

窒素同位体比からみた 富山降水中の硝酸イオンの挙動

呉 佳 紅^{*,***}・西 島 好 美^{**}・佐 竹 洋^{**}

(2007年5月21日受付, 2007年12月27日受理)

Seasonal variation of $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate ion found in precipitation at Toyama

Jiahong WU^{*,***}, Yoshimi NISHIJIMA^{**} and Hiroshi SATAKE^{**}

- * Graduate School of Science and Technology, University of Toyama
3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan
- ** Department of Environmental Biology and Chemistry, University of Toyama
3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan
- *** Present address: SUMCO Inc.
314 Nishisangao, Noda-shi, Chiba 278-0015, Japan

Nitrogen isotope ratio of nitrate ion in precipitation at Toyama was traced from June 2003 to December 2005 to investigate the behavior of nitrate ion in association with precipitation. $\delta^{15}\text{N}$ value varied from -7.8 to $+1.6\text{‰}$ and showed seasonal variation; i.e., it was higher in winter than in summer. $\delta^{15}\text{N}$ value negatively correlated to solar radiation. Negative correlation was also observed between $\delta^{15}\text{N}$ value and concentration of atmospheric oxidant, which converted NO_2 to HNO_3 . Such correlations suggest that the $\delta^{15}\text{N}$ value of nitrate ion decreases with increasing conversion rate from atmospheric NO_2 to HNO_3 . Based on an equation obtained from the relationship between the conversion rate and $\delta^{15}\text{N}$ value according to the Rayleigh distillation model, 78-98% (av. $\pm 1\sigma$, $90 \pm 5\%$) NO_2 exhausted into the atmosphere were estimated to be converted into HNO_3 . The similar seasonal variation was also observed at Nagoya, although the $\delta^{15}\text{N}$ values are systematically higher than those of Toyama. The NO_2 concentration at Nagoya is twice as high as the concentration at Toyama, suggesting that the conversion rate from NO_2 to HNO_3 is lower in Nagoya (av. $\pm 1\sigma$, $86 \pm 6\%$) than in Toyama.

Key words: nitrogen isotopes, nitrate ion, precipitation, nitrogen oxide, nitric acid, Rayleigh distillation model, Toyama

1. はじめに

硝酸やその先駆物質である一酸化窒素や二酸化窒素などの窒素酸化物は、硫酸やイオウ酸化物などと共に、酸性雨や光化学スモッグの原因物質として知られている。池田・東野(1997)によれば北陸地域に沈着した窒素酸化物量は44.98 Gg(N)/yearであり、これはイオウ酸化物の沈着量107.38 Gg(S)/yearの約半分である。北陸地方をはじめ、日本海側地域の酸性雨

* 富山大学大学院理工学研究科
〒930-8555 富山市五福3190
** 富山大学理学部生物圏環境科学科
〒930-8555 富山市五福3190
*** 現在, 株式会社 SUMCO
〒278-0015 千葉県野田市西三ヶ尾金打314

の原因物質の第一は硫酸であり、この地域における降水中の硫酸イオンについては多くの研究が行なわれている（福崎ほか、1996）が、同地域における酸性雨の第二の原因物質である硝酸についての研究例は少ない。

硝酸の起源や挙動を知るためには、窒素同位体比（ $\delta^{15}\text{N}$ ）が有力な指標となり得る（Korontzi and Macho, 2000; Stewart *et al.*, 2002）。1950年代中期に Hoering（1957）は降水中のアンモニウムイオンと硝酸イオンの窒素同位体比を測定した。その後、世界各地で降水における硝酸イオンやアンモニウムイオンの同位体比の測定が行われ、降水中の $\delta^{15}\text{N}$ 値が $-15\sim+10\%$ の範囲にあることを明らかとなった（Moore, 1974; Moore, 1977; Freyer, 1978; Heaton, 1987; Freyer, 1991; Garten Jr., 1991; Russell *et al.*, 1998; Xiao and Liu, 2002; Yuan, 2002）。その中でも、Freyer（1978）はドイツのユーリヒ（Jülich）で硝酸イオンの窒素同位体比が夏季に低く、冬季に高い季節変化があることを初めて観測した。その後、南アフリカのプレトリアの降水においても、硝酸イオンの同位体比に同じ季節変化があることが報告されている（Heaton, 1987）。窒素同位体比の季節変化を明らかにするため、Freyer（1991）は工業地域・農業地域・海岸地域などにおいて、降水・エアロゾルなどの形態別に各種窒素酸化物の $\delta^{15}\text{N}$ 値を分析したが、この季節変化の原因について特定するに至らなかった。近年、アメリカ・バージニア州のチェサピーク（Russell *et al.*, 1998）やアメリカ・ニュージャージー州のバーニガット湾（Yuan, 2002）では、春先から夏にかけての降水で硝酸イオン濃度が高く、その $\delta^{15}\text{N}$ 値が低くなる傾向が観測された。彼らはその理由として、夏季に土壌から $\delta^{15}\text{N}$ 値が -20% と低い NO_x が大気に放出されている可能性を挙げている。

本研究では、人口40万人の富山市において降水中の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値を2003年6月～2004年5月及び2005年3月～12月の22ヶ月間測定し、硝酸イオンの窒素同位体比の変動範囲やその変動傾向を明らかにした。また富山市と比較するために、人口220万人の名古屋市で2005年5月～12月の期間、一ヶ月ごとに降水を採集し、硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。これらの結果から降水中の硝酸イオンの窒素同位体比を明らかにし、それに基づいて大気中の窒素酸化物の挙動を明らかにすることを試みた。

2. 実 験

2.1 試料採集

2.1.1 降水試料 富山市での降水試料の採集は、海岸から約6 km 内陸にある富山大学理学部の屋上（2003年6月～2004年5月）及び中庭（2005年3月～12月）に、面積3,200 cm²の降水採集装置を設置して行った。原則として連続的に降った雨を1つの試料とした（単一降水試料）。しかしながら得られた試料量が少なく、単一の降水試料では窒素同位体比の測定ができない場合には、2～3回の降水試料を合わせて1つの試料とした（複数回降水試料）。その結果、単一降水試料29個、複数回降水試料41個、合計70個の試料が得られた。名古屋市での試料採集は、天白区にある（株）地球科学研究所の屋上で2005年5月～12月の間に行った。名古屋市では1ヶ月ごとに試料を採集した。降水量が少なかった10、11月は合せて1つの試料とし、合計7試料が得られた。

得られた降水試料のうち、100 ml をポリ瓶に分取して主要化学成分測定用として4°C以下の冷蔵庫で保存した。残りを $\delta^{15}\text{N}$ 測定試料とし、微生物活動を抑さえるため、NaOHを加えてpH 13以上にして保存した。

2.1.2 ディーゼル車排気ガス試料 大気中の窒素酸化物の主要な放出源のひとつは自動車である。その排気ガス中の窒素酸化物を採集するため、過酸化水素0.3%含有の1 mol/L水酸化ナトリウム溶液を用意した。ディーゼル車（排気量：2,000 ml）のエンジンを20分ほどアイドリング状態にした後、この水酸化ナトリウム溶液20 mlを100 mlシリンジにとり、排気管から排気ガス（一酸化窒素：15 ppm、二酸化窒素：17 ppm）80 mlを採取した。採取後ただちにシリンジにキャップをし、よく振って排気ガス中の窒素酸化物を水酸化ナトリウム溶液に吸収した後、同溶液をポリ瓶に回収した。シリンジに残った排気ガスを一酸化窒素及び二酸化窒素測定用のガス検知管に通し、吸収されずに残った窒素酸化物濃度を測定した。しかし一酸化窒素と二酸化窒素はまったく検出されず、この吸収操作で排気ガス中の一酸化窒素と二酸化窒素が完全に回収されたことが確認された。1回の窒素酸化物回収操作では窒素同位体比の測定に必要な量が得られないため、排気ガス回収操作を3回行い、計240 mlの排気ガス中の窒素酸化物を採取した。

2.2 窒素同位体比測定

本研究で用いた窒素同位体比の測定法では36 μmol 以上の硝酸イオンが必要である。そこで、降水試料の硝酸イオン濃度から必要な試料量 (0.4~7 L) を計算し、試料をロータリーエバポレーター用の容器に取った。それを50°Cに設定したロータリーエバポレーターで400 ml まで濃縮した。この操作の過程で試料中のアンモニウムイオンはアンモニアとして追出され、試料から除去される (Ogawa *et al.*, 2001)。濃縮した試料についてデバルダ合金を用いて還元蒸留を行い、試料中の硝酸イオンをアンモニウムイオンに還元して回収した。その後、回収したアンモニウムイオン溶液にテトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液を加え、テトラフェニルホウ酸アンモニウムとして沈殿させて回収した (Sakata, 2001)。この沈殿を二重封管により850°Cで20時間燃焼させ (Minagawa *et al.*, 1984)、生じた窒素ガスを真空ラインで精製回収した後、その窒素同位体比を Micromass 社製 PRISM 質量分析計で測定した。窒素同位体比は以下の式で定義されるように、大気窒素を標準物質とした $\delta^{15}\text{N}$ 値

(%) で示される。

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{sample}} (\%) = \left[\left(\frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}}{\text{sample}} / \left(\frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}}{\text{air N}_2} - 1 \right) \right) \times 1000 \right]$$

この方法による硝酸イオンの窒素同位体比の測定精度は $\pm 0.2\%$ である。自動車排気ガス中の窒素酸化物も、同様の操作により $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。

2.3 化学成分測定

降水中の化学成分 (陽イオン: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , 陰イオン Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} の計8種) はイオンクロマトグラフ法 (陰イオン: Metrohm 社製 Compact IC 761; 陽イオン: トーソー製 IC-8010) により測定した。測定誤差は得られた濃度に対して $\pm 5\%$ 以内である。

3. 結果

3.1 降水

3.1.1 富山市降水の硝酸イオン濃度と窒素同位体比 富山市で観測期間中の各月の試料数, 硝酸イオン濃度 (月加重平均値), $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比 (月加重平

Table 1 Results of precipitation from June 2003 to December 2005 at Toyama.

	No. of samples	NO_3	Monthly total	$\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	$\delta^{15}\text{N}$
		(av. \pm S.D.) $\mu\text{eq/l}$	NO_3 deposition $\text{meq/m}^2/\text{month}$	(av. \pm S.D.) equivalent ratios	(av. \pm S.D.) ‰
Jun., 2003	3	26.8 \pm 5.3	2.9	1.7 \pm 0.2	-4.8 \pm 0.5
Jul., 2003	4	24.4 \pm 11.2	2.4	1.6 \pm 0.4	-2.3 \pm 0.6
Aug., 2003	3	17.5 \pm 6.8	3.1	2.1 \pm 0.4	-2.5 \pm 0.3
Sept., 2003	2	17.4 \pm 9.9	1.4	2.3 \pm 0.9	-3.0 \pm 1.5
Oct., 2003	3	12.2 \pm 13.1	1.2	2.7 \pm 0.5	-0.6 \pm 0.7
Nov., 2003	2	14.9 \pm 0.5	1.3	2.3 \pm 0.3	-0.4 \pm 0.6
Dec., 2003	2	29.4 \pm 8.7	2.1	2.6 \pm 0.9	0.5 \pm 1.4
Jan., 2004	1	41.1 --	2.4	1.8 --	0.8 --
Feb., 2004	2	44.6 \pm 2.1	4.1	2.0 \pm 0.1	-0.5 \pm 0.8
Mar., 2004	3	33.9 \pm 13.2	1.9	1.6 \pm 0.2	-1.4 \pm 0.7
Apr., 2004	2	27.5 \pm 24.2	1.4	1.8 \pm 0.5	-4.3 \pm 1.5
May, 2004	3	8.8 \pm 0.6	1.0	1.7 \pm 0.2	-4.4 \pm 1.2
Mar, 2005	2	33.3 \pm 17.3	2.9	2.4 \pm 0.6	-1.5 \pm 1.7
Apr., 2005	3	65.8 \pm 40.8	2.6	1.8 \pm 0.4	-3.5 \pm 1.7
May, 2005	3	44.8 \pm 18.5	2.1	2.5 \pm 0.3	-4.4 \pm 1.2
Jun., 2005	3	18.5 \pm 30.6	1.1	2.2 \pm 0.8	-2.9 \pm 0.5
Jul., 2005	5	16.7 \pm 14.2	2.2	2.5 \pm 0.5	-5.7 \pm 0.3
Aug., 2005	7	20.2 \pm 10.1	4.3	2.7 \pm 1.6	-6.0 \pm 0.9
Sept., 2005	4	15.4 \pm 7.2	2.0	1.7 \pm 0.7	-6.0 \pm 1.5
Oct., 2005	4	25.1 \pm 8.9	3.9	1.8 \pm 0.6	-3.9 \pm 1.5
Nov., 2005	6	51.9 \pm 32.2	8.5	2.6 \pm 0.8	-1.1 \pm 2.1
Dec., 2005	2	40.6 \pm 23.8	2.0	4.3 \pm 3.4	-0.2 \pm 2.8

nssSO_4^{2-} represents non-seasalt sulfate

均当量比, 以下 S/N 比と記述する), $\delta^{15}\text{N}$ 値 (月加重平均値), および硝酸イオン沈着量を Table 1 に示した。測定期間中の硝酸イオンの月平均濃度は12~66 $\mu\text{eq/L}$ (各試料では4.7~110.6 $\mu\text{eq/L}$) であり, 6倍程度の変動があったが, 特定の月や季節による依存性は認められなかった。また沈着量についても, 2005年の11月は8.5 $\text{meq/m}^2/\text{month}$ ととびぬけて高いが, それ以外の月は1.1~4.3 $\text{meq/m}^2/\text{month}$ の範囲にあって季節的变化は認められなかった。

各降水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値の経時変化を Fig. 1 に示した。 $\delta^{15}\text{N}$ 値は2003年6月には-5%程度であったが徐々に高くなり, 11月に1.5%の極大となった。その後, 2004年5月 (-5%程度) にかけて $\delta^{15}\text{N}$ 値は減少した。2005年についても3月はじめは0.3%程度であったが, 以後同位体比が低くなり, 8, 9月に-7%程度の極小となった。その後, $\delta^{15}\text{N}$ 値は再び増加し, 11, 12月には-2~+2%となった。観測期間中 (2003~2005年) の各季節における $\delta^{15}\text{N}$ 値をみると, 秋, 冬

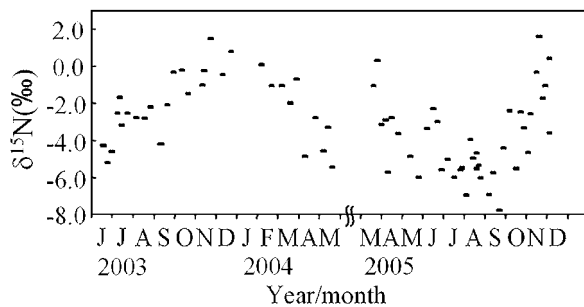


Fig. 1 Nitrogen isotope ratio of nitrate ion in precipitation collected at Toyama during from July 2003 to December 2005.

季に-5.5~+1.6% (av. -1.8±2.0%) であったのに対して, 春, 夏季には-7.8~-0.3% (av. -4.3±2.0%) となった。この結果から, 春, 夏季の $\delta^{15}\text{N}$ 値は秋, 冬季に比べて2.5%ほど低いことが判明した。Freyer (1991) が測定したドイツのユーリヒにおける降水の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値は, -6.2~+1.0%の範囲であったが, 冬季 (0.0±2.0%) に高く, 夏季 (-4.2±1.3%) に低くなる傾向を示している。この季節変化は富山市のものと同様であったが, 富山市での $\delta^{15}\text{N}$ 値をドイツのユーリヒでの値と比較すると, 夏季の値はほぼ同程度であったが冬季は2%ほど低かった。

3.1.2 名古屋市降水の硝酸イオン濃度と窒素同位体比 Table 2 に名古屋市で観測された2005年5月~12月の各月の硝酸イオン濃度及び沈着量, S/N 比, $\delta^{15}\text{N}$ 値を示した。名古屋の硝酸イオン濃度は6月に最大値 (64.3 $\mu\text{eq/L}$) を示し, 10, 11月に最小値 (8.2 $\mu\text{eq/L}$) となり, 夏季にやや高い傾向を示した。沈着量をみてみると, 5月から9月の夏季は高く (3.3±1.4 $\text{meq/m}^2/\text{month}$), 冬季は低い (1.0±0.1 $\text{meq/m}^2/\text{month}$) 傾向を示していた。窒素同位体比については, 5月から8月は-0.3%~-4.3%と低いが, 9月から12月は0.3~0.6%と高くなっており, 富山市と同様の季節変化を示した。しかし, 各月の $\delta^{15}\text{N}$ 値を名古屋市と富山市で比較すると, 名古屋の方が富山市に比べて, 0.5~6.3%程度系統的に高くなっている。

3.2 排気ガス中の NO_x の窒素同位体比

大気中の窒素酸化物の主要排出源のひとつは自動車の排気ガスであり, 中でもガソリン車よりディーゼル車がより大きな排出源となっている事はよく知られて

Table 2 Results of precipitation from May to December 2005 at Nagoya.

	NO_3	Monthly total NO_3 deposition	$\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	$\delta^{15}\text{N}$
	$\mu\text{eq/l}$	$\text{meq/m}^2/\text{month}$	equivalent ratios	‰
May, 2005	49.1	5.5	1.1	-0.3
Jun., 2005	64.3	3.7	0.9	-2.4
Jul., 2005	13.8	1.9	1.3	-2.5
Aug., 2005	35.8	3.0	1.0	-4.3
Sept., 2005	34.2	2.4	1.1	0.3
Oct.& Nov., 2005	8.2	1.1	1.8	0.5
Dec., 2005	26.9	0.9	1.3	0.6

nssSO_4^{2-} represents non-seasalt sulfate

いる（石井・飯田，2000；環境庁，1998）。その窒素同位体比を把握するために、ディーゼル車（アイドリング状態）の排気ガスの $\delta^{15}\text{N}$ 値を2回測定したところ -11.7% と -12.2% （av. -12.0% ）であった。

4. 考 察

4.1 硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値の季節変化とその原因

4.1.1 硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値と $\text{nssSO}_4/\text{NO}_3$ 比の関係

日本列島の日本海側の地域では、冬季に大陸から $\delta^{34}\text{S}$ 値の高いイオウ酸化物輸送があり、それによって降水中のS/N比や nssSO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ 値が変化することが良く知られている（北村ほか，1993）。本研究を行った富山市でも降水中の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値が冬に高くなることが観測されている（前寺・佐竹，1996）。このため、冬季の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値が高くなる原因のひとつとして、大陸から $\delta^{15}\text{N}$ 値の高い窒素酸化物が飛来している可能性が考えられる。

日本は主に石油をエネルギー源として使用しており、そのS/N比は1に近い（森ほか，1991）。一方、中国は石油に比べてイオウ含有量の高い石炭を主なエネルギー源とするため、そのS/N比は約3と高い。そのため降水中のS/N比は、中国大陸からの物質輸送の良い指標となることが知られている（坂本，1994）。冬季の富山市における降水 $\delta^{15}\text{N}$ 値の上昇が、大陸から $\delta^{15}\text{N}$ 値の高い窒素酸化物が飛来することによって起きるのであれば、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の上昇とともにS/N比も高くなるはずである。

観測期間中の富山市の降水のS/N比は、例外的に高い2試料（S/N比：5.7，7.1）を除くと、おおむね1.1～3.5程度であり（Fig. 2）、石油由来の値である1と石炭由来の値である3の間であり、日本国内起源物質と大陸起源物質が色々な割合で富山市の降水に寄与していることが分かる。また $\delta^{15}\text{N}$ 値は、夏季に -7.8% ～ -1.7% と低いが、冬季に -2.6% ～ 1.6% （極端低い2試料： -4.7% と -5.5% を除く）と高くなっていることが分かる。しかし、Fig. 2に示した $\delta^{15}\text{N}$ 値とS/N比の関係には、1年を通じてのみならず、夏季や冬季に限定しても、S/N比と $\delta^{15}\text{N}$ 値の間には正負いずれの相関も認められなかった。この結果から、富山市における冬季の $\delta^{15}\text{N}$ 値の上昇は、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の高い窒素酸化物が大陸から飛来してくることによるものではないと考えられる。ただし、このことは $\delta^{15}\text{N}$ 値が国内起源と同程度の窒素酸化物が、大陸から飛来している可能性を、完全に否定するものではない。一般的に大気中に

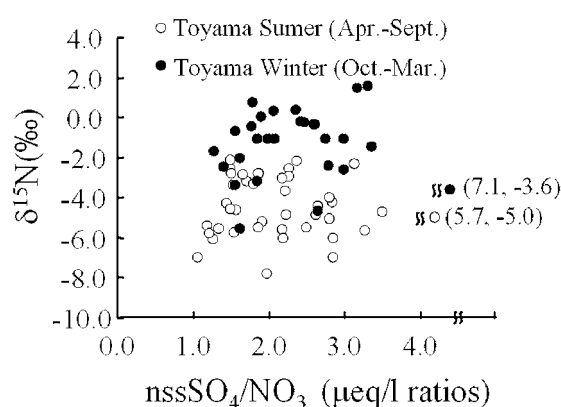


Fig. 2 The relationship between $\delta^{15}\text{N}$ value and $\text{nssSO}_4^-/\text{NO}_3^-$ ratio in precipitation at Toyama.

において NO_2 が硝酸になる反応は、 SO_2 が硫酸になる反応よりもはるかに速く進行する（指宿，1990）。そのため、大陸起源の NO_2 のうち相当の割合が、富山市に飛来するまでの間に、硝酸に変換されて除去される事は、十分起りうる。実際、Table 1に示された富山市の月硝酸イオン沈着量では、その値が冬に高くなる傾向は認められない。したがって、大陸からの NO_x の輸送があったとしても、富山市周辺起源のものに比べてその割合は少ないと考えられる。一方、太平洋側に位置する名古屋では、S/N比が石油由来の値である1にほぼ等しい（Table 2）。この事は、日本海側の富山市に比べて、名古屋では大陸起源物質の寄与がほとんどない事を示している。永峰ほか（1997）は1992年5月から1994年3月の約2年間、名古屋の降水の化学成分を観測したが、その結果から、彼らも名古屋では大陸からの影響がほとんどないと結論づけている。このように大陸からの影響のない名古屋の降水の場合も、その $\delta^{15}\text{N}$ 値は富山市と同様に夏季に低くて冬季に高いが、S/N比との相関は認められなかった。

4.1.2 硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値と気象要素との関係

$\delta^{15}\text{N}$ 値の変化の原因を考えるために、 $\delta^{15}\text{N}$ 値と気象要素の平均値（風速、湿度、温度、日射量：降水採取期間の平均値）との関係を調べた。図には示さなかったが、硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値は風速（相関係数 $r=0.14$ ）や湿度（ $r=-0.11$ ）とはまったく相関が見られず、風速と湿度は $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化をコントロールしているとは考えにくい。 $\delta^{15}\text{N}$ 値と気温、日射量の関係をFig. 3に示したが、Fig. 3-aに示すように気温の低い冬季では $\delta^{15}\text{N}$ 値が高いが、夏季には気温の増加と共に $\delta^{15}\text{N}$ 値が低下する負の相関（ $r=-0.68$ ）が認

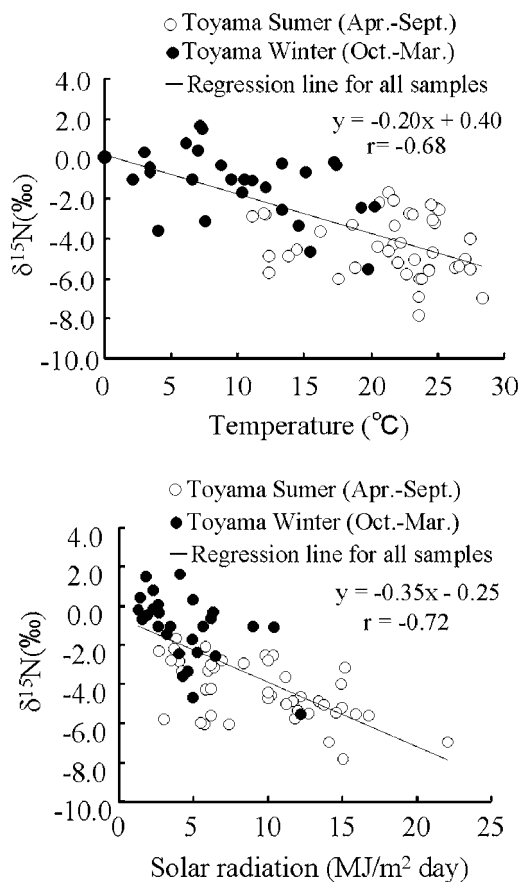


Fig. 3 The relationships between $\delta^{15}\text{N}$ value of nitrate ion and temperature (3-a), and solar radiation (3-b).

