

トヨダ サカエ
豊田 栄

共同研究者

町田 敏暢
(国立環境研究所 地球環境センター 室長)

遠嶋 康徳
(国立環境研究所 環境計測研究センター 室長)

森本 真司
(東北大学 大学院理学研究科 教授)

略 歴

1992年 3月 東京大学理学部 卒業
1994年 3月 東京大学大学院理学系研究科
修士課程修了
1997年 3月 東京大学大学院理学系研究科
博士課程修了
1997年 4月 科学技術振興事業団
戦略的基礎研究推進事業
研究員
1999年 4月 東京工業大学大学院
総合理工学研究科 助手
2012年 3月 東京工業大学大学院
総合理工学研究科 准教授
2016年 4月 東京工業大学物質理工学院
准教授
現在に至る

安定同位体組成の長期観測による 大気中一酸化二窒素 (N_2O) の地球規模収支の解明

一酸化二窒素 (N_2O) は対流圏では温室効果気体として、成層圏ではオゾン層破壊物質として知られ、全球平均濃度は2011年現在で約324ppbであり、0.73ppb/年で増加している。 N_2O の発生源には、窒素代謝を行う微生物による陸域・海洋の自然発生源と、農業など人為的な窒素の負荷に伴う微生物や燃焼過程などの人為発生源があるが、多岐にわたる発生源からの N_2O 放出量推定値には依然として大きな誤差があり、人間活動の変化や将来の気候変動によってその強度や相対比率が変化することも予想される。

N_2O を構成する窒素、酸素の安定同位体の自然存在比は N_2O の起源や生成・消滅過程の進行度に応じて変動することから、全球収支の推定に有効な指標である。これまでに10-30年間保存された中・高緯度大気試料や極域のフィルン(万年雪)中に保存された過去100年におよぶ大気の分析により N_2O の安定同位体組成の経年変化が報告され、 ^{14}N に富む「軽い」 N_2O を放出する発生源が N_2O 濃度の増加に寄与していることが明らかになった。しかし、大気中における継続的な観測の報告例は極めて限られている。

本研究では、北半球の3地点(沖縄・波照間島、1999年より観測開始;ロシア・ノボシビルスク、2005年~;カナダ・チャーチル、2011年~)で毎月1-2回採取された大気試料の分析を行い、最長19年に及ぶ N_2O 濃度および同位体比の経年変化を明らかにした。3地点の長期変動傾向はほぼ一致し、 N_2O 濃度の増加に対して平均窒素同位体比 ($\delta^{15}N^{bulk}$ 値) は約0.05%/年で減少、酸素同位体比 ($\delta^{18}O$ 値) は約0.05%/年で減少していること、 NNO 分子内の ^{15}N 分布 (SP 値) には有意な増加・減少傾向が認められないことがわかった。これらの傾向は既往の極域フィルン(万年雪)中に

保存された過去の大気分析に基づく報告と概ね一致したが、現在の大気の詳細分析によって明らかにしたのは本研究が初めてである。単純なモデルを用いた物質収支計算により濃度増加に寄与している発生源の同位体比を推定したところ、農業などの人為発生源の寄与が大きいことが確かめられた。さらに、得られた時系列データの短期的な変動を全球大気化学輸送モデルによるシミュレーションと比較したところ、モデルでは再現できない変動があることがわかり、地上発生源の放出量や発生過程が短期的に変動している可能性も示された。

1. 研究背景と目的

一酸化二窒素 (N_2O) は対流圏では CO_2 の約 220 倍の放射効率をもつ温室効果気体として、成層圏では CFC の全廃後最も重要なオゾン層破壊物質として知られている。全球平均濃度は 2011 年現在で約 324ppb (1ppb は体積混合比 10^{-9} に相当) であり、0.73ppb/年 で増加している (IPCC, 2013)。 N_2O の発生源 (ソース) には、窒素代謝を行う微生物による陸域・海洋の自然発生源と、農業など人為的な窒素の負荷に伴う微生物や燃焼過程などの人為発生源があり、消滅先 (シンク) は成層圏における光化学反応である (図 1)。なお、微生物の脱窒において N_2O が N_2 へと還元される過程があるが、陸域・水域の表層のような酸化的环境では起こりにくいことから、間接的にソースを抑制する効果はあるとしても、シンクとしては考慮されていない。

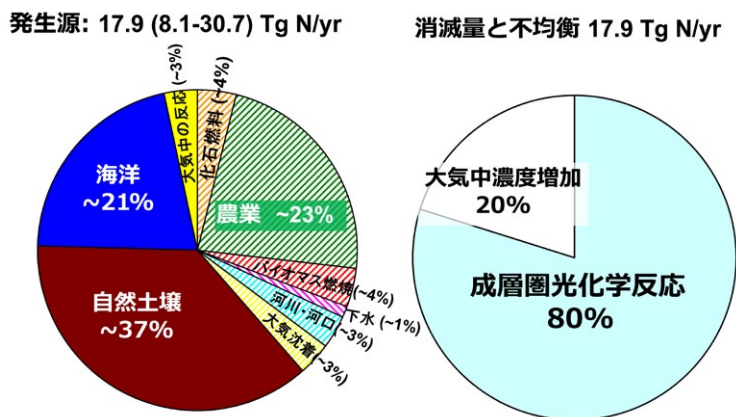


図 1. N_2O の全球収支 (IPCC, 2013). Tg N は窒素量換算で $10^{12}g$ であることを示す.

これら多岐にわたる発生源からの N_2O 放出量推定値には依然として大きな誤差があり、人間活動の変化や将来の気候変動によってその強度や相対比率が変化することも予想される。

N_2O を構成する窒素、酸素には複数の安定同位体 (^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) が存在し、さらに非対称の分子構造 (NNO) により 2 種の窒素が区別されるため、種々の安定同位体を含む分子種が存在する。安定同位体の自然存在比は N_2O の起源や生成・消滅過程の進行度に応じて変動することから、全球収支の推定に有効な指標である。これまでに 10-30 年間保存された中・高緯度大気試料や極域のフィルン (万年雪) 中に保存された過去 100 年におよぶ大気の詳細分析により N_2O の安定同位体組成の経年変化が報告され、 ^{14}N に富む「軽い」 N_2O を放出する発生源が N_2O 濃度の増加に寄与していることが明らかになった。しかし、大気中における継続的な観測の報告例は極めて限られている。

筆者らはこれまでに北半球の3地点において約20年にわたって大気試料を採取し、 N_2O 安定同位体組成の分析を行ってきた。これまでの観測結果から、 N_2O 濃度の増加に対してバルク(分子内平均)窒素同位体比($\delta^{15}N^{bulk}$)が減少しており、その傾向は既往の報告と概ね一致することが明らかになった(Toyoda et al., 2013)。しかし、長期変動の傾向が年々変化している可能性が示唆されること、酸素同位体比($\delta^{18}O$)、 ^{15}N -site preference (SP, $^{14}N^{14}N^{16}O$ に対する $^{14}N^{15}N^{16}O$ および $^{15}N^{14}N^{16}O$ の存在比の差)の長期変化は非常に小さいことから、さらに継続的な観測によって、 N_2O の全球収支とその変動について調べる必要がある。

そこで、本研究では(1)北半球における高精度観測を継続し、安定同位体組成の長期的および短期的変動が変化しつつあるのか否かを検証すること、(2)それらが変わっているとすればどのようなメカニズムによるのかを安定同位体のもつ豊富な質的情報を利用して解析すること、を目的とした。

2. 試料採取および分析

沖縄・波照間島(24°N, 124°E; 1999年から観測開始)、ロシア・西シベリアに位置するノボシビルスク(55°N, 83°E; 2005年から観測開始)、カナダ・チャーチル(59°N, 94°W; 2011年から観測開始)において毎月1-2回の頻度で大気試料をガラスまたは金属製容器に加圧採取した(図2)。波照間島では国立環境研の観測塔(地上46m)を利用し、ノボシビルスクでは環境研とロシア科学アカデミーが協力して行っている航空機観測(高度0.5kmおよび7km)、チャーチルでは東北大学・国立極地研究所がカナダ環境省と協力して行っている地上観測を利用した。

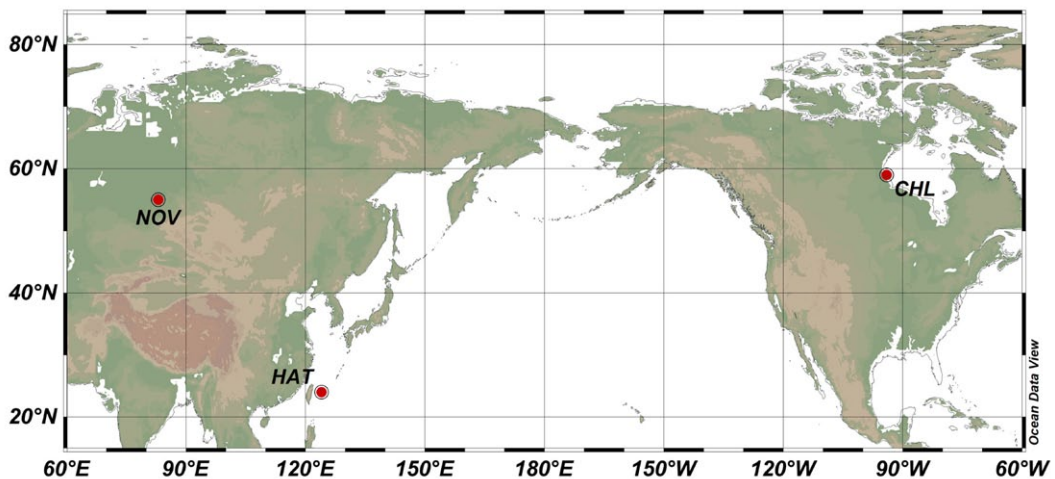


図2. 試料採取地点. HAT, 波照間島; NOV, ノボシビルスク; CHL, チャーチル.

採取された大気試料は環境研、カナダ環境省でそれぞれ濃度分析が行われた後、東工大へ送られ、筆者らが開発、改良した自動前処理装置(Toyoda et al., 2016)とガスクロマトグラフ-安定同位体比質量分析計(GC-IRMS)を用いて、 N_2O の分離、濃縮および安定同位体比測定を行った。

同位体比の表記法と定義は以下のとおりである(Toyoda and Yoshida, 1999)。

$$\delta X = (R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} \quad (1)$$

(1) 式の X は $^{15}\text{N}^\alpha$, $^{15}\text{N}^\beta$ または ^{18}O を表し、R はそれぞれ $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O} / ^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O} / ^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ または $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O} / ^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ を表す。添え字は未知試料、標準試料についての値であることを示す。N、O についての標準試料はそれぞれ大気中 N_2 、標準平均海水 (VSMOW) である。(1) 式で計算される δ 値を 1000 倍してパーミル (‰) で表現することが多い。 $\delta^{15}\text{N}^\alpha$ と $\delta^{15}\text{N}^\beta$ を用いると $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ と SP が以下のように表せる。

$$\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}} = (\delta^{15}\text{N}^\alpha + \delta^{15}\text{N}^\beta) / 2 \quad (2)$$

$$\text{SP} = \delta^{15}\text{N}^\alpha - \delta^{15}\text{N}^\beta \quad (3)$$

分析精度は $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ が 0.1 ‰ 以下、 $\delta^{18}\text{O}$ が 0.2 ‰、 $\delta^{15}\text{N}^\alpha$ が 0.5 ‰ 以下である。

3. データ解析

本研究で得られた N_2O 濃度および同位体比の時系列データを筆者らの過去の観測データと統合して解析した。、長期的な変動や短期的な変動は、デジタルフィルター、スプライン関数、フーリエ関数を用いたカーブフィッティング法 (Nakazawa et al., 1997) を用いて行った。長期変動を直線近似して得られる年変化率を用いて図 3 に示す箱モデル (2-box モデル) による全球収支解析を行った。

$$F_N + F_A = \frac{dM_T}{dt} + F_{TS} - F_{ST} \quad (4)$$

$$\delta_N F_N + \delta_A F_A = \delta_T \frac{dM_T}{dt} + M_T \frac{d\delta_T}{dt} + \delta_T F_{TS} - \delta_S F_{ST} \quad (5)$$

(4)、(5) 式において、 δ_T (対流圏同位体比)、 $d\delta_T/dt$ (対流圏同位体比の年変化率) に本研究で得られた値を、 F_N (自然発生源の年放出量)、 F_A (人為発生源の年放出量)、 M_T (全球大気中 N_2O 量)、 dM_T/dt (N_2O 量の経年変化) に IPCC (2003) による推定値を、 F_{TS} 、 F_{ST} (対流圏から成層圏、および成層圏から対流圏への N_2O 移動量) には文献値 (Holton 1990) を、 δ_S (成層圏同位体比) には筆者らの過去の観測による値 (Toyoda et al., 2004) を、 δ_N (自然発生源の同位体比) には (4) (5) 式を産業革命以前の条件 ($F_A = dM_T/dt = d\delta_T/dt = 0$ 、 δ_T は極域フィルンの分析による文献値) のもとで解いて得られる値を代入することにより、人為起源の同位体比を推定した。

観測で得られた短期的な変動をさらに解析するため、モデルシミュレーション結果との比較を行った。用いたモデルは CCSR/NIES/FRCGC AGCM (5.7b) に N_2O 発生源、成層圏での消滅過程を

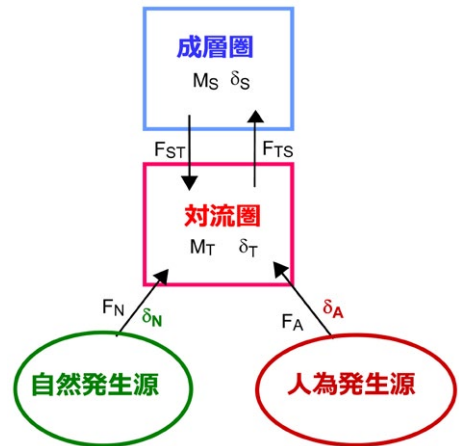


図3. 2-ボックスモデルの概念図。

導入した、全球3次元大気化学輸送モデル (Ishijima et al., 2015) である。N₂O 発生源の分布と強度はEDGARv4.2などの放出量データベースに基づいており、N₂O 濃度・同位体比の観測値の長期変動を再現できるように最適化された。なお、N₂O 発生源の同位体比については観測データが不十分であることから全球で一様に分布している(発生源によらず一定)と仮定した。

4. 結果および考察

波照間島 (HAT)、ノボシビルスク (NOV)、チャーチル (CHL) の3地点における N₂O 濃度および同位体比の経年変化を図4に示す。約20年間で濃度は約15ppb増加し、 $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ は約1‰減少した。 $\delta^{18}\text{O}$ の傾向は筆者らのこれまでの観測では不明であったが本研究による観測継続によってわずかに減少していることがわかった。一方、SPには有意な変化傾向はみられなかった。また、3地点の長期変動傾向はほぼ一致し、N₂O 濃度の増加に対して平均窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ 値) は約0.05‰/年で減少、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$ 値) は約0.02‰/年で減少していること、NNO分子内の¹⁵N分布 (SP値) には有意な増加・減少傾向が認められないことがわかった。これらの傾向は既往の極域フィルン(万年雪)中に保存された過去の大気分析に基づく報告と概ね一致したが、現在の大気直接分析に

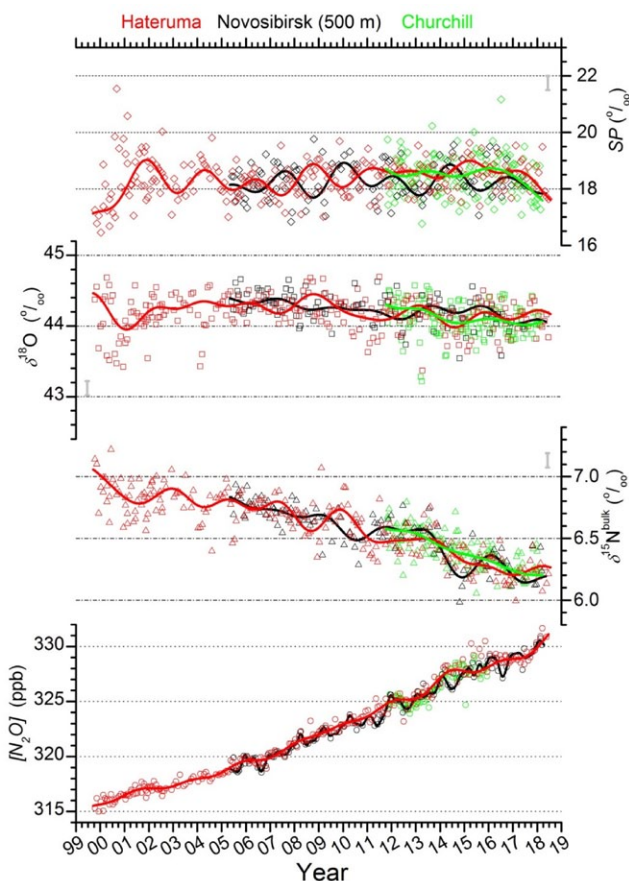


図4. 北半球3地点 (HAT: 波照間島、NOV: ノボシビルスク、CHL: チャーチル)における N₂O 濃度および同位体比の経年変化. 曲線は短期変動(周期2年以下)を除いた長期変動成分を表す。

よって明らかにしたのは本研究が初めてである。ボックスモデルにより推定した人為発生源（濃度増加に寄与している発生源）の同位体比は、図5に黄色で示した範囲にあり、農業などの人為発生源の寄与が大きいことが確かめられた。

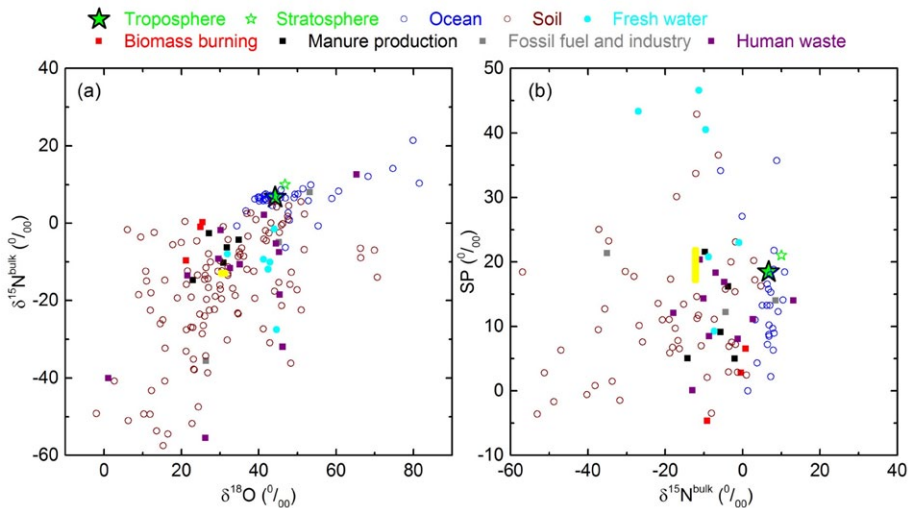


図5. ボックスモデルにより推定した人為発生源の同位体比の範囲（黄色の長方形）と各発生源の観測値（Toyoda et al., 2017）との比較。

一方、得られた時系列データの長期変動フィッティング曲線を微分して得られる年変化率には年々変動がみられた。たとえば2013–2016年には波照間とノボシビルスクにおいて、濃度は増加率が大きく上昇したのち低下し、 $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ と $\delta^{18}\text{O}$ は減少率が上昇したのち低下した。この変動を全球大気化学輸送モデルによるシミュレーションと比較したところ、モデルでは再現できないことがわかり（図6）、地上発生源の放出量や発生過程が短期的に変動している可能性も示された。ただし、全球2-ボックスモデルの収支計算法で見積もった場合、 N_2O 濃度や同位体比の年変化率の変動が検出できるのは発生源の強度が少なくとも10%変化したときと考えられるので、この変動は北半球中・高緯度における局地的な変動を反映している可能性もある。

