

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19740333  
 研究課題名（和文） 窒素・三酸素同位体組成を用いた日本国内および周辺域の水環境中の硝酸の起源解明

研究課題名（英文） Tracing atmospheric nitrate in natural waters using the triple oxygen and nitrogen isotopic compositions as tracers

## 研究代表者

中川 書子 (NAKAGAWA FUMIKO)  
 北海道大学・大学院理学研究院・助教  
 研究者番号：70360899

研究成果の概要（和文）：新しく開発された「硝酸の高感度窒素・三酸素同位体定量法」を使って、日本国内の陸水（降水、地下水、湖水）および周辺海洋域における水環境中の硝酸について、その窒素・三酸素同位体組成を実測し、硝酸の起源および挙動の解析を行った。

研究成果の概要（英文）：We have analyzed the triple oxygen and nitrogen isotopic compositions of nitrate in natural waters, such as precipitation (wet deposit), groundwater, lake water, and seawater, using our newly-developed method and determined the source of nitrate in natural waters.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	0	0	0
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	300,000	3,700,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：硝酸・三酸素同位体組成・窒素同位体組成・水環境・大気沈着

## 1. 研究開始当初の背景

窒素はタンパク質を作っているアミノ酸の構成元素であり、生命活動に必要不可欠な「栄養素」である。水環境（特に海水）中の一次生産者である植物プランクトンにとって最も不足しがちなのはこの窒素（主に硝酸態窒素）であるため、硝酸（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）の供給量が水中の一次生産量（光合成量→二酸化炭素吸収量）を決めていることが多い。そのため水環境における窒素循環を定量的に把握す

ることは地球温暖化といったグローバルな環境対策を検討する上で重要である。また、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<sub>x</sub>）放出量が飛躍的に増大し、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NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量を増大させて大気や水環境を悪化させたり、さらにそれが生物相の変化を引き起こしたりする可能性が危惧されている。このようなリージョナルな環境問題を考える上でも、水環境中

の窒素（特に  $\text{NO}_3^-$ ）循環を定量的に把握することは重要である。

## 2. 研究の目的

一般の水環境中に存在する  $\text{NO}_3^-$  には、大気由来の他に、海洋や陸水深層における再生由来、河川等からの流入由来のものがある。それらは水環境において微生物によって分解されたり植物プランクトンによって吸収されたりするため挙動が複雑である。そのため、各起源からの  $\text{NO}_3^-$  供給量を濃度定量のみから見積もることは容易では無い。仮に特定の水環境中で  $\text{NO}_3^-$  濃度の増加が観測された場合でも、その原因を大気沈着の増大と断定することは難しい。

$\text{NO}_3^-$  には2つの窒素同位体 ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) と3つの酸素同位体 ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) が存在し、その相対組成は硝酸の起源を反映して特徴的に変動することが明らかになりつつある。特に、大気由来の  $\text{NO}_3^-$  は3種の酸素同位体の相対組成 ( $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ ) が  $+20 \sim +30 \text{ ‰}$  と他の  $\text{NO}_3^-$  ( $\Delta^{17}\text{O} = 0 \text{ ‰}$ ) とは大きく異なる特徴的な値を持っており、 $\Delta^{17}\text{O}$  は大気由来の  $\text{NO}_3^-$  の指標として非常に有用である。しかし従来用いられてきた  $\text{NO}_3^-$  中の  $\text{O}$  原子の  $\text{O}_2$  化を基本とする  $\Delta^{17}\text{O}$  定量法では感度が低く、フィールド試料への応用が難しいため、 $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  が持つ貴重な情報を利用することが出来ていないのが現状である。

本申請研究では、申請者らが開発した「硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) の高感度窒素・三酸素同位体定量法」を使って、実際に日本国内の陸水および周辺海洋域における水環境中の硝酸について、その窒素・三酸素同位体組成 ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) を実測し、その他の物理・化学データと合わせて硝酸の起源および挙動の解析を行う。まずは  $\Delta^{17}\text{O}$  組成より大気由来の硝酸が個々の水環境中に占める割合を定量化し、東アジア諸国からの窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の影響を評価することを第一目標とする。続いて、 $\delta^{15}\text{N}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  組成から各水環境における硝酸の起源や挙動の解析を試みる（第二目標）。さらに、微試料で有機態窒素（PON および DON）の  $\delta^{15}\text{N}$  組成を定量する方法を確立させ、各水環境における窒素循環の解明を試みる（第三目標）。

## 3. 研究の方法

### (1) 硝酸の高感度窒素・三酸素同位体分析手法の実用化

$\text{NO}_3^-$  の高感度窒素・三酸素同位体分析システム ( $\text{NO}_3^-$  の  $\text{N}_2\text{O}$  化および  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  定量) の一部を自動化することにより、誰もが手軽に利用できる分析システムの構築を行い、定量精度の個人差を無くす。

