

メタン等の長寿命大気微量気体の動態解明に関する観測的研究

—2020年度正野賞受賞記念講演—

梅 澤 拓*

1. はじめに

このたびは荣誉ある正野賞を頂き大変光栄に存じます。私が学位取得からこれまでに取り組んできた一連の研究を受賞対象として頂きました。本稿では、2020年度秋季大会での受賞記念講演でお話した内容を中心に解説を加えて記します。特に、受賞記念講演では触れられなかった研究の背景や、個々の研究の着想とそれぞれの繋がりについて、当時の心情も含めて振り返りたいと思います。

まず、表題にある大気中微量気体の「寿命」は、微量気体が大気中に平均的に存在する時間を指しますが、各気体が長寿命か短寿命かを厳密に区別する定義や閾値はありません。本稿では、以下のような微量気体を「長寿命」と考えます。(1) 大気中での混合・輸送過程に比べて化学反応による消失の時間スケールが十分に長いこと、(2) 大気変動に対して、大気中の化学反応による消失の寄与が比較的小さく、地表の放出源による寄与が大きいこと。いずれも厳密な定義ではありませんが、本稿で取り扱う微量気体にとっては十分に有用です。

私のこれまでの研究では、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、塩化メチル (CH_3Cl) の動態解析を行ってきました。これらの微量気体の放出源や消失源は様々です。化石燃料消費による人為的な CO_2 放出は陸上植物や海洋による吸収を上回っており、大気中の CO_2 濃度は増加を続けています。 CH_4 も大気中濃度の増加が

続いています。その放出源は自然も人為も含みますが、主要な消失源は大気中の水酸化ラジカル (OH) との反応です。 CH_3Cl も放出源に自然と人為を含みますが、自然起源が主であり、大気中濃度に増加傾向が見られない点は、人為放出を原因として濃度増加が著しい CO_2 や CH_4 とは異なります。 CH_4 と同じく、 OH との反応が CH_3Cl の主要な消失源です。このような各微量気体に固有の放出や消失・吸収が、大気中の濃度変動に寄与します。また、ある特定の観測点においては、大気輸送も変動要因となります。すなわち、大気組成とその変動は、人間圏や生物圏の活動の診断や大気中の諸過程の理解の鍵となります。この際、解析対象とする微量気体のみではなく、関連微量気体や同位体等の精密な観測が重要で補完的な情報を提供します。

2. メタンの大気中濃度の変動と全球収支

気候変動の緩和策策定に向けて、 CH_4 の放出量を地域別および放出源別に正確に把握することが求められています (例えば Ito *et al.* 2019)。ところが、 CH_4 の放出源は、自然湿地、水田や家畜などの農業関連、化石燃料関連、バイオマス燃焼など多様であり、また複数の放出源が同じ地域に分布することも多く、放出源の分布や強度の高精度推定が困難な状況が続いています。加えて、 CH_4 の主要な消失源である OH の長期変動の直接測定が困難なことも収支推定の高精度化の阻害に繋がっています。実際に、私たちは大気中の CH_4 濃度の変動要因を十分に理解できていません。例えば、 CH_4 の濃度測定が開始された1980年代、当時10ppb/yr以上を示していた濃度増加率は90年代に入ると低下し、2000年代前半にはほぼゼロとなりました。ところが、2007年頃から再び濃度増加に転じ、現在では1980年代相当の高濃度増加率が続いています。

* 国立環境研究所。
umezawa.taku@nies.go.jp

—2021年1月27日受領—
—2021年3月11日受理—

このような長期変動を説明できる研究が現れ始めたのはごく最近のことです (Chandra *et al.* 2021). 微量気体の収支計算において、放出源及び消失・吸収源の把握は濃度変動要因の理解に他なりません、それを大きく改善させるほどには、鍵となる観測データが増えていないのが現状です。

3. 大気中メタンの同位体比測定法の開発

CH₄収支の研究において、放出源の分離推定に有用なのが同位体比の測定です。CH₄を構成する炭素と水素には自然界で微量に存在する安定同位体¹³Cと²H(いわゆる重水素D)がそれぞれあります。これらの存在量を安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$ と δD)として一般に表しますが、CH₄の主要な放出源がそれぞれ特有の同位体比の特徴を示すことや、消失時の化学反応過程で特有の同位体分別を生じることがわかっており、これらを利用して大気中濃度の変動要因の特定が可能と考えられます。そのためには、大気中に約2 ppmしか存在しないCH₄のさらに微小な $\delta^{13}\text{C}$ と δD の変動を高精度で測定する技術が必要です。私が最初に取り組んだのは、東北大学において $\delta^{13}\text{C}$ と δD の測定システムを確立することでした。

大気中CH₄の $\delta^{13}\text{C}$ や δD の観測は、1980年代に開始されました。数Lの大気試料からCH₄を濃縮し、CO₂あるいはH₂Oへと変換させて同位体比質量分析計(IRMS)で測定する手法です(例えばLowe *et al.* 1991; Sugawara *et al.* 1996; Quay *et al.* 1999)。しかし、必要な試料量が大きいことや試薬と冷媒を使用した複雑な手順を要することから、取得できるデータ数には限界があります。1990年代には、上述の処理過程を一連の分析ラインで連続的にを行い、そのまま連続フロー型のIRMSで測定する技術が登場します(Merritt *et al.* 1995)。この手法を大気試料の測定向けに洗練させ、大気中CH₄の同位体比の観測データ数は飛躍的に増加します(例えばRice *et al.* 2001; Miller *et al.* 2002; Morimoto *et al.* 2006)。特に、必要試料量が100mL程度と1/10レベルの削減が達成されたことは、観測現場にとって画期的でした。専用の試料採取を行わなくとも、様々な濃度測定等、既存プログラムの試料の残りを活用して測定ができるようになったためです。

東北大学で開発したCH₄の同位体比測定システムでも、上述の先行研究にならって、大気試料からのCH₄の濃縮、残存成分との分離、高温炉での酸化や熱分解を連続的にを行い、連続フロー型のIRMSで $\delta^{13}\text{C}$ や δD

