

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310003

研究課題名(和文) 硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた大気から沈着した窒素の環境動態解析

研究課題名(英文) Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto the ecosystem using the triple oxygen isotopes as tracers

研究代表者

角皆 潤 (TSUNOGAI URUMU)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：50313367

研究成果の概要(和文)：

本研究では、東アジア域では初となる一般水環境試料中に含まれる NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成定量を実現し、その NO_3^- 中に含まれる大気由来の NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$)の混合比のトレーサーとしての $\Delta^{17}\text{O}$ 組成の信頼性を検証するとともに、その有用性を実証することを目的としている。特に、全 NO_3^- 中に占める $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は、定常状態下では、総 NO_3^- 供給速度に対する大気からの $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 沈着速度の相対比に等しいので、これを活用する。まず北海道の利尻島において、長期に渡って湿性沈着試料を集めて $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成の連続観測を成功させ、その年平均値($\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$)を見積もった。次に同島の森林域から流出する地下水試料中の NO_3^- について、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量を実現し、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ との比較から、大気から沈着した窒素が森林生態系によって浄化される過程を定量的に評価した。さらに摩周湖の湖水中に溶存する NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成の分布を定量し、大気から貧栄養の水環境下に沈着した $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の挙動を定量化した。

研究成果の概要(英文)：

The stable isotopic compositions of nitrate in precipitation (wet deposition) and groundwater (spring, lake, and stream water) were determined for the island of Rishiri, Japan, so as to use the ^{17}O anomalies ($\Delta^{17}\text{O}$) to trace the fate of atmospheric nitrate that had deposited onto the island ecosystem, which is a representative background forest ecosystem for eastern Asia. The deposited nitrate had large ^{17}O anomalies with $\Delta^{17}\text{O}$ values with +26.2 ‰ being the annual average. On the other hand, nitrate in groundwater had small $\Delta^{17}\text{O}$ values ranging from +0.9‰ to 3.2‰, which corresponds to an average mixing ratio of atmospheric nitrate to total nitrate of 7%. Thus, we estimated that the direct drainage accounts for $10.5 \pm 5.2\%$ of atmospheric nitrate that has deposited on the island and that the residual portion has undergone biological processing before being exported from the forest ecosystem. The stable isotopic compositions of nitrate were determined in the oligotrophic water column of Lake Mashu, Japan, as well. These data were then used to quantify the geochemical dynamics of nitrate in the lake, by using the deposition rate of the atmospheric nitrate onto the entire catchment area of the lake.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2009年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：環境動態解析

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：一次生産、三酸素同位体、大気化学、栄養塩、水環境、窒素沈着、陸水学

1. 研究開始当初の背景

近年大気中への人為的固定態窒素(NO_x)

など)の放出量が増大している。特に東アジア域では急速な工業化と自動車の普及を背景に、放出量の増大が顕著である。大気中に放出された NO_x の大部分は NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$)となり、陸上に再沈着するため、これが森林などの陸上生態系に変化を与える可能性があり、森林の衰退、地下水水質の劣化、水環境の富栄養化、生物相の変化、といった多様な環境問題に直結する可能性が指摘されている。

しかしながら、大気から沈着した $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の生態系内における挙動や、正相関すると言われている $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 負荷量と水環境中の NO_3^- 量の関係の制御因子などは、未だに明らかにはなっていない。というのも、水環境中における $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の挙動は複雑で、例えば、①硝化反応(有機体窒素からの NO_3^- 生成反応)由来の NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{re}}$)の寄与による希釈、②植物や微生物による取り込み(同化)による減少、③脱窒反応(還元反応)の進行による分解、といった複数の過程を経てその存在量が増減するためである。

これを解決する方法の一つとして、水環境中の NO_3^- の酸素の安定同位体組成が利用されてきた。これは大気由来の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ は、硝化反応に由来する $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ と比較すると、高い $\delta^{18}\text{O}$ 値で一般に特徴づけられるためである(e.g. Durka et al., 1994)。従って NO_3^- の $\delta^{18}\text{O}$ 値を定量することで、その NO_3^- 中に含まれる $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の混合比が定量出来る。

