

CO<sub>2</sub> 濃度及び CO<sub>2</sub> 炭素の同位体比の  
航空機サンプリングによる観測

久保治也・酒井 均\*・堤 眞\*

(1985年9月12日受理)

Observation of Concentration and Carbon Isotopic  
Ratio of Atmospheric CO<sub>2</sub> by Airplane-sampling

By

Haruya KUBO, Hitoshi SAKAI and Makoto TSUTSUMI

**Abstract:** The concentration and the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> were obtained by analyzing air samples collected by the airplane-borne grab-sampling system. Vertical distribution of the CO<sub>2</sub> concentration in winter showed that the surface of the earth is the source of CO<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> concentration at the altitude of 3km above the Pacific Ocean decreased as the latitude becomes smaller.

The <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio varied inversely with the CO<sub>2</sub> concentration.

概 要

航空機に搭載したGrabサンプリング容器に大気試料を採取し、それを分析して大気CO<sub>2</sub>の濃度及び炭素の同位体比<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>Cを得た。冬期のCO<sub>2</sub>濃度の高度分布は地表がCO<sub>2</sub>のsourceであることを示した。太平洋上の高度3 kmのCO<sub>2</sub>濃度は低緯度、即ち、南へ行く程低くなった。炭素の同位体比<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>CはCO<sub>2</sub>濃度と逆相関の関係にあった。

---

\* 東京大学海洋研究所

## 1. 緒 言

大気中の  $\text{CO}_2$  濃度はここ 150 年足らずの間増加の一途をたどって来た。これは自然変動によるものではなく、産業革命以後の近代工業の発展に伴う化石燃料の大量消費や森林破壊等の人間活動によると考えられている。大気中の  $\text{CO}_2$  は「温室効果」によって地球大気の熱収支に深く関わっており、その濃度の増大は近い将来に地表の気温上昇、成層圏での気温降下をもたらす [Manabe and Wetherald, 1975]。

更に、温度変化の他に、中緯度での土地の水分の減少、北極での降雨の増大、大気循環の変化等をひきおこす。又、炭素には二つの安定同位体  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  が存在し、大気圏、海洋、生物圏など地表の炭素サイクルを構成する各リザーバー中の炭素は各々個有の同位体比を有しているので、全てのリザーバー中の炭素の同位体比は等しくはない。化石燃料の炭素は大気  $\text{CO}_2$  の炭素に比べて  $^{13}\text{C}$  の割合が減少している [Tans, 1981]。産業革命以来、人類が化石燃料の燃焼などで大気中に放出した  $\text{CO}_2$  は、元来大気中に存在した  $\text{CO}_2$  の 1/3 におよぶ。この結果大気の  $\text{CO}_2$  濃度のみならず  $\text{CO}_2$  の炭素の同位体比も変化している [Keeling, 1958, Keeling, 1961, Keeling et al., 1979, 酒井他, 1982, Mook et al., 1983, Keeling et al., 1984]。

我々はここに MAP (Middle Atmosphere Program) 観測の一環として行った航空機による  $\text{CO}_2$  濃度及び  $\text{CO}_2$  の炭素の同位体比の観測結果を報告する。

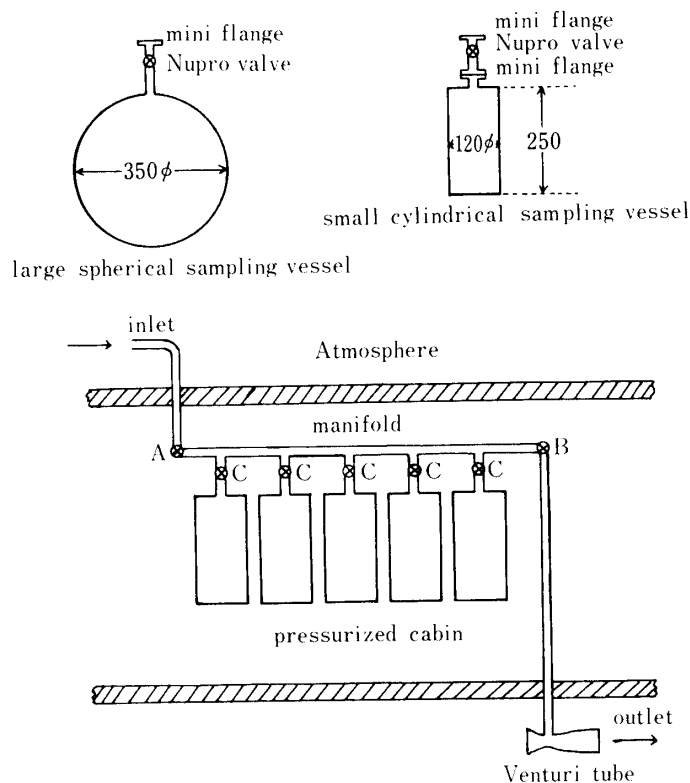


図1 サンプリンク容器の形状と、それを航空機に取付けた時の模式図。

## 2. 実験の詳細

ターボプロップSWEARINGEN MERIN-IVA に取付けたベンチュリー管付きのサンプリングラインに、オ1回目の時は  $10^{-8}$  Torr 台に排気した容積約 20 l のステンレス製サンプリング容器 2 個を、オ2回目以降では  $10^{-8}$  Torr 台に排気した容積約 2.7 l のサンプリング容器 10 個を接続した。図1にサンプリング容器とその取付けの模式図を示す。飛行は1982年10月20日の八尾—新潟—八尾、1983年2月20日の八尾—秋田—八尾、1984年2月14日の八尾—秋田—札幌—八尾、1984年8月7日から8月8日にかけての八尾—八丈島—硫黄島(泊)—19°N—硫黄島—八丈島—八尾の4回である。飛行経路を図2に示す。オ1回目の飛行では大きいサンプリング容器 2 個しか接続しておらず試料は 2 点しか採取していない。他の飛行では 10 個の試料を採取した。採取方法は採取点で図1の入口側のバルブ A と出口側のバルブ B を交互に数回開閉してサンプリングライン内を清浄にした

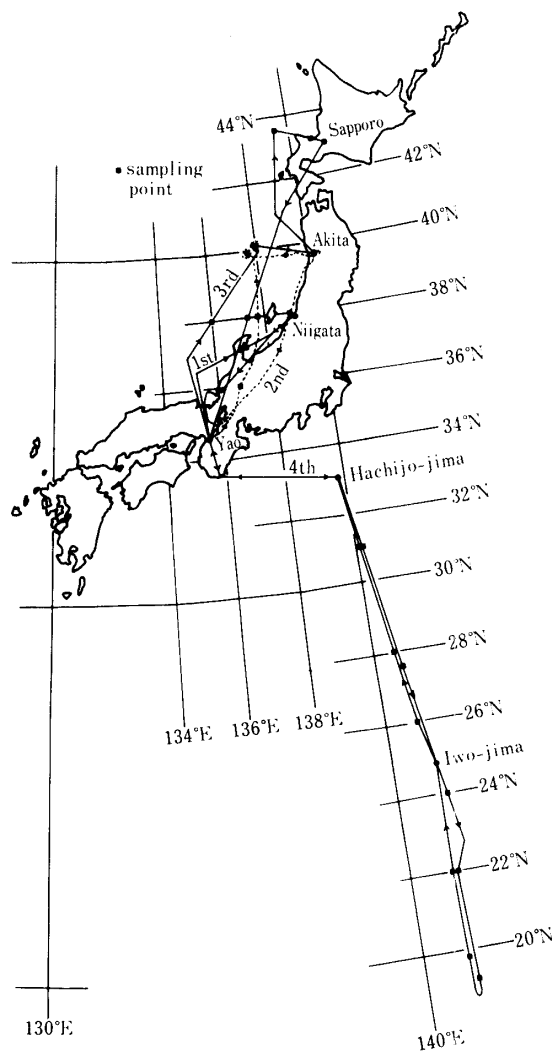


図2 MAP 航空機観測の飛行経路及び採取点.

後、出口側のバルブ B を閉じ、入口側のバルブ A とサンプリング容器のバルブ C を開いてラム圧を加えて外気を採取する。才 2 回と才 3 回の飛行では、人為的な汚染の少ない領域での対流圏から下部成層圏にかけての CO<sub>2</sub> 濃度及び CO<sub>2</sub> の炭素の同位体比の高度変化を調べる目的で、秋田沖約 100 km の海上で高度を変えて試料を採取した。才 4 回目の飛行では、南方洋上での CO<sub>2</sub> 濃度及び CO<sub>2</sub> の炭素の同位体比の緯度変化を調べる目的で対流圏の二つの高度で試料を採取した。採取した試料は実験室に持ち帰り、真空装置により CO<sub>2</sub> (含 N<sub>2</sub>O) を分離捕集し、CO<sub>2</sub> 濃度を求めると共に Finnigan MAT-250 質量分析計により炭素の同位体比を求めた。CO<sub>2</sub> の分離・精製法は酒井他 (1982) を改良したものであり、その詳細は別報にゆずる。測定精度は CO<sub>2</sub> 濃度について ± 3 ppm, δ<sup>13</sup>C については ± 0.1‰ である。