められた。また Fig. 3-b に示されるように、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は日射量とも負の相関 ($r = -0.72$) を示している。 $\delta^{15}\text{N}$ 値は気温より日射量との方が、相関がややかった。

過去に降水の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値の研究が行われ、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の季節変動が観測されたプレトリア (Heaton, 1987) やユーリヒ (Freyer, 1991) においても、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は温度や日射量と良い相関を示す事が認められている。Freyer (1991) はその理由として、日射量が増加すると、日中に明反応によって生成される硝酸と、夜間に暗反応によって生じる硝酸の割合が変化するが、明反応で生じる硝酸と暗反応で生じる硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値が違うためではないかと考えた。また、前述のように、Russell *et al.* (1998) や Yuan (2002) は、夏季と冬季の $\delta^{15}\text{N}$ 値の違いを、夏季に土壌起源 NO_x の寄与が増大する事に求めている。このように、同位体比の季節変化・温度・日射量との相関については、世界各地で観測されているものの、その理由につ

いてはまだ明確になっていない。

硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値が日射量と相関が高い理由として、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化が硝酸の生成過程や生成量に関連している可能性が考えられる。硝酸の主要な生成機構として、二酸化窒素と OH ラジカルの反応がある。その OH ラジカルは、光化学反応によって生じた光化学オキシダントなどから生成される (太田, 1990)。日射量が多いほど光化学オキシダントの生成量が増加し、その結果、硝酸の生成量も増加するであろう。二酸化窒素が硝酸になる過程で窒素同位体の分別が生じ、硝酸イオンの窒素同位体比に変化が起これと考えられる。こうすると、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は4つの気象要素のうち、日射量と最も相関が良かった理由が説明できる。 $\delta^{15}\text{N}$ 値は気温との相関も高いが、日射量の多い夏は気温も高いので、整合的に説明できる。

4.1.3 $\delta^{15}\text{N}$ 値、日射量、光化学オキシダントの関係

本研究では、降水採取期間のヒドロキシルラジカル (OH) や光化学オキシダント (O_3) 濃度は測定していないので、個々の降水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値とそれらの関係を知ることはできない。しかし、富山県では県内に25ヶ所の大気観測局を設置し、大気オキシダント濃度を測定している (富山県生活環境部環境保全課, 2005)。そこで、富山大学に近い5つの大気観測局 (富山芝園, 富山神明, 富山蜷川, 婦中速星, 小杉太閤山) を選び、これらの観測局の昼間の1時間の月平均光化学オキシダント (O_x) 濃度 (5地点平均値) と月平均全天日射量の関係を、2003年6月から2004年5月の1年間について調べた (Fig. 4-a)。その結果、日射量の増加に伴ってオキシダント濃度が高くなる正の相関が見られた ($r = 0.73$)。さらに Fig. 4-b に示すように、同期間のオキシダント濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の月平均値の関係を調べたところ、オキシダント濃度が低い時に $\delta^{15}\text{N}$ 値が高く、オキシダント濃度が高くなると $\delta^{15}\text{N}$ 値が低くなる負の相関 ($r = -0.78$) が認められた。

前述したように硝酸の生成量は日射量と密接な関連がある。Fig. 2-b に示された日射量と $\delta^{15}\text{N}$ 値の負の相関関係は、二酸化窒素から硝酸が生成される割合が少ない時は硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値が高く、割合が増加するにつれて、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が低下する事を示唆している。二酸化窒素から生じた硝酸がエアロゾル粒子として大気中に浮遊していて、それが降水に取り込まれて地上に落下してくるとすると、硝酸の生成率が増加するにつれて、硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値は大気中に放出された二酸化窒素それ自身の $\delta^{15}\text{N}$ 値に近づく。

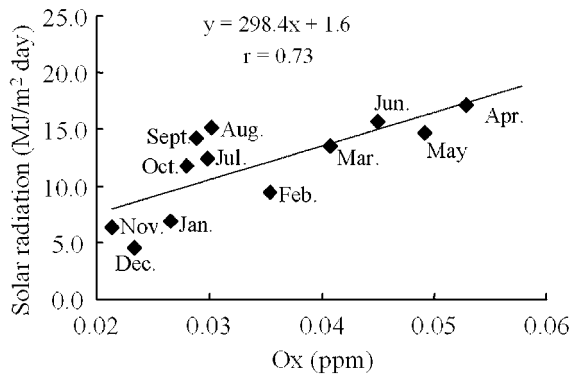


Fig. 4-a The relationship between monthly oxidant concentration and solar radiation from July 2003 to May 2004.

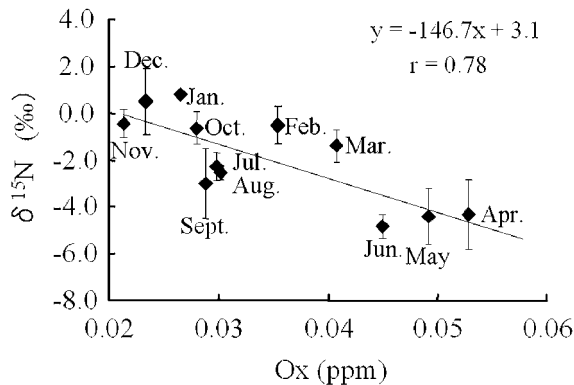


Fig. 4-b The relationship between monthly oxidant concentration and $\delta^{15}\text{N}$ value of nitrate ion from July 2003 to May 2004.

4.2 硝酸の生成割合と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係

大気中の窒素酸化物から硝酸が生じ、生じた硝酸のすべてが雨によって地上に落下すると仮定した時、二酸化窒素からの硝酸の生成率と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係を、レイリーモデルによって計算することができる。

硝酸を生成する前の大気中の窒素酸化物 (NO_2) の $\delta^{15}\text{N}$ 値を $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2 \text{ Ori}}$ とし、窒素酸化物から硝酸が生じた割合を $(1-f)$ とする。この時、硝酸に変換されずに残っている窒素酸化物の残存率は f となる。 f の時の窒素酸化物の $\delta^{15}\text{N}$ 値を $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2}$ 、窒素酸化物と硝酸の間の分別係数を α とすると、

$$f^{\alpha-1} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2} + 1000) / (\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2 \text{ Ori}} + 1000) \quad (1)$$

の関係が成り立つ。

また硝酸の生成割合が $(1-f)$ の時、残りの二酸化窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値とそれまでに生じた硝酸総量の $\delta^{15}\text{N}$ 値 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{total NO}_3}$) の間には次の物質収支の関係式が成

り立つ。

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2 \text{ Ori}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2} \times f + \delta^{15}\text{N}_{\text{total NO}_3} \times (1-f) \quad (2)$$

式(1)と(2)とから以下の式(3)が得られる。

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{total NO}_3} = [\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2 \text{ Ori}}(1-f^{\alpha}) - 1000(f^{\alpha} - f)] / (1-f) \quad (3)$$

式(3)中の $\delta^{15}\text{N}_{\text{total NO}_3}$ は NO_2 から生成した硝酸であるが、飽和蒸気圧が高いため、すぐに他のエアロゾルなどの粒子に吸着される(坂上, 2004)。また、Freyer (1991)は降水中の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値はエアロゾル状の硝酸に比べて約8%低く、この差は季節に寄らずほぼ一定である事を見出している。そのため硝酸の生成率と降水の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係は、式(3)を変形した式(4)で示される。

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3 \text{ in Rain}} = [\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2 \text{ Ori}}(1-f^{\alpha}) - 1000(f^{\alpha} - f)] / (1-f) - 8 \quad (4)$$

この式(4)を用いて、降水中の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値と硝酸の生成率 $(1-f)$ の関係を求める事ができるが、そのためには大気に放出される窒素酸化物の窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x \text{ Ori}}$) と窒素酸化物が硝酸となる時の分別係数 α を知る必要がある。

降水中の硝酸イオンの先駆物質である NO_x は自動車排気ガスなどの化石燃料の燃焼や土壌有機物の微生物分解によって生じる(Freyer, 1991; Yuan, 2002)。そして従来の研究(Mariotti *et al.*, 1981; Medina and Schmidt, 1982; Heaton, 1990; Kiga *et al.*, 2000)では、放出源別の NO_x の $\delta^{15}\text{N}$ 値が自動車排気ガス: $-13 \sim -2\%$ 、石炭ボイラー排煙: $+6 \sim +13\%$ 、肥料や微生物作用による土壌起源: $-30 \sim -20\%$ と見積られている。富山市は周囲に水田が広く分布しているが、夏季における大気中の NO_x 平均濃度は 0.013 ppm であり、年平均 (0.015 ppm) に比べて、生物活動の盛んな夏季に増加する事は観測されていない(富山県生活環境部環境保全課, 2005)。そのため、富山市の場合は周囲の水田からの土壌起源 NO_x の寄与はあまりないと考えられる。また富山市の中心部にある富山芝園測定局で観測された、1時間毎の大気汚染物質濃度を見ると、二酸化硫黄の濃度はほぼ 0.003 ppm で一定である。これに対して NO_x 濃度は通勤時間帯の朝夕が $0.02 \sim 0.03 \text{ ppm}$ と、他の時間帯(約 0.01 ppm)の2倍以上に高くなっている(環境省, 2007)。富山大学は自動車の交通量が多い幹線

道路に面しており、朝夕には自動車の渋滞も起きている。また、佐竹 (1991) は富山大学における12時間毎の降水調査の結果、交通量の多い昼間の降水の方が夜間の降水に比べて、一般的に硝酸イオンの濃度が高い傾向を見出している。以上の事を考えた時、この地域での硝酸の起源としては自動車の排気ガスが主要なものである。

3.2に述べたように、アイドリング状態のディーゼル車から採取した排気ガス中の NO_x の $\delta^{15}\text{N}$ 値は -12% であった。この値は同状態のディーゼル車の文献値である -13% (Heaton, 1990) とほぼ同じである。しかし、Heaton (1990) はアイドリング状態のディーゼル車、ガソリン車から排出された NO_x の $\delta^{15}\text{N}$ 値が $-13\sim-7\%$ と低いものに対して、定速走行時の $\delta^{15}\text{N}$ 値は $-7\sim-2\%$ と高い事を観測している。当然の事ながら、自動車はアイドリング状態よりも走行状態のほうが、時間的にははるかに長い。自動車から排出される NO_x の同位体比 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x \text{ ori}}$) はアイドリング時ではなく、走行時で代表させるべきであろう。本研究は走行状態における NO_x の同位体比は実測していないが、アイドリング状態の値がHeaton (1990) の結果と一致している事から、自動車の $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x \text{ ori}}$ 値はHeatonの走行状態の値である $-7\sim-2\%$ で代表させることが出来ると考えられる。

窒素酸化物から硝酸が生成する時の分別係数 a であるが、Moore (1977) は式(5)で示される二酸化窒素と硝酸イオンの間の同位体交換反応の平衡定数、すなわち同位体分別係数 a ($(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{HNO}_3} / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{NO}_2}$) を常温で1.036と見積っている。



一般的に、二酸化窒素から硝酸が形成される時のような、化学変化を伴う同位体分別では、平衡分別よりも動的分別によって同位体比が支配される場合が多い (酒井・松久, 1996)。Freyer (1991) によると、二酸化窒素から生じた直後のガス状硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値は $-4\sim-2\%$ 程度と、自動車の排気ガス ($-7\sim-2\%$) とほぼ同程度である。このことは、硝酸の形成時には窒素同位体比に関して分別がほとんど起きていない、あるいは平衡状態に比べて分別がきわめて小さいことを示唆している。しかし、形成されてからある程度時間が経過している粒子状 (エアロゾル状態) の硝酸イオンでは、窒素同位体比が $+2\sim+12\%$ と大きく上昇している (Freyer, 1991)。このことは、いったん硝酸

が形成された後は、硝酸の同位体比は急速に同位体平衡に向かって変化している事を示している。このような事実を考慮した時、式(4)に用いる二酸化窒素と硝酸の同位体分別係数として、同位体交換平衡時の値 (1.036) を用いる事は、妥当性があると思われる。

