

多摩川中～上流域の森林土壌からの N_2O の放出速度の地理的分布と窒素循環

2001年

土器屋由紀子

東京農工大学農学部教授

はじめに

大気微量成分である一酸化二窒素 (N_2O 、亜酸化窒素とも言う) は温室効果気体であり、またオゾン層破壊物質としても知られている。地球環境を守るためにその発生量は削減する必要があるが、そのために、正確な見積もりが必要となる。本研究では、まず多摩川中流域へ流入する大栗川の源流域の一つである八王子市堀之内の波丘地利用実験実習施設 (平成12年4月の改組により、農学部附属「広域都市圏フィードサイエンス教育研究センター、フィールドミュージアム多摩丘陵」と名前が変更した。以下「FM多摩丘陵」と記す。) の森林からの N_2O の発生量を測定し、次いで、発生量に影響を与える因子として、降水・乾性沈着を通して供給される窒素化合物の量、土壌中微生物による N_2O への変換過程などの調査研究を行ない、 N_2O 発生を抑制する森林管理法の検討を行うことを研究目的として設定した。

N_2O は自然界では主に硝化の副産物、および脱窒の中間生成物として生成されている。温帯林は N_2O の生成源の一つであり、その土壌表面からの N_2O 放出が地球全体での大気への N_2O 負荷量に占める割合は約7%と見積もられている (IPCC, 1995)。東アジア地域の N_2O フラックスの正確な見積もりを行うため、まずFM多摩丘陵の森林流域 (通称西の沢) のコナラ、クヌギを主体とした落葉広葉樹の二次林に「尾根」、「斜面」、「谷底」の3地点を選び、それぞれ3連でチャンバーを設置し、月2回の間隔で、 N_2O のフラックスの観測をおこなった。その結果、「谷底」は年間を通して常に「斜面」「尾根」よりも高い N_2O 発生量を示した。調査した森林域全体からの年間発生量は $0.56 \text{ kg Nha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ (楊ら、2001) であった。また、一ノ瀬高原、琵琶湖周辺など他地点についても調査を行なったところ、年間 N_2O フラックスは調査した集水域によって一桁以上の違いがあり ($0.04\text{-}0.9 \text{ kg Nha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$)、放出量の推定には注意を要することが分かった。(詳しくは第1章)

一方、森林の土壌深層の地下水と、そこから流出する湧水には大気平衡を上回る高濃度の溶存 N_2O が含まれている例が報告されており、地下水中の N_2O の挙動及び地下水の地表への流出による大気への N_2O フラックスを明らかにすることが求められている (IPCC, 1996)。そこで、多摩丘陵の落葉広葉樹の森林小流域の谷底部において、表層不飽和土壌から地下水面下の飽和帯までの N_2O の鉛直分布と、湧水中の N_2O 濃度、さらに関連する項目の観測を行い、 N_2O の挙動を研究した。(詳しくは第2章)

既に、楊が、多摩川渓流水の窒素負荷量が汚染指標として重要であることを明らかにし (楊, 1997)、 N_2O 発生に密接な関係があることを指摘しているが、その原因の一つとして、降水や乾性沈着による大気経由の窒素酸化物の最近の増加がその原因の一つではないかという議論がある。

本研究では FM 多摩丘陵露場において、過去30年間の間に報告された降水の化学成分濃度の資料より、窒素成分沈着量の変遷を調査したところ、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 沈着量は増加傾向にあり、両者とも1990年代には1970年代後半の値の1.5倍以上であることがわかった。また、FM 多摩丘陵・気象観測露場で1999年より、wet-only sampler を用いて一降水ごとの採取を行ない、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、有機態Nなどの濃度を測定した。同時に首都圏の他の地点との比較も行なった。その結果、多摩丘陵を含む内陸地点は沿岸の地点に比べて海塩成分 (Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+}) の占める割合が低く、 nssSO_4^{2-} (非海塩硫酸イオン)、 NO_3^- 、 NH_4^+ など人為起源または土壌起源と考えられる成分の割合が高いことが分かった。特に、 NO_3^- が nssSO_4^{2-} にくらべて高いことが特徴である。

しかしながら、降水と逕流水をつなぐ、林床への沈着量を見積るためには、樹木を通した循環量や過去の土地利用の情報なども必要になると考えられる。(詳しくは第3章)

本報告書は第1章「わが国の森林からの N_2O 発生：その推定と変動要因」(楊 宗興)、第2章「森林流域の地下水における N_2O の挙動に関する研究」(碓井敏宏) および第3章「多摩丘陵の降水の化学成分」(土器屋由紀子) で構成されている。

目 次

はじめに

第1章 わが国の森林からの N_2O 発生：その推定と変動要因

1. はじめに	1
2. 方 法	2
3. 結果と考察	6
4. 摘要と結論	13
5. 謝 辞	14
引用文献	14

第2章 森林流域の地下水における N_2O の挙動に関する研究

1. はじめに	16
2. 試料及び方法	16
3. 結果および考察	18
引用文献	24

第3章 多摩丘陵の降水の化学成分

1. はじめに	26
2. 方 法	26
3. 結果および考察	27
4. おわりに	34
引用文献	36

第1章 わが国の森林からのN₂O発生：その推定と変動要因

1. はじめに

近年、大気温室効果ガス濃度が急激に上昇しつつあり、それによる地球の気候変化の可能性が我々人類の重大問題となっている。主要な温室効果ガス、二酸化炭素CO₂、メタンCH₄、亜酸化窒素N₂Oは基本的に生物起源であり、陸域・水域での生物活動によって生成される。このほか近年では、各種人間活動に伴う人為的発生源もある。温室効果ガス濃度の上昇とそれによる気候変化の問題に着実に取り組むためには、まずこれら温室効果ガスのグローバルな循環（発生源と消失源）を正確に把握することが不可欠である。

N₂OはCO₂、CH₄について重要な温室効果ガスである。これまでの調査研究によれば、N₂Oのグローバル循環には自然陸上生態系が重要な役割を果たす。IPCC（国連機関の呼びかけのもと世界の科学者が気候変動問題の科学的知見を集約することを目的とした「気候変動に関する政府間パネル」）のレポート（IPCC、1994）は、自然土壌からの総N₂O発生量を6 Tg N yr⁻¹と見積もっており、これは全N₂O発生源の40%に相当する。温帯森林土壌は、全発生源の約7%にあたる0.1~2.0TgNの放出が見積もられ、重要な発生源の一つである（IPCC、1995）。

N₂O放出源として自然土壌の役割が研究されはじめたのは1980年代の後半頃からでまだ最近のことである。温帯林での調査研究は北米とヨーロッパでしか行われていない。そのため推定誤差は非常に大きく、これまでの温帯林についての見積もりは0.1-2.0Tg yr⁻¹という大きな推定幅がある（北米とヨーロッパでの測定結果がこの発生源推定幅の下限と上限として採用されている）。全球的N₂O循環の解明のためには、陸域の大きな気候区でありながらこれまで知見が皆無に等しいモンスーンアジアでのデータがぜひとも必要である。

また近年、森林の環境変化として、窒素飽和という現象が大きな注目をあびている。大気からの過剰な窒素負荷の結果、従来窒素欠乏とされてきた陸域生態系が窒素過剰化するという現象である。これまで欧米で知られていたが、ごく最近、わが国でも生じていることが確かとなってきた。

本助成による筆者の研究により、多摩川流域の森林渓流水中NO₃⁻濃度は涵養域の位置に対応した著しい地理的勾配を示すことが明らかとなっている（楊、1996；Yoh et al., 2001）。濃度は、西より<20 μMのAゾーン、20~30 μMのA-Bゾーン、30~70 μMのBゾーン、70 μM以上のCゾーンの4つにゾーニングされた明確な地理的勾配を示す。窒素飽和下で過剰となった窒素の流亡プロセスが渓流水中のNO₃⁻に他ならず、解析により、このCゾーンの森林は窒素飽和状況に至っていると見なせることが示されている（Yoh, 2001; Yoh et al., 2001）。したがって多摩川水系は、この窒素飽

和の典型的な生態系列として位置づけられる。

このように渓流水 NO_3^- 濃度は窒素飽和の端的な指標であるが、同時に N_2O フラックスにも関係しうる。 N_2O は、微生物的な NO_3^- 生成過程である硝化の副産物として生成されるため、 N_2O 生成がこの NO_3^- 生成に依存して行われているならば、渓流の NO_3^- 濃度に応じて N_2O フラックスの大小が連動していると予想されるからである。そこで本研究ではこのような作業仮説にもとづき、渓流水の NO_3^- 濃度が持つ意味、窒素飽和状況の影響という面にも大いに着目しつつ研究を進めた。

以上より、本研究では、

- ① N_2O フラックスの詳細な調査から、アジアとして初めての N_2O 放出量の信頼性高いデータを示す。また、欧米と異なるモンスーン気候下における N_2O 放出の特徴を明らかにすること。
 - ② N_2O 放出に対する窒素飽和の影響を解明する。また、森林土壌からの N_2O 放出にとって渓流水の NO_3^- 濃度がどのような意味を持つかを検討すること。
- を目的として研究を行った。

2. 方法

(1) 調査地と N_2O フラックスの測定法

東京農工大学農学部附属 FM 多摩丘陵（旧、波丘地実験施設；東京都八王子市）内のコナラが優先する落葉広葉樹林を主要調査地とした。多摩川水系の渓流水 NO_3^- 濃度勾配（図 1）において当地は C ゾーンに属し、これまでの検討結果から、典型的な窒素飽和状況に至っていると判断される地点である（楊、1996；Yoh et al, in press；Yoh, in press）。その森林小集水域を調査ユニットとし、その尾根部、斜面部、谷底部のそれぞれに 3 つのステンレス製チャンバーを固定し、月 2 回の頻度で N_2O フラックス測定を行った（図 2）。各位置に埋設したテンシオメータで土壌水分張力もフラックス測定時に測定した。

上述のように、渓流水 NO_3^- 濃度の違いは森林の窒素過剰の程度との関連性が考えられる。そこで、多摩川水系における B ゾーンの森林（奥多摩町大楢峠、標高 600m）、A ゾーンの森林（山梨県塩山市一ノ瀬高原、標高 1400m）でも N_2O フラックスの調査を行った。

関東地方との比較のため、関西地域でも調査を行った。木平ら（未発表）によれば、琵琶湖集水域ではほぼ同じ標高にもかかわらず NO_3^- 濃度の異なる溪流が分布する（図 3）。そこでこのようないくつかの集水域、“梓川”、“加河川”、“板名古”、“信楽”、“熊ノ畑”、“江賀谷”の森林でも同様の調査を行った。このうち、梓川、加河川の 2 流域を重点的調査地とした。以上、各調査地の詳しい特徴については表 1 にまとめている。

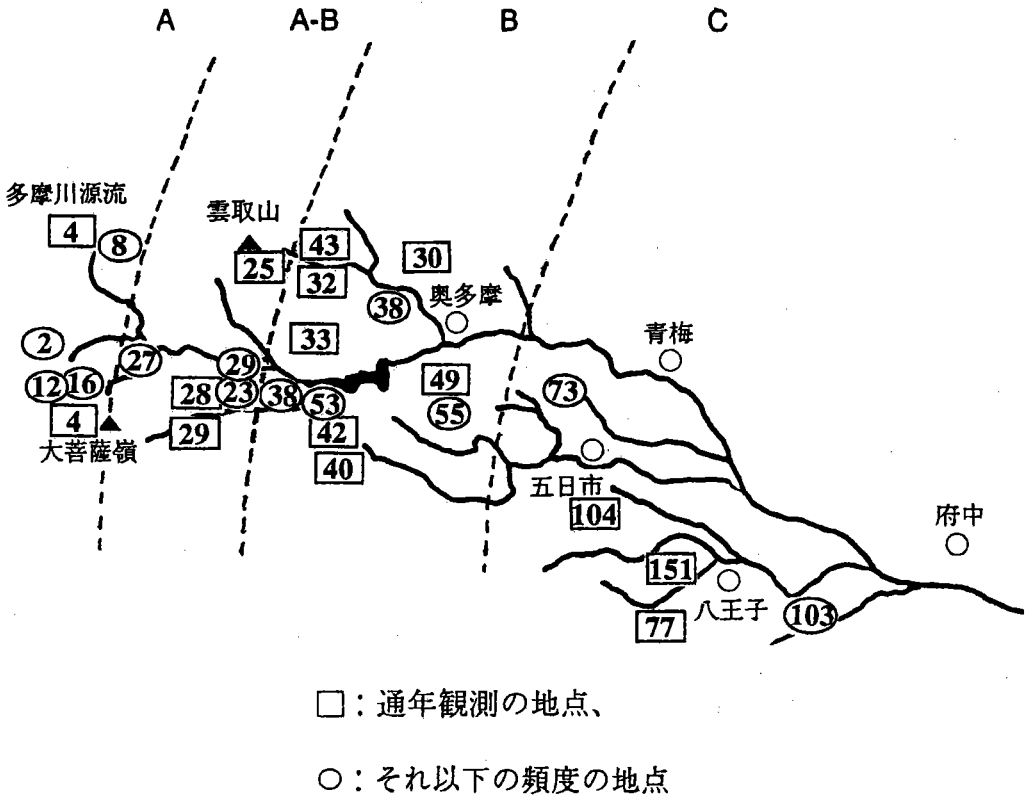
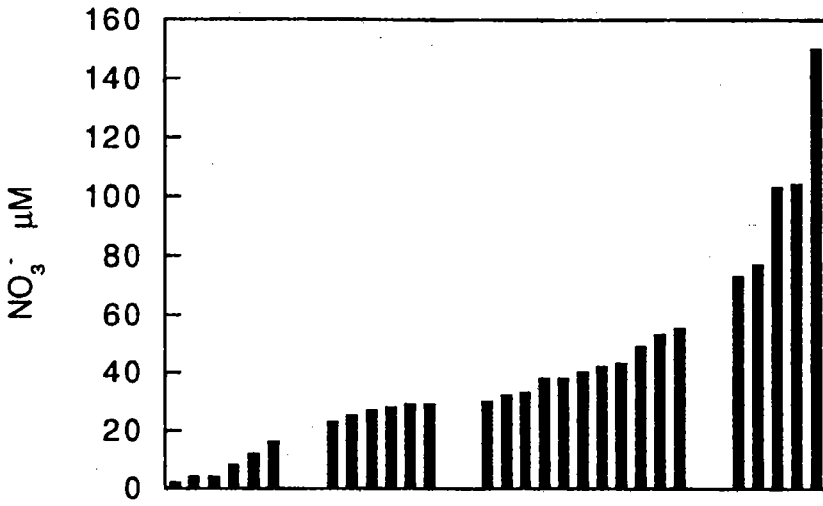


図1 多摩川水系の渓流水にみられるNO₃⁻濃度パターン
(楊, 1996; Yoh et al., in press による)

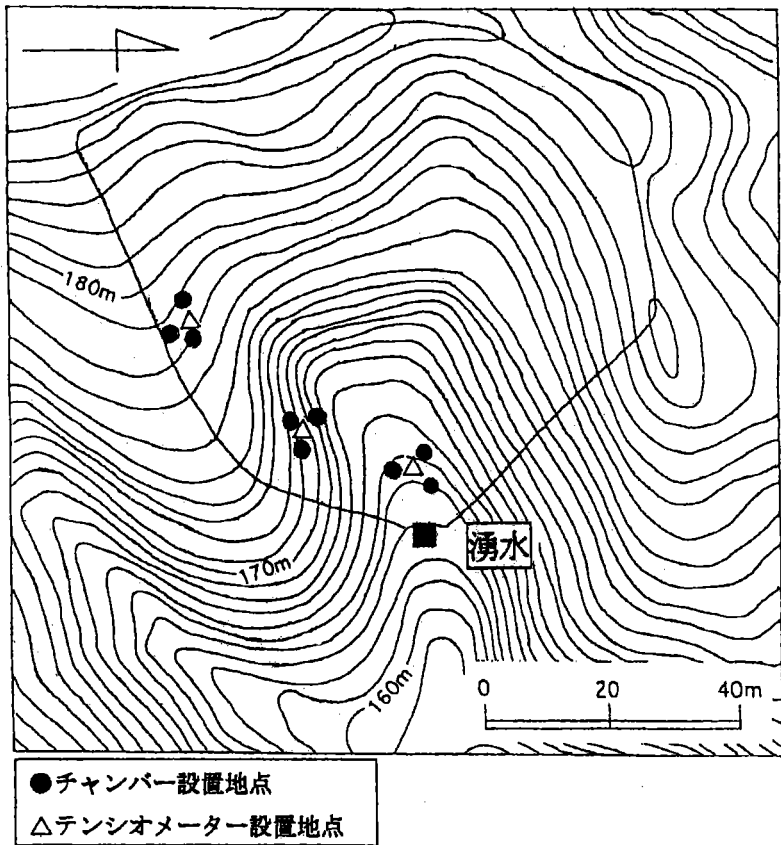


図2 東京八王子市試験地の全容および
チャンバーとテンシオメーターの設置地点

FM多摩丘陵以外でのフラックス測定にはポリエチレン製の簡易なチャンバーを用いた。土壤に円筒部（下部）を差し込み約10分後に蓋をした。容器内の気体を蓋の中心にある注入口パッキンから、25mlのシリンジを用いて、あらかじめ真空にしたバイアル瓶（18.5ml）に採取した。一つのチャンバーにつき、約15分間隔で3～4サンプル採取した。予察的測定によれば、ステンレス製チャンバーとポリエチレン製の簡易チャンバーの間でデータの有意な違いは認められなかった。各流域一回の調査について10～15のフラックス測定を行い、結果はそれらの平均値で示した。

N_2O 濃度の測定は、ECDガスクロマトグラフ（島津GC14B、線源： ^{63}Ni 、充填剤：ポラバックQ50-80メッシュ、ステンレスカラム4mm×3mm×2.0m、キャリアガス：窒素ガス30ml・min⁻¹、カラム温度：60℃、検出器温度：340℃）により行った。ガスクロマトグラフの測定誤差は5%以内であった。なお、標準ガスには日本酸素㈱の特別製作による N_2O 濃度400ppbvのボンベ入り気体を使用した。

表 1 各調査地の概要

	標高 (m)	植生	年間降水量 (mm)	窒素負荷量 (kgN ha ⁻¹ yr ⁻¹)	渓流水NO ₃ ⁻ 濃度(μM)
琵琶湖周辺流域				10.8-12.7 ^{a)}	
梓川	280-850	スギ・ヒノキ	1900		69 ^{c)}
加河川	380-500	アカマツ	1700		9 ^{c)}
板名古	280-1380	スギ・ヒノキ	2100		44 ^{c)}
信楽	370-530	アカマツ	1700		5 ^{c)}
熊ノ畑	290-800	スギ・ヒノキ	2400		24 ^{c)}
江賀谷	400-950	スギ・ヒノキ		11.6 ^{b)}	14 ^{c)}
一ノ瀬	約1300	カラマツ・ヒノキ・サワラ			4 ^{d)}
					2 ^{e)}
多摩	163-183	コナラ・クヌギ		26.0 ^{b)}	99 ^{d)}
					103 ^{e)}

- a) 国松ら、1992：湿性沈着
 b) 古明地、1991：湿性沈着＋乾性沈着
 c) 木平ら、未発表：98-99年の平均値
 d) 安藤ら、1995：一ノ瀬、多摩地域の渓流水の平均値
 e) 楊、1996

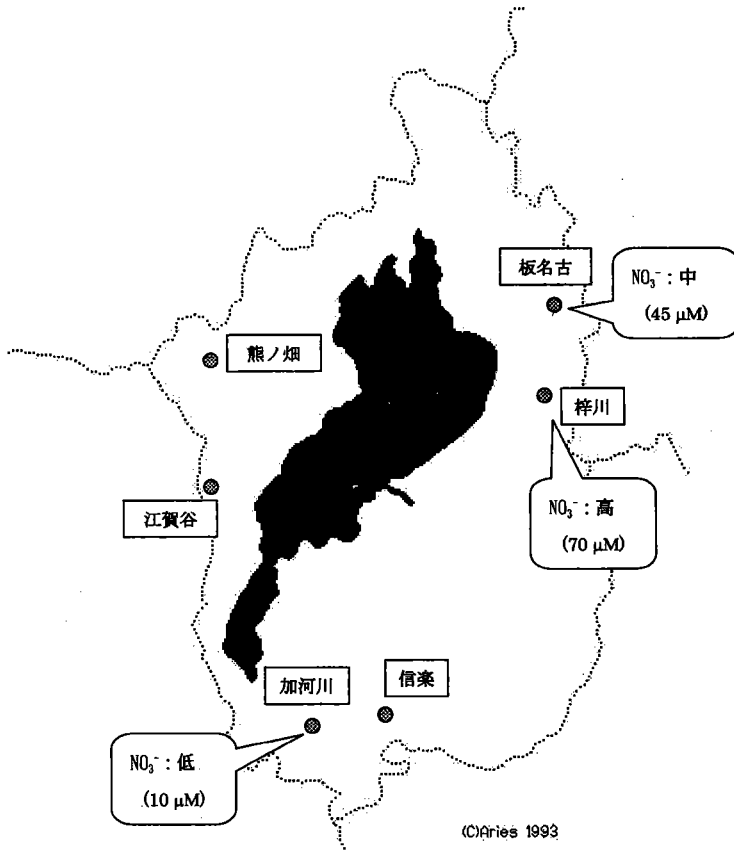


図 3 琵琶湖周辺の森林集水域調査地の位置および渓流水のNO₃⁻濃度

(2) 渓流水のNO₃⁻濃度の測定

三つの試験地（梓川、加河川、一之瀬）において、渓流水のNO₃⁻濃度を測定した。採取した渓流水は、その場ですぐに0.45μmのディスポーザブルフィルター（Advantec、DISMIC-25cs）でろ過した後、低温で保存しながら持ち帰り、イオンクロマトグラフ（Dionex 社、QICアナライザー）によりNO₃⁻を測定した。琵琶湖集水域のそれ以外の渓流水NO₃⁻濃度は1998年7月～1999年6月の6回の調査の平均値（木平ら、未発表）を使用した。

(3) 地温モニタリング

地温計（YOKOGAWA Digital Thermometer Model 2455）にてN₂Oフラックス測定時のたびに、地表面温度（土壌深度0.5cm）を測定した。また、上記の四つの試験地（梓川、加河川、一之瀬、多摩）において、サーモレコーダー（おんどとりJr. TR-51 株式会社ティアンドデイ）を設置し、60分ごとの地表面温度（土壌深度0.5cm）を一年間（1999/12/10～2000/12/11）測定した。解析には一日毎の平均値を用いた。

3. 結果と考察

(1) 東京八王子市におけるN₂Oフラックス：季節変化と斜面上の位置による違い

測定を行った尾根部、斜面部、谷底部におけるN₂Oフラックス（平均値）の季節変化を図4に示す。それぞれで、N₂O放出は春に開始し、真夏に最大となり、初冬には検出限界レベルとなる明瞭な季節変化を示した。各時期のN₂Oフラックスレベルおよび季節変化パターンは尾根部と斜面部ではほぼ同一であったのに対し、谷底部のN₂Oフラックスは常にこれらの約2倍の大きさであり、斜面位置により明らかな違いがみられた。

テンシオメータによりモニタリングした各地点の土壌水分張力の変化を図5に示す。谷底部は他の位置よりも常に土壌水分張力が低く、より湿潤な土壌条件にあった。このため微生物的N₂O生成が活発であり、N₂O放出フラックスが高かったと推測される。

フラックスと表層土壌温度（深度0.5cm）の間には良好な相関関係が認められた（図6）（ $r^2=0.66\sim 0.82$ ）。このことは、N₂Oフラックスの季節変化は地表面温度に強く支配されていることを示す。欧米の温帯林ではこのような相関性はこれまで明瞭ではなく、ここで見出されたN₂Oフラックスの地温依存性は、ユニークな特徴として注目してよい。土壌水分とフラックスとの対応関係を詳しく検討すると、無降雨で比較的乾燥した時にもフラックス低下はほとんど見られなかった。欧米より降水量が多くて水分が微生物活性の制限要因になりにくいということによる、湿潤なモンスーンアジア気候帯ならではの特徴と言えるかもしれない。

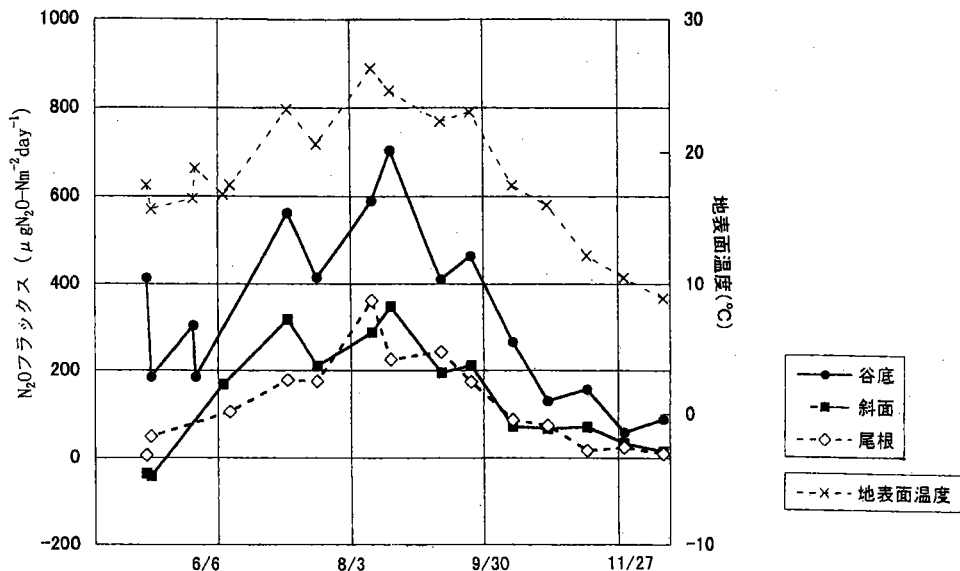


図4 東京八王子市の森林調査地における各地点の平均N₂Oフラックスおよび地表面温度（土壌深度0.5cm）の季節変化

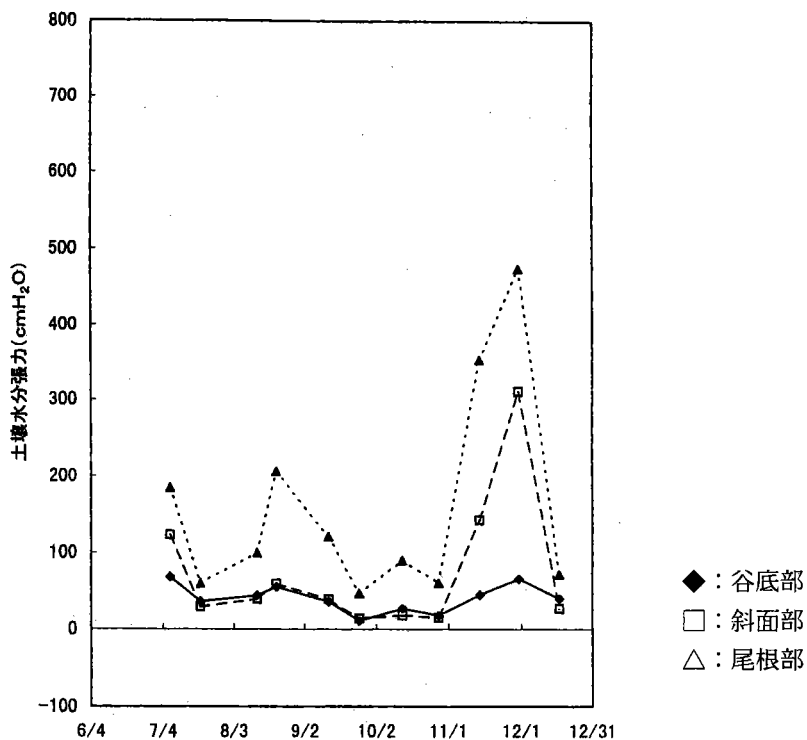


図5 東京八王子市の森林調査地における各地点の土壌水分張力（深度10cm）の季節変化

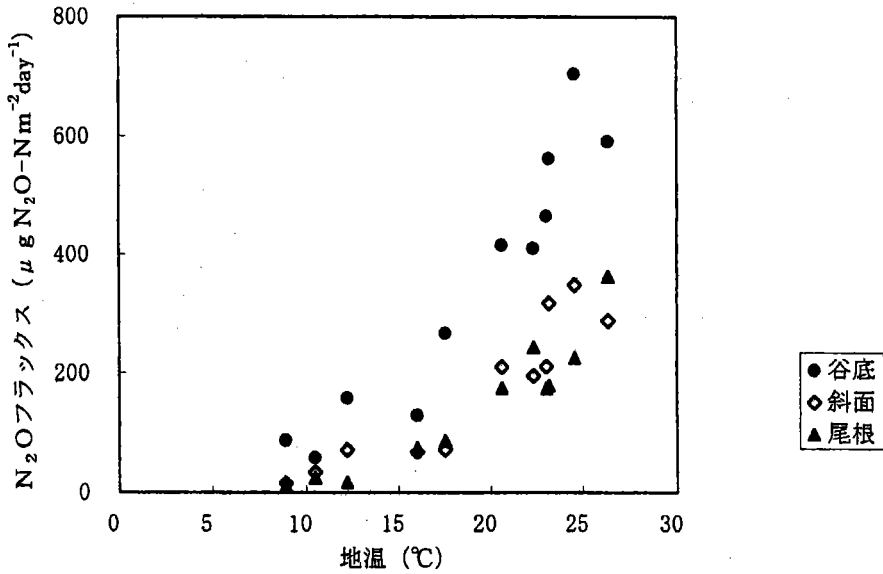


図6 N₂Oフラックスと地表面温度の関係 (1998年東京八王子市におけるデータ)

(2) 森林集水域間のN₂Oフラックスの違い

すでに述べたように、本調査地付近では大気から過剰に負荷された窒素降下物の影響で森林の窒素飽和現象が生じている(Yoh et al., 2001)。この周辺の地域から流出する溪流には、NO₃⁻がおおよそ100 μMの濃度で含まれており、これはこれまで著者が測定したわが国の溪流約70カ所のなかでもっとも高濃度に相当する。そこで、渓流水中のNO₃⁻濃度がやや低いBゾーン(30~70 μM)、最も低いAゾーン(<20 μM)の森林でN₂Oフラックスを比較した。その結果を表2に示す。

ほぼ同時期に調査した結果を比較したものであるが、N₂OフラックスはAゾーン、Bゾーンの森林で30-40 μg N m⁻² day⁻¹であるのに対し、Cゾーンはその5倍程も大きな値を示した。このようにN₂Oフラックスは溪流NO₃⁻濃度の高い森林で高く、溪流NO₃⁻濃度の低い森林で低い、という傾向が認められた。

表2 異なった溪流NO₃⁻濃度をもつ森林集水域でのN₂Oフラックス

Corresponding Zone	Av. stream NO ₃ ⁻ conc. μM	Daily emission (in autumn) μg N m ⁻² day ⁻¹
C (This Exp. Site)	102±28	193±64 (Sep. 25)
B	41±8	34±20 (Oct. 19)
A	8±5	40±25 (Sep. 8)

N₂O data are from slope + ridge locations (n=6 at all sites).

とはいえ、多摩川水系の上記Bゾーン、AゾーンはCゾーンより標高が高く、温度の影響を受けて低フラックスとなっていた可能性も否定できない。そこでN₂Oフラックスの森林による違いをより明確にするため、より広範囲に、琵琶湖集水域をフィールドとしたN₂Oフラックスの詳しい比較調査を行った。琵琶湖集水域の興味深さは、ほぼ同標高であるにもかかわらず溪流のNO₃⁻濃度にかかなりの違いが認められている（木平、私信）ことである。

その各森林集水域で同時期に測定したN₂Oフラックスを図7に示す。なお、この図では横軸に集水域の溪流NO₃⁻濃度をとり、N₂Oフラックスとの関係として表している。その結果、N₂Oフラックスは地点間で10~400 μgN m⁻² day⁻¹と著しい空間変動を示すことがわかった。そして興味深いことに、溪流のNO₃⁻濃度とN₂Oフラックスの間にはきわめて良好な比例関係が認められ、高NO₃⁻の森林でN₂Oフラックスは高く、低NO₃⁻の森林でN₂Oフラックスは低かった。すなわち、同じような温度環境にある琵琶湖集水域の森林においても、N₂Oフラックスは溪流NO₃⁻濃度との良い対応を示しながら大きな空間的変動を示すことがわかった。

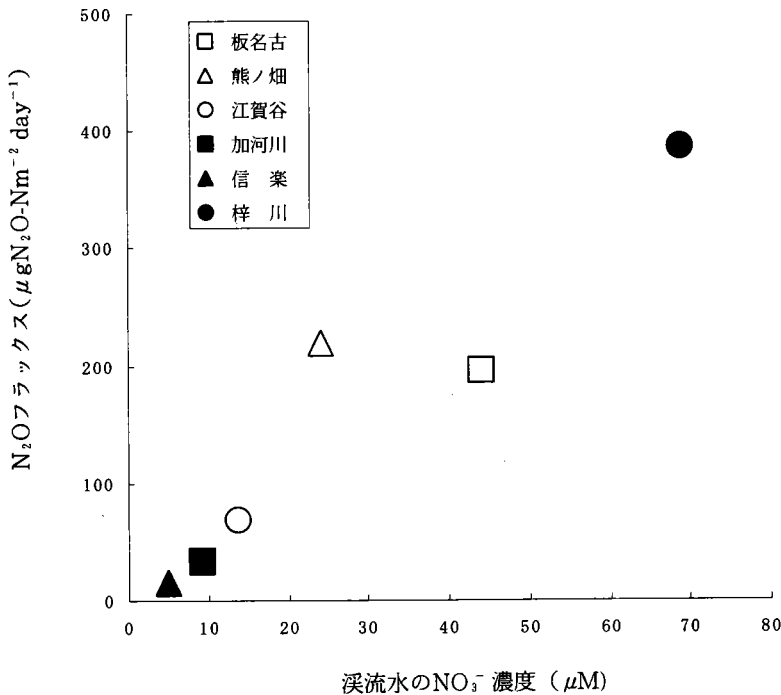


図7 琵琶湖周辺各森林におけるN₂Oフラックス(1999年9月に測定)と流域溪流水のNO₃⁻濃度

(3) 年間 N₂O 放出量の集水域間での比較と変動要因

上述のように谷底部は約2倍程N₂Oフラックスが大きい。しかし、集水域全体に占める谷底部の割合は小さく、その寄与を無視しても集水域全体からのN₂O放出量はほとんど変化しない(武重、1999)。森林集水域全体からのN₂O放出量の測定には、谷底部の測定を行わずとも大きな誤差は生じないと考えられる。そこで斜面部の測定のみを行い、それに基づき集水域全体からのフラックスを推定した。

年間数回測定したN₂Oフラックスを地温に対してプロットすると、ほとんどの調査地で地温(土壌深度0.5cm)に対しよい相関関係を示した(図8)。これは微生物的N₂O生成活性の温度による増進効果と見られる。そこで、両者の関係を指数関数により回帰した。各地についてのその関係式を表3に示す。

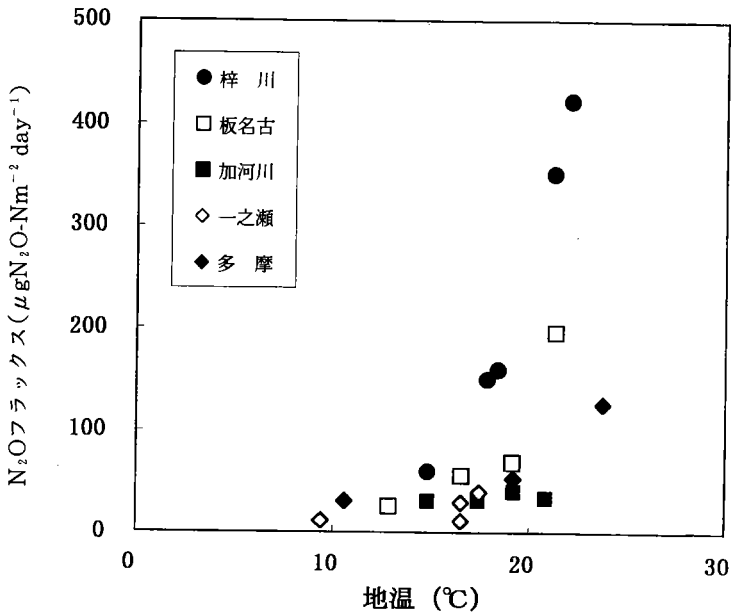


図8 各森林におけるN₂Oフラックスの地温(0.5cm)に対する関係

表3 N₂Oフラックスと地温の指数回帰式

地点名	関係式
梓川	$y = 1.19 e^{0.27x}$
板名古	$y = 1.44 e^{0.22x}$
加河川	$y = 20.92 e^{0.03x}$
一之瀬	$y = 3.93 e^{0.11x}$
多摩	$y = 9.77 e^{0.10x}$

* x: 地温 y: N₂Oフラックス

これとは別に、いくつかの森林調査地で一年間にわたり地温をモニタリングした（図9）。この地温データに表3の関係式を当てはめることにより、各地での年間 N_2O 放出量を算出した。結果を、これまでの欧米での測定結果とともに表4に示す。

これまでの温帯林からの N_2O 放出量と比較すると、本研究で測定された値は大気からの降下物の影響が特殊なドイツの例より低いものの、北米およびドイツ以外のヨーロッパ地域でのフラックスよりは高い傾向があり、ちょうど両者の中間範囲に相当するものであった。

本研究において複数の集水域で測定した年間 N_2O フラックスは $0.04-0.9\text{kgN ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ の範囲であった。同じような地域であっても N_2O 放出量にこのような一桁以上もの違いが見られたことは、大いに注目すべきことである。 N_2O 発生という現象には森林生態系により大きな空間的変動が存在しており、それを考慮しないならば推定上大きな誤差を生ずることを意味するからである。

このような空間変動を説明することが N_2O 放出を推定する上できわめて重要である。 N_2O の年間放出量を溪流の NO_3^- 濃度に対しプロットした結果を図10に示す。各森林からの年間 N_2O 放出量の大小は集水域渓流水の NO_3^- 濃度の高低に明らかな関連を示している。したがって溪流 NO_3^- 濃度は、 N_2O 放出の大きな空間変動を非常によく説明する関連パラメータとなっていることがこの結果により結論できる。

図10の相関関係は、森林土壌の窒素利用性availability（無機態窒素供給速度＝可給態窒素）の程度が N_2O フラックスおよび NO_3^- リーチング（流亡）の双方にとって同一の意義を有する、と考えれば理解できよう。土壌中で NO_3^- 生成と N_2O 生成とは並行するとした当初の予想が妥当なものであったと実証されたことになる。

最近明らかになってきた森林の窒素飽和現象に伴って生ずるわが国でもっとも端的な徴候は、渓流水中の NO_3^- 濃度の上昇である。実際、最高 NO_3^- 濃度を示した森林集水域で、本研究中最も高い N_2O 放出がみられている（表4）。従って、現在わが国の森林に進行しつつある窒素過剰化が、森林からの N_2O という温室効果ガスの放出を大きく増大させている現状にあると結論できる。

陸上生態系は空間的に非常に不均一性で、急峻で複雑な地形をもつわが国の森林ではそれがさらに著しい。また、森林生態系ごとの N_2O 放出量の違い、時間的なフラックス変動の問題もある。これらは陸上生態系の N_2O 放出量を推定する上での大きな障害であり、これら各レベルの変動要因を明らかにすることが困難であるが避けて通れない研究上の課題としてあった。しかし、 N_2O 年間放出量と溪流の NO_3^- 濃度との間に良好な比例関係が存在するという上記の事実は、森林というきわめて不均一な生態系の N_2O 放出の見積もりに、溪流の NO_3^- 濃度がきわめて有意義であることを示唆している。すなわち、広大で不均一な森林の N_2O 放出量を合理的に推定するまったく新しい方法論として、 NO_3^- 濃度がきわめて有用な集水域情報源として使える可能性がこれにより拓かれたと言える。

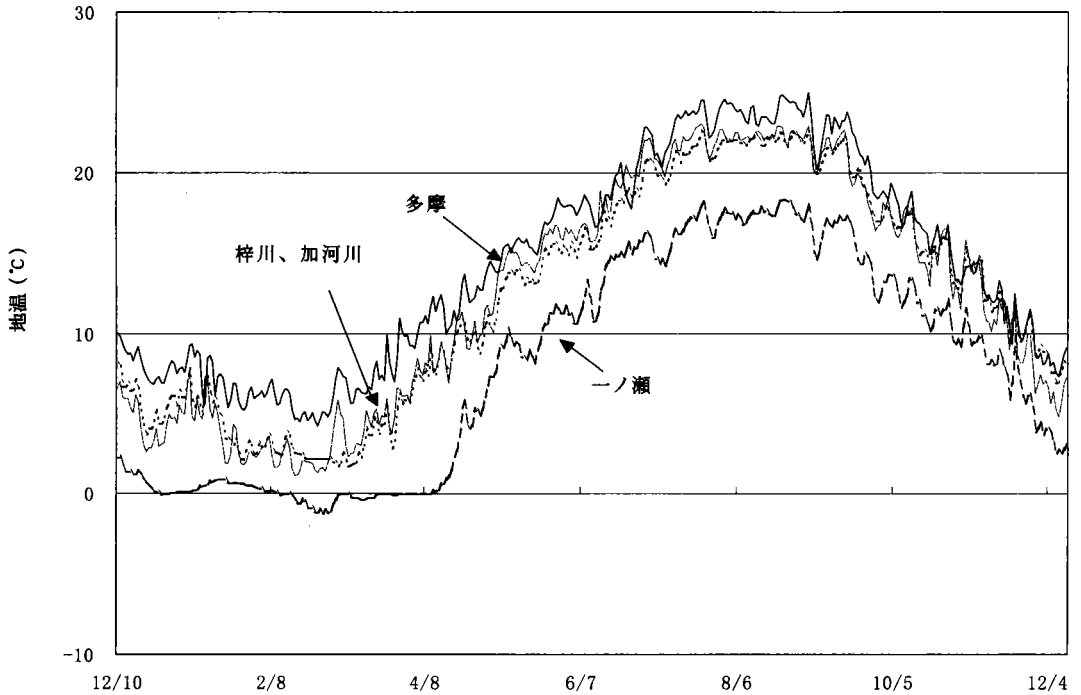


図9 各流域の森林における表層地温（深度0.5cm）の季節変化
（1999年12月～2000年12月）

表4 世界の温帯森林土壌からの年間N₂Oフラックス

		kgN ₂ O-N ha ⁻¹ yr ⁻¹					
温帯林							
ア	メ	リ	カ	0.010	Bowden et al. (1990)		
ア	メ	リ	カ	0.03-0.09	Matson et al. (1992)		
ア	メ	リ	カ	0.017	Bowden et al. (1990)		
ア	メ	リ	カ	0.23	Bowden et al. (1993)		
オ	ー	ス	ト	リ	ア	0.081	Henrich & Haselwandter (1997)
ス	ウ	ェ	ー	デ	ン	0-0.16	Klemetsson et al. (1997)
ド	イ	ツ		5.6		Brumme & Beese (1992)	
ド	イ	ツ		3		Brumme et al. (1999)	
ド	イ	ツ		7.3		Brumme et al. (1999)	
梓		川		0.42		本研究	
板	名	古		0.20		本研究	
加	河	川		0.11		本研究	
一	之	瀬		0.04		本研究	
多		摩		0.9, 0.7, (0.2)		本研究	

