



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 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   |
| Author(s)        | 角皆, 潤; Tsunogai, Urumu; 小松, 大祐 他  |
| Relation         | 大気圏と生物圏の相互利用. 北海道大学低温科学研究所編   |
| Citation         | 低温科学, 68, 107-119   |
| Issue Date       | 2010-03-31  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/45170">https://hdl.handle.net/2115/45170</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | LTS68_016.pdf   |



# 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

角皆 潤<sup>1)</sup>, 小松 大祐<sup>1)</sup>, 代田 里子<sup>1)</sup>,  
中川 書子<sup>1)</sup>, 野口 泉<sup>2)</sup>, 張 勁<sup>3)</sup>

2010年3月1日受付, 2010年3月8日受理

近年東アジア域を中心に大気中への人為的固定態窒素 ( $\text{NO}_x$  など) の放出量が増大しつつあり, これをもたらす  $\text{NO}_3^-$  沈着量の増大が, 森林などの陸上生態系に与える影響について関心が集まっている. 森林生態系は, 大気から沈着する  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ ) の多くを光合成 (同化) 過程において吸収していると考えられているが, 森林生態系は多要素からなる複雑系で不均質性が高い. さらに, 有機体窒素から再生した  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ ) に関しては放出源として挙動するため, ある森林生態系の局所的観測から, 全体の吸収量を定量化したり, 森林生態系毎の吸収量の差異を評価したりすることは難しい. そこで近年,  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  だけが自然発生源で唯一 0 以外の値を示し, かつ一般の反応過程において値が変化しない,  $\text{NO}_3^-$  の三酸素同位体組成 ( $\Delta^{17}\text{O}$  値) を利用する方法が提案されている [Michalski et al., 2004b; Tsunogai et al., 2010]. これは森林生態系を経由して流出した地下水に含まれる  $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  組成が, 大気から沈着した  $\text{NO}_3^-$  と森林生態系内で生成した  $\text{NO}_3^-$  の混合比を反映していることを利用している. この新手法を用いることで, 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可能性がある. 本論文では東アジア域で初めて  $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  組成を指標に用いて, 大気から沈着した窒素と森林生態系の相互作用を評価した研究 [Tsunogai et al., 2010] についてレビューし, その有用性を検証する.

## Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem using $\Delta^{17}\text{O}$

Ururu Tsunogai<sup>1</sup>, Daisuke D. Komatsu<sup>1</sup>, Satoko Daita<sup>1</sup>, Gholam Abbas Kazemi<sup>1,\*</sup>,  
Fumiko Nakagawa<sup>1</sup>, Izumi Noguchi<sup>2</sup>, Jing Zhang<sup>3</sup>

This paper reviews recent advances in using the  $^{17}\text{O}$  anomalies ( $\Delta^{17}\text{O}$ ) to trace the fate of atmospheric nitrate that had deposited onto a forest ecosystem, especially for the recent studies by Tsunogai et al. [2010] in which the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem have been successfully traced by  $\Delta^{17}\text{O}$  for the first time in East Asia. In the study, 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, which is a representative background forest ecosystem for East Asia. The deposited nitrate had large  $^{17}\text{O}$  anomalies with  $\Delta^{17}\text{O}$  values ranging from +20.8 ‰ to +34.5 ‰ ( $n=32$ ) 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 ‰ ( $n=19$ ), which corresponds to an mixing ratio of atmospheric nitrate to total nitrate of  $7.4 \pm 2.6$  ‰. Comparing the inflow and outflow of atmospheric nitrate in groundwater within the island, Tsunogai et al. [2010] estimated that the direct drainage accounts for  $8.8 \pm 4.6$  ‰ 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.

1) 北大院理

2) 北海道環境科学研究センター

3) 富山大院理工

<sup>1</sup> Earth and Planetary System Science, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

<sup>2</sup> Hokkaido Institute of Environmental Sciences, Sapporo, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama, Japan

\* now at: Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Correspondence to: U. Tsunogai (urumu@mail.sci.hokudai.ac.jp)

## 1. はじめに

近年大気中への人為的固定態窒素 ( $\text{NO}_x$  など) の放出量が增大している。Galloway らの見積もりによれば、既に人為的放出量は、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している [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; Uno et al., 2007; Zhang et al., 2007]。大気中に放出された  $\text{NO}_x$  の大部分は季節風に乗って下流側の日本やその周辺に  $\text{NO}_3^-$  として沈着するため、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 [e.g. Fenn et al., 1998]、地下水水質の劣化 [e.g. Murdoch and Stoddard, 1992; Williams et al., 1996]、水環境の富栄養化 [e.g. Duce et al., 2008; Paerl, 1997]、生物相の変化 [e.g. Tilman et al., 1996]、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。

大気から森林への固定態窒素負荷量の増大の帰結として、その森林域から渓流水・河川水・地下水などを通じて流出する  $\text{NO}_3^-$  量が增大する可能性が古くから指摘されていて、固定態窒素負荷量の大小や森林衰退の有無の指標として活用されている [Grennfelt and Hultberg, 1986; Tietema et al., 1998; Williams et al., 1996]。このため様々な規模で森林域から流出する  $\text{NO}_3^-$  量のモニタリング調査が行われてきているが、未だに大気から森林への固定態窒素負荷量とその森林域から流出する  $\text{NO}_3^-$  量との関係の制御因子は明らかにはなっていない。その原因の一つは、森林生態系内における  $\text{NO}_3^-$  の挙動が複雑で、例えば、①硝化反応 (有機体窒素からの  $\text{NO}_3^-$  生成反応) の進行による希釈、②植物や微生物による取り込み (同化)、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濃度が変化するためである。

これを解決する方法の一つとして、森林から渓流水・河川水・地下水を通じて流出する  $\text{NO}_3^-$  の窒素あるいは酸素の安定同位体組成が利用されてきた [Burns and Kendall, 2002; Campbell et al., 2002; Durka et al., 1994; Ohte et al., 2004; Williard et al., 2001]。特に有用と考えられたのは  $\text{NO}_3^-$  の酸素安定同位体組成 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) である。これは大気由来の  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ ) は、硝化反応 (有機体窒素の再無機化) に由来する  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ ) 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 [Durka et al., 1994]。

しかしながら、 $\delta^{18}\text{O}$  値あるいは  $\delta^{15}\text{N}$  値といった天然の安定同位体組成を指標に活用するには制約がある。もし森林から渓流水・河川水を通じて流出する  $\text{NO}_3^-$  が  $100\%\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 、もしくは  $100\%\text{NO}_3^-_{\text{re}}$  というのであれば、 $\delta^{18}\text{O}$  値などの安定同位体組成を指標に簡単に見分

けることができる。しかし自然界では、両者の混合であることが普通である。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おり、一点に集約されているわけではない [e.g. Michalski et al., 2004b]。従って、安定同位体組成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  $\text{NO}_3^-$  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。特に衰退の進んだ森林を除くと森林域から流出する  $\text{NO}_3^-$  の大部分はこの 20% 以下に分類されるため、安定同位体指標の応用の範囲は限られていた。さらに、 $\text{NO}_3^-$  の一部が、植物や微生物による取り込み (同化) や脱窒反応による分解を受ける場合、これらは同位体分別を伴うため、 $\delta^{18}\text{O}$  値にしてもあるいは  $\delta^{15}\text{N}$  値にしても、値が変化してしまうという問題もあり、さらに安定同位体組成のトレーサーとしての活用の障害となっていた。

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  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ ) 中の O 原子は環境中の  $\text{O}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  に由来し、一般的な化学反応 (質量依存の化学反応) を経て  $\text{NO}_3^-$  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 [Kaiser et al., 2007; Miller, 2002] が 0 になるような、いわゆる「質量依存の関係」が成立する (図 1 参照)。

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

ここで  $\beta$  は質量依存の関係を反映した定数であり、 $\text{NO}_3^-$  については 0.5247 [Kaiser et al., 2007; Miller, 2002] を使用するのが一般的である。

これに対して大気由来の  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ ) には、この「質量依存の関係」は例外的に成立しない (図 1)。何故なら、 $\text{NO}_x$  が大気中の光化学反応を経て生成する  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  中の O 原子は、大気中のオゾン ( $\text{O}_3$ ) に由来するが、大気中の  $\text{O}_3$  の  $\delta^{17}\text{O}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値の間には、対称形  $\text{O}_3$  (すべて  $^{16}\text{O}$  から形成された  $\text{O}_3$ ) と非対称形  $\text{O}_3$  (末端の O 原子の 1 つが  $^{17}\text{O}$  もしくは  $^{18}\text{O}$  に置換された  $\text{O}_3$ ) 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、 $^{17}\text{O}$  をより多く濃縮した大きな三酸素同位体異常 ( $\Delta^{17}\text{O} > 0$ ) を示すからである [Michalski et al., 2003]。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  $\text{NO}_3^-$  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

