Meteorological Society of Japan

一酸化二窒素

一酸化二窒素は亜酸化窒素とも呼ばれ分子式ではN_2Oと表記される．吸入すると陶酔効果があることから笑気ガスとも呼ばれ，医療においては麻酔等に用いられている．N_2Oは二酸化炭素（CO_2）やメタン（CH_4）と同様に元来自然起源の成分として大気中に微量に存在しており，CO_2，CH_4とともに温室効果ガスとして知られている．N_2Oは産業化以後人為的要因により大気中濃度が大きく増加してきており，また成層圏においてはオゾンの破壊にも関わっているため，その循環の解明と放出の削減が急務とされている．

南極で採取された氷床コアの分析から（Machida *et al.* 1995），産業化以前の大気中N_2O濃度は275ppb程度で推移していたことが分かっている．しかし，19世紀以降0.1〜0.2ppb yr^{-1}の割合で増加し始め，20世紀後半には0.5ppb yr^{-1}以上に加速した．最近30年間をみると0.7〜0.8ppb yr^{-1}という過去最高の増加率をほぼ維持しており，NOAA（ESRL/GMD；ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/hats/n2o/insituGCs/CATS/global/insitu_global_N2O.txt）の観測によると2011年の大気中濃度は324ppbに達している．

N_2Oの大気中濃度は二酸化炭素（CO_2）の1000分の1程度でしかないが，1分子あたりの赤外線吸収能はCO_2の200倍以上であり大気寿命も120年程度と非常に長いため，100年間のGWP（地球温暖化係数）は298と大きい．1750年と比較した長寿命温室効果ガスによる放射強制への寄与は，CO_2：63%，CH_4：18%，N_2O：6%，ハロカーボン類：10%，その他：3%となっており，第3の温室効果ガスと言われている（IPCC 2007）．

濃度増加の原因は人間活動が中心であるが，その中でも農業が最大の原因であると考えられている．人口増加に伴う農地の拡大や，化学合成肥料の開発およびそれら無機肥料を含めた農耕地における肥料使用量の増加に伴い，全球的に土壌への窒素固定量および蓄積量が増大し，結果として農耕土壌からのN_2O放出量が増えたのである．

土壌中における主なN_2Oの生成過程は2つあると考えられている．好気的な環境・状況で起きる硝化（酸化反応）と，嫌気的な場合におきる脱窒（還元反応）である．

〈硝化〉　　↑ N_2O

$NH_4^+ \rightarrow NH_2OH \rightarrow [HNO] \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$

〈脱窒〉

$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$

土壌中におけるこれらの窒素循環は細菌等の微生物が担っており，N_2Oは硝化では副産物として，脱窒では中間生成物として生成される．現代は産業化以前と比べて土壌中で微生物が利用可能な形態の窒素量が増えており，結果としてN_2Oの放出量が増加している．より短い時間スケールで見ると，例えば降水や融雪によって土壌水分量が変化し好気・嫌気状態が変化したり，あるいは環境によって植生や土壌の成り立ちが異なり硝化・脱窒菌の存在比率等も変わってくるなど，N_2Oの生成メカニズムは非常に複雑でありそれらの解明は今後の課題となっている．

農業以外の人為放出源としては，工場やエンジン等の内燃機関からの直接的なN_2Oの放出，大気汚染を通じた窒素酸化物の土壌への沈着，汚水処理施設における水環境中での硝化・脱窒によるN_2O放出など数多くの人為放出源が考えられている．

自然放出源は土壌と海洋である．森林や草原等の自然土壌においても先に説明した微生物を媒介とした窒素循環によりN_2Oが生成される．海洋においても同様に微生物が硝化・脱窒を担っている．しかし土壌と比べて測定が容易ではないため不明瞭な部分が大きい．全球的な放出源の寄与は自然土壌と人為が4割程度，海洋が2割程度と考えられている．しかし農業が最大の人為放出源であることが分かっていることを除けば，その他の人為および自然放出源の全球放出への寄与など定量的な情報に関してはいまだ不確定性が大きい．

© 2012　日本気象学会

NII-Electronic Library Service

Meteorological Society of Japan

地表放出源から放出されたN_2Oは対流圏内においては化学的に非常に安定で全球的によく混合されており，濃度はほぼ均一である．しかし，前述のように人為と土壌を合わせた陸上からの放出がほとんどを占めるために，陸域面積の大きい北半球における放出が大きく，濃度もその影響で南半球よりも北半球で1.0〜1.5ppb程高くなっている．

消滅源は，局所的かつ一時的な土壌中の脱窒による吸収はあるものの，全球的な割合からみるとほぼ成層圏だけと考えられている．赤道域における活発な対流をとおして対流圏から成層圏へと運ばれてきたN_2Oは，紫外線による光分解あるいは励起酸素（$O(^1D)$）との酸化反応により壊される．

〈光分解〉

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

〈酸化〉

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

$$\rightarrow N_2 + O_2 \qquad (R2b)$$

消滅のほとんどが光分解（R1）によるもので，全体の90%程度を占め，酸化反応（R2a），（R2b）によるものがそれぞれ6%，4%程度と考えられている（Minschwaner *et al.* 1993）．これら消滅反応のためN_2O濃度は高度とともに減少し成層圏界面（〜50 km）付近では地上の数十分の一となる．ここで問題となるのは反応（R2a）により生成される一酸化窒素（NO）である．NOはNO_x触媒反応サイクルを形成しており，結果としてNOが増えると

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

の反応が進み成層圏オゾンが減少すると考えられている．N_2Oは成層圏においてNOの主な生成源であり，Ravishankara *et al.* (2009) によればN_2Oは今世紀最大のODS（Ozone-Depleting Substance：オゾン層破壊物質）であると目されている．

以上に述べてきたように，N_2Oの環境影響に対する関心の高まりとともに，様々なアプローチで全球N_2O循環の理解をより深めようとする努力がなされてきている．大気中濃度モニタリングでは測定精度の向上や観測ステーション数の増加が1990年以降特に顕著である．そのため今世紀に入って地表付近におけるN_2O濃度の季節変動や年々変動等のこれまで検出されなかった極めて微小な動きにも注目が集まるようになってきた．同時にそれらの解釈に用いる大気輸送モデルも発達してきた．しかし，地表におけるN_2O放出量の変動や，成層圏－対流圏交換によって成層圏から対流圏へもたらされるN_2O低濃度気塊の流入の影響などまだまだ理解が十分に進んでいない部分が多い．多くの観測的研究からN_2O放出量は時空間変動性が極めて大きいことが分かっており，地域毎の放出量変動をボトムアップ的に推定するには大きな困難を伴う．そのため最近になって，大気中濃度観測とモデル計算を組み合わせた逆解析が徐々に行われるようになってきた．とはいえCO_2やCH_4と比べて，N_2Oについてはまだ観測値のS/N比や観測ステーションの数，モデルの成層圏－対流圏交換の再現能等に大きな課題が残っており今後の発展が期待される分野といえる．他にも放出源や反応経路の情報を記録するN_2Oの安定同位体を用いた研究も必要性が高まってくると考えられる．

参考文献

IPCC (Forster, P. *et al.*), 2007: Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. in Climate Change 2007, The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by S. Solomon *et al.*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 129-234.

Machida, T., T. Nakazawa, Y. Fujii, S. Aoki and O. Watanabe, 1995: Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years. Geophys. Res. Lett., **22**, 2921-2924.

Minschwaner, K., R. J. Salawitch and M. B. McElroy, 1993: Absorption of solar radiation by O_2: Implications for O_3 and lifetimes of N_2O, $CFCl_3$, and CF_2Cl_2. J. Geophys. Res., **98**, 10543-10561.

Ravishankara, A. R., J. S. Daniel and R. W. Portmann, 2009: Nitrous oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. Science, **326**, 123-125.

（(独)海洋研究開発機構　石島健太郎）

NII-Electronic Library Service