

## 温室効果ガスの生成にかかわる陸水生態系と大気との相互作用の研究

Studies on the production of global warming gases in freshwater ecosystems and its relation to atmospheric environments

- 代表研究者 名古屋大学大気水圏科学研究所教授 坂本 充  
Prof., Inst. for Hydrospheric-Atmospheric Sci., Nagoya Univ.  
MITSURU SAKAMOTO
- 協同研究者 名古屋大学農学部教授 木村 真人  
Prof., Faculty of Agriculture, Nagoya Univ.  
MAKOTO KIMURA
- 京都大学生態学研究センター教授 和田 英太郎  
Prof., Center for Ecological Research, Kyoto Univ.  
EITARO WADA
- 名古屋大学大気水圏科学研究所助教授 寺井 久慈  
Assoc. Prof., Inst. for Hydrospheric-Atmospheric Sci., Nagoya Univ.  
HISAYOSHI TERAJI
- 京都大学生態学研究センター助手 杉本 敦子  
Assist. Prof., Center for Ecological Research, Kyoto Univ.  
ATUKO SUGIMOTO

Emission and production of methane and nitrous oxide and their control environments in freshwater lakes, marshes and paddy fields were studied.

Organic matter supply and oxygen supply to the bottom sediments were the important factors in controlling methane and nitrous oxide production in the bottom sediments of studied lakes. Major sources of organic matter for methane production were organic deposits from euphotic zone in lake ecosystems but fresh organic matter from root system of rice plants in paddy fields. Larger part of methane in lakes was exported to the atmosphere by enbubbling but in paddy through mature roots and leaf sheath of rice plants. Methane flux was positively affected by organic matter and fertilizer application, and negatively controlled by oxidation in the soils. Analysis of methane production processes using the measure of stable isotope ratio (carbon and hydrogen) in the incubated paddy soils suggested that carbon sources of methane tend to change; larger contribution of acetic acid to methane production at the initial stage of the soil incubation and less importance of acetic acid at the late stage. Further integrated studies on both production and oxidation of methane in natural environments are needed to understand emission processes of methane from lakes and marshes.

### 研究目的

近年、地球の温暖化に大きな社会的関心が寄せられている。この理由から、原因の一つと考えられる大気中の温室効果ガス濃度の増加をめくり多くの研究が進められている。温室効果ガスは、フ

ロンを除くと、生物圏の生物起源ガスであるので、大気圏におけるこれらガス濃度の増加は、生物圏と大気圏の間のガス交換のバランスが崩れた結果と見ることができる。地球温暖化への対策としては、したがって、大気中の温室効果ガス濃度

を支配する生物圏の役割を理解し、これらの発生  
の削減ができるように、生物圏と人間活動の管理  
を行う必要がある。生物活動に原因する温室効果  
ガスには、二酸化炭素ガス (CO<sub>2</sub>)、一酸化二窒素  
ガス (N<sub>2</sub>O)、メタンガス (CH<sub>4</sub>) がある。現在、大気  
中のメタンと一酸化二窒素の濃度はそれぞれ  
1.65 ppm, 310 ppb であり、二酸化炭素ガス濃度  
の 353 ppm より低い、それら年間上昇率はそれ  
ぞれ 1%, 0.5% である。これらの増加によるこ  
こ 100 年間の温室効果は、二酸化炭素ガスの増加  
による効果の 21 倍、290 倍に達すると言われる。  
この理由から、主要発生源からこれらのガスの放  
出量について、近年、多くの研究が進められてい  
る。しかし、自然の湖沼、湿原など陸水生態系か  
らのこれらガスの発生についての知見は極めて限  
られている。本研究は、湖沼、湿原、およびこれ  
らの生態系に生態環境が類似している水田からの  
メタン、一酸化二窒素ガスの発生量と発生機構を  
明らかにするとともに、その発生への環境の影  
響、特に温度と有機物供給の影響を明らかにする  
ことを目的とした。

## 研究経過

### 1. 野外における脱窒とメタン生成過程

(1) 湖沼における研究：湖水成層の季節変化が  
明瞭な長野県の木崎湖（中栄養）と深見池（富栄  
養）、湖が浅く湖水が年間を通じ循環している富  
栄養湖の諏訪湖の 3 湖沼を重点的研究水域とし  
て、脱窒とメタン生成の調査をほぼ月 1 回の頻度  
で進めた。協同研究者の寺井は、1990 年 10 ヶ月  
間北ドイツの Schoensee と Plussee の脱窒過程  
の調査を進めた。

脱窒：湖底より採取した底泥のスラリーに、ア  
セチレン、200 μM の硝酸塩添加後、現場泥温に  
近い温度で 4 時間インキュベート、その前後の試  
料中の N<sub>2</sub>O ガス濃度を ECD 検知器付ガスクロ  
マトグラフで測定し、脱窒活性を求めた（寺井、  
坂本、永井）。

メタン生成：湖水中の溶存メタン濃度と気泡メ  
タン生成速度の季節変化より、メタンの生成と大  
気への放出速度を求めた。溶存メタンは採取試水  
についてヘッドスペース法により、気泡メタンは

湖中に逆さに吊した大型ロート内に溜まるガスに  
ついて、FID 検知器付きガスクロマトグラフで測  
定した。湖水表面からのメタンの大気放出量は、  
Sebacher ら (1983) の方法で表水層のメタン濃度  
と平均風速より算出した（坂本、滝田）。

(2) 湿原における研究：釧路湿原で、平成 2 年  
夏と平成 3 年春に調査を行った。ミズゴケを主体  
とする高層湿原、ヨシ・スゲを主体とする低層湿  
原上に直径 50 cm、高さ 1m のアクリル製チャン  
バー設置し、チャンバー内のガス成分の経時変化  
を半導体検出器付と ECD 検出器付ガスクロマト  
グラフで測定、メタン発生量を求めた（寺井、大  
田、楊）。

(3) 海洋における一酸化二窒素ガスの調査：陸  
水域との比較のため、平成 4 年 1 月 12 日から 2  
月 4 日、海洋科学技術センター調査船「なつし  
ま」のマイクロネシア～神戸港間の観測航海に便  
乗、大気と海水中の N<sub>2</sub>O ガスの分布を調べた。海  
水試料は 40 ml を He ガスでバージ後、大気試料  
は 20 ml を直接に、モレキュラーシーブにトラッ  
プさせ、ECD ガスクロマトグラフで N<sub>2</sub>O ガス濃  
度を測定した（寺井）。

(4) 水田における研究：初年度は全国 3000 以  
上の水田資料を用い現場のメタン生成支配因子の  
詳細な解析を進めた。次年度は、水田メタンの下  
方浸透を調べるため、愛知県下 100 余りの農業用  
地下水についてメタン濃度の調査を行った（木  
村、三浦、渡辺）。

### 2. 測定方法の検討

地球上の各メタン発生源の関与度推定にメタン  
の炭素安定同位体は有力な武器となるが良い測定  
法が必要とされる。そこで、初年度と次年度では、  
メタンの炭素、水素同位体比の測定法の開発を進  
めた（和田、杉本）。メタンの炭素同位体比では、  
キャピラリーガスクロマトグラフ、電気炉、質量  
分析計で構成されるシステム内で、酸化銅と白金  
触媒によりメタンを酸化、生じた二酸化炭素をオ  
ンラインで質量分析計に導入、炭素同位体比を分  
析する GC/C/IRMS 分析システムを確立した。  
この方法は、5-15 μl の微量メタン試料について、  
±0.5% の精度で同位体比の測定が可能で、研究

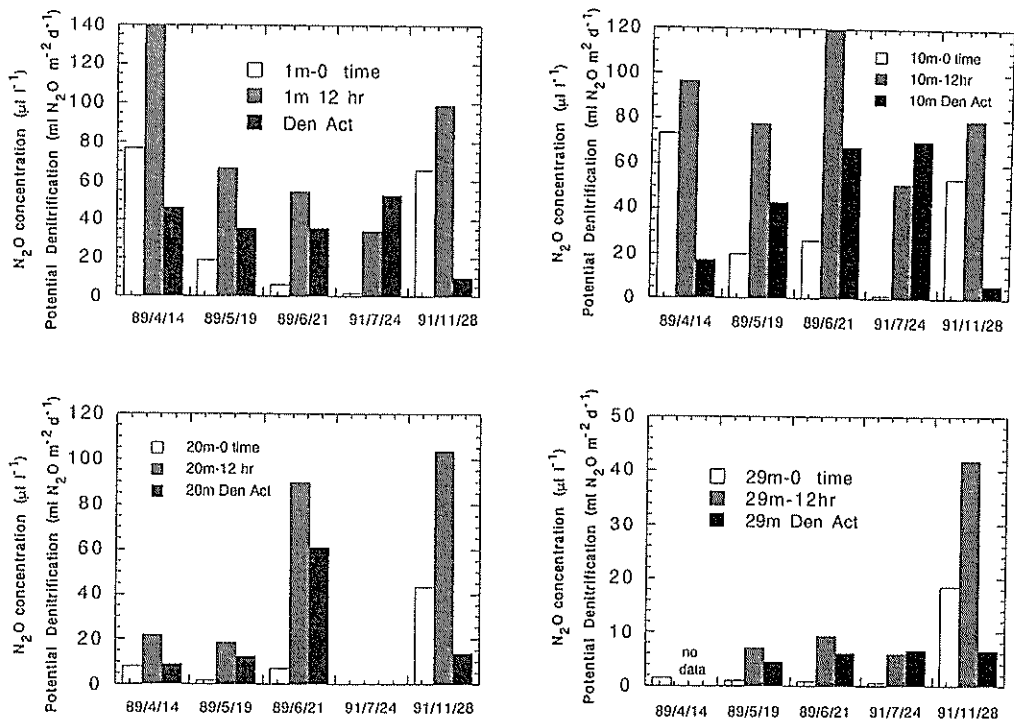


図1. 木崎湖の異なる深度における底泥表層の脱窒活性(■)とN<sub>2</sub>O濃度(□, ▨).

経過3の研究の大きな推進を可能にした。水素の同位体比は、メタンを二酸化炭素に酸化後、バッチ法により亜鉛で水素に還元する方法を検討し、1.4 ml以上のメタンについて、 $\delta D$  値シフト 3%以下で水素同位体比の測定ができることがわかった。

### 3. 実験系におけるメタン生成過程の研究

(1) 炭素、水素同位体比によるメタン生成過程の研究(杉本, 和田): 鴻巣水田の有機質肥料区の風乾土壌を暗所で培養し、生成したメタン、二酸化炭素の炭素同位体比を研究経過2で確立した方法によりGC/C/IRMSで測定した。メタン生成には、酢酸からの生成と、二酸化炭素と水素からの生成があるので、両者の関与度を明らかにするため、メタン生成阻害剤を添加培養した土壌から蒸留水で抽出した酢酸を、真空乾燥、HPLC分離、再蒸留により精製、さらに、アルカリ共存下、真空中の500°Cで熱分解しメタンとして遊離したメチル基について炭素同位体比を測定、メタンの生成における酢酸の寄与率を求めた。

(2) 水田土壌におけるメタン生成過程と支配要因の研究(木村, 渡辺, 村瀬): 初年度の圃場水田実験では、アクリル製の透明大型キャビネットを泥上の水稲全体にかぶせ、キャビネット内のガスを連続的にFIDガスクロマトグラフに導入、メタン放出の経時変化と環境影響を調べた。2年度は、水田土壌の室内透水実験により、メタンの下方移動と酸化過程を調べ、3年度は水田土壌のポット実験によりメタン生成に及ぼす有機物の影響と、その大気放出に果たす水稲の役割などの解析を進めた。

### 研究成果

#### 1. 湖沼におけるメタン、一酸化二窒素の動態

(1) 脱窒: 木崎湖の底泥のポテンシャル脱窒活性は、夏の成層期に最大値を示し、冬に低下し、春から夏に向け増加する。底泥中のN<sub>2</sub>O濃度は、冬から春の循環期に多く、夏の成層期に少なくなる。これらの季節変化は、いずれも水深の浅い沿岸部で顕著で、深い湖心部で小さい。循環期には、沿岸部底泥表層は酸化的となり脱窒活性が低下、

かつ脱窒が  $N_2O$  段階で終るのに対し、成層期の底泥はより還元的になり脱窒活性が高まり、かつ脱窒は  $N_2$  まで進む結果と考えられる (図 1)。Scheesse においても、脱窒活性は水平的に大きな変化をしめしたが、Plussee では全期間活性が認められなかった。湖水が年間を通じて良く循環する諏訪湖でも、底泥の脱窒素は春から夏に向け増加し、7月のピーク出現後、急減する。この経時変化は、泥温増加で活性化される底泥の硝化とよく共役しており、硝化活発化による硝酸イオン供給増が夏期の脱窒増加を生み出したと判断される。

(2) メタン生成: メタンは、還元的環境下における有機物分解の最終産物であり、 $-200\text{ mV}$  から  $-300\text{ mV}$  の低い酸化還元電位下で、酢酸、または二酸化炭素と水素から生成される。湖沼では、大気からの酸素の供給が著しく制限され、かつ植物プランクトンの死骸有機物が供給される底泥がメタン生成の主要場になる。メタンの大気への放出過程には、底泥から湖中に拡散、酸化された残りが湖面から大気へ放出するものと、底泥から直接に気泡として大気に出るルートとがある。拡散放出を支配する湖中の溶存メタンは、木崎湖、深見池では、冬から春の循環期に全層一様に分布するが、水温成層に伴い水温躍層以下の還元的深層では溶存メタンの蓄積が進む。酸化を受けずに深層に蓄積したとすると、木崎湖底泥のメタン生成速度は  $59.6\text{ mg/m}^2/\text{day}$  と見積もれる。他方、酸化的な表水層のメタンの濃度は  $1\text{--}1.0\text{ }\mu\text{M}$  と循環期のメタン濃度とほぼ同じで大気との飽和濃度の  $50\text{--}500$  倍に達する。つまり、湖面から大気へのメタン放出は、表水層のメタン濃度で大きく支配される。他の湖沼河川水の表水中のメタン濃度もほぼこのレベルにある。気泡メタン放出は、深見池では8月、11月に、諏訪湖では8月にピークのある顕著な季節変化を示した (図 2)。気泡によるメタン放出の絶対量は両湖で大きく異なり、諏訪湖の放出ピーク値は深見池より1桁小さい。他方、湖面からの拡散による大気放出は、気泡放出より1~2桁少ない (図 2)。気泡と拡散による放出を合計すると、木崎湖、諏訪湖、深見池

Lake FUKAMI-IKE

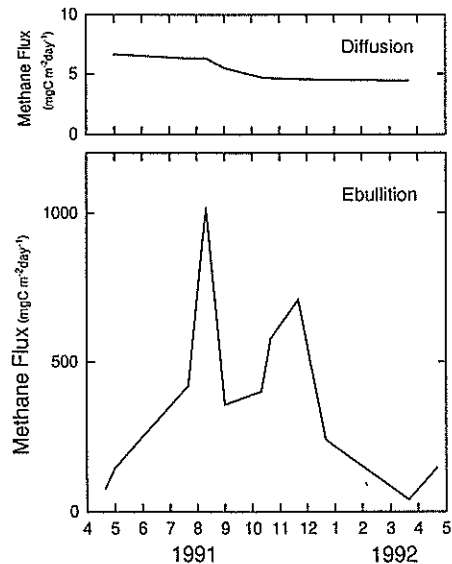


図 2. 深見池のメタン放出の季節変化

におけるメタンの年間放出量は、それぞれ  $1.29 \times 10^6\text{ gC}$ ,  $149.4 \times 10^6\text{ gC}$ ,  $3.19 \times 10^6\text{ gC}$  と見積もることができた。

(3) 湖沼におけるメタン生成支配環境: メタン生成の支配要因として重要な温度および有機物供給とメタン生成の間に密接な関係が見いだされた。諏訪湖、深見池の気泡メタン生成速度は泥温と正の相関があり、 $10^\circ\text{C}$  の泥温上昇に対し気泡メタン放出は、深見池で約 15 倍、諏訪湖で約 100 倍増加した。底泥の培養実験では  $10^\circ\text{C}$  の温度上昇に対するメタン生成増加はせいぜい 2~5 倍であるので、微生物学的なメタン生成活性以外の要因が働いていると考えられる。諏訪湖の調査結果は、ユスリカ幼虫のバイオターベーションによるメタン放出促進の可能性を暗示した。諏訪湖、深見池を通じて、生産層からの底泥への有機物供給に対するメタン発生の割合は、炭素として 4~5 割であった。これは、湖によるメタン発生量の差は、有機物供給で大きく支配されていることを示す。

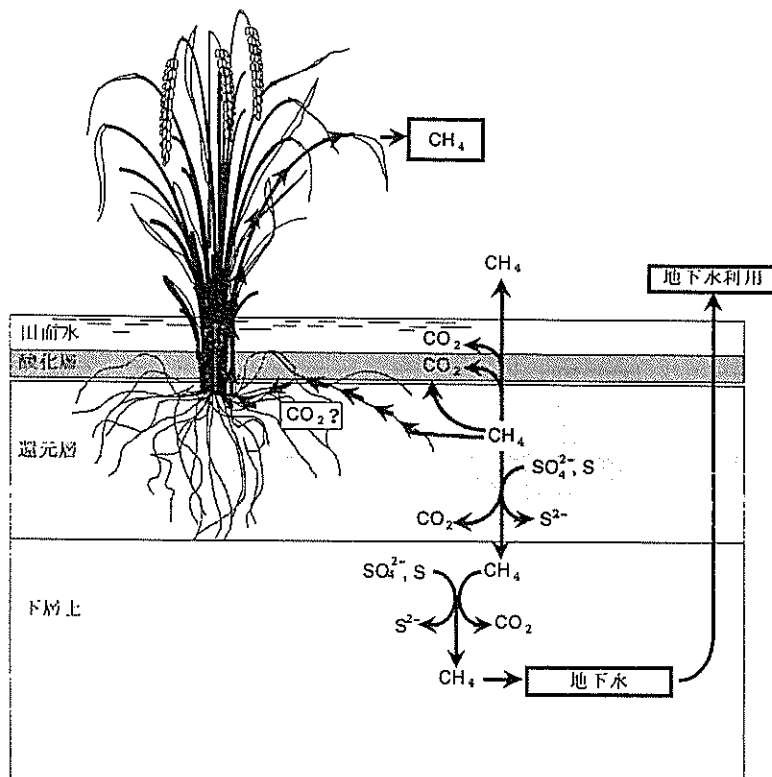


図3. 水田におけるメタンの生成と動態

## 2. 湿原におけるメタン発生と一酸化二窒素吸収

夏期には、湿原土壌の間隙水や池塘水中には高濃度のメタンが含まれ、湿原の大気もメタン濃度は2.1-3.5 ppmと通常の大気濃度1.8 ppmより高かった。湿原大気中の $N_2O$ 濃度は通常大気より低い、湿原にチャンバーをかぶせるとチャンバー内の濃度は急減する、土壌間隙水と池水中の $N_2O$ 濃度は低い、ことから、湿原は $N_2O$ のシンクとなっていると判断された。早春時の調査では、低層湿原において夏期の諏訪湖にほぼ匹敵する顕著なメタン放出があったが、高層湿原では、湿原凍結融解時に蓄積されていたメタンが放出されるのみで、以後低温のため顕著な放出はなかった。これらの結果より、湿原、特に低層湿原はメタンの発生源として重要と判断された。

## 3. 海洋における一酸化二窒素ガスの分布

南緯6度から神戸までの航路にそった大気中

の $N_2O$ 濃度は、標準大気のそれにほぼ近かったが、海水は110-130%過飽和状態にあった。大気平衡濃度の3-4倍に当たる高濃度の $N_2O$ を含む深層水が、表層における $N_2O$ 過飽和の原因と考えられた。

## 4. 水田土壌におけるメタンの動態

水田は、地球上のメタンの全発生量の15-20%を占める重要な発生源である。しかし、今日までの研究の多くは、フラックスの把握に重点が置かれ、水田土壌内におけるメタン生成と動態についての研究は極めて限られていた。本研究で明らかにされた、生成から大気に放出されるまでのメタンの動態は、以下のようなものである(図3)。

(1) 各種有機物のメタン生成への寄与率と時期

水田土壌中でメタンは有機物の微生物分解に伴って生成する。この有機物の起源として、土壌有機物、稲ワラなどの植物遺体、堆肥などの施用

有機物、水稲根から供給される有機物のうち、いずれが主要なメタンの給源であるかを検討した。土壌有機物単独ではメタン生成量がこれまでの実測発生量の1/5以下であり、稲わら施用により、メタン生成量が著しく増加したが、その生成時期は水稲生育前期であった。メタンの主要な発生時期である生育後期の起源としては、水稲根から供給される有機物が推察された。堆肥施用によるメタン発生量の増加はわずかであった。水田に直接稲ワラを施用することはまれであるので、水稲根に由来する有機物がメタンフラックスの最も大きな起源と結論された。

## (2) メタンの大気、心土へのフラックス

### (2.1) メタンの大気へのフラックスの主要な経路の解明

これまでの研究により、水田から大気へのメタンフラックスが主に水稲体を経由して行われていることが明らかにされているが、本研究により、その移行経路は破生間隙の発達した成熟根とそれにつながる葉鞘であると判断された。

### (2.2) 稲わらの施用位置と大気へのメタンフラックスの主要経路の関係

水田圃場では、通常稲わらや刈り株は不均一に土壌中に分布している。そこで、稲わらの施用位置が大気へのメタン発生量に及ぼす影響を検討した結果、大気への発生量は稲わらが作土下部に位置する場合の方が、上部に位置する場合に比べ増加することが明らかとなった。また、稲わらから生成したメタンはその近傍に生育した根を通して水稲体に運ばれ、その根に対応する節-葉鞘-葉身を経由して大気に放出される。したがって、1個体においても稲わらの不均一分布にともなって葉鞘-葉身ごとに異なった量のメタンを発生しているといえる。

### (2.3) 透水によるメタンの心土への移行

浸透に伴う土壌水の下方移動は、溶存メタンを心土へと運搬する。水稲移植直後は、水稲根の発達が不十分でありながら添加稲ワラの分解が活発なため、浸透水はメタンで飽和しているが、水稲が生育するに伴い、土壌中のメタンは主に水稲体を通して大気へと運ばれる。このため、浸透水中

のメタン量は減少した。根からの供給有機物がメタンの主要な給源となる生育後期には、心土へ移行するメタンはごく少量であった。しかし、9月に入り根の老化・枯死が顕著となり、気温も低下するので、大気へのメタンフラックスは減少、反対に心土へのフラックスが再び増大した。生育全期間を通してのメタンの大気および下方へのフラックス量を比較したところ、浸透速度が0, 5, 15 mm/dayの区における心土への下方メタン移行は、大気移行のそれぞれ0, 2.8, 9.5%と、浸透速度の増加に伴い大きくなった。

### (3) 大気へのメタンフラックスに及ぼす施肥の種類の影響

メタンの大気へのフラックスは、土壌中でのメタン生成量と、その後の移行の結果と言える。メタンの作土中での生成量は有機物量と酸化剤の量により決まり、①施肥、②土壌の種類、③土壌のこれまでの来歴、④生育温度、などがその生成に影響を及ぼすことがこれまでの研究で明らかにされている。施肥は、水稲体を増加させ、根からの有機物供給量を増大させる結果、大気へのCH<sub>4</sub>フラックス量を増加させる。

硫安、塩安、尿素の各肥料を用いて水稲をポット栽培し、メタンフラックスに及ぼす施肥窒素の種類の影響を検討したところ、大気へのメタンフラックス量は尿素>塩安>硫安の順であった。また、メタンの発生量は追肥法によっても大きく変化し、葉面散布追肥は通常土壌表面への追肥に比べ顕著にメタンフラックス量を減少させた。

### (4) 水田土壌中で生成したメタンの作土、心土での酸化と関与する微生物

水田土壌中で生成したメタンは大気や下層へと運ばれるばかりでなく、作土、心土で微生物酸化を受ける。この酸化は酸素分子による好氣的な酸化ではなく、酸素分子を必要としない嫌氣的な酸化である。作土や心土に各種の酸化剤を添加し、メタン酸化量を検討した結果、これら土壌部位での嫌氣的酸化がイオウや硫酸塩の添加で促進され、硫酸還元菌が関与しているものと推察された。しかし、二酸化マンガン、酸化鉄の添加による酸化促進は認められなかった。

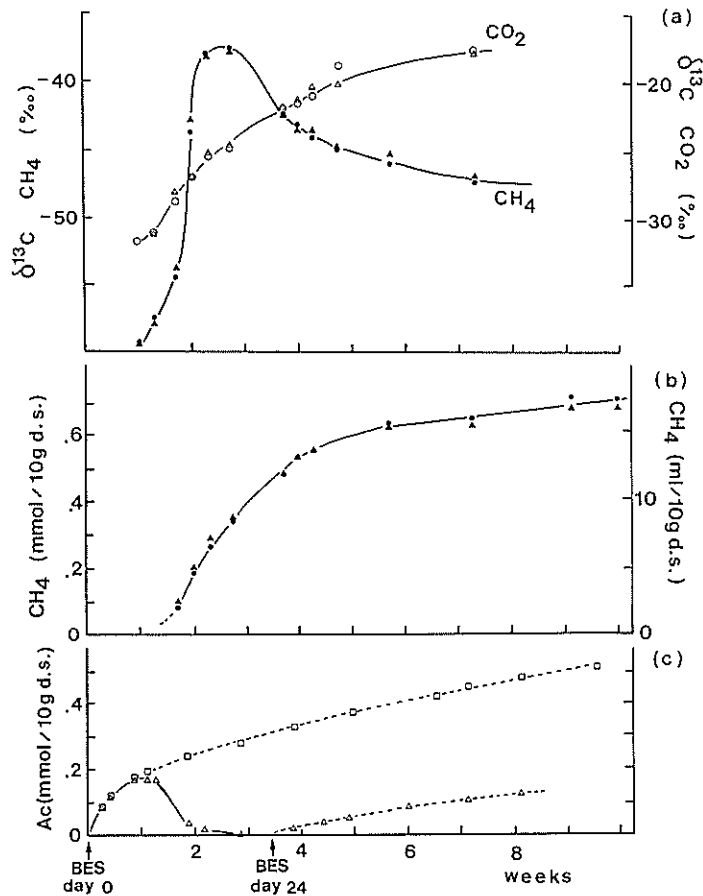


図4. 水田土壌の培養系における (a)  $\text{CH}_4$  と  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$ , (b)  $\text{CH}_4$  生成量, (c) 酢酸量. (□) はメタン生成阻害剤を実験開始時に, (△) は24日目に添加 (Sugimoto & Wada, 1993).

(5) 愛知県下の農業用地下水中のメタン含量

水田土壌中で生成したメタンの一部は水の浸透に伴って下方へと移動し、地下水に溶け込んだものは、地下水の利用に伴って再び大気中に放出される可能性がある。そこで、愛知県下各地の23市町村、131ヵ所の農業用地下水を採取し、メタン含量の測定を行った。メタンが検出された農業用地下水は半数以上の箇所及び、メタン含量は1.58 mgC/Lであった。本結果より、愛知県（三河山間部を除く）で農業用地下水の使用に伴って大気中に放出されるメタン量は、年間20トンと見積もられた。この結果と農業用地下水が地下水使用量に占める割合を基に試算した結果、地下水の利用に伴って大気中に放出されるメタンの量は水田

から水稲体を通じて放出されるメタンの量の数%に達するものと推察された。日本全国における地下水利用量から判断し、地下水利用に伴うメタン放出全量は、我が国でバイオマスの燃焼に伴って放出されるメタン量より多いと推察された。

以上のように水田をとりまく生態系は極めてダイナミックな生態系であり、水田土壌中で生成したメタンは大気中に放出されるばかりでなく、土壌の下層から地下水に移行するとともに、その移行途中で作土や土中で嫌気的な酸化分解を受けることが、本研究により明らかとなった。

5. 陸水域土壌中の生物起源メタンの炭素および水素同位体比

メタンの安定同位体比は、メタンの発生量と

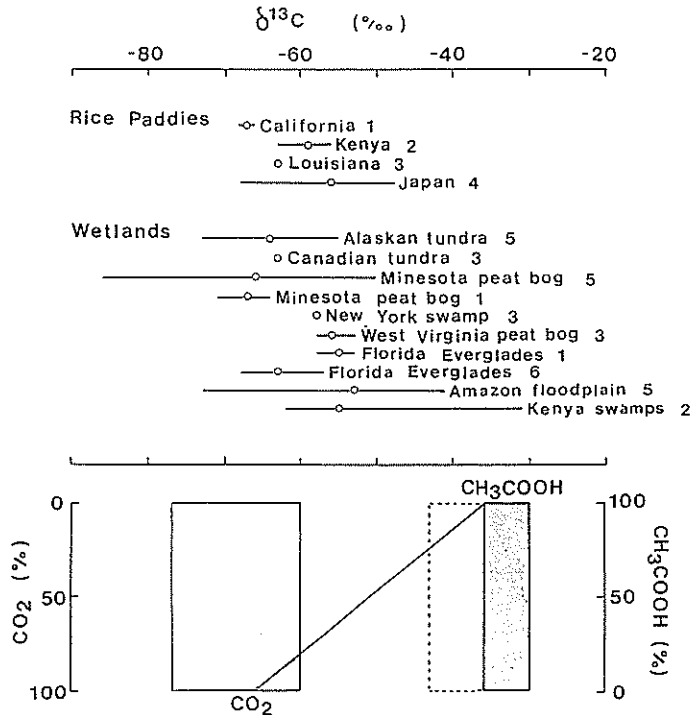
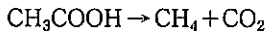
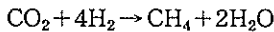


図5. 各種陸水生態系のCH<sub>4</sub>のδ<sup>13</sup>Cと本研究におけるCO<sub>2</sub>と酢酸から生成されたCH<sub>4</sub>のδ<sup>13</sup>C (Sugimoto & Wada, 1993).

もに、発生源の大きさを見積もる良い指標である。しかし、同じ発生源からでも、メタンの同位体比は時空間的に大きく変動する。この変動をもたらす要因で特筆すべきは、メタンの生成経路である。微生物によるメタンの生成には次の二つの経路がある。



この反応に使われるCO<sub>2</sub>と酢酸は、土壌中の有機物の分解産物である。炭素、水素の同位体比は、標準物質（炭素は海成炭酸カルシウム、水素は海水）の同位体比からの千分率偏差を用いて次のように表される。

$$\delta^{13}\text{C}(\delta D) = \left\{ \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right\} \times 1000 (\text{‰})$$

Whiticar *et al.* (1986) はCO<sub>2</sub>から生成したメタンはδ<sup>13</sup>Cが低くδDが高いのに対し、酢酸から生成したメタンはδ<sup>13</sup>Cが高くδDが低いとした。しかしながら、それぞれの生成経路から生じるメタ

ンの同位体比は明らかにはなっていない。そこで本研究では、土壌インキュベーション実験により、酢酸、CO<sub>2</sub>、メタンの同位体比を測定し、それぞれ経路から生成するメタンの同位体比を求め、生成経路の違いによる同位体比の差を明らかにした。そして、メタンの炭素同位体比からメタンの生成経路の推定がある程度可能であることを示した。

#### (1) メタンの炭素同位体比

注射筒内のメタンとCO<sub>2</sub>の炭素同位体比は10週間のインキュベーション中、図4のように変化した。1週間ごとに生成メタンのδ<sup>13</sup>Cを計算すると、0-1週は-60‰、1-2、2-3週は-41、-33‰と上昇、その後再び低くなり、5週以降は-54‰となった。酢酸は1週目までは蓄積するが、その後急激に消費され3週以降は検出限界(50 nM)以下が続いた(図4c)。1-3週の急激な酢酸の消費とともに生成されたメタンのδ<sup>13</sup>C値は高く、酢酸から生成したメタンが高いδ<sup>13</sup>C



値を持っていたことを示している。事実、阻害剤を加えて蓄積した酢酸のメチル基は  $-30 \sim -36\%$  で、2-3週に生成したメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  値とほぼ一致した。このことは、この間のメタン生成は主に酢酸からであり、メチル基とメタンの間で同位体分離 (fractionation) がほとんどなかったことを示す。したがって、酢酸から生成したメタンの炭素同位体比は酢酸のメチル基に等しいと考えられる。別に行った実験では稲藁を添加した系で  $-43\%$  のメチル基をもつ酢酸が生成した。それゆえ、酢酸から生成するメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  値は  $-43 \sim -30\%$  であると推定された。

$\text{CO}_2$  から生成したメタンの炭素同位体比は、 $\text{CO}_2$  の同位体比 (図 4a) とこれまでに求められている同位体分離係数 (fractionation factor) から推定できる。単離されたメタン生成菌による実験では  $\text{CO}_2$  とメタンとの間で約  $45\%$  の  $\delta^{13}\text{C}$  値の同位体分離が報告されている。それゆえ、 $\text{CO}_2$  から生成したメタンの同位体比は  $\text{CO}_2$  より  $45\%$  低い値と考えられる。ところで本研究ではメタン生成菌によって使われる  $\text{CO}_2$  について興味深い事実が明らかになった。注射筒ヘッドスペースの  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  が  $10\%$  以上違っても、生成するメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  値は  $2\%$  程度しか差がなかった。このことは土壌水中に存在する  $\text{CO}_2$  のみでなく、メタン生成が起きている部分で同時に生成する  $\text{CO}_2$  がメタン生成に使われていることを示している。酢酸からのメタン生成で同時に生成される  $\text{CO}_2$  がさらにメタン生成に使われている可能性が高い。そこでメタン生成の材料となる  $\text{CO}_2$  としてヘッドスペース  $\text{CO}_2$  とともに酢酸のカルボキシル基の同位体比も考慮にいれて、本実験系で  $\text{CO}_2$  から生成したメタン  $\delta^{13}\text{C}$  値は  $-77 \sim -60\%$  と推定した。

(2) メタン炭素同位体比マスバランス計算によるメタン生成経路寄与率の推定

メタン生成における酢酸寄与率は次のように表すことができる。

$$F_{\text{Ac}} = \frac{\text{CH}_4 \text{ from acetate}}{\text{CH}_4 \text{ from CO}_2 + \text{CH}_4 \text{ from acetate}}$$

また、両経路から生成するメタンの炭素同位体の

マスバランスは次の式で表される。

$$\delta^{13}\text{CH}_{4(\text{Ac})}F_{\text{Ac}} + \delta^{13}\text{CH}_{4(\text{CO}_2)}(1 - F_{\text{Ac}}) = \delta^{13}\text{CH}_4$$

$\delta^{13}\text{CH}_{4(\text{Ac})}$ ,  $\delta^{13}\text{CH}_{4(\text{CO}_2)}$ ,  $\delta^{13}\text{CH}_4$  は、それぞれ酢酸、および  $\text{CO}_2$  から生成されたメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  値である。各経路で生成されたメタンの同位体比は推定されたので、各期間に生成したメタンの同位体比から、上の式を使って酢酸の寄与率を計算することができる。本実験系における酢酸の寄与率は1週目までは低く、1-3週は  $65 \sim 100\%$ 、3-5週は  $16 \sim 28\%$ 、5週目以降は  $35 \sim 40\%$  であった。

推定された各経路からのメタンの炭素同位体比を、これまでに野外で観測されている値と比較した (図 5)。野外で観測されているメタンの炭素同位体比はここで得られた酢酸からの同位体比と  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  からの同位体比の間にあり、野外における観測値の変動は生成経路の違いで説明しうる。本研究で得られた結果から、両経路の寄与率の推定がある程度は可能となった。例えば、Uzaki *et al.* (1991) は日本の水田土壌からの気泡メタンが  $-55.9\%$  の平均値であることを報告している。それぞれの経路からのメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  として  $-36$ 、 $-65\%$  を用いると、酢酸の寄与率は  $31\%$  と推定される。

### (3) メタンの水素同位体比

上に述べたものと同じ実験系を用いて生成したメタンの水素同位体比と水の同位体比の関係を調べた。Whiticar *et al.* (1986) は酢酸からのメタンは  $\delta D$  が低く、 $\text{CO}_2$  からのメタンは  $\delta D$  が高いと結論しているが、本実験系ではほとんど差がないか、むしろ  $\text{CO}_2$  からの方が低いという結果が得られており、現在さらに解析を進めている。

### 今後の課題と発展

メタンと一酸化二窒素ガスの陸水生態系における生成とその環境支配過程の解明を目指してスタートした今回の研究では、予期以上の成果を挙げるとともに、今後解決が必要な多くの問題を明らかにした。自然の発生源からのメタン発生は、メタンの生成と酸化消費のバランスで決まる。水田モデル系の研究では、生成とともに酸化過程を含め土壌系のメタン動態を明らかにできたが、湖沼、湿原ではメタンの酸化消費過程の解明

は今後に残された。メタン酸化はメタン生成の後で起こり、かつより酸化的環境を必要とする。また、メタンの生成過程には二つのルートの選択性とその時間的順序、最適酸化還元電位についての知見はない。これらの解明のためには、メタン生成酸化過程の鉛直構造的把握が不可欠である。特に、湖沼、湿原におけるこれら相互の関係のメタン動態における位置の解明が今後の重要課題となろう。このためには、水田における同じように、湖沼底泥系、湿原系においてもモデルによる解析を現場における調査と平行して進めることが、必要である。今回、残されたもう一つの重要課題は、メタン生成に用いられた有機物がいつ生産されたものかの疑問で、これへの回答は、有機物管理によるメタン生成抑制策を講ずるにあたり不可欠である。研究の大きな進展が望まれる。

