

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

(6) アジア-太平洋地域の大气二酸化炭素等の観測に関する日豪共同研究

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、町田敏暢
大気圏環境部	大気動態研究室	高橋善幸
化学環境部	計測技術研究室	横内陽子
地球環境研究センター		井上元
東北大学理学研究科		中澤高清、青木周二

平成 11~12 年度合計額 13,228 千円

(うち、平成 12 年度予算額 13,228 千円)

[要旨]

大気中の二酸化炭素の同位体比測定はその変動が少ないため、高精度なデータが要求されるものであるが、これまでの各研究機関間の同位体比のデータは系統的なギャップがある事が知られている。世界のデータを統合していくためには、データの系統的なずれやその時間変化などの原因やそれを取り除くための手段を開発しなければならない。本研究では、オーストラリアを含むアジア太平洋域 8 カ国の同位体比を測定している研究者によるワークショップを開催し同位体比測定に関する現状や今後の相互比較実験を行なうための議論などを行なった。この中で、同位体比標準の問題とともに二酸化炭素抽出の問題さらには、質量分析計の標準と試料の相互汚染の問題、 ^{17}O の補正の計算のスキームの問題などが指摘された。標準の問題を解決するためには、ガスの二酸化炭素の標準が必要であるため、本研究で、借りの標準試料を作成し、各研究機関に配布し相互比較実験を行なった。この結果、炭素同位体比では、0.1 パーミルの範囲で結果がそろっていることがわかったが、酸素同位体比では 0.3 パーミル以上のずれが見られた。これらのことから、現状では、標準の問題はまだかなりあり、特に酸素同位体比を合わせるために、大気中二酸化炭素同様の値を持つ国際標準が必要であることが明確となった。

[キーワード]二酸化炭素、炭素同位体比標準、酸素同位体比標準、クロスコンタミネーション、 ^{17}O 補正

1. はじめに

大気中二酸化炭素の炭素同位体比は二酸化炭素の動態を調査するのに用いられている重要な指標である。同位体比の変化は自然界での同位体効果によって起こるがその変化量は、1 パーミル程度の小さなものである。この変化量を表すのに通常は South Carolina の Peedee 層で発見されたベレムナイト (矢石) の化石の炭酸カルシウム (PDB) を基準にしてその同位体比の差を千分偏差 (パーミル) で表わすのが通常である¹⁾。しかし、この PDB は既に無くこれに代わる一次基準を NBS19 にする事が国際的に認められている。

ところが、NBS19 も炭酸塩であるがために、質量分析を行なうためには二酸化炭素への変換

が必要である。通常、無水の燐酸を用いて二酸化炭素を発生させるが、この時、実際には酸素同位体比の変化や、炭素同位体比の変動が起こる可能性がある。また、この一次標準や、さらにこれで検定した2次標準の保存性が確実でない場合には、測定中に値の変化が現れる事になる。現在、二酸化炭素として存在する一次標準は無い。従って研究者は各自で、一次の標準の二酸化炭素をその都度作り、二次や三次の標準を長期間にわたりその保存性を監視しなければならない。

一方、質量分析計での測定の問題も大きな問題となっている。質量分析計は通常比較する二酸化炭素（レファレンス：参照）と試料の二酸化炭素の間の 46/44、47/44 比のずれを測定する事になっているが、参照の二酸化炭素と試料の二酸化炭素が質量分析計のイオン化室中で十分に置き換わらない（クロスコンタミネーション）ということが、両者の差を見かけ上小さく測定させてしまうという問題が存在する²⁾。参照物質と試料とが同じような同位体比を持っていればその寄与は小さくなるが、比較的大きな場合問題になることがある。

非常に精密な比較を行なう場合はさらに、質量分析計での同位体比を求める計算過程で結果が異なることも知られている。炭素 12,13 と酸素 16,17,18 の組み合わせによって質量数 44,45,46 ができており、

$$\begin{aligned} R45 &= (13CO_2 + 12C17O16O) / 12C16O16O \\ &= R13 + 2 \times R17 \quad \text{----- (1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R46 &= (12C18O16O + 13C17O16O + 12C17O17O) / 12C16O16O \\ &= 2 \times R18 + 2 \times (R13)(R17) + (R17)^2 \quad \text{----- (2)} \end{aligned}$$

