

## B-7 北太平洋の海洋表層過程による二酸化炭素の吸収と生物生産に関する研究

### (1) 海洋表層CO<sub>2</sub>分圧測定の高度化に関する研究

#### ①船上CO<sub>2</sub>分圧測定装置の開発改良と測定法間誤差要因の解明

環境省国立環境研究所

地球環境研究グループ 温暖化現象解明研究チーム  
国際室

野尻幸宏、町田敏暢  
植弘崇嗣

平成8～12年度合計予算額 43,749千円

(うち、平成12年度予算額 7,765千円)

[要旨] 海水中CO<sub>2</sub>分圧測定の正確さを高めるために、CO<sub>2</sub>分圧測定装置での方法間誤差を解析した。海水中CO<sub>2</sub>分圧測定の正確さを高めるために、測定装置間の差を実測した。水産庁水産工学研究所の大型室内海水プールを用いて、1998年1月に国内研究機関の測定装置を持ちよる相互比較実験を行なった。大型プールの使用によって、安定な水温と二酸化炭素分圧での実験を行なうことができた。合計10式の測定装置を比較運転したところ、測定値はほぼ±2ppm以内で一致した。その実験の際に、バブリング平衡器を前段平衡器としミキサー平衡器を後段平衡器とするタンデム平衡器を考案し、良好な結果を得た。引き続き1999年3月に、バブリング平衡器とタンデム平衡器の厳密な差を求める実験を、同室内海水プールを用いて行った。その結果、バブリング平衡器が系統的に低い測定値を与えることが判明した。その効果は濃度比例であり、表面張力の効果と考えられた。

このことを考慮に加えて、日加定期貨物船船上で同時に運転しているシャワー平衡器とバブリング平衡器のデータの差を精密に検討した。実験で求めた0.08%の補正係数を用いて評価したところ、1997年以降の両者のデータは、極めて一致度が高かった。また、貨物船上のバブリング平衡器は、1998年3月にタンデム平衡器に変更したが、変更後もシャワー方式とタンデム方式間には有意の差が認められなかった。このことから、1997年以降の日加定期貨物船船上測定は、極めて信頼性が高く、経時変化の解析にも有用であることが明らかになった。

研究成果を踏まえて、1999年に新規に日加定期貨物船に設置したタンデム平衡器を用いるシステムは、船上の条件にも関わらず、0.45ppm程度の正確度で運転されたことがわかった。

[キーワード] 二酸化炭素、海水中分圧、気液平衡器、測定法間誤差、相互比較実験

#### 1. はじめに

海洋のCO<sub>2</sub>吸収現象を定量化する方法の一つが、海洋表層のガス交換を測定する方法で、海水/大気のCO<sub>2</sub>濃度差と気象、海象から、その海域でのCO<sub>2</sub>吸収量が見積もれる。世界各国で、主に調査船を用いたCO<sub>2</sub>分圧(あるいはフガシティー、fugacity)の測定が行われているが、その測定法の標準化、および、データベースの作成は、大気のCO<sub>2</sub>濃度モニタリングと比較して遅れた段階にある。各機関の観測データを相互利用して、全海洋におけるCO<sub>2</sub>の交換現象が把握されるので、それぞれが比較に耐えうる正確さで測定を行わなくてはならない。すなわち、全海洋の

CO<sub>2</sub>吸収量を精密評価するためには、正確な測定法の確立、方法間誤差とその要因の解明が、最初に必要なステップである。

1995年度の予備研究では、国内で実績を積んでいる研究機関の測定装置を一カ所に集め、相互比較実験を行った。複数システム間の測定値偏差は10ppm程度あって、必ずしも満足できるものではなかった。本研究課題では、再度の相互比較実験でその測定値偏差の原因を解明した。また、実際に船上で運転している測定装置の改良を行うとともに、船上で同時に運転している複数方式測定器の誤差の算定とその要因の解析を行った。さらに、新たな船上設備を設計製作する際にこれらの知見を生かした。これらのことから、より正確な海洋表層の二酸化炭素分圧の測定法確立を行った。

## 2. 海水CO<sub>2</sub>分圧測定装置相互比較実験

### (1) 相互比較実験を行なった計測装置

以下のA-Iの平衡器で実験を行なった。本課題参加3機関以外に、北海道大学、九州大学の参加を得た。中央水産研究所、海洋科学技術センター、北海道大学は、pHの相互比較を同時に行なった。

- ・国立環境研究所 平衡器5種、Aバブル方式(1.5m長)、Bバブル方式(1m長)、Cスタティックミキサー方式、Dガス交換膜方式、Eシャワー方式(カナダ海洋研究所(IOUS)提供)
- ・資源環境技術総合研究所 Fシャワー方式
- ・計量研究所 Gガス交換膜方式
- ・北海道大学 Hシャワー方式
- ・九州大学 Iバブル方式

さらに、実験後半に、B、Cを直列接続したJタンデム方式の試験を行なった。Aは国立環境

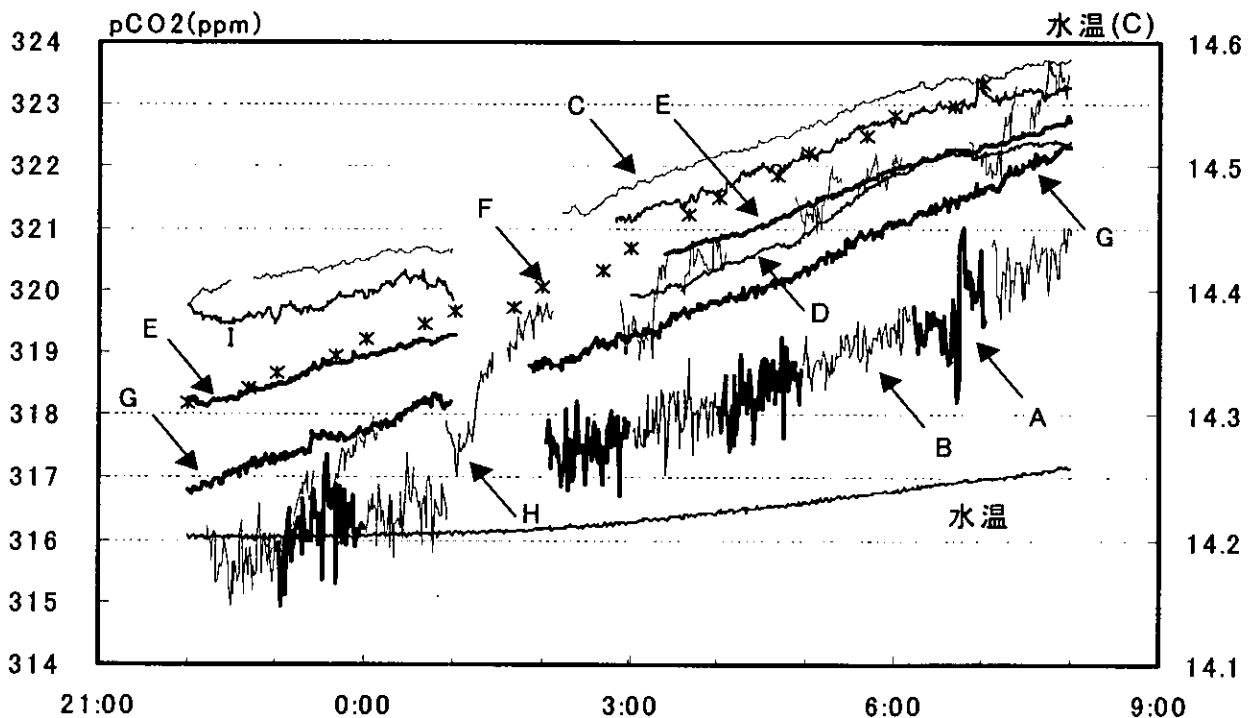


図1 pCO<sub>2</sub>測定装置相互比較実験結果例(1998年1月27-28日の運転結果、平衡器種別は本文

研究所による北太平洋モニタリング船舶に搭載している装置（バブル方式）と同等のもの、Fは同じく搭載装置（シャワー方式）と類似の改良タイプである。

## （２）実験結果

1998年1月26日から30日までの日程で、上記9方式の平衡器と、現場でB、Cを組み合わせたタンデム方式の計10タイプの比較実験を行なった。夜半に同時運転を開始して翌朝まで連続運転する実験を4夜繰り返した。その間の水温変化はわずかであり、 $p\text{CO}_2$ の変化幅も最大6ppm、最小2ppmと極めて小さいものであった。このような小さな変化でプールが維持できたのは、その体積の大きさ(170t)による。実験を前にプールの $p\text{CO}_2$ はNaOHとHClで調整し、現実海洋で観測される $p\text{CO}_2$ 範囲にある315ppm前後と425ppm前後の2濃度で実験を行った。赤外分光計(NDIR)検出システムとの組み合わせの制約、設置の遅れ、試験途中での装置の異常などで、全平衡器同時運転はできなかったが、27-28日の試験で、最も台数の多い9台の比較ができた。図1に当日の比較運転結果を乾燥空気における二酸化炭素分圧(ppm)に換算した単位で示した。

AとBは長さの違うバブル方式平衡器を切り替え運転した結果である。ノイズレベルの高いNDIRを使用しているため、データのばらつき幅が大きい、平衡器の長さでの測定値の差はない。同じ平衡器をノイズレベルの低いNDIRで運転した別の日のデータではノイズレベルが改善される、ばらつきが平衡器の問題でないことがわかった。Cのミキサー方式は、気象庁の無人ブイに採用されているものであるが、ブイでの使用とは検出系が異なる。この日の結果はこの平衡器を循環方式で使用した結果であって、他の測器より高い値であった。Dのガス交換膜（国立環境研究所）方式は試作段階のものであり、期間を通じた安定運転はできなかった。Eのシャワー方式はIOSから提供されたが、日本側の運転経験がないために、最適な運転条件は設定できなかったと考えている。

表1 二酸化炭素分圧測定装置相互検定実験結果のまとめ

（計量研究所ガス交換膜方式との差で表現してある。プラスは計量研究所方式より高いことを示す。）

実験	実験1		実験2		実験3			実験4		平均（標準偏差）
プー ル $p\text{CO}_2$ (ppm)	308	309	317	320	428	425	423	425	424	
	1/27	1/27	1/27	1/28	1/28	1/29	1/29	1/29	1/30	
	AM3	AM7	PM11	AM4	PM10	AM2	AM6	PM11	AM5	
A バブル1.5m	-1.8	-2.2	-1.4	-1.6	-0.8	+0.0	-0.1	-1.4	-1.9	-1.2 (0.8)
B バブル1m	-0.5	-1.6	-1.2	-1.6						-1.2 (0.5)
C ミキサー	+4.2	+1.7	+2.9	+2.4						2.8 (1.1)
D ガス交換膜	-	-	-	+0.5	-	-	-	-	-	
E シャワー	+2.6	+1.2	+1.2	+1.0	+0.8	-	-1.1	-	+0.7	0.9 (1.1)
F シャワー	+1.1	+1.0	+1.4	+1.6	+2.0	+2.7	+2.2	+2.1	+2.6	1.9 (0.6)
G ガス交換膜	基準	基準	基準	基準	基準	基準	基準	基準	基準	
H シャワー	-	-	-1.6	+0.8	+0.8	+1.0	-3.0	+5.3	+4.5	1.1 (3.0)
I 4連バブル	+1.0	+0.2	+2.4	+1.9	-1.8	-0.9	-0.2	-	+1.1	0.5 (1.4)
J タンデム					+0.3	+0.2	+0.5	0.9	-	0.5 (0.3)

Fのシャワー方式は、運転者の習熟度が高く測定期間全般にわたり安定なデータを得た。ただし、間欠データ（2データ/時間）のみであることが欠点で、他の方式による連続データとの比較には困難がある。Gのガス交換膜（計量研究所）方式のシステムは、測定期間全般で安定な動作を示し、データ解析の基準とした。Hのシャワー方式は動作が不安定な日があった。その他の日の測定結果は、同時運転台数が多い時間帯を選び、Gのガス交換膜方式を基準とする偏差として表1にまとめた。

バブル方式を前段平衡器としてほぼ海水と平衡となった空気を発生させ、後段平衡器であるミキサー方式平衡器に送るタンデム方式を、実験3-4日目に他の方式と同時運転した。その結果、Gのガス交換膜方式と極めて近い測定値で動作した。このタンデム方式と単独バブル方式との差を確認する実験は、全体実験終了後の30日に行なった。その結果、バブリングガスにCO<sub>2</sub>を含まない空気を使うとバブル単独は2.2ppm低く、CO<sub>2</sub>濃度450および900ppmの空気を使うとそれぞれ1.0および1.2ppm低かった。

### （3）考察

CO<sub>2</sub>分圧測定用平衡器は循環式と開放式の2種に大別できる。C, D, F, Gが循環方式、A, B, I, Jが開放方式である。一般的に、海水中を空気が浮上してゆくことで気液平衡を到達せしめるバブル方式では、気相体積に対する海水体積比が大きいので、大きな交換容量が得られ、空気が平衡器を一度通過するだけの開放式の設計ができる。一方、シャワー方式では、その比を大きくすることが難しく、空気の一度の通過では気液平衡の到達は困難である。そこで、一定量の気体を閉じた系の中を循環させて平衡に到達させる。開放式平衡器では、平衡器に送られる空気の流れを大気開放口とNDIR測定ラインに分配することで、平衡器内の圧力を厳密に大気圧と等しくできる。一方、閉じた系で循環する循環式では、系を直接大気に開放できないので、水封された大気開放口などを設けて、平衡器内圧を大気圧と等しくする。正しいCO<sub>2</sub>分圧測定値を得るためには、平衡器内圧を厳密に大気圧とする必要がある。

循環式では、それぞれに工夫がなされた圧抜き部分を持つが、閉じた平衡器の中にガスの流れが存在すること自体が、大気圧と厳密に等しい圧力を保つことを困難にしている。本実験の結果では、多くの循環式平衡器が全体より正の偏差を示した。これは、平衡器内圧が大気圧より低い状態である可能性を示す。Gの計量研究所ガス交換膜方式システムは、循環式ではあるが平衡器に大気との圧力差が生じにくいように設計されたものである。ただし、膜式平衡器は空気循環ポンプとNDIRの間にあるので、わずかな内部加圧があり、そのわずかな補正（測定値を高くする方向）を加える必要がある。

今回、Gは期間を通して最も安定な動作を示したことから、Gとの差の変動が大きいシステムほど動作の安定性が低いものと考えられた。この点では、Fのシャワー方式は常に系統的に高いが偏差は安定であった。また、A、Bのバブル方式は系統的に低い偏差はやはり安定であった。このことは、これらの装置の完成度が高いことを示しているが、系統誤差の原因があると考えられた。特に、バブル方式平衡器では、気泡の内部圧が表面張力に相当するだけ高いと考えられ、結果の低さを合理的に説明できる。バブル方式とガス交換膜方式の差はほぼ安定であり、補正も可能である。

今回の相互比較実験での測定法間の偏差は、類似の実験と比較して大幅に小さく、良好なもの

であった。このことは、各装置の水準の高さを示している。ただし今回は、プールサイドの測定装置まで、極めて短い距離の配管で海水を供給しているのので、その水温変化がない。実際の観測船でも2ppm以内の誤差で測定がされているかどうかは、配管での昇温の制御とその正しい補正によることにも注意するべきである。今回の実験では、プールのCO<sub>2</sub>分圧が安定に保たれたので、極めて小さい偏差まで明らかにすることができた。現実の沿岸海水を引き込んで行った1995年の実験では、測定対象海水のpCO<sub>2</sub>変化が大きすぎて、小さな装置間偏差を明らかにすることが不可能であった。

また、CO<sub>2</sub>分圧は、給水中に水温が変化すると、1度の温度上昇あたり約4%上昇する。従って、400ppm程度の分圧の場合、平衡器間に0.1度の水温差がある場合1.6ppmの分圧差が発生する。残念ながら、1998年の実験の場合は、平衡器間の水温差を0.1度よりよい精度でモニターする方法を用意することができなかつた。そのため、実験の最終的な結果として多くの装置の値が2ppm程度の差で一致したのであるが、それより小さい差の議論をするためには、より精密な温度管理が必要であることが得られた重要な結果の一つである。

### 3. 新型平衡器に関する実験

#### (1) タンデム平衡器

1997年度には、国内5研究機関から10式の平衡器を集め相互比較実験を行った。大型室内海水プールのおかげで、安定な実験条件での試験を行うことが出来、測定装置間の偏差はほぼ±2ppm以内であった。以前の国内相互検定よりはるかに一致度が良くなり満足すべき結果であったが、厳密に一致した結果ではなかつた。また、相互検定の過程で、タンデム平衡器のデザインが発案され、その場でプロトタイプの平衡器を製作して実験データを得た。そのため、その精密な特性を明らか

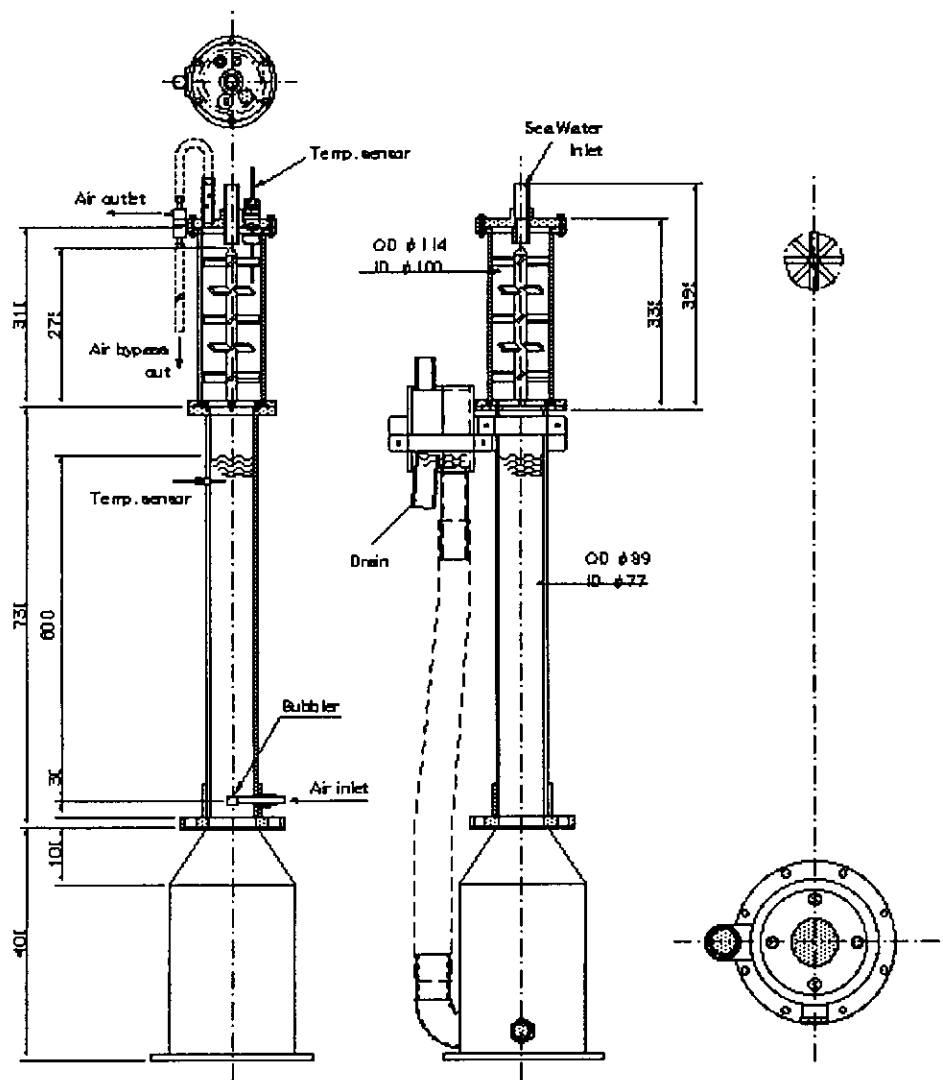


図2 タンデム平衡器の製作図面、単位 mm

にすることはできなかったが、原理的に優れた方法で、極めて正確な測定値を与えるものとの確信を得た。そこで本年度は、実際の船上利用に適するように再製作したタンデム方式平衡器を使い、長期にデータを取っているバブリング平衡器と精密に比較する実験を行った。これは、これまでの観測データ確定のために必要な実験であった。また、1999年3月の相互比較実験では、計量研究所のメンブレン平衡器、ニュージーランド国立水圏大気研究所のバブルシャワー複合型平衡器、米国大気海洋局のシャワー平衡器も同時運転した。

本研究で開発し、船上用に設計したタンデム平衡器の図面を、図2に示す。タンデム平衡器はバブリング平衡器（下部）とミキサー平衡器（上部）を上下に結合した構成になっている。こうして、1段目のバブリング平衡器が予備平衡器、2段目のミキサー平衡器が本平衡器として働く。バブリング平衡器では、長い筒型平衡器の上から下へ海水を流す。筒の下に近い空気導入部から、筒の上に向かってバブルは浮上する。浮上する間に海水と接して気液平衡が達成され、上端から平衡空気が流出する。

バブリング平衡器では、海水/ガス比が大きいため、能率が高い。そのため、ガスが平衡器を1回だけ通り過ぎるというフロースルー設計ができる。この場合、応答速度が早い測定システムとなる。また、筒の上端から流出する空気の量を、分析計が使用する空気の量より多くすることで、オーバーフロー流路が大気開放となり、平衡器内の圧力を厳密に大気圧に保つことが容易である。しかしながら、バブルが水中にあるということは、バブル内は表面張力分だけ加圧状態にある。平衡器の水面でバブルがはじけて流出ガスになる時に、減圧が起こる。バブル内部では加圧状態で海水中のCO<sub>2</sub>と平衡になっているのであるから、結果としてできる流出ガスでは、減圧が起こる分だけCO<sub>2</sub>の分圧は低くなる。

一方、タンデム平衡器の上部にあるミキサー平衡器の特徴は、より一般的なシャワー平衡器とほぼ同様である。海水/ガス比を大きくすることが困難なため、能率は高くない。従って、正確に海水と平衡な空気を得るためには、通常は循環動作をする必要がある。循環動作では、応答速度が遅くなる。従来のシャワー型平衡器では、シャワーヘッドが細かな穴で出来ているため、動物プランクトンなどの多い海域ではつまりやすい。この点、ミキサー型は、太いパイプから海水を供給するために、つまることがない特徴がある。

バブリング平衡器は、バブルの浮上距離を十分長く確保すると、100%に近い能率が得られるので、平衡器に空気が1回通過するだけで平衡に至らしめ、その空気を検出系に送り、大気に排出するという全体がフロースルーとなった設計にすることができる。フロースルー平衡器は内部を大気圧に保って測定の正確さを確保することが容易である。また、フロースルー検出系は、標準ガス測定と平衡空気測定をともに大気開放で行えるので、極めてシンプルな流路の測定装置が設計できる。従って、平衡器に十分なガス交換能率があり、正しく海水と平衡な空気を生成できる限り、フロースルー平衡器は極めて有望な測定法であると考えた。また、十分な能率は、高速な応答を意味するので、連続データが得られ、海洋の微細構造の理解に役立つ。

日加貨物船で、従来から運用してきたバブル平衡器はこれらの特徴をほぼ備えていたのであるが、相互検定の結果、測定値に負のバイアスがあることがわかった。そこで、その問題を補うべく、理想的なフロースルー平衡器を検討して得た結論が、タンデム型平衡器である。

## (2) 実験結果

実験にはタンデム平衡器／ガス計測システム（ポンプ、除湿部、赤外分光計などを含む）を2式、及び、同じガス計測システムを持つバブリング平衡器1式を用意して行った。プールの $p\text{CO}_2$ が $250\mu\text{atm}$ から $450\mu\text{atm}$ の間になるように、水酸化ナトリウムと塩酸で調整した。まず2式のタンデム平衡器システムが同一な測定値を与えるように装置の綿密な調整を行った。平衡器の厳密な温度管理から、両者の差を $0.3\mu\text{atm}$ 程度とすることができた。

タンデム平衡器とバブル平衡器（単独）の理論的な検討から、両者の並行運転で求められる平衡空気中の $\text{CO}_2$ 分圧の差は次のように表現できる。

$$C_a - C_b = \alpha \times C_{sw} \times E_m \quad (1)$$

ここで、 $C_a - C_b$ が平衡器の値の差であり、 $\alpha$ がバブルの効果、 $C_{sw}$ が海水の $p\text{CO}_2$ 、 $E_m$ がミキサー平衡器部分の能率である。海水の $\text{CO}_2$ 分圧、ミキサー平衡器の能率を別に求めれば、表面張力の効果を求めることができる。

$\alpha$ の大きさは、海水中の気泡の理論からおおよそ推定できる。Woolf and Thorpe [1991]によると、水中の気泡の内圧は深さによる項と表面張力による項がある。今の議論では、気泡がはじける平衡器の液面での現象を扱っているので、内圧は表面張力の項だけになる。バブル平衡器で観察される泡の直径は約 $250\mu\text{m}$ で

あった。海水の塩分で、表面張力

$$\gamma = 74.1 \text{ dyne cm}^{-1} \text{ で}$$

ある。 $2\gamma/r$  ( $r$ は気泡の半径)が表面張力による気泡内圧力上昇であるので、ここから $\alpha=0.012\text{atm}$ が得られる。この計算では、表面張力の効果でバブル平衡器は約1.2%低い測定値を与えることが予測されていた。しかしながら、現実の平衡器でのバブルの効果は、平衡器液面での有効なバブル径に依存する。平衡器液面には、海水の流れがあるので、下方から上昇してきた気泡が相互にくっつき合うことが認められる。すなわち、上昇する気泡の径の観察値より、最終的な気泡の内圧に関わる有効径が大きくなると予測された。

次に、同時にバブリング平衡器システムも運転し、温度補正後の測定値で、タンデム平衡器システムと比較した。その結果、バブリング平衡器の測定値は、2式のタンデムシステムいずれと

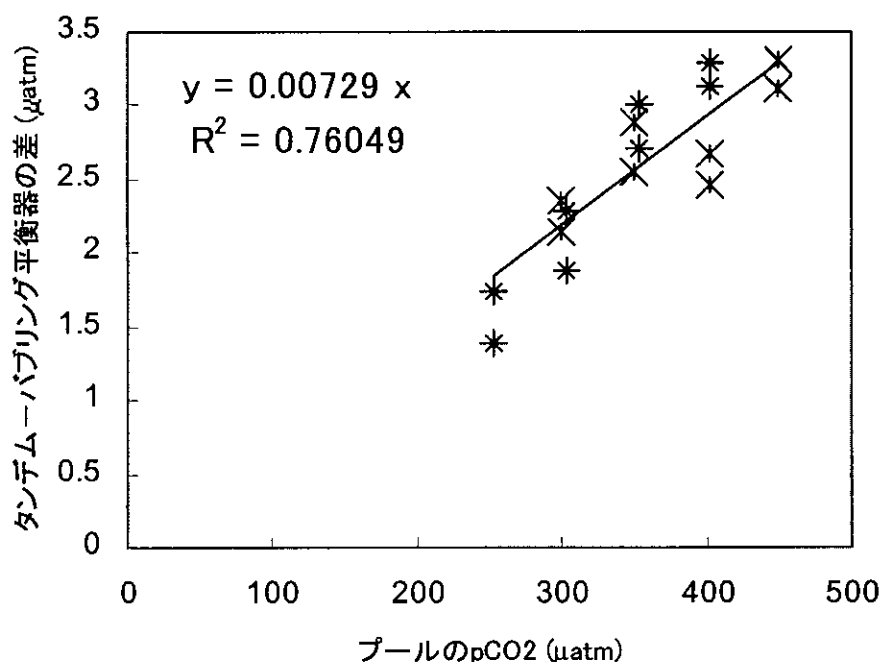


図3 プールテストによって求めたタンデム平衡器とバブリング平衡器の測定値の差

比較してもほぼ同じ濃度比で低い値を示した。図3がその結果であり、プールCO<sub>2</sub>と平衡器間の測定値の差が比例していることがわかる。この結果と、別に求めたミキサー平衡器の能率0.91-0.92を用い、 $\alpha$ として $0.0081 \pm 0.0005 \text{ atm}$ を決めることができた。この結果は、バブルの径だけから推定した0.012と比較してやや小さいので、バブリング平衡器上端での気泡の有効直径が370 $\mu\text{m}$ 程度になっていることを示し、現実的な値であると考えられた。

#### 4. 日加貨物船船上システムでの方法間比較

##### (1) 定期貨物船を利用する北太平洋高緯度海域のCO<sub>2</sub>分圧観測

国立環境研究所・地球環境研究センターによる地球環境モニタリングの一環として、定期貨物船による大気海洋間CO<sub>2</sub>交換（吸収・放出）収支の観測が、1995年度より開始された。この観測では、日加間を定期的に運行する貨物船を利用し、北太平洋高緯度海域の大気CO<sub>2</sub>濃度と海水中CO<sub>2</sub>分圧の両者を計測し、海域のCO<sub>2</sub>交換（吸収・放出）量を観測している。定期貨物船を利用するので、全季節をカバーすることができ、観測船による観測が困難なシケの多い冬の海でのCO<sub>2</sub>交換量の推定を含めて可能となった。

貨物船には、国内の複数研究機関で既に利用例があるシャワー方式 (Shower head type) の気液平衡器を用いた装置と、最近開発されたバブル方式 (Bubbling type) の気液平衡器を用いた装置の、二方式のCO<sub>2</sub>分圧測定システムを搭載した。機関室のスペースを借用して装置を設置し、船底の海水を連続給水する設備と接続して運転している。2方式の搭載は、装置トラブルによる欠測期間を著しく減らし、データ取得率を著しく高めた。2年間17往復384日間の外洋域航海日数

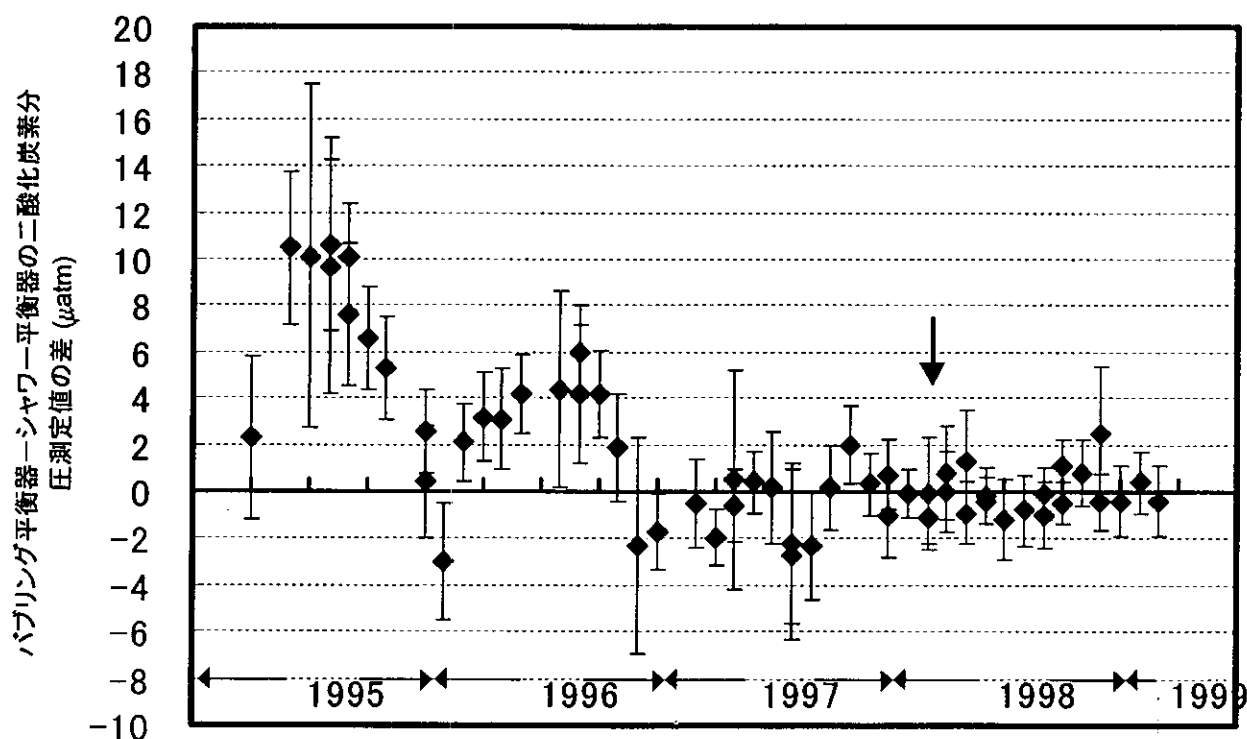


図4 日加貨物船観測 M/S Skaugran 上で同時運転したバブリング平衡器（1998年3月からタンデム平衡器に変更）とシャワー平衡器の方法間偏差



で欠測率は1.4%に過ぎなかった。それぞれの方式の欠測率はシャワー方式15%、バブル方式11%であったが、同時に欠測となったのは、測定装置のトラブルではなく、装置への給水が停止した期間だけであった。

## (2) 測定方式の特徴

気液平衡器を利用するCO<sub>2</sub>分圧測定を正確に行うポイントに、次のような点が挙げられる。測定時の海水温度と現場海水温度の差をできる限り小さくする。そのためには、平衡器の海水流量を可能な限り大きくして水温変化を避ける。平衡器内圧を厳密に制御して、気液平衡を正確に大気圧で達成させる。標準ガスと平衡空気の測定時の赤外分光光度計のセル圧は正しく大気圧とするか、厳密に一定圧力に制御する。標準ガスによる標準化は可能な限り頻繁に行い、大気圧変動による誤差を避ける。

本観測で使用している2方式の測定装置の特徴は次の通りである。

シャワー方式では気液平衡器の空気は密閉系であり、その中でシャワーから海水が流下している。液の表面でのガス交換により平衡状態となった空気は、3段除湿で完全に除湿される。平衡器内圧は、平衡器のオーバーフロー口形状の工夫で、常に大気圧にほぼ等しく保たれる。検出器である赤外分光光度計は、循環空気の経路上にあるので、大気圧が保証されない。そのため、海水/空気の気液平衡が達成された後、一時的に循環経路の一部を開け、大気圧保証して計測する。そのため、船上で運転している自動システムでは、CO<sub>2</sub>標準ガス(4本)の測定、船外空気の測定、海水の平衡達成、平衡後のCO<sub>2</sub>分圧測定、という一連の動作を1時間毎に行っている。平衡器そのものの応答速度は10分程度である。従って、得られるCO<sub>2</sub>分圧値は1時間に1回の瞬時値ではあるが、対応する時間前10分ほどのCO<sub>2</sub>分圧値を反映すると考えられる。この方式の長所は、標準化が毎時間であるので大気圧変動による標準化誤差がないことがある。短所は、1時間毎の瞬時値しか得られないことと、標準ガス消費が大きいことがあげられる。

一方バブル方式は、高さ約2mの筒の中を海水が20 l/minの大きな流量で流下していて、その下方から空気泡が浮上しながら海水と平衡になる。平衡器水面はオーバーフロー口があって常に大気圧が保証される。平衡空気は2段除湿部を経て赤外分光光度計へ流れる。光度計の出口は常に大気解放とし一定流量で測定する。この方式の長所は、平衡器が開放系であるので完全に連続した時系列のCO<sub>2</sub>分圧データが得られる。装置の応答は数秒程度と非常に高速(10秒程度)である。その短所は、平衡器下部から空気泡が供給されるので、平衡器の水柱分だけ加圧状態で気泡と海水が平衡となろうとする。泡のサイズと浮上速度が理想的に小さければ、大気圧が保証された液面で気液平衡となるので誤差はなくなるが、泡のサイズ、浮上速度が大きいと加圧下の平衡となり、測定pCO<sub>2</sub>値が小さくなることが起こり得る。また、搭載システムでは標準ガス導入が手動であるため、乗船要員が1日2回標準化している。その間の大気圧変動で、標準化誤差が起こり得る。

## (3) 装置間のデータ比較

1995年3月から1998年3月までの間、日加間貨物船によるCO<sub>2</sub>分圧観測では、バブリング平衡器システムとシャワー平衡器システムを並列運転した。シャワー平衡器システムは、当初、平衡器内圧変動の問題があり、必ずしもバブリング平衡器と厳密に一致する測定値とはならなかった。

1996年12月には、船内の海水配管が管内の錆の成長で詰まりを生じたため、鉄管からステンレス管に交換した。交換の結果、2式の平衡器には、十分多量の海水を供給できることが可能になった上に、平衡器の内面が鉄錆で汚れることがなくなって、シャワー平衡器の水位の観察が容易になった。また、船上操作者の技術が高まったこともあり、それ以来、双方の平衡器の測定値が、以前より格段に一致するようになった。しかしながら、バブリング平衡器のバイアスに関する実験結果は、1999年3月のこのプールテストまで得られなかったため、補正を行わない値で比較していた。また、1998年3月にはバブリング平衡器システムの計測部をそのままに、平衡器だけをタンデム平衡器に変更した。実験の結果、バブリング平衡器の補正係数が確定したので、全データの再計算を行い、4年間の計測に関する測定値の信頼性、一貫性を詳細に検討した。

図4が日加貨物船観測での並行運転した二つの平衡器を使った計測システム間の測定値偏差経時変化である。1996年12月の配管交換まではバブリング平衡器が高い、あるいは、シャワー平衡器が低いというバイアスが顕著であった。この差は夏に大きくなるので、シャワー平衡器の循環空気の温度上昇にともなう平衡器内圧力増加が主たる原因と考えられた。このことは、船上の操作者の記録からもうかがうことができた。配管交換後、その差はおよそ $2\mu\text{atm}$ 以内となった。これは、各国の代表的研究機関がドイツの観測船上に集まって行った世界最高水準の相互検定での一致度の高かった3種の装置間の差と同程度である。貨物船観測では、船上操作者が頻繁に交代するので、必ずしも習熟していないことを考えると、大変良好な結果である。また、タンデム平衡器への変更の時に、バブリング平衡器と比較しての偏差が発生していないことも明らかになった。このことは、1)船上でのシャワー平衡器の運転が1997年以来一貫した水準を保っていること、2)バブリング平衡器の補正係数が妥当なこと、を表している。

船上での運転の履歴を考察すると、フロースルーデザインであるバブリングおよびタンデム平衡器では、操作者が調整するパラメータは全くなく、動物プランクトンなどによるつまりが発生することもなく、ほぼメンテナンスフリーの状態であった。シャワー平衡器では、循環系ポンプの吐出圧を適切に調整すると平衡器内圧の大気圧確保がうまくいくことが、運転の経験から明らかになった。

貨物船を利用した観測は、季節性を明らかにするのが目的であり、通年の観測を長期に継続することに大きな意義がある。この場合、一定の技術者が常に観測に立ち会うことは困難であり、操作者の技術に依存する測定機器は不適切である。これは、観測船による観測との大きな違いである。フロースルーデザインのバブリング平衡器はこの意味で適切な装置であり、3年間安定な測定が継続できた。タンデム平衡器はバブリング平衡器が持っていたバイアスを解決した画期的な平衡器であり、十分な海水供給とスペースがあれば、メンテナンスフリーで良好な測定が維持できるものであり、バブリング平衡器の高速応答性能も引き継いでいる。

#### (4) 日加間コンテナ貨物船に搭載した新システムの性能

前記、日加間貨物船「Skaugran」による観測は、1999年9月でうち切り、より自動化したシステムを補正予算によって製作し、商船三井(株)所属コンテナ貨物船「Alligator Hope」に搭載して、1999年11月から新たな観測を開始した。装置の高度化により、装置運転担当の船員による運転維持ができるようになった。2台の同等の平衡器と検出系を搭載しているため、1台の装置が標準ガスキャリブレーションを行っている間も、もう1台の装置が分圧測定をしているので、デ

ータ欠落時間帯がない完全連続観測システムとなった。塩分水温測定装置、船底水温計、植物色素測定センサー、海水圧力計、漏水安全システムなどを備えた世界でも最高水準の貨物船搭載型表層海洋観測システムである。測定データはイーサーネット接続によって、船橋のデータ収録装置に送られ、船位、船速情報、気象要素、大気中二酸化炭素測定データなどとともに記録される。観測技術者は、東京入港時に、測定装置の整備、データ回収、担当船員からの情報聴取を行う。観測技術者は、担当船員が交代する時に船上操作を指導するために乗船することはあっても、通常航海では乗船しなくとも観測が行えるようになった。

装置が2システムで構成されているので、2システム間の偏差から、正確さが推定できる。まず、設置後最初の北米への往路航海（1999年11月、AH01E航海）で運転テストを行った後、復路から、定常的な運転を行うことができた。表2に2式の測定システムによる測定値の差を示した。北米航海の東向きがE、西向きがWで航海番号を付けてある。測定データは10秒毎に記録されていて、それぞれを同じ標準ガスで校正した。また、それぞれの平衡器水温と船底水温計の差から昇温の影響を補正した。10秒値から10分平均値を求め、装置Aと装置Bの差を求めた。平均的に見て2式の測定値にバイアスはなく差の平均は0に近い。しかし、測定に不確かさが大きいと、2式の差が正になったり負になったり不安定になって、差の標準偏差が大きくなるので、差の標準偏差が測定精度の指標になる。結果として、試験運転を除く25航海で、差の標準偏差の平均は0.45 $\mu$ atmであり、これは、プールテストでの理想的なシステム機差（0.2 $\mu$ atm）よりわずかに大きい。動揺の大きな船上での実測としては、極めて優秀な成績である。また、偏差の大きな航海は、海洋の二酸化炭素分圧変動が生物生産の作用で大きく変動した航海であって、本質的な機差の他に、装置の応答時間や海水供給のわずかな時間差も測定値の差に影響を与えるので、機差が拡大される。

表2 観測協力貨物船Alligator Hope船上での2式の二酸化炭素分圧測定システムの機差 ( $\mu$ atm)

期間	1999/Nov-Dec		99/Dec-00/Jan		2000/Jan-Feb		2000/Feb-Mar		2000/Apr	
航海番号	01E	01W	02E	02W	03E	03W	04E	04W	05E	05W
A-Bの差の平均	試験	0.23	-0.21	-0.12	-0.11	-0.07	0.04	0.39	0.02	0.00
A-Bの差の標準偏差	運転	0.63	0.53	0.81	0.30	0.57	0.34	0.60	0.38	0.52
期間	2000/May		2000/Jun		2000/Jul-Aug		2000/Aug-Sept		2000/Sept-Oct	
航海番号	06E	06W	07E	07W	08E	08W	09E	09W	10E	10W
A-Bの差の平均	0.27	-0.15	0.07	-0.19	0.06	-0.02	0.03	0.06	0.26	0.01
A-Bの差の標準偏差	0.84	0.63	0.33	0.23	0.31	0.71	0.28	0.38	0.31	0.30
期間	2000/Oct-Nov		2000/Dec		2001/Jan					
航海番号	11E	11W	12E	12W	13E	13W	全25航海			
A-Bの差の平均	-0.03	-0.05	-0.04	-0.01	-0.08	-0.06	0.01			
A-Bの差の標準偏差	0.20	0.39	0.35	0.46	0.39	0.58	0.45			

[国際共同研究等の状況]

カナダ政府水産海洋省海洋科学研究所、日加間貨物船による観測協力、データ解析共同研究、  
CO<sub>2</sub>分圧測定装置相互検定実験参加  
米国大気海洋局太平洋海洋環境研究所、日加間貨物船による観測データ解析共同研究協力、CO<sub>2</sub>  
分圧測定装置相互検定実験参加  
ニュージーランド国立水圏大気研究所、CO<sub>2</sub>分圧測定装置相互検定実験参加相互検定実験

[研究発表の状況]

(1) 誌上発表 (学術雑誌)

Y. Nojiri, J. Zeng, C. S. Wong and T. Kimoto, Ship-of-opportunity measurements of pCO<sub>2</sub> in the North Pacific with complete seasonal coverage, in 'Biogeochemical Processes in the North Pacific', 87-90, edited by S. Tsunogai, Japan Marine Science Foundation, 1997.

(2) 口頭発表

Y.Nojiri et al.: Inter comparison of pCO<sub>2</sub> equilibrators utilizing a large indoor pool., 2nd Int. Symp. CO<sub>2</sub> in the Oceans, Tsukuba, Japan, 1999.

(3) 出願特許

野尻幸宏、紀本岳志、紀本英志、島野富士雄：「海水中に溶存する二酸化炭素分圧の測定装置」，  
特開2001-83053，平成13年3月30日

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし