

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540497

研究課題名（和文） 微量一酸化窒素の安定同位体比測定による生成・消滅過程の解明

研究課題名（英文） Study on the production and consumption processes of trace NO by stable isotope ratio analysis

研究代表者

豊田 栄 (TOYODA SAKAE)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：30313357

## 研究成果の概要(和文)：

一酸化窒素(NO)は、微生物活動や燃焼過程などにより生成し、対流圏オゾン生成や窒素沈着に関わる重要な微量気体の一つである。窒素や酸素の安定同位体比がNOの生成・消滅に関わる反応経路の識別に有効な指標になりうることに着目し、簡便・迅速な高精度窒素・酸素同位体比測定法の開発を試みた。NOの生成過程の一つであるバイオマス燃焼について、草本、木本の複数の試料を用いて模擬実験を行い、得られたN<sub>2</sub>Oの濃度、同位体比測定結果をもとに、NOの生成・消滅過程を考察した。

## 研究成果の概要(英文)：

Nitric oxide (NO) is produced by microbiological activities and burning of fuels. It is one of the important trace gasses involved in tropospheric ozone production and nitrogen deposition. Because nitrogen and oxygen isotopes ratios in NO can be effective tools to differentiate the reaction pathways related to NO, this study aimed to develop a simple, rapid, and high-sensitive analytical method for nitrogen and oxygen isotope ratios in NO. Simulation experiments of biomass burning were conducted using grass and wood samples. Based on concentration and isotope ratios in N<sub>2</sub>O, production and consumption processes of NO were discussed.

## 交付決定額

(金額単位:円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2011年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2012年度 | 600,000   | 180,000 | 780,000   |
| 年度     |           |         | 0         |
| 年度     |           |         | 0         |
| 総計     | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野:数物系科学

科研費の分科・細目:地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード:大気圏・水圏化学 安定同位体

### 1. 研究開始当初の背景

一酸化窒素 (NO) は、土壌、陸水、海水中の微生物活動や、化石燃料・バイオマスの燃焼過程で生成する微量気体であり、清浄大気中では数十 ppt、都市大気中では数 ppm の濃度で存在する。大気中の寿命は数時間～数日と短いものの、NO および NO<sub>2</sub> が大気中で酸化されて生成する二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) が対流圏オゾン生成反応に密接に関与すること、最終生成物の硝酸が酸性雨や地表面への過剰な窒素沈着の原因となることなどから、局地規模から地球規模までの種々のスケールでその挙動が注目されている。全球規模での NO<sub>x</sub> (NO と NO<sub>2</sub> の和) 放出量は産業革命以前の 12TgN/yr から 2000 年現在で 42-47TgN/yr に増加したと推定されており [IPCC, 2007]、その原因は化石燃料燃焼および農業による土壌への窒素付加と考えられている。

微生物による NO 生成・放出過程には不明な点が多い。硝化過程ではアンモニア (NH<sub>3</sub>) が亜硝酸 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) に変換される際に副生成物として、脱窒過程では硝酸が N<sub>2</sub> に変換される際の間生成物として NO および N<sub>2</sub>O が生成・放出される (図1) [Hooper and Terry, 1979; Goretski and Hollocher, 1990]。しかし、ヒドロキシルアミン (NH<sub>2</sub>OH) の酸化による生成と NO<sub>2</sub><sup>-</sup> の還元による生成のどちらが NO の生成に大きく寄与しているのか、NO から N<sub>2</sub>O への還元が酸化還元環境によってどの程度変動するのか、などは明らかになっていない。実際、農耕土壌から放出される NO と N<sub>2</sub>O の量が土壌水分量に依存するという観測例があり、NO の生成・消滅過程との関係が予測されている [Davidson, 1993]。NO の窒素・酸素同位体比はこれらの各過程において起源物質の同位体比や反応の同位体効果を反映して特徴的な値をとることが予想され、反応経路の識別に有効な指標となると考えられる。NO の自然存在度レベルでの窒素同位体比の報告は数例あり、自動車排ガスなど高濃度 (100～1000ppm) の NO についてオフライン (湿式酸化で硝酸に変換しさらに N<sub>2</sub> に変換) [Heaton,