ここでは、R45 と R46 の2つを測定するので、R13, R18, R17 の3つの値を求めるには、もう一つの仮定が必要である。ここで、R17 と R18 には、

$$R17 = K \times (R18)^a \quad \text{----- (3)}$$

を仮定する。Craig は、 $(R17)_{\text{sample}} / (R17)_{\text{reference}} = ((R18)_{\text{sample}} / (R18)_{\text{reference}})^{0.5}$ という関係を仮定し、

$$\delta 45 = (R45_{\text{sample}} - R45_{\text{reference}}) / R45_{\text{reference}}$$

を導入し、値の小さいものを省略していくことによって

$$\delta 13 = 1.0676 \times \delta 45 - 0.0338 \times \delta 18$$

を導いた（いわゆる-Craig コレクション）。

しかし、現在 PDB は既に無く、実際の測定上には NBS19 が用いられるようになっている。そこで、これまでの、PDB 基準とは異なる Vienna-PDB (VPDB) 基準が導入された。これは、実験的には、NBS19 の値を $\delta 13C = 1.95$ パーミル、 $\delta 18O = -2.20$ パーミルとすることで、規格化され

る。しかし、このことによって、VPDB の R17 と R18 の値は、PDB の値と異なることになった。このときの (3) 式の K および α にどのような値を用いるかで計算結果が異なる事がわかっている²⁾。したがって、質量分析計の計算スキームの差によっても出力される結果が異なることが生じる。

通常、炭素同位体比は問題にならないが、酸素同位体比は炭酸塩の同位体比を基準にするよりもガスの CO₂ を基準にしたほうが測定上ありがたいので、オーストラリアの CSIRO の Allison ら³⁾は、大気中の二酸化炭素の測定用には、VPDB から作られた CO₂ を基準とすることを基本にするとして、以下のような比の値を提唱した。

VPDB CO₂: R13=0.01123720000
R17=0.0003808033420
R18=0.002088349077
NBS19 CO₂: R13=0.01125911254
R17=0.0003803842280
R18=0.00208375409

これらの値を用いて、比の絶対値を用いて、式 (1)、(2)、(3) を数値的に解くことで、試料の $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ の同位体比を計算する。このとき、Allison らが用いているの α は 0.5、K は 0.008333 である。厳密な計算と元の R17 と R18 が異なるため、結果はクレイグコレクションの補正式とは少し異なった値を出すことになる。

これまで、NBS19 を基準にデータの計算方式も統一していろいろ測定は行なわれているが、実際にはその測定値にはいろいろな問題が含まれていることが指摘されている。NIST (米国: National Institute of Standards and Technology) の最近製作したガスの標準試料 3 種の国際的な測定値比較実験での不確定誤差は炭素で、0.03 パーミル酸素で 0.11 パーミルつけられている⁴⁾。また、IAEA の実施した大気二酸化炭素の同位体比測定比較実験でも、同程度の差が認められている。

本研究課題では、これらの経緯を鑑み現在の測定方法の検討や、各研究所での現状を把握するべく、検討をおこなった。特にワークショップにより内外の研究者を集め、議論を行なう。さらに問題点を共有するべく、標準試料による共同分析実験を行なう。大気中の二酸化炭素の同位体比は通常用いられているボンベ詰された二酸化炭素のものと大きくずれている。これは、ボンベ詰されている二酸化炭素が石油精製から出てくるものを起源としているからであり、その同位体比は、大気中のものよりはるかに低い値になっている。そのため、大気中の二酸化炭素の同位体比標準を作るためには、特殊な作り方が必要となる。ここでは、試薬の炭酸塩を元に炭素同位体比を合わせさらに、実際の海水によって酸素同位体比を重くするといった操作をもとに、一定量の標準の二酸化炭素を製造した。これを、オーストラリアや米国また中国の研究者に配布し、分析を呼びかけた。

