

TECHNICAL REPORTS OF THE METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE No.67

# Development of a flask sampling and its high-precision measuring system for greenhouse gases observations using a cargo aircraft C-130H

BY

Kazuhiro Tsuboi, Hidekazu Matsueda, Yousuke Sawa, Yosuke Niwa  
Masamichi Nakamura, Daisuke Kuboike, Shohei Iwatsubo, Kazuyuki Saito  
Yoshikazu Hanamiya, Kentaro Tsuji, Hidehiro Ohmori, Hidehiro Nishi

## 気象研究所技術報告

### 第 67 号

# C-130H 輸送機を利用した温室効果ガス観測のための フラスコ採取とその高精度測定システムの開発

坪井一寛、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介  
中村雅道、久保池大輔、岩坪昇平、齊藤和幸  
花宮義和、辻健太郎、大森英裕、西秀紘



気象研究所

METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE, JAPAN

February 2012

# METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE

Established in 1946

Director-General: Mr. Yuji Kano

|                                                                        |                                  |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Forecast Research Department                                           | Director: Dr. Tadashi Tsuyuki    |
| Climate Research Department                                            | Director: Dr. Akio Kitoh         |
| Typhoon Research Department                                            | Director: Dr. Masaomi Nakamura   |
| Physical Meteorology Research Department                               | Director: Dr. Mitsuru Ueno       |
| Atmospheric Environment and<br>Applied Meteorology Research Department | Director: Dr. Masao Mikami       |
| Meteorological Satellite and<br>Observation System Research Department | Director: Dr. Takahisa Kobayashi |
| Seismology and Volcanology Research Department                         | Director: Dr. Takashi Yokota     |
| Oceanographic Research Department                                      | Director: Dr. Masafumi Kamachi   |
| Geochemical Research Department                                        | Director: Dr. Takashi Midorikawa |

1-1 Nagamine, Tsukuba, Ibaraki, 305-0052 Japan

## TECHNICAL REPORTS OF THE METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE

Editor-in-chief: Takashi Yokota

|                   |                                     |                    |               |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------|---------------|
| Editors:          | Kazuyo Murazaki                     | Masayoshi Ishii    | Shinya Minato |
|                   | Shigenori Haginoya                  | Tsuyoshi Sekiyama  | Hanako Inoue  |
|                   | Yutaka Hayashi                      | Mikitoshi Hirabara | Yousuke Sawa  |
| Managing Editors: | Hiroshi Takahashi, Tomohisa Yoshida |                    |               |

The *Technical Reports of the Meteorological Research Institute* has been issued at irregular intervals by the Meteorological Research Institute (MRI) since 1978 as a medium for the publication of technical report including methods, data and results of research, or comprehensive report compiled from published papers. The works described in the *Technical Reports of the MRI* have been performed as part of the research programs of MRI.

---

©2012 by the Meteorological Research Institute.

The copyright of reports in this journal belongs to the Meteorological Research Institute (MRI). Permission is granted to use figures, tables and short quotes from reports in this journal, provided that the source is acknowledged. Republication, reproduction, translation, and other uses of any extent of reports in this journal require written permission from the MRI.

In exception of this requirement, personal uses for research, study or educational purposes do not require permission from the MRI, provided that the source is acknowledged.

Development of a flask sampling and its high-precision measuring system for greenhouse gases observations using a cargo aircraft C-130H

## C-130H 輸送機を利用した温室効果ガス観測のための フラスコ採取とその高精度測定システムの開発

坪井一寛<sup>1)</sup>、松枝秀和<sup>1)</sup>、澤庸介<sup>1)</sup>、丹羽洋介<sup>1)</sup>、  
中村雅道<sup>2)</sup>、久保池大輔<sup>2)</sup>、岩坪昇平<sup>2)</sup>、齊藤和幸<sup>2)</sup>、  
花宮義和<sup>2)</sup>、辻健太郎<sup>2)</sup>、大森英裕<sup>2)</sup>、西秀紘<sup>2)</sup>

- 1) 気象研究所 地球化学研究部  
(Meteorological Research Institute)
- 2) 気象庁 地球環境・海洋部 環境気象管理官  
(Japan Meteorological Agency)

## 序

気象研究所地球化学研究部は、地球環境変動の実態を化学的手法により捉え、その変動機構の解明を目的として研究を進めており、その中で大気・海洋における二酸化炭素等の温室効果ガスの観測を実施している。これらの長期観測の研究成果を活かし、気象庁が実施する温室効果ガス観測についても、観測システムの開発や運用、観測データの品質管理に対し技術的な協力や助言を行い、定常観測の発展や業務の安定化に貢献してきた。

気象庁は、温室効果ガス監視の充実と地球温暖化の予測精度の向上を図るため、平成 22 年度から新たな大気観測として、北西太平洋上空における航空機による温室効果ガス観測を開始した。気象研究所では、これまでも、日本航空、日航財団と協力し、平成 5 年から民間定期航空便を利用した上空大気に含まれる温室効果ガスの濃度観測を実施しており、これまでの研究観測で開発した技術や手法を活かしながら、新たな観測に必要なシステム開発を気象庁・気象研究所共同で行った。また今回は、従来の観測手法を踏襲するだけでなく、最近急速に発展して利用され始めた最新分光法を取り入れ、研究的にも注目される新たな分析システムを確立することができた。新システムでの性能評価や従来型分析計との比較実験など十分に行い、新システムによる観測結果を評価するために必要な基礎的結果が得られた。

本技術報告は、航空機を利用した新たな温室効果ガス観測システムの詳細や試験結果を取りまとめたものである。今後、気象庁の定常観測業務で用いる分析システムの高精度化や保守作業の軽減を目指し、新しいシステム構築を検討する際の有益な情報となることが期待される。

気象研究所地球化学研究部長

緑川 貴

## Abstract

Japan Meteorological Agency (JMA) started an operational aircraft observation of greenhouse gases as a new atmospheric monitoring activity in 2011. A cargo aircraft C-130H in Japan Ministry of Defence is used for the flask sampling observation during a regular flight between Tokyo and Minamitorishima (MNM) once a month. The air samples are collected during a cruising flight at about 6 km over the western North Pacific as well as a descending to MNM. After the flight, we measure 4 trace gas concentrations of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), methane ( $\text{CH}_4$ ), carbon monoxide ( $\text{CO}$ ), and nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ). In collaboration with Meteorological Research Institute (MRI), test flights using the cargo aircraft were made in 2010 to establish a flask sampling procedure on board the aircraft. In addition, a high-precision measuring system for the trace gas analyses was newly developed. In this report, the details of sampling and analysis instrumentations for the JMA aircraft observation and their performances are introduced.

Sample air in the cargo aircraft was taken from an air-conditioning blowing nozzle upstream of the recirculation fan to avoid the contamination of cabin air. We prepared a 1.7-L titanium flask of which internal surface is coated by amorphous silicon. Air samples are pressurized into the flasks by a manual diaphragm pump to an absolute pressure of about 0.4MPa. The storage tests for the flask samples during several days were repeated to ensure the stability of trace gases until analyses. Specially coordinated flights at a low altitude of 1000ft over MNM were made using the cargo aircraft to compare with the ground-based measurements from the MNM monitoring system in JMA. It was confirmed that our aircraft sampling procedure was suitable for the precise measurements of trace gases.

The JMA/MRI developed the automated measuring system consisting of a NDIR analyzer (LI-COR, LI-7000) for  $\text{CO}_2$  as well as recently advanced spectroscopy instruments of WS-CRDS analyzer (Picarro, G2301) for  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ , VURF analyzer (Aero-Laser, AL5002-AIR) for  $\text{CO}$ , and off-axis ICOS analyzer (Los Gatos, DLT100) for  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CO}$ . High-precision analyses of our system were estimated by the experiments using standard gases and natural air. In addition, our measurements were evaluated from comparison exercises with the conventional GC methods to ensure the consistency of other observational datasets from the JMA monitoring activities.

## 概 要

気象庁は、2011 年 2 月から新しい大気観測として、航空機を利用した温室効果ガス観測を開始した。東京と南鳥島間を月に一度往復する自衛隊の C-130H 輸送機を利用して、上空大気のフラスコ観測を行う。南鳥島への航行中、北西太平洋上空約 6000m の大気試料のサンプリングを行った後持ち帰り、フラスコ試料中の二酸化炭素、メタン、一酸化炭素及び一酸化二窒素の 4 成分の大気中濃度を測定する。2010 年、気象庁と気象研究所が協力して、試験的な観測を実施し、上空でのフラスコサンプリング手順を確立した。また新たに 4 成分を測定するための分析システムを開発した。本技術報告では、新たに開発したサンプリングシステムや分析システムの詳細と性能試験結果について報告する。

機上のサンプリングでは、試料への機内の空気混入を避けるため、機内空気を循環させるファンの上流の空調吹出し口から大気を採取した。採取するための容器として、容積 1.7 リットル、内面をアモルファスシリコンでコーティングしたチタン製フラスコを用意した。試料は、手動のダイヤフラムポンプを用いて、相対圧で +0.3MPa まで加圧充填する。分析までの期間にフラスコ内で測定ガス濃度が安定していることを確認するために、数日間フラスコ試料を繰り返し分析する試験を実施した。また、気象庁が実施する南鳥島の地上観測と比較するため、南鳥島上空 1000ft の低高度を飛行する特別なフライトにより試験を実施した。これらの試験により、我々の航空機上での試料採取手順が、測定ガス濃度の精密な測定に適していることが確認できた。

分析については、二酸化炭素用に NDIR 分析計 (LI-COR, LI-7000)、一酸化炭素用に VURF 分析計 (Aero-Laser, AL5002-AIR)、また最近、急速に発展している分光法を用いた分析計として二酸化炭素・メタン測定用に WS-CRDS 分析計 (Picarro, G2301)、一酸化二窒素・一酸化炭素用に off-axis ICOS 分析計 (Los Gatos, DLT100) を採用した自動測定システムを開発した。我々の開発したシステムは、大気や標準ガスを用いた実験により高い精度で測定できることが確認された。さらに、気象庁が実施する地上観測データと比較可能とするために、これまでの観測システムで採用されているガスクロマトグラフ法との比較実験を実施した。

## 目次

|       |                   |    |
|-------|-------------------|----|
| 1.    | はじめに.....         | 1  |
| 2.    | 試料採取方法の確立.....    | 3  |
| 2-1   | 採取容器の保存性試験.....   | 3  |
| 2-1-1 | 採取容器（フラスコ）.....   | 3  |
| 2-1-2 | 保存性能試験の方法.....    | 4  |
| 2-1-3 | フラスコ処理方法の違い.....  | 4  |
| 2-1-4 | 保存性能評価の結果.....    | 7  |
| 2-1-5 | 保存性能試験のまとめ.....   | 10 |
| 2-2   | 航空機の採取空気の評価.....  | 11 |
| 2-2-1 | 空気採取比較実験の方法.....  | 11 |
| 2-2-2 | 比較実験の測定結果.....    | 12 |
| 2-2-3 | 採取空気の評価.....      | 14 |
| 2-2-4 | 比較実験のまとめ.....     | 19 |
| 2-3-1 | 航空機用の採取装置.....    | 20 |
| 2-3-2 | 地上大気用の空気採取装置..... | 21 |
| 3.    | 分析システムの開発.....    | 23 |
| 3-1   | 分析システムの概要.....    | 23 |
| 3-1-1 | ハードウェア構成.....     | 23 |
| 3-1-2 | 分析手順.....         | 25 |
| 3-1-3 | 標準ガスと検量線.....     | 28 |
| 3-2   | 測定条件の検討.....      | 32 |
| 3-2-1 | 計測時間.....         | 32 |
| 3-2-2 | 較正間隔.....         | 34 |
| 3-2-3 | 除湿性能.....         | 36 |
| 3-2-4 | 分析シーケンス.....      | 37 |
| 3-3   | 性能試験結果.....       | 39 |
| 3-3-1 | 測定精度.....         | 39 |
| 3-3-2 | 圧力広がり効果.....      | 40 |
| 3-3-3 | 同位体効果.....        | 43 |
| 3-3-4 | 測器の比較.....        | 46 |
| 4.    | まとめ.....          | 50 |
| 5.    | 謝辞.....           | 51 |
| 6.    | 参考文献.....         | 52 |

## 1. はじめに

最新の IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007) の報告書 (AR4: The Fourth Assessment Report) では、20 世紀半ば以降に観測された世界の平均気温の上昇が、自然変動ではなく人間活動の増大の影響よってもたらされた可能性が非常に高いことが報告された。このことは、今後の人為排出による温室効果ガス濃度の増大によって、地球温暖化がさらに進行することを示しており、その対応が緊急の課題となっている。温室効果ガスの排出量の削減などの対策を講じるに当たっては、将来の大気中の濃度上昇をより正確に予測することが必要である。そのためには、温暖化予測モデルの精度をさらに高める必要があり、より多くの観測データを収集することが求められている。

現在、世界気象機関 (WMO: World Meteorological Organization) の全球大気監視 (GAW: Global Atmosphere Watch) 計画では、世界各国の気象機関や研究機関が参加し、地上観測所、航空機、船舶などにより、温室効果ガスの大気中濃度を高精度で測定する観測が展開されている。これらの観測で得られたデータは、気象庁 (JMA: Japan Meteorological Agency) に設置された温室効果ガス世界資料センター (WDCGG: World Data Centre for Greenhouse Gases) を通じて公開され、温室効果ガスの実態把握や将来の気候変動予測研究に活用されている。しかし現在展開されている観測網では、データが収集されていない空白地域が依然として多く残されており、全球的な濃度分布を正確に把握する上で大きな障害となっている。特に、地上観測所だけではなく、上空も含めた 3 次元的な分布を把握できる航空機による観測の必要性がクローズアップされている (Stephens *et al.*, 2007)。

チャーター機を利用した航空機観測では多額の費用が必要となるため、観測のデータは時間的にも空間的にも極めて限られてくる (Stephens *et al.*, 2007)。これに対して、定期航空機を利用した観測は、地球規模で長期間にわたって系統的なデータを得るには最も適した方法である。気象研究所 (MRI : Meteorological Research Institute) と国立環境研究所は、日航財団、日本航空 (JAL: Japan Airline) の協力のもと、1993 年 4 月より日本とオーストラリアを結ぶ JAL の定期旅客便を利用した温室効果ガスの観測を継続・拡大してきた (Machida *et al.*, 2008)。一方、フランスやドイツを中心とするヨーロッパのグループも旅客機を用いた観測プロジェクト MOZAIC (Cammass and Volz-Thomas, 2007)、CARIBIC (Brenninkmeijer *et al.*, 2007)、IAGOS (Volz-Thomas and the IAGOS team, 2007) を実施している。もう一つの定期的な航空機観測の手段として、軍用の輸送機の利用が有効な方法である。この方法は、ニュージーランドのグループが南大洋上空の観測において、南極基地への定期軍用輸送機を用いた例がある (e.g. Brenninkmeijer *et al.*, 1996)。

JMA では、上空の温室効果ガス観測の強化として、南鳥島と海上自衛隊厚木航空基地間を結ぶ自衛隊輸送機を利用し、巡航飛行中や南鳥島上空の各高度でフラスコサンプリングによる観測計画を 2010 年度から実施することになった。この計画では、採取した大気試料を JMA に持ち帰り、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、メタン ( $\text{CH}_4$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) を測定して、それらの上空における濃度分布と変動を長期にわたって観測することとした。この観測を実施するに当たって、JMA と MRI は、観測で使用する機上での採取装置や分析装置などの観測システムの開発を共同で実施してき



た。

特に、今回の開発では、従来とは異なる新しい分析手法を導入して、より安定した精度の高い測定システムの構築を目指した。従来から用いられている測定方法とその手順については、WMO/GAW の技術レポートとして報告されている (WMO/GAW, 1999, 2001, 2009, 2010)。これらの報告によると、CO<sub>2</sub> は非分散型赤外分析計 (NDIR: Non-Dispersive Infra-Red analyzer)、CO<sub>2</sub> 以外の成分は主にガスクロマトグラフ法 (GC 法 : Gas Chromatograph) を用いた手法が推奨されており、これらの方法が多くの WMO/GAW の観測で採用されている。しかし最近では、急速な測定技術の進歩により、光源にレーザーを用いた分光分析計の精度が向上し、その観測への利用が広がりつつある (Chen *et al.*, 2010; Winderlich *et al.*, 2010)。このような状況の変化を踏まえて、JMA の航空機観測でも分光分析計を採用することとした。

本報告では、JMA の航空機観測を開始するに当たり、共同開発された機上における大気採取システムと、微量気体測定のための分析システムに関して詳述すると同時に、その性能試験の結果について報告する。

## 2. 試料採取方法の確立

### 2-1 採取容器の保存性試験

#### 2-1-1 採取容器（フラスコ）

図 2-1 は、今回の JMA の航空機観測のために新規に製作した日本アンス社（JANS）製の採取容器（フラスコ）の概略図を示している。本フラスコの製作に当たっては、自衛隊輸送機のキャビン座席における手動サンプリングに適合するように、安全性、堅牢性や軽量性を重視したチタン製のフラスコを選択した。フラスコは約 1.7L の内容積で、厚さは 1.2～1.5mm、重量は約 350g となり、運搬が比較的容易で、新たな分光分析計においても分析使用量を十分確保できることを考慮して製作された。また、保存期間中の濃度安定性を高めるため、容器内面を電解研磨処理し、その表面を約 0.3（Rmax 値）まで滑らかにした。さらに、ガラスフラスコが金属製と比較して酸化などのガスとの反応が少なく、高い保存性を有することに着目し、チタン製フラスコの内面にアモルファスシリコンを 1 $\mu$ m 以下に蒸着し、コーティングする手法を用いることとした。この手法は、アメリカのガスメーカーにおいて高圧ガス容器内面の腐食を防止するために開発されたもので、耐衝撃性にも優れている（Smith *et al.*, 2006）。なお、フラスコの両端には、ステンレス製の手動ベローズバルブ（Swagelok、SS-4H）を取り付けた。本フラスコは、観測のために合計 60 本製作し、保存性能の試験を実施して、個々の特性を詳細に調べた上で観測に使用することとした。

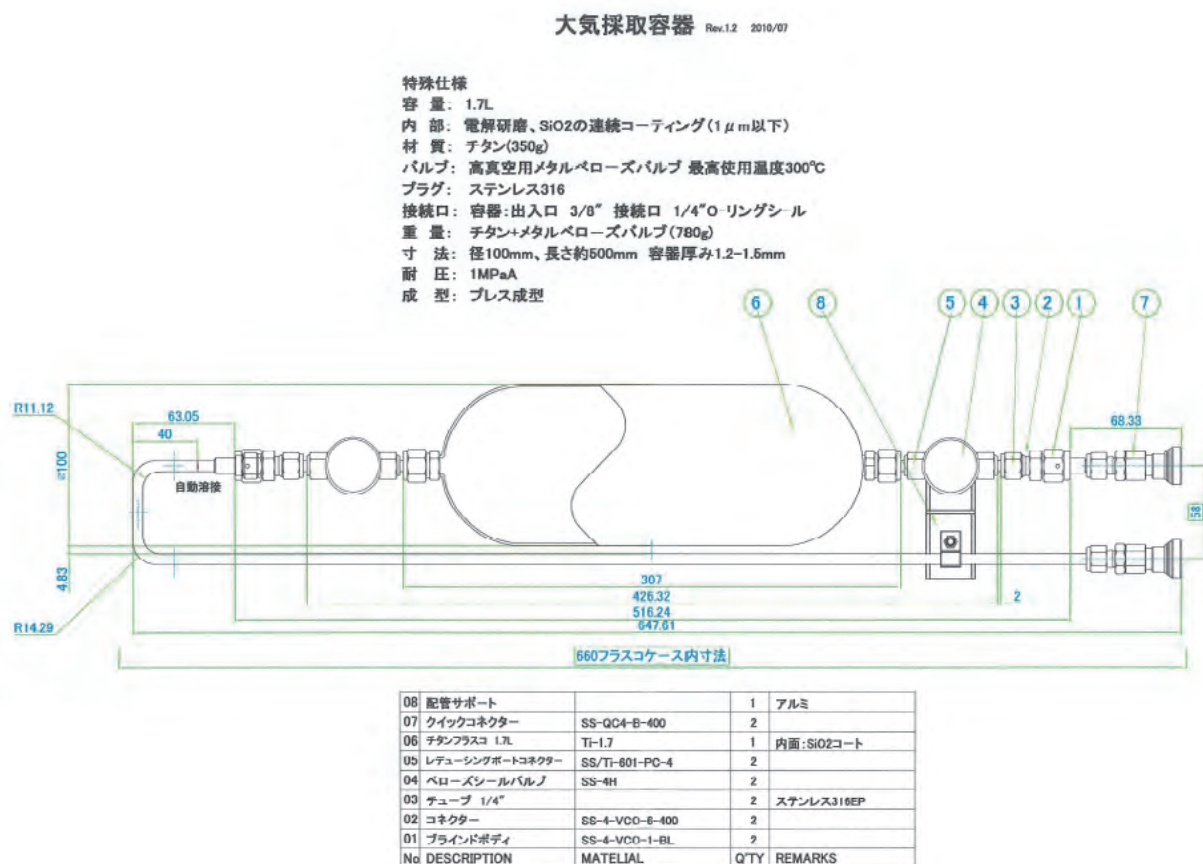


図 2-1 大気採取容器(フラスコ)の概略図。

## 2-1-2 保存性能試験の方法

フラスコの保存試験では、未処理の状態あるいは加熱真空引き処理した後に、乾燥した実際の大气試料を封入して実施した。試験用の大气試料としては、MRI 屋上でサンプリングしたものが大部分で、一部の試験では、市販の除湿空気（大陽日酸（株）製）と航空機で採取した実際の大气試料を使用した。なお、フラスコの加熱真空引き処理については、主に内壁面の不純物を除くための洗浄を目的として、産業技術総合研究所（AIST: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）が採用している方法に準じて実施した。これは、120℃で約 12 時間、真空引き（ $1 \times 10^{-6}$  Torr）する処理方法である。

試験用の空気試料は、フラスコに 2～3 気圧程度の加圧状態で封入した直後、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO の微量気体濃度を測定した。その後、室温にて 2 日～11 日の間保存した後、再測定を行い、最初の測定値との差から濃度変化の程度を評価した。本報告では、保存後の測定値から保存前の値を差し引いて一日当たりの変化速度（ppm/day あるいは ppb/day）を求め、その値をフラスコの保存性能の評価基準とした。

微量気体の分析は、MRI の装置を使用して実施した（Matsueda and Inoue, 1996; Matsueda *et al.*, 1998）。CO<sub>2</sub> は非分散型赤外線分析計（Rosemount, Binos 4.1）、CH<sub>4</sub> と CO は水素炎検出器を備えたガスクロマトグラフ（Yanaco, AG-1F）を使用した。分析精度は、CO<sub>2</sub> で約 0.03ppm、CH<sub>4</sub> と CO は約 3ppb である。なお、分析にはいずれも同じ 5 本の標準ガスを逐次導入して、濃度測定の基準を統一して実施した。

## 2-1-3 フラスコ処理方法の違い

図 2-2 は、フラスコを未処理の状態ですべて最初に大气試料を封入して、CO<sub>2</sub> 濃度を測定した際の濃度変化を評価した結果を示している。合計 42 本のフラスコのデータが得られ、全体的に保存期間中は CO<sub>2</sub> 濃度がやや増加する傾向が見られた。42 本のデータの平均変化速度は +0.023ppm/day で、標準偏差は 0.020ppm/day であった。

図 2-3 は、フラスコを未処理の状態ですべて最初に大气試料を封入した実験（「未処理 1 回目」）と、その実験が終了した後、再度未処理の状態で大気試料を封入した実験（「未処理 2 回目」）におい

て CO<sub>2</sub> 濃度を測定し、その濃度変化を評価した結果を比較して示してある。合計 8 本のフラスコにつ

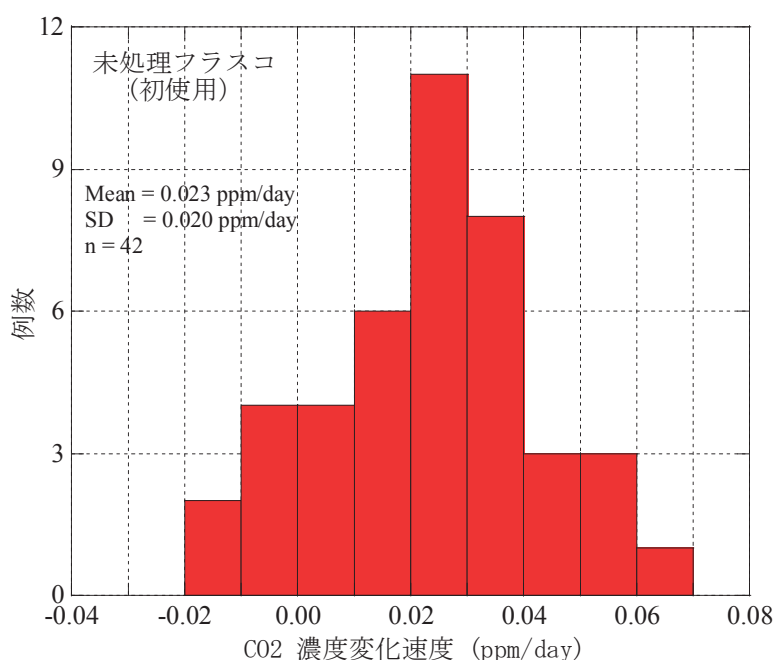


図 2-2 未処理フラスコに充填した試料空気中の CO<sub>2</sub> 濃度の変化速度の頻度分布。

いて、充填回数が異なる比較データが取得された。図で明らかな通り、大気を再充填した「未処理 2 回目」の方が、初回の実験に比べて  $\text{CO}_2$  濃度の変化速度が減少し、保存性能の向上が認められた。これは、フラスコ内面が充填を繰り返すことによって大気試料に「なじむ」効果によるものと推定される。このメカニズムについては不明であるが、大気試料の充填を繰り返すことによって  $\text{CO}_2$  の保存性能が改善されることが確認できた。

図 2-4 は、フラスコを未処理の状態で最初に大気試料を封入した実験（「未処理」）と、フラスコを加熱真空引きして大気試料を封入した実験（「加熱処理」）で  $\text{CO}_2$  濃度を測定し、両者の濃度変化を比較した結果を示してある。ここでは、合計 14 本のフラスコの比較データを示しているが、このうち 6 本（フラスコ番号 39～44）は加熱処理前に未処理での再充填実験を行っ

ている。図で明らかな通り、フラスコを「加熱処理」した方が、未処理に比べて  $\text{CO}_2$  濃度の変化量が減少し、保存性能の向上が認められた。この結果は、上述したフラスコ内面が大気試料に「なじむ」効果も含まれているが、少なくとも再充填を含む加熱処理プロセスで保存性能が改善されることを示

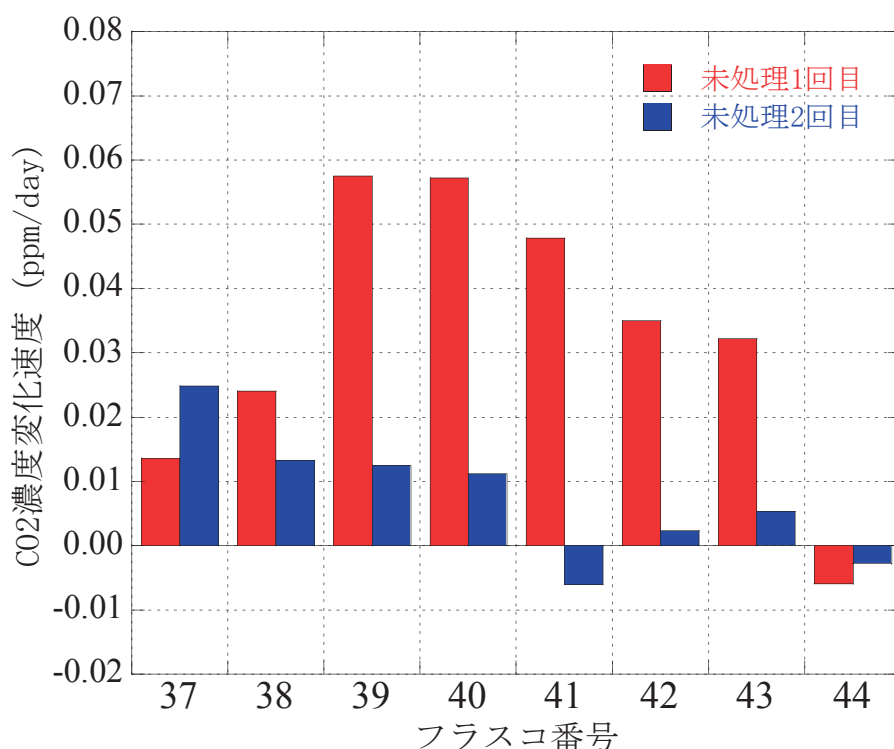


図 2-3 8本の未処理フラスコに充填した試料空気中の  $\text{CO}_2$  濃度の変化量。赤と青はそれぞれ 1 回目と 2 回目の充填結果を示す。

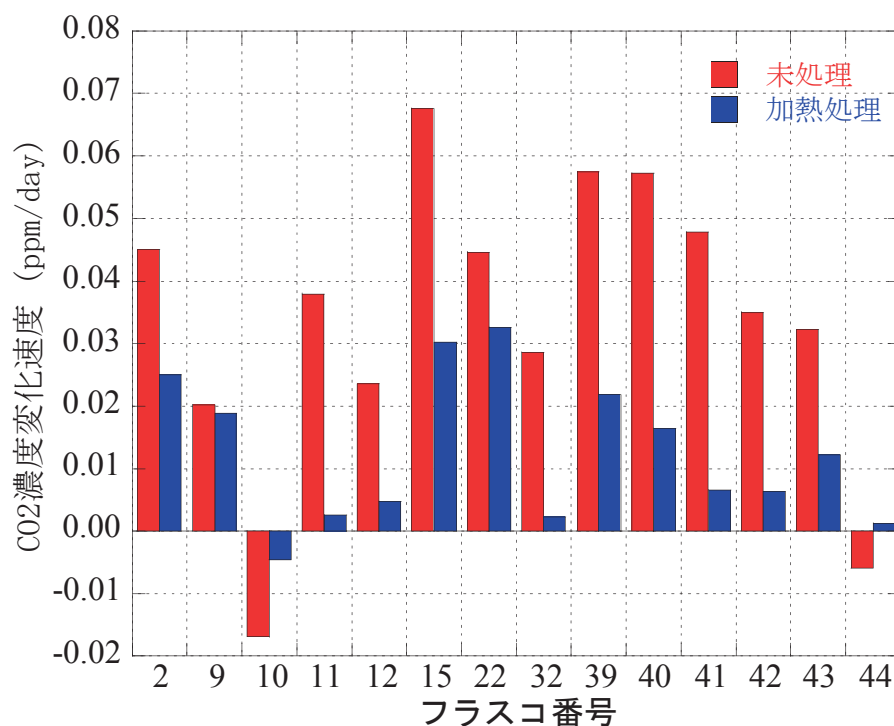


図 2-4 フラスコに充填した試料空気中の  $\text{CO}_2$  濃度の変化量。赤と青はそれぞれ未処理と加熱処理の結果を示す。

した。

図 2-5 は、フラスコを未処理あるいは加熱処理後に複数回測定した実験の結果を CO<sub>2</sub> の濃度変化量で比較した結果を示してある。フラスコの未処理 1 回目の測定結果に比べると、再充填あるいは加熱処理後にはいずれもフラスコの変化量が小さくなることが分かった。また、測定回数が多いほど保存性能が向上する傾向が見られたが、加熱処理後 4 回目の測定が若干大きい濃度変化傾向を示した。但し、データの振れ幅も大きく、データ数も限られていることから、現時点では誤差の範囲と考えられる。少なくとも、再充填処理や加熱処理の過程で、保存性能が悪化することは認められなかったが、+0.005ppm/day 以下の CO<sub>2</sub> の濃度上昇を防止することはできなかった。

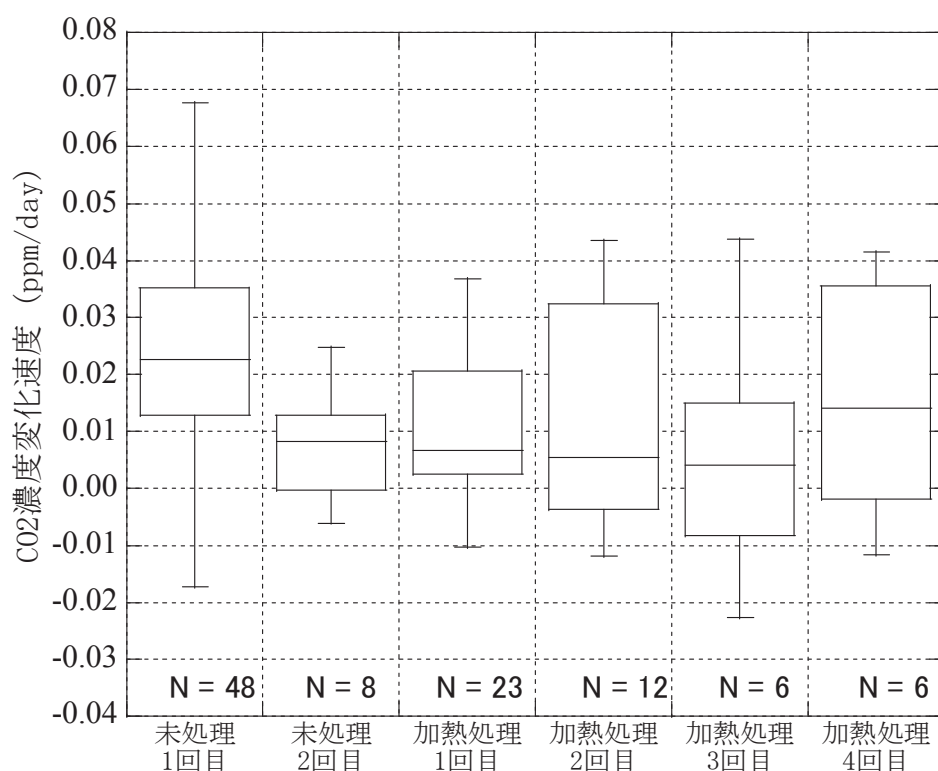


図 2-5 未処理時と加熱処理を繰返した際のフラスコに充填した試料空気中の CO<sub>2</sub> 濃度の変化量。

上記の結果から、加熱真空引きによる処理がフラスコの濃度安定性に有効であることが分かったことから、本観測では自動で観測使用前に加熱真空引きなどの前処理を行う装置を製作することとした。図 2-6 に、自動フラスコ前処理装置の概要を示す。この装置は、6 個のフラスコが接続でき、加熱、真空引き、接続ガスによるパージ・充填を行うものである。フラスコの加熱はマントルヒーターを利用し、温度センサーと電源変圧器により加熱温度を制御した。フラスコ内部の真空引きは、回転式真空ポンプを利用し、 $1 \times 10^{-3}$  Torr オーダーまで吸引を行うことが可能である。また、高圧ガス容器を 1 本接続できる経路を設けており、このガス（純空気、窒素、標準ガス等）によりフラスコのパージや充填を行うことが出来る。これらの前処理の動作は、フラスコの前段と後段に設けられた電磁弁と経路上の電磁弁により、すべて PC で自動制御できる。現在、観測に使用するフラスコは、130℃に加熱



した状態で 6～8 時間の真空引きを行う条件で前処理を実施している。

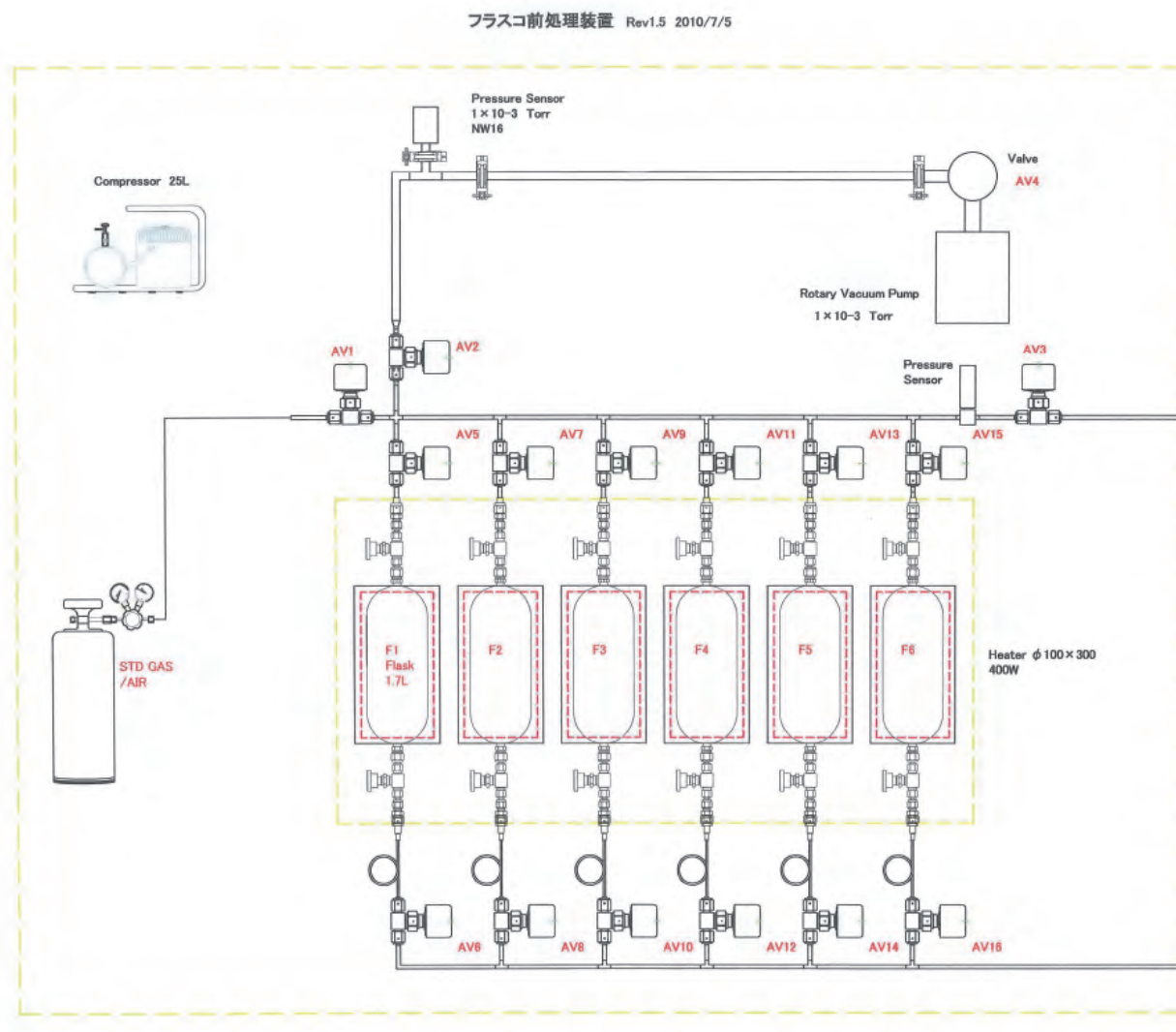


図 2-6 自動フラスコ前処理装置の流路図。

#### 2-1-4 保存性能評価の結果

図 2-7(a)は、23 本のフラスコを加熱処理後に複数回測定した際のすべての結果について、CO<sub>2</sub> の濃度変化量を頻度分布として示してある。これらの詳細な結果は、フラスコ番号別に図 2-7(b)にプロットしてある。今回は、合計 48 個のデータを取得した。全データの平均変化速度は+0.012ppm/day で、標準偏差は 0.017ppm/day であり、保存期間に CO<sub>2</sub> の濃度が若干上昇する傾向が見られた。しかし、図 2-2 で示した未処理の状態の濃度変化+0.023ppm/day（標準偏差は 0.020ppm/day）と比べると、2 倍程度の保存性の向上が認められた。加熱処理フラスコに見られた若干の濃度上昇の原因については、フラスコ内壁面からの CO<sub>2</sub> の放出によるもののほか、実験中の試料圧力の低下や汚染及び、分析誤差などのいくつかの不確定要因も含まれている。従って、実際の保存期間中の濃度ドリフトは、ここで評価されたものよりも小さいと考えられる。

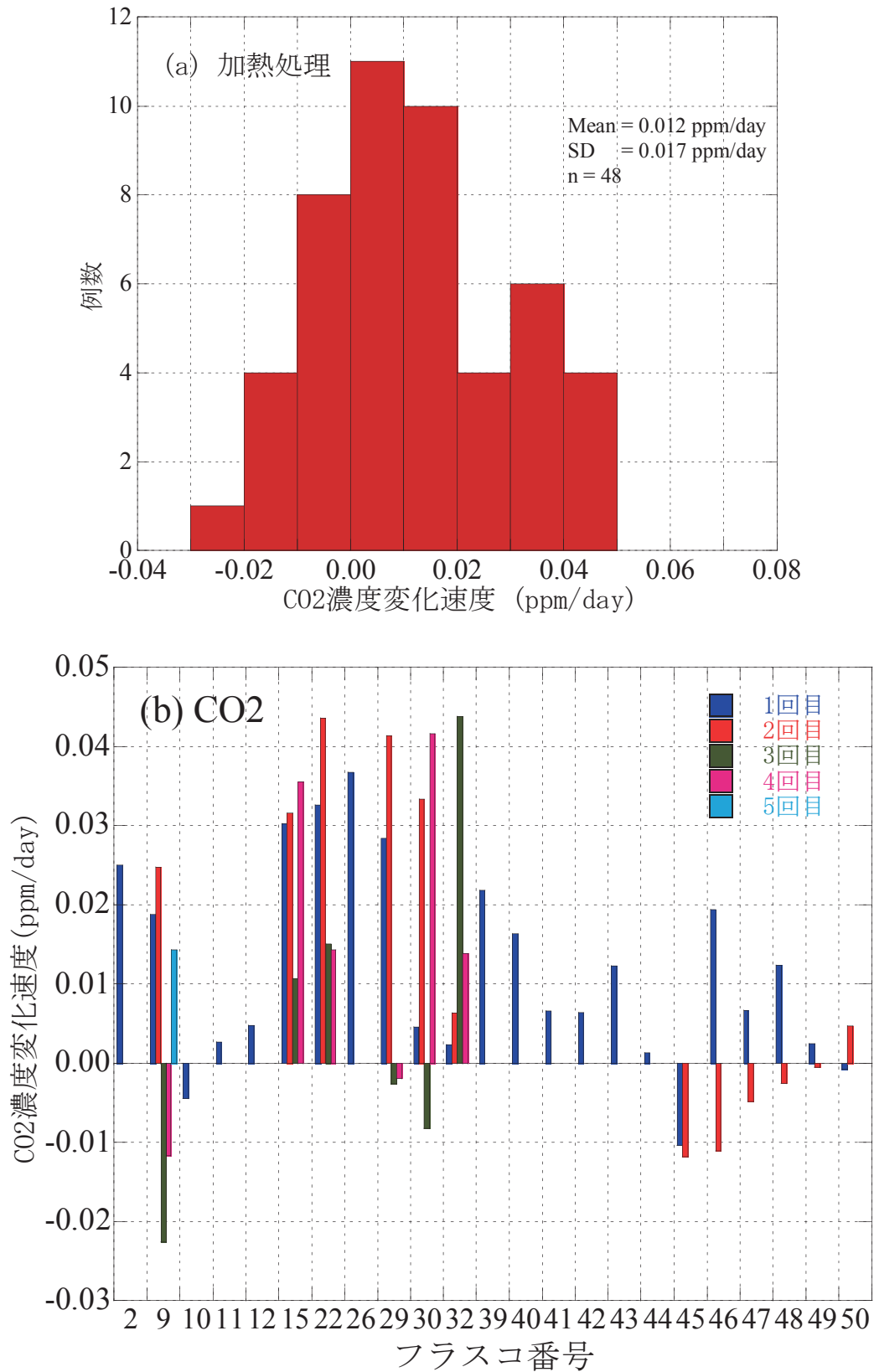


図 2-7 加熱処理後のフラスコに充填した試料空气中的 CO<sub>2</sub> 濃度の変化量。上図(a)は全データの頻度分布、下図(b)は各フラスコのデータを示す。

図 2-8 は、フラスコ内での  $\text{CH}_4$  の濃度変化を評価した実験結果を示してある。未処理のフラスコ（1～6 番のフラスコ）の実験では、2010 年 10 月の航空機試験観測において大気試料を加圧採取し、9～10 日の期間において  $\text{CH}_4$  を再分析し、時間変化量を評価した結果を示した。さらに、未処理のフラスコ（13～22 番のフラスコ）に MRI 屋上で採取した大気試料を 5～6 日保存した実験も行った。これら未処理フラスコの結果と比較するために、加熱処理した後のフラスコの実験では、2010 年 11 月の航空機試験観測で得られた大気試料を 11 日の期間において  $\text{CH}_4$  濃度を再分析し、濃度変化量を評価した。加熱処理した 28 個のフラスコ実験で得られた平均変化量は  $+0.05\text{ppb/day}$  で、その標準偏差は  $0.27\text{ppb/day}$  となり、顕著な濃度変化はほとんど起こっていないことが認められた。また、未処理のフラスコの結果と比較すると、明らかにフラスコ間の値のばらつきも小さくなり、加熱処理によって保存性能が均一となる傾向が認められた。

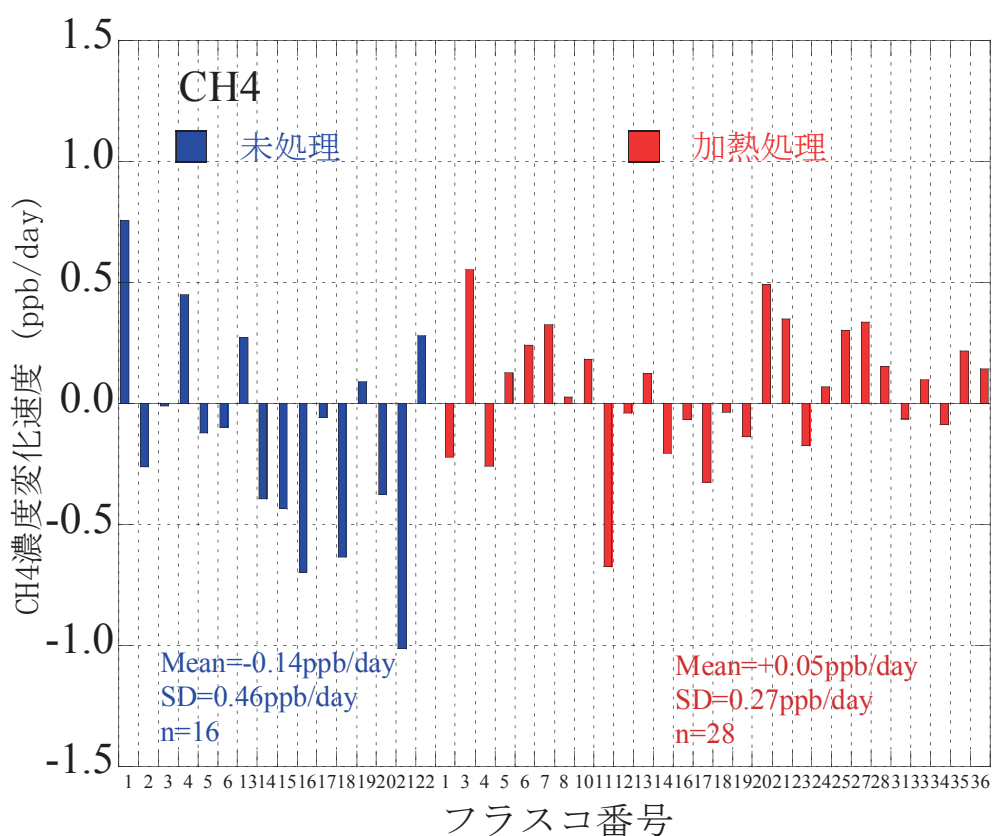


図 2-8 未処理（青）と加熱処理（赤）のフラスコに充填した試料空气中的  $\text{CH}_4$  濃度変化速度。

図 2-9 は、フラスコ内での  $\text{CO}$  の濃度変化を評価した実験結果を示してある。未処理のフラスコと加熱処理した後のフラスコの実験は、上述の  $\text{CH}_4$  と全く同じ条件で実施し、両者の濃度変化速度の違いを比較した。加熱処理した 28 個のフラスコ実験で得られた  $\text{CO}$  の平均変化速度としては  $+0.19\text{ppb/day}$  で、その標準偏差は  $0.44\text{ppb/day}$  となった。これは、未処理のフラスコの平均変化速度 ( $+0.37\text{ppb/day}$ ) と比較して、約 2 倍近く保存性能が向上したことを示した。フラスコ内での  $\text{CO}$  濃度のドリフトについては、電解研磨したチタン製でも認められており、容器内面の残留有機物の酸化分解によって  $\text{CO}$  が発生するためと考えられている (Matsueda *et al.*, 1998)。この先行研究の結果では  $\text{CO}$  の濃度変化速



度が約+0.6ppb/day と報告されていることから、本研究で加熱処理したフラスコの方が約 3 倍も保存性能に優れていることが分かった。この違いは、内面のコーティングと加熱処理による残留有機物の除去の効果と推定された。

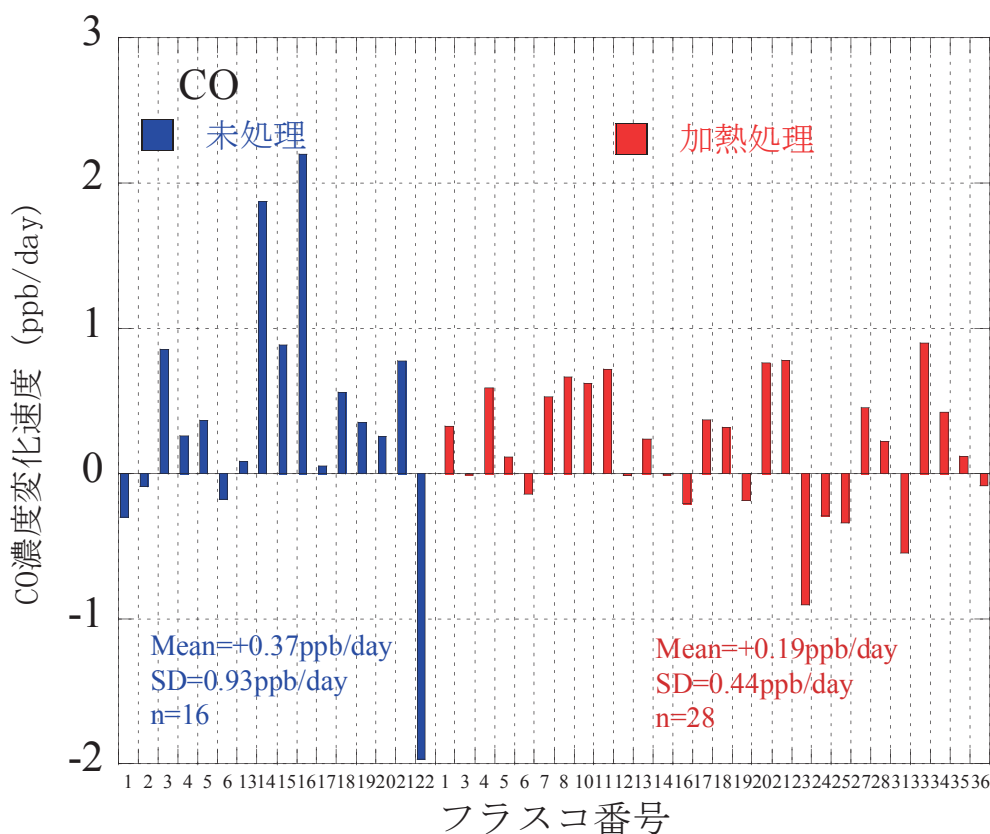


図 2-9 未処理（青）と加熱処理（赤）のフラスコに充填した試料空气中的 CO 濃度変化速度。

## 2-1-5 保存性能試験のまとめ

JMA の航空機観測で使用する新型の大気採取フラスコについて、保存性能試験を実施し、以下の結果を得た。CO<sub>2</sub> 濃度の変化量は、未処理の初回充填実験では平均+0.023ppm/day (SD:0.020ppm/day, n=42) であったのに対して、再充填を含めた加熱処理の後では平均+0.012ppm/day (SD:0.017ppm/day, n=48) となり、CO<sub>2</sub> の保存性能が向上したことが分かった。CH<sub>4</sub> 濃度の変化量は、加熱処理後には平均+0.05ppb/day (SD: 0.27ppb/day, n=28) であり、CO の場合には平均+0.19ppb/day (SD: 0.44ppb/day, n=28) であり、未処理のフラスコに比べてそれぞれ保存性能の向上が確認された。これらの結果から、JMA の航空機観測において採取した大気試料を数日以内に分析する場合には、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO の測定値に対する保存期間中の濃度変化を補正する必要はないと言える。但し、今後フラスコを使用し壁面に汚染などが生じると保存性能が損なわれる恐れもあるため、試験を適時実施して確認することが必要である。

## 2-2 航空機の採取空気の評価

### 2-2-1 空気採取比較実験の方法

自衛隊輸送機 C-130H を利用して上空の大気試料採取を行う場合、直接外気を取り入れるためのインレットを機体に取り付けることは困難であった。そこで、機体のエアコンシステムを通して取り込まれている外気を試料空気として採取することにした。外気は圧縮されてウォーターセパレーターで除湿された後、ダクトを通して機内に吹き出す。この空気の吹き出し口にはアイボールが取り付けられている。そこで、このアイボールから空気を採取することにした。図 2-10 は、アイボールから空気を取り出すための接続配管の方法の概略図を示してある。2010 年 6 月から 8 月往路までの期間は、アイボールとテフロン管をテープで固着するシーリング方式による接続法を採用したが、8 月復路以降の採取ではオーバーフローする空気の一部を採取するオーバーフロー方式に変更した。これは、シーリング方式ではアイボールから吹き出す空気の流れが止まってしまうために、機内の汚染空気の混入や位置を記録した場所と空気を採取した場所の乖離が起り得ることからである。採取する大気試料は、アイボールから 1/4 インチのテフロン配管（約 8~10m）を通して、手動ポンプによる吸引によってフラスコに導き、フラスコ内の空気を十分置換した後に、2~3 気圧程度まで加圧採取して持ち帰ることとした。



オーバーフロー方式

図 2-10 試料採取口（アイボール）と配管接続図。

自衛隊輸送機のアイボールから採取されるエアコン空気が微量気体の分析に適する試料であること、及び採取における機内の汚染がないことを確認するため、南鳥島上空の低高度 1000 フィートにおける旋回飛行を特別に実施して、飛行ごとに 4 本のサンプルを採取した。これらの低空で採取した大気試料と比較するために、南鳥島に到着後、観測所の屋上において手動ポンプによる地上付近の大気をフラスコに加圧採取した。地上大気試料は、直ちに南鳥島気象観測所で運用している JMA の連続測定システムを利用して CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及び CO の濃度測定を行った。この JMA の連続測定システムにおける分析方法は、CO<sub>2</sub> は NDIR (LI-COR, LI-7000)、CH<sub>4</sub> は GC/FID (ラウンドサイエンス, RCG-1)、CO は GC/RGD (ラウンドサイエンス, TRA-1) による。さらに翌日、南鳥島を離陸する前に、同様な方法で観測所屋上にて再度フラスコサンプリングを行い、地上大気試料を持ち帰った。持ち帰った地上大気と航空機の試料は、MRI において微量気体濃度の分析を行った。MRI の分析方法と精度については 2-1-2 節で述べた通りであるが、JMA の連続測定システムとは異なる測定機器の種類と標準ガスのスケールを使用してい

る。なお、今回の比較採取実験では、MRI で保有しているステンレス製の金属フラスコ等を利用した。また、試料採取用のポンプは電気駆動式のダイヤフラムポンプ（KNF, N022）を手動式に改造したものを利用した。

## 2-2-2 比較実験の測定結果

2010 年 7 月から 12 月までの期間に毎月一回の頻度で、合計 6 回の C-130H 機による空気採取比較実験が実施された。図 2-11～2-13 は、毎月の南鳥島上空における航空機と地上観測所で得られたサンプルについて、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及び CO 濃度を分析した結果を示している。毎月の観測で得られるフラスコ分析の結果は以下の 3 種類である。1) 高度 1000 フィートの航空機サンプルを MRI で分析した結果（C-130H-Flask(1000ft)）、2) 観測所屋上で採取したサンプルを MRI で分析した結果（MNM-Flask (MRI)）、3) 観測所屋上で採取したサンプルを南鳥島の連続測定システムで分析した結果（MNM-Flask (JMA)）である。また、これらのフラスコ測定データと比較するため、南鳥島観測所の連続測定システムで観測された値も示してある。なお、C-130H-Flask (1000ft) と MNM-Flask (MRI) との比較には連続測定システムの時別値を使用する一方、MNM-Flask (JMA) の場合には連続測定システムの瞬時値を比較の値として用いた。

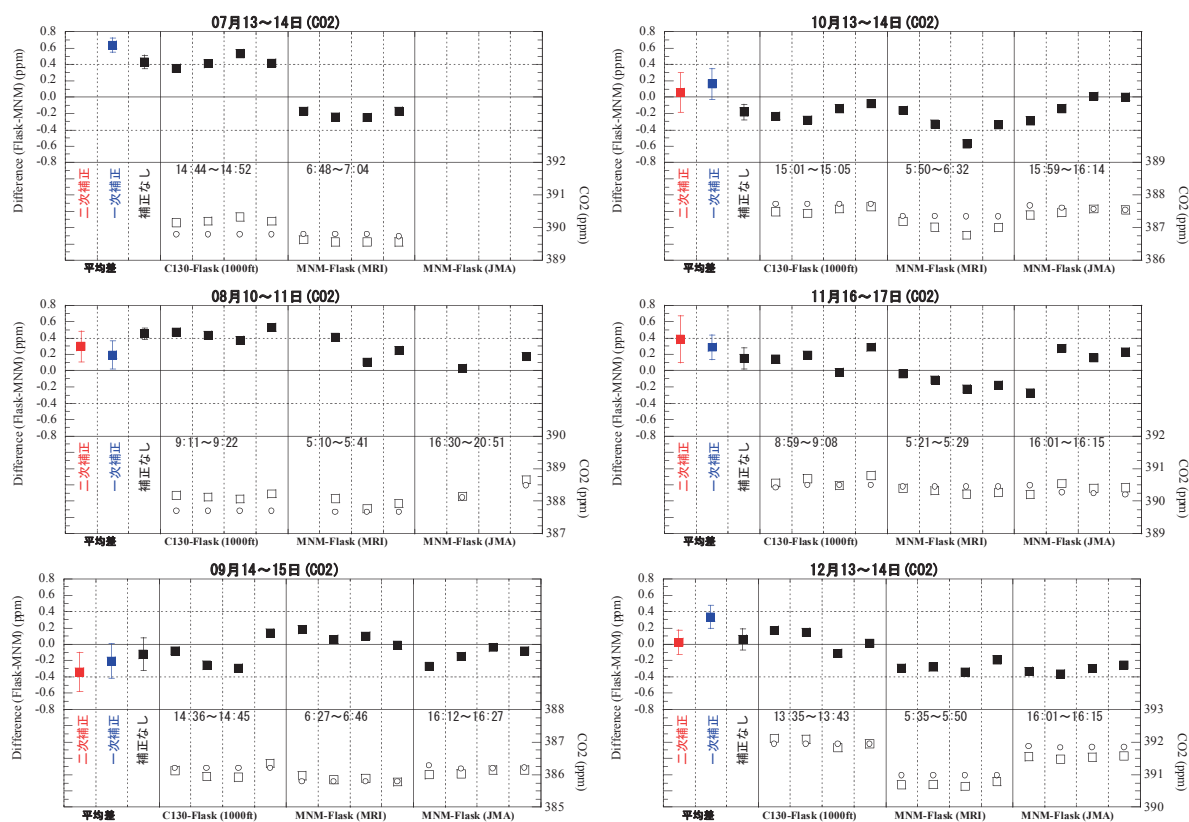


図 2-11 南鳥島上空での試験飛行による CO<sub>2</sub> 濃度の比較実験結果。観測データとその解析方法については本文中に記載している。

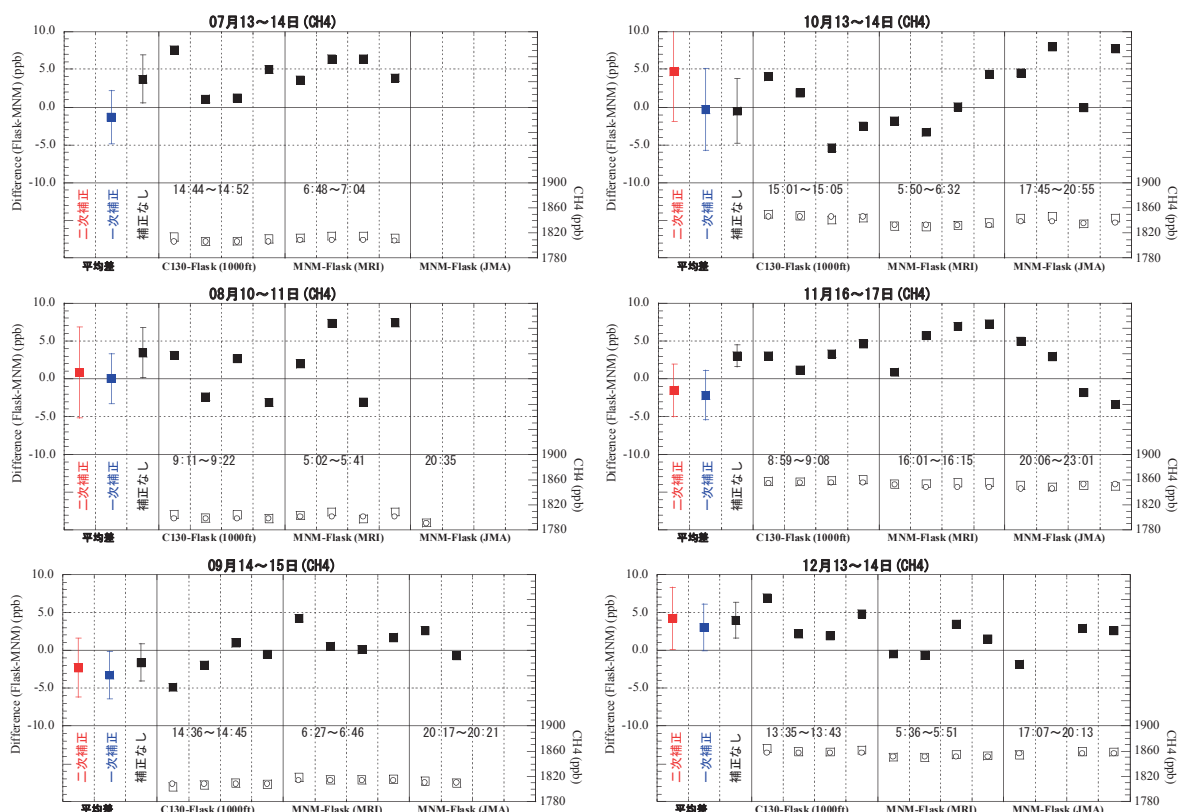


図 2-12 南鳥島上空での試験飛行による  $\text{CH}_4$  濃度の比較実験結果。観測データとその解析方法については本文中に記載している。

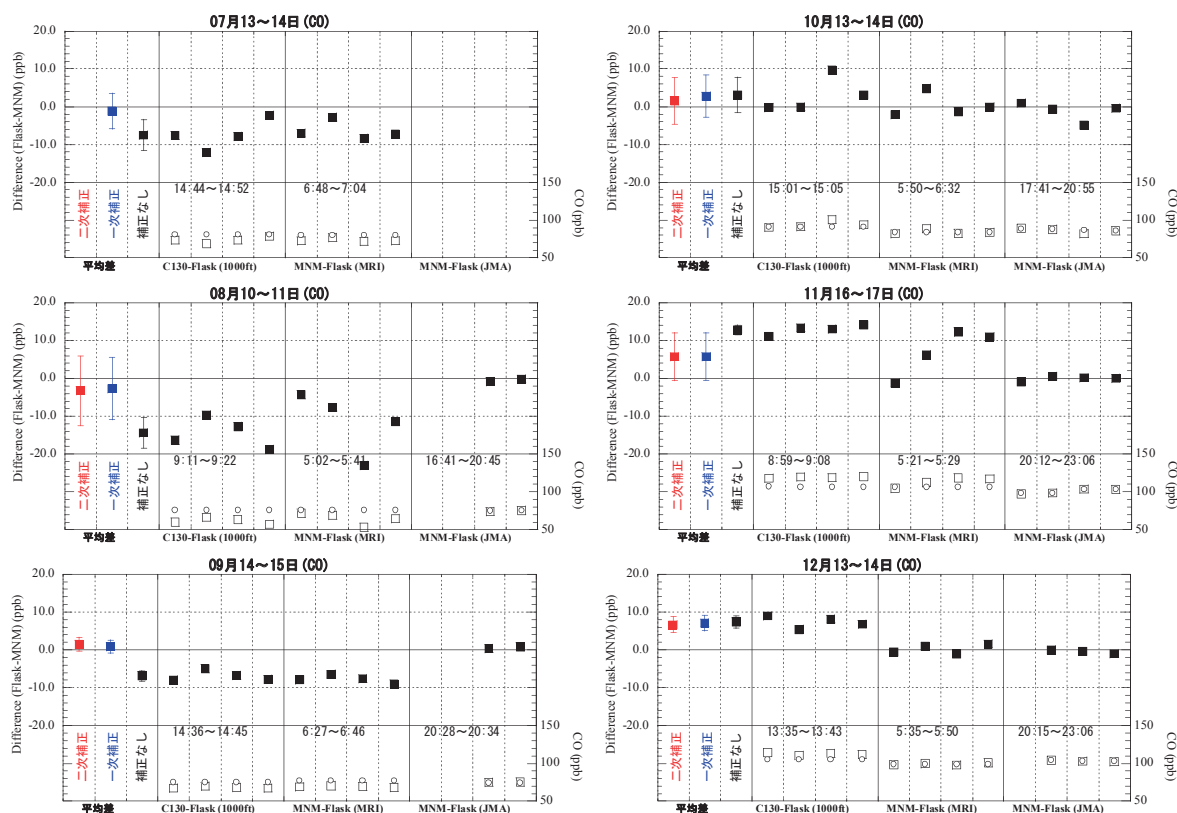


図 2-13 南鳥島上空での試験飛行による  $\text{CO}$  濃度の比較実験結果。観測データとその解析方法については本文中に記載している。

上述の比較採取実験で得られた測定結果を用いて、航空機によるフラスコサンプリングが適切であるかどうか評価するために解析を実施した。ここでは、南鳥島上空 1000 フィートで採取された航空機によるサンプルと地上の観測所で得られた測定結果の差を評価の基準として、以下の 3 つの方法で両者の差を評価した。第一は、「補正なし」の方法で、航空機の値と地上の連続測定システムの時別値を直接比較して、その差を算出した。第二の方法は「一次補正」で、航空機の値と地上のフラスコサンプルの値を比較する方法で、両者の値は連続測定システムの観測値を用いて補正した。この補正は、MRI と JMA の間の標準ガススケールの違いや分析手法に関連する器差を補正することを目的とした。第三の方法は、「二次補正」で、「一次補正」に加えて、さらに連続測定システムと地上フラスコサンプリングで採取高度による差があることを考慮して差を算出した。但し、この第三の方法は補正による誤差が累積するため、前者の 2 つの方法に比べて相対的に不確実性が大きくなっていると考えられる。以下に、3 つの方法による計算式をまとめて示す。

方法—1：「補正なし」=  $FA_{MRI}-CM_i$

方法—2：「一次補正」=  $(FA_{MRI}-CM_i)-(FM_{MRI}-CM_2)$

方法—3：「二次補正」=  $(FA_{MRI}-CM_i)-\{(FM_{MRI}-CM_2)-(FM_{JMA}-CM_3)\}$

$FA_{MRI}$ ：高度 1000 フィートの航空機サンプルを MRI で分析した結果 (C-130H-Flask (1000ft))

$FM_{MRI}$ ：観測所屋上で採取したサンプルを MRI で分析した結果 (MNM-Flask (MRI))

$FM_{JMA}$ ：観測所屋上で採取したサンプルを南鳥島の連続測定システムで分析した結果 (MNM-Flask (JMA))

$CM_i$ ：南鳥島観測所の連続測定システムで観測されている採取時刻と同時刻のデータ

上記の 3 つの方法で評価した結果は図 2-11～2-13 に示してある。全般的に、サンプルと連続測定システムとの測定値の差は毎月一定ではなく、多少の違いが見られた。また、3 つの方法で計算された差の分布は毎月同じ傾向ではないことが認められた。

## 2-2-3 採取空気の評価

図 2-14 は、2010 年 6 月から 12 月までの南鳥島観測所における連続測定システムで得られた  $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  の時別値の時系列と、自衛隊輸送機による高度 1000 フィートで採取されたサンプルの測定結果の比較を示している。なお、航空機の測定結果は「補正なし」と「一次補正」をした結果の両者をプロットしてある。自衛隊輸送機による高度 1000 フィートの観測結果は、南鳥島の連続測定システムで観測された微量気体の明瞭な季節変動のパターンと良い一致を示した。但し、 $CO$  については、「補正なし」の結果に比べて、「一次補正」した観測値の方が連続測定システムと良く一致しており、この違いには標準ガススケールや分析計を含めた測定に係わる MRI と JMA の差に関連しているものと考えられる。



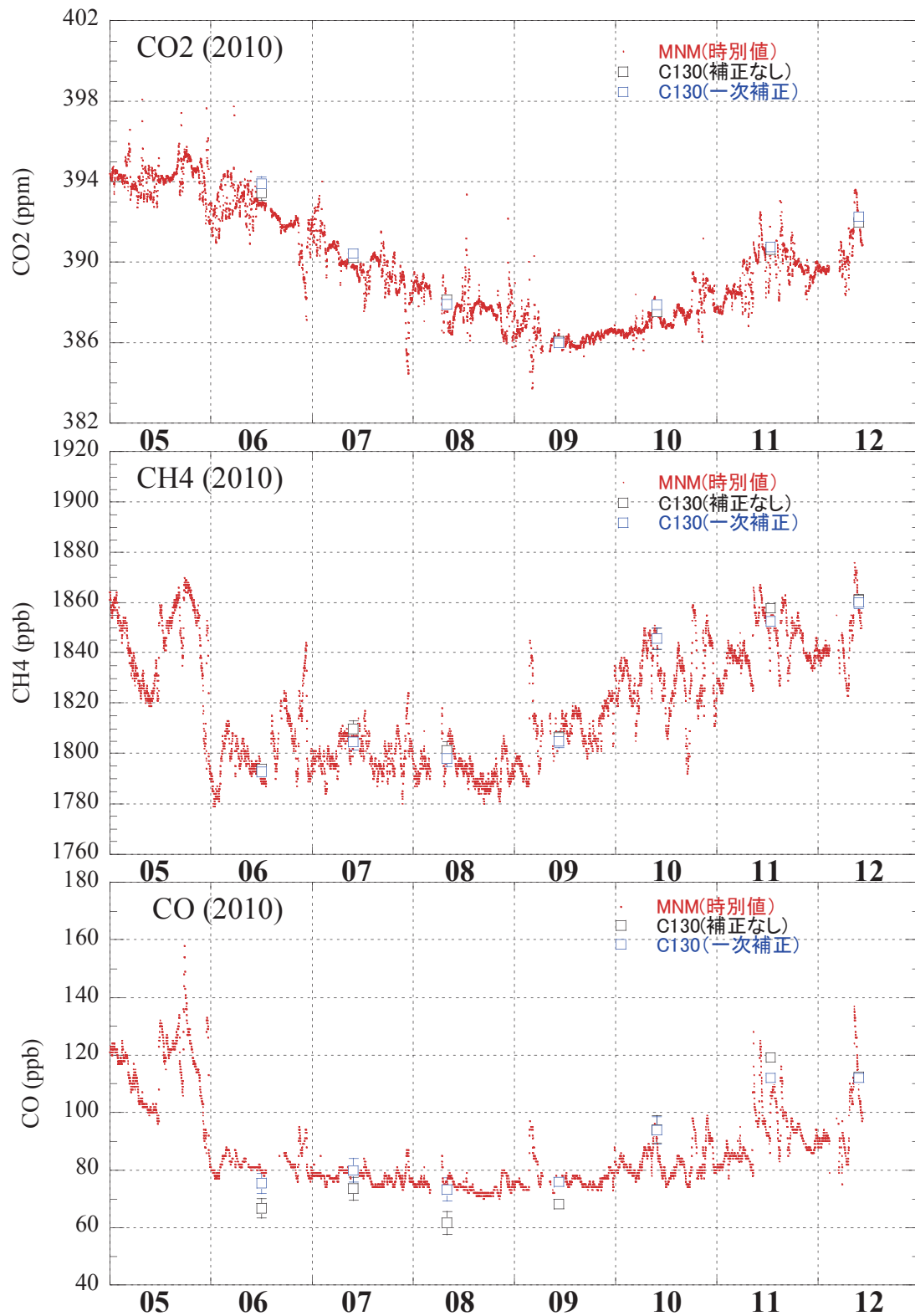


図 2-14 2010 年 6 月から 12 月の期間の南鳥島上空の高度約 300m における C-130H 機による観測と地上連続観測による CO<sub>2</sub> 濃度（上図）、CH<sub>4</sub> 濃度（中図）、及び CO 濃度（下図）の時間変動。上空の観測データの処理方法については本文に記載した。

図 2-15 は、南鳥島上空の高度 1000 フィートで得られたすべての航空機サンプルの CO<sub>2</sub> 濃度と南鳥島気象観測所の連続測定システムで測定された値の差をヒストグラムで示してある。「補正なし」、「一次補正」、「二次補正」のいずれの場合にも、航空機で得られた値の方が約 0.1~0.2ppm 高いことが認められた。但し、分布のパターンは 3 つの場合で違いがあり、補正を施した場合の方が正規分布に近くなる傾向が認められた。CO<sub>2</sub> の場合には、「二次補正」の値が最も差が小さくなる傾向にあり、サンプリング高度に依存する濃度の違い（鉛直濃度勾配）を反映している可能性も考えられる。

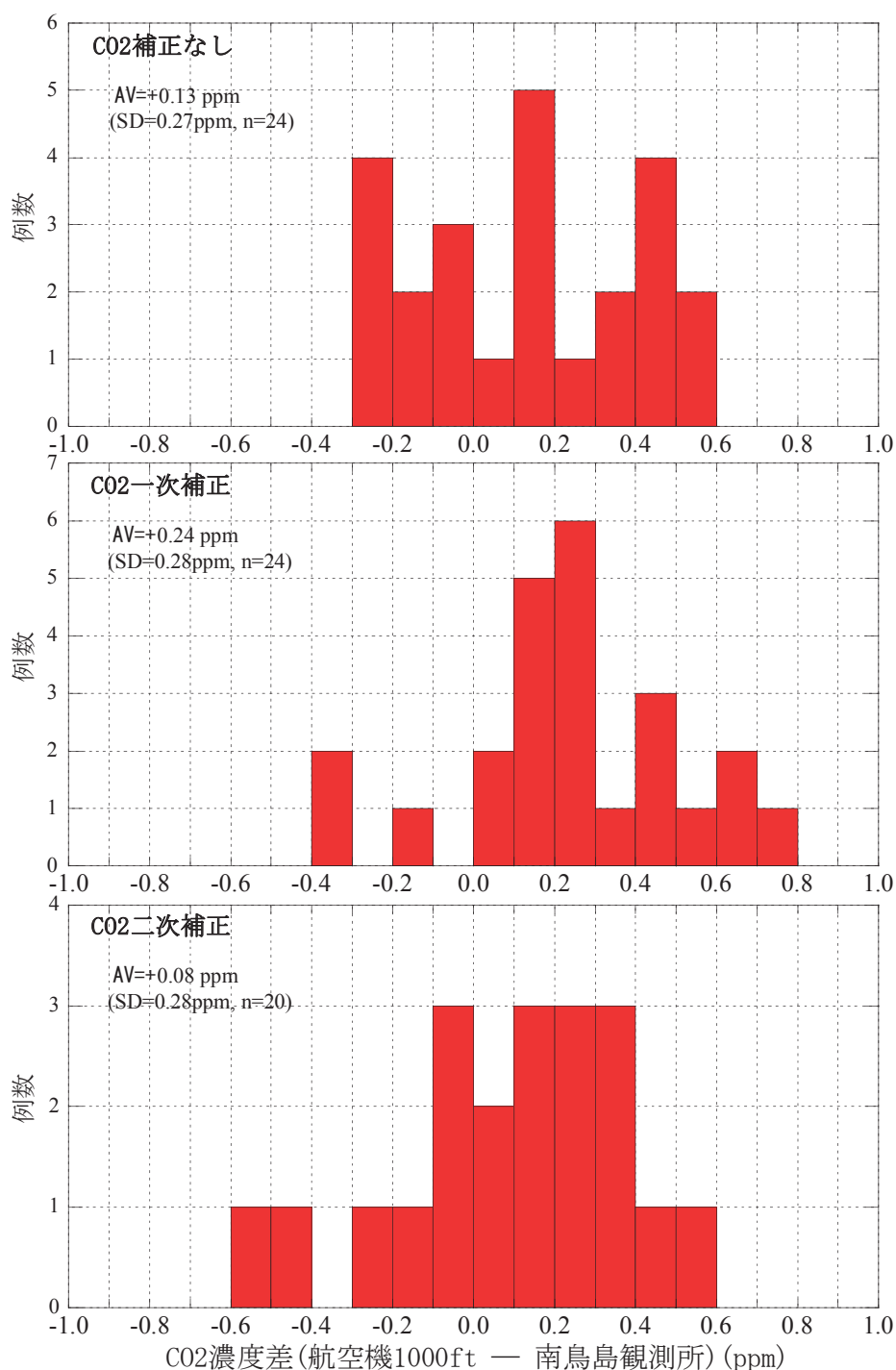


図 2-15 南鳥島上空の高度 1000 フィートと地上で観測された CO<sub>2</sub> 濃度の差の頻度分布。補正の有無とその方法については本文に記載した。



図 2-16 は、CH<sub>4</sub> の比較結果を示してある。CH<sub>4</sub> の場合には、「一次補正」の方が、「補正なし」に比較して、両サンプルの一致が良くなる傾向が見られた。但し、フラスコの分析精度を考慮すると、両者の差はほとんど無いと判断された。

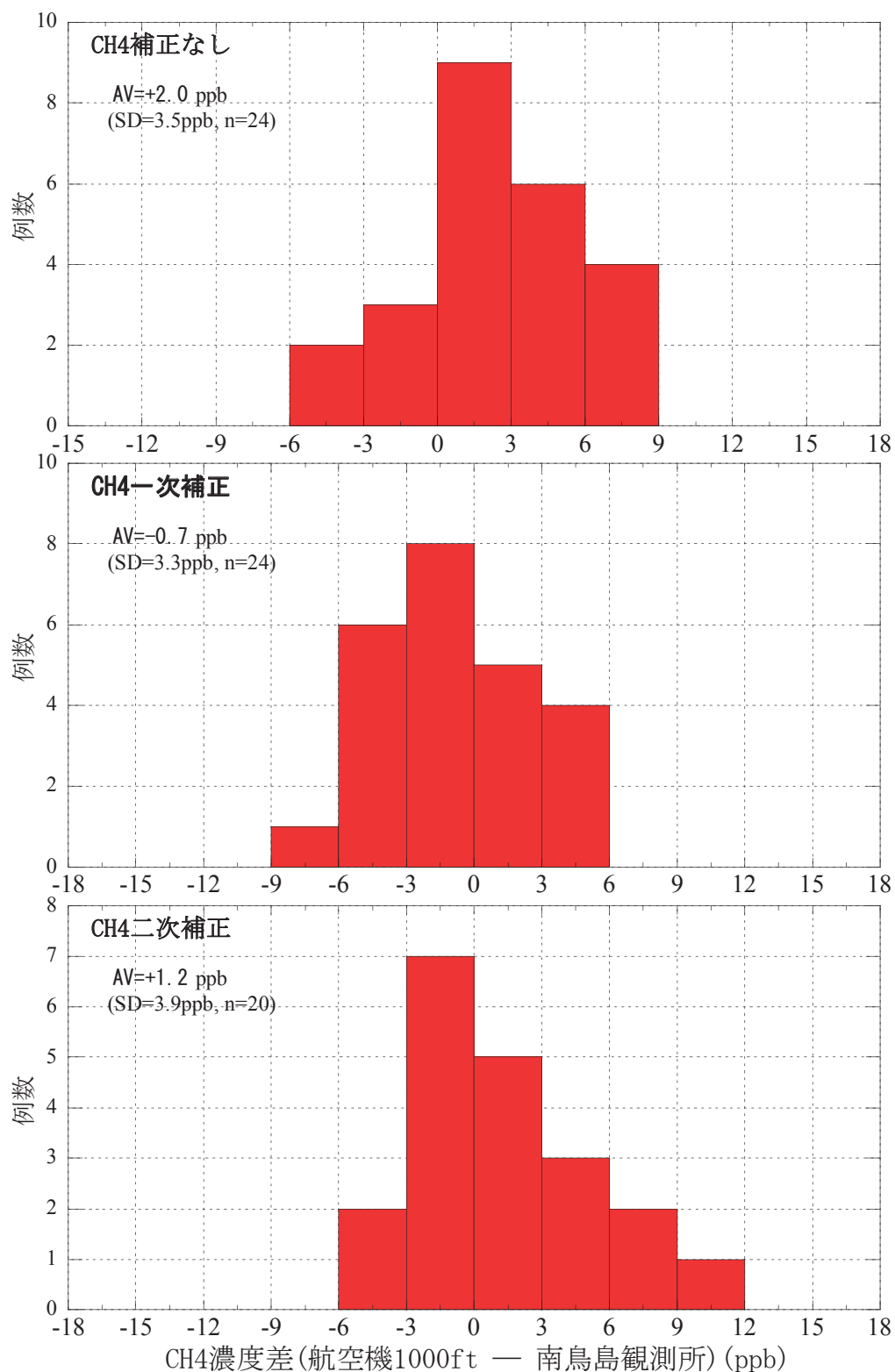


図 2-16 南鳥島上空の高度 1000 フィートと地上で観測された CH<sub>4</sub> 濃度の差の頻度分布。補正の有無とその方法については本文に記載した。

図 2-17 は、CO の比較結果を示してある。CO の場合には、いずれの計算方法でも若干航空機サンプルの方が高い値であったが、分析精度を考慮すると有意な差ではないと考えられる。「補正なし」に比べると、「一次補正」や「二次補正」の方が、データの分散が小さくなる傾向が見られた。

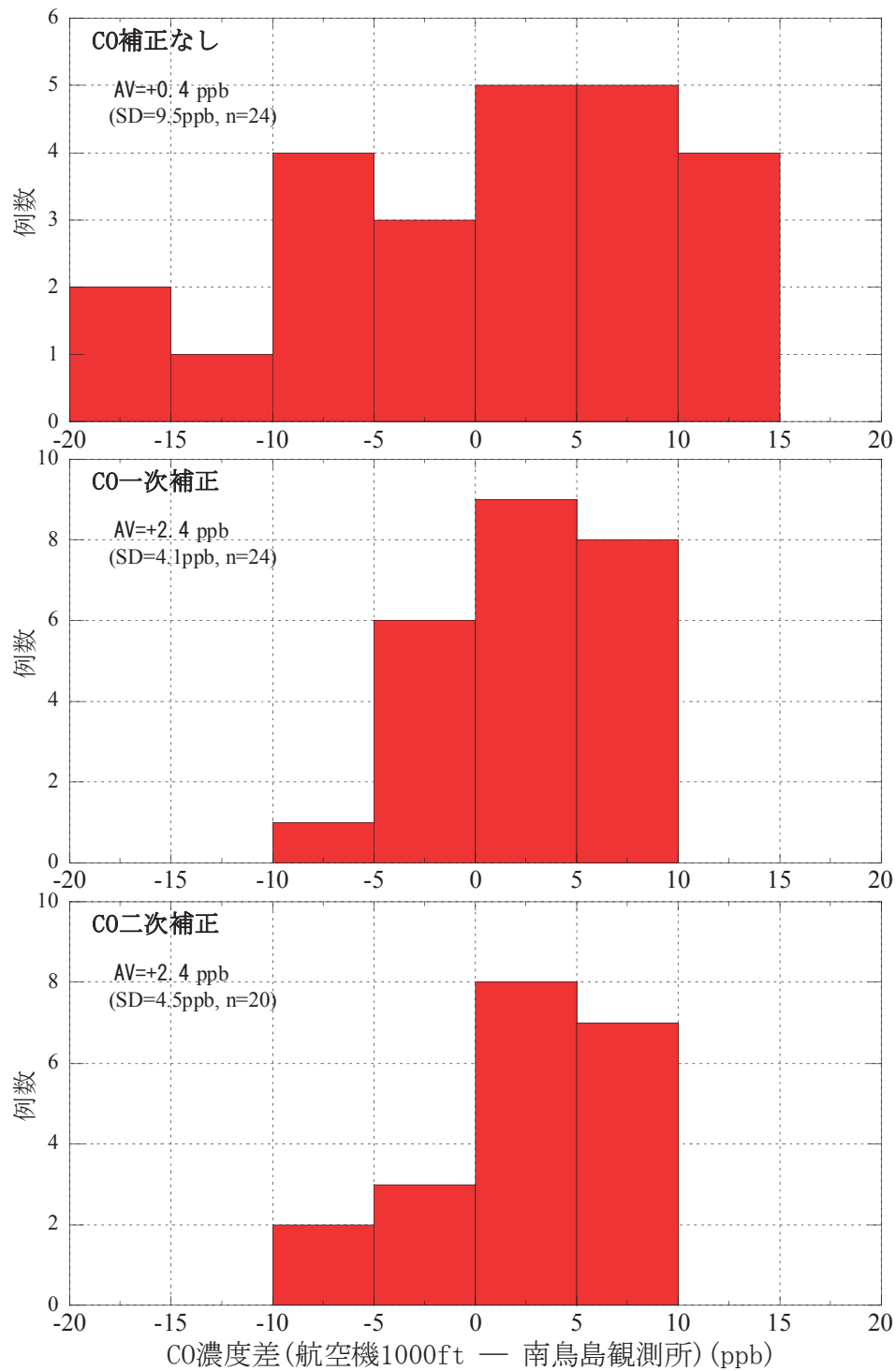


図 2-17 南鳥島上空の高度 1000 フィートと地上で観測された CO 濃度の差の頻度分布。補正の有無とその方法については本文に記載した。

## 2-2-4 比較実験のまとめ

南鳥島上空の高度 1000 フィートの航空機による試験観測で実施した空気採取比較実験の結果を解析し、以下の結果を得た。1) 2010 年 6 月から 12 月の期間に、月 1 回の航空機観測を通して地上の観測値と比較できるデータを取得した。その結果、航空機観測のデータは南鳥島の連続測定システムで見られる明瞭な季節変動のパターンを良く再現していた。2) 航空機と地上の差（航空機-地上）に関して、観測期間中に得たすべてのデータの分布傾向を調べた結果、CO<sub>2</sub> の場合には約+0.1ppm～+0.2ppm（標準偏差～0.3ppm）、CH<sub>4</sub> の場合には約-1ppb～+2ppb（標準偏差～4ppb）、CO の場合には約 0ppb～+2ppb（標準偏差 4～9ppb）であった。これらの結果は分析誤差やサンプリング高度の違いなどを考慮すると良く一致していると判断された。3) 今回の解析を通して、自衛隊輸送機による大気採取の方法に大きな問題点がないことが明らかになった。今後も、同様な比較検証実験を適時実施することによって、大気採取方法に問題がないか常に確認しておくことが必要であろう。

## 2-3 大気試料採取システムの確立

### 2-3-1 航空機用の採取装置

2-2 章の空気採取比較実験の結果から、試験観測で用いた採取方法が自衛隊輸送機による航空機観測を行う上で問題がないことが明らかになった。そこで、実験で用いた方法に基づいて、狭い機内でより効率的に大気試料採取が行えるように、手動のフラスコサンプリング装置を製作した。図 2-18 に、自衛隊輸送機に適合したサンプリングシステムの概要を示す。また、図 2-19 に、実際に機内に設置したシステムの写真を示す。

機内で用いる採取装置は、手動ダイヤフラムポンプ、除湿管、フラスコ、流量計、圧力計から構成される。フラスコは運搬と機内での固定を容易にするために、アルミ製の筐体に 6 個単位で収納することとした。機内では、6 個単位の筐体 4 台を積み重ねて固定し、計 24 本のフラスコに採取することが出来る。除湿管(径 3/4 インチ、長さ 35cm) には乾燥剤である過塩素酸マグネシウムを充填し、CO<sub>2</sub> 標準ガスでパージしてから使用した。フラスコ両端の配管接続の切り替えを迅速に行うために、クイックコネクター (Swagelok QC series) を採用した。その際、筐体横の一面だけにフラスコの両端の接続口が配置され、機内での接続交換が容易になるように配管した。機内では電源を使用することが困難なことから、KNF 社製のダイヤフラムポンプを電動から手動の手回し式に改造したものを採取ポンプとして利用した。フラスコの空気置換と加圧のために、フラスコの下流側に浮き子式流量計とブルドン管型の圧力計を設けた。あらかじめ排気したフラスコ内の空気の置換は、約 8 リットル/分の流量で約 1 分程度行い、次に約 1 分程度をかけて相対圧で +0.3MPa まで試料空気を加圧採取する。

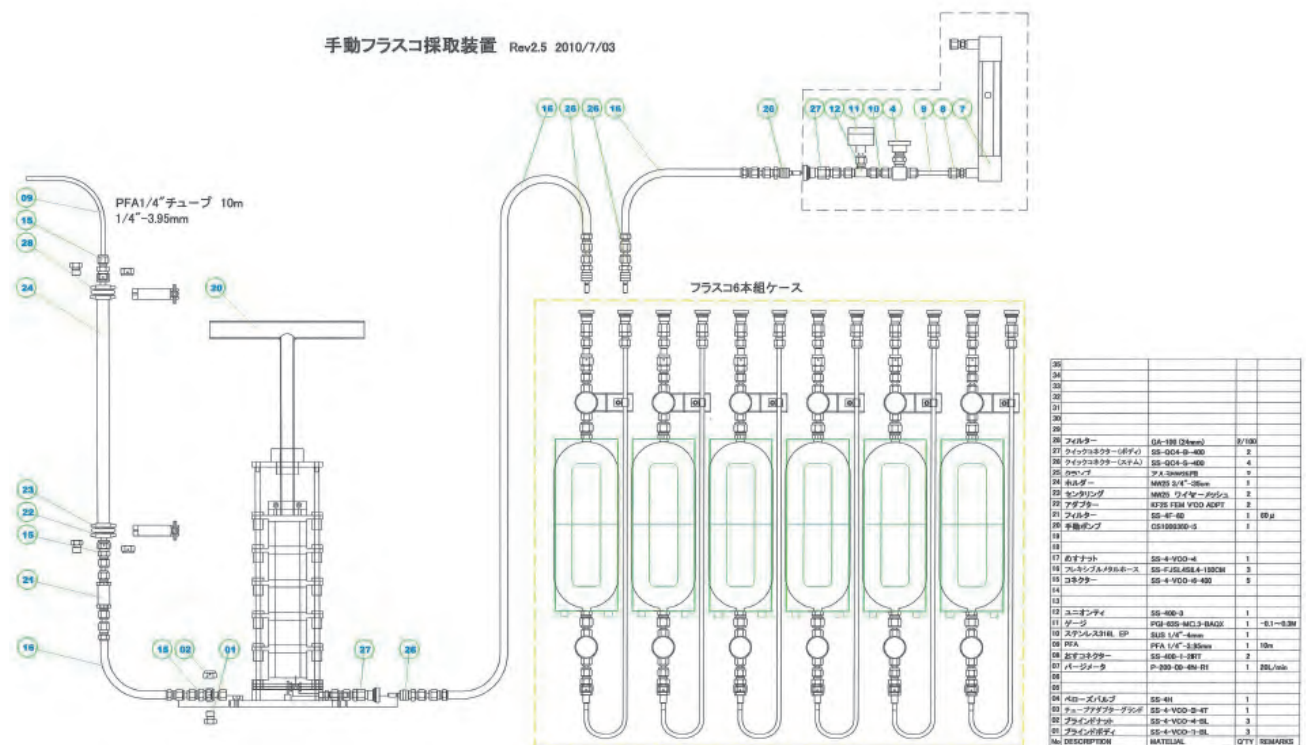


図 2-18 手動フラスコ採取装置概要図。

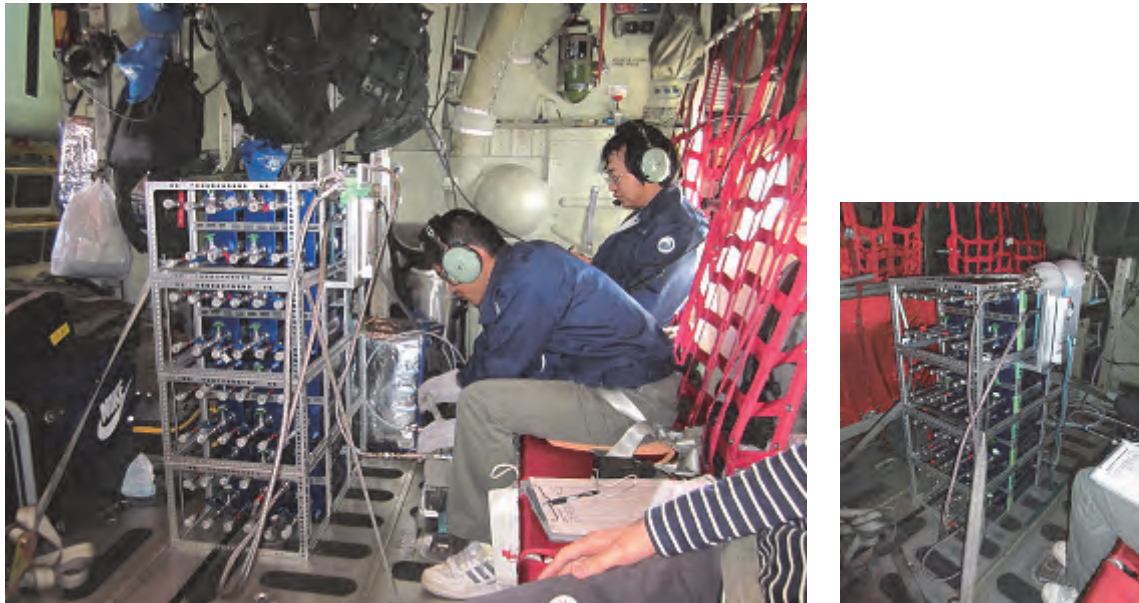


図 2-19 採取装置を設置した機内の様子。

### 2-3-2 地上大気用の空気採取装置

南鳥島上空の鉛直分布データを取得するために航空機が降下中にフラスコサンプリングを行うが、これにあわせて地上でもフラスコサンプリングを実施するため、自動の大気採取装置を製作した。図 2-20 に、自動大気採取装置の概要を示す。また、図 2-21 に、実際に南鳥島で採取している装置の写真を示す。本装置は、除湿管、フィルター、ポンプ圧力計、電磁弁等で構成され、機上と同様にアルミ製の筐体に 6 個単位でフラスコが収納されている。なお、制御はすべて自動で行われる。本装置は、定期航空機観測プロジェクト (CONTRAIL) で開発された自動大気採取装置 (ASE : Automatic air Sampling Equipment) を基本として製作された。その流路や作動については、Machida *et al.* (2008) に詳しく報告されている。本装置の動作と性能については、事前に南鳥島気象観測所で試験採取を実施し、観測所の連続観測システムで測定される濃度と比較する実験を行った。その結果、両者の値はほぼ測定精度の範囲内で一致することが分かった。これによって、自動空気採取装置を用いたフラスコサンプリングに大きな問題がないことが確認された。



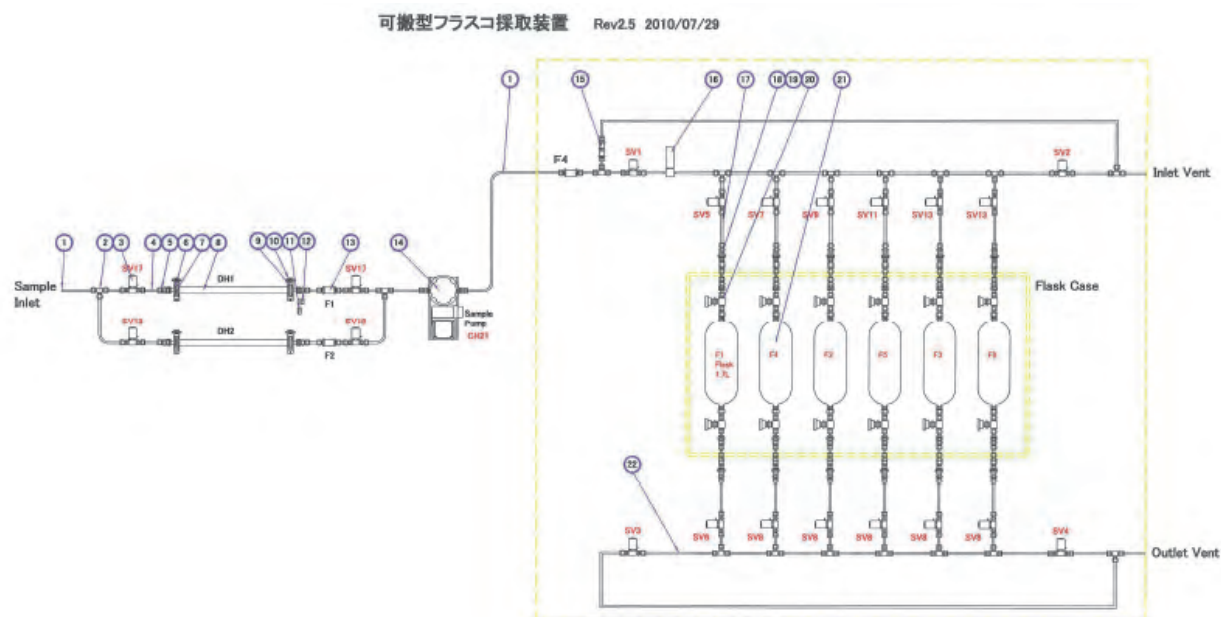


図 2-20 地上観測で用いる自動大気採取装置の概要図。



図 2-21 自動大気採取装置を設置した南鳥島気象観測所屋上での採取の様子。

### 3. 分析システムの開発

#### 3-1 分析システムの概要

##### 3-1-1 ハードウェア構成

JMA の航空機観測開始にあたって、採取したフラスコ大気試料中の  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  の 4 種類の微量気体の濃度を高精度で同時測定するために、分光分析計を導入した新たな自動測定システムの開発を行った。図 3-1 は、今回開発した自動測定システムの外観写真を示している。図 3-2 は本システムの詳細な流路図を示している。システムの流路は主に 3 つの部分で構成されており、1) 校正部、2) フラスコ自動測定部及び、3) 分析部に分けられる。これら主要構成部の概要と機能及びそれらの特徴について以下に述べる。



図 3-1 自動測定システムの外観。

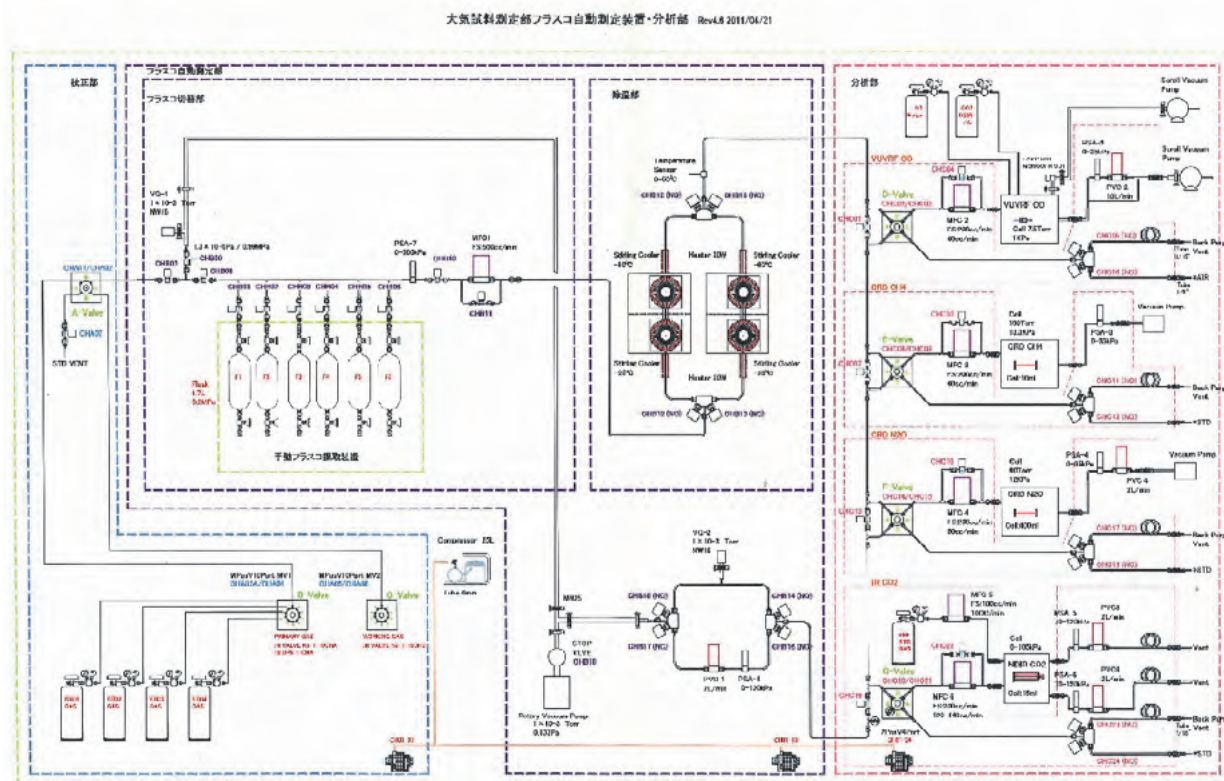


図 3-2 自動測定システムの流路図。



1) の較正部は、試料中の微量気体濃度を決定するための標準ガスを選択導入する部分である。本システムでは 10 ポートのマルチポジション・ロータリーバルブ (B-Valve、C-Valve) を 2 個設け、最大 20 本の標準ガスが接続可能となっている。通常の大気試料の分析では 1 個のロータリーバルブで十分であるが、多数の標準ガスを測定する検定装置としても利用できるように 2 個のバルブを設け、2 ポジション・バルブ (A-Valve) で切り替えられるように設計された。この 2 ポジションバルブには、ガス排出のライン (ベント) を設けた。これは、標準ガスが圧力調整器や接続配管内で濃度変化した場合の影響を無くすために、分析計への導入前に新しいガスに置換するものである。

2) のフラスコ自動測定部は、フラスコ大気試料と標準ガスを選択し、それらの流量や圧力を制御しながら除湿を行い、分析部に導入する部分である。この自動測定部は、フラスコ切替部と除湿部に分けられる。フラスコ切替部には、分岐したラインに 6 本の航空機用大気採取フラスコが接続可能となっている。フラスコの接続には着脱が容易で高い真空度を保てる Swagelok 社の VCO 継手を採用した。接続後、フラスコの手動バルブと電磁弁間の配管や分岐ラインに残留している空気を測定前に完全に除去するために、回転式真空ポンプによる真空引きのラインと接続している。真空排気した配管系にはマスフロー・コントローラー (MFC-1) とピエゾバルブ (PVC1) を組み込み、流量と圧力を制御しながらフラスコの大気試料を導入することが可能となっている。なお、配管内における微量気体の吸脱着による濃度変化をできるだけ回避するために、すべての配管は内壁面を電解研磨処理した SUS316 製の EP (Electro Polishing) 管を使用した。

一方、除湿部にはスターリング・クーラー (Stirling Cooler) を採用し、コールド・トラップ方式によって大気試料中の水分を取り除くこととした。スターリング・クーラーは、ヘリウムガスを充填したシリンダーのピストン運動により断熱膨張を繰り返し、吸熱部を冷却する原理である。本システムでは、 $-20^{\circ}\text{C}$  と  $-60^{\circ}\text{C}$  に設定したクーラー 2 台を直列に接続し、2 段階式で除湿の効率を高めた。この除湿系を並列に 2 系統を用意し、着氷による経路の詰まりなどの不具合時には、切り替えて使用することとした。また、クーラーの前段と後段の配管にはヒータを巻き付け、試料温度の均一化により除湿効率の安定化を図ると同時に、クーラー通過後の低温試料を常温に戻すことを目的とした。なお、クーラー内に凍結トラップされた水分は、分析後クーラー停止時に温度が上がった状態で回転式真空ポンプによる真空引きにより排出することとした。

3) の分析部は、メインの流路から分岐したラインに 4 台の分析計を並列に配置し、それらの分析セルに導入する試料の流量や圧力を制御する機器を組み込んだ。メインの流路の上流から順に、真空紫外共鳴吸収計 (CO 分析用 Vacuum Ultraviolet Resonance Fluorescence (VURF))、波長スキャンキャビティリングダウン分析計 ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  分析用 Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy (WS-CRDS))、キャビティ増強レーザー吸収分光分析計 ( $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  分析用 Off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS))、非分散型赤外分析計 ( $\text{CO}_2$  分析用 Non Dispersive Infra Red (NDIR)) を接続し、各分析計の前段にある 2 ポジション・バルブ (D~G-Valve) を通してメインの流路から試料が導入される。表 3-1 は、今回使用した 4 台の分析計と、それらに導入する試料流量と圧力をまとめて示した。本測定

システムでは、CO<sub>2</sub>は NDIR 計と CRDS 計、CO は VURF 計と ICOS 計でデータを取得できる。このため、異なる分析計で得られたデータを直接比較し、測定データの品質評価に有効に活用できることが大きな特徴の一つとなっている。

試料流量の制御は各分析計の前段にマスフローコントローラー (MFC-2,3,4,6) を設け、NDIR は 120 ml/分とし、それ以外の分析計は 40~50 ml/分に保った。一方、各分析計の後段にはピエゾバルブ (PV-2,4,6) を設け、それぞれの分析計に適正なセル圧を外部でコントロールするよう設定した。但し、CRDS 計については機器に標準装備された圧力コントロールの機能を使用した。NDIR 以外の分析計は測定セル内を低圧に保つ必要があるため、ピエゾバルブの後段にスクロール型バキュームポンプやダイヤフラムポンプを接続して試料を吸引した。

表 3-1 自動測定システムに採用した分析法、分析計

| 測定成分                                                 | 測定原理                                  | 分析計                                                | 条件 (流量、セル圧)       |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>                                      | 非分散赤外線吸収法 (NDIR)                      | LI-COR Li7000                                      | 120cc/min, 105kPa |
| CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O | 波長スキャンキャビティリン<br>グダウン分光法 (WS-CRDS)    | Picarro G2301<br>(Crosson, 2008)                   | 40cc/min, 18.7kPa |
| CO                                                   | 真空紫外共鳴蛍光法 (VURF)                      | Aero-Laser AL5002<br>(Gerbig <i>et al.</i> , 1999) | 40cc/min, 0.75kPa |
| N <sub>2</sub> O, CO, H <sub>2</sub> O               | キャビティー増強レーザー吸<br>収分光法 (Off-axis ICOS) | LosGatos DLT100<br>(Baer <i>et al.</i> , 2002)     | 50cc/min, 86kPa   |

### 3-1-2 分析手順

標準ガスあるいは大気フラスコ試料の 1 回の分析における流路切り替えとしては、排気と計測の 2 つの分析モードに分けられる。通常は、排気を約 2 分、計測を約 10 分としているため、1 つの試料の分析に要する合計時間は約 12 分となる。図 3-3 は、排気のモードにおける試料の流れを示している。このモードでは、試料が流れるメイン流路は真空ポンプに接続するラインと繋がり、配管に残存しているガスが除去される。この時、分析計が接続されている分岐のラインでは 2 ポジションバルブが切り替わり、メイン流路と切り離され、分析計には参照ガスが別のラインから導入される設計とした。これは、常に分析計にガスを流しておくためのバックパージと呼んでいる流路である。このバックパージ流路を設けることによって、分析計のセル圧力や流量が常に一定に保たれ、流路切り替え時にも分析計の出力を短時間で安定化させることが可能となる。このバックパージは分析精度の向上と分析時間を短縮する最も重要な機能の一つであり、さらに後述の実験結果で詳しく述べる。

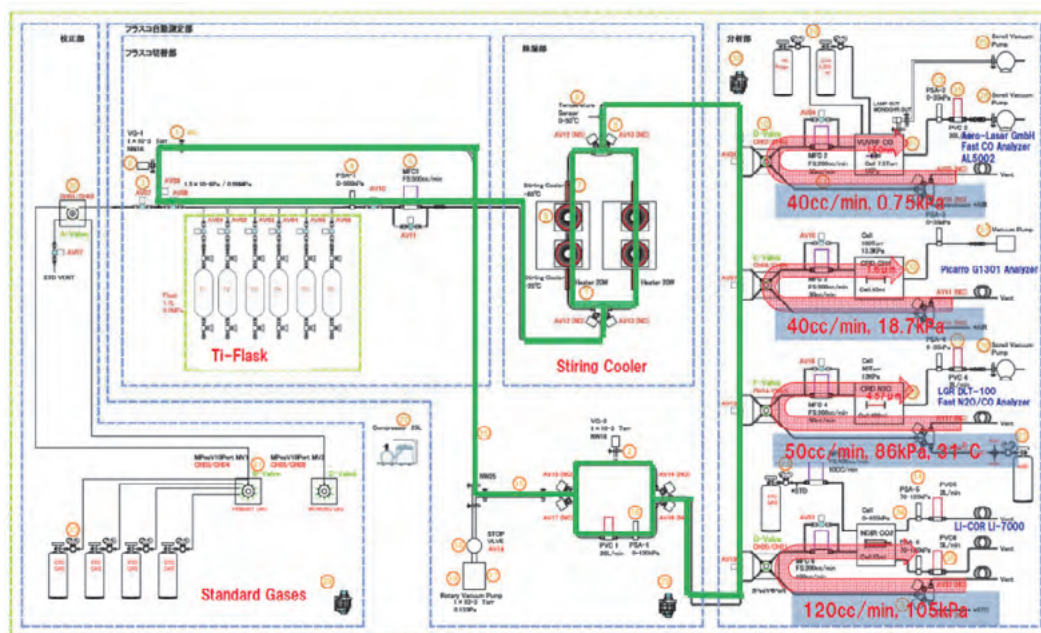


図 3-3 自動測定システムの排気モードにおける流路。緑と赤のラインは、それぞれ排気とバックパージ流路を示す。

図 3-4 は、計測モードにおける試料の流れを示している。このモードでは排気したメイン流路に試料を満たした後、2 ポジションバルブを切り替えて各分析計に設定された流量とセル圧力で試料が吸引導入される。この時、メイン流路の試料流量は最後段に取り付けた NDIR 計のマスフローコントローラー (MFC-6) で制御される。なお、これら一連の流路の切り替えとバルブの開閉は、専用に開発されたソフトウェアを用いて PC で制御され、すべて自動で測定を行うことができる。また、そのシーケンスも目的に応じて設定を変更することが可能である。

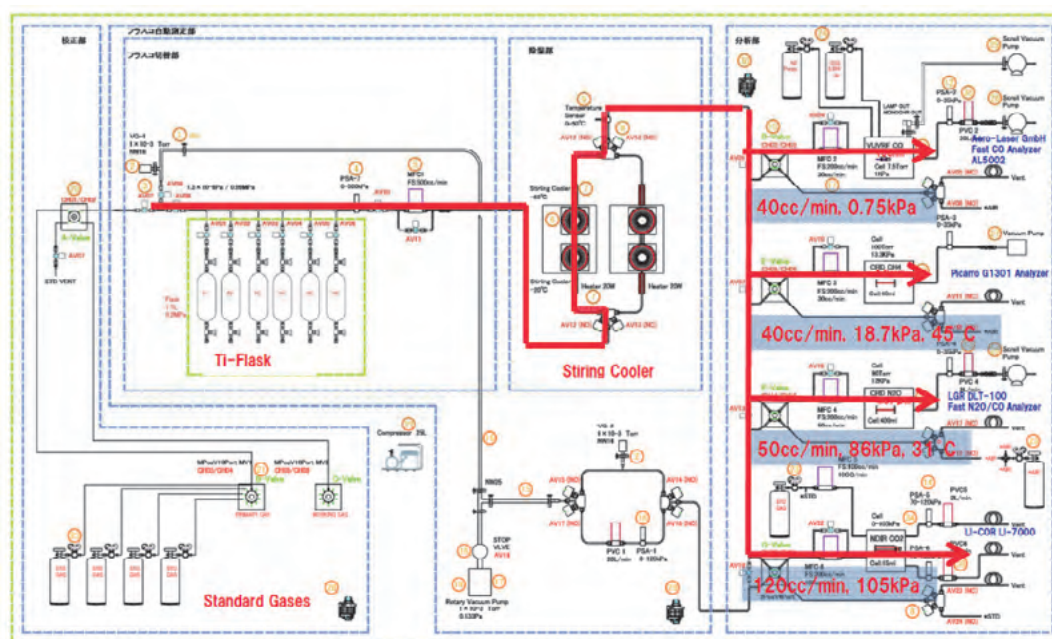


図 3-4 自動測定システムの計測モードにおける流路。赤いラインは、試料が流れている流路を示す。



図 3-5 は、排気モードと計測モードを含めた一連の分析を行った際に得られたチャートの一例を示した。この例は、フラスコにサンプルガスを約 370 kPa で加圧充填したものを分析した結果である。最初の排気モードでは、メインの流路をモニターする圧力計（PS-7）が真空を示す一方で、バックパージガスが分析計に流れるために、NDIR 計と CRDS 計の CO<sub>2</sub> 出力が変化する。次に、計測モードに切り替わると、フラスコのサンプルガスが分析計に流れ始め、時間の経過と共にサンプル圧力が徐々に低下していく。この間、NDIR 計及び CRDS 計の出力は、バックパージガスからサンプルガスに対応した CO<sub>2</sub> 濃度に変化し、その後ほぼ安定した一定の出力に保たれていることが認められた。これは、分析計のセル圧の制御が高精度で行われており、フラスコサンプル圧力の低下による影響を受けていないことを示した。なお、航空機用のサンプルフラスコ（容量 1.7 リットル）に 370kPa で加圧採取した試料空気の場合には、加圧状態で各分析計に試料を流せる時間は約 13 分程度であった。

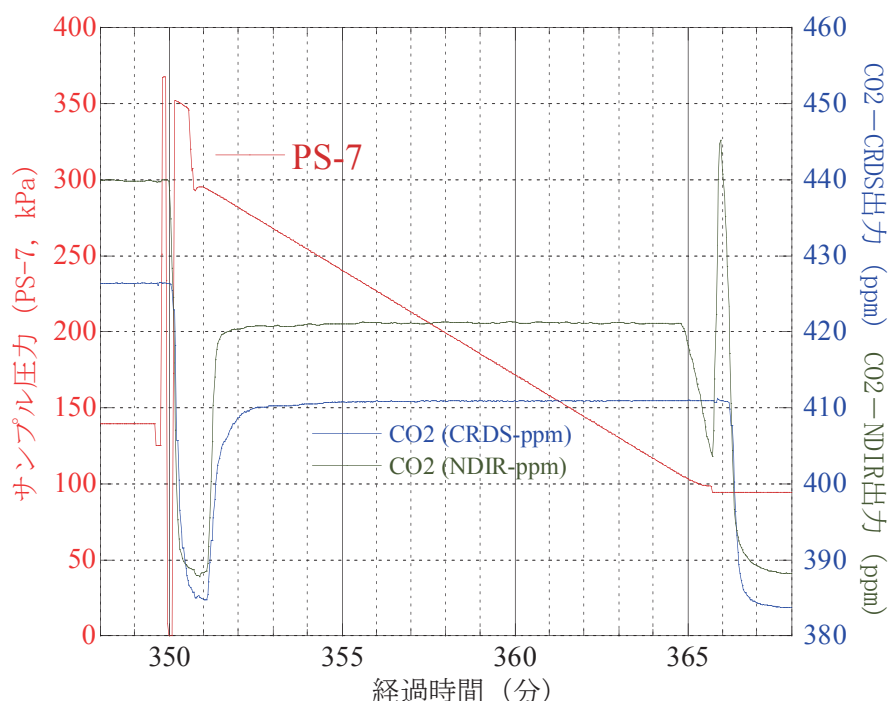


図 3-5 フラスコ圧力（PS-7）及び NDIR と CRDS の CO<sub>2</sub> 出力チャートの一例。

図 3-6 は、排気モードから計測モードに切り替わる部分のチャートを拡大して示した。排気モードから計測モードに切り替わる際に、真空となったメイン流路に加圧したフラスコサンプルが一気に導入されると、急激な圧力上昇によって配管内面に微量気体の吸着が起こる可能性が懸念された。これを避けるために、最初にフラスコと分析計までの配管系を 50kPa、300ml/min の条件下で 30 秒間だけ試料の慣らし導入を行う方法を採用した。この慣らし導入の操作で、約 60kPa のフラスコサンプル圧力の低下が起こることから、排気したメイン流路の配管全体の容積は約 370ml 程度であると見積もられた。一方、計測モードにおいて分析計に試料ガスの導入が開始されてから、出力がほぼ安定した値となるのに約 3 分程度を要することが分かった。これは、セルのガス置換と分析計の応答時間の両者を含んだ安定時間と考えられる。VURF 計も ICOS 計も、ほぼ同程度の安定時間であった。

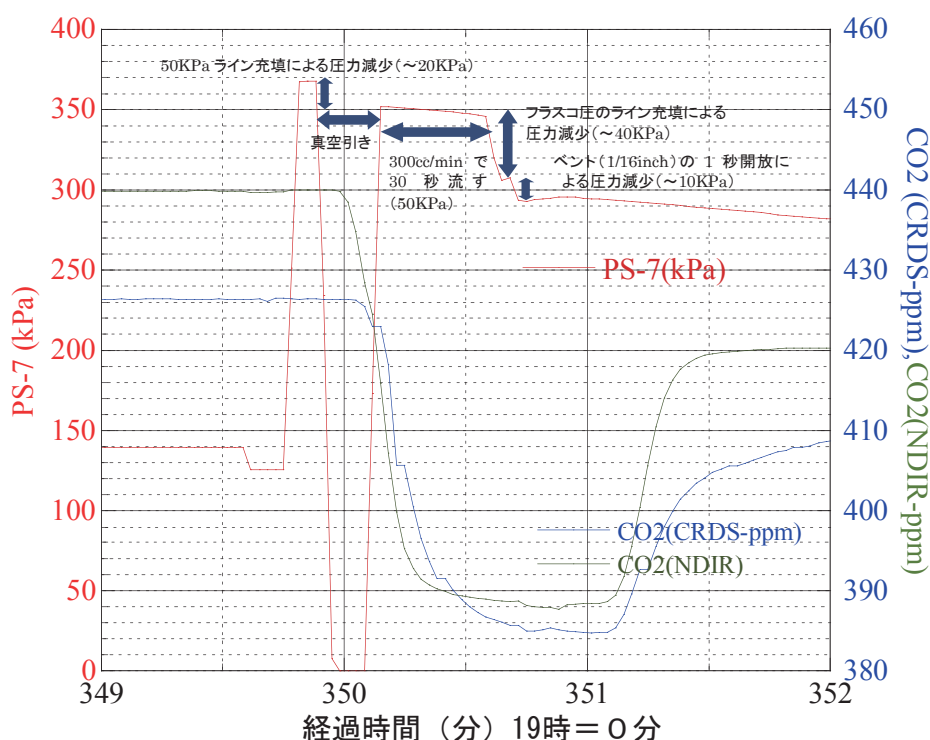


図 3-6 流路切り替えの時にけるフラスコ圧力 (PS-7) 及び NDIR 計と CRDS 計の CO<sub>2</sub> 出力チャートの一例。

### 3-1-3 標準ガスと検量線

本測定システムでは、フラスコ試料中の微量気体の濃度を決定するために濃度の異なる 5 本の混合標準ガスを新たに準備した。いずれも 48 リットル容量のアルミ製高圧ボンベに CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、N<sub>2</sub>O の 4 成分のガスを混合した精製空気ベースの標準ガスをジャパンファインプロダクツ社で作製した。表 3-2 は、最初に本測定システムに導入した 5 本の標準ガスの濃度値をまとめて示した。なお、これらの濃度幅は、航空機観測で想定される上空の濃度をカバーする範囲で設定した。これらの標準ガスに含まれる 4 種の微量気体の濃度値は、使用前に JMA の校正装置を利用し、米国海洋大気庁地球システム調査研究所地球監視部 (NOAA/GMD : Earth System Research Laboratory of the National Oceanic and Atmospheric Administration's Global Monitoring Division) において WMO スケールで値付けされた JMA の一次標準ガスをを用いて決定された。表 3-3 は、標準ガスの校正に用いた分析計とその測定精度、及び校正基準に用いた WMO スケールをまとめて示した。

表 3-2 5 本の混合標準ガスに含まれる CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、N<sub>2</sub>O の濃度値とその標準偏差

|              | CO <sub>2</sub> (ppm) | CH <sub>4</sub> (ppb) | CO(ppb)   | N <sub>2</sub> O(ppb) |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------------------|
| ST1:CQB00095 | 365.87±0.008          | 1642.5±1.2            | 57.3±0.2  | 299.42±0.84           |
| ST2:CQB00096 | 387.14±0.004          | 1778.1±1.6            | 100.8±0.3 | 314.36±0.81           |
| ST3:CQB01489 | 398.20±0.009          | 1854.5±1.1            | 147.7±0.3 | 323.49±0.80           |
| ST4:CQB02601 | 408.31±0.011          | 1930.1±1.1            | 205.4±0.3 | 330.67±0.59           |
| ST5:CQB02602 | 428.48±0.010          | 2058.8±1.6            | 302.1±0.4 | 340.40±0.77           |

表 3-3 標準ガスの較正に用いた測定装置とその測定精度、及び較正に用いたスケール

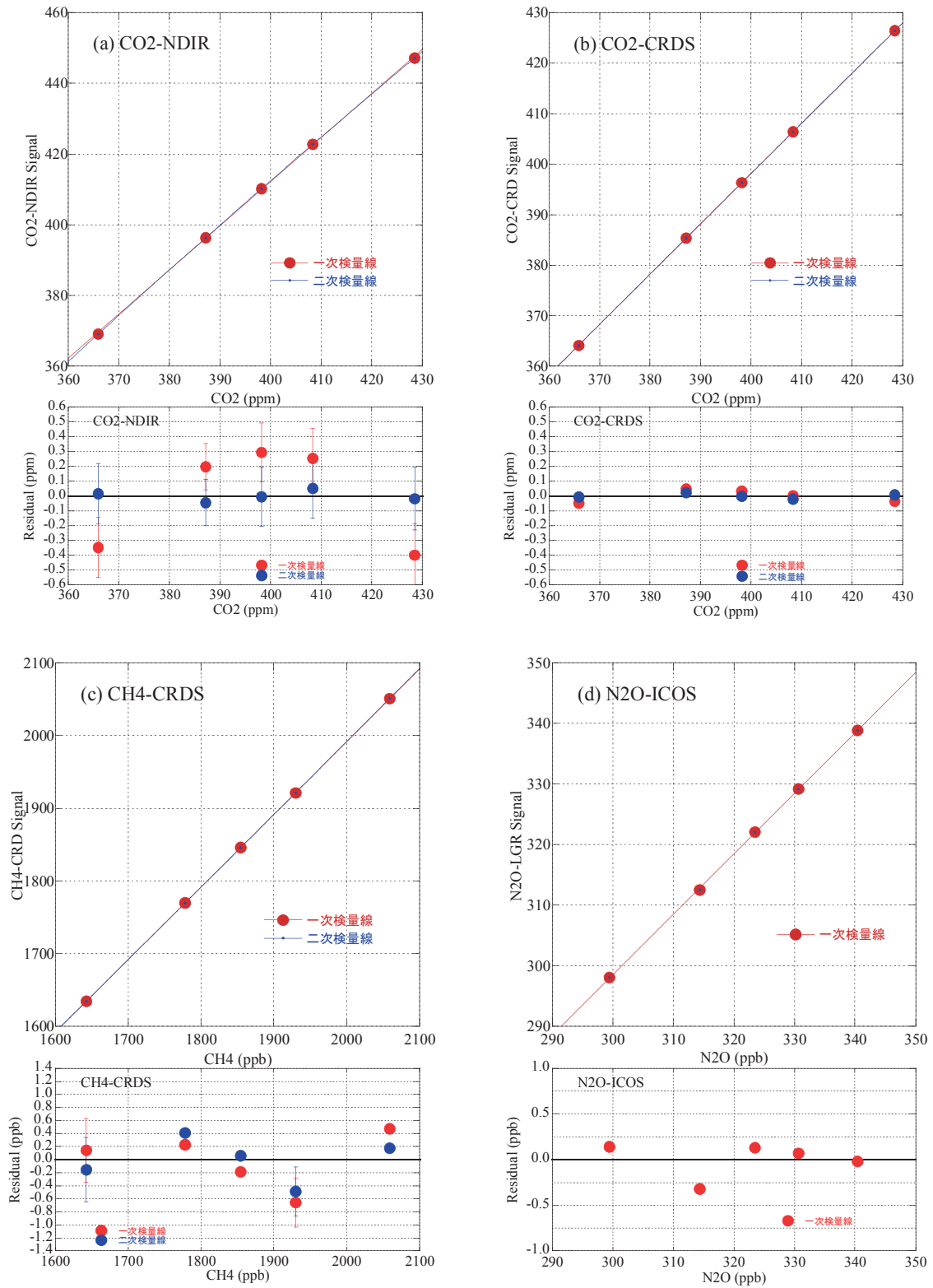
| 測定成分             | 分析計                            | 測定精度     | 一次標準ガスのスケール                                          |
|------------------|--------------------------------|----------|------------------------------------------------------|
| CO <sub>2</sub>  | NDIR<br>(HORIBA VIA-510R)      | ~0.02ppm | WMO mole fraction scale<br>(Zhao and Tans, 2006)     |
| CH <sub>4</sub>  | GC/FID<br>(SHIMADZU GC-14B)    | ~2ppb    | NOAA2004 scale<br>(Dlugokencky <i>et al.</i> , 2005) |
| CO               | GC/RGD<br>(RoundScience TRA-1) | ~1ppb    | NOAA-GMD/WMO 2000<br>(Novelli <i>et al.</i> , 2003)  |
| N <sub>2</sub> O | GC/ECD<br>(SHIMADZU GC-2014)   | ~0.3ppb  | NOAA2006 Scale<br>(Hall <i>et al.</i> , 2007)        |

図 3-7(a)~(g)は、本分析システムに組み込まれた 4 種類の分析計を用いて、表 3-2 の 5 本の標準ガスを測定した際に得られた CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>O の検量線を示す。なお、検量線は直線と二次式でフィッティングし、それぞれの検量線と測定されたデータとの差を計算した結果が下図にプロットしてある。いずれの分析計においても、検量線はほぼ直線でフィッティングできることが分かった。但し、二次式の方がより測定データを再現しており、その原因の一つは JMA における標準ガス濃度の値付けが二次式検量線によって行われていることを反映した結果と考えられる。

CO<sub>2</sub> の場合には、二次検量線と測定データとの差は NDIR 計で 0.1ppm であるのに対して、CRDS 計では 0.05ppm 以下の差で、その繰り返しの測定の幅も小さく、より精度の高い CO<sub>2</sub> 測定が CRDS 計で実現されていることが認められた。一方、CRDS 計による CH<sub>4</sub> の場合には検量線と測定データとの差は 0.5ppb 以下、ICOS 計による N<sub>2</sub>O の場合には 0.3ppb であり、いずれも較正誤差の範囲内で非常に良い一致を示した。また、両者とも毎回の検量線の再現性も良いことが見られた。

CO の場合には、VURF 計及び ICOS 計とも検量線と測定データとの差が数 ppb 以上の大きな違いがあり、その原因として標準ガス CQB02601 濃度が大きくドリフトしていることがわかった。そこで、VURF 計の出力応答に高い直線性があることが報告されていることから (Gerbig *et al.*, 1999)、VURF 計による CO 測定データを直線でフィットして、5 本の標準ガス濃度の値を修正した。その修正値を用いて、ICOS 計による CO の検量線の特性を再度調べた結果、直線検量線と測定値の差が 0.5ppb 以下で非常に良く一致することが認められた (図 3-7(g))。以上の結果から、分光型分析計の出力はいずれも直線的な応答性とその再現性に優れており、直線検量からの偏差は WMO や JMA における較正誤差の範囲内で一致していることが分かった。





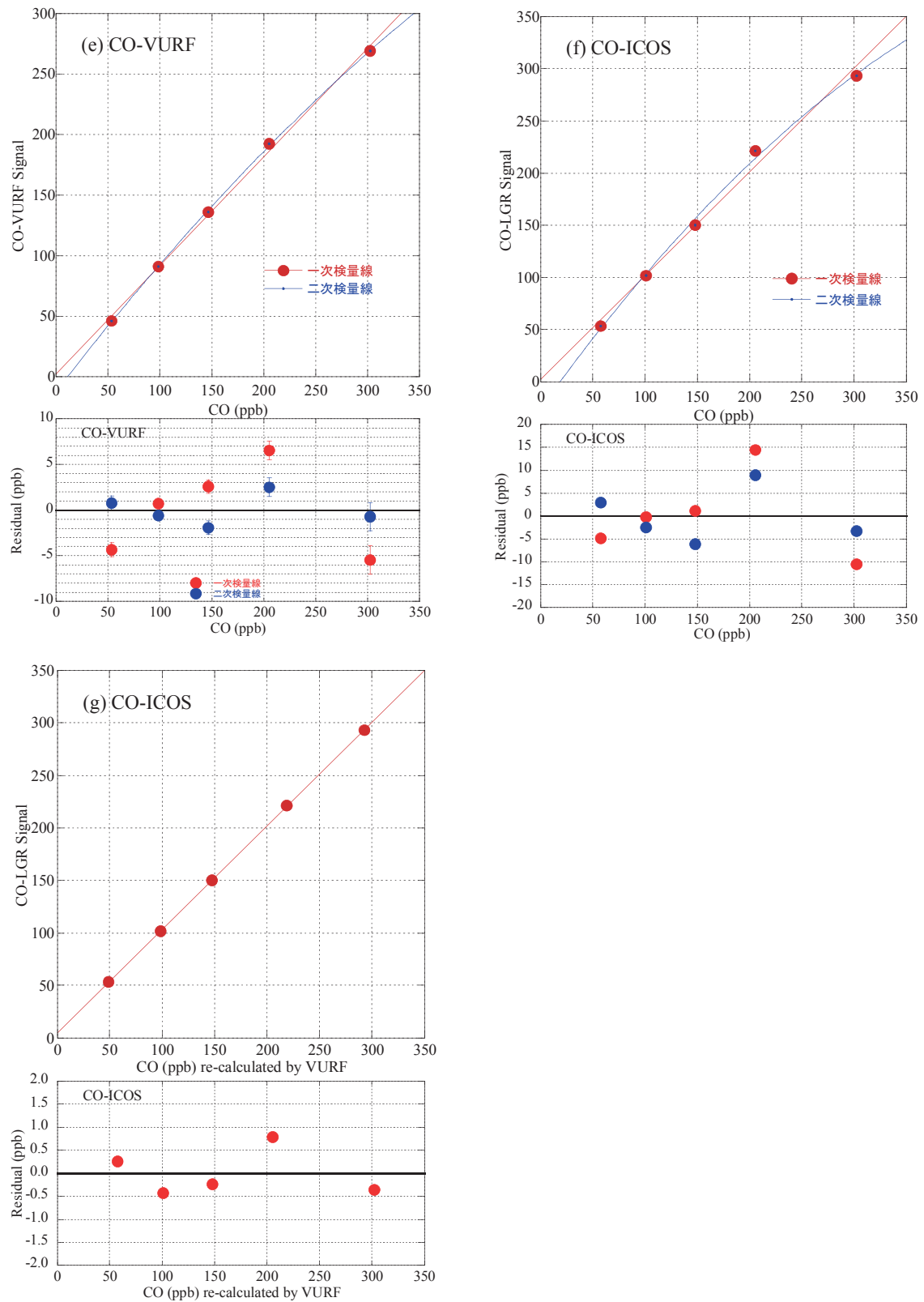


図 3-7 各分析計に 5 本の標準ガスを導入し得られた出力と濃度値の関係。  
 (a) CO<sub>2</sub>-NDIR, (b) CO<sub>2</sub>-CRDS, (c) CH<sub>4</sub>-CRDS, (d) N<sub>2</sub>O-ICOS, (e) CO-VURF, (f) CO-ICOS, (g)  
 CO-ICOS の結果を示す。上段の図の赤と青はそれぞれ一次と二次の検量線で、下段の図は検量  
 線と測定データとの差を示す。

## 3-2 測定条件の検討

### 3-2-1 計測時間

採取試料の濃度を正確に測定するためには、試料空気を各分析計のセルに導入した後、出力が一定となった時点でデータを収集することが必要である。そこで、この測定データを取得する計測時間を決定するために、各分析計の出力が十分に安定するのに要する時間を検討した。図 3-8 は、標準ガス試料を CRDS 計、VURF 計と NDIR 計に導入後、13 分間のそれぞれの濃度値の時間変化を調べた結果の一例を示した。この図では、2 秒間隔で各分析計から出力値を収集し、そのデータから計算した 1 分間の平均濃度値とその標準偏差値をプロットしてある。いずれの分析計においても概ね 6 分程度で濃度値が安定し、その標準偏差もほぼ一定の値となることが確認された。但し、濃度値が安定化する時間変動のパターンは分析計によって多少の違いが認められた。これは、各分析計の応答性やセルの置換時間の違いと同時に、試料空気とバックパージガスとの濃度差も影響しているものと考えられる。

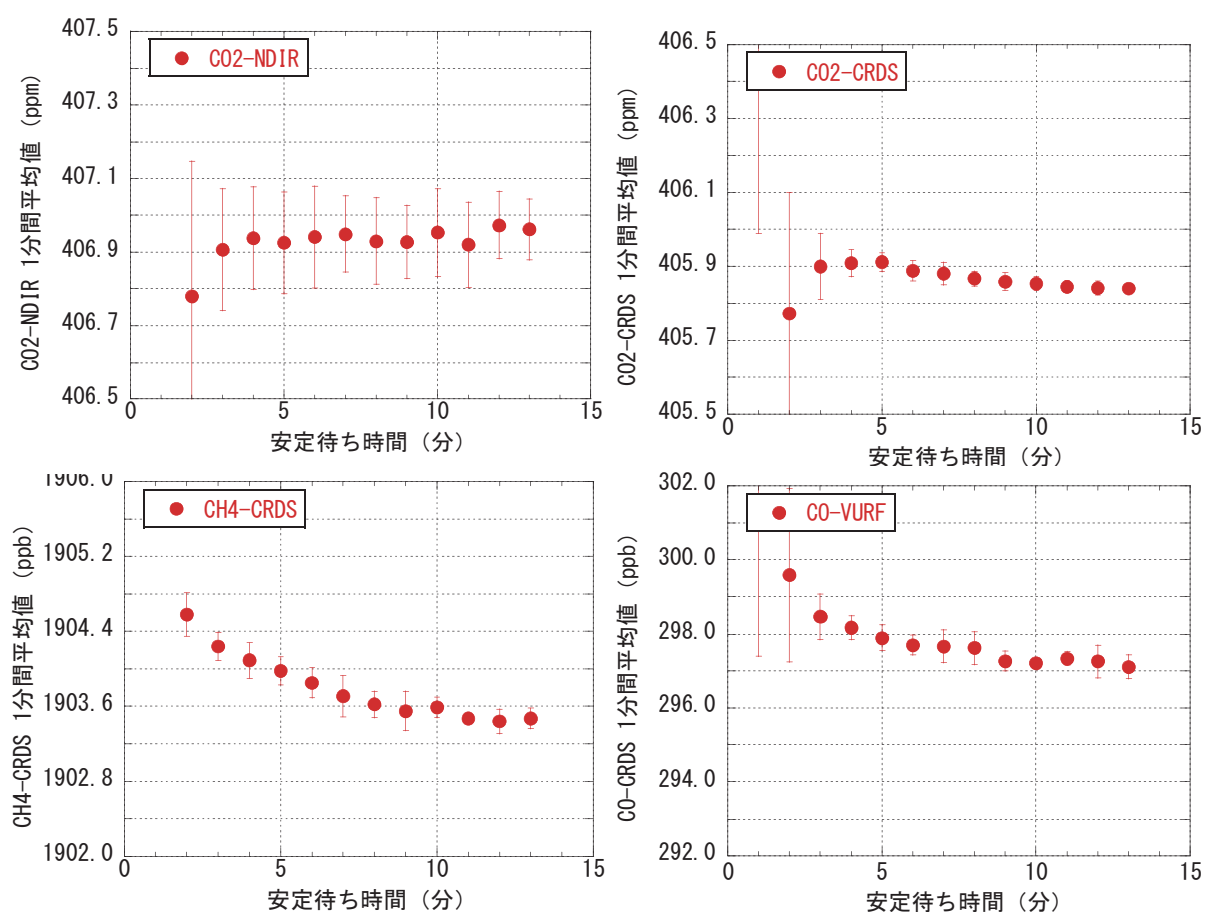


図 3-8 標準ガス試料を導入した際の NDIR 計の CO<sub>2</sub>、CRDS 計の CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> 及び VURF 計の CO の 1 分平均濃度値の時間変化。

さらに、上記の時間安定化の実験を繰り返し行い、計測時間の違いによる測定濃度の変化を詳細に調べた。図 3-9 は、23 回繰り返し行った実験から得られた 3 分毎の平均濃度値の時間変化とその標準偏差値の結果を示してある。この図では、8～10 分間の平均濃度値に対する差をプロットしている。いずれの分析計においても、6 分以降の濃度値は 23 回の測定のばらつきの範囲内で一致することが確認された。但し、6 分以降も僅かながら時間変化傾向を示す分析成分も見られた。そこで、使用可能な試料量の範囲内で安定化時間を十分にとり、測定の誤差をできるだけ小さくする条件を選択することとした。その結果、本システムでは分析計に試料を導入する時間を 10 分とし、最後の 8～10 分の 3 分間を濃度計算のための計測時間とした。

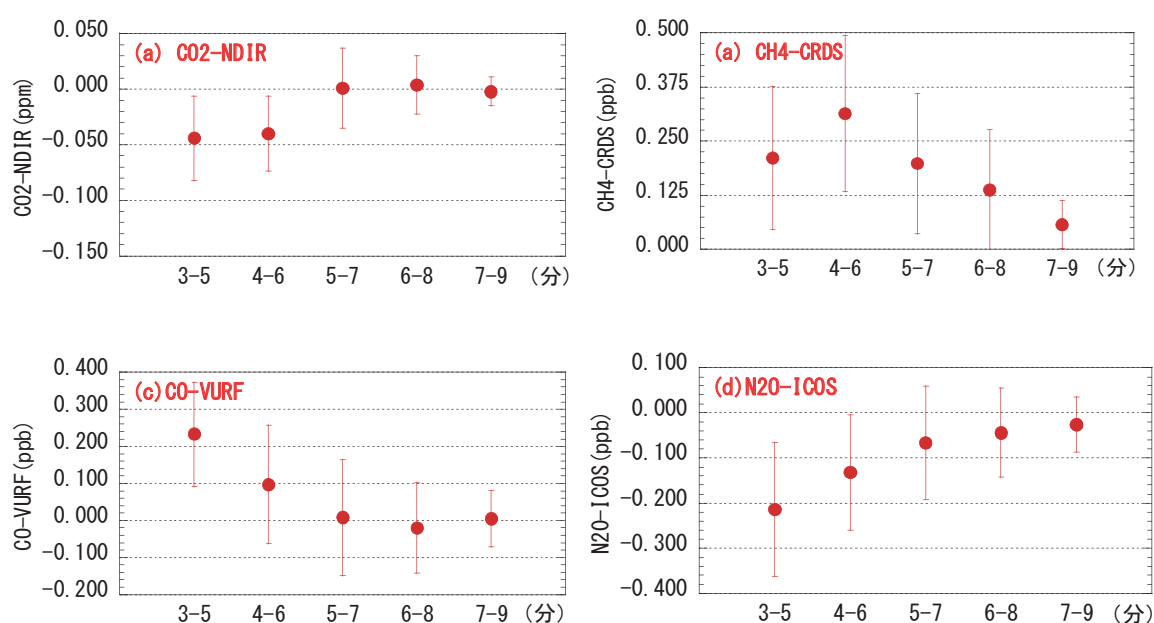


図 3-9 標準ガス試料を 23 回導入した際に、(a)NDIR 計、(b)CRDS 計、(c)VURF 計、(d)ICOS 計で測定された各微量気体成分の 3 分間の平均濃度値の時間変化。データは 8～10 分間の値を基準とした差で示す。エラーバーは標準偏差値を示す。

上記で指摘した通り、計測する試料ガスとバックパージガスとの濃度差が分析計の出力安定時間に影響を与える重要な要因の一つとなっていると考えられた。この影響は、最も精密な測定を必要とする CO<sub>2</sub> の場合に大きいと考えられることから、CO<sub>2</sub> を対象としてその影響を調べる実験を行なった。図 3-10 は、CO<sub>2</sub> を含まない試料ガスを導入した場合に、出力の安定性を調べた結果の一例を示した。図に示す通り、CO<sub>2</sub> を含まないガスを流した後に、大気に近い標準ガスを導入すると出力値の上昇が継続し、15 分経過しても安定した出力値が得られないことが見られた。これに対して、大気に近い濃度の標準ガスを導入した場合には、NDIR 計も CRDS 計も CO<sub>2</sub> 出力値の安定が早いことが明瞭に認められた。この実験結果から、特に、バックパージガスについては、できるだけ測定する大気に近い濃度のガスを使用する必要があることが分かった。

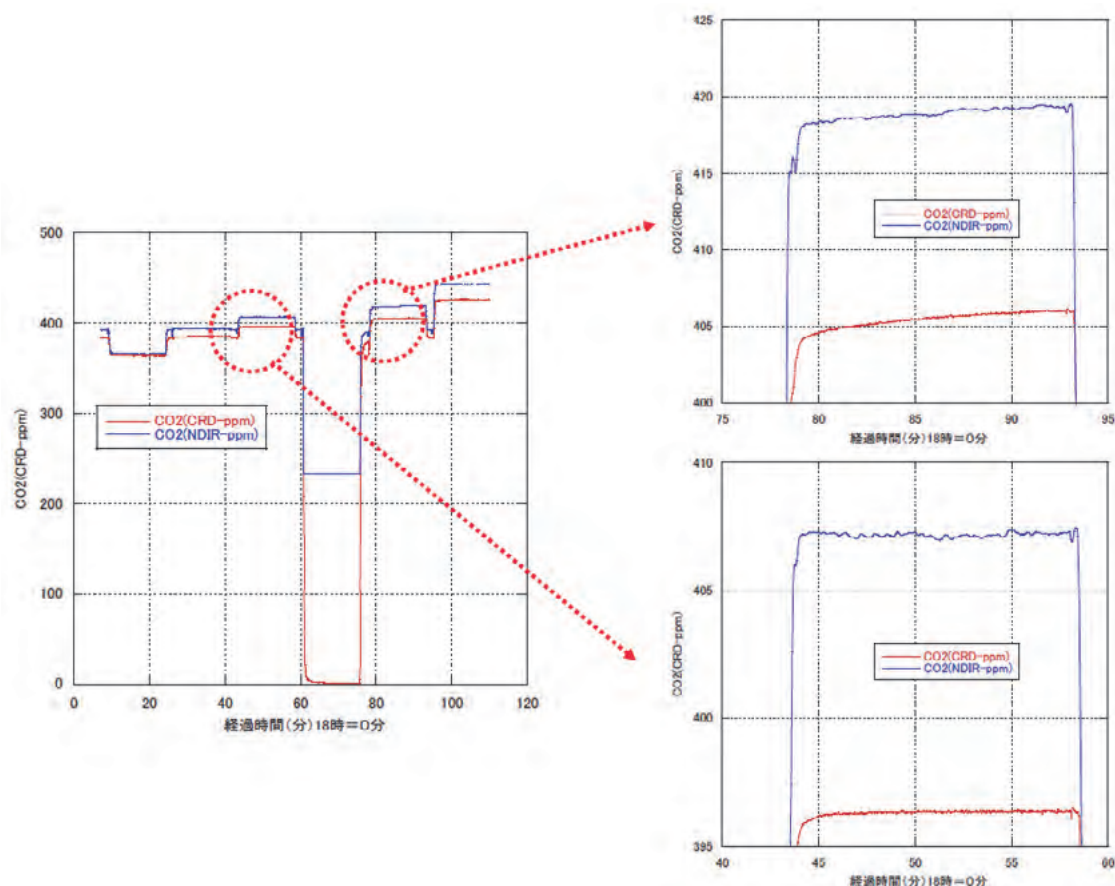


図 3-10 CO<sub>2</sub> を含まない標準ガスを導入した際の NDIR 計と CRDS 計の CO<sub>2</sub> 出力の応答性試験結果。  
(右上) 導入試料の濃度差が大きい場合の拡大図。(右下) 導入試料の濃度差が小さい場合の拡大図。

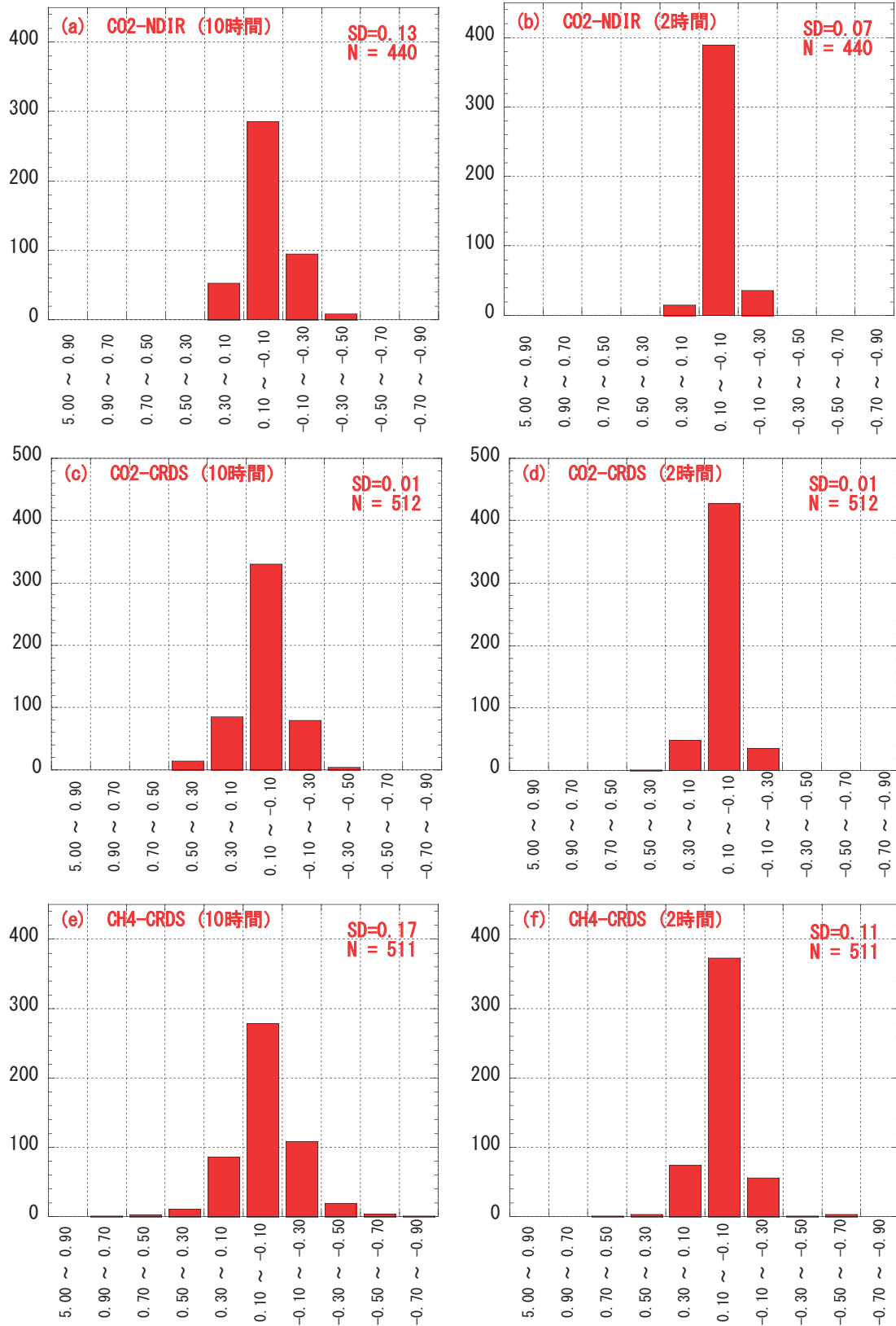
### 3-2-2 較正間隔

フラスコ試料を測定する際、標準ガスを適時導入して濃度を決定するが、その導入の時間間隔によって濃度の測定精度が影響を受けると考えられる。そこで、標準ガスによる較正の時間間隔の違いによる影響を調べる実験を行なった。標準ガス 5 本とフラスコ試料を交互に導入する方法で、計 6 本のフラスコを約 11 時間かけて測定を行った。この測定データを利用して、較正時間間隔が約 20 分の場合と比較して、それより長い約 2 時間と約 10 時間の較正間隔の場合に、測定値にどの程度の濃度差が生じるかを計算した。この濃度差について、NDIR-CO<sub>2</sub>、CRDS-CO<sub>2</sub>、CRDS-CH<sub>4</sub> と VURF-CO の頻度分布を表したものを図 3-11 に示してある。なお、この計算は標準ガス測定値を時間按分して求めた。いずれの微量気体の測定でも、較正時間間隔が 2 時間よりも 10 時間の方が全体的にデータの分散が大きくなり、測定精度が低下することが認められた。これは、標準ガスの導入頻度が少なく、較正の時間間隔の長い場合には、時間按分計算しても分析計の時間的ドリフトを十分に補正できないことを示している。特に、この傾向は VURF-CO に顕著で、他の分析計に比べて出力のドリフトが大きいことが原因であることが分かった。

高精度で分析するには、フラスコ試料 1 本毎に標準ガスで較正する方法が最良であるが、一方で、分析時間が長くなり、標準ガスの消費が増える欠点も生じる。これらの点を考慮して、本研究の試料分析



では、フラスコ 3 本毎に 5 本の標準ガスを導入する較正間隔を採用することとした。この場合、1 回の分析が 12 分程度であることから、較正時間の間隔は約 36 分になり、分析精度に対する較正頻度の影響は非常に小さいと言える。



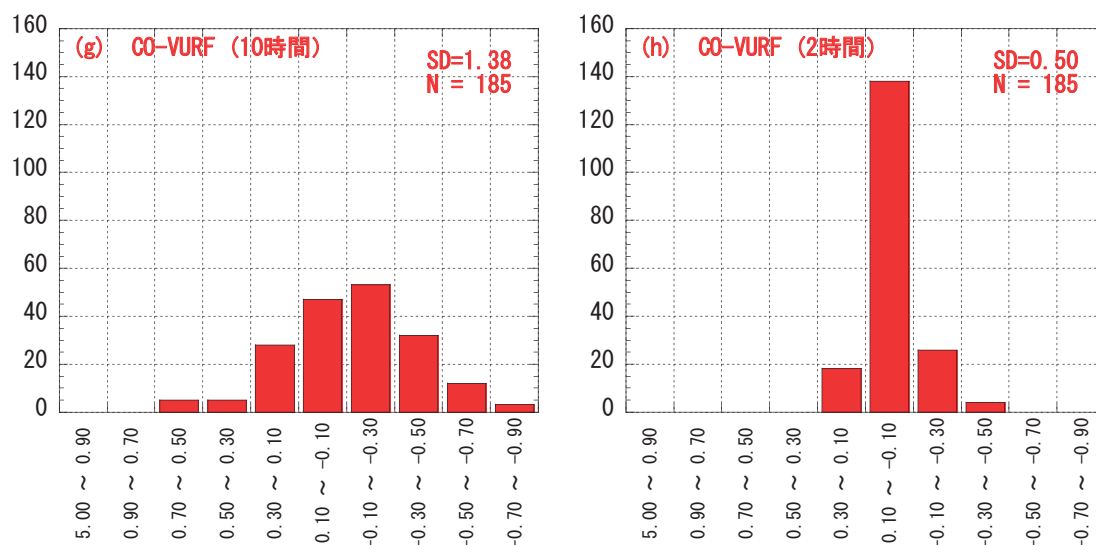


図 3-11 較正間隔が 10 時間と 2 時間の場合の濃度測定値の分散。CO<sub>2</sub>-NDIR(a,b)、CO<sub>2</sub>-CRDS(c,d)、CH<sub>4</sub>-CRDS(e,f)、CO-VURF(g,h)。

### 3-2-3 除湿性能

航空機におけるフラスコサンプリングでは、過塩素酸マグネシウムを通して大気試料の除湿を行い、容器内の保存性に対する水分の影響を取り除くこととした。しかしながら、大気採取では、流量が多いため完全な除湿は困難で、約 0.2-0.4%（露点温度で約-5~-12℃に相当）の水蒸気（H<sub>2</sub>O）が残存する。

図 3-12 は、本測定システムのスターリング・クーラーを作動させないで、フラスコ大気試料を分析した際に得られた CRDS の H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> の出力チャートの一例を示した。この試料では H<sub>2</sub>O が約 0.4% 残存しており、CO<sub>2</sub> の出力が H<sub>2</sub>O を補正した CO<sub>2</sub> 出力値（CO<sub>2</sub>-dry）と比べて 2.5ppm 程度低く、水蒸気の影響を強く受けることが示されている。ここで CRDS 計から出力される CO<sub>2</sub>-dry 値は H<sub>2</sub>O 補正の仮の値であり、正確な水蒸気補正值として使用するには精密な補正係数を決定する必要がある（Chen *et al.*, 2010）。

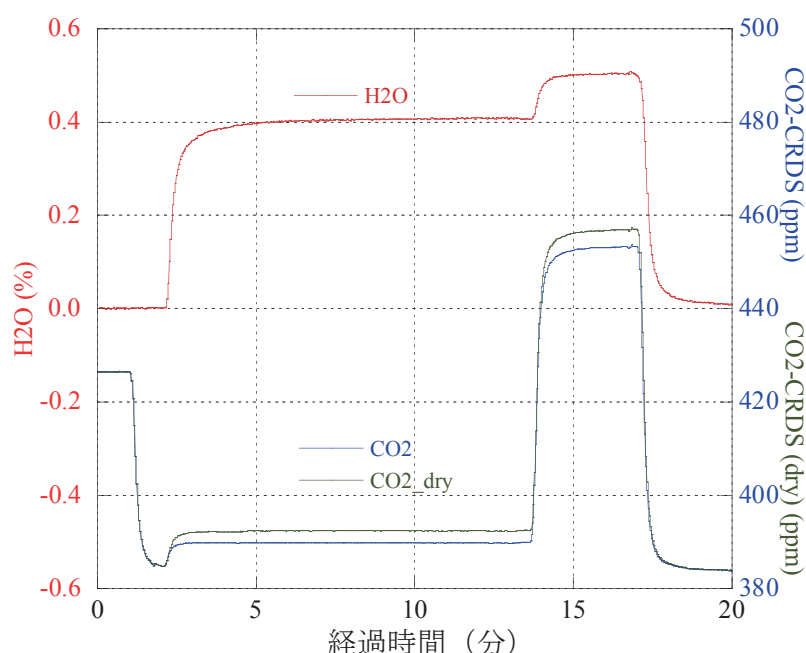


図 3-12 除湿を行わない大気試料を導入した際の CRDS 分析計の H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> 出力の時間変化。CO<sub>2</sub>-dry 値は CRDS 内部で仮計算された値を示す。

本測定システムでは、CO<sub>2</sub>-dry 値を使用しないで分析計導入前にフラスコ試料を完全に除湿する方法を採用した。そのためにスターリング・クーラーを用いた除湿部を設け、その除湿性能の試験を実施した。図 3-13 は、本測定システムのスターリング・クーラーを作動させて、フラスコ大気試料を分析した際に得られた CRDS 計の H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> の出力チャートの一例を示した。この試料では、切替直後に H<sub>2</sub>O が 0.3%程度の出力を示したが、導入後 4 分で 0.05%以下（露点温度で -50℃以下）に水蒸気量が低下することが確認された。この水蒸気量の影響

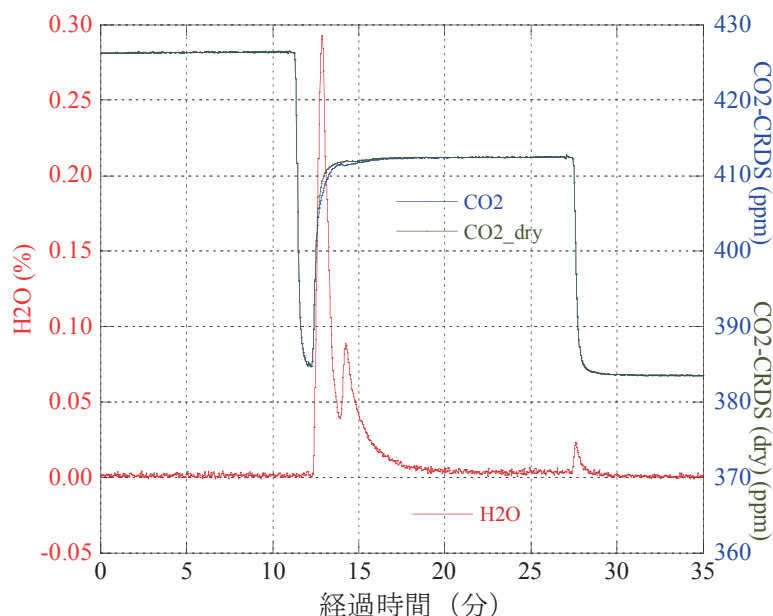


図 3-13 スターリング・クーラーによる除湿を行った際の CRDS 分析計の H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> 出力の時間変化。  
CO<sub>2</sub>-dry 値は CRDS 内部で仮計算された値を示す。

は、CRDS 計で出力される CO<sub>2</sub>-dry 値との比較から約 0.03ppm 以下と見積もられ、ほとんど測定誤差と同程度であることが分かった。これらの結果から、2 段階のスターリング・クーラーの除湿により、測定に与える水蒸気の影響をほぼ完全に除去できることが検証された。

### 3-2-4 分析シーケンス

上述したいくつかの実験測定の結果に基づき、6 個のフラスコ試料を分析するための最適なシーケンスを決定した。シーケンスは、標準ガス 5 本、フラスコ 3 本、標準ガス 5 本、フラスコ 3 本、標準ガス 5 本の順番で、合計 21 回の分析回数となる。1 回の分析周期は 12 分とし、6 個のフラスコを分析するのに要する時間は約 4 時間となる。図 3-14 は、このシーケンスで実際に 6 個の試料空気を測定した際に得られた分析計の出力チャートの一例を示した。いずれの分析計も試料導入後 6 分以降は、ほぼ出力が一定の値で安定していることが分かる。また、CRDS-H<sub>2</sub>O 測定データも 0.004%以下で、スターリング・クーラーによる除湿が正常に実施できていることが示された。

図 3-15 は、分析後のフラスコ試料の濃度計算の手順を模式的に示してある。まず、各分析計の出力値は 2 秒毎に記録し、それらの 1 分平均値を算出する。この 1 分平均値を用いて、1 分毎に標準ガス測定値による検量線を求めてフラスコ試料の濃度値を計算する。この際、分析計のドリフトを考慮して、標準ガスの値は時間按分してフラスコ測定の時間に合わせた値を求めて濃度計算に使用した。最終的には、8～10 分の最後の 3 分の濃度値を平均してフラスコの測定値として採用することにした。その際、1 分毎の計算濃度値の時系列データを毎回プロットし、最後の 8～10 分の濃度値が一定となることを確認した。

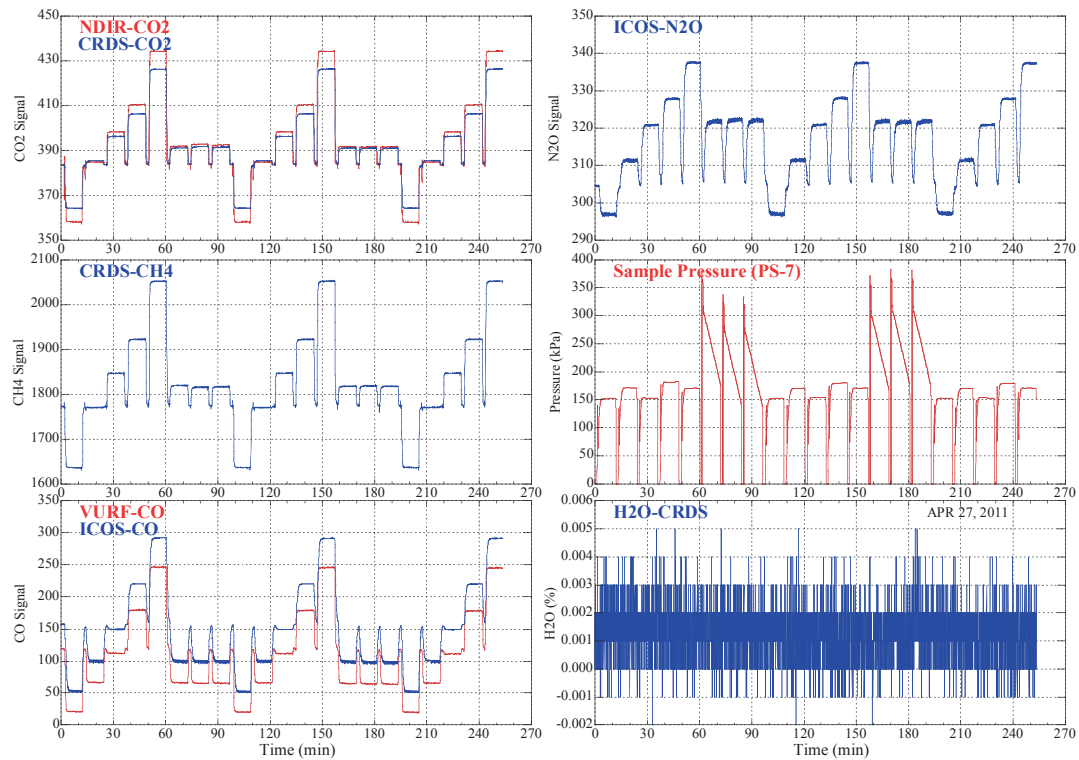


図 3-14 フラスコ 6 本の分析を行う際の 1 シーケンス中の各分析計の出力例とフラスコ圧モニター出力例。

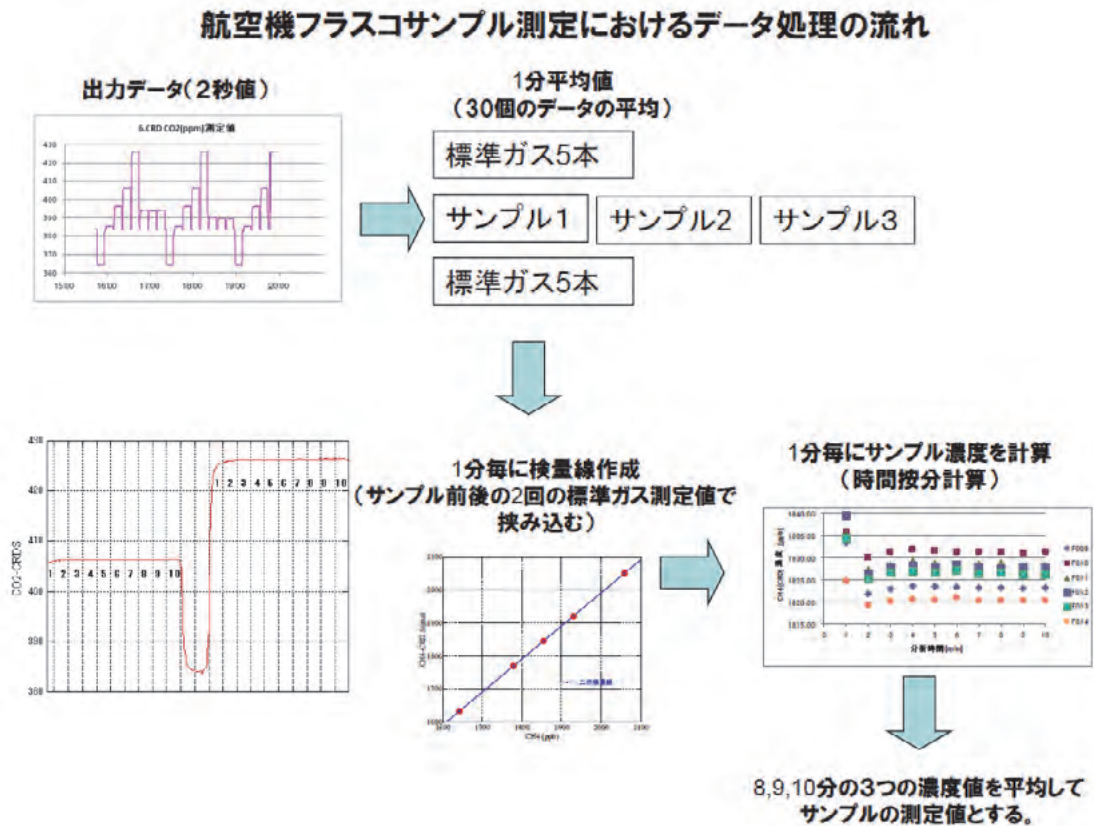


図 3-15 フラスコ分析後の濃度計算の流れ。

### 3-3 性能試験結果

#### 3-3-1 測定精度

本測定システムで分析できる 4 種類の微量気体濃度について、測定精度を評価する 2 つの実験を行った。まず、最初の評価実験では、表 3-2 に示した標準ガス 5 本を 3 回連続して測定し、2 回目に測定された標準ガスを分析対象ガスと見なし、1 回目及び 3 回目の標準ガスの測定値で求めた検量線で挟みこみ濃度計算を行った。この測定を 11 回繰返し実施して、その標準偏差値を求めた結果を表 3-4 に示した。CO<sub>2</sub> については、NDIR 計での測定精度が 0.064~0.079ppm であったのに対して、CRDS 計の場合には 0.010~0.018ppm で、より高い繰り返し精度であることが認められた。一方、CO については、VURF 計で 0.15~0.62ppb であったの比べて、ICOS 計では 0.06~0.17ppb のさらに高い精度で分析できることが分かった。CRDS 計による CH<sub>4</sub> は 0.21~0.31ppb で、ICOS 計による N<sub>2</sub>O は 0.059~0.094ppb の高い繰り返し精度が得られた。

表 3-4 標準ガス 5 本 (ST 1 ~ST5) を 11 回繰返し測定した際の標準偏差。

|         | CO <sub>2</sub> -NDIR | CO <sub>2</sub> -CRDS | CH <sub>4</sub> -CRDS | CO-VURF  | N <sub>2</sub> O-ICOS | CO-ICOS  |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| N=9     | (SD:ppm)              | (SD:ppm)              | (SD:ppb)              | (SD:ppb) | (SD:ppb)              | (SD:ppb) |
| ST1     | 0.067                 | 0.018                 | 0.207                 | 0.147    | 0.059                 | 0.086    |
| ST2     | 0.079                 | 0.014                 | 0.310                 | 0.199    | 0.065                 | 0.063    |
| ST3     | 0.066                 | 0.017                 | 0.308                 | 0.332    | 0.094                 | 0.063    |
| ST4     | 0.070                 | 0.017                 | 0.312                 | 0.478    | 0.082                 | 0.115    |
| ST5     | 0.064                 | 0.010                 | 0.226                 | 0.615    | 0.069                 | 0.166    |
| Average | 0.069                 | 0.015                 | 0.273                 | 0.354    | 0.074                 | 0.099    |

表 3-4 で得られた本システムの分析精度は、従来の GC 法に比べて、同等あるいはそれ以上の高い繰り返し精度であることが分かった。その比較の一例として、NOAA/GMD が維持する WMO スケールの標準ガス検定で使用されている測定システムの繰り返し精度を調べてみた。NOAA/GMD における測定では、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、N<sub>2</sub>O の測定精度は、それぞれ 0.014ppm (Zhao and Tans, 2006)、1.85ppb (Dlugokencky *et al.*, 2005)、1.2ppb (Novelli *et al.*, 1994)、0.16ppb (Hall *et al.*, 2007)と報告されている。測定精度の評価方法に違いはあるものの、特に、従来の GC 法に比べて分光分析計を用いた本システムの方法の方が、より高い精度で測定が行えることが認められた。これらの結果は、本測定システムにおける標準ガスの導入も含めた一連の手順に問題がないことを示す結果であった。

次に、実際の大気試料の分析に近い条件で測定精度を評価するために、航空機用のフラスコを利用した実験を行った。この実験では、6 本のフラスコに表 3-2 に示した標準ガス CQB00096 を充填し、通常のサンプル分析と同じ手順で測定を実施した。表 3-5 は 6 本のフラスコを測定した際の平均濃度値とその標準偏差値を微量気体ごとにまとめて示した。その結果、従来の GC 法に比べて同等あるいはそれ以上の高い精度であることが認められ、フラスコから分析計への試料導入に問題がないことが確認された。但し、上述した標準ガスの繰り返し測定に比べるとやや大きな標準偏差が見られた。これは、フラスコ



に標準ガスを充填する際の不均一性も含まれており、実際には表 3-5 の結果よりも高い精度の測定が達成されていたと考えられる。この実験では、CO<sub>2</sub>濃度は NDIR 計と CRDS 計の異なる分析計で測定された結果が得られ、両者の値は測定誤差の範囲内で良く一致していることが認められた。同様に、CO も VURF 計と ICOS 計の 2 つの分析計から得られた値が非常に良い一致を示した。また、充填した標準ガスの較正值ともほぼ一致していることが認められた。これらの結果から、繰り返し精度だけでなく、実際の濃度測定も正確に実施できていることが検証できた。

表 3-5 標準ガスをフラスコ 6 個に充填して測定した結果

|           | CO <sub>2</sub> -NDIR | CO <sub>2</sub> -CRD | CH <sub>4</sub> -CRD | CO-VURF | N <sub>2</sub> O-ICOS | CO-ICOS |
|-----------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------|-----------------------|---------|
|           | (ppm)                 | (ppm)                | (ppb)                | (ppb)   | (ppb)                 | (ppb)   |
| 平均 (A)    | 387.16                | 387.23               | 1779.2               | 101.7   | 314.0                 | 101.6   |
| 標準偏差      | 0.05                  | 0.06                 | 0.68                 | 0.36    | 0.03                  | 0.34    |
| データ数      | 6                     | 6                    | 6                    | 6       | 6                     | 6       |
| 較正值 (B)   | 387.17                | 387.14               | 1778.2               | 101.2   | 314.0                 | 101.0   |
| 差 (A)-(B) | -0.01                 | 0.09                 | 0.99                 | 0.49    | -0.01                 | 0.58    |

### 3-3-2 圧力広がり効果

一般に、分光法測定における吸収線スペクトルの線幅は、気体分子の衝突により生じる圧力による広がり効果 (PB 効果: Pressure-broadening effect) の影響を受ける。吸収線の形状はローレンツ線型 (Lorentzline shape) で表現され、吸収線スペクトルの幅は圧力に比例して増大する。本測定システムで採用した CRDS 計や ICOS 計については、吸収線スペクトルの高さを計測しているため、PB 効果の影響を受けると測定誤差が生じる。

PB 効果の一つとして、ガス組成の影響が指摘されており (Chen *et al.*, 2010)、本研究でもこの点について検討を行った。異なる組成の標準ガスを比較する実験として、精製空気ベースの標準ガスを用いて、アルゴンを含まない合成空気ベースの標準ガスを測定した。図 3-16 と図 3-17 は、3 種類の濃度の異なる合成空気を本測定システムで測定した際の CO<sub>2</sub> 及び CH<sub>4</sub> 結果をそれぞれ示している。CO<sub>2</sub> については、本測定システムの NDIR (Li-7000) で測定した濃度値と JMA 較正装置の NDIR 計 (HORIBA, VIA-510R) で測定した濃度値を比較した結果、0.1ppm 以下の僅かな差であった。ところが、CRDS 計の結果は、NDIR 計に比べると 0.7~0.9ppm も低く、両分析計の値に大きな差が生じた。この差は、明らかに CRDS 分析計におけるアルゴンを含まない組成の違いによる PB 効果の結果と考えられる。しかし、本測定システムにおける CO<sub>2</sub> 測定では、アルゴンも含めた大気とほぼ同じ組成を持つ精製空気ベースの標準ガスを用いて大気試料の測定を行うことから、ガス組成の違いによる PB 効果はほとんど無視できると考えられる。一方、CH<sub>4</sub> について CRDS 法と GC/FID 法を比較した場合には、1~2ppb 程度の濃度差で、測定誤差を考えると CO<sub>2</sub> で顕著に見られたアルゴンによる PB 効果の影響は小さいものであった。

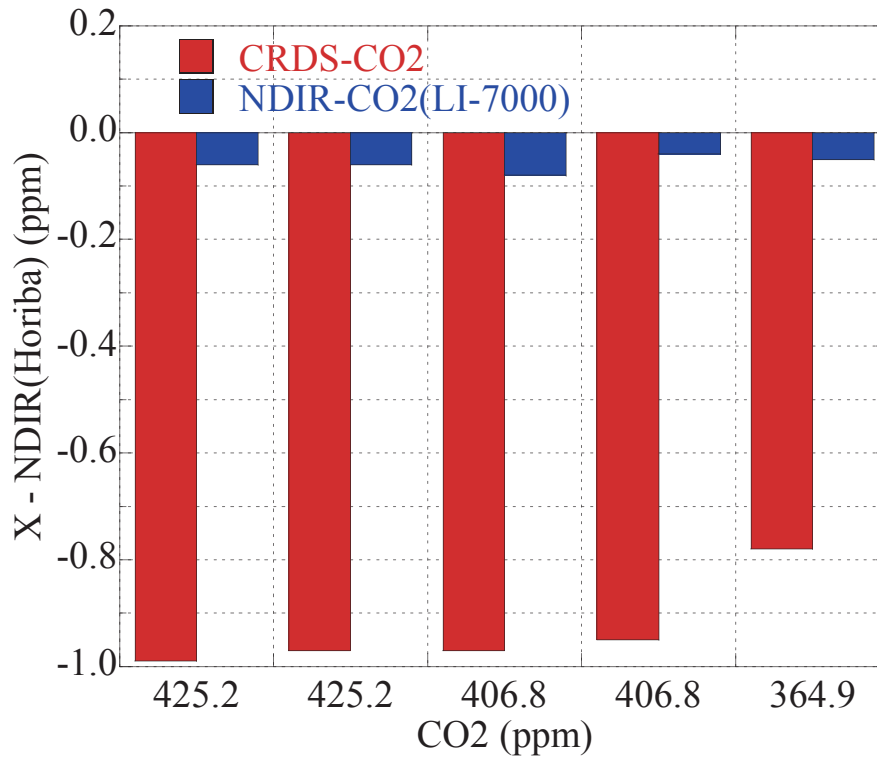


図 3-16 アルゴンを含まない合成空気ベースの標準ガスの CO<sub>2</sub> 濃度を NDIR (Li-7000) と CRDS で測定した結果。図中の値は NDIR (HORIBA VIA-510R) で測定した値との差で示してある。

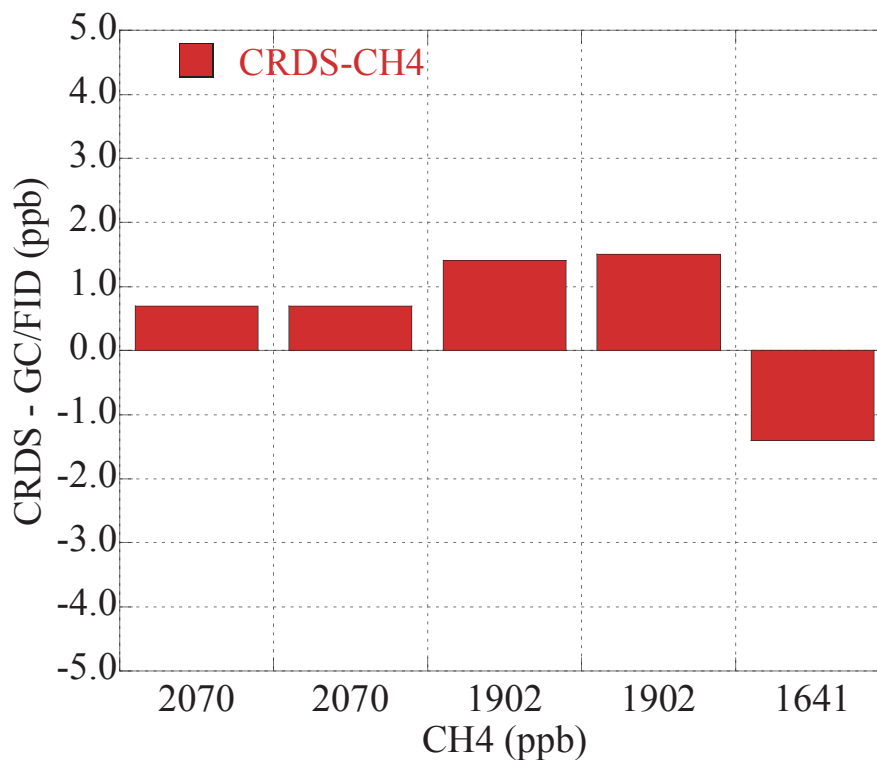


図 3-17 アルゴンを含まない合成空気ベースの標準ガスの CH<sub>4</sub> 濃度を CRDS で測定した結果。図中の値は GC/FID 法で測定した値との差で示してある。

さらに、大気試料中に水蒸気が含まれている場合にも、CRDS 分析計による濃度測定に PB 効果が影響を及ぼす。図 3-18 と図 3-19 は、水分量が異なる大気試料を CRDS 分析計で測定し、その際得られた  $\text{CO}_2$  及び  $\text{CH}_4$  の水蒸気を補正した出力値と水蒸気含量の関係をプロットした結果を示した。CRDS 分析計における水蒸気補正の出力は、水蒸気量にほぼ比例した関係で補正係数が設定されていることが分かる。しかし、Chen *et al.* (2010) で報告されている関係式（図の青線）と比較すると、本分析装置で得られた  $\text{CO}_2$  及び  $\text{CH}_4$  の結果とは明らかに異なることが分かった。これは、器差による影響で、初期値として分析計に設定されている値をそのまま使用できないことを示している。さらに、水蒸気の影響は PB 効果だけではなく、希釈による効果も加わっていると考えられる。図 3-18 と図 3-19 には、本装置で測定された  $\text{H}_2\text{O}$  量から希釈効果で生じる補正量を見積もった結果を示した。この結果から、PB 効果と希釈効果の両方の寄与があるものと考えられた。

図 3-20 は、水分量が異なる大気試料を本システムの NDIR 計と CRDS 計で測定し、両者の  $\text{CO}_2$  濃度の差を水蒸気量に対してプロットした結果を示す。図に示す通り、分析計による差は水分量とほぼ比例した関係にあることが明瞭に認められた。これは、両分析計とも希釈効果は同じで、その影響は相殺されていることから、測定濃度の違いは主に CRDS

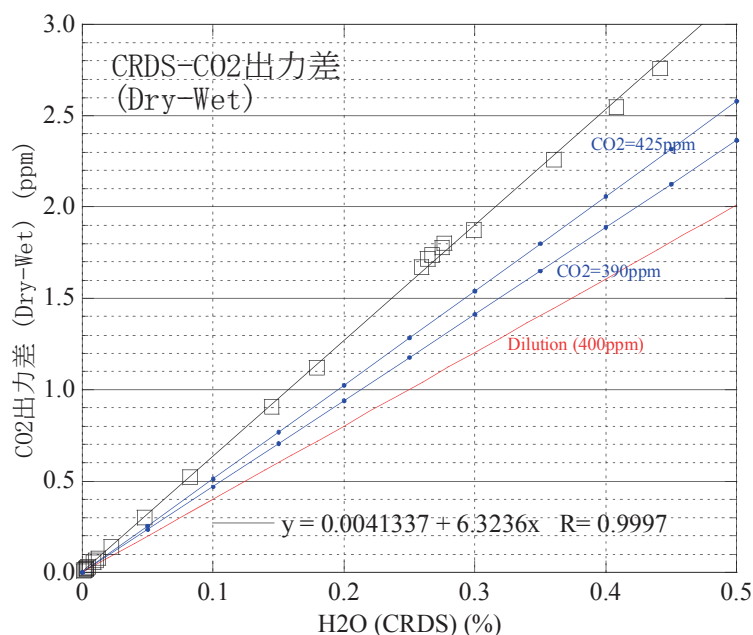


図 3-18 CRDS 分析計による  $\text{CO}_2$  出力値と水蒸気含量の関係。 $\text{CO}_2$  出力値は機器内部の水蒸気補正量値との差で示した。青線と赤線はそれぞれ、Chen *et al.* (2010) で報告されている結果と希釈（Dilution）効果を見積もった結果を示す。

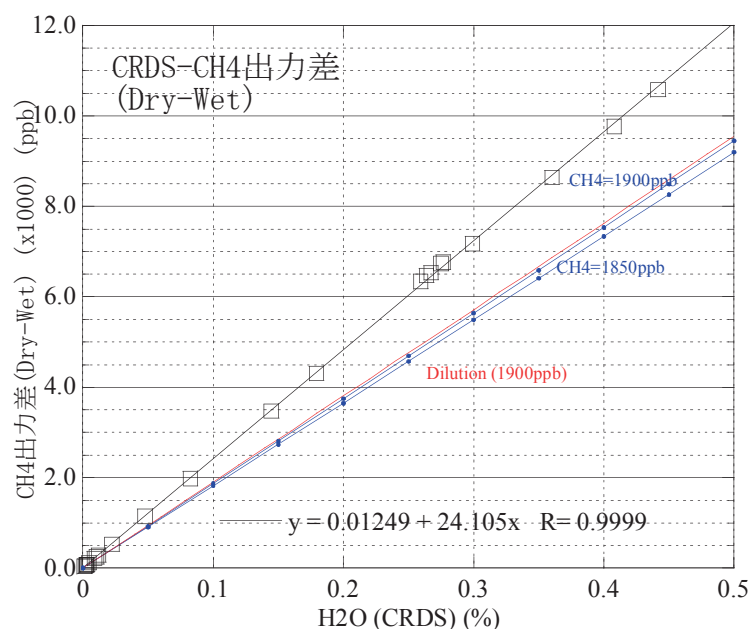


図 3-19 CRDS 分析計による  $\text{CH}_4$  出力値と水蒸気含量の関係。 $\text{CH}_4$  出力値は機器内部の水蒸気補正量値との差で示した。青線と赤線はそれぞれ、Chen *et al.* (2010) で報告されている結果と希釈（Dilution）効果を見積もった結果を示す。

計における PB 効果によるものと考えられる。つまり、試料中の水蒸気量の増加によって PB 効果が増大し、CRDS 分析計の測定濃度が過少評価となり、NDIR 計との差が生じたことを示している。但し、一部は NDIR 計の赤外吸収に対する水分干渉も含まれている。水蒸気量が 0.01% 以下の少ない試料の測定結果では、CRDS 計と NDIR 計との差が非常に小さくなることが認められた。本分析システムのスターリング・クーラーによる除湿では 0.01% 以下まで水分量を除去できることから、CRDS 分析計における PB 効果と希釈効果による影響はほとんど無視できると言える。

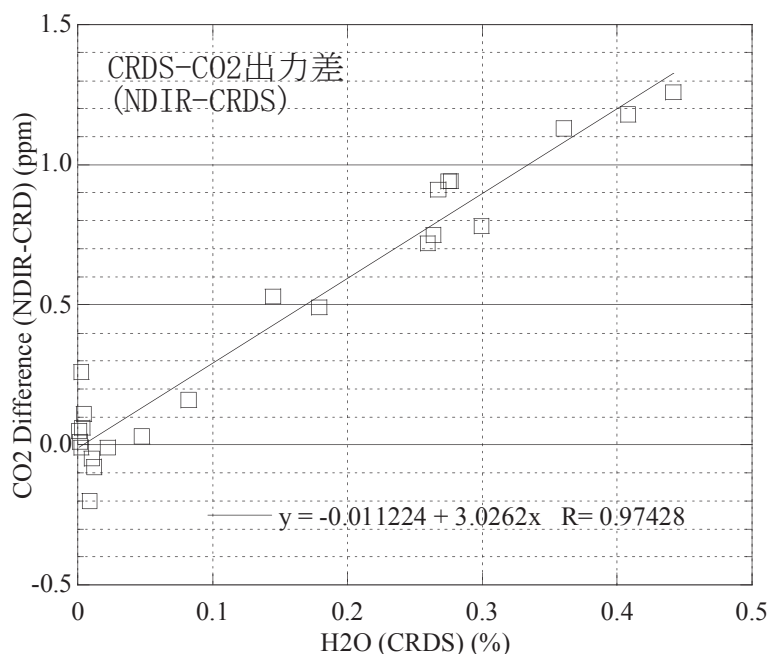


図 3-20 CRDS 分析計と NDIR 分析計による CO<sub>2</sub> 濃度差と水蒸気含量の関係。

### 3-3-3 同位体効果

本測定システムで用いた分光分析計は、光源として線幅の狭いレーザー光を用いているため、特定の同位体組成を持つ分子を計測していることになる。例えば、CRDS の CO<sub>2</sub> では 1603nm のレーザー光により <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> のみに感度があり、他の同位体組成をもつ CO<sub>2</sub> は測定されない。従って、同じ CO<sub>2</sub> 濃度の試料でも、同位体組成が異なれば測定される濃度値に違いが生じることになり、これをここでは同位体効果 (Isotope Effect) と呼ぶこととする。実際にこの同位体効果が問題となるのは、標準ガスと大気試料の同位体組成が異なる場合で、大気試料の測定濃度に誤差が生じる。そこで、本測定システムで使用している CRDS 計による CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> 及び ICOS 計による CO と N<sub>2</sub>O について、どの程度の同位体効果の影響があるかを検討した。ここでは、同位体効果の影響を評価するために、標準ガスと大気の代表的な同位体比を与えて、それらの違いによって分光計による測定値がどの程度の違いが生じるかを計算によって見積もることとした。

CO<sub>2</sub> の標準ガスは、化石燃料燃焼起源の CO<sub>2</sub> を原材料としているため、炭素については、大気よりも軽い同位体比となっている。6 本の日本酸素製の CO<sub>2</sub> 標準ガスボンベについて、その同位体組成を産業技術総合研究所で測定した結果、 $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB スケール) の平均は  $-27 \pm 2.7\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW スケール) の平均は  $+18 \pm 5.1\text{‰}$  であった (Matsueda, 2008)。一方、大気の平均的な  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  の値は、それぞれ  $-8\text{‰}$  と  $+42\text{‰}$  を与えることとした。これらの値を用い、CRDS の同位体効果による濃度測定の偏差を計算した結果が図 3-21 に示してある。なお、計算は、Tohjima *et al.* (2009) と Chen *et al.* (2010) で報告されている方法を用いた。図に示す通り、大気のおよその濃度変動幅 (360ppm~420ppm) の範囲では、CRDS 計による測定では 0.11~0.13ppm 低い CO<sub>2</sub> 濃度となり、濃度が高くなるにつれて同位体効果が徐々に増大することが認められた。Tohjima *et al.* (2009) と Chen *et al.* (2010) は、本研究とは若干異なる標準ガスの同位体組成を報告していることから、それらの値を用いて同様な評価を行った。その結果、-0.14

~-0.16ppm となり、本研究の結果と大きな違いはなかった。これらの値は CRDS 計の測定精度よりも一桁大きい値であり、CO<sub>2</sub> 濃度の測定の場合には同位体効果の影響を考慮する必要があると言える。図 3-22 は、炭素と酸素の同位体比の違いによる同位体効果の影響を別々に見積もった結果を示してある。その結果、炭素同位体比による違いで約 70%、残りの約 30% が酸素同位体比の違いによることが分かった。

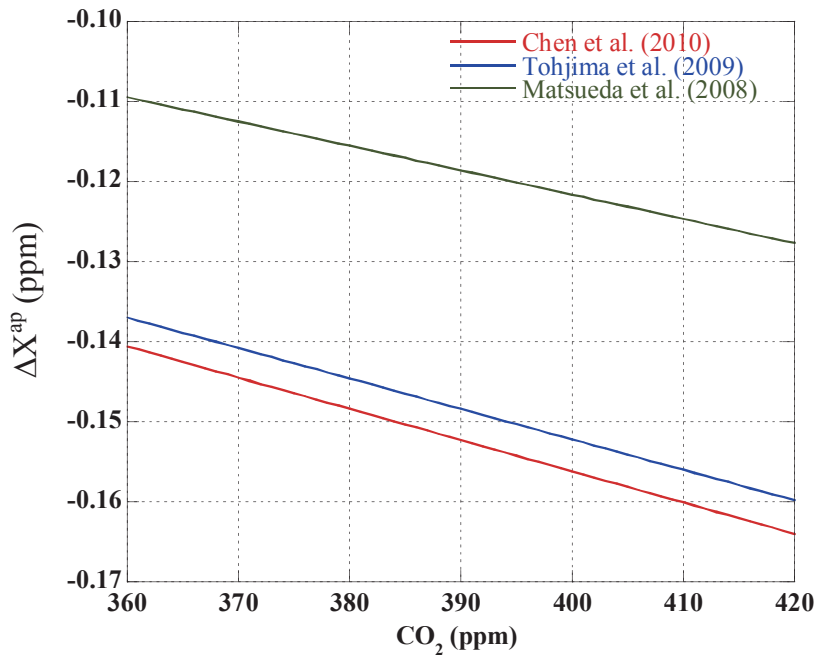


図 3-21 CRDS 分析計による CO<sub>2</sub> 濃度測定における同位体効果による濃度の偏差。計算に用いた値は本文に記載してある。

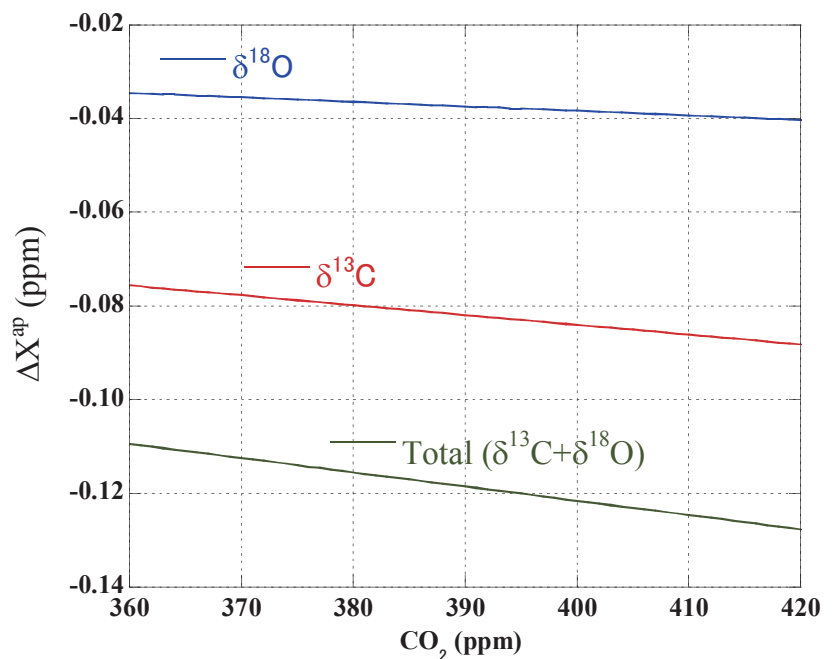


図 3-22 CRDS 分析計による CO<sub>2</sub> 濃度測定における全同位体効果 (Total) と、 $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  の効果を別々に計算した結果を示す。



図 3-23 は、CO<sub>2</sub> と同様な方法で CRDS 計による CH<sub>4</sub> 測定と同位体効果による測定値の偏差を計算した結果を示してある。この計算では、Umezawa (2009) が報告している結果を参考にした。CH<sub>4</sub> の標準ガスの同位体組成は、化石燃料起源の CH<sub>4</sub> の代表的な値として、 $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB スケール) は -40‰、 $\delta\text{D}$  (VSMOW スケール) は -175‰ とした。一方、大気の平均的な  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta\text{D}$  の値は、航空機観測で得られたデータからそれぞれ -47‰ と -95‰ とした。図に示す通り、大気のおよその濃度変動幅 (1700~2200ppb) の範囲では、CRDS 計による測定では僅か 0.05ppb 程度高い CH<sub>4</sub> の濃度差で、同位体効果の影響は極めて小さいことが認められた。また、 $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta\text{D}$  の違いによる同位体効果の影響を別々に計算した結果では、両者が正負の反対の影響で、結果的に影響が相殺されていることが分かった。

図 3-24 は、ICOS 計による N<sub>2</sub>O 測定における同位体効果による濃度測定値の偏差を計算した結果を示してある。この計算では、Ishijima (2003) が報告している結果を参考にした。N<sub>2</sub>O の標準ガス

については同位体組成を直接測定した結果が得られており (石島、私信)、 $\delta^{15}\text{N}$  (VSMOW スケール) は -2‰、 $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW スケール) は +26‰ の値を与えた。一方、大気の平均的な  $\delta^{15}\text{N}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  の値は、実際の観測データに基づいてそれぞれ +7‰ と +45‰ とした。図に示す通り、大気のおよその濃度変動幅

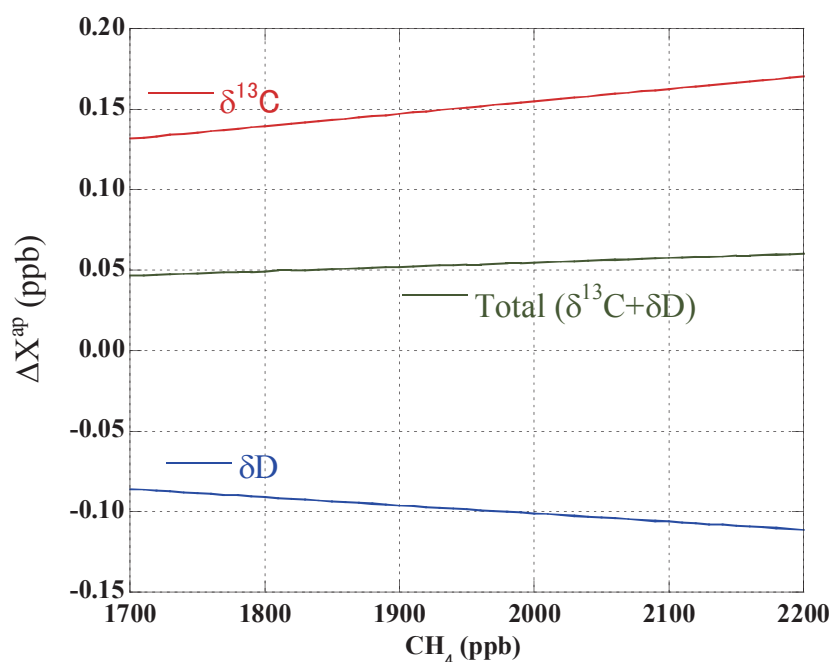


図 3-23 CRDS 分析計による CH<sub>4</sub> 濃度測定における同位体効果による濃度の偏差。全同位体効果 (Total) と、 $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta\text{D}$  の効果を別々に計算した結果を示す。計算に用いた値は本文に記載してある。

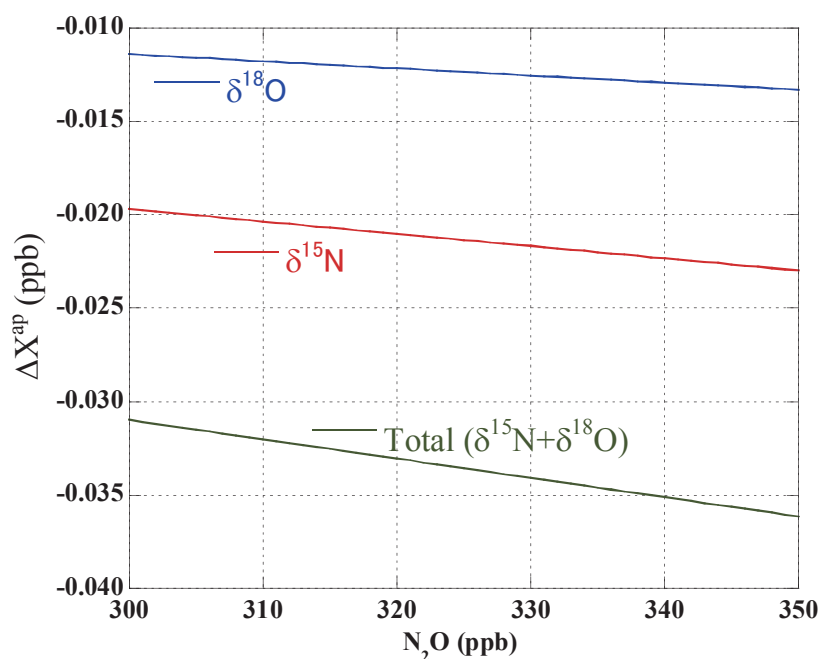


図 3-24 ICOS 分析計による N<sub>2</sub>O 濃度測定における同位体効果による濃度の偏差。全同位体効果 (Total) と、 $\delta^{15}\text{N}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  の効果を別々に計算した結果を示す。計算に用いた値は本文に記載してある。

(300~350ppb) の範囲では、ICOS による測定では僅か約 0.035ppb の濃度の違いで、 $N_2O$  の同位体効果の影響は極めて小さいことが認められた。また、 $\delta^{15}N$  と  $\delta^{18}O$  の違いによる同位体効果の影響を別々に計算した結果では、 $\delta^{15}N$  の方が  $\delta^{18}O$  に比べてより同位体効果の影響に寄与していることが分かった。

さらに、ICOS による  $CO$  測定の同位体効果を、Kato *et al.* (1999) 及び Coplen *et al.* (2002) で報告されている同位体組成の結果を参考に計算した結果、0.1ppb 以下の非常に小さい影響であることが認められた。この計算に用いた結果は表 3-6 に示してあり、同時に、上記の 3 つの成分の同位体効果の計算値と結果をまとめた。CRDS 計における  $CO_2$  測定では 0.1ppm を超える比較的大きな同位体効果があることが認められたが、 $CH_4$ 、 $N_2O$ 、 $CO$  の 3 つの成分ではいずれも 0.1ppb 以下の小さい同位体効果で、特段の補正は必要ないことが分かった。なお、NDIR- $CO_2$  の同位体効果については、Tohjima *et al.* (2009) に従って実験的に求めた。

表 3-6 標準ガスにより較正をした分析計で大気を測定した際に同位体効果で生じる濃度差 ( $\Delta$ ) とその計算に用いた大気と標準ガスの同位体比。

|                           | NDIR- $CO_2$  | CRDS- $CO_2$ | CRDS- $CH_4$ | ICOS- $CO$  | ICOS- $N_2O$ |
|---------------------------|---------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
|                           | (ppm)         | (ppm)        | (ppb)        | (ppb)       | (ppb)        |
| $\Delta$                  | -0.075~-0.087 | -0.11~-0.15  | 0.05         | < $\pm 0.1$ | ~-0.03       |
| <b>AIR</b>                |               |              |              |             |              |
| $\delta^{13}C$ -VPDB (‰)  | -8            | -8           | -47          | -27         |              |
| $\delta^{15}N$ -VPDB (‰)  |               |              |              |             | +7           |
| $\delta^{18}O$ -VSMOW (‰) | +40           | +40~+42      |              | +10         | +45          |
| $\delta D$ -VSMOW (‰)     |               |              | -95          |             |              |
| <b>Standard Gas</b>       |               |              |              |             |              |
| $\delta^{13}C$ -VPDB (‰)  | -32           | -27~-37      | -40          | -22~-50     |              |
| $\delta^{15}N$ -VPDB (‰)  |               |              |              |             | -2           |
| $\delta^{18}O$ -VSMOW (‰) | +12           | +12~+24      |              | +10~+22     | +26          |
| $\delta D$ -VSMOW (‰)     |               |              | -175         |             |              |

### 3-3-4 測器の比較

本測定システムで用いた分光分析計は従来の GC 法とは全く異なる測定原理であり、データの連続性に影響を与える可能性があるため、圧力広がり効果、水蒸気の希釈効果及び同位体効果について評価を行なった。上述した通り、 $CO_2$  の同位体効果を除けば、従来のデータとの有意な違いを導く要因はないことが強く示唆された。そこで実際に違いがないかどうかを直接検証するために、従来型の分析計との相互比較実験や異なる測定原理の分析計の測定結果との比較解析を実施した。

最初に  $CO_2$  については、2011 年 2 月から 8 月の航空機観測で採取した大気試料を本測定システムで分析した際に得られた NDIR 計と CRDS 計の濃度値を比較した。図 3-25 は、合計 213 個のサンプルを測定した際の両分析計による  $CO_2$  濃度測定値の差 (NDIR-CRDS) をヒストグラムで示してある。両者の差の平均は +0.027ppm の小さい値となり、その標準偏差値は 0.066ppm の大きな値であった。この変動幅は主に NDIR 計の測定誤差に起因していると考えられる。従って、CRDS 計と NDIR 計の測定値は 0.1ppm 程度の誤差範囲内で一致していると言えるが、さらに、精度の高い器差を評価するのが今後の課題とし

て残されている。

CRDS 計と NDIR 計の値に大きな違いが生じなかった要因としては、CRDS 測定における同位体効果（約 0.11～0.16ppm 程度）による影響が軽減されていることを示している。これは、NDIR 計による測定の場合にも、同様な同位体効果が分析計内部の光学フィルターによって生じているためと考えられる（Lee et al., 2006）。そこで、Tohjima *et al.* (2009)の方法に従って、本測定システムの NDIR 計（Li-7000,IRG4-0768）の同位体効果を実験的に求めた結果、-0.075～-0.087ppm（CO<sub>2</sub>濃度が360～420ppmの範囲）となった。なお、この評価計算では、AIST で測定された標準ガスの同位体組成を用いた。これらの結果から、CRDS 計の同位体効果の影響は、NDIR 計の同位体効果によって相殺され、両者の値が 0.1ppm 以内で一致する結果が得られたと考えられる。さらに、CRDS 計と NDIR 計の違いを厳密に求めるためには、もう一つの要因である標準ガス組成の PB 効果による影響を精密に評価する必要がある。

次に、CH<sub>4</sub> 濃度については、本測定システムの CRDS で測定したフラスコ大気サンプルを JMA の較正装置（GC/FID）でも測定し、両分析計から得られた値を比較した。図 3-26 は、2011 年 2 月から 6 月の航空機観測で採取した合計 74 個の大気試料を CRDS 計と GC/FID 計で測定し、CH<sub>4</sub> 濃度の測定値の差（CRDS-GC/FID）をヒストグラムで示している。両者の差の平均は+0.70ppb で、ほぼ一致した結果であることが認められた。但し、その標準偏差値は 2.27ppb の大きな値となり、主に GC/FID 計による CH<sub>4</sub> の測定誤差に起因している。また、GC/FID 分析では CRDS 測定後のサンプルを使用したため、サンプルの圧力低下とそれに伴う濃度ドリフトの影響も含まれていると考えられる。

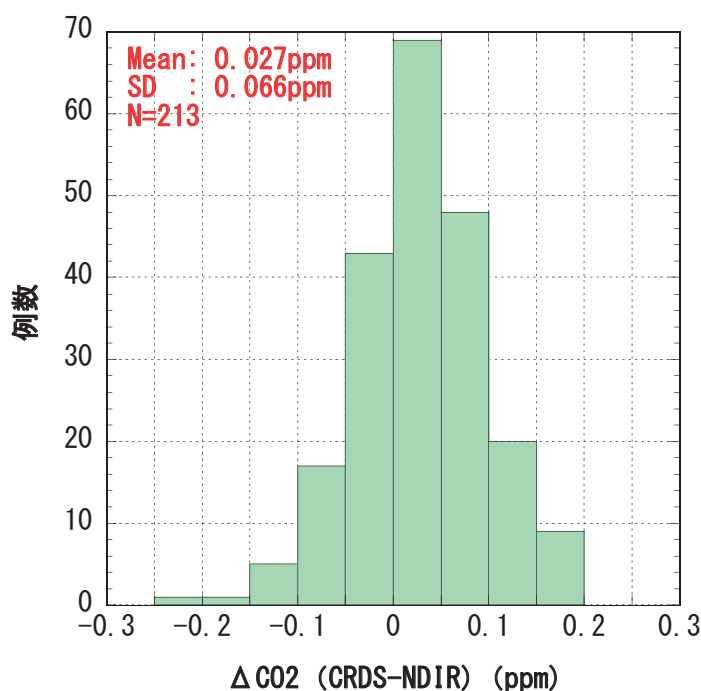


図 3-25 航空機サンプルを CRDS と NDIR で測定した際の CO<sub>2</sub> 濃度の差の頻度分布。用いたデータは、2011 年 2～8 月測定結果。

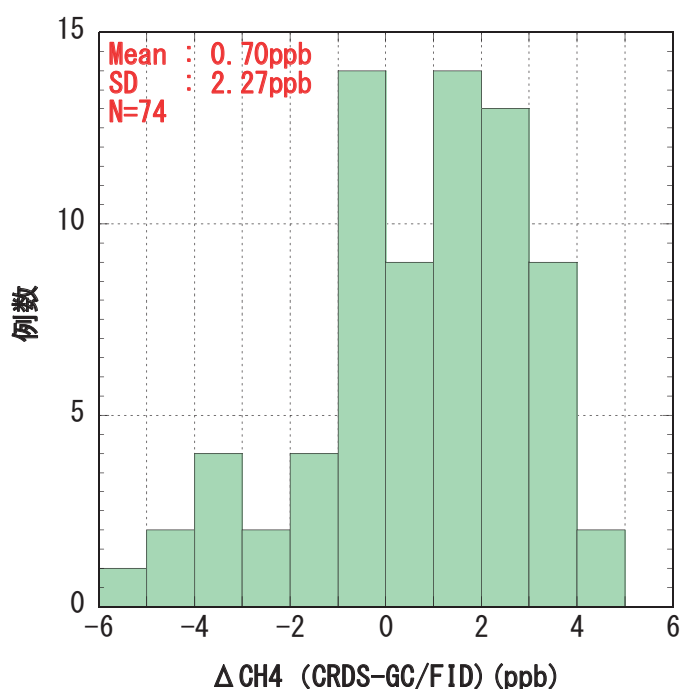


図 3-26 航空機サンプルを CRDS 計と GC/FID 計で測定した際の CH<sub>4</sub> 濃度の差の頻度分布。用いたデータは、2011 年 2～6 月測定結果。

CRDS 計と GC/FID 計の値がほぼ一致したことは、CRDS 計の  $\text{CH}_4$  測定における PB 効果 (約+0.05ppb) が非常に小さいためと考えられる。従って、両者の値の違いを引き起こす他の重要な要因がないことが強く示唆された。Tohjima *et al.* (2009) の報告によると、GC/FID も僅かながら同位体効果の影響があることが指摘されているが、その程度は 1800ppb の大気  $\text{CH}_4$  レベルでは約 0.003ppb の無視できる値と見積もられた。本研究の結果では CRDS 計と GC/FID 計の測定値は約 2ppb 程度の誤差範囲内で一致していると言えるが、今後さらに精度の高い検証が必要である。

$\text{N}_2\text{O}$  濃度については、本測定システムの ICOS 計で測定したフラスコ大気サンプルを JMA の較正装置 (GC/ECD) でも測定し、両分析計から得られた値を比較した。図 3-27 は、2011 年 4 月から 8 月の航空機観測で採取した合計 103 個の大気試料を ICOS と GC/ECD で測定し、 $\text{N}_2\text{O}$  濃度の測定値の差 (ICOS - GC/ECD) をヒストグラムで示してある。両者の差の平均は+0.15ppb で、ほぼ一致した結果であることが認められた。但し、その標準偏差値は 1.11ppb の大きな値となり、主に GC/ECD 計による  $\text{N}_2\text{O}$  の測定誤差に起因している。変動幅は大きい、ICOS と GC/ECD 計の値がほぼ一致したことは、ICOS 計の  $\text{N}_2\text{O}$  測定における同位体効果 (約-0.035ppb) が非常に小さいためと考えられる。従って、ICOS 計と GC/ECD 計のデータを比較する際に大きな補正は必要ないと考えられるが、今後さらに精度の高い器差を評価する必要がある。

$\text{CO}$  については、2011 年 4 月から 8 月の航空機観測で採取した大気試料を本測定システムで分析した際に得られた ICOS 計と VURF 計の濃度値を比較することによって ICOS の器差を評価することとした。図 3-28 は、合計 128 個のサンプルを測定した際の両分析計による  $\text{CO}$  濃度測定値の差 (ICOS - VURF) をヒスト

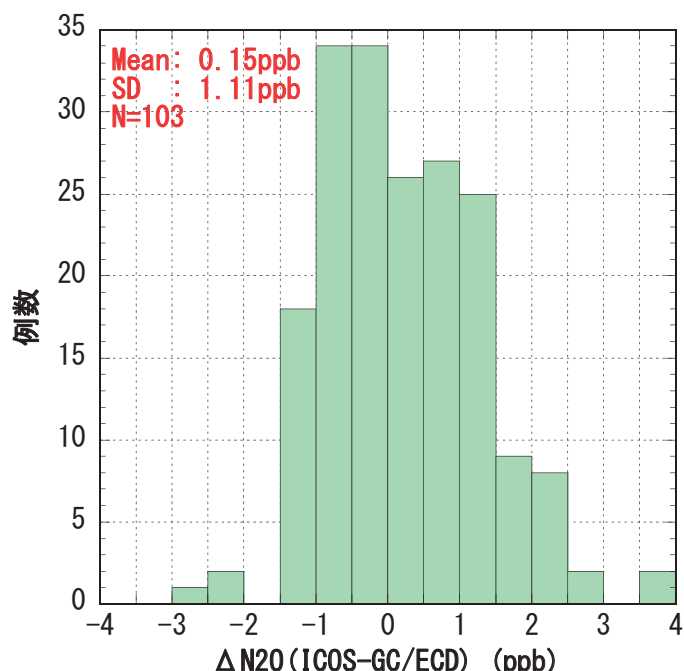


図 3-27 航空機サンプルを ICOS 計と GC/ECD 計で測定した際の  $\text{N}_2\text{O}$  濃度の差の頻度分布。用いたデータは、2011 年 4～8 月測定結果。

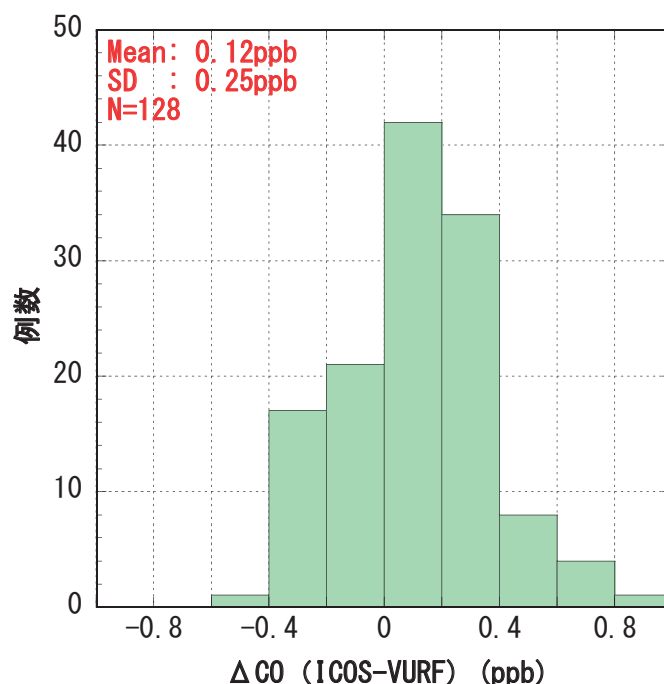


図 3-28 航空機サンプルを ICOS 計と VURF 計で測定した際の  $\text{CO}$  濃度の差の頻度分布。用いたデータは、2011 年 4～8 月測定結果。

グラムで示してある。両者の差の平均は 0.12ppb で、その標準偏差値は 0.25ppb、ほぼ一致した結果であることが認められた。ICOS の CO 測定における同位体効果（約 0.1ppb）が非常に小さいため、他の分析計による測定値と比較する際に大きな補正は必要ないと考えられる。Zellweger *et al.* (2009)によると、VURF 計と GC/HgO 計の長期連続並行観測による結果から  $(VURF) = 1.033 (GC/HgO) - 4.4$  の関係が得られており、大気濃度が 100ppb 程度だと両者の器差 (VURF-GC/HgO) が約 -1.1ppb 生じることとなる。JMA の連続観測結果との比較を行うためには、今後 ICOS と GC/HgO 法との器差を直接比較検証しておく必要がある。



## 4. まとめ

JMA が自衛隊機 C-130H 輸送機を利用して北西太平洋上空（南鳥島航路）の温室効果ガス観測を開始するにあたり、平成 22 年度、MRI と共同で、機上でのフラスコ採取装置や高精度観測システムの開発を実施した。これらの新たなシステムにより、温室効果ガス観測手順の確立を行い、2011 年 2 月より定常的な観測を開始した。本報告では、開発された採取と分析システムについて検討を行い、以下の結果を得た。

フラスコ採取を行うにあたり、新たにアモルファスシリコンをコーティングした 1.7 リットル容量のチタン製フラスコを用意し、容器内での測定ガスの濃度安定性を試験した。フラスコの加熱真空引きの前処理を行うことにより、CO<sub>2</sub> 濃度の変化量は、平均+0.012ppm/day (SD:0.017ppm/day, n=48)、CH<sub>4</sub> 濃度の変化量は、平均+0.05ppb/day (SD: 0.27ppb/day, n=28)、CO の場合には平均+0.19ppb/day (SD:0.44ppb/day, n=28)となり、採取後数日以内に分析することにより、フラスコ内の保存性は問題ないことが確認できた。

機内での大気採取の経路や手法を検討し、手動ポンプによるフラスコ採取装置を開発した。2010 年 6 月から 12 月の期間に、月 1 回の試験観測を実施した。航空機観測のデータは南鳥島の連続測定システムで見られる明瞭な季節変動のパターンを良く再現していた。航空機と地上の差（航空機-地上）に関して、観測期間中に得たすべてのデータの分布傾向を調べた結果、CO<sub>2</sub> の場合にはおよそ+0.1~+0.2ppm（標準偏差~0.3ppm）程度、CH<sub>4</sub> の場合には約-1~+2ppb（標準偏差~4ppb）程度、CO の場合には約 0~+2ppb（標準偏差 4~9ppb）であった。自衛隊輸送機による大気採取の方法に大きな問題点がないことが確認できた。

持ち帰ったフラスコ試料中の温室効果ガス濃度を測定するために、最近急速に発展してきた WS-CRDS や Off-axis ICOS などの分光法を用いた新分析システムを開発し 4 種の微量気体（CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>O）の同時高精度測定を可能とした。最新の分析計で得られた標準ガスの繰返し測定精度(N=9)は、CO<sub>2</sub>-CRDS で 0.015ppm、CH<sub>4</sub>-CRDS で 0.273ppb、CO-ICOS で 0.074ppb および N<sub>2</sub>O-ICOS で 0.099ppb となり、従来型の分析計よりも高精度化が図られた。

新分析システムの分光型測定器と従来型分析計の比較実験を行った。CO<sub>2</sub>（CRDS-NDIR）で 0.027±0.066ppm、CH<sub>4</sub>（CRDS-GC/FID）で 0.7±2.27ppb、CO（ICOS-VURF）で 0.12±0.25ppb および N<sub>2</sub>O（ICOS-GC/ECD）で 0.15±1.10ppb となった。CO<sub>2</sub> は、やや CRDS の方が高い値が示された。CO<sub>2</sub> 以外では、両者の測定結果がほぼ一致していることを確認した。これにより CO 以外については、従来型分析計を採用している地上観測データとも比較可能であることが確認できた。

今後も引き続き、観測によるデータを積み重ねると同時に、適宜、フラスコの保存性能や異なる分析計間の比較実験など試験を実施し、システムの性能が維持されていることを確認していくことがシステムの運用において重要である。



## 5. 謝辞

防衛省航空自衛隊、海上自衛隊には、上空での大気試料採取について、支援を受けました。

分析システムの製作・試験には、(株)環境総合テクノス 北尾隆氏、内山和也氏、日本アンス(株) 工藤明宏氏の協力を受けました。

JMA 航空機観測システムの製作・調査にあたって、産業技術総合研究所 村山昌平博士、国立環境研究所の遠嶋康德博士、町田敏暢博士、勝又啓一博士及び海洋開発研究機構の石島健太郎博士から技術的アドバイス・支援を受けました。

ここに感謝の意を表します。

## 6. 参考文献

- Baer, D. S., J. B. Paul, M. Gupta, and A. O’Keefe (2002), Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy, *Appl. Phys. B*, doi:10.1007/s00340-002-0971-z.
- Brenninkmeijer, C. A. M., R. Müller, P. J. Crutzen, D. C. Lowe, M. R. Manning, R. J. Sparks, and P. F. J. van Velthoven (1996), A large  $^{13}\text{CO}$  deficit in the lower Antarctic stratosphere due to “ozone hole” chemistry: Part I, observations, *Geophys. Res. Lett.*, 23(16), 2125-2128.
- Brenninkmeijer, C. A. M. et al. (2007), Civil Aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: The new CARIBIC system, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4953-4976.
- Cammas, J.-P., and A. Volz-Thomas (2007), The MOZAIC program (1994-2007), *IGACTivities Newsletter*, No.37, 10-17.
- Chen, H., J. Winderlich, C. Gerbig, A. Hoefer, C. W., Rella, E. R. Crosson, A. D. Van Pelt, J. Steinbach, O. Kolle, V. Beck, B. C. Daube, E. W. Gottlieb, V. Y. Chow, G. W. Santoni, and S. C. Wofsy (2010), High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases ( $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ ) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 375-386.
- Coplen, T. B., J. K. Böhlke, P. De Bièvre, T. Ding, N. E. Holden, J. A. Hopple, H. R. Krouse, A. Lamberty, H. S. Peiser, K. Revesz, S. E. Rieder, K. J. R. Rosman, E. Roth, P. D. P. Taylor, R. D. Vocke, Jr. and Y. K. Xiao (2002), Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 74, 1987-2017.
- Crosson, E. R. (2008), A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor, *Appl. Phys.*, B92, 403-408.
- Dlugokencky, E. J., R. C. Myers, P. M. Lang, K. A. Masarie, A. M. Crotwell, K. W. Thoning, B. D. Hall, J. W. Elkins, and L. P. Steele (2005), Conversion of NOAA atmospheric dry air  $\text{CH}_4$  mole fractions to a gravimetrically prepared standard scale. *J. Geophys. Res.*, 110, D18306, doi:10.1029/2005JD006035.
- Gerbig, C., S. Schmitgen, D. Kley, and A. Volz-Thomas (1999), An improved fast-response vacuum-UV resonance fluorescence CO instrument, *J. Geophys. Res.*, 104(D1), 1699-1704.
- Hall, B. D., G. S. Dutton, and J. W. Elkins (2007), The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 112, D09305, doi:10.1029/2006JD007954.
- IPCC (2007), Climate Change 2007: The physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tigonor, and H. L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2007.
- Ishijima, K. (2003), A study of temporal and spatial variations of atmospheric nitrous oxide, *D.Sc. thesis*, Tohoku Univ., Sendai, Japan.
- Kato, S., H. Akimoto, M. Bräunlich, T. Röckmann, and C. A. M. Brenninkmeijer (1999), Measurements of stable

- carbon and oxygen isotopic compositions of CO in automobile exhausts and ambient air from semi-urban Mainz, Germany, *Geochem. J.*, *33*, 73-77.
- Lee, J. -Y., H. -S. Yoo, K. Marti, D. M. Moon, J. B. Lee, and J. S. Kim (2006), Effect of carbon isotopic variations on measured CO<sub>2</sub> abundances in reference gas mixtures, *J. Geophys. Res.*, *111*, D05302, doi:10.1029/2005JD006551.
- Machida, T., H. Matsueda, Y. Sawa, Y. Nakagawa, K. Hirotani, N. Kondo, K. Goto, K. Ishikawa, T. Nakazawa, and T. Ogawa (2008), Worldwide measurements of atmospheric CO<sub>2</sub> and other trace gas species using commercial airlines, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, *25*, 1744-1745.
- Matsueda, H., and H. Y. Inoue (1996), Measurements of atmospheric CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using a commercial airliner from 1993 to 1994, *Atmos. Environ.*, *30*, 1647-1655.
- Matsueda, H., H.Y. Inoue, Y. Sawa, Y. Tsutsumi, and M. Ishii (1998), Carbon monoxide in the upper troposphere over the western Pacific between 1993 and 1996, *J. Geophys. Res.*, *103*(D15), 19093-19110.
- Matsueda, H. (2008), NDIR による二酸化炭素濃度測定における同位体効果の評価実験（旅客機観測データの再評価のために）（私信）.
- Novelli, P. C., K. A. Masarie, P. M. Lang, B. D. Hall, R. C. Myers, and J. W. Elkins (2003), Reanalysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997-1998, *J. Geophys. Res.*, *108*, D154464, doi:10.1029/2002JD003031.
- Smith, A. D., G. A. Barone, M. E. Higgins, B. R. F. Kendall, and D. J. Lavrich (2006), Method for chemical vapor deposition of silicon on to substrates for use in corrosive and vacuum environments, *United States Patent No. 7,070,833 B2*
- Stephens, B. B., K. R. Gurney, P. P. Tans, C. Sweeney, W. Peters, L. Bruhwiler, P. Ciais, M. Ramonet, P. Bousquet, T. Nakazawa, S. Aoki, T. Machida, G. Inoue, N. Vinnichenko, J. Lloyd, A. Jordan, M. Heimann, O. Shibistova, R. Langenfelds, L. P. Steele, R. J. Francey, and A. S. Denning (2007), Weak northern and strong tropical land carbon uptake from vertical profiles of atmospheric CO<sub>2</sub>, *Science*, *316*, 1732-1735.
- Tohjima, Y., K. Katsumata, I. Morino, H. Mukai, T. Machida, I. Akama, T. Amari, and U. Tsunogai (2009), Theoretical and experimental evaluation of the isotope effect of NDIR analyzer on atmospheric CO<sub>2</sub> measurement, *J. Geophys. Res.*, *114*, D13302, doi:10.1029/2009JD011734.
- Umezawa, T. (2009), A study of global methane cycle based on measurements of its carbon and hydrogen isotopes, *D.Sc. thesis*, Tohoku Univ., Sendai, Japan.
- Voltz-Thomas, A., and the IAGOS team (2007), In-service Aircraft for Global Observations – the future, *IGACActivities Newsletter*, No.37, 18-22.
- Winderlich, J., H. Chen, C. Gerbig, T. Seifert, O. Kolle, J. V. Lavrič, C. Kaiser, A. Höfer, and M. Heimann (2010), Continuous low-maintenance CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O measurements at the Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO) in Central Siberia, *Atmos. Meas. Tech.*, *3*, 1113-1128

- WMO/GAW (1999), Report of the Ninth WMO Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement Techniques (WMO TD No. 952) Report No.132.
- WMO/GAW (2001), Global Atmosphere Watch Measurements Guide (WMO TD No. 1073) Report No.143.
- WMO/GAW (2009), Guidelines for the Measurement of Methane and Nitrous Oxide and their Quality Assurance (WMO TD No. 1478), Report No.185.
- WMO/GAW (2010), Guidelines for the Measurement of Atmospheric Carbon Monoxide (WMO TD No. 1551), Report No.192.
- Zellweger, C., C. Hüglin, J. Klausen, M. Steinbacher, M. Vollmer, and B. Buchmann (2009), Inter-comparison of four different carbon monoxide measurement techniques and evaluation of the long-term carbon monoxide time series of Jungfraujoch, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*, 3491–3503.
- Zhao, C. L., and P. P. Tans (2006), Estimating uncertainty of the WMO mole fraction scale for carbon dioxide air, *J. Geophys. Res.*, *111*, D08S09, doi:10.1029/2005JD006003.

## 気象研究所技術報告一覧表

- 第 1 号 バックグラウンド大気汚染の測定法の開発（地球規模大気汚染特別研究班，1978）  
Development of Monitoring Techniques for Global Background Air Pollution. (MRI Special Research Group on Global Atmospheric Pollution, 1978)
- 第 2 号 主要活火山の地殻変動並びに地熱状態の調査研究（地震火山研究部，1979）  
Investigation of Ground Movement and Geothermal State of Main Active Volcanoes in Japan. (Seismology and Volcanology Research Division, 1979)
- 第 3 号 筑波研究学園都市に新設された気象観測用鉄塔施設（花房龍男・藤谷徳之助・伴野 登・魚津 博，1979）  
On the Meteorological Tower and Its Observational System at Tsukuba Science City. (T. Hanafusa, T. Fujitani, N. Banno, and H. Uozu, 1979)
- 第 4 号 海底地震常時観測システムの開発（地震火山研究部，1980）  
Permanent Ocean—Bottom Seismograph Observation System. (Seismology and Volcanology Research Division, 1980)
- 第 5 号 本州南方海域水温図—400m（又は 500m）深と 1,000m 深—（1934—1943 年及び 1954—1980 年）（海洋研究部，1981）  
Horizontal Distribution of Temperature in 400m (or 500m) and 1,000m Depth in Sea South of Honshu, Japan and Western—North Pacific Ocean from 1934 to 1943 and from 1954 to 1980. (Oceanographical Research Division, 1981)
- 第 6 号 成層圏オゾンの破壊につながる大気成分及び紫外日射の観測（高層物理研究部，1982）  
Observations of the Atmospheric Constituents Related to the Stratospheric ozone Depletion and the Ultraviolet Radiation. (Upper Atmosphere Physics Research Division, 1982)
- 第 7 号 83 型強震計の開発（地震火山研究部，1983）  
Strong—Motion Seismograph Model 83 for the Japan Meteorological Agency Network. (Seismology and Volcanology Research Division, 1983)
- 第 8 号 大気中における雪片の融解現象に関する研究（物理気象研究部，1984）  
The Study of Melting of Snowflakes in the Atmosphere. (Physical Meteorology Research Division, 1984)
- 第 9 号 御前崎南方沖における海底水压観測（地震火山研究部・海洋研究部，1984）  
Bottom Pressure Observation South off Omaezaki, Central Honsyu. (Seismology and Volcanology Research Division and Oceanographical Research Division, 1984)
- 第 10 号 日本付近の低気圧の統計（予報研究部，1984）  
Statistics on Cyclones around Japan. (Forecast Research Division, 1984)
- 第 11 号 局地風と大気汚染質の輸送に関する研究（応用気象研究部，1984）  
Observations and Numerical Experiments on Local Circulation and Medium—Range Transport of Air Pollutions. (Applied Meteorology Research Division, 1984)
- 第 12 号 火山活動監視手法に関する研究（地震火山研究部，1984）  
Investigation on the Techniques for Volcanic Activity Surveillance. (Seismology and Volcanology Research Division, 1984)
- 第 13 号 気象研究所大気大循環モデル—I（MRI・GCM—I）（予報研究部，1984）  
A Description of the MRI Atmospheric General Circulation Model (The MRI・GCM—I). (Forecast Research Division, 1984)
- 第 14 号 台風の構造の変化と移動に関する研究—台風 7916 の一生—（台風研究部，1985）  
A Study on the Changes of the Three - Dimensional Structure and the Movement Speed of the Typhoon through its Life Time. (Typhoon Research Division, 1985)
- 第 15 号 波浪推算モデル MRI と MRI—II の相互比較研究—計算結果図集—（海洋気象研究部，1985）  
An Intercomparison Study between the Wave Models MRI and MRI—II — A Compilation of Results — (Oceanographical Research Division, 1985)
- 第 16 号 地震予知に関する実験的及び理論的研究（地震火山研究部，1985）  
Study on Earthquake Prediction by Geophysical Method. (Seismology and Volcanology Research Division, 1985)
- 第 17 号 北半球地上月平均気温偏差図（予報研究部，1986）  
Maps of Monthly Mean Surface Temperature Anomalies over the Northern Hemisphere for 1891—1981. (Forecast Research Division, 1986)
- 第 18 号 中層大気の研究（高層物理研究部・気象衛星研究部・予報研究部・地磁気観測所，1986）  
Studies of the Middle Atmosphere. (Upper Atmosphere Physics Research Division, Meteorological Satellite Research Division, Forecast Research Division, MRI and the Magnetic Observatory, 1986)
- 第 19 号 ドップラーレーダによる気象・海象の研究（気象衛星研究部・台風研究部・予報研究部・応用気象研究部・海洋研究部，1986）  
Studies on Meteorological and Sea Surface Phenomena by Doppler Radar. (Meteorological Satellite Research Division, Typhoon Research Division, Forecast Research Division, Applied Meteorology Research Division, and Oceanographical Research Division, 1986)
- 第 20 号 気象研究所対流圏大気大循環モデル（MRI・GCM—I）による 12 年間分の積分（予報研究部，1986）  
Mean Statistics of the Tropospheric MRI・GCM—I based on 12—year Integration. (Forecast Research Division, 1986)
- 第 21 号 宇宙線中間子強度 1983—1986（高層物理研究部，1987）  
Multi—Directional Cosmic Ray Meson Intensity 1983—1986. (Upper Atmosphere Physics Research Division, 1987)

- 第 22 号 静止気象衛星「ひまわり」画像の噴火噴煙データに基づく噴火活動の解析に関する研究 (地震火山研究部, 1987)  
Study on Analysis of Volcanic Eruptions based on Eruption Cloud Image Data obtained by the Geostationary Meteorological satellite (GMS). (Seismology and Volcanology Research Division, 1987)
- 第 23 号 オホーツク海海洋気候図 (篠原吉雄・四竈信行, 1988)  
Marine Climatological Atlas of the sea of Okhotsk. (Y. Shinohara and N. Shikama, 1988)
- 第 24 号 海洋大循環モデルを用いた風の応力異常に対する太平洋の応答実験 (海洋研究部, 1989)  
Response Experiment of Pacific Ocean to Anomalous Wind Stress with Ocean General Circulation Model. (Oceanographical Research Division, 1989)
- 第 25 号 太平洋における海洋諸要素の季節平均分布 (海洋研究部, 1989)  
Seasonal Mean Distribution of Sea Properties in the Pacific. (Oceanographical Research Division, 1989)
- 第 26 号 地震前兆現象のデータベース (地震火山研究部, 1990)  
Database of Earthquake Precursors. (Seismology and Volcanology Research Division, 1990)
- 第 27 号 沖縄地方における梅雨期の降水システム特性 (台風研究部, 1991)  
Characteristics of Precipitation Systems During the Baiu Season in the Okinawa Area. (Typhoon Research Division, 1991)
- 第 28 号 気象研究所・予報研究部で開発された非静水圧モデル (猪川元興・斉藤和雄, 1991)  
Description of a Nonhydrostatic Model Developed at the Forecast Research Department of the MRI. (M. Ikawa and K. Saito, 1991)
- 第 29 号 雲の放射過程に関する総合的研究 (気候研究部・物理気象研究部・応用気象研究部・気象衛星・観測システム研究部・台風研究部, 1992)  
A Synthetic Study on Cloud-Radiation Processes. (Climate Research Department, Physical Meteorology Research Department, Applied Meteorology Research Department, Meteorological Satellite and Observation System Research Department, and Typhoon Research Department, 1992)
- 第 30 号 大気と海洋・地表とのエネルギー交換過程に関する研究 (三上正男・遠藤昌宏・新野 宏・山崎孝治, 1992)  
Studies of Energy Exchange Processes between the Ocean-Ground Surface and Atmosphere. (M. Mikami, M. Endoh, H. Niino, and K. Yamazaki, 1992)
- 第 31 号 降水日の出現頻度からみた日本の季節推移-30 年間の日降水量資料に基づく統計- (秋山孝子, 1993)  
Seasonal Transition in Japan, as Revealed by Appearance Frequency of Precipitating-Days. -Statistics of Daily Precipitation Data During 30 Years- (T. Akiyama, 1993)
- 第 32 号 直下型地震予知に関する観測的研究 (地震火山研究部, 1994)  
Observational Study on the Prediction of Disastrous Intraplate Earthquakes. (Seismology and Volcanology Research Department, 1994)
- 第 33 号 各種気象観測機器による比較観測 (気象衛星・観測システム研究部, 1994)  
Intercomparisons of Meteorological Observation Instruments. (Meteorological Satellite and Observation System Research Department, 1994)
- 第 34 号 硫黄酸化物の長距離輸送モデルと東アジア地域への適用 (応用気象研究部, 1995)  
The Long-Range Transport Model of Sulfur Oxides and Its Application to the East Asian Region. (Applied Meteorology Research Department, 1995)
- 第 35 号 ウインドプロファイラーによる気象の観測法の研究 (気象衛星・観測システム研究部, 1995)  
Studies on Wind Profiler Techniques for the Measurements of Winds. (Meteorological Satellite and Observation System Research Department, 1995)
- 第 36 号 降水・落下塵中の人工放射性核種の分析法及びその地球化学的研究 (地球化学研究部, 1996)  
Geochemical Studies and Analytical Methods of Anthropogenic Radionuclides in Fallout Samples. (Geochemical Research Department, 1996)
- 第 37 号 大気と海洋の地球化学的研究 (1995 年及び 1996 年) (地球化学研究部, 1998)  
Geochemical Study of the Atmosphere and Ocean in 1995 and 1996. (Geochemical Research Department, 1998)
- 第 38 号 鉛直 2 次元非線形問題 (金久博忠, 1999)  
Vertically 2-dimensional Nonlinear Problem (H. Kanehisa, 1999)
- 第 39 号 客観的予報技術の研究 (予報研究部, 2000)  
Study on the Objective Forecasting Techniques (Forecast Research Department, 2000)
- 第 40 号 南関東地域における応力場と地震活動予測に関する研究 (地震火山研究部, 2000)  
Study on Stress Field and Forecast of Seismic Activity in the Kanto Region (Seismology and Volcanology Research Department, 2000)
- 第 41 号 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定 (石井雅男・吉川久幸・松枝秀和, 2000)  
Coulometric Precise Analysis of Total Inorganic Carbon in Seawater and Measurements of Radiocarbon for the Carbon Dioxide in the Atmosphere and for the Total Inorganic Carbon in Seawater (I. Masao, H. Y. Inoue and H. Matsueda, 2000)
- 第 42 号 気象研究所/数値予報課統一非静力学モデル (斉藤和雄・加藤輝之・永戸久喜・室井ちあし, 2001)  
Documentation of the Meteorological Research Institute / Numerical Prediction Division Unified Nonhydrostatic Model (Kazuo Saito, Teruyuki Kato, Hisaki Eito and Chiashi Muroi, 2001)
- 第 43 号 大気および海水中のクロロフルオロカーボン類の精密測定と気象研究所クロロフルオロカーボン類標準ガスの確立 (時枝隆之・井上(吉川)久幸, 2004)  
Precise measurements of atmospheric and oceanic chlorofluorocarbons and MRI chlorofluorocarbons calibration scale



- (Takayuki Tokieda and Hisayuki Y. Inoue, 2004)
- 第 44 号 PostScript コードを生成する描画ツール"PLOTPS"マニュアル (加藤輝之, 2004)  
Documentation of "PLOTPS": Outputting Tools for PostScript Code (Teruyuki Kato, 2004)
- 第 45 号 気象庁及び気象研究所における二酸化炭素の長期観測に使用された標準ガスのスケールとその安定性の再評価に関する調査・研究 (松枝秀和・須田一人・西岡佐喜子・平野礼朗・澤 庸介・坪井一寛・堤 之智・神谷ひとみ・根本和宏・長井秀樹・吉田雅司・岩野園城・山本 治・森下秀昭・鎌田匡俊・和田 晃, 2004)  
Re-evaluation for scale and stability of CO<sub>2</sub> standard gases used as long-term observations at the Japan Meteorological Agency and the Meteorological Research Institute (Hidekazu Matsueda, Kazuto Suda, Sakiko Nishioka, Toshirou Hirano, Yousuke, Sawa, Kazuhiro Tuboi, Tsutumi, Hitomi Kamiya, Kazuhiro Nemoto, Hideki Nagai, Masashi Yoshida, Sonoki Iwano, Osamu Yamamoto, Hideaki Morishita, Kamata, Akira Wada, 2004)
- 第 46 号 地震発生過程の詳細なモデリングによる東海地震発生の推定精度向上に関する研究 (地震火山研究部, 2005)  
A Study to Improve Accuracy of Forecasting the Tokai Earthquake by Modeling the Generation Processes (Seismology and Volcanology Research Department, 2005)
- 第 47 号 気象研究所共用海洋モデル (MRI.COM) 解説 (海洋研究部, 2005)  
Meteorological Research Institute Community Ocean Model (MRI.COM) Manual (Oceanographical Research Department, 2005)
- 第 48 号 日本海降雪雲の降水機構と人工調節の可能性に関する研究 (物理気象研究部・予報研究部, 2005)  
Study of Precipitation Mechanisms in Snow Clouds over the Sea of Japan and Feasibility of Their Modification by Seeding (Physical Meteorology Research Department, Forecast Research Department, 2005)
- 第 49 号 2004 年日本上陸台風の概要と環境場 (台風研究部, 2006)  
Summary of Landfalling Typhoons in Japan, 2004 (Typhoon Research Department, 2006)
- 第 50 号 栄養塩測定用海水組成標準の 2003 年国際共同実験報告 (青山道夫, 2006)  
2003 Intercomparison Exercise for Reference Material for Nutrients in Seawater in a Seawater Matrix (Michio Aoyama, 2006)
- 第 51 号 大気および海水中の超微量六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)の測定手法の高度化と SF<sub>6</sub> 標準ガスの長期安定性の評価 (時枝隆之・石井雅男・斉藤 秀・緑川 貴, 2007)  
Highly developed precise analysis of atmospheric and oceanic sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) and evaluation of SF<sub>6</sub> standard gas stability (Takayuki Tokieda, Masao Ishii, Shu Saito and Takashi Midorikawa, 2007)
- 第 52 号 地球温暖化による東北地方の気候変化に関する研究 (仙台管区气象台・環境・応用気象研究部, 2008)  
Study of Climate Change over Tohoku District due to Global Warming (Sendai District Meteorological Observatory, Atmospheric Environment and Applied Meteorology Research Department, 2008)
- 第 53 号 火山活動評価手法の開発研究 (地震火山研究部, 2008)  
Studies on Evaluation Method of Volcanic Activity (Seismology and Volcanology Research Department, 2008)
- 第 54 号 日本における活性炭冷却捕集およびガスクロ分離による気体計数システムによる <sup>85</sup>Kr の測定システムの構築および 1995 年から 2006 年の測定結果 (青山道夫, 藤井憲治, 廣瀬勝己, 五十嵐康人, 磯貝啓介, 新田 済, Hartmut Sartorius, Clemens Schlosser, Wolfgang Weiss, 2008)  
Establishment of a cold charcoal trap-gas chromatography-gas counting system for <sup>85</sup>Kr measurements in Japan and results from 1995 to 2006 (Michio Aoyama, Kenji Fujii, Katsumi Hirose, Yasuhito Igarashi, Keisuke Isogai, Wataru Nitta, Hartmut Sartorius, Clemens Schlosser, Wolfgang Weiss, 2008)
- 第 55 号 長期係留による 4 種類の流速計観測結果の比較 (中野俊也, 石崎 廣, 四竈信行, 2008)  
Comparison of Data from Four Current Meters Obtained by Long-Term Deep-Sea Moorings (Toshiya Nakano, Hiroshi Ishizaki and Nobuyuki Shikama, 2008)
- 第 56 号 CMIP3 マルチモデルアンサンブル平均を利用した将来の海面水温・海氷分布の推定 (水田 亮, 足立恭将, 行本誠史, 楠 昌司, 2008)  
Estimation of the Future Distribution of Sea Surface Temperature and Sea Ice Using the CMIP3 Multi-model Ensemble Mean (Ryo Mizuta, Yukimasa Adachi, Seiji Yukimoto and Shoji Kusunoki, 2008)
- 第 57 号 閉流路中のフローセルを用いた分光光度法自動分析装置による海水の高精度 pH<sub>T</sub> 測定 (斉藤 秀, 石井雅男, 緑川 貴, 井上 (吉川) 久幸, 2008)  
Precise Spectrophotometric Measurement of Seawater pH<sub>T</sub> with an Automated Apparatus using a Flow Cell in a Closed Circuit (Shu Saito, Masao Ishii, Takashi Midorikawa and Hisayuki Y. Inoue, 2008)
- 第 58 号 栄養塩測定用海水組成標準の 2006 年国際共同実験報告 (青山道夫, J. Barwell-Clarke, S. Becker, M. Blum, Braga E.S., S. C. Coverly, E. Czobik, I. Dahllöf, M. Dai, G. O'Donnell, C. Engelke, Gwo-Ching Gong, Gi-Hoon Hong, D. J. Hydes, Ming-Ming Jin, 葛西広海, R. Kerouel, 清本容子, M. Knockaert, N. Kress, K. A. Kroglund, 熊谷正光, S. Leterme, Yarong Li, 増田真次, 宮尾 孝, T. Moutin, 村田昌彦, 永井直樹, G. Nausch, A. Nybakk, M. K. Ngirchchol, 小川浩史, J. van Ooijen, 太田秀和, J. Pan, C. Payne, O. Pierre-Duplessix, M. Pujo-Pay, T. Raabe, 齊藤一浩, 佐藤憲一郎, C. Schmidt, M. Schuett, T. M. Shammon, J. Sun, T. Tanhua, L. White, E.M.S. Woodward, P. Worsfold, P. Yeats, 芳村 毅, A. Youénou, Jia-Zhong Zhang, 2008)  
2006 Inter-laboratory Comparison Study for Reference Material for Nutrients in Seawater (M. Aoyama, J. Barwell-Clarke, S. Becker, M. Blum, Braga E. S., S. C. Coverly, E. Czobik, I. Dahllöf, M. H. Dai, G. O. Donnell, C. Engelke, G. C. Gong, Gi-Hoon Hong, D. J. Hydes, M. M. Jin, H. Kasai, R. Kerouel, Y. Kiyomono, M. Knockaert, N. Kress, K. A. Kroglund, M. Kumagai, S. Leterme, Yarong Li, S. Masuda, T. Miyao, T. Moutin, A. Murata, N. Nagai, G. Nausch, M. K. Ngirchchol, A. Nybakk, H. Ogawa, J. van Ooijen, H. Ota, J. M. Pan, C. Payne, O. Pierre-Duplessix, M. Pujo-Pay, T. Raabe, K. Saito, K. Sato, C. Schmidt, M. Schuett, T. M. Shammon, J. Sun, T. Tanhua, L. White, E.M.S. Woodward, P. Worsfold, P. Yeats, T.

- Yoshimura, A. Youénou, J. Z. Zhang, 2008)
- 第 59 号 気象研究所共用海洋モデル(MRI.COM)第 3 版解説 (辻野博之, 本井達夫, 石川一郎, 平原幹俊, 中野英之, 山中吾郎, 安田珠幾, 石崎廣 (気象研究所海洋研究部), 2010)  
Reference manual for the Meteorological Research Institute Community Ocean Model (MRI.COM) Version 3 (Hiroyuki Tsujino, Tatsuo Motoi, Ichiro Ishikawa, Mikitoshi Hirabara, Hideyuki Nakano, Goro Yamanaka, Tamaki Yasuda, and Hiroshi Ishizaki (Oceanographic Research Department), 2010)
- 第 60 号 栄養塩測定用海水組成標準の 2008 年国際共同実験報告 (青山道夫, Carol Anstey, Janet Barwell-Clarke, François Baurand, Susan Becker, Marguerite Blum, Stephen C. Coverly, Edward Czubik, Florence D' amico, Ingela Dahllöf, Minhan Dai, Judy Dobson, Magali Duval, Clemens Engelke, Gwo-Ching Gong, Olivier Grosso, 平山篤史, 井上博敬, 石田雄三, David J. Hydes, 葛西広海, Roger Kerouel, Marc Knockaert, Nurit Kress, Katherine A. Kroglund, 熊谷正光, Sophie C. Leterme, Claire Mahaffey, 光田均, Pascal Morin, Thierry Moutin, Dominique Munaron, 村田昌彦, Günther Nausch, 小川浩史, Jan van Ooijen, Jianming Pan, Georges Paradis, Chris Payne, Olivier Pierre-Duplessix, Gary Prove, Patrick Raimbault, Malcolm Rose, 齊藤一浩, 齊藤宏明, 佐藤憲一郎, Cristopher Schmidt, Monika Schütt, Theresa M. Shammon, Solveig Olafsdottir, Jun Sun, Toste Tanhua, Sieglinde Weigelt-Krenz, Linda White, E. Malcolm. S. Woodward, Paul Worsfold, 芳村毅, Agnès Youénou, Jia-Zhong Zhang, 2010)  
2008 Inter-laboratory Comparison Study of a Reference Material for Nutrients in Seawater (青山道夫, Carol Anstey, Janet Barwell-Clarke, François Baurand, Susan Becker, Marguerite Blum, Stephen C. Coverly, Edward Czubik, Florence D' amico, Ingela Dahllöf, Minhan Dai, Judy Dobson, Magali Duval, Clemens Engelke, Gwo-Ching Gong, Olivier Grosso, 平山篤史, 井上博敬, 石田雄三, David J. Hydes, 葛西広海, Roger Kerouel, Marc Knockaert, Nurit Kress, Katherine A. Kroglund, 熊谷正光, Sophie C. Leterme, Claire Mahaffey, 光田均, Pascal Morin, Thierry Moutin, Dominique Munaron, 村田昌彦, Günther Nausch, 小川浩史, Jan van Ooijen, Jianming Pan, Georges Paradis, Chris Payne, Olivier Pierre-Duplessix, Gary Prove, Patrick Raimbault, Malcolm Rose, 齊藤一浩, 齊藤宏明, 佐藤憲一郎, Cristopher Schmidt, Monika Schütt, Theresa M. Shammon, Solveig Olafsdottir, Jun Sun, Toste Tanhua, Sieglinde Weigelt-Krenz, Linda White, E. Malcolm. S. Woodward, Paul Worsfold, 芳村毅, Agnès Youénou, Jia-Zhong Zhang, 2010)
- 第 61 号 強雨をもたらす線状降水帯の形成機構等の解明及び降水強度・移動速度の予測に関する研究 (大阪管区気象台・彦根地方気象台・京都地方気象台・奈良地方気象台・和歌山地方気象台・神戸海洋気象台・松江地方気象台・鳥取地方気象台・舞鶴海洋気象台・広島地方気象台・徳島地方気象台・予報研究部, 2010)  
Studies on formation process of line-shaped rainfall systems and predictability of rainfall intensity and moving speed (Osaka District Meteorological Observatory, Hikone Local Meteorological Observatory, Kyoto Local Meteorological Observatory, Nara Local Meteorological Observatory, Wakayama Local Meteorological Observatory, Kobe Marine Observatory, Matsue Local Meteorological Observatory, Tottori Local Meteorological Observatory, Maizuru Marine Observatory, Hiroshima Local Meteorological Observatory, Tokushima Local Meteorological Observatory AND Forecast Research Department, 2010)
- 第 62 号 WWRP 北京オリンピック 2008 予報実証/研究開発プロジェクト (齊藤和雄, 國井勝, 原昌弘, 瀬古弘, 原旅人, 山口宗彦, 三好建正, 黄偉健, 2010)  
WWRP Beijing Olympics 2008 Forecast Demonstration/Research and Development Project (B08FDP/RDP) (Kazuo Saito, Masaru Kunii, Masahiro Hara, Hiromu Seko, Tabito Hara, Munehiko Yamaguchi, Takemasa Miyoshi and Wai-kin Wong, 2010)
- 第 63 号 東海地震の予測精度向上及び東南海・南海地震の発生準備過程の研究 (地震火山研究部, 2011)  
Improvement in prediction accuracy for the Tokai earthquake and research of the preparation process of the Tonankai and the Nankai earthquakes (Seismology and Volcanology Research Department, 2011)
- 第 64 号 気象研究所地球システムモデル第 1 版 (MRI-ESM1) —モデルの記述— (行本誠史, 吉村裕正, 保坂征宏, 坂見智法, 辻野博之, 平原幹俊, 田中泰宙, 出牛真, 小畑淳, 中野英之, 足立恭将, 新藤永樹, 簗将吉, 尾瀬智昭, 鬼頭昭雄, 2011)  
Meteorological Research Institute-Earth System Model Version 1 (MRI-ESM1) — Model Description — (Seiji Yukimoto, Hiromasa Yoshimura, Masahiro Hosaka, Tomonori Sakami, Hiroyuki Tsujino, Mikitoshi Hirabara, Taichu Y. Tanaka, Makoto Deushi, Atsushi Obata, Hideyuki Nakano, Yukimasa Adachi, Eiki Shindo, Shoukichi Yabu, Tomoaki Ose and Akio Kitoh, 2011)
- 第 65 号 東南アジア地域の気象災害軽減国際共同研究 (齊藤和雄, 黒田徹, 林修吾, 瀬古弘, 國井勝, 小司禎教, 上野充, 川畑拓矢, 余田成男, 大塚成徳, Nurjanna Joko Trilaksono, 許智揚, 古関俊也, Le Duc, Kieu Thi Xin, 黄偉健, Krushna Chandra Gouda, 2011)  
International Research for Prevention and Mitigation of Meteorological Disasters in Southeast Asia (Kazuo Saito, Tohru Kuroda, Syugo Hayashi, Hiromu Seko, Masaru Kunii, Yoshinori Shoji, Mitsuru Ueno, Takuya Kawabata, Shigeo Yoden, Shigenori Otsuka, Nurjanna Joko Trilaksono, Tieh-Yong Koh, Syunya Koseki, Le Duc, Kieu Thi Xin, Wai-Kin Wong and Krushna Chandra Gouda, 2011)
- 第 66 号 太平洋における大気-海洋間二酸化炭素フラックス推定手法 (杉本裕之, 平石直孝, 石井雅男, 緑川貴, 2012)  
A method for estimating the sea-air CO<sub>2</sub> flux in the Pacific Ocean (Hiroyuki Sugimoto, Naotaka Hiraishi, Masao Ishii and Takashi Midorikawa, 2012)

# 気 象 研 究 所

1946（昭和21）年 設 立

所 長：加 納 裕 二

|                           |             |     |
|---------------------------|-------------|-----|
| 予 報 研 究 部                 | 部 長：理 博 露 木 | 義   |
| 気 候 研 究 部                 | 部 長：理 博 鬼 頭 | 昭 雄 |
| 台 風 研 究 部                 | 部 長：理 博 中 村 | 誠 臣 |
| 物 理 気 象 研 究 部             | 部 長：理 博 上 野 | 充   |
| 環 境・応 用 気 象 研 究 部         | 部 長：理 博 三 上 | 正 男 |
| 気 象 衛 星・観 測 シ ス テ ム 研 究 部 | 部 長：理 博 小 林 | 隆 久 |
| 地 震 火 山 研 究 部             | 部 長：理 博 横 田 | 崇   |
| 海 洋 研 究 部                 | 部 長：工 博 蒲 地 | 政 文 |
| 地 球 化 学 研 究 部             | 部 長：理 博 緑 川 | 貴   |

## 気 象 研 究 所 技 術 報 告

編 集 委 員 長：横 田 崇

編集委員：村 崎 万 代 石 井 正 好 湊 信 也  
萩野谷 成 徳 関 山 剛 猪 上 華 子  
林 豊 平 原 幹 俊 澤 庸 介  
事務局：高 橋 宙 吉 田 知 央

気象研究所技術報告は、1978（昭和53）年の初刊以来、気象研究所が必要の都度発行する刊行物であり、気象研究所の研究計画に基づき実施した研究に関する手法、データ、結果等についてのまとめ、または、すでに公表した研究論文類をとりまとめ総合的報告としたものを掲載する。

本紙に掲載された報告の著作権は気象研究所に帰属する。本紙に掲載された報告を引用する場合は、出所を明示すれば気象研究所の許諾を必要としない。本紙に掲載された報告の全部又は一部を複製、転載、翻訳、あるいはその他に利用する場合は気象研究所の許諾を得なければならない。個人が研究、学習、教育に使用する場合は、出所を明示すれば気象研究所の許諾を必要としない。

気 象 研 究 所 技 術 報 告 ISSN 0386-4049  
第 67 号

平成 24 年 2 月 発行

編 集 兼  
発 行 者

気 象 研 究 所

〒305-0052 茨城県つくば市長峰1-1  
TEL(029)853-8535

印 刷 者

朝日印刷株式会社 つくば支社  
〒305-8519 茨城県つくば市東2-11-15  
TEL(029)851-1188