

## 二酸化炭素の全球収支解明のための大気中酸素および炭素同位体の長期観測研究

独立行政法人国立環境研究所

地球環境研究センター

遠嶋康徳・野尻幸宏

地球環境研究センター

炭素循環研究室

向井人史・寺尾有希夫・野村渉平

環境計測研究センター

動態化学研究室

荒巻能史

(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21～25年度合計予算額	140,491 千円
(うち、平成25年度当初予算額	27,494 千円)

[要旨] 陸域生物圏および海洋の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 吸収量の現状や変化傾向を把握することは大気中CO<sub>2</sub>濃度の将来予測のために非常に重要である。本研究では、大気中の酸素濃度やCO<sub>2</sub>の炭素・酸素安定同位体 (<sup>13</sup>C・<sup>18</sup>O)、さらに、放射性炭素同位体 (<sup>14</sup>C) の観測を行い、それらの変化から全球規模の炭素収支を推定することを目的とする。そのために、引き続き波照間島と落石岬の地上ステーションや日本とオセアニア・北米・東南アジア間を運行する定期貨物船を用いて大気試料を採取し、酸素濃度やCO<sub>2</sub>の同位体の測定を継続した。

1999年から2013年までの大気中酸素濃度の変化からその14年間における海洋・陸域生物圏の正味のCO<sub>2</sub>吸収量を推定すると、それぞれ2.5±0.7 Pg-C yr<sup>-1</sup>・1.5±0.8 Pg-C yr<sup>-1</sup>となった。また、この14年を前半(1999-2006)・後半(2006-2013)の2つの期間に分けると、海洋の吸収量は前半・後半であり変化しないが(2.4~2.5 Pg-C yr<sup>-1</sup>)、陸域生物圏の吸収量は0.9 Pg-C yr<sup>-1</sup>から1.6 Pg-C yr<sup>-1</sup>に増加したと推定された。一方、1995年から2012年までの<sup>13</sup>Cの観測結果から、海洋の吸収量がおおよそ17年間で2 Pg-C yr<sup>-1</sup>から3 Pg-C yr<sup>-1</sup>に徐々に増加したと推定された。一方、陸域生物圏の吸収量は比較的大きな年々変動を示しながらも増加傾向を示し、特に2006年以降に約1.5 Pg-C yr<sup>-1</sup>の増加を示したと推定され、酸素観測に基づく炭素収支とよい一致を示した。一方で、同位体比観測に基づく炭素収支計算の不確かさを低減させるためには、同位体に関する大気-海洋間の非平衡値の精度を高める必要があり、そのためには海洋表層水の同位体比変動の観測に基づく非平衡の解析を行うことが有効であると考えられた。

波照間におけるバックグランド大気の<sup>14</sup>Cの観測から平均で-4 ‰ yr<sup>-1</sup>の減少トレンドが明らかとなった。また、振幅が約7‰で冬期に最小、夏期に最大となる季節変動が確認され、冬期に東アジアの化石燃料起源CO<sub>2</sub>の影響がより強くなることが分かった。さらに、波照間における高CO<sub>2</sub>イベント時に採取された大気試料の<sup>14</sup>C測定から、空気塊が日本・韓国を起源とするときに化石燃料起源CO<sub>2</sub>の寄与率が高く、中国起源の時には低くなる傾向が認められた。中国華東を起源とする高CO<sub>2</sub>イベント時の<sup>13</sup>Cの解析結果からはセメント起源CO<sub>2</sub>の寄与率が高いと推定された。

[キーワード] 二酸化炭素、酸素、炭素安定同位体、放射性炭素同位体、二酸化炭素収支、吸収量変動、海洋、陸域生物圏

## 1. はじめに

二酸化炭素情報分析センター (CDIAC) の最新の推計によると、世界全体での化石燃料起源CO<sub>2</sub>の年間排出量は1990年に6.1 Pg-C yr<sup>-1</sup>であったものが、2000年には6.8 Pg-C yr<sup>-1</sup>、2010年には9.2 Pg-C yr<sup>-1</sup>、さらに、2012年には9.7 Pg-C yr<sup>-1</sup>と着実に増加していることが示されている (図1)。2008-2009年のリーマンショックに伴う経済停滞によって一時的にCO<sub>2</sub>排出量が減少した時期もあるが、近年のCO<sub>2</sub>増加速度の伸びは顕著なものとなっている。このCO<sub>2</sub>排出量増加の原因は主に途上国の経済成長にあると考えられ、特に2003年以降の増加は中国における消費量が急増したことに起因する。一方、CO<sub>2</sub>排出量の長期的な増加を反映し大気中CO<sub>2</sub>の濃度増加速度 (大気蓄積量) も徐々に上昇しており、1990年代には年平均増加率が約1.5 ppm yr<sup>-1</sup>であったものが2000年代に入ると約2 ppm yr<sup>-1</sup>に達していることが観測から明らかになっている (図1)。

しかし、2000年以降の大気中CO<sub>2</sub>濃度の変化を見てみると、増加率は1.5~2.5 ppm yr<sup>-1</sup>の範囲で年々変化するものの、数年間の平均を見ると約2ppm yr<sup>-1</sup>前後で推移しており、化石燃料起源CO<sub>2</sub>の排出が急増しているにも関わらず顕著な増加傾向が認められないことが分かる。2000年代の大気へのCO<sub>2</sub>年間蓄積量は約4 Pg-C yr<sup>-1</sup>であることから、大気に排出された化石燃料起源CO<sub>2</sub>の約46%が海洋および陸域生物圏によって吸収されたことになる。しかも、化石燃料起源CO<sub>2</sub>の排出量はこの10年間で35%以上増加しており、このことは海洋および陸上生物圏によるCO<sub>2</sub>吸収量の総和がCO<sub>2</sub>排出量の増加に伴って増加していることを示唆するものである。

大気中CO<sub>2</sub>濃度の増加に伴って吸収量が増加するメカニズムとしては、①大気-海洋間のCO<sub>2</sub>分圧差が増加し海洋吸収量も増加する効果、また、②CO<sub>2</sub>濃度増加により陸上植物の純一次生産が増加し、結果として純生態系生産量の増加をもたらす効果 (施肥効果)、の2つが考えられる。一方、今後温暖化が進むと、気温の上昇や降水量の減少によって土壌有機物の分解の促進や、森林火災の発生頻度の上昇等の効果によって陸域生物圏の吸収量が減少する可能性もある。また、温暖化による海洋表層の水温上昇は海洋の成層化を強化し、海洋の循環速度を減速させることでCO<sub>2</sub>吸収量を減少させる可能性も指摘されている。気候モデルと炭素循環モデルを組み合わせた将来予測によると、2050年付近を境に陸域生物圏のCO<sub>2</sub>吸収量が減少に転ずる結果がいくつか出されており、また、海洋についても25%程度の吸収量の減少が計算上ありえるとされている。

このように、将来予想される温暖化は陸域生物圏や海洋の長期的なCO<sub>2</sub>吸収量を大きく減少させる可能性があり、将来の大気中CO<sub>2</sub>濃度を正確に予測するためには化石燃料消費量の推移と共にこれらの吸収量の推移も正確に予測する必要がある。したがって、観測から海洋と陸域生物圏

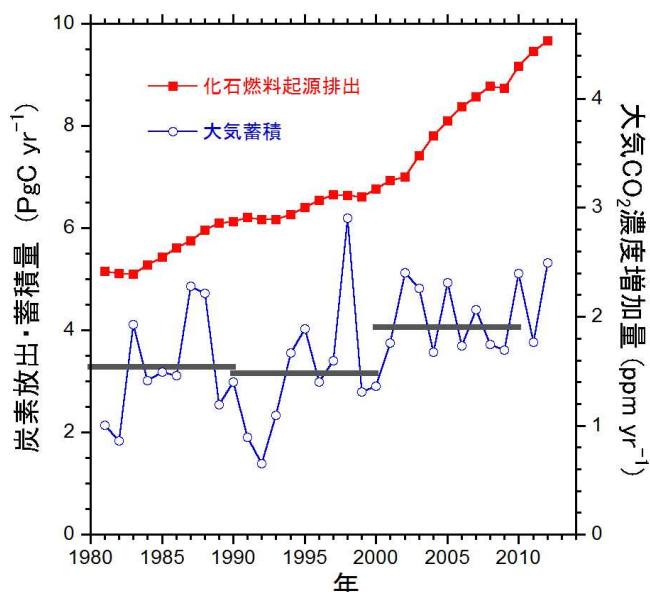


図1. 過去30年間の化石燃料起源CO<sub>2</sub>排出量(■、CDIACより)、および、大気中CO<sub>2</sub>増加量(○、NOAA/ESRLより)の経年変化。左Y軸は炭素換算質量、右Y軸は大気中濃度換算量が示されている。また、灰色の水平線は大気中CO<sub>2</sub>増加量の10年間平均値を表す。

それぞれの吸収量の長期的な変化傾向を明らかにすることは非常に重要である。また、これまでの観測研究から陸域生物圏や海洋のCO<sub>2</sub>吸収量には気候変動と関連した非常に大きな年々変動が存在することが分かっており、これらのCO<sub>2</sub>吸収量の年々変動と気候変化との関連を解明することは将来の気候変化に伴う吸収量変化の予測の高精度化に資すると考えられる。

## 2. 研究目的

本研究では、大気中の酸素濃度およびCO<sub>2</sub>の炭素安定同位体 (<sup>13</sup>C) の長期的な変動から、海洋および陸域生物圏による炭素吸収量の年々変動を把握し、それぞれの吸収量の長期的な変化を検出することを目的とする。特に、エルニーニョ・ラニーニャサイクルのような気候変化や大規模な干ばつ等の異常気象と炭素収支変動との関係を明らかにするための基礎的な情報を提供する。広域の大気試料を収集するために、太平洋（日本-オセアニア、日本-アメリカ、日本-東南アジア）を航行する定期貨物船を用いて、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、波照間島（沖縄）および落石岬（北海道）に位置する2つのモニタリングステーションにおいても4日毎の頻度で大気採取を行う。採取された大気試料については酸素濃度やCO<sub>2</sub>の<sup>13</sup>C以外にも、放射性炭素 (<sup>14</sup>C) や酸素安定同位体 (<sup>18</sup>O) の分析を行い、それらの長期変動からグローバルな炭素収支の長期変動を検出することを目的とする。特に、放射性炭素の観測結果から化石燃料の燃焼や森林火災に伴って排出されるCO<sub>2</sub>発生量についても評価を試みる。本研究で試みる炭素収支に関する推定精度を向上させるために、海水の溶存酸素の観測を行う。さらに、海洋貯熱量の測定結果を用いて、大気-海洋間の酸素フラックスの年々変動量の推定を試みる。

また、海洋表層無機炭酸中の <sup>13</sup>C および <sup>14</sup>C の長期モニタリングにより、大気-海洋間の CO<sub>2</sub> 交換速度や海洋表層循環の地域的、季節的変動、さらに、CO<sub>2</sub> フラックスにおける海洋生態系の影響の解析を行うための基礎データを収集する。特に、北太平洋で得られた 2003~2008 年夏季の <sup>14</sup>C データをもとに、当該海域における大気-海洋間の CO<sub>2</sub> 交換と海洋表層循環の関係について解析する。また、少量（約 100ml）の海水に含まれる無機炭酸中の炭素同位体比測定法を確立し、オセアニア航路における表層海水中の炭素同位体比モニタリングを実施する。

## 3. 研究方法

### (1) 大気試料の採取

大気試料の採取は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実施した（図 2）。また、日本-オセアニア（オーストラリア・ニュージーランド）間を航行するトランスフューチャ 5 号 (TF-5)、日本-北米間を航行するスコープリン号 (SB、2010 年 7 月まで) およびピクシス号 (Pyxis、2013 年 4 月まで)、さらに、日本-東南アジア間を航行するトランスフューチャー 1 号 (TF-1) およびトランスワールド号 (TW) の定期貨物船を利用してそれぞれの航路に沿った洋上大気のサンプリングを実施した（図 2）。

大気試料の採取には容積が 2~2.5L のパイレックスガラス製フラスコを用いた。また、貨物船における同位体測定用の大気試料サンプリングには内面を電解研磨したステンレス製容器（容量：3.3L）も用いた。大気試料の採取方法はステーション・貨物船で基本的に同じである。大気試料は、ステーションの場合は鉄塔の最上部、貨物船の場合は前方の最上部のデッキに取り付け

られた採取口からポンプによって吸引される。吸引された大気試料は、 $-40^{\circ}\text{C}$ の低温トラップで除湿された後にフラスコに通される。同位体測定用のサンプリングでは、5~15分のパージの後、フラスコ出口のバルブを閉じ圧力を1.5~2気圧（絶対圧で2.5~3気圧）まで加圧した後フラスコ入口のバルブを開けてサンプリングを終了する。酸素測定用のサンプリングでは、フラスコの下流に背圧調整弁を取り付けて圧力を1気圧（絶対圧で2気圧）に維持したまま20~30分間パージし、フラスコの入口と出口の両バルブを同時に閉じてサンプリングを終了する。

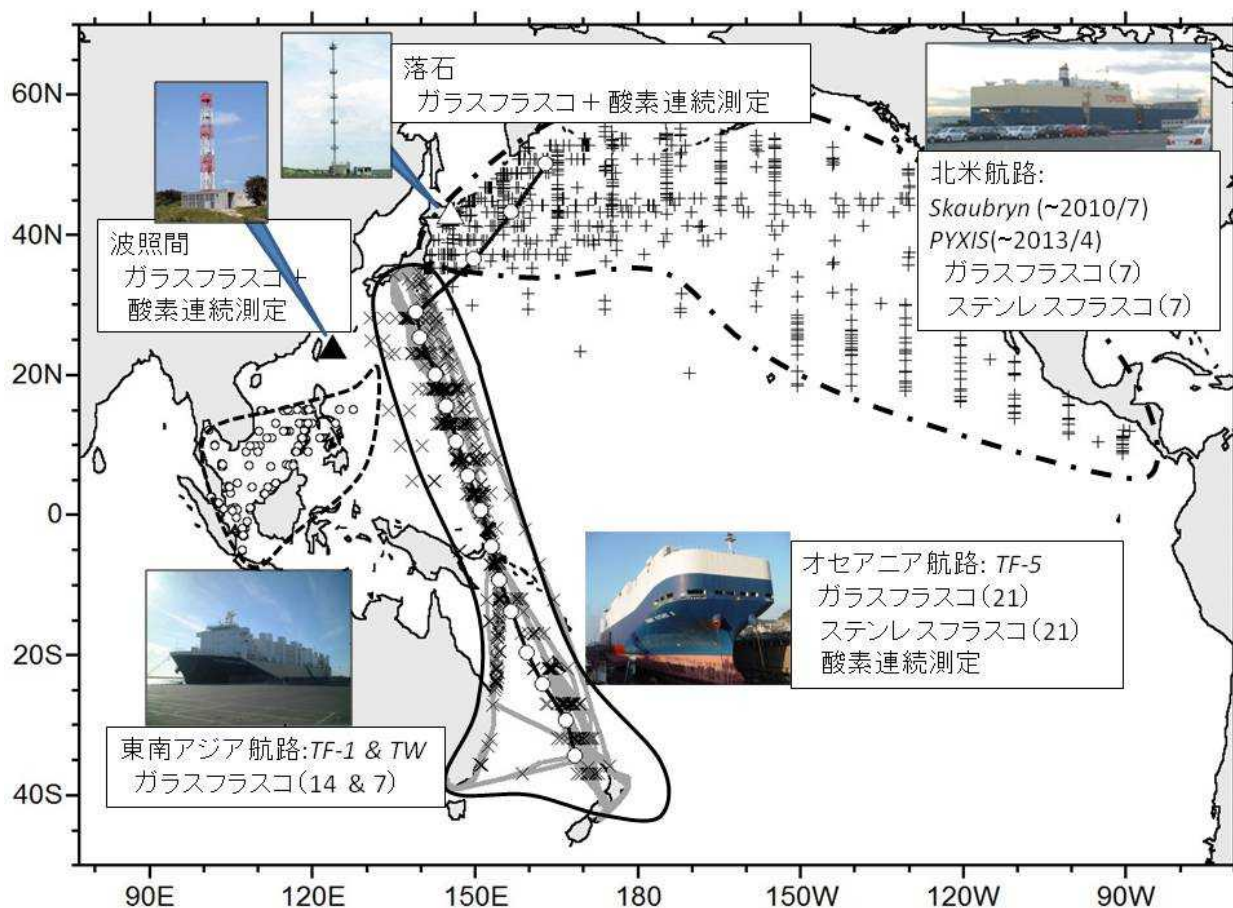


図2. 本研究における大気試料のフラスコサンプリング地点。貨物船における航路は日本-オーストラリア/ニュージーランド間（オセアニア航路、×印）、日本-米国間（北米航路、+印）、日本-東南アジア間（東南アジア航路、○印）の3航路で実施されている。（カッコ内の数字は一往復当たりに採取されるフラスコ本数を表す。）大気試料のフラスコサンプリングは落石岬および波照間島のモニタリングステーションでも実施している。大気中酸素濃度の連続観測は波照間・落石ステーションの他にオセアニア航路（灰色線）で実施している。図中の太線で結ばれた白丸は観測結果の緯度分布を表す際の南北横断線を示す。

波照間・落石ステーションでは4日毎の頻度で大気試料採取する。貨物船の場合、予め航路上にサンプリング地点を設定し、GPSによる位置情報を用いてサンプリングの制御を行っている。

また同時に定期的に海水のサンプリングを行っている。海水は連続的に  $\text{pCO}_2$  や塩分などを測定するために採水されており、このラインを用いて、酸素濃度や海水のサンプルを採取している。海水の酸素はOPTODEにより連続観測を行っているが、定期的に精製空気を用いて100%の校正を行っている。

(2) CO<sub>2</sub>濃度の測定

大気中 CO<sub>2</sub>の測定には非分散型赤外分析計 (NDIR、 Nondispersive Infrared Analyzer) を用いた。分析精度は 0.01ppm であった。環境研の CO<sub>2</sub>濃度スケールは、重量充填法 (大型の精密天秤を用いて重さを秤量しながら高純度 CO<sub>2</sub>と精製空気混合する) によって調製された 8 本の 1 次標準ガスに基づく国立環境研究所スケール (NIES09 スケール) に対して決定される。CO<sub>2</sub>濃度スケールに関する国際相互比較実験の結果から NIES09 スケールは米国海洋大気局 (NOAA) の CO<sub>2</sub>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。なお、この国際相互比較実験の結果については NOAA のホームページに掲載されており (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/wmorr/results.php?rr=rr5&param=co2>)、国内外の研究機関との濃度スケールの違いについて確認することができる。

## (3) 大気中酸素濃度の観測

①大気中 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の分析方法

大気中 O<sub>2</sub>のような主成分濃度の微小な変化を表す場合、モル分率を用いると希釈効果 (モル分率を計算する場合の分母が変化することに起因する変化) の影響が現れて変動量が分かりにくくなるという欠点がある。そこで、O<sub>2</sub>濃度を O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比のある標準からの偏差として表し、 $\delta(O_2/N_2)$  を次式のように定義する。

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

$\delta(O_2/N_2)$  は per meg という単位で表され、4.8per meg が微量気体成分の濃度 1ppm に相当する<sup>1)</sup>。また、大気-海洋間のガス交換を反映したトレーサー APO (Atmospheric Potential Oxygen、大気ポテンシャル酸素)<sup>2)</sup> は  $\delta(O_2/N_2)$  を使って次式のように計算される：

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

ここで、 $\alpha_B$  は陸域生物圏における光合成・呼吸の際の -O<sub>2</sub>:C 交換比率 ( $\alpha_B = 1.10 \pm 0.05$ )、 $X_{CO_2}$  は CO<sub>2</sub>濃度 (モル分率、単位：ppm)、 $S_{O_2}$  は大気中の O<sub>2</sub>濃度 ( $S_{O_2} = 0.2094$ ) をそれぞれ表す。また、(2)式の最終項 1850 は計算結果を見易くするために環境研で独自に定めた定数である。

本研究では熱伝導度検出器 (TCD) とガスクロマトグラフ (GC) を組み合わせた測定法 (GC/TCD 法)<sup>3)</sup>により O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の分析を行った。GC/TCD 法では、大気試料中の O<sub>2</sub>と N<sub>2</sub>をモレキュラーシーブ 5A (MS-5A) が充填されたカラムで分離しそれぞれを TCD で検出する。キャリアーガスとしては水素またはヘリウムが使用可能である。研究室や地上ステーションではキャリアーガスに水素を使用した。船上観測では安全性を考慮してヘリウムを使用した。大気試料を測定する場合、大気試料とリファレンスガスを交互に繰り返し分析し、統計的に精度 (標準誤差) 高めている。例えば、容積 2~2.5L のフラスコに採取された大気試料の場合、標準誤差が 1ppm 程度になるよう 14 回測定を繰り返している。

②大気中 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の観測に基づく炭素収支計算方法

大気中の O<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> 濃度の変化量に基づくグローバルな炭素収支計算方法について、計算式のみを以下にまとめる。なお、途中の計算過程については既報の論文<sup>4)</sup>または平成 21 年度の報告書に記載されているのでそれらを参照していただきたい。

陸域生物圏および海洋の年平均炭素吸収量をそれぞれ B と O、化石燃料の消費による炭素放出量を F (単位: Pg-C yr<sup>-1</sup>)、大気-海洋間の正味の O<sub>2</sub> 交換量を Z<sub>eff</sub>、大気中の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比と CO<sub>2</sub> 濃度の年間変化率をそれぞれ Δ(δ(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)) (単位: per meg yr<sup>-1</sup>)、ΔX<sub>CO2</sub> (単位: ppm yr<sup>-1</sup>) とする。このとき、陸域生物圏および海洋の年平均炭素吸収量、B と O、は次式のように表わされる<sup>4)</sup>。

$$B = \left[ \alpha_F F + \left( \frac{X_{O_2}}{\beta} \right) \times \Delta(\delta(O_2/N_2)) - Z_{eff} \right] \times \frac{1}{\alpha_B} \quad (3)$$

$$O = \left\{ -(\alpha_F - \alpha_B)F - \left( \frac{X_{O_2}}{\beta} \right) \times \left[ \Delta(\delta(O_2/N_2)) + \left( \frac{\alpha_B}{X_{O_2}} \right) \Delta X_{CO_2} \right] + Z_{eff} \right\} \times \frac{1}{\alpha_B} \quad (4)$$

また、前述した APO を用いると、炭素収支計算式は次式のようなになる。

$$O = \left\{ -(\alpha_F - \alpha_B)F - \left( \frac{S_{O_2}}{\beta} \right) \times \Delta(\delta APO) + Z_{eff} \right\} \times \frac{1}{\alpha_B} \quad (5)$$

$$B = \left\{ \alpha_F F + \left( \frac{S_{O_2}}{\beta} \right) \times \Delta(\delta APO) - \left( \frac{\alpha_B}{\beta} \right) \times \Delta X_{CO_2} - Z_{eff} \right\} \times \frac{1}{\alpha_B} \quad (6)$$

ここで、α<sub>F</sub> は化石燃料燃焼時の O<sub>2</sub>:C 交換比率 (酸化比) (現在の値は約 1.4) を、また、β は 1Pg-C の CO<sub>2</sub> が大気に放出された場合の大気中濃度を ppm で表したもの (β=0.470 ppm/Pg-C) を表す。Δ(δ(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)) および ΔX<sub>CO2</sub>、Δ(δAPO) については観測から求められ、F および α<sub>F</sub> については化石燃料消費統計から推定可能である。したがって、Z<sub>eff</sub> の値が分かれば式(3)と(4)、または、式(5)と(6)の組み合わせから陸域生物圏および海洋の炭素吸収量を求めることができる。

O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の観測結果を用いて式(3)と(4)から計算する方法 (以後、O<sub>2</sub> 法と呼ぶ) と、APO を用いて式(5)と(6)から計算する方法 (以後、APO 法と呼ぶ) は、同一の大気試料に基づく CO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比、APO を用いる限りにおいては計算結果に違いは生じない。これは、式(5)と(6)が式(3)と(4)の変換に過ぎないことから明らかである。しかし、Manning and Keeling(2006)<sup>5)</sup>によると、①APO の変動は陸上生物圏の影響を受けない分 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比よりも変動が小さいため、APO の経年変化の方が O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の経年変化よりもより正確に求めることができ、②APO 法では O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比の観測とは独立の CO<sub>2</sub> 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から得られる CO<sub>2</sub> の観測結果を用いることが可能である、という 2 つの利点から APO 法の計算結果の方が O<sub>2</sub> 法よりも信頼性の高い炭素収支を求めることができるとされている。本報告書ではこれらの計算方法による結果の比較も行う。

大気 O<sub>2</sub> 観測に基づく炭素収支計算の誤差要因の一つである大気-海洋間の正味の O<sub>2</sub> 交換量を Z<sub>eff</sub> については、海洋貯熱量の変化から推定される海洋 O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> フラックスから Z<sub>eff</sub> を推定した (4-(1)-④参照)。また、もう一つの誤差要因である O<sub>2</sub> 標準の長期安定性については、高圧

容器内に保存された酸素標準ガスの長期間の相互検定結果から評価を行った (4-(1)-③参照)。

#### (4) 大気中 CO<sub>2</sub> の安定同位体比の観測

##### ①安定炭素同位体比 (<sup>13</sup>C) を用いる解析法

二酸化炭素の同位体比を用いる方法は、陸域生物圏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 (C<sub>a</sub>) で代表させて示すとすると、式(7)のようになる。ここで、下付き文字 a、s、b はそれぞれ大気、海洋、陸域生物圏を、また、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わしている。また、炭素同位体比 δ の時間変化は、化石燃料 (δ<sub>F</sub>) 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<sub>as</sub>) と植物が吸収する同位体効果 (ε<sub>ab</sub>) によって、分別吸収されているように表される (式(8))。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・陸域生物圏の大気と平衡に達した場合の同位体比を δ<sub>s</sub> と δ<sub>a</sub> とし、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<sup>6)</sup>。

$$dC_a/dt = C_F + C_{Ns} + C_{Nb} \quad (7)$$

$$d\delta^{13}C_a/dt = C_F\delta_F + C_{Ns}(\delta_a + \epsilon_{as}) + C_{Gs}(\delta_s - \delta_a) + C_{Nb}(\delta_a + \epsilon_{ab}) + C_{Gb}(\delta_b - \delta_a) \quad (8)$$

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。式(8)の右辺第 3 項と 5 項は合計して 89~93±21Pg·C・パーミル/年程度と推定されている。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。

##### ②大気中 CO<sub>2</sub> の安定同位体比測定法

ガラスラインにより約 1L の試料を用いて、-110°C と液体窒素温度の低温トラップ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。抽出時の流量は毎分 10 数 ml 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、サーモフィッシャー社製) を用いて、VPDB-CO<sub>2</sub> 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された。ワーキングスタンダードはほぼ大気中の CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> は同位体比の異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-I、-II: NIES Atmospheric Reference CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O による重なりを補正するために N<sub>2</sub>O 濃度を別に測定し、N<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> のイオン化率の差を実験的に求めた補正式を基にして補正している。

$$\text{補正}\delta^{13}C(\text{‰}) = 0.250 \times N_2O(\text{ppb}) / CO_2(\text{ppm}) \quad (9)$$

$$\text{補正}\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = 0.357 \times \text{N}_2\text{O}(\text{ppb}) / \text{CO}_2(\text{ppm}) \quad (10)$$

### (5) 大気 CO<sub>2</sub> の放射性炭素同位体比 (<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>) の観測

#### ①波照間イベントサンプリングシステムの開発

波照間ステーションでは、<sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 測定のために、2004 年 7 月以降、月に一度、手動で定常サンプリングを行っている。ガラスフラスコの容量は 2L で、ダブル O リングで閉じられ、ニューマチックバルブで自動開閉される。大気試料は波照間ステーションの 40m 採気管からポンプで導入した。大気試料は、流量約 5 LPM でラインパージした後、10 分間フラスコをパージし、ゲージ圧 0.2 MPa で採取された。この定常サンプリングは、波照間におけるバックグラウンド大気の高 CO<sub>2</sub> 変動を捉えることを目的としている。

定常サンプリングに加えて、波照間ステーションで冬期に観測される高 CO<sub>2</sub> イベント時の大気試料を採取するために、H21 年度にイベントサンプリングシステムの開発を行った。開発したイベントサンプリングシステムの外観を写真 1 (左) に示す。ポンプで引かれた大気試料は約 -40°C の低温トラップで除湿された後、並列に 12 本つながれたガラスフラスコに通される。ガラスフラスコの容量は 2.5L で、ダブル O リングで閉じられ、ニューマチックバルブで自動開閉される。12 連のガラスフラスコは、幅 720mm×高さ 900mm×奥行 440mm のコンパクトな 4 段のラックに収納されている。容易にボトルの交換ができるように、3 本のフラスコを収納した各棚は手前に引き出せるようになっている。大気試料は、流量約 8LPM で 15 分間ラインとフラスコをパージした後、フラスコの片側のバルブを閉じて 1 分間加圧して、ゲージ圧 0.14 MPa で採取された。

このイベントサンプリングシステムを 2009 年 12 月に波照間ステーションに設置した。このとき採取した試料の CO<sub>2</sub> 濃度を測定したところ、サンプリングラインに室内空気がリークしていることが判明したため、2010 年 2 月に修復を行った。その後は順調にサンプリングを行っている。また、2012 年 5 月に装置を研究所に持ち帰り、フラスコの本数を 12 本から 24 本に倍増した新イベントサンプリングシステムを作成し、2012 年 11 月に波照間ステーションに再設置した (写真 1 右)。このフラスコの増設により、高 CO<sub>2</sub> イベントをより多く捉えることができるようになった。また、制御プログラムを改良し、24 本対応にしたこと、フラスコに上書きしてサンプリングを行うループの ON/OFF 機能を搭載したことなどに加え、フラスコ 2 本を連続でサンプリングするシーケンスを追加した。これにより、高 CO<sub>2</sub> イベント時の大気試料のさらなる多成分分析が可能になると期待された。

サンプリング動作は、タッチパネル付の大気サンプリング装置ならびに LAN 接続したノートパソコンで制御される。サンプリングに使用するフラスコを選択、サンプリングする時間間隔の指定、パージとサンプリングの時間設定などは、ネットワークを介して遠隔地から行うことができる。また、トラップに用いる冷凍機の電源の ON/OFF と、トラップ内の排水の制御も同様に遠隔地から行うことができる。ボトル数の制限と、低温トラップの容量の制限から、このイベントサンプリングシステムを短い時間間隔で常時稼働することは困難である。波照間の高 CO<sub>2</sub> イベントは、気団が大きく変わり南よりの風から北よりの風に切り替わる前線通過時にしばしば観測される。したがって、予報天気図と波照間の風向予報ならびに実況を日々注視し、高 CO<sub>2</sub> イベントが発生すると予測された時にシステムを動作させ、サンプリングを行った。





写真1. 波照間ステーションに設置したイベントサンプリングシステム。左はフラスコ12本仕様(2010年2月～2012年5月)、右はフラスコ24本仕様(2012年11月～現在)。

## ②大気試料の $^{14}\text{CO}_2$ 分析

大気試料の $\text{CO}_2$ 濃度の測定にはNDIRを用い、GC-FIDで $\text{CH}_4$ と $\text{CO}$ (メタナイザーを利用)、GC-ECDで $\text{N}_2\text{O}$ および $\text{SF}_6$ の測定をそれぞれ行った。ガス濃度の測定後、 $\text{CO}_2$ を抽出分離し、 $^{13}\text{C}$ と $^{14}\text{C}$ 測定用にそれぞれガラス管に封入した。 $^{13}\text{C}$ の測定にはMAT252をもちいた。

$\text{CO}_2$ のグラフアイト化、ならびにCAMS(コンパクト加速器質量分析計、米国NEC社製1.5SDH 500kV)を用いた $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の分析は(株)パレオ・ラボで行った。1回のCAMS測定(1ホイールあたり最大40ターゲット)で、6個のNIST Ox-II標準(primary standard)、2個のIAEA C6標準(secondary standard, 精度確認用)、2個のIAEA C1標準(ブランク)、4～6個のリファレンス大気(後述)、約20個の大気試料の分析を行った。各ターゲットは10～12回繰り返し測定され、バックグラウンド大気試料で約300,000～400,000の $^{14}\text{C}$ カウントを得た。

$^{14}\text{CO}_2$ の分析結果は、NIST Ox-II標準に対する $\Delta^{14}\text{C}$ 値で示した。 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は、Stuiver and Polach(1977)の定義に従い<sup>7)</sup>、1950年から分析日までの放射壊変と、 $\delta^{13}\text{C}$ を用いた同位体分別効果の補正( $\delta^{13}\text{C}$ を $-25\text{‰}$ に正規化)、ならびにブランク補正を考慮して求めた。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は、CAMSで測定された値を用いた。AMSを用いた $^{14}\text{CO}_2$ の国際比較実験の結果から、NIESで処理して(株)パレオ・ラボで分析を行った大気試料の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は、他グループの結果と非常によく一致し、加重平均値との差は1%以内であった(Miller et al., 2013)<sup>8)</sup>。

ほとんどの大気試料で、 $^{14}\text{C}$ カウントに基づく $\Delta^{14}\text{C}$ 値の統計誤差は $\pm 1.7\sim 2.0\text{‰}$ であった。 $\Delta^{14}\text{C}$ 測定の再現性を確認するため、我々は2つのリファレンス大気を準備した。1つは霞ヶ浦周辺で2008年7月1日に採取された、 $\text{CO}_2$ 濃度379.6 ppmの清浄大気である(KAS)。もう一つは、2012年7月12日に国立環境研究所屋上で採取した大気に、工業的に製造された100%  $\text{CO}_2$  ( $^{14}\text{C}$ は含まれていない)を約25ppm加えて $\text{CO}_2$ 濃度を424.8 ppmにしたものである(TH1)。それぞれの大気は47Lボンベに加圧充填して保管した。試料を作成する際には、ボンベから2.5Lの

ガラスフラスコに絶対圧 2 気圧で充填し、通常の大気サンプリング試料と同様の手法で CO<sub>2</sub> を抽出した。これらのリファレンス大気を、大気試料を分析する際に同時に分析するように試みた。

2009 年から 2013 年にかけて、51 個の KAS ならびに 31 個の TH1 の  $\Delta^{14}\text{C}$  値を CAMS で分析した。その結果、 $\Delta^{14}\text{C}$  値の平均と標準偏差は、KAS が  $32.2 \pm 1.9\%$ 、TH1 が  $-41.7 \pm 2.3\%$  であった。よって、現在の大気バックグランド値に近い KAS の分析結果から、再現性は約 1.9% であることがわかった。これは、<sup>14</sup>C カウントに基づく  $\Delta^{14}\text{C}$  値の統計誤差とほぼ等しかった。また、リファレンス大気は、異なる AMS 分析間のバイアス評価に用いることができる。特に、バックグランド  $\Delta^{14}\text{C}$  値の長期トレンドを見るとときには、異なる期間に行った AMS 分析結果をつなぎ合わせる必要があるため、個々の AMS 分析間のバイアス評価は重要である。実際、あるホイールでは KAS の  $\Delta^{14}\text{C}$  値が平均 (32.2%) より高い、または低い、といった事例が観測された。よって、波照間のバックグランド  $\Delta^{14}\text{C}$  値の時系列には、生データに加え、KAS を用いたバイアス補正を施した結果も示した。しかし、ほとんどの場合で KAS を用いて評価したバイアスは 2% 以内で、バイアス補正の有無で結論は変わらなかった。

### ③<sup>14</sup>C を用いた化石燃料起源 CO<sub>2</sub> 量の推定手法

CO<sub>2</sub> 中の  $\Delta^{14}\text{C}$  を用いて、化石燃料燃焼起源 CO<sub>2</sub> 量を推定することができる。大気 CO<sub>2</sub> の収支は式(11)と式(12)になる。ここで、C は CO<sub>2</sub> 濃度、下付き文字 obs, bg, bio, ff, ocn はそれぞれ観測値、大気バックグランド値、陸域生物圏起源、化石燃料燃焼起源、海洋起源を表している。

$$C_{\text{obs}} = C_{\text{bg}} + C_{\text{bio}} + C_{\text{ff}} + C_{\text{ocn}} \quad (11)$$

$$C_{\text{obs}}\Delta^{14}\text{C}_{\text{obs}} = C_{\text{bg}}\Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}} + C_{\text{bio}}\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}} + C_{\text{ff}}\Delta^{14}\text{C}_{\text{ff}} + C_{\text{ocn}}\Delta^{14}\text{C}_{\text{ocn}} \quad (12)$$

$\Delta^{14}\text{C}_{\text{ff}}$  は定義から  $-1000\%$  である (<sup>14</sup>C はゼロ)。また、 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}}$  は主に植物呼吸によるもので大気バックグランド値に近いと仮定し ( $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}} = \Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}}$ )、また近年は海洋と大気の  $\Delta^{14}\text{C}$  の差は無視できるほど小さい ( $\Delta^{14}\text{C}_{\text{ocn}} = \Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}}$ ) ことを考慮すると、化石燃料起源 CO<sub>2</sub> 量  $C_{\text{ff}}$  は式(13)で導くことができる (Levin et al., 2003)<sup>9)</sup>。

$$C_{\text{ff}} = C_{\text{obs}} (\Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}} - \Delta^{14}\text{C}_{\text{obs}}) / (\Delta^{14}\text{C}_{\text{bg}} + 1000) \quad (13)$$

式(13)を用いて、波照間に設置したイベントサンプリングシステムで採取された高 CO<sub>2</sub> 空気塊における化石燃料起源 CO<sub>2</sub> 量の定量化を試みた。

### ④定期船舶で観測された $\Delta^{14}\text{C}$ の検証

定期船舶での  $\Delta^{14}\text{C}$  分析のための大気試料採取ならびに CO<sub>2</sub> の濃縮は順調に行われている。定期船舶で採取された大気試料の <sup>14</sup>C 測定は、NIES-TERRA (Tandem accelerator for Environmental Research and Radiocarbon Analysis) AMS を用いて行ってきたが、これまでの検討結果から、測定に大きな不確かさがあることがわかっている。そこで、NIES-TERRA より測定精度が高いと考えられる CAMS を用いて、定期船舶で採取された試料の一部を測定した。また、定期船舶とほぼ同緯度で観測された他機関の観測データとの比較を行った。定期船舶の北緯 44 度

データと、ハイデルベルク大学によるJungfraujoch のデータ (Levin and Kromer, 2004) <sup>10)</sup> を比較し、北緯25度と南緯15度のデータは、スクリップス海洋研究所による La Jolla と Samoa のデータ (Graven et al., 2012) <sup>11)</sup> と比較して、長期トレンド成分の検証を行った。また、定期船舶の北緯25度データと波照間ステーションデータを比較し、季節変動成分の検証を行った。

## (6) 海洋表層水の溶存ガス成分の観測

### ① 北太平洋表層水中の $^{14}\text{C}$ の変動

$^{14}\text{C}$  測定試料の採取は、自動車運搬船 M/S Pyxis 号により実施した。Pyxis 号は愛知県田原港を出港して米国西海岸のオレゴン州ポートランド港へ入港、カリフォルニア州ロングビーチ港へ回航したのちに田原港へ帰港する西岸航路と、田原港を出港してパナマ運河を經由、米国東海岸のフロリダ州ジャクソンビル港に入港、ニュージャージー州ニューアーク港へ回航したのちに田原港へ帰港する東岸航路に大別される (図 3)。試料採取当初の 2003-2004 年は西岸航路で運用されることもあったが、それ以後は全体の 9 割以上がパナマ運河を經由する東岸航路となっているため、本研究では主に北緯 30 度付近を中心とした亜熱帯域表層水の  $^{14}\text{C}$  濃度モニタリングを行っていることになる。海水中の  $\text{CO}_2$  フラックス測定のために船外から引き込まれた試料海水の一部を、航走中に 12 時間に一度ずつ、大気と触れないようにして採取 (約 250mL) し、飽和塩化水銀溶液 (250 $\mu\text{L}$ ) を添加して実験室に持ち帰った。なお、12 時間おきの採水によって、経度方向にはほぼ 5 度おきの観測を行ったことになる。真空ガラスライン中で、海水試料中無機炭酸を二酸化炭素ガスとして抽出 <sup>12)</sup> したのち、水素を用いてグラファイトに還元 <sup>13)</sup> し、国立環境研究所の加速器質量分析装置 (NIES-TERRA) <sup>14)</sup> で  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を計測した。なお、 $^{14}\text{C}$  は同時に測定する標準試料の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比からのずれ分の千分率、 $\Delta^{14}\text{C}$  で表現した。 $\Delta^{14}\text{C}$  の測定誤差は $\pm 4\%$ 以下であった。今回は、海洋表層が比較的成層化する夏季の試料のうち、2003~2008 年に採取された試料の測定が終了したので、そのデータについて解析を行った。なお、本研究では 5 月から 10 月までの海洋表層が成層化した時期を夏季と定義する。

### ② 少量試料による炭素同位体測定のための前処理法の開発と日豪航路への適用

$^{13}\text{C}$  測定では、海水 30ml 程度にリン酸を添加して試料中の pH を低下させた後、高純度窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) で試料中の溶存ガスを追い出した後、真空中で溶存ガスの凝固点の差を利用して  $\text{CO}_2$  を分離・精製し、得られた

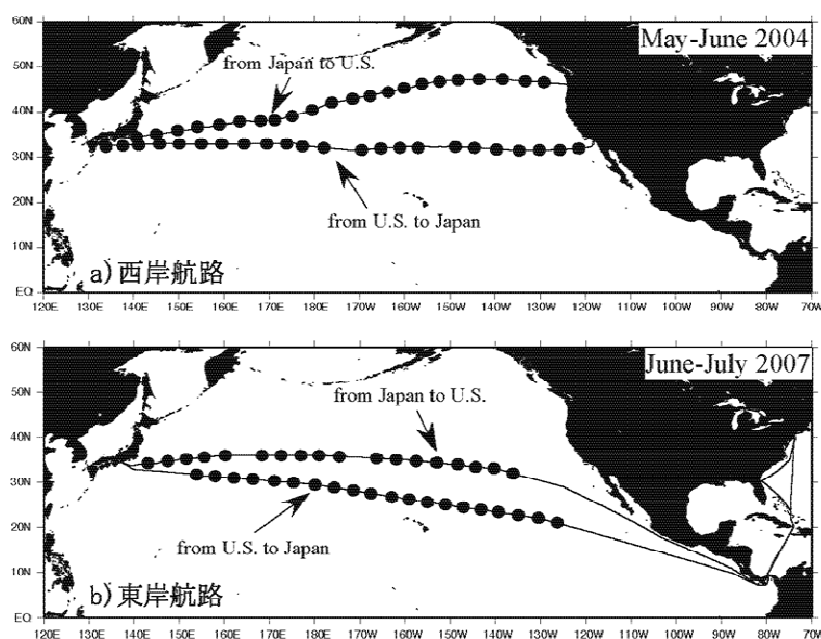


図 3. 自動車運搬船 M/S Pyxis 号による北米観測航路 (a: 西岸航路, b: 東岸航路, 図中の黒丸は試料採取地点を示す)

CO<sub>2</sub> ガスの <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比を質量分析計で計測する前処理法が一般的である。一方、<sup>14</sup>C 測定では AMS (加速器質量分析装置) に供して試料中の <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比を計測するため、<sup>13</sup>C と同様にリン酸や N<sub>2</sub> を用いて試料中の無機炭酸を CO<sub>2</sub> として抽出した後、これを炭素 (グラファイト) に還元する<sup>12)</sup> 必要があり、効率的に海水中から CO<sub>2</sub> を抽出する方法として、一定容積のガラス (あるいはステンレス) ライン中で N<sub>2</sub> を循環させながら CO<sub>2</sub> などの溶存ガスを捕集する方法<sup>12)</sup> が採用されている。なお、AMS を用いた <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比測定において標準的な測定精度を得るためには、炭素量にして 1~2mg、海水試料にして 50~100ml が必要である。そこで本研究では、100~150ml 程度の海水試料を採取し、<sup>13</sup>C 測定ならびに <sup>14</sup>C 測定前処理法の利点を組み合わせた方法で全試料中の CO<sub>2</sub> を抽出し、得られた CO<sub>2</sub> を各測定に必要な量に分配するガラス製真空実験ラインを作製した。

本実験装置は、TF-5 号によるオセアニア航海 (図 4) で採取する表層海水試料の前処理に使用した。試料採取は 2010 年 2 月より開始し、年間おおよそ 6 航海で実施している。上述の日米航路と同様に、船外水深 10m 程度から引き込まれた試料海水の一部を、航走中に 12 時間おきに大気と触れないようにして採取 (約 100mL) し、飽和塩化水銀溶液 (100μL) を添加して実験室に持ち帰った。なお、12 時間間隔の採水で緯度方向にほぼ 3 度おきの観測を行ったことになる。<sup>13</sup>C については、国立環境研究所所有の質量分析計 (MAT252、サーモフィッシャー社製) を用いて、本実験装置で抽出した CO<sub>2</sub> ガスと VPDB-CO<sub>2</sub> のスケールを基準に作られたワーキングスタンダードの <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比を測定し、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  値 (以下、 $\delta^{13}\text{C}$ ) を精密に求めた。なお、 $\delta^{13}\text{C}$  の測定誤差は  $\pm 0.03\%$  である。<sup>14</sup>C については、本実験装置で抽出した CO<sub>2</sub> ガスをグラファイトに還元した<sup>13)</sup> のち、(株) 加速器分析研究所に <sup>14</sup>C 分析を依頼した。なお、 $\Delta^{14}\text{C}$  の測定誤差は  $\pm 4\%$  以下であった。

#### 4. 結果・考察

##### (1) 大気中酸素濃度 (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比) の観測結果

###### ① フラスコサンプリングの結果

波照間・落石両ステーション、さらに、北米航路・オセアニア航路・東南アジア航路を運行する定期貨物船で 2014 年 1 月までにガラスフラスコに採取された大気試料の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比および CO<sub>2</sub> 濃度の観測結果を図 5 に示す。また、式 (2) から計算された APO についても同様にプロットした。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、北米・オセアニア航路では約 10 度、東南アジア航路では約 5 度の緯度帯毎 (図中に緯度範囲を示す。ただし、東経 180 度より東のデー

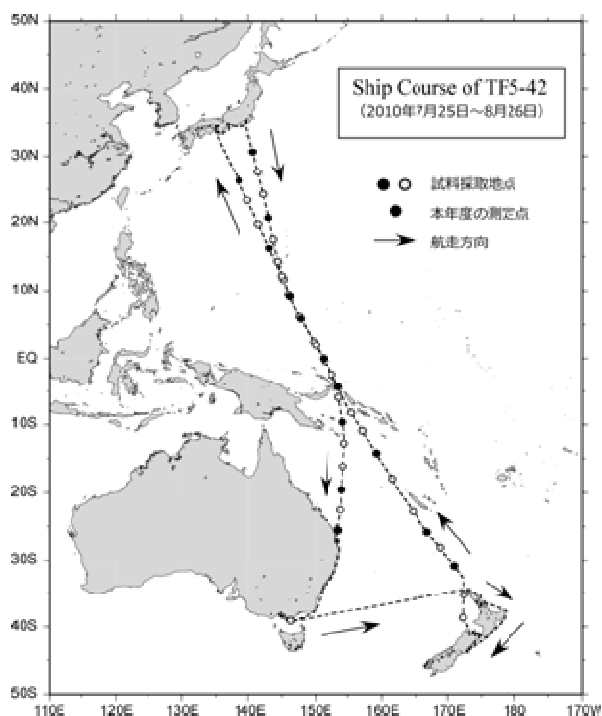


図 4. 自動車運搬船 M/S *Trans Future 5* 号による西太平洋観測航路 (例として第 42 次航海の航路と炭素同位体測定試料の採取地点を示す)

タは除く) にデータをまとめて表示している。なお、図中の実線はベストフィット曲線を表わしている。また、貨物船によって観測された西部太平洋域での $O_2/N_2$ 比およびAPOの緯度分布(図2の太線で結ばれた丸印で示された南北横断線に沿った分布)の時間変動を3次元プロットしたものを図6に示す。

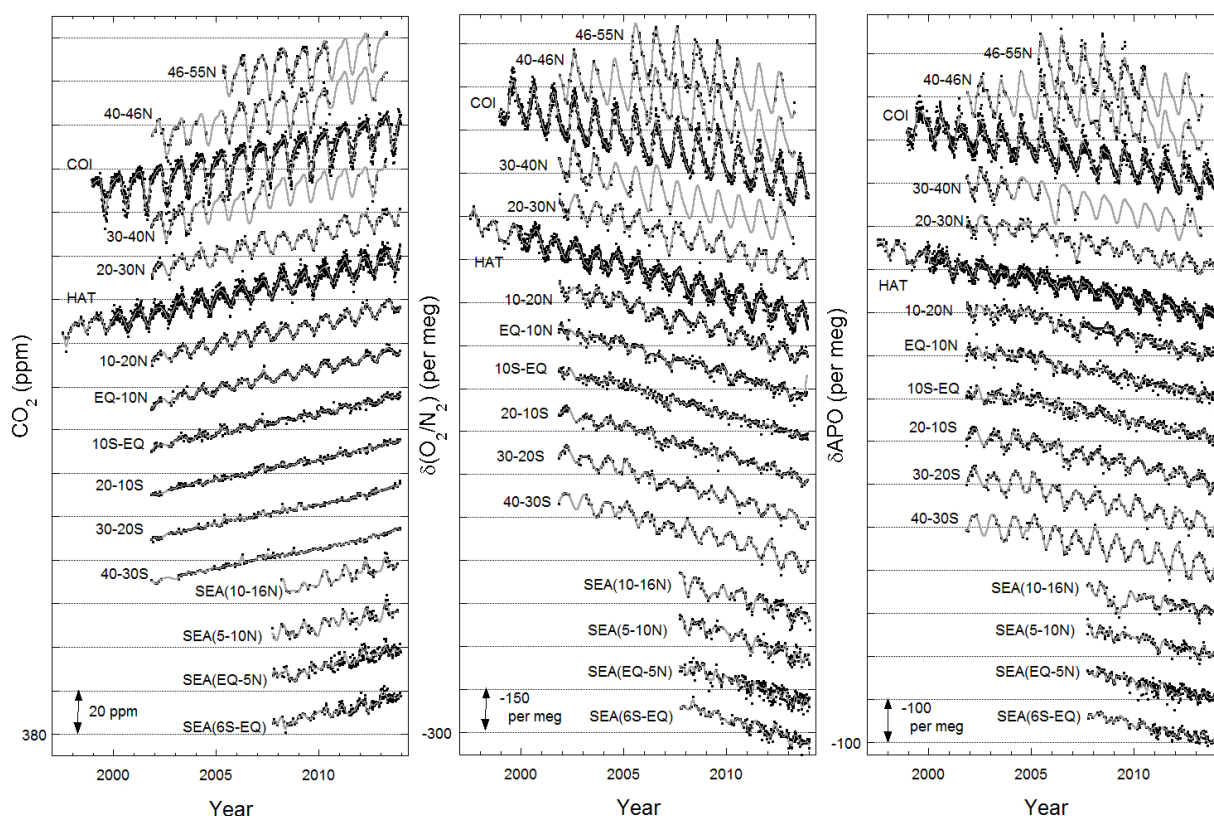


図5. 波照間(HAT)・落石(COI)ステーション、および、太平洋を定期運航する貨物船を利用して採取された大気試料の(左)CO<sub>2</sub>濃度、(中)O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比、および(右)APOの時系列。貨物船を利用して得られたデータについては、図中に示された緯度範囲毎にデータを束ねた結果を表示している。図中の灰色線は観測結果のベストフィット曲線を表す。

大気中のCO<sub>2</sub>濃度はいずれの緯度帯においても増加傾向が観測され、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比およびAPOは明らかな減少傾向が観測された。また、季節変動を詳しく見ると、CO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比・APOで逆位相になっていることや、CO<sub>2</sub>の振幅が北半球中緯度から南半球中緯度に向かって減衰するのに対してO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比・APOでは赤道付近で極小値を示し両半球で緯度とともに大きくなる傾向を示すことが分かった。南半球では大陸の占める割合が小さく陸上植物の影響が北半球と比べて小さいためCO<sub>2</sub>の季節振幅が小さくなるが、海洋の生物生産の季節変動に伴う酸素の放出のためにO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比・APOには南半球でも季節変動がはっきりと現れる。このことは、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比(またはAPO)の観測が大気-海洋間のガス交換についての情報を反映していることを示し、APOの季節変動の解析はこれらの生物生産や鉛直混合等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。

東南アジア航路における観測結果を西部太平洋域における同緯度帯の結果と比べると、CO<sub>2</sub>濃度は高め、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比は低めとなった。特に、赤道-北緯5度の緯度帯のデータで高濃度のCO<sub>2</sub>が観測された。CO<sub>2</sub>が特に高濃度の時のAPOの値は、西部太平洋域の値と比べて低いこと分かる。これは、バイオマス燃焼や土壌呼吸等の生物起源ではなく、酸化比率の高い石油や天然ガスの燃

焼の影響による可能性が高い。なお、同じ海域での大気中メタンの観測では洋上のガス・石油プラットフォームからのリークによるプルーム状の高まりも数多く検出されており、上記の観測結果とも整合的である。

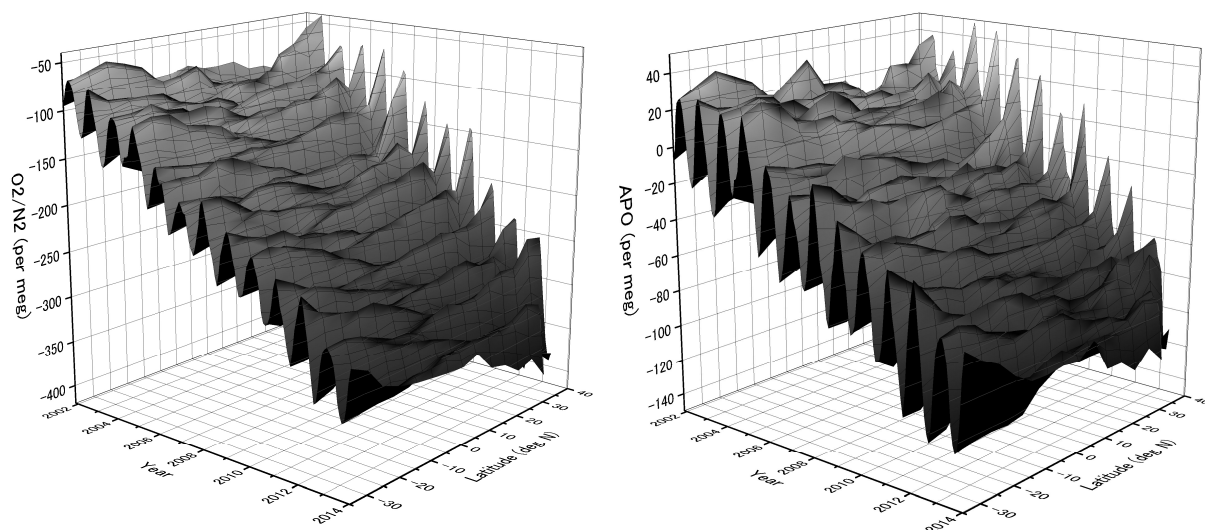


図 6. 西部太平洋を航行する貨物船での観測から得られた (左)  $O_2/N_2$  比、および、(右) APO 緯度-時間分布の 3 次元プロット。

## ② $O_2/N_2$ 比の連続観測

2014 年 3 月までの落石および波照間ステーションにおける大気中  $O_2/N_2$  比の連続測定の結果を図 7 に示す。図中にはフラスコサンプリングによって得られた  $O_2/N_2$  比および  $CO_2$  濃度の観測結果も同時にプロットしたが、連続観測結果とおおむねよい一致を示していることが分かる。ただし、波照間の観測で 2008 年と 2009 年の夏季に現場観測の  $O_2/N_2$  比がフラスコサンプルよりも高い値を示していることが分かる。これは、除湿用の低温トラップが詰まり大気試料流量の低下によって  $O_2/N_2$  比の異常値が生じたものと考えられる。

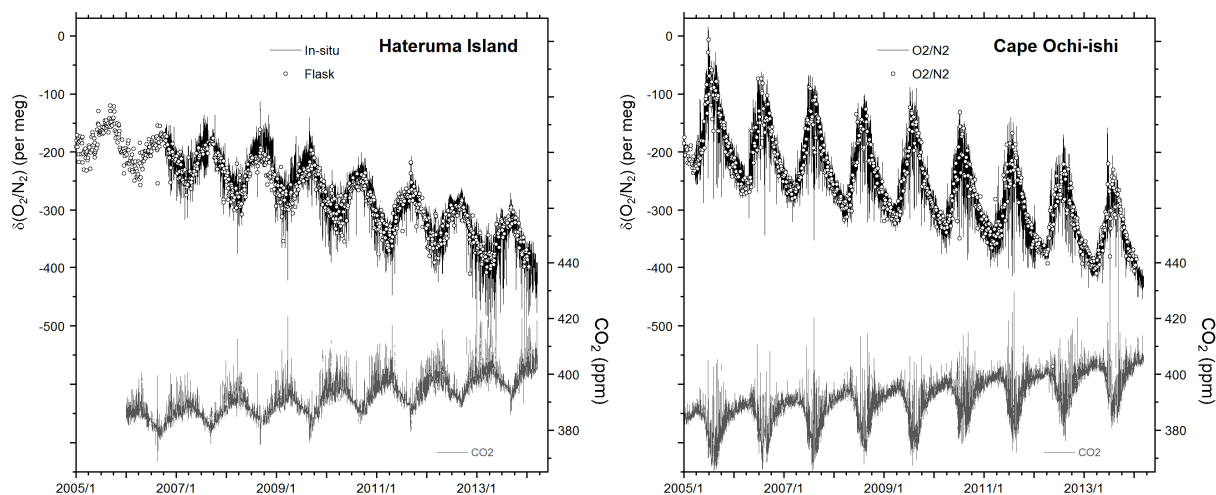


図 7. (上) 落石ステーション、および、(下) 波照間ステーションにおける  $O_2/N_2$  比および  $CO_2$  濃度の連続観測の結果。図中の白丸はフラスコサンプルに基づく  $O_2/N_2$  比の分析結果。

これらの連続観測から、フラスコサンプリングでは得られない詳細な時間変動を明らかにすることによって、観測点周辺での炭素循環に関わるプロセスについての情報が得られた。例えば、落石では4~6月に海洋表層での植物プランクトンの増殖(春季ブルーミング)に伴う酸素の放出を捉えることができた<sup>15)</sup>。また、波照間で冬季に観測される汚染イベントにおけるCO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>濃度の変動比(-ΔO<sub>2</sub>/ΔCO<sub>2</sub>比)とエアマスの起源との関係を調べたところ、-ΔO<sub>2</sub>/ΔCO<sub>2</sub>比は汚染空気の起源が

日本・韓国の場合に高く(1.34±0.15)、中国の場合に低く(1.14±0.12)なることが分かった<sup>16)</sup>。この違いは、化石燃料の組成の違いを反映しており、中国では主に石炭が、また日本・韓国では石油や天然ガスの割合が大きいことに由来すること推定された。

大気中酸素濃度の連続観測はオセアニア航路を航行する貨物船(TF-5)の船上でも実施した(観測地点については図2を参照)<sup>17)</sup>。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比およびCO<sub>2</sub>濃度の船上連続観測の結果から求められたAPOの緯度分布(南緯41度から北緯34度)の時間変化を図8に示す。なお、季節変動を強調するために、全緯度帯を平均したトレンドをそれぞれのデータから除去してある。図から明らかのように、連続観測によって赤道域から両半球中緯度におけるAPOの季節変化の詳細を明らかにすることができた。これまでのフラスコ観測から、APOの季節変化の極大と極小の位相の緯度分布が非対称であり、赤道方向の大気輸送強度の季節による違いを反映していることを明らかにされているが(Tohjima et al., 2012)、TF-5における連続観測の結果は、この極大・極小の緯度分布の詳細をより明瞭に描き出している(図8)。また、連続観測の結果は、APOの季節変動や年平均値の緯度分布の年々変動についても議論できるほど詳細なものであり、今後の研究によって大気輸送や大気-海洋間のガス交換の時間・空間変動についても明らかになる可能性がある。

### ③O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比スケールの長期安定性

NIES-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比スケールは実大気を充填した高圧容器(HDA-1)を基準として最初に決められ、2001年以降はHAD-1に対してO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比を決定した複数本の高圧容器に充填された実大気を標準ガスとしてスケールが決められている<sup>4)</sup>。通常の空気試料の分析ではワーキングガスに対してO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比が決められるが、このワーキングガスは定期的に標準ガスに対してO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の分析が実施される。ワーキングガスは1~1.5年(初期のものは2年以上)毎に交換され、使用期間中の標準ガスに対する分析結果からワーキングガスのO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比やドリフトの有無が決定される。ワーキングガスに対する各標準ガスのO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の分析結果を図9にプロットした。なお、図中で標準ガスのO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比は最初の値からの偏差としてプロットされている。いずれの標準ガスもO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比スケール

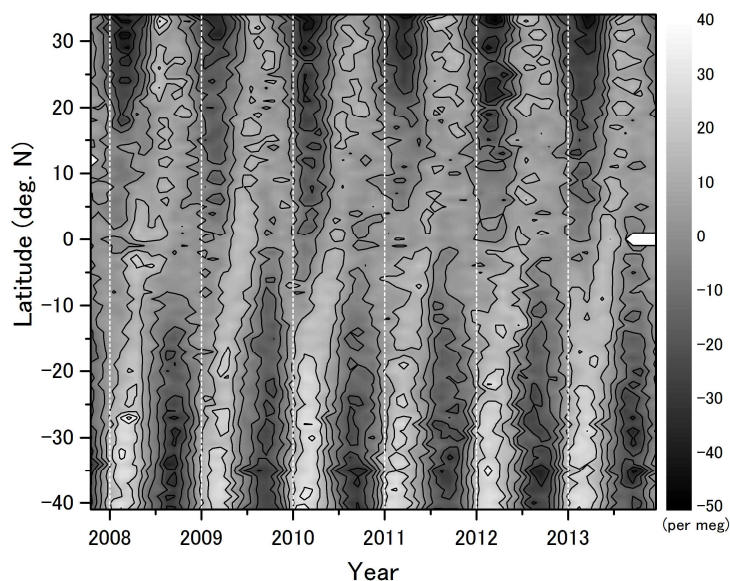


図8. TF-5における酸素の連続観測の結果から求められたAPOの季節変動成分の緯度-時間プロット。

に対して有意な変化は見せておらず、自己矛盾のない結果になっていることが分かる。

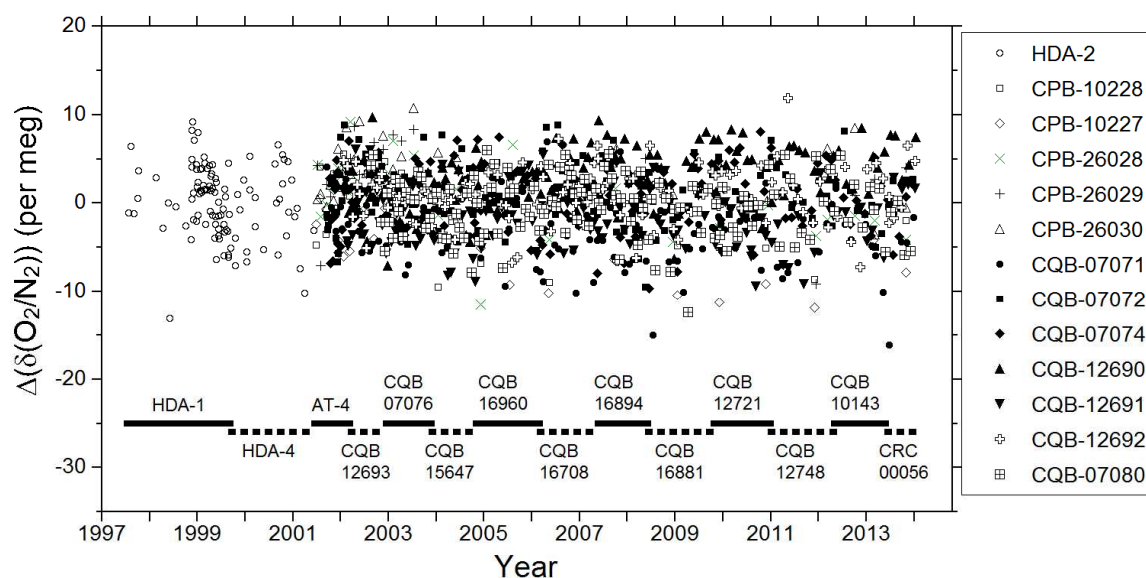


図 9.  $O_2/N_2$  スケールに対する標準ガスの  $O_2/N_2$  比の経年変化。各標準ガスの  $O_2/N_2$  比は最初期に決定されたそれぞれの  $O_2/N_2$  比に対する偏差としてプロットされている。図下の横棒はワーキングガスの使用期間をそれぞれ表す。

$O_2/N_2$  比スケールの安定性は炭素収支計算の際の主な誤差要因の一つである<sup>4,5)</sup>。そこで、スケールの安定性を確認するために、標準ガスとは別に2本の高圧容器 (CQB-15645, 15649) に充填した空気を用意し、その  $O_2/N_2$  比の分析結果の時間変化からスケールの安定性を評価した (図10)。それぞれの空気の  $O_2/N_2$  比の長期的な変化率を求めると、 $0.07 \pm 0.09 \text{ per meg yr}^{-1}$  と  $-0.17 \pm 0.08 \text{ per meg yr}^{-1}$  であった。この結果から、 $O_2/N_2$  比スケールのドリフトは  $\pm 0.2 \text{ per meg yr}^{-1}$  以内であるとして、炭素収支計算の誤差評価を行った。

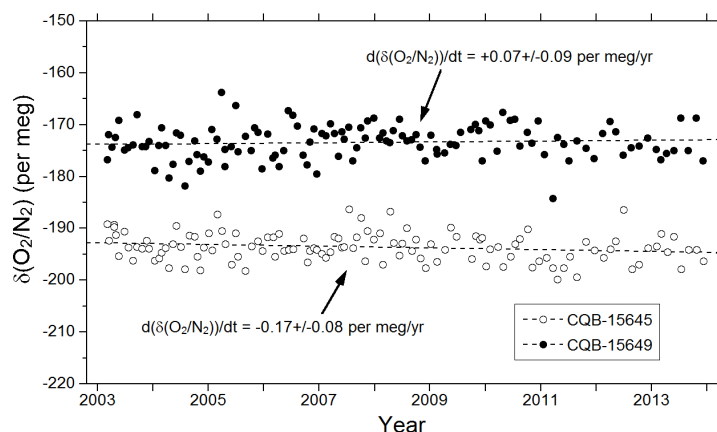


図 10. 2 本の高圧容器 (CQB-15645, 15649) に充填した空気の NIES- $O_2/N_2$  比スケールに対する  $O_2/N_2$  比の経年変化。

#### ④ $O_2/N_2$ 比の変化に基づく炭素収支計算

波照間・落石ステーションおよびオセアニア航路を航行する貨物船で採取されたフラスコサンプルの分析から得られた  $CO_2$  濃度および  $O_2/N_2$  比を用いて炭素収支計算を行った。なお、北米航路のデータについてはデータの欠損期間が長いことや経度方向にサンプリング地点が広がっているため、また、東南アジア航路のデータについては汚染空気の影響が強いことと、観測期間がまだ短いことから、炭素収支計算には用いなかった。



1998年から2012年までの化石燃料起源CO<sub>2</sub>の排出量についてはCDIACの推定値を用い(但し、2011年と2012年の値は速報値)、2013年の排出量については2002年から2012年までの平均増加量で外挿した値を用いた。また、化石燃料燃焼時の酸化比( $\alpha_F = -O_2/CO_2$ )もCDIACの化石燃料の種類別排出量と化石燃料の種類別酸化比から計算した。

大気・海洋間の正味のO<sub>2</sub>交換量( $Z_{eff}$ )は、海洋貯熱量の変化を用いてManning and Keeling(2006)<sup>5)</sup>の方法を用いて計算した。 $Z_{eff}$ は海洋からのO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>の放出量、 $Z_{O_2}$ および $Z_{N_2}$ 、を用いて次式のように計算される：

$$Z_{eff} = \left( Z_{O_2} - Z_{N_2} \frac{S_{O_2}}{S_{N_2}} \right) \times m_c \times 10^{-15} \quad (13)$$

ここで、 $S_{N_2}$ は大気中のN<sub>2</sub>濃度を表す( $S_{N_2}=0.7809$ )。現時点では $Z_{O_2}$ および $Z_{N_2}$ の直接観測は実現していないので、海洋O<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>フラックスが熱フラックスに対して比例関係にあると仮定し、全海洋の貯熱量の時間変化から計算される熱フラックスから $Z_{O_2}$ および $Z_{N_2}$ を求める。海洋のO<sub>2</sub>/熱フラックス比としては海洋大循環モデルや海水中溶存酸素濃度の観測結果に基づく推定値の平均値である5.9 nmol J<sup>-1</sup>を、N<sub>2</sub>/熱フラックス比としては2.2 nmol J<sup>-1</sup>を用いた<sup>18)</sup>。

全海洋の熱フラックスはLevitus et al. (2009)<sup>19)</sup>の研究に基づく深度0~700mと、深度0~2000mの海洋貯熱量の時系列変化のデータを用いた(図11)。Manning and Keeling(2006)<sup>5)</sup>では深度0~700mの海洋貯熱量の変化から $Z_{O_2}$ および $Z_{N_2}$ を計算しているが、0~700mの海洋貯熱量の変化を見ると2003年以降ほとんど増加していないことが分かる。実は、2000年以降地球表層の気温増加傾向も停滞していることが知られており、0~700mの海洋貯熱量もそれと関連している可能性がある。気温上昇の停滞の一つの説明として、海洋深層部への熱の輸送が挙げられる。実際に0~2000mの海洋貯熱量は1990年代後半から着実に増加傾向を示している。この深層部の水温上昇を引き起こした熱交換でもガス交換が伴われたとすれば、0~700mよりも0~2000mの海洋貯熱量変化をガスフラックスの計算に用いるべきであろう。したがって、本研究では0~2000mの海洋貯熱量の変化から熱フラックスを求め、 $Z_{O_2}$ および $Z_{N_2}$ 、さらに $Z_{eff}$ を計算した。なお、0~2000mの海洋貯熱量の年間平均値は2005年以降しかないため、本研究では2006年までは貯熱量の5年間平均値を、2007年以降は年平均値を用いた(図11)。例

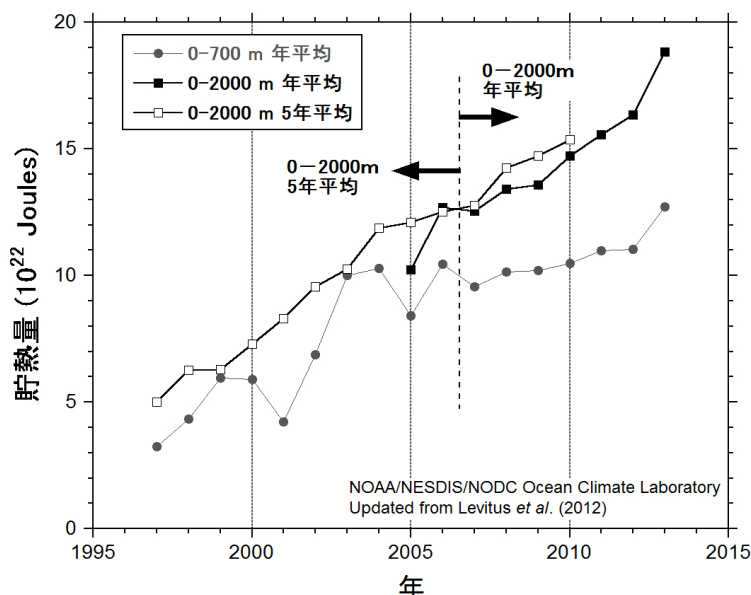


図11. 深度0~700mと深度0~2000mの海洋貯熱量の年平均値(○と□)、および、深度0~2000mの海洋貯熱量の5年平均値(■)の時間変化(Levitus et al. (2009)およびその延長データ)。

えば、1998年から2013年までの $Z_{\text{eff}}$ を求めると $0.55 \text{ PgC yr}^{-1}$ となった。

上記の観測結果、および、化石燃料起源 $\text{CO}_2$ の排出量、大気-海洋間の正味の $\text{O}_2$ 交換量( $Z_{\text{eff}}$ )を用いて $\text{O}_2$ 法およびAPO法によってグローバルな炭素収支を求めた。なお、APO法による計算では $\text{CO}_2$ 濃度データとしてNOAA/ESRLの観測に基づく全球平均 $\text{CO}_2$ 濃度を用いた。データセットの組み合わせや計算期間を変えながら実施した計算結果を表1に示す。なお、表1で例えば1998.5年は1998年の1~12月の平均(7月1日が中心)であることを表しているが、ここでは便宜上1998.5年も1998年と呼ぶことにする。波照間・落石ステーションの観測結果から、1999年から2013年までの14年間の炭素収支を $\text{O}_2$ 法(APO法)で計算すると、海洋および陸上生物圏の $\text{CO}_2$ 吸収量はそれぞれ $2.5(2.5) \text{ Pg C yr}^{-1}$ および $1.3(1.5) \text{ C yr}^{-1}$ となった。(APO法による炭素収支計算の図解を図12に示す)。なお、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 $\pm 0.66$ および $\pm 0.82 \text{ Pg-C yr}^{-1}$ と推定されていることに注意する必要がある<sup>4)</sup>。また、両ステーションと西部太平洋域における貨物船での観測の結果から2002年から2013年までの11年間について海洋および陸上生物圏の $\text{CO}_2$ 吸収量を計算すると、それぞれ $2.2(2.2) \text{ Pg C yr}^{-1}$ および $1.8(1.9) \text{ Pg C yr}^{-1}$ となった。さらに、ステーションにおける観測結果を用いて1999年から2006年までの7年間と、2006年から2013年までの7年間の海洋・陸上生物圏の $\text{CO}_2$ 吸収量を計算すると、それぞれ、 $2.5(2.4) \text{ Pg C yr}^{-1} \cdot 0.6(0.9) \text{ Pg C yr}^{-1}$ と $2.4(2.5) \text{ Pg C yr}^{-1} \cdot 2.2(2.2) \text{ Pg C yr}^{-1}$ であった。化石燃料起源 $\text{CO}_2$ の排出量は、前半の7年間(1999-2006年)で $7.4 \text{ Pg C yr}^{-1}$ 、後半の7年間(2006-2013年)で $9.1 \text{ Pg C yr}^{-1}$ と約20%増加したにもかかわらず、大気中 $\text{CO}_2$ 濃度の増加率は(年々変動はあるものの)前半・後半の7年間で $2.0 \text{ ppm yr}^{-1}$ から $2.1 \text{ ppm yr}^{-1}$ と数%しか増加していない。酸素の観測結果から、陸上生物圏の $\text{CO}_2$ 吸収量が増加したことが、大気中の濃度増加率を一定に保つことに寄与していることが示唆された。その傾向は炭素同位体比の観測からも見受けられ、大きな森林火災が下火になったことに加えて、近年の温暖化傾向があまり進んでいないことによって相対的に森林吸収量の増大が起こっていることが示唆された。

海洋の吸収量の変化は $2.1 \sim 2.6 \text{ Pg-C yr}^{-1}$ と小さいが、陸域生物圏の吸収量の変化は $0.6 \sim 2.2 \text{ Pg-C yr}^{-1}$ と比較的大きいことが分かる。また、 $\text{O}_2$ 法およびAPO法による炭素収支計算結果を見ると海洋の吸収量にはほとんど違いが見られないが(最大 $0.05 \text{ PgC yr}^{-1}$ )、陸

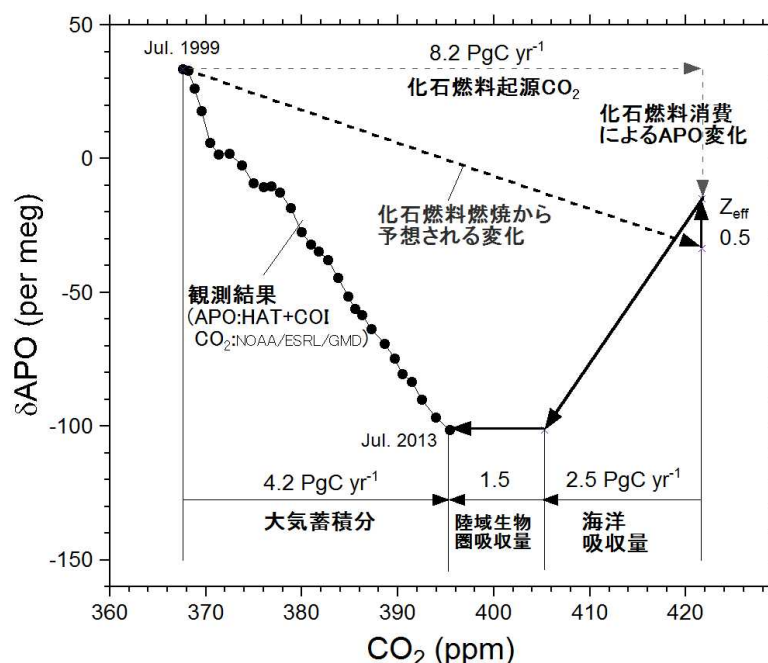


図12. 波照間・落石での観測結果に基づく1999年から2013年までの14年間における炭素収支計算の図解。縦軸・横軸はそれぞれ $\delta\text{APO}$ と $\text{CO}_2$ 濃度を表わし、黒丸は観測値、破線矢印は化石燃料の消費によって予想される変化をそれぞれ表わす。

上生物圏の吸収量には最大で  $0.36 \text{ PgC yr}^{-1}$  の違いが見られることが分かった。 $\text{O}_2$  法および APO 法での陸上生物圏の吸収量の違いは主に  $\text{CO}_2$  増加率の違いに起因しており、全球平均の  $\text{CO}_2$  増加率としては本研究の観測網の値より、NOAA/ESRL の値の方がより正確であると考えられることから、APO 法の方が炭素収支としては若干信頼性の高い結果を示していると考えられる。

表 1. 大気中  $\text{O}_2/\text{N}_2$  比および  $\text{CO}_2$  濃度の観測に基づく炭素収支計算結果<sup>a</sup>

Time	Sampling	$\Delta\text{O}_2/\text{N}_2$	$\Delta\text{CO}_2$	F	$\alpha_F$	$Z_{\text{eff}}$	O	B
period	Location	$\Delta\text{APO}$	$\Delta\text{CO}_2(\text{NOAA})$				O (APO)	B (APO)
		(per meg yr <sup>-1</sup> )	(ppm yr <sup>-1</sup> )	(Pg C yr <sup>-1</sup> )	(mol mol <sup>-1</sup> )	(Pg C yr <sup>-1</sup> )	(Pg C yr <sup>-1</sup> )	(Pg C yr <sup>-1</sup> )
1998.5-2013.5	HAT	-20.62	2.02	8.11	1.370	0.55	2.55	1.25
		-9.98	1.99				2.55	1.33
1999.5-2013.5	HAT+COI	-20.53	2.08	8.22	1.359	0.59	2.49	1.30
		-9.63	1.98				2.50	1.50
1999.5-2006.5	HAT+COI	-20.19	2.04	7.36	1.386	0.58	2.45	0.55
		-9.34	1.90				2.41	0.91
2006.5-2013.5	HAT+COI	-20.86	2.11	9.08	1.355	0.59	2.40	2.19
		-9.91	2.06				2.45	2.24
2002.5-2013.5	Ship(40°S-30°N)	-20.02	2.07	8.59	1.363	0.55	2.15	2.03
		-9.14	2.09				2.15	2.00
2002.5-2013.5	HAT+COI+Ship	-20.57	2.15	8.59	1.363	0.55	2.21	1.81
		-9.30	2.09				2.21	1.94

<sup>a</sup> 灰色でマークされている部分は APO 法に基づく計算結果。 $\Delta\text{CO}_2(\text{NOAA})$ : NOAA/ESRL の観測網から得られる全球平均濃度から求められる増加率、F: 化石燃料起源  $\text{CO}_2$  放出量 (セメント生成による放出を含む)、 $Z_{\text{eff}}$ : 大気-海洋間の正味の  $\text{O}_2$  交換量、O: 海洋による炭素吸収量、B: 陸域生物圏による炭素吸収量。

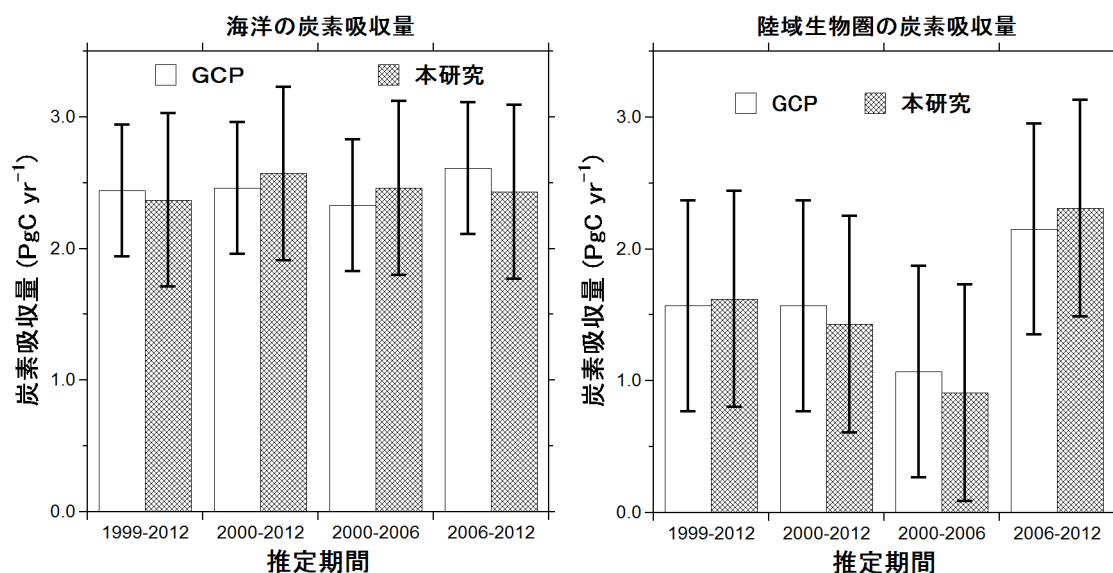


図 13. グローバルカーボンプロジェクト (GCP) がまとめた炭素収支と本研究で APO 法により求められた炭素収支との比較。4 つの推定期間について、それぞれの平均値を比較している。

APO法によって求められた炭素収支を、グローバルカーボンプロジェクト (GCP)<sup>20)</sup>がまとめた

観測やモデル計算に基づく炭素収支推定結果と比較を行った。なお、酸素観測に基づく炭素収支結果は大気-海洋間の酸素フラックスの年々の揺らぎのために、年々変動が過大評価される傾向があることが知られており、それを抑えるためには5年以上の平均を取る必要があるとされている。そこで、1999-2012年、1999-2012年、1999-2012年、1999-2012年の期間について、海洋および陸上生物圏の炭素吸収量の平均値を比較した(図13)。その結果、両者の差はいずれの期間でも $0.2 \text{ PgC yr}^{-1}$ 以下でよく一致することが分かった。また、この比較からも近年陸上生物圏の炭素吸収量が増加傾向にあることが分かる。

#### ⑤APOの年平均値の緯度分布のモデル計算結果と観測結果の比較

APOの季節変化や年平均値は主に大気-海洋間の $\text{CO}_2$ および $\text{O}_2$ のフラックスと大気輸送のそれぞれの時空間変動を反映するというユニークな性質を持っている。そこで、APOの年平均値の空間分布について、全球大気輸送モデルを用いて得られる計算結果を観測結果と比較し、フラックスや大気輸送スキームの妥当性を考察した。全球大気輸送モデルには環境研で開発されたNIES99モデル(Maksyutov and Inoue, 2000)を用い、海洋からの $\text{O}_2$ および $\text{N}_2$ フラックスの季節変動成分についてはそれぞれ Garcia and Keeling (2001)および Blaine (2005)による月別全球分布を、 $\text{O}_2$ および $\text{N}_2$ フラックスの年平均値としてはそれぞれ Gruber et al. (2001)および Gloor et al. (2001)による分布を用いた。化石燃料の燃焼起源 $\text{CO}_2$ フラックスとしてはCDIACに基づく $1^\circ \times 1^\circ$ の分解能の分布図を用いた。海洋からの $\text{CO}_2$ フラックスの月平均値については Takahashi et al. (2002) (T02と呼ぶ)と Takahashi et al. (2009)<sup>21)</sup> (T09と呼ぶ)の2つのバージョンを用いて計算を行いそれぞれの結果の比較についてした。

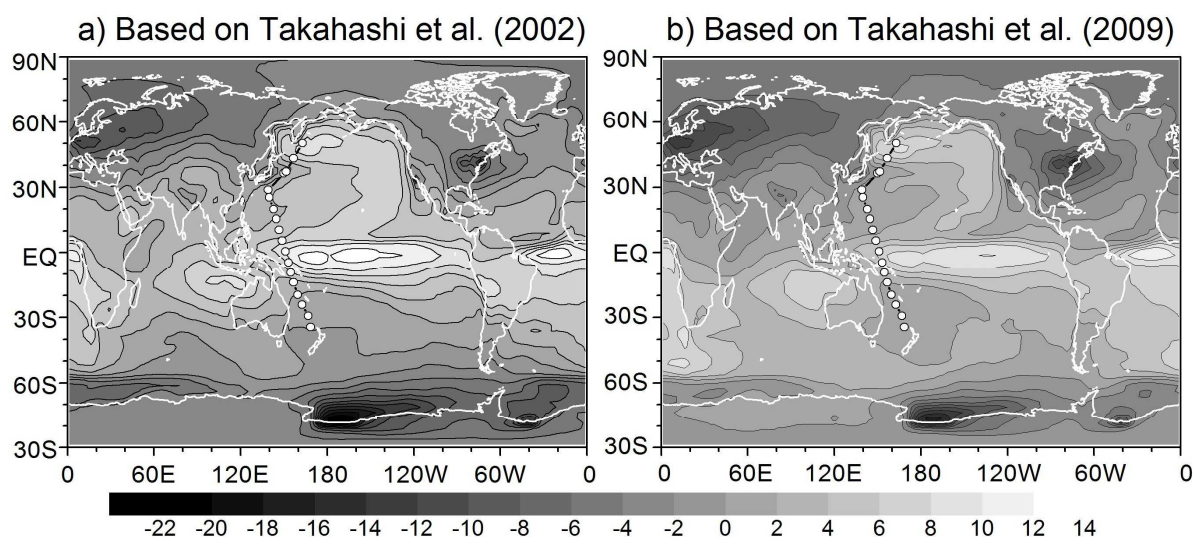


図14. 全球大気輸送モデルを用いて計算された年平均APOの地表面付近の分布。海洋 $\text{CO}_2$ フラックスとして(a)Takahashi et al. (2002)および(b)Takahashi et al. (2009)<sup>21)</sup>を用いたものをそれぞれ表示している。図中の白丸はオセアニア航路における観測地点の分布を表す。

図14aと14bはそれぞれT02およびT09に基づく海洋 $\text{CO}_2$ フラックスを用いて計算されたAPOの年平均値の地表付近の分布を表している。いずれの図も、APOの年平均値は太平洋および大西洋の赤道域で高く、高緯度になるにつれて低くなる傾向があり、また、北太平洋の北西部

で APO の高まりを示している。2 つの図を比べると、T02 の方が赤道域でより高い APO を示すことが分かる。そこで、本研究で実施している西部太平洋域における観測ライン（図中の白丸）に沿って、APO の年平均値の観測結果とモデル計算結果の比較を行った（図 15）。

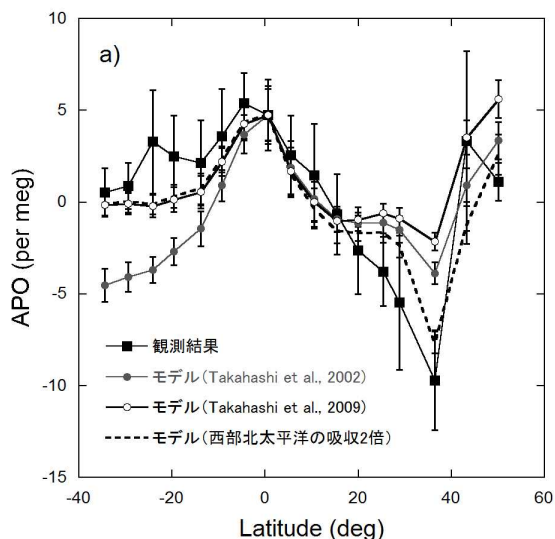


図 15. 西部太平洋域における APO 年平均値の緯度分布。■はオセアニア&北米航路における観測結果、●および○は海洋 CO<sub>2</sub> フラックスに Takahashi et al. (2002) および Takahashi et al. (2009) を用いたモデル計算結果をそれぞれ表わす。また、破線は Takahashi et al. (2009) を用い、さらに西部太平洋の矩形領域（北緯 30-50 度、東経 120-180 度）における海洋年平均 O<sub>2</sub> フラックス（吸収）を 2 倍にした場合の計算結果

観測結果を見ると（図中黒四角）南緯 35 度から赤道までの緩やかな増加、赤道から北緯 36 度までの減少、さらに、北緯 40 度以北での急激な増加を示すことが分かる。一方、モデル計算結果も観測結果と同様の緯度分布を示している。しかし、南半球における緯度勾配を見ると T02 に基づく計算結果は観測値よりも大きく、T09 方が観測結果とよりよい一致を示すことが分かる。T09 と T02 の大きな違いは、南極海における CO<sub>2</sub> 吸収量が T09 では下方修正（吸収量が減少）されたことにある。本研究で求められた APO 年平均値の緯度分布が T09 に基づく計算結果とよりよい一致を示したことは、T09 のフラックス分布の妥当性を支持するものである。

このように、モデル計算結果はおおむね観測結果を再現しているが、北緯 30-40 度付近の APO の極小値はモデルでは再現されていない。西部太平洋の同緯度帯付近は O<sub>2</sub> や CO<sub>2</sub> の吸収域であることが知られており、30-50°N、120-180°E の領域の O<sub>2</sub> フラックス（吸収）を 2 倍（この操作により矩形領域における O<sub>2</sub> 吸収フラックスは 33 Tmol yr<sup>-1</sup> から 67 Tmol yr<sup>-1</sup> に増加する）にすると、モデル計算は観測された APO の極小値を比較的良好に再現することが分かった。このことは、西部太平洋域におよそ 30 Tmol yr<sup>-1</sup> 程度の追加的な吸収が存在している可能性を示唆するものである。

(2) 定期船舶ならびにステーションで観測された大気中 CO<sub>2</sub> の安定同位体比の観測結果

#### ① <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> の観測に基づくグローバルな炭素収支解析

日本—オーストラリア/ニュージーランド間、と日本—北米間を往復する TF5 号ならびに SB 号および PYXIS 号の濃度および炭素同位体比データを緯度間隔で 10 度ごとに各データを平均し、局地的汚染などのデータを削除して時系列を作成した。観測点は 10 度毎に 3 点程度あるので、各データはそれらの平均となっているが、それをカーブフィットして、季節変化とトレンド成分を分析し、時系列を作り直したものを 3 次元表示した（図 16、17）。

本研究では、波照間・落石モニタリングステーションでは週に 2 回ほどの割合で定期的にフラスコによるサンプリング行われており、これらのデータは太平洋上のデータよりは密であり、太

平洋での値のバックグラウンドとしての合理性を確かめるには最適である。これまでの、ステーションの値と同緯度帯の太平洋上の値を図18～21に比較した。

波照間での観測は後述するように大陸からの影響のため冬季の濃度が太平洋のバックグラウンドより高めであり、そのため平均濃度が波照間で高め、同位体比が低めであることがわかる。一方、夏季のデータはほぼバックグラウンド値と変わらないことがわかる。しかし季節風の吹き出しにより太平洋のバックグラウンドもおそらく影響はゼロではないと考えられるため、トレンド

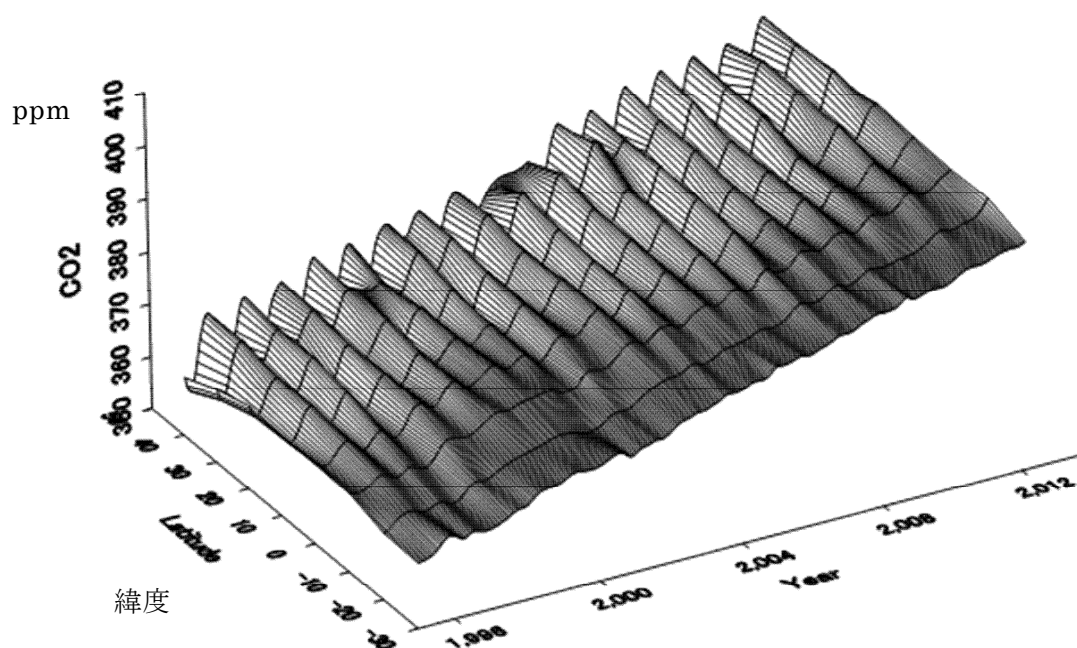


図 16. 二酸化炭素濃度の緯度毎の時系列変化

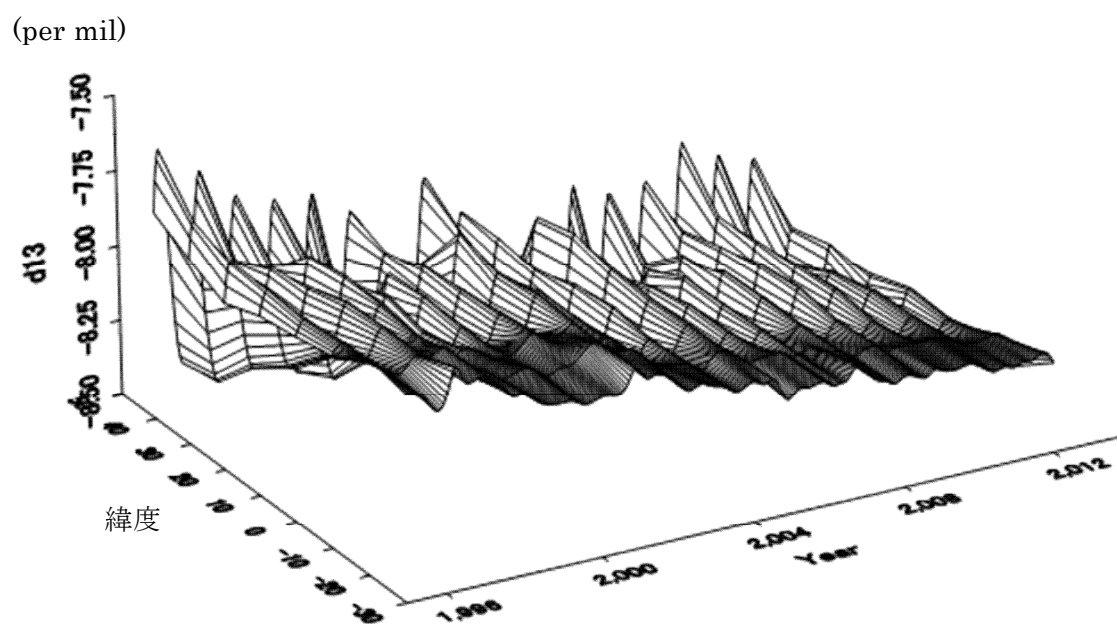


図 17. 二酸化炭素  $\delta^{13}\text{C}$  の緯度毎の時系列変化

としては両者に値の差があるにせよ変動に関しては整合性が見られる。

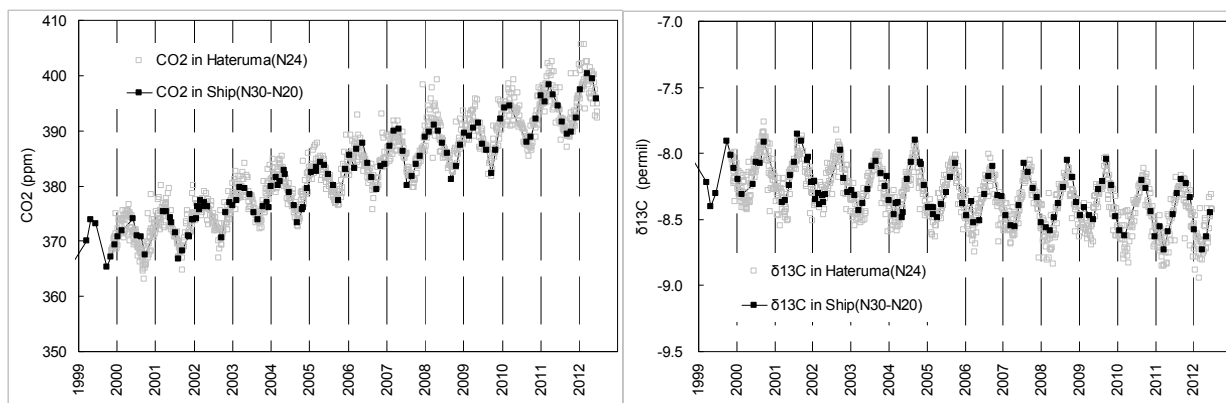


図 18. 波照間ステーションと太平洋北緯 20-30 度の比較

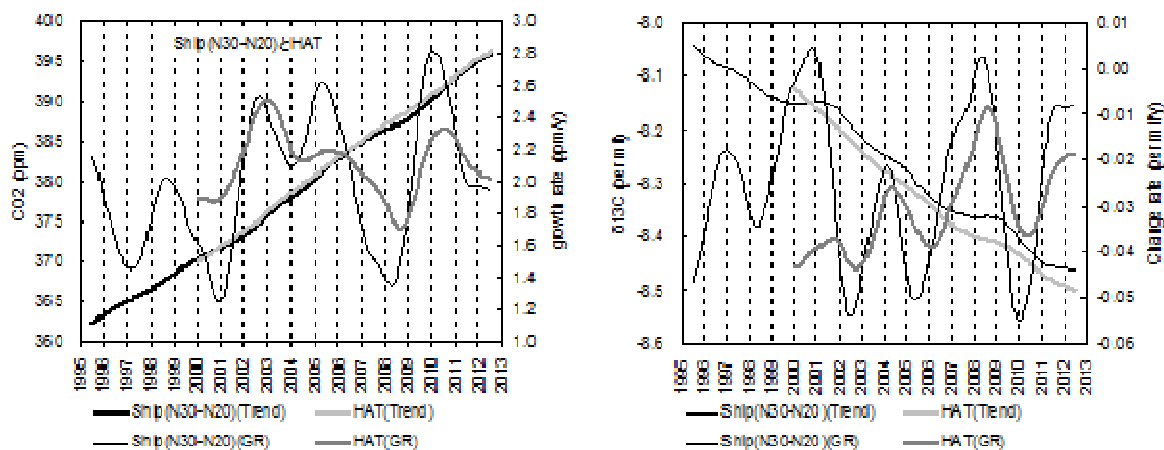


図 19. 波照間ステーションと太平洋北緯 20-30 度の比較

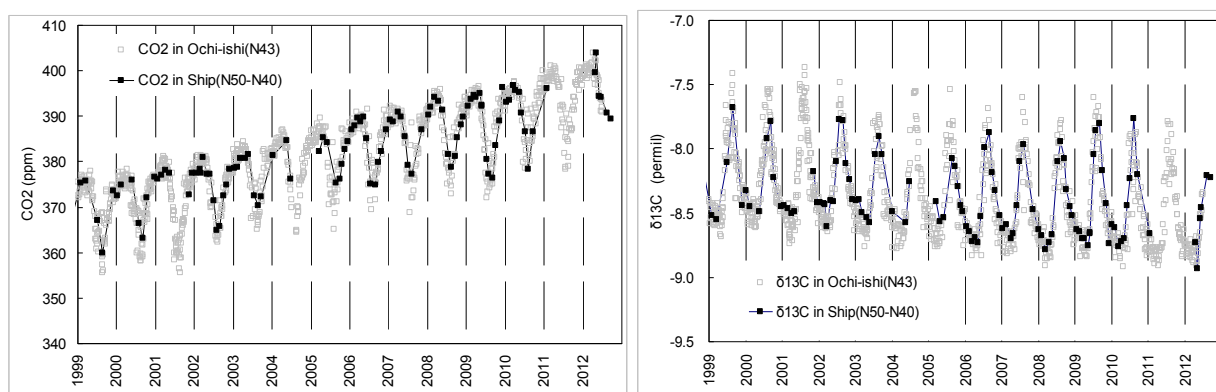


図 20. 落石ステーションと太平洋北緯 40-50 度の比較

北緯40度以北のデータは図20に示したように時々航路の変更や船の変更によりデータが少ない期間がある。例えば2001年、2004年、2011年などである。全般に、落石ステーションのデータは太平洋のN40-50度のデータと整合的であることが分かる。しかし、太平洋のデータは密度が少

ない期間でのトレンドには実際の大気の情報が入らないため不確実性が高くなると考えられる。特に2010年以降のトレンドは落石のデータよりも濃度で低く、同位体比で高くなっていることが分かる(図21)。2011年には濃度の急上昇と、同位体比の急降下となっておりこれは波照間の傾向とも異なっていることがわかる(図21)。

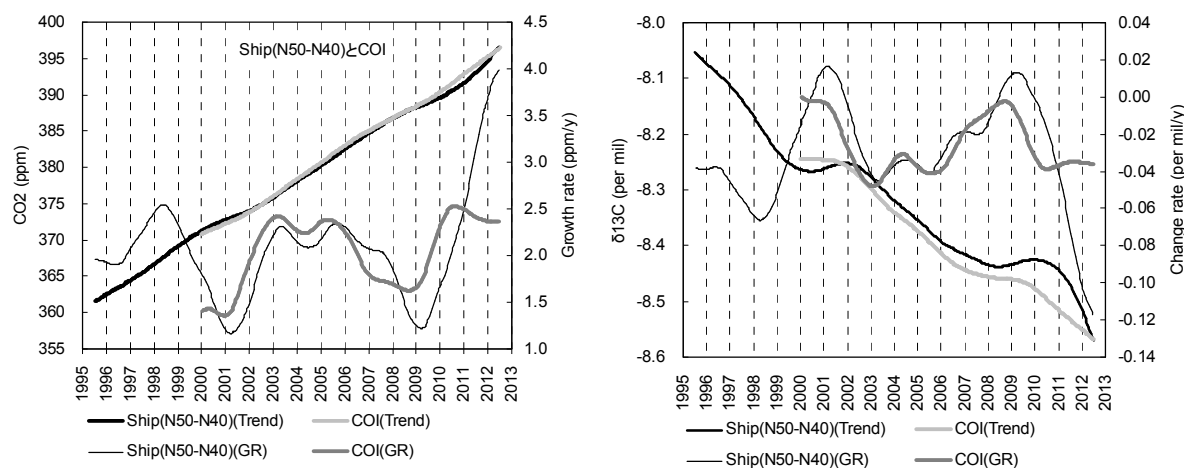


図 21. 落石ステーションと太平洋北緯 40-50 度の比較

落石のCO<sub>2</sub>の連続測定装置における濃度データとトレンドを比較してみたところ(図22)、計算の方法が異なるので正確にはわからないが、2010年の増加速度は通年よりも早いことがわかるため、太平洋でのデータはこの期間は不正確であることがわかる。

これらの結果から、この各緯度帯のデータから季節成分を抜きトレンド成分を取り出したデータを作成し、それにスプラインのスムージングフィッティングを用いて(S-plus v.4.0)トレンドカーブとした(df=9)。これを時間微分して、二酸化炭素濃度増加率と同位体比変化率を求めた。ただし、上で検討したように北緯40度以北のデータは2000年以降落石ステーションのデータでおき替えてより正確な値とした。図中では平均を黒の線で表わし、緯度ごとの変化率を灰色の線で表わしている。緯度ごとの二酸化炭素の濃度年変化率と炭素同位体比の変化率を緯度毎に大気の量での重みづけを行い平均とした(図23と図24)。CO<sub>2</sub>の濃度増加速度は2000-2001年2008-2009年に減少したが1998年、2002年、2005年、2010年には増加している。

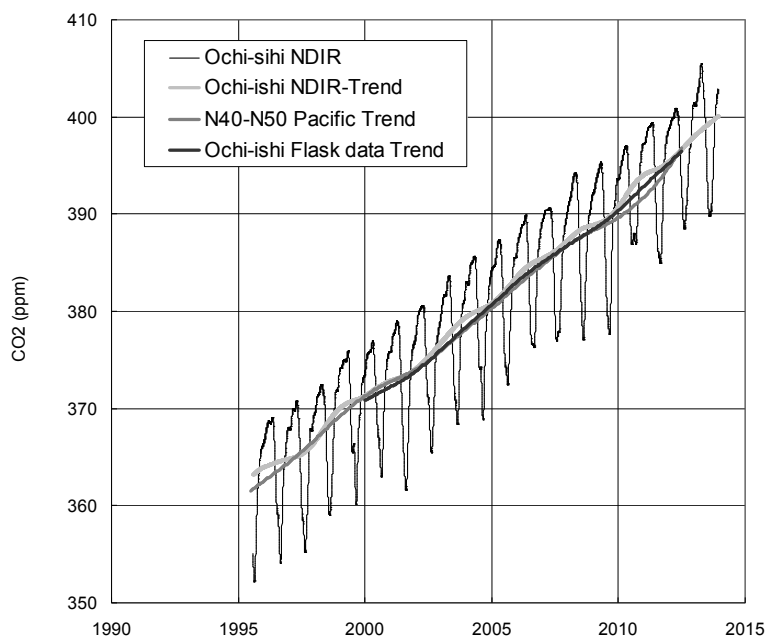


図 22. 落石ステーションでの連続測定装置とフラスコサンプリング、太平洋上データとの比較



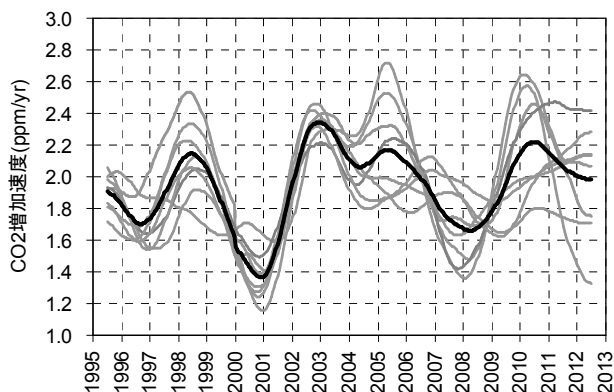


図 23. CO<sub>2</sub> 濃度トレンドにおける増加速度年変化

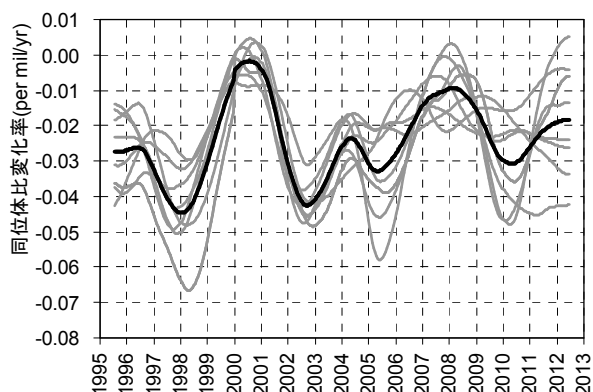


図 24. 同位体比トレンドにおける同位体年比変

CO<sub>2</sub>の濃度変化と炭素同位体比変化を基に、海洋と陸域生態系へのCO<sub>2</sub>吸収量の分別することを時系列で行った(図25)。緯度ごとの濃度変化と同位体比変化から計算される収支計算値の標準偏差を使って計算のばらつきとして表わした。

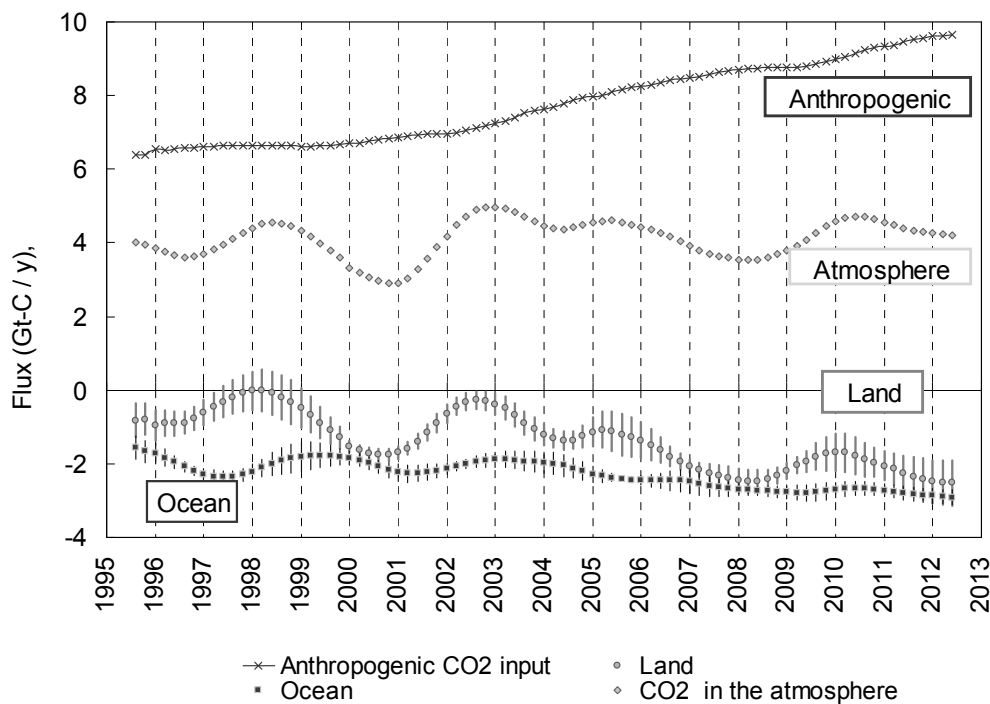


図 25. 同位体比から計算された長期的収支変動

人為発生の石油、石炭、天然ガス、セメントからのそれぞれの比率と量的関係はCDIACのデータベースを用いた。同様に、発生源の同位体比も考慮した。

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

(C:石炭 P:石油 G:天然ガス Ce:セメント FI:フレアガス)

計算の際の条件として、海洋と大気との交換量は濃度依存として345ppmに対して90Gt-C/yとし

た。非平衡値は年間の海洋の同位体比変化が $-0.016$ パーミルとして<sup>22)</sup>、大気同位体比変化分と合わせて追従できない分をその非平衡値の広がりとした。陸域生態系との交換量は $125\text{Gt-C/y}$ 固定として、非平衡値としてこれまで使ってきた1995年の初期値を $0.125\text{permil}$ に固定した。この時1995年初期のトータルの同位体比フラックスは $89\text{permil} \cdot \text{ppm/y}$ であり、この時の平均の海洋吸収量は約 $2\text{Gt-C/y}$ である。今年度は大気の変化に対して陸上炭素の何%が大気に追従できないかをパラメータとして（これまでは $25\%$ としていた）、海洋吸収が酸素の観測結果と合うように値を決定することにした。昨年度の酸素測定の結果から海洋フラックスを1999年～2002年の間において $2.38\text{Gt-C/y}$ と推算されているが、これに対応するように値を解くと $9.9\%$ 程度になった。

近年Global Carbon Project(GCP)などの国際機関によって統合的な $\text{CO}_2$ の収支が発表されているが<sup>20)</sup>(<http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/>)、これと今回の計算値との比較を行った(図26、27、28)。GCPの用いている人為起源(Anthropogenic)の $\text{CO}_2$ 発生量と解析に用いた発生量はほぼ整合的でありCDIACデータベースによるもので問題ないことが分かる(図26)。一方、GCPの大気(Atmosphere 1)の蓄積量とここで求めた大気の蓄積量の年変動を比較すると、すこし異なる。ここでの観測の結果の解析は2年程度のフィルターが掛かっているためである。図26に見られるようにGCPのデータを3年移動平均(Atmosphere 3)して解析結果と比較してみると、両者の大きさに非常に良い一致が見られる。このため、3年の移動平均と解析結果を比べてその特徴を議論する(図中1と書かれているものは1年平均、3と書かれているものは3年移動平均とする)。

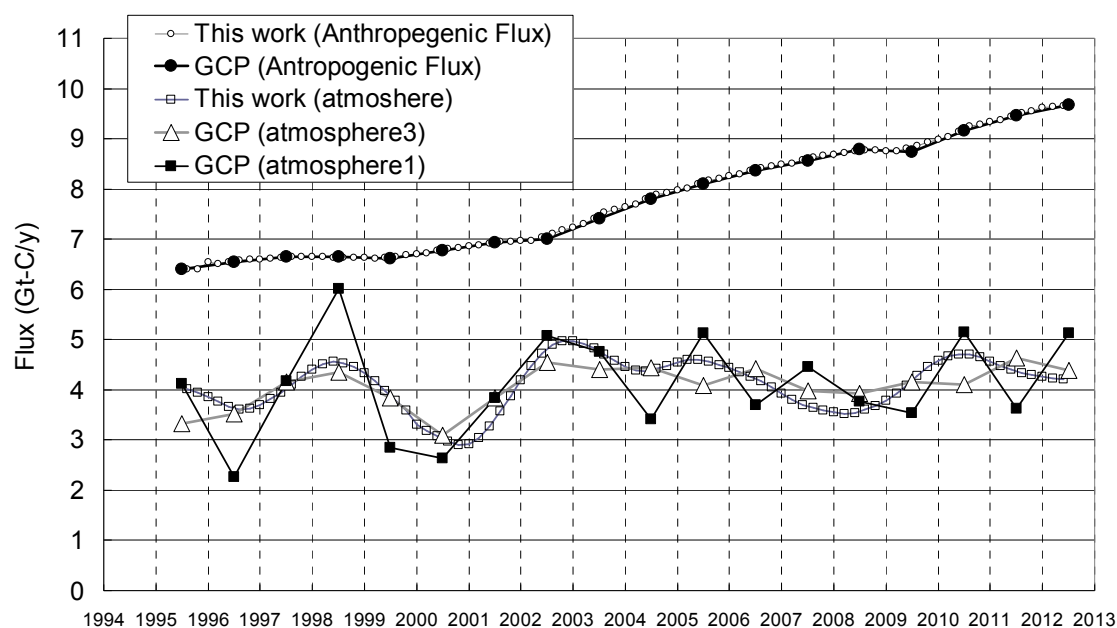


図 26. GCP での結果と観測から得られた大気蓄積量変動の比較

GCPによる収支計算は、基本的に海洋の吸収量をモデル計算で求めているものであり、観測からの推定値ではない。図27にその様子を示した。図では6つのGCPで参照しているモデル結果とGCPが独自で重みづけして作った海洋フラックスを示した。GCPの結果の1年平均と3年平均はそれほど大きな差がない。6つの海洋フラックスモデルは $1\sim 1.5\text{Gt-C/y}$ 程度の幅を持っていること

が分かる。しかし、その変動パターンはどのモデルもほぼ同じであり、2002年の急激な吸収量変化が現れている。

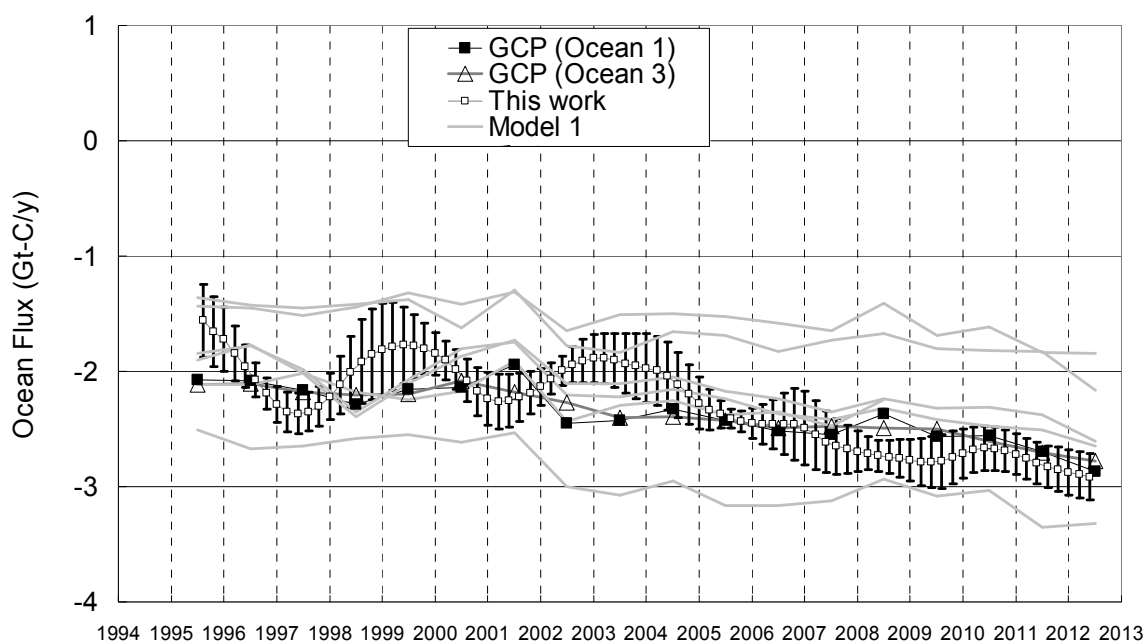


図 27. GCP による海洋吸収フラックスと観測から得られたフラックス比較

本研究で求められた海洋吸収はこのGCPモデル結果とは2つの点で異なっていることが分かる。

- 1) 海洋吸収の変動がモデルとは異なっておりエルニーニョ直前に吸収の極大、ラニーニャ期に吸収量の減少が見られる。モデルはその様な応答は見られず、部分的には逆相関になっている。
- 2) 海洋吸収の増加トレンドはGCPモデルよりも相対的に大きく特に2004年以降は急激に吸収量の増加がみられる。2012年には3Gt-C/yの吸収量となっている。

ここで解析された海洋吸収は、同位体比交換フラックスの設定値により変動することが分かっている。今回は、全体の傾向を合わすためのパラメータを陸域の炭素プールと大気との非平衡値の追従%とした。この値（ここでは90%追従することになる）が現実的であるかどうかを調べるのは今後の課題である。モデルの結果の特徴として2002年を境として吸収量の変化が見られるが、2002年はエルニーニョの年であるが、この変化は1998年の大きなエルニーニョに比べて相対的には大きな変化となっているので不自然ではある。通常エルニーニョ時期には吸収量の少しの増大が期待されるので、1998年2002年の前半に吸収量の増大が見える本解析結果は、太平洋での海洋交換の同位体比への影響が色濃く見えている可能性もある。

陸域の正味吸収量をGCPにおける陸域モデルと対応させてみる（図28）。陸域モデルはかなりの変動幅をもっていることがわかる（ $\pm 2\text{Gt-C/y}$ ）。VISITモデルは、モデルの中でも陸域吸収を大きめに見積もっている。ここでの比較から、両者の一致度はかなり高いことが分かった。解析結果からも陸域吸収量の増加が見えており、正味の陸域吸収量は2006年以降2~3Gt-C/yと増加傾向にある。この理由の半分は大きな森林火災の減少であるが、同時に二酸化炭素の植物への施

肥効果が効いていると考えられる。

2010年の差が大きいことが見て取れるが、年平均との比較してみると（図29）2010年のGCP側のデータが低いのは移動平均のせいであることが分かる。またVISITモデルとの変動に対する相関はかなり高いことが分かった。

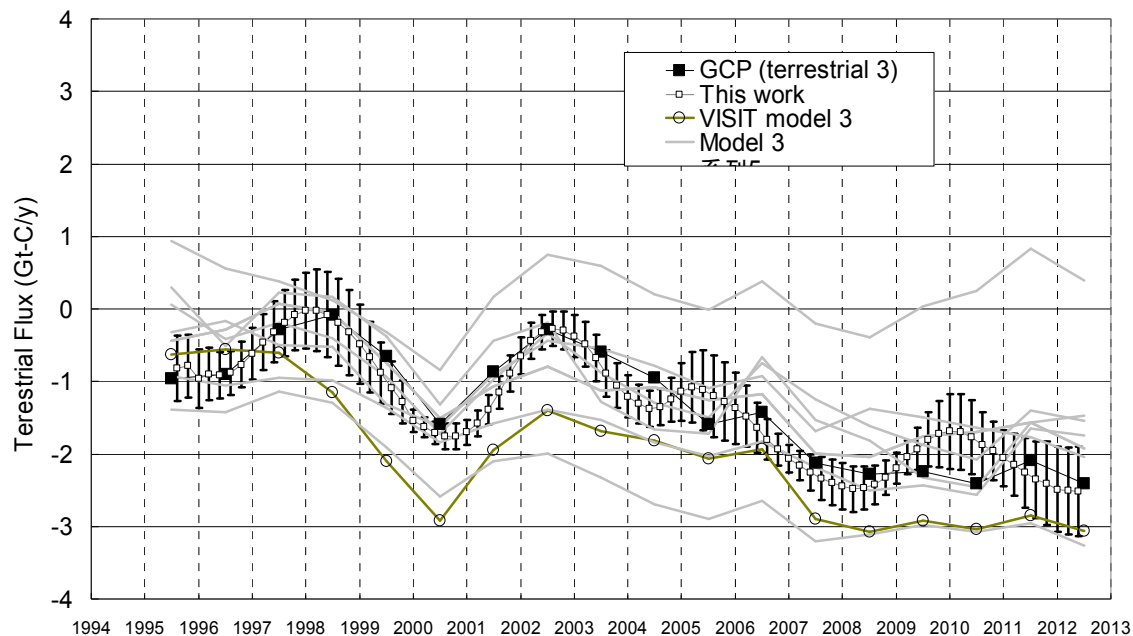


図 28. 観測で求めた陸域吸収量と GCP で推算された値、モデル計算との比較

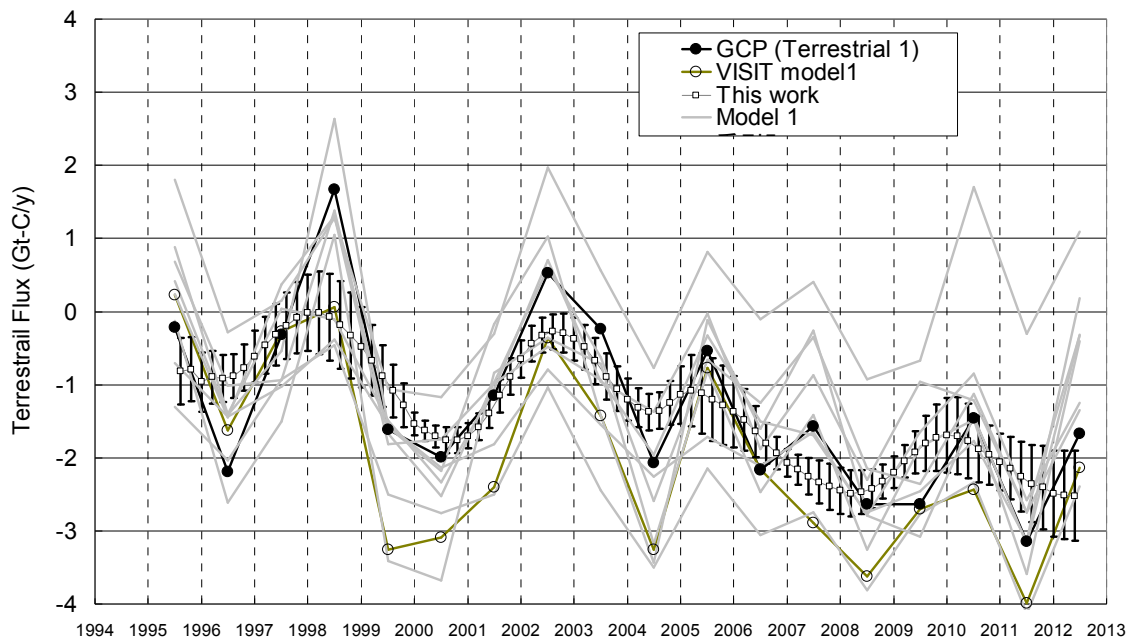


図 29. 観測で求めた陸域吸収量と GCP で推算された年平均値との比較

これら陸域の結果の一致度は高いことから、海洋吸収における観測とGCPモデルとの差は、大

気の蓄積量の差となっていることがわかる。このことは、おそらく観測場所が太平洋上であることと無縁ではないと考えられる。従って、地域的なシグナルがこれらのデータに含まれていることとして、今後モデル解析することも重要と考えられる。

以上長期的な同位体比観測からのグローバルな収支に関して半定量的な解析が可能であることがわかった。陸域、海洋とも吸収量の増加がみられ、陸域は1.5Gt-C程度、海洋は1Gt-C程度観測初期から比べると吸収量が増加していることが推定された。同時に、現象的にまだ未解明部分である同位体比の非平衡値の推定方法を今後確立することが観測から炭素収支を求める際には重要であることが分かった。

緯度別の特徴を調べることによって、ローカルな同位体比変動シグナルを検出できる可能性がある。図30には緯度別のデータを用いて、グローバルな計算を行ったときの陸域、海洋フラックスの変化傾向を示した。これによると、1998年や2002年のおおきなエルニーニョによる陸域フラックス変動は全緯度帯にも見受けられるが、2010年のヨーロッパの熱波のような影響は局所的で北半球高緯度に特にその様子が現れていることが分かる。同様に、海洋吸収量変動についてはエルニーニョに対応する海洋吸収変動シグナルは赤道域(5S-15N)に強く現れていることが分かる。また、2006年-2007年あたりの変動は南半球では吸収量減少、北半球は増加といった逆の傾向が

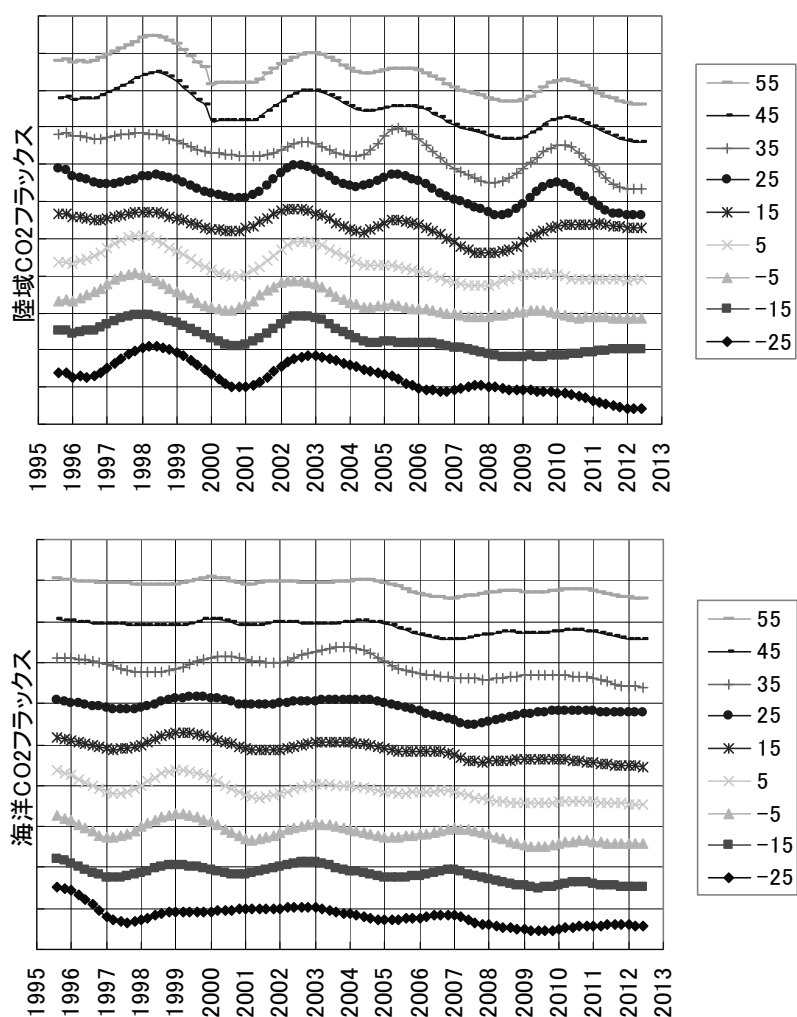


図 30. 緯度別データを用いたフラックス解析

あることが見て取れる。これらのことから、ローカルな吸収シグナルが緯度別に含まれていることがわかる。今後、モデル解析としても本データが有用であると考えられる。

## ②酸素同位体比の観測結果

本研究で観測された酸素同位体比をまとめると、図16のようになる。酸素同位体比は北半球の方が低く、水の同位体比が低い北半球の陸域から出される二酸化炭素が影響していることが示されている。一般に陸水は軽く、海水は重い酸素同位体比を持っている。陸水に影響されやすい二酸化炭素の酸素同位体比は、降水量が多い場合、地上の水の同位体比が低下することにより、植物や道場からの二酸化炭素の酸素も水との交換反応によって同位体比の値を相対的に下げることが知られており、それが放出されると大気中の二酸化炭素の酸素同位体比を変える。

一方、植物中の水は土壌水より重い同位体比なので光合成が活発な時期には、重い方にシフトする季節変化を示す。季節変化を調べると北半球では7月に最大になり植物による影響が明らかである。南半球でもその変動は見られており、炭素同位体比より大きい季節変化を示すことがわかるが、これが南半球の一次生産に対応しているとしても、その大きさは相対的に大きいため、南半球の水の同位体比の地域性が影響していると思われる。

トレンドとしては1998年や2002-2006年にはグローバルに酸素同位体比の上昇が見られる。特に熱帯域の変化が大きいことが分かる。熱帯生態系は大きな光合成域であり、かつエルニーニョなどの現象に大きく左右され雨の降り方などが極端に変わる現場であるために、二酸化炭素の酸素同位体比にも変化がしやすいと考えられる。

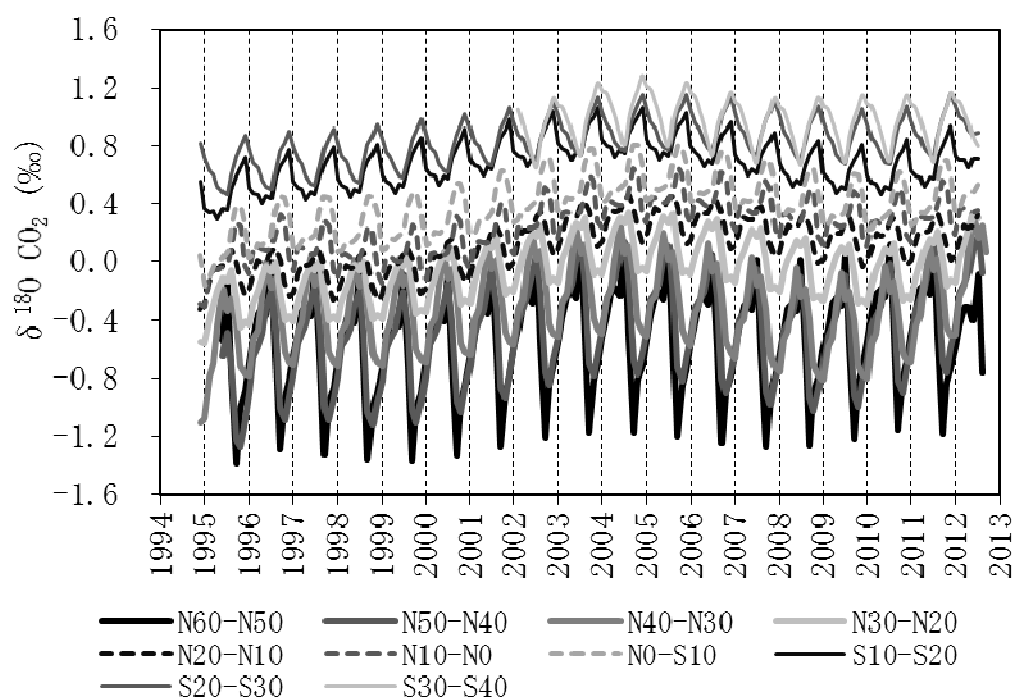


図 31. 二酸化炭素の酸素同位体比の緯度別長期的変動

ゆっくりではあるが、全体的に酸素同位体比は重い側に動いていることがわかる。このことは水環境が乾燥化に向かっている可能性と、一次生産の増加を示唆するものである。このようなシグナルを今後モデル的に解析することによって、検証を行っていく必要があると思われる。

### (3) 大気CO<sub>2</sub>の放射性炭素同位体比(<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>)の観測結果

#### ①波照間におけるバックグラウンド大気中の<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>のトレンドと季節変動

図32に、2004年7月から2012年12月にかけて波照間における定常サンプリングで得られた大気試料のCO<sub>2</sub>濃度と $\Delta^{14}\text{C}$ の時系列を示す。<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>分析用の定常サンプリングで得られたCO<sub>2</sub>濃度の変動は、波照間の連続観測で得られた平均的なバックグラウンド変動と良く一致しており、月一度の<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>定常サンプリングがバックグラウンド大気を捉えていることが確認された。しかし、2007年はCO<sub>2</sub>濃度の季節変化カーブをきれいに捉えているが、2008年と2009年はベストフィットカーブから離れたデータが多い、といった、月一度の定常サンプリングに起因する不確かさは存在する。これにより、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は、2007年は季節変化をきれいに捉えているが、2008年と2009年はバラつきが大きい。2008年と2011年の9月にCO<sub>2</sub>濃度が非常に低いデータ

が2点あった(図の灰色四角)。これらは、CO<sub>2</sub>濃度時系列で見ると外れ値であるが、 $\Delta^{14}\text{C}$ 時系列では前後の月と大きな違いは無い。リファレンス大気から推定された $\Delta^{14}\text{C}$ 値におけるバイアスは、2004年～2006年中頃と2010年～2012年のサンプルでほぼゼロ、2006年中頃～2009年のサンプルで2%程度であった。これから先に示す「バイアス補正済 $\Delta^{14}\text{C}$ 値」は、図32(b)から(c)を引いたものである。

図33に、CO<sub>2</sub>濃度と $\Delta^{14}\text{C}$ それぞれの時系列に21ヶ月のデジタルフィルタを通した長期トレンド成分から求めた年変化率を示す。これまでに得られた波照間のバックグラウンド大気中の $\Delta^{14}\text{C}$ データから、2004年から2012年の間に平均で $-4\% \text{ yr}^{-1}$ の減少トレンドが検出された。この間、年平均 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は、2005年の58%から2012年の28%に減少した。バイアス補正済 $\Delta^{14}\text{C}$ 値から求めたトレンドを破線で示したが、補正前と比べて2009年に $2\% \text{ yr}^{-1}$ の違いがある他は $1\% \text{ yr}^{-1}$ 以内の差に収まっている。 $\Delta^{14}\text{C}$ には大きな年々変動があり、最も大きな偏差は2009年の増加と2010年の減

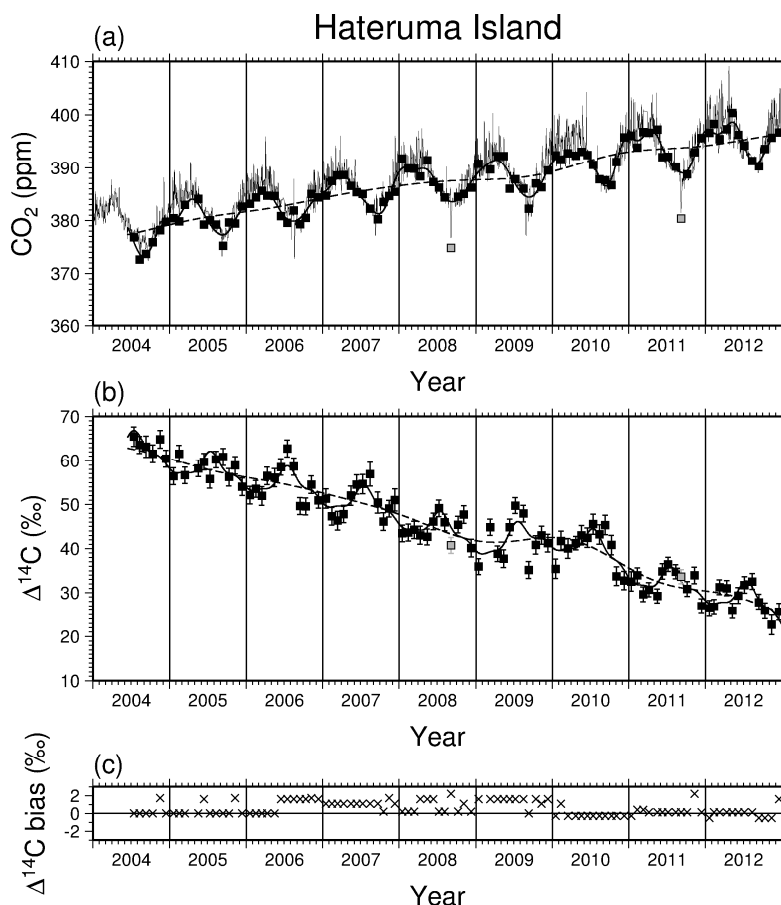


図 32. 波照間で月一度採取された大気試料の (a) CO<sub>2</sub>濃度、(b)  $\Delta^{14}\text{C}$ 、および(c)リファレンス大気から推定された $\Delta^{14}\text{C}$ 値バイアス。(a)の細線は連続観測によるCO<sub>2</sub>濃度変動を、(a)(b)の太曲線と破線はベストフィット曲線と21ヶ月以上の長期トレンド変動成分を表す。

少であった(2009年中頃に2~4% yr<sup>-1</sup>、2010年末に-10% yr<sup>-1</sup>)。この $\Delta^{14}\text{C}$ の大きな年々変動は、半年遅れで落石でも観測された。一方で、CO<sub>2</sub>濃度の増加トレンドは、2009年始めに小さく(0.4 ppm yr<sup>-1</sup>) 2010年春に大きかった(4.4 ppm yr<sup>-1</sup>)。このことから、 $\Delta^{14}\text{C}$ の年々変動は、数か月の位相のずれがあるものの、CO<sub>2</sub>濃度の年々変動と逆相関があることが示唆された。他の小さな年々変動も、この逆相関と一致しているように見えた。

波照間の $\Delta^{14}\text{C}$ データから、振幅の大きさが約7‰で、冬期(1月)に最小、夏期(7月)に最大となる明瞭な季節変動が観測された(図34)。 $\Delta^{14}\text{C}$ の季節変動が負になる1月から4月の間、CO<sub>2</sub>の季節変動は2~3 ppmの正になったが、大気輸送モデルの結果から、この2~3 ppmのCO<sub>2</sub>の冬期増加のうち、約1 ppmは化石燃料起源CO<sub>2</sub>であると推察された。1 ppmの化石燃料起源CO<sub>2</sub>は $\Delta^{14}\text{C}$ で-2.8‰に相当することから、観測された $\Delta^{14}\text{C}$ の冬期の減少は化石燃料起源CO<sub>2</sub>でほぼ説明できることがわかった。波照間とほぼ同じ緯度帯に位置するマウナロアのデータ(Graven et al., 2012)<sup>11)</sup>は、季節変動が明瞭でなく、振幅も約3‰と非常に小さい。このことから、東アジアの東端に位置する波照間では、季節風の影響で冬季に化石燃料起源CO<sub>2</sub>の影響がより強くなることが示唆された。

## ②高CO<sub>2</sub>空気塊における化石燃料起源CO<sub>2</sub>量と起源推定

波照間で観測された高CO<sub>2</sub>イベント時の観測結果の一例として、2010年3月7日から12日にかけて観測されたイベントを図35に示す。CO<sub>2</sub>濃度は、3月3日夜から3月7日早朝にかけて390 ppm程度で安定していたが、3月7日6時頃に急激に401 ppm程度まで増加した。その後CO<sub>2</sub>濃度は次第に減少したが、3月9日の午後に再び増加し、3月10日3時頃に403 ppm程度まで増加した。この高CO<sub>2</sub>イベント発生中に、イベントサンプリングシステムで7試料を採取した。順に、試料1はバックグラウンド状態を、試料2~4は最初の高CO<sub>2</sub>イベントを、試料5~7は2回目のイベントを捉えている。 $\delta^{13}\text{C}$ と $\Delta^{14}\text{C}$ はともによく似た変動を示し、CO<sub>2</sub>濃度の増加に応じて同位体

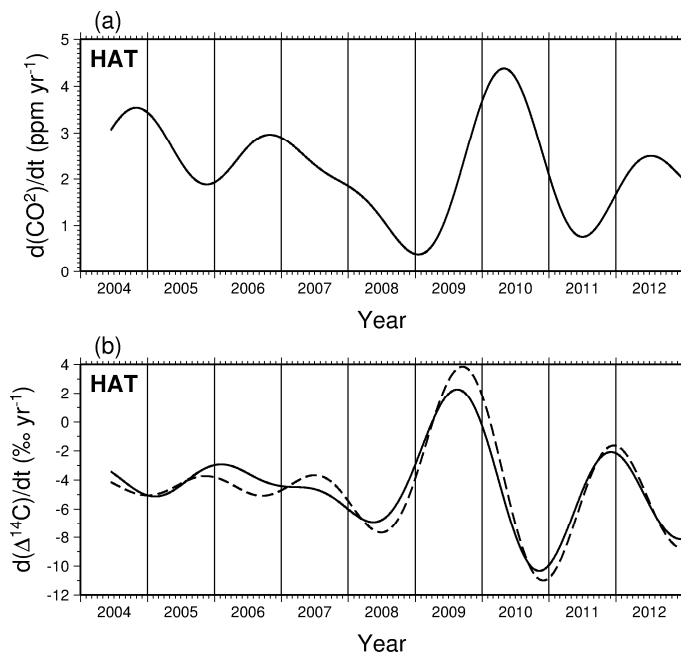


図33. 波照間で観測された(a) CO<sub>2</sub>濃度と(b)  $\Delta^{14}\text{C}$ の年変化率。

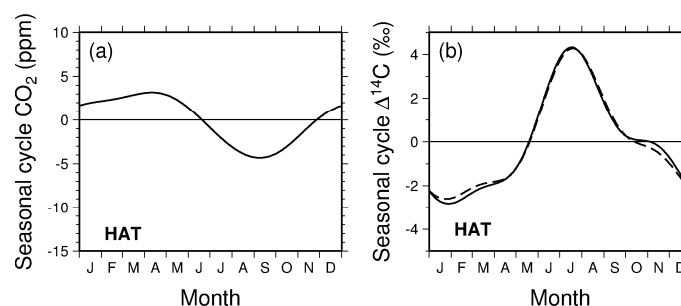


図34. 波照間で観測された(a) CO<sub>2</sub>濃度と(b)  $\Delta^{14}\text{C}$ の季節変動。



比の減少が観測された。試料 1 をバックグラウンド値として、そこからの  $\text{CO}_2$  増加における化石燃料起源  $\text{CO}_2$  量( $C_{\text{ff}}$ ) を  $\Delta^{14}\text{C}$  の観測値と式(13) から求めた結果、前半のイベントでは、7.6 ppm から 3.4 ppm の  $\text{CO}_2$  濃度の増加のうち、72%から 83%が  $C_{\text{ff}}$  であることがわかった。後半のイベントでは  $C_{\text{ff}}$  の割合は前半のイベントより低く、9.5 ppm から 3.7 ppm の  $\text{CO}_2$  濃度の増加のうち、64%から 47%が  $C_{\text{ff}}$  であった。

ここで、この観測結果を、NIES TM と FLEXPART を結合させたモデル (Koyama et al., 2011)<sup>23)</sup> のシミュレーション結果と比較した。結合モデルは、個々のサイトで観測されたトレーサガス濃度変動の微細構造を再現するために、NIES TM 大気輸送モデルでオイラー的に  $\text{CO}_2$  濃度場を計算し、FLEXPART モデルでラグランジュ的に粒子の移流を高解像度で計算するものである。NIES TM の輸送の計算は、気象庁の JCDAS 客観解析データ (Onogi

et al., 2007) を用いて、2.5 度×2.5 度のグリッドで行った。FLEXPART の輸送計算は、NCEP の 3 時間値を用いて、波照間ステーションから 10000 個の粒子を移流させて行った。NIES TM には、化石燃料燃焼起源  $\text{CO}_2$  のフラックスとして CDIAC の 2006 年のデータ (Boden et al., 2009)、陸域生態系フラックスは調整した CASA モデルのデータ (Nakatsuka and Maksyutov, 2009)、海洋のフラックスは Takahashi et al. (2009) のデータを与えた。

図36に、結合モデルで計算された2010年3月3日～12日の波照間における $\text{CO}_2$ 濃度のシミュレーション結果を示す。結合モデルは、3月7日6時頃の $\text{CO}_2$ 急増の立ち上がりが観測よりも緩やかであるものの、3月7日と3月10日の $\text{CO}_2$ 濃度の極大とその後の濃度減少を非常によく再現している。NIES TMのみによるシミュレーションでも、3月7日以降の濃度増加のうち約5 ppmの増分が再現されているが、2回の濃度ピークは不明瞭であり、これらの $\text{CO}_2$ 濃度のピークは細かい時間・空間スケールの移流に起因するものであることを示している。

結合モデルでは、化石燃料起源(FF)、陸域生態系起源(Bio)、海洋起源の  $\text{CO}_2$  濃度をそれぞれ個別に計算している。図 36(c)に、3月7日0時からの  $\text{CO}_2$  増加における化石燃料起源  $\text{CO}_2$  量の割合を示す。黒丸は  $\Delta^{14}\text{C}$  の観測値から求めた化石燃料起源  $\text{CO}_2$  量の割合、実線はシミュレーショ

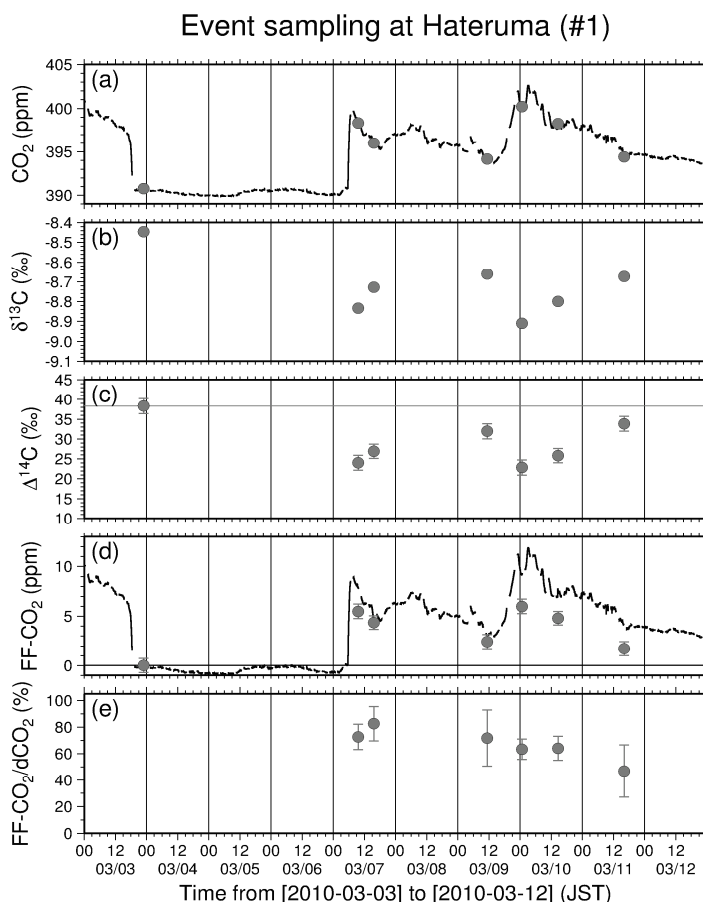


図 35. 波照間のイベントサンプリングシステムで2010年3月に観測された高  $\text{CO}_2$  イベント時における (a)  $\text{CO}_2$  濃度 (実線が連続計、丸がイベントサンプル)、(b)  $\delta^{13}\text{C}$ 、(c)  $\Delta^{14}\text{C}$ 、(d)  $\Delta^{14}\text{C}$  から求めた化石燃料起源  $\text{CO}_2$  量、(e)  $\text{CO}_2$  増加量に対する FF- $\text{CO}_2$  の割合。

ンから得られた化石燃料起源 CO<sub>2</sub> 量の割合である。3月7日0時からの CO<sub>2</sub> 増加量とその成分の割合をみると、CO<sub>2</sub> 増加量は3月7日午後約 10 ppm、3月10日早朝に約 11 ppm であった。これらは観測された CO<sub>2</sub> 増加量と一致する。3月7日の CO<sub>2</sub> 濃度の急増時には、まず化石燃料起源 CO<sub>2</sub> が増加し (CO<sub>2</sub> 増加量の約 8 割)、追って陸域生態系起源 CO<sub>2</sub> が増加した。その後は、3月10日のピークなどにおいて化石燃料起源 CO<sub>2</sub> が卓越する時間があるものの、化石燃料起源 CO<sub>2</sub> と陸域生態系起源 CO<sub>2</sub> の割合はほぼ等しかった。観測された  $\Delta^{14}\text{C}$  から、CO<sub>2</sub> 濃度増加の全てが化石燃料起源であるわけではないことが示されたが、シミュレーション結果から、CO<sub>2</sub> 濃度の増加の残りの部分は、陸域生態系からの CO<sub>2</sub> 排出であることが示された。 $\Delta^{14}\text{C}$  観測から求めた化石燃料起源 CO<sub>2</sub> の割合とシミュレーションの結果は、観測誤差の範囲内でほぼ一致した。前半のイベントで化石燃料起源 CO<sub>2</sub> の割合が大きいといった傾向は、シミュレーションでも捉えられている。一方、シミュレーションの結果は観測と比べ化石燃料起源 CO<sub>2</sub> の割合が 10~20%ほど小さい。これは、計算に用いた生物起源 CO<sub>2</sub> フラックスの不確かさが大きいことに加え、化石燃料起源 CO<sub>2</sub> の排出量イベントリデータが東アジアの CO<sub>2</sub> 放出量を過小評価している可能性があることを示唆している。また、フラックスデータの空間解像度が、局所的な CO<sub>2</sub> 放出を捉えるには粗いことも一因として考えられる。

2010年3月7日から12日にかけて採取したこれら7試料の観測時刻・地点から5日間の後方流跡線を計算した結果、試料1の空気塊は5日間東シナ海に滞在し、洋上大気のパックグランド状態を反映していると考えられた。試料2~4は、波照間に対し北から流入し、朝鮮半島付近を経由した空気塊であると考えられた。一方、試料5~7は北西から流入し、中国華北から上海を経由した空気塊であると考えられた。これらの流跡線解析から、前半のイベント(3月7~9日)と後半のイベント(3月10~11日)は、異なる起源を持つ空気塊である可能性が示された。

別の観点から観測された空気塊の特性を調べるために、CO<sub>2</sub> 濃度の逆数に対する  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\Delta^{14}\text{C}$  の関係 (Keeling plot) を用いて、この CO<sub>2</sub> 濃度変動を引き起こした CO<sub>2</sub> 放出源の同位体比特性の推定を行った。その結果、 $\delta^{13}\text{C}$  に関して、前半のイベント(試料1-4)では  $\delta^{13}\text{C} = -29.0\text{‰}$  の性

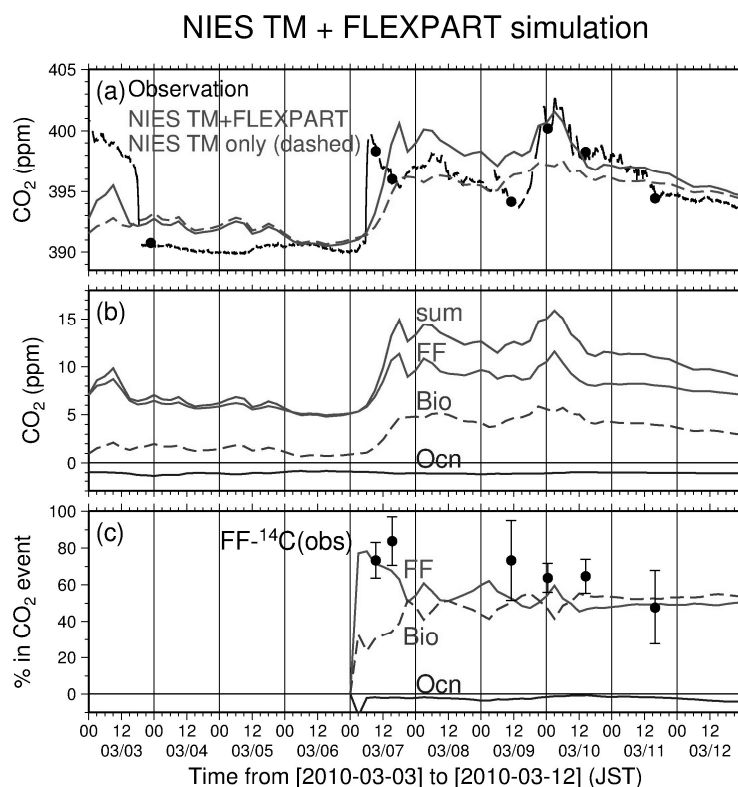


図 36. 波照間で観測された高 CO<sub>2</sub> 濃度イベント時の (a) 観測された CO<sub>2</sub> 濃度 (黒) とモデルから得られた CO<sub>2</sub> 濃度 (グレー)、(b) モデルから得られた CO<sub>2</sub> 濃度の内訳、(c) 観測された  $\Delta^{14}\text{C}$  値から得られた化石燃料起源 CO<sub>2</sub> の割合 (黒丸) とシミュレーション結果の比較。

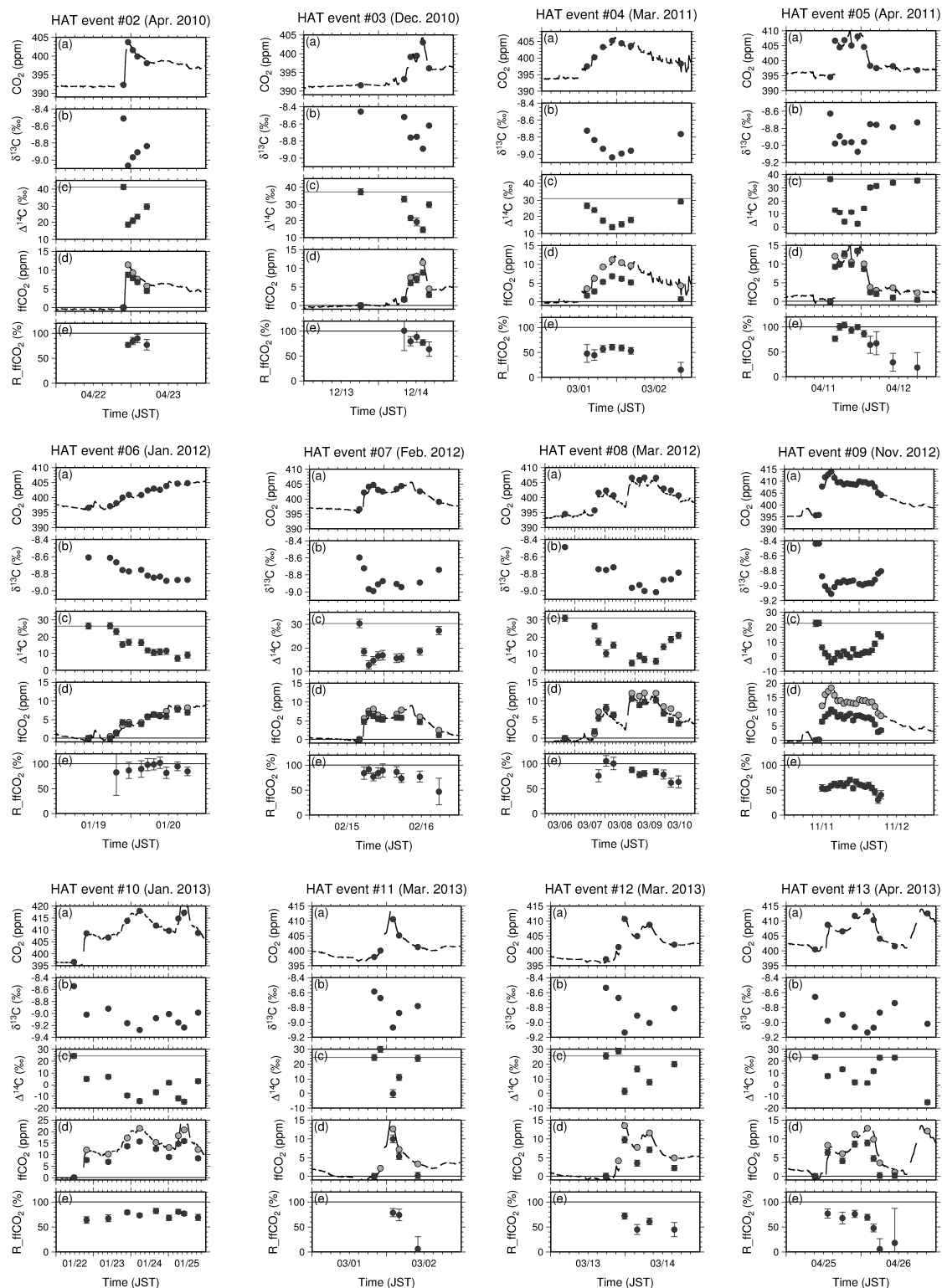


図 37. 波照間のイベントサンプリングシステムで観測された 12 の高 CO<sub>2</sub> イベント時における (a)CO<sub>2</sub> 濃度 (実線が連続計、丸がイベントサンプル)、(b)  $\delta^{13}\text{C}$ 、(c)  $\Delta^{14}\text{C}$ 、(d)  $\Delta^{14}\text{C}$  から求めた化石燃料起源 CO<sub>2</sub> 量、(e) CO<sub>2</sub> 増加量に対する FF-CO<sub>2</sub> の割合。

質を持つ CO<sub>2</sub> が観測されたのに対し、後半のイベント（試料 4-7）では -24.5% の性質を持つ CO<sub>2</sub> が観測された。Δ<sup>14</sup>C に関しては、前半のイベントでは Δ<sup>14</sup>C = -737‰、後半のイベントでは -647‰ の性質を持つ CO<sub>2</sub> が観測された。δ<sup>13</sup>C と Δ<sup>14</sup>C とともに、前半のイベントで観測された CO<sub>2</sub> の同位体比は、後半のイベントよりも小さいことが示された。δ<sup>13</sup>C のデータは、前半のイベントと後半のイベントで化石燃料の内容（石油・石炭とセメント）が異なる可能性を示唆している。

これまでに、上述したイベントを含めて計 13 イベントの Δ<sup>14</sup>C と δ<sup>13</sup>C の分析が完了した。図 37 に、波照間のイベントサンプリングシステムで観測された残り 12 の高 CO<sub>2</sub> イベント時における CO<sub>2</sub> 濃度、δ<sup>13</sup>C、Δ<sup>14</sup>C の時系列を示した。特に 2013 年 1 月に観測されたイベント #10 では、CO<sub>2</sub> 増加量は最大 21.4 ppm に達し、その時の Δ<sup>14</sup>C は -14.2‰、δ<sup>13</sup>C は -9.28‰ と、非常に低かった。これらの観測結果を用いて同様の解析を行った。表 2 に、各高 CO<sub>2</sub> イベント空気塊の、流跡線解析から推測された空気塊の起源領域、Δ<sup>14</sup>C 値と式(13)から求めた C<sub>ff</sub>/d[CO<sub>2</sub>]比のイベント内平均値、Keeling plot から求めた放出源の δ<sup>13</sup>C 値をまとめた。

これらの結果から、C<sub>ff</sub>/d[CO<sub>2</sub>]比は、空気塊の地理的起源によって異なることが明らかになった。中国大陸由来の空気塊では C<sub>ff</sub> の割合は平均で 61% (53~73%)、それ以外（朝鮮半島や日本）の空気塊では C<sub>ff</sub> の割合は平均で 81% (67~93%) であることがわかった。これらから、冬期の中国大陸起源の空気塊は、陸域生態系から放出された CO<sub>2</sub> を 40% ほど含んでいるが、半島や諸島では陸域生態系からの冬期の CO<sub>2</sub> 放出が非常に小さく、CO<sub>2</sub> 放出の大部分が化石燃料起源であることが推察された。

**表2.** 波照間で観測された高CO<sub>2</sub>イベント空気塊の、流跡線解析から推測された空気塊の起源領域、CO<sub>2</sub>増加量に対するΔ<sup>14</sup>C から求めたC<sub>ff</sub>比の平均±標準偏差、ならびにKeeling plot から求めた放出源のδ<sup>13</sup>C

EventID	Date	Air mass from	C <sub>ff</sub> /dCO <sub>2</sub> (%)	<sup>13</sup> C <sub>source</sub> (‰)
1A	2010/03/07-09	Korea	75±6	-29.0
1B	2010/03/09-11	East China	63±0	-24.5
2	2010/04/22-23	Philippine	81±6	-28.1
3	2010/12/13-14	Japan	81±5	-23.9
4	2011/03/01-02	North China	53±6	-24.2
5	2011/04/11-12	Yellow Sea	93±10	-20.3
6	2012/01/19-20	Japan/Yellow Sea	92±7	-22.8
7	2012/02/15-16	Japan/Korea	82±6	-28.6
8	2012/03/07-10	Korea	86±11	-25.8
9	2012/11/11-12	East China	58±5	-23.7
10	2013/01/22-25	East China	73±6	-22.6
11	2013/03/01-02	Yellow Sea/N. China	76±3	-24.1
12	2013/03/13-14	North China	59±13	-26.6
13	2013/04/25-26	Japan/Yellow Sea	67±11	-22.5

また、キーリングプロットから推定した CO<sub>2</sub> 放出源における δ<sup>13</sup>C 推定値にも地域差が見られ、多くのイベントが -24~-29‰ であるのに対し、黄海や中国華東沿岸を經由した空気塊では、-20~-23‰ であることが明らかになった。これは、中国華東におけるセメント生産起源の CO<sub>2</sub> を捉

えている可能性がある。 $\delta^{13}\text{C}$  は、石油・石炭起源が $-29\%$ 、陸域生態系起源が $-25\%$ に対し、セメント生産起源は $0\%$ と、大きな差があるため、 $\Delta^{14}\text{C}$  と  $\delta^{13}\text{C}$  の観測を統合的に解析することで、化石燃料起源  $\text{CO}_2$  の定量化のみならず、化石燃料の内容（セメントと石油・石炭）を分離評価できる可能性がある。CDIAC の人為起源  $\text{CO}_2$  排出量のボトムアップ推定値(2008年)を見ると、中国では化石燃料起源  $\text{CO}_2$  排出量のうちセメント生産が占める割合が $9.8\%$ で、日本 ( $2.6\%$ ) や韓国 ( $5.3\%$ ) に比べ、高くなっている。中国大陸起源の高  $\text{CO}_2$  空気塊で  $\delta^{13}\text{C}$  がより高いことは、セメント生産起源  $\text{CO}_2$  がより多いことと整合的である。しかし、中国大陸では化石燃料起源  $\text{CO}_2$  において石炭成分が多い（石炭は $-24\%$ ）、中国大陸では  $\text{C}_4$  植物の寄与が無視できない（ $\text{C}_4$  植物は $-12\%$ ）ことも考慮する必要がある。これらはすべて  $\delta^{13}\text{C}$  値をより高くする。よって、特に陸域生態系起源  $\text{CO}_2$  が炭素同位体を与える影響について議論を深める必要がある。

本研究によって、 $\Delta^{14}\text{C}$  の観測が化石燃料起源  $\text{CO}_2$  を定量化する上で、また大気輸送モデルを評価する上で、非常に重要な役割を果たすことが確認された。今後、定常サンプリングならびにイベントサンプラで採取した試料の  $\Delta^{14}\text{C}$  測定を着実に進めて行く必要がある。

### ③定期船舶で観測された $\Delta^{14}\text{C}$ の検証

図38 に、NIES-TERRAで測定した定期船舶の北緯44度、北緯25度、南緯15度の  $\Delta^{14}\text{C}$  の時系列と、他機関によるほぼ同緯度帯における観測データとの比較を示した。また、北緯25度と南緯15度については、CAMSで測定した北緯21度と南緯18度のデータも併せてプロットした。CAMSを用いた測定はコストが高いため、

$\Delta^{14}\text{C}$  の長期トレンドを見るために、各年の11月付近に採取された試料のみを対象に行った。さらに、北緯25度の図には、CAMSで測定した波照間のデータもプロットした。

北緯44度のデータは、長期トレンド、季節変動ともに、Jungfrauoch (JFJ) のデータとよく一致した。一方、北緯25度とLa Jolla (LJO)、南緯15度とSamoa (SMO) との比較からは、長期的な  $\Delta^{14}\text{C}$  の減少傾向は一致するものの、定期船舶のデータにみられる年々変動（例えば、北緯25度の1998～1999年の減少や、南緯15度の2002年と2004/05年の増加など）は他のデータには見られないことがわかった。CAMSを用いた測定は、年に一つの試料しか測定していないので年々変動を議論するのは難し

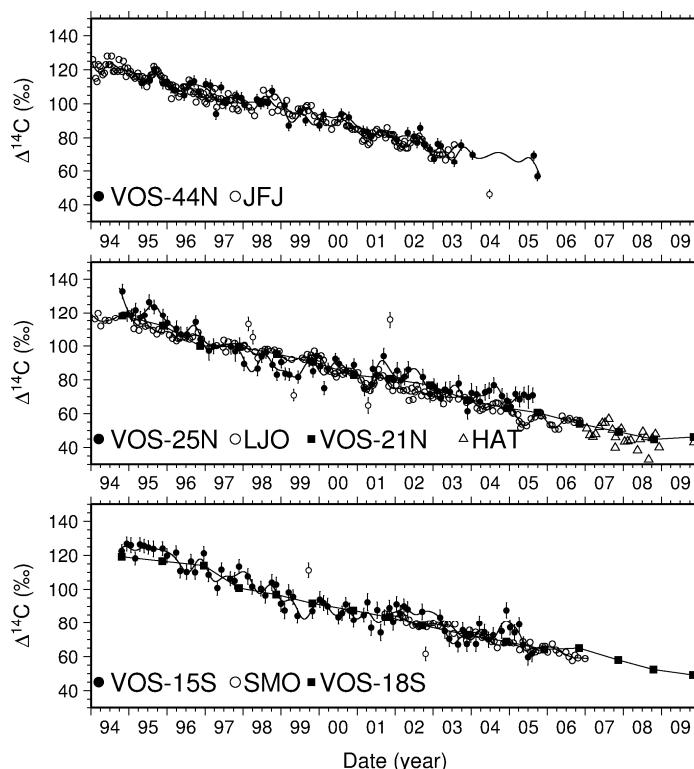


図38. 定期船舶で採取された大気試料をNIES-TERRAで分析した  $\Delta^{14}\text{C}$  の時系列(北緯44度、北緯25度、南緯15度(●))と、CAMSで分析した定期船舶の北緯21度と南緯18度(■)、Jungfrauoch (JFJ)、La Jolla (LJO)、Samoa (SMO) (○)、波照間(HAT, △)の比較。

いが、LJOとSMOデータと非常に良い一致をしめした。

一方、定期船舶の北緯25度と、波照間で観測された $\Delta^{14}\text{C}$ の季節変動を比較すると、定期船舶で得られた1995年から2004年の個々の試料における $\Delta^{14}\text{C}$ の季節変動成分はばらついているものの、統計的に求めた平均季節変動は波照間で観測された季節変動とよく一致した。

これらの比較の結果から、これまでにNIES-TERRAで測定してきた定期船舶の $\Delta^{14}\text{C}$  データは、年々変動成分はさらに検討する必要があるものの、統計的にもとめた長期的なトレンドや季節変動は他機関の観測データやCAMSによる測定結果と良く一致することが示された。

#### (6) 海洋表層水の溶存ガス成分の観測結果

##### ① 北太平洋表層水中の $^{14}\text{C}$ の変動

2003～2008年夏季に得られた北太平洋北緯20～50度の表層水における $^{14}\text{C}$ 濃度( $\Delta^{14}\text{C}$ )と水温、塩分との関係を図39に示した。観測された $\Delta^{14}\text{C}$ は-38‰から+97‰と大きく変動するが、そのデータの90%以上はおおよそ+40‰から+97‰の比較的狭い領域にプロットされ同時に高温高塩分の水塊であることから、試料の多くが亜熱帯域で得られたことが分かる。北太平洋の亜熱帯域には、時計回りの表層流(黒潮及び黒潮続流、北太平洋海流、そしてカリフォルニア海流)が存在する。これらの表層流のうち黒潮及び黒潮続流と北太平洋海流は高温高塩分で特徴付けられる暖流であるのに対して、カリフォルニア海流は比較的低温低塩分で区別される寒流である。一方で北太平洋の北緯35度付近は暖水塊と冷水塊とが入り乱れる混乱水域も存在するので、水温と塩分の情報だけで観測点の流域環境を同定することは難しい。そこで水温、塩分、ならびに経度の情報をユークリッド距離によるクラスター分析することで、各観測点を統計学的に西部亜熱帯域、中央亜熱帯域、東部亜熱帯域の3つの海域にグルーピングした。なお、水温15℃以下塩分35.5psu以下の水塊で、かつ北緯40度以北で得られたデータについてはすべて親潮などの亜寒帯流域のものであると仮定して解析データから除外し、混乱水域は一切考慮しないこととする。海域分けされた2003～2008年夏季の表層水における $\Delta^{14}\text{C}$ のマッピングを図40に示した。西部亜熱帯域と中央亜熱帯域にグルーピングされた海域は、黒潮/黒潮続流域と北太平洋海流域とよく一致

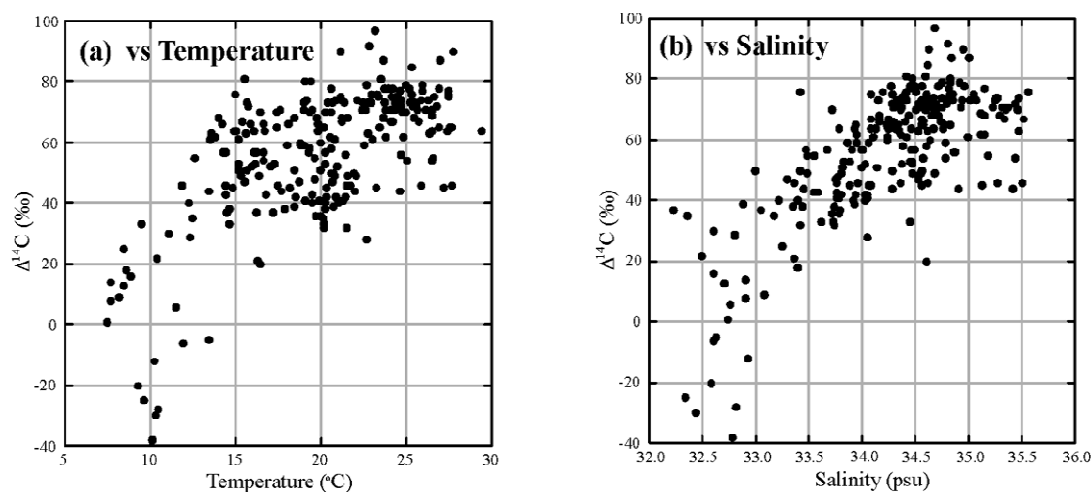


図39. 2003～2008年夏季に得られた北太平洋の表層水における $\Delta^{14}\text{C}$ と水温(a)、塩分(b)との関係

しており、今回の統計学的解析がおおよそ満足な結果であったことがうかがえる。しかしながら、東部亜熱帯域にはカリフォルニア海流域だけではなく、中央北太平洋付近の混乱水域と考えられるデータも含まれている。この結果は、カリフォルニア半島沖を南に流れるカリフォルニア海流の起源が中央北太平洋の混乱水域の水塊である可能性を示している。なお、2007年の航海では、例年よりも南側にルートを取った上にカリフォルニア半島沖での採水が行われなかったため、カリフォルニア海流域でのデータが得られなかった。

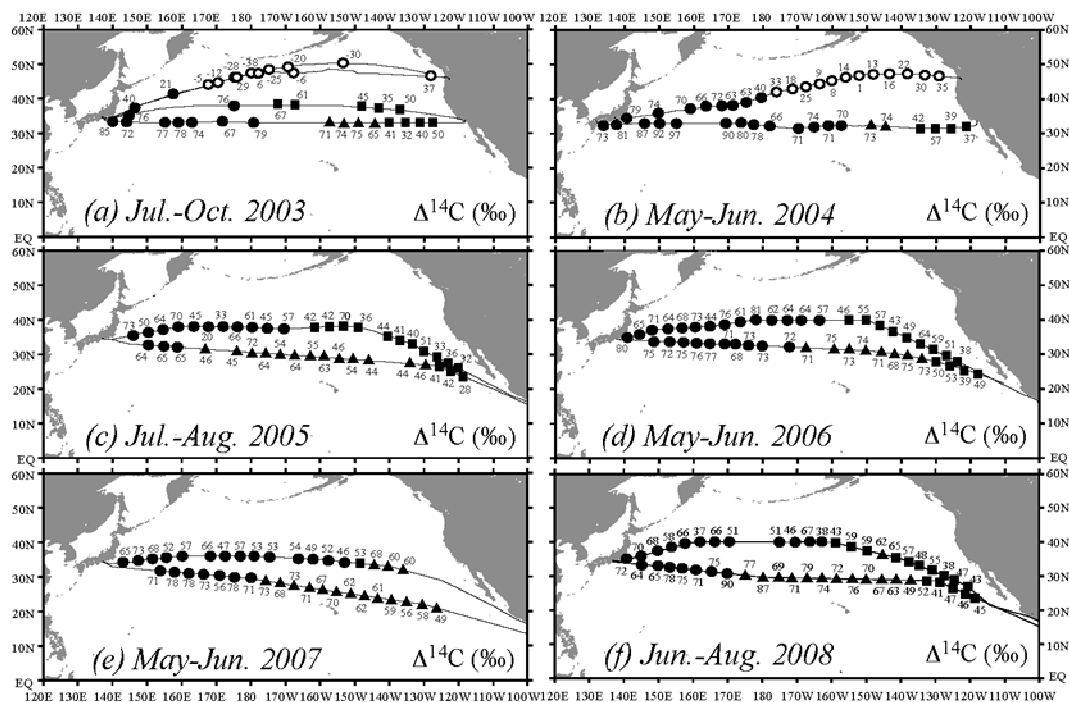


図 40. 北太平洋表層水中の  $\Delta^{14}\text{C}$  の空間分布 (a: 2003 年、b: 2004 年、c: 2005 年、d: 2006 年、e: 2007 年、f: 2008 年、●: 西部亜熱帯域、▲: 中央亜熱帯域、■: 東部亜熱帯域、○: 亜寒帯域)

クラスター分析によりグルーピングされた海域ごとの 2003~2008 年間の  $\Delta^{14}\text{C}$  平均値の変動を表 3 に示した。2005 年のデータを除くと、いずれの海域においてもこの 6 年間の変動は確認できない。2005 年に観測された低い  $\Delta^{14}\text{C}$  は、同時に観測されている水温、塩分、あるいは二酸化炭素分圧 ( $p\text{CO}_2$ ) データにも何らかの変化を示す情報は得られていないことから、現在のところ原因が分からない。西部亜熱帯域と中央亜熱帯域の  $\Delta^{14}\text{C}$  は大変良く一致している。これは、夏季の表層水が亜熱帯循環によって良く混合していることを示唆しているものと考えられる。過去の研究によると、1997 年夏季の南西部北太平洋表層で 88% から 105%<sup>24,25)</sup>、1999 年初夏の中央太平洋表層で  $88.7 \pm 6.9\%$ <sup>26)</sup> という報告がある。また、縞状サンゴの年輪を利用した黒潮域表層  $\Delta^{14}\text{C}$  の 1990 年代の時間変動によると、1 年あたり 3‰ の減少が確認されていて 1998 年の値は 78‰ であった<sup>27)</sup>。仮にこの減少傾向が 2003 年まで継続したとすると、黒潮域の同年の  $\Delta^{14}\text{C}$  は 63‰ と見積もられ、今回の我々の得た平均値 67.7‰ と大変良い一致である。しかしながら、上述のように 2003 年以降その減少傾向は停止したように見える。一方、東部亜熱帯域表層の  $\Delta^{14}\text{C}$  は他の海域に比べていずれの年も 20% 程度低い。これは、下層の海水との活発な混合で比較的低い  $\Delta^{14}\text{C}$  を持つ亜寒帯循環の表層水やその影響を強く受ける混乱水域の海水が亜熱帯域の表層水に影響を与

えていることを示唆している。やはり過去の研究から、2001年夏季の西経135度に沿った亜熱帯域の $\Delta^{14}\text{C}$ は50‰から75‰の範囲にあったとの報告があり<sup>28)</sup>、我々の測定結果の妥当性が証明される。

2003～2008年の6年間の北太平洋亜熱帯域で得られた $\Delta^{14}\text{C}$ の平均値は、西部亜熱帯域、中央亜熱帯域、東部亜熱帯域、それぞれで、 $65.8 \pm 13.9\%$ 、 $65.8 \pm 9.6\%$ 、 $46.7 \pm 9.4\%$ と見積もられた。これは、1970年代から続く北太平洋表層水中の $\Delta^{14}\text{C}$ の減少傾向<sup>29)</sup>が2000年代初頭に停止したことを示している。スイス・ユングフラウヨッホで観測されているバックグラウンド大気中の $\Delta^{14}\text{CO}_2$ モニタリングの結果によると、1980年代に1年あたり9‰の減少傾向が2000年代に入って1年あたり6‰になっていて、2007年の $\Delta^{14}\text{C}$ はおよそ50‰であった<sup>30)</sup>。このことから、我々が見出した2000年代の表層水中 $\Delta^{14}\text{C}$ の減少傾向の停滞は、大気中 $\Delta^{14}\text{C}$ の減少傾向のスローダウンに原因があり、2008年の時点で大気中 $^{14}\text{CO}_2$ と北太平洋亜熱帯循環域表層水の $\Delta^{14}\text{C}$ が平衡に達していることを示しているものと思われる。

表3. 2003～2008年間の $\Delta^{14}\text{C}$  (‰) 平均値の変動

海域	2003	2004	2005	2006	2007	2008
	Jul.-Oct.	May-Jun.	Jul.-Aug.	May-Jun.	May-Jun.	Jun.-Aug.
亜寒帯域	-8.4 ± 24.0	1.8 ± 10.6				
西部亜熱帯域	67.7 ± 19.4	74.1 ± 12.2	55.6 ± 15.2	69.3 ± 8.2	61.8 ± 10.1	63.6 ± 13.7
中央亜熱帯域	71.3 ± 4.5		53.6 ± 9.5	72.5 ± 2.4	63.6 ± 6.8	70.5 ± 9.3
東部亜熱帯域	47.5 ± 12.2	43.8 ± 9.1	41.3 ± 10.1	50.2 ± 7.6		49.7 ± 7.8

## 2. 少量試料による炭素同位体測定のための前処理法の開発と日豪航路への適用

本研究で作製したガラス製真空実験ラインを図41に示した。海水試料の採取には、一般に流通する120ml試薬ビンを採用した。これに、 $\text{N}_2$ ガス雰囲気下で脱気管を装着し、予め $\text{N}_2$ ガス1気圧に調整されたガラスラインに接続、100%リン酸を添加後、一定流量の $\text{N}_2$ ガスで試料中の溶存ガスを脱気し、液体窒素で冷やされた捕集管に捕集する。その後、数種の寒剤で捕集管の温度を変化させながら $\text{CO}_2$ を分離・精製した後、得られた $\text{CO}_2$ の物質量を測定する。さらに、おおよそ3:7に分割された定容管に $\text{CO}_2$ 試料を移動させて、それぞれ、 $^{13}\text{C}$ 測定

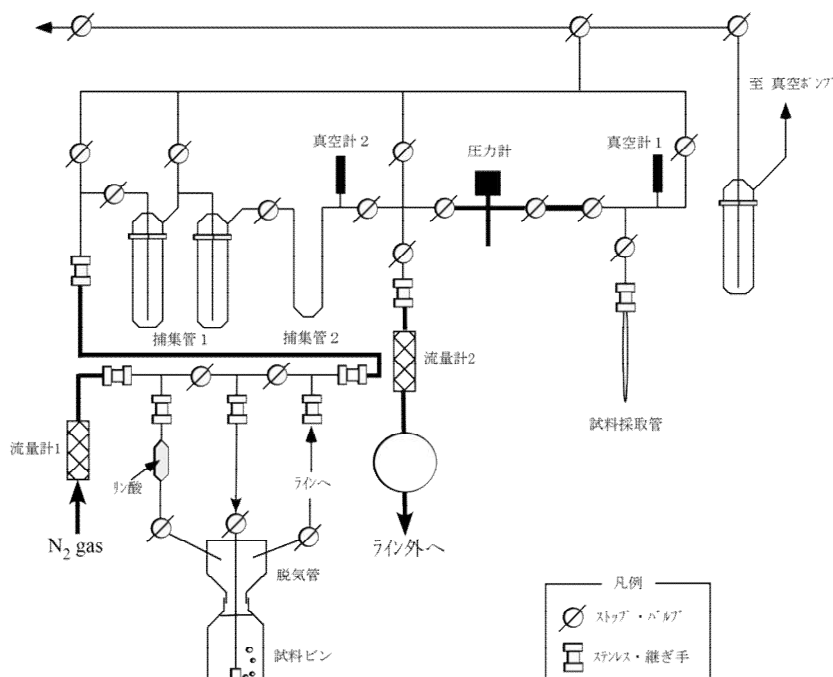


図41. 海水中の炭素同位体比測定のための前処理装置の概要



用および  $^{14}\text{C}$  測定用試料として、予め真空にされたガラス管内に封管する。なお、 $^{14}\text{C}$  測定用  $\text{CO}_2$  は別に用意したグラファイト作製用真空ガラスラインで還元し、グラファイト試料に調整した。

ここで開発した装置の性能については、 $\delta^{13}\text{C}$  測定で国際的な実績を有する（独）海洋研究開発機構（JAMSTEC）の協力のもと、同一試料を用いた両者の前処理方法を用いて測定した  $\delta^{13}\text{C}$  の相互比較によって評価を実施した。合計 5 つ

の試料を用いた両機関の  $\delta^{13}\text{C}$  の差（[NIES-JAMSTEC]）は  $-1.25 \pm 0.05 \text{ ‰}$  であり、本研究で開発した前処理法を用いると約  $-1.25 \text{ ‰}$  低い値を示すことが分かった。また、比較に用いた海水試料は採取した海域や水深などが異なることから、この結果は、水温・塩分などの海水特性のみならず海水中の二酸化炭素濃度（重炭酸イオンや炭酸イオンを含む）や炭素同位体比にも因らず、本研究で開発した前処理法にはほぼ一定のマイナス方向へのバイアスがかかっていることを示唆している。このバイアスについては、様々な検証の結果、今回開発した前処理法には問題はないものの、抽出した  $\text{CO}_2$  ガスの精製時に実験時に使用した窒素ガスが混入することによって、質量分析計での測定の際に  $^{12}\text{C}$  の偽計数がカウントされていた可能性が示唆された。そこで実験条件の再検討をおこない、通気する  $\text{N}_2$  ガスの通気速度を  $100\text{ml}/\text{min}$ 、脱気時間を  $25\sim 30$  分とすることで  $\text{N}_2$  ガスが真空ガラスライン内に留まることを抑制した上で、 $\text{CO}_2$  ガスの精製時に  $\text{N}_2$  ガスの排気を十分におこなうことで改善されることが分かった。再度行った相互比較では、両機関の  $\delta^{13}\text{C}$  の差（[NIES-JAMSTEC]）は  $-0.03\sim -0.10\text{ ‰}$  の範囲に収まっており、質量分析計の測定誤差範囲（ $\pm 0.03\text{ ‰}$ ）内でほぼ一致することが確認された。

M/S *Trans Future 5* 号による西太平洋航海のうち、比較的表層海水が成層化する夏季（北半球）

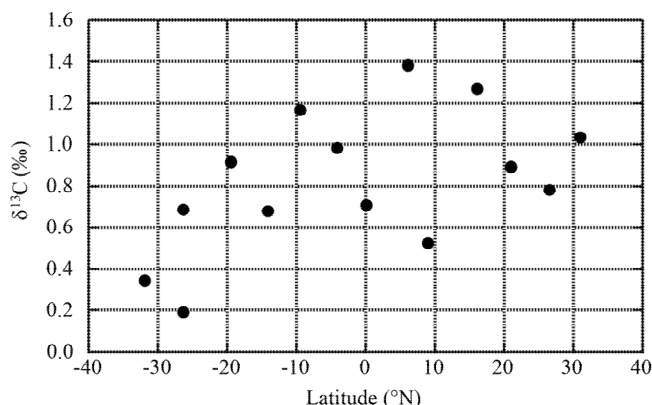


図 42. 西部太平洋表層水中  $\delta^{13}\text{C}$  の緯度分布

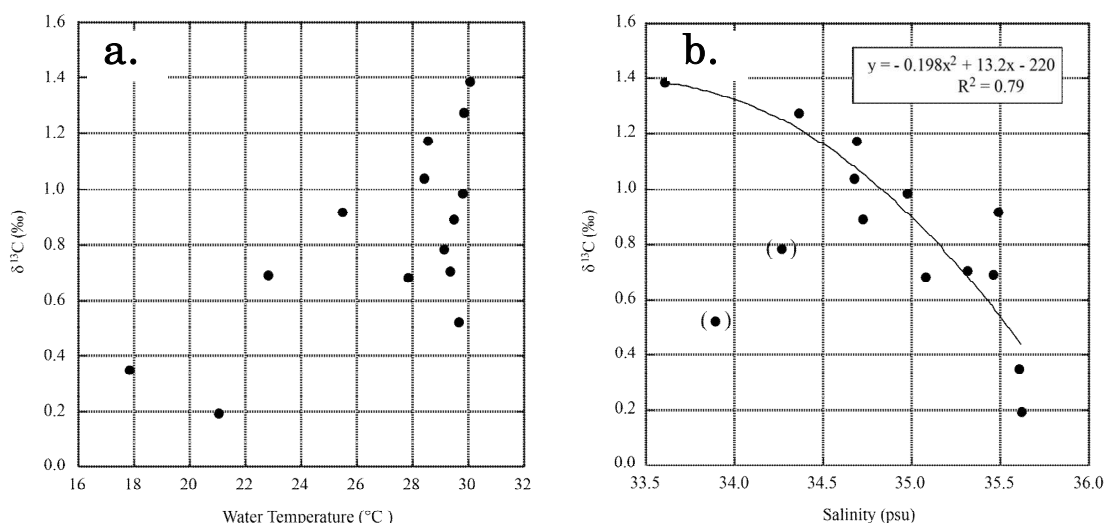


図 43. 表層水の  $\delta^{13}\text{C}$  と (a) 水温、および、(b) 塩分との関係

に実施された航海（TF5-42 航海、2010 年 7 月 25 日～8 月 26 日、図 4 参照）で得た、北緯 30 度～南緯 30 度の範囲内の表層水の  $\delta^{13}\text{C}$  緯度分布を図 42 に示す。なお、これら試料の前処理は改善前の方法を利用しているため、測定された  $\delta^{13}\text{C}$  に他機関とのずれ分 ( $-1.25 \pm 0.05 \%$ ) を補正してある。得られた  $\delta^{13}\text{C}$  は、ばらつきが大きいものの  $+0.35\% \sim +1.28\%$  の範囲で変動し、試料採取時に夏季である北半球で高い傾向にあり冬季である南緯 30 度に向かって減少傾向があった。本研究の航路と最も近い観測線で実施された WOCE (World Ocean Circulation Experiment) の公開データ（観測線名 P10：1993 年 10～11 月、東経 145 度上北緯 35 度～南緯 5 度で試料採取）によると、水深 10m 以浅の  $\delta^{13}\text{C}$  はおよそ  $+1.0\% \sim +1.5\%$  の範囲に分布している。この結果から、海洋表層の  $\delta^{13}\text{C}$  は大気中  $\text{CO}_2$  濃度の増加に伴う化石燃料起源  $\text{CO}_2$  の付加により、過去 17 年間で  $\delta^{13}\text{C}$  が  $0.5\%$  程度減少している可能性がある。しかしながら、両者は採取した季節が異なっていることから、減少傾向の把握には今後の継続的なモニタリングが重要である。表層海水中の  $\delta^{13}\text{C}$  と表層水温および表層塩分との関係をそれぞれ図 43a および図 43b に示す。水温  $18 \sim 28$  度の範囲では水温と正の直線関係が見られたが、最もデータ数の多い水温 30 度付近では大きく変動していた。これに対して塩分は、2 つの観測点を除くと  $33.5 \sim 35.5\text{psu}$  という比較的広い範囲で高い相関関係があることが分かった。このことから、表層海水中の  $\delta^{13}\text{C}$  が表層水塊ならびに黒潮等の表層流の流路と密接に関係している可能性が示唆される。一方で表層海水中の  $\delta^{13}\text{C}$  は光合成植物の影響を受けることが知られている。同一海域（航路）を年間 6 回以上往復してモニタリングを実施できる本研究の強みを生かして、各緯度帯での季節変動など  $\delta^{13}\text{C}$  および水温塩分データの蓄積に努めることで、各表層水塊における  $\text{CO}_2$  濃度変化に及ぼす植物プランクトンの影響の度合いを明らかにすることができるかもしれない。

M/S *Trans Future 5* 号による西太平洋航海で、2010 年 2 月から 2011 年 2 月の 1 年間に、北緯 30、20、10 度及び赤道付近で得られた表層水中  $\Delta^{14}\text{C}$  の時系列変化を図 44 に示す。得られた  $\Delta^{14}\text{C}$  は  $+11\%$  から  $+80\%$  の範囲にあり、赤道から高緯度域に向かって高くなる傾向を示している。北緯 10 度及び赤道域では夏季に  $\Delta^{14}\text{C}$  が低下する季節変動が確認できるが、北緯 30 度及び北緯 20 度では 1 年を通じて大きな変動はみられない。赤道周辺での夏季の低  $\Delta^{14}\text{C}$  は赤道湧昇による表層水と下層水との混合が影響したものである。今後は、継続的な観測を実施するとともに、水温・塩分、あるいは  $\delta^{13}\text{C}$  と併せて解析することで、 $\text{CO}_2$  交換速度や海水の上下混合の度合いなどについて、海域的及び季節的な変動を明らかにしていく。

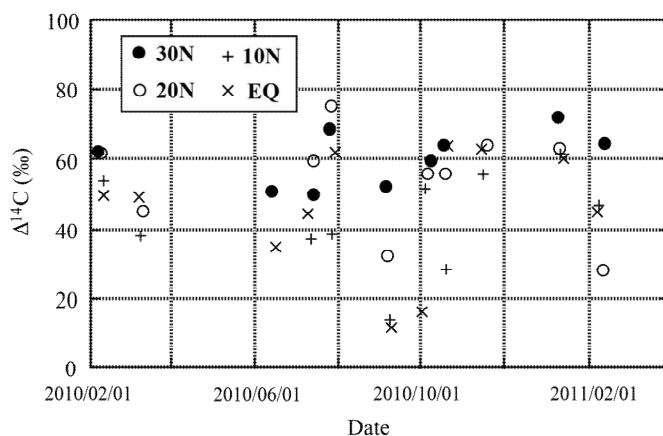


図 44. 2010 年 2 月から 2011 年 2 月の 1 年間に、北緯 30、20、10 度及び赤道度付近で得られた西太平洋表層水中  $\Delta^{14}\text{C}$  の時系列変化

## 5. 本研究により得られた成果

- 大気中酸素濃度の観測結果から 1999 年から 2013 年までの 14 年間の炭素収支を計算すると、海洋および陸域生物圏の  $\text{CO}_2$  吸収量はそれぞれ  $2.5 \pm 0.7 \text{ Pg-C yr}^{-1}$  および  $1.5 \pm 0.8 \text{ Pg-C yr}^{-1}$  とな

った。また、1999-2006年と2006-2013年の2つの期間について海洋・陸域生物圏のCO<sub>2</sub>吸収量を計算すると、それぞれ、2.4 Pg-C yr<sup>-1</sup>・0.9 Pg-C yr<sup>-1</sup>と2.5 Pg-C yr<sup>-1</sup>・1.6 Pg-C yr<sup>-1</sup>となった。このことから、海洋の吸収量の変化は比較的小さいが、陸域生物圏の吸収量が近年増加傾向にあるという結果になった。また、本研究の炭素収支量はGCPがまとめた推定結果<sup>20)</sup>に基づく平均吸収量と±0.2PgC yr<sup>-1</sup>範囲で一致することが分かった。

- 西部太平洋におけるAPOの年平均値の緯度分布を世界で初めて詳細に示した。特に、赤道域の極大を明らかにし、中高緯度帯の海洋で吸収され熱帯域で大気に放出されるという大規模な酸素循環の妥当性を示した。さらに、モデル計算結果との比較から、南極海の吸収量を下方修正したCO<sub>2</sub>フラックス(Takahashi et al., 2009)<sup>21)</sup>の妥当性を支持する結果となった。
- 太平洋のバックグラウンド大気における二酸化炭素の濃度、炭素同位体比、酸素同位体比を長期的に精密にモニタリングすることができた。これらのデータを解析することによって、二酸化炭素の収支について検討を行った。海洋の吸収はこの間徐々に増加していると考えられ、同位体比からの算定では、特に2004年以降に増加は顕著であり、観測期間では2Gt-C/yから3Gt-C/y程度まで増加したと推定された。陸域吸収も2006年以降吸収が増大し、1.5Gt-C/y程度増加した。GCPなどのモデルからの算定結果と定性的にはほぼ同等の結果が得られたことから、本研究で行っている同位体比観測が炭素収支変動を求める際に有効であると考えられた。また地域的な情報も読み解くことができると考えられ、今後モデル研究などにも発展させられると考えられた。
- 一方で、同位体比観測から収支を計算するためには、非平衡値を推定せねばならず、現在のところ海洋の表面の同位体比変動などを解析することが有効であると考えられた
- Δ<sup>14</sup>Cの長期モニタリングのために、AMSで分析する際に使用するリファレンス大気試料の調製を行った(CO<sub>2</sub>濃度379.6 ppm、Δ<sup>14</sup>C 32.2±1.9‰の清浄大気と、CO<sub>2</sub>濃度424.8 ppm、Δ<sup>14</sup>C -41.7±2.3‰の汚染大気)。波照間のバックグラウンド大気のΔ<sup>14</sup>Cデータから、2004年から2012年の間に平均で-4 ‰ yr<sup>-1</sup>の減少トレンドが検出された。この間、年平均Δ<sup>14</sup>C値は、2005年の58‰から2012年の28‰に減少した。Δ<sup>14</sup>Cには大きな年々変動があり(2009年中頃に2~4‰ yr<sup>-1</sup>、2010年末に-10‰ yr<sup>-1</sup>)、CO<sub>2</sub>濃度の年々変動と逆相関の関係が見られた。また、Δ<sup>14</sup>Cには振幅が約7‰で、冬期(1月)に最小、夏期(7月)に最大となる明瞭な季節変動が観測された。冬期のΔ<sup>14</sup>C減少は、波照間では季節風の影響で冬期に東アジアの化石燃料起源CO<sub>2</sub>の影響がより強くなることを反映していることがわかった。
- 波照間ステーションで冬期に観測される高CO<sub>2</sub>イベント時の大気試料を採取するために、イベントサンプリングシステムを開発した。これまでに、2010年3月から2013年4月までに採取した計13イベントのΔ<sup>14</sup>Cとδ<sup>13</sup>Cの分析が完了した。Δ<sup>14</sup>Cから求めた化石燃料起源CO<sub>2</sub>を求めた結果、化石燃料起源CO<sub>2</sub>の割合は空気塊の地理的起源によって異なり、中国大陸由来の空気塊では平均で61%(53~73%)、それ以外(朝鮮半島や日本)の空気塊では平均で81%(67~93%)であることがあきらかになった。大気輸送モデルの結果も、この観測結果を支持していた。これらから、冬期の中国大陸起源の空気塊は、陸域生態系から放出されたCO<sub>2</sub>を40%ほど含んでいるが、半島や諸島では陸域生態系からの冬期のCO<sub>2</sub>放出が非常に小さく、CO<sub>2</sub>放出の大部分が化石燃料起源であることが推察された。また、キーリングプロットから推定したCO<sub>2</sub>放出源におけるδ<sup>13</sup>C推定値にも地域差が見られ、多くのイベントが-24

～-29‰であるのに対し、黄海や中国華東沿岸を經由した空気塊では、-20～-23‰であることが明らかになった。これは、中国華東におけるセメント生産起源の CO<sub>2</sub> を捉えている可能性がある。

- 北太平洋における広域の表層水中  $\Delta^{14}\text{C}$  について、最近 6 年間の変動を明らかにすることができた。表層水中  $\Delta^{14}\text{C}$  は大気・海洋間の二酸化炭素ガス交換と観測海域の海水循環のバランスによって決定されるので、継続的に観測を実施することで各海域におけるガス交換速度や海水循環機構の相違、あるいは経年・季節変動を把握することを可能にする。
- 海水 100mL 程度で海水中の無機炭素に含まれる炭素同位体 ( $^{13}\text{C}$  及び  $^{14}\text{C}$ ) を測定するための前処理装置を開発した。これを、西太平洋を航行する篤志船観測で得た表層海水試料の分析に適用した。得られた  $\delta^{13}\text{C}$  及び  $\Delta^{14}\text{C}$  データは、いずれも緯度帯によって大きく変動し、この観測データが各緯度帯における CO<sub>2</sub> 濃度変化に及ぼす植物プランクトンの影響の度合いや CO<sub>2</sub> 交換速度や海水の上下混合の度合いなどについて、海域的及び季節的な変動を明らかにするための重要なツールになると考えられる。

## 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) 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 O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> concentration. *Glob. Biogeochem. Cycles* 12, 213–230.
- 3) Tohjima, Y. (2000), 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.
- 4) Tohjima, Y., H. Mukai, Y. Nojiri, H. Yamagishi, and T. Machida (2008), Atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 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.
- 5) 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.
- 6) 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 CO<sub>2</sub> 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.
- 7) Stuiver and Polach (1977), Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  data, *Radiocarbon*, 19(3), 355–363, 1977.
- 8) Miller J., et al. (2013), Initial Results of an Inter-comparison of AMS-based Atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$  measurements, *Radiocarbon*, 55, 1475–1483.
- 9) Levin, I., et al. (2003), A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO<sub>2</sub> over Europe by  $^{14}\text{CO}_2$  observations, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2194, doi:10.1029/2003GL018477.
- 10) Levin, I., and Kromer, B. (2004), The tropospheric  $^{14}\text{CO}_2$  level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959–2003), *Radiocarbon*, 46(3), 1261–1272.

- 11) Graven, H. D., Guilderson, T. P., and Keeling R. F. (2012), Observations of radiocarbon in CO<sub>2</sub> at seven global sampling sites in the Scripps flask network: Analysis of spatial gradients and seasonal cycles, *J. Geophys. Res.*, 117, D02303, doi:10.1029/2011JD016535.
- 12) Aramaki, T., T. Mizushima, Y. Mizutani, T. Yamatoto, O. Togawa, S. Kabuto, T. Kuji, A. Gott dang, M. Klein and D.J.W. Mous, The AMS facility at the Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B172, 18-23 (2000).
- 13) Kitagawa, H., T. Masuzawa, T. Nakamura and E. Matsumoto, A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS <sup>14</sup>C measurements, *Radiocarbon*, 35, 295-300 (1993).
- 14) Kume, H., Y. Shibata, A. Tanaka, M. Yoneda, Y. Kumamoto, T. Uehiro, and M. Morita, The AMS facility at the National Institute for Environmental Studies (NIES), Japan. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, B123, 31-33 (1997).
- 15) Yamagishi, H., Y. Tohjima, H. Mukai, and K. Sasaoka (2008), 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.*, 8, 3325-3335 ([www.atmos-chem-phys.net/8/3325/2008/](http://www.atmos-chem-phys.net/8/3325/2008/)).
- 16) Minejima, C., M. Kubo, Y. Tohjima, H. Yamagishi, Y. Koyama, S. Maksyutov, K. Kita, and H. Mukai (2012), Analysis of ΔO<sub>2</sub>/ΔCO<sub>2</sub> ratios for the pollution events observed at Hateruma Island, Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1-11, 2012, [www.atmos-chem-phys.net/12/1/2012/](http://www.atmos-chem-phys.net/12/1/2012/), doi:10.5194/acp-12-1-2012.
- 17) Yamagishi, H., Y. Tohjima, H. Mukai, Y. Nojiri, C. Miyazaki, and K. Katsumata (2012), Observation of atmospheric oxygen/nitrogen ratio aboard a cargo ship using gas chromatography/thermal conductivity detector, *J. Geophys. Res.*, 117, D04309, doi:10.1029/2011JD016939.
- 18) 遠嶋康徳 (2010), 大気中酸素濃度の精密測定に基づくグローバル炭素収支の推定, *地球化学* 44, 77-93.
- 19) Levitus, S., J. I. Antonov, T. P. Boyer, R. A. Locamini, H. E. Garcia, and A. V. Mishonov (2009), Global ocean heat content 1955-2008 in light of recently revealed instrumentation problems, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L07608, doi:10.1029/2008GL037155.
- 20) C. Le Quéré, G. Peters, R. Andres, R. Andrew, T. Boden, P. Ciais, P. Friedlingstein, R. Houghton, G. Marland, R. Moriarty, S. Sitch, P. Tans, A. Arneeth, A. Arvanitis, D. Bakker, L. Bopp, J. G. Canadell, Y. Chao, L. P. Chini, S. Doney, A. Harper, I. Harris, J. House, A. Jain, S. Jones, E. Kato, R. Keeling, K. Klein Goldewijk, A. Körtzinger, C. Koven, N. Lefèvre, A. Omar, T. Ono, G.-H. Park, B. Pfeil, B. Poulter, M. Raupach, P. Regnier, C. Rödenbeck, S. Saito, J. Schwinger, J. Segsneider, B. Stocker, B. Tilbrook, S. van Heuven, N. Viovy, R. Wanninkhof, A. Wiltshire, S. Zaehle (2013) "Global Carbon Budget 2012", *Earth System Science Data Discussions* (in review), <http://www.earth-syst-sci-data-discuss.net/6/689/2013>, DOI:10.5194/essdd-6-689-2013.
- 21) Takahashi, T., S. C. Sutherland, R. Wanninkhof, C. Sweeney, R. A. Feely, and co-authors (2009), Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO<sub>2</sub>, and net sea-air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans, *Deep-Sea Res Pt II*, 56(8-10), 554-577, doi:10.1016/J.Dsr2.2008.12.009.
- 22) Quay P., R. Sonnerup, T. Westboy, J. Stutsman and A. McNichol (2003) Changes in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C of dissolved inorganic carbon in the ocean as a tracers of anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake, *Global*

Biogeochem. Cycle 17, No.1, 1004, doi:10.1029/2001GB001827.

- 23) Koyama, Y., et al. (2011), Simulation of variability in atmospheric carbon dioxide using a global coupled Eulerian–Lagrangian transport model, *Geosci. Model Dev.*, 4, 317–324.
- 24) Aramaki, T., T. Mizushima, T. Kuji, P.P. Povinec and O. Togawa, Distribution of radiocarbon in the southwestern North Pacific, *Radiocarbon*, 43, 857-867 (2001).
- 25) Povinec, P.P., T. Aramaki, G.S. Burr, A.J.T. Jull, L.L.W. Kwong and O. Togawa, Radiocarbon in the water column of the southwestern North Pacific Ocean-24 years after GEOSECS, *Radiocarbon*, 46, 583-594 (2004).
- 26) Druffel, E.R.M. and S. Griffin, Daily variability of dissolved inorganic radiocarbon at three sites in the surface ocean, *Marine Chemistry*, 110, 185-189 (2008).
- 27) Morimoto, M, H. Kitagawa, Y. Shibata and H. Kayanne, Seasonal radiocarbon variation of surface seawater recorded in a coral from Kikai Island, subtropical northwestern Pacific, *Radiocarbon*, 46, 643-648 (2004).
- 28) Kumamoto, Y., A. Murata, S. Watanabe, M. Fukazawa, M. Yoneda, Y. Shibata and M. Morita, Preliminary results of radiocarbon measurement during the WHP P17N re-visit cruise in 2001, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, B223-224, 441-445 (2004).
- 29) Key, R.M., P.D. Quay, P. Schlosser, A.P. McNichol, K.F. von Reden, R.J. Schneider, K.L. Elder, M. Stuiver and H.G. Östlund, WOCE radiocarbon IV: Pacific Ocean results; P10, P13N, P14C, P18, P19 & S4P, *Radiocarbon*, 44, 239-392 (2002).
- 30) Levin, I., S. Hammer, B. Kromer and F. Meinhardt, Radiocarbon observations in atmospheric CO<sub>2</sub>: determining fossil fuel CO<sub>2</sub> over Europe using Jungfraujoch observations as background, *Science of the Total Environment*, 391, 211-216 (2008).

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌)

- ① Y. Tohjima, H. Mukai, S. Hashimoto, and P. K. Patra, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 453-462, doi:10.5194/acp-10-453-2010 (2010)  
“Increasing synoptic scale variability in atmospheric CO<sub>2</sub> at Hateruma Island associated with increasing East-Asian emissions”
- ② 遠嶋康徳, *地球化学* 44, 77-93 (2010)  
「大気中酸素濃度の精密測定に基づくグローバル炭素収支の推定」
- ③ Yamagishi, H., Y. Tohjima, H. Mukai, Y. Nojiri, C. Miyazaki, and K. Katsumata, *J. Geophys. Res.*, 117, D04309, doi:10.1029/2011JD016939 (2012)  
“Observation of atmospheric oxygen/nitrogen ratio aboard a cargo ship using gas chromatography/thermal conductivity detector”
- ④ Minejima, C., M. Kubo, Y. Tohjima, H. Yamagishi, Y. Koyama, S. Maksyutov, K. Kita, and H. Mukai, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1-11, 2012, doi:10.5194/acp-12-1-2012 (2012)  
“Analysis of ΔO<sub>2</sub>/ΔCO<sub>2</sub> ratios for the pollution events observed at Hateruma Island, Japan”

- ⑤ Tohjima, Y., C. Minejima, H. Mukai, T. Machida, H. Yamagishi, and Y. Nojiri, *Global Biogeochem. Cycles*, 26, GB4008, doi:10.1029/2011GB004110 (2012)  
 “Analysis of seasonality and annual mean distribution of atmospheric potential oxygen (APO) in the Pacific region”
- ⑥ Miller J., S. Lehman, C. Wolak, J. Turnbull, G. Dunn, H. Graven, R. Keeling, H.A.J. Meijer, A.Th. Aerts-Bijma, S.W.L. Palstra, A.M. Smith, C. Allison, J. Southon, X. Xu, T. Nakazawa, S. Aoki, T. Nakamura, T. Guilderson, B. LaFranchi, H. Mukai, Y. Terao, M. Uchida, M. Kondo, *Radiocarbon*, 55, 1475–1483 (2013)  
 “Initial Results of an Inter-comparison of AMS-based Atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$  measurements”
- ⑦ Y. Tohjima, M. Kubo, C. Minejima, H. Mukai, H. Tanimoto, A. Ganshin, S. Maksyutov, K. Katsumata, T. Machida, and K. Kita, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1663-1677, doi:10.5194/acp-14-1663-2014 (2014)  
 “Temporal changes in the emissions of  $\text{CH}_4$  and CO from China estimated from  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  and  $\text{CO}/\text{CO}_2$  correlations observed at Hateruma Island”

(2) 口頭発表

- ① Y. Tohjima, H. Mukai, T. Machida, H. Yamagishi, Y. Nojiri, International Carbon Dioxide Conference, 13-19, September 2009, Jena, Germany (2009)  
 “Estimation of global oceanic and land biotic carbon sinks based on the atmospheric  $\text{O}_2/\text{N}_2$  measurements from the NIES flask-sampling network”
- ② Terao Y., Kitagawa H., Mukai H., Nojiri Y., Uchida M., Shibata Y., Aramaki T., Maksyutov S., Valsala V, 8th Int. Carbon Dioxide Conf., Sep. 2009, Jena (2009)  
 “Seasonal cycle and interannual variability of atmospheric radiocarbon ( $^{14}\text{CO}_2$ ) over the western Pacific”
- ③ Y. Tohjima, H. Mukai, H. Yamagishi, C. Minejima, M. Kubo, K. Kita, International Carbon Dioxide Conference, 13-19, September, 2009, Jena, Germany (2009)  
 “Analysis of  $\text{O}_2:\text{CO}_2$  ratios for the pollution events observed at Hateruma Island, Japan”
- ④ 遠嶋康徳、日本分析化学会第 58 年回、2009 年 9 月 24-26 日、札幌 (2009)  
 「大気中の二酸化炭素・酸素の連続測定と地球化学における応用」.
- ⑤ 遠嶋康徳、向井人史、町田敏暢、山岸洋明、野尻幸宏、第 15 回大気化学討論会、2009 年 10 月 20-21 日、つくば (2009)  
 「大気ポテンシャル酸素 (APO) の変動と海表面温度 (SST) の変動の関係」
- ⑥ 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、日本地球惑星科学連合 2010 年大会、2010 年 5 月、幕張 (2010)  
 「西太平洋における大気中放射性炭素同位体( $^{14}\text{CO}_2$ )の観測とモデリング」
- ⑦ 遠嶋康徳、峰島知芳、向井人史、町田敏暢、山岸洋明、野尻幸宏、日本地球化学会 第 57 回年会、2010 年 9 月、熊谷 (2010)  
 「太平洋域における大気ポテンシャル酸素(APO)の季節変動および年平均値の空間分布の解析」

- ⑧ 遠嶋康徳, 峰島知芳, 向井人史, 町田敏暢, 山岸洋明, 野尻幸宏, 第 16 回大気化学討論会、2010 年 11 月、八王子 (2010)  
「大気ポテンシャル酸素を用いた大気輸送モデルおよび大気-海洋間ガスフラックスの検証」
- ⑨ 山岸洋明, 遠嶋康徳, 峰島知芳, 野尻幸宏, 向井人史, 宮崎千尋, 第 16 回大気化学討論会、2010 年 11 月、八王子 (2010)  
「大気酸素/窒素比船上観測に基づく日豪航路における汚染空気塊の起源推定」
- ⑩ 峰島知芳, 遠嶋康徳, 山岸洋明, 古山祐治, 向井人史, Maksyutov S, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会、2010 年 5 月、千葉 (2010)  
「波照間で観測される汚染イベント中- $O_2/CO_2$  変動比と排出インベントリおよびモデル計算値に基づく- $O_2/CO_2$  変動比との比較」
- ⑪ 峰島知芳, 遠嶋康徳, 山岸洋明, 古山祐治, 向井人史, Maksyutov S, 日本気象学会 2010 年度秋季大会、2010 年 10 月、京都(2010)  
“Comparison of  $-O_2/CO_2$  changing ratio in pollution events observed at Hateruma with those based on emission inventories and model simulation”
- ⑫ 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、日本地球惑星科学連合 2010 年大会, AAS001-06 (2010)  
「西太平洋における大気中放射性炭素同位体( $^{14}CO_2$ )の観測とモデリング」
- ⑬ 遠嶋康徳, 峰島知芳, 向井人史, 町田敏暢, 山岸洋明, 野尻幸宏、日本地球惑星科学連合 2011 年度連合大会、2011 年 5 月 22-27 日、幕張 (2011)  
「APO の季節変動の緯度分布と下部対流圏における子午面循環との関係」
- ⑭ Terao Y., Mukai H., Kitagawa H., Nojiri Y., Uchida M., Shibata Y., Aramaki T, The 16th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT-2011), October 25-28, 2011, Wellington (2011)  
“NIES atmospheric radiocarbon ( $^{14}CO_2$ ) measurements.”
- ⑮ 峰島知芳, 遠嶋康徳, D. Belikov, S. Maksyutov、日本地球惑星科学連合 2011 年度連合大会、2011 年 5 月 22-27 日、幕張 (2011)  
「大気ポテンシャル酸素の観測を用いた全球大気輸送モデル(NIES99 TM、NIES08 TM)の比較」
- ⑯ Yamagishi, H., Y. Tohjima, H. Mukai, Y. Nojiri, C. Miyazaki, K. Katsumata, 2012 Ocean Science Meeting, February 19-24, 2012, Salt Lake City (2012)  
“Observation of atmospheric oxygen/nitrogen ratio on board a cargo ship by using gas chromatograph/thermal conductivity detector”
- ⑰ 遠嶋康徳, 山岸洋明, 向井人史, 町田敏暢, 峰島知芳, 中岡慎一郎, 安中さやか, 野尻幸宏、日本地球惑星科学連合 2012 年度連合大会、2012 年 5 月 20-25 日、幕張 (2012)  
「落石岬で観測される APO の季節変動と西部北太平洋における海洋一次生産との関係」
- ⑱ 寺尾有希夫, 向井人史, 遠嶋康徳, Shamil Maksyutov, 日本地球惑星科学連合 2012 年大会、2012 年 5 月 20-25 日 (2012)  
「幕張波照間における放射性炭素同位体比観測」
- ⑲ Terao Y., Mukai H., Tohjima Y., Maksyutov S., 21th International Radiocarbon Conference, July 9-13,



2012, Paris (2012)

“Observations of atmospheric radiocarbon in carbon dioxide at Hateruma Island, Japan”

- ⑳ Y. Tohjima, H. Yamagishi, H. Mukai, T. Machida, and C. Minejima, Third International Symposium on the Arctic Research, January 14-17, 2013, Tokyo (2013)

“Analysis of interannual variations in seasonal cycle of APO at Cape Ochi-ishi”

- ㉑ 小林利行, 柴田康行, 内田昌男, 近藤美由紀, 加藤文彬, 向井人史, 寺尾有希夫、タンデム加速器及びその周辺技術の研究会第 26 回, 2013 年 7 月, 山形 (2013)

「国立環境研究所 NIES-TERRA の現状 2013」

- ㉒ Uchida M., Kobayashi T., Kondo M., Aramaki T., Terao Y., Kato F., Mukai H., Shibata Y., 5th East Asia AMS Symposium, Oct. 2013, Daejeon (2013)

“Status report of NIES-TERRA: progress of 17 years operation and perspectives for next decade”

- ㉓ 寺尾有希夫, 向井人史、日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 2013 年 5 月, 幕張 (2013)

「波照間島で観測された放射性炭素同位体比のトレンドと季節変動」

- ㉔ Terao Y., Mukai H., 9th International Carbon Dioxide Conference, June 2013, Beijing. (2013)

“Observations of atmospheric radiocarbon in carbon dioxide at Hateruma Island and Cape Ochi-ishi, Japan: Trends, Interannual variability and seasonal cycle from 2004 to 2012”

- ㉕ Y. Tohjima, H. Mukai, T. Machida, Y. Nojiri, and Y. Terao, 9th International Carbon Dioxide Conference, June 3-7, 2013, Beijing (2013)

“Observed interannual variability in latitudinal distribution of annual mean atmospheric potential oxygen (APO) in the Western Pacific”

- ㉖ 遠嶋康徳、向井人史、野尻幸宏、町田敏暢、寺尾有希夫、日本地球化学会第 60 回年会、2013 年 9 月 11-13 日、つくば (2013)

「2009/2010 年のエルニーニョ時に西部太平洋で観測された大気ポテンシャル酸素の緯度分布の変化」

(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

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るようになってきた。

また、本研究で得られた酸素濃度広域観測の結果の一部は、(独) マックスプランク研究所の

C. Rödenbeck博士や、(米) スクリップス海洋研究所のR. Keeling教授らのグループ、ニュージーランドのNIWAのS. Mikaloff Fletcher博士に提供され、大気輸送モデルや海洋モデルを使った研究への利用が始まっている。

米国地球物理学会誌「Journal of Geophysical Research-Atmospheres」に掲載された、日本ーニュージーランド/オーストラリア間を運行する定期貨物船で実施された酸素濃度の船上観測の計測システムとその初期解析結果についての研究成果について、記者発表を行った。