しかしながら、 $\delta^{18}\text{O}$ 値を $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比の指標に活用するには制約がある。端成分である $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ にしても、また $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ にしても、自然界の多数の支配要因を反映してある程度端成分組成に広がりを持っている。従って $\delta^{18}\text{O}$ 値を指標に混合比を見積もる場合、相当程度の誤差が付随する。特に $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ にバラツキが大きい場合、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ が全 NO_3^- に占める混合比が小さければ小さいほど誤差は大きくなり、混合比が20%を切るとほぼ誤差に埋もれて定量不能になってしまう。さらに、 NO_3^- の一部が、植物や微生物によ

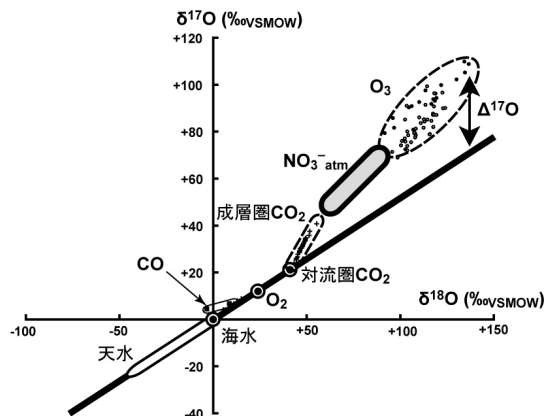


図 1. 大気沈着 NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$)およびその他の地球上の含酸素化合物の三酸素同位体組成。図中に太線で示したのが地球上の含酸素化合物一般に見られる「質量依存の関係」に相当し、有機体窒素から硝化反応を経て再生する NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{re}}$)もこの線上にプロットされる。また $\Delta^{17}\text{O}$ 値はこの図上で、「質量依存の関係」からのy軸方向($\delta^{17}\text{O}$ 軸方向)のズレに相当する(図中に両方向の矢印で示した)。一般の化学反応が引き起こす三酸素同位体組成の変化は「質量依存の関係」に対して平行な方向に進行するため、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は変化しない。

る同化や脱窒を受ける場合、同位体分別によって $\delta^{18}\text{O}$ 値が変化してしまうという問題もある。

このような $\delta^{18}\text{O}$ 値の指標としての制約に対して、Michalski et al. (2004b)は $\delta^{17}\text{O}$ 値を追加定量することで、解決出来ることを示した。硝化反応によって生成する $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ 中のO原子は環境中の O_2 や H_2O に由来し、一般的な化学反応(質量依存の化学反応)を経て NO_3^- となる。このため、 $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ 中のO原子の $\delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の間には、以下の(1)式で定義される $\Delta^{17}\text{O}$ 値が0になるような、いわゆる「質量依存の関係」が必ず成立する(図1中に太線で示す)(Miller, 2002; Kaiser et al., 2007)。

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{REF}}^x = \frac{1 + \delta^{17}\text{O}_{\text{REF}}^x}{(1 + \delta^{18}\text{O}_{\text{REF}}^x)^\beta} - 1 \quad (1)$$

ここで β は質量依存の関係を反映した定数であり、 NO_3^- については0.5247 (Miller, 2002; Kaiser et al., 2007)を使用するのが一般的である。

これに対して大気由来の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ は、大気中の O_3 や成層圏 CO_2 とともに、この「質量依存の関係」が例外的に成立しない(図1)。何故なら、大気中で NO_x の光化学反応を経て生成する $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 中のO原子の一部は、大気中のオゾン(O_3)から供給されるが、 O_3 の $\delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の間には、対称形 O_3 (すべて ^{16}O から形成された O_3)と非対称形 O_3 (末端のO原子の1つが ^{17}O もしくは ^{18}O に置換された O_3)の間の性質の差を反映して「質量依存の関係」が成立しておらず、「質量依存の関係」と比較すると、 ^{17}O をより多く濃縮した大きな三酸素同位体異常(図1中の $\Delta^{17}\text{O} > 0$)を示すからである。従って、(1)式で定義される $\Delta^{17}\text{O}$ 値(三酸素同位体異常)を指標に用いることで、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ と $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ を区別することが出来る。またこの $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、それを含む NO_3^- が同化や分解といった一般的な化学反応(=質量依存の化学反応)を経て部分的に除去されても変化しないため、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ と $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ の混合比のみを反映する。つまり、沈着後の植物や微生物による同化や脱窒の有無とは無関係に、 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値からその中に含まれる $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ と $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ の混合比を一意に求めることが出来る。Michalski et al. (2004b)はさらに米国カリフォルニア州の半乾燥域から流出する NO_3^- について $\Delta^{17}\text{O}$ 値の実測を行い、その有用性を実証した。