#### 発表論文リスト

- 1) 滝田まさ子, 坂本 充 (1991): 湖沼におけるメタンの分布と季節変化. 第1回 IGAC シンポジウム報告集, IGAC-1/JGAC-3. 42-45.
- 2) 滝田まさ子, 坂本 充 (1992): 湖沼から大気へのメタン放出強度について. 第2回 IGAC シンポジウム報告集, IGAC-2/JGAC-4. 32-34.
- 3) 滝田まさ子, 坂本 充 (1992): 湖沼からのメタン放出について. 第3回 IGAC シンポジウム報告集, STESP-1992-03 89-91.
- 4) Takita, M. and M. Sakamoto (1993): Methane flux from a shallow eutrophic lake. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 25 (in press).
- 5) Terai, H. and M. Yoh (1993): Denitrification and N<sub>2</sub>O production in Lake Kizaki. In (ed. by D. D. Adams, S. Seitzinger and P. Crill) *Cycling of reduced gases in the hydrosphere*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- 6) 寺井久慈, 楊 宗興: 水圏からの窒素の放出. 微生物の生態 20: 学会出版センター (印刷中).
- 7) Sugimoto, A. and Wada E. (1993): Carbon isotopic composition of bacterial methane in a soil incubation experiment: contribution of acetate and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 4015-4027.
- 8) Wada, E., A. Sugimoto and A. Takai (1992): Greenhouse gas mission from wetland ecosystems with special reference to bubble methane. In: *Coastal swamp land in southern Thailand and Malaysia* (ed. by K. Kyuuma, P. Vijarnsorn and A. Zakaria), Tokyo Univeristy of Agriculture, 405-416.
- 9) Kimura, M., H. Ando and H. Haraguchi (1991): Estimation of Potential CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Production in Japanese Paddy Fields. *Environ. Sci.*, 4(1), 15-25.
- 10) Kimura, M., Y. Miura, A. Watanabe, T. Katoh and H. Haraguchi (1991): Methane emission from paddy soil (Part 1). Effect of fertilization, growth stage and midsummer drainage. *Environ. Sci.*, 4(4), 265-271.
- 11) Miura, Y., A. Watanabe, M. Kimura and S. Kuwatsuka (1992): Methane emission from paddy field (Part 2). Main route of methane transfer through rice plant, and temperature and light effects on diurnal light effect and diurnal variation of methane emission. *Environ. Sci.*, 5(3), 187-193.
- 12) 木村真人, 村瀬 潤 (1992): 水田土壤中における CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の動態—大気へのフラックス. 土壌の物理性, 65, 11-20.
- 13) Kimura, M., Y. Miura, A. Watanabe, J. Murase and S. Kuwatsuka (1992): Methane production and its fate in rice paddies. I. Effects of rice straw application and percolation rate on the leaching into subsoil of methane and other soil components. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 38(4), 665-672.
- 14) Miura, Y., A. Watanabe, J. Murase and M. Kimura (1992): Methane production and its fate in rice paddies. II. Oxidation of methane and its coupled ferric oxide reduction in subsoil. *Soil. Sci. Plant Nutr.*, 38(4), 673-679.
- 15) Kimura, M., K. Asai, A. Watanabe, J. Murase and S. Kuwatsuka (1992): Suppression of methane fluxes from flooded rice-grown paddy soil by foliar spray of nitrogen fertilizers. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 38(4), 735-740.
- 16) Kimura, M. (1992): Methane Emission from Paddy Soils in Japan and Thailand. pp. 43-79, In "World Inventory of Soil Emission Potentials," ed. by N. H. Batjes and E. M. Bridges, ISRIC.
- 17) 村上弘治・木村真人 (1993): 水稲根圏における有機物の分解—CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> をめぐって—「植物の根圏環境制御機能」, pp. 125-155, 博友社.
- 18) Murase, J., M. Kimura and S. Kuwatsuka (1993): Methane production and its fate in paddy fields. III. Effects of percolation on methane flux distribution to the atmosphere and the subsoil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 39(1), 63-70.
- 19) Murase, J. and K. Kimura: Methane production and its fate in paddy fields. IV. Origins of microorganisms and substrates responsible

- for anaerobic CH<sub>4</sub> oxidation in subsoil. *Soil Sci. Plant Nutr.* (投稿中).
- 20) Watanabe, A., J. Murase, K. Katoh and M. Kimura: Methane production and its fate in paddy fields. V. Fate of methane remained in paddy soil at harvesting stage. *Soil. Sci. Plant Nutr.* (投稿中).
- 21) Murase, J. and M. Kimura: Methane production and its fate in paddy fields. VI. Anaerobic oxidation of methane in plow layer soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* (投稿中).
- 22) Watanabe, A., K. Katoh and M. Kimura: Effect of rice straw application on CH<sub>4</sub> emission from paddy fields. III. Effect of incorporation site of rice straw on CH<sub>4</sub> emission rates and their variation among stalks of a rice plant. *Soil Sci. Plant Nutr.* (投稿中).
- 23) Watanabe, A. and M. Kimura: Methane in Japan's groundwater used in agriculture—Its relationship to other physico-chemical properties and possible tropospheric source strength. *Geogr. Res. Lett.* (投稿中).
- 24) 木村真人: メタン生成環境としての水田を考える. 「微生物の生態」20: 学会出版センター (印刷中).