

南北両極域における大気中の温室効果気体と関連気体の変動

森本真司^{1,2*}・石戸谷重之^{3,4}・石島健太郎⁵・八代 尚⁵・梅澤 拓³・
橋田 元^{1,2}・菅原 敏⁶・青木周司³・中澤高清^{3,5}・山内 恭^{1,2}

Temporal variations of atmospheric greenhouse gases
and their related gases at Syowa Station, Antarctica and Ny-Ålesund, Svalbard.

Shinji Morimoto^{1,2*}, Shigeyuki Ishidoya^{3,4}, Kentarou Ishijima⁵, Hisashi Yashiro⁵,
Taku Umezawa³, Gen Hashida^{1,2}, Satoshi Sugawara⁶, Shuji Aoki³,
Takakiyo Nakazawa^{3,5} and Takashi Yamanouchi^{1,2}

(2010年1月18日受付; 2010年2月5日受理)

Abstract: To elucidate temporal variations of greenhouse gases and their related gases in the Arctic and Antarctic regions and to investigate their sources and sinks, systematic measurements of atmospheric CO₂, CH₄, CO, N₂O, O₂ and tropospheric O₃ concentrations have been carried out at Syowa Station, Antarctica and Ny-Ålesund, Svalbard. The CO₂ concentrations at both polar sites have increased at a rate of about 1.9 ppmv yr⁻¹, reflecting fossil fuel combustion and land use change. The CH₄ concentrations also showed clear seasonal cycles superimposed on complex secular trends. The increase rate of the CH₄ concentration varied with time. CH₄ increases were observed until 1999, the concentrations remained steady from 2000 to 2006 and then rapid increases were observed in 2007. Stable isotope data of CH₄ revealed causes of the seasonal cycles and the secular variations of the CH₄ concentrations. The

-
- ¹ 情報・システム研究機構国立極地研究所, National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems, Midoricho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.
² 総合研究大学院大学複合科学研究科極域科学専攻, Department of Polar Science, School of Multidisciplinary Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.
³ 東北大学大学院理学研究科大気海洋変動観測研究センター, Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8578.
⁴ (現所属 present affiliation): 産業技術総合研究所環境管理技術部門, Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569.
⁵ 海洋研究開発機構, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 3173-25 Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa, 236-0001.
⁶ 宮城教育大学, Miyagi University of Education, 149 Aoba, Aramaki, Aobaku, Sendai, 980-0845.
* Corresponding author. E-mail: mon@nipr.ac.jp

南極資料, Vol. 54, 特集号, 374-409, 2010

Nankyoku Shiryô (Antarctic Record), Vol. 54, (Special Issue), 374-409, 2010

© 2010 National Institute of Polar Research

O₂ concentrations ($\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$) at both polar sites showed prominent seasonal cycles and secular decreasing trends. From analyses of the Atmospheric Potential Oxygen (APO) and CO₂ concentrations, the CO₂ uptake rates by the terrestrial biosphere and the ocean were estimated to be 1.1 and 2.7 GtC yr⁻¹, respectively. By comparing the N₂O concentrations observed at Ny-Ålesund and numerical model results, it was suggested that the observed seasonal N₂O cycle could be enlarged by intrusion of a stratospheric air mass with low N₂O concentration into the troposphere in summer. With an analysis using a three dimensional chemical-transport model and the CO concentration at Syowa Station, sporadic increases of CO concentration observed in February–March, 2003 and February, 2007 were ascribed to CO release by large-scale forest fires in Australia. Surface ozone depletion events were observed more than 40 times at Syowa Station from 1988 to 2007.

要旨: 南北両極域における温室効果気体の変動を明らかにし、それらの放出源・吸取消滅源の変動に関する知見を得るために、南極・昭和基地および北極・スバル諸島ニューオルスンにおいて系統的な温室効果気体及び関連気体観測を開始し、現在も継続している。大気中の CO₂ 濃度は、両極域共に明瞭な季節変化を伴いながら、化石燃料消費と森林破壊による CO₂ の放出を反映して約 1.9 ppmv yr⁻¹ の割合で増加している。CH₄ 濃度にも明瞭な季節変化と不規則な経年変化が見られ、両極域において 1999 年までの濃度増加と 2000 年以降の濃度停滞、そして 2007 年には再び濃度増加が観測された。CH₄ の同位体比観測から、CH₄ 濃度の季節変化、経年変化の原因に関する情報が得られた。大気中の O₂ 濃度 ($\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$) は両極域において、季節変化と化石燃料消費に起因する経年的減少を示した。Atmospheric Potential Oxygen (APO) と CO₂ 濃度の増加率から見積もられた、陸上生物圏と海洋による CO₂ 吸収量 (2001–2009 年の平均) はそれぞれ 1.1, 2.7 GtC yr⁻¹ であった。ニューオルスンで観測された N₂O 濃度の季節変化を 3 次元化学輸送モデルによる計算結果と比較することにより、N₂O 濃度の季節変化振幅は、夏季に成層圏起源の N₂O 濃度が低い気塊が地表付近まで流入することによって、拡大している可能性が示唆された。昭和基地における CO 濃度の連続観測と 3 次元化学輸送モデルを用いた解析により、2003 年 2–3 月と 2007 年 2 月に、オーストラリアでの大規模な林野火災によって発生した CO が昭和基地に達していることが示された。昭和基地における地上オゾン濃度連続観測によって、1988–2008 年までの間に計 40 例以上の地上オゾン破壊現象を観測した。

1. はじめに

産業革命以降の人間活動の活発化により、大気中の温室効果気体濃度が急激に増加していることが、氷床コア中の気泡分析や大気の詳細観測によって明らかになっている (Etheridge *et al.*, 1998; IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change (以下, IPCC), 2007)。将来の濃度予測をより正確なものとし、気候変動予測の高度化に資するためにも、まず現在の地球表層における温室効果気体循環とその変動を定量的に把握する必要がある。南極域は、主要な温室効果気体の放出源から遠く離れており、良く混合されたほぼ均質な大気を観測できることから、地球大気のバックグラウンド状態の監視に適した場所である。一方の北極域は、周囲を温室効果気体の放出源に囲まれた場所であり、それらの変動の影響を強く受ける場所である。このような観点から、我々は南極・昭和基地 (南緯 69.0 度, 東

経 39.6 度; 以下, 昭和基地) および北極・スバル諸島ニーオルスン (北緯 79.0 度, 東経 11.9 度; 以下, ニーオルスン) において, 各種温室効果気体濃度・同位体比及び温室効果関連気体の系統的な観測を実施している。本稿では, 両極域での観測とその解析結果の一部について報告する。

2. 両極域における二酸化炭素とメタン濃度の変動

二酸化炭素 (CO_2) は水蒸気に次いで重要な温室効果気体であり, 主に化石燃料消費と森林破壊によって, 産業革命以降, 大気中濃度が徐々に増加し, その増加率が時代と共に増大してきた。現在, 1 年間に約 8-9 GtC ($1 \text{ Gt} = 1 \times 10^{15} \text{ g}$; 炭素換算) の人為起源 CO_2 が大気に加えられていると推定されており (Houghton, 2003; Le Quéré *et al.*, 2009), 平均してその約半分が大気中に残留していることが大気中 CO_2 濃度の観測から分かっている。将来の濃度予測をより高精度化するためには, 残りの半分がどのような割合で海洋と陸上生物圏に吸収されているかを明らかにしなければならない。そのためにも, まず大気中の CO_2 濃度の変動を高精度で監視する必要がある。大気中 CO_2 濃度の系統的観測は, 1950 年代後半にハワイ・マウナロアと南極点において連続観測が開始された後 (Keeling *et al.*, 1976), 大気採取法および連続観測法による CO_2 観測ネットワークが順次拡大され, 現在全球で 145 地点以上において観測が行われている (GLOBALVIEW- CO_2 , 2010)。

メタン (CH_4) は CO_2 に次ぐ温室効果気体であり, 対流圏および成層圏の大気化学上でも重要な役割を果たしている (Lelieveld *et al.*, 1998; IPCC, 2007)。人為的な放出源の増加に伴って, 産業化以後の大気中 CH_4 濃度は急増し (Etheridge *et al.*, 1998; Nakazawa *et al.*, 1993a), 現在は全球平均で約 1800 ppbv に達している。 CH_4 の放出源は, 湿地, 反芻動物, 水田など嫌気性環境下での微生物による生成 (微生物起源), 石炭や天然ガスの採掘・輸送時の漏出 (化石燃料起源), 森林火災, 焼き畑, 植物燃料の不完全燃焼による生成 (バイオマス燃焼起源) の三つに大別される。これに加えて, 植物による好気性環境下での CH_4 生成が大きな放出量を持つ可能性が最近報告されたが (Keppler *et al.*, 2006), その全球放出量の評価はまだ不確定である (Kirschbaum *et al.*, 2006; Vigano *et al.*, 2008)。一方, CH_4 の消滅源は対流圏内での OH ラジカルとの反応が全体の 9 割弱を占める。その他, 成層圏での OH, Cl, O (^1D) との化学反応や, 土壌表面での微生物による酸化が残りの消滅源となっている。このように, CH_4 は放出源・消滅源が非常に多岐に及び, かつ直接観測によるそれぞれの定量評価が困難であることから, 大気中 CH_4 濃度の変動原因についてはまだ理解が不十分である。

我々は, 昭和基地において CO_2 濃度, CH_4 濃度の連続観測をそれぞれ 1984 年, 1988 年に開始し, 現在まで高精度観測を維持してきた (Aoki *et al.*, 1992; Nakazawa *et al.*, 1991)。また, ニーオルスンにおいては, 1991 年から大気採取法による CO_2 , CH_4 観測を継続して

いる (Morimoto *et al.*, 2001, 2006). 以下, 南北両極域での CO₂ 濃度, CH₄ 濃度の変動について述べ, CH₄ 濃度の変動原因について考察を行う。

2.1. 観測方法

昭和基地における CO₂ 濃度, CH₄ 濃度連続観測装置についての詳細はすでに報告されているため (Aoki *et al.*, 1992; Nakazawa *et al.*, 1991), ここでは概略のみ述べる。昭和基地観測棟の卓越主風向風上側 (海側) に設置された高さ 8 m のタワー上からポンプで連続吸引された大気試料は, フィルターと -60°C に冷却されたガラストラップでエアロゾルと水蒸気が除去された後, CO₂ 濃度は非分散型赤外分析計 (掘場製作所, VIA-500R (1995 年まで), VIA-510R (1995 年以降)) で, CH₄ 濃度は水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ (島津製作所, GC-8A) によって測定される。それぞれの分析装置はあらかじめ国内で CO₂, CH₄ 濃度を決定し, 濃度の安定性を確認した標準ガス 2 本を用いて 30 分に一度 (CO₂), または 1-2 時間に一度 (CH₄) 自動的に較正される。測定精度は, 標準ガスに対して CO₂, CH₄ それぞれ 0.01 ppmv (1 ppmv = 1 × 10⁻⁶) および 1 ppbv (1 ppbv = 1 × 10⁻⁹) と見積もられている。

一方のニーオルスンでは, ノルウェー極地研究所 (Norwegian Polar Institute) の研究協力者によって, 大気試料が週に一度, 容積 800 ml のステンレス製容器に加圧充填されている。採取された大気試料は日本に輸送され, 国立極地研究所 (以下, 極地研) において CO₂ 濃度, CH₄ 濃度の分析が行われる。それぞれの分析装置は, 基本的に昭和基地で使用しているものと同等である。2000 年以降は, 大気採取時に -40°C に冷却したガラストラップを用いて水蒸気を取り除いている。

2.2. 二酸化炭素濃度の変動

図 1a に, 昭和基地とニーオルスンで観測された大気中の CO₂ 濃度の変動と, 2 次フーリエ級数とスミージングスプライン関数を用いて計算したフィッティング曲線および経年変化成分を示す (Nakazawa *et al.*, 1997a)。ローカルな汚染を受けていたと考えられる観測値は, 統計的手法を用いて取り除いている。この図から明らかなとおり, 大気中の CO₂ 濃度は昭和基地, ニーオルスン共に明瞭な季節変化を示しながら, 人為起源 CO₂ (化石燃料, 森林破壊) の放出によって経年的に増加している。

ニーオルスンで観測された CO₂ 濃度の季節変化は, 3-5 月に最高濃度, 8 月末に最低濃度を示し, 平均的振幅 (peak-to-peak) は 16.3 ppmv であった。CO₂ の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の観測から, ニーオルスンでの CO₂ 濃度の季節変化は, 大気-陸上生物圏間の CO₂ 交換量の変動に起因することが報告されている (Morimoto *et al.*, 2001)。一方, 昭和基地での季節変化は, 2-3 月に最低濃度, 9-10 月に最高濃度を示し, その振幅の平均値は 1.1 ppmv で

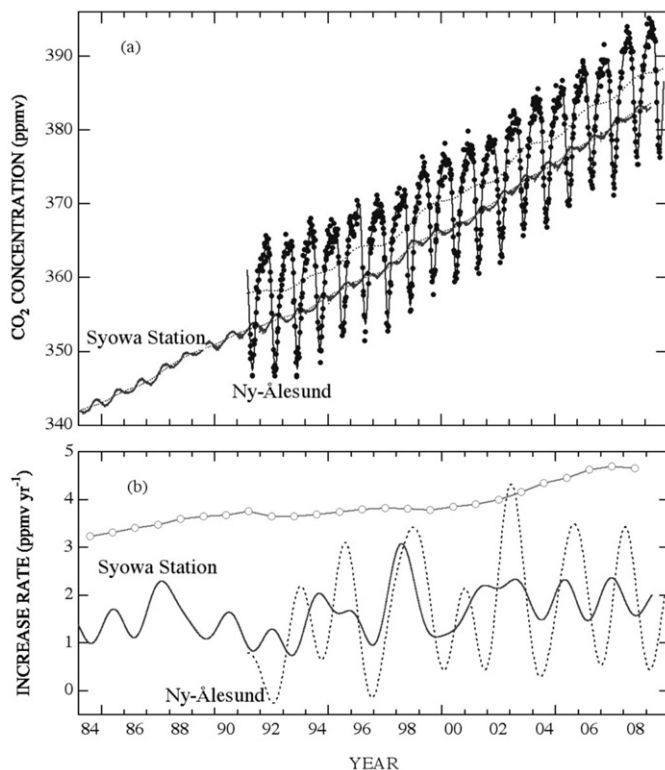


図1 昭和基地とニーオルスンにおける、(a) CO₂ 濃度の変動(黒丸)と、フィッティング曲線(実線)・経年変化成分(点線)、および(b) CO₂ 濃度増加率の変動(実線・破線)と人為起源CO₂ が全て大気に残留した場合のCO₂ 濃度増加率(白丸)。

Fig. 1. (a) Temporal variations of the CO₂ concentrations at Syowa Station (dot) and Ny-Ålesund (solid circle), their fitted curves (solid lines) and secular trends (broken lines). (b) Increase rates of the CO₂ concentration at Syowa Station (solid line) and Ny-Ålesund (broken line). Also shown are the CO₂ increase rates when all of the anthropogenic CO₂ remains in the atmosphere (open circles).