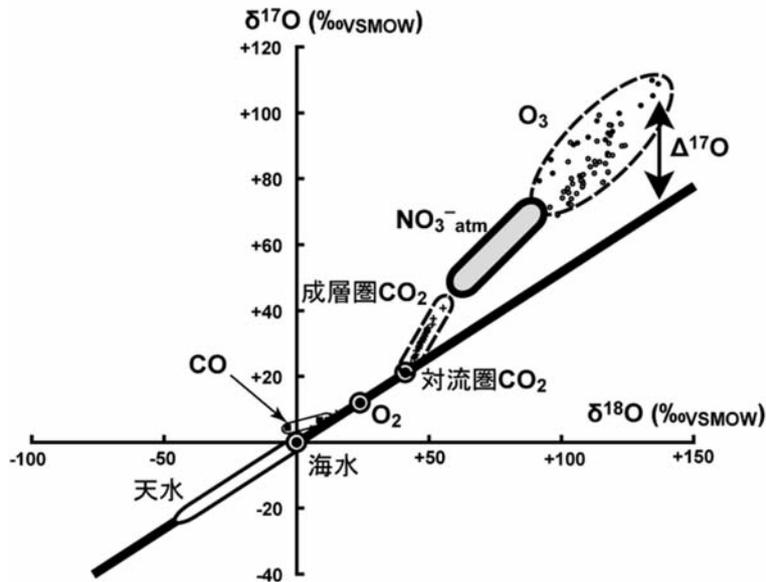


図1：大気沈着  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ ) およびその他の地球上の含酸素化合物の三酸素同位体組成。図中に太線で示したのが地球上の含酸素化合物一般に見られる「質量依存の関係」に相当し、有機体窒素から硝化反応を経て再生する  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{re}}$ ) もこの線上にプロットされる。また  $\Delta^{17}\text{O}$  値はこの図上で、「質量依存の関係」からの y 軸方向 ( $\delta^{17}\text{O}$  軸方向) のズレに相当する (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。

$\text{NO}_3^-_{\text{re}}$  の混合比のみを反映する。従って  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  について平均的な  $\Delta^{17}\text{O}$  値を求めておくことが出来れば、沈着後の植物や微生物による取り込み (同化) の有無や脱窒反応による分解の有無とは無関係に、 $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$  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、 $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値定量に多量の試料 ( $\text{NO}_3^-$  量で  $10 \mu\text{mol}$  程度、 $\text{NO}_3^-$  濃度  $1 \mu\text{mol/L}$  の試料だと  $100 \text{ L}$ ) を必要とする上に、一試料の前処理 ( $\text{NO}_3^-$  を他の含酸素イオンから分離して濃縮し、沈殿として回収する) 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、 $\text{NO}_3^-$  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なかった。

これに対して、近年になって  $\text{NO}_3^-$  を定量的に一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) に変換した上で、この  $\text{N}_2\text{O}$  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開発された [Kaiser et al., 2007; Komatsu et al., 2008; Tsunogai et al., 2008; Tsunogai et al., 2010]。この新しい分析手法を用いることで、分析精度 ( $\pm 0.2 \text{ ‰}$ ) を損なうこと無しに、 $\Delta^{17}\text{O}$  値定量に必要な  $\text{NO}_3^-$  量を従来法の  $1/100$  以下の  $20 \text{ nmol}$  程度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された。

このため多様な水試料について  $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値定量が実現するようになり、各種トレーサーとしての活用がまさに開始されつつある。特に Tsunogai et al. [2010] では、大気からの窒素負荷が小さい北海道の利尻島 ( $5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  未満) をフィールドとして、大気から同島に沈着する  $\text{NO}_3^-$  と同島の森林域から流出する  $\text{NO}_3^-$  の両方について、東アジア域では初となる  $\Delta^{17}\text{O}$  値定量を実現し、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。そこで本総説では、この Tsunogai et al. [2010] を中心に  $\text{NO}_3^-$  の三酸素同位体組成  $\Delta^{17}\text{O}$  を指標に用いた研究をレビューし、大気から沈着した窒素と森林生態系の相互作用の定量的評価に関するその有用性を解説・検証する。

## 2. 研究内容・手法について

### 2.1 利尻島について

Tsunogai et al. [2010] の研究フィールドとなった利尻島は、北海道の北部に位置する円形の小島 (面積  $182.1 \text{ km}^2$ ) である (図2)。正円錐形をした利尻岳 (標高  $1,721 \text{ m}$ ) を中心とした火山島であるが、最後の噴火は有史以前で、現在は噴気などの火成活動は見られない。

利尻島には大規模な河川が存在せず、同島の森林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下り、沿岸付近で湧水 (一部海底湧水を含む) となって地上に湧出し、湖沼や小河川を形成する [Hayashi et al., 1999; Marui et al., 1999;

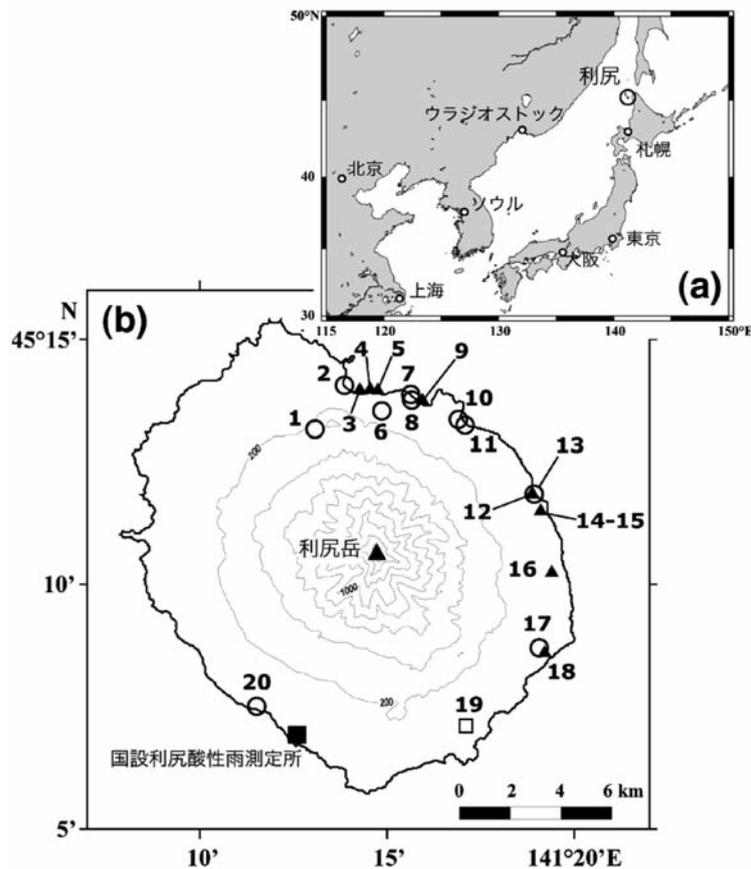


図2：(a)利尻島の位置，および，(b)島内の試料採取地点の地図(○：湧水，□：湖水，▲：河川水) [Tsunogai et al. 2010]．国設利尻酸性雨測定所の位置は■印で示した．各試料採取地点に付記した番号は，表1中のサイト番号に対応する．

Marui, 2003; Yamaguchi and Ohara, 1971; Yamaguchi, 1975]. トリチウムやハロカーボン類，SF<sub>6</sub>などをトレーサーに用いた地下水年代測定から，同島の地下水の平均滞留時間は5年から40年程度と見積もられている [Asai et al., 2008].

同島の大部分は国立公園(利尻礼文サロベツ国立公園)に指定されているため，島内のローカルな人間活動が同島の植生や水循環系に与える影響は無視出来ると考えられる．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森林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ることが出来る．さらに同島には，2000年から東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)の観測点の一つである国設利尻酸性雨測定所が設置されて窒素沈着速度を始めとした酸性雨関連パラメータの連続観測が行われており [EANET, 2008; Noguchi et al., 2007]，大気から沈着する窒素についても高精度・高確度の評価が容易に実現出来る．ちなみに観測が始まった2000年から2007年までの平均値で見ると，同島のNO<sub>3</sub>沈着速度は12.7 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着速度は19.3 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>で [EANET, 2008]，これは総固定態窒素沈着量に換算すると4.5 kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>である．これは国内でも有数の低さで，同島の総固定態窒素沈着量は中緯度域のバックグラウンドレベルに相当する．

また同島では1977年，1979年，2003年と計3回の広域的な森林植生調査が行われ，多様で複雑な植生の詳細が明らかになっている [Haruki et al., 2004]．低地湿原は針葉樹林であるアカエゾマツークマイザサ群落，利尻岳山麓から山腹は針広混交林域に含まれる針葉樹林であるエゾマツ，トドマツークマイザサ群落，さらに山頂近くは上部広葉樹林のダケカンパーチシマザサ群落，ミヤマハンノキーミヤマドジョウツナギ群落，針葉樹のハイマツークマイザサ群落が見られる．

## 2.2 試料について

Tsunogai et al. [2010] では，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(流出水)試料としている(表1および図2)．まず現場で試料のpHと電気伝導率を計測し，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，採取から48時間以内にGF/Fフィルター(孔径約0.7 μm)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．また同一地点の地下水における長期的な時間変化の有無を検証するため [Tsunogai and Wakita, 1995]，第4番試料を採取した名水ファクトリー(図2中の10番のサイト；地下64mの井戸から揚水)において2007年7月から2009年3月の間に採取され，濾過(0.2 μm)された上でペットボトルに充填され，札