これらの値を用いて式(4)から降水中の硝酸イオン総量の $\delta^{15}\text{N}$ 値と硝酸の生成率 ($1-f$) の関係を求めたものが Fig. 5 である。この図から硝酸総量の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、生成率が増加するにつれて減少する事が示された。富山市で2003~2005年の間に観測された降水中の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値は $-7.8\sim+1.6\%$ であるが、この $\delta^{15}\text{N}$ 値の範囲を Fig. 5 にあてはめると、富山市では大気中に放出された二酸化窒素の78~98% (av. $\pm 1\sigma$, $90\pm 5\%$) が硝酸イオンに変換されているものと見積られる。もし、これが正しいとすると、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が低いことは硝酸への変化率が高く、硝酸イオンの量も多いと考えられるが、実際には $\delta^{15}\text{N}$ 値と降水量の間には相関は認められなかった。この理由としては、降水量は降水量によってかなり変化する事や、日々 (例えば週日と週末) の交通量が異なる事によって、大気への窒素酸化物放出量もそれに依じて変化している事などが考えられる。

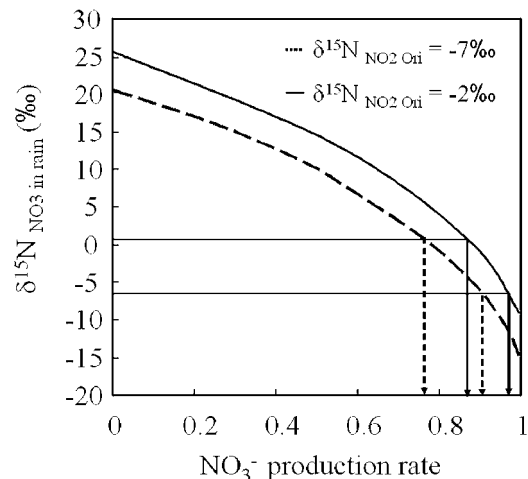


Fig. 5 The relationship between nitric acid production rate and $\delta^{15}\text{N}$ value of total nitric acid. Solid line and dotted line show results when the delta values of original NO_2 are -2 and -7 per mil, respectively. Arrows indicate the range of the rate of the conversion from atmospheric NO_2 to HNO_3 in Toyama, and this range is estimated by $\delta^{15}\text{N}$ value of nitrate ion in precipitation.

4.3 名古屋市降水の $\delta^{15}\text{N}$ 値

名古屋市の $\delta^{15}\text{N}$ 値は夏季に低く冬季に高く、富山市と同様の季節変化を示した (Table 2)。名古屋市の降水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値と採取期間の全天日射量の関係を Fig. 6 に示した。Fig. 6 には、比較のために同期間の富山市降水 (月平均値) もプロットした。この図から、名古屋市においても、日射量が増加するにつれて窒素同位体比が低くなる負の相関が認められる。しかしながら、名古屋市の日射量は富山市と同程度 (5~20 MJ/m²/day) であるのに対して、その $\delta^{15}\text{N}$ 値は富山市に比べて系統的に高い事も図から明らかである。大気中の二酸化窒素濃度は人口40万人の富山市が 0.01 ppm であるのに対して、人口220万人の名古屋市では 0.02 ppm 以上と、2倍以上高くなっている (富山県, 2006; 愛知県, 2006)。名古屋市と富山市では日射量が同程度であることから、生じる硝酸量は同程度であると考えられる。しかし、名古屋市では窒素酸化物の放出量が多いため、大気中の全窒素酸化物に対する硝酸となる窒素酸化物の割合が富山市より小さいのであろう。Fig. 5 の結果から、硝酸となる割合が低いほど硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値は高いので、生成率の低い名古屋市の $\delta^{15}\text{N}$ 値は富山市よりも高いのであろう。Fig. 5 から名古屋市における硝酸の生成率は 76~95% (av. $\pm 1\sigma$, 86 \pm 6%) と見積もられる。

5. ま と め

富山市と名古屋市で採取した降水試料について、硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定し、その変動の原因について考察した。富山市の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値は -7.8~+1.6‰ の範囲にあり、冬季に高く夏季に低い季節変動を示した。また $\delta^{15}\text{N}$ 値は日射量と負の相関を示した。日射量と大気オキシダント濃度には正の相関があり、この事から日射量が多いと、大気中の窒素酸化物から硝酸が生成する割合が増加し、その過程で $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化が起きていると考えられた。硝酸の生成率と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係式を求め、これと富山市降水の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値から、富山市では大気中に放出された窒素酸化物の、78~98% (av. $\pm 1\sigma$, 90 \pm 5%) が硝酸に変換されたと見積られた。名古屋市降水の硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 値も富山市と同様の季節変動を示したが、同時期の富山市に比べて系統的に $\delta^{15}\text{N}$ 値は高かった。この理由として、名古屋市では大気中の窒素酸化物濃度が高く、硝酸に変換される窒素酸化物の割合が 76~95% (av. $\pm 1\sigma$, 86 \pm 6%) と、富山市に

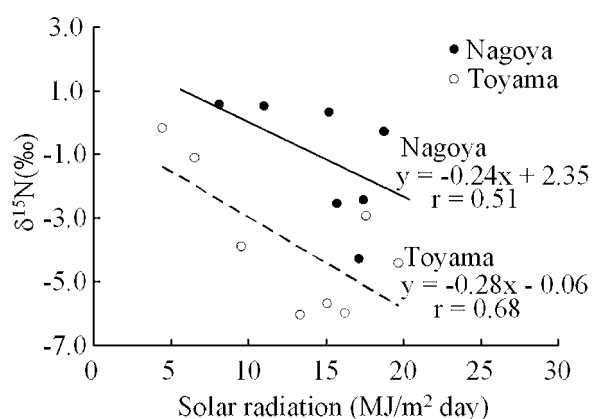


Fig. 6 The relationships between $\delta^{15}\text{N}$ value of nitrate ion and temperature at Nagoya and Toyama from May to December 2005.