を測定します(Umazawa *et al.* 2009)。同様の測定法での大気分析として世界最高レベルの測定精度を達成し、東北大学の試料採取ネットワークを活用して、後述のように、 $\delta^{13}\text{C}$ と δD の観測データを継続的に取得することに成功しました。このような観測には、安定的な測定システムを長期的に稼働させ、ルーティンで行われる試料採取プログラムによる大気試料を効率的に分析することが求められます。

4. 大気中メタンの濃度と同位体比の変動

私たちが $\delta^{13}\text{C}$ や δD の長期観測を始めた2000年代半ば、上述の連続フロー型のIRMSによる測定が世界の限られた研究機関で開始されていましたが、それらの観測結果の報告はまだ限定的でした。したがって、観測空白域を狙って $\delta^{13}\text{C}$ や δD のデータを取得すれば、CH₄の放出源や消失源についての新しい知見を得られるのではないかと大きな期待を持っていました。

2006年、朝日新聞のアラスカでの取材飛行に同行する機会に恵まれました。北半球高緯度域には重要なCH₄放出源が存在し、私たちは朝日新聞の社有機でアラスカ上空を飛行して湿地や森林火災の上空で大気試料を採取しました。それらの大気試料を分析したところ、アラスカ地域を代表するCH₄の放出源である湿地や森林火災について、放出されたCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ や δD の特徴を推定することができました。特に、森林火災上空の観測結果には、翌年に焚火実験を実施して追加検証のデータも加えました(Umazawa *et al.* 2011)。

民間旅客機を利用した国内の大気観測プロジェクトCONTRAILからも大気試料の提供を受けました。当時、地上観測サイトでの観測にもとづいてCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ や δD の時空間変動を解析した研究は複数例ありましたが、上空での変動や鉛直分布に関する研究はキャンペーン観測に限られていました。この研究では、約3年にわたって大気試料の分析を行い、太平洋上の上部対流圏におけるCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ と δD の季節変動や緯度分布を明らかにしました。これを東北大学での船舶観測のデータと組み合わせ、西部太平洋の地表と上空での変動を比較しました。注目すべき特徴の1つは、北西太平洋の上部対流圏で、地表付近では見られない高濃度が夏季に出現することです。大気化学輸送モデルを利用して放出起源領域に分類したタグ計算を実施することで、この高濃度が南アジアや東アジアでの放出を起源とすること、さらに、 $\delta^{13}\text{C}$ や δD の観測データの解析によって、水田や畜産など微生物起源による放

出の寄与が大きいことが明らかになりました。また、 $\delta^{13}\text{C}$ と δD の緯度分布を地表と上空で同時に示し、鉛直分布と緯度分布の関係について、北半球に偏在する CH_4 の放出源や南北半球間の大気交換の観点から考察しました (Umezawa *et al.* 2012a)。

国立環境研究所 (NIES) の航空機モニタリングプログラムからも西シベリアで採取された大気試料の提供を受け、約3年にわたって $\delta^{13}\text{C}$ と δD の分析を行いました。西シベリアは世界最大の湿地帯であると同時に、石油や天然ガス採掘の関連施設が多く存在しており、 CH_4 の全球収支を考える上で極めて重要な地域です。私たちは西シベリア地域における CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ と δD の季節変動を初めて明らかにしました。そのデータ解析から、化石燃料施設からの CH_4 の漏出が年間を通して発生している一方、湿地からの放出は夏季に強まり、化石燃料施設からの放出を大きく上回ることが明らかになりました (Umezawa *et al.* 2012b)。これは同位体観測によって異なる放出源の寄与を分離した好例です。

濃度だけの観測結果からも、大気化学輸送モデルの解析と組み合わせると興味深い結果が得られてきました。東北大学におけるチャーター機および民間旅客機を利用した観測は、航空機を利用した世界最長の CH_4 濃度データとなっています。このデータの解析から、日本上空における CH_4 濃度の高度別の増加傾向や季節変動が明らかになりました。上述の北西太平洋と同様、日本上空の上部対流圏でも夏季に CH_4 の高濃度が出現します。大気化学輸送モデルによるタグ計算を解析すると、この高濃度はやはり南アジアと東アジアを起源とし、その日本上空での寄与は上空ほど大きくなります (Umezawa *et al.* 2014a)。この CH_4 濃度のデータは大気化学輸送モデルによる逆解析の検証にも活用されています (Patra *et al.* 2016; Chandra *et al.* 2021)。

5. アジアモンスーンと微量気体の変動

上述の CH_4 濃度や同位体比の研究は、日本を含む北西太平洋上空の CH_4 変動にとって南アジアや東アジア地域の CH_4 放出源の理解が重要であることを示していました。その時期に少し先行して、ドイツの旅客機観測プロジェクト IAGOS-CARIBIC (以下 CARIBIC) によって、夏季に南アジア上空で CH_4 を含む様々な人為微量気体が高濃度となることが明らかになりました (Schuck *et al.* 2010; Baker *et al.* 2011)。大気化学輸送モデルの解析によれば、この南アジア上空の観測は日

本付近における私たちの観測の上流を捉えたものです。

これに関連するのがアジアモンスーンです。アジア地域における大規模な降雨・気温・大気循環の季節変動は、大気中微量気体の時空間変動に大きな影響を及ぼします。第一に、降雨や気温の変動は地表での微量気体の交換を大きく支配します。陸上植物の呼吸・光合成による CO_2 の交換を始め、世界の稲作地域であるアジアでは水位や気温の変動により水田からの CH_4 放出量も大きく変動し、農業残渣などのバイオマス燃焼に伴う様々な微量気体の放出もモンスーン下で季節的に変動します。第二に、アジア広域では地表から下部成層圏に至るまで、水平・鉛直方向の大規模な大気循環によって微量気体が輸送されます。したがって、アジア地域の大気中微量気体の季節変動は地表フラックスと大気循環の共変動を反映したダイナミックなものとなります。

前述のように、私たちは北西太平洋上での高濃度 CH_4 を捉え、その「源流」の南アジアでも CARIBIC の観測が行われました。両者を繋ぐのがまさにアジアモンスーンであることがわかってきました (第1図を参照)。夏季のアジア大陸上空では、上部対流圏から下部成層圏にかけて、チベット高原を中心に、東西には中東から東南アジアまで及ぶアジアモンスーン高気圧が発達します (例えば Lawrence and Lelieveld 2010)。地表付近でインド洋から南アジアに到達した清浄大気は、南アジア大陸上での活発な対流によって、地表の汚染物質を上空のアジアモンスーン高気圧内部へと輸送します。これを捉えたのが CARIBIC の観測です (Schuck *et al.* 2010)。CARIBIC のデータに CONTRAIL のデータも組み合わせ、大気化学輸送モデルの計算結果も含めて解釈すると、アジア地域上空における CH_4 濃度の時空間変動は、地表放出源の季節変動のみならず、夏季のアジアモンスーン高気圧の発達と衰退による大気輸送パターンの変動と強く関連していることが明らかになりました (Schuck *et al.* 2012)。日本付近での観測は、夏季のアジアモンスーンに伴って、アジア大陸での CH_4 放出の影響が流出する様子を捉えたものでした。

この時期、CARIBIC や CONTRAIL の観測データが取得されたことで、アジア域の炭素循環の理解も進展します。CARIBIC の観測は、南アジア上空のアジアモンスーン高気圧内で CH_4 を含めた人為起源温室効果ガスが増加する一方、 CO_2 濃度が減少することを示していました (Schuck *et al.* 2010)。CONTRAIL の観測

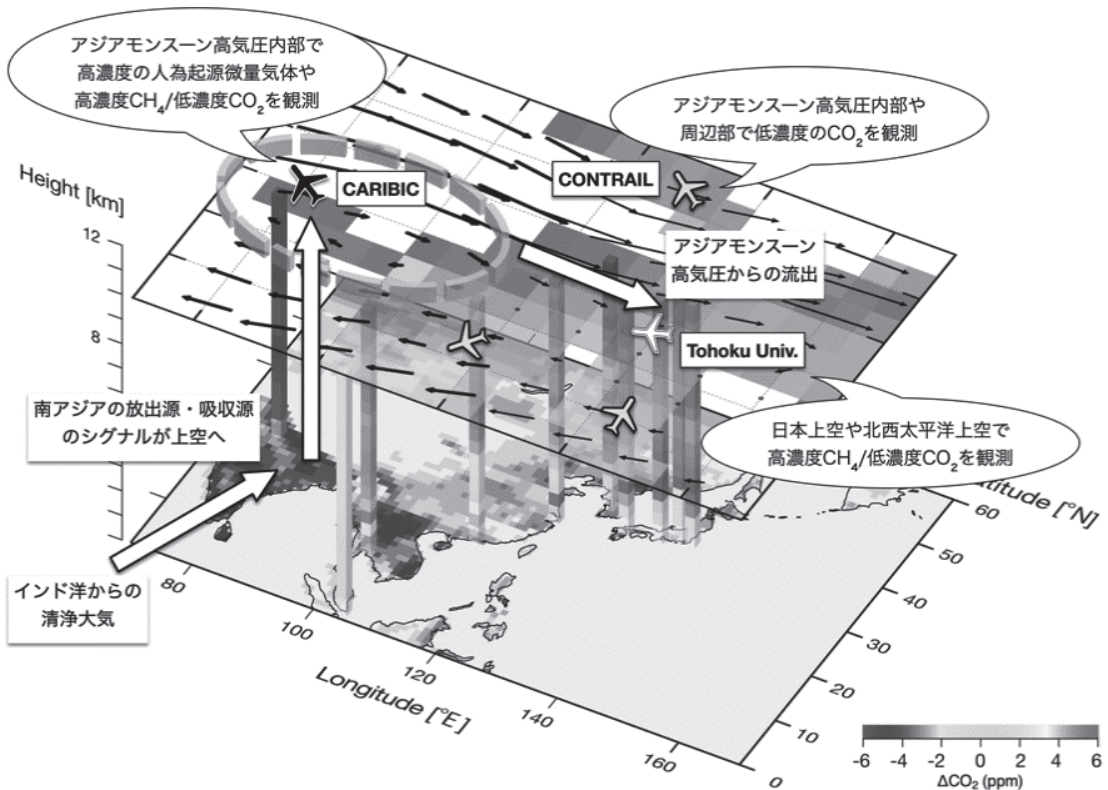
も、南アジア上空で夏季に CO_2 濃度が減少することを示しており、従来考えられていたよりも強い CO_2 吸収が夏季の南アジアで起こっていることが明らかになりました (Patra *et al.* 2011; Niwa *et al.* 2012). すなわち、夏季の南アジアは CH_4 の強い放出源かつ CO_2 の強い吸収源と考えられます。このことは、後に CONTRAIL データがさらに充実することで、アジア広域での CO_2 濃度の時空間変動をアジアモンスーンと関連させて解釈する研究へと繋がってゆきます。

6. 大気中の塩化メチルの濃度変動

前章までのアジアモンスーンや CH_4 の研究の多くは、私が東北大学からドイツのマックスプランク化学

研究所 (MPIC) へ異動した時期に報告されました。当時 MPIC は CARIBIC 観測の運用拠点であり、ここで私は研究上の着想や個人的な刺激を大きく受け取ることになります。CARIBIC は定期的な観測運用が鍵となるプロジェクトであり、私は前任者から大気試料の温室効果ガス分析を引き継いで、在任中に継続的なデータ取得を担いました。CARIBIC の温室効果ガスのデータは、標準ガス検定の再評価も含めて再整備を行い、プロジェクト内外の研究へ提供されています (Assonov *et al.* 2013; Wells *et al.* 2015; Ganesan *et al.* 2017)。

それと同時に、私はポスドク研究者として自身の研究対象を広げてゆく必要性を感じていました。当時の



第1図 夏季のアジアモンスーンと微量気体の輸送過程を示す模式図。夏季のアジアモンスーンにより、南アジアの地表付近にはインド洋からの清浄大気が流入するが、南アジアの地表放出源や吸収源の影響を強く受けた空気塊は活発な対流によって上空の高気圧内部へと輸送される。高気圧からは1-2週間程度の滞留を経て主に東西方向へ流出する。上部対流圏の高気圧内部でCARIBICの観測が行われ (Schuck *et al.* 2010)、日本上空や北西太平洋上空でCONTRAILや東北大学の航空機観測により高気圧からの流出気塊が観測された (Umezawa *et al.* 2012a, 2014a)。なお、この図では、CONTRAILによって観測された鉛直分布 (垂直の柱) と上部対流圏 (上面パネル) の CO_2 濃度を解析した結果として、9月の平均的な CO_2 の分布がグレースケールで示されている (Umezawa *et al.* 2018a)。ただし、下面パネルの濃度は、大気輸送モデルの逆解析から推定された地表の生物圏フラックスを示す (Niwa *et al.* 2012)。

上司の助言を得て、その後、大気中での CH_3Cl の変動の解析に取り組んでゆくことになります。 CH_3Cl は、塩素を含む微量気体としては最も多く大気中に存在するオゾン層破壊物質の1つですが（全球平均濃度は約540ppt）、主要な放出が自然起源であるためモントリオール議定書による規制はありません。かつては海洋やバイオマス燃焼が主要な放出源と考えられていましたが、2000年頃の研究により、熱帯植物が最大の放出源であることが明らかになりました（Yokouchi *et al.* 2002）。現在でも、 CH_3Cl の全球収支の推定は非常に不確かです。このことは、 CH_3Cl の放出源が大気観測ネットワークの手薄な熱帯域に分布することと強く関連し、まずはCARIBICによる上空での時空間変動を丁寧に解析・記述することが重要だろうと考えました。

そこで、世界の様々な地域上空での CH_3Cl の時空間変動を総合的に解析し、地上観測サイトでの変動とも比較しました。すると、 CH_3Cl に固有の非常に興味深い大気中分布が明らかになりました。まず、欧州上空での CH_3Cl 濃度を地上サイトでのデータと比較すると、年間を通して上空の方が高濃度でした。また、季節を問わず低緯度で高濃度であることもわかりました。これらは CH_3Cl の主要な放出源が熱帯域に分布することと整合的です。熱帯域は鉛直輸送も活発であり、熱帯の高濃度 CH_3Cl 気塊は上空へと効率的に輸送されます。その結果、 CH_3Cl の放出が弱い中高緯度では、熱帯大気の混合した上空の方が地表よりも高濃度となります。また、前述のアジアモンスーン高気圧内部での観測飛行のデータを調べると、その他の汚染成分とも同期して CH_3Cl が高濃度となっていることがわかりました。一酸化炭素濃度との相関などから、南アジアでのバイオ燃料の使用が原因ではないかと考察しました（Umezawa *et al.* 2014b）。

例えば前述の CH_4 など、多くの長寿命微量気体が北半球の人為放出源に起因し、北半球中高緯度の地表付近で高濃度を示します。したがって、上述の CH_3Cl の大気中分布は非常に特殊です。このことが CH_3Cl を熱帯空気塊のトレーサーとして利用するという発想に繋がります。解析対象は、旅客機で観測可能な中高緯度の成層圏最下部です。この領域では、高高度成層圏からの沈降、低緯度からの準等温位面輸送、中高緯度の対流圏空気の混合といった輸送過程の寄与が大きく季節変動すると考えられています。微量気体の濃度変動はその手がかりですが、 CH_3Cl は低緯度起源の気塊の分離評価に有効と考えられます。実際に質量保存の式

を適用して解析すると、夏季に低緯度からの輸送の寄与が増加するなど、独立した解析手法の研究とも整合的な結果が得られました（Umezawa *et al.* 2015）。この研究では、一酸化二窒素も成層圏気塊のトレーサーとして利用しましたが、その有効性は他の旅客機観測の解析研究でも示されています（Ishijima *et al.* 2010；Assonov *et al.* 2013；Umezawa *et al.* 2014a）。

また、 CH_3Cl のデータ解析を進めていた頃、別の研究にも着手しました。CARIBICの大気試料の CH_4 同位体比の分析です。当時の上司は、航空機観測のみならず、大気微量気体の同位体分析の実績で知られています。初期のCARIBIC観測では大容量試料が採取され、その一部は CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ と δD を含めた同位体分析にも使用されました。価値の高いデータセットを揃えるため、私たちはアーカイブ試料の測定をさらに進めることにしました。この時に行った研究グループ間の相互比較測定が、後に別の形で実を結ぶこととなります。

7. 航空機による二酸化炭素濃度データの解析

前章で述べた CH_3Cl の1本目の論文が出版され、2本目の執筆に取り組んでいる頃、私はNIESの特別研究員として帰国します。同じように「ポストドク」と呼ばれていても、実際の環境は国内外問わず大きく異なることを実感した3度目のポストドク生活でした。私自身はそれまでに貴重な研究経験を経てきた自信があったものの、それが評価されるという実感は少なく、公募情報と家族の暮らしを見ながら胸を痛めていました。とは言っても、頂く仕事に應える責務はあり、サイエンスのために働いているのだと自分に言い聞かせる日々を送っていました。

私は再びCONTRAILの研究に携わることになりました。今回は大気試料のデータではなく、旅客機の飛行中に連続的に取得された CO_2 濃度のデータです（Machida *et al.* 2008）。研究対象の微量気体として CH_4 と CH_3Cl に次いで3種目となりましたが、CARIBIC時代に炭化水素やハロカーボンなど様々な大気成分のデータを眺める機会があったので、新しい挑戦という意識はもはやなく、むしろ学生時代の研究室の懐かしい成分に戻ってきた感覚でした。とは言え、改めて「 CO_2 の世界」を精査し始めると、先行研究の数も裾野の広さも別格の研究対象であることを思い知りました。その中でCONTRAILの観測データを活かすためには、その個性を際立たせる必要があります。

