

B-7 北太平洋の海洋表層過程による二酸化炭素の吸収と生物生産に関する研究

(5) 大気、海洋の CO₂ の同位体測定及び酸素/窒素比測定による炭素循環の解明に関する研究

環境省国立環境研究所

地球環境研究グループ	温暖化現象解明研究チーム	向井人史, 野尻幸宏
大気圏環境部	大気動態研究室	遠嶋康徳
化学環境部	動態化学研究室	柴田康行, 田中敦
名古屋大学大気水圏科学研究所		北川浩之

平成 8~12 年合計予算額 46,618 千円

(うち、平成 12 年度予算額 15,963 千円)

[要旨] 大気中の二酸化炭素の収支を求めることは、二酸化炭素の濃度トレンドを予測する上に重要である。本研究では、海洋上バックグラウンド大気での炭素同位体比や酸素濃度変化の長期間変動観測を行い、その挙動より二酸化炭素の収支について議論を行なった。二酸化炭素の炭素同位体比は二酸化炭素の取り込み時の同位体効果の差が、酸素濃度は、陸上生物圏と海洋との二酸化炭素吸収時の酸素放出量の差が大気中に現れてくる。本研究では定期貨物船を用いた二酸化炭素のボトルサンプリングおよび波照間島および落石岬にある地上モニタリングステーションでの酸素用大気試料のボトルサンプリングを行い、研究期間での観測を試みた。

貨物船航路で得られた炭素同位体比の変動からは、1997-1998 にシンクの減少が見られ大気中二酸化炭素濃度が増加した。これにあわせて、炭素同位体比は減少し、その減少速度から陸上植物の吸収量が減少したことが示唆された。その後同位体比の減少は少なくなり海洋の吸収量の減少が示唆された後、陸上生態系の吸収と海洋の吸収が回復していくようであった。

波照間モニタリングステーションで採取された大気試料の約 3 年間 (1997 年 7 月から 2000 年 6 月) の観測結果から、酸素濃度が年間約 3.7ppm の割合で減少していることがわかった。同時期の CO₂ の増加率の観測値や化石燃料起源の CO₂ の放出量の推定値等を用いて計算すると、陸上生物圏が年間 1.5±1.0GtC、海洋が 0.9±1.1GtC の炭素を吸収したことになる。

[キーワード] 酸素/窒素比、炭素同位体比、ガスクロマトグラフ、炭素収支、二酸化炭素

1. 序

大気中の二酸化炭素 (CO₂) の増加量は化石燃料の消費に伴う放出量の半分程度でしかなく、残りは海洋および陸上生物圏に吸収されたと考えられている。海洋および陸上生物圏の CO₂ の吸収量を定量的に見積もることは炭素循環の解明や今後の二酸化炭素濃度予測の上で非常に重要なテーマである。これまで、二酸化炭素の炭素同位体比を用いて二酸化炭素の動態を解明する研究を行ってきたが、これに加えて近年大気中の酸素濃度の変動から二酸化炭素の収支を解こうとする試みが注目を集めてきた¹⁻³⁾。

二酸化炭素の収支式を濃度を元を書く

$$dC/dt = C_F + C_{Ns} + C_{Nb} \text{ ----- (1)}$$

$$\begin{aligned} d\delta^{13}C/dt = & C_F \delta_f \\ & + C_{Ns}(\delta_a + \epsilon_{as}) + C_{Gs}(\delta_s - \delta_a) \\ & + C_{Nb}(\delta_a + \epsilon_{ab}) + C_{Gb}(\delta_b - \delta_a) \text{ ----- (2)} \end{aligned}$$

ここで、Fは化石燃料起源を表し、bは植物、aは大気、sは海洋起源を表す。Nはnet（正味）の移動量を表し、Gはgross（全体）の移動量を表している。 δ は同位体比（ $^{13}C/^{12}C$ ）を表している。 ϵ_{as} は大気から海洋へ吸収されるとき同位体効果、 ϵ_{ab} は大気から植物へ取り込まれるときの同位体効果を表している。 δ_s 、 δ_b はその時点の海洋、と植物の同位体比ではなく、大気と平衡になった時点での海洋、植物の同位体比である。この式中grossで移動している量は ^{13}C が非平衡であるために効いてくるもので、その積はゆっくりとしか変化しないので定数と扱える。したがって、(1)、(2)式から C_{Ns} 、 C_{Nb} を計算することができる。よって、グローバルな二酸化炭素濃度変化と同位体比変化を迫りかけることで、海洋と陸上生態系の吸収量の比率が推定される。

一方、酸素の収支を考えると、例えば、化石燃料起源およびセメント製造による CO_2 の年間排出量をF、C、陸上生物圏および海洋の CO_2 の年間吸収量をB、Oとすると大気中の CO_2 濃度の増加率は次式のように表される、

$$d[CO_2]/dt = k(F+C-B-O) \text{ ----- (3)}$$

ただし、 $[CO_2]$ は大気中の CO_2 濃度、kは CO_2 の放出量（単位：GtC）を大気中の濃度（単位：ppm）に変換する係数である。一方、海洋は酸素については長期的には放出源にも吸収源にもならないと考えられることから、酸素についての収支式は次のようになる。

$$d[O_2]/dt = k(-\alpha F + \beta B) \text{ ----- (4)}$$

ここで、 α は化石燃料の燃焼の際の CO_2 と酸素の交換比率、 β は光合成や呼吸の際の CO_2 と酸素の交換比率であり、これらは陸上植物や化石燃料の有機物の平均的な組成等から推定できる。また、化石燃料起源の CO_2 の放出量については経済統計からやはり推定可能である。従って、大気中の CO_2 および酸素の濃度変化率が測定できれば、上の2式を連立させることで陸上生物圏と海洋のそれぞれの CO_2 の吸収量を推定することができる。

この方法は、二酸化炭素の炭素同位体比変化測定とは独立した収支の推定方法として用いられるため、両方の方法を組み合わせることで、より確度の高い収支の算定を行うことができると考えられる。

大気中の酸素濃度の季節変動や経年変動を検出するためには、ppmレベルの分析精度が要求される。これまでに実現された O_2/N_2 比の分析法には、大気の屈折率の変動を干渉計を用いて測定する方法⁴⁾や質量分析計を用いる方法⁵⁾などがあるが、いずれも特殊な測定法で、分析できる研究機関も限られている。そこで、当研究所ではガスクロマトグラフ（GC）と熱伝導度検出器（TCD）を使った O_2/N_2 比の測定法（GC/TCD法）の開発をこれまで行ってきた。

2. 研究目的

本課題では太平洋上のバックグラウンド大気中の二酸化炭素の同位体比分析を確立し、そのトレンドや季節変化などを観測する。また、定点での観測地点を沖縄県波照間や北海道の落石岬に置き、頻度の高い測定を行ないながら、精密なトレンドを作る。

酸素濃度観測に関しては、新しい GC/TCD 法を用いて大気中の O_2/N_2 比の変動を観測することを目標にした。大気中の酸素濃度の季節変動や経年変動を検出するためには、ppm レベルの分析精度が要求される。実際の分析では大気中の窒素の変動が酸素に比べて無視できることを利用し O_2/N_2 比という形で酸素濃度の変動が表される。これまでに実現された O_2/N_2 比の分析法には、大気の屈折率の変動を干渉計を用いて測定する方法⁴⁾や質量分析計を用いる方法⁵⁾などが開発されている。当研究所でも、熱伝導度検出器(TCD)とガスクロマトグラフ(GC)という一般的な分析機器を組み合わせた O_2/N_2 比の測定法(GC/TCD 法)の開発をこれまで行ってきた。その結果、分析条件の最適化や繰り返し分析等によって 1ppm 程度の精度で分析することが可能となった。

これらの測定のために、大気の自動ボトルサンプリングを開始する。このサンプルに関して酸素濃度、二酸化炭素濃度、炭素同位体比を測定し、長期トレンドを出すことによって、陸上生物圏および海洋のそれぞれの吸収量についての見積もりを行うことを目的とする。二酸化炭素の炭素同位体変化とあわせて解析を進めることで、両者の結果の違いや方法論を検討することができると考えらる。

3. 研究方法

(1) 定期貨物船による緯度別二酸化炭素同位体比観測

太平洋上を日本-オーストラリア、日本-カナダを往復する貨物船さざんくろす丸(大阪商船三井船舶)とスコーグラン(Seaboard International Shipping)(途中から Alligator Hope, 大阪商船三井に変更)にてステンレス製のボトル(3L)に除湿された大気がサンプリングされた。このサンプルは、二酸化炭素濃度が測定された後、安定同位体比の測定用と ^{14}C の測定用にそれぞれ処理され分析にまわされている。定期船のサンプリング頻度は年 10 回程度である。これまでのサンプリングされた試料の緯度及び時間をグラフにすると図 1 のようになる。

(2) 定点における酸素濃度、二酸化炭素炭素同位体比測定

大気試料の採取は環境研が沖縄県波照間島(北緯 $24^{\circ}3'$ 、東経 $123^{\circ}49'$)および北海道落石岬(北緯 $43^{\circ}10'$ 、東経 $145^{\circ}30'$)に所有するモニタリングステーションで行った。大気試料は地上数十メートルの地点からポンプによって採取され、 $-40^{\circ}C$ の低温トラップで除湿された後、ガラスフラスコに通される。フラスコの出口には背圧調整弁が取り付けられ、約 1 気圧の加圧状態を保ったまま 1 時間大気試料を流しつづけ、その後フラスコのバルブを閉じてサンプリングを終了する。波照間でのサンプリングは、1997 年 7 月より月 2 回の大気試料の採取を 1 L フラスコを用いて開始した。1999 年 2 月より 2 L フラスコを用いたサンプリングも 1 L フラスコと同時に開始した。また、サンプリング頻度を高めて濃度の変化率をより正確に推定するため、落石・波照間ともに自動サンプリングシステムを設置し、落石では 1998 年 12 月より週 2 回の頻度で、波照間では 1999 年 11 月より 4 日毎の頻度でサンプリングを開始した。

