

課題名	南鳥島における多成分連続観測によるバックグラウンド大気組成変動の高精度モニタリング		
担当研究機関	国立研究開発法人産業技術総合研究所 国土交通省気象庁気象研究所		
研究期間	2014－18年度	合計予算額 (当初予算額 ベース)	87,177千円（うち2018年度 15,571千円）

研究体制

(1) 南鳥島における多成分連続観測によるバックグラウンド大気組成変動の高精度モニタリング
(国立研究開発法人産業技術総合研究所、国土交通省気象庁気象研究所)

研究概要

1. 研究目的

本研究では、国内で唯一バックグラウンド清浄大気の観測が可能な南鳥島において、気象庁が実施している主要温室効果ガス濃度のモニタリングに追加して、大気中酸素 (O_2) ・水素 (H_2) ・ラドン (Rn) 濃度および二酸化炭素 (CO_2) 安定同位体比観測を継続・強化し、北半球中緯度を代表するバックグラウンド清浄大気組成の変動に関するデータを蓄積し、その変動要因を定量的に解明することを目的とする。

具体的には以下の3つの目標を設定する。

(1) 離島であり物資や人員の輸送頻度が制限される南鳥島において、長期にわたって安定して高精度にバックグラウンド清浄大気の変動測定が可能なように改修された O_2 濃度と CO_2 安定同位体比の高精度連続観測装置を新たに設置し、観測を実施する。連続観測装置の精度確認のため、フラスコサンプリングを定期的に継続して実施し、採取された大気試料を持ち帰り、質量分析計を用いた分析を行う。並行して、高精度大気観測用の O_2 濃度標準ガスを新たに開発し、当研究の観測に適用してデータの標準化を図る。本研究では、SIトレーサビリティが確保された質量計測器（高精度天秤）を用いて、高精度 O_2 濃度標準ガスを質量比混合法により作成する。

(2) 空気塊のトレーサーである大気中 H_2 濃度と Rn 濃度の連続観測を継続して実施する。これによって、観測大気の起源を分別し、観測データのバックグラウンド代表性を評価する。

(3) 本研究で得られる各成分の連続観測データと定常観測で得られる温室効果ガス濃度の連続観測データを統合化したデータセットを作成し、大陸からの数日スケールの汚染大気の輸送の影響等を識別して北半球中緯度を代表するバックグラウンド清浄大気組成の変動を捉えることができる解析スキームを確立する。さらに各成分のデータを総合的に比較解析することにより、バックグラウンド清浄大気中の温室効果ガス変動要因を明らかにする。

2. 研究方法

本研究は、気象庁職員の方々にご協力いただいて、図1に示す体制で実施した。

(1) 南鳥島気象観測所の概要

南鳥島は、東京から約1900 km離れた北緯24度17分、東経153度59分に位置するサンゴ礁の孤島で、面積は約1.5 km^2 、海拔は高い所で9 mの平坦な小島である（図2）。本研究では、気象庁の温室効果ガス定常観測で使用している、観測用鉄塔に設置された空気取入口および大気環境観測システムを活用し、観測を実施した。

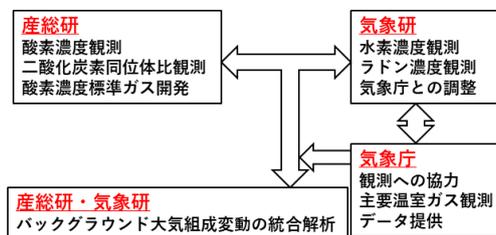


図1. 本研究の実施体制図。

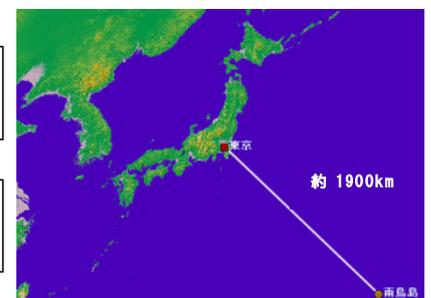


図2. 南鳥島の位置。

(2) 大気中 O_2 濃度の観測

大気試料を研究室に持ち帰って分析するフラスコサンプリング法と、現場での連続観測の両手法により、南鳥島における大気中 O_2 濃度 ($\delta(O_2/N_2)$) の高精度観測を実施した。得られた観測結果を大気輸送モデルによるシミュレーション結果や気象庁の定常観測データと比較・考察し O_2 濃度の変動要因を解析した。

(3) 大気中CO₂の安定同位体比の観測

フラスコサンプリング法により、大気中CO₂の炭素 ($\delta^{13}\text{C}$) および酸素 ($\delta^{18}\text{O}$) 安定同位体比の観測を行った。大気試料の採取は、現地で概ね週1回の頻度で行われた。採取された試料は研究室に持ち帰り、質量分析計により同位体比を測定した。バックグラウンド清浄大気中のCO₂安定同位体比連続観測に適した観測システムを製作し、2018年3月より南鳥島観測所において連続観測を実施した。フラスコサンプリング法と連続観測で得られた同位体比データには、ほぼ一定の系統的な差が見られたため、フラスコサンプリング法に合うように連続観測値について補正を行った。得られた結果を他の大気成分の変動と比較し、変動要因の解析を行った。

(4) 大気中H₂およびRn濃度の連続観測

大気中H₂およびRn濃度の連続観測を継続して行った。H₂濃度の測定は、南鳥島の気象庁の大気環境観測システムに導入されている還元性ガス検出器 (RGD) を備えたガスクロマトグラフ (GC) を利用し、気象研の観測スケールにより高精度な濃度決定を実施した標準ガスを定期的に導入して、大気中のH₂濃度を決定した。Rn濃度の測定は、産総研と気象研が共同で開発した高精度Rn濃度測定装置を用いて実施した。またRnは大陸起源の空気塊を識別するための有効な指標であることから、その特性を利用して、大陸影響を取り除いたバックグラウンド清浄大気データのデータを選別するスキームの検討とその評価を行った。

(5) 大気観測用高精度O₂濃度標準ガスの開発

大気中O₂濃度の観測に必要な不確かさ1 ppm以下のSIトレーサブルなO₂濃度標準ガスの調製は、産総研計量標準総合センター (NMIJ) がSIトレーサブルな標準ガス調製法である質量比混合法で行った。図3のように、より小型軽量の容器 (小型容器) に純O₂を充填し、最大荷重は小さいが高精度な精密天秤 (小型容器用精密天秤) で小型容器を秤量して、不確かさ1 ppm以下の高精度O₂標準ガスの開発をめざした。9.5 L高压容器秤量用精密天秤を用いて、不確かさ1 ppm以下の高精度O₂濃度標準ガスの調製を試みた。2016年度と2017年度に高精度O₂濃度標準ガスを調製し、充填質量から求めた高精度O₂標準ガスの濃度 (調製濃度) を検証した。高压容器にかかる浮力、外表面への水分吸着、周囲と高压容器との温度差の秤量への影響を評価し、調製濃度の主要因を解明した。また、O₂・N₂の平均分子量の不確かさを小さくするために、調製した標準ガス中のOとNの同位体比を質量分析計で測定し、原料である純O₂ガスと純N₂ガスのモル質量を決定した。

上述の方法で調製した5本のO₂濃度標準ガスを国内3機関 (産総研環境管理研究部門 (EMRI)、国立環境研究所 (NIES)、東北大学) に加え、O₂観測の第一人者のKeeling氏が所属する米国スクリップス海洋研究所にも巡回し、各機関の分析結果をNMIJが取りまとめた。

高精度O₂標準ガスの調製濃度が、大気混入等により実際のO₂濃度と異なる可能性があり、O₂濃度を目標の不確かさ (1 ppm) で測定・検証する必要がある。そのため、磁場にO₂分子が吸引されて生じる圧力変化からO₂濃度測定する磁気式酸素計を用いた高精度O₂測定法の開発を行った。磁気式O₂計の原理上、試料ガス等の検出部への供給圧力や出口圧力の変化・検出部の温度変化に敏感であると考えられ、試料ガス等の供給・出口圧力を電子式圧力制御器により安定化し、信号の温度特性や圧力特性等を検討して、測定値の不確かさの評価や安定性の向上を試みた。

3. 結果・考察

(1) 大気中O₂濃度の観測

図4に、南鳥島における $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ およびCO₂濃度の連続観測結果を示す。 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の単位はper meg (百万分率) であり、1 molの空気に1 μmol のO₂が添加された時に $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ が4.8 per meg増加する。図に示した $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ の1時間平均値、24時間および1週間の移動平均値は、いずれもCO₂濃度と逆位相の変動を示しており、2週間に1度のフラスコサンプリング法では捉えることが不可能である、日々から数日の時間スケールの明瞭な短周期変動を観測することができた。

図4には、大気輸送モデル (NICAM-TM) を用い、陸上生物活動によるO₂とCO₂の放出・吸収量、化石燃料消費によるO₂消費量とCO₂放出量、およびO₂とCO₂の大気海洋間交換量のそれぞれのフラックスの全球分布として過去の研究に基づく推定値を与えることで計算した大気中 $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 、CO₂濃度およびAPOの変動を併せて示した。NICAM-TMによる計算結果 (モデル値) は、各成分について季節変動および短周期変動の概要を再現できていることから、モデルの輸送場が正しいと仮定した場

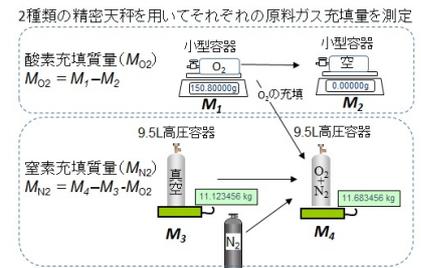


図3. 本研究で開発する質量比混合法によるO₂濃度標準ガスの調製方法。

合には、計算に与えた地表面 $O_2 \cdot CO_2$ フラックスが現実のフラックスと概ね整合的であったことが示唆される。このように、大気輸送モデルおよびフラックスを観測から詳細に評価するためには、短周期変動を捉えることができる連続観測が不可欠である。

季節的な $\delta(O_2/N_2)$ の変動は、季節ごとの O_2 および CO_2 濃度の変動の関係の違いから、冬季には陸上生物活動と大気海洋間ガス交換の両者により、春季には主に海洋からの O_2 放出により、夏季には主に陸上生物活動によって駆動されていることが示唆された。短周期変動（日変動）については、 $\delta(O_2/N_2)$ と CO_2 濃度は観測値とモデル値が比較的良好に一致したが、APOのモデル値は観測された短周期変動を過小評価していた。モデル値を化石燃料消費、陸上生物活動、大気海洋間の O_2 および N_2 交換、および大気海洋間 CO_2 交換の各要素による変動成分に分けて評価した結果、 $\delta(O_2/N_2)$ と CO_2 濃度の場合は化石燃料消費と陸上生物活動がその主要因であり、特に冬季には化石燃料消費に起因した短周期変動が大きかった。一方、APOの短周期変動のほとんどは大気海洋間の O_2 と N_2 の交換を起源としており、APOの短周期変動についての観測値とモデル値の不整合の原因は、モデルに計算条件として与えている大気海洋間の O_2 および N_2 交換量の全球分布推定値の現実との乖離が大ききことにあることが示唆された。本研究で得られる多成分の連続観測により、 CO_2 濃度から検証可能な化石燃料消費や陸上生物活動といった陸上フラックスのみならず、大気海洋間のガス交換に係る洋上フラックスをAPOから検証できるため、イベント的な化石燃料消費・陸上生物活動・海洋生物活動等が南鳥島で観測された空気塊に及ぼす影響を評価し、バックグランド清浄大気の変動を捉えるための解析スキームの高度化が可能になる。

