

課題名	R F - 0 6 5 同位体組成を指標に用いた硝酸の高精度起源推定法開発		
課題代表者名	角皆 潤（北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門地球惑星システム科学分野）		
研究期間	平成18-19年度	合計予算額	19,304千円（うち19年度 9,307千円） ※上記の合計予算額には、間接経費4,454千円を含む

研究体制

同位体組成を指標に用いた硝酸の高精度起源推定法開発（北海道大学）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

近年中国を中心とした東アジア諸国からの大気への窒素酸化物（ NO_x ）放出量が飛躍的に増大しており、これが降水を經由して日本国内および周辺海洋域における硝酸（ NO_3^- ）沈着量を増大させて水環境を酸性化したり、水環境の富栄養化を通じて生物相変化を引き起こしたりする可能性が危惧されている。しかし一般の水環境中に存在する NO_3^- には大気中の NO_x 以外にも多種のソースが混在している。さらに沈着後には微生物による分解や植物プランクトンによる同化なども起きる。濃度のみのモニタリングから NO_x 由来の NO_3^- が水環境中に占める割合を定量化したり、水環境中における NO_x 由来の NO_3^- の挙動を明らかにすることは容易ではない。仮に特定の水環境中で NO_3^- 存在量の増加が観測された場合でも、 NO_x 由来の NO_3^- との関係を議論することは難しい。

そこで本研究では NO_3^- 中の窒素原子（N）および酸素原子（O）の安定同位体組成（ $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ ）に着目した。酸素や窒素といった軽元素の安定同位体組成はそれを含む分子の起源を解析する手法として非常に有用であり、広く活用されている。特に三酸素同位体組成から算出する酸素同位体異常 $\Delta^{17}\text{O}$ 値（ $= \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ ）は、 NO_x 由来の NO_3^- が大きな値（+25 ‰ $_{\text{VSMOW}}$ 前後）を示す一方でそれ以外の NO_3^- ではゼロであることが知られている（図1）。しかも $\Delta^{17}\text{O}$ 値は微生物による分解や植物プランクトンによる吸収などの沈着後の諸プロセスでは変化しない。従って全 NO_3^- に占める NO_x 由来の NO_3^- の比率を他の手法では実現不可能な感度で定量出来る。さらにこれに $\delta^{15}\text{N}$ を組み合わせることで、詳細な起源の同定も可能である。しかし $\text{NO}_3^- \cdot \text{NO}_2^-$ の酸素同位体組成（ $\delta^{18}\text{O}$ や $\Delta^{17}\text{O}$ ）の定量は極めて難しく指標として一般化していない。特に NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は日本国内において定量された実例が無い。

2. 研究目的

本研究は一般水試料中の NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値をはじめとした酸素および窒素の安定同位体組成について簡易・高感度の分析手法を確立して定量需要に広く応えられる体制を整備するとともに、いくつかの陸水・海水試料中の NO_3^- について $\Delta^{17}\text{O}$ 組成を実測することで NO_x 由来の NO_3^- （ $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ ）が個々の水環境中に占める割合を定量化して窒素循環を解析し、その有用性や信頼性を検証することを目的としている。実測に関しては、テストフィールドとして設定した摩周湖において得られる $\Delta^{17}\text{O}$ 組成を元に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ が全 NO_3^- 中に占める比率（ $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比）を定量化して、同位体組成の指標としての有用性・信頼性を検証する。また利尻島の陸上湧水や日本近海の海洋域などにおいて摩周湖と同様にデータを蓄積して解析を進め、各環境下における $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比の特徴を定量化するほか、各水環境における窒素循環過程の理解を増進する。

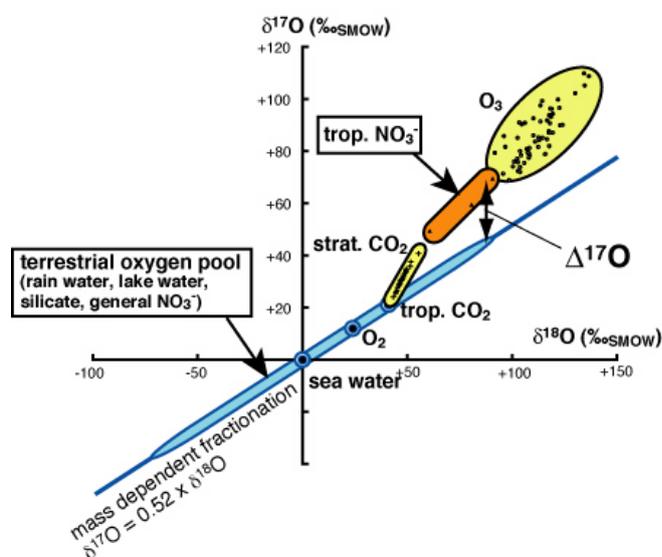
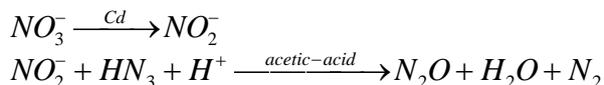


図1 大気から沈着する NO_3^- （trop. NO_3^- ）およびその他の地球上の含酸素分子の三酸素同位体組成分布

3. 研究の方法及び結果

(1) 分析法開発研究

本研究では以下の方法で NO_3^- の N_2O 化を行い、この N_2O について同位体分析を行った。



本研究で開発した N_2O の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成定量システムの概略図を図2に示した。これにより窒素同位体組成 ($\delta^{15}\text{N}$) および酸素同位体組成 ($\delta^{18}\text{O}$) については4 nmol以上、 $\Delta^{17}\text{O}$ については20 nmol以上の NO_3^- 量で、高精度定量 ($\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}/\Delta^{17}\text{O}$ がそれぞれ、 $\pm 0.12/\pm 0.25/\pm 0.20$ ‰) が可能となり、また海水にも問題無く応用可能であることを確認した。この必要 NO_3^- 量は、濃度0.1 $\mu\text{mol/L}$ の貧栄養水試料の場合でも、それぞれ40 mLおよび200 mLに相当し、必要試料量は従来一般的だった手法と比較して1000分の1以下となった。さらに、自動繰り返し導入・定量システムを利用して導入 NO_3^- 量を190 nmol以上に引き上げることで、 $\delta^{15}\text{N}$ は ± 0.05 ‰、 $\delta^{18}\text{O}$ および $\Delta^{17}\text{O}$ は ± 0.10 ‰に定量精度を向上させることも可能としたほか、本分析法を応用することで NO_2^- の各安定同位体組成定量法や有機体窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 定量法も開発した。

(2) 降水 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成とその変動要因に関する研究

大気より降水（正確には湿性+乾性沈着）によって地上にもたらされる NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を確認するために、2006 - 2007年に札幌とアラスカで採取された降水中に含まれていた NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を一ヶ月毎に定量した（図3）。その結果、通年で考えると $+ 24.8 \pm 2.8$ ‰の範囲内で一定とみなすことが出来ることがわかった。また同時期で比較すると札幌とアラスカの $\Delta^{17}\text{O}$ 値に有意な違いは見られないことから、 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値に対する緯度の違いの影響はほとんど無視出来ることがわかった。

さらに夏季に小さく、冬季に大きくなる季節変化を示すことが明らかになった。この季節変化は、大気中における HNO_3 生成反応に占める NO_2+OH 反応の相対寄与率の大小を反映したもので、夏期に NO_2+OH 反応の相対寄与率が増えるに従って $\Delta^{17}\text{O}$ 値は小さくなり、冬季に NO_2+OH 反応の相対寄与率が減り、 NO_3 や N_2O_5 を経由して生成する NO_3^- が増えると $\Delta^{17}\text{O}$ 値は大きくなると結論した。 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は大気の光化学過程の指標としても利用可能であることが明らかになった。

