課題名　　A-0904 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

課題代表者名　吉田 尚弘 （東京工業大学大学院総合理工学研究科教授）

研究実施期間　平成21～23年度

累計予算額　　151,066千円（うち23年度 48,557千円）
予算額は、間接経費を含む。

研究体制
（1）アイソトポマー計測と解析およびデータベース作成（東京工業大学）
（2）大気観測・試料採取およびCH_4アイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用（（独）国立環境研究所）
（3）理論計算によるアイソトポマー分別係数の決定（上智大学）
（4）N_2Oアイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用（（独）海洋研究開発機構）

研究協力機関
新潟大学

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

地球温暖化やオゾン層の消長に関わるメタン(CH_4)、一酸化二窒素(N_2O)、硫化カルボニル(COS)や二酸化硫黄(SO_2)は天然の、あるいは人為的な多種多様な発生源(ソース)から放出される。各々に関連する生物過程や物理化学過程などの生成・消滅(シンク)メカニズムは十分明らかにはなっておらず、それらソース・シンク強度の見積もりの不確実性も未だ高く、全球収支が十分な精度で明らかにはなったとは言い難い。種々の発生源や消滅過程をもつ温暖化関連気体の循環を解析する上で、アイソトポマー情報が有効である。しかし、アイソトポマー計測には、ある程度大量の大気試料の濃縮など複雑で長時間の手動操作を必要とする。このため、分析可能な試料数に制約があり、広範囲あるいは高頻度のモニタリングは未だに困難である。そのため濃度と比べるとアイソトポマー比のモニタリング研究は時空間分解能が不十分で、高頻度の観測が要請されている。また、特にCOSやSO_2などの関わる素過程については物理化学的同位体分別係数の知見が不十分である。そこで、高精度・高確度の温暖化関連ガスのサイクル解析のためには、時空間分解能が高く、かつ精度・確度の高いアイソトポマー情報を得ることが肝要となってきた。また、N_2O 、CH_4の濃度・フラックスに関する全球3次元化学輸送モデルの構築も未だ不十分で、アイソトポマー情報の付加に関して予察的な実験が始められている段階であり、アイソトポマーを組み込んだ3次元化学輸送モデルの構築と本格的な適用が望まれる。COS、SO_2など硫黄化学種については濃度・フラックスの化学輸送モデルの試みがなされている程度である。

2. 研究開発目的

本研究では、サブテーマ(1)および(2)等でこれまでに採集した、あるいは、研究期間中に採集する多数の大気試料について、温暖化関連ガスの濃度計測に加えて、アイソトポマー計測を行うことで観測の時空間分解能を高めて高品位な観測データのアーカイブを作成する。ソース・シンクの諸過程について実験的(サブテーマ(1))および理論的(サブテーマ(3))手法によりアイソトポマー分別係数を高確度・高精度で決定する。そしてサブテーマ(2)および(4)で、アイソトポマーを加えた3次元全球化学輸送モデルを構築し、観測データと比較検討することにより、各温暖化関連ガスのソース·シンク強度見積もりの不確実性を低減することを目的とする(図1)。

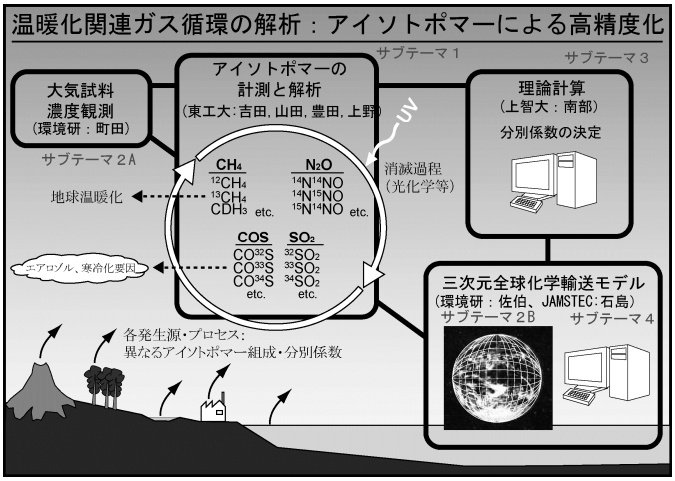


図1. 本研究の目的

3. 研究開発の方法

(1)アイソトポマー計測と解析およびデータベース作成

サブテーマ(2)とともにモニタリングステーション、航空機、船舶あるいは成層圏気球観測等で採取された大気試料を分析することにより、N_2OおよびCH_4の系統的なアイソトポマー比の観測を行い、時空間分布を明らかにする。N_2Oについては多様な大気試料中のアイソトポマー比を高精度で測定可能な自動前処理装置を試作し、安定同位体比質量分析計と連動するシステムを構築した。フィールド調査および室内模擬実験により、N_2OおよびCH_4の各発生源について、起源物質の同位体またはアイソトポマー比や生成過程における同位体・アイソトポマー分別とその支配要因を調べ、サブテーマ(2)および(4)のモデルで利用可能なデータベースを試作した。大気CH_4サイクル関連物質として酢酸、エタノール、メタノールおよびn-アルカンに着目し、これらのアイソトポマー計測法を開発した。N_2Oの循環に特化した窒素固定と脱窒を含む全球海洋生態系モデルを構築し、N_2Oとそのアイソトポマーの循環を導入し、海洋起源のN_2O発生量とそのアイソトポマー比の全球分布を予報した。観測値との比較を行い、海洋におけるN_2O生成メカニズムについて考察した。成層圏硫酸エアロゾル(SSA)生成過程として①COSの成層圏への輸送とその光酸化、②赤道域の上昇流によるSO_2の成層圏への移流(deep convection)とその光化学反応の2点に着目し、これら反応の硫黄同位体分別係数を実験的に決定した。サブテーマ3で理論計算される分別係数との比較も行い、全球モデル(後述)に提供した。また、硫黄同位体分析法の微量化を行い、天然の4種硫黄同位体組成を測定可能にした。さらに、本研究で得られた観測値や文献値をもとに、硫黄同位体を導入した全球3次元化学気候モデルを開発し、下部成層圏硫酸エアロゾルの各起源の推量を行った。

(2)大気観測・試料採取およびCH_4アイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用

地上モニタリングステーションおよび航空機などを利用して、バックグラウンド大気、日本、シベリア域上空にお

ける高度別の大気試料を定期的に採取し、各温室効果気体の高精度濃度計測を行い、各観測点および高度帯における季節変動および経年変動を明らかにした。採取した試料は濃度計測後、サブテーマ(1)にて、アイソトポマー計測が行われた。また、濃度計測値はサブテーマ(2)およびサブテーマ(4)のモデル解析に、最新のデータとして組み込まれた。CH_4濃度とCH_4アイソトポマーに関する大気輸送モデルを用いて濃度・アイソトポマー観測値を総合的に解析することにより、CH_4の収支、循環の定量的解釈を試みた。公開されている観測値を用いて計算を行い、サブテーマ(1)、(2)で観測された結果と比較した。

(3)理論計算によるアイソトポマー分別係数の決定

N_2O、COS、SO_2、SOおよびH_2Sの光解離反応による同位体分別係数を理論的に決定し、サブテーマ(1)で実験的に得られる分別係数との比較、サブテーマ(4)のモデル計算へのデータ提供を行った。第一原理計算を行う上で重要なポテンシャルエネルギー曲面と遷移双極子モーメントの決定を行った。Born-Oppenheimer近似(断熱近似)を用いて、分子の運動を電子の運動の問題と核の運動の問題とに分けて扱い、その電子の運動について時間非依存のSchrodinger方程式を固有値問題等に帰着させて解いた。一酸化硫黄(SO)、二酸化硫黄(SO_2)の光解離反応について厳密に求めた。その結果、非断熱遷移現象がMIFの原因の一つと思われる結果を得た。さらに詳細な解析を行った。

(4)N_2Oアイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用

成層圏におけるN_2Oの光化学分解過程に関する計算スキームの開発および改良を行い、CCSR/NIES/FRCGC大気大循環モデルにこれを組み込んだ全球3次元化学輸送モデル(ACTM)を用いた。

$^{14}N^{14}N^{16}O$、$^{14}N^{15}N^{16}O$、$^{15}N^{14}N^{16}O$および$^{14}N^{14}N^{18}O$の各アイソトポマーについて、初期値および地表放出量がそれぞれ大きいものと小さいものを用意し、計4種類のシナリオで計算を行った。その際、地表における計算結果が観測値の変動範囲を十分にカバーするよう設定し、地表から放出されるN_2Oのアイソトポマー比の全球における時空間分布は一様と仮定した。そのようにして得られた計算結果を地表観測値と比較し、10年程度の長期トレンドを最も良く再現し得る初期値と地表放出量の組み合わせを選び出した。サブテーマ(1)で構築されたN_2Oアイソトポマーデータベースの放出源毎のN_2Oアイソトポマー比の値を用いて、全球N_2Oアイソトポマー放出マップを作成した。それをN_2Oアイソトポマー化学輸送モデルに入力し大気中のN_2Oアイソトポマー比の妥当性を検証するとともに実際の大気中における変動スケールを予測した。

4. 結果及び考察

(1)アイソトポマー計測と解析およびデータベース作成

主としてN_2O、CH_4、COSおよびSO_2の温暖化関連ガスに着目し、1)これまで計測されていない温暖化関連ガスのアイソトポマーの新規計測技術開発、2)従来の計測技術の発展(自動化)、3)これら計測技術を用いた様々な環境試料中の温暖化関連ガスのアイソトポマー計測、4)シミュレーション実験によるアイソトポマー分別の計測、5)これまでに報告されているアイソトポマー情報および本課題で得られたアイソトポマー情報のデータベース化、6)N_2Oおよび硫黄種に関するモデルの構築、を行った。

N_2Oに関しては、計測の自動化、対流圏大気のモニタリングを進めるとともに、様々な発生源のキャラクタリゼーションを行った。特に、対流圏大気中のN_2Oアイソトポマー比の長期的な経年変化や短期的な変動を、北半球中緯度において初めて明らかにすることができ、人為発生源から放出されるN_2Oアイソトポマー比の全球平均値について、大気モニタリングからトップダウン的に推定した値と、発生源観測からボトムアップ的に推定した値を比較することにより、全球収支の検証および最近の発生源の質的な変化の可能性を明らかにした。CH_4に関しては、発生源として重要な畜産由来CH_4のアイソトポマーキャラクタリゼーションを行った。モデルに入力可能な畜産由来CH_4のアイソトポマーシグナルを関数化できた。シベリア上空や亜熱帯南太平洋上のCH_4アイソトポマーキャラクタリゼーションを行った。ここで得られた観測結果をサブテーマ(2)で得られたモデル結果と比較したところ、食い違いが見られ、これら観測がモデルの制約条件として有効であることがわかった。硫黄化学種に関しては、これまで知られていなかった$^{36}SO_2$を含むSO_2のアイソトポマーおよびCOSのアイソトポマーの高分解能紫外吸収スペクトルを測定し同位体分別係数を決定した。さらに、全球3次元大気硫黄循環モデルによる、COSやSO_2、硫酸エアロゾルの硫黄同位体比分布と観測値との比較から、下部成層圏の硫酸エアロゾルは、SO_2の自然・人為放出起源由来よりもOCS由来によるものが、従来のモデルよりも小さい可能性が示唆された。

(2)大気観測・試料採取およびCH_4アイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用

西シベリアのスルグート(61° N,73° E)上空の高度7km、3kmおよび1kmにおける1993年から2011年にかけてのCH_4濃度の変動を明らかにした。CH_4濃度は低高度ほど高い値を示し、時間的なばらつきも大きいことが分かった。これはスルグートが湿地帯に位置し、地表面に非常に強いCH_4の放出源があることに起因していると考えら

れる。高度1kmではCH$_4$濃度に夏季と冬季の年に2回の極大値を持つ季節変動が見られ、夏季に湿地から発生する大量のCH$_4$が冬季以外の夏季にも極大値を作っているためであると考えられた。経年変動としては1998年に全ての高度において濃度増加を示した以降はしばらく変動が見られなかったが、2005年に4kmより上空で濃度増加を開始し、2006年以降は全ての高度において2004年以前に比べて高い濃度を示している。ノボシビルスク(55° N,83° E)上空においては、1998年から2006年までは有意な濃度増加は認められなかった。2006年以降は全ての高度において明らかに濃度増加していることがわかった。国立環境研究所の3次元大気輸送モデルに、CH$_4$濃度に加えて、CH$_4$アイソトポマー、放射性炭素同位体比(^{14}C)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た。これまでのCH$_4$濃度だけでは判別できない、放出源毎のCH$_4$アイソトポマー的特徴がモデルにより確認された。またモデル結果とサブテーマ(1)との観測を比較したところ差違が見いだされ、CH$_4$アイソトポマーを用いることによりメタン放出量の高精度化し得る可能性が示唆された。

(3)理論計算によるアイソトポマー分別係数の決定

厳密に決定したポテンシャルエネルギー曲面と遷移双極子モーメントを用い、量子力学に基づく第一原理計算を実施した。三原子分子系については量子波束動力学計算を実施し、温度に依存する光吸収断面積の決定を行うとともに、二原子分子であるSOの光解離反応において、より計算精度を上げるためにR行列伝播法に基づくプログラムを開発し、反応動力学計算を実施した。特にこの方法の特徴は、原子核配置空間内の動力学的に接近できる領域を小さな領域に分割し、各々の小さな領域で局所的なR行列を解析的に決めさらに、局所的なR行列を再帰的に組み立てることにより、全相互作用領域にわたるR行列を得ることができる。そして、光吸収断面積は最後のR行列から直接求められる。従って、この方法を用いることにより、重なり行列の直交化や安定化の技巧に頼らずとも、散乱行列の対称性やユニタリ性が保たれる。また、複数の電子励起状態への電子遷移を一度に計算し、振動回転励起状態からの電子遷移についても計算を可能にした。

(4)N$_2$Oアイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用

N$_2$Oのアイソトポマーの地表放出、気象場、成層圏化学を現実的に組み込み、長期にわたって対流圏および成層圏におけるN2Oアイソトポマー分布を再現することに成功した。収支解析の結果、人為放出源のN$_2$Oのアイソトポマー比は、窒素では大気中N$_2$Oよりも軽いというこれまでの観測ベースの見積りと同様の結果が得られた。主には土壌放出源の値の範囲であり、産業化以後主に窒素肥料使用量の増加により農耕地から同位体的に軽いN$_2$Oがより多く放出されるようになったことと整合する。2種類の窒素アイソトポマー比の差で表されるSite Preferenceは、大気中N$_2$Oと比べて非常に大きな値を示し、現代では土壌中における硝化反応による放出の割合が増大している可能性があることが示唆された。

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

本研究で北半球中緯度において初めて明らかにした対流圏大気中のN$_2$Oアイソトポマー比の長期的な経年変化や短期的な変動は、N$_2$Oの全球収支や濃度増加の原因を解明する上で貴重なデータとなる。これまで明らかにされていなかった、農業土壌、家畜排泄物の堆肥化、下水処理、バイオマス燃焼などの人為発生源から放出されるN$_2$Oのアイソトポマー比を本研究で網羅的に調べたことにより、ボトムアップの収支解析に有用なデータが得られた。土壌および海洋のアイソトポマーデータベースを試作したことにより、モデル計算における入力パラメータの設定が容易となり、また今後補うべき観測データについて指針を与えることができた。

シベリア上空での長期的なCH$_4$アイソトポマーを観測することができた。このような観測例はこれまでにない。また、比較的観測例の少ない海洋上でのCH$_4$アイソトポマーが観測できた。これら観測結果は、モデル計算結果と比較することができ、比較の結果、観測とモデルに差異が認められ、観測がモデルの制約として機能することが例証できた。また、発生源として重要な反芻動物CH$_4$についてアイソトポマーのキャラクタリゼーションができた。本研究ではこの結果をモデルに反映することはできなかったが、将来的に全球CH$_4$のモデル計算にとっての重要なパラメータを提供することができたと考えられる。

SO$_2$の光解離における硫黄安定同位体分別係数の波長依存性から、^{33}S存在度をより存在度の高い^{32}S, ^{34}S存在度と合わせて解析する事で大気の化学状態を判定しうることが分かった。SO$_2$光解離の際の同位体分別係数はCOS分子の存在によって特徴的かつ観測を説明可能な値をとることから、大気硫黄循環におけるCOS分子の役割は従来考慮されたよりも重要であることが指摘された。また、COSアイソトポマーの紫外線吸収断面積の測定が成功したことにより、COSからSSAへの寄与率の定量化への道筋がついた。

硫黄化学種に特化した全球3次元化学輸送モデルに^{32}Sと^{34}Sの二種の硫黄同位体の循環を導入し、大気硫黄化学種アイトソポマーモデルを構築した。今後、数種類の感度実験を通して同位体的にも矛盾のない成層圏硫酸エアロゾルの各起源の推量を行うことで、大気硫黄循環スキームの高精度化が期待で

きる。

全球の温室効果ガス観測網における空白域の一つであるシベリア地域において、高精度のCH_4濃度とN_2O濃度のデータが継続して得られている。特に世界でも希な上空データの長期レコードであることも意義が深い。N_2Oは大気中での寿命が長いために時間変化や空間分布を把握しにくい物質であるが、高精度の分析技術と長期的なデータの蓄積によってその変動の実態を明らかにすることができた。特にN_2O濃度の年平均値に有意な鉛直勾配があり、自由対流圏に比べて境界層内の濃度が高いことを観測結果の解析によって示したことにより、シベリアの地表面がN_2Oの放出源であることが明らかになった。この結果は全球的なN_2Oの放出源・吸収源分布を明らかにするにあたって、貴重な情報となることが期待される。

CH_4のアイソトポマーを組み込んだ大気輸送モデルを構築できた。アイソトポマー観測データとの比較から、さらに精度の高いモデルを構築できることが示された。このようなモデルは世界でも数が限られており、今後、本研究最新の濃度・アイソトポマー観測データおよび放出源アイソトポマー情報を取り入れて総合的に解析することにより、観測される濃度変動の解釈やそれにともなうCH_4収支変動を定量化できることが期待される。

放出源と大気の測定を有意に結びつける媒介としての大気輸送モデルを構築してN_2Oの濃度およびアイソトポマーの分布の再現に成功した科学的意義は非常に大きい。本研究のように対流圏・成層圏両方を明示的に含み、またさらに地表放出源も現実的に与えた計算を行ったモデル研究は初めてである。これにより大気計算から直接地表放出源の推定が可能になった。未だ観測が極めて希少である大気中N_2Oアイソトポマー比の全球的な分布を現実的な放出マップを用いて初めて試算したことは、今後のN_2Oアイソトポマー観測に必要な測器やそれらの開発について非常に有用な情報を与えるものと考えられる。

(2)環境政策への貢献

2010年4月に国立環境研究所で行われた「一般公開」ならびに2010年7月に行われた「夏の大公開」においてシベリア観測活動についての紹介を行い、温室効果ガスが人口密集地以外でも着実に増加していることを周知することに貢献した。得られたデータは国内外の研究者と共有し、CH_4放出源やN_2O放出源の推定に利用されている。これらの観測結果やフラックスの推定結果は、IPCC報告書などに引用され濃度増加のメカニズム解明に貢献する予定である。

全球3次元モデルを用いた収支推定はこれまでCO_2等に関して行われており、IPCC等の国際的・政策的報告でその価値は高く評価されている。本研究において構築された高精度N_2Oアイソトポマーモデルとその適用は同じく非常に有益な情報源として機能することは明白である。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

＜査読付き論文＞

1) Y. Ueno, M. Johnson, S. Danielache, C. Eskebjerg, A. Pandey and N. Yoshida: Proceedings of the National Academy of Science, 106(35), 14784-14789 (2009)
"Geological Sulfur Isotopes Indicate Elevated OCS in the Archean Atmosphere, Solving Faint Young Sun Paradox"

2) K. Yamada, R. Hattori, Y. Ito, H. Shibata and N. Yoshida: Geophys. Res. Lett., 36, L18807, (2009)
"Carbon isotopic signatures of methanol and acetaldehyde emitted from biomass burning source"

3) H. Kimura, K. Mori, H. Nashimoto, S. Hattori, K. Yamada, K. Koba, N. Yoshida and K. Kato: Environmental Microbiology, 12(2), 480-489, dol:10.1111/j.1462-2920.2009.02089.x (2010)
"Biomass production and energy source of thermophiles in a Japanese alkaline geothermal pool"

4) H. Kimura, H. Nashimoto, M. Shimizu, S. Hattori, K. Yamada, K. Koba, N. Yoshida and K. Kato: The ISME Journal, 4, 531-541, 2010.
"Microbial methane production in deep aquifer associated with the accretionary prism in Southwest Japan"

5) K. Maeda, S. Toyoda, R. Shimojima, T. Osada, D. Hanajima, R. Morioka and N. Yoshida: Appl. Environ. Microbiol., 76 (5), 1555-1562, doi: 10.1128/AEM.01394-09 (2010)
"The source of nitrous oxide emission from cattle manure composting process revealed by isotopomer analysis of and amoA abundance in beta-proteobacterial ammonia-oxidizing bacteria"

6) J. Mohn, C. Guggenheim, B. Tuzson, M. K. Vollmer, S. Toyoda, N. Yoshida and L. Emmenegger: Atmos. Meas. Tech., 3, 609-618 (2010)

“A liquid nitrogen-free preconcentration unit for measurements of ambient N2O isotopomers by QCLAS”

7) K.Yamada, R. Hattori, Y. Ito, H. Shibata and N. Yoshida: Isotopes Environ. Health Studies, 46, 392-399 (2010)
“Determination of carbon isotope ratios of methanol and acetaldehyde in air samples by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry combined with headspace soild-phase microextration”

8) S. Toyoda, Y. Suzuki, S. Hattori, K. Yamada, A. Fujii, N. Yoshida, R. Kouno, K. Murayama and H. Shiomi: Environ. Sci. Technol., 45, 917-922 (2011)
“Isotopomer analysis of production and consumption mechanisms of N_2O and CH_4 in an advanced wastewater treatment system”

9) S. Toyoda, 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: Global Biogeochem. Cycles, 25, GB2008, doi:10.1029/2009GB003769 (2011) “Characterization and production and consumption processes of N_2O emitted from temperate agricultural soils determined via isotopomer ratio analysis.”

10) Y. Sasaki, K. Koba, M. Yamamoto, A. Makabe, Y. Ueno, M. Nakagawa., S. Toyoda, N. Yoshida, and M. Yoh: J. Geophys. Res., 116, G04030, doi:10.1029/2010JG001589 (2011)
“Biogeochemistry of nitrous oxide in Lake Kizaki, Japan, elucidated by nitrous oxide isotopomer analysis”

11) S. Hattori, S.O. Danielache, Ms, Johnson, J. Schmidt, Hg Kjaergard, S Toyoda, Y Ueno and N. Yoshida: Atmos. Chem. Phys., 11, 10923-10303 (2011)
“Ultraviolet absorption cross sections of carbonyl sulfide isotopologues $OC^{32}S$, $OC^{33}S$, $OC^{34}S$ and $O^{13}CS$: isotopic fractionation in photolysis and atmospheric implications.”

12) J. Mohn, B. Tuzson, A. Manninen, N. Yoshida, S. Toyoda, W. A. Brand and L. Emmenegger: Atmos. Meas. Tech. Discuss., 5, 813-838, doi:10.5194/amtd-5-813-2012 (2012)
“Site selective real-time measurements of atmospheric N_2O isotopomers by laser spectroscopy”

13) J. A. Schmidt, Y. Jung, S. Hattori, S. O. Danielache, M. S. Johnson and N. Yoshida: Chem. Physics Lett., 531, 64-69 (2012)
“Predictions of the sulfur and carbon kinetic isotope effects in the OH + OCS reaction”

14) M. Nakagawa, Y. Ueno, S. Hattori, M. Umemura, A. Yagi, K. Takai, K. Koba, Y. Sasaki, A. Makabe and N. Yoshida: Limnol. Oceanogr. (2012)
“Seasonal change in microbial sulfur cycling in monomictic Lake Fukami-ike, Japan” (in press)

15) K. Koba, Y. Fang, J. Mo, W. Zhang, X. Lu, L. Liu, T. Zhang, Y. Takebayashi, S. Toyoda, N. Yoshida, K. Suzuki, M. Yoh and K. Senoo: J. Geophys. Res., doi:10.1029/2010JG001615 (2012)
“^{15}N natural abundance of the N lost from an N-saturated subtropical forest in southern China” (in press)

16) S. Hattori, H. Nashimoto, H. Kimura, K. Koba, K. Yamada, M. Shimizu, H. Watanabe, M. Yoh and N. Yoshida: Geochem. J. (2012)
“Hydrogen and carbon isotope fractionation by thermophilic hydrogenotrophic methanogens from a deep aquifer under coculture with fermenters” (in press)

(2)主な口頭発表(学会等)

1) Ueno, Y, O. S. Danielache, M. Johnson, and N. Yoshida : Goldschmidt 2009, Davos, Switzerland, 2009.6.25.
“Carbonyl sulfide (OCS) in the Archean atmosphere”

2) K.Ishijima, S. Toyoda, K. Sudo, C. Yoshikawa, S. Nanbu, S. Aoki, T. Nakazawa and N. Yoshida: AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2009.
"Development of atmospheric N_2O isotopomers model based on a chemistry-coupled atmospheric general circulation model"

3) T. Machida, M. Sasakawa, K. Shimoyama, N. Tsuda, M. Arshinov, B. Belan, D. Davidov, A. Fofonov, O. Krasnov, N. Fedoseev and S. Maksyutov: XVI International Symposium "Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics", Tomsk, Russia (2009)
"Long-term Monitoring of Atmospheric Greenhouse Gases in Siberia"

4) T.Saeki, S. Maksyutov and T. Nakazawa: American Geophysical Union 2009 Fall Meeting, San Francisco, California, USA (2009)
"Simulation of atmospheric methane and its carbon and hydrogen isotopes to constrain its global budget"

5) S. Danielache, D. Jensen, Y. Ueno, M. Johnson, and N. Yoshida、日本地球化学会、2009 年 9 月 17 日
"Isotopic effects on 32/33/34/36SO2 UV spectra measured by dual beam UV spectrometer"

6) 豊田 栄、矢野 翠、早川 敦、 秋山 博子、西村 誠一、須藤 重人、木庭 啓介、山田 桂大、吉田 尚弘、八木 一行：第 15 回大気化学討論会(2009)
「アイソトポマー比を用いた農耕土壌起源 N_2O の キャラクタリゼーションおよび全球放出量推定」

7) C. Yoshikawa, S. Danielache, Y. Ueno, K. Sudo, K. Ishijima, M. Takigawa, and N. Yoshida: The 5th International Symposium on Isotopomers, Amsterdam, the Netherlands, 2010
"Development of a three dimensional atmospheric sulfur isotopomers model"

8) S. Toyoda, Y. Suzuki, S. Hattori, K. Yamada, A. Fujii, N. Yoshida, R. Kouno, K. Murayama, and H. Shiomi: The 5th International Symposium on Isotopomers, Amsterdam, the Netherlands, 2010
"Isotopomer analysis of production/ consumption mechanisms of nitrous oxide and methane in an advanced sewage water treatment system"

9) K. Ishijima, S. Toyoda, K. Sudo, M. Takigawa, P. K. Patra, T. Nakazawa, S. Aoki, C. Yoshikawa, S. Nanbu and N. Yoshida: The 5th Internaional Symposium on Isotopomers, Amsterdam, the Netherlands, 2010
"Isotopomer information of the global total N_2O source derived from multi-emission-scenario simulations by AGCM-based N_2O isotopomer model"

10) 服部祥平、上野雄一郎、S. Danielache、 豊田栄、中川麻悠子、M. Johnson：第 16 回大気化学討論会(2010)
「硫化カルボニルの硫黄同位体比及び分解時同位体分別係数に着目した、成層圏硫酸エアロゾル生成過程の推定」

11) S. Nanbu: The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Hawaii, USA, 2010.
"Non-adiabatic dynamics with semiclassical trajectories: applications to photo-isomerization"

12) 南部伸孝：日本地球化学会年会 (2010)
「光解離反応における同位体分別に関する理論研究」

13) T. Machida, M. Arshinov, B. Belan, N. Fedoseev, S. Mitin and S. Maksyutov : Sixth International Symposium on Non-CO_2 Greenhouse Gases (NCGG-6), Amsterdam, Netherland, 2011.
"Temporal and spatial variations of atmospheric methane over Siberia"

14) K. Maeda, S. Toyoda, D. Hanajima, R. Morioka, T. Osada, and N. Yoshida : International Union of Microbiological Societies (IUMS) 2011 congress, Sapporo, Japan, 2011.
"Denitrifiers in the Surface Zone are Primarily Responsible for the N2O Emission of Dairy Manure Compost"

15) S. Danielache, S. Hattori, M. Johnson, Y. Ueno, N. Yoshida : European Geosciences Union General Assembly 2011, Vienna, 2011.

“Ultraviolet Spectroscopy of ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S Sulfur Dioxide:Absorption Cross Sections at 190-220 nm and the isotopic fractionations in the photodissociation reaction”

16) A. Gilbert, V. Silvestre, G. Tcherkez, R. Robins, G. Remaud : ISOTOPES 2011, Greouxles-Brains, France, 2011.
“Isotopic ^{13}C NMR as a tool for measuring the intramolecular isotope distribution in glucose and isotope fractionation associated with glucose metabolism”

17) 豊田栄、下島涼介、山田桂太、吉田尚弘：日本地球化学会第 58 回年会（2011）
「バイオマス燃焼で発生する N_2O のアイソトポマー比」

18) 佐伯田鶴、Shamil Maksyutov：第 17 回大気化学討論会 (2011)
「大気中メタンの炭素・水素同位体比に関する数値実験」

19) 石島健太郎、Patra K. Prabir、中澤高清、青木周司、遠嶋康徳、伊藤昭彦：第 17 回大気化学討論会 (2011)
「北・西太平洋上における一酸化二窒素濃度の変動」

20) 服部祥平、J.A. Schmidt、S.O. Danielache、上野雄一郎、M.S. Johnson、吉田尚弘：第 17 回大気化学討論会 (2011)
「硫化カルボニルの分解時同位体分別から考える、成層圏硫酸エアロゾルへの寄与」

21) S. Nanbu : The 9th FIFC Seminar, 京都大学福井謙一記念研究センター（2012）
“Non-adiabatic dynamics with semiclassical trajectories: applications to photo-isomerization”

7. 研究者略歴

課題代表者:吉田 尚弘

1954年生まれ、東京工業大学理学部卒業、理学博士、現在、東京工業大学大学院総合理工学研究科教授

研究参画者

(1):吉田 尚弘（同上）

(2):町田 敏暢

1965年生まれ、東北大学理学部卒業、理学博士、現在、独立行政法人国立環境研究所・地球環境研究センター 大気・海洋モニタリング推進室・室長

(3):南部 伸孝

1964年生まれ、慶應義塾大学理工学部卒業、理学博士、現在、上智大学理工学部教授

(4):石島 健太郎

1974年生まれ、東北大学理学部卒業、博士(理学)、現在、独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境変動領域・物質循環研究プログラム・温室効果気体モデリング研究チーム・ポストドクトラル研究員

A-0904　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
(1) アイソトポマー計測と解析およびデータベース作成

東京工業大学大学院総合理工学研究科

吉田尚弘
山田桂太
豊田　栄
上野雄一郎
吉川知里

〈研究協力者〉
独立行政法人日本学術振興会外国人特別研究員
Sebastian Danielache

平成21～23年度累計予算額：139,336千円
（うち、平成23年度予算額：44,647千円）予算額は、間接経費を含む。

［要旨］主としてN_2O、CH_4、COSおよびSO_2の温暖化関連ガスに着目し、これらのアイソトポマー計測と解析およびアイソトポマーデータベース作成のために、1）これまで計測されていない温暖化関連ガスのアイソトポマーの新規計測技術開発、2）従来の計測技術の発展、3）様々な環境試料中の温暖化関連ガスのアイソトポマー計測、4）シミュレーション実験によるアイソトポマー分別の計測、5）これまでに報告されているアイソトポマー情報および本課題で得られたアイソトポマー情報のデータベース化、6）N_2Oおよび硫黄種に関するモデルの構築、を行った。

N_2Oに関しては、計測の自動化、対流圏大気のモニタリングを進めるとともに、様々な発生源のキャラクタリゼーションを行った。特に、対流圏大気中のN_2Oアイソトポマー比の長期的な経年変化や短期的な変動を、北半球中緯度において初めて明らかにすることができ、人為発生源から放出されるN_2Oアイソトポマー比の全球平均値について、大気モニタリングからトップダウン的に推定した値と、発生源観測からボトムアップ的に推定した値を比較することにより、全球収支の検証および最近の発生源の質的な変化の可能性を明らかにした。CH_4に関しては、人為発生源として最も重要な発生源の1つである反芻動物に着目し、3次元化学輸送モデルに入力するための代表値を得るべくアイソトポマー比のキャラクタリゼーションを行った。また、観測空白域であるシベリア上空や亜熱帯南太平洋のCH_4アイソトポマー比観測をするとともに、モデル結果との比較を行い、これら観測がモデルの制約に有効であることを示した。硫黄種に関しては、これまで知られていなかった$^{36}SO_2$を含むSO_2のアイソトポマーおよびCOSのアイソトポマーの高分解能紫外吸収スペクトルを測定し解析を進めた。さらに全球3次元大気硫黄循環モデルを構築し、COSや硫酸エアロゾルの硫黄同位体比の分布を求めた。

［キーワード］メタン（CH_4）、一酸化二窒素（N_2O）、硫化カルボニル（COS）、二酸化硫黄（SO_2）、アイソトポマー

１．はじめに

二酸化炭素（CO_2）、フロン（CFC）など地球温暖化や成層圏オゾン層破壊をもたらす大気中微量気体の濃度モニタリングは全球規模のネットワークで行われるようになり、発生・輸送・消滅のメカニズムの理解や、モデルによる将来予測が比較的高精度で可能となりつつある。しかしメタン（CH_4）、一酸化二窒素（N_2O）、硫化カルボニル（COS）や二酸化硫黄（SO_2）のように天然、人工の発生源が生物過程や物理化学過程など多岐にわたる成分については、ソース・シンク強度の見積もりの不確実性が未だ高く、各々に関連する生成・消滅メカニズムや全球収支が十分な精度で明らかにはなったとは言い難い。

このようにさまざまな発生源や消滅過程をもつ温暖化関連気体の循環を解析する上で、安定同位体自然存在比の情報が有効であることがCO_2の炭素同位体比などの例で実証されている。代表者らは、大気中微量CH_4の炭素・水素同位体比、CO_2の二重置換化学種（$^{13}C^{16}O^{18}O$など質量数47のCO_2）、N_2Oの窒素、酸素といった多元素同位体比およびN_2OのNNO非対称分子内における^{15}Nの分布（これらを総称してアイソトポマー比と呼ぶ）の計測法を開発して、さまざまな環境試料に適用して、これら微量気体の循環解析を試みてきた[1)]。さらに、4種硫黄同位体（^{32}S, ^{33}S, ^{34}Sと^{36}S）存在比の計測法を開発し、COSやSO_2のラジカル反応、光化学反応の際の同位体分別機構の解析を可能とした[2)]。

しかし、現時点の最先端アイソトポマー計測によっても、高精度・高確度の温暖化関連ガスのサイクル解析のためには、ある程度大量の大気試料の濃縮など、複雑で長時間の手動操作を必要とする。このため、分析可能な試料数に制約があり、広範囲あるいは高頻度のモニタリングはいまだに困難である。そのため濃度と比べるとアイソトポマー比のモニタリング研究は時空間分解能が不十分である。したがって、高頻度の観測が要請されている。また、特にCOSやSO_2などの関わる素過程については物理化学的同位体分別係数の知見が不十分である。一方で、濃度・フラックスに関する全球3次元化学輸送モデルの構築も未だに不十分で、アイソトポマー情報の付加に関して申請者らによる予察的な実験が始められている段階であり、アイソトポマーを組み込んだ3次元化学輸送モデルの構築と本格的な適用が望まれる。COS、SO_2などについては濃度・フラックスの化学輸送モデルの試みがなされている程度である。地球寒冷化要因のひとつである硫酸エアロゾルについては、全球3次元化学気候モデルを用いた研究が、近年盛んに行われているが、4種硫黄同位体はまだ導入されていない。

このように、温暖化関連ガスのアイソトポマーの素過程分別とモニタリング観測の充実と、それを取り込んだ3次元化学輸送モデルの構築と適用により、本来の強力な指標としてのアイソトポマー情報の潜在能力を引き出すこととなる。これにより、時空間分布の不完全さを補完し、観測値との比較検討を行っていくことで、温暖化関連ガスの循環の定量的解析の高精度化を可能とし、各成分のソース・シンク強度の見積もりの不確実性の低減が期待できる。

２．研究開発目的

本サブテーマでは、東工大およびサブテーマ（2）の国立環境研究所（NIES）やマックスプランク研究所（MPI）で、これまでに採集した、あるいは、研究期間中に採集する多数の大気試料につ

いて、温暖化関連ガスの濃度計測に加えて、アイソトポマー計測を行うことで観測の時空間分解能を高めて高品位な観測データのアーカイブを作成し、アイソトポマー分別係数の高確度・高精度化をサブテーマ（3）とともに行い、サブテーマ（2）および（4）で構築するアイソトポマーを加えた3次元全球化学輸送モデルとの比較検討に供することで、各種温暖化関連ガスのソース･シンク強度見積の不確実性を低減することを目的としている。

３．研究開発方法

主として（1）N_2O、（2）CH_4、（3）硫黄化学種の3つに分けて研究を進めた。

（1）N_2O

N_2Oの全球収支を全球3次元アイソトポマー化学気候モデルを用いてトップダウン的手法により高精度で解析するためには、時空間分解能の高いアイソトポマーの観測データが不可欠である。しかしこれまでに報告されているのは、極域の万年雪に含まれる大気（フィルン）の分析による数年～十数年間隔のデータおよび南極の地表で採取・保存された大気試料の分析による約1年間隔のデータのみである[3)4)]。一方、ボトムアップ的手法によりモデル解析する際には、天然・人工のさまざまな発生源から放出されるN_2Oのアイソトポマー比の情報が必要となるが、現状では誤差の大きい放出量の見積もりが粗い分解能で与えられているにすぎず、各発生源のN_2Oアイソトポマー比についての研究は、申請者らを含むごく少数のグループによる報告しかない。また、これまでの全球モデルでは、海洋起源のN_2Oのアイソトポマー比は一様の値を用いている。しかし、実際に大きな放出が観測された海域からのN_2Oアイソトポマー比の変動幅は小さくない。

そこで本研究では、以下の方法を用いてトップダウンおよびボトムアップの観測と解析を行った。

1） 大気中N_2Oアイソトポマー比測定の自動化

これまでの試料前処理方法を改良し、濃度、圧力など多様な大気試料中のN_2Oアイソトポマー比を高精度で測定可能な自動前処理装置を試作し、安定同位体比質量分析計と連動するシステムを構築した。

2） 北半球における大気モニタリング

サブテーマ（2）の協力を得て、環境研の波照間モニタリングステーション（北緯24度、東経124度、試料採取口の海抜46m）において毎月1回ガラス製1Lフラスコに約3気圧の試料を採取した。また、シベリア・ノボシビルスク（北緯55度、東経83度）上空においてほぼ月1回の頻度で環境研が行っている航空機観測においても、高度500mおよび7000mで同様に大気試料を採取した。得られた試料は、環境研にてN_2Oほかの微量成分濃度を分析後、東工大に送られ、N_2Oアイソトポマー比の分析に供した（図(1)-1）。

さらに、宇宙航空研究開発機構(JAXA)、東北大学（青木周司教授）、国立極地研究所などの協力を得て、2010年8月に北海道・大樹町において科学観測用大気球を用いて高度35kmまでの成層圏大気試料を採取した（図(1)-2）。得られた試料は東北大にてN_2Oほかの微量成分濃度を分析後、東工大に送られ、N_2Oアイソトポマー比の分析に供した。

なお、アイソトポマー比の定義と表記法は以下の通りである。

$\delta^{15}N^i = ({}^{15}R^i/{}^{15}R^i_{std}-1)\times 1000$ （‰）

（i = α, β。 α はNNO分子内中央のN、 β は端のN原子についての値であることを意味する。）

$\delta^{15}N^{bulk} = ({}^{15}R^{bulk}/{}^{15}R^{bulk}_{std} - 1) \times 1000$

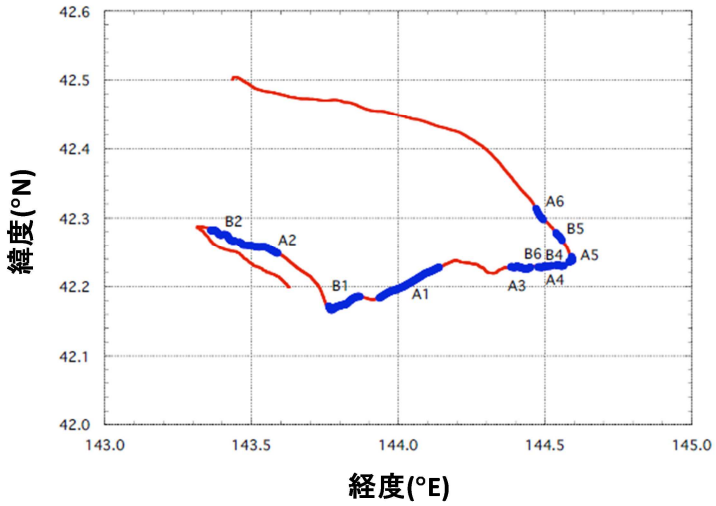
$= (\delta^{15}N^{\alpha} + \delta^{15}N^{\beta}) / 2$

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

$SP = \delta^{15}N^{\alpha} - \delta^{15}N^{\beta}$

Rの添え字のstdは国際標準物質についての値であることを意味する。Nおよび0の同位体比の国際標準物質はそれぞれ大気中の窒素および標準平均海水（SMOW）である。

図(1)-1　本研究の対流圏大気試料採取地点および写真。参考として長期的な濃度観測が行われている他の地点も記した（出典：WMO/WDCGG[5]）。

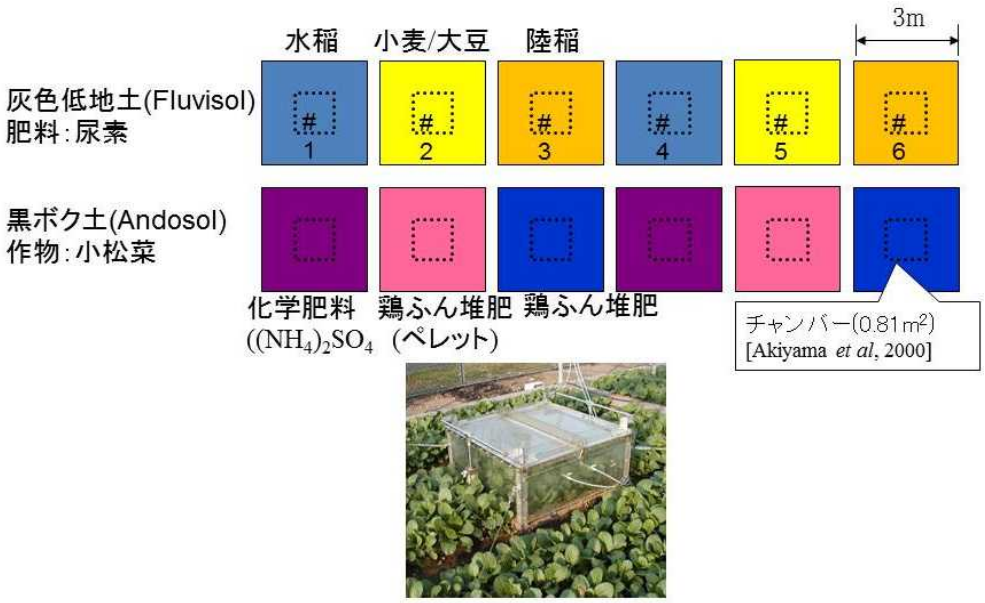


図(1)-2　成層圏大気試料（A6などの記号で表現）の採取位置および大気球の航跡。

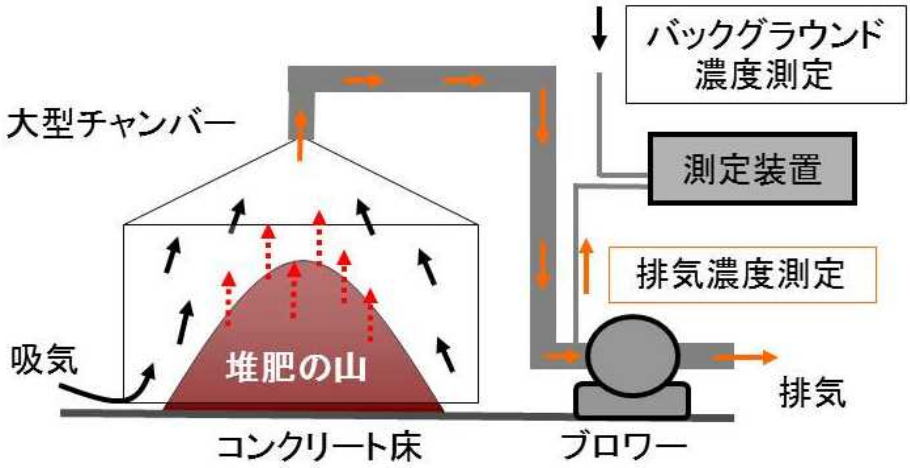
3)　種々のN_2O発生源のキャラクタリゼーションとデータベース構築

a 農耕土壌

（独）農業環境技術研究所（茨城県つくば市）の協力を得て、ライシメータを用いて灰色低地土、黒ボク土の2種の土壌について、種々の作物（水稲、小麦/大豆、陸稲、小松菜）を種々の肥料（化学肥料、堆肥）を与えて栽培したときに土壌から放出されるガスをチャンバー法により採取し、分析に供した（図(1)-3）。解析では、SP値がN_2O生成過程によって異なるという微生物培養実験から得られている知見を利用した。すなわち0‰付近の値は亜硝酸（NO_2^-）の還元による生成を示し、33‰付近の値はヒドロキシルアミン（NH_2OH）の酸化による生成を示す。



図(1)-3　農業環境技術研究所のライシメータを用いた実験概要およびチャンバーの写真。



図(1)-4　家畜排泄物の堆肥化試験で用いたチャンバーシステムの模式図。

b 家畜排泄物の堆肥化過程

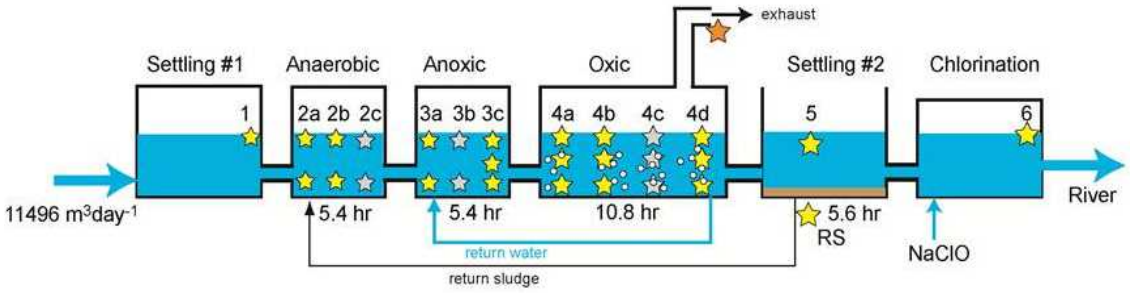
（独）農業・食品産業技術総合研究機構北海道農業研究センターの協力を得て、通気したチャンバー内で約2.5トンの牛糞を2週間毎に撹拌・混合（切返し）する堆肥化試験を行い、チャンバー内ガスのN_2Oなどの濃度をモニターするとともに、アンモニア吸収部、CO_2吸収部、水分吸収部からなるガス試料採取装置を用いてアイソトポマー分析用ガス試料を採取し、分析に供した（図(1)-4）。

c 下水処理過程

東京都下水道局の協力を得て、都内にある下水処理場の高度処理施設（Anaerobic-Anoxic-Oxic （A_2O）法により処理水中の窒素やリンの除去効率を高めている）において、工程に沿って水試料およびガス試料を採取し、N_2Oの濃度およびアイソトポマー比、関連窒素化合物の濃度や同位体比の測定を行った（図(1)-5）。

d バイオマス燃焼過程

草本（オーチャード、オーツヘイ、チモシー、トウモロコシの4種）および木本（セラヤ、ヒノキ、マツの3種）の各試料4－100gを密閉チャンバー（容積217L）内で燃焼させる模擬実験を



図(1)-5　A_2O法による下水処理過程の模式図および試料採取場所（星印）。

図(1)-6　バイオマス燃焼模擬実験に用いた装置。

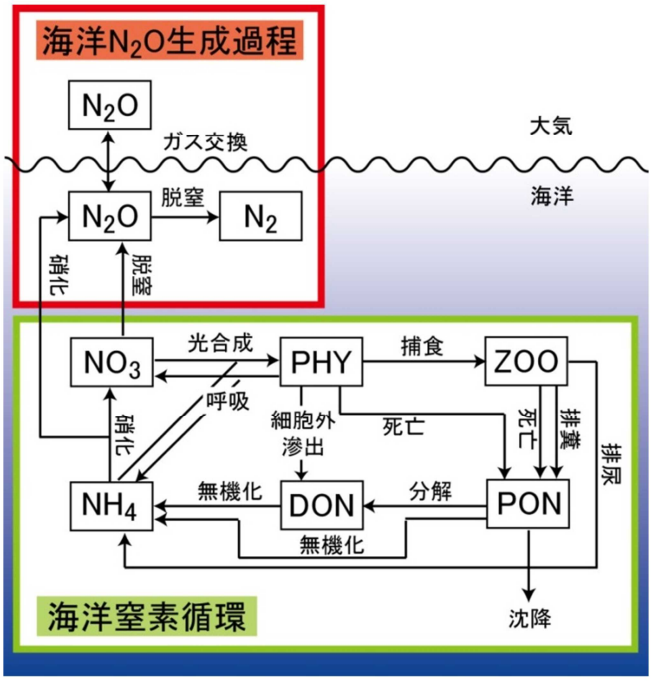
行い、燃焼後にほぼ均一となったガスを採取し、分析に供した（図(1)-6）。

e 微生物過程の模擬実験

静岡大学（藤原健智教授）の協力を得て、海洋に広く分布するアンモニア酸化細菌*Nitrosococcus oceani*を、アンモニウム塩を加えた人工海水中で純粋培養する模擬実験を行った。種々の酸素濃度（0-20%）条件で実験してガス試料を採取し、N_2Oの濃度およびアイソトポマー比の分析に供した。

4) ボックスモデル、海洋生態系モデルによる解析

2）で得られた大気中N_2Oのアイソトポマー比とその年変化率、および3）で得られた各種発生源のアイソトポマー比を用い、N_2Oの全球収支をボックスモデルで解析した。また、過去に本研究グループおよび国内外の研究者によって報告された土壌および海洋におけるN_2Oアイソトポマー比のデータを集約・整理して、サブテーマ（4）の全球3次元モデルで利用可能なデータベースを試作した。さらに、海洋起源のN_2O発生量とそのアイソトポマー比の全球分布を予報することを目的とし、N_2Oの循環に特化した海洋生態系モデルの構築を行った（図(1)-7）。開発したモデルを西部北太平洋の定点に適用し、同モデルの評価と当海域におけるN_2O生成消滅プロセスの解明を行った。



図(1)-7　海洋N_2Oアイソトポマーモデルの概念図。

（２）CH_4

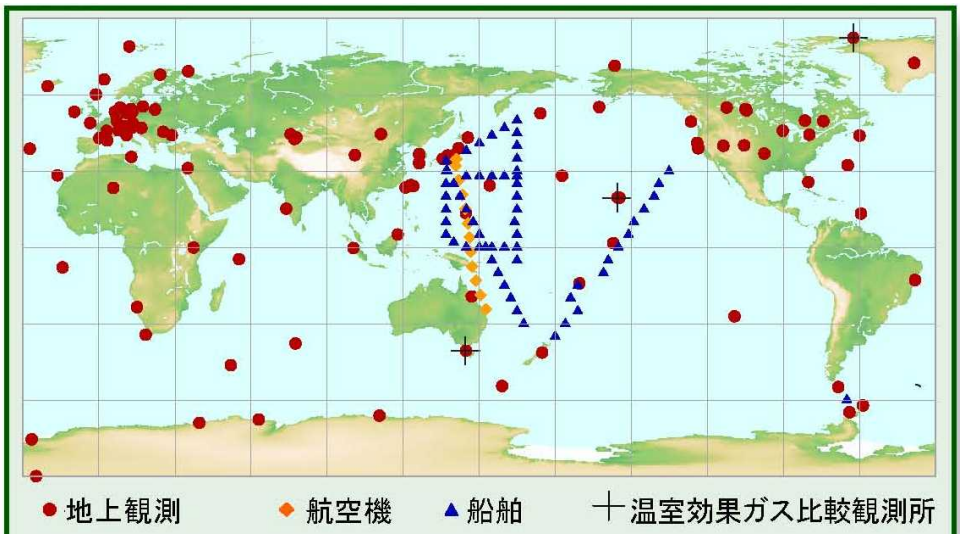
N_2O同様、CH_4に関する本研究課題の目標は、CH_4アイソトポマーを組み入れた化学輸送モデルを

用いて、CH_4発生源分布とその強度の見積もりを高精度化することであるが、モデルに組み込むための発生源アイソトポマー比情報および比較に用いる大気CH_4アイソトポマー比観測値、さらにCH_4関連物質のモデル中での扱いに関して、以下の問題点がある。１）いくつかの発生源ではアイソトポマー比が時空間的に大きく変動するが、それらの変動の理由が定量的に説明できていない。そのため各発生源に対して大きな幅をもつアイソトポマー比を全球平均値（各発生源の代表値）としてモデルに入力することになり、モデル解析による精緻化の障害となっている。２）大気CH_4アイソトポマー比の観測例の存在しない観測空白域が存在する。特にシベリア域、熱帯域アマゾン、洋上大気等での系統的な観測がない、もしくは限られている。そのためモデルで得られた分布を比較検証することができない。３）大気CH_4循環に密接に関わる物質（CO、H_2、揮発性有機化合物（VOC））の動態や大気化学が十分に把握できていない。そのためCH_4を解析するモデルの中でこれら物質の循環をどのように扱うべきかが十分に検討されていない。

そこでサブテーマ（１）のCH_4に関する研究では、次の具体的目標を達成することで、上記問題点の改善を目指し、サブテーマ（２）で行う化学輸送モデル解析に利用できる精度・確度の高いアイソトポマー比およびモデル結果と比較するための大気観測を提供することを念頭において研究を進めた。

１） 反芻動物起源CH_4アイソトポマー比のキャラクタリゼーション

最も重要な人為発生源の一つである畜産（反芻動物）に着目し、牛が1日に排出するCH_4濃度およびアイソトポマー比変動のキャラクタリゼーション、およびその変動支配要因の解明を試みた。またその変動要因を加味して、反芻動物起源CH_4アイソトポマー比のもっともらしい全球平均値（代表値）を推定することを試みた。具体的には、（独）農業・食品産業技術総合研究機構畜産草地研究所の協力のもと、乳牛を動物チャンバー内に24時間閉じ込め、チャンバー内から周期的に採取した大気中のCH_4濃度およびCH_4アイソトポマー比およびH_2濃度を高時間分解能（特に食餌後は10分間隔）で計測した。アイソトポマー比は、試料CH_4の炭素同位体組成及び水



図(1)-8　温室効果ガス世界監視ネットワークのメタン観測地点。（WMO-GAW温室効果ガス年報[5]より）

素同位体組成の標準物質からのずれを千分率で表したもので、以下$\delta^{13}CH_4$と$\delta D\text{-}CH_4$と記述した（$\delta^{13}CH_4=(^{13}C/^{12}C)_{CH4}/(^{13}C/^{12}C)_{VPDB}-1$）×1000、$\delta D\text{-}CH_4=(D/H)_{CH4}/(D/H)_{VSMOW}-1$）×1000）。

２） 大気CH_4アイソトポマー比情報の空白域での観測

現在世界で大気CH_4濃度モニタリングが行われている観測サイトを図(1)-8に示す。$\delta^{13}CH_4$の観測はさらにこれらの点よりも少ない。また、$\delta D\text{-}CH_4$観測はほとんど行われていない。観測空白域のなかでも特に重要なシベリア域を観測対象に選んだ。シベリア・ノボシビルスク（北緯55度、東経83度）上空でほぼ月1回の頻度で環境研が行っている航空機観測においては、高度500mおよび7000mで大気試料が採取され、N_2O、CH_4ほかの微量成分濃度が分析されている(サブテーマ(２))。これらの試料について$\delta^{13}CH_4$と$\delta D\text{-}CH_4$の分析をおこなった。

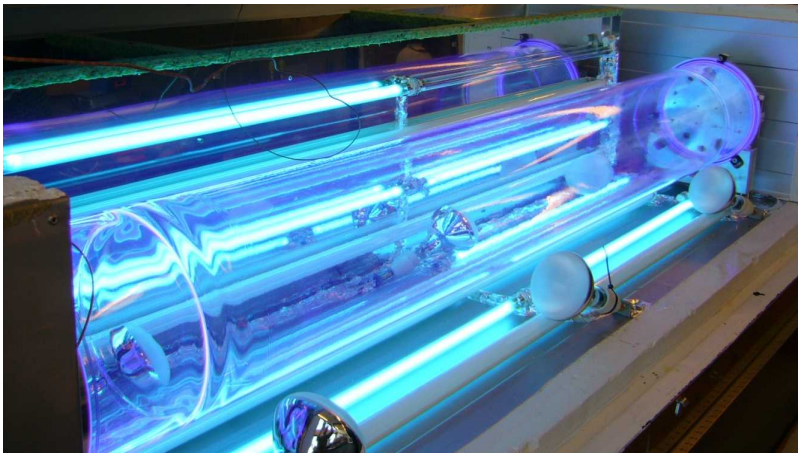
さらにもう1つの観測空白域として亜熱帯南太平洋上大気を選んだ。海洋地球研究船「みらい」による2009年4月～7月のMR09-01航海(WHP-P21 -14～285）によって洋上大気試料を得た。また、大気だけではなく、大気CH_4と海洋表層CH_4の関係を明らかにすることを目的として、表層海水試料の採取も行い、表層海水溶存CH_4の計測もあわせて行った。

３） 大気CH_4関連物質のアイソトポマー比計測法の確立

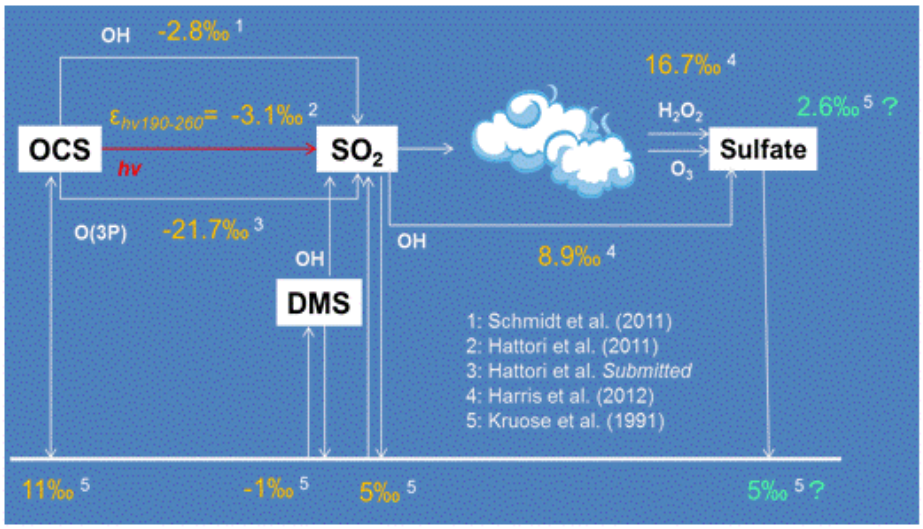
大気CH_4サイクル関連物質として、酢酸、エタノール、イソプレン、*n*-アルカン等に着目し、これらのアイソトポマー計測法を開発した。これら方法は将来的にCH_4関連物質のサイクルのアイソトポマーを用いた解析における基礎となる。

（３）硫黄化学種

硫黄の大気循環は雲凝結核となる硫酸エアロゾル形成に関わるため、地球の放射平衡に影響を与え、寒冷化要因として重要である。しかしCO_2や上記のCH_4、N_2Oと比較すると硫黄の大気への供給源や反応過程について不明な点が多く、寒冷化要因への寄与率は素過程の解明によって大幅に変更される可能性がある。実際、大規模な火山噴火は大量の硫黄を供給し成層圏硫酸エアロゾル(SSA)の量が増すことで、地球の平均気温が下がることはこれまでの観測により知られている。ところが大規模噴火のない時期においてもSSAは安定に存在しており、従来見積もられている成層圏への硫黄流入量では、安定期のSSA量を保つには足りず、その形成過程に大きな不確実性が伴って



図(1)-9 模擬実験に用いた大気光化学リアクター。



図(1)-10　全球3次元硫黄化学種アイソトポマーモデル。

いる[6)]。そこで本研究では、以下の3つ方法を用いてこれら問題の解決を目指した。

１）　4種硫黄同位体組成を指標とすることで大気、特に成層圏でのSSA生成・消滅過程の解明を目指した。具体的にはSSA生成過程として①COSの成層圏への輸送とその光酸化、②赤道域の上昇流によるSO_2の成層圏への移流(deep convection)とその光化学反応の2点に着目し、これら反応の硫黄同位体分別係数を理論化学的・模擬実験的アプローチを行い決定した（図(1)-9）。

２）　大気硫黄化学種はその濃度が微量であるために従来分析が困難であり、大気中COSにいたってはその同位体組成が実測された例がこれまでにない。そこで、硫黄同位体分析法の微量化を行い、対流圏・対流圏界面COSおよび硫酸エアロゾル降下物の同位体計測を行い、これらの4種硫黄同位体組成を明らかにした。同位体計測の微量化は①フッ化による硫黄化合物のSF_6ガスへの変換システム,②ガスクロマトグラフによるSF_6ガスの精製システム、および③連続流型質量分析の3段階で構成される。また大気COS試料についてはCOS分子の質量分析計への直接導入法を開発し、これによっても計測を行った。

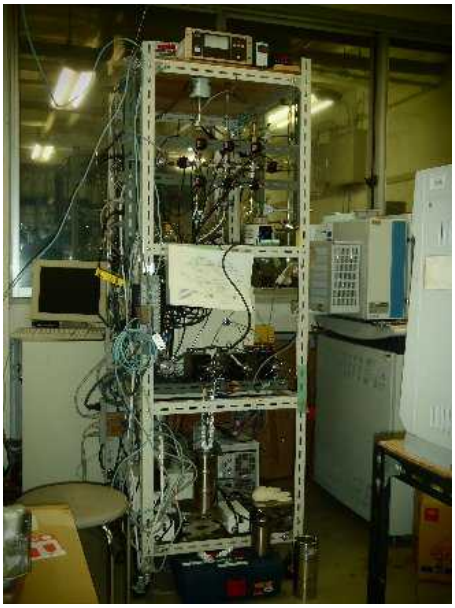
３）　大気中における硫酸エアロゾルとそのアイソトポマー比の分布の再現、それら全球収支および循環の定量的解明を目指して、硫黄同位体を導入した全球3次元化学輸送モデルを開発した（図(1)-10）。具体的には、大気大循環モデル（CCSR/NISE/FRCGC AGCM5.7b）へ硫黄化学種に関連する化学反応を導入し、硫酸エアロゾルを含む硫黄化学種の濃度を予報した。さらに、硫黄の安定同位体^{32}Sと^{34}Sの循環を導入し、$\delta^{34}S$についても予報した。完成したモデルと観測値の比較を行い、SSAの起源について考察した。

４．結果及び考察

（１）N_2O

１） 大気中N_2Oアイソトポマー比測定の自動化

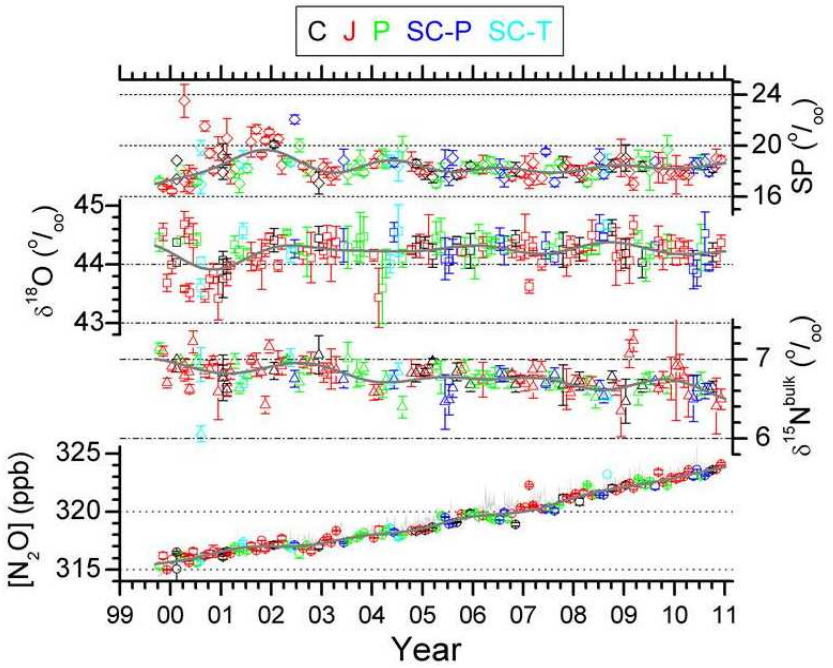
試作した自動前処理装置の写真を図(1)-11に示す。分析条件の詳細な検討を行った結果、大気試料500mLに対して $\delta^{15}N^{bulk}$～0.07‰，$\delta^{18}O$～0.08‰，SP～1.4‰の分析精度が得られた。



図(1)-11 大気中N_2Oアイソトポマー比測定用自動前処理装置の外観。

２） 北半球における大気モニタリング

これまで継続して行ってきた結果と合わせて解析すると、約10年間の観測期間中にN_2O濃度が約0.7 ppb/年の割合で増加したのに対して、平均の窒素同位体比（$\delta^{15}N^{bulk}$）が約0.02‰/年の割合で減少していることが明らかになった（図(1)-12）。この結果はフィルン空気の分析や保存大気試料の分析から得られた結果[3)4)]と整合的であり、北半球中緯度における観測としては初めてのものである。シベリアにおいても、5年間の観測により高度500mおよび7kmのいずれにおいても$\delta^{15}N^{bulk}$が波照間とほぼ同じ割合で減少し



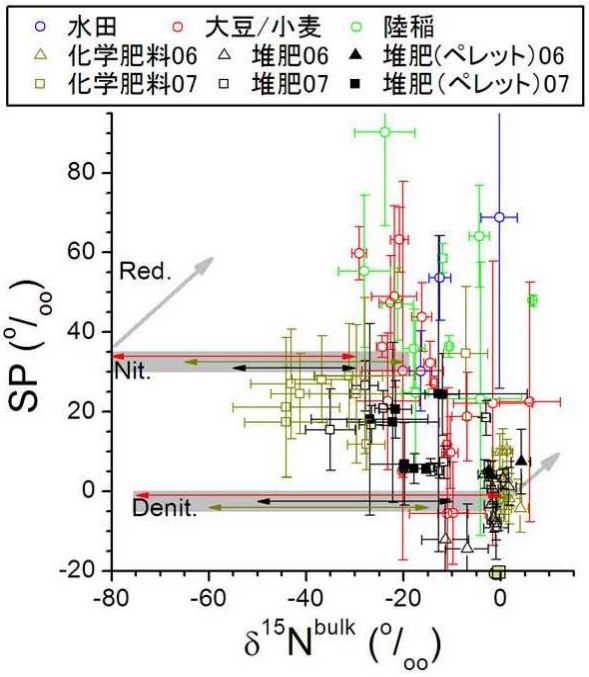
図(1)-12　沖縄・波照間島で観測された大気中N_2O濃度およびアイソトポマー比の経年変化。後方流跡線解析により気塊の起源を色分けしてある（C：中国北部、J：日本・韓国、P：太平洋、SC-P：フィリピン・東南アジア、SC-T：中国南部・台湾）。

ていることが明らかになり、全球規模でのN_2O濃度増加が「軽い」N_2Oを放出する発生源に起因するものであることが示唆された。波照間島については、後方流跡線解析やサブテーマ（４）の化学輸送モデルを利用した解析も行って短期的な変動とその要因も考察した。濃度は春季に極大、夏季に極小となる季節変化を示したが、アイソトポマー比には有意な季節変動や気塊の起源との関係は認められなかった。このことから採取された大気試料は局地的なN_2O発生源の影響をあまり受けていないことが確認されるとともに、北半球中緯度帯でのN_2Oアイソトポマー比の季節変動は非常に小さく、検出が困難であることが明らかになった。成層圏大気については北海道上空においても、これまで2-3年間隔で岩手県上空で行ってきた観測と整合的な結果が得られ、緯度や観測年による差異は小さいことが確認された。

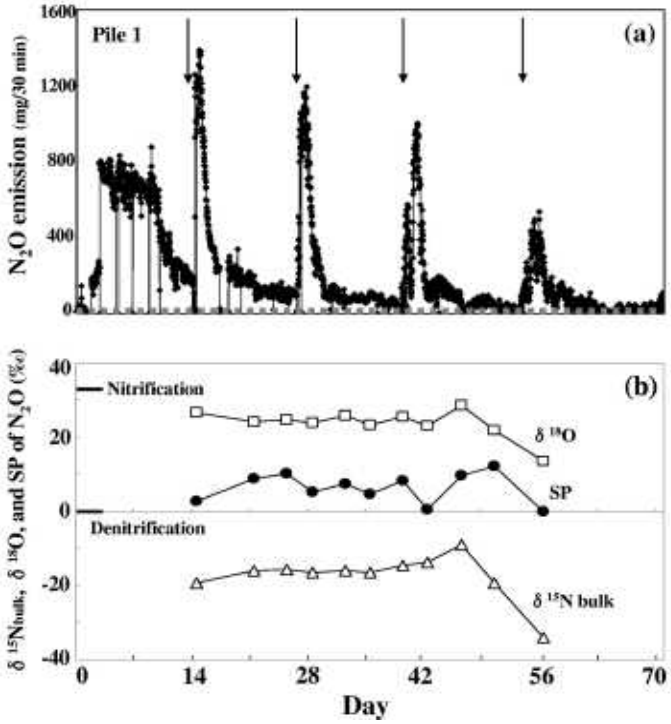
３） 種々のN_2O発生源のキャラクタリゼーションとデータベース構築

a 農耕土壌

N_2Oの放出は施肥後または土壌水分量が高い期間に高かった。土壌や肥料の種類による違いはアイソトポマー比に明確に表れた。灰色低地土ではSPが高く、硝化（アンモニアからヒドロキシルアミンを経由してN_2Oが生成）または硝化菌脱窒（アンモニアから亜硝酸を経由してN_2Oが生成）で生成したN_2Oが脱窒により還元されていることが示唆された。一方黒ボク土については、化学肥料区では硝化の寄与が大きい（50-80%）のに対し、堆肥区では脱窒の寄与が大きい（40-100%）ことが示唆された（図(1)-13）。



図(1)-13　施肥された土壌から放出されたN_2Oのアイソトポマー比（SPと$\delta^{15}N^{bulk}$）の相関図。



図(1)-14　牛糞堆肥化試験におけるN_2O放出量（a）およびアイソトポマー比（b）の時系列変化。

b 家畜排泄物の堆肥化過程

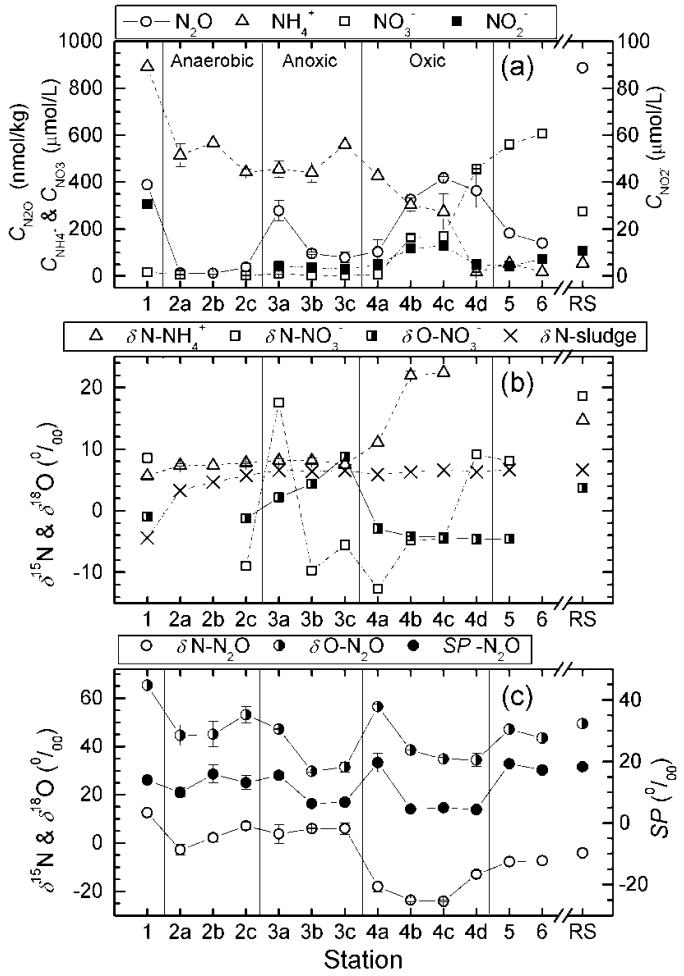
牛糞の堆肥化過程では、堆肥の切返し直後に顕著なN_2O放出が認められ、SP値は純粋培養系で亜硝酸からN_2Oが生成するときの値に近い値を示した（図(1)-14）。このことは、遺伝子解析により堆肥の表層付近には硝化菌*Nitrosomonas europaea*と類似のNH_3酸化菌の存在が認められたこと、および亜硝酸の蓄積も見られたことと整合的であり、この複雑系においても純粋培養系のSPの特徴が発現されることを示唆した。

c 下水処理過程

A_2O法の各工程におけるN_2O濃度は、反応槽入口で約400nmol/kgと高かったが、嫌気槽では10～50nmol/kgと大気平衡濃度の1～5倍で推移した（図(1)-15）。無酸素槽入口部で300nmol/kgに一旦増加し、中間部以降では100nmol/kgとなった。好気槽では入口部から中間部にかけて増加し420nmol/kgに達した。第二沈殿池、塩素接触層通過にともなって150nmol/kgまで減少した。各反応槽での深度方向の分布はほぼ一様であった。N_2Oの$\delta^{15}N^{bulk}$は反応槽入口で最も高く（13‰）、嫌気槽入口で-5‰まで低下したのち無酸素槽出口まで0～10‰で推移した。好気槽で急減し中間部で-24‰に達した。出口部から下流では徐々に上昇して塩素添加後の処理水では-7‰となった。$\delta^{18}O$とSPは互いに似た変化を示した。反応槽入口から嫌気槽入口部にかけて減少し、嫌気槽内で増加、無酸素槽中間部から出口部までは低い値となり、好気槽入口部で一旦高くなった後中間部～出口部で低い値を保ち、第二沈殿池で増加した。

酸素・基質などの濃度情報およびN_2Oアイソトポマー比を用いて各工程における生成・消滅機構の解析を行った結果、N_2O生成が最も活発に起こっていたと考えられる好気槽中間部では硝化

菌脱窒によりN_2Oが生成していることが明らかになった。

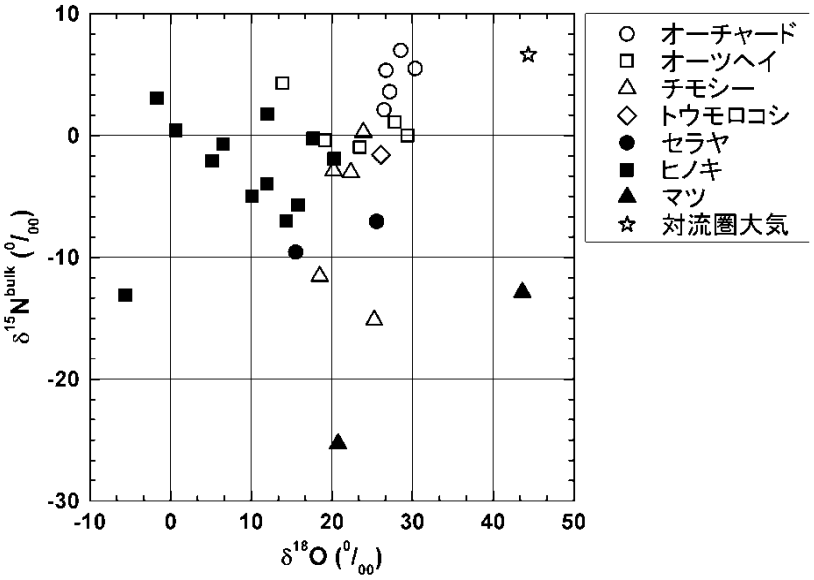


図(1)-15下水処理の各工程における溶存N_2Oおよび関連化合物の濃度およびアイソトポマー比。

d バイオマス燃焼過程

燃材の種類や試料量を変えて行ったすべての実験において、燃焼後のガス中のN_2O濃度は燃焼前の大気中と比べて高く、N_2Oの生成が確認された。N_2O生成量は燃焼効率（$=\Delta CO_2/(\Delta CO_2+\Delta CO)$、Δは大気中濃度からの増分を表す）とは明瞭な関係を示さなかったが、草本の場合において、燃材の窒素揮発量（=燃焼前後の質量差×窒素組成）と正の相関が認められ、燃材中の窒素の約0.3%がN_2Oに変換されていた。

N_2Oアイソトポマー比の範囲は、$\delta^{18}O$およびSP（分子内中央と端のNの同位体比の差）の値が特に低い点に特徴があり、バイオマス燃焼起源が他の発生源と識別可能であることが明らかになった。草本では$\delta^{15}N^{bulk}$（平均窒素同位体比）、$\delta^{18}O$、SPの変動幅が比較的小さいのに対して、木本では $\delta^{15}N^{bulk}$が30‰、 $\delta^{18}O$が50‰、SPが40‰の変動を示し、相関も認められた（$\delta^{15}N^{bulk}$と$\delta^{18}O$の例を図(1)-16に示す）。燃材の$\delta^{15}N$（0-10‰）および酸素の$\delta^{18}O$（23.5‰）や燃焼温度の実測値が低かったこと（<600℃）を考慮すると、草本燃焼ではN_2Oは主に燃料中のNを起源とする機構で生成し、木本燃焼では燃料中や空気中のNを起源とし、比較的低温で起こるいくつかの反応機



図(1)-16バイオマス燃焼で生成するN_2Oの$\delta^{15}N^{bulk}$と$\delta^{18}O$の関係。

構が複合的に起こってN_2Oが生成しているものと考えられた。

e 微生物過程の模擬実験

これまで研究例の少ないアンモニア酸化細菌（硝化菌）が生成するN_2Oについて、そのアイソトポマー比の酸素濃度依存性が明らかになった。すなわち、$\delta^{15}N^{bulk}$、$\delta^{18}O$およびSPは低酸素濃度では低い値を示したのに対し、高酸素濃度では高い値を示した。これまでの研究で、硝化菌に基質としてヒドロキシルアミンを与えた場合と亜硝酸を与えた場合で生成するN_2OのSP値が異なることが知られている[7)]。一般に、低酸素濃度では亜硝酸の還元が起きやすく、高酸素濃度ではヒドロキシルアミンの酸化が起きやすいと予想されることから、本研究の結果は、硝化菌がアンモニアからをN_2Oを生成する2つの経路の寄与率がアイソトポマー比により推定可能であることを直接的に示したものと考えられる。なお、SP値だけでなく$\delta^{15}N^{bulk}$、$\delta^{18}O$も変動を示した理由については反応経路の違いによるアイソトポマー分別効果や、基質の同位体比の違い（酸素の起源はO_2とH_2Oの2種類ある）など複数の要因が関係するため必ずしも明らかではない。

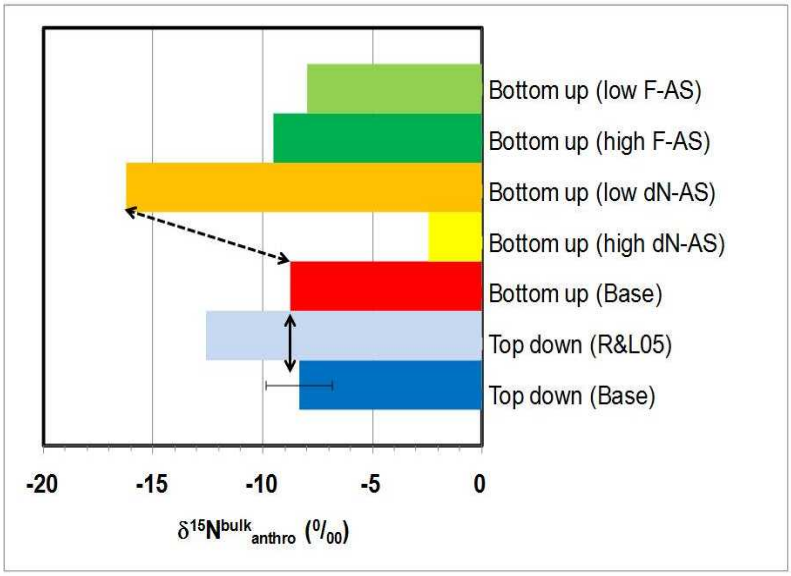
４） ボックスモデル、海洋生態系モデルによる解析

対流圏大気を一つのボックスとして扱い、発生源からのN_2O流入と消滅先である成層圏への流出と成層圏からの流入、および大気中濃度増加を考慮するとN_2O総量、およびアイソトポマーについて以下の収支式が成り立つ。

$$F_n + F_a = dM/dt + F_{TS} - F_{ST} = dM/dt + L \qquad \text{式(1)-1}$$

$$\delta_n F_n + \delta_a F_a = \delta_T dM/dt + M\, d\delta_T/dt + \delta_T F_{TS} - \delta_S F_{ST} \qquad \text{式(1)-2}$$

ここで F_n, F_a, F_{TS}, および F_{ST} はそれぞれ天然起源、人為起源、対流圏から成層圏、成層圏から対流圏へのN_2Oフラックスを表し、δ_n, δ_a, δ_T, およびδ_S は対応するアイソトポマー比を表す。また、M と L はそれぞれ対流圏のN_2O存在量と成層圏の消滅速度を表す。dM/dt （N_2O総量の増



図(1)-17 人為起源N_2Oの$\delta^{15}N^{bulk}$のトップダウン推定値（ボックスモデル）とボトムアップ推定値の比較。

加率）とLに文献値[8]を代入し、F_{TS}には対流圏から成層圏への大気の輸送量の文献値と対流圏濃度(C_T)から推定した値を代入すると、式(1)-1から$F_n + F_a$とF_{ST}が得られる。次にMをC_T(= 322 ppbv、2009年の年平均値を用いた)と大気の総質量および対流圏大気の比率（85%）から計算し、δ_T、$d\delta_T/dt$（アイソトポマー比の年変化率）およびδ_Sに本研究で得られた値を代入することにより、式(1)-2の右辺が計算できる。次に、(i)F_nとδ_nの値や成層圏でN_2Oが分解される際のアイソトポマー分別係数は産業革命以前から現代に至るまで一定、(ii)LはC_Tに比例すると仮定し、フィルン（極域の万年雪）中の過去の大気の分析から推定された濃度、アイソトポマー比を利用すると、式(1)-1および式(1)-2で$dM/dt = d\delta_T/dt = F_a = 0$とすることにより産業革命以前の物質収支が得られ、でF_nとδ_nが得られる。これらを式(1)-1および式(1)-2に代入すると最終的にδ_a(top-down)とF_aが得られる。

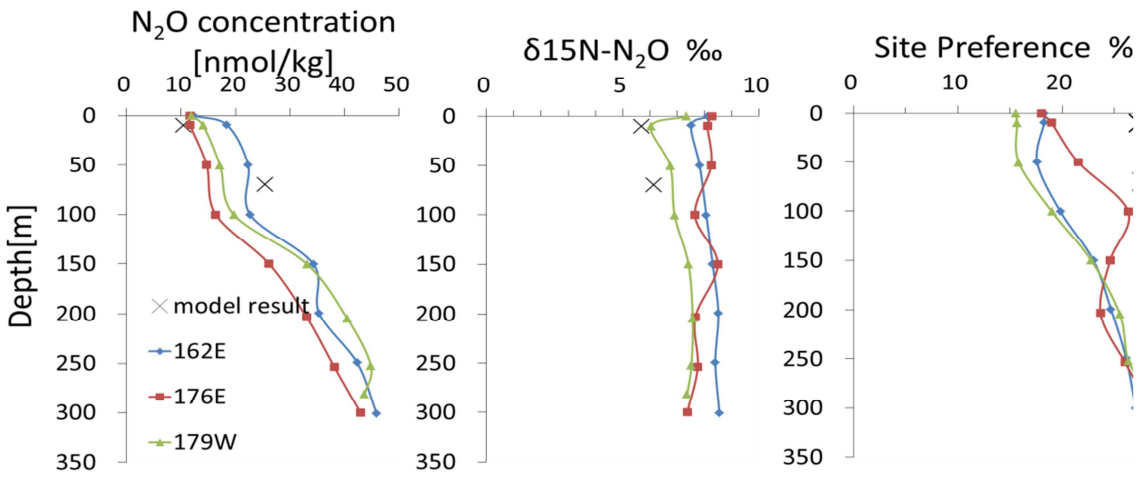
一方、本研究およびすでに報告されている他の研究で得られた各発生源の観測値を積み上げることによりδ_aを推定することができる。ここでは人為発生源を農業土壌（AS)、河川・河口・沿岸域(RE)、家畜排せつ物処理(MP)、化石燃料燃焼および工業(FI)、バイオマス燃焼(BB)および下水(HW)の6種類に分類し、それぞれの相対寄与(F_i/F_a, i = AS, RE, etc.)を文献値[8]から推定した。そして次式によりδ_aのボトムアップ推定値を得た。

$$\delta_a(\text{bottom-up}) = \Sigma\{\delta_i \ (F_i/F_a)\}$$

図(1)-17に$\delta^{15}N^{bulk}$についての比較結果を示す。まず本研究で得られた大気中経年変化を用いて計算されたTop down（Base)と、最も適切と考えられる発生源フラックスおよびそれぞれの同位体比を用いて計算されたBottom up（Base)は、比較的よい一致を示した。このことから、各発生源からのN_2O放出の相対的寄与の見積もりが適切であることが確認できる。ただし、$\delta^{15}N^{bulk}$の年変化率として南極における1990-2002年の観測から見積もられた値[4]を用いると（図(1)-17の

Top down（R&L05)）、トップダウン推定値はボトムアップ推定値よりも有意に低い値となってしまう。これは、発生源の$\delta^{15}N^{bulk}$値が以前は低かったと考えると説明が可能である。たとえば、農業土壌の$\delta^{15}N^{bulk}$値を約7‰低く設定したシナリオで全発生源のボトムアップ推定を行うと、低い値が得られた（図(1)-17のBottom up（low dN-AS））。最近農業土壌の$\delta^{15}N^{bulk}$値が増加した可能性としては、化学肥料と有機肥料（堆肥）の使用割合の変化が考えられる。後者の$\delta^{15}N^{bulk}$値は前者のそれより高いことが知られているが、統計に基づいた推定によると、後者の比率が1990年以降増加している。

本研究で新たに構築した海洋N_2Oアイソトポマーモデルは、西部北太平洋の47° N, 162° E、47° N, 176° E、47° N, 181° Eにおける観測結果を用いて評価した。当海域は溶存酸素濃度が高い海域であるため、今回は水中における脱窒は起こっていないと仮定し、硝化反応によるN_2O生成のみを考慮した。図(1)-18にモデルと観測の比較結果を示した。モデルで予報されたN_2Oは濃度、$\delta^{15}N^{bulk}$値ともに観測を概ね再現できたが、SP(Site Preference)値は観測よりも約10‰高い値を示した。このことから、北西部北太平洋では、SP値約33‰を示す硝化反応だけでなく、SP値約0‰を示す亜硝酸還元反応がおきている可能性が示唆された。また一方で、モデルで予報されたNO_3の$\delta^{15}N$値は、観測値とよく一致したことから、当海域では亜硝酸還元反応として硝酸を基質とする脱窒反応ではなく、硝化脱窒がおこっている可能性が示唆された。



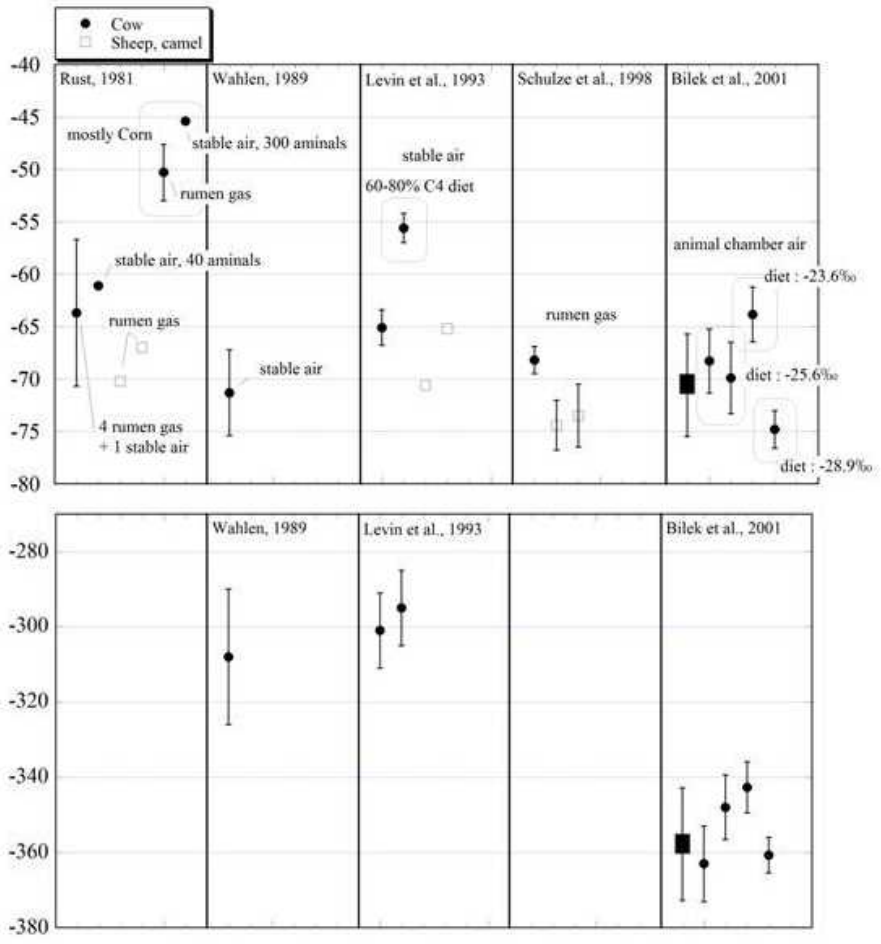
図(1)-18　N_2O濃度とそのアイソトポマー比のモデルと観測の比較。

（２）CH_4

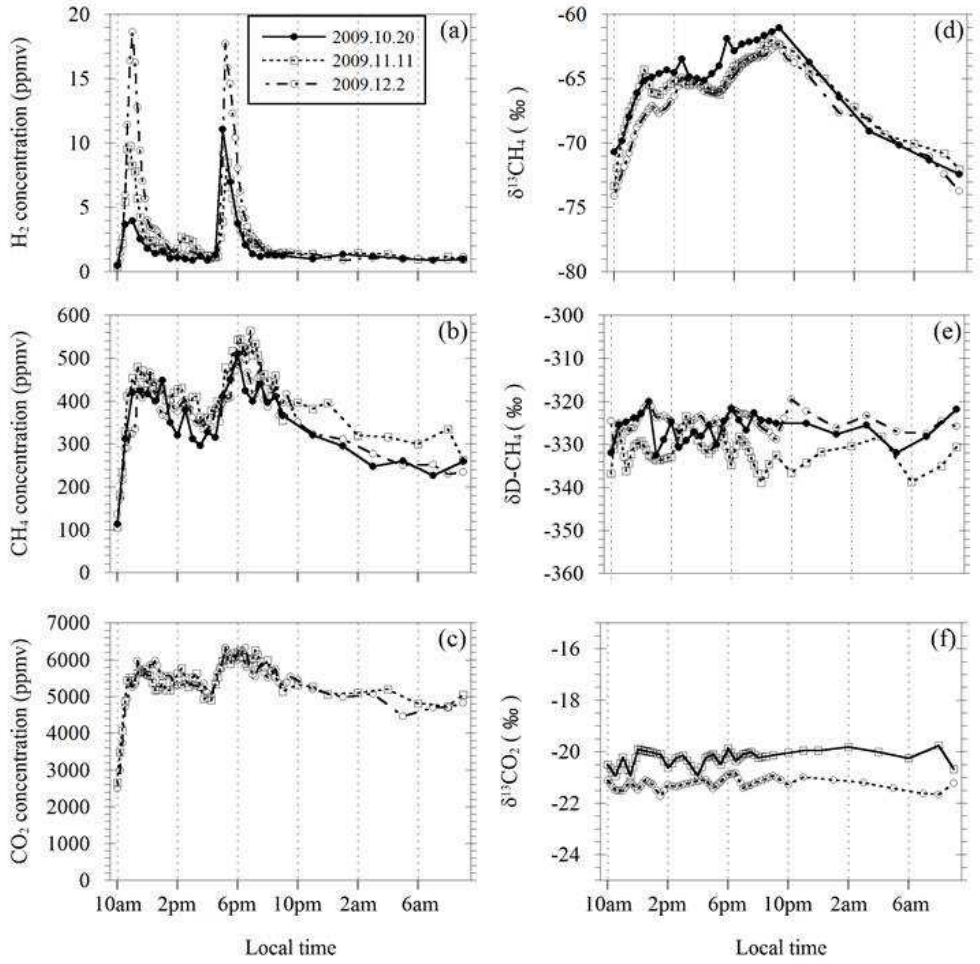
１）反芻起源$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$のキャラクタリゼーション

Stevens and Rust[9]の先駆的な研究以来、同位体マスバランス計算が全球CH_4収支制約のための有効な方法として利用されてきた。様々な数値モデル計算にも$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$が利用され、CH_4発生源の分布やその強度の見積もりが与えられてきた。しかしながら、これらの研究において利用される各発生源の全球平均$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$（発生源シグナルの代表値）は、大きな幅を伴う場合が多い。この幅は、各発生源に対して$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$を制御する要因が様々に存在するために、たとえ同じ発生源であっても$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の取りうる範囲が大きくなるという事実に起因している。したがって、適切な代表値を得るためには各発生源に対して制御要因とあわせた系統的な$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の計測が必要である。

反芻動物は、増え続ける対流圏大気CH_4の主要な人為発生源であると考えられており、その放出



図(1)-19　これまでに観測報告された反芻動物起源の$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$。データは、Rust(1981)、Wahlen(1989)、Levin et al.（1993)、Schmidt et al.（1998)、 Bilek et al.(2001)から引用。●は牛、□は牛以外（羊、ヤギ、ラクダ）のデータ。

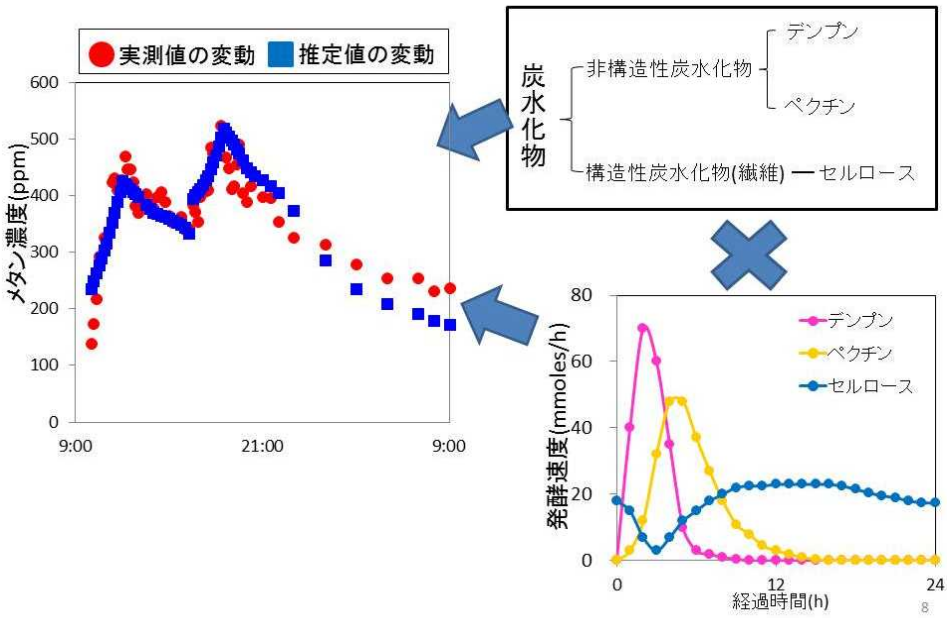


図(1)-20　チャンバー実験で得られたCH_4濃度、H_2濃度、CO_2濃度、$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の日変動。

量は全球CH_4放出全量の約15%を占める約80Tg/年と見積もられている[8)]。この放出は反芻動物ルーメン（主に第一胃）内で食餌分解に伴い生成する水素（H_2）を利用するCH_4生成菌の活性（H_2/CO_2メタン生成）に起因する。これまで報告された反芻動物起源の$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$を図(1)-19に示す。$\delta^{13}CH_4$に関して、その代表値は例えば－60.5‰と割り当てられているが[10)]、報告値は－45‰から－80‰の範囲にあり（単純な算術平均は－68±7‰）、大きな変動幅を示す。これらの変動は概ね食餌の$\delta^{13}C$に依存すると考えられている。しかし、同じ餌を与えた場合でもBilekら[11)]が見出したように、CH_4放出量と$\delta^{13}CH_4$は食餌を与えてからの経過時間に依存した大きな日変動があり、代表値を決める際にこれらも考慮する必要がある。一方で$\delta D\text{-}CH_4$は、計測例が限られており、－300‰程度[12)13)]、－360‰程度[11)]、－400‰程度[14)]に3分している。これらの違いの理由については不明で

ある。また、$\delta^{13}CH_4$のような大きな日変動は見出されていない[11]。ここでは、乳牛の動物チャンバー実験で得られた大気試料中のCH_4濃度、$\delta^{13}CH_4$、$\delta D\text{-}CH_4$およびH_2濃度の計測を高時間分解能（特に食餌後は10分間隔）で行った。始めにBilekら[11]が観測したCH_4濃度、$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の日変動が普遍的なものかどうかを確かめた。次に、その日変動の要因を考察した。特に、食餌分解に伴うルーメン内でのH_2濃度の変化の$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$に与える影響を検証した。さらに、日変動とその要因を踏まえて反芻動物起源$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の代表値の推定を試みた。また、メタン関連物質であるH_2の反芻動物起源排出量を見積もった。

図(1)-20に3回のチャンバー実験で得られたCH_4濃度、H_2濃度、CO_2濃度、$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の日変動を示す。CH_4濃度については、10:00および16:30における給餌のおよそ2時間後に濃度極大が見られた。濃度基底値はおよそ250ppm程度であり、最大値は500ppm程度であった。また極大値は16:30の給餌後の方が10:00の給餌後より約50ppm程度高かった。CH_4放出量を計算すると、3回の実験でそれぞれ、1日当たり135L、157Ｌ、141Ｌであった。CO_2濃度については、10:00および16:30における給餌のおよそ1時間後に濃度極大が見られた。濃度基底値はおよそ4000～5000ppm程度であり、最大値は5600～6300ppm程度であった。また極大値は16:30の給餌後の方が10:00の給餌後より約300～500ppm程度高かった。CO_2放出量を計算すると、3回の実験でそれぞれ、1953L、2231Ｌ、2196Ｌであった。H_2濃度については、10:00および16:30における給餌の直後に濃度極大が見られた。濃度基底値はおよそ1.5ppm程度であり、最大値は20ppm程度であった。H_2放出量を計算すると、3回の実験でそれぞれ、0.7L、0.8Ｌ、1.1Ｌであった。$\delta^{13}CH_4$については、－61‰～－74‰の値を示し、1日に最大13‰の変動を示すことが観測された。極大値はCH_4濃度極大値のタイミングと異なることが分かった。それぞれ濃度変動を加味した加重平均値は、3回の実験に対して－65.7‰、－66.2‰、－67.0‰であった。$\delta D\text{-}CH_4$については、おおよそ－330‰の値を示し、日変動は観測されなかった。



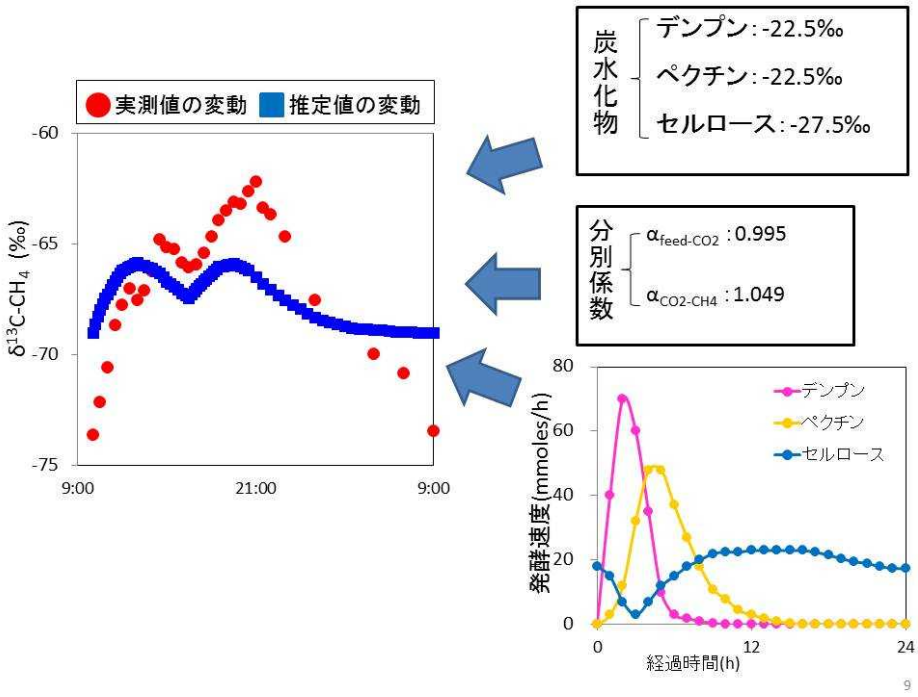
図(1)-21　牛の放出するCH_4濃度の日変動傾向と餌の有機成分の発酵速度と時間変動から予測されるCO_2濃度変化の傾向。

それぞれ濃度変動を加味した加重平均値は、3回の実験に対して－326‰、－332‰、－325‰であった。

3回の実験で得られた、CH_4濃度、CO_2濃度、$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の日変動は、それぞれがすべて同じ傾向を示し、また、Bilekら[11]が観測した傾向と概ね一致した。このことから、ここで示した日変動は、乳牛が放出するCH_4の日変動の普遍的なものだと考えられる。また本研究の結果は、Bilekら[11]の研究よりも時間分解能の高い観測であり、より詳細な日変動を得ることができた。

牛が放出するH_2は食餌後すぐに増加し30分後にピークを迎えた後急激に減少した。H_2の減少のタイミングにあわせ、CH_4放出量が増加し、数時間かけてゆっくりと減少することが観測された。このことから、食餌後すぐにルーメン内での有機物分解が進み、発生するH_2がすぐにCH_4に変換されることが確認できた。ルーメン内では、有機物の各成分（デンプン、ペクチン、セルロース）によって異なる発酵速度と時間変動を示すことが知られている。この発酵速度と給餌時間を重ね合わせた結果得られる発酵由来CO_2濃度変化の傾向は、CH_4濃度の変動傾向とほぼ一致することが分かった（図(1)-21）。すなわち、牛が放出するCH_4濃度の日変動は、餌の成分とそれぞれの発酵速度によって制御されていることが推測できた。

有機物の各成分（デンプン、ペクチン、セルロース）はそれぞれ特徴的な同位体比を持つことが知られている。そこでCH_4濃度変化を再現した結果にそれぞれ成分ごとの$\delta^{13}C$を加味し、さらにCO_2からCH_4へ変換する際の同位体分別を仮定した場合、$\delta^{13}CH_4$の変動が再現できると考えた。しかしながら、推定値の変動は、変動幅においても極大値が現れるタイミングにおいてもうまく再現することができなかった（図(1)-22）。従って、$\delta^{13}CH_4$変動には、食餌の$\delta^{13}C$以外にさらに支配要因があると推測できる。近年、H_2/CO_2メタン菌培養実験を通してH_2濃度がCO_2とCH_4の間の同位体分



図(1)-22.　牛の放出するCH_4濃度の日変動傾向と餌の有機成分の発酵速度と時間変動から予測されるCO_2濃度変化の傾向。

別に影響を与える要因となることが確かめられている[15]。彼らの実験によると、H_2濃度がより高い場合、分別係数はより小さくなり、H_2濃度がより低い場合、分別係数はより大きくなるとしている。本実験で得られた$\delta^{13}CH_4$変動はH_2濃度が高い時にむしろ分別係数が大きくなり、H_2濃度が低い時に分別係数が小さくなる傾向にあった。このことから、H_2濃度変動では説明ができず、H_2濃度以外に$\delta^{13}CH_4$変動を支配する要因が存在すると考えられる。

一方、H_2濃度変化は$\delta D\text{-}CH_4$にも影響を与えることが、H_2/CO_2メタン菌培養実験を通して確かめられている。しかしながら、食餌直後の急激なH_2濃度増加にもかかわらず、観測された$\delta D\text{-}CH_4$はほぼ一定の値を示した。このことからルーメン内のH_2濃度変化は、$\delta D\text{-}CH_4$の変動要因とはならないことが示唆された。

$\delta^{13}CH_4$およびCH_4濃度の日変動を考慮した加重平均値と与えた食餌の$\delta^{13}C$の差を分別係数で表すと1.044～1.046となった。先行研究2例についても同様の計算をすると1.043～1.047となった。これらを平均すると1.045±0.002となる。これまで用いられてきた反芻動物起源$\delta^{13}CH_4$の全球平均値は、－68±7‰であり、7‰もの幅を持った値であったが、餌の$\delta^{13}C$を考慮して$\delta^{13}CH_4$を推定すると、±2‰の幅で全球平均値が求められることが本研究で明らかにできた。しかしながら、日変動要因に関しては、まだ支配要因が明らかにできておらず、今後さらなる検討が必要である。一方、$\delta D\text{-}CH_4$については、加重平均値は－330‰となり、先行研究で観測されてきた－300‰程度[12)13)]と－360‰程度[11)]のちょうど中間の値をとった。$\delta D\text{-}CH_4$の全球平均値をより正確に決めるには今後もさらなる研究が必要である。

牛が年間に放出するH_2量を推定したところ、水素の全球年間放出量（約80Tg）の1%以下であり、反芻動物が大気H_2収支にほとんど影響を与えていないことがわかった。

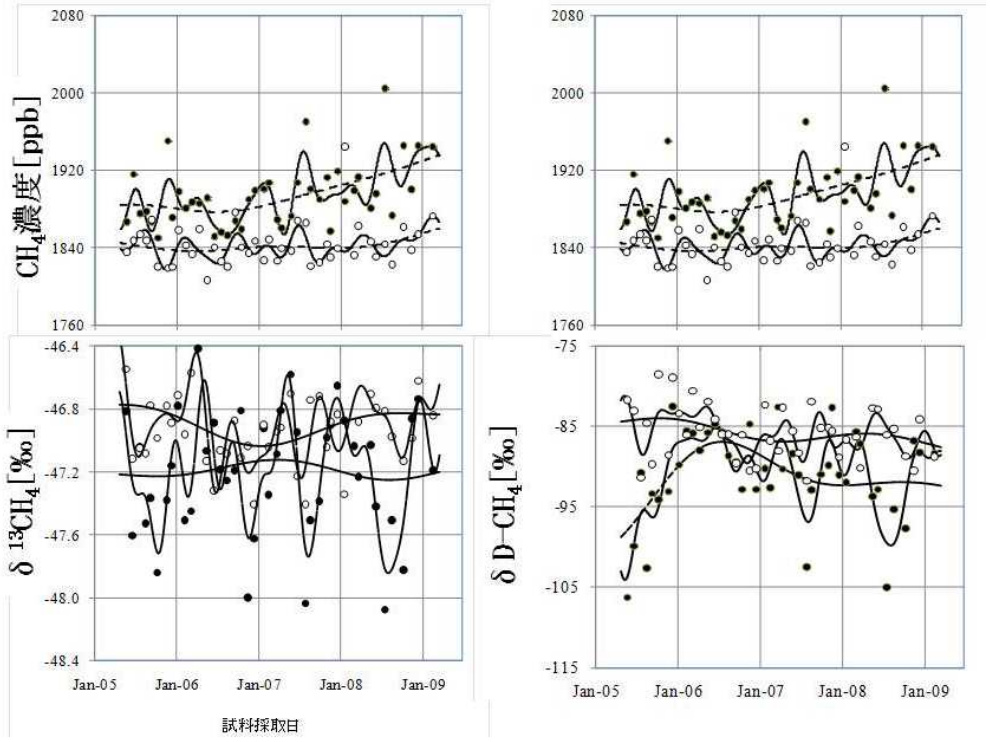
２）大気$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$情報の空白域での観測

a シベリア・ノボシビルスク上空大気

シベリア域からのメタン排出量は全球に対して11.5%という大きな割合を占めており、シベリア域は、重要なメタン排出源であるといえる。また、シベリア域からのメタン排出量の生成源ごとの割合としては、化石燃料由来は29.2%、湿地由来は59.0%という大きな割合を占めており、両発生源が重要だと考えられている。

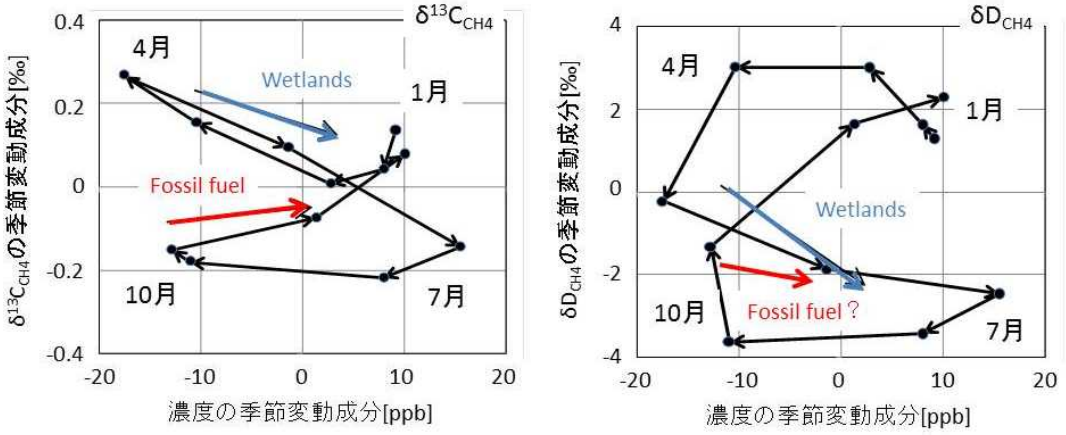
図(1)-23にシベリア・ノボシビルスク上空で採取された大気試料の$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$およびCH_4濃度観測結果を示す。高度500mでは高度7000mに比べ、濃度は高いが、$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$は低い値を示している。このことは、より地上に近い高度においては、地表面からのCH_4フラックスの影響をより強く受けることを反映したものだと考えられる。試料採取を行ったノボシビルスクが湿地帯であり、湿地から排出されるCH_4の$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$を考慮すると（$\delta^{13}CH_4$＝-66.5‰、および$\delta D\text{-}CH_4$＝-360‰）、特に湿地からの影響が大きいと推測される。

ここで、地上にある生成源（特に湿地）の影響を受けている高度500mにおける大気中CH_4に対してより詳細に季節ごとの生成源からの寄与の推定を行った。図(1)-24は、横軸に濃度の季節変化成分をとり、縦軸に$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の季節変化成分をとったものである。図から5、6、7月において、$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$は湿地起源のCH_4の影響を相対的に強く受けていることが示唆された。一方10、11、12月は化石燃料起源のCH_4の影響を相対的に強く受けていることが示唆された。この結果は、サブテーマ（２）のモデル結果とも調和的である。



図(1)-23　シベリア・ノボシビルスク上空で採取された大気試料中のCH_4濃度（上）、$\delta^{13}CH_4$（下左）および$\delta D\text{-}CH_4$（下右）の観測結果。図中●は高度500m、○は高度7000mで採取された試料を示す。図中の線はカーブフィッティングで得られた経年変化成分を示す。

全球のCH_4濃度は2006年頃から増加する傾向があると報告されている。ノボシビルスク上空においても、サブテーマ（２）による高精度観測によって、2006年以降は全ての高度において明らかに濃度増加していること示されている。上空7000mでの$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$について各測定点に対するフィッティングカーブから季節変動成分を除いたトレンド成分を見てみると、$\delta^{13}CH_4$については、2006年1月の－46.8‰から2007年1月の－47‰にいったん減少した後、2008年、2009年に－46.8‰まで増加する傾向が見られた。しかしその変化幅はわずかに0.2‰程度であり、各計測点のばらつきや測定精度（±0.2‰程度）を考慮すると、これが優位な変化とすることは難しい。$\delta D\text{-}CH_4$については、2006年1月の－85‰から2007年1月－87‰に減少し、その後は－87‰で推移する傾向が見られた。この変化幅（2‰）についても、$\delta^{13}CH_4$同様、優位な変化とすることは難しい。$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の経年変化傾向を見るには、より時間分解能の高い試料採取および分析が必要だと考えられる。



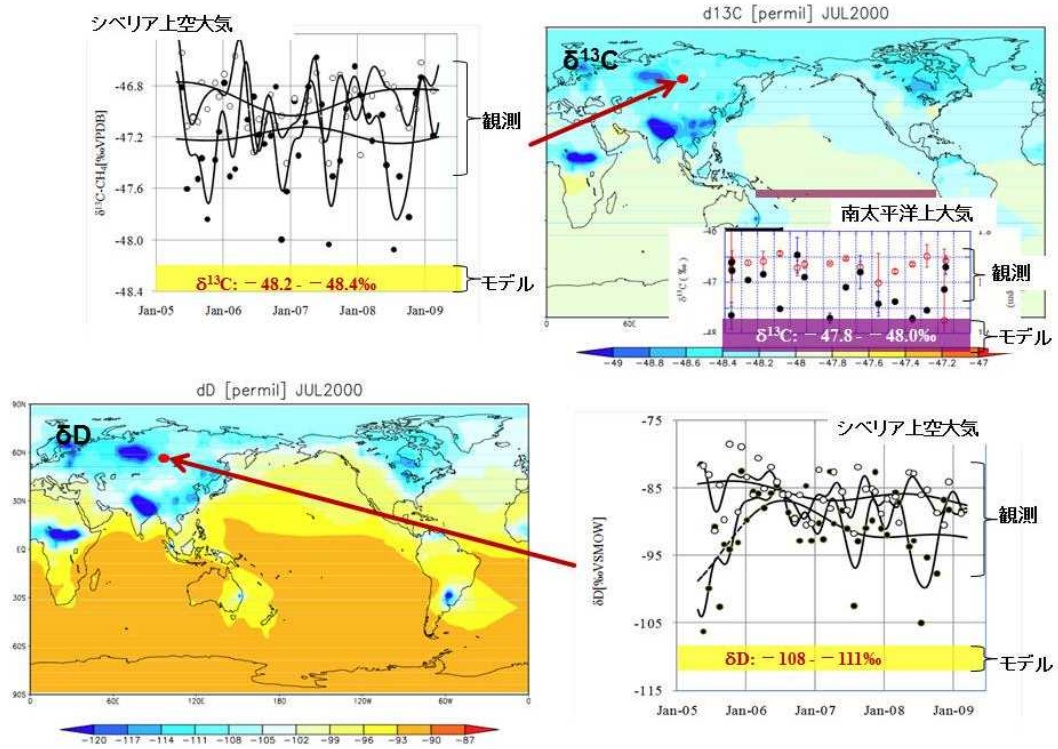
図(1)-24　シベリア・ノボシビルスク上空で採取された大気試料の$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$およびCH_4濃度観測結果。

サブテーマ（２）で行ったモデル計算と本サブテーマで得られたシベリア・ノボシビルスクでの観測を比較した（図(1)-25）。$\delta^{13}CH_4$については、－46.8‰～－47.4‰の範囲に観測結果が得られたが、モデル結果は－48.2‰～－48.4‰の範囲を示しており、両者に不一致が見られた。$\delta D\text{-}CH_4$においても、$\delta^{13}CH_4$同様に不一致が見られ、－85‰～－95‰の観測結果に対し、モデル結果が－108‰～－111‰を示している。これはモデル計算において湿地からの放出シナリオをより過大評価した結果を反映したものと考えられる。このように$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$観測がモデル計算の制約として十分に機能しうることを例証できた。

b 亜熱帯南太平洋上大気および表層海水

洋上における$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$観測も非常に限られている。ここでは南太平洋洋上の大気中CH_4濃度および$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の観測を行った。濃度および$\delta^{13}CH_4$はそれぞれ1.68ppmと－46.7±0.5‰でほぼ一定であることが分かった。これはこの海域における先行研究例[16]と一致する。サブテーマ（２）で行ったモデル計算と比較したところ（図(1)-25）、モデル結果は－47.8～－48.0‰の範囲を示しており、観測との間に1‰程度の不一致が見られた。本比較も、上記シベリア大気での結果と同様、アイソトポマー観測がモデルの制約として十分に機能しうることを例証している。

表層の溶存CH_4および$\delta^{13}CH_4$の計測も併せて行ったので、大気CH_4と海洋表層CH_4の関係性についても議論した。大気へのCH_4フラックスを求めたところ、0から4.2μmol/m^2/日の範囲と見積もることができ、南太平洋が概ねCH_4発生源となっていることが分かった。これは観測した地点において溶存CH_4濃度が過飽和であることから導かれたことである。従って、南太平洋海洋表層でCH_4が過飽和になるメカニズムを解明することが重要であると考えられる。大気$\delta^{13}CH_4$が比較的一定であるのに対して、溶存CH_4アイソトポマー値は－45.5‰から－47.5‰の間で比較的大きく変動していた。この変動は現場でのCH_4生成と関連付けることができ、溶存CH_4濃度と$\delta^{13}CH_4$の関係から、現場で生成されたCH_4の$\delta^{13}CH_4$を見積もることが出来た。それらの値から、現場での生成は沈降粒子中で出来た可能性と、さらに海域によっては動物プランクトンに由来するものがある可能性が得られた。



図(1)-25　大気試料の$\delta^{13}CH_4$およびδD-CH_4観測結果とモデル計算結果の比較。$\delta^{13}CH_4$のモデル結果（上右）のサンプリング地点（赤丸）に対応する値は-48.2から-48.4‰である。δD-CH_4のモデル結果（下左）のサンプリング地点（赤丸）に対応する値は-108から-111‰である。

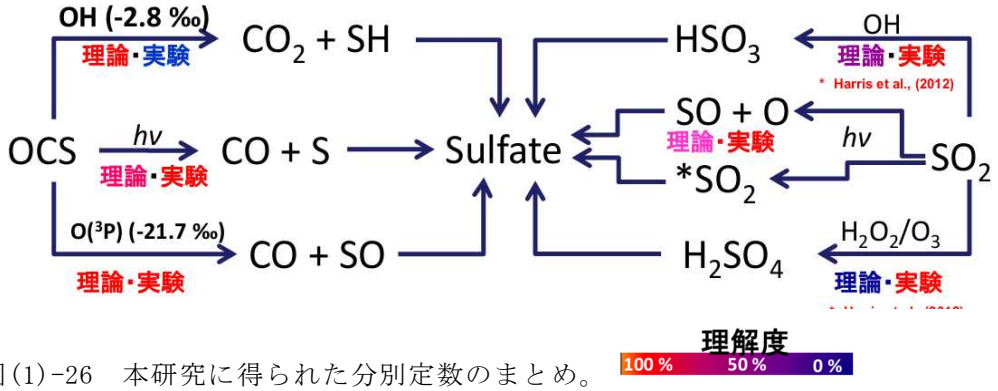
３）大気CH_4関連物質のアイソトポマー値計測法の確立

大気中揮発性有機化合物（VOC）、H_2、COなどは、大気中のOHラジカルと反応し、OHラジカルを消費するため、CH_4が反応するOHラジカルの量を減らすことで、CH_4の大気中寿命を間接的に調節している。従って、メタンの収支を考えるうえで非常に重要な物質であることが分かってきている。また酢酸や*n*－アルカンなどはCH_4生成の基質であり、アイソトポマー値を用いて収支解析を行う際に、これら基質の情報が非常に有用となる。そこで本研究では、これらメタン関連物質の循環過程を理解するためにこれらのアイソトポマー計測を利用できると考え、まずは計測法の確立を行った。結果、メタノール、アセトアルデヒド、エタノール、酢酸、*n*－アルカンのアイソトポマー計測法の確立することができた。

（３）硫黄化学種

１）同位体分別係数の理論的・実験的決定

本研究によって得られた同位体分別係数のまとめは、図(1)-26において示されている。この図では大気中におけるOCSおよびSO_2の酸化反応による同位体分別定数を表し、現在の理解度や得られたデータの信頼度も表している。以下、各々の酸化仮定における結果の微細をまとめる。



図(1)-26　本研究に得られた分別定数のまとめ。

a 理論的な計算による硫化カルボニルの紫外線吸収断面積における同位体分別、成層圏への適用

高精度第一原理計算によるOCSのエネルギー局面および遷移双極子モーメントを求めて波束計算による、この分子の紫外線吸収断面積を求めた。測定されたOCS同位体分子種($OC^{32}S$, $OC^{33}S$, $OC^{34}S$, $O^{13}CS$)の吸収断面積スペクトルは、全体的な構造はGaussian型であり、高い吸収を持つ部分では弱い振動構造が見られた。吸収断面積スペクトルの全体的な構造は重い同位体分子種ほど高波長側へ、弱い振動構造は低波長側へシフトしていた。得られたOCS同位体分子種の吸収断面積から波長依存同位体分別を計算し、さらに太陽フラックスを用い成層圏におけるOCSの光解離時の同位体分別係数を算出した。得られた分別は非常に小さく、OCSがSSAの起源である可能性が従来の知見よりも高くなった。

b 測定によるOCS同位体分子種の紫外線吸収断面積の決定

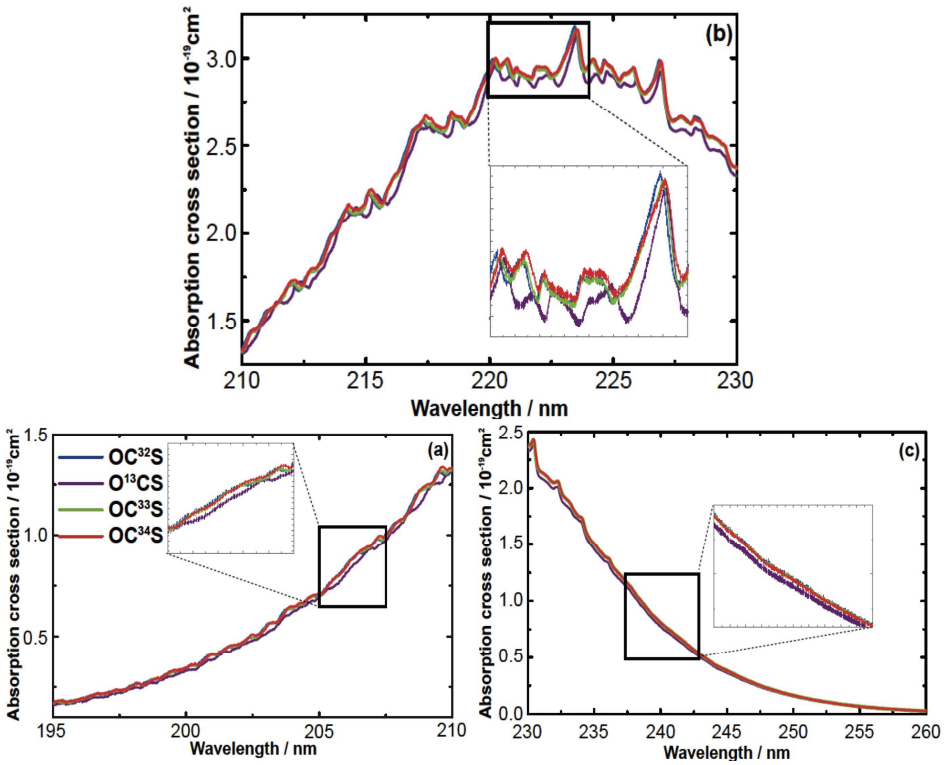
本測定の目的は理論的な計算による得られたOCSの紫外線スペクトルを比較と補正定数を得られるために行われた。この実験では同位体置換されたOCS($OC^{32}S$、$OC^{33}S$、$OC^{34}S$、$O^{13}CS$)それぞれの紫外線吸収断面積を決定した。これらのサンプルを同位体濃縮した元素硫黄から生成したため純度の高いサンプルを測定し信頼のできるデータ得られたと言える。図(1)-27では同位体効果による紫外線スペクトルの変化をはっきりみえている。このデータを用いて各同位体種の光解離反応速度定数を求めて、大気モデルへ提供したデータを表(1)-1に表している。

表(1)-1　$OC^{32/34}S$、紫外線吸収スペクトルによる計算した同位体分別定数$^{34}\varepsilon$。

波長範囲 (nm)	195-200	200-217	217-229	229-250
分別定数 (‰)	-2.01	0.55	1.58	-2.83

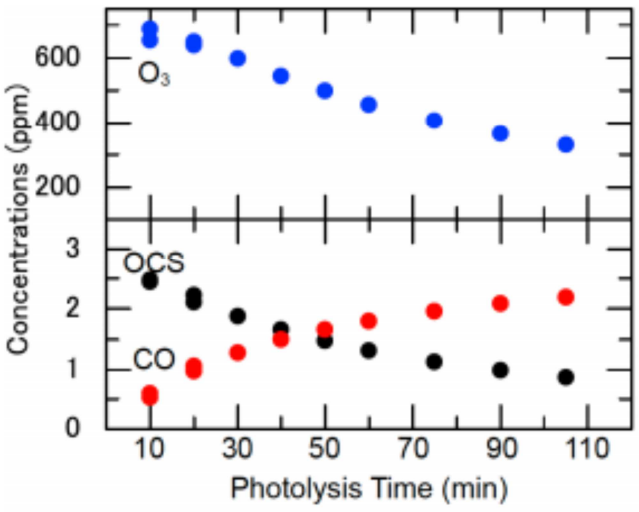
c 硫化カルボニルと酸素ラジカル($O(^3P)$)の反応時の同位体分別係数の決定

この章では、コペンハーゲン大学が有する大気光化学リアクターを用い、OCS同位体分子種と$O(^3P)$の反応実験に関して報告する。この反応はOCSの大気消失反応として３番目に重要とされており、成層圏では約20%の寄与を持つ。OCSの同位体分子種を実験室でCO+S反応により生成し、ガスクロマトグラフで精製し、実験に用いた。同位体分子種($OC^{33}S$, $OC^{34}S$, $O^{13}CS$)と$OC^{32}S$を同時に実験に用い(約1 ppmずつ)、経時的FTIRを用いて赤外領域のスペクトルを測定した。測定されたスペク

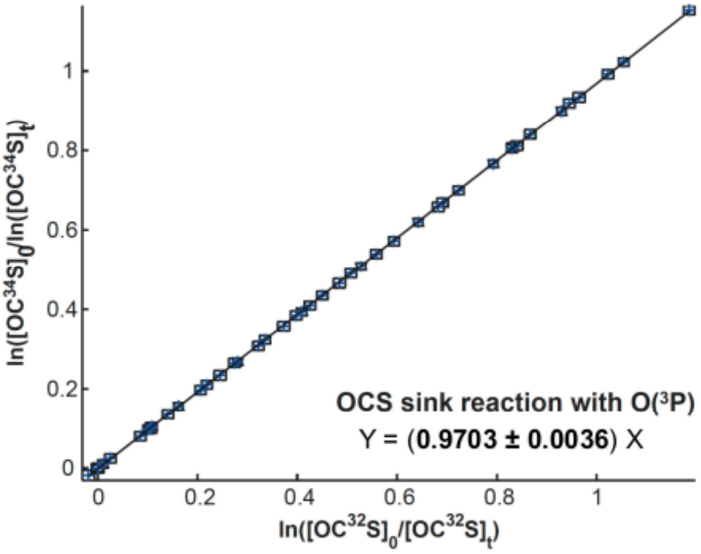


図(1)-27　測定された紫外線スペクトルとその同位体効果。

トルをMALT5プログラムを用いてフィッティングし、OCS同位体分子種ごとの相対反応速度を算出し、その比から同位体分別係数を求めた。分析における各同位体分子濃度のエラーは0.6－0.8%であった。暗反応や光解離だけではOCSの消費は見られなかった。O_3の光解離と相関して$O(^3P)$の生成がみられ（図(1)-28）、これはOCSと$O(^3P)$の反応が順調に進んでいたことを示す。7回繰り返し実験の結果をプロットし、その傾きは0.9703±0.0036（2σ）であった（図(1)-29）。しかしながら、スペクトル解析の際に生じた系統的なズレを考慮する必要がある。そこで希釈実験によって、O_3とOCS同位体分子種のスペクトルの重なりによる系統的なバイアスが0.9918±0.0014であるとわかった。統計誤差を考慮したときのOCSと$O(^3P)$の反応の同位体分別定数 $^{34}\alpha$ は 0.9783±0.0062 （$^{34}\varepsilon$ ＝ （－21.7±6.2）‰）とわかった。まとめると、$OC^{32}S$は$OC^{34}S$などの重い同位体分子種に比べて速く反応し、求められたOCSの$O(^3P)$における分解時の同位体分別は、光解離反応に比べると大きな値となった。この結果は同位体分子種ごとの遷移状態理論を用いて計算した理論



図(1)-28　リアクター内の反応物及び生成物の時間変化。



図(1)-29　O(³P)によるOCS消滅反応の比反応速度。

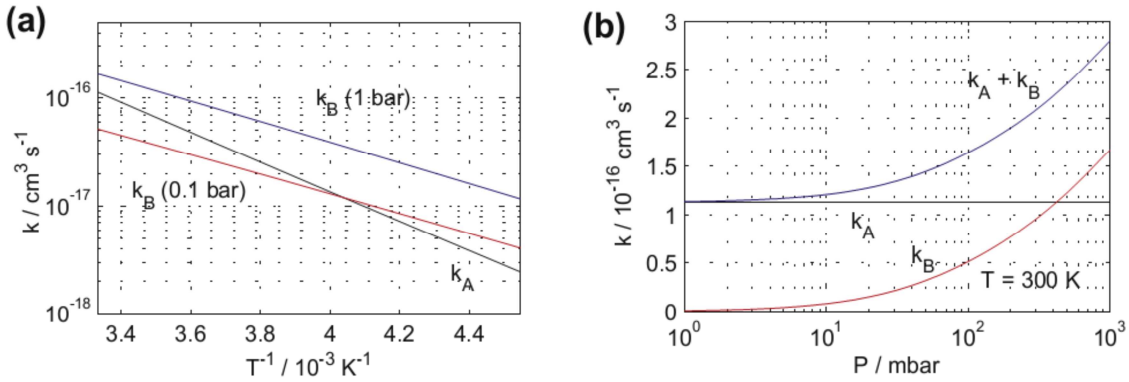
計算による予測と調和的であった。

d 理論的な計算による硫化カルボニルとOHラジカル反応おける同位体分別

この反応はOCSの大気消失反応としてもっとも重要とされており、成層圏下部では50%の寄与をすると知られている。この反応は実験的に測定が困難な反応系であるため、量子化学計算に基づく反応理論計算を行った。この計算によって反応機構、反応物、中間体および生成物の電子エネルギー、零点エネルギー(ZPE)に、並進、回転、振動の寄与を考慮することにより求めた。OHラジカルを含む反応系の速度定数を算出するには高精度の計算レベルが必要であるため、ポテンシャルエネルギー曲面（PES）はCCSD/aug-cc-pVTZによって行い、反応に寄与する遷移状態とZPEはCCSD（T）/aug-cc-pVTZとCCSD（T）/aug-cc-pVQZのレベルで求めた（表(1)-2）。

表(1)-2　振動計算（cm^{-1}）と回転定数（cm^{-1}）ブラケット内の値は実験値

	ν_1	ν_2	ν_3	B
$O^{12}C^{32}S$	538.7 (520.2)	876.0 (866.4)	2131.3 (2062.2)	0.202 (0.203)
$O^{12}C^{34}S$	537.9 (519.4)	864.1 (854.7)	2130.7 (2061.4)	0.197 (0.198)
$O^{13}C^{32}S$	522.7 (504.8)	871.0 (862.1)	2076.3 (2009.2)	0.202 (0.202)



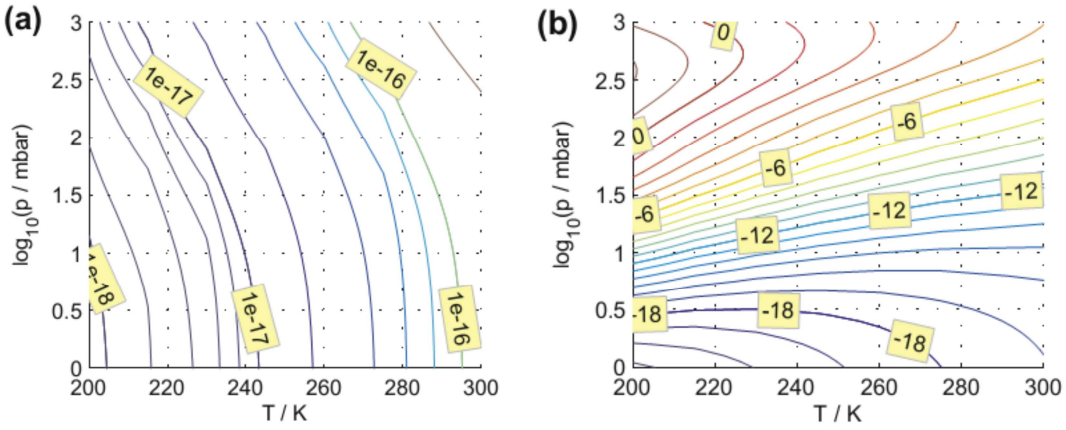
図(1)-30　OHラジカルによるOCS消滅反応の反応速度定数と温度（a）と圧力の関係（b）。

この結果に基づいてRRKM理論を適用したコードを用い（Strarate）反応速度を求めた。RRKMを用いることによって温度および圧力の効果を導入し大気に適切なデータを算出した。得られた反応速度定数の温度と圧力の依存性は図(1)-30で表している。この結果から、反応定数に寄与するメカニズムは二つあると判った、また圧力によってこれらのメカニズムの寄与率は変化することも明らかになった。

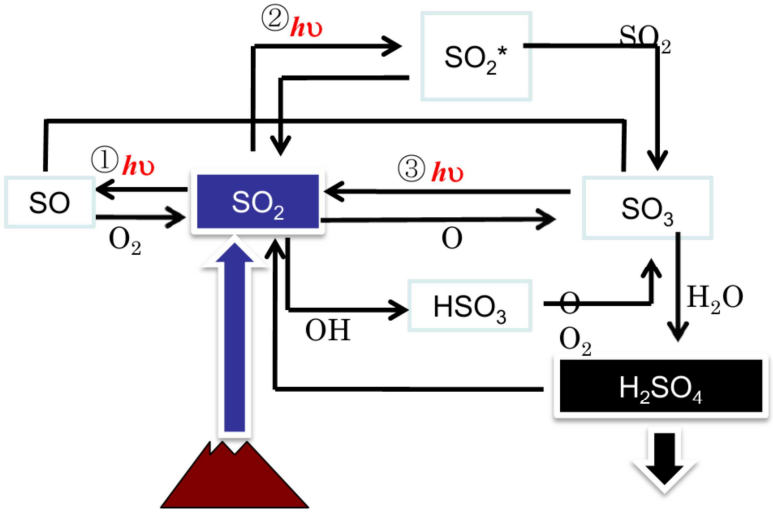
これらの結果から、OH+OCS反応おける温度 - 圧力依存の同位体分別定数（$^{34}\varepsilon$）（図(1)-31）を求め、大気モデルへ提供した。

e 測定によるSO_2同位体分子種の紫外線吸収断面積の決定

本研究では、対流圏に最も多く存在する硫黄化合物である硫化カルボニルOCSがSSAにどの程度関与しているかを安定同位体によって考えることを目的としている。しかし大規模火山噴火のシナリオの由来を定量化する必要もある。このため火山から発生するプリューム中で行われているSO_2*（遷移状態）ケミストリは普段の大気SO_2酸化仮定と違って特定な同位体効果をもつ。SO_2*はSO_2の紫外線吸収スペクトル（250-320nm）によって生成される（図(1)-32）。同位体効果を調べるには同位体濃縮されたサンプルを測定する必要がある。本測定では同位体濃縮をされたガスの紫外線吸収スペクトルを取ることによって、対象分子の光解離反応で受ける同位体分別を求めること



図(1)-31　OHラジカルによるOCS消滅反応の同位体分別定数の温度（a）と圧力の関係（b）。



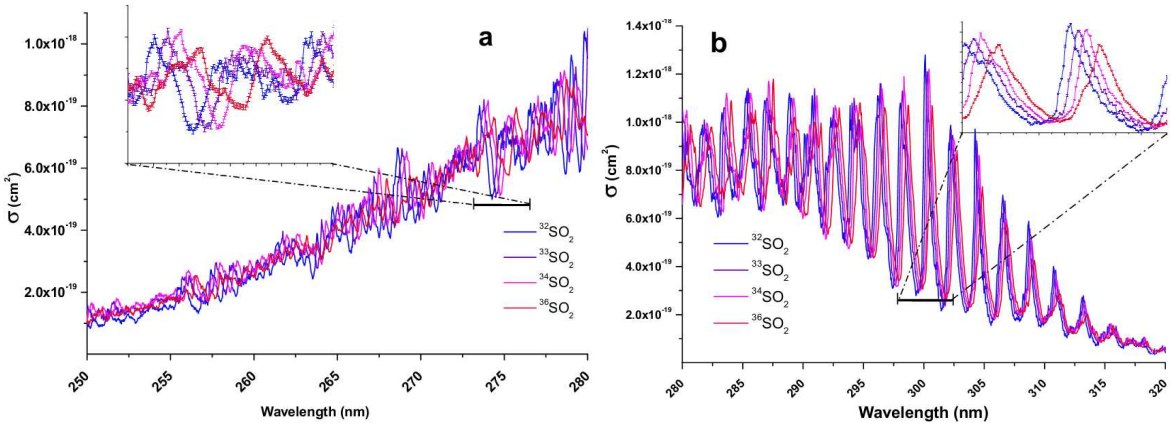
図(1)-32　大規模火山噴火によるSO_2酸化過程。

ができる。

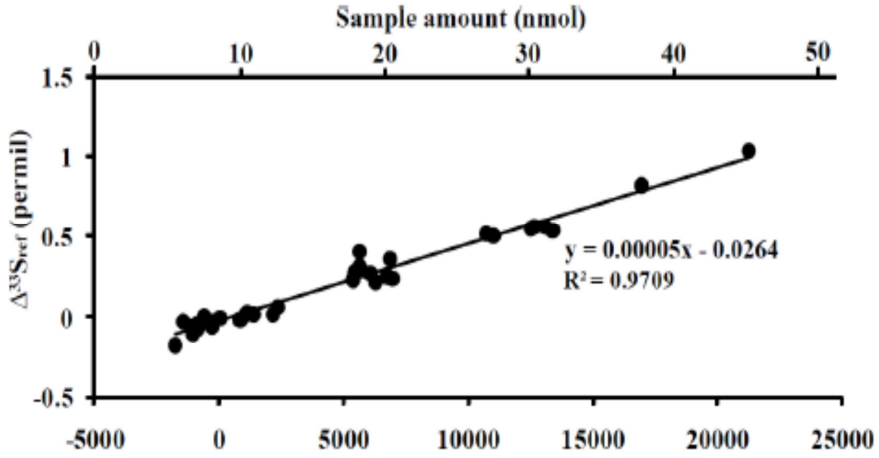
この測定によって大気に適用できるような大会信頼性をもつデータを得られるために対象サンプル（$^{32/33/34/36}SO_2$ガス）は同位体濃縮した硫黄元素から生成した。同位体ごとに同じ生成方法および同じ試薬（CuOの熱分解による*in-situ*O_2酸化反応）をも用いたことで酸素同位体の効果を無視できるので本測定では硫黄の同位体効果のみ見えると考えられる。これらの測定はコペンハーゲン大学で行った、測定によりSO_2の紫外線スペクトルで生じる同位体分別と吸収した光の波長との依存性非質量同位体効果と波長の関係をもとめた（図(1)-33）。

２）微量大気試料の多種硫黄同位体分析法の確立

OCSは大気中で最も豊富な硫黄化合物であり、対流圏における濃度は約500 pptvでほぼ一定である。対流圏ではこの化合物は比較的不活性で、見積もりに幅はあるものの最も寿命の長い気体状硫黄化合物であり(約2-6年)、そのほとんどが成層圏へ運ばれる。成層圏内では高度とともにCOSは減少し、対流圏界面における500 pptvから高度30 kmでは10pptv以下まで減少する。成層圏に運



図(1)-33　$^{32/33/34/36}SO_2$の紫外線吸収スペクトル。



図(1)-34.　サンプル量とΔ^{33}Sの相関

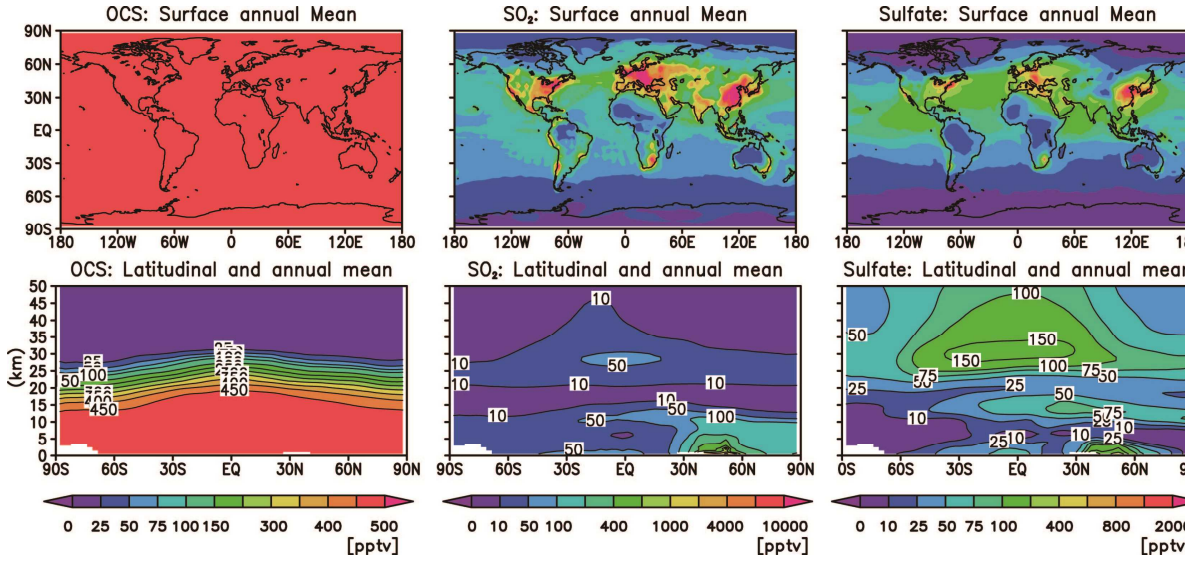
ばれたCOSは光分解やOHラジカルあるいはO(^{3}P)による酸化を受け成層圏硫酸エアロゾルを形成する。大気硫黄循環モデルの初期値として大気OCSの硫黄同位体比を解明する必要がある。このため本研究では大気試料からOCSを低温濃縮後、GCで分離・精製し、GC-IRMSへ導入し硫黄同位体比を測定した。具体的には、大気サンプル濃縮と精製をした後、OCSのAg_2S化を行い、フッ化法によってSF_6にし、同位体比測定 (MAT 253, Thermo Fishier Scientific, Bremen, Germany)ができるようになった。現在は数mmol必要なSF_6の四種硫黄同位体測定を、He気流連続導入法(continuousflowsystem)により1/10～1/100程度まで微量化した。これにより、大気試料等の今まで測れなかった試料の測定が初めて可能になった。He気流下でSF_6を導入すると、測定される同位体比はDualinlet方式のそれと異なることがわかったが、一方で相関がみられることもわかり、補正が可能であることが明らかになった。また、試料量が少ないと測定誤差は大きくなる傾向にある導入量依存性が見られ、Δ^{33}S値に関しては、補正が可能である(図(1)-34)。これらの測定法を用いることで、5nmolの試料があればΔ^{33}S値を0.04‰程度の測定誤差で測定可能となった(表(1)-3)。

表(1)-3.　MAT253によるSF_6の測定

Sample amount	Average ± 1σ (‰)		
	$\delta^{34}S_{ref}$	$\Delta^{33}S_{ref}$	$\Delta^{36}S_{ref}$
2~3 nmol (n = 9)	-0.716 ± 0.570	-0.053±0.141	0.686±1.433
4~5 nmol (n = 8)	-0.106 ± 0.537	-0.057±0.039	0.616±0.588
9~10 nmol (n = 6)	-0.103 ± 0.433	0.030±0.024	0.178±0.404
Various amounts (n = 29)	-0.204 ± 0.643	-0.036±0.228	0.542±0.876

３）全球3次元硫黄化学種アイソトポマーモデルの開発

本研究では、新たに大気化学輸送モデルへ安定同位体も導入することで、拘束条件を増やし、大気中の硫黄化学種の全球収支の見積もりの不確定性の低減をめざし、先に述べた本研究で得ら



図(1)-35　全球3次元硫黄化学種アイソトポマーモデルによるOCS、SO_2、硫酸エアロゾルの年平均地表面濃度分布（上）と東西平均鉛直濃度分布（下）。

れた理論的・模擬実験的方法によって決定された同位体分別係数や文献値[17),18)]を用いて、全球3次元硫黄化学種アイソトポマーモデルを開発した。

図(1)-35に、全球3次元硫黄化学種アイソトポマーモデルによる、大気中における硫黄化学種の濃度分布を示した。モデルで予報されたOCSは、対流圏ではほぼ一様の約500pptvを示し、成層圏では高度が上がるにつれて低くなる分布を示した。また、硫酸エアロゾルとSO_2は、地表面付近では北半球で高濃度であり、鉛直方向には地表面と成層圏の2つの極大を示した。このような本モデルによって得られた濃度分布は、先行研究として行われている成層圏硫黄循環モデルによる硫黄化学種の鉛直分布[19)]やCHASERによる地表面分布[20)]などの先行研究と良く一致していた。

