

大気中の酸素濃度及び炭素同位体比を指標にしたグローバルな海洋・陸域 CO<sub>2</sub> 吸収量の変動解析に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

地球温暖化の影響評価と対策効果プロジェクトグループ 炭素循環研究チーム

向井人史・野尻幸宏

大気圏環境研究領域 大気動態研究室 遠嶋康徳・町田敏暢・高橋善幸

化学環境研究領域 動態化学研究室 柴田康行、

(研究委託先)

東北大学理学研究科 中澤高清

名古屋大学大学院環境学研究科 北川浩之

平成 13 年～15 年合計予算額 106,000 千円

(うち、平成 15 年度当初予算額 37,855 千円)

[要旨] 大気中の酸素及び二酸化炭素同位体比の変動を用いて、グローバルな二酸化炭素の収支の変動を解析するために、北海道落石岬と沖縄県波照間島における観測所さらに太平洋を運行する貨物船 2 隻を用いて緯度別の海洋大気のサンプリングと分析を行った。1995 年から 2004 年まで船舶航路の変更が数多く起こったが、それに対応しつつ、サンプラーの交換や改良とともにサンプリングを継続した。

これにより太平洋上での酸素の季節変化のデータが初めて得られた。酸素濃度は二酸化炭素と逆相関になっていたが、二酸化炭素と異なり南半球でも季節振幅が見られた。これは海洋における一次生産の季節変動に伴う酸素フラックスの変動によるものと考えられた。これは、報告されているモデル研究とも良い一致を示した。

波照間・落石ステーションにおける観測から、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比が引き続き減少する様子が確認された。1998 年～2004 年での波照間・落石の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比および CO<sub>2</sub> の平均経年変化率から陸上生物圏および海洋の吸収量を計算すると、それぞれ  $0.2 \pm 0.6$  GtC/yr および  $2.3 \pm 0.8$  GtC/yr となった。同位体比のデータからは、それぞれ 0.6Gt と 1.8Gt 程度の値が得られた。同位体比からの推定では、陸上生態系の吸収速度が弱まり、むしろ発生源になっている期間が 98 年と 2002 - 3 年の二回あった。そのため陸域の吸収量が通常より少なく、大気への蓄積速度が 1.9ppm/年へと増加していることがわかった。

国際的な二酸化炭素の同位体比の比較を行うために、2 種の参照物質 (NARCIS-I と II) を用いた比較と実際に近い大気サンプル (南半球のものと、ヨーロッパのもの) を用いた同位体比や各種濃度測定比較を行った。その結果、同位体比測定では純粋な参照物質と大気試料とは異なるずれが観測され、各機関の前処理や実際の使用スケールの違いが現れていることが始めてわかった。今後の世界的な相互比較のために、これらの方法は有効であると思われた。

[キーワード] 二酸化炭素、酸素、同位体比、二酸化炭素収支、吸収量変動

## 1. はじめに

ここ 200 年の間に地球規模で濃度上昇が起こっている二酸化炭素は、そのほとんどは人為起源の二酸化炭素の発生によっていると考えられる。二酸化炭素の観測がハワイで開始されて以降、その増加速度の観測から地球上の生物や海洋は放出された二酸化炭素の約半分を吸収していることがわかってきた。これと同時に、海洋や陸域での吸収量は年々変化することが認められており、1998 年のエルニーニョ現象のケースでは年増加率で 3ppm 以上と過去数十年間の最高を記録し平均的な増加速度の 2 倍以上の速度になった。これまでの炭素同位体比研究によって、この時のような変動は陸上生態系の二酸化炭素収支が変動していることがもともになっていると考えられたり。今後の二酸化炭素濃度増加を予測するためには、海洋や陸域の二酸化炭素吸収量がどのようなメカニズムでまた量的にどのように変化しているのかを明らかにする必要がある。

近年、吸収量を推定する有益な方法として大気中の酸素濃度を観測することによって、海洋や陸域生態系のグローバルな二酸化炭素吸収量を分離して測定することが有効であることがわかってきた<sup>2)</sup>。酸素の濃度変化の記載方法として、以下のように窒素との比率を用い、ある適当な参照空気からのずれで表わす。(従って、基準が異なる研究所間での値の直接比較はできない。)

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

ずれが小さいために 10 の 6 乗を乗じて、per meg (パーメグ) という単位で表わしている。濃度として換算するには、4.77 per meg が 1ppm に相当する。

酸素の収支を考えると、化石燃料による CO<sub>2</sub> の年間排出量を F、セメント焼成として酸素の消費なしに出てくる CO<sub>2</sub> の排出量を Ce、陸上の生態系及び海洋の CO<sub>2</sub> の年間吸収量を B および O とすると、酸素濃度の増加速度は k を CO<sub>2</sub> の排出量 (Gt-炭素) を大気中の濃度(ppm) に換算する係数(0.471)として次のように表される。ここで、S は海洋から正味放出される酸素量とする。(α は化石燃料の燃焼の際の CO<sub>2</sub> と酸素の交換比率、β は光合成や呼吸の際の CO<sub>2</sub> と酸素の交換比率である。)

$$d[O_2]/dt = k(-\alpha F + \beta B) + S \quad \text{-----(1)}$$

$$d[CO_2]/dt = k(F + B + O + Ce) \quad \text{-----(2)}$$

この式の B は(1)式から算出されることになり、(2)式から O が導き出されることになる。これまで、酸素は海洋に関しては長期間の正味の放出 S はかなり小さいと考えられており、無視されてきた。しかし、近年になってモデル計算等から、海水温上昇や海水の混合層の減少によって例えば 1990 年 - 2000 年の 10 年で約 7 per meg の放出が考えられている<sup>3)</sup>。これは、年間にして 0.5Gt 程度の二酸化炭素収支量に対応していると考えられている。

二酸化炭素の同位体比を用いる方法は、陸上生態系と海洋吸収との同位体比効果の違いを用い

て、二酸化炭素の変動から吸収量を分離する方法である。いま、グローバルな二酸化炭素の収支を濃度(Ca)で代表させて示すとすると、次式のようなになる。Fは化石燃料、Nは正味の放出量、Gは実際動いているグロスの交換量を表すとして、炭素同位体比 $\delta$ の時間変化は、化石燃料( $\delta_F$ )からの供給に対して、大気から海洋が吸収する同位体効果( $\epsilon_{as}$ )と植物が吸収する同位体効果( $\epsilon_{ab}$ )によって、分別吸収されているように表される。一方で、大気と海洋、植物生態系は平衡ではなく、毎年の二酸化炭素交換だけでも、同位体比を変化させることができる。海洋、植物生態系の大気と平衡な同位体比を $\delta_s$ と $\delta_a$ として、その大気との差が毎年解消されるように動くことになる。

$$dC_a/dt = C_F + C_{Ns} + C_{Nb} \text{-----(3)}$$

$$d\delta^{13}C_a/dt = C_F\delta_F + C_{Ns}(\delta_a + \epsilon_{as}) + C_{Gs}(\delta_s - \delta_a) + C_{Nb}(\delta_a + \epsilon_{ab}) + C_{Gb}(\delta_b - \delta_a) \text{---(4)}$$

上式で正味の発生量を求めるにはグロスの交換量をあらかじめ与えてやらなければならない。(4)式での後ろの2項は、合計して89±21Gt・C・パーミル/年程度<sup>4)</sup>とされている。この値をいくりにするかで、平均の海洋の吸収量が大きく異なることになる。

これまで、二酸化炭素の同位体比は米国NOAAをはじめ、各機関で測定されてきており、データがかなり蓄積されてきている。しかし、同位体比のデータを相互比較する際、他の温室効果ガス同様各機関の測定のもとになっている標準の問題がある。炭素、酸素同位体比の世界的基準は、カリフォルニアのPD層から出たペレムナイトの化石の炭酸塩(PDB)の炭素、酸素同位体比を基準として、それからのずれを1000分偏差(‰:パーミル)で表わすことになっている。

$$\Delta^{13}C = \{(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}} - (^{13}C/^{12}C)_{\text{PDB-CO}_2}\} / (^{13}C/^{12}C)_{\text{PDB-CO}_2} \times 1000 \text{ (パーミル)}$$

実際は米国のNIST(National Institute for Standards and Technology)で作られたNBS-19と呼ばれる炭酸塩の値を測定し、校正することになっている。これまで、IAEA(国際原子力機関)がもとに主要な研究機関での同位体比測定の相互比較を行ってきた。データに関しては、いくつかの機関での変動がみられたが、その原因を追求するためには、もっと高頻度な相互比較が必要であると考えられている。また、適当な標準試料の作成も重要な課題となっている。

## 2. 研究目的

本研究では、グローバルな二酸化炭素の吸収について、大気中の酸素や二酸化炭素の炭素同位体比などを観測し、その変動要因を解析することを主目的にしている。大気中酸素や二酸化炭素の同位体比の変動をグローバルに測定するために、ここでは大気の広域サンプリングを行うことを試みることにする。特に太平洋上で運行する船舶を用いて、大気中酸素の緯度分布や時系列変動を求める。船舶を用いることで連続的な細かい緯度分布などが計測できると考えられる。二酸化炭素や酸素の緯度分布は、その発生源や吸収源の緯度変化と対応していると考えられるため、その違いを計測することに意義があるはずである。船舶の選定や利用は、地球環境研究センターの海洋の二酸化

炭素モニタリングと関連しながら行なう。

一方、詳細な時系列データを取得するためには、定点での頻度の高いサンプリング及び測定が必要である。よって、ここでは国立環境研究所の持つ沖縄県波照間島や北海道落石のモニタリングステーションを利用し精度の高い時系列データを作成する。これらのグローバルな酸素濃度変動や炭素同位体比変化を測定することにより、二酸化炭素のグローバルな収支変動を解析し将来の二酸化炭素の濃度上昇予測に役立てる。

同位体比の測定の国際的相互比較に関しては、大気同位体比に合わせた標準参照試料を作成し、世界的な共同分析を試みる。これに加えて世界の同位体比標準である NBS-19 起源の CO<sub>2</sub> に合わせて二酸化炭素試料を作ることを企画する。この 2 種類の二酸化炭素標準は質量分析計の有効なスケールとして機能するはずである。

実大気での比較は、作成した標準参照物質での比較と異なる可能性がありうる。そこで、比較できる大気ベースの試料を用いて相互比較を試みる。そのために、オーストラリアの研究機関と共同で大気試料を作成することと、そのための容器を選定する。大気ベースの同位体比標準は、高圧シリンダーではなく多国間を輸送しやすい低圧の容器が必要である。ここでは、アルミ製のシリンダーではなく、34L のステンレス製の容器を検討する。また、米国の大気海洋庁 (NOAA) の供給する標準ガスによる比較やヨーロッパの各機関とのガラスフラスコによる測定の相互比較プログラムにも参加し、世界の主要研究機関との相互比較を行う。

### 3. 研究方法

#### (1) 定点における大気ボトルサンプリング

大気試料の採取は国立環境研が沖縄県波照間島 (北緯 24°3'、東経 123°49') および北海道落石岬 (北緯 43°10'、東経 145°30') に所有するモニタリングステーションで行った。落石では 1998 年 12 月より週 2 回の頻度で、波照間では 1999 年 11 月より 4 日毎の頻度でサンプリングを開始した。マニュアルでの波照間でのサンプリングは、1997 年 7 月より月 2 回の大気試料の採取を 1L フラスコを用いて開始している。

波照間の大気試料は地上数十メートルの地点からポンプによって採取され、-40℃の低温トラップで除湿された後、ガラスフラスコに通される。約 1 気圧の加圧状態を保ったまま 1 時間大気試料を流しつづけ、その後フラスコのバルブを閉じてサンプリングを終了する。この方法を酸素を測定するための標準サンプリングシーケンスとした。

落石には、2 系統のサンプリングシステムを導入し、一方は酸素用、もう一方は二酸化炭素同位体比用とした。二酸化炭素同位体比用には、サンプリングは 15 分程度のパージの後、ボトル出口をクローズし圧力をプラス 2 気圧まで加圧した、時間は 5 分程度で加圧される。この後、入り口を閉めて、サンプリングを終了した。波照間は、酸素用のみのサンプリングで、両方の分析を行った。

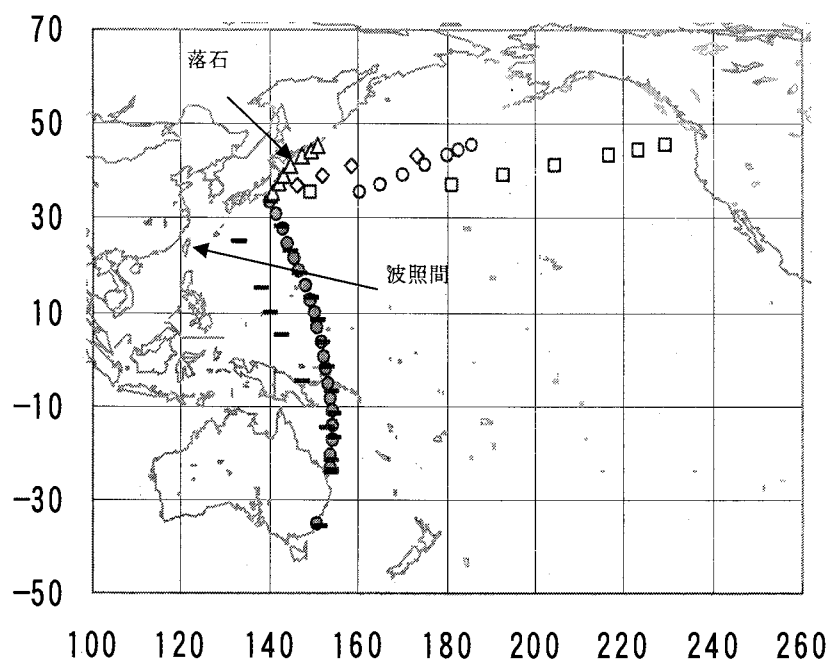


図1 サンプルング地点例

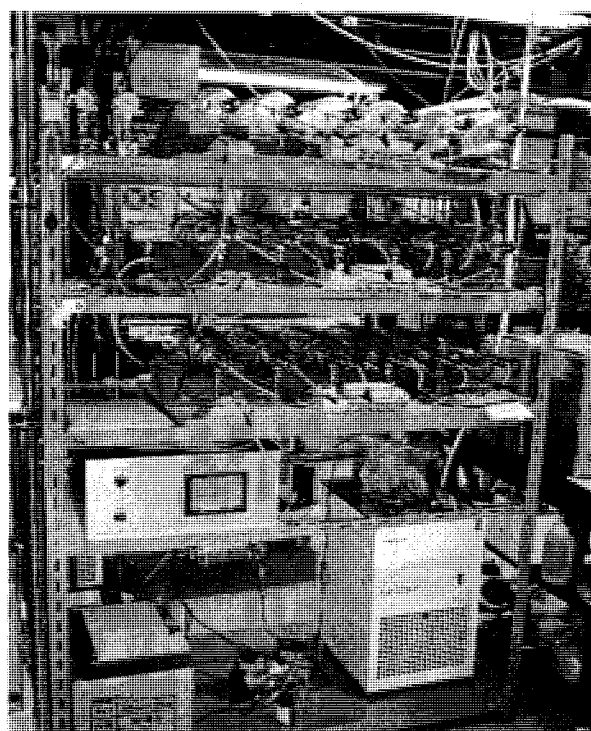


図2 波照間におけるボトルサンプラー

(2) 定期貨物船による緯度別大気サンプリング

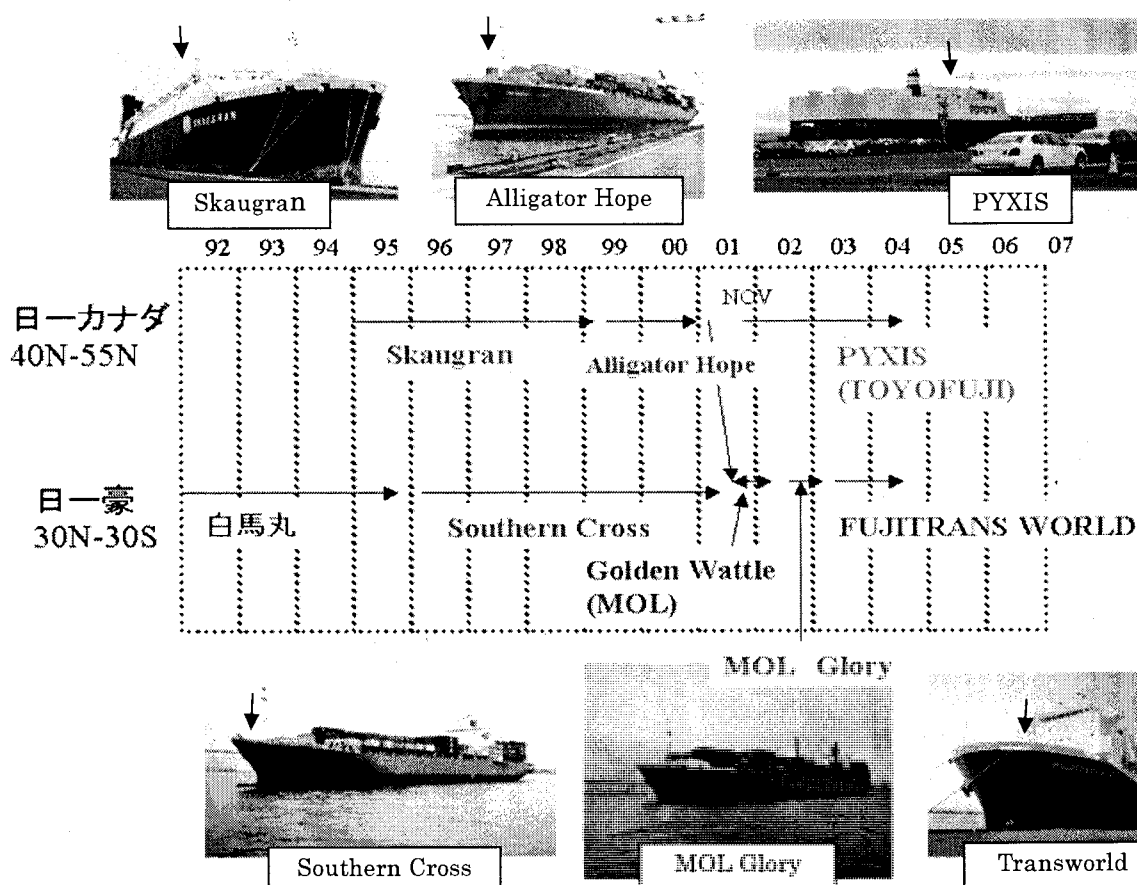


図3 観測船の変遷

これまで太平洋上を日本-オーストラリア、日本-カナダを往復する貨物船さざんくろす丸(大阪商船三井船舶)とスコウグラン(Seaboard International Shipping)(途中からAlligator Hope, 大阪商船三井に変更)にてステンレス製のボトル(3L)に除湿された大気がサンプリングされている。これは、二酸化炭素の同位体比測定用のサンプラーとなっている。サンプリングのタイミングは初期には時間によるタイマー作動から、2000年以降GPSによって緯度情報をもらい、2.5度の間隔でサンプリングが行なわれる仕組みになっている。定期船のサンプリング頻度は通常年10回程度である。

1999年から北太平洋路線を運行していたアリゲータホープ(MOL)は2001年の夏に路線をオーストラリア路線(名前をGolden Wattleに変更した)に変更した。これに合わせて、ガラスボトル用サンプラーを整備し、2001年11月からサンプリングをできるように設置工事を行った。また、アリゲータホープの抜けた北太平洋路線には新たにトヨフジ海運株式会社所属の多目的貨物運搬船PYXISに協力を依頼し、同様にボトルサンプラーの設置を行った。これまでの試料のサンプリング

リングされた位置を図1に示した。

しかしその後、Golden Wattle 号(MOL: Mitsui Osaka Line) は2002年3月をもって路線変更によって移動したため、急遽日本-オーストラリア間を運行している同会社 Glory 号(MOL)に協力をお願いし、簡易的なサンプリングラインとサンプリング装置を設置した。煙突の排気の汚染をさけるべく、空気取りこみ口を左舷と右舷に設置し、風向きによって取る方向を選んだ。サンプリングは、一日一度マニュアルで行った。この方法で、2002年9月~2003年3月までステンレス容器およびガラス容器にサンプリングした。

その後継として自動サンプリング装置によるサンプリングを目指して FUJITRANS WORLD (フジトランス(株))に協力を得、新たにサンプリングラインとサンプリング装置の設置を行った。これによるサンプリングは、2003年4月から行った。

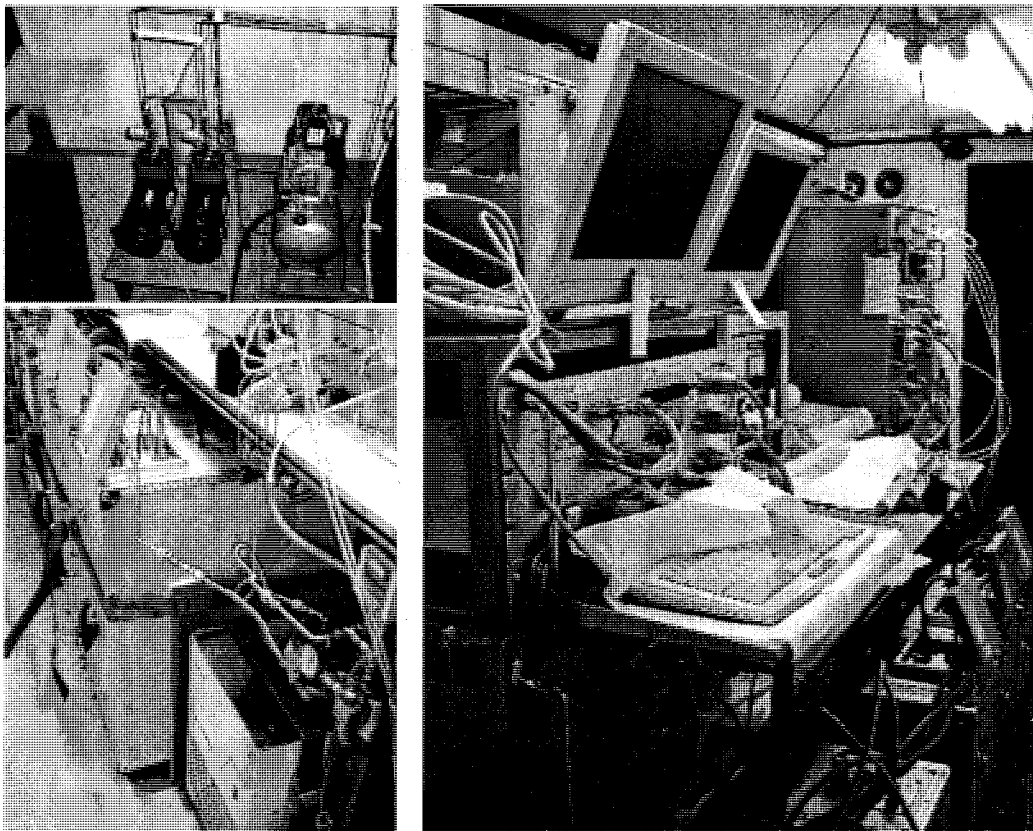


図4 Alligator Hope でのサンプラー設置

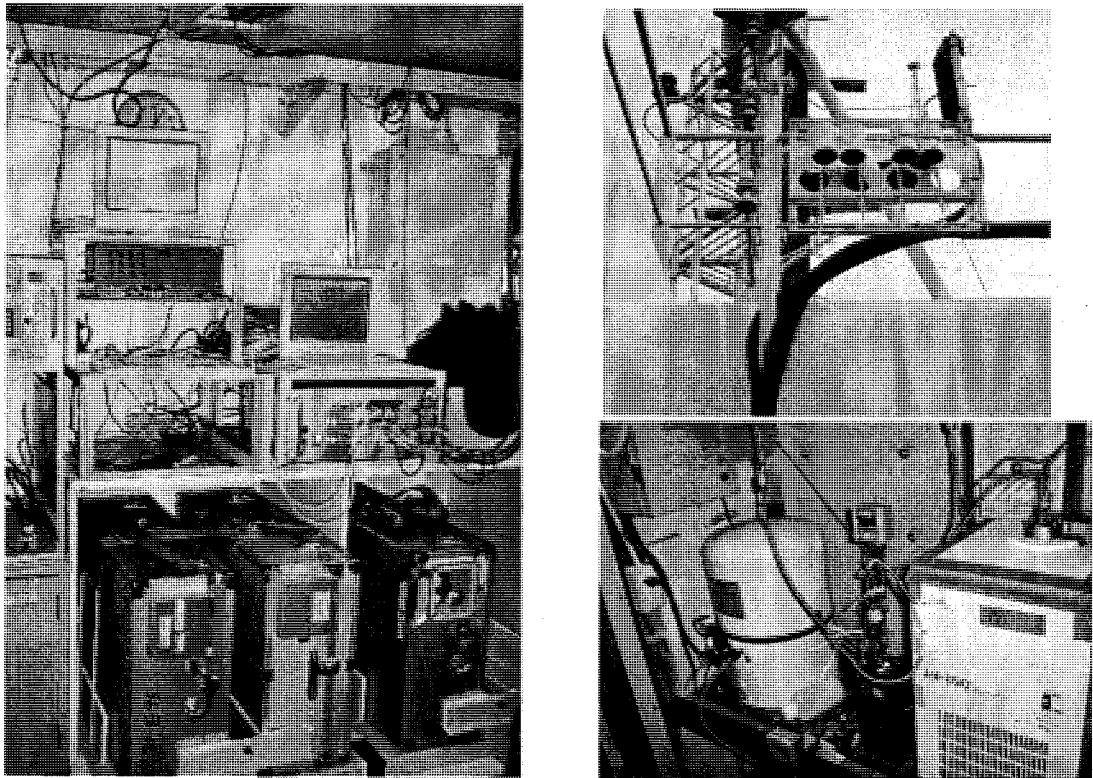


図5 PXIIS でのサンプラーの設置

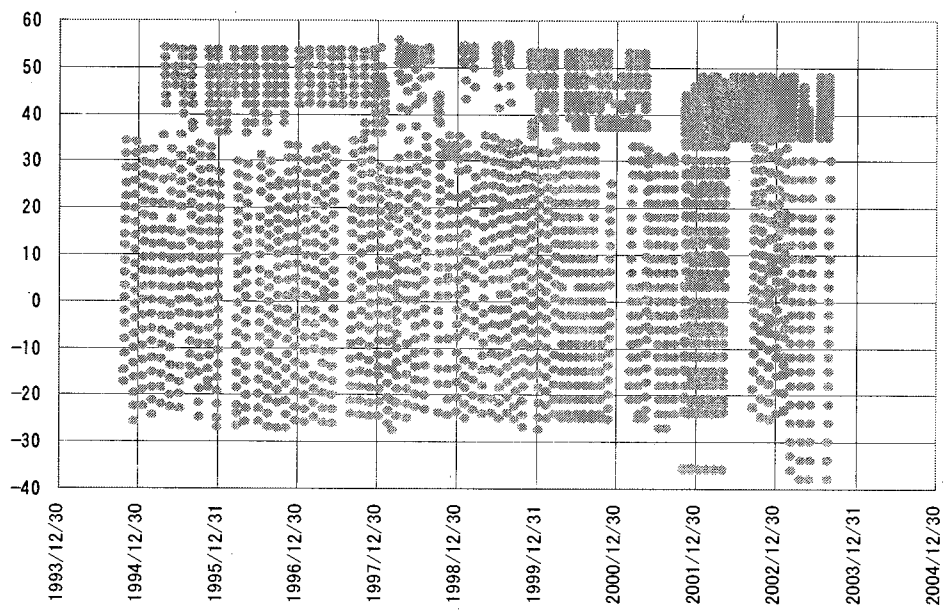


図6 サンプリング緯度



### (3) 濃度、同位体比測定と二酸化炭素の抽出

サンプルは非分散赤外吸収法により二酸化炭素濃度、また試みに GC-FID によりメタン、GC-RGD により一酸化炭素などの分析を行った。標準は国立環境研究所地球環境研究センターにおける NIES 標準シリーズを用いた。酸素の分析には改良を加えた GC-TCD を用いて行った。

二酸化炭素の抽出は、真空ガラスラインにより行った。サンプルは 600ml から 1L 程度を目安に濃縮した。濃縮の際は、液体窒素温度により 2 段のトラップをしかけて、二酸化炭素とわずかの水分を同時にトラップして、その後に二酸化炭素のみを、-100 度程度のペンタン凝固点温度で追い出して、再トラップした。流量はコントロールしていないが、下流の圧力を 10 torr になるように、ニードル弁で入り口側をコントロールした。流量として、10 - 20ml/min 程度であった。これを、ガラスアンプルに封入して、質量分析のサンプルとした。

質量分析は、サーモ株式会社の MAT 252 をもちいた。分析方法は従来のデュアルインレットによる方法で、MAT 252 の出力として 5V が得られるように圧力を調整した。この方法によって、ひとつの run で 5 回のサンプルと参照の交換を行うような分析を、2run 行って平均した。分析の参照と標準として、研究室で作成したワーキングスタンダード、MW-8.3, MW-8.8, MW-8.5 を用いて、その精度を保つようにした。これらは、基本的に NBS-19-CO<sub>2</sub> によって測定され、値付けがされている。

### (4) 波照間での連続酸素測定

連続で酸素濃度を測定するシステムとして、酸素用に作られた GC-TCD のシステムを波照間に持ち込んだ。サンプルは、連続的に鉄塔から供給され、これを除湿しつつサンプルループに導入し、標準とサンプルと交互に分析しつつ値を求めた。

### (5) 波照間島内での自然起源の二酸化炭素発生源の同位体比測定

島内はサトウキビ畑が多く、植生による吸収がなされた場合は、サトウキビが C4 植物であることから、その同位体比に現れる効果は、通常の C3 とは異なることが考えられる。同時に、土壤から放出される二酸化炭素もその起源がサトウキビや熱帯性の草であるとするなら、その同位体比がすでに異なっていることがありうる。また、珊瑚礁の島であることから、珊瑚由来（または海）の二酸化炭素が寄与した場合も、違う同位体比が与えられる。ここでは、いくつかの植物や土壤などのサンプルを採取し分析を行った。

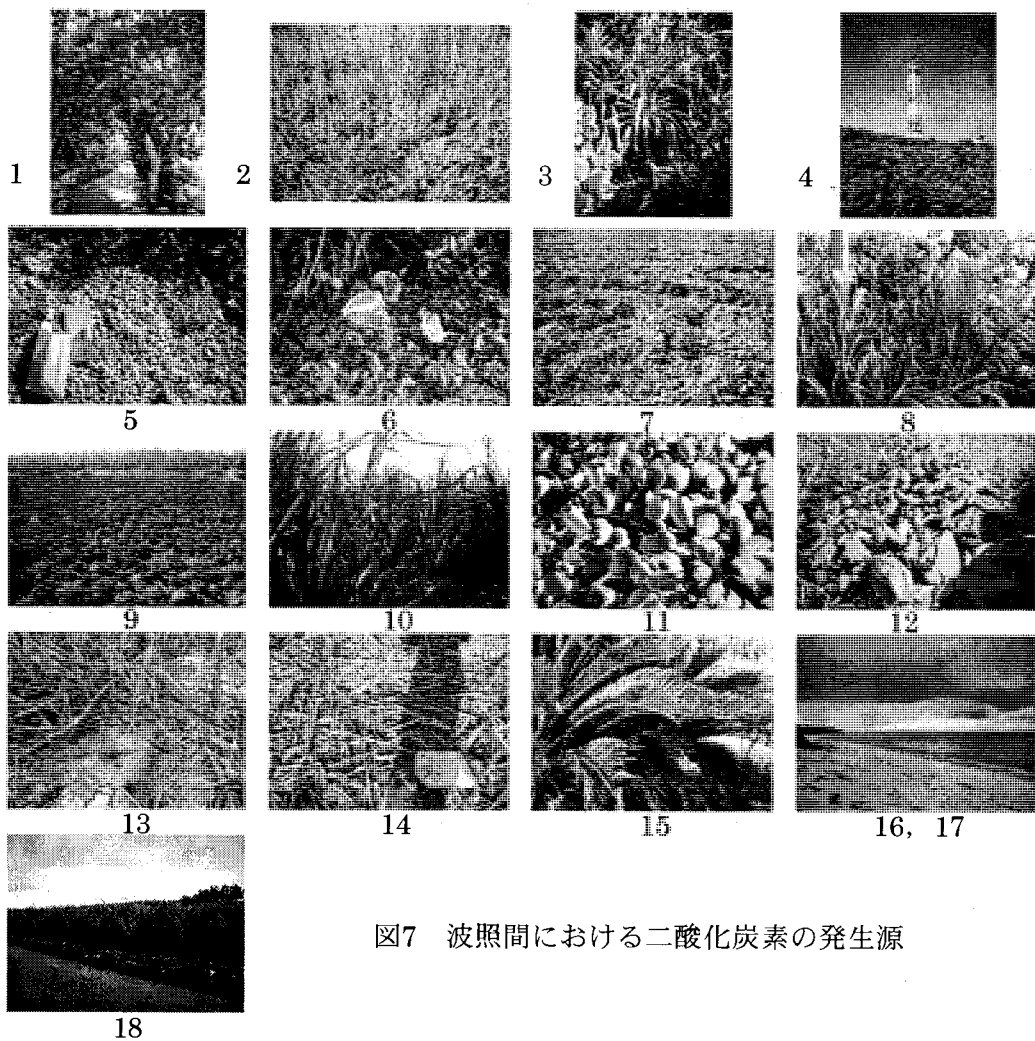


図7 波照間における二酸化炭素の発生源

#### (6) 放射性炭素分析

これまで採取した大気のうち、ステンレス容器にとられた試料のうち、放射性炭素分析用に約3リットル分の大気から二酸化炭素の濃縮を行った。試料の内、最も季節変動が少なく汚染が少ない緯度帯として南緯15度付近と北緯20度付近を選び出し分析に共した。測定は国立環境研究所の加速器質量分析装置を用いた。ターゲットの製作方法として、鉄を触媒とした水素による還元法によってグラファイト化を行った<sup>21)</sup>。

#### (7) 同位体比分析の標準試料の作成と国際比較

二酸化炭素の標準参照試料として、大気同位体比に値を調整した二酸化炭素試料と NBS-19 に合わせて同位体比を調整した試料の2種類を作成する。この試料は NIES Atmospheric Reference CO<sub>2</sub> for Isotopic Study (NARCIS-I と NARCIS-II) と称し、これを関連研究機関に配りその測定値の相違などを検討する。この作成のため、試薬メーカー (Wako, Sigma, Fluka, Cica, Merk 等) からグレードの異なる炭酸カルシウムの試薬を各種入手し、その同位体比を測定した。

これらから炭素同位体比を調整した CO<sub>2</sub> を作成し、これをさらに海水で酸素同位体比を大気の数値に近く調整した、約 2ml 程度の CO<sub>2</sub> をガラス管に封入した。これを 1000 本以上製作し共同分析試料とした。

これに加え、オランダの CIO (アイソトープ研究所) が製作した GS-19, GS-20 の同位体比分析用二酸化炭素試料を入手し、相互分析比較を行う。また、米国の NIST が作成した、同位体比用標準参照試料も入手し、比較を行う。

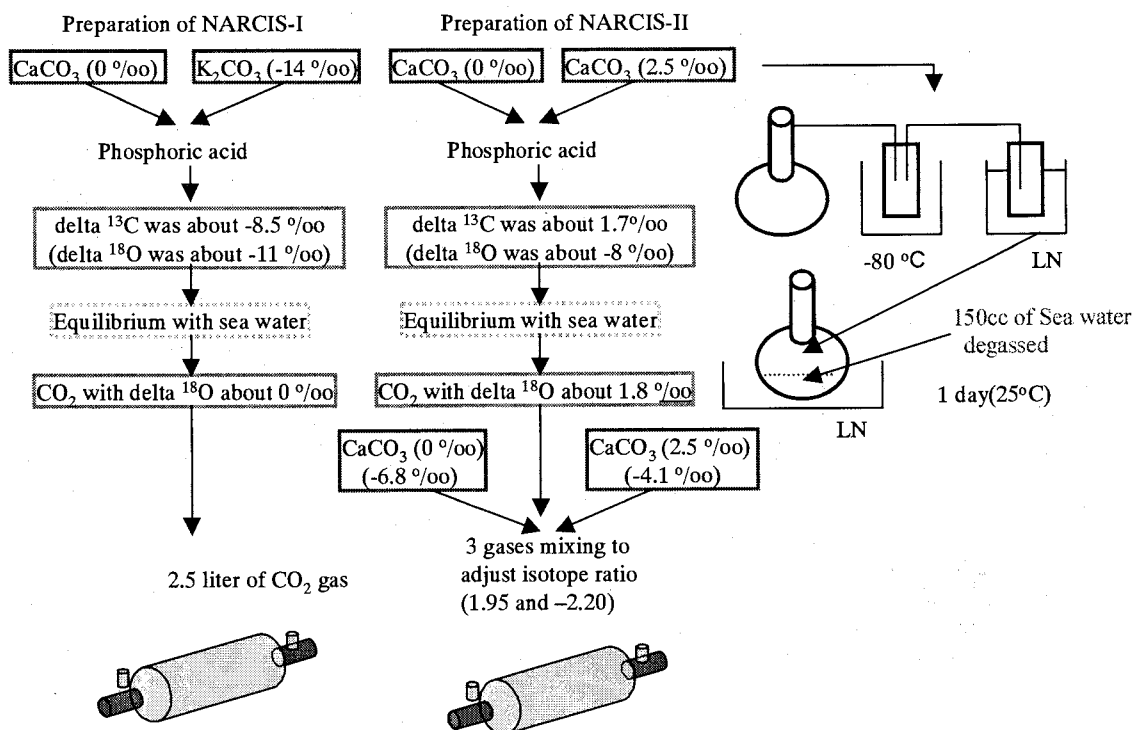


図 8 NARCIS-I と II の作成手順

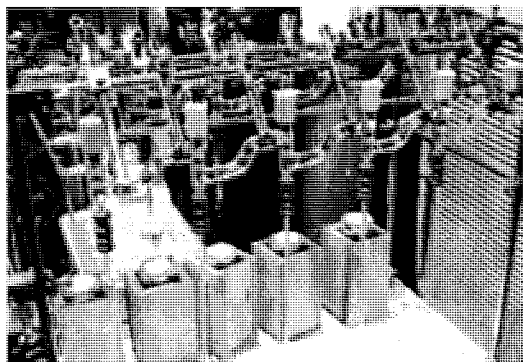


図 9 NARCIS 試料作成用マニホールド

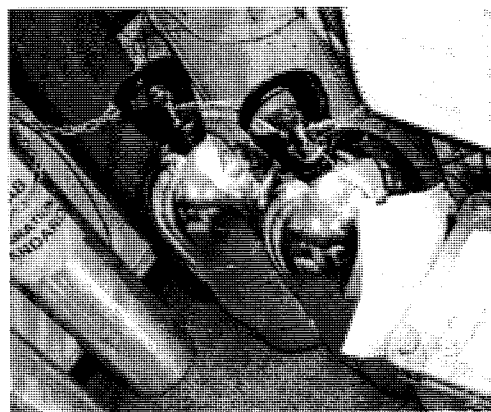


図 10 大気試料相互分析用ステンレス容器 (ESSEX 社製)

#### (8) 相互比較用標準大気の作成と保存性

オーストラリアのシャンク岬で大気のボンベへの圧縮を行った。空気は乾燥された後 Luxfer 社製のアルミボンベ 29L に 120 気圧で充填した。充填時に 5 本の濃度の変化を持たせるために、CO<sub>2</sub> を人工的に添加及びゼロガスの添加で希釈などを行った。このボンベの中の濃度や同位体比の値の安定性を 1 年程度のスパンで検討した。さらに、その後、ステンレスで電解研磨を施した ESSEX 社製作 35L 容器(4 気圧)に移し、これを、オーストラリアの科学と産業研究機構 (CSIRO) の Atmospheric Research においてその後の気体濃度の保存性と同位体比の安定性をチェックした。ステンレス容器には 4 気圧で大気が詰められ、CSIRO から国立環境研究所へ輸送し、分析を行った。これを、東北大学へと輸送し、さらに分析を行った後、CSIRO にもう一度送り返した。

このような、分析をなるべく頻度高く行うことで、精度管理が行えると思われるが、そのための条件や問題点を検討する。

#### (9) 大気試料の同位体比国際比較

大気試料として、米国 NOAA (大気海洋庁) の CMDL (気候監視と診断研究所) が作成しコロラド大学で値付けられた 29L アルミシリンダの大気試料を入手し、これによる NOAA との大気レベルでの比較を行った。また、ヨーロッパでハイデルベルグ大学を中心に行われている相互比較実験<sup>5)</sup>に参加した。これはシリンダー大気 (3 種類) をフラスコに (2 個ずつ) 分取し各機関へ定期的に送り分析をするという、高頻度な相互比較プログラムである。

### 4. 結果・考察

#### (1) 酸素濃度の緯度別季節変化・緯度勾配

西部太平洋で採取された大気試料の CO<sub>2</sub> 濃度および O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の分析結果を図 11 に示す。なお、図 11 には緯度 10 度毎にデータをまとめてプロットしており、以降の議論でもこのような緯度帯毎にデータをまとめて解析を行っている。図中には観測結果と共にベストフィットカーブおよびトレンドも示してある。2001 年 11 月より船舶によるサンプリングを開始し、途中日豪航路の中断 (2002 年 6 月から 2002 年 8 月) があったものの、これまでに 2 年間ほぼ順調に大気試料を採取することができた。これまでの観測で、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の減少傾向や季節変動の緯度帯による違いなどが明らかになってきた。

図 11 には CO<sub>2</sub> 濃度および O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比から計算される APO (Atmospheric Potential Oxygen) も示されている。APO は Stephens ら<sup>6)</sup>によって導入された新しいトレーサーで、近似的に次式によって計算される。

$$APO \approx \delta(O_2/N_2) + 1.1/0.2095 * \Delta[CO_2] \dots \dots \dots (1)$$

式(1)で  $\Delta[CO_2]$  はある規準からの CO<sub>2</sub> 濃度の差 (単位 : ppm)、0.2095 は ppm を per meg 表示

に変換する係数、1.1は陸域生物圏における光合成・呼吸の際の  $O_2:C$  交換比率を表す。大気中  $CO_2$  濃度の短周期の変動（ここでは1年未満の変動で季節変動など）は主に陸域生物圏の  $CO_2$  フラックスの影響によるものと考えられる。これは、海洋-大気間の  $CO_2$  交換は海水中での溶存  $CO_2$  と炭酸イオンとの化学平衡のために著しく抑制されているためである。したがって、式(1)の右辺第2項は陸域生物圏による  $O_2/N_2$  比の変動の符号を変えたものに相当するため、結局 APO は観測される  $O_2/N_2$  比の変動から陸域生物圏の影響を取り除いたものになる。つまり、APO は陸上生物圏での  $O_2$  と  $CO_2$  の交換に対しては変化せず（保存量となる）、APO の変動は主に海洋からの  $O_2$  フラックスを反映したものになる。海洋からの  $O_2$  フラックスは、海洋-大気間でのガス交換係数や海洋炭素循環モデル、海洋物質循環モデルと非常に緊密に関連しており、大気中の APO の分布はこれらのモデルの検証に非常に有用であると考えられている。(6,7,8)

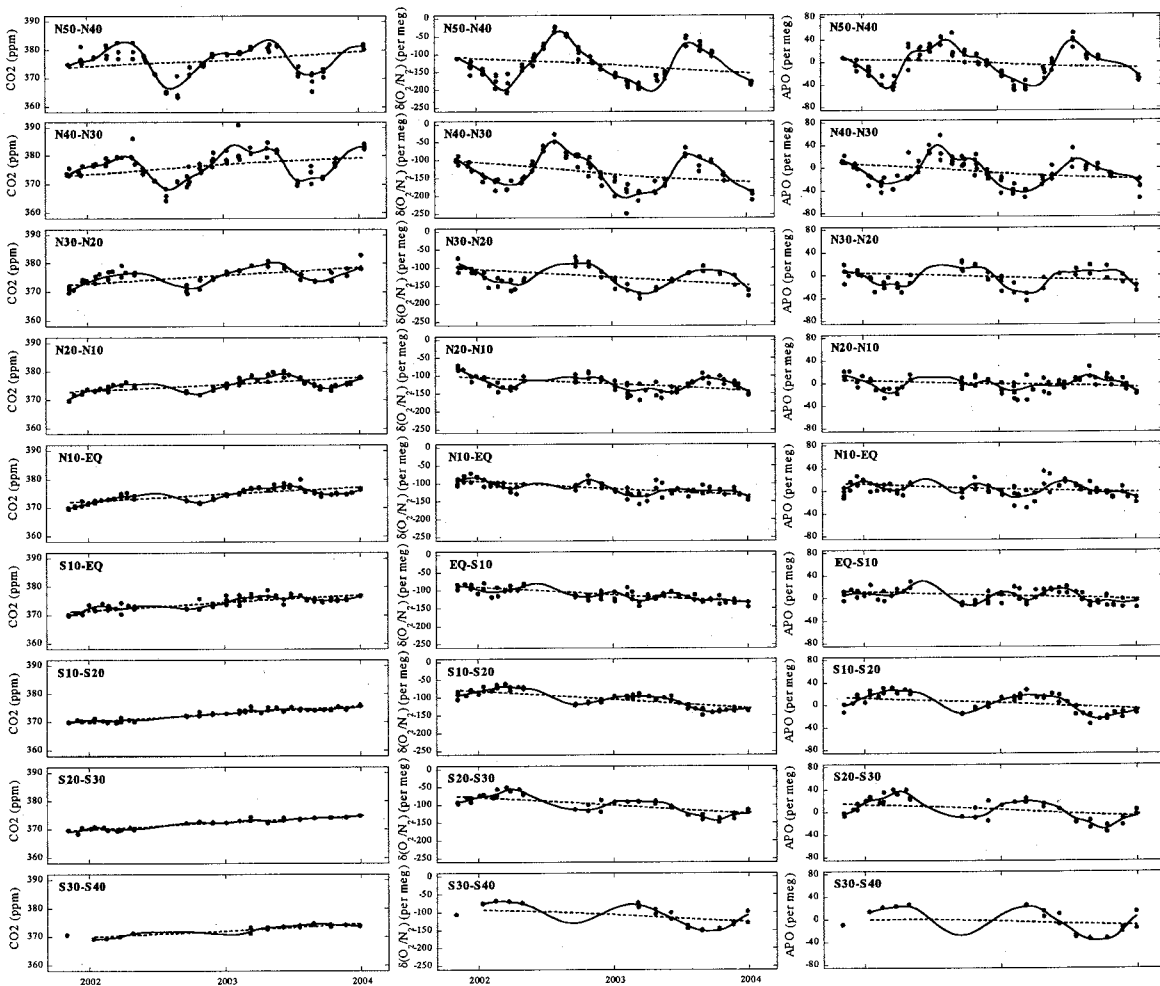


図 11 船舶を利用して西部太平洋上で採取された大気試料の分析結果から得られた、緯度帯別の(a) $CO_2$ 濃度、(b) $O_2/N_2$ 比、および(c)APO(Atmospheric Potential Oxygen)の季節変動成分。データは10度毎にまとめて解析されている。

図 12 に、緯度帯別（緯度帯の中心値を 5 度刻みに変えながら緯度幅 10 度毎にデータをまとめて解析）の  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2/\text{N}_2$  比、および APO の季節変動成分を、また、図 13 に緯度による振幅の変化を示す。 $\text{CO}_2$  の季節変動は北半球高緯度ほど振幅が大きく、南半球では季節変動が非常に小さい。一方、 $\text{O}_2/\text{N}_2$  比は北半球では  $\text{CO}_2$  と同様に高緯度ほど振幅が大きいが、南半球においても緯度が高くなるにつれて振幅が大きくなっていることが分かる。これは海洋の生物活動や海洋表層の鉛直構造の季節変化による酸素フラックスの季節変動によって大気中の  $\text{O}_2/\text{N}_2$  比が変動するためと考えられる。海洋からの  $\text{O}_2$  フラックスの季節変動は APO を見るとよくわかる。南北両半球 20 - 40 度帯の APO の季節変動を比べると、位相が逆の関係で、およそ同じ程度の振幅になっていることが分かる。なお、赤道域（南緯 10 度から北緯 20 度）における  $\text{O}_2/\text{N}_2$  比および APO の季節変動は複雑になっており、今後の解析が待たれる。Keeling ら<sup>7)</sup>はモデルを計算で、APO の季節変動の極小値が太平洋上では北緯 10 度付近に位置していると予想している。本研究の結果でも、APO の振幅の極小値が北緯 10 度に位置しており、Keeling らのモデル計算とよい一致を示していることが分かった。

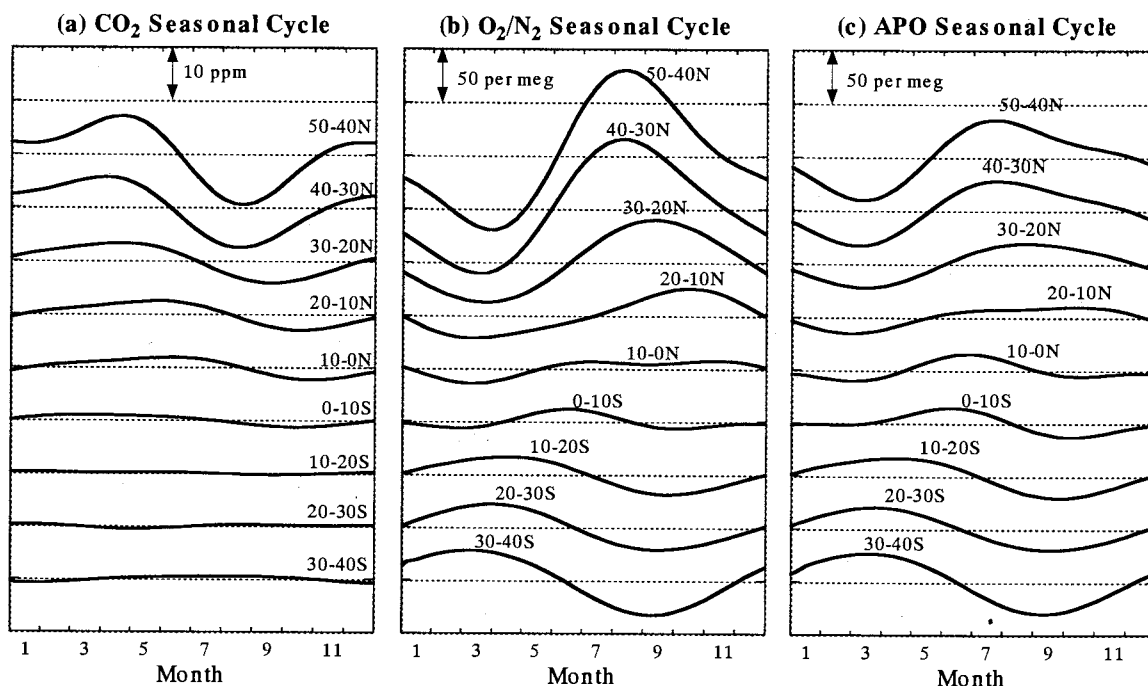


図 12 西部太平洋上における (a) $\text{CO}_2$ 、(b) $\text{O}_2/\text{N}_2$  比および (c)APO の緯度帯別平均季節変動成分