### 3. 観測結果及び考察

表 1 に MAP 航空機観測で採取した全 32 試料の CO<sub>2</sub> 濃度と炭素の同位体比の分析結果を示す。CO<sub>2</sub> 濃度は湿った空気中での体積百万分率 (ppm) で表わしてある (最初に試料全体の気圧を測定する際に、水蒸気を除去していないので wet base である)。<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C の比は国際的な慣習に従って、下式 (1) で定義されるように標準 PDB からの千分率偏差として表わしてある。

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_X}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (\text{‰}) \quad (1)$$

但し X は未知試料、PDB は米国産矢石化石から得た CO<sub>2</sub> である。

表 1 の CO<sub>2</sub> 濃度及び δ<sup>13</sup>C のデータには、凝結気化法では CO<sub>2</sub> から分離されない N<sub>2</sub>O に対する補正 [Craig and Keeling, 1963] がなされていない。N<sub>2</sub>O の濃度は約 0.3 ppm [Weiss, 1981] で、これによる δ<sup>13</sup>C の補正は約 +0.28‰ である [酒井他, 1982]。\* 印のついたデータは他のデータとかけ離れ過ぎているので、今後考慮に入れない。

1982 年 10 月 10 日のデータは、CO<sub>2</sub> 濃度、同位体比いずれも妥当な値である。1983 年 2 月 20 日 9 時の高層観測資料を用いて渦位分布を解析することにより、才 2 回目の飛行では 13:27 から 14:22 の間は成層圏の試料を採取していることがわかった [村松他, 1983]。図 3 には才 2 回目の飛行での CO<sub>2</sub> 濃度の高度分布を示す。図中の ○ 印は採取点が 40° N でない試料、又、s. s. はその試料が成層圏のものである事を示す。観測時期が冬なので、地表は CO<sub>2</sub> の source になっている。何故ならば、冬には光合成が殆んど行われず、植物の呼吸及び植物の枯死体や土壌有機物の酸化によって、CO<sub>2</sub> が大気へ放出されるからである。図 3 によると高度 700 m から 8 km の間で CO<sub>2</sub> 濃度は 13 ppm 程度減少しているが、これは冬の CO<sub>2</sub> 濃度の高度変化としては妥当な値である。又、成層圏 (s. s.) の CO<sub>2</sub> 濃度は同程度の高度の対流圏のものに比べて少し低い様である。圏界面から成層圏へ高度と共に CO<sub>2</sub> 濃度が減少していることが Fabian et al. (1980), Voltz et al. (1980) によって観測されている。又、日本上空の対流圏での CO<sub>2</sub> 濃度の精度良い観測は、Tanaka et al. (1983) によってなされている。

表 1 MAP 航空機観測で採取された試料

Flight Number	Sampling Date	Vessel Number	Local Time	Location		Altitude (km)	CO <sub>2</sub> Concentration (ppm)	Isotopic Ratio $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
				Latitude	Longitude			
# 1	October 10, 1982	# L1	15:27	37.2°N	137.2°E	6.64	344	-8.3
		# L2	18:16	36.0°N	136.1°E	6.70	341	-8.2
# 2	February 20, 1983	# S1	12:38	36.0°N	136.8°E	7.38	344.6	-8.3
		# S2	13:19	38.0°N	137.6°E	8.23	349.6	-8.3
		# S3 <sup>+</sup>	14:05	40.0°N	137.8°E	8.23	334.3*	-8.2
		# S4 <sup>+</sup>	14:12	40.0°N	137.8°E	7.90	346.3	-8.1
		# S5 <sup>+</sup>	14:18	40.0°N	137.7°E	6.77	341.2	-8.2
		# S6	14:24	40.0°N	137.7°E	5.64	347.5	-8.4
		# S7	14:30	40.0°N	137.6°E	4.66	349.7	-8.4
		# S8	14:40	40.0°N	137.6°E	2.82	351.5	-8.4
		# S9	14:47	40.0°N	137.8°E	0.66	354.4	-8.4
		# S10	17:00	38.0°N	139.1°E	6.07	346.4	-8.4
# 3	February 14, 1984	# S1	9:56	38.2°N	135.6°E	5.85	350.6	-8.3
		# S2	10:40	40.0°N	138.0°E	7.56	359.8	-8.4
		# S3	10:45	40.0°N	137.8°E	6.86	352.5	—
		# S4	10:50	40.1°N	138.1°E	5.70	363.3	-8.2
		# S5	10:55	40.2°N	138.0°E	4.69	353.0	-8.3
		# S6	11:04	40.2°N	138.0°E	2.96	359.7	-8.6
		# S7	11:12	40.2°N	138.1°E	1.36	330.9*	-8.3
		# S8	14:38	43.6°N	139.4°E	7.44	364.1	-8.7
		# S9	14:59	43.2°N	140.9°E	2.07	367.1	-8.5
		# S10	17:57	37.9°N	137.6°E	4.45	355.9	—
# 4	August 7, 1984	# S1	13:27	31.0°N	140.1°E	3.08	354.7	-9.4*
		# S2	14:31	27.5°N	140.8°E	5.09	355.7	-7.9
	August 8, 1984	# S3	8:36	24.0°N	141.4°E	3.05	352.4	-7.9
		# S4	9:17	22.0°N	141.3°E	3.05	352.1	-8.1
		# S5	10:11	19.2°N	141.3°E	3.05	105.5*	-8.0
		# S6	10:40	19.8°N	141.2°E	4.97	361.2	-9.8*
		# S7	11:20	22.0°N	141.3°E	5.03	357.0	-10.0*
		# S8	14:11	26.0°N	141.0°E	3.08	354.2	-8.1
		# S9	14:48	28.0°N	140.7°E	3.05	359.1	-8.2
		# S10	15:48	31.0°N	140.1°E	4.75	369.0	-8.6

\* Rejected data

+ Stratospheric sample

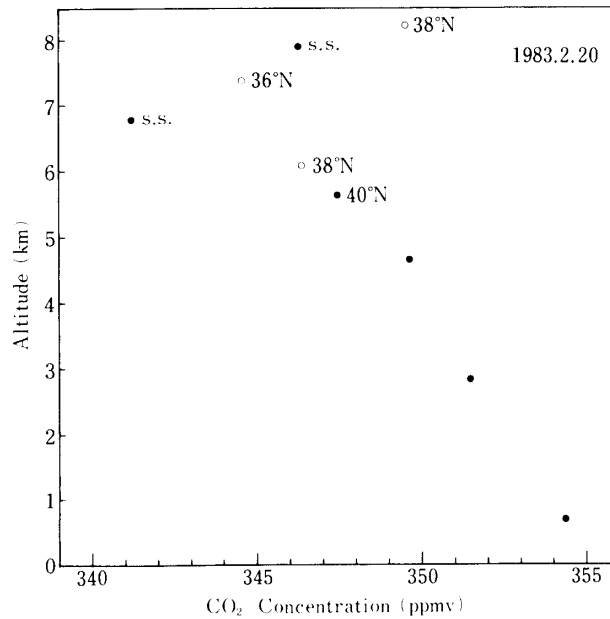


図3 オ2回目の飛行でのCO<sub>2</sub>濃度の高度分布。○印は採取点が40°Nでないデータ。●印は秋田沖100 km (~40°N)でのデータ。s. s.はそのデータが成層圏のものである事を示す。

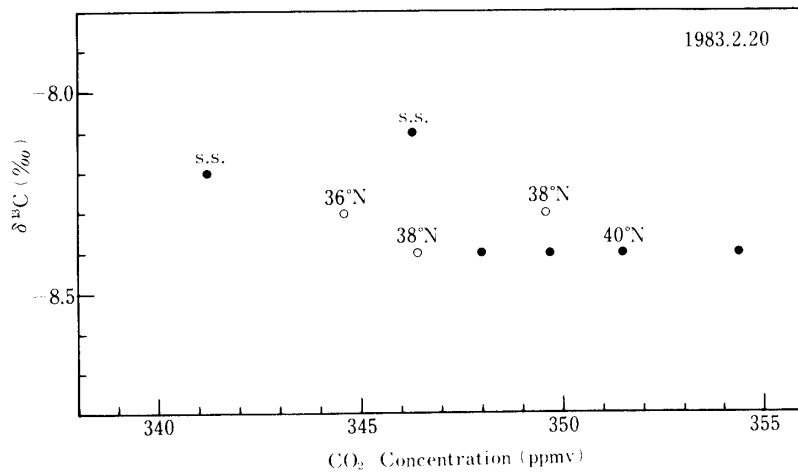


図4 オ2回目の飛行でのCO<sub>2</sub>濃度(含N<sub>2</sub>O)とδ<sup>13</sup>C(含N<sub>2</sub>O)との関係。●印は秋田沖100 km (~40°N)でのδ<sup>13</sup>C, s. s.はそのデータが成層圏のものである事を示す。CO<sub>2</sub>濃度が高い方がδ<sup>13</sup>C値が低い。

図4にCO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ との関係を示す。○印, s. s. は図3と同様である。人間活動によって生成されるCO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}$ 値は約 $-23\text{‰}$ で、濃度の高いCO<sub>2</sub>はこの軽いCO<sub>2</sub>をより多く含んでいる。従って、CO<sub>2</sub>濃度が高い方が $\delta^{13}\text{C}$ 値が低くなっている。これはKeeling et al. (1979)の1956年、1978年のデータと同じ傾向であり、Mook et al. (1983)の観測結果も同様である。又、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は成層圏の方が対流圏よりも少し高い様である。これは対流圏で生成される軽いCO<sub>2</sub>が圏界面を通過するのに時間的遅れを伴うからである。尚、成層圏や高々度対流圏の大気中のCO<sub>2</sub>の炭素の同位体比の測定は世界で最初である。

図5はオ3回目の飛行でのCO<sub>2</sub>濃度の高度分布で38°N、43°Nのデータも含まれている。オ2回の観測結果よりもCO<sub>2</sub>濃度が10 ppm程度高く出ている。世界のCO<sub>2</sub>濃度の増加傾向は1.5 ppm/yearなので、数値には問題があるが、CO<sub>2</sub>濃度の高度変化は図3と同様に冬期の典型的なパターンを示している。数値がこの様に高く出た原因として考えられることは、1. 分析装置を岡山大学温泉研究所から東京大学海洋研究所に移設し再調整したこと、2. 従って、試料採取から分析実施迄の期間が6ヶ月余りとなり、その間に試料が変質した可能性があること、3. 分析実施者の変更による系統的誤差、等である。

図6にCO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ との関係を示す。図4と同様に $\delta^{13}\text{C}$ 値は傾向としてはCO<sub>2</sub>濃度が増大すると減少している。