表1: Tsunogai et al. [2010] で得られた利尻島の湧水・湖水・河川水の各試料中に含まれていた  $\text{NO}_3^-$  濃度および  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\Delta^{17}\text{O}$  の各同位体組成.

| 試料番号           | サイト名     | サイト番号* | 採取日時<br>年/月/日 | 水温<br>°C | pH  | EC<br>μS/cm | $\text{NO}_3^-$<br>μmol/l | $\delta^{15}\text{N}$<br>‰ | $\delta^{18}\text{O}$<br>‰ | $\Delta^{17}\text{O}$<br>‰ |
|----------------|----------|--------|---------------|----------|-----|-------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 湧水試料           |          |        |               |          |     |             |                           |                            |                            |                            |
| 1              | 麗峰湧水     | 20     | 2007/09/27    | 6.7      | 6.5 | 123         | 20.4                      | -3.8                       | +1.0                       | +1.0                       |
| 2              | 同上       | 20     | 2007/09/28    | —        | —   | —           | 19.6                      | —                          | —                          | +0.9                       |
| 3              | 清川発電所    | 17     | 2007/09/28    | 6.0      | 7   | 81          | 17.9                      | -1.4                       | +0.4                       | +1.8                       |
| 4              | 名水ファクトリー | 10     | 2007/09/28    | 6.8      | 7.1 | 77          | 29.8                      | -1.9                       | +3.6                       | +2.6                       |
| 5 <sup>§</sup> | 同上       | 10     | 2007/07       | —        | —   | —           | 28.7                      | -1.3                       | +4.2                       | +2.3                       |
| 6 <sup>§</sup> | 同上       | 10     | 2008/10       | —        | —   | —           | 28.2                      | -3.0                       | +3.7                       | +2.7                       |
| 7 <sup>§</sup> | 同上       | 10     | 2009/01       | —        | —   | —           | 30.7                      | -1.6                       | +2.7                       | +2.5                       |
| 8 <sup>§</sup> | 同上       | 10     | 2009/03       | —        | —   | —           | 30.1                      | -2.3                       | +3.1                       | +2.2                       |
| 9              | 鷺泊発電所    | 8      | 2007/09/28    | 5.7      | 7.1 | 73          | 35.5                      | -0.7                       | +1.3                       | +1.4                       |
| 10             | 甘露名水     | 1      | 2007/09/28    | 6.4      | 6.9 | 97          | 9.7                       | +0.5                       | +5.2                       | +2.0                       |
| 11             | 長寿乃泉     | 2      | 2007/09/28    | 8.0      | 7.2 | 345         | 0.1                       | +9.3                       | +17.6                      | —                          |
| 12             | 姫沼湧水     | 6      | 2007/09/28    | 7.0      | 6.8 | 116         | 9.1                       | +0.8                       | +7.2                       | +3.2                       |
| 13             | 雄忠志内     | 11     | 2007/09/29    | 6.2      | 6.7 | 88          | 17.6                      | -1.7                       | +5.2                       | +3.2                       |
| 14             | 鯉泊海岸湧水   | 13     | 2007/09/30    | 6.5      | 7.0 | 89          | 7.6                       | +0.4                       | +5.0                       | +3.0                       |
| 15             | 芙蓉橋上湧水   | 7      | 2007/09/30    | 6.7      | 6.9 | 102         | 16.9                      | +0.4                       | +2.8                       | +2.1                       |
| 湖沼水試料          |          |        |               |          |     |             |                           |                            |                            |                            |
| 16             | 清川発電所    | 17     | 2007/09/28    | —        | —   | —           | 23.2                      | -1.7                       | +1.6                       | +1.9                       |
| 17             | 姫沼       | 6      | 2007/09/28    | 12.0     | 7.4 | 76          | 0.1                       | +0.8                       | +18.8                      | —                          |
| 18             | オタドマリ沼   | 19     | 2007/09/29    | 13.9     | 5.8 | 112         | 0.2                       | +4.5                       | +45.0                      | —                          |
| 河川水試料          |          |        |               |          |     |             |                           |                            |                            |                            |
| 19             | 国勢橋      | 14     | 2007/09/30    | 8.1      | 7.0 | 83          | 21.4                      | +1.1                       | +2.0                       | +2.3                       |
| 20             | 湧水川      | 15     | 2007/09/30    | 7.9      | 7.2 | 86          | 14.3                      | -2.6                       | +1.6                       | +2.3                       |
| 21             | ヤムナイ川    | 18     | 2007/09/30    | 7.7      | 6.9 | 103         | 17.3                      | -4.0                       | -0.2                       | +2.1                       |
| 22             | 御幸内川     | 16     | 2007/09/30    | 8.0      | 6.2 | 101         | 18.4                      | +4.6                       | -0.7                       | +1.3                       |
| 23             | 鯉泊南沢     | 12     | 2007/09/30    | 9.1      | 6.5 | 90          | 9.8                       | +3.7                       | +0.2                       | +1.3                       |
| 24             | 一の沢橋     | 5      | 2007/09/30    | 7.6      | 7.1 | 118         | 9.1                       | -1.1                       | +0.4                       | +1.4                       |
| 25             | 野塚橋      | 9      | 2007/09/30    | 8.5      | 7.2 | 97          | 14.8                      | -1.6                       | +0.3                       | +1.6                       |
| 26             | 相生橋      | 3      | 2007/09/30    | 10.0     | 7.1 | 87          | 9.8                       | +0.2                       | +2.8                       | +1.4                       |
| 25             | 夕風橋      | 4      | 2007/09/30    | 7.7      | 7.1 | 91          | 12.7                      | -1.7                       | -1.6                       | +1.4                       |

—: 未定量

\* 図2中のサイト番号

§ 名水ファクトリーで揚水・濾過され、ボトリングされた市販のミネラルウォーター（商品名「利尻の水」）

EC: 電気伝導率

幌市内の量販店で市販されていた商品名「利尻の水」について、ボトリング時期の異なる4試料を集めて同じく試料とした（表1中の第5番から第8番試料）。

また Tsunogai et al. [2010] では大気から沈着する  $\text{NO}_3^-$  の同位体組成を評価するため、同島南部 ( $45^\circ 7' 11'' \text{N}$ ,  $141^\circ 12' 33'' \text{E}$ ; 図2) の標高40 mに位置する国設利尻酸性雨測定所 (RIO; Tanimoto et al., 2000) 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も分析している。この試料は、同測定所でインレットに直径200 mmの漏斗（融雪ヒーター付き）を備えた自動降水採取装置 (DKK社 DRS-200) を使って内容積1 Lのポリエチレン製容器に採取・冷蔵保存された湿性沈着試料で、各日毎に回収されたものである（一部一週間保存して回収されたものも含む）。回収した湿性沈着試料はpHと電気伝導率を測定され、孔径0.2 μmメンブレンフィルター (ADVANTEC社 Dismic-25CS) で濾過し、分析まで冷蔵保存された。なお Tsunogai et al. [2010] では、この湿性沈着試料中の同位体組成を、全沈着  $\text{NO}_3^-$  の同位体組成として活用している。これは

乾性沈着試料は回収頻度が異なることと、 $\text{NO}_3^-$  の乾性沈着フラックスは小さく、 $\text{NO}_3^-$  の全沈着フラックスの16%にしかないこと [Ministry of the Environment, 2009]、さらに札幌市内における観測では、湿性沈着試料中の  $\text{NO}_3^-$  と全沈着試料中の  $\text{NO}_3^-$  に有意な同位体組成の違いが見られなかったこと [角皆ほか, 未公表データ] を根拠としている。

### 2.3 分析法について

各水試料中の  $\text{NO}_3^-$  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された [EANET, 2008]。また  $\text{NO}_3^-$  の各同位体組成の測定には、McIlvin and Altabet (2005)が開発し、Tsunogai et al. (2008)が改良した化学法 (Chemical Conversion法) を使って試料中の  $\text{NO}_3^-$  をまず  $\text{N}_2\text{O}$  化し、これを連続フロー型の質量分析システム [Komatsu et al., 2008] で定量している。一分析に使用した試料は15 mL、また測定精度 (1σ) は  $\delta^{15}\text{N}$  値が  $\pm 0.3\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  値が  $\pm 0.5\text{‰}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$  値が  $\pm 0.2\text{‰}$ であった。また各同位体組成は国際

標準物質である USGS-34 ( $\delta^{15}\text{N} = -1.8\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -27.93\text{‰}$ ,  $\Delta^{17}\text{O} = +0.04\text{‰}$ ) と USGS-35 ( $\delta^{15}\text{N} = +2.7\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +57.5\text{‰}$ ,  $\Delta^{17}\text{O} = +20.88\text{‰}$ ) を一次標準として校正されたもので、 $\delta^{15}\text{N}$  値は大気  $\text{N}_2$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  値および  $\delta^{17}\text{O}$  値は VSMOW を基準に表記されている。分析法等の詳細は Tsunogai et al. [2010], および同論文中の参考文献を参照して欲しい。

