

昭和基地における大気中 CO<sub>2</sub> の炭素同位体比  $\delta^{13}\text{C}$  と  
酸素同位体比  $\delta^{18}\text{O}$  の変化村山 昌平<sup>1</sup>・中澤 高 清<sup>2</sup>・青木 周 司<sup>2</sup>・森本 真 司<sup>3</sup>Variations of the Carbon and Oxygen Isotopic Ratios of  
Atmospheric CO<sub>2</sub> at Syowa Station, AntarcticaShohei MURAYAMA<sup>1</sup>, Takakiyo NAKAZAWA<sup>2</sup>, Shuhji AOKI<sup>2</sup> and Shinji MORIMOTO<sup>3</sup>

**Abstract:** Measurements of stable isotopic ratios of atmospheric CO<sub>2</sub> have been made at Syowa Station, Antarctica since 1986. The average peak-to-peak amplitude of the seasonal cycle of  $\delta^{13}\text{C}$  was about 0.04‰ with the maximum in autumn and the minimum in spring. From comparison with the seasonal cycle of the CO<sub>2</sub> concentration, it was speculated that air with high CO<sub>2</sub> concentration influenced by exchange between the atmosphere and the biosphere and/or combustion of fossil fuel arrives at the station from late fall to early spring, while oceanic origin air with low CO<sub>2</sub> is transported from late spring to summer. The average increase rate of  $\delta^{13}\text{C}$  of atmospheric CO<sub>2</sub> between 1986 and 1990 was about -0.02‰/year. Interannual variations of  $\delta^{13}\text{C}$ , superimposed on the long-term trend, were also seen. These were approximately opposite in phase to those of the CO<sub>2</sub> concentration. The comparison of both interannual variations suggests that the principal cause could be an imbalance in the CO<sub>2</sub> exchange between the atmosphere and the biosphere. On the other hand,  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric CO<sub>2</sub> showed a clear seasonal cycle with the maximum in summer and minimum in winter, which may also be related to the seasonally-dependent atmospheric transport.

**要旨:** 1986年から南極昭和基地において大気中CO<sub>2</sub>の安定同位体比の観測が行われてきた。 $\delta^{13}\text{C}$ の季節変化の振幅は平均0.04‰で非常に小さく、秋に最高値、春に最低値を示した。CO<sub>2</sub>濃度の季節変化との比較から植物圏や海洋との交換及び化石燃料消費の影響を受けた大気が、季節に依存する輸送過程を通して昭和基地に運ばれてくることによりCO<sub>2</sub>濃度の季節変化を生じていることが示唆された。1986年から1990年間の平均的な $\delta^{13}\text{C}$ の増加率は、約-0.02‰/年であった。 $\delta^{13}\text{C}$ の経年的な減少はCO<sub>2</sub>濃度の増加率が大きいときに著しかった。CO<sub>2</sub>濃度の経年変化との比較からCO<sub>2</sub>濃度の経年変化に重畳したアノマリーは、炭素循環における大気-生物圏間の交換の不均衡によって生じていることが示唆された。大気中CO<sub>2</sub>の $\delta^{18}\text{O}$ は、冬に最低値、夏に最高値を

<sup>1</sup> 資源環境技術総合研究所, National Institute for Resources and Environment, 16-3, Onogawa, Tsukuba 305.

<sup>2</sup> 東北大学理学部大気海洋変動観測研究センター, Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Faculty of Science, Tohoku University, Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-77.

<sup>3</sup> 国立極地研究所, National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

持つ顕著な季節変化を示した。この変化についても季節に依存する大気輸送過程が関係している可能性が示唆された。

## 1. 大気中 CO<sub>2</sub> の炭素安定同位体比

産業革命以降、人為的起源の CO<sub>2</sub> が大気へ放出され、それに伴い大気中の CO<sub>2</sub> 濃度が急速に増加してきている。CO<sub>2</sub> は、温室効果を持つ気体成分の一つであり、その濃度増加は、地球の放射バランスに影響を及ぼし、全球規模の気候の変化を引き起こすのではないかと危惧されている。将来の気候予測のためには、CO<sub>2</sub> 濃度変化の予測が必要であり、このためには地球表層における炭素循環を定量的に理解しなければならない。

大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の変化は、大気と生物圏及び海洋間の交換過程、化石燃料消費をはじめとする人為的活動による大気への放出及び大気の輸送過程などによって決定されていると考えられる。米国スクリップス海洋研究所の C.D. KEELING が南極点とハワイマウナロアで CO<sub>2</sub> のバックグラウンド濃度の系統的な観測をはじめて以来、全球規模にわたる地上観測網が整備されつつあり、これらによって得られたデータは CO<sub>2</sub> 収支を評価する上で貴重な資料となっている。しかし、こういった大気中の CO<sub>2</sub> 濃度データだけでは、生物圏及び海洋が大気中濃度の変化に対してそれぞれどの程度寄与しているかを分別することは困難であり、このため炭素循環における生物圏及び海洋の役割は十分には理解されていない。この困難性を解決してくれるものとして大気中 CO<sub>2</sub> の炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) の測定がある。

炭素同位体 <sup>12</sup>C に対する <sup>13</sup>C の存在比を表す指標である  $\delta^{13}\text{C}$  は、

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sa}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{st}}} - 1, \quad (1)$$

で定義される。一般的には、上式を 1000 倍して、‰ (パーミル) という単位で表現される。ここで添え字 sa, st はそれぞれ測定試料と標準試料を表す。現在、 $\delta^{13}\text{C}$  の測定では PDB スケールと呼ばれるものが広く用いられており、これはアメリカ・サウスカロライナ州ピーディー層から産出した白亜紀の矢石化石を 25°C で 100% リン酸と反応させたときに発生する CO<sub>2</sub> の同位体比を基準としている。同様にして酸素同位体 <sup>16</sup>O に対する <sup>18</sup>O の存在比  $\delta^{18}\text{O}$  は、

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})_{\text{sa}}}{(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})_{\text{st}}} - 1, \quad (2)$$

となり、大気中 CO<sub>2</sub> の  $\delta^{18}\text{O}$  については、炭素と同様 PDB スケールを用いることが多い。

地球表層において、<sup>13</sup>C の存在比は、全炭素中の約 1% 程度であるが、大気、生物圏、海洋及び化石燃料等の各リザーバーに存在する炭素の  $\delta^{13}\text{C}$  値は少しずつ異なっている。例えば、現在の大気中の CO<sub>2</sub> の  $\delta^{13}\text{C}$  は約 -8‰、陸生植物中の炭素については平均約 -25‰、表層海水中の溶存無機炭素については 1-2‰ 程度である。化石燃料については、生物起源であるため上記陸生植物と近い値をとる。さらに大気と各リザーバー間で CO<sub>2</sub> の行き来が行われる際、植物の呼吸作用を除けば元のリザーバーが持っていた同位体比で相手のリザーバーに移動するので

はなく、選択的に <sup>12</sup>C の方が <sup>13</sup>C より移動し易いという同位体分別効果が存在し、この効果の程度は、リザーバーの種類及び移動の向きによって異なる。大気—生物圏間の交換においては、植物が光合成で体内に CO<sub>2</sub> を取り込む際、選択的に <sup>12</sup>C を取り込む効果が強く、呼吸の際は、体内の δ<sup>13</sup>C 値を持った CO<sub>2</sub> を大気へ放出する。このため光合成により大気中の濃度が下がるとともに <sup>13</sup>C の割合が相対的に高くなるので、大気中 CO<sub>2</sub> の δ<sup>13</sup>C は増加し、呼吸の際は、その逆の現象を生ずる。現在の大気中 CO<sub>2</sub> 濃度及び δ<sup>13</sup>C レベルでは、大気—生物圏間の交換では -0.05‰/ppmv 程度の率で濃度変化に対して δ<sup>13</sup>C 値は変化すると見積もられている。大気—海洋間の CO<sub>2</sub> 交換では、海洋が吸収する際、分別効果は小さく、海洋から大気へは、大気の δ<sup>13</sup>C と近い値を持った CO<sub>2</sub> を放出する。このため大気—海洋間の交換により大気中の CO<sub>2</sub> 濃度に変化しても δ<sup>13</sup>C 値の変化は小さく、その変化率は -0.002~-0.005‰/ppmv 程度と考えられている (SIEGENTHALER and MÜNNICH, 1981; PEARMAN and HYSON, 1986; KEELING *et al.*, 1989a)。化石燃料の消費では、生物圏と同程度の δ<sup>13</sup>C の低い値を持った CO<sub>2</sub> が大気に放出されるため、δ<sup>13</sup>C は減少する (TANS, 1981)。このような性質を利用し濃度と δ<sup>13</sup>C 値の時空間分布のデータを組み合わせることにより、炭素循環過程のより詳細を理解することが可能になる (PEARMAN and HYSON, 1986; KEELING *et al.*, 1989a, b; HEIMANN *et al.*, 1989; TANS *et al.*, 1993; ENTING *et al.*, 1993)。しかし、その有効性にも関わらず大気中 CO<sub>2</sub> の δ<sup>13</sup>C の系統的な観測例は少なく (MOOK *et al.*, 1983; KEELING *et al.*, 1984, 1989a; FRANCEY *et al.*, 1990; FRIEDLI *et al.*, 1987; GAMO *et al.*, 1989; NAKAZAWA *et al.*, 1993) 時間的にも空間的にもその密度は不十分である。

δ<sup>13</sup>C 観測の有効性の例として図 1a, b に日本上空における δ<sup>13</sup>C 及び CO<sub>2</sub> 濃度の観測例を示す (NAKAZAWA *et al.*, 1993)。化石燃料消費による δ<sup>13</sup>C の減少及び CO<sub>2</sub> 濃度の増加とともに顕著な季節変化が両者にみられ、互いに負の相関を示している。図 2 に δ<sup>13</sup>C 及び CO<sub>2</sub> 濃度の各変化から経年変化成分を除去することによって得られた季節変化成分の両者の相関を示す (NAKAZAWA *et al.*, 1993)。両者間には直線的な負の相関がみられる。この図から最小自乗法により計算される CO<sub>2</sub> 濃度変化に対する δ<sup>13</sup>C の変化率は各高度でほぼ -0.05‰/ppmv であり、この結果から日本上空における CO<sub>2</sub> 濃度の季節変化は陸生生物活動の季節変化に起因していると裏付けることができる。

南極域には、季節変化を伴う CO<sub>2</sub> の強い発生源や吸収源がないと考えられ、濃度の季節変化の振幅は小さいので、平均的な経年変化やその不規則成分を調べるためには最適な場所と考えられる (NAKAZAWA *et al.*, 1991)。また、小さい振幅ながら見られる季節変化は、主として他の地域からの輸送過程の季節変化が関係していると考えられる。CO<sub>2</sub> 濃度とともに δ<sup>13</sup>C の観測を行い両者のデータを比較することにより、これら変化についてのより詳細な情報が得られることが期待される。南極域における δ<sup>13</sup>C の観測結果は、MOOK *et al.* (1983), LEVIN *et al.* (1987), KEELING *et al.* (1989a) や FRANCEY *et al.* (1990) によって報告されているが、上記した

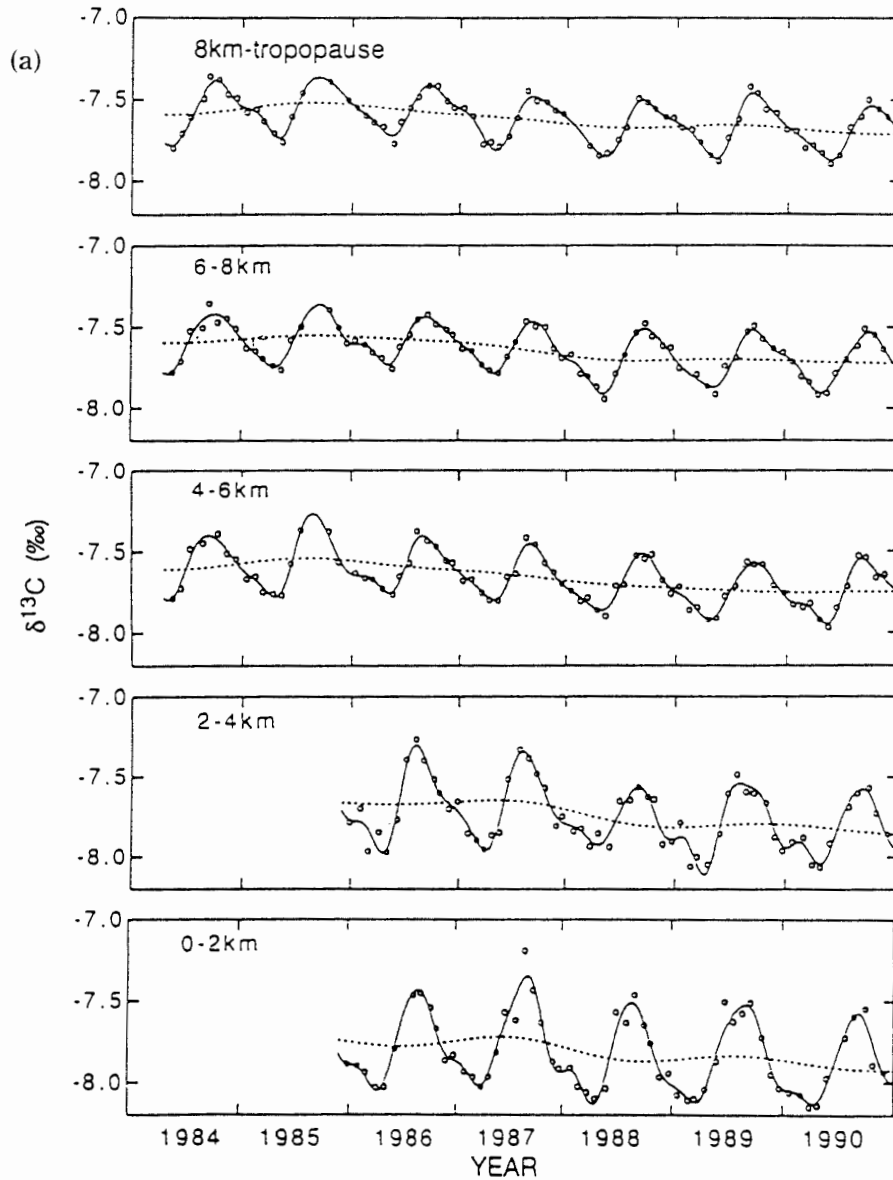


図1 日本上空対流圏各高度における大気中CO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}$  (a) とCO<sub>2</sub>濃度 (b) の変化。○は観測値の月平均を示し、実線は各データに対するベストフィットカーブ、破線は経年変化を示す (NAKAZAWA *et al.*, 1993 より)。

Fig. 1.  $\delta^{13}\text{C}$  of atmospheric CO<sub>2</sub> (a) and the CO<sub>2</sub> concentration (b) at selected height intervals of the troposphere over Japan. Open circles represent monthly mean observed values, thin lines the best fit curves of the data and broken lines the long-term trends (after NAKAZAWA *et al.*, 1993).

経年変化や季節変化については十分に理解されていない。我々はこれらの変化を明確にするために、1986年から昭和基地においてグラブサンプリング法により採取された試料大気の一部を用いて大気中のCO<sub>2</sub>の $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の測定を行ってきた。

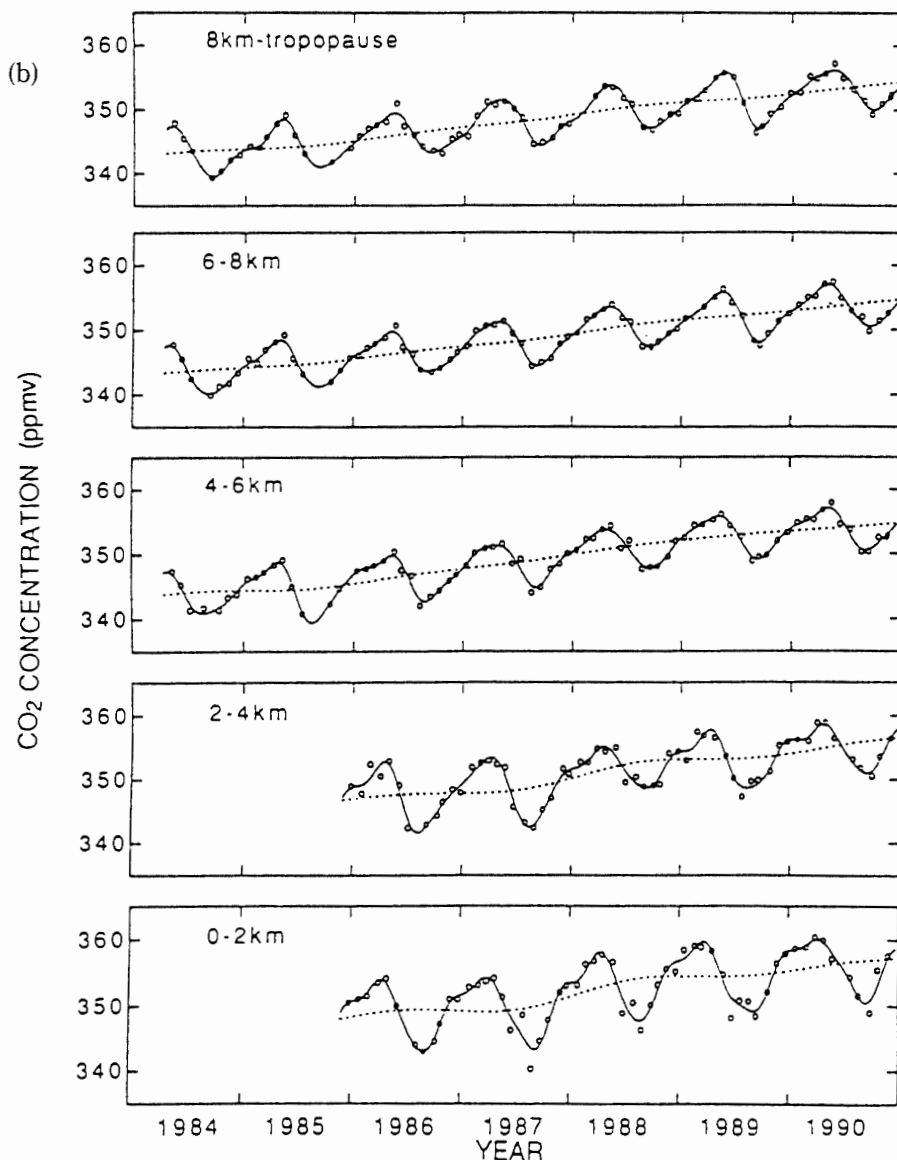


図1 (つづき)

## 2. 昭和基地における CO<sub>2</sub> の安定同位体比観測

### 2.1. 観測方法

試料大気は、CO<sub>2</sub> 濃度連続測定装置に付属の予備系の取り入れ口を通して、ダイアフラムポンプを用いて引き込まれ、パイレックスガラス製フラスコに採取された。採取された試料大気は、日本に持ち帰ってからまず CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 濃度分析などに供された。そののち残りの試料から昇華点の違いを利用したクライオジェニック法により N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等を取り除き CO<sub>2</sub> のみを抽出精製した (NAKAZAWA *et al.*, 1993)。このようにして得られた精製試料を質量分析計 (国立極地研究所所有, Finnigan MAT δ-E) で分析を行うことにより質量数 44, 45 及び 46 を持った分子の数の比率を求め、その結果を用いて δ<sup>13</sup>C と δ<sup>18</sup>O 値を得た。なお、この手法では、昇

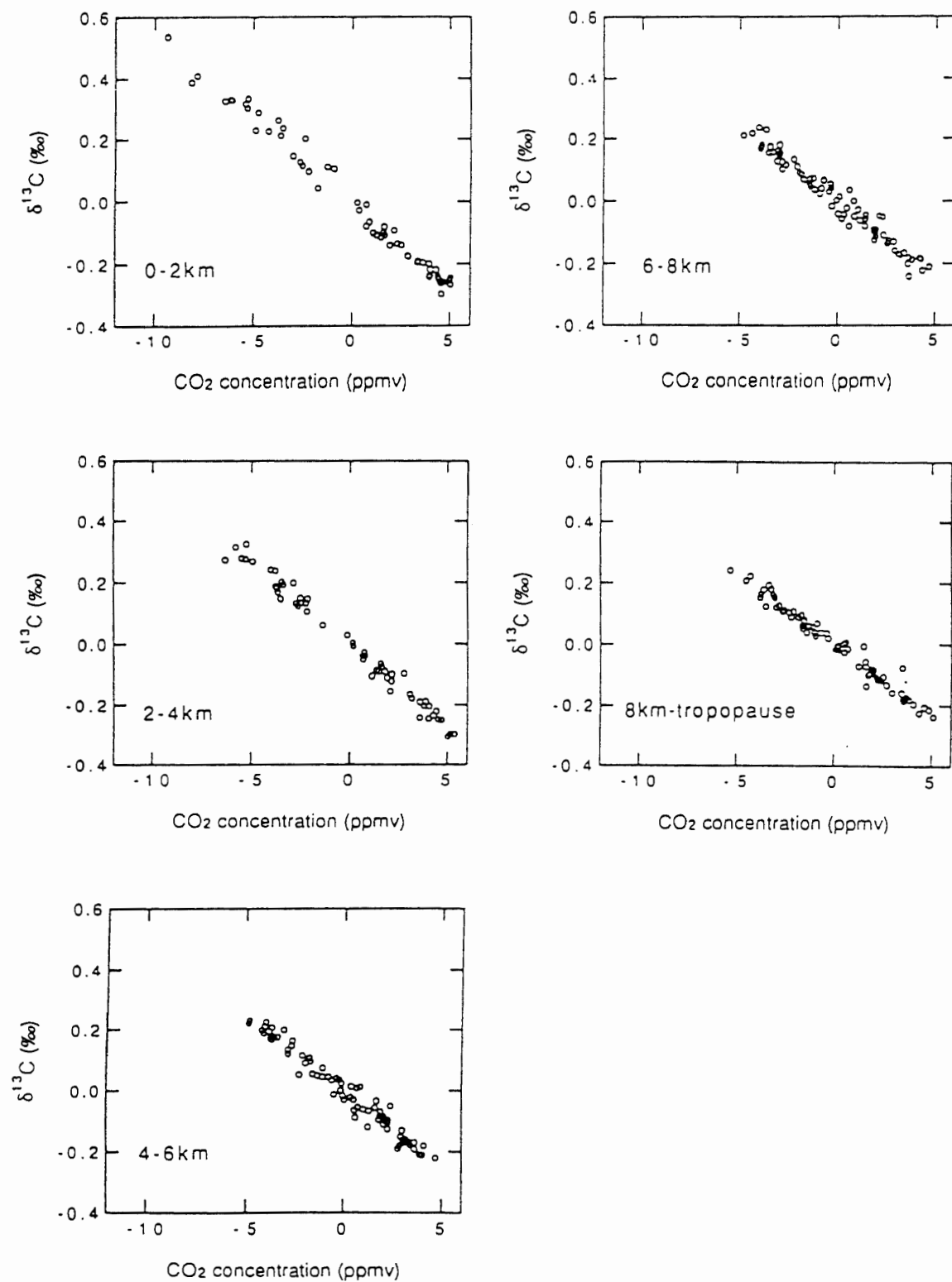


図2 日本上空各高度における大気中CO<sub>2</sub>のδ<sup>13</sup>C及びCO<sub>2</sub>濃度の季節変化の関係 (NAKAZAWA *et al.*, 1993より).

Fig. 2. Relationships between the seasonal cycles of CO<sub>2</sub> and its δ<sup>13</sup>C at selected height intervals over Japan (after NAKAZAWA *et al.*, 1993).

華点が近く分子量の等しい N<sub>2</sub>O の影響を除去することができない。ここでは、Mook and VAN DER HOEK (1983), FRIEDLI and SIEGENTHALER (1988), NAKAZAWA *et al.* (1993) に従い、その補正を行った。試料大気採取から精製までの容器保存期間は、最大 400 日以上に達し、その間に試料大気の  $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta^{18}\text{O}$  が変化してしまう可能性がある。その変化量を見積もるために上記手法と並行して 1989 年から 1991 年にかけて昭和基地において試料大気採取後短期間のうちに精製も行い、その結果を用いて補正を行った。

本文で述べる結果は、標準試料として広く世界的に用いられており、PDB スケールで値付けされている NBS-18 の同位体比を基準として求められたものであり、PDB スケールで表されている。各研究機関の測定結果も PDB スケールで表されることが多いため、原理的にはデータの比較が可能である。しかし同位体測定におけるスケールの維持管理には細心の注意が要求されるため、各研究機関のスケールが必ずしも統一的なものになっているとは言えないのが現状である。特に大気中の同位体比の微細な変化を見る場合、この点が問題になってくる。従って、今回示した結果を他の研究機関の結果と比較する際には十分な注意が必要である。今後、他機関とのスケールの相互比較が望まれる。

## 2.2. 結果と考察

### 2.2.1. 炭素安定同位体比の季節変化

図 3 に 1986 年 2 月-1991 年 1 月の間に得られた 178 試料の  $\delta^{13}\text{C}$  の分析結果を示す。データがややばらついてはいるが  $\delta^{13}\text{C}$  は季節変化を伴いながら緩やかに減少していることが分かる。図 4 は、 $\delta^{13}\text{C}$  と CO<sub>2</sub> 濃度の変化とを比較するために、両者のフィッティングカーブを示したものである。なお、相関を分かりやすくするために  $\delta^{13}\text{C}$  軸は上に行くほど低い値になるようにした。化石燃料の消費を反映して、CO<sub>2</sub> 濃度の経年増加に伴い  $\delta^{13}\text{C}$  の値が減少しているのが分かる。また、CO<sub>2</sub> 濃度の季節変化に対応して  $\delta^{13}\text{C}$  も季節変化を示しており、両者の間にはおおむね負の相関が成り立っているのが分かる。

まず、季節変化について調べてみることにする。 $\delta^{13}\text{C}$  の季節変化の最高値と最低値はいずれの年もそれぞれ秋と春に現われており、この期間の平均的な季節変化の振幅は 0.036‰ であった。この振幅は、日本上空の対流圏下部で得られた 0.6‰ (図 1 参照, NAKAZAWA *et al.*, 1993) と比べると非常に小さい。ちなみに、CO<sub>2</sub> 濃度の振幅も日本上空の 1/10-1/15 であり、これは昭和基地周辺には季節変化を伴う強い CO<sub>2</sub> の放出・発生源が存在しないことによる。

これらの結果から昭和基地における CO<sub>2</sub> 濃度の季節変化を引き起こしている原因について考察してみた。この目的のために、CO<sub>2</sub> 濃度と  $\delta^{13}\text{C}$  の季節変化成分について図 2 と同様の手法により CO<sub>2</sub> 濃度変化に対する  $\delta^{13}\text{C}$  の変化率  $d\delta^{13}/dC$  (‰/ppmv) を計算してみた。両者の季節変化成分データについて最小自乗法を用いてあてはめ、 $d\delta^{13}/dC$  を求めたところ、 $-0.022\text{‰}/\text{ppmv}$  という値が得られた。FRANCEY (1985) もまた南極点のデータから  $-0.02\pm$

