

赤道上空成層圏における N₂O 同位体比の鉛直分布

○豊田 栄¹、吉田 尚弘¹、森本真司²、青木周司²、中澤高清²、菅原敏³、石戸谷重之⁴、植松光夫⁵、稲飯洋一²、長谷部文雄⁶、池田忠作⁷、本田秀之⁷、石島健太郎⁸

¹東工大物質理工、²東北大院理、³宮教大、⁴産総研、⁵東大大気海洋研、⁶北大院地球環境
⁷ISAS/JAXA、⁸JAMSTEC

1. はじめに

一酸化二窒素 (N₂O) は、CO₂ の約 270 倍の地球温暖化指数(GWP)をもつ温室効果気体であり、CFC 放出削減後の今世紀において成層圏オゾン破壊に最も寄与する微量気体でもある (IPCC, 2013)。自然土壌、農業土壌や陸水、海水中の微生物過程を主な起源とする N₂O は、熱帯の上昇流により対流圏から成層圏に流入し、紫外光による分解反応 (光分解、Eq.1) や励起酸素原子 (O(¹D)) との反応(光酸化、Eq.2)によって消滅する。



成層圏の全消滅過程に占める光分解と光酸化の寄与はそれぞれ 90%、10%と推定されている(Minschwaner et al., 1993)。

このような全球規模の N₂O の循環を解明する上で、起源物質や物理・化学過程の履歴を反映する自然存在度レベルの安定同位体比は有用な指標となる。われわれは古典的な窒素同位体比、酸素同位体比分析に加えて非対称構造をもつ N₂O 分子内の ¹⁵N 分布を計測する方法を開発し(Toyoda and Yoshida, 1999)、これらの総称であるアイソトポキュル (isotopocule、種々の同位体を含む分子種) の存在比とその時間的・空間的分布を大気、海洋、土壌など各リザーバー・発生源について調べてきた(Toyoda et al., 2015)。成層圏の N₂O に関しては、われわれや海外の研究グループによる大気球観測が低緯度帯 (インド)、中緯度帯 (日本、フランス) および高緯度帯 (北極域および南極) で行われ、(1) N₂O の光化学分解に伴って、理論や室内実験で予測された同位体比の増加が実際に起きていること、(2) 成層圏から対流圏へ流入する同位体的に「重い」N₂O が対流圏の N₂O 収支に無視できない寄与を及ぼしていることが示された(Toyoda et al., 2004; Kaiser et al., 2006)。しかし同時に、成層圏における N₂O 濃度減少と同位体比増加の関係は室内実験で予想された関係と定量的には一致しないこと、高度や緯度、季節によって変動することも明らかになり、光分解反応と光酸化反応の相対的寄与率や大気輸送や混合の過程が反映されていることが示唆された。

熱帯は N₂O の成層圏内での輸送を考える上で出発点として重要な場であるが、技術

的困難さなどからこれまで亜熱帯であるインド (18°N) での観測例 2 件が報告されているに過ぎない。本研究では、赤道上空における N₂O 同位体比の分布を調べ、水平方向の輸送・混合過程の影響が少ない気塊中で N₂O が徐々に光化学分解されていく過程での同位体の分別 (濃縮) を明らかにすることを目的とした。

2. 観測・分析方法

大気球に搭載した小型クライオジェニックサンプラー (JT サンプラー; Morimoto et al., 2009) を用いて東部赤道太平洋上およびインドネシア・ビアク島にて合計 10 個の成層圏大気試料を採取した (青木ほか, 2012; 池田ほか, 2015) (表 1)。持ち帰った各試料の一部 (0.3-1 L_{STP}) を、連続フロー型同位体比質量分析計などから成る測定系に導入し、N₂O 同位体比 (厳密には isotopocule 比) を求めた (Toyoda et al., 2004; Toyoda and Yoshida 2016)。同位体比は標準物質 (窒素は大気中 N₂、酸素は平均海水 VSMOW) に対する相対偏差として以下のように表される。

$$\delta X = (R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} \quad (\text{Eq. 3})$$

ここで $X = {}^{15}\text{N}^\alpha, {}^{15}\text{N}^\beta$, または ${}^{18}\text{O}$ 、 R は試料 (sample) および標準試料 (standard) におけるアイソトポキクル比で ${}^{15}\text{R}^\alpha = {}^{14}\text{N}{}^{15}\text{N}{}^{16}\text{O} / {}^{14}\text{N}{}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O}$, ${}^{15}\text{R}^\beta = {}^{15}\text{N}{}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O} / {}^{14}\text{N}{}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O}$, ${}^{18}\text{R} = {}^{14}\text{N}{}^{14}\text{N}{}^{18}\text{O} / {}^{14}\text{N}{}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O}$ である (Toyoda & Yoshida, 1999)。この δ 値は 1000 倍した値 (‰) で表記されることが多い。さらに N₂O 分子内の N の位置を区別しない平均の窒素同位体比と分子内の ${}^{15}\text{N}$ の偏りの指標である ${}^{15}\text{N}$ 席選択 (Site Preference) を以下のように定義する (Toyoda and Yoshida, 1999)。

$$\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}} = (\delta^{15}\text{N}^\alpha + \delta^{15}\text{N}^\beta) / 2 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$SP = \delta^{15}\text{N}^\alpha - \delta^{15}\text{N}^\beta. \quad (\text{Eq. 5})$$

N₂O 濃度 (混合比) は上記測定系でも得られるが、解析には東北大学において ECD (電子捕獲型検出器) 付きガスクロマトグラフを用いて高精度測定された値を利用した。

表 1. 本研究で分析した成層圏大気試料

| 採取地点 | 高度 | 年月日 | 備考 |
|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 東部赤道太平洋 (0°N, 105°W) | 20,24,27,29 km | 2012 年 2 月 4,5,7,8 日 | 学術研究船白鳳丸 (KH-12-1 航海) から放球 |
| インドネシア ビアク島 (1°S, 136°E) | 17, 18, 22, 24, 25, 27 km | 2015 年 2 月 22,24,26,28 日 | インドネシア国立航空宇宙研究所 (LAPAN) から放球 |

3. 結果と考察

図 1 に N₂O の混合比および同位体比の高度分布を示す。本研究で初めて得られた赤道上空成層圏における高度分布は、既往研究と同様に、混合比の減少に伴い同位体比が増加する傾向を示したが、亜熱帯や中・高緯度帯と比べて高度に対する変化率が小さく、

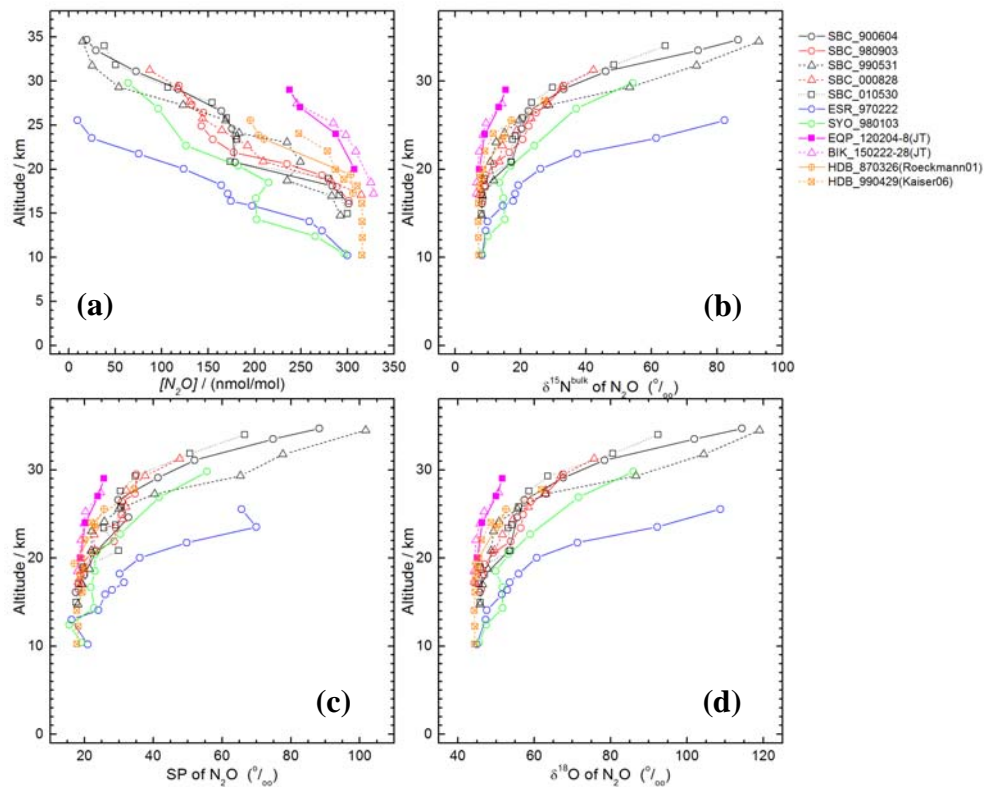


図1. 赤道上空で観測された N_2O 濃度 (混合比) (a)、平均窒素同位体比 ($\delta^{15}N^{bulk}$) (b)、分子内 ^{15}N 席選択(SP) (c)、酸素同位体比 (d) の高度分布。本研究で得られた東部赤道太平洋 (EQP)、ピアク島 (BIK) の結果に加えて三陸(SBC)、スウェーデン・キルナ (ESR)、南極昭和基地 (SYO) の結果 (Toyoda et al., 2004) およびインドにおける観測結果 (HDB、Kaiser et al., 2006) も示してある。

鉛直方向に立ち上がった特徴的な分布であった。混合比とアイソトポマー比の関係を解析して鉛直輸送中に N_2O が光化学分解を受ける際の同位体濃縮係数 (ϵ 値) を求めたところ、以下のことが明らかになった。(1) 高度 25-30 km の中部成層圏における ϵ 値は、中・高緯度の値と比べて大きく、室内実験値とよく一致する。(2) 高度 25 km 以下の下部成層圏における ϵ 値は亜熱帯、中・高緯度の下部成層圏で得られた ϵ 値と同様に室内光分解実験で得られる値の約 1/2 で、中・高緯度帯と比べてやや大きい。

上記 (1) は水平方向の輸送・混合過程の影響が少ない赤道上空の中部成層圏においては N_2O 同位体比が光分解による同位体分別過程のみで決まっていることを初めて示すものである。これを踏まえて熱帯から中・高緯度帯への大気輸送過程における気塊の混合を単純なモデルで模擬したところ、中・高緯度帯の ϵ 値が低くなる傾向を再現することができた。より高度な 3 次元化学輸送モデルでもこの傾向が概ね再現されたことから、水平方向の混合が N_2O の isotopocule に与える影響が赤道と中・高緯度では異なることが明らかになった。また、上記 (2) は下部成層圏では熱帯と中・高緯度帯の間の物理的障壁が弱く、双方向の大気輸送が高高度と比べて活発に起きているという、既往の報告 (Boering et al., 1996) を支持する。

このように N_2O の同位体比は化学過程のみならず物理過程の高感度トレーサーとして有用であることが、成層圏における空間分布の観測から確かめられた。今後時間的変動も含めた観測データが蓄積され 3 次元化学輸送モデルによる解析が可能となれば、成層圏における物理・化学過程の理解がさらに深まることが期待される。

4. 参考文献

- Boering, K. A., S. C. Wofsy, B. C. Daube, H. R. Schneider, M. Loewenstein, J. R. Podolske, and T. J. Conway (1996), Stratospheric mean ages and transport rates from observations of carbon dioxide and nitrous oxide, *Science*, 274, 1340-1343.
- 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.
- Kaiser, J., A. Engel, R. Borchers, and T. Röckmann (2006), Probing stratospheric transport and chemistry with new balloon and aircraft observations of the meridional and vertical N_2O isotope distribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3535-3556.
- Minschwaner, K., R. J. Salawitch, and M. B. McElroy (1993), Absorption of solar radiation by O_2 : implications for O_3 and lifetimes of N_2O , CFCl_3 , and CF_2Cl_2 , *J. Geophys. Res.*, 98, 10543-10561.
- Morimoto, S., T. Yamanouchi, H. Honda, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Sugawara, S. Ishidoya, I. Iijima, and T. Yoshida (2009), A new compact cryogenic air sampler and its application in stratospheric greenhouse gas observation at Syowa Station, Antarctica, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 26, 2182-2191.
- 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., N. Yoshida, T. Urabe, Y. Nakayama, T. Suzuki, K. Tsuji, K. Shibuya, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Ishidoya, K. Ishijima, S. Sugawara, T. Machida, G. Hashida, S. Morimoto, and H. Honda (2004), Temporal and latitudinal distributions of stratospheric N_2O isotopomers, *J. Geophys. Res.*, 109, D08308.
- Toyoda, S., N. Yoshida, and K. Koba (2015), Isotopocule analysis of biologically produced nitrous oxide in various environments, *Mass Spectrom. Rev.*, doi:10.1002/mas.21459.
- Toyoda, S., and N. Yoshida (2016), Development of automated preparation system for isotopocule analysis of N_2O in various air samples, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 2093-2101, doi:10.5194/amt-9-2093-2016.
- 青木ほか(2012), 白鳳丸による東部太平洋赤道上で気球を用いた総合観測, 大気球シンポジウム, isas12-sbs-027.
- 池田ほか(2015), インドネシア・Biak 島での大気観測気球実験実施報告, 大気球シンポジウム, isas15-sbs-018.

5. 謝辞

試料採取にご協力いただいた白鳳丸 KH-12-1 航海の乗組員、乗船研究者・学生諸氏、宇宙研大気球実験室のスタッフ各位、LAPAN の研究者、技術職員に謝意を表す。