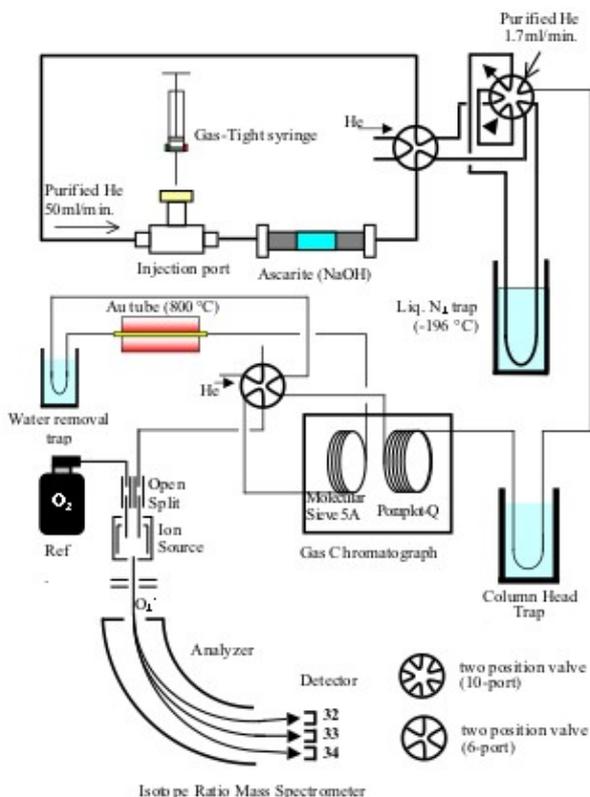


図2 N_2O の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成定量システムの概略図

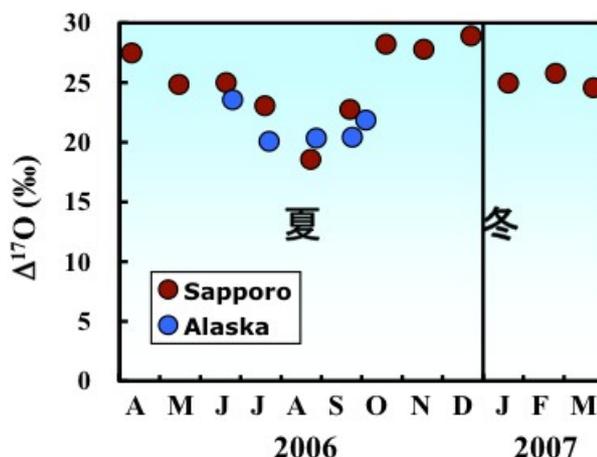


図3 降水（札幌・アラスカ）中の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ の時間変化

(3) 摩周湖水中の NO_3^- の起源および湖内の窒素循環に関する研究

摩周湖では NO_3^- の平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 組成は+2.5 ‰程度で、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は、湖水全体でおよそ10 %と見積もられた(図4)。つまり残りの約90 %近い NO_3^- は湖内もしくは周辺域で再生した $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ であることが明らかになった。またこの $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比を元に湖内の窒素循環に定常状態を仮定すると、湖内の NO_3^- の平均滞留時間はおよそ0.8年程度と見積もられた。

6月の鉛直分布を8月の鉛直分布と比較すると、表面以外は濃度はもちろん同位体組成も均一であることがわかった(図4)。

これは6月は春季の鉛直混合が終了した直後であることを反映したものと考えられる。これに対して8月には濃度分布は浅層で減少、逆に深層で増大している。これは表層では一次生産(光合成)による同化が主に進行し、逆に深層で沈降する有機体窒素からの再生が主に進行していることを反映していると考えられる。ただし同化と再生が同時進行している可能性がある場合には、濃度分布の時間変化から定量化出来るのはその差分だけで、両者の絶対値はわからない。

そこで $\Delta^{17}\text{O}$ 値を指標に用いて解析した。その結果、6月から8月までの間に表層0 - 100 mの NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値はほとんど変化していないことから、約0.5 μM の濃度減少は、ほとんど全てが同化によるもので再生の寄与はほとんど無いこと、逆に水深200 mの $\Delta^{17}\text{O}$ 値は0.9 ‰減少して約0.6 μM の濃度増加のほとんどは再生だけで説明可能であり、同化の寄与はほとんど無いことが明らかになった。 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は湖沼における NO_3^- を中心とした窒素循環過程の指標として有用であることが明らかになった。

(4) 利尻島(湧水)中の NO_3^- の起源および同島の窒素循環に関する研究

同島の湧水中の NO_3^- $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値は平均+2.3 ‰(最小+1.5 ‰から最大+3.5 ‰)となり、全試料において有意な三酸素同位体異常が見られ、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は、平均10 %弱となった。利尻島では大気から沈着した $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ が効率的に窒素循環系に取り込まれており、また同島の窒素循環系は系内に取り込んだ NO_3^- とほぼ等量の NO_3^- を系外に排出する定常状態にほぼ近似出来る状態になっていることが明らかになった(図5)。

$\Delta^{17}\text{O}$ 値は地下水系における NO_3^- を中心とした窒素循環過程の指標としても有用であることが明らかになった。

(5) 海洋 NO_3^- の起源および海洋窒素循環に関する研究

海洋外洋域で NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値の鉛直分布を調べたところ、400 m以深で採取された試料では $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$

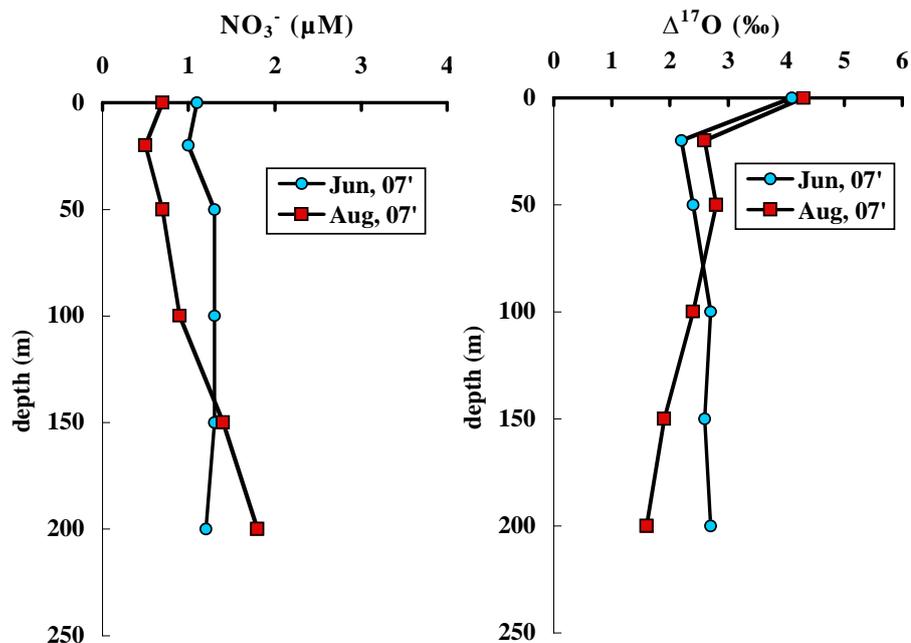


図4 摩周湖湖心定点における NO_3^- の濃度(左)および $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値の鉛直分布およびその時間変化(○:2007年6月、□:2007年8月)

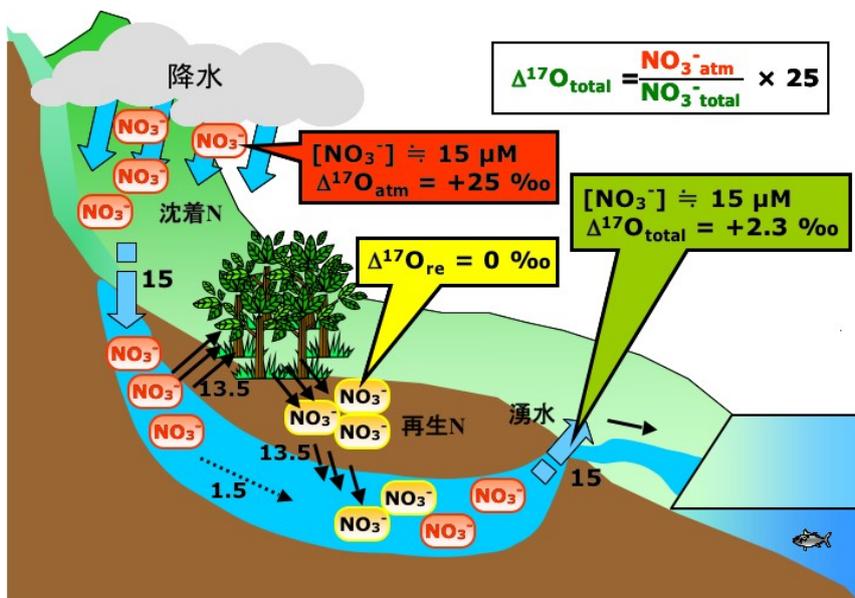


図5 利尻島地下水系における窒素循環模式図

値はほぼ0となり、深層水中の NO_3^- の大部分が沈降する有機体窒素から再生した $\text{NO}_3^-_{re}$ であることが確認された。一方、400 m以浅では一部の試料で有意な三酸素同位体異常が見られ、海洋域でも表面および表層水であれば有意な $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合が検出できることが明らかになった。

