

学位論文題名

Biogeochemical environments in the Japan Sea during
the past 80,000 years as estimated by biomarkers
and stable isotopes

（バイオマーカーと安定同定体から推定する
過去 8 万年間にわたる日本海の生物地球化学的環境）

学位論文内容の要旨

日本海は、水深 130m 以浅の四つの浅い海峡によってのみ太平洋や他の縁辺海と通じる半閉鎖的環境にあるが、独自の熱塩循環システムを持つことから海洋のミニチュアモデルとして考えられている。近年、気候温暖化の影響により、日本海の水循環が停滞している傾向が観測されており、数百年後には底層水が無酸素状態になることが予測されている (Chen *et al.*, 1999; Gamo, 1999)。一方、海底堆積物を用いた古海洋学的研究から、汎世界的な気候変動に影響を受けて、日本海が過去にも還元的な海底環境を経験してきたことが明らかにされている (Masuzawa and Kitano, 1984; Oba *et al.*, 1991)。堆積物に見られる明暗互層から劇的な古環境変動が推測されているが、生物地球化学的環境については明らかにされていない。本研究は、バイオマーカーと安定炭素・窒素同位体 ($\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$) を用いて、日本海の新生物生産性と栄養塩循環を推定することを目的とした。

起源特異性をもつ脂質バイオマーカーは、表層生物生産性や陸起源物質流入の良い指標としてよく用いられるが、特異な海洋環境にある日本海での有用性については検討がなされてこなかった。また、海底堆積物の安定同位体は海洋起源有機物と陸起源有機物の値が混合したものであるが、日本海におけるそれぞれのエンドメンバー値は知られていない。そこで、各指標の検討をするために、陸上堆積物コアとセジメントトラップについても同様の分析を行った。

福井県中池見盆地から採取された堆積物コアの結果、過去 4 万年間、安定同位体がほぼ一定範囲に収まる変動を示しており (平均値: $\delta^{13}\text{C} = -27.7 \pm 0.8\%$ 、 $\delta^{15}\text{N} = 0.7 \pm 1.2\%$)、氷期・間氷期を通じて C3 植物が優占していたことを明らかにした。北海道剣淵盆地からも同様の結果が得られていることから (新井, 2002)、日本海に流入する陸起源有機物の安定同位体エンドメンバーを決定した。また、乾燥環境下での周辺山麓からの流入増加によって、氷期に陸上高等植物起源の長鎖 *n*-アルカン濃度は高くなった。

日本海北東部に設置したセジメントトラップの結果、沈降粒子中の全ステロール化合物の季節変動が全有機炭素粒子束と良い相関を示したことから ($r^2 = 0.82$)、ステロール化合物が表層生物生産の有効な指標となることを明らかにした。24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (ブラシカステロール)・24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol (フコステロール) の 2 つの珪藻起源バイオマーカーは異なる季節変動を示し、前者は秋季ブルームでのみ増加したが、後者は春季ブルームでも増加した。

このことから、ブルーム間での表層生産性の違いを捉えることができた。また、両ブルーム期には全ステロール化合物中に占める cholest-5-en-3 β -ol (コレステロール) の割合が減少することを示し、ブルーム期を非ブルーム期の区分を可能にした。一方、沈降粒子の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ はそれぞれ植物プランクトンの成長速度、硝酸利用効率に対応した季節変動を示した。また、表層の沈降粒子に対して、表層堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ は沈降・堆積過程での分解・続成の影響によって重くなっていたが($\delta^{13}\text{C}=1.8\text{‰}$ 、 $\delta^{15}\text{N}=2.6\text{‰}$)、これまで報告されている他の海域での結果との照合から、妥当性のある同位体効果であることを示した。

秋田沖で採取した海底堆積物コアからは明暗互層が確認され、過去8万年間の堆積記録を残していた。有機物に富んだ暗色層ではブラシカステロール・フコステロールが高濃度で検出され、暗色層中の有機物の起源が主に珪藻由来であることを明らかにした。また、暗色層では珪藻/動物ステロール比が高かった。これは、セジメントトラップの結果から示唆されるブルームのような高生物生産の他に、貧酸素環境によって動物プランクトンが生育しにくかった可能性が挙げられた。そこで、生物生産を規定する水柱での窒素循環を明らかにするために、同位体マスバランス計算によって海洋植物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ を見積もった。陸上コアとセジメントトラップから決定したエンドメンバー値を用いて、 $\delta^{13}\text{C}$ から海底コアの陸起源有機炭素の寄与率 f ($0 < f < 1$)を算出した。 f 値と陸起源有機物の $\delta^{15}\text{N}$ エンドメンバーを用いて、各有機物のCN比の違いと沈降・堆積過程での分解・続成の影響を加味した同位体マスバランス計算方法によって、海洋植物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ を求めた。得られた $\delta^{15}\text{N}$ は実測値とのずれが小さく、仮に堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ が表層生物の成長速度で変化していたものとしても同様の $\delta^{15}\text{N}$ 変動になることを示した。植物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ は最終氷期最寒期の暗色層でのみ顕著に軽い値をとった。このことは、最終氷期最寒期以外の暗色層では日本海水柱で現在と同様の、硝酸を主体とした窒素循環が行われていたことを示し、高い珪藻/動物ステロール比は高生物生産によるものと推定された。最終氷期最寒期には成層構造が発達し、深層が強い還元環境にあったことが明らかにされている(Oba *et al.*, 1991)。底生動物が死滅していたために高い珪藻/動物ステロール比を示したと推測した。水柱での硝酸循環はなく、深層水の窒素は硝酸の代わりにアンモニアとして存在していた可能性が高い。そこで、当時の植物プランクトンが利用した窒素源について、二つの仮説を提唱した。一つは、深層水のアンモニアの利用である。アンモニアが酸化還元境界で硝化されて硝酸になる時には同位体分別が起こる。また、植物プランクトンが直接アンモニアを取り込む時にも同位体分別が起こる。その結果として植物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ が軽い値をとった。もう一つの仮説は窒素固定である。最終氷期最寒期には風成塵によってリンや鉄は十分に供給されており、水柱の硝酸が不足したために、ラン藻類の大気窒素固定によって $\delta^{15}\text{N}$ は0‰に近づく。ラン藻指標バイオマーカーの確立によって、この問題が解決されることが期待される。いずれの仮説にしても、最終氷期最寒期には日本海は低生物生産であったことが明らかになった。

本研究で示した各指標や同位体マスバランス計算方法は、日本海以外の海域での生物地球化学的環境の推定にも有効な手法となることが期待される。

学位論文審査の要旨

主査	教授	南川	雅男
副査	教授	大場	忠道
副査	助教授	山本	正伸
副査	助教授	長尾	誠也

学位論文題名

Biogeochemical environments in the Japan Sea during the past 80,000 years as estimated by biomarkers and stable isotopes

(バイオマーカーと安定同定体から推定する
過去8万年間にわたる日本海の生物地球化学的環境)

日本海は、4つの浅い海峡によってのみ太平洋や他の縁辺海と通じる半閉鎖的環境にあり、独自の熱塩循環システムを持つことからミニチュア海洋として考えられている。これまでに、堆積物を用いた古海洋学的研究から、第四紀の汎世界的な海水準変動の影響を受けて、日本海が酸化・還元環境をくり返し経験していたことが明らかにされてきた (Masuzawa and Kitano, 1984; Oba *et al.*, 1991)。しかし、生物生産性や栄養塩循環など、過去の生物地球化学的環境の変遷に関しての知見は乏しい。本研究は、脂質バイオマーカーと安定炭素・窒素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$) を用いて、過去8万年間にわたる日本海の生物地球化学的環境を推定することを目的とした。指標となる化学成分の動態を検討するために、セジメントトラップと陸上堆積物コアについても同様の分析を行った。

日本海奥尻沖で行ったセジメントトラップ実験 (CM11) の結果、全ステロール化合物は有機炭素粒子束と良い相関を示し、表層生物生産量の指標となることを明らかにした。プラシカステロール、フコステロールの2つの珪藻起源バイオマーカーは異なる変動を示し、前者は秋季ブルームでのみ増加するが、後者は春季のブルームでも増加することから、二季のブルーム間での生産性の違いを捉えることができた。また、ブルーム期にはステロール化合物中に占めるコレステロールの割合が減少することを見出し、ブルーム期と非ブルーム期の区分が可能になった。沈降粒子の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ はそれぞれ植物プランクトンの成長速度、硝酸利用効率に規定された季節変動を示すことが明らかになった。ま

た、沈降粒子に比べて、表層堆積物の $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{15}\text{N}$ は堆積過程での続成によって値が重くなることを検証した。

秋田沖で採取した海底堆積物コア PC5 に見られる有機物に富んだ暗色層ではブラシカステロール、フコステロールが高濃度で存在しており、暗色層の有機物の起源が主に珪藻由来であることを明らかにした。また、ステロール組成から見積もった珪藻/動物プランクトン比は暗色層で高かった。このことは、現在のブルームのように高生物生産であったか、動物プランクトンが生育しにくい環境であったことを示す。そこで、生物生産を規定する窒素の循環について検討を行うため、同位体マスバランス計算を行った。セジメントトラップおよび陸上堆積物コアの結果から同位体エンドメンバーを仮定し、C/N 比の違いを考慮した計算によって、植物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ を算出した。その結果、 $\delta^{15}\text{N}$ は最終氷期最寒期に著しく低い値になった。さらに、 $\delta^{13}\text{C}$ から生物生産が低かったことを明らかにした。当時は成層構造が発達し、深層が強い還元環境にあったことが明らかにされている (Oba *et al.*, 1991)。生物生産が窒素の供給によって制限されていたと推定し、2つのモデルを提唱した。ひとつは窒素固定である。最終氷期最寒期には風成塵が多かったため、表層にリンや鉄などが十分に供給されていたと考えられる。水中に窒素が不足している時は窒素固定が起こるため、 $\delta^{15}\text{N}$ は0%に近づく。しかし、バイオマーカーの結果から珪藻が優占していたことが示されており、堆積物に保存される $\delta^{15}\text{N}$ 値として窒素固定藻類の影響は少ないと考えられる。もうひとつのモデルとしては、深層の還元層に硝酸の代替で存在していたアンモニアの利用である。アンモニアが酸化層で硝化され硝酸になる時、また、プランクトンがアンモニアを直接取り込む時には大きな同位体分別が起こる (Montoya, 1994)。結果として、植物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ は軽くなる。現在還元的な他水域の調査結果とも一致することから、このモデルを強く主張する。

本研究で示した各指標や同位体収支の計算方法は、日本海以外の海域での生物地球化学的環境の推定にも有効な手法となることが期待される。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。