

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23241001

研究課題名(和文) 硝酸の三酸素同位体組成を指標に解析する東アジア域の大気光化学過程の現状と変化

研究課題名(英文) Determination on the photochemical reaction path from NO to nitrate in eastern Asian troposphere by using the triple oxygen isotopes as tracers

研究代表者

角皆 潤 (Tsunogai, Urumu)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：50313367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 25,200,000円、(間接経費) 7,560,000円

研究成果の概要(和文)：東アジア域では、大気への揮発性化合物の放出が顕著に増加しつつあり、これが大気中で進行する光化学反応過程を変質させている可能性がある。しかしこれまでは、大気中で進行する光化学反応過程を実測することは出来なかった。そこで本研究は、窒素酸化物の光化学反応過程を反映して変化することが明らかになった硝酸の三酸素同位体組成の連続観測を、利尻、佐渡関岬、南鳥島をはじめとした国内の三カ所以上の観測点で実現した。そして湿性沈着する硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いることで、東アジア域の広域的な大気光化学環境の現状と、その時間変化を理解することに挑戦し、これに成功した。

研究成果の概要(英文)：Temporal variation in the triple oxygen isotopic compositions of atmospheric nitrate in precipitation (wet deposition) was monitored continuously in four observatories in Japan (Rishiri, Sado-seki, Kosugi, and Minami-torishima). We concluded the triple oxygen isotopic compositions of atmospheric nitrate were the useful tracer to estimate the major photochemical reaction path from NO to nitrate in eastern Asian troposphere. Besides, we found that the annual average values in the triple oxygen isotopic compositions of atmospheric nitrate was almost stable in mid-latitudes.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：東アジア 大気 光化学反応 窒素酸化物 硝酸 三酸素同位体 モニタリング

1. 研究開始当初の背景

東アジア域では、近年人為活動に伴う NO_x (=NO+NO₂) やその他の揮発性化合物の大気への放出量が顕著に増加しつつある。大気中に放出された NO_x は、オゾン(O₃)や OH ラジカルとの間の複数の光化学反応を経由して最終的に硝酸(=ガス状 HNO₃ や粒子状硝酸塩、さらにその水溶状態の総和)となり、乾性沈着や湿性沈着を通じて大気中から除去され地上に沈着する。このため、日本周辺域において硝酸の沈着量が増大したり、大気中の光化学反応過程が変質したりする可能性が示唆されている¹⁾など。沈着した硝酸は生態系に対して栄養塩として挙動するため、特に窒素制限の陸域・海域への沈着速度を正確に見積もることは、炭素循環とも関連してきわめて重要である。しかし既存の技術を用いて大気中で進行する光化学反応過程を実測するのは不可能であり、また光化学反応過程には、不均一反応(=微粒子の表面で進行する反応)も含まれているため、気体分子の濃度組成とそれらの間の反応速度定数から見積もられた光化学反応過程には不確実性が大きい。このため、海洋域など近傍に沈着速度観測の無い場所の硝酸沈着速度を見積もることは極めて難しかった。

そこで本研究は、沈着した硝酸の安定同位体組成(中でも三酸素同位体組成)に着目した。同位体相互の性質に質量以外に差が無い場合、各同位体の相対比は質量依存の同位体分別則(MDF: Mass Dependent Fractionation)に従って変化する。このため三種以上の安定同位体を持つ元素(例えば酸素)を分子内に含む物質は、¹⁸O/¹⁶O 比(δ¹⁸O 値)と ¹⁷O/¹⁶O 比(δ¹⁷O 値)の間に、海水を起点にした直線的な関係が成立していることが知られている(Fig.1)。しかし 1980 年代に O₃ が MDF では説明のつかない異常な組成を示すことが明らかになった(Fig.1)。これは O₃ の生成・分解反応が質量非依存の同位体分別(NMDF: Non-MDF)を伴うことに起因している。この NMDF の痕跡(Fig.1 中の Δ¹⁷O)は、通常の本質的な MDF の化学反応を何回経由しても影響されるこ

