

1. はじめに

1-1 二酸化炭素観測の現状

近年、人間活動による化石燃料消費の増大に伴って、大気中の二酸化炭素 (CO_2) 濃度が年々増加しており、将来の地球温暖化を引き起こす可能性が極めて高いとして、全人類共通の最も重要な地球環境問題となってきた。世界気象機関 (WMO: World Meteorological Organization) では、地球環境の現状把握とその変化による将来の気候変化を正確に予測するために、全球大気監視計画 (GAW: Global Atmosphere Watch programme) の一環として、大気中の二酸化炭素濃度を測定するための観測網を地球規模に展開している (WMO, 2001)。この WMO/GAW 計画には、世界各国の気象機関や研究機関が参加しており、地上観測所、航空機並びに船舶などで得られた観測データが全世界から収集されている。二酸化炭素を含めた温室効果ガスの観測データは、気象庁に設置された WMO の温室効果ガス世界資料センター (WDCGG: World Data Centre for Greenhouse Gases) を通じて全世界に公開され、現在の温室効果ガスの状況の把握及び将来の気候変動予測に役立てられている。

気象庁 (JMA: Japan Meteorological Agency) では、1987 年から岩手県綾里において大気中 CO_2 濃度観測を本格的に開始した (観測部測候課, 1994)。その後、1993 年から南鳥島、1997 年から与那国島でも大気中 CO_2 濃度の観測を始め、現在、3つの観測所において CO_2 データが収集されている。これによって、西部北太平洋を広域にカバーできる観測体制が整った (Watanabe *et al.*, 2000)。一方、気象庁の観測船凌風丸でも 1981 年から西太平洋海域を中心とした洋上大気並びに表面海水中の CO_2 観測が開始され、2000 年からは気象庁観測船啓風丸にも CO_2 観測装置が搭載されてより多くの洋上データが得られるようになった。これまで気象庁で得られた長期間の観測データは WMO/WDCGG を通じて全世界に公表されており、WMO/GAW 計画の推進に大きく貢献している。

気象研究所 (MRI: Meteorological Research Institute) では、1980 年台初頭から観測船を利用した洋上大気並びに表面海水中の CO_2 の研究観測を本格的に開始し、その後、西部北太平洋海域の研究観測は気象庁の海洋モニタリング観測として引き継がれた (Inoue *et al.*, 1995)。また、気象研究所では大学の研究船や商船及び航空機を利用したキャンペーン観測も実施してきた (Inoue *et al.*, 1991; Matsueda and Inoue, 1991)。一方、陸域の大気と植生の交換過程を研究するために、1986 年から気象研究所構内の地上大気中の CO_2 連続観測を開始し (Inoue and Matsueda, 1996)、1992 年からは同じ研究所構内にある 200 m 鉄塔を利用した観測も始めた (Inoue and Matsueda, 2001)。さらに 1993 年 4 月からは、日本と豪州を結ぶ日本航空の定期旅客便を利用した上空の定常観測を開始し (Matsueda and Inoue, 1996)、これまで観測が極めて少なかった上空の CO_2 データを長期にわたって蓄積してきた (Matsueda *et al.*, 2002a, 2002b)。これら気象研究所の研究観測で得られた結果は科学論文として発表されると同時に、観測データは WMO/WDCGG に報告されてきた。

1-2 標準ガスの重要性

地球規模の二酸化炭素濃度の分布や変動を全球観測網から明らかにするためには、各観測所で取得されるデータの品質管理の体制を整え、相互に比較できるデータとして統合していくことが必要である。このため WMO/GAW 計画では、データの品質管理において必要とされる CO_2 の測定技術に関する詳しい観測指針をまとめている (WMO, 2000)。この指針では品質管理の数値目標として、0.1ppm 以下の確度で大気中の CO_2 濃度を測定することが掲げられている。この目標を達成するためには、大気の採取から測定と濃度計算を含めた観測システム全体の精度を長期にわたって維持していくことが求められる。このなかで特に重要な点は、測定されたデータの濃度を決定するための標準ガスの品質管理を厳密に行うことである。現在、多くの観測所では CO_2 の測定器として非分散型の赤外分析計 (NDIR: Non-Dispersive InfraRed Analyzer) が利用されているが、この測定装置は相対測定法であるため、既知濃度の標準ガスで頻繁に較正を行いながら大気の測定を実施していかなければならない。従って、大気測定の基準とな

る CO₂ 標準ガスの維持が、観測データの品質管理にとって最も重要な課題の一つと言っても過言ではない。

WMO の CO₂ 観測指針では、各観測機関における標準ガスを一次 (Primary)、二次 (Secondary) 及び作業 (Working) の 3 つのランクに分類して、CO₂ 濃度のスケールを維持していくことを推奨している。一次標準ガスは各観測機関内における最も高位の基準ガスで、観測所の濃度スケールをこれによって統一する。二次標準ガスは、観測所で使用される作業標準ガスの濃度を決定するために使用する。これによって、一次標準ガスの消費を軽減して、より長期に各観測機関の基準スケールを保持することが可能となる。WMO/GAW では、各観測機関で保有している一次標準ガスの濃度スケールを世界的に統一するため、全球大気監視較正センター (WCC: World Calibration Centre) を認定し、世界の観測機関が使用している標準ガスの濃度検定を支援している。WMO/WCC は、1995 年から米国のスクリップス海洋研究所 (SIO: Scripps Institution of Oceanography) に代わって米国の海洋大気庁 (NOAA/CMDL: National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory) が運営しており、現在「WMO Mole Fraction Scale」の名のもとに WMO/GAW 計画の基準 CO₂ 濃度を維持している。

標準ガスを維持管理する際に最も注意を要する点は、その CO₂ 濃度が使用期間中に変化を起こしていなかったかどうかを検証することである。一般に、CO₂ 標準ガスは高圧ボンベに充填されたものを使用するが、ボンベの内壁において CO₂ の吸脱着が起こるためにその濃度が変化することがある。これが、いわゆる濃度ドリフトと呼ばれている現象である。特に、ボンベの充填圧力が 20 ~ 30 気圧以下の低圧になってくると、濃度ドリフトの確率が高くなるため、使用を中止して新たな標準ガスに更新することが推奨されている (田中ら、1987)。2001 年東京で開催された WMO/IAEA CO₂ 専門家会議では、各観測機関で維持している一次標準ガスの濃度ドリフトの有無を検証するため、2 年に一度の頻度で WMO/WCC において検定を実施することを勧告した (WMO, 2003)。また、WMO/GAW では、標準ガスの品質管理活動の一環として、数年おきに世界の主要観測機関に比較ガスを巡回して測定結果を収集し、各機関の一次標準ガスの状況を把握する国際比較実験も実施している。さらに、NOAA では、豪州の研究機関と頻繁な相互比較実験を実施して、測定データの品質向上を図っている (Masarie *et al.*, 2001)。

1-3 本研究の目的

標準ガスの適切な維持管理は、異なる観測機関からのデータを比較・統合する上で不可欠であると同時に、各観測機関における長期間にわたるデータの連続性を確保する点でも重要である。気象庁では 1987 年に CO₂ 観測を開始する際に、標準ガス検定装置並びに一次、二次、作業ガスを整備して、地上の大気観測所と船舶による海洋観測に用いるすべての標準ガスの検定を実施してきた。過去 15 年の間に、気象庁の基準となる一次標準ガスは合計 4 回更新され、その度に WMO/WCC で検定を実施して CO₂ 濃度値を決定してきた。それに基づいて二次標準ガスを通して作業標準ガスを検定し、観測所の測定濃度を WMO スケールとして統一してきた。一方、気象研究所では 1987 年に重量充填法により作製された標準ガスに基づいて、独自の CO₂ 濃度スケール (MRI-87 スケール) を確立し、主に船舶や地上における研究観測で得られたデータの基準として利用してきた。この MRI-87 スケールは、現在も新しい標準ガスに引き継がれ、その基準濃度が維持されている。

1993 年から気象研究所で開始された定期航空機観測では、CO₂ の測定データを WMO スケールと MRI-87 スケールの両方の基準で算定できるように、すべての作業標準ガスを定期的に気象庁の検定装置において測定してきた。この相互比較検定実験を通して、約 10 年間のデータが蓄積された。このデータを予備的に解析した結果、これまで使用してきた気象庁の標準ガスのスケールやその濃度安定性に関して、さらに詳しい調査と解析によって標準ガスの履歴を再評価することが必要であることがわかってきた。すでに気象庁の検定装置が稼働を開始して 15 年以上が経過しており、膨大な検定データが蓄積しているが、それらの詳細な解析による系統的評価についてはこれまで実施され

てこなかった。しかも、一部の古い検定結果やその生データについては、散逸している状況に直面していることがわかった。

過去15年間の検定データは単に気象庁や気象研究所における標準ガスの維持管理の評価にとどまらず、WMOのCO₂基準スケールに関する情報を引き出す上でも貴重な資料である。そこで、気象研究所地球化学研究部、気象庁観測部環境気象課、気象庁気候・海洋気象部海洋気象課汚染分析センターの合同調査・研究チームを2002年5月に発足させ、これまでの検定結果の整合性を検討するとともに、検定データの収集とデータベース化、及びそれを利用して様々な解析を実施し、その結果に基づいてCO₂標準ガススケールの推移とその安定性について議論を行ってきた。本報告書は、この合同調査・研究チームで行われた調査と研究の結果をまとめたものである。

2. 過去の検定結果に関する問題点

2-1 気象研究所ボンベの検定履歴

気象研究所では、1993年4月から開始された定期航空機観測においてCO₂濃度を測定するために、47L容のマンガン鋼あるいは48L容のアルミ製の高圧ボンベに充填された標準ガスを使用してきた。これまで本観測で使用してきた標準ガスは、すべて東北大学で開発された手法(田中ら、1987;青木ら、1990;Matsueda, 1993)に従って、日本酸素(株)において圧力充填法によって作製されたものである。これらの標準ガスのCO₂濃度を監視する目的で、1年にほぼ2回の頻度で気象庁の検定装置を用いて測定を行ってきた。なお、標準ガスの充填圧力は、3~4年で20~30気圧近くに低下するため観測での使用は中止したが、その後も気象庁における検定は継続して実施してきた。

図-1(a)は、1993年から2002年までに行われた気象研究所標準ガスのCO₂濃度検定結果をプロットしてある。CQB01771のボンベについてこれまで検定された結果を比較すると、最大0.4ppmを超える大きな差があることが認められた。気象庁の検定装置の測定誤差はいずれも0.01から0.02ppm以下であったことから、検定値の違いは明らかに装置の測定精度を大きく超えていると言える。検定結果の時間的推移を見ると、1993年に最も低い値を示したが、その値が徐々に高くなり、1997年から1999年にかけて最大となる傾向が見られた。ところが、1999年後半から2002年にかけては検定結果が極めて良い一致を示しており、それ以前の検定値に較べて0.2ppm程度の大きなギャップが見られた。1999年後半以降の検定値の時間的変動は±0.01ppm程度の非常に小さいもので、装置の測定精度からは変動の有意性を検出できないレベルであった。なお、1999年の2回の検定結果に違いが見られるのは、検定に使用した標準ガスが異なるためである。同様な検定結果の時間的推移はCQB01770、CQB1774及びCQB01769のボンベにおいても認められた。これら以外の他のボンベは検定期間が短い(図-1(b),(c))、1999年に検定値が大きく変化すること、並びに1999年後半以降の検定値が良い一致を示す点では、すべてのボンベにおいて全く同じ傾向であった。

表-1は、図-1にプロットされた検定結果とともに、検定に用いた気象庁の標準ガスボンベの番号とその濃度もまとめて示してある。1999年以前は、一次標準ガスから値付けされた二次標準ガスを用いて検定が実施されていたが、この間二次標準ガスが再充填され更新されたこと、並びに若干の濃度変更があったことが伺える。さらに、1995年から1996年にかけて一次標準ガスが更新され、これに伴って二次標準ガスの値が改められた。これに対して、1999年後半以降は新たに更新された一次標準ガスによって直接検定が実施されており、その際に使用した標準ガスの組み合わせも変更されていない。またこの間、一次標準ガスの濃度値も変更はなく、すべて同じ値を与えていたことがわかる。このような一定の検定条件下において、気象研究所のすべてのボンベが非常に安定した検定結果を示していたことは、少なくとも1999年後半以降は濃度ドリフトがほとんど起こっていなかったことを強く示唆していた。