

令和元年5月28日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03722

研究課題名(和文)炭素・水素同位体比の精密観測による大気中のメタン濃度変動の研究

研究課題名(英文)On the temporal variations of the atmospheric methane concentration by precise measurements of carbon and hydrogen isotopes.

研究代表者

森本 真司 (MORIMOTO, Shinji)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：30270424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：北半球高緯度域、南極域及び西太平洋域において大気中のメタン濃度及びその炭素・水素同位体比の精密時系列観測を行い、それらの短周期変化、季節変化、経年変化を明らかにした。メタン濃度と同位体比の変動を併せて解析することにより、2006年以降に観測されたメタン濃度の再増加には、微生物起源のメタンが寄与している可能性が示唆された。3次元大気化学輸送モデルに既存のインベントリデータを入力して大気中メタン同位体比を計算したところ、本研究の観測値よりも同位体的に軽い結果が得られた。これは既存のインベントリにおける各放出源カテゴリの寄与率が現実と異なっていることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中メタン濃度観測のみからはメタン放出源に関する情報が得られないが、その炭素・水素同位体比の同時高精度観測を行うことにより、メタン放出源の変動に関する情報が得られることが示された。現在の地球表層におけるメタン循環を明らかにし、将来のメタン濃度予測精度を高めるために、メタン濃度と同位体比の同時観測が非常に有効である。

研究成果の概要(英文)：Systematic and precise measurements of the concentration and carbon and hydrogen isotope ratios of atmospheric methane were conducted by analyzing air samples regularly collected at northern high latitude sites, Antarctic station and in the western Pacific region, and their short-term, seasonal and long-term variations were identified. Simultaneous analysis with the concentration and isotope ratios suggested that the methane from microbial source could be responsible for the observed regrowth of the methane concentration after 2006 and after 2014. Simulations of the isotope ratios of the atmospheric methane with a three-dimensional atmospheric chemistry-transport model and prescribed methane inventory data gave isotopically lighter results than the observed values in this study. This indicates that the contribution ratio of each source category in the prescribed inventory is different from the real methane sources.

研究分野：大気科学

キーワード：メタン 温室効果気体 同位体比

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気中のメタン (CH_4) は、産業革命以降の人間活動の活発化によってその濃度が急増してきたことが氷床コア中の気泡分析や 1980 年代に始まった大気の大気直接観測から明らかになっており、二酸化炭素 (CO_2) に次ぐ重要な温室効果気体としてその動態が注目されている。近年の CH_4 濃度変動を詳細に調べると、1999 年までは経年的増加が観測されていたが、2000 年～2006 年の期間は濃度増加がほとんど停止し、2006 年以降に再び濃度増加が観測されている (Dlugokencky et al., 2011)。このような CH_4 濃度変動の原因、つまり地球表層での CH_4 収支の変化を解明することは将来の CH_4 濃度変化を予測するために不可欠であるが、 CH_4 の生成過程が湿地・水田での有機物の嫌気性分解や反芻動物の腸内発酵、化石燃料採掘、森林・泥炭火災など非常に複雑であること、そして大気中の CH_4 濃度観測のみからは CH_4 放出源ごとの寄与を分離できないことから、観測された濃度変動の原因はまだ十分に理解されていない (Kirschke et al., 2013)。

図 1 に示すとおり、 CH_4 を構成する炭素と水素の安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 δD) は CH_4 放出源ごとに特徴的な値を示すため、大気中の CH_4 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD の同時高精度観測を行うことによって、観測された大気中の CH_4 濃度変動にどの放出源が寄与したかを明らかにすることができる (e.g. Whiticar and Shafer, 2007)。しかしながら、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD の高精度観測には高度な技術・ノウハウと大量 ($\delta^{13}\text{C}$ は 10L、 δD は 100L) の大気試料が必要であったため、これまで系統的な観測を維持している研究機関は限られていた。我々は、連続フロー式ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 分析システムの開発と実用化に成功し、比較的少量の大気試料 (100mL) から従来方法と同程度あるいはそれ以上の精度 ($\delta^{13}\text{C}$ は 0.07‰ (標準偏差)、 δD は 2‰ (標準偏差)) での同位体比分析を可能にした (e.g. Morimoto et al., 2009)。また、大気中の系統的な CH_4 濃度及び同位体比観測を徐々に拡充しており、これまでに、スバル諸島ニールス (79°N, 12°E)、カナダ・マニトバ州チャーチル (59°N, 94W) など、北半球高緯度域において系統的な時系列観測を実施・維持してきた。本研究はこのような背景のもとに実施された。

2. 研究の目的

大気中の CH_4 濃度および CH_4 の炭素・水素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 δD) の広域時系列観測を実施・維持し、全球にわたる高精度観測データを得る。新たに得られたデータとこれまでに取得したデータを併せて解析し、それらの時空間変動を明らかにするとともに、気象・環境変動とそれぞれの CH_4 放出源変動との関連性を明らかにする。さらに、大気化学・輸送モデルを用いて大気中 CH_4 濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD のシミュレーションを行い、これまでに提案されている各放出源からの CH_4 放出量を検証する。

3. 研究の方法

(1) CH_4 炭素・水素同位体比分析システムの改造・高度化

現有の CH_4 炭素・水素同位体比分析システムを高度化し、同位体比分析の高精度化を図る。さらに、同様の同位体比観測を行っている海外諸機関と同位体比スケールの比較実験を行い、観測データの直接比較を可能にする。

(2) 北半球高緯度域、西太平洋域および南極域で採取された大気試料の CH_4 濃度および同位体比分析

これまで、系統的な CH_4 濃度、及びその炭素・水素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 δD) 観測を実施して

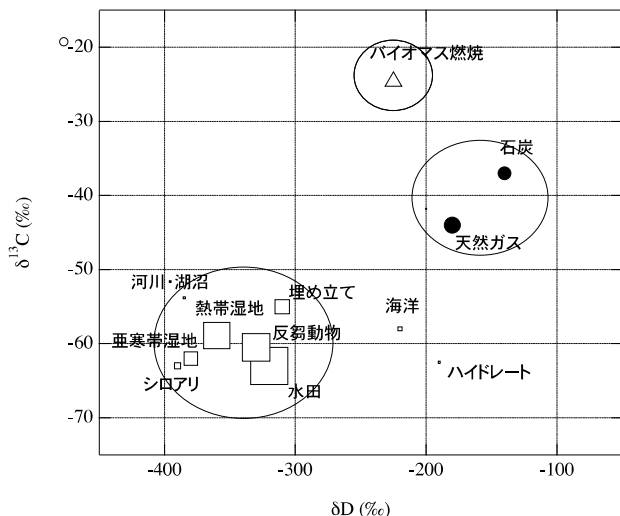


図 1 CH_4 各放出源の代表的な $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 値

きた北半球高緯度の 4 地点 (スバル諸島ニールス、カナダ・マニトバ州チャーチル、ロシア・スルグート、北太平洋航路上北緯 52 度) での観測を継続実施すると共に、日本-オーストラリア航路上を航行する定期コンテナ船上および南極昭和基地で採取された大気試料についても同様の分析を開始する。

(3) 観測データの解析

全球各地点で観測された CH_4 濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD の時系列データを解析し、 CH_4 濃度の季節変化や経年変化を生じさせている CH_4 放出源に関する知見を得る。さらに、3 次元大気化学輸送モデルに、既に提案されている CH_4 放出量データ (インベントリ) を与えて大気中 CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD を計算し、本研究で観測された観測データと比較することで、 CH_4 インベントリデータの検証を行う。

4. 研究成果

(1) 国立極地研究所に新たに導入されたガスクロマトグラフ・燃焼炉・質量分析計 (GC-C-IRMS: ThermoFischer MAT-253) の大気試料導入・濃縮部を改造と分析シーケンスの最適化を行った。その結果、100cc の大気試料を用いた場合に CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ を約 0.05‰ の再現性 (標準偏差) で分析可能にした。一方、東北大学で運用しているガスクロマトグラフ・熱分解炉・質量分析計 (GC-P-IRMS: ThermoFischer MAT-deltaPLUS-XP) の分析シーケンスとデータ計算手順を見直すことにより、 δD 分析値の精度・安定性が向上した。国際的な CH_4 同位体比スケール比較実験に参加し、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD それぞれについて、海外関連研究機関と我々 (東北大学、国立極地研究所) が使用している $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 同位体比スケールの差異に関する情報が得られた。これにより、海外関連機関が公開している $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD データと本研究で得られた観測データを直接比較することが可能になった。

(2) チャーチル、ニーオルスンで観測された CH_4 濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD の時系列データから季節変化のみを抽出し、大気中の CH_4 、 ^{13}C を含む CH_4 ($^{13}\text{CH}_4$)、そして ^2H (D) を含む CH_4 (CH_3D) に関する収支式に代入して解くことにより、 CH_4 濃度の季節変化に対する微生物起源 (湿地、反芻動物など)、化石燃料起源、バイオマスバーニング起源 CH_4 の寄与を推定した。収支式を解くために必要な大気中の OH ラジカルとの反応による CH_4 消滅量として統計値を与えた。その結果、 CH_4 濃度の季節変化は、夏季の微生物起源 CH_4 の放出と大気中の CH_4 消滅量の季節変化によって生じていることが明らかになった。また、冬季には化石燃料起源 CH_4 の寄与が増加している可能性も示唆された。

チャーチルにおける CH_4 濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD の高低気圧時間スケール (数日スケール) の変動に着目すると、夏季・冬季共に CH_4 濃度が大きく上昇するイベントが年に数度観測された。一方、夏季の CH_4 濃度の急増時にのみ $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD の減少が観測された。 CH_4 濃度と同位体比の同時解析によって CH_4 濃度上昇をもたらした CH_4 放出源の同位体比を計算したところ、夏季は微生物起源、冬季は化石燃料起源 CH_4 の同位体比とほぼ一致した。さらに後方流跡線解析を行うことにより、夏季は近傍の湿地起源 CH_4 によって、冬季は長距離輸送されてきた化石燃料起源 CH_4 によって CH_4 濃度上昇イベントが引き起こされていたことが明らかになった。

(3) ニーオルスンにおける大気中の CH_4 濃度は複雑な経年変動を示し、すでに報告されているとおり 2000 年～2006 年の濃度増加停滞のあと、2006 年以降に年率 6 ppb (parts per billion; 10^{-9}) の濃度再増加が観測されている。その後、2014 年～2017 年には平均濃度増加率 11 ppb/年 が観測されており、さらに濃度増加が加速していることが明らかになった。 CH_4 濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD のトレンド解析から、2000 年代前半の大気中 CH_4 濃度増加の停滞は、化石燃料起源及び微生物起源 CH_4 の放出が共に減少していたことに起因する可能性を指摘した。また、2007 年以降の CH_4 濃度の再増加、および 2014 年以降の増加率急増にも微生物起源 CH_4 放出量の増加が寄与していることが示唆された。

南極昭和基地とニーオルスンにおける CH_4 濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ の観測値から、それらの南北差の時間変化を調べた。その結果、 CH_4 濃度増加の停滞時 (2000 年～2006 年) には CH_4 の濃度差が小さく、 CH_4 濃度が再増加した 2006 年以降には濃度差の拡大がみられた。一方の $\delta^{13}\text{C}$ は、2000 年～2006 年に南北差が減少し、2006 年以降は南北差が拡大していた。 CH_4 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の南北差と北半球熱帯域 (北緯 30 度～赤道) における土壌水分量の anomalies 推定値 (NOAA/CPC) が良く対応していたことから、北半球熱帯域の微生物起源 CH_4 放出源が CH_4 濃度の経年変化に影響を与えている可能性が示唆された。

(4) 国立環境研究所で開発された大気化学輸送モデル (NIES-TM) に、大気中の $^{13}\text{CH}_4$ と CH_3D の時間変化を計算するモジュールを追加し、すでに計算が可能であった CH_4 ($^{12}\text{CH}_4 + ^{13}\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{D}$) と $^{13}\text{CH}_4$ 、 CH_3D から大気中の CH_4 同位体比の変動を計算可能にした。あらかじめインバージョン計算 (全球の CH_4 濃度観測値を再現可能な地上からの CH_4 放出量を求める計算) で求められた、各 CH_4 放出源カテゴリー (微生物起源、化石燃料起源、バイオマスバーニング起源) からの CH_4 放出量をモデルに与え、大気中 CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD を計算した。その結果、モデル計算値は本研究によって得られた北半球高緯度域、西太平洋域、及び南極域における $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 観測値よりも同位体的に軽い ($^{12}\text{CH}_4$ の多い) 値を示した。このことから、インバージョン計算に先験値として与えたインベントリデータおよび陸域生態系モデル出力データにおける各 CH_4 放出源カテゴリーの寄与率が、現実と異なっていることが示唆された。

< 引用文献 >

Dlugokencky et al., *Philosophical Transactions of the Royal Society a: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369, 2058–2072. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0341>, 2011.

Kirschke et al., *Nature Geoscience*, 6, 813–823. <https://doi.org/10.1038/ngeo19552013>, 2013.

Morimoto et al., *Antarctic Record* 53, 1-8, 2009.

Whiticar and Shaefer, *Philosophical Transactions of the Royal Society a: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365, 1793–1828, <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2048>, 2007.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

Fujita, R., S. Morimoto, T. Umezawa, K. Ishijima, P. K. Patra, D. E. J. Worthy, D. Goto, S. Aoki and T. Nakazawa, Temporal variations of the mole fraction, carbon and hydrogen isotope ratios of atmospheric methane in the Hudson Bay Lowlands, Canada. *J. Geophys. Res.* (査読有) 123, 4695-4711, doi://10.1002/2017JD027972, 2018.

Umezawa, T., C.A.M. Brenninkmeijer, T. Roeckmann, C. van der Veen, S. C. Tyler, R. Fujita, S. Morimoto, S. Aoki, T. Sowers, J. Schmitt, M. Bock, J. Beck, H. Fischer, S. E. Michel, B. H. Vaughn, J. B. Miller, J. W. C. White, G. Brailsford, H. Schaefer, P. Sperlich, W. A. Brand, T. Blunier, D. Lowry, R. E. Fisher, E. G. Nisbet, A. L. Rice, P. Bergamaschi, C. Veidt and I. Levin, Intercomparisons of d13C and dD measurements of atmospheric CH₄ for combined use of datasets from different laboratories, *Atmos. Meas. Tech.*, (査読有) 11, 1207-1231, doi:10.5194/amt-11-1207-2018, 2018.

Morimoto, S., R. Fujita, S. Aoki, D. Goto and T. Nakazawa, Long-term variations of the mole fraction and carbon isotope ratio of atmospheric methane observed at Ny-Ålesund, Svalbard from 1996 to 2013. *Tellus* (査読有) 69B, 1-7, doi: 10.1080/16000889.2017.1380497, 2017.

Goto, D., S. Morimoto, S. Aoki, P.K. Patra and T. Nakazawa, Seasonal and short-term variations in atmospheric potential oxygen at Ny-Ålesund, Svalbard, *Tellus* (査読有) 69B, 1-12, doi:10.1080/16000889.2017.1311767, 2017.

Patra, P. K., T. Saeki, E. J. Dlugokencky, K. Ishijima, T. Umezawa, A. Ito, S. Aoki, S. Morimoto, E. A. Kort, A. Crowell, K. Ravikumar, T. Nakazawa, Regional methane emission estimation based on observed atmospheric concentrations (2002-2012), *J. Meteorol. Soc. Japan*, (査読有) 94, 91-113, doi:10.2151/jmsj.2016-006, 2016.

Sawa, Y., T. Machida, H. Matsueda, Y. Niwa, K. Tsuboi, S. Murayama, S. Morimoto and S. Aoki, Seasonal change of CO₂, CH₄, N₂O and SF₆ in the upper troposphere/lower stratosphere over the Eurasian continent observed by commercial airliner, *Geophys. Res. Lett.* (査読有) 42, 2001-2008, doi:10.1002/2014GL062734, 2015.

[学会発表](計 1 6 件)

Fujita, R., S. Morimoto, S. Ishidoya, Y. Tohjima, K. Ishijima, S. Aoki and T. Nakazawa, Measurements of d13C and dD of atmospheric CH₄ in the northern North Pacific and the Arctic Ocean and interpretation of Arctic CH₄ sources, 14th ICACGP/15th IGAC Science Conference, Takamatsu, 25-29 Oct., 2018.

Morimoto, S., R. Fujita, S. Aoki, D. Goto and T. Nakazawa, Temporal variations of the mole fraction and carbon isotope ratio of atmospheric methane observed at Ny-Ålesund, Svalbard. 14th ICACGP/15th IGAC Science Conference, Takamatsu, 25-29 Sep., 2018.

Fujita, R., S. Maksyutov, S. Morimoto, S. Aoki, T. Nakazawa, H.-S. Kim, T. Umezawa, D. Goto, M. Sasakawa and T. Machida, Temporal variations of the global CH₄ sources estimated by mole fraction, carbon and hydrogen isotope ratios of atmospheric CH₄ and an atmospheric chemistry transport model, 日本地球惑星科学連合大会, 幕張、千葉, 5/20-5/24, 2018.

Fujita, R., S. Morimoto, T. Umezawa, K. Ishijima, P.K. Patra, D.E.J. Worthy, D. Goto, S. Aoki and T. Nakazawa, Temporal variations of the mole fraction, carbon and hydrogen isotope ratios of atmospheric methane in the Hudson Bay Lowlands, Canada, ISAR-5, Tokyo 2018.

Morimoto, S., D. Goto, R. Fujita and S. Aoki, Observations of mole fractions and isotope ratios of the atmospheric greenhouse gases, 8th Symposium on Polar Science, Tachikawa, 4-8 Dec., 2017. [invited]

Goto, D., S. Morimoto, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Ishidoya, S. Murayama, G. Hashida and T. Yamanouchi, Japanese observation programs of atmospheric greenhouse gases in polar regions, 19th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques, Dübendorf, Switzerland., 28-31 Aug., 2017.

Fujita, R., S. Morimoto, Y. Inai, S. Aoki, T. Machida, Y. Sawa, H. Matsueda, Y. Niwa, K. Tsuboi, K. Katsumata, T. Umezawa and T. Nakazawa, Variations of atmospheric methane and its carbon and hydrogen isotopic ratios observed in the upper troposphere/lowermost stratosphere over the Eurasian Continent, 10th International Carbon Dioxide Conference, Interlaken, Switzerland, 21-25 Aug., 2017.

Fujita, R., S. Morimoto, Y. Inai, S. Aoki, T. Machida, Y. Sawa, H. Matsueda, Y. Niwa, K. Tsuboi, K. Katsumata, T. Umezawa and T. Nakazawa, Atmospheric methane variations observed in the upper troposphere/lowermost stratosphere over the Eurasian continent and their interpretation based on the

carbon and hydrogen isotopic ratios、日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/20-5/25、2017.

Sawa, Y., T. Machida, H. Matsueda, Y. Niwa, K. Tsuboi, K. Katsumata, T. Umezawa, H. Eto, R. Fujita, D. Goto, S. Morimoto and S. Aoki, Seasonal variations and trends of greenhouse gases in the upper troposphere/lowermost stratosphere by flask-based aircraft measurements between Europe and Japan, 日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/20-5/25、2017.

10. Fujita, R., S. Morimoto, T. Umezawa, K. Ishijima, P.K. Patra, D.E.J. Worthy, D. Goto, S. Aoki and T. Nakazawa, Source identification of atmospheric methane variations at Churchill, Canada using carbon and hydrogen isotope analyses、IGAC Science Conference, Colorado, U.S.A., Sep. 26-30, 2016.

11. 森本真司、藤田遼、青木周司、中澤高清、山内恭、スバルバル諸島ニーオルスンにおけるメタン炭素同位体比の長期変化、第7回極域科学シンポジウム、東京都立川市、2016年11月29日-12月2日、2016.

12. 藤田遼、森本真司、梅澤拓、石島健太郎、P. K. Patra, D. E. J. Worthy、カナダ・チャーチルにおける炭素・水素同位体比の観測から推定された大気中CH₄濃度変動に対する北方湿地の寄与、第7回極域科学シンポジウム、東京都立川市、2016年11月29日-12月2日、2016.

13. 後藤大輔、森本真司、青木周司、石戸谷重之、橋田元、中澤高清、山内恭、南極昭和基地における大気微量成分モニタリング観測、第7回極域科学シンポジウム、立川市、11/29-12/2、2016.

14. 藤田遼、森本真司、青木周司、町田敏暢、澤庸介、松枝秀和、坪井一寛、勝又啓一、梅澤拓、中澤高清、ユーラシア大陸上空の対流圏界面領域における大気中CH₄濃度とその炭素・水素同位体比の季節変動の解析、日本気象学会秋季大会、名古屋市、2016年10月26-28日、2016.

15. 藤田遼、森本真司、石島健太郎、P.K. Patra、梅澤拓、D. Worthy、青木周司、中澤高清、カナダ・チャーチルにおける大気中CH₄濃度の季節変動とその起源解析、第21回大気化学討論会、東京都目黒区、2015年10月19-21日、2015.

16. 石島健太郎、P.K. Patra, E. Dlugokencky、伊藤昭彦、町田敏暢、梅澤拓、青木周司、森本真司、中澤高清、放出源別モデル計算を用いたメタンフラックスの最適化について、日本気象学会秋季大会、京都市、2015年10月28-30日、2015.

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：青木 周司

ローマ字氏名：(AOKI, shuji)

所属研究機関名：東北大学

部局名：理学研究科

職名：教授

研究者番号(8桁)：00183129

研究分担者氏名：後藤 大輔

ローマ字氏名：(GOTO, daisuke)

所属研究機関名：国立極地研究所

部局名：研究教育系

職名：助教

研究者番号(8桁)：10626386

(2)研究協力者

研究協力者氏名：石島 健太郎

ローマ字氏名：(ISHIJIMA, kentaro)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。