ある。昭和基地周辺には陸上植物はほとんど存在しないことから、昭和基地でのCO₂の季節変化は、南半球低中緯度の陸上生物圏や北半球からのCO₂輸送量の季節変化によって引き起こされると考えられる。両地点でのCO₂の季節変化の振幅には、有意な経年的変化は見られなかった。

図1bに、昭和基地とニーオルスンでのCO₂濃度の増加率と、化石燃料・森林破壊によって放出されたCO₂ (Houghton, 2003; Le Quéré *et al.*, 2009) が全て大気中に残留した場合の濃度増加率を示す。昭和基地とニーオルスンにおいて観測されたCO₂濃度の平均増加率は約1.7 ppmv yr⁻¹であることから、人為起源CO₂の約43%が大気中に残留し、残りが海洋と陸上生物圏に吸収されていることになる。また、CO₂増加率は主に化石燃料消費量の増加による人為起源CO₂放出量の増加によって、1980年代後半の約1.4 ppmv yr⁻¹から2005

-2008年の 1.9 ppmv yr^{-1} まで増加している。特に2000年以降、新興国における石炭消費量の増加によって CO_2 放出量が増加しているとの報告がなされており (Le Quéré *et al.*, 2009), 今後の大気中 CO_2 濃度の推移を注意深く監視していく必要がある。

図1bに示したとおり CO_2 の増加率は年々大きく変化しており、特に昭和基地のデータには、1987年、1994年、1997-1998年、2002年、2004-2005年のエルニーニョ現象と同期した濃度の急増が見られる。このような現象についてはすでに多数の報告があり (e.g., Bacastow and Keeling (1981)), CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 観測や大気輸送モデルを用いた逆計算から、エルニーニョ発生時に顕著に見られる熱帯域での干ばつや異常高温、森林火災によって陸上生物圏の正味 CO_2 吸収量が減少することが原因として考えられている (Keeling *et al.*, 1995; Nakazawa *et al.*, 1993b; Rayner *et al.*, 2008)。一方のニーオルスンにおいても1998年、2002-2003年には同様の濃度急増が観測されたが、その変動はより複雑である。これは、ニーオルスンが北半球中高緯度の陸上生物圏の近傍に位置しているために、その変動の影響をより強く受けているためと考えられる。特に、2002-2003年に観測された 4 ppmv yr^{-1} に及ぶ濃度の急増は、他の北半球高緯度の観測点でも同様に観測されており、ヨーロッパ域での干ばつと異常高温によって、陸上生物圏による正味の CO_2 固定量が減少したことが原因であるとする報告がなされている (Ciais *et al.*, 2005)。

大気中の CO_2 が陸上生物圏と海洋にどのような割合で吸収されたか、そして吸収量がどのような年々変化を示すかを調べる上で、大気中の O_2 濃度の精密観測も非常に有効な情報を与える。 O_2 濃度観測については、第3章で詳述する。

2.3. メタン濃度の変動

図2に、昭和基地とニーオルスンで観測された大気中の CH_4 濃度と、フィッティング曲線、経年変化成分を示す。 CH_4 は両観測点において、明瞭な季節変化を示しながら特徴的な年々変動を示している。

ニーオルスンでの季節変化は、1-3月に最高濃度、7月に最低濃度が出現し、平均振幅は 46 ppbv (peak-to-peak)であった。一方の昭和基地では、最高、最低濃度はそれぞれ9月と3月に観測され、平均振幅は 30 ppbv である。季節振幅の経年変化を調べると、ニーオルスンでは年々の変動が大きいため有意な変化は検出できなかったが、昭和基地での季節振幅は1987年の観測開始以降の20年間で $2.6 \pm 1.8 \text{ ppbv}$ (95%の信頼区間)の増大が見られた。昭和基地における CH_4 濃度の季節変化は、各 CH_4 放出源強度と CH_4 消滅量の季節変化、そして北半球からの CH_4 輸送量の季節変化によって生じるが、そのうちどの要因が季節振幅の変化に影響を与えたのか、今後検討する必要がある。

大気中の CH_4 濃度の系統的観測が開始された1980年代初めには、 CH_4 濃度の増加率は 18 ppbv yr^{-1} と報告されていた (Blake and Rowland, 1986)。しかし、図2からも分かること

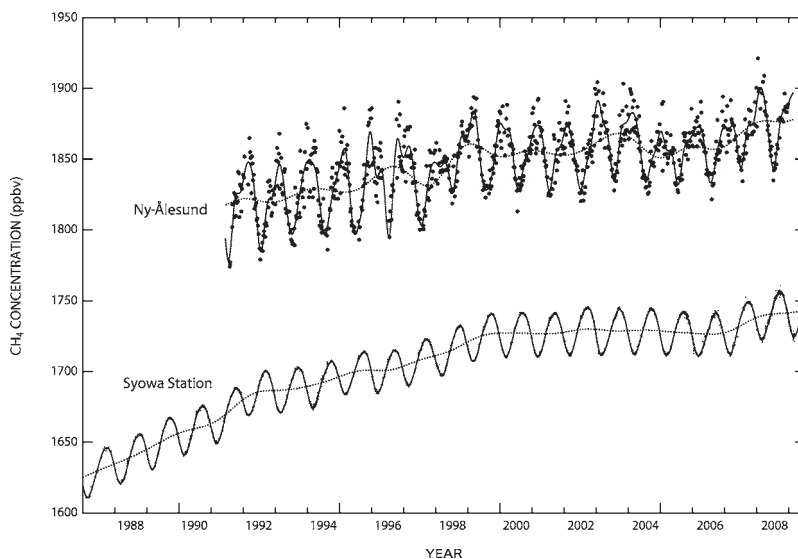


図2 昭和基地とニーオルスンにおける CH_4 濃度の変動と(丸・点), フィッティング曲線(実線)・経年変化成分(点線)。

Fig. 2. Temporal variations of the CH_4 concentrations at Syowa Station (dots) and Ny-Ålesund (solid circles), their fitted curves (solid lines) and secular trends (broken lines).

おり 1980 年代, 1990 年代を通じて増加率が減少し, 2000-2006 年には CH_4 濃度はほとんど増加していない。ニーオルスンと昭和基地の CH_4 濃度差の経年変化を調べると, 1991-2006 年までの 15 年間に 12 ± 9 ppbv (95% の信頼区間) 減少していることから, 北半球で CH_4 放出量が減少したこと, あるいは CH_4 消費量が増加したことが原因の一つとして考えられる。しかし, 前述のとおり CH_4 の放出源が非常に多岐にわたり, かつ CH_4 消費量も直接観測できないことから, まだ定まった結論は得られていない。また, 長期トレンドに重畳した 1-2 年スケールでの CH_4 濃度の急激な上昇も観測されている。エルニーニョの発生と同期して全球的に異常高温が観測された 1998 年と 2003 年には, 特に CH_4 放出源に周囲を取り囲まれているニーオルスンにおいて CH_4 濃度が急増し, 2007 年にはニーオルスン・昭和基地共に濃度増加が見られる。2007 年の CH_4 濃度増加は, ニーオルスンで 10 ppbv yr^{-1} , 昭和基地で 7 ppbv yr^{-1} に達しており, 他の観測ネットワークからも同様の増加が報告されていることから, 全球的な現象であったことが分かっている。その原因としては, シベリア域の湿地から大量の CH_4 が放出されたとの仮説が提出されている (Dlugokencky *et al.*, 2009; Rigby *et al.*, 2008)。今後この濃度増加傾向が継続するのか, それとも一時的な増加にとどまるのか, 引き続き監視する必要がある。

CH_4 の炭素・水素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, δD) は, CH_4 の放出源ごとに特徴的な値を示すことから, 大気中 CH_4 濃度の変動原因を推定する上で非常に有効である。しかしながら, $\delta^{13}\text{C}$,

δD の分析には、これまで大量の大気試料 ($\delta^{13}C$: 6–10 L, δD : 100–400 L)が必要であったため、系統的な時系列観測を維持している研究機関は極めて限られていた。我々は、少量 (100 cc) の大気試料を用いて CH_4 の $\delta^{13}C$ と δD を高精度で分析するシステムを開発し (Morimoto *et al.*, 2006, 2009; Umezawa *et al.*, 2009), ニーオルスンで採取された大気試料を用いて $\delta^{13}C$ (1996 年以降) と δD (2005 年以降) の系統的観測を行っている。次節において、 CH_4 濃度と $\delta^{13}C$ と δD 観測値を用いた CH_4 濃度変動の原因に関する研究の一部を報告する。

2.4. メタンの炭素・水素同位体比の観測によるメタン濃度変動原因の推定

CH_4 の炭素と水素の安定同位体比 ($\delta^{13}C$ と δD) は以下のように定義される。

$$\delta = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 10^3 \quad (\text{‰}), \quad (1)$$

ここで R は、測定試料 (sample) または標準試料 (standard) の同位体比 $^{13}C/^{12}C$ または D/H であり、標準試料はそれぞれ V-PDB (矢石化石) と V-SMOW (標準平均海水) である。 CH_4 は、放出源ごとに特有の $\delta^{13}C$ と δD を持つことが知られている (Quay *et al.*, 1999; Whiticar and Schaefer, 2007)。すなわち、微生物起源 CH_4 は $\delta^{13}C$ が -60‰ で、 δD が -300‰ 、化石燃料起源 CH_4 は $\delta^{13}C$ が -40‰ 、 δD が -180‰ 、バイオマス燃焼起源 CH_4 は $\delta^{13}C$ が -25‰ 、 δD が -200‰ となっている。また、 CH_4 の消滅過程では、重い同位体分子に比べて軽い同位体分子の反応速度が大きいため、大気中に重い同位体分子が濃縮される同位体分別効果が生じ、その大きさは消滅過程により異なる。したがって、大気中の CH_4 濃度と同位体比の同時高精度観測を行うことで、大気中 CH_4 濃度の変動要因を放出源・消滅源と関連づけて定量的に評価できると期待される。

図 3 に、ニーオルスンで観測された 2004 年までの CH_4 濃度、 $\delta^{13}C$ の変動と、それぞれのベストフィットカーブ、経年変化成分を示す (Morimoto *et al.*, 2006)。図 3 に示すとおり、 CH_4 濃度と同様に $\delta^{13}C$ にも明瞭な季節変化と複雑な経年変動が観測されている。両者の経年変化を用いて、 CH_4 濃度の経年変動に見られる年々変動の原因について考察する。まず、各年の CH_4 濃度および $\delta^{13}C$ の増加率の 1996–2003 年の平均増加率からの偏差を図 4a, b に示す。湿地起源、化石燃料起源、そしてバイオマス燃焼起源の CH_4 が大気に加えられたときに期待される $\delta^{13}C$ 増加率の変動 (それぞれ -0.007 , $+0.004$, $+0.012\text{‰ ppbv}^{-1}$; Lassey *et al.*, 2000) を用いて、 CH_4 増加率の変動 (図 4a) が全て単一の CH_4 放出源によって引き起こされたと仮定した場合に期待される $\delta^{13}C$ 増加率の変動も図 4b に示している。この図から、観測された CH_4 濃度の変動の原因を単一の放出源強度の変化では説明できないことが分かる。ここで、1) 化石燃料起源 CH_4 放出量の年々変動は小さい、2) OH ラジカルによる CH_4 消滅量の年々変動は小さい、という二つの仮定を置き、観測された CH_4 濃度と $\delta^{13}C$ の増加率の変動を再現するために必要な、湿地起源およびバイオマス燃焼起源

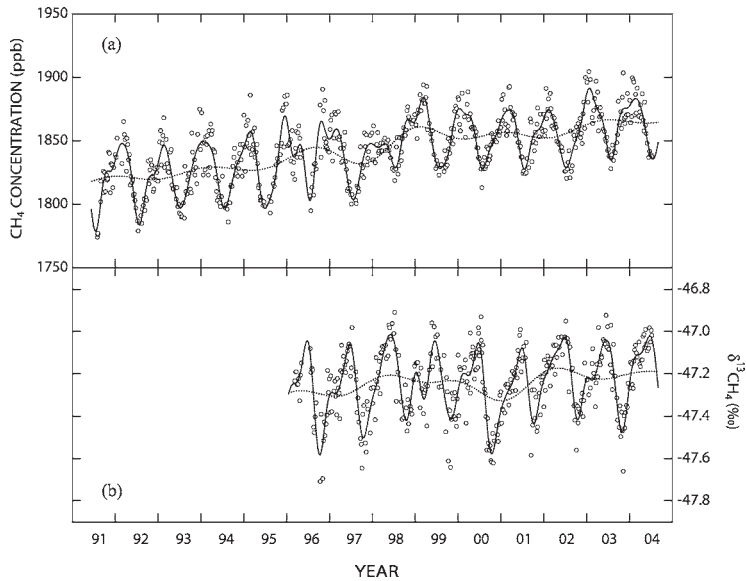


図3 (a) ニーオルスンにおける CH_4 濃度の変動と (白丸), フィッティング曲線 (実線)・経年変化成分 (点線), (b) 同じく $\delta^{13}\text{C}$ の変動。

Fig. 3. (a) Temporal variations of the CH_4 concentrations at Ny-Ålesund (open circles), their fitted curves (solid line) and secular trends (broken line). (b) Same as (a), but for $\delta^{13}\text{C}$.

CH_4 放出量の変動を導出した (図 4c)。図 4c から, CH_4 濃度の年々変動には湿地起源 CH_4 放出量の変化が支配的な役割を果たしていること, そして 1998 年の CH_4 濃度の急増には, 湿地起源 CH_4 に加えて森林火災起源 CH_4 の寄与も大きいことが分かる。1997-1998 年に発生したエルニーニョに同期した干ばつによって, インドネシアとユーラシア大陸で森林火災が頻発したことが森林火災統計や衛星観測から明らかになっており (UNECE/FAO, 2002; Van der Werf *et al.*, 2004), $\delta^{13}\text{C}$ 観測からの推定と整合的である。また, 同様の結論は, 地上の CH_4 濃度観測データと 3 次元大気輸送モデルを用いた逆計算からも得られている (Bousquet *et al.*, 2006)。以上の解析では, 化石燃料起源 CH_4 放出量と CH_4 消滅量を一定と仮定せざるを得なかったが, δD データ (2005 年以降) も併せて解析することで, CH_4 放出源の変動について更に詳細な情報を得ることが可能になる。

次に, 2005-2008 年にニーオルスンで観測された CH_4 濃度, $\delta^{13}\text{C}$, δD の季節変化について詳しく見ていく。図 5 に, 観測データのフィッティング曲線から計算した平均的な季節変化成分を示す。 CH_4 濃度は冬期に高く, 春から夏にかけて急激に減少して 7 月に極小値を示す一方で, $\delta^{13}\text{C}$ は, 6 月に極大および 10 月に極小を示し, CH_4 濃度と負相関に近いものの, 位相のずれが特徴的である。 δD は CH_4 濃度に対してほぼ負相関の変動を示している。2005-2008 年の CH_4 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動の平均振幅はそれぞれ 38 ppb と 0.45‰であった。これはニーオルスンにおける 2003 年までの観測結果で得られた平均振幅値であ

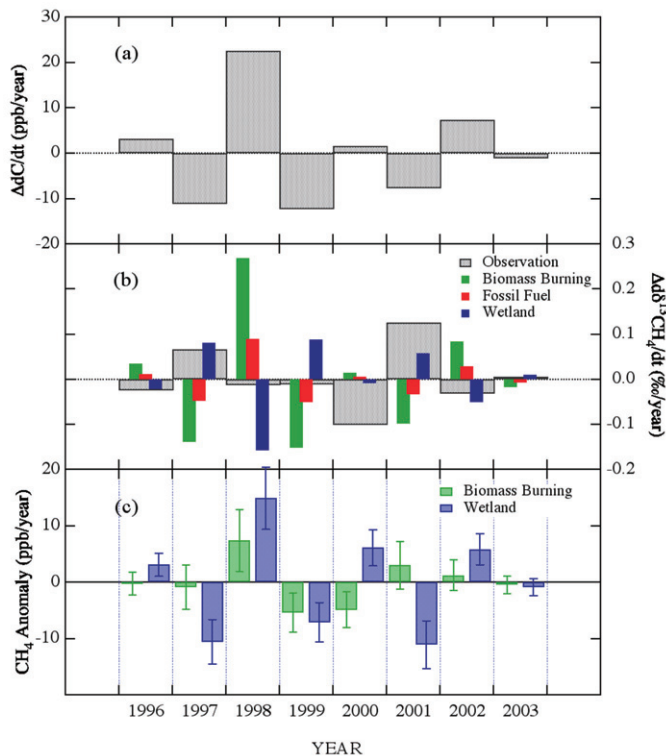


図4 ニーオルスンにおける CH_4 濃度 (a) と $\delta^{13}\text{C}$ (b) 増加率の1996–2003年平均増加率からの偏差。(b)には、 CH_4 濃度増加率偏差が全てバイオマス燃焼(緑)、化石燃料起源(赤)、湿地起源(青)の CH_4 によるとして計算した $\delta^{13}\text{C}$ の偏差も示す。(c) CH_4 濃度増加率偏差への湿地起源(青)とバイオマス燃焼起源(緑) CH_4 の寄与

Fig. 4. (a) Anomalies of the annually averaged increase rate of the CH_4 concentration. (b) Same as (a), but for $\delta^{13}\text{C}$ (gray bars). Also shown are the expected relative changes in $\delta^{13}\text{C}$ when wetland (blue), fossil fuel (red) or biomass burning (green) sources contribute independently to the concentration anomalies. (c) Contributions from wetland (blue) and biomass burning (green) to the CH_4 anomalies observed at Ny-Ålesund.

る48 ppb及び0.42‰と良く一致している(Morimoto *et al.*, 2006)。 δD の季節変動の平均振幅は8.7‰であったが、これと比較できる北半球高緯度域での観測例はまだ報告されていない。ただし、より低緯度に位置するカナリー諸島のIzaña(28°N, 16°W)(Bergamaschi *et al.*, 2000)や、北米のNiwt Ridge(40°N, 105°W)とMontaña de Oro(35°N, 121°W)(Tyler *et al.*, 2007)では報告例があり、それらの観測地点で得られた季節変動振幅との比較を図6に示す。この図に示されているように、ニーオルスンで観測された CH_4 濃度の振幅は北半球中低緯度と同程度なのに対し、 $\delta^{13}\text{C}$ と δD の振幅は中低緯度に比べて大きいことが分かる。 $\delta^{13}\text{C}$ や δD は放出源のなかでも微生物起源の放出強度の変動に対して大きく応答する。北半球高緯度域の主要な微生物起源の放出源は湿地であるため、ニーオルスンでは中低緯度に比べ湿地からの CH_4 放出の影響がより強く表れることが示唆される。

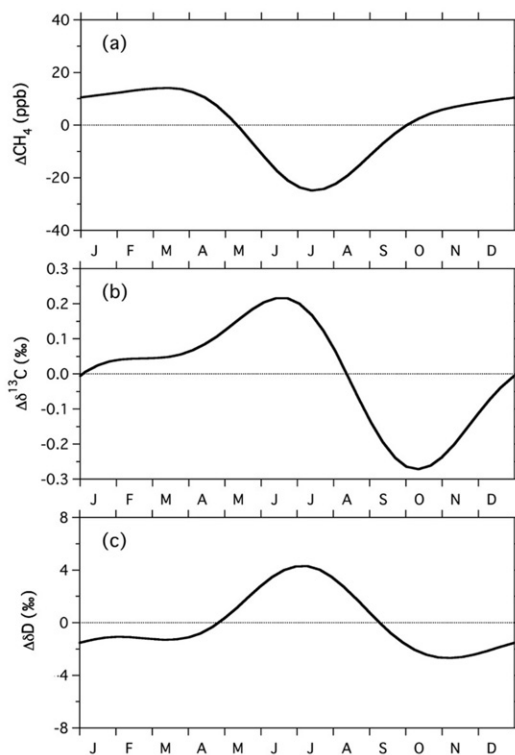


図5 ニーオルスンにおける (a) CH_4 濃度, (b) $\delta^{13}\text{C}$, (c) δD の平均季節変化成分.
 Fig. 5. Average seasonal cycles of (a) the CH_4 concentration, (b) $\delta^{13}\text{C}$ and (c) δD at Ny-Ålesund.

第一近似として移流を考慮しない1-ボックスモデルを考え、以下の式で示される CH_4 と同位体比の収支式を用いて、各 CH_4 放出源の季節変動をより詳しく調べる。

$$dC/dt = S_{\text{BIO}} + S_{\text{FF}} + S_{\text{BB}} - kC, \quad (2)$$

$$d/dt(CR) = S_{\text{BIO}}R_{\text{BIO}} + S_{\text{FF}}R_{\text{FF}} + S_{\text{BB}}R_{\text{BB}} - \alpha kCR. \quad (3)$$

ここで、 C は CH_4 濃度の月平均値 (ppbv), S は各放出源の寄与 (ppbv/month), k は主要な消滅源である OH ラジカルとの反応係数, R は全 CH_4 に占める $^{13}\text{CH}_4$ または CH_3D の割合, α は OH との反応時の同位体分別係数である。添字 BIO, FF, BB はそれぞれ、微生物起源、化石燃料起源、バイオマス燃焼起源の放出源であることを表す。 CH_4 の消滅反応は OH 濃度の季節変動に依存するため、OH ラジカルとの反応係数 k を化学輸送モデル CHASER (Sudo *et al.*, 2002) で計算された月平均の OH 濃度を用いて与えた。各放出源の $\delta^{13}\text{C}$ と δD 値は、微生物起源を -60.5‰ と -335‰ , 化石燃料起源を -40.9‰ と -163‰ , バイオマス燃焼起源を -24.6‰ と -204‰ として与えた (Umezawa, 2009; Whiticar and Schaefer, 2007)。

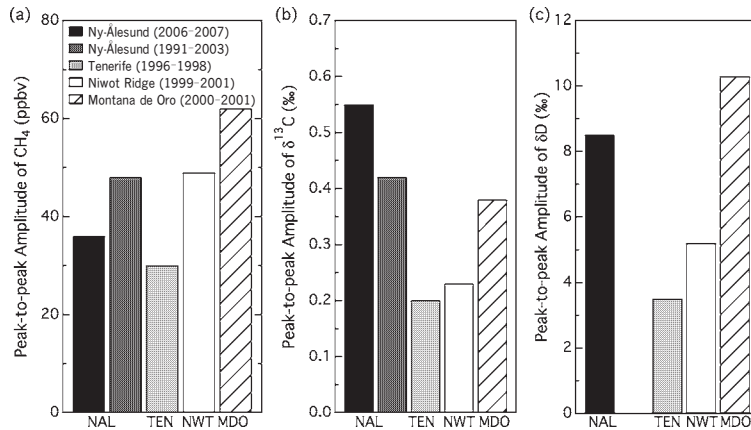


図6 ニーオルスン (NAL) における (a) CH₄ 濃度, (b) δ¹³C, (c) δD の季節変動の平均振幅と他の観測サイト (TEN: Izaña, Tenerife, Canary Islands, NWT: Niwot Ridge, Colorado, MDO: Montaña de Oro, California) との比較. NAL については, 以前の観測結果 (1991-2003, Morimoto *et al.*, 2006) との比較も示した.

Fig. 6. Comparisons of peak-to-peak amplitudes of (a) the CH₄ concentration, (b) δ¹³C and (c) δD observed at Ny-Ålesund with those at other sites in previous reports (TEN: Izaña, Tenerife, Canary Islands, NWT: Niwot Ridge, Colorado, MDO: Montaña de Oro, California). Also shown are the previous results observed at Ny-Ålesund during 1991-2003 (Morimoto *et al.*, 2006).

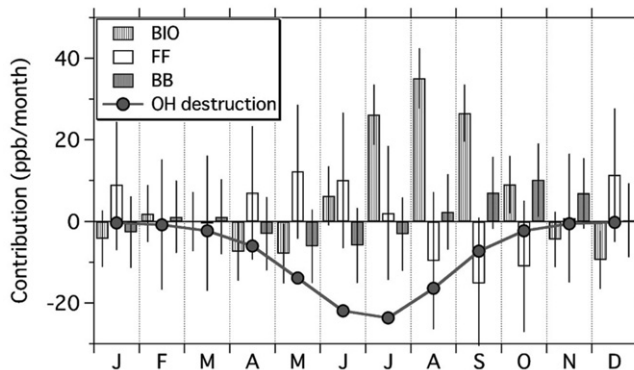


図7 One-box モデルから推定された, 各放出源および OH による CH₄ 消滅の寄与. エラーバーは Monte Carlo 法を用いて推定した.

Fig. 7. Average monthly contributions of CH₄ sources at Ny-Ålesund, as estimated using a one-box model. BIO: biogenic emissions; FF: fossil fuel; BB: biomass burning. Error bars were estimated using the Monte Carlo approach. Shaded circles with lines represent monthly CH₄ destruction by the OH reaction.

このようにして計算された各放出源の寄与を図7に示す. この図から明らかなように, ニーオルスンでは微生物起源の CH₄ 放出と OH 反応による CH₄ 消滅のバランスが CH₄ 濃度の季節変化をほぼ決定していることが分かる. 微生物起源の CH₄ 放出は8月に最大と

なり、OH との消滅反応が最大になる時期（7月）と1カ月のずれがある。このことが、図5に見られる CH₄ 濃度と δ¹³C の季節変動の位相のずれに反映されていると考えられる。また、8月を中心として微生物起源の CH₄ 放出が強まることは、北半球高緯度域での湿地 CH₄ の放出がこの時期に最大となることに対応している。現場でのフラックス観測やプロセスモデルからは、北半球高緯度湿地からの CH₄ 放出量が7-9月に最大となることが報告されており（Walter *et al.*, 2001; Whalen and Reeburgh, 1992; Zhuang *et al.*, 2004）、図7に示した結果と良く一致する。また、この図では微生物起源の CH₄ 放出が10月まで継続しているが、これは最近報告されたツンドラ土壌凍結時に起こる大量の CH₄ 放出（Mastepanov *et al.*, 2008）を反映している可能性もある。

3. 両極域における酸素濃度の変動

大気中の酸素（O₂）濃度は、ある標準試料中の酸素・窒素比からの偏差（δ(O₂/N₂））として次式で定義される。

$$\delta(O_2/N_2) = \left(\frac{(O_2/N_2)_{\text{sample}}}{(O_2/N_2)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^6 \quad (\text{per meg}). \quad (4)$$

ここで、sample は大気試料、standard は標準試料を示す。δ(O₂/N₂) は有機物の燃焼と陸上植物活動において二酸化炭素（CO₂）濃度とほぼ1対1の関係で逆方向に変化し、海洋への取り込み時には CO₂ 濃度とは独立に変化する。この O₂ と CO₂ のリザーバー間交換過程の違いを利用して、δ(O₂/N₂) と CO₂ 濃度を高精度で観測し、その経年変化を解析することで全球 CO₂ 収支の見積もりが可能となる（*e.g.*, Bender *et al.*, 2005; Manning and Keeling, 2006）。本研究では、質量分析計を用いた δ(O₂/N₂) 計測法（Ishidoya *et al.*, 2003）をニーオルスンおよび昭和基地における観測に適用し、δ(O₂/N₂) の高精度時系列観測を行った。本報告では、観測された δ(O₂/N₂) の季節変化および経年変化について議論するとともに、観測値に基づいて2001年1月~2009年1月の期間の陸上植物圏と海洋による人為起源 CO₂ 吸収量を推定する。

3.1. 観測方法

δ(O₂/N₂) 分析用の大気試料の採取は、ニーオルスンおよび昭和基地においてそれぞれ2001年1月および2000年3月に開始した。ニーオルスンでの試料採取は1週間に1度の頻度で、また昭和基地では1カ月に一度の頻度で行われた。δ(O₂/N₂) 分析において試料中の水蒸気の影響を防ぐため、大気試料採取時に-60°Cに冷却したトラップによって水蒸気を除去した。また、試料採取から分析までの試料の保存による δ(O₂/N₂) の変質を防ぐため、ニーオルスンでは容積約550 ml のガラスフラスコに、昭和基地では保存期間が1年を超える試料は容積約2700 ml のガラスフラスコに、それぞれ大気圧で試料大気を採取した

(Ishidoya *et al.*, 2003). 採取された大気試料は日本へ返送され, 東北大学において質量分析計 (Finnigan 社製, MAT252) により $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ を分析した. $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の測定精度は ± 5.4 per meg ($\sim \pm 1.1$ ppmv) と推定されている. なお本研究では, O_2/N_2 比として $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ と $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ の比を測定しており, $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 値の基準となる標準試料として 47 L 高圧シリンダーに除湿採取した大気 (露点温度約 -70°C) を用いている.

3.2. 酸素濃度の変動と全球 CO_2 収支

図 8 および図 9 に, ニーオルスンにおいて 2001 年 1 月~2009 年 7 月に観測された大気中 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ および CO_2 濃度と, 昭和基地における 2000 年 3 月~2009 年 1 月の同様の観測結果をそれぞれ示す. なお, ニーオルスンにおける CO_2 濃度は, $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 分析用試料とほぼ同時に金属容器に採取された大気試料を極地研において非分散型赤外分析計によって分析した結果 (Morimoto *et al.*, 2001) であり, 昭和基地の CO_2 濃度は現地での連続観測 (Morimoto *et al.*, 2003) による結果である. 図には観測値へのベストフィットカーブ, 経年変化成分 (周期 2 年以上の変動成分), および年増加率も併せて示した (Nakazawa *et al.*, 1997a).

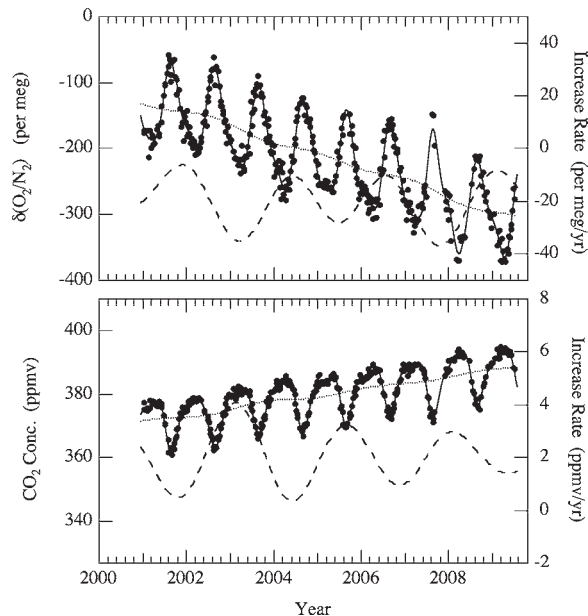


図 8 ニーオルスンにおいて観測された $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ (上図) と CO_2 濃度 (下図) の変動. 黒丸は観測値を示し, 実線, 点線および破線はそれぞれベストフィットカーブ, トレンド, 増加率 (右軸) を示す.

Fig. 8. Temporal variations in $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ and CO_2 concentrations observed at Ny-Ålesund, Svalbard. Closed circles represent measured values, and solid, dotted, and dashed lines denote the best-fit curves to the data, secular trends, and the rate of increase, respectively.

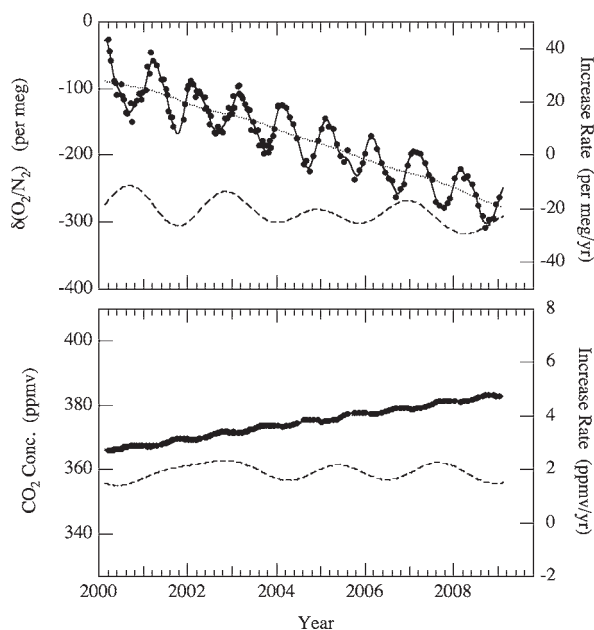


図9 昭和基地において観測された $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ (上図) と CO_2 濃度 (下図) の変動。黒丸は観測値を示し、実線、点線および破線はそれぞれベストフィットカーブ、トレンド、増加率(右軸)を示す。

Fig. 9. Temporal variations in $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ and CO_2 concentration observed at Syowa Station, Antarctica. Closed circles represent measured values, and solid, dotted, and dashed lines denote the best-fit curves to the data, secular trends, and the rate of increase, respectively.

ニーオルスンにおける $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ は、明瞭な季節変化を伴いながら経年的に減少しており、その位相は CO_2 濃度と負相関の関係にあって夏に極大値を、冬から春にかけて極小値を示した。一方、昭和基地における $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ は、ニーオルスン同様に夏に極大、冬から春にかけて極小となる明瞭な季節変化を示しながら経年的に減少しているが、 CO_2 濃度はわずかな季節変化しか示さなかった。この違いは $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ と CO_2 濃度の季節変化の成因の違いに起因すると考えられる。すなわち、 CO_2 濃度の季節変化は主として陸上生物の呼吸、光合成活動によって引き起こされ(Nakazawa *et al.*, 1993b)、季節的な大気-海洋間の CO_2 フラックスは CO_2 が溶解した際に解離して存在することから強く抑制されているのに対し、 O_2 の場合はヘンリーの法則に従い速やかに大気-海洋間のフラックスを生じるため、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の季節変化には陸上生物活動に加えて海洋の影響が現れることになる (Keeling and Shertz, 1992)。この性質を利用し、陸上生物活動に伴う O_2 と CO_2 の交換比である $-1.1:1$ の値 (Severinghaus, 1995) と CO_2 濃度 ($[\text{CO}_2]$) を用いて Atmospheric potential oxygen (APO):

$$\text{APO} = \delta(\text{O}_2/\text{N}_2) + 1.1/0.20946 \times [\text{CO}_2], \quad (\text{per meg}) \quad (5)$$

を定義することができる (Stephens *et al.*, 1998). APO は $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の変化から陸上生物活動による成分を取り除いたものとなる。

ニーオルスンと昭和基地における APO の変動を図 10 に示す。APO は夏に極大、冬から春にかけて極小となる季節変化を示しながら経年的に減少している。夏の極大値は海洋生物の光合成の増加と、水温の上昇による溶解度の減少に伴う海洋からの O_2 の放出に起因すると考えられ、冬の極小値はその逆の過程と、海洋混合層の深化により深層の低酸素水が表層にもたらされることで、大気から海洋への O_2 フラックスが生じることによると考えられる。また、APO が経年的に減少していることは、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の経年減少と CO_2 濃度の経年増加が化石燃料消費によって引き起こされており、化石燃料消費に伴う平均的な O_2 と CO_2 の交換比が $-1.4:1$ であって (Keeling, 1988)、陸上植物活動での交換比より絶対値が大きいことによると考えられる。

ニーオルスンにおける $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 、 CO_2 濃度および APO の季節変化の振幅はそれぞれ

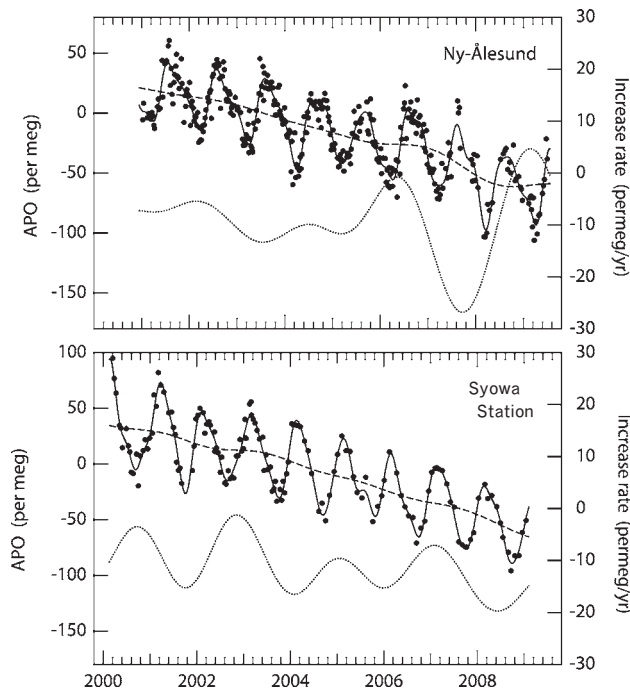


図 10 ニーオルスン (上図) と昭和基地 (下図) において観測された APO の変動。黒丸は観測値を示し、実線、点線および破線はそれぞれベストフィットカーブ、トレンド、増加率 (右軸) を示す。

Fig. 10. Temporal variations in APO (Atmospheric Potential Oxygen) observed at Ny-Ålesund and Syowa Station. Closed circles represent APO values, and solid, dashed, and dotted lines denote the best-fit curves to the data, secular trends, and the rate of increase, respectively.

137 per meg, 16.4 ppmv および 56 per meg であり, 昭和基地におけるそれらの値は 73 per meg, 1.1 ppmv および 68 per meg であった. このことから, ニーオルスンでは $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の季節変化の約半分が, 昭和基地ではほぼすべてが, 大気-海洋間の O_2 フラックスによって引き起こされていることになる. また, ニーオルスンでの APO の極大値は, $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ や CO_2 濃度の極大値よりも位相が 1 カ月ほど早くなっていた. 季節的な海洋から大気への正味 O_2 フラックスは, そのほぼ半分が海洋生物活動により, 残りが水温変化等の熱的な要因によって引き起こされると報告されている (Garica and Keeling, 2001). これらに関し, ニーオルスン周辺海域では海洋生物活動の指標となるクロロフィル-A が極大となる時期が 6 月前後であり (中岡, 私信), ニーオルスン周辺海域および北半球全域において海面水温が極大となる時期が 8 月下旬であるため (Reynolds *et al.*, 2002), APO の極大はその中間的な時期の 7 月末に現れたものと考えられる.

以下では観測値の長期変動について述べる. ニーオルスンにおいて観測された $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ と CO_2 濃度の増加率には明瞭な年々変動が見られ, CO_2 濃度の増加率が大きい時に $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の減少率が大きくなっていた. CO_2 の増加率の変動には ENSO イベントとの関連による陸上生物圏からの CO_2 放出が大きく影響していると考えられており (Nakazawa *et al.*, 1993b, 1997b), エルニーニョが発生した 2002-2003 年や, Southern Oscillation Index (SOI) が負の値を示した 2004-2005 年にかけて増加率が高くなっていることが分かる. そこで CO_2 濃度の経年変化成分の不規則変動 (経年変化成分と線形トレンドの差) を抽出し, この不規則変動がすべて陸上生物圏からの CO_2 放出の変動によると仮定して, $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の長期変動の不規則変動に, 陸上生物圏がどれだけ寄与しているかを調べた結果を図 11 に示す. 図から, 2002-2006 年のニーオルスンでの $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の不規則変動は主として陸上生物圏の影響で生じていることが示唆される. 一方, 昭和基地における $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ と CO_2 濃度の増加率の年々変動にはニーオルスンで見られたようなきれいな負相関係は見られず, 図 11 から, 昭和基地での $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の長期変動の不規則変動に対する陸上植物圏の影響が小さいことが示唆される. このことは, 昭和基地における $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の増加率の変動が, 主として大気-海洋間の O_2 フラックスの変動に起因していることを示唆している.

大気中の CO_2 , O_2 および APO の収支は, それぞれ以下のように表すことができる (Manning and Keeling, 2006).

$$\Delta \text{CO}_2 = F - O - B, \quad (6)$$

$$\Delta \text{O}_2 = -\alpha_F F + \alpha_B B + Z, \quad (7)$$

$$\Delta \text{APO} = (-\alpha_F + \alpha_B) F - \alpha_B O + Z. \quad (8)$$

ここで, F は化石燃料消費による CO_2 放出量, O と B はそれぞれ海洋と陸上生物圏による正味の CO_2 吸収量である. Z は溶解度と生物ポンプの効果による大気-海洋間の O_2 交換量 (正味) を示しており, 本研究では Manning and Keeling (2006) と同じ値を仮定した.

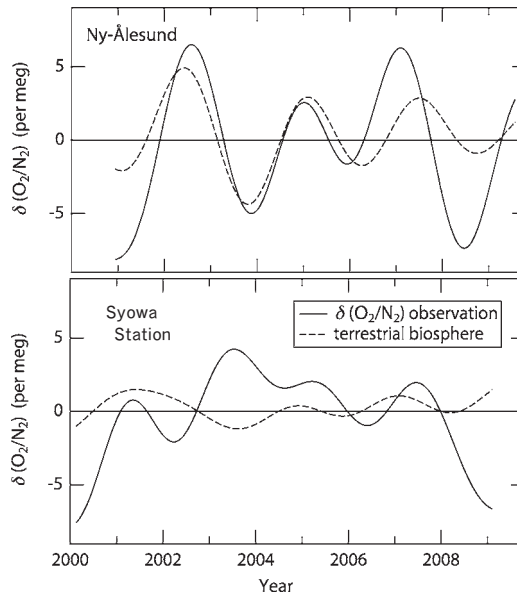


図 11 ニーオルスン(上図)と昭和基地(下図)において観測された $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の経年変化の不規則変動成分(実線)と、その原因として CO_2 濃度の経年変化の不規則変動成分から推定した、陸上生物活動を仮定した場合に期待される $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の変動(破線)。

Fig. 11. Observed interannual variations in $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ (solid line) at Ny-Ålesund and Syowa Station, compared with the case in which only terrestrial biospheric activity contributes to the variations (dashed line).

また α_F は化石燃料消費に伴う O_2 と CO_2 の交換比(1.39)を、 α_B は陸上生物活動に伴う O_2 と CO_2 の交換比(1.1)を示している。ニーオルスンにおける本観測期間の $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 、 CO_2 濃度および APO の平均増加率は、それぞれ -20.8 per meg/yr 、 $2.01 \text{ ppmv yr}^{-1}$ および $-10.5 \text{ per meg yr}^{-1}$ であり、昭和基地におけるそれらの値は、それぞれ $-21.1 \text{ per meg yr}^{-1}$ 、 $1.93 \text{ ppmv yr}^{-1}$ および $-10.9 \text{ per meg yr}^{-1}$ であった。これらニーオルスンと昭和基地における平均値と、化石燃料消費量として Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC) の統計値(ただし統計値が示されていない 2005 年以降の値は、2000–2004 年の期間の統計量を直線外挿した結果)を使用し、(6)~(8)式を用いて見積もった陸上生物圏および海洋による CO_2 吸収量(2001 年 1 月~2009 年 1 月までの平均値)は、それぞれ 1.1 および 2.7 GtC yr^{-1} となった。本研究による見積もりは、Tohjima *et al.* (2008) による 1998 年 7 月~2005 年 7 月の期間についての、陸上生物圏および海洋による CO_2 吸収量の見積もり 0.5 ± 0.9 および $2.4 \pm 0.7 \text{ GtC yr}^{-1}$ と精度内で一致している。

計算された海洋による CO_2 吸収量には、約 2 年周期の明瞭な年々変動が見られ、その変動量は $\pm 1.6 \text{ GtC yr}^{-1}$ (1σ) であった。この変動量は、大気輸送モデルを用いた逆計算法 (Patra *et al.*, 2005) や、海洋循環モデルにより計算されている約 $\pm 0.5 \text{ GtC yr}^{-1}$ の変動

(McKinley *et al.*, 2004) に比べて大きい。McKinley *et al.* (2003) は、海洋循環・地球化学モデルを用いて、ENSO イベントおよび北大西洋振動に伴って、大気海洋間の O_2 フラックスが約 1-2 年周期の変動を示すことを報告しているが、本解析では大気海洋間 O_2 フラックスを一定と仮定して CO_2 吸収量を計算しているため、海洋による CO_2 吸収量が見かけ上、大きな年々変動を示したと考えられる。そこで、3 年周期未満の変動成分を除去した APO の増加率を用いると、海洋の CO_2 吸収量の年々変動は $\pm 0.8 \text{ GtC yr}^{-1} (1 \sigma)$ であり、上述のモデルから予測されている値とほぼ同等となった。

4. ニーオルスンにおける一酸化二窒素濃度の季節変動

一酸化二窒素 (N_2O) は温室効果気体であるとともに、成層圏においてはオゾン破壊に関わっている非常に重要な気体である。前者の影響に関しては京都議定書でも削減対象として指定されているが、最近特に後者の過程に関して、今世紀最も影響力が大きい大気成分であるとして注目を集めている (Ravishankara *et al.*, 2009)。 N_2O の主な人為放出源は、食料生産を支える農業における窒素肥料使用であるが、産業活動による窒素化合物の大気への放出および窒素沈着量の増大が、土壌や海洋等における自然窒素循環を変化させ、 N_2O 放出を増加させるという過程もあり、放出過程は複雑である。そのため、 N_2O の大気中変動の解明や、地域ごと、あるいは放出源ごとの放出量の推定は急務である。近年、地表付近での N_2O 濃度の変動に成層圏由来の N_2O が重要な役割を担っていることが明らかになってきた。そのため、三次元大気輸送モデルと N_2O 濃度観測値を用いた逆計算による地表放出量推定を行う上で、成層圏起源の N_2O 低濃度気塊のふるまいは大きな誤差要因となりうる (Hirsch *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2008)。また、北半球高緯度域において、大気中 N_2O 濃度が他地域よりも大きな季節変動を示すことが最近分かってきたが (Jiang *et al.*, 2007; Liao *et al.*, 2004; Nevison *et al.*, 1995)、それについても成層圏 N_2O の流入に起因しているとする研究報告がいくつか見られる。このような観点から、北極域に位置するニーオルスンにおける大気中 N_2O 濃度の観測は非常に重要である。本研究ではモデル計算と併せて N_2O 濃度変動、特に季節変動に着目して解析を行った。

4.1. 観測方法とモデルの概要

ニーオルスンで採取された大気試料は、極地研での CO_2 、 CH_4 分析の後に東北大学に送られ、ECD ガスクロマトグラフを用いて 1 試料につき 1-4 回の N_2O 濃度測定が行われた (Ishijima *et al.*, 2007)。測定精度は $\pm 0.3 \text{ ppbv}$ である。本分析装置による N_2O 濃度観測は 2001 年 10 月から開始され現在も継続中だが、本研究では 2008 年 6 月までの結果を用いた。

大気中 N_2O 濃度計算には、CCSR/NIES/FRCGC AGCM (v5.7b) をベースとした化学

輸送モデル (Patra *et al.*, 2009a, b; Takigawa *et al.*, 1999) を用いた。水平分解能は T42 (約 $2.8^\circ \times 2.8^\circ$)、鉛直方向には 67 層 (約 0–80 km) であり、成層圏における N_2O および O_3 に関する光分解・酸化反応等が考慮されている。地表の N_2O 放出シナリオは EDGAR 3.2 FT 2000 (Emission Database for Global Atmospheric Research 3.2 Fast Track 2000 dataset) による人為起源 (Olivier *et al.*, 2005) および自然土壌 (Potter *et al.*, 1996) の年間平均放出と、Nevison *et al.* (1995) による月平均海洋放出データを組み合わせたものを使用した。ナッジングには NCEP2 再解析気象データ (Kanamitsu *et al.*, 2002) を用いた。

4.2. 結果と考察

図 12 に、1991–2008 年の N_2O 濃度観測値と、モデル計算値およびそれらのベストフィットカーブを示す。ベストフィットカーブは Nakazawa *et al.* (1997a) によるデジタルフィルタリング手法を用いて得られた。この図に示されているように、観測値には経年増加と季節変動が明瞭に見られ、モデル計算値も両変動、特に経年増加をよく再現している。観測期間中の平均増加率は、観測およびモデルについてそれぞれ $0.64 \pm 0.24 \text{ ppbv yr}^{-1}$, $0.59 \pm 0.24 \text{ ppbv yr}^{-1}$ であり、よく一致している。ここで、観測値とモデル計算値の相関係数は 0.923 と非常に良いが、それぞれの値のベストフィットカーブからの偏差の相関係数は 0.01 とほぼゼロである。これは、モデルが N_2O 濃度の総観規模時間スケールにおける変動を再現できていないことや、観測誤差がその変動と同等程度であることに起因する。一方、デジタルフィルタリングにより抽出された季節変動成分の観測とモデルの相関係数は 0.56

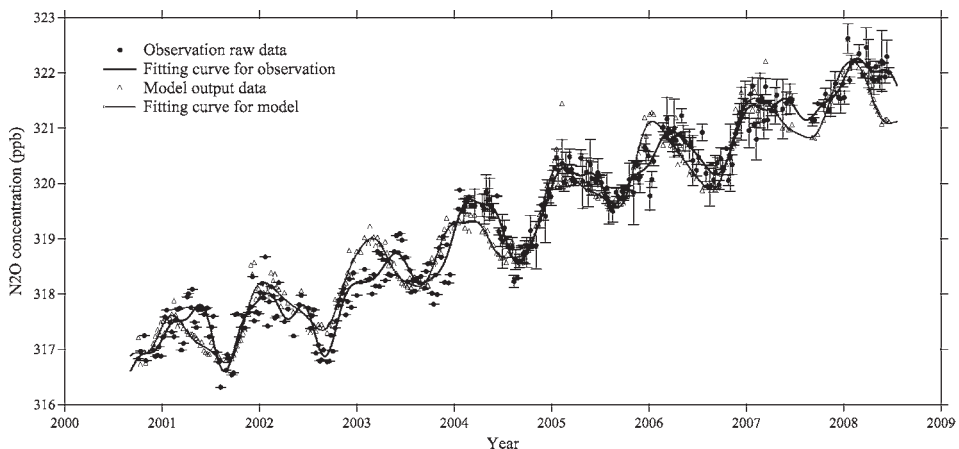


図 12 ニーオルスンにおける大気中 N_2O 濃度観測値とモデル計算値、およびそれらのベストフィットカーブ。エラーバーは観測値の 1–4 回測定した際の標準偏差を表す。

Fig. 12. Observed and modeled atmospheric N_2O concentration at Ny-Ålesund, also showing best-fit curves. Error bars for observed data represent the standard deviation of repeated measurements.

であり、約7年間の観測期間中の平均季節変動成分については0.67であった。従って、本研究結果に関しては、季節変動以上の時間スケールについてのみ有意な議論が可能と考えられる。

図13は、観測期間における平均的季節変動成分である。観測値はほぼ一定値を示す12月～5月あたりまでの期間と、8、9月の極小値を中心とした濃度低下期間とに二分され、非常に明瞭な季節変動を示す。モデルは8、9月の極小値は非常に良く再現しているが、それ以外は観測と少し異なる変動を示す。この8、9月頃の濃度極小は北緯50度以北に位置する観測点において共通に見られる特徴であり、ローカルな放出源などではなく、より大きなスケールのメカニズムに起因しているとみられる。これまでの観測あるいはモデル計算に基づく研究から (Jiang *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2009; Liao *et al.*, 2004; Nevison *et al.*, 2004), その主な原因として、8、9月に成層圏起源の N_2O 低濃度の気塊が地表付近に到達すること、対流活動の活発化によって鉛直方向の N_2O 輸送が強化されること等が考えられる。これらの過程の検証のひとつとして、成層圏における N_2O の光化学反応消滅を入れない場合のモデル計算結果も図13に示す。成層圏起源 N_2O を考慮しない場合には季節振幅が約半分に減少し、観測された8、9月の深い落ち込みが再現されないことが分かる。図14に、ニーオルスン上空における N_2O 濃度の高度分布の季節変動を示す。この図では、春に圏界面付近に現れる低濃度領域が数カ月かけて下方へ伝播し、夏から秋にかけて地表において極小値を作り出すように見える。しかし、寒期に地表付近に滞留しがちな N_2O が、夏に活発な対流活動によって上方へ輸送されて地表付近の濃度が希釈される効果も加わるため、結果として上空から低濃度が伝播しているように見える可能性もある。放出源の季節変動に関してはまだ不明な部分が多いが、一般には気温が上昇する夏に陸上土壌からの

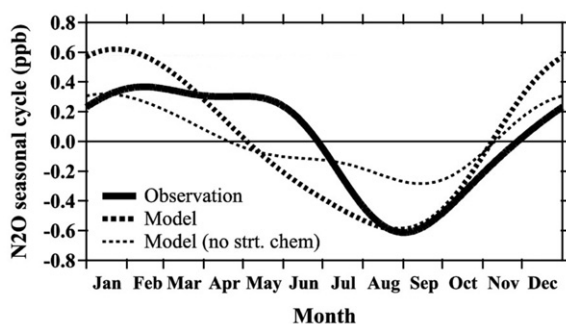


図13 デジタルフィルタリングにより抽出された、ニーオルスンにおける N_2O 濃度の観測値およびモデル計算値の平均的季節変化成分。成層圏消滅を入れないモデル計算結果についても示してある。

Fig. 13. Mean seasonal cycles of observed and modeled N_2O concentrations at Ny-Ålesund, extracted by a digital-filtering technique. Also shown is the result of model calculations without stratospheric chemical loss.

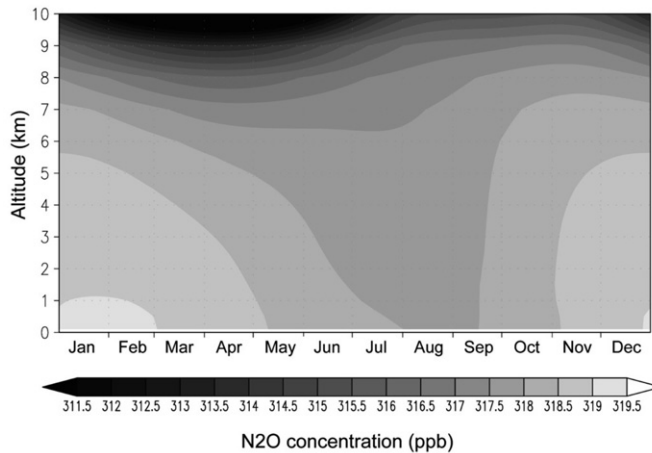


図 14 モデル計算により得られたニーオルスン上空における N_2O 濃度高度分布の 2002-2004 年の平均的な季節変動

Fig. 14. Model estimate of mean seasonal variations in the N_2O vertical profile over Ny-Ålesund for the period 2002-2004.

放出が増加すると考えられている。一方で、中高緯度においては融雪期にも大きな放出が起こり得るとする研究もあり、観測が 5-6 月にかけてモデルと異なる高めの値を示していることから、融雪期における放出の可能性は否定できない。しかし、観測とモデルの結果を総合的に考えると、年間を通して冬と春における N_2O 放出が夏よりも強いために濃度も同様の季節変動をすると結論付けるのは無理があり、やはり春から夏にかけての成層圏空気の流入や夏の積雲対流など、大気輸送が強く影響しているといえる。また、成層圏消滅を入れない計算では変動振幅が小さくなったという結果からも、北半球中高緯度上空において、成層圏空気流入による低濃度側への N_2O 濃度の変化が、地表における十分な季節振幅を生じさせるために必要であることが推測される。

今後、濃度に加えて同位体の測定も行う予定で試料を蓄積しており、それによって新たな知見が得られることが期待される。モデル解析についても同位体計算については開発中であり、各輸送要素の寄与の定量化なども考慮に入れて研究を進める予定である。

5. 昭和基地における一酸化炭素濃度の変動

一酸化炭素 (CO) は大気中の化学反応過程において重要な役割を担う気体である。すなわち、オゾン前駆物質として対流圏オゾンの生成量に影響すると同時に、大気の酸化剤である OH ラジカルと最も多く反応し、 CH_4 をはじめとする他の大気中化学種の消滅過程に影響を及ぼす。大気中 CO の主な生成源は化石燃料消費による放出、バイオマス燃焼による放出、メタン及び非メタン炭化水素の酸化による生成等が挙げられ、一方、消滅源はほとんどが OH ラジカルによる酸化である。CO の対流圏全域での大気寿命は平均で 3 カ月

と見積もられており、半球間交換の時間スケールよりも短いために、南半球と北半球では変動の様相が異なっている。北半球では人為的な放出量が多く季節変動の振幅が大きいのに対し、南半球は地表からの放出過程よりも大気中での生成・消滅が大きく寄与するために、季節変動の振幅は小さい（例えば Langenfelds *et al.*, 2002; Novelli *et al.*, 2003; Yashiro *et al.*, 2009）。また、南半球では明瞭な経年増加あるいは経年減少傾向が見られないと報告されている。

昭和基地では CO₂, CH₄ の連続観測が先行して行われてきた (Aoki *et al.*, 1992; Morimoto *et al.*, 2003; Nakazawa *et al.*, 1991; Tanaka *et al.*, 1987)。CO についてもグラフサンプリング法による CO 濃度の観測が 1989 年 2 月より開始されたが、昭和基地での大気試料採取から日本国内での分析までに最大で 14 カ月の保存期間があり、その間に試料容器内で 0-100% 濃度が増加してしまうという問題を抱えていた。これを踏まえ、2000 年 3 月より昭和基地での連続観測が開始された (Morimoto *et al.*, 2002)。

本報告では、得られた観測結果と全球化学気候モデル CHASER を用いた CO 濃度シミュレーション (Yashiro, 2007) との比較結果およびその解釈について報告する。

5.1. 観測方法

昭和基地における CO 観測システムの詳細は Morimoto *et al.* (2002) に詳しく述べられているため、ここではその概要について述べる。観測装置はガスクロマトグラフ、ガスハンドリング部、CO 濃度標準ガス、およびシステム制御・データ収録部から構成されており、システム全体の総合精度は 0.5 ppbv と見積もられている。

大気試料は観測システムの設置された観測棟より約 30 m 離れた、高さ 8 m の空気試料取込口から取り込まれ、ダイヤフラムポンプによって加圧されてガスハンドリング部に導入される。導入された大気試料は、並列に配置されたソレノイドバルブの一つに繋がっており、他のバルブには 3 種類の標準ガスが連結されている。これらのバルブを切り替えることによって、大気試料または標準ガスのいずれかをガスクロマトグラフへ導入する。大気試料中の水蒸気は、ガスクロマトグラフの直前で -60°C に冷却されたトラップで除去され、同時に大気試料と標準ガスは等温度に調整される。ガスクロマトグラフとして、酸化水銀還元型検出器を備えた Trace Analytical 社製の RGA3 を用いた。RGA3 は、あらかじめ国内で CO 濃度を決定し、濃度の安定性を確認した標準ガス 2 本を用いて、40 分に一度 (2007 年まで)、または 2 時間に一度 (2008 年以降) 自動的に較正される。

観測データの長期にわたる一貫性を確保するために、CO 濃度の基準となる標準ガスは第一次、第二次、作業用とにカテゴリー分けされ、国内で系統的な検定を定期的に行うことで濃度スケールの保存とトレーサビリティの確保を行っている。一次標準ガスは 2000 年と 2007 年に製造され、二次標準ガスを介したお互いの濃度は測定誤差範囲内で一致して

おり、標準ガス濃度スケールの安定性が確認された。昭和基地で使用される作業用標準ガスは、輸送する半年以上前に製造され、国内において二次標準ガスまたは国内作業用標準ガスをを用いた検定が行われた。検定は1カ月間程度の間隔をおいて4-5回行われ、濃度の安定性について評価を行った。さらに南極から持ち帰った後も検定を行い、長期保存、ガス消費を経たシリンダー内のガス濃度について検証を行った。持ち帰り後の濃度変化はおおむね ± 1 ppbv以内であったが、大きな濃度変化が認められた場合、直線的なCO濃度の増加を仮定して作業用標準ガス濃度の補正を行った。

5.2. 結果と考察

昭和基地での連続観測によって、2000年3月~2008年12月までの期間におよそ21万7千点のCO濃度データが得られた。得られたデータからは装置トラブル等による異常値、欠損値が取り除かれている。例として、2004年1月1日~12月31日に観測されたCO濃度の1時間平均値を図15に示す。この図から、1年を通して高濃度COがしばしば観測されることが分かる。これは、昭和基地で使用されているエンジンや暖房器の排気に含まれるCOに起因すると考えられ、同様の短周期変動はCO₂の連続観測結果(Nakazawa *et al.*, 1991; Tanaka *et al.*, 1987)にも見られるが、基地からの放出量が小さいCH₄では観測されていない(Aoki *et al.*, 1992)。このような基地活動に伴うローカルな汚染の影響を取り除くため、1日の平均値を求める際に、平均値より標準偏差の2倍以上離れた値を除外し、最終的な日平均値、1時間平均値を算出した。このようにして得られた日平均値の標準偏差の平均値は0.5 ppbvであった。

図16に、2000年3月~2008年12月までの日平均CO濃度と、デジタルフィルターを用いたカーブフィッティング法(Nakazawa *et al.*, 1997a)を適用して計算したフィッティング曲線および経年変化成分を示す。それぞれの黒点はローカルな汚染を除去したデータか

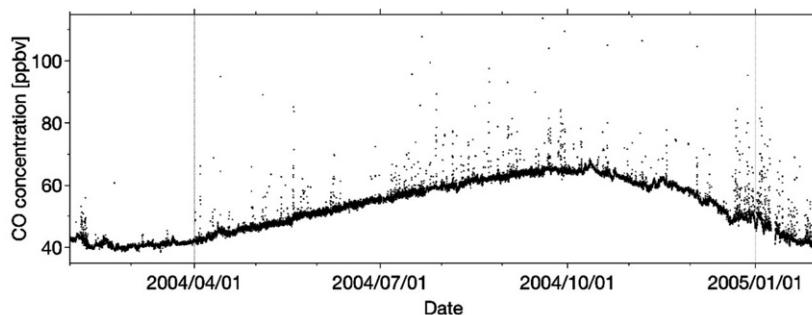


図15 昭和基地における2004年1月から12月までのCO濃度の変化。黒点は得られた各時刻ごとの観測値を表す。

Fig. 15. Hourly mean CO concentrations observed at Syowa Station for the period January–December 2004.