しかしながら、Michalski et al. (2004b)で用いられた分析手法では、 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量に多量の試料(NO_3^- 量で10 μmol 程度、 NO_3^- 濃度1 $\mu\text{mol/L}$ の試料だと100 L)を必要とする上に、一試料の前処理と質量分析に多大な時間と高度な技術を必要とした。さらに塩濃度の高い試料は分析できなかった。このため、 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、その有用性は注目されつつも、トレーサーとして一般化していなかった。

これに対して、近年になって NO_3^- を定量的に一酸化二窒素(N_2O)に変換した上で、この

N₂O を連続フロー法をベースとした質量分析システムに導入して $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量を実現する新しい分析手法が、本研究代表者らによって開発された (Kaiser et al., 2007; Komatsu et al., 2008; Tsunogai et al., 2008)。この新しい分析手法を用いることで、分析精度を損なうこと無しに、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量に必要な NO₃⁻ 量を従来法の 1/100 以下まで削減出来るようになり、また従来は分析出来なかった高塩濃度試料も分析可能になった。一方で前処理に所要する時間や労力は大幅に削減出来るようになった。

2. 研究の目的

本研究ではこの最新の分析手法を活用して、東アジア域で初となる一般水環境試料中に含まれる NO₃⁻ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成定量を実現し、水環境中の NO₃⁻ 混合比のトレーサーとしての $\Delta^{17}\text{O}$ 組成の信頼性を検証するとともに、その有用性を実証することを目的としている。まず東アジア域に沈着する NO₃⁻ 年の平均値 ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$) を見積もるため、北海道の利尻島において湿性沈着試料を集めて、NO₃⁻ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成の連続観測を行った。次に同島の森林域から流出する地下水等の水試料中の NO₃⁻ について $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量を実現し、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ との比較から、大気から沈着した窒素と森林生態系の相互作用を定量的に評価した。さらに摩周湖の湖水中に溶存する NO₃⁻ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成を定量し、大気から貧栄養の水環境下に沈着した NO₃⁻ 年の挙動を定量化した。いずれも東アジア域では初となる一般水環境試料中の NO₃⁻ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量である。

3. 研究の方法

(1) 湿性沈着試料の採取

大気から沈着する NO₃⁻ 年の同位体組成を評価するため、利尻島南部 (45°7'11"N, 141°12'33"E) の標高 40 m に位置する国設利尻酸性雨測定所において、EANET の標準手法によって採取・保存された湿性沈着試料を分析した。回収した湿性沈着試料は pH と電気伝導率を測定し、孔径 0.2 μm メンブレンフィルターで濾過し、分析まで冷蔵保存した。

(2) 地下水試料の採取

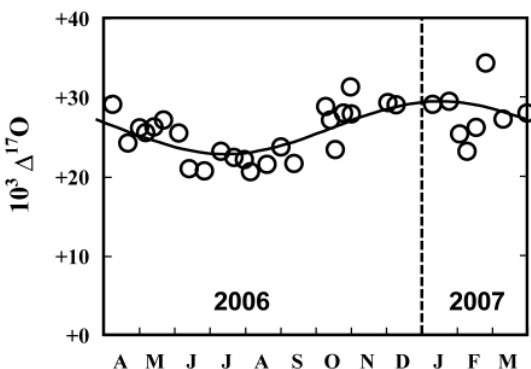


図 2. 国設利尻酸性雨測定所で採取された湿性沈着試料中の NO₃⁻ の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成の時間変動。曲線は年周期の最適三角関数を表す。

利尻島の主要な湧水、湖水、河川水(湧水が形成した小河川水)を採取し、同島の地下水 (=同島の森林生態系からの流出水) 試料としている。ポリエチレン製の遮光容器に複数回共洗いの上で分取して持ち帰り、GF/F フィルターを用いて濾過して粒子や微生物を除き、分析まで冷蔵保存した。

(3) 湖水試料の採取

湖水試料の採取は同一年に二回、湖心地点 (43°35'02" N, 144°32'03" E) において 0、20、50、100、150、200m の各深度において 2 L のニスキン採水器を使って行った。各試料は船上でポリエチレンボトルに共洗いの上で移し替え、さらに採集から数時間以内に焼き出し処理済の GF/F フィルターで濾過し、濾液を分析まで冷凍保存した。一方、フィルター上に捕集されたセストンは有機体窒素 (PON) 分析用に純水で洗い、プラスチックケースに入れ、-20 °C で冷凍保存した。

(4) 分析

各水試料中の NO₃⁻ 濃度は EANET の標準手法に則って、イオンクロマトグラフを用いて定量した。NO₃⁻ の安定同位体組成は、海水と淡水中の NO₃⁻ の ¹⁵N/¹⁴N 比および ¹⁸O/¹⁶O 比定量用に開発された Chemical Conversion 法 (McIlvin and Altabet, 2005) を改良した手法 (Tsunogai et al., 2008) を用いて、それぞれの濾液サンプル (15 ml から 45 ml) 中の NO₃⁻ を化学的に N₂O へ変換して分析した (Komatsu et al., 2008)。

4. 研究成果

(1) 降水(湿性沈着)試料の結果

利尻島で観測された NO₃⁻ 年の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変動を図 2 に示す。NO₃⁻ 年の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、最小でも +20.8 ‰、最大では +34.5 ‰ に達した。

観測された観測結果を基に、沈着する NO₃⁻ 年の年平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値 ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$) を +26.2 ‰ と見積もった。また年平均 $\delta^{15}\text{N}$ 値 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{atm}}$) を -1.1 ‰、また年平均 $\delta^{18}\text{O}$ 値 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$) を +87.1 ‰ と見積もった。本研究で求めた $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ 値は、米国西海岸の La Jolla (33°N) や米国東海岸 Princeton (40°N) といった中緯度帯においてこれまで報告された $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ 値とほぼ一致している。また $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ 値も過去の報告値と良い一致を示している。さらに $\Delta^{17}\text{O}$ 値の季節変化も、過去の報告値とほぼ同様に、NO₂ と OH ラジカルとの反応が主要 NO₃⁻ 生成反応になる夏季に低下し、NO₂ と O₃ との反応が無視できなくなる冬季に上昇している。これまでの中緯度域における報告値は欧米とその周辺の大西洋海域に限られていたが、本研究で求めた東アジア域における初の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ 値がこれらと一致したことで、大気中における NO₃⁻ 年の生成経路が $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ 値を支配しているとする現在の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の解釈は一層ゆるぎのないものになった。

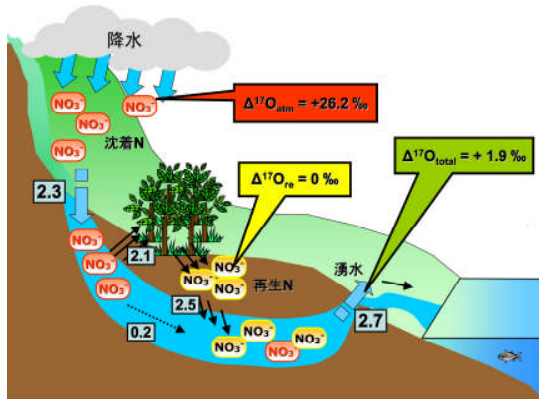


図3. 利尻島におけるNO₃⁻を中心とした窒素循環模式図。本研究で求めた年間フラックス量を、各矢印の横に枠で囲んで示した(単位は10⁶ mol a⁻¹)。

(2) 地下水試料の結果

地下水試料の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、最小が+0.9‰、最大が+3.2‰となり、全試料が有意な三酸素同位体異常($\Delta^{17}\text{O} > 0$)を示した。これはすべての地下水試料がNO₃⁻_{atm}を多少なりとも含んでいることを示している。そこで、得られた $\Delta^{17}\text{O}$ 値と、降水の観測から求めたNO₃⁻_{atm}の平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値($\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}} = +26.2$ ‰)を用いて、各地下水試料中の全NO₃⁻(以下NO₃⁻_{total}とする)に占めるNO₃⁻_{atm}の混合比を求めたところ、最小が3.4%、最大が12.2%となり、平均値は7.4%と見積もられた。つまり残りの約93%はNO₃⁻_{re}で占められていることになる。

Yamaguchi et al. (1975) は利尻島における広域的な水循環調査を元に、同島周辺における地下水の年間総湧出量を $1.68 \times 10^8 \text{ m}^3$ と見積もった。一方本研究では、 $\Delta^{17}\text{O}$ トレーサーを用いることで、同島の地下水中には、 $1.2 \pm 0.6 \mu\text{mol/l}$ のNO₃⁻_{atm}が含まれていることを明らかにした。これらの見積値から、同島の森林生態系に沈着したNO₃⁻_{atm}のうち、直接系外に流出するNO₃⁻_{atm}は $0.20 \pm 0.11 \times 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ であることがわかる(図3)。

一方、同島の国設利尻酸性雨観測所における観測から、同島におけるNO₃⁻_{atm}の総沈着フラックスは $2.3 \times 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ となることが明らかになっている(図3)。したがって総沈着NO₃⁻_{atm}に占める直接流出率は、 $8.8 \pm 4.6\%$ となる。つまり残りの約90% ($2.1 \times 10^6 \text{ mol a}^{-1}$)は、地下水中に流出する以前に、森林生態系内で植物や微生物に取り込まれたり、分解されたりしているものと考えられる(図3)。

NO₃⁻の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は陸上森林生態系における窒素循環、特に大気からのNO₃⁻_{atm}負荷量の変化が与える影響を評価する上で、最良のトレーサーになるだろう。本手法を人工の濃縮同位体トレーサーを用いた研究と比較すると、森林生態系環境に変化・擾乱を与えず、また手間やコストを大幅に削減しながら、より信頼度の高い見積

値の算出を実現出来る。今後多様な森林生態系から流出するNO₃⁻について $\Delta^{17}\text{O}$ 値分析を進めることで、森林生態系における窒素循環の理解が増進すると期待される。

(3) 湖水(摩周湖)試料の結果

①水柱のNO₃⁻濃度分布と時間変化

摩周湖水柱のすべてのNO₃⁻が小さいながらも+1.6から+4.3‰の正の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示しており、有意にNO₃⁻_{atm}を含むことが明らかになった。6月のNO₃⁻濃度は $1.6 \pm 0.1 \mu\text{M}$ でほぼ一定で、これは2007年の春の鉛直混合の際に水がよく混合され、また同化によるNO₃⁻の除去が春の混合から6月の観測に至るまでほとんど進行していなかったことを示唆する。この仮説は $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が鉛直的にほぼ一定であることから裏付けられた。一方、8月になると100mの層を中心にNO₃⁻が $1.3 \mu\text{M}$ 以下に減少しており、夏の成層期に間に、植物プランクトンや付着藻類による同化でNO₃⁻が除去されたことが示唆される。6月と比べて、8月のNO₃⁻の同位体組成が¹⁵Nや¹⁸Oに富んでいることも植物プランクトンや付着藻類によるNO₃⁻の部分的な除去が同化の際の動的同位体効果を反映して、 $\delta^{15}\text{N}$ や $\delta^{18}\text{O}$ を上昇させたと考えられる。

そこで、6月から8月にかけて起きた湖内のNO₃⁻の変化について検証するため、NO₃⁻の濃度や同位体組成の鉛直分布と湖底の地形から、湖水の全NO₃⁻量(N_{total})とそれらの平均 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値(δ_{avg})を計算した(表1)。

表1. 各観測時に摩周湖湖水中に含まれていたNO₃⁻_{atm}、NO₃⁻_{re}、および全NO₃⁻の総量(それぞれ N_{atm} 、 N_{re} 、および N_{total} で表す)と、その平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 組成。観測インターバル間のNO₃⁻_{atm}、NO₃⁻_{re}、およびNO₃⁻のそれぞれの純変化と全変化(それぞれ ΔN_{atm} 、 ΔN_{re} 、および ΔN_{total} で表す)も同様に示す。単位はMmol Nである。

	Inventory		Net variation		Gross variation		
	Jun. $\Delta^{17}\text{O}$	Aug. $\Delta^{17}\text{O}$			Feed	Remove	
N_{atm}	0.41	+26.2	0.20	+26.2	-0.20	+0.047* (ΔN_{atm})	-0.26
N_{re}	3.8	0	1.9	0	-1.9	+0.52 (ΔN_{re})	-2.4
N_{total}	4.2	+2.5	2.1	+2.5	-2.1	+0.57 (ΔN_{up})	-2.6

この結果、6月から8月にかけて、湖内の全NO₃⁻量は4.2から2.1 Mmolに減少した(表1)。またこの減少に呼応して、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が-6.5から-2.5‰へ、また $\delta^{18}\text{O}$ 値が+3.4から+7.6‰へ増加し、一方で $\Delta^{17}\text{O}$ 値は+2.5‰でほぼ一定だったことが明らかになった(表1)。つまり、6月から8月の2ヶ月間の $\delta^{15}\text{N}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化の見かけの動的同位体効果は、それぞれ $^{15}\epsilon = 6.0$ ‰および $^{18}\epsilon = 6.1$ ‰となり、植物プランクトンによる同化で一般にみられる値とほぼ一致した。つまり、6月から8月の2ヶ月間は、湖内の植物プランクトンによるNO₃⁻の同化が観測期間内のNO₃⁻を主にコントロールしていたと考えられる。

②NO₃⁻atm 混合比

湖内のNO₃⁻の平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値($\Delta^{17}\text{O}_{\text{lake}}$)を見積もると、6月と8月の両方とも+2.5%で一定で(表1)、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{lake}}$ 値が観測した季節によらずほぼ一定となっていることを示唆する。この $\Delta^{17}\text{O}_{\text{lake}}$ 値と $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ として利尻島で見積もられた年間平均値(+26.2%)を使うことで、湖内のNO₃⁻totalに占めるNO₃⁻atmの平均混合比を、 $9.7 \pm 0.8\%$ と見積もることができる。つまり残りの約90%のNO₃⁻は湖の内外での硝化による再生に由来するNO₃⁻reである。

③観測インターバル間の総NO₃⁻循環速度定量

摩周湖では湖内のNO₃⁻は湖内の硝化や湖の集水域への大気沈着によって供給可能である(図4)。観測期間中の湖水のNO₃⁻total中のNO₃⁻atmの平均混合比はほぼ一定であったが、湖の表層ではNO₃⁻atmの蓄積が、また底層水内では沈降してきた有機体窒素からNO₃⁻reの再生と蓄積が見られた。これらの事実は湖内では表層でのNO₃⁻atm沈着と釣り合いをとる速度でNO₃⁻reが生産され、湖水でNO₃⁻atmとNO₃⁻totalの混合比が一定に保たれていることを示す(図4)。したがって、これを元にNO₃⁻atmの沈着速度からNO₃⁻reの供給速度を求めることができる。

湖の中心から南東に90km離れた落石岬での観測値から、観測インターバルの間に湖の全集水域(32.4 km²)に沈着したNO₃⁻atmは0.047 Mmolとなるので、観測インターバル間のNO₃⁻reの供給量($\Delta\text{N}_{\text{nit}}$)は 0.52 ± 0.34 Mmol、また同化によって湖水から除去されたNO₃⁻量($\Delta\text{N}_{\text{up}}$)は 2.6 ± 0.4 Mmolと見積もられた(表1)。

④摩周湖のNO₃⁻の季節変化

観測した湖のNO₃⁻の平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、観測時点において湖内に溶存する全NO₃⁻の平均NO₃⁻atm/NO₃⁻total比を反映する。したがって大気沈着によるNO₃⁻atmの平均供給速度(F_{atm})を使って、硝化によるNO₃⁻reの平均供給速度(F_{nit})を見積もることができる。

過去5年間、落石岬で測定された年平均NO₃⁻atmの湿性沈着速度から(EANET, 2008)、湖の集水域の F_{atm} は 0.35 ± 0.2 Mmol a⁻¹となるので、湖内の F_{nit} は 3.2 ± 0.3 Mmol a⁻¹となる。

見積もった F_{nit} は、観測インターバル間(=夏期)に見積もった平均硝化速度を季節によらず一定と仮定して年間に適用することで得られたもの(3.4 ± 2.0 Mmol)とも一致している。湖内の硝化速度は季節に関係なく、年間を通してほぼ一定であることがわかった。

一方、もし観測インターバル間(=夏期)に見積もった総同化速度(2.6 ± 0.4 Mmol/2ヶ月)が8月末の観測後も同じ速度で継続する場合、9月の初旬には有光層内のNO₃⁻は同化し尽くされ、完了する。結論として、摩周湖では大気沈着と硝化の両方の過程を通して、NO₃⁻が季節にかかわらずほぼ一定の速度で供給されるが、同化によるNO₃⁻の除去は夏期の3ヶ月程度の期間に集中して起きていると考えられる。

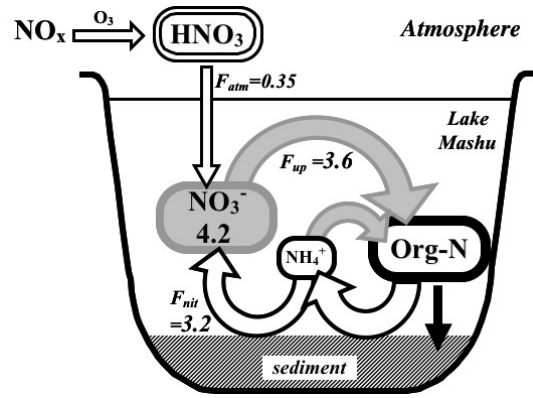


図4. 摩周湖における硝酸を中心とした窒素循環の模式図。6月における硝酸のリザーバーの大きさ(単位: Mmol)と共に、見積もったリザーバー間の年間フラックス(単位: MmolN a⁻¹)も示す。

また求めた年平均の全同化(=全供給)速度(3.6 ± 0.4 Mmol a⁻¹)で6月のNO₃⁻の全量(4.2 Mmol)を割ると、NO₃⁻の平均滞留時間はおおよそ 1.2 ± 0.1 年と求まる。摩周湖のNO₃⁻はきわめて短寿命で分解・同化されやすいものと位置づけられる。湖内に沈着した大気NO₃⁻は沈着後ほどよく同化されると予測できる。

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9件)

- ① Tsunogai, U., S. Daita, D.D. Komatsu, F. Nakagawa, and A. Tanaka (2011) Quantifying nitrate dynamics in an oligotrophic lake using $\Delta^{17}\text{O}$. *Biogeosciences*, **8**, 687-702. (査読有)
- ② 角皆 潤・小松大祐・代田里子・中川書子・野口 泉・張 勁 (2010) 「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*, **68**, 107-120. (査読有)
- ③ 野口泉, 林健太郎, 加藤拓紀, 山口高志, 秋山雅行, 大塚英幸, 酒井茂克, 高木健太郎, 深澤達矢, 柴田英昭, 藤沼康実, 三枝信子, 下鳥稔, 遠藤朋美, 家合浩明, 松田和秀, 角皆潤, 原宏 (2010) 「北日本における亜硝酸ガス濃度と窒素酸化物由来成分の挙動」*大気環境学会誌*, **45**, 153-165. (査読有)
- ④ Tsunogai, U., D.D. Komatsu, S. Daita, G.A. Kazemi, F. Nakagawa, I. Noguchi, J. Zhang (2010) Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem in eastern Asia using $\Delta^{17}\text{O}$. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 1809-1820. (査読有)
- ⑤ Hirota, A., U. Tsunogai, D.D. Komatsu, F. Nakagawa (2010) Simultaneous determination of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of N₂O and $\delta^{13}\text{C}$ of CH₄ in nanomolar quantities from a single water sample. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **24**, 1085-1092. (査読有)
- ⑥ Tanimoto, H., Y. Tohjima, H. Mukai, H. Nara,

and S. Hashimoto (2009) Anomalous geographical gap in carbon monoxide mixing ratios over Hokkaido (Japan) in summer 2004. *Geochem. J.*, **43**, e23-e29. (査読有)

- ⑦ Tanimoto, H., T. Ohara, and I. Uno (2009) Asian anthropogenic emissions and decadal trends in springtime tropospheric ozone over Japan: 1998-2007. *Geophys. Res. Lett.*, **36**, doi:10.1029/2009GL041382. (査読有)
- ⑧ Kawagucci, S., U. Tsunogai, S. Kudo, F. Nakagawa, H. Honda, S. Aoki, T. Nakazawa, M. Tsutsumi, and T. Gamo (2008) Long-term observation of mass-independent oxygen isotope anomaly in stratospheric CO₂. *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 6189-6197. (査読有)
- ⑨ Komatsu, D.D., T. Ishimura, F. Nakagawa, and U. Tsunogai (2008) Determination of the ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁷O/¹⁶O, and ¹⁸O/¹⁶O ratios of nitrous oxide by using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **22**, 1587-1596. (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

- ① 中川書子・角皆 潤・小松大祐・桑原 潤・久保篤史・神田 謙太 (2010)「硝酸の同位体組成を指標に用いた東京湾における窒素循環解析」日本海洋学会秋季大会, 2010 年 9 月 6-10 日, 東京農業大学オホーツクキャンパス.
- ② Yamaguchi, T., I. Noguchi, M. Akiyama, H. Otsuka, S. Sakai (2010) The long term trends of snowcover components in northern Japan, Hokkaido. International Symposium on Snow, Ice and Humanity in a Changing Climate. 21-25 June, 2010, Sapporo, Japan.
- ③ Tsunogai, U., D.D. Komatsu, S. Daita, G.A. Kazemi, F. Nakagawa, I. Noguchi, and J. Zhang (2010) Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem in eastern Asia using triple oxygen isotopes. European Geosciences Union General Assembly 2010, EGU2010-3841, 02-07 May 2010, Vienna, Austria. (依頼講演)
- ④ Komatsu, D.D., S. Daita, U. Konno, S.B. Ohkubo, F. Nakagawa, and U. Tsunogai (2010) The oxygen isotope anomaly of nitrate as tracer of atmospheric nitrate in marine nitrogen cycling. European Geosciences Union General Assembly 2010, EGU2010-9246, 02-07 May 2010, Vienna, Austria.
- ⑤ Komatsu, D.D., S.B. Ohkubo, U. Konno, S. Daita, F. Nakagawa, and U. Tsunogai (2009) Tracing atmospheric nitrate in surface ocean using the triple oxygen isotopic compositions as tracers. SOLAS Open Science Conference, 18 November, 2009, Barcelona, Spain.
- ⑥ Tanimoto, H. (2009) Exploring CO pollution episodes observed at Rishiri Island by AIRS satellite measurements and chemical transport model simulations: Long-range transport of burning plumes and implications

for emissions inventories. 2009 NASA Sounder Science Team Meeting, 14 October, 2009, Greenbelt, Maryland, USA. (招待講演)

- ⑦ 角皆 潤, 小松大祐, 代田里子, 桑原 潤, 中川書子 (2009)「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, 2009 年 9 月 26 日, 北海道大学.
- ⑧ Tanimoto, H. (2009) Increase in springtime tropospheric ozone at a mountainous site in Japan for the period 1998-2006. MOCA-09, 27 July, 2009, Montreal, Canada.
- ⑨ 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」日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 2008 年 5 月 25-30 日, 幕張メッセ国際会議場.

[図書] (計 2 件)

- ① 「地球惑星科学入門」, 在田一則・竹下徹・見延庄士郎・渡部重十編, 452 頁, 北海道大学出版, 2010. (「第 23 章 海洋の組成と構造」共同執筆)
- ② 「地球の変動と生物進化」, 沢田健・綿貫豊・枳内新・馬渡峻輔編, 北海道大学出版, 全 300 頁, 2008. (「第 11 章 炭素循環と環境変化 (p. 239-257)」執筆)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

角皆 潤 (TSUNOGAI URUMU)
北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号: 50313367

(2) 研究分担者

谷本 浩志 (TANIMOTO HIROSHI)
独立行政法人国立環境研究所・大気圏環境研究領域・大気化学研究室・室長
研究者番号: 30342736

神田 謙太 (KANDA JOTA)
東京海洋大学・海洋科学部・教授

研究者番号: 60202032

野口 泉 (NOGUCHI IZUMI)
北海道環境科学研究センター・環境科学部・主任研究員兼環境科学科長
研究者番号: 10442617

小松 大祐 (KOMATSU DAISUKE)

北海道大学・大学院理学研究院・博士研究員

研究者番号: 70422011

(3) 連携研究者

なし