

海水中の溶存硝酸イオンにおける三酸素同位体組成異常の発見とこれを指標に用いた海洋窒素循環解析

Anomalous triple oxygen isotopic compositions in oceanic nitrate

角皆 潤 [1]; 小松 大祐 [1]; 大久保 智 [2]; 石村 豊穂 [1]; 廣田 明成 [1]; 代田 里子 [1]; 中川 書子 [3]

Urumu Tsunogai[1]; Daisuke Komatsu[1]; satoru ohkubo[2]; Toyoho Ishimura[1]; Akinari Hirota[1]; Satoko Daita[1]; Fumiko Nakagawa[3]

[1] 北大院・理; [2] 北大・理・地球惑星; [3] 北大院・理・地球惑星

[1] Fac. Sci., Hokkaido Univ.; [2] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ.; [3] Earth & Planetary Sci., Hokkaido Univ.

地上から大気への窒素酸化物 (NO_x) 放出量が、中国を中心とした東アジア諸国を中心に近年飛躍的に増大しており (Naja et al., 2003 など) これ以降降水等を経由して日本国内および周辺域における硝酸塩 (NO_3^-) 沈着量を増大させて水環境を富栄養化したり、生物相の変化を引き起こしたりする可能性が危惧されている (Krishnamurthy et al., 2007 など)。しかし一般の水環境中に存在する NO_3^- の多くは有機態窒素の再生に由来する NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{re}$) であり、大気中の NO_x に由来する NO_3^- ($\text{NO}_3^-_{atm}$) が占める割合は一般には数パーセントかそれ以下でしかない (Paerl, 1995)。さらに沈着後には、微生物による分解や植物プランクトンによる同化なども起こる。仮に特定の水環境中で NO_3^- 存在量の増大が観測された場合でも、それだけでは $\text{NO}_3^-_{atm}$ の増大との因果関係を明らかにすることは難しい。

そこで本研究グループでは 2006-07 年度地球環境総合推進費 (革新型) の支援を受け、 NO_3^- 分子中の酸素原子 (O) の三酸素安定同位体組成 ($^{17}\text{O} = ^{17}\text{O} - 0.52 \times ^{18}\text{O}$) 定量法の開発に着手した。 NO_3^- 分子の窒素や酸素の安定同位体組成 (^{15}N や ^{18}O) は、 NO_3^- 分子の起源を解析するトレーサーとして過去にも利用されてはいたが、起源毎の同位体組成が完全に独立しているわけではなく、しかも同化や分解に際して起こる同位体分別が大きく、起源を解析するトレーサーとして使いづらかった。これに対して ^{17}O 組成は同化や分解過程といった沈着後に水環境下で起こる一般の反応過程において値が変化しない。しかも $\text{NO}_3^-_{re}$ が $^{17}\text{O} = 0$ であるのに対して、 $\text{NO}_3^-_{atm}$ は $^{17}\text{O} = 25 \pm 5\%$ と NO_3^- の自然発生源で唯一 0 以外の値を示すことが知られている (Michalski et al., 2003)。したがって、一般の水環境中に存在する NO_3^- に対して ^{17}O 組成を求めることで、その中に占める $\text{NO}_3^-_{atm}$ の割合 ($\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比) を高精度かつ高感度に求めることが出来る可能性が高い。分析法開発は 2006 年度内に終了し、 NO_3^- を 20 nmol 以上含む水試料について、 $\pm 0.2\%$ 前後の高精度で NO_3^- の ^{17}O 組成が定量出来るようになった。

本研究では西部北太平洋の海水試料中の NO_3^- について ^{17}O 値を実測し、大気由来の NO_3^- が水塊中に占める割合を定量化した。またその有用性や信頼性を検証した。その結果、 ^{17}O 組成を定量した全表面海水試料で有意な ^{17}O 異常 (^{17}O が 0 より有意に大きい) を検出した。これらの表面海水中の NO_3^- には、大気沈着に由来する $\text{NO}_3^-_{atm}$ が有意に寄与していることを示している。定量した ^{17}O 組成から、観測海域における表面水中の現在の $\text{NO}_3^-_{atm}$ 混合比は平均で 4% と見積もられた。ただし表面 NO_3^- 濃度が高いベーリング海西部の湧昇域では 2% 以下で、相対的に $\text{NO}_3^-_{re}$ 寄与率が大きいことも明らかになった。