2. 方法

2.1 標準試料の作成

試薬の炭酸カルシウムと炭酸カリウムの炭素同位体比を調べたところ、それぞれ、0 パーミルと-14 パーミルであった。これを適当に混合し-8.5 パーミルの炭素同位体比を持つ試薬を作成した。約 2 リットル分の二酸化炭素含む炭酸塩から一度通常の磷酸で二酸化炭素を取り出し、トラップした。そのまま、海水 150ml と平衡にすべく 2 リットルの丸底フラスコに導入した。導入には丸底フラスコを液体窒素で冷やして、凍った海水の上にトラップした。海水はアスピレータでできるだけ事前に脱気を行いさらに真空ラインで凍らせながら脱気してある。平衡は 1 日行なった。これによって、酸素同位体比がゼロ付近へと変化することになる。この海水を含む二酸化炭素を取り出しガラスボトルへと移した。この時水分が入らないように、水トラップを何度か行い精製した。これらの操作を、図にまとめた。

これを、ボトル内が均一になるまで待ってから、1-2ml ずつマニホールドに導きガラス管にトラップした。これにより 1300 本以上のガラス管に小分けすることができた。そのマニホールドは図 2 に示した。小分けのときに同位体比効果が無いように最新の注意を払いながら、トラップした。この作成試料を、NIES Atmospheric CO₂ Isotope ratio Standard (NACIS)と名づけた。

2.2 標準試料類の測定

二酸化炭素の同位体比測定のために MAT252 (サーモクエスト) を用いた。クロスコンタミネーションの効果を少なくするために、サンプルと参照の二酸化炭素の交換の後の待ち時間を 60 秒と長くした。積分時間は 1.6 秒で 5 回の測定を繰り返すようにセットした。出力の電圧は 5V になるように体積調整用ベローズの圧力を調整した。クロスコンタミネーションの効果は、イオンチャンバーの中の排気速度と関係があるといわれており、排気速度を上げるための VISCバルブを通常のクローズからオープンに切り替えて測定を行なってみた。このときの出力電圧は、2.5V と半分になった。

この条件で各種の標準物質を測定してみた。用いたものは、NBS19,NBS18、RM8562,RM8563,RM88564 のいずれも NIST から出されてる標準である。これにより、クロスコンタミネーションの度合いを測定した。

2.3 相互比較実験

本研究で用いている 2 次の標準をオーストラリアの研究所 CSIRO で分析を行なってもらい、国立環境研究所とのデータの比較を行った。用いたワーキングスタンダードは、

MWSTD-8.3

MWSTD-8.8

NACIS

の 3 点である。また、東北大学とも同様の実験を行なった。

NACIS に関しては、各研究所への呼びかけるとともに試料を送付した。

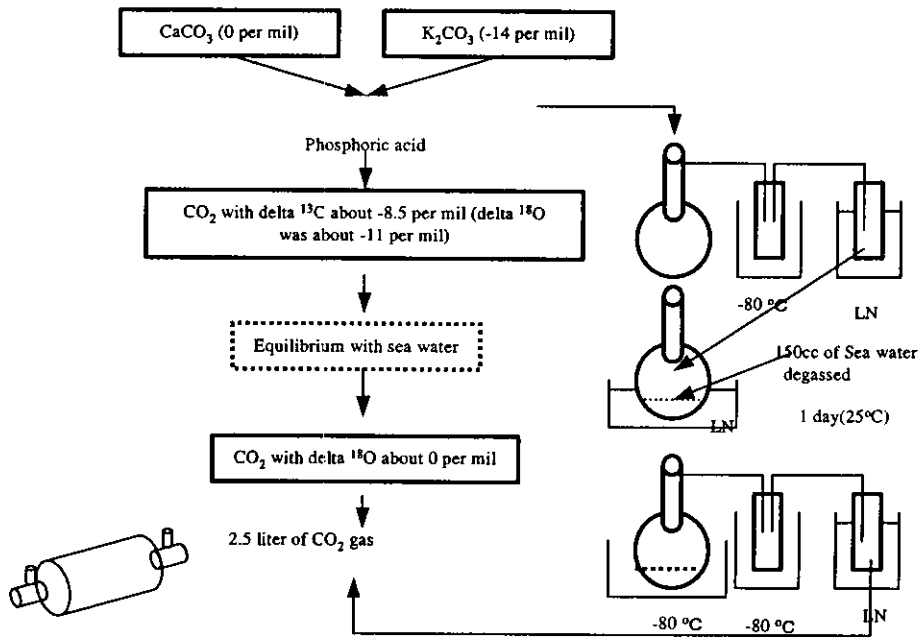


図1 二酸化炭素同位体比標準分析試料 (NACIS) の製作

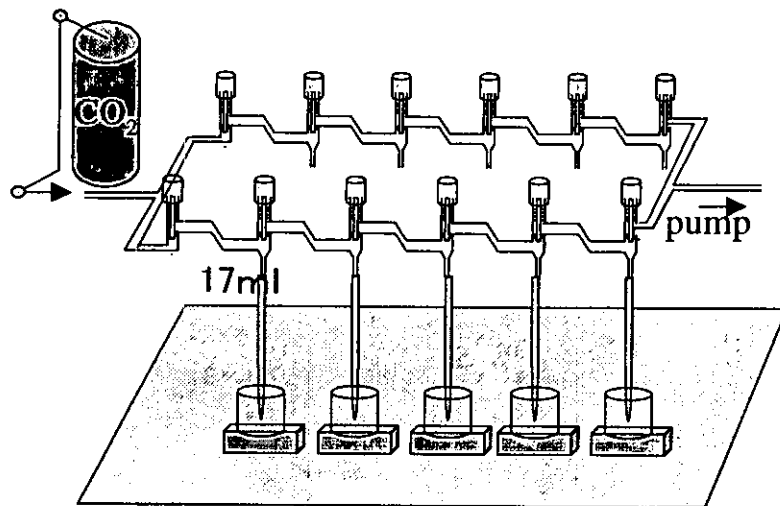


図2 マニホールド

3. 結果

3.1 標準試料 NACIS の均一性

1300 あまりの試料の中から、偏りが無いように選んだ試料 24 本を測定し、その値のばらつき具合を調べた。その結果を図 3 に示した。

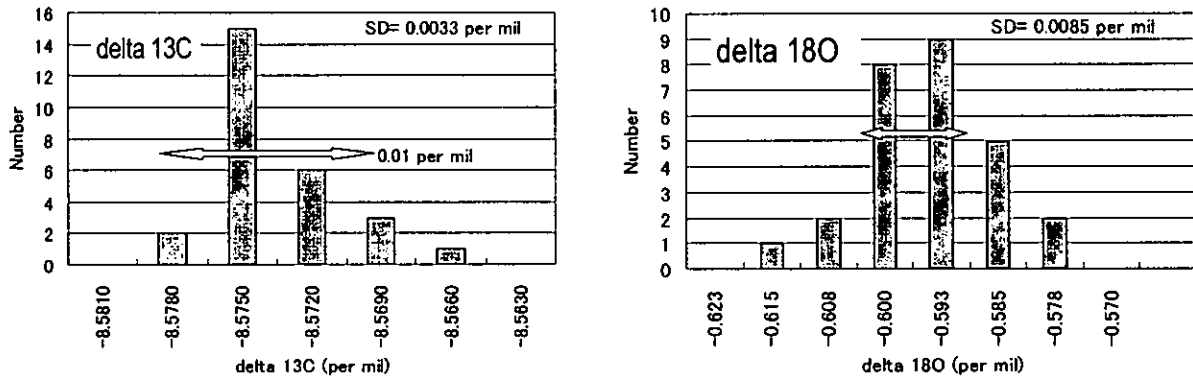


図 3 NACIS 試料の均一性

この結果から、 $\delta^{13}\text{C}$ のばらつきは SD で 0.0033 パーミル、 $\delta^{18}\text{O}$ は 0.0085 パーミルという事がわかった。これから、起こりえるサンプル間の差は炭素で 0.01 パーミル、酸素で 0.03 パーミル程度であることがわかる。この値から、この試料は十分均一性の高い試料と判断された。したがって、共通試料として配布したとき、データのばらつき具合がこれ以上であれば、何らかの原因が考えられる。(ここでの、図の横軸はまだスケール合わせをやっていないものであり絶対値は後述の NACIS の値と異なる)

3.2 NACIS 等の共同分析結果

オーストラリアの Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) の Atmospheric Research の協力を得て、3 種類のワーキングスタンダードの比較を行なった。その結果を表にしめした。国立環境研究所での値は、NBS19 を基準にしているものの、炭素では高めの値を示している。そのずれは、3 種ともよく一致しており、3 種類のデータが異なる時期に出されたものであるにもかかわらず一致していることから、このずれが系統的であることが証明された。

表 1 3 種類のワーキングスタンダードの CSIRO との共同分析結果

	MWST-8.8			NACIS			MWSTD-8.3		
	NIES (98)	CSIRO (CG99)	difference	NIES (98)	CSIRO (CG99)	difference	NIES (98)	CSIRO (CG99)	difference
$\delta^{13}\text{C}$	-8.729	-8.814	0.085	-8.504	-8.586	0.082	-8.235	-8.319	0.084
SD		0.017		0.003	0.004			0.006	
$\delta^{18}\text{O}$	-3.620	-3.611	-0.009	-0.731	-0.734	0.003	-11.301	-11.282	-0.019
SD		0.019		0.009	0.020			0.047	

したがって、CSIRO に比較するためには NIES (98) スケールにこの系統的差を考慮してやる必要がある。系統的な差については、後述するように MAT252 での測定におけるクロスコンタミネーションが深く絡んでいる事がわかっている。

NACIS の共同分析実験のために、国内外 20 箇所以上に試料を配布した。国で言うとアメリカ、カナダ、ニュージーランド、オーストラリア、中国、フランス、オランダ、ドイツ、ハンガリー、日本の複数の研究所である。これまでに、回収されたデータの概略を図にすると、図 4 のようになっている。これは、データのばらつき具合を示したものであるが、データの範囲で言うと炭素同位体比で 0.1 パーミル程度、酸素の場合は、多くは 0.06 パーミル以内に固まっているが、0.3 パーミル離れているものが存在した。この結果は、従来の分析値の相互比較実験に比べるとかなり良い結果である。しかし、試料のばらつきが例えば炭素で 0.01 パーミル程度と考えるとそれよりも大きく、各自の用いている標準が相対的にずれていることが示されている。もしこの程度の大きさなら、純粋な CO₂ での世界的な値のキャリブレーションも可能かも知れない。

この NACIS の値は他の標準に比べてどのような位置にあるかを示すと表 2 のようになっている。これを見ると、NACIS は他の試料に比べて大気に近いことが明確である。今後、データを収集してその真値を求めてゆきたい。

