

学 位 論 文 題 名

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

(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)

学位論文内容の要旨

亜酸化窒素 (N_2O) は温室効果ガスであり、その大気中濃度は産業革命以後、近年にいたるまで増加傾向にある。また、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。そのため、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、 N_2O 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、その正確な放出量の見積もられてはいない。また、海水中での生成過程については、微生物活動による硝化反応と脱窒反応によって主に生成されてい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、本研究は海洋における N_2O 濃度、安定同位体比を定量することによって、海洋における N_2O の生成、消費プロセスを明らかにし、その大気フラックスを見積ることを目的として行った。

まず、本研究の第一目的として、 $\delta^{15}\text{N}\text{-N}_2\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}\text{-N}_2\text{O}$ の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 N_2O 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同位体比の測定を行う。これまでも、同種の分析システムは存在している。しかし、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/遮断を制御して動作させることで、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、 CH_4 が抽出されるタイミングでキャリアガスの流路を切り替え、酸化炉を通すことで、 CH_4 を CO_2 に変換する。この CO_2 を N_2O と同様に IRMS で測定することで、 N_2O と CH_4 の同時分析を可能にした。 CH_4 は N_2O 同様に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 N_2O 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。同時分析システムを開発したことによって、貴重な

サンプルの使用が従来の半分となり、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、 CH_4 と N_2O のデータセットの蓄積が容易になり、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 N_2O 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。 CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ の分析精度は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、過去の分析システムと同程度か、もしくはより高精度である。

第二の目的として、ベーリング海、チュクチ海において高濃度の N_2O が蓄積していることを確認した。2006年に行われた研究調査船「みらい」によるMR06-04航海において採取された海水サンプルから、この海域の水深66m以浅の大陸棚域では、海水中の溶存 N_2O が過飽和となっており、最大飽和量が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。

一般的に海洋における N_2O は微生物活動による硝化反応、脱窒反応によって主に生成されているが、通常の場合は表層付近では大気平衡濃度と近い値を示す。例外的に、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を形成されて脱窒反応が進行することで、 N_2O が大量に蓄積している例が過去の研究から確認されている。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、それによって脱窒反応が活発に進行することで、大量の N_2O 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、この海域では、大陸棚の海底で脱窒反応が進行していることが過去の研究から知られている。そのため、濃集した N_2O は堆積物中の脱窒反応由来であると予想できる。

そこで、この海域の海水中の N_2O 濃度と、脱窒反応の指標となる N^* 値とを比較したところ、 N_2O 濃度が増加するにつれて、 N^* 値が減少することが確認できた。 N^* 値の減少は脱窒反応の進行を示す。このことから、蓄積した N_2O は脱窒反応由来である可能性が高いと考えられる。また、溶存 N_2O の同位体比とその濃度から、生成している N_2O の同位体比を調べたところ、 $\delta^{15}\text{N} = -0.7\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O} = +55.4\text{‰}$ であった。この値は硝酸イオン(NO_3^-)の安定同位体比の値と脱窒反応時の同位体分別係数から、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パーセントは N_2 にまで還元され残りの20%が海水中へ放出されているとがわかった。

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。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、海流によって北極海へ移流する N_2O は $0.007 \pm 0.002 \text{ Tg N yr}^{-1}$ であった。 N_2O は酸化環境の海水中では安定した物質であるため、移流 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、IPCC2007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($1.8 - 5.8 \text{ Tg N yr}^{-1}$)の10~0.6%に相当する。以上のことから、ベーリング海、チュクチ海では、堆積物中での脱窒由来の N_2O が濃集していること、また、その N_2O が大気中に放出されていることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査	准教授	角 皆 潤
副 査	教 授	鈴 木 徳 行
副 査	教 授	塚 本 尚 義
副 査	教 授	中 川 書 子

学 位 論 文 題 名

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

(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)

近年、温室効果ガスの影響による地球温暖化に関する研究が盛んに行われている。しかし、その多くは二酸化炭素を対象としており、温室効果ガスである N_2O の影響力や大気へのフラックスの見積もりに関する研究は未開拓の部分が多い。例えば、海洋は N_2O の一つの大きな放出源と考えられているが、その放出量の見積もり値は不正確である。また、海水中での N_2O 生成過程については、微生物活動による硝化反応と脱窒反応によって生成されていると考えられているが、その比率は不明である。そこで、本論文では、このような現況にある海洋の N_2O について、人為的影響がなく広い大陸棚が広がるベーリング海とチュクチ海を対象として、 N_2O の生成、消滅過程に関する研究を行うことで、海洋からの大気への N_2O フラックスを見積もることを目的とした。

この海域ではこれまでの研究から、堆積物中で脱窒反応が進行していることが知られていたため、脱窒反応由来の N_2O が生成している可能性が考えられた。脱窒反応とは、還元環境下において硝酸イオン (NO_3^-) が還元されて、 N_2O を経由して最終生成物として N_2 が生成する反応である。実際に、この海域の調査を行い、海水中の N_2O 濃度を調査したところ、 N_2O の濃集を確認した。また、 N_2O 濃度と脱窒反応の指標となる N^* 値とを比較したところ、 N_2O の濃度が増加するにつれて、 N^* 値が減少している、つまり脱窒反応が進行していることが確認できた。これは、脱窒反応由来の N_2O が濃集していることを示唆している。さらに、溶存 N_2O の安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$) とその濃度から、生成している N_2O の同位体比のエンドメンバーを調べたところ、 $\delta^{15}\text{N} = -0.7\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O} = +55.4\text{‰}$ であった。この値は硝酸イオンの安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$) の値と脱窒反応時の同位体分別係数から、脱窒反応由来の N_2O であると考えられた。また、生成した N_2O の約 80 パーセントは N_2 にまで還元され、残りの 20% が N_2O の状態で海水中へ放出されていることが判明した。

N_2O の大気フラックスは、表層での N_2O 過飽和度、および観測された風速、水温、サリニティーから見積もることができる。計算したところ、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、海流によって北極海へ移流する過飽和に溶存した N_2O は $0.007 \pm 0.002 \text{ Tg N yr}^{-1}$ であった。 N_2O は海水中では安定した物質であるため、北極海へ移流した 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 の大気放出量である。これは、IPCC2007 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 ($1.8 - 5.8 \text{ Tg N yr}^{-1}$) の 10~0.6% に相当する。

これを要するに、著者はベーリング海、チュクチ海における脱窒由来の N_2O の濃集と脱窒反応が進行したときに放出される N_2O と N_2 の割合について新知見を得たものである。この割合が他の海域においても一定であると考えれば、堆積物中の脱窒由来の N_2O の放出量を、 N_2O 濃度よりもデータセットの多い N^* 値から見積もることが可能であることを示している。この研究結果は、全海洋の N_2O フラックス見積もりに対して貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。