そこで次に表面水中における $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比の平面分布を調べたところ(図6)、カムチャッカ沖の湧昇域内では2%以下、一般の亜寒帯外洋域で4%弱であ

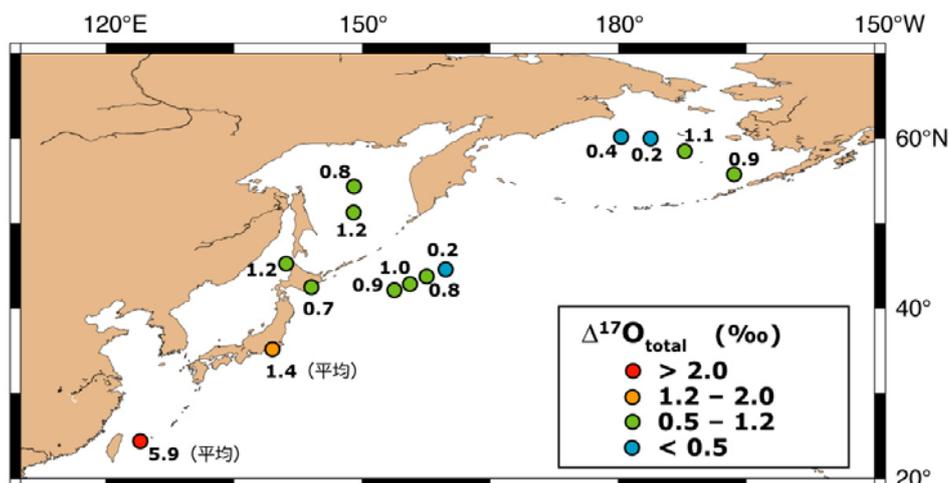


図6 表面海水中の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値分布

あった。これは新生産量と窒素沈着フラックスから求めた $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比とよく一致し、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値から求めた $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比が妥当な値であることが確認された。

一方、石垣島や夏季東京湾といった沿岸域では外洋に比べて $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比は増大し、東京湾では平均5% (最大7%)、石垣島では平均25%程度 (最大で30%) と高い $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比を示すことが明らかになった。今回の沿岸域の観測点は観測時にはいずれも栄養塩に乏しい環境下となっていた。またそれぞれ、 $\text{NO}_3^-_{atm}$ の発生源にも隣接している。これらの要素が複合することで栄養塩が豊富な亜寒帯海域に比較して、大きな $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比が観測されたものと考えられる。

4. 考察

当初から見込んでいた通り、 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は湖沼や地下水といった陸水系における $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比の定量や NO_3^- を中心とした窒素循環過程の指標として有用であることが明らかになった。今後は NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ トレーサーを広く陸水研究に用いることで、陸水環境下における窒素循環の解明が格段に進展するものと考えられる。さらに海洋域でも NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が、 $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比の定量や NO_3^- を中心とした窒素循環過程の指標として普遍的に利用可能であることが明らかになったことは大きな成果である。海洋域での窒素循環の解明は炭素循環の定量化にもつながる他、海洋域での $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比のモニタリングから、 $\text{NO}_3^-_{atm}$ フラックスの季節変動・経年変動を明らかに出来る可能性がある。これまでは陸上定点におけるモニタリングが $\text{NO}_3^-_{atm}$ フラックス実測の唯一の手段であったが、今後は溶解 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値をある程度の頻度で定量するだけで海洋域でのモニタリングが実現出来る可能性がある。さらに本研究によって降水中の NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は大気中の光化学過程の指標としても有用であることが明らかになった。つまり人為的な汚染等によって大気中の光化学反応過程に何らかの変質が生ずると、これが NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値に鋭敏に反映される。降水中の NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は今後も継続してモニタリングするべきである。

また今回石垣島や夏季東京湾で見られたような大きな $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比を示す海域は、一次生産に対して $\text{NO}_3^-_{atm}$ が直接的に大きな影響を与えている可能性が高く、測点を増やしてデータを増やす必要がある。また大きな $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比が観測されるような海域では、主要発生源(都市域など)からの距離の変化が $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比に与える影響も明瞭に見えてくる可能性が高い。単に測点を増やすだけでなく、二次元的な分布を描けるよう測点を増やすべきであろう。また季節変化や経年変化の有無も重要な課題になる。早急に予算を獲得して調査を開始したい。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

