

- 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

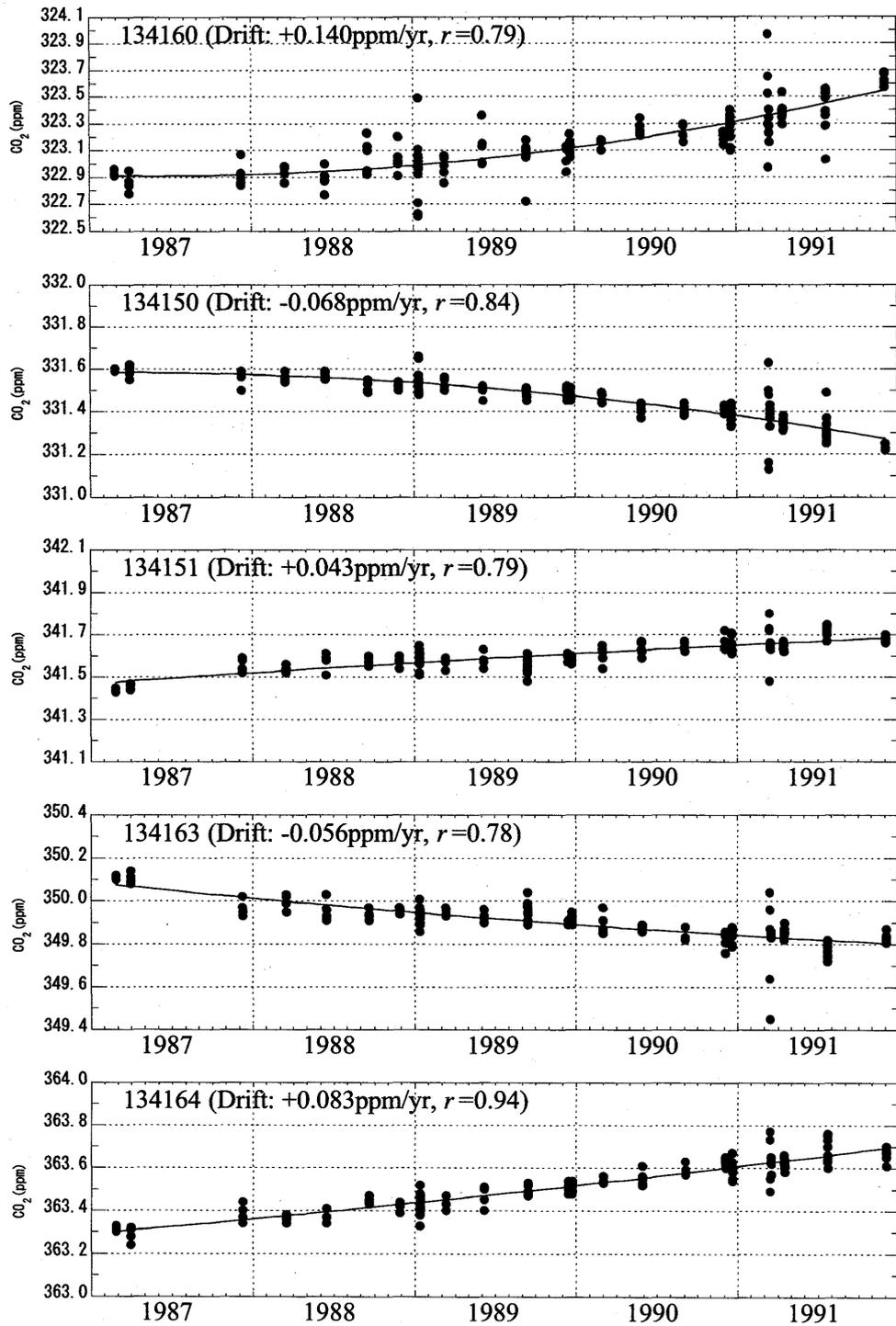


図-6(a) 気象庁の一次標準ガス(第一世代)の自己検定履歴(その1)。

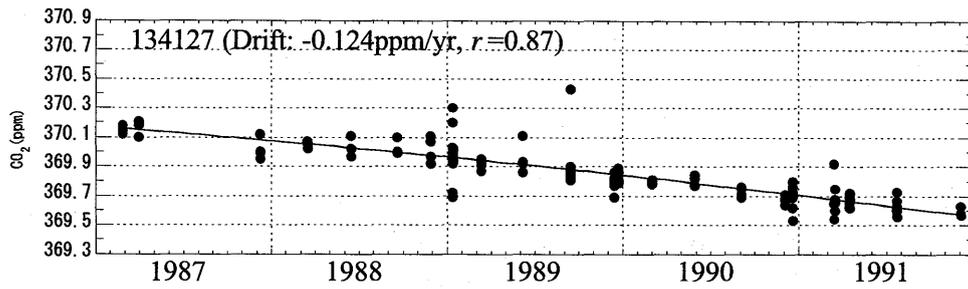


図-6(b) 気象庁の一次標準ガス (第一世代) の自己検定履歴 (その2)。

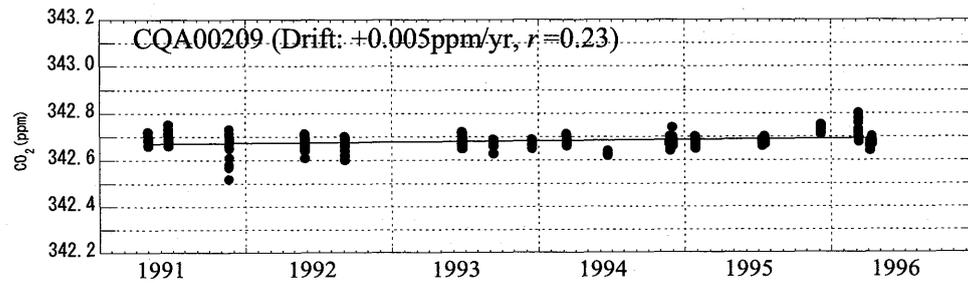
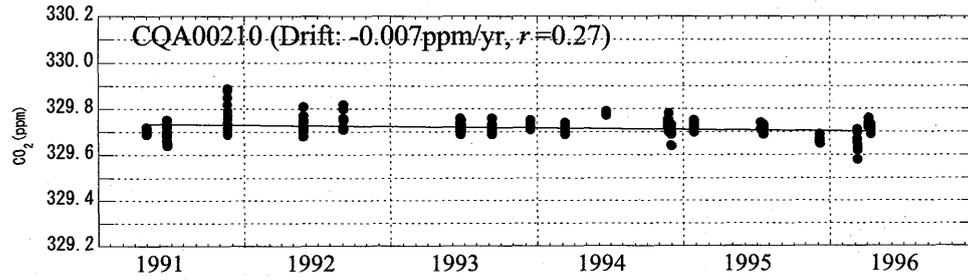
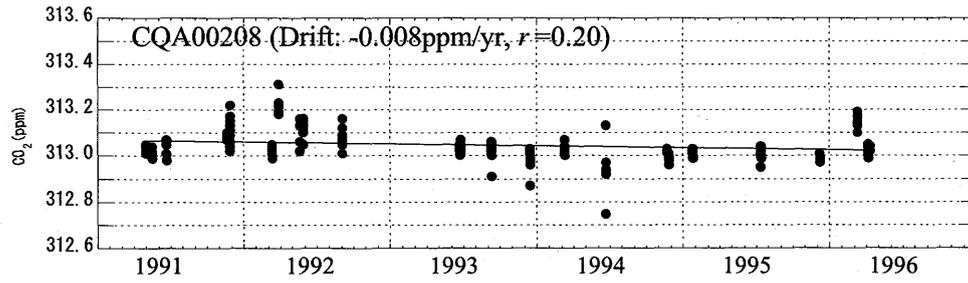
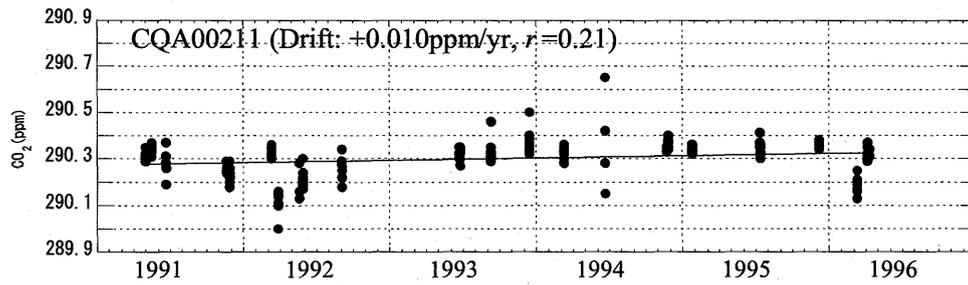
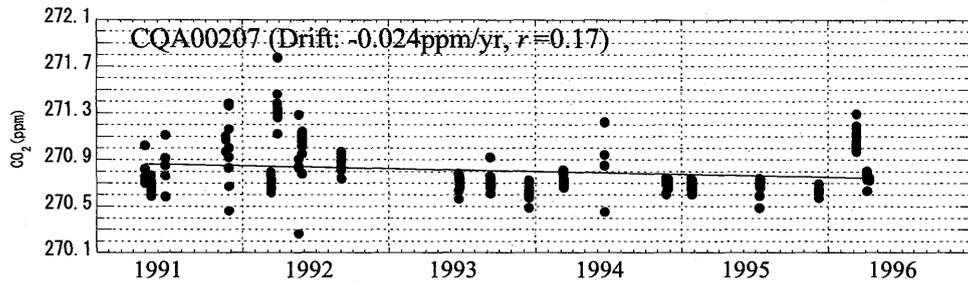


図-6(c) 気象庁の一次標準ガス (第二世代) の自己検定履歴 (その1)。

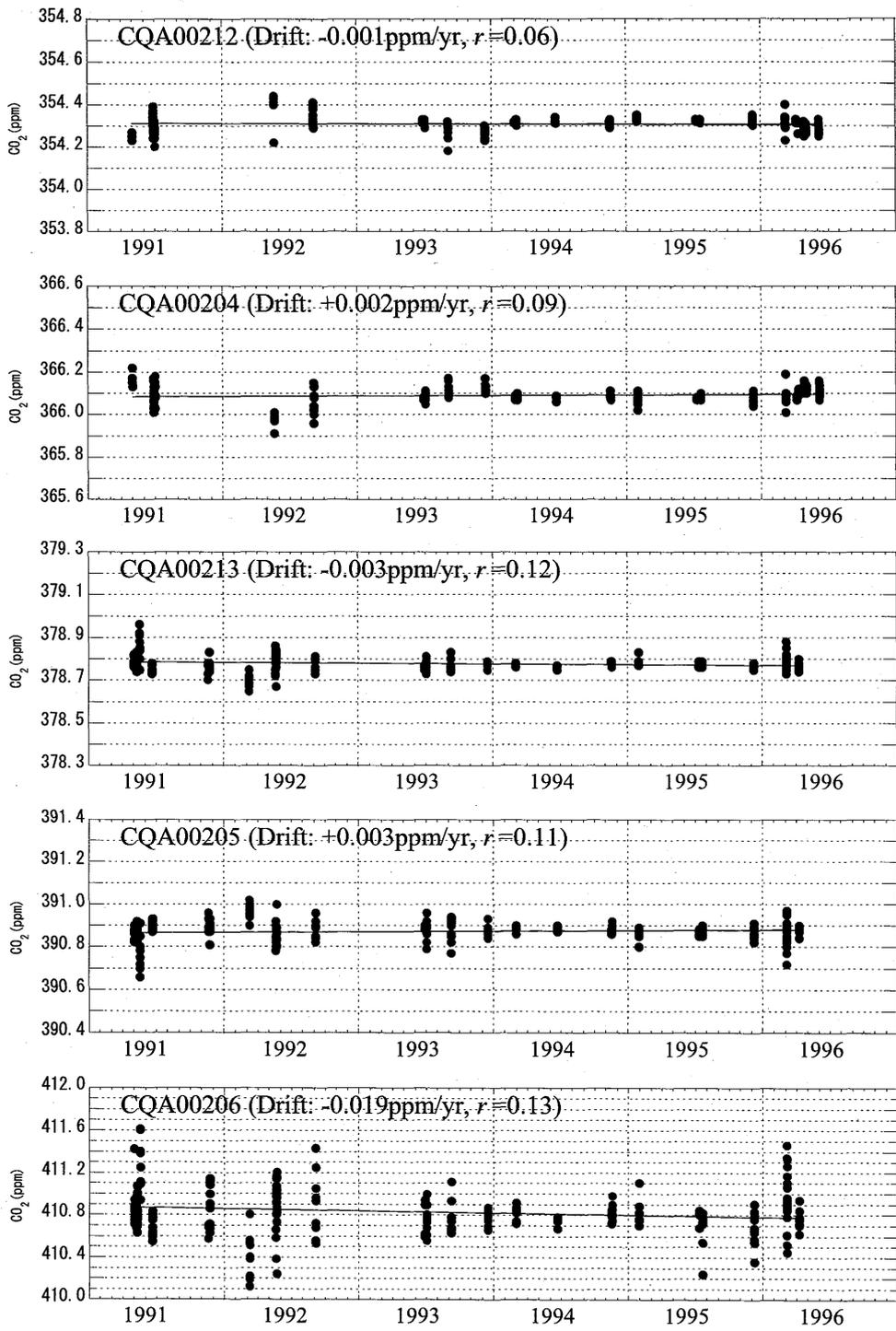


図-6(d) 気象庁の一次標準ガス(第二世代)の自己検定履歴(その2)。

ければならない程大きな濃度ドリフトは起こっていなかったと推定された。

図-6(e)(f)(g)は、第三世代の一次標準ガス13本について、1997年から2000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ある。第三世代の標準ガスも第二世代と同様に、外挿計算値となるポンベを除いたすべての標準ガスにおいて、顕著な濃度ドリフトは全く認められなかった。直線回帰から評価された濃度ドリフトはいずれも $\pm 0.007\text{ppm/yr}$ 以内の極めて小さい値であり、ほとんど濃度変化がなかったことが示された。第三世代では、毎回の自己検定値の変動幅が 0.05ppm 以下と小さくなっており、第二世代に比べて検定装置の測定精度が明らかに向上したことを物語っていた。これは、1997年に検定装置が改修されたことによるものと言える。

図-6(h)(i)(j)は、第四世代の一次標準ガス13本について、1999年から2002年の期間における自己検定を行った結果を示した。第四世代の標準ガスも第二及び第三世代と同様に、顕著な濃度ドリフトが起こっていなかったことが自己検定の結果から強く示唆された。但し、解析したデータ数が少ないポンベについては、ドリフト算定値がやや大きくなっていった。第四世代の一次標準ガスのなかで、大気濃度レベルに近い標準ガスが安定していたことは、図-1に示した通り、第四世代の一次標準ガスで検定した気象研究所のポンベにほとんど濃度変化が無かった結果からも支持される。

以上の各世代における自己検定結果を総合的に見ると、第一世代の標準ガスは濃度ドリフトを起こしていた可能性が極めて高いが、第二世代以降の一次標準ガスはいずれも安定した濃度が保たれていたことが強く示唆された。第二世代以降の標準ガスはすべて日本酸素(株)において充填されたものであり、少なくとも米国で製作された第一世代のガスに比べて濃度安定性に優れていたと言える。

3-2 第一世代一次標準ガスの濃度ドリフト評価

前節の自己検定の結果から、第一世代の一次標準ガスの中に大きな濃度変化を起こしたポンベがあることが明らかになったが、濃度ドリフトを起こしたポンベの特定とそのドリフトの大きさについては自己検定手法からは評価できなかった。そこで、以下の手順に従って、ドリフトを定量的に解析することを試みてみた。

まず、第一世代の一次標準ガスで定期的に二次標準ガスを較正した計測データを利用して、逆に二次標準ガスから一次標準ガスの濃度を計算し、どのような推移を辿ったかを調べてみることにした。この期間使用された二次標準ガスポンベは合計6本で、すべて東北大学で開発された方法により日本酸素(株)で充填されたものである。なお、使用にともなって充填圧力が低下したため、1989年11月頃に二次標準ガスが再充填されて若干濃度が変わった。図-7は、1986年後半から1990年にかけて得られた計測データを基に、二次標準ガスで検量線を作成して一次標準ガスの濃度を計算した結果をプロットしたものである。ここでは、二次標準ガスの濃度が安定であったと仮定して、使用期間中は常に一定の濃度値を与えて計算した。図に示す通り、この期間すべての一次標準ガスが濃度上昇を続ける傾向にあったことがわかった。1989年の再充填前の3年間におけるドリフトの程度はポンベによって異なり、直線回帰で求めた一次標準ガスの濃度上昇速度は $+0.09$ から $+0.31\text{ppm/yr}$ の範囲であった。再充填後の1990年も、全ての一次標準が上昇傾向を示すと同時に、ポンベによるドリフト速度の違いが見られた。再充填後の濃度上昇速度はやや大きい 0.09 から 0.34ppm/yr の値と算定されたが、期間が約1年と短いためにドリフト算定値にはやや大きな誤差が含まれていると言える。

次に、二次標準を基準として評価された一次標準ガスの濃度上昇が実際に起こっていたかどうかを確認するために、二次標準ガスの濃度安定性について自己検定手法を用いて検討した。図-8は、第一世代に用いられた6本の二次標準ガスについて、自己検定で得られた結果を示した。なお、自己検定は3本一組の2群で実施され、最初の一群がPLG74051、PLG74038、PLG74041で、第二群がPLG74047、PLG74044、PLG74054であった。1986年

