キーワード:

二酸化炭素, 非分散赤外分光計, 炭素循環

田中正之

東北大学 理学部 大気海洋変動観測研究センター

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寄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。

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受けるので、一般に試料光束と比較光束の間に強度の違いを生ず

図 1 非分散赤外分析計の構造

Measurement of Atmospheric CO₂
By Masayuki Tanaka (Tohoku University)

る。強度に不均衡を生じた両光束は、チョッ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 CO_2 によって再び吸収を受ける。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ので、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 CO_2 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 CO_2 の重量を秤量し、何段階かの希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 CO_2 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 (N_2) が用いられてきたが、 N_2 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 N_2 に代わって乾燥空気が用いられるようになった^{2),3)}。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、分子分光法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、圧力に比例した広がり（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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 濃度の平均値はおよそ 350 ppmv、年増加量はおよそ 1.5 ppmv/年である。この CO_2 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、 CO_2 の年増加量は、大気と他のリザーバの間の CO_2 交換のゆらぎを反映して年によって著しく異なる。また、 CO_2 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、 CO_2 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・高緯度の年平均濃度の差は 3~3.5 ppmv 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、 CO_2 循環の解明に役立てようとすると、計測に求められる精度は（誤差）0.1 ppmv 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 CO_2 観測網を展開しているが、そこでの計測精度として 0.1 ppmv を勧告している⁴⁾。1981 年に開催された CO_2 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 CO_2 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 0.01 ppmv、絶対精度は 0.1 ppmv である。絶対精度が標準ガスの精度によることはいうまでもない。

図2 東北大学の非分散赤外分析計の分析精度
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。

なお、CO₂濃度の計測としては、上に述べた実際の
大気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中のCO₂濃度の計測なども、
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、分析に供し
う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、0.2 ppmv 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1 ppmv 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
度はおおよそ1 ppmv である。

3. 二酸化炭素濃度の変動

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3)⁶⁾。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0~2 km)

図3 日本上空対流圏各高度におけるCO₂濃度の変動
●印は観測された各高度の平均濃度、実線は最小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

では、濃度は4月に極大、8月に極小となり、その振
幅は約15 ppmv 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8 km—圏界面)では、位相の遅れは約
1ヵ月、振幅は約半分(8 ppmv)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1 ppmv 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4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。最近10年間の年増加率は、

図4 日本上空対流圏上層(8km~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

平均するとおよそ 1.5 ppmv/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、エルニーニョ・南方振動(ENSO)現象とよい相関にあることが知られている⁹⁾。

図4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336 ppmvであったものが1988年12月には351 ppmvに達し、10年間に15 ppmvの増加となっている。平均1.5 ppmv/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2.6 ppmv/年となる(炭素量21.3億tが濃度1 ppmv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。

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。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。

(平成7年10月16日受付)

文 献

- 1) M. Tanaka et al.: High Quality Measurements of the Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide, J. Meteor. Soc. Japan, 61-4, 678/685 (1983)
- 2) G.I. Pearman: Further Studies of the Comparability of Baseline Atmospheric Carbon Dioxide Measurements, Tellus, 29-2, 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, 34-4, 385/397 (1982)
- 4) WMO: Report of the WMO/UNEP/ICSU Meeting on Instruments, Standardization and Measurement 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, 315-2 MAY, 45/47 (1985)
- 6) M. Tanaka et al.: Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide over Japan, J. Geophys. Res., 88-c2, 1339/1344 (1983)
- 7) M. Tanaka et al.: Atmospheric Carbon Dioxide Variations in the Suburbs of Sendai, Japan, Tellus, 37B-1, 28/34 (1985)
- 8) M. Tanaka et al.: Time and Space Variations of Atmospheric Carbon Dioxide over Japan, Tellus, 39B-1-2, 3/12 (1987)
- 9) M.L. Thompson et al.: Interannual Variation of Atmospheric CO₂ Concentration, J. Atmos. Chem., 4-1, 125/155 (1986)

田中 正之 1961年東北大学大学院理学研究科修士課程修了。

1961年東北大学理学部助手、1971年同助教授、1973年同教授。理学博士。現在、東北大学理学部大気海洋変動観測研究センター長及び東北大学理学部長を兼務。大気放射学、気候物理学の研究に従事。日本気象学会、アメリカ気象学会等の会員。