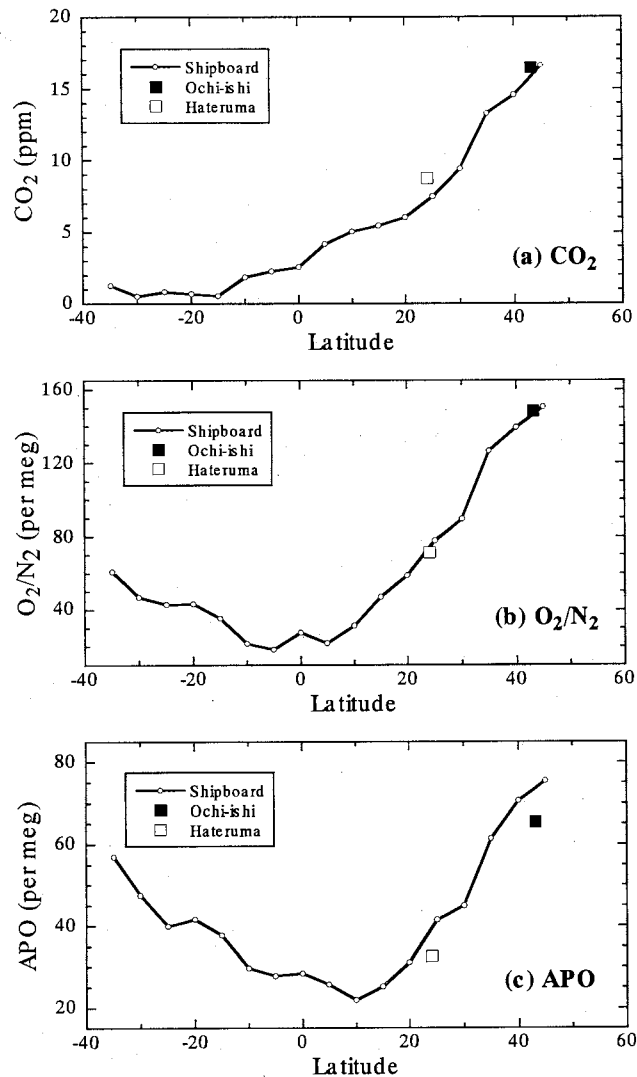


図 13 西部太平洋上における(a)CO<sub>2</sub>、(b)O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比および(c)APO の平均季節変動成分の振幅の緯度分布

図 14 には CO<sub>2</sub> 濃度、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比および APO の 2002 - 2003 年における緯度帯毎の平均値を示す。観測された緯度範囲において、CO<sub>2</sub> 濃度は南から北にかけて高く、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比は南から北にかけて低くなるのが分かる。これらの緯度分布の主な原因は化石燃料の消費が北半球に集中しているためである。一方、APO は赤道域で高く緯度が高くなると減少する傾向を示した。詳しく見ると、北半球の方が減少する勾配が急で、南半球では赤道から南緯 20 度付近まではなだらかに減少し、南緯 30 - 40 度で急激に減少している。また、北緯 40 度以北では APO が若干上昇している。

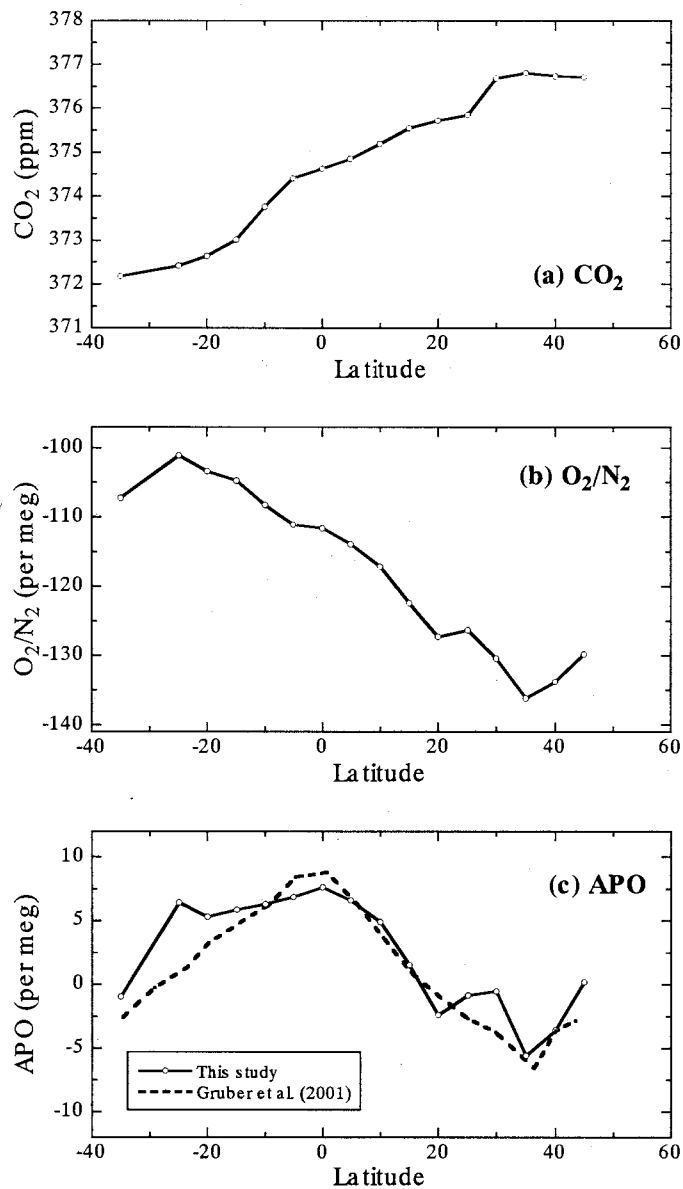


図 14 西部太平洋上における(a)CO<sub>2</sub>、(b)O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比および (c)APO の過去 2 年間 (2003 - 2004 年) の平均濃度の緯度分布

大気中の APO の分布は、主に海洋からの O<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> フラックスの分布と大気の輸送によって決まる。(それ以外にも、海洋からの N<sub>2</sub> フラックスや化石燃料の燃焼によっても若干 APO は変化する。) 図 15 に Gruber ら<sup>8)</sup>によるモデル計算による APO 年平均値の全球分布を示す。APO は赤道域で高く、特に東部太平洋赤道域で非常に高い値を示し、高緯度になるほど低くなると予想されている。北米東部やヨーロッパ、東アジア域では化石燃料の使用による影響で APO が低下する。また、大西洋北部や南極周辺では表層水が冷却されて沈み込む(深層水の形成)ときに、CO<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> を溶かし込むために APO の低下が起こる。赤道海域は海水の加熱による溶解度の低下によるガスの放出や、生物生産に伴う O<sub>2</sub> の放出により APO が上昇すると考えられる。Stephens ら<sup>9)</sup>のモデ



ル研究でも赤道域で同様の APO の高まりが予想されている。北太平洋亜寒帯域にも若干 APO の高まりが見られる。これは、この海域で夏季に生物生産に伴って  $O_2$  が放出され、さらに季節によって海洋上の大気境界層の厚さが変化する効果（洋上の大気境界層は夏薄く、冬厚くなる）も加わって対流圏下部で APO の年平均値が高くなるためと考えられる。

図 14 には観測された APO の緯度分布に加えて、本研究の平均航路に沿った APO の Gruber ら<sup>8)</sup>によるモデル計算結果もプロットしてある。なお、APO は絶対値には意味がなく相対的な関係のみに意味があるので、観測結果とモデル計算結果が合うように上下に平行移動をしている。観測結果とモデルの緯度分布が非常によく一致していることが分かる。特に、北半球の一致は著しく、北緯 40 度以北の APO の増加もモデルと観測で一致しているように見える。南半球の赤道から南緯 30 度の間は観測地とモデルで勾配が若干違っているが、赤道域と南緯 30 - 40 度帯の APO の差はモデルと観測地でほぼ一致している。西部太平洋域赤道域は東部太平洋赤道域と比べると APO の高まりの程度は低いと予想されているが、本研究における西部太平洋上の大気サンプリングの結果は赤道域における APO の高まりを捉えているように見える。なお、南緯 30 - 40 度のデータは、図 11 から分かるように、データの欠損期間が他と比べて長く、若干 APO の平均値の不確実性が大きい。南緯 25 - 35 度のデータについてはさらに欠損期間が長かったため図中から除いた。したがって、今後も観測を継続し、特に南半球高緯度の APO の不確実性を減らす必要がある。

図 15 には Keeling のグループが大気中の  $O_2/N_2$  比を観測している場所も示されているが、赤道に最も近い観測地点としてはサモア (SMO) のみであり、彼らの観測からはまだ赤道域の APO の高まりは捉えられていない。これまで赤道域における定期観測がほとんどなされていないため、この赤道域のピークは実際には確認されていない。したがって、本研究は赤道域における APO の分布を高い精度で観測した世界でも例を見ない観測であり、この観測結果は海洋の炭素循環モデルの検証に役立つものと考えられる。

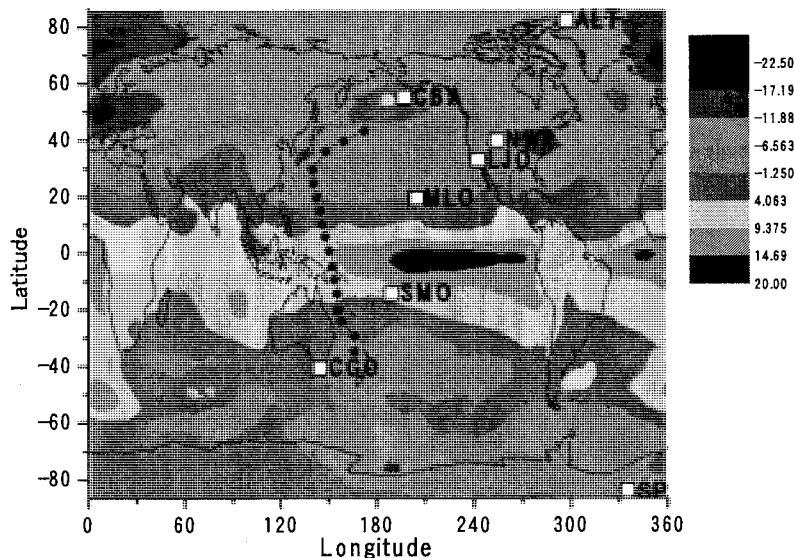


図 15 Gruber らによるモデル計算で得られた APO の年平均地の全球分布。図中の黒丸は本研究における洋上サンプリングの平均航路。白四角は Keeling のグループの固定サンプリング地点。

(2) 波照間・落石での酸素濃度変化

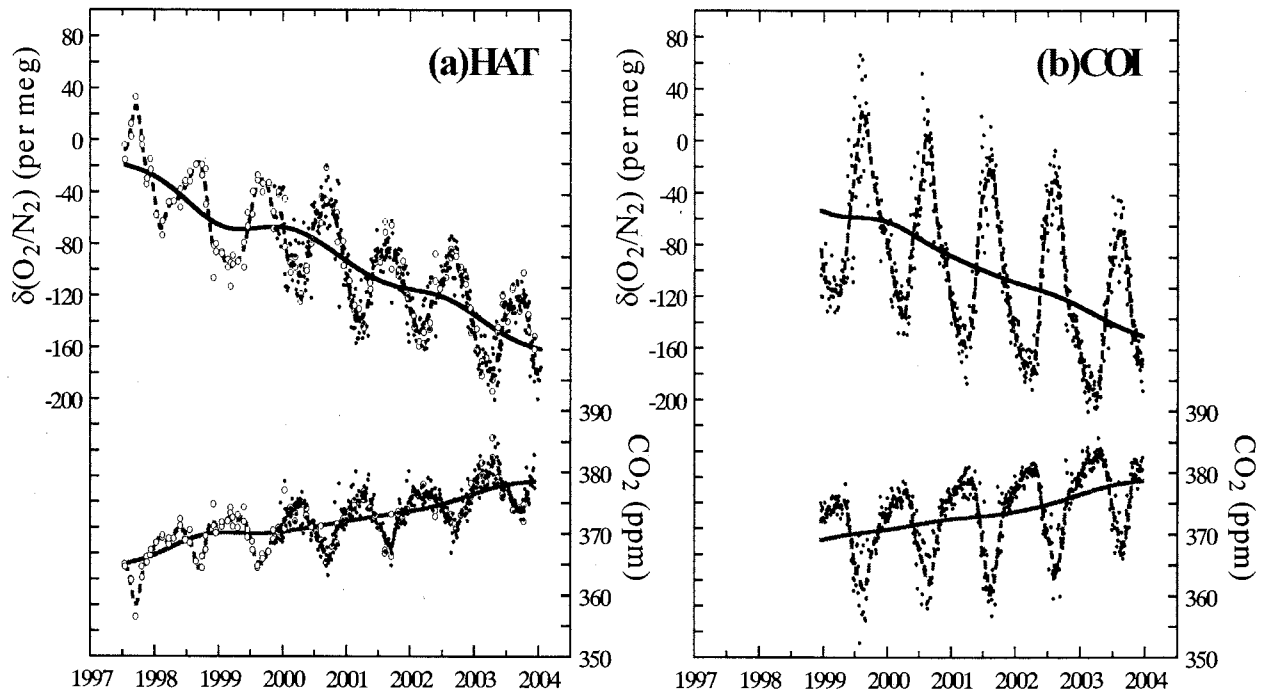


図 16 (a)波照間および(b)落石ステーションで観測された CO<sub>2</sub> 濃度および O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の観測結果。図中の曲線はベストフィットカーブを、破線はトレンド成分を示す。

2003年12月までに波照間・落石で観測された O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の結果を図 16 にプロットした。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比は波照間・落石のいずれにおいても冬に低く夏に高くなる季節変動を示しながら徐々に減少していることがわかった。観測開始から 2003 年末までの期間における O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比および CO<sub>2</sub> の平均経年変化率は波照間で  $-20.6 \pm 0.4$  per meg/yr および  $1.95 \pm 0.05$  ppm/yr、落石で  $-20.1 \pm 0.6$  per meg/yr および  $1.89 \pm 0.08$  ppm/yr であった。現時点では化石燃料の使用を起源とする CO<sub>2</sub> の放出量統計は 2000 年までしかないので<sup>9)</sup>、過去の放出量 (1980 - 2000 年) を外挿して 1998 年から 2003 年までの 6 年間の平均放出量を計算すると  $6.4 \text{ GtC/yr}$  となる。(なお、セメント製造にともなう CO<sub>2</sub> の放出量はおおよそ  $0.2 \text{ GtC/yr}$  である。) また、波照間・落石の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比および CO<sub>2</sub> の平均経年変化率の平均値 ( $-20.4 \pm 0.9$  per meg/yr および  $1.92 \pm 0.11$  ppm/yr) を過去 6 年間の平均変化率とする。化石燃料およびセメント製造を起源とする CO<sub>2</sub> の年間排出量を  $F$  および  $C$ 、陸域生物圏および海洋から大気への CO<sub>2</sub> フラックス (正の値が大気への放出を表す) を  $B$  および  $O$  とすると、大気中の CO<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> に関する収支は次式のようなになる。

$$d[CO_2]/dt = (F + C + B + O)/M_{AIR} \quad \text{-----}(2)$$

$$d[O_2]/dt = (-\alpha \times F - \beta \times B + Z)/M_{AIR} \quad \text{-----}(3)$$

ここで、 $F$ 、 $C$ 、 $B$ 、 $O$ は単位を mol/yr とし、 $M_{AIR}$ は大気の総モル数、 $\alpha$ は化石燃料燃焼時の  $O_2:C$  交換比率、 $\beta$ は陸上植物の呼吸・光合成の際の  $O_2:C$  交換比率を表す。これらの値は表 1 にまとめて示されている。また、 $Z$ は海洋からの  $O_2$ フラックス（単位：mol/yr）を表す。 $Z=0$  と仮定し、この 2 式に、波照間・落石での観測結果等を代入し連立することで、 $B$  および  $O$  をそれぞれ求めると、 $0.2 \pm 0.6$  GtC/yr および  $2.3 \pm 0.8$  GtC/yr となった。この推定結果には依然として多くの誤差が含まれるが、観測の継続や観測地点の展開などによって  $O_2/N_2$  比の変動をより精密に観測することにより、 $CO_2$  収支の精度も高まるものと考えられる。

表 1 Atmospheric  $CO_2$  budget during 1998-2004 inferred from the observations at Hateruma and Ochi-ishi

Symbol	Value (1998-2004)
F	$6.4 \pm 0.3$ GtC/yr ( $5.33 \times 10^{14}$ mol/yr)
C	$0.2$ GtC/yr ( $0.2 \times 10^{14}$ mol/yr)
$\alpha$	1.1
$\beta$	1.45
$M_{AIR}$	$1.77 \times 10^{20}$ mol
$d[CO_2]/dt$	$1.92 \pm 0.08$ ppm/yr
$d[O_2]/dt$	$-4.27 \pm 0.17$ ppm/yr (20.4 per meg /yr)
B	$-0.2 \pm 0.6$ GtC/yr ( $-1.6 \times 10^{13}$ mol/yr)
O	$-2.3 \pm 0.8$ GtC/yr ( $-1.98 \times 10^{14}$ mol/yr)

これまでに報告されている  $O_2/N_2$  比の観測に基づく炭素収支の結果を図 17 にまとめた。なお、図 17 の陸域生物圏および海洋からの炭素フラックスの計算結果には海洋からの  $O_2$  フラックスの効果を含んでいない。海洋の炭素吸収量は 1980 年代以降ほぼ  $2 \pm 1$  GtC/yr と安定しているが、陸域生物圏の吸収量は 1980 年代に小さく 1990 年代に大きい吸収量を示している。本研究における陸域生物圏の炭素吸収量は 1990 年代に比べて小さな値を示しており、1990 年代に増大した陸域生物圏の炭素吸収量が再び減少している可能性がある。波照間・落石における 1998 年から 2001 年の 4 年間の結果から計算される吸収量の結果では陸域生物圏の吸収量が 1 GtC/yr であったことを考えると 10)、ここ数年は特に陸域生物圏の吸収量が低下しているものと考えられる。

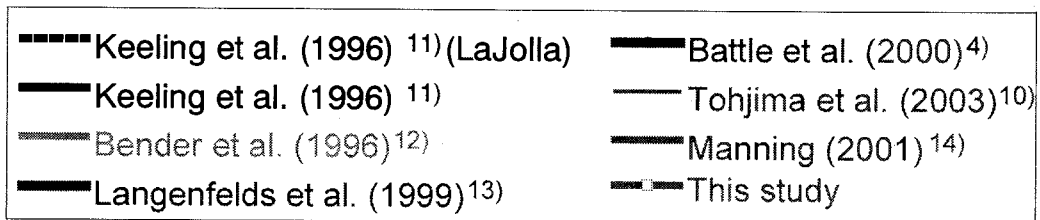
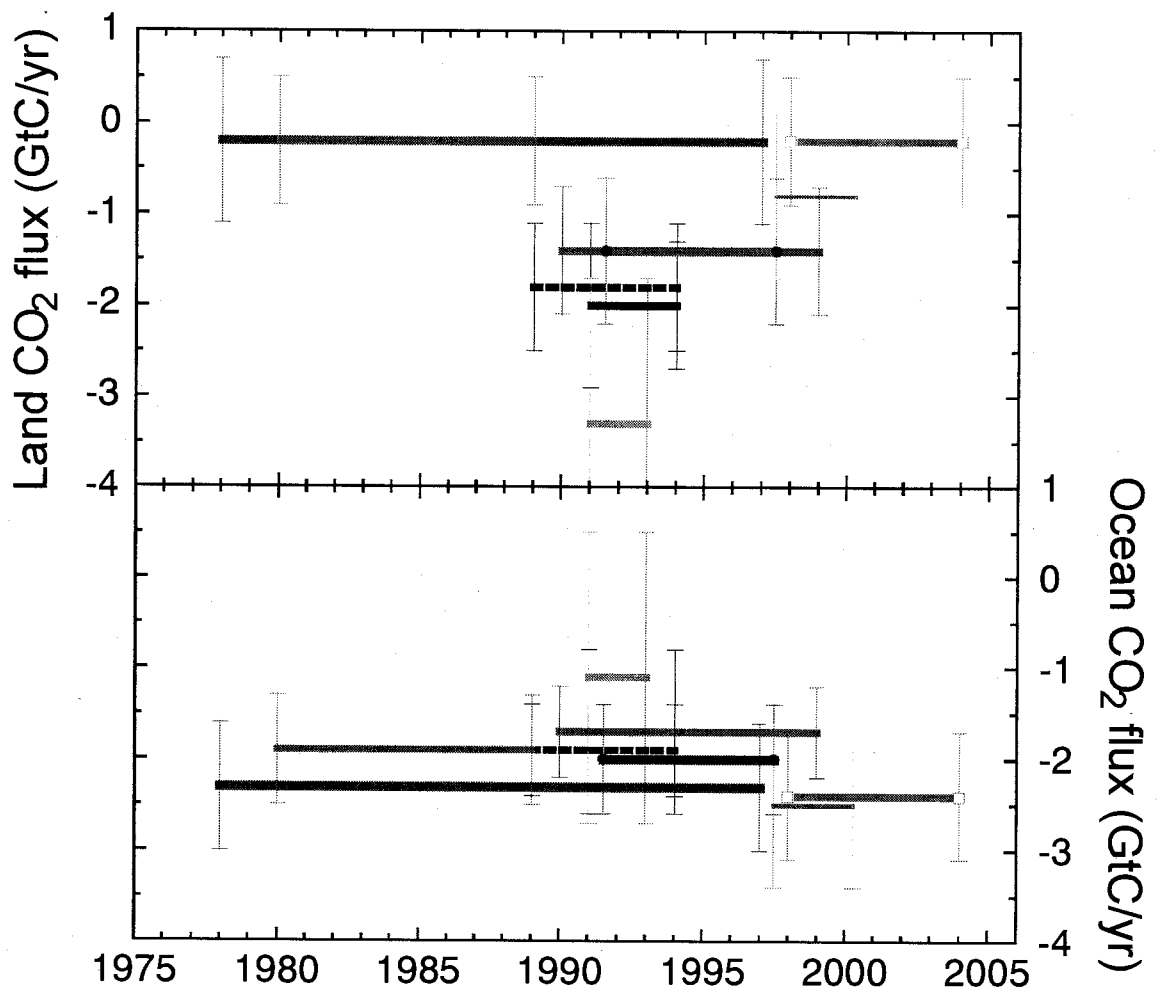


図 17 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の観測に基づく陸域生物圏—大気間および海洋—大気間の CO<sub>2</sub> フラックスの推定結果。フラックスは大気へ放出された場合を正の値とする。なお、海洋からの O<sub>2</sub> フラックスをゼロと仮定した場合の推定結果を示してある。

これまでの解析では海洋からの正味の  $O_2$  フラックスの量をゼロ（すなわち、式(3)で  $Z=0$ ）として海洋・陸域生物圏の炭素吸収量の計算をしてきたが、最近の研究では海洋からの正味の  $O_2$  フラックスが無視できないという指摘がなされている<sup>3, 15, 16</sup>。この原因は、地球温暖化に伴い海洋表層の海水温が上昇し気体の溶解度が低下する効果によるものと、海洋の成層が強くなって上下混合が弱まり下層部の酸素の減少した海水に対する酸素供給量が減少する結果として正味の量として海洋が  $O_2$  を放出する効果による。海洋の循環モデルを使った研究の結果では、循環の変化による効果の方が数倍大きいとされている<sup>3, 16</sup>。海洋が  $O_2$  の発生源になっているにもかかわらず  $Z=0$  として式(3)から陸域生物圏の炭素吸収量を計算した場合、得られる値は吸収量を過大評価することになる。したがって、海洋からの正味の  $O_2$  フラックスは  $O_2/N_2$  比観測に基づく炭素循環研究にとって非常に重要であるが、 $Z$  を実測から求めることは困難であり、現状ではモデルを用いた推定しかできない。このようなモデル研究によると、1990年代の海洋  $O_2$  フラックスによって陸域生物圏による炭素吸収量は  $0.2\sim 0.7\text{GtC/yr}$  の下方修正する必要があるとされている<sup>3, 15, 16</sup>。海洋からの  $O_2$  フラックスは時間変動も大きいことがモデル研究から予想されており、2000年以降についてのフラックスは今後の研究を待たなければならない。

図 18 に、 $CO_2$  および  $O_2/N_2$  比のトレンド曲線を微分して得られる濃度変化率の変動をしめす。図中の点線は、年間平均  $6.4\text{GtC}$  の化石燃料起源  $CO_2$  が大気中にそのまま滞留した場合の  $CO_2$  および  $O_2/N_2$  比の変化率を表す。海洋からの  $O_2$  フラックスの年間平均値をゼロと仮定すると、大気中  $O_2$  濃度の変動は化石燃料の燃焼による消費と陸域生物圏からのフラックスで決まるので、 $O_2/N_2$  比減少率が点線を上回った場合は陸域生物圏が  $CO_2$  を吸収（その分  $O_2$  を放出する）し、下回ったときは陸上生物圏が  $CO_2$  を放出したことになる。図中で特に顕著な変動は、1998年から1999年にかけて  $CO_2$  濃度増加率の急激な上昇・下降、 $O_2/N_2$  比の変化率の急激な下降・上昇である。定性的にはこの  $CO_2$  の増加率の異常は主に陸域生物圏に原因があり、1998年に  $CO_2$  を放出し1999年には吸収したものと推定される。しかしながら、 $O_2/N_2$  比の変動から年々の炭素収支を計算すると、その変動量が過大評価される傾向があることが指摘されている<sup>4</sup>。本研究でも、陸域生物圏や海洋の吸収量の年変動が化石燃料からの放出量を超えてしまう結果になり、炭素同位体比から推定される変動よりあきらかに大きくなる傾向がある。このような見かけの変動を生む要因として、海洋からの総  $O_2$  フラックス（グロスの  $O_2$  フラックス）の年間収支がゼロにならないことが考えられる。なお、ここで述べている変動は先の地球温暖化に伴う正味の  $O_2$  フラックスの変化を除いている。したがって、 $O_2/N_2$  比の観測から年々の吸収量を正確に見積もるためには、年々の海洋  $O_2$  フラックスを正確に見積もる必要がある。

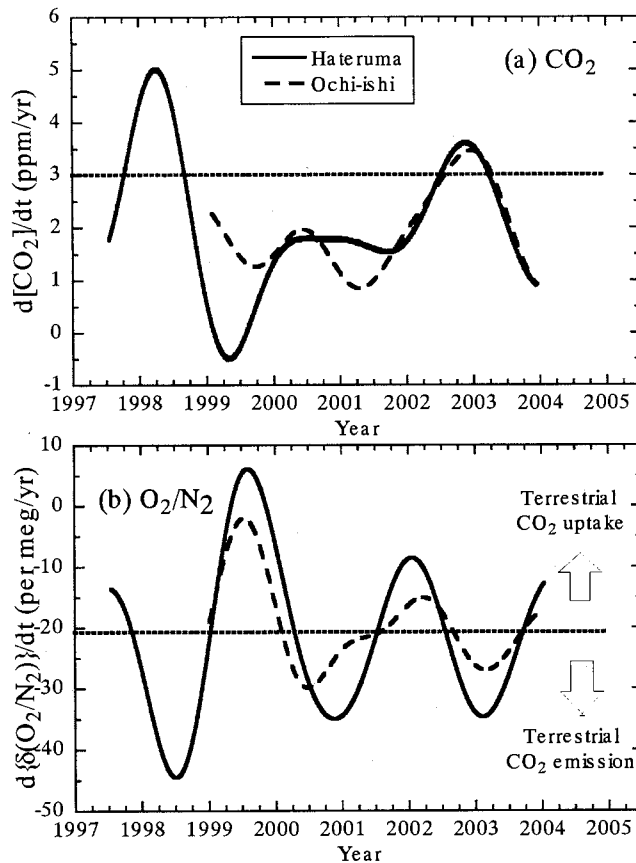


図 18 図 16 のトレンド成分を微分して得られた、(a)CO<sub>2</sub> 濃度および(b) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の変化率曲線。図中に水平に引かれた点線は化石燃料が年間 6.4GtC の割合で消費されたときの大気中 CO<sub>2</sub> 濃度および O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の変化率を示す。

### (3) 波照間における O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の連続測定

大気中 O<sub>2</sub> 濃度の連続測定は、磁気力式酸素計<sup>17)</sup>や燃料電池式酸素計<sup>18)</sup>、紫外線吸収酸素計<sup>19)</sup>等を用いて既に実現されている。これらの方法では試料空気と標準空気を交互に検出器に導入し O<sub>2</sub> 濃度の差を検出するが、時間分解能や精度が高いという利点がある。一方、我々が開発した O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比測定法は検出器を TCD とするガスクロマトグラフを用いており (GC/TCD 法)<sup>20)</sup>、分析頻度 (5 分間隔で試料空気と標準空気を交互に測定) や分析精度 (1 回の測定の精度が 18per meg) の点で上記の方法より劣っている。しかしながら、GC/TCD 法は標準ガスの消費量が少ないことや直接 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比を測定しているという利点もある。さらに、ガスクロマトグラフは比較的取り扱いが容易であるためモニタリングステーションでの現場観測に用いることができる。

我々は GC/TCD 法を用いた連続測定システムを開発し、2001 年 12 月に波照間ステーションシステムを設置し現場観測を開始した。図 19 に連続測定の結果を示す。開始から 2003 年 11 月までの期間は本来の分析精度に到達せず (5 倍以上精度が悪い)、不十分な結果しか得られなかった。なおこの期間の結果については日平均値が図 19 に示されている。分析結果がばらつく原因は、ガ

スクロマトグラフとして使用している HP-5890 の温度コントロールに問題があるためであることが分かった。そこで、ガスクロマトグラフを GC-323 (GL サイエンス社) に変えてシステムを作り直したところ、1 回の測定精度が 12per meg と改善した。2003 年 12 月から新システムによる現場観測を開始した。なお、新システムによる分析結果については 1 時間値をプロットしてある。

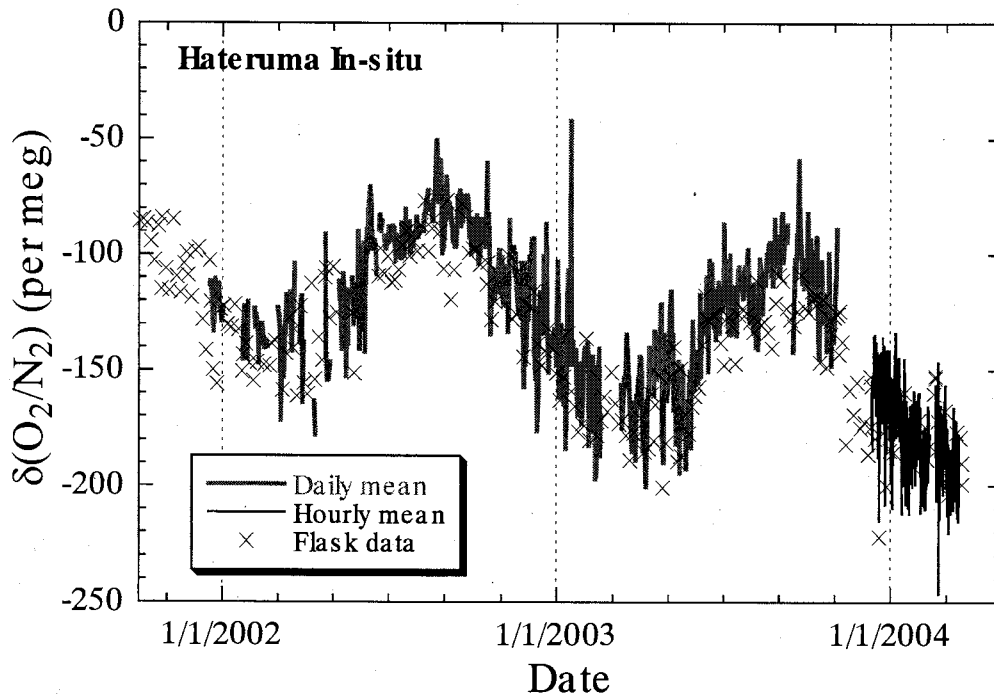


図 19 波照間ステーションにおける  $O_2/N_2$  比の現場観測の結果。2001 年 12 月から 2003 年 11 月までは日平均値 (図中の灰色の線) で、また 2003 年 12 月以降のデータは 1 時間平均値 (図中実線) で示してある。また、図中の×印はフラスコサンプリングによる測定結果を示している。

図 20 には新システムになってからの  $O_2/N_2$  比の観測結果 (2003 年 12 月 11 日から 2004 年 1 月 13 日) を  $CO_2$  濃度と共に示した。数日ごとに高濃度の  $CO_2$  が観測されるが、これは冬季の波照間では大陸からの空気の流入の影響を受けるためである。一方、 $O_2/N_2$  は  $CO_2$  と逆の変化を示していることが分かる。 $CO_2$  濃度と  $O_2$  濃度をプロットしたときの傾きは  $CO_2$  発生源によって違うことが知られており、今後観測されたデータを解析することで、波照間で観測される高濃度の  $CO_2$  の起源等についての情報が得られる可能性がある。また、これまで 4 日毎のサンプリングでは分からない詳細な  $O_2/N_2$  比の変動が明らかになることが期待される。

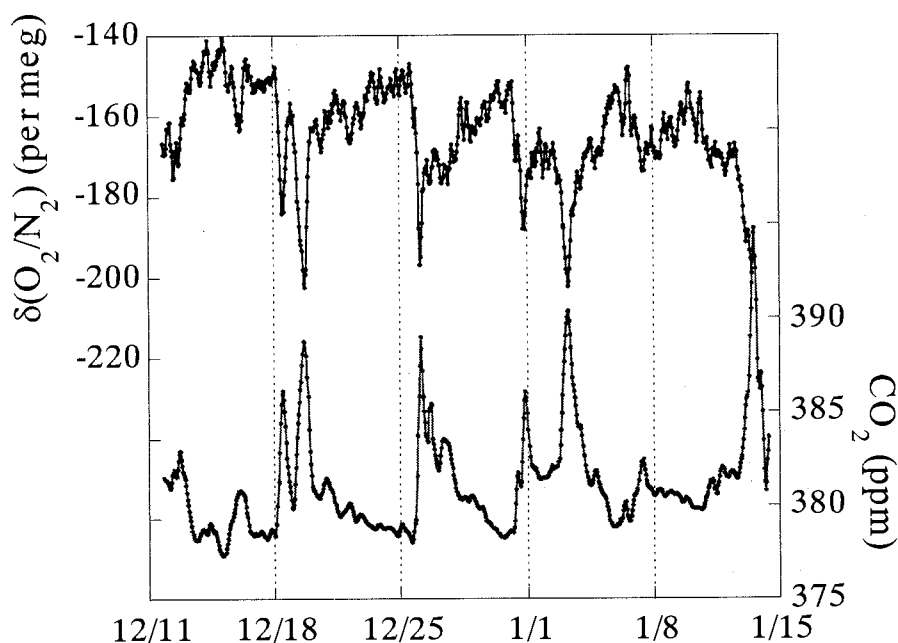


図 20 波照間ステーションにおける  $O_2/N_2$  比および  $CO_2$  濃度の現場観測の結果。なお、データはいずれも 5 時間の移動平均値で示されている。

#### (4) 海洋大気中の炭素同位体比測定によるグローバルな二酸化炭素収支の変化

これまで、海洋上でとられたサンプルでの、濃度変動と同位体比の変動を緯度ごとに示す（図 21-23）このデータをスプライン補間でつないで 3D のグラフにしたものを図 24 示す。これらから、高緯度になるほど、二酸化炭素の季節変化は大きく、同様に同位体比の変動も大きいことがわかる。トレンドとしては、濃度の上昇と炭素同位体比の下降という形になっている。2001 年以降高緯度のデータが途切れているのは、PXYIS の航路が南側へと変更されているせいである。酸素同位体比は南に高く北に低いことがわかるが、これは北で放出される二酸化炭素の酸素同位体比が、陸起源の水に影響され、低い同位体比をもっていることによっている。

図 25 緯度別データをフィッティングカーブによってモデル化したもので、規則的な季節変化とトレンド（5 次式）でなりたっている。1999 - 2000 年のサンプルにポンプのもれによる汚染等の問題が発見されたため、ここでは北緯 20 度より南側でデータを使っていない。25 度以北は、波照間、落石のデータを部分的に挿入して平均化してある。

トレンド部分だけを取り出したものが、図 26 に示されている。緯度別に見ると、それぞれ二酸化炭素の増加、炭素同位体比の減少がわかる。その速度は緯度別にいくらかの違いがあるが、おおよそ似通っていることがわかる。緯度 40 度 - 50 度の部分のデータが後半に大きく動いていることがわかるが、これは、航路の変更に伴って、採られる緯度帯が少し南側に移動したことと関係して、より 30 - 40 度の空気に近いものを計っていることに起因している変化とも考えられる。50 - 60 度のデータは 2001 年以降、その航路変更によってデータがない。



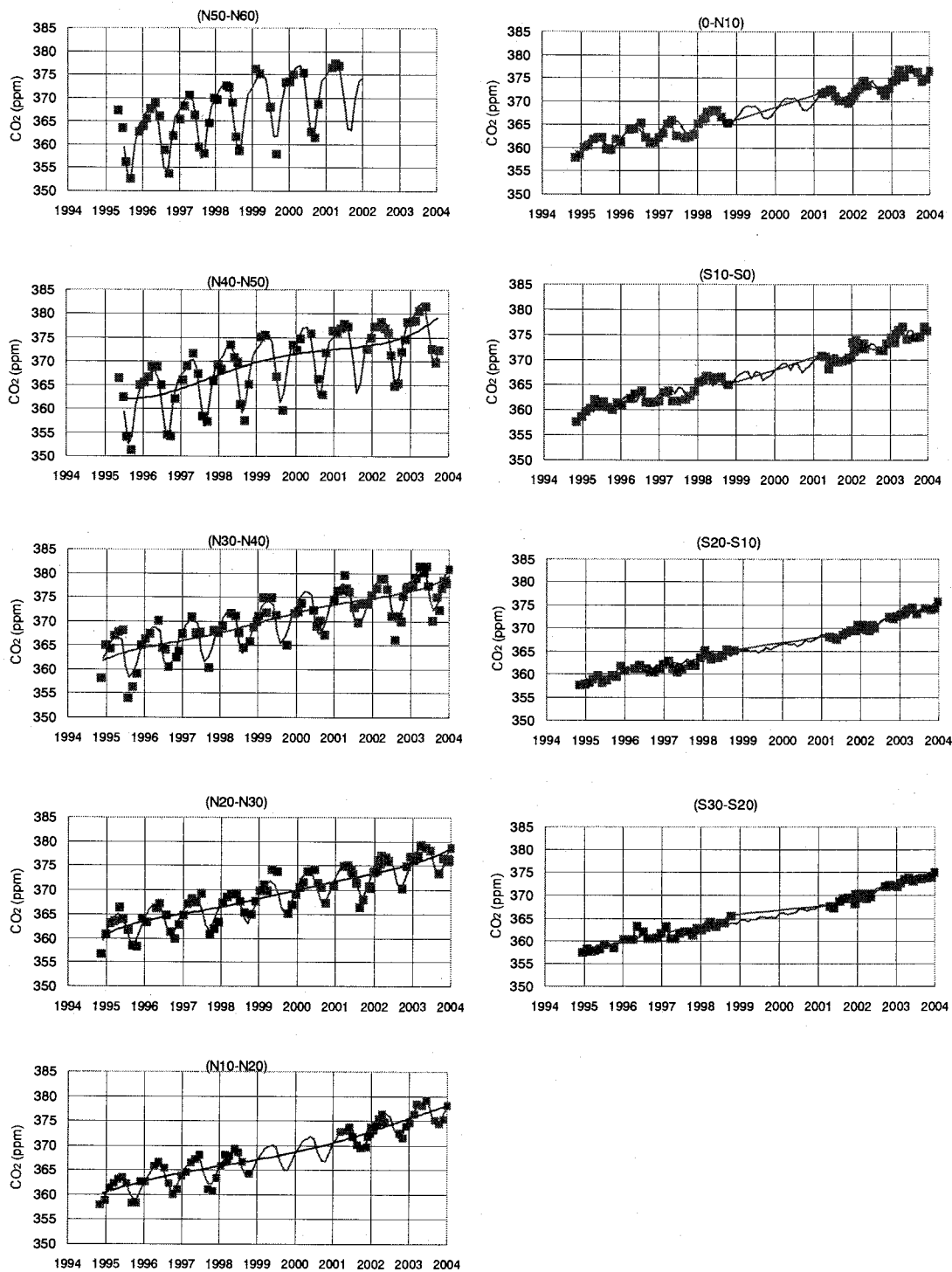


図 21 二酸化炭素の緯度別平均の経時変化

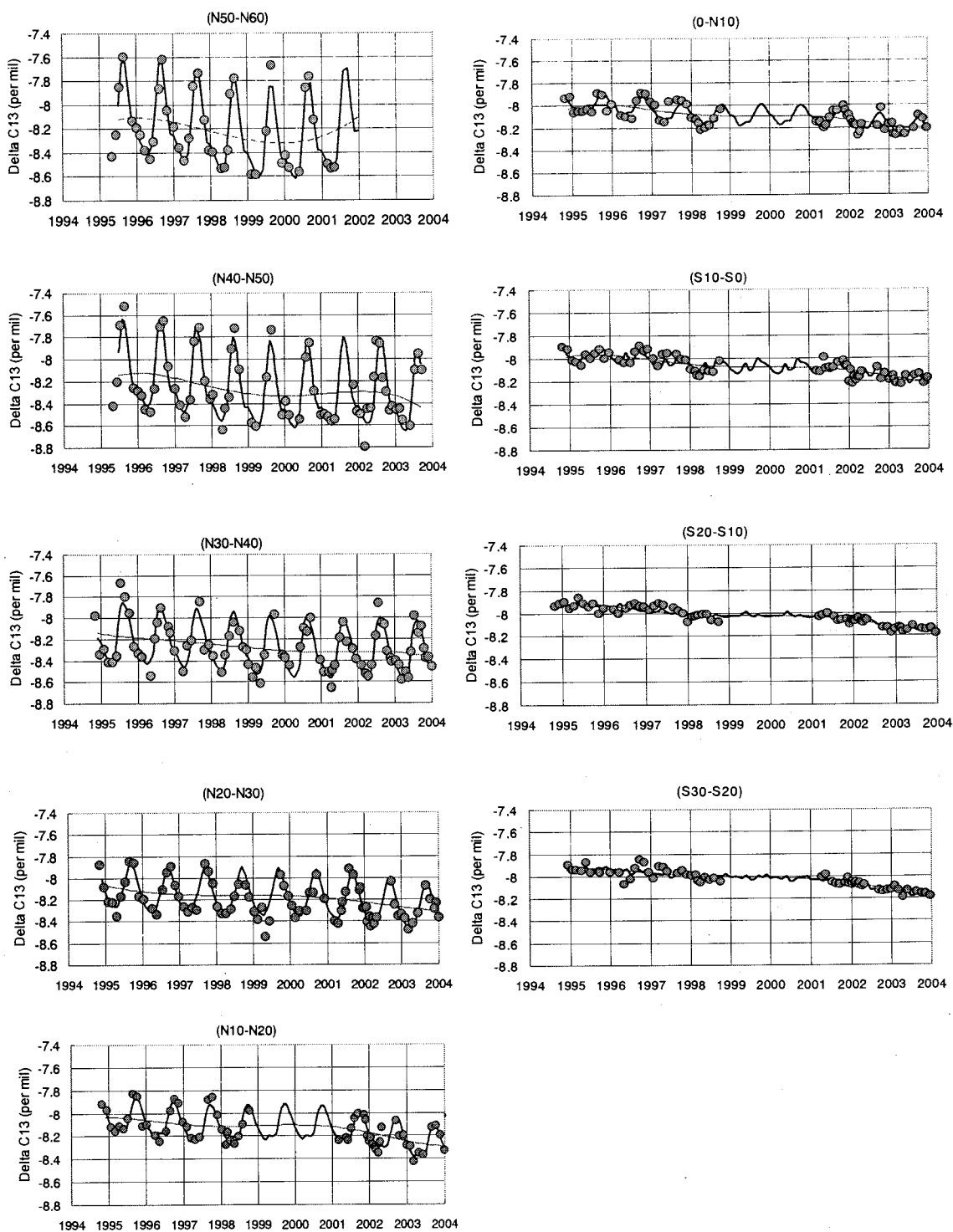


図 22 炭素同位体比の緯度別平均の経時変化

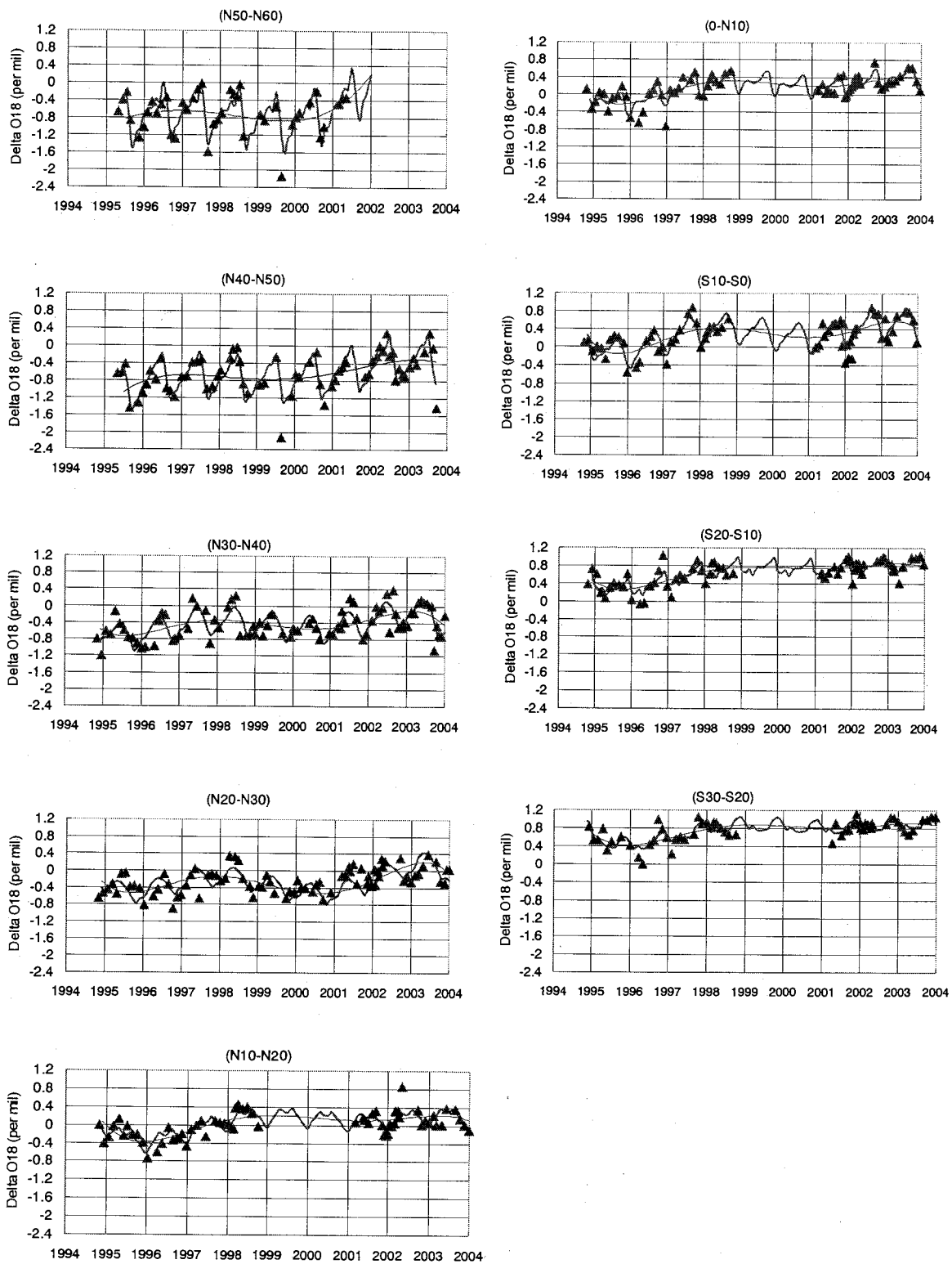


図 23 酸素同位体比の緯度別平均の経時変化

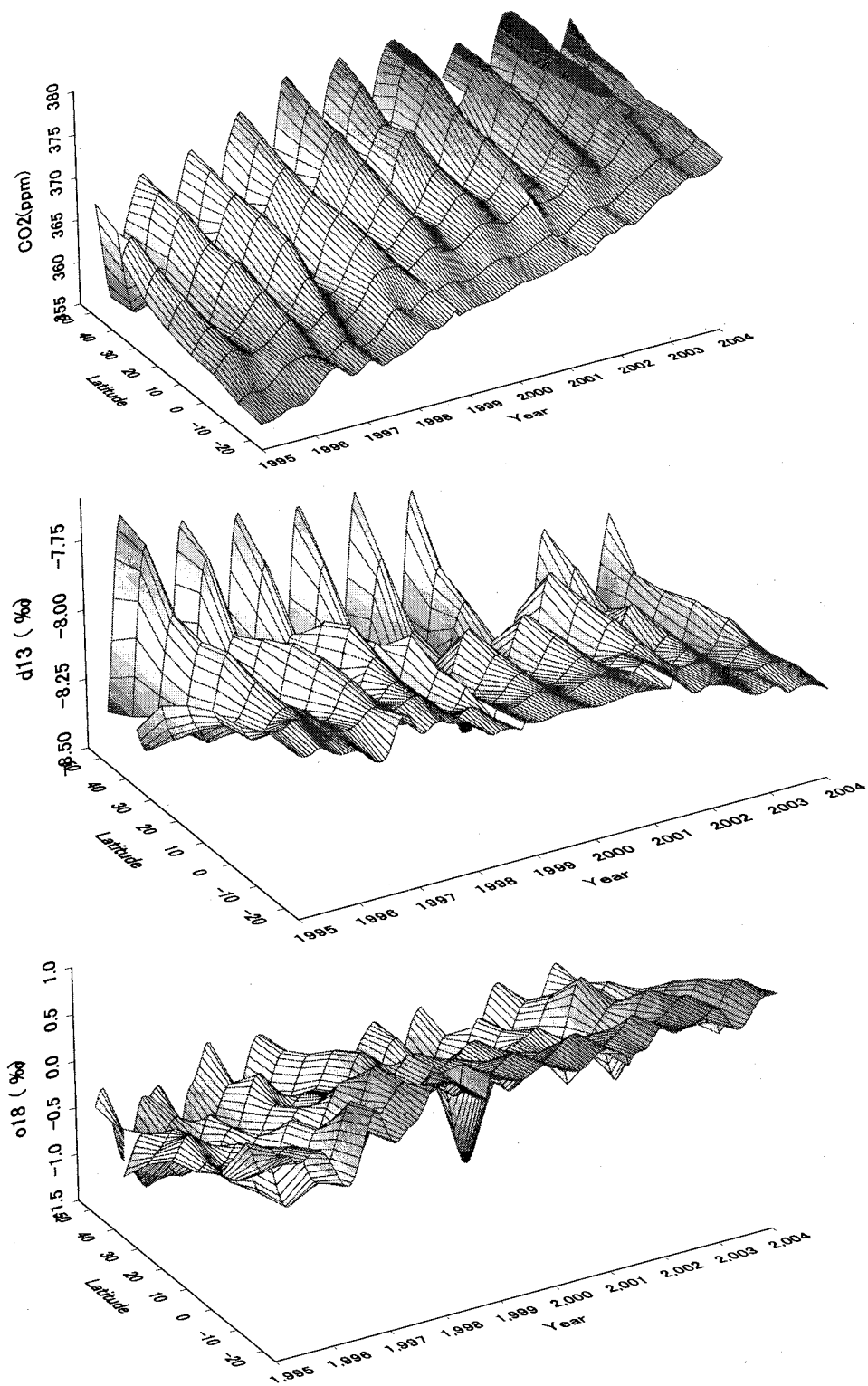


図 24 二酸化炭素，炭素，酸素同位体比の変化

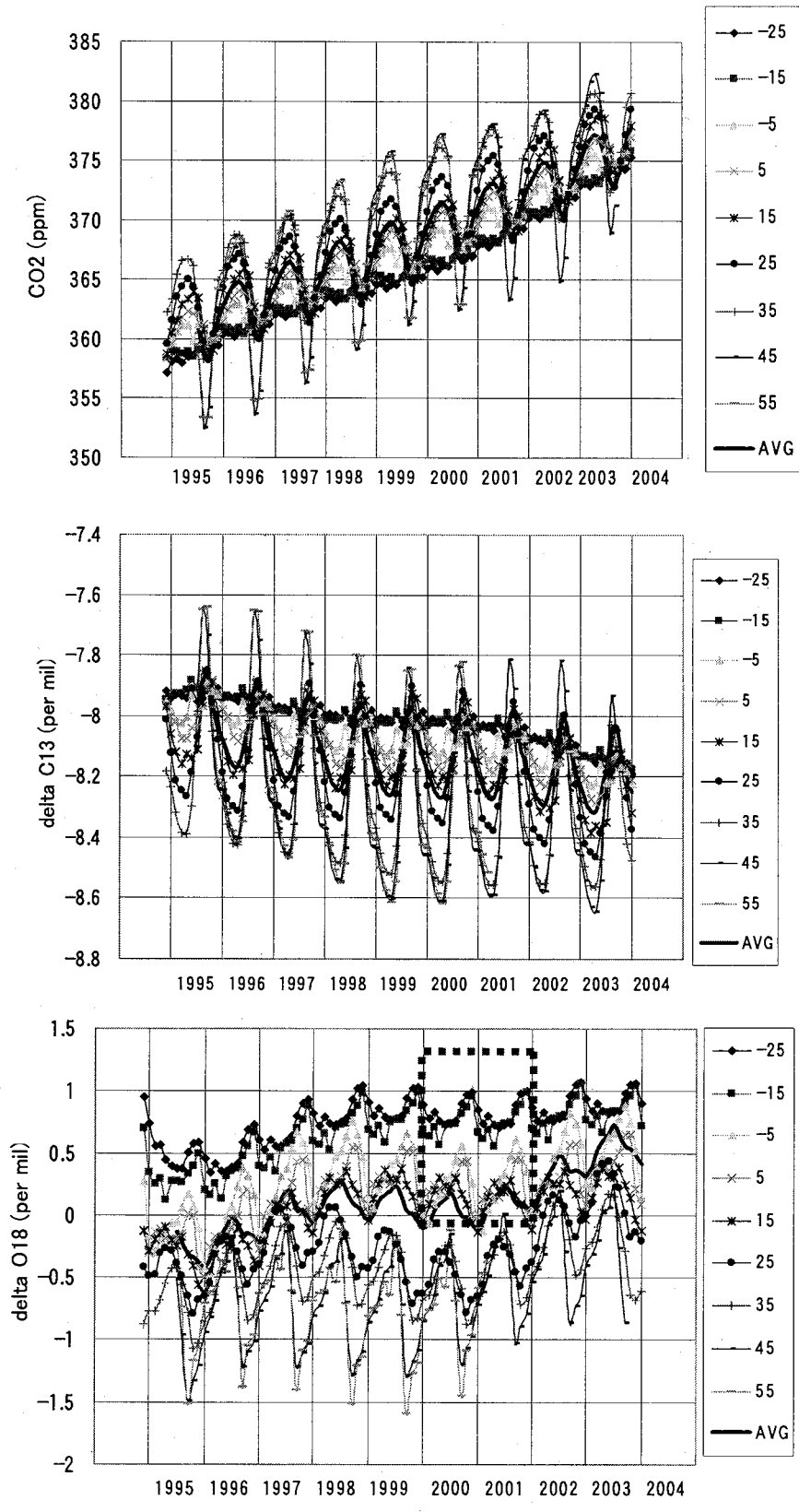


図 25 フィッティングされた緯度別平均

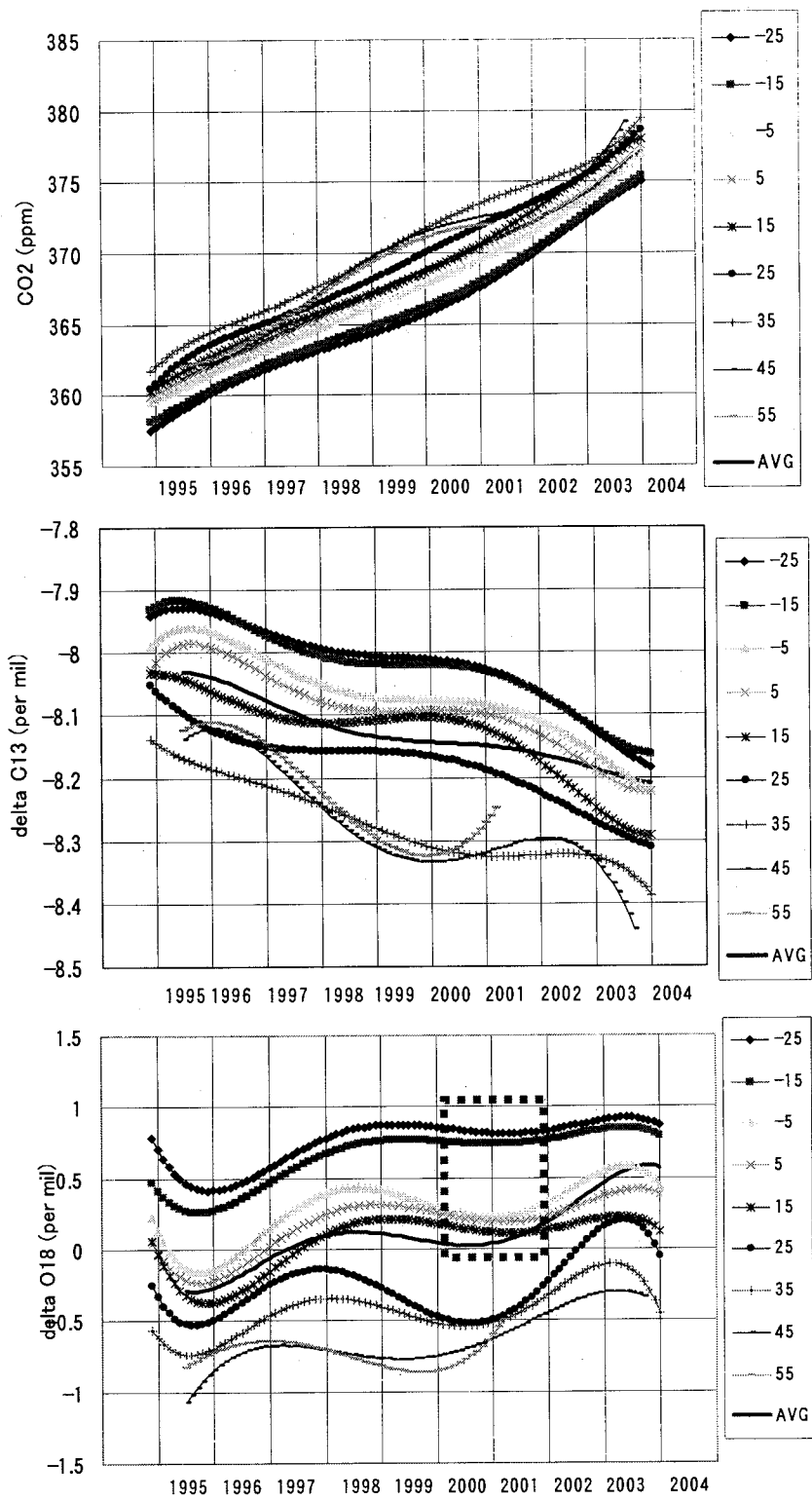


図 26 フィッティングされた各トレンド

酸素の同位体比は、他の変動とは異なり、97、98年と2003年あたりに増加が見られる。この変動は炭素同位体比とは異なることがわかる。2000-2001年のデータを北緯20度以南に使っていないので、全球の様子が完全にはわからないが、南半球も定性的には同様な応答が見られている。

(5) 炭素同位体比をもとにした収支の推定

図27に二酸化炭素濃度と同位体比についての、変化速度を緯度ごとにコンタにした。これによると、1998年と2002年に急変化が見られる。これは、陸域生態系の変動が主な変動要因となっていることを示していると考えられる。このデータを平均し、収支を仮に計算すると、以下のようになる。

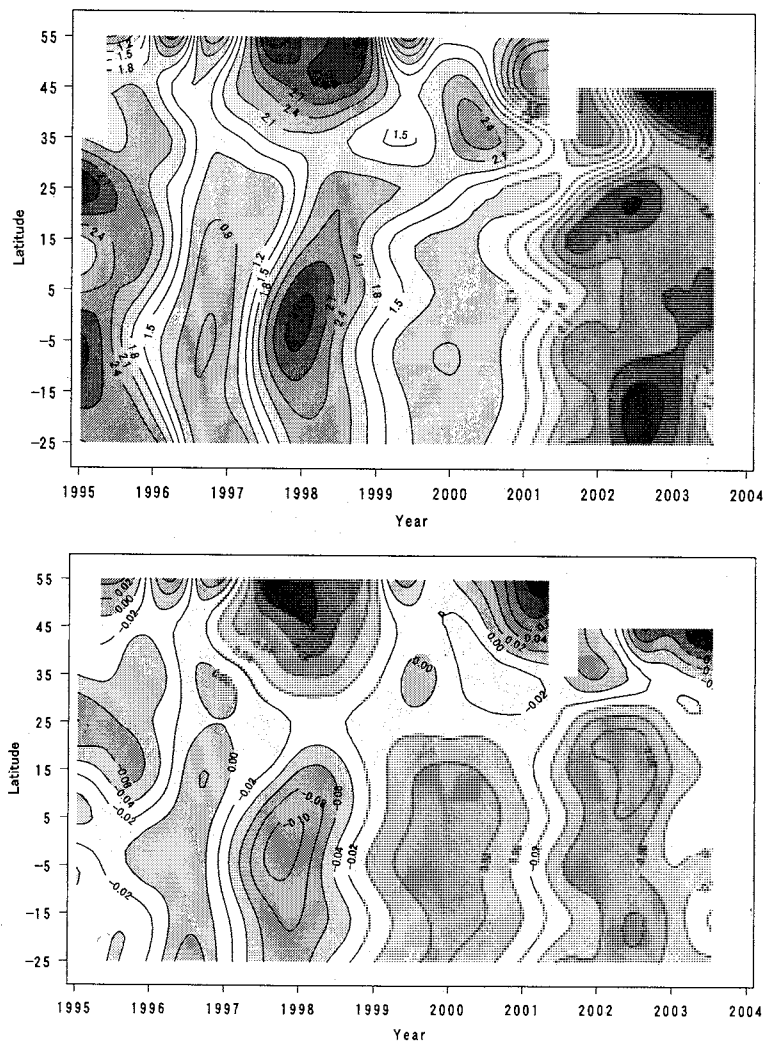


図27 二酸化炭素，炭素同位体比の変化率による等高線図

図 28 に見られるように、波照間の連続計のデータと比べると、船での緯度別平均も良い一致をしていることがわかる。人為発生量は CDIAC のデータベースを用いているが、2001 年以降のデータは 2001 年と同じに設定した。収支の計算を行った結果は、98 年と 2002 年の濃度増加は、主に陸域の生態系がフラックスがソースとなって働いていたことを示している。一方、99 年と 2000 年は 2Gt 以上のシンクとなっていることがわかる。一方、海の収支の変動はプラスマイナス 1Gt 程度であったが、平均は 2Gt 程度になっている。

エルニーニョの指標である SOI のマイナス値をプロットしたが、この変動と陸域のフラックスの変化が酷似していることがわかる。海洋はエルニーニョの前期部分に吸収量が増加するように変化してことが見て取れる。逆にラニーニャ時期には、吸収量が減少しているようにみえる。定性的には、この動きは合っているように思われるが、この 1Gt 程度の変動が、現実を表しているかどうかは、今後見ていかななくてはならない。

北半球の温度異常をプロットするとかなり、SOI とも一致していることがわかる。これから、北半球の温度異常が陸域の生態系での吸収量を減らしていることが想像される。

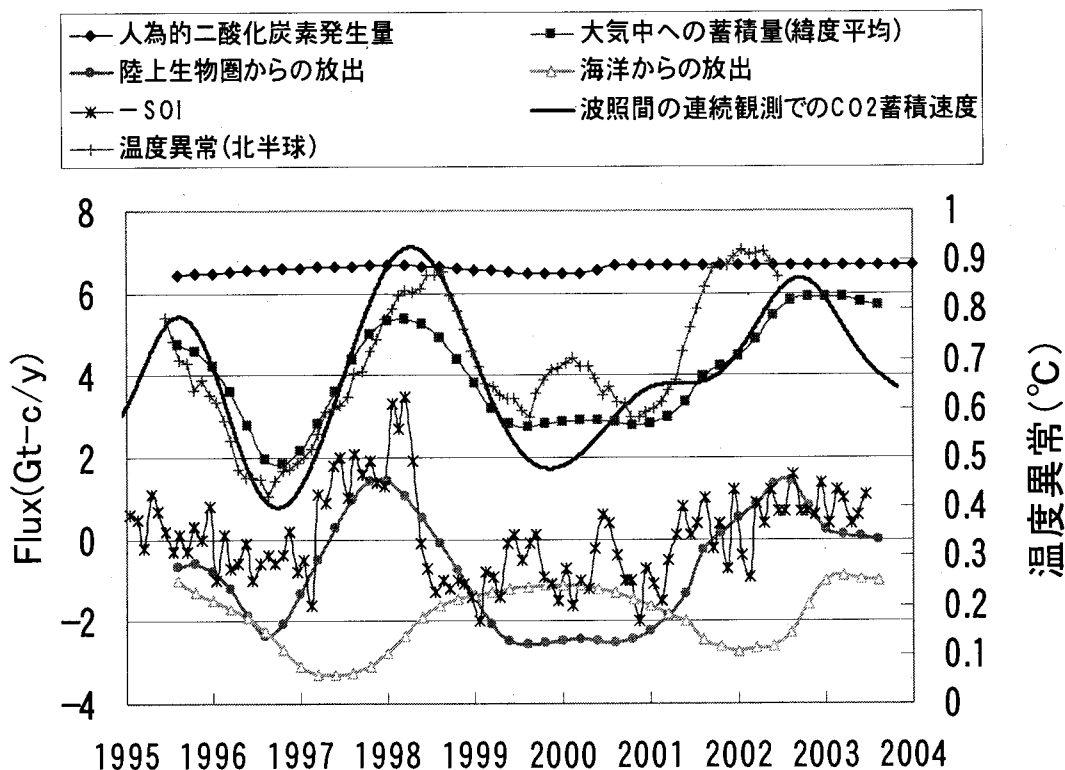


図 28 全緯度の同位体比データを平均化して推定された各フラックスの年変化



このデータを平均して、波照間と落石での酸素の結果と比較してみると、以下のような表になる。若干、年度が異なるがおおよそ陸域のフラックスは、比較的小さいことが認められる。これは、ここ近年のエルニーニョに伴う気象の変動が、陸域生態系に働きかけて吸収量は減少させていることが現れていると思われる。

表2 酸素及び炭素同位体比から推定した収支の比較

	Gt-C/年			
	人為起源二酸化炭素	大気蓄積	陸域フラックス	海域フラックス
酸素からの推定 (1998-2004)	6.6	4.08	-0.2	-2.3
炭素同位体比からの推定 (1997-2004)	6.63	4.21	-0.58	-1.85

#### (6) 波照間、落石での同位体比測定

高密度の測定を行うために、波照間、落石での測定を行った。その結果は、前述の船のデータに埋め込んで使用しているが、そのデータを下記に示す。これを見ると、船のデータよりはるかに精密なものであることがわかる。時系列が短いので、正確な収支を計算するには至らない。

これによると、酸素の同位体比が船のデータとはかなり異なることが判明した。波照間の酸素同位体比の動きは、海洋の同緯度 (25N) のデータより振幅が大きく、しかも落石の振幅よりも大きな変動を示すことがわかった。落石のデータは海洋の同緯度 (45N) のデータと比較的合致していた。波照間の酸素同位体比の特徴として、冬の同位体比は落石よりも高く、夏の同位体比はより低い動きを示している。このことは、あまりうまく説明できない。

冬場の季節風によって大陸内部の気団が来た場合は、シベリアより高い酸素同位体比をもつ地域からの寄与が考えられるが、太平洋上の 25N の値に比べても少し高い。夏場には、波照間の気団はほとんどが海洋性となるために、より太平洋上の値に近づくはずであるが、そうではなくむしろ落石や 45N の値よりも低い値になっている。このことは、どこかで軽い水との交換が必要であることを示している。しかし、そのことはこれまで想像してきた二酸化炭素の動きとは簡単には相容れないものであり、サンプリングの問題も視野にいれながら、検討が必要である。

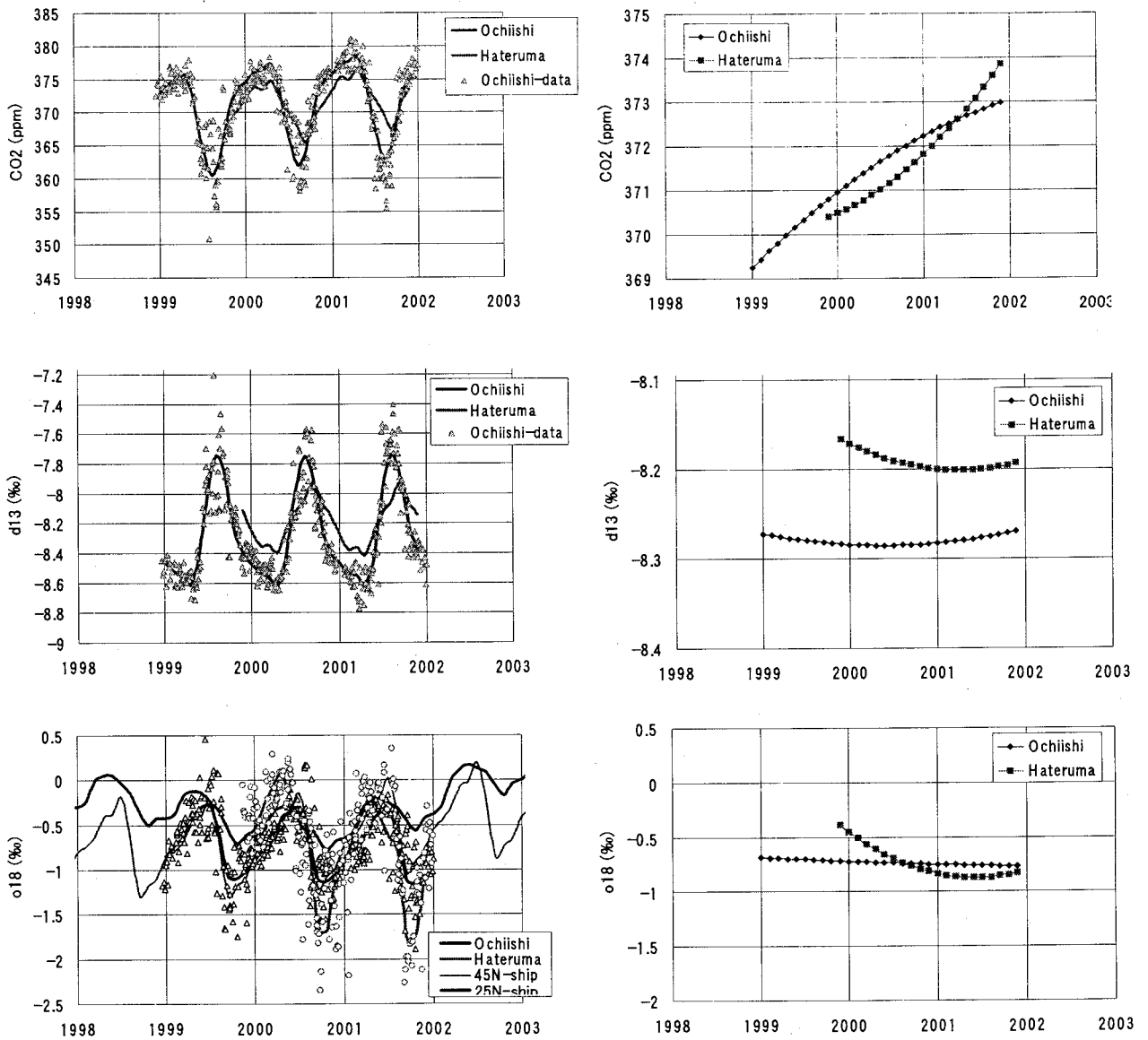


図 29 波照間, 落石における高頻度測定結果  
(左:データとフィッティング 右:トレンド)

(7) 波照間島内での炭素プールの同位体比の測定の試み

亜熱帯域で多い C<sub>4</sub> 植物は、上記の収支を計算する際に誤差要因となる。C<sub>3</sub> 植物の同位体分別と C<sub>4</sub> のとはかなり異なることが知られている。基礎データとして、C<sub>4</sub> の代表であるサトウキビが主生産物である波照間での、植物、土などの炭素同位体比を調べた結果を示す。これによると、C<sub>3</sub> の植物と C<sub>4</sub> 植物が混在していることがわかる。C<sub>3</sub> と植物では -30 から -26 パーミルの値を

示した。サトウキビなど C4 植物は、-12 から -13 程度の値を示した。土の中の有機物を測定すべく、酸処理によって含まれる珊瑚の炭酸塩の無機炭素を飛ばして測定したところ、かなり重い同位体比 (-13 から -20 パーミル) を示すことがわかった。このことは、堆積する有機物にかなり C4 植物が影響していることを示している。波照間の島からの二酸化炭素の発生があった場合は、この程度の同位体比を持つことが考えられる。しかし、前述のように、炭素同位体比と二酸化炭素濃度の関係はむしろ、C3 植物からの影響を示しており (エンドメンバーで -27 パーミル程度)、島からの直接の発生が影響しているとは考えにくい。

表3 波照間における各炭素プールの炭素、窒素同位体比

	Wt.mg	del13C	delta N	C%	N%
Tree 1-1 庭木	0.71	-29.99	2.26	47.14	1.30
Tree 1-2	0.568	-30.2 -30.10	2.63 2.45	44.75 45.94	1.27 1.29
grass12-1 草2	0.443	-29.45	-2.43	27.39	1.31
grass12-2	0.213	-28.85 -29.15	-2.75 -2.59	34.68 31.03	1.86 1.59
Adan3-1 あだん	0.707	-27.64	6.27	46.17	1.65
Adan3-2	0.583	-28.32 -27.98	5.93 6.10	41.37 43.77	1.42 1.53
grass11-1 草1	0.526	-26.83	7.63	35.18	3.99
grass11-2	0.714	-26.79 -26.81	7.87 7.75	36.16 35.67	4.02 4.00
cycad15-1 ソテツ	0.69	-26.36	-0.58	46.83	2.14
cycad15-2	0.497	-26.35 -26.36	-0.64 -0.61	46.65 46.74	2.21 2.18
Taro6-1 タロイモ	0.416	-25.91	2.03	31.14	2.56
Taro6-2	0.335	-26.08 -26.00	1.99 2.01	31.71 31.42	2.59 2.58
Tree(beach)4-2 海岸低木	0.475	-25.09 -25.09	-4.07 -4.07	40.16 40.16	2.07 2.07
soil(sugar cane)13-1-acid サトウキビ畑土13(酸処理)	7.588	-19.18	3.30	0.61	0.08
soil(sugar cane)13-2-acid	9.058	-20.11 -19.65	4.21 3.76	0.66 0.64	0.08 0.08
soil(sugar cane)13-0 サトウキビ畑土13	0.71	-8.87	2.03		
soil(sugar cane)9-1-acid サトウキビ畑土9(酸処理)	7.008	-19.29	4.79	0.96	0.11
soil(sugar cane)9-2-acid	9.595	-19.97 -19.63	4.61 4.70	0.96 0.96	0.12 0.11
soil(sugar cane)9-0 サトウキビ畑土9	2.0913	-10.46	4.33	2.26	0.13
soil7-1-acid 草地土17(酸処理)	7.486	-18.86	1.90	0.89	0.10
soil7-2-acid	7.95	-19.38 -19.12	2.88 2.39	0.87 0.88	0.10 0.10
soil7-0 草地土17	1.14	-7.33	2.41		
soil(Sugar) 18-1-acid サトウキビ畑土18(酸処理)	10.244	-18.78	4.61	0.76	0.10
soil(Sugar) 18-2-acid	7.037	-18.8 -18.79	4.94 4.78	0.76 0.76	0.10 0.10
soil(Sugar) 18-0 サトウキビ畑土18	1.124	-8.09	2.08		
soil(grass) 19-1-acid 草地土19(酸処理)	8.362	-16.25	6.87	2.18	0.24
soil(grass) 19-2-acid	6.461	-15.61 -15.93	6.61 6.74	2.29 2.23	0.25 0.25
soil(grass) 19-0 草地土19	2.858	-13.21	6.21	2.70	0.25
sugar cane(stem)14-1 サトウキビのキビ	0.578	-12.99	6.60	44.20	0.78
sugar cane(stem)14-2	0.469	-13.11 -13.05	5.23 5.92	43.59 43.89	0.69 0.74
sugar cane(leaf) 10-1 サトウキビ	0.351	-13.02	9.46	41.25	0.80
sugar cane(leaf)10-2	0.64	-12.86 -12.94	7.00 8.23	41.85 41.55	0.78 0.79
Grass 2-1 露場草(すずめの鉄砲)	0.444	-12.05	8.44	36.43	1.66
Grass2-2	0.698	-11.91 -11.98	8.92 8.68	36.03 36.23	1.31 1.48
Japanese Pampas grass8 ススキ	0.662	-11.54	3.63	43.25	1.27
Japanese Pampas grass8-2	0.632	-11.77 -11.66	3.27 3.45	41.52 42.38	1.41 1.34
Coral5-1 珊瑚砂利	0.683	-4.01		11.63	
Coral5-2	0.378	-3.44 -3.73		11.50 11.56	
Sand(Nishihama) 16-1 西浜砂1	0.465	0.58		11.41	
Sand(Nishihama) 16-2	0.293	0.7 0.64		11.13 11.27	
Sand(Nishihama) 17-1 西浜砂2	0.699	0.64		11.49	
Sand(Nishihama) 17-2	0.635	0.92 0.78		11.28 11.39	
sand(Iriomote) 西表島の砂	1.162	-1.04 -1.04		11.39 11.39	
sand(Taketomi) 竹富島の砂	1.239	-1.89 -1.89		11.95 11.95	

(8) 放射性炭素の変動測定

放射性炭素は、1950 - 60 年代の核実験によって加えられた放射性炭素はトレーサーとなって大気中に存在する。図に、南緯 15 度付近と北緯 25 度の二酸化炭素中の放射性炭素の濃度変動と二酸化炭素濃度変動を示した。北緯 25 度の二酸化炭素濃度変動は季節変化成分が大きい、 $^{14}\text{C}$  の季節変化の大きさはあまりはっきりしない。

$$\Delta^{14}\text{C}_t = \Delta^{14}\text{C}_{1994} e^{-\Delta t/\tau} + A \cos(2\pi\Delta t + \varphi)$$

1994 年からの変動を  $\Delta^{14}\text{C}_t$  として表して、1994 以降の時間スケールを  $\Delta t$  として上式を用いてデータをフィッティングにより解析すると、季節変化成分は、北緯 25 度帯で  $2.3 \pm 1.5\%$ 、南緯 15 度帯で  $1.3 \pm 1.2\%$  程度でありあまり差がないことがわかった。また誤差の大きさから考えて、あまり明確なものではないことがわかる。一方、減衰の速度  $\tau$  を計算すると、北緯 25 度帯では、15.6 年程度、南緯 15 度では 16.4 年程度であることがわかった。これは、これまでに提出されている、速度（北半球で 16 年、南半球で 17 年）に近いものである。南半球と北半球を比べると、そこには 3.3 パーミルの差があり、北半球のほうが低い値を持っていることがわかった。1990 年代の結果 (Levin and Hesshaimer 2000) は南北に有意な差が見られないのに対して、この結果は、近年の北半球での化石燃料による Suess 効果の蓄積により、南北格差が広がっているというモデル計算を支持するものであった。今後、モデル計算と比較することによって、二酸化炭素のグローバルな動きを推定できる可能性があると思われる (21,22)。

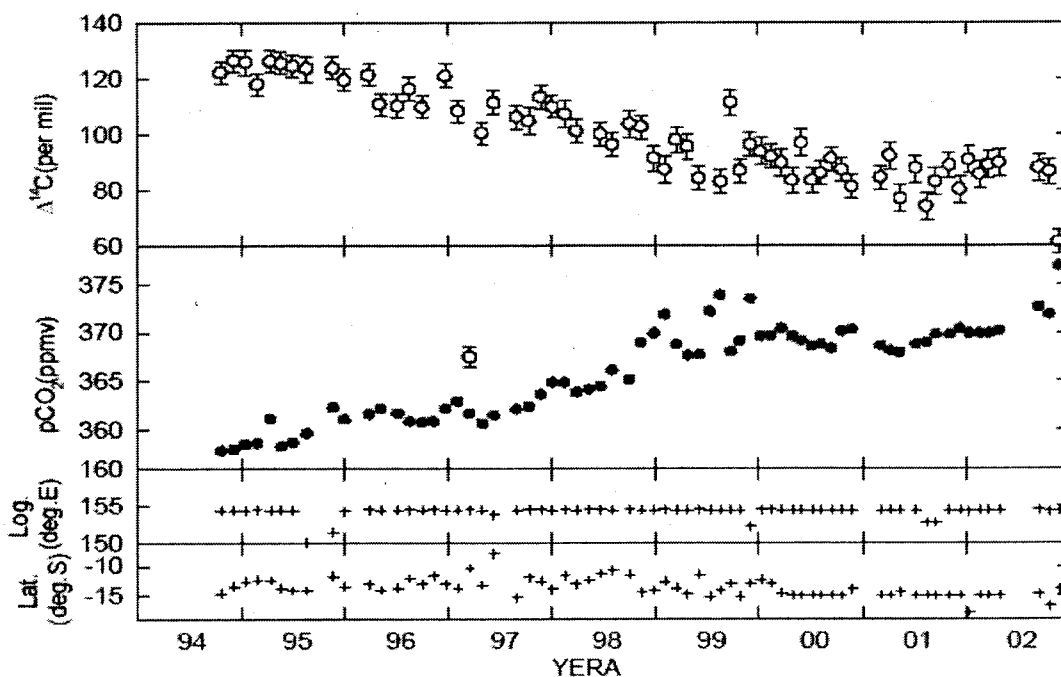


図 30 南緯 15 度付近の  $^{14}\text{C}$  の変動

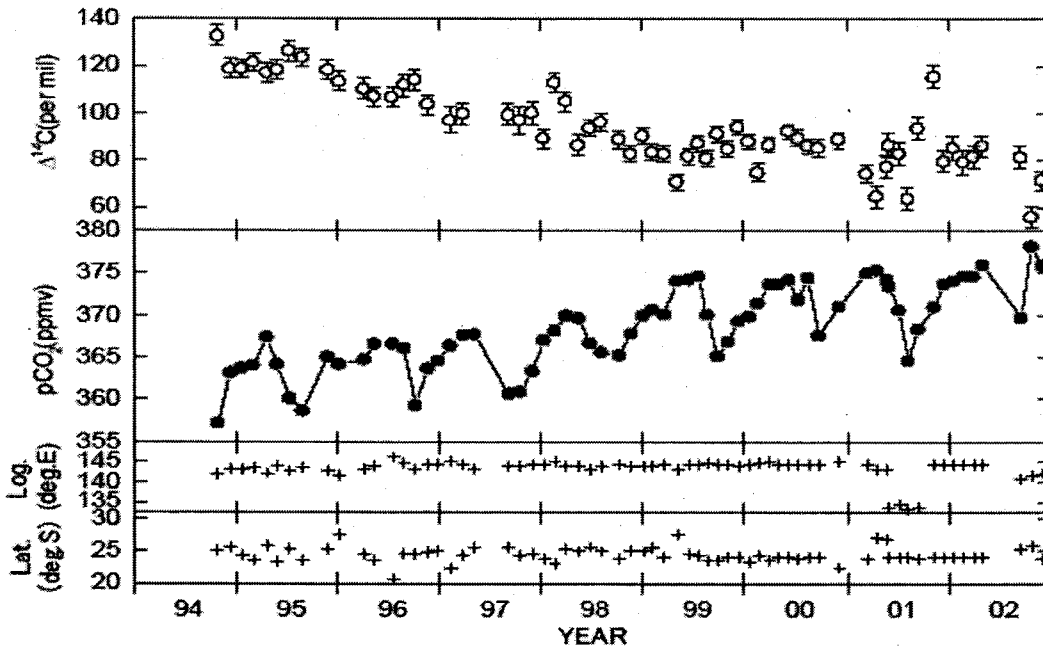


図 31 北緯 25 度付近の  $^{14}\text{C}$  の変動

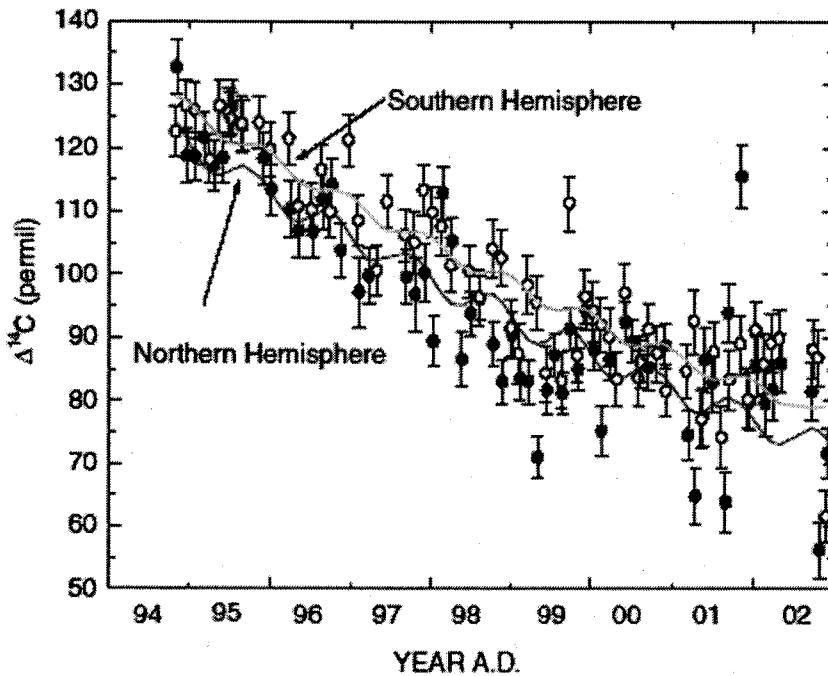


図 32 南緯 15 度と北緯 25 度の  $^{14}\text{C}$  の変動の比較とフィッティングカーブ

(9) 同位体比の標準参照試料の作成

表4 炭酸カルシウム試薬の炭素同位体比

メーカー	純度等	炭素同位体比(‰)
Wako	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-14
Wako	CaCO <sub>3</sub>	0
Fluka	CaCO <sub>3</sub> , Assay >99.0%	0.18
Fluka	CaCO <sub>3</sub> , Assay >99.0%	2.48
MERCK	CaCO <sub>3</sub> , min.99.0%	-9.62
SIGMA	CaCO <sub>3</sub> , Assay 100.1% ACS REAGENT	-30.19
SIGMA	CaCO <sub>3</sub> , Assay 99.97% ACS REAGENT	-21.90
SIGMA	CaCO <sub>3</sub> , min.99.0%	-18.78
SIGMA	CaCO <sub>3</sub> , Sigma Ultra, min.99.0%	-25.10
SIGMA	Low in Alkalies, Assay 100.0% ACS REAGENT	-49.83
Wako	CaCO <sub>3</sub> , 99.9%	-8.32
関東化学	CaCO <sub>3</sub> , 4N Purity 99.99%	-4.94
関東化学	CaCO <sub>3</sub> Purity min.99.5%	-26.16

表に試薬の炭酸カルシウムの炭素同位体比の値を示した。試薬メーカーによって -50~2.5‰の値の幅があることがわかった。主に精製した炭酸カルシウムは石油起源の二酸化炭素が多く含まれる事がわかる。

ここでの目標である NBS-19 に近い二酸化炭素の作製を行うためには、1.95‰の値に近い値を持っている炭酸塩が必要であるが、表中の重い同位体比を持つものを適当に組み合わせることで、その値を実現することが可能である事がわかった。また、NBS-19-CO<sub>2</sub>の炭素、酸素の同位体比を同時にあわせるには、適当な3種のガスの混合を行うことで可能であった。

二酸化炭素同位体比の世界的な比較実験を行なうべく、大気組成に近い二酸化炭素 (NARCIS - I) と NBS-19-CO<sub>2</sub> に近い NARCIS - II を製作した結果をまとめると表5のようになる。両者とも 1000 本以上のガラスサンプルを作成することができた。その均一性は、炭素同位体比で 0.005 パーミル以下であり分析精度(0.01 パーミル)より高いことがわかった。各機関配布するため、5本セットを箱入りにして配っている。これまで世界の 20 機関に配布した。表中の NARCIS - I の平均値は 19 機関の報告値の単純平均値である<sup>23)</sup>。炭素同位体比の場合は、国際的に必要とされている精度の 0.01 パーミルに対し、収集されたデータのばらつき (1 シグマ) はその 3 倍以上であった。CSIRO との差は炭素では 0.02 パーミルで比較的良い一致が見られた。一方、精度が悪いとされる酸素同位体比の場合は、必要精度 0.05 パーミルに対し約 2 倍程度であり、比較的良い一致が観測された。これは、同位体比の一次標準である VPDB の炭酸塩の炭素の同位体比と大気中の二酸化炭素の同位体比の値の差が、酸素同位体比での差に比べ大きいことが関係していると考えられた。差が大きければ大きいほど、質量分析計でのクロスコンタミネーションによる誤差が大きくなることが知られている。

また同位体比の測定の基準となっている NBS-19 からの CO<sub>2</sub> の作成時のばらつきが大きく精度に関係すると考えられるが、そのばらつきを知るためには NARCIS - II の結果を待つ必要がある。今のところ 2 件ほどデータが集まっているが、炭素同位体比は 1.95 パーミルに近い値が得られている。酸素に関してもターゲットである -2.2 パーミルに近い値が得られている。

表5 Data for NARCIS-I and II

	NARCIS-I		NARCIS-II	
	delta 13C	delta 18O	delta 13C	delta 18O
Homogeneity	0.003 (n=30)	0.009 (n=30)	0.005 (n=16)	0.013 (n=16)
NIES value	-8.556	-0.729	1.927	-2.589
Median of reported value	-8.55 (n=19)	-0.700 (n=17)	1.945 (Tohoku)	-2.537 (Tohoku)
SD of reported values	0.07	0.05		
Ampoule	6 mm dia. glass tube		6 mm dia. glass tube	
gas volume	about 2ml		about 2ml	
purity	over 99.99%			
Stock	1200		1800	

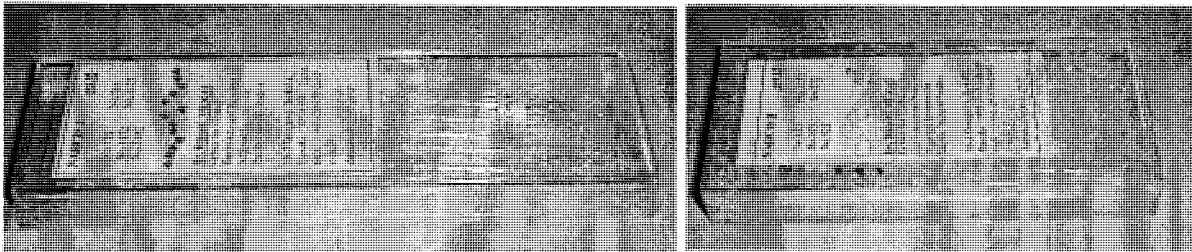


図33 NARCIS-I と II

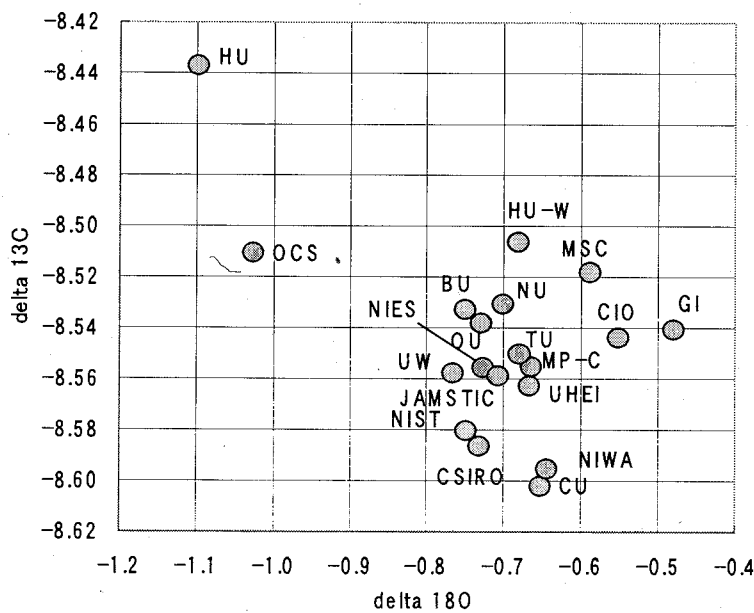


図34 NARCIS-I の各機関による報告値の比較

(10) 大気の濃縮の影響の検討結果

大気を濃縮する際に同位体比の変化が起こることがまた一方では問題となっている。ここでは、既知の同位体比の純粋な二酸化炭素とベースとなる空気をまぜて、模擬的な大気を製作し、二酸化炭素抽出時の同位体比の変化の大きさを調べた。それによると、炭素の同位体比の変化は0.01パーミル程度あり、大きな問題にならないことがわかった。一方酸素同位体比は、ラインによって異なるが、悪い例では0.05パーミル程度のずれが観測された。これは、真空ラインでのどこかで、二酸化炭素の酸素の同位体交換反応がおこなっていることを示していた。後述の、大気サンプルの同位体比測定比較の場合には、この過程が介在するので、純粋二酸化炭素との比較と異なる結果が現れる可能性がある。しかしながら、ここでの結果は、炭素にはあまり表れず、酸素でも0.05パーミル程度であることがいえる。

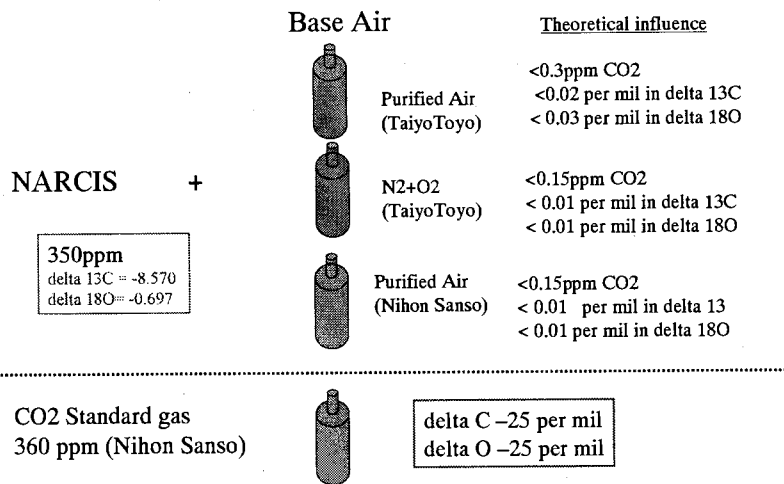


図 35 NARCIS の各種ゼロガスによる希釈

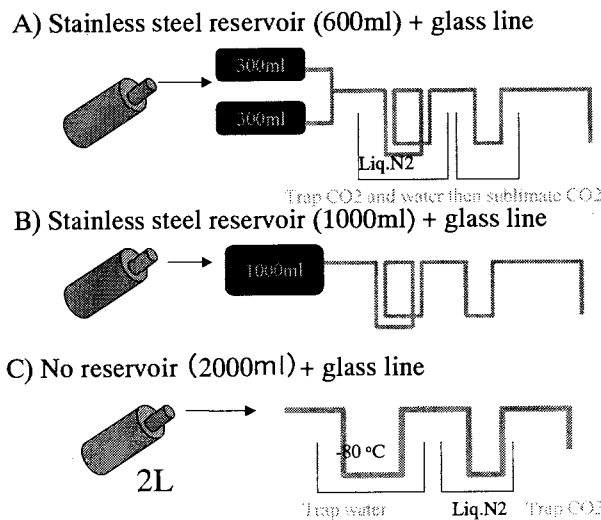
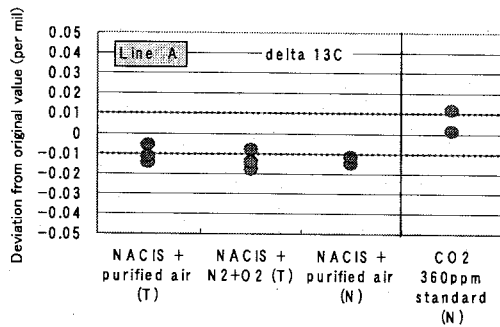
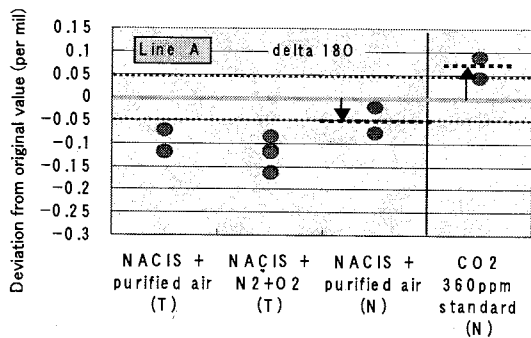
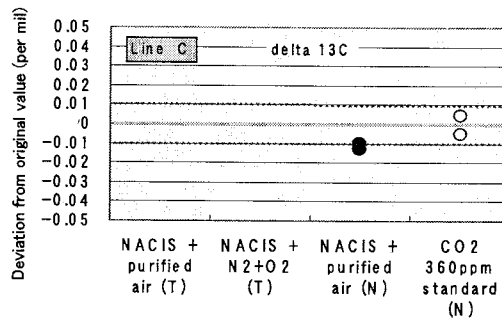
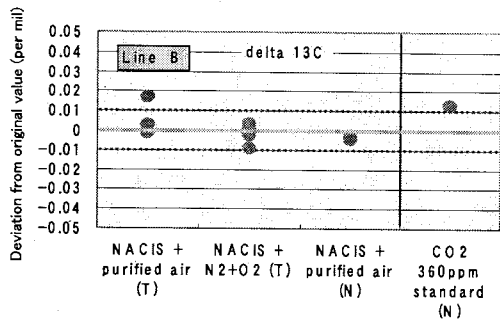


図 36 3種の真空ラインによるCO<sub>2</sub>の抽出





Delta 13C deviation for each line and gas  
 <0.01 per mil



Delta 18O deviation for each line and gas  
 0 (-0.05) -0.1 per mil

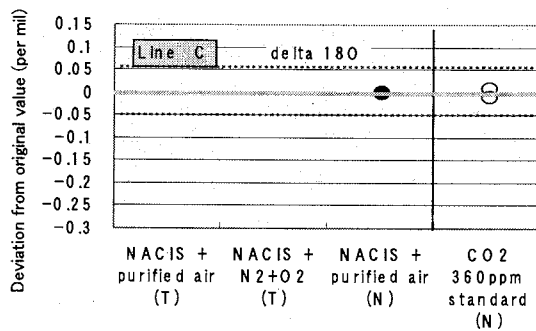
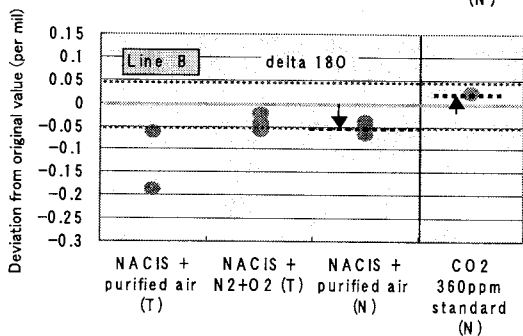


図 37 3種の混合ガスとCO<sub>2</sub>標準ガスを使った3種ライン  
 毎の抽出時に起こるずれの比較

(11) 相互比較用標準大気の作成と保存性

大気を高圧アルミシリンダに圧縮し 5 種類の標準試料を作成した。人為的に二酸化炭素を添加して濃度と同位体比を変化させてそのバリエーションを作った。約一年の間の保存期間の平均の濃度を表に示した。同位体比に関しては、-6.6‰~-11.3‰と広い範囲の試料大気を作成できた。二酸化炭素、同位体比、一酸化二窒素、メタン、CO のシリンダー内安定性は充分である事がわかった。水素に関して増加が観測された。このシリンダーの中の濃度の時間経過を図 38~42 に示した。

これらのシリンダーからステンレス容器(通称メロン)に4気圧で移して容器内の濃度の経過を調べたところ、図に示されたように、CO 以外の成分に関しては、水素も含めてもとのシリンダーと変わらない濃度の安定性が得られた。これによって、ステンレスの 34L 容器(電解研磨)は同位体比の相互比較のための実用的な容器となりうる事がわかった。CO に関しては、高圧シリンダーに比べても非常に早い増加が観測された。これに関しては、今後検討を要する。

全体の平均濃度とその標準偏差を表 6 に示した。H<sub>2</sub> と CO に関してはそれぞれ、高圧シリンダーと低圧のステンレス容器で増加が見られたので、最後に測定された値も表中に示した。これをもとに、国立環境研での測定と東北大学での測定を行い、比較を試みた。その結果を表 7 に示す。炭素同位体比では NIES と CSIRO では 0.06 パーミルから 0.094 パーミルの差が見られる。東北大学との差は一点を除いて、0.01 パーミルとその差は小さいことがわかった。酸素の場合は CSIRO とは 0.2 パーミル程度のずれ、東北大学とは 0.05 パーミル程度のずれであった。このずれは、後述する純粋な CO<sub>2</sub> (NARCIS) での比較と異なる結果である。

表 6 CSIRO での参照大気サンプルの長期間測定の結果の平均と標準偏差

UAN	Gas No	Tank ID	測定値										O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> per meg	Ar/N <sub>2</sub> per meg
			CO <sub>2</sub>	d13CO <sub>2</sub>	d18CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO			
			ppm	per mil VPDB	per mil VPDB	ppb	ppb	ppb	last meas.	ppb	last mes			
994224	ambient	CA04988	368.50	-7.970	0.758	316.78	1711.8	1033.9	1043.3	59.2				
993884	シリンダーア	2	CA04644	368.60	-7.991	0.392	316.31	1722.1	552.8	575.1	61.9			
994023	ルミ製、120気	3	CA04511	362.22	-8.874	-0.336	316.24	1718.1	567.9	629.0	107.9	-188.0	-78.0	
994025	圧	1	CA04591	292.00	-6.563	-1.071	260.91	1424.2	967.8	1092.1	51.8	-118.0	44.0	
994030		4	CA04518	460.15	-11.288	-0.424	382.82	1718.0	588.2	645.9	168.6	-210.0	-101.0	
994697	ambient	S34L-G01	368.57	-7.966	0.754	316.86	1711.3	1034.9		65.0	79.5			
995371	移したステンレ	2	S34L-G01	368.59	-7.987	0.404	316.14	1721.7	572.0		63.4	64.2		
995138	ス容器、34	3	S34L-G02	362.21	-8.879	-0.319	316.18	1718.6	609.6		113.2	117.1	-202.0	-101.0
994026	L、4気圧	1	S34L-G03	292.04	-6.563	-1.080	260.94	1424.7	1070.7		54.0	55.6	-136.0	0.0
995104		4	S34L-G04	460.02	-11.293	-0.433	382.85	1717.9	630.6		173.1	174.4	-207.0	-119.0

UAN	Gas No	Tank ID	測定の標準偏差										
			CO <sub>2</sub>	d13CO <sub>2</sub>	d18CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO		
			ppm	per mil VPDB	per mil VPDB	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	last mes		
994224	ambient	CA04988	0.04	0.001	0.017	0.09	0.6	8.5		0.4			
993884	シリンダーア	2	CA04644	0.07	0.007	0.017	0.11	1.0	21.8		0.3		
994023	ルミ製、120気	3	CA04511	0.08	0.006	0.011	0.18	0.4	36.8		0.7		
994025	圧	1	CA04591	0.04	0.007	0.016	0.04	0.8	113.8		0.5		
994030		4	CA04518	0.05	0.012	0.028	0.23	0.5	37.1		1.6		
994697	ambient	S34L-G01	0.04	0.001	0.017	0.09	0.6	8.5		0.4			
995371	移したステンレ	2	S34L-G01	0.02	0.007	0.002	0.14	0.7	0.4		1.0		
995138	ス容器、34	3	S34L-G02	0.05	0.005	0.016	0.11	0.7	1.6		3.7		
994026	L、4気圧	1	S34L-G03	0.04	0.003	0.013	0.09	0.6	1.4		1.2		
995104		4	S34L-G04	0.05	0.002	0.007	0.08	0.9	1.1		2.2		

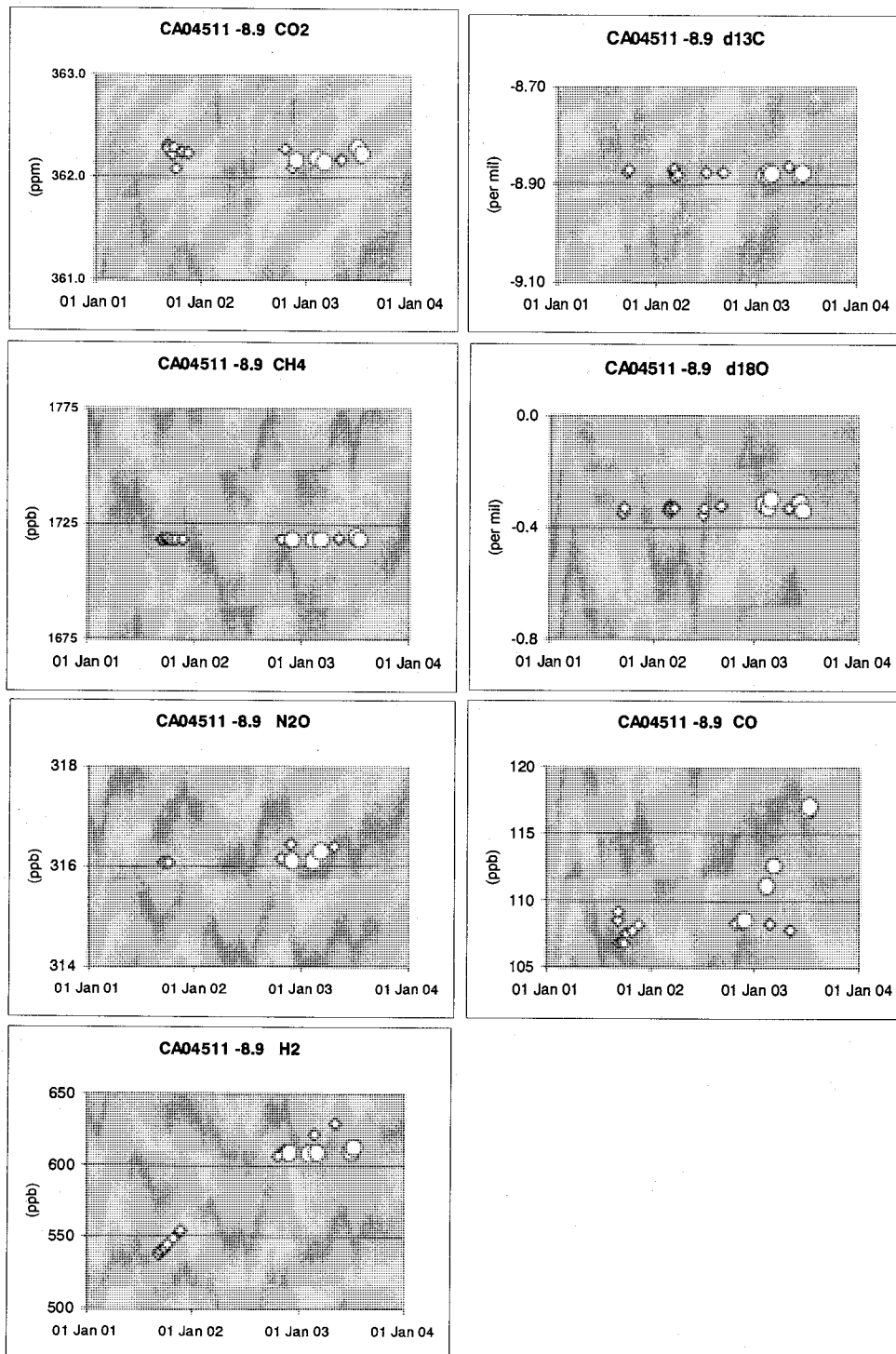


図 38 模擬大気試料 CA04511 のシリンダー内とステンレス容器内の濃度変化

◇ 高圧シリンダー      ○ ステンレス容器

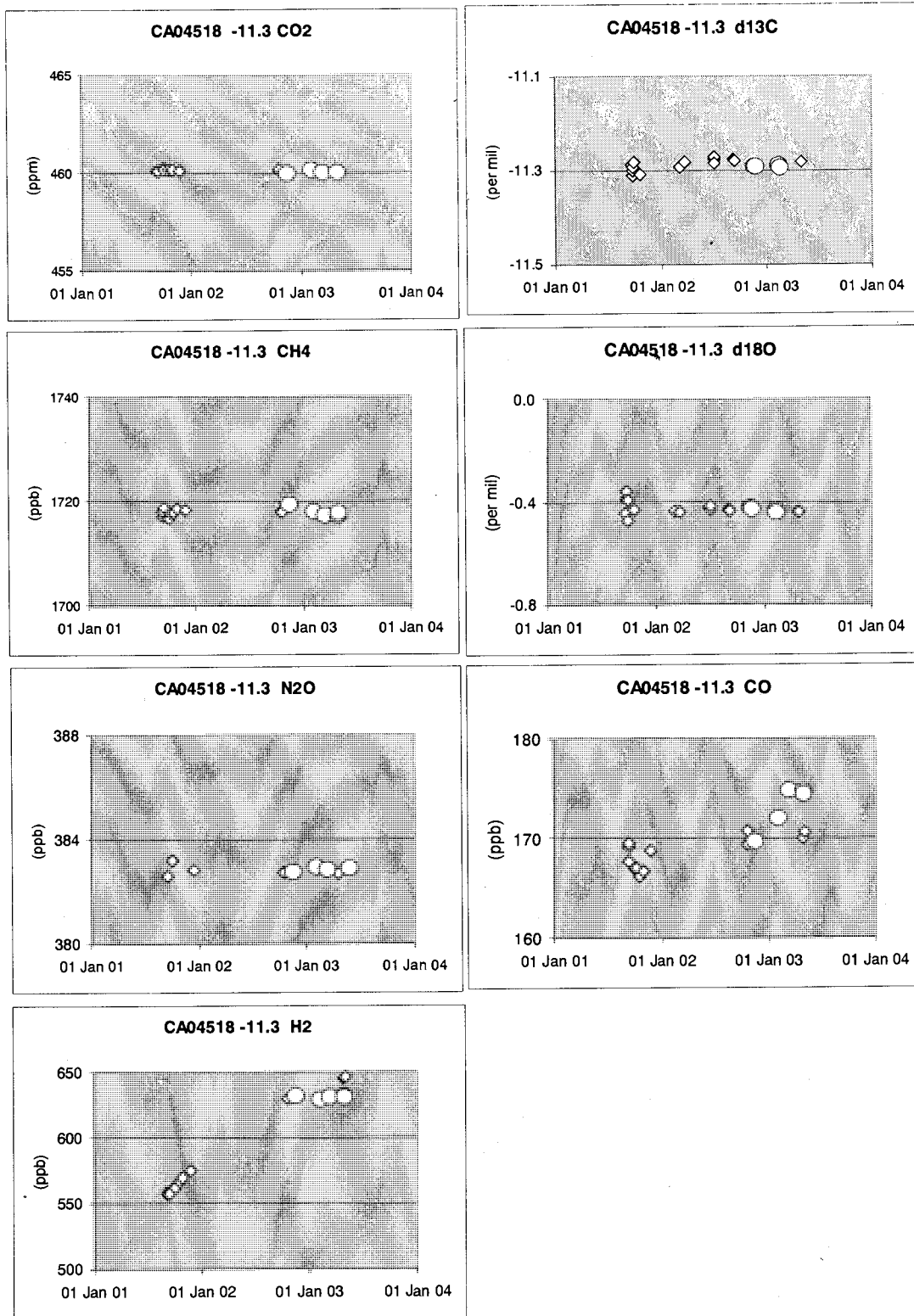


図 39 模擬大気試料 CA04518 のシリンダー内とステンレス容器内の濃度変化

◇ 高圧シリンダー    ○ ステンレス容器

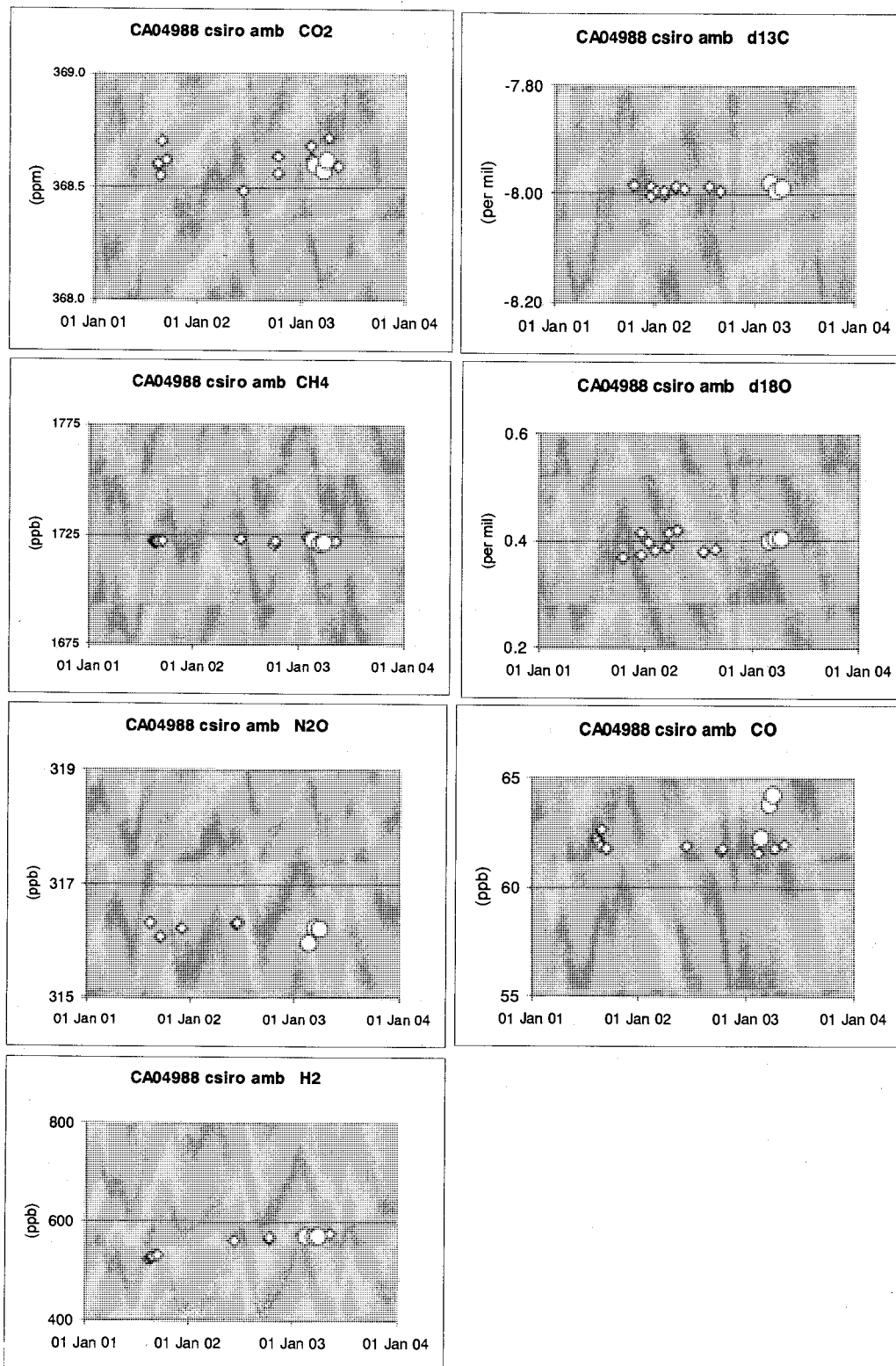


図 40 模擬大気試料 CA04988 のシリンダー内とステンレス容器内の濃度変化

◇ 高圧シリンダー    ○ ステンレス容器

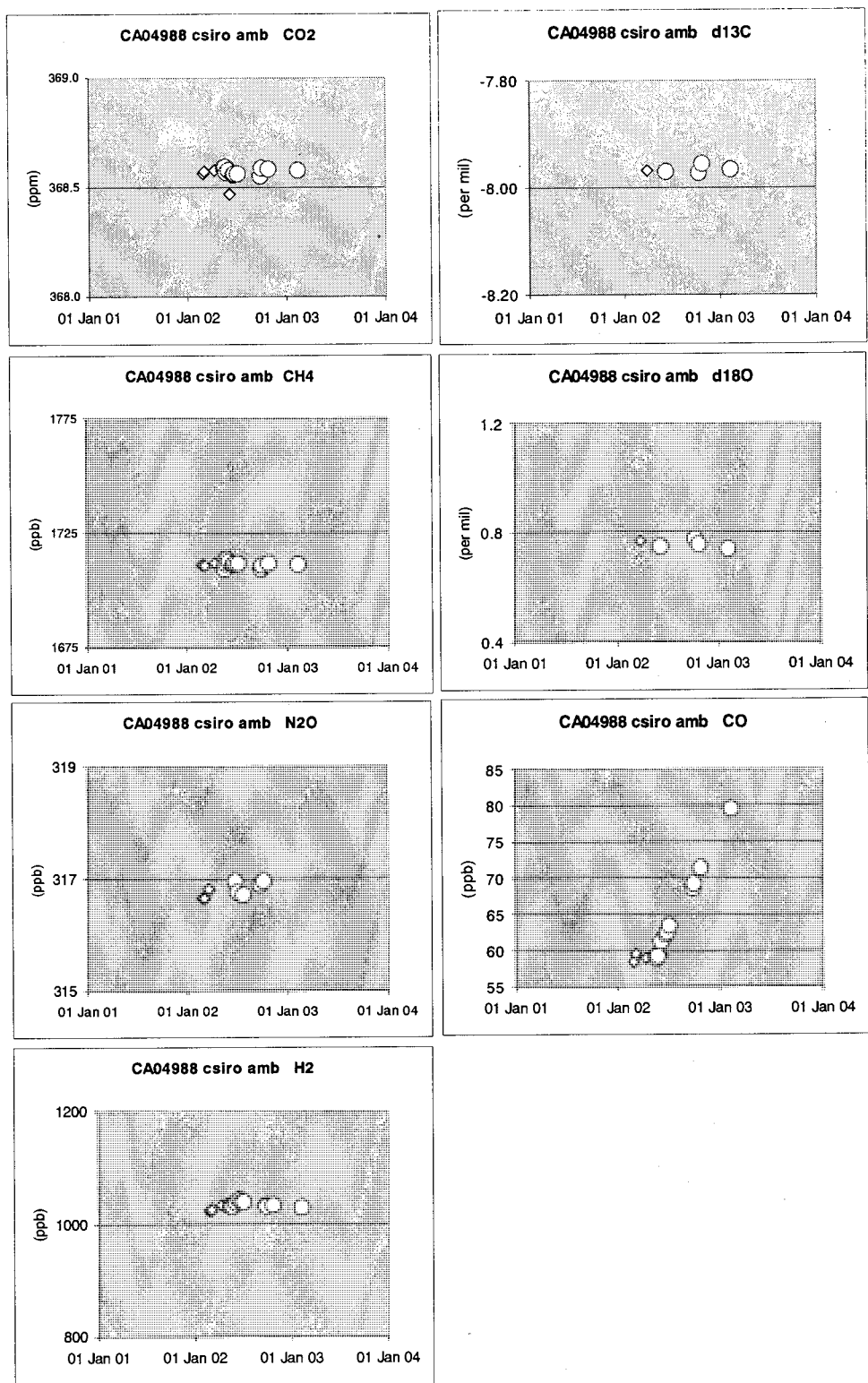


図 41 模擬大気試料 CA04988 のシリンダー内とステンレス容器内の濃度変化 (再充填)

◇ 高圧シリンダー    ○ ステンレス容器

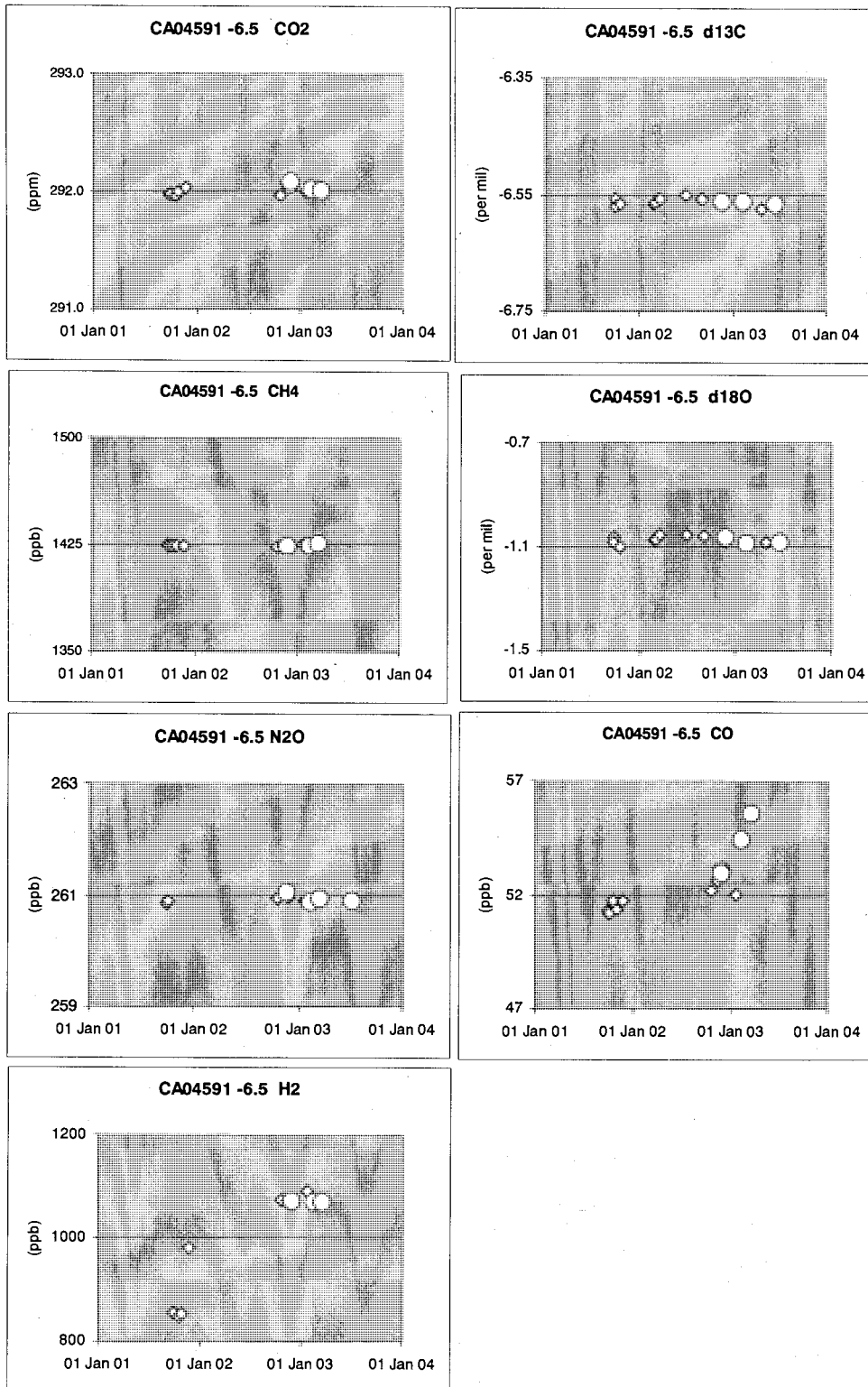


図 42 模擬大気試料 CA04591 のシリンダー内とステンレス容器内の濃度変化

◇ 高圧シリンダー      ○ ステンレス容器

表7 Melon の3箇所での測定結果とその比較

Tank ID	Data	sd	Data	sd	Data	sd	difference		
	CSIRO		NIES		Tohoku		Tohoku-NIES	NIES-CSIRO	Tohoku-CSIRO
<b>pressure</b>	kPa-G		kPa-G		kPa-G				
S34L-G01	-		326		-				
S34L-G02	308		286		-				
S34L-G03	63		10		5				
S34L-G04	-		309		-				
<b>del13C(per mil)</b>	<b>2002/11 - 2003/7/9</b>		<b>2003/10/28 N=4</b>		<b>2003/12/3 N=2or3</b>				
S34L-G01	-7.987	0.007	-8.057	0.022	-8.050	0.008	0.007	-0.069	-0.063
S34L-G02	-8.879	0.005	-8.973	0.012	-8.964	0.037	0.009	-0.094	-0.085
S34L-G03	-6.563	0.003	-6.649	0.012	-6.614	0.021	0.035	-0.086	-0.051
S34L-G04	-11.293	0.002	-11.373	0.012	-11.374	0.008	-0.001	-0.080	-0.081
<b>del18O(per mil)</b>	<b>2002/11 - 2003/7/9</b>		<b>2003/10/28 N=4</b>		<b>2003/12/3 N=2or3</b>				
S34L-G01	0.404	0.002	0.124	0.043	0.175	0.057	0.051	-0.280	-0.229
S34L-G02	-0.319	0.016	-0.604	0.056	-0.522	0.042	0.082	-0.286	-0.203
S34L-G03	-1.080	0.013	-1.324	0.020	-1.187	0.014	0.137	-0.244	-0.107
S34L-G04	-0.433	0.007	-0.698	0.029	-0.666	0.013	0.032	-0.265	-0.233
<b>CO2(ppm)</b>	<b>2002/11 - 2003/7/9</b>		<b>2003/7/24</b>		<b>2003/11/3</b>				
S34L-G01	368.59	0.023	368.68	0.010	368.47		-0.210	0.085	-0.125
S34L-G02	362.21	0.054	362.16	0.020	362.05		-0.110	-0.048	-0.158
S34L-G03	292.04	0.038	<u>291.8</u>	<u>0.010</u>	292.09	low pressure	0.290	-0.245	0.045
S34L-G04	460.02	0.048	<u>460.765</u>	<u>0.025</u>	461.22		0.455	0.746	1.201
<b>CH4(ppb)</b>	<b>2002/11 - 2003/7/9</b>		<b>2003/7/24</b>		<b>2003/11/3</b>				
S34L-G01	1721.7	0.708	1739.47	0.48	1743.64		4.171	17.779	21.950
S34L-G02	1718.6	0.736	1742.6	0.04	1741.75		-0.846	24.029	23.183
S34L-G03	1424.7	0.584	<u>1442.37</u>	<u>1.07</u>	1441.94	extrapolation	-0.429	17.701	17.272
S34L-G04	1717.9	0.919	1738.01	1.3	1738.18		0.169	20.157	20.325
<b>N2O(ppb)</b>	<b>2002/11 - 2003/7/9</b>		<b>2003/7/24</b>		<b>2003/11/3</b>				
S34L-G01	316.14	0.144	314.84	0.2	316.0		1.148	-1.296	-0.149
S34L-G02	316.18	0.110	315.49	0.16	315.5		0.002	-0.692	-0.690
S34L-G03	260.94	0.087	<u>261.07</u>	<u>0.1</u>	261.6	extrapolation	0.563	0.129	0.692
S34L-G04	382.85	0.077	<u>379.82</u>	<u>0.27</u>	381.8	extrapolation	1.993	-3.032	-1.039
<b>CO(ppb)</b>	<b>2003/7/3</b>		<b>2003/7/24</b>		<b>2003/11/3</b>				
S34L-G01	64.21		71.67	0.15	78.66		6.992	7.456	14.448
S34L-G02	117.10		122.94	0.15	136.26		13.318	5.839	19.158
S34L-G03	55.58		62.38	0.23	70.06		7.632	6.849	14.480
S34L-G04	174.40		183.94	0.43	193.86		9.918	9.544	19.462
<b>H2(ppb)</b>	<b>2003/7/3</b>		<b>2003/7/24</b>						
S34L-G01	572.0								
S34L-G02	609.6								
S34L-G03	1070.7								
S34L-G04	630.6								
<b>SF6(ppb)</b>			<b>2003/7/24</b>		<b>2003/11/3</b>				
S34L-G01			4.85	0.24	4.41		-0.436		
S34L-G02			5.16	0.12	4.54		-0.619		
S34L-G03			<u>19.20</u>	<u>0.43</u>	<u>20.38</u>	extrapolation	1.183		
S34L-G04			4.83	0.26	4.24		-0.591		
<b>O2/N2(per meg)</b>	<b>2003/5/8</b>		<b>2003-Sep N=35</b>		<b>2003-Nov N=3</b>				
S34L-G01			-113.3		-108.00	5.1	5.300		
S34L-G02	-202		-99		-98.7	5.1	0.300	103.000	103.300
S34L-G03	-136				-63.9	0.7			72.100
S34L-G04	-207		-108		-107.3	2.1	0.700	99.000	99.700

note

CSIRO

From del13-N2O: Average data

CO,H2: Value is not averaged, because it may change with time.

NIES

H2: Values can not be used

The value with a underline means the value obtained by extrapolation of the calibration curve

Tohoku

The value with a underline means the value obtained by extrapolation of the calibration curve

O2/N2 ratio may change by sampling from the container.



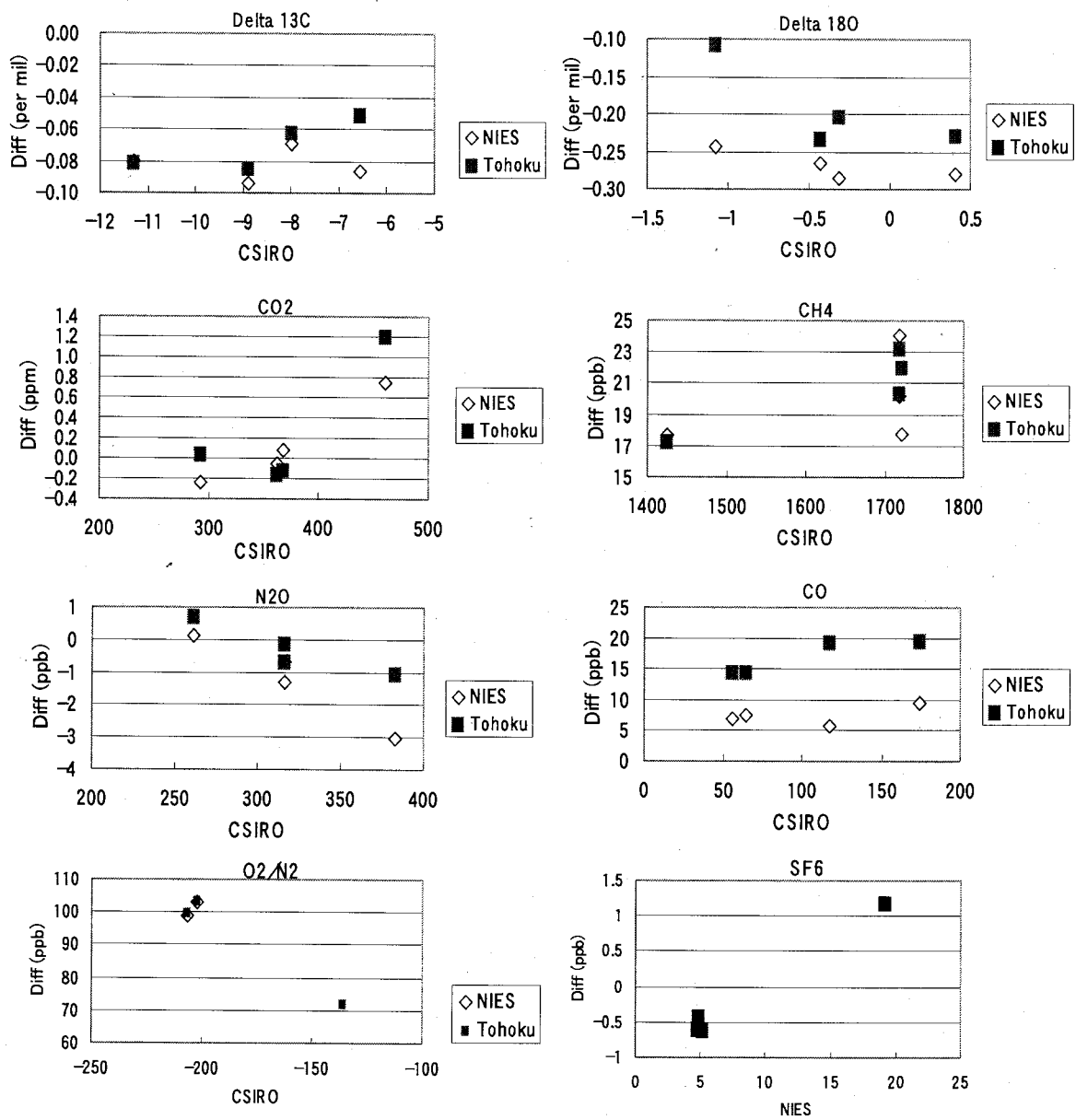


図 43 Melon を用いた 3 機関での測定値の比較

(12) 炭素、酸素同位体比測定値の相互比較

これまで、NARCIS をもとに比較を行った純粋な二酸化炭素の比較と、空気を試料とした比較を行ってきた。空気試料の場合は、二酸化炭素の抽出や、N<sub>2</sub>O による 44, 45 の質量数への重なるの補正などが必要となる。よってその分誤差が広がる可能性がある。さらに、標準として標準空気を用いている場合、純粋二酸化炭素を基準として値付けを行うのとは異なる結果が生まれる可能性もある。

これまで行った比較をまとめると、以下の表のようになる。

表8 機関別の炭素同位体比報告値と比較

		Carbon Isotope ratio delta 13C (‰)						
sample	nameN	IES	CIO-RUG	UHEI-IUP	CSIRO	NOAA	TU	NIST
CO2	NARCIS-I	-8.555	-8.544	-8.562	-8.586	-8.602	-8.550	-8.580
	GS-19	-7.535	-7.502					
	GS-20	-8.649	-8.622					
	MWSTS-8.5	-8.472				-8.518	-8.526	
	MWST-8.8	-8.772			-8.814			
	MWST-8.3	-8.276			-8.319			
	RM8562	-3.754					-3.795	-3.760
	RM8564	-10.438					-10.511	-10.450
	RM8563	-41.492					-41.432	-41.560
	NARCIS-II	1.9275					1.945	
Air	NOAA	-8.352				-8.260		
	NOAA	-13.071				-12.960		
	Glass Flasks	#	#	#	#			
	S34L-G01	-8.057			-7.987		-8.050	
	S34L-G02	-8.973			-8.879		-8.964	
	S34L-G03	-6.649			-6.563		-6.614	
	S34L-G04	-11.373			-11.293		-11.374	
		Difference form NIES (‰)						
CO2	NARCIS	-8.555	0.012	-0.007	-0.031	-0.046	0.005	-0.025
	GS-19	-7.535	0.033					
	GS-20	-8.649	0.027					
	MWSTS-8.5	-8.472				-0.046	-0.053	
	MWST-8.8	-8.772			-0.042			
	MWST-8.3	-8.276			-0.043			
	RM8562	-3.754					-0.041	-0.006
	RM8564	-10.438					-0.073	-0.012
	RM8563	-41.492					0.060	-0.068
	NARCIS-II	1.927					0.018	
	AVG		0.024	-0.007	-0.038	-0.046	-0.040	-0.014
Air	NOAA	-8.352				0.092		
	NOAA	-13.071				0.111		
	Flasks	#	0.122	0.012	0.074			
	S34L-G01	-8.057			0.069		0.007	
	S34L-G02	-8.973			0.094		0.009	
	S34L-G03	-6.649			0.086		0.035	
	S34L-G04	-11.373			0.080		-0.001	
Flasks	stdev	0.011	0.031	0.011	0.017			
	AVG		0.122	0.012	0.081	0.102	0.013	

# ガラスフラスコは数種類のガスで比較を行っている。

表9 機関別酸素同位体比の報告値とその比較

		Oxygen isotope ratio delta 18O (‰)						
sample	name	NIES	CIO-RUG	UHEI-HUP	CSIRO	NOAA	TU	NIST
CO2	NARCIS-I	-0.729	-0.554	-0.669	-0.734	-0.654	-0.681	-0.75
	GS-19	-0.195	-0.193					
	GS-20	-0.970	-0.991					
	MWSTS-8.5	-1.858				-1.767	-1.907	
	MWST-8.8	-3.636			-3.611			
	MWST-8.3	-11.317			-11.282			
	RM8562	-18.491					-18.468	-18.560
	RM8564	-10.010					-10.043	-10.060
	RM8563	-33.499					-33.531	-33.760
	NARCIS-II	-2.589					-2.573	
Air	NOAA	-1.679				-2.110		
	NOAA	-11.368				-11.630		
	Glass Flasks	#	#	#	#			
	S34L-G01	0.124			0.404		0.175	
	S34L-G02	-0.604			-0.319		-0.522	
	S34L-G03	-1.324			-1.080		-1.187	
	S34L-G04	-0.698			-0.433		-0.666	
		Difference form NIES (‰)						
CO2	NARCIS	-0.729	-0.554	-0.669	-0.734	-0.654	-0.681	-0.750
	GS-19	-0.195	-0.193					
	GS-20	-0.970	-0.991					
	MWSTS-8.5	-1.858				-1.767	-1.907	
	MWST-8.8	-3.636			-3.611			
	MWST-8.3	-11.317			-11.282			
	RM8562	-18.491					-18.468	-18.560
	RM8564	-10.010					-10.043	-10.060
	RM8563	-33.499					-33.531	-33.760
	NARCIS-II	-2.589					-2.573	
	AVG		-0.579	-0.669	-5.209	-1.211	-7.775	-9.790
Air	NOAA	-1.679				-0.431		
	NOAA	-11.368				-0.262		
	Flasks	#	0.031	0.472	0.441			
	S34L-G01	0.131			0.280		0.051	
	S34L-G02	-0.587			0.286		0.082	
	S34L-G03	-1.319			0.244		0.137	
	S34L-G04	-0.693			0.265		0.032	
Flasks	stdev	0.147	0.149	0.147				
	AVG		0.031	0.472	0.303	-0.346		

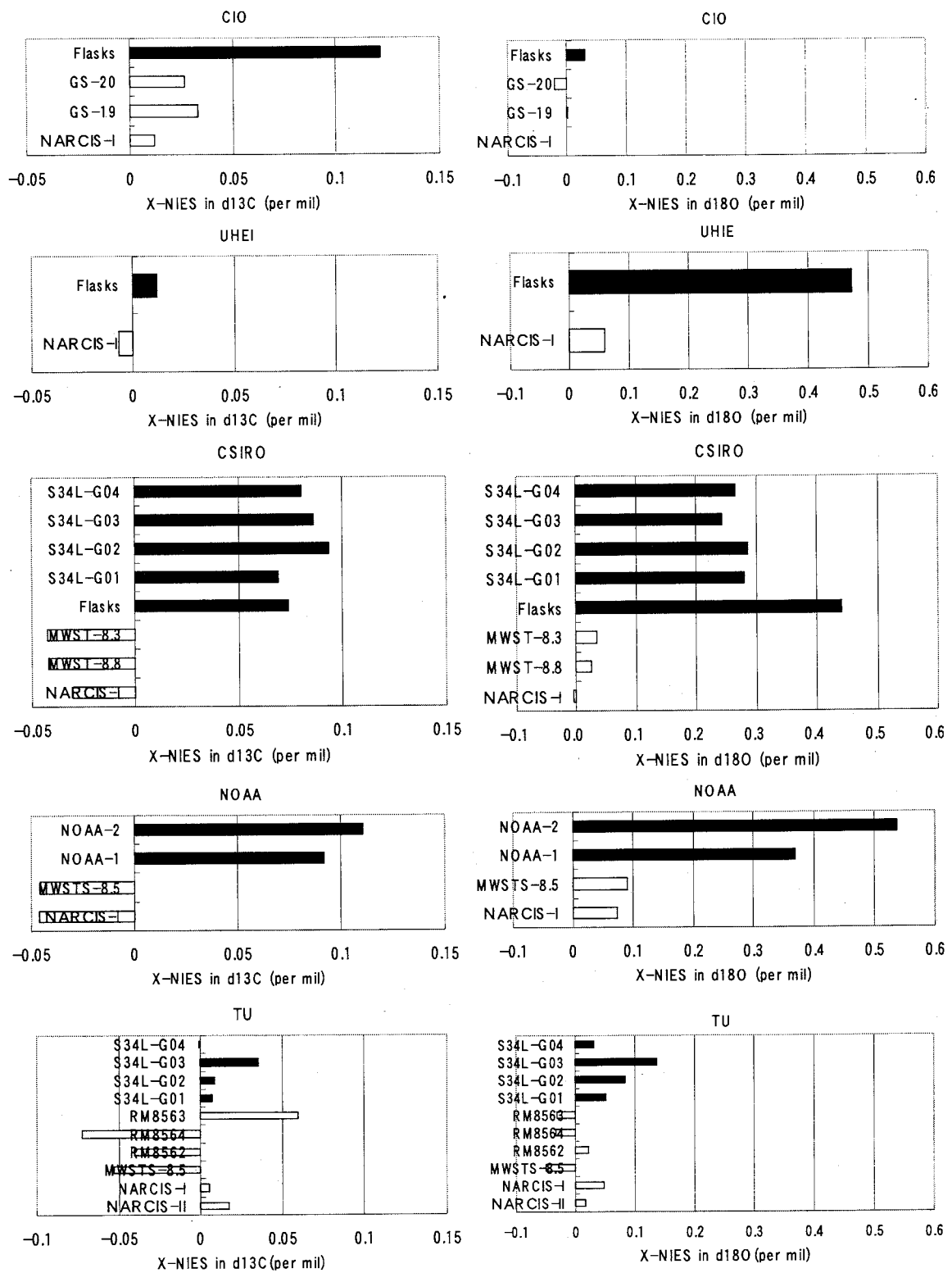


図 44 CIO, UHEI, CSIRO, NOAA, TU との同位体比測定におけるサンプルによる差

同位体比の測定値の国際的相互比較は純粋な二酸化炭素の同位体比スケールとして国立環境研究所作成の参照サンプル NARCIS-I と、CIO 作成の参照物質 GS-19 と GS-20 とで行った。さらに、大気サンプルでの比較として NOAA 作成の高圧シリンダーとハイデルベルグ大学作成のフラスコサンプルで行った。ここでの比較した機関は、CIO、ハイデルベルグ大学、CSIRO、NOAA である。全体はまだ確定値ではないが、それぞれの関係は以下の表の様になっている。純粋な二酸化炭素のみの比較では、炭素同位体比では、0.03‰程度で一致が見られ酸素同位体比でも 0.05‰程度の一致が見られる。

一方、空気のサンプルの場合一致度がかなり異なることが分かる。炭素同位体比に関しては、ハイデルベルグ大学や東北大学との一致が良い事はわかったが、他の機関ではずれが 0.1‰レベルで見られる。また、酸素では、CIO との一致が見られるが、他の機関では 0.5‰レベルでの差が見られる。ただし東北大学とは炭素、酸素ともに二酸化炭素と空気の両試料に関して、ずれの大きさが似通っていることがわかる。つまり二酸化炭素と空気のそれぞれの測定は合理的であり、このずれが、標準のスケールのずれのみで起こっていることがわかった。

NOAA との比較では二酸化炭素の場合と大気の場合は大きく異なり、大気の場合ずれ自身が -0.5‰と差が逆であり統一的な結果ではないことがわかる。このように純粋な二酸化炭素の同位体比比較と実サンプルでの比較結果が異なることから、サンプル処理や全体の過程を通しての差があることが推測された。これらのことより、実際のデータを機関間で比較して行くには、個々のケースに応じてかなり慎重に行わなければならないことがわかった。

いくつかの機関（例えば CSIRO や NOAA）では、大気を同位体測定標準として用いている。この場合、純粋二酸化炭素を測定する時との標準のスケールが異なることが考えられる。NOAA と CSIRO は普段から共同で分析を行っており、その偏差が小さいことが確認されている。このことは、両者の標準としている大気のシリンダーの同位体比が非常に近いスケールで値付けされていることを示していると思われる。しかしながら、そのスケールは純粋な CO<sub>2</sub> の同位体比スケールとは異なっているかもしれない。

このように、各機関の出す同位体比のデータの統一には、いくつかの調整の過程が必要であることがわかった。

## 5. 本研究より得られた成果

定期的運行を行う民間の貨物船に協力を得て、太平洋上での広域的な酸素測定を行なうことを目的に本研究は企画された。2001 年からサンプリングを開始し、以降航路変更等による船舶の変更を行いつつ 2004 年までデータをとることができた。このような、緯度別の精度の高い計測は世界でも類がなく、非常に新しいデータを提出することができた。これにより、南半球低緯度帯から赤道域にかけては、海洋からの酸素または二酸化炭素の出入りが大きいことが示された。これにより、海洋での酸素や二酸化炭素の出入りのモデルの検証が今後できるとと思われる。

二箇所での定点での比較的長いデータからは、ここ数年の二酸化炭素の収支が推定された。1998 年以降の収支は、海洋での吸収が 2.3Gt 程度、陸上に 0.2Gt の二酸化炭素吸収が見こまれた。これは、同位体比のデータからの見積もり（海洋に 1.9Gt、陸上 0.6Gt）と比べて海洋吸収が若干多

変動から予想される原因は、陸上生態系のエルニーニョの時に起こる温度上昇からの影響であり、1998年と2002-2003年の陸上生態系からの二酸化炭素の発生が、大気中の二酸化炭素上昇に大きく加担したことを示した。これにより、二酸化炭素上昇速度は、通常よりも3割も速く1.9ppm/年となっていた。今後、気候変動に対して二酸化炭素濃度上昇がどのように応答するかは、非常に問題となってくるはずである。

同位体比の測定国際比較の観点から、二酸化炭素の比較参照試料2種類の国際的配布と各種大気試料を使った測定比較実験の両方からの検討を行った。その結果として、二酸化炭素の比較結果と大気試料の比較結果は異なる傾向を示すことが明確となった。大気の前処理を含めて比較が必要である事と、大気測定の際の標準と二酸化炭素測定の際の標準が異なるのではないかという基本的な問題点が浮かびあがった。これは、今後の国際比較をする際には貴重なデータとなると思われる。

## 6. 謝辞

本研究を実行するにあたり、(株)国際マリントランスポート、(株)商船三井(MOL)、またトヨフジ海運(株)や(株)フジトランス、(株)鹿児島海運(株)の関係者の皆様には分析機器の設置や乗船、また毎月の作業に関していろいろご協力いただきありがとうございました。大変お世話になりました。紙面を借りて厚く御礼申し上げます。

## 7. 引用文献

- 1) 向井人史、遠嶋康徳、野尻幸宏、町田敏暢、高橋善幸、地球環境保全試験研究費平成13年度報告集, 137 - 149, (2001).
- 2) R.F. Keeling, S. R. Shertz: *Nature*, 358, 723 (1992).
- 3) L. Bopp, L. Le Quere, M. Heimann, and A. Manning, Climate-induced oceanic oxygen fluxes: Implications for the contemporary carbon budget, *Global Biogeochem. Cycles*, 16, 1022, doi:10.1029/2001GB001445, (2002).
- 4) M. Battle, M. L. Bender, P. P. Tans, J. W. C. White, J. T. Ellis, T. Conway, R. J. Francey. *Science*, 287, 2467, (2000).
- 5) I. Levin, C. Facklam, M. Schmidt, M. Ramonet, P. Ciais, R. Langenfelds, C. Allison, R. J. Francey, A. Jordan, M. Rothe, W.A.Brand, R.E.M.Neubert, H.A.J.Meijer, T. Machida, H. Mukai, *TACOS Sausage flask intercomparison report 2003*, (in the press).
- 6) B. B. Stephens, R. F. Keeling, M. Heimann, K. D. Six, R. Murnane, and K. Caldeira, (Testing global ocean carbon cycle models using measurements of atmospheric O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> concentration), *Global Biogeochem. Cycles*, 12, 213 - 230, (1998).
- 7) R. F. Keeling, B. B. Stephens, R. G. Najjar, S. C. Doney, D. Archer, and M. Heimann, Seasonal variations in the atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio in relation to the kinetics of air-sea gas exchange, *Global Biogeochem. Cycles*, 12, 141 - 163, (1998).
- 8) N. Gruber, M. Gloor, S-M. Fan, and J. L. Sarmiento, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 783, (2001).

- 9) G. Marland, T. A. Boden, and R. J. Andres, Regional and National Fossil Fuel CO<sub>2</sub> Emissions. In Trends: CDIAC, Oak Ridge, Tenn., U.S.A., 2002. 4) R.F. Keeling, S. R. Shertz: *Nature*, 358, 723, (1992).
- 10) Y. Tohjima, H. Mukai, T. Machida, and Y. Nojiri, Gas-chromatographic measurements of the atmospheric oxygen/nitrogen ratio at Hateruma Island and Cape Ochiishi, Japan, *Geophys. Res.Lett.*, 30(12), 1655, doi:10.1029/2003GL017282, (2003).
- 11) R. F. Keeling, S. C. Piper, and M. Heimann, Global and hemispheric CO<sub>2</sub> sinks deduced from changes in atmospheric O<sub>2</sub> concentration, *Nature*, 381, 218 - 221, (1996).
- 12) M. Bender, T. Ellis, P. Tans, R. Francey, and D. Lowe, Variability in the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio of southern hemisphere air, 1991-1994: Implications for the carbon cycle, *Global Biogeochem. Cycles*, 10, 9 - 21, (1996).
- 13) R. L. Langenfelds, R. J. Francey, B. C. Pak, L. P. Steele, M. Battle, R. F. Keeling, and W. F. Budd, Partitioning of the global fossil CO<sub>2</sub> sink using a 19-year trend in atmospheric O<sub>2</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1897 - 1900, (1999).
- 14) A. C. Manning, Ph. D. thesis, Univ. of California, San Diego, 202pp, (2001).
- 15) R. F. Keeling and H. E. Garcia, The change in oceanic O<sub>2</sub> inventory associated with recent global warming, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99, 7848 - 7853, (2002).
- 16) G-K. Plattner, F. Joos, and T. F. Stocker, Revision of the global carbon budget due to changing air-sea oxygen fluxes, *Global Biogeochem. Cycles*, 16, 1096, doi: 10.1029/2001GB001746, (2002).
- 17) A. C. Manning, R. F. Keeling, and J. P. Severinghaus, Precise atmospheric oxygen measurements with a paramagnetic oxygen analyzer, *Global Biogeochem. Cycles*, 13, 1107 - 1115, (1999).
- 18) B. B. Stephens, Ph. D. thesis, Univ. of California, San Diego, 221pp, (2001).
- 19) B.B. Stephens, R. F. Keeling, and W. J. Paplawsky, Shipboard measurements of atmospheric oxygen using a vacuum-ultraviolet absorption technique, *Tellus*, 55B, 857 - 878, (2003).
- 20) Y. Tohjima, Method for measuring changes in the atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio by a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector, *J. Geophys. Res.*, 105, 14,575 - 14,584, (2000).
- 21) H. Kitagawa, T. Masuzawa, T. Nakamura and E. Matsumoto, A batch preparation method for graphites targets with low background for AMS <sup>14</sup>C measurements. *Radiocarbon* 35, 295 - 300, (1989).
- 22) H. Kitagawa, H. Mukai, Y. Nojiri, Y. Shibata, T. Kobayashi and T. Nojiri, Seasonal and secular variations of atmospheric <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> over the western pacific since 1994, *Radiocarbon* 46, (2004), (in the press).
- 23) H. Mukai, NIES pure CO<sub>2</sub> sample for inter-laboratory comparison of C and O isotope ratio analysis especially for atmospheric CO<sub>2</sub>, Report of the Eleventh WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement

Techniques, WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION GLOBAL ATMOSPHERIC WATCH ,148, 31, (2003)

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

- ① L.X. Zhou, H. Mukai, Y.P. Wen, J.L. Li : Monitoring of atmospheric CO at Mt.Waliguan,China , *Geochim.Cosmochim.Acta* ,67, 18 Suppl.1, A583,(2003).
- ② S. Hatakeyama, A. Takami, F. Sakamaki, H. Mukai, N. Sugimoto, A.Shimizu,and H. Bandow: Aerial measurement of air pollutants and aerosols during March 20-22, 2001, over the East China Sea, *J. Geophys. Res.*, in press. (Accepted March 19, 2004)
- ③ H. Mukai : NIES pure CO<sub>2</sub> sample for inter-laboratory comparison of C and O isotope ratio analysis especially for atmospheric CO<sub>2</sub>, Report of the Eleventh WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement Techniques, WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION GLOBAL ATMOSPHERIC WATCH ,148, 31, (2003).
- ④ H. Mukai: Inter-comparison of isotopic values for CO<sub>2</sub> using some reference materials, 12<sup>th</sup> WMO/IAEA Meeting of Experts on CO<sub>2</sub> concentration and related tracer measurement techniques, Toronto Canada, (2003.9).
- ⑤ Y. Tohjima, H. Mukai, T. Machida, and Y. Nojiri, Gas-chromatographic measurements of the atmospheric oxygen/nitrogen ratio at Hateruma Island and Cape Ochi-ishi, Japan, *Geophys. Res.Lett.*, 30(12), 1655, doi:10.1029/2003GL017282, (2003).

(2) 口頭発表

- ① H. Mukai, T. Machida, Y. Tohjima, Y. Nojiri, G. Inoue: GHGs Monitoring and standards activities in NIES, Japan, North America Carbon Program (NACP) PI meeting, Washington D.C., (2003.5).
- ② L.X. Zhou, H. Mukai, Y. P.Wen, J.L.Li : Monitoring of atmospheric CO at Mt.Waliguan,China, 13th Annu.V.M. Goldschmidt Conf., Kurashiki, (2003.9).
- ③ H. Mukai, M. Nakao, M. Fujihara, T. Sagawa, T. Miyazako, C. Tatano, S. Fukuda : Long-term variation of methanesulfonic acid concentration in the atmosphere at the Oki Islands in the Sea of Japan, 13th Annu.V.M. Goldschmidt Conf. Kurashiki, (2003.9).
- ④ L.X. Zhou, H. Mukai, P. Yan, J.L. Li : Analysis of sources/sinks impact on the short-term variation of atmospheric CO<sub>2</sub> at Mount Waliguan, China, 44th Annu. Meet. Jpn. Soc. Atmos. Environ., Kyoto, (2003.9).
- ⑤ H. Mukai : Inter-comparison of isotopic values for CO<sub>2</sub> using some reference materials, 12<sup>th</sup> WMO/IAEA Meeting of Experts on CO<sub>2</sub> concentration and related tracer measurement techniques, Toronto Canada, (2003.9).



(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

ホームページ (NARCIS NIES-Atmospheric Reference CO<sub>2</sub> for Isotopic Study)

<http://members.aol.com/mhmukai/NACIShome.htm>

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

同位体比測定用参照CO<sub>2</sub>サンプル2種類の世界の研究機関17箇所に配布を行い、WMO/IAE Aへの世界の同位体比測定比較に関して寄与した。