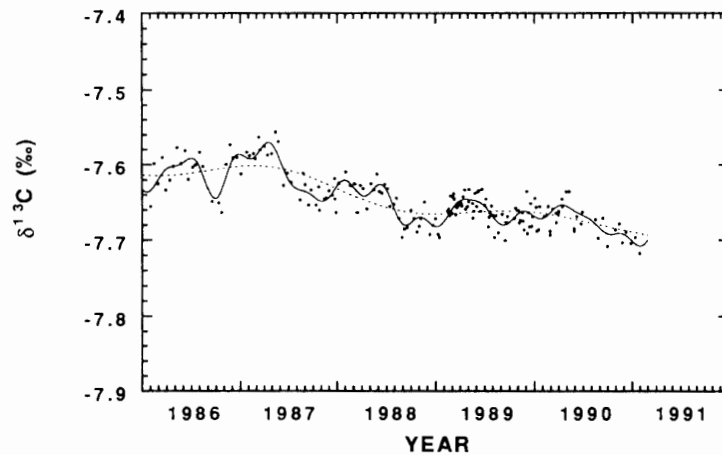


図3 昭和基地における大気中  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  の変化。・は観測値、実線は各データに対するベストフィットカーブ、破線は経年変化を示す。

Fig. 3.  $\delta^{13}\text{C}$  of atmospheric  $\text{CO}_2$  at Syowa Station. Dots represent the observed values, thin lines the best fit curves of the data and broken lines the long-term trends.

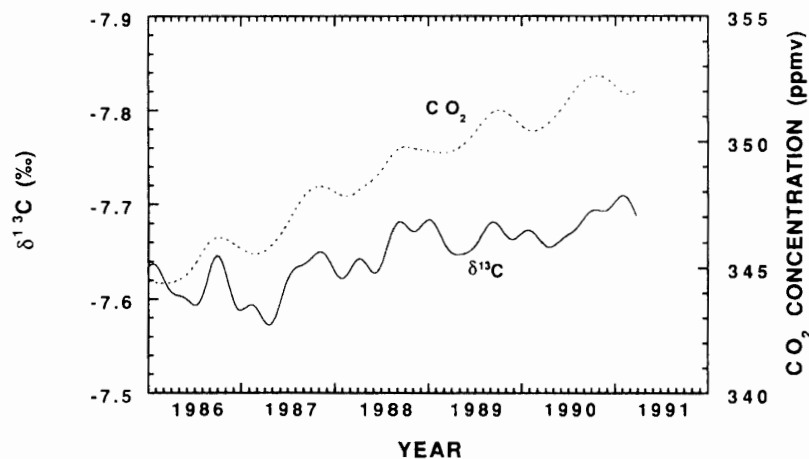


図4 昭和基地における大気中  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\text{CO}_2$  濃度の変化

Fig. 4. Temporal variations of  $\delta^{13}\text{C}$  of atmospheric  $\text{CO}_2$  and the  $\text{CO}_2$  concentration at Syowa Station.

0.01‰/ppmv という値を得ており、両者はよく一致している。この値は、 $\text{CO}_2$  交換のリザーバーが生物圏である場合と海洋である場合との中間に位置している。昭和基地周辺には、強い  $\text{CO}_2$  の発生・吸収源がないと考えられるので、昭和基地における  $\text{CO}_2$  濃度の季節変化は生物圏及び海洋の影響を受けた大気の輸送によって引き起こされているものと考えられる。

図5は昭和基地における  $\text{CO}_2$  の季節変化についてさらに詳しく調べてみるために  $\text{CO}_2$  濃度と  $\delta^{13}\text{C}$  の平均的な季節変化の関係を示したものである。大気中  $\text{CO}_2$  濃度の季節変化が大気とある単独のリザーバーとの間の  $\text{CO}_2$  の交換で引き起こされているならば、図中のループは



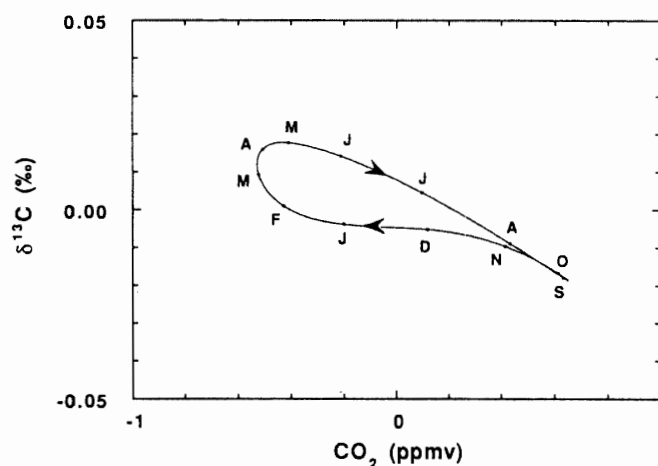


図5 昭和基地における大気中 CO<sub>2</sub> の  $\delta^{13}\text{C}$  と CO<sub>2</sub> 濃度の平均的季節変化の関係。図中の英字は各月の頭文字 (1月: J, 2月: F, ……) を示す。

Fig. 5. Relationship between the average seasonal cycles of CO<sub>2</sub> and its  $\delta^{13}\text{C}$  at Syowa Station. Capital letters represent initial letters of respective months of the year (exs. January: J, February: F, ……).

濃度が増加する時と減少時とでほとんど履歴を示さず、一定の傾きを持った一直線となるはずである。実際、図2に見られるように日本上空ではループはほぼ一直線になっており、日本上空における CO<sub>2</sub> 濃度の季節変化の大半は生物圏との交換だけで説明できることが確認されている (NAKAZAWA *et al.*, 1993)。しかし、昭和基地のデータについてはこのループのふくらみが大きく、単独のリザーバーとの間で CO<sub>2</sub> の交換が行われているとは考えられない。図5をさらに詳しくみると、濃度増加時の傾き ( $d\delta^{13}\text{C}/d\text{C}$ ) は急であるが、減少時は緩やかである。ちなみに、濃度増加時である6-9月の傾きは  $-0.038\text{‰}/\text{ppmv}$  であり、濃度減少時で傾きが最も緩やかな12-1月は  $-0.0055\text{‰}/\text{ppmv}$  である。

これらの現象は昭和基地上空で行われた航空機観測の結果 (MURAYAMA *et al.*, 1995) と関連づけて次のように考えることができるかもしれない。6-9月の濃度増加時には、北半球の高濃度の CO<sub>2</sub> を持った大気が南半球の大気と混合しながら対流圏上部を通過して南極域に達し、さらに下層へ運ばれる。北半球より流入した大気中の CO<sub>2</sub> は、生物活動あるいは化石燃料消費の影響を受け、 $d\delta^{13}\text{C}/d\text{C}$  の絶対値が大きいと考えられるが、対流圏上部を通過して南極域に達する間に南半球の海洋起源の CO<sub>2</sub> を持った大気と混合するために、この期間の  $d\delta^{13}\text{C}/d\text{C}$  は生物圏との交換から期待される値よりは絶対値でやや小さくなっている。一方、濃度減少期には、代わって南半球中緯度から低濃度の CO<sub>2</sub> を持つ大気が対流圏下部を通して南極域に輸送されるために、昭和基地の濃度は減少する。この間、 $\delta^{13}\text{C}$  は、非常に緩やかに増加している。これは、この期間に南半球中緯度から南極域に運ばれてくる大気中 CO<sub>2</sub> が、前述の北半球から運ばれてくるものと比べて、 $d\delta^{13}\text{C}/d\text{C}$  の絶対値を大きくする生物活動や化石燃料消費の影響をあまり受けておらず、大気-海洋間の CO<sub>2</sub> 交換あるいは海洋との CO<sub>2</sub> 交換の際の同位体分別係数

の温度依存性 (Mook *et al.*, 1974) に起因する  $\delta^{13}\text{C}$  の南北勾配 (南半球の対流圏下部では高緯度ほどわずかに  $\delta^{13}\text{C}$  が低くなる) の影響を強く受けているためかもしれない。

以上のように、 $\delta^{13}\text{C}$  の結果からも、昭和基地の  $\text{CO}_2$  濃度の季節変化は大きく分けて2つの異なる大気輸送過程に支配されていることが示唆される。しかし、昭和基地における  $\delta^{13}\text{C}$  の季節変化は、非常に小さく、今回の観測の測定精度では検出限界ぎりぎりであった。この仮説をより確かなものとするためには、さらなる測定精度の向上、データの蓄積、航空機等を用いた立体観測および輸送モデルによる検証が必要である。

## 2.2.2 炭素安定同位体比の経年変化

次に  $\delta^{13}\text{C}$  の経年変化について考えてみる。図6に、データから季節変化成分を取り除くことによって得られた  $\delta^{13}\text{C}$  の経年変化成分とその変化率を示す。化石燃料の消費を反映して  $\delta^{13}\text{C}$  は、徐々に減少しており、この期間中の  $\delta^{13}\text{C}$  の平均増加率は  $-0.019\%/年$  であった。この値は Mook *et al.* (1983) が 1977-1981 年の南極点のデータから求めた  $-0.021\%/年$  とよく一致している。増加率の年々変化を詳しくみると一様に減少しているのではなく、1987-1988年及び1990年に急速に減少している。この結果を NAKAZAWA *et al.* (1991) による昭和基地の  $\text{CO}_2$  濃度の経年変化と比較してみると  $\text{CO}_2$  濃度の増加率が極大を示すときに  $\delta^{13}\text{C}$  の減少は著しくなっている。NAKAZAWA *et al.* は、 $\text{CO}_2$  濃度の増加率の変化は ENSO イベントなどに起因する全球規模の気候変動と比較的よく対応していることを指摘している。そこで、 $\delta^{13}\text{C}$  の結果を用いて  $\text{CO}_2$  濃度の経年変化に含まれる不規則変化の原因について検討してみる。

$\text{CO}_2$  濃度の経年変化の不規則変化成分は、次の方法によって求めた。 $\text{CO}_2$  濃度の経年増加のうち化石燃料消費による寄与分を見積もる方法として、ここでは、1983年以降化石燃料消費が

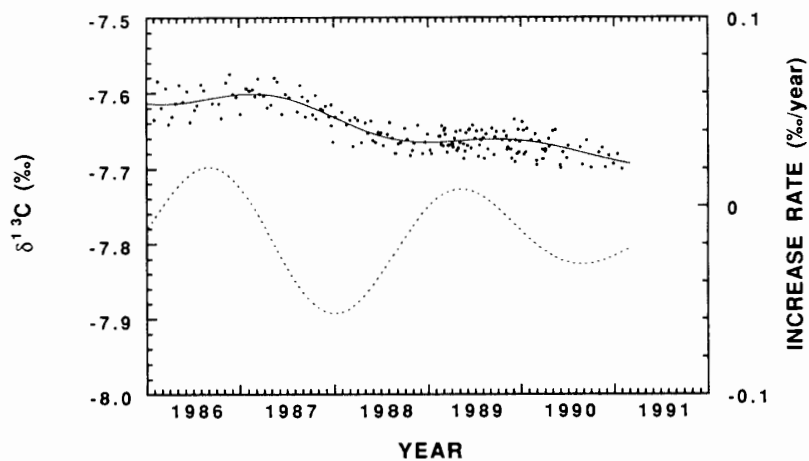


図6 昭和基地における大気中  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  の経年変化 (実線), 年増加率 (破線) 及び観測値の経年変化成分 (・)

Fig. 6. Seasonally adjusted  $\delta^{13}\text{C}$  of atmospheric  $\text{CO}_2$  (dots) at Syowa Station. The long-term trends (solid line) and the annual increase rates (broken line) of  $\delta^{13}\text{C}$  of atmospheric  $\text{CO}_2$  are also shown.

直線的に増加していることから NAKAZAWA *et al.* (1993) の手法に従い、季節変化を除去した CO<sub>2</sub> 濃度のデータに7年のカットオフ周期をもつ Reinsch タイプのスプライン関数をあてはめ、得られた曲線を化石燃料消費の寄与とした。このようにして求めた CO<sub>2</sub> 濃度の増加と観測された CO<sub>2</sub> 濃度の経年変化との差を経年変化の不規則変化成分とした。δ<sup>13</sup>C についても同じ手法で化石燃料消費による δ<sup>13</sup>C の減少を見積もり、経年変化の不規則変化成分を得た。CO<sub>2</sub> 濃度の経年変化の不規則変化の原因として生物圏を仮定した場合と海洋を仮定した場合についてそれぞれ δ<sup>13</sup>C の変化を計算し、観測値から求めた δ<sup>13</sup>C の経年変化の不規則成分と比較した結果を図7に示す。なお、 $d\delta^{13}C/dC$  として生物圏との交換については  $-0.050\text{‰}/\text{ppmv}$ 、海洋との交換については  $-0.005\text{‰}/\text{ppmv}$  を用いた。この図から、実測値より求められた δ<sup>13</sup>C の経年変化の不規則成分の変化は、生物圏との CO<sub>2</sub> 交換における不均衡により生じたと仮定した場合によく一致していることが分かる。1988年のピークのように、その前におきた ENSO イベントとの関連が深いと考えられるような時でも、海況変化によって海洋から CO<sub>2</sub> の放出量が増加したとするよりも、生物圏からの放出量が増加したと解釈する方がつじつまがあう。なお、この期間、生物圏の δ<sup>13</sup>C に近い値をもつ化石燃料の消費量にも著しい変化はなかった