よく知られた解説に触れるならば、 CO_2 の放出削減

が気候変動対策の中心であることは言うまでもなく、炭素収支の高精度化は社会的にも重要課題です。そのため、地上基地・移動体・衛星による大気観測、大気輸送モデル、陸域生態系モデル、海洋フラックス観測、人為起源放出インベントリなど、様々な手法を駆使して炭素収支の解析が行われています。Global Carbon Projectによる統合解析など、年々の炭素収支を定期的に評価するための組織化が進んでいることも「CO₂の世界」の大きさを物語っています。

地上観測ネットワークによるCO₂濃度の観測は高精度・高時間分解能の観測データを、衛星観測は広域をカバーした観測データをそれぞれ提供しています。しかし、重要な放出源・吸収源地域からのシグナルを十分に検出するためにはこれらでカバーしきれない移動体の活用が不可欠です。特に、CO₂の大気変動においては、陸上植物の呼吸・光合成や境界層の日変動の影響が非常に大きく、高度方向の濃度変動を高精度に捉えることができる航空機観測のデータは極めて有用です。

特に私が着目したのは、離発着空港の上空で取得される鉛直分布データです。例えば、インドのデリー空港上空では、CO₂濃度の鉛直分布データが合わせて800回以上取得されました。これを解析すると、地表付近のCO₂濃度の季節変動が北半球の他の地域とは大きく異なることがわかりました。北半球の多くの地域では、冬季には陸上植物の呼吸が光合成を上回るため、冬から春にかけてCO₂濃度は持続的に増加します。ところが、デリー上空では冬季にそのような濃度増加が観測されず、地表に向かって減少を示す鉛直分布も多く見つかりました。その特徴を詳細に調べると、デリー周辺地域の広大な農地が原因と特定されました。当地では夏季に稲作、冬季に小麦作という輪作が行われており、冬季のCO₂濃度の減少は小麦の生育期に起こっていました。すなわち、南アジアの炭素収支の理解には、農地におけるCO₂交換の把握も重要であることが見えてきました (Umezawa *et al.* 2016)。

8. 二酸化炭素の広域変動

この頃、旅客機による観測データの利点をさらに活かさなければという思いを強くしていました。鉛直分布が世界各地の空港上において高頻度で多数取得されている一方、観測時期と地点は航空会社による測器搭載機の運航に依存して決まるため、同地点においては観測の空白期間も生じやすくなります。CONTRAILは日本の航空会社の旅客機を使用しているため、観測

網の中心は日本です。さらに過去十年間のデータ取得状況を調べてみると、特にアジア地域でのデータが充実していることがわかります。そこで思い出されたのがアジアモンスーンです。

CONTRAIL や CARIBIC の観測データからアジアモンスーンによる高濃度CH₄の流出を捉えた研究は既に紹介しました。その後、どの地表放出源領域から上空のアジアモンスーン高気圧へと汚染物質が輸送されるのか、上空の高気圧内部に滞留した後でどの領域へと流出するのかといった研究も進みました (Bergman *et al.* 2013 ; Rauthe-Schöch *et al.* 2016)。CONTRAIL の観測データに南アジアでのCO₂吸収のシグナルが強く見られることは既にわかっていますが (Niwa *et al.* 2012)、それがアジア広域上空でどの時期、どの範囲に伝搬するのかを明瞭に示すことができるのは密な鉛直分布データを有するCONTRAILの観測データを使ってこそだろうと思いました。なお、6章までに紹介したCONTRAILやCARIBICの観測は上空で試料容器に採取した大気を実験室で分析したものであり、本章で扱うCO₂の連続的な飛行中観測データの数はそれらと比べて桁違いに大きなものです。

そこで、700万点を超えるCONTRAILのCO₂データを活用し、アジア地域上空の鉛直分布や季節変動について解析して、以下の特徴を明らかにしました (第1図)。(1)夏季のアジア地域の上部対流圏では、ユーラシア大陸高緯度域と南アジアの上空に低いCO₂濃度が出現します。前者はシベリア地域の陸上植生による強い吸収が大陸上で散発的に発生する対流と組み合わせられて起こります。後者は、南アジア地域の陸上植生による強い吸収が夏季のアジアモンスーン高気圧の発達・衰退と組み合わせられて起こります。(2)春季には、自然起源および人為起源の大陸上のCO₂の高濃度気塊が北西太平洋の上空に頻出します。これは、東アジア大陸から東進する低気圧に伴う大気輸送に起因すると考えられます。このように、日本を含む北西太平洋上空のCO₂濃度の時空間変動は、シベリア、南アジア、東アジアの「上流地域」の放出・吸収の強い影響下にあることが説明できました (Umezawa *et al.* 2018a)。

さらに、世界各地の空港上空の観測データを対象とした解析も実施しました。まず、空港別にCO₂濃度の長期トレンドや季節変動を統計的に除去し、残った短期変動成分について、空港直上の高度1 km付近における風向・風速との関係を調べました。その結果、世界各地の多くの空港で、近隣大都市の風下に位置する

条件下で高いCO₂濃度が出現することがわかりました。このように近隣都市からのCO₂放出の影響を旅客機観測で捉えられるかどうかは、フライト時の気象、航路、観測日時など多くの条件に依存します。一方で、近隣都市からの放出量が大きいくほど、その風上と風下のCO₂濃度差は大きくなり、それは個別の都市上空における濃度の変動幅として観測されると考えられます。実際に世界36空港でのCO₂濃度の変動幅と近隣都市の放出量の関係を調べたところ、両者の間には相関関係が見出され、世界各地の旅客機観測データに都市からのCO₂放出の影響が明瞭に見られることがわかりました(Umazawa *et al.* 2020a)。人為的なCO₂放出の正確な把握がより一層求められる中、旅客機観測がそのための重要な観測データを提供できることを示すことができました。

9. メタンの同位体比の測定 (再)

本稿前半で触れたCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ と δD の測定を始めて以来、ずっと胸に引っ掛かっていたことがあります。シンプルに考えれば、世界各地で取得された観測データを組み合わせると多くのデータで解析するほど、CH₄収支に関する幅広く正確な情報が得られると期待されます。ところが実際には、複数の研究機関から提供されるデータの統合は簡単ではありません。CH₄の同位体比については、測定の複雑さや標準物質の未統一に起因して、個々の研究機関で取得された観測データ間に系統差を生じ得るという問題があります。したがって、異なる研究機関が提供するデータを組み合わせることができるかどうかは、このような系統差の問題を適切に解決できるかに懸かっています。その鍵となるのが複数の研究機関が共通の試料を測定して行う相互比較です。しかし、CH₄の同位体比データについては、このような相互比較の情報をどの研究グループも十分に持ち合わせていませんでした。

私たちの測定データも例外ではありません。これが気がかりだった私は、MPICでCARIBICの大気試料の測定を進めた際、米国のグループや東北大学との相互比較となる測定を加えました。測定データを何とか成果に繋げようと苦心する中で、研究グループ間の相互比較を正式な形で報告することこそが長期的には極めて重要な基盤的貢献になると気付きます。そこで、過去に大気中CH₄の $\delta^{13}\text{C}$ と δD の測定データを報告した世界中全ての研究グループに連絡を取り、測定データの系統差を統一的にまとめて、世界中のデータの統

合利用の道をつけることを目指しました。この研究では、様々な研究グループから積極的に未発表の相互比較データが提供され、私個人の狙いが大きな後押しを受けて研究コミュニティ総出の目標へと変化してゆく様相は非常に刺激的でした。その成果は多数の相互比較結果をもとにCH₄の安定同位体比測定の現状と課題を概観するものとなり(Umazawa *et al.* 2018b)、世界気象機関の報告書の内容に貢献するとともに、その後の標準物質開発や相互比較研究を加速させる契機となりました(World Meteorological Organization 2020)。

その頃、私はNIESの任期付研究員の職を得、参画した研究プロジェクトの中で再びCH₄同位体比の測定を担うことになりました。かつての経験があるとは言え、規定の研究期間の中で測定システムを構築して一定品質のデータを示すことは、時間をかけても良いので価値ある結果を示すことが求められる学生時代の研究とは性質の異なるものです。自身の時間や労力を捧げることを躊躇う必要がないのが学生時代の研究ですが、今度は研究所の業務としての安定性や効率性がより強く求められます。完成したCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ の測定システムは、原理的には先行研究と共通性が高いものの、CH₄の前処理過程で液体窒素を使わない点で画期的です。液体窒素など冷媒の取り扱いが実際の測定運用における無人化や自動化の障害だったためです(Umazawa *et al.* 2020b)。

10. 終わりに

本稿では、CH₄、CH₃Cl、CO₂を中心に国内外の観測研究について述べました。いずれも、人為的な大気環境の変化への対策として正確な動態把握が求められる重要な微量気体ですが、科学的理解の進展状況はそれぞれに異なり、前進へ向けた課題も異なります。パリ協定の締結はCO₂やCH₄の解析への関心を高め、利用可能なデータ数の充実や収支解析のためのモデル開発も進んでいますが、それは研究コミュニティの階層化や複雑化が進んでいることも意味します。CH₃Clには、強力な後押しとなる国際・社会的な合意はありませんが、放出源の特定すら不十分な状況にはフロンティアを想起させる魅力があります。それぞれの研究推進のための方策は異なるように思えますが、継続的な観測データの供給が必要なことは共通です。過去数十年、途上国や内陸部を中心とした観測空白域のデータ補充状況は大きく変わらず、CO₂やCH₄を対象にモデル研究が高度化した一方、収支解析の不確実性が大

きく低減されないことが、かえって観測データの重要性を強調しているように思えます。

このような複数の微量気体に関わる大気組成の研究を横断的に進めることが肝要でしょう。本稿で多くを記すことはできませんでしたが、複数の微量気体や同位体などのトレーサー成分の間には相関関係が見出されることが多く、これは共通する物理化学過程を反映します。CO₂やCH₄など単一成分に注力した取支解析を高精度化することはもちろん重要ですが、重点化対象とならない微量気体にも目を向けつつ、できる限り横断的な視野で既存知見の検証や新たな発見に繋げる研究を進めたいと考えています。長寿命微量気体の研究は、社会的な要請に応えながら様々な情報の統合や精選が求められる難しい研究局面にあります。この状況が刺激のかどうかは研究者により意見が分かれるかもしれませんが、社会性と新規性の両者をバランス良く見据えながら今後の研究を進めたいと思います。

個人的な研究環境の変化について記すならば、本稿で紹介した研究の多くは学生時代とポストドク時代に行ったものであり、与えられた環境をいかに活用するか、という姿勢で取り組んできました。今後は私個人にも、研究環境の整備に貢献することが求められると認識しています。大気科学において、高品質の観測データが重要な研究基盤であることは疑いがなく、私自身も継続的な貢献に努めたいと考えています。また、データ自体を丁寧に眺めることこそが観測研究者の醍醐味です。「データは語る」を示すためにも、良いデータが基本であるということにいつも立ち返って今後の研究を進めたいと思います。

これまでの研究をご支援下さった方々にお礼申し上げます。学生時代からご指導頂いた青木周司教授と中澤高清教授をはじめ、東北大学出身の多くの先輩、後輩の皆さんに激励を受けてきました。MPIC時代、多くの刺激と研究機会を独特のユーモアとともに与えて下さった Carl Brenninkmeijer 博士と CARIBIC 仲間の皆さんに感謝します。世界でも異色の旅客機観測を長年の熱意で牽引されている松枝秀和博士と町田敏暢博士、CONTRAIL チームの皆さんに感謝します。現在の研究環境の支援を下さる NIES 環境計測研究センター（所属は受賞当時）の遠嶋康徳博士と斉藤拓也博士、NIES の同僚の皆さんに感謝します。お世話になった全ての方々のお名前を挙げられないことをご容赦ください。家族もいつも私を支えてくれます。最後に、CH₃Cl の研究で大きな成果を残された故横内陽子

博士のご冥福をお祈りします。NIES での晩年に楽しく研究話をされるのをお聞きできたことは幸せなことでした。

参考文献

- Assonov, S. S., C. A. M. Brenninkmeijer, T. J. Schuck and T. Umezawa, 2013: N₂O as a tracer of mixing stratospheric and tropospheric air based on CARIBIC data with applications for CO₂. *Atmos. Environ.*, **79**, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.035.
- Baker, A. K., T. J. Schuck, F. Slemr, P. van Velthoven, A. Zahn and C. A. M. Brenninkmeijer, 2011: Characterization of non-methane hydrocarbons in Asian summer monsoon outflow observed by the CARIBIC aircraft. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, doi:10.5194/acp-11-503-2011.
- Bergman, J. W., F. Fierli, E. J. Jensen, S. Honomichl and L. L. Pan, 2013: Boundary layer sources for the Asian anticyclone: Regional contributions to a vertical conduit. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **118**, doi:10.1002/jgrd.50142.
- Chandra, N., P. K. Patra, J. S. H. Bisht, A. Ito, T. Umezawa, N. Saigusa, S. Morimoto, S. Aoki, G. Janssens-Menhout, R. Fujita, M. Takigawa, S. Watanabe, N. Saitoh and J. G. Canadell, 2021: Emissions from the oil and gas sectors, coal mining and ruminant farming drive methane growth over the past three decades. *J. Meteor. Soc. Japan*, **99**, doi:10.2151/jmsj.2021-015.
- Ganesan, A. L., M. Rigby, M. F. Lunt, R. J. Parker, H. Boesch, N. Goulding, T. Umezawa, A. Zahn, A. Chatterjee, R. G. Prinn, Y. K. Tiwari, M. van der Schoot and P. B. Krummel, 2017: Atmospheric observations show accurate reporting and little growth in India's methane emissions. *Nature Commun.*, **8**, doi:10.1038/s41467-017-00994-7.
- Ishijima, K., P. K. Patra, M. Takigawa, T. Machida, H. Matsueda, Y. Sawa, L. P. Steele, P. B. Krummel, R. L. Langenfelds, S. Aoki and T. Nakazawa, 2010: Stratospheric influence on the seasonal cycle of nitrous oxide in the troposphere as deduced from aircraft observations and model simulations. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **115**, doi:10.1029/2009JD013322.
- Ito, A., Y. Tohjima, T. Saito, T. Umezawa, T. Hajima, R. Hirata, M. Saito and Y. Terao, 2019: Methane budget of East Asia, 1990–2015: A bottom-up evaluation. *Sci. Total Environ.*, **676**, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.04.263.
- Lawrence, M. G. and J. Lelieveld, 2010: Atmospheric pollutant outflow from southern Asia: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, doi:10.5194/acp-10-11017-2010.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, S. C. Tyler and E. J.

- Dlugokencky, 1991: Determination of the isotopic composition of atmospheric methane and its application in the Antarctic. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **96**, doi:10.1029/91JD01119.
- Machida, T., H. Matsueda, Y. Sawa, Y. Nakagawa, K. Hiro-tani, N. Kondo, K. Goto, K. Ishikawa, T. Nakazawa and T. Ogawa, 2008: Worldwide measurements of atmospheric CO₂ and other trace gas species using commercial airlines. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **25**, doi:10.1175/2008JTECHA1082.1.
- Merritt, D. A., J. M. Hayes and D. J. Des Marais, 1995: Carbon isotopic analysis of atmospheric methane by isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **100**, doi:10.1029/94JD02689.
- Miller, J. B., K. A. Mack, R. Dissly, J. W. C. White, E. J. Dlugokencky and P. P. Tans, 2002: Development of analytical methods and measurements of ¹³C/¹²C in atmospheric CH₄ from the NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network. *J. Geophys. Res.*, **107**, doi:10.1029/2001JD000630.
- Morimoto, S., S. Aoki, T. Nakazawa and T. Yamanouchi, 2006: Temporal variations of the carbon isotopic ratio of atmospheric methane observed at Ny Ålesund, Svalbard from 1996 to 2004. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L01807, doi:10.1029/2005GL024648.
- Niwa, Y., T. Machida, Y. Sawa, H. Matsueda, T. J. Schuck, C. A. M. Brenninkmeijer, R. Imasu and M. Satoh, 2012: Imposing strong constraints on tropical terrestrial CO₂ fluxes using passenger aircraft based measurements. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **117**, D11303, doi:10.1029/2012JD017474.
- Patra, P. K., Y. Niwa, T. J. Schuck, C. A. M. Brenninkmeijer, T. Machida, H. Matsueda and Y. Sawa, 2011: Carbon balance of South Asia constrained by passenger aircraft CO₂ measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, doi:10.5194/acp-11-4163-2011.
- Patra, P. K., T. Saeki, E. J. Dlugokencky, K. Ishijima, T. Umezawa, A. Ito, S. Aoki, S. Morimoto, E. A. Kort, A. Crotwell, K. Ravi Kumar and T. Nakazawa, 2016: Regional methane emission estimation based on observed atmospheric concentrations (2002–2012). *J. Meteor. Soc. Japan*, **94**, doi:10.2151/jmsj.2016-006.
- Quay, P., J. Stutsman, D. Wilbur, A. Snover, E. Dlugokencky and T. Brown, 1999: The isotopic composition of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cycles*, **13**, doi:10.1029/1998GB900006.
- Rauthe-Schöch, A., A. K. Baker, T. J. Schuck, C. A. M. Brenninkmeijer, A. Zahn, M. Hermann, G. Stratmann, H. Ziereis, P. F. J. van Velthoven and J. Lelieveld, 2016: Trapping, chemistry, and export of trace gases in the South Asian summer monsoon observed during CARIBIC flights in 2008. *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, doi:10.5194/acp-16-3609-2016.
- Rice, A. L., A. A. Gotoh, H. O. Ajie and S. C. Tyler, 2001: High-precision continuous-flow measurement of $\delta^{13}\text{C}$ and δD of atmospheric CH₄. *Anal. Chem.*, **73**, doi:10.1021/ac0155106.
- Schuck, T. J., C. A. M. Brenninkmeijer, A. K. Baker, F. Slemr, P. F. J. von Velthoven and A. Zahn, 2010: Greenhouse gas relationships in the Indian summer monsoon plume measured by the CARIBIC passenger aircraft. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, doi:10.5194/acp-10-3965-2010.
- Schuck, T. J., K. Ishijima, P. K. Patra, A. K. Baker, T. Machida, H. Matsueda, Y. Sawa, T. Umezawa, C. A. M. Brenninkmeijer and J. Lelieveld, 2012: Distribution of methane in the tropical upper troposphere measured by CARIBIC and CONTRAIL aircraft. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **117**, D19304, doi:10.1029/2012JD018199.
- Sugawara, S., T. Nakazawa, G. Inoue, T. Machida, H. Mukai, N. K. Vinnichenko and V. U. Khattatov, 1996: Aircraft measurements of the stable carbon isotopic ratio of atmospheric methane over Siberia. *Global Biogeochem. Cycles*, **10**, doi:10.1029/96GB00038.
- Umezawa, T., S. Aoki, T. Nakazawa and S. Morimoto, 2009: A High-precision measurement system for carbon and hydrogen isotopic ratios of atmospheric methane and its application to air samples collected in the western Pacific region. *J. Meteor. Soc. Japan*, **87**, doi:10.2151/jmsj.87.365.
- Umezawa, T., S. Aoki, Y. Kim, S. Morimoto and T. Nakazawa, 2011: Carbon and hydrogen stable isotopic ratios of methane emitted from wetlands and wildfires in Alaska: Aircraft observations and bonfire experiments. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **116**, D15305, doi:10.1029/2010JD015545.
- Umezawa, T., T. Machida, K. Ishijima, H. Matsueda, Y. Sawa, P. K. Patra, S. Aoki and T. Nakazawa, 2012a: Carbon and hydrogen isotopic ratios of atmospheric methane in the upper troposphere over the Western Pacific. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, doi:10.5194/acp-12-8095-2012.
- Umezawa, T., T. Machida, S. Aoki and T. Nakazawa, 2012b: Contributions of natural and anthropogenic sources to atmospheric methane variations over western Siberia estimated from its carbon and hydrogen stable isotopes. *Global Biogeochem. Cycles*, **26**, GB4009, doi:10.1029/2011GB004232.
- Umezawa, T., D. Goto, S. Aoki, K. Ishijima, P. K. Patra, S.

