

## 雨から来た窒素を同位体比で追跡する

木庭啓介

（京都大学生態学研究センター）

様々な生態系では、生元素の一つである窒素が図1にあるような様々な過程を受けながら循環しています。たとえば森林を見てみると、森林の大部分の窒素は有機態窒素の形で土壌に存在し、植物体には土壌と比較してずっと少ない量が存在しているだけです。そしてさらに、土壌中の植物や土壌微生物が利用できる窒素（図1のアンモニウムイオン、硝酸イオン、そして一部の有機態窒素；これらをまとめて可給態窒素と呼びます）はごく限られた量しか存在しないことが知られています。これは図1にあるように可給態窒素は土壌微生物による無機化（有機態窒素を無機態窒素であ

るアンモニウムイオンに変換する微生物過程）そして硝化（硝化菌と呼ばれる特殊な微生物がアンモニウムイオンを酸化して亜硝酸イオンや硝酸イオンに変換する微生物過程）を経て生成されないといけない、そして可給態窒素を生成する微生物も可給態を吸収同化する、ということに主な原因をもちます。可給態窒素のこの小さな存在量などから考えて、森林にいる植物はその成長において窒素が足りない状態、言い換えると窒素制限下にあると一般的に考えられています。

このような重要性を持つため、可給態窒素については、古くよりその特徴について多くの研究がなされています。その中でも特に硝酸イオンについては、土壌中で動きやすい性質を持つことから、陸上生態系から流出する時の主な窒素化合物であることが知られています。そのため、どれだけの硝酸イオンが生成されるのか、そしてそれがどれだけ渓流水に溶解込み流出してゆくかを理解することが、森林で循環できる窒素量、そして窒素循環全体を考えると大変重要になります。また一方で、降水により供給される可給態窒素は、森林の中で植物と土壌中の微生物に速やかに利用されてしまい、森林から出てくる窒素は多くはない、と考えられてきました。平たく言えば雨由来の可給態窒素は森林で「きれい」にされる、ということになります。

では、本当に「きれい」になっている、つまり雨の窒素は十分に使い切られているのでしょうか？ここでは森林から失われる、つまり森林渓流水に含まれる窒素のうち大半を占める硝酸イオンに着目します。渓流水中の硝酸イオンの濃度を計測すると、確かに低い森林もあり、そこでは雨

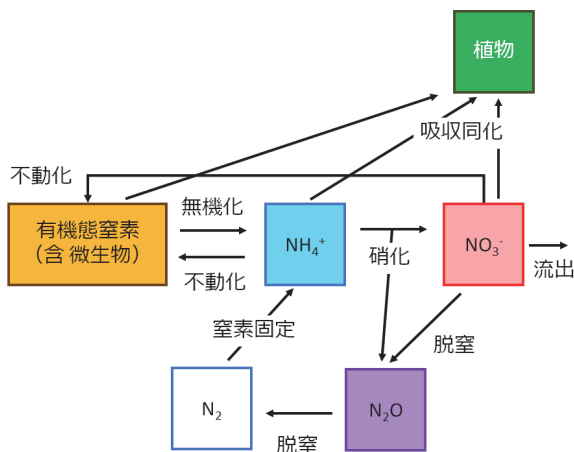


図1. 窒素循環の概略図。環境中で有機物に含まれる窒素（有機態窒素）は分解（無機化）されアンモニウムイオン（NH<sub>4</sub><sup>+</sup>）に、さらに硝化菌という特殊な微生物により硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）に変換される。アンモニウムイオン、硝酸イオン、そして一部の有機態窒素は植物や微生物に取り込まれる（吸収同化、特に土壌微生物による吸収同化を不動化と呼ぶことがある）。酸素の少ない環境では酸素ガスの代わりに硝酸イオンを用いた呼吸を微生物が行い、一酸化二窒素（N<sub>2</sub>O）や窒素ガス（N<sub>2</sub>）を放出する脱窒という作用がある。また大気中の窒素は窒素固定を行う微生物によってこの循環系に取り込まれる

で入ってきた窒素が使われて、図1の窒素循環過程の硝化によって生成された硝酸イオンが植物と微生物により利用されることを免れて、ほんの少しだけ流れ出ているのだと思われます。しかし、測定してみると硝酸イオン濃度が高い森林も実際にはあります。渓流水中の硝酸イオン濃度の高低については長年研究がなされてきていますが、実際のところ、その濃度だけをつぶさに測定していても、どれだけ降水由来の硝酸イオンが渓流水中の硝酸イオンに含まれているかを知ることはなかなかできません。

そこで、安定同位体比の出番です。古くから硝酸イオンについてはその窒素安定同位体比が測定されてきました。古くは肥料由来の硝酸イオン（肥料は大気窒素から生成されるために、大気窒素と近い値を取ります）と、土壌中の硝化由来硝酸イオンを区別することを目的として窒素安定同位体比の測定が行われたりしています。しかし、これまで得られているデータを集めてみると、降水由来の硝酸イオンの取る窒素安定同位体比と、土壌中の硝化由来硝酸イオンの取る窒素安定同位体比の範囲は重なってしまっていて（図2）、渓流水中の硝酸イオンの窒素安定同位体比を測定しても、降水由来なのか、それとも土壌由来なのかを判定することができませんでした。

2000年代になって、硝酸イオンの窒素安定同位体比だけでなく酸素安定同位体比も測定する手法が開発され、また、その必要な試料量も劇的に減少したため、現在世界の多くの研究室でその測定が行われるようになってきました（永田・宮島2008）。この新しい測定によりこれまででわかってきたことの1つは、窒素安定同位体比では区別が難しかった硝化由来の硝酸イオンと降水由来の硝酸イオンでは、その酸素安定同位体比が大きく異なることです（図2）。この理由は硝酸イオンにふくまれる酸素原子の由来が異なることにあります。硝化作用（図1）によって硝酸イオンが生成されるとき、その酸素原子は水そして酸素ガスからくると考えられています（図2）。これら水

そして酸素ガスが持つ酸素安定同位体比は比較的低いことが知られているので、それを原料として作られる硝酸イオンの酸素安定同位体比も比較的低い値を取ります（図2の下側、緑四角部分）。一方で、降水由来の硝酸イオンについては、その酸素原子の一部が上空大気中のオゾン由来だと考えられています（図2）。このオゾンですが、実は大変高い酸素安定同位体比を持つことが知られています（その理由については難しいので今回は割愛します）。そのため、降水由来の硝酸イオンは極めて高い酸素安定同位体比を取ることがわかってきました（図2の上側、赤四角部分）。この特徴を利用することで、渓流水中の硝酸イオンが高い酸素安定同位体比を取るのであれば、降水由来の硝酸イオンの割合が高い、というように考えることができるということになります。

実際に様々な森林の渓流水を対象として、そこに含まれる硝酸イオンの濃度、そして窒素安定同位体比、酸素安定同位体比を測定してみました（図3）。濃度が低いものから高いものまで様々なサンプルがありますが、そのほとんどについて、図3下側の緑四角部分よりデータが上方にありました。つまり、渓流水硝酸イオンの酸素安定同位体比は、硝化由来の硝酸イオンが取るとされる酸素安定同位体比よりは高いことがわかります。このことは、雨由来の窒素をきれいにしていると

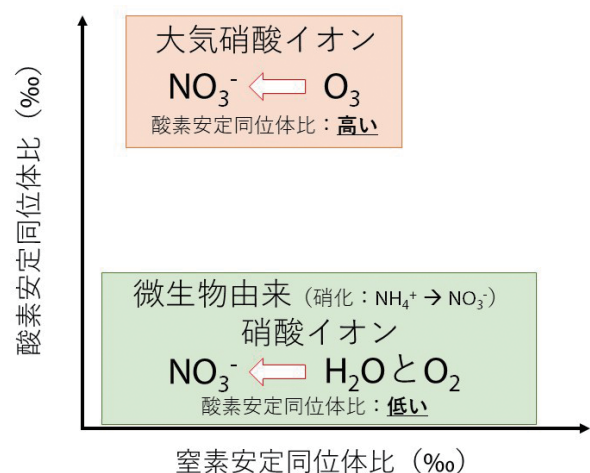


図2. 硝酸イオンの窒素・酸素安定同位体比マップ (Kendall et al. 2007 より一部改訂)。

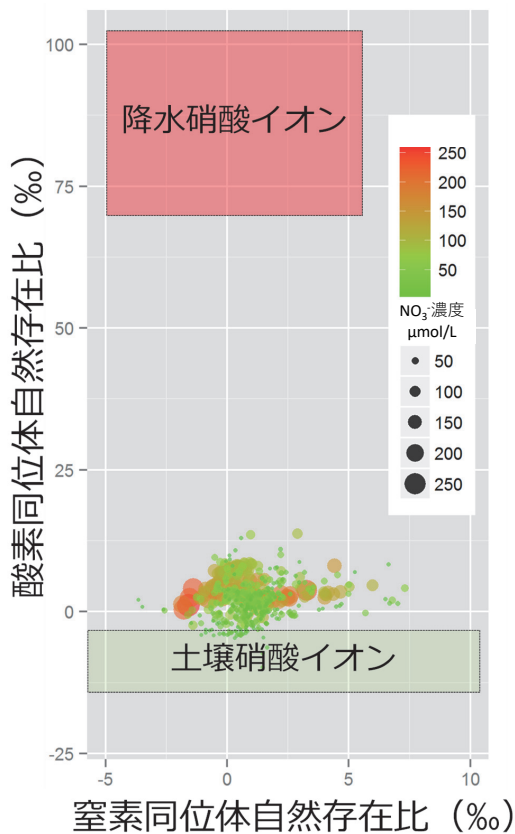


図 3. 様々な森林の渓流水中に含まれる硝酸イオンの濃度とその窒素・酸素安定同位体比（木庭ら、未発表データ）  
○の大きさで色で渓流水硝酸イオン濃度（単位は  $\mu\text{mol/L}$ ）が表されている。土壌硝酸イオンと降水硝酸イオンの範囲はこれまで報告されている文献値などから類推されたものである。

思われる硝酸イオン濃度が低い森林でも、あまりきれいにしていないと思われる、濃度が高い森林でも、雨由来の硝酸イオンが漏れ出てしまっている、つまり使い切れていないことを表していると考えられます。ざっと降水硝酸イオンと土壌硝酸イオンの代表的な値をつかって計算してみると、おおよそ 10% 程度の降水硝酸イオンがそのまま渓流水へと流れ出ているという試算になります。

冒頭で述べたように、森林の植物は窒素が足りない状況にあると思われるのに、せっかく降ってきた、足りない窒素を使い切れずに流してしまうというのは不思議な感じがします。この矛盾については様々な理由が考えられています。たとえば雨自体の流出とともに植物や微生物が使えない

ま流れ出してしまう、ということが傾斜の急な森林では起こりやすいと言うことがあるでしょう。また、雨で入ってくる窒素のタイミングと植物や微生物の活性のタイミングが合わないということもあるかもしれません。傾斜が急な地域と緩い地域、雨が夏に多い地域と冬に多い地域などを比較することで、この矛盾について議論できると思われれますが、今のところまだ明確な答えは得られていません。

人間活動の増大に伴い、降水によって森林にもたらされる窒素の量が増大しており、これまで足りなかった窒素が余っている森林（窒素飽和林）というものが報告されるようになってきました（徳地ら 2011）。窒素飽和林では植物や微生物が窒素を使い切れないので、渓流水中に多くの窒素が含まれると考えられますが、では、その中には降水由来の窒素は多く含まれるのでしょうか？ ここでも硝酸イオンについて考えて見ます。素直に考えると、大量の降水由来の硝酸イオンがもたらされ、植物にとっては窒素が余っている状態なのであれば、降水由来の硝酸イオンは使われずにそのまま流れるために、渓流水中の硝酸イオンには高い割合で降水由来の硝酸イオンが含まれると考えられます。しかし、図 3 を見てみると、硝酸イオン濃度が高い場合でもその酸素安定同位体比が高い、という傾向は見えてきません。つまり、雨由来の硝酸イオンの割合はたとえ渓流水硝酸イオン濃度が高いところでも上昇しているようには認められません。これは、大量にもたらされた降水由来の窒素に影響を受け、土壌中の硝化活性（図 1）も上昇しており、結果として降水由来の硝酸イオンが、土壌由来の硝酸イオンによって希釈され、割合としてはあまり上昇しない、ということが生じているのではないかと考えられています。大量の降水由来の硝酸イオンと、大量の土壌硝化由来の硝酸イオンが混ざって渓流水に流出してゆく、ということです。しかし、この部分についても、その重要性にもかかわらずまだわかっていない部分がたくさんあります。なお、降水由来の硝酸イ

オンの割合をより正確に算出するためには、酸素安定同位体比の異常、という特別なパラメーターを特別な測定により計算することが必要ですが、この新しいパラメーターを用いた研究も現在進んできています (角皆ら 2010)。

硝酸イオンの酸素安定同位体比測定は、今回紹介した森林の硝酸イオン除去状態の判定だけでなく、様々なところで利用されるようになっていきます。たとえば先に述べたように降水中の硝酸イオンの酸素安定同位体比が、その起源物質の酸素安定同位体比の影響を受けることを逆に利用して、どのような大気化学プロセスで降水硝酸イオンが形成されるかを解析したり、その延長として、どこで硝酸イオンが生成したかという生成場所を推定したりという研究がなされています。また、硝酸イオンが吸収同化や脱窒によって利用される (図 1) と、軽い  $^{14}\text{N}$  や  $^{16}\text{O}$  が選択的に利用されるので (これを同位体分別と呼びます)、これを利用して、環境中で硝酸イオンの消費が起きているかどうかを判定したりすることも可能です。さらには作物中の硝酸イオンの酸素安定同位体比から、その作物の栽培が無機栽培か有機栽培かを判定できるかもしれません (木庭 2017)。このように、1つの物質について複数の安定同位体比を測定することで、より細かくその物質の生成・消費・移動過程などを見るのが可能となります。今後ますますこのような研究が発展してゆくと考えられます。

## 文献

C. Kendall, E. M. Elliott, S. D. Wankel, Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, In: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, Second Edition (eds. R. Michener, K. Lajtha), 2007, Blackwell Publishing Ltd.

角皆潤、小松大祐、代田里子、中川書子、野口泉、張勁 (2010) 三酸素同位体組成を指標に用いた大気沈着窒素 — 森林生態系間相互作用の定量的評価法. 低温科学 68 107-109.

<http://hdl.handle.net/2115/45170>

永田俊、宮島利宏 (2008) 「流域環境評価と安定同位体 — 水循環から生態系まで」 京都大学学術出版会

徳地直子、大手信人、臼井伸章、福島慶太郎 (2011) 窒素負荷に伴う森林生態系の窒素循環過程の検討. 日本生態学会誌 61 (3) 275-290.

[https://doi.org/10.18960/seitai.61.3\\_275](https://doi.org/10.18960/seitai.61.3_275)

木庭啓介 (2017) 有機野菜は判定できるか — 硝酸イオン同位体比の利用可能性について — 現代化学 2017 年 3 月 38-40.

## 著者情報



木庭啓介 (京大大学生態学研究センター教授) 1998 年京都大学大学院農学研究科博士課程中退、博士 (農学)。京都大学大学院情報学研究科助手、東京工業大学大学院総合理工学研究科講師、東京農工大学共生科学技術研究院特任准教授、農学研究院准教授をへて 2016 年より現職。

(2021 年 3 月 31 日掲載)