なお Tsunogai et al. [2010] で用いた Chemical Conversion 法では、測定対象分子である  $\text{NO}_3^-$  と同時に、試料中に共存している  $\text{NO}_2^-$  も  $\text{N}_2\text{O}$  化してしまうため、正確には  $\text{NO}_2^-$  由来の  $\text{N}_2\text{O}$  の寄与分を別に求めて補正する必要がある [McIlvin and Altabet, 2005]。しかし Tsunogai et al. [2010] で分析した試料はいずれも酸化的で清浄な試料であり、 $\text{NO}_2^-$  は検出限界以下 ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  比は 3% 以下) であったため、 $\text{NO}_2^-$  由来の  $\text{N}_2\text{O}$  の補正は無視している。より有機汚染の進んだ地下水試料等を分析する際には無視出来なくなる可能性があるため、注意が必要である。

また Tsunogai et al. [2010] では、式(1)として示した指数表記式を  $\Delta^{17}\text{O}$  値の定義に採用している。これは  $\Delta^{17}\text{O}$  値に関して最も正確と考えられる定義式であり、これを採用することで Kaizer et al. (2007) の報告値やさらに  $\text{O}_2$  や  $\text{N}_2\text{O}$  などより小さい  $\Delta^{17}\text{O}$  値しか示さない分子と直接比較可能な  $\Delta^{17}\text{O}$  値となり、さらに混合比の変化と  $\Delta^{17}\text{O}$  値の変化が直線関係を示すため便利である。しかし当該分野の先駆者である Thiemeys やそこから派生したグループ [Michalski et al., 2002; Michalski et al., 2004a; Michalski et al., 2005; Morin et al., 2008; Morin et al., 2009; Savarino et al., 2007; Savarino et al., 2008] は、古典的な直線近似式 [Michalski et al., 2002] を  $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の定義に採用しているため、両者の報告値を比較する場合には補正が必要となるので注意して欲しい。将来的には指数表記式に統一されると予想されるが、 $\Delta^{17}\text{O}$  値利用の萌芽期である現在は未だに 2 つの定義が鼎立している。もし Tsunogai et al. [2010] の  $\Delta^{17}\text{O}$  値を直線近似式の定義に換算すると、地下水試料は  $0.03 \pm 0.02\text{‰}$  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、大気沈着試料の場合は  $0.9 \pm 0.1\text{‰}$  高くなるため、無視できない可能性がある。混乱を最小限にするため、少なくとも日本国内では、式(1)として示した指数表記式を  $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の定義に使用することを推奨する。

### 3. 結果について

#### 3.1 大気沈着窒素の観測結果

Tsunogai et al. [2010] によって求められた、利尻島の国設利尻酸性雨測定所で採取された湿性沈着試料中の  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ ) の窒素 ( $\delta^{15}\text{N}$ ), 酸素 ( $\delta^{18}\text{O}$ ), および

三酸素同位体組成 ( $\Delta^{17}\text{O}$ ) の時間変動 (2006 年 4 月から 2007 年 3 月まで) を図 3 に示す。  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  はいずれも大きな三酸素同位体異常 ( $\Delta^{17}\text{O} > 0$ ) を示し、最小でも +20.8‰, 最大では 2007 年 2 月 23 日から 24 日かけて採取された降水試料(図 3 中に矢印で明示した)が示した +34.5‰ に達した。二番目に大きな  $\Delta^{17}\text{O}$  値が +31.5‰ であることを勘案すると、この最大値は特に大きな異常であった。

観測された  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値は、大気中で  $\text{NO}_x$  から光化学的に  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  が生成する反応経路上で、大きな  $\Delta^{17}\text{O}$  値を持つオゾン ( $\text{O}_3$ ) から  $\text{O}$  原子を受け取ることに起因していると考えられ [Michalski et al., 2003], また  $\Delta^{17}\text{O}$  値の時間変動は、その反応経路が、季節変動することを反映していると考えられる [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008]。以下この反応経路の変化を

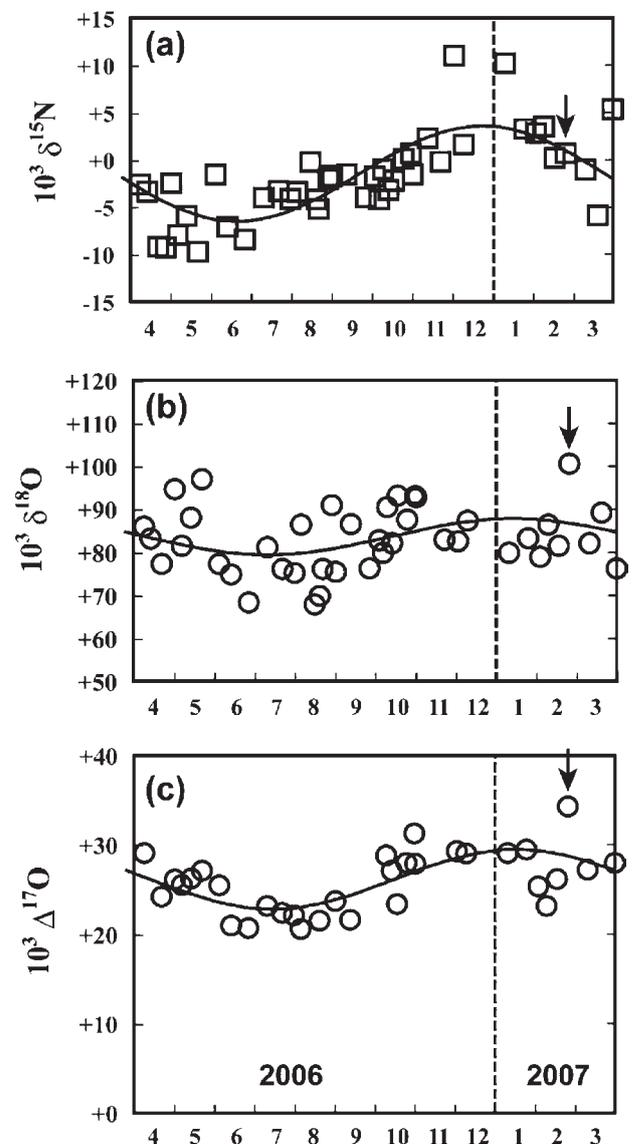


図 3: 国設利尻酸性雨測定所で採取された湿性沈着試料中の  $\text{NO}_3^-$  の同位体組成の時間変動 (a:  $\delta^{15}\text{N}$  値, b:  $\delta^{18}\text{O}$  値, c:  $\Delta^{17}\text{O}$  値) [Tsunogai et al. 2010]。曲線は年周期の最適三角関数を表す。矢印で示したのは、最大の  $\Delta^{17}\text{O}$  値を示した 2007 年 2 月 23-24 日の試料のデータ。

$\Delta^{17}\text{O}$  値を元に詳しく解析してみる.

まず  $\text{O}_3$  を介した  $\text{NO}-\text{NO}_2$  間の反応過程は可逆的であると考えられるため,  $\text{NO}_x$  の起源とは無関係に, 大気中の  $\text{NO}_2$  は大きな  $\Delta^{17}\text{O}$  値を示すと予想される [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008]. しかし  $\text{NO}_2$  に  $\text{O}$  原子がさらにもう 1 個付加して  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  が生成する反応は多様で, これが  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の季節変動の主要因になっていると考えられている [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008].  $\text{NO}_2$  から  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  が生成する諸反応のうち, 最も一般的な  $\text{OH}$  ラジカルとの反応で生成する  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  は,  $\text{OH}$  中の  $\text{O}$  原子の  $\Delta^{17}\text{O}$  値がほぼゼロと考えられることから, +17‰程度 (中緯度での見積値) の比較的小さな  $\Delta^{17}\text{O}$  値を示すと予想されている [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008; Morin et al., 2009]. 一方,  $\text{NO}_2$  がさらに  $\text{O}_3$  と反応して夜間に安定な  $\text{NO}_3^-$  ラジカルの生成を経由する場合は, これより大きな  $\Delta^{17}\text{O}$  値を示すと予想されており [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008; Morin et al., 2009],  $\text{NO}_3^-$  ラジカルと炭化水素や  $\text{DMS}$  等との反応を経由して  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  生成に至る場合で +35‰ (中緯度での見積値),  $\text{NO}_3^-$  ラジカルがさらに  $\text{NO}_2$  と反応して生成した  $\text{N}_2\text{O}_5$  のエアロゾル表面での  $\text{H}_2\text{O}$  との不均一反応を経由する場合で +29‰ (中緯度での見積値) 程度と予想されている [Morin et al., 2009].

利尻島における  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の連続モニタリングデータを基に, Tsunogai et al. [2010] は(3)式を用いて, 沈着する  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の年平均  $\Delta^{17}\text{O}$  値 ( $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$ ) を +26.2‰ と見積もった.