(2) 大気中 CO_2 の安定同位体比の観測

図5にフラスコサンプリング観測で得られた大気中 CO_2 濃度、 CO_2 の $\delta^{13}C$ および $\delta^{18}O$ の変動を示す。図には、比較のために気象庁による CO_2 濃度の連続観測データ（日平均）も示している。本研究で得られた CO_2 濃度の観測結果は、気象庁による連続観測結果と変動パターンが良く一致していることが確認された。 CO_2 濃度は、春に最高値、初秋に最低値を示す明瞭な季節変動を示し、人為起源の CO_2 放出を反映して、経年増加も見られる。一方、 $\delta^{13}C$ は、 CO_2 濃度に対して明瞭な負の相関を示している。これまでの解析結果から、両者の関係より季節変動は、主として大気-陸上生物圏(多くの植物が属する C_3 植物)の交換に起因していることが確認されたが、詳細な解析結果から、季節変動を引き起こしている CO_2 の $\delta^{13}C$ の値が、夏~初秋は他の季節と比較して統計的に有意に高く見積もられ、季節により起源が異なる可能性が示唆された。 $\delta^{18}O$ については、炭素循環だけでなく水循環も関係しているため、 CO_2 濃度との相関は見られないが、夏季に最高値、晩秋に最低値を示す明瞭な季節変動を示している。図では、化石燃料燃焼が起源と考えられる CO_2 濃度の経年増加(平均+2.5 ppm/年)、 $\delta^{13}C$ の経年減少(平均-0.024 ‰/年)が見られた。しかし、2014年は CO_2 濃度の経年増加が弱まり、 $\delta^{13}C$ の経年変化はほとんど見られなかった。一方、2015~2016年には、 CO_2 濃度の経年増加、 $\delta^{13}C$ の経年減少が強まってきている。2014年夏~2016年春には、エルニーニョ現象が起こっていたが、エルニーニョ期には東南アジア等で干ばつ傾向になり、森林火災により CO_2 濃度が増加し、 $\delta^{13}C$ が減少することがこれまでに観測されてきている。2015年の CO_2 濃度および $\delta^{13}C$ の経年変動は、これを反

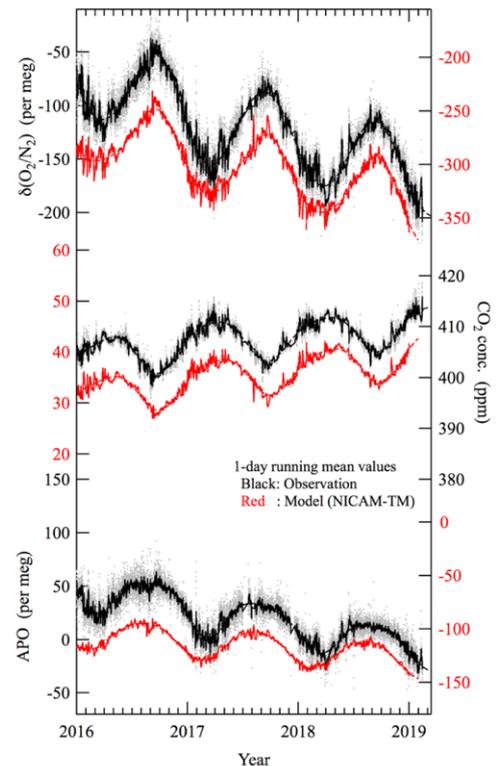


図4. 南鳥島における $\delta(O_2/N_2)$ および CO_2 濃度の連続観測結果。灰点および黒実線は連続観測データの1時間および24時間平均の値を示す。赤実線は大気輸送モデル(NICAM-TM)による計算値の24時間平均値であり(詳細は本文参照)、破線は観測値およびモデル値へのベストフィットカーブを示す。

映しているのかもしれない。また、 $\delta^{18}\text{O}$ の長期トレンドについては、2014年初め～2016年初めにかけて増加傾向を示しており、エルニーニョ現象に関連した水循環や炭素循環の変動を反映しているのかもしれない。

図6に連続観測より得られた大気中 CO_2 濃度、 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{18}\text{O}$ の日平均値の変動を示す。図中には、比較のためにフラスコサンプリング法で得られた結果および気象庁の CO_2 濃度連続観測による日平均値も示されている。図から、補正後の同位体比は、連続観測とフラスコサンプリング法による結果の間で概ね良く一致していることが分かる。また、 CO_2 濃度についても、他の観測結果と整合的な結果が得られていることが確かめられた。 CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の季節変動には明瞭な逆相関が見られ、両者の比較から、主として C_3 植物との交換によって引き起こされていると推定された。さらに、図より数日スケールの CO_2 濃度変動に対応した各同位体比の変動が見られるが、連続観測によりこの

ような現象を初めて捉えることができた。解析の結果、このような数日スケールの CO_2 の同位体比の変動は、気塊の入れ替わりを反映して変動していることが明らかになり、次節のラドン濃度観測を用いたバックグラウンド清浄大気データの抽出法を適用することにより、バックグラウンド清浄大気変動要因を高精度に解明できる基盤を確立することができた。

(3) 大気中 H_2 および Rn 濃度の連続観測

図7に、2012～2018年に南鳥島で観測された大気中 H_2 濃度の時別値の変動を示す。 H_2 濃度は約490 ppbから590 ppbの範囲で変動し、平均すると約530 ppb前後の値を示したが、2016年は例年に比べてやや高い傾向がみられた。 H_2 濃度は夏季に高濃度、冬季に低濃度となり、明瞭な季節変化パターンが捉えることができた。米国海洋大気庁 (NOAA) の離島観測所であるガム (GMI)、ミッドウエー (MID)、ハワイ島 (KUM) の平均的な濃度変動と比較した結果、季節変動のパターンは南鳥島と

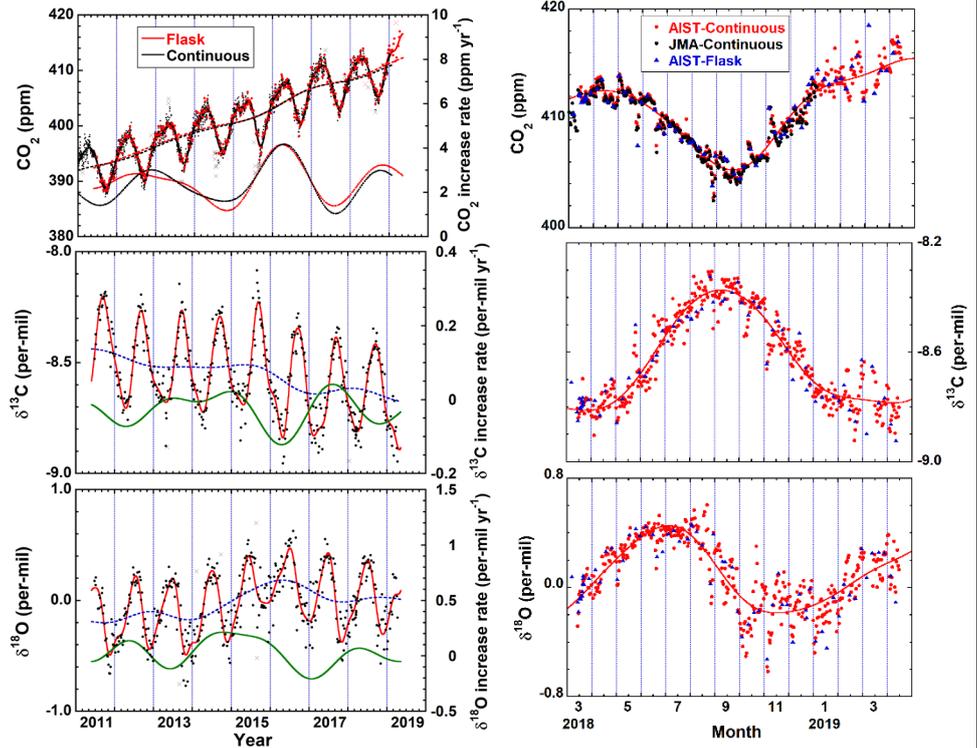


図 5. 南鳥島において、フラスコサンプリング法により得られた (上) 大気中 CO_2 濃度、(中) CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ および (下) $\delta^{18}\text{O}$ の変動。 CO_2 濃度については、気象庁連続観測データ (Continuous) もプロットされている。また、各データへのベストフィットカーブ (赤・黒実線) と長期トレンド (破線)、増加率 (上図の下部の赤・黒実線、中・下図の緑実線: 右軸) も示されている。×はベストフィットカーブからの偏差が大きいため解析に用いられなかったデータを示す。

図 6. 南鳥島における連続観測から得られた大気中 CO_2 濃度 (上)、 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ (中) および $\delta^{18}\text{O}$ (下) の日平均値 (●) およびそれらのベストフィットカーブ。比較のためにフラスコサンプリング法で得られた結果 (▲) および気象庁の CO_2 濃度連続観測による日平均値 (●) も示されている。

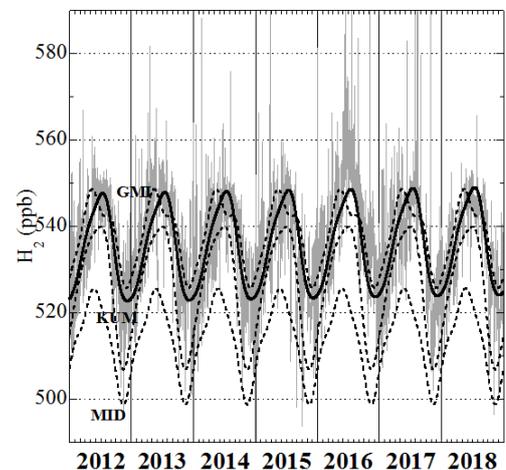


図7. 南鳥島で観測された大気中 H_2 濃度の変動。

NOAAの3つの地点で類似していたが、季節変動の振幅や年平均の濃度レベルには違いが認められた。この比較解析結果から、南鳥島の H_2 濃度変動の特徴を把握することができた。

図8は、2007年9月から2018年末までの期間に南鳥島で観測された大気中Rn濃度の時別値の時系列を示す。全観測期間におけるRn

データの取得率は約94%であった。定期点検のための装置運用停止の期間を除くと、大きな欠測なくRn観測データを収集することができた。南鳥島全Rnデータの平均濃度値は約 0.23 Bq m^{-3} で、冬から春先にかけて大陸からの季節風の吹き出しが強まり、全体的にRn濃度が高くなる。特にこの時期、数日間隔で発生する濃度上昇ピークが特徴的に認められた。これは、大陸の空気塊が、数日周期で発生する寒冷前線の移動に伴って南鳥島まで飛来する現象と良く一致していることが認められた。一方、夏季には海洋性気団が支配的となりRn濃度は低下し変動も小さくなるが、顕著な濃度上昇が数例見られる年もあった。これらの結果から、Rnの濃度上昇ピークは、大陸発生源の強い影響を受けた空気塊を識別するための良い指標となることが分かった。

図9は、2007年9月から2018年12月の期間に南鳥島における気象庁の定常観測で得られた CO_2 、 CO 、 CH_4 の時別値の中で、Rn濃度上昇ピークに対応した大陸影響の強いデータと判別された値（赤字）を示した。実線と点線は、全観測データを用いて得られた濃度変動と長期トレンドの解析曲線を示す。

CO_2 の場合には、冬季から春季の期間に解析曲線を超える高濃度のデータがRnピークと良く対応していることが認められた。一方、夏の期間は、陸上植生の光合成による影響を強く受けた低濃度 CO_2 データが、Rnによって適切に捉えられていることが確認できた。 CO と CH_4 濃度の場合も同様に、冬季から春季にかけて多数発生する大陸影響を強く受けた高濃度データがRn濃度上昇ピークによって効果的に選別されていることが分かった。これらの結果から、Rn観測による選別スキームが有効であることが検証できた。さらに、Rn観測データが欠測した期間でも、気象庁の全球輸送モデルで得られるRn値で代用した場合、80%程度のデータ選別が可能であることも確認された。

次に、Rnデータ選別手法によって、実際に微量気体の濃度変動解析にどの程度の違いが出るかを調べた。図10は、異なるデータ選別手法について、濃度変動と長期トレンドのフィッティング曲線を比較した結果を示した。ここでは、南鳥島における2007年9月から2018年末までの気象庁の定常観測で得られた CO_2 、 CO 、 CH_4 濃度の時別値に対して、データ選別前(S0)と3つの異なるデータ選別手法(S1、S2、S3)を適用して、微量気体の変動を解析した。なお、3つの手法は、大陸由来のデータを識別する際の基準となるRn濃度の閾値の決定方法が異なる。選別手法S1では「Rnイベント」を除外し、選別手法S2とS3ではそれぞれ閾値-1と閾値-2を超える値を除外した（詳細は様式2を参照）。大陸影響として棄却されたデータの割合は、S1で3%、S2で7%、S3で20%であった。

南鳥島における CO_2 濃度は、明瞭な季節変化を伴いながら増加が継続している。この濃度変動と長期トレンドの解析曲線はデータ選別によって違いが生じることが認められた。この違いを詳細に調べるために、S0との差をプロットした。濃度変動曲線はデータ選別によって変わり、冬季にマイナス、夏季にプラスとなる傾向が多く見られた。これは、冬季の大陸影響による高濃度 CO_2 データが選別によって除去されたのに対して、夏季には低濃度データが取り除かれた結果を反映していた。

