

C-14 をトレーサーとした環境中における有機物の移行研究

Study on transport of organic matter in natural environments using C-14 as a tracer

長尾 誠也

Seiya NAGAO

北海道大学地球環境科学研究所

河川流域環境のフミン酸とフルボ酸試料の $\Delta^{14}\text{C}$ を測定した結果、森林渓流水では中流・下流河川水に比べて低い値を示し、中流域までに流域からより新しい腐植物質が河川へ供給されていることが示唆された。また、酵素による分解により土壌フミン酸の $\Delta^{14}\text{C}$ 値が減少することも明らかになった。

キーワード：腐植物質、土壌、ダム底泥、有機物分解

1. 目的

陸域から海洋へ供給される溶存態および懸濁態有機物は、地球表層での炭素循環において重要な移行成分と考えられている。特に溶存態有機物の 40~80% を占める高分子電解質の有機酸である腐植物質（フミン酸、フルボ酸）は難分解性であり、炭素の貯蔵媒体と考えることが出来る。また、腐植物質は微量金属イオンとの錯形成能が高く、微量金属のキャリアとして作用し、陸域及び海洋沿岸域における生物地球化学的な反応に関与している。そのため、地球表層での物質循環に重要な役割を担っている溶存腐植物質の特徴、移行挙動及び起源を推定することが重要となる。

$\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ 値とを組み合わせた解析評価手法は、陸域での有機物の移行動態を検討するトレーサーとしての有効性が報告され、溶存有機物、腐植物質、懸濁態有機物に適用され始めた (Raymond and Bauer, 2001, Nagao et al., 2004, 2005 等)。

本研究では、平成 18 年度下期に筑後川河川水中から分離精製した溶存腐植物質（フミン酸、フルボ酸）の $\Delta^{14}\text{C}$ を測定し、流下方向に向けて中流から下流にかけて減少し、どの測点でもフミン酸<フルボ酸の関係が存在することを明らかにした。これらの変動要因を明らかにするため、平成 19 年度上期では、筑後川流域のダム湖底泥や上流の渓流水中の溶存腐植物質の $\Delta^{14}\text{C}$ を測定するとともに、起源の 1 つと考えられている土壌フミン酸の形態や有機物の分解の影響についても検討した。

2. 方法

試料の採取と腐植物質の分離精製

筑後川上流の渓流水中の溶存腐植物質は、2006 年 11 月に九州大学福岡演習林（針葉樹林帯）と佐賀県脊振山系（広葉樹林帯）において DAX-8 樹脂等を用いて分離した。DAX-8 樹脂に腐植物質を吸着させた後、水酸化ナトリウムで脱離させ、塩酸で pH 1 に調整し、沈殿するフミン酸と溶液に溶存するフルボ酸に分離した。フルボ酸は再度 DAX-8 樹脂に吸着させ、その他の有機物と分離し、陽イオン交換樹脂、浸透膜を用いて精製した。最終的には、真空凍結乾燥により粉末状の試料を得た。

土壌・ダム湖底泥腐植物質の分離精製は、IHSS 法に準じて行った。土壌フミン酸の逐次抽出は、ピロリン酸ナトリウムを用い、溶液の pH を 3, 5, 7, 9, 11, 13 に調製して抽出操作を行い、その後、常法に従い分離精製を行った。

腐植物質の分解実験

褐色森林土 A 層土壌（兵庫県神戸市花折山）と黒ボク土 A 層土壌（長野県菅平）から IHSS 法により土壌フミン酸を分離精製した。得られた土壌フミン酸をリン酸緩衝溶液に溶解させ、酵素液を添加した。花折土壌フミン酸では 20 日間、菅平土壌フミン酸では 60 日間反応させ、反応終了後に減圧乾固し分析用試料とした。

測定方法

C-14/C-12 の測定は、日本原子力研究開発機構むつ事業所の加速器質量分析計を使用した。測定した値は $\Delta^{14}\text{C} = (((\text{pMC}/100) - 1) \times 1000)$ として表した。

3. 研究成果

筑後川流域の腐植物質の特徴

筑後川流域腐植物質試料の測定結果は図 1 に示した。伊岐佐ダム及び有田ダム底泥のフミン酸、

フルボ酸の $\Delta^{14}\text{C}$ はいずれもプラスの値を示し、核実験以後の有機物により構成されていることが分かる。渓流水フルボ酸は中流域のフルボ酸と同程度の $\delta^{13}\text{C}$ であるが、中流域のフルボ酸に比べていずれも低い $\Delta^{14}\text{C}$ を示した。このことは、溪流から上流・中流に流下するまでに、比較的若いフルボ酸が流域から河川へ供給されていることが考えられる。

河川の腐植物質 $\Delta^{14}\text{C}$ の変動要因

河川水腐植物質の起源・特徴の違いと河川流域の土壌フミン酸の特徴を比較するため、抽出するアルカリ溶液のpHを変化させて抽出した6種類の土壌フミン酸の $\Delta^{14}\text{C}$ 及び $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。その結果、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は97.7~113‰、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は-27.1~-26.5‰とそれほど大きな変動は認められなかった。

酵素による土壌フミン酸の分解実験では、菅平土壌フミン酸では、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は実験前の-20.0‰から-19.2‰へ増加し、 $\Delta^{14}\text{C}$ では-227‰から-250‰へ減少した。また、兵庫県花折土壌フミン酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値は-27.3‰から-26.7‰、 $\Delta^{14}\text{C}$ では288‰から126‰と同様な変動傾向を示した。森林の表層土壌有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値が有機物の分解により増加することは既に報告されている。今回の結果は、それに伴い $\Delta^{14}\text{C}$ 値も変動することが明らかとなった。そのため、今後、土壌有機物・腐植物質の分解により分解しやすい画分の無機化・溶存有機物化を考慮する予定である。

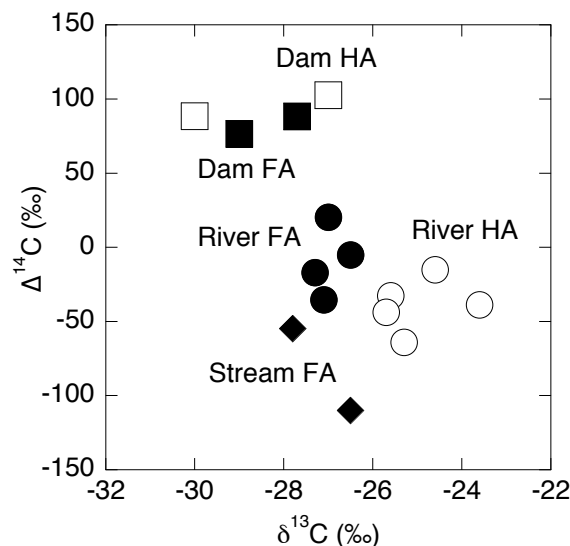


図1 筑後川河川水とダム湖底泥腐植物質の $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ との関係

4. 結論・考察

筑後川河川水腐植物質は、流域の土壌や水の供給経路等の特徴と関連しその特性が支配されていることが炭素同位体の観点より明らかとなった。

5. 引用(参照)文献等

- Raymond, P.A. and Bauer, J.E. (2001) Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean. *Nature*, 409, 1707-1717.
- Nagao, S., Aramaki, T., Fujitake, N., Matsunaga, T. (2004) Radiocarbon of dissolved humic substances in river waters from the Chernobyl area. *Nucl. Instr. Method Phys. Res. B*, 223-224, 848-853.
- Nagao, S., Usui, T., Yamamoto, M., Minagawa, M., Iwatsuki, T. and Noda, A. (2005) Combined use of $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values to trace transportation and deposition processes of terrestrial particulate organic matter in coastal marine environments. *Chem. Geol.*, 218, 63-72.