

## RF-065 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

北海道大学大学院理学研究院	角皆 潤
北海道大学大学院理学研究院	中川 書子
北海道大学大学院理学研究院	笹川基樹（平成18年度のみ）
平成18～19年度合計予算額	19,304千円
（うち、平成19年度予算額	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

## [要旨]

本研究では $\text{NO}_x$ に由来する $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ ) だけが自然発生源で唯一0以外の値を示し、かつ水環境下で起こる一般の反応過程において値が変化しない $\text{NO}_3^-$ 分子中の酸素原子の三酸素同位体組成 $\Delta^{17}\text{O}$  ( $=\delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ ) のトレーサーとしての活用に着目し、① $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量法の開発、②陸水・海水試料中の $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の実測、③試料中の $\text{NO}_3^-$ に占める $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比の定量、④ $\Delta^{17}\text{O}$ 指標の有用性や信頼性の検証、を行った。本研究の結果、 $\delta^{15}\text{N}$ 値および $\delta^{18}\text{O}$ 値については4 nmol以上、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値については20 nmol以上の $\text{NO}_3^-$ 量で、高精度定量 ( $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}/\Delta^{17}\text{O}$ が $\pm 0.12/\pm 0.25/\pm 0.20\text{‰}$ ) が可能となり、また海水試料も同じ精度で定量可能となった。さらに $\text{NO}_2^-$ や有機体窒素、二酸化炭素の同位体組成定量法も開発した。開発した定量法を用いて札幌市内で採取された降水中の $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変化を定量したところ、平均値が $\Delta^{17}\text{O} = +24.8 \pm 2.8\text{‰}$ であること、夏期に低く冬季に高い季節変動をしていること、この季節変動は $\text{NO}_x$ から $\text{NO}_3^-$ が生成する際の光化学反応過程の季節変動を反映していること、アラスカの降水との比較から緯度による変化はほとんど無いことを確認した。また各種陸水・海水試料の $\Delta^{17}\text{O}$ 値分析を通して、①摩周湖湖水の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は10 %程度で湖内および周辺域での活発な再生が進行中であり、浅層では同化、深層では沈降する有機体窒素から再生した $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ ) の付加が進行していること、②利尻島の陸上湧水中の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比も10 %程度で、湧水中の $\text{NO}_3^-$ 濃度の大小は主に $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ 寄与量の大小が決めていること、③海洋深層水の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比がほぼゼロでほぼ全てが海洋内部における有機体窒素の再生に由来すること、④表層水は一般の亜寒帯外洋で4 %程度、亜寒帯湧昇域で1-2 %程度の小さいながらも有意な $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比を普遍的に示すこと、⑤石垣島の沿岸水や夏期の東京湾表面水では $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は増大し一部では30 %に達すること、⑥ $\Delta^{17}\text{O}$ 値から得られた $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は、同じ海域の新生産量とN沈着フラックスから求めた $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比とよく一致すること、を発見した。

[キーワード] 硝酸、三酸素同位体組成、亜酸化窒素、沈着、大気

## 1. はじめに

### (1) 窒素酸化物由来の $\text{NO}_3^-$ ( $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ ) について

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 ( $\text{NO}_x$ ) 放出量が飛躍的に増大しており<sup>1)</sup>など (図1.1)、これが降水を経由して日本国内および周辺海洋域における硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) 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 $\text{NO}_3^-$ には大気中の $\text{NO}_x$ 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 $\text{NO}_x$ 由来の $\text{NO}_3^-$ が全 $\text{NO}_3^-$ 中に占める割合を定量化したり、水環境中における大気由来の $\text{NO}_3^-$ 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 $\text{NO}_3^-$ 存在量の増加が観測された場合でも、その原因を特定することは難しい。

そこで本研究では $\text{NO}_3^-$ 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 $\text{NO}_3^-$ については、その多様な起源 ( $\text{NO}_x$ 由来、肥料など一般窒素汚染由来、有機物の再生由来など) 毎に異なる特徴的な値を示すことが明らかになっており、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、 $\text{NO}_x$ 由来の $\text{NO}_3^-$ が大きな値 (+25 ‰<sub>VSMOW</sub>前後) を示す一方でそれ以外の $\text{NO}_3^-$ ではゼロである<sup>2)</sup>。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 $\text{NO}_3^-$ に占める $\text{NO}_x$ 由来の $\text{NO}_3^-$ 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 (例えば、Thermal  $\text{NO}_x$ 由来かFuel  $\text{NO}_x$ 由来かの区別) 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 $\text{NO}_3^-$ 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) 同位体組成と同位体分別について

分子はそれを構成する原子が複数の同位体を持つと、分子量の異なる複数の分子種 (アイソログ) を持つことになる。例えば自然界に存在する $\text{CO}_2$ であれば、分子量44の $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 以外に分子量45の $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ や分子量46の $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ が微量含まれている。今ある密閉

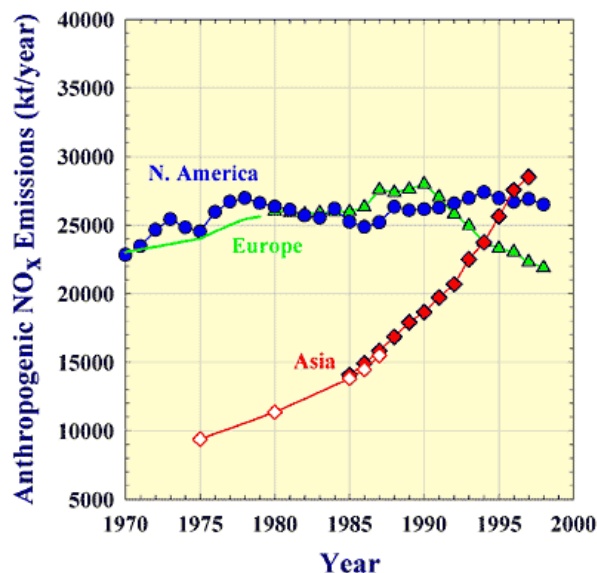


図1.1 地域別の人為的 $\text{NO}_x$ 放出総量の経年変化<sup>1)</sup>

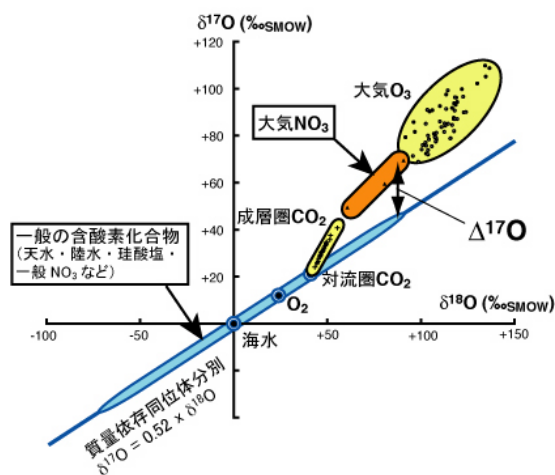


図1.2 大気に由来する $\text{NO}_3^-$ と他の地球上の含酸素化合物の三酸素同位体組成の関係

系内に存在するCO<sub>2</sub>を考えてみる。密閉系内の温度が一定であれば分子1個あたりの平均並進運動エネルギー ( $\frac{1}{2}mv^2$ ) はどのアイソトログも等しいので、理想気体を仮定して計算すると<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>Oは<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>17</sup>Oに対して $(\frac{45}{44})^{1/2} = 1.011$ 、<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oに対しては $(\frac{46}{44})^{1/2} = 1.022$ だけ速い平均並進速度  $v$  を持っていることになる。従ってこのCO<sub>2</sub>を真空中に拡散すると、真空側の系には<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>Oが相対的に濃縮し、その程度は<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>17</sup>Oに対しては1.1%であり、<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oに対しては2.2%である。これを下記定義で表される  $\delta$  表記を用いて同じ基準物質を使って表すと、真空側では  $\delta^{17}O$  は11%減少し、 $\delta^{18}O$  は22%減少することになる。

$$\delta R = \frac{{}^iR_{\text{sample}}}{{}^iR_{\text{standard}}} - 1 \quad [1.1]$$

ここで ${}^iR$ とは主要同位体に対する質量数 $i$ の微量同位体の相対比であり、例えば ${}^{18}R$ は<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O比である。また ${}^iR_{\text{sample}}$ は試料の ${}^iR$ 、 ${}^iR_{\text{standard}}$ は基準物質の ${}^iR$ である。 $\delta$ 表記は先に用いたように千分率(‰)単位で表すことが一般的である。また $\delta^{17}O$ および $\delta^{18}O$ は標準平均海水(VSMOW)を基準物質に使って表すことが多い。

このように何らかの化学的あるいは物理的過程に伴って同位体組成が変動することを同位体分別と呼び、CやOといった軽元素については、それを含む分子の化学反応による化学形の変化や、相の変化(蒸発・凝縮)、拡散などに際して普遍的に起きる現象である。また同位体分別によって引き起こされる $\delta$ 値の変化の大きさは、それを引き起こす反応の種類や進行度合い、さらに関係する分子の種類等によって大きく変動するものの、 $\delta^{17}O$ 値の変化に対する $\delta^{18}O$ 値の相対的な変化は、真空拡散の場合と同様に以下の式で表されるように常に約2倍になることが知られている<sup>3)</sup>。

$$\delta^{17}O \approx 0.52 \times \delta^{18}O \quad [1.2]$$

これが図1.2に「質量依存同位体分別」として示した関係であり、関係するアイソトログ(先に示した例であれば、<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O・<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O・<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O)が、質量(分子量)以外に性質に差がない(=質量のみに依存して変動している)ために起きる現象である。海水や天水、珪酸塩、酸化鉄、大気中の酸素分子といった地球上の大部分の含酸素分子の三酸素同位体組成の場合、ほぼこの関係が成立している。

ところが近年になってこの質量依存則が全く成立しない同位体分別(非質量依存同位体分別)が、一部の大気中における気相反応において生じることが明らかになってきた<sup>4)</sup>など。代表的な反応が大気中におけるオゾン(O<sub>3</sub>)の生成および分解反応である。O<sub>3</sub>に関係した気相反応において非質量依存同位体分別が顕著に発生するメカニズムの詳細は完全には明らかになっていないが、生成するO<sub>3</sub>の主要アイソトログ(<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O・<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O・<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O)のうち、<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>Oが対称形であるのに対して、<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>17</sup>Oおよび<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oは非対称形であり、これが質量(分子量)以外の性質の差を発生させているのが主要原因であると考えられる。一般的な水環境中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のO原子はO<sub>2</sub>分子やH<sub>2</sub>O分子に由来し、さらにそれが生成する過程で起きる同位体分別も一般的な質量依存同位体分別であるため、式[1.2]で表される質量依存の関係が成立する。つまり $\Delta^{17}O$ 値(=  $\delta^{17}O - 0.52x\delta^{18}O$ )は0になる。これに対してNO<sub>x</sub>から生成するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>)は、そのO原子の一部が大気中のO<sub>3</sub>分子に由来するため式[1.2]の関係が成立せず、 $\Delta^{17}O$ 値(=  $\delta^{17}O - 0.52x\delta^{18}O$ )は>0となる。しかも沈着後

に何らかの質量依存同位体分別を受けて減少しても  $\Delta^{17}\text{O}$  値は変化しない。従って、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  は同じ  $\Delta^{17}\text{O}$  値を保持し、 $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値はそれの中に含まれる  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の混合比のみを反映する。これが三酸素同位体組成  $\Delta^{17}\text{O}$  値が指標として高感度であり、また有用であると考えられる理由である。

### (3) $\text{NO}_3^-$ の三酸素同位体組成の定量法について

硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) は溶存イオンであり、このままでは同位体組成を定量することが出来ない。軽元素安定同位体組成の高精度分析に最も一般的な同位体用の気体質量分析計を用いて  $\text{NO}_3^-$  の同位体組成を定量する場合には、何らかの前処理を施して安定な気体分子に変換する必要がある。これまでは窒素同位体組成 ( $\delta^{15}\text{N}$  値) を定量する場合は窒素分子 ( $\text{N}_2$ ) に、酸素同位体組成 ( $\delta^{18}\text{O}$  値や  $\delta^{17}\text{O}$  値) を定量する場合は、酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) もしくは二酸化炭素分子 ( $\text{CO}_2$ ) に変換して定量するのが一般的であった。

近年の研究によって  $\text{NO}_3^-$  をある条件下で亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) に還元することで、元の  $\text{NO}_3^-$  の  $\delta^{15}\text{N}$  および  $\delta^{18}\text{O}$  の両方が生成した  $\text{N}_2\text{O}$  に同時に反映されることが明らかになった<sup>5)</sup>など。  $\text{N}_2\text{O}$  は比較的安定な気体分子であるため、 $\text{NO}_3^-$  を溶存していた水試料から選択的に抽出し単離することが容易であり、単離後は  $\text{N}_2\text{O}$  形のまま質量分析計に導入して質量分析することが可能である。そこで本研究では  $\text{NO}_3^-$  をその  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、および  $\Delta^{17}\text{O}$  組成を反映した  $\text{N}_2\text{O}$  に定量的に還元する方法を確立し、その  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、および  $\Delta^{17}\text{O}$  組成を定量することで、 $\text{NO}_3^-$  の窒素および三酸素同位体組成の定量を目指すことにした。

ただし酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) 以外の含酸素分子をそのまま質量分析計に導入しても、 $\Delta^{17}\text{O}$  組成を定量することは出来ない。これは対象分子中の  $\text{O}$  以外の原子にも同位体が存在するからである。例えば  $\text{N}_2\text{O}$  の場合には、 $\text{O}$  原子以外に  $\text{N}$  原子に同位体が存在するため、 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$  と同じ質量数45のアイソトポログとして  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  や  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  が存在する (表1.1)。このため  $\text{N}_2\text{O}$  を質量分析計に導入すると、 $^{17}\text{O}$  が含まれる主要アイソトポログ

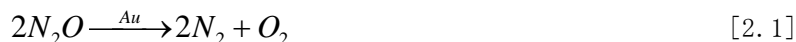
( $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$ ) が形成する質量数45のイオンビームには、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$  や  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$  といった別のアイソトポログのイオンビームが重なっているため、これらを質量分析計で区別して定量することができない。

このような問題を解決するために、Cliff and Thiemens<sup>6)</sup> は  $\text{N}_2\text{O}$  をガラス封管中で金を触媒として熱分解して  $\text{N}_2\text{O}$  中の酸素原子を分子 ( $\text{O}_2$ ) 化し、これを精製した上で質量分析することで、大気中の  $\text{N}_2\text{O}$  について  $\Delta^{17}\text{O}$  組成を求めた。

表1.1 亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) の主要アイソトポログ一覧とその存在比

Isotopologue		Abundance/all	Abundance/mass
Mass	Formula	( $10^{-6}\%$ )	(%)
44	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	990,261	100
45	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	3,678	47.6
	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	3,678	47.6
	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	367	4.76
46	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	1,985	99.2
	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	13.7	0.68
	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$	1.36	0.07
47	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	1.36	0.07
	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	7.37	49.98
	$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	7.37	49.98
48	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{17}\text{O}$	0.01	0.03
	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	0.03	100

この熱分解の反応式は以下の通りである。



但しこの熱分解を実行するためには専用の真空ラインを用意してこの中で煩雑な処理を行うことが必要なためブランクが高く、定量には10  $\mu\text{mol}$ 前後の $N_2O$ 分子を必要としていた。これを貧栄養の水試料中の $NO_3^-$  (0.1  $\mu\text{mol/L}$ ) の同位体測定に応用する場合、100 L前後という非現実的な量の水試料から硝酸を濃縮する必要があることになってしまうため、このままでは利用できない。

本申請者らはこれまで、感度の高い連続フロー型質量分析法を応用することで、 $CH_4$ の $\delta^{13}C$ 組成<sup>7-8)</sup>、 $CO$ の $\delta^{13}C \cdot \delta^{18}O$ 組成<sup>9)</sup>、 $CO_2$ の $\Delta^{17}O$ 組成<sup>10-11)</sup>などの高感度定量法を開発してきた。例えば $CO_2$ の $\Delta^{17}O$ 組成については、拡散導入法を用いた場合の $10^{-3}$ 以下の試料量で定量が実現出来るようになった。高感度同位体定量を実現するこの連続フロー型質量分析法を $NO_3^-$ に応用できれば、やはり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 $\Delta^{17}O$ 組成組成を含めた $NO_3^-$ の同位体定量が実現できる可能性がある。また質量分析を高感度化することで前処理の熱分解システムも格段の小型化が可能になるため、ブランクを低く抑えさらなる高感度化につなげることが出来る可能性もある。

## 2. 研究目的

本研究では硝酸 ( $NO_3^-$ ) の中に含まれる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 $NO_3^-$ について安定同位体組成を実測することで大気 ( $NO_x$ ) 由来の $NO_3^-$  ( $NO_3^-_{atm}$ ) が個々の水環境中に占める割合を定量化してその有用性や信頼性を検証することを目的としている。分析法開発に関しては、 $NO_3^-$ の $N_2O$ 化と $N_2O$ の熱分解による酸素分子化を連続フロー型質量分析法による高感度質量分析を前提に組み合わせることで、高感度定量システムを構築する。さらに開発した分析法を、 $NO_2^-$ の $\Delta^{17}O$ 組成など他の分析法開発にも応用する。また実測に関しては、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 $\Delta^{17}O$ 組成を元に $NO_3^-_{atm}$ が全 $NO_3^-$ 中に占める比率 ( $NO_3^-_{atm}$ 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、 $NO_3^-_{atm}$ 混合比の分布を求めるほか、各水環境における窒素循環過程の理解を増進する。

## 3. 研究方法

### (1) 試料採取

本研究では、降水、摩周湖 (湖水)、利尻島 (湧水)、西部北太平洋 (外洋海水)、東京湾 (沿岸海水)、石垣島 (沿岸海水) の計6種類の陸水・海水試料について、含まれる $NO_3^-$ の $\Delta^{17}O$ 値等の実測と、それを元に $NO_3^-_{atm}$ 混合比の定量を行い、 $\Delta^{17}O$ 指標の有用性や信頼性の検証を行った。以下、各フィールドの概要と $\Delta^{17}O$ 値を実測する意義や背景、試料採取の概要について述べる。

### 1) 降水

降水中の $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値や、その季節変動の有無を確認するため、北海道環境科学研究センターの野口泉博士の協力のもと、同センター(札幌市)の屋上に設置された専用サンプラーを用いて採取した降水試料(湿性沈着と乾性沈着の合算)を分析した。試料は連続的にポリエチレン容器中に貯留したものを約二週間毎に回収し、 $0.45\ \mu\text{m}$ のミリポアフィルターで濾過し、冷蔵保存したものである。また緯度等の観測場所の違いが $\Delta^{17}\text{O}$ 値に与える影響を評価するために、アラスカ大学(フェアバンクス)の金龍元博士の協力のもと、同大学の屋上で採取した比較対照用の降水試料も同時に分析した。これは札幌と同様の手法で採取・処理され上で、冷凍保存されていたものである。

### 2) 摩周湖(湖水)

北海道東部に位置する摩周湖は形成から7,000年前後の比較的新しいカルデラ湖であり、春季と秋季の年2回、鉛直混合して湖水の化学組成が均一化する複循環湖に分類される<sup>12)</sup>。人口密集地から隔離されている上に流入河川がなく、湖面を中心とした非常に狭い集水域内の降水のみで水位を維持している。このため湖水の栄養塩濃度が陸水としてはきわめて低い貧栄養湖(oligotrophic lake)に分類され、湖内の生物生産も低く、非常に高い透明度を示すことで有名である。したがって有機体窒素の再生に由来する $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ が大部分を占めることが予想される一般の陸水や海水とは異なり、湖水中の $\text{NO}_3^-$ は高い $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比を示す可能性がある。そこで本研究では、GEMS/Waterプロジェクトの協力を得て、鉛直混合が終了し正層化が始まったばかりの2007年6月と、そこから2ヶ月後の2007年8月の2回サンプリングを行い、含まれる $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値等の実測を行った。

採水地点はGPSを用いて同一地点(図3.1:北緯43度35分02秒、東経144度32分03秒)になるように調整し、Go-Flo採水器とバッテリー電動式の簡易ウィンチを用いて、深度1.5m、20m、50m、100m、150m、200mの全6層について採水を行った。採水した試料水は有機物除去処理済みのGF/Fフィルターを用いてろ過を行い、濾液を1Lの遮光ポリエチレン製容器に試料に受けて密封し、分析までディープフリーザー内で冷凍保存した。

### 3) 利尻島(湧水)

利尻島は北海道稚内市の南西およそ40 kmの海上に位置する直径約8 kmのほぼ円錐形を呈した火山島で、大規模な河川が存在せず、代わりに島内のいたるところで湧

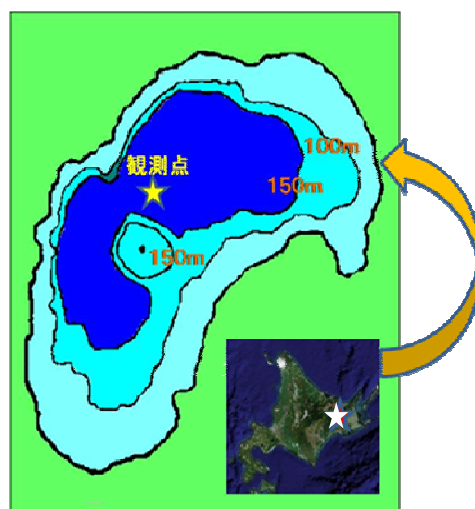


図3.1 摩周湖の位置および湖心の定点観測地点



図3.2 利尻島における湧水域の分布図

01: 麗峰湧水 02: 清川発電所  
03: 利尻名水 04: 鴛泊発電所  
05: 甘露名水 06: 長寿の泉  
07: 姫沼湧水 09: オタトマリ沼

水が見られることが知られている（図3.2）。これは山体上の降雪や降雨が一度火山体内部に浸透してから再び山麓の低地に湧出したもので、一部は海底にも湧出する。

同島に湧出する湧水の $\text{NO}_3^-$ 濃度は $10 \mu\text{mol/L}$ 程度<sup>13)</sup>であり、これは同島に沈着する降水中の $\text{NO}_3^-$ 濃度<sup>14)</sup>とほぼ同レベルにある。これは同島の窒素循環系に関して、①同島に沈着する $\text{NO}_3^-$ は同島内の窒素リザーバーとほとんど相互作用せずにそのまま湧出している可能性、もしくは②同島内の窒素循環系が定常状態に達していて、窒素循環系内に取り込んだ $\text{NO}_3^-$ とほぼ等量の $\text{NO}_3^-$ を系外に排出している可能性、の全く異なる二つの状態のうちのいずれかであることを示唆するものであり、これを見極めることは同島内の窒素循環像や大気沈着由来の窒素が同島の植生等に与える影響を考える上できわめて重要である。

もし①であれば、湧水中の $\text{NO}_3^-$ はそのほとんどが $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ のはずであり、もし②であれば、湧水中の $\text{NO}_3^-$ は相当部分が $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ となっているはずである。これは $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量することによって容易に見極めることが出来る。そこで本研究では、2007年9月に同島において湧水の採取を行い、持ち帰って $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値等の実測を行った。採取地点は図3.2に示した各湧水系のうち、利尻名水(03)、鴛泊発電所(04)、甘露名水(05)、姫沼湧水(07)、清川発電所(02)、麗峰湧水(01)の全部で6カ所で採水した。また清川発電所では湧水試料のほか、その湧水が貯留された貯留池の試料を採取し、また麗峰湧水では採取日時を変えて2試料採取した。

#### 4) 亜寒帯外洋海水（西部北太平洋・オホーツク海・ベーリング海・十勝沖）

亜寒帯域の外洋は $\text{NO}_x$ の発生源である陸域から離れている上に、海洋深層で沈降有機物から再生した栄養塩の湧昇が盛んで、摩周湖とは反対に深層はもちろん表層を含めて $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ が栄養塩の大部分を占めると考えられ、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比がきわめて低いことが予想される<sup>15)</sup>。 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比を実測することでこれを検証するとともに、どのレベルまで $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 指標が有用であるかどうか検証する。

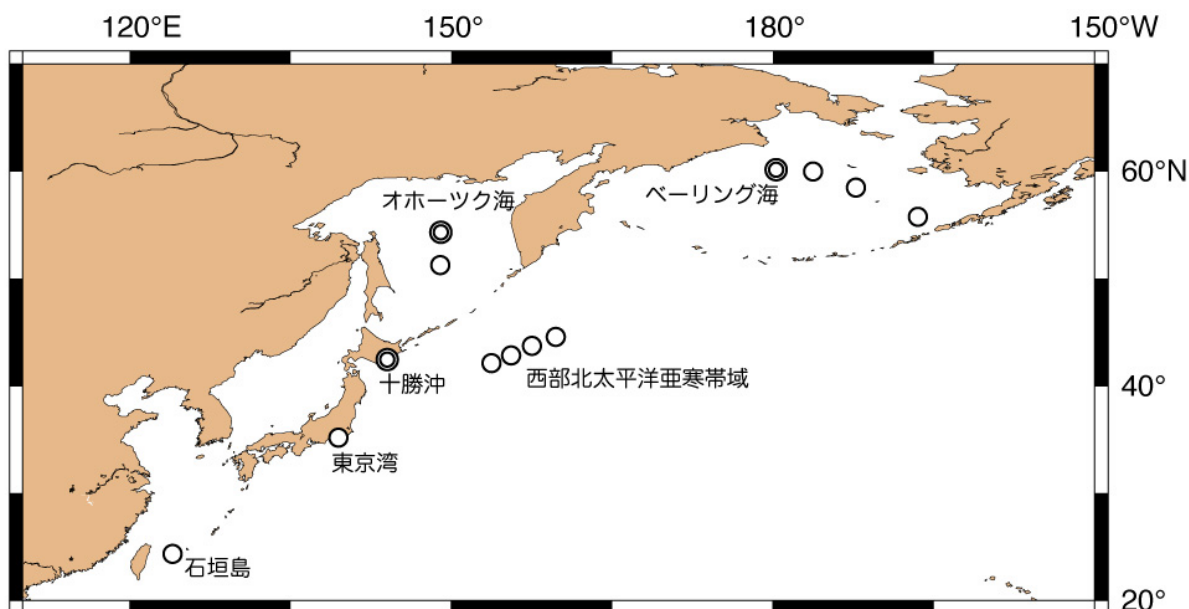


図3.3 海水試料採取地点（○印：表面水のみ、●印：鉛直各層採水）

面積的には外洋海洋が水環境の圧倒的な部分を占めているので、大気に由来する栄養塩が広域的に生物生産に与える影響を評価する上で外洋海洋における $\Delta^{17}O$ 指標の有用性はきわめて重要である。また生物生産量を他の手法を使って定量化することで、大気沈着に由来する栄養塩が占める割合から、その場所に沈着する速度を定量化出来る可能性がある。

本研究では、JAMSTEC「みらい」MR06-04航海に乗船して西部北太平洋亜寒帯海域および周辺沿海部（オホーツク海およびベーリング海）の各海域の複数箇所で表面海水試料を採取した（図3.3）。また同図中で◎印で示した点では、各層採水を実施した。亜寒帯域の試料採取点の水深はいずれも1,000 mを超えており、外洋と考えられる。

試料採取にはCTD-CMSサンプラーに装着された10 - 20 Lのニスキン採水器を使用し、まず甲板上でデュラン瓶に分取した。次に船上実験室で有機物除去処理済みのGF/Fフィルターを用いてろ過を行い、濾液を1 Lの遮光ポリエチレン製容器に試料に受けて密封し、分析までディープフリーザー内で冷凍保存した。

#### 5) 東京湾（沿岸海水）

沿岸は外洋に比較して生物生産が高いことが知られている。これは地形的な特徴（浅い水深や湧昇のおきやすい地形）から海洋内で再生した栄養塩が表層部に容易に供給される効果と、陸域の生物活動（人間活動を含む）に由来する栄養塩が河川等を通して容易に供給される効果、さらに陸に近いので、陸域から大気に放出された $NO_x$ 等に由来する栄養塩が沈着しやすい効果が複合したものと考えられているが、その相互の供給比は不明である。これらを区別すること、特に大気沈着に由来する栄養塩が全栄養塩のどの程度の比率を占めているかを考えることは、沿岸域の生物生産を考える上で、極めて重要である。

そこで本研究では東京海洋大学の神田穰太教授の協力のもと、都市域近郊の沿岸海水の代表として東京湾の表面水において $NO_3^-$ の $\Delta^{17}O$ 値の測定を行なった。2007年9月に同湾において実施された青鷹丸の定期観測の機会を利用して湾内の12地点において表面水の採取を行い（図3.4）、採取後ただちにろ過し冷凍保存した。

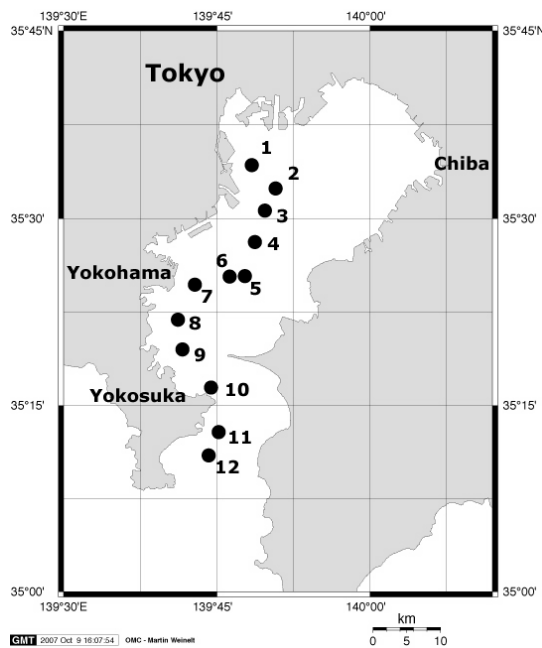


図3.4 東京湾における表面水試料採取地点

#### 5) 石垣島（沿岸海水）

都市域の沿岸域である東京湾の比較対照用に、北海道大学理学研究院の渡邊剛講師のグループの協力のもと、非都市域の沿岸水である石垣島沿岸の表面海水試料の採取を行った。同島は貧栄養の亜熱帯海域内に位置するため、 $NO_3^-$ の $\Delta^{17}O$ 値から亜熱帯海域における $NO_3^-$ の挙動や起源を評価することが出来る可能性もある。採水は同島南東部に位置するの轟川河口近辺の沿岸域（通称：白保礁池）の水深2 m程度の礁内および水深4 m程度の礁外の二カ所において、2007年8月30日（晴

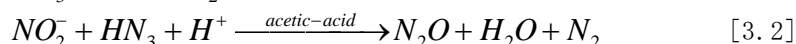


天) および9月9日(雨天)の各日に水深1 m付近の水深で行い、採取後ただちに有機物除去処理済みのGF/Fフィルターを用いてろ過し冷蔵保存した。

## (2) 分析

### 1) $\text{NO}_3^-$ の $\text{N}_2\text{O}$ 化

本研究で用いた $\text{NO}_3^-$ の $\text{N}_2\text{O}$ 化は以下の化学反応式で表される<sup>16-17)</sup>。



まず、式[3.1]であらわされるようにカドミウム(Cd)を用いて $\text{NO}_3^-$ を $\text{NO}_2^-$ へと還元する。カドミウムを用いた $\text{NO}_3^-$ の還元は比色法による $\text{NO}_3^-$ 濃度分析にもよく用いられており<sup>18)</sup>、極めて一般的な手法である。この反応は、 $\text{NO}_3^-$ から酸素原子が一つはずれて、 $\text{NO}_2^-$ へと変わる反応であるため、反応が100%進行すれば、 $\delta^{15}\text{N}$ 値に関しては $\text{NO}_3^-$ と $\text{NO}_2^-$ は全く同じ値になる。また $\delta^{18}\text{O}$ 値の方は同位体分別を起こすことが予想されるものの、生成する $\text{NO}_2^-$ の酸素原子はどれも元々 $\text{NO}_3^-$ 中にあったO原子であり、試料と標準とで同位体分別を一定にすることが出来れば、 $\text{NO}_2^-$ の $\delta^{18}\text{O}$ 値から元の $\text{NO}_3^-$ の $\delta^{18}\text{O}$ 値を求めることが出来る。また $\Delta^{17}\text{O}$ 値は変化しない。反応が100%進行で無い場合の $\delta^{15}\text{N}$ 値に関しても、 $\delta^{18}\text{O}$ 値と同様に試料と標準とで同位体分別を一定にすることが出来れば、 $\text{NO}_2^-$ の $\delta^{15}\text{N}$ 値から元の $\text{NO}_3^-$ の $\delta^{15}\text{N}$ 値を求めることが出来る。

次に式[3.2]であらわされるようにアジ化水素( $\text{N}_3\text{H}$ )を用いて $\text{NO}_2^-$ を $\text{N}_2\text{O}$ へとさらに還元する。この反応は、 $\text{NO}_2^-$ からO原子がさらに一つはずれるとともに $\text{N}_3\text{H}$ からN原子が一つ付加して $\text{N}_2\text{O}$ へと変わる反応であるため、 $\delta^{15}\text{N}$ 値に関しても、また $\delta^{18}\text{O}$ 値に関しても、同位体分別を起こすことが予想される。また $\delta^{15}\text{N}$ 値は $\text{N}_3\text{H}$ 由来のN原子によって半分に希釈されるほか、O原子の一部も水分子とO原子交換を起こすと考えられているため、 $\delta^{18}\text{O}$ 値および $\Delta^{17}\text{O}$ 値も希釈される。そこで試料と標準とで同位体分別を一定にし、かつ同じ $\text{N}_3\text{H}$ および $\text{H}_2\text{O}$ を用いることで、 $\text{N}_2\text{O}$ の $\delta^{15}\text{N}$ 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値および $\Delta^{17}\text{O}$ 値から、元の $\text{NO}_2^-$ の $\delta^{15}\text{N}$ 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値および $\Delta^{17}\text{O}$ 値を求めることが出来る。

以上まとめると、試料と標準を全く同一の条件下で同一の試薬を用いて式[3.1]および式[3.2]の反応を進行させることで、 $\text{N}_2\text{O}$ の $\delta^{15}\text{N}$ 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値および $\Delta^{17}\text{O}$ 値から、元の $\text{NO}_3^-$ の $\delta^{18}\text{O}$ 値および $\Delta^{17}\text{O}$ 値を求めることが出来る。

### 2) 試料の濃度および $\delta^{45}\text{N}_2\text{O}$ 値・ $\delta^{46}\text{N}_2\text{O}$ 値定量法

$\text{N}_2\text{O}$ 化した試料の $\text{N}_2\text{O}$ 濃度および $\delta^{45}\text{N}_2\text{O}$ 値・ $\delta^{46}\text{N}_2\text{O}$ 値定量のために用いた分析ラインの模式図を図3.5と3.6に示した<sup>16,19)</sup>。低濃度試料はページ&トラップ型の抽出ライン(図3.5)と同位体分析システム(図3.5)を組み合わせて定量し、高濃度試料はヘッドスペース法を用いてシリンジに分取して同位体分析ライン(図3.6)のみを用いて定量した。

ページ&トラップ型の抽出ラインを使用する場合は、まずページボトル(図3.5)に水試料を導入し、ボトル下部から超高純度ヘリウムを流す。このヘリウムが水試料中を通過することによって、水に溶けていた $\text{N}_2\text{O}$ がヘリウム気相側に抽出される。抽出された溶存気体はヘリウムとともにまず水除去トラップ(液体窒素+エタノール:  $-110^\circ\text{C}$ )で水蒸気が除去され、 $\text{N}_2\text{O}$ や $\text{CO}_2$ は液

