

沈降粒子のアミノ酸の窒素同位体比から北西部北太平洋の表層窒素循環の季節変化を明らかにする  
Seasonal variations in surface water nitrogen cycle in the western subarctic North Pacific revealed by nitrogen isotope ratios of amino acid from the settling particles

\*吉川 知里<sup>1</sup>、小川 奈々子<sup>1</sup>、力石 嘉人<sup>1</sup>、藤木 徹一<sup>1</sup>、原田 尚美<sup>1</sup>、本多 牧生<sup>1</sup>、大河内 直彦<sup>1</sup>

\*Chisato Yoshikawa<sup>1</sup>, Nanako O. Ogawa<sup>1</sup>, Yoshito Chikaraishi<sup>1</sup>, Tetsuichi Fujiki<sup>1</sup>, Naomi Harada<sup>1</sup>, Makio Honda<sup>1</sup>, Naohiko Ohkouchi<sup>1</sup>

1.国立研究開発法人海洋研究開発機構

1.Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

The nitrogen isotopic composition ( $\delta^{15}\text{N}$ ) of nutrients in the surface ocean transfer to the  $\delta^{15}\text{N}$  of phytoplankton, settling particles, and eventually benthic sediment. The  $\delta^{15}\text{N}$  of settling particles and sediment can therefore be used to trace the past nitrogenous nutrient environment. Previous observations have revealed that there is an inverse relationship between seasonal  $\delta^{15}\text{N}$  and flux of settling particles. In winter at high latitudes, the settling particles have high  $\delta^{15}\text{N}$  and low flux as compared with other seasons. In contrast, the surface water nitrate in winter has the lowest  $\delta^{15}\text{N}$  in a year due to convective mixing. The winter settling particles should also have the lowest  $\delta^{15}\text{N}$ , if winter phytoplankton assimilates only nitrate. Previous studies pointed out three reasons why  $\delta^{15}\text{N}$  of settling particles from autumn to winter increases despite the decrease in  $\delta^{15}\text{N}$  of surface nitrate: (1) the increase in contribution of zooplankton, which have a  $\delta^{15}\text{N}$  about 3 ‰ higher than that of phytoplankton; (2) the contribution of old particles most degraded with isotope fractionation in a year; and (3) the winter phytoplankton assimilates not only nitrate but also ammonium, which has higher  $\delta^{15}\text{N}$  than nitrate due to nitrification. In this study, to clarify the reason we applied the compound-specific stable isotope analysis of amino acid and a marine nitrogen isotope model. Sediment trap experiment was conducted at 1000 m depth at station K2 (47°N, 160°E) from June 2014 to July 2015. The bulk  $\delta^{15}\text{N}$  was determined by a sensitivity-improved EA/IRMS. The  $\delta^{15}\text{N}$  of glutamic acid and phenylalanine were determined by GC/C/IRMS. The bulk  $\delta^{15}\text{N}$  show relatively low values around 2 ‰ from July to August and increases to 5 ‰ from September to June, which is a typical seasonal variation observed at high latitudes. Surprisingly, the apparent trophic positions of settling particles estimated from the  $\delta^{15}\text{N}$  of glutamic acid and phenylalanine are  $2.0 \pm 0.1$  both in summer and winter. This is the first evidence that the winter high- $\delta^{15}\text{N}$  of settling particles does not reflect the increase in contribution of zooplankton. Our model result suggested that the winter high- $\delta^{15}\text{N}$  value of settling particles mainly reflects the winter high- $\delta^{15}\text{N}$  of ammonium due to nitrification, which was strongly supported by the nitrogen isotopic compositions of amino acids.

キーワード：海洋窒素循環、窒素同位体、海洋生態系モデル

Keywords: Marine nitrogen cycle, Nitrogen isotope, Marine ecosystem model

## 太平洋表層における蛍光性溶存有機物の量的および質的分布

Quantitative and qualitative distribution of fluorescent dissolved organic matter in surface waters throughout the Pacific

\*山下 洋平<sup>1</sup>、橋濱 史典<sup>2</sup>、齊藤 宏明<sup>3</sup>、福田 秀樹<sup>3</sup>、小川 浩史<sup>3</sup>

\*Youhei Yamashita<sup>1</sup>, Fuminori Hashihama<sup>2</sup>, Hiroaki Saito<sup>3</sup>, Hideki Fukuda<sup>3</sup>, Hiroshi Ogawa<sup>3</sup>

1.北海道大学 大学院地球環境科学研究所、2.東京海洋大学 海洋科学部、3.東京大学 大気海洋研究所

1.Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, 2.Department of Ocean Sciences, Tokyo University of Marine Science and Technology, 3.Atmospheric and Ocean Research Institute, The University of Tokyo

Dissolved organic matter (DOM) in the ocean basically originates from marine organisms, i.e., phytoplankton and heterotrophic bacteria exudation, viral cell lysis, protozoan grazing and zooplankton sloppy feeding, and is mainly consumed by heterotrophic bacteria. It has also been well documented that ocean physics together with biological processes shape the basin scale distribution of dissolved organic carbon (DOC) concentration. Thus, distributional patterns of quantity and quality of DOM are possibly related to oceanic ecological provinces such as Longhurst's oceanic provinces that are divided based on the prevailing role of physical forcing as a regulator of phytoplankton distribution. Even though basin scale distribution of DOC concentrations throughout the open ocean has been clarified, qualitative (compositional) distribution of DOM in relation with oceanic ecological provinces has scarcely been reported. Thus, the knowledge regarding with factors controlling the oceanic DOM composition with basin scale is limited.

In this study, we determined quantity and quality of fluorescent DOM (FDOM) in surface waters throughout the Pacific using excitation and emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis (PARAFAC). Surface water samples were collected from the North and South Pacific during four Hakuho-MarU cruises (KH-11-10, KH-12-3, KH-13-7, and KH-14-3 cruises). EEM analysis was performed using FluoroMax-4 (Horiba), and PARAFAC was conducted by the drEEM toolbox on MATLAB (MathWorks). EEM-PARAFAC identified two protein-like components and two humic-like components. We clarified spatial distributions regarding with abundance and composition (i.e., ratio of two components) of humic-like as well as protein-like components. In addition, we used cluster analysis for establishing oceanic provinces from FDOM composition. In the presentation, we will present (1) the meridional differences in FDOM abundance and composition throughout the Pacific, and (2) the similarity/difference between Longhurst's oceanic provinces and oceanic provinces determined by FDOM composition.

キーワード：海洋溶存有機物、蛍光性溶存有機物、海洋区分

Keywords: Marine Dissolved Organic Matter, Fluorescent Dissolved Organic Matter, Oceanic Provinces

## 塩田バイオマツト内の炭素・硫黄循環が高塩海水の化学組成に与える影響

Influences of carbon and sulfur cycle inside the hypersaline microbial mat on the chemical composition of overlying brine water

\*伊左治 雄太<sup>1</sup>、川幡 穂高<sup>1</sup>、黒田 潤一郎<sup>2</sup>、吉村 寿紘<sup>1</sup>、小川 奈々子<sup>2</sup>、鈴木 淳<sup>3</sup>、渋谷 岳造<sup>2</sup>、J. Jimenez-Espejo Francis<sup>2</sup>、Lugli Stefano<sup>4</sup>、Manzi Vinicio<sup>5</sup>、Roveri Marco<sup>5</sup>、大河内 直彦<sup>2</sup>

\*Yuta Isaji<sup>1</sup>、Hodaka Kawahata<sup>1</sup>、Junichiro Kuroda<sup>2</sup>、Toshihiro Yoshimura<sup>1</sup>、Nanako O. Ogawa<sup>2</sup>、Atsushi Suzuki<sup>3</sup>、Takazo Shibuya<sup>2</sup>、Francis J. Jimenez-Espejo<sup>2</sup>、Stefano Lugli<sup>4</sup>、Vinicio Manzi<sup>5</sup>、Marco Roveri<sup>5</sup>、Naohiko Ohkouchi<sup>2</sup>

1.東京大学大気海洋研究所、2.海洋研究開発機構、3.産業技術総合研究所、4.Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Univ. degli Studi di Modena e Reggio Emilia、5.Physics and Earth Science Dept., Univ. of Parma

1.Atmosphere and Oceanic Research Institute University of Tokyo, 2.Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 3.Geological Survey of Japan National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4.Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Univ. degli Studi di Modena e Reggio Emilia, 5.Physics and Earth Science Dept., Univ. of Parma

Salinity is one of the most important environmental factors limiting the habitability of the marine organisms. As the seawater evaporates and the salinity increases, unique ecosystem is formed by specific organisms tolerable to substantial fluctuations in osmotic pressure, pH, and redox condition. In particular, microbial mat often formed in shallow hypersaline aquatic environment is known to be densely inhabited by microorganisms such as cyanobacteria, phototrophic and chemotrophic sulfur bacteria, sulfate reducing bacteria, methanogens, and others (e.g. Ollivier et al., 1994). Intensive studies have been made to reveal the biogeochemical processes of these microorganisms and their mutual interactions (e.g. Des Marais, 2003), but only few studies have focused on its effect on the chemical composition of the overlying brine water. In this study, we analyzed brine water collected from the modern saline pan in Trapani, Sicily, to understand the influence of the microbial activity on the overlying brine water with different salinity. Major ion concentrations, DIC (dissolved inorganic carbon) concentration, and its carbon isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) were measured on 9 brine water samples with different salinity (38-276). Although intensive carbon fixation by photosynthesis occurs in the ponds where microbial mat is formed (salinity 97-159), corresponding DIC concentration showed little decrease (1250-1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). This may be because mineralization of the fixed carbon by sulfate reduction occurs in the mat, releasing DIC in the brine water (e.g. Des Marais, 2003). This interpretation is supported by the low  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  value ( $\sim -10\%$ ), because sulfate reduction supplies relatively  $^{13}\text{C}$ -depleted DIC. Alternative explanation is the chemically enhanced atmospheric invasion of  $\text{CO}_2$ , which can cause considerable depletion in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (Baertschi, 1952; Lazar et al., 1992). By contrast, increase in the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  value ( $\sim 7.2\%$ ) is observed in the ponds with higher salinity ( $>270$ ) where no microbial mat is developing. This may be attributed to non-equilibrium escape of  $\text{CO}_2$  due to higher salinity and lower pH (Stiller et al., 1985; Barkan et al., 2001). These results suggest that  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  of hypersaline environment varies substantially due to both biological and physical processes. Despite the intense sulfate reduction taking place in the mat, variation in  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration follows the ideal seawater evaporation path (Timofeeff et al., 2001). This may be because sulfide originating from the sulfate reduction is re-oxidized biotically by sulfur oxidizing bacteria or abiotically by the oxygen produced by cyanobacteria inhabiting the upper layer (e.g. Oren et al., 2009). Taken together, although DIC and  $\text{SO}_4^{2-}$  are utilized intensively by the microorganisms in the mat, their content in the brine water are relatively unchanged due to efficient recycling in the

mat.

キーワード：高塩環境、バイオマツト、物質循環

Keywords: hypersaline environment, microbial mat, biogeochemical cycle

水系ネットワークにおける窒素とリンの取込みが沿岸域への栄養塩輸送に及ぼす影響

Nutrient uptake in river networks controls nitrogen and phosphorus transports along the river-to-ocean continuum

\*岩田 智也<sup>1</sup>、石川 聖<sup>2</sup>、青山 隼人<sup>2</sup>

\*Tomoya Iwata<sup>1</sup>, Syo Ishikawa<sup>2</sup>, Hayato Aoyama<sup>2</sup>

1.山梨大学生命環境学部、2.山梨大学工学部

1.Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Yamanashi, 2.Faculty of Engineering, University of Yamanashi

Riverine transports of organic and inorganic matter from watersheds can be an important flux that supports the downstream and coastal food webs. Recent studies have identified that stream ecosystems uptake and/or mineralize the large amount of river-borne material leaking from terrestrial ecosystems, resulting in the decrease of material transports from land to the ocean. However, the uptake rates of nitrogen and phosphorus in the entire area of a river network from headwater streams to downstream rivers to estuary has remained unknown, especially in mountainous watersheds with high relief, such as watersheds in Japan.

We will present our recent empirical studies in the Fuji River watershed, which show the "basin metabolism" of nitrogen and phosphorus to identify the fate of river-borne material along the land-to-river-to-ocean continuum. Moreover, our study will show the relationship between fluvial geomorphology (e.g., channel size and river network structure) and the riverine transport of nitrogen and phosphorus. We emphasize that physical modifications of river network structure may affect the delivery of nutrients to coastal areas, resulting in change of the strength of land-ocean linkages through riverine nutrient flux.

## 水文・水質モデリングによる流域スケールの窒素循環定量化の試み

## Assessment of watershed scale nitrogen cycling by hydrochemical modeling

\*大西 健夫<sup>1</sup>、宗村 広昭<sup>2</sup>、平松 研<sup>1</sup>\*Takeo Onishi<sup>1</sup>, Hiroaki Somura<sup>2</sup>, Ken Hiramatsu<sup>1</sup>

1.岐阜大学応用生物科学部、2.島根大学生物資源科学部

1.Faculty of Applied Biological Sciences, Gifu University, 2.Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University

陸域生態系における窒素循環は、河川を通して湖沼・海洋の水域に大きな影響を及ぼし地球全体の窒素循環に重要な役割を果たしている。窒素循環の素過程や個別生態系における窒素循環に関する知見は実証的研究成果の蓄積とともに充実しつつある。しかし、個別生態系やそれらの複合からなる流域生態系における窒素循環を総合的に精度よく定量化することは未だ十分には果たされていない。個別生態系における窒素循環に関する知見が集積しつつある現在、モデリングによりこれらの知見を統合し、流域としての窒素循環定量化が必要であろう。そこで本研究では、大小7河川から構成される伊勢湾流域圏を対象として、水文・水質モデリングを行い、対象河川の流量、TN、NO<sub>3</sub>濃度の再現を通して窒素循環特性の定量化を試みた。モデリングにはSWAT (Soil Water Assessment Tools) モデルを用いた。モデルにおいては、水循環と窒素循環双方に関わる人為的な要因として流域の農業用水および家庭用水の取水排水量および無機態窒素の濃度を考慮した。また窒素循環に関わる人為的な要因として農地への施肥量を考慮した。流量および水質のキャリブレーション期間を2004年～2006年とし、バリデーション期間を2007年～2009年とした。2000回のLCS法によるキャリブレーションの結果、流量に関しては、NS値が0.6～0.8と比較的よい再現結果を得た。続いて、流量キャリブレーションと同様の方法でTN、NO<sub>3</sub>濃度の再現を試みたところ、あり得るパラメータの範囲内では、パラメータの不確実性を考慮しても過大評価傾向を示す河川があることがわかった。このことは、流域における脱窒量の評価において考慮されていない要因があることを示唆するものである。結果の検討より、モデルでは考慮されていない河岸域の脱窒、および農業排水路における脱窒、等を考慮する必要性が示唆された。

キーワード：SWAT、脱窒

Keywords: SWAT, denitrification

## 兵庫県豊岡盆地の地下水質

## Geochemical characteristics of the groundwater in Toyooka basin

\*横尾 頼子<sup>1</sup>\*Yoriko Yokoo<sup>1</sup>

## 1.同志社大学理工学部

## 1.Faculty of Science and Engineering, Doshisha University

兵庫県北部の豊岡盆地を貫き日本海に注ぐ円山川は下流域が非常に緩勾配であり、支流の出石川との合流地点付近まで海水が遡上する。また、豊岡盆地の地下水は水道用・工業用・農業用・生活用・消雪用として多量に使用されており、地下水位の低下に伴って、軟弱な粘土層が収縮しておこる地盤沈下や、化石塩水や遡上海水による地下水の塩水化が問題となっている。本研究では、このような地形の特徴や水資源の利用によって、水位の低下や塩水化が懸念されている豊岡盆地の地下水を11地点で2008年6, 8, 10月および2009年2月に採取し、採取時期、採取地点、井戸の深さによる地下水の水質の特徴をまとめた。

豊岡盆地の地下水の水温は平均16.8℃であった。井戸の深さに応じた水温変化はみられなかった。6月に平均18.1℃、2月に平均15.5℃と夏から冬にかけて低下する傾向がみられた。豊岡盆地の地下水は採取地点や井戸の深さにより異なる水質を示した。

盆地南部の4地点では、地点によってNa・Ca- $\text{HCO}_3$ 型、Mg・Ca- $\text{HCO}_3$ 型、Ca・Na- $\text{HCO}_3$ 型の水質を示した。井戸の深さは10~25 mと浅い。pHは弱酸性から中性であり、ORPは正で酸化的环境を示していた。 $\text{NO}_3^-$ 以外のイオンの濃度およびECは他の地点に比べて低く、 $\text{NO}_3^-$ 濃度は5~10 ppmと高かった。円山川に合流する出石川周辺の地下水のイオン組成とECは出石川の河川水質と同じであることから、この地下水は河川の伏流水であると考えられる。盆地南西部の地下水のイオン組成とECは、付近を流れる円山川支流の河川水質と似ている。

Mg・Ca- $\text{HCO}_3$ 型の水質から、流域の地質を構成する玄武岩や安山岩の碎屑物が帯水層に存在する浅層地下水であると考えられる。円山川と出石川が合流する地点の地下水のpHは弱アルカリ性、ORPは負の値であることから、河川の伏流水以外の影響も受けていると考えられる。

盆地北東部の地下水のイオン組成はNa- $\text{HCO}_3$ 型であった。井戸の深さは40 mであり、pHは弱酸性から中性、ORPは負の値であった。盆地南部のNa・Ca- $\text{HCO}_3$ 型の水質から盆地北東部のNa- $\text{HCO}_3$ 型への変化は、円山川と出石川の合流点より上流の地域と円山川支流からの河川水およびこれらの地域への降水の一部が、Ca- $\text{HCO}_3$ 型の浅い地下水となり、円山川に沿って北に下がるにつれて土壌とのイオン交換が進行し、Na- $\text{HCO}_3$ 型の地下水となる地下水流動に伴う水質変化を示している。

盆地南東部の出石川付近の井戸の深さは8 mと浅いが、ORPは負の値であり、ECは高かった。イオン組成はNa- $\text{HCO}_3$ 型であった。 $\text{SO}_4^{2-}$ は検出されず、採水後の試料には鉄酸化物の赤い沈殿物がみられたことから、浅くても帯水層が還元的环境の地下水である。2月の採取試料のみ、 $\text{NO}_3^-$ 濃度が33 ppmと高い時期的変動がみられた。他の地点に比べて、 $\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ およびSi濃度が高いことから、岩石の風化過程起源のイオンの寄与が示唆される。

盆地中央部の地下水のイオン組成はNa-Cl・ $\text{HCO}_3$ 型であった。井戸の深さは30.8~47 mであり、pHは弱アルカリ性、ECは42.8~50.7 mS/m、ORPは-104~-158 mVで、3地点で同じような値を示した。イオン組成には時期的変動がみられた。この3地点は豊岡盆地の中心部に位置し、地盤沈下と冬期の地下水位の低下がみられる地域であるため、地下水位の変動に応じてイオン組成が変化する可能性が示唆される。豊岡盆地の円山川西側では、金剛寺断層上の深井戸から鉱泉的な塩水と考えられる高塩水が湧出し、この塩水が被圧地下水と混合してNa-Cl型の地下水が分布していることが報告されている。円山川東側についてはこれまで高塩水の湧出の報告はなく、Na-Cl・ $\text{HCO}_3$ 型の水質は地下水位の低下に伴う地下水の新たな塩水化を示している。

盆地北部の円山川と支流の奈佐川の合流付近と盆地東部の円山川支流の六方川上流部付近の地下水の主要イオン組成はNa-Cl型で、塩水の組成を示した。井戸の深さはそれぞれ40 m、70 mと深い。pHは弱アルカリ性であり、 $\text{NO}_3^-$ 以外のイオンの濃度およびECは他の地点に比べて高かった。盆地北部では円山川を遡上する海水を起源とする高塩水が報告されており、円山川と奈佐川の合流付近の地下水は遡上海水の影響を受けていると考えられる。盆地東部での地下水の塩水化の報告はこれまでなく、地下に化石塩水が存在していることが新たに示

された。



## 水質調査から示される丘陵地の溶存鉄供給に対する機能

Gentle landform like hilly area is the spot to produce dissolved Fe

\*田代 悠人<sup>1</sup>、楊 宗興<sup>1</sup>\*Yuto Tashiro<sup>1</sup>, Muneoki Yoh<sup>1</sup>

1.東京農工大学

1.Tokyo University of Agriculture and Technology

## [Introduction]

Iron is an essential element for plants, and is also a factor limiting primary productivity in some oceanic area. Moreover, Fe can be too short for phytoplankton's growth in some coastal zone (e.g. Hutchin et al., 1994). River is thought to be a main source of Fe to ocean, but there are few researches studying where dissolved Fe is produced in a river basin. The present research aims to examine geographic factors that control the concentration of dissolved Fe in stream with a special focus on reductive environments in a river basin.

## [Methods]

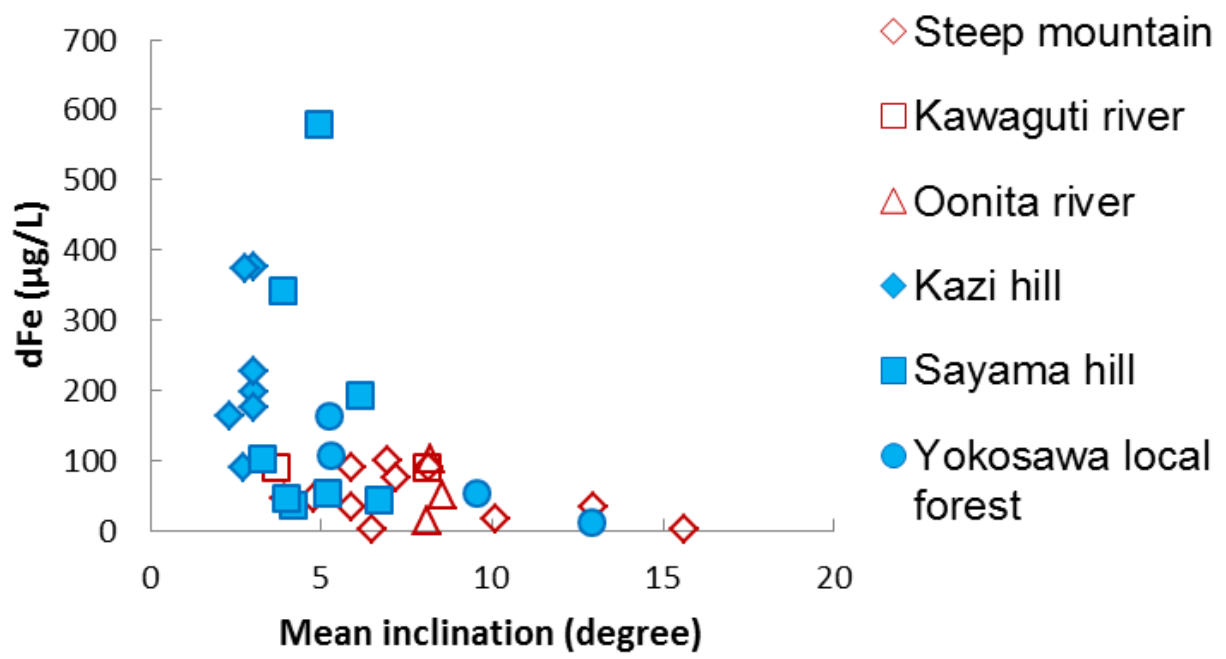
Streams from various landform types including steep mountain and gentle hill were studied, which were located in Hachiouzi-city, Akiruno-city, and Oume-city, Tokyo. In the research here, regions higher than 200m ASL were regarded as mountain and at lower than 200m as hill. Dissolved Fe and dissolved Mn were measured with ICP-AES (Thermo-Fisher iCAP6000).  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were measured with ion chromatography (DIONEX DX-120). To examine the influence of geographic factor in catchment area for the dFe concentration, mean inclination of the valley from the sampling spot to 200m upper was calculated with GIS software named QGIS.

## [Results and Discussions]

Most of dissolved iron (dFe) concentrations sampled from mountainous area were below 100 $\mu\text{g/L}$ . On the other hand those from hilly area were comparatively higher; 200 $\mu\text{g/L}$  and more. Considering the relationship between the mean inclination and dFe concentrations, dFe concentrations tended to be higher with the decrease in the inclination of valley. dMn concentrations also tended to increase in hilly area.  $\text{NO}_3^-$  concentrations and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations were lower at the site high dFe concentrations suggesting denitrification and sulphate reduction in reductive conditions. In short, gentle landform like hilly area creates the reductive environment with a function of producing dFe.

キーワード：溶存鉄、還元的环境

Keywords: Dissolved Iron, Reductive environment



## 三酸素同位体組成で探る森林小集水域における渓流水中の硝酸の起源

Accurate quantification of atmospheric nitrate in stream water eluted from a small forested watershed using triple oxygen isotopic composition

\*小幡 祐介<sup>1</sup>、安藤 健太<sup>1</sup>、大山 拓也<sup>1</sup>、中川 書子<sup>1</sup>、角皆 潤<sup>1</sup>、山下 尚之<sup>2</sup>、齋藤 辰善<sup>2</sup>、佐瀬 裕之<sup>2</sup>

\*Yusuke Obata<sup>1</sup>, Kenta Ando<sup>1</sup>, Takuya Ohyama<sup>1</sup>, Fumiko Nakagawa<sup>1</sup>, Urumu Tsunogai<sup>1</sup>, Naoyuki Yamashita<sup>2</sup>, Tatsuyoshi Saito<sup>2</sup>, Hiroyuki Sase<sup>2</sup>

1.名大院環境、2.アジア大気汚染環境センター

1.Graduate school of Environmental Studies, Nagoya University, 2.Asia Center for Air Pollution Research

森林生態系は一般に $\text{NO}_3^-$ や $\text{NH}_4^+$ などの窒素栄養塩（窒素）が欠乏していることが多いが、窒素負荷量が慢性的に多い森林生態系などでは、多量の窒素が $\text{NO}_3^-$ の形で渓流水などを通じて流出する窒素飽和と呼ばれる現象が見られる。高 $\text{NO}_3^-$ 濃度渓流水の流出は、下流域の湖沼や沿岸海域の生態系に対して、深刻な影響をもたらす可能性があるため、 $\text{NO}_3^-$ に富んだ渓流水中の $\text{NO}_3^-$ の起源や挙動を明らかにすることは極めて重要である。特に大気から森林生態系に沈着し、吸収や分解を受けずに直接流出する $\text{NO}_3^-$ （大気 $\text{NO}_3^-$ ）は、森林生態系内の窒素循環の活発さを反映して流出量が決まる可能性が高く、その定量化は極めて重要である。

これまで渓流水中の $\text{NO}_3^-$ の起源や挙動の解析には $\delta^{15}\text{N}$ や $\delta^{18}\text{O}$ が用いられてきたが、一般の化学反応で変化しない三酸素同位体組成（ $\Delta^{17}\text{O}=\delta^{17}\text{O}-0.52\times\delta^{18}\text{O}$ ）指標を合わせて用いることで、より有用な起源や挙動の解析ができる可能性がある。そこで本研究では、大気からの窒素沈着量が比較的多く、流出する渓流水中の $\text{NO}_3^-$ 濃度も高い加治川試験地（新潟県）において、 $\Delta^{17}\text{O}$ を主要な指標に用いて渓流水中の $\text{NO}_3^-$ に占める大気 $\text{NO}_3^-$ を定量化した。またこれをもとに渓流水中の $\text{NO}_3^-$ が高濃度化している原因を調べた。具体的には、環境省越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング事業を通じて、降水、渓流水、土壌水（深さ20cm~60cm）をひと月程度の間隔で2年間に渡って採取した。

各試料中の $\text{NO}_3^-$ 濃度はイオンクロマトグラフを用いて定量し、 $\text{NO}_3^-$ の各同位体組成（ $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$ ）はChemical Conversion法を用いて $\text{NO}_3^-$ を $\text{N}_2\text{O}$ 化または $\text{O}_2$ 化した後、連続フロー型質量分析システムで定量した。土壌水中の $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ は+0%から+6%までの大きな季節変化を示すものの、 $\text{NO}_3^-$ 濃度で加重平均した $\Delta^{17}\text{O}$ 値（+0.8%）は、同じく渓流水中の $\text{NO}_3^-$ 濃度で加重平均した $\Delta^{17}\text{O}$ 値（+1.3%）とほぼ一致していた。これは土壌水が浸透し地下水となり、ある程度平滑化されたうえで渓流水として流出していることを反映するもので、渓流水の主要供給源は地下水であることを示すものと考えられる。

さらに、加治川試験地に沈着するすべての $\text{NO}_3^-$ のうち何割が直接大気 $\text{NO}_3^-$ として渓流水に流出するか、 $\Delta^{17}\text{O}$ を指標に用いて見積もった。その結果、 $9.2\pm 4.4\%$ という値を得た。これは、Roseら（2015）が窒素飽和が起きている集水域で報告している値と整合的であった。さらに、Tsunogaiら（2014）は、伐採地から流出する渓流水では、この大気 $\text{NO}_3^-$ の直接流出率が30~40%に達することを報告している。これらの観測値は、渓流水などを通じた大気 $\text{NO}_3^-$ の直接流出率は、森林生態系内の窒素循環が活発か否かを反映していることを示している。

これまで欧米では、渓流水中の $\text{NO}_3^-$ 濃度の絶対値以外に、 $\text{NO}_3^-$ の季節変動の有無が窒素飽和の指標として用いられてきた（Stoddard, 1994）。しかし日本では窒素飽和の起きていない健全林であっても季節変動が喪失することをMitchellら（1997）が報告している。つまり日本では、渓流水中の $\text{NO}_3^-$ 濃度の季節変化の喪失を窒素飽和の指標として用いることはできず、日本における窒素飽和の指標は $\text{NO}_3^-$ 濃度だけであった。 $\Delta^{17}\text{O}$ を用いて算出される大気 $\text{NO}_3^-$ の直接流出率は季節変化の喪失に代わる新たな窒素飽和の指標となる可能性が高い。

キーワード：窒素飽和、三酸素同位体組成、森林生態系

Keywords: nitrogen saturation, triple oxygen isotopic composition, forest ecosystem

## 窒素負荷量の異なる2林分における樹木と土壌の窒素同位体比

## Nitrogen isotope patterns of trees and soils in two different nitrogen deposition forests

\*田中 あゆみ<sup>1</sup>、稲垣 善之<sup>2</sup>、学炎<sup>3</sup>、矢野 翠<sup>4</sup>、木庭 啓介<sup>4</sup>、平井 敬三<sup>1</sup>

\*Ayumi Oda Tanaka<sup>1</sup>, Yoshiyuki Inagaki<sup>2</sup>, Xue-Yan Liu<sup>3</sup>, Midori Yano<sup>4</sup>, Keisuke Koba<sup>4</sup>, Keizo Hirai<sup>1</sup>

1.森林総合研究所、2.森林総合研究所四国支所、3.中国科学院、4.京都市大学生態学研究センター

1.Forestry and Forest Products Research Institute, 2.Shikoku Research Center, Forestry and Forest Products Research Institute, 3.Chinese academy of sciences, 4.Center of ecological research, Kyoto University

Anthropogenic nitrogen (N) deposition on forest site is concerning to modify plant species diversity and soil-to-plant N uptake. The N isotope ratio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) of soil and foliage reflects nitrogen cycle in the ecosystem and distinct plant N source. To better understand the effects of N deposition to soil N status and plant N uptake, we analyzed N content and  $\delta^{15}\text{N}$  of soils and foliage in two different N deposition forests (Mt. Tsukuba:  $11.5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ , Katsura:  $7.5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ ) in Kanto region. We sampled soil from upper and lower position of the two forest site respectively, and measured extracted inorganic N content and isotope ratio. We also analyzed leaf N content (N%) and  $\delta^{15}\text{N}$  values of 30 woody species with different life forms (canopy and understory species). The soil nitrate concentration in Mt. Tsukuba was 25 fold higher than Katsura, and the  $\delta^{15}\text{N}$  value was constant through the site ( $-2.6 \pm 0.1\%$ ). While in Katsura, ammonium concentration in soil was high especially in upper slope, but in lower slope dominated nitrate. The foliage N% was high in Mt. Tsukuba than Katsura. The foliage  $\delta^{15}\text{N}$  value differed significantly among species in Katsura but in Mt. Tsukuba foliage  $\delta^{15}\text{N}$  value showed steady through species and the value corresponded with soil nitrate  $\delta^{15}\text{N}$ . From these results, N deposition may lead changing soil N status and alter plant N source and uptake.

キーワード：窒素同位体比、窒素負荷、無機態窒素

Keywords: Nitrogen isotope ratio, Nitrogen deposition, Inorganic nitrogen

アカマツ林における<sup>15</sup>Nトレーサーを用いた長期的な窒素動態  
Long-term nitrogen dynamics in pine forest using <sup>15</sup>N tracer

\*福澤 加里部<sup>1</sup>、柴田 英昭<sup>1</sup>、若松 孝志<sup>2</sup>、稲垣 善之<sup>3</sup>

\*Karibu Fukuzawa<sup>1</sup>, Hideaki Shibata<sup>1</sup>, Takashi Wakamatsu<sup>2</sup>, Yoshiyuki Inagaki<sup>3</sup>

1.北海道大学北方生物圏フィールド科学センター、2.電力中央研究所、3.森林総合研究所

1.Field Science Center for Northern Biosphere, Hokkaido Univ., 2.Central Research Institute of Electric Power Industry, 3.Forestry and Forest Products Research Institute

大気由来窒素の森林での沈着が森林生態系の窒素動態に及ぼす影響を明らかにするために、<sup>15</sup>Nトレーサーを散布し、その後の植生や土壌への窒素の取り込みを調べた。<sup>15</sup>Nトレーサーを用いた既往研究では比較的短期の影響評価をした研究が多く、多くが有機物層の微生物に取り込まれることが報告されている。一方長期的な窒素動態への影響については不明な点が多い。本研究では<sup>15</sup>N散布から10年後の植生や土壌への<sup>15</sup>Nの蓄積を調べた。

調査は群馬県内に位置する電力中央研究所赤城試験地内のアカマツ林で行った。アカマツ単木の周囲に4x5mの区画を6か所設け、そのうち3プロット（散布区）において2002年に区画内にNH<sub>4</sub>Cl溶液を50mgN m<sup>-2</sup>散布した。残り3プロットは対照区としてN散布区と比較した。2013年1月にアカマツ幹、枝、葉、根、0層、土壌（0-10, 10-20, 20-40 cm深）のサンプリングを行った。幹の円盤は高さ7~15m位置で採取し、円盤ごとに放射方向に3反復でサンプルをとった。各ラインにおいて年輪を読み、外側から15年分の部位を5年ごとに分けた。質量分析計を<sup>15</sup>N濃度を用いて分析した。

幹のδ<sup>15</sup>Nは散布区では-2.0~-3.3%、対照区では-4.7~-5.3%であった。また枝や葉においてもδ<sup>15</sup>Nは散布区で高まり、特に根のδ<sup>15</sup>Nは散布区にて9.7~10.0%となり、-5.7~-5.1%となった対照区との差は顕著であった。土壌においても散布区で高く、特に0層と表層10cm土壌において顕著であった。このことから、付加された窒素は長期間にわたって森林生態系内に保持されていることが明らかになった。発表では散布直後と10年経過後の分配や回収率の変化についても議論したい。

キーワード：<sup>15</sup>Nトレーサー、アカマツ林、窒素沈着

Keywords: <sup>15</sup>N tracer, pine forest, nitrogen deposition

## 高知県の標高の異なるヒノキ林における窒素利用様式

## Nitrogen utilization of hinoki cypress at high and low altitude in Kochi

\*稲垣 善之<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>\*Yoshiyuki Inagaki<sup>1</sup>, Kazuki Miyamoto<sup>1</sup>, Shiro Okuda<sup>1</sup>, Mahoko Noguchi<sup>1</sup>, Takeharu Itou<sup>1</sup>

## 1. 森林総合研究所

## 1. Forestry and Forest Products Research Institute

ヒノキは、日本の代表的な造林樹種である。ヒノキは常緑性であり樹冠に数年分の葉をつけている。これまでの研究でヒノキの葉寿命は年平均気温の高い地域で短い傾向が報告されている。また、貧栄養な環境条件には常緑性の樹種が優占することが知られており、同一の樹種についても、土壌条件に対応して葉寿命が変化し樹冠における窒素の滞留時間に影響を及ぼすことが予想される。本研究では、高知県の標高の異なる2地域のヒノキ林において、土壌条件の違いに対応した窒素利用様式の変動を明らかにすることを目的とする。樹冠の窒素滞留時間に影響を及ぼす要因として葉寿命と落葉前の窒素の引き戻し率の寄与を明らかにした。土壌のCN比と生葉窒素濃度、落葉窒素濃度の関係は、地域によって異なる直線で回帰できた。樹冠の窒素滞留時間、葉寿命、窒素引き戻し率については、2つの地域で差が認められたが、土壌CN比との関係は認められなかった。以上の結果より、これらの調査地において地域内の土壌条件の違いは窒素滞留時間に影響を及ぼしていなかった。一方、土壌のCNと樹冠窒素量との間には、地域によらず共通の負の直線回帰式が得られた。高標高地域では葉窒素濃度は低く葉寿命が長い傾向、低標高域では葉窒素濃度が高く葉寿命が短い傾向があり、窒素濃度と葉寿命が地域間でトレードオフの関係にあるため、樹冠窒素量については地域間の差が認められなかった。また、樹冠窒素量と樹高成長との間には、地域によらず共通の正の直線回帰式が得られた。以上の結果より、樹冠窒素量は、気象条件の影響を受けにくいいため、窒素利用の重要な指標として利用できると考えられた。

キーワード：ヒノキ、窒素、葉寿命、標高

Keywords: hinoki cypress, nitrogen, leaf longevity, altitude

## カナダ永久凍土における植物の窒素吸収様式に対する環境要因の影響

Environmental controls on patterns of plant nitrogen uptake in Canadian permafrost soils

\*藤井 一至<sup>1</sup>、稲垣 善之<sup>1</sup>、松浦 陽次郎<sup>1</sup>、大澤 晃<sup>2</sup>\*Kazumichi Fujii<sup>1</sup>, Yoshiyuki Inagaki<sup>1</sup>, Matsuura Yojiro<sup>1</sup>, Akira Osawa<sup>2</sup>

1.森林総合研究所、2.京都大学

1.Forestry and Forest Products Research Institute, 2.Kyoto University

Plants develop different strategies of nitrogen (N) uptake in response to N limitation. This may explain N supply to plants from N-limited soils and niche differentiation due to soil N levels. To analyze the relationships between N availability and patterns of plant N uptake, plant uptake rates of different N sources (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N-glutamic acid, <sup>15</sup>N-urea, <sup>15</sup>N-ammonium, <sup>15</sup>N-nitrate) were measured in the field condition. To assess N availability, the concentrations of amino acids, ammonium, and nitrate in soil solution and the mineralization rates of glutamic acid, arginine, ornithine, and urea were studied. We compared four sites in Northwest Territories, Canada; white spruce forest (WSF) at upper slope and black spruce forest (BSS) at lower slope on foothill of glaciofluvial sands, black spruce forest (BSF) and shrub birch tundra (TND) on fluvial sediments. In soil solution, DON was abundant at all sites, but inorganic N was abundant only in TND and BSS. Urea mineralization potentials were consistently high at all sites, except for BSF. This suggests microbial N mineralization is highly limited in N-limited BSF soil. Birch and grass preferentially absorbed inorganic N, while white spruce and black spruce can utilize amino acid-N under N-limited soil to bypass N flow between soil and plants.

キーワード：土壌、永久凍土、アミノ酸

Keywords: Soil, Permafrost soil, Amino acid

## 大気汚染物質の硫酸による世界の樹木の被害

## Damages of the world trees caused by sulfuric acid of the air pollutant

\*大森 禎子<sup>1</sup>\*Teiko Omori<sup>1</sup>

1. 東邦大学理学部

1. The Faculty of Science Toho University

## はじめに

大気汚染物質は化石燃料の燃焼で発生する二酸化炭素の量に比例して硫黄酸化物も発生する。大気中で硫黄酸化物は安定な硫酸になる。硫酸はグリーンランドの1785年のアイスコアから硫酸イオンとして測定され<sup>1)</sup>、化石燃料は230年間も世界中で燃焼を続けている。南半球の極渦や北半球の偏西風の通過道の樹木は、大気中の硫酸を捕集して、濃縮と蓄積で濃度が高くなり、雨水で根元に落とされる。硫酸は土壌の金属成分(Al, Fe)を可溶性の硫酸化合物にし、雨水に溶解した金属イオンは水と樹木に吸収される。共存物質は結合力の最も強い化合物になる原則に従い、金属イオンは樹木のリン酸化合物からリン酸を奪い、不溶性の金属リン酸塩になる。金属リン酸塩はリン酸が不活性化して、樹種に関係なくリン酸不足と同じ現象になって衰退し、病虫害に対する抵抗性を失う。

## 調査と結果

南半球のアルゼンチンのフェゴ島(2000年)は、極渦が通過する山の斜面を流れ落ちた雨水の硫酸イオン濃度は、近くの湧き水の170倍ある。南極ブナは40年以上前から枯れている。地上はコケ類だけで、草も消滅している。ニュージーランド南島(2001)の山脈の西側と南端の木は、樹種に関係なく枯れている。枯れ枝からぶら下がって生育するサルオガセの水による溶出液の硫酸イオン濃度は、原生林内より林縁が65倍高い。オーストラリア最西端のパース(2000)のユーカリの林縁の木は全滅している。北半球では、硫酸を含む偏西風は、日本(1995~2015)の針葉樹や広葉樹を枯らし、太平洋を越えてカナダのブリテッシュコロンビア州南西部(2009)<sup>2)</sup>の針葉樹を枯らしている。偏西風はアメリカの五大湖付近の火力発電所から硫酸を補給して、アデロンダック地方(1999)のバルサモミを枯らし、大西洋を越えて、ドイツ(2002)のトウヒを枯らしている。

ハワイ島(北緯20度)(2006)は山の北側の樹木が枯れ、アメリカの南のドミニカ共和国(北緯18度)(2003)は北向き斜面の原生林が消滅している。木が枯れる理由は、赤道近辺は気温が高いため、上昇気流で北半球の硫酸を含む大気が引き寄せられて土壌が酸性化する。この事実から、極渦の硫酸濃度が高い理由は、上昇気流で上空に上がった硫酸を含む大気は冷却されて重くなり、両極に分かれて移動する。南極周囲は北半球より陸が少ないために、極渦の強い西風は年間200日以上も吹き、硫酸は雨や雪に溶解して落ち無い限り、極渦の中に蓄積されて濃度が高くなる。

樹木が金属イオンを吸収する証は、15mのアカマツ材を3m置きに切って定量すると、吸収したアルミニウムはリンと平行して存在し、化合したリン酸アルミニウムは不溶性のために化合した場所に止まる。砂鉄を含む土壌に硫酸が加わると二価の鉄イオンが溶出し、アカマツに吸収されてリン酸と化合すると、固有の暗青色のリン酸第一鉄になる。アカマツの幹は縦に割ると、中心の水を通さない部分を除いて、根元から先端近くまで着色している。横に切った面は年輪に平行して、水の通るところが着色している。リン酸第一鉄は大気中の水分を吸収して加水分解して水酸化第二鉄になり、錆色に変化する。この現象は鉄イオンが樹木に吸収されてリン酸と化合した証になる。マツが変色する土壌の砂鉄は2~6%を含み、変色しない土壌は1%以下である。

男鹿市の防風林のマツは2003年に全滅して白骨化していた。その近くの1993年に植林したマツは、2003年から木炭を毎年撒いた結果、現在も生長を続けている。佐渡島の梢枯れをしたナラ林は、2011年と2012年に木炭を約1kg/1m<sup>2</sup>を撒いた結果、2014年に実を落とし、2015年に発芽した。木炭は樹木の必須元素のカリウムを含み、雨水が加わるとアルカリ溶液になり、酸性土壌を中和し、溶出していた金属イオンを金属水酸化物に変えるために、金属イオンは樹木が吸収出来なくなり、リン酸は保護される。

## まとめ

被害樹木は、酸性土壌を木炭で中和すると再生することから、化石燃料の燃焼により発生する硫酸が土壌を酸性化して金属イオンを溶出し、樹木が吸収し、不溶性の金属リン酸化合物になり、必須元素のリン酸が不活性



化する結果である。

文献

- 1) 渡邊興亜・本山秀明・牛尾収輝・森本真(2003)遺伝、別冊17号、58-68.
- 2) 環境異変(2009)共同通信社発行.
  - ・ 大森禎子・吉池雄藏(2001)分析化学、50、465-472.
  - ・ 大森禎子(2010)河川文化を語る会講演集(その30)、85-163、日本河川会発行.
  - ・ 大森禎子・岩崎真理(2010)木質炭化学会誌、7、3-11.
  - ・ 大森禎子(2013)日本奥山学会誌、1、3-18.
  - ・ 大森禎子(2015)日本奥山学会誌、3、68-79.

キーワード：大気汚染物、硫酸、木炭

Keywords: air pollutant, sulfuric acid, charcoal

カメルーン東部・森林-サバンナ境界域における土壌微生物動態の解明—森林とサバンナの比較  
Effects of vegetation on soil microbial dynamics in a tropical forest and savanna of eastern Cameroon

\*杉原 創<sup>1</sup>、藤盛 瑤子<sup>2</sup>、柴田 誠<sup>2</sup>、Mvondo Ze Antonie<sup>3</sup>、舟川 晋也<sup>2</sup>、小崎 隆<sup>4</sup>

\*Soh Sugihara<sup>1</sup>, Yoko Fujimori<sup>2</sup>, Makoto Shibata<sup>2</sup>, A Mvondo<sup>3</sup>, Shinya Funakawa<sup>2</sup>, Takashi Kosaki<sup>4</sup>

1.東京農工大学大学院農学研究院、2.京都大学大学院農学研究科、3.Dschang大学、4.首都大学東京

1.Tokyo University of Agriculture, Graduate school, Institute of Agriculture, 2.Kyoto University, Graduate school of Agriculture, 3.Dschang University, 4.Tokyo Metropolitan University

The forest-savanna transition zone is widely distributed on nutrient-poor Oxisols in central Africa. Our previous studies of soil nutrient stock in this area showed that forest is likely N rich and P limited ecosystems, due to the N-fixation tree, though savanna is likely N limited ecosystems. To reveal and compare the nutrient flow in relation to soil microbes for forest and savanna vegetation in this area, we evaluated seasonal fluctuations in microbial biomass carbon (MBC), nitrogen (MBN), and phosphorus (MBP) for 1 year as well as soil moisture, temperature, soil pH, and extractable soil nutrients for both vegetation types in eastern Cameroon. Soil pH was significantly lower in forest (4.3) than in savanna (5.6), and soil extractable N was larger in forest (87.1 mg N kg<sup>-1</sup> soil) than in savanna (32.9 mg N kg<sup>-1</sup> soil). We found a significant positive correlation between soil moisture and MBP in forest, indicating the importance of organic P mineralization for MBP, whereas in savanna, we found a significant positive correlation between soil N availability and MBP, indicating N limitation for MBP. These results indicate that forest is an N-saturated and P-limited ecosystem, whereas savanna is an N-limited ecosystem for soil microbes. Interestingly, we observed a significantly lower MBN and larger MB C:N ratio in forest (50.7 mg N kg<sup>-1</sup> soil and 8.6, respectively) than in savanna (60.0 mg N kg<sup>-1</sup> soil and 6.5, respectively) during the experimental period, despite the rich soil N condition in forest. This may be due to the significantly lower soil pH in forest, which influences the different soil microbial communities (fungi-to-bacteria ratio) in forest versus savanna, and therefore, our results indicate that, in terms of microbial N dynamics, soil pH rather than soil substrate conditions controls the soil microbial communities in this area.

キーワード：窒素・リン動態、土壌微生物動態、森林-サバンナ遷移帯、熱帯アフリカ

Keywords: Soil N and P dynamics, Soil microbial dynamics, Forest-savanna transition zone, Tropical africa

異なる階層レベルにある有機物・鉱物の相互作用を理解することはできるのか？火山灰土壌（黒ボク土）を使ったケーススタディー

Can we comprehend organo-mineral associations occurring at different levels of soil aggregate hierarchy? A case study using a volcanic-ash soil (Andisol)

\*和穎 朗太<sup>1</sup>、浅野 真希<sup>2</sup>、梶浦 雅子<sup>1</sup>

\*Rota Wagai<sup>1</sup>, Maki Asano<sup>2</sup>, Masako Kajiura<sup>1</sup>

1.農業環境技術研究所 物質循環研究領域、2.筑波大学 生命環境系

1.National Institute for Agro-Environmental Sciences, Carbon & Nutrient Cycling Division,

2.University of Tsukuba

Organic matter (OM) in soil is subject to both microbial transformation and interaction with soil minerals, during which soil aggregates are formed at the spatial scales of nano to mili meters. Due to the variations in mineral and OM compositions as well as the nature of the interaction between the two, organo-mineral particles or aggregates have a range of size and density. Physical fractionation is an effective approach to study organo-mineral interaction and the factors controlling the storage and turnover of soil OM. However, it remains unclear how the findings from fractionation studies are related to the concept of aggregate hierarchy (e.g., larger aggregates are maintained by transient binding agents while smaller ones are held together by more persistent binders). Here we present three studies that use the fractionation approach to examine how short- and long-term soil OM dynamics are linked to the hierarchy concept using Japanese volcanic-ash soils that is known for strong aggregation and OM stabilization capacity.

First, we demonstrated that the isolation of low-density fraction, a readily accessible OM outside of aggregates, was necessary to examine the factors controlling decomposition temperature sensitivity. Second, using sequential density fractionation, we isolated soil aggregates that are resistant to mechanical shaking and showed density-dependent changes in the chemistry of OM ( $d^{13}C$ ,  $d^{15}N$ ,  $d^{14}C$  as well as C:N ratio) and that of mineral phases (organically complexed metals and short-range-ordered minerals). Third, we found the particle size dependent changes in organo-mineral chemistry in the same soil only after achieving maximum dispersion of these aggregates by sodium saturation followed by sonication. Clay-sized particles after the dispersion, however, still showed aggregated features by SEM and TEM. We will discuss possible factors controlling OM stabilization in these fractions and the presumed relationship between the fractions obtained from different levels of aggregate hierarchy (sonication-resistant particles vs. shaking-resistant aggregates).