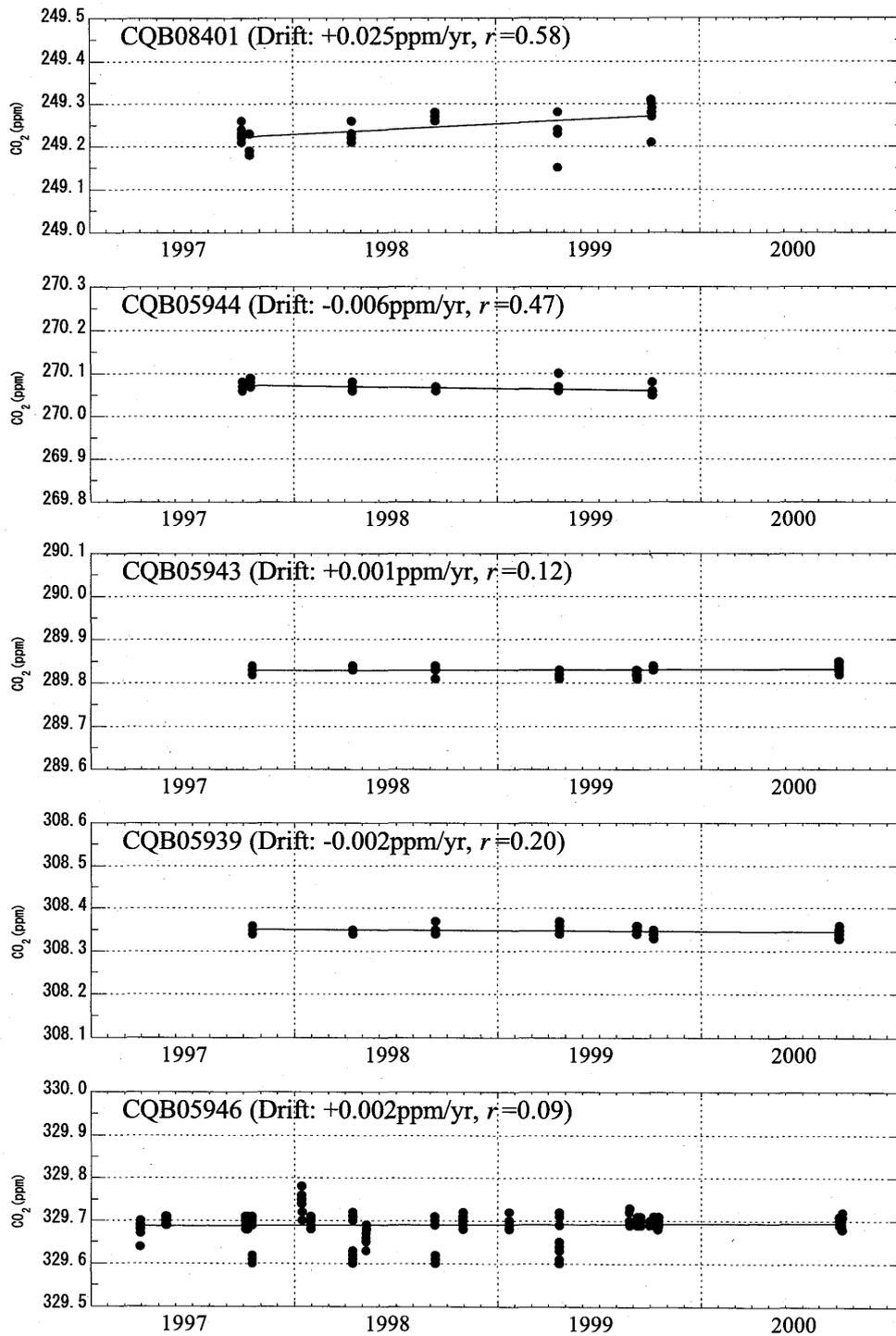


図-6(e) 気象庁の一次標準ガス(第三世代)の自己検定履歴(その1)。

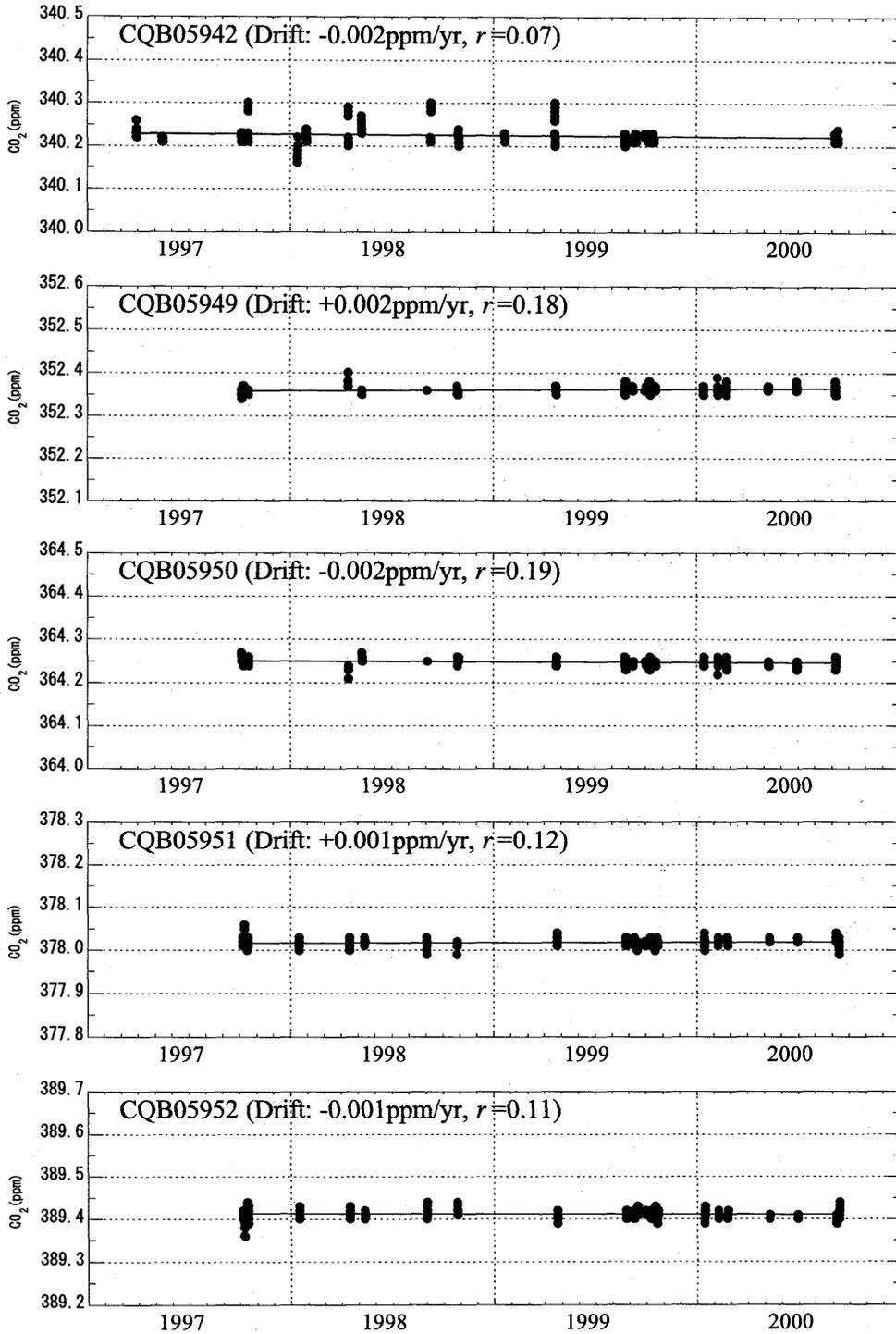


図-6(f) 気象庁の一次標準ガス(第三世代)の自己検定履歴(その2)。

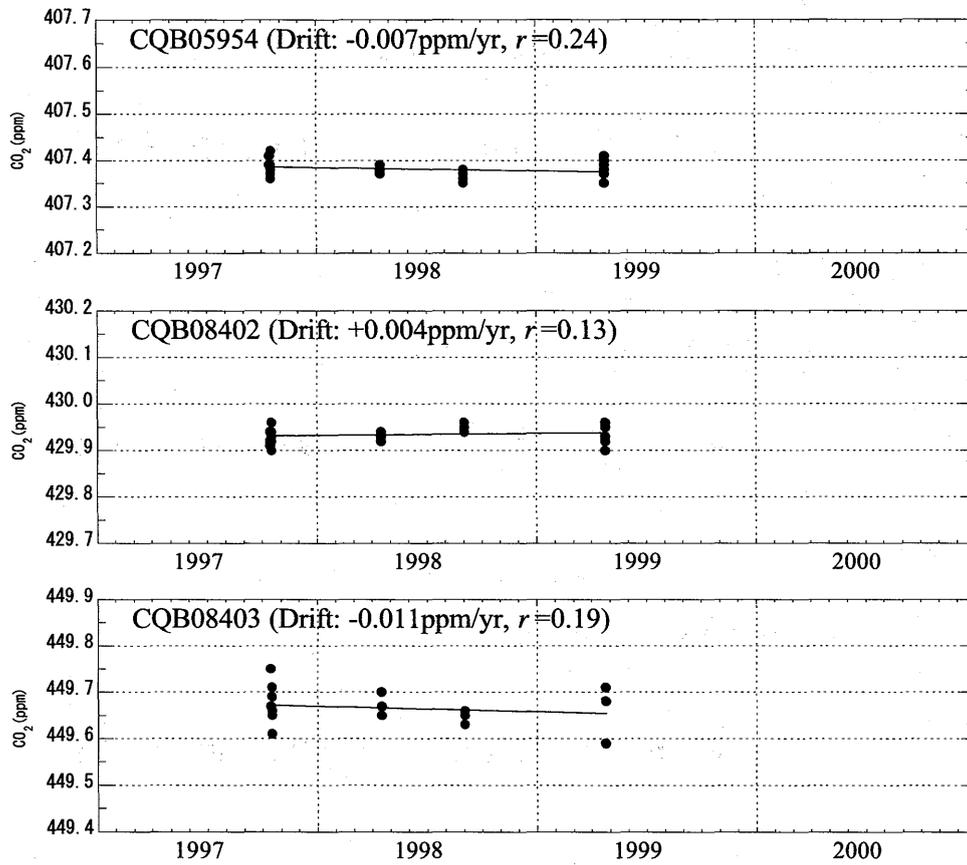


図-6(g) 気象庁の一次標準ガス(第三世代)の自己検定履歴(その3)。

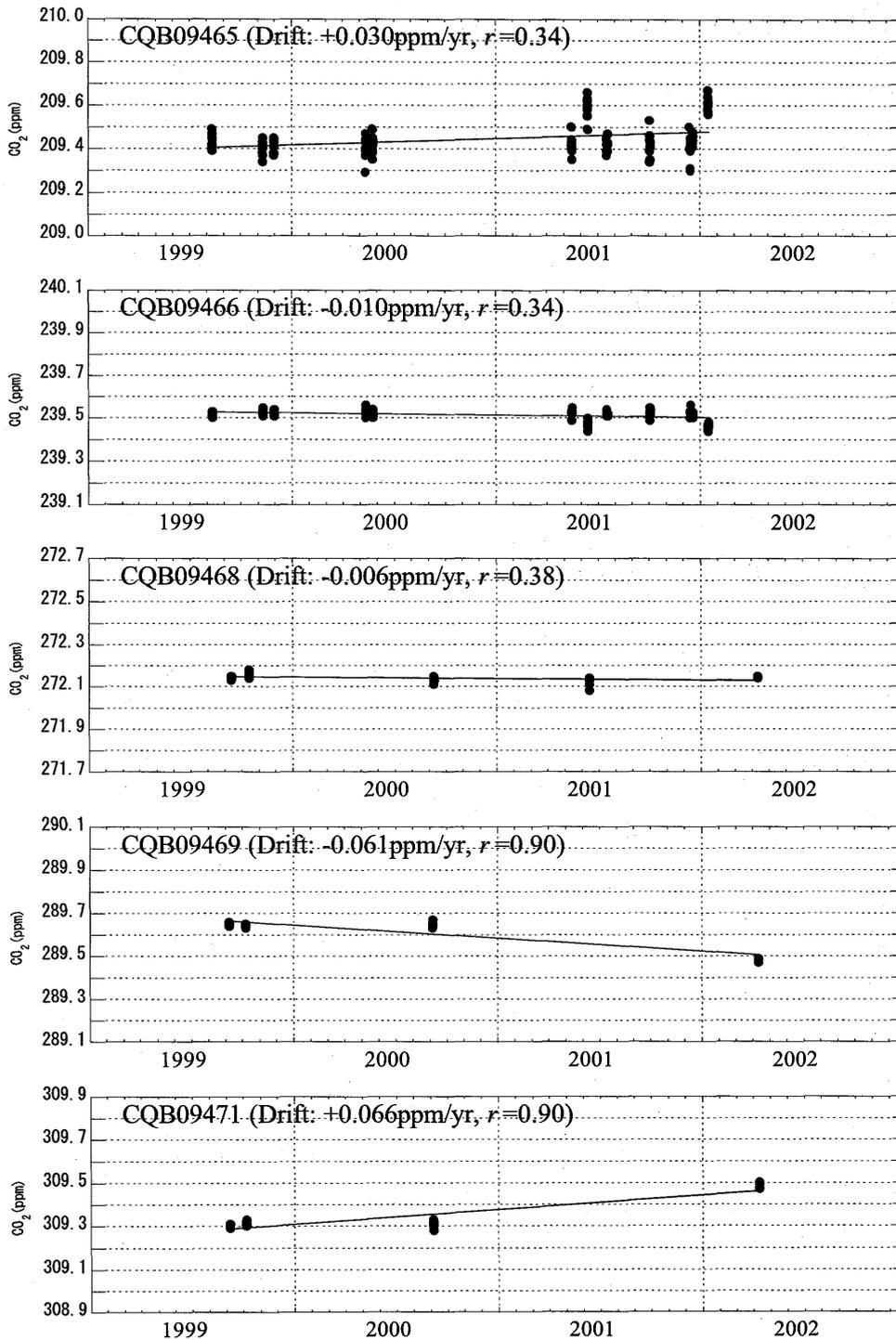


図-6(h) 気象庁の一次標準ガス(第四世代)の自己検定履歴(その1)。

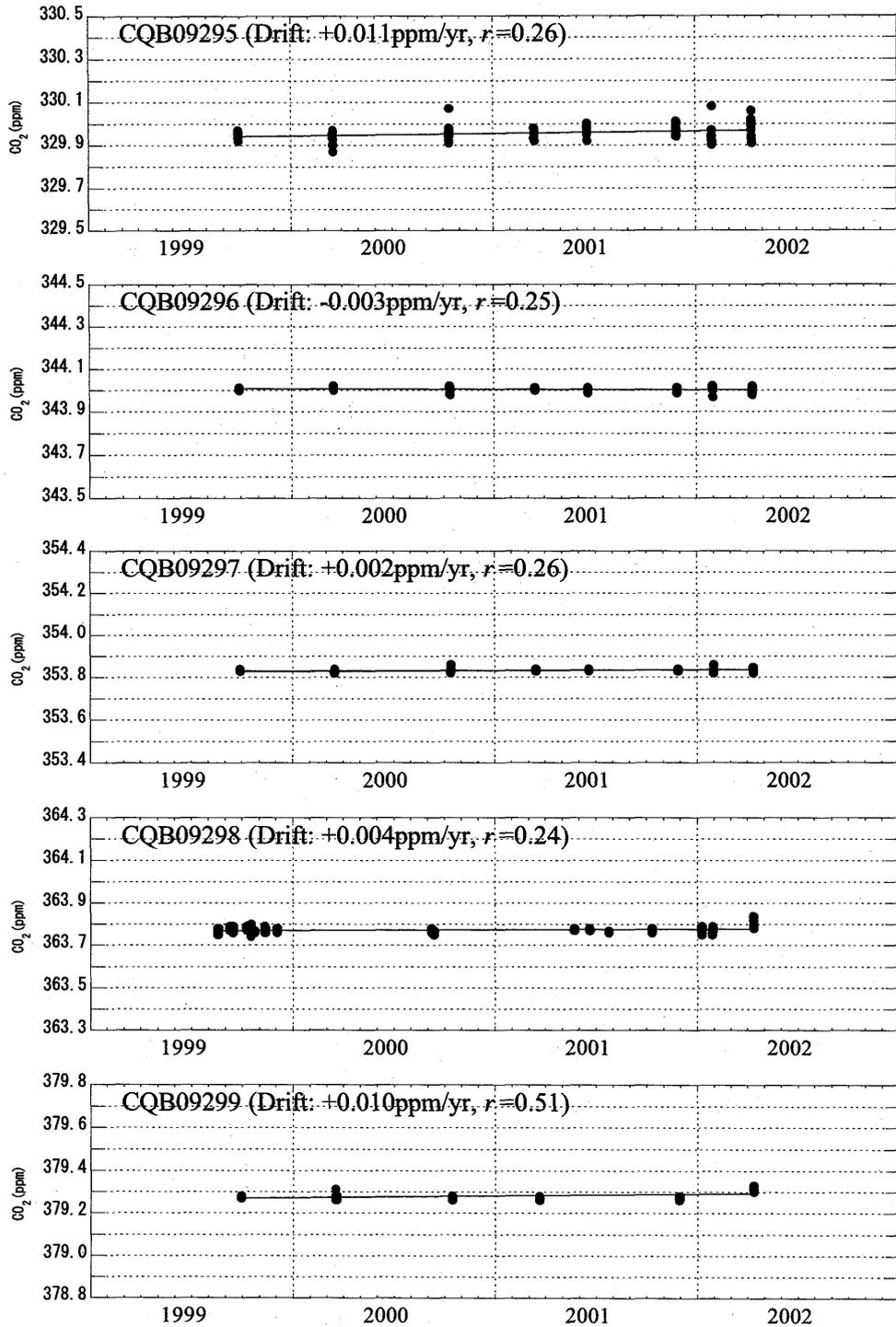


図-6 (i) 気象庁の一次標準ガス (第四世代) の自己検定履歴 (その2)。

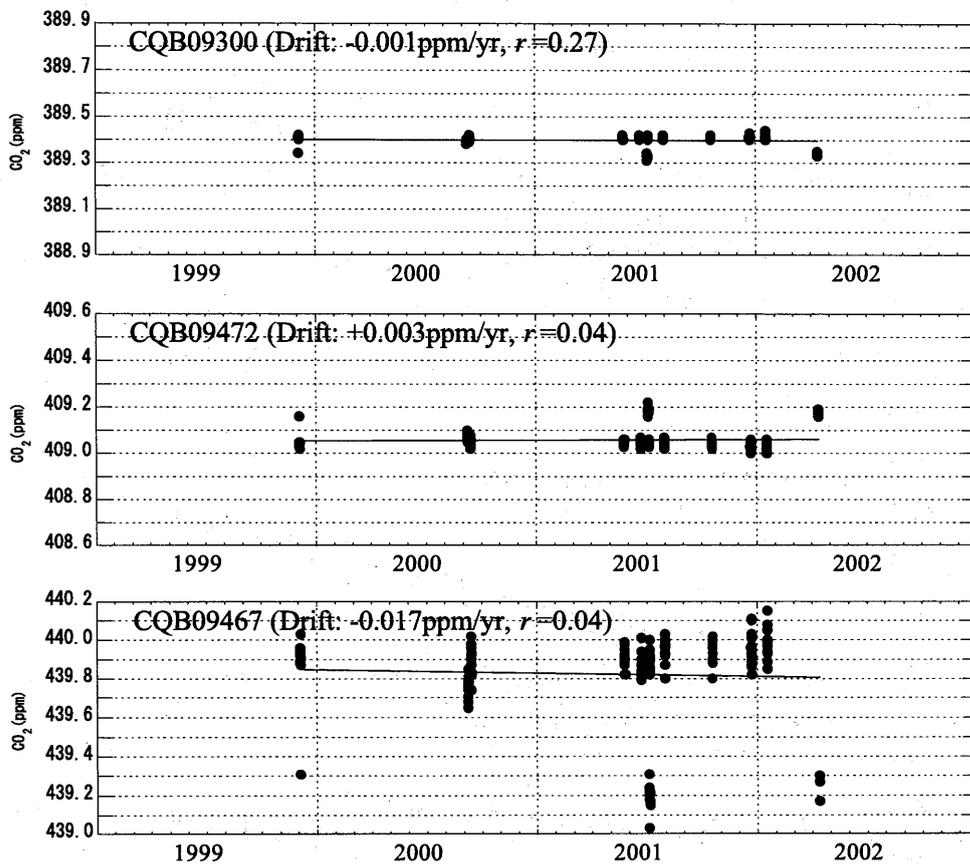


図-6(j) 気象庁の一次標準ガス(第四世代)の自己検定履歴(その3)。

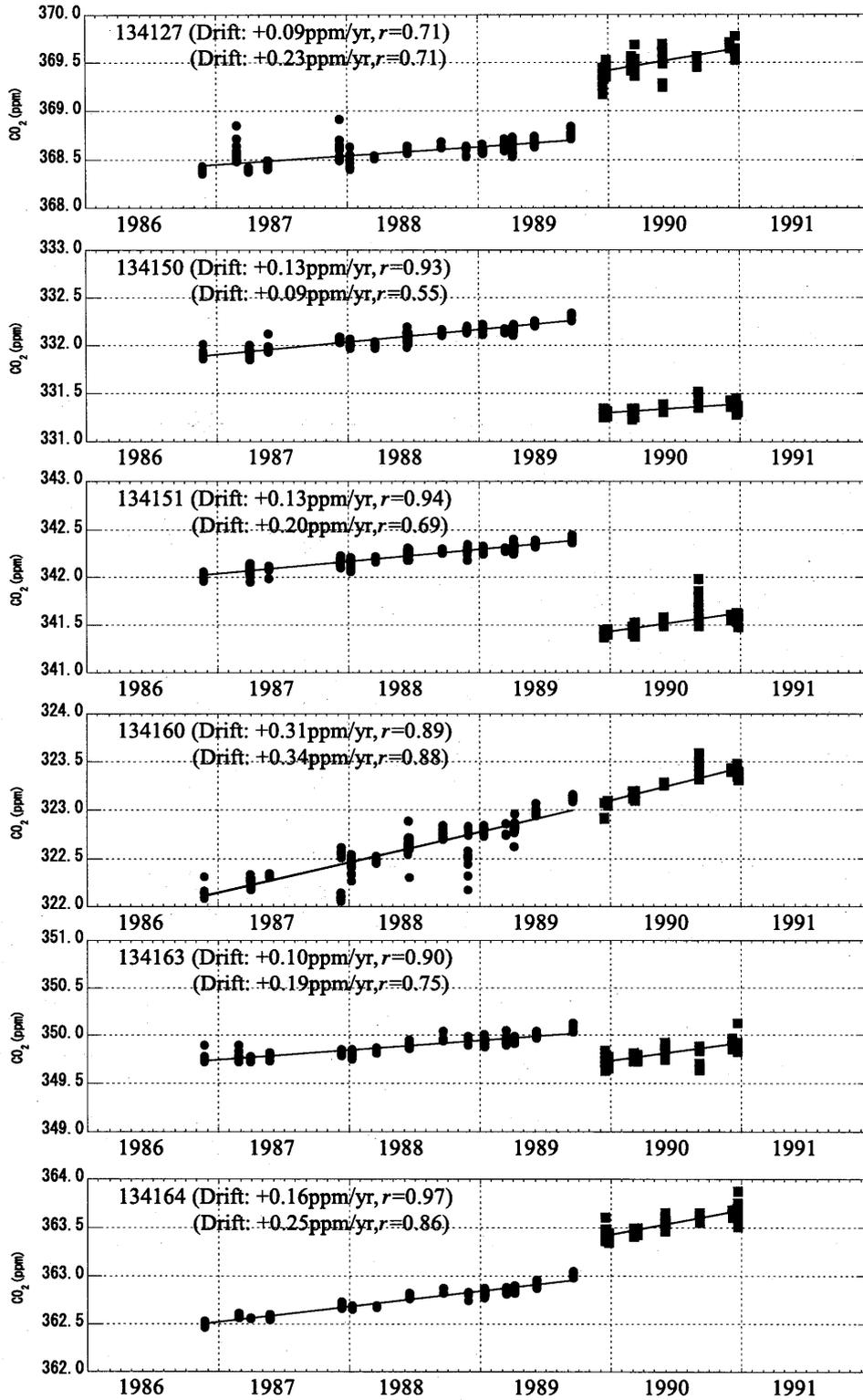


図-7 二次標準から計算した一次標準ガス（第一世代）の濃度履歴。

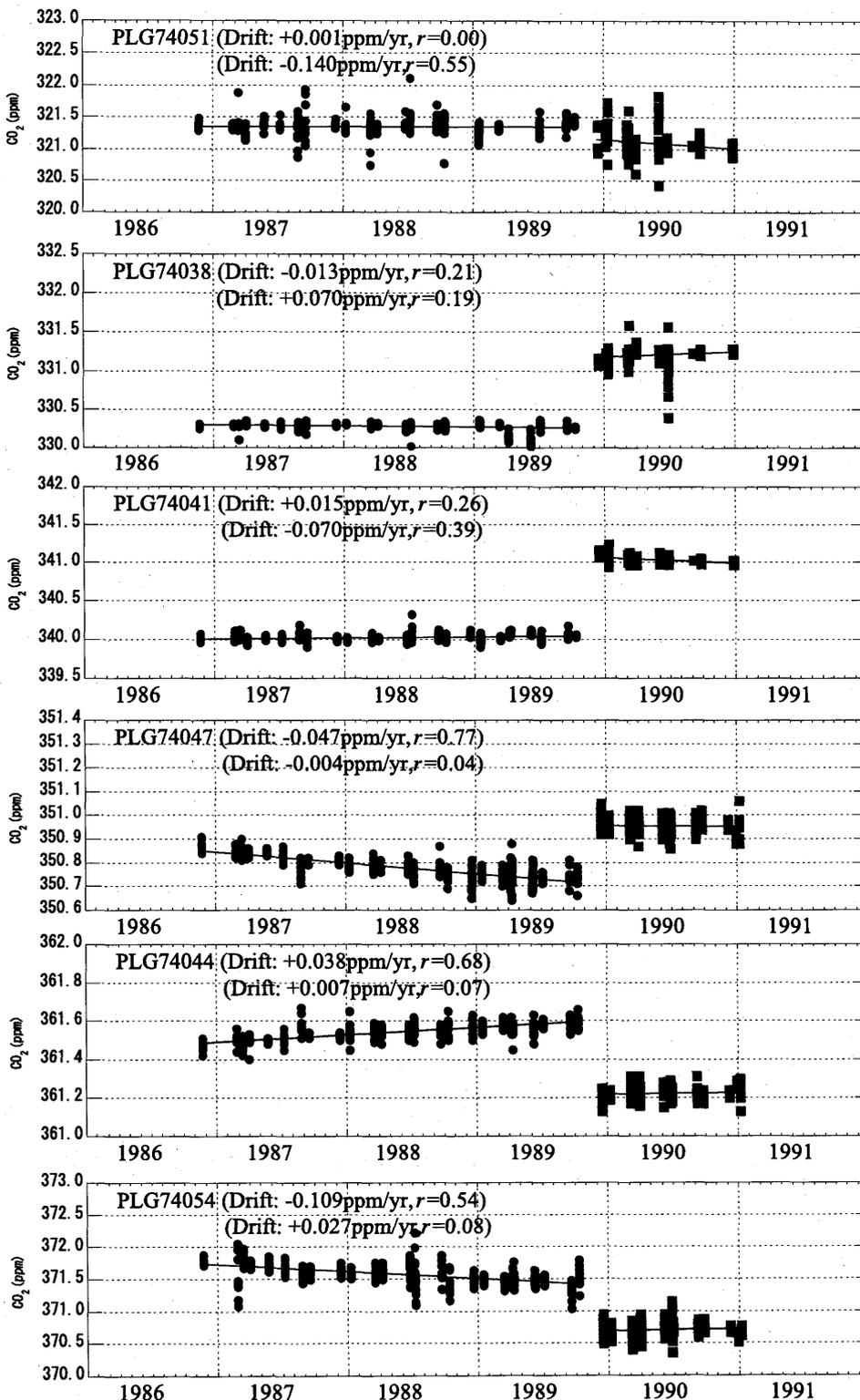


図-8 二次標準（第一世代一次標準期間）の自己検定履歴。

から1989年までの約3年間における第一群の結果では、直線回帰で算定された濃度ドリフトは -0.013ppm/yr から $+0.015\text{ppm/yr}$ の小さい値を示し、3本の二次標準ガスの中で相対的に大きな濃度の変化がなかったことがわかった。但し、これら3本の二次標準ガスが同時に同じ速度で濃度変化をしていた場合も想定されるが、その可能性は極めて低いために第一群のポンベは安定した濃度を維持していたものと考えられる。一方、1986年から1989年までの約3年間における第二群の結果では、3本の二次標準ガスの中で濃度ドリフトを起こしているポンベがあることが明瞭に示され、直線回帰で算定された相対的なドリフト速度は -0.109ppm/yr から $+0.038\text{ppm/yr}$ であった。これら第二群のポンベのドリフトは、二次標準を基準として一次標準ガスの濃度上昇を評価する上で影響があるため、ドリフトを起こしたポンベの特定とそのドリフトの大きさを見積もることが必要となった。二次標準を再充填した後の1989年12月から1990年12月にかけては、第二群の二次標準についてはほとんどドリフト傾向は認められなかった。但し、第一群の二次標準については若干の濃度ドリフト傾向がみられたが、約1年の短い期間しかデータがなく評価誤差が大きくドリフトの評価が困難であった。

前述した第二群の二次標準のドリフトを見積もるために、図-9の結果に示した手順に従って解析を行った。まず、濃度変化がなかったと考えられる第一群のPLG74038とPLG74041の2本で検量線を作成して、第二群のPLG74047の濃度を計算してその時間変化を調べてみた。計算値は外挿となるためにデータにばらつきが出るものの、直線回帰で算定されたドリフト速度は $+0.009\text{ppm/yr}$ の極めて低い値を示したことから、PLG74047にはほとんど濃度ドリフトがなかったものと考えられた。次に、濃度が安定していたことが確認されたPLG74047とPLG74041を基準として、第二群のPLG74044とPLG74054の濃度ドリフトを検討してみた。その結果、両ポンベとも濃度が上昇する傾向を明瞭に示しており、そのドリフトの程度はPLG74044の方がPLG74054に比べて小さいことがわかった。直線回帰で算定されたドリフト速度は、PLG74044が約 $+0.06\text{ppm/yr}$ 、PLG74054が約

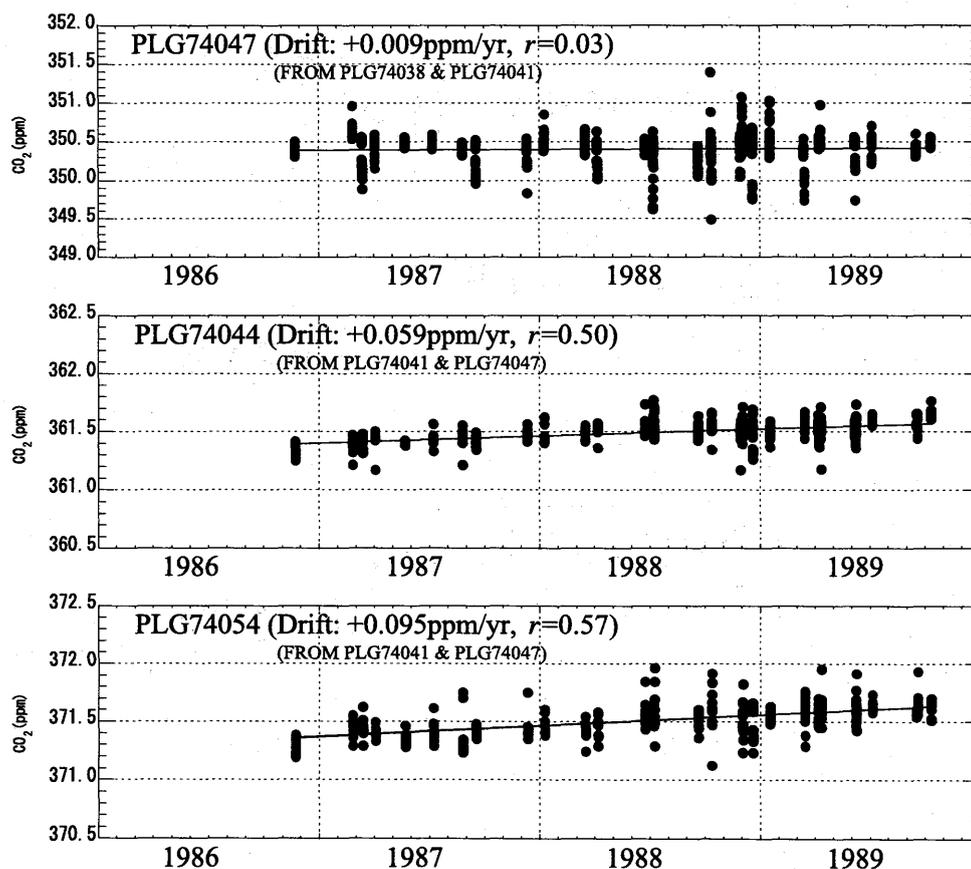


図-9 二次標準（第一世代一次標準期間）の相互比較結果。

+0.1ppm/yrであった。ここで評価された第二群に含まれる3本の二次標準ガスのドリフトは、図-8の自己検定で得られた相対的ドリフトの相互関係を良く再現する結果であることが確認された。

最終的に、上述した二次標準ガスとの比較検討結果に基づいて、1986年から1990年まで使用された第一世代一次標準ガスの濃度ドリフトを評価した。その結果が図-10に示してある。この図では、二次標準ガスが再充填される前の1986年11月から1989年9月までは、上述した2本の二次標準ガスの濃度ドリフトを考慮して一次標準ガス濃度を計算した。一方、二次標準ガスが再充填された後の1989年12月から1990年12月までは、すべての二次標準ガス濃度に変化がなかったものとして一次標準ガス濃度を計算した。なお、図-7で見られたような再充填前後における一次標準ガス濃度の算定値のギャップを無くすように、二次標準ガスに与える濃度値をポンベ毎に調整して計算を実施した。この濃度調整は、再充填前後の一次標準の算定値がほぼ一致するように決定した。図-10に示される通り、第一世代のすべての一次標準ガスの濃度が使用期間中に上昇するドリフトを起こしていたことが明らかになった。直線回帰で求めた濃度の平均上昇速度は+0.09ppm/yrから+0.29ppm/yrの範囲にあり、ポンベによって使用期間中のドリフトの程度が異なっていたことが確認された。このようなドリフトの違いは、検定に使用する一次標準ガスの組み合わせによって二次及び作業ガスの値付けに異なる影響を与えるが、平均すると使用期間の約4年間で約0.4から0.5ppm程度の検定誤差が生じていたと見積られる。このドリフトによる検定誤差は大気観測装置の測定誤差をはるかに上回る値である。このため、図-10で見積もったドリフトを考慮して標準ガスの濃度値を補正し、観測データを再計算により改訂していくことが今後必要であると言える。

3-3 世代間の較差の補正による検定値の再評価

第一世代の一次標準ガスが濃度ドリフトを起こしていたのに対して、第二世代以降の一次標準ガスは、使用期間中すべて濃度が安定していたことが自己検定の結果から強く示唆された(図-6)。ところが、表-2に示した「使用前濃度」と「使用後濃度」を比較した結果、WMO/WCCで値付けされた濃度に大きな世代間の違いが見られていた。これらの結果から、各一次標準の世代間の濃度スケールに整合性がとれていなかったことが、気象研究所の標準ガス検定値に大きな差を生む主な原因になっていたと考えられた。このことを検証するため、世代間の濃度差を補正することによって気象研究所の標準ガス検定値の違いがどの程度解消されるのかを調べてみた。

図-11は、1993年から2003年にかけて実施された気象研究所標準ガスの検定値について、表-2に示した世代間の差に基づいて再計算し直した結果をプロットしたものである。ここでは、各世代の一次標準ガス濃度を第四世代の濃度に合わせ直して計算を行った。1993年から1995年間の検定は第二世代の二次標準ガスが使用されていたために、まず第四世代に合わせた一次標準ガス濃度に基づいて二次標準ガス濃度を改定した。次に、その改定された二次標準ガスの濃度を使用して気象研究所の標準ガス検定値を再計算した。この第二世代の一次標準ガスが使用された期間の再計算値は、1999年以降の第四世代の検定結果と比較的良好一致を示すことがわかった。1993の再計算値に若干の差がみられたものの、その他は第二世代と第四世代の検定値がいずれも±0.1ppm以内で揃っていることが認められた。同様に、第三世代の二次標準ガスが使用された1996年から1999年までの期間における検定値も再計算した。その結果、1996年に若干の差が認められたものの、その他は第四世代の検定値に対して±0.1ppm以内で良好一致を示すことが見られた。これらの結果から、世代間の較差を補正することによって、1993年から2003年までの全体を通して検定値が良く一致することがわかった。このことは、逆に気象研究所の標準ガスが長期間にわたって濃度が安定していたことを物語っており、図-3で示された自己検定により顕著な濃度変化がなかったことと矛盾していないことが確認された。

図-12は、第二世代並びに第三世代による気象研究所の標準ガス検定値が、世代間の較差を補正する前と後で、第四世代の検定値に対してどの程度の差があるかを頻度分布図で示したものである。この図で明らかのように、世代

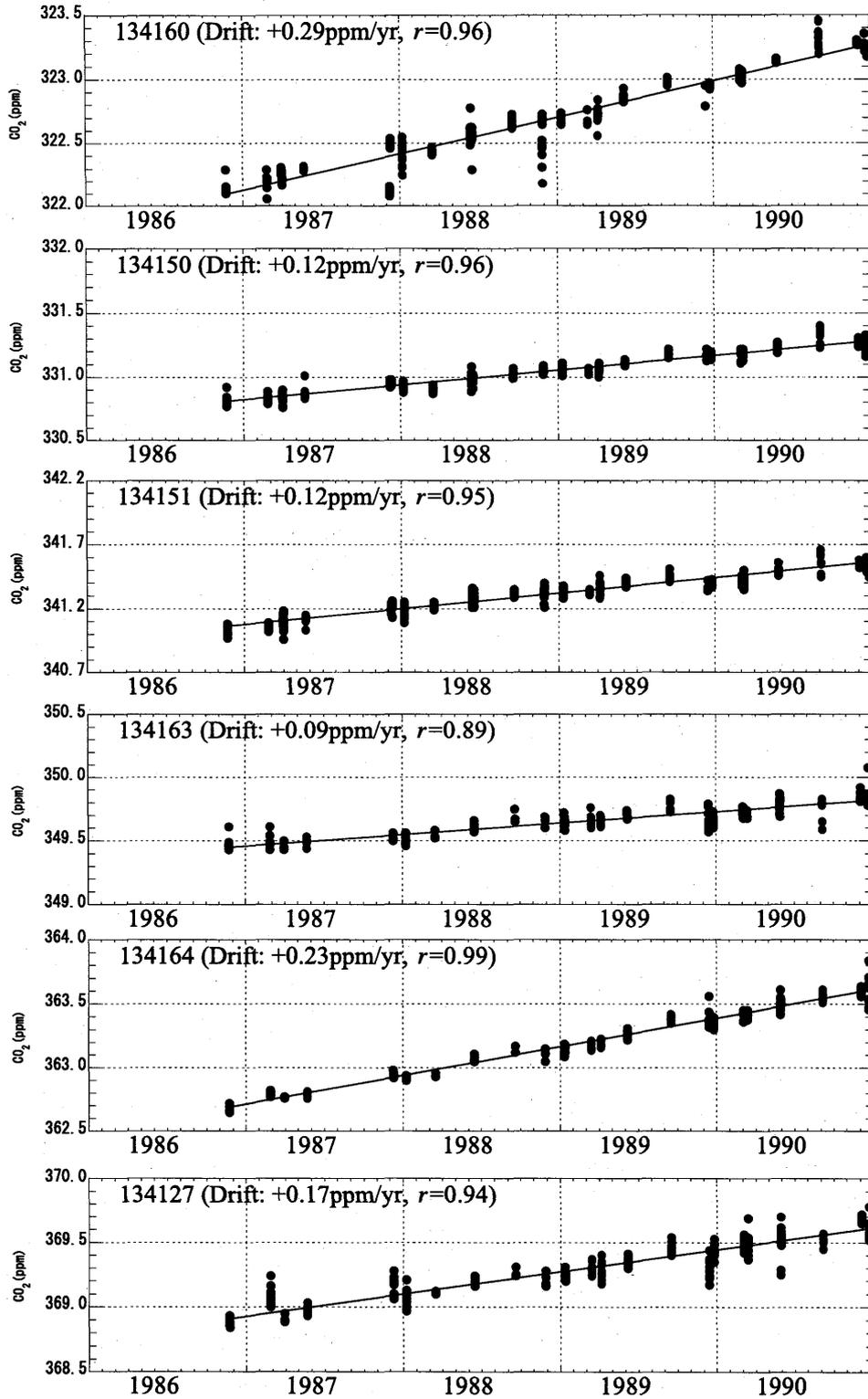


図-10 第一世代一次標準ガスのドリフト評価結果。

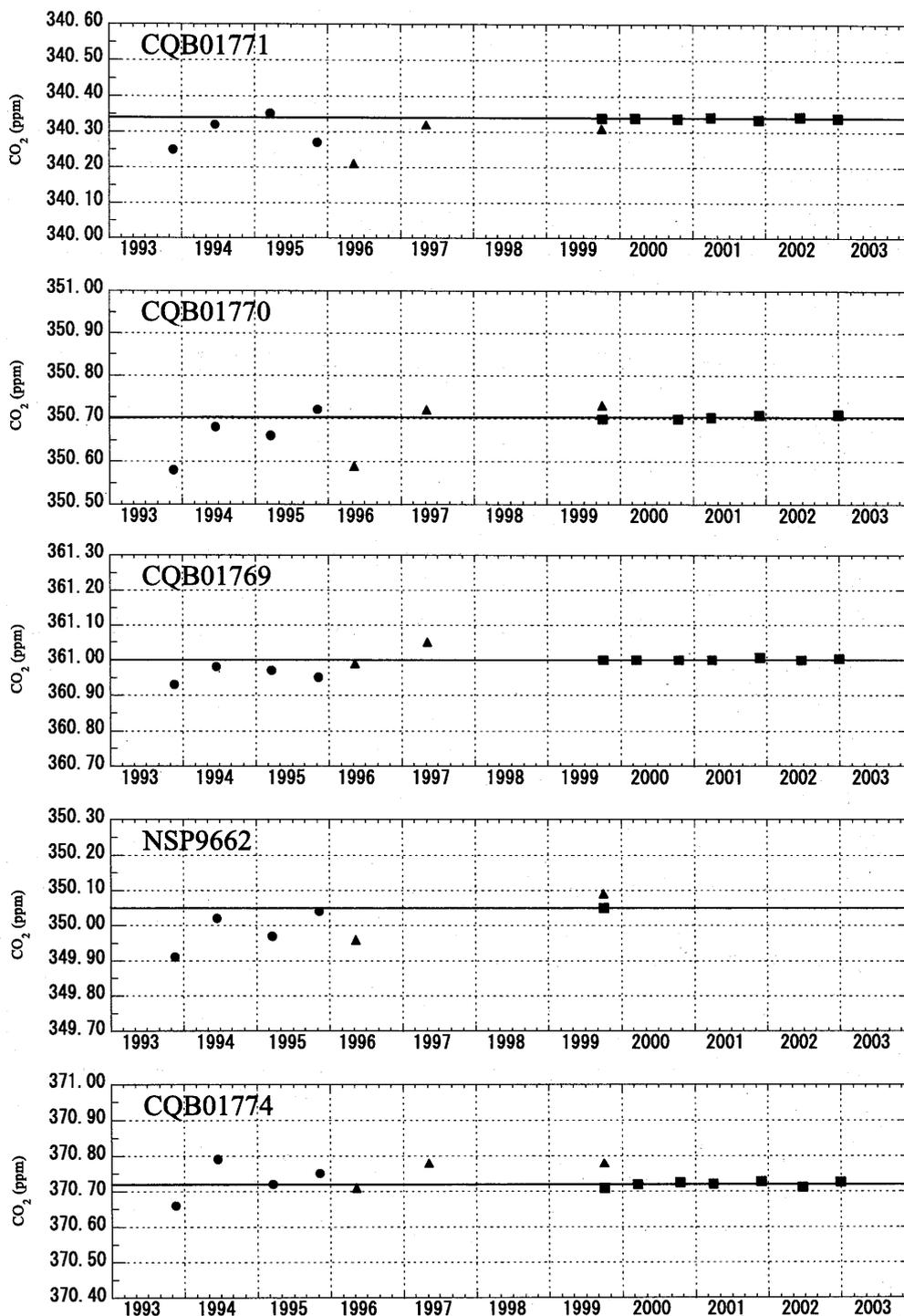


図-11(a) 気象研究所標準ガスの検定値を補正した履歴 (その1)。

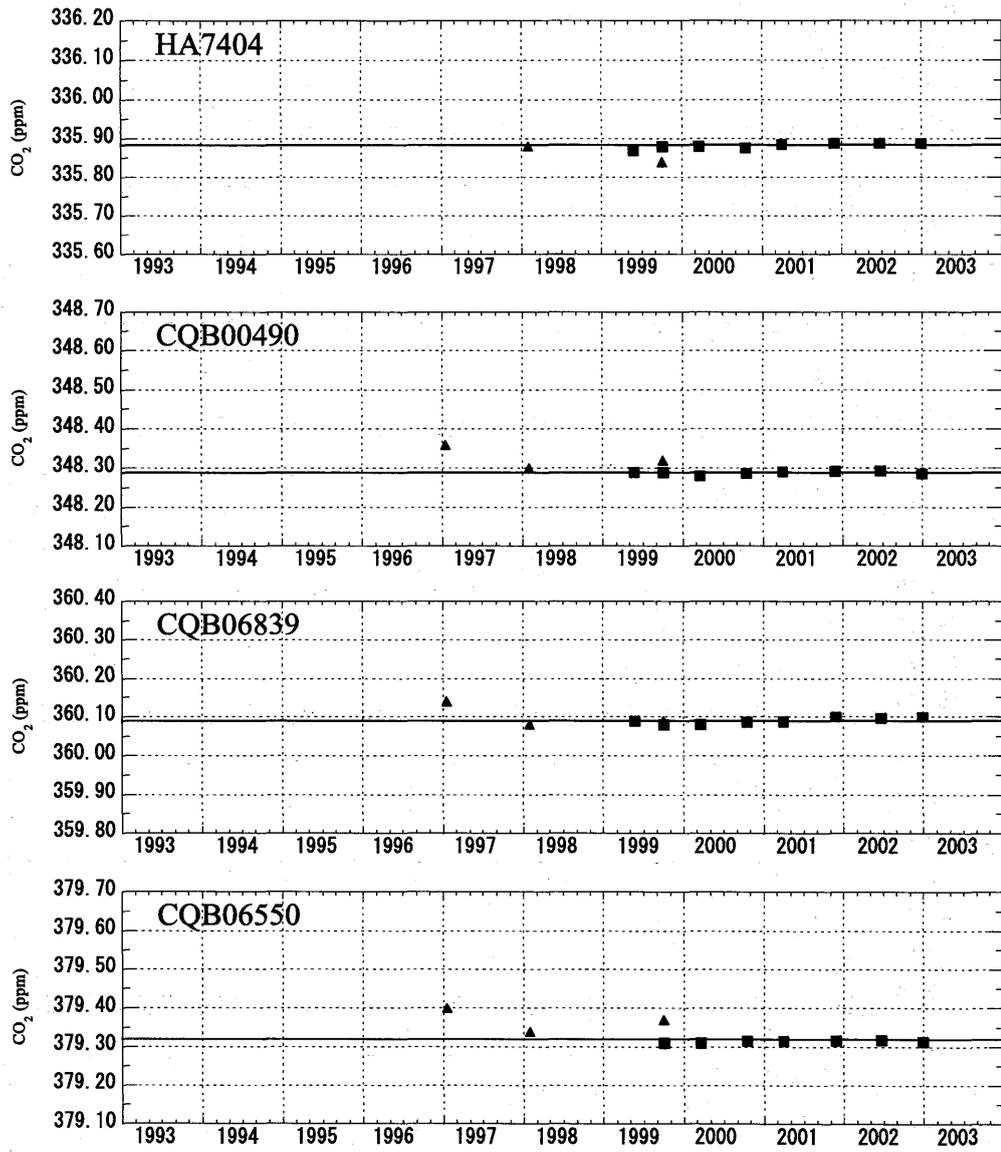


図-11(b) 気象研究所標準ガスの検定値を補正した履歴 (その2)。

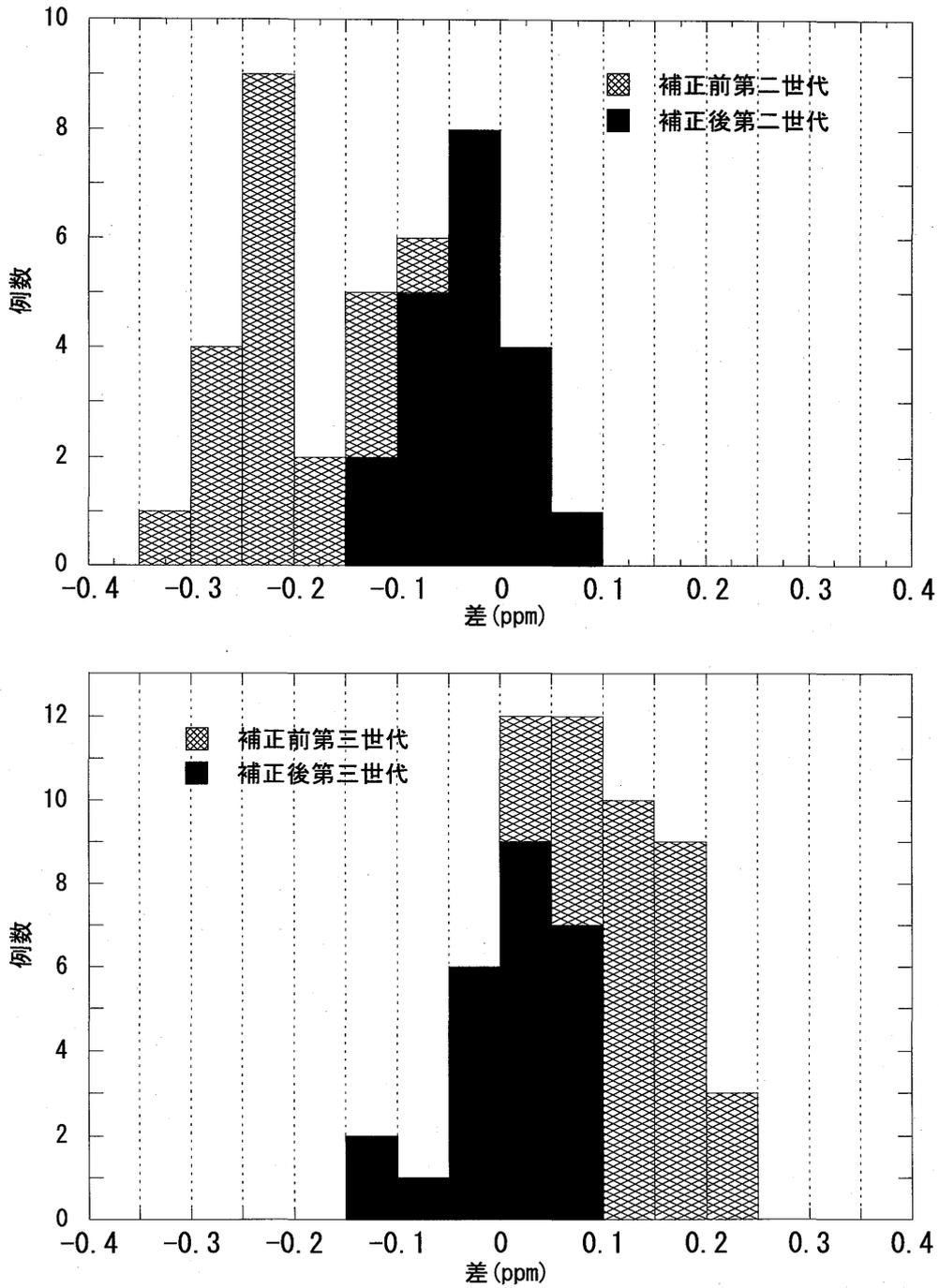


図-12 気象研究所標準ガス検定値の補正前後における差のヒストグラム。

間の較差を補正することによって、第四世代とのずれが大きく改善されていることがわかる。また、同世代に検定された値のばらつきも小さくなっていくことが認められた。これは、世代間の較差を補正した場合には検定に用いた二次標準に同じ値を与えて計算したのに対して、較差を補正する前の値では二次標準ガスを一次標準で検定する毎に濃度値を改定していたために、その時の測定誤差が同じ世代の中での値のばらつきを生んだ原因と思われる。これらの結果から、一次標準ガスの世代間較差の補正と、その補正によって計算される二次標準ガスの濃度を一定として取り扱うことによって、第二世代以降の標準ガスの濃度スケールを $\pm 0.1\text{ppm}$ 以内で統一することができることがわかった。なお、第一世代と第二世代との較差補正の妥当性を検証するためのデータは残されていないが、第一世代の終了時における第二世代との濃度差を同様に補正することによって、第二世代以降のスケールとの整合性をとることができると考えられる。

一次標準ガスの世代間における濃度差は、WMO/WCCにおける濃度基準が年代によって異なっていたことに主に起因していると考えられる。第二世代及び第三世代の標準ガスはいずれもWMO/WCCであったスクリップス海洋研究所(SIO)で値付けされたものである。しかし、第二世代は「WMO-X85」スケール、第三世代は「WMO-X95」スケールで検定されたことが報告されており、WMO/WCCにおける検定の基準が年代によって異なっていたことを示唆している。一方、第四世代は米国海洋大気庁(NOAA/CMDL)において「WMO Mole Fraction」スケールと呼ばれる基準で検定が行われたが、そのNOAAのスケールがSIOとは異なっていたものと考えられる。Tansら(2001)によると、WMO/WCCがSIOからNOAAへ移行する際の濃度基準のずれは 0.1ppm 以下であったと報告されている。しかし、気象庁の一次標準ガスに値付けされた濃度をみる限り、SIOの「WMO-X95」スケールとNOAAの「WMO Mole Fraction」スケールでは 0.1ppm 以上の違いがあった(表-2)。同様のことはWCCで値付けされた他の標準ガスボンベにも反映されている可能性があることから、他の機関における過去の検定履歴についての情報も収集して、ここで認められたWMOスケールの世代間の違いが気象庁固有の問題であったかどうかを今後検討することが必要であろう。

3-4 組み合わせによる検定値の違い

前節で述べた通り、世代間の較差補正が濃度スケールの統一において最も重要な因子であることがわかったが、それだけではなお最大 $\pm 0.1\text{ppm}$ の違いが解消されないことがわかった。この違いには検定装置における測定誤差や一次標準から二次標準を検定する際の誤差伝播が関与しており、それらの測定誤差は最大でも $\pm 0.05\text{ppm}$ 程度と考えられる。従って、誤差伝播を除く残りの差は、主に検定ガスの組み合わせの違いによって生じたものと考えられた。このことは、図-1に示す通り、1999年以降同じ組み合わせのボンベを使用して検定した場合には、測定値が $\pm 0.01\text{ppm}$ 以内で非常に良い一致を示したことから強く示唆された。

そこで、同じ被検定ガスを異なる一次標準ガスの組み合わせによって測定した際に得られる二酸化炭素濃度値の違いがどの程度大きさであるかを調べてみた。図-13は、異なる標準ガスの組み合わせによって起こる検定値の違いを第三世代と第四世代に分けてヒストグラムで示してある。両世代とも組み合わせによる違いがみられ、その程度は第三世代で中央値として 0.032ppm 、第四世代では中央値として 0.027ppm であった。これらの違いには明らかに測定誤差を上回る有意なものがあり、組み合わせによって検定値が異なる場合があることを示していた。また、ボンベの組み合わせが一本異なる場合と複数の場合とでは特に顕著な差異は認められなかった。両世代とも 0.1ppm を超える大きな違いを示す結果も数例みられたが、これらについては別の原因による可能性もあり、さらに詳しい調査が必要であろう。図-13に示された組み合わせによる違いの原因としては、WCCの基準スケールに若干の不整合性があるためか、あるいは測定における検量曲線の違いによって生じる誤差によるものと推定される。

WMO/WCCと気象庁における値付けにどの程度のずれがあるかを確認するために、NOAA/CMDLで直接検定

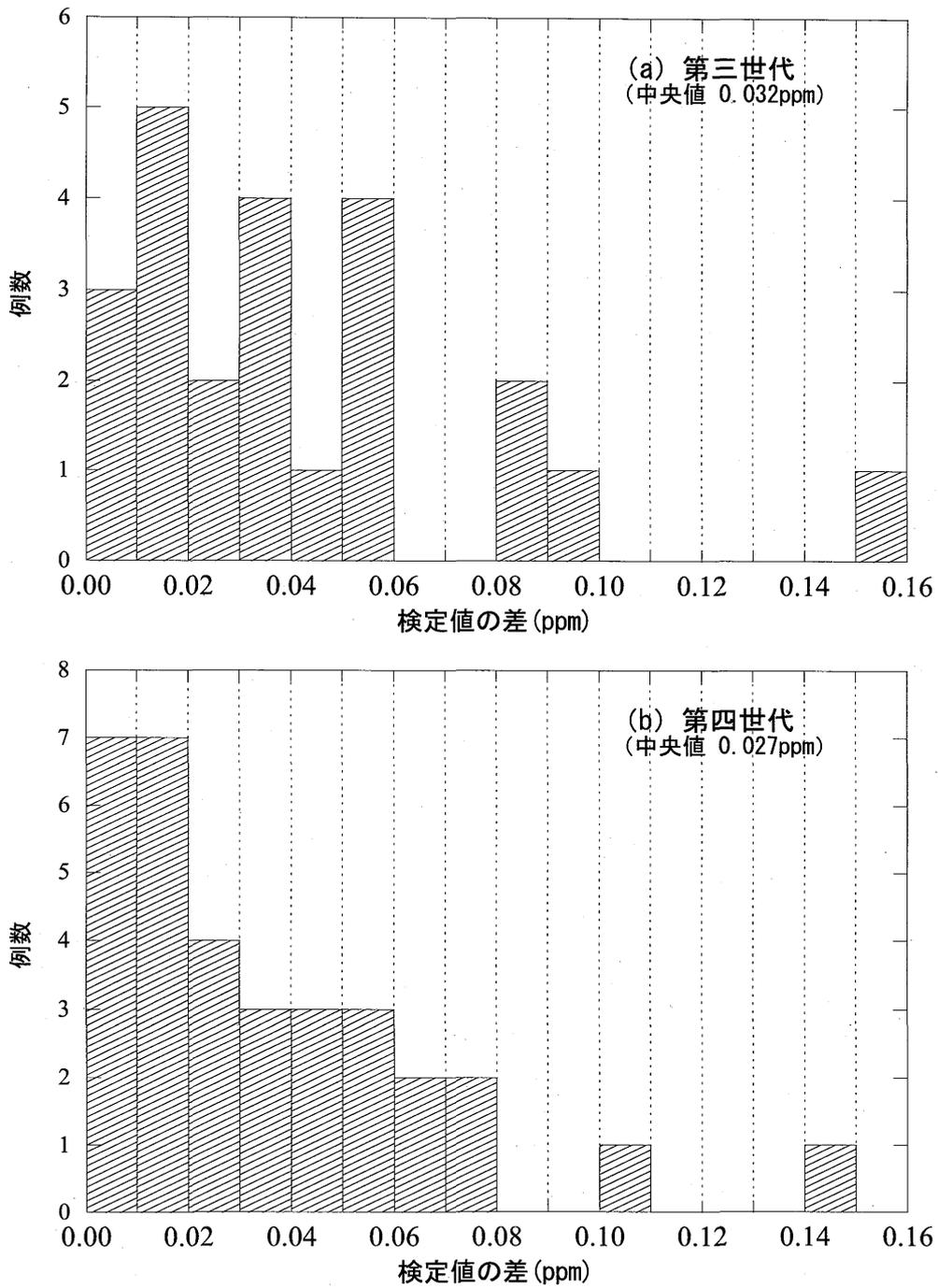


図-13 検定ガスの組み合わせの違いによる濃度差のヒストグラム。検定データの中から、ある被検定ガスが異なる組み合わせの標準ガスで測定された際の値を比較し、その差の絶対値の分布を示してある。

された第五世代の一次標準ガス濃度と、NOAA/CMDLで値付けされた第四世代の一次標準を用いて測定された濃度を比較してみた。表-3に示す通り、両者の濃度値の違いは最大0.18ppmで、全体の平均としては0.09ppmの違いがあることがわかった。ポンベの濃度が320ppmから400ppmの範囲では両者の違いは比較的小さかったのに対して、これらの濃度範囲を外れるポンベについては違いが大きかった。今後、これら標準ガス濃度値のずれを補正して、より厳密に標準ガススケールの統一を計っていくことが課題となるであろう。

3-5 第3章のまとめ

これまで気象庁において実施された標準ガスの検定データを詳細に再解析した結果、以下のような事柄が明らかになった。

- 1) 一次標準ガスについて自己検定法による解析を行った結果、第一世代の標準ガスは濃度ドリフトを起こしていたことが強く示唆されたが、第二世代以降の一次標準ガスはいずれも安定した濃度が保たれていたことがわかった。
- 2) 第一世代の一次標準ガスについて濃度ドリフトを評価した結果、すべてのポンベが濃度上昇を起こしていたことがわかった。また、使用期間中の濃度上昇速度は+0.09ppm/yrから+0.29ppm/yrの範囲にあり、ポンベによってドリフトの程度が異なっていたことが確認された。
- 3) 第二世代以降における世代間の較差を補正することによって気象研究所ポンベの検定値を見直した結果、補正前の違いが大きく解消されて±0.1ppm以内で良く一致した。これらの結果から世代間の較差が有意に存在することが確認された。
- 4) 一次標準ガスの組み合わせによる検定値の違いを調べた結果、測定誤差を上回る差が生じる場合があることがわかった。

以上の結果から、第一世代の濃度ドリフト補正並びに世代間の較差補正によって、過去の検定濃度を同じスケールでほぼ統一できることがわかった。

4. 検定結果のデータベース化

今後、過去16年間の検定結果をさらに詳細に解析・評価し、これに基づいた観測データの補正を行うためには、検定の際に得られた測定データに戻って再計算をやり直していく必要がある。そのために、すべての測定データをデータベース化して、系統的に整理しておかなければならない。なお、ここで言う測定データとは、毎回の検定におけるNDIRによる計測結果を収録したデータファイルのことで、ファイルには検定の年月日、測定した標準ガスの番号並びにそれらのNDIR計測の出力値などが記録されている。これら過去の測定データの形式を統一してデータベース化しておくことは、今後も蓄積される検定結果と合わせて、将来の再解析に利用していくためにも重要である。

気象庁の検定システムは1986年から稼働を開始したが、1997年に大幅なシステムの更新が行われた。これに伴って、データ処理装置とそのソフトウェアが更新されたために、測定データの保管・管理の様式が大きく変わった。1997年の検定システム更新以降は測定データの保管・管理体制が整えられてデータベース化が容易な状況にあったが、更新前の旧システムではその管理体制が十分とは言えない状況にあった。たとえば、測定データの形式が異なっていたり、そのデータファイルが一括管理されていないなど、多くの問題が1997年以前の測定データにあることが予備調査でわかった。

合同調査・研究チームでは、まず1997年以前の旧検定システムで得られた測定データのデータベース化に取り組んだ。これらの測定データは新検定システムのデータ処理装置に移管されていたものもあったが、それら以外にも異