

## メタンハイドレート分解に伴う海洋溶存酸素減少への潜在的影響 Ocean oxygen depletion due to decomposition of submarine methane hydrate

山本 彬友<sup>1\*</sup>; 山中 康裕<sup>2</sup>; 岡 顕<sup>1</sup>; 阿部 彩子<sup>1</sup>  
YAMAMOTO, Akitomo<sup>1\*</sup>; YAMANAKA, Yasuhiro<sup>2</sup>; OKA, Akira<sup>1</sup>; ABE-OUCHI, Ayako<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 大気海洋研究所, <sup>2</sup> 北海道大学大学院 地球環境科学研究院

<sup>1</sup> Atmosphere and Ocean Research Institute, the University of Tokyo, <sup>2</sup> Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University

地球温暖化に伴う海水温上昇と成層化は数千年スケール溶存酸素の減少を引き起こし、海洋物質循環や海洋生物にとって大きな影響を与えると考えられている。一方、海水温上昇は堆積層中に存在するメタンハイドレートの分解を引き起こす。分解により生じたメタンガスが海底から放出された場合、海水中でのメタン酸化により溶存酸素の減少が加速されると考えられるが、これまでその影響についてはほとんど見積もられていない。本研究では気候モデルや海洋物質循環モデル、メタンハイドレートの分布を推定する堆積モデルを組み合わせ、温暖化によるメタンハイドレートの分解量と、メタン放出による溶存酸素の減少について見積もった。

気候モデルと堆積モデルの結果から大気二酸化炭素濃度が産業革命前の4倍になった場合、1万年以上かけて約1800GtC(現在の推定量の約70%)のメタンハイドレートが分解することが示された。メタンハイドレートの分解は水温上昇が大きい北極海と、インベントリーの多い太平洋で多くなる。

次に、海洋物質循環モデルに気候モデルで計算された水温と堆積モデルで計算されたメタン放出量を与え、溶存酸素の減少を計算した。水温上昇による酸素溶解度の低下は約3000年かけて全球の溶存酸素を約45 $\mu\text{mol/L}$ 減少させる。溶解度の低下に加えてメタン放出を与えた場合、更に最大で約15 $\mu\text{mol/L}$ 減少させ、メタン放出の効果は溶解度低下の約1/3程度である事が示された。

一方、脱窒や亜酸化窒素の生成が起きるとされる suboxic water ( $[\text{O}_2] < 5\mu\text{mol/L}$ ) や、高等生物の住めない hypoxic water ( $[\text{O}_2] < 60\mu\text{mol/L}$ ) の拡大について、メタン放出は溶解度低下と同じ程度の拡大を引き起こすことが示された。この大きな影響は、現在酸素濃度の低い太平洋で主にメタンハイドレートの分解が起きるためと考えられる。

本研究の結果から、水温上昇と海洋循環の変化に加えて、メタンハイドレート分解に伴うメタン放出も溶存酸素減少に大きな影響を与える可能性が示された。現在のメタンハイドレートの推定量、分布や分解により生じたメタンのうちの程度が海洋に放出されるかについては不確実性が大きい。溶存酸素や気候への推定を良くする為にも、これらについてのより良い理解が求められる。

キーワード: メタンハイドレート, 地球温暖化, 溶存酸素減少

Keywords: methane hydrate, global warming, ocean oxygen depletion

## 海水と鉱物とのリアルな反応連繫：サンゴ礁の生態 Real reactions of seawater and mineral matter: coral reef ecology

市川 和彦<sup>1\*</sup>; 服田 昌之<sup>2</sup>  
ICHIKAWA, Kazuhiko<sup>1\*</sup>; HATTA, Masayuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 前院地球環境科学院、北大, <sup>2</sup> 理学部生物学、お茶の水大学

<sup>1</sup> Grad. School Environmental Earth Sci., Hokkaido University, Sapporo,, <sup>2</sup> Grad. School Humanities and Sciences, Ochanomizu University,

We need to elucidate which marine calcifying organisms can carry out the actual fixation of atmospheric carbon dioxide or not. The carbon dioxide species dissolved into seawaters are starting material of reversible reaction between calcification and decalcification. In our bottom-up research the real enhanced skeleton formation was actually observed from individual primary corals to each tubular colony. The proton transfer in coral reef-building seawaters controls all reversible acid/base dissociation reactions (Chem. Eur. J. 2014, 20, 13656-13661\*). After the true real reactions among different chemical species in seawaters were identified on the basis of material energetics and biology of marine calcifying organisms, a reasonable overall reaction should be estimated as material balance. From our data of base/acid titration (Chem. Eur. J. 2007, 13, 10176-10181\*\*), light microscope observation and culture experiment\*) it was become clear that the enhanced skeleton production of each coral polyp skeleton and each colony is controlled by reversible reaction between calcification and decalcification,  $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$ . Here solubility product  $[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]$  is much larger than  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  for reversible equation  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3$ . Our idea\*) of proton dynamics demonstrated the increase of  $[\text{Ca}^{2+}]$ , and the decrease of major  $[\text{HCO}_3^-]$  and minor  $[\text{CO}_3^{2-}]$  with decreasing pH at a given  $P_{\text{CO}_2}$  and  $\sim 7.8 < \text{pH} < \sim 8.4$ . Thus stable variation of seawater pH over geological and laboratory timescales is actually real in reef-building seawaters under no anthropogenic influence on atmospheric carbon dioxide. \*) Suwa, Hatta and Ichikawa. \*\*) Ichikawa.

キーワード: 石灰化, 海の生き物, リアルな反応連繫, プロトンダイナミクス, 物質収支  
Keywords: Calcification, Marine organism, Real reactions, Proton dynamics, Material balance

## 親潮黒潮移行域における真核ピコ植物プランクトンの系統群組成 Phylogenetic composition of picophytoplankton in the Oyashio and Kuroshio transition regions

片岡 剛文<sup>1\*</sup>; 山口 晴代<sup>1</sup>; 桑田 晃<sup>2</sup>; 河地 正伸<sup>1</sup>

KATAOKA, Takafumi<sup>1\*</sup>; YAMAGUCHI, Haruyo<sup>1</sup>; KUWATA, Akira<sup>2</sup>; KAWACHI, Masanobu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所, <sup>2</sup> 東北区水産研究所

<sup>1</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>2</sup>Tohoku National Fisheries Research Institute

Eukaryotic picophytoplankton (less than 3  $\mu\text{m}$ ) is ecologically and biogeochemically significant component in the marine microbial food web. Recently, studies about marine microbial diversity have been accelerated using molecular techniques, but basic information of picophytoplankton about diversity is still limited because of (i) lacking the 18S rDNA data in public database and (ii) fragile trait of the cell preventing sample collection. In this study, we investigated the phylogenetic diversity of surface community in one of the productive region of Japan, Oyashio and Kuroshio transition region. For the spatiotemporal comparison, seawater samples were collected from four geographically different sites with seasonal replicates (five seasons): Oyashio, Oyashio — Kuroshio transition regions, and mouth and head of the Sendai Bay. In order to better analyze the picophytoplankton community, we applied an efficient approach based on pyrosequencing of the 18S rDNA amplicon using flowcytometry sorting of cryopreserved cells. From the cleaned 10,000 reads came from the sorted 2,500 cells, 90 — 120 operational taxonomic units (OTUs: 95% cut off) were observed in each site and dominated by three higher level taxonomic groups: Stramenopiles (31 — 43%), Alveolata (16 — 35%) and Rhizaria (7 — 12%). Of the total of 217 OTUs, 40 OTUs were common among sites, and those included 21 OTUs common among five seasons, indicating spatially and temporally widespread distributing OTUs in this area. On the other hand, 21 — 38 OTUs were detected only in a site, indicating the local population. Multivariate analyses of OTUs compositions showed seasonal change of the community in each site (nMDS) and showed that the compositions were grouped by seasons ( $p < 0.01$ ) rather than by geographical difference ( $p = 0.5$ ). Thus, the phylogenetic composition of picophytoplankton in the Oyashio — Kuroshio transition region were composed of widespread and local phylotypes, and dynamically changed among seasons.

キーワード: 真核ピコ植物プランクトン, フローサイトメトリ, パイロシーケンス, 18S rDNA, 時空間的分布, 親潮黒潮移行域

Keywords: Picophytoplankton, Flowcytometry, Pyrosequencing, 18S rDNA, Spatiotemporal distribution, Oyashio-Kuroshio transition region

## シアノバクテリア及び非シアノバクテリアによる窒素固定の基礎生産における寄与の違い

### Cyanobacterial and non-cyanobacterial nitrogen fixation play a different role on marine primary production

塩崎 拓平<sup>1\*</sup>; 児玉 武稔<sup>2</sup>; 橋濱 史典<sup>3</sup>; 浜崎 恒二<sup>1</sup>; 古谷 研<sup>2</sup>  
SHIOZAKI, Takuhei<sup>1\*</sup>; KODAMA, Taketoshi<sup>2</sup>; HASHIHAMA, Fuminori<sup>3</sup>; HAMASAKI, Koji<sup>1</sup>; FURUYA, Ken<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大気海洋研究所, <sup>2</sup> 東京大学大学院農学生命科学研究科, <sup>3</sup> 東京海洋大学海洋科学系

<sup>1</sup>The University of Tokyo, Atmosphere and Ocean Research Institute, <sup>2</sup>The University of Tokyo, Graduate School of Agricultural and Life Sciences, <sup>3</sup>Tokyo University of Marine Science and Technology, Department of Ocean Sciences

Marine primary production is limited by nitrogen availability, and it generally increases with new nitrogen input. The new nitrogen sources in the open ocean are nitrogen fixation and nitrate supplied from deep water. Due to the well-stratified condition in the tropical and subtropical oligotrophic region, nitrate input from deep water is little, and nitrogen fixation becomes important as new nitrogen source. Therefore, in theory, primary production would increase when nitrogen fixation becomes active in the oligotrophic region. In the South Pacific subtropical ocean, active nitrogen fixation occurs in both eastern and western region (Dekazemacker et al. 2013; Shiozaki et al., 2014). Meanwhile, satellite observations demonstrate that primary production is higher in the western region than in the eastern, suggesting that the contribution of nitrogen fixation to primary production would be different between the two regions.

In the present study, we examined primary production, nitrate-based production, and nitrogen fixation with accompanying measurements of nutrients and the diazotroph community in the eastern and western South Pacific subtropical ocean. In both regions, surface nitrate was depleted and nitrate-based production was similar. On the other hand, nitrogen fixation tended to be higher in the eastern region than in the western. Although primary production was elevated in the middle of western subtropical region where active nitrogen fixation occurred, it was not in the eastern region. These results indicated that nitrogen fixation did not enhance primary production in the eastern region. We quantified the *nifH* gene of three representative cyanobacterial diazotrophs, UCYN-A, UCYN-B, and *Trichodesmium* using a qPCR technique in both regions. In the western region, the three diazotrophs were widely distributed and abundant, that is, these three cyanobacterial diazotrophs played a key role in the nitrogen fixation. However, those abundances were nearly the detection limit of the analysis in the eastern region except some stations where abundance of UCYN-A was high, suggesting that non-cyanobacteria dominated the diazotrophs community in the eastern region. Therefore, the different contribution of nitrogen fixation to primary production was attributable to the diazotrophs community structure.

