

## 三陸上空の成層圏における $N_2O$ アイソトポマーの高度分布

豊田 栄<sup>1,2</sup>・吉田 尚弘<sup>1,2</sup>・占部 太一郎<sup>1</sup>・青木 周司<sup>3</sup>  
中澤 高清<sup>3</sup>・菅原 敏<sup>4</sup>・本田 秀之<sup>5</sup>

### Vertical profiles of nitrous oxide isotopomers in the stratosphere over Sanriku

By

Sakae TOYODA<sup>1,2</sup>, Naohiro YOSHIDA<sup>1,2</sup>, Taichiro URABE<sup>1</sup>, Shuji AOKI<sup>3</sup>,  
Takakiyo NAKAZAWA<sup>3</sup>, Satoshi SUGAWARA<sup>4</sup> and Hideyuki HONDA<sup>5</sup>

**Abstract:** The distribution of isotopomers of nitrous oxide ( $^{14}N^{15}N^{16}O$ ,  $^{15}N^{14}N^{16}O$ , and  $^{14}N^{14}N^{18}O$ ) in the lower and middle stratosphere was observed over Sanriku, Japan (39°N, 142°E) using a balloon-borne cryogenic sampler and ground-based mass spectrometry. The abundance of the heavier isotopomers relative to  $^{14}N^{14}N^{16}O$  increased with altitude and remarkable site preference of nitrogen isotopomers, and difference between enrichment of  $^{14}N^{15}N^{16}O$  and  $^{15}N^{14}N^{16}O$ , were observed. This enrichment was generally expected from the previously reported simulation experiments of photolysis and theoretical calculations based on photo-induced isotopic fractionation effects. The detailed analyses of the vertical profiles showed several differences between the observations and the photolytic simulations/calculations. This suggests that the isotopomer data of stratospheric  $N_2O$  has a potential to clarify the origin, age, and transportation or mixing of air mass, the solar flux spectrum profiles in the stratosphere, and other sink processes such as a reaction with excited oxygen atom,  $O(^1D)$ .

### 概 要

大気球に搭載されたクライオジェニックサンプラーにより三陸上空において採取された試料を質量分析法を用いて分析することにより、一酸化二窒素のアイソトポマー( $^{14}N^{15}N^{16}O$ ,  $^{15}N^{14}N^{16}O$ , および  $^{14}N^{14}N^{18}O$ )の成層圏における分布を求めた。これら重いアイソトポマーの $^{14}N^{14}N^{16}O$ に対する存在度は高度とともに増加し、非常に大きな富集差( $^{14}N^{15}N^{16}O$ ,  $^{15}N^{14}N^{16}O$ それぞれの存在度の差)が観測された。このような重いアイソトポマーの濃縮は、既に報告されている光分解の模擬実験や光分解によって誘起される同位体分別効果に基づく理論的計算による予測と概ね一致した。得られた鉛直分布を詳細に解析した結果、観測結果と模擬実験または計算による予測との間にはいくつかの相違があり、成層圏の気団の起源、年代、輸送・混合過程や成層圏における太陽光のスペクトルの分布、また励起酸素原子( $O(^1D)$ )

<sup>1</sup> 東京工業大学大学院総合理工学研究科, <sup>2</sup> 科学技術振興事業団, <sup>3</sup> 東北大学大学院理学研究科,

<sup>4</sup> 宮城教育大学, <sup>5</sup> 宇宙科学研究所

との反応のような他の  $\text{N}_2\text{O}$  消滅過程の寄与を解明するのに  $\text{N}_2\text{O}$  のアイソトポマーの情報が有効である可能性が示唆された。

**重要語：**  $\text{N}_2\text{O}$  (一酸化二窒素), アイソトポマー, 成層圏, クライオジェニックサンプラー

## 1. はじめに

$\text{N}_2\text{O}$  (一酸化二窒素) は二酸化炭素, メタンに次ぐ対流圏の温室効果気体であると同時に, 成層圏のオゾン層の消長に影響を与える重要な微量気体である。対流圏における濃度は現在約315ppbで, 年増加率約0.3%で増加している。 $\text{N}_2\text{O}$  の発生源としては陸域・海洋の微生物活動によるもの, 工業・農業に伴う人為的なものがあり, 消滅過程としては成層圏における光化学反応が知られているが, これらのフラックスの見積りには大きな誤差が含まれており,  $\text{N}_2\text{O}$  の地球化学的な循環には不明な点が多く残されている (図1) [1]。

