陸域・海洋による二酸化炭素吸収の長期トレンド検出のための酸素および二酸化炭素同位体に関する観測 研究

独立行政法人国立環境研究所

地球環境研究センター	炭素循環研究室	向井人史
	炭素循環研究室	寺尾有希夫
大気圏環境研究領域 大	気動態研究室	遠嶋康徳
地球環境研究センター		野尻幸宏
地球環境研究センター	大気・海洋モニタリング推進室	町田敏暢
化学環境研究領域 動態	北学研究室	柴田康行
(研究委託先)		
名古屋大学大学院環境学	研究科	北川浩之

平成16年~20年合計予算額 150,653千円

(うち、平成20年度当初予算額 26,349千円)

[要旨]

ここ10年規模で人為起源二酸化炭素の放出量はアジアなどで急増したことでグローバルにも増加した。一方、 気象の年々変動はエルニーニョ現象などに伴って起こっており、さらに気温は着実に上昇傾向を示している。こ れに対して海洋や陸上植物へ吸収されている量が長期的にどのように変化しているのかを調べるために、10年ス ケールで波照間、落石のステーションや船舶を用いた太平洋上のバックグラウンド大気の広域サンプリングをも とに、酸素や炭素同位体などの精密な観測を行ってきた。そのために、標準の作成方法なども改良し、長期的な 微量変化をとらえることを可能にした。

酸素濃度変化および大気ポテンシャル酸素 (APO) は陸上の生態系の吸収量を推定するための良い指標と考えられ、長期間のステーションのデータならびに海洋大気のデータを用いて、1998年から2008年の間のグローバルな自然界のCO2の吸収量を求めることができた。その大きさは陸域吸収量として1.0PgC/y程度、海洋吸収量として2.4PgC/y程度が求まった。2002-2008年の最近の6年間は1.4PgCが陸域に、1.9PgCが海洋に吸収されていると計算され、陸域の吸収量が相対的に多く見積もられた。

炭素同位体比からは、陸域、海洋吸収の年変動やトレンドが見積もられた。ここ13年間のトレンドとして、陸 域吸収量の増加傾向と海洋吸収の微増などが明確になった。吸収量の年変動やトレンドを気温や二酸化炭素濃度 増加から考察すると、陸域吸収は早い温度変動に対して負の応答になるが、長期的な濃度変化(または温度トレ ンド)に対して見かけ上強く正の応答がみられた。近年の陸域の吸収量の応答は、北半球の中緯度帯での吸収が 続いていることが効果的であった。海洋吸収量はエルニーニョ、ラニーニャサイクルで微増一微減を繰り返すが、 赤道域で強く応答していた。温度応答で見ると温度上昇時に吸収量が増えるという見かけの関係になっていた。 長期的には温度影響より二酸化炭素濃度上昇の寄与が今後のトレンドへ大きく影響すると考えられた。しかしこ れらの応答特性は地理的に大きく異なっていることが推察された。 放射性炭素の観測を行い、海洋や陸域からの発生源の変動を評価することを試みて異なる緯度帯でのデータセットを作成し解析を開始した。各緯度帯とも放射性炭素の低下傾向を認めたが、大きな年変動も観測された。緯 度毎に傾向が異なることも観測され海洋や陸域の発生減の変化などが推察された。

酸素の連続観測なども成功し、海域の植物プランクトン活性によって起こる海洋からの酸素の発生が観測場所の大気中のAPOなどに季節的に影響を与えることなど、プロセス的にも解明が進んだ。これらのことから海洋の酸素収支変動を考える際にも、地域的な酸素濃度変動解析が有効であることがわかった。

[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

ここ最近の年間の二酸化炭素増加速度はすでに約2ppm程度になっている。化石燃料の発生量が数年前の 7Pg-C から約8Pg-Cにまで増加していると考えられるが、さらに、森林の吸収量はエルニーニョ現象などに誘発 される気温の上昇などによって吸収量を大きく減少させる方向に変動していることが考えられている。人為起源 二酸化炭素の発生量の増加に対し、今後の海洋や陸域生態系による吸収量のトレンドや変動がどのようになるか は、今後の二酸化炭素の将来濃度を大きく左右すると考えられる。

長期的にみても、今後温暖化により気温が上昇することに加え、降水量や海氷や海水の量など生態系や物理系 に関する因子が変化していくことが予想されているため、さらに自然の吸収量を変化させ、あるときは正の、あ る時は負のフィードバックを与え、長期的な濃度の上昇速度や到達濃度に大きな変化を与えることが予想されて いる。モデル計算によると、2050年あたりを境にして、陸域生態系の二酸化炭素吸収量が減少に転ずるというい くつかの結果が出されている。一方、海洋でも本来の吸収量に比べ25%程度の吸収量の減少が、計算上考えられ るとされている¹。

陸域や海洋に吸収される二酸化炭素の量的関係を大気の観測から調べる方法が2つ提案されている。1つは大 気中の酸素の濃度変化を調べる方法、もう一つは二酸化炭素の炭素同位体比を調べる方法である。

① 酸素を用いた二酸化炭素の収支を調べる方法

酸素は陸上での二酸化炭素の発生吸収と逆の関係にあるが、物理的な海の二酸化炭素吸収に関しては酸素放出を伴わない。一方陸上植物からの酸素の純生産が期待できる。

大気中O2のような主成分の濃度変化を表す場合モル分率で表すよりO2N2比の変化として表すほうが都合がよい。そこで、ある標準からの偏差として&(O2/N2)が次式のように定義される。

δ(O₂/N₂)は per meg という単位で表され、4.8per meg がO₂ 濃度 1ppm に相当する(Keeling & Shertz, 1992)¹⁾。

大気中の CO₂および O₂濃度は主に化石燃料の燃焼、陸上生物圏の呼吸・光合成、大気・海洋間のガス交換の影響を受けて変動する。これを式で表すと次のようになる。

 $\Delta X_{CO2} = \beta \times (F - O - B)$ (2) $\Delta (\delta (O_2/N_2)) = \beta \times (-\alpha_F F + \alpha_B B + Z_{eff}) / X_{O2}$ (2) ただし、 ΔX_{002} と $\Delta(\delta(O_2/N_2))$ は大気中 CO₂濃度とO₂/N₂比の全球平均値の変化(単位:ppm yr⁻¹と per meg yr⁻¹)、 Fは化石燃料起源の CO₂放出量、O と Bは海洋および陸域生物圏の正味の CO₂吸収量、 α_F は化石燃料燃焼時の O₂:C 交換比率の平均値(現在の値はおよそ 1.4)を表す。B は Pg-C を ppm に変換する係数で、炭素の原子量 (n_c) と乾燥空気の平均分子量(M_{air})を使って次式で表される。

 $\beta = 10^{21} \times (n_c \times M_{air})^{-1}$ ------(4)

また、Zeff は海洋の温暖化に伴う海水への酸素溶解度の低下や、温暖化による海洋表層での鉛直混合の低下に よる大気・海洋間のO2 交換量の正味の変化を表す(単位 Pg-C yr-1)。現時点では、地球温暖化によって海洋は 正味の酸素供給減となっていると考えられ、Zeff 項による補正が炭素収支計算で重要となっている。Manning と Keeling (2006)²によって次式で計算される。

 $Z_{\text{eff}} = [Z_{02} - Z_{N2} \times (X_{02}/X_{N2})] \times n_{\text{C}} \times 10^{-15} \quad -----(5)$

ただし、 $Z_{02} \ge Z_{N2}$ は $O_2 \ge N_2$ の海洋からの正味の放出量(単位:mol yr¹)、 X_{N2} は大気の N_2 濃度(モル分率、単位:ppm)を表す。これは近年になってモデル計算等から、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。これは、年間にして 0.5Pg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。 この(2) 式と(3) 式を用いて、二酸化炭素の増加速度と酸素の減少速度をグローバルに測定すれば人為起源 の化石燃料からの放出量 F がわかれば、Zeff を推定することで、海洋 O と陸域生物 B の二酸化炭素吸収量を算 定できることになる。

② 安定炭素同位体比 (13C) を用いる方法

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。今、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 δ の時間変化は、化石燃料($\delta_{\rm F}$)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(ϵ_{aa})と植物が吸収する同位体効果(ϵ_{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 δ_{s} と δ_{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。

$$\begin{split} dC_a/dt &= C_F + C_{Ns} + C_{Nb} & ------(6) \\ d\delta^{13}C_a/dt &= C_F\delta_F + C_{Ns}(\delta_a + \epsilon_{as}) + C_{Gs}(\delta_s - \delta_a) + C_{Nb}(\delta_a + \epsilon_{ab}) + C_{Gb}(\delta_b - \delta_a) & -----(7) \end{split}$$

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。(7)式での後ろの 2項は、合計して 89~93±21Pg-C・パーミル/年程度とされている。この値をいくらにするかで、平均の海洋の 吸収量が大きく異なることになる。

また、植物の光合成による同位体効果は、気孔の開閉度により変化することが知られており、湿度条件が悪くなると、気孔が閉まることにより同位体比分別係数(&ab)の値は小さくなるように変化が起こる。これによる炭素同位体比の変化の幅は1-3パーミルと考えられるが、分別係数の大きさの変化は2割程度に対応する。植物には、C3植物とC4植物があり熱帯・亜熱帯地域にあるC4植物の活性や分布の気温による増加なども平均の分別係数を変化させる要因になる。

もし乾燥化によって気孔が小さくなると、二酸化炭素の植物体と大気との交換量が減少し、総生産量は減少す ることになるが、同時にこれに伴う酸素同位体の交換量も少なくなるために、陸域から供給される低い酸素同位 体比の量が少なくなることが考えられる。つまり酸素同位体比は高くなる要素がある。一方、降水の同位体比の 変動を受けており、地球の降水の変動と連動することが考えられる。一般的に、温度が上がると降水の酸素同位 体比は上がる方向に動くことが知られている。したがって、陸域からの酸素同位体比の影響は温度に対して正相 関を持つと考えられる。一方、海水との二酸化炭素の酸素の分別は温度に対して負の相関関係を示す。温度が低 いほど分別係数が高いので、温度が高いと酸素同位体比の低い海水に近づくことになる。



図1 植物による同位体比分別の大きさの 変動。乾燥化により気孔が閉まることによ り気孔内外の CO2 交換量が減収し、同位 体比が上がるために、全体の同位体比分別 が小さくなる。このとき、総光合成量が少 なくなり、酸素同位体の交換も減少する。

③ <u>放射性の同位体(14C)の使用</u>

放射性炭素を用いることで全体の二酸化炭素の循環についての知見が得られることを期待し、観測を行なっている。放射性炭素(14C)は、元来宇宙線によって生成し、その半減期が5730年であるため古い炭素からなる化石燃料からの二酸化炭素には、放射性炭素が存在しない。大気中には放射性炭素がある量含まれているので、化石燃料起源のCO2が増えるとその放射性炭素濃度が減少していくことになる。一方、海水や植物体の14Cは大気からの二酸化炭素の取り込みや循環などの時間的な応答のずれから、大気とそれらの間には少しの差が生まれることになる。これを用いて、炭素の動きをトレースすることが可能になる。

放射性炭素の標準として、国際的にはNIST(National Institute of Standards and Technology)のシュウ酸 (Oxalic Acid I: HOx1と書かれる

。)の95%の放射能を用いることになっている。これは、1950年の木の中の14C濃度に対応している。従来の 液体シンチレーション法による14Cを測定では、最終的にベンゼンに変換する工程を通る。合成の際などに起る 同位体比の変化を補正するために、最終的な13Cの同位体比(&13C)を-19パーミルになるように14Cを補正する必要 がある。質量依存の同位体分別効果を考えて、14Cの同位体比の変化の効果は13Cの2倍とした近似式を用いて、 基準の放射能AoNは、測定されるシュウ酸の放射能Aoxに対して次のようになる。

 $A_{ON}=0.95 \times A_{OX}(1-2x(19+delta {}^{13}C)/1000)$ ---- (8)

現在の測定は、加速器質量分析装置を用いるが同じ原理で基準値を計算することになる。

測定した年(y)には、1950年からの減衰が起っているので、1950年に測定したように値を元に戻したもの を、Absolute International Standard Activity (AABS) と称している。

