

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。

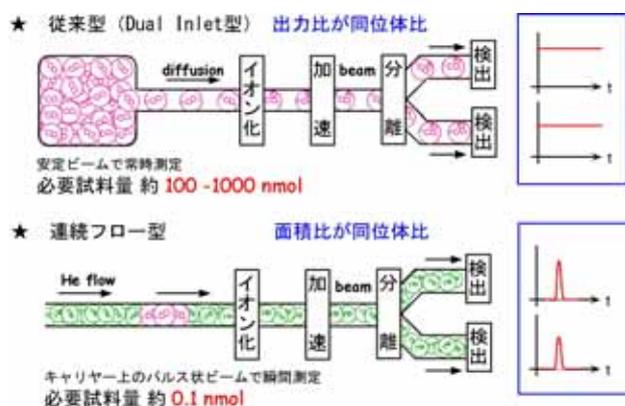
この技術は直ぐに米国インディアナ大学の Hayes (現ウッズホール海洋研究所) のグループによって天然存在度レベルの有機物試料の炭素・窒素同位体分析に応用されることになりました (Matthews and Hayes, 1978)。90年代には差動排気をついた市販の専用質量分析計が登場して高精度化・高感度化が進む一方、対象化合物は有機化合物

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



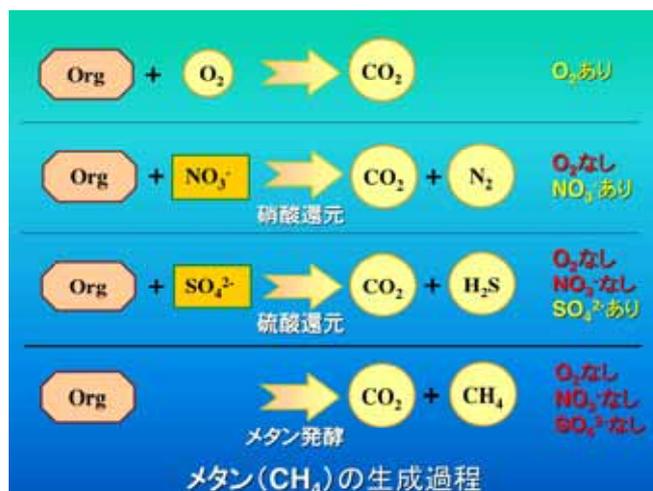
第2図 従来法(拡散導入法)と連続フロー法の二つの安定同位体質量分析法の模式図。

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ており、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けたらと思う。

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、地球を温暖化させるからである。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大気中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)。

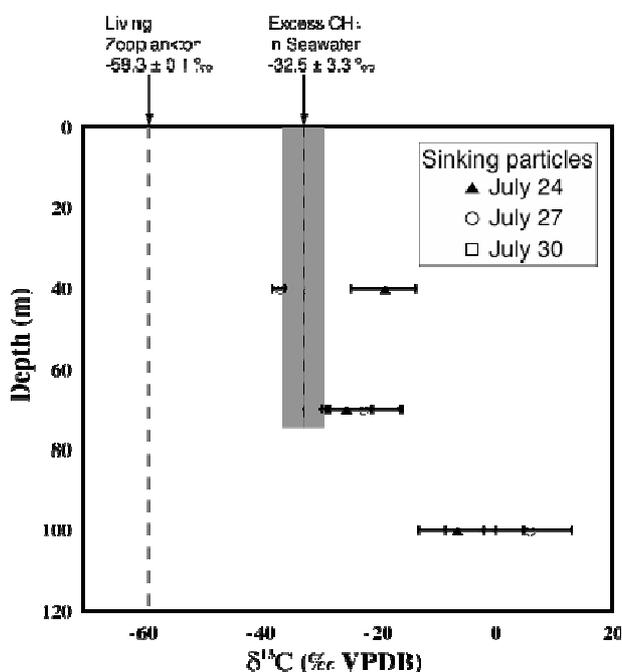
その結果沈降粒子から放出されるメタンの同位体組成は海水中で生成している謎のメタンの同位体組成と見事に一致することがわかった。(第 4 図)

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 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)



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

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.