

## 審査の結果の要旨

氏名 黒岩 恵

$\text{NO}_2^-$ は  $\text{NH}_4^+$ 酸化 (硝化過程)や  $\text{NO}_3^-$ 還元(脱窒過程)を含む全ての無機態窒素の異化的変換反応に関わる、窒素循環の中で極めて重要な中間生成物である。しかし、 $\text{NO}_2^-$ は土壌において濃度が低く、反応性が高いために、検出ならびにトレースが困難であることからこれまでその動態についてほとんど着目されてこなかった。そのため  $\text{NO}_2^-$ の生成や消費の速度・経路が解析された例はきわめて限定されており、これらがどのような土壌特性によって制御されるかはほとんど未解明であった。

本研究では、多様な理化学性をもつ多数の土壌を用いた解析にも適用できるように、土壌からの  $\text{NO}_2^-$ の回収 (抽出) 法の検討ならびに  $\text{NO}_2^-$ の濃度・同位体比測定法の検討を行った。次に、さまざまな森林表層土壌における  $\text{NO}_2^-$ の動態解析を同位体希釈法による速度の算出とトレーサー法による消費経路の解析により行った。その結果から、 $\text{NO}_2^-$ の生成や消費の速度・経路と土壌理化学性・ $\text{NH}_4^+$ や  $\text{NO}_3^-$ の生成消費速度との関係を解析することで、 $\text{NO}_2^-$ 動態の制御要因について明らかにした。

第1章において研究の背景と目的を述べた後、第2章では土壌からの  $\text{NO}_2^-$ の抽出条件の検討を行った結果を述べている。

第3章では、森林表層土壌における  $\text{NO}_2^-$ 生成・消費速度の解析を行った結果について、続いて第4章では森林表層土壌における  $\text{NO}_2^-$ 消費プロセスの解析を行った結果について述べている。森林表層土壌の  $\text{NO}_2^-$ 生成速度は 6, 30, 150 mg-N kg<sup>-1</sup> 添加のそれぞれにおいて 8.5, 12.5, 12.2 mg-N kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> であり、生成速度は添加濃度に対して大きくは変動しなかったことから、 $\text{NO}_2^-$ がごく低濃度にしか存在しない環境中においても  $\text{NO}_2^-$ が大きな速度で生成されていることが示唆された。<sup>15</sup> $\text{NO}_2^-$ を添加した後の  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 溶存有機態窒素,  $\text{N}_2\text{O}$  における <sup>15</sup>N 濃度の結果から、 $\text{NO}_3^-$ 以外に  $\text{N}_2\text{O}$  への変換が認められた。さらに、溶存態窒素として回収されない <sup>15</sup>N も多量に存在したことから、 $\text{N}_2\text{O}$  以外のガス態窒素または抽出されない有機態窒素への変換も生じたことが示唆された。一般に、好氣的な環境で生成した  $\text{NO}_2^-$ は迅速に  $\text{NO}_3^-$ へと酸化されると考えられてきたが、これらのことから、実際には複数の異なる  $\text{NO}_2^-$ 消費プロセスが機能していること、 $\text{NO}_2^-$ の濃度は消費プロセスの相対的な重要性に影響を与えることが示唆され

た。

第 5 章では、多様な土壤理化学性を有する土壤において、 $\text{NO}_2^-$ の生成と消費はどのような速度で生じ、どのような土壤の特性に制御されるのかを検証した結果について述べている。試料は京都府と千葉県に位置する 2 地点の森林斜面プロットにおいて、斜面上部から下部までの表層土壤（有機物層, 0-10 cm 土壤）を連続的に採取して得た。これら 2 地点の斜面の上下では、含水率や pH、C/N 比、 $\text{NH}_4^+$ や  $\text{NO}_3^-$ 濃度などの土壤理化学性に段階的な違いがみられる。また、京都府のサイトは全窒素量、全炭素量、水溶性有機炭素濃度、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度が総じて高く、pH が低かった。一方で、千葉県のサイトはこれらの有機態炭素・窒素の蓄積が全国的に見ても少なく、pH が高かった。したがって、これらの土壤を試料として網羅的な解析を行うことで、 $\text{NO}_2^-$ 動態がどのような土壤の特性によって制御されているかを明らかにできることが期待された。両サイトにおいて、 $\text{NO}_2^-$ 濃度と生成・消費速度は斜面下部にいくにつれて増加し、 $\text{NO}_2^-$ 生成・消費速度は京都>千葉であった。 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 生成速度の相関解析から、必ずしも  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 生成は連動して生じず、(i)  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ の酸化反応が進行する段階での制御と、(ii)  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ の酸化反応が進行する段階での制御、がそれぞれ重要であると考えられた。そこで、 $\text{NO}_2^-$ 変換速度や経路がどのような環境要因により制御されるのかを検証するために、千葉のサイトにおいて土壤理化学性との関係や変換経路の解析を集中的に行った。その結果、(i)の段階は、含水率と有機物の量や質(全窒素量・全炭素量・全溶存有機態炭素/窒素比)が  $\text{NO}_2^-$ 生成の活性を増加させることや  $\text{NH}_4^+$ の獲得に関する従属栄養微生物との競合関係を変化させることを介して制御していることが示唆された。また、(ii)の段階は、 $\text{NO}_2^-$ の溶存有機態窒素への変換が  $\text{NO}_3^-$ への変換に対して迅速に生じるかどうかによって制御されることが示唆された。

最後に第 6 章で研究の総括と総合考察を述べている。

以上、本研究は土壤中の  $\text{NO}_2^-$ 動態を世界で初めてプロットスケールで明らかにすることで、 $\text{NH}_4^+$ や  $\text{NO}_3^-$ の解析からだけでは明らかにできなかった硝化の制御について明らかにしたものであり、その成果の学術的、応用的意義は大きい。よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。