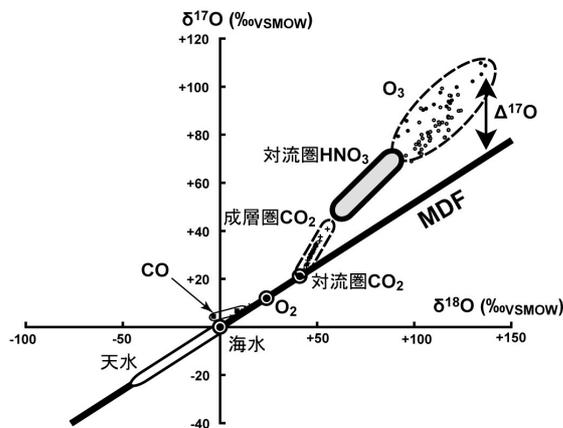


Fig.1 地球上の含酸素化合物の三酸素同位体組成分布。「MDF」として示した太線が、質量依存の同位体分別則で説明可能な酸素同位体組成を示す。O₃(オゾン)との光化学反応で生成する対流圏大気中の HNO₃ は、MDF から大きく外れる。

となく保持されるので、O₃ はもちろん、O₃ から O 原子を受け取る分子にそのまま引継がれる。また一般の O 原子と混合して希釈される場合は、希釈割合に応じて小さくなる。従って Δ¹⁷O はその O 原子を含む分子の起源や循環に関するトレーサーとして利用できる。

大気中の HNO₃ の場合は、各主要生成過程毎に O₃ から受け取る O 原子数が異なるため、Δ¹⁷O 値は主要生成過程の変化を反映して増減すると考えられる(Fig.2)。そこで本研究グループは、降水等の一般環境試料中の硝酸の Δ¹⁷O 値定量を実現するため、分析の高感度化に挑戦してきた。その結果、10 nmol 前後の硝酸量でも、高精度の Δ¹⁷O 値定量が実現出来るようになった。

2. 研究の目的

本研究は、代表者らが科研費(基盤 B)課題として、2007 年以来利尻島で行ってきた硝酸の Δ¹⁷O 値連続観測を、計 3 地点以上に拡充して引き継ぐとともに、2 年以上の長期間に渡って硝酸の Δ¹⁷O 値の同時連続観測を実現して、東アジア域の広域的な大気光化学環境の現状と時間変化を理解する。またモデルと同位体観測から得られた結果を比較検討する。また得られた結果から、日本周辺域において大気から沈着する硝酸の平均的な Δ¹⁷O 値(およびその地域変化や時間変化)を求め、Δ¹⁷O 値を陸域・海域の窒素循環指標として活用する際に利用出来るようにする。

3. 研究の方法

(1) 湿性沈着試料の採取

本研究で分析した湿性沈着試料は、利尻(Rishiri)、佐渡関岬(Sado-sdeki)、小杉(Kosugi)、南鳥島(MNM)の 4 観測点(Fig. 3)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(降水)試料である。いずれの観測点でも、乾性沈着の混入や、地表からの舞い上がり由来の不純物の混入を防ぐため、降水を感知して試料取り込み口を開閉する自動湿性沈着試料採取装置(DRS-200, DDK 等)を用いて、採取されている。試料には日単位で採取されたものと週単位で採取されたものが存在する(Table 1)。採取した試料は、利尻、佐渡関岬はメンブレンフィルター(孔径 0.2 μm)、小杉、立山

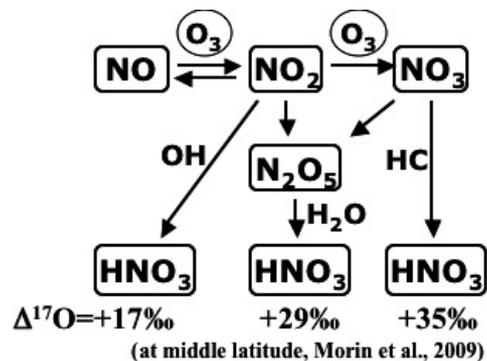


Fig.2 NO から HNO₃ に至る主要光化学反応経路、および各経路毎の生成 HNO₃ の Δ¹⁷O 値(Morin et al., 2009 による推定値)。

はメンブレンフィルター(孔径 0.45 μm または 0.2 μm)、南鳥島はメンブレンフィルター(孔径 0.45mm)で濾過後、分析まで冷蔵保存された。

(4) 分析

各水試料中の NO_3^- 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。 NO_3^- の安定同位体組成は、海水と淡水中の NO_3^- の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比および $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 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 NO_3^- を化学的に N_2O へ変換して分析した (Komatsu et al., 2008)。

4. 研究成果

(1) 各観測点における $\Delta^{17}\text{O}$ 値の特徴

それぞれの観測点における結果は Fig. 5 に示した。南鳥島以外はカルフォルニア州の La Colla で観測した結果 (N32°7' W117°2', +17.0-+29.7‰; Michalski et al., 2003) やニュージャージー州の Princeton (N40°21', W74°40', +19.5-+30.6‰; Kaiser et al., 2007) とほぼ一致し、モデル計算で求められた中緯度の値 (+17-+35‰; Morin et al., 2009) とも一致している。また南鳥島と同様の低い $\Delta^{17}\text{O}$ 値はエクアドルでも観測されており (+13- +22‰, 4°S, 79°W; Brother et al., 2008)、低緯度に位置するため、低い値を示したものと考えられる。

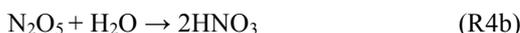
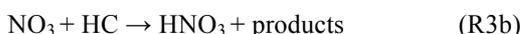
これまでの報告値は欧米とその周辺の大西洋海域に限られていたが、本研究で求めた東アジア域における初の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が、同緯度帯の $\Delta^{17}\text{O}$ 値とほぼ一致したことで、大気中における HNO_3 の生成経路が $\Delta^{17}\text{O}$ 値を支配しているとする現在の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の解釈は一層ゆるぎないものになったと言える。

(2) 光化学反応過程の季節変化

まず、利尻島・佐渡関岬・小杉で見られた、夏季に低く、冬季に高くなる NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の季節変化について考える。同様の季節変化は Michalski et al. (2003) や Kaiser et al. (2007) でも観測されており、 NO_x の主要な光化学反応過程が季節変化することを反映していると考えられる。 HNO_3 の前駆体である NO_2 は R1 式で示される反応で生成され、その $\Delta^{17}\text{O}$ 値は O_3 由来の同位体異常を受け継いでいる。



ここから HNO_3 が生成する反応には、主に以下の R2、R3、R4 式で示される各過程がある。



大気中の H_2O 分子を O 原子源とする OH

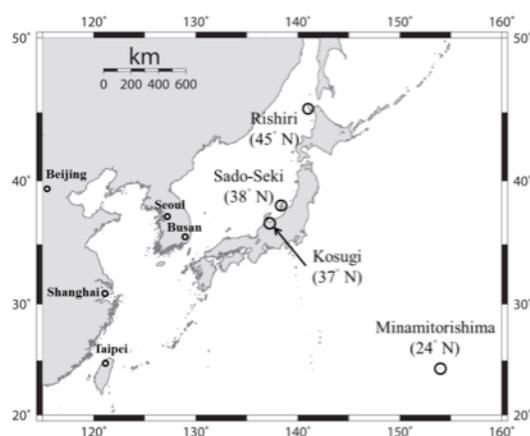


Fig. 3 利尻 (Rishiri)、佐渡関岬 (Sado-Seki)、小杉 (Kosugi)、南鳥島 (Minamitorishima) の各観測点の位置。

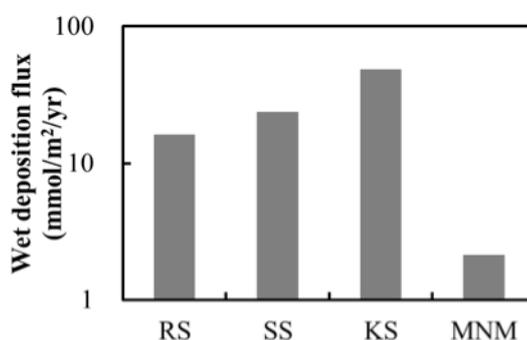


Fig. 4 利尻 (RS)、佐渡関岬 (SS)、小杉 (KS)、南鳥島 (MNM) の各観測点における NO_3^- の年平均湿性沈着速度 (単位 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$)。

ラジカルは $\Delta^{17}\text{O}=0$ と考えられるため、R2 で生成する HNO_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は相対的に小さくなる。これに対して、R3a+R3b や R3a+R4a+R4b で示される反応過程は、 O_3 との反応である R3a を経路するため、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は相対的に大きくなる。観測された HNO_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の季節変化は、基本的にこ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。つまり、夏季は NO_2 が OH ラジカルを経由して HNO_3 になる R2 式の反応が主要な HNO_3 の主要生成過程であるのに対して、冬季はこの過程の寄与率が相対的に小さくなり、より O_3 と反応した R3a+R3b や R3a+R4a+R4b の寄与が大きくなることを反映していると考えられる。

(3) 南鳥島周辺の光化学反応の特徴

南鳥島に沈着する HNO_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値には、他の観測点のような明瞭な季節変化が見えず +23 ‰程度の低い $\Delta^{17}\text{O}$ 値で、年間を通してほぼ一定であった。これは、 HNO_3 の主要生成反応が R1+R2 反応に限られ、それが年間を通してほぼ一定であることを示唆している。南鳥島は今回の観測点の中で唯一低緯度域に位置しており、日射量も気温も共に年間を通じてほとんど変化しないことと整合的である。また、もう一つの特徴として、沈着量の特に小さい夏季を中心に、他の中緯度観測点の最低値である +17 ‰を大きく下回る、+10 ‰前後かそれ以下の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示す HNO_3 が不連続に見られる点が挙げられる。

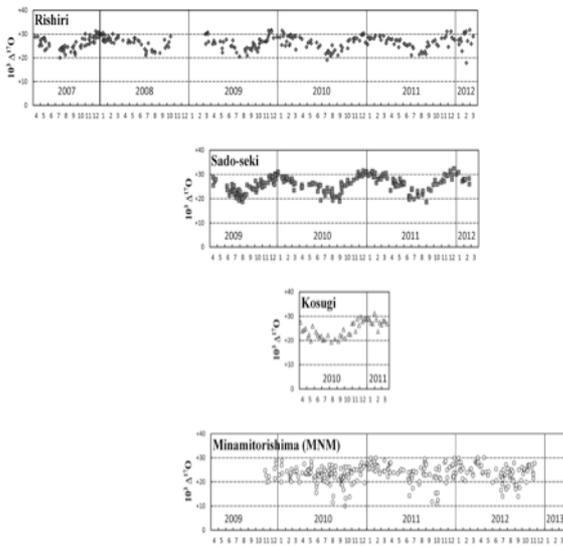
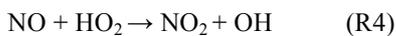


Fig. 5 利尻 (Rishiri)、佐渡関岬 (Sado-Seki)、小杉 (Kosugi)、南鳥島 (Minamitorishima) の各観測点における NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変化。

これは R2 の OH ラジカルとの反応で生成する HNO_3 が、南鳥島のような低緯度帯では、中緯度よりもさらに低い $\Delta^{17}\text{O}$ 値を持つ場合があることを示唆している。

そのような光化学反応経路一つとして、式 R1 で示した O_3 との反応では無く、R4 で示した HO_x との反応で生成した NO_2 の寄与を反映している可能性が考えられる。



北半球の対流圏内であれば、 O_3 は通常 30 ppbv 前後存在するのに対して、 HO_2 濃度は最も高い日中でも 10 pptv 前後である。このため、反応速度定数を考慮すると、R1 反応経由の NO_2 生成に対して、R4 反応経由の NO_2 生成は、無視出来る。しかし、汚染気塊の発生源から遠く離れた南鳥島の O_3 濃度は非常に低く、最も濃度が低下する夏季は 10 ppbv を下回ることも珍しく無い。一方、 HO_2 濃度は日射が強いほど、また NO_x 等の濃度が低いほど濃度が上昇するため、場合によっては R4 反応経由の NO_2 生成は、無視出来なくなる可能性があり、これと R2 との組み合わせで HNO_3 が生成すれば、その $\Delta^{17}\text{O}$ 値は +10 ‰ 前後かそれ以下まで低下することになる。現在、他の連続観測成分と比較するなどしてこの可能性を検証しているが、+15 ‰ 以下の「異常値」の出現頻度が年間 5 回以下ときわめて少ないため、一般的な +20 ‰ 前後の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示す HNO_3 との間で、有意な違いを見出せていない。確証を得るためには、さらなる観測データを蓄積する必要がある。

(4) 光化学反応過程の経年変化

各観測点の観測データに対して、以下の式を用いて、沈着する NO_3^- の年平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値 ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$) を見積もった。

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}} = \frac{\sum_i (C_i \times V_i \times \Delta^{17}\text{O}_i)}{\sum_i (C_i \times V_i)} \quad (1)$$

なお(1)式中の C_i は各湿性沈着試料中の NO_3^- 濃度、 V_i は各湿性沈着試料の総体積を示す。

利尻 (45°N) における $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値は、2007 年度が +25.9 ‰、2008 年度が +26.6 ‰、2009 年度が +27.1 ‰、2010 年度が +26.5 ‰、2011 年度が +27.0 ‰ となり、ほぼ安定しているものの、先行研究 (Tsunogai et al., 2010) で求めた 2006 年度の +26.2 ‰ を含めて考えると、若干増大している可能性がある。佐渡関岬 (38°N) における $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値は、+26.2 ‰ (2009 年度)、+27.3 ‰ (2010 年度)、+26.5 ‰ (2011 年度) となり、明瞭な経年変化等は見られなかった。また、2010 年度のみ観測を行った小杉における $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値は +26.8 ‰ となった。

唯一低緯度に位置する南鳥島 (24°N) における $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値は、2009 年度が +23.7 ‰、2010 年度が +24.9 ‰、2011 年度が +25.2 ‰ となり、やはり若干増加する傾向にあるものの、日本国内の四観測点の中では、最小の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値を示した。

緯度が低くなるにつれて、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ が小さくなる傾向は全球規模で NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ のモデル計算を行った結果 (Alexander et al., 2009) と一致する。これは緯度が低くなるにつれて、OH ラジカル経由の R1+R2 反応 ($\Delta^{17}\text{O} = +17$ ‰ 程度) 経由の生成が増大し、相対的により O_3 と相互作用した R1+R3a+R3b 反応や R1+R3a+R4a+R4b 反応の寄与が小さくなることを反映していると考えられる。南鳥島が最も低い $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示したのは、この「緯度効果」を反映したものであると考えられる。

一方、三観測点で同時に観測を行った 2010 年度と比較すると、より低緯度に位置する佐渡関岬や小杉は、利尻と同レベルか、むしろ若干高い $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値を示した。利尻より低緯度に位置し、日射も強い佐渡関岬や小杉では、利尻よりも低い $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値を示す必要があり、南鳥島との間で見られた「緯度効果」とは、明らかに矛盾している。この「矛盾」は、汚染気塊中で進行する NO_x の光化学反応過程が、一般大気中とは異なる (Tsunogai et al., 2010) ことを反映している可能性が高い。すなわち、汚染気塊中で NO_3^- 経由の光化学反応がより活発になることで、佐渡関岬や小杉の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が引き上げられたものと考えられる。

ただし、この矛盾のおかげで、東アジア域の中緯度であれば、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値の地域差は極めて小さくなっており、 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ 値は場所に依らず +26.5 ‰ 程度の値でほぼ一定として取り扱える。今後、地表に沈着した HNO_3 を、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値を指標に用いて追跡するような作業が、極めて容易になると考えられる。

(5) まとめと今後の展望

HNO_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を光化学反応過程の指標として利用することで、従来一般的だった反応速度定数からの予測とは全く異なる新しい観測値を大気科学分野に提供することが出来るようになった。本研究が東アジア域では初となる HNO_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の連続観測を開始したことで、現在も

時々刻々変化している可能性がある大気環境の変質を、次世代に向けて定量的に記録することが出来るようになった。

また陸水や海水など一般の水環境中の NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、沈着後の HNO_3 と生態系との相互作用や、窒素循環一般を定量化するのに有用な物質循環トレーサーとして、爆発的にその利用が広まりつつある (Michalski et al., 2004; Tsunogai et al., 2010; 2011; Costa et al., 2011; Nakagawa et al., 2013; Liu et al., 2013)。しかしこれを推進するには、大気から沈着する HNO_3 の平均的な $\Delta^{17}\text{O}$ 値や、その地域変化や時間変化を正確に求めておく必要があった。本研究によって東アジア域であれば、沈着する HNO_3 の平均的な $\Delta^{17}\text{O}$ 値や、その地域変化や時間変化が定量化されたことで、陸水・森林・海洋・土壌、地下水などに関係する広範な関連研究の発展が期待出来る。

Table 1 各観測点の年度平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値比較

Loc.	FY2006	FY2007	FY2008	FY2009	FY2010	FY2011
Rishiri	+26.2	25.9 \pm 0.3	26.6 \pm 0.4	27.1 \pm 0.4	26.5 \pm 0.4	27.0 \pm 0.5
Sapporo	+24.8	25.0 \pm 0.4	26.9 \pm 0.4	26.4 \pm 0.3	25.2 \pm 0.5	24.1 \pm 0.4
Sado-Seki	N.D	N.D	N.D	26.2 \pm 0.3	27.3 \pm 0.4	26.5 \pm 0.4
Kosugi	N.D	N.D	N.D	N.D	26.8 \pm 0.5	N.D
MNM	N.D	N.D	N.D	23.7 \pm 0.3	24.9 \pm 0.5	25.2 \pm 0.4

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

1. Tsunogai, U., Komatsu, D. D., Ohshima, T., Suzuki, A., Nakagawa, F., Noguchi, I., Takagi, K., Nomura, M., Fukuzawa, K., and Shibata, H. (2014) Quantifying the effects of clear-cutting and strip-cutting on nitrate dynamics in a forested watershed using triple oxygen isotopes as tracers. *Biogeosciences Discuss.*, 11, 7413-7450.
2. Nakagawa, F., A. Suzuki, S. Daita, T. Ohshima, D.D. Komatsu and U. Tsunogai (2013) Tracing atmospheric nitrate in groundwater using triple oxygen isotopes: Evaluation based on bottled drinking water. *Biogeosciences* 10, 3547-3558.
3. Yamazaki, A., T. Watanabe, N. Takahata, Y. Sano, and U. Tsunogai (2013) Nitrogen isotopes in intra-crystal coralline aragonites. *Chemical Geology* 351, 276-280.
4. Konno, U., M. Kouduka, D.D. Komatsu, K. Ishii, A. Fukuda, U. Tsunogai, K. Ito, and Y. Suzuki (2013) Novel microbial populations colonized in deep granitic groundwater from Grimsel Test Site, Switzerland. *Microbial Ecology* 65, 626-637.
5. Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, H. Y. Inoue, U. Tsunogai, A. Tsuda, M. Uematsu, M. Ishii, and D. Sasano (2013) Strong relationship between dimethyl sulfide and net community production in the western subarctic Pacific. *Geophys. Res. Lett.* 40, 3986-3990.
6. Kitagawa, T., T. Ishimura, R. Uozato, K. Shirai, Y. Amano, A. Shinoda, T. Otake, U. Tsunogai, and S. Kimura (2013) Validity of otolith $\delta^{18}\text{O}$ of Pacific bluefin tuna (*Thunnus orientalis*) as an indicator of ambient water temperature. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 481, 199-209.
7. Tsunogai, U., K. Maegawa, S. Sato, D.D. Komatsu, F. Nakagawa, T. Toki, and J. Ashi (2012) Coseismic massive methane release from a submarine mud volcano. *Earth Planet. Sci. Lett.* 341-344, 79-85.
8. Ishimura, T., U. Tsunogai, S. Hasegawa, F. Nakagawa, T. Oi, H. Kitazato, H. Suga, and T. Toyofuku (2012) Variation in stable carbon and oxygen isotopes of individual benthic foraminifera: Tracers for quantifying the magnitude of isotopic disequilibrium. *Biogeosciences* 9, 4353-4367.
9. Ijiri, A., N. Harada, A. Hirota, U. Tsunogai, (他 4 名、4 番目) (2012) Biogeochemical processes involving acetate in sub-seafloor sediments from the Bering Sea shelf break. *Organic Geochemistry* 48, 47-55.
10. Komatsu, D.D., U. Tsunogai, K. Kamimura, U. Konno, T. Ishimura, and F. Nakagawa (2011) Stable hydrogen isotopic analysis of nanomolar molecular hydrogen by automatic multi-step gas chromatographic separation. *Rapid Commun. Mass Spec.* 25, 3351-3359.
11. Yamazaki, A., T. Watanabe and U. Tsunogai (2011) Nitrogen isotopes of organic nitrogen in reef coral skeletons as a proxy of tropical nutrient dynamics. *Geophys. Res. Lett.* 38, L19605, doi:10.1029/2011GL049053.
12. 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.
13. Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, K. Suzuki, D.D. Komatsu, A. Hirota, U. Konno, and U. Tsunogai (2011) Application of PTR-MS to incubation experiments of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Geochem. J.* 45, 355-363.
14. Saito, T., O. Stein, U. Tsunogai, (他 4 名、3 番目) (2011) Stable carbon isotope ratios of ethane over the North Pacific: atmospheric measurements and global chemical transport modeling. *J. Geophys. Res.* 116, D02308, doi:10.1029/2010JD014602.

[学会発表] (計 12 件)

1. 角皆潤, 宮内貴規, 大山拓也, 小松大祐, 蓼沼雪衣, 中川書子, 梅田信, 田中敦 (2013)「貧栄養・中栄養湖沼における大気沈着由来の硝酸の混合比」(A-2-1)、第 19 回大気化学討論会、石川県七尾市和倉温泉のと楽、2013 年 11 月 7 日。
2. 大山拓也, 角皆潤, 小松大祐, 中川書子, 野口泉 (2013)「都市域における乾性沈着 HNO_3 の起源について」(IC08)2013 年度日本地球化学会第 60 回年会、筑波大学第一

- エリア、2013年9月11日。
3. 角皆潤, 南翔, 佐久間博基, 大山拓也, 小松大祐, 中川書子, 加藤憲二(2013)「湧水系の溶存酸素の三酸素同位体組成:なぜ富士山湧水系は酸素に富んでいるのか?」日本地球惑星科学連合2013年大会、幕張メッセ国際会議場203、2013年5月23日。(招待講演)
 4. Tsunogai, U., Komatsu, D. D., and Nakagawa, F., (2012) Quantifying nitrate dynamics in hydrosphere using the triple oxygen isotopes as tracers. Utilizing Rare isotopE for biogeochemistrY (UREY) Workshop, Academia Sinica, Taipei, Taiwan, 2-3 Oct., 2012 (Invited).
 5. 角皆潤, 小松大祐, 鈴木敦之, 中川書子, 福澤加里部, 柴田英昭, 高木健太郎, 野村睦 (2012)「大気から沈着する窒素と衰退した森林生態系の相互作用の定量化」、2012年度日本地球化学会第59回年会、九州大学箱崎キャンパス、2012年9月10-13日。
 6. Tsunogai, U., Tadenuma, Y., Ohyama, T., Komatsu, D. D., Nakagawa, F., Umeda, M., and Tanaka, A. (2012) Quantifying nitrate dynamics in hydrosphere using the triple oxygen isotopes as tracers. 2012 ASLO Aquatic Sciences Meeting, Lake Biwa, Otsu, Shiga, Japan, 8-13 July, 2012.
 7. 大山拓也, 角皆潤, 小松大祐, 中川書子, 野口泉, 山口高志, 佐藤啓市, 大泉毅, 坪井一寛, 木戸瑞佳 (2012)「硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた NO_x の光化学反応過程解析」、日本地球惑星科学連合2012年大会、幕張メッセ国際会議場、2012年5月22日。
 8. 角皆潤, 小松大祐, 中川書子「硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた水環境中の窒素循環の定量化:非培養・現場型の窒素同化速度定量法開発」(MIS023-04)日本地球惑星科学連合2011年大会、幕張メッセ国際会議場、2011年5月22日(招待講演)。
 9. 大山拓也, 角皆潤, 小松大祐, 代田里子, 中川書子, 野口泉, 山口高志, 佐藤啓市, 大泉毅, 坪井一寛, 木戸瑞佳「硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた NO_x の光化学反応過程の解析」2011年度日本地球化学会第58回年会、北海道大学学術交流会館、2011年9月14-16日。
 10. 蓼沼雪衣, 角皆潤, 大山拓也, 鈴木敦之, 小松大祐, 中川書子, 田中敦 (2011)「硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた貧栄養湖沼の窒素循環定量とその検証」生物地球化学研究会10周年記念セッション、北海道大学地球環境科学研究所、2011年10月22日。
 11. Tsunogai, U., D.D. Komatsu, and F. Nakagawa (2011) Breakthrough in Isotope-Ratio Mass Spectrometry. Pre-seminar 2011 in Busan, Meeting on Isotope-ratio mass spectrometry, The Mass Spectrometry Society of Japan, Haeundae Grand Hotel in Busan, Korea, 23 November, 2011.
 12. Ohayama, T., D.D. Komatsu, S. Daita, F. Nakagawa, U. Tsunogai, I. Noguchi, T. Yamaguchi, K. Sato, T. Ohizumi, K. Tsuboi

(2011) Regional differences in the photochemical reaction paths of NO_x estimated from the ¹⁷O tracer of nitrate. Meeting on Isotope-ratio mass spectrometry, The Mass Spectrometry Society of Japan, Haeundae Grand Hotel in Busan, Korea, 23 Nov., 2011.

〔図書〕(計1件)

1. 「地球と宇宙の化学事典」(日本地球化学会編、朝倉書店、479pp、2012年9月30日刊行、ISBN:978-4-254-16057-4) (「気体質量分析計(第一章)」「溶存気体(第三章)」「温室効果気体(第五章)」「ガスハイドレート(第八章)」執筆)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

角皆潤(TSUNOGAI URUMU)
名古屋大学大学院環境学研究科・教授
研究者番号:50313367

(2)研究分担者

谷本 浩志(TANIMOTO HIROSHI)
国立環境研究所地球環境研究センター・室長

研究者番号:30342736

野口 泉(NOGUCHI IZUMI)

北海道立総合研究機構環境・地質研究本部
環境科学研究センター・研究主幹

研究者番号:10442617

山口 高志(YAMAGUCHI TAKASHI)

北海道立総合研究機構環境・地質研究本部
環境科学研究センター・研究主任

研究者番号:90462316

佐藤 啓市(SATO KEIICHI)

一般財団法人日本環境衛生センターアジア
大気汚染研究センター情報管理部・上席研究員

研究者番号:00391110

坪井 一寛(TSUBOI KAZUHIRO)

気象庁気象研究所地球化学研究部・主任研究官

研究者番号:10553167

松枝 秀和(MATSUEDA HIDEKAZU)

気象庁気象研究所地球化学研究部・室長

研究者番号:60354552