

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20710001

研究課題名 (和文) 三酸素同位体指標を用いた亜酸化窒素の挙動解析

研究課題名 (英文) Tracing nitrous oxide using the triple oxygen isotopic compositions as tracers

研究代表者

小松 大祐 (KOMATSU DAISUKE)

北海道大学・大学院理学研究院・博士研究員

研究者番号：70422011

研究成果の概要 (和文)：大気中  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  異常の原因を解明するために、主な発生源である海洋、土壌環境における  $N_2O$  について  $\Delta^{17}O$  値の定量法を応用した。西部北太平洋域の研究航海 (KH08-02 次航海) に参加し世界で初めて海洋に溶存する  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  値の定量に成功し、海洋表層および深層に  $\Delta^{17}O$  異常が見つかった。また森林土壌、耕作地土壌において土壌ガス中の  $N_2O$  についても  $\Delta^{17}O$  値を定量した。しかし今回の観測から大きな  $\Delta^{17}O$  異常のある  $N_2O$  の発生源を特定することはできなかった。

研究成果の概要 (英文)： To identify the sources of the  $^{17}O$  excess in atmospheric  $N_2O$ , we analyzed  $\Delta^{17}O$  values of  $N_2O$  emitted from ocean and soil environment using the new analytical method. The  $\Delta^{17}O$  values of oceanic  $N_2O$  collected in the western North Pacific was firstly measured. I found definite positive  $^{17}O$  anomaly in shallow and deep seawater. In addition, the  $\Delta^{17}O$  values of soil  $N_2O$  in forest and cultivated land was measured. However, I could not identify the  $N_2O$  sources having large  $^{17}O$  excess during this investigation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：酸素同位体異常、三酸素同位体、物質循環、亜酸化窒素、海洋化学、一酸化二窒素

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 硝化・脱窒などによって複雑な挙動を示す  $N_2O$  について従来の安定同位体指標 ( $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O$ ) を用いてもなお、その起源を推定することは難しかった。そこで本研究では  $N_2O$  の

酸素原子 (O) の三酸素安定同位体組成 ( $\delta^{17}O$ ,  $\delta^{18}O$ ) に着目した。 $\Delta^{17}O$  ( $\equiv \delta^{17}O - 0.52 \times \delta^{18}O$ ) と定義される値は一般の同位体分別過程では変化せず、異なる  $\Delta^{17}O$  値を持つものとの混合のみを反映して変化する。複雑な挙動を示

す  $N_2O$  において、混合過程のみを解析することができる  $\Delta^{17}O$  値は有用なトレーサーとして役立つ可能性が高い。また大気中  $N_2O$  には  $\Delta^{17}O = +0.9\text{‰}$  前後の酸素同位体異常が既に見つかっている。生成過程にオゾンが直接関与しない  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  異常の成因については未解明であり、大気  $N_2O$  の発生源の中に大きな  $\Delta^{17}O$  異常を示す発生源がある可能性が高い。

(2)  $N_2O$  の挙動解析にその  $\Delta^{17}O$  値を用いた研究例はほとんどない。従来の  $\Delta^{17}O$  定量法では  $1\mu\text{mol}$  (大気 100 リットル以上) の試料を必要とするため十分な観測を行うことは難しかった。また測定には高度の同位体分析技術が必要であり、国内での定量例はなかった。私は既に連続フロー型同位体質量分析法 (CF-IRMS) に応用した  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  定量法の開発に成功し、従来よりも二桁少ない  $20\text{nmol}$  の試料で定量可能になり大気では  $1.5\text{L}$  (STP) で定量可能になった。

## 2. 研究の目的

(1) これまで  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  定量は大気しか行われておらず、各発生源の  $\Delta^{17}O$  は明らかになっていない。大気中  $N_2O$  の持つ  $+0.9\text{‰}$  前後の  $\Delta^{17}O$  の原因について、 $\Delta^{17}O$  異常の大きい  $N_2O$  の発生源が特定できればその  $\Delta^{17}O$  値の大きさから大気中  $N_2O$  に対する寄与率を求めることができる。大気中  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  異常の原因を解明するために実際に主な発生源である海洋、土壤環境における  $N_2O$  について  $\Delta^{17}O$  値を定量する。

(2) 大気から沈着した硝酸には  $\Delta^{17}O \approx +25\text{‰}$  前後の  $\Delta^{17}O$  異常が存在し、沈着した硝酸から脱窒反応によって発生した  $N_2O$  には大きな  $\Delta^{17}O$  が期待できる。海水および土壤中の硝酸と  $N_2O$  について  $\Delta^{17}O$  値を観測することによって、 $\Delta^{17}O$  値をトレーサーとして大気から沈着した硝酸から脱窒反応によって発生する  $N_2O$  の割合を算出する。

