

入門講座

同位体環境科学 —第3講 安定同位体比によるプロセス解析—

角皆 潤*, 中川 書子

Isotopes Environmental Sciences

—3. Applying stable isotopes for studying behavior of trace components—

Urumu Tsunogai*, Fumiko Nakagawa

Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan

*Corresponding author: (E-mail) urumu@nagoya-u.jp

1. はじめに

天然の安定同位体比を指標として活用することで、大きく分けて2種類の環境科学的に有用な情報を引き出せる可能性がある。これを模式的に示したのが図1である。まず図1aに示したのは、対象元素（もしくは対象元素を含む物質）の起源に関する情報が引き出せるケースであり、次に図1bに示したのは、その対象元素（もしくは対象元素を含む物質）が途中で経てきたプロセス（＝挙動）に関する情報が引き出せるケースである。図1aに挙げた起源に関する情報の指標となる同位体比は、本稿で取り扱う軽元素の安定同位体比だけではない。むしろ反応性の乏しい希ガスやその質量数に対して同位体相互の質量数差が相対的に小さい重元素、イオン結合性の金属元素、あるいは起源ごとの同位体比の変動幅の大きな放射性元素の同位体比を用いる方が有用な場合も多い

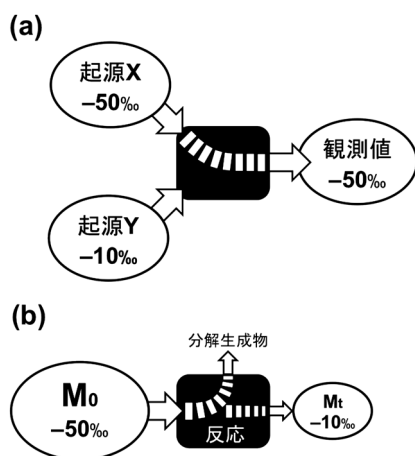


図1 安定同位体比を指標に用いた起源解析法 (a) と挙動解析法 (b) の模式図 (角皆, 2002 を一部修正)。各図の中央に示した「ブラックボックス」内の諸過程が、同位体比情報を通じて推定できることを表している。

(「同位体環境科学」シリーズの第1、第2および第4講参照)。一方、図1bに示した挙動に関する情報が引き出せるのは、共有結合性の大きな軽元素の安定同位体比に特徴的なもので、起源の考察を目的とする場合には邪魔になる同位体分別を逆手に取って、プロセス解析（大気科学分野の場合は大気中での反応過程の解析など）に応用する方法である。「同位体環境科学」シリーズの第3講である本稿では、まずこの安定同位体比の同位体分別を利用したプロセス解析手法に関して解説し、続いてこの同位体分別の一部を補正して各種指標として活用する最新手法について解説する。

2. 同位体分別を利用したプロセス解析法

2.1 同位体分別の基礎

分子を構成する原子が複数の同位体を持つ場合、各分子は、分子量の異なる複数の同位体分子種（アイソトポログ）から構成されることになる。例えばメタン (CH_4) であれば、大部分は分子量16の $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$ であるが、それ以外に、分子量17の $^{13}\text{C}^1\text{H}_4$ や $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^2\text{H}$ 、さらに分子量18の $^{13}\text{C}^1\text{H}_3^2\text{H}$ が微量含まれている。

共有結合性分子における化学反応時の同位体分別について、対流圏内における CH_4 の主要除去反応であるOHラジカルとの間の気相均一反応における炭素の安定同位体 (^{12}C および ^{13}C) 間の同位体分別を例に示す。



ここで、式(1)の反応速度定数を k_{12} とし、式(2)の反応速度定数を k_{13} とする。この反応で CH_4 の各アイソトポログ間の反応速度に差がなければ（つまり $k_{12}=k_{13}$ なら）、反応する CH_4 の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ 値) と、生成する CH_3 ラジカルの

炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ 値) に差は生じないので、 CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値は一定のまま変化しない。また仮にアイソトポログ間の反応速度に差があったとしても、 CH_4 が 100% CH_3 ラジカルになってしまう場合は、やはり反応する CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値と生成する CH_3 ラジカルの $\delta^{13}\text{C}$ 値の間に差は生まれないので、同位体分別は生じない。したがって、 CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値が変化したり、生成する CH_3 ラジカルの $\delta^{13}\text{C}$ 値が CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値と異なる $\delta^{13}\text{C}$ 値を示したりする (= 同位体分別する) のは、①アイソトポログ間の反応速度に有意な差が存在し (つまり $k_{12} \neq k_{13}$)、かつ、②反応進行度が 100% 未満である場合に限られる。またその同位体分別の程度は、反応速度定数の比 (k_{12}/k_{13} 比) と、反応進行度の関数となり、閉鎖系内であれば、具体的には以下の式で表される (証明は Coleman et al., 1981 などを参照)。

$$\delta^{13}\text{C}_t = \delta^{13}\text{C}_0 - \left(1 - \frac{k_{13}}{k_{12}}\right) \times \ln\left(\frac{M_t}{M_0}\right) \quad (3)$$

ここで $\delta^{13}\text{C}_0$ 値は反応開始前の CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値、 $\delta^{13}\text{C}_t$ 値は反応終了後の CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値、 M_0 は反応開始前の CH_4 の濃度、 M_t は反応終了後の CH_4 の濃度であり、 M_t/M_0 は反応進行度を反映して小さくなる。また、 k_{12}/k_{13} 比は同位体分別係数と呼ばれる (k_{13}/k_{12} 比を同位体分別係数と定義する場合もあるので、要注意)。

なお、本稿の δ 値は、以下の式で定義されたものを使って表記している。

$$\delta^{13}\text{C} = R_X/R_{\text{STD}} - 1 \quad (4)$$

ここで、 R_X は対象となっている物質の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比であり、また R_{STD} は基準物質の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比である。また、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を表す $\delta^{18}\text{O}$ 値や $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を表す $\delta^{17}\text{O}$ 値も同様に定義される。本稿中ではあえて断らない場合は、国際標準物質の一つである VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を R_{STD} に用いて $\delta^{13}\text{C}$ 値を、また VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比および $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を R_{STD} に用いて $\delta^{18}\text{O}$ 値および $\delta^{17}\text{O}$ 値を表記している。 δ 値はそのままでは、きわめて小さい数値となるため、‰ (パーミル、 $=10^{-3}$) を付記して、1000 倍に数値を拡大して表記することが多い。例えば $\delta^{13}\text{C}$ 値が -0.0053 の場合は、 -5.3‰ と表記する。

なお、この式 (4) による δ 値の定義は、一昔前の教科書等で一般的な「 $\times 10^3$ 」を付記して、必ず‰ を単位として用いる δ 値の定義とは異なっており、したがってこれを前提に導出した式 (3) も従来の論文等と係数が異なっているので、注意してほしい。昨今は‰ 以外 (例えば、per meg など) を用いる δ 値表記の需要が増えており、このため式 (4) による δ 値の定義および δ 値表記法が、IUPAC (国際純正・応用化学連合) から推奨されている (Coplen, 2011)。

式 (3) で示されるように、 CH_4 の分解が閉鎖系内で進行する場合、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は濃度の対数に比例する形で変化する。また、このときの濃度変化に対する $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化から、反応

速度定数の比 (k_{12}/k_{13} 比) が求められる。もし k_{12}/k_{13} 比が反応過程ごとに異なる場合、求めた k_{12}/k_{13} 比から經由した反応プロセスが解析できるのが、同位体比を指標に用いたプロセス解析の基本原理解である。以下具体的な事例を通じて解説する。

2.2 成層圏におけるメタンの分解プロセス解析

大気中の CH_4 は代表的な温室効果気体であり、大気中濃度は過去 200 年間、増加傾向にある。したがって、それがどのような発生源から大気中に供給されているのかはもちろん、同時にそれがどのような過程を経て大気中から除去されるのか明らかにしておく必要がある。地表から放出された CH_4 の多くは成層圏まで運ばれ、そこで活性分子との間で進行する光化学反応によって分解されていくと考えられている。具体的には、① (対流圏内で一般的な) OH ラジカルとの反応 (式 (1) および (2)) 以外に、② $\text{O}(^1\text{D})$ との反応や、③ Cl 原子との反応、といった各反応が相当程度寄与していることが、モデルから導出される各活性分子の数密度分布と、室内実験から求められた①-③の各反応の反応速度定数から推定されている。しかし、①-③に挙げたような短寿命活性分子の数密度は実測が難しいため、実証は難しかった。この問題を成層圏における CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値から検証した事例を以下に紹介する。

図 2 には Sugawara et al. (1997) が報告した、 CH_4 の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の高度分布を示す。高度 16 km 付近の圏界面を境に、成層圏内では高度とともに CH_4 濃度が減少し、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が増大する傾向が綺麗に見てとれる。 CH_4 濃度の減少は、鉛直方向の大気対流が制限された成層圏内で、高度とともに CH_4 の分解が進行したことが反映されたものと考えられ、また $\delta^{13}\text{C}$ 値の増大は、この CH_4 の分解過程で、 $^{12}\text{CH}_4$ が $^{13}\text{CH}_4$ に優先して分解されることを示している。またこの時の CH_4 濃度の減少の程度に対する $\delta^{13}\text{C}$ 値の増大の程度を、式 (3) に入れることにより成層圏内の CH_4 分解過程における平均的な k_{12}/k_{13} 比が求められる。 CH_4 の各分解過程 (反応①-③) の k_{12}/k_{13} 比は、それぞれ個別の室内実験を通じて既知量であるため、求めた平均的な k_{12}/k_{13} 比と比較することで、各反応①-③の相対寄与率が引き出せることになる。

Sugawara et al. (1997) では、文献値の Cl 原子数密度を仮定した時の $\delta^{13}\text{C}$ 値の高度分布 (図 2 の (d)) は、実測結果と一致しないことを見出した。そこで、実際の Cl 原子数密度は文献値の半分程度 (その場合の $\delta^{13}\text{C}$ 値の高度分布は (e)) である可能性を示唆している。ここでは詳細な議論は省略するが、このように $\delta^{13}\text{C}$ 値から成層圏内の光化学反応プロセスが解析できることが解る。

2.3 対流圏におけるエタンの分解プロセス解析

対流圏大気中には ppt から ppb レベルの非メタン炭化水素類 (NMHCs) が含まれている。NMHCs と OH ラジカルをはじめとした大気中の活性分子との間の反応速度定数は極めて

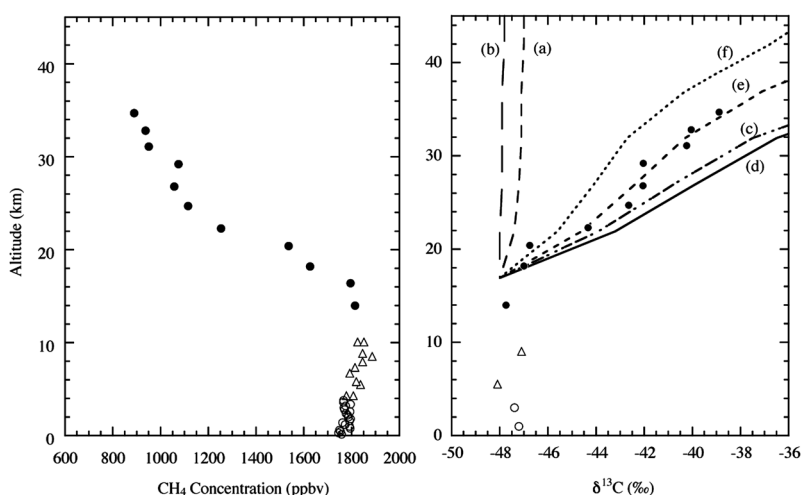


図2 日本上空におけるCH₄の濃度(左)および $\delta^{13}\text{C}$ 値(右)の高度分布(Sugawara et al., 1997を一部改変)。 \bullet 印は大気球を用いて採取された試料を示し、 \triangle 印および \circ 印は航空機を用いて採取された試料を示す。

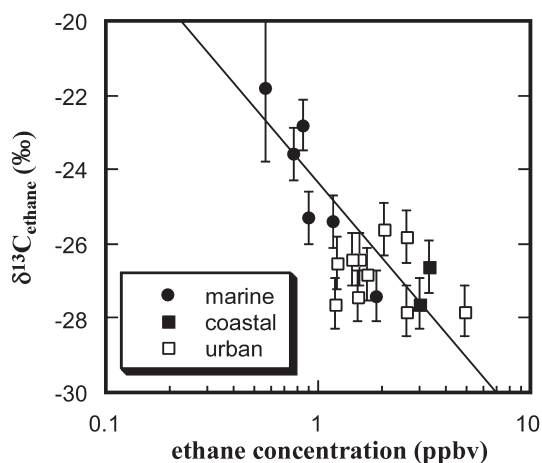


図3 対流圏大気中のC₂H₆の濃度(対数)と $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係(Tsunogai et al., 1999を一部改変)。シンボルは試料採取地点の種類を表し、 \bullet 印は外洋の洋上大気、 \blacksquare 印は沿岸の洋上大気、 \square 印は名古屋および横浜の都市大気を示す。

大きいことから、特定のNMHCs分子の同位体比を指標とすることで、対流圏大気中でも活性分子の間接指標として活用することができる。以下ではその具体事例の一つを紹介する。

図3は都市および洋上の対流圏大気中におけるC₂H₆の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係を初めて実測したときの結果である(Tsunogai et al., 1999)。C₂H₆の主要発生源と考えられる都市大気や沿岸の洋上大気はC₂H₆濃度が高く、原料と考えられる石油などの有機物に近い、低い $\delta^{13}\text{C}$ 値($\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$)を示す。一方、C₂H₆の分解が卓越すると考えられる外洋の洋上大気中では、濃度が減少するにつれて $\delta^{13}\text{C}$ 値が高くなり、最も $\delta^{13}\text{C}$ 値が高い試料は -22‰ 前後を示す。しかもC₂H₆濃度の対数と $\delta^{13}\text{C}$ 値が直線関係を示す。

濃度の対数と $\delta^{13}\text{C}$ 値の間に見られる直線関係は、式(3)の関係そのものである。つまり、C₂H₆濃度の減少は、主要発生源が存在する陸域から遠ざかる気塊の中でC₂H₆分解が進行することを反映しており、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の増大は、このC₂H₆の

分解過程で、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ が $^{13}\text{C}_2\text{H}_6$ に優先して分解されることを反映していると考えられる。各気塊の初期C₂H₆濃度および $\delta^{13}\text{C}$ 値は一定であり、かつ各気塊は完全に閉鎖的であると仮定すると、図3の傾きから対流圏内のC₂H₆分解過程における平均的な k_{12}/k_{13} 比が求まる。Tsunogai et al. (1999)ではこうして求めた k_{12}/k_{13} 比が、C₂H₆+OH反応による k_{12}/k_{13} 比としてリーズナブルであることを示し、同時にCl原子との反応による分解の寄与は小さいことを明らかにした。成層圏と同様に、対流圏でも同位体比が大気中での光化学反応過程の指標となることがわかる。

ただし、図3の傾きから k_{12}/k_{13} 比を求めることができるのは、気塊が閉鎖系である場合(=発生源における供給から観測に至る過程で、希釈によって濃度が変化しない場合)に限られるが、対流圏内で気塊に閉鎖系を仮定するのはやや無理がある。実は、 k_{12}/k_{13} 比が1に近い場合は、閉鎖系内で進行する分解と、その分解残渣の気塊と分解前の気塊との間の混合とは、ほぼ同じ濃度および同位体比の変化を示すので、図3の傾きから k_{12}/k_{13} 比を求めても近似値としては間違っていない。しかし、厳密には気塊間の混合も考慮したモデルを用いて議論する必要がある(Saito et al., 2011)。このように同位体比指標を大気科学分野のプロセス解析に利用する際には、気塊を閉鎖系と仮定できるかどうかには注意して取り扱う必要がある。

3. 同位体分別を補正した起源等の解析法

3.1 同位体分別補正法の背景

例えば、CH₄分子中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比と $^2\text{H}/^1\text{H}$ 比、あるいは、CO₂分子中の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比と $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比と $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比に代表されるように、同一分子中に複数の軽元素安定同位体比が共存していることは珍しくない。このような複数の同位体比が共存している分子に対して、何らかの同位体分別を伴う反応(例えば分解反応など)が進行する場合、各同位体比はそれぞれの同位体分別係数に応じて、同位体比が変化する。

近年、このような同一分子中で進行する複数の同位体分別の分別係数の相対値が、分別過程ごとに固有でかつ有意に異なることが多いことが明らかになってきた。そこで、この相対値の違いを利用して、ある特定の分別に起因する同位体比の変化を補正して別の分別の情報のみを抽出したり、あるいは、ある特定の分別過程を経由した分子と、別の分別過程を経由した分子との混合比を定量化したりする手法が、物質の起源解明や挙動解析などに活用されつつある。もちろん個々の分別係数も、分別過程ごとに固有ではあるが、個々の分別係数は、温度等のパラメータに依存して大きく変化することが多いのに対して、同一分子中の複数の分別係数の相対値は、分別過程ごとの固有性が大きく、温度依存性等が無視できることが多い。これが脚光を浴びている原因である。本稿では特に、環境科学分野で広く利用されるようになってきた $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 間の同位体分別と $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 間の同位体分別の相対変化を利用する方法について解説する。

3.2 同位体分別補正法の基礎

2.1で解説したように、同位体分別によって引き起こされる δ 値の変化の大きさは、それを引き起こす反応の種類と進行度合いに応じて大きく変動する。しかし、 $\delta^{17}\text{O}$ 値の変化に対する $\delta^{18}\text{O}$ 値の相対的な変化であれば、同位体分別を引き起こす各アイソトポログが、質量(=分子量)以外に差がない(=質量のみに依存して同位体分別している)場合は、反応の種類や進行度合い、さらに関係する分子の種類に依らず、以下のような簡単な比例式で表されることが知られている。

$$\ln(1 + \delta^{17}\text{O}) = \beta \times \ln(1 + \delta^{18}\text{O}) \quad (5)$$

ここで β は比例定数を表し、あとで詳述するように0.52前後の値となる。また $\delta^{17}\text{O}$ も $\delta^{18}\text{O}$ も、1に比べると極めて小さいので、式(5)に対して、 $a \ll 1$ の条件下で、 $\ln(1+a) \approx a$ というテイラー展開の一次近似式を適用して式(5)を簡略化すると、

$$\delta^{17}\text{O} = \beta \times \delta^{18}\text{O} \quad (6)$$

となる。式(5)あるいは(6)のような簡易な式で表現される理由を、 CO_2 が引き起こす酸素同位体分別を例に説明する。

CO_2 には、主要アイソトポログである $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (分子量=44)以外に、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ (分子量=45)や $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (分子量=46)といった微量アイソトポログが共存している。ある密閉系内に CO_2 が存在していて、その温度が系内で均一であれば、分子1個あたりの平均並進運動エネルギー($(1/2)mv^2$)はどのアイソトポログも等しいので、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ は $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ に対して $\sqrt{45/44} = 1.011$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ に対しては $\sqrt{46/44} = 1.022$ だけ速い平均並進速度 v を持っていることになる。したがってこの CO_2 のごく一部を真空中に不可逆的に分子拡散させると、真空側には $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ が相対的に濃縮し、その程度は $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ に対しては1.1%であり、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ に対しては

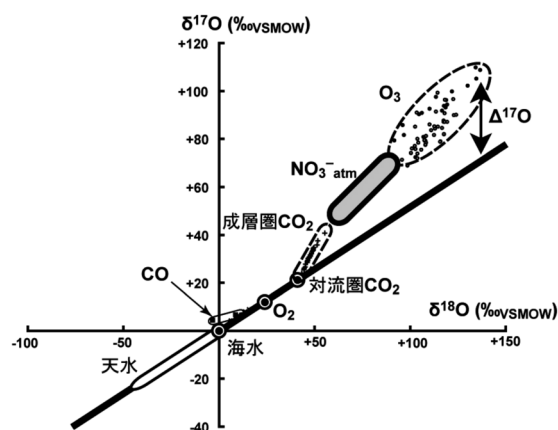


図4 大気から沈着する HNO_3 ($\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$) およびその他の地球上の含酸素化合物の三酸素同位体組成(角皆ら, 2010を一部改変)。図中に原点(海水)を通る太線で示したのが地球上の含酸素化合物一般に見られる「質量依存同位体分別線」に相当し、硝化反応を経て再生する NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{re}}$) もこの線上にプロットされる。また図中に両矢印で示した $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、「質量依存同位体分別線」からのy軸方向($\delta^{17}\text{O}$ 軸方向)のずれに相当する。

