

## 海洋における溶存一酸化二窒素の生成・消滅過程に関する同位体地球化学的研究

Stable isotope geochemistry on the production and consumption processes of oceanic nitrous oxide

(提出先：北海道大学大学院理学院自然史科学専攻，2010年3月)

廣田明成 (Akinari Hirota)

所属：独立行政法人産業技術総合研究所地質情報研究部門

E-mail : aki-hirota@aist.gov.jp

一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) は温室効果ガスであり、その大気中濃度は産業革命以後から近年まで増加傾向にある。また、 $\text{N}_2\text{O}$  はオゾン層破壊ガスであることも知られているが、フロン類などとは違い、排出規制の対象とはなっていないため、21世紀でもっともオゾン層を破壊する物質になると予想されている。これらの理由から、 $\text{N}_2\text{O}$  は地球環境にとって重要な気体として注目されているにもかかわらず、大気中における収支については不明な点が多い。海洋は一つの大きな放出源と考えられているが、そのフラックスは海域によって異なるとともに、調査が行われていない海域も多いため、全海洋からの総フラックスの見積り値には大きな誤差がある。また、海水中の生成過程は、主に微生物活動による硝化反応と脱窒反応によると考えられているが、その比率などについて正確なところは不明である。そこで、本研究では、これまで調査が行われていないベーリング海とチュクチ海に注目し、溶存  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度、安定同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$ ) から生成、消費プロセスを明らかにし、その大気フラックスを見積り、全海洋フラックスに与える影響を評価することを目的として行った。

本研究では、まず  $\text{N}_2\text{O}$  濃度、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$  の自動分析システムの開発を行った。このシステムは、超高純度 He をキャリアガスとして利用した purge and trap 法を用いている。ガス抽出ラインで溶存ガスを抽出し、液体酸素を利用して trace gas を濃集させる。その後、ガスクロマトグラフィー (GC) で  $\text{N}_2\text{O}$  を他の trace gas と分離し、最終的に同位体質量分析計 (IRMS) に導入して、それぞれの質量 44, 45, 46 をモニターすることで  $\text{N}_2\text{O}$  濃度、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$  の測定を行う。これまでも、同種の分析システムは存在している。しかし、このシステムでは圧縮空気で作動する空圧バルブとシリンダーを使用し、それらを SIEMENS LOGO! に組み込んだプログラムで圧縮空気の供給/遮断を制御して作動させることで、全自動測定を可能にした。これにより、簡便で迅速で高精度の分析が可能となった。

さらに、GC で trace gas を分離した後に、 $\text{CH}_4$  が抽出されるタイミングで六方バルブを使用して、酸化炉 (960°C) を経由する流路に切りかえる。酸化炉で  $\text{CH}_4$  が  $\text{CO}_2$  に酸化され、この  $\text{CO}_2$  を IRMS で測定することによって、 $\text{CH}_4$  の濃度と炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ) を  $\text{N}_2\text{O}$  と同時に分析することを可能にした。 $\text{CH}_4$  は温室効果ガスであるとともに、海洋が大気への主な放出源の一つであることが知られている。また、一般的な海水中の濃度が  $\text{N}_2\text{O}$  と同程度である (数~数十 nmol/L) こ

とから、同一サンプルからの抽出分析が可能である。この同時分析システムを開発したことによって、貴重なサンプルの使用量が減らせるとともに、時間、労力、コストを削減することが可能となった。このことで、海洋における、溶存  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{CH}_4$  の濃度と安定同位体比のデータセット蓄積が容易になり、これまで以上にこの分野での研究が促進されることが予想される。このシステムの分析精度は IRMS に  $\text{N}_2\text{O}$  を 3.3 nmol 以上導入した場合、 $\delta^{15}\text{N}$  で 0.2% 以下、 $\delta^{18}\text{O}$  で 0.4% 以下、0.83 nmol 以上導入した場合、 $\delta^{15}\text{N}$  で 0.4% 以下、 $\delta^{18}\text{O}$  で 0.5% 以下、0.34 nmol 以上導入した場合、 $\delta^{15}\text{N}$  で 0.7% 以下、 $\delta^{18}\text{O}$  で 1.4% 以下である。 $\text{CH}_4$  の  $\delta^{13}\text{C}$  の分析精度は IRMS に  $\text{CH}_4$  を 2.7 nmol 以上導入した場合、0.2% 以下、0.7 nmol 以上導入した場合、0.3% 以下、0.16 nmol 以上導入した場合、0.7% 以下、0.024 nmol 以上導入した場合、2.0% 以下である。これは、これまでの分析システムと同程度か、もしくはより高精度である。

次に、ベーリング海、チュクチ海において  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度と  $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$  の分布を調査した。2006年に行われた研究調査船「みらい」による MR 06-04 航海において、大陸棚 9 サイト (最大水深 66 m)、外洋域 2 サイト (水深約 900 m) の合計 11 サイトで鉛直方向に海水のサンプリングを行った。サンプルは実験室に持ち帰り、溶存  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度と  $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$  を測定したところ、この海域の大陸棚域では、海水中の溶存  $\text{N}_2\text{O}$  濃度がつねに過飽和となっており、その最大飽和度が 157% であることが確認された。これは、一般海洋と比較して、きわめて高い値である。

アラビア海や東シナ海の沿岸域では、陸から大量の栄養塩が供給されることによって富栄養化が進み、それによって貧酸素水塊が形成されて脱窒反応が進行することで、 $\text{N}_2\text{O}$  が大量に蓄積していることが確認されている。また、東部南太平洋の湧昇域では、深層から供給される栄養塩の影響で貧酸素層が形成され、そこで脱窒反応が活発に進行することで、大量の  $\text{N}_2\text{O}$  が蓄積している例もある。しかし、ベーリング海、チュクチ海はこれらの海域とは異なり、貧酸素水塊の形成は確認されていない。その代わりに、この海域では、大陸棚の海底堆積物中で脱窒反応が進行していることが過去の研究で確認されている。そのため、濃集した  $\text{N}_2\text{O}$  は堆積物中の脱窒反応由来であると推測できる。

高濃度に溶存した  $\text{N}_2\text{O}$  の生成過程が脱窒由来であるかどうかを調べるため  $\text{N}^*$  値を測定した。 $\text{N}^*$  値は DIN (Dissolved Inorganic Nitrogen) と DIP (Dissolved Inorganic Phosphate)

の濃度比を示す値で、脱窒反応などで相対的な DIN 濃度が下がれば減少し、窒素固定などで相対的な DIN 濃度が上がれば増加する。つまり、 $N^*$ 値の変化を調べることで、脱窒反応の進行状況を調べることが可能となる。 $N^*$ 値と  $N_2O$  濃度の関係を調べたところ、 $N_2O$  濃度が増加するにつれて  $N^*$ 値が減少していることが確認できた。このことから、蓄積した  $N_2O$  は脱窒反応由来で、脱窒反応が進行するに従って溶存  $N_2O$  が蓄積している可能性が高いと考えられる。また、 $N_2O$  濃度と  $\delta^{15}N_{N_2O}$ 、 $\delta^{18}O_{N_2O}$  から、生成している  $N_2O$  の安定同位体比のエンドメンバーを調べたところ、 $\delta^{15}N = -0.7\text{‰ air } N_2$ 、 $\delta^{18}O = +55.4\text{‰ VSMOW}$  であった。この値は硝酸イオン ( $NO_3^-$ ) の安定同位体比 ( $\delta^{15}N_{NO_3^-}$ 、 $\delta^{18}O_{NO_3^-}$ ) の値と脱窒反応が起きるときの同位体分別係数から計算して、脱窒反応で生成しえる値であり、かつ生成した  $N_2O$  の約80%は  $N_2$ にまで還元され、残りの約20%が  $N_2O$ として海水中へ放出されていることが分かった。

さらに、表層での  $N_2O$  過飽和度、および観測された風速、

水温、サリニティーから大気へのフラックスを見積もったところ、ベーリング海では  $0.018 \pm 0.008 \text{ Tg N yr}^{-1}$ 、チュクチ海では  $0.072 \pm 0.065 \text{ Tg N yr}^{-1}$  であった。また、海流の流速から、北極海へ移流する  $N_2O$  の量を計算したところ、 $0.007 \pm 0.002 \text{ Tg N yr}^{-1}$  であった。 $N_2O$  は海水中では安定した物質であるため、移流した  $N_2O$  も最終的には大気へ放出されると考えると、上記の合計値である  $0.097 \pm 0.065 \text{ Tg N yr}^{-1}$  が最終的な  $N_2O$  の放出量である。これは、IPCC 2007によって報告されている海洋から大気へ放出される  $N_2O$  放出量の10~0.6%に相当する。

本研究の結果から、ベーリング海、チュクチ海の大陸棚域で、堆積物中での脱窒反応によって  $N_2O$  が生成され、それが海水中に濃集していることが分かった。また、過飽和な  $N_2O$  は大気中に放出されており、それは全海洋から放出される  $N_2O$  の総量と比較して、無視できない値であることが明らかとなった。