

二酸化炭素の計測と濃度変動

Measurements of Atmospheric Carbon Dioxide

田中正之*

Masayuki Tanaka

1. はじめに

近年、二酸化炭素をはじめとする温室効果気体の増加による地球の温暖化という問題に、国の内外で大きな関心がよせられるようになった。その結果、温室効果気体濃度の計測にも大きな努力が払われ、ルーティンあるいは研究的な観測網は年を追って充実しつつある。

大気中の温室効果気体の濃度を計測することのねらいのひとつは、もちろんそれぞれの温室効果気体の年々の増加傾向を把握することである。もうひとつのねらいは、温室効果気体の濃度のグローバルな分布とその時間変動をおさえて、それから温室効果気体の放出・吸収源の時空間分布や循環の実態を明らかにすることである。人工的に作り出されているフロンを別にすれば、温室効果気体はすべて自然状態で大気中に存在し、大気・海洋・生物圏間を循環している気体である。そのため、人間活動による濃度増加を的確に予測するためには、大気への放出量、大気残留量、消滅・除去あるいは他のリザーバへの再配分量などについての定量的な理解が必須となる。このようなねらいを実現するために、温室効果気体の計測には、国際的な組織化・系統化の傾向が強まっている。

ここでは、温室効果気体の中でも特に重要な二酸化炭素に注目して、その計測、濃度変動および循環について述べる。

2. 二酸化炭素の計測法

まず測器について述べておこう。二酸化炭素濃度の計測の標準的な測器としては非分散赤外分析計 (Non-Dispersive Infra-Red Analyzer : NDIR分析計) が用いられている。これは二酸化炭素 (CO₂) の振動

回転帯による赤外線の吸収を利用するものであるが、全波長での積算吸収エネルギーを、分光することなしに利用して、高いS/N比が得られるように工夫されたもので、非分散の名称はこれに由来している。図-1に代表的なNDIR分析計の構造を示す¹⁾。分析計は主に赤外線光源、平行に配置された試料セルと比較セル、チョッパおよび検知器より構成されているが、その他試料光束と比較光束の強度を調整するためのバランスやチョッパの位相を微調整するための機構なども設けられている。検知器としては、最近では各種の固体半導体赤外検知器も用いられているが、図に示したコンデンサマイクロホン型検知器が一般的である。この種の検知器は金属薄膜によって2つの受光室に分けられており、両受光室にはアルゴンまたは窒素とCO₂の混合気体が封入されている。また、金属膜に近接して固定電極が設けられており、両者でコンデンサを形成している。

NDIR分析計の測定原理はつぎのとおりである。いま、試料セルと比較セルに同一濃度のCO₂が含まれている場合、検知器の出力がゼロを示すように光学系や電気系が調整されているものとする。つぎに試料セル

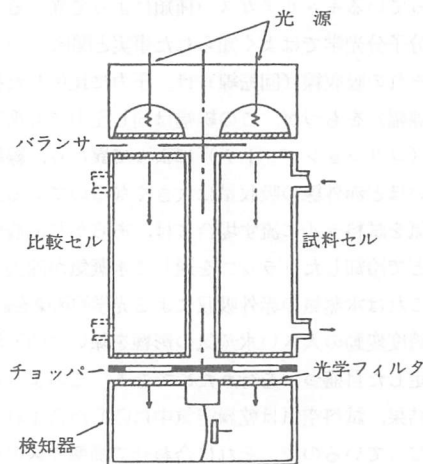


図-1 非分散赤外分析計の構造

* 東北大学理学部大気海洋変動観測研究センター教授
〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

に試料空気を導入すると、試料セルを通る赤外線は試料セルのCO₂濃度に応じた吸収をうけるので、一般に試料光束と比較光束の間に強度の違いを生ずる。強度に不均衡を生じた両光束は、チョップパによって交互に検知器のそれぞれの受光室に入射し、中に封入されたCO₂によってふたたび吸収をうける。その結果、両光束の強度の違いに応じた圧力差が両受光室間に生じ、チョップパの周波数に同期して金属膜が振動する。金属膜は一方の固定極とともにコンデンサを形成しているため、膜の振動は電気容量の変化となり、出力信号として取り出される。

以上の説明からも明らかなように、NDIR分析計を用いる方法はあくまでも相対計測法であり、実際の濃度値の決定には、濃度値のわかった標準ガスによる検定が必要である。標準ガスは、キャリアガス（またはベースガス）の中に実際の空気に近い濃度で何段階かのCO₂を混合させたもので、その製造には重量法や圧力（または凝縮気化）法が用いられている。重量法は大型精密天秤を用いてキャリアガスとCO₂の重量を秤量し、何段階かの稀釈によって目的とする濃度を得るもの、圧力法は凝縮・気化によってCO₂をキャリアガスから分離し、一定容積の容器に充填してその圧力を超高感度圧力計で決定するものである。

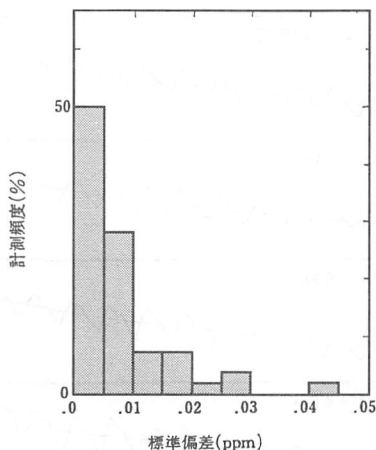
キャリアガスとしては、1980年代のはじめ頃までは窒素（N₂）が用いられてきたが、N₂をキャリアガスとすることには計測上に大きな難点のあることが判明したため、その後はN₂に代わって乾燥空気が用いられるようになった²⁾。これは、多原子分子気体の振動回転帯や回転帯の線吸収が、同じ吸収気体量、同じ温度および同じ圧力の下でも一定ではなく、その圧力を張っているキャリアガスの種類によって異なるという、分子分光学ではよく知られた事実と関係している。それぞれの吸収線（回転線）は、圧力に比例した拡がり（線幅）をもつが、この線幅は同じ圧力でも衝突の相手（コリジョンパートナー）によって異なり、線幅が大きいほど赤外線の吸収量は大きくなるのである。試料空気を試料セルに流す場合には、あらかじめ液体窒素などで冷却したトラップを通して水蒸気が除去される。これは水蒸気の赤外吸収による光学的汚染を避け、また濃度変動の大きい水蒸気の影響を除いてCO₂濃度の安定した目盛づけを行うためである。このような操作の結果、試料空気は乾燥空気中にCO₂が含まれたものとなっているので、それに合わせて標準ガスのほうも乾燥空気をキャリアガスとして用いなければならな

いということである。試料空気と標準ガスとでキャリアガスが異なることから生じる濃度計測の誤差をキャリアガス効果と呼んでいる。キャリアガス効果は、用いるNDIR分析計の構造や運転状態によって異なるが、大きい場合には8 ppmv（ppmvは体積100万分率）にも達する。これは二酸化炭素の計測に求められる精度からみればきわめて大きな誤差で、計測値に平均的なキャリアガス効果を加減するという補正（キャリアガス補正）では、精度上まかないきれない。これが近年、乾燥空気をキャリアガスとする標準ガスが用いられるようになった理由である。

現在のCO₂濃度の平均値はおよそ350ppmv、年増加量はおよそ1.5ppmv/年である。このCO₂濃度をどのような精度で計測すべきかは、当然のこととして計測者の目的によって異なる。仮に、10年間というタイム・スパンで濃度増加を検出するというのであれば、計測精度は±1 ppmvで十分であろう。一方、CO₂の年増加量は、大気と他のリザーバの間のCO₂交換のゆらぎを反映して年によって著しく異なる。また、CO₂は大気中では生成も消滅もしない保存量であり、大気の混合が速いため、CO₂濃度の時空間変動は一般に小さい。たとえば南半球と北半球中・高緯度の平均濃度の差は3～3.5ppmvにすぎず、北半球中緯度での対流圏最下層と最上層の間の年平均濃度の差は2 ppmv程度にすぎない。このような小さな濃度差を正確に検出して、CO₂循環の解明に役立てようとする、計測に求められる精度（誤差）は0.1ppmvあるいはそれ以下となる。世界気象機関（WMO）は大気汚染基準観測網（Baseline Air Pollution Monitoring Network : BAPMON）と呼ばれるCO₂観測網を展開しているが、そこでの計測精度として0.1ppmvを勧告している¹⁾。1981年に開催されたCO₂計測専門家会議で、計測に要請される精度と計測技術の現状とを勘案してきめた数字である。

東北大学においては早くからNDIR分析計を改良し、また、重量法によって乾燥空気をキャリアガスとする独自の標準ガスを確立して、国際的にも最も精度の高いCO₂計測システムを開発している。図-2にその計測精度が示されている¹⁾。この場合、計測の相対精度は0.01ppmv、絶対精度は0.1ppmvである。絶対精度が標準ガス精度によることはいうまでもない。

なお、CO₂濃度の計測としては、上に述べた実際の大气中の濃度の計測のほか、南極氷床やグリーンランド氷床に含まれる気泡の中のCO₂濃度の計測なども、



濃度値のわかった54個の標準ガス試料を分析したときの標準偏差を示す。

図-2 東北大学の非分散赤外分析計の分析精度

過去の大気中のCO₂濃度を知るための手段として大きな関心を集めている⁵⁾。この場合には、分析に供する試料空気量が微量であるため、NDIR分析計は適当ではなく、ガスクロマトグラフ法または赤外レーザー分光法が用いられる。ガスクロマトグラフ法による分析精度も近年著しく改善され、0.2ppmv程度となっている。しかし実際には、氷床コアからの空気抽出などの試料処理過程でいろいろな不確定や汚染が加わるために、最終的な計測精度は1ppmv程度であるというのが普通である。赤外レーザー分光法は、CO₂レーザーから発光する線スペクトルを光源として、試料中のCO₂の赤外吸収を検出するもので、連続光源の場合に比べてS/N比は大幅に改善される。計測精度はおよそ1ppmvである。

3. 二酸化炭素計測とサンプリング

CO₂濃度に限らず地球上で物理量や化学量を計測する場合には、個々の計測の精度と同時にどのような時間空間分解能でサンプリングを行うかということが問題になる。計測の精度とサンプリングの間隔とは、本来不可分で、その最適な組合せは現象の時間的・空間的変動度と計測によって抽出しようとする情報の質や種類によって決まってくる。地球観測においては、現象の変動度がきわめて大きく、それをフォローするには時間的にも空間的にも著しく稠密なサンプリングが求められるが、実際にそれを行うには地球は広大にすぎるといふ困難にしばしば直面する。地球上を計測器でくまなく覆い尽くすということはできない相談である。

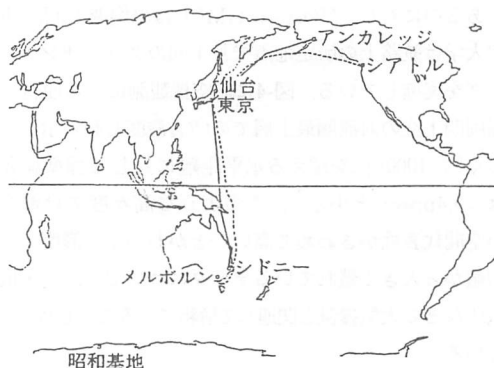
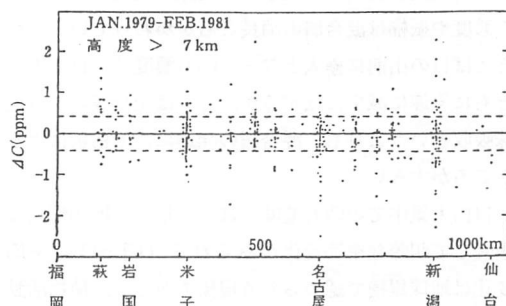


図-3 船舶(点線)および航空機(実線)による東北大学の観測網

そこでそのような場合、次善の策として、多分に経験的ではあるが、限られた観測点を適当に配置し、データ処理技術なども動員して何とか地球規模の変動を把握しようとするのが普通のやり方である。

CO₂濃度は、特に植生や人間活動の盛んな陸上の大気下層では、著しく大きな変動度を示す。このようなところでは計測される濃度の時間的・空間的的代表性はほとんどない。一方、陸地から速く離れた海洋上や孤島、大気中の高々度などでは、空気の混合が進んでいるため、濃度の変動度は小さく、データの代表性も大きくなる。このため、WMOのBAPMONや米国海洋大気局(NOAA)の気候変動観測網(Global Monitoring for Climate Change: GMCC)などでは、大洋中の孤島、海洋中に突き出した岬、高山頂などに観測点を選んでいる。また東北大学では図-3に示すように、船舶および航空機を用いて、太平洋上および上空の高々度で観測を実施している。サンプリングの頻度は、BAPMONが現地にNDIR分析計を設置した連続観測



仙台-福岡間の航路上の平均値からの偏差で、破線は標準偏差(±δ)を示す

図-4 日本上空対流圏上層(7km~圏界面)でのCO₂濃度の変動度

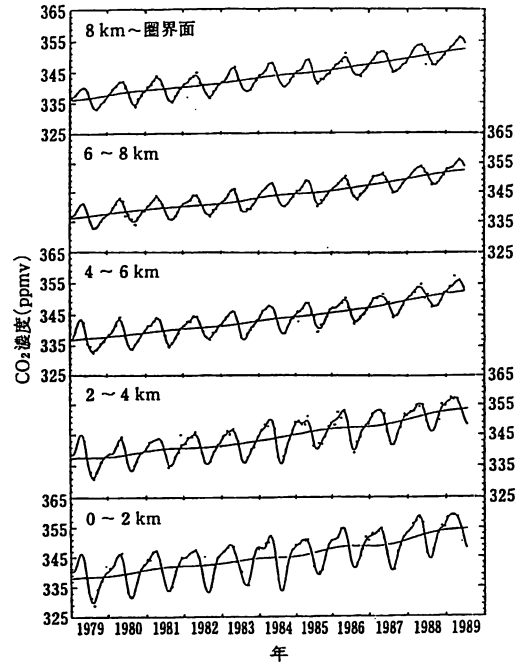
であるのに対し、NOAA/GMCCは平均週1回、東北大学は航路上の所定地点で月1回のグラフサンプリングを実施している。図-4に航空機観測による仙台～福岡間上空の対流圏最上層でのCO₂濃度変動に示しておく⁶⁾。1000kmを越える水平距離に対して標準偏差は±0.4ppmvと小さく、このような高々度では濃度の空間代表性がきわめて高いことがわかる。濃度が平均値から大きく離れているデータについては、高・低気圧などの大気擾乱と関連して解釈できることもわかっている。

4. 自然要因による二酸化炭素濃度の変動

大気中CO₂濃度の変動は、人間活動による大気へのCO₂放出のほか、自然の営みによる大気・生物圏間および大気・海洋間のCO₂交換（炭素循環）によって支配されている。この自然の炭素循環は、人間活動が問題になる100年程度の時間スケールでは、振幅の小さい不規則なゆらぎを別にすればほぼ平衡状態にあるものとみなされている。ただし、これは、炭素循環の時間空間平均（たとえば1年間にわたる全球平均）に関してであって、局所的には種々の不均衡が存在し、これがCO₂濃度の日変化や季節変化の原因となっている。

CO₂の濃度の日変化は植物活動の盛んな夏場（北半球では6～8月）に顕著で、ふつう日の出前に濃度が極大、正午すぎに濃度が極小になる。その振幅は、緯度、季節、気象条件、周辺の植生の状態などによって大きく異なるが、北半球中緯度では20～30ppmvの値が最も頻繁に観測される⁷⁾。この現象が、光合成による日中のCO₂の正味吸収と、呼吸による夜間のCO₂の放出という、大気・生物圏間のCO₂交換の時間的不均衡によることはいままでのない。なお、CO₂濃度の日変化は大気混合層内の現象で、実際に観測されるCO₂の濃度や振幅は混合層の消長ともかかわっている。たとえば日の出前に極大となったCO₂濃度は、日の出とともに急速に減少に転ずるが、これは光合成による正味吸収というよりも、混合層の発達による希釈によるところが大きい。

自由大気中でのCO₂濃度には、経年的な増加傾向に重畳して明瞭な季節変化がみられる（図-5）⁸⁾。季節変化は地球規模で認められる現象であるが、植物活動が強い季節依存性を示す中緯度帯に多くの植生をもつ北半球で、特に顕著に認められる。図-5にもみられるように、北半球中緯度の対流圏下層（高度0～2km）では、濃度は4月に極大、8月に極小となり、その振



・印は観測された各高度の平均濃度。実際は最小2乗法による関数曲線、滑らかな線は季節変化を除去したトレンドを示す

図-5 日本上空対流圏各高度におけるCO₂濃度の変動

幅は約15ppmvである。季節変化の位相は高度とともに徐々に遅れ、それに伴って振幅も減少する。対流圏上層（高度8km～圏界面）では、位相の遅れは約1ヵ月、振幅は約半分（8ppmv）になる。これに対し、南半球ではCO₂濃度の極大・極小はそれぞれ10月と4月に起こり、振幅は約1ppmvと小さい。南半球における季節変化の原因も基本的には北半球と同じように、南半球中緯度の植物活動によるものと考えられている。しかし振幅がきわめて小さいために、大気・海洋間のCO₂交換の季節的不均衡や、空気の混合に伴う北半球の季節変化の伝播の影響も無視できない。

自然的要因によるCO₂濃度の変動で、もうひとつ注目されるのは周期2年～数年の不規則変動である。図-6に、日本上空対流圏上部におけるCO₂濃度の経年的なトレンドと、その時間微分として与えられる年増加率が示されている。当該期間の年増加率は、平均するとおよそ1.5ppmv/年であるが、その値は年により季節によって大幅に変動している様子がみられる。この不規則変動は、エネニー・ニョ・南方振動（ENSO）現象とよい相関にあたる事が知られており、ENSOにともなう大気・海洋・生物圏間のCO₂交換のゆらぎ

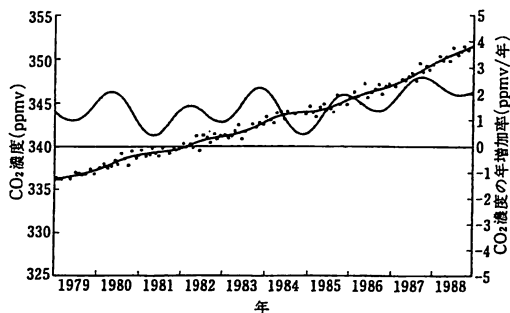


図-6 日本上空対流圏上層(8 km~圏界面)でのCO₂濃度のトレンドと年増加率。左上りの曲線がトレンドを、波打った曲線が年増加率を示す

を反映したものと考えられている⁹⁾。ただしENSOに伴ってなぜこのようなCO₂交換のゆらぎが生じるのかという点については、まだ定説は得られていない。

5. 人間活動による二酸化炭素の増加

図-6の結果によれば、日本上空対流圏上部でのCO₂濃度は、1979年1月に336ppmvであったものが1988年12月には351ppmvに達し、10年間に15ppmvの増加となっている。平均1.5ppmv/年、濃度比で約0.4%/年の増加である。一方、同じ10年間の世界の化石燃料消費量の年平均値は、炭素量で55億t/年と推定され、CO₂濃度に換算すると2.6ppmv/年となる(炭素量21.3億tが濃度1ppmvに当る)。したがって、化石燃料消費によって大気に加えられているCO₂のほぼ58%に相当する量が、年々大気に蓄積されているという勘定になる。これとまったく類似の結果が、1958年以來の40年間にわたるマウナロア観測所のデータからも得られている。つまり、少なくとも最近の40年間に関する限り、大気中のCO₂濃度の増加は、化石燃料からの放出量に比例しており、そのおよそ58%に当たっているということである。

化石燃料からの放出量の残りの42%は、海洋か生物圏(陸上の森林)あるいはその双方によって吸収されているということになる。ところが、東南アジアやブラジルの熱帯林を中心とした森林破壊が進行しており、生物圏はCO₂の正味放出源となっているというのが森林生態学者の一致した見解となっている。生物圏からの正味放出量の見積りには、まだ大きな不確定が残されているが、近年の見積りの平均値は炭素量で16±8億t/年となっている。もしもこれが正しいとすれば、化石燃料および生物圏からの全炭素放出量は71(±8)億t/年となる。これは大気中のCO₂濃度で3.3(±

0.4) ppmvに当たり、この場合、CO₂の大気残留率は45%と計算される。残り55%はすべて海洋によって吸収されているということになる。

ここで問題となるのは、大気・海洋間のCO₂交換を取り扱うこれまでの理論によると、大気に加えられたCO₂の55%というような大きな吸収能力を海洋に期待することは難しいということである。近年の多くの研究を集約すると、数10年程度の時間スケールでは海洋は大気に加えらるるCO₂の30~40%程度しか吸収できないという結果になっている。したがって、化石燃料のみが放出源であった場合の42%だけを考えても、その吸収のすべてを海洋に求めていることには、若干問題が残る。この困難はproblem of missing sinkと呼ばれて長年にわたってCO₂循環の研究課題となってきたが、依然としてすっきりした解決は得られていない。人間活動によって大気にどれだけのCO₂が加えられ、そのうち何%が大気に残留し、何%が他のリザーバに吸収されているかという。もっとも基本的な知見がまだ得られていないということである。わかっているのは、年々の化石燃料からの放出量と大気中の蓄積量のみである。

人間活動によるCO₂の放出量や、その各リザーバへの再配分などを知るためには、さまざまな手段を講じなければならない。冒頭にも述べたように、大気中のCO₂濃度を地球規模で観測することもそのような手段のひとつである。CO₂は大気中では生成も消滅もしないから、その濃度の時間空間分布は、地表面での放出・吸収源の時間空間分布と大気輸送(拡散)によって支配されている。このため、CO₂濃度の詳細な時間空間分布と精度のよい大気輸送モデルとがあれば、それから逆に放出・吸収源の時間空間分布を求めることは容易である。まだ条件が十分整っているとはいえないが、このようなアイデアで放出・吸収源の解明を試みた研究もいくつか出されている。

CO₂の年平均濃度の緯度分布をみると、図-7のよう

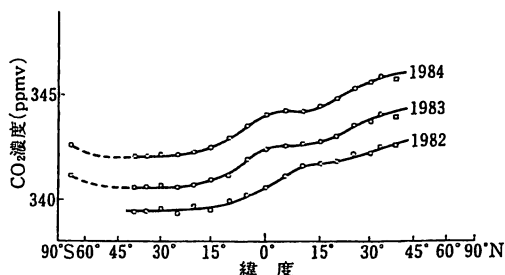
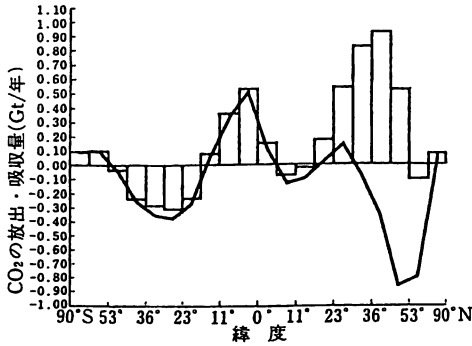


図-7 CO₂年平均濃度の緯度分布



ヒストグラムは実際の放出・吸収源の分布を、実線は化石燃料の影響を除去した放出・吸収源分布を示す

図-8 図-7に示したCO₂平均濃度の緯度分布から推定されるCO₂放出・吸収源の分布

に南半球で低く、北半球で高くなっている。南半球中・高緯度と北半球中緯度の濃度差はおよそ3.5ppmvである¹⁰⁾。この北高南低の緯度分布は、CO₂の正味の放出源が北半球中緯度（の人間活動）にあることを端的に示している。放出源の強さは濃度勾配（濃度差）に比例している。なお、小さいながら赤道域にも濃度の盛り上がりがあり、そこにも放出源のあることが示唆される。この年平均濃度が緯度方向に変わらない（あるいは正しい緯度平均を表している）と仮定して、大気輸送に関する南北・上下の2次元モデル（子午面モデル）を構成して解析を行うと、図-8に示すように予想どおり北半球中緯度と赤道域に放出源があり、南半球に吸収源があるという結果が得られる。特に北半球中緯度の放出源は顕著で、化石燃料消費を中心とする人間活動の影響によるものとみなされる。

この放出・吸収源分布から、それぞれの緯度帯での化石燃料消費による放出量を差し引くと、南北両半球で吸収、赤道域で放出という分布（実線）が得られる。この化石燃料以外の放出・吸収源分布は、北半球の吸収が南半球の吸収より2倍近く大きいという点を除けば、海洋表層と大気間のCO₂分圧差の分布と相似しており、少なくとも部分的には海洋の放出・吸収を表わしているものと考えられる。海洋循環とそれに伴う海洋表層での生物活動の結果、海洋は赤道域で放出源、中緯度の環流域や高緯度の深層水形成域で吸収源となっているのである。注目されるのは赤道域の放出源である。この領域では、海洋からの放出に加えて、熱帯林破壊による生物圏からの放出が期待される。ところが実際には赤道域からの放出量は炭素量で約10億t/年で、この値は熱帯海洋からの放出に加えて、さらに16

±8億t/年というような熱帯林破壊からの放出が重畳しているとするには小さすぎる。大気・海洋間のCO₂交換モデルの場合と同様、この場合にも生物圏を大きな正味放出源とみなすことには困難があるということである。

一方、南極氷床コア中の気泡の分析などから大気中のCO₂濃度の増加は18世紀の中頃から始まったものであり、その説明には産業革命以来の北米大陸などでの大規模な森林の耕地化を考えなければならないことが知られている。場所が北半球中緯度から熱帯域へ移ったとはいえ、今世紀の後半にもそれ以前に劣らない大規模な森林破壊が進行しているという事実と、上に述べた結果とは整合しない。この問題を解明するため、最近ではCO₂濃度とならんでその安定炭素同位体比（δ¹³C）の計測も行われるようになり、それらのデータを総合して、森林破壊の影響はCO₂増加に伴う森林光合成の促進によってほぼ相殺されているとする見方が有力になっている。その定量的検証が今後の大きな課題である。

参考文献

- 1) M. Tanaka et al : High Quality Measurements of the Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide, J. Meteor. Soc. Japan, 61, 378/385, 1983.
- 2) G. I. Pearman : Further Studies of the Comparability of Baseline Atmospheric Carbon Dioxide Measurements, Tellus, 29, 171/181, 1977.
- 3) D. W. T. Griffith et al : Calculations of Carrier Gas Effects in Non-Dispersive Infrared Analyzers II. Comparison with Experiment, Tellus, 34, 385/397, 1982.
- 4) WMO : Report of the WMO/UNEP/ICSU Meeting on Instruments, Standardization and Mesurement Techniques for Atmospheric CO₂, Geneva, 8-11, Sept. 1981.
- 5) A. E. Neftel et al : Evidence from Polar Ice Cores for the Increase in Atmospheric CO₂ in the Past Two Centuries, Nature, 315, 45/47, 1985.
- 6) M. Tanaka et al : Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide over Japan, J. Geophys. Res., 88, 1339/1344, 1983.
- 7) M. Tanaka et al : Atmospheric Carbon Dioxide Variations in the Suburbs of Sendai, Japan. Tellus, 37B, 28/34, 1985.
- 8) M. Tanaka et al : Time and Space Variations of Atmospheric Carbon Dioxide over Japan, Tellus, 39B, 3/12, 1987.
- 9) M. L. Thompson et al : Interannual Variations of Atmospheric CO₂ Concentration, J. Atmos. Chem, 4, 125/155, 1986.
- 10) M. Tanaka et al : Seasonal and Meridional Variations of Atmospheric Carbon Dioxide in the Lower Troposphere of the Northern and Southern Hemispheres, Tellus, 39B, 29/41, 1987.