キーワード: 窒素固定, 基礎生産, *nifH* 遺伝子, 貧栄養海域

Keywords: nitrogen fixation, primary production, *nifH* gene, oligotrophic ocean

## 海洋中深層生態系における細菌群集が担う炭素循環過程 Microbial control of carbon flux in the meso- and bathypelagic zone

横川 太一<sup>1\*</sup>  
YOKOKAWA, Taichi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 愛媛大学沿岸環境科学研究センター

<sup>1</sup> Center for Marine Environmental Studies, Ehime University

海洋中深層生態系における炭素循環過程において細菌群集が中心的役割を果たしていることが明らかになってきた。北太平洋では、中深層における細菌生物量・生産量が粒子態有機炭素（POC）フラックスとの強い共役関係があることが明らかになっている。とくに、沈降する POC のほとんどが中深層に生息する細菌群集に利用されていると見積もられている。現在までに実施してきた広域観測（太平洋中央部の南北断面、北大西洋深層水流に沿った北半球断面、北太平洋外洋域）の結果、大洋スケールにおいて、細菌生物量・生産量は非常に大きく変動し、生物量に関しては、同一水深面において 2 桁、深度方向で 3 桁程度の変動幅があること。また、細菌生産量では、同一水深面において 3 桁、深度方向で 5 桁程度の変動がみられた。この変動要因として、太平洋では POC フラックスが大きく影響していること（Yokokawa et al. 2013 *Limnol Oceanogr*）、一方で、大西洋では水塊構造が強く影響を与えている傾向がみられている（De Corte et al. 2012 *ISME J*）。

これらの研究結果をあわせると、表層の基礎生産分布および水塊構造の特徴によって、中深層に異なった有機物場が形成されること、そして、それぞれの有機物場に応答して、細菌生物量・生産量の動態が制限されていると考えられる。この細菌群集の動態は、中深層生態系における炭素循環過程の制御に強く寄与していることが予測される。したがって、細菌生物量・生産量の時空間分布パターンの把握とその変動要因の解析は、全海洋規模での炭素循環過程の理解に重要である。

本発表では、細菌生物量・生産量の広域高解像度空間分布データを基にした細菌群集を介した炭素循環過程の解析結果に加え、中深層生態系における細菌群集が担う炭素循環過程に関する理解を深めるための測定手法に関して議論する。

キーワード: 細菌群集, 海洋炭素循環, 微生物海洋学

Keywords: prokaryotic community, carbon cycle, microbial oceanography

## インド洋酸素極小層内の底生微生物相と炭素・窒素循環 Benthic prokaryote community and their roles on biogeochemical cycles under the oxygen minimum zone

野牧 秀隆<sup>1\*</sup>; 布浦 拓郎<sup>1</sup>; 平井 美穂<sup>1</sup>; ジュリアーニ ジュリアーニ<sup>1</sup>; 高木 善弘<sup>1</sup>; 井上 健太郎<sup>2</sup>; 菅 寿美<sup>1</sup>

NOMAKI, Hidetaka<sup>1\*</sup>; NUNOURA, Takuro<sup>1</sup>; HIRAI, Miho<sup>1</sup>; JULIARNI, Juliarni<sup>1</sup>; TAKAKI, Yoshihiro<sup>1</sup>; INOUE, Kentaro<sup>2</sup>; SUGA, Hisami<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> 東京大学

<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>The University of Tokyo

We investigated the impacts of the oxygen minimum zone (OMZ) on the benthic prokaryotic communities and biogeochemical cycles off India. Surface sediments were collected from three sites; core of the OMZ (water depth of 530 m), lower part of the OMZ (water depth of 800 m), and lower boundary of the OMZ (water depth of 1150 m). Porewater nutrient concentrations, organic matter contents, and diversity and abundances of microbial SSU rRNA and their functional genes were examined using the sediment cores down to 10 cm depth. In situ experiments using <sup>13</sup>C-labeled bicarbonate were also carried out at the same stations to evaluate carbon fixation rates at each site. The results demonstrated variability of benthic microbial communities with different carbon fixation rate across oxygen gradient of the bottom water.

キーワード: 酸素極小層, 堆積物, 微生物, 窒素循環, 炭酸固定

Keywords: Oxygen minimum zone, sedimentary microbes, nitrogen cycle



## Characterizing the biological and microbial community dynamics in the coastal sea surface microlayer

## Characterizing the biological and microbial community dynamics in the coastal sea surface microlayer

WONG, Shu-kuan<sup>1\*</sup> ; SUZUKI, Shotaro<sup>1</sup> ; CUI, Yingshun<sup>1</sup> ; KANEKO, Ryo<sup>1</sup> ; KOGURE, Kazuhiro<sup>1</sup> ;  
HAMASAKI, Koji<sup>1</sup>

WONG, Shu-kuan<sup>1\*</sup> ; SUZUKI, Shotaro<sup>1</sup> ; CUI, Yingshun<sup>1</sup> ; KANEKO, Ryo<sup>1</sup> ; KOGURE, Kazuhiro<sup>1</sup> ;  
HAMASAKI, Koji<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Marine Microbiology, Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo

<sup>1</sup>Laboratory of Marine Microbiology, Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo

The sea surface microlayer is a thin surface film located at the interfacial point between the sea surface and the atmosphere. Compared to the underlying water (UW) below it, the SML is a unique but harsh environment; with elevated meteorological stresses and biologically and chemically enriched. Thus, it is widely recognized that the physical, chemical and biological processes in the SML are very different compared to UW even with just a few centimeters difference in depth. The proximity of this thin layer to the atmosphere also makes this layer highly dynamic and one of the most important layer to control the air-sea biogeochemical exchanges and climate-related processes. This biofilm-like thin layer with a depth of less than 1000  $\mu\text{m}$ , this layer have found to exist in most aquatic habitat and oceanic environments. This layer was found to be composed of hydrated gelatinous layer entangled in a matrix of dissolved organic matter composed mainly of transparent exopolymer particles (TEP). While few research have shown that the bacterial community in the SML possessed different functional genes compared to the underlying water others, in mesocosm experiments, have shown that bacterioneuston responded differently when introduced to experimentally-induced carbon dioxide loading scenarios in mesocosm experiments. However, little is still known about the microbial structure in this layer and their contribution towards the global biogeochemical cycles. In our research, bacteria community structure in the SML (bacterioneuston) at Aburatsubo Inlet, Misaki during summer and winter were examined using high throughput sequencing. In contrast to conditions in UW that remained constant throughout the sampling period, SML was highly dynamic with fluctuations in biological matter concentrations and bacterial communities. At times when the SML was enriched with biological matter and distinct bacterioneuston communities were formed. When the SML was enriched, rare bacterial groups including those that could play a role in biogeochemical cycles were more abundantly found in the SML and the diversity of these groups increased in proportion to the magnitude of biological matter enrichment in the SML.

キーワード: Surface microlayer, Microbial community structure, Biological enrichment

Keywords: Surface microlayer, Microbial community structure, Biological enrichment

## 西部北太平洋における天然海洋細菌群集および懸濁態有機物のアミノ酸組成 Amino acid composition of natural bacterial assemblages and particulate organic matter in the western North Pacific

高巢 裕之<sup>1\*</sup>; 宮島 利宏<sup>1</sup>; 永田 俊<sup>1</sup>  
TAKASU, Hiroyuki<sup>1\*</sup>; MIYAJIMA, Toshihiro<sup>1</sup>; NAGATA, Toshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大気海洋研究所

<sup>1</sup> Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo

Amino acid compositions were determined for natural marine bacterial assemblages (bacterium-size particles separated from other organisms and particles) and suspended particulate organic matter (POM) collected at subarctic and subtropical stations in the western North Pacific. We found that L-proline (L-Pro) content was remarkably high [38 - 57% of total hydrolysable amino acids (THAA)] in natural marine bacterial assemblages. These values were much higher than the corresponding values reported in the literature or those determined by ourselves for isolated bacterial strains (typical range, 4.3 - 8.8%). In POM, L-Pro content was low (<5% of THAA) in the upper layer (0 - 200 m), whereas it was high (24 - 26% of THAA) at the depth of 1000 m. Determination of enantiomeric amino acids in POM revealed that the ratio of D-/L- amino acids at the depth of 1000 m (0.054 - 0.061) was higher than that in the upper layer (0.012 - 0.039). These results confirm and add to the previous proposition that amino acid composition is systematically altered during bacterial reworking of marine organic matter, indicating that, in addition to the conventional indicator using enantiomeric amino acid ratio, L-Pro content can be a new indicator of the enrichment of POM by the organic matter derived from bacteria. Our results also underscore the importance of identifying bacterial constituents rich in L-Pro, which might play an important role in biochemical processes mediated by uncultured natural marine bacteria.

キーワード: 海洋細菌, アミノ酸, プロリン, 鏡像異性体, 懸濁態有機物

Keywords: marine bacteria, amino acids, proline, enantiomers, particulate organic matter



海洋溶存有機窒素の起源：アミノ酸窒素同位体組成分析からの制約  
Sources of dissolved organic nitrogen in the ocean indicated by nitrogen isotopic analysis of amino acids

山口 保彦<sup>1\*</sup>; Broek Taylor A. B.<sup>1</sup>; McCarthy Matthew D.<sup>1</sup>  
YAMAGUCHI, Yasuhiko T.<sup>1\*</sup>; BROEK, Taylor a. B.<sup>1</sup>; MCCARTHY, Matthew D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> カリフォルニア大学サンタクルーズ校

<sup>1</sup>University of California, Santa Cruz

Estimating sources of marine dissolved organic matter (DOM) is one of crucial steps for mechanistic understanding of marine biogeochemical cycles. Bacteria have been suggested as important sources of marine DOM, but nature of the source Bacteria (e.g., heterotrophic v.s. autotrophic) currently remains uncertain. While compound-specific isotope analysis of amino acids (CSI-AA) can be a powerful tool for elucidation of the source of marine DOM, it has been difficult due to the large analytical errors of CSI-AA associated with the complexity of marine DOM. Here we developed a new method for precise  $\delta^{15}\text{N-AA}$  analysis of marine DOM by coupling HPLC purification and GC-IRMS, and then applied the method to high-molecular-weight (HMW) DOM samples collected at the Gulf of Mexico and the North Pacific Subtropical Gyre.  $\delta^{15}\text{N-AA}$  values and patterns of the HMW-DOMs were significantly different between the surface and the mesopelagic depths, indicating that their sources are different. Especially, the  $\delta^{15}\text{N-AA}$  signatures of the mesopelagic HMW-DOMs suggest that they are product of resynthesis by heterotrophic Bacteria, rather than remnant of DOM produced by autotrophic Bacteria.

キーワード: 溶存有機物, 窒素循環, アミノ酸, 同位体, 北太平洋亜熱帯環流, メキシコ湾

Keywords: Dissolved Organic Matter, Nitrogen Cycle, Amino Acids, Isotopes, North Pacific Subtropical Gyre, Gulf of Mexico

## 炭素同位体比を用いた海藻の生育履歴の推定 Reconstructing the environmental history of macroalgae by the use of dual carbon isotope tracers

佐藤 菜央美<sup>1\*</sup>; 福田 秀樹<sup>1</sup>; 宮入 陽介<sup>1</sup>; 横山 祐典<sup>1</sup>; 永田 俊<sup>1</sup>  
SATO, Naomi<sup>1\*</sup>; FUKUDA, Hideki<sup>1</sup>; MIYAIRI, Yosuke<sup>1</sup>; YOKOYAMA, Yusuke<sup>1</sup>; NAGATA, Toshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大気海洋研究所

<sup>1</sup> Atmosphere and Ocean Research Institute, the University of Tokyo

三陸沖の黒潮・親潮域は、世界有数の漁場として知られる生産性の高い海域である。この三陸の沿岸に存在する内湾には、性質が大きく異なる黒潮系と親潮系の海水が季節的に変化しながら流入するという大きな特徴がある。特に顕著なのは冬季に見られる親潮系水の流入イベントである。このイベントは、湾内の環境（水温、栄養塩など）を劇的に変化させ、生物群集に対して大きな影響を及ぼすと考えられている。しかし、親潮流入イベントの規模やタイミングは経年的に大きく変動するため、湾内環境の変化に対する生物群集の生理的応答の実態については不明の点が多い。本研究では、三陸沿岸域に広く分布する底生一次生産者であり、養殖生物としても重要なワカメ (*Undaria pinnatifida*) を用い、個体に記録された放射性炭素同位体比 ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) と炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) を指標として、親潮流入イベントのタイミングの復元と、イベントに対するワカメの生理的応答を推定する新規手法の検討を試みた。ワカメの成長点は根元にあり、下方から上方に成長する。従って、中心の軸から左右対称に生じる側葉の形成時期は、頂部ほど古く、基部ほど新しい。今、側葉の  $\Delta^{14}\text{C}$  が、形成時期の溶存態無機炭素 (DIC) の  $\Delta^{14}\text{C}$  ( $\Delta^{14}\text{C-DIC}$ ) を反映すると仮定すれば、湾内が黒潮系の津軽暖流水 ( $\Delta^{14}\text{C-DIC}$  が高い) に満たされていた時期に形成された側葉の  $\Delta^{14}\text{C}$  は高く、一方、親潮系水 ( $\Delta^{14}\text{C-DIC}$  が低い) の流入後に形成された側葉の  $\Delta^{14}\text{C}$  は低くなると予想される。

岩手県大槌湾で栽培したワカメの各側葉の  $\Delta^{14}\text{C}$  と海流の流入状況の対応関係を調べた結果、予想通り、親潮の流入後に形成された側葉は、それ以前に形成された側葉に比べて  $\Delta^{14}\text{C}$  が顕著に低いことが示された。このことは、親潮流入イベントが、側葉  $\Delta^{14}\text{C}$  の葉序依存的な変動として記録されていた可能性を示唆する。一方、各側葉の  $\delta^{13}\text{C}$  は 4.7 ‰ の変動幅で大きく変化し、これは、津軽暖流水と親潮水の間での DIC の  $\delta^{13}\text{C}$  の変動幅 (0.22 ‰) を大きく上回った。このことから、側葉の  $\delta^{13}\text{C}$  は、ワカメの生理状態 (成長速度) の変化に伴う同位体分別効果の変動を反映したものと解釈された。側葉の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\Delta^{14}\text{C}$  の間に有意な負の相関がみられたことから、親潮水の流入に伴いワカメの成長速度が増加した可能性が示唆された。本手法は、親潮・黒潮域における海況変化の復元と、それに対する海藻の生理的応答を解明する有効な手段となることが期待される。

キーワード: 海藻, 放射性炭素同位体比, 炭素安定同位体比, 三陸沿岸, 親潮, 津軽暖流

Keywords: microalgae, radiocarbon, carbon stable isotope, Sanriku region, Oyashio, Tsugaru warm current

## 無機質量分析法を用いたマルチスケール元素イメージング Multi-scale elemental mapping analysis for biochemical tissue samples using laser ablation- ICP-mass spectrometry

平田 岳史<sup>1\*</sup>; 小原 聖也<sup>1</sup>; 向山 翔<sup>1</sup>; 服部 健太郎<sup>1</sup>; 坂田 周平<sup>1</sup>; 鈴木 敏弘<sup>2</sup>  
HIRATA, Takafumi<sup>1\*</sup>; OHARA, Seiya<sup>1</sup>; MUKOYAMA, Sho<sup>1</sup>; HATTORI, Kentaro<sup>1</sup>; SAKATA, Shuhei<sup>1</sup>;  
SUZUKI, Toshihiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 国立大学法人京都大学, <sup>2</sup> 国立大学法人東京工業大学  
<sup>1</sup>Kyoto University, <sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology

Laser ablation sampling technique combined with ICP-mass spectrometry (LA-ICPMS) has become one of the most sensitive and versatile analytical tool for elemental imaging for minerals, fossils or various biological tissue samples. Laser sampling under the atmospheric pressure conditions can provide high analytical capability to accept large-sized samples ranging from 10  $\mu\text{m}$  to 25 mm with the optimum spatial resolutions. With the 75  $\mu\text{m}$  laser beam, from major elements (e.g., C, Na or Ca) to trace-elements (e.g., Ni, Se or Mo) can be monitored. With newly developed square-shaped laser beam can provide flat sample surface even after the laser ablation. After the survey scan using the square-shaped laser pit, elemental imaging with high-spatial resolution can be achieved by the laser ablation using the 5 ? 10  $\mu\text{m}$  pit sizes without any additional sample preparation procedures. With the present analytical protocol, multiple elemental images with different spatial resolution can be obtained. Only the problem is that the determination of elemental concentrations from the sample. Element concentrations would be very important to estimate the absolute amount or rate of elemental metabolism within and among the organs. The quantitative elemental imaging, however, had been retarded by the heterogeneous sampling (variation in the sampling depth or volume), mainly due to the difference in the hardness or color of the samples. To overcome this, we have developed the soft-ablation sampling technique.

With the soft ablation technique, biochemical tissue samples, placed onto the glass substances, were preferentially ablated by the laser ablation under the highly controlled energy fluence (soft ablation). Hence, no laser ablation was made on the glass substrate, because the energy fluence employed for the laser ablation of the biochemical samples was significantly lower than the energy threshold for the glass materials. With the preferential and total ablation of only biochemical samples, we can manage to obtain the homogeneous depth and volume of the sampling.

To take a full advantage of the quantitative imagings, we have developed new software to obtain the imaging data from the repeated line profiling analysis. With the present software, possible correlation among the analytes can be easily evaluated from only the specific area, or lines. Moreover, possible contamination or secondary mixing of the elements can also be tested. Another advantage of the present software is to accept almost all the time-profiling information achieved by various analytical techniques. Analytical features achieved by the combination of the LA-ICPMS technique and the present software will be demonstrated.

Keywords: laser ablation, ICP-mass spectrometry, Elemental Mapping, Multiple Scale, New Software

## ベトナムにおける地下水のヒ素、マンガン、バリウム汚染とヒトの健康リスク Contamination by arsenic, manganese and barium in groundwater and human health risk in Vietnam

阿草 哲郎<sup>1\*</sup>; 國頭 恭<sup>2</sup>; 井上 英<sup>1</sup>; Minh Tu Binh<sup>3</sup>; Tue Nguyen Minh<sup>1</sup>; Ha Nguyen Ngoc<sup>4</sup>;  
Tu Nguyen Phuc Cam<sup>4</sup>; Trang Pham Thi Kim<sup>3</sup>; 高橋 真<sup>5</sup>; Tuyen Bui Cach<sup>6</sup>; Viet Pham Hung<sup>3</sup>;  
岩田 久人<sup>1</sup>; 田辺 信介<sup>1</sup>  
AGUSA, Tetsuro<sup>1\*</sup>; KUNITO, Takashi<sup>2</sup>; INOUE, Suguru<sup>1</sup>; MINH, Tu binh<sup>3</sup>; TUE, Nguyen minh<sup>1</sup>;  
HA, Nguyen ngoc<sup>4</sup>; TU, Nguyen phuc cam<sup>4</sup>; TRANG, Pham thi kim<sup>3</sup>; TAKAHASHI, Shin<sup>5</sup>; TUYEN, Bui cach<sup>6</sup>;  
VIET, Pham hung<sup>3</sup>; IWATA, Hisato<sup>1</sup>; TANABE, Shinsuke<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 愛媛大学沿岸環境科学研究センター, <sup>2</sup> 信州大学理学部, <sup>3</sup> Hanoi University of Science, Vietnam National University, Vietnam,  
<sup>4</sup> Faculty of Fisheries, Nong Lam University, Vietnam, <sup>5</sup> 愛媛大学農学部, <sup>6</sup> Research Institute for Biotechnology and Environment (RIBE), Nong Lam University, Vietnam  
<sup>1</sup> Center for Marine Environmental Studies (CMES), Ehime University, Japan, <sup>2</sup> Faculty of Science, Shinshu University, Japan,  
<sup>3</sup> Hanoi University of Science, Vietnam National University, Vietnam, <sup>4</sup> Faculty of Fisheries, Nong Lam University, Vietnam,  
<sup>5</sup> Faculty of Agriculture, Ehime University, Japan, <sup>6</sup> Research Institute for Biotechnology and Environment (RIBE), Nong Lam University, Vietnam

In this study, we investigated contamination by arsenic and other trace elements in groundwater and in the Red River and the Mekong River Deltas, Vietnam. In addition, we evaluated human health risk from consumption of the contaminated groundwater. Concentrations of arsenic in groundwater were in the range of  $<0.1 - 502 \mu\text{g/l}$ , with about 39% of these water samples exceeding WHO drinking water guideline of  $10 \mu\text{g/l}$ . Interestingly, 31% and 5% of groundwater samples had higher concentrations of manganese ( $400 \mu\text{g/l}$ ) and barium ( $700 \mu\text{g/l}$ ) than WHO guidelines for drinking water, respectively. Concentrations of arsenic, manganese and barium in hair of local residents were positively correlated with those in groundwater. Estimation using hazard quotient showed that about 43 % of groundwater samples have potential human health risks associated with intakes of these elements. These results suggest that people in these regions are exposed to arsenic, manganese and barium through the consumption of groundwater and hence potential health risks of these elements are of great concern for these local people.

## 野生生物の微量元素レベルを決める要因は何か？ What factors decide the trace element levels in wildlife ?

渡邊 泉<sup>1\*</sup>  
WATANABE, Izumi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東京農工大学  
<sup>1</sup>Tokyo Univ. Agricul. Tech.

野生生物の微量元素（重金属）濃度におけるバックグラウンド・レベルを把握することは、生態影響評価を行う上でも重要となる。つまり、野生生物の化学物質蓄積および感受性には種間差があることが知られ、特殊な超濃縮現象も知られている。これらの正確な把握なしには、生態系における化学物質の影響評価において、誤った結論を導き出してしまふ可能性がある。このルールは重金属類を含む微量元素にも当てはまる。むしろ、多くの元素で必須性が疑われる生体微量元素および重金属類においては、最適濃度範囲の変動によって、より複雑になることも予想される。

本報では、とくに野生動物体内の微量元素レベルに着目し、どのような要因が種の組織・器官における濃度を決定するか、幾つかのケースを用いて検討した結果を報告する。それらは、餌生物に代表される生息環境の微量元素レベルに加え、種および分類グループがもつ特異性や、行動や生理が影響を受ける生息環境の要因、元素間関係なども関与している可能性を示唆している。

このような野生生物における微量元素蓄積の正確な把握は、生態影響評価の分野のみならず、生物の“化学進化”解明にも新しいヒントをもたらす可能性がある。つまり、生物と環境の相互作用のみならず、生物進化の本質にも迫れる可能性も期待され、今後の本分野における野心的な展開が期待される。

キーワード: 微量元素, 重金属類, 野生生物, 種特異性, 元素特異性

Keywords: trace elements, heavy metals, wildlife, species specific accumulation, element specific accumulation



## タイワンリス (*Callosciurus erythraeus*) の肝臓における特異的な銅蓄積現象 Specific copper accumulation in liver of Formosan squirrel (*Callosciurus erythraeus*)

鈴木 美成<sup>1\*</sup>; 渡邊 泉<sup>2</sup>  
SUZUKI, Yoshinari<sup>1\*</sup>; WATANABE, Izumi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 島根大学生物資源科学部, <sup>2</sup> 東京農工大学大学院農学研究院

<sup>1</sup>Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, <sup>2</sup>Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology

【目的】銅(Cu)は必須元素であり、肝臓はCu代謝にとって重要な器官である。Cuの代謝異常障害としてWilson病(WD)が知られている。WDは肝臓でのATP7B異常のため、血中および胆汁へのCu排泄が阻害される。その結果、血中ではCu欠乏、肝臓ではCu過剰状態となり肝炎・肝癌を発症する。また、ベドリントンテリア(BT)ではATP7Bに異常がないが、COMMD1というATP7Bと協力して胆汁へのCu排泄に関与するタンパク質に異常があるため、肝臓中にCuが蓄積する。

これまで我々は、日本および台湾各地で捕獲した野生のタイワンリスが平均で420 µg/wet gと高濃度のCuを肝臓に蓄積していることを報告し、環境要因でないことを明らかにした。<sup>1,2)</sup> 本報では、本種の毒性影響評価に加えて、HPLC-ICP MS法を用いて本種におけるCuの細胞内分布を明らかにし、蓄積過程について検討を行った。

【試料と方法】2001年から2006年に神奈川県鎌倉市で捕獲したタイワンリス(*Callosciurus erythraeus*) 37検体より、肝臓、血清および胆汁を採取し分析まで-80℃で保管した。また、肝臓の一部はホルマリンに保存しヘマトキシリン・エオシン(HE)染色による組織検査を行った。血清中ALT, AST, Cpの酵素活性は吸光度法を用いて測定した。肝臓は窒素気流下でホモジナイズし、105,000×g、4℃において60分間の超遠心分離により不溶性および可溶性画分に分離した。各画分および血清・胆汁は硝酸-過塩素酸混液による湿式灰化の後、ICP-MS(HP-7500, Agilent, Japan)にてCu、亜鉛およびカドミウム濃度を測定した。また、肝可溶性画分および血清はゲルカラム(Develosil 100Diol-5, 8.0×300 mm, 8.0×35 mm ガードカラム付き; Nomura Chemical, Tokyo)と100mM酢酸アンモニウム緩衝液(pH 6.5, 25℃)を用いたHPLC-ICP MSにより金属タンパク質の分析を行った。

【結果と考察】供試した肝臓中Cu濃度は6.3~1740 µg/g(湿重あたり)であった。HE染色の結果、肝臓では黄褐色の沈着を伴う空泡性変性が認められたが、これらは可逆的な変性であり、黄疸・肝肥大等の肉眼的な解剖学的変化は認められず、肝臓中Cu濃度との関連も認められなかった。さらに、肝障害のマーカーとなる血中AST, ALT活性も肝臓中Cu濃度による増加は認められなかった。これらのことから、本種においては、Cuを無毒化するメカニズムがあることが示唆された。

一般に、肝臓に蓄積したCuは細胞質に局在するタンパク質であるMTに捕捉されることで無毒化されており、LECラットやBTで蓄積したCuはおもにMTに結合した状態で存在している。そこで、本種の肝臓中MTに着目し解析を行った。肝臓中のCu濃度が100 µg/gを越える試料では、60%のCuが不溶性画分に存在した。また、HPLC-ICP MS分析により、肝臓中Cu濃度が高くなるに伴いMTに結合したCu量が増加したが、蓄積したCuはMTよりも可溶性の高分子蛋白質に分布することが分かった。以上の結果から、肝臓に取込まれたCuはまずMTと結合するが肝臓中のCu量が増えるとMTよりも可溶性の高分子蛋白質や不溶性の画分に多く分布することが明らかとなった。

肝臓からのCu排泄経路である血清および胆汁中Cu濃度を測定したところ、血清中セルロプラスミン(Cp)へ活性は低いもののCpへのCu供給は行われていた。さらに、胆汁へのCu排泄も行われていることも確認された。以上のことから、タイワンリスではLECラットやBTとは異なる蓄積機構が存在すると考えられ、蓄積したCuは細胞質のMT以外の成分に結合することが明らかとなった。

### 【引用文献】

1. Suzuki *et al.*, *Chemosphere*, **64**, 1296-1310 (2006).
2. Suzuki *et al.*, *Chemosphere*, **68**, 1270-1279 (2007).

キーワード: タイワンリス, 銅蓄積, 銅代謝, 種特異性, メタロチオネイン, セルロプラスミン

Keywords: Formosan squirrel, copper accumulation, copper homeostasis, species-specific, metallothionein, ceruloplasmin



## 微量元素を利用したスカシバガ類の発生地推定と外来種スグリコスカシバの分布拡大様式

### Estimating the Natal Sites of Clearwing Moths by using Trace Elements and the Invasive Pattern of Currant Clearwing Moth

工藤 誠也<sup>1\*</sup>; 渡邊 泉<sup>2</sup>; 東 信行<sup>1</sup>

KUDO, Seiya<sup>1\*</sup>; WATANABE, Izumi<sup>2</sup>; AZUMA, Nobuyuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 弘前大学農学生命科学部, <sup>2</sup> 東京農工大学大学院農学研究院

<sup>1</sup>Faculty of Agriculture and Life Science, Hirosaki University, <sup>2</sup>Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology

Some species of clearwing moths (Lepidoptera: Sesiidae) are known as destructive pests. For example, *Glossospehia romanovi* is a pest of a grape tree. *Sesia yezoensis* is also observed in the same area as the previous species, but it is not a pest because its host plants are not fruit trees but willows. The currant clearwing moth *Synanthedon tipuliformis* has known as a pest of red and black currants. It was originally confined to Europe, but was introduced to Australia, New Zealand, USA and Japan along with the spread of the currant cultivation. In Japan, this species was firstly recorded from Hokkaido Island in 2008 and also found in the northern and central parts of Honshu Island within a few years. We estimated their natal sites using the elements in their bodies as tracers and evaluated their adult dispersal patterns. These are important information for the pest control and preventing to spread the invasive species.

By using ICP-MS (Agilent, 7500cx), levels of various trace elements were determined in bodies of clearwing moths (*Glossospehia romanovi*, *Sesia yezoensis* and *Synanthedon tipuliformis*) collected from Aomori and Akita Prefectures in northern Japan.

The 4 element (Ni, Zn, Sn, and Pb) levels of *G. romanovi* in the vineyards were markedly higher than those in the non-vineyard areas, and the two groups could be clearly discriminated by these element levels. These elements might be introduced by the past and/or present agricultural managements, the exhaust gas of vehicles, and so on. Moreover, we could estimate their natal sites locally by multiple statistical analysis, and an individual which had apparently migrated from the non-vineyard area to the vineyard were detected. However, in the case of *S. yezoensis*, the differences between their natal sites were indistinct. This was probably because the host plants of this species were various willows (family Salicaceae). The differences between their natal sites might be masked with the differences between plants on which they had fed. These results suggested that the discrimination method using the trace elements were used effectively for stenophagous species such as *G. romanovi* rather than euryphagous species.

We could also discriminate between the currant clearwing moths in the each sampling sites by using the trace elements. Then, there might be no individual which had immigrated from another sites in spite of the short distances between the sampling sites (about 1.4 - 2.7 km). Therefore, it was considered that this species did not have high dispersal potential and the rapid invasion was caused by artificial import of its larvae with currant trees.

キーワード: 移動分散, 外来種, スカシバガ, 重金属, ICP-MS

Keywords: migration, invasive species, clearwing moth, heavy metal, ICP-MS

## ザンビア共和国カブエ市の鉛・亜鉛鋳床地域の子供における血中鉛濃度の調査 Lead (Pb) poisoning in children from townships around an extensive lead-zinc mine in Kabwe, the Republic of Zambia

中山 翔太<sup>1\*</sup>; ヤベ ジョン<sup>2</sup>; 池中 良徳<sup>1</sup>; ベイエネ ヤレド<sup>1</sup>; ボーティサム ネスタ<sup>1</sup>;  
オロスラーニュ バラージュ<sup>1</sup>; ムザンド カアンプウェ<sup>2</sup>; チョーンゴ ケネディ<sup>2</sup>; ムウェネ アーロン<sup>2</sup>;  
カバロ アベル<sup>3</sup>; 水川 葉月<sup>1</sup>; 石塚 真由美<sup>1</sup>  
NAKAYAMA, Shouta<sup>1\*</sup>; YABE, John<sup>2</sup>; IKENAKA, Yoshinori<sup>1</sup>; BEYENE, Yared<sup>1</sup>; BORTEY-SAM, Nesta<sup>1</sup>;  
OROSZLANY, Balazs<sup>1</sup>; MUZANDU, Kaampwe<sup>2</sup>; CHOONGO, Kennedy<sup>2</sup>; MWEENE, Aaron<sup>2</sup>; KABALO, Abel<sup>3</sup>;  
MIZUKAWA, Hazuki<sup>1</sup>; ISHIZUKA, Mayumi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院獣医学研究科, <sup>2</sup> ザンビア大学獣医学部, <sup>3</sup> 保健省カブエ地区オフィス

<sup>1</sup>Graduate School of Veterinary Medicine, Hokkaido University, <sup>2</sup>School of Veterinary Medicine, University of Zambia, <sup>3</sup>Kabwe District Health Office, Ministry of Health

Childhood lead (Pb) poisoning is a serious public health concern worldwide. Young children under the age of 7 years are particularly vulnerable to Pb poisoning because of behavioral factors, such as frequent hand-to-mouth activities and biological factors including greater gastrointestinal absorption compared to adults and developing neurological systems. Lead exposure among children is associated with developmental abnormalities including impaired cognitive function, reduced intelligence, impaired hearing and reduced stature.

In Kabwe, Zambia, the capital of Central Province, extensive contamination of Pb in soils, wild rats as well as offal of cattle and chicken in townships in the vicinity of a lead-zinc mine has been reported and poses a serious health risk to children in these townships. We have previously reported that the concentrations of Pb (9-51188 mg/kg) in Kabwe soil (n=101) were much higher than benchmark values. Pb levels in tissues of Kabwe cattle were higher than those in other Zambian towns. Moreover, mean concentrations of Pb exceeded maximum levels for human consumption in some organs including muscle in free-range chickens, in contrast to low levels in broiler chickens, suggesting Pb exposure. Therefore, this study investigated blood lead levels (BLLs) in children in townships around the Pb-Zn mine in Kabwe and to identify children with BLLs that require medical intervention so as to mitigate the toxic effects of Pb.

The study was approved by the University of Zambia Research Ethics Committee and the Ministry of Health, Zambia. After informed and written consent was obtained from the parents or guardians, blood samples up to 3 mL (17 samples at Chowa, 100 samples at Kasanda and 129 samples at Makululu) were collected by qualified laboratory technicians from the children at clinics in the study areas. For each child, data on the age, sex and residential area were recorded. The blood samples were promptly transferred and stored at the laboratory of the Kabwe District Health Offices. The samples were transported to Japan and analyzed for Pb concentrations by ICP-MS.

Almost all of the sampled children in the current study had indications of Pb poisoning, with BLLs exceeding 5 microgram/dL. Children in these areas could be at serious risk of Pb toxicity as 18% of the sampled children in Chowa, 57% (Kasanda) and 25% (Makululu) had BLLs exceeding 65 microgram/dL. Eight children had BLLs exceeding 150 microgram/dL with the maximum being 427.8 microgram/dL. When children were grouped according to age, younger children between the ages of 0-3 years accumulated higher BLLs than their older counterparts (4-7 years). Significant negative correlation between age and BLLs supported this finding. This study demonstrated that childhood Pb poisoning in Kabwe is among the highest in the world. Although clinical cases and deaths due to Pb poisoning among children in Kabwe are rare, these findings indicate that more studies are needed to establish the health effects of Pb poisoning in children exposed to Pb pollution in townships around the Pb-Zn mine in Kabwe.

Given that Pb poisoning among children in Kabwe was extensive, it is recommended that chelation therapy be commenced in the children with BLL exceeding 45 microgram/dL prior to the onset of symptoms to reduce morbidity and prevent mortality in the affected children. This can be achieved for each child by devising and implementing an individualized plan of follow-up, especially for those children with extremely high BLLs.

キーワード: ザンビア, カブエ, 鉛, 子供, 鋳床

Keywords: Zambia, Kabwe, Lead, Children, Mining

## ホタテ養殖による内水湾からの元素除去 Elimination of the heavy metals from coastal water by scallop cultivation

東 信行<sup>1\*</sup>; 岩崎 知子<sup>1</sup>; 工藤 誠也<sup>1</sup>; 井上 博元<sup>2</sup>; 野田 香織<sup>3</sup>; 渡邊 泉<sup>4</sup>  
AZUMA, Nobuyuki<sup>1\*</sup>; IWASAKI, Chiko<sup>1</sup>; KUDO, Seiya<sup>1</sup>; INOUE, Hiromoto<sup>2</sup>; NODA, Kaori<sup>3</sup>;  
WATANABE, Izumi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 弘前大学農学生命科学部, <sup>2</sup> 岩手大学大学院連合農学研究科, <sup>3</sup> 弘前大学理工学部, <sup>4</sup> 東京農工大学大学院農学研究院  
<sup>1</sup>Faculty of Agriculture and Life Science, Hirosaki University, <sup>2</sup>The United Graduate School of Agricultural Sciences, Iwate University, <sup>3</sup>Faculty of Science and Technology, Hirosaki University, <sup>4</sup>Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology

Mutsu Bay in northern Japan is a semi-enclosed shallow water basin connected to Tsugaru channel between the Sea of Japan and Pacific Ocean. The problem of seawater eutrophication has not been appeared in Mutsu Bay because the human population density around the bay is relatively low. However, Mutsu Bay is one of Japan's most famous areas for the scallop cultivation, and about 100,000 tons of the scallops which took up inorganic substances in seawater are landed every year. For example, it is known that the mid-gut glands of scallops accumulate high levels of cadmium. We determined the nitrogen and carbon stable isotope ratios and the trace element concentrations of fish and measured the material cycles in Mutsu Bay and the Sea of Japan.

The Japanese whiting *Sillago japonica* were collected from the coastal areas (Mutsu Bay: 7 sites, the Sea of Japan: 10 sites) of Aomori Prefecture, northern Japan, in 2012 and 2013. We determined the nitrogen and carbon stable isotope ratios of their muscles by DELTA-plus Isotope Ratio Mass Spectrometer coupled with NC2500 Elemental Analyzer (Thermo Fisher Scientific), the levels of 25 elements (Li, Mg, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi) in their livers by ICP-MS (Agilent, 7500cx), and the mercury levels in their livers by the cold vapor technique with an automatic mercury analyzer (Nippon Instruments Corporation, RA-3220A).

The carbon stable isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of Mutsu Bay specimens were higher than those of the Sea of Japan specimens. The nitrogen stable isotope ratios ( $\delta^{15}\text{N}$ ) were not different in most of the sampling sites, but the ratios were obviously higher in the particular site of Mutsu Bay. It was considered that this phenomenon was locally caused by the unnatural nitrogen supply.

Moreover, the levels of 15 elements (Li, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Hg, Pb) in the livers of Mutsu Bay specimens were significantly lower ( $p < 0.01$ ,  $U$  test) than those in the Sea of Japan specimens. Especially, the levels of cadmium and mercury for  $\delta^{15}\text{N}$  values were obviously low in the Mutsu Bay specimens. This result suggested that some elements such as cadmium were brought out from Mutsu Bay by the landing of cultured scallops.

In Iwasaki fishing port (one of the sampling sites in the Sea of Japan), the levels of 8 elements (V, Fe, Co, Cu, Ga, Cd, Hg, Pb) of the specimens captured in 2012 were significantly higher ( $p < 0.01$ ,  $U$  test) than those in 2013. In March 2012, a cargo ship was stranded nearby Iwasaki fishing port, and the oil spilled into the ocean.

キーワード: 必須微量元素, 安定同位体, シロギス, ホタテガイ, 元素除去

Keywords: essential trace element, stable isotope, Japanese whiting, Japanese scallop, element elimination

## Spatial distributions of REE, heavy metals and oxygen isotope of phosphate in the Yasu river, Shiga, Japan

### Spatial distributions of REE, heavy metals and oxygen isotope of phosphate in the Yasu river, Shiga, Japan

Cid Abigail<sup>1\*</sup>; Song Uham<sup>7</sup>; 陀安 一郎<sup>1</sup>; 岡野 淳一<sup>2</sup>; 富樫 博幸<sup>3</sup>; 石川 尚人<sup>6</sup>; 村上 綾<sup>2</sup>; 林 拓矢<sup>5</sup>; 岩田 智也<sup>5</sup>; 尾坂 兼一<sup>4</sup>; 中野 伸一<sup>2</sup>; 奥田 昇<sup>1</sup>  
CID, Abigail<sup>1\*</sup>; SONG, Uham<sup>7</sup>; TAYASU, Ichiro<sup>1</sup>; OKANO, Jun-ichi<sup>2</sup>; TOGASHI, Hiroyuki<sup>3</sup>; ISHIKAWA, Naoto F.<sup>6</sup>; MURAKAMI, Aya<sup>2</sup>; HAYASHI, Takuya<sup>5</sup>; IWATA, Tomoya<sup>5</sup>; OSAKA, Ken'ichi<sup>4</sup>; NAKANO, Shin-ichi<sup>2</sup>; OKUDA, Noboru<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 総合地球環境学研究所, <sup>2</sup> 京都大学生態学研究センター, <sup>3</sup> 京都大学フィールド科学教育研究センター, <sup>4</sup> 滋賀県立大学, <sup>5</sup> 山梨大学生命環境学部, <sup>6</sup> 海洋研究開発機構, <sup>7</sup> 済州大学校

<sup>1</sup>Research Institute for Humanity and Nature, <sup>2</sup>Ctr Ecol Res, Kyoto Univ, <sup>3</sup>Field Sci Educ Res Ctr, Kyoto Univ, <sup>4</sup>Univ Shiga Pref, <sup>5</sup>Faculty of Life and Envi Sci, Univ Yamanashi, <sup>6</sup>JAMSTEC, <sup>7</sup>Jeju Nat Univ

#### Introduction

Yasu river is the largest river that flows through the Lake Biwa. The Lake Biwa is the largest freshwater lake in Japan. The land use pattern within the Yasu river system has been gradually changing since 1960s. This study reports the spatial distribution of rare earth elements (REE), heavy metals and oxygen isotope of phosphate ( $\delta^{18}\text{O}_p$ ) in the Yasu river to give insights on the surface geological processes in the river.

#### Methodology

Surface river water samples were collected from 66 sites in the Yasu river on October 2012 with acid-cleaned polyethylene bottles. Nitric acid was added to the filtered sample to make 2% solution and elements were directly analysed using Agilent 7500cx inductive couple plasma mass spectrometer. Dissolved inorganic phosphate from selected sites were extracted and converted to silver phosphate. Oxygen isotope analysis of these silver phosphate samples were performed using a thermal conversion elemental analyzer coupled to a continuous flow isotope ratio mass spectrometer via a helium stream.

#### Results and Discussion

There were no direct correlations among land use pattern, nutrients and elemental concentration. The concentrations of REE and heavy metals were generally constant throughout the Yasu river system. However, the concentrations of some elements, such as Na, Ca, Y and Sn, were high in urban areas but not always on the same site. The elemental concentrations of water from the mouth of Lake Biwa were similar to the average concentrations all over the Yasu river system. On the other hand, river waters showed a marked variation in their  $\delta^{18}\text{O}_p$  among sites within the river. Significant differences were also detected in the  $\delta^{18}\text{O}_p$  among a variety of potential P sources, showing this technique is applicable to trace P sources in the river ecosystems.

Keywords: rare earth elements, Yasu river, Land use, oxygen isotopes of phosphate, metals, geological cycling

Effects of environmental factors on production of dissolved N<sub>2</sub>-a product of denitrification. A case study in Tama River  
Effects of environmental factors on production of dissolved N<sub>2</sub>-a product of denitrification. A case study in Tama River

NGUYEN CONG, Thuan<sup>1\*</sup>; KOBAYASHI, Keisuke<sup>1</sup>; YANO, Midori<sup>1</sup>; MAKABE, Akiko<sup>1</sup>  
NGUYEN CONG, Thuan<sup>1\*</sup>; KOBAYASHI, Keisuke<sup>1</sup>; YANO, Midori<sup>1</sup>; MAKABE, Akiko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

<sup>1</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

In aquatic ecosystems, denitrification, the nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) reduction to dinitrogen gas (N<sub>2</sub>), is considered as the important process to remove nitrogen to improve water quality. However, the denitrification also contributes to the emission of N<sub>2</sub>O – a greenhouse gas. Many studies of N<sub>2</sub> production in river were conducted to estimate the removal of nitrogen under natural condition via the denitrification. To gain more information of key factors for the N<sub>2</sub> production, we explore the relationships between dissolved N<sub>2</sub> and environmental factors in Tama River.

Water samples in Tama River from eight stations (from stn 1 near the mouth of the Tama River (in Kawasaki City) to stn 8 – Mid-Tama River (in Ohme City)) were collected on 13th November, 2014. Environmental parameters as temperature, pH, EC, concentrations of DO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, DIN, DON, TDN, TOC were analyzed. Dissolved nitrogen gases through N<sub>2</sub>/Ar ratios were analyzed by Membrane Inlet Mass Spectrometer (MIMS) system.

Types of the river water were divided two groups. Upstream stations (stn 6 to 8) located in Mid-Tama River showed low concentrations (TDN: 51.36 – 78.09 μM/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 0.26 – 1.78 μM/L, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: 0.24 – 0.47 μM/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 45.33 – 67.84 μM/L, DON: 3.94 – 11.35 μM/L). Downstream stations (stn 1 to 5) showed high concentrations (TDN: 261.63 – 590.75 μM/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 5.23 – 155.87 μM/L, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: 5.53 – 22.08 μM/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 185.93 – 403.00 μM/L, DON: 14.56 – 64.09 μM/L). Nitrate dominated and accounted for 90.8 ± 11.7% of DIN, 82.4 ± 11.8% of TDN. Station 2 had the highest concentrations of nitrogen compounds except NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations. Water quality of this site was affected by sewage of plants which were in upper near this site. TOC values were also divided two groups as groups of nitrogen compounds (0.41 – 0.50 mg/L for upstream stations, while 1.71 – 2.21 mg/L for downstream stations).

Measured average N<sub>2</sub>/Ar ratio (37.36 ± 0.45) was lower than the theoretical average N<sub>2</sub>/Ar ratio (38.05 ± 0.25). Unfortunately remarkable excess in N<sub>2</sub>/Ar was not observed in our samples. We will present our preliminary isotopic results on NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and TDN in the presentation to discuss the occurrence of denitrification in the presentation.



## 霞ヶ浦の懸濁物に含まれる有機態リン化合物の動態について Behavior of organic phosphorus compounds in Lake Kasumigaura, Japan: A <sup>31</sup>P nuclear magnetic resonance spectroscopy study

篠原 隆一郎<sup>1\*</sup>; 今井 章雄<sup>1</sup>; 富岡 典子<sup>1</sup>; 高津 文人<sup>1</sup>; 小松 一弘<sup>1</sup>; 佐藤 貴之<sup>1</sup>; 佐野 友春<sup>1</sup>;  
三浦 真吾<sup>1</sup>; 霜鳥 孝一<sup>1</sup>  
SHINOHARA, Ryuichiro<sup>1\*</sup>; IMAI, Akio<sup>1</sup>; TOMIOKA, Noriko<sup>1</sup>; KOHZU, Ayato<sup>1</sup>; KOMATSU, Kazuhiro<sup>1</sup>;  
SATOU, Takayuki<sup>1</sup>; SANO, Tomoharu<sup>1</sup>; MIURA, Shingo<sup>1</sup>; SHIMOTORI, Koichi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup> National Institute for Environmental Studies

### 1. はじめに

リンは水生生物にとって、必須の栄養素である一方で、富栄養化の原因物質でもある。以前からその重要性は認識されていたものの、水中に含まれるリン化合物の形態についての情報は乏しい。

近年、核磁気共鳴装置 (<sup>31</sup>P NMR) を用いることにより、リンの形態、特に有機態リンの化合物形態を分析することが可能となってきた。本方法を用いることにより、DNA, RNA, リン脂質などが定量できる。浅い富栄養化した湖沼では植物プランクトンの一次生産が主要な生物生産であると考えられるが、湖沼の表層水中におけるリンの動態、特に核酸に含まれるリン (RNA-P, DNA-P) の動態は明らかにされていない。

そこで本研究は <sup>31</sup>P NMR を用いた手法を用いて、表層水懸濁物の RNA-P, DNA-P を定量し、懸濁態有機炭素量 (POC) や chlorophyll a 量との比較を行ったものである。本研究の目的は、核酸に含まれるリンの量を明らかにし、それらと一次生産量との関係を明らかにすることである。

### 2. 研究方法

#### 2.1. 観測方法

霞ヶ浦臨湖実験施設付近の防波堤において、2011年～2012年の夏季に合計23回の観測を行った。防波堤にて20L程度の採水を行い、それを実験室に持ち帰り、ろ過を行った。<sup>31</sup>P NMRを用いた分析に使用するサンプルについては、10LをGF/Fガラス繊維濾紙上(0.7 μm)に吸引ろ過したものを用いた。また、chlorophyll a, POCなどの分析のために、GF/Fフィルターを用いて200ml程度のろ過を行った。

#### 2.2. 分析方法

<sup>31</sup>P NMRを用いた分析については、Cade-Menun (1995) に準じて行った。10L分の懸濁粒子を含んだ濾紙を、NaOH (0.25 mol L<sup>-1</sup>), EDTA (0.05 mol L<sup>-1</sup>) を含んだ溶液を用いて4時間抽出した。その抽出液をただちに凍結乾燥させた。凍結乾燥後の粉末状の物質を再度NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>), D<sub>2</sub>O を含んだ溶液で再溶解させ、NMRを用いて分析を行った。NMRの詳細な分析条件設定についてはShinohara et al. (2012) を参照されたい。NMRで定量されたリン化合物について、波形分離法を用いてRNA-Pなどを分離・定量した。

POCに関しては1 mol L<sup>-1</sup>の塩酸を用いて脱無機炭酸処理をした後、CNコーダー(Yanako)を用いて分析を行った。chlorophyll aの分析については、濾紙を100%メタノールに一昼夜浸けた後、ユネスコ法を用いて測定した。

### 3. 結果と考察

NaOH-EDTAで抽出されたリンは、懸濁態リンに対して、平均して約50%程度の抽出率であった。NMRを用いて分析した結果、有機態リンは、NaOH-EDTA抽出態のうち、約57%を占めており、主に、RNA-P, DNA-P, リン脂質が含まれていた。無機態リンとしては、オルトリン酸、ピロリン酸などが含まれており、平均して約43%程度であった。DNA-P, RNA-Pに含まれるリンは有機態リンのほとんどを占めており、これらのリンのプールが懸濁物質中では重要であろうと推察された。とりわけ、RNA-Pは、DNA-Pより平均して3倍程度存在しており、RNA-Pの変動はDNA-Pより大きく変動していた。

RNA-PはPOC濃度と有意な正の相関を示しており、その変動は炭素量に大きく依存していることが明らかになった。それに対して、DNA-PはPOCやchlorophyll aと明瞭な関係性が見られなかった。これはDNA-Pが二つの過程によって生成されると考えると説明できる。

過程1は、DNA-P含有量が少ない植物プランクトンの枯死・バクテリアによる分解に伴ってDNA-Pが増加するプロセスである。これは、植物プランクトンが分解されるとDNA-Pが増加するという報告に一致する。過程2は、DNA-P含有量が多い植物プランクトンの増加に伴ってDNA-Pが増加するプロセスである。DNA含有量は植物プランクトンの種類によって異なるという報告がある。本研究では植物プランクトンの種類別に含まれるDNA-P量の把握は行っていないが、これについては今後の課題である。



MIS26-21

会場:104

時間:5月28日 15:45-16:00

本研究では、植物プランクトン・有機炭素量と、核酸に含まれるリンの濃度との比較検討を行い、RNA-P, DNA-Pで異なる変動を示すことが明らかになった。これまで、それぞれのリンについての形態変化は計測されてきたものの、核酸に含まれるリンと、水中における一次生産との関係は明らかにされてこなかった。植物プランクトンの季節性や、河川からの栄養塩負荷などとの関連を明らかにすることが今後の課題である。

Shinohara, R.; Imai, A.; Kawasaki, N.; Komatsu, K.; Kohzu, A.; Miura, S.; Sano, T.; Satou, T.; Tomioka, N., Biogenic phosphorus compounds in sediment and suspended particles in a shallow eutrophic lake: A  $^{31}\text{P}$ -Nuclear Magnetic Resonance ( $^{31}\text{P}$  NMR) study. *Environmental Science & Technology* 2012, 46, 10572-10578.

Cade-Menun, B.; Preston, C., A comparison of soil extraction procedures for  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. *Soil Science* 1996, 161, 770.

キーワード: リン, 核磁気共鳴装置, DNA-P, RNA-P

Keywords: Phosphorus,  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance (NMR)

## 変わりゆく湖：福島県猪苗代湖における現在の窒素循環速度定量 Quantifying nitrate dynamics in the changing lake Inawashiro

松本 佳海<sup>1\*</sup>; 角皆 潤<sup>1</sup>; 大山 拓也<sup>1</sup>; 中川 書子<sup>1</sup>

MATSUMOTO, Yoshiumi<sup>1\*</sup>; TSUNOGAI, Urumu<sup>1</sup>; OHYAMA, Takuya<sup>1</sup>; NAKAGAWA, Fumiko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学大学院環境学研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

福島県の猪苗代湖(表面積:103.3km<sup>2</sup>、最大水深:94.5m)の湖水は、火山地帯から流入して来る酸性河川水の影響で湖水のpHは5.0程度と低く、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>などの窒素栄養塩が豊富であるにも関わらず、年間を通して一次生産による消費がほとんど進行しない酸窒素湖とされてきた。しかし、20年ほど前からpHの上昇が始まり、現在のpHは6.8程度と、一般の湖沼と差がないレベルになっており、湖内の一次生産も活発化している可能性が示唆されている。例えば、福島県の湖水モニタリング調査によると、深度10mにおけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の季節変化量は、2007~08年は平均3.6 μmol/L程度であったが、2011~12年では平均5.2 μmol/L程度と、夏季の減少量が增大している。さらに、湖水中のプランクトンの種類や量に変化が認められているとの報告もある。そこで本研究では、猪苗代湖においてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のΔ<sup>17</sup>O値を指標に用いて湖内の総硝化速度や総同化速度などの窒素循環速度の定量化を行った。

2014年6月と9月の計2回、湖心で各層採水を行った。試料は、GF/Fフィルターで濾過後、分析まで冷蔵保存した。各水試料中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、イオンクロマトグラフを用いて定量し、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の各同位体組成(δ<sup>15</sup>N、δ<sup>18</sup>O、Δ<sup>17</sup>O)の測定には、Chemical Conversion法を使って、試料中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>をN<sub>2</sub>O化またはO<sub>2</sub>化した後、連続フロー型の質量分析システムで定量した(Tsunogai et al., 2010)。

湖内のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、6月は表層から深層まで14.0 μmol/Lでほぼ一定であったが、9月の表層0~30mは8.0 μmol/Lに減少し、またδ<sup>15</sup>N値にも+1‰前後の上昇が見られたことから、明らかに湖内の一次生産による消費が進行している。その減少量は過去8年間で最大で、湖内のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>同化が活発化しつつあることが裏付けられた。観測インターバル間の3か月間で湖水全層を積算して算出した全NO<sub>3</sub><sup>-</sup>量も、79.9 Mmolから72.7 Mmolへ減少した。一方、Δ<sup>17</sup>O値の鉛直分布は、全層にわたって+3.5‰前後でほとんど一定であり、深度や季節による明瞭な変化は見られなかった。Δ<sup>17</sup>O値より求めた全溶存NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に占める大気沈着由来のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合は、14%程度と高いことから、湖内中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の平均滞留時間は比較的長く、窒素栄養塩は湖内の一次生産の制限元素にはなっていないことが示唆された。そこで、観測インターバル間の3か月間に大気から湖面に沈着したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>量の推定値(1.4 Mmol)を利用して湖内の窒素循環速度を求めたところ、観測インターバル間の3か月間に6.2 MmolのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が硝化によって水中で再生する一方で、同時に14.8 MmolのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が同化で水中から除去されることが明らかになった。この観測インターバル間(3か月間)の同化量(14.8 Mmol)は、湖内に定常状態を仮定して求めた年間の同化量(48.5 Mmol)の30%程度にしかならないので、年間を通してほぼ一定の速度で同化による一次生産が進行しているか、もしくは湖内の窒素循環が非定常であることが示唆される。

キーワード: 福島県猪苗代湖, 硝酸安定同位体, 窒素循環, 三酸素同位体組成, 同化, 脱窒

Keywords: Inawashiro lake in Fukushima, nitrate stable isotopes, nitrogen cycling, triple oxygen isotopes, assimilation, nitrification

脱窒菌培養実験に基づく、窒素・炭素・硫黄同位体比の変化傾向：地下水硝酸汚染研究への応用  
Nitrogen, carbon, and sulfur isotope fractionation during heterotrophic and autotrophic denitrification reactions

細野 高啓<sup>1\*</sup>; アルバレス ケリー<sup>1</sup>; 林 殷田<sup>2</sup>; 嶋田 純<sup>2</sup>  
HOSONO, Takahiro<sup>1\*</sup>; ALVAREZ, Kelly<sup>1</sup>; LIN, In-tian<sup>2</sup>; SHIMADA, Jun<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 熊本大学大学院先端機構, <sup>2</sup> 熊本大学自然科学研究科

<sup>1</sup>Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

In batch culture experiments, we studied the isotope fractionation of nitrogen in nitrate, carbon in dissolved inorganic carbon, and sulfur in sulfate during heterotrophic and autotrophic denitrification of two bacterial strains (*P. aerofaciens* and *T. denitrificans*). Heterotrophic denitrification experiments were conducted with trisodium citrate as electron donor, autotrophic denitrification experiments were carried out with iron disulphide as electron donor. For heterotrophic denitrification experiments a complete nitrate reduction was accomplished, however bacterial denitrification with *T. denitrificans* is a slow process in which the degree of denitrification achieved in seventy days was 60 %. In the former experiment, systematic change of  $\delta^{13}\text{C}_{DIC}$  with increase of DIC was observed during denitrification (enrichment factor  $\epsilon_N$  was -2.3 ‰), suggesting the contribution of C of trisodium citrate. No  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  changes were observed. In the latter experiment, clear fractionation of  $\delta^{13}\text{C}_{DIC}$  during DIC consumption and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  during sulfur use of  $\text{FeS}_2$ -S (around 2 ‰) were confirmed through denitrification ( $\epsilon_N = -12.5$  ‰). The results of this batch experiment study are useful to understand the anaerobic bacterial denitrification processes in contaminated groundwater flow systems where a carbon source and/or pyrite are present. However, in natural aquifers, other anaerobic microbial activities such as sulfate reduction and methanogenesis would take place after or in the middle of the progress of the denitrification reaction, which play a decisive role changing isotope ratios of carbon and sulfur. Nevertheless, obtained results can be applicable in environments where complex simultaneous anaerobic reactions would not occur after, in the middle of the denitrification reaction, or at organic poor land that prevent further heterotrophic bacterial reactions to proceed.

キーワード: 窒素・炭素・硫黄安定同位体比, 培養実験, 地下水, 脱窒

Keywords: N-C-S stable isotope ratios, batch culture experiments, groundwater, denitrification

## 大気からの窒素負荷の大きい森林生態系から流出する硝酸の起源 Tracing the source of nitrate eluted from the forest ecosystem under high deposition rate of atmospheric nitrogen

安藤 健太<sup>1\*</sup>; 角皆 潤<sup>1</sup>; 大山 拓也<sup>1</sup>; 中川 書子<sup>1</sup>; 内山 重輝<sup>2</sup>; 山下 尚之<sup>2</sup>; 佐瀬 裕之<sup>2</sup>  
ANDO, Kenta<sup>1\*</sup>; TSUNOGAI, Urumu<sup>1</sup>; OHYAMA, Takuya<sup>1</sup>; NAKAGAWA, Fumiko<sup>1</sup>; UCHIYAMA, Shigeki<sup>2</sup>; YAMASHITA, Naoyuki<sup>2</sup>; SASE, Hiroyuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学大学院環境学研究科, <sup>2</sup> アジア大気汚染研究センター

<sup>1</sup> Graduate School of Environmental Studies, Nagoya Univ., <sup>2</sup> Asia Center for Air Pollution Research

森林生態系では、一般に窒素栄養塩が一次生産が一次生産の制限元素となっている (Vitousek and Howarth, 1991)。しかし、慢性的に窒素負荷量が多い森林生態系は、窒素飽和と呼ばれる窒素栄養塩の過剰状態に陥り、そこから流出する渓流水や河川水中の硝酸濃度が著しく上昇する現象が見られる (Aber et al., 1989)。また、工場や自動車から排気ガスとして放出された窒素酸化物由来の窒素栄養塩の沈着量の増加が、窒素飽和の原因となっている可能性が指摘されている。そこで本研究では、国内の酸性雨長期モニタリング地点の中でも最高レベルの窒素沈着量が観測される岐阜県の伊自良湖周辺で、隣接する2つの森林小集水域から流出するRW1 (釜ヶ谷川)・RW3 (孝洞川) をフィールドに、硝酸の三酸素同位体異常 ( $\Delta^{17}\text{O}$  値) を指標に利用して、森林生態系内で利用されずに直接流出する大気沈着由来の硝酸 (大気硝酸) 量を見積もり、森林生態系の大気窒素吸収能力やその時間変化を定量化した。また、このRW1やRW3では、2008年に平均  $35 \mu\text{M}$  前後と高濃度だった硝酸濃度が、2012年には平均  $25 \mu\text{M}$  前後と年々低下する傾向が見られており (環境省, 2014)、さらにRW1の硝酸濃度がRW3の硝酸濃度を30~40%程度上回る傾向が継続して見られるので、それらの原因も考察する。なお、硝酸の $\Delta^{17}\text{O}$  値は、大気硝酸が大きな値 ( $\Delta^{17}\text{O} \approx +26\%$ ) を示す一方、硝化により生成する再生硝酸は必ず $\Delta^{17}\text{O}=0\%$ である。しかも同化や脱窒といった一般の化学反応で変化しないため、大気硝酸の森林生態系内での挙動を解明する上で有用な指標となる。

本研究で供試した試料は、環境省越境大気汚染・酸性雨長期モニタリングで得たものである。試料の採取は、 $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過し、分析まで冷蔵保存した。試料中の硝酸の三酸素同位体組成は、溶存硝酸を一酸化二窒素化し、これをオンラインで酸素分子化した後、連続フロー型質量分析システムに導入して定量した (Tsunogai et al., 2010)。

森林生態系から流出する河川水 (RW1・RW3) は、いずれもおおよそ+1~2%程度の有意な三酸素同位体異常を示し、森林生態系で利用されなかった大気硝酸が河川水中に有意な量含まれていることが確認された。この三酸素同位体異常に季節変化などに呼応した変化は見られなかったが、河川水中の全硝酸に占める大気硝酸の混合比は、RW1で平均5.8%、RW3で平均4.0%と、RW3が年間を通してRW1より低い平均混合比を示した。これはRW3の流域の方が、大気硝酸の吸収能力が高いことを意味しており、RW3がRW1より低い硝酸濃度を示すこととリンクしている可能性が高い。ただし、RW1とRW3の硝酸濃度の差がすべて大気硝酸量の差で説明できる訳ではないので、大気硝酸の吸収能力の高い森林からは、再生硝酸の流出も抑えられることを示すと思われる。また、2012年に比べて2013年の方が、硝酸濃度の低下が見られたが、三酸素同位体異常もこれに呼応して低下する傾向が見られた。このことから、森林生態系の窒素飽和からの回復、すなわち総無機化・硝化フラックスの縮小に起因した無機態窒素プールと硝酸溶脱の減少により、再生硝酸の流出が抑制され、この回復に伴う樹木吸収量に占める大気硝酸の割合が増加し、大気硝酸の吸収効率が上がったと思われる。

キーワード: 森林生態系, 窒素飽和, 大気硝酸, 三酸素同位体組成, 伊自良湖

Keywords: forest ecosystem, nitrogen saturation, atmospheric nitrate, triple oxygen isotopic composition, Lake Ijira



## 窒素飽和森林からの塩基カチオン流出について Possibility of base cation depletion in nitrogen saturated forest

越川 昌美<sup>1\*</sup>; 渡邊 未来<sup>1</sup>; 村田 智吉<sup>1</sup>; 林 誠二<sup>1</sup>

KOSHIKAWA, Masami K.<sup>1\*</sup>; WATANABE, Mirai<sup>1</sup>; MURATA, Tomoyoshi<sup>1</sup>; HAYASHI, Seiji<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 独立行政法人国立環境研究所

<sup>1</sup> National Institute for Environmental Studies

演者らは、これまでに陸水中のAlの形態別分析を行い、無機態(加水分解種と無機錯体の和)、有機錯体、コロイド態のAl濃度と酸性アニオン(硝酸イオンおよび硫酸イオン)や塩基カチオン(Ca, Mg, Na, K)の溶存濃度の関係を調べてきた。国内の4地域(茨城県筑波山流域、北海道泥川流域、新潟県三面川流域、東京都多摩川流域)で実施した観測結果を総合すると、いずれの形態のAl濃度も酸性アニオン濃度と相関を示さないのに対して、Ca濃度が酸性アニオン濃度と相関を示すことから、これらの調査地では酸性アニオンの流出に伴ってCaをはじめとする塩基カチオンが流出するという酸性化の初期段階であると考えられた(Koshikawa et al., Appl Geochem, 22, 1209-1216, (2007))。そこで、高濃度の硝酸イオンが森林生態系から溪流に流出する(窒素飽和している)状態が1980年代後半から25年以上持続している茨城県筑波山流域(渡邊ら, 日本陸水学会第76回大会講演要旨集, 195, (2011))において、Caの供給源および流出過程を解析し、Ca流出が進行して森林生態系の必須元素であるCaが欠乏する可能性に注目した研究に着手し、以下の結果を得た。

1) 渓流水中Ca濃度と集水域地質の関係: 筑波山の39集水域において、渓流水中の全Caに占める降水由来Caの割合を、Cl濃度を指標として算出したところ、渓流水中の降水由来Caが全Caに占める割合は平均19%であり、渓流水中のCaの大半が母材風化由来であった。降水由来Caの割合は、変成岩(33%)と花崗岩(21%)の方が斑礫岩(9%)よりも高かった。従って、変成岩と花崗岩の集水域では、母材風化由来Caの寄与が比較的小さく、Ca欠乏の可能性が斑礫岩よりも高いと考えられた。

2) 渓流水中Ca濃度の長期比較: 1980年代に渓流水質観測が行われた筑波山の集水域(平田・村岡, 水工学論文集, 35, 105-110, (1991))において、2010年代の渓流水中Ca濃度が1980年代と比べ、どの程度変化しているかを明らかにするため、降水および渓流水のCa濃度を観測し、約25年間の変化を比較した。渓流水のCa濃度は、年平均値(1.6倍)も平水時平均値(1.7倍)も、2010年代が1980年代より高くなっていた。一方、林外雨のCa濃度は、1980年代の0.6倍に低下していた。林外雨のCa濃度が低下しても渓流水のCa濃度が上昇した一因として、渓流水中の硝酸イオン濃度が上昇しているため、陰イオンである硝酸イオンが、陽イオンであるCaを伴って流出している可能性が考えられる。実際、この集水域で2010年代に観測した土壌溶液中の硝酸イオン濃度とCa濃度は高い相関( $r=0.94$ )を示した。

3) Sr同位体比を利用した渓流水中Caの起源解析: 花崗岩を母岩とする集水域を流れる溪流の上流、中流、下流において、渓流水のSr同位体比を分析した。その結果を、SrおよびCaの供給源と考えられる降水・花崗岩・火山灰(約3万年前に赤城山の噴火に伴って筑波山地域に降下した火山灰)のSr同位体比と比較し、渓流水中Srの起源(Caの起源も同様と考えられる)を解析したところ、火山灰由来Srの寄与は上流地点で高く、流下に伴って低下した。上流地点では集水域土壌がSrおよびCaの供給能が高い火山灰を多く含むため、渓流水中のSrおよびCaの濃度が高いと考えられた。(本研究におけるSr同位体分析は、H24年度総合地球環境学研究所「同位体環境学」共同研究「Sr同位体比を用いた森林生態系の塩基カチオン動態解析」(研究代表者 越川昌美、共同研究者 中野孝教)の一環として実施した。)

今後は、欧米の一部地域で報告されている、酸性アニオン濃度上昇に伴うCa濃度上昇が或る時期を境にCa濃度低下に転じる現象(Fernandez et al., Environ Monit Assess, 171, 149-161, (2010))が筑波山流域でも観測される可能性に注目して、観測を継続する予定である。また、日本の森林土壌における火山灰の機能については、有機炭素(Imaya et al., Soil Sci Plant Nutr, 56, 734-744, (2010))や硫黄化合物(Tanikawa et al., Geoderma, 197-198, 1-8, (2013))の吸着保持能に関する研究が行われているが、Caなど塩基カチオンの供給機能に着目した研究は行われていないことから、集水域全体に不均一に分布する火山灰が渓流水にCaを供給する機能を、Sr同位体比を利用して定量評価する研究を計画している。

キーワード: カルシウム, 硝酸イオン, Sr同位体比, 渓流水, 土壌溶液

Keywords: Ca, nitrate ion, Sr isotope, stream water, soil solution

## 窒素安定同位体比を用いた植物の窒素利用様式の把握 15N natural abundances and N use by plants in forested ecosystems

木庭 亜弥美<sup>1\*</sup>; 木庭 啓介<sup>2</sup>; 稲垣 善之<sup>2</sup>  
KOBAYASHI, Ayami<sup>1\*</sup>; KOBAYASHI, Keisuke<sup>2</sup>; INAGAKI, Yoshiyuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京農工大学大学院農学研究院, <sup>2</sup> 森林総合研究所

<sup>1</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology, <sup>2</sup>Forestry and Forest Products Research Institute

Supply of nitrogen to plants often limits the primary productivity for plants in terrestrial ecosystems (Vitousek and Howarth 1991). Thus, the better understanding on how plants can utilize this limiting resource is quite important to project the changes in ecosystem functions with environmental changes such as the increase in nitrogen deposition and in CO<sub>2</sub> concentrations. We applied the isotopic approach to get insights into the niche differentiation for nitrogen uptake in the forest where nitrogen is considered to strongly limit the plants' productivity. In two plots (control and 50% cut), we sampled soils and plants for the measurements of nitrogen isotopic signatures (δ<sup>15</sup>N). In soils collected from these two plots, nitrate pool sizes were quite small, while considerable amount of ammonium existed. Plants δ<sup>15</sup>N varied among species; the dominant species (Hinoki) showed the low δ<sup>15</sup>N, while other understory species had higher δ<sup>15</sup>N. We compared δ<sup>15</sup>N of plants with δ<sup>15</sup>N of ammonium in the soil and found that Hinoki utilized the ammonium in organic soil with low δ<sup>15</sup>N, while other understories utilized ammonium in deeper soil, suggesting the niche differentiation for N utilization in these plots. We will present the results of water isotopes to investigate if similar niche-differentiation for water uptake can be determined or not in these plots in the poster.



## 間伐がヒノキ葉の窒素濃度および炭素・窒素安定同位体比に及ぼす影響 Effects of thinning on stable N and C isotope ratios and nitrogen concentration in leaves of hinoki cypress plantation

稲垣 善之<sup>1\*</sup>; 野口 享太郎<sup>1</sup>; 宮本 和樹<sup>1</sup>; 奥田 史郎<sup>1</sup>; 野口 麻穂子<sup>1</sup>; 伊藤 武治<sup>1</sup>  
INAGAKI, Yoshiyuki<sup>1\*</sup>; NOGUCHI, Kyotaro<sup>1</sup>; MIYAMOTO, Kazuki<sup>1</sup>; OKUDA, Shiro<sup>1</sup>; NOGUCHI, Mahoko<sup>1</sup>;  
ITOU, Takeharu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 森林総合研究所

<sup>1</sup> Forestry and Forest Products Research Institute

ヒノキ人工林において間伐を実施すると、残存木にとっての土壌の水分、窒素資源が増加し、水分や窒素の利用効率に影響を及ぼすと考えられる。葉の窒素濃度、窒素安定同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ )、炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) は、それぞれ、窒素吸収量、窒素吸収源、水分利用効率の指標として利用されており、これらの指標から間伐前後の残存木の資源利用の変化を明らかにすることが期待される。本研究では、高知県のヒノキ林において、間伐前後のヒノキ葉の性質の変化を明らかにした。6つの処理区（高標高地域では無間伐区、35%間伐区、50%間伐区、50%列状間伐区、低標高地域では、無間伐区、50%間伐区）について20m × 20mの調査区を3繰り返して設定し、2008年生育期前に間伐を実施した。間伐前の2007年と間伐翌年の2009年の夏にスリングショットを用いてヒノキの葉を採取し、窒素濃度および $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ を分析した。その結果、18林分のヒノキ葉の窒素濃度は2007年に7.9~13.4 mg g<sup>-1</sup>、2009年に7.7~12.7 mg g<sup>-1</sup>を示した。2時期の窒素濃度の変化量は、-1.2~+2.1 mg g<sup>-1</sup>であり、2007年の窒素濃度が低いほど、間伐率が大きいほど2009年に増加する傾向が認められた。したがって、間伐前に窒素制限を受けている林分ほど間伐後に窒素吸収量が増加することが示唆された。葉の $\delta^{15}\text{N}$ は、2007年には-5.9~-1.6‰、2009年には-6.0~-2.0‰を示した。 $\delta^{15}\text{N}$ の2時期の変化は-0.6~0.8‰であり、間伐率や伐採前の葉の窒素特性との関係は有意ではなかった。したがって、ヒノキの窒素源は間伐によって変化しないと考えられた。ヒノキ葉の $\delta^{13}\text{C}$ は2007年に-28.6~-26.9‰、2009年に-28.5~-26.2‰の値を示した。 $\delta^{13}\text{C}$ の2時期の変化は-0.9~+1.5‰であり、間伐率が大きいほど、2007年の $\delta^{13}\text{C}$ が低いほど、2007年の窒素濃度が低いほど2009年に $\delta^{13}\text{C}$ が増加する傾向が認められた。間伐後に土壌水分が増加することによって水分利用効率が低下する傾向は認められなかった。一方、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化は、間伐前に水分ストレスが顕著でない林分で、間伐後に水分利用効率が増加する傾向、および、間伐前に窒素制限の強い林分で、間伐後に窒素吸収量が増加し葉の光合成活性が高まる傾向を示すと考えられた。以上の結果より、ヒノキ林における間伐は、窒素の少ない立地条件の残存木の窒素制限を緩和するうえで有効であると考えられた。

キーワード: ヒノキ, 間伐, 窒素濃度, 炭素安定同位体比, 窒素安定同位体比

Keywords: hinoki cypress, thinning, nitrogen concentration, carbon isotope ratio, nitrogen isotope ratio

## アラスカ内陸部の火災履歴の異なるクロトウヒ林における地下部への炭素インプット Below-ground carbon input in black spruce stands with different fire history in interior Alaska

野口 享太郎<sup>1\*</sup>; 森下 智陽<sup>1</sup>; Kim Yongwon<sup>2</sup>; 松浦 陽次郎<sup>1</sup>  
NOGUCHI, Kyotaro<sup>1\*</sup>; MORISHITA, Tomoaki<sup>1</sup>; KIM, Yongwon<sup>2</sup>; MATSUURA, Yojiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 森林総合研究所, <sup>2</sup> アラスカ大学国際北極圏研究センター  
<sup>1</sup>For. & For. Prod. Res. Inst., <sup>2</sup>IARC, Univ. Alaska Fairbanks

永久凍土林は面積にして亜寒帯林の20%以上を占める。これらの永久凍土林は凍土中の炭素蓄積量が極めて大きいことから、陸域生態系の炭素動態において重要な役割を担う。しかし最近の報告は、永久凍土生態系が気候変動や環境かく乱に対して脆弱なため、今後、この地域からのCO<sub>2</sub>など温室効果ガスを含む炭素の放出量が増大する可能性があることを示唆している。

アラスカ内陸部では、永久凍土は水はけの悪い北向き斜面や低地に分布しており、これらの永久凍土上にはクロトウヒ林が成立している。これらのクロトウヒ林では、森林火災が更新に必要なプロセスであり、100–200年に一度の頻度で火災が生じている。しかし、最近の報告は、永久凍土地帯における火災の頻度が過去数十年間に増加していることや、森林に対する火災の影響がその強度や履歴により異なることを示唆している。したがって、永久凍土林生態系の炭素動態について理解するためには、強度や履歴の異なる火災がこれらの森林に及ぼす影響について明らかにする必要がある。

本研究では、それぞれ2004年、1999年、1920年頃に火災のあった3箇所のクロトウヒ林における地下部への炭素インプット量について調査した。2004年と1920年の火災は、林分の更新につながる強い火災であったが、1999年の火災は弱い火災で、林分の一部のみを燃焼させた。調査時の2004年火災区、1999年火災区の地上部現存量は、1920年区(90年生クロトウヒ林、2.6 kg m<sup>-2</sup>)のそれぞれ約8%、38%であった。本研究では、2009年の夏にこれらの3林分に調査プロットを設置し、地下部への炭素インプットの主要な構成要素であるリターフォール生産量、細根生産量、林床藓類の生産量について調査した。

2004年火災区、1999年火災区、1920年火災区におけるリターフォール生産量は20.5、21.8、30.3 g m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>、細根生産量は48.0、47.0 and 64.5 g m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>、林床藓類の生産量は46.4、33.3 and 37.7 g m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>と推定された。また、これらの要素の炭素含有率を50% (0.5 g g<sup>-1</sup>)と仮定して計算した結果、2004年火災区、1999年火災区、1920年火災区における地下部への炭素インプット量は57.5、51.0 and 66.5 g C m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>と推定された。これらの結果は、本研究の調査地では、地上部現存量が火災の影響が小さかった1999年火災区においても減少したままであったのに対し、地下部への炭素インプット量は、火災後5–10年の間に火災前のレベルまで回復したことを示唆している。この地下部への炭素インプットの早い回復は、火災後の下層植生のリターフォール量、細根生産量の増加や、林床植生(藓類)の種組成の変化によるものと考えられる。

キーワード: 永久凍土, 森林火災, リターフォール, 細根, 林床藓類

Keywords: permafrost, forest fire, litterfall, fine roots, forest floor mosses