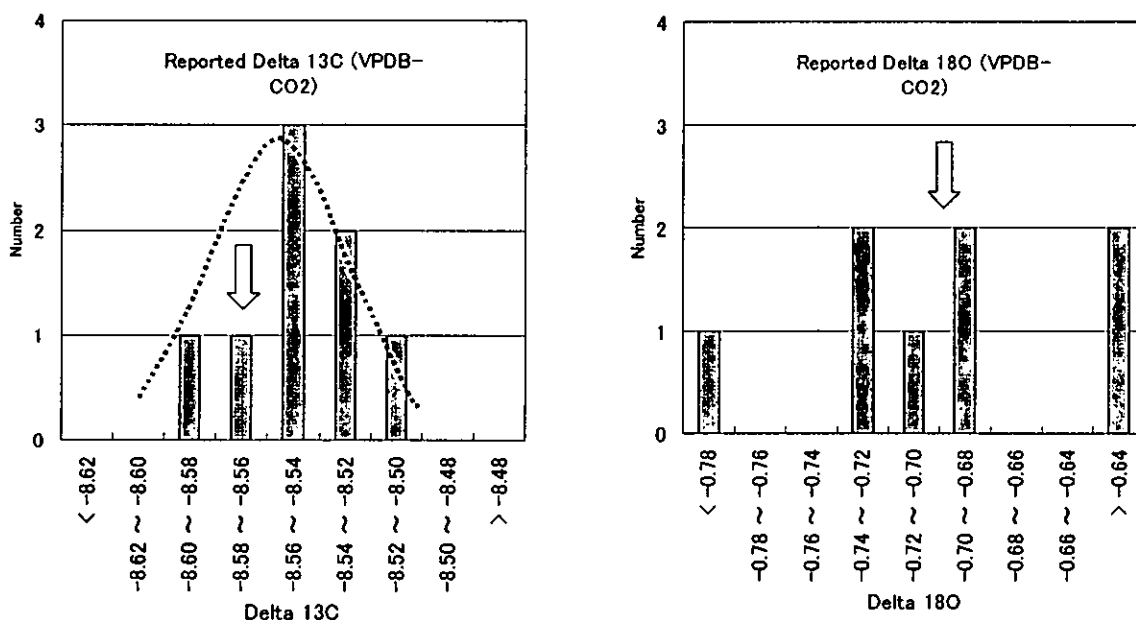


図 4 NACIS の各機関の分析値のヒストグラム

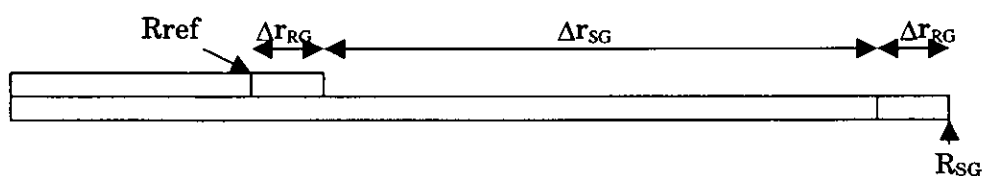
表2 各種標準の比較

standard	delta 13C (vs VPDB)	delta 18O (vs VPDB)	delta 18O (vs VPDB-CO2)
(Air)	(e.g. -8)	(e.g. 10)	(e.g. 0)
NBS-19	+1.95	-2.2	-12.32
CO2-NBS19	+1.95	8.03	-2.2
NBS-18	-5.04 -5.029	-23.05 (NIST) --23.035 (IAEA)	-32.96
CO2-NBS18	-5.04	-13.04	-23.05
RM8562(CO2)	-3.76	-8.45	-18.51
RM8563(CO2)	-41.56	-23.72	-33.63
RM8564(CO2)	-10.45	0.19	-9.96
GS19, GS20	-7.5, -8.61		-0.66, -1.43
NACIS (NIES)	-8.5	9.5	-0.7

3.3 クロスコンタミネーションについて

質量分析計の測定における技術的問題としてクロスコンタミネーションの問題がある。

クロスコンタミネーションの度合い η として



R は比。 Δr_{SG} は観測される同位体比の差であり、 Δr_{RG} はクロスコンタミネーションによる効果とする。

$$R_{SG} = R_{ref} + (\Delta r_{SG} + 2\Delta r_{RG}) \quad \text{----- (4)}$$

ここで η を下記のように定義する。

$$\eta = \Delta r_{RG} / (\Delta r_{SG} + 2\Delta r_{RG}) \quad \text{----- (5)}$$

真の値を δ_{corr}

$$\delta_{corr} = (R_{SG} - R_{ref}) / R_{ref} = (\Delta r_{SG} + 2\Delta r_{RG}) / R_{ref} \quad \text{----- (6)}$$

測定値 δ_{meas}

$$\delta_{\text{meas}} = (\Delta r_{\text{SG}}) / (R_{\text{ref}} + \Delta r_{\text{RG}})$$

$$\text{よって, } R_{\text{ref}} = (\Delta r_{\text{SG}} - \Delta r_{\text{RG}} \delta_{\text{meas}}) / \delta_{\text{meas}} \quad \text{-----} \quad (7)$$

(6)式は

$$\begin{aligned} \delta_{\text{corr}} &= \delta_{\text{meas}} \times (\Delta r_{\text{SG}} + 2\Delta r_{\text{RG}}) / (\Delta r_{\text{SG}} - \Delta r_{\text{RG}} \delta_{\text{meas}}) \\ &= \delta_{\text{meas}} \times (\Delta r_{\text{SG}} + 2\Delta r_{\text{RG}}) / (\Delta r_{\text{SG}} + 2\Delta r_{\text{R}} - \Delta r_{\text{RG}} - \Delta r_{\text{RG}} \delta_{\text{meas}}) \\ &= \delta_{\text{meas}} / (1 - 2\eta - \eta \delta_{\text{meas}}) \end{aligned}$$

$$\delta_{\text{corr}} = \frac{\delta_{\text{meas}}}{(1 - 2\eta - \eta \delta_{\text{meas}})} \quad \text{-----} \quad (8)$$

この式より $(\delta_{\text{meas}} - \delta_{\text{corr}})$ を求めると

$$(\delta_{\text{meas}} - \delta_{\text{corr}}) = (-2\eta - \eta \delta_{\text{meas}}) \delta_{\text{corr}} = (-2 - \delta_{\text{meas}}) \eta \delta_{\text{corr}} \sim -2\eta \delta_{\text{corr}} \quad \text{-----} \quad (9)$$

(because $\delta_{\text{meas}} < 0.03$)

このように、真の値とのずれはクロスコンタミネーションの効果 η に比例することから、値のわかっていない標準を測定すれば、その度合い η を求められるはずである。結果を表にした。

表3 NIST の標準分析結果と推奨値との差

delta45	NIST	MAT252		Difference from NIST	
		VISCclose	VISCopen	VISCclose	VISCopen
NBS19	1.756	1.756	1.756	0.000	0.000
NBS18	-5.456	-5.405	-5.476	0.051	-0.020
NIST8562	-4.112	-4.070	-4.106	0.042	0.006
NIST8564	-10.104	-10.031	-10.094	0.073	0.009
NIST8563	-39.998	-39.746	-39.930	0.252	0.068
η (x E-3)		2.98	0.93		
delta46	NIST	MAT252		Difference from NIST	
		VISCclose	VISCopen	VISCclose	VISCopen
NBS19	-2.194	-2.194	-2.194	0.000	0.000
NBS18	-23.037	-22.599	-23.079	0.438	-0.042
NIST8562	-18.499	-18.137	-18.479	0.362	0.020
NIST8564	-9.969	-9.835	-10.021	0.134	-0.052
NIST8563	-33.675	-32.990	-33.549	0.685	0.126
η (x E-3)		11.1	1.87		

これを図にしてもものが、図5である。VISC を開にして計るとかなりの割合でクロスコンタミネーションの度合いを下げることができることがわかった。一方で、これらの標準の値については、

まだまだ議論があることがわかっている。いくつかの機関でのデータを比較すると表4のようになっている。

表4 NISTの二酸化炭素同位体比参照物質の測定値の比較^{4),5)}

delta13C	NIST	Meijer	Tohoku U	VISCclose NIES	VISCopen NIES
	NBS19	1.95	1.95	1.95	1.95
NIST8562	-3.760	-3.786	-3.795	-3.728	-3.754
NIST8564	-10.450	-10.513	-10.511	-10.377	-10.438
NIST8563	-41.560	-41.690	-41.432	-41.314	-41.492
delta18O	NIST	Meijer	Tohoku U	VISCclose NIES	VISCopen NIES
	NBS19	-2.2	-2.2	-2.2	-2.2
NIST8562	-18.510	-18.610	-18.468	-18.148	-18.491
NIST8564	-9.958	-10.058	-10.043	-9.824	-10.010
NIST8563	-33.625	-33.760	-33.531	-32.940	-33.499

これによると、それぞれの差がNISTと比べて系統的なものそうでないものがある事がわかる。これが試料のばらつきを元にしてしているのか、測定のばらつきなのかははっきりしないが、特にRM8564の酸素の値がNISTの報告値が相対的に高すぎるかもしれない。

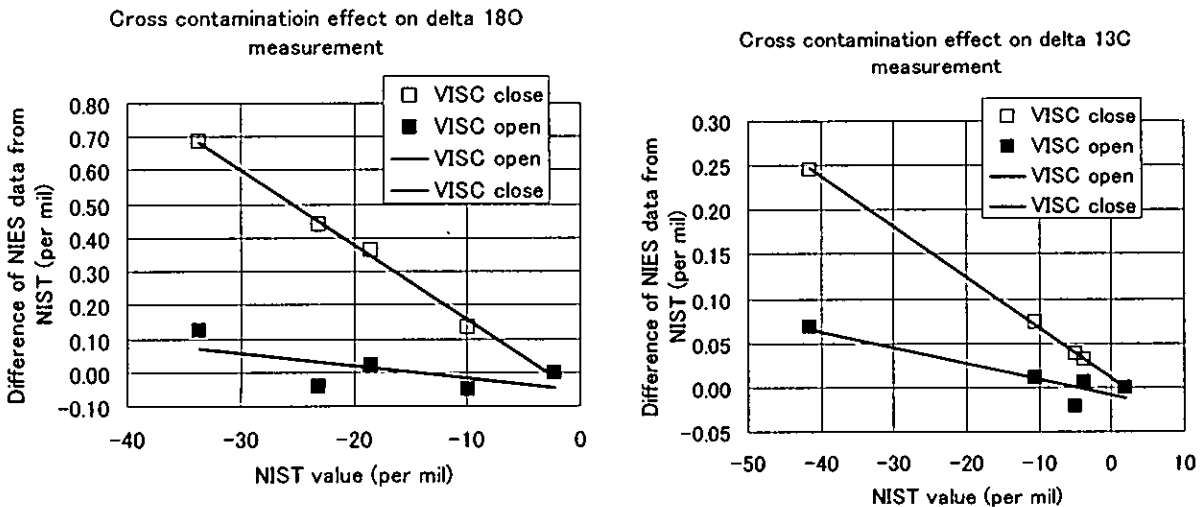


図5 クロスコンタミネーションの効果

4. 本研究により得られた成果

本研究では、ワークショップを開催し同位体比研究の現状とCSIROの提唱するGLOBALHUBS計画について議論を行なった。本ワークショップには、以下の海外の研究機関からの研究者が出席した。

- 1) Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO)

- 2) Environmental System Research
- 3) Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science
- 4) Chinese Academy of Meteorological Sciences
- 5) Laboratoire des Sciences du limat et de l'Environnement (LSCE)
- 6) Seoul National University
- 7) NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL)
- 8) University of Colorado INSTAAR
- 9) National Institute of Water and Atmospheric Research (NIWA)
- 10) National Institute of Standards and Technology (NIST)

国内からは、気象研究所、東北大学、名古屋大学、京都大学、東京工業大学等から研究者が出席し、これまでの国際的な相互比較実験での結果を報告し、上で報告したような観点での議論が行なわれた。このことにより、相互比較の問題点や今後の GLOBALHUBS 計画について議論が進んだ。特に、GLOBALHUBS 計画については、これまでの相互比較活動と関連して、もっと高頻度に相互比較が必要であるとの見解を出したのに対して、標準の問題が解決されて無い点や、高頻度であるがゆえにそれだけ仕事量が増加する点など、細かい点ではまだ検討の余地があると考えられた。今後、世界の情勢も見ながらそれに先立つ議論の場が提供されたことは非常に有益であった。

実際の測定の見地からは、今回標準や測定法の問題点の洗い出しはかなり進んだと考えられた。次の段階として、実サンプルレベルでの比較実験を行なう必要性があることがわかった。

5. 引用文献

- 1) Craig H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 12, 133-149.
- 2) Santrock J, Studley S. A. and Hayes J. M. (1985) Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide, *Anal. Chem.* 57, 1444-1448.
- 3) Allison C. E., Francey R. J. and Meijer H. A. J. (1995) Recommendations for the reporting of stable isotope measurements of carbon and oxygen in CO₂ gas, "Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements", IAEA-TECDOC-825, 155-162.
- 4) Meijer H. A. J., Neubert R. E. M. and Visser G. H. (2000) Cross contamination in dual inlet isotopoe ratio mass spectrometers, *Int. J. Mass Spectrometry* 198, 45-61.
- 5) Verkouteren R. M. (1999) Preparation, Characterization and value assignment of carbondioxide isotope reference materials: RMs 8562, 8563 and 8564, *Anal Chem.* 71, 4740-4746.

【国際共同研究等の状況】

国際的な相互比較研究計画 GLOBALHUBS に関する基礎的なデータを提供すべく、オーストラリア CSIRO の大気研究部との協力を行なっている。

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術雑誌)

なし

(2) 口頭発表

① Mukai 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”

② Katsumoto 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