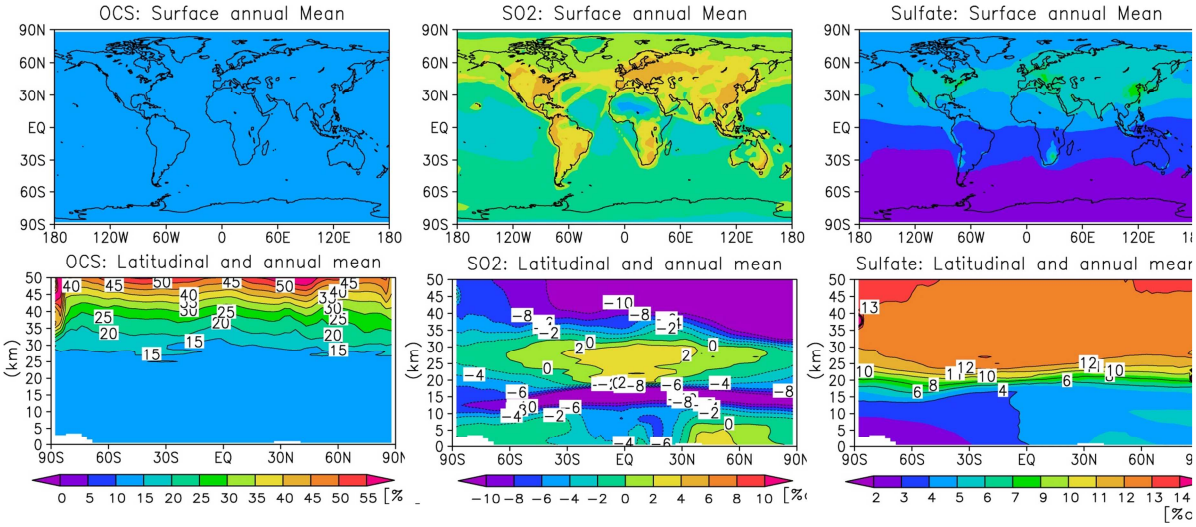
図(1)-36に、全球3次元硫黄化学種アイソトポマーモデルによる、大気中における硫黄化学種の$\delta^{34}S$値を示した。

OCSの地表面付近の$\delta^{34}S$は、一様にソースの$\delta^{34}S$値として与えた約11‰を示し、下部成層圏から上部成層圏にかけては同位体比の上昇がみられた。OCSは、対流圏では比較的安定に存在する一方、成層圏では各種酸化反応によって軽い同位体比からなる^{32}Sが選択的に消費されたため、酸化の進んだ成層圏のOCSの$\delta^{34}S$は高い値を示したと考えられる。

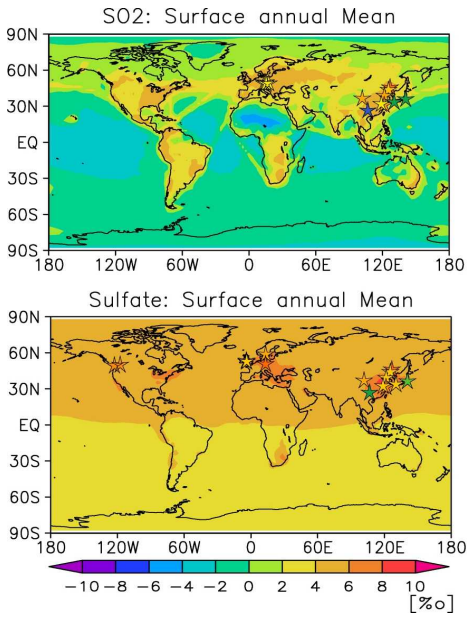
SO_2の地表面付近の$\delta^{34}S$は、OCSから生成したものと、約-1 ‰の自然起源と+5‰の人為起源のSO_2放出との混合からなり、-5～+5‰を示した。モデルと観測値の比較を行った結果、観測点は少ないもののモデルは概ね観測値を再現した（図(1)-37の上図）。また、下部成層圏のSO_2は、同位体分別を伴うOCSの酸化反応によって生成するため、同高度のOCSの$\delta^{34}S$よりも軽い$\delta^{34}S$値を示した。

硫酸エアロゾルの地表面付近の$\delta^{34}S$は、SO_2の酸化反応で生成するため、SO_2の$\delta^{34}S$よりも少し高い、+2～+9‰を示した。モデルと非海塩性硫酸塩の観測値の比較を行った結果、SO_2と同様に観測点は少ないもののモデルは概ね観測値を再現した（図(1)-37の下図）。一方、下部成層圏の硫酸エアロゾルは、これまでに観測された2.6‰[17)]よりも少し高い、4～6‰付近の値を示した。

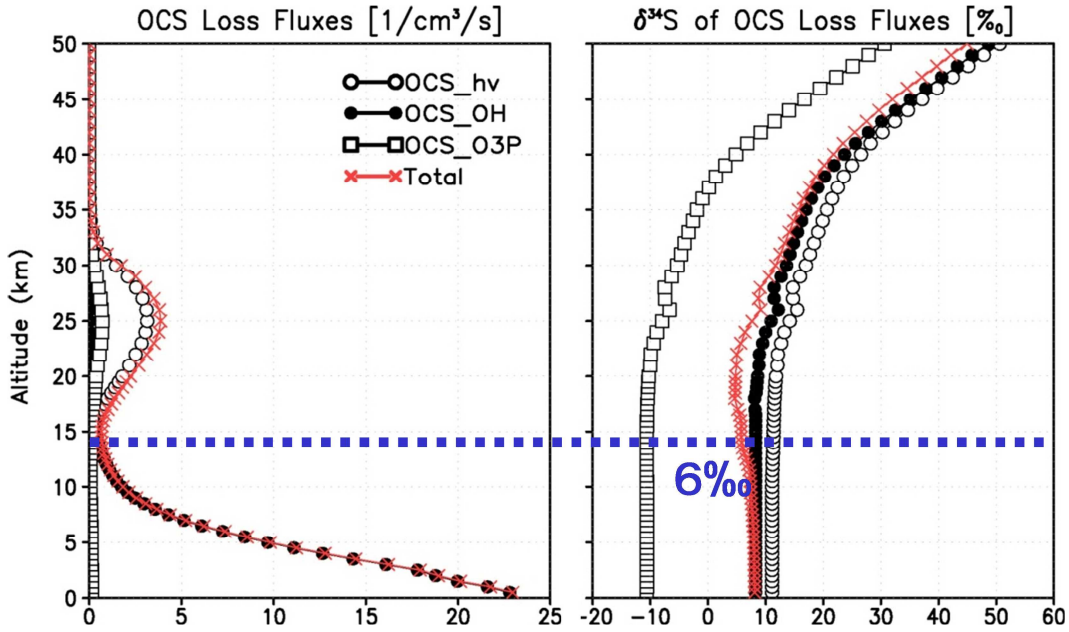
下部成層圏のOCSから生成されるSO_2の$\delta^{34}S$について調べた結果を図(1)-38に示した。OCS由来のSO_2の$\delta^{34}S$は、OCSの$\delta^{34}S$（約11‰）から 3種類の同位体分別を伴う酸化反応を経て、約6‰を示すことが明らかになった。この結果から、下部成層圏で観測された硫酸エアロゾルの$\delta^{34}S$（2.6‰）[17]と矛盾のない同位体分布を得るためには、 SO_2のエミッション由来（自然起源：-1 ‰、人為起源：+5‰）よりも高い、OCS由来（6‰）の寄与が、従来のモデルよりも小さい必要が示唆された。本研究では現在、数種類の感度実験を実施中であり、今後、同位体的にも矛盾のない、成層圏硫酸エアロゾルの各起源の推量を行う予定である。



図(1)-36　全球3次元硫黄化学種アイソトポマーモデルによるOCS、SO_2、硫酸エアロゾルの年平均地表面$\delta^{34}S$値分布（上）と東西平均鉛直$\delta^{34}S$値分布（下）。



図(1)-37　SO_2（上）と硫酸エアロゾル（下）の年平均地表面$\delta^{34}S$値分布の観測（☆印）とモデルの比較。



図(1)-38.　OCSの各酸化過程（光酸化、OHによる酸化、O3Pによる酸化）から生成されるSO_2フラックス（右）と$\delta^{34}S$値（右）の年平均鉛直分布。

５．本研究により得られた成果

（１）科学的意義

１）N_2O

本研究において長期間のモニタリングを継続的に行ったことにより、対流圏大気中のN_2Oアイソトポマー比の長期的な経年変化や短期的な変動を、北半球中緯度において初めて明らかにすることができた。経年変化はフィルン空気の分析や保存大気試料の分析から得られた結果と概ね整合的である一方、最近の発生源の質的な変化によって年変化率が変化した可能性も示唆された。したがって本研究で得られた結果は、N_2Oの全球収支や濃度増加の原因を解明する上で貴重なデータとなる。

これまで明らかにされていなかった、農業土壌、家畜排泄物の堆肥化、下水処理、バイオマス燃焼などの人為発生源から放出されるN_2Oのアイソトポマー比を本研究で網羅的に調べたことにより、ボトムアップの収支解析に有用なデータが得られた。アイソトポマー比を利用して微生物過程で生成するN_2Oの生成機構を解明することができた。土壌および海洋のアイソトポマーデータベースを試作したことにより、モデル計算における入力パラメータの設定が容易となり、また今後補うべき観測データについての指針を与えることができた。

２）CH_4

牛が放出するCH_4濃度、$\delta^{13}CH_4$および$\delta D\text{-}CH_4$の1日の変化を詳細に知ることができた。CH_4濃度放出パターンは、餌の発酵速度とその経時変化によって支配されていることがわかった。一方$\delta^{13}CH_4$お

よびδD-CH_4を支配している要因については明らかにできなかった。しかし、$\delta^{13}CH_4$については、1日のCH_4濃度変動を加味した加重平均値と餌の$\delta^{13}C$との間に一定の同位体分別（1.045±0.002）があることが分かった。この関係から、与えている餌の$\delta^{13}C$がわかれば±2‰の精度で牛由来の$\delta^{13}CH_4$を推定できる。このように牛由来$\delta^{13}CH_4$をより正確に表す関係式を確立することができ、これは全球モデルのパラメータとして非常に有効である。

観測空白域である、シベリア上空および南太平洋洋上の$\delta^{13}CH_4$およびδD-CH_4を観測することができた。このことは、サブテーマ（２）で目指すモデル計算にとって重要な比較データを提供することができたと考えられる。サブテーマ（２）で計算した$\delta^{13}CH_4$およびδD-CH_4分布とこれら観測を比較すると、シベリア域においては、観測値よりもモデル値がより低く表現され、このことからモデルに入力する発生源シナリオにおいて湿地からの影響を過大評価していることが推測できた。このようにこれら観測がモデルの制約として機能することが確かめられた。

メタンの収支を考えるうえで非常に重要な物質であるメタノール、アセトアルデヒド、エタノール、酢酸、*n*－アルカンのアイソトポマー計測法の確立することができた。現在これらの計測が直接的に本研究に貢献をもたらしてはいないが、将来的に非常に有効な手段として利用されると考えられる。

３）COS、SO_2

SO_2の光解離における硫黄安定同位体分別係数の波長依存性から、^{33}S存在度をより存在度の高い^{32}S, ^{34}S存在度と合わせて解析することで大気の化学状態を判定しうることが分かった。SO_2光解離の際の同位体分別係数はCOS分子の存在によって特徴的かつ観測を説明可能な値をとることから、大気硫黄循環におけるCOS分子の役割は従来考慮されたよりも重要であることが指摘された。また、COSアイソトポマーの紫外線吸収断面積の測定が成功したことにより、COSからSSAへの寄与率の定量化への道筋がついた。

硫黄化学種に特化した全球3次元化学輸送モデルに^{32}Sと^{34}Sの2種の硫黄同位体の循環を導入し、大気硫黄化学種アイトソポマーモデルを構築した。今後、数種類の感度実験を通して同位体的にも矛盾のない成層圏硫酸エアロゾルの各起源の推量を行うことで、大気硫黄循環スキームの高精度化が期待できる。

（２）環境政策への貢献

今後、本研究で得られた成果がIPCC報告書などの国際的な科学的知見の集約において引用され、国際的な地球温暖化防止の政策決定に貢献できるよう、成果をインパクトの高い学術雑誌・国際会議等で速やかに発表するよう努める。

代表者が国際アイソトポマー会議（ISI）の主宰者でもあることから、IPCC等のアセスメント報告書の著者、国際共同研究計画の主要メンバーになる可能性が高い。また、アイソトポマーに関する国際標準化を扱うIUPAC（国際純正応用化学連合）の次期日本代表にノミネートされている。今後、上記国際会議等を通じ、本課題で得られる成果の広報・普及に努める。

６．国際共同研究等の状況

1）COS,SO_2の光化学反応による硫黄安定同位体分別係数の波長依存性決定、M. Johnson・コペンハ

ーゲン大学准教授・デンマーク: アイソトポマーの紫外吸収スペクトルの測定および解析を連携して行っている。

2) QCレーザー分光法による大気中N_2Oアイソトポマー比モニタリング、L. Emmenegger, J. Mohn, B. Tuzsonほか・EMPA・スイス: QCレーザー分光法を用いたN_2Oアイソトポマー比測定法は、リアルタイムの連続モニタリングを行うのに適した方法であるが、これまでの質量分析法を用いた方法と比べて、精度・確度についての課題がいくつか残されている。東工大グループは標準ガスの校正などを分担している。

3) 大気中N_2Oのアイソトポマー比モニタリングに関するMIT-東工大共同研究、S. Ono, R. Prinn, K. Potter・マサチューセッツ工科大・米国: AGAGE(Advanced Global Atmospheric Gases Experiment)の世界ネットワークとQCレーザー分光法を利用したN_2Oアイソトポマーモニタリングが計画されているが、既存の研究と比較しつつ高精度・高確度の測定を行う必要がある。東工大グループは標準ガスの校正などを分担している。

4) 大気中CO_2のアイソトポマー計測、P. Ghosh･インド科学大学・インド：東工大に設置した質量分析計を用いて、$^{47}CO_2$計測技術の開発・発展および適用を行っている。

７．研究成果の発表状況

（１）誌上発表

＜論文（査読あり）＞

1) Y. Ueno, M. Johnson, S. Danielache, C. Eskebjerg, A. Pandey and N. Yoshida: Proceedings of the National Academy of Science, 106(35), 14784-14789 (2009)
"Geological sulfur isotopes indicate elevated OCS in the archean atmosphere, solving faint Young Sun Paradox"
2) K. Yamada, R. Hattori, Y. Ito, H. Shibata and N. Yoshida:Geophys. Res. Lett., 36, L18807, (2009)
"Carbon isotopic signatures of methanol and acetaldehyde emitted from biomass burning source"
3) H. Kimura, K. Mori, H. Nashimoto, S. Hattori, K. Yamada, K. Koba, N. Yoshida and K. Kato:Environmental Microbiology, 12(2), 480-489, dol:10.1111/j.1462-2920.2009.02089.x (2010)
"Biomass production and energy source of thermophiles in a Japanese alkaline geothermal pool"
4) H. Kimura, H. Nashimoto, M. Shimizu, S. Hattori, K. Yamada, K. Koba, N. Yoshida and K. Kato:The ISME Journal, 4, 531-541, 2010.
"Microbial methane production in deep aquifer associated with the accretionary prism in Southwest Japan"
5) Y. Tobari, K. Koba, K. Fukushima, N. Tokuchi, N. Ohte, R. Tateno, S. Toyoda, T. Yoshioka and N. Yoshida: Rapid Commun. Mass Spectrom., 24, 1-6, DOI: 10.1002/rcm.4498 (2010)
"Contribution of atmospheric nitrate to stream-water nitrate in Japanese coniferous forests revealed by oxygen isotope ratio of nitrate"
6) K. Maeda, S. Toyoda, R. Shimojima, T. Osada, D. Hanajima, R. Morioka and N. Yoshida: Appl. Environ. Microbiol., 76 (5), 1555-1562, doi: 10.1128/AEM.01394-09(2010)
"The source of nitrous oxide emission from cattle manure composting process revealed by isotopomer analysis of and amoA abundance in beta-proteobacterial ammonia-oxidizing bacteria"
7) J. Mohn, C. Guggenheim, B. Tuzson, M. K. Vollmer, S. Toyoda, N. Yoshida and L. Emmenegger:Atmos. Meas. Tech., 3, 609-618 (2010)
"A liquid nitrogen-free preconcentration unit for measurements of ambient N_2O isotopomers by QCLAS"
8) K.Yamada, R. Hattori, Y. Ito, H. Shibata and N. Yoshida:Isotopes Environ. Health Studies, 46, 392-399 (2010)
"Determination of carbon isotope ratios of methanol and acetaldehyde in air samples by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry combined with headspace soild-phase microextraction"

9) S. Toyoda, Y. Suzuki, S. Hattori, K. Yamada, A. Fujii, N. Yoshida, R. Kouno, K. Murayama and H. Shiomi: Environ. Sci. Technol., 45, 917-922 (2011)
"Isotopomer analysis of production and consumption mechanisms of N_2O and CH_4 in an advanced wastewater treatment system"
10) H-S. Kim, S. Maksyutov, M.V. Glagolev, T. Machida, P.K. Patra, K. Sudo and G. Inoue: Environ. Res. Lett., 6, 035201, doi:10.1088/1748-9326/6/3/035201 (2011)
"Evaluation of methane emissions from west Siberian wetlands based on inverse modeling"
11) K. Maeda, D. Hanajima, S. Toyoda, N. Yoshida, R. Morioka, and T. Osada: Microbial Biotechnology, 4(6), 700-709, doi:10.1111/j.1751-7915.2010.00236.x. (2011)
"Microbiology of nitrogen cycle in animal manure compost"
12) S. Toyoda, 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: Global Biogeochem. Cycles, 25, GB2008, doi:10.1029/2009GB003769 (2011) "Characterization and production and consumption processes of N_2O emitted from temperate agricultural soils determined via isotopomer ratio analysis."
13) Y. Sasaki, K. Koba, M. Yamamoto, A. Makabe, Y. Ueno, M. Nakagawa., S. Toyoda, N. Yoshida, and M. Yoh: J. Geophys. Res., 116, G04030, doi:10.1029/2010JG001589 (2011)
"Biogeochemistry of nitrous oxide in Lake Kizaki, Japan, elucidated by nitrous oxide isotopomer analysis"
14) S. Hattori, S.O. Danielache, Ms, Johnson, J. Schmidt, Hg Kjaergard, S Toyoda, Y Ueno and N. Yoshida: Atmos. Chem. Phys., 11, 10923-10303 (2011)
"Ultraviolet absorption cross sections of carbonyl sulfide isotopologues $OC^{32}S$, $OC^{33}S$, $OC^{34}S$ and $O^{13}CS$: isotopic fractionation in photolysis and atmospheric implications."
15) R. Hattori, K. Yamada, M. Kikuchi, S. Hirano and N. Yoshida: Journal of Agriculture and Food Chemistry, 59, 9049-9053 (2011)
"Intramolecular carbon isotope distribution of acetic acid in vinegar"
16) J. Mohn, B. Tuzson, A. Manninen, N. Yoshida, S. Toyoda, W. A. Brand and L. Emmenegger: Atmos. Meas. Tech. Discuss., 5, 813-838, doi:10.5194/amtd-5-813-2012 (2012)
"Site selective real-time measurements of atmospheric N_2O isotopomers by laser spectroscopy"
17) M. B. Enghoff, N. Bork, S. Hattori, C. Meusinger, M. Nakagawa, J. O. Pepke Pedersen, S. O. Danielache, Y. Ueno, M. S. Johnson, N. Yoshida and H. Svensmark: Atmos. Chem. Phys. Discuss., 12, 5039-5064, (2012)
"An isotope view on ionising radiation as a source of sulphuric acid."
18) J. A. Schmidt, Y. Jung, S. Hattori, S. O. Danielache, M. S. Johnson and N. Yoshida: Chem. Physics Lett.,531, 64-69 (2012)
"Predictions of the sulfur and carbon kinetic isotope effects in the OH + OCS reaction"
19) T. Shibuya, M. Tahata, K. Kitajima, Y. Ueno, T. Komiya, S. Yamamoto, M. Igisu, M. Terabayashi, Y. Sawaki, K. Takai, N. Yoshida and S. Maruyama: Earth and Planetary Science Letters, 321, 64-73 (2012)
"Depth variation of carbon and oxygen isotopes of calcites in an Archean altered upper oceanic crust: Implications for CO_2 flux from ocean to oceanic crust in the Archean era"
20) M. Igisu, K. Takai, Y. Ueno, M. Nishizawa, T. Nunoura, M. Hirai, M. Kaneko, H. Naraoka, M. Shimojima, K. Hori, S. Nakashima, H. Ohta, S. Maruyama, and Y. Isozaki: Environmental Microbiology Reports, 4, 42-49. DOI: 10.1111/j.1758-2229.2011.00277.x. (2012)
"Domain-level identification and quantification of relative prokaryotic cell avundance in microbial communities by Micro-FTIER spectroscopy"
21) T. Ishikawa, Y. Ueno, D. Shu, Y. Li, J. Han, J. Guo, N. Yoshida, and T. Komiya: South China. Precambrian Research (2012)
"Irreversible change of the oceanic carbon cycle in the earliest Cambrian: High-resolution organic and inorganic carbon chemostratigraphy in the Tree Gorges area" (in press)
22) M. Nakagawa, Y. Ueno, S. Hattori, M. Umemura, A. Yagi, K. Takai, K. Koba, Y. Sasaki, A. Makabe and N. Yoshida: Limnol. Oceanogr. (2012)
"Seasonal change in microbial sulfur cycling in monomictic Lake Fukami-ike, Japan"(in press)
23) K. Koba, Y. Fang, J. Mo, W. Zhang, X. Lu, L. Liu, T. Zhang, Y. Takebayashi, S. Toyoda, N. Yoshida, K. Suzuki, M. Yoh and K. Senoo: J.Geophys.Res., doi:10.1029/2010JG001615 (2012)
"^{15}N natural abundance of the N lost from an N-saturated subtropical forest in southern China"(in press)
24) M. Saito, Y. Isozaki, J. Yao, Z. Ji, Y. Ueno and N. Yoshida: Global and Planetary Change (2012)

"The appearance of an oxygen-depleted condition on the Capitanian disphotic slope/basin in South China: Middle-Upper Permian stratigraphy at Chaotian in northern Sichuan" (in press)

25) T. Y. Yoshida, T. Nunoura, H. Kazama, T. Noguchi, K. Inoue, H. Akashi, T. Yamanaka, T. Toki, M. Yamamoto, Y. Furushima, Y. Ueno, H. Yamamoto, and K. Takai: Appl. Environ. Microbiol. (2012)
"Spatial distribution of viruses associated with planktonic and attached microbial communities in hydrothermal environmentsSpatial distribution of viruses associated with planktonic and attached microbial communities in hydrothermal environments" (in press)

26) S. Hattori, H. Nashimoto, H. Kimura,K. Koba, K. Yamada,M. Shimizu, H. Watanabe, M. Yoh and N. Yoshida: Geochem. J. (2012)
"Hydrogen and carbon isotope fractionation by thermophilic hydrogenotrophic methanogens from a deep aquifer under coculture with fermenters" (in press)

27) C. Wu, K. Yamada, O. Sumikawa, A. Matsunaga, A. Gilbert and N. Yoshida: Rapid Commun. Mass Spectrom. (2012)
"Development of a methodology using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry for the determination of the carbon isotope ratio of caffeine extracted from tea leaves (Camellia sinensis)" (in press)

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

本研究課題は該当しない。

＜その他誌上発表（査読なし）＞

1) S.Sugawara, S. Toyoda, S. Ishidoya, S. Morimoto, S. Aoki, T. Nakazawa and T. Yamanouchi: Nankyoku shiryo (Antarctic Record), written in Japanese with English abstract, 54(Special Issue), 410-425 (2010)
"Stratospheric Greenhouse Gas Observation Using a Balloon-borne Cryogenic Sampler at Syowa Station, Antarctica"

（２）口頭発表（学会等）

1) Ueno, Y, O. S. Danielache, M. Johnson, andN. Yoshida : Goldschmidt 2009, Davos, Switzerland, 2009.6.25.
"Carbonyl sulfide (OCS) in theArchean atmosphere"

2) Ghosh, P., M. Vasiliv, P. Ghosh, S. Sarkar,K.Yamada and N. Yoshida: Goldschmidt 2009, Davos, Switzerland, 2009.6.25.
"Latitudinal position of Indian Plateduring Phanerozoic period; revealedbased on abundances of ^{13}C-^{18}Obonds in palaeosol carbonates"

3) K.Ishijima, S. Toyoda, K. Sudo, C. Yoshikawa, S. Nanbu, S. Aoki, T. Nakazawa and N. Yoshida: AGU Fall Meeting, San Francisco, USA,2009.
"Development of atmospheric N_2O isotopomers model based on a chemistry-coupled atmospheric general circulation model,

4) 森本真司、青木周司、菅原敏、豊田栄、吉田哲也、中澤高清、山内恭:第 3 回南極観測シンポジウム(2009)
「南極成層圏大気の直接採取による温室効果気体の観測」

5) 下島涼介、豊田栄、吉田尚弘、前田高輝、長田隆：日本地球惑星科学連合 2009 年大会
「家畜排泄物堆肥化における N_20 生成機構の安定同位体解析」

6) S. Danielache, D. Jensen, Y. Ueno, M. Johnson, andN. Yoshida、日本地球化学会、2009 年 9 月 17 日
" Isotopic effects on $^{32/33/34/36}SO_2$ UV spectra measured by dual beam UV spectrometer"
7) Wu Chen、山田 桂太、豊田 栄、吉田 尚弘：日本地球化学会第 56 回年会(2009)
"Investigation of methane emission during sewage water treatment in Japan through carbon isotope ratio"
8) 柴田裕樹、 山田桂太、 服部良太、 豊田 栄、 吉田尚弘：日本地球化学会第 56 回年会(2009)
「植物由来揮発性有機化合物のマイクロ固相抽出-ガスクロマトグラフィー同位体比質量分析法による炭素安定同位体比分析」
9) 阿部理、杉原　薫、森本真紀、山田桂大、吉田尚弘、日本地球化学会、2009 年 9 月 15 日
「サンゴ骨格炭酸塩の ^{13}C-^{18}O 結合度と育成水温との関係」
10) 吉田 磨、 今井 翔、 河野 恒平、 豊田 栄、 窪田 千穂、 藤井 彩子、 山田 桂太、 渡邉 修一、 吉田 尚弘：日本地球化学会第 56 回年会(2009)
「太平洋 WOCE-P01・P03・P21 における溶存メタンの動態」
11) Vasiliev, M., P. Ghosh, S. Soumen, P. Ghosh, K. Yamada, N. Yoshida,日本地球化学会、2009 年 9 月 17 日
"Doubly substituted isotopomer analysis for carbonate paleotemperature and latitudinal reconstruction of Indian plate during Phanerozoic period"
12) 豊田栄、矢野翠、早川敦、 秋山博子、西村誠一、須藤重人、木庭啓介、山田桂大、吉田 尚弘、八木 一行：第 15 回大気化学討論会(2009)
「アイソトポマー比を用いた農耕土壌起源 N_2O の キャラクタリゼーションおよび全球放出量推定」
13) 柴田裕樹、山田桂太、菊池麻希子、服部良太、豊田栄、吉田尚弘：第 15 回大気化学討論会(2009)
「マイクロ固相抽出-ガスクロマトグラフィー同位体比質量分析法による揮発性有機化合物の水素安定同位体比解析」
14) 渡邉拓、服部祥平、豊田栄、上野雄一郎、吉田尚弘：第 15 回大気化学討論会(2009)
「大気中の硫化カルボニルの硫黄同位体比測定法の開発」
15) 石島健太郎、 豊田 栄、 吉川知里、 須藤健悟、 南部伸孝、 青木周司、 中澤高清、 吉田尚弘：第 15 回大気化学討論会(2009)
「N_2O アイソトポマー化学輸送モデルの開発」
16) 吉田尚弘、日本分析化学会第 58 年会、2009 年 9 月 24 日
「アイソトポマーの自然存在比計測による起源推定」
17) 石島健太郎、豊田栄、須藤健悟、滝川雅之、Prabir Patra、青木周司、中澤高清、吉川知里、南部伸孝、吉田尚弘：気象学会 2010 年秋季大会
「N_2O アイソトポマーモデルを用いた全球 N2O 放出源のアイソトポマー比の推定」
18) 森本真司、菅原敏、石戸谷重之、豊田栄、本田秀之、青木周司、中澤高清、和田誠、山内恭：第 1 回極域科学シンポジウム(2010)
「南極域成層圏における温室効果気体観測」
19) K.Maeda, S. Toyoda, R. Shimojima, T. Osada, D. Hanajima, R. Morioka and N. Yoshida: Greenhouse

Gases and Animal Agriculture Conference, Banff, Canada, 2010
"A Study of nitrous oxide emission from cattle manure composting process"

20) C.Yoshikawa, S. Danielache, Y. Ueno, K. Sudo, K. Ishijima, M. Takigawa, and N. Yoshida: The 5th International Symposium on Isotopomers, Amsterdam, the Netherlands, 2010
"Development of a three dimensional atmospheric sulfur isotopomers model"

21) S.Danielache, M. Johnson, and N. Yoshida: The 5th International Symposium on Isotopomers, Amsterdam, the Netherlands, 2010
"$^{32}S/^{33}S/^{34}S$ and ^{36}S Kinetic Fractionation Effects in the Reaction of OCS with OH radical"

22) S.Danielache, M. Johnson, Y. Ueno, and N. Yoshida: The 5th International Symposium on Isotopomers, Amsterdam, the Netherlands, 2010
"$^{32}S/^{33}S/^{34}S$ and ^{36}S Kinetic Fractionation Effects in the Reaction of CO with S atom"

23) S.Toyoda, Y. Suzuki, S. Hattori, K. Yamada, A. Fujii, N. Yoshida, R. Kouno, K. Murayama, and H. Shiomi: The 5th International Symposium on Isotopomers, Amsterdam, the Netherlands, 2010
"Isotopomer analysis of production/ consumption mechanisms of nitrous oxide and methane in an advanced sewage water treatment system"

24) K. Ishijima, S. Toyoda, K. Sudo, M. Takigawa, P. K. Patra, T. Nakazawa, S. Aoki, C. Yoshikawa, S. Nanbu and N. Yoshida: The 5th Internaional Symposium on Isotopomers, Amsterdam, the Netherlands, 2010
"Isotopomer information of the global total N_2O source derived from multi-emission-scenario simulations by AGCM-based N_2O isotopomer model"

25) 服部祥平、上野雄一郎、S. Danielache、 豊田栄、中川麻悠子、M. Johnson：第 16 回大気化学討論会(2010)
「硫化カルボニルの硫黄同位体比及び分解時同位体分別係数に着目した、成層圏硫酸エアロゾル生成過程の推定」

26) 豊田栄、石島健太郎、吉川知里、吉田尚弘：第 16 回大気化学討論会(2010)
「N_2O アイソトポマー比データベース構築と全球化学輸送モデルへの適用」

27) 石島健太郎、豊田栄、須藤健悟、滝川雅之、青木周司、中澤高清、吉川知里、南部伸孝、吉田尚弘：第 16 回大気化学討論会(2010)
「大気化学輸送モデルを用いた N_2O アイソトポマー全球収支の長期変化の推定」

28) 黒木奈都子、豊田栄、町田敏暢、遠嶋康徳、高橋善幸、吉田尚弘：第 16 回大気化学討論会(2010)
「対流圏大気中 N_2O のアイソトポマー比の分布と経年変動」

29) 向高新、豊田 栄、吉田 尚弘：日本地球惑星科学連合 2010 年大会
「マイクロ波放電を利用したN_2Oの三酸素同位体分析」

30) 佐々木雄治、木庭啓介、柏原千里、山本雅道、豊田栄、吉田尚弘、楊宗興：日本地球惑星科学連合 2010 年大会
「安定同位体比を用いた木崎湖低酸素層における N_2O 生成・消費機構の解析」

31) 塩見 浩、河野 里名、本間 誠二、鈴木 有理、豊田 栄、吉田 尚弘：第 47 回下水道研究発表会(2010)
「水処理過程で生成する N_2O の実態調査」

32) T. Machida, M. Arshinov, B. Belan, N. Fedoseev, S. Mitin and S. Maksyutov : Sixth International Symposium on Non-CO_2 Greenhouse Gases (NCGG-6), Amsterdam, Netherland, 2011.
"Temporal and spatial variations of atmospheric methane over Siberia"

33) K. Ishijima, P. K. Patra, R. L. Thompson and TransCom-N_2O members, A. Crotwell, E. Dlugokencky, P. Tans, E.A. Kort, S.C. Wofsy and A. Itoh : Sixth International Symposium on Non-CO_2 Greenhouse Gases (NCGG-6), Amsterdam, Netherland, 2011.
"Seasonal variability of regional N_2O flux estimated by inverse modeling"

34) K. Maeda, S. Toyoda, D. Hanajima, R. Morioka, T. Osada, and N. Yoshida : International Union of Microbiological Societies (IUMS) 2011 congress, Sapporo, Japan, 2011.
"Denitrifiers in the Surface Zone are Primarily Responsible for the N_2O Emission of Dairy Manure Compost"

35) S. Danielache, S. Hattori, M. Johnson, Y. Ueno, N. Yoshida:European Geosciences Union General Assembly 2011, Vienna, 2011.
"Ultraviolet Spectroscopy of 32S, 33S, 34S Sulfur Dioxide:Absorption Cross Sections at 190-220 nm and the isotopic fractionations in the photodissociation reaction"

36) A. Gilbert, V. Silvestre, G. Tcherkez, R. Robins, G. Remaud : ISOTOPES 2011, Greouxles-Brains, France, 2011.
"Isotopic ^{13}C NMR as a tool for measuring the intramolecular isotope distribution in glucose and isotope fractionation associated with glucose metabolism"

37) T. Sato, P. Baron, H. Sagawa, H. Kanamori, N. Yoshida, Y. Kasai : AOGS 2011, 台北 2011.
"The diurnal variation of ClO observed by SMILES"

38) Y. Ueno, S. Danielache, S. Hattori, M. Johnson, N. Yoshida : Goldschmidt 2011, Czech Republic,2011.
"Ultraviolet Spectra of 32/33/34/36S02; Implications for the Archaean Atmosphere"

39) 山崎哲明、服部祥平、柳井洋介、豊田栄、吉田尚弘 ： 日本地球惑星科学連合 2011 年大会(2011)
「季節性凍結土壌で生成されるN_2Oのアイソトポマー解析」

40) 矢野翠、豊田栄、常田岳志、和穎朗太、南川和則、林健太郎、松島未和、長谷川利拡、木庭啓介、吉田尚弘：日本土壌肥料学会（2011）
「高CO_2 条件下の水田土壌におけるN_2O生成･消滅過程の同位体比を用いた解析」

41) 柳井洋介、山崎哲明、岩田幸良、服部祥平、豊田栄、吉田尚弘、廣田知良：日本土壌肥料学会（2011）
「除雪処理による作土中の硝酸イオンの保持」

42) 前田高輝、豊田栄、花島大、森岡理紀、吉田尚弘：第 14 回日本水環境学会シンポジウム（2011）
「堆肥中の窒素動態とN_2O発生：アイソトポマー分析と微生物生態学的アプローチによる解析」

43) 前田 高輝，豊田 栄，花島 大，森岡 理紀，長田 隆，吉田 尚弘：日本地球化学会第 58 回年会（2011）
「堆肥切り返し後の顕著なN_2O排出は堆肥表層の脱窒菌によって生産される」

44) 向高新、豊田栄、山田桂大、藤井彩子、吉田尚弘：日本地球化学会第 58 回年会（2011）
「マイクロ波放電分解法による硝酸塩の三種酸素同位体測定法の開発」

45）服部祥平，ジョンソンマシュー，シュミットヨハン，フォレキャストロズリン，ダニエラチェセバスチアン，吉田尚弘：日本地球化学会第 58 回年会（2011）
「硫化カルボニルの酸素ラジカル(O(3P))による分解時同位体分別」
46）ダニエラチェセバスチアン，服部祥平，上野雄一郎，吉田尚弘，ジョンソンマシュー：日本地球化学会第 58 回年会（2011）
「SO_2の光解離における波長依存同位体分別」
47）豊田栄、下島涼介、山田桂太、吉田尚弘：日本地球化学会第 58 回年会（2011）
「バイオマス燃焼で発生するN_2Oのアイソトポマー比」
48）鄒韻、廣野祐平、柳井洋介、服部祥平、豊田栄、吉田尚弘：日本地球化学会第 58 回年会（2011）
「多肥茶園土壌における N_2O 生成と消滅過程のアイソトポマー解析」
49）ミハイル・ワシリエフ， 山田桂大，吉田尚弘 ： 日本地球化学会第 58 回年会（2011）「日本各地から採集したかたつむりの殻のクランプトアイソトープ分析の温度指標としての利用性」
50）遠藤多慶人，南部伸孝：第 5 回分子科学討論会（2011）
「亜酸化窒素の光分解反応による同位体濃縮現象の理論的評価」
51）佐伯田鶴、Shamil Maksyutov：第 17 回大気化学討論会（2011）
「大気中メタンの炭素・水素同位体比に関する数値実験」
52）石島健太郎、Patra K. Prabir、中澤高清、青木周司、遠嶋康徳、伊藤昭彦：第 17 回大気化学討論会（2011）
「北・西太平洋上における一酸化二窒素濃度の変動」
53）服部祥平、J.A. Schmidt、S.O. Danielache、上野雄一郎、M.S. Johnson、吉田尚弘：第 17 回大気化学討論会（2011）
「硫化カルボニルの分解時同位体分別から考える、成層圏硫酸エアロゾルへの寄与」

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（４）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（６）その他

日本地球化学会賞（吉田尚弘、2009）

８．引用文献

1）Yoshida, N., and S. Toyoda, Constraining the atmospheric N_2O budget from intramolecular site preference in N_2O isotopomers, *Nature*, **405**, 330-334, 2000.

2) Farquhar, J., T. L. Jackson, and M. H. Thiemens, A bulk ^{33}S enrichment in ureilite meteorites: Evidence for a nebular sulfur component, *Geochim.Cosmochim. Acta*, **64(10)**, 1819– 1825, 2000.

3） Ishijima, K., S. Sugawara, K. Kawamura, G. Hashida, S. Morimoto, S. Murayama, S. Aoki, and T. Nakazawa, Temporal variations of the atmospheric nitrous oxide concentration and its $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ for the latter half of the 20th century reconstructed from firn air analyses, *J. Geophys. Res.*, **112**, D03305, doi:10.1029/2006/JD007208, 2007.

4) Röckmann, T., and I. Levin, High-precision determination of the changing isotopic composition of atmospheric N_2O from 1990 to 2002, *J. Geophys. Res.*, **110**, D21304, doi:doi:10.1029/2005JD006066, 2005.

5) WMO-GAW温室効果ガス年 http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/jp/products/bulletin_j.html

6) Röckmann, T., and I. Levin, High-precision determination of the changing isotopic composition of atmospheric N_2O from 1990 to 2002, *J. Geophys. Res.*, **110**, D21304, doi:10.1029/2005JD006066, 2005.

7) Sutka, R. L., N. E. Ostrom, P. H. Ostrom, J. A. Breznak, H. Gandhi, and A. J. Pitt, Distinguishing N_2O production from nitrification versus denitrification based on isotopomer abundances, *Appl. Environ. Microbiol.*, **72**(1), 638-644, doi:10.1128/AEM.72.1.638-644.2006, 2006.

8) Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 996 pp., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

9) Stevens, C. M., and F. E. Rust, The carbon isotopic composition of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.*, **87(C7)**, 4879-4882, 1982.

10) Whiticar M., and H. Schaefer, Constraining past global tropospheric methane budgets with carbon and hydrogen isotope ratios in ice, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **365**, 1793-1828, doi:10.1098/rsta.2007.2048, 2007.

11) Bilek R. S., S. C. Tyler, M. Kurihara, and K. Yagi, Investigationof cattle methane production and emission over a 24-hour periodusing measurements of $\delta^{13}C$ and δD of emitted CH4 and rumen water. *J. Geophys. Res*. Atm. **106 (D14)**, 15405-15413, 2001.

12) Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks, and W. Broecker, Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon, *Science*, **245**, 286-290, 1989.

13) Levin I., P. Bergamaschi, H. Dörr, and D. Trapp, Stable isotopic signature of methane from major sources in Germany. *Chemosphere***26**, 161-177, 1993

14) Lansdown, J. M. The carbon and hydrogen stable isotope composition of methane released from natural wetlands and ruminants, Ph.D. dissertation, Univ. of Wash., Seattle, 1992.

15) Valentine D.L., Chidthaisong A., Rice A., Reeburgh W.S., Tyler S.C., Carbon and hydrogen isotope fractionation by moderately thermophilic methanogens, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 1571–1590, 2004.

16) Umezawa T., Aoki S., Nakazawa T., Morimoto S., A High-precision Measurement System for Carbon

and Hydrogen Isotopic Ratios of Atmospheric Methane and Its Application to Air Samples Collected in the Western Pacific Region, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, **87**, 365-379, DOI:10.2151/jmsj.87.365, 2009.

17) Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulfur in the Environment, SCOPE 43, edited by H. R. Kruose, L. N. Grinenko, and F. Newman (Wiley, Chichester, 1991), p. 165.

18) Harris, E., B. Sinha, P. Hoppe, S. Foley, and S. Borrmann, Fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous oxidation of SO_2 on sea salt aerosol: a new tool to investigate non-sea salt sulfate production in the marine boundary layer, *Atm. Chem. Physics,* **12**, 2707-2742, 2012.

19)Takigawa, M., M. Takahashi, and H. Akiyoshi, Simulation of stratospheric sulfate aerosols using a Center for Climate System Research/National Institute for Environmental Studies atmospheric GCM with coupled chemistry, 1, nonvolcanic simulation, *J. Geophys. Res.*, **107(D22)**, 4610, doi:10.1029/2001JD001007, 2002.

20)Sudo, K., M. Takahashi, J. Kurokawa, and H. Akimoto, CHASER: A global chemical model of the troposphere 1. Model description, *J. Geophys. Res.,* **107**, 10.1029/2001JD001113, 2002.

(2) 大気観測・試料採取およびCH_4アイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用

（独）国立環境研究所
地球環境研究センター大気・海洋モニタリング推進室　　町田 敏暢
地球環境研究センター物質循環モデリング・解析研究室　　佐伯 田鶴

平成21～23年度累計予算額：3，900千円
（うち、平成23年度予算額：1，300千円）
予算額は、間接経費を含む。

［要旨］メタン(CH_4)や一酸化二窒素（N_2O）などの温室効果ガスの濃度およびアイソトポマーの時空間分布を明らかにすることを目的とし、航空機などを利用した定期的な試料採取を行うとともに、シベリアの航空機観測から得られたCH_4濃度とN_2O濃度データを解析し、観測網の1つであるシベリア域での長期に渡るCH_4濃度とN_2O濃度の変動を明らかにした。西シベリアにおけるCH_4濃度は、夏季と冬季の年に2回の極大値を持つ季節変動を示し、年平均値はどの年においても常に低高度ほど高濃度となることが明らかとなった。これは、地表に存在する湿地から夏季に放出される大量のCH_4に起因していると考えられる。シベリア上空のN_2O濃度は全ての高度において一方的な増加を示しており、ここ数年の平均では増加率が0.7-0.8 ppbであった。西シベリアのノボシビルスク上空におけるN_2O濃度の年平均値は高度2kmに対して高度1kmの方が0.2 ppbほど高くなっており、シベリアの地表面がN_2Oの放出源となっていることが示唆される結果となった。

CH_4濃度と同位体観測値の定量的解釈を目的とし、3次元大気輸送モデルに、CH_4濃度と共に、炭素安定同位体比($\delta^{13}C$)、水素安定同位体比(δD)、放射性炭素同位体比(^{14}C)に関するプロセスを組み込んだフレームワークを開発した。このモデルを用いて、既存のCH_4収支シナリオと同位体比を用いた数値実験を行った結果、濃度のみからでは判別できない各放出源特有の同位体分布が再現でき、同位体の有効性が本モデルで確認できた。年平均値緯度分布について、観測値と計算値を比較した結果、CH_4 濃度はほぼ良い一致が得られたが、$\delta^{13}C$については、CH_4放出源の多い緯度40°N以北において計算値が観測値を過大評価しており、この差異の原因を解析することによりCH_4収支シナリオの改善が期待される結果となった。西シベリア上空にて行われている本サブテーマの濃度観測値と比較した結果、本航空機観測は、モデルで使用する同域湿地起源のCH_4放出量に感度があり、西シベリアからの湿地起源CH_4の束縛条件として有効であることが示された。

［キーワード］メタン（CH_4）、一酸化二窒素（N_2O）、アイソトポマー、高精度大気観測、大気輸送モデル

１．はじめに

メタン(CH_4)や一酸化二窒素（N_2O）などの温室効果ガスの循環を定量的に把握するための手段として、放出源や消滅源に関する情報を持つアイソトポマーの利用が注目されている。地表に存在する多種多様な放出源から発生するCH_4やN_2Oの同位体組成は異なり、化学反応等によって大気中から消滅する過程でも同位体分別効果のために同位体比が変化する。従って、濃度とともに同位体

の情報を併せて変動を解釈することにより、濃度のみでは知ることができない放出・消滅に関する新たな情報が得られることが期待される。

しかしながら、大気中CH_4やN_2Oのアイソトポマー変動を観測するためには、高い分析精度が必要とされるため、アイソトポマーの高精度観測は数が限られており、観測の拡充が望まれている。また、観測される濃度・アイソトポマー変動の解釈や、これら気体の全球規模での収支を定量的に評価するためには、アイソトポマーを取り入れた全球輸送モデルを併せ用いることが必須である。このように、高精度観測と数値モデルの開発、データ解析を有機的に連携させつつ推進することにより、アイソトポマー情報を有効利用し、これら温室効果ガスの変動の解釈と収支の不確実性低減を実現できると考えられる。

２．研究開発目的

本サブテーマでは、温室効果ガスの濃度およびアイソトポマーの時空間分布を明らかにすることを目的とし、地上モニタリングステーション・船舶・航空機による大気観測および試料採取を実施して濃度データの解析を行うとともに、得られた試料をサブテーマ（１）でのアイソトポマー計測に提供する。また、CH_4濃度と炭素同位体・水素同位体に関する数値モデルを構築し、大気濃度・アイソトポマー観測値やサブテーマ（１）で得られるCH_4放出源に関するアイソトポマー情報を総合的に解析することにより、観測されるCH_4変動要因の解釈や放出源・消滅源に関する収支解析を行う。

３．研究開発方法

本サブテーマで取り扱う（１）温室効果ガスの大気観測および試料採取、（２）CH_4アイソトポマーを組み入れた化学輸送モデルの構築と適用について研究方法を以下に示す。

（１）温室効果ガスの大気観測および試料採取

地上モニタリングステーションおよび航空機などを利用して、バックグラウンド大気、日本、シベリア域上空における高度別の大気試料を定期的に採取し、各温室効果ガスの高精度濃度計測を行い、各観測点および高度帯における季節変動および経年変動を明らかにする。採取した試料は濃度計測後、サブテーマ（１）にて、アイソトポマー計測が行われる。また、濃度計測値はサブテーマ（２）およびサブテーマ（４）のモデル解析に、最新のデータとして組み込まれる。

（２）CH_4アイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用

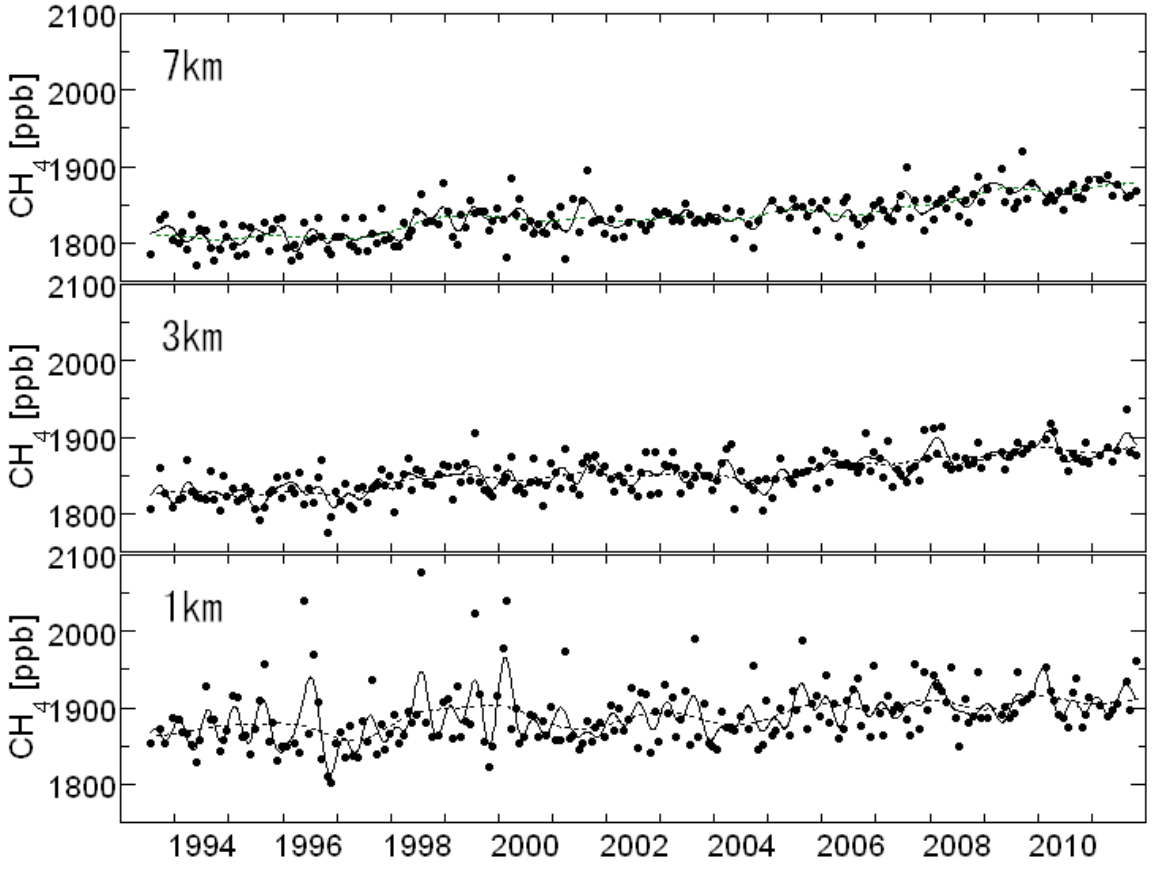
CH_4濃度とCH_4アイソトポマーに関する大気輸送モデルを用いて濃度・アイソトポマー観測値を総合的に解析することにより、CH_4の収支、循環を定量的に解釈する。CH_4アイソトポマーの数値実験において解決すべき点は、１）比較対象とする観測値が不足していること、２）CH_4の発生源が多岐に渡り発生量の不確実性が未だ高いこと、３）CH_4の化学反応（OHラジカルとの反応,成層圏での$Cl,O(^1D)$との反応）の扱い、などが挙げられる。観測値に関しては、公開されている観測値を用いるとともに、サブテーマ（１）、（２）から最新かつ高精度の観測値の提供を受ける。２）に関しては、アイソトポマー情報を用いることにより、既存の放出インベントリを修正し、より信頼性の高い放出量を算出することとする。

４．結果及び考察

（１）温室効果ガスの大気観測および試料採取

１）CH_4濃度の変動

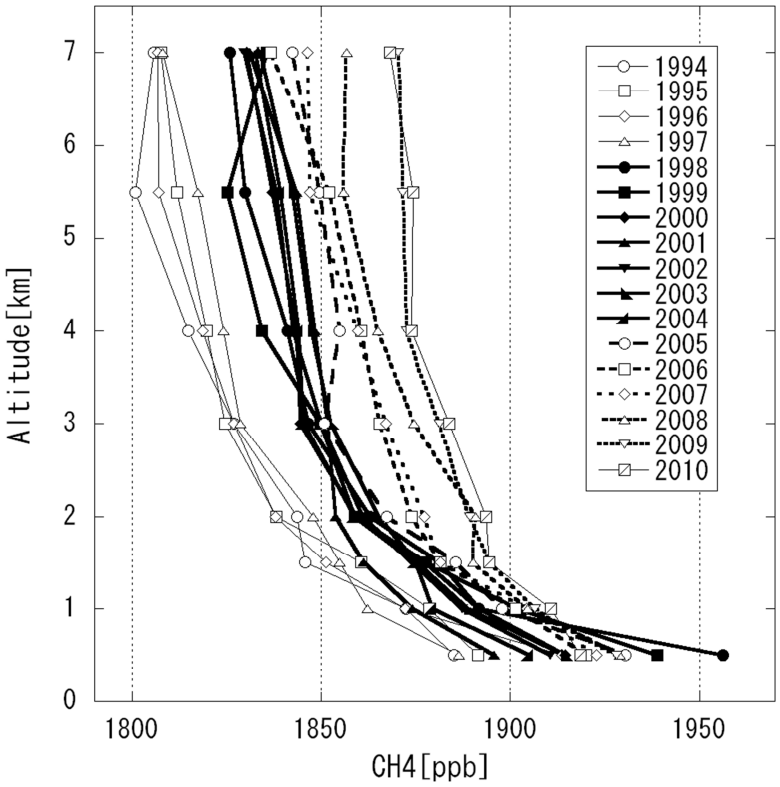
西シベリアのスルグート（61° N,73° E）およびノボシビルスク（55° N,83° E）上空において航空機を利用して高度別の大気試料を採取した。スルグート上空の高度7km、3kmおよび1kmにおける1993年から2011年にかけてのCH_4濃度の変動を図(2)-1に示す。スルグート上空のCH_4濃度は低高度ほど高い値を示し、時間的なばらつきも大きい。これはスルグートが湿地帯に位置し、地表面に非常に強いCH_4の放出源があることに起因している。高度1kmではCH_4濃度に夏季と冬季の年に2回の極大値を持つ季節変動が見られる。これは夏季に湿地から発生する大量のCH_4が冬季以外の夏季にも極大値を作っているためであると考えられる。



図(2)-1 スルグート上空の高度7km、3kmおよび1kmにおける1993年から2011年にかけてのCH_4濃度の変動。黒丸は観測値、実践はフィッティングカーブ、点線は経年変動を表す。

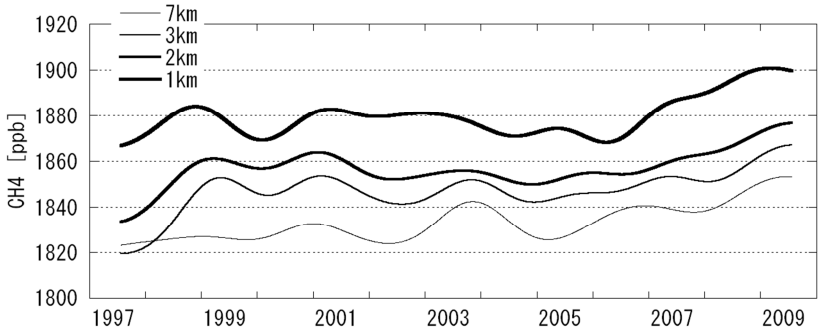
スルグート上空におけるCH_4濃度の年平均値を鉛直分布にしたものが図(2)-2である。CH_4濃度の年平均値はどの年においても常に低高度ほど高い濃度を示している。これは地表面にある湿地が強いCH_4の放出源となっていることに起因する。全球のCH_4濃度は2006年頃から増加する傾向があると報告されている[1),2)]。スルグート上空のCH_4濃度は1998年に全ての高度において濃度増加を示した以降はしばらく経年的な変動が見られなかったが、2005年に4kmより上空で濃度増加を開始し、2006年以降は全ての高度において2004年以前に比べて高い濃度を示している。この増加傾向は

2009年まで続いたが、2010年の濃度増加はほとんど見られなかった。



図(2)-2 スルグート上空におけるCH_4濃度年平均値の鉛直分布。

図(2)-3はノボシビルスク上空で観測されたCH_4濃度のフィッティングカーブから季節変動成分を除いたトレンド成分を比較したものである。ノボシビルスクの観測は1997年に開始されたので1997年から1998年にかけての全球的な濃度増加を議論するのは難しいが、1998年から2006年までは有意な濃度増加は認められない。2006年以降は全ての高度において明らかに濃度増加していることがわかるが、スルグートのような2005年からの増加は見られない。

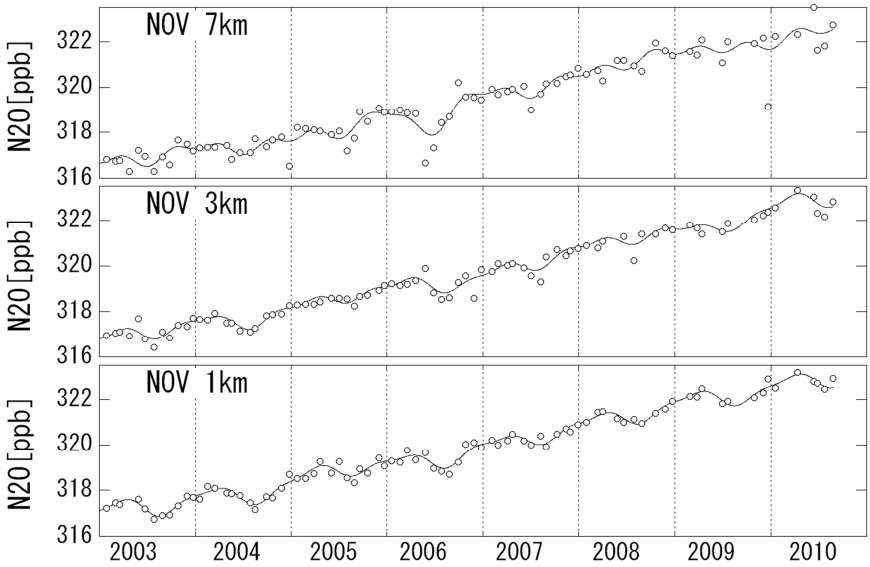


図(2)-3　ノボシビルスク上空におけるCH_4濃度のトレンド。

２）N_2O濃度の変動

ノボシビルスク上空の高度7km、3km、1kmにおけるN_2O濃度の変動を図(2)-4に示す。ノボシビルスク上空のN_2O濃度はいずれの高度においても一方的に増加を続けている。観測期間全体での平均

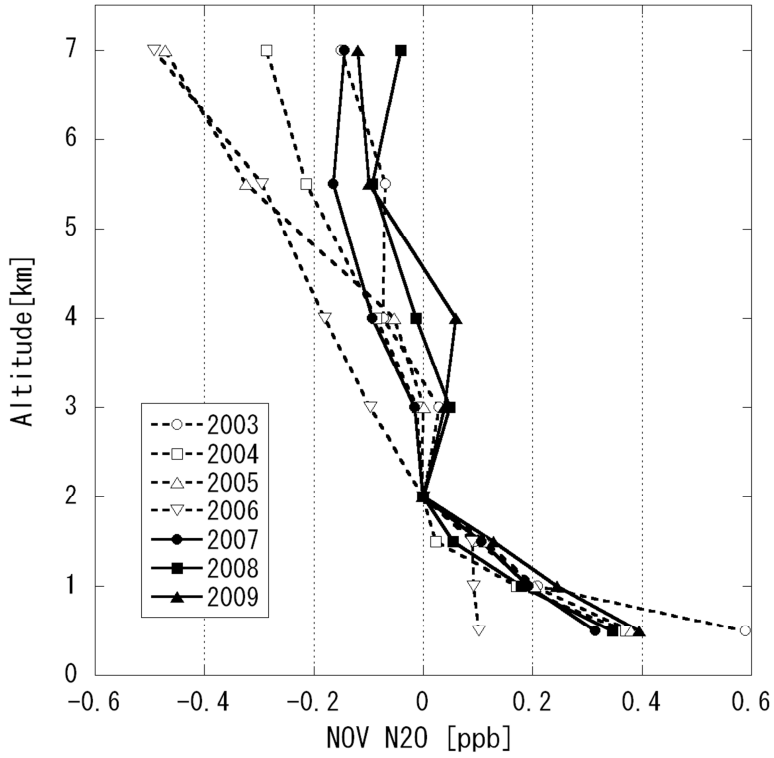
的なN_2O濃度の増加率は0.7 ppb/yrである。その期間の中でも2004年までの増加率は0.5 ppb/yrほどであったが、その後増加率は高いままである。高度7kmでは不定期に非常に低いN_2O濃度が観測されている。これは成層圏大気の影響を受けたものと考えられ、低い高度ではこのような現象は見られない。



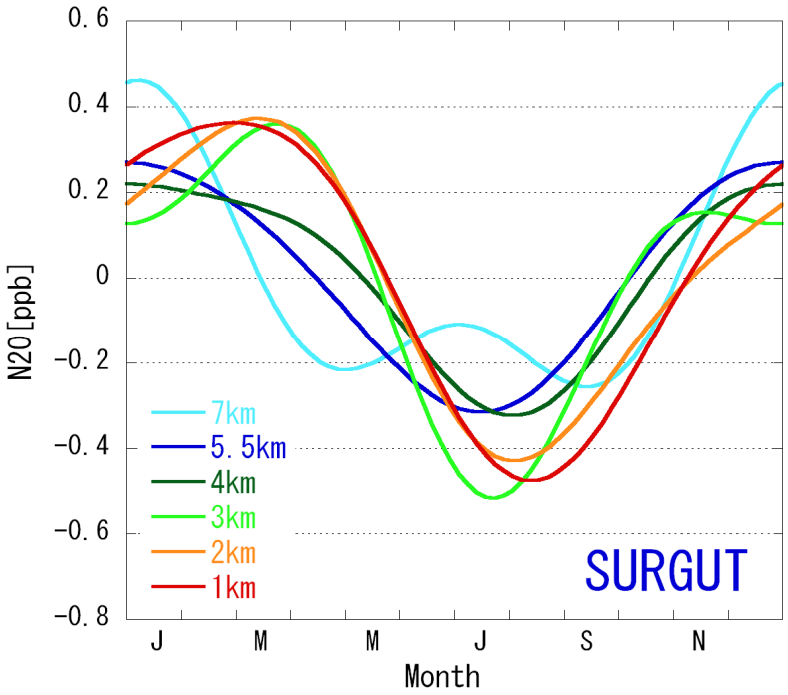
図(2)-4 ノボシビルスク上空の高度7km、3km、1kmにおけるN_2O濃度の時系列。

N_2Oは対流圏での寿命が100年以上と長いために上下方向の濃度差は非常に小さいが、長期間観測されたデータを平均すると有意な鉛直分布が確認された。図(2)-5に示すように、西シベリアのノボシビルスク上空では高度2kmに対して高度4kmの年平均値は0.10±0.06 ppbだけ低くなっている。逆に高度1kmでは高度2kmより0.20±0.10 ppbだけ高くなっており、シベリアの地表面がN_2Oの放出源となっていることが示唆される。一方、高度7kmになるとN_2Oの年平均値は高度2kmより0.29±0.08 ppbも低くなっている。これは上部対流圏の空気塊がN_2O濃度の低い成層圏の影響を有意に受けているためであると考えられる。同様な対流圏内のN_2Oの濃度差は西シベリアのスルグート上空でも確認された。

スルグート上空におけるN_2O濃度の平均的な季節変動を図(2)-6に示す。解析には2003年以降のデータのみを使用した。スルグート上空のN_2O濃度には7月から8月にかけて極小値を取る明瞭な季節変動が存在する。対流圏のN_2O濃度が季節変動する要因は成層圏の影響に季節性があるからであると言われている。図(2)-6では季節変動の位相が上空ほど早くなっており、成層圏が原因とする説と矛盾しない結果になっている。一方、季節変動の振幅は高度3km以下では約0.8 ppbであるのに対して高度4kmと5.5kmでは約0.5 ppbであり、上空を変動の起源とする説とは矛盾する関係となっている。対流圏におけるN_2O濃度の季節変動を駆動する要因は成層圏大気の影響以外にも存在していることが示唆される。



図(2)-5 ノボシビルスク上空におけるN_2O濃度年平均値の高度2kmに対する偏差。



図(2)-6 スルグート上空におけるN_2O濃度の平均的な季節変動。

（２）CH_4アイソトポマーを組み入れた化学輸送モデルの構築と適用

国立環境研究所の3次元大気輸送モデルに、CH_4濃度に加えて、炭素安定同位体比($\delta^{13}C$)、水素安定同位体比(δD)、放射性炭素同位体比(^{14}C)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た。既存のメタン収支シナリオ（表(2)-1）ならびに放出源の同位体比、反応時の分別係数を用いた数値実験を行った。CH_4吸収については、土壌による酸化30Tg/yr、OHラジカルとの化学反応を考慮し、動的同位体分別効果(KIE; k_{13}/k_{12})は表(2)-2とし、^{14}CのKIEは$\delta^{13}C$の2乗と仮定した。成層圏では、OHとの化学反応の他、KIEの大きいCl、$O(^1D)$との化学反応が重要となるが、本研究ではまず対流圏を対象とした数値実験を目的としたため、Cl、$O(^1D)$との反応の組み込みは未着手である。^{14}Cの放出源については、加圧水型(PWR)並びに沸騰水型(BWR)の軽水炉による1960年代以降の放出が無視できないため、代表的な軽水炉について公開されている総出力[W/yr]を1988年の観測値[12]にスケーリングして放出量を推定した。

表(2)-1 本研究で用いたメタン放出量とその同位体比

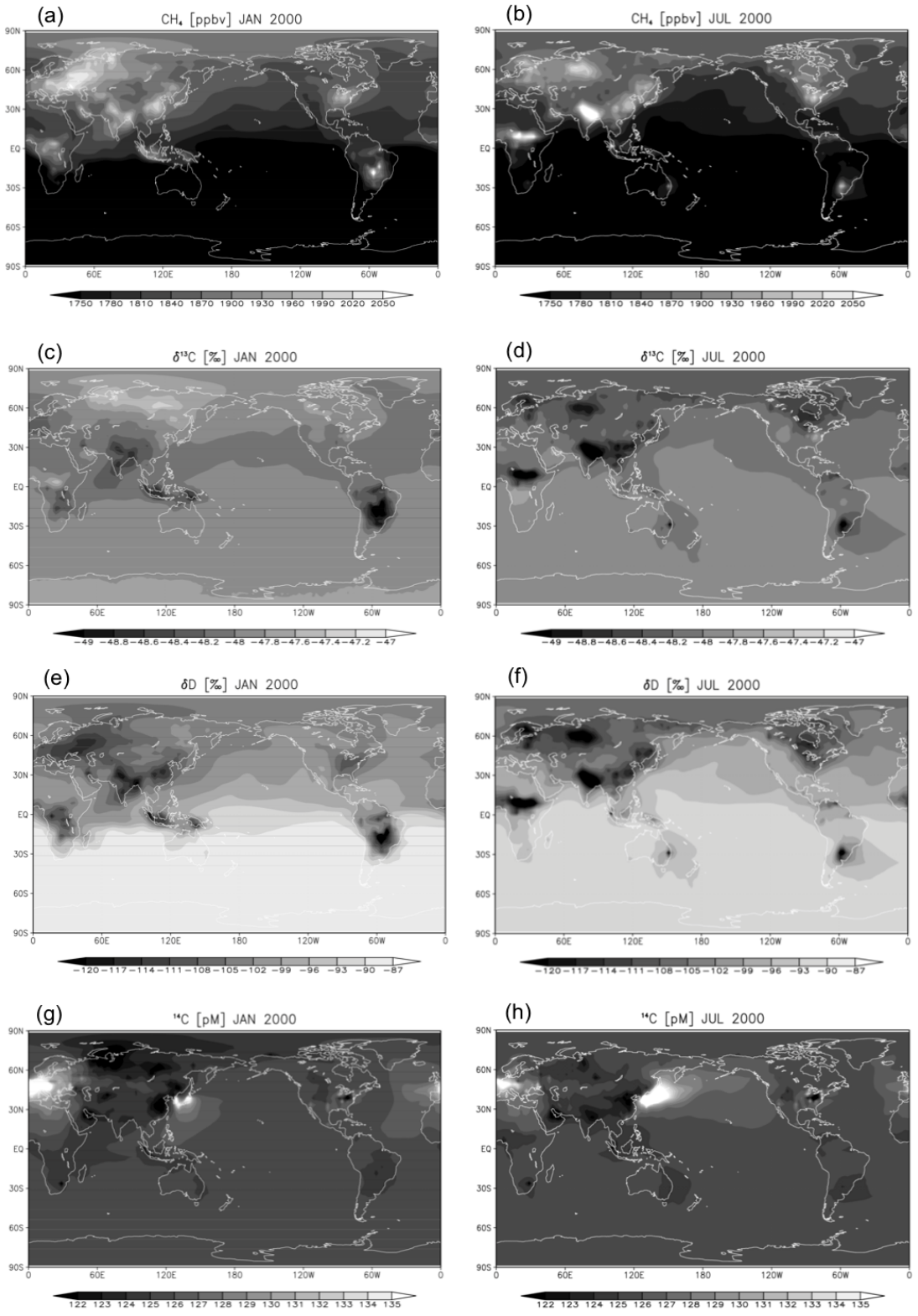
放出源	**放出量 [Tg-CH_4/yr]** *1	**$\delta^{13}C$ [‰]** 5) 6)	**δD [‰]** 7)	**14C [pM]** 8)
湿地（泥炭地、沼地、ツンドラ）	167	-60	-370	116
シロアリ	22	-57	-390	124
バイオマス燃焼	22	-25	-225	130
水田耕作	43	-64	-320	112
家畜	105	-62	-330	120
埋め立て地	69	-55	-310	120
バイオ燃料	18	-25	-225	130
化石燃料 (炭坑、天然ガス採掘・輸送、その他), 工業生産	113	-40	-162	0
合計放出量、または加重平均値	559	-53.4	-299	96.8
^{14}C 放出（軽水炉）				928 [Ci/yr] (2000 年の値)

*1: Patra et al. (2009)[3] によるインベントリを改変。Patra et al.は、人為起源放出として the Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) v3.1、自然起源放出として NASA/GISSのインベントリデータベース[4]を用いている。

表(2)-2　本研究で用いたメタン消滅の動的同位体分別効果(KIE; k_{13}/k_{12})

消滅源	KIE(^{13}C)	KIE(^{14}C)	KIE(D)
土壌	0.978 [9)]	KIE(^{13}C)^2	1.081 [10)]
OH	1.0039 [11)]	KIE(^{13}C)^2	1.294 [11)]

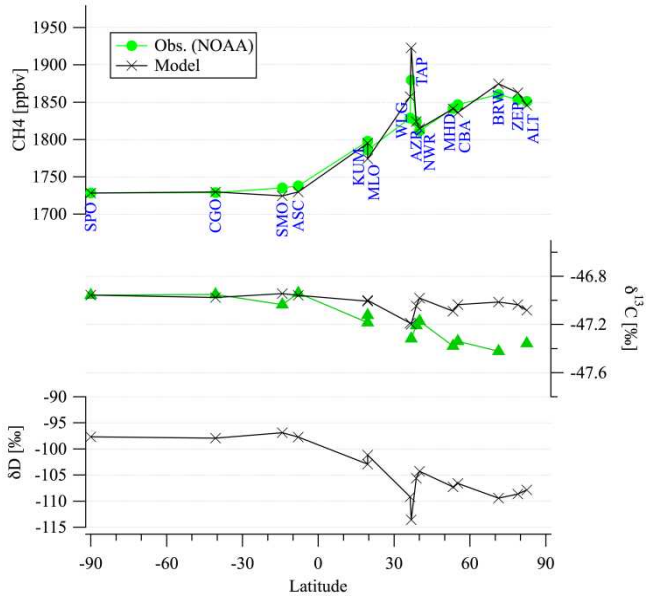
図(2)-7に2000年1月及び7月のモデル最下層における計算結果を示す。年間を通して、CH_4濃度は南半球より北半球が高濃度となり、これは、CH_4の放出源が主として陸上に存在するため、陸面積の多い北半球でCH_4放出量が多いことに起因するためである。北半球ではメタン放出源の多い陸域内部で経度方向の不均一が見られ、陸域内部で海洋よりも高濃度となっている。南半球のメタン濃度はアフリカ・南米等の陸域を除いてほぼ一様である。南北濃度勾配は、1月よりも7月に大きくなる。一方、δ^{13}Cおよびδ D分布は、北半球で低く南半球で高い緯度分布を示し、濃度の緯度分布とは対照的である。これは、北半球陸上にδ^{13}C値の低い微生物起源の放出源が多く存在すること、及び、北半球地表から放出されたCH_4が南半球へ輸送されるに従い大気中でOHラジカルとの反応による動的同位体分別（表(2)-2）により同位体的に重くなることにより、さらに同位体的な南北差が大きくなると解釈できる。^{14}Cは、北半球で若干高い値を示す。これは、モデル内で化石燃料起源の^{14}Cを含まないCH_4放出量よりも、北半球に多く位置する軽水炉からの^{14}C放出量が上回っているためであり、観測結果[12)]と整合する。地理的分布では、韓国・日本、ヨーロッパ、アメリカ等の軽水炉の位置に対応して^{14}Cの高い領域が存在し、化石燃料起源のCH_4の低い^{14}Cの影響は、アラビア半島、シベリア域等の軽水炉から地理的に離れた領域で認められた。シベリアでは、冬季に低い^{14}CをともなうCH_4高濃度の領域が出現している。これは、冬季の大陸内部において発達するシベリア高気圧により大気の鉛直混合が妨げられ、化石燃料起源のCH_4がモデル地表面に蓄積した結果であると解釈できる。夏季のシベリアでは、CH_4は高濃度であるが、δ^{13}C、δ Dともに低い地域が見られ、放出源シナリオの湿地からの放出を反映している。夏季は鉛直混合が盛んであるため、放出されるCH_4はモデル下層部へ蓄積されず上空へ輸送されると考えられる。このように、CH_4濃度だけでは判別できない、放出源毎の同位体的特徴がモデルにより確認された。



図(2)-7. 2000年1月及び7月におけるモデル最下層での(a)(b)CH_4濃度[ppbv]（コンター最大値2050ppbv、最小値1750ppbv、コンター幅30ppbv）、(c)(d)$\delta^{13}C$[‰]（同-47‰、-49‰、0.2‰）、(e)(f)δD[‰]（同-87‰、-120‰、3‰）、(g)(h)^{14}C[pM]（同135pM、122pM、1pM）。

年平均値緯度分布について、アメリカNOAA/ESRL/GMDによるバックグラウンドを主とした観測値[13)14)]とモデル計算値を比較した結果（図(2)-8）、陸域のMt. Waliguan, China (WLG)、Tae-ahn Peninsula, Koria (TAP)では、ローカルの放出源の影響を受けるため、モデルと観測値の差が見受けられるものの、バックグラウンドサイトにおいては、モデルは観測されるCH_4 濃度の南北勾配を再現することができた。一方で、$\delta^{13}C$に関しては、40度以北の$\delta^{13}C$値をモデル計算値が過大評価する結果となり、観測される南北勾配を再現するには、CH_4放出源の多い同緯度帯でのシナリオの同位体比の調整が必要であることが分かった。δDに関しては同NOAAデータベースには比較しうる観測値は登録されていないが、過去の太平洋上での観測事例[8)]によると、南北両半球の差は、北半球で約10%低いとされており、本モデルで得られた南北差はこれにほぼ一致する。

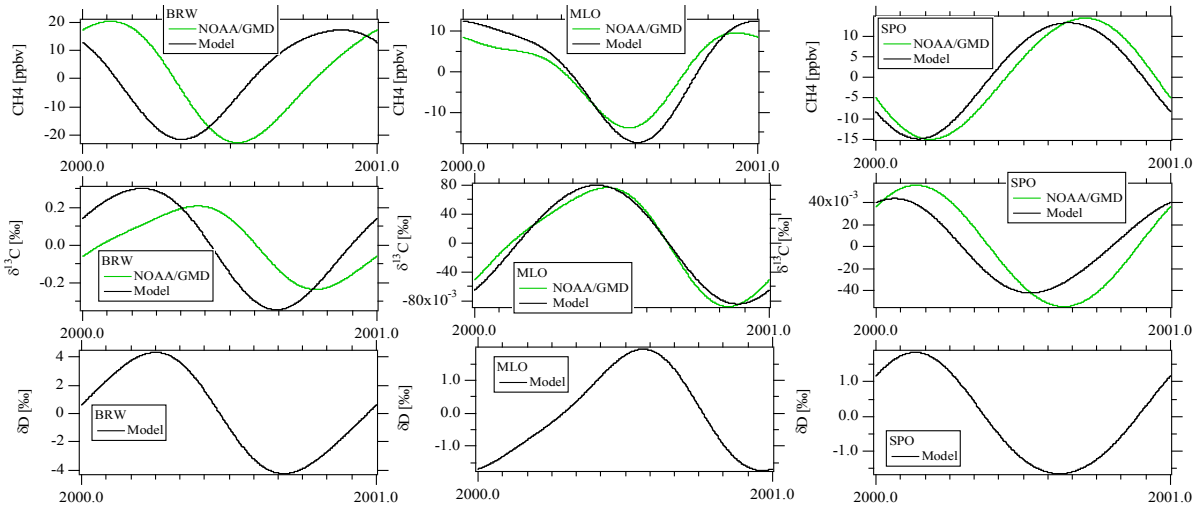
また、シベリア・ノボシビルスク上空で採取された試料をサブテーマ（１）が分析した$\delta^{13}C$値、δD値と比較した結果でも、モデル計算値と観測値との差違が見いだされ（図(1)-25参照）、同位体を用いることによりCH_4放出量の高精度化し得る可能性が示唆された。



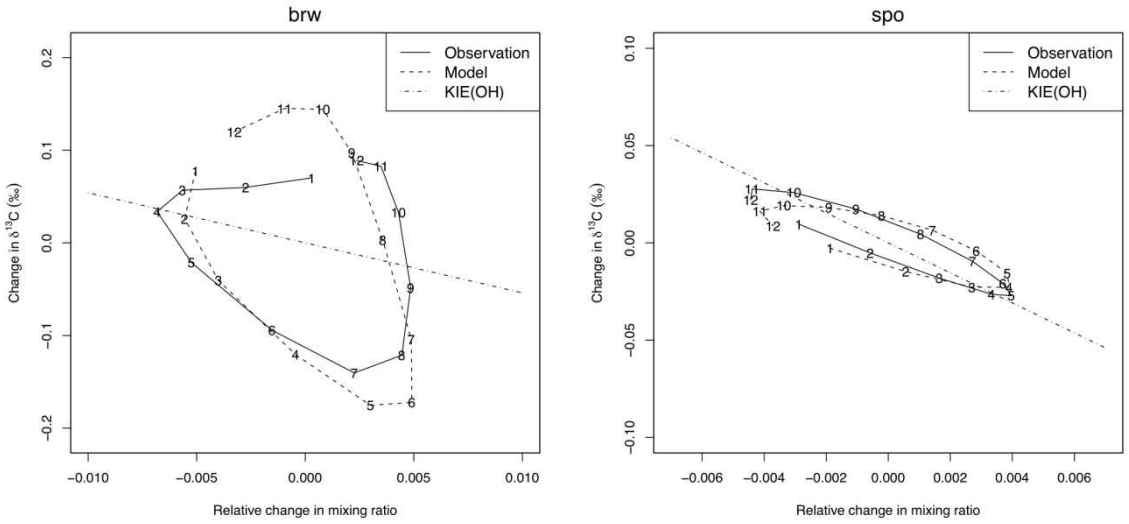
図(2)-8 アメリカNOAA/ESRL/GMD観測サイトにおける観測値とモデル計算値の年平均値（SPOからの偏差）。（上）CH_4濃度、（中）$\delta^{13}C$値、（下）δD値（観測値が無いため、モデル計算値のみ）。

次に、観測とモデル計算値をディジタルフィルターを用いてフィッティングすることにより抽出した周期的季節変化成分を解析した結果を図(2)-9に示す。その結果、バックグラウンドサイトにおいて観測されるCH_4濃度と逆位相となる$\delta^{13}C$の季節変化、及び１ヶ月の位相のずれを、数値モデルで概ね再現することができた。太平洋のMauna Loa (MLO)では観測とモデルの一致が最も良く、南極SPOではモデルの位相が１ヶ月ほど早くなっており、これはモデル内の南半球への輸送の誤差も考えられる。北極域(BRW)での季節変動は、観測される濃度と$\delta^{13}C$の振幅及び位相のずれは再現

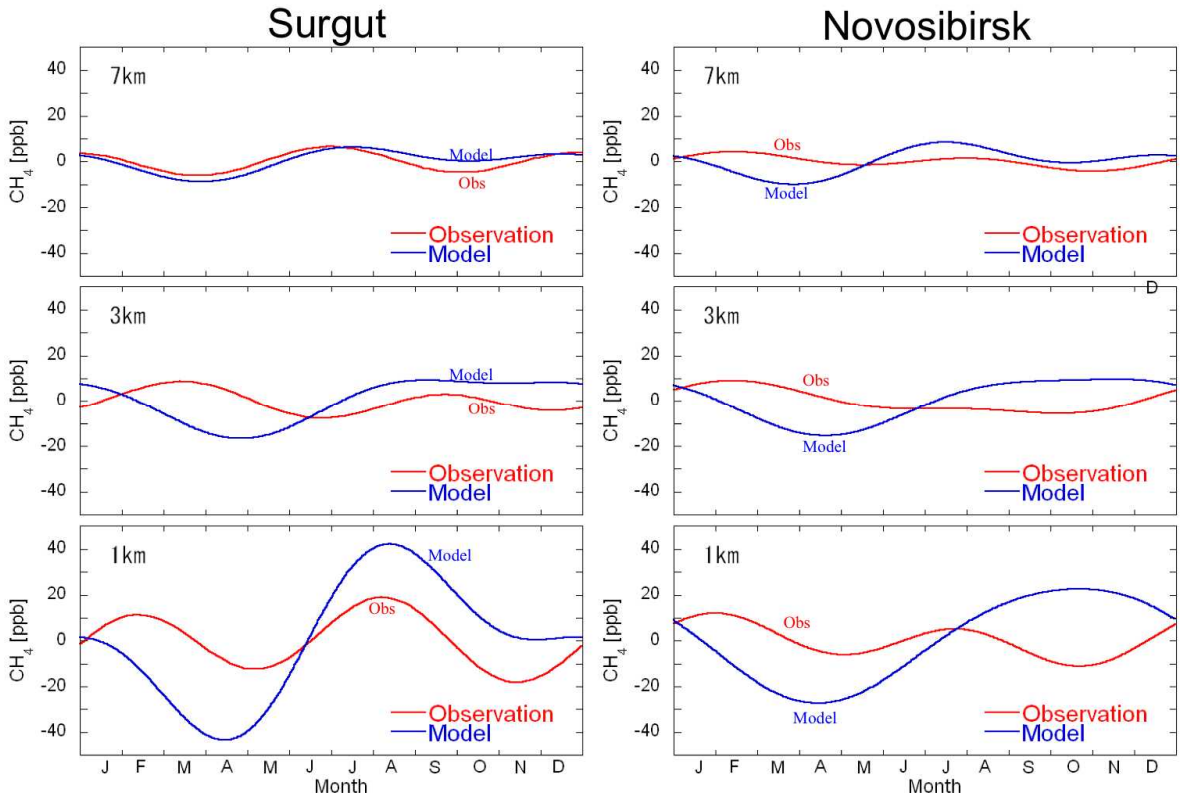
されたものの、モデルの位相が観測値よりも全体に２ヶ月早いことが分かった。これらの差異の原因を解析することにより、シナリオの改善が期待される。濃度-δ^{13}Cのphase diagramを作成した結果、図(2)-10に示すように、南極域(SPO)の位相変動はOHラジカルとの反応における動的同位体効果でほぼ説明がつく一方、北極域(BRW)では放出源の影響が大きく、これは特に夏季に顕著であり、陸域のCH_4放出源から輸送されるCH_4の影響が示唆された。



図(2)-9　アメリカNOAA/ESRL/GMD観測サイトBarrow, Alaska (BRW), Mauna Loa, Hawaii(MLO), South Pole, Antarctica(SPO)における、CH_4濃度、δ^{13}Cの周期的季節変化成分の観測値（緑線）、モデル計算値（黒線）　δDはモデル計算値のみ。



図(2)-10　CH_4濃度変化率とδ^{13}C変化の位相図。（左）BRW（右）SPO。図中の数字は月を示す。鎖線の直線はOHラジカルとの反応時のKIEのみを仮定した際の勾配を示す。



図(2)-11 観測値及びモデル計算値から得られたシベリアSurgut、Novosibirsk上空(1km、3km、7km)での周期的季節変化成分。

本サブテーマでは、シベリア西部に位置するスルグート（Surgut; SUR）、ノボシビルスク（Novosibirsk; NOV）において航空機観測を行っている。モデル計算結果では、この地域は夏季に湿地(Bogタイプ)からの放出の影響が大きく、また冬季においては、湿地からの放出は無いものの、ヨーロッパを起源とする人為起源メタンが流入している計算結果が得られた。従って、観測値は夏季の湿地からの放出を推定する束縛条件として有益であることが期待される。図(2)-11に本サブテーマによるSurgut及びNovosibirsk上空でのCH_4濃度観測値から得られた周期的季節変化成分をモデル計算結果と伴に示す。湿地帯に位置するSUR 1kmでは、観測値は夏季と冬季に最大となる年に2回の極大を示す。これは、上述したように、冬季には、化石燃料消費等により放出されたCH_4が鉛直混合の妨げにより下層に蓄積すること、夏季は、OHラジカルからの反応による消滅量よりも多いCH_4がシベリア域から放出されているとモデルでは説明できる。実際に同緯度帯のバックグラウンドサイトでは、夏季に極小を示す観測事実、並びにモデル計算結果と対照的である。しかしながら、モデル計算では1月と8月に極大を示すものの、観測値に対してモデル計算値の振幅が過大となっている。原因としては、モデルで使用しているシナリオの湿地からの夏季の放出が過大評価されている可能性がある。モデル内の湿地起源CH_4フラックスは、西シベリア域で約9Tg/yrである。一方、西シベリア湿地からのCH_4放出量に関して、近年の現地フラックス測定を基にしたボトムアップインベントリ[15]では、同地域の湿地起源CH_4は3.2 Tg/yr と推定されている。しかし、西シベリア域の放出量を3.2 Tg/yrとしたモデル計算では、夏季の極大値がモデルで出現せず、同域湿地起源CH_4放出量を6 Tg/yrとした計算では夏の極大が出現することが分かった（図な

し）。すなわち、モデルで使用する湿地起源のCH_4フラックスの違いによって、西シベリア上空で観測される夏季のCH_4濃度のピークの再現性に違いが見られることが示され、SUR上空での観測は西シベリア湿地起源CH_4の束縛条件となり得ることが分かった。3km、7kmの高度では、下層の空気塊が上空へ輸送されるにつれ振幅が減衰しており、これは観測値でもモデル計算値でも同じ傾向であり、特にSURの7kmにおけるモデルの季節変化は観測値と良い一致を示した。一方、西シベリア低地の南端の森林地帯に位置するNOVにおいては、振幅は小さいものの、SURと同様に2つの極大が観測された。観測されるこの夏季の極大も湿地からの影響と思われるが、モデル計算値では、極大は秋季の1つのみであり、モデルで使用している湿地からの放出量及び位相が現実と異なっていることが示唆された。

５．本研究により得られた成果

（１）科学的意義

全球の温室効果ガス観測網における空白域の1つであるシベリア地域において、高精度のCH_4濃度とN_2O濃度のデータが継続して得られている。特に世界でも希な上空データの長期レコードであることも意義が深い。

CH_4濃度は2006年以降全球的に増加が確認されているが、その原因は未だ明らかでない。シベリアの湿地からのCH_4放出も原因の1つであるとする説もあるが、ノボシビルスクの濃度増加が全球での変動に先んじていないことやスルグートの低高度での増加が明確でないことからから、シベリア湿地からのCH_4放出は有力ではないと言えることを初めて明らかにしたことは意義がある。

N_2Oは大気中での寿命が長いために時間変化や空間分布を把握しにくい物質であるが、高精度の分析技術と長期的なデータの蓄積によってその変動の実態を明らかにすることができた。特にN_2O濃度の年平均値に有意な鉛直勾配があり、自由対流圏に比べて境界層内の濃度が高いことを観測結果の解析によって示したことにより、シベリアの地表面がN_2Oの放出源であることが明らかになった。この結果は全球的なN_2Oの放出源・吸収源分布を明らかにするにあたって、貴重な情報となることが期待される。

CH_4のアイソトポマーを組み込んだ大気輸送モデルは、世界でも数が限られており、今後、本研究課題で得られる最新の濃度・アイソトポマー観測データおよび放出源アイソトポマー情報を取り入れて総合的に解析することにより、観測される濃度変動の解釈やそれにともなうCH_4収支変動を定量化できることが期待される。

（２）環境政策への貢献

2009年4月、2010年4月、2011年4月に国立環境研究所で行われた「一般公開」ならびに2009年7月、2010年7月、2011年7月に行われた「夏の大公開」においてシベリア観測活動についての紹介を行い、温室効果ガスが人口密集地以外でも着実に増加していることを周知することに貢献した。得られたデータは国内外の研究者と共有し、CH_4放出源やN_2O放出源の推定に利用されている。これらの観測結果やフラックスの推定結果は、IPCC報告書などに引用され濃度増加のメカニズム解明に貢献する予定である。

６．国際共同研究等の状況

1) 日露科学技術協定、「シベリア生態系の影響を受けた温室効果気体の観測」、B. Belan・ロシア科学アカデミー大気光学研究所・ロシア、連携
2) 日露科学技術協定、「シベリアにおけるランド・エコシステムの温室効果ガス収支」、V. F. Galchenko・ロシア科学アカデミー微生物研究所・ロシア、連携

７．研究成果の発表状況

（１）誌上発表

＜論文（査読あり）＞

1) H-S.Kim, S. Maksyutov, M.V. Glagolev, T. Machida, P.K. Patra, K. Sudo and G. Inoue: Environ. Res. Lett., 6, 035201, doi:10.1088/1748-9326/6/3/035201 (2011)
"Evaluation of methane emissions from west Siberian wetlands based on inverse modeling."

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

該当せず

＜その他誌上発表（査読なし）＞

1) 町田敏暢、笹川基樹、下山宏、M. ARSHINOV、 D. DAVYDOV、A. FOFONOV、O. KRASNOV、N. FEDOSEEV、S. MITIN、須藤洋志、勝又啓一、津田憲次、中澤高清、S. MAKSYUTOV：低温科学，68，9-20（2010）
「シベリアにおける温室効果ガスの時空間分布」

（２）口頭発表（学会等）

1) T. Machida, M. Sasakawa, K. Shimoyama, N. Tsuda, M. Arshinov, B. Belan, D. Davidov, A. Fofonov, O. Krasnov, N. Fedoseev and S. Maksyutov: XVI International Symposium "Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics", Tomsk, Russia (2009)
"Long-term Monitoring of Atmospheric Greenhouse Gases in Siberia"
2) T.Saeki, S. Maksyutov and T. Nakazawa: American Geophysical Union 2009 Fall Meeting, San Francisco, California, USA (2009)
"Simulation of atmospheric methane and its carbon and hydrogen isotopes to constrain its global budget"
3) 佐伯田鶴、Maksyutov Shamil：第16回大気化学討論会(2010)
「大気中メタンの炭素・水素同位体比に関する数値実験」
4) 町田敏暢：平成22年度千葉大学CEReS寄付部門公開シンポジウム(2010)
「大気中CO_2濃度の変動と民間航空機を使ったグローバルな観測展開」
5) O. Uchino, I. Morino, T. Tanaka, Y. Miyamoto, Y. Yoshida, T. Yokota, T. Machida, D. Wunch, P. Wennberg, G.toon et al.: TCCON Meeting, Wollongong (2010)
"Progress of validation of GOSAT standard products"
6) H-S. Kim, M.V. Glagolev, S. Maksyutov, T. Machida, P.K. Patra, K. Sudo and G. Inoue:

ENVIROMIS-2010, Tomsk (2010)
"Evaluation of methane emission over Western Siberia"

7) O. Krasnov, S. Maksyutov, K. Shimoyama, H. Suto, A.Nadeev, V. Shelevoi, M.glagolev, N. Kosykh, T. Machida and G. Inoue: AGU 2010 Fall Meet., San Francisco (2010)
"Automatic chamber observations of methane and carbon dioxide fluxes at West Siberian wetland"

8) S. Maksyutov, M. Glagolev, I. Kleptsova, A. Sabrekov, A. Peregon and T.Machida: AGU 2010 Fall Meet., San Francisco (2010)
"Methane emissions from the West Siberian wetlands"

9) T. Machida, M. Arshinov, B. Belan, N. Fedoseev, S. Mitin and S. Maksyutov : Sixth International Symposium on Non-CO_2 Greenhouse Gases (NCGG-6), Amsterdam (2011)
"Temporal and spatial variations of atmospheric methane over Siberia"

10) 佐伯田鶴、Shamil Maksyutov：第17回大気化学討論会（2011）
「大気中メタンの炭素・水素同位体比に関する数値実験」

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない

（４）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

（６）その他

特に記載すべき事項はない

８．引用文献

1) M. Rigby et al.: Geophys. Res. Lett,. 35, doi:10.1029/2008GL036037 (2008)
"Renewed growth of atmospheric methane"

2) E.J. Dlugokencky et al.: Geophys. Res. Lett., 36, doi:10.1029/2009GL039780 (2009)
"Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH_4 burden"

3) P. K.Patra, M. Takigawa, K. Ishijima, B-C Choi, D. Cunnold, E. J. Dlugokencky, P. Fraser, A. J. Gomez-Pelaez, T-Y Goo, J-S Kim, P. Krummel, R. Langenfelds, F. Meinhardt, H. Mukai, S. O'doherty, R. G. Prinn, P. Simmonds, P. Steele, Y. Tohjima, K. Tsuboi, K. Uhse, R. Weiss, D. Worthy And T. Nakazawa: Journal of the Meteorological Society of Japan, 87(4), 635-663 (2009)
"Growth Rate, Seasonal, Synoptic, Diurnal Variations and Budget of Methane in the Lower Atmosphere"

4) I. Fung, J. John, J. Lerner, E. Matthews, M. Prather, L. P. Steele and P. J. Fraser: J. Geophys. Res.,

96, 13033–13065 (1991)
"Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle"

5) K. R. Lassey, D. M. Etheridge, D. C. Lowe, A. M. Smith and D. F. Ferretti: Atmos. Chem. Phys., 7, 2119–2139 (2007)
"Centennial evolution of the atmospheric methane budget: What do the carbon isotopes tell us?"

6) S. Houweling, Dentener, F. and J. Lelieveld: J. Geophys. Res., 105, 17243-17255 (2000)
"Simulation of prein- dustrial methane to constrain the global source strength of natural wetlands"

7) M. Whiticar and H. Schaefer: Philosophical Transactions of the Royal Society, 365, 1793-1828 (2007)
"Constraining past global tropospheric methane budgets with carbon and hydrogen isotope ratios in ice"

8) P. Quay, J. Stutsman, D. Wilbur, A. Snover, E. Dlugokencky and T. Brown: Global Biogeochemical Cycles, 13, 445–461 (1999)
"The isotopic composition of atmospheric methane"

9) S. C. Tyler, P. M. Crill and G. W. Brailsford: Geochim. Cosmochim. Acta, 58,1625-1633 (1994)
"$^{13}C/^{12}C$ fractionation of methane during oxidation in a temperate forested soil."

10) K. Snover, P. D. Quay and W. M. Hao: Global Biogeochem. Cycles. 14, 11–24 (2000)
"The D/H content of methane emitted from biomass burning"

11) G. Saueressig, J. N. Crowley, P. Bergamaschi, C. Bruehl, C. A. Brenninkmeijer and H. Fischer: J. Geophys. Res., 106, 23 127–23 138 (2001)
"Carbon 13 and D kinetic isotope effects in the reactions of CH_4 with $O(^1D)$ and OH: new laboratory measurements and their implications for the isotopic composition of stratospheric methane"

12) M. Wahlen, N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, A. Fairbanks and W. Broecker: Science, 245, 286–90 (1989)
"Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon."

13) E. J. Dlugokencky, P. M. Lang and K. A. Masarie: Atmospheric Methane Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1983-2009, Version: 2010-08-12, Path: ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/ch4/flask/event/ (2010)

14) J. W. C. White and B. H. Vaughn: University of Colorado, Institute of Arctic and Alpine Research (INSTAAR), Stable Isotopic Composition of Atmospheric Methane (^{13}C) from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1998-2009, Version: 2010-10-13, Path: ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/ch4c13/flask/event/ (2009)

15) M. V. Glagolev, I. E. Kleptsova, I. V. Filippov, V. S. Kazantsev, T. Machida and S. Maksyutov: Moscow Univ. Soil Sci. Bull., 65, 86–93 (2010)
"Methane emissions from subtaiga mires of Western Siberia: the Standard Model Bc5"

(3) 理論計算によるアイソトポマー分別係数の決定

上智大学 理工学部
物質生命理工学科 理論分子設計グループ・教授　　南部 伸孝

〈研究協力者〉
新潟大学 自然科学系 数理物質科学列理学部 化学科・教授　　徳江 郁雄

平成 21～23 年度累計予算額：３，９３０千円
（うち、平成 23 年度予算額：１，３１０千円）
予算額は、間接経費を含む。

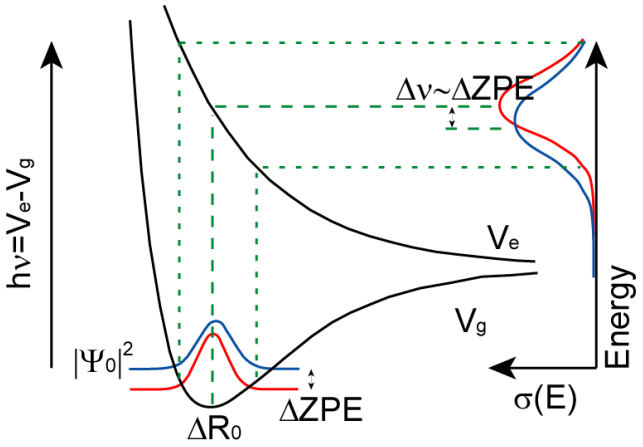
［要旨］本サブテーマは、量子力学に基づく第一原理計算を実施し、大気科学において重要な役割を果たす分子の光分解反応における同位体分別係数を理論的に決定することを目的とする。さらに、得られた基礎データを用い、他のサブテーマと協力し、大気化学シミュレーションを行うことにより、多種の同位体を説明可能な新しい大気モデルの提出を目指すものである。具体的には、N_2O、COS、SO_2、SO および H_2S の光解離反応による同位体分別係数の理論的決定を実施する。研究期間中、厳密に決定した大域的ポテンシャルエネルギー曲面と遷移双極子モーメントを用い、量子力学に基づく第一原理計算を実施した。三原子分子系については量子波束動力学計算を実施し、温度に依存する光吸収断面積の決定を行うとともに、二原子分子である SO の光解離反応において、より計算精度を上げるために R 行列伝播法に基づくプログラムを開発し、反応動力学計算を実施した。特にこの方法の特徴は、原子核配置空間内の動力学的に接近できる領域を小さな領域に分割し、各々の小さな領域で局所的な R 行列を解析的に決め、さらに局所的な R 行列を再帰的に組み立てることにより、全相互作用領域にわたる R 行列を得ることができることにある。そして、光吸収断面積は最後の R 行列から直接求められる。従って、この方法を用いることにより、重なり行列の直交化や安定化の技巧に頼らずとも、散乱行列の対称性やユニタリ性が保たれる。また、複数の電子励起状態への電子遷移を一度に計算し、振動回転励起状態からの電子遷移についても計算を可能にした。

［キーワード］一酸化硫黄、亜酸化窒素、硫化カルボニル、光分解反応、第一原理計算

１．はじめに

大気科学における同位体濃縮現象は様々な分子で観測される。特に有名な反応は亜酸化窒素(N_2O)である。この分子は、温室効果ガスの一つであり、成層圏におけるその酸化反応が触媒となりオゾン層破壊の主な要因となっている。亜酸化窒素の減少に関する主な反応は式(3－1)に示す光分解反応である。特に、N_2O の消失の 90%が成層圏の紫外線窓領域におけるこの光分解反応であり、残り 10%が $O(^1D)$との反応とされている。

$$N_2O(1^1\Sigma^+) + h\nu(\lambda\ ca.\ 205nm) \rightarrow N_2(1^1\Sigma_g^+) + O(^1D) \qquad (3-1)$$



図(3)-1 Yung と Millerが提唱した零点振動モデル。

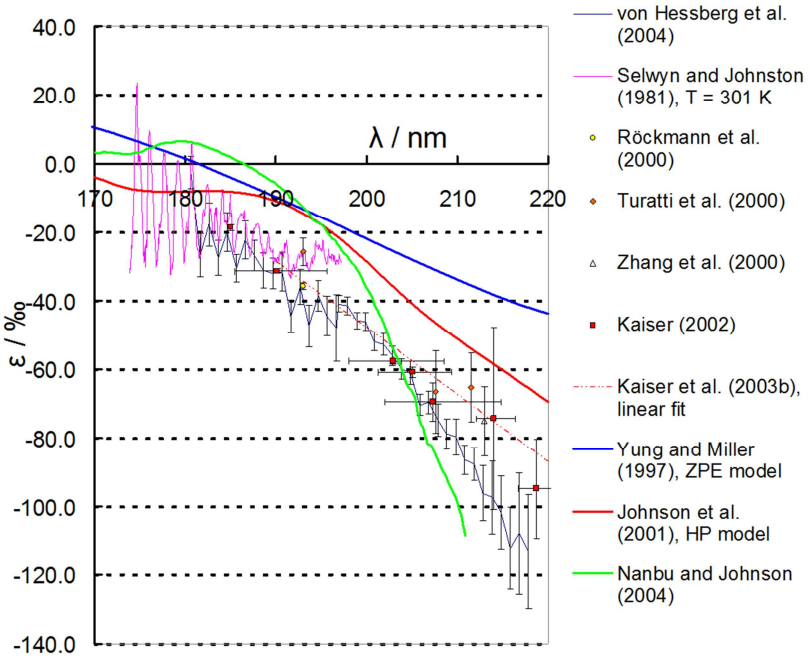
歴史的には、この反応による同位体濃縮現象の原因解明が 1997 年に Yung と Miller により行われた。つまり、零点振動エネルギー（ZPE）モデル[1]（図(3)－1 を参照、分子の電子基底状態の振動準位と電子励起状態を用い、鏡像を取って吸収断面積を近似する）であり、その後、大気科学のほぼすべての研究者がそれに従って解析を続けている。その方法を簡単に示すと以下の通りである。

分別係数 ε は以下の式(3－2)に従って決定される。ここで、N_2O の同位体種を i、j、k のインデックスで表し、$^{14}N^{14}N^{16}O$ 種を分母に用いる。J は光分解速度、$I(\lambda)$ は紫外線量、$\sigma(\lambda)$ は吸収断面積である。つまり、分別係数は「光分解速度の同位体による比≒吸収断面積の比」で表され、図(3)－1 を用いれば、右に示す「2 つの線の下に囲まれた面積の比」となる。ところが本を正すと、

$$\varepsilon_{ijk}=\frac{J_{^{i}N^{j}N^{k}O}}{J_{^{14}N^{14}N^{16}O}}-1=\frac{I(\lambda)\sigma_{^{i}N^{j}N^{k}O}(\lambda)}{I(\lambda)\sigma_{^{14}N^{14}N^{16}O}(\lambda)}-1=\frac{\sigma_{^{i}N^{j}N^{k}O}(\lambda)}{\sigma_{^{14}N^{14}N^{16}O}(\lambda)}-1 \qquad (3-2)$$

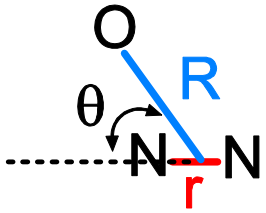
簡単な零点振動エネルギーの比となるのであり、実に明快な解明方法である。例として $^{14}N^{15}N^{16}O$ 分子のにおける実験および理論の結果を図(3)－2 に示す。青い線が Yung と Miller によるモデルの結果である。

その一方、2003 年ごろから地球温暖化問題が広く世界で認識され始め、正確な大気循環モデルを構築する必要があり、それとともに正確な大気観測が行われる。さらに、実験室でも正確な観測が可能となった。ところが、この正確なデータで解析を進めると、図(3)－2 から明らかのように、この ZPE モデルでは明らかに再現されないことに気づくことになる。実験結果は von Hessberg ら、Selwyn と Johnson、Rockmann ら、Zhang ら、Kaiser らが報告している。ざっと見て、3 倍以上差異がある。但し、実験結果にもかなりバラつきがあり、どの結果が真実の結果か少し疑問が残る。これに対し我々は、2004 年ごろ、最新の実験結果を理論的にほぼ説明することに成功した。緑色の線が我々の結果である。理由はやはり厳密な量子動力学により光吸収断面積を決定することが不可欠であり、簡単な ZPE のみでは不十分となった。[2]さらに 2008 年ごろ、COS 分子における同位体分別係数の理論的予測に成功した。[3、4]



図(3)-2 $^{14}N^{15}N^{16}O$分子の実験及び理論の同位体分別係数(T=283K)。

ただし、図から明らかなように、最新の実験結果と比較し波長に依存する分別係数の特徴が高エネルギー側にシフトしてしまっている。そしてその理由は明確であり、両計算において電子状態の計算における基底関数の精度が不十分なため、励起状態への励起エネルギーが高エネルギー側にシフトしているため、結果が少しシフトした。さらに、より高い電子励起状態への遷移による影響を取り込まない。厳密には、5 つの電子状態がこの反応に関与しているが、実際には 3 つの電子状態のみを考慮し、図(3)－2 の結果を得ている。したがって、あと 2 つの励起状態 3A’ 及び 2A” への遷移を考慮する必要がある。



図(3)-3 ヤコビ座標。

そしてその延長上に、様々な研究者が現在取り組んでいる硫黄を含む大気循環モデルとそのモデルにおける同位体効果において観測される質量非依存分別（Mass Independent Fractionation、MIF）あるいは質量依存分別（Mass Dependent Fractionation、MDF）についての議論への応用が可能である。特に我々の最近の結果によれば、分子の問題を理論的に解くとき原子核の質量と電子の質量に大きな差異があることから原子核の動きを止めて電子状態の問題を先に解く（ボルン・オッペンハイマー近似（あるいは断熱近似））ことが一般的であるが、この近似の破れである非断熱現象が MIF を起こす原因の 1 つであると考えている。そこで、その効果を取り入れたプログラム開発が必要となる。

本サブテーマの研究開発方法の概要は、量子力学に基づく第一原理計算を実施し、大気科学において重要な役割を果たす分子の光分解反応における同位体分別係数を理論的に決定することである。さらに、得られた基礎データを用い、他のサブテーマと協力し、大気化学シミュレーショ

ンを行うことにより、多種の同位体分子種を説明可能な新しい大気モデルの提出を目指す。具体的には、N_2O、COS、SO_2、SO および H_2S の光解離反応による同位体分別係数の理論予測を実施する。

２．研究開発目的

理論による分子の化学反応の研究を行う上で最初に導入される近似が、ボルン・オッペンハイマー近似（断熱近似）である。つまり、電子が原子に比べ極端に軽いことから分子の運動を、電子の運動の問題と核の運動の問題とに分けて扱うことが可能となる。さらに、その電子の運動について時間非依存のシュレーディンガー方程式を固有値問題等に帰着させて解くことになる。そして一般には、その計算のことを「電子状態計算あるいは量子化学計算」と呼んでいる。一方、光解離過程等の現象を扱う上で重要な要請として、電子励起状態を正確に記述しなければならないという点がある。本研究では、多配置参照型の配置間相互作用計算(MR-CI)を用いる。電子の運動の問題を解決した後、化学反応の収率やメカニズムを把握するため、さらに量子論に従った核の運動を解く必要がある。このことを「化学反応動力学あるいは量子動力学」という。一般には、時間依存シュレーディンガー方程式を解く方法と時間非依存のシュレーディンガー方程式を解く方法の 2 つが存在する。時間非依存の方法としては、緊密結合方程式を数値的に解く R 行列伝播法が有名である。本研究では計算量を考え、二原子分子のみこの方法に基づくプログラムを開発し実行する。その一方、三原子分子系については実空間波束発展法（あるいは Chebyshev 次数発展法）用いる。この様な計算手順により光吸収断面積が決定され、同位体分別係数を決定することを目的とする。

３．研究開発方法

（１）電子状態計算 －N_2O 分子における計算例

電子基底状態と電子励起状態のポテンシャルエネルギー面を決定するために量子化学計算を行う。特に、励起状態においても約 0.1eV 以下の計算精度を要求されるため、最低でも Triple zeta(TZ)基底を必要とする。具体的には、基底関数に Dunning らの aug-cc-pVTZ[5] を用いた。理由は励起状態の記述に優れているからである。次に制限つき Hartree-Fock 計算を行い、分子軌道(MO)を調べる。核配置は、分子の安定構造付近を用いる。C_s 対称性のもと基底状態の MO は以下のように記述されることがわかった。

$$(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(1a'')^2(8a')^2(2a'')^2$$
$$(9a')^2(10a')^0(3a'')^0(11a')^0(12a')^0 \cdots\cdots (1^1A'),$$

特にその中で重要な分子軌道は以下のように特徴付けられる。

分子軌道：その特徴

7a’：NNO σ結合、 $\sigma_{NN} + \cdot \sigma_{NO}$

8a’ と 1a”：NNO π・結合、 $\pi_{NN} + \pi_{NO}$

9a’ と 2a”：NN πと NO π*結合、 $\pi_{NN} + \pi^*_{NO}$

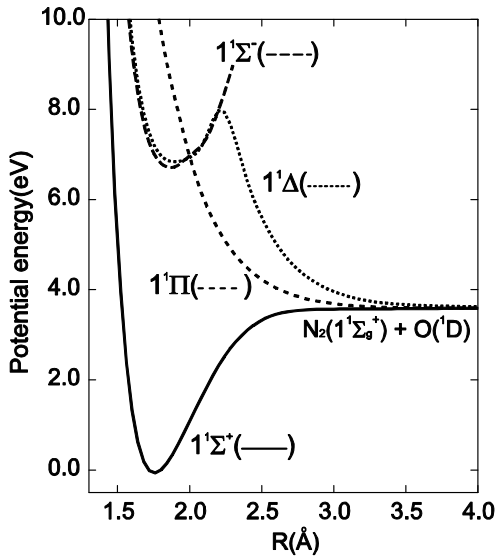
10a’ と 3a”：NN π*と NO π* 結合、 $\pi^*_{NN} + \pi^*_{NO}$

11a’：NN σ と NO σ*結合、 $\sigma_{NN} + \sigma^*_{NO}$

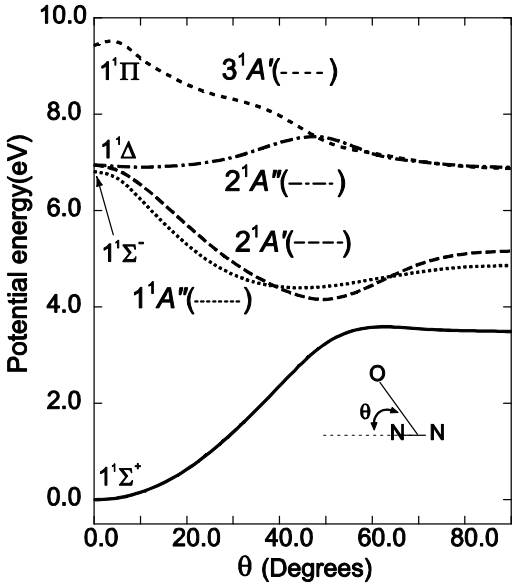
12a’：NN σ* と NO σ*結合、 $\sigma^*_{NN} + \sigma^*_{NO}$

これらの軌道のうち活性軌道として 7 軌道を選び、制限付き Hartree-Fock 計算により求めた MO を初期波動関数にして多配置参照 SCF 計算を行い、分子軌道を再度決め直す。特にその 7 軌道は以下の通りである。

$$[(6a')(7a')(1a'')(8a')(2a'')(9a')(11a')]^{12}$$

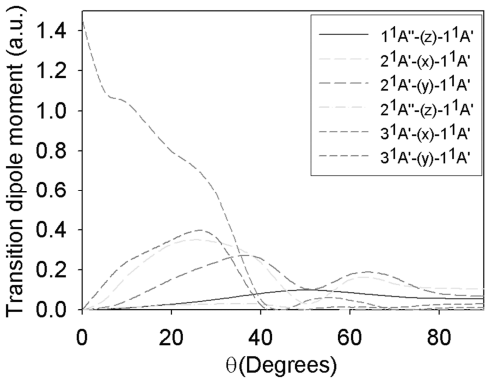


図(3)-4 直線形におけるポテンシャル曲線。



図(3)-5 非直線形におけるポテンシャル曲線。

つまり、7 軌道に 12 電子詰めることによって出来る全ての電子配置を基に多配置参照 SCF 計算を行い、自然軌道の決定を行う。自然軌道を使う理由は、一般には制限付き Hartree-Fock 計算で決定される分子軌道は電子基底状態を記述するのに適したものとなるが、電子励起状態をその分子軌道を使って計算すると、かなり不安定な状態を記述してしまうことが多々あるからである。そこで、後で述べる電子状態平均を取った多配置参照 SCF 計算が不可欠となる。得られた分子軌道を使い、多配置参照型の配置間相互作用計算(MR-CI)[6、7]を行い、電子励起状態のポテンシャルエネルギー及び遷移双極子モーメントを求める。特に、得られた MR-CI のエネルギーをもとに Davidson 補正を行い、二電子励起以上の効果を取り込む[8-10]。一方、解離極限で $O(^1D) + N_2(\tilde{X}\,^1\Sigma_g^+)$ 状態へ相関する光解離過程であることから、5 つの電子状態を均等に記述できるような分子軌道が必要になる。つまり、状態平均多配置参照 SCF を行う必要がある。この場合の状態数は 3 つの A’ と 2 つの A” 状態である（$O(^1D)$ の電子状態を



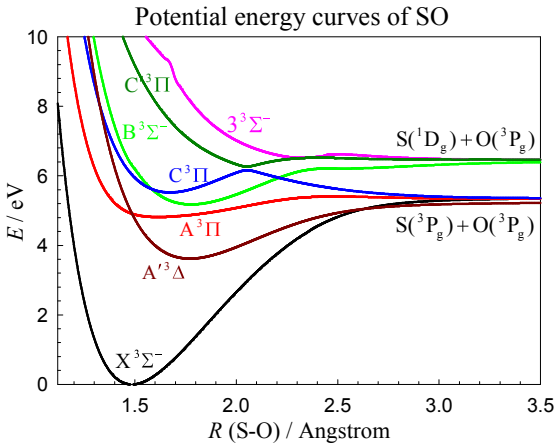
図(3)-6 遷移双極子モーメント（非直線形）。

C_s 対称下で考えるとこのような組み合わせがいいことに気付く）。このような方法で量子化学計算を行うが、最終的に解かなければいけない MR-CI 行列は、大規模疎行列の固有値問題となる。この系の場合、典型的な大きさは約 1、000 万次元となった。一般な数値解法には、大規模対称行列を三重対角化する手法としてアーノルド法やランチョス法がある。特に大規模疎行列を部分空間に射影し、新しい比較的小さな行列を作る。そして，できた小さな行列の固有値を求め、それが大規模疎行列の固有値の良い近似となる。ここで、この射影操作のことをクリロフ部分空間法と呼ばれ、大規模疎行列の対角化問題によく使われてきている。一方、ハウスホルダー法等が一般的には知られているが、アルゴリズムの関係上コンピュータで利用できるメモリーの上限をすぐ超えてしまい、到底解くことができない行列のサイズである。従って、具体的にはアーノルド法に基づくクリロフ部分空間法を用い、エネルギーの低い方から必要な電子状態数（固有値数）のみを近似的に求める。本研究では、九州大学情報基盤研究開発センター所有の日立 SR16000 および富士通 Primquest および Primergy からなる 256CPU コアを用い、約 1 年間計算を行うことにより、約 5、000 の核座標配置についてのポテンシャルエネルギーデータを得ることができた。さらに、他の分子についても同様に実施し、約 2 年間計算を続けた。

（２）SO 光解離過程

一酸化硫黄(SO)の光解離反応を、反応式（3-3）に示す。

$$SO(X^3\Sigma^-) \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} S(^1D) + O(^3P) \\ S(^3P) + O(^3P) \end{cases} \qquad (3-3)$$



図(3)-7 反応に関与するポテンシャル曲線。

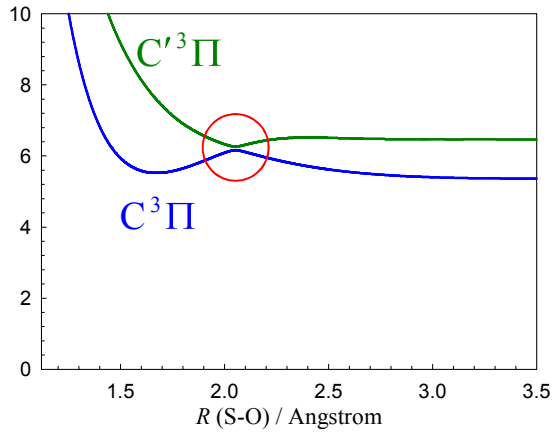
この反応は三重項電子状態が 24 個関与するが、本研究では電子基底状態（$X^3\Sigma^-$）から許容遷移である $A^3\Pi, B^3\Sigma^-, C^3\Pi, C'^3\Pi, 3^3\Sigma^-$ 電子状態（図(3)-7 を参照）を考慮する。さらにその中でも、$C^3\Pi, C'^3\Pi$ と $B^3\Sigma^-, 3^3\Sigma^-$ の電子励起状態間において、ポテンシャルエネルギー曲線上の 6 eV ～ 7 eV 付近に、擬交差が 2 つ存在する（図(3)-8 を参照、赤丸内に擬交差の位置を示す）。この擬交

差において、先に述べた分子の運動を理論的に解くとき原子核の質量と電子の質量に大きな差異があることから、原子核の動きを止めて電子状態の問題を先に解く、ボルン・オッペンハイマー（BO）近似（断熱近似）の破れによる非断熱遷移現象が起きることが予想される。さらに、このような一自由度系においてこの非断熱現象により生じる量子効果が、多自由度系より明確に表れることが一般に知られている。そこで、このような特徴を持つ光解離反応を理論的に解明するにあたり、非断熱遷移を考慮した厳密化学反応動力学が必要となる。

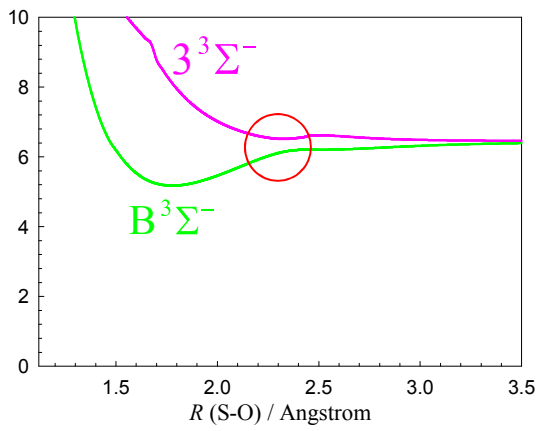
具体的には、以下に示す非断熱結合要素（NACME）を求める必要がある。

$$\langle \phi_1 | \frac{\partial}{\partial Q} | \phi_2 \rangle \qquad (3-4)$$

ここで２つφが異なる電子状態の電子波動関数を示し（図(3)-8a の場合、C 状態と C’状態の電子波動関数を示す）、Q は原子核の座標を示す。つまり、電子の運動が速ければ、原子核の座標で電子の波動関数を微分しても要素(3-4)は、ほぼゼロと近似できる。これが断熱近似に相当する。ところが、この要素が非ゼロになる時が現れる。その時、粗い BO 近似に従い、非断熱遷移現象を考慮することになる。そのような状況になるのが、2 つの状態が近接した図(3)-8 のような状況である。本研究では、理論に基づく仮想実験が可能であることから、非断熱遷移を考慮した場合と考慮しない場合の結果を比較すること可能となり、非断熱遷移現象が質量非依存分離（MIF）あるいは質量依存分離（MDF）の要因となるかを判断する大変興味が持たれる系である。



図(3)-8a 非断熱遷移に関与するポテンシャル曲線。



図(3)-8b 非断熱遷移に関与するポテンシャル曲線。

（３）SO_2 光解離過程

二酸化硫黄（SO_2）の紫外光による電子遷移過程（$C^1A' \leftarrow X^1A'$）に伴う光解離反応式を以下に示す。

$$SO_2(1^1A_1) \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} SO(1^3\Sigma^-) + O(^3P) \\ O_2(1^3\Sigma^-) + S(^3P) \end{cases} \qquad (3-5)$$

電子励起状態 C^1A' 及び D^1A' 間に擬交差が存在する。そのため非断熱遷移過程が不可欠である。つまり、SO の時と同様に要素(3-4)を求め、非断熱遷移を考慮する。
一方、近年盛んに議論がなされている現代大気循環や古代大気循環における硫黄を含む分子の連鎖反応の解明において、重要な反応の 1 つである。

（４）COS 光解離過程

硫化カルボニル（COS）の紫外光による光解離反応を以下に示す。

$$OCS(1^1\Sigma^+) \xrightarrow{h\nu} CO(1^1\Sigma^+) + S(^1D) \qquad (3-6)$$

この系は、N_2O 分子と等原子価分子であることから電子状態の計算方法は N_2O 分子と似たものとなる。つまり、5 つの電子状態が光解離過程に関与している。また、この分子も近年、古代大気循環にて脚光を浴びている分子の 1 つである。

（５）H_2S 光解離過程

硫化水素（H_2S）の紫外光による光解離反応を以下に示す。

$$H_2S(1^1A_1) \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} H_2(1^1\Sigma_g^+) + S(^1D) \\ SH(1^2\Pi) + H(^2S) \end{cases} \qquad (3-7)$$

この系は、7 つの電子状態が光解離過程に関与している。また、光吸収直後のフランク-コンドン領域に擬交差があるため、光吸収スペクトルにおいて非断熱遷移を考慮した計算が不可欠である。

上記のように分子ごとの電子状態が全く異なるため、それぞれの分子に対し一つ一つ正確な計算入力を作成し実行する必要がある。さらに我々はこれまで 3 原子分子以下の小さな系のみを扱ってきたが、SO_3 などの四原子分子系においても研究を進める必要がある。それについては後で述べる。

一方、得られたポテンシャルエネルギーと遷移双極子モーメントのデータ点から大域的ポテンシャルエネルギー曲面／曲線および大域的遷移双極子モーメント曲面／曲線を決定する。本研究では、3 自由度系（3 原子分子系）では直接数値内挿を行う IMLS/Shepard 内挿法[11]を用い、1 自由度系（2 原子分子系）ではスプライン内挿法を用いた。すべての量子化学計算を、非経験的分子軌道計算プログラム Molpro 2006.1 を用いて行った[12]。

（６）化学反応動力学

第一原理計算は、大きく分けると二つの計算から構成される。先に示した電子状態計算と化学反応動力学である。ここでは、開発した化学反応動力学計算のためのプログラムを簡単に紹介する。

（７）1 次元時間非依存シュレーディンガー方程式の解法　－SO 光解離過程へ応用

先に述べた通り、SO の紫外光による 5 つの電子遷移過程に伴う光解離過程（以下の反応過程）に

よる原子核の運動を解くことにより、光吸収断面積の決定を行う。特に 4 つの電子励起状態間に 2 つの擬交差存在する。そのため非断熱遷移過程が不可欠である。

1 次元系であることから以下に示す時間非依存シュレーディンガー方程式（緊密結合方程式）を R 行列伝播法を用い解くことにより、核の波動関数を求める。具体的には、式(3-8)を解き、

$$\left[-\sum_{\alpha}^{M}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_a+\mathrm{E_m}\right]\Psi_m(\mathrm{R})+\sum_n\Lambda_{mn}(\mathrm{R})\Psi_n(\mathrm{R})=\mathrm{E}\Psi_m(\mathrm{R}) \qquad (3-8)$$

得られた波動関数より以下の式を用いアインシュタインの B 係数を決定する。M(R)は遷移双極子モーメント関数である。

$$\sigma(\nu)=\int\Psi'_{nucl}(\mathrm{R})\mathrm{M}(\mathrm{R})\Psi''_{nucl}(\mathrm{R})\mathrm{dR} \qquad (3-9)$$

非断熱遷移を考慮するに当たり透熱表現を用いた方が容易である。そこで、混合 2 状態問題を解くための透熱ポテンシャル V_{11}、V_{22} と非断熱結合要素 V_{12} を以下に示す式を用い決定した。

$$\begin{aligned}\mathrm{V_{11}}&=\mathrm{E_{11}}\cos^2\beta+\mathrm{E_{22}}\sin^2\beta\\ \mathrm{V_{22}}&=\mathrm{E_{11}}\sin^2\beta+\mathrm{E_{22}}\cos^2\beta \qquad (3\text{-}10)\\ \mathrm{V_{12}}&=(\mathrm{E_{22}}-\mathrm{E_{11}})\cos\beta\sin\beta\end{aligned}$$

但し、状態混合角 β は非断熱結合要素(3-4)を下記の式(3-11)に沿って積分することにより決定される。

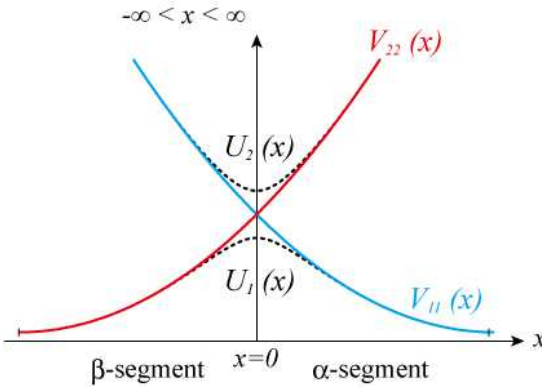
$$-\frac{\partial\beta}{\partial Q}+\langle\phi_1|\frac{\partial}{\partial Q}|\phi_2\rangle\approx 0 \qquad (3-11)$$

得られた透熱ポテンシャルを用い、R 行列伝播法を用い時間に依存しないシュレーディンガー方程式を解く。

（８）R 行列伝播法（透過型散乱問題）[13]

１）基本方程式

時間非依存シュレーディンガー方程式から出発し、図(3)-9 のような 1 次元 2 準位からなる系における非断熱トンネル問題を解いてみる。但し、$x=0$ を境に正を α-セグメントとし、負を β-セグメントとする（図(3)-9 には、透熱結合項 V_{12} および V_{21} は記載していない）。



図(3)-9 1次元2準位透熱ポテンシャル。

$$\hat{\mathrm{H}}=\begin{bmatrix} -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{d^2}{dx^2}+\mathrm{V}_{11}(x) & \mathrm{V}_{12}(x) \\ \mathrm{V}_{21}(x) & -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{d^2}{dx^2}+\mathrm{V}_{22}(x) \end{bmatrix}$$

但し、 $\mathrm{V}_{12}(x)=\mathrm{V}_{21}(x)$ とする。

$$\hat{\mathrm{H}}\mathbf{G}^{dia}=\mathrm{E}\mathbf{G}^{dia} \tag{3-12}$$

$$\mathbf{G}^{dia}=\begin{bmatrix} G_1^{dia}(x) \\ G_2^{dia}(x) \end{bmatrix} \tag{3-13}$$

また、式(3-12)及び(3-13)より、基本方程式は次の式で与えられる。

$$\frac{d^2G_n^{dia}(x)}{dx^2}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[\mathrm{V}_{\mathrm{nn}}(x)-\mathrm{E}\right]G_n^{dia}(x)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\sum_{m\neq n}^{2}\mathrm{V}_{\mathrm{nm}}(x)G_m^{dia}(x)$$

断熱状態表現の場合

$$\mathbf{U}=\mathbf{T}^{-1}\mathbf{V}\mathbf{T};\ \mathbf{V}\equiv(\mathrm{V}_{\mathrm{nm}})$$
$$\mathbf{G}^{dia}=\mathbf{T}\mathbf{G}$$

$\mathbf{U}$ は、断熱状態ポテンシャルの行列となる。

$$\frac{d^2\mathbf{G}}{dx^2}+2\mathbf{T}^{-1}\frac{d\mathbf{T}}{dx}\frac{d\mathbf{G}}{dx}+\mathbf{T}^{-1}\frac{d^2\mathbf{T}}{dx^2}\mathbf{G}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[\mathbf{U}-\mathrm{E}\cdot\mathbf{I}\right]\mathbf{G}$$
$$U_1(x)<U_2(x)\cdots;\mathbf{T}^{-1}=\tilde{\mathbf{T}}$$

境界条件

$$G_n^{\alpha}(x)\xrightarrow{x\to+\infty}k_n^{-\frac{1}{2}}\left\{\delta_{\alpha\gamma}\delta_{ni}e^{-ik_n^{\alpha}x}-S_{ni}^{\alpha\gamma}e^{ik_n^{\alpha}x}\right\};n=1,2$$

$$G_m^{\beta}(x)\xrightarrow{x\to-\infty}k_n^{-\frac{1}{2}}\left\{\delta_{\beta\gamma}\delta_{mi}e^{ik_m^{\beta}x}-S_{mi}^{\beta\gamma}e^{-ik_m^{\beta}x}\right\};m=1,2$$

$\alpha\cdots x>0$で解

$\beta\cdots x<0$で解

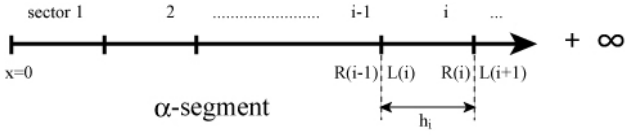
$\gamma(=\alpha\ \mathrm{or}\ \beta)$…初期入射波がどちらから入るかを指定

i…初期状態

$$S_{ni}^{\alpha\gamma}\cdots S-matrix\ element\ for\ (\gamma i)\to(\alpha n)$$

２）セクターへの分割とセクタ-行列

上記の条件で散乱行列を求めると遷移確率や透過確率を厳密に求めることが可能になる。一方、実際には図(3)-10 のように中心から半分ずつセグメント（αおよびβ）に分けさらに、セクター分割を行ってR行列の伝播を実施する。



図(3)-10 セクター分割。

３）区間ｉでの解

区間内でポテンシャルを一定と近似する。

$$\frac{d^2G_n^{(i)}(x)}{dx^2}=\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[U_n(x_i)-\mathrm{E}\right]G_n^{(i)}(x)=\lambda_n^2(i)G_n^{(i)}(x)$$

$$\lambda_n^2(i)\equiv\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[U_n(x_i)-\mathrm{E}\right]$$

$$G_n^{(i)}(x)=\begin{cases}\sinh\mu_n^{(i)}(x+\alpha_i) & for\ \ \lambda_n^2(i)>0(locally\ \ closed)\\ \sin\mu_n^{(i)}(x+\alpha_i) & for\ \ \lambda_n^2(i)<0(locally\ \ open)\end{cases}$$

$$\mu_n^{(i)}\equiv\left|\lambda_n(i)\right|$$

重なり行列は

$$\mathbf{Q}(i-1,i)=\tilde{\mathbf{T}}^{(i)}\cdot\mathbf{T}^{(i-1)}$$

により与えられる。

４）P-行列を導入

$$\begin{pmatrix}\mathbf{G}_L(i)\\ \dfrac{d}{dx}\mathbf{G}_L(i)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbf{P}_1(i) & \mathbf{P}_2(i)\\ \mathbf{P}_3(i) & \mathbf{P}_4(i)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{G}_R(i)\\ \dfrac{d}{dx}\mathbf{G}_R(i)\end{pmatrix}$$

$L(i)$から$R(i)$へセクター内でのステップ伝播を行うP-行列を定義する。但し、

$$\mathbf{G}_L(i)=\begin{pmatrix}G_1^{(i)}(x=L(i))\\ G_2^{(i)}(x=L(i))\end{pmatrix}$$

$$\left[\mathbf{P}_1(i)\right]_{jk}=\left[\mathbf{P}_4(i)\right]_{jk}=\begin{cases}\delta_{jk}\cosh\mu_n^{(i)}h_i\\ \delta_{jk}\cos\mu_n^{(i)}h_i\end{cases}$$

$$\left[\mathbf{P}_2(i)\right]_{jk}=\begin{cases}-\delta_{jk}\sinh\mu_n^{(i)}h_i\Big/\mu_n^{(i)}\\ -\delta_{jk}\sin\mu_n^{(i)}h_i\Big/\mu_n^{(i)}\end{cases}$$

$$\left[\mathbf{P}_3(i)\right]_{jk}=\begin{cases}-\delta_{jk}\mu_n^{(i)}\sinh\mu_n^{(i)}h_i\\ \delta_{jk}\mu_n^{(i)}\sin\mu_n^{(i)}h_i\end{cases}$$

５）セクターR-行列

定義

$$\begin{pmatrix}\mathbf{G}_R(i-1)\\ \mathbf{G}_R(i)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbf{r}_1(i) & \mathbf{r}_2(i)\\ \mathbf{r}_3(i) & \mathbf{r}_4(i)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{G}'_R(i-1)\\ -\mathbf{G}'_R(i)\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{r}_1(i)=\mathbf{Q}(i-1,i)\cdot\mathbf{P}_1(i)\cdot\left[\mathbf{Q}(i-1,i)\cdot\mathbf{P}_3(i)\right]^{-1}$$
$$\mathbf{r}_2(i)=\mathbf{Q}(i-1,i)\cdot\left[\mathbf{P}_1(i)\mathbf{P}_3^{-1}(i)\cdot\mathbf{P}_4(i)-\mathbf{P}_2(i)\right]=\mathbf{Q}(i-1,i)\mathbf{P}_3^{-1}(i)$$
$$\mathbf{r}_3(i)=\mathbf{P}_3^{-1}(i)\cdot\mathbf{Q}^{-1}(i-1,i)$$
$$\mathbf{r}_4(i)=\mathbf{P}_3^{-1}(i)\cdot\mathbf{P}_4(i)$$

上記の式は、α-セグメントおよびβ-セグメント内におけるセクター間のマッチングを行い、上記の定義を得る。

６） α-セグメントの全 R-行列と漸化式

定義

$$\begin{pmatrix}\mathbf{G}_L(1)\\ \mathbf{G}_R(i)\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbf{R}_1(i) & \mathbf{R}_2(i)\\ \mathbf{R}_3(i) & \mathbf{R}_4(i)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{G}'_L(1)\\ -\mathbf{G}'_R(i)\end{pmatrix}$$

漸化式（伝播式）

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_1(i)&=\mathbf{R}_1(i-1)-\mathbf{R}_2(i-1)\cdot\mathbf{Z}\cdot\mathbf{R}_3(i-1)\\ \mathbf{R}_2(i)&=\mathbf{R}_2(i-1)\cdot\mathbf{Z}\cdot\mathbf{r}_2(i)\\ \mathbf{R}_3(i)&=\mathbf{r}_3(i)\cdot\mathbf{Z}\cdot\mathbf{R}_3(i-1)\\ \mathbf{R}_4(i)&=\mathbf{r}_4(i)-\mathbf{r}_3(i)\cdot\mathbf{Z}\cdot\mathbf{r}_4(i)\end{aligned}\qquad(3\text{-}14)$$

$$\mathbf{Z}=\left[\mathbf{R}_4(i-1)+\mathbf{r}_1(i)\right]^{-1}\qquad(3\text{-}15)$$

７） $\mathbf{R}_j$-行列の初期値

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_1(1)&=\mathbf{R}_4(1)=\mathbf{P}_3^{-1}(1)\cdot\mathbf{P}_4(1)\\ \mathbf{R}_2(1)&=\mathbf{R}_3(1)=\mathbf{P}_3^{-1}(1)\end{aligned}\qquad(3\text{-}16)$$

式(3-14)、(3-15)、(3-16)を用いて**R**行列の伝播を行う。この方法の利点は波動関数そのものの伝播とは違って安定していることにある。

８）X<0 方向への解　（β-セグメントの解）

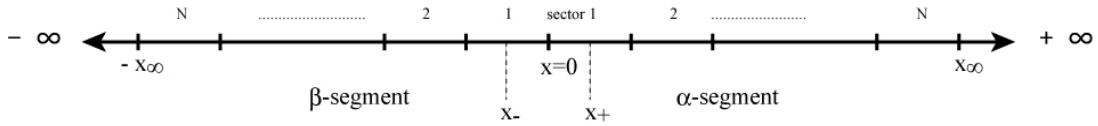
① 微分の向きは常に通常の右向きにとる。

② ステップ h_i を$-h_i$とする。

③ Lと Rを入れ換える。

α-セグメントでの解において②と③の変更だけを行う。

９）全**R** -行列（マッチング）



図(3)-11 系全体，α-セグメントとβ-セグメント。

α-セグメントとβ-セグメントとのセグメント間マッチングをここでは行う。（図(3)-11 の x=0 において行う。）

$\mathbf{R}^{\alpha}\cdots\alpha-segment$の全 $R-$行列

$\mathbf{R}^{\beta}\cdots\beta-segment$の全 $R-$行列

$\Re\cdots$全 $R-$行列

$$\begin{pmatrix}\mathbf{G}_R^{\alpha}(x_{\infty})\\ \mathbf{G}_L^{\beta}(-x_{\infty})\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\Re_1 & \Re_2\\ \Re_3 & \Re_4\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{G}_R^{\alpha\prime}(x_{\infty})\\ \mathbf{G}_L^{\beta\prime}(-x_{\infty})\end{pmatrix}\begin{matrix}\updownarrow I\\ \updownarrow I\end{matrix}$$
$$\begin{matrix}\leftrightarrow & \leftrightarrow\\ I & I\end{matrix} \qquad (3\text{-}17)$$

$$\begin{pmatrix}\mathbf{G}_L^{\alpha}(1)\\ \mathbf{G}_R^{\alpha}(x_{\infty})\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbf{R}_1^{\alpha} & \mathbf{R}_2^{\alpha}\\ \mathbf{R}_3^{\alpha} & \mathbf{R}_4^{\alpha}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{G}_L^{\alpha\prime}(1)\\ -\mathbf{G}_R^{\alpha\prime}(x_{\infty})\end{pmatrix} \qquad (3\text{-}18)$$

$$\begin{pmatrix}\mathbf{G}_R^{\beta}(1)\\ \mathbf{G}_L^{\beta}(-x_{\infty})\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\mathbf{R}_1^{\beta} & \mathbf{R}_2^{\beta}\\ \mathbf{R}_3^{\beta} & \mathbf{R}_4^{\beta}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{G}_R^{\beta\prime}(1)\\ -\mathbf{G}_L^{\beta\prime}(-x_{\infty})\end{pmatrix} \qquad (3\text{-}19)$$

１０）マッチングの条件

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_R^{\beta}(1)&=\mathbf{Q}_{\beta\alpha}\mathbf{G}_L^{\alpha}(1)\\ \mathbf{G}_R^{\beta\prime}(1)&=\mathbf{Q}_{\beta\alpha}\mathbf{G}_L^{\alpha\prime}(1)\end{aligned} \qquad (3\text{-}20)$$

$$\mathbf{Q}_{\beta\alpha}=\tilde{\mathbf{T}}(x_{+})\cdot\mathbf{T}(x_)$$

１１）全$\mathbf{R}$-行列

$$\begin{aligned}\Re_1&=\mathbf{R}_3^{\alpha}\cdot\mathbf{Y}\cdot\mathbf{Q}_{\beta\alpha}\cdot\mathbf{R}_2^{\alpha}-\mathbf{R}_4^{\alpha}\\ \Re_2&=-\mathbf{R}_3^{\alpha}\cdot\mathbf{Y}\cdot\mathbf{R}_2^{\beta}\\ \Re_3&=\mathbf{R}_3^{\beta}\cdot\mathbf{Q}_{\beta\alpha}\cdot\mathbf{Y}\cdot\mathbf{Q}_{\beta\alpha}\cdot\mathbf{R}_2^{\alpha}\\ \Re_4&=-\mathbf{R}_3^{\beta}\cdot\mathbf{Y}\cdot\mathbf{Q}_{\beta\alpha}\cdot\mathbf{R}_2^{\beta}-\mathbf{R}_4^{\beta}\\ \mathbf{Y}&=\left(\mathbf{Q}_{\beta\alpha}\cdot\mathbf{R}_1^{\alpha}-\mathbf{R}_1^{\beta}\cdot\mathbf{Q}_{\beta\alpha}\right)^{-1}\end{aligned} \qquad (3\text{-}21)$$

式(3-17)～(3-20)を解くと上記の関係(3-21)が得られる。

１２）S-行列と R-行列の関係

$$\mathbf{k}^{-\frac{1}{2}} \equiv \left(\begin{array}{cc|cc} \left(k_1^{\alpha}\right)^{-\frac{1}{2}} & 0 & 0 & \\ 0 & \left(k_2^{\alpha}\right)^{-\frac{1}{2}} & & \\ \hline 0 & & \left(k_1^{\beta}\right)^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ & & 0 & \left(k_2^{\beta}\right)^{-\frac{1}{2}} \end{array}\right) \begin{array}{l} \updownarrow I_o^{\alpha} \\ \\ \updownarrow I_o^{\beta} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \leftrightarrow & \leftrightarrow \\ I_o^{\alpha} & I_o^{\beta} \end{array}$$

$\mathbf{k}^{\frac{1}{2}}$: $k^{\frac{1}{2}}$ を要素とする同様な行列

$$\begin{array}{cc} \alpha & \beta \leftarrow \textit{initial channel}\text{を指定} \end{array}$$

$$\mathbf{G}^{\alpha} \equiv \left(\begin{array}{c|c} G_1^{\alpha\alpha}(x) & G_1^{\alpha\beta}(x) \\ G_2^{\alpha\alpha}(x) & G_2^{\alpha\beta}(x) \end{array}\right) \updownarrow I_o^{\alpha}$$

$$\begin{array}{cc} \leftrightarrow & \leftrightarrow \\ I_o^{\alpha} & I_o^{\beta} \end{array}$$

$$\mathbf{G}^{\beta} \equiv \left(\begin{array}{cc} G_1^{\beta\alpha}(x) & G_1^{\beta\beta}(x) \\ G_2^{\beta\alpha}(x) & G_2^{\beta\beta}(x) \end{array}\right) \updownarrow I_o^{\beta}$$

$$\begin{array}{cc} \leftrightarrow & \leftrightarrow \\ I_o^{\alpha} & I_o^{\beta} \end{array}$$

I_o^{α} : α -segment での open-channel 数を示す。

$$\mathbf{G}_{\infty} \equiv \left(\begin{array}{c} \mathbf{G}_{\infty}^{\alpha} \\ \mathbf{G}_{\infty}^{\beta} \end{array}\right) \begin{array}{l} \updownarrow I_o^{\alpha} \\ \updownarrow I_o^{\beta} \end{array} \qquad \mathbf{G}_{\infty}{}' \equiv \left(\begin{array}{c} \mathbf{G}_{\infty}^{\alpha\prime} \\ \mathbf{G}_{\infty}^{\beta\prime} \end{array}\right)$$

$$\leftrightarrow$$

$$I_o = I_o^{\alpha} + I_o^{\beta}$$

$$\mathbf{I} \equiv \left(\begin{array}{cc} \mathbf{I}_{\alpha} & 0 \\ 0 & \mathbf{I}_{\beta} \end{array}\right) \begin{array}{l} \updownarrow I_o^{\alpha} \\ \updownarrow I_o^{\beta} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \leftrightarrow & \leftrightarrow \\ I_o^{\alpha} & I_o^{\beta} \end{array}$$

$$\mathbf{O} \equiv \left(\begin{array}{cc} \mathbf{O}_{\alpha} & 0 \\ 0 & \mathbf{O}_{\beta} \end{array}\right) \begin{array}{l} \updownarrow I_o^{\alpha} \\ \updownarrow I_o^{\beta} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \leftrightarrow & \leftrightarrow \\ I_o^{\alpha} & I_o^{\beta} \end{array}$$

$$\left(\mathbf{I}_{\alpha}\right)_{nm} = \delta_{nm} e^{-ik_n^{\alpha} x} \quad (x > 0)$$

$$\left(\mathbf{O}_{\alpha}\right)_{nm} = \delta_{nm} e^{ik_n^{\alpha} x} \quad (x > 0)$$

$$\left(\mathbf{I}_{\beta}\right)_{nm} = \delta_{nm} e^{ik_n^{\beta} x} \quad (x < 0)$$

$$\left(\mathbf{O}_{\beta}\right)_{nm} = \delta_{nm} e^{-ik_n^{\beta} x} \quad (x < 0)$$

S-行列は、以下の通りなので、

$$\mathbf{S}=\begin{pmatrix}\mathbf{S}^{\alpha\alpha} & \mathbf{S}^{\alpha\beta}\\ \mathbf{S}^{\beta\alpha} & \mathbf{S}^{\beta\beta}\end{pmatrix}\begin{matrix}\updownarrow I_o^{\alpha}\\ \updownarrow I_o^{\beta}\end{matrix}$$
$$\begin{matrix}\leftrightarrow & \leftrightarrow\\ I_o^{\alpha} & I_o^{\beta}\end{matrix}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{\infty}&=\mathbf{k}^{-\frac{1}{2}}\cdot\left[\mathbf{I}-\mathbf{O}\cdot\mathbf{S}\right]\\ \mathbf{G}_{\infty}{}'&=\mathbf{k}^{-\frac{1}{2}}\cdot\left[\mathbf{I}'-\mathbf{O}'\cdot\mathbf{S}\right]\\ \mathbf{G}_{\infty}&=\Re_{op}\cdot\mathbf{G}_{\infty}{}'\end{aligned}\qquad(3\text{-}22)$$

$$\Re_{op}\equiv\begin{pmatrix}\Re_1^{op} & \Re_2^{op}\\ \Re_3^{op} & \Re_4^{op}\end{pmatrix}\begin{matrix}\updownarrow I_o^{\alpha}\\ \updownarrow I_o^{\beta}\end{matrix}$$
$$\begin{matrix}\leftrightarrow & \leftrightarrow\\ I_o^{\alpha} & I_o^{\beta}\end{matrix}$$

$\Re_j^{op}:\Re_j$ の open-channel 部分を示す。

式(3-22)を解くと

$$\mathbf{S}=\mathbf{k}^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\Re_{op}\cdot\mathbf{O}'-\mathbf{O}\right]^{-1}\cdot\left[\Re_{op}\cdot\mathbf{I}'-\mathbf{I}\right]\cdot\mathbf{k}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\Re_{op}\cdot\mathbf{O}'-\mathbf{O}=\begin{pmatrix}\Re_1^{op}\cdot\mathbf{O}_{\alpha}{}'-\mathbf{O}_{\alpha} & \Re_2^{op}\cdot\mathbf{O}_{\beta}{}'\\ \Re_3^{op}\cdot\mathbf{O}_{\alpha}{}' & \Re_4^{op}\cdot\mathbf{O}_{\beta}{}'-\mathbf{O}_{\beta}\end{pmatrix}$$

により与えられる。

（９）3 次元時間依存シュレーディンガー方程式の解法　－N_2O、OCS 及び SO_2 光解離過程へ応用

波束の時間発展法として有名な Trotter 公式がよく用いられる。式(3-23)にその方法を示す。時刻 t_0 の波束を τ だけ時間発展させるのだが、τ 」≪］1という条件を伴わないと計算が発散してしまう。

$$\begin{aligned}\psi(x,t_0+\tau)&=\exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\tau)\psi(x,t_0)\\ &=\lim_{n\to\infty}\underbrace{e^{A\Delta\tau}e^{A\Delta\tau}e^{A\Delta\tau}\cdots\cdots e^{A\Delta\tau}}_{n}\psi(x,t_0),\qquad(3\text{-}23)\\ where\quad\Delta\tau&=\frac{\tau}{n},A=-\frac{i}{\hbar}\hat{H}.\end{aligned}$$

従って、n を十分大きくとる必要がある。もちろん、系の持つエネルギーと時間の関係において守らなければならない Heisenberg の不確定性関係が成り立ってなければならない。また、どうしても答え（例えば、反応確率等）がこの $\Delta\tau$ に依存してしまうこととなる（数値計算におけるまるめ誤差がその原因である）。そこで、実空間波束発展法（別名 Chebyshev 次数発展法）を用いる。まず、

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=\hat{H}\Psi(x,t). \tag{3-24}$$

式(3-24)のハミルトニアン演算子を以下の式(3-25)を基に[-1、1]に縮尺してしまう。

$$\hat{H}_s=\frac{\hat{H}-\bar{H}}{\Delta H};\ \bar{H}=\frac{H_{\max}-H_{\min}}{2} \quad and\ \ \Delta H=H_{\max}-H_{\min} \tag{3-25}$$

但し、$H_{\max},H_{\min}$ はこの系が持ちえる最大と最小のエネルギーとする。さらに、以下の式(3-26)を有効ハミルトニアン演算子として新たに定義し、

$$\hat{\Theta}=\cos^{-1}(\hat{H}_s). \tag{3-26}$$

この有効ハミルトニアン演算子を用いた新たな時間依存方程式（式(3-27)）を解くことにする。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,k)}{\partial k}=\hat{\Theta}\Psi(x,k). \tag{3-27}$$

ここで、仮に k が連続数であれば、式(3-24)とほぼ同等な式となる。一方、数値解析を行っている以上、結局は時間 t において $\Delta\tau$ ごとに離散表現化されていることに気が付くだろう。そしてそこで、この $\Delta\tau$ を 1 としてしまい、式(3-27)を元々離散化されている多項式展開で解いてしまえというのが、実空間波束発展法（別名 Chebyshev 次数発展法）におけるアイディアである。つまり、原理的には $\Delta\tau=1$ のとき、この表現では全くまるめ誤差が生じないこととなる。もう少し正確に記述すると、

$$T_k(\hat{H}_s)\equiv\cos(k\cos^{-1}\hat{H}_s)\equiv\cos(k\hat{\Theta});$$
$$|\Psi_k\rangle=T_k(\hat{H}_s)|\Psi_0\rangle.$$

及び

$$|\Psi_{k+1}\rangle=2\hat{H}_s|\Psi_k\rangle-|\Psi_{k-1}\rangle,\ \ for\ \ k\geq1, with\ \ |\Psi_0\rangle=\hat{I}|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle=\hat{H}_s|\Psi_0\rangle \qquad (3-28)$$

となる。特に、式(3-28)から分るように Chebyshev 多項式における 3 項漸化式のかたちとなりさらに、式の中に虚数単位（i）が含まれないものとなる。つまり、実部と虚部を別々に解くことができる。このことはかなりの計算負担を軽減させることのみに限らず演算自体のまるめ誤差までも抑えることとなる。

このような時間発展のアルゴリズムを用い核の運動に関する量子波束を時間発展させることとなる。核の座標を記述する分子座標系にヤコビ座標（図(3)-3 を参照）を用い、二原子分子の重心から 3 番目の原子までの動径ベクトルを R、窒素分子の核間を表現するベクトルを r とし、R と r ベクトルがなす角を θ とする。また、二つのベクトルの長さおよびなす角 θ からなる 3 次元座標空間内で波束を表現するために、R 及び r 座標空間に対しては正弦フーリエグリッド変換法(別名、井戸型ポテンシャル基底と呼ばれる）を用い、なす角 θ には、Gauss-Legendre 求積法を基とした

完備関係式をグリッド表現に焼きなおしたものを用いる。グリッド数及び数値領域は N_R=255、R_{min}=1.0 a_0、R_{max}=12.0 a_0 と N_r=143、r_{min}=1.0 a_0、r_{max}=10.0 a_0 但し、N はグリッド数である。一方、なす角 θ に関しては 100 個の Legendre 関数を用いる。また、吸収ポテンシャルは下記の式を用いる。ただし、x は R または r 座標に対応する（吸収ポテンシャルを解離極限付近に置くことにより、連続状態を疑似的に作り出すことが可能になる）。

$$A(x) = \exp[-C_{abs}(x - x_{abs})^2]; x > x_{abs}, x_{abs} = 8.0\,a_0, C_{abs} = 0.25$$

さて、このような条件で波束を時間発展させるが、実際に光解離過程をフェルミの黄金律（式（3-29）を参照）を基に光吸収断面積を求めることになる。そのとき、特に重要なのが初期波束であり、それは以下の式から与えられる。

$$\Phi_{init}(R,r,\theta;t=0) = \mathrm{M}(R,r,\theta)\Psi_{bound}(R,r,\theta)$$

つまり、初期波束 $\Phi_{init}(R,r,\theta;t=0)$ は、遷移双極子モーメント関数 $\mathrm{M}(R,r,\theta)$ と基底状態上の振動の波動関数 $\Psi_{bound}(R,r,\theta)$ の積によって与えられることとなる。もちろん、先の量子化学計算において大域的ポテンシャルエネルギー曲面を決定することが重要であると書いたが、それとともに遷移双極子モーメント関数も決定しておく必要がある。さらに、基底状態上の振動の波動関数も波束の時間発展計算において使われる数値グリッド上で求めておく必要がある。したがって、同一ハミルトニアンを使うが、波束の時間発展をする前に、振動の波動関数と固有値を決定しておかなければならない。つまり、数値グリッドで与えられた行列を対角化する必要がある。特に、大次元固有値問題を解く方法として Krylov 部分空間法の 1 つでもある Lanczos 法を基にした波動関数の再規格直交化を行う方法を用いる（電子状態理論でもよく利用されている）と計算効率が高い。このように求めた初期波束を電子励起状態上のポテンシャルエネルギー曲面へ励起させ自己相関関数を求め、その関数を一般にはエネルギーと時間の間でフーリエ変換し、光吸収断面積を決定する。 SI 単位系で書くと、以下の式を用いる。

$$\sigma^{tot}(\nu) = \frac{\pi\nu}{3c\varepsilon_0\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[i(E_I + h\nu)t/\hbar\right]A(t) \quad (3\text{-}29)$$

E_I は、初期波束の初期エネルギー（例えば零点振動エネルギー）であり、$h\nu$ は入射光のエネルギー、$A(t)$は自己相関関数である。ところが、実空間波束発展法（Chebyshev 次数発展法）では、角度と次数の間での余弦フーリエ変換に書き換える必要がある。つまり、

$$\sigma^{tot}(\nu) = \frac{\pi\nu}{3c\varepsilon_0\hbar}\frac{1}{\pi\sin\theta}\sum_{k=0}^{\infty}(2-\delta_{k0})\cos(k\theta)A(k)$$

このようにして、吸収強度について絶対値を得ることができ、大気の同位体濃縮に関連する値を百分率ではなく千分率の計算精度で厳密に評価する。

（１０）非断熱遷移過程の考慮

SO_2 の光解離過程においても SO の場合と同様に非断熱遷移を考慮することが必要である。そこで、式(3-25)にて示した断熱近似において使われる有効ハミルトニアンを下記のように変更する。具体的には、式(3-11)より透熱ポテンシャルを決定する。但し、E_{11} と E_{22} は電子状態 C^1A'、D^1A' の断熱ポテンシャルエネルギー曲面であり、β は状態混合角である。この β を非断熱結合要素から決定する。次に、非断熱遷移を考慮するために以下の有効ハミルトニアンを用いる。

$$\hat{H}_s = \begin{pmatrix} H_{11}^s & H_{12}^s \\ H_{12}^s & H_{22}^s \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} a_s\left(\hat{H}_{tran}+\hat{H}_{rot}+\mathrm{V}_{11}\right)+b_s & a_s\,\mathrm{V}_{12} \\ a_s\,\mathrm{V}_{12} & a_s\left(\hat{H}_{tran}+\hat{H}_{rot}+\mathrm{V}_{22}\right)+b_s \end{pmatrix}$$

他の部分は断熱近似に基づく方法と同様である。

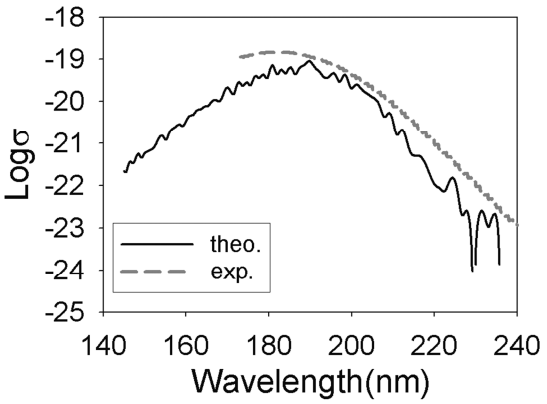
４．結果及び考察

（１）N_20 光解離過程

分子座標にヤコビ座標（図(3)-3 を参照）を用い、$\theta = 0^\circ$、$r = 1.129$ナ に固定（直線分子形）して、R について描いたポテンシャルエネルギー曲線を図(3)-4 に示す。図中に示される電子基底状態 $1^1\Sigma^+$ における最安定エネルギーの位置がこの分子の安定核配置である。また、第一電子励起状態が $1^1\Sigma^-$状態であることがわかる。しかしながら、垂直遷移を考えた場合、$1^1\Sigma^-$ 状態及び $1^1\Delta$ 状態への遷移が重要となる。一方、光吸収に関する選択則の視点からこれらの状態への励起は起こらないことが分かっている。ただし、高エネルギー光励起の場合、$1^1\Pi$ 状態へは可能であり、本研究では特にこの状態への遷移を新たに考慮した理論研究を計画しており、図から分かるように重要な役割をする可能性を秘めている。

一方、非直線分子形を考えてみる。　図(3)-5 がそれに関するポテンシャル曲線の結果である。この時、分子座標を R =1.8Å、r = 1.128Å に固定している。分子が曲がることにより、第一励起状態が $2^1A'$ 及び $1^1A''$ 状態になり、$1^1A'$（$1^1\Sigma^+$）状態からの光励起が許容となる。つまり、直線-非直線遷移となる。

同じ分子座標において、遷移双極子モーメント（図(3)-6）を見ると、明らかに非直線形において許容となっていることがわかる。また、$1^1A''$ 状態への遷移と比較すると、$2^1A'$ 状態への遷移がかなり大きくなっていることがわかる。一方、興味深い特徴は約 $\theta = 50^\circ$ 付近で $2^1A'$ 状態への遷移双極子モーメントが激しく蛇行しているのがわかる。特に、R と r を若干変更してもほぼ同じ θ の値に現れることも興味深い。さて、このような特徴を示す理由であるが、これは、この核配置付近で基底状態である

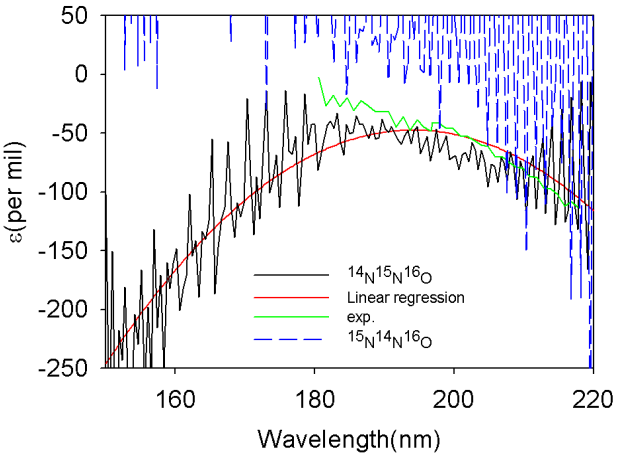


図(3)-12 N_20の理論吸収断面積。

$1^1A'$ と励起状態である $2^1A'$ が同一対称性であるため、電子状態が混合状態となっているからである。一方、対称性の異なる $1^1A''$ はそのようなことはなく、その付近でピークを作っていることがわかるであろう。そして、この混合状態は端的に述べると、「断熱近似の破れ」を示唆している。

その一方、今回の研究により $1^1\Pi$ 状態から生じる $3^1A'$ 状態への遷移の可能性がかなり大きいことがわかる。紫外線の窓領域の高エネルギー側がどこまでこの遷移と関係するか、現段階では不明であるが、かなり強い吸収強度を持つものと思われる。

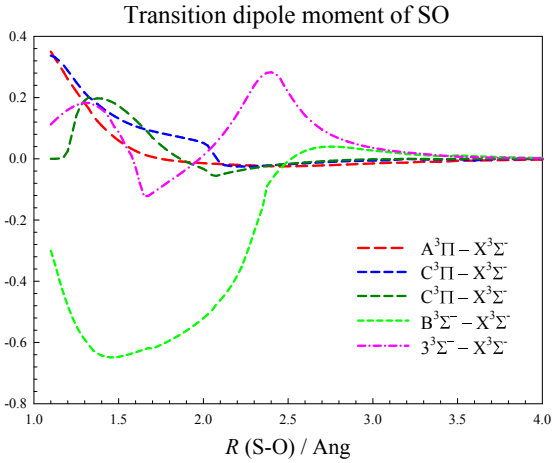
また、理論光吸収断面積を図(3)-12 に示す。実験結果をほぼ再現することに成功した。さらに、得られた結果を基にこれまで不明であった高エネルギー側の同位体分別係数 ε（図(3)-13 を参照)の決定を行った。低エネルギーのみ重たい同位体が濃縮されると考えられていたが、高エネルギー側でも起こることが判明した。



図(3)-13 N_2Oの同位体分別係数。

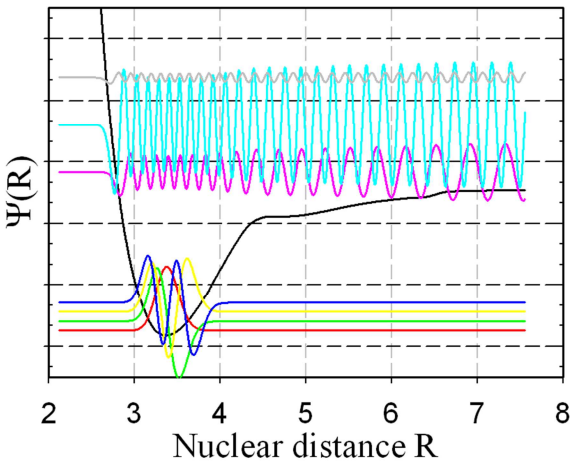
（２）S0 光解離過程

図(3)-7 に得られたポテンシャルエネルギー曲線を示す。第一励起状態は $A'^3\Delta$ であるが、基底状態から禁制遷移であるため、第一励起状態への遷移を考慮しない。従って、5 つの励起状態への遷移を考慮した。次に、得られた遷移双極子モーメントを図(3)-14 に示す。B 状態への遷移が強く現れていることから、図(3)-8b に示される非断熱遷移を経て、光解離することによる反応の特性が見られる可能性が予想される。



図(3)-14 遷移双極子モーメント。

図(3)-15 に求めた R 行列伝播法により求めた核の運動に関する波動関数を示す。束縛状態のみならず連続状態も厳密に求められていることがわかる。



図(3)-15 S0のB状態上の原子核の波動関数。

ここで光解離速度が、光吸収断面積に比例すると仮定すると、同位体分別係数 ε’ は以

下の式により定義される。これ以降、以下の関係式を使う。

$$\varepsilon'_{iso} = \log \frac{\sigma_{\alpha S^{\beta} O}}{\sigma_{^{32}S^{16}O}} \quad where\, \alpha = 32,33,34; \beta = 16$$

図(3)-16 に理論計算により決定した光吸収断面積を示す。主に電子状態 $B^3\Sigma^-$状態への電子遷移により決定されることが判明した。さらに、$3^3\Sigma^-$状態との間にポテンシャルエネルギー曲線の擬交差（非交差）が存在し、エネルギー的には約 200 nm から約 190 nm 間に対応する。また、190 nm より高いエネルギーで解離経路

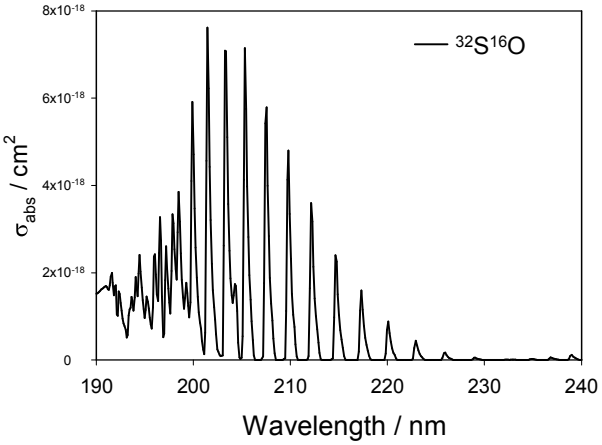
$$S(^1D) + O(^3P)$$

が開くため、それ以上のエネルギーではブロードなスペクトルとなる。その一方、約 200 nm より長波長では、離散状態が現れている。図(3)-17 に 1981 年に報告された実験結果を示す。実験結果の特徴である振動のプログレッション、共鳴状態、連続状態のバンドを見事に再現している。但し、実験では同位体分別が出来ていないサンプルを用いている。

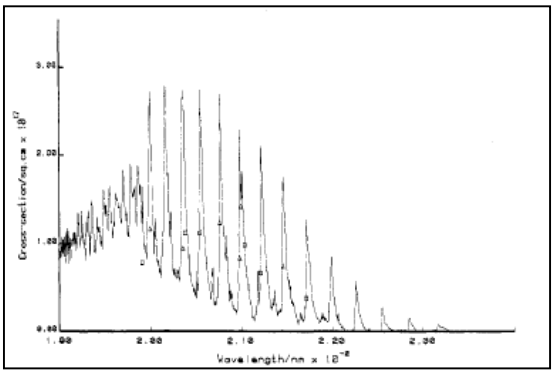
次に同位体分子種（$^{32}S^{16}O$, $^{33}S^{16}O$, $^{34}S^{16}O$）に対し同様な計算を実施し、光吸収断面積を決定した。得られた結果から上記の定義に基づき ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S の同位体分別係数 ε’ を決定した。得られた結果から Three isotope plot の結果を図(3)-18 示す。青い線は、以下に示す質量依存分別(MDF)線に対応する。

$$\varepsilon'_{^{33}S^{16}O} = 0.515 \times \varepsilon'_{^{34}S^{16}O}$$

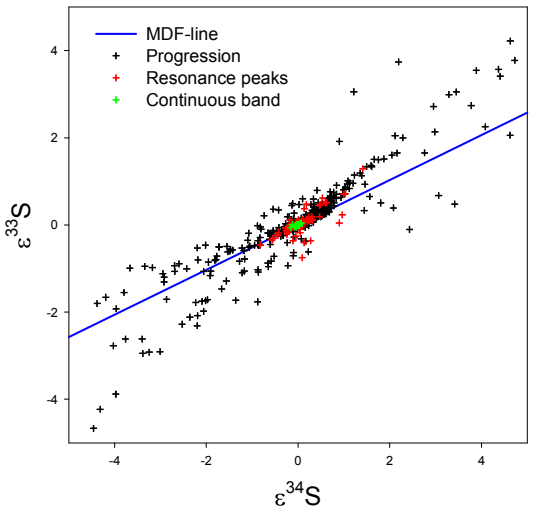
我々が決定した分別係数値は波長によるためドットとなるが、図から明らかのように正の方向に異方分布していることが判明した。特に 190 nm より長波長側において異常が明確になっている。さらに、ここでは示さないが、非断熱遷移を考慮しない結果が、ほぼ青い線（質量依存分別線）上に等方的に分布することが判明した。以上のことか



図(3)-16 非断熱近似により求めたSOの光吸収断面積。



図(3)-17 観測されたSOの光吸収断面積。



図(3)-18 3同位体プロット。

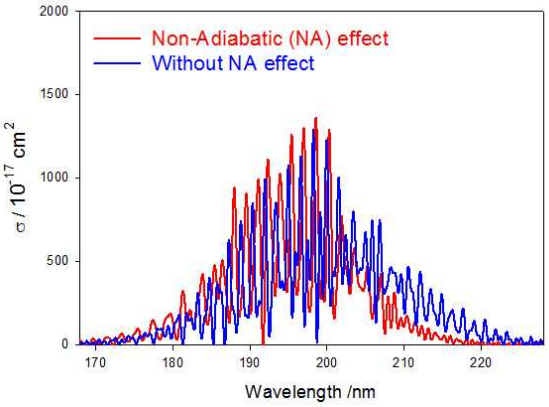
らボルン・オッペンハイマー近似の破れである非断熱現象が同位体異常の一つの要因と考えられる。

（３）SO_2光解離過程

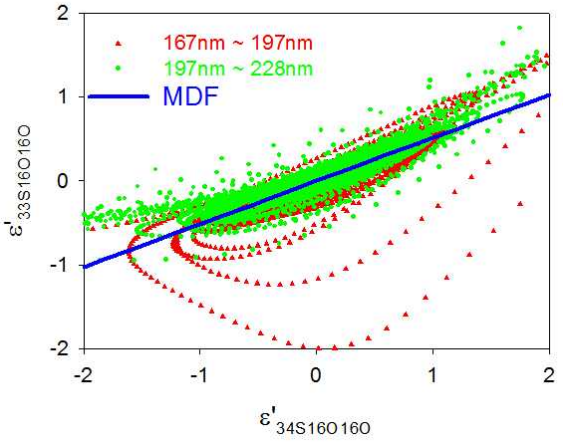
図(3)-19 に非断熱遷移を考慮した理論吸収スペクトルを赤い線で示し、断熱近似による結果を青い線で示す。非断熱遷移を考慮することにより光吸収スペクトルが明らかに異なる。この結果を基に SO_2 同位体分子種($^{33}SO_2$, $^{34}SO_2$)の Three isotope plot の結果を図(3)-20a に示す。さらに、SO_2 同位体分子種($^{36}SO_2$、 $^{34}SO_2$)の結果も図(3)-20b に示す。我々の決定した分別係数値はやはり波長に依存するためドットなる。そこで敢えて線形依存値を取ると以下の値となった。

$$\varepsilon'_{^{33}S^{16}O} = 0.456 \times \varepsilon'_{^{34}S^{16}O}$$
$$\varepsilon'_{^{36}S^{16}O} = 0.689 \times \varepsilon'_{^{34}S^{16}O}$$

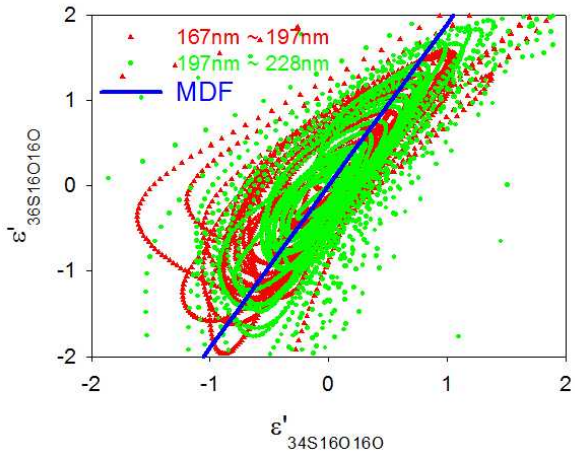
^{36}S の時、顕著に同位体異常を示すことが判明した。また、以前行った断熱近似の結果を図(3)-21 の(a) ($^{33}SO_2$, $^{34}SO_2$)および(b) ($^{36}SO_2$、$^{34}SO_2$)に示す。理論線が MDF 線に対応する。断熱近似の結果は明らかに MDF 線に対しドットが等方的に分布している。しかし、非断熱遷移を考慮した結果は SO と同様に明らかに異方性が現れ、この系においても非断熱遷移が同位体異常の一因と思われる結果を見出すことに成功した。



図(3)-19 SO_2の理論吸収スペクトル。



図(3)-20a ε’ (^{33}S)/ ε’ (^{34}S) for SO_2の3同位体プロット。



図(3)-20b ε’ (^{36}S)/ε’ (^{34}S) for SO_2の3同位体プロット。

５．本研究により得られた成果

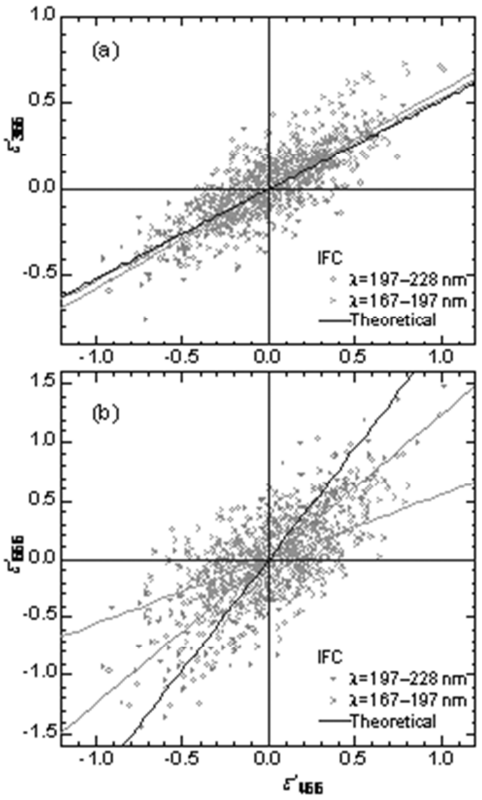
（１）科学的意義

SO の光解離過程については、まだ論文報告による結果を発表していないが、恐らく世界で初めて、光吸収断面積の決定を行うことに成功した。早急に論文発表を行いたいと考えている。

（２）環境政策への貢献

平成 22 年度は、12 月に開催された 2010 環太平洋国際化学会議にて招待講演および一般講演を

通じ、N_2O および H_2S については発表した。今後も、学会および国際論文また Web ページを通じ、成果の広報・普及に努める。



図(3)-21 SO_2の同位体分別係数の比。

６．国際共同研究等の状況

Rudolph A. Marcus （Arthur Amos Noyes Professor of Chemistry California institute of technology 米国）、Alexey D. Kondorskiy （上級研究員 ロシア科学アカデミー・レブデフ物理学研究所 ロシア）、Matthew S. Johnson （准教授 コペンハーゲン大学 デンマーク）：理論計算方法論の開発および実験結果の解析等にて連携し、国際誌に共著論文を掲載させたが、謝辞に本課題のサポート記載しなかったため、下記の通り残念ながら誌上発表がない結果となっている。

７．研究成果の発表状況

（１）誌上発表

なし

（２）口頭発表（学会等）

1) I., Tokue and S. Nanbu: 69th Okazaki Conference on “New frontier in quantum chemical dynamics,”Okazaki, Japan, 2010
“Dissociation dynamics after the SO_2 (C^1B_2-X^1A_1) excitation studied by wave packet propagation”

2) S. Nanbu: The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Hawaii, USA, 2010.
“Non-adiabatic dynamics with semiclassical trajectories: applications to photo-isomerization”

3) T. Endo and S. Nanbu: The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010) Hawaii, USA (2010)
“A theoretical evaluation of isotopic enrichment phenomena due to the photolysis of nitrous oxide”

4) 南部伸孝：日本地球化学会年会（2010）
「光解離反応における同位体分別に関する理論研究」

5) 井澤孝宏、小澤直斗、徳江郁雄、南部伸孝、Alexey D. Kondorskiy： 第 16 回大気化学討論会（2010）
「一酸化硫黄同位体の光解離反応と質量同位体分別に関する理論的研究」

6) 斉田謙一郎、Alexey D. Kondorskiy、 南部伸孝：第 4 回分子科学討論会（2010）
「大次元系励起状態動力学のための半古典理論」

7) 遠藤多慶人、 南部伸孝：第 4 回分子科学討論会（2010）
「亜酸化窒素の光分解反応による同位体濃縮現象の理論的評価」

8) S. Nanbu : Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and

Computational Chemists (WATOC 2011) (2011)
"Non-adiabatic dynamics with semiclassical trajectories: applications to photo-isomerization"

9) 遠藤多慶人、 南部伸孝：第 5 回分子科学討論会（2011）
「亜酸化窒素の光分解反応による同位体濃縮現象の理論的評価」

10) S. Nanbu：The 9th FIFC Seminar，京都大学福井謙一記念研究センター（2012）
"Non-adiabatic dynamics with semiclassical trajectories: applications to photo-isomerization"

（３）出願特許

なし

（４）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

なし

（５）マスコミ等への公表・報道等

なし

（６）その他

なし

８．引用文献

1) Yung, Y. L. and C. L. Miller, *Science*, **278**, 1778, 1997.

2) Nanbu, S. and M. S. Johnson, Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers using 3D Wavepacket Propagation, *Memorial Festschrift for Professor Gert Billing in J. Phys. Chem. A*, **108**, 8905-8913, 2004.

3) Danielache, S. O., M. S. Johnson, S. Nanbu, M. M.-L. Grage, C. McLinsen, and N. Yoshida, "^{32}S/^{33}S/^{34}S/^{36}S Kinetic Isotopic Fractionation Effects in the reactions of OCS with OH Radical: A Theoretical Study," *Chem. Phys. Lett.*, **450**, 214-220, 2008.

4) Danielache, S. O., S. Nanbu, M. S. Johnson, and N. Yoshida, "Carbonyl sulfide isotopologues: Ultraviolet absorption cross sections and stratospheric photolysis," *J. Chem. Phys.*, **131**, 024307/10pages, 2009.

5) Woon, D. E., T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358,1993.

6) Werner, H.-J., P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5803, 1988.

7) Knowles, P. J., H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **145**, 514, 1988.

8) Langhoff, S. R., D. E. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.*, **8**, 61, 1974.

9) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5682, 1983.

10) J. Simons, *J. Phys. Chem.*, **93**, 626, 1989.

11) T. Ishida, G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 369, 1999.

12) MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner, P. J. Knowles , with contributions from R. D. Amos, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A. W. Lloyd, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Plamieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, T. Thorsteinsson, version 2006.3. See the MOLPRO homepage, http://www.molpro.net.

13) J. C. Light and R. B. Walker, J. Chem. Phys. 65, 4272(1976);「化学反応動力学」中村宏樹　著　朝倉化学体系

(4) N_2Oアイソトポマー化学輸送モデルの構築と適用

（独）海洋研究開発機構
地球環境変動領域 物質循環研究プログラム大気物質循環研究チーム　　石島 健太郎

平成21～23年度累計予算額：３，９００千円
（うち、平成23年度予算額：１，３００千円）
予算額は、間接経費を含む。

［要旨］全球的な一酸化二窒素（N_2O）のアイソトポマーの大気中における変動や収支の解析を目的として、大気大循環モデル(CCSR/NIES/FRCGC AGCM v5.7b)をベースとした化学輸送モデル(ACTM)を用い、N_2Oアイソトポマーモデルを開発した。光化学計算スキームにおける紫外光波長分解能や様々なパラメータ化の変更を行うことによって、これまで過小評価されていた成層圏における光化学反応における同位体分別が大きく改善された。開発されたN_2Oアイソトポマーモデルを用い、N_2Oアイソトポマー全球収支解析を行った。本モデルと地上における高精度N_2Oアイソトポマー観測データ、およびアイスコア分析値を用いて、現代および産業化以前について全球N_2Oアイソトポマー収支の解析を行った。現代に関しては一旦得られた計算結果に観測値で修正を加えることにより、世界で初めて対流圏と成層圏を同時にかつN_2Oのアイソトポマーの地表放出、気象場、成層圏化学を現実的に組み込み、長期にわたって再現した。収支解析の結果、人為放出源のN_2Oのアイソトポマー比は、窒素では大気中N_2Oよりも軽いというこれまでの観測ベースの見積りと同様の結果が得られた。主には土壌放出源の値の範囲であり、産業化以後主に窒素肥料使用量の増加により農耕地から同位体的に軽いN_2Oがより多く放出されるようになったことと整合する。2種類の窒素アイソトポマー比の差で表されるSite Preferenceは、大気中N_2Oと比べて非常に大きな値を示し、現代では土壌中における硝化反応による放出の割合が増大している可能性があることが示唆された。こうして得られた全球放出源のN_2Oアイソトポマー比を基準とし、サブテーマ（１）で構築されたN_2Oアイソトポマーデータベースの放出源毎のアイソトポマー比を用いて全球N_2Oアイソトポマー放出量マップを作成し、モデルに入力して計算することにより大気中N_2Oアイソトポマー比の変動量を予測した。

［キーワード］一酸化二窒素、アイソトポマー、モデル、成層圏、収支

１．はじめに

一酸化二窒素（N_2O）は二酸化炭素（CO_2）の約300倍の温室効果能力を持つ強力な温室効果ガスであるとともに、成層圏においては光化学反応によりNO_Xを生成することから、21世紀最大のオゾン層破壊原因物質と考えられている[1)]。このように地球環境にとって極めて重要な大気中微量成分N_2Oの全球規模の循環を定量的に理解することは、今後これらの環境影響を削減してゆく上で必要不可欠である。大気中のN_2O濃度は産業化以前から現在に到るまでに20%近くも増加しており、現在でも増加速度を緩めることなく増え続けている。その主な原因は人間活動であるが、中でも農業における窒素肥料使用や化学産業などの増加による影響が大きいと考えられている。しかし現

状では、そのように数多く存在する人為放出源ごとの放出量の見積りには非常に大きな不確定性が残っており、また自然の土壌や海洋も放出源となっているが、それらの放出量すら正確には分かっていない。さらに、全球あるいは地域スケールにおけるN_2O放出量の地理的分布や時間的変動、およびそれらを生じさせる生物・化学的プロセスついての理解も甚だ不十分である。このような状況が効率的なN_2O放出削減政策の推進を妨げることは明白である。

以上のような問題の改善策の一つとして、サブテーマ（１）で述べられているように、大気中のN_2Oや各放出源から放出されるN_2Oのアイソトポマー存在比の情報を調べることにより拘束条件を付加することは、N_2O循環量の定量化を高精度化する上で非常に有益である。これまで、N_2Oアイソトポマー比の観測は、大気中の長期トレンドや放出源・消滅源についていくらか行われてきており、データもある程度蓄積されている。しかし、放出源のN_2O放出量およびアイソトポマー比の時空間変動はあまりにも大きいために、全球スケールにおける各放出源の代表値の不確定性は非常に大きい。これらの測定データを正確に検証するためには、N_2Oの放出源、対流圏、そしてN_2Oの消滅源である成層圏を現実的に再現できる全球モデルを用いる必要がある。その理由の一つとして、N_2Oは成層圏において消滅するため濃度が大きく減少しているが、大気の成層圏－対流圏交換によりそのN_2O低濃度の空気塊が対流圏に戻ってくる。このようなN_2Oの成層圏－対流圏交換過程は現在のところ全球モデルでしか計算できないため、例えば観測ベースの研究では、文献値等を用いて仮定をおいて全球収支計算を行う。本研究では、高精度の大気大循環モデルベースの大気化学輸送モデルを用いてこれらの過程を仮定なしで直接扱ったうえで収支解析へつなげることを可能とした。これまでもN_2Oアイソトポマーのモデル研究はあるが、非常に限られており[2)]、また観測期間と一致した長期計算を行ったものはなく、N_2Oの地表放出すら考慮されていないため、あまり現実的とはいえない。本サブテーマにおいては、N_2Oアイソトポマー化学輸送モデルを開発し、それを用いてできる限り現実的な条件でN_2Oおよびアイソトポマーのモデル計算を行い、その結果を用いて全球変動および収支の解析を行う。

２．研究開発目的

本サブテーマでは、N_2Oアイソトポマーの全球モデリング研究が極めて少ない中、全球3次元化学気候モデルを用いることによって高精度かつ現実的な大気輸送場および化学反応定数の計算を行い、大気中N_2Oアイソトポマーの再現とそれら全球収支および循環の定量的解明を目指す。これにより、これまでになかった観測時の大気状態を忠実に取り込んだ計算が可能となり、観測値の成因理解や化学および大気輸送の寄与を見積もることが可能となると考えられる。また、本モデルは成層圏、対流圏およびそれら交換過程に関する多くの先端研究について高度な運用が行われているモデルであり、N_2Oのように成層圏、対流圏及びそれらの間の交換過程という3要素が密接に関わった成分を研究する上では最適であるため、それらに関する極めて信頼性の高い研究結果も期待できる。

３．研究開発方法

（１）光化学計算スキームの開発

用いるモデルはCCSR/NIES/FRCGC 大気大循環モデル（CCSR/NIES/FRCGC AGCM v5.7b）にN_2Oに関する大気中の光化学過程を組み込んだ全球3次元化学輸送モデル（ACTM）である。モデルの気象場

については再解析気象データ（本研究ではNCEP2：NCEP/DOE AMIP-II reanalysisあるいはJRA-25：Japanese 25-year ReAnalysis data（Japan Meteorological Agency）を使用）を用いてナッヂングすることにより、現実の大気輸送を再現している。モデル計算は、存在量が多く測定も多く行われている、$^{14}N^{14}N^{16}O$（質量数44）、$^{14}N^{15}N^{16}O$（質量数45）、$^{15}N^{14}N^{16}O$（質量数45）、$^{14}N^{14}N^{18}O$（質量数46）の4種のN_2Oアイソトポマー（表(4)-1）について行った。前述のとおり、地表のN_2Oアイソトポマーの放出量の時空間変動は非常に複雑でよく分かっていないため、本研究ではN_2Oの唯一の消滅源である成層圏における観測値の再現をまず第一目標とした。成層圏ではN_2Oは以下に示す光化学反応（R1、R2a、R2b）によってN_2Oが消滅するとともに非常に強く同位体分別を受ける。そのために成層圏ではアイソトポマー比の時空間変動が大きく、モデルの検証にも適している。

$$N_2O + UV \rightarrow N_2 + O(^1D) \quad (R1)$$

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO \quad (R2a)$$

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2 \quad (R2b)$$

表(4)-1　N_2Oアイソトポマー全種類とそれらのN_2O中の存在比。左から質量数、アイソトポマー種、存在比を示している。

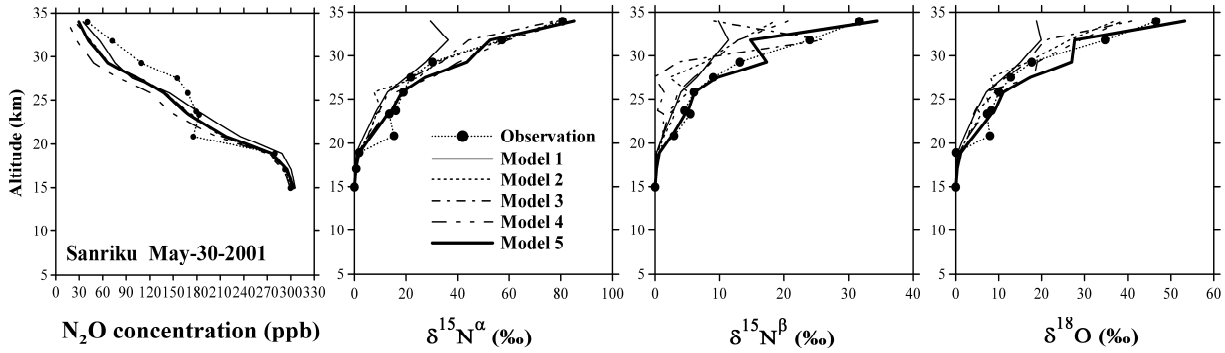
Mass	Species	Ratio
44	$^{14}N^{14}N^{16}O$	0.99014361
45	$^{14}N^{14}N^{17}O$	0.00038576
	$^{14}N^{15}N^{16}O$	0.00364265
	$^{15}N^{14}N^{16}O$	0.00371600
46	$^{14}N^{14}N^{18}O$	0.00207994
	$^{14}N^{15}N^{17}O$	0.00000142
	$^{15}N^{14}N^{17}O$	0.00000145
	$^{15}N^{15}N^{16}O$	0.00001367
47	$^{14}N^{15}N^{18}O$	0.00000765
	$^{15}N^{14}N^{18}O$	0.00000781
	$^{15}N^{15}N^{17}O$	0.00000001
48	$^{15}N^{15}N^{18}O$	0.00000003

$^{14}N^{14}N^{16}O$の光分解反応（R1）における紫外光吸収断面積および励起酸素との酸化反応（R2）の反応定数は、JPL report[3]の値を用いた。他のアイソトポマーの分別係数については、光分解はvon Hessberg et al.（2004）[4]、酸化はKaiser et al.（2002）[5]による実験値を用いた。その際分別係数の波長と温度への依存性を考慮した。

地表放出源としては、人為起源と自然土壌についてはEDGAR（Emission Database for Global Atmospheric Research）のN_2Oインベントリーを、海洋はNevison et al.（1995）[6]の結果を用いてそれらを組み合わせ、それに Röckmann et al.（2003）[7]とIshijima et al.（2007）[8]によるN_2O放出源のアイソトポマー比の全球平均値の見積もりを適用して全球一様なアイソトポマー比を与えた。

それ以前のテスト計算から、本モデルは上記の仕様で計算した場合、成層圏におけるN_2Oアイソトポマー比の値を最大で50%程度過小評価する傾向があることが分かった。そこでこの点を改善すべく、まずモデルの光分解計算スキームの改良を行った。以下にその改良段階毎の経過と結果を示す。アイソトポマー比の定義についてはサブテーマ（１）を参照されたい。

図(4)-1は2001年5月30日の岩手県三陸上空（39°N, 142°E）における気球観測で得られたN_2O濃度と各アイソトポマー比の高度分布とそれらのモデル計算結果の比較である。観測・モデルの両結果において、成層圏の光化学（消滅）反応のために、N_2O濃度は高度とともに大きく減少する一方で、アイソトポマー比は反応時の強い同位体分別により高度とともに大きく増加している。モデル結果を5つ示しているが、これらはそれぞれ異なる光分解計算スキームをテストするために計算されたものである。それらの詳細は表(4)-2に示してある。簡単のため詳細は省くが、計算結果に最も影響が大きかったのは光分解計算における波長分解能である。旧バージョンでは185-200nm、



図(4)-1　2001年5月30日の岩手県三陸上空（39°N,142°E）における気球観測から得られたN_2O濃度と各アイソトポマー比の高度分布とそれらのモデル計算結果の比較。黒丸は観測、線はモデル結果を表す。

200-230nm、230-278nmの3つだけの波長帯で計算されていた。しかし新バージョンでは200nm以上では200-217nm、217-230nm、230-278nmの3つの波長帯、180-200nmのSchumann-Runge帯では15波長帯において計算するパラメータ化スキームを実装し、実質計18波長帯での計算が可能となり飛躍的に波長分解能が向上した。他にも各波長帯における吸収断面積の平均化に化学作用フラックススペクトルによる重み付けを行うか否か、また、その化学作用フラックススペクトルを単純化して計算するかあるいは1次元放射化学モデル（TUV:Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model（NCARのline-by-line放射化学モデル））を用いて詳細に計算するかという違いも考慮してテスト計算を行った。

表(4)-2　5種類の光分解計算スキーム設定。

モデル	波長帯数	Schumann-Runge帯パラメータ化	吸収断面積平均時の化学作用フラックスによる重み付け	化学作用フラックススペクトル
1	3	なし	あり	簡易版
2	18	なし	あり	簡易版
3	18	あり	あり	簡易版
4	18	あり	なし	簡易版
5	18	あり	あり	TUVにより計算

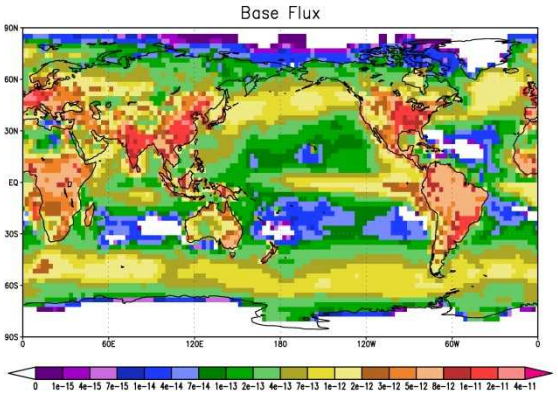
（２）全球的N_2Oアイソトポマー収支の推定

基本的概念としては、地表における大気中N_2Oアイソトポマー比の観測値を再現するような、モデル計算における地表N_2Oアイソトポマー放出量を決定し、それに基づき全球で放出されるN_2Oの平均的なアイソトポマー比を推定するというものである。

大気中N_2Oアイソトポマー比観測値としては、Röckmann and Levin (2005) [3)]による、Alfred Wegener Institute for Polar Research（ドイツ）が南極のNeumayer ステーション(71°S,8°W)において1990～2002年に採取し、Max-Planck Institute（ドイツ）において分析されたデータを採用した。その大気中N_2Oアイソトポマー比の時系列データはある程度のばらつきを持つため、まずその測定平均値に対し、測定標準誤差を用いてモンテカルロ法により直線フィットを行い、各アイソトポマーの時間変動の95%信頼区間を求めた。そうして得られた推定変動範囲のうち、地表放出量に対して最も寄与の大きい成分である変化率に着目し、最適推定値に加えて変化率が最大

および最少となり得る場合も加えて、各アイソトポマーについて3つの変動シナリオを仮定した。

モデル計算については、4種類のN_2Oアイソトポマー$^{14}N^{14}N^{16}O$、$^{14}N^{15}N^{16}O$、$^{15}N^{14}N^{16}O$および$^{14}N^{14}N^{18}O$について、初期値および地表放出量シナリオがそれぞれ大きいものと小さいものを用意し、計4種類の異なる計算シナリオを用いて1984～2004年について計算を行った（4×4=計16種類のトレーサーをモデル内で別々に計算）。その際、地表における計算結果が観測値の変動範囲を十分にカバーできるよう設定した。地表から放出されるN_2Oアイソトポマー比の全球的な時空間分布はこれまでほとんど明らかにされていないため、本研究では全球一様と仮定した。基本となるN_2O放出分布としてはIshijima et al. (2010) [9] のものを用い（図(4)-2）、それを係数倍することで各アイソトポマーの放出分布を作成した。こうして得られるN_2O放出のアイソトポマー比は必然的に全球一様となる。表(4)-3にモデル計算に使用された各放出および初期値のシナリオをまとめた。そのようにして得られたモデル計算結果を地表観測値の10年間の長期トレンドと比較し、最適推定値、変化率最大および最小の場合をそれぞれ最も再現し得る初期値と地表放出量の組み合わせを選出した。具体的には、初期値X、放出量Yで計算されたアイソトポマーの濃度をCXYとすると、観測値Obsは



図(4)-2 本研究のモデル計算に用いた基本N_2O放出分布（2000年平均値、単位：$kg/m^2/s$）。放出量は陸上、特に農耕地で大きく、それ故北半球の放出は南半球よりも大きくなっている。

$$Obs \approx f2 \times (f1 \times C11+(1-f1)xC12) + (1-f2) \times (f1 \times C21+(1-f1) \times C22) \quad (a)$$

と表される。ここで最小二乗法的にObsに最も近くなる最適なf1とf2を決定することができる。その時、初期値（INITbest）と放出量（FLUXbest）の値は2種の初期値（INIT1,2）と放出量（FLUX1,2）を用いて、

$$INITbest = f2 \times INIT1 + (1-f2) \times INIT2 \quad (b1)$$

$$FLUXbest = f1 \times FLUX1 + (1-f1) \times FLUX2 \quad (b2)$$

と表すことができる。こうして得られたFLUXbestが本手法で得られるアイソトポマーの全球放出量である。各アイソトポマーについてこれを推定することにより、最終的に全球N_2O放出源の平均アイソトポマー比を推定する。

産業化以前の計算についてはGauss et al. (2006) [10] で行われた1850年の気候モデルによるオ

表(4)-3 各 N_2O アイソトポマーの放出を得るために適用した基本放出シナリオに掛ける係数と、1984/1/1 における初期値。基本放出シナリオの 2000 年における全球放出量は 16.1 TgN である。

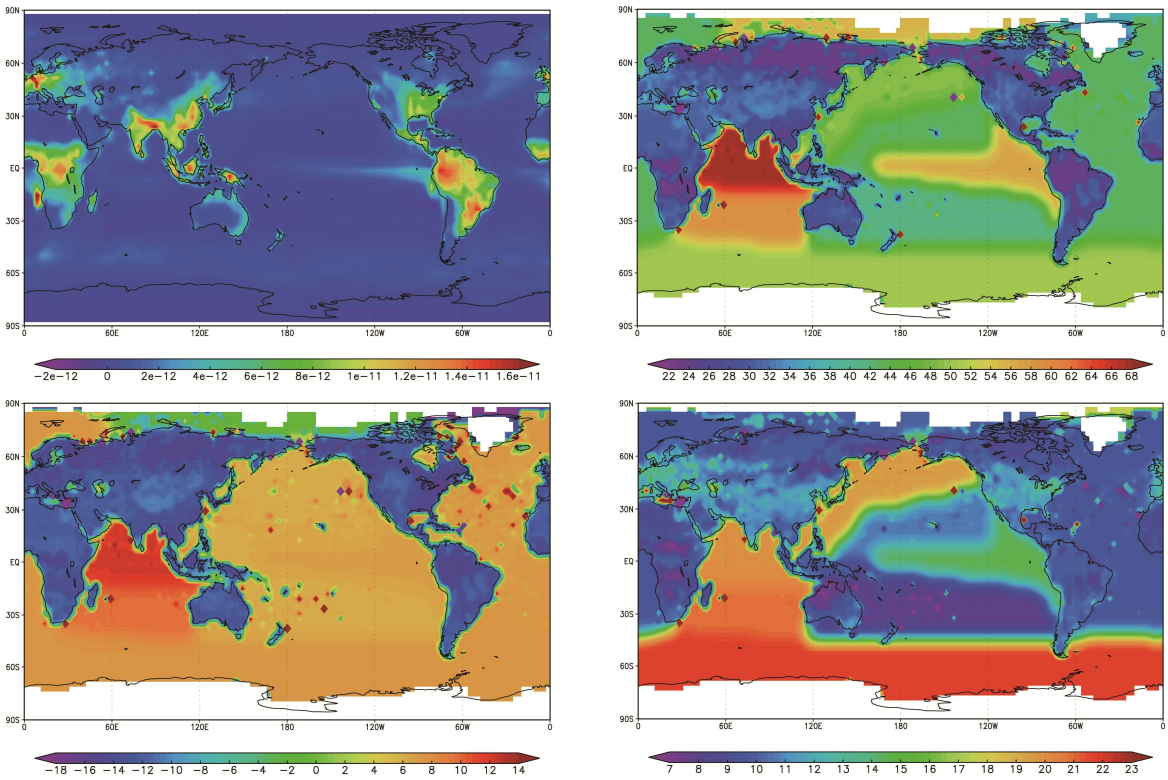
Isotopomer	Emission scaling factor		Initial concentration (ppb)	
	Low	High	Low	High
$^{14}N^{14}N^{16}O$	0.9	1.1	294	307
$^{15}N^{14}N^{16}O$	0.0034	0.0041	1.079	1.126
$^{14}N^{15}N^{16}O$	0.0034	0.0041	1.097	1.146
$^{14}N^{14}N^{18}O$	0.0020	0.0024	0.616	0.643

ゾン等の再現実験に参加した化学気候モデルCHASER（CHemical AGCM for Study of atmospheric Environment and Radiative）[11]の計算条件を適用した。現代の計算と類似した計算シナリオによって計算し、各N_2Oアイソトポマーの値が平衡に達するまで同条件で30年間以上同じ計算を繰り返した。比較する観測値としては、Bernard et al.（2006）[12]による氷床アイスコア分析から得られた産業化以前の大気中N_2Oアイソトポマー値を用いた。それらに関しても式(a),(b1),(b2)を適用して全球N_2O放出源アイソトポマー比を推定した。

さらに光化学反応と気象場に関する感度調査として、コントロールに加えて4つの計算シナリオを設定した。光化学反応の重いアイソトポマーのJ-value（光分解速度）の値をx0.98、x0.96したケース（J098, J096）と、気象場を気象データに同化しない場合（Free）である。J098、J096、Free、Free-J098
を行った。

（３）全球N_2Oアイソトポマー放出マップの作成とその検証

サブテーマ（１）で構築されたN_2Oアイソトポマーデータベースの放出源毎のN_2Oアイソトポマー比の値を用いて、全球N_2Oアイソトポマー放出マップを作成した。その際、人為起源(EDGAR v4.1)、自然土壌（EDGAR v2.0）、海洋（Gin and Gruber（2003）[13]と Nevison et al.（1995）[6]の組み合わせ)について既存のインベントリーの１グリッド毎に放出源カテゴリーを考慮しそのN_2Oアイソトポマー比を与えるという作業を全球について行った。それをN_2Oアイソトポマー化学輸送モデルに入力し大気中の N_2O アイソトポマー比の妥当性を検証するとともに実際の大気中における変



図(4)-3 本研究で作成したN_2O放出量分布（左上、kg/m^2/s）、N_2O放出源の$\delta^{15}N$分布（左下、‰）、$\delta^{18}O$（右上、‰）およびSP分布（右下、‰）。全て1990-2002年の平均値である。

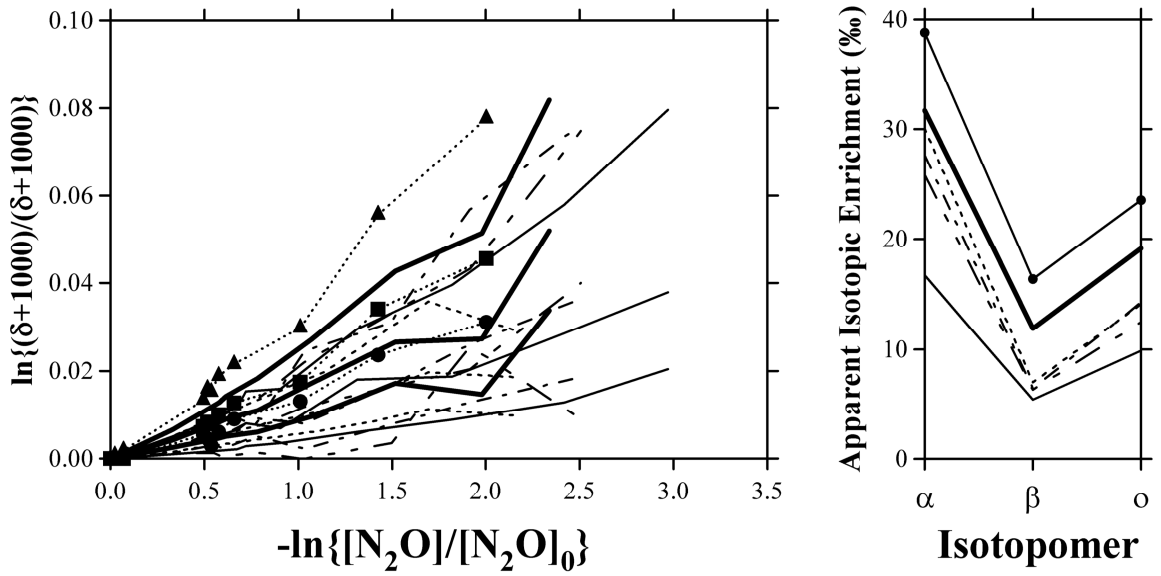
動スケールを予測した。そうして得られた各アイソトポマーの全球放出マップを N_2O アイソトポマー化学輸送モデルに入力し前進計算を行って得られた大気中の N_2O アイソトポマー比の結果を解析した。図(4)-3 にそれらマップを示す。放出量は陸上が大きく、アイソトポマー比は逆に海で大きく、陸で小さいことが分かる。Sutka et al. (2006) [14] によると、硝化と脱窒により生成される N_2O の SP はそれぞれ 33 と 0‰である。このことから、反応経路や前駆物質のアイソトポマー比が複雑に関係しているため一概には決められないが、傾向として海洋では硝化、陸上土壌では脱窒による N_2O 生成が主であることを示唆しているとも考えられる。

４．結果及び考察

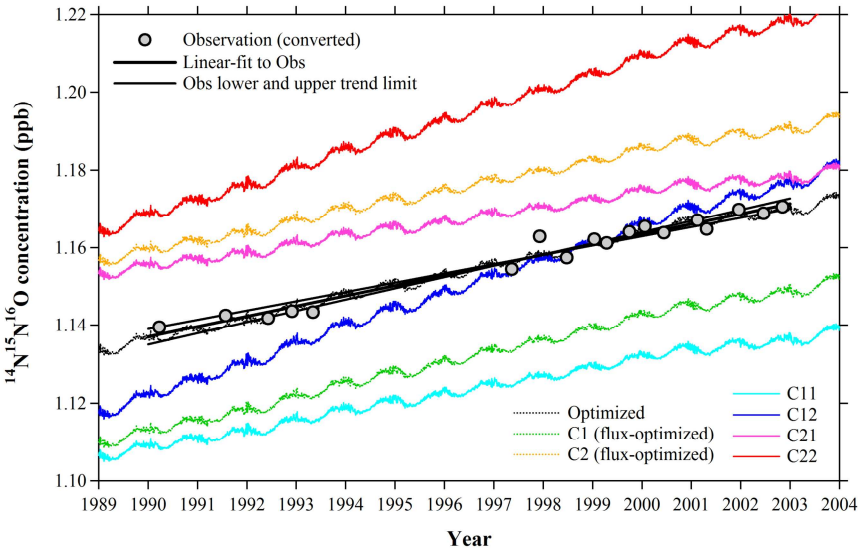
（１）光化学計算スキームの開発

図(4)-1から明らかなように、N_2Oアイソトポマー比のモデル計算値についてはModel-5が最も良い結果を示している。一方で濃度のモデル計算値はスキームによってアイソトポマー比ほど大きくは変わらない。この結果から、成層圏N_2Oアイソトポマーの再現には太陽紫外光の時空間変動をできるだけ詳細に考慮する必要があることが分かった。言い換えると、N_2Oアイソトポマーはモデルの光分解計算のパフォーマンスの判断指標としての利用価値があることも示唆している。

図(4)-4は見かけ上の同位体分別度合いを示している。やはり全体にModel-5が最も良い結果を示しているが、それでも観測と比べると2割程度過小評価の傾向が見られる。図(4)-1から、N_2Oアイソトポマー比の再現については良好なので、本モデルを全球的なN_2Oアイソトポマー収支の解析に運用することは可能と考えられるが、より詳細な同位体分別過程の再現については別途考慮する必要があるかもしれない。例えば、光分解計算スキームの波長分解能をより高めることで改善する可能性はあると考えられる。



図(4)-4　左図：図(4)-1のデータに関するレイリープロット（凡例は図(4)-１と同じだが、それぞれの結果について値が大きい方から$\delta^{15}N^{\alpha}$、 $\delta^{18}O$ 、$\delta^{15}N^{\beta}$ を表す）。右図：左図データへの回帰直線の傾きから計算された$\delta^{15}N^{\alpha}$、 $\delta^{15}N^{\beta}$ 、 $\delta^{18}O$ のApparent Isotopic Enrichment（見かけ上の同位体分別）。



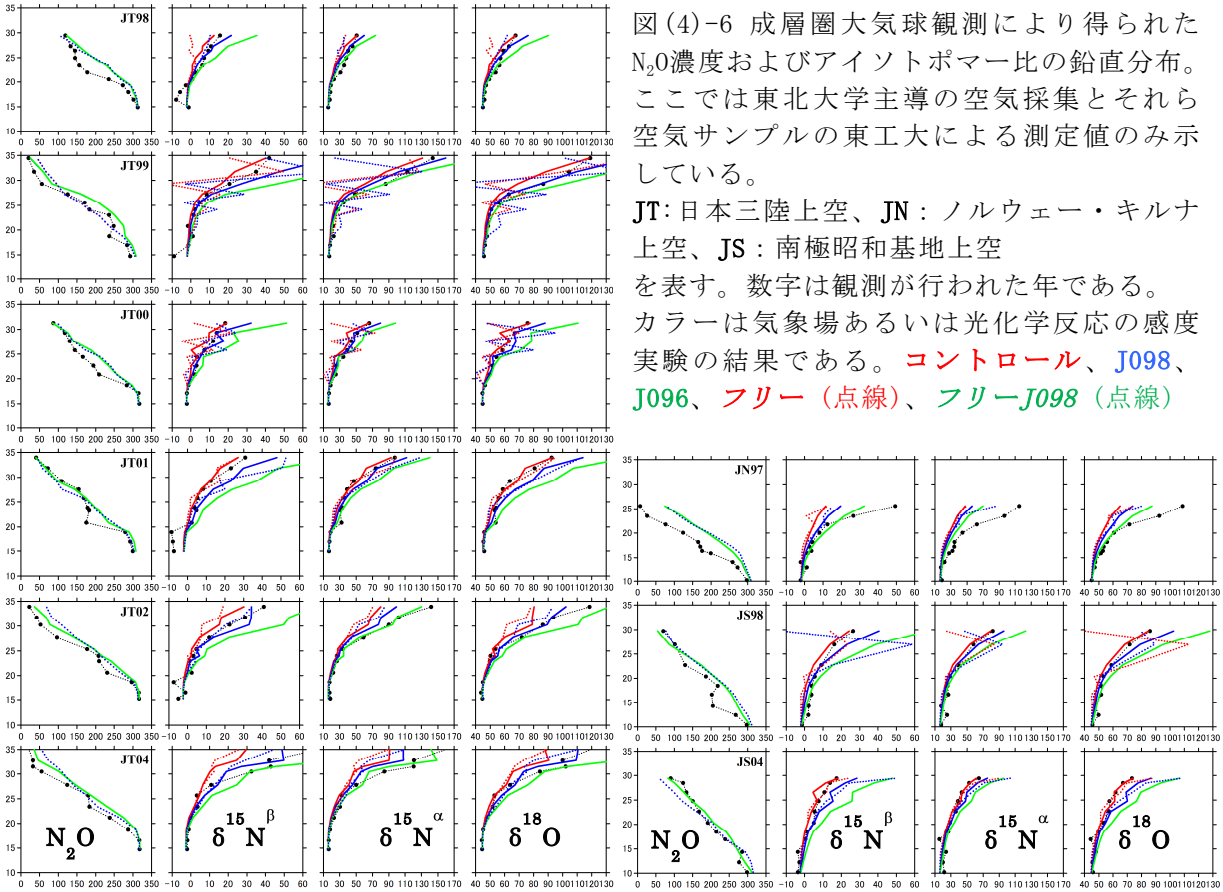
図(4)-5 南極Neumayer ステーションにおける$^{14}N^{15}N^{16}O$濃度の観測値と、2種の初期値と放出量（C_{XY}においてX、Yはそれぞれ2つの異なる初期値と放出量を表す）によるモデル計算結果（C_{11}、C_{12}、C_{21}、C_{22}）および最適化手法により得られた結果（C_1とC_2は放出量だけを最適化した結果で、Optimizedは放出量に加えて初期値も最適化した結果）。

（２）全球的N_2Oアイソトポマー収支の推定

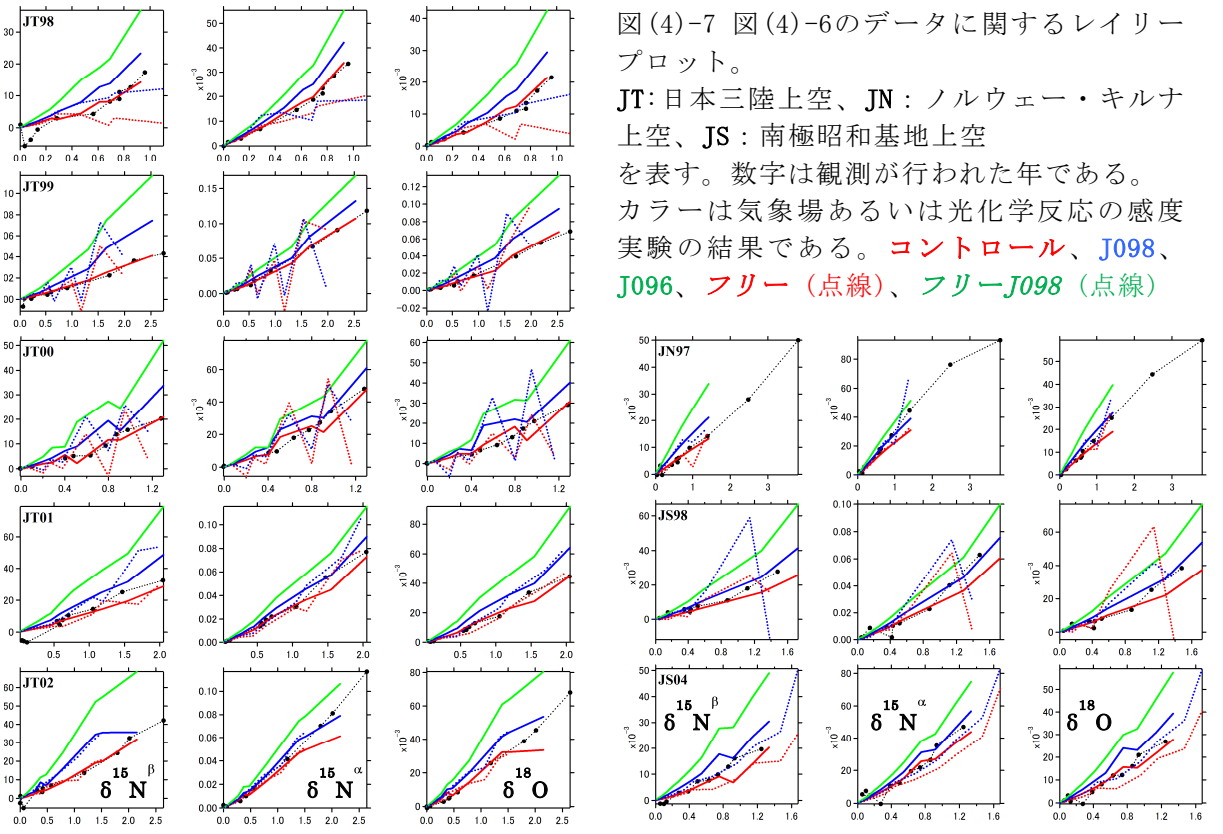
図(4)-5に南極Neumayer ステーションにおける$^{14}N^{15}N^{16}O$の観測値とモデル計算結果を示す。図のように前述の手法で最小二乗法により最適なモデル結果が得られる。そのようにして得られた対流圏値に対する成層圏の値が図(4)-6である。濃度はほとんどケースによらないが、アイソトポマー比はケースによって大きく異なる。多くの場合観測値はコントロール、J098との中間に位置しており、モデルがデフォルトではいくらかJ-valueを過少評価していることが分かる。フリーのケースでは、鉛直プロファイルが時折過剰な変動性を示している。これは気象場の拘束がないために、熱帯域の対流等の過程により下方から運ばれてきたN_2O流入のシグナルが時折強まってしまい、アイソトポマー比に強く表れてしまうようである。しかし各アイソトポマーの絶対濃度値自身は全く問題ない。それ故これらモデル結果もN_2Oの各アイソトポマーの全球収支の解析にはあまり影響がないとみなした。図(4)-7はレイリープロットであるが、やはりコントロール、J098との中間に最適値が存在している。これらは全球収支を得る上でも重要な要素となる。

以上、対流圏と成層圏における観測値および最適化されたモデル結果を示したが、式(a)、(b1)、(b2)から分かるように、同時に全球放出量の最適値も得られる。それを現在と、さらには初めて産業化以前についても行い、放出源のアイソトポマー比をまとめたものが図(4)-8である。過去・現代を通して現実と同じ条件でN_2Oアイソトポマーをモデリングし、それを用いてトップダウン的にN_2O放出源のアイソトポマー比を推定したのは本研究が初めてである。

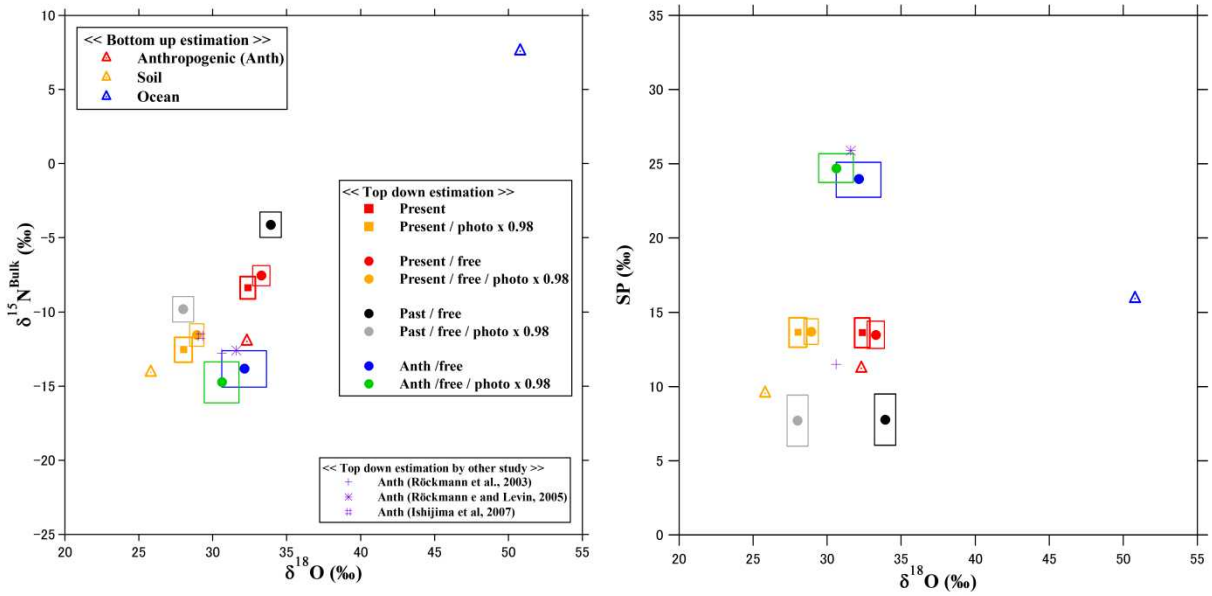
この図から現在・過去とも光分解に対して比較的強い感度があるが、現在と過去の放出源アイソトポマー比の差を取ることによって得られる人為起源の値に関しては非常に近い値を得ている。またそれらはToyoda et al.（私信）によるボトムアップ推定や他の研究によるトップダウン推定とも近い。このことは人為起源放出源の推定においては大気中におけるN_2Oアイソトポマー比の



図(4)-6 成層圏大気球観測により得られたN_2O濃度およびアイソトポマー比の鉛直分布。ここでは東北大学主導の空気採集とそれら空気サンプルの東工大による測定値のみ示している。
JT:日本三陸上空、JN:ノルウェー・キルナ上空、JS:南極昭和基地上空
を表す。数字は観測が行われた年である。
カラーは気象場あるいは光化学反応の感度実験の結果である。コントロール、J098、J096、フリー(点線)、フリーJ098(点線)



図(4)-7 図(4)-6のデータに関するレイリープロット。
JT:日本三陸上空、JN:ノルウェー・キルナ上空、JS:南極昭和基地上空
を表す。数字は観測が行われた年である。
カラーは気象場あるいは光化学反応の感度実験の結果である。コントロール、J098、J096、フリー(点線)、フリーJ098(点線)



図(4)-8　N_2Oアイソトポマー化学輸送モデルと大気観測値を用いて推定された産業化以前（Past）と現代（Present）における各N_2O放出源の全球平均のアイソトポマー比。それぞれモデル中の重いN_2Oアイソトポマー（$^{14}N^{15}N^{16}O$、$^{15}N^{14}N^{16}O$、$^{14}N^{14}N^{18}O$）の光分解を2%弱めた感度実験（photo x 0.98）による結果も示してある。freeは気象データを用いずに計算した結果であり、気象データが存在しない産業化以前の結果の検証用に行った。Bottom-upはToyoda et al.（私信）によるものである。Top down estimation by other studyの上2つは観測結果のみオリジナルを用い、推定はToyoda et al.（私信）によって行われたものである。

トレンドが支配的であるということを示しているとともに、本モデルがこれまでの観測ベースのボックスモデルによる推定と整合的な結果を得るに至ったということを結論付けている。同時に長期間のモデル計算による大気組成の再現を行うにはできる限り現実的な光化学計算が必要であるということも示唆される。この点は今後のモデル研究の課題であると考えられる。

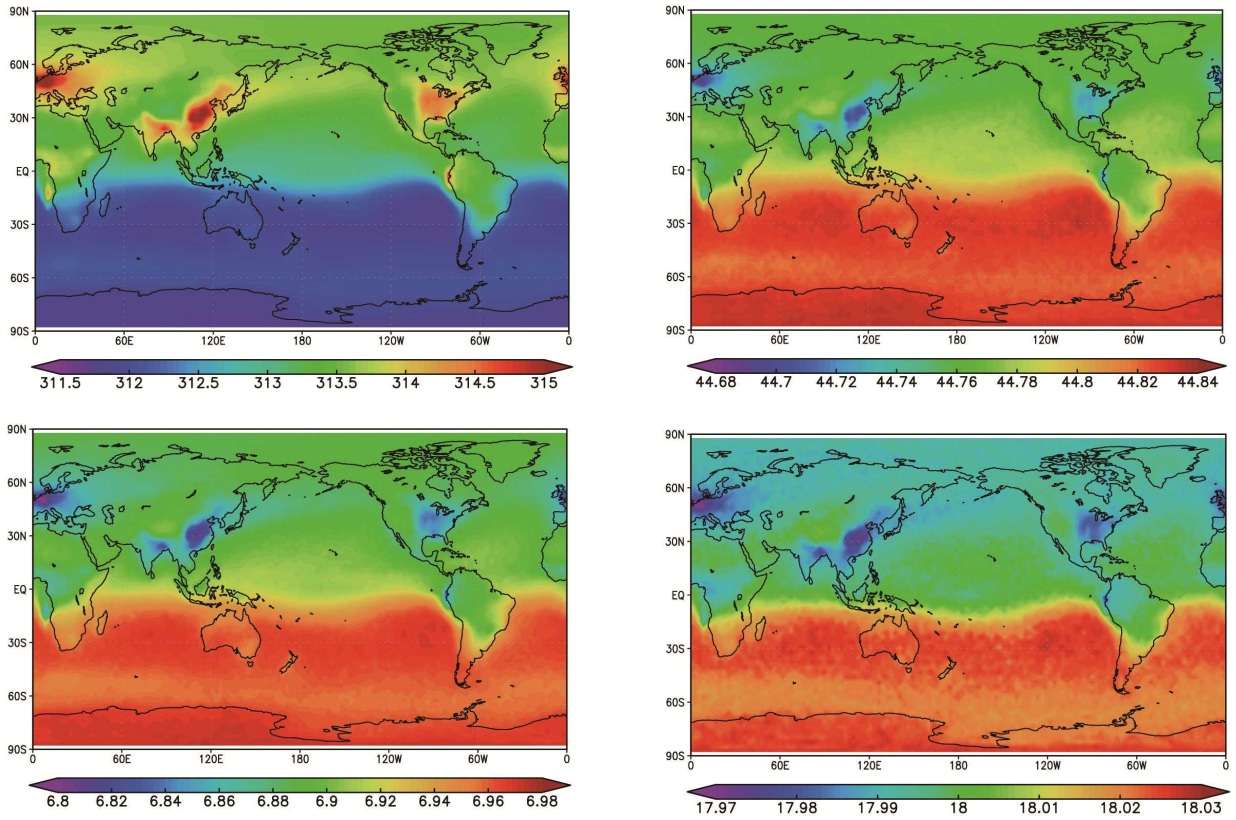
（３）全球N_2Oアイソトポマー放出マップの作成とその検証

本研究で作成したN_2Oおよびアイソトポマーの放出量分布（図(4)-2）を検証するとともに、実際に大気中で観測されるであろうアイソトポマー比の変動量を推定するために、本放出分布をモデルへ入力し大気中における変動を計算した。その年平均値の結果を図(4)-9に示す。濃度は放出量分布を強く反映した分布をしめし、人口密集域で大きく海洋上で小さくなっている。アイソトポマー比もやはり放出分布に従い、濃度と真逆の傾向を示す。図(4)-10に経度方向に平均したN_2O放出源と大気中の値のモデル計算値の緯度分布を示す。N_2O放出量は両者とも陸上の耕作地（中緯度）や熱帯雨林およびペルー沖湧昇域の放出が大きいことを表している。濃度については、熱帯域では活発な対流により地表で放出されたN_2Oが上空そしては最終的には成層圏へ輸送されているため、いくらか放出分布におけるピークは緩和されているが、やはり放出の大きい北半球で1.5ppb程度大きくなっている。また熱帯・南太平洋収束帯が位置する赤道～20S付近では北半球で放出されたN_2Oの南半球への輸送がブロックされており、その緯度帯では緯度とともに急激に濃度が減少している。一方アイソトポマー比は濃度と真逆の緯度分布を示している。このアイソトポマー比と濃

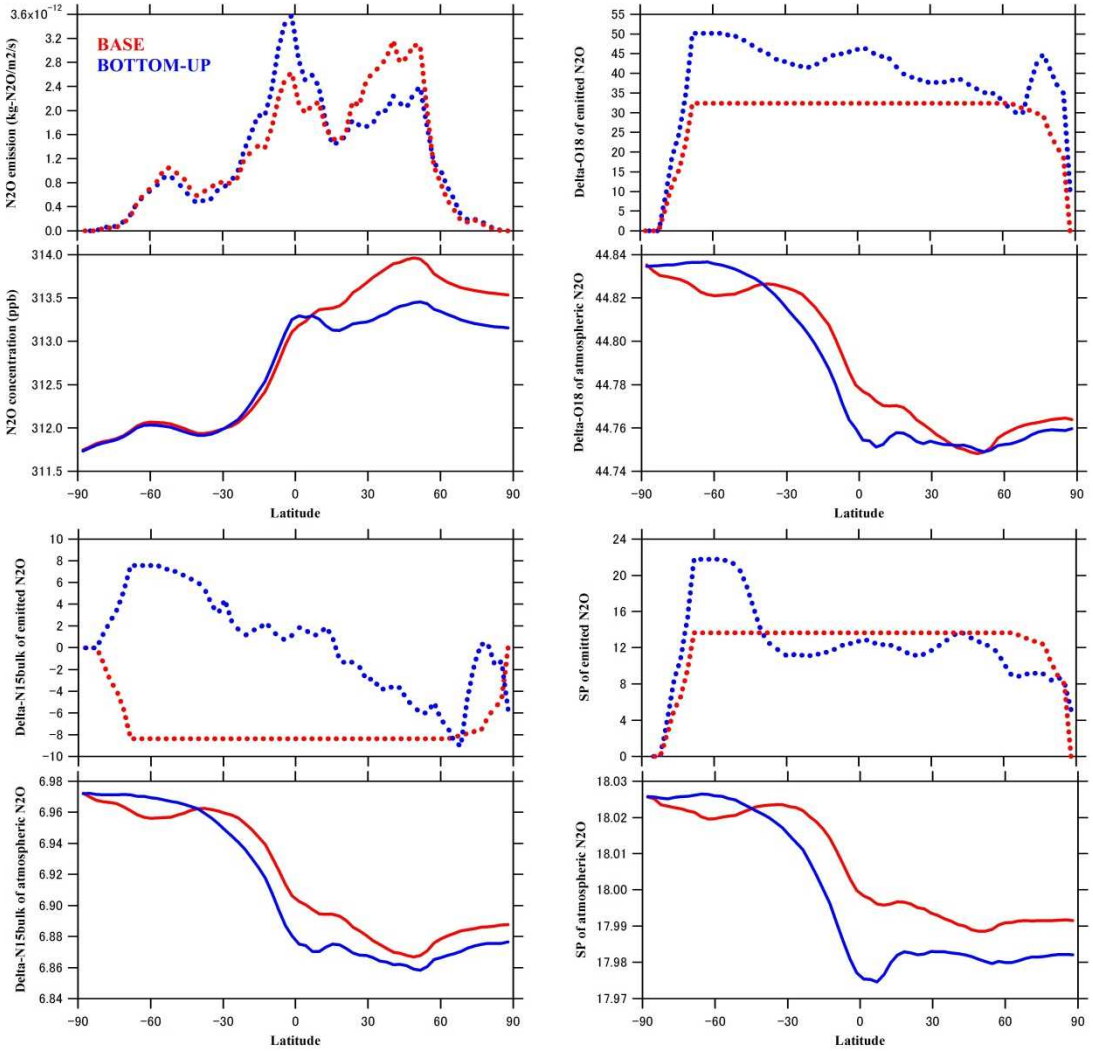
度の関係は、大気中で濃度は増加しているがアイソトポマー比は減少しているという経年的変化傾向と一致する（サブテーマ（１）参照）。

しかしここで着目すべきは放出されるN_2Oのアイソトポマー比がBASEとBOTTOM-UPで大きく異なるにもかかわらず、大気中分布は両者ともあまり変わらないという点である。実際のアイソトポマー放出量は全N_2O放出量で重み付けされるため（図(4)-10、左上）その分布が大気中の分布を決定する上で支配的となる。言い換えると、全N_2O放出量の時空間変動をまず正確に推定することがアイソトポマーを最大限有効に活用するためには必要である。その上で、放出源の種類を区別するためにアイソトポマー情報を加えていくという手順が有効であると考えられる。

もうひとつの着目点はアイソトポマー変動の小ささである。例えば大気中の$\delta^{15}N$の南北両半球の差は約1‰である。これは現在質量分析計で測定できる測定精度と同程度である。これは現時点で大気中N_2Oアイソトポマーの変動の検出がいかに困難であるかを示している。しかし本研究ではN_2O放出量の時空間変動の最適値を用いているわけではない。これは逆計算等の最適化手順を要するためそれほど容易ではない。またさらには実際に放出されるN_2Oのアイソトポマー比の変動（恐らくは農期の窒素肥料投入の人為要因と降雨等の自然要因で変動するであろうと考えらえる）も考慮されていないため、今回推定された大気中分布が大きく過小評価されている可能性も否定できない。今後これらを考慮した観測・モデル両サイドにおける研究の発展が望まれる。



図(4)-9 本研究で作成したN_2Oおよびアイソトポマーの放出量分布（図(4)-2）を用いて計算された大気中N_2O濃度（左上、ppb）、$\delta^{15}N$分布（左下、‰）、$\delta^{18}O$（右上、‰）およびSP（右下、‰）。全て1990-2002年の平均値である。



図(4)-10 N_2Oおよびアイソトポマーの放出量（あるいは放出されるN_2Oのアイソトポマー比）と大気中における計算値。BASEは長期計算に用いた図(4)-1に示されている放出分布に基づいた全球一様の分布であり、BOTTOM-UPは図(4)-2の放出分布とそれらを用いて計算された図(4)-9の大気中分布である。それぞれ1990-2002年の平均のN_2O(左上、ppb)、$\delta^{15}N$(左下、‰)、$\delta^{18}O$（右上、‰）およびSP（右下、‰）である。

５．本研究により得られた成果

（１）科学的意義

サブテーマ（１）で示されているように、これまで比較的数多くの放出源や大気中におけるN_2Oアイソトポマーの測定が行われきており貴重なデータも蓄積されてきた。その目的は全球におけるN_2Oの循環や収支をより高精度に解明するためである。これまで二酸化炭素やメタンについてはモデルと観測値を用いた逆解析により地表放出量の変動が推定されてきているが、N_2Oについても同様であり大気輸送モデルがなければ放出源と大気の測定を有意に結びつける媒介が存在しないことになる。このことからN_2Oおよびアイソトポマーを妥当に再現するモデルを構築した科学的意義は非常に大きい。またN_2Oは放出源が地表であり、消滅源は成層圏で、大気中のN_2Oアイソトポマーもその両者の影響を強く受けて現在に至っている。これまでN_2Oアイソトポマーについて成層圏のみに焦点を絞ったモデルによる研究はあったが、本研究のように対流圏・成層圏両方を明示的に含み、またさらに地表放出源も現実的に与えた計算を行ったモデル研究は初めてである。これにより大気計算から直接地表放出源の推定が可能になった。これはこれまで成層圏―対流圏の２ボックスモデルを用いることでしか可能とされていなかったことを、大気の成層圏－対流圏交換量や成層圏N_2Oアイソトポマー比など仮定を一切用いることなくより高精度なN_2Oアイソトポマー放出源の推定を可能にしている。またオンラインGCMであるため産業化以前の過去のN_2Oアイソトポマー循環の研究にも適用できることが確認された。また、現在観測が極めて希少であるために、知ることができない大気中の全球的なN_2Oアイソトポマー比の分布を現実的な放出マップを用いて初めて試算した。これは今後のN_2Oアイソトポマー観測に必要な測器やそれらの開発について非常に有用な情報を与えるものと考えられる。

（２）環境政策への貢献

今世紀最大のオゾン破壊物質と考えられているN_2Oの排出については早急な国際的対策が必要とされる。IPCC報告書等で全球N_2O収支も報告されているが、その放出源毎の不確定性は非常に大きく、実際放出源毎の全球への寄与率の見積もりに関しては検証方法がない。しかしN_2Oアイソトポマーを用いればそれは可能となる。同時に大気中の測定値との整合も得られなければいけないため、やはり大気輸送モデルを用いた全球的な計算は必要不可欠である。政策を決定する上でもその根拠となるデータの信頼性はモデルの性能が高いほど高まる。そういう意味で本研究において構築された高精度N_2Oアイソトポマーモデルとその適用は今後も引き続き社会的需要が高いものと考えられる。

６．国際共同研究等の状況

オランダのユトレヒト大学のThomas Röckmann教授から、南極のNeumayer ステーションにおける大気中N_2Oアイソトポマー測定データの提供、またイギリスのイースト・アングリア大学のJan Kaiser准教授から成層圏観測データの提供を受けておりそれは本研究における全球N_2Oアイソトポマー収支の推定とモデルの検証にとって必要不可欠なデータとして用いられた。

７．研究成果の発表状況

（１）誌上発表

＜論文（査読あり）＞
特に記載すべき事項はない

＜査読付論文に準ずる成果発表＞
特に記載すべき事項はない

＜その他誌上発表（査読なし）＞
特に記載すべき事項はない

（２）口頭発表（学会等）

11） 石島健太郎、豊田栄、吉川知里、須藤健悟、南部伸孝、青木周司、中澤高清、吉田尚弘：第15回大気化学討論会(2009)
「N_2Oアイソトポマー化学輸送モデルの開発」

12） K. Ishijima, S. Toyoda, K. Sudo, C. Yoshikawa, S. Nanbu, S. Aoki, T. Nakazawa and N. Yoshida: AGU Fall Meeting, San Francisco, U.S.A., 2009
“Development of atmospheric N_2O isotopomers model based on a chemistry-coupled atmospheric general circulation model.”

13） K. Ishijima, S. Toyoda, M. Takigawa, P. K. Patra, K. Sudo, T. Nakazawa, S. Aoki, C. Yoshikawa, S. Nanbu and N. Yoshida: The Fifth International Symposium on Isotopomers (ISI2010), Amsterdam, Netherlands, 2010
“Isotopomer information of the global total N_2O source derived from multi-emission-scenario simulations by AGCM-based N_2O isotopomer model”

14） 石島健太郎、豊田栄、須藤健悟、滝川雅之、Prabir Patra、青木周司、中澤高清、吉川知里、南部伸孝、吉田尚弘：気象学会2010年秋季大会(2010)
「N_2Oアイソトポマーモデルを用いた全球N_2O放出源のアイソトポマー比の推定」

15） 石島健太郎、豊田栄、須藤健悟、滝川雅之、青木周司、中澤高清、吉川知里、南部伸孝、吉田尚弘：第16回大気化学討論会（2010）
「大気化学輸送モデルを用いたN_2Oアイソトポマー全球収支の長期変化の推定」

16） K. Ishijima, P. K. Patra, R. L. Thompson and TransCom-N_2O members, A. Crotwell, E. Dlugokencky, P. Tans, E.A. Kort, S.C. Wofsy and A. Itoh: NCGG-6, Amsterdam, Netherland, 2011
“Seasonal variability of regional N_2O flux estimated by inverse modeling”

17） 石島健太郎、Patra K. Prabir、中澤高清、青木周司、遠嶋康徳、伊藤昭彦：第17回大気化学討論会（2011）
「北・西太平洋上における一酸化二窒素濃度の変動」

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない

（４）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

（６）その他

特に記載すべき事項はない

８．引用文献

1) Ravishankara A. R., J. S. Daniel, and R. W. Portmann, Nitrous Oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century, *Science*, **326**(5949), 123-125, 2009.
2) McLinden, C. A., M. J. Prather, and M. S. Johnson, Global modeling of the isotopic analogues of N_2O: Stratospheric distributions, budgets, and the ^{17}O-^{18}O mass-independent anomaly, *J. Geophys. Res.*, **108**(D8), 4233, doi:10.1029/2002JD002560, 2003.
3) Sander, S. P., R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie and V. L. Orkin, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, JPL Publication 06-2, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of 822 Technology, Pasadena, CA., 2006.
4) Von Hessberg,P., J. Kaiser, M. B. Enghoff, C. A. McLinden, S. L. Sorensen, T. Röckmann, and M. S. Johnson, Ultra-violet absorption cross sections of isotopically substituted nitrous oxide species: $^{14}N^{14}NO$, $^{15}N^{14}NO$, $^{14}N^{15}NO$ and $^{15}N^{15}NO$, Atmos. Chem. Phys., 4, 1237-1253, 2004.
5) Kaiser, J., C. A. M. Brenninkmeijer, and T. Röckmann, Intramolecular ^{15}N and ^{18}O fractionation in the reaction of N_2O with $O(^1D)$ and its implications for the stratospheric N_2O isotope signature, *J. Geophys. Res.*, **107**(D14), 4214, 10.1029/2001JD001506, 2002.
6) Nevison, C. D., R. F. Weiss, and D. J. Erickson Ⅲ, Global oceanic emissions of nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, **100**, 15809-15820, 1995.
7) Röckmann, T., J. Kaiser, and C. A. M. Brenninkmeijer, The isotopic fingerprint of the pre-industrial and the anthropogenic N_2O source, *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 315–323, 2003.
8) Ishijima, K., S. Sugawara, K. Kawamura, G. Hashida, S. Morimoto, S. Murayama, S. Aoki, and T. Nakazawa, Temporal variations of the atmospheric nitrous oxide concentration and its $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ for the latter half of the 20th century reconstructed from firn air analyses, *J. Geophys. Res.*, **112**, D03305, doi:10.1029/2006JD007208, 2007.
9) Ishijima, K., P. K. Patra, M. Takigawa, T. Machida, H. Matsueda, Y. Sawa, L. P. Steele, P. B. Krummel, R. L. Langenfelds, S. Aoki and T. Nakazawa, The stratospheric influence on the seasonal cycle of nitrous oxide in the troposphere deduced from aircraft observations and a model, *J. Geophys.*

Res., **115**, D20308, doi:10.1029/2009JD013322, 2010.

10) Gauss, M., G. Myhre, I. S. A. Isaksen, V. Grewe, G. Pitari, O. Wild,W. J. Collins, F. J. Dentener, K. Ellingsen, L. K. Gohar, D. A. Hauglustaine, D. Iachetti, J.-F. Lamarque, E. Mancini, L. J. Mickley, M. J. Prather, J. A. Pyle, M. G. Sanderson, K. P. Shine, D. S. Stevenson, K. Sudo4, S. Szopa, and G. Zeng, Radiative forcing since preindustrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 575-599, 2006.
11) Sudo, K., Takahashi, M., Kurokawa, J., and Akimoto, H., CHASER: A global chemical model of the troposphere 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, **107**(D17), 4339, doi:10.1029/2001JD001113, 2002.
12) Bernard, S., T. Röckmann, J. Kaiser, J.M. Barnola, H. Fischer, T. Blunier, and J. Chappellaz, Constraints on N_2O budget changes since pre-industrial time from new firn air and ice core isotope measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 493-503, 2006.
13) Jin, X., and N. Gruber, Offsetting the radiative benefit of ocean iron fertilization by enhancing N2O emissions, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(24), 2249, doi:10.1029/2003GL018458, 2003.
14) Sutka, R.L., N.E. Ostrom, P.H. Ostrom, J.A. Breznak, H. Gandhi, A.J. Pitt, F. Li, Distinguishing nitrous oxide production from nitrification and denitrification on the basis of isotopomer abundance, *Applied and Environmental Microbiology*, **72**, 638-644, 2006.

Quantitative Studies on the Cycles of Some Global Warming Gases and Related Materials through Their Isotopomers

Principal Investigator: Naohiro YOSHIDA
Institution: Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502, JAPAN
Tel: +81-45-924-5506 / Fax: +81-45-924-5143
E-mail: yoshida.n.aa@m.titech.ac.jp
Cooperated by: National Institute for Environmental Studies, Sophia University, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

[Abstract]

Key Words: Methane, Nitrous Oxide, Carbonyl Sulfide, Sulfur dioxide, Isotopomer

This project aims to reduce the uncertainties of sinks and sources of global warming gasses by implementing new technologies such as automation of measurement systems, field isotopomeric measurements of methane (CH_4) and nitrous oxide (N_2O) and gases related to greenhouse effect, such as carbonyl sulfide (COS), sulfur dioxide (SO_2), determination of isotopomeric fractionation factors by chamber experiments, construction of isotopomer database from the existing literature and from new measurements and construction of CH_4, N_2O and sulfur species related models.

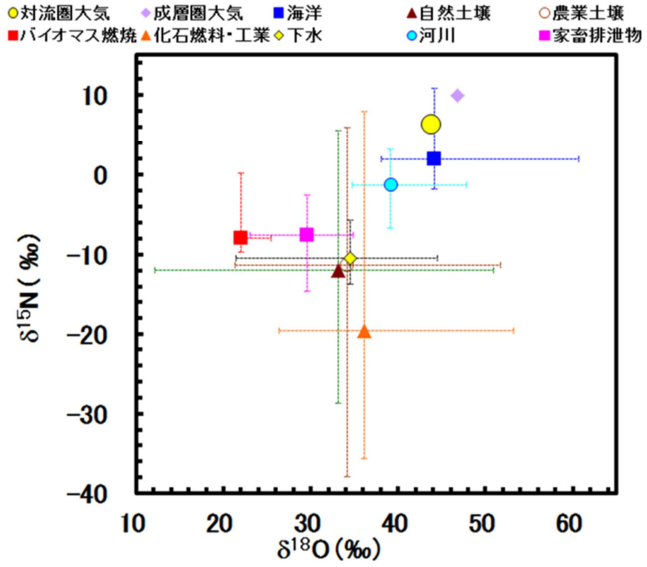
Field measurements for long and short term variations of N_2O in the northern mid-latitude troposphere were carried out for the first time. Isotopomeric characterization of N_2O from several sources was conducted. Global flux-weighted average isotopomer ratios of N_2O emitted from anthropogenic sources were estimated from atmospheric monitoring and compared with those estimated from source observations. These emissions confirm earlier estimates of isotopically light sources from agriculture and industry contribute to the increase of atmospheric N_2O and suggested that $\delta^{15}N^{bulk}$ of anthropogenic N_2O has recently increased. Mixing and isotopomer ratios of stratospheric N_2O were calculated by a 3D chemical transport model and compared to observational data obtained by balloon sampling. Both models and experiments show that at stratospheric altitudes the photodissociation of N_2O sink reaction increases with altitude. Based on results obtained from 5 different model calculations we learned that the resolution of the wavelength employed in the calculation play an important role in the obtained results.

Isotopomeric characterization of CH_4 from several sources was conducted. CH_4 concentrations and isotopomeric measurements of western Siberia revealed emissions from Siberian wetlands in summer and that its concentration has started to increase from

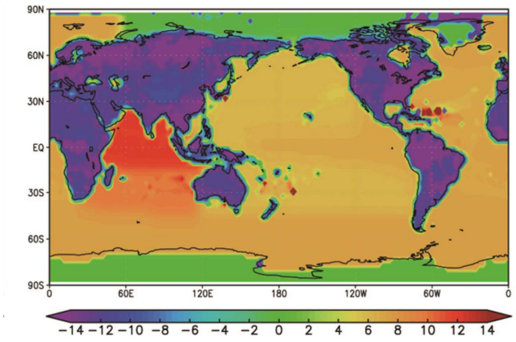
2005 or 2006. Comparisons between 3D chemical transport model implemented at NIES and observations in Siberia revealed that models overestimate CH_4 emissions from wetland in that region.

Theoretically calculated energy surfaces and transition dipole moments have been used in wavepacket dynamics to calculate photodissociation reaction and fractionation factors of N_2O and we did the first of this type of study for the SO_2 molecule, these results will be implemented in the calculation of the temperature dependence in absorption cross sections. Sulfur isotopic fractionation factors of OCS and SO_2 sink reactions in the atmosphere have been obtained by a combination of theoretical and experimental methods, the obtained results were introduced in a 3D chemical transport model to quantify that sulfur atmospheric isotopomeric budget.

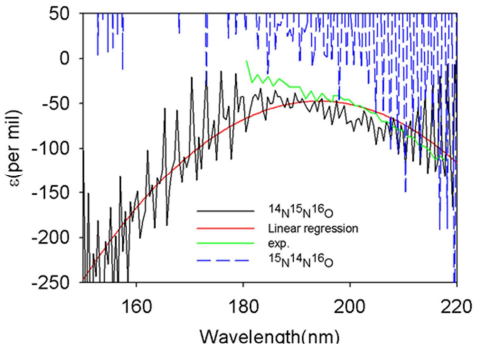
N_2O



対流圏大気中の N_2O の窒素同位体比($\delta^{15}N$ 値)が年々減少していること、人為起源の発生源から放出される N_2O の$\delta^{15}N$ 値が低いことが明らかになり、人為発生源が濃度増加に寄与していることが裏付けられた。

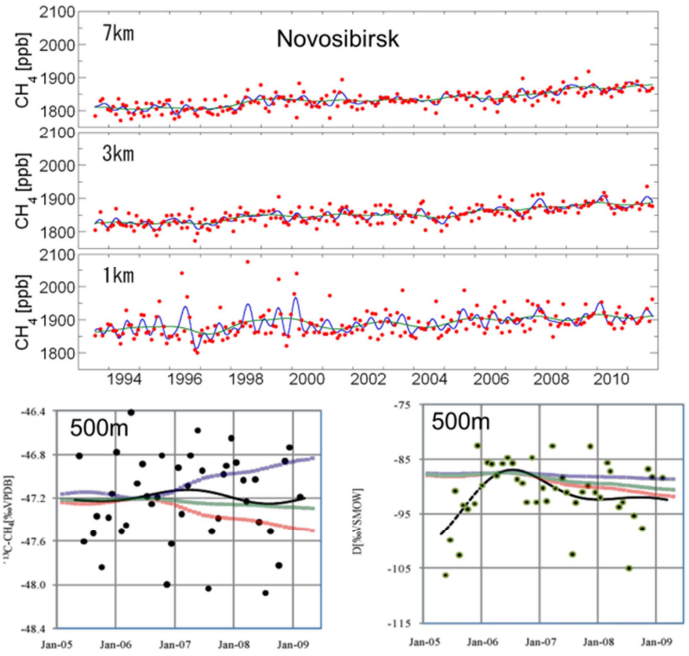


観測により得られたデータベースをもとに、N_2O 放出源の同位体比分布(図は$\delta^{15}N$ 値)を作成し、全球化学輸送モデル解析に用いた。



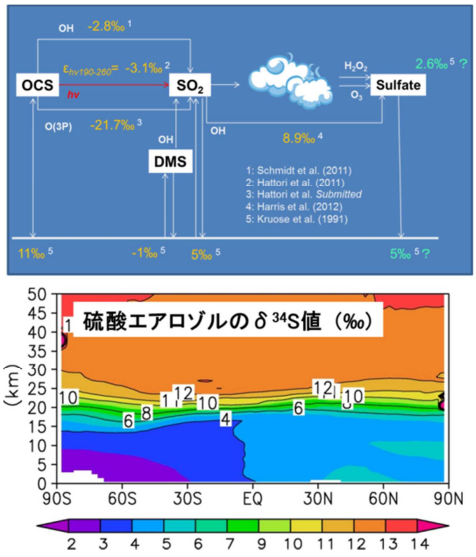
第一原理計算による N_2O の光解離反応に伴う同位体濃縮係数は実験結果と良い一致を示した。実験が不可能な他の同位体濃縮係数についても計算による推定が可能であることが示唆した。

CH_4



観測空白域の一つであるシベリア地域での CH_4 濃度データから2006年以降の濃度増加が確認された。ノボシビルスクの濃度増加が全球での変動に先んじていないことやスルグートの低高度での増加が明確でないことから、湿地からの CH_4 放出が主因ではないと言える。長期同位体シグナルも得られ、モデルとの比較が可能となった。

硫黄化学種



模擬実験と理論計算から同位体濃縮係数を決定して全球アイソトポマーモデルを構築し、成層圏硫酸エアロゾルの起源は従来のモデルよりも SO_2 由来に対する OCS 由来の寄与が小さい可能性を示唆した。