1990] またはオンライン (GC で分離・生成後、還元炉にて N<sub>2</sub> に変換) [Lauf and Gebauer, 2001] で質量分析が行われている。しかし、微生物起源の低濃度 NO についての同位体比の報告例はない。研究代表者はこれまで微生物過程で生成する N<sub>2</sub>O のアイトポマー比 (分子内の <sup>15</sup>N 分布をも考慮した安定同位体比) の観測と解析を行ってきたが、N<sub>2</sub>O の生成・消滅と密接に関わる NO の安定同位体比が得られれば複雑な反応過程や窒素化合物の収支解析に有効であると考え、本研究を着想した。

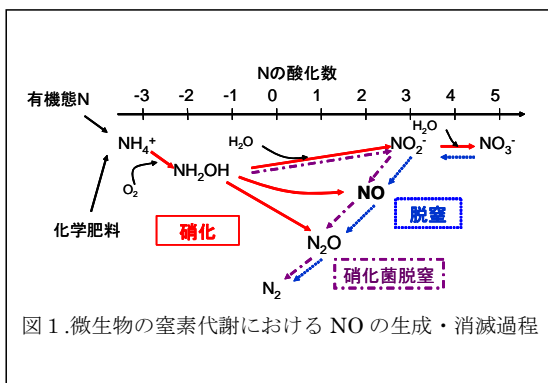
### 2. 研究の目的

これまで報告されている NO の窒素同位体比測定法は、オフライン法 [Heaton, 1990] では 100・mol、オンライン法 [Lauf and Gebauer, 2001] では 100nmol 以上の NO が必要とされ、微生物の窒素代謝過程で放出される NO (0.1～1ppm) の測定を行うためには 10L 以上のガス試料が必要となる。しかし、フィールドでのフラックスチャンバーや土壌深部プローブを用いた土壌ガス採取、培養実験系での培養器内のガス採取においては多量の試料を得ることは困難で、これらの方法は適用不可能であった。そこで本研究では、まず微量 (1～100nmol) の NO (純物質) の窒素同位体比を高精度 (1‰以内) で測定する方法の開発を目的とした。さらにこれまで測定例のない、NO の酸素同位体比の測定法の開発も試みることとした。

### 3. 研究の方法

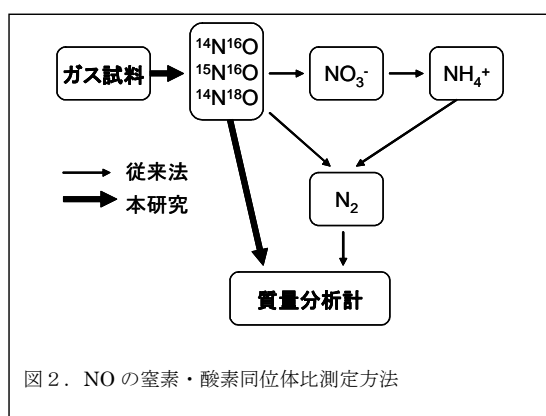
微量気体の高感度安定同位体比測定には連続フロー型の質量分析法が適している。Lauf and Gebauer [2001] はこれを利用し、NO を N<sub>2</sub> に変換して窒素同位体比測定を行った。しかし、この方法では試料中に NO との GC 分離が困難な CO が含まれる場合に、質量分析計のイオン源に N<sub>2</sub> と同じ質量数の CO が同時に入って干渉するという問題があった。また、酸素の同位体比測定は不可能であった。そこで、本研究では NO を直接質量分析計に導入し、電子衝撃型イオン源で生成する NO<sup>+</sup> の質量分析を行うことにより窒素、酸素の同位体比を測定する方法を考案した (図2)。

微量 NO の同位体比測定が可能となっても、多様な環境試料の分析にあたっては、NO を濃縮し、他の微量成分から分離・精製する必要がある。Lauf and Gebauer [2001] はモレキュラーシーブに試料中の NO を吸着捕集し、加熱脱離させてガスクロマトグラフ-同位体比質量分析計 (GC-IRMS) に導入する方法を考案したが、濃縮後回収された NO の窒素同位体比が真値から約 5% ずれる問題点があり、また低濃度試料で



の有効性が不明であった。そこで、ガス試料中の低濃度NOの同位体比を高精度・高確度で測定するための前処理装置を試作し、吸着材、加熱脱離の方法の最適化のための基礎実験を行った。さらに、NOの同位体比標準ガスの較正も行った。

NOの生成過程の一つであるバイオマス燃焼について、草本4種類、木本3種類の試料4-100gを容積約200Lのチャンバーで燃焼させる模擬実験を行った。燃焼終了後のガスを採取してN<sub>2</sub>Oの濃度、同位体比を分析し、N<sub>2</sub>Oの生成過程におけるNOの役割を考察した。



#### 4. 研究成果

市販の高純度NOを精製した後、テスラ放電を利用してN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解し、安定同位体比質量分析計にて窒素と酸素の同位体比を決定した。これを今後標準試料として用いることができる。

高純度NOガス、または高濃度のNO標準ガス(不活性ガスで希釈されたもの)をガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-IRMS)に導入する実験を行い、NOの分離・生成条件や窒素同位体比の測定精度を検討した。高純度NOを100nmol以上導入した場合には精度1‰で窒素同位体比が測定可能であることが明らかになった。しかし低濃度希釈試料の場合には主成分とNOの分離・精製条件を改良したり、濃縮操作を行ったりする必要があることが示唆された。

種々のガス試料中の低濃度NOを濃縮するための前処理装置を作成し、まずN<sub>2</sub>Oで予備実験を行った。これをNOに適用するため、低温濃縮部など一部を改良した。ただし、実験に不可欠な高純度ヘリウムガスの国内における供給が年度途中から不足したため、測定条件の最適化を計画通りに進めることができなかった。

バイオマス燃焼を模擬した実験を行って発生するN<sub>2</sub>Oの濃度、同位体比を調べた結果、N<sub>2</sub>OのNの主な起源は燃料に含まれるNであること、

草本と木本ではN<sub>2</sub>Oの分子内の窒素同位体分布や酸素同位体比に違いがあることが明らかになった。原因として、前駆物質のNOの生成機構の差異が考えられた。

#### 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1件)

Toyoda, S., M. Yano, S. Nishimura, H. Akiyama, A. Hayakawa, K.Koba, S. Sudo, K. Yagi, A.Makabe, Y.Tobari, N. O. Ogawa, N.Ohkouchi, K. Yamada, and N. Yoshida, Characterization and production and consumption processes of N<sub>2</sub>O emitted from temperate agricultural soils determined via isotopomer ratio analysis, *Global Biogeochem. Cycles*, 25, 2012, GB2008:1-17, doi: 10.1029/2009GB003769 (査読有).

[学会発表](計1件)

豊田栄, 下島涼介, 山田桂太, 吉田尚弘 バイオマス燃焼で発生するN<sub>2</sub>Oのアイソトポマー比、日本地球化学会第58回年会、2011年9月14-16日、北海道大学(北海道)

[その他]

ホームページ等

<http://nylab.chemenv.titech.ac.jp/~stoyoda/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

豊田 栄(TOYODA SAKAE)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号:30313357

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし

##### (4)研究協力者

山田 桂太 (YAMADA KEITA)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号:70323780

吉田 尚弘 (YOSHIDA NAOHIRO)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
教授  
研究者番号:60174942

下島 涼介  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
修士課程学生