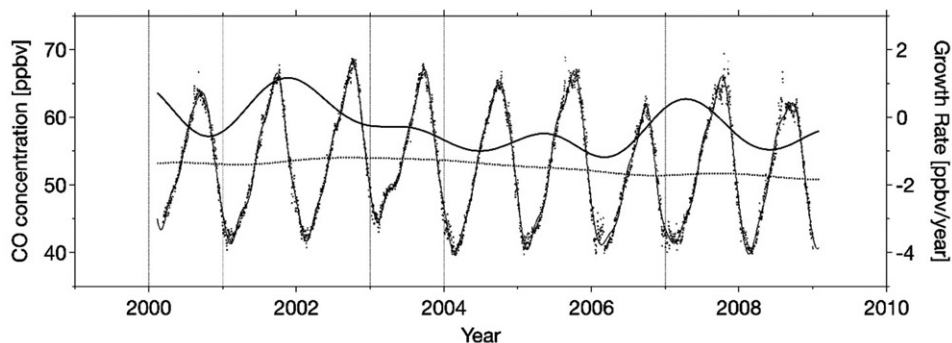


図 16 昭和基地における日平均 CO 濃度の変化。実線はデータへのフィッティングカーブとその長期変動成分，細線は増加率を示す。

Fig. 16. Daily mean CO concentrations at Syowa Station. Also shown are the best-fit curve for the data (solid line), the long-term trend (dotted line) and the rate of increase (thin line), respectively.

ら計算された日平均値である。この図から、昭和基地における CO 濃度が明瞭な季節変動を伴って経年変動していることが分かる。

まず、CO 濃度の経年変動に着目する。図 16 からは、CO 濃度は大きな年々変動を伴って推移していることが分かる。このような変動は、春季の最大値に影響を与える南半球中緯度域でのバイオマス燃焼量の年々の違い、また、大気の循環場の年々の変動に支配されていると推察される。観測期間内において CO 濃度は 9 年間で 1-2 ppbv 程度減少していたが、年々変動がそれより支配的であるために、このような経年減少が今後も続く有意な傾向であるとは言い切れない。南極域における CO 観測は、我々の他に、アメリカ大気海洋庁 (NOAA/GMD: National Oceanic & Atmospheric Administration, Global Monitoring Division) が昭和基地、パルマー基地、ハレーベイ基地、南極点基地等でグラブサンプリング法によって行っている (Novelli *et al.*, 2003)。昭和基地での NOAA による観測結果を我々の結果と比較したところ、およそ 3 ppbv の系統的な差が見られた。これは両者の結果が異なる濃度スケールを基準にしていることと、グラブサンプリング法と現地での連続観測という観測手法の違いが原因であると推察される。CO 濃度の年平均値について、南極域における NOAA の観測点との比較を試みた結果、昭和基地での 2001-2005 年までの平均濃度が 53.6 ± 0.8 ppbv であったのに対し、南極点、パルマー基地、ハレーベイ基地ではそれぞれ 48.5 ± 1.3 , 49.7 ± 1.7 , 50.1 ± 1.6 ppbv であり、上述の系統的な差を考慮すると非常に良く一致する。

次に、CO 濃度の季節変化について詳しく見ていくことにする。CO 濃度の極大値は 9-10 月、極小値は 2-3 月に見られ、平均的な季節変動成分から求められた振幅 (peak-to-peak) は 23.8 ppbv であった。NOAA による他の南極域の観測点での観測結果についても、季節

変動の位相と振幅は昭和基地における観測結果と類似している。すなわち、最大・最小値は共に昭和基地と同時期に出現し、そのピーク間振幅もおおよそ 25-28 ppbv の範囲であった。これは、南半球高緯度域の CO 濃度が空間的な一様構造を保ちつつ季節変動していることを示唆している。この特徴は、熱帯域や北半球中高緯度域で見られるような、都市域からの放出や、強いバイオマス燃焼の影響を受けた緯度・経度方向に非一様な分布変動とは大きく異なっている。

CHASER による CO 濃度のシミュレーションは、観測された CO 濃度の季節変化をよく再現した。タグ付きトレーサーの手法を用いて、CO 濃度変動に対する各放出源の寄与をシミュレーション結果から個別に推定した。その結果、CO 濃度の極小期である南半球の夏には、観測された濃度のおおよそ 80% が CH₄ および非メタン炭化水素の酸化による生成を起源としており、残りは南アメリカ、南アフリカ、オーストラリア、東南アジアからの人為起源及びバイオマス燃焼の影響であることが明らかになった。一方、春には化学的生成が増えると同時に、乾季にあたる南アメリカ、南アフリカでのバイオマス燃焼量が増大し、南半球中高緯度域の CO 濃度を増加させていることも分かった。

図 16 では、2003 年の 2-3 月にかけて継続的な濃度の高まりが見られる。夏季はアマゾン域や南アフリカ域で毎年起こる森林火災のピーク時期とは異なっており、突発的に CO 濃度を増加させるような現象が起こったことを示唆している。この時期にはオーストラリア南部で大規模な林野火災が起こっており、のべ 130 万ヘクタールの面積が火災によって消失したことが報告されている (Esplin *et al.*, 2003)。モデルシミュレーションにおいても 2003 年 2-3 月の濃度増大は再現され、タグ付きトレーサー法によってこの増大のほとんどがオーストラリア林野火災からの寄与分によって作られていることが示された。オーストラリアでの大規模な火災は 2007 年 2 月にも発生しており、観測された値には 2003 年ほど継続的ではないが、例年よりも大きな濃度の増加ピークが不規則に現れている。二つの濃度増加イベントの違いは、火災発生時期と強度の違いだけでなく、大気循環場の年々の違いが昭和基地での濃度増大の出現の仕方に大きく関わっているためであると推定される。

続いて、1 日~数日スケールの CO 濃度の変動について着目する。図 17 に、再び 2004 年 1 月 1 日~12 月 31 日までの観測結果を示す。それぞれの点は汚染気塊の影響を取り除いた 1 時間平均値であり、この期間において 1 時間に二つ以上の観測値があった場合の平均値の標準偏差は、平均で 0.2 ppbv、最大で 1.6 ppbv であった。この図から、観測された CO 濃度には季節変動に重畳する数日周期の不規則な変動が見られることが分かる。不規則変動は 9 月~2 月にかけて顕著であり、振幅は 1-2 ppbv 程度である。このような数日周期の変動は昭和基地での CO₂ 濃度にも見られており、その時の CO₂ 濃度偏差は地上気温偏差と負相関関係にあったことから、総観規模の現象に伴う気団の交代によって引き起こされていることが示唆されている (Nakazawa *et al.*, 1991)。観測された CO 濃度の偏差は、この CO₂

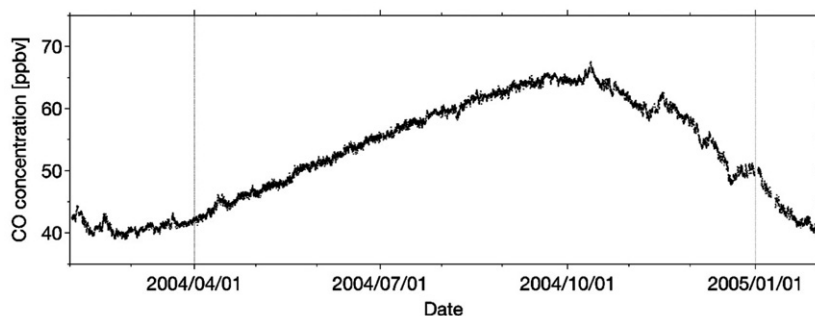


図 17 昭和基地における 2004 年 1 月~12 月までの 1 時間平均 CO 濃度の変化
 Fig. 17. Hourly mean CO concentrations observed at Syowa Station for the period January-December 2004.

偏差と負相関関係にあることが明らかになった。このことは、CO 濃度の不規則変化が CO₂ 濃度変動と同じ要因によって引き起こされていることを示唆している。CO₂ の変動は昭和基地の高緯度側で濃度が高く、低緯度側でより低いという緯度方向の勾配に関連しており、CO についてはこれと逆の濃度勾配、すなわち高緯度側では OH ラジカルによる CO 破壊が進んだより CO 濃度の低い空気塊、低緯度側ではバイオマス燃焼やメタン、非メタン炭化水素の生成の影響を受けた CO 濃度の高い空気塊が分布していることが、数日スケールの変動に関与していると考えられる。上記と同じモデルシミュレーションの結果は、春季におけるアマゾンおよび南アフリカ域からの森林火災に伴う CO 放出が昭和基地に到達する様子を示しており、また、バイオマス燃焼が活発でない夏季においても、高 CO 濃度の気塊が昭和基地に到達する結果を示した。夏季の高 CO 濃度の気塊は、主にアマゾン域において、イソプレンやテルペンのような植物起源の炭化水素類を起源としていた。

CO 濃度の日変動を調べるため、2004 年の 1 時間値に対してもデジタルフィルターを用いたカーブフィッティング法を適用し、日変動成分と数日周期より長い変動成分を分離して抽出を行った。図 18 に、2004 年における各月ごとの平均的な日変動成分を示す。日変動成分は季節変動、日々変動の幅に比べて小さく不明瞭であり、多くの季節で分析精度と比較して有意ではないと判断されるが、春については有意な日変動が見られる。CO 濃度は南中時刻に最大値、日没時刻に最小値をとり、ピーク間振幅は最大となる 11 月でおよそ 0.7 ppbv 程度であった。これは昭和基地において極の日の出より白夜までの間、日射量の日変化が大きくなり、化学的生成・消滅量の変化や大気安定成層の変化を通して CO 濃度の変動を引き起こした結果であると推察される。一方、白夜から極の日の入りまでの時期については、明瞭な 1 日周期の変動は見られない。青木 (1997) は、昭和基地でのオゾン濃度の連続観測から、9-10 月にかけて早朝に最大値、午後には最小値をとるような日変動の存在を報告しており、また春季のみ変動が見られる原因として、オゾンホールに代表される成

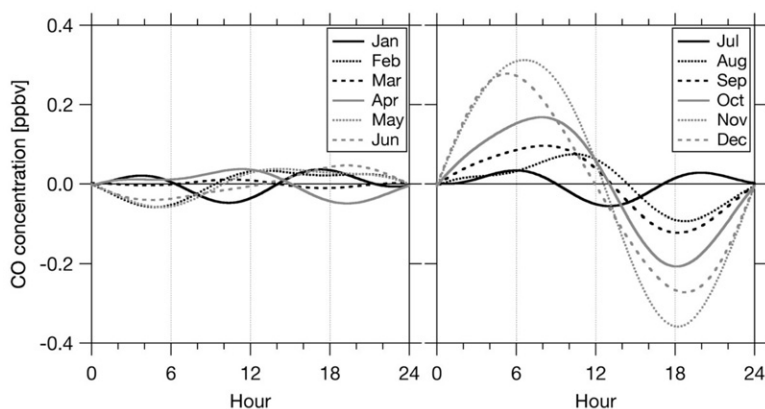


図 18 2004 年各月の昭和基地における平均的な CO 濃度日変動成分

Fig. 18. Mean diurnal variations in CO concentrations at Syowa Station for the period January–December 2004.

層圏オゾン量の減少が対流圏に到達する紫外線量を増やし、光化学反応を促進していることを示唆している。

今後も高精度の観測を継続することにより、CO 濃度変動のシグナルを詳細に捉え、その成因を明らかにすることが強く求められる。

6. 昭和基地における地上オゾン濃度の変動

南極域における地上オゾン濃度の観測は、WMO/GAW (World Meteorological Organization, Global Atmosphere Watch) や NOAA/GMD などのグローバルな観測網の一環として開始され、現在も継続されている (Oltmans and Komhyr, 1986; Oltmans *et al.*, 1998)。昭和基地における観測は極地研により 1988 年 1 月から開始され (青木, 1997)、マクマード基地 (米国)、アムンゼン・スコット極点基地 (米国)、ハリー基地 (英国)、ノイマイヤー基地 (ドイツ)、サナエ基地 (南アフリカ) とならび、南極大陸における貴重な長期観測点となっている。

上記観測点におけるおよそ 10 年の連続観測の結果として、1990 年代前半には北半球中高緯度における増加傾向 (Logan, 1985; Oltmans and Komhyr, 1986; Voltz and Kley, 1988)、南極点における減少傾向の可能性が報告されていた (Fishman *et al.*, 1979; Oltmans and Levy II, 1994; Schnell *et al.*, 1991)。しかしながら、その後 2005 年までの結果に基づく包括的なレビューによれば、一次回帰分析からは増加・減少ともに有意な傾向は見いだされていない (Helming *et al.*, 2007)。

本稿では、昭和基地において得られた過去 21 年間の地上オゾン濃度の変動について報告する。

6.1. 観測方法

昭和基地における地上オゾン連続観測装置の構成は青木（1997）と同様である。用いたオゾン計はダイレック社製の Model 1006-AHJ, Model 1007-AHJ, Model 1100-AHJ であり、それぞれの運用期間はそれぞれ 1988 年 2 月～1995 年 1 月, 1995 年 2 月～1998 年 1 月, 1998 年 1 月以降である。昭和基地で使用するオゾン計は、国立環境研究所もしくは極地研の絶対検定システムにより、持ち込み前の校正および持ち帰り後の検定を実施した（青木, 1997）。昭和基地におけるオゾン計の設置場所は、1988 年 2 月～2004 年 1 月までは観測棟, 2004 年 2 月以降は清浄大気観測室である（長田ほか, 2006）。

6.2. 観測結果

昭和基地における地上オゾン濃度の経年変化、季節変化、短期不規則変動などを定量的に解釈するため、1988 年 2 月～2008 年 1 月までのオゾン濃度の日平均値に対してフィッティング曲線を計算し（Nakazawa *et al.*, 1997a）、図 19 に示した。全データの 2.6% は機器トラブル等、観測上の理由から取り除いた。残りのデータを用いて計算したフィッティング曲線は、経年変化成分、季節変化成分、短周期不規則変化成分で構成される。経年変化成分の微分値として得られる年増加率は、最大 10 ppbv yr^{-1} 、最小 -10 ppbv yr^{-1} の範囲で大きく変動し、観測期間において明瞭な増加・減少傾向は示していない。また、季節変化の振幅は、 15.6 ppbv ～ 18.9 ppbv の間で変化しており、経年的な増加・減少傾向は見いだ

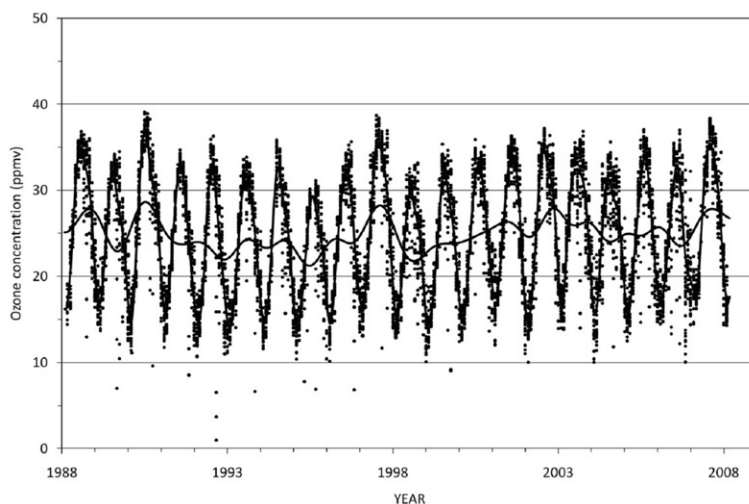


図 19 昭和基地における日平均地上オゾン濃度。各点は日値平均値、実線は日平均値に対するフィッティング曲線および経年変化成分である。

Fig. 19. Daily mean ozone concentrations at Syowa Station. Solid lines represent the best-fit curve to the daily mean values and the secular trend of ozone concentration, respectively.

されなかった。

地上オゾン濃度の短期不規則変化に関して最も議論の対象となっているのは、地上オゾン破壊現象 (ODEs: Ozone Depletion Events) である。ODEs は北極域で発見され (Barrie *et al.*, 1988; Bottenheim *et al.*, 1986), 南極域でも確認されており (Wessel *et al.*, 1998; 青木, 1997), 海洋・海水起源のハロゲンを含む無機ガスを介する反応が、オゾン消失の有力な原因と考えられている (Simpson *et al.*, 2007)。ODEs の発生時期が冬季であり、なおかつ海水域であることから、北極域ではキャンペーン観測が精力的に行われたのに対し、南極域での観測は非常に限られていた。しかし、近年の GOME (The Global Ozone Monitoring Experiment) および SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY) による衛星リモートセンシングにより、ODEs に密接に関与すると目されてきた酸化臭素 (BrO) の観測が可能となり、流跡線解析と組み合わせたアプローチもなされている (Jones *et al.*, 2009)。

昭和基地の観測データから客観的基準によって ODEs を特定するために、前述のフィッティング曲線と観測値の差を利用した。図 20 は、フィッティング曲線からの残差の時系列である。残差の標準偏差 σ は 2.7 ppbv であり、 $\pm 3\sigma$ (=8 ppbv) の範囲に 99.7% のデータが収まることから、 3σ を閾値とし、観測データがフィッティング曲線より 8 ppbv より低いデータを ODEs と定義した。オゾン濃度が一時的に回復した後に再度 ODEs となることもあるが、そのような場合は併せて 1 イベントとした。月別の ODE 発生件数は表 1 のとおりであり、1988 年 2 月~2008 年 1 月までの 20 年間に ODEs は 42 回発生していた。

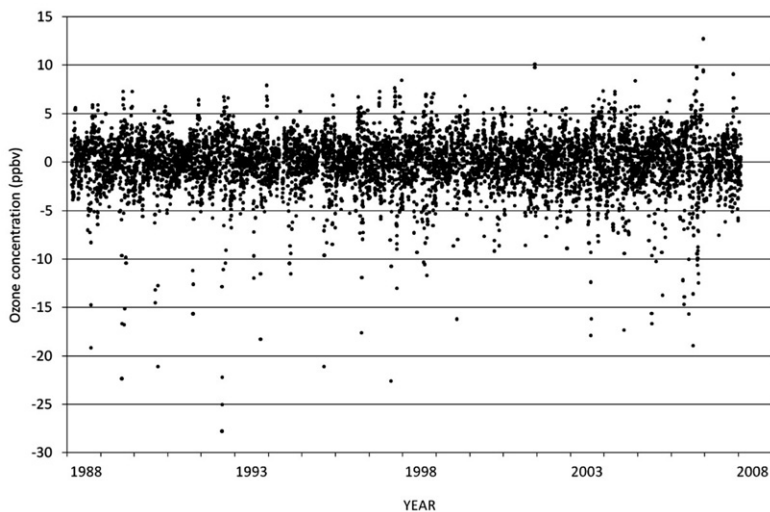


図 20 地上オゾン濃度フィッティング曲線からの残差

Fig. 20. Difference between daily mean ozone concentrations and the best-fit curve.

表1 昭和基地における ODEs の月別発生件数
 Table 1. Monthly number of Ozone depletion events at Syowa Station.

月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月
ODEs 数	2	1	5	14	10	7	3

7. ま と め

1984年に昭和基地において大気中 CO₂ 濃度の連続観測が開始されて以来、順次観測項目が拡充され、現在では、昭和基地およびニーオルスンにおいて、重要な温室効果気体およびその関連気体ほぼすべての高精度時系列観測が継続実施されている。これら温室効果気体とその関連気体の長期変動を監視し、その変動原因と気候・環境変化との関係に関する知見を得るために、今後も高精度観測を継続する必要がある。

謝 辞

昭和基地において CO₂ 濃度、CH₄ 濃度、CO 濃度、地上オゾン濃度連続観測装置の維持と大気試料採取にご協力頂いた第 24-50 次隊越冬隊員の皆様に心より感謝いたします。

文 献

- 青木周司 (1997): 昭和基地および「しらせ」船上における地上オゾン濃度の連続観測, 南極資料, **41**, 231-247.
- Aoki, S., Nakazawa, T., Murayama, S. and Kawaguchi, S. (1992): Measurements of atmospheric methane at Japanese Antarctic Station, Syowa. *Tellus*, **44B**, 273-281.
- Bacastow, R.B. and Keeling, C.D. (1981): Atmospheric CO₂ and the southern oscillation: effects associated with recent El Niño events. WMO/ICSU/UNEP Scientific Conference on Analysis and Interpretation of Atmospheric CO₂ data, (Bern, 14-18 September 1981). Geneva, WMO, 109-112 (World Climate Programme; **14**).
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J. and Rasmussen, R.A. (1988): Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature*, **334**, 138-141.
- Bender, M.L., Ho, D.T., Hendricks, M.B., Mika, R., Battle, M.O., Tans, P.P., Conway, T.J., Sturtevant, B. and Cassar, N. (2005): Atmospheric O₂/N₂ changes, 1993-2002: implications for the partitioning of fossil fuel CO₂ sequestration. *Global Biogeochem. Cy.*, **19**, GB4017, doi: 10.1029/2004GB002410.
- Bergamaschi, P., Bräunlich, M., Marik, T. and Brenninkmeijer, C.A.M. (2000): Measurements of the carbon and hydrogen isotopes of atmospheric methane at Izaña, Tenerife: seasonal cycles and synoptic-scale variations. *J. Geophys. Res.*, **105** (D11), 14531-14546.
- Blake, D.R. and Rowland, F.S. (1986): World-wide increase in tropospheric methane, 1978-1983. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 43-62.
- Bottenheim, J.W., Gallant, A.G. and Brice, K.A. (1986): Measurements of NO_y species and O₃ at 82°N latitude. *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 113-116.
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J.B., Dlugokencky, E.J., Hauglustaine, D.A., Prigent, C., Van der Werf, G.R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R.L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L.P., Tyler, S.C. and White, J. (2006): Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, **443**, 439-443.

- Ciais, P., Reichstein, M., Viovy, N., Granier, A., Ogée, J., Allard, V., Aubinet, M., Buchmann, N., Bernhofer, C., Carrara, A., Chevallier, F., De Noblet, N., Friend, A.D., Friendstein, P., Grünwald, T., Heinesch, B., Keronen, P., Knohl, A., Krinner, G., Loustau, D., Manca, G., Matteucci, G., Miglietta, F., Ourcival, J.M., Papale, D., Pilegaard, K., Rambal, S., Seufert, G., Soussana, J.F., Sanz, M.J., Schulze, E.D., Vesala, T. and Valentini, R. (2005): Europe-wide reduction in primary productivity caused by the heat and drought in 2003. *Nature*, **437**, 529–533.
- Dlugokencky, E.J., Bruhwiler, L., White, J.W.C., Emmons, L.K., Novelli, P.C., Montzka, S.A., Masarie, K.A., Lang, P.M., Crotwell, A.M., Miller, J.B. and Gatti, L.V. (2009): Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden. *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L18803, doi:10.1029/2009GL039780.
- Esplin, B. *et al.* (2003): Report of the inquiry into the 2002–2003: Victorian bushfires. (online), <<http://www.dpc.vic.gov.au>>.
- Etheridge, D.M., Steele, L.P., Francey, R.J. and Langenfelds, R.L. (1998): Atmospheric methane between 1000 A.D. and present; evidence of anthropogenic emissions and climatic variability. *J. Geophys. Res.*, **103** (D13), 15979–15993.
- Fishman, J., Ramanathan, V., Crutzen, P.J. and Liu, S.C. (1979): Tropospheric ozone and climate. *Nature*, **282**, 818–820.
- Garica, H.E. and Keeling, R.F. (2001): On the global oxygen anomaly and air-sea flux. *J. Geophys. Res.-Oceans*, **106** (C12), 31155–31166.
- GLOBALVIEW-CO₂ (2010): Cooperative Atmospheric Data Integration Project-carbon dioxide (CD-ROM) [also available on internet via anonymous FTP to <ftp.cmdl.noaa.gov>, Path:ccg/co2/GLOBALVIEW].
- Helming, D., Oltmans, S.J., Carlson, D., Lamarque, J.-F., Jones, A., Labuschagne, C., Anlauf, K. and Hayden, K. (2007): A review of surface ozone in the polar regions. *Atmos. Environ.*, **41**, 5138–5161.
- Hirsch, A.I., Michalak, A.M., Bruhwiler, L.M., Peters, W., Dlugokencky, E.J. and Tans, P.P. (2006): Inverse modeling estimates of the global nitrous oxide surface flux from 1998–2001. *Global Biogeochem. Cy.*, **20**, GB1008, doi:10.1029/2004GB002443.
- Houghton, R.A. (2003): Revised estimates of the annual net flux of carbon to the atmosphere from changes in land use and land management 1850–2000. *Tellus*, **55B**, 378–390.
- Huang, J., Golombek, A., Prinn, R., Weiss, R., Fraser, P., Simmonds, P., Dlugokencky, E.J., Hall, B., Elkins, J., Steele, P., Langenfelds, R., Krummel, P., Dutton, G. and Porter, L. (2008): Estimation of regional emissions of nitrous oxide from 1997 to 2005 using multinet network measurements, a chemical transport model, and an inverse method. *J. Geophys. Res.*, **113**, D17313, doi:10.1029/2007JD009381.
- IPCC (2007): Climate change 2007: the physical science basis: contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, ed. by S. Solomon, *et al.* Cambridge, Cambridge University Press. 996 p.
- Ishidoya, S., Aoki, S. and Nakazawa, T. (2003): High precision measurements of the atmospheric O₂/N₂ ratio on a mass spectrometer. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **81**, 127–140.
- Ishijima, K., Sugawara, S., Kawamura, K., Hashida, G., Morimoto, S., Murayama, S., Aoki, S. and Nakazawa, T. (2007): Temporal variations of the atmospheric nitrous oxide concentration and its δ¹⁵N and δ¹⁸O for the latter half of the 20th century reconstructed from firn air analyses. *J. Geophys. Res.*, **112**, D3305, doi:10.1029/2006JD007208.
- Jiang, X., Ku, W.L., Shia, R.L., Li, Q., Elkins, J.W., Prinn, R.G. and Yung, Y.L. (2007): Seasonal cycle of N₂O: analysis of data. *Global Biogeochem. Cy.*, **21**, GB1006, doi:10.1029/2006GB002691.
- Jones, A.E., Anderson, P.S., Begoin, M., Brough, N., Hutterli, M.A., Marshall, G.J., Richter, A., Roscoe, H.K. and Wolff, E.W. (2009): BrO, blizzards, and drivers of polar tropospheric ozone depletion events. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 4639–4652.
- Kanamitsu, M., Ebisuzaki, W., Woolien, J., Yang, S.-K., Hnilo, J.J., Fiorino, M. and Potter, G.L.

- (2002): NCEP-DOE AMIP-II reanalysis (R-2). *B. Am. Meteorol. Soc.*, **83**, 1631–1643.
- Keeling, C.D., Bacastow, R.B., Bainbridge, A.E., Ekdahl, C.A., Guenther, P.R., Waterman, L.S. and Chin, J.F.S. (1976): Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Tellus*, **28**, 538–551.
- Keeling, C.D., Wholf, T.P., Wahlen, M. and van der Plicht, J. (1995): Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature*, **375**, 666–670.
- Keeling, R.F. (1988): Development of an interferometric oxygen analyzer for precise measurement of the atmospheric O₂ mole fraction. Cambridge, Harvard University, Ph. D. thesis.
- 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.
- Kepler, F., Hamilton, J.T.G., Braß, M. and Röckmann, T. (2006): Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. *Nature*, **439**, 187–191, doi:10.1038/nature04420.
- Kirschbaum, M.U.F., Bruhn, D., Etheridge, D.M., Evans, J.R., Farquhar, G.D., Gifford, R.M., Paul, K.I. and Winters, A.J. (2006): A comment on the quantitative significance of aerobic methane release by plants. *Funct. Plant Biol.*, **33**, 521–530.
- Langenfelds, R.L., Francey, R.J., Pak, B.C., Steele, L.P., Lloyd, J., Trudinger, C.M. and Allison, C. E. (2002): Interannual growth rate variations of atmospheric CO₂ and its $\delta^{13}\text{C}$, H₂, CH₄ and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning. *Global Biogeochem. Cy.*, **16**, doi: 10.1029/2001GB001466.
- Lassey, K.R., Lowe, D.C. and Manning, M.R. (2000): The trend in atmospheric methane $\delta^{13}\text{C}$ and implications for isotopic constraints on the global methane budget. *Global Biogeochem. Cy.*, **14**, 41–49.
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J. and Dentener, F.J. (1998): Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus*, **50B**, 128–150.
- Liang, Q., Douglass, A.R., Duncan, B.N., Stolaski, R.S. and Witte, J.C. (2009): The governing processes and timescales of stratosphere-to-troposphere transport and its contribution to ozone in the Arctic troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3011–3025.
- Liao, T., Camp, C.D. and Yung, Y.L. (2004): The seasonal cycle of N₂O. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L17108, doi:10.1029/2004GL020345.
- Logan, J.A. (1985): Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, **90** (D6), 10463–10482.
- Manning, A.C. and Keeling, R.F. (2006): Global oceanic and land biotic carbon sinks from the Scripps atmospheric oxygen flask sampling network. *Tellus*, **58B**, 95–116.
- Mastepanov, M., Sigsgaard, C., Dlugokencky, E.J., Houweling, S., Ström, L., Tamstorf, M.P. and Christensen, T.R. (2008): Large tundra methane burst during onset of freezing. *Nature*, **456**, 628–630.
- McKinley, G.A., Follows, M.J., Marshall, J. and Fan, S.-M. (2003): Interannual variability of air-sea O₂ fluxes and the determination of CO₂ sinks using atmospheric O₂/N₂. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1101, doi:10.1029/2002GL016044.
- McKinley, G.A., Follows, M.J. and Marshall, J. (2004): Mechanisms of air-sea CO₂ flux variability in the equatorial Pacific and the North Atlantic. *Global Biogeochem. Cy.*, **18**, GB2011, doi: 10.1029/2003GB002179.
- Morimoto, S., Aoki, S. and Yamanouchi, T. (2001): Temporal variations of atmospheric CO₂ concentration and carbon isotope ratio in Ny-Ålesund, Svalbard. *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **54**, 71–79.
- Morimoto, S., Wada, M., Sugawara, S., Aoki, S., Nakazawa, T. and Yamanouchi, T. (2002): In-situ measurements of the atmospheric CO concentration at Syowa Station, Antarctica. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **16**, 95–105.
- Morimoto, S., Nakazawa, T., Aoki, S., Hashida, G. and Yamanouchi, T. (2003): Concentration variations of atmospheric CO₂ observed at Syowa Station, Antarctica from 1984 to 2000. *Tellus*, **55B**, 170–177.
- Morimoto, S., Aoki, S., Nakazawa, T. and Yamanouchi, T. (2006): Temporal variations of the

- carbon isotopic ratio of atmospheric methane observed at Ny-Ålesund, Svalbard from 1996 to 2004. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L01807, doi:10.1029/2005GL024648.
- Morimoto, S., Aoki, S. and Nakazawa, T. (2009): High precision measurements of carbon isotopic ratio of atmospheric methane using a continuous flow mass spectrometer. *Nankyoku shiryô (Antarct. Rec.)*, **53**, 1–8.
- 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., Machida, T., Tanaka, M., Fujii, Y., Aoki, S. and Watanabe, O. (1993a): Differences of the atmospheric CH₄ concentration between the Arctic and Antarctic regions in pre-industrial/pre-agricultural era. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 943–946.
- Nakazawa, T., Morimoto, S., Aoki, S. and Tanaka, M. (1993b): Time and space variations of the carbon isotopic ratio of tropospheric carbon dioxide over Japan. *Tellus*, **45B**, 258–274.
- Nakazawa, T., Ishizawa, M., Higuchi, K. and Trivett, N.B.A. (1997a): Two curve fitting methods applied to CO₂ flask data. *Environmetrics*, **8**, 197–218.
- Nakazawa, T., Morimoto, S., Aoki, S. and Tanaka, M. (1997b): Temporal and spatial variations of the carbon isotopic ratio of atmospheric carbon dioxide in the western Pacific region. *J. Geophys. Res.*, **102** (D1), 1271–1285.
- Nevison, C.D., Weiss, R.F. and Erikson III, D.J. (1995): Global oceanic emissions of nitrous oxide. *J. Geophys. Res.*, **100** (C8), 15809–15820.
- Nevison, C.D., Kinnison, D.E. and Weiss, R.F. (2004): Stratospheric influences on the tropospheric seasonal cycles of nitrous oxide and chlorofluorocarbons. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L20103, doi: 10.1029/2004GL020398.
- Novelli, P.C., Masarie, K.A., Lang, P.M., Hall, B.D., Myers, R.C. and Elkins, J.W. (2003): Reanalysis of tropospheric CO trends: effects of the 1997–1998 wildfires. *J. Geophys. Res.*, **108** (D15), 4464, doi:10.1029/2002JD003031.
- Olivier, J.G.J., van Aardenne, J.A., Dentener, F., Ganzeveld, L. and Peters, J.A.H.W. (2005): Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends and spatial distribution of key sources. Non-CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-4): science, control, policy and implementation: proceedings of the Fourth International Symposium on Non-CO₂ greenhouse gases, NCG4, coordinated by A. van Amstel. Utrecht, the Netherlands, July 4–6, 2005. Rotterdam, Millpress, 325–330 (CD-ROM).
- Oltmans, S.J. and Komhyr W.D. (1986): Surface ozone distributions and variations from 1973–1984 measurements at NOAA geophysical monitoring for climate change baseline observatories. *J. Geophys. Res.*, **91** (D4), 5229–5236.
- Oltmans, S.J. and Levy II, H. (1994): Surface ozone measurements from a global network. *Atmos. Environ. A-Gen.* **28**, 9–24.
- Oltmans, S.J., Lefohn, A.S., Scheel, H.E., Harris, J.M., Levy II, H., Galbally, I.E., Brunke, E.-G., Meyer, C.P., Lathrop, J.A., Johnson, B.J., Shadwick, D.S., Cuevas, E., Schmidlin, F.J., Tarasick, D.W., Claude, H., Kerr, J.B., Uchino, O. and Mohnen, V. (1998): Trends of ozone in the troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 139–142.
- 長田和雄・林 政彦・塩原巨貴・原圭一郎・和田 誠・橋田 元・森本真司・矢吹正教・山内 恭 (2006): 南極・昭和基地における清浄大気観測室の設置について. *南極資料*, **50**, 86–102.
- Patra, P.K., Maksyutov, S., Ishizawa, M., Nakazawa, T., Takahashi, T. and Ukita, J. (2005): Interannual and decadal changes in the sea-air CO₂ flux from atmospheric CO₂ inverse modeling. *Global Biogeochem. Cy.*, **19**, GB4013, doi:10.1029/2004GB002257.
- Patra, P.K., Takigawa, M., Dutton, G.S., Uhse, K., Ishijima, K., Lintner, B.R., Miyazaki, K. and Elkins, J.W. (2009a): Transport mechanisms for synoptic, seasonal and interannual SF₆ variations and “age” of air in troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 1209–1225.
- Patra, P.K., Takigawa, M., Ishijima, K., Choi, B.-C., Cunnold, D., Dlugokencky, E.J., Fraser, P., Gomez-Pelaez, A.J., Goo, T.-Y., Kim, J.-S., Krummel, P., Langenfelds, R., Meinhardt, F., Mukai, H., O’Doherty, S., Prinn, R.G., Simmonds, P., Steele, P., Tohjima, Y., Tsuboi, K., Uhse,

- K., Weiss, R., Worthy, D. and Nakazawa, T. (2009b): Growth rate, seasonal, synoptic, diurnal variations and budget of methane in the lower atmosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **87**, 635–663.
- Potter, C.S., Matson, P.A., Vitousek, P.M. and Davidson, E.A. (1996): Process modeling of controls on nitrogen trace gas emissions from soils worldwide. *J. Geophys. Res.*, **101** (D1), 1361–1377.
- Quay, P., Stutsman, J., Wilbur, D., Snover, A., Dlugokencky, E. and Brown, T. (1999): The isotopic composition of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cy.*, **13**, 445–461.
- Le Quéré, C., Raupach, M.R., Canadell, J.G., Marland, G., Bopp, L., Ciais, P., Conway, T.J., Doney, S.C., Feely, R.A., Foster, P., Friedlingstein, P., Gurney, K., Houghton, R.A., House, J.I., Huntingford, C., Levy, P.E., Lomas, M.R., Majkut, J., Metz, N., Ometto, J.P., Peters, G. P., Prentice, I.C., Randerson, J.T., Running, S.W., Sarmiento, J.L., Schuster, U., Sitch, S., Takahashi, T., Viovy, N., van der Werf, G.R. and Woodward, F.I. (2009): Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nature Geosci.*, **2**, 831–836.
- Ravishankara, A.R., Daniel, J.S. and Portmann, R.W. (2009): Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science*, **326**, 123–125.
- Rayner, P.J., Law, R.M., Allison, C.E., Francey, R.J., Trudinger, C.M. and Pickett-Heaps, C. (2008): Interannual variability of the global carbon cycle (1992–2005) inferred by inversion of atmospheric CO₂ and δ¹³CO₂ measurements. *Global Biogeochem. Cy.*, **22**, GB3008, doi:10.1029/2007GB003068.
- Reynolds, R.W., Rayner, N.A., Smith, T.M., Stokes, D.C. and Wang, W. (2002): An improved in situ and satellite SST analysis for climate. *J. Climate*, **15**, 1609–1625.
- Rigby, M., Prinn, R.G., Fraser, P.J., Simmonds, P.G., Langenfelds, R.L., Huang, J., Cunnold, D. M., Steele, L.P., Krummel, P.B., Weiss, R.F., O'Doherty, S., Salameh, P.K., Wang, H.J., Harth, C.M., Mühle, J. and Porter, L.W. (2008): Renewed growth of atmospheric methane. *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L22805, doi:10.1029/2008GL036037.
- Schnell, R.C., Liu, S.C., Oltmans, S.J., Stone, R.S., Hofmann, D.J., Dutton, E.G., Deshler, T., Sturges, W.T., Harder, J.W., Sewell, S.D., Trainer, M. and Harris, J.M. (1991): Decrease of summer tropospheric ozone concentrations in Antarctica. *Nature*, **351**, 726–729.
- Severinghaus, J.P. (1995): Studies of the terrestrial O₂ and carbon cycles in sand dune gases and in Biosphere 2. New York, Columbia University, Ph. D. thesis.
- Simpson, W.R., von Glasow, R., Riedel, K., Anderson, P., Ariya, P., Bottenheim, J., Burrows, J., Carpenter, L.J., Frieß, U., Goodsite, M.E., Heard, D., Hutterli, M., Jacobi, H.-W., Kaleschke, L., Neff, B., Plane, J., Platt, U., Richter, A., Roscoe, H., Sander, R., Shepson, P., Sodeau, J., Steffen, A., Wagner, T. and Wolff, E. (2007): Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 4375–4418.
- Stephens, B.B., Keeling, R.F., Heimann, M., Six, K.D., Murane, R. and Caldeira, K. (1998): Testing global ocean carbon cycle models using measurements of atmospheric O₂ and CO₂ concentration. *Global Biogeochem. Cy.*, **12**, 213–230.
- Sudo, K., Takahashi, M., Kurokawa, J.-I. and Akimoto, H. (2002): CHASER: a global chemical model of the troposphere I: model description. *J. Geophys. Res.*, **107** (D17), 4439, doi:10.1029/2001JD001113.
- Takigawa, M., Takahashi, M. and Akiyoshi, H. (1999): Simulation of ozone and other chemical species using a Center for Climate System Research/National Institute for Environmental Studies atmospheric GCM with coupled stratospheric chemistry. *J. Geophys. Res.*, **104** (D11), 14003–14018.
- Tanaka, M., Nakazawa, T., Shiobara, M., Ohshima, H., Aoki, S., Kawaguchi, S., Yamanouchi, T., Makino, Y. and Murayama, H. (1987): Variations of atmospheric carbon dioxide concentration at Syowa Station (69°00'S, 39°35'E), Antarctica. *Tellus*, **39B**, 72–79.
- Tohjima, Y., Mukai, H., Nojiri, Y., Yamagishi, H. and Machida, T. (2008): Atmospheric O₂/N₂ measurements at two Japanese sites: estimation of global oceanic and land biotic carbon sinks and analysis of the variations in atmospheric potential oxygen (APO). *Tellus*, **60B**, 213–225.
- Tyler, S.C., Rice, A.L. and Ajie, H.O. (2007): Stable isotope ratios atmospheric CH₄: implications for seasonal sources and sinks. *J. Geophys. Res.*, **112**, D03303, doi:10.1029/2006JD007231.

- Umezawa, T. (2009): A study of global methane cycle based on measurements of its carbon and hydrogen isotopes in the atmosphere. Tohoku University, Ph. D. thesis.
- Umezawa, T., Aoki, S., Nakazawa, T. and Morimoto, S. (2009): A high-precision measurement system for carbon and hydrogen isotopic ratios of atmospheric methane and its application to air samples collected in the western Pacific region. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **87**, 365–379.
- UNECE: United Nations Economic Commission for Europe; FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations (2002): Forest fire statistics 1999–2001 = Statistiques des incendies de forêt 1999–2001. New York, United Nations, 21 p. (Timber Bulletin ; **40**).
- Vigano, I., van Weelden, H., Holzinger, R., Keppler, F. and Röeckmann, T. (2008): Effect of UV radiation and temperature on the emission of methane from plant biomass and structural components. *Biogeosci. Discuss.*, **5**, 243–270.
- Voltz, A. and Kley, D. (1988): Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature*, **332**, 240–242.
- Walter, B.P., Heimann, M. and Matthews, E. (2001): Modeling modern methane emissions from natural wetlands 2: interannual variations 1982–1993. *J. Geophys. Res.*, **106** (D24), 34207–34219.
- van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Collatz, G.J., Giglio, L., Kashibhatla, P.S., Arellano Jr., A. F., Olsen, S.C. and Kasischke, E.S. (2004): Continental-scale partitioning of fire emissions during the 1997 to 2001 El Niño/La Niña period. *Science*, **303**, 73–76.
- Wessel, S., Aoki, S., Winkler, P., Weller, R., Herber, A., Gernandt, H. and Schrems, O. (1998): Tropospheric ozone depletion in polar regions: a comparison of observations in the Arctic and Antarctic. *Tellus*, **50B**, 34–50.
- Whalen, S.C. and Reeburgh, W.S. (1992): Interannual variations in tundra methane emission: a 4-year time series at fixed sites. *Global Biogeochem. Cy.*, **6**, 139–159.
- Whiticar, M. and Schaefer, H. (2007): Constraining past global tropospheric methane budgets with carbon and hydrogen isotope ratios in ice. *Philos. T. Roy. Soc. A.*, **365**, 1793–1828.
- Yashiro, H. (2007): A study of temporal and spatial variations of tropospheric carbon monoxide. Tohoku University, Ph. D. thesis.
- Yashiro, H., Sugawara, S., Sudo, K., Aoki, S. and Nakazawa, T. (2009): Temporal and spatial variations of carbon monoxide over the western part of the Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **114**, D08305, doi:10.1029/2008JD010876.
- Zhuang, Q., Melillo, J.M., Kicklighter, D.W., Prinn, R.G., McGuire, A.D., Steudler, P.A., Felzer, B.S. and Hu, S. (2004): Methane fluxes between terrestrial ecosystems and the atmosphere at northern high latitudes during the past century: a retrospective analysis with a process-based biogeochemistry model. *Global Biogeochem. Cy.*, **18**, GB3010, doi:10.1029/2004GB002239.