## 3. 研究の方法

(1) 発生源である海洋における  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  定量するために、現場において  $2.5\text{L}$  の海水から溶存  $N_2O$  を抽出可能な装置を製作する (図 1)。この現場抽出法によって海水ではなく気体のまま安価なガラス管に保存するため、保存性、耐久性、安全性、必要経費において優れた溶存  $N_2O$  試料の採取を実現する。分析法を確立させた後、研究航海に参加し海水中の  $N_2O$  と硝酸について濃度および  $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O$ ,  $\Delta^{17}O$  を定量する。これにより海洋から発生する  $N_2O$  が大気中  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  異常の原因となっているか、さらに大気沈着由来の硝酸から

の  $N_2O$  生成の有無について明らかにする。

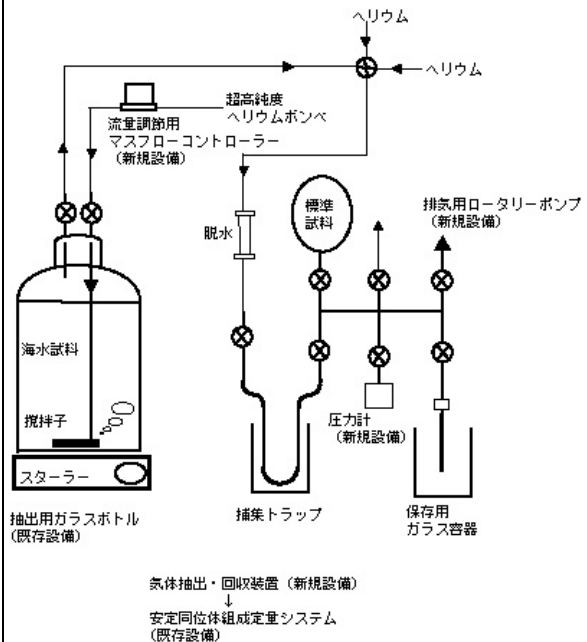


図 1 溶存  $N_2O$  の抽出装置

(2) 発生源である土壤中の  $N_2O$  についてチャンバー法を使って土壤ガス中の  $N_2O$  を集め、 $N_2O$  の濃度および  $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O$ ,  $\Delta^{17}O$  の経時変化を明らかにする。実験は森林土壌と耕作地土壌で行い、各土壌における硝酸の濃度および  $\delta^{15}N$ ,  $\delta^{18}O$ ,  $\Delta^{17}O$  を定量し、大気沈着由来の硝酸からの  $N_2O$  生成の寄与率を定量する。また土壌から発生する  $N_2O$  がどの程度大気中  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  異常の原因となっているか定量する。

## 4. 研究成果

(1) 主な発生源のうち海洋について以下の 4 項目について研究を遂行した。①海水試料中の  $N_2O$  の  $\Delta^{17}O$  値定量に向けて溶存気体抽出装置を開発した。装置は真空部、抽出用真空ガラス容器 ( $2.8\text{L}$ )、亜酸化窒素捕集トラップ、保存用ガラス容器 ( $3\text{ml}$ )、制御部によって構成され 8 個の空圧式開閉バルブと 2 個の流路変更用バルブからなる。すべてのバルブは PC によって制御されるよう設計し、試料の取り付け以外は自動プログラムによって動作し、およそ 45 分で  $2.5\text{L}$  の海水試料から  $N_2O$  を抽出可能である。②開発した装置について抽出効率、再現性、精度、確度などの性能を検討し、キャリアガス流量、抽出時間などを決定した。③海洋研究開発機構所属の白鳳丸による研究航海 (KH08-02 次航海) に参加し、西部北太平洋において深度  $1000\text{m}$  までの海水試料を 17 点、 $1000\text{m}$  以深の深層水試料を 12 点採取し、開発した装置を使って  $N_2O$  を抽出した。④持ち帰った試料を同位体測定に供し世界で初めて海洋に溶存する  $N_2O$  について

$\Delta^{17}\text{O}$  値の定量に成功した。

(2) 西部北太平洋において得られた試料によって世界で初めて海洋に溶存する  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値について鉛直分布を明らかにし、海洋において発生する  $\text{N}_2\text{O}$  について  $\Delta^{17}\text{O}$  異常の有無について、また大気中  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値の程度と比較することによって、どの程度大気中  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  異常の原因となっているかを検討した。その結果、海洋表層における溶存  $\text{N}_2\text{O}$  について、その濃度は大気平衡値に近く、 $\Delta^{17}\text{O}$  値も大気中  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値と比較して有意な差は見られなかった。一方、深度 1000m 付近では、その濃度は極大値である大気平衡値の 4 倍程度を示し、 $\Delta^{17}\text{O}$  値は  $0 \sim +0.2\text{‰}$  であった。さらに 1000m 以深では深度とともに  $\text{N}_2\text{O}$  濃度は減少し、逆に  $\Delta^{17}\text{O}$  値は  $0\text{‰}$  から徐々に  $+0.5\text{‰}$  程度まで増加した。この濃度と  $\Delta^{17}\text{O}$  値の関係から、①海洋に溶存する  $\text{N}_2\text{O}$  は沈みこんだ際の大気中  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値をよく保存している。②海洋において発生する  $\text{N}_2\text{O}$  (海洋中で加わった平衡濃度からの過剰分の  $\text{N}_2\text{O}$ ) の  $\Delta^{17}\text{O}$  値はほぼ  $0\text{‰}$  と近似できる。③海洋に溶存する  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値はわずかな  $\Delta^{17}\text{O}$  異常のある大気中  $\text{N}_2\text{O}$  と海洋中で生成した  $\text{N}_2\text{O}$  の混合で説明できる。④海洋において発生する  $\text{N}_2\text{O}$  が大気中  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  異常の原因になっている可能性は極めて低い。⑤深層中の硝酸についても  $\Delta^{17}\text{O}$  値はほぼ  $0\text{‰}$  であったため、 $\Delta^{17}\text{O}$  値から海洋における  $\text{N}_2\text{O}$  の生成経路 (硝化・脱窒) を特定することはできなかった。以上のことが明らかになった。

(3) 主な発生源の海洋について、これまでほとんど  $\text{N}_2\text{O}$  を放出していないと考えられていた北極海・ベーリング海の陸棚域において堆積物中の脱窒反応によって  $\text{N}_2\text{O}$  が発生し年間  $0.097 \pm 0.065 \text{ TgN}$  が大気に放出されていることがわかった。これは全海洋の  $\text{N}_2\text{O}$  放出の 0.6-10% に相当し、東シナ海などの他の陸棚域が広がる海域においても同様の現象が起きている場合、陸棚域は相当量の  $\text{N}_2\text{O}$  放出に寄与する可能性が示唆された。一方、本海域の溶存  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値を定量した結果、 $+0.4 \sim +1.9\text{‰}$  であり大気  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値を大きく超える値は得られなかった。つまり陸棚域の堆積物中の脱窒反応において発生する  $\text{N}_2\text{O}$  は大気  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  異常の原因である可能性が低いことがわかった。

(4) ①森林生態系から放出される  $\text{N}_2\text{O}$  について、典型的な温帯林と考えられる京都大学の桐生水文試験地において地下水中の硝酸および  $\text{N}_2\text{O}$  について濃度と窒素・酸素同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) および  $\Delta^{17}\text{O}$  組成を定量し  $\text{N}_2\text{O}$  の起源について検討した。硝酸は井戸を用いて地下水を深度別に、 $\text{N}_2\text{O}$  は地下水の湧水場所

においてチャンバー法を用いて気体を分取し、その経時変化を調べた。地下水中の硝酸の  $\Delta^{17}\text{O}$  は  $+0.9 \sim +2.4\text{‰}$  であり大気由来硝酸が 2-8% 程度寄与していることがわかった。一方、発生する  $\text{N}_2\text{O}$  の値は  $\delta^{15}\text{N} = -38 \pm 5\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O} = +38 \pm 4\text{‰}$ 、 $\Delta^{17}\text{O} = +0 \pm 0.8\text{‰}$  であり、発生する  $\text{N}_2\text{O}$  のほとんどは硝化反応由来であること、また大気  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  異常の原因である可能性が低いことがわかった。②耕作地土壌である北海道大学の農場においてもチャンバー法を用いて土壌ガス中の  $\text{N}_2\text{O}$  について  $\Delta^{17}\text{O}$  値を定量したが、有意な  $\Delta^{17}\text{O}$  異常は観測されなかった。結果的に、森林土壌と同様に  $\text{N}_2\text{O}$  の大部分は硝化反応によって発生し、大気  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  異常の原因である可能性が低いことがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① Hirota, A., U. Tsunogai, D. D. Komatsu, and F. Nakagawa, Simultaneous determination of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CH}_4$  in nanomolar quantities from a single water sample. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 査読有, 24, 2010, 1085-1092.

② Hirota, A., A. Ijiri, D.D. Komatsu, S.B. Ohkubo, F. Nakagawa, and U. Tsunogai, Enrichment of nitrous oxide in a water column in the Bering and Chukchi Sea area. *Marine Chemistry*, 査読有, 116, 2009, 47-53.

③ Komatsu, D.D., T. Ishimura, F. Nakagawa, U. Tsunogai, 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 MS., *Rapid communications in Mass Spectrometry* 査読有, 22: 2008, 1587-1596,

[学会発表] (計 8 件)

① 鈴木敦之、角皆潤、中川書子、小松大祐  
「大気中の一酸化二窒素における三酸素同位体比異常発生源を探して」2009 年度日本質量分析学会同位体比部会、2009 年 12 月 2-4 日、箱根高原ホテル

- ② 小松大祐、石村豊穂、中川書子、角皆潤  
「一酸化二窒素の高精度三酸素同位体定量  
法開発」日本地球化学会第 55 回年会、2008  
年 9 月 17-21 日、東京大学
- ③ 小松大祐、石村豊穂、中川書子、角皆潤  
「三酸素同位体指標を用いた大気中一酸化  
二窒素の収支について」日本地球惑星科学連  
合 2008 年大会、2008 年 5 月 25-30 日、幕張  
メッセ国際会議場

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小松 大祐 (KOMATSU DASISUKE)  
北海道大学・大学院理学研究院・博士研究  
員  
研究者番号：70422011

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし