Ｂ－１　地球温暖化に関わる二酸化炭素・炭素循環に関する研究
（１０）同位体比による二酸化炭素の大気・海洋・生物圏間の交換に関する研究

研究代表者　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

環境庁　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　野尻幸宏・向井人史
化学環境部　化学動態研究室　田中敦

平成６－７年度合計予算額　２６，８６１千円
（平成７年度予算額　１３，５４３千円）

［要旨］海洋と大気の二酸化炭素の交換について炭素同位体比の観点から検討を行うべく、太平洋上の航路をその大気サンプリングコースとして設定し、定期的な試料の採取を開始した。この航路は日本－オーストラリアのコンテナーの定期船舶と日本－カナダ間の材木運搬船の航路であり、これによって太平洋上の二酸化炭素濃度と同位体比の広い範囲での緯度分布が測定される。

採取試料を処理するためのラインを試作し、炭素、酸素同位体比の質量分析装置による測定法の検討を行った。この方法を実試料に適用し、炭素、酸素の同位体比の測定を行った。炭素同位体比は二酸化炭素濃度増加とともに低くなり、化石燃料起源の大気への放出を示していたが、酸素同位体比は濃度が下がる中緯度で同時に下がる傾向を見せており挙動が異なっていた。今後、測定を継続することによって、二酸化炭素の起源に関しての新たな情報源となるであろう。

［キーワード］二酸化炭素、同位体比、海洋、土壌、緯度分布

１．序

二酸化炭素の動態に関しては、地球上の各圏（大気、海洋、土壌などを含む生物圏）とのやりとりを含め多岐にわたる諸過程が存在する。大気中の二酸化炭素の増加は人為起源の二酸化炭素の放出量の増加に対応してはいるものの、大気－海洋間、また大気－生物圏間の二酸化炭素の出入りによってその増加率というものは大きく左右されるのは言うまでもない。ここでは同位体比と言うものを二酸化炭素の挙動の指標にして圏間の動きを調べることを提案する。

化石燃料の炭素同位体比は通常-24‰程度と大気(-9‰）より軽く、これが長年蓄積することによって、大気中の二酸化炭素の炭素同位体比をさらに軽くしていることになっている。光合成や呼吸によって大気中の二酸化炭素を取り込んだ入り、つけ加わったりしている同位体比はこれと同じく-24‰前後であると考えられ、光合成によって生物圏に蓄積する場合は、大気中

二酸化炭素濃度変化1ppmに対して-0.04‰程度になる。一方、海洋は二酸化炭素のシンクであるがこれが吸収するときの同位体効果はあまりないので、濃度変化に対しての同位体比の動きはないということになる。こう言った同位体比の動きの差を用いることによって、二酸化炭素の動態が把握できる可能性がある。

酸素同位体比は燃焼課程で二酸化炭素ができたばかりのときは、大気中の酸素の値が反映されている（軽い）が、地球上に存在する水の酸素との交換反応でその二酸化炭素がどのような過程を経て大気中に存在するかで値が変化すると考えられている。たとえば、植物体を通して出てくる場合は植物の体内の水の値と相関を持つことになるが、植物体の水の起源の違いでその値は地域や環境に左右されることになる。従って、二酸化炭素の履歴を議論するには良い指標である。

２．研究目的

ここでは以下の２つの目標を立てた。

（１）海洋上の二酸化炭素の濃度変化や同位体比の変化を詳しく追いかけることによって、上で述べたように、二酸化炭素の各圏間の移動やその動態を明らかする。

（２）土壌中の二酸化炭素の濃度や同位体比を測定しその動態を調べる。

特に（１）のテーマでは、太平洋を拠点にしたサンプリング計画を立て、長期的にしかも広い緯度範囲での海洋大気の採取と測定を行うために、定期貨物船を用いることとした。これによって、緯度別の季節変化が観測できることとなり、二酸化炭素濃度及び同位体比変化からその動態が明らかになると考えられる。