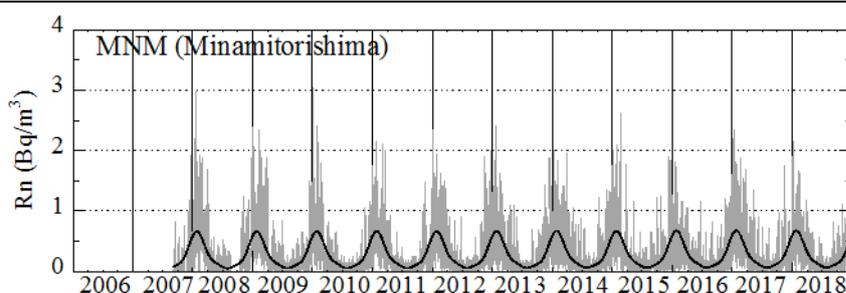


図8. 南鳥島 (MNM) で観測された大気中 Rn 濃度の変動。

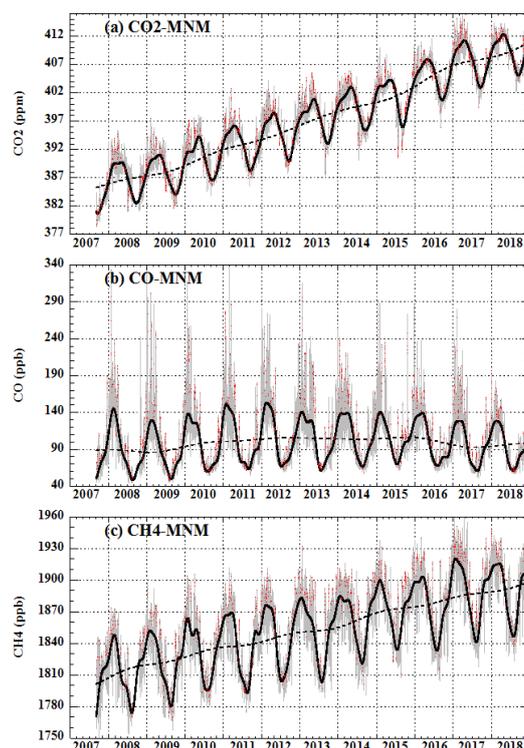


図9. 南鳥島で観測された CO_2 、 CO 、 CH_4 濃度の時別値（灰色）とRnピークで選別された値（赤色）。

これによって、長期トレンド曲線にも違いが生じ、平均的なトレンド曲線が低下することが認められた。CO や CH₄ の場合も同様に、冬季の大陸影響を受けた高濃度データが棄却されることによる解析結果への影響を定量的に評価できた。また、O₂ 濃度や CO₂ 同位体比に対しても同様にその影響を見積もることができた。これらの結果から、南鳥島のバックグラウンド清浄大気の微量気体変動をより正確に解析するために、Rn データ選別が有効な解析スキームであることを確認することができた。

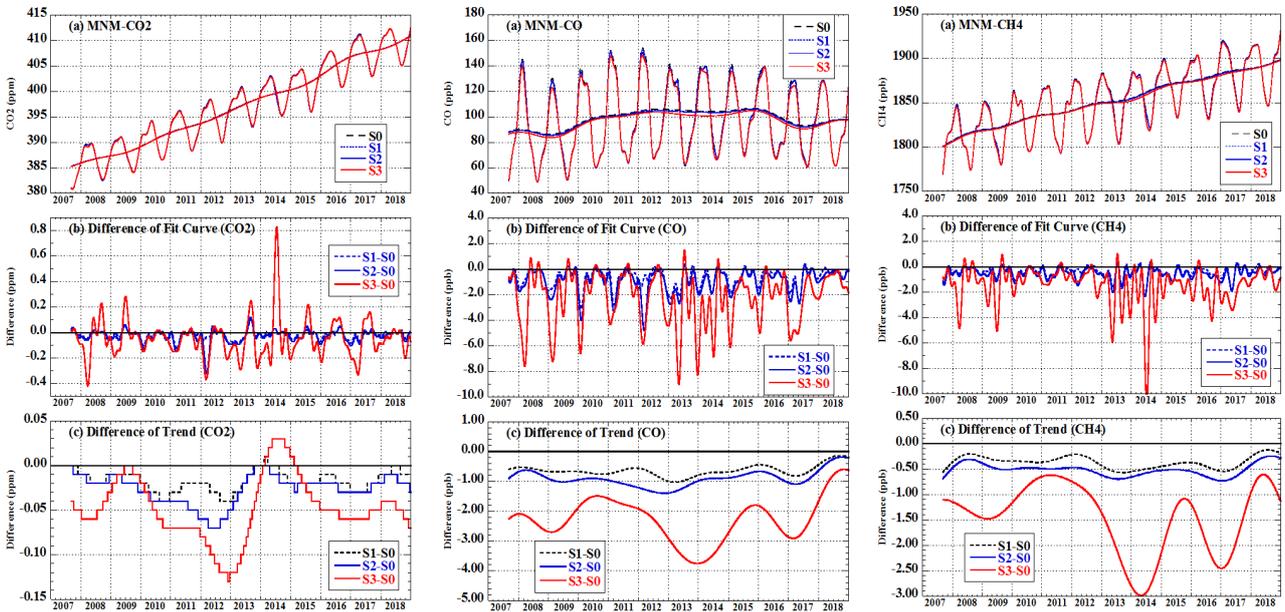


図 10. 南鳥島で観測された CO₂ (左の列)、CO (真ん中の列)、CH₄ (右の列) の濃度変動と長期トレンド曲線の解析結果と、それらのデータ選別前後の違い。詳細は、本文中に記述してある。

(4) 大気観測用高精度 O₂ 濃度標準ガスの開発

本研究課題で開発した、小型容器をアクチュエーターで上下させ秤量皿に載せ換える上皿式自動秤量装置の概略図を図11に示す。偏置誤差を避けるため、上皿に突起、小型容器側に凹みをつけ、その凹凸がかみ合うことで毎回同じ位置載せることができる。風防内での対流を減らすために、熱源となるアクチュエーターを風防外に置く等の工夫をした。小型容器を3日間連続測定し秤量の不確かさを評価した結果、室温の影響がほぼ無くなり標準不確かさ(秤量値の標準偏差)は0.12 mgであった。9.5 L 高压容器の秤量において、秤量値が試料容器と参照容器の温度差に依存することを見出した(図12)。この依存性が秤量の不確かさの主要因であると思われ、その原因を調べた結果、秤量値の変化の主要因が、周囲との温度差により発生する上昇・下降流と試料・参照容器間の摩擦力であることが判明した。これは、温度差と秤量値の結果が対流の摩擦力の経験式に一致することからも支持された。温度差が解消してから秤量することにより、9.5 L 容器秤量時の不確かさは0.8 mg となり、O₂ 濃度 1 ppm 以下の再現性で高精度 O₂ 標準ガスが調製可能となった。

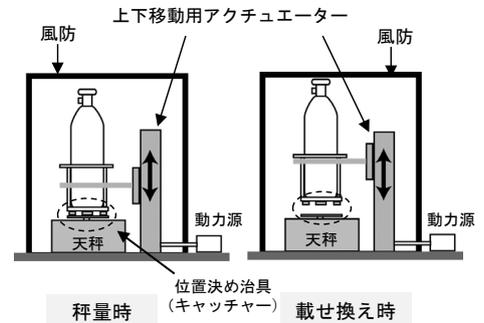


図 11. 上皿式自動秤量装置の概略図。

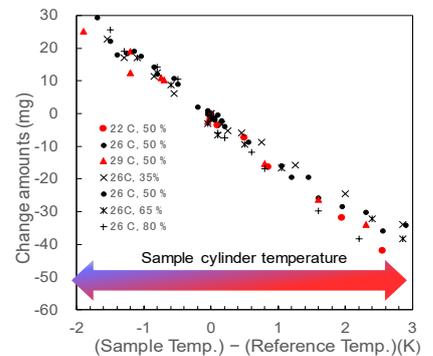


図 12. 試料容器と参照容器の温度差と質量差の関係。

表 1 N および O の原子量

起源	N の平均原子量	不確かさ	O の平均原子量	不確かさ
IUPAC	14.0067	0.0002	15.9994	0.0003
原料ガス	14.006719	0.000004	15.999361	0.000006

高精度 O₂ 標準ガスの調製に用いる純 O₂ ガス、純 N₂ ガスのモル質量の不確かさを小さくするため

に、高精度 O₂ 標準ガス中の N・O の同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$) を質量分析計で測定し、純 O₂・純 N₂ ガス中の N と O の平均原子量を決定した。表 1 に示すように目標の相対不確かさ (20 万分の 1) 以下で平均原子量を決定し、原子量に由来する高精度 O₂ 標準ガスの不確かさは 0.06 ppm となった。

2017年度に高精度O₂標準ガスを5本調製した。図13に、後述する磁気式酸素計でこの5本と2016年度に調製した3本を比較した結果を示す。図中の縦軸は2017年度の5本の標準ガスから求めた回帰直線からの残差を表わす。2016年度の標準ガス濃度は、2017年度に比べて約2 ppm高かった。2017年度は上記理由により温度差が無い状態で秤量を行ったが、2016年度の調製時は温度差の影響が不明であり温度差が十分に小さくなる前に秤量したことが原因と推測される。2017年度の結果は ± 1 ppmの範囲に入っており、目標とする不確かさの達成が示された。

2017年度に調製した標準ガスを用いて、巡回比較実験を行った。本巡回比較実験において、EMRI・東北大学は質量分析計、NIESはGC-TCD、スクリップス海洋研究所は干渉計で分析した。巡回した5本の中で最も大気の $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ に近い標準ガスの分析結果では、各参加機関の $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ をEMRIの値からの偏差で表すと、NIESが-338.9 per meg、東北大学が-353.5 per meg、スクリップス海洋研究所が-517.4 per megであった。

磁気式酸素計の検出部内に導入・排出される比較ガスと試料ガスの圧力を電子式圧力制御器により制御したが、5~10 ppmの不確かさがあった。磁気式酸素計の出力は温度と比例関係があることが分かり、温度変化を減らすために検出部を断熱材で覆った。その結果出力値の不確かさは2.5 ppm弱と小さくなった。さらに比較ガスのO₂濃度と温度依存性の関係を調べ、O₂濃度が20.7%の時に温度依存性がほぼなくなることを見出した。これら条件で容器詰め空気を5時間測定したところ、15分間平均の標準偏差は0.7 ppmであり、標準ガスの妥当性評価に要求される不確かさ以下となった。質量比混合法で調製したO₂濃度標準ガス5本を磁気式酸素計で検証した。標準ガスの調製濃度と測定値から求めた回帰直線からの残差を図13に示す。2017年度に調製したO₂濃度標準ガスの残差は ± 1 ppmの範囲内にあり、調製の不確かさが1 ppm以下であることを検証できた。

磁気式酸素計のより安定化を検討するために、検出部の温度と磁場、試料ガスと比較ガスの検出部に導入されるとききの圧力をモニターし、磁気式酸素計の変動と比較した。試料は精製空気を用い約2日間連続測定した。ただし、温度依存性が出やすいように、比較ガスの濃度を最適化せず、また断熱材で検出部を覆わなかった。2日間での磁気式酸素計の変動(標準偏差)は5.1 ppmであった。信号強度は温度と一次の関係にあるので、温度を用いて補正を行ったところ、標準偏差は1.59 ppmとなった。また磁場の強度と比例するとして温度と磁場を用いて補正を行った時の標準偏差も1.57 ppmであった。従って、温度による補正は非常に有効であり、補正することでより安定した測定が可能であることが示された。

4. 成果

4.1 課題関連イベントの開催

①本研究の参画者が所属する産総研の研究ユニットが中心となって一般向けの講演会である、H26年度産総研環境・エネルギーシンポジウムシリーズ「炭素循環・気候変動のモニタリングから緩和・適応技術へ ～フィールドとの対話からの示唆～」(産業技術総合研究所主催、2014年9月3日、機械振興会館)を開催し、本研究の成果の一部が発表された。

②本研究の参画者が、世話人になって日本気象学会2015年度秋季大会において、スペシャルセッション「温室効果気体研究の観測・測定技術の進展による新たな展開」(2015年10月28日、京都テルサ)を開催し、当研究に関する成果も発表された。関連研究者を含む150名以上の参加があった。

③産総研が例年開催している標準ガスクラブ講演会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連携して、「平成28年度標準ガスクラブ・温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループ合同講演会」(2017年2月17日、気象庁3号庁舎)を開催した。日本で温室効果ガス観測に携わる主な機関が参加した講演会であり、研究者のみならず観測業務に携わる人など約70名が参加した。当研究の成果を含む最新の研究成果が発表された。

④環境省及び経産省職員に対する勉強会(2018年12月19日、環境省)を開催した。

4.2 データ公開・共有の実施

当研究で実施している南鳥島の観測に関するメタ情報は、地球環境情報統融合プログラム(DIAS)

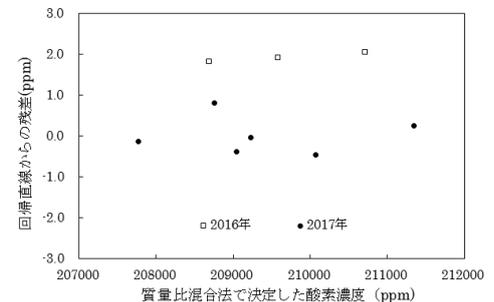


図 13. 2016 年度と 2017 年度に調製した標準ガスの O₂ 濃度差。

に登録され公開されている。また、他機関の研究者とのデータ共有やモデラーへのデータ提供を行っている。

4.3 論文発表

- ① S. Ishidoya, K. Tsuboi, S. Murayama, H. Matsueda, N. Aoki, T. Shimosaka, H. Kondo, and K. Saito : SOLA, 13, 230-234, doi:10.2151/sola.2017-042 (2017)
 “Development of a continuous measurement system for atmospheric O₂/N₂ ratio using a paramagnetic analyzer and its application in Minamitorishima Island, Japan”
- ② N. Aoki, and T. Shimosaka : Anal. Sci., 34, 487-493, doi: 10.2116/analsci.17P380 (2018)
 “Development of an analytical system based on a magnetro-pneumatic oxygen analyzer for atmospheric oxygen determination”
- ③ K. Ishijima, M. Takigawa, Y. Yamashita, H. Yashiro, C. Kodama, M. Satoh, K. Tsuboi, H. Matsueda, Y. Niwa, and S. Hirao, SOLA, 14, 111-115, doi:10.2151/sola.2018-019 (2018)
 “Analysis of high radon-222 concentration events using multi-horizontal-resolution NICAM simulations”
- ④ 石戸谷重之, 月刊 環境管理, 54, 14-20 (2018).
 「大気主成分組成の高精度観測に基づくCO₂循環と気候変動の評価 — 地球温暖化の実態解明を目指して」
- ⑤ N. Aoki, S. Ishidoya, N. Matsumoto, T. Watanabe, T. Shimosaka, and S. Murayama, Atmos. Meas. Tech., 12, 2631-2646 (2019)
 “Preparation of primary standard mixtures for atmospheric oxygen measurements with less than 1 μmol mol⁻¹ uncertainty for oxygen molar fractions”

4.4 口頭発表

- ① 坪井一寛、松枝秀和、澤康介、丹羽洋介、村山昌平 : 日本地球惑星科学連合2014年大会(2014)
 「北西太平洋上の大気中ラドン濃度の時空間変動」
- ② 石戸谷重之 : H26年度産総研環境・エネルギーシンポジウムシリーズ、炭素循環・気候変動のモニタリングから緩和・適応技術へ ～フィールドとの対話からの示唆～ (2014)
 「空気の主成分の観測による炭素循環・気候変動のモニタリング」
- ③ 石戸谷重之、坪井一寛、田口彰一、松枝秀和、村山昌平、澤庸介、丹羽洋介、高辻慎也、藤原宏章、出原幸志郎、奥田智紀、森陽樹 : 日本気象学会2014年度秋季大会(2014)
 「東京—南鳥島間上空における大気中酸素濃度の変動」
- ④ 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介、高辻慎也、藤原宏章、奥田智紀、出原幸志郎、森陽樹、宇佐美哲之 : 第20回大気化学討論会(2014)
 「南鳥島における大気中二酸化炭素の安定同位体比の変動」
- ⑤ T. Shimosaka, and N. Aoki: 13th Workshop of APMP/TCQM Gas Analysis Working Group (2015)
 “Standard gases for atmospheric observation prepared by gravimetric method”
- ⑥ 坪井一寛、松枝秀和、澤康介、丹羽洋介、高辻慎也、藤原宏章、出原幸志郎、奥田智紀、森陽樹 : 日本地球惑星科学連合2015年大会(2015)
 「北西太平洋上の大気中水素濃度観測」
- ⑦ 石戸谷重之、村山昌平、遠嶋康徳、坪井一寛、松枝秀和、田口彰一、Prabir K. Patra、近藤裕昭 : 日本地球惑星科学連合2015年度連合大会 (2015)
 「つくば市郊外、落石岬、波照間島および南鳥島における大気中アルゴン濃度と大気ポテンシャル酸素の同時観測」
- ⑧ S. Ishidoya, S. Murayama, N. Aoki, T. Shimosaka, and H. Kondo : 18th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT) (2015)
 “A system for continuous measurements of atmospheric O₂/N₂ and Ar/N₂ ratio, stable isotopic ratios of N₂, O₂ and Ar and its application in preparing gravimetric standards for atmospheric O₂/N₂ ratio”
- ⑨ Y. Mori, Y. Esaki, A. Takizawa, S. Takatsuji, T. Okuda, K. Dehara, S. Hosokawa, T. Kawasaki, H. Koide, H. Matsueda, Y. Sawa, K. Tsuboi, and Y. Niwa : The 7th Asia-Pacific GAW Workshop on Greenhouse Gases (2015)
 “The JMA activities and network for GHG observation and recent topics”
- ⑩ S. Ishidoya, K. Tsuboi, S. Taguchi, Y. Niwa, H. Matsueda, S. Murayama, S. Takatsuji, T. Okuda, K. Dehara, Y. Mori, and S. Hosokawa : APO Workshop (2015)
 “Time and space variations of Atmospheric Potential Oxygen over the Western North Pacific observed by using a cargo aircraft C-130H”
- ⑪ 石戸谷重之、村山昌平、遠嶋康徳、坪井一寛、後藤大輔、田口彰一、松枝秀和、森本真司、菅原敏 : 日本気象学会2015年度秋季大会 (2015)
 「気候変動と炭素循環の包括的評価を目指した大気中アルゴン濃度と酸素濃度の高精度観測」
- ⑫ 下坂琢哉、青木伸行、石戸谷重之、村山昌平 : 日本気象学会2015年度秋季大会 (2015)
 「質量比混合法によるSIトレーサブルな大気観測用標準ガスの開発」

- ⑬ 青木伸行、下坂琢哉、石戸谷重之、村山昌平：日本気象学会2015年度秋季大会（2015）
「大気観測用超高精度酸素標準ガスの開発」
- ⑭ 坪井一寛、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介、江崎雄治、滝沢厚詩、高辻慎也、出原幸志郎、奥田智紀、森陽樹、細川周一：日本気象学会2015年度秋季大会（2015）
「気象庁における温室効果ガスの定常観測と今後の展開」
- ⑮ 石戸谷重之、青木伸行、村山昌平、下坂琢哉、近藤裕昭、坪井一寛、菅原広史：第21回大気化学討論会（2015）
「磁気式酸素計を用いた大気中酸素濃度の高精度連続観測システムの開発とその応用」
- ⑯ 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介、高辻慎也、奥田智紀、出原幸志郎、森陽樹、細川周一、宇佐美哲之：日本気象学会2016年度春季大会（2016）
「南鳥島における大気中二酸化炭素の安定同位体比の観測」
- ⑰ 青木伸行、下坂琢哉、石戸谷重之、村山昌平：第22回大気化学討論会（2016）
「大気観測用高精度酸素標準ガスの開発」
- ⑱ 石戸谷重之、坪井一寛、丹羽洋介、村山昌平、松枝秀和、澤庸介、奥田智紀、出原幸志郎、細川周一：日本気象学会2016年度秋季大会（2016）
「南鳥島における大気中酸素濃度の連続観測」
- ⑲ 坪井一寛、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介：第14回環境研究シンポジウム（2016）
「大気中ラドン観測による東アジアの微量気体の発生と輸送の解明」
- ⑳ 石戸谷重之、村山昌平、近藤裕昭、青木伸行、下坂琢哉：標準ガスクラブ・温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループ合同講演会（2017）
「大気中の酸素濃度およびアルゴン濃度の観測とその標準ガス開発における課題」
- ㉑ 青木伸行、下坂琢哉、石戸谷重之、村山昌平：標準ガスクラブ・温室効果ガス観測データ標準化ワーキンググループ合同講演会（2017）
「質量比混合法による超高精度酸素標準ガスの調製」
- ㉒ 石戸谷重之、遠嶋康徳、坪井一寛、村山昌平、丹羽洋介、松枝秀和：日本地球惑星科学連合2017年度連合大会（2017）
「国内5箇所の上観測サイトにおける大気中アルゴン濃度の季節および年々変動」
- ㉓ S. Ishidoya, Y. Tohjima, K. Tsuboi, D. Goto, S. Murayama, S. Morimoto, Y. Niwa, and H. Matsueda：10th International Carbon Dioxide Conference（2017）
“Seasonal and interannual variations in the atmospheric Ar/N₂ ratio observed by air monitoring networks of Japanese research institutes”
- ㉔ S. Murayama, K. Tsuboi, S. Ishidoya, H. Matsueda, Y. Sawa, Y. Niwa, K. Dehara, K. Kozumi, S. Hosokawa, J. Ohtake, and T. Usami：10th International Carbon Dioxide Conference（2017）
“Measurements of atmospheric CO₂ and its δ¹³C and δ¹⁸O at Minamitorishima Island in the western North Pacific”
- ㉕ N. Aoki, T. Shimosaka, S. Ishidoya, and S. Murayama：19th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT 2017)（2017）
“Preparation of high precision standards (with ± 1 ppm) using a gravimetric method for measuring atmospheric oxygen”
- ㉖ 坪井一寛、松枝秀和、丹羽洋介、澤庸介、村山昌平、石戸谷重之、中村雅道、齊藤和幸、高辻慎也、古積健太郎、細川周一、幸田笹佳：第23回大気化学討論会（2017）
「ラドン観測による温室効果ガスデータの選別手法」
- ㉗ 石島健太郎、滝川雅之、山下陽介、八代尚、小玉知央、佐藤正樹、坪井一寛、松枝秀和、丹羽洋介、森泉純、山澤弘実、遠嶋康徳、平尾茂一：日本気象学会2017年度秋季大会（2017）
「NICAMを用いたラドン高濃度イベントの解析」
- ㉘ T. Shimosaka, and N. Aoki：15th workshop of APMP/TCQM Gas Analysis Working Group（2017）
“Oxygen analyzer for verification of high precision standard gases and observing variation of atmosphere oxygen concentration”
- ㉙ 松枝秀和、中村貴、坪井一寛、丹羽洋介、澤庸介、眞木貴史、村山昌平、石戸谷重之、齊藤和幸：日本気象学会2018年度春季大会（2018）
「大気中ラドン観測によるデータ選別手法の改良」
- ㉚ 石島健太郎、滝川雅之、山下陽介、八代尚、小玉知央、佐藤正樹、坪井一寛、松枝秀和、丹羽洋介：日本地球惑星科学連合2018年度連合大会（2018）
「NICAMを用いたラドン高濃度イベントの解析」
- ㉛ 石戸谷重之、坪井一寛、丹羽洋介、村山昌平、松枝秀和、青木伸行、澤庸介、古積健太郎、梅澤研太、雪田一弥、西田重晴、山本めぐみ：日本気象学会2018年度秋季大会（2018）
「南鳥島における大気中酸素濃度の連続観測 - 第2報 -」
- ㉜ S. Murayama, K. Tsuboi, S. Ishidoya, H. Matsueda, Y. Niwa, Y. Sawa, S. Takatsuji, K. Saito, K. Kozumi,

H. Koda, S. Hosokawa, M. Nakamura, T. Usami, and S. Morimoto: 14th iCACGP Quadrennial Symposium & 15th IGAC Science Conference (2018) "Variations in atmospheric CO₂ and its $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ observed at Minamitorishima Island in the western North Pacific"

③ 石島健太郎、坪井一寛、松枝秀和、澤庸介、丹羽洋介、眞木貴史、中村貴：日本地球惑星科学連合2019年度連合大会（2019）

「気象庁観測所において観測された大気中ラドン濃度の変動」

④ 石戸谷重之、坪井一寛、丹羽洋介、村山昌平、松枝秀和、澤庸介、青木伸行、石島健太郎、古積健太郎、梅澤研太、雪田一弥、西田重晴、山本めぐみ：日本地球惑星科学連合2019年度連合大会（2019）

「C-130H輸送機により観測された北西太平洋上空における大気ポテンシャル酸素の季節および年々変動」

⑤ 村山昌平、坪井一寛、石戸谷重之、松枝秀和、丹羽洋介、澤庸介、石島健太郎、古積健太郎、梅澤研太、雪田一弥、西田重晴、山本めぐみ、宇佐美哲之、森本真司：日本地球惑星科学連合2019年度連合大会（2019）

「南鳥島における大気中CO₂濃度および炭素・酸素安定同位体比の連続観測」