

平成22年 6月10日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19540454  
 研究課題名（和文） フィルン空気の解析による過去100年間の温室効果気体循環の解明  
 研究課題名（英文） Global cycles of greenhouse gases during the last 100 years implied by firn air data  
 研究代表者  
 菅原 敏（Sugawara Satoshi）  
 宮城教育大学教育学部・准教授  
 研究者番号：80282151

研究成果の概要（和文）：南極YM85地点と北極のNGRIP観測拠点において採取されたフィルン空気のアーカイブサンプルを用いて、それぞれのフィルン空気の温室効果気体の分析を実施した。YM85地点では、深度70メートル付近における二酸化炭素とメタン濃度が、およそ304ppm、970ppbと極めて低く、1920年代の空気であるものと推定された。さらに、メタンの炭素同位体比と水素同位体比を分析し、メタンの濃度とその同位体比の大気変動の逆推定により、過去100年間では、バイオマス・バーニングに伴うメタンの放出が重要であることが判明した。また、フィルン空気成分を支配する重力分離効果や年代分布の概念が、成層圏大気中の成分に起こる現象に類似しており、同様の解析手法が適用できる可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：Air samples were collected from different depths of the firn layer at YM85, Antarctica, and NGRIP, Greenland, respectively, and analyzed for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations and their isotopic ratios. The CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations at 70 m depth at YM85 are 304 ppm and 970 ppb, respectively. Their effective age was estimated to be about 90 years by using a one-dimensional numerical model. The vertical distribution of CH<sub>4</sub> concentration in the firn layer can be reconstructed by a linear combination of the age distribution functions weighted by the atmospheric CH<sub>4</sub> concentrations in the past. Therefore, the most plausible past atmospheric record of CH<sub>4</sub> can be derived iteratively so that its observed profile in the firn layer was reproduced well. Same method was also applied to the reconstructions of carbon and hydrogen isotopic ratios. Temporal variations of atmospheric CH<sub>4</sub> budget was calculated from the atmospheric histories of concentration and its carbon and hydrogen isotopic ratios. This result shows that the CH<sub>4</sub> emission from biomass burning would be important during last 100 years.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成19年度	1,700,000	510,000	2,210,000
平成20年度	1,100,000	330,000	1,430,000
平成21年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：大気物理学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・気象・海洋物理・陸水学

キーワード：陸域水循環・物質循環

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の原因物質である二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) やメタン (CH<sub>4</sub>) などの温室効果気体が、人類の活動に伴って過去数百年間にわたって増加してきたことは、極域の氷コア解析による過去の大気変動の推定と、直接的な大気観測によって知られている (IPCC, 2001)。その中でも、過去100年間の期間は、様々な温室効果気体が最も劇的に増加した時代であると考えられている。この急激な変化に伴って、大気—海洋—生物圏間の炭素循環や、主に陸域の発生源と大気中での化学反応消滅過程によって駆動されるメタン循環などが大きく変化してきたことが予想される。したがって、将来の地球表層における温室効果気体の循環を予測する上で、過去100年間にどのような変化があったのかを正確に把握することが極めて重要となる。これまで行われてきた様々な温室効果気体の研究によって、その循環の解明が進みつつあるが、それらの研究の対象はほとんどが過去10年から20年程度の期間であり、それ以前の時代の温室効果気体の循環については、未解明の部分が多い。その理由は、この期間の大気中の成分の変遷についての情報が、非常に乏しいためである。これまで継続されてきた大気の直接的な観測は、最も長いレコードをもつマウナロアでのCO<sub>2</sub>観測でも過去50年間程度に限定されており (Keeling et al., 1995)、その他のほとんどの大気成分モニタリングは過去20年間程度の歴史しかない。他方、過去の大気を調べる手段の一つとして、極域の氷をボーリングして採取される氷コアからそれに含まれる気泡を取り出し、その解析によって過去の大気中の温室効果気体の変動を推定する方法がある。しかし、一般に氷床コア解析の時間分解能は非常に粗く、しかも得られる過去の空気量が極めて少量であるため、分析項目も分析精度も限られている。したがって、およそ過去20年前から100年前までの期間は、その重要性の大きさに反して、温室効果気体研究の空白期間になっており、研究例は極めて少ない。この空白期間を埋める研究手段として注目されているのがフィルン空気の解析である。フィルンとは極域の雪氷の表面から深さ約100mまでの、通気性がある層を指し、深度に応じて最大百数十年程度前までの過去の空気が大量に保存されている。このフィルン空気は、特殊な空気採取装置を用いて雪の中から空気を吸引することによって採取されるもので、これまでにスイス・ベルン大学、アメリカ・スクリップス研究所

などがフィルン空気採取を実施し、幾つかの大気成分について成果を挙げている (例えば、Battle et al., 1996)。国内では、国立極地研究所と東北大学、宮城教育大学を中心とした研究グループが、これまでに北極グリーンランドおよび南極において空気採取を実施しており、申請者を中心として南極における過去30年間のCO<sub>2</sub>の炭素同位体比の変動を明らかにしている (Sugawara et al., 2003)。しかし、採取されたフィルン空気の解析は一部しか行われておらず、特に技術的に測定が難しい同位体組成については前述の申請者による研究以外に行われていない。本研究では、この保管されているフィルン空気を総合的に解析することにより、過去100年間の温室効果気体の変動を明らかにすると同時に、その結果を基に過去100年間の温室効果気体の循環の解明を目指す。

## 2. 研究の目的

本研究が期間内に明らかにしようとすることは、第一に、南極と北極の両方のフィルン空気サンプルを用いて、主要な温室効果気体であるCO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>の各成分濃度、およびそれらの各同位体比を全て解析し、過去100年間の両極域における大気中の変遷を明らかにすること、第二に、サンプル解析によって得られた濃度と同位体比の結果を炭素循環モデルや大気化学輸送モデルの束縛条件として用い、過去100年間の炭素収支、メタン収支を推定することである。雪の中に閉ざされていた過去の空気を用いて、過去100年間に大気中で起こっていた変動を調べる研究は、国内では他に行われていない、特色ある研究分野である。さらに、本研究において特に独創的な点は、北極グリーンランド氷床と南極氷床の両方で採取されたフィルン空気を解析することで、過去100年間の温室効果気体の南北両半球の相違を明らかにし、半球スケールでの循環を解明する点である。これまでに海外で行われている研究では、南極と北極のどちらか一方のみのフィルン空気をを用いた研究しか行われていなかったため、グローバルな収支を明らかにすることは困難であった。本研究によって過去100年間の南北差が明らかになれば、この期間にCO<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>のソース/シンクがどのように南北に分布していたかを明らかにすることが可能となる。

## 3. 研究の方法

はじめに、非分散型赤外分析計を改良することにより、フィルン空気の高精度CO<sub>2</sub>濃度分析を行った。また、CH<sub>4</sub>濃度、およびN<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub>

の各濃度は、現有の水素フレイムイオン化検出器および電子捕獲検出器を搭載したガスクロマトグラフによって分析した。これらの分析では、過去の低い大気濃度に対応した新たな標準ガスを整備する必要がある。また、フィルン空気は貴重であるため、分析に用いるサンプル量をできるだけ小さくする必要がある。通常ガスクロマトグラフ分析では、上記の成分を全て分析するために最低でも100ccのサンプル量が必要であるが、本研究では10ccでの分析を行った。少量で効率よく使用するために、ロータリーバルブを用いた新しいガス導入系を製作し、各分析計をデッドボリュウムの無い配管で接続して自動分析を実施した。

CO<sub>2</sub>の炭素同位体比を計測するために、フィルン空気から純粋なCO<sub>2</sub>のみをクライオジェニック法を用いて精製した。このために必要なエクストラクションシステムを、液体窒素デューワー、ガラス配管、ロータリーポンプ、バルブなどを用いて新たに製作し、精製したCO<sub>2</sub>サンプルの同位体比は、炭素同位体分析に実績のある東北大学の協力を得て、質量分析計を用いて決定した。

ガス分析と平行して、それぞれのフィルンにおいて生ずる重力分離、熱拡散、気泡隔絶などの素過程を取り入れた現実的な拡散数値モデルを開発した。特にフィルン空気の拡散係数の決定が最も重要であるため、比較的長期間について実際の大气の観測が実施されているCO<sub>2</sub>濃度を用いて、拡散係数をインバージョン法によって推定した。ただし、過去数百年間にフィルンの物理構造の変化がある場合には、上記のインバージョン法は適用できない。この場合には、動的な圧密過程を考慮した拡散モデルを用いて拡散係数を推定した。

#### 4. 研究成果

南極や北極のフィルン空気を用いた空気の解析によって、過去の大気中における温室効果気体の変動を明らかにするために、特に微量のフィルン空気による高精度分析法の開発を進めた。微量気体成分の高精度分析について実績のある東北大・大気海洋センターとの共同研究により、わずか数ccのサンプル量だけを用いて、二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素の各濃度について、それぞれ0.3ppm、1.4ppb、1.1ppbの繰り返し再現性を実現した。数十ccから数百ccのサンプル量を必要とする従来の分析方法に比べると、再現性の点ではわずかに劣っているものの、フィルン空気の濃度分析のためには、十分な精度を確保しており、また格段にサンプル量を減らすことができる点で極めて大きなメリットを持つ。さらに、過去100年間にわたる大気中成分の濃度変遷に対応した、ワイド

レンジの分析作業用標準ガスを整備し、第一次標準ガスによるキャリブレーションによって、既存の濃度スケールとの整合性を確保した。この分析システムを用いて、南極YM85地点において2002年に採集されたフィルン空気の分析を実施した。その結果、深度70メートル付近における二酸化炭素とメタン濃度が、およそ304ppm、970ppbと極めて低く、1920年代の空気であるものと推定された。同様の分析を北極のNGRIP観測拠点において採取されたフィルン空気のアーカイブサンプルについても実施した。YM85地点について、従来のフィルン拡散モデルによる計算では、測定した濃度の深度分布を再現することが不可能であった。この現象は、過去に実施されているフィルン空気の研究では考慮されていなかったフィルン圧密過程の非定常効果によるものであることが判った。そこで、従来のフィルン空気拡散モデルを、涵養量の時間変化を含むダイナミック圧密モデルとカップリングさせて、新たなフィルン数値モデルを構築した。雪氷物理の研究を進めている国立極地研究所の雪氷研究グループと協力し、フィルンの密度分布データを用いて、ダイナミック圧密モデルの妥当性を検討した。さらに、二酸化炭素の炭素同位体比に対して、同様のカップリングモデルを適用し、同位体比に対する重力分離と分子拡散の効果を計算によって推定した。分子量の違いによる拡散係数の違いに起因する効果は、深度65m付近で最大となり、補正量は0.15パーミルとなった。観測された炭素同位体比を、重力分離と分子拡散の効果について補正し、さらに二酸化炭素濃度の有効年代を時間軸にとることで、最終的に南極における過去100年の炭素同位体比の変遷を導出することに成功した。

さらに、メタン濃度とその炭素および水素同位体比についても計測し、数値モデルによる計算を行った。観測された濃度と同位体比の鉛直分布が再現できるような、過去100年間の大気中の濃度と同位体比の変遷を推定した。大気中のメタン濃度の過去の変遷は、反復法を用いた計算によって推定した。一方、同位体比の変遷の推定は、仮定しているフィルンの内部の分子拡散係数のわずかな不確かさが、反復法による推定結果に大きく誤差伝播するために、困難であることが判明した。したがって、過去の大気中の同位体比の変遷については、現実的な発生源の推定値をもとにして、可能性のある多数のシナリオを作成し、観測された鉛直分布をより良く再現するものを解とした。これらのメタンの濃度とその同位体比の大気変動の逆推定により、過去100年間では、バイオマス・バーニングに伴うメタンの放出が重要であることが判明した。また、成層圏大気中の重力分離現

象とフィルン空気における重力分離との間に類似性があることがわかり、成層圏大気中の二酸化炭素の炭素同位体比の変動について、フィルン空気における重力分離の理論が適用できることがわかった。このことから、重力分離がフィルン空気の平均年代に及ぼす影響の評価にとって、成層圏大気年代の評価方法が役立つものと期待された。この成果を第8回二酸化炭素国際会議において発表した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① Yashiro, H., Sugawara, S., Sudo, K., Aoki, S. and Nakazawa, T., Temporal and spatial variations of carbon monoxide in the western part of the Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 114, D08305, doi:10.1029/2008JD010876, 2009. (査読有り)
- ② Engel, A., Möbius, T., Bönisch, H., Schmidt, U., Heinz, R., Levin, I., Atlas, E., Aoki, S., Nakazawa, T., Sugawara, S., Moore, F., Hurst, D., Elkins, J., Schauffler, S., Andrews, A., and Boering, K., Age of stratospheric air unchanged within uncertainties over the past 30 years. *Nature Geosci.* 2, doi:10.1038/NGE0388, 2009. (査読有り)
- ③ Ishidoya, S., Morimoto, S., Sugawara S., Watai, T., Machida, T., Aoki, S., Nakazawa, T. and Yamanouchi, T., Gravitational separation detected from  $O_2/N_2$ ,  $\delta^{15}N$  of  $N_2$ ,  $\delta^{18}O$  of  $O_2$ ,  $Ar/N_2$  observed in the lowermost part of the stratosphere at northern middle and high latitudes in early spring of 2002, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L03812, doi:10.1029/2007GL031526, 2008. (査読有り)
- ④ Ishidoya, S., Sugawara S., Morimoto, S., Aoki, S. and Nakazawa, T., Gravitational separation of major atmospheric components of nitrogen and oxygen in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L03811, doi:10.1029/2007GL030456, 2008. (査読有り)
- ⑤ Zhang, D., Tang, J., Shi, G., Wen, M., Nakazawa, T., Aoki, S., Sugawara, S., Morimoto, S., Patra, P. K., Hayasaka, T. and Saeki, T., Temporal and spatial

variations of the atmospheric  $CO_2$  concentration in China, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L03801, doi:10.1029/2007GL032531, 2008. (査読有り)

- ⑥ Zhang, X., Nakazawa, T., Ishizawa, M., Aoki, S., Nakaoka, S., Sugawara, S., Maksyutov, S., Saeki, T. and Hayasaka, T., Temporal variations of atmospheric carbon dioxide in the southernmost part of Japan, *Tellus*, 59B, 654-663, 2007. (査読有り)
- ⑦ Ishijima, K., Sugawara, S., Kawamura, K., Hashida, G., Morimoto, S., Murayama, S., Aoki, S. and Nakazawa, T., Temporal variations of the atmospheric nitrous oxide concentration and its  $\delta^{15}N$  and  $\delta^{18}O$  for the latter half of the 20th century reconstructed from firn air analyses, *J. Geophys. Res.*, 112, D03305, doi:10.1029/2006JD007208, 2007. (査読有り)

[学会発表] (計2件)

- ① Sugawara, S., S. Aoki, T. Nakazawa, K. Genma, S. Ishidoya, S. Morimoto, Long-term variation of the carbon isotopic ratio of stratospheric  $CO_2$ , 8th International Carbon Dioxide Conference, September 13-19, Germany, 2009.
- ② Sugawara, S., S. Ishidoya, S. Aoki, T. Nakazawa, Possible gravitational separation effect on the mean age of stratospheric air in the Arctic polar vortex, International Global Atmospheric Chemistry 2008, Annecy, September 7-12, 2008.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菅原 敏 (SUGAWARA SATOSHI)  
宮城教育大学・准教授  
研究者番号：80282151

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

青木 周司 (AOKI SHUJI)  
東北大学・大学院・理学研究科・教授  
研究者番号：00183129

川村 賢二 (KAWAMURA KENJI)  
国立極地研究所・研究教育系・助教  
研究者番号：90431478