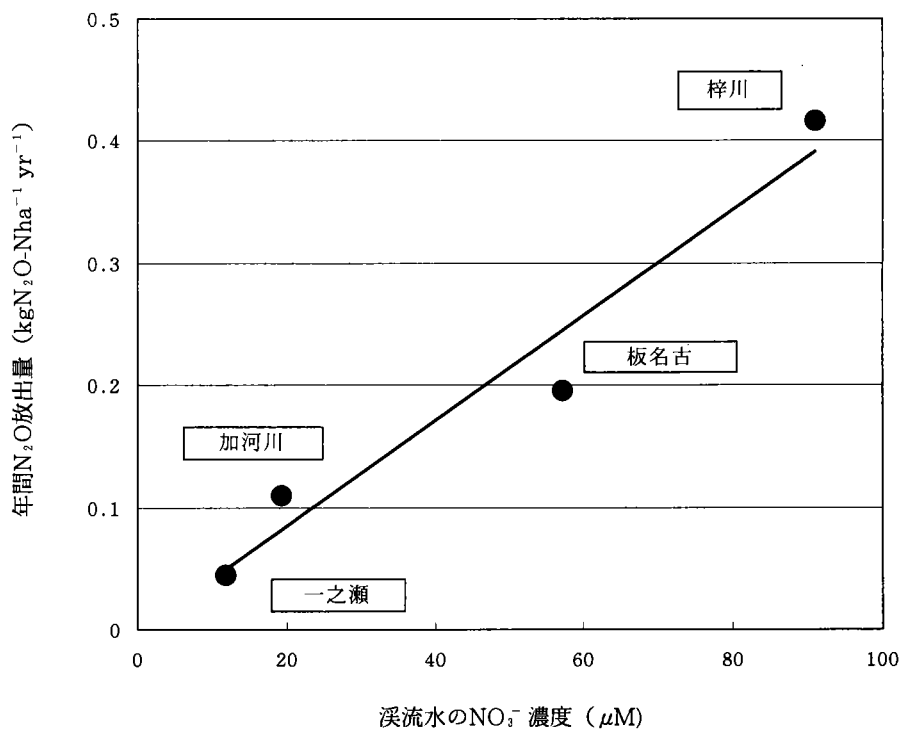


図10 各調査地における年間N₂Oフラックスと流域渓流水のNO₃⁻濃度との関係

4. 摘要と結論

1. 温帯森林土壌は温室効果ガスN₂Oの重要な発生源の一つとされているが、知見は欧米での研究に限られている。本研究では、陸域の大きな気候区であるモンスーンアジアではじめての系統的なN₂Oフラックス調査を複数の森林で行い、かつその空間的・時間的変動要因を、近年わが国でも明らかになりつつある森林の窒素飽和現象に注目しつつ検討した。
2. 温度（地温）にともなうN₂Oフラックス増加を指数関数により近似し、地温モニタリングデータを当てはめて年間放出量を推定する手法を開発した。その結果、アジアモンスーンの森林としてはじめての信頼性高い年間N₂O放出量データを示した。
3. 年間N₂O放出量は調査した集水域間で一桁以上もの違いがあり(0.04-0.9 kg N ha⁻¹ yr⁻¹)、森林からのN₂O放出量を推定する上で空間的変動の問題が非常に重要であることが示された。なおこれらフラックスは、低値を示す北米と高値を示す一部ヨーロッパ地域との中間に相当するものであった。

4. N_2O フラックスは窒素飽和地で高く、そうでない森林地域で低かった。最近わが国でも認識されてきた森林の窒素飽和（過剰化）現象が森林に進行しつつあり、 N_2O フラックスを大きく増大させている現状にあると考えられる。ただし、大気沈着の同程度と考えられる同一地域（琵琶湖周辺域）でも N_2O フラックスはかなりの変動を示し、大気沈着量以外の未知の要因がこの現象には介在している。
5. 集水域の溪流 NO_3^- 濃度は N_2O フラックスに対して良好な相関関係を示し、その森林域ごとの大きな変動を非常によく説明した。空間的不均一性の大きさが研究上のネックとなっている森林の N_2O 放出を広域的に推定する上で、溪流水中 NO_3^- 度は新しい研究方法論として今後非常に有望である。

5. 謝 辞

この研究は、東京農工大学農学研究科修士課程大学院生、武重祐史氏および学術振興事業団特別研究員（名古屋大学大気水圏科学研究所在籍）、木平英一博士との共同研究により行ったものである。現地調査などでは、東京農工大学農学部環境資源科学科土壌環境保全学研究室の学生諸君の協力を得た。また、本研究を進めるにあたり、東京農工大学農学部附属波丘地実験施設非常勤研究員、碓井敏宏博士との議論が有意義であった。ここに記して謝意を表する。

引用文献

- Bowden, R. D., P. A. Steudler, and J. M. Melillo (1990) Annual nitrous oxide fluxes from temperate forest soils in the Northeastern United States. *J. Geophys. Res.* 95 D9. 13997-14005.
- Bowden, R. D., M. S. Castro, J. M. Melillo and P. A. Steudler and J. D. Aber (1993) Fluxes of greenhouse gases between soils and the atmosphere in a temperate forest following a simulated hurricane blowdown. *Biogeochemistry* 21 61-71.
- Brumme, R. and F. Beese (1992) Effects of liming and nitrogen fertilization on emissions of CO_2 and N_2O from a temperate forest. *J. Geophys. Res.* 97D12 12851-12858.
- Bremme, R., W. Borken, and S. Finke (1999) Hierarchical control on nitrous oxide emission in forest ecosystems. *Global Biogeochem. Cycles*, 13, 1137-1148.
- Henrich and Haselwandter (1997) Denitrification and gaseous nitrogen losses from an acid spruce forest soil. *Soil Biol. Biochem.* 29, 1529-1537.

- IPCC (1995) *Climate Change 1994*, Cambridge University Press.
- Klemedtsson, L., A. K. Klemedtsson, F. Moldan and P. Weslien (1997) Nitrous oxide emission from Swedish forest soils in relation to liming and simulated increased N-deposition. *Biol. Fertil. Soils* 25, 290-295.
- Matson, P. A., S. T. Gower, C. Volkman, C. Billow, and C. C. Grier (1992) Soil nitrogen cycling and nitrous oxide flux in a Rocky Mountain Douglas-fir forest: effects of fertilization, irrigation and carbon addition. *Biogeochemistry* 18, 101-117.
- 武重祐史(1999) 温帯落葉広葉樹林における森林土壌からの N_2O フラックス. 東京農工大学農学部卒業論文.
- 楊 宗興 (1997) 「多摩川中～上流涵養域の渓流水中無機態窒素濃度の地理分布と窒素循環」(財)とうきゅう環境浄化財団研究助成報告書 (A-No.174).
- 楊 宗興・木平英一・八木一行 (1996) 渓流水 NO_3^- 濃度の地理的変動は大気降水物に由来したもののか? - 窒素同位体比によるアプローチ. 日本環境科学会誌 9 94-95.
- 楊 宗興 (1998) 森林渓流水の硝酸態窒素濃度に見られる地理的勾配 - 生態学的メカニズムの立証. 科学研究費補助金 基盤研究(C)(2)研究成果報告書.
- Yoh, M, Konohira, E. and K. Yagi (2001) Regional distribution of natural stream nitrate in the central part of japan. *Water Air Soil Pollut* 130, 655-660.
- Yoh, M. (2001) Soil C/N ratio as affected by climate : an ecological factor of forest NO_3^- leaching. *Water Air Soil Pollut* 130, 661-660.

第2章 森林流域の地下水における N_2O の挙動に関する研究

1. はじめに

亜酸化窒素 (N_2O) は温室効果ガスであり、自然界では主に硝化と脱窒により生成されている (Yoshinari, 1990)。硝化は好氣的条件下で NH_4^+ が NO_3^- まで酸化される過程で、 N_2O は副産物である。脱窒は低酸素・嫌氣的条件下で NO_3^- が N_2 まで還元される過程であり、 N_2O は中間生成物である。そのため脱窒により N_2O が消費されることもある。温帯林は N_2O の生成源の一つであり、その土壤表面からの N_2O 放出が地球全体での大気への N_2O 負荷量に占める割合は約 7% と見積もられている (IPCC, 1994)。一方、森林の土壤深層の地下水と、そこから流出する湧水には大気平衡を上回る高濃度の溶存 N_2O が含まれている例が報告されているが (Bowden and Bormann, 1986; Davidson and Swank, 1990)、このような地下水の湧出に伴う大気への N_2O フラックスは地表でのフラックス測定では検知されない成分であり、地下水中での N_2O の挙動、及び地下水の地表への流出による大気への N_2O フラックスを明らかにすることが求められている (IPCC, 1996; Nevison, 2000)。

森林流域においては大きな降雨の際に地下水・湧水の流量が増加するだけでなく、地下水・湧水中の溶存物質濃度が変化し、物質循環に大きな変化が起こることが知られている (Muraoka and Hirata, 1988; 木平ら 1997a, b, c)。よって森林の地下水・湧水における N_2O の動態を解明するには、平水時と共に降雨による出水時の変化を明らかにすることが必要である。

そこで多摩丘陵の落葉広葉樹の森林小流域の谷底部において、表層不飽和土壤から地下水面下の飽和帯までの N_2O の鉛直分布と、湧水中の N_2O 濃度、さらに関連する項目の観測を降雨を含む期間に行い、 N_2O の挙動を研究した。

2. 試料及び方法

試料は東京都八王子市にある東京農工大学農学部・フィールドサイエンス・センター FM 多摩丘陵 (旧波丘地利用実験実習施設) の小流域で採取した (図 1)。試験流域の植生はコナラ、クヌギを主体とした落葉広葉樹の二次林で、地質は上部より多摩ローム層、御殿峠礫層、連光寺互層である。谷底部には崩積土が堆積しており、A0層は薄く、A層は 50cm 程度である。

降雨およびその前後の期間の集中観測を 1999 年 9 月 21 日～28 日と 10 月 27 日～11 月 6 日の期間に行った。総降水量はそれぞれ 90mm と 102mm であった。またその他にも 1998 年 8 月から 1999 年 8 月の期間に各季節 1～3 回単発的な調査を行った。

N_2O の鉛直分布を観測するために、外径 3 mm × 長さ 1 m のステンレス製採取管と注射器を用い

て不飽和土壌層では土壌空気を、地下水水面飽和帯では地下水を採取した(石塚, 1999)。採取は2連で5-20cmの深さ間隔で90cmまで行った。土壌空気は採取管を通してプラスチック製三方活栓を取り付けたガス用ガラス注射器(HAMILTON社)に吸入して採取し、あらかじめ真空にしておいたブチルゴム栓付きの凍結乾燥用ガラスバイアルビン(20ml容)に移して分析まで保存した。またこのとき大気もガラスバイアルビンに採取した。地下水の採取には三方活栓をつけたプラスチック製注射器(テルモ社)を用い、注射器に入れた状態で実験室に持ち帰った。また土壌中の NO_3^- 濃度の観測のためにポーラスカップを用いて2連で20-50cmの深さ間隔で150cmまで土壌溶液を採取した(徳地, 1999)。土壌水分張力はpF計(大起理化 DIK-3150)を用いて10、30、50cmの深さで観測し、さらにその値から過去に現場で得られた関係式を用いて三相分布を算出した(王ら, 1991)。地下水位は観測井戸にて測定した。

谷底観測点の約7m下流において渓流水が地表に湧出しており(図1)、湧出口で N_2O と NO_3^- 及び Cl^- 分析用にそれぞれプラスチック製注射器とポリエチレンビンに湧水を採取した。湧水量は 60°V ノッチの量水堰により観測した。降水量は観測流域近傍の露場にて測定した。

試料は採取後直ちに試験流域より徒歩5分ほどの距離にある実験室に持ち帰った。実験室において N_2O 分析用試水が入ったプラスチック製注射器に高純度Heガスを添加し、He気相と試水の N_2O 濃度を平衡にするために恒温水槽中で5分間振とうした。振とう後、気相をブチルゴム栓付き真空ガラ

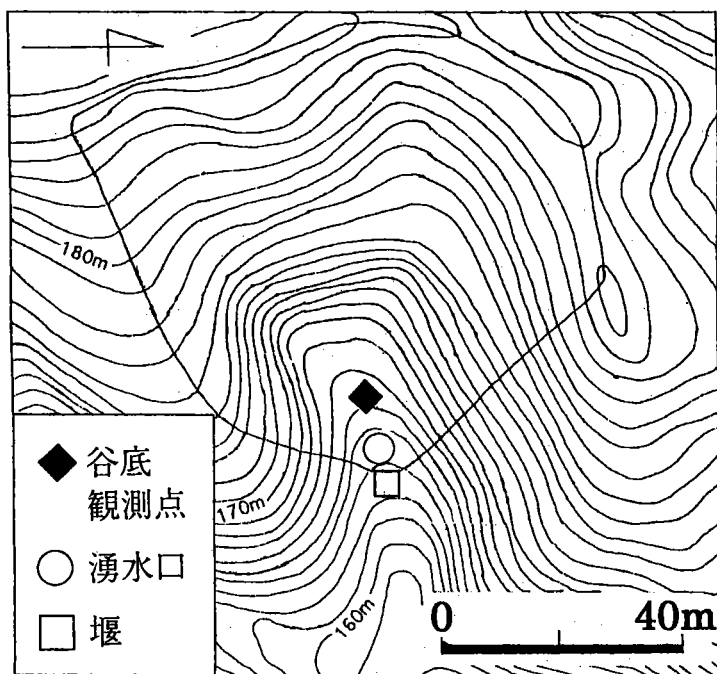


図1 試料採取地点

スバイアルビンに移し、土壤空気試料同様分析まで保存した。抽出は採取終了後1時間～3時間半以内に行い、抽出開始まで試水は4℃で冷蔵保存した。また土壤溶液と湧水は孔径0.45μmのディスポーザブルフィルター（Advantec社 DISMIC-25cs）でろ過し、分析まで冷凍保存した。1999年10-11月の観測においては、N₂O 抽出操作後の地下水についても同様にろ過を行って冷凍保存し、NO₃⁻とCl⁻濃度を測定した。

土壤空気および大気中のN₂O濃度はECD付きガスクロマトグラフ（Shimadzu GC14B）により分析した。カラム充填剤にはポラパックQ、キャリアーガスには高純度窒素ガスを用いた。地下水および湧水の溶存N₂Oに関しては抽出後のHe気相の濃度を測定し、抽出時の気相と液相の比及びN₂O溶解度（Weiss and Price, 1980）から元の溶存N₂O濃度を算出した。試水のNO₃⁻及びCl⁻濃度はイオンクロマトグラフ（Dionex QIC）により分析した。

3. 結果および考察

1999年9月と10-11月の降雨イベント観測によりほぼ同様の結果が得られたため、10-11月の観測結果を中心に示し、考察を行うこととする。

(1) 不飽和土壤層におけるN₂Oの挙動

年間を通し土壤空気中のN₂O濃度は大気（約315ppbv）よりも高く、不飽和土壤層はN₂Oの生成源となっていた。このことはチャンバーを用いた地表からのフラックス観測結果とも一致していた（武重, 1999）。

不飽和土壤層の土壤空気中のN₂O濃度は降雨により増加した（図2）。降雨による土壤表面からのN₂Oフラックスの相対的な変化を、以下の方法によりおおまかに見積もってみた。土壤からのN₂Oフラックスは大気と表層土壤空気間のN₂O濃度勾配およびガス拡散係数に比例し、さらにガス拡散係数にはおおむね気相率と共に増大する傾向がある（遅沢ら, 1989）。そこで大気から5cm深度までのN₂O濃度勾配と気相率の積を求めた（図3）。するとその積は降雨の1-2日後に最大となり、降雨前に比べ9月観測では4倍、10-11月観測では2倍となった。この見積もりはあくまで概算であるが、畑土壤等で報告されている降雨や灌水後の一桁以上のN₂Oフラックスの増大に比べれば変化は小さかったと考えられる。土壤での硝化及び脱窒によるN₂O生成は水分の増大により促進されることが知られているが（楊・陽, 1991; Jorgensen et al., 1998; Smith et al., 1998）、観測地は谷底にあり常に含水量が高いため、土壤水分条件はあまりN₂O生成を制限していなかったと考えられる。

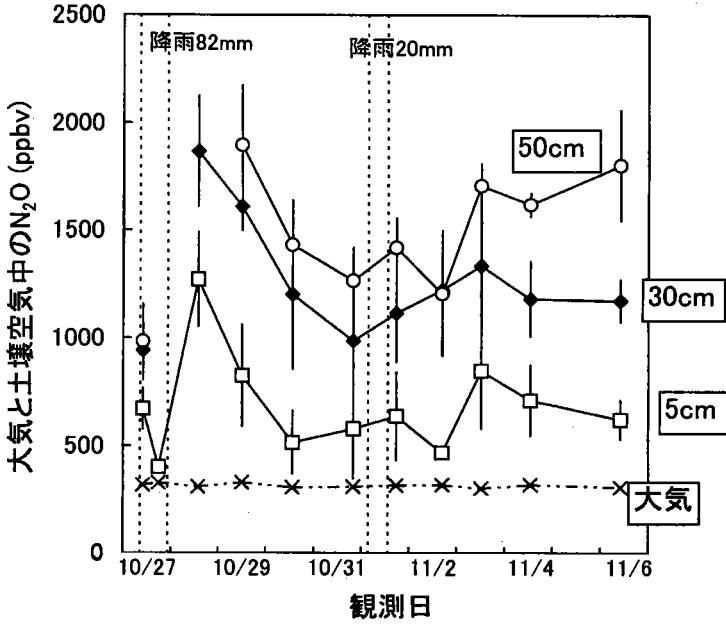


図2 1999年10-11月の観測における谷底観測点不飽和土壌中のN₂O濃度の変化
破線に囲まれた期間にそれぞれ82mm、20mmの降雨。
各点の縦棒は2連の観測値の範囲。

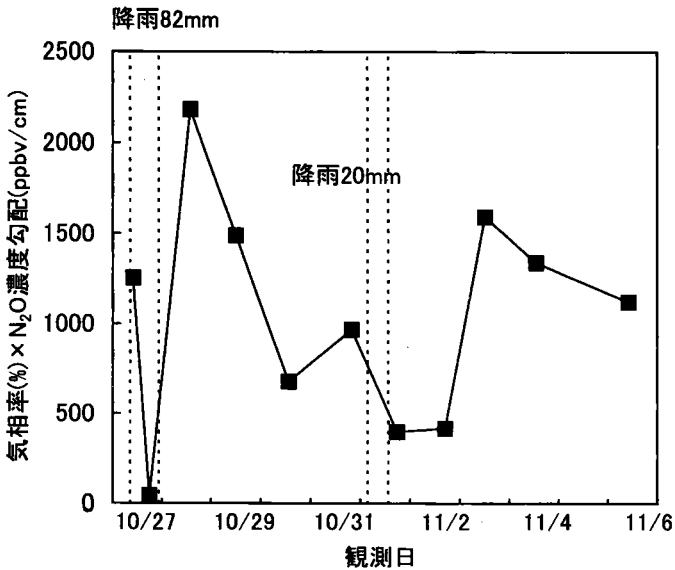


図3 1999年10-11月の観測時、谷底観測点における(大気から5cm深度土壌空気までの
N₂O濃度勾配)と(気相率)の積の変化
破線に囲まれた期間にそれぞれ82mm、20mmの降雨。

(2) 飽和帯における N_2O の挙動

観測期間に得られた地下水の N_2O 濃度はおおむね大気平衡を上回っていたが、4.0から690nM (大気平衡の45-7200%) と大きな幅があった。降雨時の観測により、地下水の N_2O 濃度は下記のように降雨に対応して変化することが明らかになった (図4)。

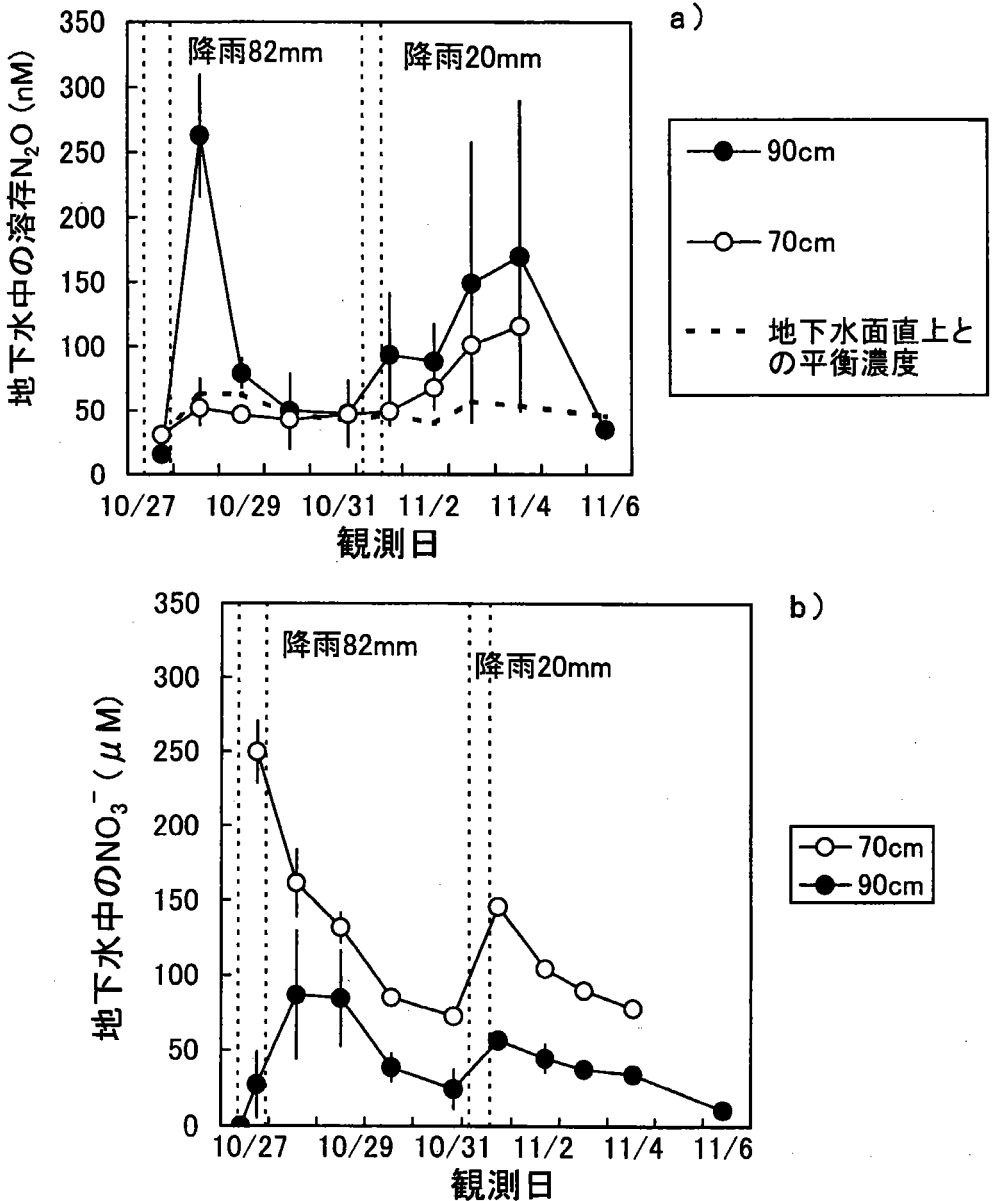


図4 1999年10-11月の観測における谷底観測点地下水中の N_2O と NO_3^- 濃度の変化
破線に囲まれた期間にそれぞれ82mm、20mmの降雨。各点の縦棒は2連の観測値の範囲。 NO_3^- 濃度は N_2O と同一の試水について分析した値(方法を参照)。

降雨が少なく地下水位が低い時期には地下水の N_2O 濃度は上層の土壤空気との平衡濃度よりも低かった。大気平衡よりも低い値はこのような状況で観測された。観測期間を通じ土壤溶液中の NO_3^- 濃度は表層で高く深さと共に減少していたが(図5)、この観測地点では土壤溶液の硝酸態窒素の安定同位体比の観測による研究から地下水面下で脱窒による NO_3^- の消費が起きていることが明らかにされている(木平ら, 1997c)。よって少雨の時期には地下水 N_2O の起源は表層不飽和土壤であり、飽和帯では脱窒による N_2O と NO_3^- の消費が起っていたと考えられる。

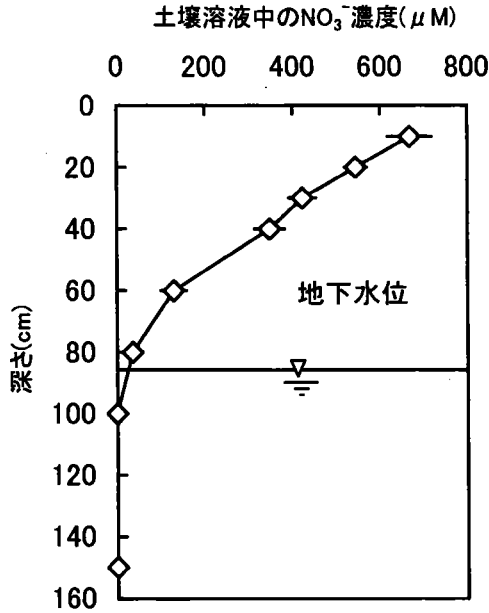


図5 谷底観測点土壤中の NO_3^- の鉛直分布

1999年11月6日にポースカップを用いて観測。
各点の横棒は2連の観測値の範囲。

一方降雨後には地下水中の N_2O 濃度に顕著な上昇が見られた。地下水中の N_2O 濃度が上層の土壤空気との平衡濃度を超える値になったことから、不飽和土壤層からの N_2O を含む浸透水の供給だけでなく飽和帯における N_2O 生成がこの濃度上昇に寄与していたと考えられた。またこの時地下水中の NO_3^- 濃度にも顕著な上昇が見られ、浸透水により NO_3^- 濃度が高い表層の土壤から NO_3^- も供給されていることが示された。 NO_3^- の供給に伴い N_2O の増加が起きていたことから、降雨時の飽和帯での N_2O 生成は脱窒によると推察された。地下水中の N_2O 濃度上昇は降雨後約5日間観測されたが、その後は減少し、 NO_3^- 濃度の低下と共に飽和帯が N_2O 消費の場である状態に戻った。

以上のように降雨時の表層土壤からの NO_3^- の供給に伴い飽和帯で N_2O が生成されることが明らか

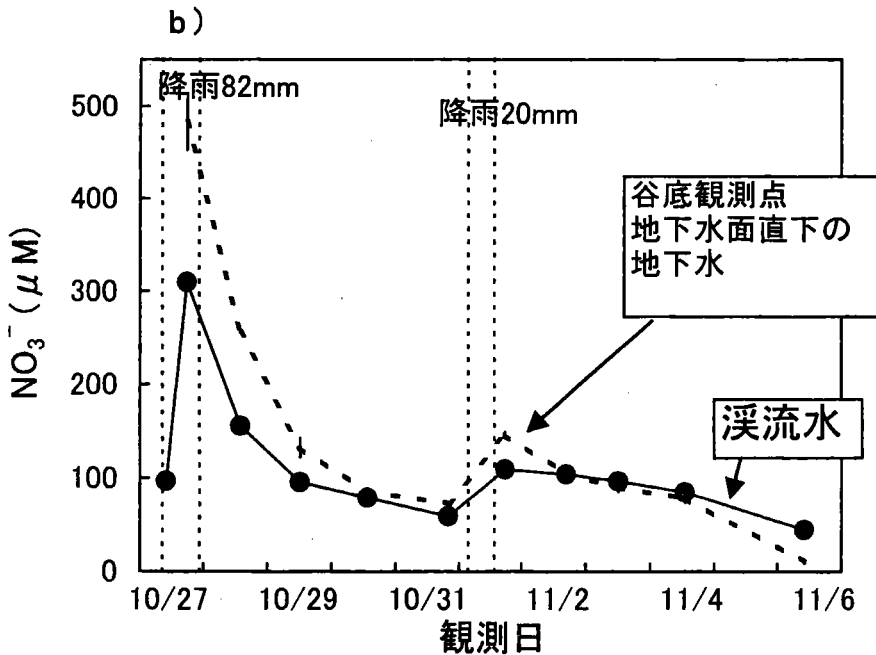
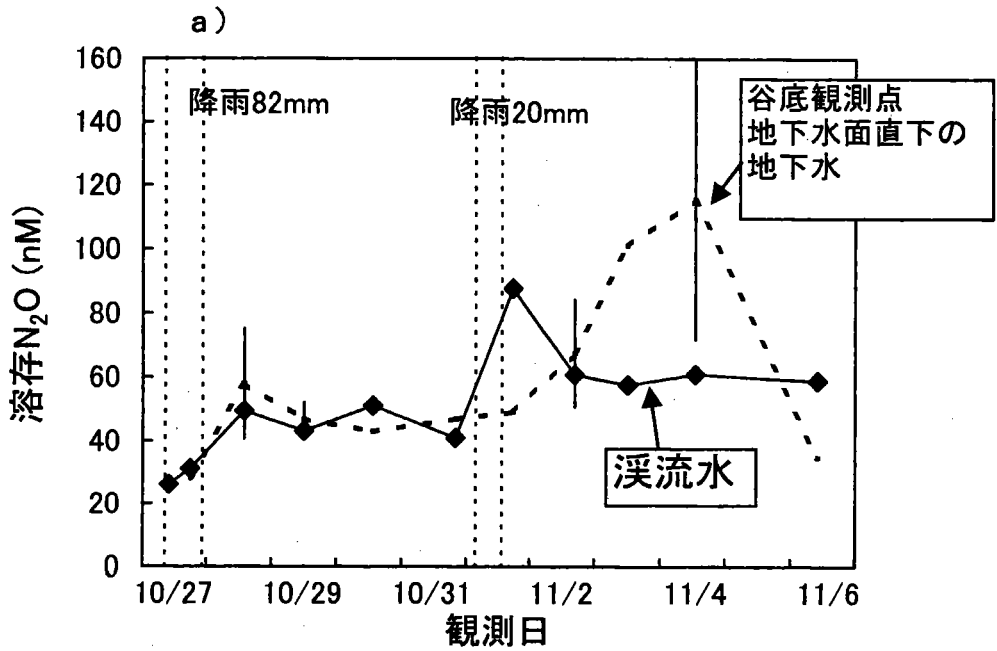