### (2) 有機態窒素（PON および DON）の高感度窒素同位体分析法の確立

$\text{NO}_3^-$  の高感度分析システムを応用することによって、有機態窒素の高感度窒素同位体分析法を確立する。

### (3) 日本国内の陸水調査

日本国内の陸水試料を採取し、硝酸および亜硝酸の窒素・三酸素同位体組成および有機態窒素の窒素同位体組成を定量する。物理データ・化学データと合わせて、季節ごとの各湖における硝酸の起源および挙動解析を行う。

### (4) 海洋調査

北海道大学、北海道区又は東北区水産研究所、海洋研究開発機構の観測船を利用して、日本周辺域（日本海、太平洋、オホーツク海）の海洋観測（CTD 観測と採水）を行う。また、比較として遠洋域（太平洋、ベーリング海）の海洋観測も行う。海水試料を深さ方向に採取し、硝酸および亜硝酸の窒素・三酸素同位体組成および有機態窒素の窒素同位体組成を定量する。物理データ・化学データと合わせて解析を行い、日本周辺海域における東アジア諸国からの大気への窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 放出量の影響評価を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 硝酸の高感度窒素・三酸素同位体分析手法の実用化

硝酸の一酸化二窒素化ラインおよび一酸化二窒素の同位体定量ラインを作成し、試料量および反応試薬そして反応時間を統一することによって測定精度を上げ、硝酸の窒素・三酸素同位体分析手法の実用化・効率化を図ることに成功した。また、亜硝酸や一酸化二窒素の窒素・三酸素同位体分析にも成功した。この成果は論文に纏められ、国際誌にて公表済みである（論文1, 4参照）。

### (2) 有機態窒素（PON および DON）の高感度窒素同位体分析法の確立

硝酸の分析システムを応用することによって、溶存有機物の高感度窒素同位体分析法の確立を行った。試料に酸化剤を加え、オートクレーブに入れて高温（ $120^\circ\text{C}$ ）下で溶存有機物を硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) に変換し、硝酸分析システムを導入することにより、有機物の  $\delta^{15}\text{N}$  組成を高感度で定量することに成功した。新手法を用いて  $0.3\text{ ‰}$  以下の精度で定量するために必要な有機態窒素量は約  $50\text{ nmol/L}$  であり、従来法に比べて PON については1桁以上、DON については3桁以上感度を向上させることに

成功した。この成果は論文に纏められ、国際誌にて公表済みである（論文5参照）。

### (3) 日本国内の陸水調査

#### a) 摩周湖調査

定期水質調査の行われている日本国内の代表的な湖である摩周湖にて湖水の各層試料数回を行い、硝酸の窒素・三酸素同位体組成および有機態窒素の窒素同位体組成の定量を行った。摩周湖における大気からの沈着に由来する硝酸が全溶存硝酸に占める割合は15%程度であると見積もられた。この成果の一部は学会発表で世に報告されており、現在、論文執筆中である。

#### b) 利尻島調査

利尻島において、降水、地下水、湖水試料を採取し、硝酸の窒素・三酸素同位体組成の定量を行った。その結果、利尻島の地下水中の硝酸は大気からの沈着に由来する硝酸の割合が7.4%と見積もられ、また、それらの大部分は同島の陸上森林生態系によって吸収・分解されていることが明らかになった。この成果は論文に纏められ、国際誌にて公表済みである（論文2参照）。

### (4) 海洋調査

海洋研究開発機構の観測船を利用して、日本近海域で表層海水試料を広域的に採取し、硝酸の窒素・三酸素同位体組成の定量を行った。その結果、大気からの沈着に由来する硝酸が全溶存硝酸に占める割合が、オホーツク海表面水では7.5%程度、ベーリング海表面水では5%程度であることが分かった。この成果の一部は論文に纏められ、国際誌にて公表済みである（論文3参照）。主要内容は国際学会で報告され（学会発表1参照）、また、国内学会でも数多く報告され、現在、論文執筆中である。

### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計6件）

(1) Hirota, A., U. Tsunogai, D. D. Komatsu, and F. Nakagawa, Simultaneous determination of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CH}_4$  in nanomolar quantities from a single water sample. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 査読有, 24, 1085-1092. (2010)

(2) Tsunogai, U., D.D. Komatsu, S. Daita, G.A. Kazemi, F. Nakagawa, I. Noguchi, and J. Zhang,

Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem in eastern Asia using  $\Delta^{17}\text{O}$ . *Atmospheric Chemistry and Physics*, 査読有, 10, 1809-1820. (2010)

(3) Hirota, A., A. Ijiri, D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, F. Nakagawa, and U. Tsunogai, Enrichment of nitrous oxide in a water column in the Bering and Chukchi Sea area. *Mar. Chem.*, 査読有, 116, 47-53 (2010).

(4) Komatsu, D.D., T. Ishimura, F. Nakagawa, and U. Tsunogai, 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.*, 査読有, 22, 1587-1596. (2008)

(5) Tsunogai, U., T. Kido, A. Hirota, S.B. Ohkubo, D.D. Komatsu, and F. Nakagawa, Sensitive determinations of stable nitrogen isotopic composition of organic nitrogen through chemical conversion to  $\text{N}_2\text{O}$ . *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 査読有, 22, 345-354. (2008)

(6) 角皆潤・小松大祐・代田里子・中川書子・野口泉・張勁「三酸素同位体組成を指標に用いた大気沈着窒素－森林生態系間相互作用の定量的評価法」*低温科学*, 査読無, 第68巻, 107-120 (2010)

〔学会発表〕（計17件）

(1) D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, S. Daita, F. Nakagawa, U. Tsunogai, Tracing atmospheric nitrate in surface ocean using the triple oxygen isotopic compositions as tracers, SOLAS Open Science Conference 2009, Barcelona, Spain, 2009年11月16-19日

(2) 角皆潤・代田里子・小松大祐・中川書子「陸域生態系における大気沈着窒素の浄化効率：市販のミネラル・ウォーターを用いた評価」2009年度日本地球化学会第56回年会、広島大学、2009年9月16日

(3) 小松大祐, 大久保智, 今野祐多, 代田里子, 中川書子, 角皆潤「海洋表層水中の硝酸にみつけた大気沈着硝酸の痕跡とその分布」2009年度日本地球化学会第56回年会、広島大学、2009年9月16日

(4) 角皆潤・小松大祐・代田里子・桑原潤・中川書子「硝酸イオンの三酸素同位体組成定量法開発とこれをトレーサーに用いた大気沈着窒素の挙動解析」日本分析化学会第58年会、北海道大学、2009年9月26日

(5) 角皆潤・小松大祐・代田里子・今野祐多・桑原潤・中川書子・亀山宗彦・猪俣敏・谷本浩志「亜熱帯域の大気-海洋相互作用」東京大学海洋研究所共同利用シンポジウム「亜熱帯海洋学の最前線」、東京大学農学部、12月11-12日。

(6) 角皆潤・小松大祐・代田里子・中川書子・張勁「森林生態系における沈着窒素の利用効率」(1F16)日本地球化学会第55回年会、東京大学教養学部、2008年9月17-21日。

(7) 小松大祐、大久保智、石村豊穂、中川書子、角皆潤 (2008) 「大気由来硝酸の指標：三酸素同位体組成とその応用」2008年度日本質量分析学会同位体比部会、愛知県民の森、2008年11月5-7日。

(8) 角皆潤、小松大祐、大久保智、石村豊穂、広田明成、代田里子、中川書子(2008)「海水中の溶存硝酸イオンにおける三酸素同位体組成異常の発見とこれを指標に用いた海洋窒素循環解析」(C203-017)日本地球惑星科学連合 2008年大会、幕張メッセ国際会議場、2008年5月25-30日。

(9) 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「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NO<sub>x</sub>の光化学反応過程解析」第13回大気化学討論会、P-58、名古屋大学東山キャンパス野依記念学術交流館、2007年11月27-29日。

(10) 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「硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた沈着後のNO<sub>x</sub>の環境動態解析」第13回大気化学討論会、K-30、名古屋大学東山キャンパス野依記念学術交流館、2007年11月27-29日。

(11) Komatsu, D.D., S.B. Ohkubo, T. Ishimura, F. Nakagawa and U. Tsunogai, Determination of triple oxygen isotopic compositions of nitrate by using continuous-flow isotope ratio MS. 21st Century COE International Symposium on The Origin and Evolution of Natural Diversity, Hokkaido University, October 1-5, 2007.

(12) Tsunogai, U., D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, T. Ishimura, S. Daita and F. Nakagawa, Determination on the Triple Oxygen isotopic Compositions of Nitrate in Ocean. 21st Century COE International Symposium on The Origin and Evolution of Natural Diversity, Hokkaido University, October 1-5, 2007.

(13) 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「海水中のNO<sub>3</sub>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」2007年度日本海洋学会秋季大会、琉球大学工学部、2007年9月25-28日。

(14) 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「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」2007年度日本海洋学会秋季大会、琉球大学工学部、2007年9月25-28日。

(15) 小松大祐・大久保智・石村豊穂・中川書子・角皆潤「大気由来硝酸の指標：三酸素同位体組成とその応用」日本地球化学会第54回年会、岡山大学、2007年9月19-21日。

(16) 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「三酸素同位体指標を用いた陸水中の窒素循環解析」日本地球化学会第54回年会、岡山大学、2007年9月19-21日。

(17) 小松大祐・大久保智・石村豊穂・中川書子・角皆潤「三酸素同位体指標( $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ )を用いた大気中一酸化二窒素の起源推定」日本地球惑星科学連合 2007年大会、幕張メッセ国際会議場、2007年5月19-24日。

〔その他〕

ホームページ等

<http://marchem.ep.sci.hokudai.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中川 書子 (NAKAGAWA FUMIKO)

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：70360899

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし