

南鳥島における微量温室効果ガス等のモニタリング

気象庁気象研究所

海洋・地球化学研究部 坪井 一寛・松枝 秀和
 澤 庸介・丹羽 洋介

国立環境研究所

環境計測研究センター 横内 陽子・斉藤 拓也
 地球環境研究センター 遠嶋 康徳

産業技術総合研究所

環境管理技術研究部門 大気環境評価研究グループ 村山 昌平・石戸谷 重之

平成23～25年度合計予算額 36,138千円
 (うち、平成25年度当初予算額 11,435千円)

[要旨]

本研究は南鳥島のバックグラウンド大気観測の強化・充実を図るために、気象庁と国内の複数の研究機関が連携して、大気中の微量気体を監視する総合的なモニタリング・システムの構築と運用体制の確立を目的とした。

南鳥島における大気中の水素 (H_2)、ラドン (Rn) 濃度連続観測について、気象庁の観測システムや大気試料採取経路を共有して活用し、開始から今年度末まで順調に観測を継続した。また酸素 (O_2)、ハロカーボン類、二酸化炭素 (CO_2) 安定同位体の観測は、初年度に設置したフラスコサンプリング法による採取装置により毎月定期的に試料採取を確実にを行い、各研究機関で分析を実施した。これにより3年弱の観測データを得ることが出来、各測定成分の季節変動や濃度増加のトレンドが確認できた。また短期間のデータながらグローバルな炭素収支計算を試みることが出来た。

また3カ年の観測やサンプリングを継続することにより、南鳥島で現業観測を行う気象庁においても、現業観測以外の観測項目について、観測手法や手順書等が確立され、研究機関からの技術移転を進めることが出来た。3カ年で構築できた観測体制、システムにより、今後の安定した観測継続が期待できる。

[キーワード] 南鳥島、温室効果ガス、バックグラウンド大気、大気モニタリング・システム

1. はじめに

南鳥島気象観測所 (以下、「南鳥島」) は、日本の最東端にある北西太平洋上の孤島に位置し、大陸の人為的な影響が殆ど及ばない清浄大気 (バックグラウンド) の観測に最も適した国内唯一の観測施設である¹⁾²⁾。また、南鳥島は北西太平洋上の貴重な日本の観測点であり、中央太平洋に位置する米国のマウナロア (ハワイ) の観測データと比較することで、温室効果ガスの動態をより詳細に把握することが可能となる。日本のバックグラウンド観測の強化・充実を図るためには、

研究観測で培われた高度な測定を新たに導入・統合することが必要となっている。

南鳥島では、気象庁が二酸化炭素（CO₂）など主要な温室効果ガスの濃度について、長期的なトレンドや季節的な変動を観測しているが、その他の地球温暖化関連物質の観測例はない²⁾。このため、高い観測技術を保有する研究機関と連携して、温室効果ガス関連物質の観測を含めた包括的なデータを収集することにより、温室効果ガスの濃度変動の要因である産業活動、陸域生態系、海洋の寄与を見積もることが可能となる。また、京都議定書の削減対象であるハイドロフルオロカーボン（HFC）、パーフルオロカーボン（PFC）等の温室効果ガスのモニタリング技術を南鳥島に導入することによって、局地的な汚染の影響を排除して、正確な濃度上昇トレンドの把握と全球的な放出量の評価が可能となる。これらを通して、今後の離島における総合的な観測システムの確立と、バックグラウンド観測所の有効活用を促進することが期待できる。

2. 研究目的

日本のバックグラウンド観測の強化・充実を図るためには、従来から気象庁が実施してきた定常観測に加え研究観測で培われた高度な観測技術を新たに導入・統合することが必要である。本研究では、気象庁と国内の複数研究機関の連携によるバックグラウンド大気を監視する総合的なモニタリング・システムの構築と運用体制の確立を目的とする。このため、気象庁が温室効果ガスの定常観測に利用している大気環境観測システムに連動した統合システムの構築に重点を置き、本研究の実施に必要な知見、技術及びデータを共有し、研究観測と現業観測が併合できる運用体制を確立することを目指す。

本研究では、4つの観測技術の導入を実施する。第1は、温室効果ガス関連のトレーサーとしてH₂とラドン(Rn)を対象とした観測で、気象庁の大気環境観測システムを共有した連続測定システムを構築し、観測データを収集する。これによって、観測大気の起源を分別し、観測データのバックグラウンド代表性を評価する。第2は、炭素循環に関わるO₂の観測で、南鳥島の大気採取鉄塔を利用したフラスコ大気採取システムを構築し、その濃度を超精密分析装置で測定し、観測データベースを作成する。このデータベースを利用して、CO₂収支を中心とした炭素循環の解明に関する知見を得る。第3は、主として冷媒や工業プロセスに用いられるHFCやPFC等のハロカーボン類の観測で、南鳥島の大気採取鉄塔を利用したフラスコ大気採取システムを構築し、その濃度を極微量分析装置で測定して観測データベースを作成する。このデータを利用して、増加トレンドと季節変動の解析を行う。第4は、化石燃料消費などのCO₂収支の解明の指標となるCO₂安定同位体の観測で、炭素と酸素の高精度同位体比測定を行う。このためにフラスコサンプリング法による大気採取方法を構築する。また、同位体比連続測定装置を清浄大気測定用に改良して連続測定方法を高度化し、フラスコ観測との比較検証を行う。これらの同位体比観測データとCO₂濃度との関係を解析し、南鳥島でのCO₂安定同位体観測の有効性を評価する。

3. 研究方法

(1) 南鳥島気象観測所

南鳥島は、東京から約1900km離れた北緯24度17分、東経153度59分に位置するサンゴ礁の孤島で、面積は約1.5km²、海拔は高い所で6mの平坦な小島である。常駐するのは、気象庁職員と海上自衛隊南鳥島航空派遣隊及び関東地方整備局東京港湾事務所南鳥島港湾保全管理所員の30名程度のみ

で、物資の補給には防衛省のYS機とC-130H輸送機がそれぞれ週1回と月1回往復し、年に1回は傭船による物資の輸送も行われている。図1に、南鳥島の概観図を示す。気象庁の庁舎と防衛省の施設は島の北東部に位置し、西側に滑走路がある。海上保安庁の施設は島の南西端にあるが、平成21年度限りで撤退した。平成24年度には、港湾事務所の庁舎施設が気象庁庁舎東側に設置された。

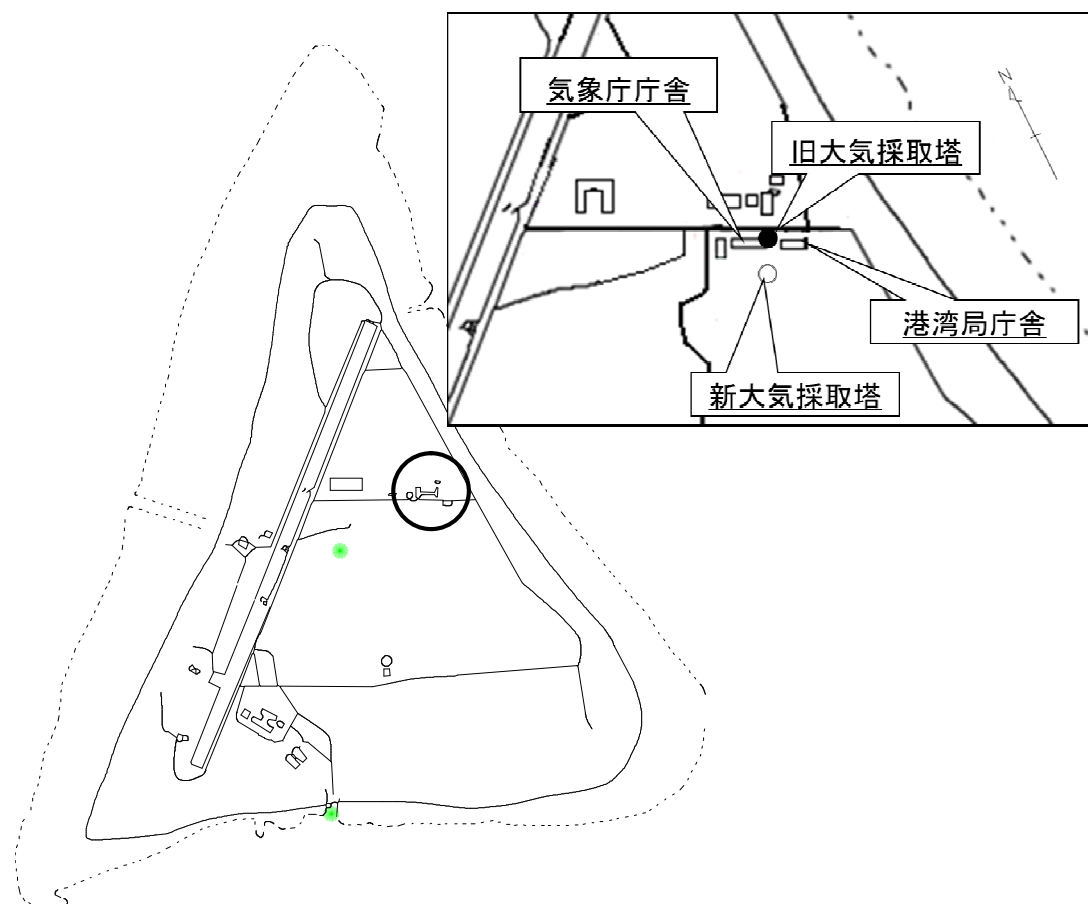


図1. 南鳥島の概観図と新旧大気採取塔配置図

気象庁は、南鳥島気象観測所において、大気環境観測システムを設置し温室効果ガス等の濃度を長期連続観測している。CO₂濃度の観測が1993年から開始され、1994年以降はメタン(CH₄)、一酸化炭素(CO)、地上オゾン(O₃)が追加され、観測が継続して行われている。

これらの大気環境観測のために大気を採取するための観測用鉄塔が庁舎に隣接して設置されている。鉄塔は高さ20mで、その最上部に空気取り入れ口が2つ設置してある。1つは、現在の気象庁の大気環境観測に使用している1/2インチのステンレス製の配管ラインで、もう1つは予備のラインとして同様の配管が敷設してある。本研究で実施するO₂とハロカーボン類の観測には、この予備ラインを使用することとした。平成24年6-7月、気象庁庁舎の主風向風上側に港湾局舎が建設されることから、その局舎の人為的な影響を避けるため、新たな大気採取鉄塔(高さ20m)が試料導入装置と共に建設された。図2に新鉄塔を示す。新たな設置場所は、現在の場所より南に40m離れたところで、採取経路はその分長くなっているが、空気取り入れ口は、これまでと同等のものが正副2つ設置され、採取経路も1/2インチのステンレス製の配管を敷設された。新しい採取経路

に問題がないこと、従来の経路と違いがないことを確認するため、気象庁側で、新旧経路並行してCO₂・CH₄の連続観測が実施された。その結果、大気試料採取口が鉄塔の風下となる場合、高濃度CO₂が観測され、原因調査の結果、鉄塔下の土壌から発生したと思われるCO₂が鉄塔隙間から漏れ出て採取試料に混じった可能性が高いことがわかった。この調査結果から、鉄塔下の地面が露出している部分をコンクリートで固める工事が行われ、前年のうちに完了した。地球一括で実施している観測についても、工事完了の前後で新旧の採取経路から同時にサンプリングを行い、比較実験を実施したところ、両者に差がないことが確認できたことから、平成25年1月から順次、新規鉄塔の採取経路を利用した観測を開始した。

空気の取り入れ口が地上20mの高さにあることから、観測に対する島内の人間活動や生態系による局地的な影響は極めて少ない。観測されたCO₂の日変動の振幅は約0.6ppm以下であり、島の植生や土壌からの影響はほとんど無視できる程度であることが確認されている²⁾。時々発生する航空機の離発着や燃焼炉及び焚火場による人為影響は、CO₂の連続測定値に大きな変動が顕著に現れることから、汚染を受けていない清浄な大気(バックグラウンド大気)と明瞭に見分けることが可能である。一方、僅かな変動ではあるが、南鳥島にはアジア大陸から数日間かけて長距離輸送される汚染空気塊による影響が観測されている³⁾⁴⁾。この現象は、冬から春において数日から1週間程度の間隔で発生する寒冷前線の通過によって引き起こされることが解明されており、その影響が及ぶ期間は温室効果ガスの観測データと天気図等の気象データとの対応関係から容易に判別することができる³⁾。従って、島内からの局地的影響や東アジア大陸からの地域規模の汚染飛来を明瞭に分離して、バックグラウンド大気の変動のみを示すデータを取得するには極めて有効な観測所と言える。



図2. 南鳥島の大气環境観測用の試料採取鉄塔（左：旧鉄塔、右：新鉄塔）。

(2) 分析方法

①水素 (H_2)

南鳥島の気象庁の気象環境観測システムでは、COを測定するための還元性ガス検出器(RGD)を備えたガスクロマトグラフ(GC)が利用されており、このGC/RGD(TRA-1、ラウンドサイエンス製)において H_2 のピークを検出することができる。図3に、GC/RGDの流路図を示す。サンプル空気は計量管に採取され、最初のプレカラムを通した後、10方バルブを切り替えてメインカラムに導入され、 H_2 とCOの2つの成分を完全に分離することができる。分離した2つの成分は、酸化水銀を含む検出器に順次導き、酸化反応の際発生する水銀蒸気を紫外吸収で定量する。測定は10分に1回の頻度で行っており、GCのキャリアガスとしては精製空気を使用している。

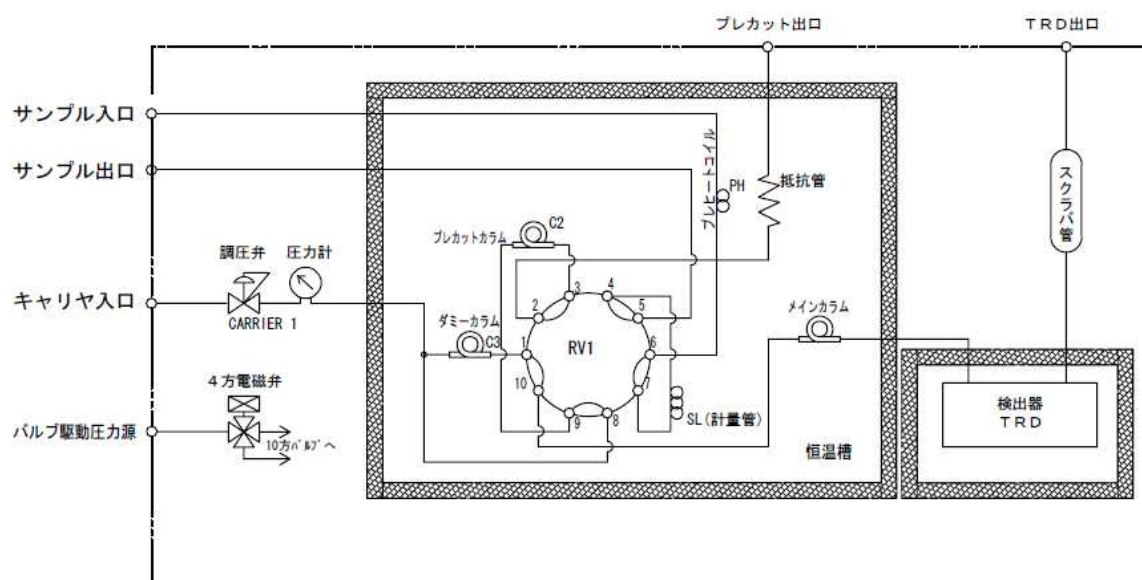


図3. H_2 測定のためのガスクロマトグラフ(GC/RGD)の概略図。

気象庁の連続観測ではCOの標準ガスを定期的に導入して測定しているが、 H_2 については測定が実施されていない。そこで H_2 標準ガスを作製して気象研究所の観測スケールで高精度な濃度決定を行い、その標準ガスを8時間毎に導入することで大気中の H_2 濃度を決定する方法で観測を実施することとした。本研究では、大気の濃度レベルに近い約500ppb前後の複数の H_2 標準ガスを新たに準備し、観測前に検出器の直線性と再現性を確認した。また、 H_2 標準の濃度値については、国立環境研究所の協力を得て、標準ガス比較実験を実施して、濃度値がほぼ一致していることを検証した。なお、 H_2 のピークの立ち上がりはシャープであるがテーリングが顕著であったため、定量に際してはピーク面積の積算誤差が大きくなることから、ピークの高さを濃度計算に用いることとした。

使用する標準ガスは、南鳥島へ送付する前に気象研究所の観測スケールで濃度決定を行い、観測に使用した。標準ガス中の濃度変化を確認するため、1年毎に標準ガスセットを切替えて、持ち帰った後に標準ガス容器中の濃度測定を実施する形で標準ガスの運用を行うこととした。

②酸素 (O_2)

本研究では南鳥島で採取した大気試料中の O_2 を測定するために、国立環境研究所で独自に開発されたTohjima(2000)⁵⁾の方法を用いた。図4に O_2 の測定システムの概略図を示す。測定は熱伝導検出器(TCD)を備えたガスクロマトグラフ(GC)による方法で、Hewlett-Packard製のHP-5890を用いた。大気試料は2ccの容量のサンプル・ループに採取し、モレキュラーシーブ5Aを充填したステンレス製カラムにより、 O_2 と N_2 を分離した後、TCDで検出する。その際、GCのオーブンの温度は $40^{\circ}C$ に設定し、 H_2 ガスをキャリアガスとして30cc/minの流量で用いた。1回の分析による測定精度は約18 per meg(3.8 ppm相当)以下となっており、フラスコの採取された大気試料中の O_2 濃度の測定では14回分析を繰り返すことで1ppm以下の標準誤差を実現している。

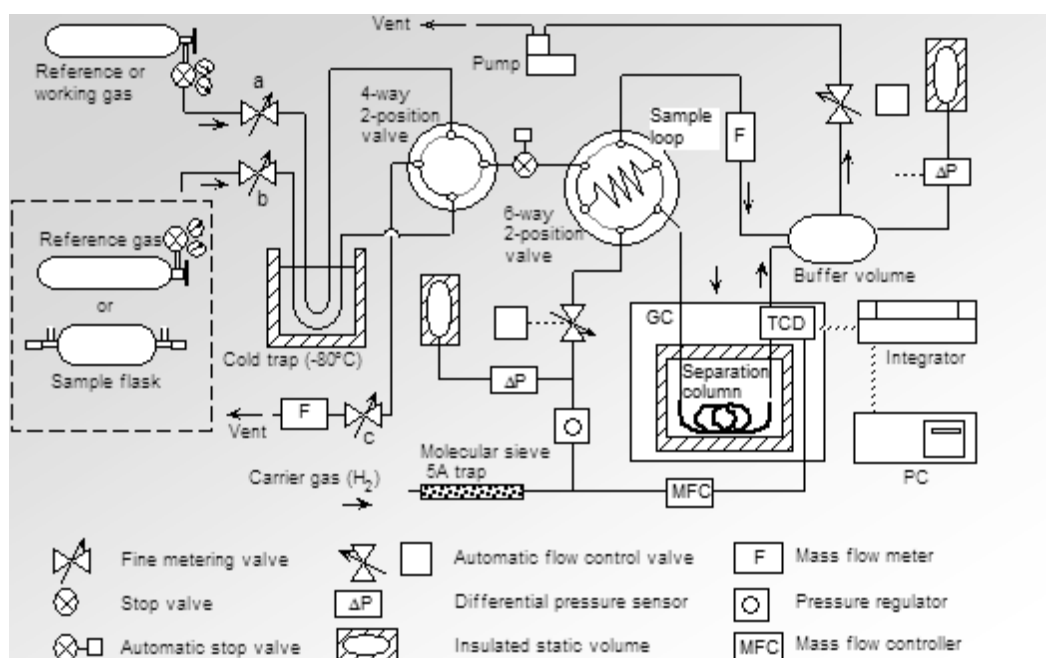


図4. 高精度 O_2 分析システムの概略図。

大気中 O_2 の変動は非常に小さいために高精度の測定を必要とする。実際の測定では、 O_2 とアルゴン(Ar)は同一ピークに含まれ、 N_2 ピークとの比(O_2/N_2)を精密に計測している。その際、 O_2/N_2 比を変化させることなく、分離カラムに導入することが最も重要なポイントとなる。このため、圧力勾配、温度勾配及び水蒸気圧勾配を極力なくして、大気試料を分離カラムに導入できるシステムが構築されている。本システムでは、コールド・トラップで除湿し、さらにサンプル・ループ内の試料の圧力・温度条件の安定化を図っている。また、サンプルガスとリファレンスガスの交互繰り返し分析により、統計的に測定誤差を小さくする方法を取っている。その結果、約18 per meg(3.8 ppm相当)以下の超高精度測定が実現された。他の機関では異なる方法で O_2/N_2 の測定が行われているが、本研究のGC/TCD法は他の方法と同程度の高精度測定が達成されている。

O_2 は大気の主成分であるため、大気中のどの成分の濃度変化によっても稀釈効果によって O_2 濃度(ここではモル分率)は影響を受ける。したがって、モル分率を用いた O_2 濃度の表示は非常に分かりにくいものになる。そこで、大気中 O_2 濃度の変動については O_2/N_2 比の標準からの偏差とし

て表す方法が採用されており、 $\delta(O_2/N_2)$ が次式のように定義されている。

$$\delta(O_2/N_2) = \left\{ \frac{(O_2/N_2)_{sample}}{(O_2/N_2)_{reference}} - 1 \right\} \times 10^6 \quad (1)$$

$\delta(O_2/N_2)$ は per meg という単位で表され、4.8 per meg が 1ppm に相当する。また、 O_2 と CO_2 の濃度の和として定義されるトレーサー、APO (Atmospheric Potential Oxygen(大気ポテンシャル酸素))は $\delta(O_2/N_2)$ を使って次式のように計算される。

$$\delta APO = \delta(O_2/N_2) + 1.1 \times \frac{X_{CO_2}}{S_{O_2}} - 1850 \quad (2)$$

ここで、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、 X_{CO_2} は CO_2 濃度(モル分率、単位: ppm)、 S_{O_2} は大気中の O_2 濃度($S_{O_2}=0.2094$)をそれぞれ表わす。また、(2)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。APOは陸域生物圏の光合成や呼吸によって変化しないように定義され、主に大気-海洋間の CO_2 および O_2 のガス交換を反映したトレーサーである。

③ハロカーボン類

本研究におけるHFC及びPFC等のハロカーボン類の測定には、国立環境研究所で開発された小型冷凍器とマイクロトラップを利用した低温濃縮装置及び、キャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ(GC)とマススペクトロメーター(MS)を組み合わせたGC/MS法⁶⁾を用いた。図5に測定システムの概略図を示す。大気試料はまずナフィオン・ドライヤーにより除湿された後、Carboxene1000とCarbopak Bを充填したコールド・トラップT1(-120°C)によって濃縮される。次に、このトラップを-30°Cまで昇温して、大気主要成分(N_2 、 O_2 、 CO_2)を取り除いたのち、2段目のマイクロトラップ(Carboxene1000とTenax TAとGlass beadsを充填)に再濃縮(クライオフォーカス)した後、ヘリウムガスによってGC内のキャピラリーカラム(Porabond Q)に導入する。カラムで分離した多種類のハロカーボン類はMSによって検出・定量される。

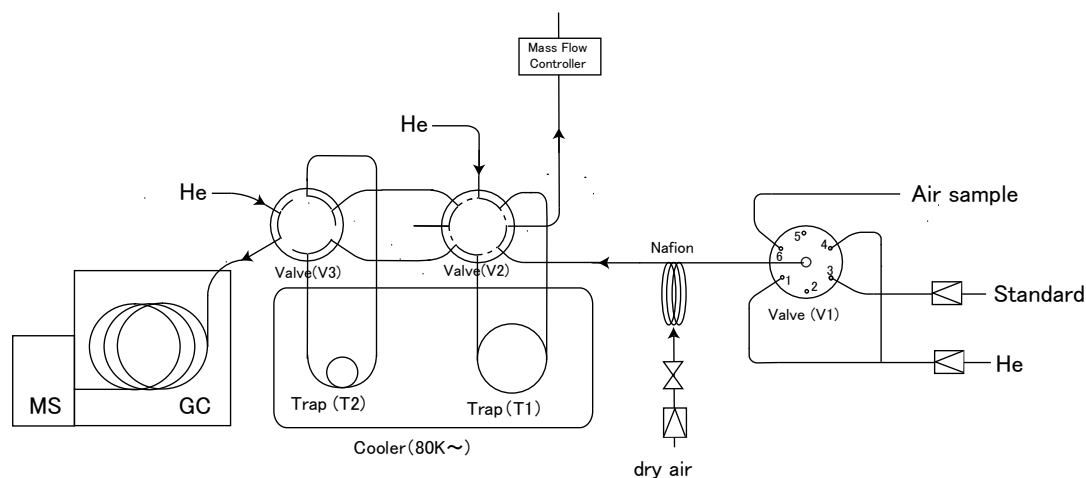


図5. ハロカーボン類の分析システムの概略図。

ハロカーボン類は様々な類似の化合物群であり、キャピラリーカラムでも完全に分離できない成分もあるが、MSによる特徴的なフラグメント・イオンによる検出(SIM法)を組み合わせることによって各成分の分離測定を効果的に行うことができる。PFC3成分(PFC-116、PFC-218、PFC-318)とHFC6成分(HFC-23、HFC-32、HFC-152a、HFC-134a、HFC-125、HFC-143a)を含むハロカーボン約20成分を測定対象とした。定量のために、重量比混合法により作製された混合標準ガス(各100ppt、但し、HCFC-22:200ppt、CFC-12:500ppt、CFC-11:250ppt;大陽日酸(株))を用いた。なお、HFC-125とHFC-143a以外の成分については、NIES-08スケールに合わせた。

④CO₂安定同位体

同位体比測定の前に、採取された大気試料は、CO₂濃度について非分散型赤外分析計により、CH₄および一酸化二窒素(N₂O)濃度について、ガスクロマトグラフ法により、それぞれ分析する。次に、気体成分毎の昇華点の違いを利用した真空精製ラインを用いて、残りの試料からCO₂を抽出した。精製ラインでは、最初にコールド・トラップで水分を完全に取り除いた後、液体窒素を用いて試料中のガス成分を捕捉する。次に、-100°Cの温度でCO₂を昇華させて、小型のガラス管に移して封入する。ガラス管内に精製されたCO₂試料について、Murayama et al. (2010)⁷⁾の手法に従い、Nier-McKinney型質量分析計を用いて同位体比分析を行った。炭素(δ¹³C)および酸素(δ¹⁸O)同位体比は、以下の式で表される。

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

$$\delta^{18}\text{O} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{sa}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{st}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (4)$$

ここで、添字のsaは試料、stは標準物質を示す。本研究では、標準物質としてVPDB-CO₂国際標準試料を用いたVPDB-CO₂スケールで値を示す。単位は千分率(‰:パーミル)である。

⑤ ラドン(Rn)

本研究におけるRnの測定には、産業技術総合研究所と気象研究所が共同で開発した高精度Rn観測装置⁸⁾を用いた。図6に装置概略を示す。この装置は、静電捕集法を測定原理として採用し、検出部にはPINフォトダイオード半導体検出器が使用されている。半球状の空気試料室内でRn-222が崩壊する際のRnの子孫各種であるポロニウム-214とポロニウム-218を完全に分離検出し測定を行う。Rn濃度は半減期の短いポロニウム-218(半減期3.10分)のみで決定する。ステンレス捕集容器を内面研磨処理し、容器自身から発生するRnを最小限に抑え検出限界を下げることにより、大陸から離れた南鳥島のような低濃度環境下での高精度観測を可能としたものである。装置概略を図3に示す。大きく分けて試料導入部と分析部の2つで構成されるが、試料導入部分は気象庁の観測システムと共有できるため、分析部(日本アンス製)のみを新たに整備した。分析部は、32L容のステンレス捕集容器(Rnチャンバー)、波高整形増幅器、マルチチャンネル波高分析器からな

り、検出限界が $0.1\text{Bq}/\text{m}^3$ 以下で、時間分解能も15分の性能を有している。

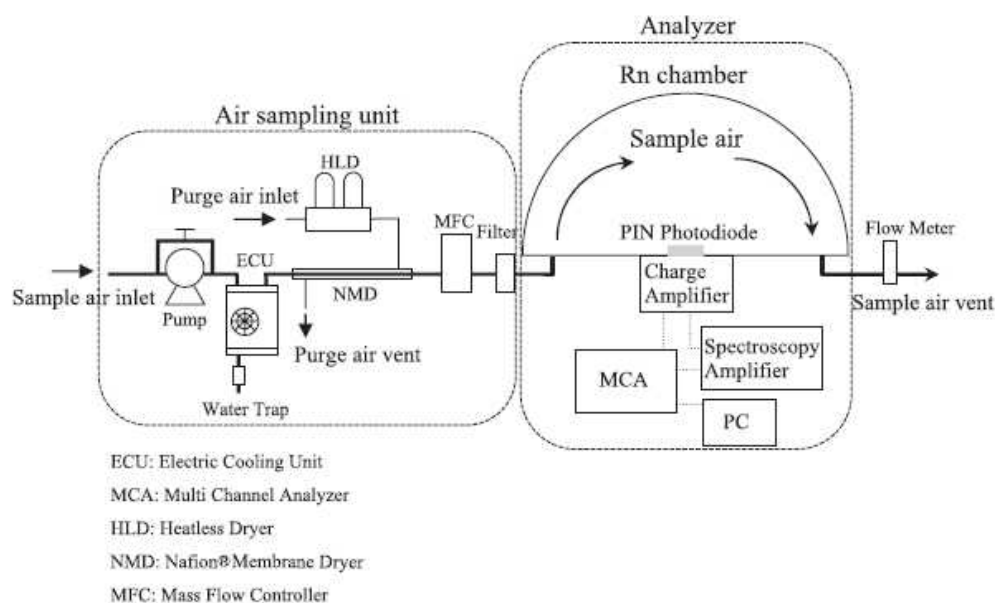


図6. 大気ラドン観測装置概略図

⑥ CO₂安定同位体比連続測定装置の開発

本研究では、CO₂安定同位体比連続測定装置の改良・高精度化を進め、南鳥島における清浄大気観測への適用を目指した。当測定装置は、赤外分光法を利用したものであり、測定セル内に導入された試料ガス中のCO₂により、セル内に入射した赤外光が、各同位体 (¹²C¹⁶O₂、¹³C¹⁶O₂、¹²C¹⁶O¹⁸O)の吸収線波長において、どの程度減衰するかを高精度に検出器で測定することにより、各同位体濃度を求め、試料大気中のCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ を算出するものである。

CO₂の吸収線強度が強い中赤外域を利用でき、CO₂各同位体の吸収線における減衰を分離して測定できるように、波長幅が極めて狭い中赤外光を射出する分布帰還型 (DFB) レーザを光源に用いた。高速に光源波長を変化させて、各同位体の吸収線を高頻度に測定するために、耐久性が改良されたレーザを採用した。その結果、従来のものとレーザの使用温度や射出光の広がり角度等の仕様が大幅に変更になったため、それにあわせて光学セルや光学レンズ等の光学系の仕様変更を行った。試料大気の測定セルへの導入法についても検討を行い、試料流量やセル内圧力を高精度に制御できるように改良を図った。また、光源から射出した赤外光がセルに達する間に存在するCO₂の濃度の変動により、検出器出力が変動することを抑えるために、光源-セル間を真空構造に改造した。

改造した装置を用いた実験結果から、レーザ光源の波長を変化させることにより、CO₂各同位体の吸収線の減衰を分離して測定できることが確認できた。今後は、改良した装置の試験を行い、早期の現地観測への適用を目指す。

(3) 大気採取方法

大気試料採取方法については、気象庁の南鳥島気象観測所の観測設備を共同利用・有効活用す

る形で、観測開始時に検討・確立した下記のものを最終年度まで継続した。2年目の大気採取鉄塔の移設以降、最終年度にかけては、特に大きな問題は見られなかったため、変更等は実施していない。

① H₂測定用の大気採取方法

図7に、南鳥島の大気環境観測システムで用いられている大気試料前処理装置の流路図を示す。この装置で得られる大気試料の一部が、H₂測定用のGC/RGD分析計に利用されている。大気環境観測システムでは、大気採取用の鉄塔から引き込まれた試料大気はまず電子冷却器を通して一次除湿され、その後、本前処理装置に供給される。

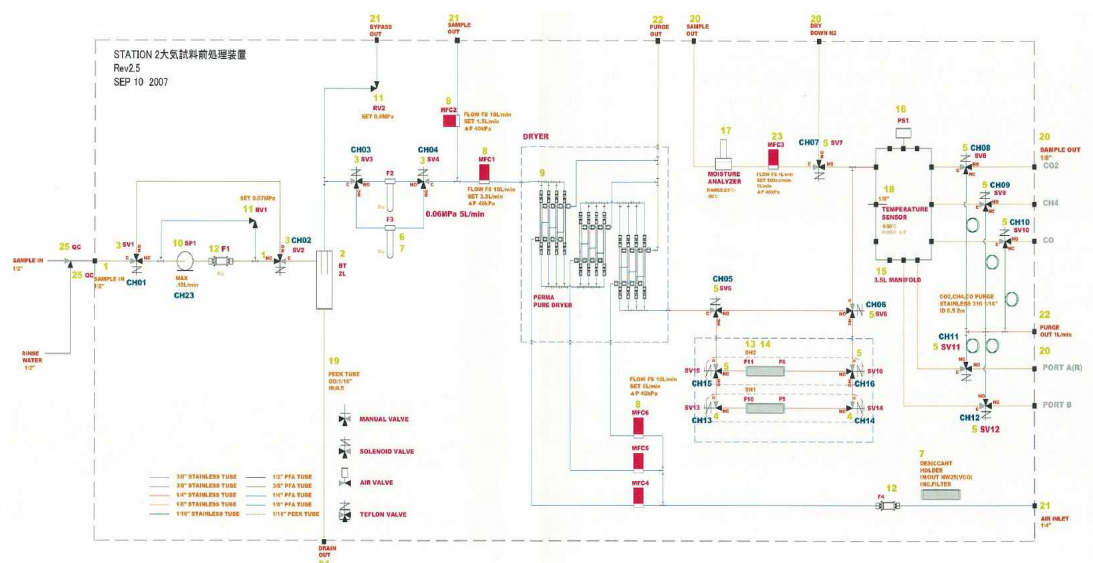


図7. H₂測定のための大気試料前処理装置の概略図。

一次除湿された空気試料は本前処理装置のポンプで加圧され、複数のパーマピュアー・ドライヤーを通すことによって、露点-50℃程度まで水蒸気濃度を低下させることができる。さらに、露点を下げるために過塩素酸マグネシウムを充填した乾燥管を通す。除湿された空気はマニホールドを通して、各分析計に分配されるが、ここでは常に高精度水分計により露点が連続モニターされている。本前処理装置において大気試料が接触する材質については、測定対象としているH₂の濃度を大きく変化させる汚染源はないと考えられる。また、パーマピュアー・ドライヤーに用いる乾燥空気のH₂濃度は実際のサンプリング大気とほぼ同じであることから、除湿過程における濃度の変化は測定精度にほとんど影響を与えないと考えられる。これらの点から、大気の前処理装置で得られる試料空気はH₂の測定に適していると判断された。

大気採取鉄塔・大気試料導入部の新設も、構成される機器について、大きな仕様の変更等はないことから、影響は無いと考えられ、実際の濃度観測でも新採取経路に問題が疑われるような結果は得られていない。

② O₂測定用の大気採取方法

大気中O₂の変動はその濃度(約20%)に比較して非常に小さい(~数ppm)ため大気採取に注意が必要となる。特に、通常の微量気体成分の場合には問題にならないような要因がO₂濃度の変化を引き起こし、観測結果に深刻な影響を与える可能性がある。そこで、大気試料の採取方法や、配管やフラスコの材質、大気試料の保存について、これまでに国立環境研究所で蓄積された技術と知見に基づき、図8に示すサンプリング装置を南鳥島に導入することとした。

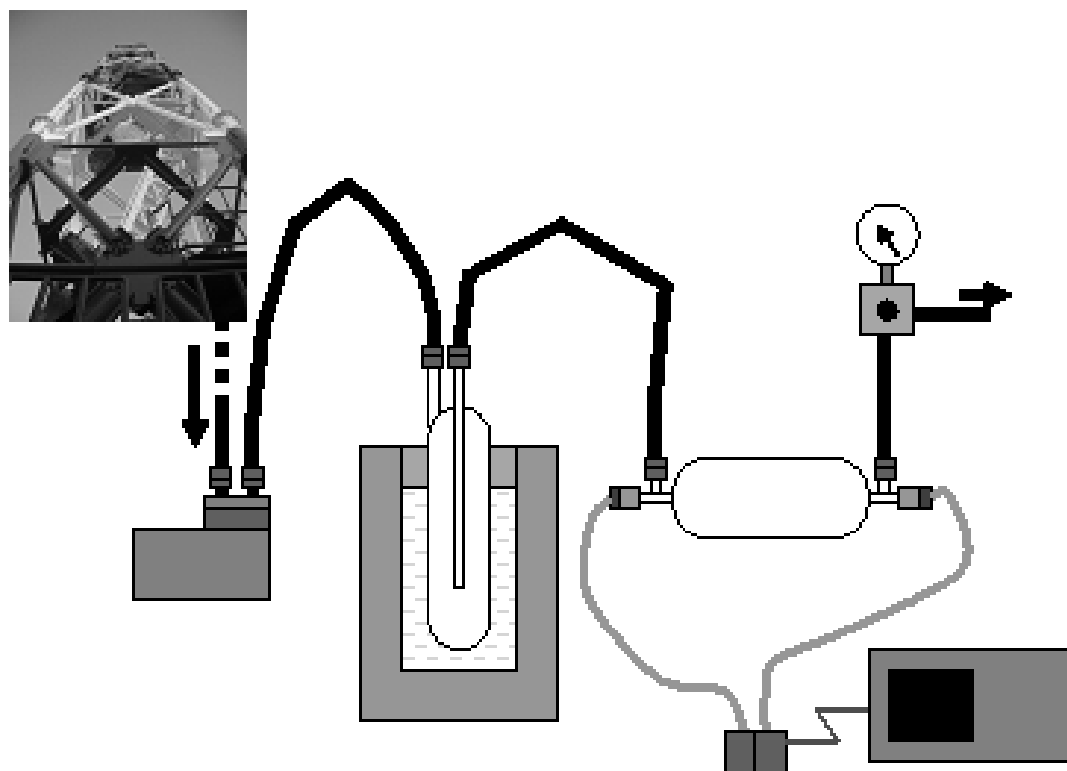


図8. O₂測定のためのフラスコサンプリング装置の概略図。

O₂測定用のサンプリング配管では、分岐による濃度変化の影響が大きい問題となることから、観測用鉄塔からの大気を取り込みには、分岐配管がない予備配管ラインを使用することとした。大気試料は、ダイヤフラムポンプで加圧された後、-40℃に冷却したパイレックス製トラップを通過させて除湿し、フラスコに導入される。フラスコは、容量2.5Lのパイレックスガラス製のものを用いた。フラスコの両端には、2つのバイトン製のOリングで気密を保つ圧力開閉バルブが取り付けられている。フラスコの下流には背圧調整弁を取り付け、大気採取圧(+1気圧)に保った状態で、流量毎分約5Lで約30分間、大気試料をフラスコ内に通気させた後、両端のバルブを同時に閉じて大気試料を採取した。この方法によって、加圧サンプリングの際の圧力変化に伴うO₂の濃度の変化を回避し、圧力を一定に保った状態での大気試料の採取が可能となる。また、圧縮空気ラインにつながったバルブをタイマーによって制御する方法を導入し、大気試料をサンプリングする際のバルブの開閉動作を自動化して作業の効率化を図った。本研究では1回のサンプリングで2本のフラスコサンプルを採取し、測定結果を比較・検証することとした。図9に南鳥島での

O_2 のフラスコサンプリングを実施している写真を示す。なお、サンプリングは、バックグラウンド大気の採取を目的としていることから、 CO_2 の連続観測装置の変動を確認しながら、局地的な汚染の無い状況で実施した。



図9. 南鳥島で実施された O_2 測定のためのフラスコサンプリングの様子。

③ ハロカーボン類測定用の大気採取方法

ハロカーボン測定用のフラスコサンプリング方法を確立するに当たっては、事前に、南鳥島気象観測所において予備試験観測を実施した。特に、大気試料を採取装置に取り込むラインに重点を置いて、(1)20m観測用鉄塔からの予備の配管ライン、(2)観測所屋上でのテフロン・ライン、(3)大気環境観測システムの一次除湿後の分岐ラインの3通りについて検討を行った。その結果、(1)と(3)について良好な測定結果が得られたが、(2)についてはテフロン・ラインからの若干の汚染がある場合が認められた。本研究では、大気環境観測システムとの併用による影響が発生することを避けるために、独立した予備の配管ラインを使用する(1)の方法を採用することとした。図10に予備の配管ラインと連結したハロカーボン類測定用のためのフラスコサンプリング装置の流路図を示す。平成24年度は、新鉄塔の予備配管へサンプリング採取ラインを変更する必要が生じたため、新旧ラインの比較試験を実施し両者に違いがないことを確認した。

配管ラインから引き込まれた大気試料の一部は、常にポンプを利用して毎分8L以上で通気して、空気を流し続ける状態にしておく。一方で、途中分岐したラインにメタルベローズ・ポンプ(MB-41)を取り付けて採取試料を流した状態で、キャニスター上部のバルブ取り付け口に接続して、加圧採取する方法を採用した。キャニスターは内面がシリコン・コーティングされた6L容のものを用い、片側のサンプル入り口にメタルベローズ・バルブを取り付けた。キャニスターはあらかじめ真空排気しておき、これにサンプル空気を導入し、最終的にサンプリング圧力が0.1MPaになるまで加圧した。毎回のフラスコサンプリングでは、3個のキャニスターを使用して、3つのサン

ルの測定結果を比較・検証することとした。なお、サンプリングは、バックグラウンド大気の採取を目的としていることから、CO₂の連続観測装置の変動を確認しながら、局地的な汚染の無い状況で実施した。図11に南鳥島でのハロカーボン類のフラスコサンプリングを実施している写真を示す。

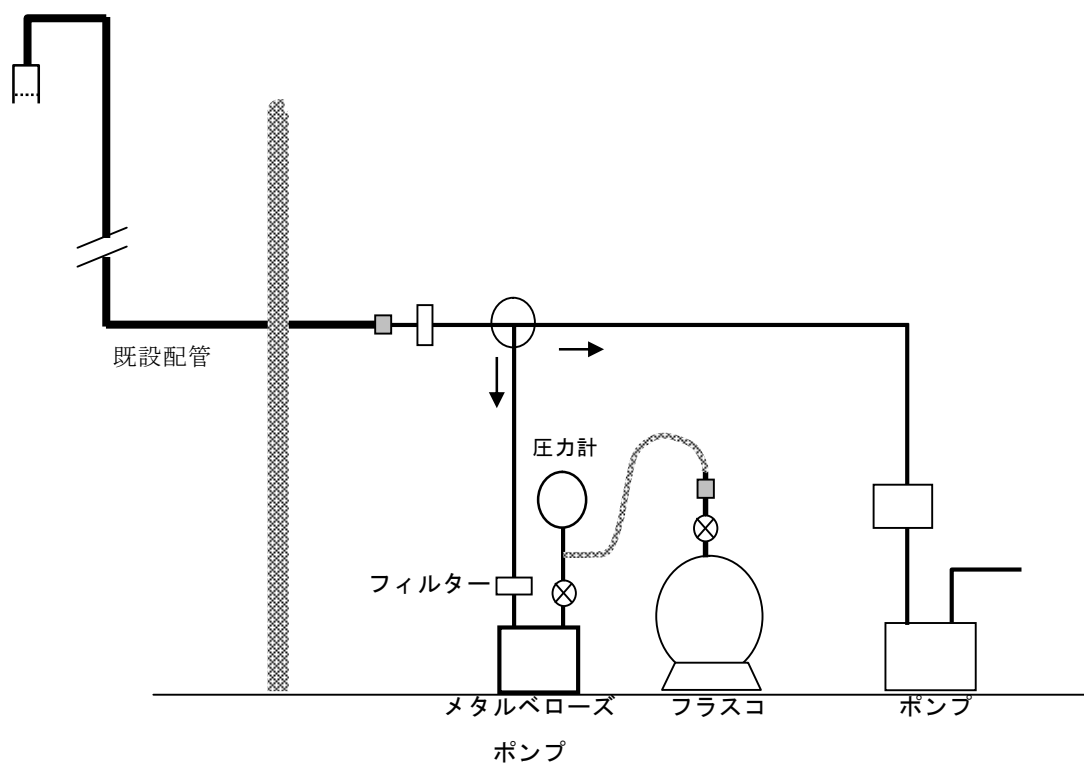


図10. ハロカーボン類測定のためのフラスコサンプリング装置の概略図。

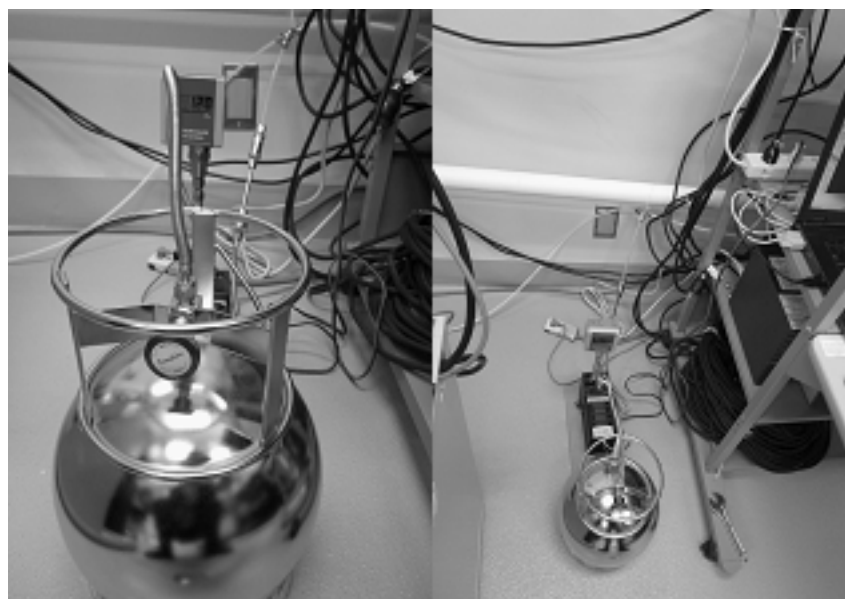


図11. 南鳥島で実施されたハロカーボン類測定のためのフラスコサンプリングの様子。

④ CO₂安定同位体測定用の大気採取方法

大気中 CO₂ の安定同位体の高精度観測では、南鳥島において大気試料をフラスコに採取して研究室に持ち帰って分析を行うために、フラスコサンプリング法を用いた試料採取方法について検討を行った。本研究では、CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の同位体比の季節変動やそれに重畳する短期変動を捉えるために、現地の気象庁職員の協力を得て、概ね1週間に1度の頻度で大気試料を採取した。試料採取用のフラスコは、ステンレス製の内容積約500mLのもので、両端に高真空用バルブが取り付けられ、フラスコの内面は研磨処理が施され滑らかになっている。フラスコは Murayama et al. (2003)⁹⁾ の手法により、研究室において採取前の処理が行われた。採取された試料は、採取後分析までに1ヶ月以上経過することがあるが、特に水分の多い試料は、フラスコ内に保存されている期間中に、試料中の水の酸素原子と CO₂ の酸素原子が交換することにより CO₂ の $\delta^{18}\text{O}$ が変化してしまうことが指摘されている。このため、試料大気を過塩素酸マグネシウムの入った容器に通して除湿を行った。また、現地の連続観測に用いられている大気試料採取ラインの一部を利用して、電子除湿器により予め露点約3℃以下に除湿された試料を過塩素酸マグネシウム容器に導入することにより、過塩素酸マグネシウムの劣化を抑えた。

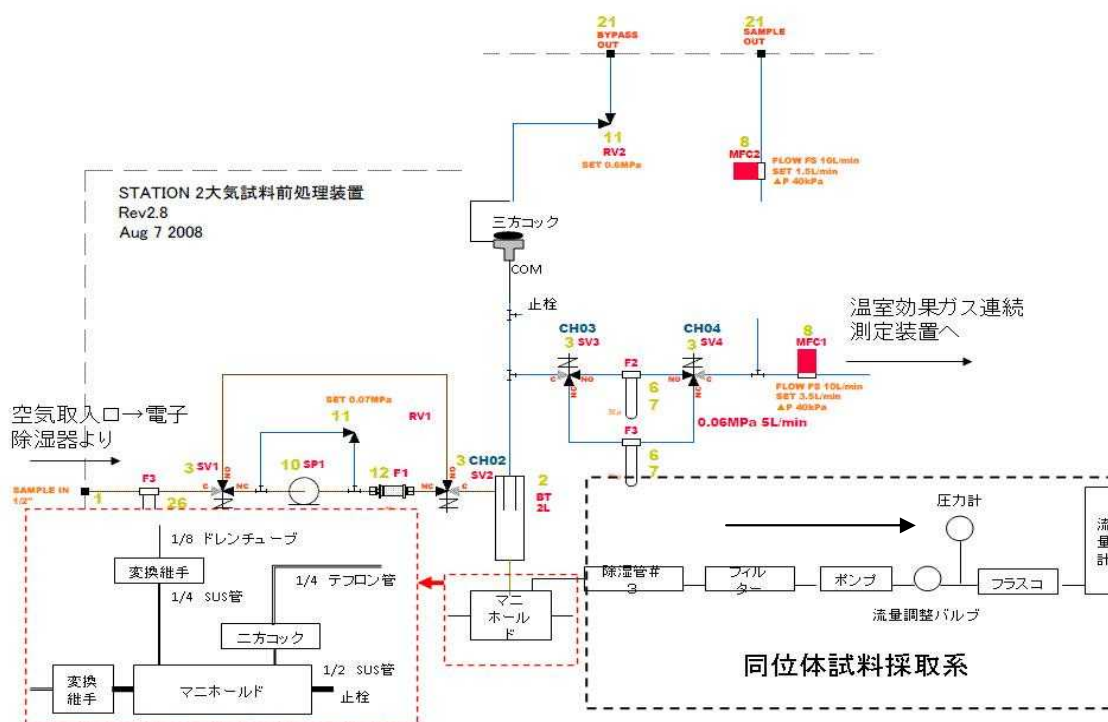


図 12. CO₂ 安定同位体測定のための大気試料採取ライン概略図。

図12に、南鳥島に導入した試料採取の流路図を示す。試料大気は、観測用鉄塔から大気環境観測システムの大気試料採取ラインを通してポンプにより吸引され、エアロゾルの除去および除湿を行った。ここでは、大気環境観測システムのトラップ部で分岐した余剰空気を用いて、マニホールドと過塩素酸マグネシウム容器を通過させた後、専用のポンプによりフラスコに大気圧 +0.45MPa で加圧充填することとした。大気環境観測システムから分岐する場所については、他の

場所から分岐採取を行う試験を実施したが、連続観測データに影響を及ぼす可能性が認められたため、上述の通りトラップ部で分岐する方法が最も適切であると判断された。図13に南鳥島でのCO₂安定同位体測定用のフラスコサンプリングを実施している写真を示す。

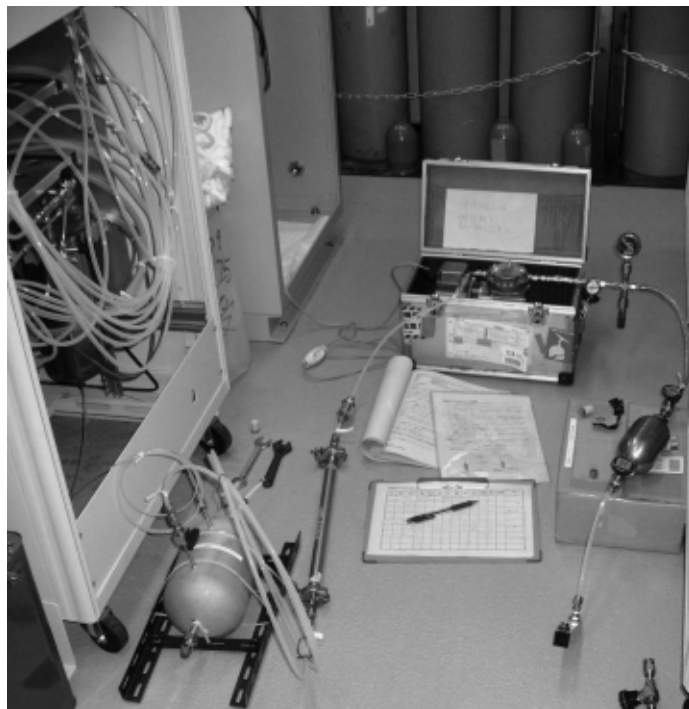


図13. 南鳥島で実施されたCO₂安定同位体測定のためのフラスコサンプリングの様子。

2012年7月に新鉄塔が建設され、新旧両鉄塔で大気試料を採取して比較測定が行われ、正常に測定されることが確認されたので、2013年1月以降は新鉄塔から試料が採取された。今年度末までの測定結果から、新鉄塔移行後も大きな問題なく試料採取が行われたと考えられる。また今年度は、観測所にてダイヤフラムポンプの交換など採取装置の保守作業を実施した。

⑤ ラドンの大気試料採取方法

Rn観測用の大気試料導入のため気象庁の大気環境観測システムを構成する大気試料前処理装置を利用した。大気試料前処理装置の流路図を図14、外観を図15に示す。この装置で得られる大気試料の一部を、Rn観測に利用した。大気環境観測システムでは、大気採取用の鉄塔から引き込まれた試料大気はまず電子冷却器を通して一次除湿され、その後、本前処理装置に供給される。

一次除湿された空気試料は本前処理装置のポンプで加圧されフィルターなどを通して、複数のパーマピュアー・ドライヤーに導入され、露点-50℃程度まで水蒸気濃度を低下させる。この除湿性能を維持するため、前段のマスフローコントローラで流量を制御し、気象庁の観測に必要な流量だけがパーマピュアー・ドライヤー以降に導入される。この流量制御される前段階の余剰空気の一部をRn観測に導入することとし、マスフローコントローラにて、流量を3.0L/minに制御した。これにより気象庁の大気環境観測システムを利用し、除塵と一次除湿を行った大気試料を導入す

るシステムを構築した。粒子状物質が、Rn計測に影響があることから分析計入り口にメンブレンフィルターを設置し、定期的に交換することとした。清浄大気測定中は、かなり低濃度で安定した出力となり、採取経路全体としてコンタミ等が生じる問題が無いと考えられる。

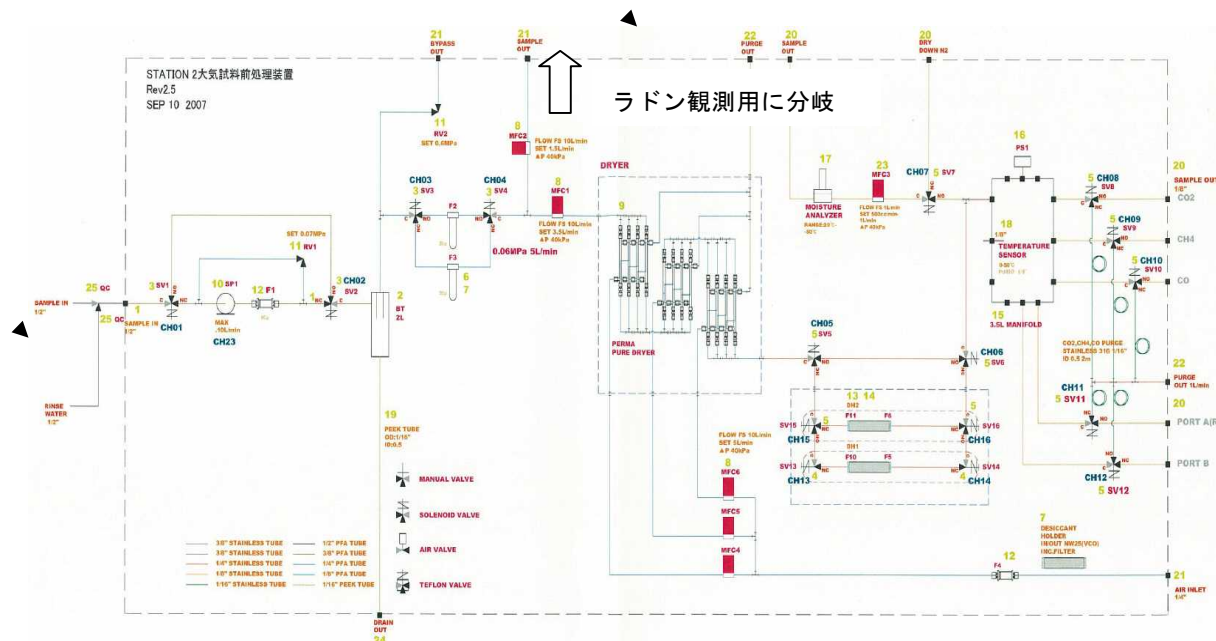


図14. Rn測定のための大気試料前処理装置の概略図。



図15. Rn観測装置外観（ラック内）
ラック棚上、左の分析計は、CO₂/CH₄分析計

4. 結果・考察

(1) サンプリング実績

南鳥島の温室効果ガス観測は、気象庁地球環境・海洋部環境気象管理官温室効果ガス観測系の職員が3ヶ月毎の交替勤務で実施しており、観測所でのフラスコサンプリング等の作業は、この職員に全て依頼した。ハロカーボン類は2011年6月から開始し、毎月2回の頻度で継続し、2014年3月までに合計209個のサンプルを得た。毎回のサンプリングでは、3個の試料を採取し、比較測定した。昨年度は観測所の空調システムの影響を示唆するサンプルが時折観測されたが、2012年5月以降その影響はほとんど認められず、各回の3サンプルの定量結果は概ねよい一致を示した。O₂用のフラスコサンプリングは2011年9月から開始し、2014年2月までに合計120個(60日分)の大気試料を得た。毎回のサンプリングでは、2個の試料を採取し、比較測定に供した。CO₂安定同位体用のフラスコサンプリングは、6月から開始し、毎週1回の頻度で継続して2014年3月15日までに合計149個の試料を得た。これらの試料採取の手順については初年度に観測実施マニュアルを整備し、職員交替時にも問題なく継続できる体制を構築され、順調に進められている。また配管継手等の摩耗等により採取時にリークが見つかった事例もあり、問題が生じた際にはその都度適切に対処してきている。

(2) 観測結果

① 水素(H₂)の観測結果

2011年11月から開始したH₂観測を継続した。前年度送付した観測用標準ガス3本の濃度を確認するため、今年度新たに標準ガス4本を作製し濃度校正した後、11月の補給船で南鳥島に輸送し、2013年11月から切替えて観測に使用した。観測用標準ガスは、大気濃度決定のため大気環境観測システムのGC/RGD分析計に8時間毎に導入している。これまで使用した3本の標準ガスも同補給船で気象庁に持ち帰り、濃度校正を実施した。顕著な濃度変化が無かったことを確認した。

図16には、2011年11月から2013年12月の期間に南鳥島で観測された大気中H₂濃度の10分値とCO濃度の1時間値の変動を示す。この期間のH₂濃度は約490ppbから560ppbの範囲で変動し、平均すると約520ppb前後の値を示した。1年間の観測を通じて、夏季高濃度、冬季低濃度の明瞭な季節変化を捉えることができた。2012年1月から5月頃まで期間は周期的に大きな濃度の上昇が発生していることが明瞭に認められた。これらH₂濃度変動の特徴は、同じ南鳥島で観測されているCO濃度の変動と非常に良い対応関係にあることから、この濃度上昇の現象は、東アジア大陸から長距離輸送された汚染空気塊が南鳥島を通過することによって引き起こされていると考えられる。また6月から8月にかけての夏期は、高濃度で比較的安定したH₂濃度が観測された。これらは、H₂の大きな吸収源である土壌の吸収の影響を受けていない海洋性大気を観測していることが考えられる。

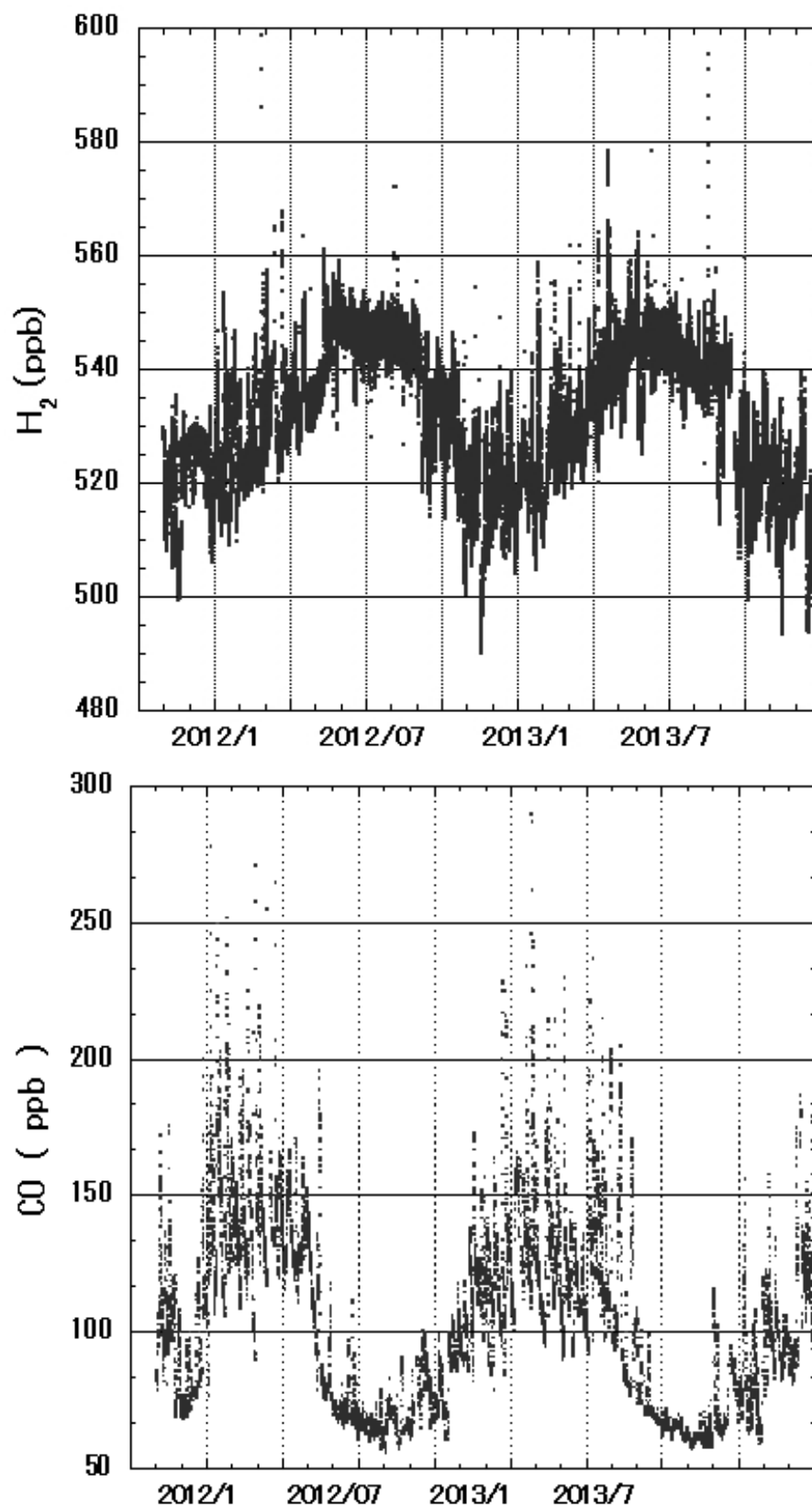


図6. 南鳥島で観測された（上）大気中水素濃度変動と（下）一酸化炭素濃度変動（2011/11-2013/12）

② 酸素 (O₂) の観測結果

期間中に観測された大気中の CO₂ 濃度、O₂ 濃度および二酸化炭素と酸素の和として求められる大気ポテンシャル酸素 (APO=O₂+1.1×CO₂) の時系列を図 17 に示す。APO は酸素濃度の変動から陸上植物圏の影響を取り除いたもので、主に大気-海洋間のガス交換を反映した変動成分に相当する。また、比較のために、太平洋地域の同じ緯度帯に位置する波照間島 (HAT, 24.05° N, 123.80° E) で観測された O₂/N₂ 比、CO₂ 濃度、APO のベストフィットカーブ (灰色線) を同時にプロットした¹⁰⁾。大気中の二酸化炭素濃度が 5 月に極大値、9 月に極小値となる季節変動を示すのに対し、酸素濃度は 3 月に極小値、9 月に極大値となる季節変動を示すことが分かった。APO の季節変化を調べると、酸素と同様に 3 月に極小値、9 月に極大値となり、南鳥島では夏から秋にかけてあまり変化しないことが分かった。

同じ緯度帯に位置する波照間島の観測結果と比較すると、二酸化炭素については、6~7 月は南鳥島の濃度の方が高くなるが、それ以外は年間を通じて南鳥島の方が低く、酸素濃度については年間を通じて南鳥島の方が波照間より高いことが分かった。これは、大陸縁辺域に位置する波照間島では南鳥島に比べて、秋から冬にかけて東アジア域からの二酸化炭素放出 (つまり、酸素吸収) の影響をより強く受けることが原因と考えられる¹¹⁾。一方、APO の季節変動について波照間島での観測結果と比較すると、冬季の極小値はよい一致を示すが、夏季~秋季にかけて 4ppm 程度南鳥島の方が高いことが分かった。この原因として南鳥島の方が波照間島よりより海洋からの酸素放出の影響を受けていることが考えられる。観測された酸素濃度について、季節変化の他に経年減少傾向が認められた。時系列解析により二酸化炭素および酸素濃度のトレンド曲線を計算し (図 17 の直線)、2012 年 1 月から 2014 年 1 月までの 2 年間の濃度変化率を計算すると、二酸化炭素および酸素濃度の変化率はそれぞれ 2.7ppm yr⁻¹ および -4.8ppm yr⁻¹ となった。

二酸化炭素情報分析センター (CDIAC) の化石燃料起源二酸化炭素放出量の推定値を用いて、2 年間 (2012-2013) の化石燃料放出量を求めると (ただし、2013 年の放出量は外挿値を用いる) 9.8 PgC yr⁻¹ となる。南鳥島で観測された二酸化炭素および酸素濃度の変化率を用いて、化石燃料起源二酸化炭素の陸上生物圏および海洋への吸収量を計算すると、それぞれ 1.8 PgC yr⁻¹ および 2.3PgC yr⁻¹ となった (炭素収支計算を図解したものを図 18 に示す)。なお、計算では海洋が

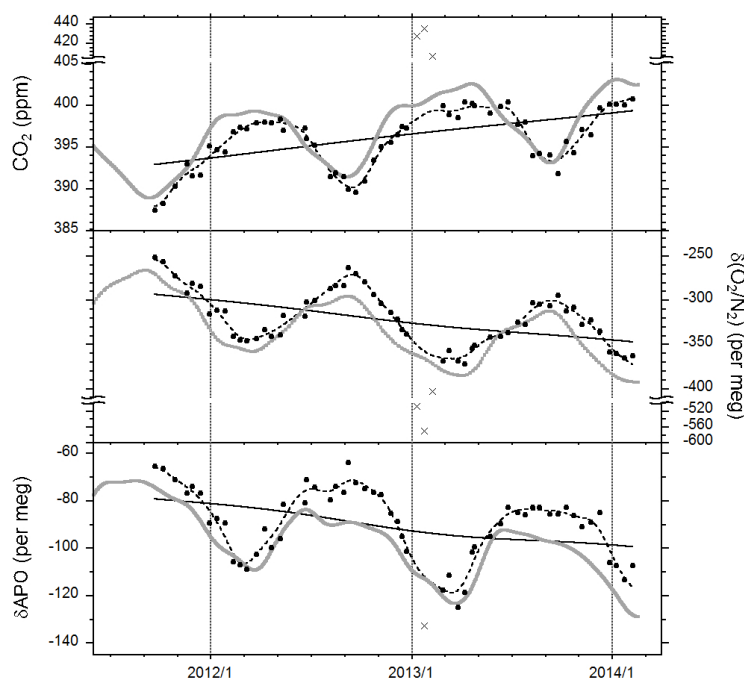


図 17. 南鳥島で観測された (上) 二酸化炭素、(中) 酸素濃度、(下) APO (酸素濃度変動の海洋成分) の観測結果 (白丸)。酸素濃度および APO はある基準から偏差の百万分率 (単位 per meg) として表示している。なお、4.8per meg が 1ppm に相当する。点線は南鳥島の観測結果のフィッティングカーブを、灰色線は波照間島での観測結果のフィッティングカーブをそれぞれ表す。

らの酸素脱ガスによる影響の推定値として 1.0 PgC yr^{-1} を用いた。これは、深度 $0 \sim 2000 \text{ m}$ の全海洋貯熱量の2011年から2013年の2年間の全海洋の熱フラックスを求め、ガス/熱フラックス比から計算されたものである。観測期間が2年程度と短いため推定誤差はまだ大きい。南鳥島では地域的な汚染の影響が比較的少なく効率的にバックグラウンド大気を観測できるため、炭素収支を求めるのに最適な場所であることが確認された。

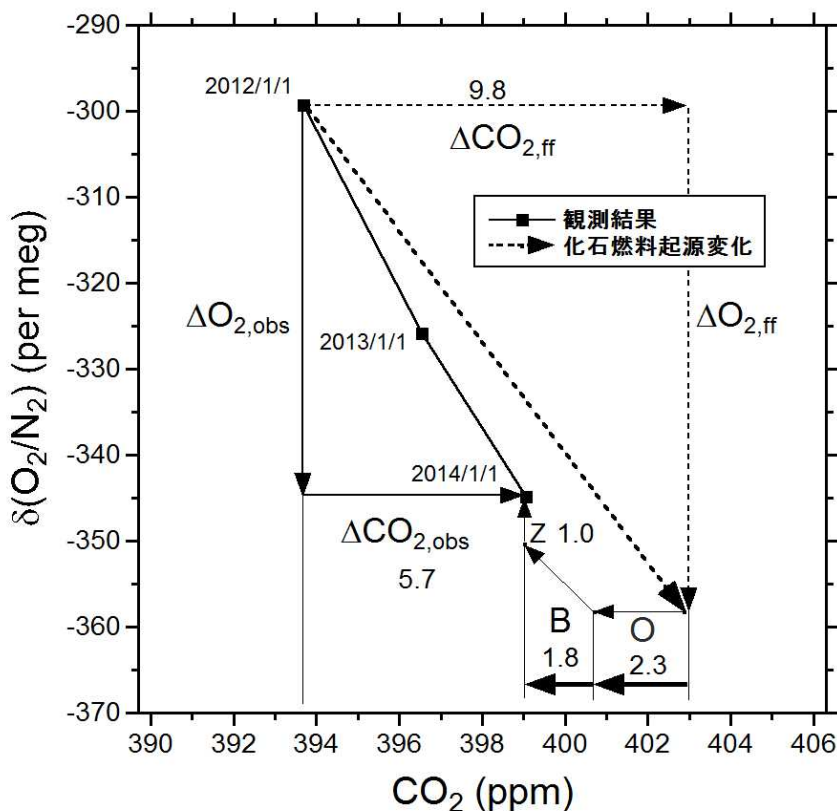


図 18. 南鳥島での観測結果に基づく2012年1月から2014年1月までの2年間における炭素収支計算の図解。縦軸・横軸はそれぞれ $\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2$ 濃度を表わす。黒四角は観測値、破線矢印は化石燃料の消費によって予想される変化、矢印BとOは陸上生物圏および海洋の吸収変化をそれぞれ表す。

③ ハロカーボン類の観測結果

2013年4月～2014年3月の間に23日分（69サンプル）のハロカーボン分析値を得た。初年度は、冷媒成分（HFC-32等）の混入を示すサンプルを含む例が8件あったが、今年度は7月と12月のサンプルを除きこの問題は発生しなかった。3サンプル中1サンプルのみが異常値を示す場合は、残り2サンプルの平均値を基に各回のハロカーボン濃度を求めた。また、冷媒成分の高濃度が2サンプルで見られた2013年12月9日分については、1サンプルの結果を採用した。期間中に観測されたHFC6成分、PFC3成分及び六フッ化硫黄（ SF_6 ）濃度の時系列変動を図19、図21及び図22に示す。

HFC類の年平均濃度（2013年1月～12月）は、高い方からHFC-134a：76.3ppt、HFC-23：27.1ppt、HFC-143a：15.4ppt、HFC-125：14.5ppt、HFC-32：8.3ppt、HFC-152a：8.2pptであった。いずれのHFCも増加傾向を示し、前年と比較して求めた年増加率と年増加量（括弧内）は、増加率の高い方からHFC-32：16.6%（1.2ppt）、HFC-125：14.1%（1.8ppt）、HFC-143a：7.1%（1.0ppt）、HFC-134a：7.4%（5.3ppt）、HFC-23：5.4%（1.4ppt）であった。HCFC-22に代わる新しいエアコン用冷媒として急速に普及しているHFC-32とHFC-125の年増加率が特に高いが、最大の増加量を示したHFCはカーエアコンに使われるHFC-134aであった。

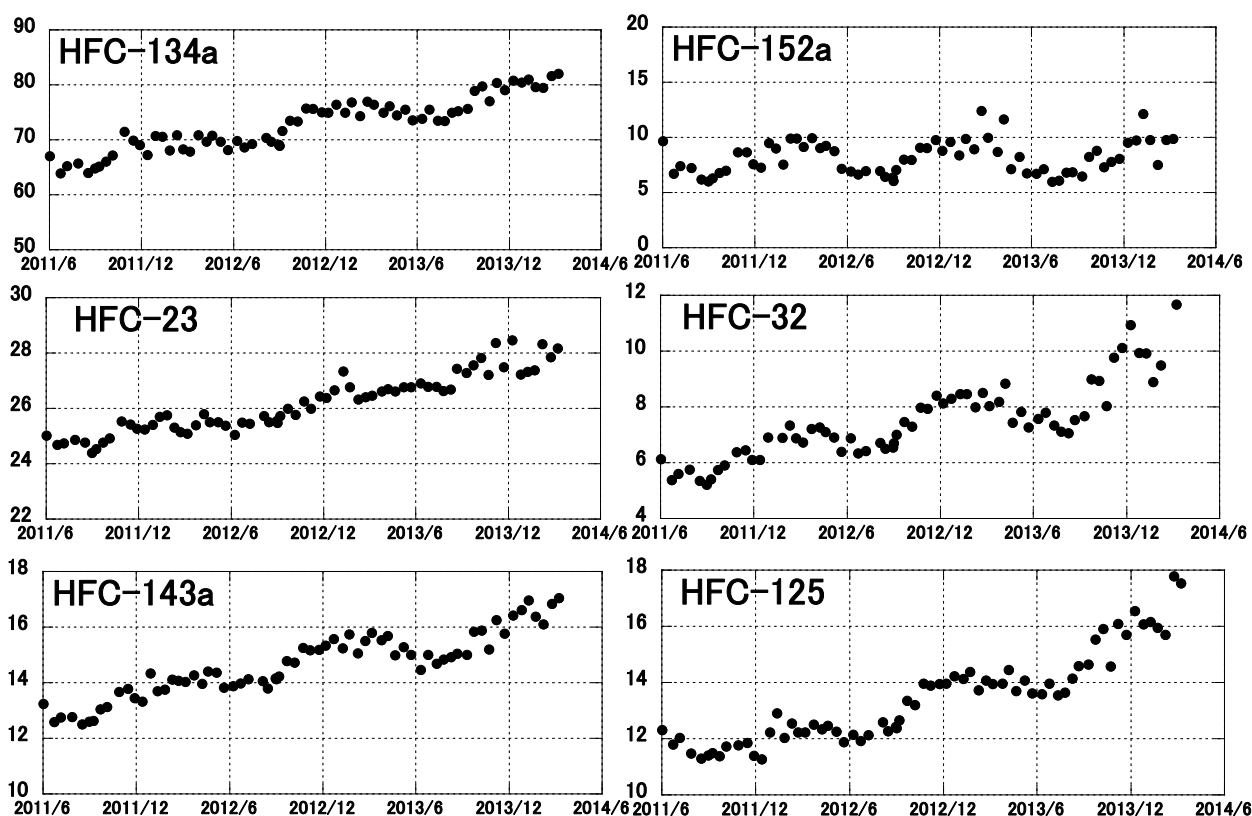


図 19. 南鳥島で観測された HFC 類の濃度変動 (2011 年 6 月～2014 年 3 月)

季節変動をみると、ほとんどの HFC 成分が夏よりも冬に高濃度となる傾向を示し (図 19)、特に HFC-152a の冬季濃度は夏季の約 1.6 倍であった。このような HFC 濃度の季節変動をもたらしているのは、主に HFC 濃度の南北差 (緯度分布) であると考えられる。我が国は、夏には低緯度の太平洋、冬にはアジア大陸からの影響を受けやすいため、北半球高緯度で多く排出される人為起源物質は、一般に夏よりも冬に高濃度で観測されやすい。比較的大気寿命の短い (約 1.4 年)¹²⁾ HFC-152a は南北の濃度差が大きく、また OH 反応による消失速度が夏に増すことも加わって、大きな季節変動を示したと考えられる。HFC 類のこのような季節変化は南鳥島とほぼ同緯度帯にある沖縄県波照間島 (北緯 24.05 度、東経 123.8 度) でも観測されているが¹³⁾、季節変動の幅に違いがある。図 20 に両地点における 2011～2013 年の HFC-134a と HFC-32 濃度を重ねて示す。波照間島における毎時間観測データのベースライン濃度に比べて、南鳥島における観測値は夏にはやや高め、冬には低めで推移し、季節変動の幅は波照間島よりも狭くなっている。この原因として、南鳥島では夏季に東風が卓越するのに対して、波照間ではより南の低緯度からの影響を受けやすいことと、冬季の中国大陸からの影響を波照間島の方が大きく受けることが考えられる。

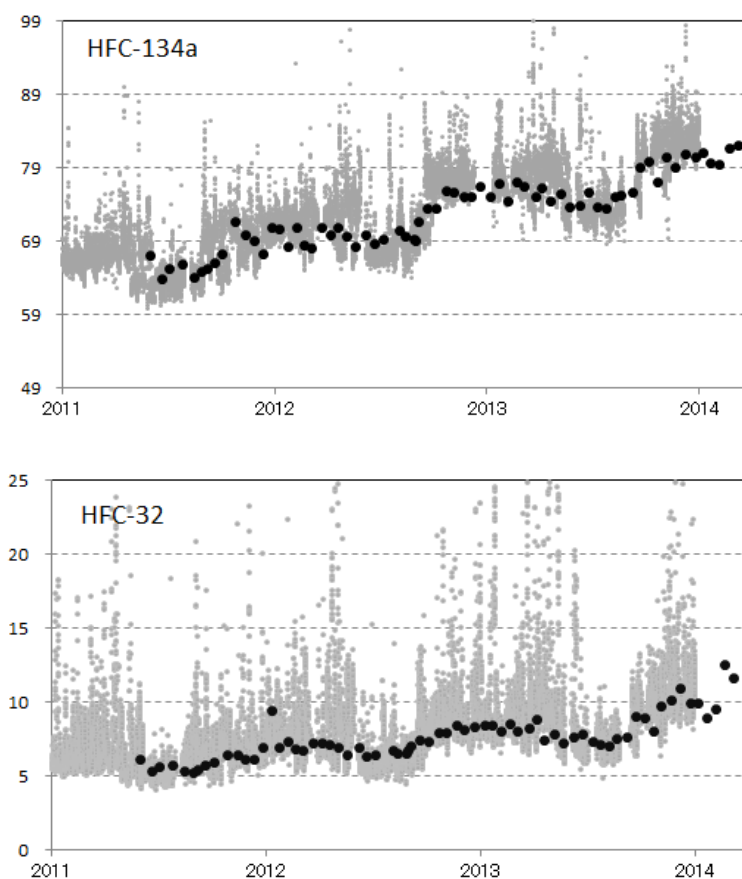


図 20. 南鳥島と波照間島で観測された HFC-134a と HFC-32 濃度の比較

● : 南鳥島 (月 2 回)、● : 波照間島 (毎時間、国立環境研究所地上モニタリングによる)

PFC類の濃度変動を図21に示す。2013年の年平均濃度は、高い方からPFC-116 : 4.2ppt、PFC-318 : 1.4ppt、PFC-218 : 0.61pptであった。いずれも増加傾向を示し、年間の増加率と増加量 (括弧内) はそれぞれ2.5% (0.10ppt)、3.2% (0.04ppt)、2.3% (0.01ppt) であった。季節変化はほとんど認められず、長い大気寿命 (2600年~10000年)¹²⁾を持つPFC類が地理的にもかなり均一の濃度で分布していることが示唆される。

SF₆の2013年平均濃度は、8.3pptであり、年増加率は4.7%、増加量は0.37pptであった (図22)。この化合物はPFC類と同様に極めて長寿命 (3200年)¹²⁾であるが、夏に冬よりも低濃度となる季節変化を示した。このことは、SF₆の方がPFC類よりも大気中濃度の南北差が大きい、おそらく排出源の分布により大きな偏りがあることを示唆している。

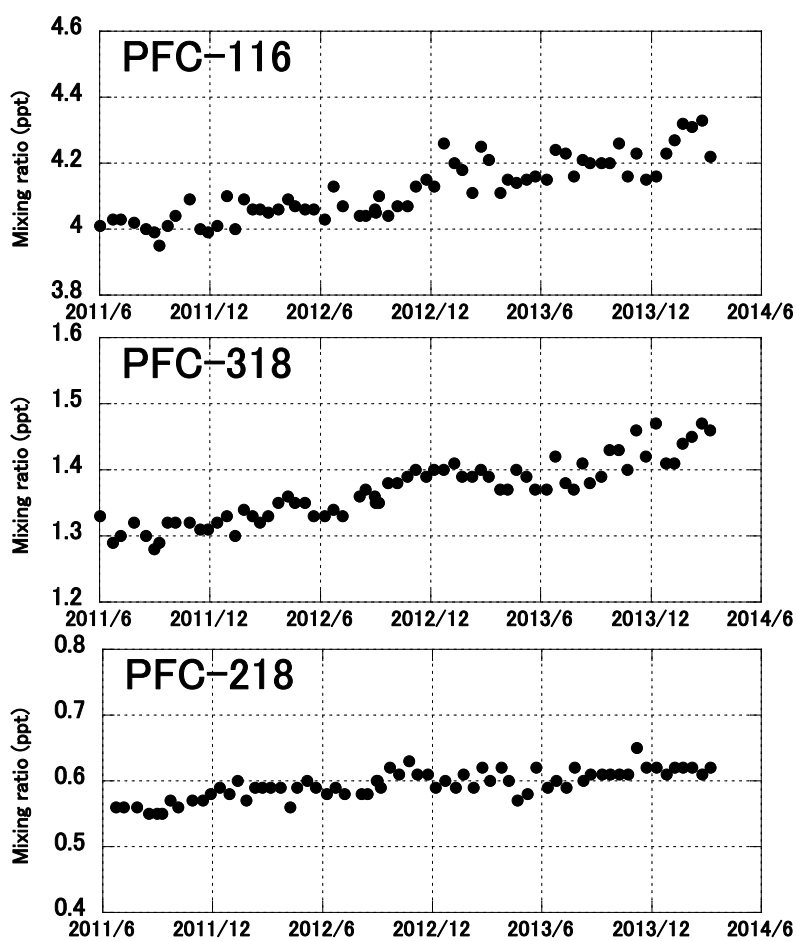


図 21. 南鳥島で観測された PFC 類の濃度変動 (2011 年 6 月～2014 年 3 月)

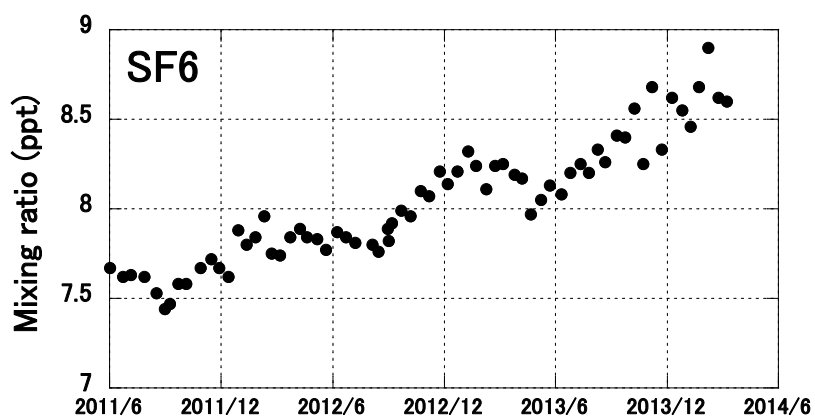


図 22. 南鳥島で観測された SF₆ の濃度変動 (2011 年 6 月～2014 年 3 月)

⑥ CO₂安定同位体の観測結果

図23に2011年6月からこれまでに得られた観測結果を示す。CO₂濃度については、温室効果ガス世界資料センター（WDCGG）から入手した連続観測データも比較のためにプロットされている。また、データへのベストフィットカーブと長期トレンドも示されている。本研究で得られたCO₂濃度の観測結果は、連続観測結果と変動パターンが良く一致していることが確認されたが、気象庁と産総研で使われている濃度基準の違いや分析計の機種の違いに起因すると推察される、フラスコサンプリングによる値が平均0.2~0.3ppm程度連続観測値より高い傾向が昨年度同様に見られた。CO₂濃度については、晩春~初秋にかけて減少し、晩秋~初春にかけて増加する顕著な季節変動が見られ、ベストフィットから求められた2年半の間の平均的な振幅（最高・最低値の差）は、7.9 ppmだ

った。一方、 $\delta^{13}\text{C}$ の変動は、CO₂濃度と逆相関を示し、晩春~初秋にかけて増加、晩秋~初春にかけて減少する季節変動を示し、平均的な振幅0.44‰であった。

CO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動の原因を調べるために、季節変動成分に対してキーリング・プロット(KP)¹⁴と呼ばれる手法を適用して、変動を引き起こしているCO₂の同位体比を求めた。二圏間のCO₂交換により観測されたCO₂濃度とその同位体比が決定されている場合、以下の式が成り立つ。

$$C_{ob} = C_b + C_s \quad (5)$$

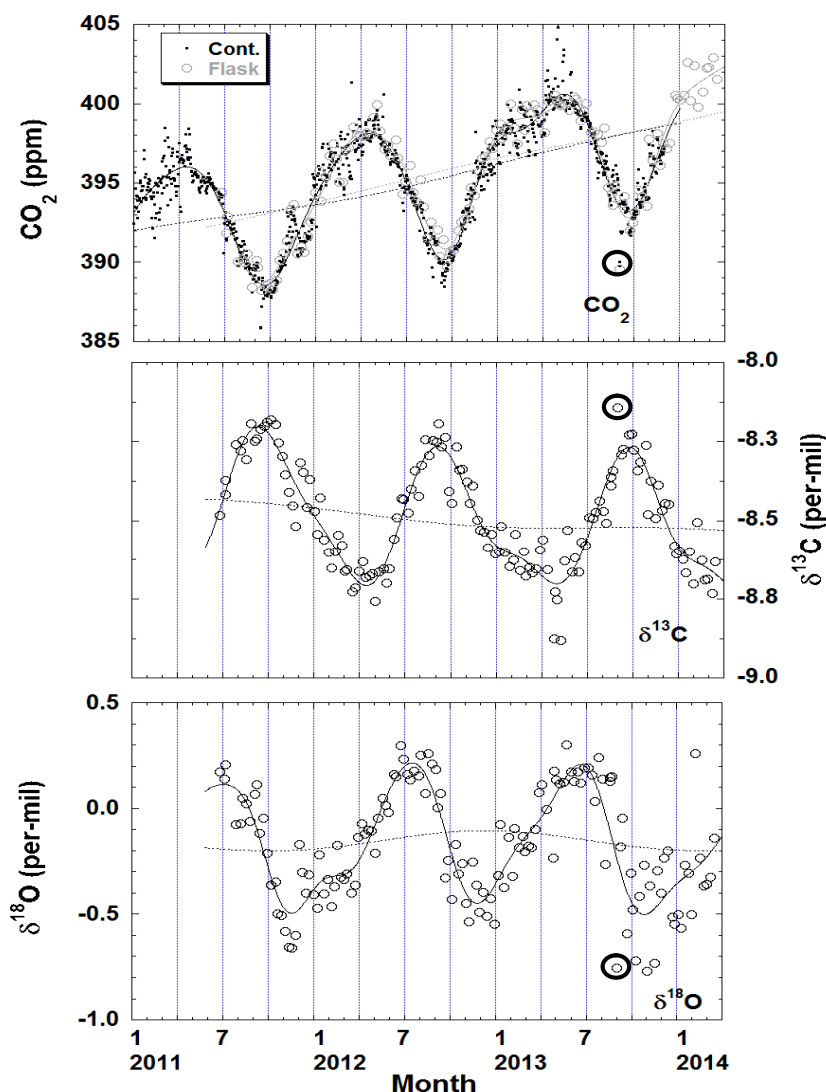


図 23. 南鳥島での観測で得られた（上）大気中 CO₂ 濃度、（中）CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ 及び（下） $\delta^{18}\text{O}$ の変動。CO₂ 濃度については、連続観測データもプロットされている。また、各データへのベストフィットカーブと長期トレンドも示されている。太線の黒丸はベストフィットカーブから大きく外れたイベントとして、解析が行われたデータを示す（本文参照）。

$$C_{ob}\delta_{ob} = C_b\delta_b + C_s\delta_s \quad (6)$$

ここで、 C は CO_2 濃度、 δ は CO_2 の同位体比、添字のob、b、sは、それぞれ観測値、バックグラウンド値、変動を引き起こしている起源の値を示す。式(5)を式(6)に代入して整理すると、

$$\delta_{ob} = \frac{C_b(\delta_b - \delta_s)}{C_{ob}} + \delta_s \quad (7)$$

が得られる。

図 24 に、x-軸に観測期間の CO_2 濃度の平均値に濃度の季節変動成分を加えたものの逆数を、y-軸に観測期間の $\delta^{13}\text{C}$ の平均値に $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動成分を加えたものをプロットしたKPの結果を示す。最小自乗法で得られる一次回帰関数のy切片は、変動を引き起こしている CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ を示す。全期間と11~5月のデータに対する結果は、それぞれ、-28.9‰、-29.2‰という値を示した。この値は、多くの陸上植物が属する C_3 植物を構成する炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値と一致し、図 24に見られた CO_2 濃度及び $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動は、主として

北半球中高緯度の陸上生物活動の季節変動の影響を反映していることが示唆された。一方、6~10月のデータに対しては-25.6‰となり、上記の値より有意に高い値を示した。南鳥島に達する気塊の起源を調べたところ、11~5月は中高緯度側から輸送されてきており、アジア大陸上から運ばれてきている場合が多かったが、6~10月は、長期間亜熱帯の太平洋上に滞留しているか、低緯度から輸送されてきている場合が多かった。このため、6~10月の高い値は、 C_3 植物との交換以外に、熱帯草原の多くが属し構成する炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値が C_3 植物より高い C_4 植物あるいは海洋との交換も反映している可能性が示唆された。また、化石燃料燃焼が起源と考えられる CO_2 濃度の経年増加(平均2.6ppm/年)、 $\delta^{13}\text{C}$ の経年減少(-0.04‰/年)も見られた。一方、 $\delta^{18}\text{O}$ については、 CO_2 濃度が急減する夏に最高値、濃度が急増する晩秋に最低値を示し、 CO_2 濃度や $\delta^{13}\text{C}$ と明瞭な相関が見られなかった。

これは、 $\delta^{18}\text{O}$ の変動は、 CO_2 の交換過程だけでなく、水循環等の他の過程も関係しているためである。 $\delta^{18}\text{O}$ の変動は正味の CO_2 交換でなく、陸上生物圏の光合成による CO_2 吸収と土壌呼吸による CO_2 放出の影響を個別に反映していると考えられており、一般的に前者が活発なときには大気中 CO_2 の $\delta^{18}\text{O}$ は増加し、後者が活発なときには減少する。また、降水の $\delta^{18}\text{O}$ の緯度分布の影響を

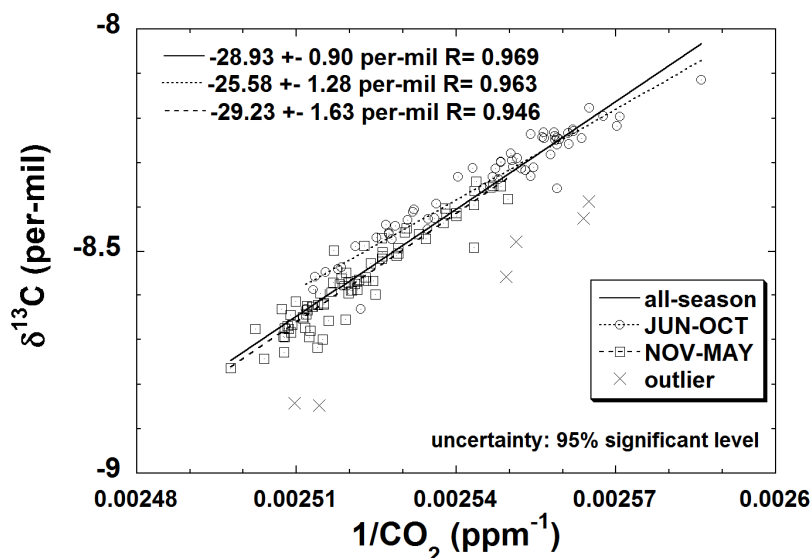


図 24. $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動に対するキーリング・プロット。全期間(●)及び6~10月(○)、11~5月(□)のデータに対する結果が示されている。×は解析に含めなかったデータ。

受け、年平均の大気中 CO_2 の $\delta^{18}\text{O}$ の緯度分布は北半球高緯度ほど低くなる傾向がある。ハワイマウナロアやアラスカバローにおける大気中 CO_2 の $\delta^{18}\text{O}$ の季節変動の解析が既往研究で行われており、それらによると、冬～初夏の増加は、北半球中高緯度の冬季の土壌呼吸の弱まり、及び春～初夏の光合成の活発化の影響を受けた高 $\delta^{18}\text{O}$ の CO_2 の輸送、晩夏～秋の減少は土壌呼吸の活発化、及び光合成の弱まりの影響を受けた低 $\delta^{18}\text{O}$ の CO_2 の輸送をそれぞれ反映したものと推察されている。今回、南鳥島で得られた結果は、両観測点における季節変動と類似の変動を示しているため、上記の過程が影響しているものと考えられるが、変動要因を明らかにするには、数値シミュレーション等による詳細な解析が必要である。

図 25 では、時折ベストフィットカーブから大きく外れたデータが見られる。これらの原因を調べるために後方流跡線解析を行って南鳥島に運ばれてきた気塊の起源を調べた。図 13 にベストフィットカーブに近かった 2013 年 8 月 22 日と大きく外れた 8 月 31 日の解析例を示す。晩春～秋にかけては、南鳥島では 8 月 22 日の結果のように、太平洋上に長期滞留した気塊が運ばれてくることが多いが、8 月 31 日はイベント的に日本列島及びアジア大陸上を起源とする陸上生物活動の影響を強く受けた気塊が運ばれてきており、その結果、ベストフィットカーブから大きく外れたデータが観測されたと推察された。このように、南鳥島においても時折、ベストフィットカーブから大きく外れたデータが観測されており、同緯度帯を代表するバックグラウンド大気の変動を正確に捉えるためには、連続観測を行って、気塊の起源毎にデータを選別する必要性が示唆された。

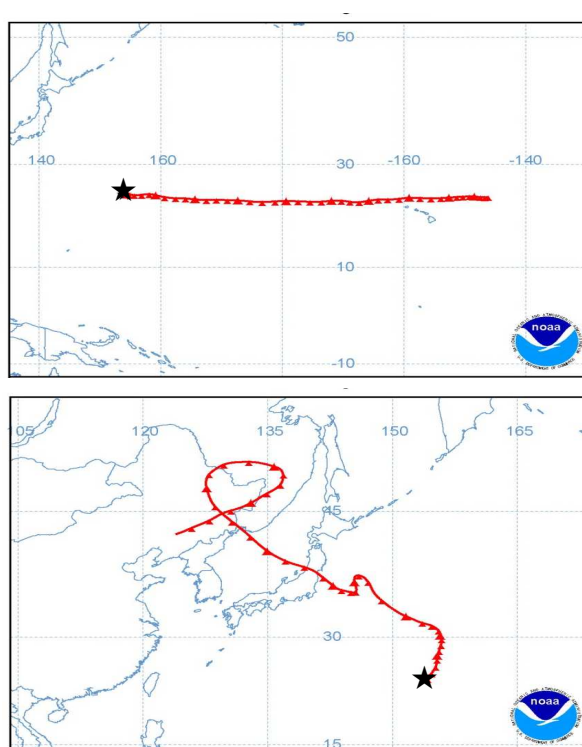


図 25. 米国海洋大気庁のモデルで計算された 2013 年 8 月 22 日(上)及び 31 日(下)に南鳥島に到達した気塊の 10 日間後方流跡線解析の結果。★は南鳥島。

⑦ ラドン (Rn) の観測結果

2012-13年の大気中Rn濃度観測結果を図26に示す。Rn観測開始の準備・調査として、2011年末から設置していた気象研所有の同型Rn計の結果も合わせて2年分のデータを得られ、大気中Rn濃度の季節変化が確認できた。大陸から離れた洋上の観測点であるため、年間を通して $2.0\text{Bq}/\text{m}^3$ 以下の非常に低濃度な観測結果が得られている。また濃度が低いながらも、5月～10月中旬頃にかけての夏季中心に海洋性大気に覆われ安定した低濃度が継続し、冬から春先を中心に周期的にピークが見られる。これは前線通過等に伴い、大陸からの汚染気塊が流入していることを示唆していると考えられる。今後は、これらのデータの蓄積と同時に、大陸起源の空気塊の指標に用い、多成分のガス観測結果の解析等に利用できると期待される。

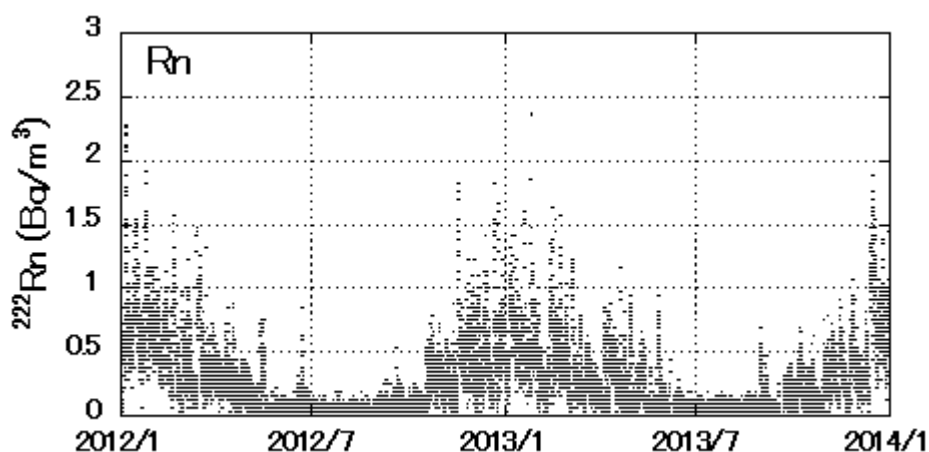


図26. 南鳥島で観測された2012, 2013年の大気中ラドン濃度 (Bq/m³)

4. 本研究により得られた成果

本年度の研究により以下の成果が得られた。

- H₂濃度の観測を2011年11月から2年5ヶ月間継続し、10分に1回の頻度で測定データを取得した。南鳥島のH₂濃度は約500ppbから560ppbの範囲で変動し期間中の平均濃度は約520ppbだった。通年の観測により、冬から春にかけては低濃度、夏季に高濃度の季節変動を捉える事ができた。大陸からの空気塊の流入のため冬から春にかけてH₂濃度が周期的に上昇する事が多かった。一方、夏季には土壌吸収の影響を受けていない海洋性大気のためか安定した高濃度H₂が観測された。
- 酸素濃度観測については、2011年9月より約2年6カ月のデータから、酸素濃度の季節変化や減少傾向を捉えることができた。また、同緯度帯に位置する波照間島との観測結果の比較により、大陸や海洋の影響の違いが大気中の酸素濃度やAPOの季節変動の違いに反映されることが分かった。
- 2012年から2013年の2年間の変化からグローバルな炭素収支計算を試みることができた。南鳥島は発生源からの影響が極めて少ないため、大気中の酸素濃度の経年変化を観測するために適した場所であることが確認された。
- 東アジアおよび我が国における温室効果気体のバックグラウンド濃度の推移を見るのに適した南鳥島におけるハロカーボン20成分の定期観測を継続し、これまでに2年9ヶ月分のデータを得た。バックグラウンド大気中におけるHFC、PFC、SF₆の増加トレンド（2012年～2013年）を明らかにした。
- フラスコサンプリング法による南鳥島における大気中CO₂安定同位体比の高精度観測を継続して行った。得られたデータから、大気中CO₂濃度およびその安定同位体比の変動の特徴を明らかにすることができた。また、データの解析結果からその変動要因を推定することができた。
- 大気中Rn濃度観測について、産総研、気象研において開発された高感度のRn計を用いることにより、洋上での低濃度のベースラインを測定することができ、冬から春にかけて大陸からの空気塊流入時には、高濃度のピークを捉えることができた。これらの結果からRn

観測結果が、人為的影響の大きい大陸からの輸送の指標として使えることが確認できた。

- ・ 3年弱の観測やサンプリングを継続することにより、南鳥島で現業観測を行う気象庁においても、現業観測以外の観測項目について、観測手法や手順書等が確立され、研究機関からの技術移転が進んでいることが確認できた。

5. 引用文献

- 1) Watanabe, F., and Coauthors, 2000: Interannual variations of growth rates of atmospheric carbon dioxide concentration observed at the JMA's three monitoring stations: Large increase in concentration of atmospheric carbon dioxide in 1998, *J. Meteor. Soc. Japan*, 78, 673-682.
- 2) Wada, A., and Coauthors, 2007: Influence of continental air mass transport on atmospheric CO₂ in the western North Pacific. *J. Geophys. Res.*, 112, D07311, doi:10.1029/2006JD007552.
- 3) Sawa, Y., and Coauthors, 2007: Widespread pollution events of carbon monoxide observed over the western North Pacific during the East Asian Regional Experiment (EAREX) 2005 campaign. *J. Geophys. Res.*, 112, D22S26, doi:10.1029/2006JD008055.
- 4) Wada, A., and Coauthors, 2011. Seasonal variation of enhancement ratios of trace gases observed over 10 years in the western North Pacific. *Atmos. Environ.*, 45, 2129-2137.
- 5) Tohjima, Y., 2000: Method for measuring changes in the atmospheric O₂/N₂ ratio by a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector, *J. Geophys. Res.*, 105, 14575-14584.
- 6) Yokouchi, Y., and Coauthors, 2005: Estimates of ratios of anthropogenic halocarbon emissions from Japan based on aircraft monitoring over Sagami Bay, Japan. *J. Geophys. Res.*, 110, D06301, doi:10.1029/2004JD005320.
- 7) Murayama, S., and Coauthors, 2010: Seasonal variations of atmospheric CO₂, δ¹³C, and δ¹⁸O at a cool temperate deciduous forest in Japan: Influence of Asian monsoon, *J. Geophys. Res.*, 115, D17304, doi:10.1029/2009JD013626.
- 8) Wada, A., and Coauthors, 2010: Development of a Compact and Sensitive Electrostatic Radon-222 Measuring System for Use in Atmospheric Observation, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, Vol. 88, No. 2, pp. 123-134, 2010., doi:10.2151/jmsj.2010-202
- 9) Murayama, S., and Coauthors, 2003: On large variations in atmospheric CO₂ concentration observed over the central and western Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 108, doi:10.1029/2002JD002729.
- 10) Tohjima, Y., and Coauthors, 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*, 213-225, doi:10.1111/j.1600-0889.2007.00334.x.
- 11) Minejima, C., and Coauthors, 2012: Analysis of ΔO₂/ΔCO₂ ratios for the pollution events

- observed at Hateruma Island, Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1-11.
 www.atmos-chem-phys.net/12/1/2012/, doi:10.5194/acp-12-1-2012.
- 12) Clerbaux C., Cunnold D.M., Anderson J. et al. (2007) Chapter 1. Long-Lived Compounds.
 In: WMO ed., Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006.
- 13) 横内陽子, 斉藤拓也, Shamil Maksyutov, 古山祐治, 向井人史 (2012) 東アジアにおけるハロカーボン排出実態解明のための高頻度・高精度モニタリング研究. 環境省地球環境局総務課研究調査室, 地球環境保全試験研究費 (地球一括計上) 平成 23 年度終了研究成果報告集, 237-287.
- 14) Keeling, C. D., 1958: The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural areas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, 299-313.

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表(学術誌)

なし。

(2) 口頭発表

- ① 坪井一寛・松枝秀和・澤康介・丹羽洋介・和田晃・中村雅道・久保池大輔・滝沢厚詩：日本気象学会2011年度秋季大会(2011)
 「気象庁における二酸化炭素の長期観測とその高度化」
- ② 滝沢厚詩・小出寛・中村雅道・松枝秀和：平成23年度標準ガスクラブ(2012)
 「WMO/GAWにおける温室効果ガス観測に用いる標準スケールについて」
- ③ Koide, H., A. Takizawa, D. Kuboike, M. Nakamura, Y. Takatsuki, and Y. Sawa : The 16th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Technique, New Zealand, 2011
 “Greenhouse gas monitoring and inter-comparison activities of JMA”
- ④ 坪井一寛・緑川貴・横内陽子・遠嶋康徳・村山昌平・松枝秀和・澤庸介・丹羽洋介・斉藤拓也・石戸谷重之・中村雅道・久保池大輔・河里太郎・大森英裕・花宮義和・馬場祐介・西秀紘・辻健太郎・齊藤和幸・高辻慎也・出原幸志郎
 「南鳥島における温室効果ガスモニタリング強化のための共同観測計画」.
 第18回大気化学討論会 (2012)
- ⑤ 村山昌平・坪井一寛・石戸谷重之・緑川貴・松枝秀和・澤庸介・丹羽洋介・遠嶋康徳・大森英裕・花宮義和・馬場祐介・西秀紘・辻健太郎・齊藤和幸・宇佐美哲之, 2012 :
 「南鳥島における大気中二酸化炭素の安定同位体比観測」
 第18回大気化学討論会 (2012)
- ⑥ 坪井一寛・横内陽子・遠嶋康徳・村山昌平・松枝秀和・澤庸介・丹羽洋介・斉藤拓也・石戸谷重之・中村雅道・福山幸生・馬場祐介・西秀紘・高辻慎也・出原幸志郎・藤原宏章
 「南鳥島における温室効果ガス観測」
 第19回大気化学討論会 (2013)

(3) 出願特許

なし。

(4) 受賞等

なし。

(5) 一般への公表・報道等

なし。

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

【成果の普及】

気象庁の現業観測と本研究の研究機関との間での研究集会を持ち、今後のデータを広く有効に利用する体制を構築している。

【政策的な貢献】

総合科学技術会議(CSTP)が平成16年に策定した『地球観測の推進戦略』において示された、「地球観測システムの統合化」の「②施設や設備の相互利用及び共同運用」、「⑦長期継続観測の実現」に合致したものであり、気象庁現業観測との連携の下、資源の有効活用などの効果が期待できる。