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}} = \frac{\sum_i (C_i \times V_i \times \Delta^{17}\text{O}_i)}{\sum_i (C_i \times V_i)}, \quad (3)$$

なお(3)式中の  $C_i$  は各湿性沈着試料中の  $\text{NO}_3^-$  濃度,  $V_i$  は各湿性沈着試料の総体積を示す. また(3)式中の  $\Delta^{17}\text{O}$  を  $\delta^{15}\text{N}$  や  $\delta^{18}\text{O}$  に置き換えることで,  $\Delta^{17}\text{O}$  と同様に, 沈着する  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の年平均  $\delta^{15}\text{N}$  値 ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{avg}}$ ) を -1.1‰, また年平均  $\delta^{18}\text{O}$  値 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{avg}}$ ) を +87.1‰ と見積もった.

Tsunogai et al. [2010] で求めた  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$  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) といった中緯度帯においてこれまで報告された  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$  値とほぼ一致している. また  $\delta^{18}\text{O}_{\text{avg}}$  値も過去の報告値と良い一致を示している (+60 から +95‰: Michalski et al., 2003; +60 から +90‰: Morin et al., 2009). さらに  $\Delta^{17}\text{O}$  値や  $\delta^{18}\text{O}$  値の季節変化も, 過去の報告値とほぼ同様に,  $\text{NO}_2$  と  $\text{OH}$  ラジカルとの反応が主要  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  生成反応になる夏季に低下し,  $\text{NO}_2$  と  $\text{O}_3$  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 [Michalski et al.,

2003; Michalski et al., 2004b; Kaiser et al., 2007] とその周辺の大西洋海域 [Morin et al., 2009] に限られていたが, Tsunogai et al. [2010] が求めた東アジア域における初の  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$  値および  $\delta^{18}\text{O}_{\text{avg}}$  値がこれらと一致したことで, 大気中における  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の生成経路が  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$  値および  $\delta^{18}\text{O}_{\text{avg}}$  値を支配しており,  $\text{NO}_x$  の起源とは無関係とする現在の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の解釈は一層ゆるぎないものになった. また  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の生成経路としてもっとも一般的と考えられている  $\text{NO}_2$  と  $\text{OH}$  ラジカルとの反応で生成する  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値 (中緯度域で +17‰ 程度; Morin et al. [2009]) と比較すると, 今回得られた  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$  値は有意に大きい. つまり  $\text{NO}_2$  と  $\text{OH}$  ラジカルとの反応だけではこの  $\Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$  値は説明がつかないことを意味しており, 他の生成経路で生成する  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  を相当程度考慮する必要があることを示唆している.

Tsunogai et al. [2010] で得られた  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の中で特筆すべき点として, 図 3 中で矢印で示した 2007 年 2 月 23-24 日の湿性沈着試料において観測された大きな  $\Delta^{17}\text{O}$  値がある. この  $\Delta^{17}\text{O}$  値 (+34.5‰) は, Tsunogai et al. [2010] で得られた全湿性沈着試料 (32 試料) の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の分散の  $2\sigma$  を超える異常値である. 沈着フラックスの方も, 年間全体の沈着フラックスの 10% 超を占めるため, 無視出来ない. 先にも述べたように,  $\text{NO}_2$  と  $\text{OH}$  ラジカルとの反応ではこの  $\Delta^{17}\text{O}$  値は到底説明がつかないため,  $\text{NO}_2$  がさらに  $\text{O}_3$  と反応して生成する  $\text{NO}_3^-$  ラジカルを経由して  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  となった可能性が高い.

そこで Tsunogai et al. [2010] では, この大きな  $\Delta^{17}\text{O}$  値を示す  $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$  が得られた 2007 年 2 月 23-24 日前後期間における国設利尻酸性雨測定所において観測された, 大気中の  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{10}$  の連続モニタリングデータと比較検討して, この仮説の可否を検証した. その結果, 湿性沈着試料が得られた降水 (降雪) イベント開始直前の 2007 年 2 月 22-23 日に, 相当レベルに汚染された気塊が同島に飛来していることを見出した (図 4). 2 月の同測定所のバックグランドレベルは,  $\text{SO}_2$  で約 1 ppbv,  $\text{NO}_2$  で約 1 ppbv,  $\text{O}_3$  で約 40 ppbv,  $\text{PM}_{10}$  で約 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であるのに対して, この汚染気塊は  $\text{SO}_2$  で約 6 ppbv,  $\text{NO}_2$  で約 6 ppbv,  $\text{O}_3$  で約 65 ppbv,  $\text{PM}_{10}$  で約 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を記録した. 2006 年 4 月から 2007 年 3 月までの間に同測定所で観測された日平均値と比較すると, 2007 年 2 月 23 日の日平均値は  $\text{NO}_2$  で上から 2 番目,  $\text{SO}_2$  と  $\text{PM}_{10}$  で上から 3 番目に相当し, また降水 (降雪) を伴ったものでは, 最高値であった.

気塊のバックトラジェクトリー解析 (Zeng et al., 2003) を実施したところ, この汚染気塊は, ユーラシア大陸東端の北緯 35 度付近の沿岸部を 3 日前に通過しており (図 5), 大気汚染が著しい北京もしくはその周辺域

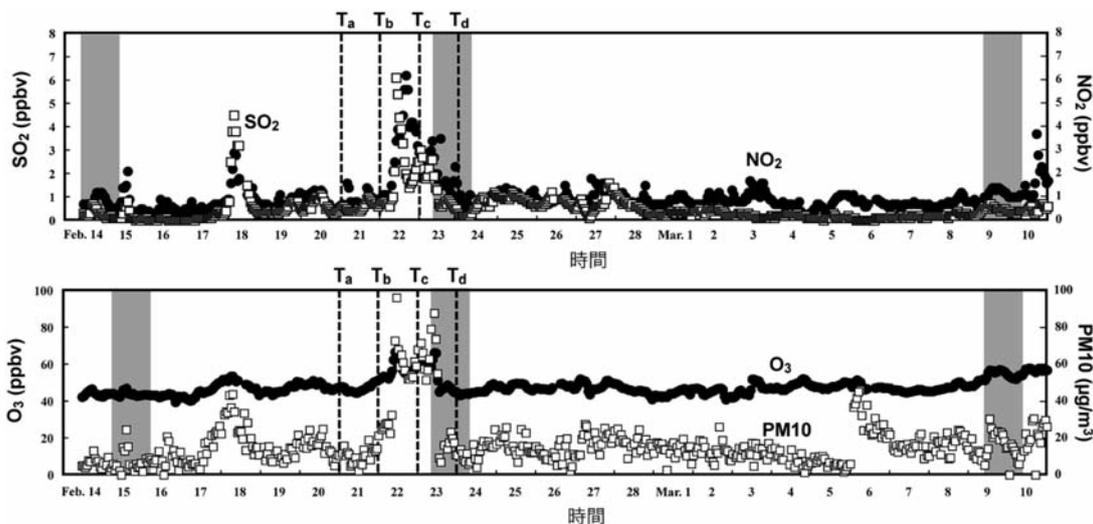


図4：2007年2月15日から3月11日の間に国設利尻酸性雨測定所で観測された、SO<sub>2</sub> (上図○印)、NO<sub>2</sub> (上図■印)、O<sub>3</sub> (下図●印)、PM 10 (下図□印)の時間変動 [Tsunogai et al. 2010]。図中に「T<sub>a</sub>」「T<sub>b</sub>」「T<sub>c</sub>」「T<sub>d</sub>」として示した各点線は、2月21-24日の午前0時に相当し、図5中に示した気塊のバックトラジェクトリー解析の各計算開始時間を示す。

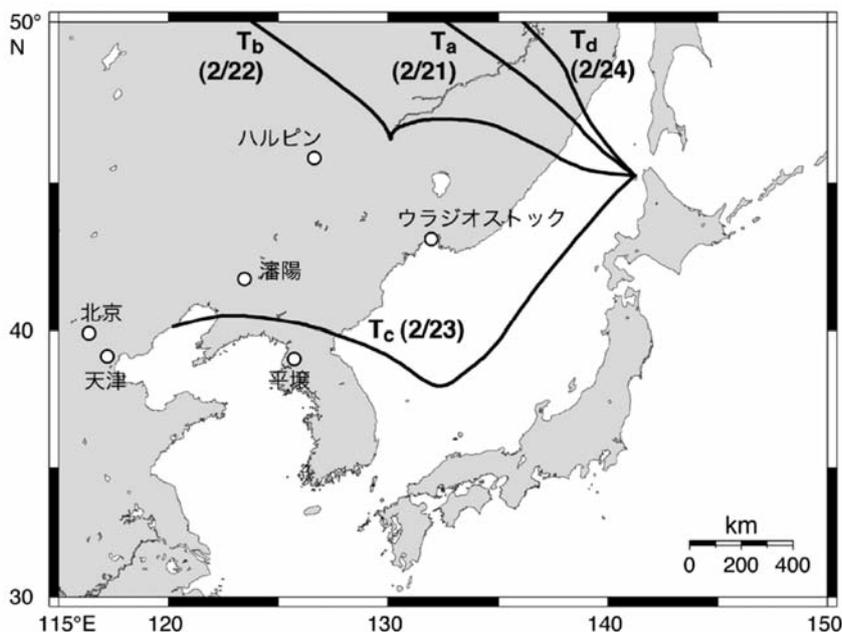


図5：2007年2月21-24日の各日午前0時 (T<sub>a</sub>–T<sub>d</sub>) に利尻島に飛来した気塊のバックトラジェクトリー (3日間) 解析結果 [Tsunogai et al. 2010]。NCEP再解析データを使用して、国立環境研究所のMETEXにより計算した (<http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.html>)。