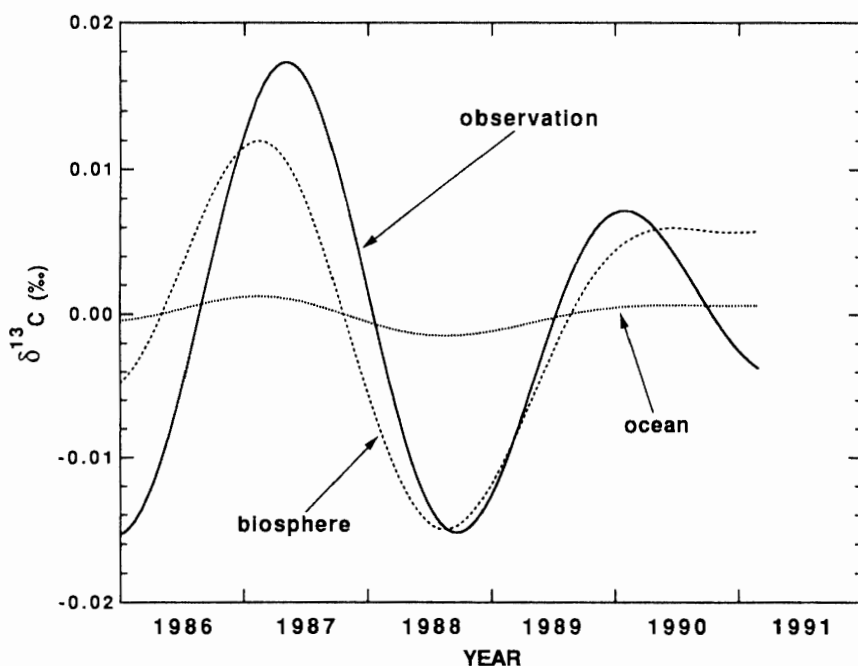


図7 昭和基地において観測された δ<sup>13</sup>C の経年変化の不規則変化成分 (observation) と CO<sub>2</sub> 濃度の経年変化から推定された δ<sup>13</sup>C の経年変化の不規則変化 (biosphere, ocean), 但し, biosphere は CO<sub>2</sub> の経年変化の不規則変化が大気-生物圏間の CO<sub>2</sub> 交換が関係して生じたと仮定した場合, ocean は大気-海洋間の交換が関係して生じたと仮定した場合の結果である (本文参照).

Fig. 7. Comparison of the observed interannual variation of δ<sup>13</sup>C atmospheric CO<sub>2</sub> (observation) with those calculated on the basis of oceanic (ocean) and biospheric (biosphere) CO<sub>2</sub> at Syowa Station (see text).

(BODEN *et al.*, 1992), NAKAZAWA *et al.* (1993) も日本上空で同様の結果を得ており, このような  $\text{CO}_2$  の経年変化の不規則変化は, ENSO イベントなどをきっかけとして全球規模の気候変動が起こり, これが生物圏に影響を及ぼし, 大気-生物圏間の  $\text{CO}_2$  交換に不均衡が生じたためと結論づけることができるであろう.

### 2.2.3. 酸素安定同位体比の変化

図8に1989年2月-1990年5月の間に, 昭和基地で得られた大気中  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{18}\text{O}$  の変動を示す. 長期保存を経た試料については, 試料中の  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  間の酸素原子の交換によると考えられる  $\delta^{18}\text{O}$  値の著しい減少が見られたため, ここに示されたデータはすべて昭和基地において現場精製することによって得られたものである. この図から分かるように,  $\delta^{18}\text{O}$  は夏に最高値, 冬に最低値が現われる顕著な季節変化を示している. 平均的な季節変化の振幅は0.27‰であり, 最高値と最低値はそれぞれ1月下旬と7月下旬に出現している. これを FRANCEY *et al.* (1990) による南極点の結果と比較してみると, 最低値の出現日及び振幅の大きさはよく一致している. 但し, 南極点の  $\delta^{18}\text{O}$  は11月半ばにわずかに高い値を示した後やや減少し, 再び3月下旬にはっきりとした高い値を示している.  $\delta^{18}\text{O}$  の時空間変化の原因については,  $\text{CO}_2$  と表面海水, 大気中の水蒸気あるいは雲水との酸素同位体交換反応 (BOTTINGA and CRAIG, 1969) や  $\text{CO}_2$  と植物体内の水との同位体平衡 (FRANCEY and TANS, 1987; FARQUHAR *et al.*, 1993) などが候補として挙げられており, さらに大気輸送の効果が関係している (FRANCEY *et al.*, 1990) ものと考えられているが, はっきりした結論は得られていない. MURAYAMA *et al.* (1996) は, (1) 昭和基地において  $\text{CO}_2$  濃度が高い (低い) 時期に  $\delta^{18}\text{O}$  は高い (低い) こと, (2) 昭和基地上空において対流圏上部では下部に比べて  $\text{CO}_2$  濃度は高く  $\delta^{18}\text{O}$  は低いこと, 等の観測事実を

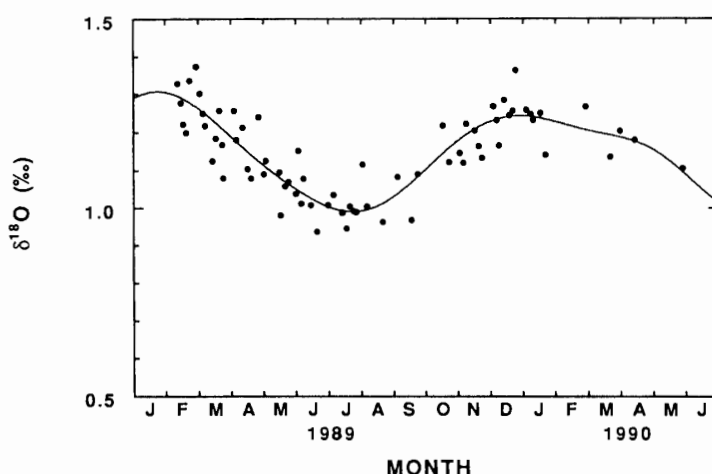


図8 昭和基地における大気中  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{18}\text{O}$  の変化. ・は観測値, 実線は各データに対するベストフィットカーブを示す (MURAYAMA *et al.*, 1996 より).

Fig. 8.  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric  $\text{CO}_2$  at Syowa Station. Dots represent the observed values and the solid line the best fit curves of the data (after MURAYAMA *et al.*, 1996).

FRANCEY *et al.* (1990) の結果と比較し、 $\delta^{18}\text{O}$  の季節変化は、主として 2.2.1 節で述べたものと同様の大気輸送の季節変化によって決定されている可能性を示唆した。但し、CO<sub>2</sub> 濃度の季節変化の最高 (低) 値の出現時期と  $\delta^{18}\text{O}$  の最低 (高) 値の出現時期にはずれがあるため、他の要因も関係している可能性が考えられる。

大気中 CO<sub>2</sub> の  $\delta^{18}\text{O}$  は南極域における大気微量成分濃度や物質輸送過程の季節変化や経年変化についての解釈において重要なトレーサーとなりうると考えられるため、現場精製による観測は、今後の重要な研究テーマの一つとして挙げることができるであろう。

