



## 大気中酸素濃度の精密測定に基づく グローバル炭素収支の推定

遠嶋 康徳\*

### 1. はじめに

世界の化石燃料起源二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 排出量は依然として増加傾向にあり、特に近年経済成長の著しい途上国からの排出量が加速度的に増加している (Boden *et al.*, 2010; Gregg *et al.*, 2008)。二酸化炭素情報分析センター (Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC); <http://cdiac.esd.ornl.gov/cdiac/>) の推定によると、世界の化石燃料起源  $\text{CO}_2$  の年間排出量は1989年におよそ6 PgC (ペタグラム炭素, 1 PgC は炭素換算で $10^{15}\text{g}$ ) であったものが、2003年に7 PgC を超え、そのわずか3年後の2006年には8 PgC を超えるという急激な増加を示している。このような排出量の急増を反映し最近の大気中  $\text{CO}_2$  濃度の増加速度も上昇しており、2000年代に入ると約2 ppm yr<sup>-1</sup>に達しようとしていることが観測から明らかになっている (e.g. Patra *et al.*, 2005; Le Quéré *et al.*, 2009)。

ところで、年間8 PgC の  $\text{CO}_2$  は大気中濃度に換算すると約3.8 ppm に相当するので、化石燃料の消費によって排出される  $\text{CO}_2$  の約半分は海洋および陸上生物圏によって吸収されていることになる。かつては森林破壊や土地利用変化に伴う  $\text{CO}_2$  の排出があるため陸上生物圏は  $\text{CO}_2$  の発生源となっているはずだとの主張が森林の研究者によってなされ、一方で海洋の  $\text{CO}_2$  吸収量にも限度があると考えられることから、大気中の  $\text{CO}_2$  収支を見積もると  $\text{CO}_2$  吸収源が足りない、いわゆる「ミッシングシンク」、という状況が生じていた。この問題に有効な回答を与えたのが大気中の酸素 ( $\text{O}_2$ ) 濃度の観測に基づく炭素収支の推定であ

る。現在では、大気中の  $\text{CO}_2$  濃度増加が植物の光合成による一次生産量の増加をもたらす効果 (施肥効果) や中高緯度帯における温度上昇や熱帯域における日射量の増加等によって  $\text{CO}_2$  吸収量が増加する効果 (e.g. Nemani *et al.*, 2003)、さらに、主に熱帯域の森林破壊によるグローバルな森林面積の減少が植林等による温帯林の拡大で緩和される効果によって、陸上生物圏が正味で  $\text{CO}_2$  の吸収源となっていると考えられている。

化石燃料の燃焼や陸上生物圏における光合成・呼吸の過程では必ず  $\text{O}_2$  と  $\text{CO}_2$  が交換することから、大気中の  $\text{O}_2$  濃度の変動は  $\text{CO}_2$  の変動と密接な関係にある。一方、大気-海洋間で  $\text{CO}_2$  が交換する際には  $\text{O}_2$  の交換を必ずしも伴わない。したがって、両者の変動を解析することで地球表層での炭素循環に関する情報を得ることができる。例えば、第一近似として大気中の  $\text{O}_2$  濃度は化石燃料の燃焼による消費と陸上生物圏からの供給によって決まると考え、大気中  $\text{O}_2$  濃度の精密観測から経年変化率を求めて陸上生物圏の炭素吸収量を推定する研究がなされた (Keeling and Shertz, 1992; Bender *et al.*, 1996; Keeling *et al.*, 1996; Battle *et al.*, 2000)。これらの研究では海洋に対する  $\text{O}_2$  の溶解度は  $\text{CO}_2$  と比べて非常に小さいことから、海洋は大気中の  $\text{O}_2$  収支にほとんど影響しないと仮定していた。しかし、地球温暖化にともなう海水温上昇による溶解度の減少や海洋循環の変化によって、海洋は  $\text{O}_2$  の発生源となっている可能性が指摘されるようになり (Bopp *et al.*, 2002; Keeling and Garcia, 2002; Plattner *et al.*, 2002)、炭素収支を計算する場合にこの海洋からの  $\text{O}_2$  脱ガスの効果を補正することが大きな課題となっている (Bender *et al.*, 2005; Manning and Keeling, 2006; Tohjima *et al.*, 2008)。このように、 $\text{O}_2$  の観測に基づく炭素収支計算にもいくつかの

\* 国立環境研究所

〒305-8506 つくば市小野川16-2

(2010年6月30日受付, 2010年7月31日受理)

問題があることが分かってきたが、大気中  $O_2$  の観測が炭素循環の解明に与える貢献は依然として大きく、 $O_2$  観測を実施する研究機関の数は増え続けている (e.g. Sturm *et al.*, 2005; Ishidoya *et al.*, 2006; Kozlova *et al.*, 2008; Sirignano *et al.*, 2010)。

本総説では大気  $O_2$  の観測に基づくグローバルな炭素収支推定方法の詳細について、現状と課題をまとめる。2章で大気中  $O_2$  濃度の変動の表示方法を、3章で測定方法についてそれぞれ簡潔にまとめる。4章では大気中の  $O_2$  濃度の観測結果から実際に海洋および陸上生物圏の炭素吸収量を求めるための計算式を導出する。5章では地球表層における炭素と酸素の循環について、特に、 $CO_2$  と  $O_2$  の交換プロセスや海洋の酸素循環における役割について詳しく説明する。6章ではこれまでに報告されている  $O_2$  濃度観測結果と最新の化石燃料消費統計を用いて炭素収支の再計算結果を検討し、7章でまとめを行う。

## 2. 大気酸素濃度の表示法

大気主成分の濃度変化をモル分率で表わすと、モル分率を計算する際の分母の変化による影響（いわゆる稀釈効果）が無視できず、濃度変化を論じる際に混乱が生じる（具体的な説明は遠嶋（2000）を参照）。そこで、Keeling and Shertz（1992）は大気中の  $N_2$  の量が  $O_2$  に比べてほとんど変化しないことに着目し、次式で表わされるように  $O_2/N_2$  比のある基準からの偏差の割合として  $\delta(O_2/N_2)$  を定義し、100万倍したものを per meg という単位で表わすことにした。

$$\delta(O_2/N_2) = \left[ \frac{(O_2/N_2)_{\text{sample}}}{(O_2/N_2)_{\text{ref}}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (1)$$

ここで、下付き文字「sample」は測定対象となるサンプル空気を、「ref.」は基準となる空気をそれぞれ表わす。式(1)は  $N_2$  濃度で規格化した時のサンプル空気と基準空気の  $O_2$  濃度の違いを  $O_2$  濃度に対する割合として表したのになっている。したがって、大気中の1 ppm 分の  $O_2$  は  $(1 \text{ ppm} / \text{大気中 } O_2 \text{ 濃度}) \times 10^6 = (10^{-6} / 0.2094) \times 10^6 = 4.8 \text{ per meg}$  に相当する。（大気中  $O_2$  濃度については3章参照）

また、今後の議論のために大気中の  $O_2$  と  $CO_2$  の濃度の和 ( $APO = O_2 + \alpha_B \times CO_2$ ) として定義されるトレーサー、APO (Atmospheric Potential Oxygen (大気ポテンシャル酸素), Stephens *et al.*, 1998), を説明する。 $\alpha_B$  は陸上生物圏における光合成・呼吸の際

の  $-O_2:C$  交換比率 ( $\alpha_B = 1.1$ 。詳細は5.1を参照) を表わしており、APO は陸上生物圏の光合成・呼吸によって変化しない保存量になるように定義されている。実際には、 $\delta(O_2/N_2)$  を使って次式から計算される  $\delta APO$  を用いる。

$$\delta APO = \delta(O_2/N_2) + \alpha_B X_{CO_2} / S_{O_2} - \delta APO_0 \quad (2)$$

ここで、 $X_{CO_2}$  は  $CO_2$  濃度 (モル分率, 単位: ppm),  $S_{O_2}$  は大気中の  $O_2$  濃度 ( $S_{O_2} = 0.2094$ ) をそれぞれ表す。なお、ppm で表示されたモル分率を  $S_{O_2}$  で割ることで単位が per meg に変換される。また、式(2)の最後にある  $\delta APO_0$  は APO の計算結果を扱い易い値にするための定数である。（ただし、この定数は研究機関によって異なる値が用いられ、環境研の場合は1850 per meg が用いられている。）

## 3. 大気中の酸素濃度変動の分析方法

バックグラウンド大気の  $O_2$  濃度の季節変動や化石燃料の消費による減少量は高々 ppm レベルと大気中の  $O_2$  濃度21%と比較して非常に小さく、その変化を捕えるためには高精度の分析手法が必要となる。そのため、大気中の  $O_2$  濃度の変化を検出することは長い間不可能と考えられていたが、Keeling（1988）は  $O_2$  濃度の微小な変化によって生じる空気の屈折率の変化を干渉計で測定するという方法を開発し、最初に大気中  $O_2$  濃度の変動の検出に成功した。一方、Bender *et al.*（1994）は質量分析計によって質量数29 ( $^{15}N^{14}N$ ) と32 ( $^{16}O_2$ ) のビームを同時に計測して直接  $O_2/N_2$  比を測定する方法を開発した。なお、質量分析計で検出するビームは後に28 ( $^{14}N_2$ ) と32 ( $^{16}O_2$ ) に変更されている (Bender *et al.*, 2005)。（遠嶋（2000）は干渉計と質量分析計を用いる2つの分析方法を解説している。）

大気中の  $O_2$  濃度の観測が地球表層での炭素循環研究に非常に有効であることが認識されるようになり、上記2つの方法以外にも磁気式酸素計 (Manning *et al.*, 1999) や燃料電池酸素計 (Stephens *et al.*, 2007), 紫外線吸収分析計 (Stephens *et al.*, 2003) を高精度化した手法が開発され、大気観測に応用されている。また、筆者も熱伝導度検出器 (TCD) とガスクロマトグラフ (GC) を組み合わせた  $O_2/N_2$  比の測定法 (GC/TCD 法) を開発し、1 ppm 程度の精度での分析を実現した (Tohjima, 2000; 遠嶋, 2004)。Table 1に大気中  $O_2/N_2$  比の測定方法についてまとめた。

Table 1 Summary of analytical methods for the atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio.

| Instrumental method   | Detected value   | Analytical precision | Flask/ In-situ | Reference                                  |
|-----------------------|--|----------------------|----------------|--|
| Interferometer        | Relative refractivity difference   | 3.3 per meg          | Flask          | Keeling (1988); Keeling et al. (1998)      |
| Mass spectrometer     | Masses 29( <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N) and 32( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> ), or 28( <sup>14</sup> N <sub>2</sub> ) and 32 | 3–4 per meg          | Flask          | Bender et al. (1994); Bender et al. (2005) |
| Paramagnetic analyzer | Paramagnetic susceptibility of dry air   | 0.9 per meg (1 hour) | In-situ        | Manning et al. (1999)                      |
| VUV analyzer          | Absorption of vacuum ultraviolet (VUV) radiation   | 2.5 per meg (5min)   | In-situ        | Stephens et al. (2003)                     |
| Fuel-cell analyzer    | Voltage for electro chemical reaction (O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2Pb → 2H <sub>2</sub> O + 2Pb <sup>2+</sup> )          | 1.4 per meg (6min)   | In-situ        | Stephens et al. (2007)                     |
| GC/TCD                | O <sub>2</sub> (+Ar) and N <sub>2</sub> peaks  | –5 per meg           | Flask/ In-situ | Tohjima (2000); Tohjima et al. (2003)      |

大気中の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の変化を精密に測定するためには高精度の分析装置があるだけでは不十分で、大気試料の採取から保存、分析時の大気試料の取り扱いまで、酸化反応や分別等の影響によって O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比が変化しないように細心の注意が必要とされる。大気試料の採取に用いる容器には、空気試料を通気できるように2個のバルブが取り付けられたパイレックスガラス製のフラスコが用いられる。バルブの形状や気密を保つために用いる O-リングの材質が保存性に与える影響については Sturm *et al.* (2004) を参照されたい。また、大気試料を分析装置へ導入する際に生じる圧力勾配や温度勾配、水蒸気勾配が引き起こす O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の分別の影響については Keeling *et al.* (1998) に詳しい。大気試料をポンプで吸引しながら連続測定する場合、空気取り入れ口の温度変化による分別の影響とその対処方法については Blaine *et al.* (2006) を、また、ポンプから分析装置に大気試料を送る途中でラインを分岐させる方法については Stephens *et al.* (2007) や Yamagishi *et al.* (2008) を参照されたい。

大気中の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の長期的な変動を正確に観測するためには、基準となる O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比スケールを長期間安定に維持する必要がある。例えば、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比スケールの不確かさ ±1 per meg yr<sup>-1</sup> は炭素吸収量の不確かさ 0.4 PgC yr<sup>-1</sup> に相当する。しかし、O<sub>2</sub>濃度または O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の絶対値がサブ ppm レベルで既知の標準ガスを作ることは現時点ではまだ成功しておらず、また、O<sub>2</sub>濃度または O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の絶対値をサブ ppm レベルで決定する方法も開発されていない。したがって、それぞれの研究機関は高压容器に充填された実大気中の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比を独自の基準として大気中の観測を行っているのが現状である。また、スケールの安定性については、大気試

料を充填した高压容器を複数用意し、相互の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の関係が維持されているかどうかで判断している (e.g. Keeling *et al.*, 2007; Tohjima *et al.*, 2008)。通常、高压容器にはアルミ製のものが使われるが、容器内面の酸化反応による O<sub>2</sub>の減少の可能性は否定できず、絶対基準となる標準ガスの調製法の開発は今後の重要な課題となっている。このような試みの一つとして、Tohjima *et al.* (2005 a) は精密天秤で重量を測定しながら高压容器に大気組成とほぼ同じになるように CO<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>ガスを充填し、標準ガスの調製を試みた。その結果、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の不確かさは 15.5 per meg (O<sub>2</sub>濃度で約 3 ppm) であった。これは、現時点で世界最高精度の混合ガスであるが、大気中 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の測定のための基準としてはまだ不十分であり、さらなる改良が待たれる。なお、Tohjima *et al.* (2005 a) では調製された混合ガスを用いて、2000年に波照間島で採取された大気試料中の N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>および Ar の濃度分析を行い、それぞれの濃度をこれまでになく精度で決定した (Table 2)。

#### 4. グローバル炭素収支計算方法

観測される大気中 CO<sub>2</sub>濃度 (モル分率で表示される) と O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比の変化から大気中のグローバルな炭素収支を算出する方法について説明する。なお、ここでの表記法は Tohjima *et al.* (2008) に準じている。陸上生物圏および海洋の年平均炭素吸収量を B と O、化石燃料の消費による炭素放出量を F (単位: PgC yr<sup>-1</sup>) とし、観測に基づく O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>比と CO<sub>2</sub>濃度の年間変化率をそれぞれ Δ[δ(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)] (単位: per meg yr<sup>-1</sup>)、ΔX<sub>CO<sub>2</sub></sub> (単位: ppm yr<sup>-1</sup>) とする。大気中の CO<sub>2</sub>濃度の年間変化率は、化石燃料起源 CO<sub>2</sub>の大気へ

Table 2 Atmospheric composition in troposphere (Tohjima *et al.*, 2005 a).

| Species          | Average concentration around 1968 | Annual average at Hateruma in 2000 |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| N <sub>2</sub>   | 780840                            | 780876 ± 2                         |
| O <sub>2</sub>   | 209460 ± 60                       | 209392 ± 3                         |
| Ar               | 9340 ± 10                         | 9333.2 ± 2                         |
| CO <sub>2</sub>  | 323.05                            | 371.5                              |
| Ne               | 18.18                             | 18.18                              |
| He               | 5.24                              | 5.24                               |
| CH <sub>4</sub>  | 1.37                              | 1.823                              |
| Kr               | 1.14                              | 1.14                               |
| H <sub>2</sub>   | 0.56                              | 0.520                              |
| N <sub>2</sub> O | 0.293                             | 0.316                              |
| CO               | 0.11                              | 0.151                              |
| Xe               | 0.087                             | 0.087                              |

\*Values are dry mole fractions given in  $\mu\text{mol mol}^{-1}$ .

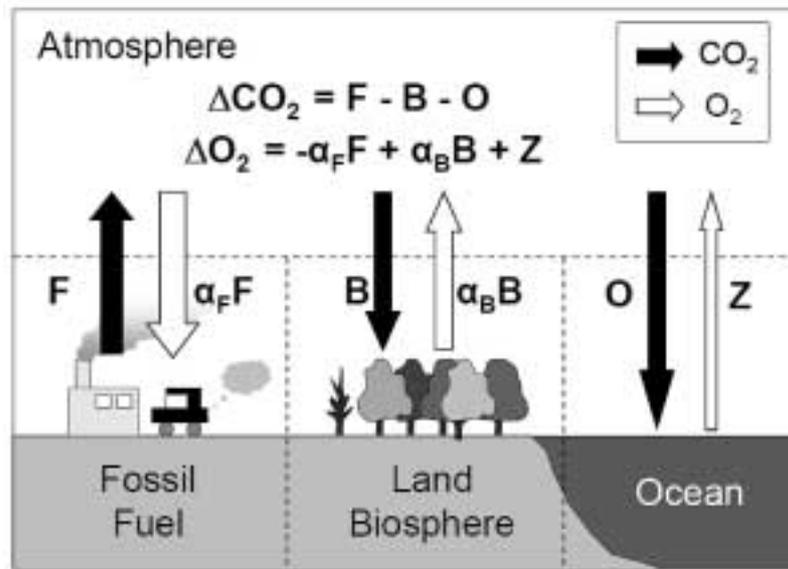


Fig. 1 Schematic of global carbon (black arrows) and oxygen (white arrows) cycles.

の供給量と海洋・陸上生物圏による大気からの除去量のバランスで決まる (Fig. 1参照)。これを式で表すと次式のようにになる。

$$\Delta X_{\text{CO}_2} = \beta \times (F - O - B) \quad (3)$$

ここで、 $\beta$ はPgCで表示される正味炭素放出量をppmで表示される大気中のCO<sub>2</sub>濃度に変換する係数で、炭素の原子量 ( $m_c = 12.01 \text{ g mole}^{-1}$ ) と地球に存在する乾燥空気の総モル数 ( $n_{\text{air}} = 1.773 \times 10^{20}$ ) (Tohjima *et al.*, 2008) を使って次式で表される。

$$\beta = 10^{21} \times (m_c \times n_{\text{air}})^{-1} \quad (4)$$

$m_c$  および  $n_{\text{air}}$  の値を代入して計算すると  $\beta = 0.470$

(単位: ppm (PgC)<sup>-1</sup>) となる。一方、大気中のO<sub>2</sub>濃度は化石燃料の燃焼による消費や陸上生物圏の呼吸・光合成による生成・消費、さらに、大気-海洋間のガス交換の影響を受けて変動する。これを式で表すと次のようになる。

$$\Delta[\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)] = (\beta/S_{\text{O}_2}) \times (-\alpha_F F + \alpha_B B + Z_{\text{eff}}) \quad (5)$$

ただし、 $\alpha_F$ は化石燃料燃焼時の-O<sub>2</sub>:C交換比のグローバル平均値(現在の値はおよそ1.4。詳細は5.2を参照)を、また、 $Z_{\text{eff}}$ は大気-海洋間の正味のO<sub>2</sub>交換量を表す(単位: PgC yr<sup>-1</sup>)。(大気中O<sub>2</sub>濃度のS<sub>O<sub>2</sub></sub>で割ることで単位がppmからper megに変換されるこ

とに注意。)当初は  $Z_{\text{eff}}$  の影響は少ないと考えられていたが、現在では温暖化の影響により海洋が正味で  $O_2$  を放出していると考えられている (5.3参照)。 $Z_{\text{eff}}$  は正確には海洋からの  $O_2$  正味の放出量 ( $Z_{O_2}$ ; 単位  $\text{mol yr}^{-1}$ ) だけでなく、 $N_2$  の正味の放出量 ( $Z_{N_2}$ ; 単位  $\text{mol yr}^{-1}$ ) を用いて次式にしたがって計算される (Manning and Keeling, 2006)。

$$Z_{\text{eff}} = \left( Z_{O_2} - Z_{N_2} \frac{S_{O_2}}{S_{N_2}} \right) \times m_c \times 10^{-15} \quad (6)$$

ここで、 $S_{N_2}$  は大気中の  $N_2$  濃度 ( $S_{N_2} = 0.7809$ ) を表す。

陸上生物圏および海洋の年平均炭素吸収量は次のように計算される。まず、式(5)から陸上生物圏の吸収量  $B$  が次式のように求められる。

$$B = \left[ \alpha_F F + \left( \frac{S_{O_2}}{\beta} \right) \times \Delta[\delta(O_2/N_2)] - Z_{\text{eff}} \right] \times \frac{1}{\alpha_B} \quad (7)$$

海洋の吸収量は式(3)に式(7)を代入することで計算される。

$$O = F - B - \Delta X_{CO_2} / \beta \quad (8)$$

このように、式(7)と(8)によって海洋および陸上生物圏の吸収量が計算されるのであるが、Manning and Keeling (2006) は  $O_2/N_2$  比の代わりに APO を用いることでもう一つ別の解法を示した。まず、式(3)  $\times \alpha_B / S_{O_2}$  + 式(5)を計算すると、左辺はちょうど式(2)で定義される  $\delta APO$  の変化  $\Delta(\delta APO)$  になる。すなわち、

$$\Delta(\delta APO) = (\beta / S_{O_2}) \times [ -(\alpha_F - \alpha_B) F - \alpha_B O + Z_{\text{eff}} ] \quad (9)$$

となる。式(9)で注目すべきは、右辺から陸上生物圏による吸収の項が消えていることで、APO の変化が主に海洋からの  $CO_2$  フラックスと  $O_2$  フラックスを反映していることが分かる。また、化石燃料の燃焼は APO を減少させるが、 $(\alpha_F - \alpha_B)$  はおよそ 0.3 なのでその効果は  $O_2/N_2$  比への影響と比べて小さい (式(5)参照)。このように APO は主に大気—海洋間のガス交換を反映するトレーサーとなっており、APO の空間分布や時間変化は海洋炭素循環モデルや海洋循環モデルの検証に应用されている。しかし、これらの研究の紹介は本稿の範囲を超えるので、ここでは炭素収支計算への応用のみ紹介する。式(9)から海洋の吸収量

が次のように求められる。

$$O = \left[ -(\alpha_F - \alpha_B) F - \left( \frac{S_{O_2}}{\beta} \right) \times \Delta(\delta APO) + Z_{\text{eff}} \right] \times \frac{1}{\alpha_B} \quad (10)$$

陸上生物圏の吸収量は式(3)に式(10)を代入して、

$$B = F - O - \Delta X_{CO_2} / \beta \quad (11)$$

となる。

同じデータセットを使えば式(7)と(8)の組み合わせと式(10)と(11)の組み合わせで得られる炭素収支の計算結果は同じものになる。これは、2組の式が互いに変形しただけの関係であることから明らかである。しかし、APO に基づく収支計算の場合、式(11)に APO とは独立の、例えば NOAA/ESRL が実施する  $CO_2$  のグローバルな観測結果を用いることで、より信頼性の高い炭素収支計算を行うことができる。このことは、次のように考えると理解できる。式(7)と(8)の組み合わせの場合には、 $O_2/N_2$  比と同時に観測される  $CO_2$  またはグローバルな  $CO_2$  のいずれかを式(8)に用いることになる (しかし、両方を用いることはできない)。一方、式(10)と(11)の場合には、APO を計算するために  $O_2/N_2$  比と同時に観測される  $CO_2$  を用い、さらに式(11)にグローバルな  $CO_2$  を用いることでより多くの情報を利用することになり、より信頼度の高い推定結果が得られることになる。また、APO の変動は陸上生物圏の影響を受けない分  $O_2/N_2$  比よりも変動が小さいため、APO の経年変化の方が  $O_2/N_2$  比の経年変化よりもより正確に求めることができることも、APO を用いる利点とされる。

## 5. 地球表層における酸素と二酸化炭素の循環

地球表層における  $CO_2$  と  $O_2$  の循環を考える際に化石燃料の燃焼と陸上生物圏での呼吸・光合成が重要となる。これらのプロセスでは反応に関与する有機物の元素組成に関連した  $-O_2: CO_2$  交換比で  $O_2$  と  $CO_2$  が交換し、その関係は大気—陸面間のガスフラックスに反映される。一方、海洋における生物過程や海洋循環も大気中の  $CO_2$  と  $O_2$  の循環を理解する上で重要なプロセスである。しかし、大気—海洋間のガス交換の場合、海洋への溶解過程が間にあるため、 $O_2$  と  $CO_2$  の関係が失われることになる。以下では、それぞれのプロセスについて説明する。

### 5.1 陸上生物圏

呼吸・光合成は共に数多くの酵素が関連した複雑な反応回路群として成り立っているが、最終的な収支式は

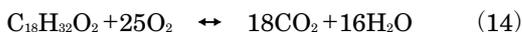


と表わされる。式(12)の右向きの反応が呼吸、左向きの反応が光合成である。この式から陸上植物の呼吸・光合成における  $\text{O}_2$  と  $\text{CO}_2$  の交換比 ( $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比) は化学量論的に1となる。しかし、実際の植物体を構成する有機物はグルコースやセルロースのように化学式  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  で表わされるものだけでできているわけではなく、元素組成比の異なる有機物 (例えば、リグニンや脂質) や、CHO 以外に N や S を含む有機物 (例えば、アミノ酸) も含まれている。例えば、植物の場合の N の含有量の平均値は約3%とされている (Keeling, 1988)。これらの有機物は二次的な代謝により合成され、それぞれの代謝プロセスにおける  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  交換比は様々な値をとると考えられる。しかし、ある有機物が最終的に合成されるまでのトータルの交換比はそれぞれの有機物の酸化比、すなわちある物質を酸化させた場合に消費する  $\text{O}_2$  と生成する  $\text{CO}_2$  の比として表わせるはずである。

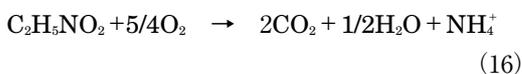
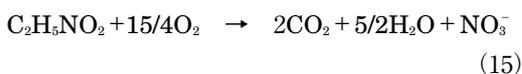
例えば、木化した植物体の主成分の一つであるリグニン ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ ) を完全酸化させた場合の反応式は



となることから  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  交換比は1.33となる。また、植物油に多く含まれるリノール酸 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ) の場合は



となるから  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  交換比は1.39となる。N を含む有機物の場合には植物が利用する N の化学形態が硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) であるかアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) であるかによって  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比は違った値になる。例えば、アミノ酸のグリシン ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) の場合は、 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{NH}_4^+$  を N の最終形態として酸化反応を書くと



となり、 $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  交換比は前者で1.88、後者で0.63となる。

このように、植物が作り出す有機物によって  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比には大きな違いがあることから、短時間かつ局所的なスケールでは植物の  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比は非常に大きな変動が見られると予想される。実際に、チャンパーの中に植物の枝葉だけを入れて光があたった状態でチャンパー内の  $\text{CO}_2$  と  $\text{O}_2$  濃度の変化を測定し、その濃度の変動比から  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比を調べた研究では0.7から1.6に及ぶ大きな変動が観測された (Seibt *et al.*, 2004)。大気中の  $\text{O}_2$  濃度の変化からグローバルな炭素収支を計算するためには陸上生物圏全体での正味の  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  交換比が必要であり、それを求めるためには上記のような短時間・局所的な交換比を長期間・全体にわたって積算する必要がある。しかし、そうすることは実際には不可能である。

そこで、Keeling (1988) は植物体を構成する平均的な有機物の元素組成から酸化比  $1.05 \pm 0.05$  を求め、その値が陸上生物圏全体の  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比を代表すると考えた。その後、Severinghaus (1995) は土壌呼吸の際の  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比を実験的に求め、平均値として1.15という高めの値を得た。そこで、陸上植物圏全体としての  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  交換比は上記の1.05との中間的な値であろうと考え、 $1.10 \pm 0.05$  と推定した。なお、Severinghaus (1995) の最終的な  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  交換比の算出方法については、若干議論の余地が残ると思われるが、今のところ  $\text{O}_2$  の研究では陸上生物圏全体での平均値として、 $\alpha_B = 1.10 \pm 0.05$  が一般に使われている。

ところで、森林全体としての  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比を調べる方法として、森林上空や森林キャノピー内における  $\text{O}_2$  と  $\text{CO}_2$  濃度の変化を観測する方法がすぐに思いつく。例えば、Stephens *et al.* (2007) はウィスコンシン州北部の森林地帯に設置された電波中継塔を利用して森林上空 (30~496 m) の  $\text{CO}_2$  と  $\text{O}_2$  濃度を観測した。その結果、夏季に観測される  $\text{CO}_2$  と  $\text{O}_2$  濃度の日変動を相関プロットした時の傾きから求められる  $-\text{O}_2 : \text{CO}_2$  比は1.01~1.10であった (Fig. 2参照。なお、高度30 mからの大気採取ラインについては途中の分岐の有無が測定結果に与える影響を調べるために分岐のない場合 (no tee) の結果についてもプロットされている)。また、Lueker *et al.* (2001) はカリフォルニア州の太平洋に面したトリニダード・ヘッドで観測された  $\text{O}_2$  と  $\text{CO}_2$  濃度の日変動から陸上植物の呼吸

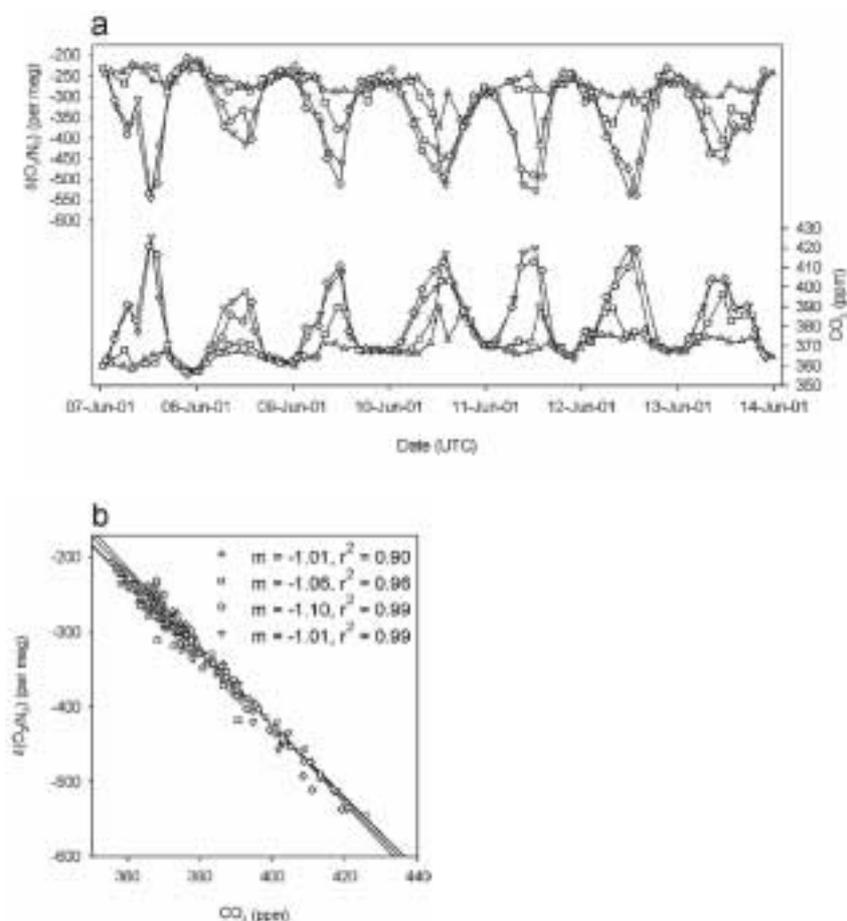


Fig. 2 (a) Seven-day time series and (b) correlation plots for atmospheric  $O_2$  and  $CO_2$  variations measured at the WLEF tall-tower site in June 2001 for 496 (upward-pointing triangles), 122 (squares), 30 (diamonds), and 30 m no tee (downward-pointing triangles) gases. Midnight (UTC) occurs at 1900 local time. The y axis in (a) and both axes in (b) have been scaled to be equivalent on a mole  $O_2$  to mole  $CO_2$  basis. The slopes in (b) were determined from orthogonal distance regression with uncertainties on  $O_2$  and  $CO_2$  values set equal on a molar basis (from Stephens *et al.*, 2007).

および土壌呼吸による  $-O_2: CO_2$  比として  $1.13 \pm 0.03$  を得た。なお, Lueker *et al.* (2001) では森林火災の際に観測される  $-O_2: CO_2$  比は  $1.1 \sim 1.4$  と  $1.1$  よりも有意に高く, その理由として不完全燃焼によって有機物の一部が  $CO$  や  $CH_4$  として放出されたためとしている。一方, Seibt *et al.* (2004) は森林キャノピー内での  $-\Delta O_2 / \Delta CO_2$  濃度変動比からでは生態系の正味の  $-O_2: CO_2$  交換比を求めることは難しいと指摘している。これは, 光合成や土壌呼吸, さらに, キャノピー内部とその上空の空気との交換の際の  $-O_2: CO_2$  交換比がそれぞれ異なり, それぞれのフラックス強度の日

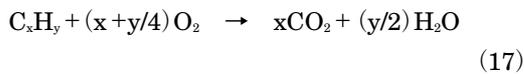
変動パターンが一致しないことが原因としている。

現状としては,  $\alpha_B$  の値を厳密に決定することは難しいが, 陸上植物の呼吸・光合成の影響を受けた変動に見られる  $-O_2: CO_2$  比がいずれも  $1.0 \sim 1.1$  付近の値であることは, 正味の交換比が  $1.1$  から大きく外れていないことを示唆しているように思われる。一方, Masiello *et al.* (2008) はさまざまなバイオマスの元素組成を計測して  $-O_2: CO_2$  比を計算したところ,  $0.99 \sim 1.06$  であったことから,  $1.1$  は大きいのではないかと主張している。また, Ciais *et al.* (2007) は人工的な窒素肥料の製造や化石燃料燃焼による窒素酸

化物の発生等に伴う  $O_2$  の消費により、見かけの  $-O_2:CO_2$  比は1.1よりも小さくなる主張している。 $\alpha_B$  の値が0.1違うと炭素収支として  $0.1 \text{ PgC yr}^{-1}$  の誤差となるが、まだ詳しい研究がなされていないのが現状であり、今後の研究の進展が待たれる。

## 5.2 化石燃料

化石燃料の元素組成は  $C_xH_yO_zS_wN_w$  と表わすことができるが、実際には C や H に比べてその他の元素の割合は小さい。そこで、化石燃料の元素組成を近似的に  $C_xH_y$  と表わすと、その燃焼反応は次のようになる。



したがって、この場合の  $-O_2:CO_2$  交換比  $= 1 + y/(4x)$  と表わせる。 $-O_2:CO_2$  比は例えばグラファイトのような炭素のみからなる物質の場合に最小値の1となり、メタン（天然ガスの主成分）の場合で最大の2になる。それ以外の炭化水素では中間の値を取り、例えば、石油製品の一つであるガソリンの主成分である炭素数7の n-heptane ( $C_7H_{16}$ ) や炭素数8の n-octane ( $C_8H_{18}$ ) の場合の交換比はそれぞれ1.57および1.56となる。

Keeling (1988) は石炭、石油、天然ガス、天然ガスフレアリングの4種類それぞれの酸化比 ( $-O_2:CO_2$  比) を推定した (Table 3)。なお、この4種類の化石燃料は CDIAC が提供する化石燃料起源の  $CO_2$  排出量統計での分類に準拠している。したがって、CDIAC の  $CO_2$  排出量統計から容易に全世界の化石燃料消費に伴う  $O_2$  の消費量を計算することができる。なお、CDIAC の統計にはセメント製造に伴う  $CO_2$  の排出量の推定値も提供されている。セメント製造では原料である石灰石 ( $CaCO_3$ ) を熱分解して生石灰 (酸化カルシウム,  $CaO$ ) を作る過程で  $CO_2$  が発生する ( $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ )。したがって、セメント製造過程では  $O_2$  の出入りはない。なお、化石燃料の種類別消費量の割合は徐々に変化しているため、炭素収支

計算で用いる  $-O_2:CO_2$  交換比 ( $\alpha_F$ ) は当該期間における  $CO_2$  排出量統計から計算する必要がある。また、化石燃料起源  $CO_2$  排出量にセメント製造で排出される  $CO_2$  を含むかどうかで  $\alpha_F$  の推定値が変わることに注意が必要である。本稿ではセメント製造で排出される  $CO_2$  を含むものとして計算している。

なお、Keeling (1988) における化石燃料の種類別酸化比は主に米国での燃料統計に基づいており、Keeling (1988) 自身も指摘している通り、これを世界平均と見なすことに問題がある可能性がある。また、国によって化石燃料の組成に大きな違いがあるため、国別に  $\alpha_F$  を計算するとかなりの違いが生じる。このことは、例えば地域的な汚染の影響を受けた空気を観測した際の  $-O_2:CO_2$  比を議論するような場合に注意が必要なことを意味している。

## 5.3 海洋

大気—海洋間のガス交換は①温度や塩分の変化による溶解度の変化、②海水中の生物活動による溶存ガス濃度の変化、③海水の鉛直混合による溶存ガス濃度の変化、④人為起源  $CO_2$  排出による大気中濃度増加に伴う大気—海洋間の分圧差変化、の4つのプロセスによって主に駆動されている。海水に対する気体の溶解度は低温で塩分が低いほど高くなる。また、海水中でも微生物の呼吸・光合成によって  $CO_2$  と  $O_2$  の交換が行われ、それぞれの溶存濃度が変化する。光合成は光が届く表層 (有光層) で行われ、リンや窒素などの栄養塩がどれだけ存在するかが光合成の規模を決定する重要な要因になっている。表層で生産された有機物は深層へと沈降して徐々に分解されるため、一般に海洋深部では高  $CO_2$ ・低  $O_2$  濃度となる。

**5.3.1 海洋酸素フラックスの季節変動** 大気—海洋間のガス交換を駆動する①から③のプロセスを理解することで、海洋からの  $O_2$  フラックスのおおよその季節変動を理解することができる。中高緯度の海域では冬季に表面海水温が低下することで  $O_2$  の溶解度が増加する。また、表面海水温の低下は鉛直混合を強化し、下層から低  $O_2$  濃度海水が表層に運ばれる。この両者の効果によって大気から海洋へ  $O_2$  が吸収される。一方、夏季は表面海水温の上昇による  $O_2$  溶解度の低下と海洋の成層化の強化、さらに、植物プランクトンによる一次生産の増大によって海洋から大気へ  $O_2$  が放出される。このように、中高緯度の海域は春—夏季に  $O_2$  を放出し、秋—冬季に吸収する季節変動を見せる。したがって、南北両半球で海洋  $O_2$  フラッ

Table 3  $-O_2:C$  molar combustion ratios for individual fuel types (from Keeling 1988).

| Fuel type                         | $-O_2:C$ molar ratios |
|-----------------------------------|-----------------------|
| Natural gas                       | $1.95 \pm 0.04$       |
| Crude oil and natural gas liquids | $1.44 \pm 0.03$       |
| Coal production                   | $1.17 \pm 0.03$       |
| Natural gas flaring               | $1.98 \pm 0.07$       |

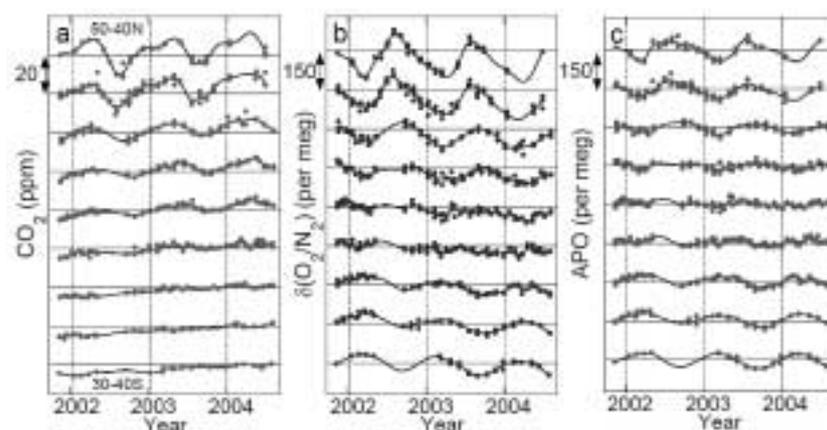


Fig. 3 Time series of observed (a)  $\text{CO}_2$  mole fraction, (b)  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio, and (c) APO. All data are binned into 10-degree latitude bands (50~40°N, 40~30°N, ..., 30~40°S). The horizontal lines correspond to 375 ppm for  $\text{CO}_2$ , -100 per meg for  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , and 0 per meg for APO. Solid lines indicate smooth-curve fits (from Tohjima *et al.*, 2005 b).

クスは逆位相になっており、また、赤道付近の海域からの  $\text{O}_2$  フラックスには明瞭な季節変化がない。Fig. 3 に西部太平洋上における緯度別の  $\text{CO}_2$  濃度と  $\text{O}_2/\text{N}_2$  比、APO の観測結果を示す (Tohjima *et al.*, 2005 b)。 $\text{O}_2/\text{N}_2$  と APO の季節変動に注目すると、海洋からの  $\text{O}_2$  フラックスの季節変動を反映し、春から夏の増加と秋から冬の減少を示し、振幅は赤道域で小さく南北両半球で緯度とともに大きくなるのが分かる。なお、APO は  $\text{O}_2/\text{N}_2$  比の変動から陸上生物圏起源の  $\text{O}_2/\text{N}_2$  比の変動が取り除かれているため、APO の季節変動の方がより海洋からの  $\text{O}_2$  フラックスを反映したものとなっている。海洋  $\text{O}_2$  フラックスの推定としては月別の全球分布がいくつか報告されている (Najjar and Keeling, 2000; Garcia and Keeling, 2001)。

海洋プランクトンによる光合成・呼吸における  $-\text{O}_2:\text{C}$  比は1.45であるが (Anderson and Sarmiento, 1994)、この比率は大気—海洋間でのガス交換には反映されない。これは、海水中で  $\text{CO}_2$  は重炭酸イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) や炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) と化学平衡の状態にあり全炭酸のほとんど (99%) はイオンとして存在するため、光合成や呼吸で溶存  $\text{CO}_2$  の変化があっても化学平衡による緩衝効果のため溶存  $\text{CO}_2$  濃度の変化量が減衰し、フラックスに反映されないからである。 $\text{O}_2$  の場合はこのような化学平衡がないので、海水中の  $\text{O}_2$  濃度の変化は大気—海洋間の分圧差として直接反映される。例えば、Fig. 3にも示されているように、南半球で  $\text{CO}_2$  が季節変化をほとんどしない理

由は、北半球に比べて陸域面積が少ないことと、海洋からの  $\text{CO}_2$  フラックスが抑制されていることによる。一方、 $\text{O}_2$  はガス交換し易いので季節変化が現れる。 $\text{O}_2$  がガス交換し易いことは、春季ブルーム (植物プランクトンが大増殖する現象) に起因する  $\text{O}_2$  の放出や (Yamagishi *et al.*, 2008)、沿岸湧昇によって深部から表層に運ばれた貧酸素海水の影響による  $\text{O}_2$  の吸収 (Lueker *et al.*, 2003) などが観測されていることから分かる。

**5.3.2 大気—海洋間の正味の  $\text{O}_2$  フラックス** 海水に対する  $\text{CO}_2$  の溶解度は  $\text{O}_2$  の溶解度にくらべて非常に大きい。大気—海洋系で見ると、およそ98%のCは海洋に存在しているのに対し、海洋に溶存している  $\text{O}_2$  はおよそ1%でしかない (Bender and Battle, 1999)。したがって、人為起源  $\text{CO}_2$  の排出に伴う大気中  $\text{CO}_2$  濃度の増加は大気と表面海水での  $\text{CO}_2$  分圧差を生じさせることで、海洋が  $\text{CO}_2$  の吸収源となっている。一方、大気中の  $\text{O}_2$  濃度は毎年約4 ppm ずつ減少しているが、濃度20.94%に対する減少量が非常に小さく、海洋に溶存する量も相対的に小さいため、大気中の  $\text{O}_2$  分圧の減少が大気—海洋間のガス交換に与える影響は無視できる。

しかし、次の2つの理由から大気—海洋間の正味の  $\text{O}_2$  交換量 ( $Z_{\text{net}}$ ) は必ずしもゼロではないと考えられている。一つ目は、春季—夏季の一次生産量や秋季—冬季の鉛直混合の強さは毎年同じではないため、海洋  $\text{O}_2$  フラックスの季節変化を1年間積算したものが必ず

しもゼロにならず正味の  $O_2$  交換量は年変動しているというものである。もう一つは、海洋温暖化の影響で、長期的にみると海洋から大気に  $O_2$  が脱ガスしているという考えである。大気  $O_2$  に基づく炭素収支計算において、前者は年々の炭素収支を計算することを困難にしており、また、後者は陸上生物圏・海洋の吸収をそれぞれ過大評価・過小評価することになる。

Bender *et al.* (2005) や Tohjima *et al.* (2008) は大気中の  $O_2/N_2$  比の観測結果から年々の炭素収支を計算すると海洋・陸上生物圏の吸収量に非現実的な大きさの変動が現れることを指摘し、海洋の正味の  $O_2$  交換量の年々変動が見かけの炭素吸収量の変動を生み出していると考えた。また、McKinley *et al.* (2003) や Nevison *et al.* (2008) は生物地球化学プロセスを組み込んだ海洋大循環モデルを使って海洋  $O_2$  フラックスを計算し、全球の海洋  $O_2$  フラックスの年々変動幅をそれぞれ  $-70 \sim +100 \text{ Tmol yr}^{-1}$  および  $-50 \sim +80 \text{ Tmol yr}^{-1}$  と推定した。これらの変動量によって炭素収支には約  $1 \text{ PgC yr}^{-1}$  の誤差が生じることになる。なお、モデルによる  $O_2$  フラックスの年々変動量は実際に観測される  $O_2/N_2$  比 (または、APO) の変動を説明するにはまだ小さく、現在の海洋モデルは実際の  $O_2$  フラックス変動を過小評価していると考えられる。

一方、地球温暖化に伴う表面海水温の上昇は、①海水に対する気体の溶解度を低下させ、②海洋の成層化を強化し鉛直混合を弱めることで、大気—海洋間の長期的な  $O_2$  フラックスに影響を与えようと考えられるようになった (Plattner *et al.*, 2002; Bopp *et al.*, 2002; Keeling and Garcia, 2002)。海水温上昇は  $O_2$  だけではなく  $N_2$  の溶解度も減少させ、海水から  $O_2$  と同時に  $N_2$  も放出される ( $N_2$  の放出は大気中の  $O_2/N_2$  比を下げることになる)。しかし、海水に対する  $O_2$  の溶解度は  $N_2$  の溶解度の2倍ほどあり、温度変化に対する溶解度の変化も  $O_2$  の方が大きい。したがって、海水温上昇に伴う溶解度変化は大気中の  $O_2/N_2$  比を上昇させることになる。一方、鉛直混合の弱化が海洋  $O_2$  フラックスに与える影響を評価するには相反する2つの効果を

考える必要がある。一つは、下層から貧酸素状態の海水が表面に輸送される量が減少することで大気から海洋に吸収される  $O_2$  量が減少し、正味で海洋が  $O_2$  の放出源となる効果である。もう一つは、下層から表層へ輸送される栄養塩の量が減少することで、春季—夏季の一次生産量が減少し海洋からの  $O_2$  放出量が減少する効果である。

実際に全球での大気—海洋間の正味の  $O_2$  交換量を観測的に求めることは現時点では不可能である。そこで、海洋の  $O_2$  フラックスと熱フラックスの関係を何らかの方法で求め、その両者の比と海洋の貯熱率の積として  $O_2$  フラックスを推定する方法が用いられている。 $O_2$  フラックス/熱フラックス比は海洋大循環モデル (OGCM) を使って調べる方法 (Plattner *et al.*, 2002; Bopp *et al.*, 2002) と、観測に基づく海洋溶存酸素濃度 (実際には  $O_2$  と175倍 (レッドフィールド比) したリン酸の和 ( $O_2^* = O_2 + 175 PO_4$ ) を用いる。 $O_2^*$  は大気との接触が断たれた水塊中で保存量となる。) と温位との関係から推定する方法 (Keeling and Garcia, 2002) がある。これまでに報告されている  $O_2$  フラックス/熱フラックス比の推定値は  $4.9 \sim 6.7 \text{ nmol J}^{-1}$  の範囲にあり、平均値は  $5.9 \pm 0.7 \text{ nmol J}^{-1}$  であった (Table 4)。

一方、海洋貯熱量の推定はCTD (Conductivity Temperature Depth Profiler) やXBT (Expandable Bathythermograph) による温度測定結果を集計して求めたもの (Levitus *et al.*, 2009) や衛星による海洋面高度の測定に基づくもの (Lombard *et al.*, 2007) がある。海水温測定に基づく最新の報告 (Lyman *et al.*, 2010) では1993年から2008年までの平均的な海洋貯熱率は  $(1.03 \pm 0.18) \times 10^{22} \text{ J yr}^{-1}$  ( $0.64 \pm 0.11 \text{ W m}^{-2}$ ) と報告されている。この値を使って、式(6)から  $Z_{\text{eff}}$  を計算してみる。 $O_2$  フラックス/熱フラックス比については上記の平均値を、 $N_2$  フラックス/熱フラックス比は Keeling and Garcia (2002) の  $2.2 \text{ nmol J}^{-1}$  を使うと、 $Z_{\text{eff}} = 0.66 \pm 0.13 \text{ PgC yr}^{-1}$  となる。ここでの誤差は  $O_2$ /熱フラックス比と海洋貯熱率の

Table 4 Summary of estimated oceanic  $O_2$  flux/Heat flux ratios.

| Study                          | Method                      | $O_2$ /Heat ratio $\text{nmol J}^{-1}$ |
|--------------------------------|-----------------------------|--|
| Sarmiento <i>et al.</i> (1998) | Model                       | 6.0                                    |
| Plattner <i>et al.</i> (2002)  | Model                       | 5.9                                    |
| Bopp <i>et al.</i> (2002)      | Model                       | 6.1                                    |
| Oschlies <i>et al.</i> (2008)  | Model                       | 6.7                                    |
| Keeling and Garcia (2002)      | Observation ( $O_2^*$ vs 0) | 4.9                                    |
| average                        |                             | $5.9 \pm 0.7$                          |

それぞれの誤差から単純に計算されたものであり、求められる  $O_2$  放出量はあくまでも一つの推定値でしかなく、実際の不確かさはもっと大きいと考えられる。なお、Bopp *et al.* (2002) では  $Z_{\text{eff}}$  の誤差を  $\pm 0.4 \text{ PgC yr}^{-1}$ , Manning and Keeling (2006) では  $\pm 0.5 \text{ PgC yr}^{-1}$  と見積もっている。最近では酸素センサーが取り付けられたアルゴフロートによる溶存  $O_2$  濃度の自動測定も実施されるようになり (e.g. Kortzinger *et al.*, 2005), 将来的には海洋中の  $O_2$  濃度分布の測定から溶存酸素量の変化を直接求められるようになることが期待されている。

## 6. 大気 $O_2/N_2$ 観測に基づく炭素収支

大気中の  $O_2/N_2$  比の変化から炭素収支を計算する場合,  $Z_{\text{eff}}$  の年々変化による見かけの吸収量変化を小さく抑えるためにできるだけ長い期間のデータを用いることが望ましい (e.g. Nevison *et al.*, 2008)。現時点ではスクリップス海洋研究所の Keeling らが最も長い観測記録を持っており, カリフォルニアの La Jolla (LJO;  $32^\circ 52' \text{N}$ ,  $117^\circ 15' \text{W}$ ) およびカナダの Alert (ALT;  $82^\circ 27' \text{N}$ ,  $62^\circ 31' \text{W}$ ) では1989年から, さらにオーストラリアのタスマニア島の Cape Grim (CGO;  $40^\circ 41' \text{S}$ ,  $144^\circ 41' \text{E}$ ) では1991年から観測が継続されている (Manning and Keeling, 2006)。また, プリンストン大の Bender らも CGO において1991年から観測を継続している (Bender *et al.*, 2005)。日本では, 国立環境研究所が1997年7月より波照間島 (HAT;  $24^\circ 03' \text{N}$ ,  $123^\circ 48' \text{E}$ ) で, 1998年12月より落石岬 (COI;  $43^\circ 10' \text{N}$ ,  $145^\circ 30' \text{E}$ ) において  $O_2/N_2$  比の観測を継続している (Tohjima *et al.*, 2008) (Fig. 4参照)。東北大学・中澤研究室ではクライオジェニックサンプリング装置を搭載した気球による成層圏大気試料の  $O_2/N_2$  比を測定し, 長期的なトレンドを推定している (Ishidoya *et al.*, 2006)。また, 定期的な観測ではないが, Langenfelds *et al.* (1999) は CGO で1978年に高压容器に採取・保存されていた大気試料の  $O_2/N_2$  比を分析し, 19年間 (1978~1997) の変化を推定している。

これまでに発表された大気  $O_2/N_2$  比 (または APO) の観測値を用いて海洋と陸上生物圏の炭素吸収量を再計算した結果を Table 5 にまとめた。 $O_2/N_2$  比または APO の変化率については報告値をそのまま使い,  $O_2/N_2$  比の場合は式 (7) と (8) を, APO の場合は式 (10) と (11) を使って計算した。また, 化石燃料起源  $CO_2$  排

出量 (F) と化石燃料燃焼時の  $-O_2:C$  交換比率 ( $\alpha_F$ ) については CDIAC による最新の推定値に基づく値を用いた (Boden *et al.*, 2010)。さらに, APO を使って計算する場合には NOAA/ESRL の観測ネットワークによる大気  $CO_2$  濃度の全球平均値を利用した。炭素収支計算に必要なこれらの数値も Table 5 に示した。

海洋からの  $O_2$  フラックス補正 ( $Z_{\text{eff}}$ ) は, 1978~1997年の CGO の観測結果については  $Z_{\text{eff}} = 0.26 \text{ PgC yr}^{-1}$  を, それ以外については  $Z_{\text{eff}} = 0.66 \text{ PgC yr}^{-1}$  を用いた。前者は Levitus *et al.* (2009) による1969~2008年の平均海洋貯熱率 ( $0.40 \pm 0.05$ )  $\times 10^{22} \text{ J yr}^{-1}$  に, 後者は Lyman *et al.* (2010) による1993~2008年の平均海洋貯熱率 ( $1.0 \pm 0.2$ )  $\times 10^{22} \text{ J yr}^{-1}$  に基づいて計算されたもので, 1980年代に比べて1990年代以降の貯熱率の方が大きいように見えることを  $Z_{\text{eff}}$  補正值に反映させるために行った。

海洋および陸上生物圏のそれぞれの炭素吸収量を Fig. 5 にプロットした (ここでは正の値が吸収を表している)。海洋の吸収量 ( $2.2 \sim 2.6 \text{ PgC yr}^{-1}$ ) は陸上生物圏の吸収量 ( $0.1 \sim 1.0 \text{ PgC yr}^{-1}$ ) の2倍以上を常に維持していたことが分かる。一方, 陸上生物圏も平均すれば正味の吸収源であったと思われ, 森林破壊等に伴う  $CO_2$  の発生を上回る吸収が存在していたことを示唆している。また, 海洋に比べて陸上生物圏の方が吸収量の変動が大きいように見える。このことは, 大気中  $CO_2$  の増加率の年々変動の原因が主に陸上生物圏の炭素吸収量の年々変化であるとする大気輸送モデルと  $CO_2$  の全球観測値を使った逆計算研究の結果と整合的である (e.g. Patra *et al.*, 2005; Gurney *et al.*, 2008)。

炭素収支計算に用いられている各パラメータに付随する誤差について Tohjima *et al.* (2008) が評価した結果を Table 6 に示す。ここでは APO に基づく収支計算の場合の誤差がまとめられているが,  $O_2/N_2$  比の場合も基本的に同じである。 $\Delta APO$  の誤差は①データのばらつきによる誤差 (synoptic variability), ②  $O_2/N_2$  比スケールの長期変動に伴う誤差 (drift of the scale), ③限られた観測点から全球平均を推定することに起因する誤差 (site difference), に分けられている。海洋からのガス放出による補正量 ( $Z_{\text{eff}}$ ) の不確かさを見積もることは非常に難しいが, ここでは Manning and Keeling (2006) による値を用いた。

海洋・陸上生物圏の吸収量推定に対する主要な誤差要因は海洋からの  $O_2$  脱ガスによる補正 ( $Z_{\text{eff}}$ ) および

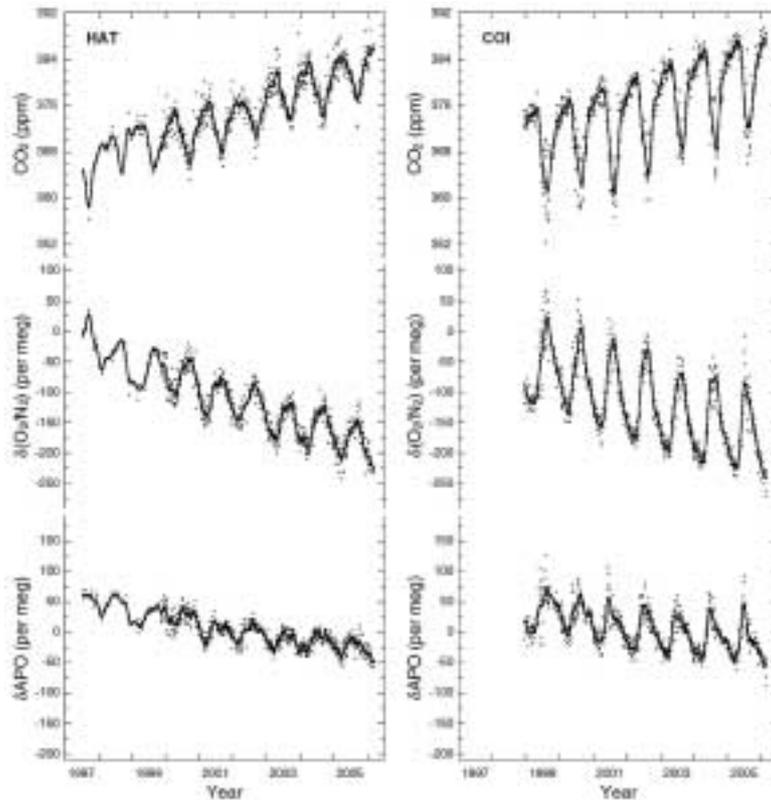


Fig. 4 Time series of observed (top)  $\text{CO}_2$  mole fraction, (middle)  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio, and (bottom) APO at HAT (left-hand panel) and COI (right-hand panel). The y axes have been scaled so that the  $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$  and  $\delta\text{APO}$  variations shown are two times larger than the  $\text{CO}_2$  variations shown on a molar basis. Solid lines indicated the smooth-curve fits (from Tohjima *et al.*, 2008).

$\text{O}_2/\text{N}_2$ 比スケールの不確かさであることが分かる。また、陸上生物圏の吸収に関しては化石燃料起源  $\text{CO}_2$  放出量の不確かさが最も大きい。これらの不確かさの二乗和の平方根として海洋および陸域生物圏の吸収量の不確かさを求めると、それぞれ  $0.7 \text{ PgC yr}^{-1}$  と  $0.9 \text{ PgC yr}^{-1}$  となった。これらの不確かさは Bender *et al.* (2005) や Manning and Keeling (2006) と比べて大きい (Table 5 参照)、これは主にそれぞれの研究機関の  $\text{O}_2/\text{N}_2$  スケールの安定性に関する評価の違いに起因する。 $\text{O}_2$  観測に基づく炭素収支の不確かさを減らすためには、 $\text{O}_2/\text{N}_2$  スケールの長期安定性の維持が重要である。また、海洋モデル研究の更なる進展や海洋観測の強化により、海洋からのガス放出による補正量に伴う不確かさを低減することも重要である。さらに、化石燃料起源  $\text{CO}_2$  放出量の統計についても精度を高める必要があることが分かる。

## 7. ま と め

これまで、 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 比の観測結果に基づく炭素収支推定法を説明するために、大気中の  $\text{O}_2/\text{N}_2$ 比の測定方法や、陸上生物圏における呼吸・光合成および化石燃料の燃焼における  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ 交換プロセス、大気-海洋間の  $\text{O}_2$ と  $\text{CO}_2$ のガス交換プロセスの違い、実際の観測例と観測結果に基づく炭素収支計算の実際について概観してきた。最近では、大気中の  $\text{CO}_2$ 濃度観測結果と大気輸送モデルの逆計算により地表面フラックスを推定する研究も進展し、海洋・陸上生物圏それぞれのフラックスの時間・空間変動の推定も試みられるようになってきた。これらの研究では、吸収量の変動については比較的信頼度の高い推定を行うことができるが、絶対値についての信頼性は依然として低いのが現状である。したがって、大気中の  $\text{O}_2$ 濃度の変化に基

Table 5 Summary of fossil carbon sequestration rates based on the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> observations.

| Time period<br>(year, month) | Stations      | $\Delta[\delta(O_2/N_2)]$ or<br>$\Delta(\delta APO)$<br>(per meg yr <sup>-1</sup> ) | $\Delta CO_2$<br>(ppm<br>yr <sup>-1</sup> ) | F <sup>a</sup><br>(Pg C<br>yr <sup>-1</sup> ) | $u_p^b$ | O <sup>c,d</sup><br>(Pg C yr <sup>-1</sup> ) | B <sup>c,d</sup><br>(Pg C yr <sup>-1</sup> ) | Ref. <sup>e</sup> |
|------------------------------|---------------|---|---|---|---------|--|--|-------------------|
| 78-97                        | CGO           | -16.7 <sup>f</sup>  | 1.49  | 5.74  | 1.386   | 2.34±0.7                                     | 0.23±0.9                                     | L                 |
| 93.5-02.5                    | CGO           | -8.90 <sup>g</sup>  | 1.76 <sup>h</sup>                           | 6.56  | 1.395   | 2.45±0.5                                     | 0.37±0.6                                     | B                 |
| 90-00                        | ALT, LJO      | -8.17 <sup>g</sup>  | 1.49 <sup>h</sup>                           | 6.35  | 1.393   | 2.22±0.6                                     | 0.95±0.7                                     | MK                |
| 93-03                        | ALT, LJO, CGO | -8.78 <sup>g</sup>  | 1.75 <sup>h</sup>                           | 6.56  | 1.395   | 2.49±0.6                                     | 0.42±0.7                                     | MK                |
| 93.5-03.5                    | ALT, LJO, CGO | -9.24 <sup>g</sup>  | 1.84 <sup>h</sup>                           | 6.62  | 1.394   | 2.57±0.6                                     | 0.14±0.7                                     | MK                |
| 98.5-05.5                    | HAT           | -9.49 <sup>g</sup>  | 1.90 <sup>h</sup>                           | 7.06  | 1.392   | 2.57±0.7                                     | 0.44±0.9                                     | T                 |
| 99.5-05.5                    | HAT, COI      | -8.64 <sup>g</sup>  | 1.87 <sup>h</sup>                           | 7.13  | 1.391   | 2.21±0.7                                     | 0.95±0.9                                     | T                 |

<sup>a</sup>Based on global CO<sub>2</sub> production data from fossil fuel burning and cement manufacturing (Boden et al., 2010).  
<sup>b</sup>Calculated from CO<sub>2</sub> production figures by fossil fuel types (Boden et al., 2010) and the -O<sub>2</sub>:C molar combustion ratios for individual fuel types given in Table 3.  
<sup>c</sup>Ocean and land sinks (O and B) are calculated by using eqs (7) and (8) when  $\Delta[\delta(O_2/N_2)]$  value is given and by using eqs (10) and (11) when  $\Delta(\delta APO)$  is given. The value of oceanic O<sub>2</sub> outgassing correction ( $Z_{at}$ ) is 0.26 Pg C yr<sup>-1</sup> for CGO (78-97) and 0.66 Pg C yr<sup>-1</sup> for the rest (see text). These sink values are different from the published values because revised values except  $\Delta[\delta(O_2/N_2)]$  or  $\Delta(\delta APO)$  are used.  
<sup>d</sup>Uncertainties are taken from the original publications.  
<sup>e</sup>"L": Langenfelds et al. (1999), "B": Bender et al. (2005), "MK": Manning and Keeling (2006), and "T": Tohjima et al. (2008).  
<sup>f</sup>The value is  $\Delta[\delta(O_2/N_2)]$ .  
<sup>g</sup>The values are  $\Delta(\delta APO)$ .  
<sup>h</sup>Based on global CO<sub>2</sub> data from the NOAA/ESRL network.

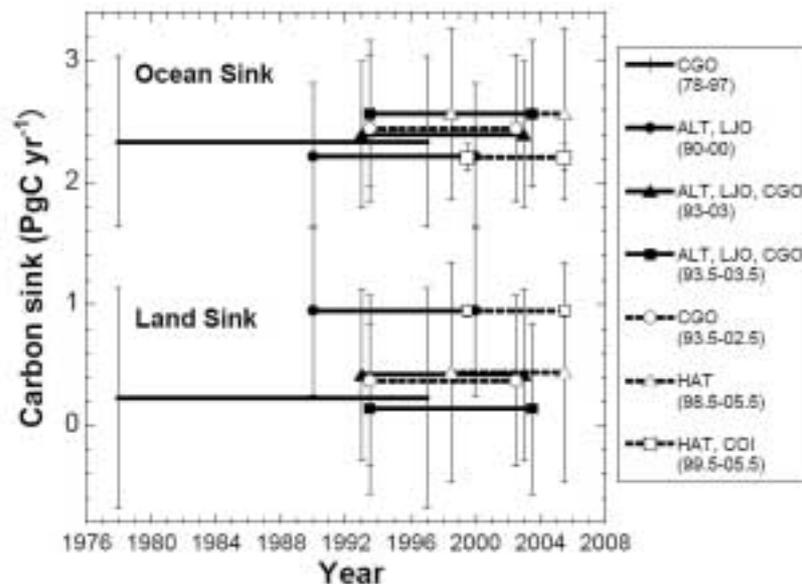


Fig. 5 Individual estimates of the ocean and land carbon sinks based on the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> observations summarized in Table 5.

づくグローバルな炭素収支推定は、これからも地球表層における炭素収支の推定のための有効な観測項目であり続けると考えられる。

現在、化石燃料の消費によって排出されたCO<sub>2</sub>の約40%を海洋および陸上生物圏が吸収することで大気中CO<sub>2</sub>濃度の増加率は抑制されている。しかし、

地球温暖化によって陸上生物圏および海洋のCO<sub>2</sub>吸収量が減少する可能性も指摘されており、それぞれの吸収量の推移は将来の大気中CO<sub>2</sub>濃度を決定する上で非常に重要である。大気中のO<sub>2</sub>濃度の観測により海洋・陸上生物圏それぞれの吸収量を長期的にモニタリングすることは今後もますます重要である。同時

Table 6 Estimates of uncertainties in the parameters used to calculate oceanic and land biotic CO<sub>2</sub> sequestrations for the 6-year period (1999.5-2005.5) (from Tohjima *et al.*, 2008).

| Parameter                      | Uncertainty                   | Oceanic sink<br>(Pg C yr <sup>-1</sup> ) | Land sink<br>(Pg C yr <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| Fossil fuel emission           | 0.4 Pg C yr <sup>-1</sup>     | 0.11                                     | 0.53                                  |
| Z <sub>net</sub>               | 0.48 Pg C yr <sup>-1</sup>    | 0.44                                     | 0.44                                  |
| α <sub>h</sub>                 | 0.05                          | 0.05                                     | 0.05                                  |
| α <sub>l</sub>                 | 0.04                          | 0.25                                     | 0.25                                  |
| Δ(δAPO) (Synoptic variability) | 0.41 per meg yr <sup>-1</sup> | 0.17                                     | 0.17                                  |
| Δ(δAPO) (Drift of the scale)   | 1.0 per meg yr <sup>-1</sup>  | 0.40                                     | 0.40                                  |
| Δ(δAPO) (Site difference)      | 0.2 per meg yr <sup>-1</sup>  | 0.08                                     | 0.08                                  |
| ΔCO <sub>2</sub>               | 0.02 ppm yr <sup>-1</sup>     | 0  | 0.04                                  |
| Square root of the square sum  |                               | 0.68                                     | 0.86                                  |

に、炭素収支の推定の誤差要因を減らす必要がある。特に、海洋からのO<sub>2</sub>脱ガス効果についての推定精度を高めることが最大の課題といえる。

## 謝 辞

広島大学の高橋嘉夫教授ならびに東京工業大学の豊田栄博士には本総説を執筆する機会を与えていただきました。また、国立環境研究所の山岸洋明博士ならびに峰島知芳博士からは執筆段階で有意義なご助言をいただきました。また、東北大学の中澤高教教授ならびに匿名の査読者の方には貴重な助言等を数多く頂き、また、編集担当委員からは見落とされていた誤りを指摘していただきました。この場を借りて感謝いたします。

## 文 献

- Anderson, L. A. and Sarmiento, J. L. (1994) Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles*, **8**, 65–80.
- Battle, M., Bender, M. L., Tans, P. P., White, J. W. C., Ellis, J. T., Conway, T. and Francey, R. J. (2000) Global carbon sinks and their variability inferred from atmospheric O<sub>2</sub> and δ<sup>13</sup>C. *Science*, **287**, 2467–2470.
- Bender, M. L., Tans, P. P., Ellis, J. T., Orchardo, J. and Habfast, K. (1994) A high precision isotope ratio mass spectrometry method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 4751–4758.
- Bender, M. L. and Battle, M. O. (1999) Carbon cycle studies based on the distribution of O<sub>2</sub> in air. *Tellus*, **51B**, 165–169.
- Bender, M., Ellis, T., Tans, P., Francey, R. and Lowe, D. (1996) Variability in the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio of southern hemisphere air, 1991-1994: Implications for the carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, **10**, 9–21.
- Bender, M. L., Ho, D. T., Hendricks, M. B., Mika, R., Battle, M. O., Tans, P. P., Conway, T. J., Sturtevant, B. and Cassar, N. (2005) Atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> changes, 1993-2002: Implications for the partitioning of fossil fuel CO<sub>2</sub> sequestration. *Global Biogeochemical Cycles*, **19**, GB 4017, doi: 10.1029/2004 GB 002410.
- Blaine, T., Keeling, R. F. and Paplawsky, W. J. (2006) An improved inlet for precisely measuring the atmospheric Ar/N<sub>2</sub> ratio. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**, 1181–1184, www.atmos-chem-phys.net/6/1181/2006/.
- Boden, T. A., Marland, G. and Andres, R. J. (2010) Global, regional, and national fossil-fuel CO<sub>2</sub> emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A. doi: 10.3334/CDIAC/00001\_V 2010.
- Bopp, L., Le Quééré, C., Heimann, M., Manning, A. C. and Monfray, P. (2002) Climate-induced oceanic oxygen fluxes: implications for the contemporary carbon budget. *Global Biogeochemical Cycles*, **16**, doi: 10.1029/2001 GB 001445.
- Garcia, H. E. and Keeling, R. F. (2001) On the global oxygen anomaly and air-sea flux. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 31155–31166.
- Ciais, P., Manning, A. C., Reichstein, M., Zaehle, S. and Bopp, L. (2007) Nitrification amplifies the decreasing trends of atmospheric oxygen and implies a larger land carbon uptake. *Global Biogeochemical Cycles*, **21**, GB 2030, doi: 10.1029/2006 GB 002799.
- Gregg, J. S., Andres, R. J. and Marland, G. (2008) China: emissions pattern of the world leader in CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuel consumption and cement production. *Geophysical Research Letters*, **35**, L 08806, doi: 10.1029/2007 GL 032887.
- Gurney, K. R., Baker, D., Rayner, P. and Denning, S. (2008) Interannual variations in continental-scale net carbon exchange and sensitivity to observing networks estimated from atmospheric CO<sub>2</sub> inversions for the period 1980 to 2005. *Global Biogeochemical Cycles*, **22**, GB 3025,

- doi: 10.1029/2007 GB 003082.
- Ishidoya, S., Sugawara, S., Hashida, G., Morimoto, S., Aoki, S., Nakazawa, T. and Yamanouchi, T. (2006) Vertical profiles of the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio in the stratosphere over Japan and Antarctica. *Geophysical Research Letters*, **33**, L 13701, doi: 10.1029/2006 GL 025886.
- Keeling, R. F. (1988) Development of an interferometric oxygen analyzer for precise measurement of the atmospheric O<sub>2</sub> mole fraction. Ph.D. thesis, Harvard Univ., Cambridge, Mass., U.S.A., 178 pp.
- Keeling, R. F. and Shertz, S. R. (1992) Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. *Nature*, **358**, 723–727.
- Keeling, R. F., Piper, S. C. and Heimann, M. (1996) Global and hemispheric CO<sub>2</sub> sinks deduced from changes in atmospheric O<sub>2</sub> concentration. *Nature*, **381**, 218–221.
- Keeling, R. F., Manning, A. C., McEvoy, E. M. and Shertz, S. R. (1998) Methods for measuring changes in atmospheric O<sub>2</sub> concentration and their application in southern hemisphere air. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 3381–3397.
- Keeling, R. F. and Garcia, H. (2002) The change in oceanic O<sub>2</sub> inventory associated with recent global warming. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **99**, 7848–7853.
- Keeling, R. R., Manning, A. C., Paplawsky, W. J. and Cox, A. C. (2007) On the long-term stability of reference gases for atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> measurements. *Tellus*, **59B**, 3–14.
- Kortzinger, A., Schimanski, J. and Send, U. (2005) High quality oxygen measurements from profiling floats: a promising new technique. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **22**, 302–308.
- Kozlova, E. A., Manning, A. C., Kisilyakhov, Y., Seifert, T. and Heimann, M. (2008) Seasonal, synoptic, and diurnal-scale variability of biogeochemical trace gases and O<sub>2</sub> from a 300-m tall tower in central Siberia. *Global Biogeochemical Cycles*, **22**, GB 4020, doi: 10.1029/2008 GB 003209.
- Langenfelds, R. L., Francey, R. J. and Steele, L. P. (1999) Partitioning of the global CO<sub>2</sub> sink using a 19-year trend in atmospheric O<sub>2</sub>. *Geophysical Research Letters*, **26**, 1897–1900.
- Levitus, S., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Locarnini, R. A., Garcia, H. E. and Mishonov, A. V. (2009) Global ocean heat content 1955–2008 in light of recently revealed instrumentation problems. *Geophysical Research Letters*, **36**, L 07608, doi: 10.1029/2008 GL 037155.
- Le Quéré, C., Raupach, M. R., Canadell, G., Marland, G., Bopp, L., Ciais, P., Conway, T. J., Doney, S. C., Feely, R. A., Foster, P., Friedlingstein, P., Gurney, K., Houghton, R. A., House, J. I., Huntingford, C., Levy, P. E., Lomas, M. R., Majkut, J., Metz, N., Ometto, J. P., Peters, G. P., Prentice, I. C., Randerson, J. T., Running, S. W., Sarmiento, J. L., Schuster, U., Sitch, S., Takahashi, T., Viovy, N., van der Werf, G. R. and Woodward, F. I. (2009) Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nature Geoscience*, **2**, 831–836, doi: 10.1038/NGEO 689.
- Lombard, A., Garcia, D., Ramillien, G., Cazenave, A., Biancale, R., Lemoine, J. M., Flechtner, F., Schmidt, R. and Ishii, M. (2007) Estimation of steric sea level variations from combined GRACE and Jason-1 data. *Earth and Planetary Science Letters*, **254**, 194–202.
- Lueker, T. J., Keeling, R. F. and Dubey, M. K. (2001) The oxygen to carbon dioxide ratios observed in emissions from a wildfire in northern California. *Geophysical Research Letters*, **28**, 2413–2416.
- Lueker, T. J., Walker, S. J., Vollmer, M. K. and Keeling, R. F. (2003) Coastal upwelling air-sea fluxes revealed in atmospheric observations of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. *Geophysical Research Letters*, **30**, 1292, doi: 10.1029/2002 GL 016615.
- Lymann, J. M., Good, S. A., Gouretski, V. V., Ishii, M., Johnson, G. C., Palmer, M. D., Smith, D. M. and Willis, J. K. (2010) Robust warming of the global upper ocean. *Nature*, **465**, 334–337, doi: 10.1038/nature 09043.
- Manning, A. C., Keeling, R. F. and Severinghaus, J. P. (1999) Precise atmospheric oxygen measurements with a paramagnetic oxygen analyzer. *Global Biogeochemical Cycles*, **13**, 1107–1115.
- Manning, A. C. and Keeling, R. F. (2006) Global oceanic and biotic carbon sinks from the Scripps atmospheric oxygen flask sampling network. *Tellus*, **58B**, 95–116.
- Masiello, C. A., Gallagher, M. E., Randerson, J. T., Deco, R. M. and Chadwick, O. A. (2008) Evaluating two experimental approaches for measuring ecosystem carbon oxidation state and oxidative ratio. *Journal of Geophysical Research*, **113**, G 03010, doi: 10.1029/2007 JG 000534.
- McKinley, G. A., Follows, M. J., Marshall, J. and Fan, S.-M. (2003) Interannual variability of air-sea O<sub>2</sub> fluxes and the determination of CO<sub>2</sub> sinks using atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. *Geophysical Research Letters*, **30**, 1101, doi: 10.1029/2002 GL 016044.
- Najjar, R. G. and Keeling, R. F. (2000) Mean annual cycle of the air-sea oxygen flux: A global view. *Global Biogeochemical Cycles*, **14**, 573–584, 2000.
- Nemani, R. R., Keeling, C. D., Hashimoto, H., Jolly, W. M., Piper, S. C., Tucker, C. J., Myneni, R. B. and Running, S. W. (2003) Climate-driven increase in global terrestrial net primary production from 1982 to 1999. *Science*, **300**, 1560–1563, doi: 10.1126/science.1082750.
- Nevison, C. D., Mahowald, N. M., Doney, S. C., Lima, I. D. and Cassar, N. (2008) Impact of variable air-sea O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes on atmospheric potential oxygen (APO) and land-ocean carbon sink partitioning. *Biogeosciences*, **5**, 875–889.
- Oschlies, A., Schulz, K. G., Riebesell, U. and Schmittner, A. (2008) Simulated 21st century's increase in oceanic suboxia by CO<sub>2</sub>-enhanced biotic carbon export. *Global*

- Biogeochemical Cycles*, **22**, GB 4008, doi: 10.1029/2007GB 003147.
- Patra, P. K., Ishizawa, M., Maksyutov, S., Nakazawa, T. and Inoue, G. (2005) Role of biomass burning and climate anomalies for land-atmosphere carbon fluxes based on inverse modeling of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Global Biogeochemical Cycles*, **19**, GB 3005, doi: 10.1029/2004GB 002258.
- Plattner, G. K., Joos, F. and Stocker, T. F. (2002) Revision of the global carbon budget due to changing air-sea oxygen fluxes. *Glob. Biogeochemical Cycles*, **16**, 1096, doi: 10.1029/2001GB 001746.
- Sarmiento, J. L., Hughes, T. M. C., Stouffer, R. J. and Manabe, S. (1998) Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming. *Nature*, **393**, 245–49.
- Seibt, U., Brand, W. A., Heimann, M., Lloyd, J., Severinghaus, J. P. and Wingate, L. (2004) Observations of O<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> exchange ratios during ecosystem gas exchange. *Global Biogeochemical Cycles*, **18**, GB 4024, doi: 10.1029/2004GB 002242.
- Severinghaus, J. P. (1995) Studies of the terrestrial O<sub>2</sub> and carbon cycles in sand dune gases and in Biosphere 2. Ph.D. thesis, 148 pp., Columbia Univ., New York, NY.
- Sirignano, C., Neubert, R. E., Rodenbeck, C. and Meijer, A. J. (2010) Atmospheric oxygen and carbon dioxide observations from two European coastal stations 2000–2005: continental influence, trend changes and APO climatology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 1599–1615, www.atmos-chem-phys.net/10/1599/2010/.
- Stephens, B. B., Keeling, R. F., Heimann, M., Six, K. D., Murnane, R. and Caldeira, K. (1998) Testing global ocean carbon cycle models using measurements of atmospheric O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> concentration. *Global Biogeochemical Cycles*, **12**, 213–230.
- Stephens, B. B., Keeling, R. and Paplawsky, W. J. (2003) Shipboard measurements of atmospheric oxygen using a vacuum-ultraviolet absorption technique. *Tellus*, **55B**, 857–878.
- Stephens, B. B., Bakwin, P. S., Tans, P. P., Teclaw, R. M. and Baumann, D. D. (2007) Application of a differential fuel-cell analyzer for measuring atmospheric oxygen variations. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **24**, 82–94, doi: 10.1175/JTECH 1959.1.
- Sturm, P., Leuenberger, M., Sirignano, C., Neubert, R. E. M., Meijer, H. A. J., Langenfelds, R., Brand, W. A. and Tohjima, Y. (2004) Permeation of atmospheric gases through Viton O-rings used for flask sampling. *Journal of Geophysical Research*, **109**, D 04309, doi: 10.1029/2003JD 004073.
- Sturm, P., Leuenberger, M. and Schmidt, M. (2005) Atmospheric O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and δ<sup>13</sup>C observations from the remote sites Jungfrauoch, Switzerland, and Puy de Dôme, France. *Geophysical Research Letters*, **32**, L 17811, doi: 10.1029/2005GL 023304.
- 遠嶋康徳 (2000) 大気中の酸素と窒素の存在比の精密測定. ふんせき (*Bunseki*), 2000, 75–79.
- 遠嶋康徳 (2004) ガスクロマトグラフ法による大気中酸素/窒素比の精密測定. 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1389–1398.
- Tohjima, Y. (2000) Method for measuring changes in the atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio by a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 14,575–14,584.
- Tohjima, Y., Mukai, H., Machida, T. and Nojiri, Y. (2003) Gas-chromatographic measurements of the atmospheric oxygen/nitrogen ratio at Hateruma Island and Cape Ochiishi, Japan. *Geophysical Research Letters*, **30**, 1653, doi: 10.1029/2003GL 017282.
- Tohjima, Y., Machida, T., Watai, T., Akama, I., Amari, T. and Moriwaki, Y. (2005 a) Preparation of gravimetric standards for measurements of atmospheric oxygen and re-evaluation of atmospheric oxygen concentration. *Journal of Geophysical Research*, **110**, D 11302, doi: 10.1029/2004JD 005595.
- Tohjima, Y., Mukai, H., Machida, T., Nojiri, Y. and Gloor, M. (2005 b) First measurements of the latitudinal atmospheric O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> distributions across the western Pacific. *Geophysical Research Letters*, **32**, L 17805, doi: 10.1029/2005GL 023311.
- Tohjima, Y., Mukai, H., Nojiri, Y., Ymagishi, H. and Machida, T. (2008) Atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> measurements at two Japanese sites: estimation of global oceanic and land biotic carbon sinks and analysis of the variations in atmospheric potential oxygen (APO). *Tellus*, **60B**, 213–225, doi: 10.1111/j.1600-0889.2007.00334.x.
- Yamagishi, H., Tohjima, Y., Mukai, H. and Sasaoka, K. (2008) Detection of regional scale sea-to-air oxygen emission related to spring bloom near Japan by using in-situ measurements of the atmospheric oxygen/nitrogen ratio. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8**, 3325–3335, www.atmos-chem-phys.net/8/3325/2008/.

## **Estimation of global carbon budgets based on precise measurements of atmospheric oxygen concentration**

Yasunori TOHJIMA \*

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

Observation of the change in atmospheric O<sub>2</sub> concentration, combined with atmospheric CO<sub>2</sub> observation, provides complementary information about the global carbon cycle. This is based on the fact that O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes are tightly coupled during terrestrial photosynthesis, respiration, and fossil fuel and biomass burning, but are less or decoupled during the sea-air gas exchanges. Especially, the long-term O<sub>2</sub> changes can be used to partition the sequestration of fossil fuel CO<sub>2</sub> release between ocean and terrestrial biosphere. In this review, we examine the parameters used for the partitioning calculation, including -O<sub>2</sub>: C exchange ratios for the terrestrial photosynthesis/respiration and fossil fuel burning. In early atmospheric O<sub>2</sub> studies, the net oceanic O<sub>2</sub> flux was assumed to be zero because of the low solubility of O<sub>2</sub> in seawater in comparison with that of CO<sub>2</sub>. However, recent studies have suggested that the upper-ocean warming, reducing the solubility of O<sub>2</sub> and the oceanic ventilation, causes net oceanic O<sub>2</sub> outgassing. We also review approaches to estimate the net oceanic O<sub>2</sub> fluxes. Finally, using the updated fossil CO<sub>2</sub> emission estimates and recently reported warming rates of the global upper ocean, we recalculate the ocean and terrestrial carbon sinks based on the previously reported atmospheric O<sub>2</sub> observations.

**Key words:** atmospheric oxygen, global carbon cycle, atmospheric carbon dioxide, carbon sinks, oxygen/nitrogen ratio, ocean, terrestrial biosphere