2.2%となる。この $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ が相対的に濃縮した気相の同位体比を δ 表記で表すと、真空側の CO_2 は、元の CO_2 に対して、 $\delta^{17}\text{O}$ 値は11%、 $\delta^{18}\text{O}$ 値は22%減少することになり、この関係を式(5)あるいは(6)に当てはめると、 β は0.50となる。さらに CO_2 の各アイソトポログの平均並進速度 v に比例して、何らかの化学反応が進行して CO_2 が別の含酸素分子に変化する場合、反応生成物の $\delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値や反応残渣である CO_2 の $\delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の間には、やはり式(5)あるいは(6)で $\beta=0.50$ の関係が成立することがわかる。実際の化学反応における同位体分別の場合は、相対速度が反応速度を決めるため質量(分子量)ではなく換算質量を使う必要があり、計算も複雑である。 β も若干大きくなるが、それでも0.52程度である。

同位体分別を引き起こす含酸素分子が CO_2 ではなく、別の分子(たとえば H_2O 、 CO 、 O_2 など)に変わると、この β も変わる。しかし、各分子の β を実際に計算すると、いずれも0.51から0.53程度で分子による差はほとんどなくなる。さらに、こうして質量に依存して同位体分別したO原子と、同じく質量に依存して同位体分別した別のO原子とが混合する場合も、この質量に依存した同位体分別で見られるのと同じような直線的な関係が $\delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の間に成立する。したがって、関係するアイソトポログが、常に質量(=分子量)以外に差がない(=質量のみに依存して同位体分別している)場合は、何度同位体分別が起きたとしても、 $\delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の間に常に式(5)および(6)が成立する。これが図4中に、原点を通る黒い太線である「質量依存同位体分別線」として表されるもので、実際、海水や天水、珪酸塩、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 $\delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値は、ほぼこの「質量依存同位体分別線」の線上に分布している。なお平均的な β として、式(5)の場合は0.5247

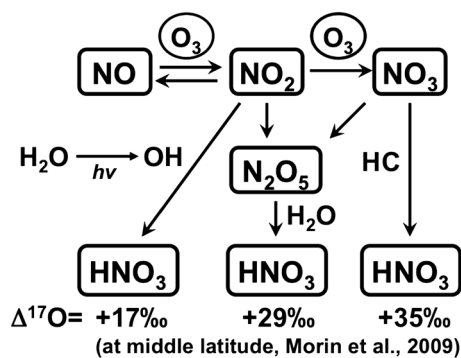


図5 NOからHNO₃に至る主要光化学反応経路、および中緯度帯における生成経路ごとのHNO₃の $\Delta^{17}\text{O}$ 値推定値 (Morin et al., 2009)。

(Kaiser et al., 2007; Miller, 2002) を、また式 (6) の場合は 0.52 (Thiemens et al., 2001) を使用するのが一般的である。

ところが近年になって、この質量依存則が成立しない同位体分別 (質量非依存同位体分別) が、特定の気相反応に限って生じることが明らかになってきた。代表的な反応が、オゾン (O₃) の生成および分解反応である。O₃に関係した気相反応において質量非依存同位体分別が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、O₃の主要アイソトポログ (¹⁶O¹⁶O¹⁶O・¹⁶O¹⁶O¹⁷O・¹⁶O¹⁶O¹⁸O) のうち、¹⁶O¹⁶O¹⁶Oが対称形であるのに対して、¹⁶O¹⁶O¹⁷Oおよび¹⁶O¹⁶O¹⁸Oは非対称形であり、これが質量 (分子量) 以外の性質の差をO₃のアイソトポログ間に発生させている原因であると考えられる。対流圏大気中の分子であれば、O₃以外にCOやH₂O₂、HNO₃などは式 (5) の関係に対して $\delta^{17}\text{O}$ 値が正方向に、O₂は $\delta^{17}\text{O}$ 値がほんのわずかに負方向にずれていることが明らかになっており、このずれは、それぞれ「正の (三酸素) 同位体異常」、「負の (三酸素) 同位体異常」と呼ばれている。

今、ある大気分子中のO原子が三酸素同位体異常を示す場合、そのO原子は、海水や珪酸塩といった地球上の主要O原子リザーバーから分離された後のどこかの段階で質量非依存同位体分別を経験した上で、その大気分子に含有されるに至ったことになる。つまり、その分子の生成経路が制約できるようになる。例えばHNO₃の三酸素同位体異常の場合は、図5に示したようにO原子の一部がO₃由来であることを反映していると考えられており、その三酸素同位体異常の大小から、O₃由来のO原子数やNOからHNO₃に至る反応経路がわかる (Michalski et al., 2003)。そこで以下の式で定義される $\Delta^{17}\text{O}$ 値を用いてその大小を定量化し、各種指標として活用されている。

$$\Delta^{17}\text{O} = \frac{1 + \delta^{17}\text{O}}{(1 + \delta^{18}\text{O})^\beta} - 1 \quad (7)$$

図6には、国内で初めて定量された、大気から沈着するHNO₃ (NO₃⁻_{atm}) の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変動を示した (Tsunogai et al., 2010)。NO₃⁻_{atm}は例外なく正の三酸素同位体異常を示しており、最小でも+20.8‰、最大で+34.5‰に達している。

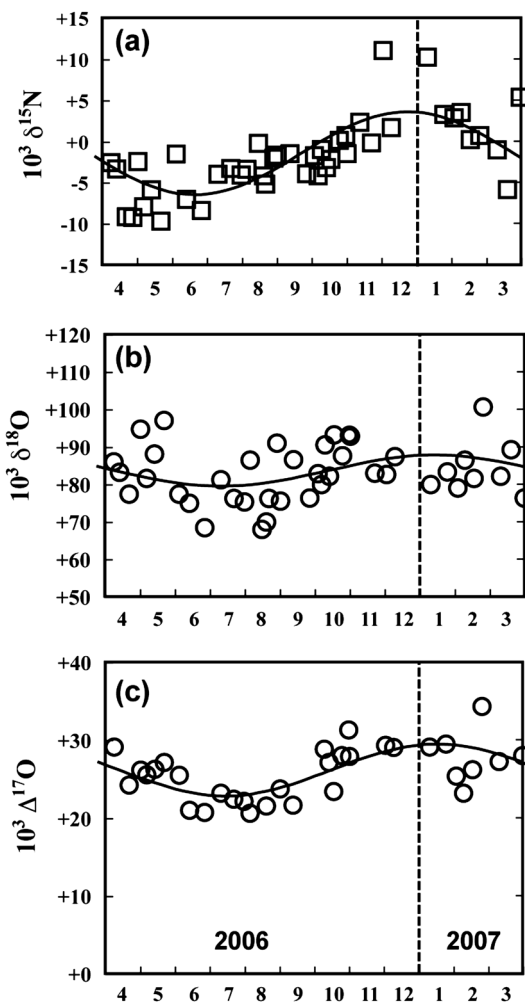


図6 国設利尻酸性雨測定所で採取された湿性沈着試料中のNO₃⁻の同位体組成の時間変動 (a: $\delta^{15}\text{N}$ 値、b: $\delta^{18}\text{O}$ 値、c: $\Delta^{17}\text{O}$ 値) (Tsunogai et al., 2010)。曲線は年周期の最適三角関数を表す。

また夏季に減少し、冬季に増加する非常に明瞭な季節変化を示すこともわかるが、これは中緯度帯におけるNO₃⁻_{atm}の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の連続観測で普遍的に見られる現象で、以下に詳解するように、その光化学反応経路が、季節変動することを反映している (図5) (Michalski et al., 2003)。まずNOのNO₂化反応でO₃由来のO原子が寄与するため、NOには本来なかった正の三酸素同位体異常がNO₂に伝搬するが、ここまでは季節変動にはあまり関係がない。しかし、このNO₂にO原子がさらに付加してNO₃⁻_{atm}が生成する反応は多様である。NO₂からNO₃⁻_{atm}が生成する諸反応のうち、最も一般的なNO₂+OH反応で生成するNO₃⁻_{atm}は、OHラジカル中のO原子の $\Delta^{17}\text{O}$ 値がほぼ0‰と考えられることから、中緯度で+17‰程度の比較的小さな $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示す (Morin et al., 2009)。一方、NO₂がさらにO₃と反応して生成するNO₃ラジカルを経由してNO₃⁻_{atm}が生成する場合は、NO₂+OH反応経路よりO₃由来のO原子数が増えるため $\Delta^{17}\text{O}$ 値は増加し、NO₃ラジカルが炭化水素やDMS等と直接反応する場合は+35‰、NO₃ラジカルがさらにNO₂と反応して生成したN₂O₅を経由する場合は、+29‰程度と予想されている

(Morin et al., 2009)。夏季は主に $\text{NO}_2 + \text{OH}$ 反応で NO_3^- が生成するため NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は低下し、冬季はOHラジカルの減少で、 NO_3^- ラジカル経路の NO_3^- 生成が相対的に卓越するようになるため $\Delta^{17}\text{O}$ 値は増大すると考えられる。Tsunogai et al. (2010) では、図6に示した結果を用いて、利尻島に沈着する NO_3^- の年平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値 ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$) を+26.2%と見積もった。この利尻島の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ 値は、米国西海岸のLa Jolla (33°N; Michalski et al., 2003) や米国東海岸Princeton (40°N; Kaiser et al., 2007) といったほかの中緯度帯において報告された NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ 値とほぼ一致していた。このため、大気における NO_3^- の生成経路が $\Delta^{17}\text{O}$ 値を支配しており、 NO_x の起源とは無関係であることが確実にされた。また中緯度であれば、場所に依らずほぼ同じ $\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ 値が NO_3^- に対して適応できることが明らかになった。おかげで NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、大気中の光化学過程の解析はもちろんとして、陸上生態系や水環境に沈着した後の NO_3^- の挙動解明の指標としても活用できるようになった。以下ではその意義と活用方法を具体的な事例をもとに解説する。

3.3 地表環境中の NO_3^- の起源解析や循環解析への応用

陸水や海水、土壌と言ったような一般的な地表環境中で生成する NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{re}}$) は、硝化反応と呼ばれるアンモニアを元にした微生物による一連の酸化反応で生成される(ただしアンモニアは有機体窒素の再無機化反応で形成されるため、 $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ の元物質は有機体窒素とも言える)。この $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ 中のO原子は、式(5)および(6)で表される質量依存の関係が成立する O_2 分子および H_2O 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、やはり式(5)および(6)で表される質量依存の関係が成立し、その $\Delta^{17}\text{O}$ 値は0‰になる(厳密には O_2 分子の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は0‰からほんのわずかなずれしているが、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値に比べると無視できるほど小さいので0‰と考えて問題ない)。一方、すでに3.2で紹介したように、 NO_x から生成する $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ は、そのO原子の一部が大気中の O_3 分子に由来するため式(5)および(6)の関係が成立せず、中緯度の年平均で+26.2%という大きな $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示す。この $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ が沈着後に何らかの質量依存同位体分別を受けた場合、その $\delta^{17}\text{O}$ 値や $\delta^{18}\text{O}$ 値は変化してしまうが、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は変化しない(図7)。沈着後に $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ ($\Delta^{17}\text{O}=0\text{‰}$)と混合した場合は、図7に模式的に示すように、その混合比に応じて $\Delta^{17}\text{O}$ 値は減少するが、その後で何らかの質量依存同位体分別を受けても、同じ $\Delta^{17}\text{O}$ 値を保持する。したがって、ある地表環境中に存在する NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値から、その NO_3^- 中に含まれる $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の混合比が算出できる。つまり、地表環境中に存在する NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を指標として活用することで、地表環境に沈着した後の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ を追跡することができるようになる。以下では、その意義と具体例を紹介する。

3.3.1 大気から沈着した硝酸と陸上生態系の相互作用解析

大気中への固定態窒素(NO_x など)の人為的な放出量は、

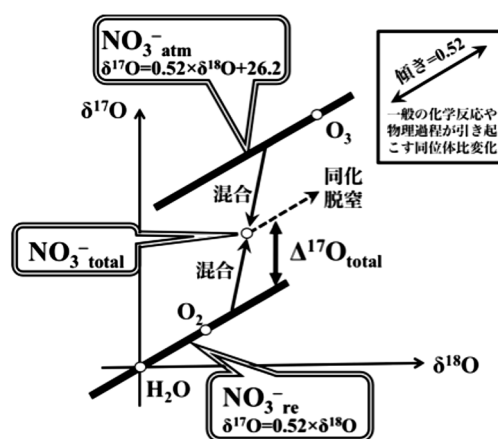


図7 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ と $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ (各々太線で領域を示した)の $\delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の関係。一般の化学反応が引き起こす同位体分別は「質量依存同位体分別線」に対して平行な方向に進行するため、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は変化しない。したがって両者の混合で生成する $\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、両者の混合比のみを反映する。

すでに自然放出量を上回っており、2030年には、さらに現在の2倍程度に増加すると予想されている(Galloway et al., 2008)。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(Akimoto, 2003など)。大気中に放出された NO_x の多くは季節風に乗って下流側の日本やその周辺に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ として沈着すると考えられるが、代表的な栄養塩である NO_3^- の増大は、水環境の富栄養化、生物相の変化、森林の衰退、地下水水質の劣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。このため、大気から沈着した $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ が、陸上生態系内で吸収・分解されているのか、それとも系外に流出しているのかといったような、陸上生態系内での挙動を明らかにすることは重要で、これを理解する目的で、様々な規模で陸上生態系から流出する NO_3^- 量のモニタリング調査などが行われている。

しかし、陸上生態系内に沈着した後の NO_3^- の挙動は複雑である。例えば、①硝化反応由来の $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ の混合による希釈、②植物や微生物による取り込み(同化)による分解、③脱窒反応(還元反応)による分解、といった複数の過程を経てその濃度が変化するため、大気から沈着した NO_3^- の陸上生態系内での挙動を理解するのは容易ではなかった。これを解決する有効な指標として注目されているのが、陸上生態系から流出する NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値である。ここではまず利尻島における実測例(Tsunogai et al., 2010)から紹介する。

利尻島には河川が実質存在せず、同島の陸上生態系に沈着した降水(降雪)の大部分は、これとの相互作用や部分的な蒸発を経た後に地下の火山岩層に浸透して地下水となる。こうして形成された地下水は伏流水となって利尻岳山体中の帯水層を流下し、沿岸付近で湧水となって地上に湧出し、湖沼や小河川を形成する。このため、最終的に湧水となって地表に現れる同島の地下水は、同島における大気沈着窒素と陸上生態系との相互作用の平均的な積分値を反映していると考えられる。そこで同島の湧水や渓流水・河川水の試料

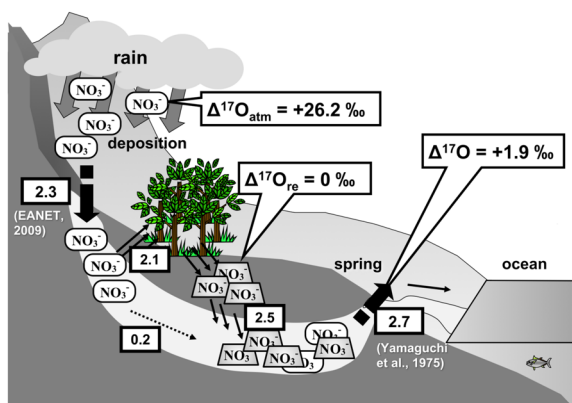


図8 利尻島における NO_3^- を中心とした窒素循環。年間フラックス量は、各矢印の横に太枠で囲んで示した(単位は Mmol yr^{-1}) (角皆ほか, 2010を一部改変)。

(以下まとめて地下水試料とする)を採取し、含まれる NO_3^- の濃度と $\Delta^{17}\text{O}$ 値を測定することで、大気から沈着した NO_3^- が、陸上生態系内で吸収・分解されているのか、それとも直接流出しているのか考察した。

地下水試料の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、最小が $+0.9\text{‰}$ 、最大が $+3.2\text{‰}$ となり、全試料が有意な三酸素同位体異常($\Delta^{17}\text{O} > 0\text{‰}$)を示した。これはすべての地下水試料が $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 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、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値($\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}} = +26.2\text{‰}$)を用いて、式(8)から各地下水試料中の全 NO_3^- (以下 $\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ とする)に占める $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の混合比($\text{NO}_3^-_{\text{atm}}/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 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。

$$\frac{\text{NO}_3^-_{\text{atm}}}{\text{NO}_3^-_{\text{total}}} = \frac{\Delta^{17}\text{O}}{\Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}} \quad (8)$$

つまり利尻島の地下水中の溶存 NO_3^- 中には平均7.4%しか $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ が含まれておらず、残りは有機体窒素から再生した NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{re}}$)で占められていることが明らかになった。さらに、得られた $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 比と、同島における単位面積あたりの NO_3^- 沈着フラックス、および水循環フラックスの文献値から、同島における NO_3^- を中心とした窒素循環像が図8のように見積もられた(単位中のMは 10^6 を表す)。同島の森林を中心とした陸上生態系は効率的に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ を吸収しており、これを $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ に置換したうえで、系外に排出している。

求めた地下水中の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 比が利尻島特有のものか、それとも一般的なものを検証するため、Nakagawa et al. (2013)では、市販されているミネラルウォーターが、各地の地下水を密封・保存したものであることに着目して、地下水試料の種類を世界各地から集めた49試料に拡張して検証した。その結果、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 比の最小値が0%、最大値は18%となり、平均値は3.1%であった。また植生の少ない露岩域や乾燥地、高地などで涵養されたと思われる地下水で一般に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 濃度が増大し、森林域で涵養されたと思

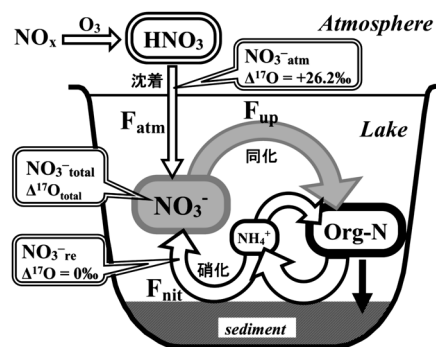


図9 大気以外に対して閉鎖的な湖沼を例に示した NO_3^- を中心とした窒素循環系 (Tsunogai et al., 2011を一部改変)。

われる地下水では一般に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 濃度が減少することも明らかになった。やはり森林を中心とした陸上生態系は効率的に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ を吸収しており、これを $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ に置換したうえで、系外に排出しているようである。またこの結果は同時に、森林域が何らかの理由で衰退すると $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の吸収効率が低下することを示唆しており、実際森林伐採域の渓流水では、その兆候が捉えられている (Tsunogai et al., 2014)。今後は森林域から流出する NO_3^- の濃度だけでなく、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値を同時にモニタリングすることで、流域全体の森林の「健全度」を評価することができる。

3.3.2 水環境中の窒素循環速度定量

湖沼や海洋といった水環境中の NO_3^- はアンモニアとともに主要な窒素栄養塩であり、特に湖沼では一次生産(光合成)の制限元素となっていることが多い。3.3.1でも述べたように、自然環境に対する人為的な窒素栄養塩負荷量は年々増大しており、これが一次生産量の無用な増大や、生態系の変質を引き起こす可能性が懸念されている。このため多様な水環境に対して NO_3^- 濃度の連続観測が行われているが、仮に NO_3^- 負荷量の増加が一次生産量の増加を引き起こしたとしても、これは NO_3^- の総同化速度(図9中の F_{up})の増加を意味するのであって、必ずしも NO_3^- 濃度が増加するわけではない。負荷量増大などの環境影響を定量的に理解するには、 NO_3^- の総同化速度や、総硝化速度(図9中の F_{nit})も、必要不可欠な観測項目のはずである。しかしながら、従来からの F_{up} の測定法は手順がきわめて煩雑なため、報告例は限られている。 F_{nit} はさらに難しく、信頼に足る報告値はほとんど存在しない。これを解決するには、より簡便で、より確度の高い F_{up} や F_{nit} 定量法の確立が必要とされていた。

これに対してTsunogai et al. (2011)は、湖沼水中に溶存する NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を利用することで、湖沼内の NO_3^- の F_{up} や F_{nit} が定量できることを示した。流入・流出河川による物質収支が無視できる閉鎖的な湖沼中に溶存する NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の平均値($\Delta^{17}\text{O}_{\text{total}}$)は、その湖沼に対して大気沈着を経て供給される NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$)と、湖沼内部の硝化反応を経て供給される NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{\text{re}}$)の供給速度比を反映するので、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の沈着速度(F_{atm})を別法から求めることができれば、湖内の F_{up} や F_{nit} を定量化できることになるからである(図9)。

