

国立環境研究所における温室効果ガスモニタリングの基盤環境 (地上観測局・温室効果ガス測定装置・標準ガス)

Foundation of GHG observations by the National Institute for Environmental Studies
(ground stations, measurement system, and standard gases)

笹川 基樹*・町田 敏暢

Motoki SASAKAWA* and Toshinobu MACHIDA

国立研究開発法人 国立環境研究所 地球システム領域
Earth System Division, National Institute for Environmental Studies

摘 要

国立環境研究所(国環研)は、地球規模の大気環境の変化を長期にモニタリングするために、沖縄県八重山郡竹富町波照間島と北海道根室市落石岬に地上観測局を設営し維持している。温室効果ガス観測は現場測定を基本にしているが、並行して現場で採取した大気試料を国環研の温室効果ガス測定装置により分析している。大気中の温室効果ガスの測定には基準となる標準ガスの利用が必要とされ、長期モニタリングの為にはその管理が重要となる。本稿では、国環研による温室効果ガスモニタリングに必須な基盤環境である、上述の地上観測局・温室効果ガス測定装置・標準ガスについての歴史と現状と課題を紹介する。地上観測局に関しては、設立の経緯・設備の概要・観測項目の歴史を示した。温室効果ガス測定装置に関しては、装置の概要・分析手順・濃度計算の詳細を示した。標準ガスに関しては、その調製過程・濃度確定の手順・スケールの維持方法・濃度範囲を示した。最後に、これらの基盤環境を利用して得られた成果の中で、論文として発表した内容をいくつか紹介した。国環研内に設立された地球環境研究センターは、所内外の研究者の協力を得て地球環境モニタリングを推進することを使命としており、ここで紹介した基盤環境を利用した新たなモニタリングや共同研究の提案を広く受け容れている。

キーワード：温室効果ガスモニタリング、地上観測局、波照間島、標準ガス、落石岬

Key words : monitoring of greenhouse gases, ground stations, Hateruma island, standard gases, cape Ochi-ichi

1. はじめに

国立環境研究所(国環研)による温室効果ガス観測の基盤環境である地上観測局、温室効果ガス測定装置、標準ガスについての歴史と現状を紹介する。いずれも温室効果ガス観測に必須のものであるが、歴史が長く関係者が多く担当者の交代もあり、当時の機器更新やデータ処理の詳細が不明である部分もあった。本稿を機会に再確認や再計算を行い、最新の情報を記述した。温室効果ガス観測は現在も継続しており、観測手法自体に新たな課題が見つかることも多々あり、現在取り組み中の内容も示している。

2. 地上ステーション

日本における温室効果ガスの定常観測は、1987年に気象庁が岩手県の綾里において開始したCO₂測定が初めになる。綾里は世界気象機関(WMO: World Meteorological Organization)の全球大気監視(GAW: Global Atmosphere Watch)計画に参加する(地域の長期変化を明らかにすることを目的とする)地域観測所であるが、1993年には(地球規模での長期変化を明らかにすることを目的とする)全球観測所として南鳥島にも観測所が開設され、CO₂の観測も開始された。1997年から地域観測所として与那国島でもCO₂の観測を開始し、各観測所ではCH₄やCOなども測定対象として追加され、現在もこの3地点での温室効果ガス観測が継続されている。(今号、澤

受付：2021年11月5日、受理：2021年12月21日

* 〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2, E-mail: sasakawa.motoki@nies.go.jp



図1 沖縄県八重山郡竹富町波照間島(24°03'39"N, 123°48'34"E)と北海道根室市落石岬(43°09'37"N, 145°29'51"E)の地球環境モニタリングステーション。

(2021)参照)

一方、環境庁(現 環境省)は1988年に地球温暖化問題をはじめとする地球環境問題に全面的に取り組むことを決め、地球環境モニタリングが予算化された(井上, 2012)。そして1990年に国立公害研究所を国立環境研究所に改組するにあたり、新たに設立された地球環境研究センター(CGER: Center for Global Environmental Research)が、所内外の研究者の協力を得て地球環境モニタリングを担当することになった。CGERはその後、国環研内の何度かの組織改編で、徐々に組織規模が拡大したが、2021年度の組織改編では国環研の地球システム領域内で観測業務や各種事業を主とする部署として再編され、30年経った今でも地球環境モニタリングを推進している。地球環境モニタリングの重要な項目である炭素循環の解明に貢献するには、局所的な影響が少なく南北に離れた場所でCO₂観測を行うことが妥当と考えられ、当時日本での定常観測は上述の綾里しかなかったこともあり、沖縄と北海道が候補にされた。現場へのアクセスの利便性や、現地の方の協力体制、インフラ整備の現実性など多方面から検討した結果、沖縄では八重山郡竹富町波照間島、北海道では根室市落石岬が選ばれた(図1)。両観測所は地球環境モニタリングステーション(以降「ステーション」と表記)と名付けられ、波照間ステーションでは1993年秋季からCO₂観測が開始され、無人の温室効果ガス等の自動測定局として世界で初めての取組であった。落石岬ステーションでは1995年秋季からCO₂やCH₄の観測が開始された。

波照間ステーションでは、地上36.5m(落石岬ステーションでは地上51.0m)の鉄塔上部に取り付けたインレットからステンレス管を通してポンプで吸

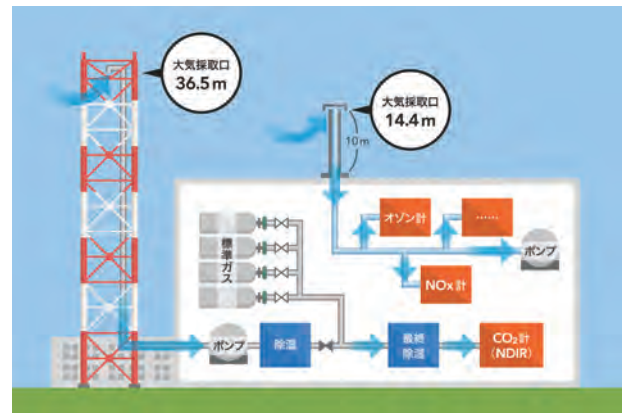


図2 地球環境モニタリングステーション波照間における観測システム概念図(向井・笹川(2016)より)。温室効果ガスは鉄塔上部からステンレス管を通して吸引した大気を2段階で除湿することで測定している。本図ではCO₂測定用の管路図を示しているが、その他の温室効果ガスも同様で、“CO₂計”の部分が他の測定器に置き換わる(大気採取装置は、標準ガスからの配管は無い同様な管路に接続される)。反応性気体や浮遊粒子状物質の測定は、局舎の屋上に建設したチタン製の塔の中に配管されたガラス管を通して吸引した大気で行なっている。

引した大気を、除湿した上で各測定器に導入することで現場での連続測定を行なっている(図2)。浮遊粒子状物質や反応性気体の採取・測定は鉄塔上部からのテフロン管を利用している。ただし、波照間ステーションでは2005年にそれぞれ専用のチタン製の塔を建設し、地上14.4mのインレットから測定機器の直前までを全てガラスで配管し、最後尾で吸引するラインを用いている。図3に示すように、観測項目やサンプリング数を両ステーションで増やしてきたが、波照間では台風・雷・湿気・海塩、落石では降雪や霧による影響が測定装置や関連機器に予期しない不調を招くことも多かった(向井・笹川, 2016)。様々なトラブルに対応しながらノウハウを蓄え、ネットワーク経由で現地のデータをリアルタイムで監視し、webカメラによる確認も可能な環境を整えてきた。基本的には無人での自動測定を行えるようになっているが、消耗品の交換や装置のメンテナンスは定期的が必要とされる。また波照間でのCO₂の観測開始から2023年で30年になるが、これだけの長期モニタリングの間には各種機器の更新もあり(笹川ほか, 2018)、予期しない装置の不調も避けられないため、現在は毎月4~5日間現場でのメンテナンス作業を行なっている。両ステーションともアクセスは簡単ではないが、関係者各位の尽力により高精度での観測を継続できている。

3. 温室効果ガス測定装置

技術的に現場測定の難しい対象は、現地の大気を採取して各機関の実験室において測定することになる。ステーションには、鉄塔上部のインレットからの大気をガラスボトルに採取する装置を導入してい

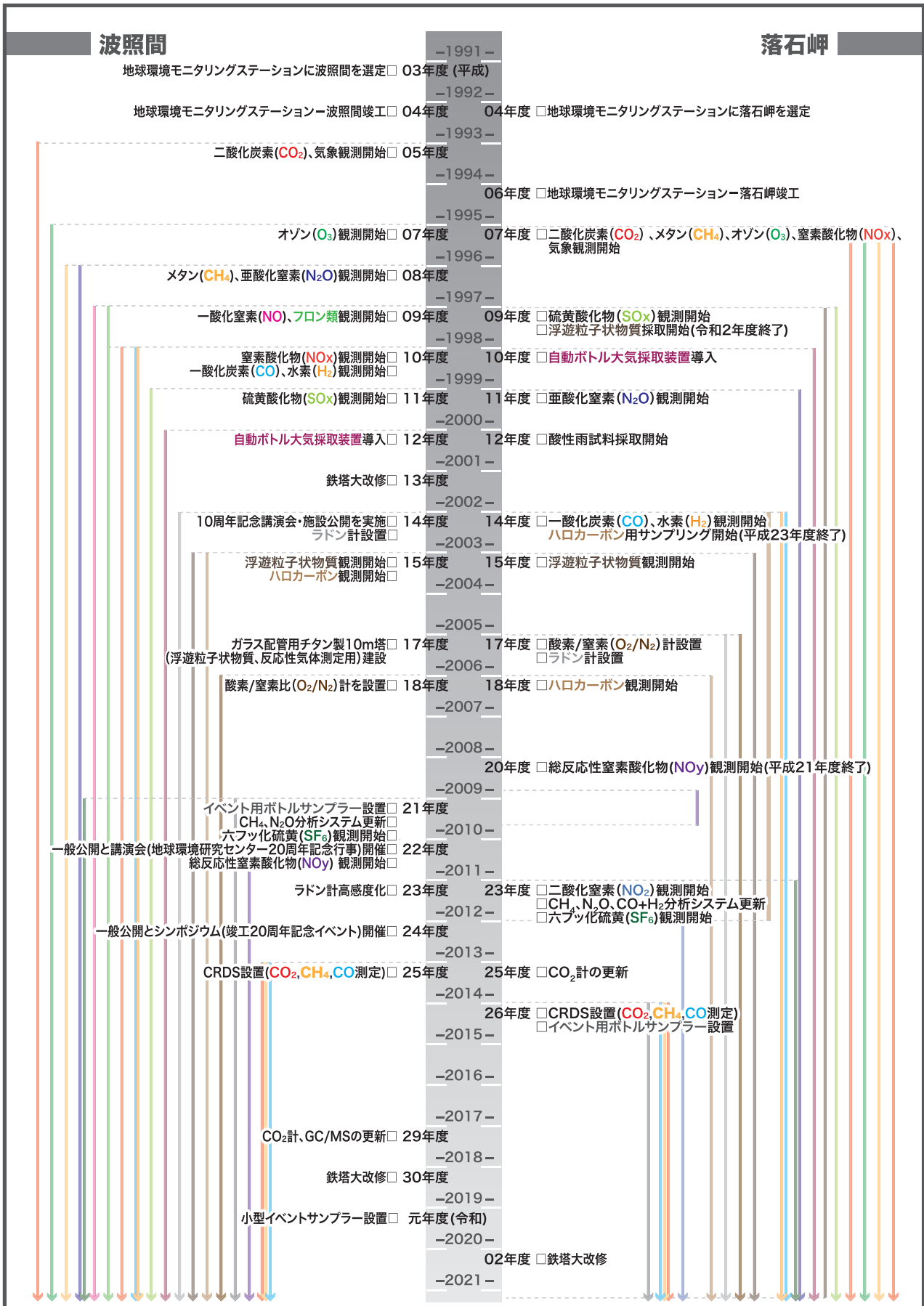


図3 地球環境モニタリングステーション波照間(左)と落石岬(右)における観測項目やサンプリングの変遷。両ステーションに関わる大きな行事も表示する。各項目は会計年度を基準に示す。背景の矢印は各項目の継続期間を表している。

る(図3:「自動ボトル大気採取装置」,「イベント用ボトルサンプラー」)。得られた大気試料内の現場測定と同じ成分を、実験室の安定した装置で測定することで、ステーションのシステムの安定性を確認することにも利用している。国環研においては、温室効果ガス(CO₂, CH₄, N₂O, SF₆)とその関連成分(CO, H₂)の濃度, CO₂同位体(¹³C, ¹⁴C, ¹⁸O)を測定している。温暖化により森林火災が近年増加していることが報告されているが(Zhuang *et al.*, 2021), COは化石燃料やバイオマスの燃焼の指標になる。H₂は次世代のエネルギーとして生産や利用が進み、今後大気中の濃度が増加する可能性もある。またCOとH₂はOHラジカルの消失源であるため、間接的にCH₄濃度に影響を与えるという側面もあり地球環境モニタリングの対象としている。

濃度測定の分析ラインは、試料導入部, CO・H₂分析用の還元ガス検出器付ガスクロマトグラフ(GC/RCP), CH₄分析用の水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ(GC/FID), N₂O・SF₆分析用の電子捕捉型検出器付ガスクロマトグラフ(GC/μECD),

CO₂分析用の非分散型赤外分析計(NDIR)により構成されている(図4)。装置の故障や新型機への置き換えによる分析機器の更新の歴史を表1に示す。

大気試料の分析手順は以下の通りである。サンプリングフラスコを試料導入部に接続し(図4:“Sample inlet”), 配管内に残存している直前の試料などを除去するために、ロータリーポンプにより1×10⁻²Pa以下まで配管を真空引きした後に大気試料を導入する。大気には水蒸気が%からppmオーダーで存在するが、ここで対象にする成分は乾燥空気中の濃度(混合比)を求めるため水蒸気を除去する必要がある。ステーションでは大気採取時に除湿を行なっているが(図2), 除湿を行っていない試料や十分ではない試料も測定できるように、試料導入部直後の低温トラップ(図4:“Cold trap”)によって水蒸気を除去している。低温トラップは外径1/4インチのパイレックスガラス製で、トラップ効率を向上させるために内部に直径1mmのガラス管が多数入っており、エタノール冷媒を用いたドライアイスによって約-78℃に冷却されている。この低温トラップも

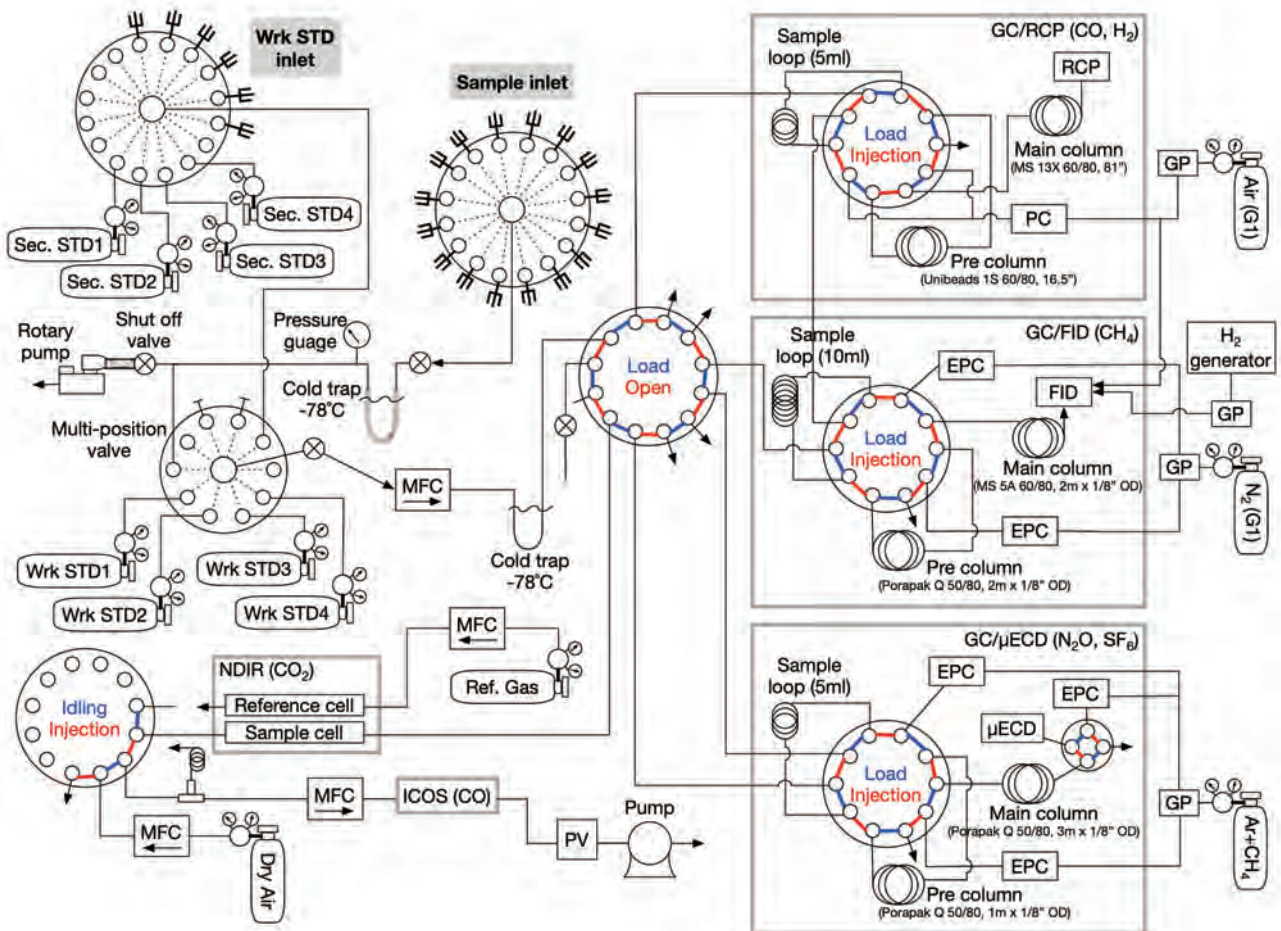


図4 国環研における温室効果ガスとその関連成分(CO₂, CH₄, N₂O, SF₆, CO, H₂)の濃度測定装置。

大気試料が通過する配管は全てステンレスで、1段目の低温トラップ(Cold trap)のみパイレックスガラス。作業用標準(Wrk STD #)と第二次標準(Sec. STD #)は、圧力比混合法で製造されたCO₂, CH₄, N₂O, SF₆, CO, H₂と純空気の混合ガスであり、大気中濃度の変動幅を含む濃度範囲で混合されている。標準ガスは高压容器内での分別のリスクを最小限にするため横置きに設置している。Multi-position valveでは、状況に応じて点線のうち1本がその先の流路に接続される。試料のSample loopへの導入時には青(Load), 検出器への導入時には赤(Injection)の流路が接続される。MFC: Mass Flow Controller, PC: Pressure Controller (mechanical), GP: Gas Purifier, EPC: Electronic Pneumatic Controller, PV: Piezo actuator Valve

表1 国環研の実験室における温室効果ガスとその関連成分濃度の分析機器の歴史と乾燥空気を用いた繰り返し精度(標準偏差).

Target	Period	Analyzer	N ¹	Mean (Median)	Min~Max	Compatibility ²
CO ₂		LI-COR, LI-6262 (LI-6252) ³ , NDIR	135	0.05(0.03)ppm	0.01~0.31	0.1 ppm ⁴
CH ₄	~2014/3/9	Hewlett-Packard, HP 5890, FID	81	1.3(1.3)ppb	0.4~3.1	2 ppb
	2014/3/10~	Agilent Technologies, 7890A, FID	53	0.9(0.8)ppb	0.2~1.8	
CO	~2008/2/19	Hewlett-Packard, HP 5890/ Trace Analytical, RGD-2, RGD	9	0.44(0.40)ppb	0.14~0.71	2 ppb
	2008/2/20~	Peak Laboratories, Peak Performer 1, RCP	123	0.48(0.40)ppb	0.06~1.76	
H ₂	~2008/2/19	Hewlett-Packard, HP 5890/ Trace Analytical, RGD-2, RGD	9	1.4(1.1)ppb	0.7~2.9	2 ppb
	2008/2/20~	Peak Laboratories, Peak Performer 1, RCP	124	1.4(1.3)ppb	0.2~3.9	
N ₂ O	~2012/1/11	Agilent Technologies, 6890, ECD	45	0.18(0.15)ppb	0.01~0.49	0.1 ppb
	2012/1/12~	Agilent Technologies, 6890, μ ECD	88	0.43(0.39)ppb	0.08~0.97	
SF ₆	~2012/1/11	Agilent Technologies, 6890, ECD	30	0.16(0.16)ppt	0.03~0.35	0.02 ppt
	2012/1/12~	Agilent Technologies, 6890, μ ECD	87	0.12(0.11)ppt	0.02~0.55	

¹ 同じ乾燥空気の日日内の繰り返し測定を1つとする。

² GAW 計画で目標とされる network compatibility (WMO, 2020)。

³ 複数台の LI-6262 と LIR-6252 を装置の調子によって交換しながら使用している。両モデルの CO₂ 測定のスペックは同じである。

⁴ 南半球の観測においては 0.05 ppm が推奨される。

試料導入前に真空引きされているので、初めの試料導入時には試料の一部が瞬時に通過し除湿が十分に行われない可能性もある。配管内は乾燥した状態を維持する必要があるため、マルチポジションバルブ(図4: "Sample inlet")につながる"Multi-position valve")につながるマスフローコントローラの後段にもう1つの低温トラップを設置し、二段階での除湿を行なっている。また二段目の低温トラップは、標準ガスと大気試料との温度条件を揃える役目も果たす。この低温トラップは、1/8 インチのステンレス管で、一段目の低温トラップと同じエタノールバスに浸っている。その後、大気試料は GC/RCP の計量管、GC/FID の計量管、GC/ μ ECD の計量管を通して NDIR のサンプルセルへと導かれる(図4: "Load" の流路)。マスフローコントローラで流量を 40 cm³/min に調整し5分間の試料導入を行うと、NDIR の出力が安定することを確認している。大気試料分析時には NDIR が分析ラインの最後段に位置するので、これは NDIR のサンプルセルが大気試料で置換したことを意味し、各 GC の計量管も同試料で置換されたことが保証される。なお、試料の流れはフラスコ残圧と配管内の圧力差で起こるので、1回の分析には 200 cm³ 導入後で大気圧以上の残圧になる試料が必要になる。その後、全計量管に繋がる2ポジションバルブが切り替わり(図4: "Open"), 各計量管と NDIR のサンプルセルを大気圧解放することによって、配管内部にあった圧力勾配が直ちに解消される。計量管の圧力が大気と平衡に達した後に、各 GC の2ポジションバルブが切り替わり(図4: "Injection"。大気試料分析時には NDIR 後段の2ポジションバルブは常に "Idling"), 計量管内の

大気試料が各プレカラムに導入される。RCP は還元性気体(H₂, CO, 不飽和炭化水素)に感度があるので、H₂ と CO を分離して検出器まで導入する必要がある。両気体がプレカラム(図4: "GC/RCP" の "Pre column")を通過した段階で、流路を Load に切り替えて不飽和炭化水素はメインカラム(図4: "GC/RCP" の "Main column")に導入されないようにする。その後プレカラムはバックフラッシュされ、測定しない成分がメインカラムを通過するのを待つ必要がないため、分析時間を短縮できる。一方、H₂ と CO はメインカラムで十分に分離され RCP に導入され、各成分のピーク高さが得られる(濃度の定量にはピーク面積より再現性が良いためピーク高さを用いている)。FID はほぼ全ての有機化合物に感度があるので、これも RCP と同様にプレカラムとメインカラムを用いて CH₄ のみ他の有機化合物と分離して検出器まで導入し、ピーク高さを得る。 μ ECD は親電子性化合物(ハロゲン、リン、ニトロ基を含む化合物)に感度があるが、大気的主要成分である酸素分子が入っても強い信号を示しクロマトのベースラインを乱すことになる。酸素分子は N₂O や SF₆ より先にカラムを通過するので、メインカラムの先に2ポジションバルブを設置し、酸素分子が通過後に大気試料が μ ECD に導入されるようになっている。NDIR はサンプルセルの圧力が大気と平衡に達した後にセル内に留まっている大気試料のデータ取得(1秒値)を90秒間行い、その平均値を大気試料の出力値とする。NDIR のリファレンスセルには濃度既知の CO₂ 混合ガス(図4: "Ref. Gas")を一定流量(5 cm³/min)で流し続ける。サンプルセル中の CO₂ 濃度はリファレンスセルとの差を検出することに

よって(differential mode)、温度変動や気圧変動に伴う出力のドリフトを軽減している。

1つの大気試料に対し通常は以上のような試料導入を連続3回行う。大気試料の分析の前後1時間以内に標準ガス(図4:“Wrk STD #”)の分析を同様の手順で行い、標準ガスの各成分のピーク高さやNDIR出力値を大気試料測定時まで時間内挿し検量線を作成することで大気試料の濃度を計算する(測定順の例; Wrk STD1→Wrk STD2→Wrk STD3→Wrk STD4→試料→試料→試料→Wrk STD1→Wrk STD2→Wrk STD3→Wrk STD4)。連続3回導入の結果の平均値を分析値とする。実大気試料の3回分析の標準偏差は、CO₂: 0.03 ppm, CH₄: 1.7 ppb, N₂O: 0.3 ppb, SF₆: 0.3 ppt, CO: 0.3 ppb, H₂: 3.1 ppb 以下と報告されている(Machida *et al.*, 2008)。しかし、装置の入れ替えやシステムの状態によって測定精度は変化するため、乾燥空気の繰り返し分析の結果を参考に表1に示す。使用した乾燥空気は、2007年以降不定期(年に数回から数十回)に高压容器に茨城県の実大気を除湿して充填したものであり、分析はその都度行った。乾燥空気は高压容器接続口(図4:“Wrk STD inlet”)につなぎ、大気試料と同様のシーケンスで3~18回の繰り返し測定を行なった。GAW計画で目標とされる、よく混合されたバックグラウンド大気の観測におけるnetwork compatibility(同じ大気を別々のメソッドで測定した時に現れうる系統的な差異の基準)も表1に示す。network compatibilityの評価には、分析方法以外にサンプリング方法などの不確かさも考慮する必要があるが、求められた繰り返し精度はnetwork compatibilityより十分低い。ただしN₂OとSF₆の繰り返し精度は十分ではなく、GAW計画の目標を考えると改善の必要がある。

4. 標準ガスと濃度検定

大気中の温室効果ガス濃度の測定は、その値を用いた逆計算によって全球表層からのフラックスを得ることが1つの目的とされている(Friedlingstein *et al.*, 2020; Lu *et al.*, 2021)。対象範囲が広範囲にわたるため、必然的に多機関で観測値を提供し合うことで、より確かな結果が得られるようになる。ただしもし、測定メソッドが異なることに起因して、フラックスの計算結果に影響を及ぼすことがあると問題になる。そこでGAW計画では、メソッドの差異により系統的に現れ得る測定値の成分毎の差異の基準がnetwork compatibilityとして示されている(WMO, 2020)。例えば、よく混合されたバックグラウンド大気のCO₂測定として北半球では0.1 ppm、南半球では0.05 ppmのnetwork compatibilityが目標とされている。一方で国環研でCO₂測定に使用しているLI-COR社製のNDIR(LI-6262/LI-6252)の確度は350 ppmで±1 ppm、ゼロドリフトは25℃の環境

