

B-9 太平洋域の人為起源二酸化炭素の海洋吸収量解明に関する研究

(4) 海洋二酸化炭素データ統合に関する分析標準化に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

地球温暖化研究プロジェクト炭素循環研究チーム

野尻幸宏・荒巻能史・江頭 毅

同

A. Fransson (日本学術振興会特別研究員)

平成13～17年度合計予算額 48,963千円

(うち、平成17年度予算額 3,322千円)

※ 上記の予算額には、間接経費 11,305千円を含む)

〔要旨〕 海洋の二酸化炭素吸収現象を全海洋規模で推定するには、全海洋的国際共同観測とデータ統合解析が必要であるが、測定に偏差が存在すると統合解析が困難になる。本研究では、表層二酸化炭素分圧測定について測定の国際相互比較を行い、データ統合への活用を図った。二酸化炭素分圧測定の正確さを検証するためには、装置を持ち寄る相互比較実験が最もよい方法である。2003年3月に大容量の室内海水プール(水産総合研究センター水産工学研究所)において、国内3機関、海外8機関から、13台の海洋表層二酸化炭素分圧測定装置を集める相互比較実験を行った。実験結果から海洋表層二酸化炭素分圧測定における誤差要因が明らかになった。水温変化は、平衡器水温と表面海水温の精密測定で補正可能であるが、できるだけ水温変化をさせない装置設置が望まれる。有機物分解による正の測定誤差は補正困難であるので、平衡器を清浄に保ったり、海水流量を多くしてその効果を小さくしたりすることが必要である。再供給空気による誤差は、低二酸化炭素分圧で測定値を高くする方向の誤差、高二酸化炭素分圧で逆の効果があり、再供給空気量を減らす、あるいは、二酸化炭素分圧を海水に近づけた再供給空気を導入するような工夫が必要である。平衡器内圧は大気圧と等しくすることが必要であるが、場合によっては適切に補正することが有効であった。今回の知見は、世界各国各機関の海水二酸化炭素分圧測定の正確さを高めることに有効であると考えられる。相互検討実験で高い正確さを確保していることが確認された測定装置を、日本-豪州-ニュージーランド航路の定期貨物船に新造船時に搭載した。これまでの貨物船観測実施の経験と相互比較実験で得たノウハウを踏まえて多くの改良を行った。2005年11月の初航海で装置の試験運転を行い、特性を確認して2006年からの本格運転を迎えることとなった。また、表層二酸化炭素分圧観測手法として期待されている自動ブイによる測定について、相互比較実験で確立した手法により正確さを確保する実験を行った。

〔キーワード〕 海洋表層二酸化炭素分圧、計測手法、相互比較実験、平衡器、国際共同観測

1. はじめに

海洋の二酸化炭素吸収現象を定量的に観測・測定する方法の一つが、海洋表層のガス交換を測定する方法で、海水大気間の二酸化炭素濃度の差を測定し、風速、水温など気象・海象データとあわせて、その海域の二酸化炭素吸収量を見積もる。この観測を、全球海洋について、季節をよくカバーして行くと、現在の海洋の正味二酸化炭素吸収が見積もれる

とともに、二酸化炭素の吸収域・放出域が明らかになり、また、海域の二酸化炭素吸収・放出の季節変化がわかり、海洋の物質循環モデルを検証するための有効な手がかりとなる。将来の海洋の二酸化炭素吸収量変化を予測することは、気候変動を許容範囲に押さえるために、どの程度化石燃料消費の抑制を行うべきかを決める重要な鍵になるので、それを予測するための海洋炭素循環モデルを高精度にすることが求められている。このような、全海洋的規模で行うべき観測は、国際共同で行わざるを得ず、得られたデータの統合解析で全海洋吸収量が明らかになるものである。そのために、各国、各測定機関の測定の確からしさが保証されることが必要はデータ統合解析の条件である。

また、海洋が長期にわたって化石燃料期限の二酸化炭素を蓄積する状況を観測・測定する方法で重要なものの一つが、海水中の炭酸物質（通常は全炭酸とアルカリ度）の濃度を海洋表層から深層までの分布を正確に測定し、その経年的な増加から長期の蓄積的海洋吸収量が実測される。これは、大洋の断面を10年程度の間隔で繰り返し測定することで行うので、その間で測定の精度の管理がなされないと、わずかな増加量を正確に決めることができなくなる。異なる観測機関のデータの比較までを可能にすることが海洋炭素循環の研究グループ間で必要な懸案となっている。この研究課題では、海洋表層の二酸化炭素分圧測定 of 国際的な方法間比較を中心に、海水炭酸系の観測精度向上の取り組みを実施する。

海洋表層の二酸化炭素分圧測定をより広範囲に行う手法として、国立環境研究所の先進的な観測や欧州各国の共同研究で一般化してきた貨物船を用いる繰り返し観測は定着してきた。しかしながら、貨物船は、貿易量が大きい航路に集中して航走するので、特に南半球のカバレッジを高めることは困難である。そのため、時空間的カバレッジを高めるもう一つの方法である自動ブイ計測の研究・開発が各国で始まっている。特に、フランス、米国が先進的であり、2003年の国際相互比較実験でも、測定装置を持ち込み、その偏差の原因などを解明したところである。そこで、本研究で開発した計測装置の相互比較能力を活用して、開発中のブイ運用型海洋表層二酸化炭素分圧測定装置に対して実施した精度管理について合わせて報告する。

2. 研究目的

世界各国では、主に調査船で海洋表層の二酸化炭素分圧測定が行われているが、その測定法の標準化は、大気 of 二酸化炭素濃度測定と比較して困難な問題がある。例えば、大気 of 二酸化炭素測定の標準化には、標準のボンベ空気を使うことができるし、海水 of 全炭酸・アルカリ度測定の標準化には、スクリップス海洋研究所で精度管理されている標準海水を用いることができる。しかしながら、二酸化炭素分圧測定は、船上で連続的に海水を流す系で行われるので、瓶詰めの標準海水を標準とすることができない。一般的には、海水と気液平衡を達成させた空気を、二酸化炭素濃度標準ガスに対して赤外分光光度計で測定するのであるが、平衡器の構造や、分光光度計に導くための除湿法など、測定装置構成で測定値に差が生じることが考えられる。

そのため、現在のところ唯一の正確さを確認する方法が、各機関の測定装置を持ち寄り、同じ標準空気を用いて、同じ海水 of 二酸化炭素分圧を測定することである。そのためには、複数の装置に、同じ二酸化炭素分圧を持つ海水を、その温度を変えずに、大量に供

給する必要がある。本研究課題の関連課題で行った国内機関の相互検定実験が成功したのは、大容量の室内海水プールを利用したからであり、本課題ではその設備を国際相互検定に利用する。その結果として、各国の主要な観測研究機関の測定の正確さ、あるいは、測定値の偏差が明らかにされ、国際的なデータの統合解析の際に、有用な情報を与えるのが本課題の目的である。このような実験によれば、機関間の測定値偏差の解消という目的とともに、実際の観測に応用できる数々のノウハウが明らかになり、それらは、船上観測現場に生かすことができる。

また、新しい手法であるブイで洋上に設置あるいは漂流する手法による海洋表層二酸化炭素分圧測定についても、標準海水による標準は困難であり、国際相互検定実験でその正確さが確かめられた国立環境研究所開発による標準的な船上仕様測定装置を用い、ブイ運用型海洋表層二酸化炭素分圧測定装置の誤差要因の解明を行うことは有用である。今後、世界的に開発・導入が広まると予想されるブイ設置型海洋表層二酸化炭素分圧計測装置の正確さの確保において、本研究課題で進めてきた分析標準化の手法が応用できることを明らかにし、諸外国を含む測定機関の計測精度管理に貢献することを目的とした。

3. 海洋表層二酸化炭素分圧測定装置の国際相互比較実験

3 (1) 研究方法

2002年2月9日、ハワイ大学にて開催されたUNESCO IOC (Intergovernmental Oceanographic Commission)とSCOR (Scientific Committee on Oceanic Research)のもとに組織されているCO₂ Advisory Panelの会合で、2003年1月に日本で二酸化炭素分圧測定に関する相互比較実験を行うことが了承された。実際の相互比較実験は他の国際会合スケジュールと調整し、3月となった。実験には、国内機関の相互検定実験で実績がある大容量の室内海水プール(水産総合研究センター水産工学研究所)を利用した。

プールサイドには、大量(300L/min)の海水流量の海水配管を設け、各装置が海水導入できるように枝管を取り付けた。標準ガス4種(CO₂濃度を国立環境研究所のスケールで検定)の配管を設備し、全装置が同じガスで検量できるようにした。海水容量170tの室内プールであるので、12時間の比較運転間の温度変動は十分に小さく(0.25度)、極めて安定したCO₂分圧で、比較実験を行うことができた。プールのCO₂分圧は塩酸または水酸化ナトリウムの注入で自由に調整できるので、測定の正確さと分圧値の関係を知らることができ、自然海域での比較実験より有利であった。参加測定装置の気液平衡器すべてに、検定済み水温計を提供し、0.01度の精度でプール水温と平衡器水温の差を測定した。このことで、共通配管から平衡器に分岐することによる温度変化影響を除いた。結果として、設備が不十分であったら困難であった0.3ppm以下の測定値の差までも、明らかにすることができる実験となった。

参加機関は、本研究課題に参画している国内3機関と海外8機関であった。

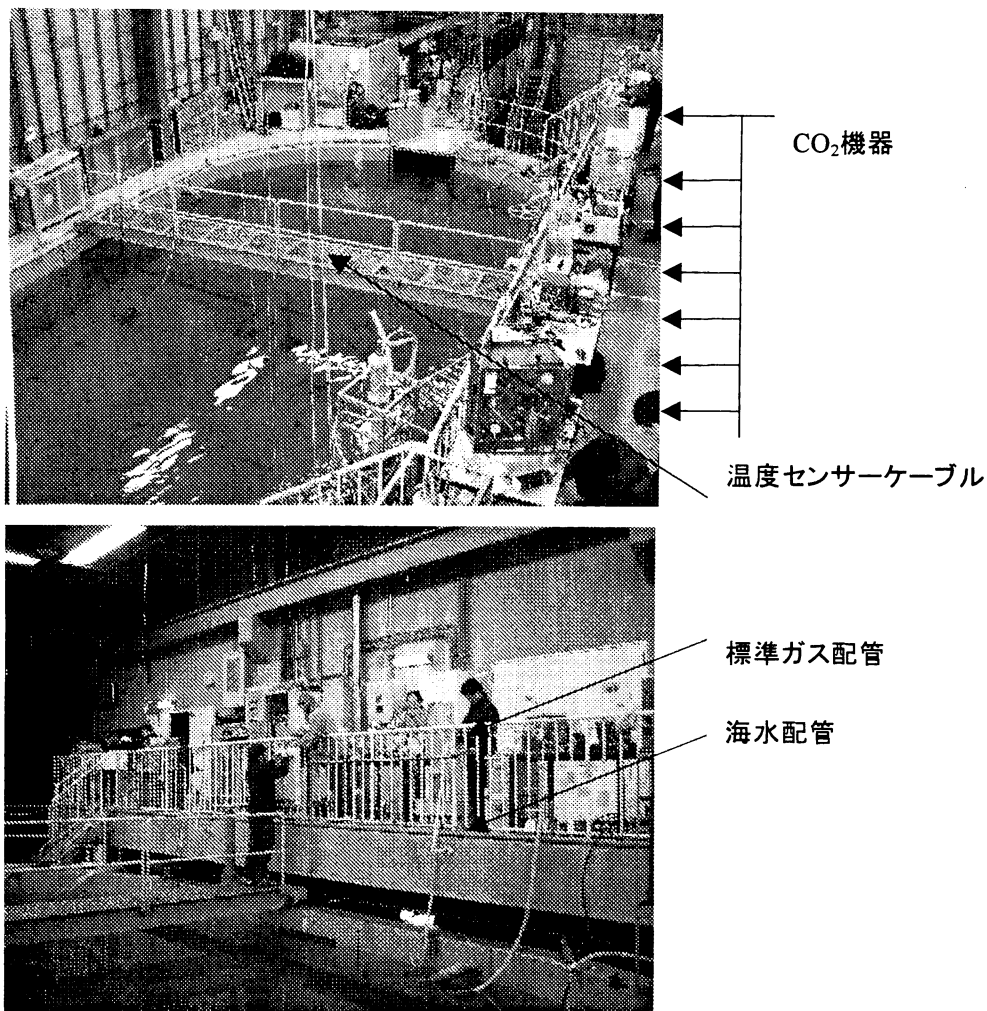


図1 水産工学研究所室内海水プールでの測定機器の設置状況

○船上仕様二酸化炭素分圧測定装置

国立環境研究所	タンデム型気液平衡器 (バブリング長0.7m)
	タンデム型気液平衡器 (バブリング長1.0m)
産業技術総合研究所/関西総合環境センター	シャワー型平衡器 (気象研究所型)
水産総合研究センター	膜 (ゴアテックス) 交換式気液平衡器
イギリスEast Anglia大学	パーコレータ型平衡器
ドイツKeel大学	ラミナーフロー水流とバブル空気流の組み合わせ平衡器
米国NOAA	シャワー水流とバブル空気流の組み合わせ平衡器
米国Monterey湾水族館研究所	膜 (ポリプロピレン) 交換式気液平衡器
韓国プサン大学	シャワー型平衡器 (Weiss型)
ニュージーランドNIWA	シャワー水流とバブル空気流の組み合わせ平衡器

参加した船上仕様二酸化炭素分圧測定装置のすべてが、気液平衡器と赤外分光分析計によるガス測定システムの組み合わせであった。

○係留・漂流仕様二酸化炭素分圧測定装置

フランスCNRS

膜交換－比色検出

米国Montana大学

膜交換－比色検出

米国Monterey湾水族館研究所 管状平衡器＋赤外分光光度計

3月7-8日にかけて、装置のセットアップを行い、10日以降、4回の終夜運転で各装置のデータ比較を行った。10-11日の最初の比較では平衡空気を除湿した気体のCO₂分率(xCO₂ dry)で表現して296, 465ppmでの試験を、11-12日の比較では276, 363, 440ppmでの試験を、12-13日の比較では284, 351, 437ppmでの試験を行った。プールのCO₂分圧は、塩酸と水酸化ナトリウムの添加で調整した。最終の13-14日の試験では11.1度から12.6度まで水温を上昇させたので405ppmから428ppmまでxCO₂が上昇した。

3 (2) 結果と考察

3 (2) ①結果の概要

図2にその第1日目の比較実験の結果を示す。国立環境研究所（タンデム平衡器1.0m長）装置を基準として、各装置の偏差を示した。丸がプールCO₂分圧を465ppm（xCO₂ dryとして）に調整して行った時間帯の結果、四角が296 ppmに設定して行った時間帯の結果である。装置イからウは船上仕様の装置であり、気液平衡器で海水と平衡にした空気を得てそのCO₂濃度を赤外分光光度計で測定するものである。装置イは国立環境研究所のタンデム平衡器0.7m長の装置であり、基準装置と原理・検出系が同じであるので、その差はない。この2台の装置の偏差は、実験期間を通してほぼ0.3ppm以内であり、他の装置の測定値を比較する基準とすることが、参加機関から認められた。これは、その後の実験結果検討を容易にした。

国立環境研究所の装置を基準とすると、他のすべての船上仕様装置は高いプールpCO₂で低い値、低いプールpCO₂で高い値を示すことが分かった。2日目の比較実験で、大気と近いプールpCO₂に設定して実験を行った時には、多くの装置でより良い一致を示した。国立環境研究所の装置だけが空気通過式平衡器を使っており、ウからコの装置は循環式平衡器を用いている。後者の場合、

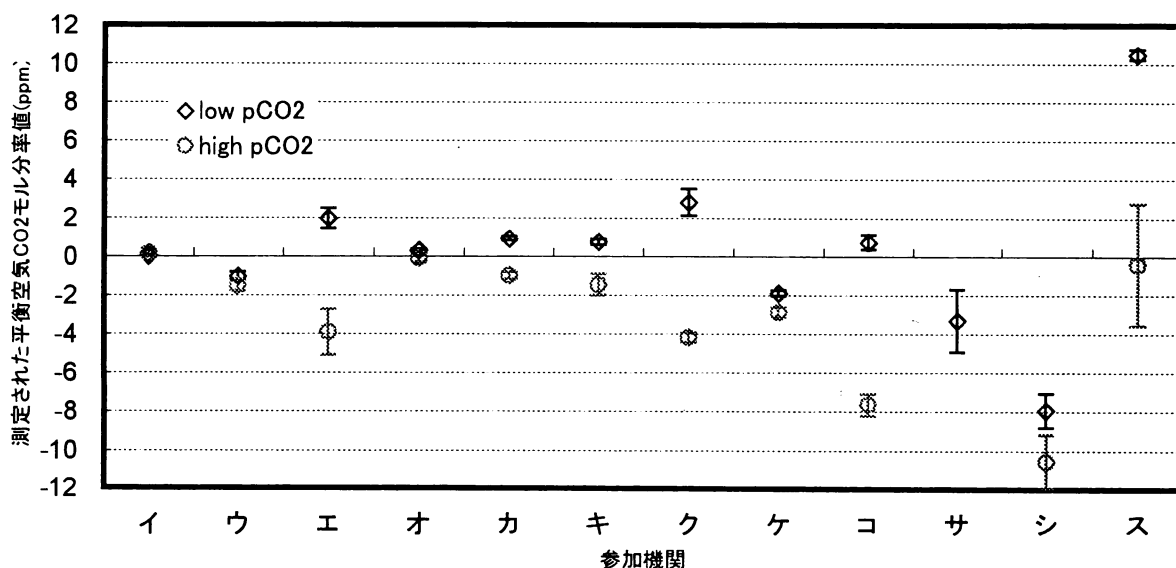


図2 比較実験の結果、1日目の比較実験結果で低いpCO₂は265ppm、高いpCO₂は465ppmであった。装置の順は本文の参加機関順とは一致していない

少量の外気を導入しながら測定するか、測定中に外気が間欠的に導入される。結果から、循環式平衡器で、高 $p\text{CO}_2$ と低 $p\text{CO}_2$ でそれぞれ負と正の方向に誤差がありうるということが理解された。これは、外気導入量が多い装置ほど効果が大きくなる。また、いくつかの装置では、基準装置から負の誤差があった。これは平衡器の内圧が大気圧よりわずかに加圧であることが原因であると考えられ、実験期間内にその調整を行うことでその誤差を小さくすることができた装置もあった。

装置オは極めて小型なものでその測定値は国立環境研究所装置と極めて近かった。ただし、膜式平衡器は、粒子状物質が蓄積するとつまりが生ずるので、導入海水ラインにフィルターを備えている。そのため、2日目の試験では、それまでの長時間継続運転の間にフィルターに蓄積した粒子状有機物の分解が起こり、測定された $p\text{CO}_2$ 値が高くなった。これは、意外な誤差要因であり、実際の船上運転でも起こりうる問題である。比較装置がない場合その効果を明らかにするのは困難であるが、今回のような精密な比較実験では検知された。

装置カ、キのように外気導入に起因する小さな誤差で高い $p\text{CO}_2$ と低い $p\text{CO}_2$ で誤差の方向が違うもの、装置ウ、ケのように、外気導入に起因する誤差は僅少であるが、平衡器圧力効果で高い $p\text{CO}_2$ でも低い $p\text{CO}_2$ でも測定値が低めになるもの、装置エ、ク、コのように大気導入誤差の解消が必要なものなど、各装置の特性が明らかになった。しかしながら、国立環境研究所装置2台と装置オは極めてよく一致し、カとキの2種の装置は誤差要因を考えると合理的な方向にわずかに測定値がずれているということで、国立環境研究所装置の正確さが参加機関から認められる形となった。

装置サ、シ、スは係留ブイ、あるいは、漂流系で使うタイプの装置である。シ、スの装置は、

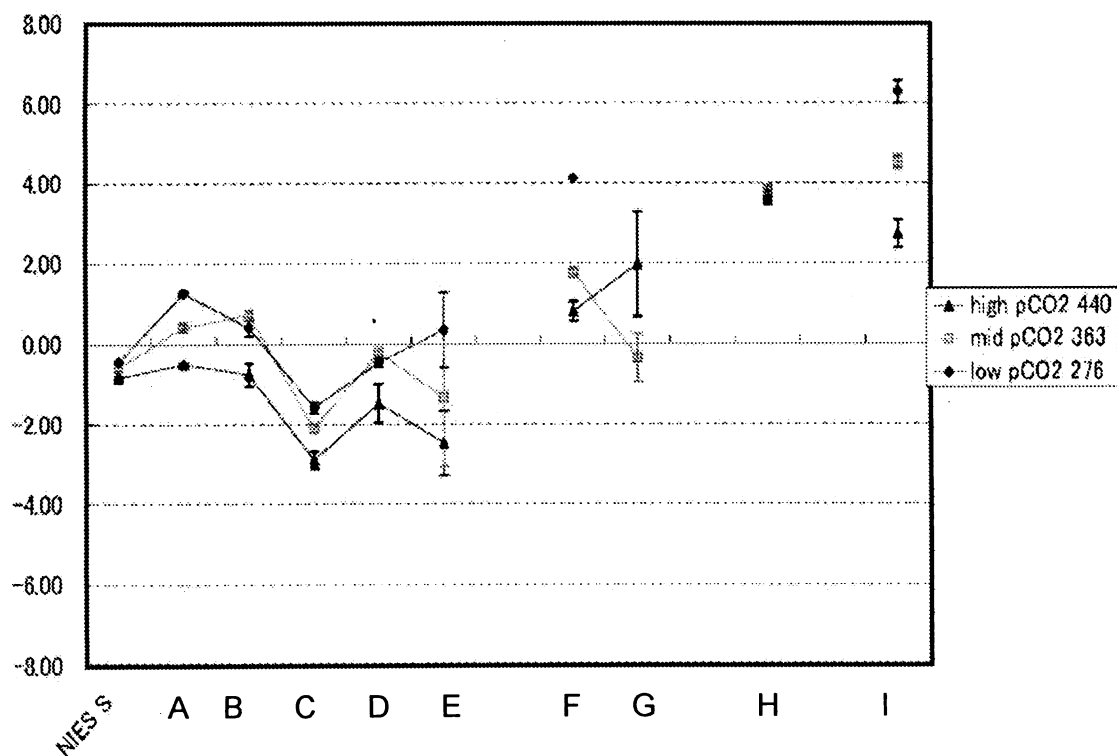


図3 海水 CO_2 分圧測定装置相互比較実験2日目の測定結果、国立環境研究所タンデム平衡器1.0m長を基準器とした偏差で表現、▲：高 CO_2 分圧条件、□：中 CO_2 分圧条件、◆：低 CO_2 分圧条件

海外の実験室で校正してから装置を持ち込み、校正定数をそのまま用いているので、同じ標準ガスで検定できるガス分析仕様の装置より不利である。それぞれ、10ppm程度の偏差が見られ、その後の3日間の比較実験中に、次第に測定値が高くなってゆく変化があった。このことから係留装置の検定の困難さ、ガス交換部への有機物付着と分解の問題などが明らかになった。船舶観測が困難な海域・季節のデータ取得を容易にする係留・漂流装置の利用は、今後の観測拡大に極めて重要であり、その進歩が待たれている。これらの装置開発の上で、正確な船上装置との比較は困難であり、今回のような実験の設定は有効であった。

3 (2) ②標準測定装置との偏差に基づく考察

図3に第2日目の比較実験の結果を示す。係留・漂流仕様の比色法2機種を除く10機種11台の結果である。国立環境研究所(タンデム平衡器1.0m長)装置を基準として、各装置の偏差で表現したので、10機種分のデータポイントがある。最も左が国立環境研究所(タンデム平衡器0.7m長)のデータであり、バブリング長の異なる2台の差がほとんどないことが分かる。1日目と2日目のデータで顕著に異なったのがH機種であり、1日目は基準器との差が小さかったものが、基準器より約4ppm高い結果となった。2日目と3日目の間にフィルターを洗浄したところ、3日目の測定値がもとに戻ったことから、原因が平衡器に海水を供給するラインに入っているインラインフィルターにあることがわかった。H機種は海水流路が細い平衡器であるために、流路の目詰まりを防ぐために、インラインフィルターを備えていた。プール海水は沿岸海水であり、有機物粒子がかなり多い条件で実験を行ったため、1日の運転でインラインフィルターに相当量の粒子が捕捉され、その分解で海水にCO₂が加わりCO₂分圧測定値を高めたものであった。

今回の実験では、基準器を含む7機種の結果の一致度が高いうえ、これらの機種は3日間の同

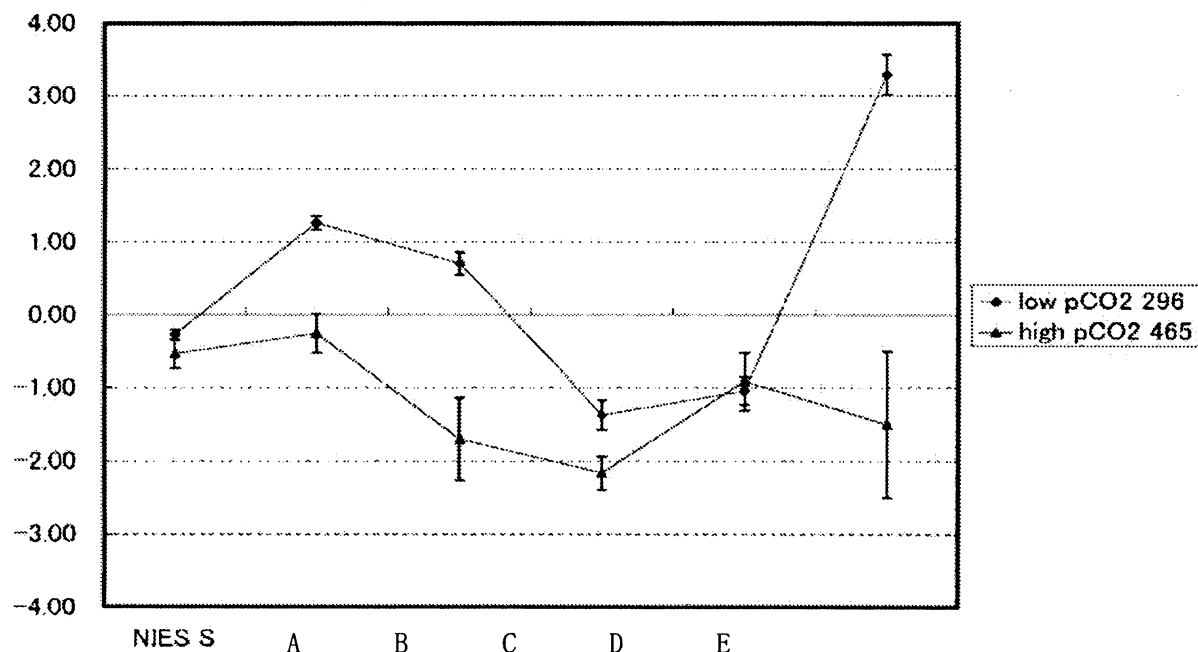


図4 海水CO₂分圧測定装置相互比較実験1日目の測定結果、比較的一致度の高い7機種(基準器を含む)の結果を基準器との偏差で表現、▲:高CO₂分圧条件、◆:低CO₂分圧条件

様な実験の間でおおむね同様な偏差を示し、安定な動作がされていたと結論付けられた。図4から図6にこれらの機種について実験各日の結果を、基準器との偏差で示した。図4が1日目の結果である。国立環境研究所タンデム型2台の偏差（バブリング長1.0mを全体の基準器として表現したので、グラフにはバブリング長0.7mの結果が示されている）は0.6ppm以下であり極めて小さい。他の5台の装置のうち4台で、低CO₂分圧時に高めの偏差、高CO₂分圧時に低めの偏差が見られた。この傾向は2日目の同じプロット（図5）でも見られ、再現性があることがわかった。

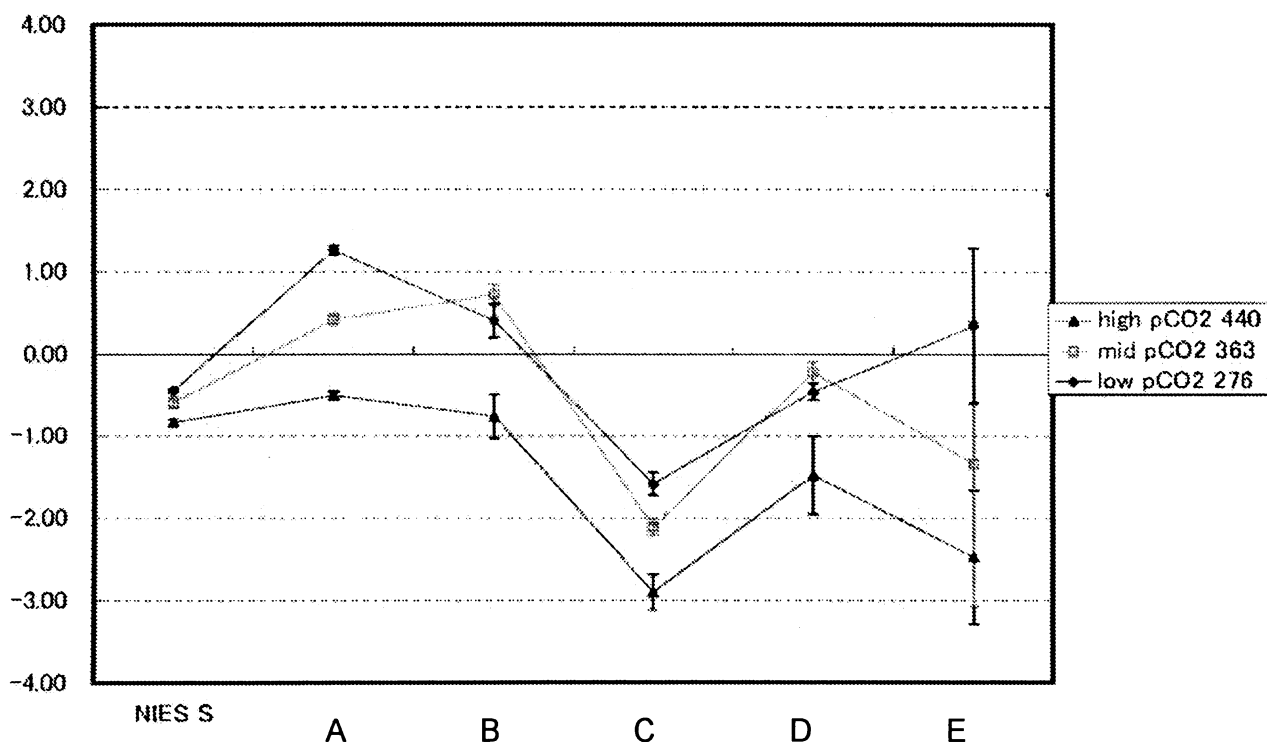


図5 海水CO₂分圧測定装置相互比較実験2日目の測定結果、比較的一致度の高い7機種（基準器を含む）の結果を基準器との偏差で表現、▲：高CO₂分圧条件、□：中CO₂分圧条件、◆：低CO₂分圧条件

実験からは、国立環境研究所の装置を基準とすると、他のすべての船上仕様装置は高いプールpCO₂で低い値、低いプールpCO₂で高い値を示すことが分かった。比較実験では、大気と近いプールpCO₂に設定して実験を行った時に、多くの装置で基準器に対してより良い一致を示した。国立環境研究所の装置だけが空気通過式平衡器を使っており、その他の装置は循環式平衡器を用いている。後者の場合、少量の外気を導入しながら測定するか、測定中に外気が間欠的に導入される。結果から、循環式平衡器で、高pCO₂と低pCO₂でそれぞれ負と正の方向に誤差がありうるということが理解された。これは、外気導入量が多い装置ほど効果が大きくなり、装置FとGが大きな偏差を示すことが多かった。

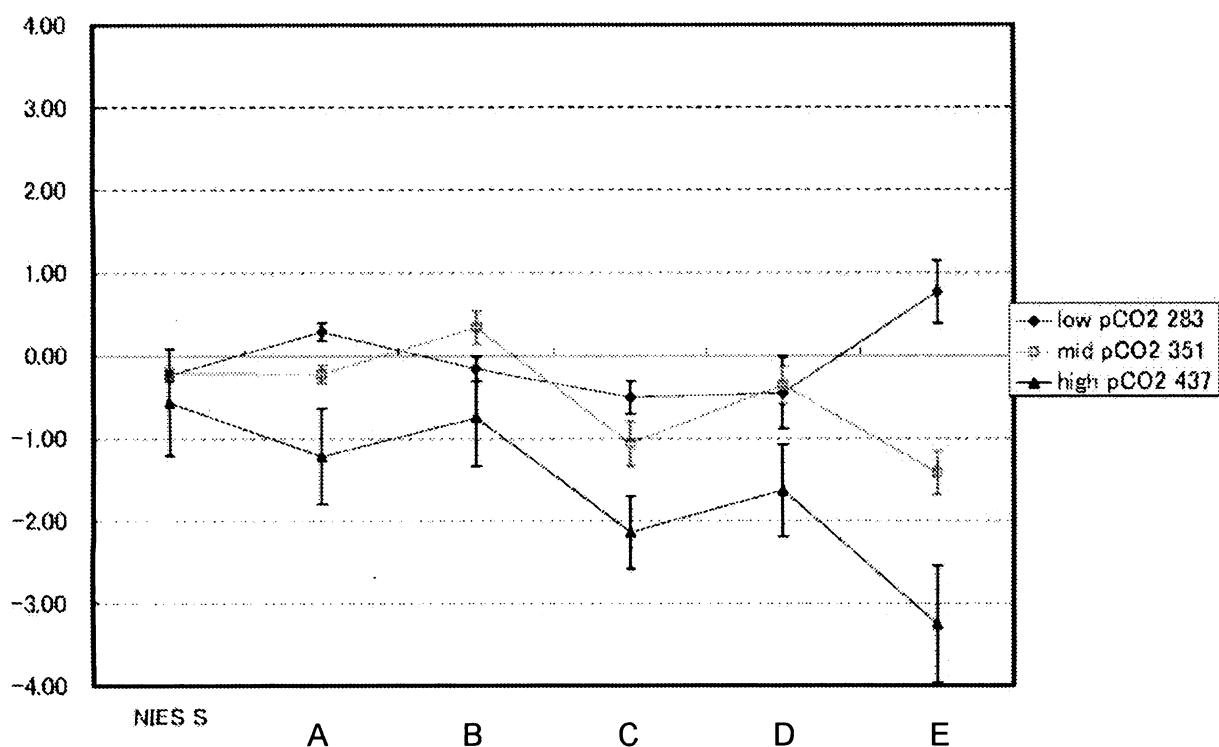


図6 海水CO₂分圧測定装置相互比較実験3日目の測定結果、比較的一致度の高い7機種（基準器を含む）の結果を基準器との偏差で表現、▲：高CO₂分圧条件、□：中CO₂分圧条件、◆：低CO₂分圧条件

また、いくつかの装置では、基準装置から負の誤差があった。これは平衡器の内圧が大気圧よりわずかに加圧であることが原因であると考えられ、装置Cについては、実験期間内にその調整を試み、3日目の実験で偏差が最小になった。装置Eの場合は、平衡器内圧が水柱の高さで読めるようになっており、その分の加圧度を補正することで、基準器との偏差を小さくすることができた。これらの現象は、平衡器内圧の適切な補正が重要であることを示した。

係留、あるいは、漂流系で使うタイプの装置の場合、船上装置と比較して不利な点が数あるが、かなりよい結果が得られた。図7が比色タイプの装置の例であり、基準器に対して2-4ppmほどの偏差が見られるが、オペレータの介在無く現場自動計測することを考えると、今後の使用が有望である。もう1機種の係留・漂流系用装置の場合は、現場では有機物分解の影響を防ぐ薬剤を用いて運転するが、室内プールでそれを使用することができなかったため、測定値が次第に高くなってゆく結果となった。ただし、運転開始時のデータの基準器に対する一致度は高かった。

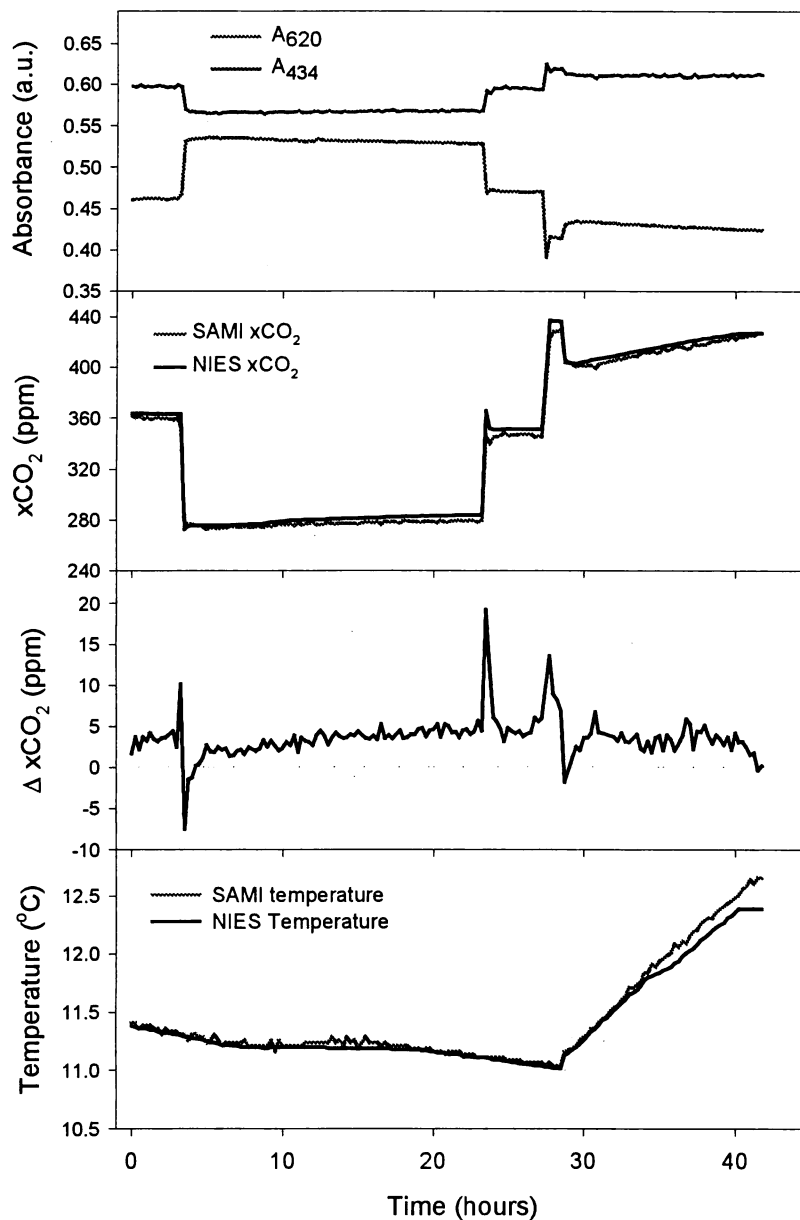


図7 海水CO₂分圧測定装置相互比較実験における係留系仕様装置の結果、国立環境研究所タンデム平衡器1.0m長を基準器とした偏差で表現

3 (3) 誤差要因に関する議論

今回の実験で得られた各機関の装置の測定値は、おおむねプラス2からマイナス4ppmの範囲で一致した。1994年と1996年に実施された以前の国際相互比較実験の結果より相当程度に改善された。各機関の測定技術の向上が見られるようである。ただし、今回の室内プール実験は船上運転と比較すると、理想的条件の比較実験であり、実際には船の動揺、船内温度・気圧の大きな変化など、測定の正確さを妨げる条件があるので、その実際の使用には注意が必要である。また、係留・漂流装置の正確さを確保するために、正しい測定値を与える標準測器の必要性も認識された。

国立環境研究所の測定装置の安定さ、正確さは、今回、他機関の装置の測定値との関係からも確認され、今後、国際的標準装置になりうる可能性がある。

CO₂ Advisory PanelとGCP (Global Carbon Project)が進めるプロジェクトIOCCP (International Ocean Carbon Coordination Project)では、この実験を受けたワークショップを2004年1月につくばで開催した。ワークショップ(Workshop on Ocean Surface pCO₂, Data Integration and Database Development)では、実験参加機関が集まり、結果の議論を行った。さらに、海洋表層二酸化炭素観測のデータ統合にむけたデータフォーマットの議論を行った。このような発展もあり、本研究課題による相互比較実験は、今後のグローバルな海洋表層二酸化炭素データ統合利用のために有効な実験となった。

ワークショップでは、実験の結果を踏まえ、以下の6つの海洋表層CO₂分圧測定で起こりうる誤差原因を検討し、その対策をまとめた。

①温度変化

表面海水の温度と平衡器温度に差が生ずると誤差原因になる。この誤差は、温度が高まる方向になる場合が多く、補正を行わないとCO₂分圧が高く計測される。対策は、表面海水温と平衡器水温を精密に計測し補正すること、平衡器・海水ラインの断熱保温により水温変化を小さくすること、海水流量を大きくして水温変化を小さくすることなどがある。今回の実験では、海水吸引ポンプの発熱が誤差要因になることも明らかになった。表面海水温度計は吸引ポンプからみて海側に設置する必要がある。

②有機物分解

平衡器あるいは海水ラインに有機物が蓄積すると、その分解によりCO₂分圧計測値が高くなる。これは、CO₂分圧を高める方向に作用するが、何かの計測値から補正することは困難である。対策は、ライン・平衡器の洗浄で有機物量を減らすこと、海水流量を多くして分解の効果を小さくすることである。

③再供給空気(re-supply air)

循環式平衡器の場合、赤外分光計セルを通過した空気を捨てる分を外気から補填する方法、赤外分光計セルを通過した空気を平衡器に戻すが平衡器内圧を大気圧と等しくするために間欠的に外気の一部を取り入れる方法、のいずれかが一般的である。いずれの場合も、海水のCO₂分圧が大気より低い場合は、外気を取り込むことでCO₂計測値を高める方向に、高い場合は逆の方向に誤差を生じる。対策は、平衡器・分光セルを含む体積に対して再供給空気の体積を小さくすること、再供給空気を海水のCO₂分圧に近づけてから導入する方法がある。今回の実験でこの点が明らかになり、別の平衡器で予備平衡にした空気を再供給空気とする方法が考案された。

④平衡器内圧

平衡器内圧が大気圧と等しくない場合、加圧ではCO₂分圧測定値を低める、減圧ではその逆の誤差が生じる。その対策は、平衡器のデザインの改良で大気圧と等しくすること、平衡器内圧を精密測定して誤差を補正する方法がある。

国立環境研究所で開発したタンデム平衡器の場合、これらの誤差要因が最小になるようにデザインされた平衡器である。一般的な装置と比較して、大きな海水流量を必要とし、設置の体積も大きい。これらは、誤差を極小にすることにも役立っている。実験の結果から、今後の各国機関の装置の改良に際して、国立環境研究所の設備で標準化することが提案された。各国機関がそ

の測定装置を世界標準の装置と比較することは、誤差要因の解決に役立ち、世界各国の観測データを統合において誤差を解消することに大いに役立つ。また、今回のような相互比較実験を定期的に繰り返すことに努力することで、各国各機関の測定技術を高めることが合意された。

4. ブイ搭載型海洋表層二酸化炭素分圧測定装置の正確さ

4 (1) 研究方法

国立環境研究所で試運転中のブイ運用型の海洋表層二酸化炭素分圧測定装置は、主として我が国の経済水域内で二酸化炭素の吸収／放出量を評価することを想定して設計を行っており、1年というような長期の運用よりは、1－2ヶ月の運用を繰り返すことを目的としている。表層係留系の場合は、強固な係留索を必要とするし、航行船の障害にならないような運用を求められる。そのため、比較的軽量の外フレームでよい漂流型での運用を計画している。近海域で漂流・回収を行う前提で、一部のデータを衛星伝送するが、全部のデータ取得は漂流機器の回収による。

装置では、二酸化炭素の分圧の測定は海水と平衡を達成した空気の二酸化炭素濃度測定で行うので、海水中に入れる「水中部」とシステム制御部および二酸化炭素を計測する「本体」から構成される。「水中部」は、気体透過膜式の気液平衡器であり、通気・循環される空気が気体透過膜を介して水中の二酸化炭素のガス交換を達成する。「本体」では、気体透過膜により二酸化炭素分圧が気液平衡になった空気を除湿し、非分散赤外線吸収計で二酸化炭素分圧を測定する。また、バルブの切り替えにより、大気を導入して二酸化炭素濃度を測定し、定期的に標準ガスを導入して検定する機能を有する。また、現段階では、通常システムとの比較を行い、装置の正確さを評価することを行っているので、小型化・省電力化はされているが、屋内設置型である。

また、既存装置との比較実験を実施するために、国立環境研究所内の恒温実験室に、海水800Lを貯めることができるタンクを置き、検定実験と同様、標準ガスが使用できるようにセットアップした。また、タンクと気液平衡器に、検定済み水温計を提供し、0.01度の分解能で温度比較ができるようにした。

4 (2) 結果

比較する装置は、国立環境研究所の商船を利用するモニタリングで使用している海洋表層二酸化炭素分圧測定システム（紀本電子工業(株)社製、MOG501）である。このシステムでは、気液平衡器にバブリング方式とミキサー方式を組み合わせたタンデム型平衡器を使用している。また、分析部では、標準ガスの5点校正を行うことができる。試料空気は電子冷却器、

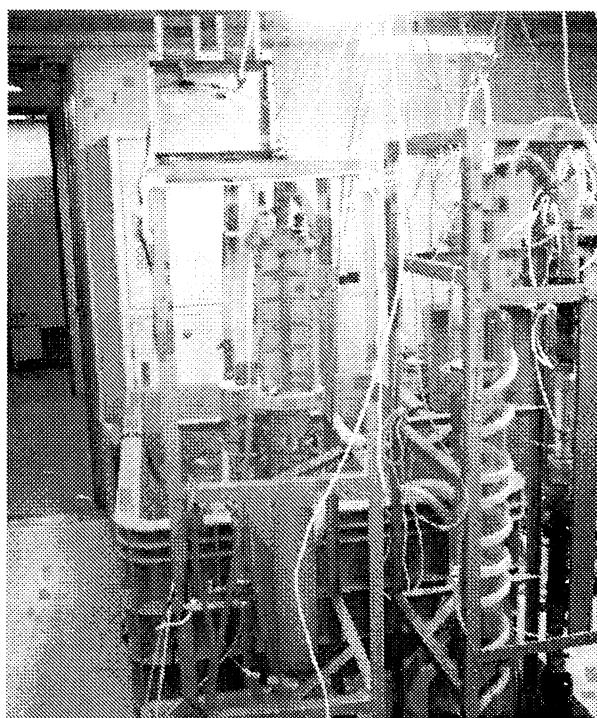


図8 船舶システムとブイ運用型システムの比較実験のための実験室設備、2台の船舶用システムと1t容積の海水容器。

半透膜除湿、さらに過塩素酸マグネシウムで完全除湿される。非分散型赤外分光計（LI-COR社製 6252型）は約30℃の恒温槽内で運転している。これら、海洋表層二酸化炭素測定装置としては、考えられるよい手法の組み合わせで構成されて装置であり、2003年の相互比較実験においても、高い信頼性が認められた。実験では、MOG501を2台使用し、ブイ運用型のシステムと比較運転した(図8)。

4 (2) ①平衡器の気相の圧力影響

タンデム型平衡器はガスを平衡器と分析部と循環させることなく、フロースルーでCO₂を平衡にしている。これにより、平衡器内の圧力は必ず大気圧にすることが出来る。これに対して、循環型の平衡器を使用したシステムでは平衡器内の気相の圧力を必ずしも大気圧にすることが出来ない場合がある。循環型のシステムで、平衡器を含めたシステムが密閉系で内容積が固定されている場合、水温が急激に変化する時や、溶存酸素分圧、溶存窒素分圧が大気圧と大きく違う時には、平衡器の気相は大気圧にならない。しかしながら、その補正方法が実験的に十分確かめられているわけではない。また、今回開発した、気体透過膜を使用した方法でも、わずかに大気圧と差圧が生じる。このことにより、平衡器内の差圧が計測される分圧に対してどのような影響を及ぼすかを検討した。

・補正方法の理論

海水のCO₂分圧は

$$p(\text{CO}_2)_{\text{sw}} = X_{\text{wet}}(\text{CO}_2) \cdot p_{\text{wet air}} \quad (1)$$

と定義される。平衡器気相におけるCO₂分圧は

$$p(\text{CO}_2)_{\text{g}} = X_{\text{wet}}(\text{CO}_2) \cdot p_{\text{wet g}} \quad (2)$$

$$p(\text{CO}_2)_{\text{g}} = X_{\text{dry}}(\text{CO}_2) \cdot \{p_{\text{wet g}} - p(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}}\} \quad (3)$$

として表現される。ここで、 $p(\text{CO}_2)_{\text{sw}}$ は海水のCO₂分圧、 $p(\text{CO}_2)_{\text{g}}$ は平衡器内の気相のCO₂分圧、 $X_{\text{wet}}(\text{CO}_2)$ は気相の水蒸気を除く前のCO₂のモル分率（湿りガス中のCO₂分圧）、 $X_{\text{dry}}(\text{CO}_2)$ は気相の水蒸気を除く後のCO₂のモル分率（乾きガス中のCO₂分圧）、 $p_{\text{wet air}}$ は海洋表面の全圧、 $p_{\text{wet g}}$ は平衡器内気相の水蒸気を除く前の気相の全圧、 $p(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}}$ は平衡器内気相の水蒸気分圧、である。さらに、微量気体を考慮すると、 $p_{\text{wet g}}$ は

$$p_{\text{wet g}} = p(\text{N}_2)_{\text{g}} + p(\text{O}_2)_{\text{g}} + p(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}} + p(\text{Ar})_{\text{g}} + p(\text{CO}_2)_{\text{g}} + p(\text{N}_2\text{O})_{\text{g}} + \dots \quad (4)$$

のように表現され、ここで $p(X)_{\text{g}}$ は平衡器内の気相のガスXの分圧、 $\dots$ はさらに微量のガス成分である。平衡器の気相の全圧が変化した場合や差圧が生じた場合、平衡器内のCO₂分圧 $p(\text{CO}_2)_{\text{g}}$ は、ガスの溶解度が高いことと量が少ないことのために、N₂、O₂のような他の主成分ガスに比べると速やかに平衡となってヘンリーの法則が成り立つことから、平衡器気相の全圧とは関係なく海水のCO₂分圧と等しくなり、

$$p(\text{CO}_2)_{\text{sw}} = p(\text{CO}_2)_{\text{g}} \quad (5)$$

が成り立つと考えられる。また、海水温度と平衡器の気相の温度が同じならば、水蒸気分圧は海水の温度と塩分によって決まるのでその場の海水の水蒸気圧 $p(\text{H}_2\text{O})_{\text{T}}$ は、

$$p(\text{H}_2\text{O})_{\text{T}} = p(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}} \quad (6)$$

となる。ところが、海水のN₂、O₂分圧である $p(\text{O}_2)_{\text{sw}}$ と $p(\text{N}_2)_{\text{sw}}$ などの溶解度が大きくない上に大量に存在する他のガス成分については、平衡器内で平衡に達しているとはいえず、 $p(\text{N}_2)_{\text{sw}} =$

$p(\text{N}_2)_g$ や $p(\text{O}_2)_{sw} = p(\text{O}_2)_g$ が成り立つとはいえない。平衡器に差圧を与えた場合、差圧分は他の主成分である O_2 と N_2 の分圧の変化と考えた。

$$p(\text{CO}_2)_{sw} = X_{\text{dry}}(\text{CO}_2) \cdot \{p_{\text{wet } g} - p(\text{H}_2\text{O})_T\} \quad (7)$$

計算には(7)を使用し、平衡器が大気圧の時の $p(\text{CO}_2)_{sw}$ に対して、平衡器に差圧がある時の $p(\text{CO}_2)_{sw}$ を求め偏差を計算した。

4 (2) ②タンデム平衡器 2

台の実験

実験はタンデム型平衡器の分析システム (MOG501) の2台の内、1台の平衡器を大気圧の元で稼働させた。その一方で、もう1台の平衡器の大気開放口をエアープンプとニードルバルブを使って減圧あるいは加圧にし、大気圧に対して差圧を与えた。結果を図2に示す。赤外分光計は絶えず、大気圧で測定し、 CO_2 の乾きガスのモル分率を測定した。その結果、減圧時と加圧時はほぼ同様に偏差を与えた。密閉循環型のシステムでは、条件によっては $\pm 2\text{kPa}$ 程度の差圧が生じることがあると考えられ、この範囲であれば $\pm 7\mu\text{atm}$ 程度の誤差が生じる

ことが予想される。この時、平衡器内の差圧を測定し、補正することで $\pm 1\mu\text{atm}$ 程度の誤差に補正することが可能であることが分かった。しかしながら、図9では計算値と実測値の差が若干あり、測定誤差によるものか、あるいは、計算方法によるものなのか、検討課題が残った。

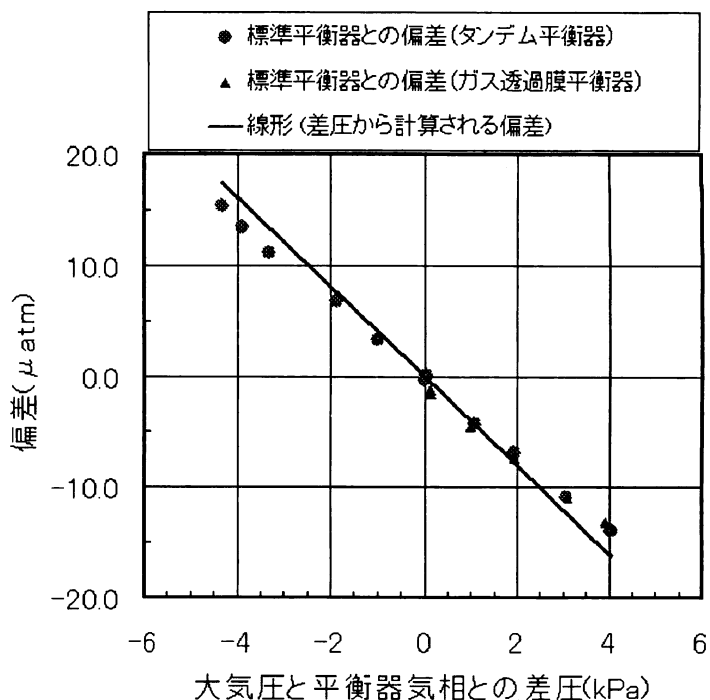


図9 二酸化炭素分圧測定用の平衡器の内圧を変化させたときの測定値の変化、標準測定システムとの偏差で示す。

●：タンデム平衡器、▲：ガス透過膜平衡器

4 (2) ③ガス透過膜平衡器の気相に差圧を与えた実験

ブイ運用型の海洋表層二酸化炭素分圧測定装置に用いるガス透過膜平衡器の実験条件として、気液平衡器の内径は4mmで長さは10mとした。流量は150mL/minで、標準的な運転条件で平衡器にかかる差圧は0.15kPaであった。ここで、流路にニードルバルブを挿入して、気液平衡器の差圧を変化させて測定を行った。図9におけるガス透過膜平衡器の実験結果は、ガス透過膜平衡器を加圧にした場合にあたり、0～+4kPa時に、タンデム平衡器での実験結果と一致した。このことは、両者の平衡器において、圧力変化に対する効果が同等であることを示し、実用的な圧力変化の範囲で補正が可能であることを示している。

4 (2) ④ガス透過膜型気液平衡器の液相の圧力影響

ブイ運用型システムは、漂流ブイに搭載することを前提として設計したが、ブイでの運用では波により平衡器が海中に沈み、平衡器外側の液相の圧力が変化することが予測される。そこで、同様にタンデム平衡器との比較によって、その効果を評価した。ガス透過膜を密閉容器に入れ、海水を流し、出口にニードルバルブを取り付け容器内の圧力を調整して膜の外側の液相圧力を変化させた。一方、タンデム型気液平衡器には同じ水中ポンプから海水供給して測定を行い、偏差を

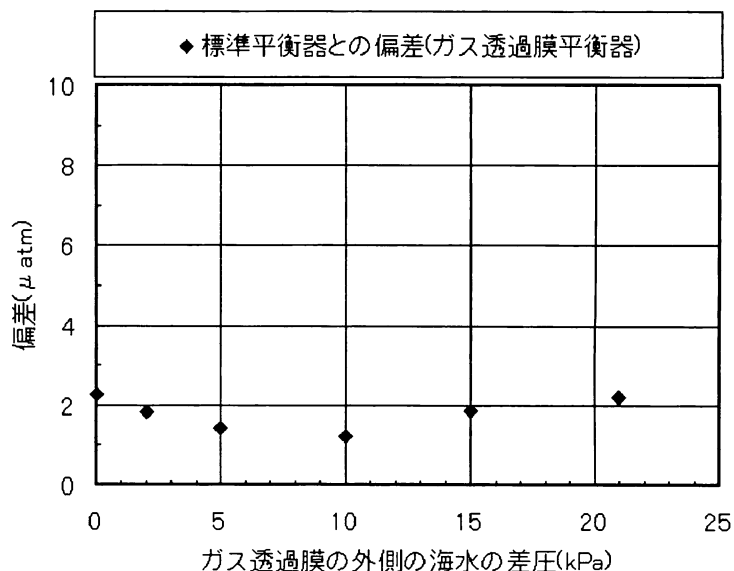


図10 二酸化炭素分圧測定用の平衡器の内圧を変化させた時の測定値の変化、標準測定システムとの偏差で示す。

●：タンデム平衡器、▲：ガス透過膜平衡器

求めた。水压を最大21kPaかけることが出来たので、約2m水深に相当する実験となった。気相の差圧を2kPaかけると約7μatmの偏差を与えるのに対して、10倍の差圧を膜の外側にかけても、ほとんど変化がなかった（図10）。このことから、ガス交換膜平衡器では、実用時に想定される水压変化において気相の圧力にほとんど影響は現れないことがわかった。このことから、ブイ運用型システムは動揺や波の影響を受けにくいシステムであることが推測された。図10では、タンデム平衡器システムに対して約2μatmの系統時偏差が生じたが、偏差は一定であり別の測定誤差によるもの、例えば、平衡器の温度補正の問題などであろう。

4 (2) ⑤水槽のCO₂分圧を変化させた時の出力

海水のCO₂分圧を変化させる為に、水槽にNaOHやHClを投入し、アルカリ度を変えることにより変化させた。タンデム平衡器システムに対して開発システムの偏差を調べたところ、良好な結果を得た。前節で述べたようなタンデム平衡器に対する一定の偏差（約2ppm）があるが、双方のシステムの濃度変化に対する応答は同じであり、想定される測定pCO₂範囲における直線性に問題がないことを確認した。

5. 測定装置の貨物船観測への利用技術

国立環境研究所では、1995年以来、北太平洋航路定期貨物船を利用する海洋表層CO₂分圧観測を実施してきた。その間、測定手法の開発を並行して進めてきた。この中で、国際的な相互比較実験は、装置の正確さが国際的に確認された点で、船舶観測の高度化に大いに貢献するものであ

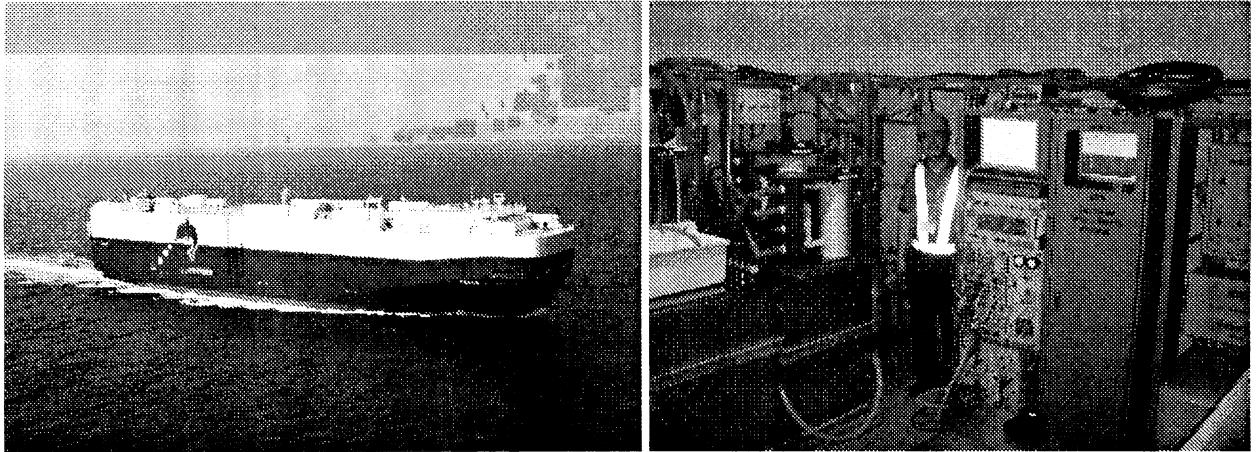


図11 日本－豪州－ニュージーランド航路の貨物船Trans Future 5（左）洋表層二酸化炭素分圧測定装置の設置写真（右）

る。また、国立環境研究所開発の装置は、外国の観測にも応用事例（サブテーマ5 報告参照）が広がりつつある。正確さの確認された装置の応用が広がることは、世界の海洋表層CO₂分圧観測における測定の正確さ向上につながる。

2005年には、本課題の相互比較実験で基準装置となった海洋表層CO₂分圧測定装置を、日本－豪州－ニュージーランド航路貨物船の新造船段階で設置した。設置においては、実験で得たさまざまなノウハウを生かすことで、正確さの確保に努めた。豪州－ニュージーランド航路への観測展開は、国立環境研究所の海洋表層CO₂分圧観測範囲の南半球への拡張を可能にするものである。図11にトヨフジ海運所属の自動車運搬船Trans Future 5への海洋表層CO₂分圧測定装置設置写真を示す。本船はこの航路を6週間周期で運行する定期貨物船である。従来からの国立環研究所によるこの航路の観測では、大気関係の観測だけを実施していたが、通常では難しい海水関係の工事を新造船段階で行ったことにより、海洋CO₂分圧観測が可能となった。

今回は、新造船段階での設置であったことから、大気観測用機器スペースをブリッジに近い居住区画最上階に設けた。一方、海洋観測設備は、船尾の舵室に設けた。従来から、機関室内に設置せざるを得ない場合が多かったが、高い空気中湿度・油分、高い室温など雰囲気環境の問題で装置の長期維持が困難になることがあった。しかしながら、今回設置の舵室（ステアリングルーム）は、比較的湿度条件がよく、長期の維持が期待される。また、相互比較実験で明らかになった海水を吸引するポンプによる発熱・試料水温上昇が与える測定値への影響を避ける工夫を行った。

図12に2005年11月の最初の航海で装置を試運転した結果を示す。今回は、試運転として、日本－豪州－ニュージーランド間の大気および海洋の二酸化炭素分圧を計測した。その後、大気観測は継続しつつ問題点を除いて行き、2006年夏頃から海洋観測も継続的に行う予定である。今回の試験観測の時期は、日本から南の亜熱帯海域は水温が緩やかに下降する時期にあたり、海域は大気よりわずかに低い海洋CO₂分圧を示した。赤道をはさむ熱帯海域は、大気よりわずかに高い海洋CO₂分圧もしくはわずかに低い海洋CO₂分圧を交互に示した。西部赤道太平洋は、東部赤道太平洋で顕著な赤道湧昇に伴う海洋CO₂分圧増大は見られない。これに対して、オーストラリアーニュージーランド間のタスマニア海の海洋CO₂分圧低下は顕著であり、この海域がCO₂吸収源になっ

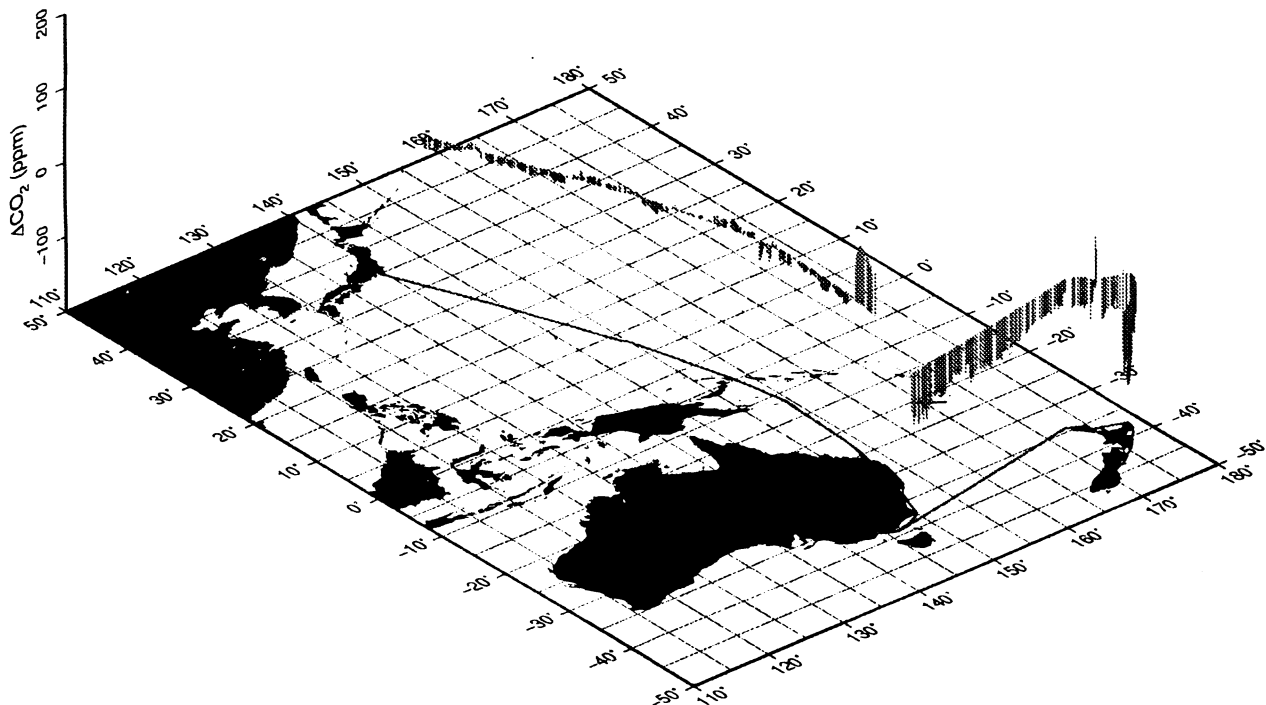


図12 日本－豪州－ニュージーランド航路の貨物船Trans Future 5の2005年11月の処女航海で得た海洋CO₂分圧観測装置の試験運転結果。海洋CO₂分圧から大気CO₂分圧を差し引いたΔpCO₂(μatm)の表現である。上向きの棒が大気への放出域、下向きの棒が大気からの吸収域を示す。

ていることが示された。Takahashiら(2002)による気候値解析では、タスマニア海海域は、年間を通じて海洋CO₂分圧の変動が少なく、季節を通して大気より低い海洋CO₂分圧を示す海域とされる。すなわち、夏の水温上昇による海洋CO₂分圧増大効果を生物生産がキャンセルアウトし、ほぼ通年CO₂吸収を示す海域である。今回の観測結果も、この気候値解析を裏付けるものであった。今後の継続観測による季節変動や経年変動の詳細な解析が待たれる。

6. 本研究により得られた成果

本研究では、表層海洋の二酸化炭素分圧測定について、測定法の国際相互比較を行うことから、海洋表層二酸化炭素分圧測定におけるいくつかの誤差要因を明らかにすることができた。即⑤比較実験は、船上運転と比較してよい条件の試験であるにもかかわらず、ある程度の測定法間の偏差が確認された。これは、海洋表層二酸化炭素測定データのもつ不確実性の指標となるだけでなく、誤差に関する知見を生かして測定装置を改良することにより、世界各国各機関の海水二酸化炭素分圧測定の正確さを高めることに有効となると考えられる。相互検定で正確さが確認された海洋二酸化炭素分圧計測システムは、国立環境研究所の観測の拡大的な展開の中で、南北太平洋を結ぶ路線の貨物船に搭載され、今後の継続的な観測が開始されることになった。

また、今後普及が必要な計測システムとして、ブイ運用型の正確さを確保することが重要であ

り、国際相互比較実験の結果を踏まえた比較実験設備が有効に活用された。ブイ運用型システムは沿岸実験施設で実験室と同様タンデム平衡器による船上システムと並行運転を行うことで、正確さ、精度の確認を継続している。海洋表層二酸化炭素分圧計測においては、標準物質による正確さの検定が困難なことから、相互比較実験を行うことが正確さの確保に必須であり、本研究の成果が正確さ、精度の向上に活用されることが期待される。

7. 国際共同研究等の状況

UNESCO-IOC (Intergovernmental Oceanographic Commission)とSCOR (Scientific Committee on Oceanic Research)のもとにあるCO₂ Advisory Panelが開催する海洋表層二酸化炭素分圧測定相互検定実験を本課題で行った。本実験は、国内の課題参画機関と、海外の実験参加機関の協力で行われた。実験のためには、事前に測定装置の整備・発送をする必要があり、実験現場では設置・運転ができるエキスパートの参加が必要であり、大規模に行うのは容易でない。海外8機関を含む11機関参加の相互比較実験はこれまでで最も大きな規模となった。本実験は、国内の課題参画機関と、海外6ヶ国（米国、ニュージーランド、韓国、ドイツ、フランス、イギリス）の実験参加機関の全面的な協力で行われた。また、実験後に開催したワークショップでは、その他の海洋CO₂観測に関わる諸国の研究者が参集して、計測技術向上、データの統一フォーマット化などの議論を行った。実験の結果は、測定の正確さを高めることで、国際的なデータ統合利用に大きな貢献となる。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- ① P. P. Murphy, Y. Nojiri, Y. Fujinuma, C. S. Wong, J. Zeng, T. Kimoto and H. Kimoto, Measurements of surface seawater fCO₂ from volunteer commercial ships: Techniques and experiences from Skaugran, *Journal of Atmosphere and Ocean Technology.*, **18**, 1719-1734 (2001)

<その他誌上発表>

- ① 野尻幸宏(分担執筆)：「地球環境と海」、日本海洋学会編、講談社(2001)
- ② Y.Nojiri and M.Hood ed., Ocean Surface pCO₂, Data Integration and Database Development, Workshop Summary, International Ocean Carbon Coordination Project, CD-ROM publication (2004).

(2) 口頭発表

- ① Y. Nojiri, C. S. Wong, J. Zeng, S. Kariya, T. Watai, M. Fujii, H. Mukai, Y. Fujinuma, T. Machida, SOOP observation of sea surface pCO₂ covering northern North Pacific since 1995-Climatology, interannual variability, strategy expanding to global coverage, IOCCP Workshop: Ocean Carbon Observations from Ships of Opportunity and Repeat Hydrographic Sections, UNESCO, Paris, January 2003

(3) 出願特許 なし

(4) 受賞等 なし

(5) 一般への公表・報道等

国立環境研究所研究情報誌 環境儀 6 号 海の呼吸－北太平洋海洋表層のCO₂吸収に関する研究 (平成14年10月)

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

地球規模炭素循環研究のための海洋観測として、諸外国における貨物船を利用する海洋表層二酸化炭素分圧観測の普及を始めたのは、本研究の成果が理解されたことによる。

上記IOCCP (International Ocean Carbon Coordination Project)は、Ocean carbon observations from ships of opportunity and repeat hydrographic sectionsというタイトルの第一回ワークショップからその活動が開始された。このようなタイトルとなった理由は、今後の地球規模炭素循環研究のための海洋観測としては、貨物船を利用するような海洋表層の高頻度観測と海洋断面の繰り返し観測からCO₂吸収量を解明するような、2つのタイプの観測が重要であるという認識からであった。この中で研究代表者は貨物船観測に関する代表講演を行い、今後の国際ネットワーク化をリードする活動をする事となった。IOCCPでは、ホームページにおいて、国際的な海洋CO₂観測研究の情報交換、連携活動を行っている。2004年1月のワークショップに関しては、CD-ROM出版の他、ホームページ <http://ioc.unesco.org/ioccp/index.htm> において、この研究課題の成果などを公開し、世界の関係研究者の利用を図っている。研究代表者はこれらの活動から、地球温暖化に関わる地球観測分野で国際的リーダーシップを発揮している。

また、環境省一括計上研究課題「海洋二酸化炭素データの統合化技術と国際データベースの開発」と連携し、国内およびPICES諸国の海洋二酸化炭素関連観測データベースの構築を行い、その活用を図った。研究代表者はIPCC四次報告書に執筆委員として参画している。

普及書である日本海洋学会編「海と環境」講談社サイエンティフィック(2001)に「二酸化炭素を吸う海と吐き出す海」を執筆し、海洋学の初学者と一般読者への海洋炭素循環研究の意義の啓蒙を行った。