このようにさまざまな発生源や消滅過程をもつ環境物質の挙動の解明に安定同位体比の解析が有効であることが, これまで二酸化炭素およびメタンについて示されてきた。各プロセスに固有の同位体分別と, 環境中の安定同位体比の分布とを知ることにより, その物質の起源を推定することができる。

最近  $\text{N}_2\text{O}$  についても安定同位体比の計測が行われるようになってきたが, 環境中の  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度は二酸化炭素 (大気中濃度は約360ppm) やメタン (約1.7ppm) と比べて低いため, 窒素, 酸素の元素別同位体比を計測した

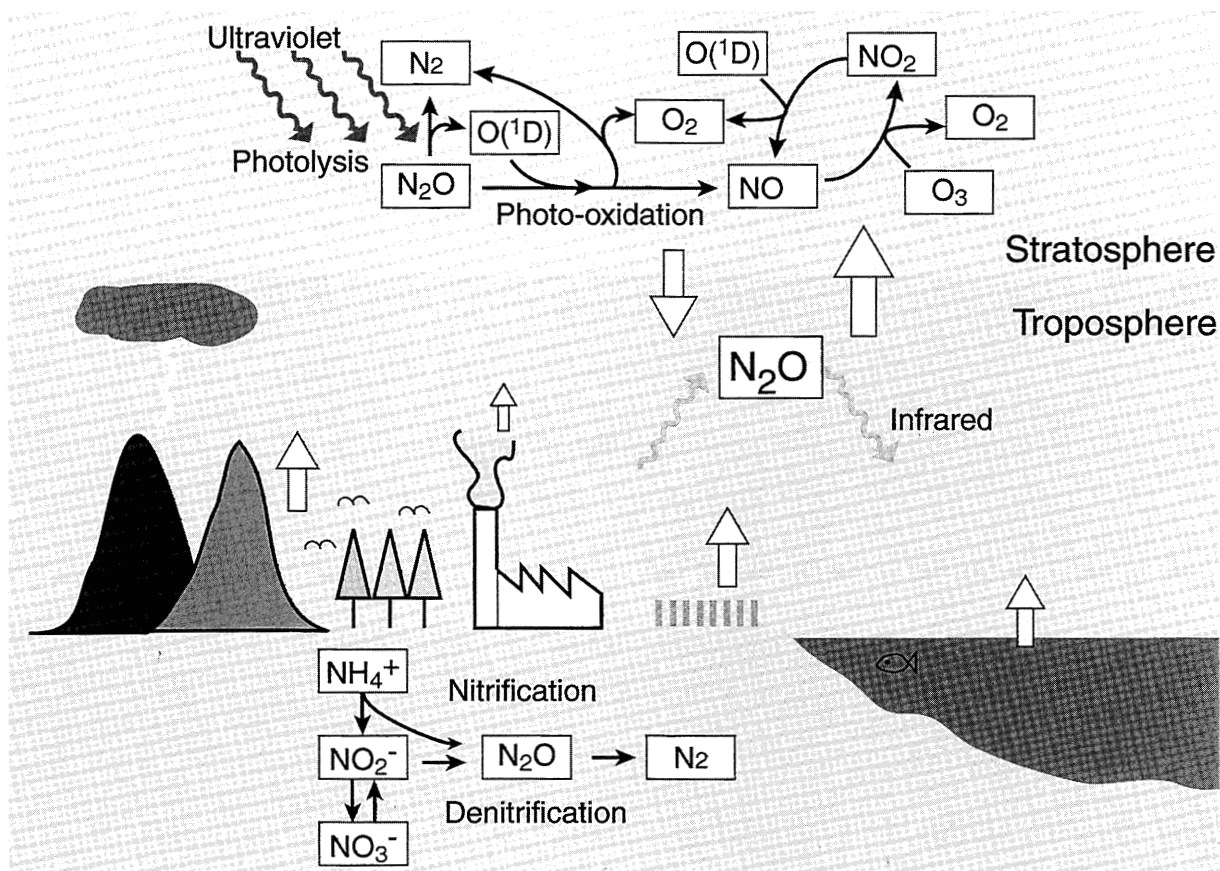


図1  $\text{N}_2\text{O}$  の地球化学的循環

太い矢印はフラックスを表す (ただしフラックスの見積りには不確定な部分があり, ここで示した矢印の太さは必ずしもフラックスには比例していない)