これを基準に、試料との差を表記したものが δ^{14} Cと表示される。さらに、試料の¹³C 同位体比を-25パーミル に補正して比較したものを Δ^{14} Cと示す。



上記の図は、大気中のΔ¹⁴Cの変化のグラフであるが、1955年-1963年に核実験が多く行なわれたために、大気中 の¹⁴Cが劇的に増加したことを示している。二酸化炭素として¹⁴Cは大気中に存在し、それが植物などのリザーバ ーに移行して行った場合は、その移行時間に応答したようにその媒体内の¹⁴Cの濃度変化が起るが、この図では 7年と言う様に早いケースと、50年というような遅いケースでその挙動が異なることを示している。このような 媒体による濃度差は、二酸化炭素の循環を知る上で良いトレーサーとして使える可能性を有している。

2. 研究目的

長期的な二酸化炭素の収支変化や年変動を調べるために、太平洋(日本ーオーストラリア,日本-アメリカ) を航行する定期貨物船(コンテナー船、材木運搬船、自動車運搬船など)を用いて、海洋のバックグラウンド大気 の緯度別大気採取を行う。また、波照間(沖縄)、落石(北海道)などの定点での長期的な大気採取を行う。こ れらの大気サンプルを用いて、酸素濃度の変動や、炭素安定同位体、放射性炭素、二酸化炭素の酸素同位体比な どを長期的にかつ高精度で観測することによって、二酸化炭素のグローバルな循環過程を検討し、吸収量の年変 動や長期変動を検出することを目的としている。

これまでの結果では、特に陸上生態系の吸収量が年毎に変動することがわかってきているが、そのトレンドな どを早期検出して行くことが今後に重要になってくると思われる。例えば、気温の上昇や水循環の変化、海洋の 循環の変化などがどのように影響して行くのか、またそれによる吸収量への影響がどのように年々変動するのか などを調べる必要がある。そのために、北緯50度程度から、南緯30度までの広い範囲での船舶による観測プラッ トホームを維持しつつ観測を継続する。

また、最も長期間の大気観測が継続されている、波照間島および落石岬における O₂N₂比の時系列データを用いて海洋・陸域生物圏の CO₂吸収量の見積もりを行った。また、船舶によって観測された O₂/N₂比のトレンド成分について解析をおこなった。さらに、落石岬で2005 年3月より開始した連続観測の結果についての初期解析を行った。なお、これらの解析では O₂/N₂比の代わりに APO というトレーサーを使って主に議論を行っている。

3. 観測方法

(1) 地上ステーションによる酸素などの観測

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。落石では週2回の頻度で、波照間では4日毎の 頻度でサンプリングを開始した。観測は1993年から行ってきている。

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。この方法を酸素測定の標準サンプリングシークエンスとした。



図3 波照間と落石の位置



写真1 ガラス容器の酸素用自動サンプラー

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。

表1	これまでの観測用定期船舶の変遷

年	日豪航路	日本-カナダ,米国航路		
1995	白馬丸(日本郵船)	Skaugran (Seaboard)		
1996	さざんくろす丸(商船三井)			
1997				
1998		↓ ↓		
1999		Alligator Hope(商船三井)		
2000	•			
2001	Golden Wattle(商船三井)	Pyxis(トヨアジ海運)		
2002	MOL Glory(商船三井)			
2003	Fuji Trans World(鹿児島船舶)			
2004	↓ ↓			
2005	Transfuture 5 (トヨフジ海運)	Skaubryn (Seaboard)		
2006		↓ ↓		
2007				

2008	



(2) 定期貨物船による緯度別大気サンプリング

1995年から日本郵船(株)の白馬丸に協力いただき、ボトルサンプリングを開始し同位体比などの分析を行って きたが、表1に示したように、航路が変更になることによってサンプリング使っている船舶が変遷した。現在は トヨフジ海運(株)にご協力をいただきトランスフューチャ5号によってサンプリング継続している。2005年度か ら、北半球の高緯度帯に航行するスコーブリン号(Seaboard International Shipping Co.)を用いて大気採取を 開始している。これにより、北緯55度程度までのサンプリングできることになった。ただし Pyxis によるサン プリングは2007年に中断した。サンプリングポイントの例を図4に示した。スコーブリンでは、北緯55度程 度から、トランスワールドでは南緯35度あたりからサンプリングを開始した。 酸素用には、2.5Lのガラスボトルを用い、同位体比用には3Lのステンレスボトルを用いてサンプリングした。 - 45度で除湿した後、十分大気によりパージした後、ボトルに詰めている。サンプリングのトリガーはGPSに よる緯度の制御により行っている。酸素のサンプリングには、ゲージ圧で0.5気圧、30分程度のパージの後ボト ル両口を同時に閉めることでサンプリングしている。同位体比測定用には、5分程度のパージの後2.5気圧程度 まで加圧サンプリングしている。

(3)分析

<u>(a) CO2</u>の測定

調製された標準ガスの CO₂の測定には非分散型赤外分析計(NDIR, nondispersive infrared analyzer)を用いた。 分解精度は0.01ppm であった。CO₂モル分率は8本の1次標準ガスに基づく国立環境研究所スケール(NIES95 スケール)に対して決定される。これまでの国際相互比較実験の結果から NIES95 スケールは米国海洋大気局

(NOAA)の CO2 濃度スケールと 340ppm から 370ppm の範囲、0.12ppm 以内で一致していることが分かっている。

(b) O₂/N₂比の測定

試料ガスの O_2/N_2 比の測定は熱伝導検出器(TCD)を備えたガスクロマトグラフを用いた方法(GC/TCD 法)³によって行った。GC/TCD 法では水素ガスをキャリアガスとしてモレキュラーシーブ 5A を充填したカラ ムで試料空気中の酸素と窒素を分離し、検出器でそれぞれのピークを検出する。 O_2/N_2 比はそれぞれのピーク面 積の比から計算される。統計的に分析精度を高めるために、参照空気(リファレンス空気)と試料空気を交互に 繰り返し分析する。GC/TCD 法では酸素と Ar を分離することができず、実際には O_2+Ar ピークと N_2 ピークを 測定することになる。そこで、 $\delta(O_2/N_2)$ の定義式(1)にならって、 $\delta\{(O_2+Ar)/N_2\}$ を次式にしたがって定義す る。

$$\delta\{(O_2 + Ar)/N_2\} = \frac{\{(O_2 + kAr)/N_2\}_{sam}}{\{(O_2 + kAr)/N_2\}_{ref}} - 1 \qquad (10)$$

ここで、下付文字'sam'と'ref'はそれぞれ試料空気およびリファレンス空気を表し、k は TCD の酸素に対する Ar の感度を表す。なお、本研究の場合 k=1.13 と推定されている。Ar/N2 の比率の変動が相対的に小さいことから δ (O₂/N₂)の場合と同様に δ {(O₂+Ar)/N₂}を 100 万倍したものを per meg で表し、ある酸素濃度の基準からの相対的偏差として用いることにする。ここで用いた基準混合ガスは内容積 10 Lのアルミ製高圧容器に高純度ガス (CO₂、Ar、O₂、N₂)を大気組成に近くなるように充填することで調製した。

さらに、二酸化炭素との関係を調べるために Stephens et al. (1998) ゆによって導入された APO (Atmospheric Potential Oxygen) という指標を用いて解析を行う。 APO は大気中の O₂ と CO₂の濃度の和として次式のように 定義されている。

(11)

 $APO=O_2+\alpha_B*CO_2$

ここで、αBは陸域生物圏における光合成・呼吸の際の-O₂:C 交換比率(αB=1.1)である。APO は陸域生物圏の 光合成や呼吸による酸素変化を相殺するように定義されており、APO の変化は大気・海洋間の CO₂および O₂の ガス交換を反映したトレーサーになっている。大気中 O₂濃度の変化はδ(O₂/N₂)を使って表わされるので、同様に δAPO も次式によって計算される。 ここで、Xco2はCO2濃度(モル分率、単位:ppm)であり、Xo2は大気中のO2濃度(Xo2=0.2094)で、ppm を per meg に変換するために用いられている。また、(12)式の最後にある 1850 は APO の計算結果を扱いやす くするための定数である。

(c) 波照間・落石における連続観測

2005年3月より落石ステーションにおいて、また2006年10月より波照間ステーションにおいて、大気中O₂N₂ 比の現場観測を継続して行っている。測定は、改良したガスクロマトグラフィー/熱伝導度検出器(GC/TCD)を用 い、参照ガスと大気試料とを交互に測定している。大気試料は10分おきに測定され、O₂N₂比の標準偏差および1 時間値の標準誤差はそれぞれ±14 per meg (3 ppmに相当)および±6 per meg (1.2 ppmに相当)である⁵。現場観 測で使用しているガスクロマトグラフ (GC-323, GL Sciences Inc.) は、それぞれ個体ごとにリニアリティーに 違いがあるため、以下の経験式を用いてリニアリティーの補正を行っている⁵。

 $\delta\{(O_2 + Ar)/N_2\}_{HP} = \delta\{(O_2 + Ar)/N_2\}_{GI}/L,$ (13)

ただし、 $\delta\{(O_2+Ar)/N_2\}_{HP}$ および $\delta\{(O_2+Ar)/N_2\}_{GL}$ は、それぞれHP5890(Agilent Technologies Inc., USA)あ るいはGC-323を用いて測定した際の(O_2+Ar)および N_2 ピークの面積比の参照ガスからの偏差である。また、 Lは落石ステーションに設置してあるGC-323のリニアリティー補正係数である(COIの値: L=1.078±0.004; Serial No.: GC-323-0338.)。フラスコの分析に使用しているGC/TCDはHP5890であり、リニアリティーの補正 係数は不要である³⁰。リニアリティーの補正後も尚、現場観測値の方がフラスコ分析値よりも常に約8 per meg 高く、現在そのバイアスの原因の特定と解消に向けて調査中である。ただバイアスの値は、ほぼ安定しているこ とから、現場観測値の数時間から数日スケールの変動を解析するに当り大きな影響はないと考えられる。

(d) 同位体比の測定

ガラスラインにより約1Lの試料を用いて、-110度と液体窒素温度を利用して水分と二酸化炭素(亜酸化窒 素を含む)を抽出分離してガラス管に封入した。抽出時の流量は10数ml毎分程度であり、時間は約2時間程度 要する。トラップされた二酸化炭素試料は質量分析計(MAT252)を用いて、VPDB-CO2のスケールを基準に 作られたワーキングスタンダードを基にデュアルインレットシステムから導入し精密に測定した。ワーキングス タンダードはほぼ大気の CO2に近い値をもっており、クロスコンタミネーションによる誤差は小さいものとなっ ている。ワーキングスタンダードとなる CO2は同位体比のことなる試薬の炭酸塩の混合によって炭素同位体比を 調整し、その後海水と平衡化させることで酸素同位体比を大気に近いものとした。最終的には図に示されたよう なマニホールドを用いてガラスアンプルに2ml程度ずつ数百本封入してワーキングスタンダードにした。同様な 方法で国際的に比較実験を行うための参照物質(NARCIS:NIES Atmospheric Reference CO2 for isotopic Study)を作成し、これを世界の主要な研究機関で相互分析を行いデータが比較可能になっている。

同位体の N₂O による重なりを補正するために、N₂O 濃度も同時に求め、あらかじめ作った補正式で補正して いるが、以前の補正係数より大きな補正係数を現在用いている。これは N₂O と CO₂のイオン化率の差を実験的 に求めたものを基にしているが、この係数も確定したものではなく暫定的な値として用いている。

> 補正 δ^{13} C(‰) = 0.250 x N₂O(ppb) / CO₂(ppm) (以前の補正係数: 0.182 ‰ ppm / ppb) 補正 δ^{18} O(‰) = 0.357 x N₂O(ppb) / CO₂(ppm) (以前の補正係数: 0.235 ‰ ppm / ppb)



(e)放射性炭素の測定

二酸化炭素は、安定同位体比測定と同じガラスラインで抽出を行った。サンプル量は4L程度である。流量は 安定同位体比の場合よりも数倍早く効率的に抽出を行っている。抽出された二酸化炭素は名古屋大学に設置され ている真空ライン(右の写真)により、鉄粉末と水素を用いた通常の還元操作で固体炭素へ還元され、加速器用 カソードに充填された。これを用いて、国立環境研究所の加速器質量分析計で、¹⁴C/¹²C 比及び¹³C/¹²C 比を測定 した。大気二酸化炭素の小さい変動を検出するために、約2時間の長時間測定を行ない、約10万個以上の放射

性炭素を計数し、±0.3%以下の計数精度を 得た。

通常、大気二酸化炭素試料27個と合わせ て、国際的なシュウ酸の国際標準体(HOxII) 及び放射性炭素を含まない二酸化炭素(ブラ ンク試料)、参照試料(HOxI)からそれぞ れ6個、3個及び3個の加速器用カソードを 作成して測定を行なった。大気の大気二酸化 炭素試料の放射性炭素濃度は、ブランク及の 補正後、HOxIIの平均値を基準に計算され、 測定誤差は放射性炭素の壊変の確率過程か らもたらされる計数誤差及び標準試料及び ブランク試料の測定の不確かさを考慮して 計算した(±0.3~0.5%レベル)。



写真2 ¹⁴C用サンプル処理ライン

大気での CO₂の値は、通例により δ^{13} C を-25 パーミルに基準化して、下記のように Δ^{14} C としてその数値を 報告するのが一般的である。

 ここで、AABSは、国際的なシュウ酸の国際標準体(HO x II)の平均値から求めた Absolute International Standard Activity であり、Asは観測された試料の¹⁴Cの値である。)

4. 結果·考察

(1) 波照間・落石および太平洋上で観測されたO2/N2比に基づくグローバル炭素収支

(a) フラスコサンプリングによる観測結果

図6に波照間・落石両ステーションにおいてガラスフラスコに採取された大気試料のO2N2比およびCO2濃度 の観測結果を、また、図7にはAPOの計算結果をそれぞれ示す。波照間では1997年7月から手動サンプリン グが月1~2回の頻度で継続され、1999年11月からは自動サンプリングが4日毎の頻度で継続されている。落 石では1998年12月から大気試料の自動サンプリングが週2回の頻度(2004年10月より4日毎に変更)で継 続されている。同様に、図8には日本ー北米間および日本ーオセアニア間を運行する定期貨物船で採取された大 気試料のO2N2、CO2、APOの分析結果を示す。なお、定期貨物船のサンプリング位置は必ずしも一定していな いので、緯度10度幅のバンド(ただし、東経180度より東のデータは除く)ごとにデータをまとめて表示して いる。また、これらの図中にはベストフィット曲線およびトレンド曲線も描かれている。



図6, (a)波照間および(b)落石でガラスフラスコに採取された大気試料の分析からえられた(青)O2/N2 比および(赤)CO2 濃度。実線はベストフィットカーブ(本文参照)を、破線はトレンドカーブをそれぞれ表わす。



図7, (a)波照間および(b)落石でガラスフラスコに採取された大気試料の分析からえられた APO の時系列変化。実線はベストフィットカーブ、破線はトレンドカーブをそれぞれ表わす。

これらのフラスコサンプリングの結果を見ると、CO2濃度はいずれの場所・緯度帯においても増加しているのに 対し、O2/N2比は明らかに減少していることが分かる。CO2は北半球では冬に高く夏に低い季節変動を示し、そ の振幅は北半球高緯度ほど大きく、南半球中緯度では振幅が 1~2ppm にまで減衰する。これは、南半球には北半 球に比べて陸地が少ないため植物の光合成・呼吸に伴う CO2 フラックスの季節変化の影響が少ないことに起因す る。一方、O2/N2比の季節変動は冬に低く夏に高くなり、CO2 とは反対の季節変動を示す。O2/N2比の季節変動 の振幅は赤道付近でもっとも小さくなり、南北両半球で緯度とともに大きくなる。南半球でも顕著な季節変動が 現れるのは、夏季に海洋表層での生物生産に伴う酸素が放出され、冬季に海洋の鉛直混合によって深層から貧酸 素海水が表層現れて酸素を吸収するためである。なお、海洋における光合成・呼吸の過程で CO2 も消費・生産さ れるが、海水中で CO2 は溶解し炭酸イオン等とイオン平衡にあるため CO2 分圧の変動は著しく緩和されてしま うため、大気・海洋間の CO2 フラックスの季節変動は大気中の濃度変動として現れにくい。

つまり、大気中の CO₂ 濃度は主に陸上生物圏の CO₂ フラックスを反映するのに対し、O₂N₂比は陸上生物圏 および海洋の O₂ フラックスを反映する。O₂N₂比の季節変動の中で陸上生物圏からの酸素フラックスに起因する 成分は、CO₂の季節変動から容易に計算することができる。(つまり、CO₂の季節変動の-1.1 倍が O₂濃度の季 節変動となる。)したがって、O₂N₂比の季節変動から CO₂から予測される陸上生物圏起源の季節変動成分を除 くことで O₂N₂比の変動における海洋成分を求めることができる。実は、APO として定義されているものは O₂N₂比の海洋成分のことである。図7及び8に示された APO の変動みると、大気・海洋間のガス交換の季節変 動が両半球の中・高緯度帯で大きくなることが分かる。海洋酸素フラックスの季節変動は、海洋表層での生物生 産や海洋の混合過程と密接に関係しているため、APO の季節変動の解析はこれらの海洋プロセスについての知 見を与えることが期待される。また、次章で説明するように、APO の経年変化はローバルな炭素収支計算に用 いることができる。

3-12



図8、西部北太平洋域で観測された(左) CO2、(中) O2/N2 比および(右) APO の観測結果。

(b) O2/N2 比および APO の変化に基づく炭素収支計算式

グローバルな炭素収支を求める方法としては、CO2濃度とO2N2比の変化を用いる方法(O2法とする)と、CO2濃度とAPOの変化を用いる方法(APO法: Manning と Keeling (2006)⁸⁾)の2通りの方法がある。陸上 生物圏および海洋の年平均炭素吸収量をBとO、化石燃料の消費による炭素放出量をF(単位: PgC yr¹)とし、 観測から明らかにされるO2N2比、CO2濃度、APOの年平均変化率をそれぞれ $\Delta(\delta(O_2/N_2))$ (単位: per meg yr¹)、 ΔX_{CO2} (単位: ppm yr¹)、 $\Delta(\delta APO)$ (単位: per meg yr¹)とする。

 O_2 法による陸上生物圏および海洋の年平均炭素吸収量は式(2)と式(3)を連立してBとOのそれぞれについて解くことで次式のようになる。なお、ここでは Z_{eff} の値としてManningとKeeling (2006)⁴によって採用された値(0.48 PgC yr⁻¹)を用いる。

--O2法--

$$B = \left[\alpha_F F + \left(\frac{X_{O2}}{\beta}\right) \times \Delta(\delta(O_2/N_2)) - Z_{eff}\right] \times \frac{1}{\alpha_B}$$
(16)
$$O = \left\{-\left(\alpha_F - \alpha_B\right)F - \left(\frac{X_{O2}}{\beta}\right) \times \left[\Delta(\delta(O_2/N_2)) + \left(\frac{\alpha_B}{X_{O2}}\right)\Delta X_{CO2}\right] + Z_{eff}\right\} \times \frac{1}{\alpha_B}$$
(17)

ところで、式(17)の[Δ (δ (O₂/N₂))+(α_B /X_{O2}) Δ X_{CO2}]は δ APO の変化量に相当することから(式(12)参照)、式(17) は Δ (δ APO)を用いて書き換えることで海洋の年平均炭素吸収量 O を APO を用いて表すことができる。さらに、 その結果を式(2)に代入することで、陸上生物圏 B の計算式も APO を用いて表すことができる。以上をまとめる と、次のようになる。

--APO 法--

$$O = \left\{ -\left(\alpha_F - \alpha_B\right)F - \left(\frac{X_{O2}}{\beta}\right) \times \Delta(\delta APO) + Z_{eff} \right\} \times \frac{1}{\alpha_B}$$
(18)
$$B = \left\{\alpha_F F + \left(\frac{X_{O2}}{\beta}\right) \times \Delta(\delta APO) - \left(\frac{\alpha_B}{\beta}\right) \times \Delta X_{CO2} - Z_{eff} \right\} \times \frac{1}{\alpha_B}$$
(19)

なお、これらの式の中で用いられている定数につい表2にまとめた。

同一の大気試料に基づく CO₂ と O₂N₂比の変化、または CO₂ と APO の変化を用いる場合、O₂法と APO 法 は全く同じ結果となる。しかし、APO の変動は陸上生物圏の影響を受けない分 O₂N₂比よりも変動が小さいた め、APO の経年変化の方が O₂N₂比の経年変化よりもより正確に求めることができる。また、APO 法では O₂N₂ 比の観測とは独立の CO₂観測結果を利用できるため、例えば NOAA/ESRL によって実施されているより高密度 の観測網に基づく CO₂の全球平均値の変化量を炭素収支計算に使うことができる。以上の理由から、APO 法の 方が O₂法よりも信頼性の高い炭素収支を与えることができるとされている。本報告書では 2 つの計算方法を用 いて炭素収支計算を行い、それぞれの結果の比較も行う。

表2、炭素収支計算で用いられる定数(Tohjima et al., (Tellus, 2008)⁶より引用)

Symbol	Description	Value
X _{O2}	Atmospheric O ₂ mole fraction	0.2094 ^a
X_{N2}	Atmospheric N2 mole fraction	0.7809 ^a
n _c	Atomic mass of C	12.01
M _{air}	Total number of mole of dry air	1.773×10 ^{20ь}
α _B	Land biotic O2:C molar exchange ratio	1.10 ^e
β	Unit conversion coefficient (Pg C to ppm)	0.471 ^d

(c) フラスコサンプリングに基づく炭素収支計算

波照間・落石および貨物船におけるサンプリングによる観測結果から年平均値をそれぞれ計算し、年平均値の 変化から上述の O₂法および APO 法を用いて海洋および陸域生物圏の炭素吸収量を計算した。なお、貨物船の結 果については緯度 10 度幅のバンドごとに年平均値の計算を行い、南緯 40 度から北緯 30 度までのデータを用い た。北緯 30 度以北のデータは、データの欠損期間が長いことや経度方向のサンプリング場所の違いが大きいこ となどの理由で炭素収支解析には用いなかった。さらに、地上ステーションにおける現場連続観測の結果につい ても、まだ観測期間が短いためここでは炭素収支計算には用いなかった。O₂N₂比、APO、CO₂濃度の年平均値 は以下のように計算された。最初に、観測結果の変動をよく表現するベストフィットカーブを求める (Thoning et al. (1989)⁷⁾ の手法を用いる)。次に、各月の観測値をベストフィットカーブに沿って平行移動することによって その月の 15 日にデータを調整し、調整された観測値の平均値を月平均値とする。(なお、1998 年 11 月は観測 結果が存在しないので、ベストフィットカーブの月平均値を代用した。)このようにして求められた月平均値か ら年平均値を求める。年平均値は 1~12 月の平均(7月1日が中心)と 7~6月の平均(1月1日が中心)の2 通りについて計算を行った CO₂、O₂N₂比および APO の年平均値の変化を図9にプロットした。



図9、波照間(HAT)、落石(COI)、船舶による西部北太平洋域(南緯40度~北緯30度)でサンプ リングされたフラスコサンプルの分析に基づく、大気中(a)CO2濃度および(b)O2/N2比、(c)APOの年平 均値。年平均値は1月1日および7月1日を中心とする前後6カ月間の年平均値がプロットされている。

化石燃料の消費による炭素放出量としては Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC)の推定値 (Marland et al. (2007)⁸)を用いた。また、海洋からの酸素放出による炭素収支に対する補正値(Zeft)として は Manning and Keeling(2006)⁹で採用されている Zeff=0.48 PgC yr¹を採用した。なお、昨年度に学術雑誌 (Tohjima et al., 2008)に発表した波照間・落石の観測に基づく炭素収支計算でも Zeff=0.48 PgC yr¹として計算 を行っている ⁶。APO 法での計算では、本研究での APO と NOAA/ESRL (以前の NOAA/CMDL)の観測結 果である全球平均 CO₂濃度 (http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg/trends/)に基づく変化量を、また、O₂法では本研 究で観測された O₂/N₂比と CO₂濃度を用いた。

炭素収支計算は次の3つの期間について行った:(期間 I)1998年7月から2008年7月までの10年間、(期間 II)1999年7月から2008年7月までの9年間、(期間 III)2002年7月から2008年7月までの6年間。期間 I については波照間の観測結果を、期間 II については波照間および落石の観測結果を、期間 III については波照間および落石の観測結果を、期間 III については波照間および落石の観測結果を、期間 III については波照間および落石の観測結果を、期間 III については波照間 ・ 落石および船舶による観測結果を用いて炭素収支計算を行った。化石燃料起源のCO₂放出量は1998年から2005年の期間については CDIAC の推定値を用い、2006年から2008年までの3年間については外挿値を用いた。化石燃料燃焼時のO₂:C交換比率(a_F)の当該期間における平均値は化石燃料起源 CO₂放出量と Keeling (1988)のによる化石燃料の種類別 O₂:C 交換比率から計算された。海洋からのガス放出による補正量(Z_{eff})は前述のように 0.48 Pg C yr¹、を用いた。これらの値や方法を用いて計算された海洋および陸域生物圏の炭素吸収量を表3にまとめた。

期間 I の波照間の観測に基づく海洋・陸域生物圏の CO₂吸収量はそれぞれ(数字は O₂法、かっこ内の数字は APO 法による) 2.4 (2.4) Pg C yr¹ · 1.0 (0.9) Pg C yr¹ であった。一方、期間 II の波照間・落石の観測結果の平均 に基づく海洋・陸域生物圏の CO₂吸収量はそれぞれ 2.4 (2.3) Pg C yr¹ · 0.9 (1.2) Pg C yr¹ であった。さらに、 波照間・落石に西部太平洋域(南緯 40 度から北緯 30 度)の洋上で得られた大気試料の結果も加えた期間IIIにお ける海洋・陸域生物圏の CO₂吸収量はそれぞれ 1.9 (1.9) Pg C yr¹ · 1.4 (1.6) Pg C yr¹ であった。海洋の吸収量 の APO 法と O₂法の差はたかだ 0.1 PgC yr¹ であるのに対し、陸域生物圏の吸収量には 0.2 Pg C yr¹程度の差が 生じる。これは APO 法と O₂法で採用している大気中 CO₂濃度増加率の違いがおもに陸上生物圏の吸収量の違 いに現れるためである。しかし、APO法とO2法による計算結果の差も観測期間が長くなると、次第に小さくなると考えられる。

表3、大気中02濃度の観測に基づく化石燃料起源CO	2の吸収量の推定	
---------------------------	----------	--

Time	Sampling	$\Delta APO \text{ or } \Delta O_2/N_2$	ΔCO_2^a	$\mathbf{F}^{\mathbf{b}}$	α _F ^c	Ocean sink ^{d,e}	Land sink ^{d,e}
period	Location	(per meg yr ⁻¹)	(ppm yr ⁻¹)	(Pg C yr ⁻¹)	(mol mol ⁻¹)	(Pg C yr ⁻¹)	(Pg C yr ⁻¹)
O2 approach		$\Delta O_2/N_2$	NIES				
1998.5-2008.5	HAT	-19.65	1.90	7.42	1.387	2.41	0.96
1999.5-2008.5	HAT	-19.87	2.04	7.51	1.386	2.19	0.98
1999.5-2008.5	COI	-20.23	1.96	7.51	1.386	2.50	0.83
1999.5-2008.5	HAT,COI	-20.05	2.00	7.51	1.386	2.35	0.90
2002.5-2008.5	HAT	-20.68	2.23	7.86	1.382	2.06	1.06
2002.5-2008.5	COI	-20.24	2.14	7.86	1.382	2.07	1.23
2002.5-2008.5	Ship(40°S-30°N) -18.49	1.99	7.86	1.382	1.68	1.94
2002.5-2008.5	HAT,COI,Ship	-19.80	2.12	7.86	1.382	1.94	1.41
APO approach		ΔΑΡΟ	NOAA/E	SRL			
1998.5-2008.5	HAT	-9.58	1.94	7.42	1.387	2.38	0.92
1999.5-2008.5	HAT	-9.05	1.92	7.51	1.386	2.15	1.28
1999.5-2008.5	COI	-9.63	1.92	7.51	1.386	2.38	1.04
1999.5-2008.5	HAT,COI	-9.34	1.92	7.51	1.386	2.26	1.16
2002.5-2008.5	HAT	-8.79	2.07	7.86	1.382	1.98	1.46
2002.5-2008.5	COI	-8.85	2.07	7.86	1.382	2.01	1.43
2002.5-2008.5	Ship(40°S-3°0N) -8.01	2.07	7.86	1.382	1.67	1.78
2002.5-2008.5	HAT,COI,Ship	-8.55	2.07	7.86	1.382	1.89	1.56

^aCO₂ data from the NIES stations and the NOAA/CMDL network are used for O₂ and APO approaches, respectively.

^bBased on global CO₂ production data from fossil fuel burning and cement manufacturing (Marland et al., 2007) and some extrapolated data.

^cCalculated from CO_2 production figures by fossil fuel types (Marland et al., 2007) and the O_2 :C molar combustion ratios for individual fuel types (Keeling, 1988).

^dThe value of 0.48 Pg C yr⁻¹ is used for Z_{eff} .

^eThe estimated uncertainties for the oceanic and land sinks are ± 0.7 and ± 0.9 Pg C y^{r-1}, respectively.

なお、図 10 に O₂法による炭素収支計算の内容を分かり易く図解したものを示した。図の X 軸は CO₂濃度の 変化を、Y 軸は O₂N₂比の変化を表す。図の左上の原点 (Δ CO₂=0 ppm、 Δ (δ (O₂/N₂))=0 per meg) を 1999 年 7 月の年平均値を表すものとし、その時点からの CO₂濃度および O₂N₂比の変化がプロットされている。赤矢印は 化石燃料の消費量統計から予想される CO₂濃度の増加量と O₂N₂比の減少量を表し、紫色の四角は波照間・落石 での観測結果に基づく変化を表す。それぞれの終点は 2008 年 7 月時点の状態を表すが、化石燃料消費量からの 予想と観測結果が一致しないのは、放出された CO₂の一部分が海洋・陸域生物圏に吸収されたためである。そこ で、2 つの終点を海洋による吸収を表すベクトル (X 軸に平行なベクトル)と陸域生物圏による吸収ベクトル (モ ル比で傾きが-1.1 となるベクトル)を用いて結んだ時、それぞれのベクトルを X 軸に投影した長さが、海洋およ び陸域生物圏の CO₂吸収量に相当する。(なお、海洋からの酸素放出量の補正は Y 軸に平行なベクトルとして 加えられることに注意。)



図 10、O2 法による炭素収支計算の図解。原点を 1999 年 7 月とし、そこから 2008 年 7 月までの CO2 濃度および O2/N2 比の変化がプロットされている。赤矢印は化石燃料の消費から予想される変化を、紫 四角は波照間・落石での観測に基づく変化を表す。図中の青矢印は海洋の CO2 吸収を、緑矢印は陸域生 物圏による CO2 吸収(モル比で 1.1 倍の酸素放出を伴う)をそれぞれ表す。また、水色矢印は温暖化に 伴う海洋からの酸素フラックス補正量を表す。

現時点では、本研究で求められた海洋および陸域生物圏の炭素吸収量に付随する不確かさとしてはそれぞれ ±0.7 および±0.9 Pg C yr¹と推定されている。Tohjima et al. (2008)[@]で議論されているように、海洋・陸域生物 圏の炭素吸収量に付随する誤差要因としては、海洋からのガス放出による補正量(Z_d)に伴う不確かさと O₂N₂ 比の標準の長期安定性の確かさが大きく寄与する。また、陸域生物圏の炭素吸収量の誤差としては化石燃料起源 CO₂放出量の不確かさの影響も大きい。平成 19 年度の報告書で指摘したように、CDIAC が提供する化石燃料起 源 CO₂放出量の推定値は 2006 年から 2007 年の報告にかけて大幅に上方修正された。特に、中国からの放出量 についてはこれまでのデータよりも大幅に上方修正され、衛星観測や地域毎の統計値等とも整合するようになっ ている。このように、炭素収支の推定精度を高めるためには、海洋からの酸素放出量に関する推定誤差や、化石 燃料起源の CO₂排出量の推定値の高精度化など、まだまだ取り組まなければならない課題は多い。

(2) APO の変動成分解析

(a)季節変動成分の解析

日本ー北米間および日本ーオセアニア(オーストラリア・ニュージーランド)間を航行する貨物船を利用した サンプリングによって、西部太平洋域から北部北太平洋域にわたる領域における大気試料の O₂N₂比および CO₂ 濃度の観測を実施してきた。また、これらの領域と比べるトサンプリング期間・頻度ともに少ないものの、東部 北太平洋域においてもサンプリングが実施された。図 11 に貨物船による大気試料採取地点をプロットした。こ

れらの大気試料の分析から、太平洋の広い領域における O2N2 比や、特に、APO の季節変動の違いについての 詳細なデータを得ることができた。図 12 には、西部太平洋域(北部太平洋域においては東経 180 度以西)につ いては緯度 10 度幅のバンドごとにデータを解析して求めた APO の平均的な季節変動成分を示した。また、東部 北太平洋域のデータを 4 つの矩形域(ENP-1、ENP-2、ENP-3、ENP-4)についての APO の平均的な季節変 動成分を図 13 に示した。



図11、貨物船による大気試料採取地点の分布

これまでの観測から、西部太平洋における APO の季節変動は赤道域で最も振幅が小さく高緯度ほど振幅が大きくなることが分かった。同様の傾向は東部北太平洋でも観測された。また、北太平洋の北緯 30~40°以北の 領域では西部・東部ともに 6~7 月ごろに極大値となり、その後減少するが 9~10 月ごろにその減少速度が一時 停滞し、11~12 月ごろにもう一つのピークのようなものが現れることが分かる。

APO の季節変動は、主に、大気・海洋間の酸素フラックスの季節変動を反映している。大気 - 海洋間の酸素フ ラックスについては、Garcia and Keeling (2001)¹⁰にある月別のフラックス分布が大気中の APO の季節変動を よく説明することが報告されている。しかし、これらはスクリップス研究所やプリンストン大学などのおもに地 上ステーションを中心とした観測結果との比較に基づいており、それらの観測では北半球中高緯度における観測 例はほとんどない。そこで、Garcia and Keeling (2001)に基づく海洋酸素フラックスマップと大気輸送モデルを 用いて図 11 に示された各領域における APO の季節変動を求め、その計算結果を図に赤線の波線で示した(図 12,13)。なお、大気輸送モデルとしては CCSR/NIES/FRCGC による AGCM (Atmospheric General Circulation Model:大気大循環モデル)を用いた。モデル計算結果は観測された季節変動をよく再現し、特に低緯度付近でよ い一致を示した。また、中・高緯帯でも季節変動の最大・最小の位置はほぼ一致した。しかし、北半球中・高緯 度帯の季節変動についてモデル計算結果と観測結果の間には次の2つの違いが認められる:(1)季節変動の振幅は モデル計算結果の方が観測結果よりも大きい、(2)観測結果に見られる秋季における APO 減少率の一時的停滞が モデル計算結果では再現されていない。これらの違いは、モデル計算で使用している海洋酸素フラックスが実際 のフラックスと異なっていることを示すものと考えられる。また、季節変動は海洋酸素フラックスの季節変化だ けではなく、洋上における境界層の厚さや輸送パターンの季節変化にも依存する。したがって、本研究結果は海 洋酸素フラックスや大気輸送モデルをさらに改善する必要があることを示唆するものである。さらに、大気・海洋 間の酸素フラックスは海洋での生物生産量や海洋の鉛直混合の強さとも密接に関連しているため、海洋の炭素循 環モデルや海洋循環モデルの妥当性を検証することができると考えられる。



図12、西部太平洋域におけるAPOの季節変動成 分の緯度による違い。黒線は観測結果から求めら れた平均的な季節変動を、赤線(破線)はモデル計 算結果をそれぞれ表す。



図13、東部北太平洋域の4つの矩形域(図 11に示された ENP-1、ENP-2、ENP-3、 ENP-4)おける APO の季節変動成分の違い。黒線は観測結果から求められた平均的な 季節変動を、赤線(破線)はモデル計算結果を それぞれ表す

(b) 落石における春-夏季のAPOの高まりの起源

図14に落石および波照間におけるO₂/N₂比およびCO₂濃度の連続測定結果(1時間値)を示す。両ステーション ともに、フラスコサンプリングでは得ることのできない、O₂/N₂比の詳細な時間変動を観測することができた。 特に、落石では、後に詳しく述べるように、海洋表層での一次生産にともなう酸素放出の影響によるO₂/N₂比(ま たは、APO)の高まりを検出することができた。波照間では2008年6月から12月にかけてO₂/N₂比の長期にわた るデータ欠損があるが、これはポンプに取り付けたフィルターの目詰まりによってサンプリング流速が著しく低 下したことによりO₂/N₂比が異常に高くなったことによるものである。しかし、波照間でもO₂/N₂比の変動の詳細 な様子が次第に明らかにされており、今後データの蓄積による解析が特たれる。



図 14, (a)落石および(b)波照間のモニタリングステーションで連続観測によって得られた (青) O2/N2 比および(赤) CO2 濃度の1時間平均値。

落石ステーションにおいて実施されている大気中O2N2比の現場観測によって、詳細な変動の様子が明らかと なった。特に、現場で同様に実施されているCO2濃度を用いて計算されるAPOの変動に着目すると、春季-夏季 にかけてAPOの変動が大きくなることが分かってきた。APOの変動は主に大気-海洋間の酸素フラックスの影 響を受けるため、春季-初夏にかけてのAPOの高まりは海洋表層における一次生産に伴う海洋からの酸素の放出 に起因していると推測された。Yamagishi et al. (2008)⁵⁰では2005年4月および6月の事例について、大気の後方 流跡線(バックトラジェクトリー)と衛星から見積もった純一次生産量(NPP)の分布と比較し、高APO時にはバ ックトラジェクトリーが高NPP海域上空を通過し、低APO時にはバックトラジェクトリーが低NPP海域上空を 通過していることを明らかにした。

そこで、2005年3月から2007年12月までの約3年間のデータを用いて、APOのシノプティックな変動と落石に 到達するバックトラジェクトリーの関係を調べた。解析は次のように行った。まず、APOのデータのベストフィ ットカーブをThoning et al., (1989)ⁿの方法で求め、APOの元データ(1時間平均値を使用)からベストフィット カーブを差し引き、残差成分(ΔAPO)を計算する(図15)。ベストフィットカーブにはトレンドや規則的な季 節変動、不規則な季節変動成分(カットオフ周期80日のデジタルフィルターを通過した成分)を含んでいる。し たがって、ΔAPOはAPOの変動からシノプティックスケール(数日程度の気象場の変化に伴う変動)の変動成分 のみを抽出したものとなる。ここで、ΔAPOが30 per megより大きい場合と-30 per megより小さい場合のそれ ぞれについて、バックトラジェクトリーを抽出する。バックトラジェクトリーの計算には国立環境研究所・地球 環境研究センターで独自に開発されたオンラインシステムMETEX(The Center for Global Environmental Research (CGER) METeorological data Explorer, http://cgermetex.nies.go.jp/)を使用し、エアマスの移動経路の算出に は三次元法を用いた。なお、バックトラジェクトリーの計算は日本時間の3:00、9:00、15:00、21:00に行い、ΔAPO の判定にも同じ時間のものについてのみ行った。



図 15、2005 年 3 月から 2007 年 12 月までの落石における APO のシノプティックスケール変 動成分 (Δ APO、テキスト参照)。データは 1 時間値。赤・青破線はバックトラジェクトリ 一抽出のための閾値 (±30 per meg) を表す。

過去3年間のΔAPO の結果によって判別された月ごとのバックトラジェクトリーを図16に示す。図にはΔAPO の変動が大きくなる4月から9月の結果を示した。4,5月の結果を見ると、まだAPOの変動が小さいためトラジ ェクトリーの本数も少ないが、エアマスが日本海や本州周辺などのステーションよりも低緯度域から輸送されて くるときΔAPO が高まり、ステーションよりも高緯度域から輸送されてくる時はΔAPO が低くなる傾向がみら れる。6月になるとΔAPO の変動が閾値(+30 per meg)を超える頻度も増え、トラジェクトリーの本数も増え るが、ΔAPOの高低とトラジェクトリーの関係はそれほど明瞭ではない。しかし、ΔAPOが高まる場合のトラジ ェクトリーは4,5月の場合よりも高緯度域にシフトしているように見える。6月になるとΔAPOとトラジェクト リーの関係は明瞭になり、エアマスが北海道の東側海域や千島列島およびその南側の海域から輸送されるとき ΔAPOが高まる傾向にある。8、9月も基本的に7月と同様の関係がある。ただし、8月は低ΔAPO時にエアマスが 日本海や低緯度域から輸送され、9月は低ΔAPO時にエアマスが北海道の西側域から輸送されてくる傾向にある。

4月から9月にかけての高ΔAPOとトラジェクトリーの関係はYamagishi et al. (2008)⁵で指摘されているよう に、一次生産の活発な海域が春先から夏にかけて低緯度域から高緯度域に移動してゆく様子と整合的である。ま た、本州側や大陸側からエアマスが輸送されるときにΔAPOが低下する傾向がみられるが、石油や天然ガスなど の燃焼によるAPOの低下も原因の一部である可能性がある。



図 16、図 15 で示された ΔAPO が 30 per meg よりも大きい場合のバックトラジェクトリー(赤曲線) と・30 per meg より小さい場合のバックトラジェクトリー(青曲線)。バックトラジェクトリーは4月から9月までの結果について、月別に表示した

(3) 定期船舶での同位体観測結果

(a)炭素同位体比による二酸化炭素収支

期間としては1995年から2008年3月までの太平洋上の船舶で採取されたボトルのサンプルを用いて、10度ごと に濃度と同位体比のデータを平均した。北緯30度—40度の日本に近いデータは局地的汚染が混ざりやすいので、 データの連続性を見ながら、北緯35度以南のデータを主に用いた。北緯50度以北は、東経180度以西ではデータ 数が少ないため、西経160度より東のデータを用いている。

これらの緯度ごとのトレンドを検討するために、季節変化成分を以下の5次の式と三角関数のカーブフィッティングにより求めた。

目的変数(t) = $a + \Sigma$ (bi*ti) + Σ (cj*sin(2j\pi t) + dj*cos(2j\pi t)) (i=1 to 5, j=1 to 4) (a, bi, ci, di は定数) ----(20)

全体を眺めるために3Dのグラフとして図17,18,19に示した。緯度ごとに季節変化の違いがよく現われている。 酸素同位体比の変化は、炭素同位体比とは異なり、南半球でも季節変化が見えることがわかる。酸素同位体比は 炭素同位体比とは異なり、CO2の酸素原子がと環境中の水との間の交換が起こるために保存される物理量ではな いが、逆に水や温度に関連する指標として用いることができる。

式から平均の季節変化成分を割り出し、生のデータから差し引き、これにS-plusのソフトウエアを用いてス プラインスムージング(自由度=9)を施しトレンドとして各緯度毎のデジタル値を求めた。これをコンタとし て図20に示した。濃度コンターでは北半球と南半球に3ppm程度の差がみられるが、等濃度線は割と縦方向に並 んでいる。一方炭素同位体比のコンターに現れる線は、むしろななめに走っており緯度方向より時間方向に対す る変化率の小ささが表れている。濃度と炭素同位体比の緯度別データを大気の量でそれぞれ重み付けし、地球の 代表値のデータとした。これらの緯度ごとのデータを時系列として図21に示した。



図17 CO2濃度の緯度方向、時間方向変動





図21 CO2濃度の緯度毎の時系列変化











(N50-N60)

(N40-N50)

MMMA

1.6 1.2 0.8 0.4 -0.4 -0.8 -1.2 -1.6 -2 -2.4

£

<u>aaa</u>



























図23 炭素、酸素同位体比の緯度毎の時系列変化(2)

この二酸化炭素濃度、炭素同位体比のトレンドデータを緯度別に微分値に直し、空気量による重みづけをおこ なって平均的な変化率を求めた。それを元に、人為起源の二酸化炭素フラックスと海洋、陸域生態系との二酸化 炭素交換量を推定市と陸域と海洋の正味の二酸化炭素吸収量を式(6)(7)を用いて求めた。この際に、従来 のグロスの同位体交換分の非平衡分の解消がそれぞれのリザーバーによる応答の遅れから、大気より非平衡値ず れていくと仮定した方法による非平衡の動的変化仮説をもとに計算を施した。同時に非平衡が一定の場合の計算 結果も含めている。ここでの、化石燃料起源のCO₂の放出量の算定においてCDIACのデータの改正¹²があったた め、それにならって再計算をおこなった。2008年の発生量は経済発展の速度を3%として計算してある。ここで、 二酸化炭素の収支を求めるために化石燃料(石炭C、石油P、ガスG、FI)やセメント工業(Ce)から大気にインプ ットされる炭素同位体比を以下のように求めた¹²。

 $\delta^{13}C = (-24.1 \text{ C} - 26.5 \text{ P} - 44.0 \text{ G} + 0 \text{ Ce} - 44.0 \text{ Fl}) / (C + P + G + Ce + \text{Fl}) - (-(20))$



(isoflux) を変化(changing)させた場合と、固定(fixed)させた場合。



フラックス (isoflux) を変化(changing)させた場合と、固定(fixed)させた場合。

⁽注:2008年は年平均ではない)

	陸域生態系 Gt−C/y	海洋 Gt−C/y	大気蓄積 Gt-C/y	人為発生 Gt-C/y	大気分配率 (-)	陸域分配率 (-)	海洋分 配率 (−)
1996	-1.3	-1.9	3.3	6.51	0.51	-0.20	-0.29
1997	-0.2	-2.6	3.8	6.62	0.57	-0.03	-0.40
1998	0.4	-2.1	4.9	6.59	0.75	0.06	-0.31
1999	-0.6	-1.7	4.2	6.57	0.64	-0.09	-0.26
2000	-2.0	-2.0	2.7	6.74	0.40	-0.30	-0.30
2001	-1.5	-2.4	3.0	6.90	0.44	-0.21	-0.34
2002	0.1	-2.0	5.0	6.95	0.72	0.02	-0.29
2003	-0.5	-2.0	4.7	7.29	0.65	-0.07	-0.28
2004	-1.4	-2.3	4.0	7.67	0.52	-0.18	-0.30
2005	-0.6	-2.7	4.7	7.97	0.59	-0.07	-0.34
2006	-1.3	-2.6	4.3	8.23	0.53	-0.16	-0.31
2007	-1.8	-2.7	4.0	8.50	0.47	-0.21	-0.32
2008	-1.8	-2.6	4.1	8.50	0.49	-0.21	-0.31
Avearge	-0.95	-2.28	4.08	7.31	0.56	-0.13	-0.31
平均期間	-0.99	-2.28	4.17	7.44	0.56	-0.12	-0.31
平均期間	-1.13	-2.31	4.10	7.53	0.56	-0.13	-0.31
平均期間 Ⅲ	-1.02	-2.42	4.43	7.87	0.55	-0.14	-0.31

非平衡の考え方は、1990年代の非平衡値の基準として、海洋と大気の非平衡値として70PgCパーミル毎年を 1995年の値とした。90年代の海洋大気交換量を90PgCとして、その時のCO2濃度を345ppmとして濃度比例分の 交換量を想定した。1995年時は93PgCになるので、非平衡値の同位体比は、0.75パーミルとして、同位体比フラ

表4 炭素同位体比から推定された CO2の収支の年平均値の変化

ックスを70PgCパーミルに合わせた¹³。これまでの検討から1995年の陸域海洋全体の同位体比フラックスを 89PgCパーミルに設定することとし、陸域の交換量は125PgCに固定し、陸域の非平衡値は0.152パーミルと求め た。これまでの計算は、海洋、陸域の交換量は固定していたが、海洋の交換量は濃度依存であることから、濃度 に比例させる値を与えた。

同位体比の非平衡として以下のように考えた。植物の総生産一呼吸での同位体比的非平衡は同化したものを呼吸するという意味からあまり大きくなく、この意味から通常微生物によるリターの分解も含めて全体の75%は大気の同位体比が変化しても、非平衡解消の時間的変化はかなり小さいと推定できる¹³。残りの25%は、元来遅い分解しかしない有機物であり、大気変化に対して追従できないため非平衡を大きくさせる。海洋も同様に、海水の炭素プールの量に比べて大気との交換に時間がかかるために、大気に即座に追従できていないと考えられる。海水表層の炭素同位体比は、Quayら¹⁴によると10年で、0.16パーミル減少したといわれており、この速度(年間-0.016パーミル)を大気の変化速度から差し引いた分の非平衡の増大が起こると仮定できる。非平衡値のこれらの与え方は基本的にはリニアであり、交換量が同じなら変化量は初期値に依存しない。しかし今回交換量を変化させたので海洋の初期値が大きいほど、より大きな同位体比フラックスを後年に与えることとなる。比較するために非平衡値を固定した計算結果と両方の結果を示した。(図24,25)

植物による炭素同位体比の分別は、季節変化をもとにそれぞれの緯度毎に係数を計算した平均値約19パーミル を用いることにした。この方法をそのまま延長して計算を進めた。

同位体比フラックスの変化を考えた場合は、年変動がより小さく、海洋のフラックスがより安定して起こるように計算されることがわかる。逆に陸域の計算結果は、同位体比フラックスを固定すると、吸収量が増加していくような結果(海洋は吸収量が減少していくような結果)が顕著になることがわかる。ここの図では、非平衡による同位体比の変化が無く固定値を与えた場合と、動的に変動するとした場合の差は最終的には1Pg程度の大きさになることがわかる。例えば平均的には陸域で0.95PgC/yに対して1.64PgC/yに増加と海洋では2.28PgC/yに対して1.59PgC/yへの減少となる。大気中の濃度変化から考えても非平衡による効果は、おそらく一定ではなく増加していくものと考えられるので、この両者の間に真値があると思われる。ここでは、同位体比フラックスを変化させた結果を年毎に平均化して表にまとめた。期間として酸素を用いた期間に合わせて収支を表に記載した。

酸素の結果と比較してみると、全体的には整合的であった。特に観測期間(I) (1998-2008) (II) (1999-2008) との間での波照間、落石でのデータとここでの太平洋上の船のデータにおける陸域(1PgC/y)、海洋(2.3PgC/y)の吸収量はよく一致しているとがわかる。しかし、(III)の期間の船の酸素のデータとは傾向が異なっている。この期間では後半に相対的に陸域の吸収量は増加していると推定できるが、酸素のデータほど海洋の吸収量の減少は大きくなかった。これに関しては、期間を短くすることで、平均値に差が出やすいことが影響しているかもしれない。

観測期間での陸域吸収量と海洋吸収量の年変動が見られるが、これまでのようにNOAAによる陸域の平均の温度偏差(1900年-2000平均からのずれ)を同時に示すと、陸域では温度が上がると陸からのフラックスが増える

(吸収量が減少している)ように応答していることがよくわかる。これはエルニーニョなどに起因する陸域の温度上昇と乾燥化が正味の植物生産量の減少をまねくことと定性的には合致する。海洋での温度変動はエルニーニョの指標であるSOI(南方振動指数)と対応し、エルニーニョ時には少し高めに、ラニーニャ時には少し低めに推移する。海洋の吸収量の応答は、温度に対してやや逆の応答しているように見える。これはエルニーニョ時には赤道上の海域での放出が減少し、吸収量が相対的に増加ことと整合的である。

長期間のトレンドとして両者の吸収量がどのように変化していくのかを検討すると、同位体比フラックスを固定した場合と変化させた場合の両者の間に真値があるとすると、この期間だけからみると陸域吸収量の増加とい

うことと、海洋吸収量の微増ないしは安定化ということが言える。このトレンドの裏には観測初期の大きなエル ニーニョの影響と観測後半のラニーニャによる温度低下の影響を受けていることがあり、このトレンドが数十年 のトレンドを代表しているかどうかは明確ではない。ただし、温度自身の上昇はそれでも起こっているので、森 林火災などの影響が大きくない場合長期間の温度に起因する吸収量の低下に関しては今の時点ではそれが大き くないことがわかる。

(b)陸域、海洋二酸化炭素吸収フラックスとマクロな変動要因解析

吸収量が増加する要因の一つとしては、濃度の増加による吸収量の増加が挙げられる。ここ期間でみられる吸 収量変動の要因を読み取るべく仮に吸収量の変動を温度と濃度増加のみに起因するとして回帰分析を行ってみ た結果を示す。

吸収量 (PgC/y) = 温度偏差xA + 濃度xB + C (A, B, Cは定数)

吸収域	A(温度の応答定数)	B(濃度への応答定数)	C(固定值)
陸上	3.51	-0.11	38.7
海洋	-0.956	-0.0249	7.34



図26 温度偏差、濃度変化から吸 収フラックスへの回帰分析結果

この係数は、温度に対して陸域の応答が強くプラスであり、1度あたり3.5PgCの吸収量減少を示すことを意味 する。もし3度C温度が上昇すれば10PgC程度の吸収量が失われることとなる。一方、濃度増加に対しては、マイ ナス係数を示すことから、例えば200ppm濃度増加があるとすると、22PgCの吸収量増加が見込まれることにな る。したがって、温度に対して吸収量は減少するものの、全体としては濃度増加による影響が大きく将来的には 吸収量が増加して、人為排出量を一定にするとどこかで平衡になり濃度増加が止まるという計算になる。しかし これは、これまでの科学的知見からみると実際の吸収量増加を過大評価しているものと考えられる。いくつかの 二酸化炭素濃度増加に対する植物の生産量増加は、濃度を2倍程度にした場合でも数割程度に留まっているケー スが多く、200ppm増加で10~20倍になるという結果は非現実的である。ここでわかることは、最近の吸収量の 増加が温度ではなくて濃度増加の影響のように見えることが、この結果を導いていると思われる。これに関して、 1993年、2005年の温度増加に対する吸収量減少が、森林火災によるCO2排出量増加などが部分的に影響している

ことが引き起こしている見かけの現象である可能性もある。後述するが2007-2008年の森林火災は比較的少なく 森林破壊分の減少量が陸域吸収の見かけの増加を助長しているかもしれない。一方で、もし吸収量が3度の温度 上昇によって10PgC減少し、濃度増加によって仮に吸収量が倍程度(~5PgC)に増加したとすると、今度は全 体としては陸域が吸収域にならないことになり、大気CO2濃度をコントロールするには人為排出量を減少させる しかないことも同時に示唆している。



図 27 回帰分析結果式から予測される吸収量増加と濃度変化例。人為起源のフラックスを 8PgC から 16PgC へと 2040 年まで増加させた後一定にした。温度は 310ppm の濃度の倍の濃度になった場合に 4度上昇するとした。濃度と温度はリニアの関係とした 4 x (CO2-310ppm)/310ppm。自然の 吸収量は濃度増加によって大きくなる。温度上昇によって、上昇しない時より陸域吸収速度は 15% 少なくなった。

海洋に関しての係数は、温度に対しては小さなマイナスの値を示しており、エルニーニョのようなケースでは 放出を抑制することが表れている。長期的には温度に対して吸収量が抑制されるはずなので、これが長期的に予 測するための係数ではないことがわかる。濃度に関しては、200ppm増加に対して5PgC程度の吸収量増加を示し ており、現在の濃度が380ppm程度(海洋の潜在的CO2濃度を280ppmとするとその差100ppm)に対して、吸 収量が2PgC程度であることから、200ppmの増加は吸収量で単純に3倍程度(6PgC/y)が予想されることと整合的 であることがわかる。

これらの解析から、いくつかのポイントが指摘できる。

- ここ10年程度の自然界吸収量には増加がみられる。特に陸域の吸収量の増加が大きい。
- 陸域の吸収量増加の原因を追及するために、森林火災など見かけの吸収量変動を抑える必要がある。
- 海洋の吸収量には微増が見られるが、長期的温度に対しては影響を見るには10年では観測期間が短すぎる

(c)緯度別の同位体比変化の特徴

緯度別の特徴をとらえるために、上での計算を緯度別のデータに置き換えてフラックス計算を行ってその特徴 を検討した(図28)。これはGCMなどのモデルを用いているわけではないので、ごく定性的な特徴をとらえたにす ぎないものであるが、その緯度帯の同位体比変化の特徴を表しているものと考えられる。

フラックスの緯度別特徴として1998年、2002年のフラックスの増加は南半球から赤道域に明瞭である。これに 対して北の高緯度帯では応答が遅れている様子が見て取れる。一方で、20003年、2005-2006年のピークは南半球 や赤道域にはあまりなく北半球の中緯度で強いことがわかる。これは、森林火災を含めたCO2の吸収量の変動が 緯度帯ごとに少しずつ異なることを示唆していると思われる。1998年のエルニーニョ時には熱帯での乾燥化など が強く影響し、光合成量の減少や森林火災が東南アジアやアマゾンに起こっていることが関係していると思われ る。



図 28 緯度毎の同位体比を用いてグローバルなフラックス計算をした場合の特徴。縦 方向は 2PgC/y ずつずらしてある。

森林火災の頻度を示す数字として衛星から見られる火災の国別のスポットの数密度(100km平方にある火 災数)を示した(European Space Agency, http://dup.esrin.esa.int/ionia/wfa/index.asp)。1997-1998年は 多くの国で、火災の発生が見られる。特に熱帯での火災が多いことがわかる。インドネシアでの0C2発生量は、 1Pg-C以上とも言われており、発生数の多さが際立っている。一方で、2003年はヨーロッパの高温化が顕著であ り、ロシアなどの火災数が絶対数で多くなっている。この時期、北半球の比較的高緯度の光合成量の減少森林火 災が関係していると考えられる。2005-2006年のピークはまた、最近の陸域の吸収量増加は南半球にはあまり見 えておらず、北半球の植生によるところが大きいと考えられる。火災数とは強い関係がみられないが、その時期 に局所的な火災の増加も一方では見受けられる。



全体としては地上の気温の増加と火災などの増加や光合成量の減少には関係があると思われるが、緯度毎に現 れ方が同じではないことが強く示唆される。前章で吸収量変動を温度に関する部分と濃度に関する部分を分離し て回帰式を作って説明したが、本来は気温と濃度の効果が掛け算になっているのが一般的である。しかし両者を 比べてみると、結果的には足し算で回帰する方が良い関係が得られた。このことは、温度に対して強く応答する ところと濃度に対して強く応答するところがそれぞれ地理的に異なるということを示唆しているもの仮定する と理解しやすいことがわかる。

一方、海洋の吸収量変動はエルニーニョによる影響が赤道付近(5Sと5N)の緯度帯に1997-1999年に強く表れており、エルニーニョの97年に吸収量増加、98年以降のラニーニャ時に吸収量減少という傾向がある。北半球

高緯度域には小さいか、むしろ動きが逆のように見える変動がある。同時に2008年のラニーニャによる吸収量の 減少も赤道付近の緯度帯にすこし現われている。近年の海洋の吸収量の増加系傾向はむしろ北半球中緯度帯に強 く現われているように見える。

海水温度の増加は吸収量の減少につながる要因ではあるが、海洋の年単位の温度変動はむしろエルニーニョの 様な現象からきていることが多く、平均海水温変動と海洋の吸収量の増減とは正相関になっていることが見て取 れる。海水温度の変動に対して吸収量変化は、1度で4%程度と考えられているので、10年程度の海水温上昇の 大きさが0.1度程度しかない現在では、吸収ポテンシャルの減少よりも、CO2濃度増加による吸収量の増加がより 強く表れていると考えられる。しかしながら、海洋の循環といった観点では様々な変化が予想されているので、 今後どういった海域での変動が特徴的であるのかなどを含めて調査を続ける必要があろう。

これらの特徴は今後モデルなどを用いながら検証していく場合に有効な情報となると考えられる。

(d)酸素同位体比の変動

酸素同位体比は保存する値ではないが、水などの環境情報を持った指標として有効である。これまでの解析 から温度の高温時にその値が重くなるように動いていることがわかってきた。この様子は、酸素同位体比のトレ ンドのコンター(図30)を見ることでよく対応しているのがわかる。1998年や2002年、2005年の温度上昇に対応す るように重い酸素同位体比の領域が増加している。同時に2008年のラニーニャによる低温時には若干の減少も北 半球高緯度に見られた。全体としては、まだ酸素同位体比は増加傾向にあると考えても良いと思われる。これら は、温度トレンドとの良い相関関係が見られる。

高温による乾燥化は植物体の水の酸素同位体比を重くすることと、乾燥化による総光合成量の低下が水と002の酸素同位体の交換を妨げるために、相対的には軽い酸素同位体比を持つ陸水との交換が遅くなりその比が下がらないため、重い同位体比を示す効果も相乗的に現われていると思われる。

ここでの結果をみるとここ十年では乾燥化や、総光合成量の低下傾向が想像されるが、炭素同位体の方からの 結果では、陸域の吸収量の増加も報告されている。したがって、地域ごとの植生に及ぼす気候変動の影響をこれ らの結果と合わせて今後解析する必要があると思われる。例えば、降水量の十分ある中緯度域では、高温化はむ しろ光条件が良かったことに対応しており、そのことがフラックスに表れていると考えられる。しかし、熱帯で は、高温化と乾燥化が同時におこるため、吸収量の低下が予想される。



図30 酸素同位体比の濃度トレンドのコンター

(e) 放射性炭素のトレンド

(e-1) 放射性炭素濃度測定の再現性の検定

現在、国際的なシュウ酸の国際標準体としてHOxI及びHOxIIが参照されている。今後、国内外の他の研究 機関とのデータの比較研究を行うために、標準試料の検定を行なった。大気二酸化炭素の全測定の標準体として 用いたNagoya2000a-HOX2をカルホルニア大学アーバイン校の標準体(KCCAMS-HOx1)及び、名古屋大学 で所有しているNagoya70s-HOx1、Nagoya1991-HOx1、Nagoya80s-HOx1と比較した。Nagoya2000a-OX2 はカルホルニア大学のHOx1標準体、名古屋大学の他の標準体(HOx1及びHOx2)と0.2%の精度で一致してい る。国際的な大気二酸化炭素の放射性炭素濃度比較研究が可能である。また、標準体の不均質によるものか現段 階では断定できないが、HOxIのバラツキはHOxIIより若干小さい傾向にある。今後、HOxI-70sを標準体として 測定を行なう予定である。

2005年~2008年の期間の測定の参照試料の放射性炭素濃度測定の結果を下図に示す。放射性炭素測定の標準体HOxIIを基準として、参照試料の放射性炭素濃度は40パーミルであることが知られている。30回の測定値の標準偏差は±2.6パーミルで、約0.3%の信頼性で大気中の二酸化炭素の放射性炭素濃度が決定できていることが明らかである。



測定誤差内でよい一致がみられる。



図 32 2005 年~2008 年の期間の参照 試料の放射性炭素濃度測定の 結果。約3パーミルの正確さ(確 度)で測定が行なわれてきた。

(e-2)14Cのトレンドとその変動

放射性炭素の測定は、これまで、1994年から2005年までの5緯度(北緯44度,北緯25度、北緯12度、赤道、 南緯15度)で行い、計479データが得られた。これによって、採取された場所を示すと下のようになる。図には 世界の他の地域で採られている14Cのデータサイトも示している。図1にこれら5緯度におけるΔ¹⁴Cの時系列を 示す。データの中で、なんらかの汚染によってデータが不自然であるもの(+印)や、フィッティングから3σ 以上外れたデータ(〇印)を取り除いて時系列解析を行った。再測定を行った赤道の1994年から1997年のデー タのエラーバーが大きくなっているが、これは再測定間に見られた差の標準偏差を誤差に含めているためである。 これらを見ると、全体の傾向はΔ¹⁴C がどの緯度帯でもそろって減少していることが明らかである。しかしなが ら緯度毎にその年変動変化は異なることがわかる。



図33 放射性同位体測定サンプルの採取場所









図34に、Δ¹⁴Cの変化率の時系列を示す。3年のローパスフィルタをかけたトレンド成分を実線で、2年のロー パスフィルタをかけたトレンド成分を破線で示す。3年以上の長期トレンドから、北緯44度ではほぼ5%/年の一 定の割合で減少しているのに対し、他の緯度では99年以降その減少率が鈍化していることがわかる。近年では、 大気中に放出された地上核実験由来の¹⁴Cの大半が海洋に吸収されたため、海洋のΔ¹⁴Cが大気のΔ¹⁴Cよりも高い 領域があることが観測されている。近年の減少率の鈍化は、海洋から大気への¹⁴Cの放出が起こっていることの 表れである可能性がある。一方で、明らかな2年周期の変動も見られる。二酸化炭素濃度やδ¹³Cの年々変動は 緯度毎の差異が小さいが、Δ¹⁴Cの場合は緯度別に少しずつ異なる。北緯25度、北緯12度、南緯15度は比較的似 た年々変動が見られるのに対し、北緯44度と赤道のデータは異なる年々変動を示している。

年々変動を議論するために、図35に北緯25度と南緯15度における二酸化炭素、δ13C、Δ14Cの変化率を示した。図34と同じく、実線が3年以上の変動成分、破線が2年以上の変動成分を示す。大きなエルニーニョが発生し、 大気中の二酸化炭素濃度が上昇した98年と2002年において、δ¹³CとΔ¹⁴Cの変化率は大きくマイナス側に変化している。δ¹³Cのマイナス傾向の増加は、同位体比の解析からCO₂の増加の多くが陸域生態系での吸収量が減少したことに起因するが、一方で、Δ¹⁴Cの減少トレンド増加は、エルニーニョによる海洋の循環の変動や森林火災によるピートなど古い炭素の燃焼などが考えられる。Δ¹⁴Cを用いる場合δ¹³Cが基準化されているので、新しい炭素を持つ地上部の炭素の燃焼などは打ち消されてしまう可能性がある。一方海洋の影響はより強調される。 エルニーニョに関しては赤道域の深層海水の湧き上がりが少なくなるので、ここの海水のΔ¹⁴Cの変動が大気に影響している可能性がある。

北緯25度では、二酸化炭素濃度・ δ 13C・ Δ ¹⁴Cともに、同期したような2年周期の年々変動が見られる。しかし、南緯15度では、二酸化炭素濃度と δ 13Cが同様な年々変動をし、2年周期の変動が見られないのに対し、

 $\Delta 14C$ には非常に大きな2年周期の変動が見られる。この変動の原因はよくわからないが、 $\Delta 14C$ データが $\delta 13C$ には含まれない何らかの情報を持っていると思われる。



図35 北緯25度と南緯15度における二酸化炭素、δ13C、Δ14Cの変化率の時系列

図36に、Δ¹⁴Cの季節変化成分を示した。北半球では冬から春に低く、夏から秋に高いΔ¹⁴Cの値を示した。その 振幅の大きさは北緯25度と北緯12度で最大となり(5‰),赤道で最小(1.5‰)であった。南緯15度は、かなり ばらつきが大きいが、逆の位相の変化が見られた。

観測されたΔ¹⁴Cの時系列を説明するために、大気輸送モデル(NIES TM)を用いた研究も開始した。このシ ミュレーションでは、CDIACの年平均化石燃料放出を使っているが、化石燃料起源の二酸化炭素の輸送のみで、 北半球のΔ¹⁴Cの季節変動の振幅と移送が説明できることが明らかになった。しかし、シミュレーションで得ら れた赤道の季節変動は観測よりも大きく、南緯15度の逆位相も化石燃料では再現できない。赤道から南半球では、 植生フラックスや海洋フラックスの影響を北半球より強く受けている可能性がある¹⁵。



5. 本研究により得られた成果

1995年から海洋大気での広い緯度範囲での酸素濃度の精密測定や同位体の測定を継続してきた。これらは、長期的に運営されている波照間や落石モニタリングステーションや民間船舶会社の協力の下に実現された世界にも的にも貴重なデータセットである。

酸素の長期観測による平均的海洋、陸域吸収量の評価をすることができた。これによると、1998-2008年までの海洋吸収量は2.3Pg-Cであり、陸域は0.9Pg-C程度と評価された。2002年-2008年と最近の吸収量を見積もると海洋よりも陸域の吸収量が大きくなったことが示された。これらの吸収量の推定の方法として酸素のみではなく APOの指標を使った方法も検討され、推定の精度が上がってきた。また、高頻度の分析技術の向上から、周辺の 海洋生物とのかかわりなどが検出できるようになってきた。海洋の大きな変動は、大気中の酸素の濃度の年変動 に関わっていると考えられ、地域的な変化を観測することがグローバルな変化に対しても非常に有効な情報を与 えることがわかってきた。

炭素の安定同位体比を用いた研究からは、年変動に関する情報が取り出されたが、その推定方法についても検 討が加えられ、吸収量のトレンドを見極めるための新しい考え方が考案された。結果として、ここ10年間ほどの トレンドとしてだけ取り出してみると、陸域の吸収量は最近の増加が認められた。これは最近のトレンドとして の温度上昇に対しても陸域の吸収量の全体量が下がっていないことを示す重要な結果である。これは、温度に対 してマイナスに応答する場所があるのに対して、陸域の高緯度帯などが吸収センスに向かっていることを示唆し ている。緯度別の解析を行った結果でもそれが示唆された。海洋の吸収量のトレンドも若干の増加を示した。2008 年がラニーニャであったことを考えに入れても、濃度上昇による海洋吸収は少し増えているように評価された。 これらの10年程度の気温や濃度変動などによる自然の吸収フラックスへの応答を解析したが、この結果はまだま だ50年先を予測できるようなデータではないものの、温度に対する陸域の吸収量が大きく減少に転じない範囲で は濃度増加が吸収量の増加にそのまま反映される可能性を示した。同時に海洋の吸収が続くことが陸域の吸収量 変動によるフィードバックを和らげる働きとして重要であることがわかった。これらは将来予測のための今後の 観測に大きな示唆を与えた。

放射性炭素の観測も進行し解析を進めた。放射性同位体比の変化傾向は、化石燃料の寄与による値の単調減少 に加え、大きな年変動が見られた。この年変化は、緯度ごとにも異なり、安定同位体比の変化とも異なる傾向を 持っている場合があった。放射性炭素の大気の値が近年海洋の値に近づきつつあり、これがどのように影響して いるのか、非常に興味深いところである。ここで得られたこれらの変動の多くの理由は本研究内では明らかにす ることができなかったが、貴重なデータセットとして、今後モデルを用いた解析などを進める上で重要であった。

6. 引用文献

- 1) Keeling, R. F. and Shertz, S. R. (1992), Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. Nature 358, 723–727.
- 2) Manning A. C., and R. F. Keeling (2006), Global oceanic and land biotic carbon sinks from the Scripps atmospheric oxygen flask sampling network, Tellus, 58B, 45-116.
- Tohjima, Y., Mukai, H., Machida, T. and Nojiri, Y. (2003), Gas-chromatographic measurements of the atmospheric oxygen/nitrogen ratio at Hateruma Island and Cape Ochi-ishi, Japan. *Geophys. Res. Lett.* 30(12), 1653, doi:10.1029/2003GL017282.
- 4) Stephens, B. B., Keeling, R. F., Heimann, M., Six, K. D., Murnane, R. and Caldeira, K. (1998), Testing global ocean carbon cycle models using measurements of atmospheric O₂ and CO₂ concentration. *Glob. Biogeochem. Cycles* **12**, 213–230. Tohjima, Y., Mukai, H., Machida, T., Nojiri, Y. and Gloor, M. (2005), First measurements of the latitudinal atmospheric O₂ and CO₂ distributions across the western Pacific. *Geophys. Res. Lett.* **32**, L17805, doi:10.1029/2005GL023311
- 5) Yamagishi, H., Y. Tohjima, H. Mukai, and K. Sasaoka, Detection of regional scale sea-to-air oxygen emission related to spring bloom near Japan by using in-situ measurements of atmospheric oxygen/nitrogen ratio, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 8, 2225-2248, 2008, SRef-ID: 1680-7375/acpd/2008-8-2225
- 6) Tohjima, Y., H. Mukai, Y. Nojiri, H. Yamagishi, and T. Machida (2008), Atmospheric O2/N2 measurements at two Japanese sites: estimation of global oceanic and land biotic carbon sinks and analysis of the variations in atmospheric potential oxygen (APO), Tellus,

doi:10.1111/j.1600-0889.2007.00334.x.

- Thoning, K.W., P. P. Tans, and W. D. Komhyr (1989), Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974–1985. J. Geophys. Res. 94, 8549–8565.
- 8) Marland, G., Boden, T.A. and Andres, R. J. (2007), Global, Regional, and National CO₂ Emissions. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A
- 9) Keeling, R. F. (1988), Development of an interferometric oxygen analyzer for precise measurement of the atmospheric O₂ mole fraction. Ph.D. thesis, Harvard Univ., Cambridge, Mass., U.S.A., 178pp.
- 10) Garcia, H. E. and R. F. Keeling (2001), On the global oxygen anomaly and air-sea flux, *J. Geophys. Res.*, *106*,155-31,166.
- 11) Tohjima, Y., Mukai, H., Machida, T., Nojiri, Y. and Gloor, M. (2005), First measurements of the latitudinal atmospheric O₂ and CO₂ distributions across the western Pacific. *Geophys. Res. Lett.* **32**, L17805, doi:10.1029/2005GL023311.
- 12) Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC) : http://cdiac.esd.ornl.gov/
- 13) Ciais P., Tans P., White J. W. C., Trolier M. Francey R. J., Berry J. A., Randall D. R., Sellers P. J., Collatz J. G. and Schimel D. S. (1995) Partitioning of ocean and land uptake of CO2 as inferred by d13C measurements from the NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network, J. Geophys. Res. 100, No. D3, 5051-5070.
- 14) Quay P., R. Sonnerup, T. Westboy, J. Stutsman and A. McNichol (2003) Changes in the ¹³C/¹²C of dissolved inorganic carbon in the ocean as a tracers of anthropogenic CO₂ uptake, Global Biogeochem. Cycle 17, No.1, 1004, doi:10.1029/2001GB001827.
- 15) Randerson J. T., Enting I. G., Schuur E. A. G., Caldeira K., and Fung Y., Seasonal and latitudinal variability of tropospheric D14CO₂: Post bomb contributions from fossil fuels, oceans, the stratosphere, and the terrestrial biosphere (2002) Global Biogeochem. Cycle 16, No.4, 1112, doi:10.1029/2002GB001876.

[研究成果の発表状況]

- (1) 誌上発表(学術誌)
- 遠嶋康徳:ガスクロマトグラフ法による大気中酸素/窒素比の精密測定、分析化学(Bunseki Kagaku)、53(12), 1389-1398, 2004.
- ② Tohjima, T., T. Machida, T. Watai, I. Akama, T. Amari, and Y. Moriwaki (2005), Preparation of gravimetric standards for measurements of atmospheric oxygen and reevaluation of atmospheric oxygen concentration, *J. Geophys. Res.*, 110, D11302, doi:10.1029/2004JD005595.
- ③ Zhou LX, Conway TJ, White JWC, Mukai H, Zhang XC, Wen YP, Li JL, MacClune K, (2005). Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan Observatory: Background features and possible drivers, 1991-2002, GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES 19 (3): Art. No. GB3021 SEP 14.
- ④ Zhou, L., J. W. C. White, T. J. Conway, H. Mukai, K. MacClune, X. Zhang, Y. Wen, and J. Li,(2006). Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan Observatory: Seasonally averaged 1991–2002 source/sink

signals, and a comparison of 1998–2002 record to the 11 selected sites in the Northern Hemisphere, Global Biogeochem. Cycles, 20, GB2001, doi:10.1029/2004GB002431.

- (5) Langenfelds ,R.L., M.V. van der Schoot1, R.J. Francey1, L.P. Steele1, M. Schmidt and H. Mukai, (2005). Modification of air standard composition by diffusive and surface processes, JGR 110, D13307, doi:10.1029/2004JD005482.
- (6) Mukai H, Nakazawa T, Brand W, Huang L, Levin I, Allison C, White J, Leuenberger M, Assonov S,(2006). About disagreements in inter-comparison activities of isotope ratio measurements for CO₂, Report of 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on CO₂ concentration and related tracer measurement techniques, Boulder USA, 2005.10.
- Tohjima Y, Mukai H, Machida T, Nojiri Y, Gloor M (2005). First measurements of the latitudinal atmospheric O2 and CO2 distributions across the western Pacific, GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS 32 (17): Art. No. L17805, SEP 7
- (8) Y. Tohjima, H. Mukai, Y. Nojiri, H. Yamagishi, and T. Machida (2008), Atmospheric O2/N2 measurements at two Japanese sites: estimation of global oceanic and land biotic carbon sinks and analysis of the variations in atmospheric potential oxygen (APO), Tellus, doi:10.1111/j.1600-0889.2007.00334.x (in press).
- (9) Yamagishi, H., Y. Tohjima, H. Mukai, and K. Sasaoka, Detection of regional scale sea-to-air oxygen emission related to spring bloom near Japan by using in-situ measurements of atmospheric oxygen/nitrogen ratio, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 8, 2225-2248, 2008, SRef-ID: 1680-7375/acpd/2008-8-2225
- (2) 口頭発表
- ① 遠嶋康徳、向井人史、野尻幸宏、町田敏暢:太平洋上における大気サンプリングから推定される APO の 緯度分布、第10回大気化学討論会、東京、平成16年6月
- ② 遠嶋康徳、向井人史、野尻幸宏、町田敏暢:西部太平洋上のAPOの緯度分布、日本地球化学会第51回年 会、静岡、平成16年9月
- ③ Y. Tohjima, H. Mukai, Y. Nojiri, T. Machida, and M. Gloor: Latitudinal and seasonal variation in the atmospheric CO2 and O2: Results from shipboard sampling in the West and North Pacific Ocean, American Geophysical Union 2004 Fall Meeting, San Francisco, December, 2004.
- ④ Y. Tohjima, T. Machida, H. Mukai, M. Maruyama, T. Nishino, I. Akama, T. Amari, T. Watai, Preparation of gravimetric CO2 standards by one-step dilution method, 13th WMO/IAEA meeting of experts on carbon dioxide concentration and related tracers measurement techniques, Boulder, CO 19-22 September, 2005.
- (5) Y. Tohjima, H. Mukai, Y. Nojiri, T. Machida, and H. Yamagishi.: Changes in the atmospheric oxygen/nitrogen ratio determined from the NIES falsk-sampling network, 7th International Carbon Dioxide Conference, Boulder, 26-30 September, 2005.
- (6) Rödenbeck C, Le Quere C., Keeling R., Tohjima Y., Cassar N., Manning A., Heimann M., Estimates of atmospheric potential oxygen (APO) fluxes based on O2/N2 and CO2 concentration measurements: What can they tell us about the global carbon cycle?, 7th International Carbon Dioxide Conference, Boulder, 26-30 September, 2005.
- ⑦ H. Mukai, About disagreement between inter-comparisons of isotopic ratio measurements for CO2, 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement Techniques, Boulder 2005.10

- (8) H. Mukai, Y. Nojiri, Y. Tohjima, T. Machida, Y. Shibata and H. Kitagawa, Long-term Observation of CO2 concentration and its isotope ratios over the Western Pacific, The 7th International CO2 Conference, Boulder CO, 2005.10
- (9) Y. Tohjima, H. Mukai, Y. Nojiri, T. Machida and H. Yamagishi, Changes in the atmospheric oxygen/nitrogen ratio determined from the NIES flask-sampling network, The 7th International CO2 Conference, Boulder CO, 2005.10
- ⑩ 向井人史、橋本茂、増加する大気中二酸化炭素の収支について―炭素同位体比からの検討ー、第48回大 気環境学会年会、岡山、2007
- ① 遠嶋康徳、向井人史、谷本浩志、町田敏暢、波照間島で観測される微量気体成分の短期変動にみられる相
 関関係の変化は大陸からの放出量の変化を反映するか?、日本地球惑星科学連合 2007 年大会、平成 18 年
 5月、幕張
- Terao Y., Kitagawa H., Mukai H., Nojiri Y., Uchida M., Shibata Y., Aramaki T.: Interannual variability and trends of atmospheric radiocarbon (14CO2) over the tropical western Pacific, Eos Trans. AGU, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract B13B-1187 (AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2007.12) (poster)
- (13) Yamagishi, H., Y. Tohjima, H. Mukai, and K. Sasaoka, In-situ measurements of atmospheric oxygen/nitrogen ratio at Ochi-ishi by using GC/TCD technique, 14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques, September 10-13, 2007, Helsinki, Finland; Abstracts p. 67.
- ④ 寺尾有希夫,北川浩之,向井人史,野尻幸宏,内田昌男,柴田康行,荒巻能史:民間船舶を利用した西太 平洋における大気 14CO2 観測,第10回 AMS シンポジウム,2008.3 (poster)
- (5) Mukai H.,Machida T.,Tohmine K.,Kajita Y.,Terao Y.,Sunaga A., Preliminary experiment for change in oxygen isotope ratio of CO2 in a glass bottle, 14th WMO/IAEA Meet.Experts Carbon Dioxide,Other Greenhouse Gases,Related Tracer Measurement Techniques, September 10-13, 2007, Helsinki, Finland (poster)
- 16 遠嶋康徳,向井人史,野尻幸宏,山岸洋明,町田敏暢, Estimation of recent global carbon budgets based on atmospheric O2/N2 and CO2 measurements at Hateruma and Ochi-ishi 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 2008 年 5 月,幕張
- ① 遠嶋康徳向井人史,山岸洋明,野尻幸宏,町田敏暢、大気中酸素濃度の観測に基づく炭素収支の推定、日本地 球化学会第55回年会、2008年9月、東京
- 18 遠嶋康徳向井人史,橋本茂,Prabir K.Patra(*1)(*1 地球環境フロンティア研セ)、波照間島・落石岬における CO2
 と CH4 のシノプティックスケールの変動に関する研究、第14回大気化学討論会、2008 年10月、横浜
- Y. Tohjima, Terrestrial and oceanic CO2 budget from atmospheric O2/N2 ratio measurement, The 3rd GEOSS Asia-Pacific Symposium, 4-6, February 2009, Kyoto.
- (3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

AGU(アメリカ物理学会)のジャーナルで投稿論文が2005年10月のHigh Lightに選ばれた。

(5) 一般への公表・報道等

Tellusの論文内容(陸域、海洋吸収について)の新聞報道(2008年1月21日) NHKラジオ「私も一言 夕方ニュース」による解説委員のインタビュー "ここに注目"環境週間にお ける"酸素を用いた炭素循環の研究の話題"(2008年6月16日、15分ほど生放送) 国立環境研究所公開シンポジウム「温室効果ガスのゆくへを探る」(2008年6月、東京および牡幌) 「ここが知りたい温暖化」海洋の二酸化炭素吸収 「ここが知りたい温暖化」増えているCO2の起源 「ここが知りたい温暖化」人の呼吸について

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

本研究の中で作成してきた同位体比の比較参照物質(NARCIS-IとII)が、WMO等での専門家によって使用されてきており、世界の同位体比分析の実用的な参照物質として認識されてきた。