３．研究方法

３－１．海洋における大気試料の採取

太平洋の日本－オーストラリア（白馬丸、日本郵船）、日本－カナダ間（Skaugran, Jahre Wallen Management AS）の船舶にボトルの自動サンプリング装置を乗せた。ボトルはステンレス製で３．３Ｌの容積を持っている。このボトルは７個が一組に組み合わされ、電磁弁によって時間ごとにポンプから海洋大気が供給され、約３気圧まで加圧サンプリングされる。除湿は-60度Cで行われている。日本－オーストラリア間では３セットの採取装置が設置され、最大２１個のサンプリングが一定時間毎に行われた。日本－カナダ間では、マニュアルで緯度と経度を考慮しながら最大14個のサンプリングが行われた。これらの航路とサンプリング地点の例を図１に示した。オーストラリア航路は月によって、オーストラリア側での出発の港が異なっているため、最初のサンプリングが南緯20度より南である時とそうでない時があるが、緯度範囲としては60度前後をカバーすることになる。一方、日本－カナダ間は北緯35から北緯55度付近まで航海するので、双方併せて80度前後の広い緯度の大気のサンプリングができるようになった。

この航海は日本－オーストラリア間では年間10回程度、日本カナダ間も同程度の回数行われており、それに合わせて採取ボトルの回収や新しいボトルの設置などを行っている。

３－２．二酸化炭素の精製

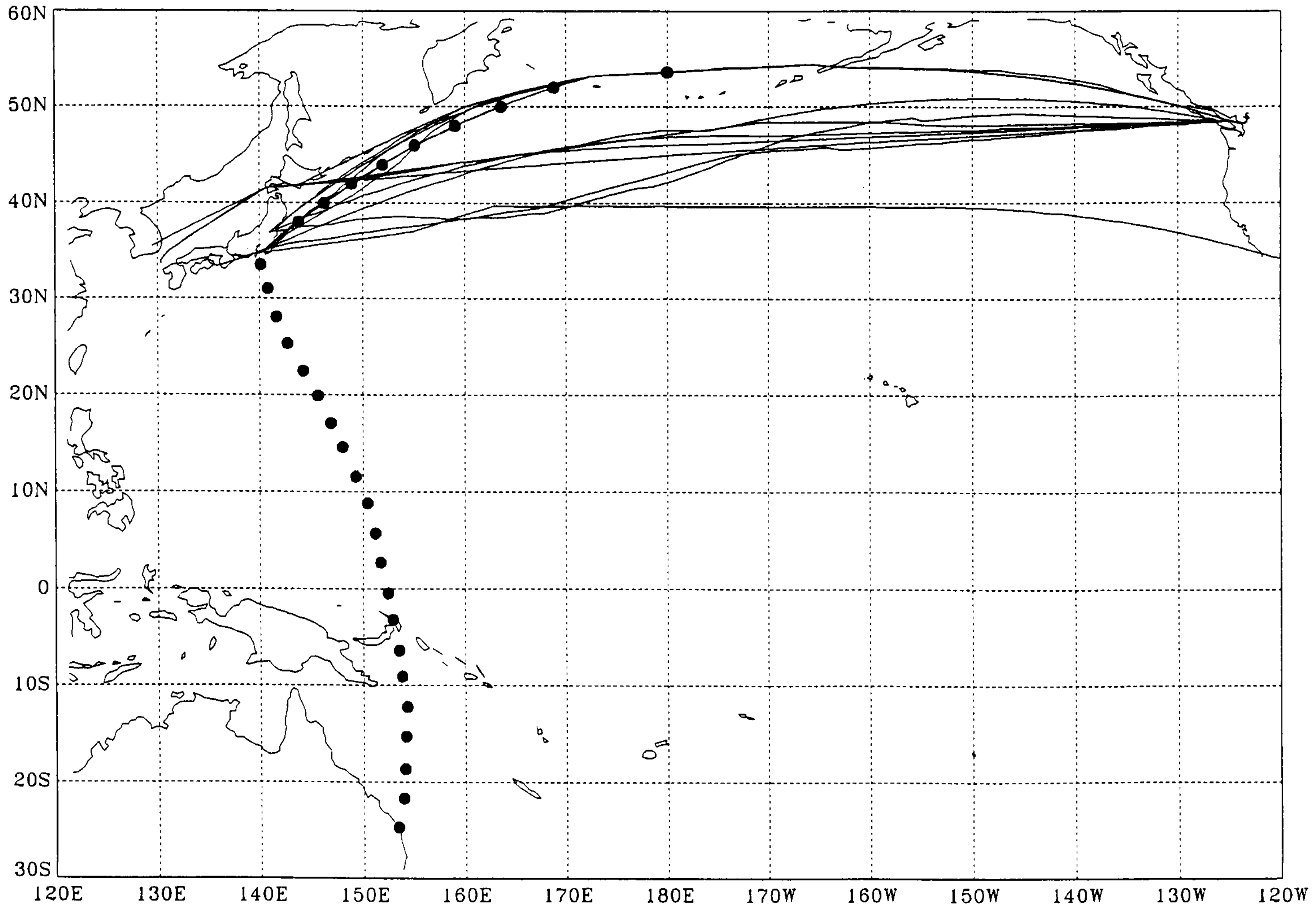

図１　日本ーオーストラリア、日本ーカナダ間の航路とサンプリング位置の例

採取されたサンプルは二酸化炭素の生成ライン（図２）によってＣ１３用の測定サンプルとＣ１４用のサンプルとが作られるようになっている。Ｃ１３用には300～600mlの大気を用い、１torrの圧力で真空ポンプで引きながら、ヘキサン－液体窒素のトラップで水を除去した後、二酸化炭素を液体窒素でガラスＵ字管にトラップした。これをマノメータで圧力を測定してトラップ量をチェックした後、最終的にガラス管に液体窒素を用いトラップし、ガラス管をバーナーで封じた。

残りの大気は^{14}C測定用に同様に処理し、ガラス管に封入した。

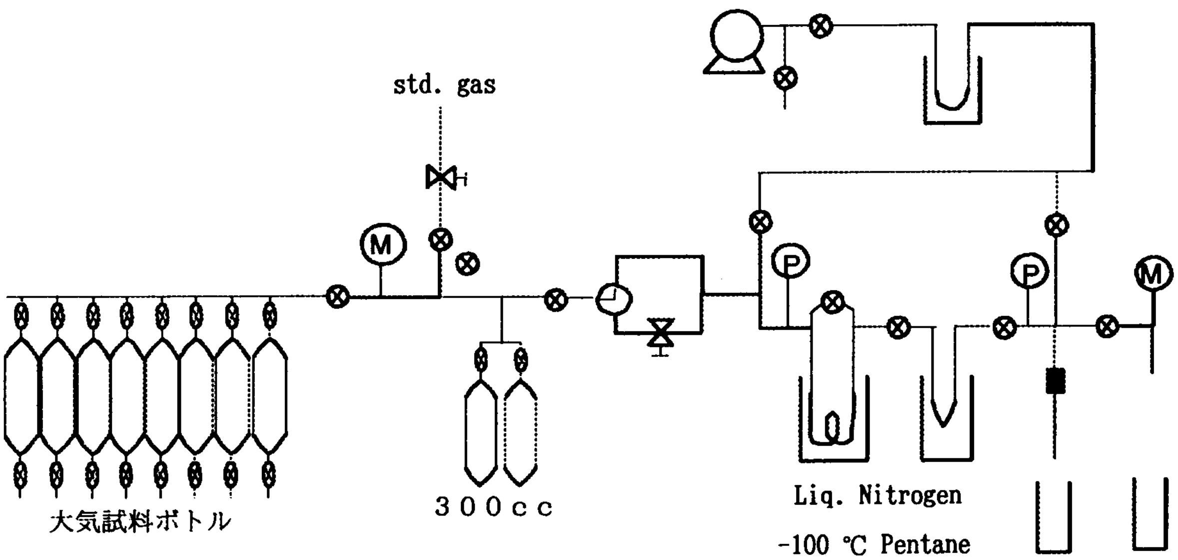

図２．Ｃ１３，Ｃ１４用サンプル処理ライン

３－３．同位体比測定システムの検討

同位体比測定のためのワーキングスタンダード制作のための真空ラインを制作した（図３）。これは、希釈用に1000torrと1torrのバラトロンマノメータを持っている。標準作成用には４つのポートを用意した。また、N_2Oの還元用の電気炉も設置した。全体は、ステンレス管とメタルのベローズバルブを用いて作られている。全体は小さなターボポンプを用いて10の-5乗torr程度に引けるようになっている。

質量分析計はVG Isotope社製のModel PRISMを用いた。これには、前処理装置としてトリプルトラップ装置と10ポートの自動マニホールドが装着してある（図４）。精度や確度の点と、分析時間と手間の観点からいくつかの方法を検討した。

また、N_2Oによる妨害に関する補正式を求めるべく、N_2OとCO_2の混合気体を図４のラインを用いて制作し、測定した。

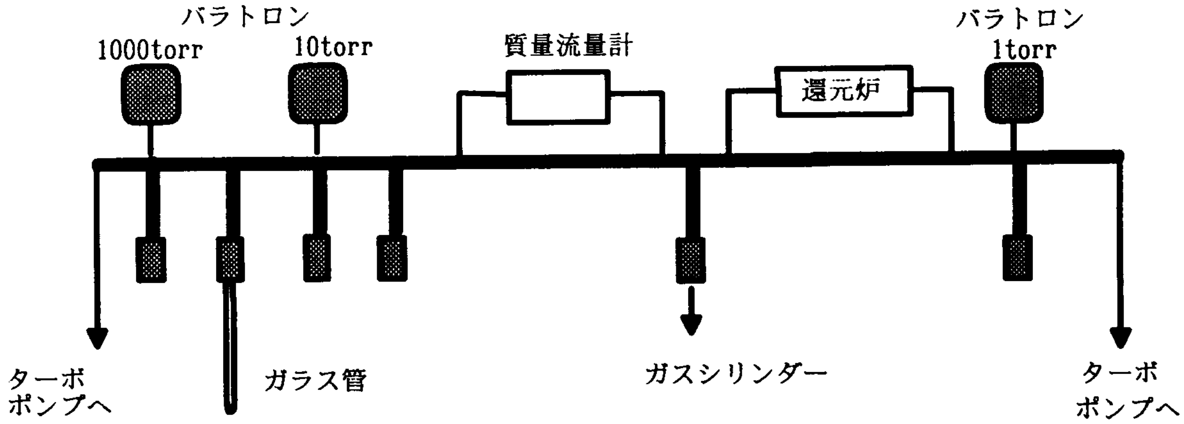

図3　真空ライン

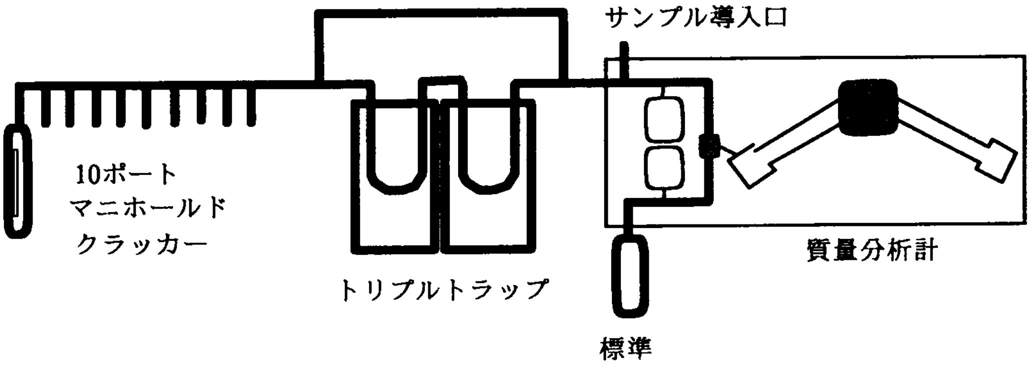

図4　同位体比質量分析装置サンプル導入システム

3－4．土壌中の二酸化炭素の同位体比の測定

つくばの森林土壌において、深さ１７０ｃｍまで１１点サンプリングプローブをあらかじめさしこんだ。これによって、シリンジで土壌の空気を10-20㎤採取した。これを真空バイアルに取り、研究室に持ち帰り、ガスクロマトグラフィー／オンライン燃焼／質量分析装置を用いて炭素同位体比を測定した[1-2]。この方法によって、前処理なしで同位体の測定が可能となった。

4　結果

4－1測定法の検討

同位体比質量分析計の連続分析のための装置条件が検討された。１０ポートマニホールドからの試料導入では圧力が十分でなかったため、トラップを通してさらにもう一度自動濃縮する方

法を検討した。トラップの時間や装置条件を検討し標準を用いて、前処理ラインを含めた再現性を検討した。標準試料を数本ガラス封入し連続分析した精度は表1に示されるようにかなり良いものであった。しかし、トラップの汚れが進むと同位体比がずれる（0.1‰）傾向があり、特に酸素同位体比で大きいずれ（0.5‰）が認められた。これは、測定の際致命傷になりかねないことと、液体窒素の消費量がかなり多いことなどもわかった。NOAAのグループはこのトラップを用いてフラスコサンプリングされた大気を直接測定してデータを出しているが、こう言った問題点は指摘されていない。何らかの方法によって定常的に用いる方法はあるに違いないがここでは、トラップを使わない方法（圧力が低い状態で）でどれだけ精度が出るかを検討した。十分イオン化のソースの部分を安定化させ、感度を合わせることによって、4x10^{-9}程度のイオン強度で、精度として0.02‰以下の内部精度で測定が可能ということがわかった。表1は、標準をこのようなラインで処理して、測定を行った結果であり、良好な結果が得られている。

表1．処理過程を含めた測定再現性

標準	delta C13 (permil)
1	−26.36
2	−26.46
3	−26.27
4	−26.23
5	−26.36
6	−26.32
7	−26.32
平均	−26.33
CV	0.068

N_2Oの補正に関しては、N_2O/CO_2の比に関して直線的な関係を示して、
炭素及び酸素に関しての同位体比の補正量は

$$\Delta C(‰) = -192x(N_2O/CO_2)$$

$$\Delta O(‰) = -295x(N_2O/CO_2)$$

と暫定的に求まった。
これによって、N_2O濃度が決定されれば、その補正量も決まることになる。通常N_2O/CO_2は1/1000なので、補正量は0.2‰と0.3‰と見積もられる。

現在用いている標準は、NBS-17で決定されたボンベの二酸化炭素であるため、-23‰近辺の値であり、大気の値(-9)からかなりずれている。従って今後、確度を確かめるためには、他の機関との相互比較などが重要となるであろう。

4－2　海洋大気の二酸化炭素の炭素、酸素同位体比

図5，6に1994年10月の日本－オーストラリア間の炭素，酸素の同位体比の緯度分布を示した(N2O補正は行っていない)．炭素同位体比は濃度ときれいな逆相関を示しており，日本近辺に汚染源があったことを示している．同じ大気での測定では，濃度の逆数と同位体比をプロットするとその切片は，つけ加わっている二酸化炭素のエンドメンバーの同位体比が現れる．緯度分布でのデータはその前提からはずれはするものの，図7に示したようにその値は-24から-25‰となり石油を含めて生物起源の二酸化炭素がつけ加わっていることが確認できる．赤道付近には海洋起源の二酸化炭素の供給源があるとも言われているが、このデータからでは確認できなかった．

酸素同位体比は海洋や植物と大気中二酸化炭素中の酸素の交換によって変化すると言われているがその実体は未知の部分が大きい．石油等の燃焼での酸素同位体比は空気中の酸素同位体

比から考えうるに，かなり低い同位体比を与えると考えられる．日本近辺で同位体比が下がっているのはそのためである．燃焼してできた二酸化炭素は燃焼時に空気中の酸素を取り込むので、植物の呼吸のような水の酸素との交換反応を伴う場合とは異なる軽い同位体比を示す．

従ってこのようにいろいろな変動要因がある酸素同位体比では，炭素に見られるシングルミキシングモデルのような簡単な同位体の関係は全体としては成り立っていない。例えば日本近海以外ではむしろ濃度と同位体比が正の相関が見られる．これらの傾向は簡単には解釈しにくい結果であるが、今後データを長期的に蓄積し検討を進める．

４－３　土壌中の二酸化炭素の同位体比

つくばでの土壌中の二酸化炭素の同位体比の深度分布の季節変化を測定した（図８）[3)]。これによると、二酸化炭素の同位体比は１ｍ付近で一定（－２２から－２４‰）となるが、呼吸量の多い夏には少し重くなる傾向を示した。表層に行くに従い、大気の二酸化炭素同位体比と近くなる傾向が見られるが、夏の場合は、表層まで－２２‰程度になっており、活発な呼吸、または分解活動が起こっている事を示している。これらの値は、上記の海洋大気の観測から予想された付け加わる二酸化炭素の同位体比が－２４‰近辺であることと矛盾しない。

５、まとめ

ここでは、海洋大気のサンプリングプラットホームの設定や同位体比測定の基礎的検討を重ね、データを長期的に取る作業を積み重ねてきた。これによって、今後同位体比の広範な緯度分布が測定されることになると考えられた。炭素及び酸素同位体比の測定によってその二酸化炭素の履歴が明らかになる可能性が認められた。今後さらにデータを継続的に取ることによって、長期的な炭素の動きを調べる予定である。

日本ーカナダ間では海洋中の二酸化炭素の同位体比の測定が今後予定されており，大気と海洋間での同位体比の平衡状態からのずれなどが測定され，pCO2測定と併せてさらに詳しい動態解明を進める予定である．

また新たに放射性炭素（^{14}C）の測定を計画しており，全体としてどのように炭素，酸素が動くかをマクロに捉えていく方法論の確立をめざす．

６，文献

1) Y.Zeng, H.Mukai, H. Bandow, Y. Nojiri (1994) Application of gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry to carbon isotopic analysis of methane and carbon monoxide in the environmental samples. Analytica Chimca Acta 289, 195-204.

2)佐野有司、増田昌彦、高畠直人、脇田宏、曽毅強、野尻幸宏、向井人史、坂東博 (1992)天然および人工起源メタンの炭素同位体比測定、地球化学２６,105-114.

3)内田昌男、野尻幸宏、向井人史、三枝信子、及川武久（１９９４）森林土壌からのＣＯ$_2$フラックスの測定とその拡散過程について．１９９４年地球化学会年会要旨集、ｐ４２．

６，研究発表の状況

論文

1) Y.Zeng, H.Mukai, H. Bandow, Y. Nojiri (1994) Application of gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry to carbon isotopic analysis of methane and carbon monoxide in the environmental samples. Analytica Chimca Acta 289, 195-204.

発表

1)内田昌男、野尻幸宏、向井人史、三枝信子、及川武久（１９９４）森林土壌からのＣＯ２フラックスの測定とその拡散過程について．１９９４年地球化学会年会要旨集、ｐ４２．

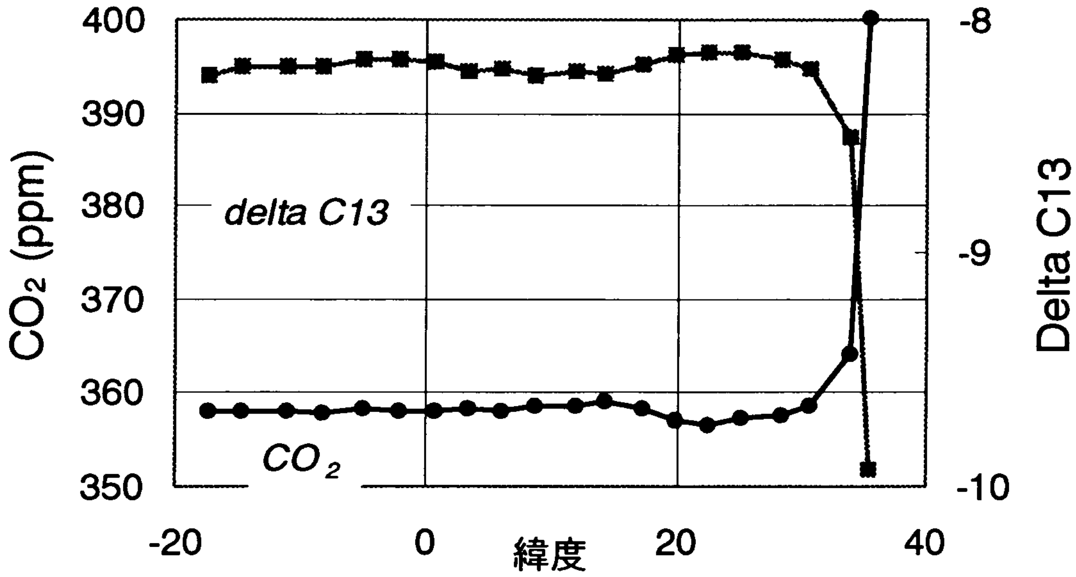

図5　94/10　白馬丸航路上でのＣＯ$_2$濃度と炭素同位体比の緯度分布

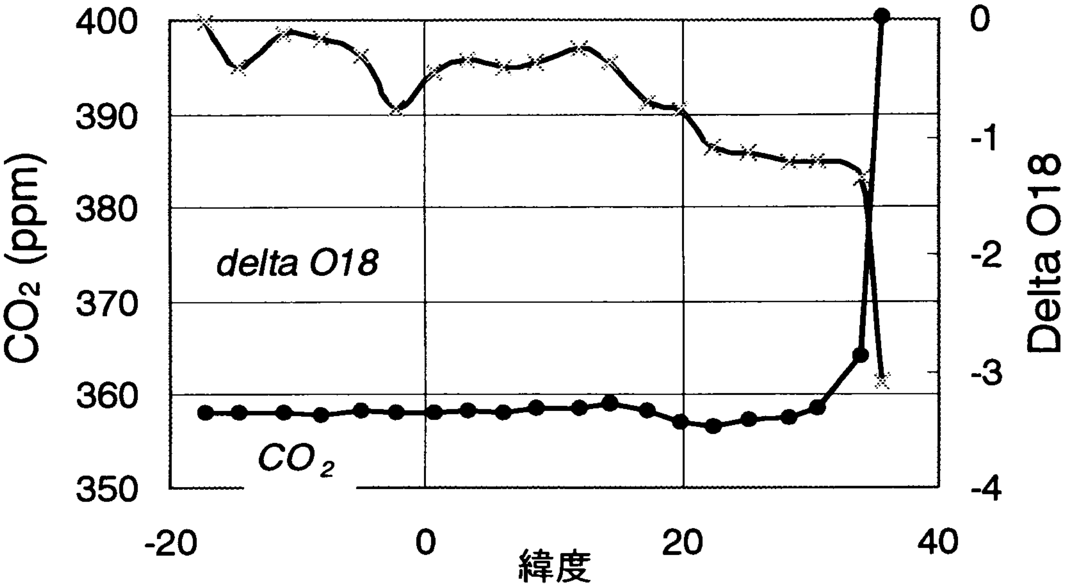

図6　94/10　白馬丸航路上でのCO_2濃度と
酸素同位体比の緯度分布

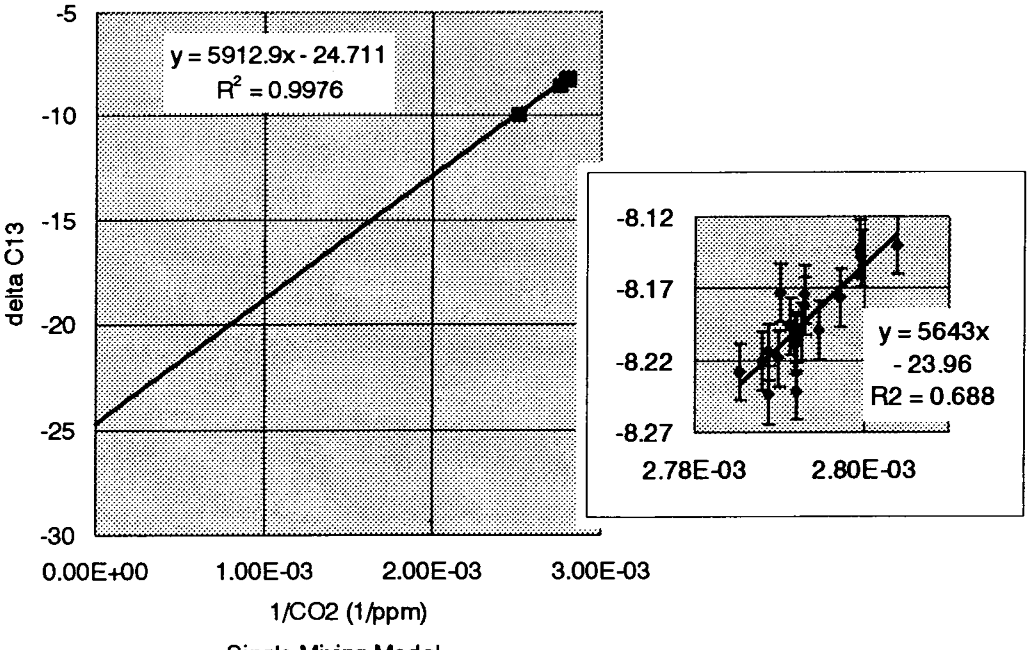

図7　二酸化炭素濃度の逆数と炭素同位体比との関係