(3) 濃度測定と二酸化炭素の抽出

二酸化炭素濃度は、NDIR を用いて行なった。質量流量制御装置によって一定の流量 (50ml /分) を NDIR に流し、出力を国立環境研内で検定された濃度スタンダードと比較することによって、濃度を決定した。

定期船や定点で採取されたボトル内の大気から、600ml-1000ml 程度の試料を分取し、これを真空ライン内で、水と二酸化炭素を分離したのち、二酸化炭素はガラス管に封入した。回収率を常に測定し、抽出時の汚染の状況などを把握するようにした。

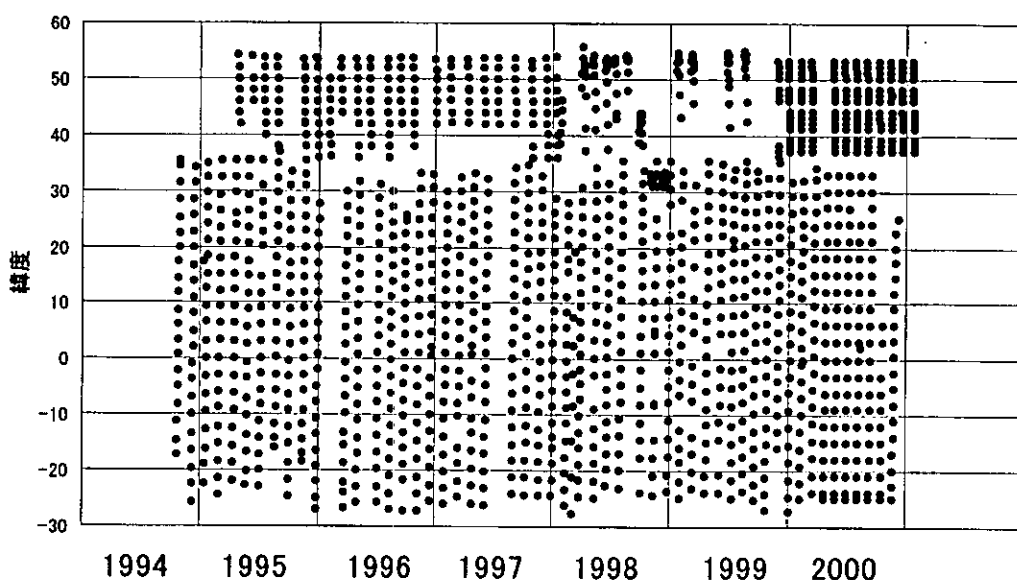


図 1. 定期船による大気のスプリング

(4) 同位体比分析と酸素分析

質量分析装置 (MAT252,サーモクエスト) によって炭素、酸素同位体比が測定された。標準として炭素同位体比は NBS-19 を基準に値付けられた二次スタンダード MWSTD-8.8 が用いられた。このスタンダードは、試薬の炭酸塩を元に、大気二酸化炭素の値をねらって作った研究室ないスタンダードである。ここでの単位は、VPDB-CO₂ 基準とした。

酸素濃度は GC/TCD で測定した。酸素は自然大気から作られた大気充填ポンペを研究室の基準として用いた。分析条件 (カラム、温度、キャリアガス、圧力制御) の最適化や繰り返し分析等によって酸素分析の精度は改善され 1ppm 程度の精度で分析することが可能となった。

4. 結果・考察

(1) 同位体比変化

これまでの、緯度別に採取された炭素同位体比を 10 度ごとに平均し時系列データを作成した。図 2 に示すように、炭素同位体比は北に行くほど季節振幅が大きく (二酸化炭素の濃度変

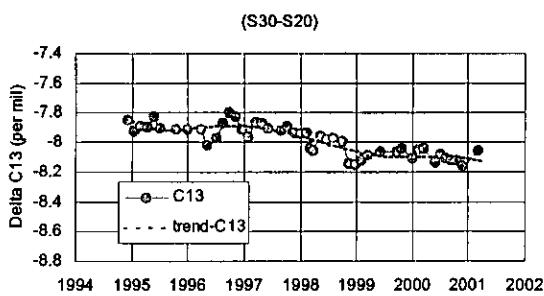
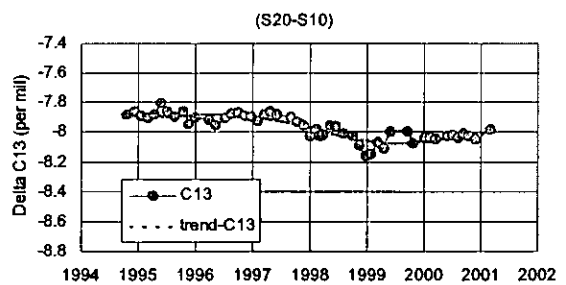
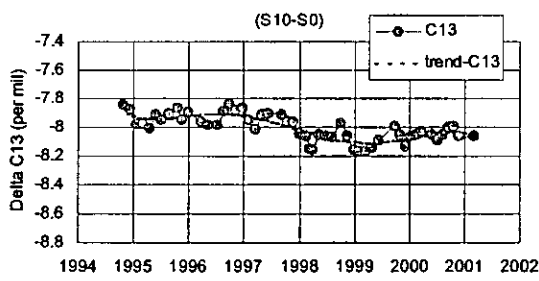
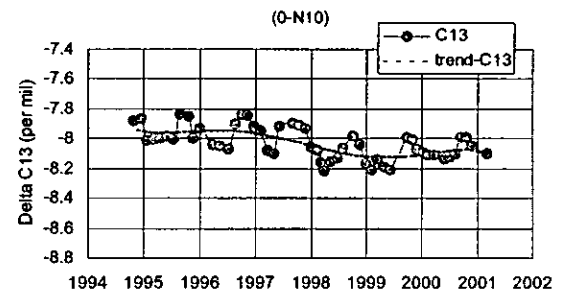
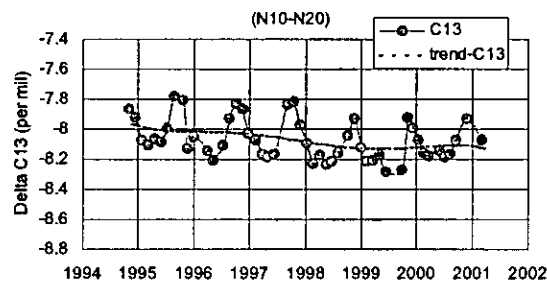
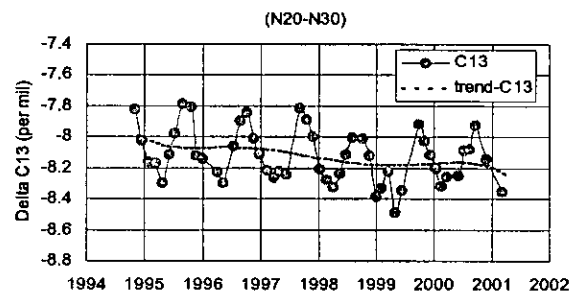
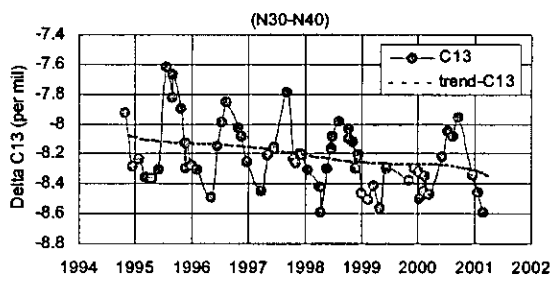
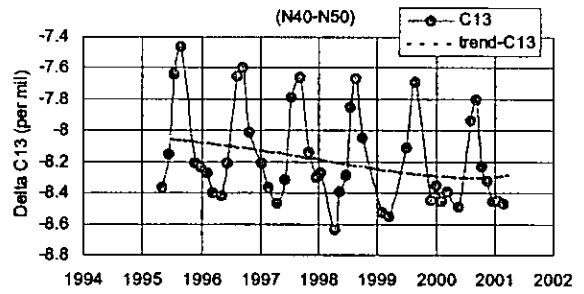
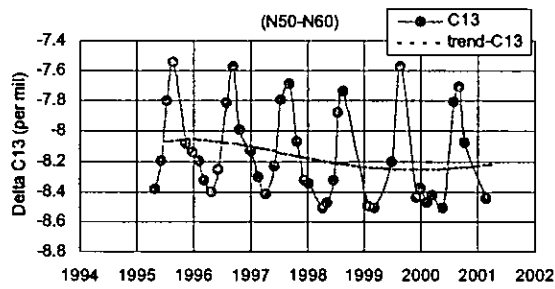


Fig.2. 緯度別炭素同位体比変動

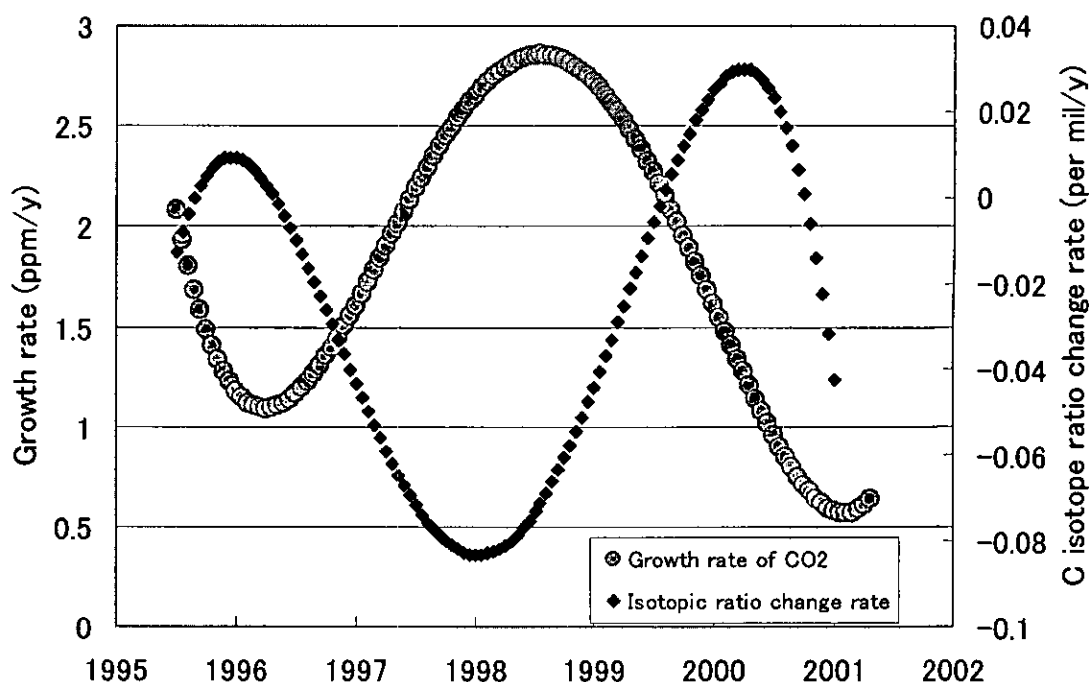


Fig.4 緯度平均の二酸化炭素増加速度と同位体比変化速度

動と同じ) 南に小さいことがわかる。夏に高くなる季節変動は、光合成による軽い二酸化炭素の炭酸同化作用による同位体効果である。このときの同位体比変化は、1 ppm あたり 0.05per mil の値を示した。図に示したトレンドは、直線ではなく時期的に大きく変化していることがわかる。特に、1998 年の変動は大きく、同位体比は急激に低下しているようである。このことは、二酸化炭素濃度の増加時期と一致しており、その原因は、陸上生態系の変動が関与していることを示している。

緯度平均の同位体比変化速度と二酸化炭素濃度変化をプロットすると図4のようになった。1998 年の濃度増加速度の増大は、エルニーニョ現象に対応しており、そのときの同位体比変化速度はマイナスに大きな値になっている。このことは、陸上植物の呼吸から出る二酸化炭素が、その年増加していることを示している。しかし、同位体比の最低の速度は濃度増加速度の最大よりも早くきており、このことは、この後海洋の作用によって濃度変動が起こっていることを示しており、1998 年後半の海洋への吸収が少なくなったことの現われと考えられる。逆に 2000 年半ばからは海洋吸収量が再び回復に向かったことがわかる。同時に、植物の正味の光合成量も回復している。Fig5 にそれぞれ、陸上生態系と海洋からの二酸化炭素の正味のフラックスの推定を示した。データがまだ少ないので、はっきりとは言えないが、エルニーニョ現象による温度変動と、陸上生態系からのフラックスが非常に良く似ていることがわかる。このことから、温度上昇は、二酸化炭素の陸上生態系からの放出をプラス側に変化させる、温暖化の正のフィードバックを行っていることがわかる。

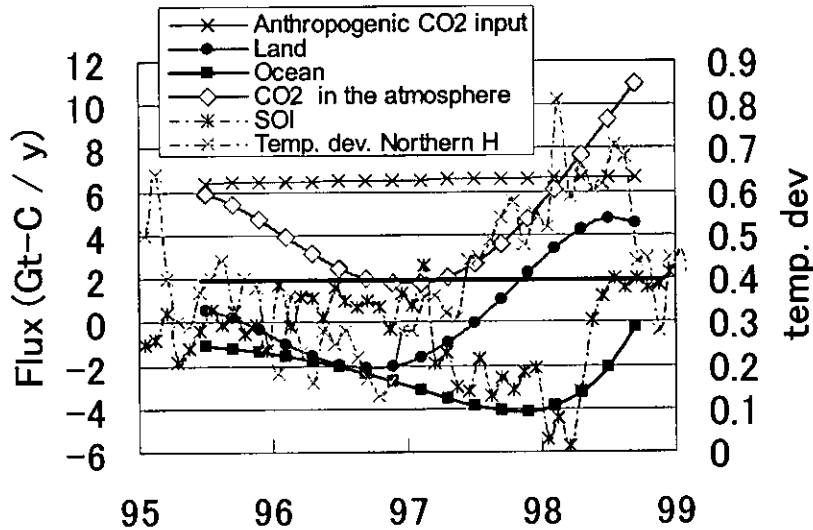


Fig.5 海洋と陸上生態系からのCO₂ Fluxの推定例

(2) 波照間、落石での酸素濃度変化

これまで、波照間・落石で観測された O₂/N₂ 比および CO₂ 濃度の結果を Fig.6 にまとめた。なお、図中の O₂/N₂ 比の単位 per meg は次式で表されるように任意の標準空気からの偏差の百万分率として定義される。

$$\delta(O_2/N_2) = [(O_2/N_2)_{\text{sample}} / (O_2/N_2)_{\text{reference}} - 1] \times 10^6 \quad (3)$$

なお、4.77 per meg が酸素濃度 1ppm に相当する。

波照間・落石のいずれにおいても CO₂ は冬に高く夏に低い濃度を示すのに対し、O₂/N₂ 比は反対に冬に低く夏に高くなる季節変動を示すことがわかる。また、季節振幅はいずれも落石の方が波照間よりも大きい。

落石の観測期間はまだ短いため経年変動は明らかではないが、波照間の結果を見ると O₂/N₂ 比が減少していることがわかる。観測期間での平均的な変化率を求めるために、波照間で観測された大気中の CO₂ 濃度と O₂/N₂ 比に関数

$y = a + bt + c\sin(2\pi t) + d\cos(2\pi t) + e\sin(4\pi t) + f\cos(4\pi t)$ (t は年) を最小二乗方によるフィッティングを行った。フィッティングによ

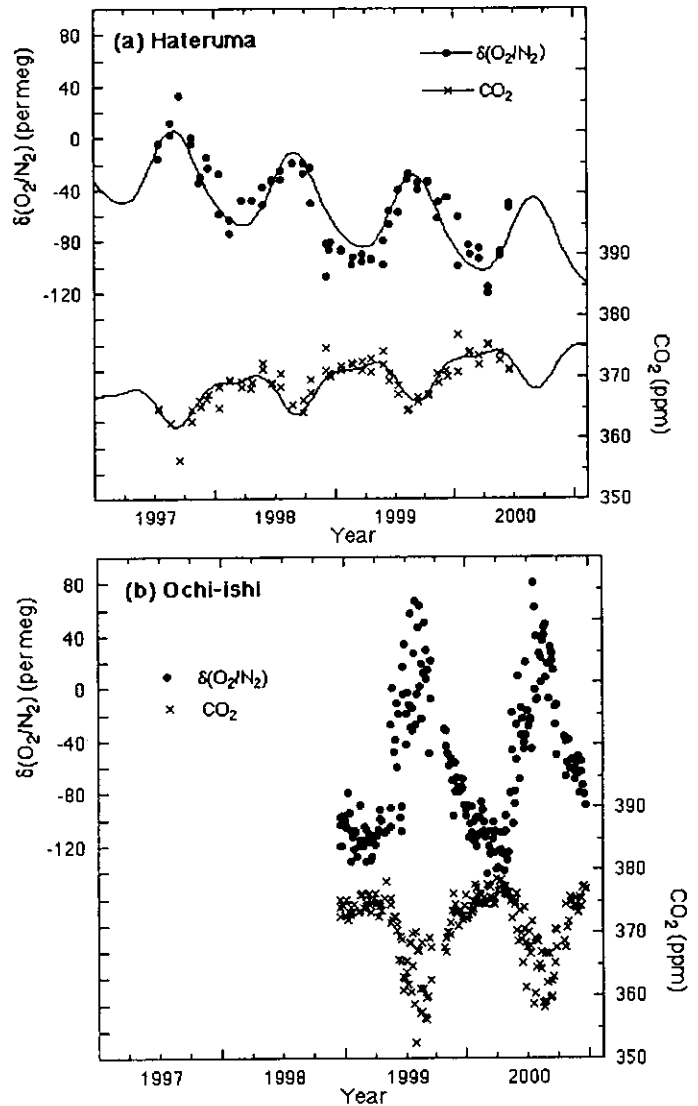


Fig.6 落石・波照間で観測された大気中の O₂/N₂ 比と CO₂ 濃度の

って得られた係数 b は平均的な変化率を表し、3年間（1997年7月～2000年6月）の O_2/N_2 比の変化率は -17.5 ± 2.4 per meg/yr (= -3.7 ± 0.5 ppm/yr)、 CO_2 濃度の変化率は 2.1 ± 0.3 ppm/yr であった。また、 CO_2 濃度の連続観測の結果を同様に解析して得られた3年間の平均増加率は 2.11 ± 0.06 ppm/yr で、フラスコサンプリングの結果とほぼ一致することが分かった。

したがって、この3年間における化石燃料起源の CO_2 の放出量と化石燃料の燃焼の際の CO_2 と酸素の交換比率、陸上植物の光合成・呼吸の際の CO_2 と酸素の交換比率がわかれば式(3)、(4)から陸上生物圏および海洋のそれぞれの吸収量を計算できることになる。これらの値を表1にまとめた。観測された期間における化石燃料起源の CO_2 の放出量についての統計が現時点では公表されていないので、1980? 1997年の統計値を外挿することで推定した。化石燃料の燃焼の際の CO_2 と酸素の交換比率は Keeling⁶⁾の推定値を、また、陸上植物の CO_2 と酸素の交換比率については Severinghaus⁷⁾の推定値を用いた。

