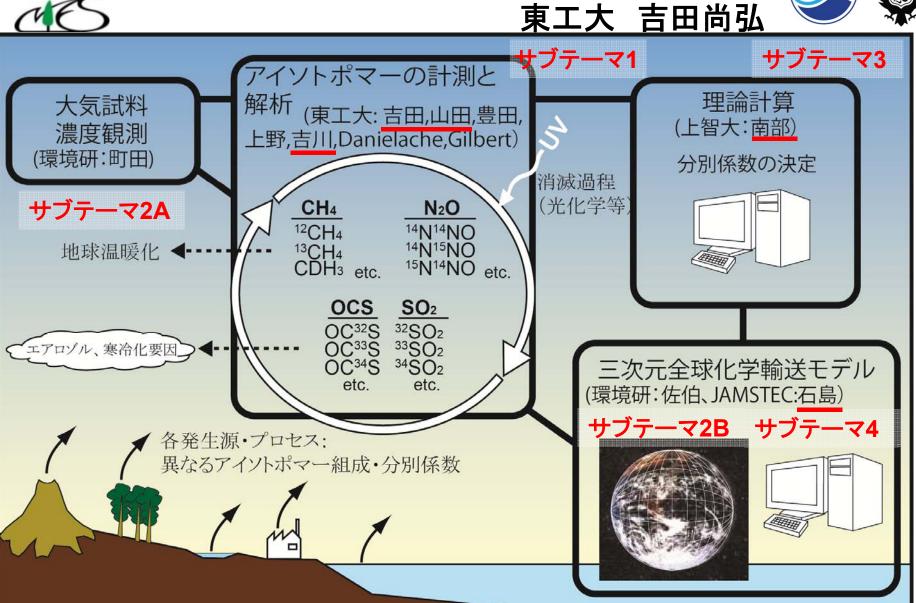
温暖化関連ガス循環解析のアイソトポマー による高精度化の研究





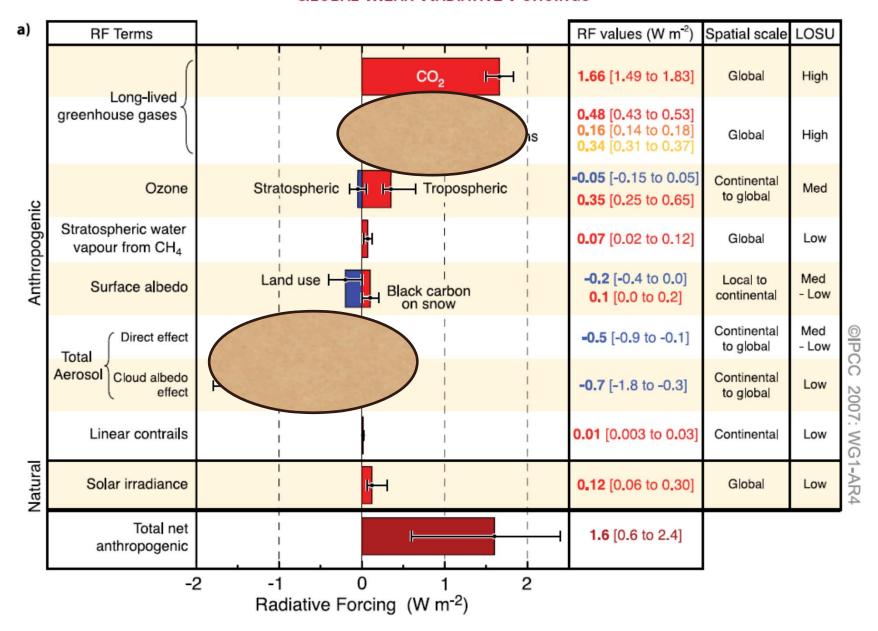




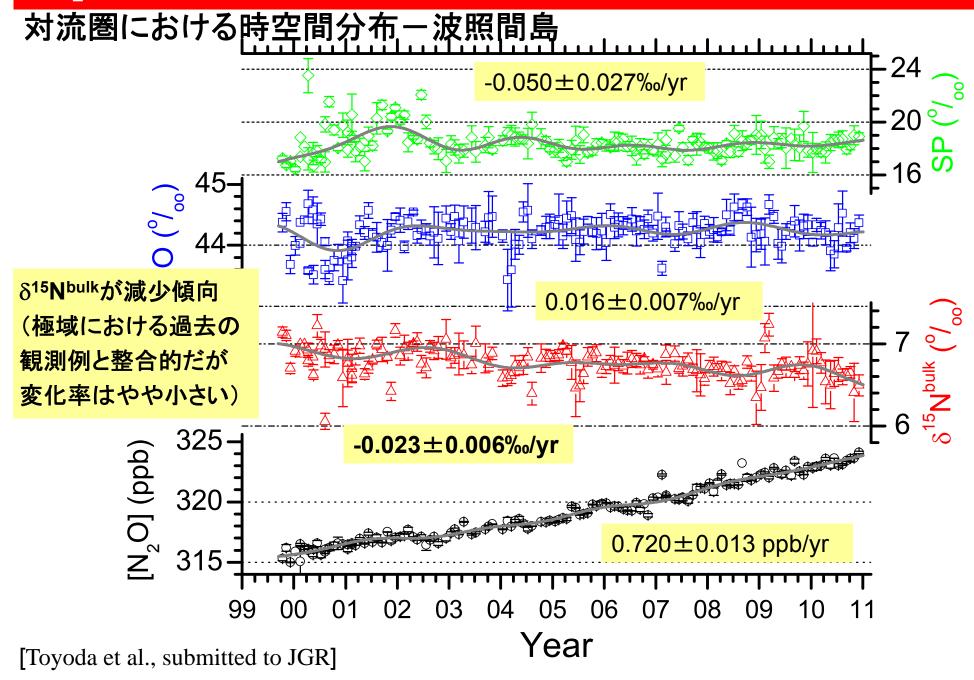


N₂O、CH₄、硫黄化学種に着目する

GLOBAL MEAN RADIATIVE FORCINGS

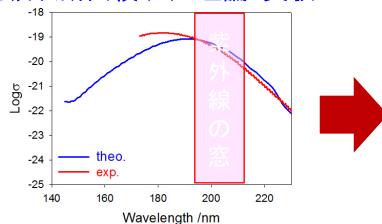


N₂O (観測)



N₂O(理論計算)

光吸収断面積(σ):理論•実験



紫外線の窓(197~214nm)

同位体分別係数 (ε) ~光解離反応速度

$$\varepsilon = \frac{J_{\text{heavy}}}{J_{\text{446}}} - 1 = \frac{I(\lambda)\sigma_{\text{heavy}}(\lambda)}{I(\lambda)\sigma_{\text{446}}(\lambda)} - 1$$

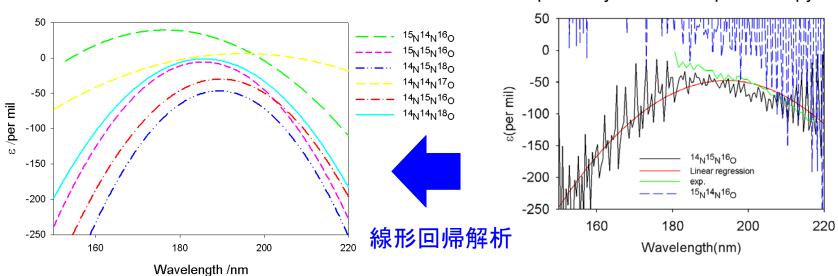
J :光分解速度 $I(\lambda)$:入射光の強度 $\sigma(\lambda)$:光吸収断面積

$$= \frac{\sigma_{heavy}(\lambda)}{\sigma_{446}(\lambda)} - 1$$



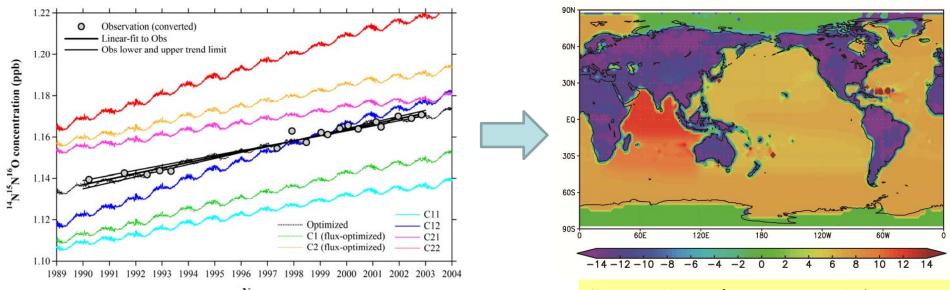
実験結果とほぼ一致

exp.: Selwyn et al. UV spectroscopy



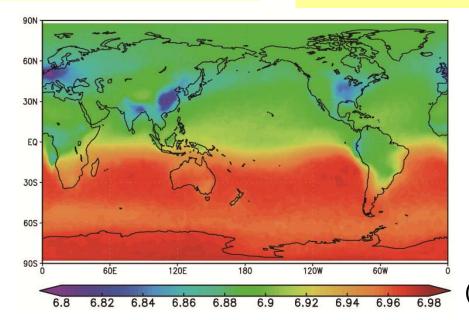
今回新たに短波長領域でも同位体濃縮することが示唆された。

N₂O (三次元全球化学輸送モデル)



モデル計算結果と観測値の比較により放出量推定

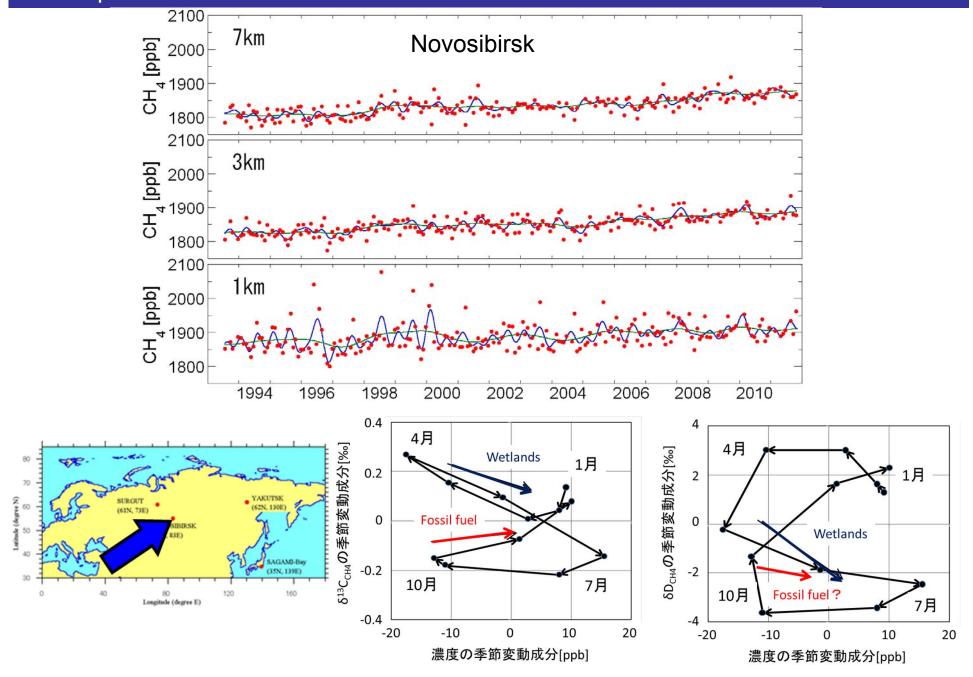
観測で得たデータベースをもとに、 放出源の同位体比分布を作成



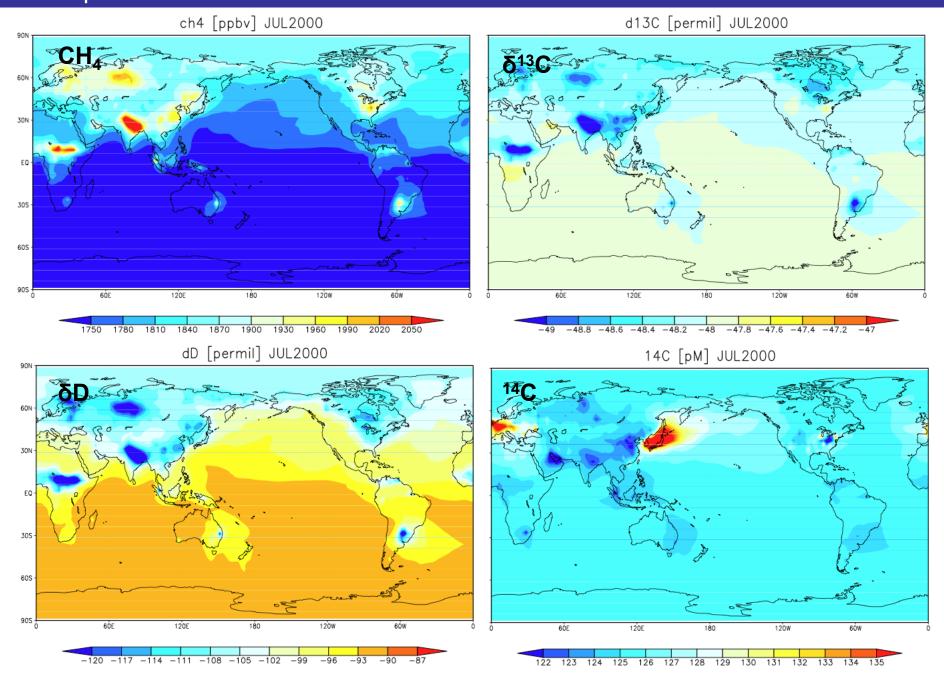
大気中 N_2 Oアイソトポマー比の空間分布を再現

 $(\delta^{15}N^{bulk}, \%/_{atm-N2})$

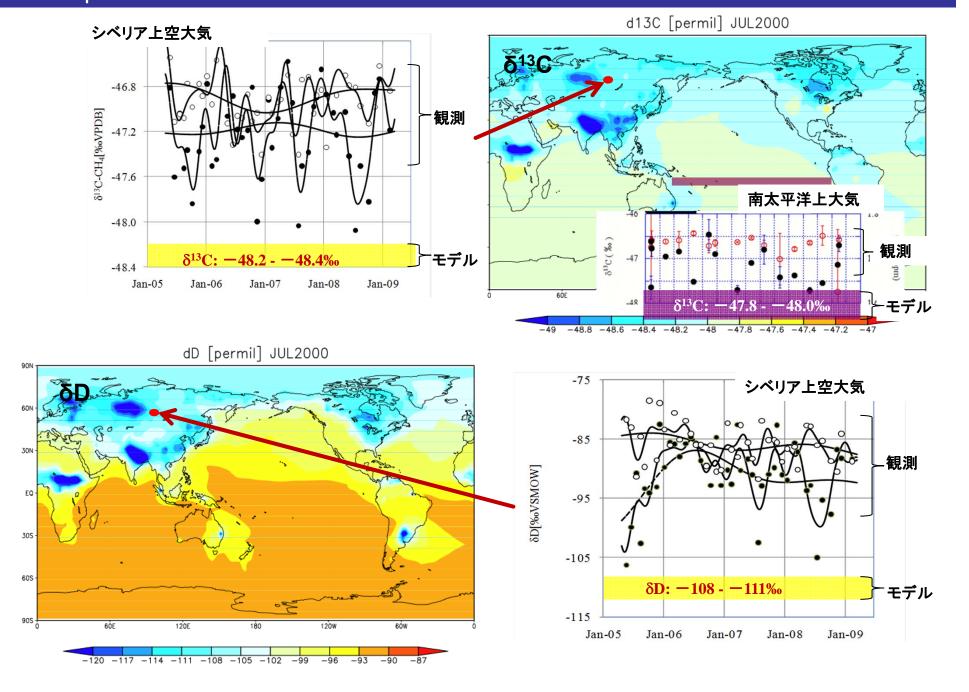
CH₄(観測)



CH4 (三次元全球化学輸送モデル)



CH₄ (三次元全球化学輸送モデルと観測の比較)



CH₄ (データベース・発生源キャラクタリゼーション)

表. メタン発生源と消滅過程のフラックス、δ¹³Cの見積もり値の一例

source	$_{(\mathrm{Tg}\mathrm{yr}^{-1})}^{\mathrm{flux}}$	$\delta^{13}\mathrm{CH_4} \ (\%)$				
1007 S2 SEAS	904 (\$6 20) 169CA	38 89	-	最小 ~ 最大	データ数	文献数
rice paddies	110.0	-63.0	-58.0 ± 7.1	-78.0 ~ -42.7	86	9
ruminants	80.0	-60.5	-64.1 ± 9.1	-76.7 ~ -45.4	17	5
natural gas	45.0	-44.0	-44.5 ± 3.8	-49.2 ~ -40.5	4	4
coal	35.0	-37.0				
biomass burning	41.0	-24.6	$-26.4/\pm 4.2$	-32.4 ~ -16.2	28	7
boreal wetlands	38.0	-62.0	$-61/7 \pm 8.0$	-90.1 ~ -37.9	233	10
tropical wetlands	77.0	-58.9				
termites	16.0	-63.0	-65.1 ± 5.9	-72.7 ~ -58.6	8	4
landfills	40.0	-55.0	$/-52.0 \pm 4.5$	-62.9 ~ -41.5	45	
ocean	10.0	-58.0				
freshwater	ΛN	E 9.8	キデ	ル解析		
gas hydrates	▲ Bilek, 2001	.5/			01 4 2	2丁 /左
geological	Klevenhusen,	1 1 / 0		99Tg/年 →		
AMP 1.05	Kondo, 2011	/_2		10%)	1	0%)
G. C. H.	. •		/ フラ	ックス見積も	り幅が)	咸少
TIMA 1.05	/					
1.04						
	α =1.045 \pm 0.002]<				
1.03		<u> </u>	カーク球/	ヒ学輸送モデ	م مرالا	راد براد المراد الم

硫黄化学種 (理論計算)

第一原理計算によるSO2の解析 -非断熱遷移を考慮-

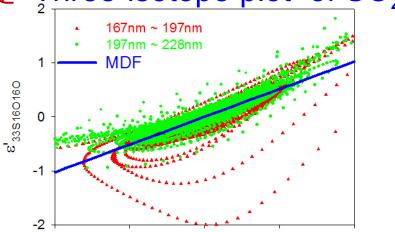
光解離反応速度 ~ 光吸収断面積(σ)と仮定 Three-isotope plot of SO₂

MDF-Line:

$$\frac{\ln \left[{}^{33}S^{16}O^{16}O / {}^{32}S^{16}O^{16}O \right]}{\ln \left[{}^{34}S^{16}O^{16}O / {}^{32}S^{16}O^{16}O \right]} = 0.515$$

非断熱動力学(緑と赤):

$$\frac{\ln\left[\sigma_{^{33}S^{16}O^{16}O}/\sigma_{^{32}S^{16}O^{16}O}\right]}{\ln\left[\sigma_{^{34}S^{16}O^{16}O}/\sigma_{^{32}S^{16}O^{16}O}\right]} = 0.456$$



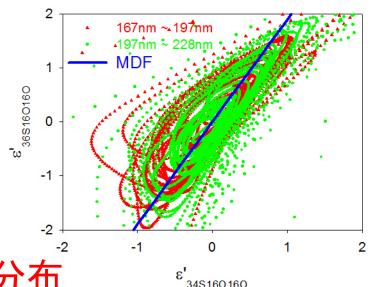
ε'_{34S16O16O}

MDF-Line:

$$\frac{\ln\left[\frac{^{36}S^{^{16}}O^{^{16}}O/\frac{^{32}S^{^{16}}O^{^{16}}O}{\ln\left[\frac{^{34}S^{^{16}}O^{^{16}}O/\frac{^{32}S^{^{16}}O^{^{16}}O}{\right]}}=1.90$$

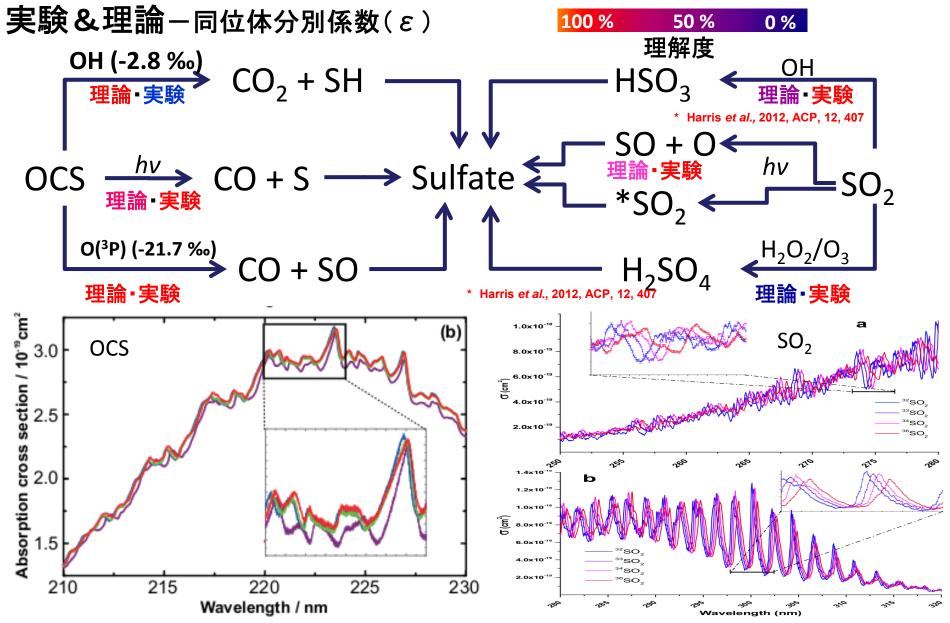
非断熱動力学(緑と赤):

$$\frac{\ln\left[\sigma_{^{36}S^{16}O^{16}O}/\sigma_{^{32}S^{16}O^{16}O}\right]}{\ln\left[\sigma_{^{34}S^{16}O^{16}O}/\sigma_{^{32}S^{16}O^{16}O}\right]} = 0.689$$



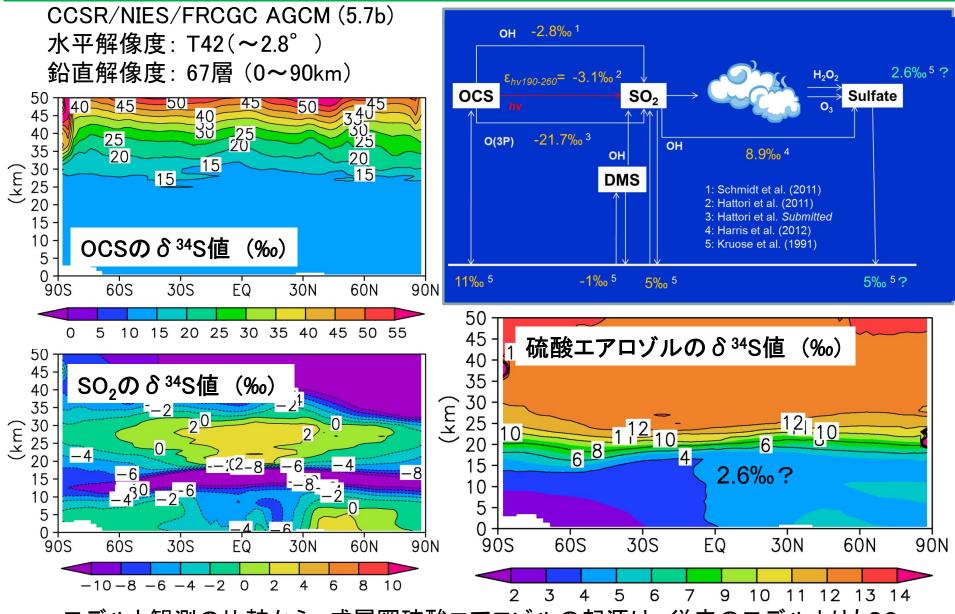
ともに異方分布

硫黄化学種 (模擬実験•理論計算)



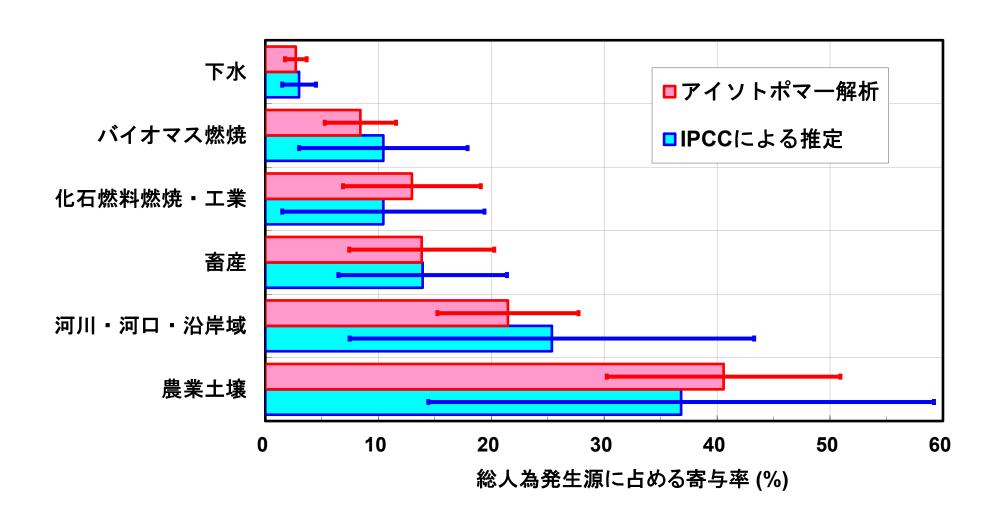
OCSとSO2の酸化反応における同位体分別の波長依存性を世界に先駆けて求めた。

硫黄化学種(三次元全球化学輸送モデル)



モデルと観測の比較から、成層圏硫酸エアロゾルの起源は、従来のモデルよりもSO₂ 由来に対するOCS由来の寄与が小さい可能性が示唆された。

モデルによる人為発生源の寄与率の高精度推定 (N₂Oの例)



まとめ

21世紀初頭の北半球における対流圏大気中 N_2 Oアイソトポマー比の経年変化および各種人為発生源のアイソトポマー比を観測で明らかにした。成層圏の N_2 O光分解におけるアイソトポマー分別を理論計算した。これらの結果を用いて N_2 Oの全球収支・分布をいくつかのモデルで解析・シミュレーションし、各種人為発生源の寄与率の高精度推定、発生源データベースの妥当性確認、今後必要な観測の提案を行った。

観測空白域の一つであるシベリア地域において、長期にわたる高精度のCH₄濃度とCH₄アイソトポマーのデータを得た。CH₄濃度とCH₄アイソトポマーに関するプロセスを組み込んだモデルフレームを開発し、観測との比較が可能になった。主要な結果として西シベリアを中心とした湿地起源フラックスを定量化できる可能性が示唆された。一方、CH₄アイソトポマーによる発生源のプロセス解析により、モデルに有用な畜産起源情報が得られた。

模擬実験と理論計算からOCSとSO₂の酸化反応における同位体分別の波長依存性を世界に先駆けて求めた。また、SO₂の光解離の際に起こる同位体異常の原因として、量子効果である非断熱遷移が大きな影響を及ぼしていることを明らかにできた。これらの結果をもとにモデルを構築し、観測との比較から、成層圏硫酸エアロゾルの起源として、SO₂由来に対するOCS由来の寄与が従来のモデルよりも小さい可能性が示唆できた。