

2012 年から 2016 年に実施された温室効果ガス観測に関する相互比較実験 (iceGGO)

坪井一寛¹, 中澤高清², 松枝秀和¹, 町田敏暢³, 青木周司², 森本真司², 後藤大輔⁴, 下坂琢哉⁵, 加藤健次⁵, 青木伸行⁵, 渡邊卓朗⁵, 向井人史³, 遠嶋康徳³, 勝又啓一³, 村山昌平⁶, 石戸谷重之⁶, 藤谷徳之助⁷, 小出寛⁸, 高橋正臣⁸, 川崎照夫⁸, 滝沢厚詩⁸, 澤庸介¹

¹ 気象研究所, ² 東北大学, ³ 国立環境研究所, ⁴ 国立極地研究所, ⁵ 計量標準総合センター, ⁶ 産業技術総合研究所, ⁷ 地球温暖化観測推進事務局, ⁸ 気象庁

地球温暖化観測を実施している日本の主要な研究・行政機関は「地球観測連携拠点（温暖化分野）」の活動に参画し、この枠組みのもと「温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループ」が発足し、国内において標準ガス比較実験を共同実施することが合意された。比較実験は、長期の観測データの品質向上と高精度の統合データベース化を達成することを目指して、各機関が保有する標準ガス・スケールの差異を明らかにすることを主要な目的とした。この活動には国家計量機関である産業技術総合研究所の計量標準総合センター（NMIJ: National Metrology Institute of Japan）も参加し、2012 年から総合的なプロジェクト「温室効果ガス観測に関する相互比較実験」(InterComparison Experiments for Greenhouse Gases Observation: iceGGO) が実現することになった。気象庁（JMA: Japan Meteorological Agency）は世界気象機関（WMO: World Meteorological Organization）の全球大気監視（GAW: Global Atmosphere Watch）計画の下で運営している全球大気監視校正センター（WCC: World Calibration Center）の活動の一環として、アジア及び南西太平洋地区のメタン巡回比較実験を継続的に実施しており、iceGGO と連携し国内における比較実験を行った。

iceGGO には NMIJ と JMA のほか、東北大学（TU: Tohoku University）、国立極地研究所（NIPR: National Institute of Polar Research）、国立環境研究所（NIES: National

Institute for Environmental Studies)、産業技術総合研究所 (AIST: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)、気象研究所 (MRI: Meteorological Research Institute) を含めて合計 7 つの機関が参加した。また、実験の立案・実行と結果のとりまとめについては、「地球観測連携拠点 (温暖化分野)」の活動の一部として、連携拠点を運営する地球温暖化観測推進事務局 (OCCCCO: Office for Coordination of Climate Change Observation) の全面的な協力を受けた。このようなオール・ジャパン体制による本格的な共同実験は初めての試みであり、その成果は国内外の研究集会や論文として発表すると同時に、JMA を通して WMO にも報告された。本報告は、2012 年から 2016 年の 5 年間に実施された実験結果の詳細をまとめたもので、今後の地球温暖化の研究や温暖化対策の立案の基盤となる情報として有効に活用されることが期待される。

iceGGO では、地球温暖化観測にとって重要な二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、一酸化炭素 (CO)、一酸化二窒素 (N_2O) の 4 種類の微量気体を対象ガスとし、それらを大気濃度レベルに充填した高圧ガス容器を巡回して、各機関で測定を行い、結果を比較する手法を採用した。実験は 6 回のシリーズに分けて実施し、それぞれ iceGGO-1(CH_4)、iceGGO-2(CO_2)、iceGGO-3(CO_2)、iceGGO-4(CO)、iceGGO-5(N_2O)、iceGGO-6(CH_4)とした。さらに 7 回目の実験として、米国海洋大気庁 (NOAA: the National Oceanic and Atmospheric Administration) から CO 測定比較のために輸入された 6 本の高圧ガス容器についても iceGGO の一環として測定を実施したことから、NOAA-ICP (InterComParison) として本報告に加えることとした。なお、NOAA-ICP の 2 本の容器は、WMO/IAEA が主催する第 6 回国際巡回比較実験 (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/wmorr/index.html>) としても位置付けられた。

本研究で実施された合計 7 回のシリーズの実験概要を下記の表にまとめた。巡回した比較ガス容器は合計 36 本で、その内の 10 本は NMIJ において ISO-6142 に基づいた質量比混合法で調製された。

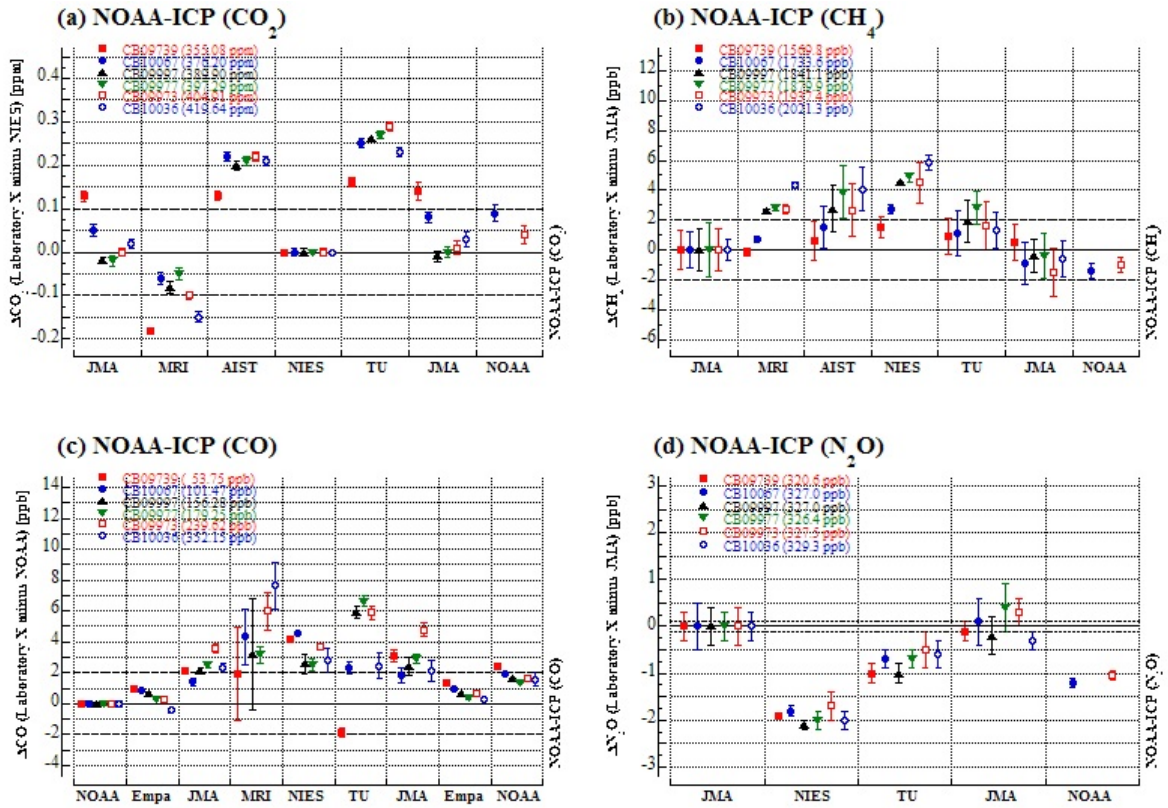
表—I. iceGGO で実施された合計7回のシリーズの比較実験の概要。

	Total (NMIJ)	Range of concentration	Analytical method	Laboratories (Standard scale)
iceGGO-1 (CH ₄)	6 (2)	1660 – 2240 ppb CH ₄	GC/FID	AIST,JMA,MRI,NIES,NIPR,TU,NMIJ (AIST, MRI, NIES94, NIPR, TU2008, WMO X2004)
iceGGO-2 (CO ₂)	9	340 – 450 ppm CO ₂ ($\delta^{13}\text{C} \div -9\text{‰}$ & $+55\text{‰}$)	NDIR (LI6252, VIA500R,VIA510R)	AIST,JMA,NIES,NIPR,TU (NIES09, TU2010, WMO X2007)
iceGGO-3 (CO ₂)	3 (3)	380 – 420 ppm CO ₂ ($\delta^{13}\text{C} \div -9\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} \div -13\text{‰}$)	NDIR (LI6252, VIA500R,VIA510R)	AIST,JMA,MRI,NIES,TU,NMIJ (NIES09, MRI1987,TU2010, WMO X2007)
iceGGO-4 (CO)	2 (2)	250 & 350 ppb CO	GC/HgO, GC/FID, VURF	JMA,MRI,NIES,TU,NMIJ (NIES09, MRI, TU2010, WMO X2004)
iceGGO-5 (N ₂ O)	6 (1)	280 – 340 ppb N ₂ O	GC/ECD, ICOS	AIST,JMA,MRI,NIES,TU,NMIJ (AIST, MRI2014, NIES96, TU2006, WMOX2006A)
iceGGO-6 (CH ₄)	4 (2)	1800 – 2200 ppb CH ₄	GC/FID, CRDS	AIST,JMA,MRI,NIES,TU,NMIJ (AIST, MRI, NIES94, TU2008, WMO X2004)
NOAA-ICP (CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O)	6	50 – 350 ppb CO 355 – 420 ppm CO ₂ 1570 – 2030 ppb CH ₄ 320 – 328 ppb N ₂ O		NOAA, Empa, AIST,JMA,MRI,NIES,TU
Total	36 (10)			

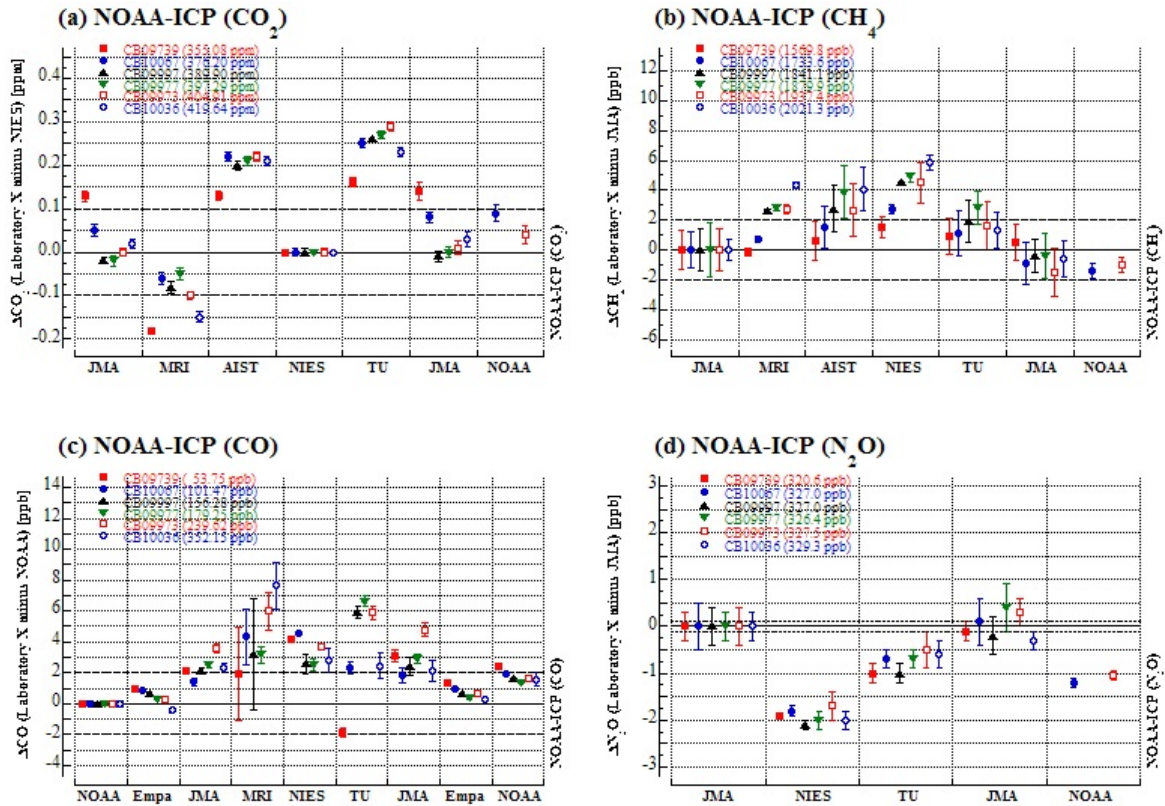
実験全体を通して、オール・ジャパン体制による連携により明らかにできた主要な成果について以下に要約する。

1) 比較実験の結果

合計 7 回のシリーズの比較実験結果を図—I、図—II、図—III に示す。図の濃度値は、基準となる機関との測定濃度の差（偏差）を示し、観測機関のエラー・バーは各機関の測定誤差（1 σ ）を±の幅で示し、NMIJ のエラー・バーは質量比混合法の拡張不確かさ（ $k = 2$ ）を示す。図中の点線は、WMO による観測データの統合目標の濃度範囲を表わしている。