図 6. 1999年10-11月の観測における湧水の N_2O と NO_3^- 濃度の変化

谷底観測点の地下水面直下の地下水の濃度も示した。地下水の点の縦棒は2連の観測値の範囲。破線に囲まれた期間にそれぞれ82mm、20mmの降雨。

かになった。このことから、飽和帯での脱窒は電子受容体である NO_3^- の土壌表層からの供給により主に制限されており、雨が少ない時期には NO_3^- の不足から N_2O も電子受容体として消費され(Cho, 1982)、降雨時に NO_3^- の供給が増えた時にのみ飽和帯は N_2O 生成源になると考えられた。

(3) 湧水の N_2O

湧水の N_2O 濃度は観測期間を通し大気平衡を上回っていた(240–1700%)。降雨イベント時には湧水の N_2O 濃度が上昇し、また湧水の N_2O 、 NO_3^- 、 Cl^- 濃度と土壌観測地点の地下水面直下の地下水の濃度により対応が見られた(図6)。同じ観測地において木平ら(1997a)により湧水と地下水の NO_3^- について同様の観測結果が報告されている。土壌の飽和透水係数が表層ほど大きいことにより、より表層に近い地下水面付近の地下水が流出しやすいために、地下水面直下の地下水と湧水の濃度が近い値になったと考えられる(木平ら, 1997a)。

観測期間中に得られた湧水の $\text{N}_2\text{O}-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比は0.0002~0.01と大きく変動し、少雨の時期及び降雨中に低く降雨後3–5日間に上昇が見られた。これらの値はこれまでに地下水で報告されている値0.0002~0.01と一致した範囲にあった(Nevison, 2000)。降雨後の比の上昇には地下水下面飽和帯での N_2O 生成が寄与していたと考えられる。

(4) 湧水を通した N_2O フラックス

1999年9月と10–11月の観測において、降雨の影響が顕著であった期間(降雨開始から降雨終了後5日間)の湧水を通した大気への N_2O フラックスを湧水 N_2O 濃度と流量から算出したところ、過去の同じ季節にチャンバー法により測定された観測流域全体の土壌表面からの N_2O フラックス(武重, 1999)のそれぞれ0.3及び0.5%に相当する量にすぎなかった。これは湧水の N_2O 濃度と流量が共に高い降雨イベント時の値であり、年間で考えた場合さらにその寄与は小さくなると推測される。しかし、9月と10–11月の降雨イベント観測期間における湧水量はそれぞれ観測流域への降水量の0.7及び2%にすぎない値であり、深層に浸透し観測流域の下流へ流出した地下水が地表に湧出することがあれば地下水からの N_2O フラックスはさらに増大すると考えられる。

(5) まとめと今後の課題

本研究は森林流域の地下水の N_2O 挙動を詳細な観測に基づき研究した初めての例であり、それにより地下水中の N_2O 濃度の変化とそのメカニズム、さらに湧水による N_2O フラックスについての具体的な情報を得ることが出来た。森林のみならず農地等を含め地下水中の N_2O の挙動を詳細に研究した例は少なく、地下水中の N_2O の主な起源は、表層土壌から溶脱した窒素(主な NO_3^-)

により駆動される飽和帯での脱窒もしくは硝化であるとの考えが主流であった。そのため現在、地域～地球規模の地下水・湧水から大気への N_2O フラックスの見積もりには NO_3^- 溶脱量に一定の $N_2O-N/NO_3^- - N$ 比を乗じて算出するという方法が用いられている (IPCC, 1996)。しかし本研究の結果から、地下水中の N_2O の挙動には飽和帯での N_2O 生成だけでなく、飽和帯での消費および表層土壌からの N_2O の供給が大きく影響し、さらに降雨に伴い $N_2O-N/NO_3^- - N$ 比も大きく変化することが明らかになった。よって今後、土壌・地下水中で起こっている過程をより正確に反映した見積もり方法を開発していく必要性が示された。

引用文献

- Bowden W. B. and Bormann, F. H. (1986) Transport and loss of nitrous oxide in soil water after forest clear-cutting. *Science*, 233, 867-869.
- Cho, C. M. (1982) Oxygen consumption and denitrification kinetics in soil. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 756-762.
- Davidson, E. A. and Swank, W. T. (1990) Nitrous oxide dissolved in soil solution: An insignificant pathway of nitrogen loss from a southeastern hardwood forest. *Water Resources Research*, 26, 1687-1690.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (1994) Climate Change 1994 : Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC 1S92 Emission Scenarios. J. T. Houghton, L. G. Merira Fillo, J. Bruce, Hoesung Lee, B. A. Callander, E. Haites, N. Harris and K. Maskell (Editors), Cambridge University Press, Cambridge, UK, 339pp.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (1996) Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, J. H. Houghton et al., IPCC/OECD/IEA, Paris.
- 石塚成宏 (1999) 土壌中のガス採取とガス拡散係数、森林立地調査法編集委員会 (編)「森林立地調査法」、博友社、212-215.
- Jorgensen, R. N., Jorgensen, B. J. and Nielsen, N. E. (1998) N_2O emission immediately after rainfall in a dry stubble field. *Soil Biology and Biochemistry*, 30, 545-546.
- 木平英一・窪田順平・塚本良則 (1997 a) 降雨に伴う谷部飽和帯の拡大と渓流水の $NO_3^- - N$ 濃度の変動. 水文・水資源学会誌、10、154-160.

- 木平英一・楊 宗興・八木一行・窪田順平 (1997b) 降雨に伴う渓流水の NO_3^- -N窒素安定同位体比の変動. 水文・水資源学会誌、10、360-366.
- 木平英一・楊 宗興・戸田任重・八木一行・窪田順平・塚本良則 (1997c) 森林流域谷底部土壤の脱窒作用— NO_3^- -N窒素安定同位体比による解析—. 日本林学会誌、79、83-88.
- Muraoka K. and Hirata, T. (1988) Streamwater chemistry during rainfall events in a forested basin. *Journal of Hydrology*, 102, 235-253.
- Nevison, C. (2000) Review of the IPCC methodology for estimating nitrous oxide emissions associated with agricultural leaching and runoff. *Chemosphere*, 2, 493-500.
- 王 棟・門脇裕樹・窪田順平・塚本良則 (1991) 丘陵地山腹斜面における表層地下水面の上昇特性. 日本林学会大会発表論文集、102、605-608.
- 遅沢省子・久保田 徹・宮崎 毅・中野政詩 (1989) 土の中の物質移動 (その 8) —土の中のガスの成分変化と移動—. 農業土木学会誌、57、135-142.
- Smith, K. A., Thomson, P. E., Clayton, H., McTaggart, I. P. and Conen, F. (1998) Effects of temperature, water content and nitrogen fertilization on emissions of nitrous oxide by soils. *Atmospheric Environment*, 32, 3301-3309.
- 武重祐史 (1999) 温帯落葉広葉樹林における森林土壌からの N_2O フラックス. 東京農工大学農学部卒業論文.
- 徳地直子 (1999) 土壌溶液採取法、森林立地調査法編集委員会 (編)「森林立地調査法」、博友社、186-188.
- Weiss, R. F. and Price, B. A. (1980) Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8, 347-359.
- 楊 宗興・陽 捷行 (1991) 土壌生態系のガス代謝と地球環境 3 土壌からの亜酸化窒素発生. 日本土壌肥科学雑誌、62、654-661.
- Yoshinari, T. (1990) Emissions of N_2O from various environments - the use of stable isotope composition of N_2O as a tracer for the studies of N_2O biogeochemical cycling. In: Denitrification in Soil and Sediment (Revsbech, N. P. and Sorensen, J., eds). Plenum Press, New York, pp.129-150.

第3章 多摩丘陵の降水の化学成分

1. はじめに

東京農工大学・農学部・広域都市圏フィールドサイエンス教育研究センター・フィールドミュージアム多摩丘陵（FM多摩丘陵）は首都圏の西部に位置し、首都圏で発生した大気汚染物質の海陸風による内陸への輸送経路の途中にあると考えられる。この試験地の渓流水は多摩川の支流の一つである大栗川にそそぐ源流であるが、 NO_3^- 濃度は多摩川源流水の中でも特に高い値を示し、大気からの負荷がその一つの原因ではないかという議論があった。安定同位体を用いた研究結果からは、大気降下物由来のものが主要な原因であるという説は否定された（楊ら、1996）が、近年増加し続けている窒素酸化物がどの程度森林生態系に沈着しているのかをしらべることは重要である。本研究では過去の降水の資料調査も含めて大気からの窒素化合物の沈着量を評価し、この地域の降水の化学成分特性を明らかにする目的で、調査研究を行った。

栗田（1986）は東京湾地域で発生した硫黄酸化物(SO_x)や窒素酸化物(NO_x)が O_3 などで酸化され中部山岳地帯へ輸送されることを明かにした。中部山岳地帯の入り口にある波丘地は12haの敷地を持ち内部には汚染物質の発生源を持たない。1970年代半ばから多くの研究者によって様々な研究の過程で降水の化学成分が調べられてきている（小倉・丹下、1988、小倉ら、1986、小倉・佐々木、1990、Baba and Okazaki、1998、馮、2000）。それらのデータを改めて見なおし、大気汚染物質が降水を経由してどの程度沈着しているか、化学成分の内容がどのように変化してきたか、などを評価する目的で整理したところ、窒素化合物の増加など興味深い傾向が認められた。また、首都圏の降水化学成分に関するネットワーク観測のグループ（慶應義塾大学・理工学部、Narita *et al.*, 2001）に参加し、比較検討したところ内陸の降水の化学成分特性が明らかになった。

2. 方法

1970年代よりの降水データは「波丘地だより」に掲載されている博士論文、修士論文、卒業論文を中心に「降水の化学成分」を扱っているものを集め、試料採取法、測定した化学成分を抽出し経年変化をしらべた（表1）。

1999年6月よりFM多摩丘陵気象観測露場（露場）にウェットオンリーサンプラー（光進電気工業製）を設置し、1降水毎の採取を開始した（この観測は後述の様に慶應義塾大学を中心とする首都圏ネットワーク観測の一環である）。2000年8月よりポリエチレンロートとポリビンを用いて自作したバルクサンプラーを同じ露場内に設置し、2～4週間毎に試料採取を行った。

表1 波丘地における降水中の化学成分に関する研究のリスト

年 代	研 究 者	年	
1970年代	小倉・丹下 (1988)	1976・1977	①
	小倉ら (1986)	1978・1979	②
1980年代	小倉ら (1986)	1980・1981*	③
	小倉・佐々木 (1990)	1987・1988	④
1990年代	Baba and Okazaki (1998)	1990・1991・1992・1995・1996	⑤
	馮 (2000)	1995・1996・1997・1998	⑥
2000年代	吉川ら (未発表)	1999・2000～	⑦
	吉川ら (未発表)	2000～	⑧

④・⑤・⑥・⑦・⑧は、全イオン成分が測定されている。①・②・③は、窒素成分と Cl^- などが測定されている。 *1981年は府中におけるデータ。

降水試料はメンブランフィルター(ポアサイズ: $0.45 \mu\text{m}$)でろ過した後、陰イオン(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})はイオンクロマトグラフ (Dionex 製 QIC)、陽イオン (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) はイオンクロマトグラフ (Metrom社 761 Compact IC)、地表オゾンの連続測定には Dylec 社製オゾン計 (Model 1006-AHJ) を使用した。

3. 結果および考察

3.1 降水の採取法の比較 (吉川ほか, 2001)

降水の採取法は、①一括採取法 (バルク) と②降雨のみを採取する方法 (ウェットオンリー) がある。①は、常時開口型のバルクサンプラーのため、降水 (湿性沈着) のほかに非降雨時の粒子状物質や気体状物質 (乾性沈着) も捕捉する。②は、感雨器により、降雨時に蓋が開く装置を用いて降水のみを採取する方法であり、非降雨期間の乾性沈着を除く湿性沈着を採取できるが、電源装置が必要であるために山間域での設置が困難である。そのため森林生態系を研究する分野では、一般に①の方法が広く使われている。FM 多摩丘陵における降水採取も、1976年からバルク採取により行われてきた。しかしながら、①については以下のような問題点がある。採取期間が長くなればなるほど乾性沈着の影響を受け、蒸発によるロスや強風時の飛散も無視できない。また、乾性沈着の中には砂塵や花粉なども含まれており、微生物の影響を受けやすく、変質も起こる。そのため、落葉や虫の混入を防ぐためにロート内にネットを装着したり、予めサンプラーにチモールやクロロホルムなどのバイオサイドを添加し、微生物の影響を最小限にする方法がとられることもある。