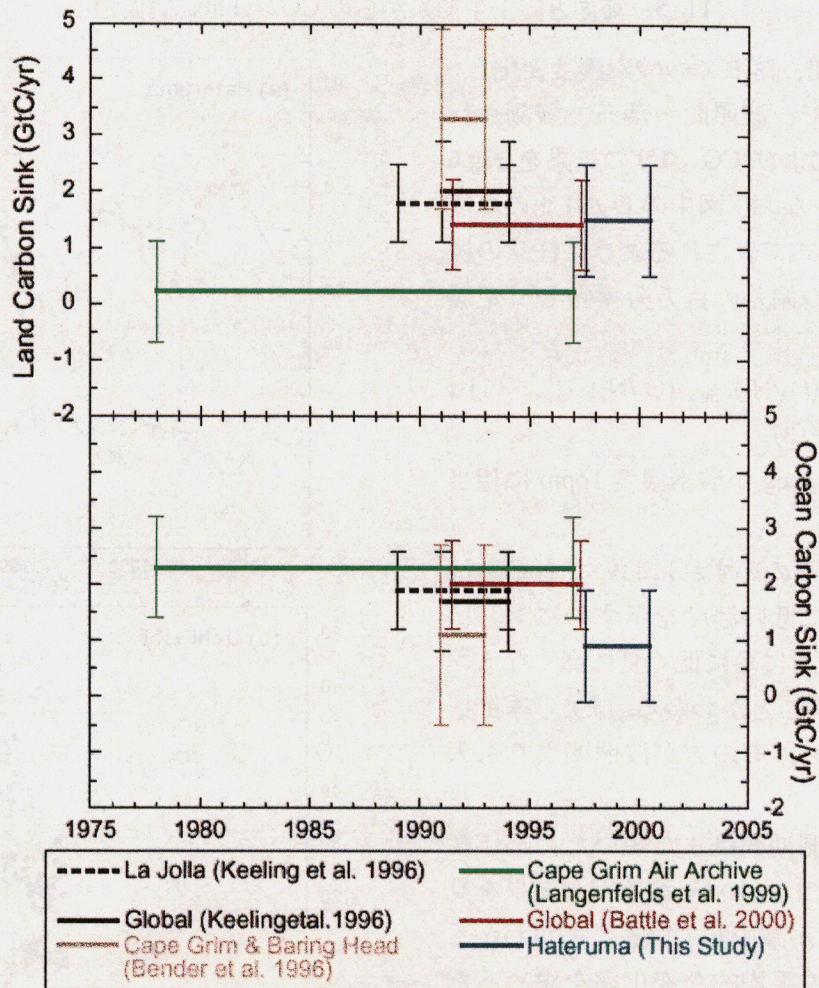


Fig.7 大気中 O_2/N_2 比の観測に基づく (上) 陸上生物圏および (下) 海洋の CO_2 の吸収量の推定値についてのこれまでの研究と本研究との比較。いずれも正の値が吸収していることを表している

これらの値を用いて陸上生物圏および海洋のそれぞれの吸収量を計算すると、それぞれ $1.5 \pm 1.0 \text{ GtC/yr}$ および $0.9 \pm 1.1 \text{ GtC/yr}$ となった。ただし、誤差の計算には O_2/N_2 比および CO_2 濃度の経年変化率の誤差から計算し、化石燃料の放出量の誤差はないものとした。また、 CO_2 の増加率の誤差は連続観測から求められる値を用いた。 O_2/N_2 比の観測に基づく化石燃料起源 CO_2 の陸上植物および海洋の吸収量の推定値について、他の研究者の報告結果^{2, 3, 8, 9)}を Fig.7 にまとめて示した。これまでの研究によると、1980年代は陸上生物圏の吸収量はほとんどゼロに近かったが、1990年代以降には 1 GtC/yr 以上の割合で陸上生物圏が吸収していると推定されている。本研究で求められた陸上植物圏の吸収量も 1990年代以降の結果とよく一致していることが分かる。一方、海の吸収量についてはこれまでの研究から 2 GtC/yr 程度と推定されているが、本研究結果はそれと比較すると小さな値になった。しかし、本研究で求められた炭素収支には大きな誤差が伴い、主に O_2/N_2 比の減少率の不確実性によるものである。

今後、炭素収支の精度を上げるためには安定した観測を長期間継続し O_2/N_2 比の減少率の精度を高めてゆく必要がある。また、式(1)、(2)は厳密には濃度変化率の全球平均値について成立するものであるから、できるだけ測定地点を増やすことも必要であろう。しかし、地球全体をカバーする様な観測網を一研究機関で構築することは不可能であることから、他の研究機関と O_2/N_2 比のスケールの相互比較およびデータ公開を行い、それぞれの研究機関のデータが共通に利用できるようにすることが今後の課題であろう。

表 1、 CO_2 および O_2 の収支の推定 (1997年7月～2000年6月)