## 謝 辞

本研究は、第 27, 28, 29, 30, 31, 32 次日本南極地域観測隊の隊員の協力の下に行われた。ここに記して謝意を表したい。

## 文 献

- BODEN, T.A., SEPANSKI, R.J. and STOSS, F.W. (1992): TREND'91. A compendium of data on global change. Highlights. ORNL/CDIAC-049 Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- BOTTINGA, Y. and CRAIG, H. (1969): Oxygen isotope fractionation between CO<sub>2</sub> and water, and the isotopic composition of marine atmospheric CO<sub>2</sub>. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **5**, 285-295.
- ENTING, I.G., TRUDINGER, C.M., FRANCEY, R.J. and GRANEK, H. (1993): Synthesis inversion of atmospheric CO<sub>2</sub> using the GISS tracer transport model. CSIRO Division of Atmospheric Research, Technical Paper, **29**.
- FARQUHAR, G.D., LLOYD, J., TAYLOR, J.A., FLANAGAN, L.B., SYVERTSEN, J.P., HUBICK, K.T., WONG, S.C. and EHLERINGER, J.R. (1993): Vegetation effects on the isotope composition of oxygen in atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, **363**, 439-443.
- FRANCEY, R.J. (1985): Cape Grim isotopic measurements, a preliminary assessment. *J. Atmos. Chem.*, **3**, 247-260.
- FRANCEY, R.J. and TANS, P.P. (1987): Latitudinal variation in oxygen-18 of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, **327**, 495-497.
- FRANCEY, R.J., ROBBINS, F.J., ALLISON, C.E. and RICHARDS, N.G. (1990): The CSIRO global survey of CO<sub>2</sub> stable isotopes. Baseline Atmospheric Program (Australia) 1988, ed. by S.R. WILSON and G. P. AYERS. Department of Administrative Service/Bureau of Meteorology in cooperative with CSIRO division of atmospheric research Cape Grim BAPS, Tasmania, Australia, 16-27.
- FRIEDLI, H. and SIEGENTHALER, U. (1988): Influence of N<sub>2</sub>O on isotope analyses in CO<sub>2</sub> and mass-spectrometric determination of N<sub>2</sub>O in air samples. *Tellus*, **40B**, 129-133.
- FRIEDLI, H., SIEGENTHALER, U., RAUBER, D. and OESCHGER, H. (1987): Measurements of concentration, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios of tropospheric carbon dioxide over Switzerland. *Tellus*, **39B**, 80-88.
- GAMO, T., TSUTSUMI, M., SAKAI, H., NAKAZAWA, T., TANAKA, M., HONDA, H., KUBO, H. and ITOH, T. (1989): Carbon and oxygen isotopic ratios of carbon dioxide of a stratospheric profile over Japan. *Tellus*, **41B**, 127-133.
- HEIMANN, M., KEELING, C.D. and TUCKER, C.J. (1989): A three-dimensional model of atmospheric CO<sub>2</sub> transport based on observed winds. (3) Seasonal cycle and synoptic time scale variations. *Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas*, ed. by D.H. PETERSON. Washington, D.C., Am. Geophys. Union, 277-303 (AGU Monograph 55).
- KEELING, C.D., CARTER, A.F. and MOOK, W.G. (1984): Seasonal, latitudinal and secular variations in the abundance and isotopic ratios of carbon dioxide 2. Results from oceanographic cruises in the

- tropical Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4615-4628.
- KEELING, C.D., BACASTOW, R.B., CARTER, A.F., PIPER, S.C., WHORF, T.P., HEIMANN, M., MOOK, W.G. and ROELOFFZEN, H. (1989a): A three-dimensional model of atmospheric CO<sub>2</sub> transport based on observed winds. (1) Analysis of observed data. *Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas*, ed. by D.H. PETERSON. Washington, D.C., Am. Geophys. Union, 165-236 (AGU Monograph 55).
- KEELING, C.D., PIPER, S.C. and HEIMANN, M. (1989b): A three-dimensional model of atmospheric CO<sub>2</sub> transport based on observed winds. (4) Mean annual gradients and interannual variations. *Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas*, ed. by D.H. PETERSON. Washington, D.C., Am. Geophys. Union, 305-362 (AGU Monograph 55).
- LEVIN, I., KROMER, B., WAGENBACH, D. and MUNNICH, K.O. (1987): Carbon isotope measurements of atmospheric CO<sub>2</sub> at a coastal station in Antarctica. *Tellus*, **39B**, 89-95.
- MOOK, W.G. and VAN DER HOEK, S. (1983): The N<sub>2</sub>O correction in the carbon and oxygen isotopic analysis of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Isotope Geosci.*, **1**, 237-242.
- MOOK, W.G., BOMMERSON, J.C. and STAVERMAN, W.H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **22**, 169-176.
- MOOK, W.G., KOOPMANS, M., CARTER, A.F. and KEELING, C.D. (1983): Seasonal, latitudinal and secular variations in the abundance and isotopic ratios of carbon dioxide I. Results from land stations. *J. Geophys. Res.*, **88**, 10915-10933.
- MURAYAMA, S., NAKAZAWA, T., YAMAZAKI, K., AOKI, S., MAKINO, Y., SHIOBARA, M., FUKABORI, M., YAMANOUCHI, T., SHIMIZU, A., HAYASHI, M., KAWAGUCHI, S. and TANAKA, M. (1995): Concentration variations of atmospheric CO<sub>2</sub> over Syowa Station, Antarctica and their interpretation. *Tellus*, **47B**, 375-390.
- MURAYAMA, S., NAKAZAWA, T., AOKI, S., MORIMOTO, S., SHIMIZU, A., HAYASHI, M., KAWAGUCHI, S. and TANAKA, M. (1996): Measurements of the oxygen isotope ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> at Syowa Station, Antarctica. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol.*, **10**, 92-101.
- NAKAZAWA T., AOKI, S., MURAYAMA, S., FUKABORI, M., YAMANOUCHI, T., MURAYAMA, H., SHIOBARA, M., HASHIDA, G., KAWAGUCHI, S. and TANAKA, M. (1991): The concentration of atmospheric carbon dioxide at the Japanese Antarctic Station, Syowa. *Tellus*, **43B**, 126-135.
- NAKAZAWA T., MORIMOTO, S., AOKI, S. and TANAKA, M. (1993): Time and space variations of the carbon isotopic ratio of tropospheric carbon dioxide over Japan. *Tellus*, **45B**, 258-274.
- PEARMAN, G.I. and HYSON, P. (1986): Global transport and inter-reservoir exchange of carbon dioxide with particular reference to stable isotopic distributions. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 81-124.
- SIEGENTHALER, U. and MÜNNICH, K.O. (1981): <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C fractionation during CO<sub>2</sub> transfer from air to sea. *Scope 16: Carbon Cycle Modeling*, ed. by B. BOLIN. Chichester, J. Wiley, 246-257.
- TANS, P.P. (1981): <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C of industrial CO<sub>2</sub>. *Scope 16: Carbon Cycle Modeling*, ed. by B. BOLIN. Chichester, J. Wiley, 127-129.
- TANS, P.P., BERRY, J.A. and KEELING, R.F. (1993): Oceanic <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C observations: A new window on ocean CO<sub>2</sub> uptake. *Global Biogeochem. Cycles*, **7**, 353-368.

(1996年9月18日受付; 1996年10月29日受理)