

## 大気成分の長期観測による海洋貯熱量および生態系への気候変動影響のモニタリング

経済産業省 国立研究開発法人産業技術総合研究所

環境創生研究部門 環境動態評価研究グループ

石戸谷重之・村山昌平・

亀崎和輝

物質計測標準研究部門 ガス・湿度標準研究グループ

下坂琢哉・青木伸行

国土交通省 気象庁気象研究所

気候・環境研究部 第三研究室

坪井一寛・石島健太郎

令和元年－5年度合計予算額	102,556千円
(うち、令和5年度当初予算額	22,236千円)

**[要旨]** 本研究では、大気中アルゴン (Ar) と酸素濃度 ( $O_2$ ) の超高精度測定技術を基盤として、気候変動が海洋貯熱量・海洋生物に及ぼす影響のモニタリング手法を開発し、国内で唯一バックグラウンド清浄大気変動観測が可能な南鳥島と本州沿岸域の岩手県大船渡市綾里に位置する気象庁の観測所に適用する。また、大気観測用Ar濃度標準ガスの開発と $O_2$ 濃度標準ガスの高度化を推進し、観測データの標準化を図る。R5年度は、南鳥島と綾里において自動大気採取装置を用いたフラスコサンプリング法による大気中Ar濃度の観測を実施し、サンプリング時の実験上の問題による成分分別を、大気中Ar濃度の変動を観測できるレベルにまで抑制できていることを確認した。南鳥島において連続観測とフラスコサンプリング法による大気中 $O_2$ 濃度観測を実施し、大気海洋間 $O_2$ 交換に起因する大気ポテンシャル酸素 (APO) の季節変動と、最近の全球二酸化炭素 ( $CO_2$ ) 収支を評価した。綾里、南鳥島およびつくばで観測されたAPOとAr濃度から、季節変動およびより短期のAPO変動に対する溶解度と海洋生物活動の寄与の分離評価を行った。つくばのAr濃度長期観測結果に基づき、Ar濃度の経年的な変動から海洋貯熱量変動を推定しアルゴフロートによる海洋観測に基づく報告値と整合的な結果を得た。さらに、つくばのAPO年々変動に占める溶解度と海洋生物活動のそれぞれの寄与を分離評価し、ラニーニャ時期に溶解度変動由来のAPO年増加率が極大、海洋生物活動由来のAPO年増加率が極小となることを見出した。南鳥島と綾里におけるフラスコサンプリングと、南鳥島での連続観測により、 $CO_2$ 安定同位体比のデータを蓄積した。連続観測に基づき数日スケールの変動要因を評価することで、バックグラウンド清浄大気を反映した変動の検出を進めた。また、季節変動およびエルニーニョ現象に対応した経年変動の実態を明らかにするとともに、全球 $CO_2$ 収支の年々変動を推定した。南鳥島および綾里において大気中ラドン (Rn) 濃度の連続観測を実施し、大陸影響を受けたデータの割合を推定した。これまでに調製した超高精度Ar濃度標準ガス7本について、Ar濃度の測定値の検量線からの残差が調製濃度の不確かさより小さいことを確かめた。超高精度 $O_2$ 濃度標準ガスについて、希ガスや $CH_4$ などの微量成分を含む場合と含まない場合で磁気式 $O_2$ 計の測定値には差が生じないが、質量分析計による測定値には系統差が生じる可能性が示された。磁気式 $O_2$ 計の測定値への周囲温度変動の影響を最小化する改良を行い、

標準ガス校正を行わずに行った1週間連続測定において世界気象機関（WMO）の目標値を上回る超高精度を実現した。小型中赤外レーザー分光分析計を用いて綾里における $N_2O$ 連続観測を行った。

[キーワード] 大気成分長期観測、高精度酸素およびアルゴン濃度標準ガス、海洋貯熱量、海洋生物活動、炭素循環

## 1. はじめに

気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第5次評価報告書で予測されている、気候変動に伴う国民生活や生態系への悪影響を抑制するためには、科学的知見に基づいた気候変動やその影響の予測の高精度化が不可欠である。一方、気候変動の予測において、大気-海洋間の熱交換により海洋がどれだけ熱を蓄え、気温の上昇を抑えているかを正確に予測することが重要であるが、気候モデルの予測精度の検証は、現在までの海洋の貯熱量の観測データ<sup>1)</sup>との照合により行われている。海洋貯熱量は海水温の直接観測から評価されるが、海水温は海域の違いによる変動が大きく、深層海洋の観測も不足しているため、全海洋の貯熱量の把握、すなわち気候変動予測の根拠には不確かさが残されている。また、海洋の貯熱と密接に関連した気候変動影響として、表層海洋の高温化に伴う成層化現象およびその結果生じる海洋の貧酸素化<sup>2)</sup>による海洋生態系への深刻な影響が懸念されており、これらの現象や影響の実態把握と予測精度の向上も強く望まれている。

以上の課題を踏まえ、本研究では、大気中アルゴン（Ar）と酸素（ $O_2$ ）濃度の超高精度測定技術を基盤として、気候変動が海洋（貯熱量、海洋生物）に及ぼす影響を大気観測に基づくトップダウン法からモニタリングできる手法を開発し、国内で唯一バックグランド清浄大気変動観測が可能な西部北太平洋上の南鳥島と、本州沿岸域の活発な海洋生物活動のシグナルを捉えるのに適した岩手県大船渡市綾里に位置する気象庁の観測所にこの手法を適用することを目指す。Ar/窒素（ $N_2$ ）比として表されるAr濃度は、希ガスであるため化石燃料消費や生物活動には影響されず、Arと $N_2$ の溶解度の温度依存性が異なることに由来した海水温の変動のみに対応して大気の濃度が変動する<sup>3)</sup>。海水温の直接観測から広域平均の情報を得るには3次元的な多数点観測が必要であるが、地球全体の大気が混合する速度は海洋の場合に比して極めて速く、原理的に1箇所の観測点での大気中Ar/ $N_2$ 比の長期観測から広域平均の海洋貯熱量の情報が得られる。そのため、世界23カ国とEUが参加する大規模な国際共同研究（Argo計画）において世界の海洋に約3,000本の観測機器（アルゴフロート）を配置し、得られた0-2,000 m深の海水温の集計として海洋貯熱量を評価している海洋観測と比較して、低コスト・低労力で、海洋貯熱量変動を評価し、海洋観測との相互比較検証ができると期待される。一方、 $O_2$ 濃度は、海洋生物活動と溶解度の変動の両者の情報を含むため<sup>4)</sup>、大気中の $O_2$ 濃度とAr濃度の長期変動を同時に解析することで、気候変動が広域平均の海洋生物活動に及ぼす影響を評価できると期待される。

## 2. 研究目的

本研究では、Ar濃度と $O_2$ 濃度、 $O_2$ 濃度変動に占める陸上生物活動や化石燃料消費の影響を評

価するために必要な二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の濃度とその炭素および酸素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta^{18}\text{O}$ )、陸域起源の気体輸送トレーサであるラドン (Rn) 濃度および沿岸湧昇の情報を持つ一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O) 濃度の観測を実施する。極めて微小な大気中 Ar 濃度の変動を測定するのに適したフラスコサンプリング試料を得るための自動大気採取装置を開発し、南鳥島および綾里に導入することで Ar 濃度の高精度観測を実現する。O<sub>2</sub> 濃度と Rn 濃度は南鳥島および綾里において、CO<sub>2</sub> 安定同位体比は南鳥島において、それぞれ連続観測を実施する。O<sub>2</sub> 濃度と CO<sub>2</sub> 安定同位体比の連続観測について、質量分析計によるフラスコサンプリング試料の分析結果との比較により精度を確認する。フラスコサンプルは N<sub>2</sub>O 濃度の分析にも供する。また、つくば市産総研構内での Ar 濃度、O<sub>2</sub> 濃度および CO<sub>2</sub> 濃度の観測結果も解析に供する。大気成分の長期変動を高精度に把握するためには、SI トレサブルな (計測器を校正する標準が国際単位系 (SI) の国家標準まで辿れることにより、計測器の信頼性・同等性が証明されていること) 濃度基準に基づく測定が不可欠であるが、本研究では標準ガスの調製法が確立されていない大気観測用 Ar 濃度標準ガスの開発と、世界に先駆けて  $\pm 1$  ppm の超高精度調製法を確立した大気観測用 O<sub>2</sub> 濃度標準ガスのさらなる高度化を並行して推進し、大気モニタリングに適用する。本研究で得られる観測データと気象庁による定常観測で得られる主要温室効果ガス濃度データを統合的に解析することにより、海洋貯熱量および海洋生物活動の広域平均の長期変動を評価する。図1に、本研究が目指す海洋由来の大気成分変動の抽出のための統合解析の概念図を示す。得られた評価結果と、海洋現場観測による従来のボトムアップ法による結果との相互比較検証を行うことで、気候変動影響の実態把握

図1に、本研究が目指す海洋由来の大気成分変動の抽出のための統合解析の概念図を示す。得られた評価結果と、海洋現場観測による従来のボトムアップ法による結果との相互比較検証を行うことで、気候変動影響の実態把握

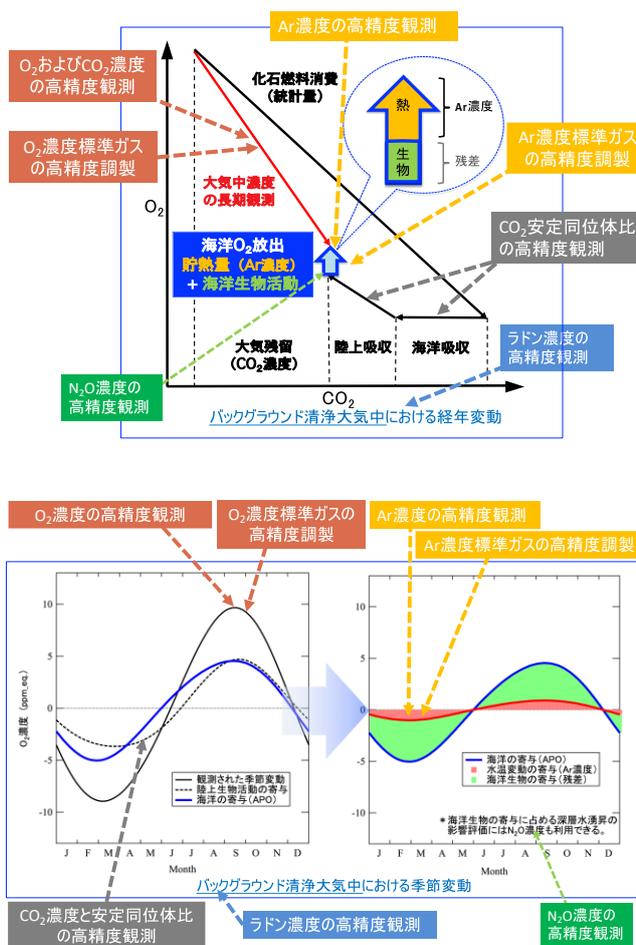


図 1. 本研究が目指す海洋由来の大気成分変動の抽出のための統合解析の概念図。上は経年変動、下は季節変動の概念図である。Ar 濃度を用いることで、海洋貯熱量変動の推定を目指すとともに、O<sub>2</sub> 濃度変動に占める海水への溶解度変動 (海水温変動に伴う) の寄与を推定し、CO<sub>2</sub> 濃度・同位体比・O<sub>2</sub> 濃度を組み合わせた解析により得られる全球 O<sub>2</sub> 収支や海洋由来の O<sub>2</sub> 濃度季節変動について、溶解度と海洋生物活動の寄与を分離して評価する。本解析の上で、Rn 濃度から評価されるバックグラウンド清浄大気中の変動を用いることで広域代表性を高める。また、深層水湧昇の情報を含む N<sub>2</sub>O 濃度の変動も参照する。

図1に、本研究が目指す海洋由来の大気成分変動の抽出のための統合解析の概念図を示す。得られた評価結果と、海洋現場観測による従来のボトムアップ法による結果との相互比較検証を行うことで、気候変動影響の実態把握

やその適応に資する基礎データの取得を図る。

### 3. 研究方法

#### (1) 南鳥島・綾里の概要

本研究では、産総研が、南鳥島と綾里での Ar 濃度、南鳥島での O<sub>2</sub> 濃度、CO<sub>2</sub> 安定同位体比および N<sub>2</sub>O 濃度の観測と、O<sub>2</sub> および Ar 濃度標準ガスの開発を担当し、気象研が綾里の O<sub>2</sub> 濃度と両観測所の Rn 濃度の観測を担当した。また、南鳥島と綾里における観測では、装置の監視や日常保守、試料採取について気象庁職員にご協力頂いた。

#### ① 観測所概要

気象庁は、世界気象機関 (WMO) が推進する全球大気監視 (Global Atmosphere Watch; GAW) 計画に基づく全球的な監視網の一翼を担うため、表 1 の通り、国内 3 観測所において温室効果ガス等の長期連続観測を実施している。1987 年に綾里にて CO<sub>2</sub> 濃度観測を開始し、段階的に観測項目や観測所を追加し、体制の強化を図ってきたところである。南鳥島は、図 2 のとおり

観測所名	綾里 (大気環境観測所)	南鳥島 (南鳥島気象観測所)	与那国島
緯度	39° 02'N	24° 17'N	24° 28'N
経度	141° 49'E	153° 59'E	123° 01'E
標高	260 m	7 m	30 m
WMO国際地点番号	47513	47991	47912
GAW観測所分類	地域観測所	全球観測所	地域観測所
観測種目(開始年)			
二酸化炭素	1987	1993	1997
メタン	1991	1994	1998
一酸化炭素	1991	1994	1998
地上オゾン	1990	1994	1997
フロン類	1990		
一酸化二窒素	1990		
1,1,1-トリクロロエタン	1991		
四塩化炭素	1991		
代替フロン		2020	

表 1. 気象庁が運営する温室効果ガス等の観測所概要

東京から約 1,900 km 離れた北西太平洋上に位置するサンゴ礁の孤島で、面積は約 1.5 km<sup>2</sup>、海拔は高い所で 9 m の平坦な小島である。年平均気温は 25°C、平均年間降水量 1,150 mm の亜熱帯気候帯に属し、主風向は貿易風帯に位置するため冬季を除き東風である。局地的な影響は極めて小さく長期的な環境変化も受けにくいことから、GAW 全球観測所の設置条件を満たしている。綾里は、図 2 のとおり岩手県大船渡市にあって、三陸復興国立公園の中の三陸海岸に面した小高い山の上に位置する。観測所は大船渡市の中心部から東南東約 10 km に位置し、東北地方で最大の都市である仙台市からは約 120km 離れている。周辺の人口密集地から離れているため、局地的な汚染源による影響を大きくは受けず、GAW 地域観測所の設置条件を満足している。観測所の標高は 260 m であり、1987~2010 年の統計によると年平均気温は 10.5°C、1、2 月の平均気温は約 0°C で寒冷、8 月の平均気温は約 22°C である。年平均降水量は約 1,450 mm であり、暖候期、特に 6~9 月に降水量が多く、冬期間の降雪は内陸部に比べて少ない。主風向は西風である。

#### ② 大気試料採取

各観測所では、大気環境観測システムを設置し主要な温室効果ガス観測を実施している。観測のための大気を採取する鉄塔が庁舎に隣接して設置されている。大気採取鉄塔は、主風向風上側に位置し、空気の入入口は地上 20m の高さにある。観測所周辺の人間活動や地上付近の生態系による局地的な影響が極めて少なくなるよう配慮されている。

僅かな変動ではあるが、南鳥島にはアジア大陸から数日間かけて長距離輸送される汚染空気塊による影響が観測されている。この現象は、冬から春において数日から 1 週間程度の間

隔で発生する寒冷前線の通過によって引き起こされることが解明されている。従って、島内からの局地的影響や東アジア大陸からの地域規模の汚染飛来の影響を識別することにより、南鳥島においては、北半球中緯度を代表するバックグラウンド大気の変動に関する良質なデータを得られることが、大いに期待される。

大気採取口での成分分別等が生じる  $O_2$  および Ar 観測については、南鳥島での  $O_2$  連続観測装置と自動大気採取装置、綾里での  $O_2$  連続観測装置および自動大気採取装置について、気象庁が使用するものとは別に専用の採取口と配管を用意し、これにより大気採取を行っている。その他の成分の観測については、気象庁の観測システムにより除塵除湿を行った大気の一部を観測室内で分岐し Rn 観測装置<sup>5)</sup>や  $CO_2$  安定同位体比観測装置等に導入する形を取っている。気象庁の既存観測施設や装置を活用し安定した観測を実現している。

## (2) 大気中Ar濃度の観測

Arは大気中に約0.93%存在する希ガスである。本研究では大気中Ar濃度を、大気中で安定である $N_2$ に対する比として以下の式で表す。

$$\delta(Ar/N_2) = \left[ \frac{(Ar/N_2)_{sa}}{(Ar/N_2)_{st}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (1)$$

ここで、添字のsaは大気試料の、stは標準ガスの値を表す。 $\delta(Ar/N_2)$ の単位はper meg (100万分率)であり、5 per megの変動が、Ar濃度の約0.05 ppmの変動に相当する。 $\delta(Ar/N_2)$ の測定には質量分析計(Thermo Scientific Delta-V)を使用した $O_2 \cdot Ar \cdot CO_2$ 濃度および $N_2 \cdot O_2 \cdot Ar$ の安定同位体比の高精度連続観測装置<sup>6)</sup>を用いた。本装置は大気の連続観測とフラスコサンプリング試料分析の両方を行うことが可能である。微小な大気中 $\delta(Ar/N_2)$ の変動を観測することは非常に困難であり、これまでに季節変動の論文報告を行った例は米国Scripps海洋研究所およびPrinceton大学と我々の3例のみ、経年変動の論文報告例は我々のみである<sup>7)</sup>。R4年度は、R2年度に綾里に設置した自動大気採取装置による10日に1度の頻度での大気採取と、R3年度に南鳥島に設置した自動大気採取装置による7日に1度の頻度での大気採取を継続した。同装置は全自動で計8本(南鳥島用は4本)の内面シリカコーティング処理済のステンレス製大気採取フラスコに大気試料を除湿採取可能であり、圧力調整器と背圧調整バルブを用いることで大気試料を一定の圧力を保ちながらフラスコ内に+0.14 MPaの圧力で通気し、フラスコの両端に取り付けた空気圧作動バルブを同時に開閉することで、フラスコ内の圧力変動に伴うArと $N_2$ の分別を最小化している。また南鳥島において、後述の $O_2$ 濃度観測用に2週間に1度の頻度で採取されたフラスコサンプリング試料の $\delta(Ar/N_2)$ を分析した。フラスコサンプリング試料の分析時間は約100分であり、繰り返し分析精度は約 $\pm 7$  per meg ( $\pm 1\sigma$ )である。なお本研究ではつくば市の $\delta(Ar/N_2)$ 連続観測結果も解析に使用する。

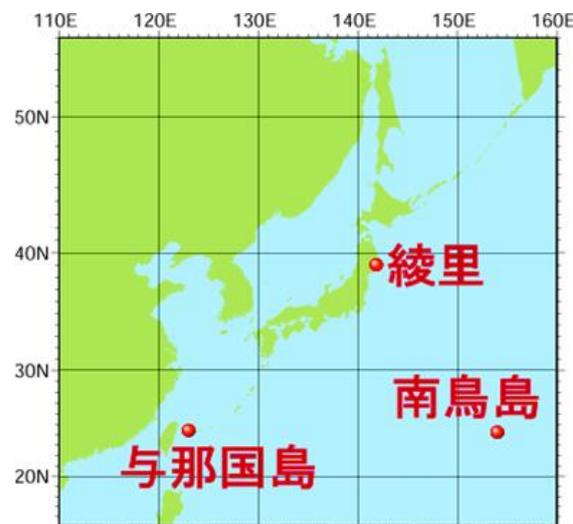


図2. 気象庁の温室効果ガス濃度観測所。

気象庁の既存観測施設や装置を活用し安定した観測を実現している。

### (3) 大気中O<sub>2</sub>濃度の観測

本研究では大気試料を研究室に持ち帰って分析するフラスコサンプリング法と、現場での連続観測の両手法により、大気中 O<sub>2</sub> 濃度観測を実施した。サンプリングは綾里と南鳥島において上述の自動大気採取装置により行った他、南鳥島では手動採取法<sup>8)</sup>による2週間に1度の頻度での採取も R4 年度まで継続した。研究室に返送された試料は、上述の質量分析計を用いた高精度観測装置<sup>6)</sup>を用いて分析した。O<sub>2</sub> 濃度は Ar 濃度と同様に N<sub>2</sub> に対する比として以下の式により  $\delta(O_2/N_2)$  として per meg で表し、5 per meg の変動が O<sub>2</sub> 濃度の約 1 ppm の変動に相当する。

$$\delta(O_2/N_2) = \left[ \frac{(O_2/N_2)_{sa}}{(O_2/N_2)_{st}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (2)$$

現場での連続観測は、南鳥島および綾里において、磁気式O<sub>2</sub>計と非分散型赤外分析計を使用した連続観測装置<sup>9)</sup>を用いて行った。大気試料は空気取入口より大流量で金属バッファーに導入され、大部分の試料がバッファーから排気された後に、残りの一部試料が、150±0.06 mL min<sup>-1</sup>での流量制御・10<sup>-1</sup> Pa台での圧力安定化・-80°Cの冷却トラップによる除湿を行った上で分析計に導入される。測定の基準となる標準ガスは、高圧シリンダーに充填されたAir-CO<sub>2</sub>にO<sub>2</sub>もしくはN<sub>2</sub>を直接添加することで調製し、分析計出力に対するCO<sub>2</sub>とArの希釈効果を非分散型赤外分析計および質量分析計による測定結果に基づいて補正した。 $\delta(O_2/N_2)$ の測定精度は、標準ガス分析における分析計出力の2分移動平均値の標準偏差として約 5 per megである。

### (4) 大気中CO<sub>2</sub>の安定同位体比の観測

南鳥島において、2011年に開始したフラスコサンプリング法により、大気中CO<sub>2</sub>の炭素( $\delta^{13}C$ )および酸素( $\delta^{18}O$ )安定同位体比の観測を継続して行った。大気試料の採取は、現地の気象庁職員の協力により概ね週1回の頻度で行われた。採取された試料は研究室に持ち帰り、質量分析計により同位体比を測定した<sup>10)</sup>。また、2018年3月に南鳥島に設置したレーザー分光分析計(Off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy: ICOS)を用いた観測システムにより、CO<sub>2</sub>の安定同位体比の連続観測を開始した。分析計が不調になったため、2019年5月~2021年3月に観測を中断したが、2021年3月に観測再開後、概ね順調にデータの取得ができた。さらに、2020年10月からは、綾里に設置した自動大気採取装置で採取された大気試料についても、質量分析計によりCO<sub>2</sub>の安定同位体比測定を行った。安定同位体比の変動をCO<sub>2</sub>濃度の変動と比較し、変動要因の解析を行った。安定同位体比測定で用いる校正用のガスを調製するために、東北大にある装置を用いて、除湿された大気をポンペに充填した。また、2024年1月に南鳥島を訪問し、観測機器の保守・点検を実施した。2022年12月訪問時までは、分析計の校正ガス3本は市販の標準ガスを使用し、精度確認用のターゲットガス1本のみ東北大で充填した乾燥空気を使用していたが、南鳥島訪問時に、以降は4本全てを濃度調整した東北大で充填した乾燥空気に交換し、これらを用いて分析計の校正・精度確認を行うように変更した。 $\delta^{13}C$ および $\delta^{18}O$ は、以下の式で表される。

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{sa}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{st}} - 1 \right\} \times 1000 \quad \delta^{18}\text{O} = \left\{ \frac{\left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{sa}}{\left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{st}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (3)$$

ここで、添字のsaは試料、stは標準物質を示す。以下では標準物質としてVPDB-CO<sub>2</sub>国際標準試料を用いた値である、VPDB-CO<sub>2</sub>スケールで示した。単位は千分率（‰：パーミル）である。

#### （５）大気中Rn濃度の観測

南鳥島および綾里における大気中Rn濃度の連続測定には、産総研と気象研が共同で開発した高精度Rn測定装置<sup>5)</sup>を用いた。本装置では静電捕集法の測定原理を採用し、検出部にはPINフォトダイオード半導体検出器を用いている。半球状のRnチャンバー（32 L容器）内で、Rnがアルファ崩壊する際に生成される子孫核種であるポロニウム-218 (<sup>218</sup>Po) を検出することによりRn濃度を定量した。本測定装置への試料空気の導入は、気象庁の大気環境観測システムの試料空気導入ラインから分岐させることにより行われた。Rn測定装置の検出限界は0.1 Bq/m<sup>3</sup>以下で、時間分解能は15分の性能を有している。従って、南鳥島のような放出源から遠く離れている地点ではRnの輸送中に崩壊が進んで大きく濃度が低下するが、そのような環境下でも高精度でRn濃度を観測することが可能である。

#### （６）大気観測用高精度標準ガスおよび高精度O<sub>2</sub>測定装置の開発

我々のグループでは、世界に先駆けて開発した不確かさ1 ppmの超高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガス<sup>11)</sup>を用いて、O<sub>2</sub>観測の濃度基準となるSIトレーサブルなO<sub>2</sub>濃度スケール（NMIJスケール）を確立したが、それらの超高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガス中のO<sub>2</sub>同位体比（ $\delta^{18}\text{O}$ ）は大気レベルから約10 ‰低く、希ガス（ネオン、ヘリウム、クリプトン、キセノン）やメタン等の微量成分も含まれていない。高精度な分析技術に基づいた大気観測では、こうした大気試料と標準ガス間の微小な差が、観測値の偏差につながるが多いため、これらの影響を詳細に評価する。また、極めて微小な大気中Ar濃度の変動の測定には、開発した超精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスよりも小さい不確かさをもつ超高精度Ar濃度標準ガスがAr濃度の基準として必要となる。目標とする不確かさは、超精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスの調製に用いた方法では達成できないため、超高精度Ar濃度標準ガスの調製は、小型容器を用いた調製方法を用いる。さらに、連続観測に用いられている磁気式O<sub>2</sub>計について、より長期間校正を不要にして標準ガスの消費を抑え、また、WMOが推奨する2 per megのデータ品質を目標として、高精度化・長期安定化を行った。磁気式酸素計は温度によりドリフトするため、周囲温度を安定化することにより高精度・長期安定となるように試みる。

### 4. 結果・考察

#### （１）大気中Ar濃度およびO<sub>2</sub>濃度の観測

##### ① つくば大気の長期観測に基づくAr濃度経年変動の観測と海洋貯熱量評価への応用

本課題では南鳥島と綾里において大気中 $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ の高精度観測体制を確立することを目指しているが、課題期間の観測のみでは極微小の $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ の長期トレンドを議論することは困難であるため、サポートデータとして2012年より継続しているつくば市産総研構内での連続観測結果も利用する。図3に、つくばにおける $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ の変動<sup>7)</sup>と、米国海洋大気庁（NOAA）が報告しているアルゴフロート海洋観測に基づく海洋貯熱量変動<sup>1)</sup>、および気象庁が公開している全球平均の地表気温の変動<sup>12)</sup>を示す。 $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ は、例外的な年もあるものの、概ね夏

季から秋季に極大となる季節変動を示しながら、観測期間を通じてごく僅かな経年増加を示しており、年変化率は海洋貯熱量の年変化率と正相関の年々変動を示した。また、 $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  および海洋貯熱量の年変化率が極小を示した2016年初頭、2019年～2020年初頭、および2023年に地表気温の極大が見られており、温暖化による熱を海洋が貯える率が低下すると大気の色度が上昇する傾向が見て取れる。

さらに、観測された  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  長期トレンドを、一次近似として全海洋を平均水温  $3.5^\circ\text{C}^{13)}$  の 1-box として扱い、成層圏大気の色力分離の長期変動の影響を考慮して海洋貯熱量増加に換算<sup>7)</sup>すると、図3に誤差幅とともに青太線で示すように、海洋観測に基づく貯熱量増加と誤差の範囲で整合的な結果が得られる。この結果は、 $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  が広域平均の海洋貯熱量変動の情報を反映しており、高精度長期観測の実現により貯熱量評価に応用できることを強く示唆している。なお、極微小の  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  長期トレンドには、Ishidoya et al. の一連の研究により見出された成層圏大気の色力分離<sup>14)15)</sup>の長期トレンドが若干ながら影響し、図3の場合には、成層圏循環の強化を示す過去の研究例を参照した補正を適用している。色力分離は温暖化による大気循環の強化に伴い弱化する予測され、それ自体が新たな気候変動指標の一つである。

図3には、綾里と南鳥島の自動大気採取装置を用いて採取したフラスコサンプルの  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  分析結果を併せて示した。両サイトの  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  はサンプリングによる離散的データであるため、つくばの連続観測の1週間平均値と比較するとばらつきが大きいものの、絶対値はいずれのサイトもほぼ整合的であり、2020年から2022年にかけての  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  の増加とその後の減少傾向も共通している。このような  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  の年々変動については、エルニーニョ等の気候変動関連イベントとの関係から(5)節で議論する。また、自動大気採取

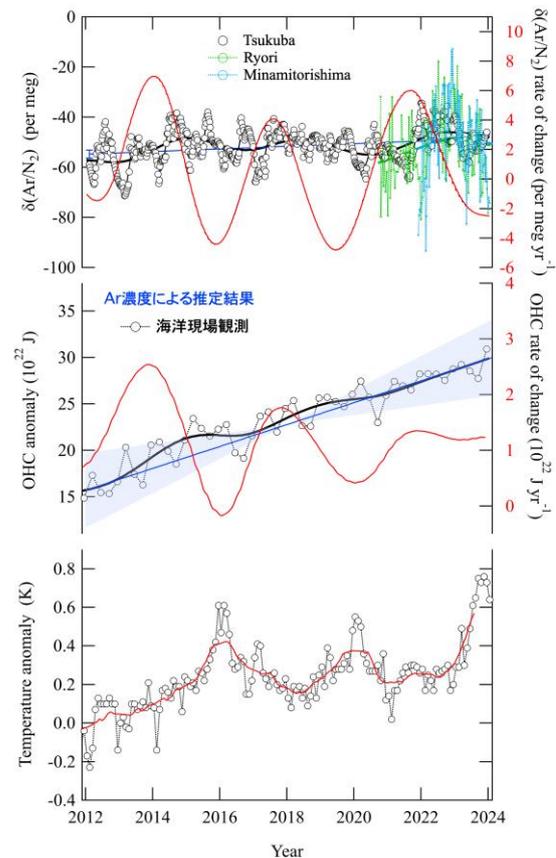


図3. (上) つくばの  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  連続観測結果 (1週間平均値、黒丸) と、綾里および南鳥島での自動大気採取装置によるフラスコサンプルの分析から得られた  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ 。つくばの結果について、Nakazawa et al. (1997)<sup>16)</sup>の手法で求めたベストフィットカーブとその経年変動成分(黒細線と黒太線)、および年変化率(赤実線)を併せて示す。直線近似した長期トレンド(青線)も併せて示す。(中) 海洋観測に基づく海洋貯熱量(OHC)の変動。1980年代半ばの値からの偏差である。観測値(3ヶ月平均値)、経年変動成分および年増加率を、黒丸、黒実線および赤実線でそれぞれ示す。青線は  $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  の長期トレンドから、本文で述べる仮定のもとで求めた海洋貯熱量変動である。(下) 全球平均の地表気温。月平均値(黒丸)および12ヶ月移動平均値(赤実線)を示す。

装置と、南鳥島の手動サンプリングによる分析結果を以下の②項で比較し自動大気採取装置導入の効果を検証する。

## ② 自動大気採取装置を用いた綾里および南鳥島における大気中Ar濃度観測

R1およびR2年度にそれぞれ製作した自動大気採取装置2台について、1台を2020年10月に綾里に設置し大気採取を開始し、もう1台は2021年10月に南鳥島に設置し大気採取を開始した。両サイトで自動大気採取装置を用いて採取したフラスコサンプルの $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ および大気組成の成分別の指標である $\text{N}_2$ の $\delta^{15}\text{N}$ <sup>(17) (18)</sup>の分析結果と、主に大気海洋間の $\text{O}_2$ 交換による $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 変動を表すAPO(③項参照)を図4に示す。大気成分分別が生じた場合には、その変動は分子分母の測定対象分子の質量数差( $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ およびAPOの場合に12、1、および4)にほぼ比例するため、図4の各成分の縦軸の範囲は、当該質量数差に比例させている。図には、2022年12月まで行った南鳥島での手動サンプリングで得られた結果も併せて示した。

綾里と南鳥島の自動大気採取装置を用いて採取したフラスコサンプルの $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ の変動は、南鳥島での手動サンプリングで得られた $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ の変動よりも明らかに小さく、絶対値も系統的にやや高いことが図4から見て取れる。綾里と南鳥島の自動大気採取装置による $\delta^{15}\text{N}$ については絶対値に系統的な差は見られず、一方で手動サンプリングによる $\delta^{15}\text{N}$ と比較すると絶対値が系統的にやや高くなっている。また、手動サンプリングで得られた南鳥島の $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ と $\delta^{15}\text{N}$ の変動パターンはよく似ており、実験上の問題による質量依存型の大気成分分別が生じていることを強く示唆しているが、自動大気採取装置を用いた場合にはそのような変動パターンの対応は見られない。

R3年度の報告書で述べたように、南鳥島に設置した自動大気採取装置は、当初、手動サンプリングと共通の気象庁の既存の大気採取口から採取を行っており、その場合には手動サンプリングと同様に $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ と $\delta^{15}\text{N}$ が同期した変動が見られていた。原因として、気象庁の既存の採取口は構造が複雑で採取口での分子速度が低いため、大気採取口の日射加熱により質量数の小さい分子が優先的に採取配管内に取り込まれる温度拡散分別(inlet fractionation)

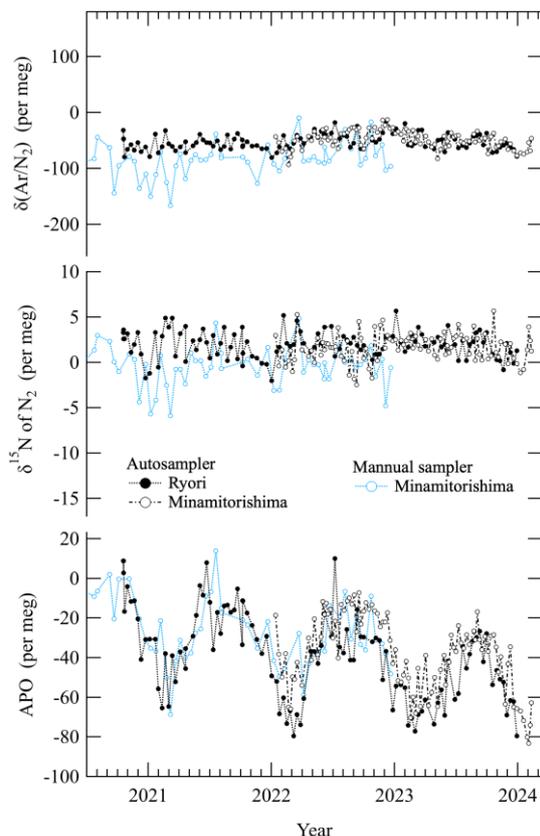


図4. 綾里(黒塗丸)と南鳥島(黒白抜き丸)において自動大気採取装置を用いて採取したフラスコサンプルの $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ およびAPO。図には南鳥島での手動サンプリングによる結果も併せて示す(青丸)。縦軸の範囲は、分子分母の測定対象分子の質量数差に比例している(本文参照)。

が生じていることが示唆された。そのため2022年1月に、南鳥島気象庁庁舎屋上に綾里と同形状の独自の大気採取口を設置し、同採取口を経由した自動サンプリングを開始している。図4に示した南鳥島の自動大気採取装置による観測結果は、独自の大気採取口を設置した後の結果である。

以上から、自動大気採取装置と、inlet fractionationを最小化する大気採取口の使用により、 $\delta$  ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ ) 観測に適した高品質のデータの取得に成功し順調に観測を継続できている。また、自動大気採取装置による綾里と南鳥島のAPOを比較すると、南鳥島のほうが年平均値が高くなっていることが見て取れる。一方、両サイトにおける同フラスコサンプルの $\delta^{15}\text{N}$ の年平均値には系統差がなく、サンプリングから分析までのフラスコサンプルの保存に伴うAPOの変質が十分に小さいことは保存試験により確認済であることから、このAPOの系統差は成分分別等の実験上の問題ではなく、現実のものであると考えられる。原因として、年平均APO緯度分布の綾里付近の緯度での極小<sup>19)</sup>や近傍の化石燃料消費による影響などが関係している可能性がある。

### ③ 南鳥島および綾里における大気中 $\text{O}_2$ 濃度の観測結果

図5に、南鳥島においてフラスコサンプリング法と連続観測により現在までに得られた $\delta$  ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ )、 $\text{CO}_2$ 濃度およびAPOを示す。 $\delta$  ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ )および $\text{CO}_2$ 濃度は逆位相の関係にある季節変動を示しながら、経年的にそれぞれ明瞭な減少および増加トレンドを示した。このような経年トレンドは、化石燃料消費に伴う大気への $\text{CO}_2$ 放出および $\text{O}_2$ 消費と、海洋と陸上生物圏の $\text{CO}_2$ 吸収の結果として生じており、全球の $\text{O}_2$ と $\text{CO}_2$ の収支解析<sup>20)</sup>を適用することで2016–2023年の7年間の海洋と陸上生物圏の $\text{CO}_2$ 吸収量をそれぞれ2.9および1.7 PgC/yrと推定した。なお、 $\delta$  ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ )トレンドの導出は、過去の連続観測の標準ガス値を見直すとともに自動採取装置によるフラスコサンプリングで得られた値を併用して行なった。これらの推定値はGlobal Carbon Project (GCP)による2016–2022年の期間の推定値である $2.9 \pm 0.4$ および $2.2 \pm 0.9$  PgC/yrと誤差の範囲で整合的な値である。

季節変動については、 $\delta$  ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ )の場合は陸上生物活動と大気海洋間の $\text{O}_2$ 交換の両者に起因し、一方で $\text{CO}_2$ 濃度の季節変動は主に陸上生物活動によって引き起こされ、 $\text{CO}_2$ が弱酸として海洋に溶け込む性質のために大気海洋間 $\text{CO}_2$ 交換に起因した季節変動は小さいことが知られている<sup>4)</sup>。そのため主に大気海洋間の $\text{O}_2$ 交換を評価するための指標として、以下で定義されるAPOが広く用いられている<sup>21)</sup>。

$$APO = \delta(\text{O}_2/\text{N}_2) + 1.1/0.2094 [\text{CO}_2] - 2000 \quad (4)$$

ここで、1.1は陸上生物活動における $\text{O}_2:\text{CO}_2$ 交換比(Oxidative Ratio;  $OR = \Delta \text{O}_2 \Delta \text{CO}_2^{-1}$  ( $\text{mol mol}^{-1}$ ))、0.2094は大気中の $\text{O}_2$ 存在比、 $[\text{CO}_2]$ は $\text{CO}_2$ 濃度、2000は任意の定数である。図5下段に南鳥島におけるAPOの変動を示した。APOは $\delta$  ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ )と同位相の季節変動を示しながら経年的に減少している。APOの季節変動は主として大気海洋間の $\text{O}_2$ 交換を、経年減少は、平均的なORが約1.4で陸上生物活動の1.1より大きい化石燃料消費と、海洋による $\text{CO}_2$ 吸収をそれぞれ反映している。図6に、南鳥島と綾里における $\delta$  ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ )、 $\text{CO}_2$ 濃度、およびAPOの連続観測結果(24時間移動平均値)を示した。図から、いずれの成分も、南鳥島と綾里の季節変動パターンに違いが見られる。一方、経年的な変動については、明瞭な違いは見られない。このことは、全球の大気は数年でよく混合するので、変動の時間スケールが長くなるほど、

観測サイト周辺の地域的な影響よりも、全球代表の変動を反映することを示している。そのため、南鳥島と綾里の APO 季節変動を用いることで、それぞれ異なる海域の大気海洋  $O_2$  交換の情報を得ることができる。

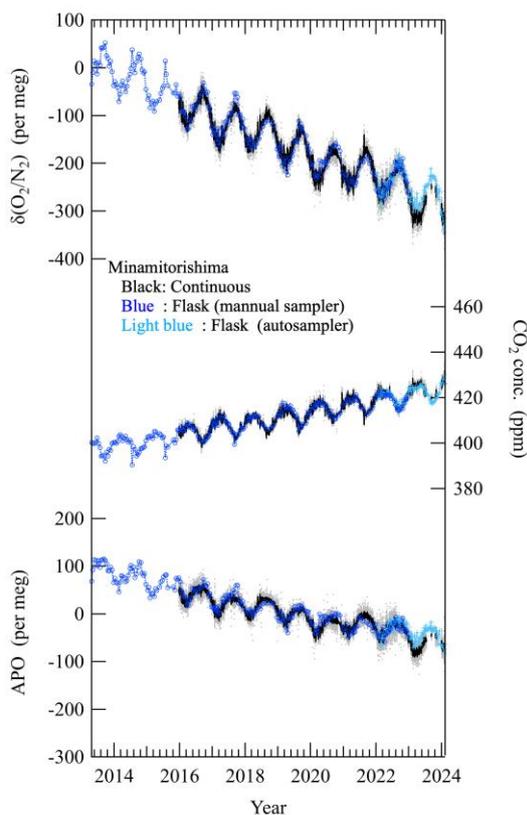


図 5. 南鳥島において手動（青）および自動（水色）フラスコサンプリングと連続観測（黒）によって得られた（上）大気中  $\delta(O_2/N_2)$ 、（中） $CO_2$  濃度および（下）APO の変動。連続観測については薄い灰色の点が約 1 時間の平均値を、黒線が 24 時間移動平均値をそれぞれ示す。2022 年以降の連続観測結果は標準ガスの値等を検討中であり暫定値である。また、2022 年前半と 2023 年前半の連続観測結果の 1 時間平均値はばらつきが大きいが、空調の不具合による室温温度の変動によるものである。

度の極小値が現れる時期も綾里のほうが早い。 $CO_2$  濃度の季節変動については、駆動要因である陸上生物活動が北半球中高緯度の大陸に起源を持ち、その変動が位相の遅れを伴いながら南鳥島が位置する低緯度域に伝搬するため、中高緯度に位置する綾里のほうが変動の位相が早く振幅が大きいと考えられる。一方、APO については、海水温の季節変動が南鳥島に比して

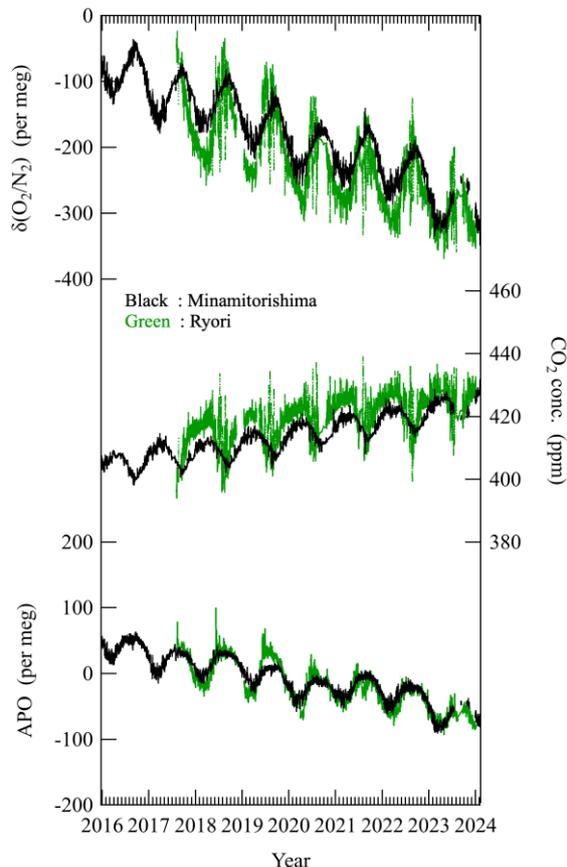


図 6. 南鳥島（黒）と綾里（緑）における  $\delta(O_2/N_2)$ 、 $CO_2$  濃度、および APO の連続観測結果（24 時間移動平均値）。綾里の一部の期間の連続観測結果は、自動大気採取装置によるフラスコサンプルとの比較に基づき値を補正している。

図 7 に、南鳥島と綾里で観測された  $\delta(O_2/N_2)$ 、 $CO_2$  濃度、および APO の平均的な季節変動を示した。図から、 $\delta(O_2/N_2)$ 、 $CO_2$  濃度、および APO とも、綾里における季節変動が南鳥島より大きい。また、 $\delta(O_2/N_2)$  と APO の極大値、 $CO_2$  濃

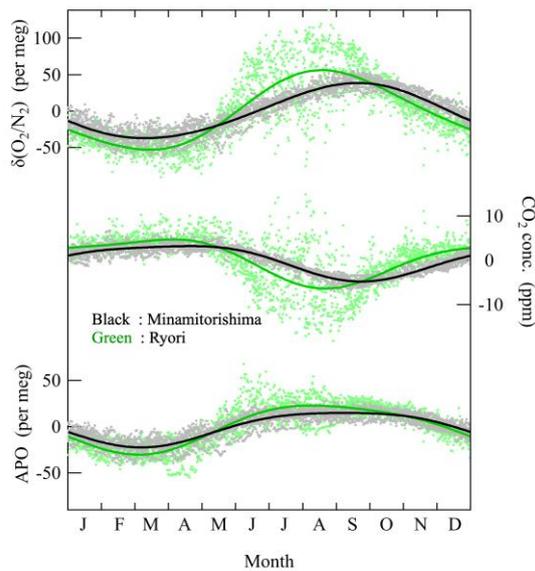


図 7. 南鳥島（黒）と綾里（緑）における  $\delta(O_2/N_2)$ 、 $CO_2$  濃度、および APO の平均的な季節変動。連続観測の全期間に基づいた結果である。

綾里で大きいため、 $O_2$  の溶解度の変動に伴う APO の季節変動は綾里でやや大きいと予想される。また海水温の変動に伴い、冬季の鉛直混合深度も綾里のほうが大きくなることから、深層での微生物分解により  $O_2$  が消費された海水と表層水が混ざり合い、結果として綾里では冬季に大気から  $O_2$  を強く吸収することが考えられる。さらに春から初夏には、冬季の鉛直混合のため消費できずに表層に残存した栄養塩を、水温上昇に伴い成層化が進むと表層の植物プランクトンが消費して増殖し大気に  $O_2$  を放出する。綾里では以上のプロセスを反映し、初夏の明瞭な極大と南鳥島より大きな APO 季節変動が生じていると考えられる。本研究では溶解度の変動のみで駆動される  $\delta(Ar/N_2)$  を用いることで、APO 変動に占める海水温と海洋生物活動の寄与を分離評価することを目指しており、つくば市における連続観測、南鳥島の手動サンプリングによる予備的観測、および綾里の自動サンプリングによる観測について、季節変動と、より短周期の変動に関する解析を行った結果を（5）節で示す。

## （2）大気中 $CO_2$ の安定同位体比の観測

図8に南鳥島でのフラスコサンプリング法による観測で得られた大気中  $CO_2$  濃度、 $CO_2$  の  $\delta^{13}C$  および  $\delta^{18}O$  の変動を示す。図には、比較のために気象庁による  $CO_2$  濃度の連続観測データ（日

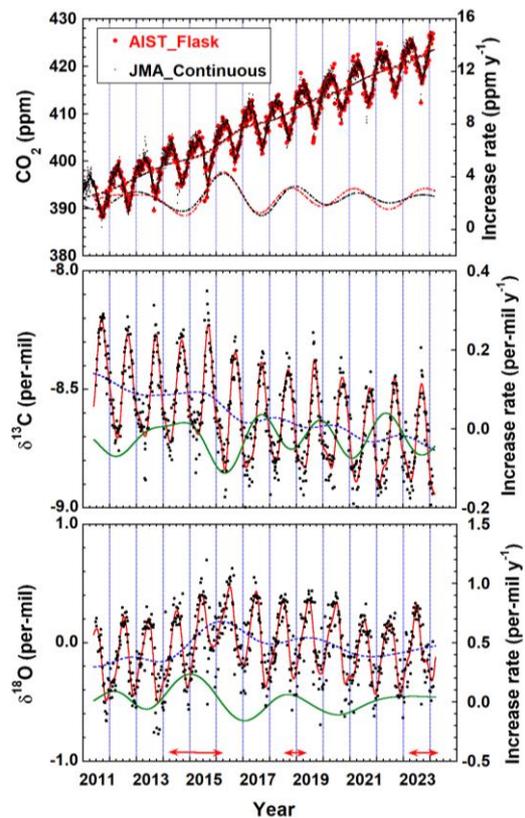


図 8. 南鳥島での観測で得られた（上）大気中  $CO_2$  濃度、（中） $CO_2$  の  $\delta^{13}C$  及び（下） $\delta^{18}O$  の変動。 $CO_2$  濃度については、気象庁による連続観測データ (Continuous) もプロットされている。Nakazawa et al. (1997)<sup>16)</sup> の手法で求められた各データへのベストフィットカーブ（上部実線）および長期トレンド（青破線）、増加率（上図下部一点鎖線および中図・下図下部緑実線：右軸）も示されている。下図の矢印はエルニーニョの期間を示す。

平均)も示している。本研究で今年度得られたCO<sub>2</sub>濃度の観測結果は、これまでと同様、気象庁による連続観測結果と変動パターンが良く一致していることが確認された。CO<sub>2</sub>濃度は、春に最高値、初秋に最低値を示す明瞭な季節変動を示し、人為起源のCO<sub>2</sub>放出を反映して、経年増加も見られる。一方、 $\delta^{13}\text{C}$ は、CO<sub>2</sub>濃度に対して明瞭な負の相関を示している。両者の関係より季節変動は、これまでと同様に、主として大気-陸上生物圏(多くの植物が属するC3植物)の交換に起因していることが確認されたが、詳細な解析結果から、季節変動を引き起こしているCO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}$ の値が、夏~初秋は他の季節と比較して統計的に有意に高く見積もられ、季節により起源が異なる可能性が示唆された。 $\delta^{18}\text{O}$ については、炭素循環だけでなく水循環も関係しているため、CO<sub>2</sub>濃度との相関は見られないが、夏季に最高値、晩秋に最低値を示す明瞭な季節変動を示している。長期トレンドに関しては、化石燃料燃焼が起源と考えられるCO<sub>2</sub>濃度の経年増加(平均2.4 ppm/年)、 $\delta^{13}\text{C}$ の経年減少(平均-0.023‰/年)が見られた。しかし、図8に見られるように、2014年、2017年及び2019~2020年及び2022年にはCO<sub>2</sub>濃度の経年増加が弱まり、 $\delta^{13}\text{C}$ については経年減少がほとんど見られず、2022年にはわずかに増加傾向も見られた。一方、2015~2016年及び2018~2019年、2023年のエルニーニョ出現期には、CO<sub>2</sub>濃度の経年増加、 $\delta^{13}\text{C}$ の経年減少が強まった。エルニーニョ期には東南アジア等で干ばつ傾向になり、森林火災によりCO<sub>2</sub>濃度が増加し、 $\delta^{13}\text{C}$ が減少することがこれまでに観測されてきている。本研究で得られたCO<sub>2</sub>濃度および $\delta^{13}\text{C}$ の経年変動は、このような全球規模の炭素収支の変動を反映していることが示唆された。 $\delta^{18}\text{O}$ 長期トレンドについては、2014~2015年、2018~2019年、2023年に増加傾向を示したが、エルニーニョ期間とほぼ一致しており、同現象に関連した水循環や炭素循環の変動を反映しているのかもしれない。

南鳥島で観測されたCO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ データに対するカーブフィッティングで得られた長期トレンドが全球を代表するものと仮定し、Goto et al. (2017)<sup>22)</sup>の手法を用いて全球CO<sub>2</sub>収支を試算した。ここでは、ベストフィットカーブの標準偏差の3倍以上外れたデータは全球を代表するものではないと判断して除去し、残った選別されたデータを用いて再度ベストフィットカーブを計算し、長期トレンドを求めた。図9にその結果を示す。図には上述の選別データ(Self-select)を用いて得られた推定結果と、Global Carbon Project(GCP)<sup>23)</sup>による推定結果を示す。GCPの結果と比較すると、南鳥島のデータによる推定結果は年々の変動が大きいですが、概ね似た変動を示している。陸上生態系と海洋の収支を比較すると前者の方が大きな年々変動を示す。CO<sub>2</sub>濃度の経年増加および $\delta^{13}\text{C}$ の経年減少が強まった

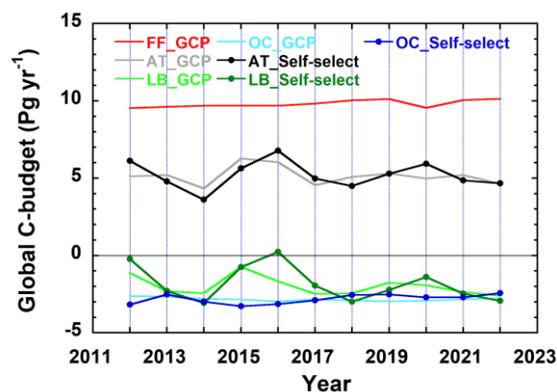


図9. 南鳥島で観測されたCO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の長期トレンドから試算された全球CO<sub>2</sub>収支の年々変動。FF: 化石燃料燃焼、AT: 大気残留、LB: 陸上生態系、OC: 海洋による正味炭素収支(正が放出)を示す。フィッティングカーブからの偏差が大きいデータを除いた選別データ(Self-select)を用いて得られた結果およびGlobal Carbon Project(GCP)(2023)<sup>23)</sup>による推定結果を示す。

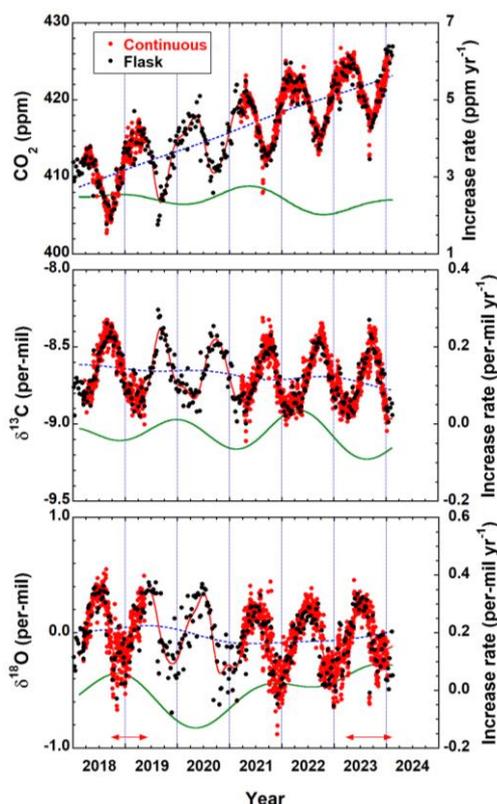


図 10. 南鳥島において連続観測（赤）およびフラスコサンプリング法（黒）により得られた（上）大気中  $\text{CO}_2$  濃度、（中） $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  および（下） $\delta^{18}\text{O}$  の変動。Nakazawa et al. (1997)<sup>16</sup> の手法で求められた各データへのベストフィットカーブ（実線）および長期トレンド（破線）も示されている。下部の赤矢印はエルニーニョ期間を示す。

東南アジア等で干ばつ傾向になり、森林火災が起こりやすくなる現象が観測されているが、2015～2016 年の陸上生態系による吸収の弱まりは、それを反映しているのかもしれない。一方、2018～2019 年のエルニーニョ期間には、本解析からは 2015～2016 年ほど、陸上生態系による吸収は弱まらなかったと推察された。また、2020～2021 年にはエルニーニョ現象が現れていなかったが、陸上生態系の吸収の弱まりが見られた。

図 10 に南鳥島における大気中  $\text{CO}_2$  濃度、 $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta^{18}\text{O}$  について、連続観測およびフラスコサンプリング法で得られたデータを比較した結果を示す。 $\text{CO}_2$  の安定同位体比に関しては、2022 年 12 月までは、連続観測結果とフラスコサンプリングで採取した試料を質量分析計で分析した結果の間に系統的な違いが見られたため、フラスコサンプリング法に合うように、連続観測データに対して一定値を補正している。3. (4) で述べた分析計の校正・精度確認に用いる調製ガスの変更に伴い、それ以降フラスコサンプリング法と連続観測データの違

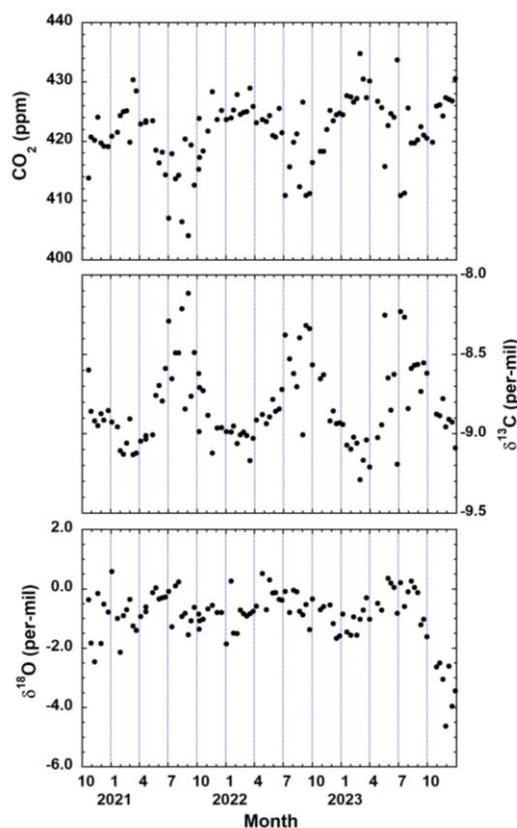


図 11. 綾里における大気中（上） $\text{CO}_2$  濃度および  $\text{CO}_2$  の（中） $\delta^{13}\text{C}$  と（下） $\delta^{18}\text{O}$  の変動。

2015～2016 年には陸上生態系による吸収が弱まり、 $\text{CO}_2$  濃度の経年増加、 $\delta^{13}\text{C}$  の経年減少が弱まった 2014 年、2017 年には吸収が強まっている。エルニーニョ期間には、東

いは、測定誤差の範囲内に収まるようになった。このため、2022年12月の調製ガス交換後は、データの補正は行っていない。このようにして得られたCO<sub>2</sub>濃度および安定同位体比について、連続観測とフラスコサンプリング法の間で、値および変動パターンは概ね一致している。連続観測については、滑らかな変動を示す季節変動や経年変動以外に小刻みに変動する数日スケールの変動も見られる。

連続観測で得られた数日スケールの変動要因を調べるために、観測で得られた日平均値のベストフィットカーブからの偏差の変動について、CO<sub>2</sub>濃度( $\Delta$ CO<sub>2</sub>)と各同位体比( $\Delta$   $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta$   $\delta^{18}\text{O}$ )を比較した。 $\Delta$ CO<sub>2</sub>と $\Delta$   $\delta^{13}\text{C}$ を比較すると、これまでの結果と同様に年間を通して負の相関を示した。大気の長距離輸送の影響を調べるために南鳥島を起点とした後方流跡線解析を行い、観測で得られた数日スケールの変動と比較した。主に夏～初秋には北半球中高緯度の陸上生物圏による光合成を反映した高緯度側起源のCO<sub>2</sub>濃度が低く $\delta^{13}\text{C}$ が高い気塊が輸送されてくると、バックグラウンド清浄大気の影響を受けているときと比べてCO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ はそれぞれ減少・増加し、他の季節には北半球中高緯度の陸上生物圏による呼吸や化石燃料燃焼を反映した高緯度側起源のCO<sub>2</sub>濃度が高く $\delta^{13}\text{C}$ が低い気塊が輸送されてくると、CO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ はそれぞれ増加・減少するため、通年で $\Delta$ CO<sub>2</sub>と $\Delta$   $\delta^{13}\text{C}$ は負の相関を示すと考えられた。一方、 $\Delta$ CO<sub>2</sub>と $\Delta$   $\delta^{18}\text{O}$ については、年間のほとんどの期間、両者は負の相関を示すが、夏～初秋には正の相関を示した。これは、降水の $\delta^{18}\text{O}$ は年間を通して北半球高緯度ほど低い値を示し、H<sub>2</sub>Oとの同位体交換により、CO<sub>2</sub>の $\delta^{18}\text{O}$ も年間を通して高緯度ほど低い値を示すため、夏～初秋以外には、高緯度側のCO<sub>2</sub>濃度が高く $\delta^{18}\text{O}$ が低い気塊が輸送されてくると、バックグラウンド清浄大気の影響を受けているときと比べてCO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{18}\text{O}$ はそれぞれ増加・減少して $\Delta$ CO<sub>2</sub>と $\Delta$   $\delta^{18}\text{O}$ は負の相関を示し、夏～初秋には高緯度側のCO<sub>2</sub>濃度が低く $\delta^{18}\text{O}$ が低い気塊が輸送されてくると、CO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{18}\text{O}$ はともに減少するため、 $\Delta$ CO<sub>2</sub>と $\Delta$   $\delta^{18}\text{O}$ は正の相関を示すものと推察された。以上から、連続観測データを用いることで、数日スケールの気塊の入れ替わりに伴う、CO<sub>2</sub>濃度および安定同位体比の数日スケールの変動要因の推定が可能になるとともに、連続観測による高時間分解能で得られる多数のデータから、滑らかに変動するバックグラウンド清浄大気を反映したデータを選別することで、約1週間に1回の頻度で実施しているフラスコサンプリング法と比較して、より高い確からしさと広域を代表する変動の実態を捉えられる観測体制を構築することができた。

図11に綾里におけるCO<sub>2</sub>濃度とCO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の変動を示す。今年度も概ね順調にデータが取得された。CO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ は逆位相で明瞭な季節変動を示しているが、 $\delta^{18}\text{O}$ については、南鳥島で見られたような明瞭な季節変動は見られなかった。CO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の変動の関係から、季節変動は主として大気-陸上生物圏間のCO<sub>2</sub>交換により引き起こされていると推察された。 $\delta^{18}\text{O}$ の変動については、(1)綾里は南鳥島と比べて大気-陸上生物圏間(多くの植物が属するC3植物)のCO<sub>2</sub>交換の影響を強く受け、陸上生物による呼吸や光合成に関与するCO<sub>2</sub>の $\delta^{18}\text{O}$ は、土壌水や葉内水の影響を強く受けて短い時間スケールで大きく変動するため、(2)大気試料の採取後、同位体分析のためにCO<sub>2</sub>を精製するまでの経過時間が長いものがあり、フラスコに保存中に大気試料中のCO<sub>2</sub>とわずかに含まれるH<sub>2</sub>Oの間で酸素の同位体交換が起こって $\delta^{18}\text{O}$ が変化してしまったため、等が原因として考えられた。

### (3) 大気中Rn濃度の観測

図 12 は、南鳥島において 2007 年 9 月～2023 年末まで、綾里において 2015 年 4 月～2023 年末までそれぞれ観測された大気中 Rn 濃度の時別値の時系列を示す。南鳥島については、観測値に対して適用された高濃度イベントデータ判別手法(後述)による判定結果も示している。両観測所とも、綾里の一部の年を除けば、年間の時別値取得率は 93～100%程度である。最新の 2023 年の観測状況は、南鳥島は測器点検以外は問題なくデータ取得率が 96.0%と良好であった。一方、綾里では測器点検後のヒューマンエラーにより長期にデータが得られない状況があり、8～10 月のデータ取得率は 0～30%程度で、9 月は全くデータが取れなかった。(図 12 左下)。

Rnは主に陸域の土壌や岩石に含まれるラジウム ( $^{226}\text{Ra}$ ) の崩壊により発生し、そのような陸上放出源から大気中に放出された後は、半減期約3.8日で崩壊してゆき輸送気塊中の濃度が減ってゆく。そのため、放出源からの距離が長いほど大気中濃度は小さくなる。南鳥島は最寄りの主な放出源である本州から1,800 kmもの遠距離に位置する一方で、綾里は本州の陸上にあるため、近傍の放出源の影響により綾里における濃度は南鳥島の数倍もの大きさとなる。このような理由から、南鳥島では大陸方面からの大気輸送があった場合、Rn濃度の変化に現れやすく、一方で綾里では常に近傍放出源の影響を受けているために大陸からの輸送の影響は見えにくい。そのような性質は、南鳥島において観測されている温室効果ガスや $\text{O}_2$ 等の他成分の濃度のバックグラウンド値を知りたい場合に有効活用できる。本研究では、fittingを用いた大陸影響判定手法を南鳥島のRn濃度データに適用し、他成分の観測データ中の大陸影響の除去に用いている。これまでのデータの解析調査に基づき次のような判定手法を確立し適用している。観測時別値を日平均し、それに Nakazawa et al. (1997)<sup>16)</sup>によるfittingを行う。その際、Rn濃度の細かな変動に対応するため、ベースラインを決めるReinschタイプのスプラインフィットのカットオフ周期は1ヶ月とし、季節変動は1年、半年、および3ヶ月の周期の3つの調和関数で表すようにした。そうして得られるfittingカーブよりも高いRn濃度時別値を大陸影響を受けたデータと見なしている(図1)。そうして大陸影響データと判定されたデータの割合は、観測データが良好に取得できていた2009-2023年では40.9～45.7%であり、2023年は42.8%と標準的な値となった。

#### (4) 大気Ar濃度および $\text{O}_2$ 濃度観測用高精度標準ガスの開発と高精度 $\text{O}_2$ 測定装置の開発

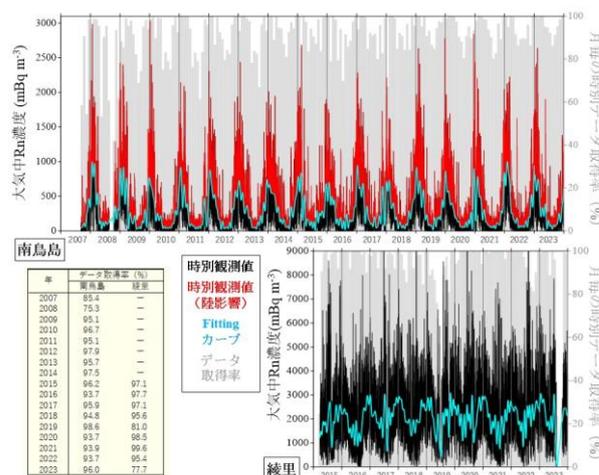


図 12. 南鳥島および綾里における大気中 Rn 濃度時別観測値、およびそれらの fitting カーブ。南鳥島の赤線は fitting カーブよりも大きい陸域等の放出源の影響を受けているとみなされた時別観測値。表は年毎のデータ取得率を示す。

大気観測に適用する超高精度のAr濃度標準ガスの調製は、原料ガスの充填質量から成分濃度を決定する質量比混合法を用いて行う。表2に現状の秤量システムで大気観測用Ar濃度標準ガスを調製した場合のAr濃度の不確かさ要因とそれらの不確かさへの寄与度を示す。表2

表2 標準ガス中のAr濃度の不確かさ要因とその寄与

不確かさ要因	測定量 (g)	標準不確かさ (g)	Ar濃度の標準不確かさへの寄与 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
O <sub>2</sub> の質量	245	0.001	0.008
O <sub>2</sub> の分子量	31.9988	0.000002	0.000
N <sub>2</sub> の質量	800	0.001	0.009
N <sub>2</sub> の分子量	28.0134	0.00023	0.001
Arの質量	13.65	0.001	0.678
Arの分子量	39.94782	0.00058	0.004
CO <sub>2</sub> の質量	0.65	0.001	0.006
CO <sub>2</sub> の分子量	44.0095	0.00058	0.000
Ar濃度	9343	$\mu\text{mol/mol}$	0.7

に示されているように、現状では、Ar濃度の不確かさ (0.7 ppm) は、ほぼArガスの質量の不確かさで決まっている。大気中Ar濃度の季節変動観測の基準として適用する上で目標となるAr濃度の不確かさは、0.1 ppm ( $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  の10 per megに相当) であるので、Arの充填質量の秤量精度を約7倍向上させる必要がある。現状の秤量システムは、CO<sub>2</sub>/Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>ガスを同一の容器に順番に充填して、充填前後の容器を同一の精密天秤で秤量することにより、それぞれの充填質量を決定している。そのため、最大測定レンジを充填量の多いN<sub>2</sub>ガスに合わせた天秤を用いることになり、充填量の少ないCO<sub>2</sub>/Arガスの秤量は、測定精度の点で不利になる。そこで、本研究では、図13に示すように、充填するCO<sub>2</sub>/Arガス量に適した小型容器およびその質量に適した測定レンジを持つ精密天秤 (小型容器用精密天秤) を用いて、充填するCO<sub>2</sub>/Arガスの質量を測定することにより、秤量精度の向上を目指す。超高精度Ar濃度標準ガスの不確かさ0.1 ppmを達成するには、CO<sub>2</sub>/Arガス充填質量を約0.15 mgの標準不確かさで測定することが求められる。

2022年度において、同一のCO<sub>2</sub>/Arガスを用いた場合には、目標としているAr濃度の不確かさ0.1 ppmで超高精度Ar濃度標準ガスを調製可能であることを示した。2023年度は、2022年度と同一のCO<sub>2</sub>/Arガスを用いて、新たに超高精度Ar濃度標準ガスを4本調製し、2022年度に調製した3

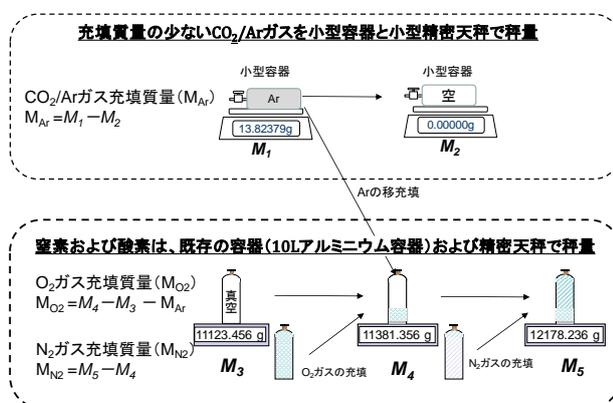


図 13. 本研究で開発する質量比混合法による Ar 濃度標準ガスの調製方法。

2022年度において、同一のCO<sub>2</sub>/Arガスを用いた場合には、目標としているAr濃度の不確かさ0.1 ppmで超高精度Ar濃度標準ガスを調製可能であることを示した。2023年度は、2022年度と同一のCO<sub>2</sub>/Arガスを用いて、新たに超高精度Ar濃度標準ガスを4本調製し、2022年度に調製した3

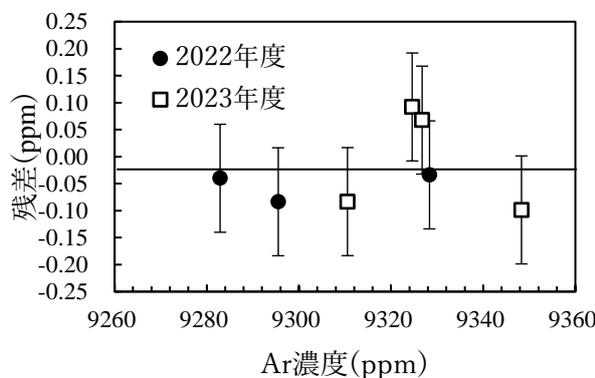


図 14. 2022 年度および 2023 年度に調製した超高精度 Ar 濃度標準ガスを質量分析計で測定した結果。

本の超高精度Ar濃度標準ガスと比較した。その結果を図14に示す。標準ガス中のAr濃度は、いずれも目標としている不確かさの範囲以内で一致していた。この結果は、目標とした0.1 ppm以下の不確かさで超高精度Ar濃度標準ガスを調製できることを示している。

本研究では、大気観測用Ar濃度標準ガスの開発に加え、大気観測用O<sub>2</sub>濃度標準ガスの高度化も進めている。当グループは、世界に先駆けて開発した不確かさ1 ppmの超高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスを用いて、O<sub>2</sub>観測の濃度基準となるSIトレーサブルなO<sub>2</sub>濃度スケール（NMIIスケール）を確立した。しかしながら、開発した超高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスは、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar、CO<sub>2</sub>のみで構成された混合ガスであるため、実際の大气（表3参照）に含まれている希ガス（Ne、He、Kr）やCH<sub>4</sub>等の微量成分が入っていない。高精度な分析技術に基づいた大気観測

表 3. 対流圏における大気成分濃度（2015年）と磁気式O<sub>2</sub>計で大気試料を測定した際の各成分によるO<sub>2</sub>濃度の変化量（単位 ppm）。

成分	濃度（2015年）	O <sub>2</sub> 濃度の変化量
N <sub>2</sub>	780892.8	0.00
O <sub>2</sub>	209338.7	209338.7
Ar	9334.7	-23.33
CO <sub>2</sub>	404.7	-1.09
Ne	18.18	0.03
He	5.24	0.02
CH <sub>4</sub>	1.82	0.00
Kr	1.1	-0.01

では、大気試料と標準ガス間の微小な成分の差が、観測値の偏差を引き起こすことも多く、高精度な分析を達成するには、微量成分が使用する装置の出力値に与える影響を評価する必要がある。当グループでは、大気中O<sub>2</sub>濃度の観測と標準ガス中O<sub>2</sub>濃度の整合性評価に磁気式O<sub>2</sub>計および質量分析計を用いている。磁気式O<sub>2</sub>計は、O<sub>2</sub>が常磁性であるという特性を利用した装置であることから、磁性をもつ成分が共存していると出力値が変化してしまう可能性がある。共存ガスによる出力値の変化量については、メーカーから提供されており、その変化量をもとに共存する微量成分によるO<sub>2</sub>濃度の変化量を計算することができる（表3）。大気に含まれている希ガス（Ne、He、Kr）やCH<sub>4</sub>等の微量成分による出力値への影響は、表3に示す通り、ほとんど無視できることがわかる。一方、質量分析計では、電子イオン化法で気体試料中の成分をイオン化した後、磁場型の質量分析計で対象成分のイオンを質量/電荷比（m/z）として検出するため、同じm/zのイオンがあるとその影響を受けてしまう。実際の質量分析計による超高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスの評価は、大気試料と標準ガス中のO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の同位体比の差を考慮するためにO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>のそれぞれの同位体を測定して、それらを基にO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比を算出している。そのため、イオン源で<sup>12</sup>C<sup>16</sup>Oに変換された試料中の<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>は、<sup>14</sup>N<sub>2</sub>の測定値に影響を与える。イオン源で発生するCOの影響については、既に評価しており、得られた結果に基づき補正している。このように、原理的に予測可能な微量成分の影響については、磁気式O<sub>2</sub>計および質量分析計ともに既に評価しているが、その一方で、事前に予測できないことが生じている可能性も否定できない。そこで、2023年度は、2022年度に開発した希ガス（Ne、He、Kr）やCH<sub>4</sub>等の微量成分が含まれた超高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスについて、AISTで実施した磁気式O<sub>2</sub>計および質量分析計により、微量成分有りおよび無しの超高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスの測定をおこない、微量成分の有無がそれぞれの測定装置に与える影響について評価した。大気中O<sub>2</sub>の観測分野では、O<sub>2</sub>の値を大気中濃度が一定であるN<sub>2</sub>との比（O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比）で表している。微量成分の影響評価に用いた測定装置のうち、磁気式O<sub>2</sub>計は、O<sub>2</sub>濃度のみを測定し、N<sub>2</sub>濃度に文献値を用いることで、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比を算出している。一方、質量分析計の測定は、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比を直接得ることができる。

図15に微量成分有りとなしとの超高精度 $O_2$ 濃度標準ガスを磁気式 $O_2$ 計および質量分析計で測定した結果を示す。 $O_2$ 濃度のみを測定している磁気式 $O_2$ 計の値は、微量成分有りとなしとで有意な差が見られなかった。一方、 $O_2/N_2$ 比が直接得られる質量分析計の測定値には、両者の間に有意な差がみられ、さらにその差は $O_2/N_2$ 比が高くなるほど大きくなった。ここで見られた $O_2/N_2$ 比の差について、現時点では明確な理由はわかっていない。しかしながら、 $O_2/N_2$ 比を直接測定する測定手法の場合、得られる $O_2/N_2$ 比が微量成分の影響を受けることが示唆された。

上述の微量成分の影響評価については、米国メイン州ブランズウィックにあるBowdoin Collegeで開催された国際会議(4th Workshop on Atmospheric Oxygen)で報告した。当該会議は、大気中の $O_2$ 観測をおこなっている研究者が一堂に会して、最新の研究成果について議論するワークショップで、2010年に最初の会議が開催され、2015年に第2回、2020年に第3回(Web開催)が開催され、今回が4回目である。報告者にとっては、今回が初めての参加となった。この会議では、 $O_2$ 観測を行っている主要な研究機関の科学者が参加するため、当グループの活動をアピールおよび最新の $O_2$ 観測技術についての情報を入手する目的で参加した。微量成分の影響評価については、酸素観測分野を牽引するスクリップス海洋研究所から、微量成分有りおよび無しの標準ガスの測定を打診され、来年度以降に実施する予定となっている。 $O_2$ 関連の発表を聴講して、現状の $O_2$ 観測技術やその問題などの情報を入手した。

連続観測に用いられる磁気式 $O_2$ 計は、試料や環境の温度や圧力の変動、装置内にある交流磁場強度の変動などにより出力がドリフトする。そこで、温度は精密空調機で、圧力は

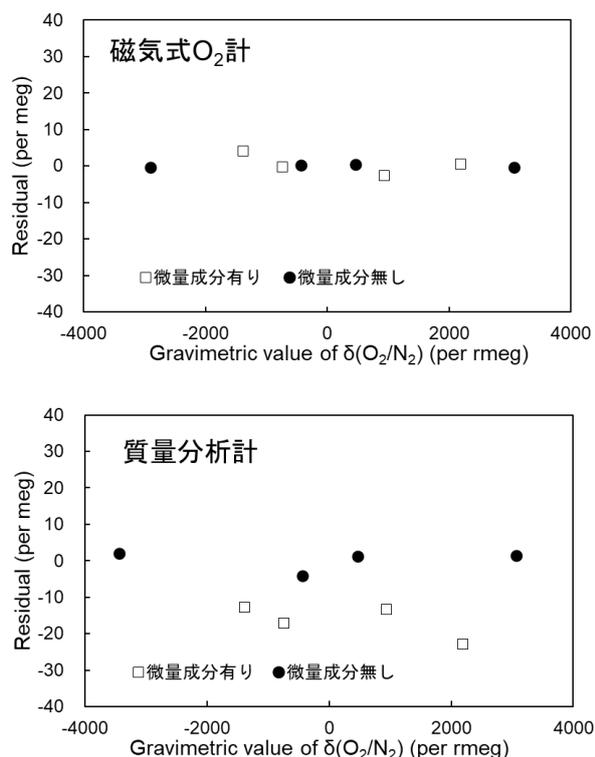


図 15. 微量成分入りとなしとの超高精度  $O_2$  濃度標準ガスを磁気式  $O_2$  計および質量分析計により測定した結果。横軸は  $O_2$  濃度、縦軸は、検量線からの  $O_2$  濃度の残差を表す。

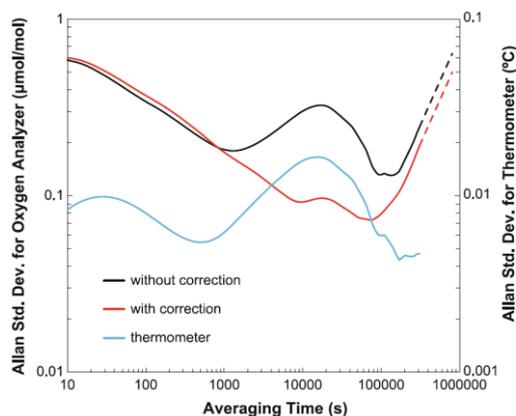


図 16. 磁気式  $O_2$  計と温度のアラン標準偏差。黒線と赤線は磁気式  $O_2$  計の補正前と補正後の、水色線は温度のアラン標準偏差を示す。

マスフローコントローラと自動圧力制御器で一定に保つと共に、温度を測温抵抗体により精密に測定し温度とドリフトの関係を詳細に調べた。同様に、圧力は高精度絶対圧力計で、交流磁場強度は、ガウスメータとロックインを用いて計測し、ドリフトとそれらの値との関係を調べた。その結果、圧力や交流磁場強度はドリフトの要因ではなく、主として温度に依存していることが分かった。

次にドリフト量と温度の関係を示す温度係数を求め、ドリフトを補正した。温度係数は少なくとも数カ月は安定であることが分かった。また、長期間の安定性を評価するためにアラン標準偏差を求めた。その結果を図16に示す。図に示すように、アラン標準偏差は約1週間の間WMOが求める2 per meg (0.4 ppm) 以下となった。実際に1週間連続測定を行い、10分平均値の標準偏差は1.5 per meg (0.3 ppm) であった。すなわち、少なくとも1週間校正をなくともWMOの目標である2 per megを達成し、現場での校正ガスを交換する頻度の削減や観測データの精度向上が期待できる結果となった。

#### (5) 海洋由来の大気成分変動の抽出・解析

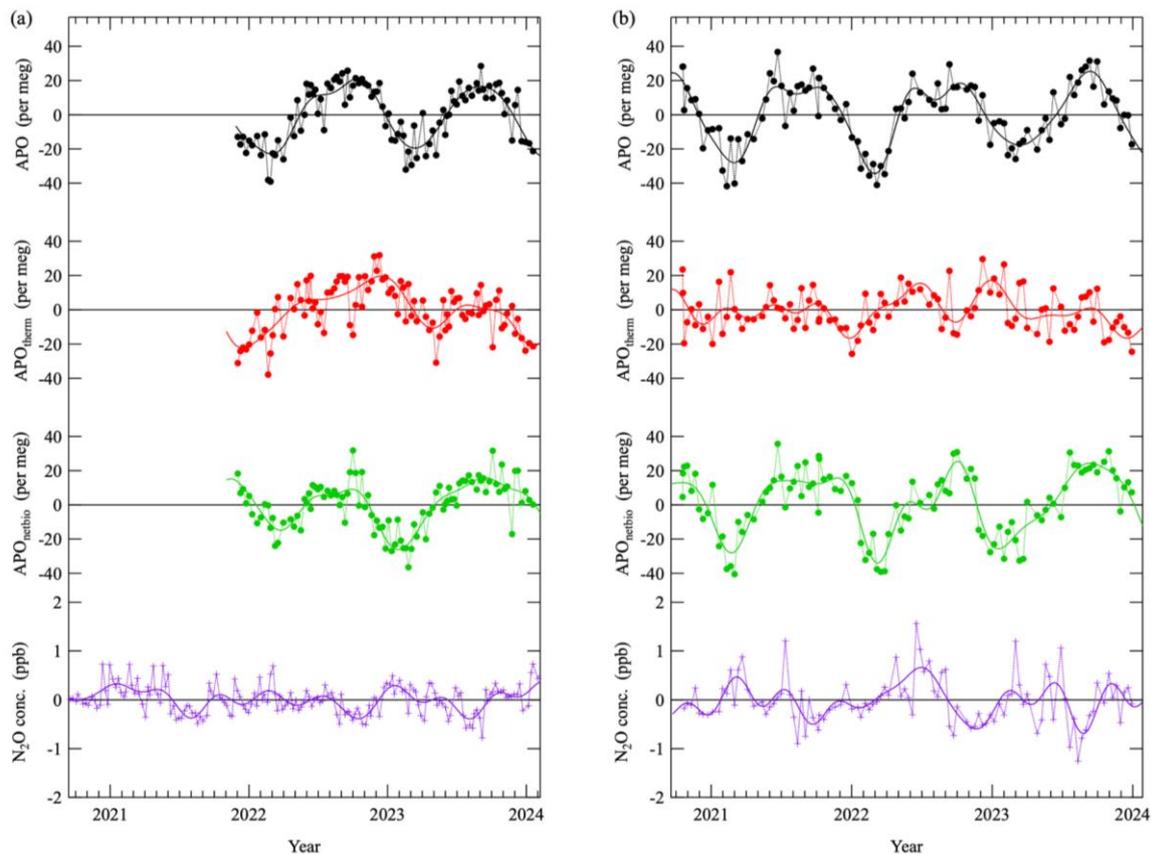


図 17. (左) 南鳥島における APO について、Nakazawa et al. (1997)<sup>16)</sup> の手法で求めたベストフィットカーブからその経年変動成分を取り除いた結果 (黒)。APO 変動に占める溶解度変動の寄与を、 $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$  から推定した APO 季節変動に占める溶解度変動の寄与 ( $\text{APO}_{\text{therm}}$ , 赤) と、 $\text{APO}_{\text{therm}}$  を APO から差し引くことで推定した正味の海洋生物活動由来の APO 変動 ( $\text{APO}_{\text{netbio}}$ , 緑)、および  $\text{CO}_2$  安定同位体比観測用のフラスコサンプルの  $\text{N}_2\text{O}$  濃度 (紫) を併せて示す。(右) 左図と同様、ただし綾里における結果である。

本節では、南鳥島と綾里の  $\delta$  ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ ) と APO を組み合わせて解析し、APO の平均的な季節変動と、当該季節変動からの各観測値の偏差としての短期変動について、溶解度変動の寄与と海洋生物活動の寄与を分離評価する。さらに、つくばの長期観測結果から抽出した、APO の年々変動に占める溶解度変動の寄与と海洋生物活動の寄与を、エルニーニョ等の気候変動関連イベントとの対応の観点から議論する。解析には、つくば市において2012年より長期観測を継続している  $\delta$  ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ ) と APO の連続観測結果<sup>6, 7)</sup> と、南鳥島および綾里で自動大気採取装置によるフラスコサンプリングで得られた  $\delta$  ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ ) と APO を使用した。図17に、南鳥島と綾里における APO について、経年的な変動を取り除いた結果 (黒) を示す。図には、当該 APO 変動に占める溶解度変動の寄与を、 $\delta$  ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ ) に、Ar と  $\text{O}_2$  の溶解度の比<sup>24)</sup> を考慮した0.9を乗じることで推定した結果 ( $\text{APO}_{\text{therm}}$ 、赤) と、推定した  $\text{APO}_{\text{therm}}$  を APO から差し引くことで、正味の海洋生物活動由来の APO 変動 ( $\text{APO}_{\text{netbio}}$ 、緑) を推定した結果を併せて示した。さらに図17下段には、南鳥島で  $\text{CO}_2$  安定同位体比観測のために採取されたフラスコサンプル、および綾里の自動大気採取装置によるフラスコサンプルについて、レーザー分光分析計 (ICOS) により分析した  $\text{N}_2\text{O}$  濃度の季節変動を示した。図から、APO と  $\text{APO}_{\text{netbio}}$  には明瞭な季節変動が見られ、 $\text{APO}_{\text{therm}}$  にはそれより不明瞭ながら季節的な変動が認められる。

図18に、APO、 $\text{APO}_{\text{therm}}$ 、 $\text{APO}_{\text{netbio}}$  および  $\text{N}_2\text{O}$  濃度の平均的な季節変動を示す。図には、比較のためつくばの連続観測で得られた APO、 $\text{APO}_{\text{therm}}$  および  $\text{APO}_{\text{netbio}}$  の結果も示した。APO と  $\text{APO}_{\text{netbio}}$  には、夏から秋に極大を示す明瞭な季節変動が見られる。 $\text{APO}_{\text{therm}}$  の季節変動は、やや不明瞭であるが、冬季に極小となる変動が見られている。このことは、夏季の水温上昇に伴い気体の溶解度が下がり海洋から大気に Ar と  $\text{N}_2$  が放出されるが、溶解度の相対的な水温依存性は Ar の方が  $\text{N}_2$  より大きいため、夏季の  $\text{APO}_{\text{therm}}$  の増加と冬季の減少が予想されることと整合的である。 $\text{APO}_{\text{therm}}$  の季節変動は、図18に示した、欧州中期気象予報センターの気象再解析データ (ERA5) による大気海洋間熱フラックスと表層水温デ

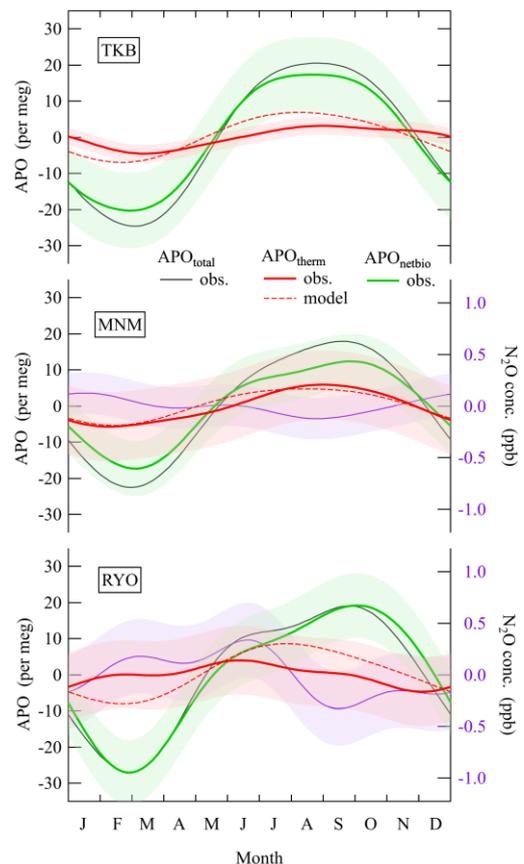


図 18. つくばにおける連続観測で得られた 2012–2023 年の期間の APO (黒実線)、 $\text{APO}_{\text{therm}}$  (赤実線) および  $\text{APO}_{\text{netbio}}$  (緑実線) の平均的な季節変動 (上段)。図 17 に示した南鳥島 (中段) と綾里 (下段) の APO、 $\text{APO}_{\text{therm}}$ 、 $\text{APO}_{\text{netbio}}$  および  $\text{N}_2\text{O}$  濃度の平均的な季節変動 (中段) も示す。つくばの APO は局地的な化石燃料消費の影響を受けたデータを除外した結果である。ERA5 の大気海洋間熱フラックスに基づく大気輸送モデル GSAM-TM の  $\delta$  ( $\text{Ar}/\text{N}_2$ ) 計算結果から求めた各サイトの  $\text{APO}_{\text{therm}}$  (赤破線) を併せて示す。

一タから季節的な溶解度変動によるArおよびN<sub>2</sub>フラックスを算出し<sup>4)</sup>、同フラックスを用いて気象庁の大気輸送モデル (GSAM-TM) により計算した $\delta$  (Ar/N<sub>2</sub>) シミュレーション結果に基づく結果とも概ね整合的である。

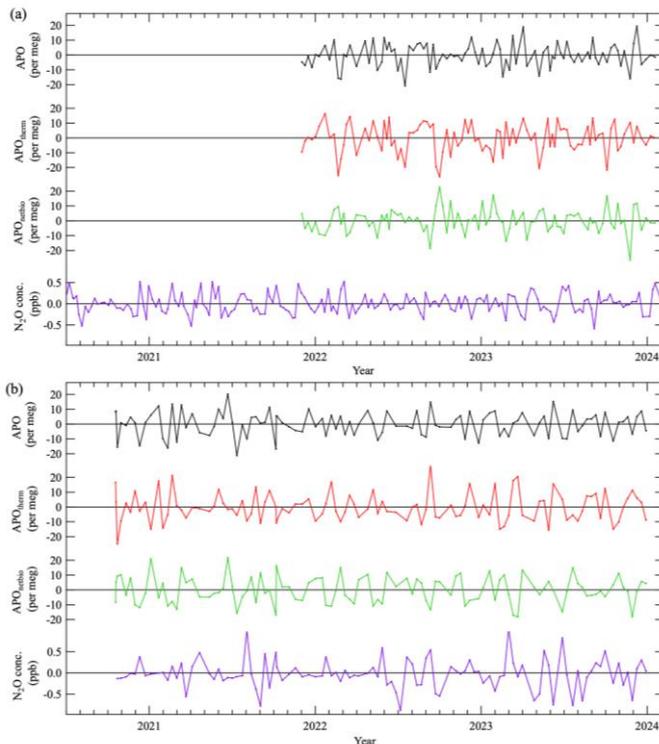


図 19. (a) 図 17 に示した、南鳥島における APO (黒)、 $APO_{therm}$  (赤)、 $APO_{netbio}$  (緑) および N<sub>2</sub>O 濃度 (紫) データの、それぞれのフィッティングカーブからの偏差。(b) (a)と同様、ただし綾里の結果である。

つくばと綾里のAPO季節変動の大部分は $APO_{netbio}$ により引き起こされていることが分かる。これらのサイトと比較した場合に、南鳥島では $APO_{netbio}$ の寄与が相対的に小さい。 $APO_{netbio}$ の極大は夏から秋に現れるが、図18の南鳥島および綾里では、9-10月頃の高まりが顕著である。夏季の極大は、海洋表層の植物プランクトンの活動による大気へのO<sub>2</sub>放出が、表層の栄養塩が豊富でかつ日射の強い6~7月に極大となり、その影響が大気に現れることに起因すると考えられる。一方、夏季には海洋の成層化も生じ、海洋亜表層に溶存O<sub>2</sub>極大域 (Shallow Oxygen Maximum: SOM)<sup>25)</sup>が形成される。9-10月頃の高APOは、秋季に鉛直混合が活発化し、SOMよりO<sub>2</sub>が大気に放出されることで生じていることが示唆される。 $APO_{netbio}$ について、表層の生物活動と深層水の湧昇による影響を分けて評価できると、

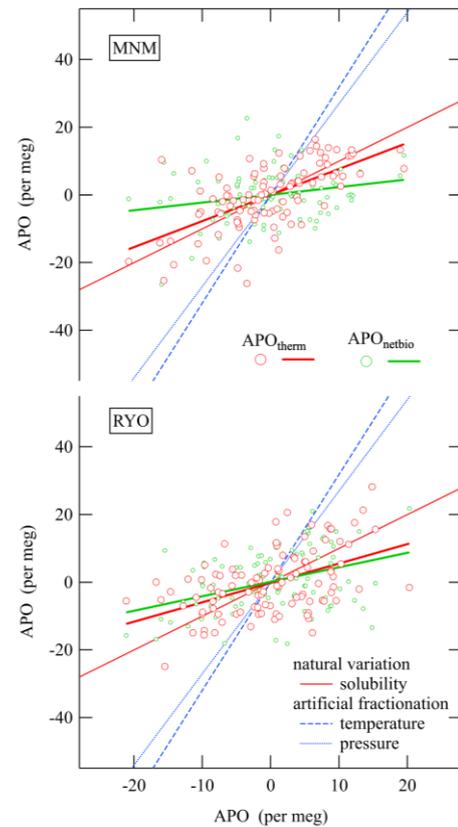


図 20. 図 19 に示した APO 偏差と  $APO_{therm}$  偏差の関係 (赤丸、赤太実線)。 $APO$  偏差と  $APO_{netbio}$  偏差の関係 (緑丸、緑太実線) も併せて示す。赤の細実線は、海水の溶解度変動の場合に予想される  $APO$  偏差と  $APO_{therm}$  偏差の関係を示す。青の破線および点線は、温度勾配および圧力勾配に起因する分子拡散が生じた場合に予想される関係であり、実験的な問題が存在する場合に生じる関係である。上段が南鳥島、下段が綾里の結果を示す。

温暖化に伴う海洋成層化の影響も考察することが可能となり、より有意義である。この点で  $N_2O$  濃度は、自然状態の陸上生態系土壌および農地が主要な放出源と考えられているが、海洋も重要な放出源であり、深層水湧昇の情報を持つトレーサとなりうることが指摘されている<sup>26)</sup>。図18に示した  $N_2O$  濃度の季節変動から、南鳥島では明瞭な季節変動は観測されず、綾里では春から夏にかけての極大が見られた。このことから、南鳥島周辺海域は一般的に知られる沿岸湧昇域には該当せず海洋生物活動由来の  $AP_0$  季節変動に対する深層水湧昇の影響を無視できること、一方で沿岸湧昇域である綾里ではその影響が無視できない可能性が考えられる。しかしながら以下の(6)節で述べるように、大気輸送モデル等を用いた評価結果からは、綾里において  $N_2O$  の海洋放出についての明瞭な証拠は今のところ得られていない。そのため、今後の観測とモデリングの継続、および当該海域における深層水湧昇による  $N_2O$  と  $O_2$  の変動比の推定に基づく  $N_2O$  季節変動メカニズムの解明が課題となる。

次に、図17に示した  $AP_0$ 、 $AP_{0,therm}$ 、 $AP_{0,netbio}$  および  $N_2O$  濃度について、それぞれのフィッティングカーブからの偏差について考察する。図19に当該偏差の時系列データを示す。図から、 $AP_0$  と  $AP_{0,therm}$  の偏差には同位相の変動が頻繁に現れていることが見てとれる。図20に、 $AP_0$  と  $AP_{0,therm}$ 、および  $AP_0$  と  $AP_{0,netbio}$  の偏差の関係を示す。図には、 $AP_0$  と  $AP_{0,therm}$  について、海水への溶解度の変動で生じる関係と、4.(1)②で述べた inlet fractionation など、実験上の問題で生じる  $AP_0$  と  $AP_{0,therm}$  の関係も併せて示した。観測結果は溶解度の変動で予測される関係に近いことから、 $AP_0$  と  $AP_{0,therm}$  の偏差の同位相の変動は実験上の問題による変動ではなく、海水温変動に伴う自然起源の変動であることが示唆される。また図20から、綾里では  $AP_0$  と  $AP_{0,therm}$ 、 $AP_0$  と  $AP_{0,netbio}$  の両者に正の相関が見られ、南鳥島では  $AP_0$  と  $AP_{0,therm}$  のみに有意な正の相関が見られている。このことは、南鳥島および綾里の大気採取間隔である1週間から2週間の時間スケールの  $AP_0$  変動を、南鳥島では主に大気海洋間熱交換に伴う溶解度の変動が、綾里では溶解度と海洋生物活動の両者が同程度の寄与で、それぞれ引き起こしていることを示唆している。

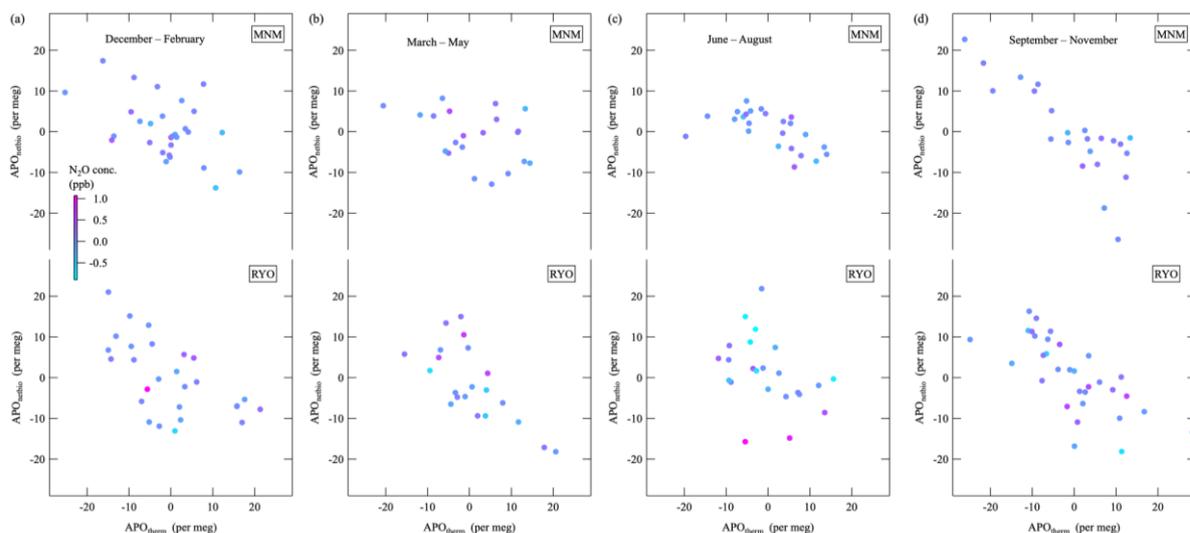


図21. 図19に示した  $AP_{0,netbio}$  偏差と  $AP_{0,therm}$  偏差の関係。同  $N_2O$  濃度偏差を個々のデータの色により示す。

過去の研究例<sup>27)28)</sup>では、APOの短周期の変動は主に海洋生物活動に由来すると考えられているが、今回の結果は溶解度変動の影響についての再検討を促す知見になるかもしれない。図21には、南鳥島と綾里における、 $APO_{netbio}$ と $APO_{therm}$ の偏差の関係を季節毎に示した。図から、9～11月の秋季に、特に南鳥島において両者の変動に強い負の相関が見られている。このことは、平均季節変動の箇所でも述べた、秋季の鉛直混合の活発化によるSOMからの $O_2$ の大気への放出が $APO_{netbio}$ の正偏差として現れ、一方で鉛直混合が表層水を低温化し $APO_{therm}$ の負の偏差を招いていると考え、定性的に説明できる。また、6～8月の夏季には $APO_{netbio}$ と $APO_{therm}$ の偏差の相関は特に綾里で弱く、夏季の鉛直混合が弱体化と、表層での海洋生物活動の活発化のため、この時期の $APO_{netbio}$ と $APO_{therm}$ はほぼ独立して変動していることが示唆される。また、夏季の綾里では $APO_{netbio}$ と $N_2O$ 濃度の間に弱い負相関関係が見られている。今後、APO連続観測データや気象研究所が進めている $N_2O$ 濃度連続観測データも活用しながら、 $APO_{netbio}$ と $APO_{therm}$ の季節および短周期変動のメカニズム解明をさらに推進する。

図22に、つくばで観測されたAPOの年増加率の変動（黒）と、APO年増加率変動に占める $APO_{therm}$ の寄与（赤）、および両者の差から求めたAPO年増加率の変動（緑）を示す。緑線には正味海洋生物活動による $APO_{netbio}$ の寄与の他に、化石燃料消費と大気海洋間 $CO_2$ 交換も含まれており期間平均の絶対値には影響するが、年々変動に対するそれらの影響は小さいことが既存インベントリと大気輸送モデルによる評価から知られているため、ここでは緑線の年々変動が近似的に $APO_{netbio}$ のみによるものと見做して議論を進める。また、APOについて、つくば周辺の局所的な化石燃料消費の影響を強く受けたデータは除去してある。図には、エルニーニョ・南方振動（El Niño-Southern Oscillation: ENSO）の指標であるSOI（Southern Oscillation Index）を併せて示した<sup>29)</sup>。SOIが正（負）の値は貿易風が強い（弱い）ことを示し、ラニーニャ発生時は

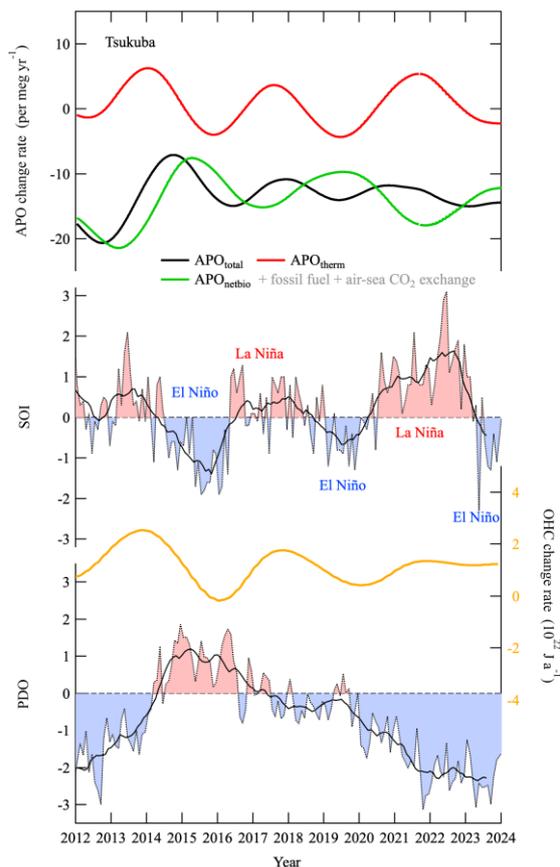


図 22. つくばで観測された APO（黒）および溶解度変動由来の  $APO_{therm}$ （赤）の年増加率、および両者の差から求めた「 $APO_{netbio}$ +化石燃料消費+大気海洋間  $CO_2$  交換」由来の APO 年増加率の変動（緑）。緑に対する化石燃料消費と大気海洋間  $CO_2$  交換の影響は小さいため、近似的に海洋生物活動由来による  $APO_{netbio}$  の年々変動と見做す。APO について局所的な化石燃料消費の影響を強く受けたデータは除去してある。図には、エルニーニョ・南方振動(ENSO)の指標である SOI と、太平洋十年規模振動の指標である PDO 指数を併せて示した。

正の値を、エルニーニョ発生時は負の値を示す傾向がある。また、図には太平洋十年規模振動（Pacific Decadal Oscillation: PDO）に係るPDO指数も併せて示した<sup>30)</sup>。PDOは、太平洋各地で海水温や気圧の状態が10年規模の周期で変動する現象であり、詳細は割愛するが、PDOが負の場合には赤道域でラニーニャに類似した水温分布を引き起こすため、SOIが正かつPDOが負の場合にはラニーニャ現象が強化される傾向がある。

以上の視点から図22を見ると、ラニーニャ現象の発生時に、 $AP0_{therm}$ が増加し、一方で $AP0_{netbio}$ は減少していることが分かる。 $AP0_{therm}$ の増加は、ラニーニャ現象発生時に、貿易風の強化により東太平洋赤道域において低温の深層水の湧昇が活発化するため、大気から海洋への熱吸収が強化されることと整合的である<sup>31)</sup>。この時期には、図21に併せて示した全球海洋貯熱量も増加しており、地球システムの熱吸収が赤道域の現象を強く反映して年々変動していることを示している。一方、 $AP0_{netbio}$ の減少は、東太平洋赤道域の湧昇の活発化により、海洋生物分解（呼吸）により $O_2$ が減少した深層水が大気と接しやすくなることで海洋に $O_2$ が吸収され、その影響は海洋表層での生物活動の変化よりも大きいと考えられる<sup>32)</sup>ことと整合的である。以上から、図21に見られる $AP0_{therm}$ および $AP0_{netbio}$ の年々変動には、図3に示した海洋貯熱量のみならずENSO等の気候変動指標とも定性的な対応が見られている。以上により、本課題の目標である、大気成分の長期観測による海洋の貯熱量および生態系への気候変動影響の長期モニタリング体制を構築することができた。今後は観測データを蓄積し結果の信頼性を高めることで、海洋観測や衛星観測との相互検証を進めていく。

#### （6）小型レーザー分光分析計による $N_2O$ 濃度試験観測

昨年度までに、小型レーザー分光分析計（Aeris社MIRA Ultra  $N_2O$ -CO分析計）の測定条件調査や性能評価を行い、今年度は実際に測器を綾里観測所に持ち込み、2023年6月より半年程度

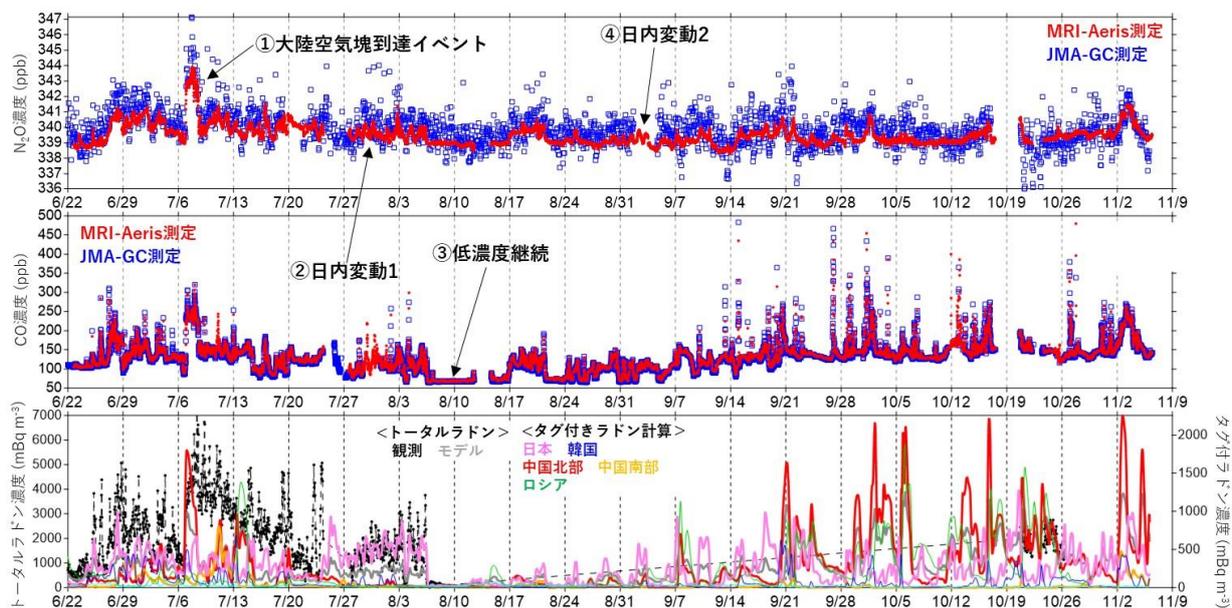


図 23. 2023 年に、綾里において気象庁の GC および気象研の Aeris 社 MIRA Ultra（レーザー） $N_2O$ -CO 分析計により測定された大気中  $N_2O$  濃度（上段）と CO 濃度（中段）、およびラドン濃度観測値と大気輸送モデルにより計算されたタグ付きラドン濃度の結果（下段）。

試験的連続観測を実施した。大気試料はラドン用の試料ラインから分取し、標準ガス3本を6時間毎に測定し、指標ガス1本をその3時間後に測定し、濃度定量・性能確認を行った。

図23（上段）を見ると、 $N_2O$ の数日スケールの変動は気象庁・気象研ともよく一致して捉えていることが分かる。ところが、 $N_2O$ の日内変動は気象研観測で顕著に見られるものの、気象庁観測ではばらつきが大きく不明瞭である。これはそれぞれ0.09ppb、0.86ppb程度と1桁異なる

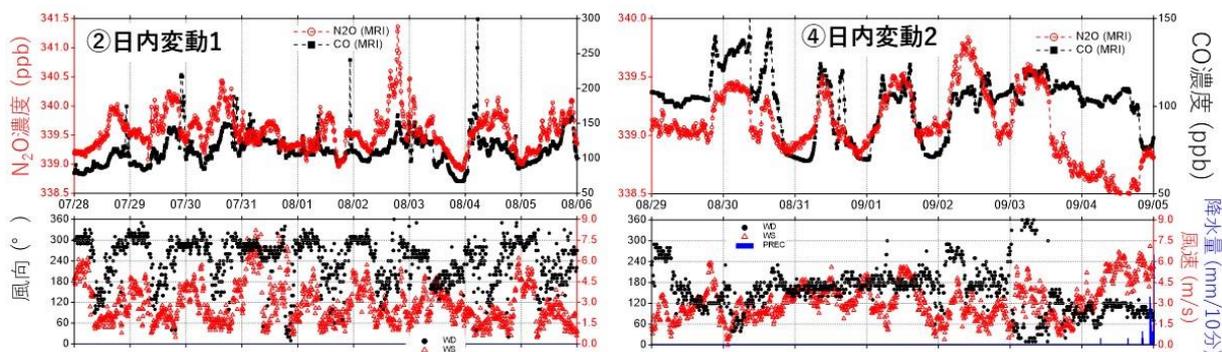


図 24. レーザーにより顕著な日内変動が観測された 2 つの事例における、 $N_2O$ ・ $CO$  濃度、風向・風速および降水量の観測値。

る測定精度の違いに主に起因している。一方、 $CO$ 濃度は気象研と気象庁で非常に良く一致している。これもやはりそれぞれ0.3ppb、0.5ppbというほぼ同等の測定精度であることが主な理由と考えられる。図中の①～④は今回の観測で見られたイベント的変動について示している。①は大陸空気塊到達イベントとしているが、 $N_2O$ ・ $CO$ ともに高濃度が1日程度継続している。図23（下段）にラドン濃度観測値とモデルによるタグ付きラドン濃度計算（水平解像度0.6度相当の大気輸送モデルを用いてラドンの放出地域毎に分けて大気中ラドン濃度をシミュレーション）の結果を示しているが、ラドン観測値と、中国北部および韓国のタグ付きラドンが上昇している。これはそれら地域からの速い大気輸送イベントがあり、且つ $N_2O$ ・ $CO$ とも該当地域の放出量が非常に大きいことを示している。ここでのアプローチとしては、 $N_2O$ ・ $CO$ ・ラドンの濃度上昇幅と、 $CO$ やラドンのインベントリの該当地域の放出量とを照合して、例えば $N_2O$ 放出量の推定などができれば有意義であるが、輸送経路上のローカルな放出源の影響も含んでいるためか、推定値は現実的な範囲を大きく逸脱していた。イベント③では、 $N_2O$ と、特に顕著な $CO$ の低濃度状態が5日間程継続していた。ラドン観測、タグ付きラドン計算共に顕著な低濃度を示しており、綾里が数日間に渡ってラドン放出の極めて弱い海洋起源の空気塊の影響下にあったことが分かる。②と④はいずれも気象研による $N_2O$ レーザー測定において顕著な日内変動が観測されたケースを示している。図23（下段）で、いずれのケースにおいてもラドンタグ計算の日本列島の放出影響が強くなっており、 $N_2O$ の陸域からの放出が関係していると考えられるが、②と④では極大となる時間帯が異なっている（図24）。②では午後に $N_2O$ 濃度が極大となっており、風速が3 m/s以下と弱い条件であったが、例えば7/28～7/30の濃度上昇時は風向が海寄りから陸寄りに急に変化している時間に相当し、海陸風により地表から放出された $N_2O$ の影響が強まった時に濃度上昇している事が考えられる。一方④では、8/31～9/3の日内変動が顕著であるが、前半と後半の2日間で状況は異なる。前半は極大が午

前中昼近く～正午に現れている。風向は南寄りだが、境界層高度が上昇してゆく時間に濃度上昇しており、COがN<sub>2</sub>Oと同期していることから、少し距離のある南方の市街地周辺で放出されたN<sub>2</sub>OとCOが海側から回り込んで運ばれてきている可能性がありそうである。朝のラッシュアワーのようなCO放出量の時間変動も考慮に入れる必要があるかもしれない。後半2日間は、午前中にN<sub>2</sub>Oが極大になっており、COとの共変動は不明瞭である。また、風向が北寄り傾向にある。そして境界層高度が最大となる午後にN<sub>2</sub>O濃度が下がっていることから、綾里周辺のローカルな放出源の影響により生じているものと想定される。COの変動が乏しい原因は不明であるが、放出源からの輸送距離が近い事も関係しているかもしれない。今回の観測からは、沿岸湧昇等に起因する海洋から放出されたN<sub>2</sub>Oのシグナルの有無について何か言える証拠は見出されていないが、O<sub>2</sub>等の他成分を気象要素と関連付けるなどしてより詳細な解析を行うことで、N<sub>2</sub>Oの海洋放出の有無についてもより明らかになってくるものと考えられる。

図23、24から、気象庁GCのN<sub>2</sub>O観測値はばらつきが大きく、どの程度自然変動を忠実に反映しているかの判断は容易ではないが、データを移動平均することでより実体が見えてくる。図25において、時間幅1日の移動平均をした段階では気象庁GCと気象研レーザーはまだ大きく異なっているが、7日間まで広げると両者の変動がよく一致して、数日スケールの変動を両者ともよく捉えていることが分かる。挿入図を見ると、移動平均時間幅が2日間を超えると両者の相関係数が0.95を超えてよく一致するようになることが分かる。このように測定精度が大きく異なるデータ同士も、移動平均等のスムージング処理を行うことで両観測データの妥当性を相互確認することが可能となる。他にもデータの標準偏差と誤差伝搬からも確認できる。前述の通り、気象庁GCと気象研レーザーの測定精度はそれぞれ0.86ppbと0.09ppbである。一方で、図25と同期間において、それぞれのN<sub>2</sub>O観測データの標準偏差は1.19ppbと0.76ppbであった。これらが、測定誤差と自然変動から生じていると仮定すると、自然変動は、誤差伝搬式に従って2乗の差の平方根となり、それぞれ0.82ppbと0.75ppbとなり両者がよく一致する。このような簡易なアプローチによっても両者が妥当な観測となっていることが確認できる。

また、この結果から気象庁GCの測定精度が大気中N<sub>2</sub>O濃度の自然変動を正確に捉えるにはやや物足りないことも分かる。最後に両者の濃度差であるが、平均で気象庁GCが気象研レーザーよりも $0.55 \pm 0.05$ ppb高いことが分かった。両者は共に気象庁のN<sub>2</sub>O第1次標準ガススケールに基づいて測定されているため、この差は

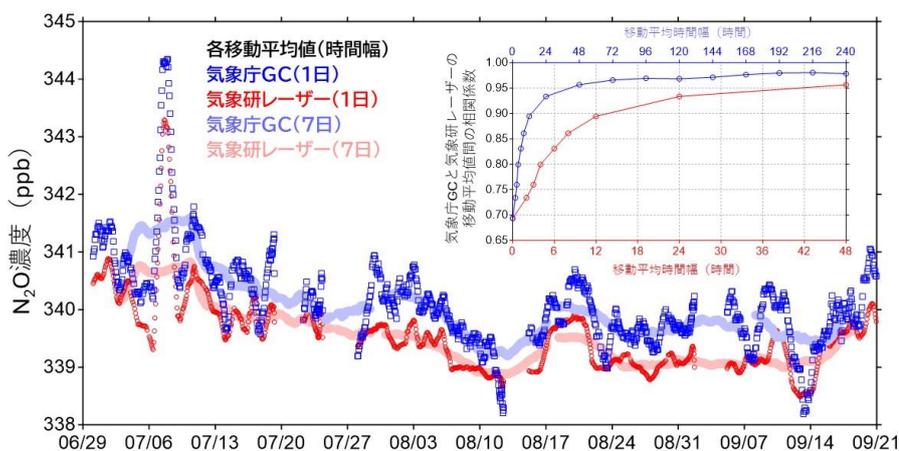


図 25. 気象庁 GC と気象研レーザーにより観測された N<sub>2</sub>O 濃度データを移動平均した結果と、移動平均時間幅による気象庁・気象研間の相関係数の変化。

GCとレーザーの測定間で生じている可能性がある。関係者の暫定的実験結果や文献情報<sup>33)</sup>に基づく、被分析大気試料にCO<sub>2</sub>が含まれていると、レーザーはN<sub>2</sub>O濃度を過少評価する可能性がある一方で、GCでは過大となる可能性が示唆されており、これらの傾向は本観測で見られた濃度差と整合している。この濃度差の原因については今後詳細に調べてゆく予定である。

## 5. 成果

綾里と南鳥島において自動大気採取装置によるフラスコサンプリングを行い $\delta$  (Ar/N<sub>2</sub>)、 $\delta$  (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) およびCO<sub>2</sub>濃度の同時観測を実施した。 $\delta$  (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) およびCO<sub>2</sub>濃度については両サイトでの連続観測も継続した。つくばにおける $\delta$  (Ar/N<sub>2</sub>)の長期観測から、過去12年間の平均的な海洋貯熱量変動を評価した。これまでに得られた $\delta$  (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)とCO<sub>2</sub>濃度データから、大気海洋間O<sub>2</sub>交換に起因するAPO季節変動と、全球CO<sub>2</sub>収支を評価した。綾里と南鳥島でのAPOの短期(1~2週間)変動および季節変動について、 $\delta$  (Ar/N<sub>2</sub>)を用いることで、O<sub>2</sub>の溶解度の変動による寄与と、海洋生物活動による寄与に分離して評価した。つくばでのAPO季節変動および年々変動についても同様の分離評価を行った。

フラスコサンプリング法と連続観測により、南鳥島における大気中CO<sub>2</sub>の安定同位体比のデータを蓄積した。フラスコサンプリング法による観測データから、季節変動およびエルニーニョ現象等に対応した経年変動の実態を明らかにし、炭素収支の年々変動を試算することができた。また、連続観測により、数日スケールの変動の実態も明らかになり、その変動要因について考察を行った。さらに、綾里においてもフラスコサンプリング法により、大気中CO<sub>2</sub>の安定同位体比のデータを蓄積することができた。大気中Rn濃度の連続観測を両観測所で継続し、2009-2023年について、南鳥島において大陸起源の空気塊の影響を受けたデータの割合を40.9~45.7%と推定した。

2022-2023年度に7本の超高精度Ar濃度標準ガスを調製し、 $\delta$  (Ar/N<sub>2</sub>)測定値の検量線からの残差として、目標とした0.1 ppm以内の不確かさが得られた。超高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスについて、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar、およびCO<sub>2</sub>を調製した場合と、さらに大気レベルの希ガスやCH<sub>4</sub>などの微量成分を含めて調製した場合で、磁気式O<sub>2</sub>計の測定値には差が生じないが、質量分析計による測定値には系統的な差が見られた。温度変動の軽減と補正手法の高度化により磁気式O<sub>2</sub>計の測定値を安定化し、標準ガス校正なしの1週間測定で $\pm 0.3$  ppm(10分平均値)の超高精度を達成することができた。表層・深層の生物活動の識別の指標として期待されるN<sub>2</sub>O濃度について、小型のレーザー分光分析計の試験を行い高精度かつ高時間分解能の測定が可能であることを確認した。

## 6. 引用文献

- 1) S. Levitus, and Coauthors, 2012: *Geophys. Res. Lett.*, 39, L10603.
- 2) T. Ito, and Coauthors, 2017: *Geophys. Res. Lett.*, 44, 4214-4223.
- 3) R. Keeling, and Coauthors, 2004: *Tellus*, 56B, 322-338.
- 4) R. Keeling, and Coauthors, 1993: *Global Biogeochem. Cy.*, 7, 37-67.
- 5) A. Wada, and Coauthors, 2010: *J. Meteorol. Soc. Japan*, 88, 123-134.
- 6) S. Ishidoya, and S. Murayama, 2014: *Tellus*, 66B, 22574.
- 7) S. Ishidoya, and Coauthors, 2021: *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 1357-1373.

- 8) Y. Tohjima, and Coauthors, 2003: *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1653.
- 9) S. Ishidoya, and Coauthors, 2017: *SOLA*, 13, 230–234.
- 10) S. Murayama, and Coauthors, 2010: *J. Geophys. Res.*, 115, D17304.
- 11) N. Aoki, and Coauthors, 2019: *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 2631–2646.
- 12) 気象庁 HP, [http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/nov\\_wld.html](http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/nov_wld.html)
- 13) B. Bereiter, and Coauthors, 2018: *Nature*, 553, 39–44.
- 14) S. Ishidoya, and Coauthors, 2008: *Geophys. Res. Lett.*, 35, L03811.
- 15) S. Ishidoya, and Coauthors, 2013: *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8787–8796.
- 16) T. Nakazawa, and Coauthors, 1997: *Environmetrics*, 8, 197–218.
- 17) S. Ishidoya, and Coauthors, 2014: *SOLA*, 10, 23–28.
- 18) S. Ishidoya, and Coauthors, 2022: *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 6953–6970.
- 19) Y. Tohjima, and Coauthors, 2015: *Tellus*, 67B, 25869, 1–15.
- 20) A. Manning, and R. Keeling, 2006: *Tellus*, 58B, 95–116.
- 21) B. Stephens, and Coauthors, 1998: *Global Biogeochem. Cy.*, 12, 213–230.
- 22) D. Goto, and Coauthors, *J. Geophys. Res. Biogeosci.*, 122, 1192–1202.
- 23) Global Carbon Project, 2022: <https://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/index.htm>
- 24) R. Weiss, 1970: *Deep-Sea Res.*, 17, 721–735.
- 25) S. Riser, and K. Johnson, 2008: *Nature*, 451, 323–325.
- 26) C. Nevison, and Coauthors, 2012: *Global Biogeochem. Cy.*, 26, GB1020.
- 27) H. Yamagishi, and Coauthors, 2008: *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3325–3335.
- 28) D. Goto, and Coauthors, 2017: *Tellus*, 69B, 1311767.
- 29) 気象庁 HP, [https://www.data.jma.go.jp/cpd/data/el\\_nino/index/dattab.html](https://www.data.jma.go.jp/cpd/data/el_nino/index/dattab.html)
- 30) N. Mantua, 1999: NOAA/NCEI HP, <https://www.ncdc.noaa.gov/teleconnections/pdo/>
- 31) N. Loeb, and Coauthors, 2012: *Nat. Geosci.*, 5, 110–113.
- 32) Y. Eddebbbar, and Coauthors, 2017: *Global Biogeochem. Cy.*, 31, 901–921.
- 33) Y. Zhang, and Coauthors, 2013: *J. Environ. Sci.*, 25, 547–553.

## 【研究成果の発表状況】

### (1) 誌上発表 (学術誌)

- 1) N. Aoki, S. Ishidoya, N. Matsumoto, T. Watanabe, T. Shimosaka, and S. Murayama, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 2631–2646 (2019) “Preparation of primary standard mixtures for atmospheric oxygen measurements with less than  $1\mu\text{mol mol}^{-1}$  uncertainty for oxygen molar fractions”
- 2) S. Ishidoya, S. Sugawara, Y. Terao, N. Kaneyasu, N. Aoki, K. Tsuboi, and H. Kondo, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 5293–5308, 2020 <https://doi.org/10.5194/acp-20-5293-2020> (2020), “ $\text{O}_2$  :  $\text{CO}_2$  exchange ratio for net turbulent flux observed in an urban area of Tokyo, Japan, and its application to an evaluation of anthropogenic  $\text{CO}_2$  emissions”

- 3) I. Oyabu, K. Kawamura, K. Kitamura, R. Dallmayr, A. Kitamura, C. Sawada, J. P. Severinghaus, R. Beaudette, S. Sugawara, S. Ishidoya, D. Dahl-Jensen, K. Goto-Azuma, S. Aoki, and T. Nakazawa, *Atmos. Meas. Tech.*, 13, 6703–6731, <https://doi.org/10.5194/amt-13-6703-2020> (2020) “New technique for high-precision, simultaneous measurements of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> concentrations, isotopic and elemental ratios of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar, and total air content in ice cores by wet extraction”
- 4) S. Ishidoya, S. Sugawara, Y. Tohjima, D. Goto, K. Ishijima, Y. Niwa, N. Aoki, and S. Murayama, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 1357–1373, <https://doi.org/10.5194/acp-21-1357-2021> (2021) “Secular change in atmospheric Ar/N<sub>2</sub> and its implications for ocean heat uptake and Brewer–Dobson circulation”
- 5) N. Aoki, S. Ishidoya, Y. Tohjima, S. Morimoto, R. F. Keeling, A. Cox, S. Takebayashi, and S. Murayama, *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 6181–6193, 2021 <https://doi.org/10.5194/amt-14-6181-2021> (2021) “Intercomparison of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio scales among AIST, NIES, TU, and SIO based on a round-robin exercise using gravimetric standard mixtures”
- 6) H. Sugawara, S. Ishidoya, Y. Terao, Y. Takane, Y. Kikegawa, and K. Nakajima, *Geophysical Research Letters*, 48, e2021GL092600. <https://doi.org/10.1029/2021GL092600> (2021) “Anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions changes in an urban area of Tokyo, Japan, due to the COVID-19 pandemic: A case study during the state of emergency in April-May 2020”
- 7) K. Ishijima, K. Tsuboi, H. Matsueda, Y. Tanaka, T. Maki, T. Nakamura, Y. Niwa, and S. Hirao (2022), “Understanding Temporal Variations of Atmospheric Radon-222 around Japan Using Model Simulations”, *J. Meteorol. Soc. Japan*, 100(2), doi:10.2151/jmsj.2022-017
- 8) 寺尾有希夫, 石戸谷重之, *大気化学研究*, 第45号, 045A01 (2021) 「大都市における温室効果ガスと関連物質の大気観測」
- 9) S. Ishidoya, K. Tsuboi, Y. Niwa, H. Matsueda, S. Murayama, K. Ishijima, and K. Saito, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 6953–6970, <https://doi.org/10.5194/acp-22-6953-2022> (2022) “Spatiotemporal variations of the  $\delta$  (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> and  $\delta$  (APO) in the troposphere over the western North Pacific”
- 10) N. Aoki, S. Ishidoya, S. Murayama, and N. Matsumoto, *Atmos. Meas. Tech.*, 15, 5969–5983, <https://doi.org/10.5194/amt-15-5969-2022> (2022) “Influence of CO<sub>2</sub> adsorption on cylinders and fractionation of CO<sub>2</sub> and air during the preparation of a standard mixture”
- 11) Ishidoya, S., Tsuboi, K., Kondo, H., Ishijima, K., Aoki, N., Matsueda, H., and Saito, K., *Atmos. Chem. Phys.*, 24, 1059–1077, <https://doi.org/10.5194/acp-24-1059-2024> (2024) “Measurement report: Method for evaluating CO<sub>2</sub> emissions from a cement plant using atmospheric  $\delta$  (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and CO<sub>2</sub> measurements and its

implication for future detection of CO<sub>2</sub> capture signals”

- 12) Shimosaka, T., Measurement, 225, 113949, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2023.113949> (2024) “Highly precise and stabilized measurement system for long-term oxygen measurement at atmospheric concentration level”

## (2) 口頭発表

- 1) 石島健太郎、坪井一寛、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介、眞木貴史、中村貴：日本地球惑星科学連合 2019 年大会 (2019)「気象庁観測所において観測された大気中ラドン濃度の変動」
- 2) 石戸谷重之、坪井一寛、丹羽洋介、村山昌平、松枝秀和、澤庸介、青木伸行、石島健太郎、古積健太郎、梅澤研太、雪田一弥、西田重晴、山本めぐみ：日本地球惑星科学連合 2019 年大会 (2019)「C-130H 輸送機により観測された北西太平洋上空における大気ポテンシャル酸素の季節および年々変動」
- 3) 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、松枝秀和、丹羽洋介、澤庸介、石島健太郎、古積健太郎、梅澤研太、雪田一弥、西田重晴、山本めぐみ、宇佐美哲之、森本真司：日本地球惑星科学連合 2019 年大会 (2019)「南鳥島における大気中 CO<sub>2</sub> 濃度および炭素・酸素安定同位体比の連続観測」
- 4) N. Aoki, S. Ishidoya, Y. Tohjima, S. Morimoto, Ralph F. Keeling, Adam Cox, S. Takebayashi and S. Murayama: The 20th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT 2019) (2019) “Inter-comparison of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> scales among AIST, NIES, TU, and SIO using primary standard mixtures with less than 5 per meg uncertainty for  $\delta(O_2/N_2)$ ”
- 5) S. Ishidoya, S. Sugawara, Y. Tohjima, S. Murayama, D. Goto, K. Tsuboi and H. Matsueda: 酸素濃度高精度観測等に関するワークショップ (small APO workshop in Japan) (2019) “Variations in Ar/N<sub>2</sub> observed at Japanese air monitoring networks -its interpretation from viewpoints of changes in the ocean heat content and diffusive separation of the atmosphere-”
- 6) S. Ishidoya, K. Tsuboi, Y. Niwa, S. Murayama, H. Matsueda, Y. Sawa, N. Aoki, K. Ishijima, K. Kozumi, G. Umezawa, K. Yukita, S. Nishida and M. Yamamoto: 酸素濃度高精度観測等に関するワークショップ (small APO workshop in Japan) (2019) “Seasonal and interannual variations of the APO over the Western North Pacific observed by using a cargo aircraft C-130H”
- 7) S. Sugawara and S. Ishidoya: 酸素濃度高精度観測等に関するワークショップ (small APO workshop in Japan) (2019) “Possible Ar/N<sub>2</sub> variations caused by the molecular diffusive separation in stratosphere”
- 8) N. Aoki, S. Ishidoya, Y. Tohjima, S. Morimoto, Ralph F. Keeling, Adam Cox, S. Takebayashi, N. Matsumoto, T. Watanabe, T. Shimosaka, and S. Murayama: 酸素濃度高精度観測等に関するワークショップ (small APO workshop in Japan) (2019) “Preparation of primary standard mixtures with less than 5 per meg uncertainty

- for  $\delta(O_2/N_2)$  and Inter-comparison of  $O_2/N_2$  scales among AIST, NIES, TU, and SIO”
- 9) 石島健太郎、坪井一寛、松枝秀和、田中泰宙、眞木貴史、中村貴、丹羽洋介：日本気象学会 2019 年度秋季大会（2019）「気象庁観測所において観測された大気中ラドン濃度変動」
  - 10) 石戸谷重之、坪井一寛、丹羽洋介、松枝秀和、村山昌平、青木伸行、近藤裕昭、石島健太郎、古積健太郎、梅澤研太、赤松滯、雪田一弥、西田重晴、佐藤祥平：日本気象学会 2019 年度秋季大会（2019）「気象庁観測プラットフォームを用いた大気中酸素濃度の長期・広域観測」
  - 11) 村山昌平、石戸谷重之、近藤 裕昭、山本晋、宇佐美 哲之、中澤高清、青木周司、森本真司、坪井一寛、松枝秀和、石島健太郎、村岡裕由：日本気象学会 2019 年度秋季大会（2019）「飛騨高山森林観測サイトにおける大気中温室効果気体濃度および  $CO_2$  安定同位体比の長期観測」
  - 12) 石戸谷重之、菅原敏、遠嶋康徳、後藤大輔、村山昌平、坪井一寛、丹羽洋介、青木伸行：第 24 回大気化学討論会（2019）「大気中アルゴン濃度の高精度観測に基づく海洋貯熱量および大気拡散分離の評価」
  - 13) 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、松枝秀和、石島健太郎、丹羽洋介、森本真司、澤庸介、古積健太郎、梅澤研太、赤松滯、雪田一弥、西田重晴、佐藤祥平、宇佐美哲之：第 24 回大気化学討論会（2019）「南鳥島における大気中二酸化炭素の濃度および安定同位体比の変動」
  - 14) 青木伸行、石戸谷重之、遠嶋康徳、森本真司、Ralph F. Keeling、Adam Cox、武林秀一郎、村山昌平：第 24 回大気化学討論会（2019）「質量比混合法により調製された高精度酸素標準ガスを用いた巡回比較実験」
  - 15) K. Ishijima, K. Tsuboi, H. Matsueda, Y. Tanaka, T. Maki, T. Nakamura, and Y. Niwa: AGU fall meeting 2019 (2019) “Analysis of atmospheric Radon-222 variations observed at JMA stations using model simulations of tagged Radon-222 tracers and Radon-222 age”
  - 16) S. Ishidoya, K. Ishijima, S. Sugawara, Y. Niwa, Y. Tohjima, D. Goto, K. Tsuboi, S. Murayama, N. Aoki, T. Maki, Y. Tanaka and T. Nakamura: JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (2020) “Seasonal variations in the atmospheric Ar/ $N_2$  ratio observed at ground-based stations in Japan and Antarctica and its application to an evaluation of the air-sea heat flux”
  - 17) 高根雄也、中島虹、亀卦川幸浩、菅原広史、石戸谷重之、寺尾有希夫、山口和貴、兼保直樹、原政之：日本気象学会 2020 年度春季大会（2020）「現地観測から推定された人工排熱と電力消費量に対する off-line 都市気候・建物エネルギーモデルの再現性」
  - 18) S. Ishidoya, N. Aoki and co-authors: APO 2020 Virtual Workshop (2020) “Research activities for  $O_2/N_2$  and Ar/ $N_2$  in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)”
  - 19) 石戸谷重之、近藤裕昭、坪井一寛、石島健太郎、松枝秀和、青木伸行、村山昌平、佐藤幸隆、幸田笹佳、雪田一弥、佐藤祥平、池田諒、洞口拓也：日本気象学会 2020 年度秋季大会（2020）「綾里における酸素および二酸化炭素濃度の連続観測に基づく近傍工場のセ

## メント生産の影響の評価」

- 20) 村山 昌平、坪井 一寛、石島健太郎、石戸谷 重之、松枝秀和、森本真司、佐藤幸隆、幸田笹佳、雪田一弥、佐藤祥平、池田諒、洞口拓也：日本気象学会 2020 年度秋季大会 (2020) 「南鳥島において観測されたバックグラウンド大気中の二酸化炭素安定同位体比の変動」
- 21) 石戸谷重之、遠嶋康徳、石島健太郎、菅原敏、丹羽洋介、後藤大輔、村山昌平、坪井一寛、青木伸行、中村貴：第 25 回大気化学討論会 (2020) 「大気中アルゴン・窒素比を用いた大気ポテンシャル酸素の変動要因の評価 - 季節変動と緯度分布 -」
- 22) 石島健太郎、坪井一寛、松枝秀和、田中泰宙、眞木貴史、中村貴、丹羽洋介：第 25 回大気化学討論会 (2020) 「日本周辺における大気中ラドン濃度の短周期変動」
- 23) S. Ishidoya, S. Sugawara, S. Morimoto, D. Goto, Y. Tohjima, K. Ishijima, D. Belikov, F. Hasebe, K. o Tsuboi, S. Murayama, N. Aoki, S. Aoki and T. Nakazawa: AGU fall meeting 2020 (2020), 招待講演, “Observations of elemental and isotopic ratios of atmospheric major components and its application to detect atmospheric circulation and ocean heat uptake changes”
- 24) 下坂琢哉：日本分析化学会第 69 年会 (2020) 「大気濃度レベル測定用磁気式酸素計の信号強度安定化」
- 25) 石戸谷重之、森本真司、坪井一寛、菅原敏、後藤大輔、青木伸行、村山昌平、丹羽洋介、青木周司、松枝秀和、石島健太郎：日本地球惑星科学連合 2021 年大会 (2021) “Preparation of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dataset from the surface to the middle stratosphere around Japan traceable to NMIJ gravimetric scale”
- 26) 石戸谷重之、丹羽洋介、坪井一寛、森本真司、遠嶋康徳、後藤大輔、青木周司、村山昌平、青木伸行、石島健太郎、亀崎和輝、松枝秀和：第 26 回大気化学討論会 (2021) 「大気ポテンシャル酸素の季節変動に対する南北半球間大気輸送の影響」
- 27) 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、石島健太郎、松枝秀和、森本真司、青木伸行、吉田雅司、幸田笹佳、雪田一弥、佐藤祥平、池田諒、藤原昂、岩城昌志：第 26 回大気化学討論会 (2021) 「連続観測で得られた南鳥島における大気中二酸化炭素濃度およびその安定同位体比の変動」
- 28) 青木伸行、石戸谷重之、松本信洋、村山昌平：第 26 回大気化学討論会 (2021) 「質量比混合法で調製された標準ガスはどこまで信頼できるのか？」
- 29) 石戸谷重之、菅原敏、青木周司、森本真司、本田秀之、豊田栄、遠嶋康徳、後藤大輔、石島健太郎、長谷部文雄、丹羽洋介、青木伸行、村山昌平、飯島一征、吉田哲也：2021 年度大気球シンポジウム (2021) 「成層圏大気重力分離と空気年齢の新たな応用 ～海洋貯熱量変動評価における重要性～」
- 30) 石戸谷重之、菅原広史、寺尾有希夫、高根 雄也、亀卦川幸浩、中島虹、兼 直樹、青木伸行：日本気象学会 2021 年度秋季大会 (2021) 「大気観測に基づく代々木街区 CO<sub>2</sub> 排出量の起源別推定 ～緊急事態宣言に伴う排出量変動の検出～」
- 31) 村山昌平、坪井一寛、石島健太郎、石戸谷重之、松枝秀和、森本真司、佐藤幸隆、幸田笹佳、雪田一弥、佐藤祥平、池田諒、洞口拓也：日本気象学会 2021 年度春季大会 (2021) 「南鳥島及び飛騨高山落葉広葉樹林観測サイトにおいて観測された大気中二酸化炭素安定同

## 位体比の変動の比較」

- 32) 石戸谷重之、遠嶋康徳、菅原敏、後藤大輔、坪井一寛、村山昌平、石島健太郎、丹羽洋介、青木伸行：日本地球惑星科学連合 2022 年大会 (2022) “10-years observation of atmospheric Ar/N<sub>2</sub> ratio and its comparison with some indexes associated with climate change”
- 33) 石戸谷重之、遠嶋康徳、菅原敏、奈良英樹、森本真司、丹羽洋介、後藤大輔、石島健太郎、坪井一寛、青木伸行、中岡慎一郎、亀崎和輝、豊田栄、辻野博之、村山昌平：日本気象学会 2022 年度秋季大会 (2022) 「気候変動と炭素・酸素循環の包括的評価を目指した大気主成分と極微量成分の長期広域観測」
- 34) 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、石島健太郎、松枝秀和、森本真司、青木伸行、吉田雅司、雪田一弥、藤原昂、岩城昌志、福田祐大、松岡優輝、潮延泰：日本気象学会 2022 年度秋季大会 「南鳥島における大気中の二酸化炭素安定同位体比の長期観測」
- 35) 胡其多、新井豊、今須良一、石戸谷重之、近藤裕昭、菅原広史：日本気象学会 2022 年度秋季大会 (2022) 「OR を用いた都市域における CO<sub>2</sub> 排出源の特性解析」
- 36) 石戸谷重之、菅原敏：第 27 回大気化学討論会 (2022) 「大気中の酸素の同位体比 d<sup>18</sup>O の日内変動」
- 37) 青木伸行、石戸谷重之、村山昌平、松本信洋：日本分析化学会第 71 年会 (2022) 「1 段希釈による質量比混合法を用いた大気観測用 CO<sub>2</sub> 濃度スケールの確立と既存手法の評価」
- 38) Morgan, E., Aoki, N., Birner, B., Ishidoya, S., Elkins, J., Keeling, R.: The 21<sup>st</sup> expert meeting on Greenhouse Gas Measurement Techniques (GGMT-2022) (2022) “Gravimetric Constraints on the Absolute Stability of the SIO O<sub>2</sub> Program δ (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) Scale”
- 39) Aoki, N., Ishidoya, S., Murayama, S., Matsumoto, N.: The 21<sup>st</sup> expert meeting on Greenhouse Gas Measurement Techniques (GGMT-2022) (2022) “Influence of fractionation of CO<sub>2</sub> and air during preparation of a standard mixture”
- 40) 石戸谷重之、遠嶋康徳、村山昌平、丹羽洋介、石島健太郎、菅原敏、坪井一寛、青木伸行：日本地球惑星科学連合 2023 年大会 (2023) “Interannual variations in δ (APO) and δ (Ar/N<sub>2</sub>) observed at four Japanese stations for the period”
- 41) 石戸谷重之、遠嶋康徳、後藤大輔、坪井一寛、村山昌平、石島健太郎、菅原敏、丹羽洋介、青木伸行：日本気象学会 2023 年度秋季大会 (2023) 「大気中アルゴン濃度の高精度観測に基づく海洋貯熱量変動の推定」
- 42) 石戸谷重之、遠嶋康徳、青木伸行、原澤圭、後藤大輔、森本真司：坪井一寛、村山昌平、石島健太郎、菅原敏、丹羽洋介、青木伸行：第 28 回大気化学討論会 (2023) 「大気中 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の測定スケール統一に向けた国内機関による大気サンプル分析値の相互比較」
- 43) 青木伸行、石戸谷重之：第 28 回大気化学討論会 (2023) 「待機観測用標準ガスの消費（圧力減少）にともなう CO<sub>2</sub> 濃度の変化」
- 44) Ishidoya, S., Sugawara, S., Tohjima, Y., Goto, D., Morimoto, S., Tsuboi, K., Murayama, S., Ishijim, K., Aoki, N., Niwa, Y., Toyoda, S., Honda, H., Aoki, S., Nakazawa, T., Inai, Y., Hasebe, F.: 4th Atmospheric oxygen Workshop (2023)

“Interannual variations in  $\delta$  (APO) and  $\delta$  (A/N<sub>2</sub>) at the surface and gravitational separation in the stratosphere”

- 45) Aoki, N., Ishidoya, S., Tohjima, Y.: 4th Atmospheric oxygen Workshop (2023)  
“Evaluation of an influence of the atmospheric minor components on the precise atmospheric oxygen measurements”

### (3) 出願特許

なし

### (4) 受賞等

なし

### (5) 一般への公表・報道等

- 1) 産総研プレスリリース「都市域のCO<sub>2</sub>排出を大気観測から起源別に推定—ゼロエミッション技術社会実装時のCO<sub>2</sub>削減効果検証に向けて—」（2020年5月15日）（本事業で開発した高精度O<sub>2</sub>濃度観測技術の応用による成果）
- 2) 上記に関連した報道発表：日刊工業新聞（2020年5月18日、朝刊18面）、電気新聞（2020年05月20日、朝刊2面）、日刊油業報知新聞（2020年06月08日、朝刊2面）、住研タイムス（2020年7月号 2面）、日刊ケミカルニュース（WEB）
- 3) 日刊工業新聞連載「技術で未来拓く—産総研の挑戦—」の2019年8月8日掲載記事「大気主成分組成の高精度観測—地球温暖化の実態解明に向けて—」（代表著者：石戸谷重之）
- 4) 産総研プレスリリース「緊急事態宣言発令に伴うCO<sub>2</sub>排出量の変化を東京住宅街において検出—大気観測に基づくエネルギー消費構造変化の評価—」（2021年7月30日）（本事業で開発した高精度O<sub>2</sub>濃度観測技術の応用による成果）
- 5) 上記に関連した報道発表：JPubb（WEB）（2021年7月30日）、電気新聞（2021年08月3日）、化学工業日報（2021年08月30日、朝刊3面）、読売新聞（2021年8月12日夕刊9面）
- 6) 2021年度産総研エネルギー・環境シンポジウムシリーズ「SDGs時代における環境影響評価技術の展望」（2021年12月14日）（本事業に関係する講演2件）
- 7) 青木伸行：国立環境研究所 地球環境研究センターニュース 2022年9月号 <https://cger.nies.go.jp/cgernews/202209/382001.html> (2022)「酸素の観測を支える標準ガス」
- 8) 産総研プレスリリース「セメント生産によるCO<sub>2</sub>排出を近隣の大気観測から評価—ネガティブエミッション技術導入時の効果検証に向けて—」（2024年2月14日）（本事業による綾里での高精度O<sub>2</sub>濃度観測結果の応用による成果）
- 9) 上記に関連した報道発表：日刊工業新聞（2024年2月15日）

### (6) 研究分野における成果の発展・牽引

本研究で開発した高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスは国内外のO<sub>2</sub>濃度観測スケール比較のための巡回比較実験に活用されており、GGMT-2019報告書中で高精度O<sub>2</sub>濃度標準ガスの開発が「重要な発展」と明記された。また対流圏および成層圏の $\delta$  (Ar/N<sub>2</sub>) 観測結果について、米国地球物理学連合 (AGU) のfall meetingにおいて招待講演を行った。綾里のCO<sub>2</sub>観測結果に時折見られる太平洋セメント大船渡工場の影響を、 $\delta$  (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) を用いて他の発生源から分離し、セメント

生産と同様にCO<sub>2</sub>交換にO<sub>2</sub>が関与しないネガティブエミッション技術評価への応用可能性を示して1報のプレスリリースを行った。以上のように観測と計量の両面で、研究分野における成果の発展・牽引に貢献している。

当研究で実施している南鳥島観測に関するメタ情報は、地球環境情報統融合プログラム(DIAS)に登録され公開されている。本研究で開発された高精度O<sub>2</sub>濃度観測技術は、平成31年度環境研究総合推進費課題「建物エネルギーモデルとモニタリングによる炭素排出量・人工排熱量の高精度な推計手法の開発」(課題番号1-1909)における都市域での人為起源CO<sub>2</sub>排出源の種別評価を目的とした観測研究に活用され、得られた成果についてこれまでに2報のプレスリリースを行なった。また南鳥島でのO<sub>2</sub>濃度観測結果が、氷床コア分析により過去数十万年の大気組成を復元する古気候学分野の論文で現在大気の値の基準として使用された。

#### (7) 政策への寄与・貢献

本研究は2020年1月に閣議決定された『革新的環境イノベーション戦略』の「⑳気候変動メカニズムの解明／予測精度向上、観測を含む調査研究、情報基盤強化」、および2020年12月25日に成長戦略会議で報告された『カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略』の14分野の一つである「ライフスタイル関連産業」中の「観測・モデルに係る科学基盤の充実」に貢献する内容である。さらに、地球観測に関する政府間会合(GEO)閣僚級会合(2015年11月メキシコシティ)において承認された「GEO戦略計画2016-2025」や2015年9月の国連総会で採択された『持続可能な開発のための2030アジェンダ』において掲げられた17の「持続可能な開発のための目標(SDGs)」の「目標13気候変動の対策」および「目標14海洋の保全」の推進にも寄与するものである。

今後も、得られた研究成果を学会発表や学術論文の出版等により公開していくとともに、気候変動予測やCO<sub>2</sub>循環等に関するモデラー等に観測データを提供していく。またArおよびO<sub>2</sub>濃度標準ガスの高精度化を推進し、研究コミュニティ共通の濃度スケール確立に貢献していく。これらを通して、科学的根拠に基づく温暖化対策の策定等に寄与する。