項目	フラックス又は比率
放出量-濃度変換係数(k)	0.471
化石燃料起源 CO_2 (F)	6.6 GtC/yr (3.1 ppm/yr)
セメント起源 CO_2 (C)	0.2 GtC/yr (0.1 ppm/yr)
化石燃料の酸化比率($\text{O}_2:\text{C}$) (α)	1.44
陸上生物交換比率($\text{O}_2:\text{C}$) (β)	1.1
CO_2 経年変化率(波照間の観測値)	$2.11 \pm 0.06 \text{ ppm/yr}^*$
O_2 経年変化率(波照間の観測値)	$-3.7 \pm 0.5 \text{ ppm/yr}$
陸上生物圏 CO_2 吸収量 (B)	$1.5 \pm 1.0 \text{ GtC/yr}$
海洋 CO_2 吸収量 (O)	$0.9 \pm 1.1 \text{ GtC/yr}$

*連続測定の結果。

5. 本研究により得られた成果

本研究では緯度別の二酸化炭素同位体比の観測やガスクロマトグラフによる O_2/N_2 比の測定法を用いて、太平洋上や波照間および落石モニタリングステーションで採取された大気試料中の分析を行った。同位体比の変動のパターンからは、陸上植物や海洋の二酸化炭素の吸収量の変動が年間 1-4Gt 程度の大きさであることがわかった。また、変動は大きな気象の変動と対応しておりその時期的な一致も示した。

両ステーションで観測された O_2/N_2 比はともに CO_2 とは逆の季節変動を示し、その季節振幅は高

緯度に位置する落石の方が大きいことが分かった。波照間で約3年間（1997年7月から2000年6月）の観測結果から、酸素濃度が年間約3.7ppmの割合で減少していることがわかった。同時期のCO₂の増加率や化石燃料起源のCO₂の放出量等を用いて計算すると、陸上生物圏が年間1.5±1.0GtC、海洋が0.9±1.1GtCの炭素を吸収したことになる。しかしながら、現時点では炭素収支の推定値にはO₂/N₂比の減少率の不確実性に伴う誤差が大きく、今後さらに観測を継続しO₂/N₂比の減少率の精度を高めて行く必要があることが分かった。

定性的には、両者の結果には矛盾は無く、同位体比の同時期の変化率-0.035パーミルという値から概算すると、海洋、植生ともに同程度の吸収が行なわれていたことが期待された。今後、データを蓄積し両者の詳しい比較検討が必要と考えられた。

6. 参考文献

- 1) Keeling, R. F. and S. R. Shertz, 1992. Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle, *Nature* **358**, 723-727.
- 2) Bender, M., T. Ellis, P. Tans, R. Francey, and D. Lowe, Variability in the O₂/N₂ ratio of southern hemisphere air, 1991-1994: Implications for the carbon cycle, *Global Biogeochem. Cycles* **10**, 9-21, 1996
- 3) R. F. Keeling, S. C. Piper, M. Heimann: *Nature*, **381**, 218 (1996).
- 4) Keeling, R. F., Development of an interferometric oxygen analyzer for precise measurement of the atmospheric O₂ fraction, Ph D thesis, Harvard Univ., 1988.
- 5) Bender, M. L., P. P. Tans, J. T. Ellis, J. Orchardo, and K. Habfast, A high precision isotope ratio mass spectrometry method for measuring the O₂/N₂ ratio of air, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4751-4758, 1994.

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表（学術雑誌）

- ①遠嶋康徳：ぶんせき、2000 No. 2, 75-79 (2000),
「大気中の酸素と窒素の存在比の精密測定」
- ②Y. Tohjima, *J. Geophys. Res.*, **105**, 14,575-14,584, 2000, "A Method for measuring changes in the atmospheric O₂/N₂ ratio by a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (TCD)".

(2) 口頭発表

- ①遠嶋康徳：第4回大気化学討論会(1998)「ガスクロマトグラフを用いた大気中の酸素/窒素比変動の検出の試み」
- ②遠嶋康徳：1998年度日本地球化学会年会(1998)「ガスクロマトグラフ法による大気中酸素/窒素比の変動の測定」
- ③向井人史、野尻幸宏、町田敏暢、藤沼康実、北川浩之、野尻知子：1999年度日本地球化学会年会(1999)「日本近辺の最近の大気中二酸化炭素の炭素、酸素同位体比の変化」
- ④遠嶋康徳、向井人史、町田敏暢、野尻幸宏、藤沼康実：第6回大気化学討論会(2000)「波照間・

落石モニタリングステーションで観測された大気中の酸素/窒素比の変動について」

- ⑤遠嶋康徳、町田敏暢、向井人史、野尻幸宏、藤沼康実：2000 年度日本地球化学会年会(2000)
「波照間・落石モニタリングステーションにおける大気中の酸素/窒素比の変動」
- ⑥Mukai Hitoshi: Workshop on inter-calibration of isotope ratio measurement for atmospheric CO₂ (2000),
Tsukuba, “Carbon and oxygen isotope analysis of atmospheric CO₂ and newly prepared reference
CO₂ gas in NIES”
- ⑦Katsumoto M, Mukai H., Tohjima Y., Sakamaki F., Machida T., Fujinuma Y., Nojiri Y. and Inoue G :
Cape Grim Baseline air pollution station annual Scientific meeting, 2000, “Activities of Greenhouse
gases monitoring in CGER/NIES”.

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし