

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。

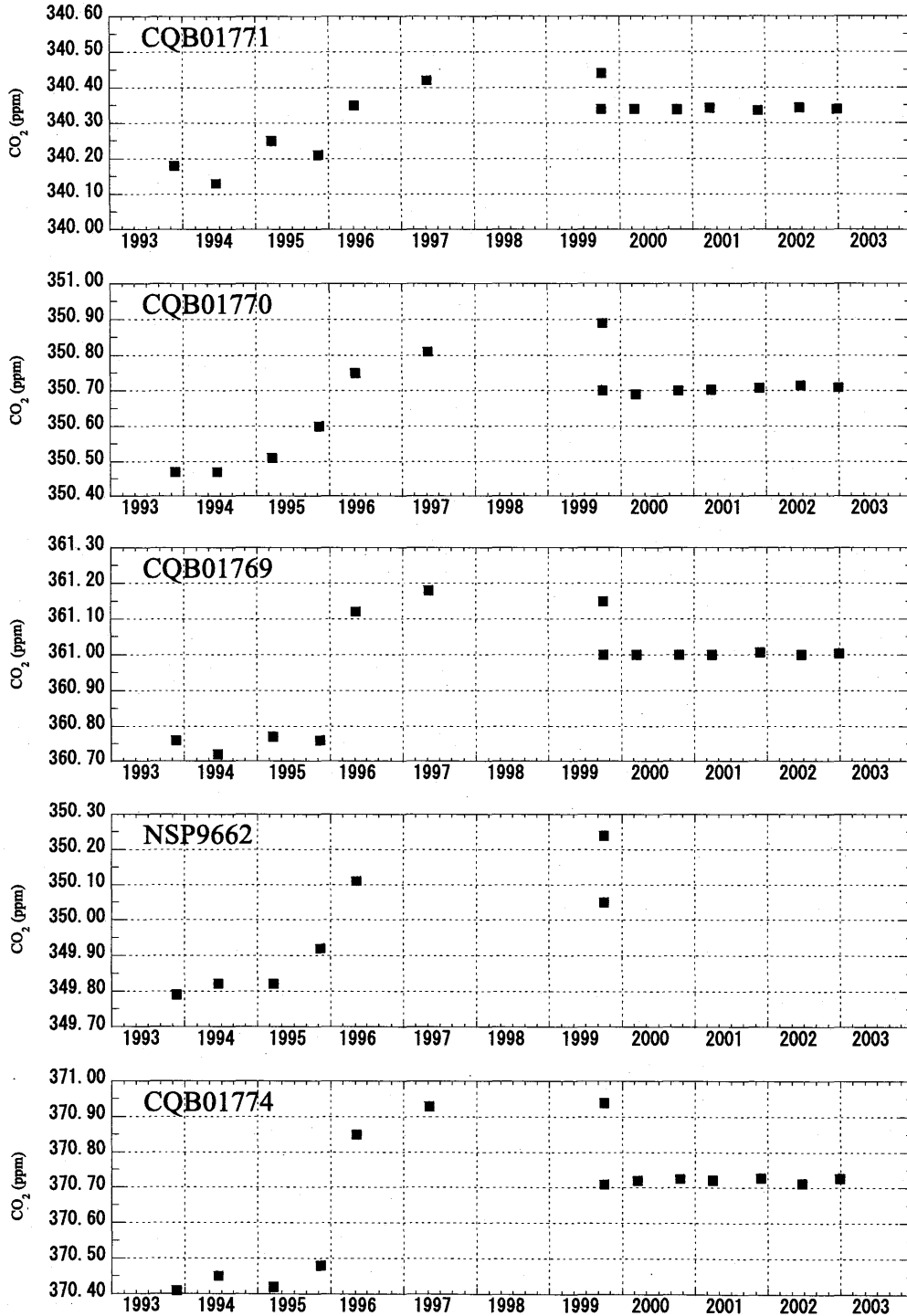


図-1(a) 気象研究所標準ガスの検定履歴(その1)。

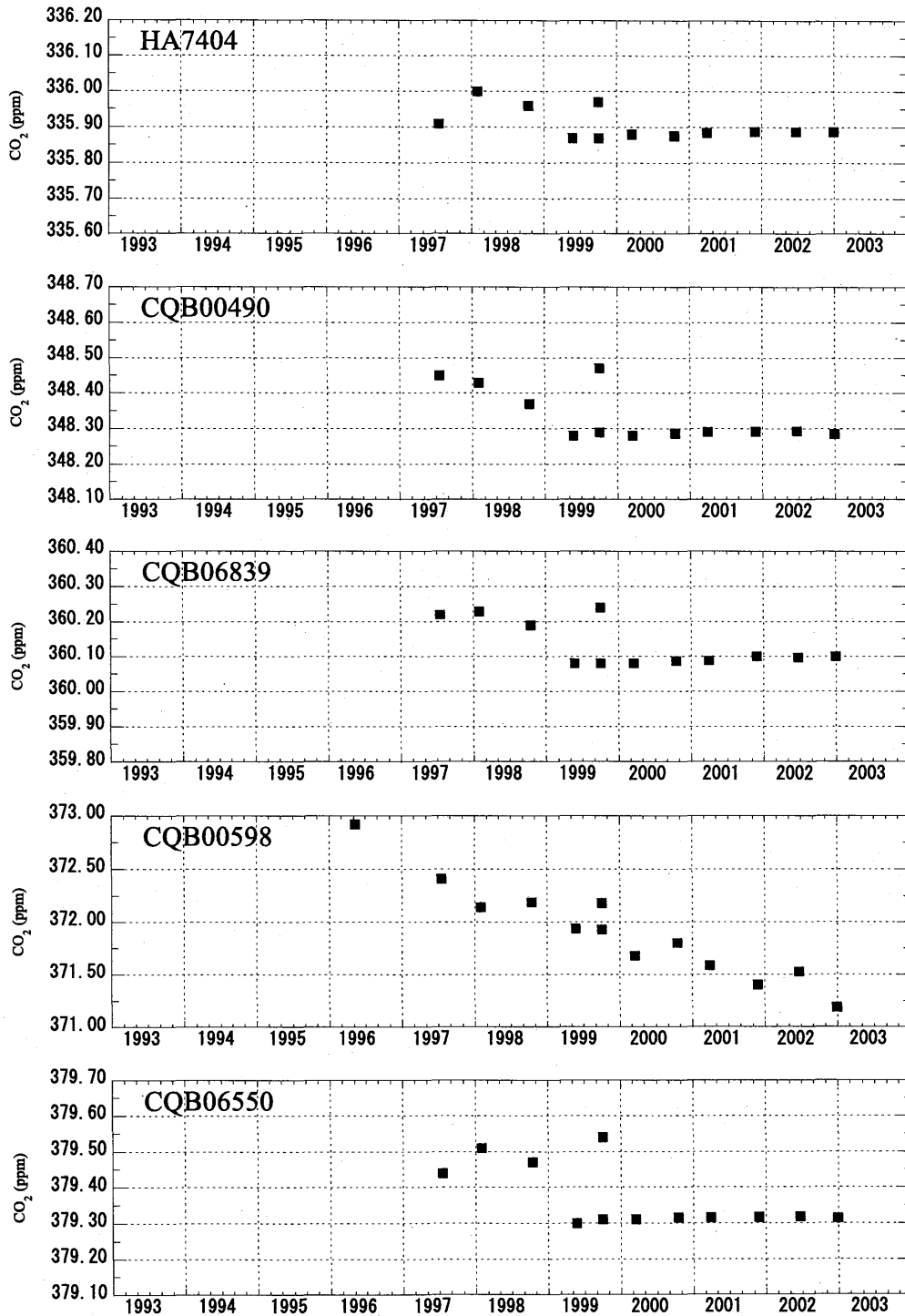


図-1 (b) 気象研究所標準ガスの検定履歴 (その2)。

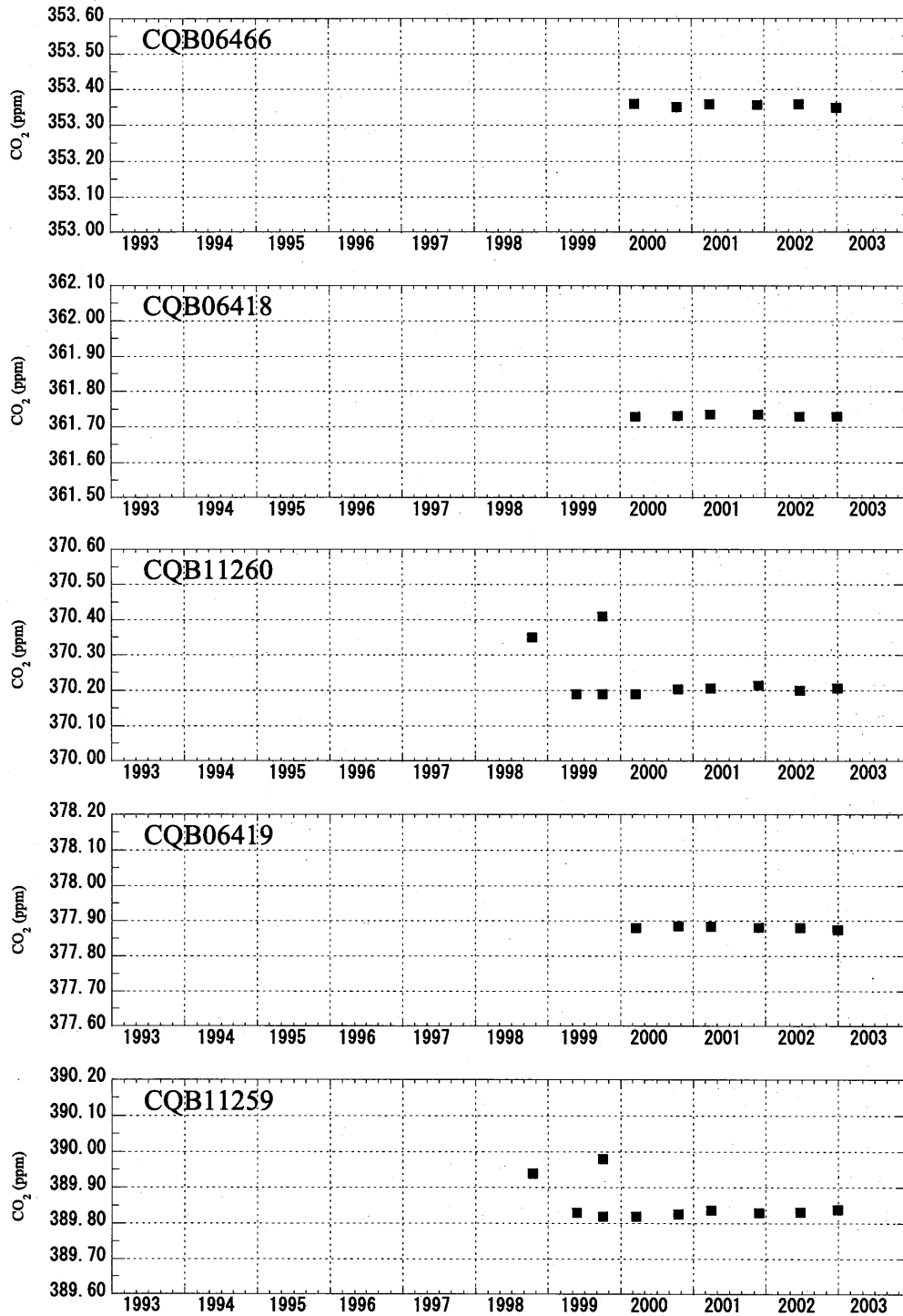


図-1(c) 気象研究所標準ガスの検定履歴(その3)。

いくつかのボンベは充填圧力がすでに10～20気圧程度の低圧になっていたが、CO₂濃度は極めて安定であったと考えられる。但し、すべての検定ガス並びに被検定ガスが同時に同じ割合で濃度ドリフトを起こしていた可能性も考えられるが、その確率は極めて低いと言える。

