

南鳥島における多成分連続観測によるバックグラウンド大気組成変動の高精度モニタリング

国立研究開発法人産業技術総合研究所

環境管理研究部門 総括研究主幹

村山昌平

環境管理研究部門 大気環境動態評価研究グループ

石戸谷重之

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

海洋・地球化学研究部 第四研究室

松枝秀和・坪井一寛

澤庸介・石島健太郎

2014-2018年度合計予算額	87, 177千円
(うち、2018年度当初予算額)	15, 571千円)

【要旨】本研究では、南鳥島において、大気中酸素 (O_2)、水素 (H_2)、ラドン (Rn) 濃度および二酸化炭素 (CO_2) 安定同位体比の高精度連続観測を実施し、北半球中緯度を代表するバックグラウンド清浄大気組成の変動に関するデータを蓄積し、気象庁が実施している主要温室効果ガス濃度のモニタリングと組み合わせて解析を行うことにより、変動要因を定量的に解明することを目的とする。また、 O_2 濃度の高精度観測に適した国際単位系 (SI) へのトレーサビリティが確保された標準ガスの開発を行う。

フラスコサンプリング法による大気中 O_2 濃度の長期観測結果から、過去5年間の全球の化石燃料消費により大気に放出された CO_2 の各リザーバーへの分配を評価した。連続観測からフラスコサンプリングでは捉えられない O_2 濃度変動の詳細が過去3年間に亘って明らかになり、大気輸送モデルを用いた計算結果との比較解析を行うことで、短周期変動から季節的な変動の時間スケールにおける O_2 濃度の変動要因の定量的解明が進展した。フラスコサンプリングによる大気中 CO_2 の安定同位体比の8年間の観測結果から、季節変動や年々変動の要因の解析を行った。 CO_2 安定同位体比連続観測を2018年3月より開始し、フラスコサンプリングでは捉えられない数日スケールの変動を初めて明らかにすることができた。大気中 H_2 濃度および Rn 濃度の連続観測を継続し、明瞭な季節変動や数日スケールの変動を捉えることができた。 Rn が大陸起源の空気塊を識別するための有効な指標であることを利用して、大陸の影響を取り除いた北半球中緯度を代表するバックグラウンド清浄大気のデータを選別する手法を開発し、 CO_2 、 CH_4 、 CO 、 O_2 濃度、 CO_2 同位体比連続観測データ、 CO_2 同位体比のフラスコサンプリングデータに適用し、当手法の有効性を確認することができた。高圧容器の秤量における不確かさ要因を解明して、その結果を基に秤量方法を改良することで、不確かさ1 ppm以下の再現性で大気観測用高精度 O_2 濃度標準ガスを調製することに成功した。開発した大気観測用高精度 O_2 濃度標準ガスを使用して、国内外4機関による巡回比較実験を実施し、各機関のスケールの差を明らかにした。また、開発した O_2 濃度標準ガスの検証をするために、磁気式酸素計の高精度化を行い、1 ppm以下の不確かさで O_2 濃度を検証することが可能となった。

【キーワード】南鳥島、温室効果ガス、バックグラウンド大気、連続観測、

高精度酸素濃度標準ガス、炭素循環

1. はじめに

産業革命以降の人間活動により大気中の温室効果ガス濃度は急速に増加し、全球規模の気候に影響を及ぼしつつある。気候変動に関する政府間パネル（IPCC）第5次報告書¹⁾によると、1880年から2012年の期間に全球平均地上気温は0.85°C（90%信頼区間で0.65～1.06°C）上昇していることが指摘されている。さらに、近年の温室効果ガス排出量は、1986年～2005年に対して今世紀末に全球平均で2.6～4.8°Cの気温上昇が予測されるシナリオに匹敵する急増を示しており、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効果的な緩和策、適応策を策定することが喫緊の課題となっている。一方、将来の気候変動の予測には大きな不確実性を伴っており、その大きな要因の一つは大気中温室効果ガス濃度変動の将来予測に不確実性が大きいことである。これに対処するためには、長期にわたり高精度に温室効果ガスおよびその関連成分をモニタリングし、広域を代表するバックグラウンド清浄大気各成分の変動を捉え、その変動要因を解明し、産業、陸上生態系、海洋等の起源の各寄与を定量的に評価することが非常に有効である。

気象庁南鳥島気象観測所は、日本の最東端にある北西太平洋上の孤島に位置し、大陸の人為的な影響が殆ど及ばないバックグラウンド清浄大気の観測に最も適した国内唯一の観測施設であり、世界気象機関（WMO）の全球大気監視計画（GAW）の全球観測所の一つとなっている²⁾³⁾。南鳥島では、これまでに、気象庁がCO₂等の主要な温室効果ガスの濃度について、長期的なトレンドや季節的な変動の観測を行ってきた。しかし、これらの濃度観測だけでは、その変動メカニズムについて評価することは困難であった。一方、CO₂濃度の変動要因を定量的に評価するためには、O₂濃度やCO₂の安定同位体比とCO₂濃度の同時観測が有効である。また、大気輸送過程の違いが各温室効果ガス成分の変動に及ぼす影響を見積もるためには、陸上起源の空気塊のトレーサーであるRn・H₂濃度の観測が有効である。このため、気象研究所(気象研)、産業技術総合研究所(産総研)、国立環境研究所、気象庁が参加して、地球環境保全試験研究費「南鳥島における微量温室効果ガス等のモニタリング（2011-2013年度）」により、気象庁と研究機関が連携の下、南鳥島の施設や各機関が有する観測技術を有効に活用して、O₂・H₂・Rn濃度およびCO₂安定同位体比等の観測が開始された。しかしながら、各成分の経年変動や季節変動の実態およびそれらの変動要因を明らかにするためには、長期的なデータの蓄積が必要である。また、北半球中緯度を代表する良質なバックグラウンド清浄大気組成の変動に関するデータを取得するためには、イベント的に起こる大陸からの数日スケールの汚染大気の輸送の影響等を識別することが必要であり、上記課題で定期的に大気試料を容器（フラスコ）に採取し、研究室に持ち帰って分析を行うフラスコサンプリング法で実施していた観測項目について、一層高時間分解能でデータが取得されることが望まれる。さらに、O₂濃度の観測に関しては、従来各機関で独自の濃度基準が用いられており、データのトレーサビリティが確保されておらず、各機関間のデータの比較や、長期にわたって高精度に変動を捉える際の障害となっている。このため、計量標準機関と観測機関の連携による、SIへのトレーサビリティが確保された大気観測用O₂濃度標準ガスの開発が切望されている。

2. 研究目的

本研究では、国内で唯一バックグラウンド清浄大気の観測が可能な南鳥島において、気象庁が実施している主要温室効果ガス濃度のモニタリングに追加して、上記前課題で開始した大気中 $O_2 \cdot H_2 \cdot Rn$ 濃度および CO_2 同位体比観測を継続・強化し、北半球中緯度を代表するバックグラウンド清浄大気組成の変動に関するデータを蓄積し、その変動要因を定量的に解明することを目的とする。特に、気候変動による生態系応答や大気-海洋間の物質交換過程の変化および人為活動による温室効果ガス排出量等の変化に伴う、バックグラウンド大気組成の変動への影響を高い精度で検知し、地球温暖化監視とその対策策定に貢献することを目的とする。

具体的には以下の3つの目標を設定する。

(1) 離島であり物資や人員の輸送頻度が制限される南鳥島において、長期にわたって安定して高精度にバックグラウンド清浄大気の変動測定が可能なように改修された O_2 濃度と CO_2 安定同位体比の高精度連続観測装置を新たに設置し、連続観測を実施する。連続観測装置の精度確認のため、気象庁職員の協力を得て、前課題より実施しているフラスコサンプリングを定期的に継続して実施し、採取された大気試料を持ち帰り、質量分析計を用いた分析を行う。並行して、高精度大気観測用の O_2 濃度標準ガスを新たに開発し、当研究の観測に適用してデータの標準化を図る。本研究では、測定した O_2 濃度がSIの国家標準まで迎えられるようにするために、信頼性・同等性が証明された、すなわちSIトレーサビリティが確保された質量計測器（高精度天秤）を用いた質量比混合法により、高精度 O_2 濃度標準ガスを作成する。

(2) 空気塊のトレーサーである大気中 H_2 濃度と Rn 濃度の連続観測を継続して実施する。これによって、観測大気の起源を分別し、観測データのバックグラウンド代表性を評価する。

(3) 本研究で得られる各成分の連続観測データと定常観測で得られる温室効果ガス濃度の連続観測データを統合化したデータセットを作成し、大陸からの数日スケールの汚染大気の輸送の影響等を識別して北半球中緯度を代表するバックグラウンド清浄大気組成の変動を捉えることができる解析スキームを確立する。さらに各成分のデータを総合的に比較解析することにより、バックグラウンド清浄大気中の温室効果ガス変動要因を明らかにする。

3. 研究方法

本研究では、産総研が、 O_2 濃度・ CO_2 安定同位体比の観測および O_2 濃度標準ガスの開発を担当し、気象研が $H_2 \cdot Rn$ 濃度の観測を担当した。また、南鳥島における観測では、気象庁職員の方々にご協力いただいた。

(1) 南鳥島気象観測所の概要

南鳥島は、東京から約1900 km離れた北緯24度17分、東経153度59分に位置するサンゴ礁の孤島で、面積は約1.5 km²、海拔は高い所で9 mの平坦な小島である（図1）。年平均気温は25°C、平均年間降水量1150 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。

気象庁では、南鳥島気象観測所において、大気環境観測システムを設置し温室効果ガス等の濃度を長期連続観測している。 CO_2 濃度の観測が1993年から開始され、1994年以降は CH_4 、 CO 、地

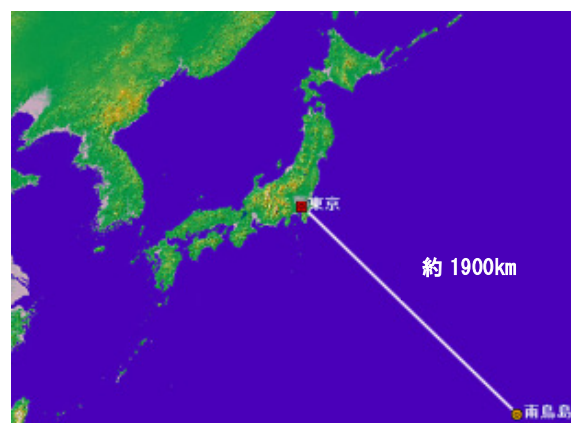


図1. 南鳥島の位置。

上オゾン (O_3) が追加され、観測が継続して行われている。これらの大気環境観測のために大気採取するための観測用鉄塔が庁舎に隣接して設置されている。大気採取鉄塔は、南鳥島の島内で主風向風上側の北東側に位置し、空気の入入口は地上20 mの高さにあることから、観測に対する島内の人間活動や生態系による局地的な影響は極めて少ないと考えられる。一方、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^{4),5)}。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、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。

(2) 大気中 O_2 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、南鳥島における大気中 O_2 濃度観測を実施した。サンプリングは大気成分の分別を抑制した手法⁶⁾により2週間に1度の頻度で行った。研究室に返送された試料は、質量分析計を用いた高精度観測装置を用いて分析した⁷⁾。大気中 O_2 濃度は、大気中で安定である N_2 に対する比として、以下の式で表される。

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

添字のsaは大気試料の、stは標準ガスの値を表す。 $\delta(O_2/N_2)$ の単位はper meg (100万分率) であり、1 molの空気に1 μ molの O_2 が添加された時に $\delta(O_2/N_2)$ が4.8 per meg増加する。フラスコサンプルの $\delta(O_2/N_2)$ の分析精度 (再現性) は約 ± 3 per megである。連続観測は新たに開発・製作した $\delta(O_2/N_2)$ の連続観測システム⁸⁾によって行った。本システムでは、検出器として磁気式酸素計と非分散型赤外分析計を採用し、分析計に大気を導入するための前処理装置を新たに設計・製作した。ダイアフラムポンプを用いて大流量 (10 L min^{-1} 超) で金属バッファーに導入された大気試料の大部分はバッファーから排気され、一部がバッファー中心部よりマスフローコントローラに導入され150 \pm 0.06 mL min^{-1} に流量制御された後、スターリング式冷凍機により-80°Cに冷却した除湿トラップを通過し、絶対圧・差圧計および流量制御バルブにより圧力が 10^{-1} Pa台で安定化された上で分析計に導入される。測定の基本となる標準ガスは、高压容器に充填されたAir- CO_2 に O_2 もしくは N_2 を直接添加することで調製し、分析計出力に対する CO_2 とArの希釈効果を実測に基づいて補正した。本観測システムでは48 Lの高濃度と低濃度の標準ガス各1本、および参照ガス1本により大気観測に必要な高精度での通年連続観測が可能である。 $\delta(O_2/N_2)$ の測定精度は、標準ガス分析における分析計出力の2分移動平均値のばらつき (平均値からの標準偏差) が約 ± 5 per meg、30分移動平均値では約 ± 2.5 per megであった。

(3) 大気中 CO_2 の安定同位体比の観測

本研究では、2011年より開始したフラスコサンプリング法と質量分析計を用いた手法により、大気中 CO_2 の安定同位体比の観測を継続して行った。また、広域を代表するバックグラウンド大気を対象とした連続観測例は限られているが⁹⁾、2018年3月にキャビティエンハンスド吸収分光法

(CEAS) を採用した分析計を用いた観測システムを南鳥島観測所に設置し、連続観測を実施した。

① フラスコサンプリング法による大気中CO₂の安定同位体比観測

大気試料の採取は、現地の気象庁職員の協力を得て、概ね1週間に1度の頻度で行った。試料採取用のフラスコは、ステンレス製の内容積約1 Lあるいは500 mLのもので、両端に高真空用バルブが取り付けられ、フラスコの内面は研磨処理が施されたものを用いた。フラスコ内に保存されている期間中に、試料中の水の酸素原子とCO₂の酸素原子が交換することによりCO₂のδ¹⁸Oが変化してしまうため、試料大気を気象庁の連続観測に用いられている大気試料採取ラインと過塩素酸マグネシウムの入った容器に通して除湿を行った。試料大気は、観測用鉄塔から大気環境観測システムの大気試料採取ラインを通してポンプにより吸引され、フラスコに大気圧+0.45 MPaで加圧充填された。

研究室に返送された大気試料は、CO₂濃度について非分散型赤外分析計により、一酸化二窒素(N₂O)濃度について、ガスクロマトグラフィまたはCEAS分析計により、それぞれ分析された。さらに気体成分毎の昇華点の違いを利用した真空精製ラインを用いて、残りの試料からCO₂を抽出した。精製されたCO₂試料について、Murayama et al.¹⁰⁾ の手法に従い、Nier-McKinney型質量分析計を用いて同位体比分析を行った。N₂OはCO₂と昇華点が近いため、精製試料中に混入してしまい、さらにCO₂と分子量が等しいため、質量分析計でCO₂の同位体比を測定する場合、その影響を受けてしまうが、当研究に使用した質量分析計について、その影響を実験的に評価しその補正を行った。δ¹³Cおよびδ¹⁸Oは、以下の式で表される。

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{sa}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{st}} - 1 \right\} \times 1000 \quad \delta^{18}\text{O} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{sa}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{st}} - 1 \right\} \times 1000 \quad , \quad (2)$$

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-CO₂国際標準試料を用いた値である、VPDB-CO₂スケールで示した。単位は千分率(‰:パーミル)である。本研究で用いられた装置による同位体比の測定精度(繰り返し精度)はδ¹³Cおよびδ¹⁸Oについて、それぞれ、±0.02 ‰、±0.05 ‰と見積もられた。

② CO₂安定同位体比連続観測

本研究では、大気中CO₂の安定同位体比連続観測システムを製作し、つくばの産総研内で試運転を行って改良を行った後、2018年3月に南鳥島観測所に観測システムを設置して観測を開始した。分析計本体は、CEASによる赤外分光法を利用したものであり、試料セル内に導入された試料ガス中のCO₂により、セル内に入射した赤外光が、各同位体(¹²C¹⁶O₂、¹³C¹⁶O₂、¹²C¹⁶O¹⁸O)の吸収線波長において、どの程度減衰するかを高精度に検出器で測定することにより、各同位体濃度を求め、試料大気中のCO₂のδ¹³Cおよびδ¹⁸Oを算出する。エアロゾル除去および除湿の試料大気の前処理には、気象庁の連続観測に用いられている大気試料採取ラインが用いられた。予備実験の結果を踏まえて、マスフローコントローラとピエゾバルブにより、100 mL min⁻¹程度の流量で試料セル内の圧力を40 Torr付近で高精度に制御できるようにした。また、流路切替制御部により、試料と4本の校正用標準ガスの流路の自動切替が可能ないようにした。分析計のレーザの光路

中に試料セル以外に分析計内の空気に晒される部分があり、その部分のCO₂濃度やその同位体比が変動すると分析計の出力に影響を及ぼしてしまうため、CO₂分離膜を用いてCO₂ゼロガスを生成し、分析計内に導入した。流量、圧力、および流路切替のタイムテーブルは、パソコンで設定できるようにし、分析計本体からの出力データおよび流量、圧力、室温はパソコンに収録できるようにした。なお、分析計に組み込まれている同位体比の計算方法に問題があることが明らかになったため、各同位体成分の濃度出力を用いて、同位体比を求めることにした。分析計の校正は、現地の大気中CO₂濃度および各同位体成分の濃度変動の範囲をカバーする、工業起源のCO₂を空気希釈したCO₂標準ガス3本を順次分析計に導入して行った。また、観測システムの性能確認のために、大気試料の分析の合間に、大気組成に近いCO₂同位体比をもった乾燥空気を導入して分析を行った。3種類の標準ガス分析各6分ずつ→大気試料分析18分→乾燥空気分析6分→大気試料分析18分の1時間のサイクルで開始したが、標準ガスの交換頻度を年1回より長くするために2019年1月からは、大気試料分析を33分にして1.5時間のサイクルに変更した。

(4) 大気中H₂およびRn濃度の連続観測

①H₂濃度の連続観測

大気中のH₂濃度の測定には、気象庁が南鳥島でCOを測定するために導入している還元性ガス検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC/RGD、ラウンドサイエンス製TRA-1)を利用した。計量管に採取したサンプル空気はメインカラムに導入してH₂とCOの2つの成分を分離させ、酸化水銀を含む検出器に順次導き、酸化反応で発生する水銀蒸気を紫外吸収で検出した。H₂測定は10分に1回の頻度で、2011年11月から開始した。なお、試料空気は気象庁の大気環境観測システムによって除湿された後、GC/RGDの測定に供した。

本研究では、大気の濃度レベルに近い複数のH₂標準ガスを準備し、8時間毎にGC/RGDに導入して大気中のH₂濃度を決定した。観測期間中の標準ガス濃度の変化を確認するため、1年毎に標準ガスセットを切替えて校正した。なお、H₂のピークはテーリングが顕著であったため、ピークの高さを濃度計算に用いることとした。

②Rn濃度の連続観測

南鳥島におけるRn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観測装置¹¹⁾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た。半球状のRnチャンバー(32 L容器)内でRn-222が崩壊する際の子孫核種であるポロニウム同位体を完全に分離検出して、ポロニウム-218でRn濃度を定量した。

本測定装置は、試料導入部と分析部の2つで構成されている。試料導入部は気象庁の大気環境観測システムを利用し、分析部(日本アンス製)のみを新たに整備した。分析部の検出限界は0.1 Bq m⁻³以下で、時間分解能は15分の性能を有している。これによって、南鳥島の低濃度環境下でも高精度でRn濃度を観測することが可能となった。

(5) 大気観測用高精度O₂濃度標準ガスの開発

①大気観測用高精度O₂濃度標準ガスの調製方法の開発

大気中O₂濃度の観測に必要な不確かさ1 ppm以下のSIトレーサブルなO₂濃度標準ガス

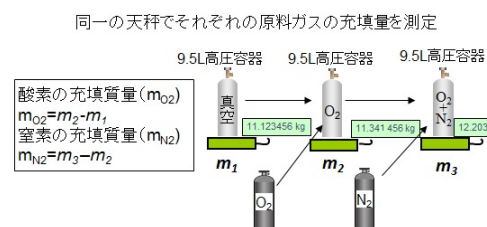


図 2. 従来の質量比混合法によるO₂濃度標準ガスの調製方法。

の調製は、質量比混合法で行う。質量比混合法は、産総研計量標準総合センター（NMIJ）をはじめとして各国の計量研究所で SI トレーサブルな標準ガスを調製するために用いられている方法であり、原料ガスである純 O₂ と純 N₂ の各充填質量から濃度を算出する。NMIJ の従来法では、図 2 に示すように O₂ 充填時も N₂ 充填時も 9.5 L 高压容器（約 11 kg）を最大秤量質量 15 kg 以上の精密天秤で行うため、充填量の少ない O₂ ガスの秤量の不確かさが高精度 O₂ 濃度標準ガスの不確かさの主要因となる。NMIJ の 9.5 L 高压容器秤量用天秤の不確かさは約 3 mg であり、例えば、純 O₂ を 200 g 充填して高精度 O₂ 標準ガスを調製した時の O₂ 濃度の不確かさは 6 ppm（相対不確かさ：0.003 %）となる。本研究では、図 3 に示すようにより小さくて軽い小型容器に純 O₂ を充填し、最大荷重は小さいがより不確かさの小さい精密天秤（小型容器用精密天秤）で小型容器を秤量して、不確かさ 1 ppm 以下の高精度 O₂ 濃度標準ガスの開発をめざす。

2016年度に、新しい9.5 L高压容器秤量用精密天秤を用いて、不確かさ1 ppm以下の高精度O₂濃度標準ガスの調製に成功した。2017年度に、この調製手法の再現性を評価するために、新たに調製した高精度O₂濃度標準ガス中のO₂濃度と2016年度に調製した高精度O₂濃度標準ガス中のO₂濃度の整合性を評価した。さらに、2018年度に秤量の際に高压容器にかかる浮力、外表面への水分吸着、周囲温度と高压容器との温度差に起因する影響を評価し、高精度O₂濃度標準ガスの不確かさへの寄与を検証した。

また、国際純正・応用化学連合（IUPAC）の原子量の不確かさは、O₂濃度の不確かさ3.6 ppmに相当するため、用いる原料ガスの分子量の不確かさを小さくする必要がある。そこで、質量分析計を用いて調製した標準ガス中のOおよびNの各同位体比を測定し、その同位体比から原料として用いた純O₂ガスおよび純N₂ガスのモル質量を決定した。

②高精度O₂濃度標準ガスの巡回比較実験の実施

本巡回比較実験では、NMIJが調製した5本のO₂濃度標準ガスを国内外4機関（産総研環境管理研究部門（EMRI）、国立環境研究所、東北大学、スクリップス海洋研究所（米国））に巡回して、各機関の分析結果をNMIJが取りまとめた。巡回比較実験のスケジュールと各機関が報告する値を表1に示す。

表1 巡回比較実験のスケジュールと各機関が報告する値。

実施期間	機関名	報告値
2017年4月～6月	NMIJ	質量比混合法で決定された各成分濃度
2017年7月～8月	EMRI	$\delta(^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{14}\text{N})$ (質量分析計)
2017年9月～11月	国立環境研究所	$\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ (ガスクロマトグラフ/熱伝導度検出器)
2017年12月～2018年1月	東北大学	$\delta(^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{14}\text{N})$ (質量分析計)
2018年5月～7月	スクリップス海洋研究所 (米国)	$\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ (干渉計)

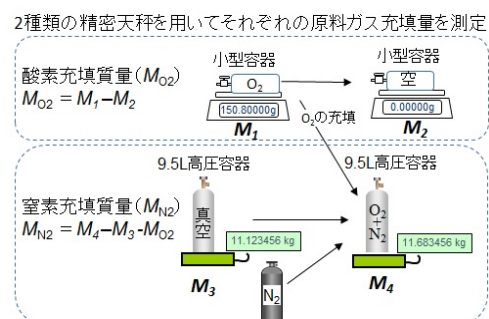


図3. 本研究で開発する質量比混合法による O₂ 濃度標準ガスの調製方法。

③ 磁気式酸素計によるO₂濃度の高精度測定化

調製された高精度O₂標準ガスの濃度が、大気混入など種々の原因により各充填質量から求めたO₂濃度と異なる可能性があるため、調製された標準ガスの濃度を目標の不確かさ（1 ppm）で測定・検証する必要がある。また、観測現場で高精度にO₂濃度を測定する時、比較的小型でかつ電力消費が小さくできるだけ長時間安定した観測器が求められる。そこで、磁場の強い場所にO₂分子が吸い寄せられることにより生じる圧力変化からO₂濃度測定する磁気式酸素計を用いた高精度O₂測定法の安定性や精度の評価を行った。磁気式酸素分析計は、その原理上、試料ガス等の検出部への供給圧力や出口圧力の変化・検出部の温度変化に敏感であることが考えられるため、分析計へ導入される試料ガス等の供給・出口圧力を電子式圧力制御器により安定化し、さらに信号の温度特性や圧力特性等々を評価して安定性・測定値の不確かさの評価や安定性の向上を検討した。

4. 結果・考察

(1) 大気成分観測

① 観測結果

(i) O₂濃度

フラスコサンプリング法による $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ とCO₂濃度の観測値と、Nakazawa et al.¹²⁾の手法で求められたデータへのベストフィットカーブおよび長期トレンドを図4に示す。図には連続観測によって得られた各成分の観測値も併せて示した。フラスコサンプリング法と連続観測により得られた値は概ねよく一致した。しかしながら図を詳しく見ると、両観測が並行して行われた2016～2018年の期間の季節変動は、両手法で必ずしも完全には一致していない。特に、2017年と2018年の夏季および秋季にフラスコサンプリング法で得られた5サンプルの $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ がベストフィットカーブから大きく上方に外れており、その影響で $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ および後述するAPOの季節変動が、連続観測に基づいて得られる季節変動に比して過大評価されている。当該サンプルのうち3サンプルについては、自然起源の変動が $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ よりもさらに小さいAr濃度（未公表データ）も変則的に高い値を示しており、大気採取もしくは分析に何らかの問題があった可能性が高い。以上から、数日スケールの短周期変動のみならず、季節変動についても、高精度の観測には連続観測が必要になることが分かる。

$\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ は夏季に極大値が現れるCO₂濃度と逆位相の季節変動を示した。連続観測に基づいて導出した $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ およびCO₂濃度の平均的な季節変動振幅は79 per megおよび8.0 ppmであった。過去の研究の知見から、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の季節変動

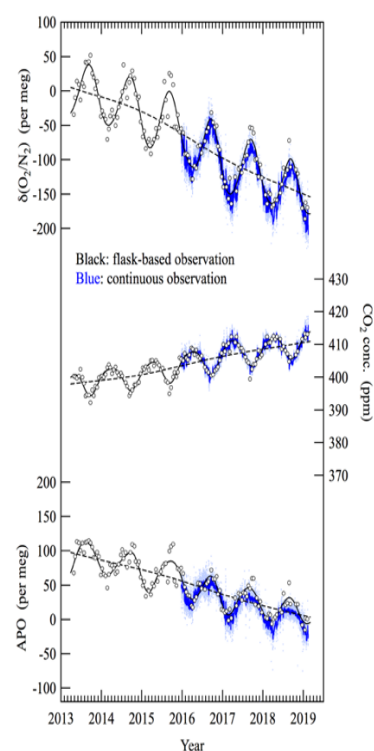


図4. フラスコサンプリング法（黒）および連続観測（青）によって得られた南鳥島における（上）大気中O₂濃度($\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$)、（中）CO₂濃度および（下）大気ポテンシャル酸素（APO、本文参照）の変動。各データへのベストフィットカーブと長期トレンドを併せて示す。連続観測については、薄い青色の点が1時間平均値を、青線が24時間移動平均値をそれぞれ示す。

は陸上生物活動と大気海洋間のガス交換に、CO₂濃度の季節変動は主として陸上生物活動に起因すると考えられ、大気海洋間ガス交換由来の $\delta(O_2/N_2)$ 変動の評価に大気ポテンシャル酸素 (APO: Atmospheric Potential Oxygen) が用いられている。APOは、陸上生物活動におけるO₂とCO₂の交換比 (Oxidative Ratio; OR = $-\Delta O_2 \Delta CO_2^{-1}$ (mol mol⁻¹)) が1.1の値を持つという性質を利用し、CO₂濃度変動が陸上生物活動に由来すると仮定して、以下の式により $\delta(O_2/N_2)$ の変動から陸上生物活動の寄与を取り除いた成分である¹³⁾。

$$APO = \delta(O_2/N_2) + \frac{1.1}{0.2095} [CO_2] - 2000, \quad (3)$$

ここで、1.1は陸上生物活動におけるOR、0.2095は大気中のO₂存在比、[CO₂]はCO₂濃度、2000は任意の定数である。なおAPOの変動の主要因は大気海洋間のガス交換であるが、陸上生物活動と異なるORを持つ化石燃料消費や、海洋によるCO₂吸収の寄与によっても変動する。APOは夏から秋にかけて極大となる季節変動を示し、連続観測に基づいて導出した平均的な季節変動振幅は36 per meg であるため、南鳥島における $\delta(O_2/N_2)$ の季節変動には陸上生物活動と大気海洋間ガス交換の両者がほぼ同程度に寄与している。

季節変動に加えて、主として産業活動による化石燃料消費等に起因すると考えられる $\delta(O_2/N_2)$ とAPOの明瞭な経年減少、およびCO₂濃度の経年増加が図4から読み取れる。

詳細な変動要因に関する解析の結果は、「②データ解析」で述べる。

(ii) 大気中CO₂安定同位体比の観測

(ii)-1 フラスコサンプリング法による大気中CO₂安定同位体比観測

図5に南鳥島での観測で得られた大気中CO₂濃度、CO₂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CO₂濃度の連続観測データ(日平均)も示している。本研究で得られたCO₂濃度の観測結果は、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。CO₂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CO₂放出を反映して経年増加も見られる。

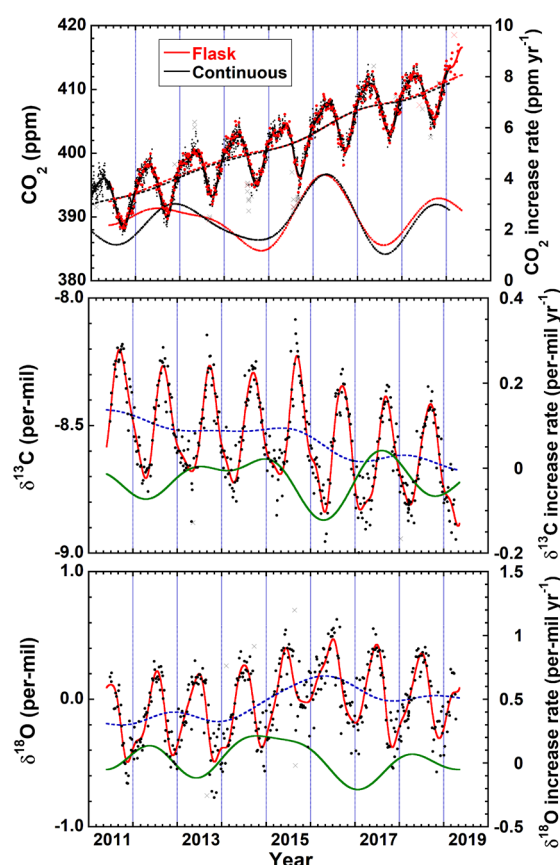


図5. 南鳥島において、フラスコサンプリング法により得られた(上)大気中CO₂濃度、(中)CO₂の $\delta^{13}C$ および(下) $\delta^{18}O$ の変動。CO₂濃度については、気象庁連続観測データ(Continuous)もプロットされている。また、各データへのベストフィットカーブ(赤・黒実線)と長期トレンド(破線)、増加率(上図の下部の赤・黒実線、中・下図の緑実線:右軸)も示されている。×はベストフィットカーブからの偏差が大きいため解析に用いられなかったデータを示す。

$\delta^{13}\text{C}$ は、 CO_2 濃度に対して明瞭な負の相関を示している。両者の関係をキーリングプロットという方法(KP法)¹⁴で解析を行った結果、季節変動を引き起こしている CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ は、 -28.9 ± 0.5 (95%信頼区間、以下同様) ‰と見積もられ、主として大気-陸上生物圏(多くの植物が属する C_3 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、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(-26.0 ± 0.8 ‰)、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_2 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た。

(ii)-2 CO_2 安定同位体比連続観測

3. (3) ②節で述べた分析サイクル毎に測定された乾燥空気の分析結果より、 CO_2 濃度については、0.06 ppm程度の繰り返し精度が得られたが、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ については、分析計出力の不安定性に起因すると考えられる、大きな繰り返し精度(それぞれ、0.18 ‰、0.24 ‰)が見られたため短時間の変動を解析するのは困難と判断された。一方、1時間平均値から求められる大気中 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ 日平均の標準誤差の観測期間中の平均は、それぞれ 0.02 ± 0.01 ‰、 0.03 ± 0.01 ‰であり、日々の変動を解析するのは可能であると判断されたため、日平均値について解析を行うことにした。また、フラスコサンプリングおよび質量分析計を用いた観測値と連続観測値に概ね一定の系統的なずれを生じていることが明らかになった。原因については、解明されていないが、フラスコサンプリングおよび質量分析計を用いた観測値に合うように、 $\delta^{13}\text{C}$ については-0.25 ‰、 $\delta^{18}\text{O}$ については-0.43 ‰だけ、連続観測値の補正を行った。

このようにして得られた大気中 CO_2 濃度、 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の日平均値の変動を図6に示す。図中には、比較のためにフラスコサンプリング法で得られた結果および気象庁の CO_2 濃度連続観測による日平均値も示されている。図から、補正後の同位体比は、連続観測とフラスコサンプリング法による結果の間で概ね良く一致していることが分かる。また、 CO_2 濃度についても、他の観測結果と整合的な結果が得られていることが確かめられた。 CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動には明瞭な逆相関が見られ、KP法による解析結果から季節変動を引き起こしている CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ は -29.7 ± 0.7 ‰と見積もられ、主として C_3 植物との交換によって引き起こされていると推定された。さらに、図より数日スケールの CO_2 濃度変動に対応した各同位体比の変動が見られるが、連続観測によりこのような現象を初めて捉えることができた。

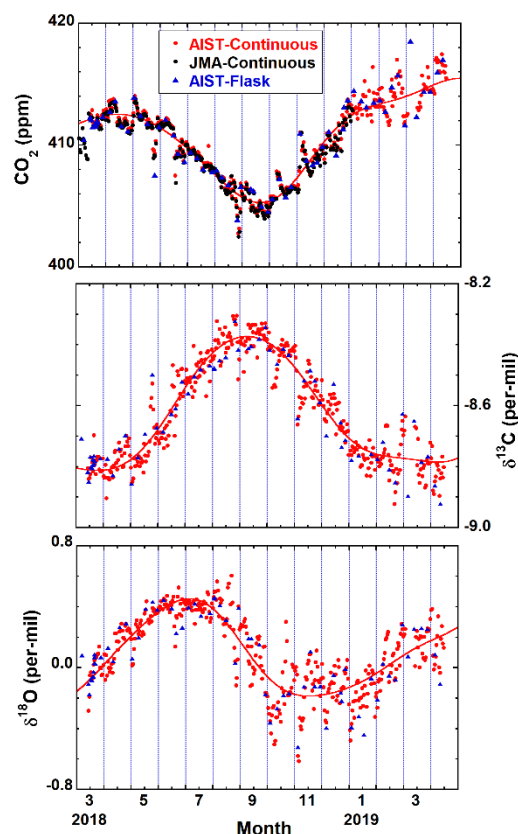


図 6. 南鳥島における連続観測から得られた大気中 CO_2 濃度(上)、 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ (中)および $\delta^{18}\text{O}$ (下)の日平均値(●)およびそれらのベストフィットカーブ。比較のためにフラスコサンプリング法で得られた結果(▲)および気象庁の CO_2 濃度連続観測による日平均値(●)も示されている。

(iii) H₂、Rn濃度(iii)-1 H₂濃度の連続観測

図7に、2012-2018年の期間に南鳥島で観測された大気中H₂濃度の時別値の変動を示す。図中の実線は、全データについて、下記の式(4)でフィッティングした濃度変動曲線を表す。

$$f(t) = a_1 + a_2 t + \sum_{i=1}^3 [a_{2i+1} \sin(2\pi i t) + a_{2i+2} \cos(2\pi i t)] \quad , \quad (4)$$

H₂濃度は約490 ppb から 590 ppb の範囲で変動し、平均すると約530 ppb 前後の値を示した。2016年の濃度は例年に比べてやや高い傾向がみられたが、毎年のH₂濃度の季節変化は夏季に高濃度、冬季に低濃度となる明瞭な季節性が捉えられた。

図7の点線は、米国海洋大気庁 (NOAA) の離島観測所であるグアム (GMI : 13.43°N)、ミッドウエー (MID : 28.20°N)、ハワイ島 (KUM : 19.52°N) における1992年～2004年の期間の平均的な濃度変動を示す。季節変動のパターンは南鳥島とNOAAの3つの地点で類似していたが、季節振幅や濃度レベルには明らかな違いが認められた。これは観測点の地理的な位置や気象条件が異なることを反映していると考えられる。

(iii)-2 Rn濃度の連続観測

図8は、2007年9月から2018年末までに南鳥島で観測された大気中Rn濃度の時別値の時系列を示す。全観測期間におけるデータの取得率は約94%であった。定期点検のための装置運用停止の期間を除くと、これまで大きな欠測なくRn観測データを収集することができた。

南鳥島の全Rnデータの平均濃度値は約0.23 Bq m⁻³で、冬か

ら春先にかけて大陸からの季節風の吹き出しが強まり、全体的にRn濃度が高くなる。特にこの時期、短い周期の濃度変動が顕著となり、数日間隔で濃度上昇ピークが発生する特徴が認められた。これは、大陸の空気塊が、周期的に発生する寒冷前線の移動に伴って南鳥島まで輸送されたことを示した。一方、夏季には海洋性気団が支配的となりRn濃度は低下し変動も小さくなるが、顕著な濃度上昇が数例見られる年もあった。これらの結果から、短周期のRn濃度上昇ピークは、大陸からの強い影響を受けた空気塊を識別するための良い指標であることが分かった。

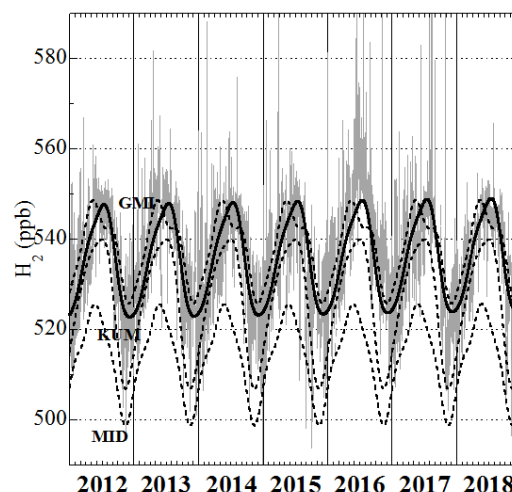


図7. 2012年から2018年に南鳥島で観測された大気中H₂濃度の時別値 (灰色)。実線は南鳥島の濃度変動のフィッティングカーブで、点線は米国海洋大気庁の3つの観測点におけるH₂濃度の平均変動。

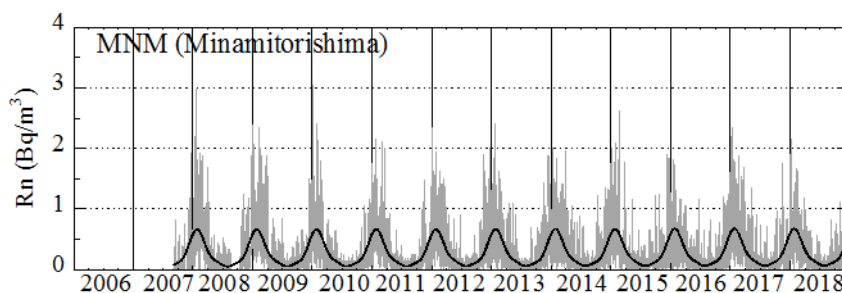


図8. 2007年から2018年にかけて南鳥島 (MNM) で観測された大気中Rn濃度の時別値の変動。

②データ解析

(i) O₂濃度の変動要因

図4では、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ とAPOの明瞭な経年減少、およびCO₂濃度の経年増加が読み取れた。これらの変動は全球規模での産業活動による化石燃料消費と、陸上生物圏と海洋によるO₂とCO₂の放出・吸収を反映しており、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ とCO₂濃度の10年間程度の長期間平均の経年変動量（長期トレンド）を用いることで、産業起源CO₂の陸上生物圏と海洋による吸収量を分離評価できることが過去の研究により報告されている。本研究の観測期間は高精度の長期トレンドの導出にはまだ十分ではないが、ここでは予備的な解析として、過去5年間の全球規模での産業活動により大気に放出されたCO₂の陸上生物圏と海洋による吸収量を推定する。フラスコサンプリング法と連続観測がよく一致している冬季のデータを用いることで、2014年初頭から2019年初頭までの $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の長期トレンドを-25.6 per meg/年と評価した。一方、当該期間のCO₂濃度の長期トレンドは+2.5 ppm/年であり、全球の化石燃料消費により大気に放出されたCO₂量は各国の統計値に基づく報告¹⁵⁾から炭素量換算で9.7 PgC/年である。当該期間の海洋から大気へのO₂放出量は、0-2000 m深の海洋の貯熱量増加と、過去の論文で推定されている大気海洋間O₂およびN₂フラックスと海洋貯熱量増加の関係の係数¹⁶⁾を用いることで0.5 PgC/年相当と評価した。以上の値を全球のO₂とCO₂の収支式¹⁶⁾に与えて解くことで、陸上生物圏および海洋によるCO₂吸収量をそれぞれ1.3および3.1PgC/年と評価した。誤差を考慮すると、これらの値はGlobal Carbon Project (GCP)¹⁵⁾で報告されている2008-2017年の1.7±1.1および2.5±0.5 PgC/年の陸上生物圏および海洋吸収量とほぼ整合的である。

図9に、2016年1月から2019年2月の3年間の $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 、CO₂濃度およびAPOの連続観測結果を示す。 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ とCO₂濃度は日々から数日の時間スケールの短周期変動においても明瞭な逆位相の変動を示しており、このような短周期変動は2週間に1度のフラスコサンプリング法では捉えることが不可能である。図には大気輸送モデル(NICAM-TM)¹⁷⁾を用い、過去の研究で推定された陸上生物活動によるO₂とCO₂の放出・吸収量、化石燃料消費によるO₂消費量とCO₂放出量、およびO₂とCO₂の大気海洋間交換量のそれぞれのフラックス（単位時間に単位面積を通過する物理量）を与えることで計算した、2016-2018年の大気中 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 、CO₂濃度およびAPOの変動を併せて示した。NICAM-TMによる計算結果（モデル値）は、各成分について季節変動および短周期変動の概要を再現できていることから、モデルの輸送場が正しいと仮定した場合には、計算に与えた地表面O₂・CO₂フラックスが現実のフラックスと概ね整合的であったことが示唆さ

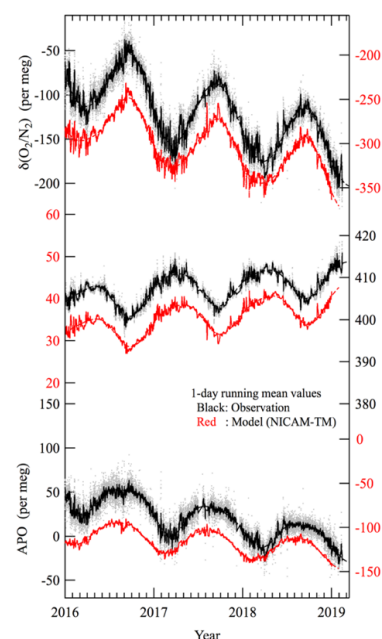


図9. 南鳥島における $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ およびCO₂濃度の連続観測結果。灰点および黒実線は連続観測データの1時間および24時間平均の値を示す。赤実線は大気輸送モデル(NICAM-TM)による計算値の24時間平均値であり、破線は観測値およびモデル値へのベストフィットカーブを示す。

れる。このように、大気輸送モデルおよびフラックスを観測から詳細に評価するためには、短周期変動を捉えることができる連続観測が不可欠である。しかしながら図9を詳しく見ると、特に冬季から早春にかけての $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ および APO の季節変動の形状や、APO の短周期変動の大きさについて、観測結果とモデル計算値の間に顕著な相違がある。

図10の上段に、連続観測によって得られた2016-2018年の $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ と CO_2 濃度の関係を示す。ただしデータから経年変動成分を取り除き、季節変動および短周期変動に伴う関係の変動のみを表している。また図の下段には、同様な $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ と CO_2 濃度の関係について、モデル値による結果を示した。図10

上段の観測結果から、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ は晩秋から早春（11～3月）にかけて CO_2 濃度と $\text{OR} = 2$ に近い関係を示しながら減少し、春から初夏（4～6月）には CO_2 濃度の大きな変動を伴わずに急増し（ $\text{OR} > 2$ ）、夏季（6～8月）には陸上生物活動から予測される関係（ $\text{OR} = 1.1$ ）に近い OR を示しながら増加していることが分かる。これらの特徴から、季節的な $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の変動は、冬季には陸上生物活動と大気海洋間ガス交換の両者により、春季には主に海洋からの O_2 放出により、夏季には主に陸上生物活動によって駆動されていることが示唆される。一方、図10下段のモデル値では、春季から秋季にかけての $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ と CO_2 濃度の関係の変動は観測結果をよく再現しており、当該時期におけるモデルに与えた表面 $\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2$ フラックスが、季節変動を駆動する月平均程度の時間スケールにおいては現実のフラックスを表現できていることが示唆される。しかしながら、観測値に見られる $\text{OR} = 2$ に近い冬季から早春（12～3月）にかけての $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の急減

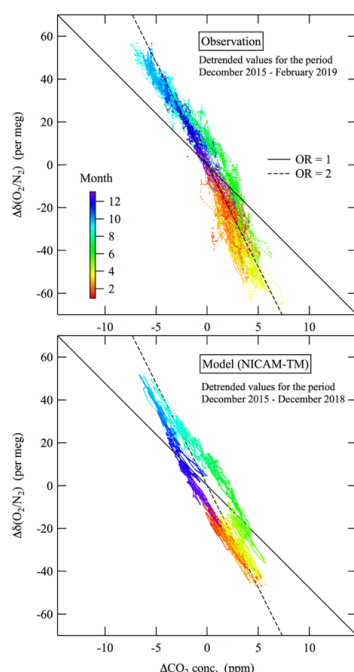


図10. 南鳥島で観測された $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ と CO_2 濃度の関係。経年変動成分を取り除いた24時間平均値である。上段に連続観測に基づく2016-2018年の観測結果を、下段にNICAM-TMによる同期間のモデル値を、月別に色付けして示した。黒破線および黒点線は $\text{OR} = 1$ および 2 の場合の $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ と CO_2 濃度の関係である。

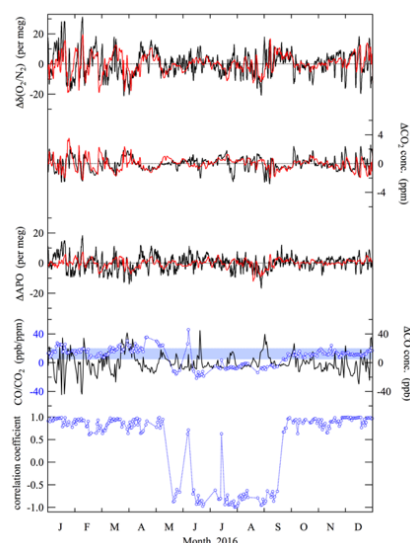


図11. 南鳥島における大気中 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 、 CO_2 濃度および APO の短周期変動。例として2016年の結果を示す。図9に示した24時間平均値のベストフィットカーブからの偏差であり、気象庁の定常観測結果から同様の手法で抽出した CO 濃度の短周期変動も併せて示す。黒は連続観測より、赤はNICAM-TMによるモデル値から導出した変動である。1週間分 CO および CO_2 濃度の関係への回帰直線の傾きとして求めた CO/CO_2 比とその相関係数を青丸で示し、 -0.6 以上 0.6 以下の低い相関係数を有する値は除外した。薄青の帯は化石燃料消費の場合に観測される CO/CO_2 比のおよその範囲を示す。

はモデルで再現できておらず、冬季の季節変動成分に関する観測とモデル計算値の不整合は過去の研究例でも見られていることから、計算条件として与えている大気海洋間の O_2 と N_2 のフラックス¹⁸⁾に改良の余地があることを示している。

連続観測結果および NICAM-TM によるモデル値について、 $\delta(O_2/N_2)$ 、 CO_2 濃度および APO の 24 時間平均値から各成分のベストフィットカーブを差し引くことで、両成分の日々から数日の時間スケールの短周期変動のみを抽出した結果を図 11 に示す。図には気象庁の定常観測による CO 濃度の観測結果について同様の手法で短周期変動のみを抽出した結果を併せて示した。図から、年間を通じて、観測された $\delta(O_2/N_2)$ と CO_2 濃度の短周期変動は逆位相の関係にあり、モデル値についても同様の関係が見られることが分かる。また、観測値とモデル値において短周期変動が現れる時期と変動の振幅は、特に CO_2 濃度については概ね整合的であり、観測期間を通じた観測値とモデル値の相関係数は CO_2 濃度で 0.57、 $\delta(O_2/N_2)$ で 0.53 といずれも有意な正の相関が見られた。一方、APO の短周期変動については、観測値とモデル値の相関係数は 0.39 と相対的に低い。また平均的な変動の振幅については、モデル値は観測の 84% (CO_2 濃度) および 71% ($\delta(O_2/N_2)$) であるのに対して、APO では 52% と観測された短周期変動を大幅に過小評価している。

このような短周期変動についての $\delta(O_2/N_2)$ 、 CO_2 濃度および APO の観測値とモデル値の整合・不整合の原因を調べるため、 $\delta(O_2/N_2)$ 、 CO_2 濃度および APO のモデル値を、化石燃料消費、陸上生物活動、大気海洋間の O_2 および N_2 交換、および大気海洋間 CO_2 交換の各要素による変動成分に分けて図示した結果を図 12 に示す。図から、 $\delta(O_2/N_2)$ と CO_2 濃度の短周期変動は化石燃料消費と陸上生物活動がその主要因であり、特に冬季に化石燃料消費に起因した変動が大きく、一方で APO の短周期変動のほとんどは大気海洋間の O_2 と N_2 交換を起源としていることが分かる。また、図 11 に示した ΔCO と ΔCO_2 の変動は夏季を除いて正相関の関係にあり、 $\Delta CO/\Delta CO_2$ 比は、化石燃料消費を変動の起源とする場合に予測される値と整合的であった。気象庁による東京-南鳥島間の航空機観測で得られた冬季の CO および CO_2 濃度の緯度分布においても、その $\Delta CO/\Delta CO_2$ 比から化石燃料起源と考えられる変動が見られている¹⁹⁾。一方、夏季の ΔCO と ΔCO_2 の変動は負相関の関係にあった。北半球中高緯度では、大気中 CO 濃度は化石燃料消費により年間を通じて亜熱帯域に比して高濃度であるのに対して、 CO_2 濃度は夏季には陸上植物による吸収が卓越するため亜熱帯域に比して低濃度になり、一方で冬季には陸上植物吸収の弱化的ため化石燃料消費の影響が卓越し亜熱帯域に比して高濃度になる。従って、本研究で観測された夏季と冬季の $\Delta CO/\Delta CO_2$ 比の違いは大気の南北輸送・混合によって説明され、その短周期変動によって南鳥島

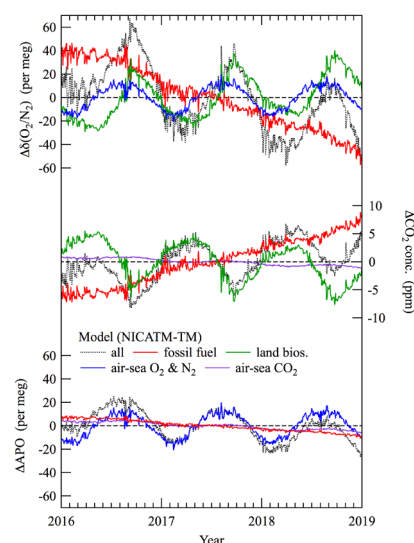


図 12. 大気輸送モデル (NICAM-TM) により計算された南鳥島における 2016-2018 年の大気中 $\delta(O_2/N_2)$ 、 CO_2 濃度および APO の変動 (黒点線)。化石燃料消費に起因した変動成分を赤、陸上生物活動に起因した成分を緑、大気海洋間の O_2 および N_2 交換に起因した成分を青、大気海洋間 CO_2 交換に起因した成分を紫の実線でそれぞれ

における CO_2 および CO 濃度の短周期変動が引き起こされていることを示している。

APOの短周期変動が大気海洋間の O_2 と N_2 交換を起源としており、かつ上述のように $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ や CO_2 濃度の短周期変動がAPOの場合に比してモデルによる再現性が良いことは、APOの観測値とモデル値の不整合の原因が、モデルに与えている大気海洋間の O_2 および N_2 交換量の全球分布推定値の現実との乖離にあることを示している。この推定値は $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 観測コミュニティの間で2000年代初頭から広く使われているが¹⁸⁾、年々変動を考慮していない各月平均の気候値であるため局所的な海洋生物活動に伴う O_2 放出等を再現することは困難であり、図10に関して述べたようにAPOの季節変動についても冬季の再現が不十分であるなどの課題があることから、今後、時空間分解能の高い全球分布推定値の作成と連続観測による検証が望まれる。以上のように、本研究で開始した $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 連続観測により、 CO_2 濃度から検証可能な陸上フラックスのみならず、大気海洋間のガス交換に係る洋上フラックスの評価が可能になる。

(ii) CO_2 同位体比の変動要因

(ii)-1 長期変動

図13にフラスコサンプリング法で得られた CO_2 濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ の年増加率、および気象庁より得た南方振動指数(SOI)の5ヶ月移動平均の変動を示す。化石燃料燃焼が起源と考えられる CO_2 濃度の経年増加(平均+2.5 ppm/年)、 $\delta^{13}\text{C}$ の経年減少(平均-0.024 ‰/年)が見られた。しかし、図に見られるように、2014年は CO_2 濃度の経年増加が弱まり、 $\delta^{13}\text{C}$ の経年変化はほとんど見られなかった。一方、2015~2016年には、 CO_2 濃度の経年増加、 $\delta^{13}\text{C}$ の経年減少が強まってきている。2014年夏~2016年春には、南方振動指数(SOI)が負になるエルニーニョ現象が起こっていたが、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_2 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。2015年の CO_2 濃度および $\delta^{13}\text{C}$ の経年変動は、これを反映しているのかもしれない。また、 $\delta^{18}\text{O}$ 長期トレンドについては、2014年初め~2016年初めにかけて増加傾向を示しており、Welp et al.²⁰⁾が指摘するエルニーニョ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。

(ii)-2 短期変動

連続観測で得られた数日スケールの CO_2 濃度の変

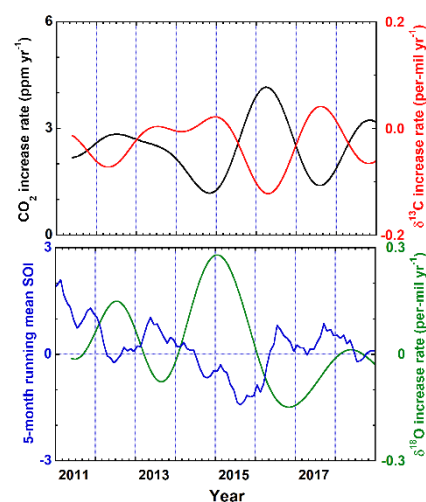


図13. フラスコサンプリング法で得られた CO_2 濃度および $\delta^{13}\text{C}$ の年増加率の変動(上)、南方振動指数(SOI)の5ヶ月移動平均および $\delta^{18}\text{O}$ の年増加率の変動。

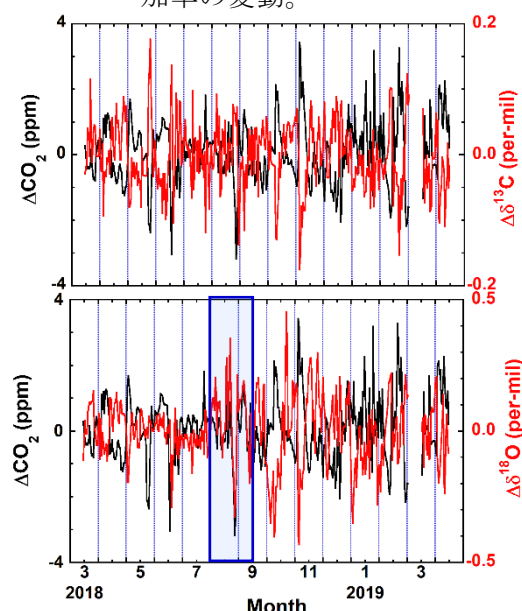


図14. 連続観測で得られた CO_2 濃度(上下)、 $\delta^{13}\text{C}$ (上)、 $\delta^{18}\text{O}$ (下)の日平均値の図6に示されたベストフィットカーブからの残差の変動の比較。青枠は本文参照。

動に対応した同位体比の変動要因を調べるために、図6に示されたベストフィットカーブに対する日平均値の残差の変動を調べた。結果を図14に示す。CO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ は年間を通して逆相関を示している。KP法を用いて数日スケールの変動を引き起こしているCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ を見積もったところ-26.3±1.3 ‰となり、大気-陸上生物圏 (C₃植物) 交換あるいは化石燃料燃焼の影響を受けた気塊の輸送に起因するものと推定された。一方、CO₂濃度と $\delta^{18}\text{O}$ についても、年間のほとんどの期間、負の相関が見られたが図中の青枠で囲んだ夏季には正の相関が見られた。 $\delta^{18}\text{O}$ の緯度分布は、年間を通して北半球高緯度ほど低く²¹⁾、CO₂濃度も年間のほとんどの期間、高緯度側で高濃度を示すため、高緯度側の気塊が運ばれてくるとCO₂濃度が増加し、 $\delta^{18}\text{O}$ は減少するため逆相関が見られたと推察される。一方、夏季には高緯度側の陸上植物の光合成活動により高緯度側でCO₂濃度が低くなるが、 $\delta^{18}\text{O}$ は高緯度側で低いため、高緯度側の気塊が運ばれてくるとCO₂濃度も $\delta^{18}\text{O}$ も減少するため、正の相関を示したと考えられる。このように $\delta^{18}\text{O}$ は、緯度方向の大気輸送の有効なトレーサーとなりうるということが連続観測結果より示唆された。

(iii) ラドンをを用いたバックグラウンド大気組成変動の抽出

(iii)-1 データ選別のスキーム (閾値)

本研究では Rn の観測データを利用して、大陸影響を取り除いたバックグラウンド清浄大気 of データを選別のスキームを検討した。このために、大陸由来の Rn 濃度上昇ピークを識別する閾値を以下の方法で決定した。

第一の閾値 (閾値-1) では、Wada et al.⁵⁾の手法を Rn に適用した。まず、Butterworth filter を用いて約 30 日の短周期変動を取り除き、平滑化した Rn 濃度変動曲線を求め、観測値との偏差濃度値 (ΔRn) を計算した。次に、 ΔRn の負値の変動 (2σ) を平滑化した濃度変動曲線に加算して閾値を決定した。なお、この閾値を超える高濃度の Rn 時別値が 4 時間以上継続した事象について、ここでは「Rn イベント」と定義した。

第二の閾値 (閾値-2) は、本研究で独自に開発した解析手法である。まず、観測された全期間の Rn データに式 (4) を適用して平均的な濃度変動曲線を最小二乗法で求め、観測値との偏差濃度値 (ΔRn) を計算した。次に、 ΔRn の負の値について式(4)を適用して平均季節変動幅を求め、その変動幅を 1.5 倍した値を最初の濃度変動曲線に加算して閾値を決定した。図 15 に 2 つの閾値曲線の比較結果を示す。閾値-2 の場合には毎年の選別基準は同じであるが、閾値-1 の場合は観測データに追従して基準が年々変化する特徴が見られた。

(iii)-2 Rnデータ選別法の評価

図16は、2007年9月から2018年12月の期間に南鳥島における気象庁の定常観測で得られたCO₂、CO、CH₄の時別値の中で、閾値-1で大陸影響の強いデータと判別された値を示した。図中の実線と点線は、選別前の全観測データに対してNakazawa et al.¹²⁾の方法で得られた濃度変動と長期トレンドのフィッティング曲線を示した。

CO₂の場合には、冬季から春季の期間は、大陸発生源の影響を強く受けた高濃度のCO₂データの

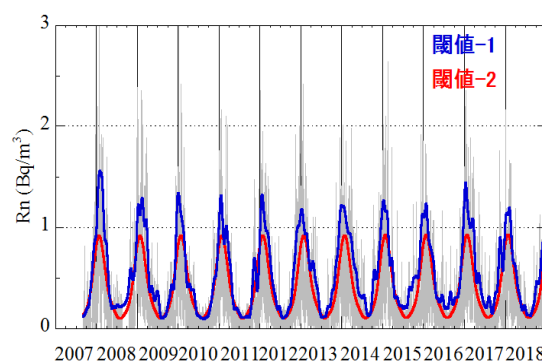


図 15. 南鳥島の Rn 濃度 (灰色) と選別閾値曲線 (閾値-1 と閾値-2) の比較。

多くが選別したRnピークと良い対応を示した。一方、夏の期間は陸上植生の光合成による低濃度CO₂の空気塊が南鳥島に飛来する現象が知られており³⁾、これらの低濃度データもRnで特定されていることが認められた。COとCH₄濃度の場合も同様に、冬季から春季にかけて多数発生する大陸影響を強く受けた高濃度データがRn濃度上昇ピークと良く対応していることが分かった。これらの結果から、Rn観測による選別スキームが有効であることが分かった。さらに、Rn観測データが欠測した期間でも、気象庁の全球輸送モデル (GSAM-TM) によるRnモデル値で代用し、約80%程度のデータ選別が可能であることが確認された。

(iii)-3 Rnデータ選別手法による変動解析

Rnデータ選別手法によって、実際に微量気体の濃度変動解析にどの程度の違いが出るかを検証した。ここでは、2007年9月から2018年末にかけて気象庁の定常観測で得られたCO₂、CO、CH₄濃度の特別値に対して、データ選別前(S0)と以下に述べる3つの異なるデータ選別手法を適用して、微量気体の変動を解析した。選別手法S1では「Rnイベント」を除外し、選別手法S2とS3ではそれぞれ閾値-1と閾値-2を超える値を除外した。大陸影響として棄却されたデータの割合は、S1で3%、S2で7%、S3で

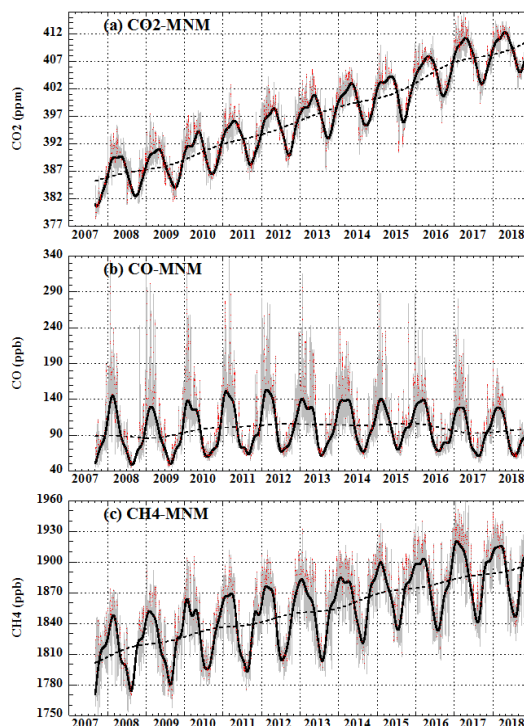


図 16. 南鳥島で観測されたCO₂、CO、CH₄濃度(灰色)とRn選別法で識別された値(赤色)。詳細は本文中に記載。

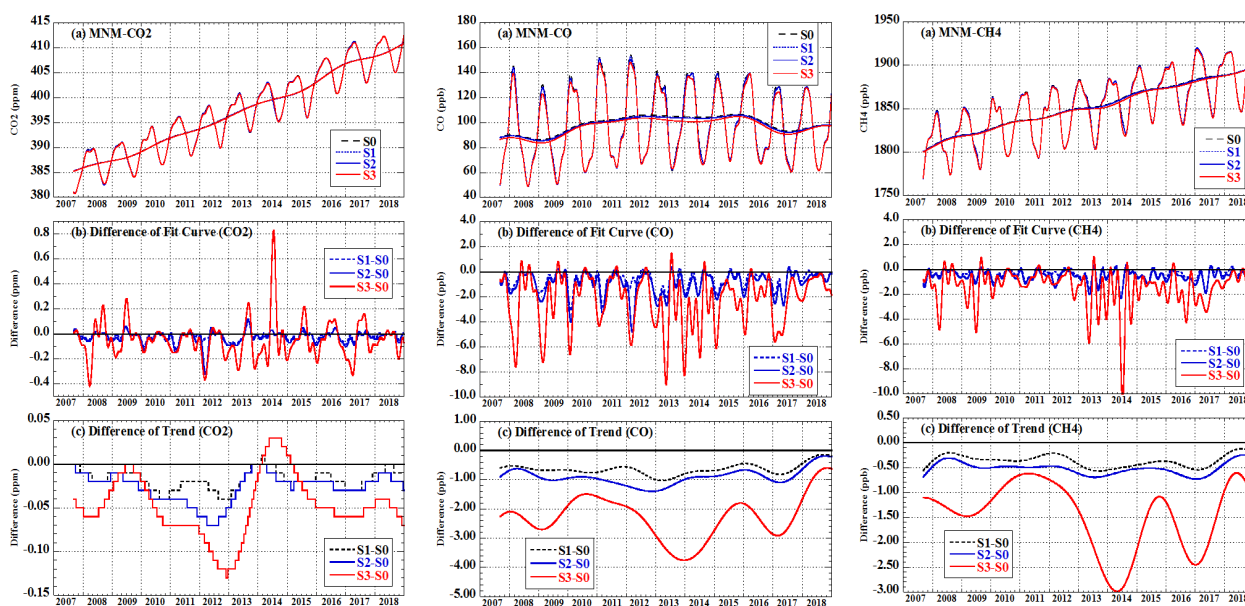


図 17. 南鳥島で観測されたCO₂(左の列)、CO(真ん中の列)、CH₄(右の列)の濃度変動と長期トレンド曲線の解析結果と、それらのデータ選別前後の違い。

20%であった。図 17 は、異なるデータ選別手法について、濃度変動と長期トレンドのフィッティング曲線を比較した結果を示した。

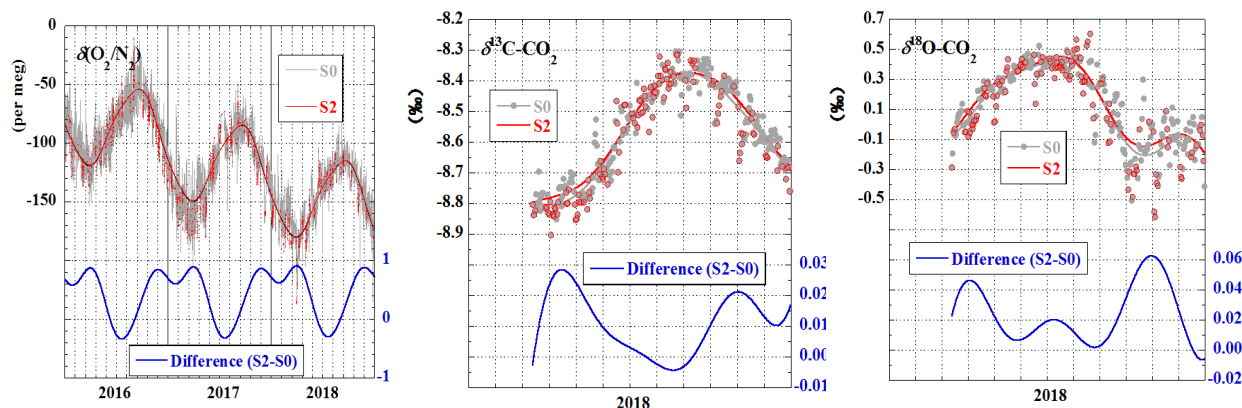


図 18. 南鳥島で観測された O_2/N_2 (左の列)、 CO_2 の $\delta^{13}C$ (真ん中の列)、 $\delta^{18}O$ (右の列) の変動と、それらのデータ選別前後の違い (青色)。詳細は、本文中に記述してある。

南鳥島における CO_2 濃度は、明瞭な季節変化を伴いながら増加が継続している。この濃度変動と長期トレンドの解析曲線はデータ選別によって違いが生じることが認められた。この違いを詳細に調べるために、S0 との差をプロットした。濃度変動曲線はデータ選別によって変わり、冬季にマイナス、夏季にプラスとなる傾向が多く見られた。これは、冬季の大陸影響による高濃度 CO_2 データが選別によって除去されたのに対して、夏季には低濃度データが取り除かれた結果を反映していた。これによって、長期トレンド曲線にも違いが生じ、平均的なトレンド曲線が低下することが認められた。CO や CH_4 の場合も同様に、冬季の大陸影響を受けた高濃度データが棄却されることによる解析結果への影響を定量的に評価できた。これらの結果から、南鳥島のバックグラウンド清浄大気微量気体変動をより正確に解析するためには Rn データ選別が必要であることが実証できた。

図 18 には、産総研で連続測定された O_2 と CO_2 同位体 ($\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$) の観測値について、上述のデータ選別 S2 によって濃度変動曲線を再解析した結果を示した。これらの成分についても、データ選別によって解析した濃度変動曲線に違いが生じることが確認された。

フラスコサンプリング法による観測データに上記選別法を適用した結果を図 19 に示す。本図では、選別後、解析に用いられたデータに青丸 (S2)、赤丸 (S3) を付

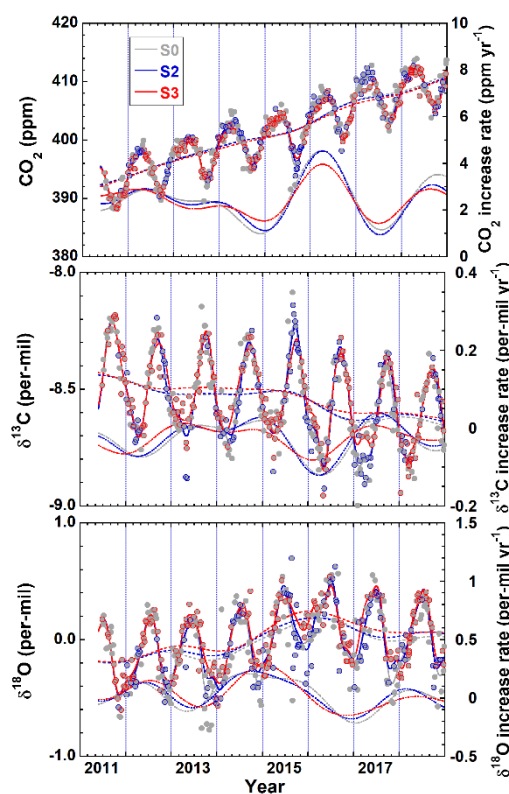


図 19. 南鳥島のフラスコサンプリング法で得られた (上) 大気中 CO_2 濃度、(中) CO_2 の $\delta^{13}C$ および (下) $\delta^{18}O$ データに選別法適用した結果。ベストフィットカーブ(実線)、長期トレンド(破線)、増加率(点線)も示す。詳細は本文参照。

けている。S3の結果では、選別を行わないS0と比較して、冬季は陸上生態系の呼吸活動や化石燃料燃焼の影響を受けた高CO₂濃度・低 $\delta^{13}\text{C}$ データ、夏季は陸上生態系の光合成の影響を受けた低CO₂濃度・高 $\delta^{13}\text{C}$ 濃度データが除去され、季節変動の振幅が小さくなり、長期トレンド・年増加率の年々変動が小さくなる傾向が見られる。GCP¹⁵⁾による2012-2017年の各年の全球陸上生物圏吸収の標準偏差は、0.8 PgC/年であったが、本CO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ データを全球スケールの変動を代表するものと仮定して、Goto et al.²²⁾の手法を用いて試算された標準偏差は、S0では約2.2 PgC/年、S3では1.2 PgC/年となり、データ選別によって長期トレンドや年増加率の年々変動の振幅が小さくなったことにより、後者の方がGCPの見積りに近づいたと考えられる。一方、 $\delta^{18}\text{O}$ については、年間を通して低い値のデータが除去されたが、大陸起源の気塊は高緯度側から南鳥島に達することが多く、上述のとおり高緯度側で $\delta^{18}\text{O}$ が低いと考えられる。結果として、 $\delta^{18}\text{O}$ は選別により季節変動の振幅は小さくなり、絶対値が高くなる傾向が見られた。

(2) 大気観測用高精度O₂濃度標準ガスの開発

①大気観測用高精度O₂濃度標準ガスの調製方法の開発

本研究課題で開発した、小型容器をアクチュエーターで上下させ秤量皿に載せ換えする上皿式自動秤量装置の概略図を図20に示す。偏置誤差の問題を避けるため、上皿に突起、小型容器側に凹みをつけ、その凹凸がかみ合うことで毎回同じ位置に載せることができる。単位時間当たりの秤量回数を増やすために、アクチュエーターの移動速度を変え、秤量皿に小型容器を載せるときは減速することで載せ換え時間を短縮した。風防内での対流を減らすために温度を均一にするようにした。具体的には、熱源となるアクチュエーターを風防の外に配置し、風防内の小型容器の周囲や金属製の天秤台部分を断熱材で囲った。また、温度制御をしやすいように秤量システム全体のサイズをできるだけコンパクトにした。小型容器を3日間連続測定し、秤量の不確かさを評価した。その結果、室温の影響がほぼ無くなり標準不確かさ(秤量値の標準偏差)は0.12 mgであった。

9.5 L高压容器の秤量において、試料容器と参照容器の温度差に依存して秤量値が変化することを見出した(図21)。この変化が秤量の不確かさの主要因であると思われ、変化する原因を調べるために9.5 L容器が受ける浮力・容器表面への水分吸着・試料容器と参照容器が周囲の空気から受ける摩擦力について検討し、秤量の不確かさを評価した。秤量時の温度、湿度、気圧の変化量から算出される浮力による秤量値の変動は0.13 mg、0.01 mg、0.06 mgであり、必要とされる秤量の不確かさよりも十分に小さい。また、理論的に求めた湿度変化による水分吸着量変化は十分に小さく、実験室の湿度を35%から80%の間で変化させた実験でも、湿度依存性はなかった。これらの結果は、浮力や水分吸着は試料・参照容器間の温度差による秤量値の変化には寄与せず、周囲との温度差により発生する上昇・下降流と試料・参

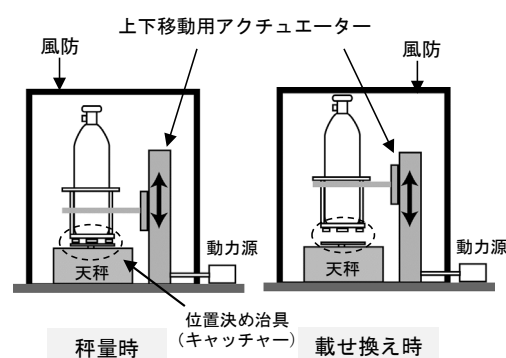


図 20. 上皿式自動秤量装置の概略図。

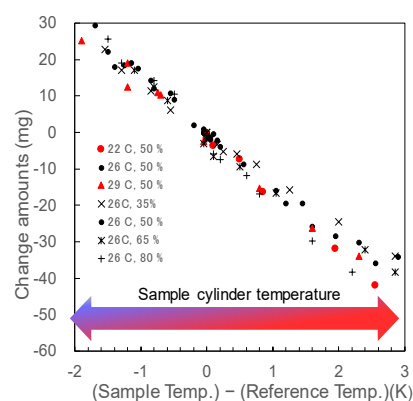


図 21. 試料容器と参照容器の温度差と質量差の関係。

照容器間の摩擦力が温度差による秤量値の変化の主要因であることを示唆する。さらに、分銅に対する対流の摩擦力の経験式を、温度差と試料・参照容器の秤量値の差の測定値に当てはめた。計算値は実測値を非常によくあっており、試料容器と参照容器の温度差に依存した秤量値差の不確かさの主要因が摩擦力であることが明らかになった。温度差が解消してから秤量することにより、9.5 L容器秤量時の不確かさは0.8 mgとなり、O₂濃度1 ppm以下の再現性で高精度O₂濃度標準ガスが調製可能となった。

高精度 O₂ 濃度標準ガスの調製に用いる純 O₂ ガス、純 N₂ ガスのモル質量の不確かさを小さくするために、質量分析計を用いて調製した標準ガス中の N および O の同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$) を測定し、その同位体比から原料の純 O₂ ガスおよび純 N₂ ガス中の O と N の平均原子量を決定した。原料ガス中の同位体存在度²³⁾は、大気中の N および O の同位体存在度を基準とした。大気中の同位体存在度の値は、文献値を用いた。表 2 に同位体存在度を用いて算出した原料ガス中の N および O の平均原子量とその不確かさを示す。原料ガス中の N および O の平均原子量を目標としている不確かさ(相対値で 20 万分の 1) 以下で決定し、原子量に由来する高精度 O₂ 標準ガスの不確かさは 0.06 ppm となった。

表 2 N および O の原子量

起源	N の原子量	不確かさ	O の原子量	不確かさ
IUPAC	14.0067	0.0002	15.9994	0.0003
原料ガス	14.006719	0.000004	15.999361	0.000006

2017年度に、上述の方法(温度差の解消後に秤量)を用いて、高精度O₂標準ガスを5本調製した。秤量は、9.5 L容器秤量用の電子天秤を用いた。図22に、2016年度に調製した3本と上記5本とを後述する磁気式酸素計で比較した結果を示す。図中の縦軸は2017年度に調製した標準ガスの検量線からの残差を表わしている。図からわかるように、2016年度の標準ガス濃度は、2017年度に比べて約2 ppm高かった。2016年度の調製時は、温度差の影響が不明であったため温度差が十分に小さくなる前に秤量したために、2 ppmの濃度差が出たと推測される。2017年度の結果は、 ± 1 ppmの範囲に入っており、目標とする不確かさが達成されたことが検証された。2017年度に調製した標準ガスは、次に述べる巡回比較実験の試料とした。

②高精度O₂濃度標準ガスの巡回比較実験の実施

大気中O₂濃度測定では、O₂濃度を求めるのではなく、O₂とN₂の濃度比の測定が求められている。O₂/N₂比は、高精度O₂濃度標準ガスがなく、正確に決定できなかったため、それぞれの機関が異なるスケールを使用してきた。一方、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ を算出するには、O₂だけでなくN₂も測定しなければならない。O₂濃度観測には、さまざまな装置が使用されているが、N₂およびO₂を同時に測定できる装置は、GC-TCDと質量分析計とのみである。干渉計を用いたスクリップス海洋研究所は、別途質量分析計で測定した $\delta(\text{Ar}/\text{N}_2)$ の値により、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ を補正した値を報告した。一方、EMRIおよび東北大学の報告値($\delta(^{16}\text{O}_2/^{14}\text{N}_2)$ および $\delta(^{16}\text{O}_2/^{15}\text{N}^{14}\text{N})$)は、O₂とN₂の一部の同位体の比であるため、式(5)または(6)を用いて、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ へ変換した。

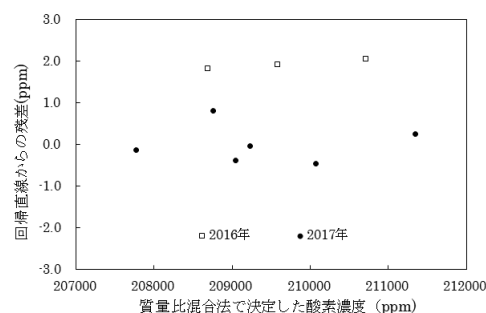


図 22. 2016 年度と 2017 年度に調製した標準ガスの O₂ 濃度差。

$$\delta(O_2/N_2) = \left[\frac{({}^{16}O_2/{}^{15}N^{14}N)_{STD}}{({}^{16}O_2/{}^{15}N^{14}N)_{st}} \times \frac{\left(\frac{1+{}^{17}O^{16}O/{}^{16}O_2+{}^{18}O^{16}O/{}^{16}O_2}{1+{}^{14}N_2/{}^{15}N^{14}N} \right)_{STD}}{\left(\frac{1+{}^{17}O^{16}O/{}^{16}O_2+{}^{18}O^{16}O/{}^{16}O_2}{1+{}^{14}N_2/{}^{15}N^{14}N} \right)_{st}} - 1 \right] \times 10^6 \quad , (5)$$

$$\delta(O_2/N_2) = \left[\frac{({}^{16}O_2/{}^{14}N_2)_{STD}}{({}^{16}O_2/{}^{14}N_2)_{st}} \times \frac{\left(\frac{1+{}^{17}O^{16}O/{}^{16}O_2+{}^{18}O^{16}O/{}^{16}O_2}{1+{}^{15}N^{14}N/{}^{14}N_2} \right)_{STD}}{\left(\frac{1+{}^{17}O^{16}O/{}^{16}O_2+{}^{18}O^{16}O/{}^{16}O_2}{1+{}^{15}N^{14}N/{}^{14}N_2} \right)_{st}} - 1 \right] \times 10^6 \quad , (6)$$

$$\frac{({}^{16}O_2/{}^{15}N^{14}N)_{STD}}{({}^{16}O_2/{}^{15}N^{14}N)_{st}} = \delta({}^{16}O_2/{}^{15}N^{14}N)/10^6 + 1, \quad \frac{({}^{16}O_2/{}^{14}N_2)_{STD}}{({}^{16}O_2/{}^{14}N_2)_{st}} = \delta({}^{16}O_2/{}^{14}N_2)/10^6 + 1 \quad , (7)$$

ここで、 ${}^{17}O^{16}O/{}^{16}O_2$ 、 ${}^{18}O^{16}O/{}^{16}O_2$ 、 ${}^{15}N^{14}N/{}^{14}N_2$ は同位体比を表す。標準ガス中 (STD) の値は、EMRIが別途決定した原料の O_2 および N_2 中のOおよびNの同位体存在度から、標準大気中 (st) の値は、大気中 O_2 および N_2 の同位体比の文献値から計算した。

国立環境研究所、東北大学、スクリップス海洋研究所のそれぞれの $\delta(O_2/N_2)$ のスケールの違いを大気中の $\delta(O_2/N_2)$ に最も近い標準ガスと比較すると、EMRIの値からの偏差として国立環境研究所が-338.9 per meg、東北大学が-353.5 per meg、スクリップス海洋研究所が-517.4 per megであった。3機関の $\delta(O_2/N_2)$ は、スクリップス海洋研究所が最も低く、国立環境研究所と東北大学の値は近いことがわかった。

③ 磁気式酸素計による O_2 濃度の高精度測定化

磁気圧式酸素分析計の検出部内に導入および排出される比較ガスおよび試料ガスの圧力を電子式圧力制御器により一定圧力に制御した。導入圧、排出圧の制御により、出力値の変化は小さくなったが、5~10 ppmの不確かさがあった。次に、温度変化により出力が変動することが予測されたので、実際に出力の温度依存性を調べた。その結果、温度と比例関係があることがわかったので、温度の変化を小さくするために検出部を断熱材で覆った。その結果、出力値の変化が小さくなり、不確かさ2.5 ppm弱となった。更に、比較ガスの O_2 濃度と温度依存性の関係を調べたところ、 O_2 濃度が20.7%の時に温度依存性がほぼなくなることが判明した。この条件でボンベ詰めめの空気を5時間連続測定したところ、図23に示すように15分間平均の標準偏差は0.7 ppmであり、標準ガスの妥当性を評価することが可能であることが明らかになった。この条件検討結果を用いて、質量比混合法で O_2 濃度標準ガスを5本調製し、磁気式 O_2 計でその5本の O_2 濃度を検証した。標準ガス中の O_2 濃度と測定値

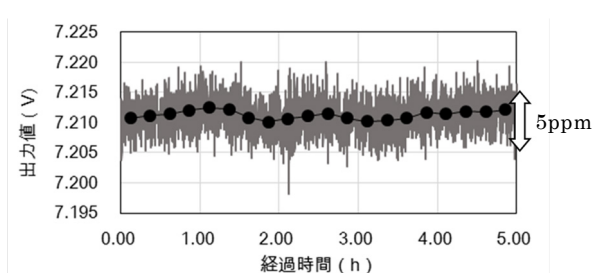


図 23. ボンベ詰めめの精製空気を5時間連続測定した時の磁気式 O_2 計の安定性

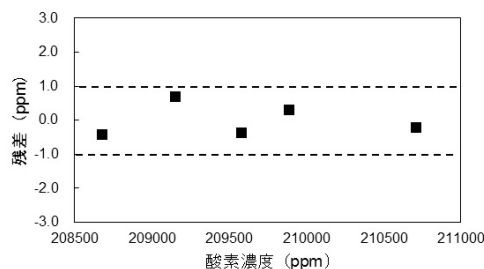


図 24. 調製した標準ガスを磁気式 O_2 計で測定した時の回帰直線からの残差。

から得られた回帰直線からの残差を図24に示す。残差は ± 1 ppmの範囲内にあり、 O_2 濃度標準ガスの調製が不確かさ1 ppm以下でできたことを示している。

磁気式酸素計のより安定化を検討するために、検出部の温度と磁場、試料ガスと比較ガスの検出部に導入されるとききの圧力をモニターし、磁気式酸素計の変動と比較した。試料は精製空気を用い約2日間連続測定した。ただし、温度依存性が出やすいように、比較ガスの濃度を最適化せず、また断熱材で検出部を覆わなかった。結果を図25に示す。2日間での磁気式酸素計の変動（標準偏差）は5.1 ppmであった。信号強度は温度と一次の関係にあるので、温度を用いて補正を行ったところ、標準偏差は1.59 ppmとなった。また磁場の強度と比例するとして温度と磁場を用いて補正を行った時の標準偏差も1.57 ppmであった。従って、温度による補正は非常に有効であり、補正することでより安定した測定が期待できることが示された。

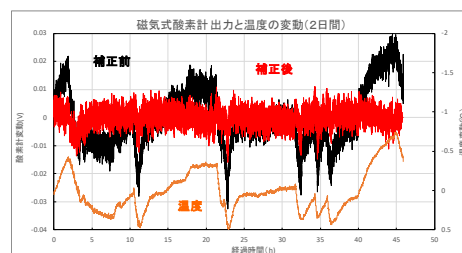


図 25. 磁気式酸素計出力の検出部温度の経時変化と温度補正結果。

5. 本研究により得られた成果

- ・南鳥島において、フラスコサンプリング法および連続観測による大気中 O_2 濃度の観測を、それぞれ2013年前半および2015年末より開始し継続した。フラスコサンプリング法による長期観測結果から、過去5年間の全球の化石燃料消費により大気に放出された CO_2 の大気残留量・陸上生物圏吸収量・海洋吸収量を評価した。連続観測からフラスコサンプリングでは捉えられない O_2 濃度変動の詳細が過去3年間に亘って明らかになり、大気輸送モデルを用いた計算結果との比較解析を行うことで、短周期変動から季節的な変動の時間スケールにおける O_2 濃度の変動要因の定量的解明が進展した。

- ・2011年に開始したフラスコサンプリング法による大気中 CO_2 の安定同位体比の高精度観測を継続してデータを蓄積し、 CO_2 濃度データと組み合わせた解析により季節変動や年々変動の変動要因の解析を行った。また、バックグラウンド清浄大気中の CO_2 安定同位体比連続観測に適した観測システムを製作し、2018年3月より連続観測を開始した。連続観測により、フラスコサンプリング法では得られない数日スケールの CO_2 濃度変動に対応した同位体比の変動を初めて明らかにすることができた。バックグラウンド清浄大気中のデータを抽出することにより、高精度にその変動要因を解明できる基盤を確立することができた。

- ・大気中 H_2 濃度および Rn 濃度の連続観測を継続し、明瞭な季節変動や数日スケールの気塊の入れ替わりに伴う変動を捉えることができた。さらに、 Rn が大陸起源の空気塊を識別するための有効な指標であることを利用して、大陸の影響を取り除いた北半球中緯度を代表するバックグラウンド清浄大気中のデータを選別する手法を開発し、長期間の CO_2 、 CH_4 、 CO 、 O_2 濃度、 CO_2 同位体比連続観測データおよび CO_2 同位体比のフラスコサンプリングデータに適用し、当手法の有効性を確認することができた。

- ・高压容器の秤量における不確かさ要因を解明して、その結果を基に秤量方法を改良することで、不確かさ1 ppm以下の再現性で大気観測用高精度 O_2 濃度標準ガスを調製することに成功した。開発した大気観測用高精度 O_2 濃度標準ガスを使用して、国内外4機関による巡回比較実験を実施し、

各機関の $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ スケールの差を明らかにした。また、開発した O_2 濃度標準ガスの検証をするために、磁気式酸素計の高精度化を行い、1 ppm以下の不確かさで O_2 濃度を検証することが可能となった。

6. 引用文献

- 1) IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report, 151 pp.
- 2) F. Watanabe, and Coauthors, 2000: *J. Meteor. Soc. Japan*, 78, 673-682.
- 3) A. Wada, and Coauthors, 2007: *J. Geophys. Res.*, 112, D07311, doi:10.1029/2006JD007552.
- 4) Y. Sawa, and Coauthors, 2007 : *J. Geophys. Res.*, 112, D22S26, doi:10.1029/2006JD008055.
- 5) A. Wada, and Coauthors, 2011: *Atmos. Environ.*, 45, 2129-2137.
- 6) Y. Tohjima, and Coauthors, 2003: *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1653.
- 7) S. Ishidoya, and S. Murayama, 2014: *Tellus B*, 66, 2257.
- 8) S. Ishidoya, and Coauthors, 2017: *SOLA*, 13, 230-234.
- 9) B. Tuzson, and Coauthors, 2011: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1685–1696.
- 10) S. Murayama, and Coauthors, 2010: *J. Geophys. Res.*, 115, D17304, doi:10.1029/2009JD013626.
- 11) A. Wada, and Coauthors, 2010: *J. Meteorol. Soc. Japan*, 88, 123-134.
- 12) T. Nakazawa, and Coauthors, 1997: *Environmetrics*, 8, 197-218.
- 13) B. Stephens, and Coauthors, 1998: *Global Biogeochem. Cycles*, 12, 213-230.
- 14) C. D. Keeling, 1958: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, 322-334.
- 15) C. Le Quéré, and Coauthors, 2018: *Earth Syst. Sci. Data*, 10, 405-499.
- 16) R. Keeling, and A. Manning, 2014: Studies of Recent Changes in Atmospheric O_2 Content, in: *Treatise on Geochemistry*, edited by: Holland, H. and Turekian, K., Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 5.15, 385–405.
- 17) Y. Niwa, and Coauthors, 2017: *Geosci. Model Dev.*, 10, 1157-1174.
- 18) H. Garcia, and R. Keeling, 2001: *J. Geophys. Res.*, 106, 31155-31166.
- 19) Y. Niwa, and Coauthors, 2014: *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, 92, 55-70.
- 20) L. R. Welp, and Coauthors, 2011: *Nature*, 477, 579-592.
- 21) R. J. Francey, and P. P. Tans, 1987: *Nature*, 327, 495-497.
- 22) D. Goto, and Coauthors, 2017: *J. Geophys. Res.*, 122, 1192-1202.
- 23) Y. Tohjima, and Coauthors, 2005: *J. Geophys. Res.*, 110, D11302, doi:10.1029/2004JD005595.

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌)

- ① S. Ishidoya, K. Tsuboi, S. Murayama, H. Matsueda, N. Aoki, T. Shimosaka, H. Kondo, and K. Saito : *SOLA*, 13, 230-234, doi:10.2151/sola.2017-042 (2017)
 “Development of a continuous measurement system for atmospheric O_2/N_2 ratio using a paramagnetic analyzer and its application in Minamitorishima Island, Japan”
- ② N. Aoki, and T. Shimosaka : *Anal. Sci.*, 34, 487-493, doi: 10.2116/analsci.17P380 (2018)
 “Development of an analytical system based on a magnetro-pneumatic oxygen analyzer for atmospheric

oxygen determination”

③ K. Ishijima, M. Takigawa, Y. Yamashita, H. Yashiro, C. Kodama, M. Satoh, K. Tsuboi, H. Matsueda, Y. Niwa, and S. Hirao, SOLA, 14, 111-115, doi:10.2151/sola.2018-019 (2018)

“Analysis of high radon-222 concentration events using multi-horizontal-resolution NICAM simulations”

④ 石戸谷重之, 月刊 環境管理, 54, 14-20 (2018).

「大気主成分組成の高精度観測に基づくCO₂循環と気候変動の評価 — 地球温暖化の実態解明を目指して」

⑤ 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 μmol mol⁻¹ uncertainty for oxygen molar fractions”

(2) 口頭発表

① 坪井一寛、松枝秀和、澤康介、丹羽洋介、村山昌平 : 日本地球惑星科学連合2014年大会(2014)
「北西太平洋上の大気中ラドン濃度の時空間変動」

② 石戸谷重之 : H26年度産総研環境・エネルギーシンポジウムシリーズ、炭素循環・気候変動のモニタリングから緩和・適応技術へ ～フィールドとの対話からの示唆～(2014)
「空気の主成分の観測による炭素循環・気候変動のモニタリング」

③ 石戸谷重之、坪井一寛、田口彰一、松枝秀和、村山昌平、澤庸介、丹羽洋介、高辻慎也、藤原宏章、出原幸志郎、奥田智紀、森陽樹 : 日本気象学会2014年度秋季大会(2014)
「東京—南鳥島間上空における大気中酸素濃度の変動」

④ 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介、高辻慎也、藤原宏章、奥田智紀、出原幸志郎、森陽樹、宇佐美哲之 : 第20回大気化学討論会(2014)
「南鳥島における大気中二酸化炭素の安定同位体比の変動」

⑤ T. Shimosaka, and N. Aoki: 13th Workshop of APMP/TCQM Gas Analysis Working Group (2015)
“Standard gases for atmospheric observation prepared by gravimetric method”

⑥ 坪井一寛、松枝秀和、澤康介、丹羽洋介、高辻慎也、藤原宏章、出原幸志郎、奥田智紀、森陽樹 : 日本地球惑星科学連合2015年大会(2015)
「北西太平洋上の大気中水素濃度観測」

⑦ 石戸谷重之、村山昌平、遠嶋康徳、坪井一寛、松枝秀和、田口彰一、Prabir K. Patra、近藤裕昭 : 日本地球惑星科学連合2015年度連合大会 (2015)
「つくば市郊外、落石岬、波照間島および南鳥島における大気中アルゴン濃度と大気ポテンシャル酸素の同時観測」

⑧ S. Ishidoya, S. Murayama, N. Aoki, T. Shimosaka, and H. Kondo : 18th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT) (2015)

“A system for continuous measurements of atmospheric O₂/N₂ and Ar/N₂ ratio, stable isotopic ratios of N₂, O₂ and Ar and its application in preparing gravimetric standards for atmospheric O₂/N₂ ratio”

⑨ Y. Mori, Y. Esaki, A. Takizawa, S. Takatsuji, T. Okuda, K. Dehara, S. Hosokawa, T. Kawasaki, H. Koide, H. Matsueda, Y. Sawa, K. Tsuboi, and Y. Niwa : The 7th Asia-Pacific GAW Workshop on Greenhouse Gases (2015)

“The JMA activities and network for GHG observation and recent topics”

⑩ S. Ishidoya, K. Tsuboi, S. Taguchi, Y. Niwa, H. Matsueda, S. Murayama, S. Takatsuji, T. Okuda, K. Dehara, Y. Mori, and S. Hosokawa : APO Workshop (2015)

“Time and space variations of Atmospheric Potential Oxygen over the Western North Pacific observed by using a cargo aircraft C-130H”

⑪ 石戸谷重之、村山昌平、遠嶋康徳、坪井一寛、後藤大輔、田口彰一、松枝秀和、森本真司、菅原敏 : 日本気象学会2015年度秋季大会 (2015)

「気候変動と炭素循環の包括的評価を目指した大気中アルゴン濃度と酸素濃度の高精度観測」

⑫ 下坂琢哉、青木伸行、石戸谷重之、村山昌平 : 日本気象学会2015年度秋季大会 (2015)

「質量比混合法によるSIトレーサブルな大気観測用標準ガスの開発」

⑬ 青木伸行、下坂琢哉、石戸谷重之、村山昌平 : 日本気象学会2015年度秋季大会 (2015)

「大気観測用超高精度酸素標準ガスの開発」

⑭ 坪井一寛、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介、江崎雄治、滝沢厚詩、高辻慎也、出原幸志郎、奥田智紀、森陽樹、細川周一 : 日本気象学会2015年度秋季大会 (2015)

「気象庁における温室効果ガスの定常観測と今後の展開」

⑮ 石戸谷重之、青木伸行、村山昌平、下坂琢哉、近藤裕昭、坪井一寛、菅原広史 : 第21回大気化学討論会 (2015)

「磁気式酸素計を用いた大気中酸素濃度の高精度連続観測システムの開発とその応用」

⑯ 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介、高辻慎也、奥田智紀、出原幸志郎、森陽樹、細川周一、宇佐美哲之 : 日本気象学会2016年度春季大会 (2016)

「南鳥島における大気中二酸化炭素の安定同位体比の観測」

⑰ 青木伸行、下坂琢哉、石戸谷重之、村山昌平 : 第22回大気化学討論会 (2016)

「大気観測用高精度酸素標準ガスの開発」

⑱ 石戸谷重之、坪井一寛、丹羽洋介、村山昌平、松枝秀和、澤庸介、奥田智紀、出原幸志郎、細川周一 : 日本気象学会2016年度秋季大会 (2016)

「南鳥島における大気中酸素濃度の連続観測」

⑲ 坪井一寛、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介 : 第14回環境研究シンポジウム (2016)

「大気中ラドン観測による東アジアの微量気体の発生と輸送の解明」

⑳ 石戸谷重之、村山昌平、近藤裕昭、青木伸行、下坂琢哉 : 標準ガスクラブ・温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループ合同講演会 (2017)

「大気中の酸素濃度およびアルゴン濃度の観測とその標準ガス開発における課題」

㉑ 青木伸行、下坂琢哉、石戸谷重之、村山昌平 : 標準ガスクラブ・温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループ合同講演会 (2017)

「質量比混合法による超高精度酸素標準ガスの調製」

㉒ 石戸谷重之、遠嶋康徳、坪井一寛、村山昌平、丹羽洋介、松枝秀和 : 日本地球惑星科学連合2017年度連合大会 (2017)

「国内5箇所の上観測サイトにおける大気中アルゴン濃度の季節および年々変動」

㉓ S. Ishidoya, Y. Tohjima, K. Tsuboi, D. Goto, S. Murayama, S. Morimoto, Y. Niwa, and H. Matsueda : 10th International Carbon Dioxide Conference (2017)

“Seasonal and interannual variations in the atmospheric Ar/N₂ ratio observed by air monitoring networks of Japanese research institutes”

②④ S. Murayama, K. Tsuboi, S. Ishidoya, H. Matsueda, Y. Sawa, Y. Niwa, K. Dehara, K. Kozumi, S. Hosokawa, J. Ohtake, and T. Usami: 10th International Carbon Dioxide Conference (2017)

“Measurements of atmospheric CO₂ and its δ¹³C and δ¹⁸O at Minamitorishima Island in the western North Pacific”

②⑤ N. Aoki, T. Shimosaka, S. Ishidoya, and S. Murayama: 19th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT 2017) (2017)

“Preparation of high precision standards (with ± 1 ppm) using a gravimetric method for measuring atmospheric oxygen”

②⑥ 坪井一寛、松枝秀和、丹羽洋介、澤庸介、村山昌平、石戸谷重之、中村雅道、齊藤和幸、高辻慎也、古積健太郎、細川周一、幸田笹佳：第23回大気化学討論会（2017）

「ラドン観測による温室効果ガスデータの選別手法」

②⑦ 石島健太郎、滝川雅之、山下陽介、八代尚、小玉知央、佐藤正樹、坪井一寛、松枝秀和、丹羽洋介、森泉純、山澤弘実、遠嶋康徳、平尾茂一：日本気象学会2017年度秋季大会（2017）

「NICAMを用いたラドン高濃度イベントの解析」

②⑧ T. Shimosaka, and N. Aoki: 15th workshop of APMP/TCQM Gas Analysis Working Group (2017)

“Oxygen analyzer for verification of high precision standard gases and observing variation of atmosphere oxygen concentration”

②⑨ 松枝秀和、中村貴、坪井一寛、丹羽洋介、澤庸介、眞木貴史、村山昌平、石戸谷重之、齊藤和幸：日本気象学会2018年度春季大会（2018）

「大気中ラドン観測によるデータ選別手法の改良」

③⑩ 石島健太郎、滝川雅之、山下陽介、八代尚、小玉知央、佐藤正樹、坪井一寛、松枝秀和、丹羽洋介：日本地球惑星科学連合2018年度連合大会（2018）

「NICAMを用いたラドン高濃度イベントの解析」

③⑪ 石戸谷重之、坪井一寛、丹羽洋介、村山昌平、松枝秀和、青木伸行、澤庸介、古積健太郎、梅澤研太、雪田一弥、西田重晴、山本めぐみ：日本気象学会2018年度秋季大会（2018）

「南鳥島における大気中酸素濃度の連続観測 - 第2報 -」

③⑫ S. Murayama, K. Tsuboi, S. Ishidoya, H. Matsueda, Y. Niwa, Y. Sawa, S. Takatsuji, K. Saito, K. Kozumi, H. Koda, S. Hosokawa, M. Nakamura, T. Usami, and S. Morimoto: 14th iCACGP Quadrennial Symposium & 15th IGAC Science Conference (2018) “Variations in atmospheric CO₂ and its δ¹³C and δ¹⁸O observed at Minamitorishima Island in the western North Pacific”

③⑬ 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年度連合大会（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」

③⑭ 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年度連合大会（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」

③⑤ 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年度連合大会（2019）

「南鳥島における大気中CO₂濃度および炭素・酸素安定同位体比の連続観測」

（3）出願特許

なし

（4）受賞等

なし

（5）一般への公表・報道等

① 坪井一寛、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介：第14回環境研究シンポジウム（2016年11月22日、一橋講堂）ポスター発表

「大気中ラドン観測による東アジアの微量気体の発生と輸送の解明」（口頭発表^⑩再掲）

（6）研究分野における成果の発展・牽引

①本研究の参画者が所属する産総研の研究ユニットが中心となって一般向けの講演会である、H26年度産総研環境・エネルギーシンポジウムシリーズ「炭素循環・気候変動のモニタリングから緩和・適応技術へ ～フィールドとの対話からの示唆～」（産業技術総合研究所主催、2014年9月3日、機械振興会館）を開催し、本研究の成果の一部が発表された。

②本研究の参画者が、世話人になって日本気象学会2015年度秋季大会において、スペシャルセッション「温室効果気体研究の観測・測定技術の進展による新たな展開」（2015年10月28日、京都テルサ）を開催し、当研究に関する成果も発表された。関連研究者を含む150名以上の参加があった。

③産総研が例年開催している標準ガスクラブ講演会と温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループが連携して、「平成28年度標準ガスクラブ・温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループ合同講演会」（2017年2月17日、気象庁3号庁舎）を開催した。日本で温室効果ガス観測に携わる主な機関が参加した講演会であり、研究者のみならず観測業務に携わる人など約70名が参加した。当研究の成果を含む最新の研究成果が発表された。

④当研究で実施している南鳥島の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。本研究で開発した高精度O₂濃度標準ガスは国内外のO₂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いる。本研究で開発された高精度O₂濃度観測技術は、平成31年度環境研究総合推進費新規課題「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」における都市域での人為起源CO₂排出源の種別評価を目的とした観測研究に活用されている。

（7）政策への寄与・貢献

本研究は、世界気象機関（WMO）の「全球大気監視計画（GAW）」や「全球気候観測システム（GCOS）」の構築および国際度量衡局2011年勧告により推奨された「観測分野－計量標準分野間の連携」等の国際的な取り組みに貢献しうるものである。2015年8月に科学技術・学術審議会研究計画・評価分科会地球観測推進部会が策定した「今後10年の我が国の地球観測の実施方針」に示された「課題解決型地球観測」の「課題1. 気候変動に伴う悪影響の探知・原因の特定への貢献」および「課題8. 科学の発展」や「共通的・基盤的な取組」の「（3）長期継続的な地球観測の実

施」にも合致する。また、2016年5月に閣議決定された『地球温暖化対策計画』における「目標達成のための対策・施策/地球温暖化対策・施策/基盤的施策」に挙げられた「気候変動に係る研究の推進、観測・監視体制の強化」や、2018年11月に閣議決定された『気候変動適応計画』における「基本戦略② 科学的知見に基づく気候変動適応を推進する」および「第3章 気候変動適応に関する基盤的施策、第1節 気候変動等に関する科学的知見の充実及びその活用に関する基盤的施策」に挙げられた観測・監視等を推進するものであり、本研究は、これらの施策に貢献することが大いに期待される。

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、炭素収支評価や気候変動予測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、開発した高精度O₂濃度標準ガスを用いた機関間の巡回比較実験等によりO₂濃度観測の高精度化に貢献していく。これらを通して炭素収支評価や気候変動予測の高精度化に貢献し、科学的根拠に基づくパリ協定目標達成度の確認や効果的な温暖化対策の策定等に寄与する。