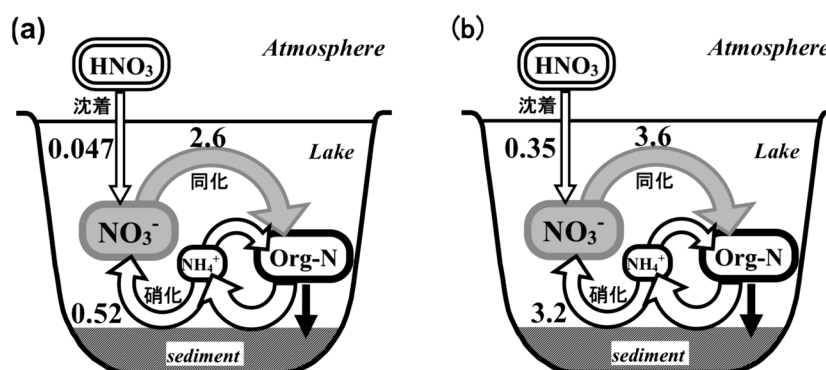


図10 NO_3^- の三酸素同位体組成を用いて推定された湖水中の NO_3^- を中心とした窒素循環(単位Mmol)(Tsunogai et al., 2011を一部改変)。(a)は観測インターバル間(=夏季2ヶ月間)のみの循環量を示し、(b)は1年間の循環量を示している。

Tsunogai et al. (2011)はこのアイデアを実証するため、閉鎖的なカルデラ湖である北海道の摩周湖における NO_3^- の濃度と $\Delta^{17}\text{O}$ 値の鉛直分布を1年間に2度(2007年6月と8月)にわたって定量し、これを元に、以下に詳解するように湖内の F_{up} や F_{nit} を算出した。

まず湖水中の NO_3^- 濃度とその $\Delta^{17}\text{O}$ 値の鉛直分布の観測から、観測インターバル間に湖水中の全 NO_3^- 量は4.2から2.1 Mmolへと減少する一方、水柱を積算平均した NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、+2.5%で一定を保っていることが明らかになった。この積算平均した NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値から、式(8)より $\text{NO}_3^-/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 比は、観測時期を通じて9.7%でほぼ一定であったことがわかる。

しかしこの約2ヶ月の観測インターバル間に湖面への $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の沈着量がゼロであったはずはないので、 $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 比が一定であったという観測結果は、この間の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の供給量に見合うだけの量の $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ が湖水中に供給され、結果的に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 比が一定に保たれていたことを示している。実際、8月の観測時の湖水中の鉛直分布を6月と比較すると、表層では $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の増大が見られる一方、深層では $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ の増大が見られ、この解釈と整合的である。具体的に数値化すると、観測インターバル間の2ヶ月間に湖面に沈着した $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 量推定値($F_{\text{atm}}=0.047$ Mmol)から、観測インターバル間の2ヶ月間に0.52 Mmolの NO_3^- が硝化によって水中で再生(F_{nit})する一方で、同時に2.6 Mmolの NO_3^- が同化で水中から除去(F_{up})されていることが明らかになった(図10a)。一方、観測インターバル間の2ヶ月間に $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 比の有意な変化は見られなかったことから、摩周湖では、同じ $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}/\text{NO}_3^-_{\text{total}}$ 比が1年を通じて適応できると考えて良いだろう。そこで湖面への年間の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 沈着量推定値($F_{\text{atm}}=0.35$ Mmol)をもとに、定常状態を仮定して求めた年間の F_{up} と F_{nit} を図10bに示した。夏季2ヶ月の F_{up} (2.6 Mmol)と1年間の F_{up} (3.6 Mmol)を比較すると、夏季2ヶ月だけで年間の7割以上の同化が進行しており、摩周湖における NO_3^- の同化は夏季に集中していることがわかる。また年間の F_{up} は、6月時点の有光層内の総 NO_3^- 量に匹敵しており、有光層内の NO_3^- がほぼ完全に除去されるまで同化

が続き、それが枯渇した時点で終了することもわかる。一方、夏季2ヶ月のみの F_{nit} (0.52 Mmol)と年間の F_{nit} (3.2 Mmol)を比較すると、年間の F_{nit} は、夏季2ヶ月のちょうど6倍となっており、季節によらず、連続的に $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ が湖水中に供給されていることも明らかになった。

このTsunogai et al. (2011)が提案した新手法は、培養を利用しない点が従来法と大きく異なる。これまで F_{up} や F_{nit} は人工 ^{15}N トレーサーを用いた培養法で測定されてきたが、これは煩雑な作業を伴う。さらにこうして求められた F_{up} や F_{nit} は、特定水塊における特定時期の瞬間値に過ぎない。もし、対象とする湖沼全体の年間平均値が必要となる場合には、観測点や深度や時刻や季節を変えた試料採取と培養、そしてその ^{15}N 移行速度定量作業を繰り返したうえで、得られた速度を平均化する必要がある。また、こうして得られた速度は、容器への隔離に伴う物理・化学・生物環境変化とか、逆反応の同時進行とかいった点に関して不正確であった。このため、陸水中の F_{up} や F_{nit} が実測されることは希で、広域的・定常的な観測は、国内では行われてこなかった。これに対して新手法は、現存量を測定するのみで培養はしないので、従来法の問題点の大部分が解消される。今後は、この $\Delta^{17}\text{O}$ 値を指標に用いて定量化される水環境中の F_{up} や F_{nit} が、湖沼環境の変動・変化の鋭敏な指標として広く活用されることになると思われる。

なお、Tsunogai et al. (2011)で示した方法は、流入・流出河川の影響が大きい(=湖水の滞留時間が短い)開放的な湖沼にはそのまま適応することはできない。開放的な湖沼の場合は、流入・流出河川からの NO_3^- 流出入量と平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値を実測して補正する必要がある。また厳密には、 F_{up} には同化以外に脱窒による除去分も加わっており、両者は区別できない。これを区別するには、 $\delta^{15}\text{N}$ 値等のほかの指標を併用する必要がある。

3.4 三酸素同位体指標の展望と問題点

図4にも一部を示しているが、対流圏大気中の分子であれば、 O_3 や HNO_3 、 CO 、 H_2O_2 、 SO_2 と言った分子に大きな三酸素同位体異常が見つかっており、微小な異常であれば、

CO₂やN₂O、O₂にも見出されている。分析技術が進展すれば、さらに多くの大気分子（エアロゾルを含む）で三酸素同位体異常が見つかるだろう。指標としての三酸素同位体異常の活用法も、すでに明らかになっているもの以外に、数多くの活用法が見出されると思われる。一方、三酸素同位体異常を生み出す質量非依存同位体分別は、大気中の光化学反応以外では未確認であり、自由に並進・振動・回転できる大気分子のみに特徴的な現象と考えてよさそうである。将来的には、三酸素同位体異常は大気に関係した環境科学一般の推進に不可欠なトレーサーとして利用が広まっていく可能性が高い。

ただし、本章で紹介したNO₃⁻等の三酸素同位体異常は、最近になってようやく一般の環境試料が分析できるようになったものである (Kaiser et al., 2007; Komatsu et al., 2008)。本稿ではページ数の関係から分析法には触れていないが、同位体分析の難易度は、項目の新旧や必要とされる感度、さらに市販の機器（質量分析計本体はもちろん、その前処理装置など）の有無に応じて大きく異なる（角皆，2007など）。三酸素同位体異常は現状ではかなり難易度が高く、一般化までには、いまだ分析化学的に改良の余地が大きいことも念のため付記しておく。

最後に、文献等を通じて公表されたΔ¹⁷O値データを利用する場合（特に複数の文献のΔ¹⁷O値データを直接比較する場合）には注意が必要なので、その点についてコメントしておく。Kaiser et al. (2007) や Komatsu et al. (2008)、Tsunogai et al. (2010, 2011, 2014)、Nakagawa et al. (2013) 等では、式 (7) として示した指数表記式をΔ¹⁷O値の定義に採用している。これはより正確な定義式であり、これを採用することでO₂やN₂Oなどの小さなΔ¹⁷O値を示す分子と直接比較可能なΔ¹⁷O値となる。しかし当該分野の先駆者であるMark Thiemensやそこから派生したグループ (Michalski et al., 2003, 2004; Morin et al., 2009; Savarino et al., 2008) は、式 (6) から導出される以下の式 (9) (Thiemens et al., 2001) をNO₃⁻を含めた各分子のΔ¹⁷O値の定義に採用している。

$$\Delta^{17} = \Delta^{17}\text{O} - \beta \times \delta^{18}\text{O} \quad (9)$$

このため、両者のΔ¹⁷O値を直接比較する場合には補正が必要となる。著者らは、将来的には指数表記式に統一されると期待しているが、Δ¹⁷O値利用の萌芽期である現在は、いまだに2つの定義が共存している。仮にTsunogai et al. (2010) で報告したΔ¹⁷O値を式 (9) で定義したΔ¹⁷O値に換算したとすると、地下水試料は0.03±0.02%低くなるだけなので分析誤差を考慮すると無視できるが、大気沈着試料は0.9±0.1%高くなるため、無視できなくなる。混乱を最小限にするため、少なくとも日本国内では、式 (5) の指数表記式をNO₃⁻のΔ¹⁷O値の定義に使用することを推奨する。

謝 辞

本稿執筆の機会を与えて下さった大気環境学会誌の編集委員会の皆様に厚く御礼申し上げます。また執筆にあたり、宮城教育大の菅原敏教授には引用等で格別の便宜を図っていただきました。本稿でご紹介した著者らが関係する研究成果は、小松大祐博士（現、東海大海洋）をはじめとした、名古屋大学や北海道大学で拙研究室に所属していたスタッフや学生の皆さんの努力と、地球環境研究総合推進費（革新型）や昭和シェル石油環境研究助成を端緒とした、多くの研究助成の賜であることを申し添えます。

引用文献

- Akimoto, H.: Global air quality and pollution, *Science*, **302**, 1716–1719 (2003).
- Coleman, D. D., Risatti, J. B., Schoell, M.: Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1033–1037 (1981).
- Coplen, T. B.: Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 2538–2560 (2011).
- Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., Martinelli, L. A., Seitzinger, S. P., Sutton, M. A.: Transformation of the Nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions, *Science*, **320**, 889–892 (2008).
- Kaiser, J., Hastings, M. G., Houlton, B. Z., Röckmann, T., Sigman, D. M.: Triple oxygen isotope analysis of nitrate using the denitrifier method and thermal decomposition of N₂O, *Anal. Chem.*, **79**, 599–607 (2007).
- Komatsu, D. D., Ishimura, T., Nakagawa, F., Tsunogai, U.: 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 (2008).
- Michalski, G., Scott, Z., Kabling, M., Thiemens, M. H.: First measurements and modeling of Δ¹⁷O in atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, **30**, doi:10.1029/2003GL017015 (2003).
- Michalski, G., Meixner, T., Fenn, M., Hernandez, L., Sirulnik, A., Allen, E., Thiemens, M.: Tracing atmospheric nitrate deposition in a complex semiarid ecosystem using Δ¹⁷O, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2175–2181 (2004).
- Miller, M. F.: Isotopic fractionation and the quantification of ¹⁷O anomalies in the oxygen three-isotope system: An appraisal and geochemical significance, *Geochim.*

- Cosmochim. Acta*, **66**, 1881–1889 (2002).
- Morin, S., Savarino, J., Frey, M. M., Domine, F., Jacobi, H. W., Kaleschke, L., Martins, J. M. F.: Comprehensive isotopic composition of atmospheric nitrate in the Atlantic Ocean boundary layer from 65°S to 79°N, *J. Geophys. Res.*, **114**, doi:10.1029/2008jd010696 (2009).
- Nakagawa, F., Suzuki, A., Daita, S., Ohyama, T., Komatsu, D. D., Tsunogai, U.: Tracing atmospheric nitrate in groundwater using triple oxygen isotopes: Evaluation based on bottled drinking water, *Biogeosciences*, **10**, 3547–3558 (2013).
- Saito, T., Stein, O., Tsunogai, U., Kawamura, K., Nakatsuka, T., Gamo, T., Yoshida N.: 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 (2011).
- Savarino, J., Bhattacharya, S. K., Morin, S., Baroni, M., Doussin, J. F.: The NO+O₃ reaction: A triple oxygen isotope perspective on the reaction dynamics and atmospheric implications for the transfer of the ozone isotope anomaly, *J. Chem. Phys.*, **128**, doi:10.1063/1061.2917581 (2008).
- Sugawara, S., Nakazawa, T., Shirakawa, Y., Kawamura, K., Aoki, S., Machida, T., Honda, H.: Vertical profile of the carbon isotopic ratio of stratospheric methane over Japan, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2989–2992 (1997).
- Thiemens, M. H., Savarino, J., Farquhar, J., Bao, H.: Mass-independent isotopic compositions in terrestrial and extraterrestrial solids and their applications, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 645–652 (2001).
- Tsunogai, U., Yoshida, N., Gamo, T.: Carbon isotopic compositions of C₂–C₅ hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal and maritime atmosphere over western-North Pacific, *J. Geophys. Res.*, **104**, 16033–16039 (1999).
- 角皆 潤: 超微量の炭素同位体比測定による研究, *地球化学*, **36**, 51–63 (2002).
- 角皆 潤: 同位体比測定a, 第5版実験化学講座第20-2巻「環境化学」, 日本化学会編, pp. 256–265, 丸善 (2007).
- Tsunogai, U., Komatsu, D. D., Daita, S., Kazemi, G. A., Nakagawa, F., Noguchi, I., Zhang, J.: 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 (2010).
- 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*, **68**, 107–120 (2010).
- Tsunogai, U., Daita, S., Komatsu, D. D., Nakagawa, F., Tanaka, A.: Quantifying nitrate dynamics in an oligotrophic lake using $\Delta^{17}\text{O}$, *Biogeosciences*, **8**, 687–702 (2011).
- Tsunogai, U., Komatsu, D. D., Ohyama, T., Suzuki, A., Nakagawa, F., Noguchi, I., Takagi, K., Nomura, M., Fukuzawa, K., Shibata, H.: 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 (2014) [under the discussion stage].