- Sugawara, S. Morimoto and T. Nakazawa, 2014a: Variations of tropospheric methane over Japan during 1988–2010. *Tellus B*, **66**, doi:10.3402/tellusb.v66.23837.
- Umezawa, T., A. K. Baker, D. Oram, C. Sauvage, D. O’Sullivan, A. Rauthe-Schöch, S. A. Montzka, A. Zahn and C. A. M. Brenninkmeijer, 2014b: Methyl chloride in the upper troposphere observed by the CARIBIC passenger aircraft observatory: Large-scale distributions and Asian summer monsoon outflow. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **119**, doi:10.1002/2013JD021396.
- Umezawa, T., A. K. Baker, C. A. M. Brenninkmeijer, A. Zahn, D. E. Oram and P. F. J. van Velthoven, 2015: Methyl chloride as a tracer of tropical tropospheric air in the lowermost stratosphere inferred from IAGOS-CARIBIC passenger aircraft measurements. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **120**, doi:10.1002/2015JD023729.
- Umezawa, T., T. Niwa, Y. Sawa, T. Machida and H. Matsueda, 2016: Winter crop CO₂ uptake inferred from CONTRAIL measurements over Delhi, India. *Geophys. Res. Lett.*, **43**, doi:10.1002/2016GL070939.
- Umezawa, T., H. Matsueda, Y. Sawa, Y. Niwa, T. Machida and L. Zhou, 2018a: Seasonal evaluation of tropospheric CO₂ over the Asia-Pacific region observed by the CONTRAIL commercial airliner measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, doi:10.5194/acp-18-14851-2018.
- Umezawa, T., C. A. M. Brenninkmeijer, T. Röckmann, 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, M. Rothe, T. Blunier, D. Lowry, R. E. Fisher, E. G. Nisbet, A. L. Rice, P. Bergamaschi, C. Veidt and I. Levin, 2018b: Interlaboratory comparison of $\delta^{13}\text{C}$ and δD measurements of atmospheric CH₄ for combined use of data sets from different laboratories. *Atmos. Meas. Tech.*, **11**, doi:10.5194/amt-11-1207-2018.
- Umezawa, T., H. Matsueda, T. Oda, K. Higuchi, Y. Sawa, T. Machida, Y. Niwa and S. Maksyutov, 2020a: Statistical characterization of urban CO₂ emission signals observed by commercial airliner measurements. *Sci. Rep.*, **10**, doi:10.1038/s41598-020-64769-9.
- Umezawa, T., S. J. Andrews and T. Saito, 2020b: A cryogen-free automated measurement system of stable carbon isotope ratio of atmospheric methane. *J. Meteor. Soc. Japan*, **98**, doi:10.2151/jmsj.2020-007.
- Wells, K. C., D. B. Millet, N. Boussez, D. K. Henze, S. Chaliyakunnel, T. J. Griffis, Y. Luan, E. J. Dlugokencky, R. G. Prinn, S. O’Doherty, R. F. Weiss, G. S. Dutton, J. W. Elkins, P. B. Krummel, R. Langenfelds, L. P. Steele, E. A. Kort, S. C. Wofsy and T. Umezawa, 2015: Simulation of atmospheric N₂O with GEOS-Chem and its adjoint: evaluation of observational constraints. *Geosci. Model Dev.*, **8**, doi:10.5194/gmd-8-3179-2015.
- World Meteorological Organization, 2020: 20th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Measurement Techniques (GGMT-2019). GAW Report No. 255.
- Yokouchi, Y., M. Ikeda, Y. Inuzuka and T. Yukawa, 2002: Strong emission of methyl chloride from tropical plants. *Nature*, **416**, doi:10.1038/416163a.

Observational studies on atmospheric variations of long-lived trace gases

Taku UMEZAWA *

* *National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan.*

(Received 27 January 2021 ; Accepted 11 March 2021)