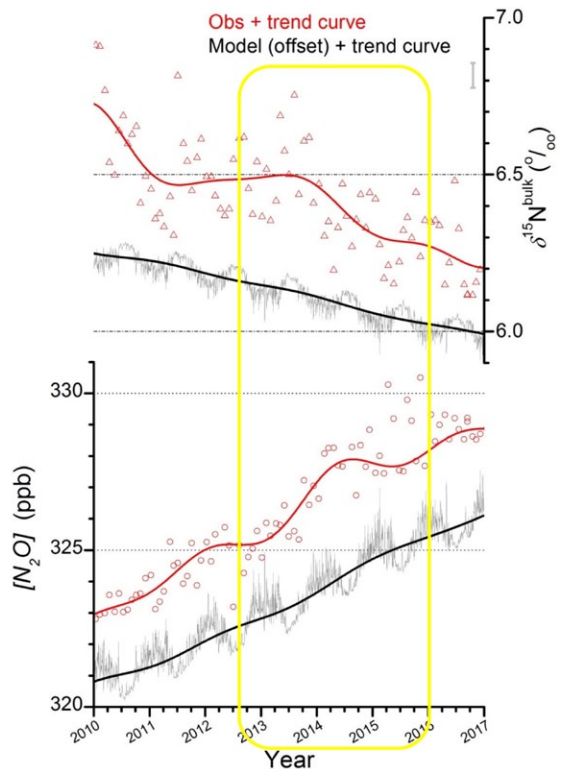


図6. 波照間島における N_2O 濃度と $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ の時系列を観測と全球大気化学輸送モデルと比較した図。モデルシミュレーション結果は下方向にずらして表示している。黄色い枠で示した期間に両者に顕著な違いがみられる。

5. 結論および今後の課題

本研究では、北半球の3地点で毎月1-2回採取された大気試料の分析を行い、最長19年に及ぶN₂O濃度および同位体比の経年変化を明らかにした。本研究助成により観測を継続できた結果、これまで長期変動が有意に認められなかった $\delta^{18}\text{O}$ 値が減少していることが明らかになった。月単位の時間分解能で大気中N₂O同位体組成のモニタリングを10年以上継続して行っているのは筆者らのグループだけであり、さらに長期間にわたる観測を精度を向上しつつ行うことで、SP値の傾向や、国際的な人為N₂O発生源の削減効果や自然発生源の変化を把握できる可能性がある。また、南半球での実大気モニタリングを行うことにより南半球の発生源の情報や南北半球間の大気交換が濃度・同位体比に及ぼす影響などの解明が期待できる。

N₂Oの安定同位体組成の観測は、近年開発され改良が重ねられてきた赤外レーザー分光法によるその場観測を含め、世界の約10か所の研究機関で始められており、本研究で蓄積されたデータとの相互比較も有用である。そのためには未だ不十分な安定同位体組成の国際標準を整備、配布していく必要がある。

謝 辞

公益財団法人アサヒグループ学術振興財団の助成により、長期観測を継続することができ、深く感謝申し上げます。試料の採取、分取、濃度分析にご協力いただいた笹川基樹氏(国立環境研)、後藤大輔氏(国立極地研)、大気化学輸送モデルシミュレーション結果を提供して下さった石島健太郎氏(気象研)に感謝の意を表します。

引用文献

- Holton, J. R. (1990), On the global exchange of mass between the stratosphere and troposphere, *J. Atmos. Sci.*, 47, 392-395.
- IPCC (2013), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* 1535 pp., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Ishijima, K., et al. (2015), Development of an atmospheric N₂O isotopocule model and optimization procedure, and application to source estimation, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 19947-20011, doi:10.5194/acpd-15-19947-2015.
- Nakazawa, T., M. Ishizawa, K. Higuchi, and N. B. A. Trivett (1997), Two curve fitting methods applied to CO₂ flask data, *Environmetrics*, 8, 197-218.
- Toyoda, S., and N. Yoshida (1999), Determination of nitrogen isotopomers of nitrous oxide on a modified isotope ratio mass spectrometer, *Anal. Chem.*, 71, 4711-4718.

- Toyoda, S., et al. (2004), Temporal and latitudinal distributions of stratospheric N₂O isotopomers, *J. Geophys. Res.*, *109*, D08308, doi:10.1029/2003JD004316.
- Toyoda, S., N. Kuroki, N. Yoshida, K. Ishijima, Y. Tohjima, and T. Machida (2013), Decadal time series of tropospheric abundance of N₂O isotopomers and isotopologues in the Northern Hemisphere obtained by the long-term observation at Hateruma Island, Japan, *J. Geophys. Res.*, *118*, 3369-3381, doi:10.1002/jgrd.50221.
- Toyoda, S., and N. Yoshida (2016), Development of automated preparation system for isotopocule analysis of N₂O in various air samples, *Atmos. Mes. Tech.*, *9*, 2093-2101, doi:10.5194/amt-9-2093-2016.