例は多くない。さらに、非対称の直線3原子分子であるためアイソトポマーが存在するが、アイソトポマーの計測は最近まで報告されていなかった。

成層圏におけるN<sub>2</sub>Oの分布は対流圏との間または成層圏内での輸送過程、紫外光による分解反応や励起酸素原子(O(<sup>1</sup>D))との反応などの消滅過程によって支配されていると考えられる。われわれは、新たに開発した計測法により、アイソトポマーを指標として成層圏内のN<sub>2</sub>Oの分布を調べ、成層圏におけるN<sub>2</sub>Oの挙動や、対流圏と成層圏の間でのN<sub>2</sub>Oの収支の解明を試みている[2], [3], [4]。

## 2. アイソトポマーとは

アイソトポマー(同位体分子種)とは分子内に種々の同位体を含む分子種であり、さまざまな分子について存在するが、N<sub>2</sub>Oの場合は主として図2に示した5種類が挙げられる。このうち従来「N<sub>2</sub>Oの窒素同位体比」と呼ばれていたものは、Nの分子内同位体分布を考慮していない。酸素原子からみて近い方、すなわち中央のNをα位、遠い方、すなわち端のNをβ位と定義すると、α-窒素アイソトポマー(<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O)、β-窒素アイソトポマー(<sup>15</sup>N<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O)、および酸素アイソトポマー(<sup>14</sup>N<sup>14</sup>N<sup>17</sup>O, <sup>14</sup>N<sup>14</sup>N<sup>18</sup>O)それぞれの<sup>14</sup>N<sup>14</sup>N<sup>16</sup>Oに対する存在比として、<sup>15</sup>R<sup>α</sup>, <sup>15</sup>R<sup>β</sup>, <sup>17</sup>R, <sup>18</sup>Rを図2のように定義することができる。従来のバルク窒素同位体比<sup>15</sup>R<sup>bulk</sup>は<sup>15</sup>R<sup>α</sup>と<sup>15</sup>R<sup>β</sup>の平均値に相当する。

それぞれのアイソトポマー存在比を標準試料(Nについては大気中の窒素、Oについては標準平均海水(SMOW)が用いられる)の同位体比に対する相対偏差として千分率で表すと以下ようになる。

$$\delta^{15}\text{N}^i = ({}^{15}\text{R}^i / {}^{15}\text{R}_{\text{std}}^i - 1) \times 1000 (\text{‰}) \quad (i = \alpha, \beta)$$

$$\begin{aligned} \delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}} &= ({}^{15}\text{R}^{\text{bulk}} / {}^{15}\text{R}_{\text{std}}^{\text{bulk}} - 1) \times 1000 \\ &= (\delta^{15}\text{N}^{\alpha} + \delta^{15}\text{N}^{\beta}) / 2 \end{aligned}$$

$$\delta^j\text{O} = ({}^j\text{R} / {}^j\text{R}_{\text{std}} - 1) \times 1000 \quad (j = 17, 18)$$

N<sub>2</sub>Oアイソトポマーの計測は、コレクターを改良した磁場型の安定同位体質量分析計を用いて、分子イオン(N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>)とフラグメントイオン(NO<sup>+</sup>)それぞれの質量を分析することによって可能となった(図3)。<sup>17</sup>Oを含むイオン種の存在度は下式の関係を用いて求め、イオン源でフラグメントイオンが生成する際のNの転位反

β位    α位	
N - N - O	
14 - 14 - 16	${}^{15}\text{R}^{\alpha} \equiv ({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})^{\alpha}$ $= [14-15-16] / [14-14-16]$
14 - 15 - 16	${}^{15}\text{R}^{\beta} \equiv ({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})^{\beta}$ $= [15-14-16] / [14-14-16]$
15 - 14 - 16	${}^{15}\text{R}^{\text{bulk}} \equiv ({}^{15}\text{R}^{\alpha} + {}^{15}\text{R}^{\beta}) / 2$ $= \{[14-15-16] + [15-14-16]\} / \{2[14-14-16]\}$
14 - 14 - 17	${}^{17}\text{R} \equiv ({}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O})$ $= [14-14-17] / [14-14-16]$
14 - 14 - 18	${}^{18}\text{R} \equiv ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})$ $= [14-14-18] / [14-14-16]$

図2 N<sub>2</sub>Oアイソトポマーの種類と表記法  
点線で囲んだ二つのアイソトポマーが、従来の「N<sub>2</sub>Oの窒素同位体比」に対応する

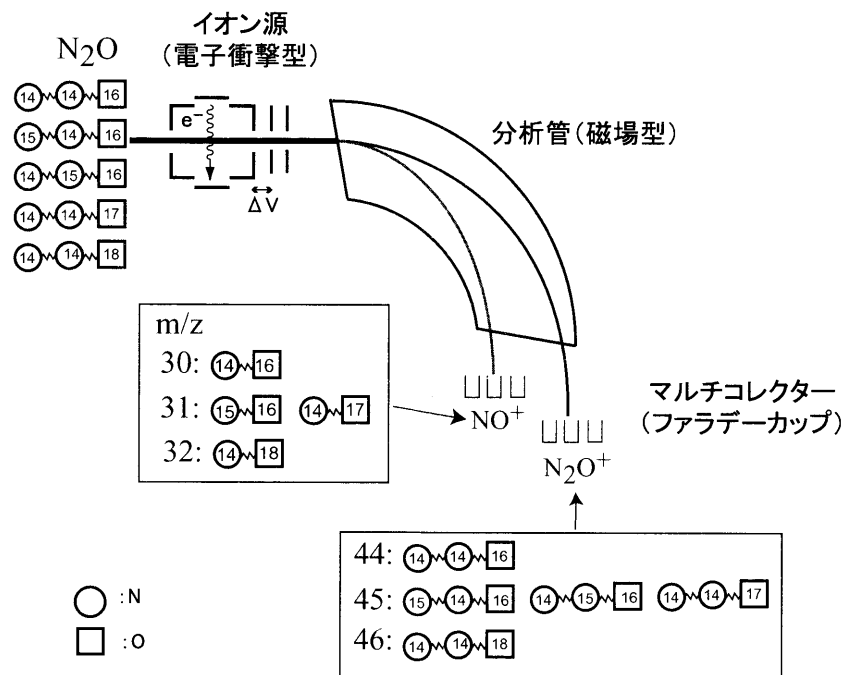


図3 質量分析計を用いた  $N_2O$  アイソトポマー計測法の原理

応についての補正も行った。

$$^{18}R/^{18}R_{std} = (^{17}R/^{17}R_{std})^2$$

### 3. 試料採取および分析方法

成層圏試料は宇宙科学研究所において開発されたクライオジェニックサンプラーを用いて採取した[5], [6]。1999年5月31日に三陸大気球観測所から放球された大気球(B100-6)は図4に示す航跡に沿って飛行し、高度14.7kmから34.5kmまで約2kmの間隔で11個の大気試料が得られた。

大気試料の分析には、連続フロー型質量分析法を利用した図5のような測定系を用いた。100~250mlSTPの大気試料を真空ラインを用いて導入し、 $N_2O$ を液体窒素温度で濃縮した後 $CO_2$ 、 $H_2O$ を除いて再度濃縮し、さらにガスクロマトグラフで精製して安定同位体比質量分析計へ直接導入した。3~8回繰り返し測定したときの分析精度は、バルク窒素同位体比および酸素アイソトポマーについては0.2~0.5‰、 $\alpha$ 、 $\beta$ 窒素アイソトポマーについては0.5~1‰である。アイソトポマー標準ガスの較正は、同位体比既知の硝酸アンモニウム( $NH_4NO_3$ )の熱分解により合成した $N_2O$ ( $\alpha$ 位、 $\beta$ 位の窒素がそれぞれ $NO_3$ 起源、 $NH_4^+$ 起源となる)が知られている)を用いて行った。なお、 $N_2O$ 混合比(濃度)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測定された。

### 4. 結果および考察

図6に $N_2O$ の混合比(濃度)とアイソトポマー比の高度分布を示す。これまで航空機または大気球による高度23kmまでの観測で $N_2O$ の窒素・酸素同位体比が混合比の減少とともに高くなることが報告されていたが[7]、本研究ではより高い高度ではさらに同位体比が高くなり、100‰にもおよぶことが明らかになった。また、アイソトポマー存在比については、 $\delta^{15}N^\alpha$ が $\delta^{15}N^\beta$ よりも高く、高度とともにその差(site preference: 席選択)が増加した。われわれとほぼ時を同じくして、オーストラリアの研究グループが大気球に搭載したフーリエ変換赤

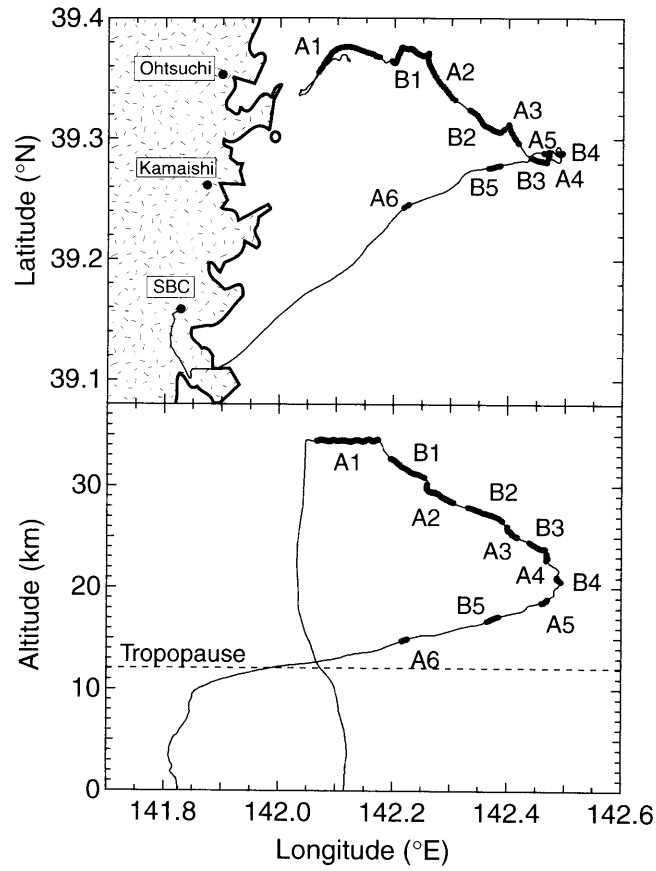


図4 クライオジェニックサンプラーを搭載した大気球の航跡 (1999年5月31日)  
太線で示した部分で試料が採取された。A1, B1等は試料容器の番号である

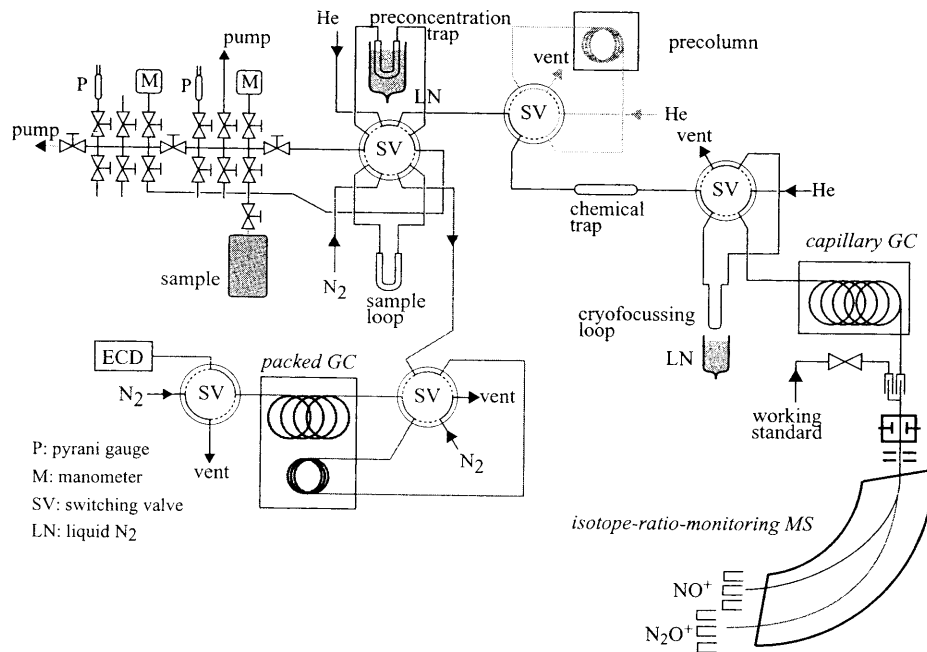


図5 大気試料中  $N_2O$  のアイソトポマー計測システムの模式図

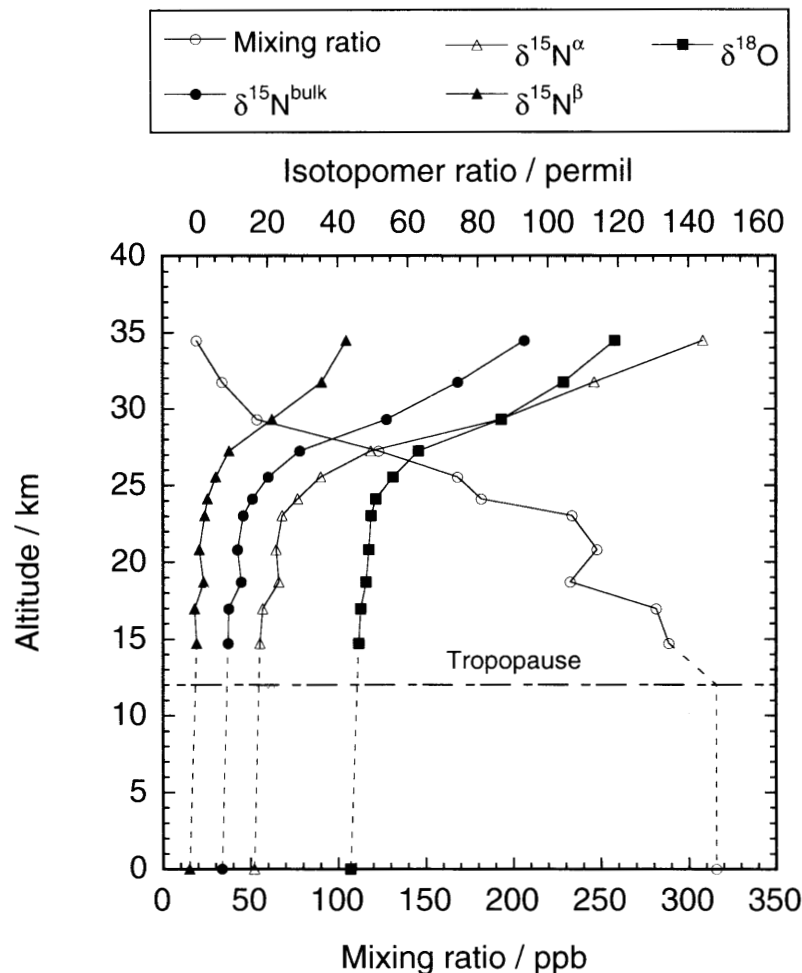


図6 1999年の三陸上空における  $N_2O$  混合比とアイソトポマーの高度分布  
混合比は下の横軸を、アイソトポマー比は上の横軸を参照のこと

外分光計 (FTR) による観測で同様のアイソトポマー比の分布を最近報告したが [8], 分析精度,  $\delta$  値の校正の点で問題が残されている.

対流圏で  $N_2O$  が分解されず, また成層圏内では  $N_2O$  の発生源がないものと仮定すると, 成層圏での不可逆の消滅過程における混合比とアイソトポマー比との関係は Rayleigh の式に従うと考えられる.

$$\delta - \delta_0 = \epsilon \ln \{ [N_2O] / [N_2O]_0 \}$$

$\delta$  : アイソトポマー比,  $[N_2O]$ : 混合比 (0は対流圏における値)

$\epsilon$  : アイソトポマー濃縮係数 (いわゆる同位体分別係数  $\alpha$  とは  $\epsilon = 1000 \times (\alpha - 1)$  の関係にある)

観測結果について Rayleigh の関係が概ね成り立つことが確かめられ (図7), 直線の傾きとしてそれぞれのアイソトポマー濃縮係数が得られた.

すでに  $N_2O$  の光吸収スペクトルの同位体シフトを理論的に計算することによってアイソトポマー分別係数を求める研究が行われているが [9],  $\alpha$  位の窒素についての分別係数の方が  $\beta$  位のそれより大きいと推定されており, 本研究の観測結果はこれを支持するものとなった. また, 最近われわれを含むいくつかの研究グループが行っている室内での光分解実験においても同様の傾向が確かめられている [10],[11],[12].

