総説

# 陸起源バイオマーカーの安定同位体比による大気循環と 陸域環境変遷に関する研究\*

# 山本 真也 \*\* (2012 年 6 月 29 日受付, 2012 年 11 月 15 日受理)

### Abstract

Long-chain *n*-alkyl compounds, major components of plant leaf waxes, have been recognized as important terrestrial biomarkers. This is because molecular and stable carbon ( $\delta^{13}$ C) and hydrogen ( $\delta$ D) isotopic compositions of these compounds have a significant potential to reconstruct past changes in the plant growing environment and compositional changes in the source vegetation. However, delivery mechanism of terrestrial biomarkers in the atmosphere still remains unclear. This paper reviews recent studies on the  $\delta^{13}$ C and  $\delta$ D analyses of long-chain *n*-alkyl compounds in marine and bog sediments, and discusses their advantages and disadvantages for paleoenvironmental studies. In addition, this paper also reviews studies on the atmospheric transport process of these biomarkers to the Northwest Pacific based on their  $\delta^{13}$ C and  $\delta$ D measurements in the atmospheric aerosols from the Asian continent. The results of these studies suggest that further elucidation of the transport process of terrestrial biomarkers is necessary to increase their palaeoclimatic utility in sedimentary records, especially in which the biomarkers are longrange atmospheric transported from the continent.

### 1. はじめに

陸起源バイオマーカー (terrestrial biomarkers; Pancost and Boot, 2004) とは,陸上の生物活動に よって生成される起源指標性のある有機化合物で あり,具体的には,陸上植物の葉ワックス構成物や テルペン類,土壌中のバクテリアや古細菌に起源 をもつホパノイドやグリセロールテトラエーテル, 陸上植物の木質部を構成するリグニンやセルロー ス,植物の燃焼によって生ずるレボグルコサンなど が挙げられる (Pancost and Boot, 2004; Fig. 1)。近年 では,分子レベル同位体測定法の普及により,陸 上植物の長鎖アルキル化合物の安定炭素 ( $\delta^{13}$ C)・ 水素 ( $\delta$ D) 同位体組成に影響を与える生理学的・ 環境学的要因についての理解が飛躍的に進み (例 えば, $\delta^{13}$ C については Collister et al., 1994 や Conte and Weber, 2002a,  $\delta$ D については Sachse et al., 2004, 2006, 2012 や Liu and Yang, 2008 などがある),古 環境学における陸起源バイオマーカーの重要性は 益々高まっている。

<sup>\*</sup>Studies on atmospheric circulation and paleoenvironmental changes using the stable isotopes of terrestrial biomarkers \*\*北海道大学低温科学研究所, 〒 060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目

現所属:山梨県環境科学研究所,〒403-0005 山梨県富士吉田市上吉田字剣丸尾 5597-1

Shinya Yamamoto: Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N19W8, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan.

Present address: Yamanashi Institute of Environmental Sciences, 5597-1 Kenmarubi, Kamiyoshida, Fujiyoshida, Yamanashi 403-0005, Japan.

e-mail: s.yamamoto@yies.pref.yamanashi.jp



Fig. 1. Chemical structures of representative terrestrial biomarkers.

一方,陸起源有機物の堆積物への運搬には,河 川及び大気がその主要な役割を果たしており,そ れぞれが全球的な有機物運搬フラックスに占める 割合は,ほぼ同程度であると見積もられている (Chester, 2001; Hedges et al., 1997)。ただし,地域 レベルでは,その地理的特性の違いにより卓越す る運搬様式は様々であり,通常,堆積場がバイオ マーカー供給源から離れるほど,大気輸送の重要 性が増す傾向にある(Pancost and Boot, 2004)。そ のため,特に遠洋域のように,陸起源バイオマー カーの供給源が堆積場の遠方に位置している場合 には,大気による運搬過程の理解が,古環境解釈 を行う上で極めて重要となってくる。しかし,陸 起源バイオマーカーの長距離大気輸送について は、未だ未解明な部分が多く残されている。

これまでに陸起源バイオマーカーを扱った総説 は、国内外を問わず既に数多く存在している(大 河内・河村, 1998; Pancost and Boot, 2004; 関, 2011 など)。そこで本報告では、焦点を長鎖アルキル化 合物に絞り、その古環境学分野における最近の動 向と問題点を紹介する。また,北西太平洋域に長 距離大気輸送されている長鎖アルキル化合物の輸 送過程についても検討を行う。

### 2. 植物ワックス中に含まれる陸起源バイオマーカー

陸上高等植物の葉表面は、葉ワックスと呼ばれ る脂質成分で覆われており、これが葉細胞を保護 する役割を果たしていると考えられる (Eglinton and Hamilton, 1967)。葉ワックスには、ワックスエ ステルに加え、炭素数20以上のノルマルアルカン (I)・アルコール(II)・脂肪酸(III)などのアル キル化合物(Fig. 1)が含まれており、顕著な炭素 数優位性を示すのがその特徴である(Eglinton and Hamilton, 1967)。これら化合物は、比較的分解に 強く、全球的な大気循環により広域に長距離輸送 されるため、地球表層環境中に広く存在する陸起 源バイオマーカーでもある。

陸上高等植物の葉ワックスに含まれるアルキル 化合物は、植物種や生育環境の違いにより、分 子組成が異なることが知られている (Eglinton and Hamilton, 1967)。例えば、草本類では C<sub>31</sub> ノルマ ルアルカンが主要な化合物である一方、木本類で はC27, C29 ノルマルアルカンが卓越する (Cranwell, 1973)。これに対し、水中もしくは水上生活を営む 水生植物(浮葉・枕水植物)からは、C23, C25 ノル マルアルカンが主要な化合物として見出されてい る (Ficken et al., 2000)。また、単一の植物であっ ても、生理学的要因により、乾燥環境下で生育し た葉ワックスには、より長い炭素鎖のノルマル アルカンが卓越するため (Sachse et al., 2006), 堆 積物中のアルキル化合物(特に長鎖ノルマルアル カン)の分析から、過去の植生や陸域環境の情報 を読み取ることができる (Yamamoto et al., 2010a, 2010b)<sub>o</sub>

一方, 土壌や堆積物などの環境試料に含まれ る長鎖アルキル化合物の安定炭素同位体比 ( $\delta^{13}$ C) は, 後背地における C<sub>3</sub> 植物と C<sub>4</sub> 植物の割合を 知るのに有効な指標である (例えば Huang et al., 2000)。これは, 炭素固定時の同位体分別効果の 違いから, C<sub>3</sub> 植物が C<sub>4</sub> 植物に比べ低い  $\delta^{13}$ C 値 (~20‰)を示すことによる (Collister et al., 1994; Chikaraishi and Naraoka, 2003)。そのため, 堆積 物中の長鎖アルキル化合物の安定炭素同位体比 ( $\delta^{13}$ C)からは、過去のC<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>植物比の変遷が復元 されている(Tipple and Pagani, 2010)。また、一般 にC<sub>4</sub>植物の卓越する植生の分布は、熱帯・亜熱帯 域の乾燥域に限られることから(Sage, 2001)、大 気化学分野においては、大気エアロゾル中の陸起 源バイオマーカーの起源域の違いを識別する手法 としても使われている(Bendle et al., 2006, 2007)。

一般に, C<sub>3</sub> 植物の炭素同位体分別は, 以下の式 で表される。

 $\varepsilon p = a + (b - a) Ci / Ca$ 

ただし、a は拡散による速度論的同位体効果 (4.4‰), b は酸素添加酵素(リブロース二リン酸 カルボキシラーゼ/オキシゲナーゼ:Rubisco)に よる炭素固定時の動的同位体効果(約30‰), Ci, Ca はそれぞれ植物体内と大気中の CO<sub>2</sub>分圧であ る(Farquhar et al., 1982)。乾燥気候下では、気孔 からの水分の蒸散を抑えようと気孔コンダクタン スが減少するため、CO<sub>2</sub>を取り込む際の拡散の速 度論的効果(a)が増加し、陸上植物の $\delta^{13}$ C値は正 方向にシフトする(Farquhar et al., 1982)。そのた め、C4 植物からの寄与が少ない湿潤環境下での堆 積物や、C4 植物が出現する以前の時代の堆積物で は、陸起源バイオマーカーの $\delta^{13}$ C値の変動から、 過去の陸域の乾湿環境を推定することが可能とな る(例えば、Yamamoto et al., 2010a, 2010b, 2010c)。

更に、葉ワックス中の長鎖アルキル化合物の水 素同位体比 ( $\delta$ D) は、植物の生育する環境水の同 位体比や生育環境の乾湿状態など炭素同位体比 とは異なる要因で変動する。そのため、この仕 組みを利用して、堆積物中の長鎖ノルマルアル カンの  $\delta$ D に基づく過去の降水量変動の復元が近 年盛んに行われている (Schefuß et al., 2005)。ま た、大気化学分野では、大気エアロゾル中の陸 起源バイオマーカーの  $\delta$ D を  $\delta^{13}$ C と併せて解析 することで、化合物レベルでのより詳細な起源・ 輸送過程の解明が進められている (Yamamoto and Kawamura, 2012)。

葉ワックス中の長鎖アルキル化合物の安定(炭素・水素)同位体比は、同じ植物体内において も、炭素数の異なる化合物間で大きな変動を示す

(Chikaraishi and Naraoka, 2007)。これは、1) 化合 物が生成するタイミングの違いや (Bianchi et al., 1989; Gülz et al., 1991; Maffei and Scannerini, 1992). 2) これらの化合物が非常に短い時間スケールで 入れ替わること(Lockheart et al., 1997; Sachse et al., 2009). 3) 季節による有機基質の違い (Sessions, 2006) によると考えられている。また、前述のよ うに、陸上植物のアルキル化合物の炭素数やその 分布は、植物種や生育環境によっても異なるた め、森林など複数の植物種から構成される植生か らワックスが供給されている場合には、特定の炭 素数のアルキル化合物の起源を単一の植物種に帰 すことは非常に困難である。こうしたことから, 広域な植生からワックスが供給されている大気エ アロゾルなどの環境試料の場合には、複数の炭素 数のアルキル化合物の同位体比の平均値を用いる ことで、その起源となる植生を比較することが一 般的である (例えば Schefuß et al., 2003)。

# 3. 堆積物中の長鎖アルキル化合物による古植生・ 陸域環境解析

前述のように、堆積物中の長鎖アルキル化合物 は、その起源となる植生や生育環境に関する多く の情報を含むことから、過去の植生や乾湿変動を 復元する古環境学分野において、古くから注目を 集めてきた。そこで本節では、筆者のこれまでの 研究例を示しつつ、大きく二つの観点から、これ らアルキル化合物を用いた古環境学的研究の動向 とその問題点に迫りたいと思う。

まず一つ目は、アルキル化合物の泥炭地におけ る起源指標分子としての有用性である。一般に、 泥炭地では、水中で生活する枕水・浮葉植物と陸 上で生活する挺水植物・陸上植物が混在して生育 している。そのため、泥炭堆積後、これら植物群 が混在した堆積物からそれぞれの植物群の同位体 情報を得たい場合には、通常手作業による植物片 の選別と同定が必要となる。その一方で、枕水・浮 葉植物は、挺水植物・陸上植物と異なり、炭素鎖の より短い C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub>のノルマルアルカンが卓越する という特徴を持っており (Eglinton and Hamilton, 1967; Corrigan et al., 1973; Cranwell, 1984; Rieley et al., 1991; Ficken et al., 2000)、これらノルマルアル カンの炭素数の相違に着目することで、一つの泥 炭試料から、生活形態の異なる2つの植物群の同 位体組成を比較することが可能となる。

実際, Yamamoto et al. (2010a) では,中国南西 部の泥炭堆積物中の $C_{23}$ ,  $C_{25}$  ノルマルアルカンと  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  ノルマルアルカンの安定炭素同位体比 ( $\delta^{13}$ C)を測定し,過去1万3000年間のアジアモン スーン活動との関係を調べた。その結果, $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ノルマルアルカンの $\delta^{13}$ C値が,降水量の増加によ り泥炭集積率の上昇する1万2000~9300年前と 7700~6600年前で,0.8から2.4‰の正シフトを示 すことが明らかとなり(Fig. 2),アジアモンスー ン活動による生産性の増大が,泥炭の炭素循環に 影響を与えていたことが示唆された。

また,Yamamoto et al. (2010b) は、中国北東部 の泥炭堆積物中の $C_{21}$ - $C_{33}$ ノルマルアルカンの $\delta^{13}$ C を測定し、過去1万6000年間の古環境復元を行っ た。その結果、晩氷期の $\delta^{13}$ C 変動から当時の植生 変化が明らかにされた。特に、1万500~9300年 前と8100年前の中国北東部では、ノルマルアルカ ンの $\delta^{13}$ C値と平均鎖長(ACL)の減少から、短期 的な夏季モンスーン強度の増加もしくはモンスー ンの北進による有効降水量の増加が示唆された (Fig. 3)。

最近では、泥炭中のノルマルアルカンの安定 水素同位体比(δD)にも注目が集まっており、例 えば Seki et al. (2011)は、*n*-C<sub>23</sub>と*n*-C<sub>31</sub>アルカン のδD 値の差(ΔδD<sub>c23-C31</sub>)を、様々な降水量指標 と比較し、その変動が湖面レベルの記録とよく一 致することを報告している(Fig. 4)。今後も、高 位泥炭のように、現地性植物が主要なバイオマー カー供給源になっていると考えられる堆積物にお いては、アルキル化合物の安定炭素・水素同位体 比の分析を従来の手法(例えば、花粉・大型植物 化石記録や湖面レベルの変化)と組み合わせるこ とで、過去の乾湿変動や植生変化について、より 正確な古環境復元が可能となっていくことが期待 される。

2つ目は、長距離大気輸送される長鎖アルキル 化合物の古環境復元ツールとしての可能性であ る。葉ワックスの構成成分である長鎖アルキル 化合物は、葉ワックスが風によって葉表面から 直接剥離され、また、土壌中の植物遺骸が、土



Fig. 2. Stratigraphic fluctuations of (a) the weighted-mean  $\delta^{13}$ C values of C<sub>23</sub> and C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub> and C<sub>29</sub>, and C<sub>29</sub> and C<sub>31</sub> *n*-alkanes, and (b) peat accumulation rate in the Hongyuan peat sequence from southwest China (Yamamoto et al., 2010a). The weighted-mean  $\delta^{13}$ C values of C<sub>23</sub> and C<sub>25</sub> *n*-alkanes show two prominent positive excursions at 10.2–9.3 and 7.3–6.6 ka (shaded bands).

壌粒子と伴に舞い上げられることで,一次有機 エアロゾルとして海洋に輸送される (Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981; Schneider et al., 1983; Gagosian et al., 1987; Kawamura, 1995; Conte and Weber, 2002b; Kawamura et al., 2003; Schefu $\beta$  et al., 2003; Simoneit et al., 2004)。これら化合物は,最終 的に大陸から数千キロ以上も離れた海洋堆積物中 にも保存され,植物化石の産しない遠洋性堆積物 においても,古陸域環境情報の抽出を可能とする。

例えば, Poynter et al. (1987) は, 大西洋の海 底堆積物中の長鎖ノルマルアルカンの平均鎖長 (ACL)の変動を過去 18 万年にわたって調べ, そ



Fig. 3. Variations in (a) the  $\delta^{13}$ C values of C<sub>29</sub> and C<sub>31</sub> *n*-alkanes and (b) the *n*-alkane averaged chainlength (ACL) values in the Hani peat bog from northeast China (Yamamoto et al., 2010b). The  $\delta^{13}$ C values of C<sub>29</sub> and C<sub>31</sub> *n*-alkanes and the ACL values show parallel fluctuations in a light gray shaded sequence with minimal values at 10.5–9.3 ka and 8.1 ka (dark gray bands).

の変動が浮遊性有孔虫の酸素同位体比などの変動 とよく一致することから、長鎖ノルマルアルカン のACLが、起源域における温度や乾湿変化の指 標となると考えた。また、大西洋上のエアロゾル や表層堆積物中の長鎖ノルマルアルカンのACL は、その安定炭素同位体比や花粉から推定された C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>植物比とよい相関を示すことが報告されて おり(Rommerskirchen et al., 2003; Fig. 5),さらに 近年では、長鎖ノルマルアルカンのACLと安定水 素同位体比が相関関係にあることから、葉ワック スに含まれるノルマルアルカンの炭素数が、葉か らの蒸散を最小限にするため、生育環境の温度や 湿潤乾燥状態に応じて変化する可能性が指摘され ている(Sachse et al., 2006)。



Fig. 4. Comparison of (a) a difference in the δD value between C<sub>23</sub> and C<sub>31</sub> *n*-alkanes (ΔδD<sub>C23-C31</sub>) in the Hongyuan peat sequence (Seki et al., 2011) and (b) water-level change in Qinghai lake (Yafeng et al., 1993).



Fig. 5. Linear correlations of (a) the ACL values of *n*-alkane vs. the weighted-mean  $\delta^{13}$ C values of C<sub>27</sub>-C<sub>33</sub> odd-carbon numbered *n*-alkanes, and (b) the ACL values vs. %C<sub>4</sub> pollen in the Holocene sediments from southeast Atlantic continental margin (Rommerskirchen et al., 2003).

一般に、海成層は、湖沼など陸水の影響下で堆 積した堆積物(陸成層)に比べ層序学的連続性に 優れ、また年代指標性の高い示準化石を豊富に含 むことから、海成層中の陸起源バイオマーカーの 分析は、従来の古生物学的手法ではなし得なかっ た詳細かつ長い時間スケールでの古陸域環境復元 を可能にする。例えば、Yamamoto et al. (2010c) は、キューバ中部ロマカピロの白亜紀-古第三紀 (K-Pg)境界層の露頭から、長鎖ノルマルアルカ ンの分子組成と安定炭素同位体比の変動を数千年 スケールで調べ、天体衝突による温暖湿潤気候が 境界後約4万年にわたって続いたこと、天体衝突 により絶滅した陸上植物の多様性が、境界後約7 万年で回復したことを明らかにした。 また、世界的に見ても、海洋堆積物中の陸起源 バイオマーカーに注目した研究は、増加傾向にあ る。最近では、Tipple and Pagani (2010)が、メキ シコ湾の深海底堆積物中 (DSDP Site 94)の長鎖 ノルマルアルカンの平均鎖長と安定炭素・水素同 位体比の変動から、過去3500万年間におよぶ北米 の水循環の変遷と、古気候、古植生変化との関係 性を論じている。また、Jia et al. (2012)は、アジ ア大陸の内陸乾燥帯が中央北太平洋へ大気輸送さ れる鉱物ダストの起源域であることから、北太平 洋の海洋底堆積物 (ODP Site 1208, Site 886)のノ ルマルアルカンがアジア大陸内陸部から供給され ていたと考え、中期中新世以降の古気候、古植生 変化を推定している。

このように、陸起源バイオマーカーによる古環 境解析は、様々な堆積物を対象として、精力的に 行われているが、こうした利便性の一方で、その 輸送過程については、常に細心の注意を払ってお く必要がある。例えば、Yamamoto et al. (2010c) は、 上述のキューバ中部の白亜紀-古第三紀(K-Pg) 境界の堆積物中の長鎖ノルマルアルカンについ て,1)河川によって主に供給されると考えられて いる微小な植物片やテルペン類のバイオマーカー (Simoneit, 1977)が堆積物中に確認されないこと. 2) 当時の大気循環モデルでは、古カリブ海が貿 易風の影響下にあることから、その供給源がアフ リカ大陸の植生にあったと考えた。しかし、大陸 配置や大気循環、植生分布等が現在とは大きく異 なっていた時代について、その輸送過程を推定す るということは、残念ながら現在のところ非常に 難しいと言わざるを得ないのが現状である。

一方,大気循環や植生分布について比較的理解 がなされている現代にあっても,堆積物中の陸起 源バイオマーカーの大気輸送過程には,未解明な 部分が多く存在する。例えば,北西太平洋域の 海底堆積物中の陸起源バイオマーカーは,鉱物粒 子と伴にアジア大陸内陸部から長距離大気輸送さ れていると考えられているが,太平洋の表層堆 積物中の陸起源バイオマーカー濃度と石英粒子 濃度の緯度分布には明らかな不一致が認められ (Ohkouchi et al., 1997),大気輸送過程における鉱 物及び有機エアロゾルの挙動が必ずしも一致して はいないことを示唆している。また,西部大西洋

の大気エアロゾル中の長鎖ノルマルアルカンの分 子組成や安定炭素同位体比の緯度分布は、これら バイオマーカーが、鉱物エアロゾル (ダスト)の 起源域ではなく、その輸送経路上にある植生か ら供給されていることを示唆している (Schefuß et al., 2003; Fig. 6)。事実, 鉱物エアロゾルの主な 発生源は、アフリカ北西部やアラビア半島、アジ ア大陸の内陸部.オーストラリア大陸内陸部など 中緯度帯に発達する砂漠乾燥地帯であるのに対し て,陸上植物はむしろ,湿潤な熱帯雨林や針葉樹 林の発達する大陸北部に広く分布している。その ため、鉱物エアロゾルと有機エアロゾルは、たと え同じ陸起源であっても、その起源域や輸送メ カニズムが大きく異なっている可能性が考えられ る。そこで次節では、大気エアロゾル中の陸起源 バイオマーカーの大気輸送過程について、大気化 学の観点から検討したいと思う。

# 大気エアロゾル中の陸起源バイオマーカーの長 距離大気輸送過程

大気エアロゾル中の陸起源バイオマーカーの研 究は、1970年代後半以降、大西洋や太平洋の各 海域で精力的に行われてきた(例えば Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981; Schneider et al., 1983; Gagosian and Peltzer, 1986; Gagosian et al., 1987)。特 にこの十年では、大気エアロゾル中の長鎖アルキ ル化合物の分子組成や安定炭素同位体比に着目す ることで、その理解は飛躍的に向上した(Huang



Fig. 6. Schematic diagram of the long-range atmospheric transport of mineral dust and terrestrial plant waxes to the remote oceans.

et al., 2000; Kawamura et al., 2003; Schefu $\beta$  et al., 2003; Bendle et al., 2006, 2007) $_{\circ}$ 

一般に、陸起源物質のアジア大陸からの輸送過 程においては、黄砂が、重要な役割を果たしてい ると考えられている (Wilkening et al., 2000; Wang et al. 2009)。しかし、北西太平洋域の海洋エアロ ゾル中の長鎖アルキル化合物の濃度や分子組成に は、 卓越風と同調する明瞭な季節変化が見られ、 これら陸起源バイオマーカーの輸送過程に、卓越 風の季節変化が大きな影響を及ぼしていることを 示唆している (Kawamura et al. 2003)。また、北西 太平洋の海洋エアロゾル中の長鎖ノルマルアルカ ンや脂肪酸の安定炭素同位体比の分析からは、冬 ~春季のバイオマーカーがC3植物(<sup>13</sup>Cに乏しい) の卓越する東アジアから輸送されるのに対して, 夏季ではその起源域が南方(<sup>13</sup>Cに富む C4 植物が 相対的に多い東南アジアやオーストラリア) にシ フトすることが明らかにされている (Fang et al., 2002; Bendle et al., 2006; Fig. 7).

一方で、冬~春季に東アジアから輸送される陸 起源バイオマーカーについては、その供給源や輸 送メカニズムの詳細は未だ明らかにされていない。 これは、大気エアロゾル中の陸起源バイオマー カーの安定炭素同位体比が、低-中緯度において は、その起源となる植生の C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> 植物比で大きく変 動する一方で、湿潤気候の卓越する北緯 40 度以北 ではその同位体比に明瞭な差が見られないことが 一因であろう (Fig. 8a)。また、たとえ起源域が同 じであったとしても、大気エアロゾル中の陸起源



Fig. 7. Seasonal variations in the  $\delta^{13}$ C values of C<sub>28</sub> *n*-alkanoic acid and C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> *n*-alkanes in aerosol samples collected from Chichi-Jima Island between 1990 and 1993.

バイオマーカーの $\delta^{13}$ C値には、春から秋にかけて 5-6‰の増加が見られ、この要因として、起源植生 の C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>植物比や生育環境の季節変動の影響があ ると考えられている (Conte and Weber, 2002a)。

Fig.8には、中国の土壌中の長鎖ノルマルアル カンの安定炭素 (δ<sup>13</sup>C)・水素 (δD) 同位体比の緯 度変化を示した。前述のように、陸上植物の $\delta^{13}$ C 値は、起源植生のC<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>植物比の影響を強く受け るため、土壌中の長鎖ノルマルアルカンのδ<sup>13</sup>C値 は、北緯20~30度で大きなばらつきを示す。一 方,陸上植物の δD 値は,環境水の同位体比や水 循環など炭素同位体比とは異なる要因で変動する ため、土壌中の長鎖ノルマルアルカンの δD 値は、 低緯度から高緯度にかけ減少傾向を示す(Fig. 8; Rao et al., 2009)。そこで筆者らは、大気エアロゾ ル試料についても、従来のδ<sup>13</sup>C値に加え、明瞭な 緯度変化を示す *δD* 値に着目すれば、長距離大気 輸送される陸起源バイオマーカーの輸送メカニズ ムを、より詳細に明らかにできるのではないかと 考えた(山本・河村, 2010)。

Yamamoto et al. (2011) では, 札幌の降雪に含ま れる長鎖脂肪酸の安定炭素 (δ<sup>13</sup>C)・水素 (δD) 同



Fig. 8. Latitudinal variations in (a) the  $\delta^{13}$ C and (b)  $\delta$ D values of long-chain *n*-alkanes (weighted average of C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> *n*-alkanes) in surface soils from eastern China (Rao et al., 2009). Solid lines are smoothed curves to emphasize the latitudinal trend.

位体比の測定を行った。Fig.9には、札幌降雪中 の C22-C28 脂肪酸の安定炭素・水素同位体比のク ロスプロットと、その札幌及びロシア極東地域の 植生との比較を示した (Yamamoto et al., 2011)。興 味深いことに、C<sub>22</sub>-C<sub>28</sub>脂肪酸のδ<sup>13</sup>C値には試料 間で有意な違いが見られなかったが、札幌降雪中 の C22-C28 脂肪酸の δD 値は、札幌の植生に比べ明 らかに低く、またロシア極東の植生に近い値を示 すことが明らかとなった (Fig. 9)。前述のように, 東アジアの植生の δD 値は、高緯度ほど低い値を 示すので (Fig. 8b), こうした分布は, 札幌降雪中 の C22-C28 脂肪酸の起源域が札幌よりも高緯度に あったことを示唆している。一般に、冬の北日本 では、シベリア高気圧からの冬季モンスーンの気 団変質によって、日本海側を中心に大雪がもたら される。そのため、札幌降雪中のバイオマーカー の低い δD 値は、冬季モンスーンによって大気輸 送された C22-C28 脂肪酸が,降雪に伴い湿性沈着さ れた結果であると考えられる。

このように、大気エアロゾル中の長鎖アルキル 化合物の供給源を安定同位体比に基づき調べてみ ると、北西太平洋域における陸起源バイオマー カーの長距離大気輸送が、偏西風のみならず、モ ンスーンを含む複雑な風系の影響を受けているこ とが明らかとなってきた。今後、こうした長鎖ア



# Fig. 9. Cross plot of the weighted-mean $\delta^{13}$ C and $\delta$ D values of C<sub>22</sub>-C<sub>28</sub> even carbon-numbered *n*-alkanoic acids in fresh snow collected from Sapporo in 2010 and 2011, and those in plant leaves collected from Sapporo, Japan and Yakutsk, Russian Far East. Error bars indicate standard deviations.

ルキル化合物の古環境学的重要性を高めるには, より多くの観測点での検討が不可欠である。ま た,全輸送フラックスに対するそれぞれの風系の 寄与についても,北西太平洋の表層堆積物と比較 するなどして明らかにしていく必要がある。

### 5.まとめ

陸上植物の葉ワックス構成物である、炭素数 20以上のノルマルアルカン・脂肪酸・アルコー ルは、古くから知られる陸起源バイオマーカーで あるが.近年.これらバイオマーカーの安定炭素 (δ<sup>13</sup>C)・水素 (δD) 同位体比をコントロールする 生理学的・環境学的要因についての理解が進み, 陸起源バイオマーカーの古環境学における重要性 は益々高まっている。一方、北西太平洋域の大気 エアロゾル中の陸起源バイオマーカーの輸送過程 は、モンスーンを含む複雑な風系に支配されてお り、特に供給地と堆積場が離れている場合には、 堆積物中のバイオマーカーの分子組成や安定同位 体比の変動が、その供給地の環境変化ではなく、 輸送メカニズムの変化による起源域・起源植生の 違いを反映している可能性がある。今後、こうし た堆積物における陸起源バイオマーカーの古環境 学的重要性を高めるには、その輸送過程について の、より一層の理解が不可欠である。

### 謝 辞

この度は、2011年度日本有機地球化学会奨励 賞(田口賞)を頂き、大変光栄に思います。本研 究の遂行にあたり、金沢大学大学院・長谷川卓教 授をはじめ、北海道大学低温科学研究所・河村 公隆教授、関宰准教授、米国・ミシガン大学の P. A. Meyers 名誉教授には暖かいご指導を頂き深 く感謝いたします。また、これまで様々な場で研 究活動を支えて頂いた多くの先生方、諸先輩方、 同僚・後輩の皆様に、この場を借りて御礼申し上 げます。なお、独立行政法人海洋研究開発機構の 力石嘉人博士及び匿名の査読者には本稿の査読を 通して、有益なご指摘を頂きました。記して感謝 致します。

## 引用文献

- 大河内直彦・河村公隆(1998) 古環境を復元する 指標としてのバイオマーカー 一太平洋におけ る深海底堆積物を例として一. 地学雑誌 107, 189-202.
- Ohkouchi N., Kawamura K., Kawahata H. and Taira A. (1997) Latitudinal distribution of terrestrial biomarkers in the sediments from the Central Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1911-1918.
- Bendle J.A., Kawamura K. and Yamazaki K. (2006) Seasonal changes in stable carbon isotopic composition of *n*-alkanes in the marine aerosols from the western North Pacific: Implications for the source and atmospheric transport. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 13-26.
- Bendle J., Kawamura K., Yamazaki K. and Niwai T. (2007) Latitudinal distribution of terrestrial lipid biomarkers and *n*-alkane compound-specific stable carbon isotope ratios in the atmosphere over the western Pacific and Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5934-5955.
- Bianchi G., Avato P., Scarpa O., Murelli C., Audisio G., Rossini A. (1989) Composition and structure of maize epicuticular wax esters. *Phytochemistry* 28, 165-171.
- Chester R. (2001) Aeolian inputs. In *Encyclopedia of Ocean Sciences* 1 (eds. Steele J.H., Thorpe S.A. and Turekian K.K.) 97-103, Academic Press, London.
- Chikaraishi Y. and Naraoka H. (2003) Compoundspecific  $\delta D - \delta^{13}C$  analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry* **63**, 361-371.
- Chikaraishi Y. and Naraoka H. (2007)  $\delta^{13}$ C and  $\delta$ D relationships among three *n*-alkyl compound classes (*n*-alkanoic acid, *n*-alkane and *n*-alkanol) of terrestrial higher plants. *Org. Geochem.* **38**, 198-215.
- Collister J.W., Rieley G., Stern B., Eglinton G. and Fry B. (1994) Compound-specific  $\delta^{13}$ C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Org. Geochem.* **21**, 619-627.
- Conte M.H. and Weber J.C. (2002a) Plant biomarkers

in aerosols record isotopic discrimination of terrestrial photosynthesis. *Nature* **417**, 639-641.

- Conte M.H. and Weber J.C. (2002b) Long-range atmospheric transport of terrestrial biomarkers to the western North Atlantic. *Global Biogeochem. Cycles* **16**, 1142, doi:10.1029/2002GB001922.
- Corrigan D., Kloos C., O'Connor C.S. and Timoney R.F. (1973) Alkanes from four species of *Sphagnum* moss. *Phytochemistry* **12**, 213-214.
- Cranwell P.A. (1973) Chain length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to postglacial environmental changes. *Freshwater Biol.* **3**, 259-265.
- Cranwell P.A. (1984) Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Org. Geochem.* 7, 25-37.
- Eglinton G. and Hamilton R.J. (1967) Leaf epicuticular waxes. *Science* **156**, 1322-1335.
- Fang J., Kawamura K., Ishimura Y. and Matsumoto K. (2002) Carbon isotopic composition of fatty acids in the marine aerosols from the western North Pacific: implication for the source and atmospheric transport. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2598-2604.
- Farquhar G.D., O'leary M.H. and Berry J.A. (1982) On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves. *Aust. J. Plant Physiol.* 9, 121-137.
- Ficken K.J., Li B., Swain D.L. and Eglinton G. (2000) An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* **31**, 745-749.
- Gagosian R.B. and Peltzer E.T. (1986) The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep sea sediments. *Org. Geochem.* **10**, 661-669.
- Gagosian R.B., Peltzer E.T. and Zafiriou O.C. (1981) Atmospheric transport of continentally derived lipids to the tropical North Pacific. *Nature* **291**, 312-314.
- Gagosian R.B., Peltzer E.T. and Merrill J.T. (1987) Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the south Pacific. *Nature* **325**, 800-803.

- Gülz P.-G., Müller E. and Prasad R.B.N. (1991) Developmental and seasonal variations in the epicuticular waxes of *Tilia tomentosa* leaves. *Phytochemistry* **30**, 769-773.
- Hedges J.I., Keil R.G. and Benner R. (1997) What happens to terrestrial organic matter in the ocean. *Org. Geochem.* **27**, 195-212.
- Huang Y., Dupont L., Sarnthein M., Hayes J.M. and Eglinton G. (2000) Mapping of C<sub>4</sub> plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3505-3513.
- Jia G., Li Z., Peng P. and Zhou L. (2012) Aeolian *n*-alkane isotopic evidence from North Pacific for a Late Miocene decline of C<sub>4</sub> plant in the arid Asian interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* **321-322**, 32-40.
- Kawamura K. (1995) Land-derived lipid class compounds in the deep-sea sediments and marine aerosols from North Pacific. In *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific* (eds. Sakai H. and Nozaki Y.) 31-51, TERRAPUB, Tokyo.
- Kawamura K., Ishimura Y. and Yamazaki K. (2003) Four years' observations of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific. *Global Biogeochem. Cycles* 17, 1003, doi:10.1029/2001GB001810.
- Liu W., and Yang H. (2008) Multiple controls for the variability of hydrogen isotopic compositions in higher plant *n*-alkanes from modern ecosystems. *Global Change Biol.* **14**, 2166-2177.
- Lockheart M.J., van Bergen P.F. and Evershed R.P. (1997) Variations in the stable carbon isotope compositions of individual lipids from the leaves of modern angiosperm: implications for the study of higher land plant-derived sedimentary organic matter. *Org. Geochem.* **26**, 137-153.
- Maffei M. and Scannerini S. (1992) Seasonal variations in fatty acids from non-polar lipids of developing peppermint leaves. *Phytochemistry* 31, 479-484.
- Ohkouchi N., Kawamura K., Kawahata H. and Taira A. (1997) Latitudinal distributions of terrestrial

biomarkers in the sediments from the Central Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1911-1918.

- Pancost R.D. and Boot C.S. (2004) The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Mar. Chem.* 92, 239-261.
- Poynter J.G., Farrimond P., Robinson N. and Eglinton G. (1989) Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In *Paleoclimatology and paleometeorology: modern* and past patterns of global atmospheric transport (eds. Leinen M. and Sarnthein M.) 435-462, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Rao Z., Zhu Z., Jia G., Henderson A.C.G., Xue Q. and Wang S. (2009) Compound specific  $\delta D$  values of long chain *n*-alkanes derived from terrestrial higher plants are indicative of the  $\delta D$  of meteoric waters: Evidence from surface soils in eastern China. *Org. Geochem.* **40**, 922-930.
- Rieley G., Collier R.J., Jones D.M., Eglinton G., Eakin P.A. and Fallick A.E. (1991) Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature* 352, 425-427.
- Rommerskirchen F., Eglington G., Dupont L., Günter U., Wenzel C. and Rullkötter J. (2003) A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: Relationship between aerosol transport and compound-specific  $\delta^{13}$ C land plant biomarker and pollen records. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4(12), 1101, doi:10.1029/2003GC000541.
- Sachse D., Radke J. and Gleixner G. (2004) Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record modern climate variability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4877-4889.
- Sachse D., Radke J. and Gleixner D. (2006)  $\delta$ D values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient – implications for the sedimentary biomarker record. *Org. Geochem.* **37**, 469-483.
- Sachse D., Kahmen A. and Gleixner G. (2009) Significant seasonal variation in the hydrogen isotopic composition of leaf-wax lipids for two deciduous tree ecosystems (*Fagus sylvativa* and

Acer Pseudoplatanus). Org. Geochem. 40, 732-742.

- Sachse D., Billault I., Bowen G.J., Chikaraishi Y., Dawson T.E., Feakins S.J., Freeman K.H., Magill C.R., McInerney F.A., van der Meer M.T.J., Polissar P., Robins R.J., Sachs J.P, Schmidt H.-L., Sessions A.L., White J.W.C., West J.B. and Kahmen A. (2012) Molecular paleohydrology: Interpreting the hydrogen-isotopic composition of lipid biomarkers from photosynthesizing organisms. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40, 221-249.
- Sage R.F. (2001) Environmental and evolutionary preconditions for the origin and diversification of the C<sub>4</sub> photosynthetic syndrome. *Plant Biol.* **3**, 202-213.
- Schefuβ E., Ratmeyer V., Stuut J.-B.W., Jansen J.H.F. and Sinninghe Damsté J.S. (2003) Carbon isotope analysis of *n*-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1757-1767.
- Schefu $\beta$  E. Schouten S. and Schneider R.R. (2005) Climatic controls on central African hydrology during the past 20,000 years. *Nature* **437**, 1003-1006.
- Schneider J.K., Gagosian R.B., Cochran J.K. and Trull T.W. (1983) Particle size distributions of *n*-alkanes and <sup>210</sup>Pb in aerosols off the coast of Peru. *Nature* **304**, 429-432.
- 関 宰 (2011) 分子レベル安定炭素・水素同位体 比の古気候研究への適用. Res. Org. Geochem. 27, 13-21.
- Seki O., Meyers P.A., Yamamoto S., Kawamura K., Nakatsuka T., Zheng Y. and Zhou W. (2011) Plantwax hydrogen isotopic evidence for postglacial variations in delivery of precipitation in monsoon domain of China. *Geology* **39**, 875-878.
- Sessions A. (2006) Seasonal changes in D/H fractionation accompanying lipid biosynthesis in *Spartina alterniflora. Geochem. Cosmochim. Acta* 70, 2153-2162.
- Simoneit B.R.T. (1977) Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 463-476.

- Simoneit B.R.T., Chester R. and Eglinton G. (1977) Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature* 267, 682-685.
- Simoneit B.R.T., Kobayashi M., Mochida M., Kawamura K., Lee M., Lim H.-J., Turpin B.J. and Komazaki Y. (2004) Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign. *Jour. Geophys. Res.* 109, D19S10, doi:10.1029/2004JD004598.
- Tipple B.J. and Pagani M. (2010) A 35 Myr North American leaf-wax compound-specific carbon and hydrogen isotope record: Implications for C<sub>4</sub> grasslands and hydrologic cycle dynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **299**, 250-262.
- Wang G., Kawamura K. and Lee M. (2009) Comparison of organic compositions in dust storm and normal aerosol samples collected at Gosan, Jeju Island, during spring 2005. *Atmos. Environ.* 43, 219-227.
- Wilkening K.E., Barrie L.A. and Engle M. (2000) Trans-pacific air pollution. *Science* **290**, 65-67.
- 山本真也・河村公隆(2010)有機化合物の分子レ ベル安定炭素・水素同位体比測定法の大気化学 への応用.低温科学 68, 121-127.
- Yamamoto S. and Kawamura K. (2010) Compoundspecific stable carbon and hydrogen isotopic compositions of *n*-alkanes in urban atmospheric aerosols from Tokyo. *Geochem. J.* 44, 419-430.
- Yamamoto S. and Kawamura K. (2012) Application of urea adduction technique to polluted urban aerosols for the determination of hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **92**, 302-312.
- Yamamoto S., Kawamura K., Seki O., Meyers P.A. Zheng Y. and Zhou W. (2010a) Paleoenvironmental significance of compound-specific  $\delta^{13}$ C variations of *n*-alkanes in the Hongyuan peat sequence from southwest China over the last 13ka. *Org. Geochem.* **41**, 491-497.
- Yamamoto S., Kawamura K., Seki O., Meyers P.A., Zheng Y. and Zhou W. (2010b) Environmental

influences over the last 16 ka on compound-specific  $\delta^{13}$ C variations of leaf wax *n*-alkanes in the Hani peat deposit from northeast China. *Chem. Geol.* **277**, 261-268.

Yamamoto S., Hasegawa T., Tada R., Goto K., Rojas-Consuegra R., Díaz-Otero C., García-Delgado D.E., Yamamoto S., Sakuma H. and Matsui T. (2010c) Environmental and vegetational changes recorded in sedimentary leaf wax *n*-alkanes across

the Cretaceous-Paleogene boundary at Loma Capiro, Central Cuba. *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.* **295**, 31-41.

Yamamoto S., Kawamura K. and Seki O. (2011) Longrange atmospheric transport of terrestrial biomarkers by the Asian winter monsoon: Evidence from fresh snow from Sapporo, northern Japan. *Atmos. Environ.* 45, 3553-3560.