2-2 気象研究所ボンベの自己検定結果

1999年以前の気象研究所のボンベ検定値が大きく変動していた原因としては、気象庁の検定において使用された標準ガスの値付けに整合性がとれていなかったためと推測される。但し、ボンベの濃度ドリフトが検定値の変動を引き起こした可能性もあるため、1999年以前の気象研究所のボンベ濃度が安定であったかどうかを確認しておく必要がある。そこで、気象研究所で測定された標準ガスのデータを利用して、ボンベ濃度を相互に比較しながら相対的なドリフトを評価する自己検定手法を用いて解析をすることを試みた。

図-2(a)は、気象研究所において1993年から1997年初頭まで間にCO₂測定に使用された5本の標準ガスについて自己検定を行い、その検定値の時間変化をプロットしたものである。この図に示した各標準ガスの自己検定濃度値は、残り4本の標準ガスの測定結果をもとに検量線を作成して算定したものである。従ってこの図から、各標準ガスが他の標準ガスに対して相対的に濃度がどのようにドリフトしてきたかを評価することができる。なお、ここで採用した方法では、濃度が最も低いボンベと最も高いボンベについては検量線の外挿値として算定されるため、中間濃度の3本のボンベに較べて自己検定値の偏差が大きくなっている。1993年から1997年初頭までの過去4年間の自己検定値の推移を見ると、すべてのボンベにおいて大きな時間変化は起こっていないが、若干の変化傾向を示すボンベもみられた。そこで、各ボンベの自己検定値を直線で回帰して相対的な濃度ドリフトを計算した結果、年間+0.02ppmから-0.02ppmの濃度変化の中に収まっていることが認められた。この結果から各標準ガスのドリフトの絶対値を評価することは困難であるが、仮にNSP9662のボンベが年間0.008ppmドリフトしていたと仮定して再計算すると、他のボンベのドリフトは年間±0.001ppm以下のごく僅かな値と算定される(図-2(b))。これらの結果は、1993年から1997年初頭までの間にボンベ濃度に大きな変化が無かったことを強く示唆している。

図-3(a)は、気象研究所において1997年から1999年まで間にCO₂測定に使用された5本の標準ガスについて自己検定を行い、その検定値の時間変化をプロットしたものである。但し、CQB00598のボンベについては、明らかに顕著な濃度ドリフトが予備解析の段階で認められたために、これを除く残りの4本の標準ガスで自己検定を行った。これら4本の標準ガスについて過去3年間の自己検定値の推移を見ると、すべてのボンベにおいて大きな時間変化は起こっていないが、若干変化傾向を示すボンベもみられた。直線回帰によって相対的な濃度ドリフトを計算した結果、年間+0.03ppmから-0.04ppm以内と算定された。仮にHA7404のボンベが年間0.026ppmドリフトしていたと仮定して再計算すると、他のボンベのドリフトは年間±0.01ppm以下のごく僅かな値と算定される(図-3(b))。これらの結果は、1997年から1999年までの間に使用された4本の標準ガスに大きな濃度変化が無かったことを強く示唆している。従って、図-2及び図-3の自己検定の結果から、気象研究所の標準ガス濃度は1993年から1999年までの間安定で、濃度ドリフトが気象庁における検定値を0.4ppm以上変動させた主要な原因ではないことが確認できた。

2-3 気象庁の一次標準ガスの相互比較結果

気象庁のCO₂濃度検定装置が1986年に設置されて以来、2002年までの16年間に4組の一次標準ガスが使用されてきた。ここでは、これら4組を年代順に第一世代、第二世代、第三世代及び第四世代の一次標準ガスと呼ぶことにする。なお、第五世代の一次標準ガスはすでに準備されており、2003年に第四世代に代わって使用が開始される予定となっている。

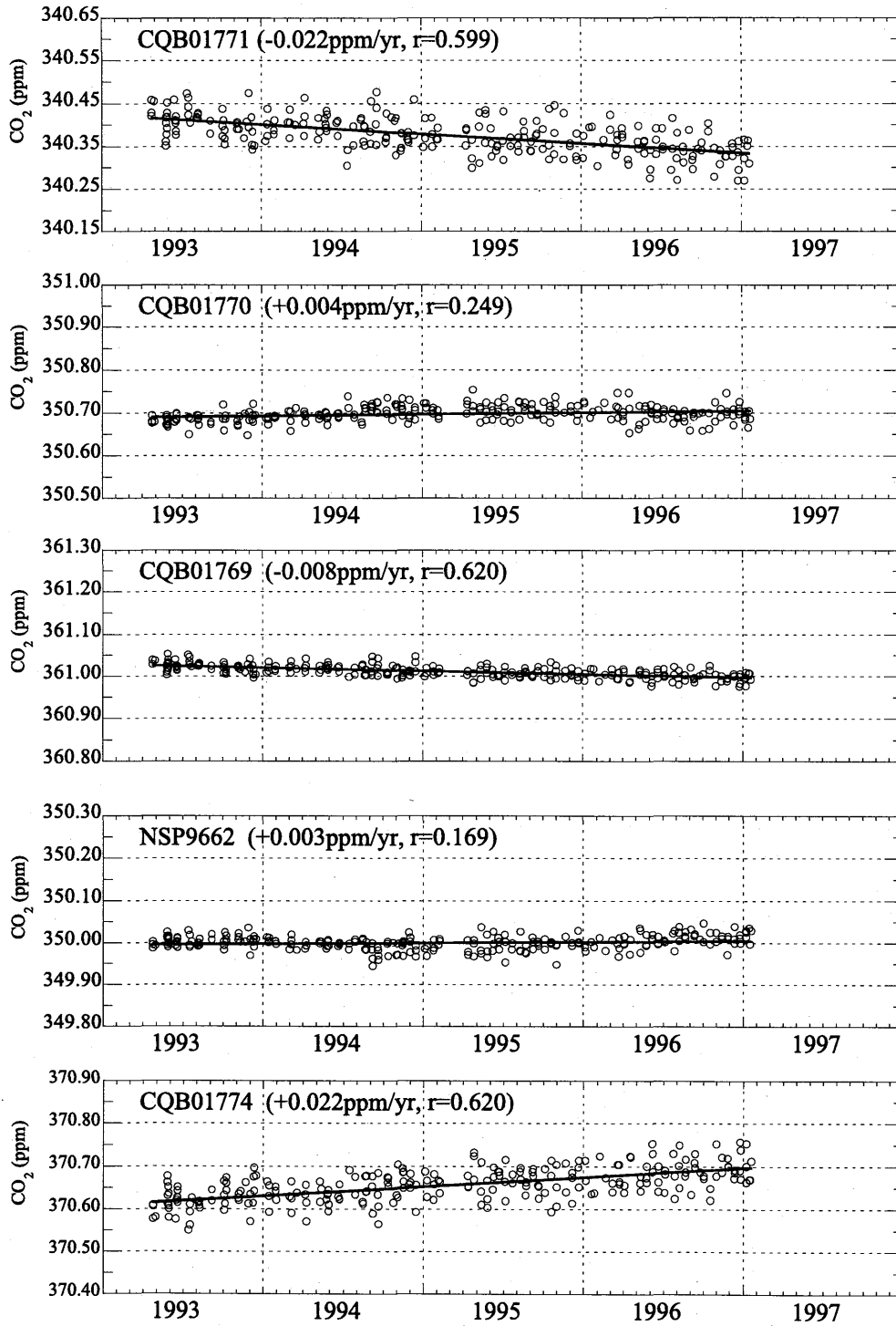


図-2(a) 気象研究所標準ガスの自己検定履歴(1993年-1997年)。

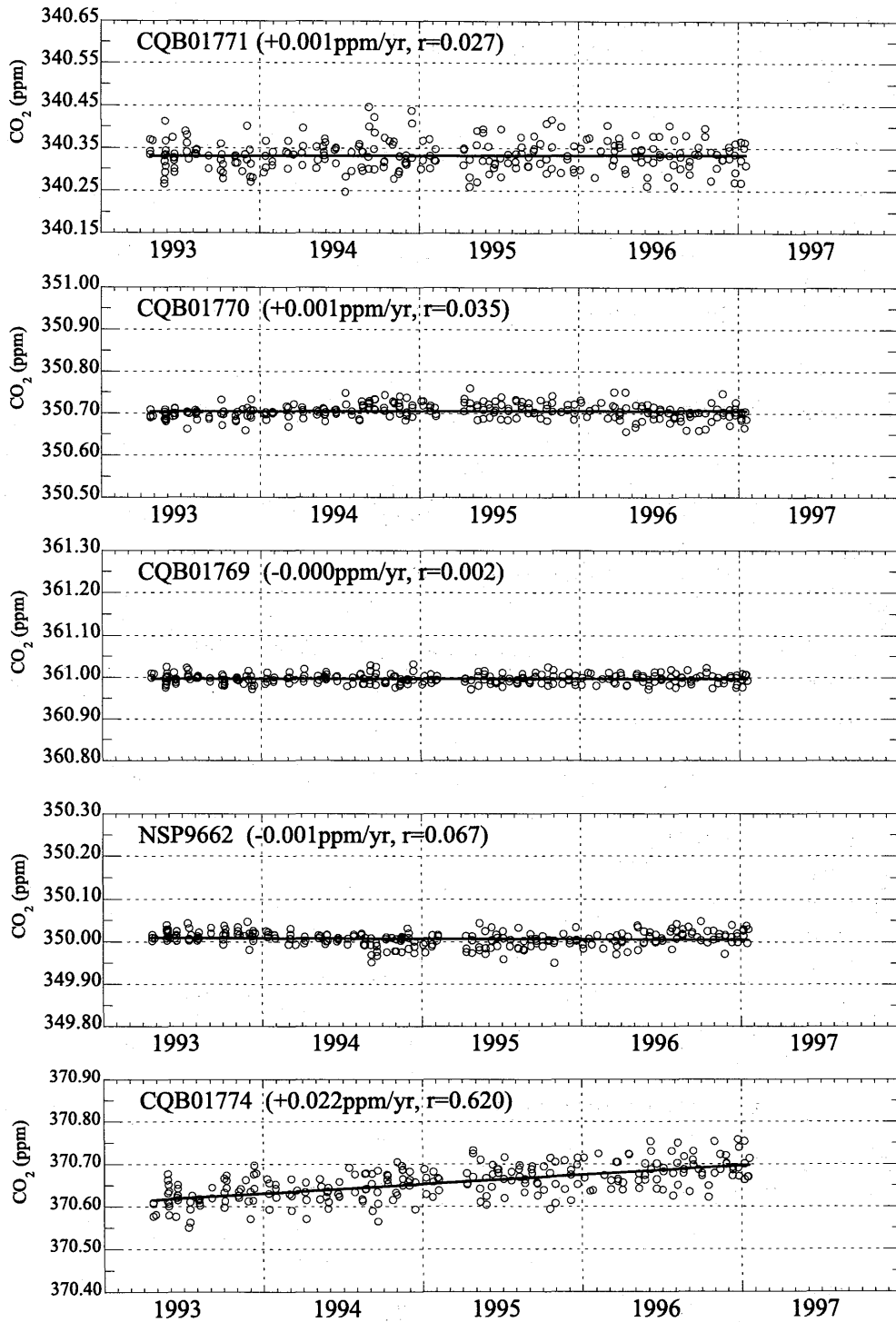


図-2(b) 気象研究所標準ガスの自己検定履歴の再解析(1993年-1997年)。

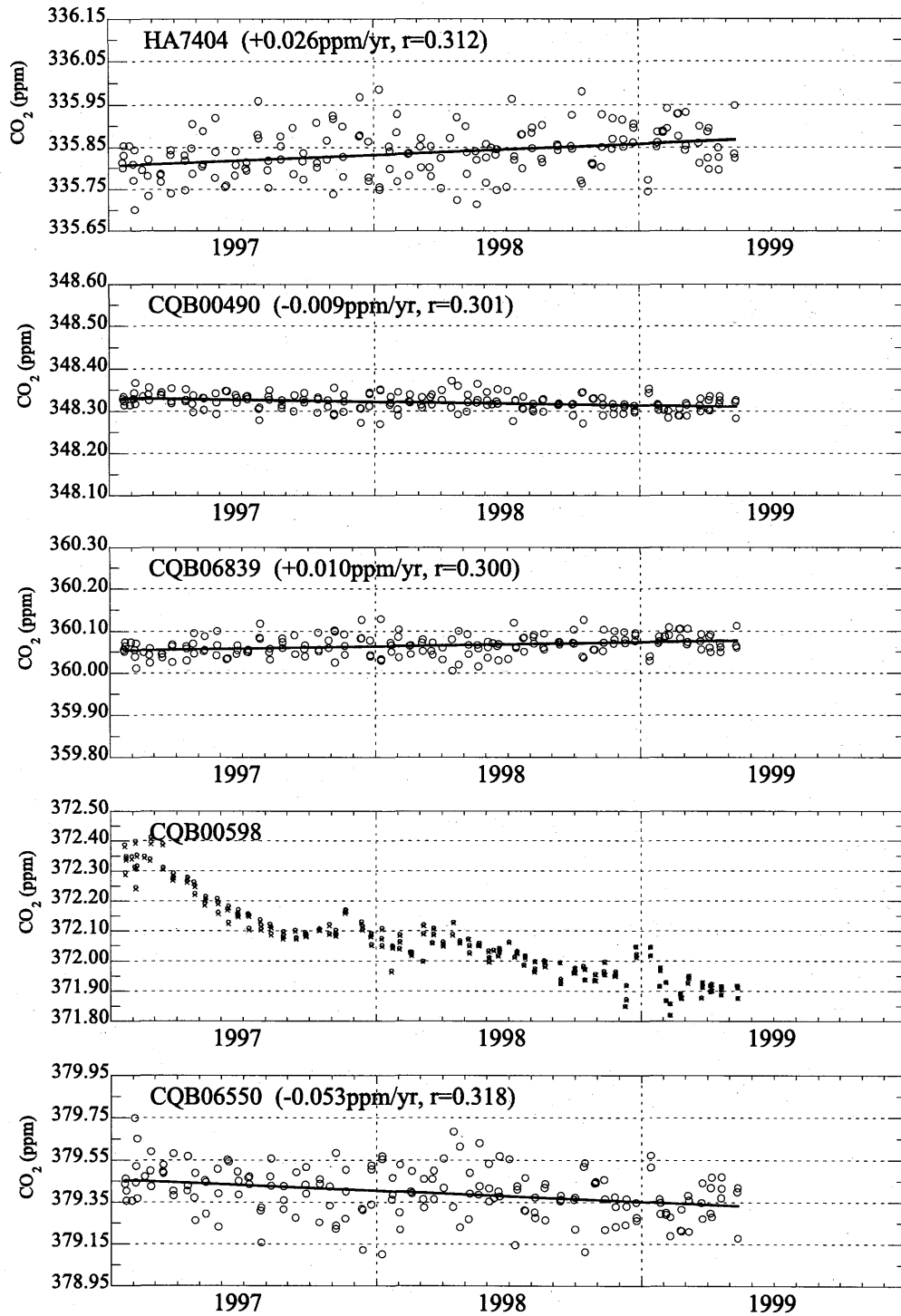


図-3(a) 気象研究所標準ガスの自己検定履歴(1997年—1999年)。

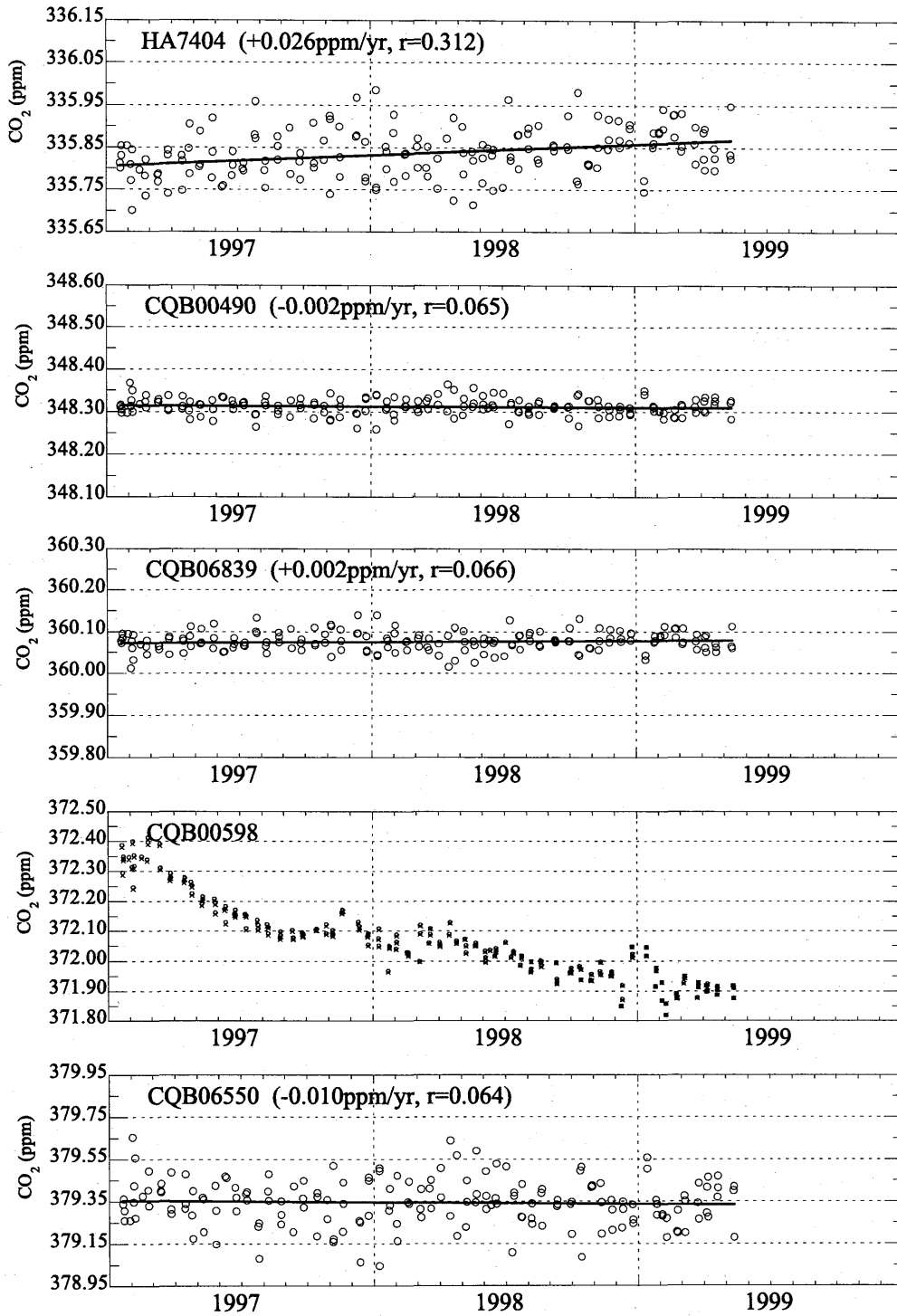


図-3(b) 気象研究所標準ガスの自己検定履歴の再解析(1997年—1999年)。

表-2は、第一から第四世代までの一次標準ガスボンベの番号、その濃度並びに使用された期間をまとめて示してある。第一世代の一次標準ガスは、クロムモリブデン鋼製の高圧ボンベを含めてすべて米国で作製され、当時WMO/WCCを担当していた米国のスクリップス海洋研究所で濃度検定がなされた後に気象庁に導入された。第一世代は1986年11月から1991年12月まで気象庁における検定で使用されたが、この期間はまだ海洋観測の現業運用が始まっていなかったために、その濃度範囲は約321ppmから368ppmの比較的狭い幅に限られていた。一方、第二世代以降の標準ガスは、すべて東北大学で開発された方法に従って、日本酸素(株)において47L容のマンガ鋼あるいは48L容のアルミニウム製の高圧ボンベに充填された。これら日本で作製されたガスは、いずれもWMO/WCCで検定を受けた後に気象庁の一次標準ガスとして使用された。なお、第二及び第三世代は第一世代と同様にスクリップス海洋研究所で検定を受けたが、第四世代はWMO/WCCの移管に伴い米国海洋大気庁で検定が行われた。また、第二世代以降は海洋観測にも対応するため、濃度範囲が269ppmから410ppmに広げられ、ボンベの本数も増えた。第四世代ではさらに濃度範囲が209ppmから439ppmに広がるのに伴って本数も増加した。第二世代以降の各世代の使用年数は約4年から5年であった。

気象庁では一次標準ガスを次世代と交換する際に、新旧世代の濃度を比較する実験を行ってきた。その結果が表-2にまとめて示してある。表中における「使用前濃度」は使用開始前にWMO/WCCで値付けされた値であり、「使用后濃度」は使用終了時に次世代の一次標準ガスを用いて気象庁で測定された値である。第一世代の標準ガスについて使用前後の濃度値を比較してみると、最大で2ppm以上の大きな違いがあることがわかった。このような新旧世代による検定値の違いは、第二世代及び第三世代の標準ガスにも同様にみられた。但し、世代間の濃度差の程度は各世代で異なり、使用前の検定値を基準にすると第一世代は+2.2~-0.8ppm、第二世代は+0.7~-0.4ppm、第三世代は+0.1から-0.2ppmであった。ところが、第四世代の標準ガスについては、WCCの検定がすでに終了した第五世代の標準によって校正した値と較べても、それ程大きな違いは認められていない。その新旧の差は2002年の段階では±0.1ppm以下であった。なお、第四及び第五世代とも同じ米国海洋大気庁で検定が行われた。

世代交替時における新旧の検定値の違いを生んだ原因としては、主に3つの事柄が考えられる。第一の原因としては、WMO/WCCにおける検定基準が統一されていなかったことが挙げられる。つまり、検定基準が年代によって異なっていたり、WCCがスクリップス海洋研究所から米国海洋大気庁に移る際に基準のズレが生じていた可能性が考えられる(Tans *et al.*, 2001)。第二としては、標準ガスが使用期間中に濃度ドリフトを起こし、使用前と後で濃度に変化があったことが挙げられる。第三としては、濃度測定を行う際に、組み合わせの異なる標準ガスを使用することによって検定値に違いが生じたことが挙げられる。これらの3つの原因が複合的に関連した結果、検定値の違いが生じたと考えられるが、その主な原因は各世代で異なっていたものと推定される。例えば、第四と第五世代の場合は他の世代と較べて極めて差が小さかったことから、WCCにおける検定基準の違いや濃度ドリフトの影響はほとんどなかったと推定される。これに対して、第四世代以前の世代については、WCCにおける検定基準や濃度ドリフトなどの要因が世代間の検定値に大きな差を生んだ原因と思われる。

世代間の差の原因を推定する上で、一つの興味深い現象がみられている。その結果を図-4に示した。これは、気象庁の一次標準が第三世代から第四世代に移行する際に、気象研究所のボンベを両世代の一次標準で直接測定し、世代間の検定値の差とボンベのCO₂濃度との関係を調べたものである。第三と第四世代の差は当然のことながら表-2の結果とよく一致していた。興味深い特徴として、ボンベのCO₂濃度が高くなるにつれて世代間の差が順次大きくなる傾向が明瞭に見られたことである。さらに、気象研究所のボンベについては、第二世代の一次標準ガスで値付けされた二次標準ガスを用いて検定された結果があるので、間接的に第二世代と第四世代との検定値の差を計算することができる。図-4に示す通り、第二世代と第四世代の差も、ボンベのCO₂濃度が高くなるにつれて差が徐々に大きくなる傾向が特徴的に認められた。このような明瞭な濃度依存性の関係は、比較的ランダムに起こるボンベの濃

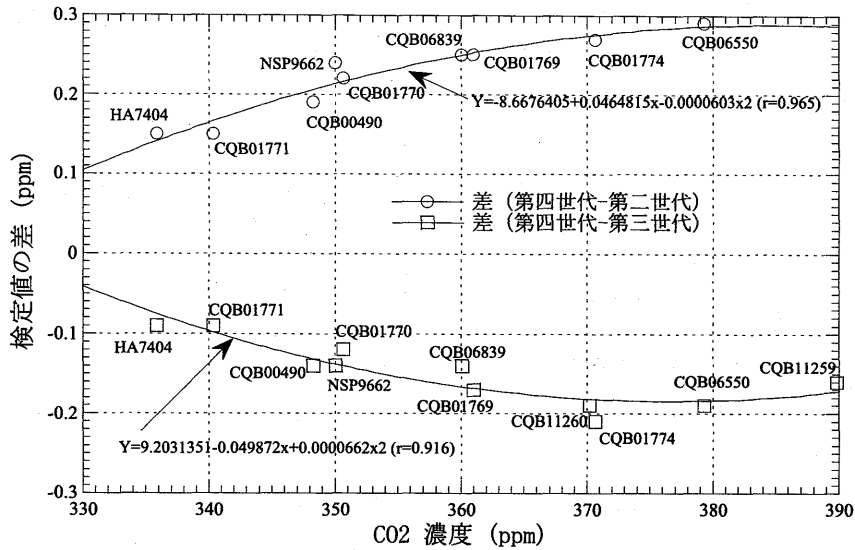


図-4 世代間の検定値の違いと CO₂ 濃度の関係。

度ドリフトが原因とは考えにくく、むしろ検定基準の系統的なズレによって生じているものと推察された。一方、第一世代の場合は、上記のような関係は見られず、第二世代との検定値の差も 1ppm 程度と大きかったことから、ポンベの濃度ドリフトが起こっていた可能性が高いと考えられる。

2-4 国際比較実験の結果

WMO では、これまで合計 3 回の CO₂ 標準ガス国際巡回比較実験を実施しており、気象庁並びに気象研究所も参加してきた。第 1 回目は 1992 年～1993 年、第 2 回目は 1996 年～1997 年、第 3 回目は 1998 年～1999 年に行われ、第 4 回目の比較実験が 2002 年～2003 年にかけて現在実施されている。第 1 回と第 2 回の結果は WMO から報告されており (<http://gaw.kishou.go.jp/wcc/co2/co2comparison.html>)、図-5 はそれら過去 2 回の比較結果を米国海洋大気庁との差としてプロットしたものを示してある。なお、第 3 回目の結果については、現在公表に向けて準備が進められている。これらの結果は、世界の主要な観測機関の CO₂ 標準ガススケールの違いを知る上で重要であると同時に、気象庁における一次標準ガスの維持管理の推移を調べる上でも参考となる。

第 1 回目の比較実験の結果では、各参加機関の測定値は最大で 2.6ppm 程度の大きな違いがみられたが、第 2 回目では各機関の差は小さくなり、最大で約 1.2ppm 以内の範囲で一致していた。さらに、第 3 回目では機関間の差が小さくなってきたが、約 0.3ppm 程度の違いは依然として解消されていない。気象庁の測定では、各回でそれぞれ異なる世代の一次標準ガスで検定が行われており、第 1 回目の実験では第二世代、第 2 回は第三世代、第 3 回目は第四世代の一次標準ガスが用いられた。気象庁の測定結果を米国海洋大気庁の結果と比較してみると、第 1 回目では気象庁の方が相対的に低い値を示し、最大 0.3ppm の違いがあったのに対して、第 2 回目では逆に気象庁の値の方が最大 0.3ppm 相対的に高い値を示した。この違いは、NOAA の基準スケールが変わっていなかったとすると、気象庁における一次標準ガスの世代間の違いを反映しているものと考えられる。一方、第 3 回目では、気象庁と米国海洋大気庁の値は 0.1ppm 以内で比較的良い一致を示していた。このことは、第四世代の標準ガスが NOAA において検定されて両者の濃度スケールが統一されていたこと、並びに気象庁における検定装置が十分な精度を保っていたことによるものと言える。

2-5 第2章のまとめ

気象庁において実施された検定結果を調べた結果、以下のような一次標準ガスに関連した問題点が明らかになった。

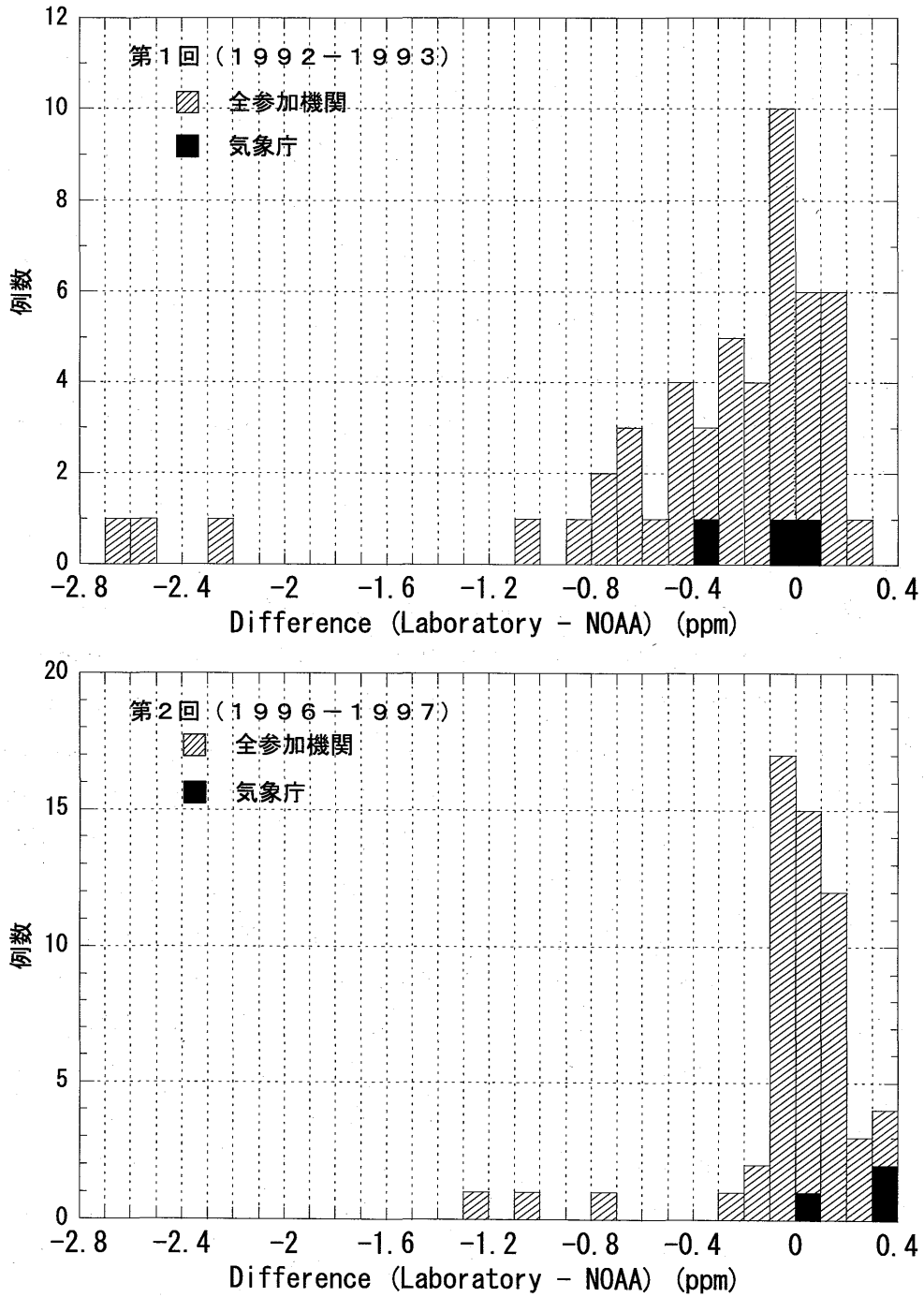


図-5 第1回及び第2回のCO₂国際巡回比較実験の結果。

- 1) 1993年から2002年にかけて行われた気象研究所標準ガスの検定値が0.4ppm程度異なっていた。気象研究所の測定記録を用いて標準ガスの自己検定解析を行った結果、ポンベの濃度ドリフトが気象庁における検定値の変動を引き起こした主要な原因ではないことが確認された。
- 2) 気象庁の一次標準ガス交替時における新旧の検定結果を比較した結果、検定された濃度値に世代間による差があることが認められた。また、世代間の差の程度は各世代で異なることがわかった。特に、第二世代と第三世代の交換時における世代間の差はポンベのCO₂濃度に依存する明瞭な変化傾向が見出された。
- 3) WMOで過去3回行われたCO₂標準ガス国際巡回比較実験を調べた結果、NOAAの検定値との違いは実験が行われた年代によって異なっていることが示された。

以上の結果から、これまで使用してきた一次標準ガスの値に整合性がとれていなかったことが強く示唆された。

3. 検定結果の再評価

3-1 一次標準ガスの自己検定結果

標準ガスの検定において、各観測機関測定の基本となる一次標準ガスの濃度が長期にわたって安定していることが望ましい。しかし、図3(b)のCQB00598ポンベの濃度履歴に見られる通り、現実には濃度ドリフトを起こすポンベがある。このため、検定データの解析によって使用期間中のドリフトの有無を検証し、その結果に基づいてドリフト量を評価して基準スケールの補正を行っていく必要がある。そこで、気象庁で使用された一次標準ガスの濃度変化の可能性を検討するために、4つの世代ごとに自己検定手法を用いてポンベの濃度安定性について解析を試みてみた。なお、解析には、一次標準ガスで二次標準ガスを検定した際の計測データを主に用いて評価を行った。

図-6(a)(b)は、第一世代の一次標準ガスとして使用された6本のポンベについて、1987年から1991年の期間における自己検定を行った結果を示した。なお、図中の曲線は、データを二次式で回帰した結果である。この検定手法ではあくまで相対的な濃度変化しかわからないが、いずれのポンベも顕著な濃度変化を示していることがわかった。二次式で回帰した際の相関係数(r)は0.78から0.94で、統計的にも有意なドリフトであることを示した。これらのドリフトは上昇傾向にあるものと下降傾向にあるものにわかれているが、必ずしも実際の濃度の増減に対応しているわけではない。これらの変化傾向を直線で回帰して平均的な濃度ドリフトを求めた結果、年間+0.14ppmから-0.12ppmと算定された。これは、約5年間にわたる第一世代一次標準の使用期間中に、気象庁の基準スケールに大きな変化が起こっていたこと示す結果であった。この自己検定結果だけではドリフトを起こしたポンベを特定できないが、すべてのポンベが顕著なドリフト傾向を示したことは、少なくとも複数のポンベが濃度変化を起こした可能性が極めて高い。また、いくつかのポンベについては、図中の二次式の回帰曲線で示す通り、時間が経過するに従って濃度ドリフトが徐々に大きくなる傾向が認められた。使用期間中にポンベの充填圧力が徐々に減少したことが、ポンベ内での濃度変化を加速した原因の一つと推定される。

図-6(c)(d)は、第二世代の一次標準ガス10本について、1991年から1996年の期間における自己検定を行った結果を示した。なお、図中の実線はデータを直線で回帰した結果で、この直線の傾きから5年間の平均的な濃度ドリフトを評価した。第二世代の場合には第一世代とは異なり、いずれのポンベにおいても自己検定による濃度ドリフトがほとんど認められなかった。10本の標準ガスの中で、CO₂濃度が最も低いポンベと最も高いポンベを除くと、残りの8本について評価された濃度ドリフトはいずれも±0.01ppm/yr以内の極めて小さい値であり、大きな濃度変化がなかったことを示していた。CO₂濃度が最も低いポンベと最も高いポンベについては約0.02ppm/yrのやや大きな濃度ドリフト値が得られたが、統計的には有意なドリフトではなかった。この2本の標準ガスの場合には自己検定が外挿となるために値のばらつきが大きく微小な変化傾向は見積もることができないが、基準スケールを補正しな