FM 多摩丘陵における降水の採取法について、表2にまとめた。吉川 (1999, 2000～) を除いて

表2 降水の採取法

年	採取法	研究者	回収頻度	ロート・容器の材質と保存状況など
1976 1977	バルク	小倉・丹下	1 降雨	直径25cmのポリエチレン製ロート 500mlガラス容器
1978 1979 1980 1981*	バルク	小倉ら	1 降雨	1976・1977年と同様
1982	バルク	小倉ら	7～10日	10×90cmの塩化ビニール製の雨どい 10Lポリエチレン製容器
1987 1988	バルク	小倉・佐々木	1ヶ月	直径24cmのロート 10Lガラス容器 (ガラス瓶は暗条件、クロロホルム添加)
1990 1991 1992	バルク	Baba and Okazaki	2 週間	200cm ³ のポリエチレン製ロート 5 Lガラス容器
1995～1996	バルク	Baba and Okazaki	1 ヶ月	200cm ³ のポリエチレン製ロート 10Lポリエチレン製容器
1996～1997 1997～1998	バルク	馮	1ヶ月	直径24cmのロート 20Lポリエチレン製容器 (容器は暗条件、クロロホルム添加)
1999 2000～	ウェットオンリー	吉川ら	1 降雨	直径16cmのロート 5 Lポリエチレン製容器 (容器は暗条件)
2000～	バルク	吉川ら	2～4 週間	直径20cmのポリエチレン製ロート (ロートにネット装着) 10Lポリエチレン製容器

*1981年は府中におけるデータでありサンプリングに関する記述はなし。

バルク採取法によるもので、個々の研究者によってサンプルの回収頻度、採取容器の材質、サンプルの保存方法などが多少異なっている。回収頻度は、一降雨毎のものから月単位にわたるものまで様々である。採取容器については、測定対象によってその材質が異なる。無機イオンを対象とする酸性雨調査では、一般的にポリエチレン製容器が用いられるが、有機物の分析にはガラス容器が適しているとされており、過去20年間の試料採取では両者が混用されている。また、小倉・佐々木(1990)、馮(1996～1998)は採取容器を黒いビニール袋などで覆い、遮光して、クロロホルムを添加し微生物活性を抑える方法を採用している。

我々は①バルク採取と②ウェットオンリー採取の比較を行なった。2000年8月～2001年3月に行なった例を図1に示す。①は1ヶ月に1～3回、②は1降水ごとに回収したものより計算した沈着量で比較している。図1から明らかのように、全沈着量で見るとバルク採取はウェットオンリー採取よりも10%程度大きい値を示している。特にカルシウムイオン、ナトリウムイオンの沈着量が

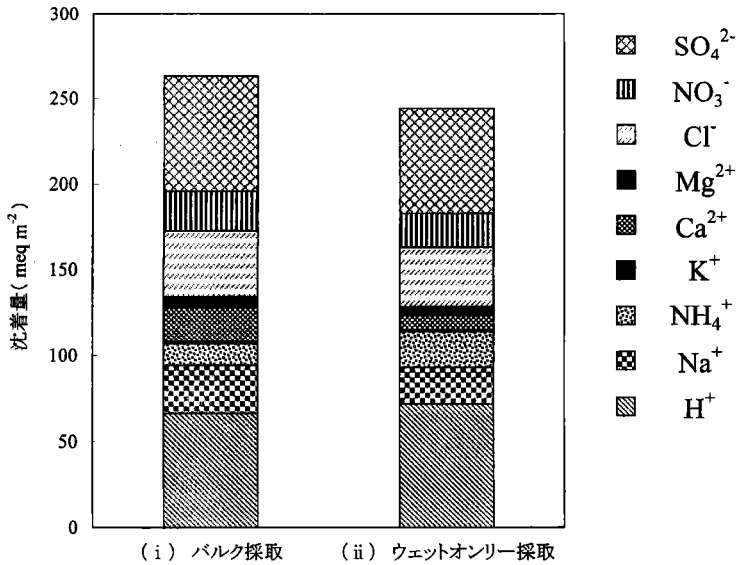


図1 (i)バルク採取と(ii)ウェットオンリー採取法の比較
(2000年8月～2001年3月)

バルク採取で大きく、乾性沈着の寄与と考えられる。アンモニウムイオン、水素イオンの沈着量はウェットオンリー採取の方が大きい値を示し、バルク採取による試料では放置中の変質の可能性が無視できないことを示していると考えられる。

3.2 降水の化学成分 (吉川ほか、2001)

FM 多摩丘陵における降水中化学成分の平均的な組成を図2に示す。これは、降水の主要無機イオン成分全体の測定が開始された1987年から1997年までのデータを使用した。陽イオン(H⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)と陰イオン(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)の当量の合計は、若干陽イオンが過剰であるが、これはSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻以外の陰イオンの存在が考えられる。馮(2000)によれば、波丘地における降水中の有機酸(蟻酸、酢酸、シュウ酸)の陰イオンの総量に対する寄与率は平均で6.7%であり、5～8月では高く約15%を占め、有機酸は降水のイオンバランスに対して大きな役割を果たしていると報告している。

陰イオンについて、当量比が最も高いものはSO₄²⁻であり全体の18.7%を占め、Cl⁻:15.1%、NO₃⁻:11.5%である。陽イオンについては、Ca²⁺が最も高く、全体の18.0%を占め、H⁺:12.0%、NH₄⁺:10.2%、Na⁺:8.7%、Mg²⁺:4.2%、K⁺:1.6%である。Ca²⁺の割合が高い理由は、土壌起源の比較的大きな粒子に含まれているため、沈着速度が大きく、これが非降雨期間中に乾性沈着と

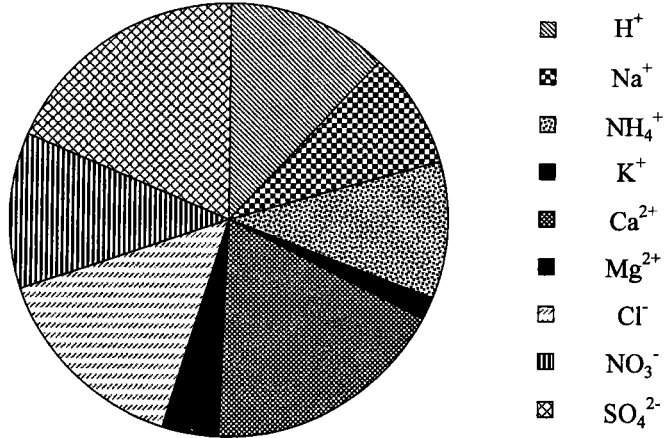


図2 波丘地における降水中の化学成分組成（データ：表1の④・⑤・⑥）

して取り込まれるためと考えられる。

SO₄²⁻に関しては、①海塩起源、②人為起源、③火山噴出物に由来するものがあるが、FM多摩丘陵において③の影響は少ないものと考えられる。降水に含まれるNa⁺が全て海塩由来であり、海塩のNa⁺とSO₄²⁻の比が降水においても保たれると仮定し非海塩SO₄²⁻（nss-SO₄²⁻）を下式で算出した。

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.121 \times \text{降水中}[\text{Na}^+]$$

0.121：海水中のNa⁺とSO₄²⁻の当量比

FM多摩丘陵における降水については、全SO₄²⁻濃度に対するnss-SO₄²⁻の占める割合は約95%であり大部分が非海塩由来のSO₄²⁻であると考えられる。

この割合は地域によって異なり、日本の太平洋側工業地帯では90%以上、日本海側では冬の降雪期には海塩由来の硫酸イオンが多くなるため50%程度に低下することもある。

原（1997）は降水の酸性化に寄与する人為起源の酸は、nss-SO₄²⁻とNO₃⁻の和であると考え、両者の和を入力酸性度（Ai）とし、中和を全く受けなかったときに予想されるpHといえる量、pAiを下式のように定義した。

$$\text{pAi} = -\log \{ [\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] \}$$

1987年から1997年までのFM多摩丘陵における年間降水と環境庁（1999）による日本各地の降水のpHとpAiの関係を図3に示す。1対1の直線上は中和が全くない場合で、右へ偏るほど中和されていることを示す。全国の降水（pAi：4.13～4.70）と比較してFM多摩丘陵（pAi：3.94～4.23）

の降水は、人為起源の酸濃度が高いといえる。首都圏に近いことが影響しているためと思われる。

一方、図から明らかなように、全国のデータについても、FM多摩丘陵のデータについても同様に、 pA_i べて pH の方が広い巾を持っている。このことは、 pH の値を大きく変動させるのは人為起源の酸よりそれを中和する塩基の量であることを示している。

NH_4^+ は降水中では塩基として酸を中和するが、地上に沈着すると土壤中の微生物によって酸に変換し、土壌を酸性化する。このため、 NH_4^+ の前駆物質である NH_3 はヨーロッパでは SO_x や NO_x と同等のレベルで重要な大気汚染物質であると考えられている。FM多摩丘陵の降水の NH_4^+

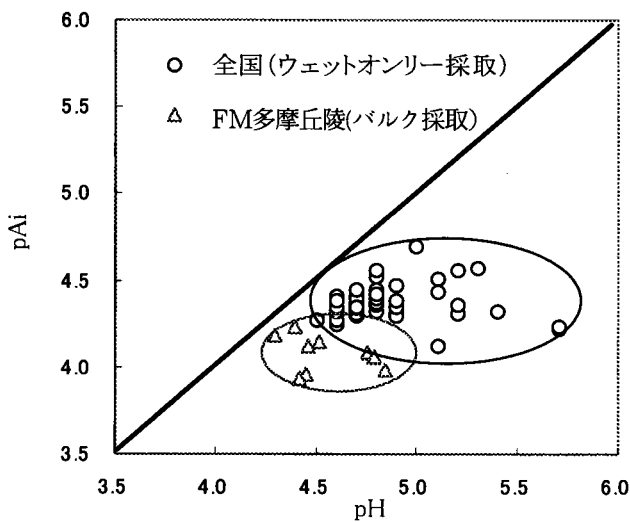


図3 日本各地と波丘地の降水の pH と pA_i の関係
(データ：表1の④・⑤・⑥、環境庁第3次酸性雨対策調査)

濃度は他地点の降水と比較して特に高濃度ではないが、窒素として NO_3^- に匹敵する濃度で渓流水、土壌水と比較すると10倍以上の値である。

3.3 無機態窒素の沈着量の推移 (吉川ほか、2001)

FM多摩丘陵では、降水中に含まれる無機態の窒素成分 (NO_3^- 、 NH_4^+) の測定が1976年から行われている。1970年代、80年代、90年代の降水量と窒素成分の沈着量の年間平均値を表3に示す。 NO_3^- 、 NH_4^+ の沈着量は、1990年代では70年代と比べて、それぞれ約2倍と約1.5倍に増加している。さらに詳細に区別するために、10年間を前半と後半とに分け、図4に示した。降水量は1600mmから1900mmの範囲内にあり変動は小さく、東京(大手町)の平均降水量(1405mm；1961~1990年

の平均)より若干多い。NH₄⁺の沈着量に関しては、降水量の変動と同じように推移しているが、NO₃⁻は降水量の増減に関わらず1970年後半から増加傾向にある。NO₃⁻が増加傾向である理由として、FM多摩丘陵周辺の住宅・土地開発と多摩ニュータウン道路や野猿街道などの道路が整備されたことによる自動車の増加などが考えられる。

表3 無機態窒素の平均年間沈着量 (データ: 表1の①・②・③・④・⑤・⑥)

	n=年数	降水量 (mm)	沈着量 (kmol ha ⁻¹ year ⁻¹)	
			NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
1970年代	4	1610	0.286	0.338
1980年代	4	1607	0.343	0.335
1990年代	5	1787	0.562	0.523

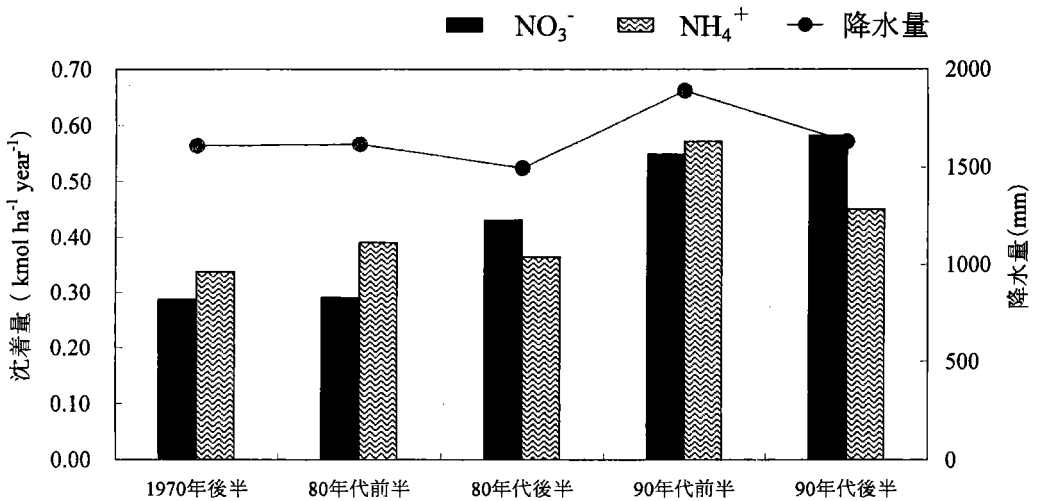


図4 降水量と無機態窒素の平均年間沈着量の推移
(データ: 表1の①・②・③・④・⑤・⑥)

3.4 首都圏の降水とFM多摩丘陵の降水の化学成分(Narita et al., 2001, 土器屋・吉川, 2000)

慶應義塾大学・理工学部を中心に首都圏9地点で1990年よりウェットオンリーサンプラーを用いた1降水毎の採取と化学分析が続けられ、長期的な調査研究が行なわれている。我々は1999年6月より、このネットワークに参加しFM多摩丘陵で試料採取を開始した。その結果の一部を表4(Narita et al., 2001)および図5に示す。表4は首都圏9地点の降水の化学成分濃度を表している。FM多摩丘陵(八王子)の降水は首都圏の中では、比較的化学成分濃度が希薄であり、平均

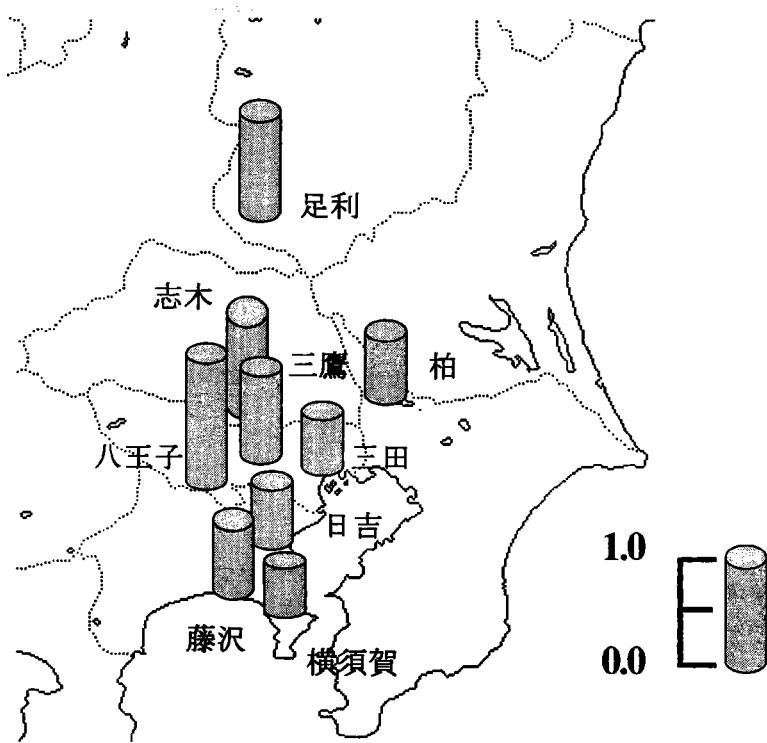


図5 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ (N/S比) の地理的分布

表4 首都圏観測による降水中の化学成分濃度

地点	サンプル数	濃度 ($\mu\text{eq/l}$)												
		pH	H^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	nss- SO_4^{2-}	N/S	pAi
日吉 ¹⁾	429	4.54	28.9	26.6	38.5	2.0	21.4	7.8	43.2	26.1	45.0	41.8	0.62	4.17
柏 ¹⁾	448	4.63	23.7	27.4	38.2	2.5	23.4	9.4	40.4	27.9	45.7	42.4	0.66	4.15
横須賀 ²⁾	209	4.43	37.0	74.4	31.3	2.5	24.7	23.1	101.6	23.2	53.9	44.9	0.52	4.17
藤沢 ¹⁾	184	4.64	22.9	44.8	38.8	3.2	24.3	13.6	62.8	28.7	45.5	40.1	0.72	4.16
三鷹 ³⁾	184	4.56	27.8	20.6	56.5	3.2	35.8	8.4	46.3	39.9	50.1	47.6	0.84	4.06
三田 ⁴⁾	166	4.57	26.7	26.7	49.5	2.3	21.7	8.9	45.5	30.0	54.6	51.4	0.58	4.09
志木 ⁵⁾	153	4.54	29.1	21.8	44.4	3.8	38.3	9.9	43.4	42.9	47.3	44.7	0.96	4.06
八王子 ⁶⁾	32	4.76	17.4	20.3	28.8	1.9	14.3	4.9	22.6	26.0	25.0	22.5	1.15	4.31
足利 ⁷⁾	26	4.23	58.8	14.4	66.9	4.3	37.7	7.0	35.3	73.6	78.7	77.0	0.96	3.82
全地点	1831	4.57	27.5	32.3	41.9	2.8	26.6	10.8	51.2	31.3	47.9	44.0	0.71	4.12

1) 1990.6 - 2000.3

2) 1995.6 - 2000.3

3) 1992.6 - 1998.1

4) 1990.6 - 1995.12

5) 1991.6 - 2000.3

6) 1999.6 - 2000.3

7) 1995.6 - 1996.11

pH4.76、pAi 4.31であった。{なお、前節のバルク採取法による値と比較すると、若干高い(濃度では低い)値である。測定の時期が異なること、採取法が異なることなどが原因と思われる。ここでは同じ方法を用いた首都圏の比較にしぼって論じる。} 降水量は西側ほど多い傾向にあるため沈着量にすると、若干その差が小さくなるが、首都圏の中では nss-SO_4^{2-} や NO_3^- 沈着の少ない地点といえる。

化学成分の相対的な濃度について見ると、FM多摩丘陵を含む内陸地点は藤沢、横須賀など沿岸の地点に比べて海塩成分の占める割合が小さく、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ などの人為起源または土壌起源と考えられる成分の割合が大きい。特に NO_3^- が nss-SO_4^{2-} に比べて高いことが特徴である。図5に両者の当量比(N/S比)を示すが、日本全国の平均値0.35(原,1992)と比較しても、首都圏は全体的に高い値を示した。この比が高いのは自動車などの移動発生源の多い首都圏の特徴でもあるが、特に内陸地点で高い傾向が見られたのは、 NO_x が大気中で酸化され降水に取り込まれる地点が、海風により運ばれる中部山岳地帯であるという栗田ら(1985)の報告と矛盾しない。

3.5 FM多摩丘陵のオゾン濃度(鈴木・土器屋、2001)

地表オゾン濃度の連続観測を行うことによって、汚染大気などの移流の割合を知ることが出来る。FM多摩丘陵は内部に汚染物質の発生源を持たないが、前述の様に近隣の開発による交通量の増加などの影響が考えられる。1999年12月より、FM多摩丘陵実験棟において、紫外線吸収法による地表オゾンの連続測定を開始した。年間平均濃度は12 ppbvで、首都圏に比べて低い値を示した。また、通常は昼間高濃度、夜間はほとんど0 ppbvに近い日内変動を示した。

半月ごとの平均値、1時間平均の最高値、最低値を図6に示すが、3月から5月の春先および、7-8月に山を持つ濃度変動を示すことが分かった。このような季節変動は都市における季節変動の型であり、濃度自体は低い、その変動パターンは首都圏の影響下にあることを示していると考えられる。

4. おわりに

以上、FM多摩丘陵の降水の化学成分を中心に大気からの化学成分の負荷量、特に窒素化合物についてまとめてみた。馬場・岡崎(2001)によると、FM多摩丘陵の「森林小流域で降水によって流入する物質質量と流域から渓流水に含まれて流出する物質質量から、物質収支をもとめた結果、窒素の流入量は $15.3\sim 31.6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ($1.09\sim 2.25 \text{ kmol ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$)であり、窒素飽和に至ると考えられている窒素の量をはるかに上回り、年によっては森林衰退が起り得る量をも超えていた。」この値は我々が求めた降水の降水(+乾性沈着)の値の最大値($1.08 \text{ kmol ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 、 $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ 、1990年代)

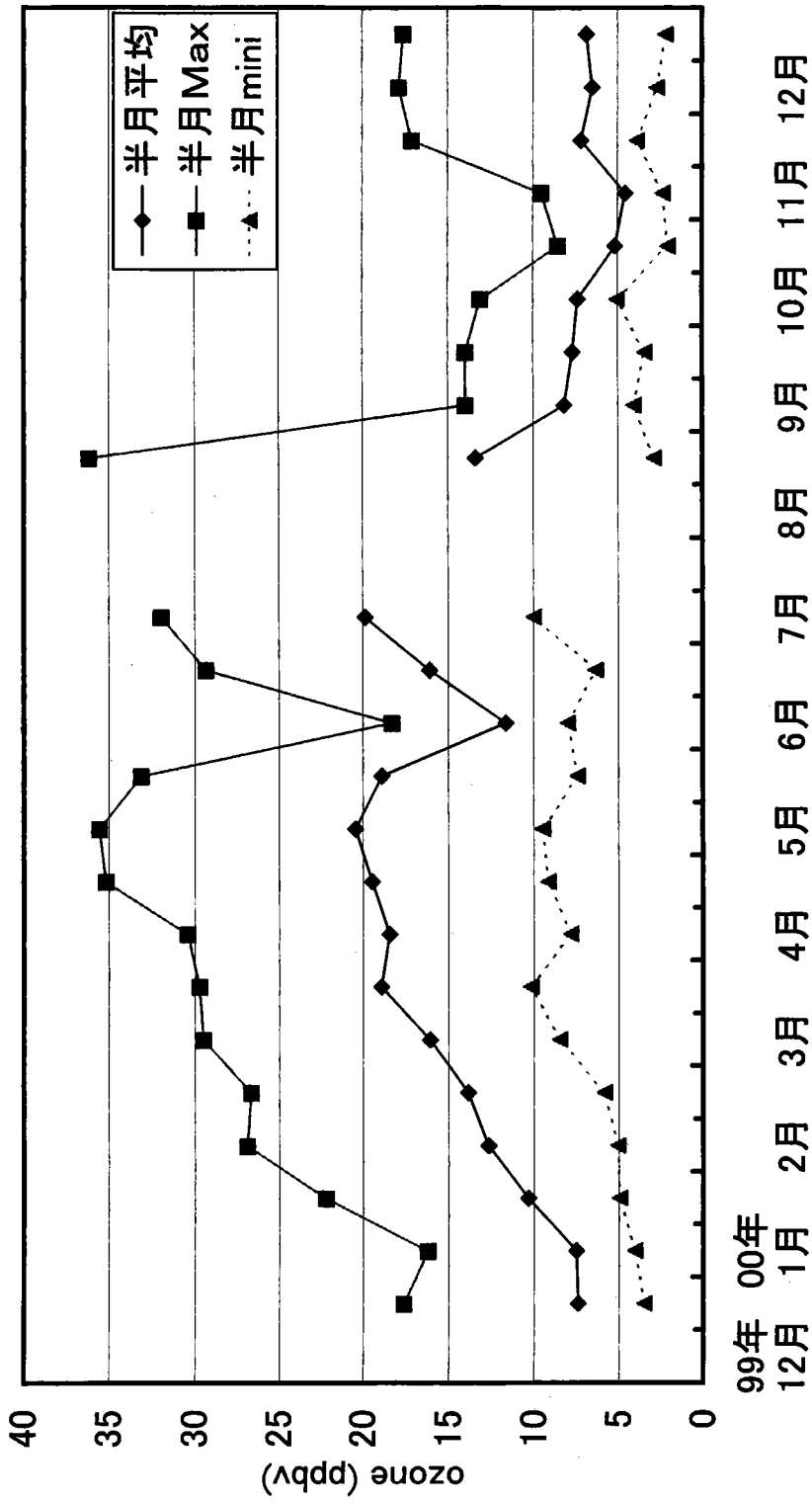


図6 FM多摩丘陵における地表オゾン濃度

よりも大きい。ここで示されている流入量は降水（いわゆる「林外雨」）のみではなく、林床へ負荷される量であり、森林内の物質循環を通して一度植物に吸着または吸収されたものが再び環境に負荷される窒素量に加わる。すなわち植物に蓄積された窒素の量であり、FM多摩丘陵のように過去に森林肥培試験が多く行われた森林ではその影響も無視できないのではないだろうか。しかし、降水からの負荷は年々増えつづけており、窒素飽和も深刻になると考えられる。

N_2O 発生量を抑制するため、 N_2O 発生と良い相関を示す渓流水の NO_3^- 濃度を減少させるような森林管理法を考えるための、最初のステップとして降水からの負荷を軽減することができなければ、林床への負荷を減少させるための方策が必要であると考えられる。今後、本研究で得られたデータが役立つことを期待する。

引用文献

- Baba, M. and Okazaki (1998) Acidification in Nitrogen-Saturated Forested Catchment. *Soil Sci. Plant Nutr*, 44(4), 513-525.
- 馬場光久・岡崎正規 (2001) 波丘地の森林と土壌：大気降水物による土壌酸性化、「多摩丘陵の自然と研究」(けやき出版) pp.33-46.
- 馮延文 (2000) 北京郊外の森林集水域における大気沈着物の化学的特徴及び物質循環 — 特にフッ化物の動態に関する研究. 東京農工大学博士論文.
- 土器屋由紀子 (1993) 気象と環境の科学 天気予報の科学からエル・ニーニョまで p.277 山崎道夫・廣岡俊彦 共編.
- 土器屋由紀子・吉川哲生 (2000) 広域酸性雨モニタリングの問題点と多摩丘陵の降水の窒素成分濃度、東京農工大学・大学院連合農学研究科・平成11年度教育研究・改善プロジェクト経費、研究成果報告書「広域都市圏における土壌、水および大気環境変動のモニタリングシステムの構築」(プロジェクト代表者生原喜久雄) 133-136.
- 原 宏 (1997) 日本の降水の化学. 日本化学会誌、No.11 733-748.
- 栗田秀実・植田洋国 (1985) 傾度風が弱い場合の大気汚染物質の長距離輸送と熱的低気圧および総観気象の関係、大気汚染学会誌 20, 251-260.
- Narita, Y., K. Satoh, K. Hayashi, T. Iwase, S. Tanaka, Y. Dokiya, M. Hosoe, K. Hayashi (2001) ; Long term trend of Chemical Constituents in precipitation and Dry Deposition in Tokyo Metropolitan Area in Japan by Using Network Observation, *Water, Soil and Air Pollution* 130, 1649-1654.
- 小倉紀雄・丹下勲 (1988) 多摩丘陵表面流出水中の窒素化合物. 波丘地研究第6号, 242-255.

- 小倉紀雄・石野哲・長井潔・丹下勲 (1986) 多摩丘陵における表面流出水中の窒素化合物の挙動.
日本陸水学会誌 47(1), 17-26.
- 小倉紀雄・佐々木佳恵子 (1990) 多摩丘陵小流域における酸性降下物と緩衝作用. 酸性雨が陸域生態系におよぼす影響の事前評価とそれに基づく対策の検討. 59-76.
- 酸性雨調査法 (1993) 環境庁 pp.10-23.
- 鈴木一成・土器屋由紀子 (2001) 波丘地の地表オゾン濃度、「多摩丘陵の自然と研究」(けやき出版)、pp.69-72.
- 理科年表 (2000) 国立天文台編 pp.213.
- 吉川哲生・苗村晶彦・土器屋由紀子 (2001) 波丘地の降水の化学成分、「多摩丘陵の自然と研究」(けやき出版)、pp.58-68.
- 楊 宗興・木平英一・碓井敏宏・武重祐史・西尾友宏・西岡三雄 (2001) 渓流水の富栄養化と N_2O の発生「多摩丘陵の自然と研究」(けやき出版)、pp.19-32.
- 楊 宗興・木平英一・八木一行 (1996) 渓流水の NO_3^- 度の地理的変動は大気降下物に由来したものでか? — 窒素同位体比によるアプローチ、環境科学会誌 9, 94-95.

「た まがわちゅう じょうりゅういき しんりん どじょう
多摩川中～上流域の森林土壌からのN₂Oの
ほうしゅつそくど ちりてきぶんぶ ちっそじゅんかん
放出速度の地理的分布と窒素循環」

(研究助成・学術研究VOL. 30-No.220)

著 者 どきや ゆまこ 土器屋 由紀子
発行日 2002年3月31日
発 行 財団法人とうきゅう環境浄化財団
〒150-0002
渋谷区渋谷1-16-14 (渋谷地下鉄ビル内)
TEL (03)3400-9142
FAX (03)3400-9141