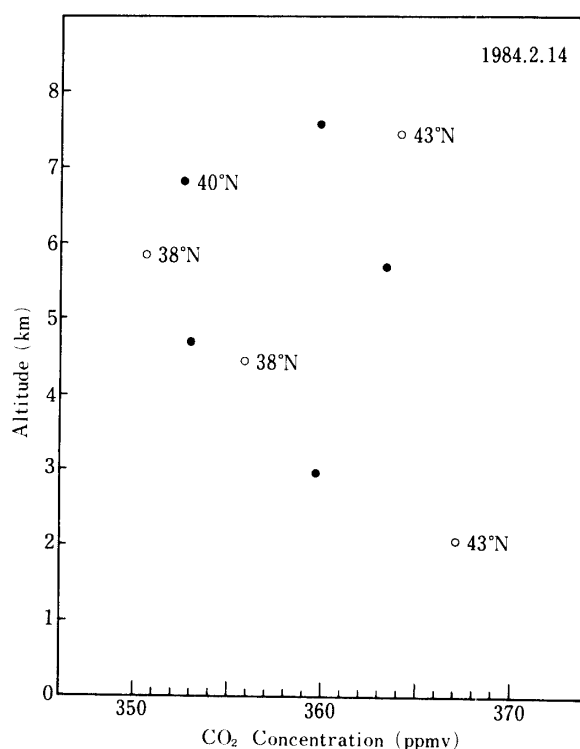


図5 オ3回目の飛行でのCO<sub>2</sub>濃度の高度分布。●印は秋田沖100 km (~40°N)でのデータ。

図7は南方洋上での高度約3 kmと5 kmでのCO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の緯度分布である。CO<sub>2</sub>濃度は28°N以南では高度3 kmでは南へ行く程低くなっているが、高度5 kmでは傾向が逆になっている。又、31°Nから28°Nの間の傾向は、それ以南とは逆である。高度3 kmと5 kmのCO<sub>2</sub>濃度を比べると、28°N以外では、高度5 kmのCO<sub>2</sub>濃度の方が高い。これは海洋がCO<sub>2</sub>のsinkになっている事よりも、CO<sub>2</sub> sourceである陸地からの風の流れ工合、即ち、風系によって陸地からの空気塊がどの高度に多く分布しているかに依る。緯度分布も風系で説明できるのかも知れない。28°N以南の高度3 kmのデータはKeeling et al. (1984)のFGGE (First Global Geophysical Expedition)の観測結果と数値は25 ppm程度高くなっているが傾向は一致している。即ち、CO<sub>2</sub>のsourceは北方の陸地なので、南下する程CO<sub>2</sub>濃度は減少している。

$\delta^{13}\text{C}$ のデータに関しては、高度3 kmの28°N以南及び高度5 kmの27.5°N以北では、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は少し低くなっているがFGGEと同様にCO<sub>2</sub>濃度と逆の相関を示している。これは陸の人間活動で生成されるCO<sub>2</sub>は軽く、 $\delta^{13}\text{C} \sim -23\text{‰}$ で、このCO<sub>2</sub>の割合が南へ行く程少なくなり、南のCO<sub>2</sub>は軽いCO<sub>2</sub>の割合が少ないので相対的に重くなるからである。

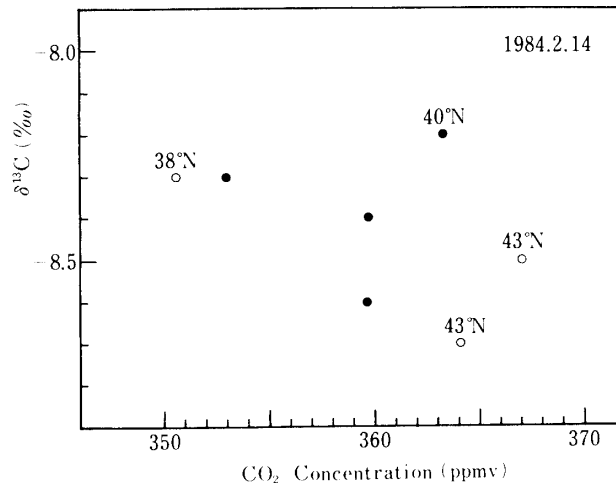


図6 才3回目の飛行でのCO<sub>2</sub>濃度と $\delta^{13}\text{C}$ との関係。図4と同様に $\delta^{13}\text{C}$ 値はCO<sub>2</sub>濃度が増大すると減少している。



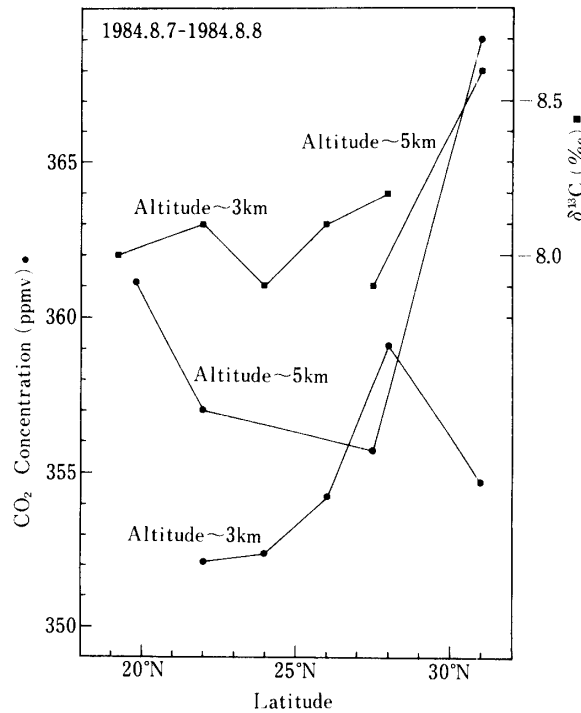


図 7 才 4 回目の飛行での CO<sub>2</sub> 濃度と δ<sup>13</sup>C の高度 3 km と 5 km での緯度分布

#### 4. 結 論

冬期の日本海上で CO<sub>2</sub> 濃度の高度分布を対流圏で観測し、地表が CO<sub>2</sub> の source である結果が得られた。偶々成層圏の試料も採取出来たが、成層圏では少し濃度が低かった。δ<sup>13</sup>C 値は CO<sub>2</sub> 濃度と逆相関の関係にあった。