図一 Ⅱ a) iceGGO-4 実験の CO_2 濃度の比較結果。NMIJ の質量比混合合法値からの偏差。b) iceGGO-5 実験の N_2O 濃度の比較結果。NMIJ の質量比混合合法値と NOAA の測定値からの偏差。c) iceGGO-6 実験の CH_4 濃度の比較結果。NMIJ の質量比混合合法値と NOAA の測定値からの偏差。



図一Ⅲ a) NOAA-ICP 実験の CO_2 濃度の比較結果。NIES の測定値からの偏差。b) NOAA-ICP 実験の CH_4 濃度の比較結果。JMA の測定値からの偏差。c) NOAA-ICP 実験の CO 濃度の比較結果。NOAA の測定値からの偏差。d) NOAA-ICP 実験の N_2O 濃度の比較結果。JMA の測定値からの偏差。

2) 測定精度の評価

報告された全濃度測定データの分析誤差の平均は、 CO_2 で 0.014ppm ($n=104$)、 CH_4 で 1.4ppb ($n=84$)、 CO で 0.37ppb ($n=34$)、 N_2O で 0.31ppb ($n=42$) であった (図一Ⅳ)。本研究の実験に参加したすべての観測機関の測定は高い精度で実施され、観測精度は世界トップレベルの水準で維持されていることが分かった。測定に用いられた主な分析計は以下の通りである。 CO_2 は非分散型赤外分析計 (NDIR)、 CH_4 は水素炎イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフ (GC/FID)、 CO は還元ガス型検出器を備えたガスクロマトグラフ (GC/RGD) と真空紫外共鳴蛍光法 (VURF)、 N_2O は電子捕獲型検出器を備えたガスクロマトグラフ (GC/ECD) であった。

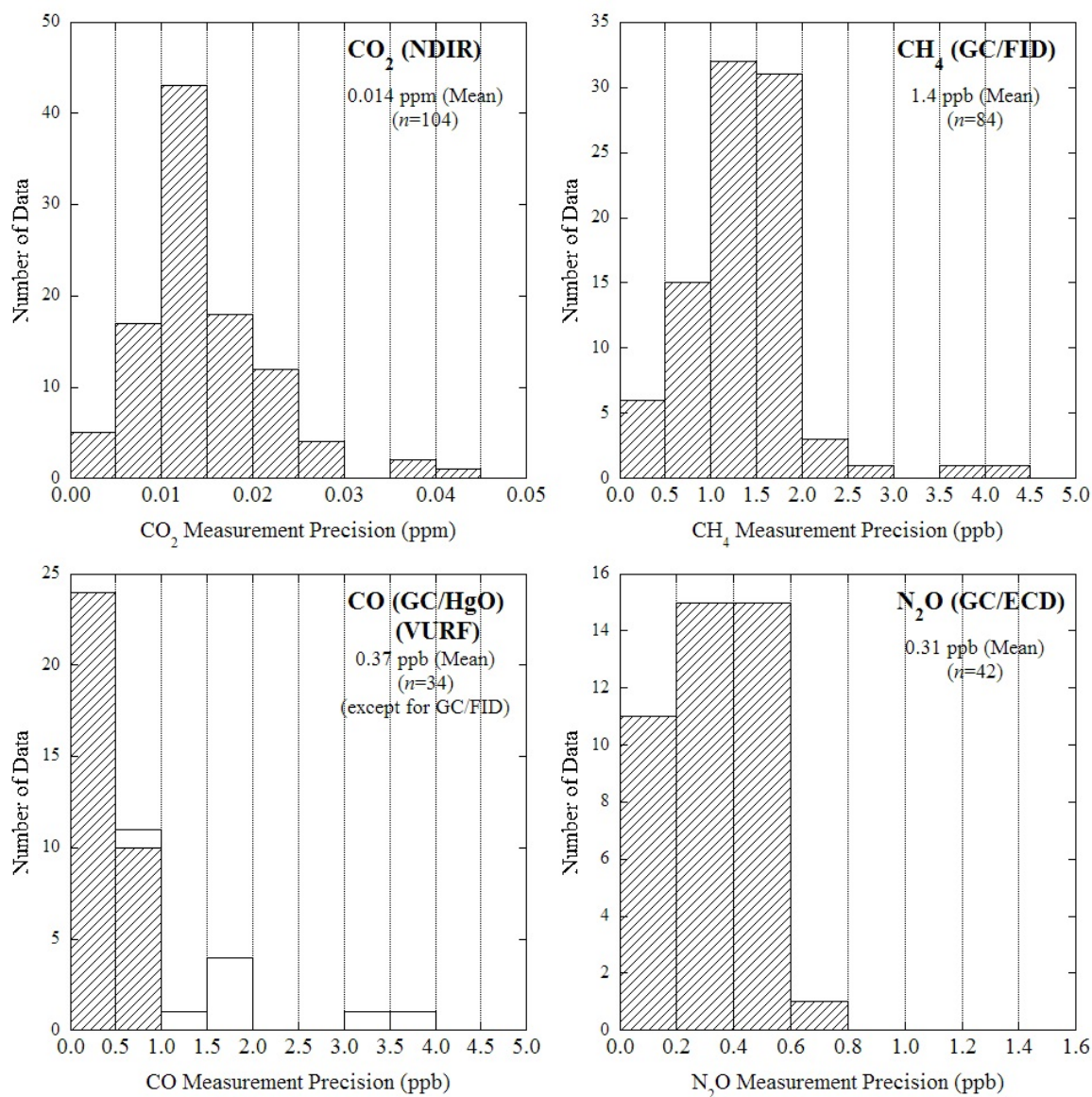
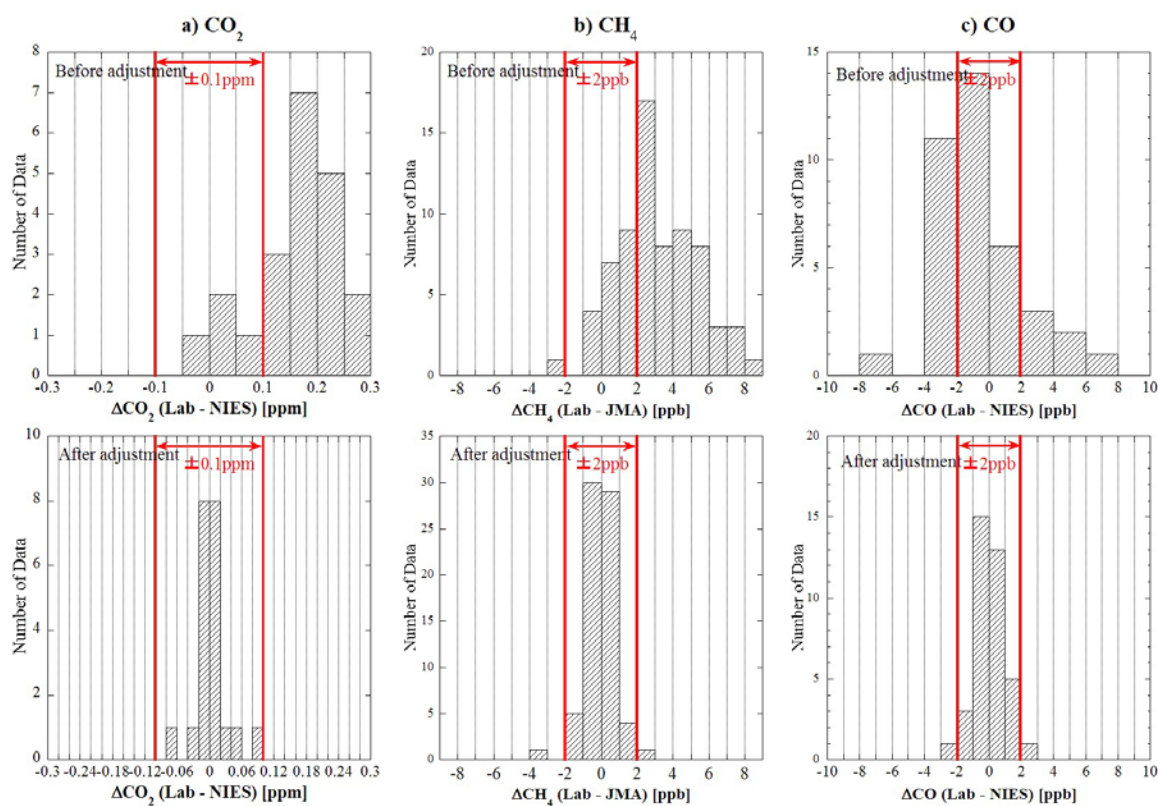