しかし, 図7では高度約24kmを境としてそれぞれの直線の傾きが変化しており, 見かけの濃縮係数は上部の

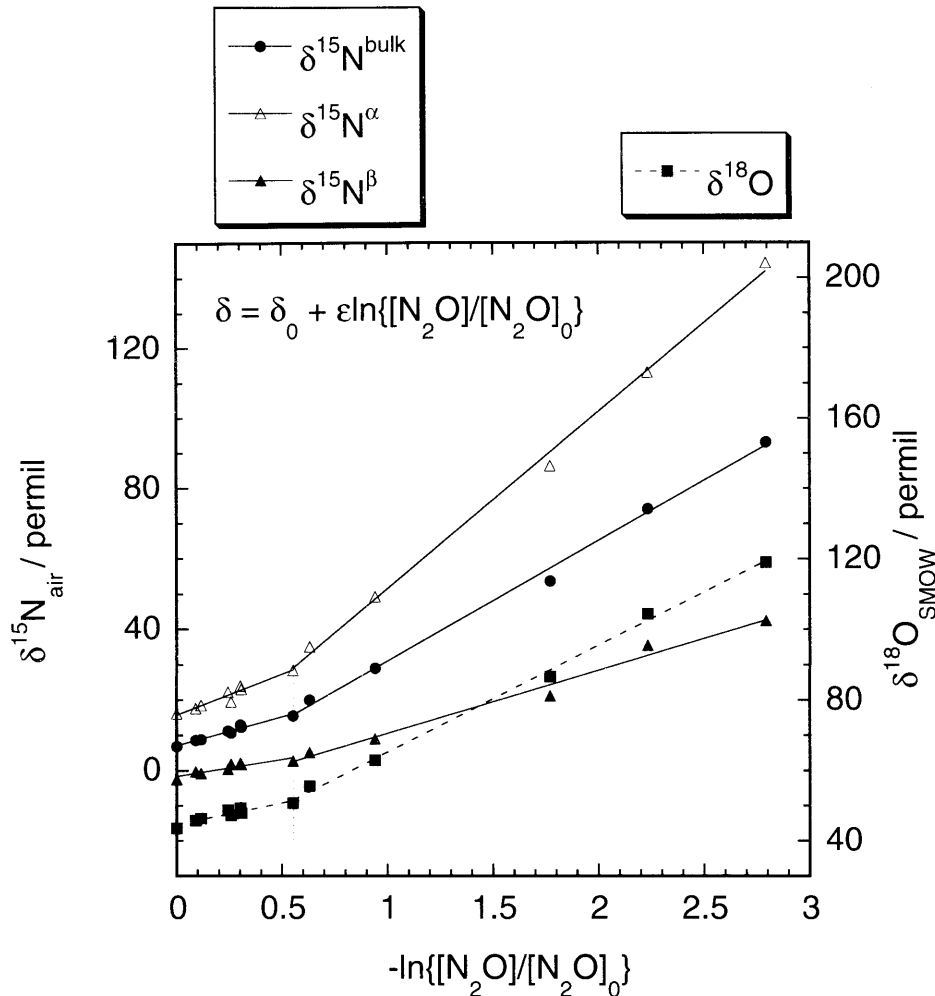


図7 Rayleigh の関係式を利用した1999年観測結果の解析  
 横軸は右へ進むほど  $N_2O$  の分解が進んでいる（混合比が低い）ことに対応する

方が下部より大きい。この原因として (1) 光分解におけるアイソトポマー分別の波長依存性, (2) 輸送や混合の効果, (3) 光分解以外の消滅過程である励起酸素原子 ( $O(^1D)$ ) との反応 (光酸化反応) の寄与, が考えられる。(1) については理論的計算および室内実験で指摘されており, 成層圏の高度, 緯度によって太陽光の波長分布が異なれば, みかけの濃縮係数が変化することが考えられる。なぜなら, 成層圏内のある場所において  $N_2O$  が光分解されるときに濃縮係数は, 各波長における濃縮係数を, 太陽光強度と  $N_2O$  吸収断面積を加味して全波長について平均したものに相当するからである。(2) は (1) も関与した異なる履歴の  $N_2O$  の移流または混合によって上部と下部のみかけの  $\epsilon$  の違いを説明しようとするものである。これまでの三陸大気球実験において,  $CO_2$  やハロカーボンの鉛直分布に成層圏内での輸送過程の影響と見られる特徴が観測されており [13], [14], 今後これら他の微量成分も含めた解析が有用であると思われる。(3) では, 光酸化反応における分別係数が光分解反応におけるそれと異なる場合,  $N_2O$  の消滅過程に占める両者の割合が高度に依存して変化することによって, 見かけの分別係数が変化することが予想される。成層圏全体の消滅過程に占める光酸化反応の割合は10%程度と見積もられているが, 下部成層圏では光分解と比べこの反応の寄与は相対的に高くなっているのではないかと筆者らは考えている。

以上の可能性のそれぞれについて詳細に検討するためには, 今後時間的な変動や緯度分布の観測, 光分解およ

び光酸化反応における分別係数の室内実験による測定などを行う必要があるが、アイソトポマーという新しい指標が成層圏における  $N_2O$  の物理的・化学的な挙動の解明に役立つものと期待される。

## 5. 謝 辞

成層圏試料の採取に際し多大なご助力を賜った、宇宙科学研究所の気球工学部門の皆様および三陸大気球観測所の現地スタッフの皆様には感謝いたします。また本実験に協力していただいた、東北大学、東京大学、名古屋大学、国立環境研究所、国立極地研究所の関係者の皆様に感謝いたします。

## 参 考 文 献

- [1] Prather, M., R. Derwent, D. Ehhalt, P. Fraser, E. Sanhueza, and X. Zhou: Other trace gases and atmospheric chemistry, in *Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, edited by J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, J. Bruce, Hoesung Lee, B. A. Callander, E. Haites, N. Harris, and K. Maskell, pp. 73-126, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [2] Toyoda, S., and N. Yoshida: Determination of nitrogen isotopomers of nitrous oxide on a modified isotope ratio mass spectrometer, *Anal. Chem.*, **71**, 4711-4718, 1999.
- [3] Yoshida, N., and S. Toyoda: Constraining the atmospheric  $N_2O$  budget from intramolecular site preference in  $N_2O$  isotopomers, *Nature*, **405**, 330-334, 2000.
- [4] Toyoda, S., N. Yoshida, T. Urabe, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Sugawara, and H. Honda: Measurement of the vertical profile of nitrous oxide isotopomers in the stratosphere (abstract for 2000 Western Pacific Geophysics Meeting), *Eos Trans. AGU*, **81**(22), 11, 2000.
- [5] Honda, H., S. Aoki, T. Nakazawa, S. Morimoto, and N. Yajima: Cryogenic air sampling system for measurements of the concentrations of stratospheric trace gases and their isotopic ratios over Antarctica, *J. Geomag. Geoelectr.*, **48**, 1145-1155, 1996.
- [6] 青木周司, 中澤高清, 本田秀之, 矢島信之, 町田敏暢, 菅原 敏, 川村賢二, 吉村 悟, 巻出義紘, 白井知子: スカンジナビア北部の成層圏における温室効果気体の鉛直分布, 宇宙科学研究所報告, **40**, 55-66, 2000.
- [7] Rahn, T., and M. Wahlen: Stable isotope enrichment in stratospheric nitrous oxide, *Science*, **278**, 1776-1778, 1997.
- [8] Griffith, D. W. T., G. C. Toon, B. Sen, J.-F. Blavier, and R. A. Toth: Vertical profiles of nitrous oxide isotopomer fractionation measured in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 2485-2488, 2000.
- [9] Yung, Y. L., and C. E. Miller: Isotopic fractionation of stratospheric nitrous oxide, *Science*, **278**, 1778-1780, 1997.
- [10] Rahn, T., H. Zhang, M. Wahlen, and G. A. Blake: Stable isotope fractionation during ultraviolet photolysis of  $N_2O$ , *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 4489-4492, 1998.
- [11] Röckmann, T., C. A. M. Brenninkmeijer, M. Wollenhaupt, J. N. Crowley, and P. J. Crutzen: Measurement of the isotope fractionation of  $^{15}N^{14}N^{16}O$ ,  $^{14}N^{15}N^{16}O$  and  $^{14}N^{14}N^{18}O$  in the UV photolysis of nitrous oxide, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 1399-1402, 2000.
- [12] Turatti, F., D. W. T. Griffith, S. R. Wilson, M. B. Esler, T. Rahn, H. Zhang, and G. A. Blake: Positionally dependent  $^{15}N$  fractionation factors in the UV photolysis of  $N_2O$  determined by high resolution FTIR spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 2489-2492, 2000.
- [13] Nakazawa, T., T. Machida, S. Sugawara, S. Murayama, S. Morimoto and G. Hashida: Measurements of the stratospheric carbon dioxide concentration over Japan using a balloon-borne cryogenic sampler, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1229-1232, 1995.
- [14] 巻出義紘, 木下徳彦, 坂本松昭, 青木伸行, 岡原宏太, 松垣正吾, 白井知子, 青木周司, 中澤高清, 本田秀之, 矢島信之: 大気球による大気中ハロゲン化合物の高度分布-B100-6 (1999年5月31日) 測定結果速報, 平成11年度大気球シンポジウム, 115-118, 1999.