[e. g. Guttikunda et al., 2005] からもたらされた汚染である可能性が高い。このような都市域に由来する汚染気塊中では炭化水素の濃度が高く、またエアロゾル濃度も非常に高いと考えられ、これがNO<sub>3</sub><sup>-atm</sup>の生成反応としては一般的でないNO<sub>3</sub>ラジカル経由の生成反応(NO<sub>3</sub>ラジカルと炭化水素等との反応や、NO<sub>3</sub>ラジカルがさらにNO<sub>2</sub>と反応して生成したN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とH<sub>2</sub>Oのエアロゾル表面での不均一反応)を経由するNO<sub>3</sub><sup>-atm</sup>を相対的に増やしたと考えられる。また時期は冬季で日射も弱く、NO<sub>2</sub>とOHラジカルの反応が遅かったことも、一因となっていると考えられる。

Tsunogai et al. [2010] の観測結果は、東アジア域に

おける大気汚染の進行が、将来的には大気質の変質をもたらす、NO<sub>3</sub>ラジカル経由のNO<sub>3</sub><sup>-atm</sup>生成を促進する可能性が高いことを示唆するものである。またNO<sub>3</sub><sup>-atm</sup>のΔ<sup>17</sup>O値連続観測が、その指標としてきわめて有用であることも示しており、広い観測態勢が整備されることが望まれる。

### 3.2 地下水 (流出水) の結果

表1にTsunogai et al. [2010] で得られた利尻島の湧水・湖沼水・河川水試料のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度と同位体組成(δ<sup>15</sup>N, δ<sup>18</sup>O, Δ<sup>17</sup>O)の分析結果を示した。湖沼水の2試料(表1の第17番試料と18番試料)と、湧水の1試料(表1

の第11番試料)では、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が定量限界以下であったためΔ<sup>17</sup>O値の定量が出来なかった。このうち、湖沼水試料は、湧出後の滞留中に同化が進行したこと、また湧水試料は、井戸中で脱窒が進行したことが原因と考えられる。この3試料を除くと、各試料のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は5 μmol/l以上あり、また水温、電気伝導度はこれまで同島の地下水の値として報告された値(7 ± 1°C, 100 ± 20 μS/cm) [Hayashi et al., 1999; Yamaguchi and Ohara, 1971]と整合的であった。そこでTsunogai et al. [2010]では、この3試料以外の湧水・湖沼水・河川水試料のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度および同位体組成を、同島の地下水のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度および同位体組成として議論した。

同一の試料採取地点から、試料採取日時のみを変えて採取した試料(表1の1-2番の2試料、および4-8番の5試料)の三酸素同位体組成(Δ<sup>17</sup>O値)は分析誤差内で一致していた。これは同島における地下水の水収支および窒素収支の両方はその出入りがバランスしたいわゆる定常状態に達しており、今回得られた地下水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の一連のΔ<sup>17</sup>O値は、少なくとも年スケールの長期平均値として解釈出来ると考えられる。同島における地下水の平均滞留時間は5から40年程度と見積もられており[Asai et al., 2008]、本結論と整合的である。

地下水試料のΔ<sup>17</sup>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(Δ<sup>17</sup>O > 0)を示した。これはすべての地下水試料が大気由来のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>)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Δ<sup>17</sup>O値と、降水の観測から求めたNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>のΔ<sup>17</sup>O値の平均値(+26.2‰)を用いて、(4)式から各地下水試料中の全NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(以下NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>total</sub>とする)に占めるNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>の混合比(C<sub>atm</sub>/C<sub>total</sub>)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。

$$\frac{C_{atm}}{C_{total}} = \frac{\Delta^{17}O}{\Delta^{17}O_{avg}}, \quad (4)$$

つまり利尻島の地下水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>には平均7.4 ± 2.6%しかNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>が含まれておらず、残りは有機体窒素から再生したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>re</sub>)で占められていることが明らかになった。

Tsunogai et al. [2010]で求めた地下水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>におけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>混合比は、米国カルフォルニア州の一般の渓流水(3.1から7.7%、ただし荒天時を除く)や土壌水(1.9から11.4%)についてΔ<sup>17</sup>O値から求めた値[Michalski et al., 2004b]と一致している。Michalski et al. [2004b]では調査フィールド(カルフォルニア州南部)の植生に関する詳細の記載は無いが、利尻とは明かに異なると考えられる。それにも関わらず両者の見積値が一致したことは、この見積値が森林生態系から流出するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>混合比として一般的な値である可能性を示唆している。今後も多様なフィールドで調査を実

施して検証を進める必要がある。

得られたC<sub>atm</sub>/C<sub>total</sub>の絶対値や、その試料間の分散を支配する要因を探るため、各試料中に含まれるNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>の濃度(C<sub>atm</sub>)を、各試料のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度(C<sub>total</sub>)とΔ<sup>17</sup>O値を元に(4)式から求めてみた(図6; Tsunogai et al., 2010)。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度(C<sub>total</sub>)は最小7.6から最大35.5 μmol/lまで広く絶対値が分散する(分散値(1σ)は約8 μmol/l)のに対して、NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>の絶対濃度(C<sub>atm</sub>)は最小0.5から最大2.9 μmol/lとなり、平均1.2 μmol/lで分散値(1σ)はわずか0.6 μmol/lであった。つまりNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度(C<sub>total</sub>)の大小は各地下水試料に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>re</sub>の寄与の大きさを反映したものであり、C<sub>atm</sub>は地下水試料の種類や採取地点によらずほぼ一定であると結論した[Tsunogai et al., 2010]。一方降水中のC<sub>atm</sub>は大きな分散を示すことが知られており、例えばTsunogai et al. [2010]で分析した降水試料中のC<sub>atm</sub>は最小1.3 μmol/lから最大122.2 μmol/lまで幅広い分散を示した。Tsunogai et al. [2010]ではこの結果を元に、地下水中のC<sub>atm</sub>(1.2 ± 0.6 μmol/l)は、森林生態系が同化・分解出来るNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>の下限値に相当すると推定している。つまり涵養域ではこのレベルまでNO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>atm</sub>の同化もしくは分解が進行して停止するため、地下水中のC<sub>atm</sub>は均一になるという仮説である。今後多様な森林生態系から流出するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>についてさらにΔ<sup>17</sup>O値分析を進めることで、検証することが出来ると考えられる。

### 3.3 Δ<sup>17</sup>O-δ<sup>18</sup>O 相関を指標に用いた分解過程の評価

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のΔ<sup>17</sup>O値は森林生態系内で進行する分解過程(同化や分解など)において変化しないが、δ<sup>18</sup>O値の方は部分的な同化や分解の進行で大きく変化することが知られている。安定同位体のこの特質を利用することで、大気から沈着したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が森林生態系内で受けた分解過程の進行程度を推定することが出来る。そこで図7にTsunogai et al. [2010]で得られた利尻島の地下水試料中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のΔ<sup>17</sup>O値とδ<sup>18</sup>O値の関係を示した。その結

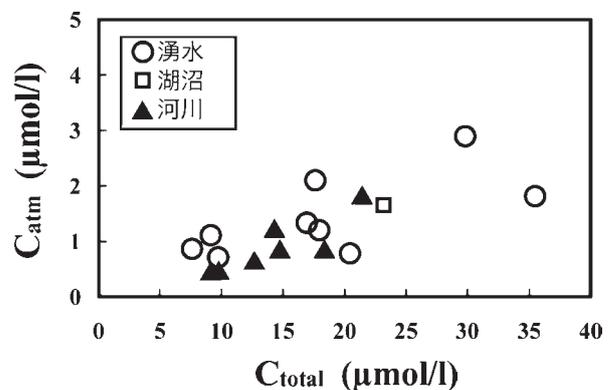


図6: 利尻島の湧水(○印)、湖水(□印)、河川水(▲印)の各試料中に含まれていた大気沈着NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度(C<sub>atm</sub>)と全NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度(C<sub>total</sub>)の関係 [Tsunogai et al. 2010]。

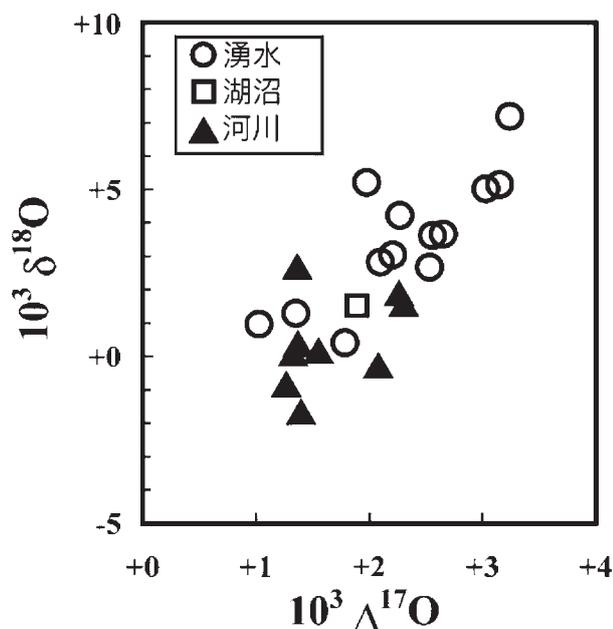


図7：利尻島の湧水（○印）、湖水（□印）、河川水（▲印）の各試料中に含まれていたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のδ<sup>18</sup>O値とΔ<sup>17</sup>O値の関係 [Tsunogai et al. 2010].