図-IV CO₂、CH₄、CO 及び N₂O の測定精度。図の頻度分布は、合計 7 回のシリーズの実験における全機関のすべての測定値について報告された測定誤差を用いた。CO の白抜きのカラムは GC/FID 法の測定誤差分布を示す。

3) 濃度スケール差とその補正

CO₂、CH₄、CO の測定値は機関間に大きな違いがあり、WMO によるデータの統合目標の濃度範囲 (CO₂ は± 0.1ppm、CH₄ は± 2ppb、CO は± 2ppb) を超える差が認められ

た（図－V の上段）。これらの差は日本の各機関が独自に保有する濃度標準スケールの違いを主に反映しており、機関間の測定値の違いを比較解析することによって濃度スケール差に系統的な関係があることが把握できた。これらの関係を用いて、基準となるスケールの差を補正した結果、各機関の測定濃度が WMO のデータ統合目標の範囲内にほぼ収束することが分かった（図－V の下段）。これによって、日本の主要な観測機関の観測データを高精度で統合する方法が確立できた。



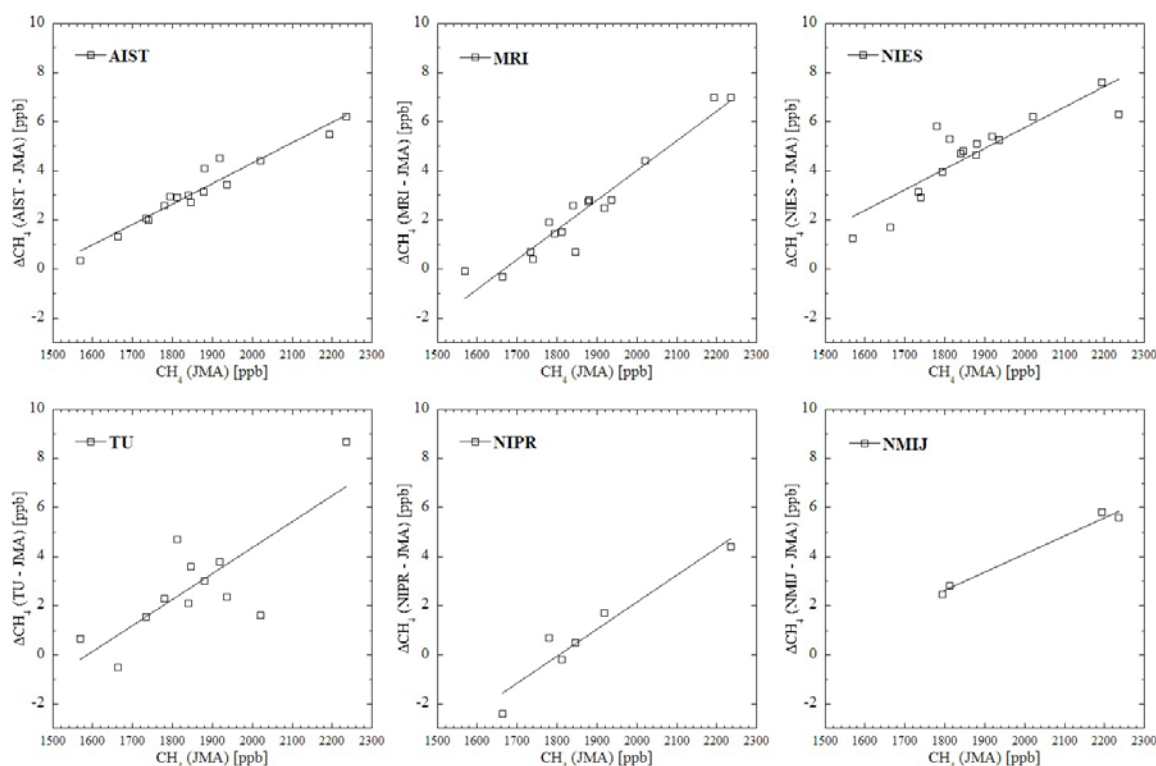
図－V CO₂、CH₄、CO のスケール補正前(上段)と補正後(下段)の測定データの差の分布。赤線は、WMO が目標とするデータの統合目標の濃度範囲(CO₂ は $\pm 0.1 \text{ ppm}$ 、CH₄ は $\pm 2 \text{ ppb}$ 、CO は $\pm 2 \text{ ppb}$)。