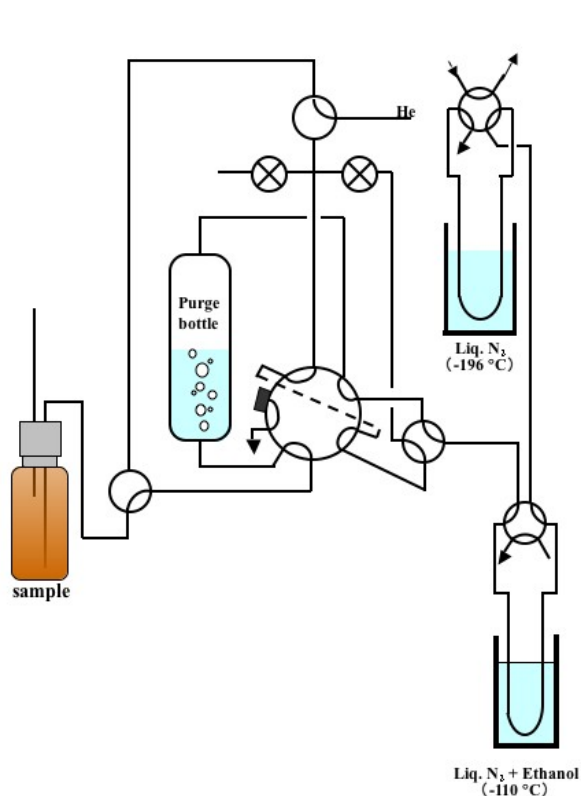


図3.5 溶存亜酸化窒素抽出ラインの模式図

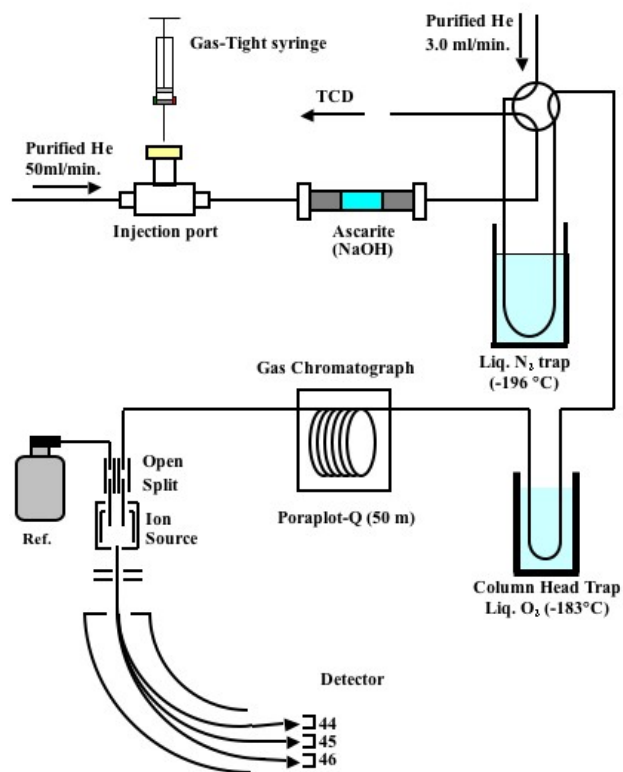


図3.6 亜酸化窒素の安定同位体組成定量システムの模式図

体窒素温度 (-196 °C) のトラップに捕集される。この際、一緒に抽出された $N_2$ や $O_2$ 等の気体は捕集されずに、通過し排気される。溶存していた $N_2O$ が完全に抽出されるのを待って6方バルブを切り替えて流路を替え、図3.6に示した同位体分析システムに抽出した気体を導入し、まずアスカライト (Ascarite II: 水酸化ナトリウム) で試料中の $CO_2$ を除去し、 $N_2O$ を液体窒素温度のトラップに再度捕集する。その後、6方バルブを切り替えて流路を替え、トラップの液体窒素を取り外して $N_2O$ をカラムヘッドトラップへと移し、クライオフォーカス (低温濃縮) した上でガスクロマトグラフへ導入して最後の精製を行い、最終的に質量分析計へと導入する。ガスクロマトグラフの分離カラムには、PoraPLOT Q (0.32 mm i. d.、L = 50 m) を用いた。

一方ヘッドスペース法では、ガスタイトシリンジを用いて液相と平衡な気相の一部を分取し、図3.6に示した同位体分析システムのシリンジ用の導入ポートより分析システムに導入して定量した。導入以後の分析の流れは、ページ&トラップ法の導入ポート通過以後のそれと一緒である。

測定所要時間はヘッドスペース法で約20分、ページ&トラップ法で約40分である。なお本測定によって得られるのは $\delta^{45}N_2O$ 値および $\delta^{46}N_2O$ 値であって $\delta^{15}N$ 値や $\delta^{17}O$ 値、 $\delta^{18}O$ 値ではないが、試料の $^{45}N_2O/^{44}N_2O$ 比および $^{46}N_2O/^{44}N_2O$ 比と、 $^{15}N/^{14}N$ 比・ $^{18}O/^{16}O$ 比・ $^{17}O/^{16}O$ 比の間には以下の関係が成立している。

$$^{45}R = 2 \times ^{15}R + ^{17}R$$

[3.3]

$${}^{46}R = {}^{18}R + {}^{15}R \times {}^{17}R \approx {}^{18}R$$

[3.4]

ここで ${}^iR$ とは主要同位体（もしくは主要アイソトポログ）に対する質量数 $i$ の微量同位体（もしくは微量アイソトポログ）の相対比であり、例えば ${}^{45}R$ は ${}^{45}\text{N}_2\text{O}/{}^{44}\text{N}_2\text{O}$ 比であり、 ${}^{15}R$ は ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ 比である。

式[3.4]より ${}^{46}\text{N}_2\text{O}/{}^{44}\text{N}_2\text{O}$ 比（ $\delta^{46}\text{N}_2\text{O}$ 値）から ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ 比（ $\delta^{18}\text{O}$ 値）が求められる。しかし、 ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ 比（ $\delta^{15}\text{N}$ 値）や ${}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ 比（ $\delta^{17}\text{O}$ 値）に関しては、式[3.3]から両者の関係式は求められるが、各値を一意には求められない。つまり第1章の(3)でも述べたように、 $\text{N}_2\text{O}$ 形での導入・同位体分析だけでは、一般の $\text{NO}_3^-$ 由来の $\text{N}_2\text{O}$ について $\delta^{15}\text{N}$ 値や $\Delta^{17}\text{O}$ 値（ $\delta^{17}\text{O}$ 値）を求めることは出来ない。そこで同じ $\text{N}_2\text{O}$ について $\Delta^{17}\text{O}$ 組成定量を追加で行い、これと式[3.3]より $\delta^{15}\text{N}$ 値を求めた。 $\text{N}_2\text{O}$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成定量法については以下で紹介する。

なお空気ベースの混合 $\text{N}_2\text{O}$ 標準試料（混合比 $415.4 \text{ ppm} \cdot \delta^{15}\text{N} = -2.2\text{‰}_{\text{Air}} \cdot \delta^{18}\text{O} = +22.8\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ ）を試料と同様に質量分析計に導入・測定することで $\text{N}_2\text{O}$ の濃度（回収率）および同位体組成の校正を行った。これ以外に試料と同一条件下で $\text{N}_2\text{O}$ 化を行った同位体組成既知の $\text{NO}_3^-$ 試料に関しても試料と同様に質量分析計に導入・測定することで $\text{NO}_3^-$ の濃度および同位体組成の校正を行った。

### 3) $\text{N}_2\text{O}$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成定量法

$\text{N}_2\text{O}$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成定量のため、 $\text{N}_2\text{O}$ をオンラインで $\text{O}_2$ 化してそのまま質量分析計に導入する連続フロ

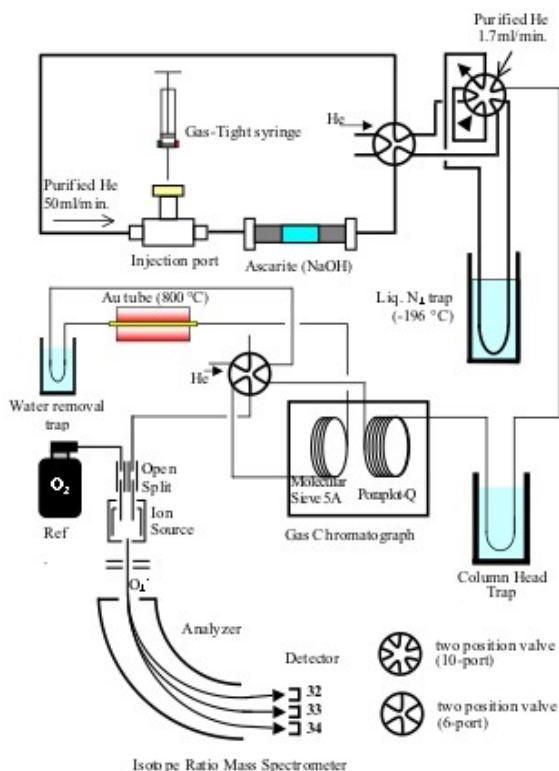


図3.7  $\text{N}_2\text{O}$ の三酸素同位体組成分析システム

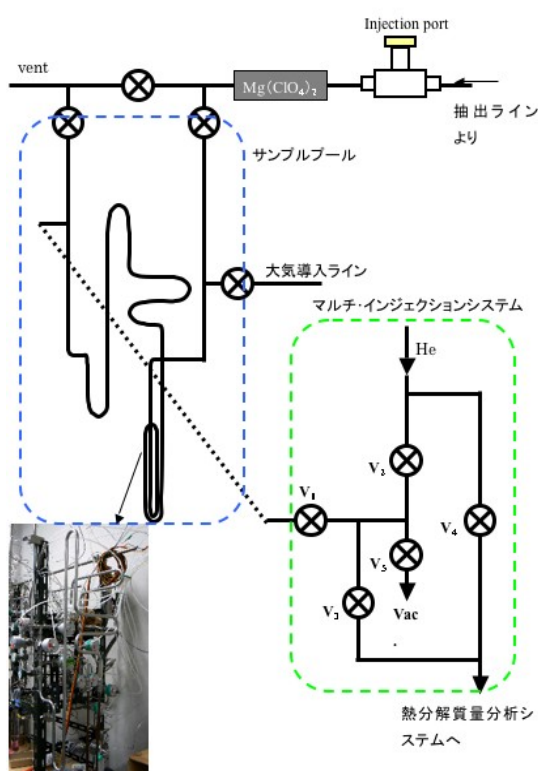


図3.8 マルチインジェクションシステムの模式図

一型質量分析システムを構築した<sup>19)</sup>。これによって拡散導入型質量分析計を用いたシステムよりも、簡便かつ迅速な測定を実現した。システムの構築にあたって、既存の $\text{N}_2\text{O}$ 用の質量分析システ

ム（**図3.6**）を改造し、必要に応じて新設備を追加した。分析システムの全体の模式図は**図3.7**に示した。

まずGC CombustionⅢインターフェース（Finnigan社製）を改造して、ガスクロマトグラフと質量分析計の間に自作の熱分解炉を設置した。また熱分解で生成した $O_2$ を精製するため、熱分解炉の後段にキャピラリー分離カラムを接続し、 $O_2$ のみが質量分析計に導入されるようにした。さらに $O_2$ 分子の高精度同位体測定を実現させるため、検出器に特注構成のファラデーカップ検出器を製作してシステムに組み込んだ。質量数32・33・34を持つ $O_2$ のアイソトポログの存在比を考慮して、ファラデーカップに接続されている抵抗はそれぞれ、 $3 \times 10^8 \Omega \cdot 3 \times 10^{11} \Omega \cdot 1 \times 10^{11} \Omega$ とした。

## 2) 同位体測定システムの自動化・マルチインジェクション化

人為的な操作ミスによる測定の失敗や手動操作に基づく操作間隔の不均一に由来する測定精度の悪化を防ぎ、同時に測定作業を簡便化することを目的に、 $N_2O$ の同位体比測定システムを自動化した。システム中の10方や6方などの2位置バルブや開閉バルブ、さらに冷媒の上下シリンダーにはすべて空圧駆動の物を使用し、さらにその空圧駆動部をPCプログラムで制御した<sup>10, 19)</sup>。PCプログラムにはNational Instruments社のLab Viewを用いてプログラムDODES (Digital Output Devices Electronically Sequencer) を自作して使用した。DODESを用いた場合の一試料の1回測定の所要時間は約35分となった。

また試料測定において、同一試料を $n$ 回測定した時の測定精度 ( $\sigma_n$ ) は、一回測定時の精度 ( $\sigma$ ) と次の関係にあり、測定精度は測定回数が増えれば多いほど改善する。

$$\sigma_n = \frac{\sigma_1}{\sqrt{n}} \quad [3.5]$$

試料の $\Delta^{17}O$ 値定量精度が向上することは、それだけより低い $NO_3^-$ 混合比が定量可能になることを意味する。そこで必要に応じて測定精度を向上させることが出来るようにするため、同一の試料を多数回繰り返して導入・同位体測定するための、マルチインジェクションシステムを追加した。マルチインジェクションシステムの模式図は**図3.8**のとおりである。測定時には一度サンプルプールに試料を溜めておき、その一部を自動導入・質量分析する仕組みになっている。マルチインジェクションシステムを使用する場合には、通常同一試料の導入を8回行う。この場合測定にかかる時間は一試料あたり約3時間となり、試料導入量も8倍に増加するが、一回だけの測定では十分な精度が得られないような高精度測定を必要とする試料の測定が、平易・迅速に実現できるようになった。

## 4. 結果・考察

### 1) 分析法開発の結果について

本研究の結果、窒素同位体組成 ( $\delta^{15}N$ ) および酸素同位体組成 ( $\delta^{18}O$ ) については4 nmol以上、 $\Delta^{17}O$ については20 nmol以上の $NO_3^-$ 量で、高精度定量 ( $\delta^{15}N/\delta^{18}O/\Delta^{17}O$ がそれぞれ、 $\pm 0.12/\pm 0.25/\pm 0.20 \text{ ‰}$ ) 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<sup>16), 19)</sup>。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<sup>2)</sup>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<sub>3</sub><sup>-</sup>量を190 nmol以上に引き上げることで、 $\delta^{15}\text{N}$ は $\pm 0.05\%$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ および $\Delta^{17}\text{O}$ は $\pm 0.10\%$ 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<sub>2</sub><sup>-</sup>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<sup>16)</sup>。

本研究で開発した手法の分析化学的な特徴を他の既存分析法と比べてみると以下のような特徴が挙げられる。①反応試薬を添加するだけで反応が進むため、高温燃焼システムを必要とする方法<sup>2)</sup>や微生物用の実験設備を必要とする方法<sup>5), 20)</sup>などと違い、前処理に特殊な装置不要で比較的簡単な前処理で測定が実現する、②気体分子であるN<sub>2</sub>Oに変換して他の溶存分子から単離するため、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のままでの単離を必要とする既存の手法<sup>2)</sup>と異なり高塩分の海水試料にも用いることができる、③質量分析直前までN<sub>2</sub>O形のまま導入する上に質量分析に連続フロー型を採用したため、真空拡散質量分析を用いる既存の手法

<sup>6)</sup>と比較してブランクが小さくなり、結果必要試料量が少ない(N<sub>2</sub>Oは大気中に0.31 ppmと少なく、微量の大気が混入してもほとんど影響を受けない)、④微生物をN<sub>2</sub>O化に用いる既存の手法<sup>5), 20)</sup>と比較してもブランクが小さくなり、結果必要試料量が少ない、⑤NO<sub>3</sub><sup>-</sup>からNO<sub>2</sub><sup>-</sup>を経由してN<sub>2</sub>O化という二段階の反応でN<sub>2</sub>O化を実現しているため、一段階の既存の手法<sup>5), 20)</sup>と比較してNO<sub>3</sub><sup>-</sup>をNO<sub>2</sub><sup>-</sup>と区別して窒素・酸素同位体定量することが可能である。

## 2) 降水

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<sub>3</sub><sup>-</sup>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<sub>3</sub><sup>-</sup>の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を一ヶ月毎に定量した(図4.1)。その結果、降水試料中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、エアロゾルなどから予想された通り<sup>2)</sup>、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が+20 ‰から+30 ‰程度の大きな三酸素同位

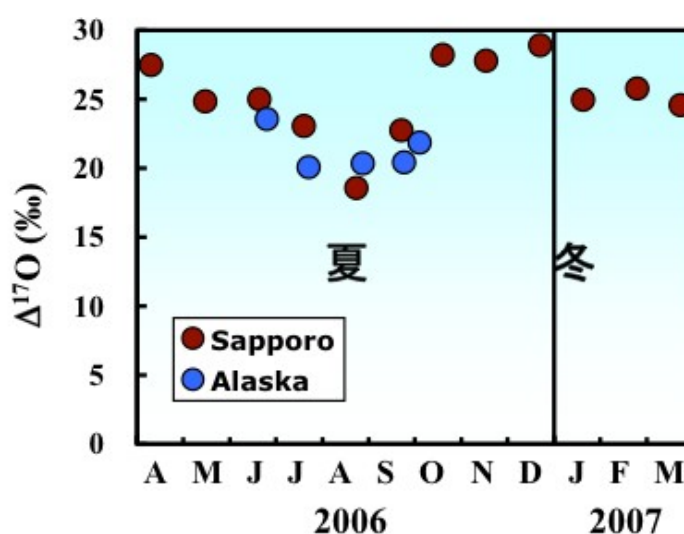


図4.1 降水(札幌・アラスカ)中の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ の時間変化

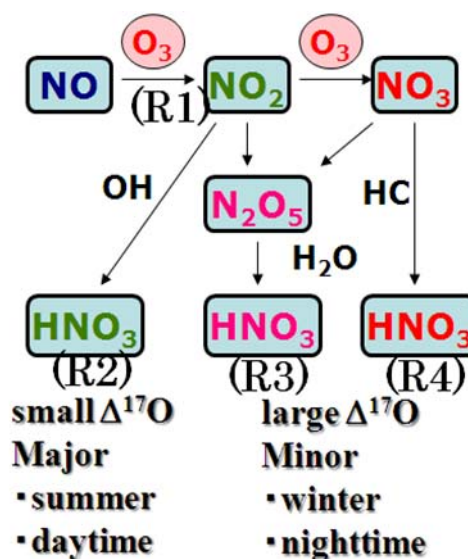


図4.2 大気中における各種NO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成光化学過程の模式図

体異常を示し、降水中に含まれる $\text{NO}_3^-$ は $\text{NO}$ と $\text{O}_3$ の光化学反応によって生成したものであることが確認された。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

(図4.1)、 $\text{NO}_3^-$ 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。全体を平均すると、平均値は+24.8%であり、その分散値(1 $\sigma$ )は±2.8%となった。つまり降水中に含まれる $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は通年で考えると+24.8 ± 2.8%の範囲内で一定とみなすことが出来ることになる。

一方時期を分けてより詳細に $\Delta^{17}\text{O}$ 値を比較すると、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(図4.1)。この $\Delta^{17}\text{O}$ 値の季節変化は、大気中で $\text{NO}_3^-$ 生成に関与する大気中の光化学反応過程の季節変化を反映していると考えられる。 $\text{NO}_3^-$ が三酸素同位体異常( $\Delta^{17}\text{O} > 0$ )を持つのは、 $\text{NO}$ から $\text{NO}_3^-$ が生成する反応過程上において、大きな三酸素同位体異常を持つ $\text{O}_3$ ( $\Delta^{17}\text{O} = +35\text{‰}^{21}$ )から $\text{O}$ 原子を受け取ることに起因しているが<sup>2)</sup>、その反応過程には図4.2に模式的に示したような3種の異なる経路がある。 $\text{O}_3$ と一度しか反応しない(R2)反応で生成される $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は+20%程度と比較的小さく、 $\text{O}_3$ と複数回反応する(R3)(R4)反応で生成される $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、+25-30%と比較的大きくなるので、反応(R2)の相対寄与率が増えるに従って $\Delta^{17}\text{O}$ 値は小さくなると考えられる。

つまり2006-2007年の札幌において $\Delta^{17}\text{O}$ 値が+20%前後の最小値を示す8月は、反応(R2)の寄与率がほぼ100%となっていること、一方でその値が+25-30%を示す10-12月には反応(R2)の寄与率がほぼゼロになっていることを示していると考えられる。理論的にも、光量を必要とする反応(R2)の進行は夏期・日中に盛んであり、一方光量をあまり必要としない反応(R3)や(R4)の進行は冬季・夜間に相対的に増加すると考えられており、本研究の結果と一致している。

このように $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が大気中の光化学反応過程を鋭敏に反映し $\text{NO}_x$ の起源にはよらないことは、人為的な汚染等によって将来大気中の光化学反応過程に何らかの変化が生ずると、これが $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値に鋭敏に反映されることを示すものである。つまり東アジア域において進行しつつある多様な揮発性分子の広域的な放出量の増大がもたらす大気光化学過程の変質は、 $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を連続的にモニタリングすることで検出することが出来る。本プロジェクトの終了にともない降水のモニタリングは終了するが、 $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値だけは可能な限り今後とも継続してモニタリングするべきであろう。

### 3) 摩周湖(湖水)

#### ① 大気 $\text{NO}_3^-$ ( $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ )の混合比について

図4.3に本研究で得られた摩周湖湖心定点における $\text{NO}_3^-$ の濃度およびその $\Delta^{17}\text{O}$ 値の鉛直分布を示した。なお図中の濃度は回収率補正前のもので、試料間の相対値は正しいが絶対値は相当程度の誤差を含む。

表面水を除くと、摩周湖水の $\text{NO}_3^-$ は+2.5 ± 0.3%程度の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示すことがわかる。1)の降水データから $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は+24 ± 2.8% (平均)と考えられるので、ここから湖水中の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は、湖水全体でおおよそ10 ± 2%と見積もられる。つまり残りの約90%近い $\text{NO}_3^-$ は湖内もしくは周辺域で再生した $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ である。調査前は湖水中の $\text{NO}_3^-$ の大部分が $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ である可能性も予想されたが、実際は大部分が $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ であり、この $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ が基本的に湖内の一次生産(光合成)のN源となっていると言える。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、湖内もしくはは

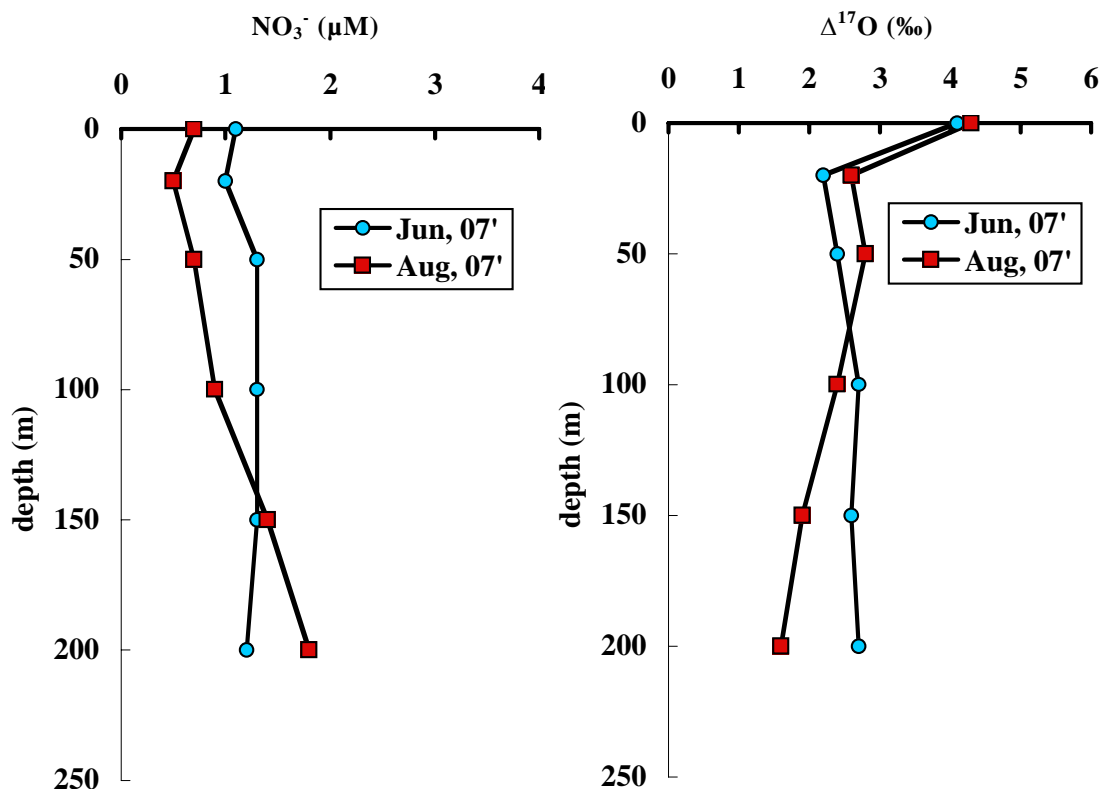


図4.3 摩周湖湖心定点におけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度（左）および<sup>17</sup>O<sub>NO<sub>3</sub>値の鉛直分布およびその時間変化（○：2007年6月、□：2007年8月）</sub>

その周辺から有機体窒素から再生されたNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>re</sub>が湖水中に供給されるフラックスは、大気からのNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>沈着フラックスの約9倍と見積もられる。つまり、湖内および周辺では大気からのNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>沈着フラックスの9倍の活発なNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の再生が進行して、湖内の一次生産を支えている。また、濃度分布から推定される湖水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の総存在量（ $3 \times 10^6$  mol）は大気から摩周湖への年間NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量 $3.7 \times 10^5$  mol/yr（EANET落石観測点における単位面積当たりの沈着フラックス<sup>14)</sup>と摩周湖の流域面積<sup>12)</sup>から推定）の8倍程度に相当することから、湖内および周辺での再生を無視した場合の湖内のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の平均滞留時間は8年となるが、先に見積もったNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>re</sub>のフラックスを考慮するとおよそ0.8年程度と見積もられる。

また、6月・8月ともに表面水だけは+4 ‰を超える大きなΔ<sup>17</sup>O値を示す。これは5月頃に起きたと考えられる春季の鉛直混合以後に湖面へのNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>供給が起これ、これが表面水のみ蓄積して解消されていないことを示す。しかし6月から8月の間にはほとんどΔ<sup>17</sup>O値変化していないことから、この湖面へのNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>供給の大部分は5月頃に起きたと考えられる春季の鉛直混合から6月の観測までの間に終息していて、それ以後はほとんど起きていないことを示している。従って降水や乾性沈着のような定常的なプロセスがこのNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>の供給過程であるとは考えにくい。非定常的なプロセス、例えば融雪水の流入のような過程が原因として挙げられる。

## ② 湖内の窒素循環

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・同位体組成ともに均一であ

る(図4.3)。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。ただし両者が同時進行している場合には、その差分しかわからない。

一方 $\Delta^{17}O$ 値を同時に用いると、同時進行の有無、および同時進行の場合にはその相対比を求めることができる。もし $NO_3^-$ の部分的な同化が起きた場合、これは質量依存同位体分別であるため、 $NO_3^-$ の $\Delta^{17}O$ 値は変化しない。しかし有機体窒素から再生が進行すると、再生する $NO_3^-_{re}$ の $\Delta^{17}O$ 値は0であるため、 $NO_3^-_{re}$ の付加分だけ低い $\Delta^{17}O$ 値を示すからである。

図4.3により6月の鉛直混合直後から8月までの2ヶ月間に表層0 - 100 mの $NO_3^-$ の濃度は約0.5  $\mu$ M減少したものの、 $\Delta^{17}O$ 値は $\pm 0.3$  ‰以内でほとんど変化していない。これは観測された約0.5  $\mu$ Mの濃度減少は、基本的には同化によることを支持するとともに、再生などの寄与はほとんど無いことを示している。一方、水深200 mの $NO_3^-$ 濃度は6月から8月までで約0.6  $\mu$ M増大したが、 $\Delta^{17}O$ 値は約1.1 ‰減少していて濃度の増大は $\Delta^{17}O=0$ の有機体窒素からの再生を示唆している。その変化量から次の式を用いて、 $NO_3^-_{re}$ の付加量を求めると、

$$\begin{array}{c} \boxed{\text{6月}\Rightarrow\text{8月に再生した}} \quad \boxed{\text{6月の時点の}} \quad \boxed{\text{8月の時点の}} \\ \boxed{NO_3^-_{re}} \quad \boxed{\text{全}NO_3^-} \quad \boxed{\text{全}NO_3^-} \\ \hline \boxed{\Delta^{17}O\text{値}} \times \boxed{X} + \boxed{2.7} \times \boxed{(1.8 - X)} = \boxed{1.6} \times \boxed{1.8} \\ \hline \boxed{\Delta^{17}O\text{値}} \quad \boxed{\text{再生量}} \quad \boxed{\Delta^{17}O\text{値}} \quad \boxed{\text{既存の量}} \quad \boxed{\Delta^{17}O\text{値}} \quad \boxed{\text{全量}} \end{array}$$

$NO_3^-_{re}$ 付加量は約0.7  $\mu$ Mであり、実測濃度の増加量(0.6  $\mu$ M)とほぼ一致している。すなわち深層では再生が主に進行しており、同化はほとんど進行しててないものと考えられる。

#### 4) 利尻島(湧水)

図4.4(a)に利尻島湧水試料中の $\Delta^{17}O_{NO_3}$ 値と $NO_3^-$ 濃度( $NO_3^-_{total}$ )の関係を示す。湧水の $NO_3^-$ 濃度は平均で約14  $\mu$ M(最小7  $\mu$ Mから最大23  $\mu$ M)となり、同島の降水中の平均的な $NO_3^-$ 濃度18  $\mu$ M<sup>14)</sup>とほぼ同レベルである。一方、 $\Delta^{17}O_{NO_3}$ 値は平均+2.3 ‰(最小+1.5 ‰から最大+3.5 ‰)となった。全試料において有意な三酸素同位体異常が見られるものの、平均値同士で比較すると摩周湖水と同程度であった。

1)の降水データから $NO_3^-_{atm}$ の $\Delta^{17}O$ 値は場所を問わず+24  $\pm$  2.8 ‰(平均)と見積もられているので、これと $\Delta^{17}O$ 値から利尻湧水中の $NO_3^-_{atm}$ 混合比は、平均9 $\pm$ 4 ‰と見積もられる。また 図4.4(a)より $NO_3^-$ 濃度が増加すると $\Delta^{17}O$ 値が減少(= $NO_3^-_{atm}$ 混合比が低下)する傾向が見える。これは各湧水試料中に含まれる $NO_3^-_{atm}$ 濃度の絶対量がほぼ一定であることを示唆する。そこで各試料について $NO_3^-_{atm}$ 濃度と $NO_3^-$ 濃度の関係を図4.4(b)に示す。各試料の $NO_3^-_{atm}$ 濃度は平均で約1.5  $\mu$ M(最小0.9  $\mu$ Mから最大2.6  $\mu$ M)となり、相互の分散の絶対値は $NO_3^-$ 濃度( $NO_3^-_{total}$ )と比較して小さくなった。つまり湧水間で $NO_3^-_{atm}$ 濃度にはほとんど差が無く、湧水間の $NO_3^-$ 濃度( $NO_3^-_{total}$ )の大小は主に有機体窒素から再生した $NO_3^-_{re}$ 混入量の大小を反映していることを示唆している。

同島では降水と湧水で $NO_3^-$ 濃度がほぼ等しいことから、同島の窒素循環系は、①同島に沈着する $NO_3^-$ は同島内の窒素リザーバーとほとんど相互作用せずにそのまま湧出している可能性、もしくは②同島内の窒素循環系が定常状態に達していて、窒素循環系内に取り込んだ $NO_3^-$ とほぼ等量の $NO_3^-$



を系外に排出している可能性、の全く異なる二つの窒素循環系のうちのいずれかである可能性が示唆されていた。今回の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の実測の結果、利尻湧水中の  $\text{NO}_3^-$  混合比は平均10%弱となったため①の可能性は考えられず、②に近いことが明らかになった。またその際の  $\text{NO}_3^-$  利用効率が平均90%強であり、さらに  $\text{NO}_3^-$  含有量は湧水を問わずほぼ一定であることが明らかになった。図4.5に模式的に示したように利尻島では大気から沈着した  $\text{NO}_3^-$  は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  $\text{NO}_3^-$  とほぼ等量の  $\text{NO}_3^-$  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と考えることが出来る。窒素循環系の解明に  $\Delta^{17}\text{O}$  指標はきわめて有効である。

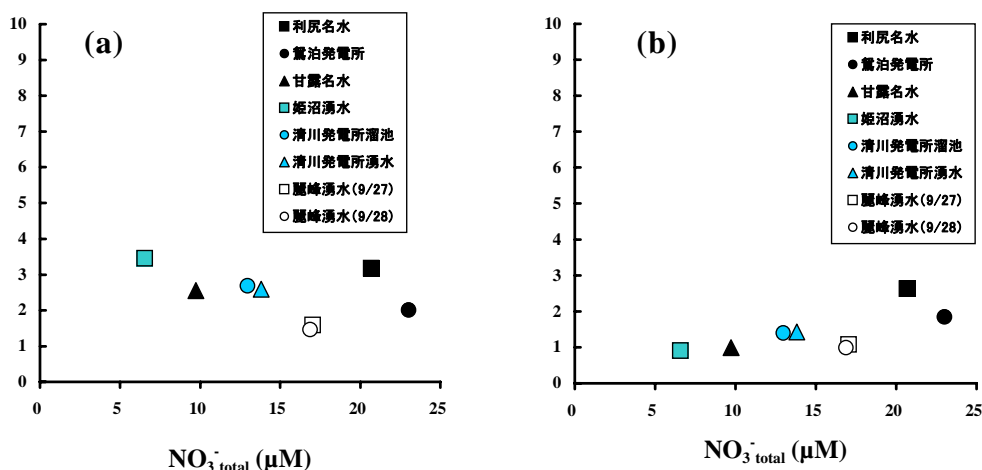


図4.4 利尻島湧水試料中の  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$  値と  $\text{NO}_3^-$  濃度の関係 (a)、および  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$  値から算出した  $\text{NO}_3^-$  濃度と  $\text{NO}_3^-$  濃度の関係 (b)

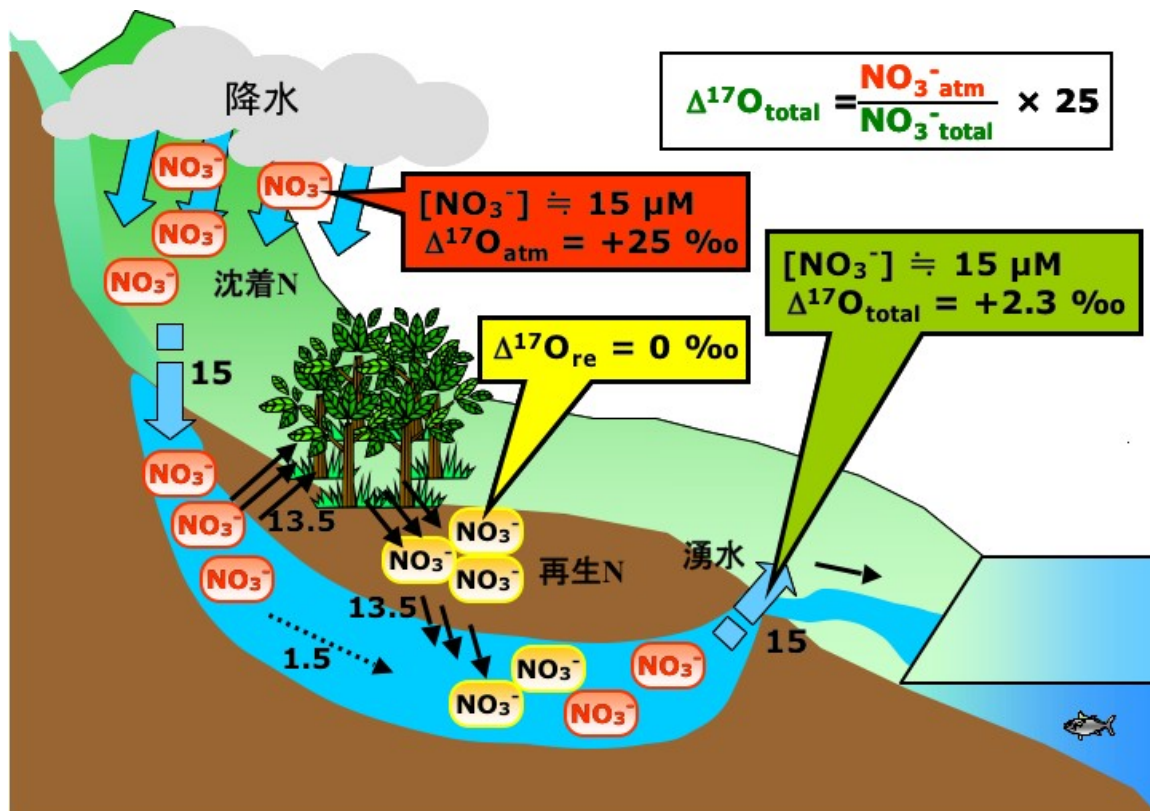


図4.5 利尻島地下水系における窒素循環模式図

## 5) 海洋

図4.6に海水中の $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成の鉛直分布(□印:西部北太平洋十勝沖、○印:オホーツク海、△印:ベーリング海)を示す。なお各鉛直分布試料の採取地点は図3.3で◎印で示した。外洋海水中の $\text{NO}_3^-$ や $\text{PO}_4^{3-}$ をはじめとする栄養塩類は、一般には表層で極小、深層で増大するいわゆる栄養塩型の濃度分布を示すことが知られているが、今回の試料もいずれもこの典型的な栄養塩型の分布となっており、表層では光合成による同化により減少し、深層で沈降する有機体窒素から再生していることがわかる。また今回の試料はいずれも表層でも $1\ \mu\text{M}$ 以上の濃度を保持しており、湧昇が盛んな西部北太平洋亜寒帯域の特徴を反映している。

以上のような濃度分布に対して、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値の方は $400\ \text{m}$ 以深で採取された試料では有意な異常が見られない( $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}=0$ )。これは深層水中の $\text{NO}_3^-$ の大部分のが沈降する有機体窒素から再生した $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ であることを示していると考えられ、海洋における $\text{NO}_3^-$ 分布に関する一般的な見解と一致する。一方、 $400\ \text{m}$ 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、また表面で最大値(+0.4から+1 ‰)を示す。また十勝沖では水深 $200\ \text{m}$ 付近にも極大が見える。これは、摩周湖水や利尻島湧水よりは小さいものの、海洋域でも表面および表層水であれば有意な $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比が見られることを示している。

そこで次に表面水中における $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値の平面分布をみる(図4.7)。カムチャッカ沖のベーリング海西部や西部北太平洋北西部では $+0.5\ \text{‰}$ 未満と小さくなる傾向は見えるもののどの海域でも表面水であれば有意な三酸素同位体異常が観測された。本研究の調査海域では表面水であれば普遍的に有意な $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合が検出できることがわかった。さらに石垣島や東京湾の沿岸水は、さらに大きな三酸素同位体異常が観測された。

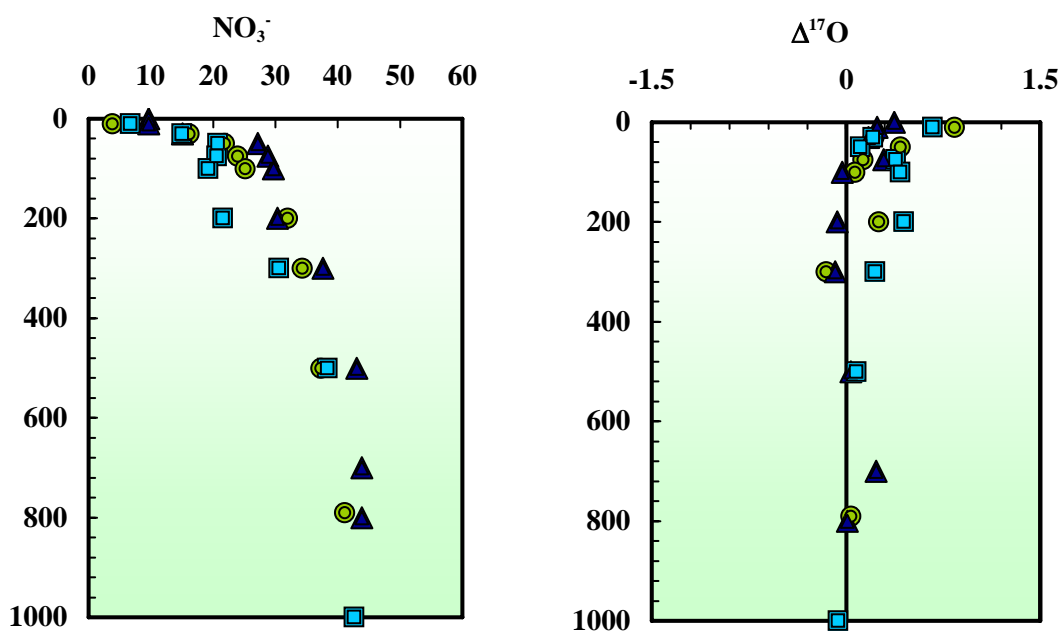


図4.6 海水中の $\text{NO}_3^-$ の $\cdot^{17}\text{O}$ 組成の鉛直分布(□印:十勝沖、○印:オホーツク海、△印:ベーリング海)

カムチャッカ沖のベーリング海西部や西部北太平洋北西部は湧昇域として知られ、場所によっては年平均で10  $\mu\text{M}$ を超える高濃度の $\text{NO}_3^-$ が観測される海域である<sup>22)</sup>。+0.5 ‰未満の比較的小さい三酸素同位体異常が観測された測点はすべて年平均 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 濃度が10  $\mu\text{M}$ を超える湧昇域内に位置しており、湧昇による深層から表面水への活発な $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ 供給が、相対的に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比を小さくしたと考えられる。一方、年平均 $\text{NO}_3^-$ 濃度10  $\mu\text{M}$ 未満の一般の外洋域では $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値は平均+0.9  $\pm$  0.3 ‰となり、これが一般的な亜寒帯域外洋における $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値と考えられる。これは $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比が4 %弱に相当する。また湧昇域内では $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比はさらに小さく、2 %以下となった。平均値同士で比較すると摩周湖水や利尻島湧水よりもさらに $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比が小さいことが明らかになったが、それでも $\Delta^{17}\text{O}$ 組成がトレーサーとして普遍的に活用可能であると結論出来る。

ここで $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値から求めた $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比が妥当かどうか、別法で求めた $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比と比較して検証してみる。有光層中で一次生産によって消費される $\text{NO}_3^-$ の平均 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は、有光層中に系外から新規に供給される $\text{NO}_3^-$ フラックスに占める $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 沈着フラックスの比に相当する。今回観測を行ったような亜寒帯外洋域の場合、深層水からの湧昇や大気からの沈着によって系外から有光層内へ供給される $\text{NO}_3^-$ フラックスはその海域の新生産量に一致することが知られているが、この新生産量は有光層内から除去される有機体窒素量としてセジメントトラップ実験や海水中の $^{234}\text{Th}$ 非平衡などを用いた観測によって見積もることが出来る。また $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 沈着フラックスの方は、モデルや近隣の陸上定点での実測からの推定に基づいておよその値を見積もることが出来る<sup>23)</sup>。従って、ある海域において新生産量とN沈着フラックスが求めれば、平均 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比を求めることが出来ることになる。

ただしこの方法で求めることが出来るのは有光層中で一次生産によって消費される $\text{NO}_3^-$ の平均 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比であり、本研究の結果 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値から求めることが出来る各水塊中の $\text{NO}_3^-$ 中の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比とは厳密には異なる。しかし湧昇域であるベーリング海西部で各層採水した点（図4.6の△印の点）では、有光層内では $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値が+0.2 $\pm$ 0.1 ‰でほぼ一定であるため、この測点であれば、こ

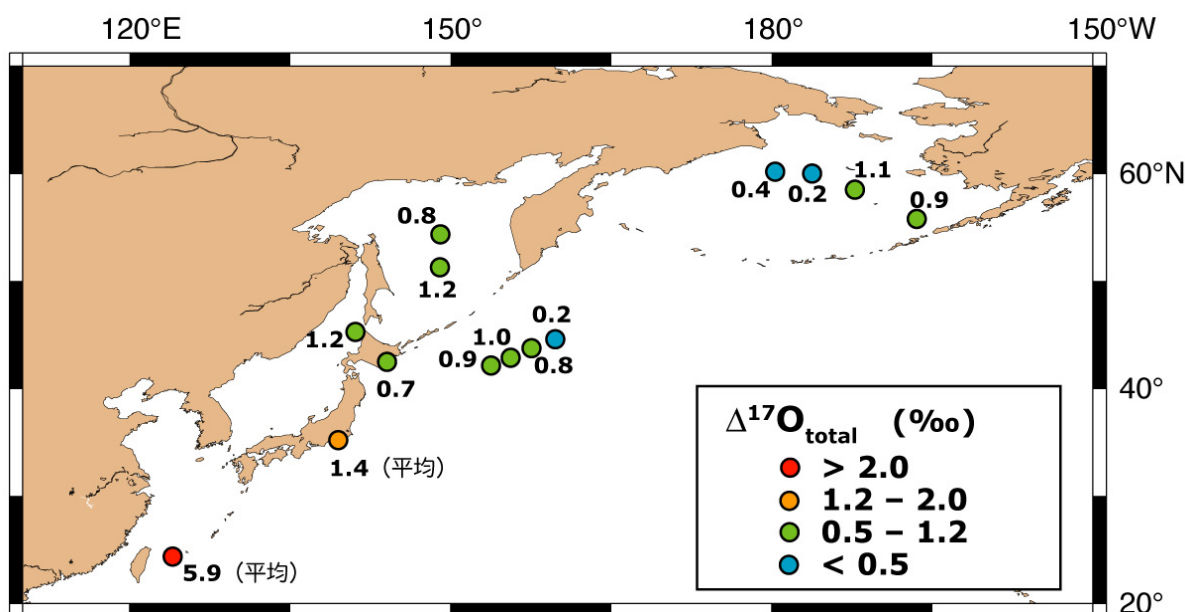


図4.7 表面海水中の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値分布

の平均値+0.2 %を有光層中で一次生産によって消費される $\text{NO}_3^-$ の平均 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値と考えると良さそうである。つまり、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値の単純な平均値から求めた $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比の平均値(0.8 ± 0.4 %)は平均 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比とみなして良いと考えられる。ベーリング海西部では、大気からの窒素沈着フラックスはおよそ80 mgN/m<sup>2</sup>/yrと見積もられており<sup>23)</sup>、また<sup>234</sup>Th非平衡から得られた新生産量を窒素に換算すると8 - 12 gN/m<sup>2</sup>/yrと見積もられているので<sup>24)</sup>、平均 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は0.8 ± 0.2 %となり、両者は完全に一致している。 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 値は $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比のトレーサーとしての信頼性は高いものと結論出来る。

一方、石垣島や東京湾の沿岸水では $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 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 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比を示すことが明らかになった。さらに東京湾では河川からの供給で $\text{NO}_3^-$ に富んだ沿岸部より $\text{NO}_3^-$ が相対的に枯渇した湾央部の方でより大きな $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比が観測される分布となった。東京湾における観測は成層化によって深層からの供給が阻害され栄養塩が枯渇した夏期に行われており、また石垣島も年間を通して表層水中に栄養塩が乏しい亜熱帯域に属している。さらに両海域とも $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の発生源である都市域に隣接している。これら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 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比が観測されたものと考えられる。

大きな $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比を示す海域とは、一次生産に対して $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ が直接的に大きな影響を与えている海域であることを示すものである。今後は栄養塩に乏しい海域や時期に測点を増やして実測データを増やすことでこれを検証していく必要があるだろう。また大きな $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 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 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比に与える影響も明確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 $\text{NO}_3^-$ および $\text{NO}_2^-$ 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 $10^{-3}$ 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 $10^{-3}$ 程度の同位体データとは比較にならない質および量の三酸素同位体データを国内外の観測研究に提供できるようになった。

$\text{NO}_3^-$ については、一般の陸水・海水試料中の $\text{NO}_3^-$ 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 $\text{NO}_3^-$ 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。 $\text{NO}_3^-$ 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)へ大きな貢献が期待出来る。さらに大気中での $\text{NO}_x$ 系の $\text{NO}_3^-$ 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。

成果は計3本の原著論文として印刷された他、計4本の原著論文が印刷中、投稿中あるいは投稿準備中で1-2年以内に発表予定である。

## (2) 地球環境政策への貢献

本研究で定量法を開発した $\text{NO}_3^-$ 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同化など $\text{NO}_3^-$ 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、 $\text{NO}_3^-$ 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. 引用文献

- (1) Naja, M., H. Akimoto, and J. Staehelin (2003) Ozone in background and photochemically aged air over central Europe: Analysis of long-term ozonesonde data from Hohenpeissenberg and Payerne. *J. Geophys. Res.*, 108 (D2), 4063, 10.1029/2002JD002477.
- (2) Michalski G., Z. Scott, M. Kabiling, and M. H. Thiemens (2003) First measurements and modeling of  $\delta^{17}\text{O}$  in atmospheric nitrate. *Geophysical Research Letters*, 30(16), doi:10.1029/2003GL017015.
- (3) Hulston, J. R. and H. G. Thode (1965) Variations in the  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ , and  $^{36}\text{S}$  contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research* 70, 3475-3484.
- (4) Thiemens, M. H. (1999) Mass-Independent isotope effect in planetary atmospheres and the early solar system. *Science* 283, 341-345.
- (5) Casciotti K. L., D. M. Sigman, M. G. Hastings, J. K. Bohlke, and A. Hilkert (2002) Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater Using the denitrifier method, 2002. *Analytical Chemistry*, 74, 4905-4912.
- (6) Cliff S. S., and M. H. Thiemens (1994) High-precision isotopic determination of the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  Ratios in nitrous oxide, *Analytical Chemistry*, 66, 2791-2793.
- (7) Tsunogai, U., N. Yoshida, J. Ishibashi and T. Gamo (2000) Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin arc: Implications for microbial methane oxidation in ocean and applications to heat flux estimation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2439-2452.
- (8) Sasakawa, M., U. Tsunogai, S. Kameyama, F. Nakagawa, Y. Nojiri, A. Tsuda (2008) Carbon isotopic characterization for the origin of excess methane in subsurface

- seawater. *Journal of Geophysical Research*, 113, C03012, doi: 10.1029/2007JC004217.
- (9) Tsunogai, U., F. Nakagawa, D.D. Komatsu, and T. Gamo (2002) Stable carbon and oxygen isotopic analysis of atmospheric carbon monoxide using CF-IRMS by isotope-ratio monitoring of CO. *Analytical Chemistry*, 74, 5695-5700.
- (10) Kawagucci, S., U. Tsunogai, S. Kudo, F. Nakagawa, H. Honda, S. Aoki, T. Nakazawa and T. Gamo (2005) An analytical system for determining  $\delta^{17}\text{O}$  in  $\text{CO}_2$  using continuous flow-isotope ratio MS. *Analytical Chemistry* 77, 4509-4514.
- (11) Kawagucci, S., U. Tsunogai, S. Kudo, F. Nakagawa, H. Honda, S. Aoki, T. Nakazawa, M. Tsutsumi, and T. Gamo, Long-term observation of mass-independent oxygen isotope anomaly in stratospheric  $\text{CO}_2$ . *Atmos. Chem. Phys.*, in press.
- (12) 国立環境研究所地球環境研究センター、北見工業大学、北海道環境科学研究センター編 (2004) 「GEMS/Water 摩周湖モニタリングデータブック」、国立環境研究所地球環境研究センター報告書 (CGER-M016-2004; ISSN1341-4356) .
- (13) 島野安雄、永井 茂 (1992) 「日本水紀行 (1) 総説および北海道の名水」、地質ニュース No.455, p.22-30.
- (14) 東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (2007) 「東アジア酸性雨データ報告書 2006」 ([http://www.eanet.cc/jpn/docea\\_f.html](http://www.eanet.cc/jpn/docea_f.html))
- (15) Paerl, H. W. (1995) Coastal eutrophication in relation to atmospheric nitrogen deposition: Current perspectives. *Ophelia* 41: 237-259.
- (16) Tsunogai, U., T. Kido, A. Hirota, S.B. Ohkubo, D.D. Komatsu, F. Nakagawa (2008) Sensitive determinations of stable nitrogen isotopic composition of organic nitrogen through chemical conversion to  $\text{N}_2\text{O}$ . *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22: 345-354.
- (17) McIlvin M. R. and M. A. Altabet (2005) Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater, *Analytical Chemistry*, 77, 5589-5595.
- (18) Margeson J. H., J. C. Suggs, M. R. Midgett (1980) Reduction of nitrate to nitrite with Cadmium, *Analytical Chemistry*, 52, 1955-1957.
- (19) Komatsu, D.D., T. Ishimura, F. Nakagawa, and U. Tsunogai (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. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22, 1587-1596.
- (20) Johnston, J. C., and M. H. Thieme, 1997, The isotopic composition of tropospheric ozone: *Journal of Geophysical Research*, 102, p. 25395-25404.
- (21) Kaiser J., M. G. Hastings, B. Z. Houlton, T. Rockmann, D. M. Sigman (2007) Triple Oxygen Isotope Analysis of Nitrate Using the Denitrifier Method and Thermal Decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ , *Analytical Chemistry*, 79(2), 599-607.
- (22) Garcia, H. E., R. A. Locarnini, T. P. Boyer, and J. I. Antonov (2006) World Ocean Atlas 2005, Volume 4: Nutrients (phosphate, nitrate, silicate). S. Levitus, Ed. NOAA Atlas NESDIS 64, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 396 pp.
- (23) Krishnamurthy, A., J. K. Moore, C. S. Zender, and C. Luo (2007) Effects of

atmospheric inorganic nitrogen deposition on ocean biogeochemistry, *Journal of Geophysical Research*, 112, doi:10.1029/2006JG000334.

- (24) Chen, M., Y. Huang, P. Cai, and L. Guo, 2003, Particulate Organic Carbon Export Fluxes in the Canada Basin and Bering Sea as Derived from  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  Disequilibria, *Arctic*, 56, 32- 44.

## 7. 国際共同研究等の状況

本研究の海洋域での観測・試料採取は、海洋と大気境界を中心とした地球規模の海洋生物活動も含む現象を対象として化学、物理、生物分野などとの共同研究を目指して地球圏-生物圏国際協同研究計画 (IGBP) 第2期のコアプロジェクトとして発足した海洋・大気間の物質相互作用計画 (SOLAS: Surface Ocean-Lower Atmosphere Study) の一環として行われたもので、同プロジェクトの研究推進にも中心的な課題として貢献した。現在同計画では船舶観測を中心に、太平洋の特徴ある海域で国際共同観測研究計画を実行しており、世界中の研究者、とくに環太平洋諸国の SOLAS研究者 (オーストラリア、カナダ、中国、韓国、タイ、ニュージーランド、米国) と交流し、太平洋を中心とした国際共同研究を進めており、大気を経由した自然起源物質や人為起源物質による攪乱を受けている現在の海洋・大気間の物質循環を中心とした地球環境科学の新しい分野としての確立を目指している。

## 8. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文 (査読あり)>

- 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  $\text{N}_2\text{O}$ ."
- 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  $\text{CO}_2$ . "

<査読付論文に準ずる成果発表>

該当せず

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 角皆 潤 (2007) 同位体比測定. 日本化学会編, 実験化学講座 (第5版) 20-2「環境化学」. 丸善株式会社, 256-265.
- 2) 角皆 潤 (2008) 第11章 炭素循環と環境変化. 沢田健・綿貫豊・柄内新・馬渡峻輔編「地球の変動と生物進化」. 北海道大学出版, 239-257.

(2) 口頭発表 (学会)

- 1) 中川書子、大久保智、小松大祐、石村豊穂、廣田明成、木戸唯介、川口慎介、角皆潤：日本地球化学会第53回年会（2006）  
「三酸素同位体組成を指標に用いた環境水中の硝酸の起源解明」
- 2) 角皆潤、木戸唯介、廣田明成、大久保智、小松大祐、中川書子：日本地球化学会第53回年会（2006）  
「有機態窒素の高感度安定同位体組成定量法開発と窒素固定速度定量への応用」
- 3) 小松大祐、大久保智、石村豊穂、中川書子、角皆潤：2006年度質量分析学会同位体比部会（2006）  
「連続フロー型質量分析計を用いた硝酸の $^{17}\text{O}$ 定量法開発」
- 4) 角皆潤、木戸唯介、廣田明成、大久保智、小松大祐、中川書子：2006年度質量分析学会同位体比部会（2006）  
「有機態窒素の高感度安定同位体組成定量法開発と窒素固定速度定量への応用」
- 5) 大久保智、小松大祐、石村豊穂、中川書子、角皆潤：2006年度質量分析学会同位体比部会（2006）  
「硝酸塩中の三酸素同位体組成定量法の開発とその応用」
- 6) Tsunogai, U., Kido, T., Hirota, A., Ohkubo, S., Komatsu, D D, Nakagawa, F. : AGU 2006 Fall Meeting, San Francisco, 2006.  
“Chemical Conversion of PON to Nitrous Oxide for Nitrogen Isotopic Analysis : High-Sensitivity Tracer Assay for Nitrogen Fixation “
- 7) Komatsu, D.D., Ohkubo, S., Ishimura, T., Nakagawa, F., Tsunogai, U. : AGU 2006 Fall Meeting, San Francisco, 2006.  
“Determination of triple oxygen isotopic compositions of nitrate by using continuous-flow isotope ratio MS “
- 8) Kameyama, S., Nakagawa, F, Sasakawa, M., Sasakawa, M., Yamaguchi, J., Komatsu, D D, Ijiri, A., Tsunogai, U., Horiguchi, T., Kawamura, H., Tsuda, A. : AGU 2006 Fall Meeting, San Francisco, 2006.  
“Responses of dissolved trace gases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , NMHCs,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) to phytoplankton bloom during in situ iron enrichment (SEEDII) in the western subarctic Pacific “
- 9) 廣田明成、井尻 暁、小松大祐、大久保智、中川書子、角皆 潤：第10回みらいシンポジウム（ブルーアース'07）（2007）  
「溶存亜酸化窒素を指標に用いたベーリング海およびチュクチ海域における脱窒の定量化」



- 10) Tsunogai, U., D.D. Komatsu, S. Ohkubo, T. Ishimura, and F. Nakagawa: SOLAS Open Science Conference, Xiamen, China, 2007  
 “Determination of the triple oxygen isotopic compositions of nitrate in ocean “
- 11) 小松大祐・大久保智・石村豊穂・中川書子・角皆潤：日本地球化学会第54回年会（2007）  
 「大気由来硝酸の指標：三酸素同位体組成とその応用」
- 12) 廣田明成・井尻暁・小松大祐・大久保悟・中川書子・角皆潤：日本地球化学会第54回年会（2007）  
 「ベーリング海、およびチュクチ海周辺海域における海水中の亜酸化窒素の濃集と脱窒反応」
- 13) 代田里子・小松大祐・大久保智・廣田明成・今野祐多・木戸唯介・中川書子・角皆潤・金龍元：日本地球化学会第54回年会（2007）  
 「三酸素同位体指標を用いた陸水中の窒素循環解析」
- 14) 角皆潤・小松大祐・大久保智・石村豊穂・廣田明成・代田里子・中川書子：2007年度日本海洋学会秋季大会（2007）  
 「海水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>における三酸素同位体組成異常の発見とトレーサーとしての利用の可能性」
- 15) 木戸唯介・角皆潤・小松大祐・大久保智・廣田明成・今野祐多・中川書子：2007年度日本海洋学会秋季大会（2007）  
 「有機体窒素の高感度窒素同位体組成定量法の開発と窒素固定速度定量への応用」
- 16) 角皆潤・中川書子・小松大祐・古用啓介・石村豊穂・木戸唯介・今野祐多・亀山宗彦・谷本浩志・猪俣敏：2007年度日本海洋学会秋季大会シンポジウム「太平洋亜熱帯海域の大気組成と海洋起源物質—島嶼大気定点観測と海洋観測との節点を探る—」（2007）  
 「亜熱帯海域における生物起源ガスの分布と同位体組成」
- 17) Tsunogai, U., D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, T. Ishimura, S. Daita and F. Nakagawa: 21st Century COE International Symposium on The Origin and Evolution of Natural Diversity, Hokkaido University, 2007.  
 “Determination on the Triple Oxygen isotopic Compositions of Nitrate in Ocean “
- 18) Komatsu, D.D., S.B. Ohkubo, T. Ishimura, F. Nakagawa and U. Tsunogai: 21st Century COE International Symposium on The Origin and Evolution of Natural Diversity, Hokkaido University, 2007.  
 “Determination of triple oxygen isotopic compositions of nitrate by using continuous-flow isotope ratio MS “
- 19) 小松大祐・大久保智・石村豊穂・中川書子・角皆潤：2007年度日本質量分析学会同位体比部会（2007）  
 「三酸素同位体指標（ $\cdot^{17}\text{O}$ ,  $\cdot^{18}\text{O}$ ）を用いた大気中一酸化二窒素の起源推定」
- 20) 杉野修三・中川書子・角皆潤：2007年度質量分析学会同位体比部会（2007）  
 「アンモニア態窒素安定同位体組成の定量法の開発」
- 21) 木戸唯介・角皆潤・小松大祐・大久保智・廣田明成・今野祐多・中川書子：2007年度質量分析学会同位体比部会（2007）  
 「有機体窒素安定同位体組成定量の高感度化：N<sub>2</sub>OのNO<sup>+</sup>フラグメントを用いたNO<sub>2</sub><sup>-</sup>由来窒素の選択定量」
- 22) 代田里子・小松大祐・大久保智・廣田明成・今野祐多・木戸唯介・中川書子・角皆潤・金龍

- 元・野口泉：2007年度日本質量分析学会同位体比部会（2007）  
「三酸素同位体指標を用いた窒素循環解析」
- 23) 小松大祐・大久保智・石村豊穂・中川書子・角皆潤：W-PASS第2回特定領域研究「大気海洋物質循環」全体会議（2007）  
「大気由来硝酸の指標：三酸素同位体組成とその応用」
- 24) 角皆潤・中川書子・谷本浩志・猪俣敏：W-PASS第2回特定領域研究「大気海洋物質循環」全体会議（2007）  
「海洋表層における生物起源微量気体の生成・分解過程とその気候変化への応答」
- 25) 木戸唯介・角皆潤・小松大祐・大久保智・廣田明成・今野祐多・中川書子：W-PASS第2回特定領域研究「大気海洋物質循環」全体会議（2007）  
「有機体窒素の高感度窒素同位体組成定量法の開発と窒素固定速度定量への応用」
- 26) 角皆潤、小松大祐、大久保智、石村豊穂、廣田明成、代田里子、中川書子：第13回大気化学討論会（2007）  
「硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた沈着後の $\text{NO}_x$ の環境動態解析」
- 27) 代田里子・小松大祐・大久保智・中川書子・角皆潤・野口泉・金龍元：第13回大気化学討論会（2007）  
「降水に含まれる硝酸イオンの三酸素同位体組成を指標に用いた $\text{NO}_x$ の光化学反応過程解析」
- 28) Hirota, A., A. Ijiri, D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, F. Nakagawa, U. Tsunogai : AGU 2007 Fall Meeting, San Francisco, 2007.  
“Enrichment of nitrous oxide in water column of Bering sea and Chukchi sea”

### （3）出願特許

特に記載すべき事項はない。

### （4）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

- 1) 日本地球化学会第53回年会課題講演「環境地球化学の新技术・新指標（コンビーナー代表：角皆潤）」（2006年9月13日、日本大学文理学部）
- 2) 日本地球惑星科学連合2008年大会特別セッション「非質量依存同位体効果：新しい同位体地球化学に向けて（コンビーナー代表：角皆潤）」（2008年5月27日、幕張メッセ国際会議場）

### （5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

### （6）その他

特に記載すべき事項はない。