

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：82101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26660131

研究課題名(和文)窒素安定同位体比を用いた森林大気中NO<sub>x</sub>の起源推定法の開発と実践研究課題名(英文) Source estimation of NO<sub>x</sub> in forest ambient air using nitrogen isotopic composition

研究代表者

渡邊 未来 (Watanabe, Mirai)

国立研究開発法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号：50455250

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではまず、窒素酸化物の窒素安定同位体比(<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub>)の新たな測定法を開発した。本法では、フィルターパック法でNO<sub>x</sub>を定量的に捕集し、続く脱窒菌法で同位体分別を受けずに<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub>を測定できる。次に、本法を現地観測に適用して、窒素飽和森林における大気中NO<sub>x</sub>の起源推定を行った。森林大気中の<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub>は、都市大気中の<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub>より低いながらも、土壌から放出される<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub>よりも高かった。2起源混合モデルによる解析の結果、本研究で観測した森林大気NO<sub>x</sub>は、81%の都市大気NO<sub>x</sub>と19%の土壌放出NO<sub>x</sub>で構成されていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a new method to measure nitrogen isotopic composition of nitrogen oxides (<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub>) in actual environments. This method can capture the NO<sub>x</sub> quantitatively by the filter pack method, and analyze <sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> without fractionations by the denitrifier method. We applied this method to trace the source of NO<sub>x</sub> in ambient air of a nitrogen-saturated forest. The field experiments showed that <sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> in forest ambient air was lower than <sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> in urban ambient air but higher than <sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> released from soils. Two-source mixing model suggested that forest NO<sub>x</sub> consisted of 81% of urban NO<sub>x</sub> and 19% of soil-released NO<sub>x</sub>.

研究分野：土壌学

キーワード：窒素酸化物 窒素安定同位体比 窒素飽和

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

大気汚染物質としての窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )は、一酸化窒素( $\text{NO}$ )と二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )の総称である。 $\text{NO}_x$ 濃度の上昇は、呼吸器疾患を引き起こすだけでなく、PM2.5、光化学オキシダント、酸性雨等の生成を通じて、ヒトの健康や生態系にダメージを与える(Galloway et al., 2003)。日本でも近年、過剰な窒素化合物が大気経路で負荷され、森林生態系が窒素過剰状態に陥る窒素飽和が問題となっているが、これも $\text{NO}_x$ が引き起こす環境問題の1つである(Mitchell et al., 1997)。

大気中 $\text{NO}_x$ の起源は、都市では大部分が化石燃料の燃焼であるが、森林では都市大気の流れと土壌放出ガスが主な起源と考えられる(Butterbach-Bahl et al., 2001)。森林土壌は $\text{NO}_x$ 発生源として高いポテンシャルを持つが(Nishina et al., 2009)、なかでも窒素飽和した森林では土壌からの $\text{NO}_x$ 発生量が多い(Venterea et al., 2004)。したがって、森林大気中 $\text{NO}_x$ の起源としての森林土壌の寄与を定量的に示すことは、生態系の窒素循環を理解する上で重要であり、大気環境だけでなく、 $\text{NO}_x$ 関連の環境問題の解明にも貢献できる。

これまで、大気中 $\text{NO}_x$ に占める土壌放出 $\text{NO}_x$ の寄与は、発生源インベントリーやプロセスモデルを用いて、全球や地域スケールで推計されてきた(Butterbach-Bahl et al., 2004)。しかしこの方法は、地点スケールには適用できず、結果として窒素飽和が問題となっている森林での評価には使えない。つまり、土壌放出 $\text{NO}_x$ の重要性を現場レベルで検証するためには、森林大気中 $\text{NO}_x$ の起源推定を現地観測に基づいて行う必要がある。

現地観測による $\text{NO}_x$ の起源推定では、 $\text{NO}_x$ の窒素安定同位体比( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ )を利用するアイデアが提案されてきた(Heaton, 1990)。特に、土壌起源の $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ は、自動車排ガスや工場排煙起源の $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ とは大きく異なると予想され(Heaton, 1990; Li and Wang, 2008)、 $\text{NO}_x$ の起源推定に利用しやすいと考えられる。しかし、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ の実測が難しいこと、 $\text{NO}_x$ 発生源が多岐に渡ることから、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ を用いた $\text{NO}_x$ の起源推定は実現しておらず、これらの課題を克服することが求められている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ を用いて森林大気中 $\text{NO}_x$ の起源推定を行い、森林土壌が重要な $\text{NO}_x$ 発生源であることを定量的に示すことである。そのためにまず、①現地森林に適用可能な $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ の新規測定法を開発した。次に、②森林大気中 $\text{NO}_x$ が都市大気 $\text{NO}_x$ と土壌放出 $\text{NO}_x$ の混合物(つまり $\text{NO}_x$ の起源が2つ)と仮定し、それぞれの $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ の実測値の違いから、森林大気中 $\text{NO}_x$ の起源別寄与率を求めた。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ の新規測定法として、フィルターパック法(Watanabe et al., 2006)と脱窒菌法(Sigman et al., 2001)を組み合わせることを検討した。このフィルターパック法は、大気中 $\text{NO}_x$ を試薬含浸フィルターに捕集し、水抽出して、亜硝酸イオン( $\text{NO}_2^-$ ) + 硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )として回収することができる(Watanabe et al., 2006)。また、脱窒菌法は、水溶液中の $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ を脱窒菌により $\text{N}_2\text{O}$ に還元し、これを濃縮した後、GC-IRMSで $\delta^{15}\text{N}$ を測定できる(Sigman et al., 2001)。本法の有効性を検証するため、捕集から分析に至る実験プロセスを通じて、同位体分別等による $\delta^{15}\text{N}$ の変化が起きていないかを室内実験により調べた。なお、 $\delta^{15}\text{N}$ 測定用の $\text{NO}_x$ 標準ガスは市販されていなかったため、 $\delta^{15}\text{N}$ 既知の $\text{NaNO}_2$ 試薬から $\text{NO}$ を発生させて実験に使用した。

実験では、-68.4‰の $\delta^{15}\text{N}$ 値を持つ $\text{NaNO}_2$ 溶液をガラス瓶に入れ、そこにアスコルビン酸溶液、またはヨウ化ナトリウムと氷酢酸を含む溶液を加えることで、 $\text{NO}$ を発生させた(Cox, 1980; Granger et al., 2006)。発生した $\text{NO}_x$ は、瓶内の空気をフィルターパックに通しながら、密閉系で循環させることで捕集した。 $\text{NO}$ 量と $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}$ の測定は、フィルターパック法(Watanabe et al., 2006)と脱窒菌法(Sigman et al., 2001)の手順に従った。全ての実験で $\text{NO}$ を捕集しないブランクを作成し、その $\text{N}$ 量と $\delta^{15}\text{N}$ 値を各サンプルの測定値から補正した。 $\text{NO}$ 回収率(%)は、 $[\text{NO}$ として回収した $\text{N}$ 量] ÷ [ $\text{NaNO}_2$ として供試した $\text{N}$ 量] × 100 から求めた。また、測定した $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}$ の平均値と標準偏差を真値(-68.4‰)と比較して、本法の確度と精度を評価した。

$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ を用いた森林大気中 $\text{NO}_x$ の起源推定は、2016年の夏季に、茨城県筑波山のスギ林を対象に行った。この林分を含む森林集水域は、1980年代から渓流水中 $\text{NO}_3^-$ 濃度が高く(Muraoka and Hirata., 1988)、現在でも同程度に高いことから、窒素飽和状態が継続されていると考えられる。本法では、森林大気中 $\text{NO}_x$ が都市大気 $\text{NO}_x$ と土壌放出 $\text{NO}_x$ の混合物と仮定するため、それぞれの $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ の実測が必要となる。本研究では、森林大気 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ と土壌放出 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ は筑波山スギ林で観測し、都市大気 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ は茨城県つくば市で観測した。

筑波山スギ林における観測は、林齢が56年生、平均樹高が21.6 m、平均胸高直径が25.3 cm、立木密度1600本/haの方形区を中心として(Nishikiori et al., 2015)、8月8日~10日に西向き斜面、8月24日~26日に東向き斜面、9月6日~8日に南向き斜面で行った。それぞれ約10 mの斜面において、尾根に近い斜面上部、溪流に近い斜面下部、およびそれらの中間に位置する斜面中部を観測地点とした。森林大気 $\text{NO}_x$ は、地上から1.5 mの

位置で捕集した。土壌放出 NO<sub>x</sub> は、土壌にチャンパーを設置し、内部空気をフィルターに通しながら、密閉系で循環させることで捕集した(Li and Wang, 2008)。流速は1.0 L/min, 捕集時間は48時間とした。都市大気 NO<sub>x</sub> の観測は、筑波山観測と並行して、つくば市内の国立環境研究所の大気モニター棟屋上で行った。全ての観測において、大気等を捕集しないブランクを作成し、その N 量と δ<sup>15</sup>N 値を補正した NO<sub>x</sub> 濃度と δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> を求めた。森林大気 NO<sub>x</sub> に占める土壌放出 NO<sub>x</sub> の寄与率 (%) は、 $([\text{森林大気 } \delta^{15}\text{N-NO}_x] - [\text{都市大気 } \delta^{15}\text{N-NO}_x]) \div ([\text{土壌放出 } \delta^{15}\text{N-NO}_x] - [\text{都市大気 } \delta^{15}\text{N-NO}_x]) \times 100$  から求めた。

#### 4. 研究成果

δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> 測定法の有効性を検証するために行った、δ<sup>15</sup>N 既知の NaNO<sub>2</sub> から NO を発生させて回収した実験の結果を表 1 に示す。

表 1. NO 発生実験の NO 回収率と δ<sup>15</sup>N-NO 値

NO発生試薬	回収率 (%)	δ <sup>15</sup> NO (‰)
Na <sup>15</sup> NO <sub>2</sub> (50μM x 20mL) with Asch (1M x 200 μL)	98.5±5.0	-68.5±0.3 (n=4)
Na <sup>15</sup> NO <sub>2</sub> (50μM x 20mL) with NaI (3%w/v x 2mL) and AcOH (6mL)	98.9±1.4	-68.2±0.6 (n=5)

試薬の異なる 2 種類の NO 発生実験を行ったが、NO 回収率はいずれも平均値 >98% と高い値が得られた。これは、本実験で NO が定量的に発生し、それをフィルターパック法で捕集して分析できたことを意味している。

δ<sup>15</sup>N-NO 値は、平均値±標準偏差で -68.5 ± 0.3‰ または -68.2 ± 0.6‰ となり、真値 (-68.4‰) とほぼ一致した。検証前には、NO<sub>x</sub> 捕集時に同位体分別が起きることや、抽出液中に残存する PTIO 試薬とその除去に使うクロロホルムが脱窒菌に毒性を示すことが危惧されたが、得られた結果は、本法が、実験プロセスでの δ<sup>15</sup>N 変化を生じない、高い確度と精度を持った δ<sup>15</sup>N-NO 測定法であることを示している。

近年、δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> は大気中 NO<sub>x</sub> の起源推定指標として注目を集めており、2012 年以降、主要起源の δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> や大気中 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> の報告が相次いでいる (Felix et al., 2012; Walters et al., 2015; Fibiger and Hasting, 2016; Miller et al., 2017)。δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> 測定法も複数開発されているが (Fibiger et al., 2014; Wojtal et al., 2016; Kang et al., 2017; Yu and Elliott, 2017), 本研究で開発した方法は、既存法と比較しても遜色なく、高い確度と精度で NO<sub>x</sub> 濃度とその δ<sup>15</sup>N を測定できる。また、本研究のフィルターパックサンプラーはポータブルであるため、様々な現場への適用が期待できる。

筑波山スギ林を対象に行った森林大気中 NO<sub>x</sub> の起源推定実験について、δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> の観測結果を図 1 に示す。

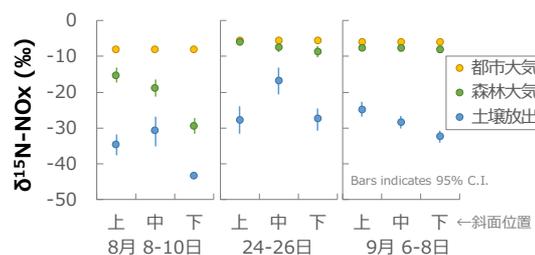


図 1. 都市大気、森林大気、土壌放出ガスの δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> 値

森林大気 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> は -29.4 ~ -5.9‰, 土壌放出 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> は -43.3 ~ -16.8‰, 都市大気 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> は -8.1 ~ -5.5‰ となった。森林大気 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> と土壌放出 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> は大きな変動を示したが、都市大気 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> は比較的安定していた。全ての観測例で、δ<sup>15</sup>N は都市大気 NO<sub>x</sub> > 森林大気 NO<sub>x</sub> > 土壌放出 NO<sub>x</sub> の順になっていたことから、本法で森林大気 NO<sub>x</sub> = 都市大気 NO<sub>x</sub> + 土壌放出 NO<sub>x</sub> とした仮説は妥当と考えられた。また、森林大気 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> は、土壌放出 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> と正の相関を示した (r=0.79, p<0.01, n=9)。これは森林大気 NO<sub>x</sub> が土壌放出 NO<sub>x</sub> の影響を受けていることを支持する結果と考えられる。

各 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> の平均値を用いて、森林大気 NO<sub>x</sub> に占める土壌放出 NO<sub>x</sub> の寄与率を計算した結果を図 2 に示す。

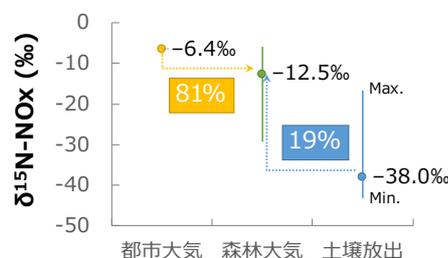


図 2. 森林大気 NO<sub>x</sub> に占める都市大気 NO<sub>x</sub> と土壌放出 NO<sub>x</sub> の寄与率

森林大気 NO<sub>x</sub> に占める寄与率は、都市大気 NO<sub>x</sub> が 81%、土壌放出 NO<sub>x</sub> が 19% となり、都市大気 NO<sub>x</sub> の寄与が大きいことが示された。しかし、森林大気 NO<sub>x</sub> に占める土壌放出 NO<sub>x</sub> の寄与率を観測例ごとに求めると、2% ~ 61% と幅のある値となった。これは、観測日や観測場所によって、都市大気 NO<sub>x</sub>、森林大気 NO<sub>x</sub>、土壌放出 NO<sub>x</sub> それぞれの濃度や挙動が異なることが原因と考えられた。以上から、筑波山スギ林では、土壌が大気 NO<sub>x</sub> にとって無視できない発生源となっていることが示された。

土壌放出 NO<sub>x</sub> の森林大気への寄与を NO<sub>x</sub> 濃度に換算するため、[森林大気中 NO<sub>x</sub> 濃度] × [土壌放出 NO<sub>x</sub> の寄与率] を行い、その結果を図 3 に示す。

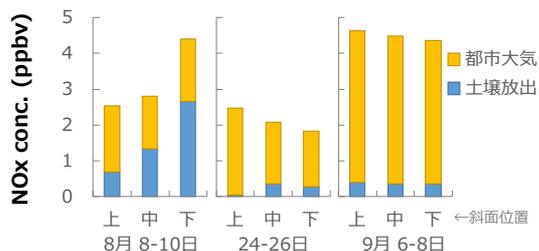


図 3. 森林大気中 NO<sub>x</sub> 濃度の起源分離

森林大気中 NO<sub>x</sub> 濃度の起源分離を行った結果、土壌放出 NO<sub>x</sub> は大気中濃度に換算すると 0.05~2.7 ppbv に相当した。8月 24 日~26 日と 9月 6 日~8 日の観測では、土壌放出 NO<sub>x</sub> の大気中換算濃度は 0.5 ppbv 未満であり、森林大気 NO<sub>x</sub> への影響は小さいと考えられた。一方、8月 8 日~10 日の観測では、土壌放出 NO<sub>x</sub> が多いほど森林大気中 NO<sub>x</sub> 濃度が高くなっていた。そのため、夏季の筑波山スギ林では、土壌から放出される NO<sub>x</sub> が、森林大気中の NO<sub>x</sub> 濃度を上昇させるポテンシャルを持つと考えられる。

本研究では、 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_x$  の新規測定法を開発し、それを用いて森林大気中 NO<sub>x</sub> の起源推定を試行した。その結果、限られた事例ではあるが、窒素飽和状態にある森林では、土壌が重要な NO<sub>x</sub> 発生源になっている可能性が示唆された。今後、窒素飽和と NO<sub>x</sub> 汚染の関係を明らかにするためには、多くの研究が必要と考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Watanabe K, Kohzu A, Suda W, Yamamura S, Takamatsu T, Takenaka A, Koshikawa KM, Hayashi S, Watanabe M (2016) Microbial nitrification in throughfall of a Japanese cedar associated with archaea from the tree canopy. SpringerPlus. 査読有, 5:1596, doi: 10.1186/s40064-016-3286-y

[学会発表] (計 3 件)

- ① 渡邊未来, 村田恵理子, 錦織達啓, 高津文人, 仁科一哉, 矢野翠, 木庭啓介: 窒素安定同位体比を用いた森林大気中 NO<sub>x</sub> の起源推定法の開発. 第 128 回日本森林学会大会, 2017 年 3 月 27 日, 鹿児島大学 (鹿児島県鹿児島市)
- ② 村田恵理子, 木庭啓介, 渡邊未来, 仁科一哉, 高津文人, 竹中千里: NO<sub>x</sub> の窒素安定同位体比測定技術の開発. 日本地球惑星科学

連合 2015 年大会, 2015 年 5 月 27 日, 幕張メッセ (千葉県千葉市)

- ③ 渡邊未来, 三浦真吾, 仁科一哉, 高松武次郎, 高津文人, 今井章雄, 越川昌美, 林誠二: 筑波山の渓流水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度に及ぼす針葉樹林率の影響. 日本陸水学会第 79 回大会, 2014 年 9 月 10 日, 筑波大学 (茨城県つくば市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡邊 未来 (Watanabe, Mirai)  
国立研究開発法人 国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員  
研究者番号: 5 0 4 5 5 2 5 0

### (2) 研究分担者

高津 文人 (Kohzu, Ayato)  
国立研究開発法人 国立環境研究所・地域環境研究センター・室長  
研究者番号: 3 0 5 1 4 3 2 7

### (3) 連携研究者

木庭 啓介 (Koba, Keisuke)  
国立大学法人 京都大学・生態学研究センター・教授  
研究者番号: 9 0 3 1 1 7 4 5

仁科 一哉 (Nishina, Kazuya)  
国立研究開発法人 国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員  
研究者番号: 6 0 6 3 7 7 7 6

### (4) 研究協力者

村田 恵理子 (Murata, Eriko)