

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K19850

研究課題名（和文）硝酸の三酸素同位体組成を用いた氷河生態系の窒素循環速度の推定

研究課題名（英文）Estimation of microbial nitrogen cycle based on triple oxygen isotopes of nitrate

研究代表者

服部 祥平（Hattori, Shohei）

東京工業大学・物質理工学院・研究員

研究者番号：70700152

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では硝酸の三酸素同位体組成を用いて氷河生態系における窒素循環を検出することを目的とした。三酸素同位体組成は大気由来硝酸のみ特異的に26‰程度と高い値を持つため、大気由来硝酸と硝化由来硝酸を区別することが可能である。アジアの氷河の硝酸の三酸素同位体組成の分析から、氷河内部において硝化反応が生じていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

氷河の暗色化は2000年以降になって現れ始めた新しい現象であり、近年その重要性の認知とともに研究が発展している。このため、その要因となる氷河微生物及び氷河生態系の維持に必要な制限要因の理解は今後の氷河暗色化の予測には必須である。その一つの有力な候補が窒素であり、本研究は、これまでほとんど研究のない氷河生態系の窒素循環を、独自の安定同位体分析手法によって明らかとした。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to detect nitrogen cycling in glacier ecosystems using the triple oxygen isotopic composition of nitrate. The triple oxygen isotopic composition of nitrate is high (+26‰) for the atmospheric deposition but nitrate derived from microbial nitrification possesses 0‰. Therefore, it is possible to distinguish between air-derived nitric acid and nitrification-derived nitric acid. Based on this analysis applied to the Asian glaciers, microbial nitrification reactions occur inside of these glaciers.

研究分野：安定同位体地球化学

キーワード：窒素循環 三酸素同位体組成 氷河 暗色化

## 1. 研究開始当初の背景

氷河や氷床は、巨大な淡水ストックとしての役割を有し、地球表面のアルベド(放射エネルギーの反射率)を変化させるため重要である。このため、氷河や氷床の縮小は、海水準の上昇や水資源の枯渇、気候温暖化の加速など人間社会へ重大な影響を及ぼすため、その原因解明や対策立案は急務である。氷河氷床が融解し縮小する要因として、気温上昇だけでなく、氷面の暗色化によるアルベド低下(=日射吸収の増大)が指摘されている。この要因となる氷面上不純物の由来は、氷河周辺及び遠方から飛来し沈着した鉱物粒子や黒色炭素の他、雪氷微生物に由来する有機物であることが明らかとなってきた。

また、近年の大気窒素沈着の増大により森林などでは窒素飽和現象が知られている。このため、氷河生態系においても同様に窒素沈着量の増大が雪氷微生物の成長を促進し、結果として氷河の暗色化・融解を加速させている可能性がある。以上から、本研究では氷河生態系において氷河微生物が駆動する窒素循環を定量する手法の確立を目標とした。

## 2. 研究の目的

本研究では硝酸の三酸素同位体組成( $^{17}\text{O}$ )という新しい環境トレーサーを導入し、氷河生態系における窒素循環を検出しようと試みた。三酸素同位体組成( $^{17}\text{O}$   $^{17}\text{O} - 0.52 \times ^{18}\text{O}$ )は大気由来硝酸のみ特異的に 26%程度と高い値を持ち、一般的な化学反応では変化しない。このため、大気由来  $\text{NO}_3^-$  ( $^{17}\text{O}$  26%)と硝化由来  $\text{NO}_3^-$  ( $^{17}\text{O} = 0\%$ )を単純な混合比として利用し、硝化由来  $\text{NO}_3^-$ の割合が定量可能である。本手法で  $^{17}\text{O}$  から算出される大気硝酸・硝化由来硝酸の寄与率から氷河生態系における微生物が硝化によって大気沈着由来の硝酸に置き換わることを立証し、またその割合を定量的に議論することを目的とした。また、脱窒では残留する硝酸に  $^{15}\text{N}$  を濃縮するため、硝化だけでなく脱窒反応の検出も試みた。

## 3. 研究の方法

研究当初は、天山山脈 ウルムチ No.1 氷河や米国アラスカ州グラカナ氷河での現地調査と試料採取を計画していた。しかし、前者は 2018 年以降の中国国内の情勢により調査が進められなくなり、計画後半では新型コロナウイルス感染症の感染拡大によって海外調査の実施が困難となってしまった。このため、すでに国内森林における積雪及び融解現象による微生物窒素循環に関する研究や、天山山脈 ウルムチ No.1 氷河やチベット高原の氷河域ですでに採取された試料の分析を実施した。最終的には、天山山脈 ウルムチ No.1 氷河で 2006 年及び 2009 年に掘削された涵養域及び消耗域の浅層アイスコアの分析を行うことで、主目的であった氷河生態系における微生物窒素循環を解析した。

## 4. 研究成果

### 4.1 森林域における積雪・融雪に伴う微生物窒素循環の季節変動

国内の温暖多雪森林流域である石川県白山市において、森林内外の雨及び雪、深度別の土壌水、地下水、流出水の分析を行った。その結果、 $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ の季節分布は、生態系の上流から下流に向かって減少する傾向を示した。地下水や流出水は比較的一定の  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 値を示したが、土壌水中の  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 値の高い変動が認められ、これは硝化活性の季節変動に起因すると考えられた。具体的には、寒冷期には土壌表層の硝化活性が低下していることが確認され、これは低温の雪解け水が投入されたためと推定される。このように、微生物による硝化・脱窒に関わるホットスポットの季節変化は、硝酸塩の同位体組成の季節変化に起因していることが明らかとなった。生態系規模の総窒化・脱窒率は低いが、出力成分は低濃度の硝酸塩で比較的安定しており、この森林生態系では植物による窒素の吸収がより大きな速度とスケールで行われている可能性が高いことが示された。将来の窒素の沈着と融雪の脆弱な動態は、このような地域にも影響を及ぼす可能性が示唆された。以上を Hattori et al. (2019 *Science of the Total Environment*)として発表した。

### 4.2 チベット高原における大気-雪氷圏の窒素循環

ヒマラヤ山脈とチベット高原は、第三の極域(Third Pole)と呼ばれ、地球環境と気候の変動に組み込まれているユニークな地域である。この地域における大気中の硝酸塩の沈着は、氷河水系や生態系への反応性窒素の最も重要な供給源の一つである。氷体に保存されている大気降下硝酸塩の同位体組成は、現在と過去の環境・気候変動を明らかにする上で中心的な役割を担っている。

まず、2018 年 4 月から 9 月にかけてエベレスト山周辺から採取したエアロゾル中を  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 値を分析することにより、大気中の硝酸塩の酸化過程を評価し、その潜在的な供給源を追跡した。 $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ 値の季節変化は、 $\text{NO}_x$ の酸化過程における  $\text{O}_3$ と  $\text{HO}_2/\text{RO}_2/\text{OH}$ の季節による相対的な重要性を示している。 $\text{NO}_3^-$ と  $\text{Ca}^{2+}$ の有意な相関とエベレスト山地域で頻発する砂嵐は、

この地域の大气中硝酸塩が最初に沈降し、その後、塵に再浮遊した可能性を示唆していた。先行研究におけるチベット高原北部における  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値の値と比較して、我々の観測した有意に高い値は、大气中の  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値がチベット高原内で空間的に変動していることを示唆し、これはチベット高原上の大气中の  $\text{O}_3$  レベル、特に成層圏の  $\text{O}_3$  の空間変動に起因していると思われる。以上の結果を Wang et al. (2020 *Environmental Pollution*) として発表した。

次に同地域における雪及び氷の硝酸塩同位体組成を異なる空間スケール（単一の氷河から高原全体まで）で観測した。特に、氷河上流から氷河流出に形成された河川試料にかけて  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値が減少していることが確認され、このことから大气沈着から下流域にかけて微生物硝化反応が生じていることが明らかとなった。また、森林域と比較して  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値が高い河川水試料があったことから、ヒマラヤ水系における硝酸塩負荷のかなりの割合（最大 45%）が大气沈着に由来していることが明らかとなった。以上の結果を Lin et al. (2020 *Journal of Geophysical Research Atmospheres*) として発表した。

#### 4.3 ウルムチ No.1 氷河の氷河内の窒素循環の検出

天山山脈 ウルムチ No.1 氷河における新雪（沈着後 1 年以内）、涵養域コア（沈着後 0-10 年）、消耗域コア（沈着後約 100 年）と異なる時間軸を有する氷河試料中の  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値を分析した。大气沈着の  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値は 28‰ 程度と高い値を示したのに対し、涵養域コアでは深さに応じて  $^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値が減少していた。このとき、 $\text{NO}_3^-$  濃度自体は大きく増減を示さないことから、氷河の内部において有機体窒素、アンモニア、 $\text{NO}_3^-$  が微生物により変換され、再生産された微生物硝化由来の  $\text{NO}_3^-$  が供給されていることが明らかとなった。また、沈着後 100 年以上経過していると考えられる同氷河の消耗域では  $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値が 0‰ 付近とほぼすべての  $\text{NO}_3^-$  が微生物硝化由来に置き換わっていることが明らかとなった。さらに、消耗域コアでは涵養域コアと比較して  $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$  値及び  $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$  値が上昇しており、その関係が概ね 1:1 の関係を示していることから、数 10 年から 100 年のスケールでは氷河内部において脱窒反応も存在していることが考えられた。以上のように、土壌や湖沼系のような陸上環境に比べて活発ではないものの、寒冷な氷河内部においても微生物窒素循環が駆動していることが明らかとなった。同内容は現在論文を執筆中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lin Mang, Hattori Shohei, Wang Kun, Kang Shichang, Thiemens Mark H., Yoshida Naohiro	4. 巻 125
2. 論文標題 A Complete Isotope ( 15N, 18O, 17O) Investigation of Atmospherically Deposited Nitrate in Glacial Hydrologic Systems Across the Third Pole Region	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 e2019JD031878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2019JD031878	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Kun, Hattori Shohei, Kang Shichang, Lin Mang, Yoshida Naohiro	4. 巻 267
2. 論文標題 Isotopic constraints on the formation pathways and sources of atmospheric nitrate in the Mt. Everest region	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Environmental Pollution	6. 最初と最後の頁 115274 ~ 115274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.envpol.2020.115274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hattori Shohei, Nunez Palma Yoshio, Itoh Yuko, Kawasaki Moeko, Fujihara Yoichi, Takase Keiji, Yoshida Naohiro	4. 巻 690
2. 論文標題 Isotopic evidence for seasonality of microbial internal nitrogen cycles in a temperate forested catchment with heavy snowfall	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 290 ~ 299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scitotenv.2019.06.507	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 服部祥平、竹内望、吉田尚弘
2. 発表標題 硝酸の三酸素同位体組成による氷河内部における微生物窒素循環の検出
3. 学会等名 日本地球化学会第67回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kun Wang, Shohei Hattori, Shichang Kang, Mang Lin, Naohiro Yoshida
2. 発表標題 Isotopic constrains on sources and formation pathways of atmospheric nitrate in Mt. Everest
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石野 咲子、服部 祥平、Joel Savarino、Michel Legrand、Susanne Preunkert、Bruno Jourdain、Francis Albarede、Emmanuelle Albalat、吉田 尚弘
2. 発表標題 東南極における大気硫酸の硫黄安定同位体組成の季節変動と大気硫黄循環への示唆
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 健太郎、田邊 優貴子、小野 圭介、浅野 眞希、服部 祥平、内田 雅己、早津 雅仁
2. 発表標題 高緯度北極スバルバルの氷河後退域における土壌硝化能の遷移
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 服部 祥平, Mang Lin, 竹内 望, 藤田 耕史, Caillon Nicolas, Akers Pete, Aizen Vladimir, Nikitin Stanislav, 吉田 尚弘, Savarino Joel
2. 発表標題 アルタイ山脈ペルー氷河コアから復元する過去100年の硝酸同位体組成変動
3. 学会等名 2019年度地球化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 服部祥平, Lin Mang, 竹内望, 藤田耕史, Nicolas Caillon, Pete Akers, Vladimir Aizen, Stanislav Nikitin, 吉田尚弘, Joel Savarino
2. 発表標題 アルタイ山脈ペルー八氷河コアから復元する過去100年の硝酸同位体組成変動
3. 学会等名 雪氷研究大会 (2019・山形)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊茜, 服部祥平, 吉田尚弘, 竹内望
2. 発表標題 山形県月山の樹林帯の融雪期の積雪表面に含まれる硝酸の起源
3. 学会等名 雪氷研究大会 (2019・山形)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mang Lin, Shohei Hattori, Nozomi Suzuki, Xiufeng Yin, Qianggong Zhang, Shichang Kang, Mark H Thiemens, Naohiro Yoshida
2. 発表標題 Do oxygen isotopic anomalies in atmospheric nitrates vary along nitrate formation altitudes?
3. 学会等名 AGU Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mang Lin, Shohei Hattori, Nozomi Suzuki, Shichang Kang, Naohiro Yoshida
2. 発表標題 Determination of $\delta^{18}O$ , $\delta^{17}O$ , and $\delta^{15}N$ in atmospheric nitrates: First steps towards a deeper understanding of the nitrogen cycle over the Tibetan Plateau.
3. 学会等名 2018 joint 14th ICACGP QS/15th IGAC SC, in Takamatsu, Kagawa, Japan, 25th to 29th of September 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	竹内 望  (Takeuchi Nozomu)  (30353452)	千葉大学・大学院理学研究院・教授   (12501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
中国		Chinese Academy of Sciences	Guangzhou Institute of Geochemistry