

生物體의 同位體 分布變化

— 動物·植物의 同位體代謝 —

1. 序 言

天然에 존재하는 92개의 元素中에서 왜 지구상의 생물은 水素·炭素·窒素·酸素를 주요 구성 성분으로서 선택했는가는 生物地球化學에서 큰 命題의 하나이며, 지구상의 생명체는 그 생명활동을 기본적으로 이들 親生元素로서 구성되는 化合物의 기능에 의존하고 있다.

親生元素에는 상당한 양의 安定同位體가 존재하고 있다. 우주에서의 原子核生成理論에 의하면 원래 이들 동위원소는 각각 독립된 핵종으로서 다른 核反應에 의해서 탄생하고 있다. 또한, 최근의 은하계에서의 同位體比의 분포는 종래 확립된 原子核生成理論을 지지하는 결론을 얻고 있으며 은하의 중심부근에서는 태양계에 비해서 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比가 낮고 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 가 높다는 것이 밝혀지고 있다. 즉, 현재 우리들이 安定同位體(stable isotope: SI)라고 부르고 周期律表에서 같은 장소에 있는 이들 핵종은 그 탄생시 一卵性雙生兒의 관계는 아니었으나 外殼電子의 배치가 같기 때문에 물리화학적 성질이 서로 유사하다. 그러나 엄밀히 보면 同位體分子의 통계 열역학적인 성질차에 의해 모든 평형이나 반응속도에 同位體효과가 나타난다.

이들 同位體効果는 미생물이나 동식물의 복잡한 대사과정의 각각의 반응이나 공통의 物理

化學的 法則에 따라서 일어나고 있는 현상이라고 여겨지고 있다. 따라서 지구의 各種生態系, 生物體內에서 발견되는 同位體 변동의 일반적인 측면은 生命의 起源以前인 化學進化, 그후의 生物進化를 통해 표면적인 것으로 파악할 수가 있었던 것이다. 즉, 非生物的, 生物的 現象을 불문하고 同位體의 分布는 地球外有機物·生物物質을 통해 공통의 것이 된 것이다.

이와같은 관점에 입각해서 생물계에서의 親生元素同位體比를 가능한 한 엄밀히 측정해서 거기서 얻어진 정보의 解析을 실시하고 있다. 本稿에서는 수소·탄소·질소·산소 동위원체중 주로 ^{13}C , ^{15}N 에 중점을 두어 生物界에서의 同位體分別이 일어나는 방법, 同位體比의 변동에 대해 기술하고자 한다.

2. SI: 가까운 存在와 分別

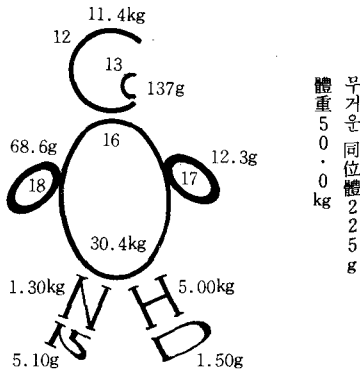
安定同位體는 放射性同位體(RI)에 비해 잘 눈에 띄지 않는 존재로서 가끔 Silent Isotope라고 불려진다. 그러나 輕元素에 한해서 그 존재량은 상당하며(表1), 결코 무시할 수는 없다. 구체적으로 우리들의 몸에 어느 정도 존재하고 있는가를 그림1에 표시했다.

체중 50킬로그램인 사람의 경우 表1의 무거운 同位體의 총량은 225그램이나 된다. 그중 약 반을 차지하는 ^{13}C 는 인체중의 K나 S보다도 많

〈表 1〉 親生元素의 安定同位體存在量

		atom%	重量%
水素	H	99.9851	99.9702
	D	0.0149	0.0298
炭素	¹² C	98.89	98.80
	¹³ C	1.11	1.20
窒素	¹⁴ N	99.635	99.609
	¹⁵ N	0.365	0.391
酸素	¹⁶ O	99.763	99.736
	¹⁷ O	0.0372	0.0395
	¹⁸ O	0.1995	0.2245

〈그림 1〉 人體의 構成要素로서의 安定同位體



으며 ¹⁸O는 Na나 Cl와 같고 ¹⁷O이나 ¹⁵N는 인체중에서 약 12번째인 Si다음이며, Fe보다도 많다. 이들 무거운 同位體의 존재가 생명활동에 어떠한 역할을 하는가에 대해서는 아직 밝혀지지 않고 있다. 다만 이들 同位體의 存在比는 개개인에 따라서 다르다는 것은 확실하다.

뒤에서 언급하겠지만, 우리들이 통상 여러가지 음식을 먹는다는 행위는 우리들의 몸을 D, ¹³C, ¹⁵N 및 ¹⁸O 등의 무거운 同位體로서 標識하고 있다고 생각할 수 있다. 즉 지구상의 모든 生物은 生態系에서 시간적으로도 공간적으로도 거대한 스케일로 安定同位體의 트레이서실험을 행하고 있는 것이다. 이 트레이서실험에는 반드시 同位體효과가 관여하고 있다.

한가지 예를들어 보면 생명활동의 기본적 대

사의 하나인 산소호흡의 경우 分子狀態인 산소의 2重結合은 ¹⁶O = ¹⁶O가 ¹⁶O = ¹⁸O보다도 開裂하기 쉽고 큰 同位體효과가 나타나는 과정으로서 알려져 있다. 그 分別係數는 인간의 경우 1.018로 약 2%정도 ¹⁶O¹⁶O가 ¹⁶O¹⁸O보다 빨리 소비된다. 우리들이 지금 행하고있는 호흡에서도 상당히 큰 同位體比의 변동이 일어나고 있는 것이다.

3. 同位體比表示法

자연계에서 安定同位體比의 변동은 대단히 작기 때문에 측정은 試料交互導入法, 複式 collector, 比率直讀方式을 갖춘 同位體比 精密測定用 質量分析計를 사용한다. 통상 同位體比는 특정의 표준시료로 부터의 차를 1,000分率(δ值)로서 나타내는 방법이 취해지고 있다.

$$\delta D, \delta^{13}C, \delta^{15}N, \delta^{18}O(\%) = \left(\frac{R(\text{試料})}{R(\text{標準})} - 1 \right)$$

$$\times 1,000 \dots\dots\dots (1)$$

여기서 R은 D/H, ¹³C/¹²C, ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁸O/¹⁶O이며 표준시료로서는 H와 O에 대해서는 海水(SMOW, Standard Mean Ocean Water), C에 대해서는 PDB(미국 South Carolina州의 Pee Dee層에서 얻어진 화산돌<belemnite>), 主成分은 CaCO₃의 화석으로 바닷물속의 HCO₃⁻와 거의 같은 ¹³C含量을 나타낸다. N에 대해서는 대기중의 N₂를 사용한다. δ%值가 + 일때는 표준시료보다 무거운 同位體의 함량이 높고 -는 낮다는 것을 뜻한다.

(1)式에 의하면, -의 最低値는 -1,000%가 되며, 무거운 同位體가 전혀 존재하지 않은 경우에 상당한다. 표준시료는 조금 밖에 없기 때문에 통상 적당한 Running Standard를 사용해서 측정한다. Running Standard를 사용해서 측정한 δ值를 δ_{x-r}로 하면 이것을 국제적인 표준치(δ_{x-std})로 규격화하는 경우에는

$$\delta_{x-std} = \delta_{x-r} + \delta_{r-std} + \frac{\delta_{x-r} \cdot \delta_{r-std}}{1,000} \dots\dots (2)$$

로 환산된다. 국제적으로 규격화된 표준시료는 IAEA 나 미국 NBS가 배포하고 있다. 測定精度는 시료의 양에도 따르지만 δD 는 ± 2 , $\delta^{18}C$ 와 $\delta^{18}O$ 는 ± 0.1 , $\delta^{15}N$ 는 $\pm 0.2 - 0.3\%$ 정도이다.

化學分野에서 同位體分別은 速度定數의 比로 서 표시된다. 무거운 同位體分子의 反應速度定數를 k' 으로 하면 基質이 충분히 존재하고 이 양의 수 %이하가 生成物이 되는 初期反應下에 서는

$$\text{同位體效果}(\alpha) = \frac{k}{k'} = \frac{R(\text{反應物})}{R(\text{生成物})} \dots\dots (3)$$

이 된다. 산소반응이나 培養系에서는 가끔 基質과 生成物사이의 δ 值의 차를 논할 때가 있다. 基質이 충분한 경우, 이 양자의 差(discrimination, D)는

$$D = - \left(\frac{R(\text{生成物})}{R(\text{反應物})} - 1 \right) \times 1,000$$

$$= \frac{\delta(\text{反應物}) - \delta(\text{生成物})}{1 + \frac{\delta(\text{反應物})}{1,000}} \dots\dots (4)$$

$$D = \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \times 1,000 \dots\dots (5)$$

로서 표시된다.

통상 가벼운 同位體分子가 무거운 同位體分子보다 빨리 반응하므로 α 는 1보다 커지며 D 는 플러스의 값이 된다. 閉鎖系에서 基質의 양이 시간과 함께 감소해갈때 生成物의 同位體比는 초기 반응물의 양에 대한 생성물의 fraction (f) 및 α 의 함수가 되는 것으로 알려져있다. 반응이 零次, 혹은 1次로서 진행되는 경우

$$\alpha = \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-rf)} \dots\dots (6)$$

여기서 $r = R(\text{生成物})/R(\text{初期反應物})$ 이다. 생물반응에서 잘 보여지는 현상인데 α 의 값은 실험조건에 따라서 현저하게 변동하는 것이 보통

이다. 이때 겉보기 동위체효과로서 α_{app} (反應物 \rightarrow 生成物)을 사용할 때가 많다. 질소의 연구가 활발한 농학의 분야에서는 정의한 δ 值대신에

$$\delta a^{15}N = \left(\frac{\text{atom}\% \text{ } ^{15}N(\text{試料})}{\text{atom}\% \text{ } ^{15}N(\text{大氣}N_2)} - 1 \right) \times 1,000$$

..... (7)

$$\left(\text{atom}\% \text{ } ^{15}N = \frac{^{15}N}{^{14}N + ^{15}N} \times 100 \right)$$

이 사용되고 있다. 이 이유는 $\delta a^{15}N$ 는 Isotope Plasma Balance의 계산에서 近似式을 사용할 필요가 없기 때문이다. 또한 $\delta^{15}N$ 와 $\delta a^{15}N$ 는 약간 수치가 달라지므로 주의할 필요가 있다.

4. 分別의 발생

地球表層에서 安定同位體의 分別은 同位體交換平衡과 반응 속도에 볼 수 있는 동위체분별로 대별된다. 전자는 주로 지구상의 無機態化合物 사이에서 성립되고 있으며, 지구상의 생물 중에서 특히 식물이 생장에 이용하는 영양성분의 同位體組成을 규정하는 것이 많다.

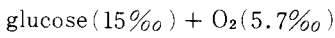
한편 후자는 생물의 代謝活動 全般에 나타나는 현상으로 뒤에서 말하는 것처럼 反應界에 어떤 특정한 조건이 만족됐을 때 基質과 生成物사이의 同位體組成의 차로서 나타난다. 예를 들어 동물의 호흡에 관한 산소동위체의 변동에 대해서 생각해보면 그림2와 같이 동물의 酸素吸收에는 음식물이나 음료수의 $\delta^{18}O$ 值 大氣中 O_2 의 $\delta^{18}O$ 值 등이 관계한다. 植物은 물과 탄산가스를 사용해서 光合成을 행하는데 基質의 물과 탄산가스의 $\delta^{18}O$ 는 表2의 同位體交換平衡에 의해서 정해진다.

大氣 CO_2 의 $\delta^{18}O$ 는 바닷물을 기준으로 약 41% 높아져 있으며, 식물의 炭酸固定系에서는 이 산소가 有機化되기 때문에 생육하는 식물체의 有機態酸素의 $\delta^{18}O$ 는 비교적 높은 25~30% 정도의 값을 나타낸다. 한편 陸水의 同位體組成은 바다로부터 증발해서 비를 형성시 동위체효

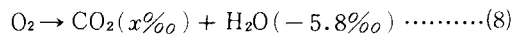
과에 의해서 지배되기 때문에 장소에 따라 다르나 대체로 $\delta^{18}\text{O}$ 는 마이너스의 값을 나타낸다.

호흡에 이용되는 공기중의 산소 $\delta^{18}\text{O}$ 는 24‰인데 이것은 광합성에 의해서 생성하는 산소는 基質의 물과 거의 차이가 없고 호흡시 약 1.02로 큰 동위체효과가 있기때문에 결과적으로 대기에 존재하는 산소의 ^{18}O 含量은 높아져 있다.

사람의 경우 호흡시의 酸素同位體効果는 1.018이며, 표면상 24‰의 산소를 빨아들여 평균 5.7‰의 산소를 소비하고 있다. 우선 인간의 몸속의 $\delta^{18}\text{O}$ 의 mass balance를 행하고 glucose의 연소에 의해서 만들어지는 물의 $\delta^{18}\text{O}$ 을見積한다. 음료수, 흡기, 오줌, 땀, 呼氣中 수분의 $\delta^{18}\text{O}$ 를 구해 이들의 $\delta^{18}\text{O}$ 를 측정하고 15‰의 glucose를 연소했을 때 체내에서 생성하는 酸化水の $\delta^{18}\text{O}$ 로서 -5.8‰의 값이 보고되고 있다. 따라서,



호흡에 사용됨



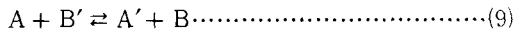
가 된다. 이 식의 $\delta^{18}\text{O}$ 의 매스 밸런스에서 $x = 13.5\text{‰}$ 가 얻어진다. 한편 인간의 呼氣中 CO_2 의 값은 이 값보다도 훨씬 높은 34.5‰가 얻어지고 있다. 이것은 체내에서 생성된 CO_2 가 體溫 37°C에서 化學平衡(表2, 式(3))에 의해서 體液과 同位體交換平衡이 된 후 呼氣中에 배설되

기 때문이라고 한다.

그림 2에서 표시한 것처럼 일상 우리들이 무심코 하고있는 호흡에서도 큰 동위체효과가 존재하는 동시에 화학평형이나 반응속도에 따르는 많은 동위체효과가 얽혀있음을 알 수 있다. 이들 안정동위원소의 흔들림의 원인이 되는 同位體 交換平衡과 酸素反應에서의 동위체분별에 대해 다음과 같은 내용이 밝혀졌다.

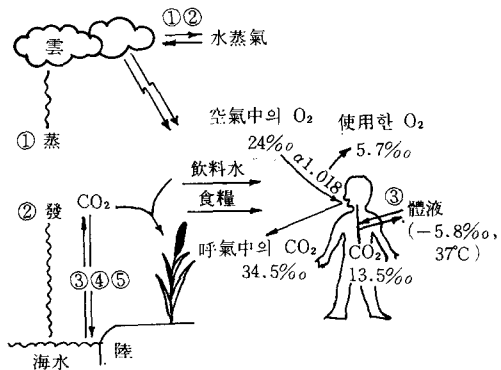
4.1 同位體交換平衡

A를 가벼운 同位體分子, A'를 무거운 同位體分子라 하면



가 되는 交換平衡에서 平衡定數 K는

<그림 2> 呼吸에 관련된 酸素同位體組成的 變動



그림중의 번호는 表2의 反應式과 대응하고 있다. α 는 同位體分別係數

<表 2> 地球上 生物의 H·C·N·O 同位體組成에 關係하는 同位體 交換平衡

平 衡 式	平衡定數, 摘要
1) $\text{H}_2\text{O}(\text{L}) + \text{HDO}(\text{G}) \rightleftharpoons \text{HDO}(\text{L}) + \text{H}_2\text{O}(\text{G})$	1.079 (20°C)
2) $\text{H}_2^{18}\text{O}(\text{L}) + \text{H}_2\text{O}(\text{G}) \rightleftharpoons \text{H}_2^{18}\text{O}(\text{G}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L})$	1.0098 (20°C)
3) $\text{H}_2^{18}\text{O}(\text{L}) + \text{CO}_2(\text{G}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + \text{CO}^{18}\text{O}(\text{G})$	1.041
4) $^{12}\text{CO}_2(\text{L}) + ^{13}\text{CO}_2(\text{G}) \rightleftharpoons ^{13}\text{CO}_2(\text{L}) + ^{12}\text{CO}_2(\text{G})$	1.0009
5) $\text{H}^{12}\text{CO}_2^-(\text{L}) + ^{13}\text{CO}_2(\text{G}) \rightleftharpoons \text{H}^{13}\text{CO}_2^-(\text{L}) + ^{12}\text{CO}_2(\text{G})$	1.0071 (30°C)
6) $^{15}\text{NH}_4^+(\text{L}) + ^{14}\text{NH}_4 \cdot \text{clay} \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_4^+(\text{L}) + ^{15}\text{NH}_4 \cdot \text{clay}$	1.003 - 1.011
7) $^{14}\text{NH}_4^+(\text{L}) + ^{15}\text{NH}_3(\text{G}) \rightleftharpoons ^{15}\text{NH}_4^+(\text{L}) + ^{14}\text{NH}_3$	1.034 (25°C)

L: 液狀, G: 氣狀

平衡溫度를 표시하지 않는 경우는 常溫임.

$$K = \frac{A'}{B'} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{1 + \frac{\delta A}{1,000}}{1 + \frac{\delta B}{1,000}} \approx 1 + \frac{\delta A - \delta B}{1,000}$$

..... (10)

의 형태로 나타낼 수 있다.

表2에 정리한 각 식은 주로 植物體의 同位體組成을 규정하는 것으로 아래와 같이 정리할 수 있다.

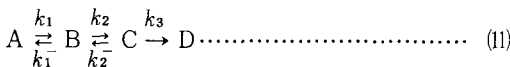
① 陸上植物에 이용되는 물의 同位體組成(δD , $\delta^{18}O$)은 降水에 의해서 결정된다. 이 값은 氣團에 의해서 다르며 대체로 沿岸에서 內陸으로 들어감에 따라 낮아진다. 陸水에서는 $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ (Craig의 規則)이 성립되고 있다.

② 大氣中 CO_2 의 $\delta^{13}C$ 는 해수중의 HCO_3^- 보 다도 -7% 낮는데 거의 일정하게 유지되고 있다. 氣狀中에서는 CO_2 는 쉽게 氣孔을 통해서 植物체내에 可逆적으로 출입하기 때문에 대체로 육상식물의 $\delta^{13}C$ 値는 水界에 비해 낮아지기 쉽다. 또 CO_2 中 $\delta^{18}O$ 는 同位體 交換平衡에 의 해 높아지고 있기때문에 植物체의 $\delta^{18}O$ 는 앞에서와 같이 해수보다도 높아진다.

③ 系에서 NH_3 가 증발할 경우 그 동위체효과는 1.034정도이다. 이로 인해 系内に 남은 ^{15}N 가 풍부한 NH_4^+ 를 이용하는 植物체의 $\delta^{15}N$ 値는 특이하게 높은 값을 나타내게 된다.

4.2 基質의 공급과 酵素反應과의 速度比

자연계에서는 基質의 공급속도는 반드시 충분하지 않으며 가끔 반응을 律速한다. 이와같은 경우 基質과 최종생성물 사이의 걸보기 同位體分別係數(α_{app})는 본래 반응의 同位體分別係數(α)보다도 작아지게 된다. 그 예로서

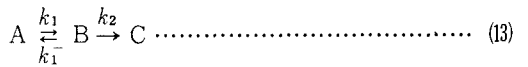


인 反應系에서 系内に A는 충분한 양이 존재하며 반응이 정상상태에서 진행하고 경우 중간생성물인 B, C의 양 및 동위체조성은 일정한 경우로 취급하면 이 조건하에서 2개의 동위체분자

에 대해 식을 세우고 이를 풀면

$$\alpha_{app}(A-D) = 1 + \Delta\alpha_{app} = 1 + \Delta k_1 + (\Delta k_2 Y - \Delta k_0^-)X \dots\dots\dots (12)$$

이 된다. 이 계산에서 $k_i = 1 + \Delta k_i$ 이고 $\Delta k_i \cdot \Delta k_j \approx 0$ 로 했다. 여기서 X, Y는 각각 A와 B, B와 C의 사이의 正反應 flux에 대한 逆反應 flux의 비이며 제로와 1사이의 값을 취한다. 또 식(12)에서는 임의의 동위체효과는 k_1 , k_1^- 및 k_3 의 단계에서 일어난다고 가정해서 구하고 있다.

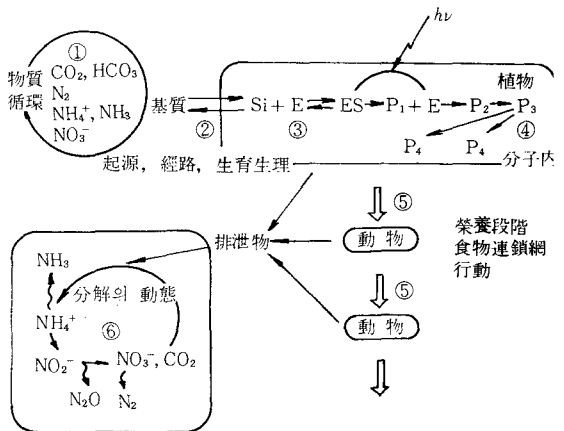


의 경우에는

$$\alpha(A-C)_{app} = 1 + \Delta\alpha = \Delta k_1 + (\Delta k_2 - \Delta k_1^-)X \dots\dots\dots (14)$$

가 된다. 식(12)는 膜系를 통해서 식물 플라크톤이 NO_3^- 등의 基質을 同化하는 경우에 상당하며 식(14)는 植物이 炭酸固定하는 경우에 사용되고 있다.

表2의 同位體交換平衡을 제외하면 생물계 동위체조성의 변동은 速度論的인 분별에 기인하고 있다고 해도 무리가 없다. 이 동위체조성의 변동에 입각한 생물계의 模式圖를 그림3에 정
<그림 3> 生物界에서의 炭素·窒素 同位體分別 模式圖



番號는 同位體組成的 變動要因: ① 基質의 同位體組成, ② 膜系로 통한 基質의 動態, ③ 酵素 同有的 同位體分別能, ④ 分岐反應, ⑤ 섭취에 의한 同位體分別, ⑥ 分解過程에서의 低分子 가스 發生

리했다.

또한 동위체분별이 일어나는 단계는 다음과 같이 정리할 수 있다.

- ① 基質의 同位體比
- ② 基質의 공급속도와 酵素反應의 속도비
- ③ 酵素反應固有의 同位體效果
- ④ 代謝系의 分岐點에서의 同位體效果
- ⑤ 食物連鎖에서의 同位體效果
- ⑥ 有機物의 분해과정에서의 低分子揮發性가스의 생성

5. 植物의 同位體組成

식물에 의한 光合成炭酸固定 및 窒素同化過程은 생물계로부터 無機物質의 流入路이며 여러가지 형태의 식물체에서 窒素·炭素同位體比의 변동이 일어나고 있음이 알려져있다. 그 이유로서는

① 植物의 生育에 이용되는 탄소·질소 화합물의 동위체조성이 다르며 또한 대량으로 존재하는 基質이 많다는 것과

② 많은 경우 基質이 氣相이나 液狀中에서 可逆적으로 생체내를 출입하여 식(12), (14)의 X가 1에 가까운 값을 취하게 되는 代謝系가 존재할 것

③ 各 酵素界가 다른 同位體分別能을 가지고 있을 것 등을 들 수 있을 것이다. 상기한 ①, ②의 조건은 α_{app} (基質-植物)가 값을 갖기 위해서는 특히 중요하다. 예를 들면 다른 생물의 경우에는 基質이 수용액속에 고농도로 존재하여 그 일부가 박테리아에 의해 代謝되는 경우나 동물이 호흡을 행하는 경우에는 큰 同位體分別이 보여지는데 동물의 捕食 등 基質이 고체인 경우에는 ①의 可逆性($X \rightarrow 1$ 에 가깝다)의 조건이 만족되지 않기때문에 α_{app} 는 1에 가까워진다.

5.1 窒素同位體組成

생태계에서 질소는 生物量의 제한인자가 되어있을 때가 많다. 이로인해 식물의 增殖期에

는 대부분의 無機態窒素는 거의 소비되어버리고 生育하는 식물체의 $\delta^{15}N$ 値는 基質로서 이용한 無機態窒素의 $\delta^{15}N$ 値에 거의 같아져버린다. 예외는 藻類가 질소원으로서는 대기중의 N_2 와 해양에 다량으로 존재하는 NO_3^- 을 이용하는 경우인데, 전자는 생물학적인 N_2 固定系의 α_{app} 가 1.02로 작기 때문에 N_2 固定植物의 $\delta^{15}N$ 値는 $-2 \sim 0\%$ 로 대기중의 $N_2(0.0\%)$ 와 큰 차이는 없게 된다. 한편 硝酸還元系의 α 는 1.03 ~ 1.04 정도이다. 이것은 결합의 생성(付加反應 N_2 固定系에서의 $=N-H$ 結合의 形成) 보다는 결합의 開裂($NO_3^- \rightarrow NO_2^-$ 反應에서의 $N-O$ 結合의 切斷)쪽이 큰 동위체효과가 있다고 알려져 있다.

5.1.1 內陸

① 窒素源이 大氣降下物(먼지, 雨, 雪)에 의해서 공급되는 系, 일반적으로 대기중에 방출되는 NH_3 , NO_2 등의 $\delta^{15}N$ 値는 0% 이하의 낮은 값을 나타낸다. 또한, 대기중에서는 가스모양의 無機態窒素(NO_2 , -9.3% ; NH_3 , -10%)가 aerosol 형태(NO_3^- , $+5.0\%$; NH_4^+ , 5.6%)보다도 낮은 값을 나타낸다. 따라서 降水, 降雪에 의해서 ^{15}N 가 풍부한 窒素化合物이 제거되고 대기중에 남은 질소는 다시 ^{15}N 가 저하한다.

② 生物學的 窒素固定 및 降水에 의해서 질소가 공급되는 系, 산악삼림지대($-2 \sim 0\%$), 大豆밭(비료를 포함).

③ 低地의 土壤系, N_2 固定이외의 窒素代態系(硝化, 脫窒, 同化系)가 작용할 때 ^{15}N 가 적은 N_2O , N_2 , NH_3 등이 기체상태로 빠져나가기 때문에 系内の $\delta^{15}N$ 値는 $4 \sim 7\%$ (平均 6%)가 된다. 따라서 거처서 生育하는 식물체의 $\delta^{15}N$ 値도 6% 前後가 된다.

④ 系內에 尿酸이나 尿素가 배설되는 系: 藻類의 광합성 작용에 의해서 CO_2 가 소비되어 국부적으로 pH가 상승했을 경우 분해 생성물인

NH_4^+ 에서 ^{15}N 가 적은 NH_3 가揮散하여 특이하 게 ^{15}N 가 높은 생태계를 형성한다.

⑤ 水界 혹은 堆積物中에 嫌氣狀이 출현하는 系: 硝化, 脫窒이 활발히 작용하여 ^{15}N 가 적은 N_2O , N_2 가 系外로 방출되기 때문에 系内の $\delta^{15}\text{N}$ 値는 높아진다. 특히 河口에서는 인간활동에 의한 생활 폐수의 영향이 현저한 경우 퇴적물 속의 ^{15}N 는 현저하게 높아진다.

5.1.2 海洋

식물플랑크톤이 이용하는 無機態窒素의 화학 형에 따라서 3개그룹으로 나누어진다.

① NH_4^+ , 中低緯度域, 6~10‰: 有機物의 분해에 의해서 재생산된 低濃度(10^{-7}M)의 NH_4^+ 가 이용된다. 따라서 藻類의 $\delta^{15}\text{N}$ 値는 NH_4^+ 의 값에 가까워진다.

② NO_3^- , 高緯度域, -2~3‰: 通常 海洋中 NO_3^- 의 $\delta^{15}\text{N}$ 値는 6~7‰이다. 식물 플랑크톤은 약한 광선하에서 천천히 NO_3^- 를 이용해서 생육하여 $\alpha_{app}(\text{NO}_3^- \rightarrow \text{藻體}) = 1.006$ 程度의 分別을 나타내는 것이 확실하다. 식물 플랑크톤의 $\delta^{15}\text{N}$ 値는 高緯度로 갈수록 서서히 낮아진다고 한다.

③ N_2 固定系가 작용하는 系: 藍藻 *Trichodesmium* 生態系, 산호礁生態系, 저위도지역 藻場生態系, 저위도지역 스파타이네가 繁茂하는 솔트머쉬 등은 중위도지역에서도 藻類의 $\delta^{15}\text{N}$ 値가 특이하게 낮아진다(-2~0‰).

5.1.3 定常狀態모델

위의 항목중에서 NO_3^- 同化系는 藻類의 생육 속도, 代謝活性和 밀접한 관계를 가진 α_{app} 를 주는 것이 알려져 있다. 여기서 취급하는 系는 基質로서 사용되는 NO_3^- 는 충분한 양이 존재하고 그 10%이하가 반응했을 경우이며 따라서 식(3) 및 식(6)에서 α_{app} 를 산출할 수 있게 된다.

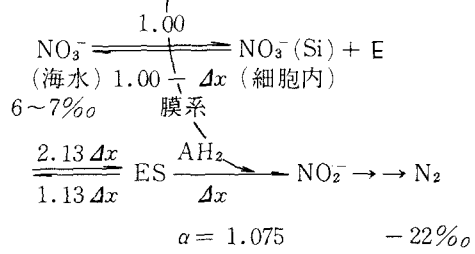
한편 NaOH 溶液中에서 Ag^+ 를 촉매로 하여 Fe(II) 에 의해 NO_3^- 을 환원하고 α 로서 1.075 \pm 0.004(25°C)를 얻고 있다. 이 큰 同位體分別

係數는 NO_3^- 가 NO_2^- 로 환원될때인 N-O結合의 開裂의 단계에서만 동위체효과에 기여한다고 생각한 계산치에 완전히 일치하는 것이 밝혀지고 있다. 즉,

$$\text{NO}_3^- \xrightarrow[1.00 - \Delta x]{1.00 \text{ Ag}} \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \xrightarrow[\Delta \alpha = 0.075]{\Delta x} \text{NO}_2^-$$

라고 쓰는 것이 가능해진다. 여기서는 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ 반응의 flux를 1.00 으로서 제시하고 있으며 Δx 는 제로에 가까운 수치로서 식(12)에서 $X=1$ 로 생각할 수가 있다. 생물에 의한 硝酸還元系에서는 膜系가 존재하는 것, 酵素基質複合體가 생성물이 되는 flux와 可逆的으로 효소와 NO_3^- 로 뒤돌아오는 flux(式(12)의 Y에 相當)가 무기반응과는 다른 고유의 値를 나타낼 것이며 α_{app} 는 이론치보다 작아질 것이다. 다음에 몇개의 예를 나타내었다.

① 현재까지의 미생물에 의한 硝酸還元系의 최대 同位體分別은 *Serratia marinarubra*의 休止細胞를 사용한 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ 呼吸系($\alpha_{app}=1.038$)에서의 脫窒系($\alpha_{app}=1.04$)에서 발견되고 있다. 특히 후자의 경우 평균적인 脫窒速度는 3 $\mu\text{g atom N}/(1\text{年})$ 으로 실험실에서는 재현 불가능한 느린 속도로서 진행되고 이다. 따라서 식(12)에서의 X는 거의 1에 가까운 값이 되어있다고 가정할 수 있다. 또한 同位體分別이 최초의 N-O結合이 開裂하는 곳에서만 일어난다고 가정하고 그 고유의 동위체효과는 1.075로 하면 $\alpha_{app}(\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-) = 1 + \Delta \alpha = 1 + 0.075XY$ 가 되어 $X=1$ 및 $\alpha=1.040$ 에서 $Y=0.53$ 가 구해진다. 따라서 이 海域에서의 脫窒系는 模式的으로



$\delta^{13}\text{C}$ 値는 $-28.1 \pm 2.5\%$, C_4 型 植物의 値는 $-13.5 \pm 1.5\%$ 로 양자에 명확한 차가 있음을 나타내고 있다. 각 고정계가 공존하고 환경조건에 의해서 뒤바꿈이 일어나는 植物群도 존재하여 통상 CAM 植物이라고 불려지고 있다.

5.2.1 C_3 植物

각 반응단계의 同位體分別係數를 그림5에 표시했다. 氣孔을 통해서 탄산가스의 출입시 α 는 1.0044로 내다보고 있다. 고등식물의 氣孔은 잎사귀내의 CO_2 分壓(P_{CO_2})을 일정하게 유지하도록 조절기능을 가지고 있다. 따라서 낮에 光合成 炭酸固定系가 작용하고 있을때는 잎의(P_{CO_2} : $[\text{CO}_2]_{in}$)는 변화가 적어서 정상상태로서 취급할 수 있어서 식(14)를 사용해서 식(17)이 유도된다.

$$\frac{d[\text{CO}_{2in}]}{dt} = k_1[\text{CO}_2\text{大氣}] - (k_1^- + k_2)[\text{CO}_{2in}] = 0 \dots\dots\dots (15)$$

$$[\text{CO}_{2in}] = \frac{k_1}{k_1^- + k_2} [\text{CO}_{2air}] \approx \frac{1}{1 + k_2/k_1^-} [\text{CO}_{2air}] \dots\dots\dots (16)$$

$(k_1^- = k_1 \text{로 假定})$

$$\alpha_{app}(\text{CO}_2 \rightarrow \text{PGA}) = 1 + \Delta k_1 + (\Delta k_2 - \Delta k_1^-) X \dots\dots\dots (17)$$

한편 대기중에서 $P_{\text{CO}_2} = 330 \text{ ppm}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -7\%$ 라 하면 식물체의 $\delta^{13}\text{C}$ 値가 -27% ($\alpha_{app}(\text{CO}_2 \rightarrow \text{植物體}) = 1.020$), -20% ($\alpha_{app}(\text{CO}_2 \rightarrow \text{植物體}) = 1.013$)일 때 아래표와 같이 된다.

$\delta^{13}\text{C}$ 植物體	X	P_{CO_2} in ppm	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ in ‰
-27%	0.61	201	3
-20%	0.34	111	10

이 결과는 통상의 陸上植物(-27%)의 경우에는 酵素反應의 단계와 일부 CO_2 의 확산에 의해서 전파되고 있음을 示唆하고 있다. 중위도지역의 식물 플랑크톤의 경우(-20%)는 CO_2 확산의 정도가 심해지고 있다. 다만 후자의 경우

에는 세포중에 바닷물속에 풍부하게 존재하는 HCO_3^- (0‰)에 가까운 $\delta^{13}\text{C}$ 値를 가진 탄산가스가 사용되는 것도 고려된다. 참고로, 탄산가스의 공급이 완전히 전파되었을 때 이론상 藻體의 $\delta^{13}\text{C}$ 値는 $-7 \sim -4.4 = -11.4\%$ 로 가장 높아져서 ($X \approx 0$), 酵素反應이 완전히 전파되었을 경우에는 $-7 \sim -30 = -37\%$ 로 가장 낮아진다($X \approx 1$). 바닷물속의 P_{CO_2} 가 높고 온도가 낮은 남극해에서는 藻類의 생육이 온도와 빛에 의해서 -32% 라는 낮은 값이 얻어지고 있다.

5.2.2 C_4 植物

이系에서는 탄산가스의 확산이 전체의 炭酸固定系를 지지하고 있다고 생각되고 있다. -7% 의 대기중의 탄산가스는 氣孔에서 葉肉細胞內로 확산하여 炭素同位體分別($\alpha = 1.0044$)에 의해서 $-7 - 4.4 = -11.4\%$ 가 된다. 이 탄산가스의 태반은 -11.4% 의 능금酸이 된다. 能금酸은 維管束鞘細胞內로 移行한 후 羧基酸과 탄산가스로 분해되어 이 탄산가스가 再固定되어 PGA로 변환된다. 이 C_3 回路가 작용할 때 일부 탄산가스가 대기중으로 달아나 약간의 同位體分別이 일어난다고($\alpha = 1.0003$) 해석되고 있다. 즉, $-11.4 - 3 = -14.3\%$ 가 된다.

이 결과는 C_4 系路에서는 PEP 카보키시라제에 의한 炭素同位體分別($\alpha = 1.002$)은 전체의 α_{app} 에 전혀 관여하지 않은 것을 가르키고 있다. 또 氣孔을 통해서 들어온 탄산가스의 태반은 HCO_3^- 가 되어 CO_2 와 HCO_3^- 의 사이에 同位體交換平衡이 성립되지 않음을 가르키고 있다.

이상에서 擴散·相平衡·無機化學平衡·酵素反應速度等の 동위체효과가 복잡하게 엉켜 지구상의 植物은 자라나는 지역의 환경특성이나 각 식물의 代謝特性에 의해서 규정되는 고유의 $\delta^{15}\text{N}$ 値와 $\delta^{13}\text{C}$ 値를 나타내는 것이 이해될 것이다.

앞에서 말한 몇가지 요인중에서 식물의 $\delta^{15}\text{N}$ 値에 관해서는 특히 基質의 동위체조성의 변화가 중요하며 $\delta^{13}\text{C}$ 에 관해서는 C_3 型, C_4 型에서 불

수 있는 代謝經路의 차가 중요하게 된다.

6. 動物의 同位體組成

처음에 언급한 것처럼 우리들 인간의 몸에는 225g의 무거운 동위원소가 존재하고 있다. 이들 동위원소는 우리들이 섭취하고 있는 음식물속에 포함된 것이다.

이 과정을 화학반응적으로 보면 음식물이 위속에 들어가는 과정은 不可逆이며 식 (12)에서 $X = 0$ 이라고 볼 수 있다. 따라서 일어날 수 있는 同位體分別은 체내에서 분산된 反應이 중심이 될 것이다.

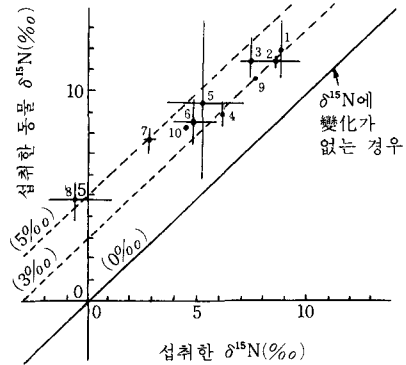
각종 동물체의 同位體組成이 어떻게 먹이의 동위원소조성을 반영할 것인가를 알기 위해 많은 사육실험이 행해지고 있다. 이들 실험은 모두 일정한 $\delta^{15}N$ 와 $\delta^{13}C$ 값을 가진 먹이로 동물이 충분히 성장할때까지 사육하고 먹이와 동물체의 δ 값의 차를 구한 것이다. 그림 6, 7에 그 결과를 표시했다. 이들의 데이터의 일부에는 야외에서 얻어진 타당하다고 생각되는 시료에 대한 결과도 포함되어 있다.

2개의 그림에서 동물의 동위원소조성은 먹이의 δ 값에 어느정도 대응한 값으로 되어있음을 알 수 있을 것이다. 데이터를 좀더 상세하게 분석하면 $\delta^{15}N$ 에 관해서는 동물체의 $\delta^{15}N$ 에 관해서는 동물체의 $\delta^{15}N$ 값이 3~5‰ (평균해서 +3.5‰), $\delta^{13}C$ 에 관해서는 1‰ 높아져 있는 것을 알 수 있다. 이 동물체의 동위원소조성에서 보여지는 사실에서 다음과 같은 연구가 가능해진다.

① 먹이 사이의 δ 값에 임의의 차가 존재할때 동물의 食性を 아는 것이 가능해진다. 또 특별한 實驗界를 이용하지 않더라도 δ 값이 다른 먹이를 주므로써 체내의 각 조직에서 물질의 turn over time을 측정할 수 있다.

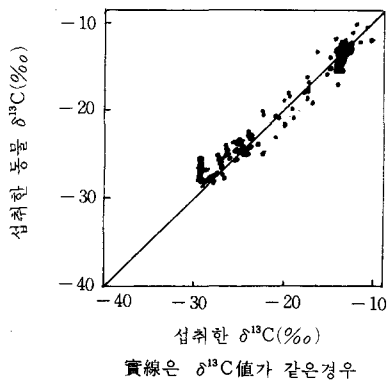
② 먹이와 동물체와의 $\delta^{15}N$ 의 차에는 測定精度를 넘어서 3.5‰의 차가 있기때문에 동물의 영양단계를 알기 위한 화학적인 지표로서 쓸 수

〈그림 6〉 섭취에 따른 ^{15}N 의 生體濃縮



- 1: 거미·개구리 - 매미(鴻巢)
 - 2: 고기 - 플랑크톤(호베湖)
 - 3: 동물플랑크톤 - 植物플랑크톤(호베湖)
 - 4: 쥐 - 酵母
 - 5: 동물플랑크톤 - 植物플랑크톤(버링海)
 - 6: 魚 - 플랑크톤(동지나海)
 - 7: 아르테미어 - 酵母
 - 8: 동물플랑크톤 - 赤潮藻類(동지나海)
 - 9: 랫트 - 카페인(Gaebler 1964)
 - 10: 랫트 - 大豆·담배(")
- 實線 $\delta^{15}N$ 값이 같은 경우

〈그림 7〉 섭취에 따른 ^{13}C 의 含量變動



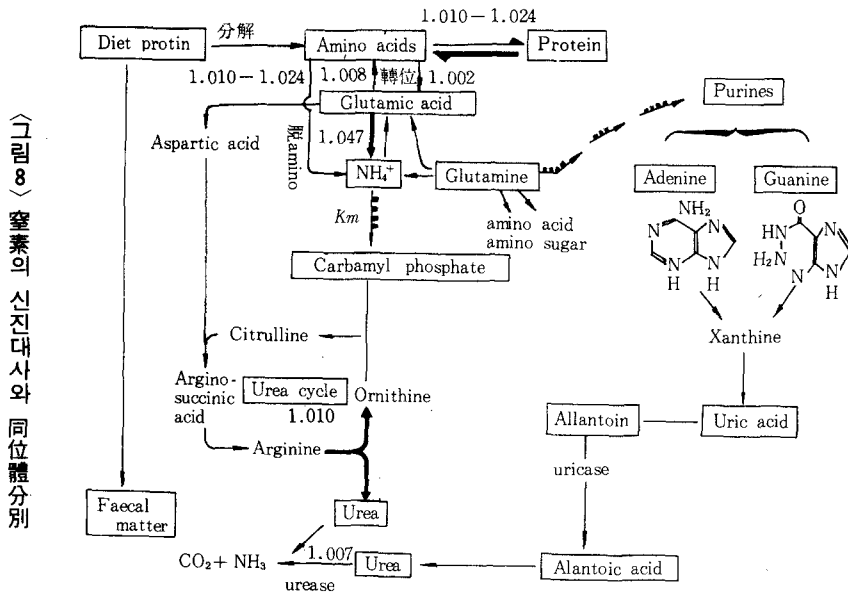
實線은 $\delta^{13}C$ 값이 같은 경우

있다. 또한 단순히 생각하여 어떤 동물의 trophic level을 TL로 하면

$$TL = \alpha \cdot (\delta^{15}N_{動物} - \delta^{15}N_{植物}) + 1$$

라고 쓸 수 있다. 여기서 α 는 $3.5 \pm 1.1\%$ 의 값이 된다. 이 사실을 검증하기 위해 이때까지 각종 생태계의 食物連鎖에 따른 동위원소조성의 변동에 관한 연구가 행해져왔다.

식물플랑크톤 → 동물플랑크톤 → 고기 → 海生



數値는 同位體分別係數, K_m : 反應의 K_m 가 크다는 것을 意味.

哺乳類에 이르는 ^{15}N 의 濃縮은 동지나해, 남극해, 일본의 호메湖·木崎湖·沿岸内湾·潮干帶에서 일반적인 것이 명백해지고 있다. $\delta^{13}\text{C}$ 에 관해서는 일부의 생태계에서 그 농축이 확인되고 있는데 각 동물에 의해서 脂質의 함량이 크게 다를때는(脂質의 $\delta^{13}\text{C}$ 値는 필빈酸 \rightarrow 아세틸 CoA의 反應에서 특이하게 낮아진다) 명확한 결과가 얻어지지 않고 있다. 현재까지의 이론을 정리해보면 食物連鎖에 따른 ^{15}N 의 농축은 사람도 포함해서 동물계에 일반적이며, 또한 이 농축은 동물체내의 窒素代謝에 관계하고 있다고 생각된다. 그림8에는 질소의 신진대사와 이때까지 in vitro의 酵素反應에서 측정된 窒素 同位體分別係數를 제시하고 있다. in vitro의系에서는 측정된 모든 반응에서 동위체분별이 인정되고 있으며 동위체분별이 分岐點에서 일어난다는 것과 低分子化合物이 반응에 관여하는 경우에 큰 分別이 기대되는 것을 고려에 넣으면 아미노酸 轉位, 脫아미노에 관계된 반응이 生體內 ^{15}N 濃縮에 중요해질 것이다. 또한 배설된 오줌속에 ^{15}N 가 적어지는 경향은 암모니아·尿素

에 관계없이 널리 인정되고 있다.

또한 그림에서 구루나민酸에서 NH_4^+ 의 생성이 1.047로 높은 分別係數를 가진다는 것,

$\text{NH}_4^+ \rightarrow$ carbamyl phosphate의 K_m 가 크고 NH_4^+ 가 어느 정도 큰 pool이 된다는 것, 尿素사이클의 작용에 따라서 아르기닌에서 오르니틴+尿素的 과정에서 分別($\alpha=1.010$)이 있고 아르기닌中 구아니드그룹의 ^{15}N 가 높아진다는 등의 의견이 배설제에서 임의의 동위체분별이 생겨서 오줌속의 ^{15}N 가 食物보다도 낮아질 가능성을 지지하고 있다.

위에서 보이는 생체내 각기관에서의 동위체 조성의 변동을 해석하기 위해서는 앞으로 생체 화합물 레벨(核酸·단백·아미노산)에서의 동위체 조성의 변동의 일반적경향을 파악하는 것이 필요할 것이다.

생물이 어떠한 일정의 조건하에서 활동을 영위하고 있는 경우에 머지 않아서 동위체 조성의 분포에 관한 일반적인 법칙이 발견될 것으로 기대되고 있다.