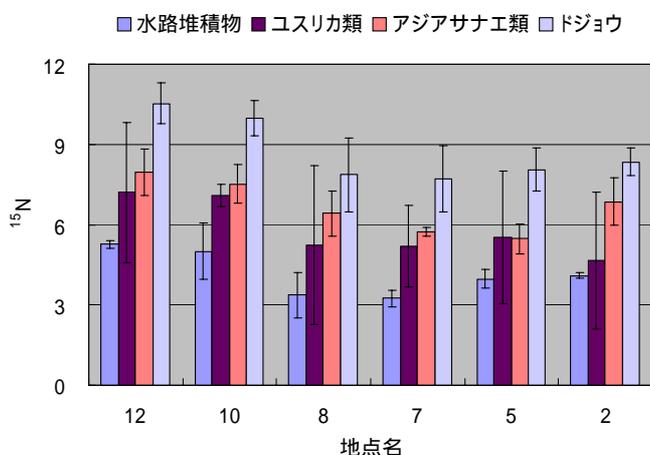
一方、谷津田以外における調査結果でもわずかな立地条件の違いにより炭素・窒素安定同位体比が変化することが確かめられており（森, 2006）、本調査で得られた解析結果は谷津田の特殊性にのみに起因するのではないと考えられる。農業生態系には比較的狭小な空間の内部に多様な有機物の発生源が存在することが多いため、物質循環が複雑化するのだろう。

この複雑性を、水田生態系における動物の生態の把握に還元できると期待される。なぜなら、水田生態系の生物の生活史は営農による攪乱をうまく利用・回避しており、特に水域の状態に合わせて移動していることが多いからである。たとえば、ドジョウは水田に水が入る田植え期に遡上を開始し、産卵場である水田に侵入する。 ^{13}C は水域内における動物の移動追跡にも有効だと思われる。

このように考えると、安定同位体比は農業生態系の食物網のみならず物質循環と動物生態の解析に威力を発揮するものと期待される。

引用文献

Hiradate S, Nakadai T, Shindo H and Yoneyama T (2004) : Carbon source of humic substances in some Japanese volcanic ash soils determined by carbon stable isotopic ratio of $\delta^{13}\text{C}$. Geoderma 119.



第 11 図 谷津における土壌・生物の ^{15}N の変遷 (松澤, 2005) をもとに作成

pp.133-141.

駒田充生,竹内誠 (1998) : 農業域の小水路における脱窒速度の測定と窒素浄化機能の評価, 日本土壤肥料学雑誌,69(2), pp.162-169.

松澤真一 (2005) : 安定同位体比法の谷津内食物網への適用,宇都宮大学大学院修士論文

森 淳 (2004) : 農業用排水路と溜池における生物を媒介とした物質循環, 農村計画学会誌, 23(3), pp.203-210.

森 淳 (2006) : いさわ南部地区原川排水路における付着物の炭素・窒素安定同位体比特性,農業土木学会誌 (印刷中)

米山忠克 (1991) : 安定同位体比 (^{15}N 、 ^{13}C) を用いた植物の栄養構造の研究,日本土壤肥料学雑誌,62(3),pp211-214

安定同位体組成を指標に用いた大気-海洋間の物質循環解析

Production and Consumption Processes of Trace Gases in Ocean using Stable Isotopes as Tracers

角皆 潤*・中川書子*・笹川基樹*・亀山宗彦*

Urumu Tsunogai, Fumiko Nakagawa, Motoki Sasakawa and Sohiko Kameyama

はじめに

炭素・酸素・水素・窒素・硫黄は地球科学の多方面で重要な役割を担う元素です。しかし多方面で活躍するが故、これらの元素を含む分子の挙動は複雑で、その分布を計測しているだけでは解釈が難しいことが多いのも事実です。

幸いなことにこれらの元素には複数の安定同位体が存在します。この安定同位体指標は大きく分けて2種類の情報を提供してくれます。その対象元素（もしくは対象元素を含む物質）の起源に関する情報、その対象元素（もしくは対象元素を含む物質）が途中で経てきたプロセス（=挙動）に関する情報の二つです。

例えばある対象元素を含む化合物の起源として二つの候補（この図のケースではXとY）が存在する場合を考えます（第1図の上図）。その二つの候補が対象元素について有意に異なる同位体比（上図の場合ではXの同位体比が+10‰、Yが+50‰を示し、かつ生成からサンプリングおよび分析までの過程で同位体比が変化しない（もしくは変化しても無視できる、あるいはその変化を補正できる）ことが保証されている場合には、観測地点における同位体比からどちらが起源かを見分けることが出来ます。つまり同位体比から対象元素（もしくは対象元素を含む物質）の起源に関する情報が得られる訳です。

また第1図の下図に示したように、起源における同位体比がわかっている元素（もしくはその元素を含む物質）について、その起源から（時間的に、もしくは空間的に）離れたある場所で同様に同位体比を測ったら有意に同位体比が異なっていた場合、途中で何らかの同位体比が変化する過程（同位体分別過程）を経たことが解ります。しかもその同位体分別の「程度」が解れば、途中でどんな反応が起きたのかを推定することも可能になります。つまり対象元素（もしくは対象元素を含む物質）が途中で経てきたプロセス（挙動）に関する情報を引き出すことが出来るわけです。なぜならこの同位体分別は不規則におこるわけではなく、固有の規則に従って化学反応の種類に応じた「程度」でおこるためです。

安定同位体組成定量の意義



第1図 安定同位体組成の指標としての各種活用法に関する模式図

より具体的に言うと、第1図の下図中に示したように濃度の対数と同位体比が直線関係を保つように濃度と同位体比の変化が起き、しかもこの直線の傾きが各化学反応に固有の値になるのです。ここでご紹介した同位体分別は、同位体分別を引き起こす化学反応における反応速度定数が各同位体毎に異なるために起こる現象で、この各同位体の反応速度定数の相対比が各反応においてそれぞれ一定である場合に、濃度の対数と同位体比が直線関係を示すのです（詳細は、酒井、松久、1996などを参照、またTsunogai et al., 1999にも簡単な記述）。

一番目に例示した起源に関する情報の指標となる同位体は何も軽元素安定同位体だけではなく、むしろ反応性の乏しい希ガスやその質量数に対して同位体相互の質量数差が相対的に小さい重元素の同位体比を用いることの方が有用な場合も多いでしょう。

一方、二番目に示した挙動に関する情報については軽元素同位体に特徴的なもので、起源の考察を目的とする場合には邪魔な大きな同位体分別を逆手に取る方法です。本講演では同位体を指標に用いた研究の成果の具体例の一つとして、大気圏や海洋圏におけるメタンの炭素同位体比分析と解析の結果のいくつかをご紹介します。

ただしその本論に入る前に、まずその分析法について簡単に紹介して起きたいと思います。軽元素の安定同位体比の分析は、筆者が生まれるはるか以前から既に50年以上に渡って行われてきたものです。それにも関わらずもし後で述べる筆者らの同位体を指標に用いた海水中のメタンの起源に関する研究にこれまでの多くのものと異なる点があるとすれば、それは計測に用いている「量」(格段に少ない)と「時間」(格段に短い)です。これが可能になった背景には、近年起こった安定同位体測定技術に関する一種の革命が背景にあります。そこでまずこの新しい安定同位体測定技術、連続フロー型質量分析法(Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry: CF-IRMS)についてご紹介しておきたいと思います。

連続フロー型質量分析法(CF-IRMS)

連続フロー型質量分析計は90年代になって本格的に登場した気体質量分析計の一種で、これにより従来法では困難だった低濃度試料や多成分混合試料の同位体定量が可能になりました。私がまだ博士課程学生だった1994年に、GC/C/IRMS(またはirmGC/MS)と呼ばれているCF-IRMSの一種が所属していた研究室(東京大学理学部地殻化学実験施設)に入り、つき合いが始まりました。これは炭化水素類の炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)を測定するために、それまで真空ライン等を用いていた煩雑な前処理をキャリアーガスに乗せてオンラインで行った上で、キャリアーガスごとそのまま連続的に質量分析計に流し込んで同位体測定するという画期的なものでした。おかげで天然ガス中の各炭化水素についてそれぞれの $\delta^{13}\text{C}$ 値が従来法とほとんど遜色の無い精度で迅速・容易に測定出来るようになったのですが、私が惹かれたのは感度の高さでした。

連続フロー型質量分析法の最初の原型は、実は日本で生まれました。生体代謝有機物中の安定同位体トレーサーの簡易・迅速分析を目的として、ガスクロマトグラフ有機質量分析の第一人者だった佐々木慎一先生のグループ(元東北大学、当時宮城教育大学、後に豊橋科学技術大学)が中心となって第一製薬と共同で開発しました(Sano et al., 1976)。化合物の相互分離を行うガスクロマトグラフと質量分析計(有機物用)を燃焼炉(論文中では熱分解炉(pyrolyzer)となっているが実際は燃焼炉)を介して直結したものでした。これにより ^{13}C ラベルされた薬品を投与した人体等からの代謝物を、キャリアーガスに乗せてガスクロマトグラフで分離した後にオンラインで二酸化炭素に変換し、そのまま連続的に質量分析計に導入して質量数44($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$)と質量数45(主に $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$)の出力を同時モニタリングして、含まれる各分子の炭素同位体比を計測しました。それまで分子毎の同位体比を知るためには、各分子を天然試料から単離する(通常は沸点差を

利用して真空ライン中で分離するか分取ガスクロマトグラフで分離)、各分子中の測定対象元素を同位体比測定可能な気体分子に変える(炭素なら CO₂、酸素なら CO₂ または O₂、水素なら H₂、窒素なら N₂、硫黄なら SO₂ または SF₆)。測定可能気体分子を精製し旧来型の同位体比測定用の気体質量分析計(以下 Dual Inlet 型と呼ぶ)に拡散により導入し測定する、という一連の煩雑な操作が必要でした(第2図上図)。しかし新しい分析法では、ガスクロマトグラフと質量分析計を燃焼炉を介して直結させ、ヘリウムのキャリアーガスに乗せることで連続処理できるようにして、簡易・迅速に分析することが可能になりました。質量分析のそれまでの常識では対象物質を測定前に純物質に精製して導入するのが鉄則でしたが、イオン化ポテンシャルの極めて高いヘリウムを使い、さらに試料と同じ条件で同位体比既知の二酸化炭素も測定してこれを基準にすることでこの問題は解決されました。

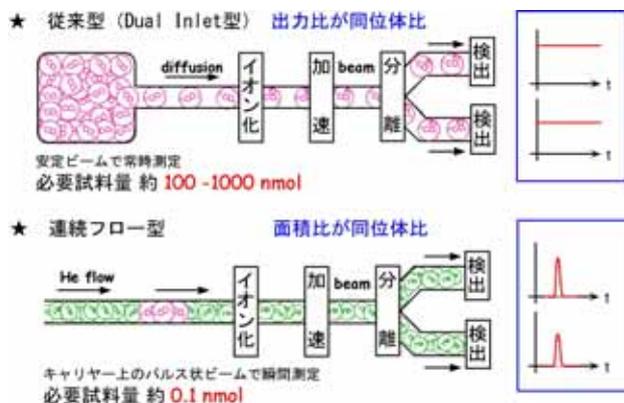
この技術は直ぐに米国インディアナ大学の Hayes (現ウッズホール海洋研究所) のグループによって天然存在度レベルの有機物試料の炭素・窒素同位体分析に応用されることになりました (Matthews and Hayes, 1978)。90年代には差動排気をついた市販の専用質量分析計が登場して高精度化・高感度化が進む一方、対象化合物は有機化合物

の炭素・窒素同位体にとどまらず、二酸化炭素の炭素・酸素、メタンの炭素・水素、亜酸化窒素の窒素・酸素、一酸化炭素の炭素・酸素、岩石鉱物試料の酸素など幅広く応用されることとなります。これらに関しては既に多数の総説がいろいろな側面から書かれているので、分析や応用の詳細、実際の感度等に関しては他の総説を参照して下さい (Brand, 1996; Brenna et al., 1997; 奈良岡ほか、1997)。

メタンについて

メタンは数多くある炭化水素化合物の中で最も単純な形(1個の炭素原子のまわりに4個の水素原子)をしており、化学式では CH₄ である。生物の体の大部分を形成する有機化合物は、分解されると最後は水と二酸化炭素 (CO₂) になる。我々人間を含めた地上に暮らす生物の大部分は生活に必要なエネルギーを手に入れるため、有機化合物(食料)を食べ、酸素 (O₂) と反応させ、CO₂ に変えている。また石油や石炭を燃やしてエネルギーを取り出すことも出来るが、この際も有機化合物を CO₂ に変えている。このように O₂ のある環境で暮らしている生物は有機化合物を CO₂ に変えてエネルギーを手に入れている。しかしあらゆる場所に O₂ が存在するわけではない。

例えば東ヨーロッパにある黒海は最深部が 2000メートルを超えているにもかかわらず閉鎖的でまた表面を塩濃度が低くて軽い水が覆っているため、下にある重い海水は表面に顔を出すことが出来ない。このため深層水には大気からの O₂ が供給されることはほとんど無く、深層水中に溶けている O₂ は表面から沈降してくる有機物を分解するのに使われてしまつて水深 200メートル付近でゼロとなり、それ以深は無酸素状態(還元環境)となる。O₂ がなくなるとまず硝酸イオン (NO₃⁻) が、そしてそれも尽きると硫酸イオン (SO₄²⁻) がバクテリアによって有機物分解に使われ、代わりに硫化水素 (H₂S) が発生



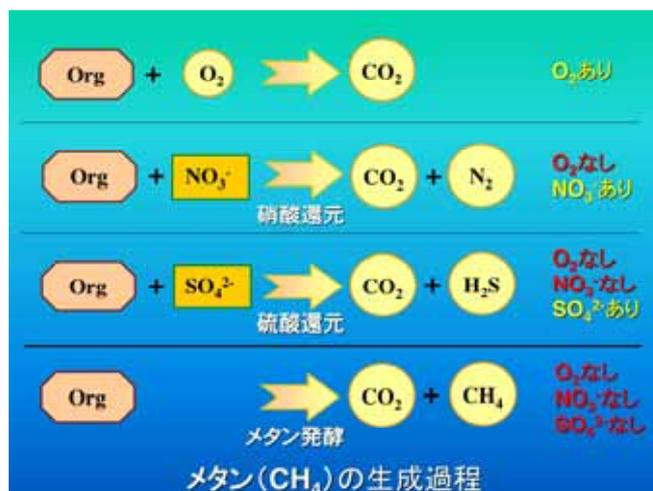
第2図 従来法(拡散導入法)と連続フロー法の二つの安定同位体質量分析法の模式図。

する。そして海底付近では遂にこの硫酸イオンも無くなる強還元環境になる。しかし有機物の分解はこの深さをもって終わるわけではない。

硫酸イオンをもってしても分解しきれなかった有機物は、硫酸イオンも無くなった底泥中である種の微生物によって分解されメタンとなる。こうして発生したメタンの一部は底泥から漏れだし、黒海の深層水に戻ってくる。この黒海の深層水中のメタンだけで総量は約 100 Tg(T(テラ)は 10^{12} 、つまり 100 Tg は 1 億トン) に達していると試算されおり、海底にはさらに多量のメタンが眠っている。全世界で 1 年間に大気中に放出されるメタンの総量が 400 Tg 前後、年間の大気メタンの増加総量が 35 Tg 前後だから、その量がいかに多いか理解していただくとと思う。

ただしここで紹介した黒海は海洋としては特殊な例であり、外洋はもちろん、日本海のような縁辺海でも海水中の O_2 がゼロになることはほとんどない。これは黒海と違って外洋や日本海は上下方向にも速やかに循環しており、表面で O_2 を溶かしこんだ新鮮な水が深層まで絶えず供給されているからである。また流入する有機物の量が黒海ほど多くないことも理由の一つである。しかし海底の堆積物の中は別である。海水中で分解しきれずに海底まで到達してしまった有機物は、後に落下してくる堆積物に埋もれて海水から遮断される。そして一緒に閉じこめられたごくわずかな海水(間隙水)の中の O_2 、次に硝酸イオン、さらに硫酸イオンを使って CO_2 へ分解されるが、それでも分解しきれなかった場合、残った有機物はメタンになるのである。(第3図)外洋の海底ではメタンが発生するほど還元的になることは滅多に無いが、有機物の沈降量の大きい沿岸の海底であれば海底下数 10cm から数 10 メートル程度の深さでメタンの生成が始まる。

このように O_2 の供給が乏しくてある程度有機物の豊富な環境であればやがてメタンが生成する。これは陸上でも同じで湖や沼からもメタンが放出されている。それ以外にも水田、反芻動物(牛や山羊な



第3図 各種環境下における有機物 (Org) の分解過程の模式図

ど)の胃袋(ルーメン)、シロアリの後腸、また都市の下水や埋め立て地などでも盛んにメタンが放出されていることが知られているが、いずれも微生物が作り出したものである。

このような微生物によるもの以外にもう一つ、メタンの発生源として重要なプロセスがある。それは有機物の熱分解である。複雑な炭化水素化合物である有機化合物は熱を与えるだけでも炭素原子同士の結合が切れて分解し、安定なメタンに変わる。長い時間をかければ 100 度以下でも十分進行し、500 度を超える温度では速やかに起こる。前者の代表例が一部の天然ガスや石油・石炭鉱床に付随するメタンで、地熱の作用で長い時間をかけて有機物が分解して出来たものが主体である。また後者の代表例としては各種エンジン・ボイラー等の排ガスに含まれるものやバイオマス燃焼と総称される焼畑や森林火災で発生するものなどが挙げられる。

メタンと地球環境

今このメタンが世の中の厄介者となっている。それは大気中のメタンが急速に濃度を上昇させているからである。大気観測が開始される以前の大气中の

メタン濃度は、南極やグリーンランドの氷床に閉じこめられていた過去の大気の実験から推定されているが、それによると 10 万年以上前から 1750 年頃までは 0.3-0.8ppm 程度であったものが、CO₂ と同様に年々増加し、現在の濃度は全球平均で 1.7ppm 以上にもなっていることがわかってきた。

では何故大気中のメタンの増加が問題なのか？それはメタンは CO₂ と同じく赤外放射活性物質であり、地球を温暖化するからである。しかもメタンは温室効果に多くの間接的な効果も併せ持っているため、濃度上昇の温暖化に対する影響は、同じ重量の CO₂ よりはるかに大きい。現在はグローバルウォーミングポテンシャル(GWP)という概念が導入され、メタンが実質的に CO₂ の何倍の温室効果を持つかを重量比で試算しているが、これによると 100 年のスケールでは約 20 倍、20 年のスケールで考える場合は約 60 倍に達している (IPCC, 1996)。メタンは大気中への放出量こそ CO₂ の約 70 分の 1 (重量比) であるが、地球の大気環境を考える場合は非常に重要な存在である。

では大気メタンの増加は何に起因するのか。直接的か間接的かは別としても人間活動に原因があることは間違いないと考えられている。可能性の一つは水田耕作の拡大である。また他にも畜産の拡大の影響、すなわち家畜の腸内発酵や尿や餌の有機物の発酵に原因するメタンの増加である可能性もある。またバイオマス燃焼と総称される焼畑の増加や、さらにそれにも起因する森林火災の増加も可能性として挙げられる。さらにメタンは大気中で酸化分解するが、その消滅過程が阻害されている可能性もある。

その原因は何なのか？この疑問の解決に同位体を使って一つの指針を見出したのは米国スクリップス海洋研究所のクレイグらのグループであった。彼らは南極の氷の中に閉じこめられていた 100 年から 300 年前の大気を取り出し、その中のメタンの炭素同位体比を測って現在のメタンの炭素同位体比と比べた (Craig et al., 1988)。その結果、100 年から 300 年前の大気中のメタンの炭素同位体比は、

現在よりも 2 パーミルほど小さいことを発見した。つまり、メタンの濃度の上昇に伴って、炭素同位体比は増加していたことがわかった。

大気メタンの上昇を引き起こしたとして前の章で水田耕作や畜産の拡大、焼畑や森林火災などのバイオマス燃焼の増大さらに消滅過程の阻害などの可能性を挙げたが、水田耕作の拡大や畜産の拡大は大気メタンの炭素同位体比を減少させることがわかった。詳細は省略するが、大気中の消滅過程の阻害でもやはり減少する方向に変化することが知られている。彼らは他の証拠も併せて検討した結果、焼畑や森林火災などのバイオマス燃焼が近代になって急激に増大していると結論した。

ただしこの論文が書かれた当時は氷の中のメタンの同位体比は分析が難しく誤差が大きいことや、クレイグの考察には多くの仮定が入っていることなど問題点があった。今ではこの結論をそのまま受け入れる人は少なく、メタンの増大には水田耕作や畜産の拡大、さらにあまり検討しなかった天然ガスや油田からの漏出増加も加えた複合効果というのが一般的な見方である。

海洋表層における謎のメタン

既に述べたように微生物によるメタン生成は無酸素の強還元状態か、もしくは 100 度前後かそれ以上の高温の条件でしかおこらない。しかし一方で海洋は、一部を除くと O₂ を含んでいるにも関わらずメタンの発生源になっている (第 1 表)。これは黒海のように底泥中で生成したメタンが漏れだして海洋表面に到達して大気中に放出されているということではない。酸素が豊富であるにも関わらず、海洋表層内で微生物によってメタンが生成している。

この話の発端は 1960 年代に遡る。都市の公害問題がクローズアップされていたこの当時、米国海軍研究所のラモンターネらは人為起源物質の海洋汚染がどこまで広がっているかを調べる目的で、表面海水

中のメタン濃度を高精度で測定する装置を開発した。メタンは排ガスなどに大量に含まれるので、海水中の分布を測れば、都市の海洋汚染が何処まで広がっているかを把握出来ると考えた訳である。事前の彼らの予想では都市の近くの海域で高く外洋に出ると次第に減少して最後は大気メタンとの溶解平衡濃度になると考えていたと思われる。しかし結果は違っていた。どんなに遠くで観測しても表面水は大気メタンに対して過飽和のままであった。彼らの結果を受けて、表面海水だけでなく鉛直方向にもメタンの分布が測定された。すると表面から 100 メートル前後下層の方がよりメタン濃度が高いことがわかったつまり豊富に O₂ が存在する環境であるにも関わらず海水中ではメタンが生産されていたのである。

繰り返したが O₂ のある環境ではメタンを作る微生物は生きていけない。もちろん表面海水の温度条件では熱分解によるメタン生成もおきない。メタンが生成するどころか本来は分解する環境にある海洋にメタンを生成している場所があるのである。この矛盾はメタンパラドックスと呼ばれ、長い間謎とされていた。

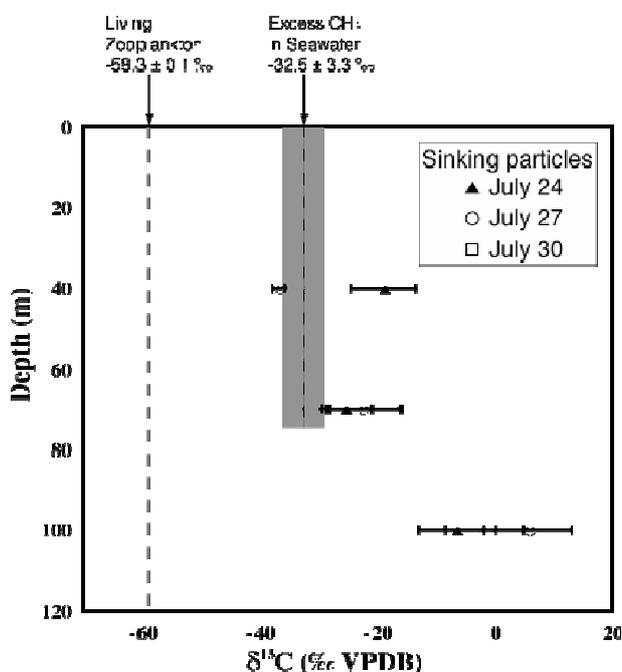
この問題の解決の糸口を最初に見つけたのは米国地質調査所のオレムランドであった (Oremland, 1979)。彼は海水中の動物プランクトンを集めて無酸素状態にしたところ大量のメタンが生成することを発見した。動物プランクトンがその体内にメタンを生成する微生物を共存させていることを発見したのである。つまり海水は酸化的であっても、海水中に生息している動物プランクトンの体内などには還

元的な場所が存在し、その一部ではメタン生成が起きているのである。さらに動物プランクトンなどが生成する糞粒などの沈降粒子も海水中をゆっくり沈降しながらメタンを放出していることが明らかになり、量的にはこちらが主要なメタンの発生源となっている可能性が大きいことがわかった (Karl and Tilbrook, 1994)。

そこで筆者らの研究グループはネットを用いて動物プランクトンを集め、またセジメントトラップと呼ばれる沈降粒子を集める装置を用いて糞粒を集め、それらがメタンを放出するか、またそれが海水中で生成している謎のメタンと同位体組成が一致するか検証を行った (Sasakawa et al., 投稿中)。

その結果沈降粒子から放出されるメタンの同位体組成は海水中で生成している謎のメタンの同位体組成と見事に一致することがわかった。(第 4 図)

つまり海水は O₂ が豊富であるが、動物プランクトンの体内やその糞の中では局所的に還元環境、すなわち O₂ の無い環境になっていると考えられる。



第 4 図 海水中の过剩メタンの炭素安定同位体組成 (Excess CH₄ in Seawater) と沈降粒子 (Sinking particles) および動物プランクトン (Living Zooplankton) の各炭素同位体組成の比較

第 1 表 大気への各種メタン供給過程 (自然起源のみ)

Sources	Tg yr ⁻¹
wetlands	145 ± 30
termites (シロアリ)	20 ± 20
oceans	10 ± 5
wild ruminants (反芻動物)	5 ± 5
freshwaters	5 ± 5
CH ₄ from sediments*	5 ± 5
total natural	190 ± 70

(Lelieveld et al., 1998)

そしてそのような小さな還元環境にメタン生成を行う微生物が生息しメタンが盛んに生成され、それが糞粒として沈降する際に周囲の海水中に放出されて海水中にメタンを供給している様子が明らかになった。

引用文献

- Brand W.,A. (1996) High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 31, 225-235.
- Brenna J. T., Corso T. N., Tobias H. J., and Caimi R. J. (1997) High-Precision Continuous-Flow Isotope Ratio Mass-Spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 16, 227-258.
- Craig, H., C.C. Chou, J.A. Welhan, C.M. Stevens, and A. Engelkemeir, The isotopic composition of methane in polar ice cores, *Science*, 242, 1535-1539, 1988.
- Karl, D.M., and B.D. Tilbrook, Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter, *Nature*, 368, 732-734, 1994.
- Matthews D. E. and Hayes J. M. (1978) Isotope-ratio-monitoring gas chromatography mass spectrometry. *Anal. Chem.* 50, 1465-1473.
- 奈良岡浩,山田桂太,松本公平,石渡良志 (1997) ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計を用いた有機分子レベルの軽元素同位体比測定と地球化学への応用. *地球化学*,31,193-210 .
- Oremland, R.S., Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters, *Limnol. Oceanogr.*, 24 (6)、 1136-1141, 1979.
- Sano M., Yotsui Y., Abe H., and Sasaki S. (1976) A new technique for the detection of metabolites labelled by the isotope ^{13}C using mass fragmentography. *Biomed. Mass Spectrom.* 3, 1-3.
- 酒井 均,松久幸敬(1996)安定同位体地球化学. 東京大学出版,403pp.
- Tsunogai U., Yoshida N., and Gamo T. (1999) Carbon isotopic compositions of C2-C5 hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal and maritime atmosphere over western-North Pacific. *J. Geophys. Res.* 104, 16,033-16,039.

Sr-Nd 同位体を用いた地圏環境研究

Sr-Nd Isotopic Study on Geo-environmental Science

横尾頼子*
Yoriko Yokoo

はじめに

放射性起源の安定同位体である Sr 同位体 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) および Nd 同位体 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) は、隕石や地球上の岩石・鉱物の形成・変成年代を知るために使われてきたが、その地質学的な背景を元に、地球表層物質の起源を明らかにするためのトレーサーとしての利用が近年広く適用されてきている。

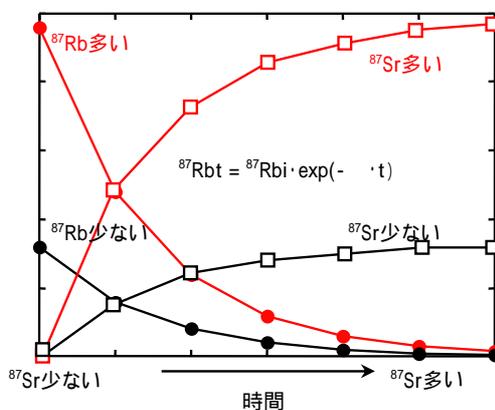
本稿では、Sr-Nd 安定同位体の原理を概説し、地球表層特に地圏環境の堆積物や土壌の起源や生成過程への応用研究について紹介する。

Sr 同位体の原理

ストロンチウム (Sr) には ^{88}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{84}Sr の 4 つの安定同位体があり、このうち ^{87}Sr だけが親元素である ^{87}Rb が放射性壊変 (壊変、半減期 488 億年) して生じる放射性起源の安定同位体である。この壊変速度は一定であり、物理的・化学的条件に左右されないため、正確な時計となり、隕石や地球上の岩石・鉱物の形成年代や変成年代を求めることができる。これを放射性年代決定法という。岩石・鉱物中の娘元素 ^{87}Sr 量は、親元素 Rb 量および年代による。すなわち、Rb が多いものほど、年代が古いものほど、 ^{87}Rb の壊変量が多く、従って生成される ^{87}Sr 量も多くなる (第 1 図)。実際には、 ^{87}Sr 絶対量を測定することは困難なため、存在度および質量数の近い安定同位体である ^{86}Sr に対する同位体比

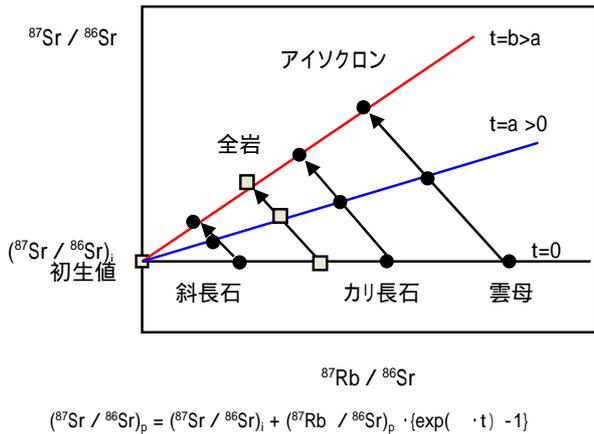
($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を測定し求める。分析に際しては、岩石・鉱物は混酸で溶解し、陽イオン交換カラムに通して、Ca や Rb から分離・精製した Sr の単離物を、表面電離型質量分析計に導入し測定する。実験室間の比較のために、国際標準試料 NIST-SRM987 (SrCO_3) を用いて、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71025$ に規格化する。分析誤差は小数点 5 桁目で 1~3 程度であり、小数点 4 桁目で 1 の差も有意な違いである。

岩石の形成年代は、全岩や岩石の構成鉱物それぞれの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比および Rb 量を求め、アイソクロン (等時線) を引き、その岩石の初生値 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$) および傾き ($e^{-\lambda t}$: λ =壊変定数、 t =年) から決定することができる。ここでこのアイソクロン概念図 (第 2 図) を見ると、同じ岩石・鉱物でも、年代を経る (古いもの) ほど $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は高くなる。また、同じ年代を経ている、カリ長石や雲母などカリウ



第 1 図 ^{87}Rb の 壊変

*同志社大学工学部環境システム学科



$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_p = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_p \cdot (\exp(\lambda t) - 1)$$

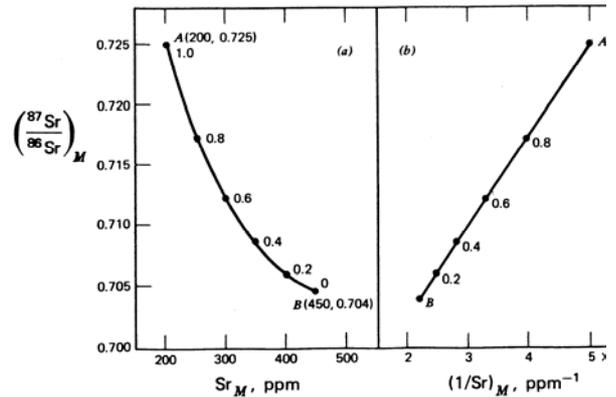
第2図アイソクロン（等時線）の概念図

Δ (K) に富む鉱物は Rb/Sr 比が高く、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比は高い。一方で Ca に富む斜長石は Rb/Sr 比が低く、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比も低い。

Sr²⁺ は同じアルカリ土類金属元素である Ca²⁺ と似たイオン半径を示し (Sr²⁺ : 1.13、Ca²⁺ : 0.99)。一方で Rb⁺ は同じアルカリ金属元素である K⁺ と似たイオン半径を示す (Rb⁺ : 1.48、K⁺ : 1.33)。同じ電荷およびイオン半径を持つということは、マグマ中や水溶液中のイオンの性状の指標であるイオンポテンシャルがほぼ同じであることを意味し、Sr は Ca と、Rb は K と似た地球化学的挙動を示す。マグマから火成岩が形成される際の、結晶分化作用においては、初期に結晶化する輝石や斜長石にイオンポテンシャルの高い Ca は入りやすく、一部を同じイオン半径である Sr が置換し、塩基性岩を形成する。

一方、イオンポテンシャルの低い K-Rb はマグマ (液相) に残りやすく、結晶分化作用の後期に結晶化する雲母やカリ長石に取り込まれ、酸性岩を形成する。このため、地球表層を構成している岩石・鉱物は様々な Rb/Sr 比をもつ。Ca-Sr に富むマントル物質や海底地殻を構成する塩基性岩の玄武岩は Rb/Sr 比が低く、よって ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比も低い (0.703 ~ 0.706)。

一方、大陸地殻を構成する酸性岩の花崗岩や堆積岩の砂岩・頁岩は K-Rb に富む鉱物から成り、Rb/Sr 比は高く、従って ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比も相対的に高くなる (>



第3図 異なる ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比・Sr 濃度を持つ 2 成分の混合モデル (Faure、1986)

0.710) 炭酸塩岩 CaCO₃ は K-Rb をほとんど含みため、Rb/Sr 比は 0 に近く、生成後の Rb の壊変による影響も少ないため、その ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比 (0.707 ~ 0.709) は炭酸塩岩が生成した当時の環境水 (海水) の組成を反映していると考えられる。

このように地球表層を構成する岩石・鉱物はその年代や Rb/Sr 比によって、幅広い ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比をとる。半減期が 488 億年である親元素 Rb の壊変による値の変化は、現世を見ている限り ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比を変えることはなく、表層物質において ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比が様々な値を示す要因は、それぞれ固有の ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比を持つ起源物質が保存条件下で混合することである。つまり ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比を用いることで、起源物質の特定やその混合割合を求めることができる。マグマの結晶分化の例で述べたように、Sr は Ca とイオンポテンシャルが同じであり、似た地球化学的挙動を示す。岩石・鉱物が風化し、Sr²⁺ や Ca²⁺ が土壌水や河川水中に溶存したり、生物体内に吸収されたりといった表層生態系での物質循環内でも似た挙動を示す。水素や酸素・窒素など軽元素の安定同位体と違い、Sr 同位体は物理過程や代謝過程などでの同位体分別が無視できるため、土壌・堆積物などの地質体のみならず、海水・陸水中の Ca の起源や、生物の殻や骨、細胞壁などを構成する Ca の起源やその混合割合を求めることができる。

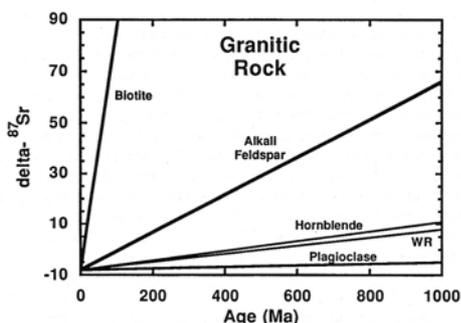
二成分の混合の場合、両端成分の Sr 同位体比および

び Sr 濃度が分かれば、混合物の二成分の混合割合を求めることができる（第 3 図）。

Nd 同位体の原理

ネオジウム (Nd) 同位体も、Sr 同位体同様、放射性元素の崩壊を利用し、地球上の物質の形成・変成年代を知る放射性年代決定法に使われる同位体である。Nd には ^{142}Nd 、 ^{143}Nd 、 ^{144}Nd 、 ^{145}Nd 、 ^{146}Nd 、 ^{148}Nd 、 ^{150}Nd の 7 つの同位体がある。 ^{143}Nd は親元素である ^{147}Sm (サマリウム) が放射性壊変 (壊変、半減期 1060 億年) して生じる放射性起源の安定同位体である。Sm が多いものほど、年代が古いものほど、 ^{147}Sm の壊変量が多く、従って生成される ^{143}Nd 量も多くなる。実際には、 ^{143}Nd 絶対量を測定することは困難なため、存在度および質量数の近い安定同位体である ^{144}Nd に対する同位体比 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) を測定し求める。分析に際しては、岩石・鉱物は混酸で溶解し、陽イオン交換カラムに通して、希土類元素 (REE) から分離・精製した Nd の単離物を、表面電離型質量分析計に導入し測定する。実験室間の比較のために、国際標準試料 La Jolla などを用いて、規格化する。分析誤差は小数点 6 桁目で 5 程度であり、小数点 5 桁目の差も有意な違いである。

REE は La から Lu まで原子番号が大きくなるに従って、ランタノイド収縮を起こすため、原子番号の大きい Sm^{3+} (イオン半径: 1.04 Å) の方が、 Nd^{3+} (1.08 Å) よりイオン半径がわずかに小さくなる。REE は Eu^{2+} と Ce^{4+} になる場合を除きいずれも 3 価となるため、非常に似通った地球化学的挙動を示すが、イオン半径のわずかな違いを反映し、マグマの結晶分化過程ではイオンポテンシャルの高い Sm^{3+} が結晶 (固相) に入りやすく、相対的にイオンポテンシャルの低い Nd^{3+} はマグマ (液相) に入りやすい。従って、マントル物質や海洋地殻を構成する玄武岩は Sm/Nd 比が高く、よって $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比も高い (0.5130 ~ 0.5125)。一方、大陸地殻を構成する酸性



第 4 図 典型的な花崗岩構成鉱物の Sr 同位体比の時間変化。(Kendall and McDonnell, 1998)

縦軸の ^{87}Sr は各試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比と標準試料値 0.71025 との千分率偏差。

岩の花崗岩は Sm/Nd 比は低く、従って $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比も相対的に低くなる (0.5120 ~ 0.5115)。

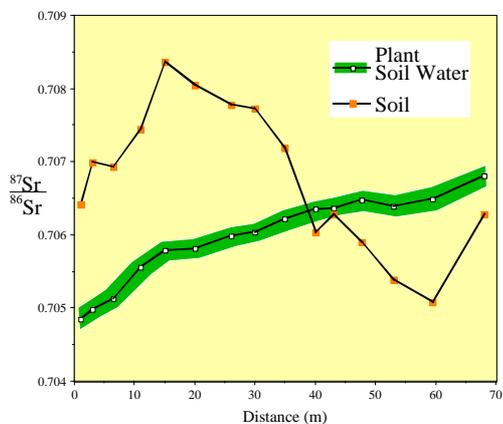
REE はいずれも 3 価となり、表層での地球化学的挙動が似ており、また風化での移動が少ない元素であるため、Nd 同位体は Sr 同位体に比べて風化の影響をあまり受けず、岩石・鉱物を形成したマグマの情報や堆積物の供給源の情報をより良く保持していると考えられる。最近では ICP-MS による極微量定量分析が可能となり、水試料中の REE 濃度や風化による岩石鉱物中の REE 濃度変化をより精密に測定できるようになったため、今後水環境や生態系への REE 濃度パターンと共に Nd 同位体の適用も進むと思われる。

土壌環境の Sr 同位体研究例

土壌の交換性成分や土壌水、さらに河川水などの地表水中の Sr および Ca の起源は、その流域に分布する土壌・岩石に由来する。注意しなければならないのは、その土壌・岩石の鉱物組成および、それぞれの鉱物の溶解度や風化への抵抗性を考慮することである。流域に石灰岩があれば、炭酸塩鉱物の溶解由来の Sr-Ca が考えられるが、多くの火成岩地域の場合、最も風化しやすく Sr-Ca を供給すると考えられるのは Ca 斜長石の風化である。第 4 図のように

Sr-Ca に富む斜長石・角閃石、Rb-K に富む雲母・カリ長石の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は大きく異なってくる。Blum and Erel (1995)、Bullen et al., (1997)は、北米の年代の違う花崗岩のモレーン堆積物や氷河のアウトウォッシュ上に発達した土壤の交換性 Sr の起源が、土壤母材の年代や生成過程の違いによって異なることを示している。

一方で、ハワイのような玄武岩を母材に持つ土壤であれば、Rb-K に富む鉱物はほとんど含まれず、また形成年代も若いために、全岩および構成鉱物間の Sr 同位体比の違いはほとんどない。Kennedy et al., (1998)、Stewart et al.(2001)ではこれを利用して、ホットスポットで形成された様々な形成年代の玄武岩溶岩（島毎に 410 万年から 300 年まえ）を母材とした土壤の交換性 Sr の同位体組成から、古い土壤および降水量の多い低地の土壤ほど、土壤交換性 Sr に母材風化由来以外の大気起源物質（海水およびアジア大陸からの広域風送塵）の寄与が大きくなることを明らかにしている。日本もハワイ同様、変動帯の火成活動に起因する玄武岩・安山岩地質が広く分布する。長野県川上村の筑波大学川上演習林の黒ぼく土は、八ヶ岳地域飯盛山安山岩（5 Ma）を母材としており、70 m の斜面において土壤 A 層の土壤水の Sr 同位体比（0.7048 ~ 0.7069）は斜面下部では安山岩風化起源（0.704）の寄与が大きいが、斜面上部になるにしたがって大気起源（降水：0.7079）の寄与が大きくなるのが Nakano et al., (2001)によ



第5図 川上演習林の土壤水、植物（ミズナラ、ミヤコザサ）と土壤の Sr 同位体比の斜面変化 (Nakano et al 2001)

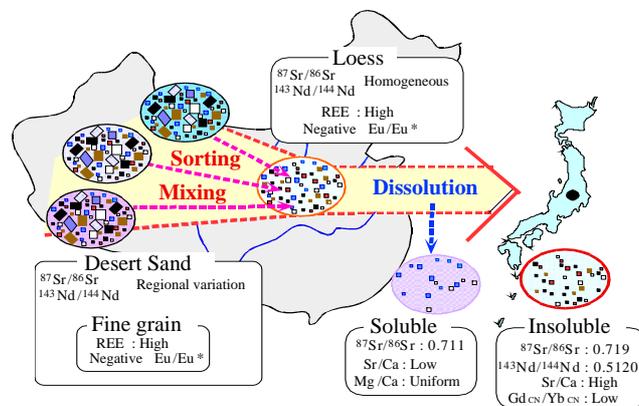
て明らかになっている（第5図）。

広域風送塵の Sr-Nd 同位体研究例

Kennedy et al.(1998)、Stewart et al.(2001)らの研究でハワイでも影響が示唆されたアジア大陸内陸部の乾燥地域を供給源とする広域風送塵は、日本でも春先に飛来する黄砂現象として認められるように、日本の大気・陸域環境に影響をもたらしていると考えられる。過去の堆積物中の広域風送塵の存在は、古気候・古環境研究解析にも役立つとして、石英の酸素同位体組成や ESR 分析などが多くなされている。

Yokoo et al., (2001)(2004)は、広域風送塵の供給源である中国表層土の Sr-Nd 同位体組成や元素組成を調べ、中国黄土（loess）の酸可溶性鉱物（主に炭酸塩鉱物）の Sr/Ca 比、Mg/Ca 比、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は降水中に寄与する広域風送塵の指標に、一方難溶性鉱物（ケイ酸塩鉱物）の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比、REE 組成は日本の陸域堆積物や土壤および海底堆積物に流入する広域風送塵の指標となることを示した（第6図）。さらに、広域風送塵の供給源である。

日本の火山灰土壤への広域風送塵の寄与は、先ほどの長野県川上演習林の黒ぼく土中の細粒成分（ $2\mu\text{m}$ 以下）においては、Sr-Nd 同位体組成と端成分の基盤安山岩および中国表層土の Sr-Nd 同位体組



第6図 北西太平洋地域の大気陸域環境への広域風送塵の影響の指標となる中国表層土の地球化学的特徴 (Yokoo et al., 2001:2004 をまとめたもの)

- Nakano, T., Y. Yokoo, M. and H. Kobayashi (2004) : Regional Sr-Nd isotopic ratios of soil minerals in northern China as Asian dust fingerprints, *Atmospheric Environment*, **38**, pp. 3061-3067.
- Saigusa, M. and N. Matsuyama (1998) : Distribution of allophanic Andosols and non-allophanic Andosols in Japan, *Tohoku Journal of Agricultural Research*, **48**, pp. 75-83.
- Nakano, T., M. Nishilawa, I. Mori. K. Shin, T. Hosono and Y. Yokoo (2005) : Source and evolution of the “perfect Asian dust storm” in early April 2001: Implications of the Sr-Nd isotope ratios, *Atmospheric Environment*, **39**, pp. 5568-5575.
- 資源地質学会 (2003) : 資源環境地質学—地球史と環境汚染を読む—, 492pp.
- Stewart, B.W., Capo, R.C., and O.A. Chadwick (1998) : Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling, *Geoderma*, **82**, pp. 173-195.
- Stewart, B.W., Capo, R.C., and O.A. Chadwick (2001) : Effects of rainfall on weathering rate, base cation provenance, and Sr isotope composition of Hawaiian soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, pp. 1087-1099.
- Yokoo, Y. (2000): Geochemical study of desert sand and loess in China: Implications for the provenance and formation of Japanese soil, Ph.D. Thesis, University of Tsukuba 154pp..
- Yokoo, Y., T. Nakano, M. Nishikawa and H. Quan (2001): The importance of Sr isotopic compositions as an indicator of acid-soluble minerals in arid soils in China, *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, pp. 763-768.
- Yokoo, Y., T. Nakano, M. Nishikawa and H. Quan (2004): Mineralogical variation of Sr-Nd isotopic and elemental compositions in loess and desert sand from the central Loess Plateau in China as a provenance tracer of wet and dry deposition in the northwestern Pacific, *Chemical Geology*, **204**, pp. 45-62.

アジア大陸から日本への越境大気汚染と同位体比測定

Trans-boundary Air Pollution from Asian Continent to Japan and Isotope Ratio Measurement

村野健太郎*

Kentaro Murano

はじめに

東アジア地域は、近年の急速な経済発展（産業開発）により膨大な大気汚染物質が大気中に排出されており、今後も大気汚染物質の発生量が増大し続けると予測され、世界でも注目を集めている地域である。このようなことから越境大気汚染・酸性雨による環境酸性化物質の沈着の影響が懸念され、環境省のリーダーシップの下に2001年から「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク（EANET）」の本格稼働が開始され、湿性沈着に関しては生データが公開されている¹⁾。今後の酸性雨・越境大気汚染問題に対する研究、対策の進展が期待されている。

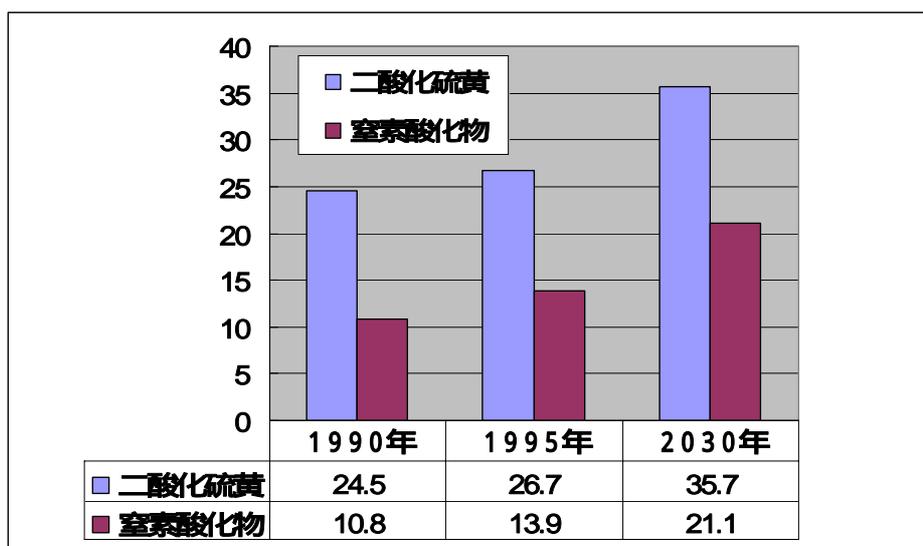
欧州がかってそうであったように、東アジア地域における越境大気汚染、酸性雨研究は三位一体の研究が必要であると考えられる。酸性雨や大気汚染物質の観測、モニタリング、酸性雨長距離輸送モデル、大気汚染物質の発生源インベントリーがこれである。酸性雨長距離輸送モデルは越境大気汚染を可視化することに有効であり、このモデルに真実を語らさなければならぬ。しかしながらこの酸性雨長距離輸送モデルが正確な結果を出すためには、気象情報や大気汚染物質の発生源インベントリーという入力情報が正確であることが必要である。気象情報に関してはヨーロッパ中期天候予報センター（European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF）等のデータが使用できるようになってい

るが、大気汚染物質の発生源インベントリーに関しては、その正確さの評価はなされていない。発生源インベントリーが不正確であれば酸性雨長距離輸送モデルによる結果も不正確になる。あってはならないことだが自国の発生源インベントリーを少ない方に改変することによって、他国への越境大気汚染を少なく見せるようなことも可能である。

東アジア地域における大気汚染物質発生量の将来予測

中国では、エネルギーの70%以上を石炭に頼っている。中国北東部で採れる石炭は、硫黄含有量が低いのでまだしも、重慶などの内陸部では硫黄含有量が3%に達するものもあり、この石炭を工場、発電所、民生用として大量に使用する為に、硫黄酸化物（SO_x）の排出量は非常に大きい。今後も中国では経済発展が続いていくと予測されているため、アジア太平洋地域のSO_x発生量は、ここ当分の間は、大きくなることが予測されている。また中国の工場は、保守整備体制の不十分な部分が多く、途中で大気汚染物質が外界に放出されており、密閉系であれば、大気汚染対策の取りようもあるのに対策を難しくしている。

今後の経済発展、エネルギー使用量の変化、大気汚染物質削減対策のとられ様を考慮に入れて、二酸化硫黄(SO₂)、窒素酸化物(NO_x)の発生量予測が東



第 1 図 東アジア地域における大気汚染物質発生量の将来予測

Z. Klimont et al., Water Air and Soil Pollution, 130, 193-198(2001)

アジア地域(中国、日本、北朝鮮、韓国、モンゴル、台湾)においてなされた(第 1 図) 2)。1995 年に 26.7Mt (メガトン)であった SO₂の発生量は 2030 年には 35.7Mt と 35 年間で 34%増加することが予想されている。NO_x に関しても 13.9Mt から 21.1Mt と非常に大きく増加(52%)する。東アジア地域においては 1995 年の SO₂ 発生量の 89%以上を中国が占めており、中国の経済発展が東アジア地域の大気汚染物質発生量を大きく増加させることになる。中国は 2005 年には国内総生産(GDP)約 10%の増加を示し、すでに米国、日本、ドイツに次ぐ世界第 4 位の GDP を示す国になっている。

越境大気汚染研究

このため当研究所では地球環境研究総合推進費により、アジア大陸から日本への越境大気汚染の定量化の研究を推進してきた 3)。そのために大気汚染物質(SO_x、NO_x、アンモニア(NH₃)、非メタン揮発性炭化水素(NMVOC)の発生量マップの作成を行っている。また、降水、雲物理過程を含む大気汚染物質の発生、輸送、変質、沈着モデル(酸性雨長距

離輸送モデル)の開発と同時に、このモデルを国、または地域別の発生源・受領地関係(ソース・リセプターマトリックス)にすることが、定量的に越境大気汚染を記述することになる。このマトリックスが作成されることにより、越境大気汚染による生態系影響を把握することが出来る。また、越境大気汚染を防止する対策の探索を行い。その評価により、ソース・リセプターマトリックスと組み合わせ、越境大気汚染の防止対策の実施をどの地域から優先して行うかが決められる。

このような取り組みは酸性雨問題の克服のために既に欧州では行われてきた。すなわち欧州は湖の魚が死滅するという酸性雨被害を受けて、酸性雨問題の重要さの認識、酸性雨問題の現象解明、欧州全体における酸性雨共同観測、国際的な情報収集作業の確立を行った。さらに、度重なる研究や行政対応の国際会議を行いながら、法律を主とする対策を確立し、酸性雨問題に科学的に挑戦してきた。欧州においては、各国の大気汚染物質発生量が年々更新されることによって、該当する年の気象データと組み合わせ大気汚染物質のソース・リセプターマトリックスが毎年更新されていて、「ブレイムマトリックス」と呼ばれてきた 4)。1996 年の結果によると第 1

表に示したように⁵⁾、スウェーデンはS(SO₂)発生量は31,300トン(62,600トン)であるが、自国へのS(硫酸塩)沈着量は127,500トン(382,500トン)であり、スウェーデンへの沈着量へ最も寄与しているのはドイツの17,500トン(52,500トン)、ポーランドの13,000トン(39,000トン)、続いて自国の8,300トン(24,900トン)となる。しかしこのマトリックスが単独で存在したのでは無く、このマトリックスに科学的裏付けを与えるものとして、SO_x、NO_x、NH₃等の発生源インベントリーとモデリング作業の精緻化があった。さらに、湿性沈着、乾性沈着のマップ化や大気汚染物質の観測が、このマトリックスを支えて、欧州全域でのSO_xを主とする大気汚染物質削減対策が進められてきた。

東アジア地域における大気汚染物質発生源インベントリー(EAGrid2000)の構築

酸性雨長距離輸送モデルによる数値シミュレーションに用いる正確な大気汚染物質発生量の入力データを提供するために構築した()⁶⁾ 発生源インベントリー(EAGrid2000)の諸元は、対象地域：中国・台湾・韓国・北朝鮮・モンゴルおよび日本、対象年度：2000年、対象物質：二酸化硫黄(SO₂)、窒素酸化物(NO_x)、非メタン揮発性炭化水素

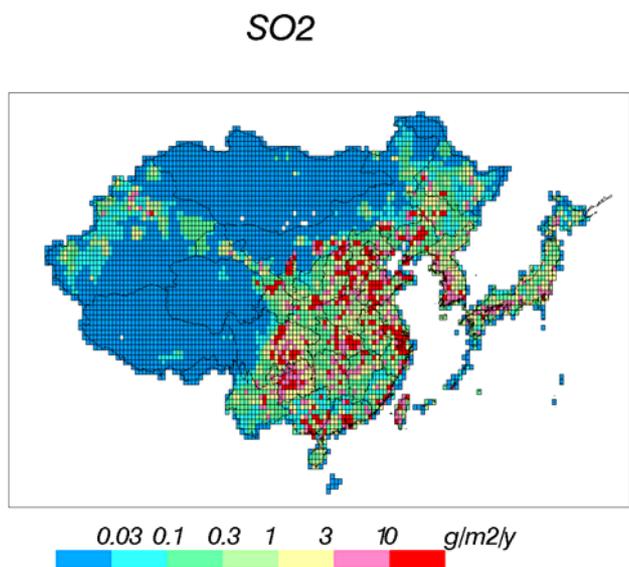
(NMVOC)、アンモニア(NH₃)、対象発生源：人為起源および自然起源(植物起源 NMVOC)、空間分解能：経緯0.5度グリッドである。

中国域発生源インベントリーは詳細に推計を行った。基本としているのは、省別エネルギー需給マトリックス表(生産消費部門×エネルギー種類)であるが、薪、農業廃棄物、メタンガスの3種のバイオマス燃料、火力、水力発電量を別表から補足した。工業部門、非金属鉱物製品業(セメント、ガラス、窯業)、交通部門についても推計を行った。

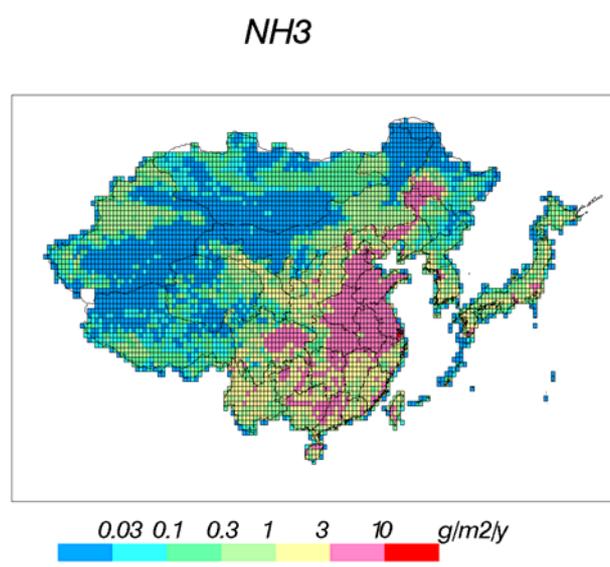
SO₂については燃料中S分%想定が基礎になるが、石炭については省別(消費地として)に見直して再設定した。また、灰分への残存率はボイラ規模別に設定した。セメント焼成炉での排出は大型炉、乾式ロータリーキルンでは85%が製品脱硫され、中小型炉、シャフトキルンでは75%が製品脱硫されるものと想定した。SO₂排出はエネルギー転換(火力発電)および製造業における石炭燃焼が主たる発生源である。NO_xについては排出係数(大規模ボイラ、小規模固定発生源、自動車)を全面的に見直した。バイオマス燃料からのNO_x排出量も推計した。NMVOCについてはNO_xと同様に排出係数を見直した。特に小規模固定発生源についてEUの新しい排出係数を参考にした。そこで示されたEUにおける小規模炉の排出係数例より中国の実態は高めであると想定して燃焼系NMVOC排出係数を設定した。中国農村

第1表 EMEP型大気汚染物質ソース-リセプター関係(1996年), 100トン硫黄換算

	オーストリア	ドイツ	オランダ	ノルウェー	ロシア	ポーランド	スウェーデン	イギリス	沈着合計
オーストリア	54	183	1	0	2	73	0	6	1075
ドイツ	26	3811	67	1	10	483	6	216	7089
オランダ	1	226	50	0	0	28	0	85	648
ノルウェー	0	83	4	32	54	35	18	81	808
ロシア	5	229	4	5	5985	488	24	35	15976
ポーランド	16	1132	7	1	50	3026	7	38	6489
スウェーデン	1	175	6	17	72	130	83	63	1275
イギリス	2	196	25	1	4	53	2	2048	3066
発生合計	253	11188	492	124	8294	8312	313	9057	



第2図 東アジア地域のSO₂発生量マップ(2000年)



第3図 東アジア地域のNH₃発生量マップ(2000年)

部の伝統かまどは煉瓦、壁土など熱容量の大きい素材でできており、火力の低いバイオマス燃料を焚いても炉の壁体温度はさほど上昇しないと考えられ、その結果炉内温度が低く、また雨天の日やその直後など十分乾燥していない燃料を投入する場合もあると想定すると炉内温度低下の要因ともなると想像される。これらよりEUの暖炉や家庭用小規模ボイラ、ストーブに比べて炉内は低温であり、従ってNMVOCが発生しやすい状況があると考えた。NOxと同様、自動車について地域による対策車導入状況の違いを考慮して排出係数に省別に地域格差をつけた。NMVOCについては、農村部におけるバイオマス燃焼に伴う排出がきわめて多い結果となった。

NH₃を除く大気汚染物質の台湾・韓国・北朝鮮・モンゴルにおける排出量に関しては、簡略的な扱いとした。以上の推計手順による2000年排出量データベース(EAGrid2000)による年間排出フラックスのグリッド分布を第2図、第3図に示す。

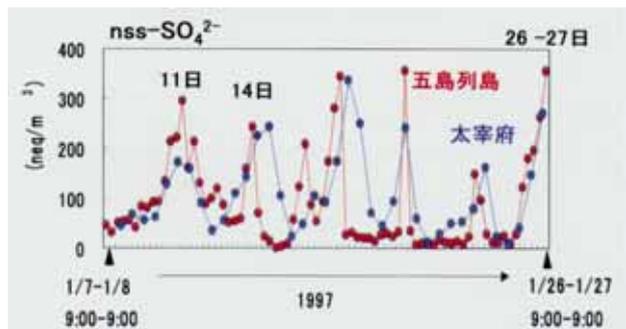
(共同研究者：神成陽容(フリー：元計量計画研究所)、外岡 豊(埼玉大学))

地上観測

地上観測には長期間の大気汚染物質の濃度変動が得られる、複数地点における観測により汚染気塊の大きさが推定できる、さらに、酸性雨長距離輸送モデルの検証データとなるという特徴がある。このようなことから、これまで佐渡島、隠岐島、対馬、五島列島、屋久島、沖縄本島で地上観測を実施してきた。

アジア大陸からの大気の吹き出しがある時の、ガス状、粒子状物質の挙動を明らかにする、三次元の大気汚染物質、発生、輸送、変質モデルにより、大気中のガス状、粒子状物質の輸送経路を調べる時の酸性雨長距離輸送モデルの検証データを提供するのが、地上観測の研究目的である。

地上観測は、長崎市から約100km離れた東シナ海の離島で五島列島ある五島列島の南西端の国設五島酸性雨測定所とそこから190km離れた都市近郊の太宰府市で行われた。五島列島の観測地点の近傍は人間活動に乏しく、冬季に北西風が卓越したときには、局地的な影響が非常に少なくアジア大陸からの吹き出しを直接捕えられる場所である。大気汚染



第4図 五島列島と太宰府における非海塩硫酸塩の濃度変動

物質の濃度測定はフィルターパック法により大気汚染物質を捕集して、化学分析して行った。観測は1997年1月7日～1月27日まで行った。この期間の2地点の非海塩硫酸塩 ($nss-SO_4^{2-}$) 濃度変動を第4図に示した。五島列島と太宰府の $nss-SO_4^{2-}$ 濃度の変動はほぼ一致しており1月11～12日、14～15日、17～18日、20～21日、25日～27日に高濃度が観測された。五島列島では $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が極端に低い期間もあった。1月11日に五島列島で観測された $nss-SO_4^{2-}$ 高濃度時に後方流跡線 (バックトラジェクトリー) 解析を行うと、1月8日には、空気塊は中国山東半島南部の海岸近郊を通過していた。この空気塊はその後、大気汚染物質の多量な発生地帯を通過していないことにより、1月11日の $nss-SO_4^{2-}$ 高濃度は中国大陸で発生したものであることが推定された。五島列島と太宰府の両地点で $nss-SO_4^{2-}$ 濃度変動が一致していることから、大陸からの吹き出しがある時には、北部九州においては200kmを越す範囲が同一の汚染気塊である $nss-SO_4^{2-}$ の高濃度に覆われていた。

酸性雨長距離輸送モデル

この研究で開発されたのは発生、化学反応、輸送、沈着を含む3次元総合モデル (オイラーモデル) であり、特徴として、越境大気汚染の輸送経路、広がり理解できる。対象化学種は、二酸化硫黄 (SO_2)、

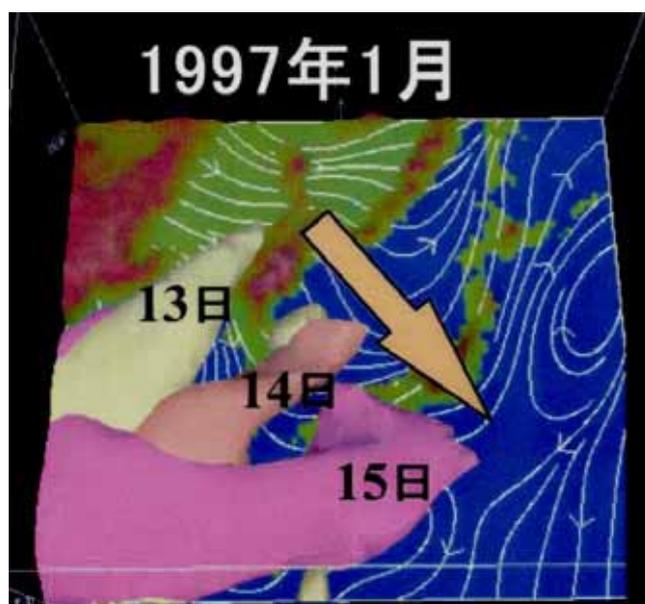
硫酸塩 (SO_4^{2-})、窒素酸化物 (NO_x)、硝酸塩 (NO_3^-)、アンモニア (NH_3)、アンモニウム塩 (NH_4^+) である。

大気汚染物質の輸送経路、形態としては、気圧配置の特徴により「つの」型、「巨大パフ」型がある。

- (1) 「つの」型：「角」の形をした大気汚染物質が移動する。1月14日の $nss-SO_4^{2-}$ 高濃度のケース
- (2) 「巨大パフ」型：1000 km を越す巨大な大気汚染物質の塊の移動。1月26日 - 27日の $nss-SO_4^{2-}$ 高濃度のケース

酸性雨長距離輸送モデルを適用して、2観測地点の大気汚染物質 ($nss-SO_4^{2-}$) の濃度変動を解明した。「つの」型の SO_4^{2-} の吹き出しは1月13～15日に観測された。第5図に示したように、1月13日に山東半島を含む中国大陸にあった SO_4^{2-} 高濃度の汚染気塊は14日には朝鮮半島に移動してきて、五島列島、太宰府を通過して、15日には中国地方、四国地方、九州の上空に存在していた。このように、「つの」型をした SO_4^{2-} の塊が北西から南東方向に移動して行った。

巨大パフ型の輸送は、1月26日～27日に観測された。1月25日に中国大陸の上空にあった高濃度の SO_4^{2-} は1月26日には北東方向へ進み、先端部が朝鮮半島にかかり一部が五島列島に接近してきている。



第5図 「つの」型による大気汚染物質 (硫酸塩) の北西から南東方向への移動

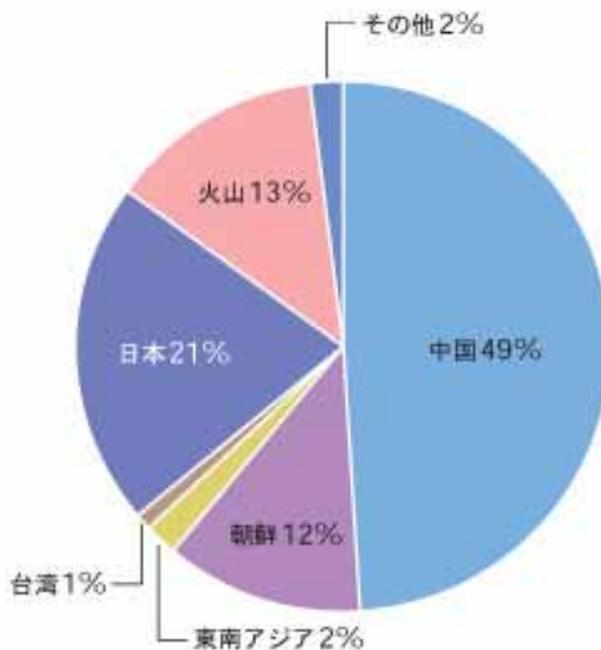
1月27日には、この汚染気塊は東進して日本の西半分を覆い尽くしていた。このように1000kmを越すようなSO₄²⁻の塊が日本の西半分を覆っていたことになる。また、五島列島、太宰府でのSO₄²⁻濃度変動の観測結果と数値モデル計算結果を比較すると、数値計算結果は観測値を十分によく再現しており、酸性雨長距離輸送モデルの精度は高いことが証明された。

(共同研究者: 鶴野伊津志(九州大応用力学研究所))

大気汚染物質、酸性物質沈着量のソース・リセプター解析(マトリックス)

ある地域の大気汚染物質が遠く離れたある地域にどの程度大気汚染物質、酸性物質として沈着するかを酸性雨長距離輸送モデルを用いて計算するのが、ソース・リセプター解析である。大気汚染物質の削減対策を行うにはどの大気汚染物質がどこから来て、どこに影響を及ぼすかを把握する必要がある。

硫黄酸化物(SO_x)の年間ソース・リセプター解析によると(第6図)49%が中国からであり、以下日本、火山、朝鮮(韓国、北朝鮮)がそれぞれ21%、13%、12%である⁹⁾。ではこのようなソース・リセプターマトリックスが得られれば日本は中国に大気汚染物質削減対策をとることを迫れるのだろうか。



第6図 1995年の日本への硫黄酸化物の総沈着量に占める各国と火山の寄与率

第2表には各国の研究者の出したソース・リセプターマトリックスが示されているが、日本へ降ってくるSO_xの中国からの寄与を見ると我々の研究結果の49%が最高であり、続いて日本人研究者の24から32%がある。それより低い寄与として米国人研究者が10%の寄与を出している。最も低い値は中国人研究者の出した3%である。このように酸性雨長距離輸送モデルによるソース・リセプターマトリックスは大きく異なっている。日本側が大きな値に基づ

第2表 硫黄酸化物の総沈着量に占める各国と火山の寄与率の差異

研究者	基準年	日本の硫黄酸化物沈着への寄与 (%)				
		日本	火山	中国	朝鮮	その他
市川ら(1998)	1988-1989	40	18	25	16	1
市川ら(2001)	1990	27-30	25-31	24-27	17-19	1-2
	1995	26-29	24-32	29-32	12-13	1-2
池田、東野(1997)	1988	37	28	25	10	0
Carmichael, Arndt(1995)	1990	38	45	10	7	0
Huang et al.(1995)	1989		94	3	2	1
井上、大原、片山、村野(2005)	1995	21	13	49	12	5

く中国からの越境大気汚染を指摘しても中国側は中国人研究者の3%という値を出して、越境大気汚染を否定するであろう。このような状況の下では各研究者の開発した(使用している)モデルの差異を見るための研究が必要であるか、東アジア各国の研究者が参加して一つのモデルを作ることが必要である。このような観点からモデルの相互比較研究が行われている。発生源インベントリーと気象場を同じにして、2001年3月の地表オゾン濃度が計算されたが7個のモデルは大きく異なった計算結果を与えている。どのような理由によってこのことが生じているか今後検討されなければならない。モデルの相互比較研究には多数の研究機関が参加しているが残念ながら中国の研究機関は参加していない。

(共同研究者:片山 学、大原利眞(国立環境研究所))

八方尾根における降水中鉛同位体比の挙動と越境大気汚染

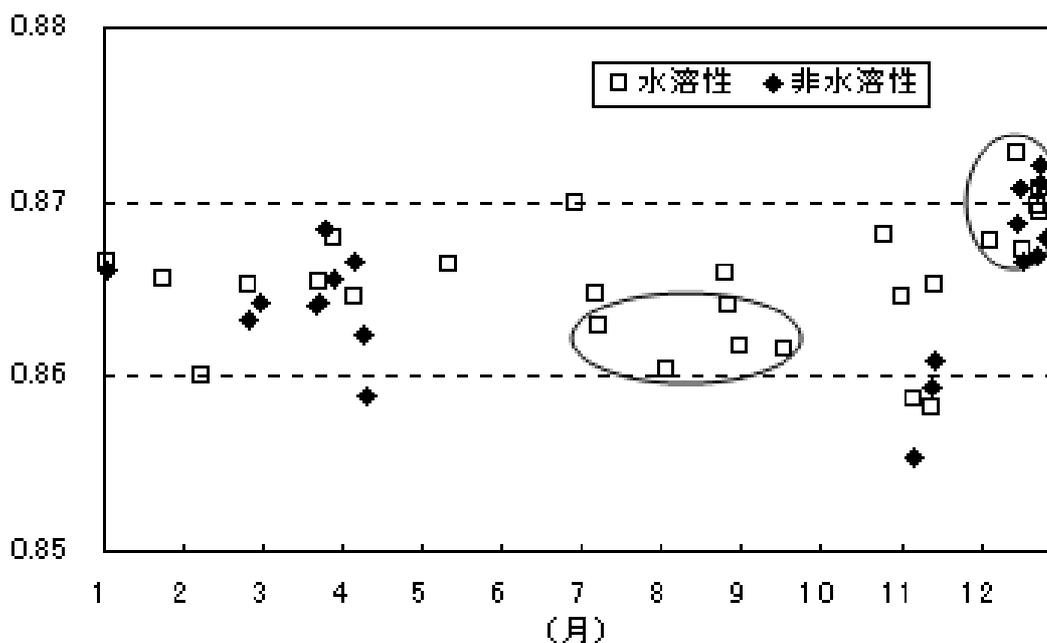
最近の研究により大気汚染物質の鉛同位体($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 等)からも、その大

気汚染物質の発生源推定が可能になってきた。北アルプス八方尾根(標高1850m)の国設酸性雨測定所において、2003年1月から12月まで降水試料自動採取装置を用いて1日単位で採取された試料を測定に用いた。これら水溶性成分測定用試料及び非水溶性成分測定用試料の鉛同位体比($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)はICP-MS法で測定した。

2003年1月から12月の鉛同位体比の測定結果($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)を第7図に示す。この図から水溶性及び非水溶性成分の鉛同位体比がよく一致しているのがわかる。また7月から9月にかけての夏期は鉛同位体比がやや低く、一方12月の冬期は鉛同位体比は向井らが報告している国内又は上海における体比がやや高い値を示した。夏期の低鉛同位体

大気粉塵の鉛同位体比に近く¹⁰⁾、一方冬期の高鉛同位体比は北京又はハルビンにおける鉛同位体比に近い値であった。

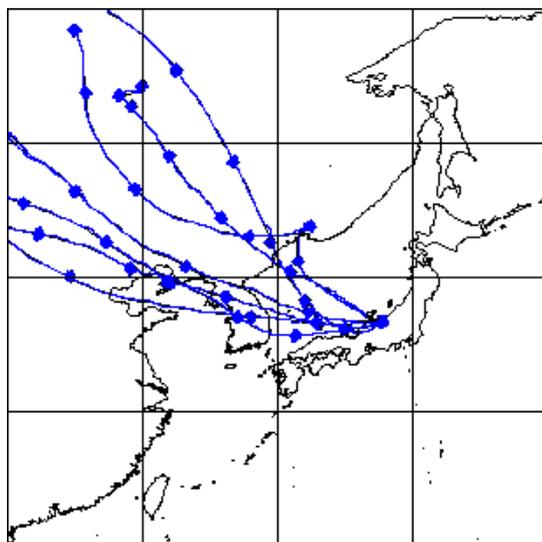
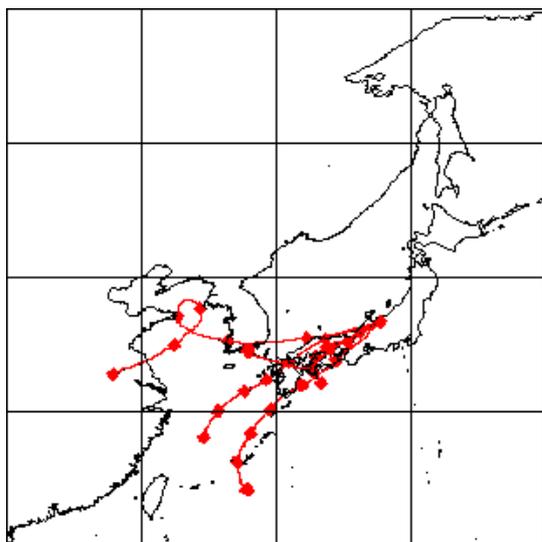
八方尾根に到達する気塊の経路を知るためにバックトラジェクトリー計算を行った。バックトラジェクトリーの計算は、ECMWF気象データを利用し、Hayashida et al.11)の方法で八方尾根の上空2000m高度から等温位面に沿って行い求めた。これら夏



第7図 八方尾根の降水中の鉛同位体比($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)の変化

期及び冬期の降水試料採取時のバックトラジェクト

E. 酸性雨長距離輸送モデルによる東アジア地域の



第8図 夏期(左)及び冬期(右)のバックトラジェクトリー計算結果

リー計算結果を第8図に示す。この図から夏期の低鉛同位体比試料は国内又は上海方面を発生源としており、一方冬期の高鉛同位体比試料是北京又はハルビン等を発生源としていることが明らかになった。(共同研究者：中込和徳，鹿角孝男(長野県環境保全研究所) 向井人史(国立環境研究所))

大気汚染物質のソース・リセプターマトリックスは大きく異なっている。日本への中国からの寄与は日本人研究者で 24-49%であるが、中国人研究者は3%という値を出している。

F. 八方尾根の降水中の鉛同位体比の変化とバックトラジェクトリー計算結果により発生源による差が明らかとなった。

まとめ

- A. 東アジア地域においては、大気汚染物質の発生量が急増することが予測されている。
- B. アジア大陸から日本への越境大気汚染が地上観測により明らかとなった。
- C. 酸性雨長距離輸送モデルは、大気汚染物質の輸送ルート、輸送形態を明らかにした。
- D. 大気化学反応過程を組み込んだ酸性雨長距離輸送モデルに入力することを目的として東アジア地域の中国・台湾・日本・韓国・北朝鮮・モンゴルを対象として、2000年における硫黄酸化物(SO₂)、窒素酸化物(NO_x)、アンモニア(NH₃)、非メタン揮発性炭化水素(NMVOC)のグリッド別大気排出量を推定したデータベースであるEAGrid2000が作成された。

謝辞

記載内容の中、研究は環境省の地球環境研究総合推進費 酸性雨 C-1により行われた。トラジェクトリーの計算には、国立環境研究所 地球環境研究センターの「対流圏モニタリングデータ評価のための支援システム CGER-GMET」を利用した。

引用文献

- 1) 佐野 敦：酸性雨対策調査総合取りまとめ、資源環境対策、40(14), 90-96(2004)
- 2) Z. Klimont, J. Cofala, W. Schopp, M. Amann, D.G. Streets, Y. Ichikawa, S. Fujita:

- Projections of SO₂, NO_x, NH₃ and VOC Emissions in East Asia up to 2030, *Water Air and Soil Pollution*, 130, 193-198(2001)
- 3) 環境庁:平成 14 年度地球環境研究計画 地球環境研究総合推進費による研究計画 (2002)
- 4) P. Grennfelt: Acidifying Pollution in Europe - Recent Political Achievements and Scientific Experiences, To be presented at the seminar on acidification in Tokyo, 22 May (1997)
- 5) Meteorological Synthesizing Centre - West the Norwegian Meteorological Institute、Norway:
Transboundary Air Pollution in Europe, MSC-W Status Report 1997、Part 2、Numerical Addendum、to Emissions, dispersion and trends of acidifying and eutrophying agents.(1997)
- 6) 神成陽容、外岡 豊、村野健太郎: 東アジア地域における大気汚染物質発生源インベントリー (2000 年版) の開発、投稿準備中
EAGrid1995: 神成陽容、外岡 豊、村野健太郎: 東アジア地域における大気汚染物質発生源インベントリーの開発、*環境研究*、129、35-46(2003)
- 7) T. Shimohara, O. Oishi, A. Utsunomiya, H. Mukai, S. Hatakeyama, E-S Jang, I. Uno, and K. Murano: Characterization of Atmospheric Air Pollutants at Two Sites in Northern Kyushu, Japan- Chemical Form, and Chemical Reaction -, *Atmos. Environ.*, 35, 667-681(2001)
- 8) I. Uno, Eun-Suk Jang, T. Shimohara, O. Oishi, A. Utsunomiya, S. Hatakeyama, Xiaoyan Tang, Yong Pyo Kim and K. Murano: Wintertime Intermittent Transboundary Air Pollution over East Asia Simulated by a Long-range Transport Model, *Global Environment Research*, 4, 3-12(2000)
- 9) 井上雅路、大原利眞、片山 学、村野健太郎: 数値シミュレーションモデル RAMS/HYPACT による東アジアにおける硫黄化合物の年間ソース・リセプター解析、*エアロゾル研究*, 20, 33-344(2005)
- 10) Mukai, H., A. Tanaka, T. Fujii, Y. Zeng, Y. Hong, J. Tang, S. Guo, H. Xue, Z. Sun, J. Zhou, D. Xue, J. Zhao, G. Zhai, J. Gu and P. Zhai: Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1064-1071 (2001)
- 11) Hayashida-Amano S., Sasano Y. and Iikura Y. Volcanic disturbances in the stratospheric aerosol layer over Tsukuba, Japan, observed by the National Institute for Environmental Studies Lidar from 1982 through 1986. *J. Geophys. Res.*, 96, 15,469 -15,478(1991)