

海洋における溶存無機態リン酸の三酸素同位体組成
定量○折戸達紀¹、三步一孝¹、伊藤昌稚¹、中川書子¹、角皆潤¹
(¹名古屋大学大学院環境学研究科)

研究背景・目的 溶存無機態リン酸（以下 PO_4 と表記）は、海洋や湖沼といった水圏環境下において一次生産（光合成）を律速する栄養塩として重要な物質であり、 PO_4 の濃集や枯渇、N/P バランスの変化などは、生態系の激変に直結する。そのため、各水圏環境における PO_4 の起源や循環、その経時変化などを理解することは、地球環境変化の生態系影響などを評価する上で重要である。

水圏における PO_4 の起源や循環を解明するトレーサーとして 2000 年頃から $\delta^{18}\text{O}$ が用いられてきた。これは溶存無機態リン酸の P-O 結合は水中では安定であり、その $\delta^{18}\text{O}$ 値は各水圏環境に供給された時の $\delta^{18}\text{O}$ 値を反映すると考えられるからである。しかしながら、異なる $\delta^{18}\text{O}$ 値を持つ供給源が 3 種以上存在する場合は、 $\delta^{18}\text{O}$ 値だけでは区別できない。また同じ供給源でも $\delta^{18}\text{O}$ 値の分散は大きいことが多かった。これに対して近年、 PO_4 中の三酸素 (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) の相対比である $\Delta^{17}\text{O}$ ($=\ln(\delta^{17}\text{O}+1) - 0.528 \times \ln(\delta^{18}\text{O}+1)$) 値を追加で測定して、これも指標として併用する試みが始まっており、陸水では成果を挙げている (Sambuichi et al., 2023)。しかし、 PO_4 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値をトレーサーとして用いるには 20×10^{-6} 以内の超高精度の $\Delta^{17}\text{O}$ 定量が必要であり、これを実現するには $150 \mu\text{mol}$ 以上の PO_4 が必要である。このため PO_4 濃度が $5 \mu\text{M}$ かそれ以下の海洋環境下では、未だに $\Delta^{17}\text{O}$ 値の実測データが存在しない。そこで本研究は、海水中の PO_4 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量することに世界で初めて挑戦した。そしてこれを主要供給源と考えられる海洋生物のバイオアパタイト等の $\Delta^{17}\text{O}$ 値と比較し、その異同を考察した。

実験方法 2023 年 4 月に伊勢湾中央部の水深 30 m の海水 ($[\text{PO}_4]=0.4 \mu\text{M}$) を 450L 採水した。採水した海水試料は直ちに濾過し、続いて NaOH を添加することで PO_4 を $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と共沈させて体積を 1/40 に削減して持ち帰った。その後他のイオン種からの分離・濃縮を目的とした精製過程を経た後にリン酸銀 (Ag_3PO_4) 沈殿として回収した (回収率 71%)。得られた Ag_3PO_4 は五フッ化臭素 (BrF_5) と反応させて O_2 化し、拡散導入型の質量分析計に導入してその $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ を同時に測定した。測定精度は 20×10^{-6} 程度であった。

結果・考察 伊勢湾の PO_4 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は $-54 \pm 20 \times 10^{-6}$ となった。これは海洋生物のバイオアパタイトの $\Delta^{17}\text{O}$ 値である $-86 \pm 26 \times 10^{-6}$ と比べて 30×10^{-6} 程度大きいものの、誤差を考慮すると一致しており、海水中の PO_4 の大部分が海洋生物に由来することを反映している可能性が高い。しかし、 $\delta^{18}\text{O}$ 値は $+15.4\text{‰}$ となり、バイオアパタイトの $\delta^{18}\text{O}$ 値 ($+21.6\text{‰}$) より有意に低い値を示した。これは、①海水試料の前処理段階で発生した何らかの同位体分別を反映した可能性も考えられるが、この $\delta^{18}\text{O}$ 値は過去にサンフランシスコ湾内の海水で求められた PO_4 の $\delta^{18}\text{O}$ 値 ($+15.5\text{‰}$, McLaughlin et al., 2004) とは一致していることから、②内湾における P 循環の特徴を反映した可能性もある。そこで追加の海水試料を採取し、これに対して内標準法を実施して比較することで、①の前処理段階における同位体分別の可能性を検証したのでその結果も報告する。

Determination on the triple oxygen isotopic composition of dissolved inorganic phosphate in ocean

*T. Orito¹, T. Sambuichi¹, M. Ito¹, F. Nakagawa¹, U. Tsunogai¹ (¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University)