N₂O については、従来の GC/ECD 法による比較実験では、WMO が掲げる観測データの統合目標 ($\pm 0.1 \text{ ppb}$) で、濃度スケールの差を正確に補正するのは困難であることが確認された。これは世界の観測ネットワークでも十分に達成されていない重要な課題であ

る。今回の実験では、次世代の高精度 N_2O 観測装置である中赤外レーザー分光型分析計による試験的な測定も報告された。さらに、 N_2O 測定精度向上に向けた日本の連携した取り組みの継続が期待される。

4) メタン・スケールの妥当性

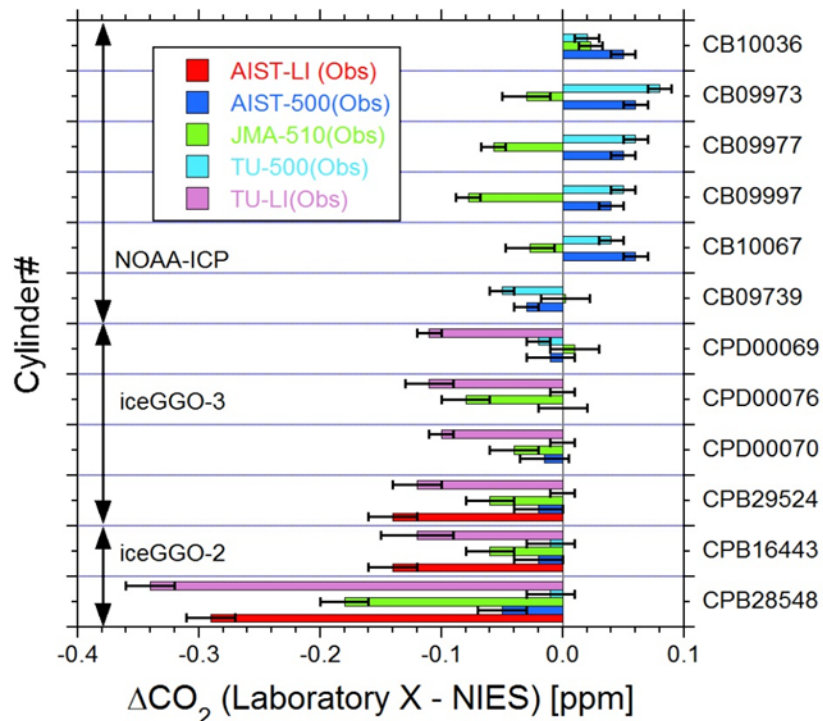
日本の各機関が独自に保有する CH_4 の濃度スケールは、WMO の世界基準（WMO X2004 スケール）に依る JMA の値に対して濃度依存性をもった違いがあることが明瞭に示された（図－VI）。この傾向は、NMIJ による質量比混合法で決定された標準ガス濃度とも整合的であった。濃度スケールの差異は、1800-1900ppb の濃度範囲で 2～4ppb、2000-2300ppb の濃度範囲で 4～6ppb 程度と評価された。この結果は、世界基準となっている WMO スケールのより確度の高い改訂が必要であることを示す重要な知見と言える。



図－VI WMO X2004 スケールに依る JMA と各機関の CH_4 測定値の差と濃度の関係。図中のデータは、iceGGO-1(CH_4)、iceGGO-6(CH_4)、NOAA-ICP(CH_4)における測定結果を用いた。

5) 二酸化炭素測定 of 器差 (同位体効果)

全参加機関が採用している化石燃料起源 CO_2 から調製した標準ガスを用いて大気試料の CO_2 濃度を測定する際、NDIR 分析計固有の器差が生じ、その幅は $-0.18\text{ppm} \sim +0.08\text{ppm}$ と評価された (図一VII)。器差の主な要因の一つとして、標準ガスと測定試料の同位体組成の違いが影響を与えていることが解析された。各機関の NDIR については $^{13}\text{CO}_2$ の測定結果が得られ、器差を低減するためのデータ補正に有効に活用できることが分かった。



図一VII CO_2 測定における NDIR の器差評価の結果。器差は、各機関の濃度スケールを NIES スケールに変換した CO_2 測定値を算出した後、同位体補正をした NIES の測定値と比較した際に生じる濃度差と定義した。