果、両者は良い直線関係を示すことが明らかになった ( $r^2=0.63$ )。この直線関係をNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のΔ<sup>17</sup>O値である+26.2‰まで外挿すると、δ<sup>18</sup>O値は+80±26‰となり、やはりNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のδ<sup>18</sup>O値(+87.1‰<sub>0VSMOW</sub>)と誤差内で一致することが明らかになった。つまり利尻島では、Δ<sup>17</sup>O値同様に、δ<sup>18</sup>O値も基本的にはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の混合比の大小を反映しており、沈着後の同化や分解などで受けた同位体分別の影響は極めて限定的であることがわかる。一方米国カリフォルニア州の半乾燥域から流出する河川水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>では、利尻で見られたようなΔ<sup>17</sup>O-δ<sup>18</sup>O間の直線関係は見られなかった [Michalski et al., 2004b]。森林生態系内で進行する分解過程（同化や分解など）の程度に関しては森林毎に個性があり、Δ<sup>17</sup>O-δ<sup>18</sup>O間のプロットを通じてこれを評価出来る可能性があることを示している。

一方、この直線関係をNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のΔ<sup>17</sup>O値である0‰の側に外挿すると、δ<sup>18</sup>O値は-4.2±2.4‰<sub>0VSMOW</sub>となった(図7)。これは同島の森林生態系において生成するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のδ<sup>18</sup>O値の平均値に相当するものと考えられる。海洋環境下で有機体窒素から硝化反応により再生するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の場合、硝化反応の途上における中間生成物と海水との酸素同位体交換反応の進行により、そのδ<sup>18</sup>O値は海水(δ<sup>18</sup>O=0‰<sub>0VSMOW</sub>)とほぼ等しくなることが知られている [Casciotti et al., 2002]。ところが利尻島において再生するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のδ<sup>18</sup>O値は、同島の地下水のδ<sup>18</sup>O値(-13±1‰<sub>0VSMOW</sub>)とは大きく異なる。これはより大きなδ<sup>18</sup>O値を示す大気O<sub>2</sub>(δ<sup>18</sup>O=+23.88‰<sub>0VSMOW</sub>かそれ以上) [Barkan and Luz, 2005]由来のO原子の寄与の一部が反映されているものと考えられる。

つまり同島の陸水環境下で有機体窒素から硝化反応により再生するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の場合、硝化反応の途上における中間生成物と海水との酸素同位体交換反応の進行が不完全であること示し、硝化反応の進行する環境が海洋とは大きく異なっていることを示唆している [Kool et al., 2007]。

### 3.4 利尻島の窒素循環

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（海底部を含む）における地下水の年間総湧出量を1.68×10<sup>6</sup>m<sup>3</sup>と見積もった。一方Tsunogai et al. [2010] は、Δ<sup>17</sup>Oトレーサーを用いることで、同島の地下水中には、1.2±0.6 μmol/lのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が含まれていることを明らかにした(図6および表1)。これらの見積値から、同島の森林生態系に沈着したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のうち、直接系外に流出するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は0.20±0.11×10<sup>6</sup>mol a<sup>-1</sup>であることがわかる(図8)。

一方、同島の国設利尻酸性雨観測所における観測から、同島における単位面積あたりのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着フラックスは12.7 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>と見積もられており(2000年から2007年までのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着フラックス平均値) [EANET, 2008]、これを同島全域に適用すると、同島におけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の総沈着フラックスは2.3×10<sup>6</sup> mol a<sup>-1</sup>となる(図8)。したがって総沈着NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に占める直接流出率は、8.8±4.6%となり、これを単位面積あたりの直接流出フラックスに換算すると1.1±0.6 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>となる。つまり残りの約90%(11.6 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>)は、地下水に流出する以前に、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8)。

厳密にはこの見積もりにあたって、東アジア域におけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着フラックスの増加分 [Akimoto, 2003] を補正する必要がある。地下水の滞留時間(5年から40年程度)を勘案すると、現在湧水などとして排出されているNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が沈着した当時は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着フラックスはもっと小さかった可能性がある。ただ同島は酸性雨に関してバックランド域に立地しており、現在のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着フラックス(4.5 kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>程度)も国内有数の低さである [EANET, 2008]。国設利尻酸性雨測定所におけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着フラックスの連続観測でも、この10年弱で特に顕著な上昇傾向は見えていない。このためTsunogai et al. [2010] では補正を無視しているが、別の場所で観測する場合には、何らかの補正が必要になる可能性がある。

Tietema et al. [1998] は、ヨーロッパの演習林において長期間(9ヶ月から12ヶ月)に渡って林床に<sup>15</sup>Nラベルした硝酸塩やアンモニウム塩(<sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>やNa<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>)を散布しながら流出水を継続的にモニターすることで、流出する窒素量は窒素負荷量に比例し、30 kg

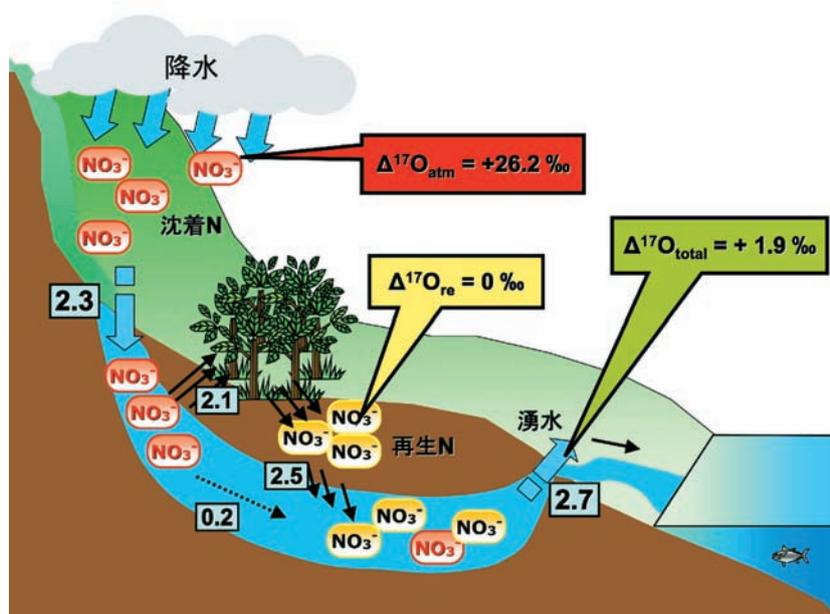


図8：利尻島における $\text{NO}_3^-$ を中心とした窒素循環模式図。Tsunogai et al. [2010] で求められた年間フラックス量を、各矢印の横に枠で囲んで示した（単位は $10^6 \text{mol a}^{-1}$ ）。

$\text{ha}^{-1} \text{a}^{-1}$  未満の低窒素負荷環境下における直接流出率を2から35%と見積もった。これはTsunogai et al. [2010] が $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を元に見積もった直接流出率( $8.8 \pm 4.6\%$ )と比較すると、やや大きめの見積値となっている。これは $^{15}\text{N}$ ラベル法を用いた場合、一度森林生態系内に有機体窒素として取り込まれながら短期間で流出される $^{15}\text{N}$ が、直接流出としてカウントされていることを反映していると考えられ、 $^{15}\text{N}$ ラベル法が過大見積値となっている可能性を示唆する。また人工的な散布は、その行為自体が森林生態系環境を天然の定常状態から大きく変えてしまっている危険性もある。Tsunogai et al. [2010] が $\text{NO}_3^-$ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を元に見積もった直接流出率の方が、低窒素負荷環境( $5 \text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$  未満)における、より現実的な直接流出率と考えられる。

#### 4. 結論・まとめ

利尻島の地下水中の $\text{NO}_3^-$ は有意な三酸素同位体異常( $\Delta^{17}\text{O} > 0$ )を示し、その $\Delta^{17}\text{O}$ 値は $+0.9\%$ から $+3.2\%$ であった。ここから、 $\text{NO}_3^-$ の中の $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 混合比は $7.4 \pm 2.6\%$ と見積もられ、また $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の直接流出率は $8.8 \pm 4.6\%$ と見積もられた。つまり残りの $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 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り、効率的な $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ の除去が成される健全な森林生態系と考えられる。この直接流出率は、低窒素負荷環境( $5 \text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$  未満)下の森林生態系における、信頼度の高い直接流出率の見積値であると考えられる。

$\text{NO}_3^-$ の三酸素同位体異常( $\Delta^{17}\text{O}$ )は陸上森林生態系に

おける窒素循環、特に大気からの $\text{NO}_3^-_{\text{atm}}$ 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 $\text{NO}_3^-$ 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。

#### 謝辞

利尻島の国設利尻酸性雨測定所における大気および降水の各種モニタリングデータは、環境省より提供されたものである。本研究は、環境省地球環境研究総合推進費(革新型研究課題; RF-065)、昭和シェル石油環境研究助成財団(2005-B093)、文部科学省科研費補助金(20310003および20301822)の支援を受けて実現した。

#### 参考文献

- Akimoto, H. (2003), Global air quality and pollution, *Science*, **302**(5651), 1716-1719.
- Asai, K., et al. (2008), Residence time of submarine fresh groundwater discharge in Rishiri Island, north Japan: Application of groundwater age tracers of Tritium, CFCs and  $\text{SF}_6$ , *EOS*, **89**(53), AGU Fall Meeting Suppl. Abstract (H53E-1134).
- Barkan, E., and B. Luz (2005), High precision measurements of  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in  $\text{H}_2\text{O}$ , *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **19**(24), 3737-3742.