従来法と比較してはるかに簡易でかつ高感度の NO_3^- および NO_2^- の三酸素同位体定量法が開発された。これによって必要な試料量を従来の 10^{-3} 程度に抑えながら従来法と遜色の無い精度で三酸素安定同位体組成定量が実現できるようになり、従来の同位体データとは比較にならない質および量のデータを国内の観測研究に提供できるようになった。

NO_3^- については、一般の陸水・海水試料中の NO_3^- について三酸素同位体組成が実測が可能になり、窒素酸化物由来の NO_3^- が個々の水環境中に占める割合を、観測点を用いた長期の沈着フラックス観測を行わずに高精度で定量化することが可能になった。また NO_2^- については一般環境水試料中における世界初の同位体組成定量を実現するもので、 NO_2^- の生物地球化学的挙動の解明にも大いに貢献

できる。このような NO_3^- や NO_2^- の挙動の解明は窒素循環研究・物質循環研究に大きな進展をもたらすほか、水環境全般の生物地球化学（生態学・農学・水産学など）へ大きな貢献をすることが期待出来る。さらに大気中での NO_x 系の大気光化学系の内容やその変動の解明にも貢献出来る可能性もある。

(2) 地球環境政策への貢献

本研究で定量法を開発した NO_3^- の三酸素同位体組成は、指標としての感度が高い。東アジア全体からの排出量増大がもたらす低レベルで広範囲の汚染や大気化学過程の長期的変動傾向は従来の観測では検出が難しいため新しい評価指標が必要であったが、三酸素同位体組成はこのような需要を十分満たすことが出来る。またこれまでは観測点を用いた長期の沈着フラックスの直接観測が不可欠であったが、今後は定点観測点でのモニタリング以外の選択肢を提供出来るため、観測のコストダウンもはかることが出来るほか、定点観測点を設置することが困難な海洋域において沈着量の増大や大気化学過程の長期的変動傾向を定量化出来る。

また三酸素同位体組成は脱窒や植物プランクトンによる吸収など NO_3^- の生成後に起こる一連のプロセスでは一切変動しないため、指標としての信頼度も極めて高い。このため地球環境政策決定などに際して高い信頼度の判断材料を提供できるようになる。例えば、 NO_3^- 濃度の増大などの兆候が捉えられた際には、保存試料について三酸素同位体組成を定量することでその原因の明確化が容易に実現でき、例えば排出責任者を特定する必要がある際には決定的な証拠として利用できる。

6. 研究者略歴

課題代表者：角皆 潤

1968年生まれ、東京大学理学部卒業、東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、博士（理学）、東京工業大学大学院総合理工学研究科講師、現在、北海道大学大学院理学研究院准教授

主要参画研究者

1) : 角皆 潤 (同上)

2) : 中川 書子

1971年生まれ、富山大学理学部卒業、東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了、博士（理学）、現在、北海道大学大学院理学研究院助教

3) : 笹川基樹 (平成18年度のみ)

1975年生まれ、東京工業大学理学部卒業、博士（理学）、現在、国立環境研究所

7. 成果発表状況（本研究課題に係る論文発表状況。）

(1) 査読付き論文

- 1) Tsunogai, U., T. Kido, A. Hirota, S.B. Ohkubo, D.D. Komatsu, F. Nakagawa : Rapid Communications in Mass Spectrometry, 22: 345-354 (2008)
"Sensitive determinations of stable nitrogen isotopic composition of organic nitrogen through chemical conversion to N_2O ."
- 2) Komatsu, D.D., T. Ishimura, F. Nakagawa, and U. Tsunogai : Rapid Commun. Mass Spectrom., 22, 1587-1596 (2008)
"Determination of the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of nitrous oxide by using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry."
- 3) Sasakawa, M., U. Tsunogai, S. Kameyama, F. Nakagawa, Y. Nojiri, A. Tsuda : Journal of Geophysical Research, 113, C03012, doi: 10.1029/2007JC004217 (2008)
"Carbon isotopic characterization for the origin of excess methane in subsurface seawater. "
- 4) Kawagucci, S., U. Tsunogai, S. Kudo, F. Nakagawa, H. Honda, S. Aoki, T. Nakazawa, M. Tsutsumi, and T. Gamo : Atmos. Chem. Phys., in press.
"Long-term observation of mass-independent oxygen isotope anomaly in stratospheric CO_2 . "

(2) 査読付論文に準ずる成果発表（社会科学系の課題のみ記載可）

該当せず