で<1 ppm/時間が仕様として示されており(LI-6262 instruction manual(LI-COR, 1996))、そのままでは目標とされるnetwork compatibilityより一桁大きな差異を生み出すことが想定される。また、近年、温室効果ガスの測定は、その簡便性と安定性からレーザーを用いた分光法が用いられることが多く(Kwok *et al.*, 2015)、ステーションでの現場観測ではCavity Ring Down Spectroscopy(CRDS, Picarro社製、CO₂/CH₄/CO/H₂O analyzer, G2401(Picarro, 2018))も使用しているが(図3)、同じ標準ガスを異なる機体で測定すると(濃度で表示される)CO₂出力値が1 ppm以上の差異を示すことがあり、これもこのままではGAW計画の目標を満たすことができない。したがって大気中の温室効果ガスの測定には、標準ガスの利用が不可欠であり、その長期モニタリングには標準ガスの管理が必須とされる。

LI-COR社製のNDIR(LI-6262/LI-6252)の出力は、工場におけるNISTトレーサブルな3,000 ppmまでの数種類のガスの測定値から近似される5次式により、0-3000 ppmの範囲で直線性を示すように較正されている。ただしGAW計画の目標レベルでの測定を行うには、大気濃度領域(350-450 ppm)の数種類の標準ガスを使用し、その出力に適合する関数を使用することが必要である。例えばTanaka *et al.* (1983)は、Hitachi-Horiba社製のNDIRで、任意の50 ppm範囲であれば2次式が適していると報告している。両ステーションでのCO₂測定時(LI-COR社製、NDIR, LI-7000)には3時間ごとに標準ガスの測定を行ない、多くの場合1次式より適合する2次式の検量線を使用している。その標準ガスの出力は、数日単位でppmオーダーのドリフトはあり得るが、3時間で0.1 ppmドリフトすることはほとんどなく、この時間間隔での較正で十分である。CRDSのCO₂濃度の安定性はカタログ値として24時間の最大ドリフトが0.1 ppmと報告されており(G2401 Analyzer datasheet)、両ステーションでの標準ガス測定は25時間ごとに行う設定にしている。実際その標準ガスの出力が25時間で0.1 ppmドリフトすることはなく、年間通しても変動範囲が0.1 ppm程度であり、出力の長期トレンドが見られることもほぼないので、非常に安定した装置である。ただし故障時にユーザーで対応できることが限られ、国内代理店の確かなサポートはあるが、メーカー修理には時間と高額な費用のかかることがあるのが難点である。

以上、標準ガス測定時の出力値を指標に各CO₂測定装置の安定度について紹介したが、GAW計画のnetwork compatibilityで長期モニタリングするための標準ガスには、長期にわたって濃度の統一性が取れていることなど満たされるべき要件がいくつかある(中澤ほか, 2015)。上述した各装置のドリフトも、標準ガスが安定であることを前提に初めて評価することができる。標準ガスには、第一次標準、第二次

標準, 作業用標準があり, 下位のガスは上位のガスに対して濃度検定される。ここまで出てきた標準ガスとは作業用標準のことであるが, これは第二次標準によって値付けられる。作業用標準は通常の測定で使用されるため消費量が多く, 上位のガスになるに従い消費量が少ない。長期にわたって濃度の統一性を取るためにも, 第一次標準は十分な残圧を残して維持することが基本となる。残圧低下に伴い高压容器内の CO₂ 濃度が上昇することが知られているが (Schibig *et al.*, 2018), 国環研では消費が多い作業用標準でも 2M Pa (可能なら 3M Pa) 以上の残圧で使用を止め, 再度濃度検定を行うことで使用前後の濃度変化を確認している。GAW 計画でも CO₂ の標準ガスは残圧が 2M Pa になったら交換することが推奨されている (WMO, 2020)。

第一次標準は普遍的な値をもつことが重要であるため, 標準ガス中の濃度を国際単位系 (SI) へトレサブルにする必要がある。濃度に対して SI へのトレサビリティを確保する手法として, 温室効果ガスではマノメトリック法や質量比混合法が用いられている。マノメトリック法は CO₂ の標準ガス濃度を決定するために用いられ, 高压容器に充填されたガスから CO₂ のみを容積既知の容器に抽出し, 圧力・温度を測定し調製濃度を算出する手法である (Zhao and Tans, 2006; Zhao *et al.*, 1997)。質量比混合法は, 標準ガスを調製する際に原料と希釈するガスの充填質量と分子量から調製濃度を算出する手法であり, CO₂ (Tanaka *et al.*, 1983), CH₄ (Dlugokencky *et al.*, 2005), N₂O (Hall *et al.*, 2007) などの標準ガスの製造に採用されている。

GAW による CO₂ 観測の第一次標準には, マノメトリック法を用いて 0.07 ppm の不確かさで決定し

た WMO-CO₂-X2007 スケール (Zhao and Tans, 2006; Zhao *et al.*, 1997) が用いられてきたが, これは最近 WMO-CO₂-X2019 に改定された (Hall *et al.*, 2021)。国環研の CO₂ の第一次標準は, 質量比混合法を用いて 0.043 ppm の不確かさで決定した NIES09 CO₂ スケール (Machida *et al.*, 2011) を使用している。本スケールは, 2009 年 10 月と 2014 年 1 月に測定した国際的な比較実験で, WMO-CO₂-X2007 スケールと 368 ppm から 405 ppm の濃度範囲では ±0.1 ppm 以内で一致していることが確認されている (WMO/IAEA Round Robin Comparison Experiment (GML, 2005))。これ以降もドイツの Max Planck Institute for Biogeochemistry (MPI-BGC) が中心となったフラスコ充填大気試料を用いた Sausage 比較実験により, WMO-CO₂-X2007 スケールと乖離する傾向が無いことを確認しているが, 近年, 390 ppm より低濃度では NIES09 CO₂ スケールの方が以前より低くなる傾向があり, 原因を調査中である。2021 年には 7 回目の Round Robin Comparison Experiment が開始されたので, 改定された WMO スケールとの濃度差を確認する予定である。

NIES09 CO₂ スケールは, 2007 年と 2008 年に一段希釈質量比混合法 (Tohjima *et al.*, 2006) で 13 本の 9.5 L Luxfer アルミ製高压容器に高純度 CO₂ (99.9996%) を純空気 (G1, JFP 製) で希釈して調製した高压ガスセット (06 プライマリ) が基準になっている (表 2)。なお, この高压ガスセットを便宜上「06 プライマリ」と表記するが, 以降も調製時期や当初の使用目的に応じて高压ガスセットの通称を明記して説明する。Tanaka *et al.* (1983) は三段希釈で調製していたが, Tohjima *et al.* (2006) のメソッドでは原料の秤量に小型容器を用いて希釈操作を 1 回に

表 2 06 プライマリの CO₂ 濃度 (ppm)¹.

ID	Cylinder #	Volume	Filling date	Gravimetric value ²
CO ₂ 06Pri. 1	CPB31305	9.5 L	2008/2/17	250.02 ³
CO ₂ 06Pri. 2	CPB31306	9.5 L	2008/1/26	340.16 ³
CO ₂ 06Pri. 3	CPB31307	9.5 L	2007/4/7	340.17
CO ₂ 06Pri. 4	CPB31308	9.5 L	2007/4/7	360.12
CO ₂ 06Pri. 5	CPB31309	9.5 L	2008/2/3	370.04 ³
CO ₂ 06Pri. 6	CPB31310	9.5 L	2007/4/14	379.88
CO ₂ 06Pri. 7	CPB31311	9.5 L	2007/4/14	389.94
CO ₂ 06Pri. 8	CPB31312	9.5 L	2007/4/21	400.00
CO ₂ 06Pri. 9	CPB31368	9.5 L	2007/4/21	410.04
CO ₂ 06Pri. 10	CPB31369	9.5 L	2007/4/22	430.14
CO ₂ 06Pri. 11	CPB31370	9.5 L	2007/4/22	449.91
CO ₂ 06Pri. 12	CPB31371	9.5 L	2008/1/26	450.35 ³
CO ₂ 06Pri. 13	CPB31372	9.5 L	2008/2/17	529.46 ³

¹ Machida *et al.* (2011) の値を一部修正。

² 1 段希釈質量比混合法による不確かさは 0.042 ppm (Tohjima *et al.*, 2006)。

³ 希釈に用いた純空気の窒素, 酸素, アルゴン濃度は, 2007 年のプライマリに使用した 4 本の純空気の測定値の平均を用いた。

することで、多段階の希釈作業による誤差を低減し、それぞれの標準ガスを親ガスによらず独立させている。純空気は、白金触媒やモレキュラーシーブを用いてNO_xやSO₂などの反応性気体と共にCO₂も除去して精製した実大気であり、CO₂は定量下限(0.01 ppm)以下に除去されていることを確認している。窒素、酸素、アルゴンは実大気を精製する過程で変質するので、GC/TCDシステム(Tohjima *et al.*, 2005)により測定した。その他、ネオン(18.18 ppm)とヘリウム(5.24 ppm)は文献値を仮定することで、希釈に用いた純空気の分子量は28.9584-28.9586と求められた。これは第一次標準の調製濃度を計算する際に、乾燥空気の分子量(28.96)をそのまま使用する場合と、最大で-0.026 ppmの差の出ることが確認された。またアルミ製高压容器は、充填圧力に比例して膨張することが知られているので、電子天秤での充填重量の秤量時に、高压容器が膨張し浮力が生じる分の重量補正(最大-0.012 ppm)も行ない、値を決定している。

当初はこの2007年に調製した06プライマリを基準にNIESのCO₂スケールを維持する計画であったが、06プライマリに用いられたアルミ製高压容器は内面処理の問題で、容器内のCO₂濃度の上昇が経験的にわかっていた。他方で、それ以前から所有していた9.5 L Luxfer アルミ製高压容器に、06プライマリと同じ濃度レベルのCO₂が充填された8本の高压ガスセット(04プライマリ)が存在した。この04プ

ライマリは、更に以前から所有していた48 L Luxfer アルミ製高压容器に充填された高压ガスセット(95セカンダリ)に対して2008年10月まではCO₂濃度が安定していることが確認された(図5)。そこで06プライマリの調製後短期間(24日以内)に06プライマリによる04プライマリの濃度検定を行ってスケールを移行し、その後は04プライマリを第一次標準としてNIES09 CO₂スケールを維持することとした(表3)。また、海水の溶存CO₂測定など濃度範囲の広い測定に対応するため、2008年には濃度範囲の広い06プライマリを調製し、二次標準(95セカンダリ)として使用していた2本の標準ガス(274 ppm, 520 ppm)の濃度検定を行い、これも第一次標準とした。

ところが2012年9月に、二次標準(95セカンダリ)の検定濃度が減少する傾向が見え始めた(図5は95セカンダリ基準の04プライマリの変化なので増加して見える)。95セカンダリは48 Lの高压容器であり、9.5 Lの高压容器より内部での変質の可能性は低いと考えられるため、04プライマリの安定性に検討の必要が出てきている。95セカンダリにより検定された作業用標準(48 L 高压容器)の濃度には経年的な傾向が見られないので、95セカンダリは安定していたと推測しているが、対応を検討中である。

このように国環研ではその標準ガスセット内での相対的な出力の変化や他の標準ガスセットとの相対的な差異の変化を確認し、スケールの network

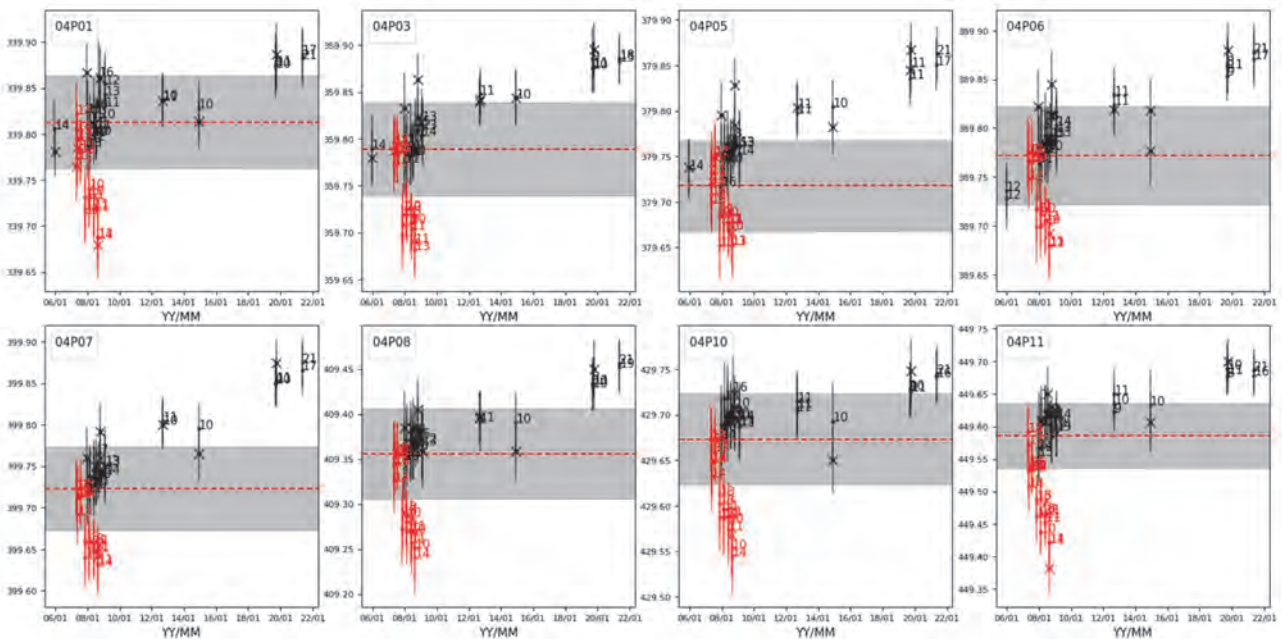


図5 95セカンダリ(黒)と06プライマリ(赤)に対する04プライマリの時系列変化。

測定値の平均値とエラーバーで標準偏差を示す。各点の右上の数字は平均を計算するのに使用したデータ数。×は安定しない場合(参考値)。点線は06プライマリにより較正された04プライマリの値(表3)。シェードはその値を中心とした±0.05 ppmの範囲。95セカンダリは2007/12/20, 12/25, 12/27に04プライマリによって較正した値を用い、CO₂濃度が338 ppm~454 ppmの11本の高压ガスの測定値を元に2次式による検量線で定量した。ただし2005年12月は、95セカンダリの5本の高压ガス(328 ppm, 338 ppm, 359 ppm, 380 ppm, 389 ppm)を使用した低濃度側4本(上段)のみの定量。また2021年5月の結果は、2021/3/25に95セカンダリの一部(95S07, 95S11)を置き換えたため、この2つの値は使用していない。06プライマリ基準での04プライマリの値は2007/5/14の検定以降顕著に減少する。この傾向は06プライマリ基準での他の高压ガスセット(95セカンダリ, 95プライマリ)にも同様に見られ、06プライマリのCO₂が容器内で増加したと推察される。

表3 NIES 09 スケールの第一次標準(04 プライマリ, 95 セカンダリの一部)¹.

ID	Cylinder #	Volume	Filling date	Certification date	Primary value ²
CO ₂ 95Sec. 1	CQB06009	48.2 L	1995/1/10	2008 3/11, 3/12	274.46 ± 0.04
CO ₂ 04Pri. 1	CPB29523	9.5 L	2004/2/4	2007 4/29, 4/30 ³	339.81 ± 0.04
CO ₂ 04Pri. 3	CPB29527	9.5 L	2004/2/4	2007 4/29, 4/30, 5/1	359.79 ± 0.04
CO ₂ 04Pri. 5	CPB29529	9.5 L	2004/2/4	2007 4/29, 4/30, 5/1	379.72 ± 0.04
CO ₂ 04Pri. 6	CPB29530	9.5 L	2004/2/4	2007 4/29, 4/30, 5/1	389.77 ± 0.04
CO ₂ 04Pri. 7	CPB29551	9.5 L	2004/2/4	2007 4/29, 4/30, 5/1	399.72 ± 0.04
CO ₂ 04Pri. 8	CPB29532	9.5 L	2004/2/4	2007 4/29, 4/30, 5/1	409.36 ± 0.04
CO ₂ 04Pri. 10	CPB29534	9.5 L	2004/2/4	2007 4/29, 4/30, 5/1	429.67 ± 0.04
CO ₂ 04Pri. 11	CPB29535	9.5 L	2004/2/4	2007 4/29, 4/30, 5/1	449.59 ± 0.04
CO ₂ 95Sec. 14	CQB19274	48.2 L	2004/8	2008 3/11, 3/12	520.03 ± 0.04

¹ 検定日が2007年の8本は、2007年製造の06プライマリ8本を使用した検定値。検定日が2008年の2本は、2008年製造の06プライマリ5本を使用した検定値。Machida *et al.* (2011)の値を修正。

² 平均(ppm) ± 合成標準不確かさ(詳細は本文参照)。

³ 04Pri. 1の2007/5/1の検定値は、安定しなかったため使用しない。

compatibilityを維持してきた。一方近年、産業技術総合研究所が温室効果ガスの認証標準物質を頒布する調整を行っており、日本で温室効果ガス観測を実施する機関は、その標準を用いてnetwork compatibilityを維持する計画が進んでいる。

CO₂標準ガスの濃度検定は、NDIR(LI-COR社製, LI-6252)とCO₂同位体比測定用CRDS(Picarro社製, δ¹³C of CO₂ analyzer, G2101-i)を直列に接続したCO₂専用の分析ラインで行い、利用者の測器に応じて結果を提供している。(CRDS測定用の作業用標準の値はG2101-iによる¹²C¹⁶O₂濃度を基にした値を提供しているが詳細は割愛)。マスフローコントローラによって流量40 cm³/min.に調整した測定ガスをNDIRに導入し、配管内とNDIRのセル内が十分に置換されて以降の出力値(1秒平均値)を1分間取得し、その平均値と標準偏差を記録する。7分ごとに流路を切り替え、被検定標準ガスの測定を挟む順番で基準となる標準ガスの測定も同様に行う。その出力値を被検定標準ガス測定時まで時間内挿した推定値で検量線を作成し、被検定標準ガスの濃度を決定する。このようなシーケンスを10回以上繰り返し1回の検定とする。検量線を求めるための回帰式は、1次式から3次式までの赤池情報量規準(AIC: Akaike's Information Criterion)を全測定に対して求め(Pythonのstatsmodelsモジュールのolsメソッドを使用)、一連の検定でAIC最小になることが多いモデル式を採用した。多くが2次式だが、3次式で回帰式を求めた場合はPythonのSymPyライブラリのsolveメソッドで3次式を解き実数解を測定濃度とした。ここで標準ガスの出力値の標準偏差も時間内挿し、この標準偏差の推定値を重みとして重み付き最小二乗法で回帰を行なっている(Pythonのscipyパッケージのoptimizeモジュールのcurve_fitメソッドを使用)。検量線は求めた回帰式の逆関数になるが、被

検定標準ガスの出力値におけるこの逆関数の傾き(微分値)に被検定標準ガス出力の標準偏差を乗算することで、個々の測定濃度に標準偏差(s_i)を求めた3次式を採用した場合は1次項の係数で被検定標準ガス出力の標準偏差を除算して推定した。検定開始直後の数回は高压容器に取り付けた圧力調整器や配管内のガスの置換及びNDIR出力の安定に時間を要し、求めた被検定標準ガスの濃度値に明確なドリフトの見えることがあるので、その間のデータは使用しない。残った10個前後の濃度データからSmirnov-Grubbs検定(有意水準5%)により、外れ値を除外し、そこに残ったデータがShapiro-Wilk検定(有意水準5%)により正規分布していないと判断されない場合のみ、それらの平均値を1回の検定結果とした。同様な手順で2回以上検定を行い、両者の差が0.02 ppm以下であることを確認した上で、改めて全測定値をそれらの分散の逆数(1/s_i²)で加重平均して最終的な検定結果とする。ここに付随する合成標準不確かさ(U)は、1段希釈質量比混合法による不確かさ(0.042 ppm)を考慮して次式とする。

$$U = \sqrt{(s/\sqrt{n})^2 + 0.042^2}$$

ここでsは検定結果を求めるのに使用したn個のデータの標本標準偏差。

CO₂以外の作業用標準ガスの濃度検定は、フラスコ分析ラインに高压容器を接続して行う(図4: "Wrk STD inlet")。分析のシーケンスは大気試料と同様であるが、作業用標準ガスは製造時に除湿されているため、低温トラップは使用しない(トラップは室温のまま使用)。また、基準となる標準ガスの測定間の試料導入は各作業用標準ガスにつき1回で、それを10回以上繰り返した。分析データの処理はCO₂検定と同様であるが、1回の測定値(ピーク高さ)に

標準偏差は得られないので、標準の最小二乗法で回帰を行なう。またCOの検定はNDIR後段に接続した真空紫外共鳴吸収計(Aero-Laser社製, AL5002, VURF: Vacuum Ultraviolet Resonance Fluorescence, 2009年7月~2016年5月)やキャビティ増強レーザー吸収分光法(Los Gatos Research社製, ICOS: off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy, CO/N₂O analyzer, 23EP, 2016年6月~2020年8月)の出力値を使用していた。これは高濃度領域ではRCPの直線性が低く誤差が大きくなるためである。ただしICOSもCRDSと同様に故障時にユーザーで対応できることが限られ、国内代理店に頼らざるを得ないが、そのサポート体制は貧弱であり、修理には時間と高額な費用もかかるため現在代替機を検討中である。

CO₂以外の第一次標準は、対象成分を純空気でも

段階で希釈する質量比混合法で作成している。ここで対象にする成分は純空気を精製する段階で除去されるが、微量に残るものもあるので、希釈に用いる純空気中の各成分の濃度は事前に測定しておき、その濃度を質量比から求められた値に加えることで補正値を算出する。次に、作成した数種類の第一次標準を順に繰り返し測定する(測定順の例: STD1→STD2→STD3→STD4→STD1→STD2→STD3→STD4→...)。それぞれの測定時まで他の標準の出力を内挿し、自身の出力値も利用して補正値との回帰式を作成し、その回帰式から求められる検量線で各標準ガス自体を定量する(自己検定)。数日かけて定量した全データを1回の検定と扱い作業用標準ガスの濃度検定と同じ処理で、第一次標準の確定値を決定した(表4)。これは希釈に起因する誤差が、濃度に対する検出器の反応特性より大きいと想定しているか

表4 CO₂以外のNIESスケールの第一次標準。

ID	Cylinder #	Filling date	Self check date	Gravimetric value	N	Primary value ¹	
CH ₄ 94Pri. 2	CPB09350	1994/11/16	1994/12/21,22	1262.08 ²	9	1261.68 ± 0.18 ³	ppb
CH ₄ 94Pri. 3	CPB09351	1994/11/16	1994/12/21,22	1511.93 ²	9	1511.36 ± 0.31 ³	ppb
CH ₄ 94Pri. 4	CPB09352	1994/11/16	1994/12/21,22	1762.21 ²	7	1762.85 ± 0.30 ³	ppb
CH ₄ 94Pri. 5	CPB09353	1994/11/15	1994/12/21,22	2013.19 ²	7	2013.20 ± 0.82 ³	ppb
CH ₄ 94Pri. 6	CPB09355	1994/11/15	1994/12/21,22	2262.46 ²	7	2262.30 ± 0.34 ³	ppb
CH ₄ 94Pri. 7	CPB09356	1994/11/15	1994/12/21,22	2512.4 ²	9	2512.47 ± 0.31 ³	ppb
N ₂ O 96Pri.2	CPB10044	1995/10/3	-	251.67 ⁴	-	251.67 ⁴	ppb
N ₂ O 96Pri.3	CPB10045	1995/10/3	-	301.57 ⁴	-	301.57 ⁴	ppb
N ₂ O 96Pri.4	CPB10046	1995/10/3	-	351.86 ⁴	-	351.86 ⁴	ppb
N ₂ O 96Pri.5	CPB10047	1995/10/3	-	402.02 ⁴	-	402.02 ⁴	ppb
N ₂ O 19Pri.1	CPB08589	2019/1/28	2019/3/11,15	250.34 ⁵	21	250.35 ± 0.02	ppb
N ₂ O 19Pri.2	CPB08595	2019/1/28	2019/3/11,15	300.35 ⁵	19	300.30 ± 0.06	ppb
N ₂ O 19Pri.3	CPB08596	2019/1/28	2019/3/11,15	350.44 ⁵	19	350.49 ± 0.06	ppb
N ₂ O 19Pri.4	CPB08597	2019/1/28	2019/3/11,15	400.47 ⁵	21	400.45 ± 0.02	ppb
H ₂ 02Pri.1	CPB28565	2002/8/6	2002/9/17,18	400.07232	19	400.33 ± 0.06	ppb
H ₂ 02Pri.2	CPB28566	2002/8/6	2002/9/17,18	500.02656	17	499.22 ± 0.22	ppb
H ₂ 02Pri.3	CPB28567	2002/8/5	2002/9/17,18	600.40984	15	601.29 ± 0.13	ppb
H ₂ 02Pri.4	CPB28568	2002/8/5	2002/9/17,18	700.35940	17	700.07 ± 0.03	ppb
SF ₆ 01Pri.1	CPB21170	2000/12/13	2001/7/3,4,5	2.986	27	2.995 ± 0.006	ppt
SF ₆ 01Pri.2	CPB21171	2000/12/14	2001/7/3,4,5	7.546	24	7.530 ± 0.022	ppt
SF ₆ 01Pri.3	CPB21172	2000/12/14	2001/7/3,4,5	11.93	24	11.95 ± 0.021	ppt
SF ₆ 01Pri.4	CPB21173	2000/12/14	2001/7/3,4,5	16.57	27	16.56 ± 0.006	ppt

¹ 自己検定の平均値 ± 標準誤差。

² 希釈に用いた5本の純空気のうち、4本のCH₄濃度を1995/12/26に測定し、その平均値(11.38 ppb)を全第一次標準の補正に用いた。

³ 1,512~2,513 ppbの範囲の標準のみを使用して1次式による検量線で自己検定を行なった。これは想定する大気試料の濃度範囲に最適化するためである。CH₄ Pri.2に関しては、全ての第一次標準を使用した2次式を用いた検量線の自己検定の結果を示す。

⁴ 希釈に用いた5本の純空気のうち、1本の値を1996/2/15に測定し(1.55 ppb)、この値で全第一次標準の補正を行い、それをそのまま確定値としている。

⁵ 希釈に用いた2本の純空気のN₂O濃度を2018/11/20-21に測定し(0.40 ppb, 0.33 ppb)、各第一次標準の希釈に用いた割合に応じて補正を行なった。

らである。ただし以下に述べるような例外もある。 H_2 の第一次標準は、希釈に用いた純空気内の微量 H_2 は存在しないと仮定して決定している。 SF_6 の第一次標準については、実大気を精製した純空気では残留する SF_6 が無視できないので、希釈に $Ar(0.94\%)$ 、 $O_2(20.94\%)$ 、 N_2 を合成した空気を用いた。 CO には1998年4月製造の大気中の濃度レベルに合わせた50–350 ppbの範囲の第一次標準が存在したが、高圧容器内での濃度増加が顕著であり、長期モニタリングに耐えられる標準とならなかった。その後2,000–5,000 ppbレベルの高濃度の第一次標準を製造し、直線性に優れたVURFやICOSを用いて大気レベル濃度の作業用標準を検定するシステムを採用している。また、1995年に作成した N_2O の第一次標準には自己検定の記録が残されておらず、補正値を確定値としている。ただし、この第一次標準を使用するときは基本的に4本全てを使用するので、実質的な問題はない。また2011年中旬以降、ステーションでの現場測定とフラスコ分析の N_2O 濃度に以前と比べ~0.5 ppbレベルの差異が現れ、これは N_2O の第二次標準の高圧容器内でのドリフトに起因すると考えられた。ただこの際に、第一次標準の残圧が低いことが確認され、更にタイミング悪く2012年1月にはフラスコ分析ラインのECDが故障したため検出器が μECD に変わり、 N_2O の測定精度が悪くなった(表1)。2019年に新たな N_2O の第一次標準を作成し N_2O スケールのnetwork compatibilityを維持するための検討がなされている。

CGERには上述の温室効果ガスの作業用標準の濃度検定の依頼が所内外からあり、近年は大学からの依頼も受けている。表3、表4に示した濃度範囲に収まる濃度での作業用標準を準備されれば検定可能であるので、希望される方がおられれば事前に著者に相談されたい。

5. 成果

ここまで紹介した国環研による温室効果ガス観測の基盤環境を利用して、多くの知見が得られているが、ここでは節目となる成果や広く注目を浴びたものをいくつか取り上げたい。波照間ステーションの観測結果が国際誌に掲載されたのは、Tohjima *et al.* (2000)が初めである。現場での連続観測により、 N_2O 濃度の長期的な増加傾向や季節変動が捉えられることを明らかにしたことで、波照間ステーションにおける温室効果ガス観測の先鞭をつけた成果である。また N_2O 濃度の短期的な変化を CO_2 濃度の変化を基準として解析する手法は、アジア大陸からの CH_4 や CO の放出量変化を推定する研究(Tohjima *et al.*, 2014)にも発展し、近年では逆に、COVID-19パンデミックに起因した中国の経済活動の低下に伴う CO_2 放出量の減少量やその後の復帰状況まで推定す

ることができるようになった(Tohjima *et al.*, 2020; 遠嶋ほか, 2021)。

塩化メチルやフロンなどのハロカーボンの観測は、波照間ステーションでは2004年5月から(Yokouchi *et al.*, 2006)、落石岬ステーションでは2006年8月から開始され、徐々に測定項目を増やしながら連続観測を続けている。落石岬ステーションでの連続測定が強みが顕著に出た結果として、2011年3月の東日本大震災に起因するハロカーボンの放出量を推定したことがあげられる(Saito *et al.*, 2015)。震災の数日後に東北地域の風下になった落石岬で高濃度のハロカーボンが観測され、観測値の逆計算によりその放出量を推定した。気象データとの比較などから、エアコンや発泡断熱材を含む設備が震災で崩壊したことによるハロカーボンの漏出が原因と結論づけた。本研究では、気象庁とも協力し綾里での観測結果も加えることで、日本におけるより確かな推定値を得ることができたことも、特筆すべきことである。ハロカーボンの放出量推定としては、モントリオール議定書による全廃を反映してその大気中での存在量が1990年代中頃から減少傾向にあったCFC-11の全球放出量が2013年から予想外の増加に転じ、その原因が中国東部での大量放出に起因することを明らかにした成果(Rigby *et al.*, 2019)や、その後の放出減少の同定(Park *et al.*, 2021)も国際的に極めて注目度の高い成果である。

温室効果ガス以外の成果ではあるが、20年以上の長期モニタリングを通して報告した希少な論文を紹介する。落石岬ステーションで浮遊粒子状物質(1997年から)と $PM_{2.5}$ (2000年から)の採取を行い、それぞれ無機元素成分、水溶性成分・炭素成分の分析を行った(大塚ほか, 2021)。長距離輸送される汚染物質が2000年代後半以降に減少する傾向が捉えられ、中国における PM や SO_2 排出量の減少傾向と矛盾しないことが確認されている。浮遊粒子状物質は毎月、 $PM_{2.5}$ は2週間に1回の試料回収で、これらの試料の多成分化学分析を20年以上続けた労力は多大である。得られた分析結果も膨大であり、非土壌由来バナジウムや海洋植物プランクトン由来のメタンスルホン酸の予期しない傾向など、ここからまだ新たな知見が得られると考えられる。

情報公開の成果としては、CGERが運営する地球環境データベース(GED: Global Environmental Database; <https://db.cger.nies.go.jp/portal/geds/atmosphericAndOceanicMonitoring>)を介して、2016年9月にいち早くDOIを付与した上で両ステーションの CO_2 濃度と CH_4 濃度の連続観測データを公開した。その後 N_2O 濃度も加え、数年おきの不定期ながらアップデートしたデータ公開を行っている。無料のユーザ登録を済ませば、データのダウンロードが可能なので興味のある方は利用されたい。またGEDのWebページでは両ステーションでの CO_2 濃度

データの速報値をほぼリアルタイムで提供している。シンプルなグラフで濃度変化も確認でき、速報値から計算した年間増加量も毎日更新しているので、日本の南北のCO₂濃度の今をすぐに確認することができる。

6. おわりに

2015年12月のパリ協定において国際社会全体で温暖化対策を進めていく合意がなされ、今世紀温室効果ガスの挙動が人類の関心外になることは考えられない。グローバル・ストックテイクの基礎的なデータとしても、温室効果ガスの長期モニタリングは必須である。国環研はいち早く、国の強力な後押し(地球環境モニタリングの予算化)によって、1990年代から温室効果ガスの長期モニタリングの基盤を築き、改良を重ねながら維持してきたことを紹介した。1つの機関が長期にわたりこの規模の基盤環境を維持しているのは大変希少であり、今後も温暖化対策に不可欠な結果が得られることは自明である。ただ一方、必須とされるモニタリングの継続は重責である。数十年にわたるモニタリングでは担当者の世代交代も必然で、ここ数年もこの点でのcompatibilityの問題に直面している。ある研究者が独自に開発した装置は、後任者には複製やメンテナンスが難解であったり、既存の装置であってもメーカーが修理対応できる期間は想定するモニタリング期間より短い。先達の残した道をただ辿るのは優しくも、維持するのは困難を極めることがある。国民の理解のもと引き続き国のサポートも必要とされる。CGERは設立当初から、所内外の研究者の協力を得て地球環境モニタリングを行ってきた(Hirao *et al.*, 2015; Toyoda *et al.*, 2013; 大塚ほか, 2021)。今後ステーションを利用して新たなモニタリングに協力を希望される方は、著者まで相談いただきたい。

謝 辞

本稿に記載した多くの内容は運営費交付金の地球環境モニタリング事業によって行われた。地球環境モニタリングステーションの管理と作業用標準の準備は、地球・人間環境フォーラムに支えられている。特に、島野富士雄氏にはステーション建設初期から毎月現地入りしていただいた。また津田憲次氏には統計処理に関しても多くの助言をいただいた。現地管理人の坂井宏明、阿利修一、加屋本伸光、船附誠正の各氏には多岐にわたる早急な対応をお願いした。NIES CO₂ 09スケールは国環研の遠嶋康徳氏の尽力で確立された。図1と図3は国環研の岡本章子氏が作成した。2005~2017年度の検定作業は元国環研の勝又啓一氏により行われた。産業技術総合研究所の青木伸行氏には標準ガスと濃度検定の章に多

くの助言をいただいた。ここに記して謝意を表す。

引用文献

- Dlugokencky, E. J., Myers, R. C., Lang, P. M., Masarie, K. A., Crotwell, A. M., et al. (2005) Conversion of NOAA atmospheric dry air CH₄ mole fractions to a gravimetrically prepared standard scale. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110(D18), D18306. <https://doi.org/10.1029/2005jd006035>
- Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Hauck, J., et al. (2020) Global carbon budget 2020. *Earth System Science Data*, 12(4), 3269-3340. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>
- Global Monitoring Laboratory (GML) (2005) WMO/IAEA Round Robin Comparison Experiment: Archived Results. https://gml.noaa.gov/ccgg/wmorr/wmorr_results.php (2021年11月4日確認)
- Hall, B. D., Crotwell, A. M., Kitzis, D. R., Mefford, T., Miller, B. R., et al. (2021) Revision of the World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) CO₂ calibration scale. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(4), 3015-3032. <https://doi.org/10.5194/amt-14-3015-2021>
- Hall, B. D., Dutton, G. S. and Elkins, J. W. (2007) The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D9), D09305. <https://doi.org/10.1029/2006jd007954>
- Hirao, S., Hayashi, R., Moriizumi, J., Yamazawa, H., Tohjima, Y. and Mukai, H. (2015) Inverse estimation of radon flux distribution for East Asia using measured atmospheric radon concentration. *Radiation Protection Dosimetry*, 167(1-3), 97-101.
- 井上 元 (2012) 地球環境モニタリングステーション：波照間20周年、波照間ステーション設立の経緯。地球環境研究センターニュース、2012年10月号 [Vol.23 No.7] 通巻第263号 201210_263003. <https://www.cger.nies.go.jp/cgernews/201210/263003.html> (2021年11月1日確認)
- Kwok, C. Y., Laurent, O., Guemri, A., Philippon, C., Wastine, B., et al. (2015) Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H₂O, CO₂, CH₄ and CO. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(9), 3867-3892. <https://doi.org/10.5194/amt-8-3867-2015>
- LI-COR (1996) LI-6262 Instruction Manual. <https://www.licor.com/env/support/LI-6262/home.html> (2021年11月1日確認)
- Lu, X., Jacob, D. J., Zhang, Y. Z., Maasakkers, J. D., Sulprizio, M. P., et al. (2021) Global methane budget and trend, 2010-2017: complementarity of

- inverse analyses using in situ (GLOBALVIEWplus CH4 ObsPack) and satellite (GOSAT) observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(6), 4637–4657. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4637-2021>
- Machida, T., Matsueda, H., Sawa, Y., Nakagawa, Y., Hirokuni, K., et al. (2008) Worldwide measurements of atmospheric CO₂ and other trace gas species using commercial airlines. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 25(10), 1744–1754. <https://doi.org/10.1175/2008jtecha1082.1>
- Machida, T., Tohjima, Y., Katsumata, K. and Mukai, H. (2011) A new CO₂ calibration scale based on gravimetric one-step dilution cylinders in National Institute for Environmental Studies-NIES 09 CO₂ scale. *GAW Reports*, 194, 114–119, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.
- 向井人史・笹川基樹(2016)地球環境100年モニタリング 波照間と落石岬での大気質監視. 環境儀, No.62, 国立環境研究所.
- 中澤高浩・青木周司・森本真司(2015)地球環境システム:温室効果気体と地球温暖化, 共立出版, 日本.
- 大塚英幸・秋山雅行・向井人史・橋本 茂・笹川基樹 (2021)北海道のバックグラウンド地域における粒子状物質の長期変動. 大気環境学会誌, 56(4), 69–81.
- Park, S., Western, L. M., Saito, T., Redington, A. L., Henne, S., et al. (2021) A decline in emissions of CFC-11 and related chemicals from eastern China. *Nature*, 590(7846), 433–437. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03277-w>
- Picarro (2018) G2401 analyzer datasheet. https://www.picarro.com/support/library/documents/g2401_analyzer_datasheet(2021年11月4日確認)
- Rigby, M., Park, S., Saito, T., Western, L. M., Redington, A. L., et al. (2019) Increase in CFC-11 emissions from eastern China based on atmospheric observations. *Nature*, 569(7757), 546–550. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1193-4>
- Saito, T., Fang, X. K., Stohl, A., Yokouchi, Y., Zeng, J. et al. (2015) Extraordinary halocarbon emissions initiated by the 2011 Tohoku earthquake. *Geophysical Research Letters*, 42(7), 2500–2507. <https://doi.org/10.1002/2014gl062814>
- 笹川基樹・津田憲次・島野富士雄(2018)波照間島での四半世紀の大気モニタリング:最近の動き. 地球環境研究センターニュース, 2018年4月号 [Vol.29 No.1]通巻第328号 201804_328003. <https://www.cger.nies.go.jp/cgernews/201804/328003.html>(2021年11月1日確認)
- Schibig, M. F., Kitzis, D. and Tans, P. P. (2018) Experiments with CO₂-in-air reference gases in high-pressure aluminum cylinders. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(10), 5565–5586. <https://doi.org/10.5194/amt-11-5565-2018>
- Tanaka, M., Nakazawa, T. and Aoki, S. (1983) High-quality measurements of the concentration of atmospheric carbon-dioxide. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 61(4), 678–685. https://doi.org/10.2151/jmsj1965.61.4_678
- Tohjima, Y., Kubo, M., Minejima, C., Mukai, H., Tanimoto, H., et al. (2014) Temporal changes in the emissions of CH₄ and CO from China estimated from CH₄/CO₂ and CO/CO₂ correlations observed at Hateruma Island. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(3), 1663–1677. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1663-2014>
- 遠嶋康徳・町田敏暢・伊藤昭彦・丹羽洋介・笹川基樹・向井人史・Prabir K. Patra(2021)大気観測が捉えた新型ウイルスによる中国の二酸化炭素放出量の変動:ロックダウン解除後は前年レベルに. 国立環境研究所報道発表, 2021年11月9日, <https://www.nies.go.jp/whatsnew/20211109/20211109.html>(2021年12月23日確認)
- Tohjima, Y., Machida, T., Mukai, H., Maruyama, M., Nishino, T., et al. (2006) Preparation of gravimetric CO₂ standards by one-step dilution method. In: J. Miller (ed.), *Report of the 13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques*, Boulder, September 19–22, 2005, WMO/GAW Report, No. 168, 26–32.
- Tohjima, Y., Machida, T., Watai, T., Akama, I., Amari, T. and Moriwaki, Y. (2005) Preparation of gravimetric standards for measurements of atmospheric oxygen and reevaluation of atmospheric oxygen concentration. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110(D11), D11302. <https://doi.org/10.1029/2004jd005595>
- Tohjima, Y., Mukai, H., Maksyutov, S., Takahashi, Y., Machida, T., Katsumoto, M. and Fujinuma, Y. (2000) Variations in atmospheric nitrous oxide observed at Hateruma monitoring station. *Chemosphere: Global Change Science*, 2(3), 435–443. [https://doi.org/10.1016/S1465-9972\(00\)00020-9](https://doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00020-9)
- Tohjima, Y., Patra, P. K., Niwa, Y., Mukai, H., Sasakawa, M. and Machida, T. (2020) Detection of fossil-fuel CO₂ plummet in China due to COVID-19 by observation at Hateruma. *Scientific Reports*, 10(1), 18688. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75763-6>
- Toyoda, S., Kuroki, N., Yoshida, N., Ishijima, K., Tohjima, Y. and Machida, T. (2013) Decadal time series of tropospheric abundance of N₂O isotopomers and isotopologues in the Northern Hemisphere obtained by the long-term observation at Hateruma Island, Japan. *Journal of Geophysical*

Research-Atmospheres, 118(8), 3369–3381. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50221>

Yokouchi, Y., Taguchi, S., Saito, T., Tohjima, Y., Tanimoto, H. and Mukai, H. (2006) High frequency measurements of HFCs at a remote site in east Asia and their implications for Chinese emissions. *Geophysical Research Letters*, 33(21), L21814. <https://doi.org/10.1029/2006gl026403>

World Meteorological Organization (WMO) (2020) 20th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques (GGMT-2019). *GAW Report*, No. 255, Geneva, Switzerland.

Zhao, C. L. and Tans, P. P. (2006) Estimating uncertainty of the WMO mole fraction scale for carbon dioxide in air. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, D08S09. <https://doi.org/10.1029/2005jd006003>

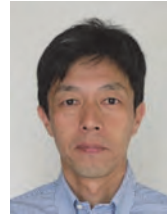
Zhao, C. L., Tans, P. P. and Thoning, K. W. (1997) A high precision manometric system for absolute calibrations of CO₂ in dry air. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102(D5), 5885–5894. <https://doi.org/10.1029/96jd03764>

Zhuang, Y., Fu, R., Santer, B. D., Dickinson, R. E. and Hall, A. (2021) Quantifying contributions of natural variability and anthropogenic forcings on increased fire weather risk over the western United States. *The Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(45). <https://doi.org/10.1073/pnas.2111875118>



笹川 基樹 / Motoki SASAKAWA

国立環境研究所地球システム領域主任研究員。東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻修了、博士(理学)。海洋大気(エアロゾル、海霧、降雨)、海水(溶存メタン)、陸域大気(温室効果ガス)と系も対象成分もかえながら、現場観測・化学実験を主に研究を行ってきた。近年はシベリアでの温室効果ガスの大気観測を主導しながら、地上ステーションの管理運営、標準ガスのスケール維持や分析装置の維持・改良を行い、大気と海洋のモニタリングに関わる国内外の研究の推進に努めている。



町田 敏暢 / Toshinobu MACHIDA

国立環境研究所地球システム領域大気・海洋モニタリング推進室長。1988年東北大学理学部卒業。1993年東北大学大学院理学研究科博士課程(地球物理学専攻)修了。博士(理学)。1993年国立環境研究所入所。2006年より現職。東北大学大学院環境科学研究科客員教授併任。専門は大気中の温室効果ガスの観測を通じたグローバルな循環解明研究。特に航空機を利用した上空における観測を推進している。