キーワード：土壌炭素、微細構造、有機物・鉱物の相互作用

Keywords: soil carbon, microstructure, organo-mineral interaction

## 異なる土壌タイプに存在する土壌団粒階層構造を形成する有機無機集合体の特徴

Nature of organo-mineral particles at a lower level of aggregate hierarchy among contrasting soil types

\*浅野 眞希<sup>1</sup>、和穎 朗太<sup>2</sup>、武市 泰男<sup>3</sup>、前田 誠<sup>4</sup>、菅 大暉<sup>4</sup>、山口 紀子<sup>2</sup>、平舘 俊太郎<sup>2</sup>、高橋 嘉夫<sup>5</sup>

\*Maki Asano<sup>1</sup>, Rota Wagai<sup>2</sup>, Yasuo Takeichi<sup>3</sup>, Makoto Maeda<sup>4</sup>, Hiroki Suga<sup>4</sup>, Noriko Yamaguchi<sup>2</sup>, Syuntaro Hiradate<sup>2</sup>, Yoshio Takahashi<sup>5</sup>

1.筑波大学生命環境系、2.農業環境技術研究所、3.高エネルギー加速器研究機構、4.広島大学、5.東京大学

1.University of Tsukuba, 2.National Institute for Agro-Environmental Sciences, 3.Institute of Materials Structure Science, High-Energy Accelerator Research Organization, 4.Hiroshima University, 5.The University of Tokyo

Soil organic matter (SOM) accounts for a major portion of terrestrial C and is considered to be stabilized against microbial degradation due partly to its interaction with soil minerals. Particle-size fractionation is an effective approach to distinguish different types of organo-mineral particles. Many early studies showed hierarchical structure of organo-mineral particles that are bound together by various binding agents. Yet how organic compounds of microbial and plant origins interact with mineral phases and how such interaction contributes to the hierarchical structure remain unclear. Facing climate change induced by C imbalance, it is particularly important to better understand the factors controlling C concentration and its mean residence time among particle size fraction in different soil types. Here we focused on the sonication-resistant organo-mineral particles collected by particle size fractionation from four soil types of contrasting mineralogy. We hypothesize that the distribution of percent of modern carbon among particle size fractions differ among the soil types due to the difference in the major forms of organo-mineral associations. We compare top soils (A horizon) from four soil types: allophanic Andisol, non-allophanic Andisol, Mollisol, Ultisol. The recovered particle size fractions are characterized by selective dissolution (pyrophosphate, oxalate, and dithionite), isotopic contents (<sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>C), and <sup>13</sup>C solid state NMR. We will discuss common patterns and differences among the four soils.

キーワード：土壌有機物、有機無機相互作用、顕微分析、土壌団粒階層構造

Keywords: soil organic matter, organo-mineral interaction, advanced microscopy, soil aggregate hierarchy

燃烧残渣（炭）の土壤での長期的安定性を示す優れた指標は何か？

What physicochemical properties better explain the long-term biodegradability of burning-derived char?

\*梶浦 雅子<sup>1</sup>、和颯 朗太<sup>1</sup>

\*Masako Kajiura<sup>1</sup>, Rota Wagai<sup>1</sup>

1. 農業環境技術研究所

1. National Institute for Agro-Environmental Sciences

Fires and field burnings produce char, which represents an important carbon (C) sink due to its high stability against biodegradation. Yet its potential for long-term C sequestration remains elusive as char has large variation in terms of physical and chemical properties depending on source material type and burning conditions. We thus need biodegradability indices that are applicable for the range of chars. The O/C molar ratio has often been used in the literature. On the other hand, H/C molar ratio better correlates with char's chemical composition which is likely to control biological stability against microbial degradation. We thus tested if H/C ratio serves as a better index of the biodegradability than O/C ratio by comparing the chars prepared under different conditions (200–600 °C, with/without heating temperature duration, low and ambient O<sub>2</sub> levels) from rice straw and husk. We assessed their physicochemical characteristics and chemical composition using solid-state CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR. Based on 295-day laboratory incubation, we obtained biodegradability at three time scales: short (<100 d), intermediate (295 d), and long (>500 d) using inter- and extrapolation of decay curves. The short-term biodegradability was better explained by O/C ratio whereas the long-term biodegradability was better explained by H/C ratio. The H/C strongly correlated with aromatic and O-alkyl C, while O/C correlated with carboxylic C as well, suggesting that O/C reflected the amount of labile organic matters such as organic acids. Our findings suggest that long-term C fate of burning products is better estimated by H/C ratio rather than O/C ratio at least for the rice residues.

キーワード：炭、炭素貯留、燃烧

Keywords: char, carbon sequestration, burning

## XRDおよびFTICR-MSによる土壌有機物の分子レベルキャラクタリゼーション

## Molecular level characterization of soil organic matter by using XRD and FTICR-MS

\*池谷 康祐<sup>1,2</sup>、日影 達夫<sup>2</sup>、荒井 重勇<sup>2</sup>、Sleighter Rachel<sup>3</sup>、Hatcher Patrick<sup>3</sup>、渡邊 彰<sup>2</sup>

\*Kosuke Ikeya<sup>1,2</sup>, Tatsuo Hikage<sup>2</sup>, Shigeo Arai<sup>2</sup>, Rachel L. Sleighter<sup>3</sup>, Patrick G. Hatcher<sup>3</sup>, Akira Watanabe<sup>2</sup>

1.農業環境技術研究所、2.名古屋大学、3.オールドドミニオン大学

1.National Institute for Agro Environmental Sciences, 2.Nagoya University, 3.Old Dominion University

Soil organic matter (SOM) includes metabolites and decomposed products of plants/organism and those products having different degrees of humification (or darkness). The SOM plays important roles associated with crop productivity and carbon sequestration. To understand the dynamics/functions of SOM, chemical structure of SOM is to be clarified. The molecular recalcitrance of SOM is one of their stabilization mechanisms in soils. Condensed aromatic components that could derive from char have been considered as the recalcitrant components. Here, we highlight our studies on the chemical characterization of soil humic acids (HAs), especially for condensed aromatic components.

#### Materials and methods

Humic acids (HAs) were prepared from ten Japanese soils to cover varying degrees of humification according to NAGOYA method. The degree of humification of HAs was evaluated with the absorbance at 600 nm per mg C mL<sup>-1</sup> ( $A_{600}/C$ ) and the ratio of absorbances at 400 and 600 nm on a logarithmic scale [ $\log(A_{400}/A_{600})$ ]. Based on these two variables, HAs were classified into four types: Rp < P < B < A, with the degree of humification increasing in this order.

The XRD profile was measured following to Fujimoto and Shiraishi (2004). The XRD profiles were analyzed by using Carbon Analyzer DiHiGa Series 2007 software (Ryoka Systems Inc., Tokyo). The composition of carbon layer planes on a weight basis was obtained by fitting the XRD profile to theoretical profiles. The FTICR-MS was performed according to Sleighter and Hatcher (2008). The molecular formulas assigned were examined using the van Krevelen diagram and Kendrick mass defect (KMD) analysis that focusing on condensed aromatic structure.

#### Results

- 1) The 11 band analysis indicated that the radius size of the carbon layer planes in HAs ranged from 0.48-1.68 nm, corresponding to 4- to 37-ring condensed aromatics.
- 2) The contents of the total and larger carbon layer planes were larger in HAs with both darker color and larger aromatic carbon content.
- 3) The number of molecular formulas in the condensed aromatic region increased with increasing degree of humification (from Type Rp to Type A HAs), as well as the sum of the peak magnitudes of those formulas.
- 4) The KMD analysis indicated that the largest number of the rings in potential condensed aromatic components increased in the order: Types Rp and P (7) < Type B (9) < Type A (10) HAs.

キーワード：土壌有機物、X線回折、縮合芳香族成分

Keywords: soil organic matter, X-ray diffraction, condensed aromatics