太平洋上を南下しての CO<sub>2</sub> 濃度の緯度分布は、高度 3 km では南下すればする程 CO<sub>2</sub> 濃度が減少した。これは化石燃料燃焼等の CO<sub>2</sub> source から遠くなるので当然の結果である。この場合の δ<sup>13</sup>C 値は南下と共に大きくなった。即ち、CO<sub>2</sub> 濃度と逆相関の関係にあった。高度 5 km のデータは現状では何も言えないが、CO<sub>2</sub> 濃度は高度 5 km の方が高く、これは海洋が CO<sub>2</sub> の sink であることよりはむしろ風系で陸地の CO<sub>2</sub> 濃度の高い気塊が運ばれているためである。CO<sub>2</sub> 濃度は一般に認容されている値より少し高く、δ<sup>13</sup>C は値は少し低い。絶対値でなく、傾向を問題にするにはこの精度で十分である。今後、一層精度を上げて、絶対値で議論出来るようにしたい。

#### 謝 辞

この観測を行うに当たって、名古屋大学水圏科学研究所小野晃教授をはじめ、MAP 航空機観測に関係して居られる諸先生方及び(株)昭和航空の方々に大変御世話になった。又、

観測の準備の際には、宇宙科学研究所伊藤富造教授、本田秀之氏に大変御世話になった。ここに感謝の意を表する。

### 参 考 文 献

- Craig, H., and C. D. Keeling, The effects of atmospheric  $N_2O$  on the measured isotopic composition of atmospheric  $CO_2$ , *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 549-551, 1963.
- Fabian P., R. Borchers, U. Schmidt, W. Seiler, and W. Bishof,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $N_2O$  and  $CO_2$ : Their vertical distribution in the stratosphere and troposphere at midlatitudes, *Proceedings of the Quadrennial International Ozone Symposium*, pp. 776-781, IAMAP, Boulder, Colorado, Aug. 4-9, 1980.
- Keeling, C. D., The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 322-334, 1958.
- Keeling, C. D., The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **24**, 277-298, 1961.
- Keeling, C. D., W. G. Mook, and P. P. Tans, Recent trends in the  $^{13}C/^{12}C$  ratio of atmospheric carbon dioxide, *Nature*, **277**, 121-123, 1979.
- Keeling, C. D., A. F. Carter, and W. G. Mook, Seasonal, latitudinal, and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric carbon dioxide, 2, Results from oceanographic cruises in the tropical Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, **89**, 4615-4628, 1984.
- Manabe, S., and R. T. Wetherald, The effects of doubling the  $CO_2$  concentration on the climate of a general circulation model, *J. Atmos. Sci.*, **32**, 3-15, 1975.
- Mook, W. G., M. Koopmans, A. F. Carter, and C. D. Keeling, Seasonal, latitudinal, and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric carbon dioxide, 1, Results from land stations, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10,915-10,933, 1983.
- 村松久史, 広田道夫, 佐々木徹, 航空機によるオゾン・フレオン・亜酸化窒素の観測, MAP シンポジウム (オ4回) 昭和58年度, pp. 83-84, 12月15-17, 宇宙科学研究所, 東京, 1983.
- 酒井均, 蔦木泰宏, 木島宣明, 大気中の二酸化炭素の同位体比, *地球化学*, **16**, 93-98, 1982.
- Tanaka, M., T. Nakazawa, and S. Aoki, Concentration of Atmospheric carbon dioxide over Japan, *J. Geophys. Res.*, **88**, 1339-1344, 1983.
- Tans, P.,  $^{13}C/^{12}C$  of industrial  $CO_2$ , in *SCOPE 16: Carbon Cycle Modelling*, edited by B. Bolin, pp. 127-129, John Wiley, New York, 1981.
- Voltz, A., D. H. Ehhalt, A. Khedim, U. Schmidt, W. Borchers, and P. Fabian, Vertical profiles of  $CO_2$  in the stratosphere, *Proceedings of the Quadrennial International Ozone Symposium*, pp. 824-828, IAMAP, Boulder, Colorado, Aug. 4-9, 1980.
- Weiss, R. F., The temporal and spatial distribution of tropospheric nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, **86**, 7185-7195, 1981.