

氏名・(本籍)	いしどや しげ ゆき 石戸谷 重 之
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2060号
学位授与年月日	平成15年9月17日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)地球物理学専攻
学位論文題目	Development of high precision measurement technique of the atmospheric O_2/N_2 ratio and its application to the global carbon cycle (大気中の O_2/N_2 比の高精度測定技術の開発と全球炭素循環への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 中澤 高 清 教授 浅野 正 二, 青木 周 司, 岩崎 俊 樹 教授 花輪 公 雄 助教授 岡本 創

論 文 目 次

Chapter 1 Introduction

Chapter 2 Experimental Procedures

- 2.1 Measurement system and procedures
- 2.2 Changes in O_2/N_2 during air transfer to the mass spectrometer
- 2.3 Relationship between measured value of $\delta(O_2/N_2)$ and O_2/N_2 ratio
- 2.4 Interference by CO with molecular mass of 29
- 2.5 Pressure imbalance between sample air and reference air
- 2.6 Deterioration of sample during storage in flask and air sampling procedures
 - 2.6.1 Sample storage in glass flask
 - 2.6.2 Sample storage in stainless-steel flask
 - 2.6.3 Sampling procedures
- 2.7 Standard air
- 2.8 Measurement precision
- 2.9 Analyses of $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ in sample air

Chapter 3 Variations of O_2/N_2 ratio in the troposphere

- 3.1 Atmospheric O_2/N_2 ratio in the suburbs of Sendai, Japan
- 3.2 Tropospheric O_2/N_2 ratio over Japan
- 3.3 O_2/N_2 ratio measured at Ny-Ålesund station, Arctic
- 3.4 O_2/N_2 ratio measured at Syowa station, Antarctica

Chapter 4 Variations of O_2/N_2 ratio in firn

- 4.1 General characteristics of firn and firn air

- 4.2 Collection of firm air samples and their analyses
- 4.3 Vertical profiles of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in firm
 - 4.3.1 Gravitational separation of isotopically different species
 - 4.3.2 Thermal diffusion of isotopically different species
- 4.4 Vertical profiles of O_2/N_2 ratio and CO_2 concentration

Chapter 5 Variations of O_2/N_2 ratio in the stratosphere

- 5.1 Middle and lower stratospheric O_2/N_2 ratio over Japan
- 5.2 Lower stratospheric O_2/N_2 ratio at northern middle and high latitudes

Chapter 6 Conclusions

Tables and Figures

References

論文内容要旨

大気中の二酸化炭素 (CO_2) 濃度増加に伴う気候変化への影響を予測するためには、人為起原 CO_2 の大気、陸上植物、海洋の各リザーバー間への配分を正確に見積もることが不可欠である。大気中の酸素 (O_2) 濃度は、有機物の燃焼と陸上植物の呼吸・光合成活動において、 CO_2 濃度とほぼ1対1の関係を保ちながら逆方向に変化する。一方、海洋への取り込みにおいては、 CO_2 は弱酸として働き解離して存在するが、 O_2 はヘンリーの法則に従って溶け得る量しか溶解しないため、両者は独立に変化する。このような O_2 と CO_2 の各リザーバー間の交換過程の違いを利用し、大気中 O_2 濃度と CO_2 濃度の経年変化を同時に解析することにより、人為起原 CO_2 のリザーバー間収支を見積もることができる。大気中 CO_2 濃度変化に伴う O_2 濃度変化を検出するためには、 O_2 存在量の6桁目の変動を検出する高精度の測定が必要であるため、本研究では質量分析計法を用いた大気中 O_2/N_2 比 ($\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$) の高精度測定法を開発し、さまざまな大気観測を実施した。

第二章では、大気の $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の高精度測定法を詳細に示した。検出器として採用された質量分析計はFinnigan MAT-252であり、質量数32 ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}$) と29 ($^{15}\text{N}^{14}\text{N}$) のイオン電流の比を測定できるようにコレクターカップの位置を調整した。 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ を安定して測定するため、左右対称のパイレックスガラス製の試料導入部を独自に製作した。

試料空気及び参照ガスは、試料導入部より内径20 μm の融解シリカキャピラリーを通して質量分析計に導入された。一試料の分析に要する時間は約60分である。試料導入の際、バルブ操作の手法によって $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ が最大130per meg変化すること、系内の低温部に O_2 が濃縮することが実験的に確かめられた。これらの O_2 と N_2 の分別を防ぐために、バルブ操作に30秒の時間間隔が必要であること、測定装置の大気試料流路の温度を等温にする必要があること、またそれに関連して熱容量の小さい融解シリカキャピラリーの断熱が極めて重要であることが分かった。

質量分析計のイオンソースにおいて、試料空気中の CO_2 から生成された $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ によって $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ が見かけ上増加し、 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ に影響を及ぼすことが分かった。この効果は試料空気の CO_2 濃度と実験的に決められた一次回帰式を用いて補正することにした。その回帰式の係数はイオンソースユニットのフィラメント交換によってわずかに変化し、-0.20~-0.27per meg/ppmvであった。

質量分析計に試料空気と参照ガスが導入される際に、両者の圧力不均衡が $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ に影響を及ぼし、そ

の影響はイオンソースの状態によって変化することが分った。このことから、分析を行う日のはじめに圧力依存性の試験を行い、決められた補正係数によって $\delta(O_2/N_2)$ を補正した。典型的な補正量は ± 3.0 per megであった。

試料空気をフラスコに保存した場合の $\delta(O_2/N_2)$ の変質について詳細な検討を行った。材質、加圧状態、容積がそれぞれ異なったフラスコを用いた保存試験の結果、容積の大きいガラスフラスコに大気圧で試料採取を行うこと、ストップコックのオーリングの材質はバイトンを用いることが最適な条件であることが分った。試験結果の一例を示すと、容積550mlのパイレックスガラスフラスコに大気圧で試料を充填した際の $\delta(O_2/N_2)$ は、185日間にわたって本研究の精度内で安定していた。

測定の基準となる標準ガスは大気を除湿することによって製造し、47Lの高圧シリンダーに充填・保存した。現在までに得られた7本の標準ガスを相互に比較することによって、 O_2/N_2 比が過去3.3年にわたって20 per meg以内で安定であったことが確認された。

本研究で開発した装置の $\delta(O_2/N_2)$ の測定精度は、同一試料の278回の繰り返し分析における平均値からの標準偏差として決定され、 ± 5.4 per meg ($\sim \pm 1.1$ ppmv)であった。

第三章では、対流圏における $\delta(O_2/N_2)$ の観測結果、特に季節変化と経年変化に関して議論し、さらに1999年5月～2003年5月の期間に観測された $\delta(O_2/N_2)$ と CO_2 濃度を組み合わせて人為起源 CO_2 の収支解析を行った。仙台市郊外、北極ニーオールソン、および南極昭和基地における地上観測で得られた $\delta(O_2/N_2)$ は、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、それぞれの観測点での振幅は約141, 123, および75 per megであった。これらの振幅は、 CO_2 濃度の季節変化から予測される陸上植物活動による変化量より大きいことから、 $\delta(O_2/N_2)$ の季節変化には大気海洋間の季節的なガス交換による影響($\delta(O_2/N_2)_{oc}$)が存在することが示された。

$\delta(O_2/N_2)_{oc}$ はいずれの観測点でも夏に極大値、冬から春にかけて極小値を示し、仙台、ニーオールソン、昭和基地における振幅はそれぞれ約68, 50, 74 per megであった。このことから、北半球においては約半分、南半球においてはほぼ全ての季節変化が海洋と大気の O_2 交換によって引き起こされていることが明らかになった。

航空機観測によって得られた日本上空の $\delta(O_2/N_2)$ の季節変化振幅は高度とともに位相の遅れを伴いながら減少し、高度2km, 4km, 8km～対流圏界面での振幅はそれぞれ約98, 88, 38 per megであった。このことは、季節変化を引き起こす原因が地表付近に存在することを示唆している。

ニーオールソンにおいて観測された $\delta(O_2/N_2)$ の年平均値は昭和基地の値より約24 per meg低く、北半球における大量の化石燃料消費によって O_2 が消費されていることを示唆している。また、日本上空の $\delta(O_2/N_2)$ の年平均値は高度とともに増加しており、日本付近における地表での化石燃料消費の影響を反映しているものと考えられる。

対流圏で観測された $\delta(O_2/N_2)$ はいずれも明瞭な経年減少を示し、変化率には年々変動が見られた。仙台市郊外、日本上空4kmおよび8km～対流圏界面における観測期間を通じた $\delta(O_2/N_2)$ の平均変化率は -18.2 ± 2.5 per meg/yrであり、 CO_2 濃度と組み合わせた解析によって推定された1999年5月～2003年5月の期間の陸上植物と海洋による CO_2 吸収量はそれぞれ 1.1 ± 1.0 , 2.0 ± 0.9 GtC/yrであった。

第四章では、極域氷床上部のフィルンと呼ばれる通気性のある領域での $\delta(O_2/N_2)$ の測定結果について議論し、過去十数年の大気中の $\delta(O_2/N_2)$ の変化を推定した。フィルンにおける $\delta(O_2/N_2)$ の深度分布は、同時に測定された窒素(N_2)の $\delta^{15}N$ が深さとともに増加していることから、拡散層における重力分離効果を強く受けていることが分かった。またフィルン浅部においては、地表付近の季節的な温度変化によって引き起こされた温度勾配による同位体分別の影響が実測され、フィルン最深部の非拡散層においては、 $\delta(O_2/N_2)$ の急激な増加が実測された。

重力分離と温度勾配による同位体分別の影響を補正した $\delta(O_2/N_2)$ は深さとともに増加しており、フィルン空気の年代が深さとともに古くなっていることと整合している。フィルン空気の $\delta(O_2/N_2)$ の年代は、同時に測定された CO_2 濃度を大気の観測結果と比較することによって見積もられた。NGRIPフィルンとニーオールソンにおける大気の直接観測から推定された1996年後半～2003年初頭における $\delta(O_2/N_2)$ の平均変化率は-19.8per meg/yrであり、計算される陸上植物と海洋による CO_2 の吸収量はそれぞれ 0.4 ± 1.6 , 2.6 ± 1.5 GtC/yrであった。また、YM85フィルンおよびドームふじフィルンと昭和基地における大気の観測から推定された1988年後半～2003年初頭における平均変化率は-17.7per meg/yrであり、計算される陸上植物と海洋による CO_2 の吸収量は、 0.9 ± 0.6 , 2.2 ± 0.6 GtC/yrであった。

第五章では、本研究によって初めて観測された、成層圏における $\delta(O_2/N_2)$ の精密な高度分布について議論した。2002年3月に日本―スバルバル諸島間で行われた航空機観測により、北半球中高緯度下部成層圏において、緯度によらずほぼ一定の $\delta(O_2/N_2)$ が観測された。スバルバル諸島付近およびパーロー付近において観測された地表から下部成層圏までの $\delta(O_2/N_2)$ の高度分布は、 CO_2 濃度と逆相関の関係にあった。対流圏と成層圏における $\delta(O_2/N_2)$ と CO_2 濃度の関係はそれぞれ-11.2per meg/ppmv, -6.4per meg/ppmvであり、対流圏での高度分布は地表における季節変化の上方伝播を反映し、成層圏での高度分布はそれぞれの経年変化と、重力分離による O_2 と N_2 の分別の影響を反映している可能性が示唆された。

大気球によって観測された日本上空の中部成層圏までの $\delta(O_2/N_2)$ は、高度とともに減少していた。このような高度分布は、地表付近の化石燃料消費による O_2 消費と成層圏における重力分離の影響を反映していることが示唆された。重力分離効果を補正した中部成層圏の $\delta(O_2/N_2)$ は、日本上空8km～対流圏界面における $\delta(O_2/N_2)$ の年平均値より高く、成層圏の空気塊の年代が対流圏に比べて古くなっていることがこの観測からも明確に示された。

論文審査の結果の要旨

大気中の O_2 濃度の解析は、炭素循環の解明にとって重要な情報をもたらす。石戸谷重之は、大気中の O_2 濃度(または $\delta(O_2/N_2)$)を極めて高精度で計測する方法を新たに開発し、実際の大气に適用することにより O_2 濃度の変動の実態を明らかにするとともに、観測結果を基に人為起源 CO_2 の全球収支を明らかにした。得られた結果は以下のように要約される。

(1) O_2 と N_2 の比を測定できるように質量分析計を改造するとともに、両者の分別を生じない試料導入系を製作し、測定の基準となる標準ガスの製造を行った。また、 O_2/N_2 比の測定に影響を与える諸要素を検討し、それに起因する誤差を最小化する手順および補正法を確立した。本システムの測定精度は、 $\delta(O_2/N_2)$ で5.4 per megと評価された。(2) 日本、南極、北極において系統的観測を行い、大気中の $\delta(O_2/N_2)$ の季節変化、不規則変化、経年変化および緯度分布、高度分布などの時間・空間変化の実態を明らかにするとともに、その原因を詳細に検討した。また、日本での地上観測と航空機観測から得られた CO_2 と O_2 の濃度変化の同時解析を行い、1999年5月～2003年5月の陸上生物圏と海洋による CO_2 吸収が $1.1 \pm 1.0 \text{ GtC/yr}$ と $2.0 \pm 0.9 \text{ GtC/yr}$ であると推定した。(3) 南極およびグリーンランド氷床のフィルン空気を分析し、過去の大気中の $\delta(O_2/N_2)$ の時間変化を再現した。また、南極フィルンから1988～2003年の、グリーンランドフィルンから1996～2003年の陸上生物圏と海洋による CO_2 吸収を評価し、対流圏での観測と整合的な結果を得た。(4) 日本～北極スバル諸島で行われた航空機観測から、 $\delta(O_2/N_2)$ の成層圏下部における緯度分布と、北極域における対流圏から下部成層圏にかけての鉛直分布を始めて明らかにした。また、日本上空で大気球観測を行い、成層圏における $\delta(O_2/N_2)$ の高度分布を世界に先駆けて明らかにし、その分布の解釈には地表での化石燃料消費による O_2 消費と成層圏での重力分離、および高度による成層圏大気の違いが重要であることを示した。

以上の結果は、石戸谷重之が自立して研究活動を行うために必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、石戸谷重之提出の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。