比べて相対的に低い事が考えられた。

謝 辞

名古屋市における降水採集について(株)地球科学研究所の浅井和由博士および社員の皆様に、また自動車排気ガスの採集にあたり富山大学理学部の竹内章教授に御協力いただきました。ここに記して感謝いたします。また、北海道大学の中川書子博士と匿名の査読者の方には、貴重なご意見を頂きました事を深く感謝致します。

引用文献

- 愛知県 (2006) 平成18年版愛知県環境白書. 愛知県, pp. 9.
- Freyer, H. D. (1978) Seasonal trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotope composition in rain collected at Julich, Germany. *Tellus* **30**, 83-92.
- Freyer, H. D. (1991) Seasonal variation of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios in atmospheric nitrate species. *Tellus* **43**, 30-44.
- 福崎紀夫・押尾敏夫・野口泉・松本光弘・森崎澄江・大原真由美・玉置元則・平木隆年 (1996) 本州日本海側地域における冬季降水中の主要化学成分の特徴. *日本化学会誌*, **8**, 726-733.
- Garten, Jr., C. T. (1991) Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall. *International Journal of Analytical Chemistry* **47**, 33-45.
- Heaton, T. H. E. (1987) $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of nitrate and

- ammonium in rain at Pretoria, South Africa. *Atmospheric Environment* **21**, 843–852.
- Heaton, T. H. E. (1990) $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations. *Tellus* **42B**, 304–307.
- Hoering, T. (1957) The isotopic composition of the ammonia and nitrate ion in rain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **12**, 97–102.
- 指宿堯嗣 (1990) 酸性雨 (環境の酸性化) の原因物質. 日本化学会編, 大気の科学, 学会出版センター, 121–145.
- 池田有光・東野晴行 (1997) 東アジア地域を対象とした酸性降水物の沈着量推定 (II) — 発生源寄与を中心とした検討 —. 大気環境学会誌, **32**, 175–186.
- 石井健一郎・飯田靖雄 (2000) ディーゼルトラックから排出される二酸化窒素 (NO_x) について. 大気環境学会誌, **35** (1), 1–11.
- 環境庁 (1998) 燃料別自動車排出ガスの比較. 自動車排出ガス原単位および総量に関する調査, pp. 46.
- 環境省 (2007) 大気汚染物質広域監視システム <http://soramame.taiki.go.jp>, 2007年5月.
- 北村守次・杉山実・大橋哲二・中井信之 (1993) 硫黄安定同位体比から見た石川県の降水中硫酸イオンの起源の推定. 地球化学, **27**, 109–118.
- Kiga, T., Watanabe, S., Yoshikawa, K., Asano, K., Okitsu, S., Tsunogai, U. and Narukawa, K. (2000) Evaluation of NO_x formation in pulverized coal firing by use of nitrogen isotope ratios. *International Joint Power Generation Conference*, 1–7.
- Korontzi, S. and Macho, S. A. (2000) A stable isotopic study to determine carbon and nitrogen cycling in a disturbed southern Californian forest ecosystem. *Global Biogeochemical Cycles* **14**, 177–188.
- 前寺雅紀・佐竹洋 (1996) 一雨毎の降水の硫黄同位体比とその季節変化. 日本地球化学会年会講演要旨集, pp. 155.
- Mariotti, A., Germon, J. C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. and Tardieux, P. (1981) Experimental determination of nitrogen kinetic fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification process. *Plant Soil* **62**, 413–430.
- Medina, R. and Schmidt, H. L. (1982) Nitrogen isotope ratio variations in biological material, indicator for metabolic corrections? In: *Stable Isotope* (eds. H. L. Schmidt, H. Forstel and K. Heinzinger), Elsevier, Amsterdam, 465–473.
- Minagawa, M., Winter, D. A. and Kaplan, I. R. (1984) Comparison of the Kjeldahl combustion method for measurement of nitrogen isotope ratios in organic matter. *Analytical Chemistry* **56**, 1859–1861.
- Moore, H. (1974) Isotopic measurement of atmospheric nitrogen compounds. *Tellus* **26**, 169–174.
- Moore, H. (1977) The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. *Atmospheric Environment* **11**, 239–243.
- 森淳子・大原真由美・若松伸司・野村健太郎・田口圭介・関口恭一・玉置元則・加藤拓紀・北村守次・大喜多敏一・原 宏 (1991) 酸性沈着物における硝酸イオンと硫酸イオンの等量比に関する考察. 日本化学会誌, **6**, 920–929.
- 永峰康一郎・関圭司・前田憲一郎・吉岡勝広・池辺幸正 (1997) 名古屋および松江における降水中の硫黄・窒素酸化物の起源. 地球化学, **31**, 235–243.
- Ogawa, Y., Nishikawa, M., Nakasugi, O., Ii, H. and Hirata, H. (2001) Determination of the abundance of $\delta^{15}\text{N}$ in nitrate ion in contaminated groundwater samples using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer *Analyst* **126**, 1051–1054.
- 太田幸雄 (1990) 大気エアロゾル. 日本化学会編, 大気の科学, 学会出版センター, 99–115.
- Russell, K. M., Galloway, J. N., Macko, S. A., Moody, J. L. and Scudlark, J. R. (1998) Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay region. *Atmospheric Environment* **32**, 2453–2456.
- 酒井均・松久幸敬 (1996) 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 51–62.
- 坂上孝 (2004) エアロゾル用語集. 日本エアロゾル学会編著, 京都大学学術出版会, 60–61.
- 坂本和彦 (1994) 酸性雨の化学と対策. 溝口次夫編著, 丸善. pp. 321.

- Sakata, M. (2001) A simple and rapid method for $\delta^{15}\text{N}$ determination of ammonium and nitrate in the water samples. *Geochemical Journal* **35**, 271–275.
- 佐竹洋 (1991) 富山降水の化学成分と pH. 富山の自然と文化, 73–84.
- Stewart, G. R., Aidar, M. P. M., Joly, C. A. and Schmidt, S. (2002) Impact of point source pollution on nitrogen isotope values ($\delta^{15}\text{N}$) of vegetation in SE Brazil. *Oecologia* **131**, 468–472.
- 富山県 (2006) 平成18年版富山県環境白書. 富山県, pp. 13.
- 富山県生活環境部環境保全課 (2005) 大気汚染の現況—身近な公害の現況 (騒音・振動・悪臭) —. 富山県生活環境部環境保全課, 123–129.
- Xiao, H. Y. and Liu, C. Q. (2002) Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, Southwest China. *Atmospheric Environmental* **36**, 5121–5130.
- Yuan, G. (2002) Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay. *Atmospheric Environmental* **36**, 5783–5794.
- (本稿の一部は2005年9月27日に日本地球化学会で発表済み。)