- Burns, D. A., and C. Kendall (2002), Analysis of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  to differentiate  $\text{NO}_3^-$  sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York, *Water Resour. Res.*, **38**(5), doi:10.1029/2001WR000292.
- Campbell, D. H., et al. (2002), Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ , *Water Resour. Res.*, **38**(5), doi:10.1029/2001WR000294.
- Casciotti, K. L., et al. (2002), Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method, *Anal. Chem.*, **74**, 4905-4912.
- Duce, R. A., et al. (2008), Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean, *Science*, **320**(5878), 893-897.
- Durka, W., et al. (1994), Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  measurements, *Nature*, **372**(6508), 765-767.
- EANET (2008), *Data Report 2007*, 229 pp., Network center for EANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia), Niigata, Japan.
- Fenn, M. E., et al. (1998), Nitrogen excess in north American ecosystems: Predisposing factors, ecosystem responses, and management strategies, *Ecol. Appl.*, **8**(3), 706-733.
- Galloway, J. N., et al. (2008), Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions, *Science*, **320**(5878), 889-892.
- Grennfelt, P., and H. Hultberg (1986), Effects of nitrogen deposition on the acidification of terrestrial and aquatic ecosystems, *Water Air Soil Poll.*, **30**, 945-963.
- Guttikunda, S. K., et al. (2005), Impacts of Asian megacity emissions on regional air quality during spring 2001, *J. Geophys. Res.*, **110**(D20), doi:10.1029/2004jd004921.
- Haruki, M., et al. (2004), Forest vegetation in Rishiri and Rebun Islands in Hokkaido, Japan, *Rishiri Studies*, **23**, 27-91 (in Japanese with English abstract).
- Hayashi, T., et al. (1999), Characteristics of water chemistry of inland water and submarine discharged groundwater in Rishiri island, northern Japan, *J. Jpn. Assoc. Hydrol. Sci.*, **29**(3), 123-138.
- Kaiser, J., et al. (2007), Triple oxygen isotope analysis of nitrate using the denitrifier method and thermal decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ , *Anal. Chem.*, **79**(2), 599-607.
- Komatsu, D. D., et al. (2008), 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.*, **22**(10), 1587-1596.
- Kool, D. M., et al. (2007), Oxygen exchange between (de) nitrification intermediates and  $\text{H}_2\text{O}$  and its implications for source determination of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{N}_2\text{O}$ : a review, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**(22), 3569-3578.
- Marui, A., et al. (1999), Visit to valuable water springs (46) Valuable water springs on Rishiri island in Hokkaido, Japan: Kanrozen spring and submarine groundwater discharge, *Jour. Jap. Assoc. Groundwater Hydrol.*, **41**(3), 213-220.
- Marui, A. (2003), Groundwater conditions along the sea-water/freshwater interface on a volcanic island and a depositional area in Japan *Geological Quarterly*, **47**(4), 381-388.
- McIlvin, M. R., and M. A. Altabet (2005), Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotope analysis in freshwater and seawater, *Anal. Chem.*, **77**, 5589-5595.
- Michalski, G., et al. (2002), Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of a  $\Delta^{17}\text{O}$  nitrate reference material, *Anal. Chem.*, **74**(19), 4989-4993.
- Michalski, G., et al. (2003), First measurements and modeling of  $\Delta^{17}\text{O}$  in atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(16), doi:10.1029/2003GL017015.
- Michalski, G., et al. (2004a), Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(20), 4023-4038.
- Michalski, G., et al. (2004b), Tracing Atmospheric Nitrate Deposition in a Complex Semiarid Ecosystem Using  $\Delta^{17}\text{O}$ , *Environ. Sci. Technol.*, **38**(7), 2175-2181.
- Michalski, G., et al. (2005), Isotopic composition of Antarctic Dry Valley nitrate: Implications for  $\text{NO}_y$  sources and cycling in Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, **32**(13), 10.1029/2004GL022121.
- Miller, M. F. (2002), Isotopic fractionation and the quantification of  $^{17}\text{O}$  anomalies in the oxygen three-isotope system: an appraisal and geochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 1881-1889.
- Ministry of the Environment (2009), *Report on long-term acid deposition monitoring (FY2003-2007)*, Ministry of the Environment (in Japanese).
- Morin, S., et al. (2008), Tracing the Origin and Fate of  $\text{NO}_x$  in the Arctic Atmosphere Using Stable Isotopes in Nitrate, *Science*, **322**, 730-732.
- Morin, S., et al. (2009), Comprehensive isotopic composition of atmospheric nitrate in the Atlantic Ocean boundary layer from 65 degrees S to 79 degrees N, *J. Geophys. Res.*, **114**, doi:10.1029/2008jd010696.
- Murdoch, P. S., and J. L. Stoddard (1992), The Role of Nitrate in the Acidification of Streams in the Catskill Mountains of New York, *Water Resour. Res.*, **28**(10), 2707-2720.
- Noguchi, I., et al. (2007), Temporal trend of non-sea salt sulfate and nitrate in wet deposition in Japan, *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, **7**, 67-75.
- Ohte, N., et al. (2004), Tracing sources of nitrate in snow-melt runoff using a high-resolution isotopic technique, *Geophys. Res. Lett.*, **31**(L21506), doi:10.1029/2004GL020908.
- Paerl, H. W. (1997), Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as "new" nitrogen and other nutrient sources, *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 1154-1165.
- Savarino, J., et al. (2007), Nitrogen and oxygen isotopic

- constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, **7(8)**, 1925–1945.
- Savarino, J., et al. (2008), The NO+O<sub>3</sub> 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(19)**, doi:10.1063/1061.2917581.
- Tanimoto, H., et al. (2000), The atmospheric impact of boreal forest fires in far eastern Siberia on the seasonal variation of carbon monoxide: Observations at Rishiri, a northern remote island in Japan, *Geophys. Res. Lett.*, **27(24)**, 4073–4076.
- Tietema, A., et al. (1998), The fate of N-15-labelled nitrogen deposition in coniferous ecosystems, *Forest Ecol. Manag.*, **101(1-3)**, 19–27.
- Tilman, D., et al. (1996), Productivity and sustainability influenced by biodiversity in grassland ecosystems, *Nature*, **379**, 718–720.
- Tsunogai, U., and H. Wakita (1995), Precursory chemical changes in ground water: Kobe earthquake, Japan, *Science*, **269**, 61–63.
- Tsunogai, U., et al. (2008), Sensitive determinations of stable nitrogen isotopic composition of organic nitrogen through chemical conversion into N<sub>2</sub>O, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22(3)**, 345–354.
- Tsunogai, U., et al. (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.
- Uno, I., et al. (2007), Numerical study of the atmospheric input of anthropogenic total nitrate to the marginal seas in the western North Pacific region, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, doi:10.1029/2007GL030338,032007.030309.
- Williams, M. W., et al. (1996), Nitrogen Saturation in the Rocky Mountains, *Environ. Sci. Technol.*, **30(2)**, 640–646.
- Williard, K. W. J., et al. (2001), <sup>18</sup>O isotopic separation of stream nitrate sources in mid-Appalachian forested watersheds, *J. Hydrol.*, **252**, 174–188.
- Yamaguchi, H., and T. Ohara (1971), Groundwater in Rishiri Island, Hokkaido : No.1, *Jour. Jap. Soc. Eng. Geol.*, **12**, 109–120.
- Yamaguchi, H. (1975), Hydrologic balance in the Island of Rishiri, *Rep. Geol. Survey Hokkaido*, **47**, 1–21.
- Zeng, J., et al. (2003), A study of trajectory quality using methane measurements from Hateruma Island, *Atmos. Environ.*, **37**, 1911–1919.
- Zhang, X. Y., et al. (2007), The trend, seasonal cycle, and sources of tropospheric NO<sub>2</sub> over China during 1997–2006 based on satellite measurement, *Science in China, Ser. D*, **50(12)**, 1877–1884.