



2007.10.4 地球観測連携拠点
(温暖化分野)平成19年度国
内ワークショップ、KDDIホール

海洋CO₂観測データの標準化と精度管理

野尻幸宏
国立環境研究所地球環境研究センター





MS Pyxis at Toyohashi
Port, Aichi Japan

内容

- 海洋CO₂データ
 - 炭酸系の記述に必要なパラメータ
 - 炭酸系の計測技術
- 採水試料測定の精度管理
 - SIO-A. Dicksonの標準試料
- 採水試料データの統合化
 - WOCE、CLIVARデータベース統合解析
- 表層CO₂分圧測定の精度管理
 - 国際相互検定
- 表層CO₂分圧データの統合化
 - CDIACとCarboocceanのデータベース化
 - T. Takahashiによる統合解析

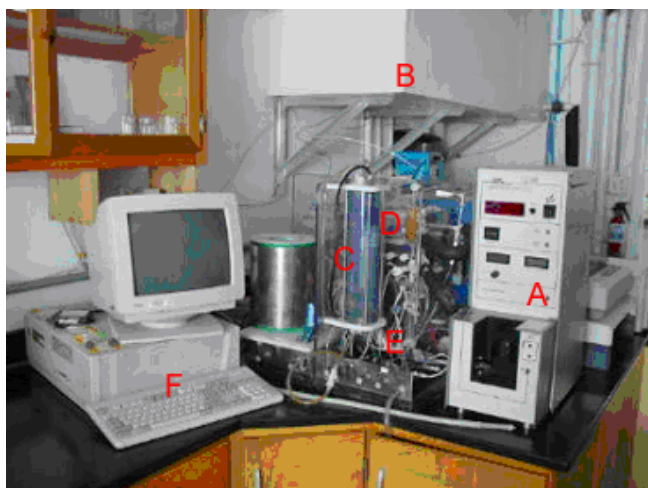




海水の炭酸系の計測技術

- 全炭酸

- 採水試料(discrete sample)分析(表層から深層まで)
- 船上分析が望ましいが、保存試料の実験室分析も可能
 - 1990年代以降、CO₂クーロメータの利用と測定の自動化(SOMMAシステム: Johnson et al., 1993)で、0.4 μ mol/kgレベルの高精度測定が可能になった。
 - 気象研究所・石井らは、より精度を高めたクーロメータを開発



SOMMA



UICクーロメータ





海水の炭酸系の計測技術

• アルカリ度

- 採水試料(discrete sample)分析(表層から深層まで)
- 船上分析、または、保存試料の実験室分析
 - A.Dickson, F.MilleroらがpH電極による滴定手法の理論化と開発
 - 1990年代後半から高精度の船上測定が可能となった。
 - 最近、(株)紀本電子から、高精度滴定装置(オープンセル法)が市販



紀本電子のアルカリ度滴定装置

表層から深層まで採水による海洋断面観測では、この全炭酸とアルカリ度の2つのパラメータの測定を行う。

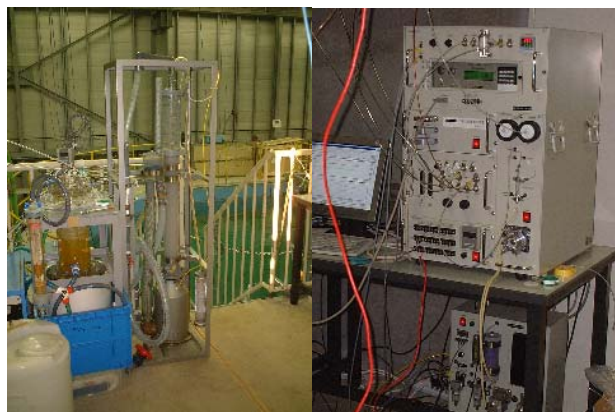
- 海洋の長期的CO₂吸収量の把握
- 精度管理はボトル標準試料による





海水の炭酸系の計測技術

- CO₂分圧(pCO₂)
 - 表層海水を連続計測(underway measurement)する
 - 採水試料の分析は難しい(試料保存不可能)
 - 1980年代以前から、さまざまな装置での航走観測が行われ、CO₂吸収海域と放出海域があり、かつ、季節変化することが知られていた。
 - グローバルなデータ解析はTakahashi et al. (1997)までなかったが、最近の国際データ統合化でグローバルデータセットが改善されてきている。
 - わが国は、環境研・気象庁の定常観測、気象研・JAMSTEC等の観測船観測データセットで、国際データ統合化に貢献



環境研の海洋pCO₂モニタリング装置

表層のCO₂分圧観測

→ 海域のCO₂吸収・放出の分布・季節変化・経年あるいは年々変動

→ 精度管理は、標準ガス管理と測定法相互比較による





海水の炭酸系の計測技術

- pH(水素イオン濃度)
 - 方法論としては、表層海水を吸引して計測すること、採水試料の分析、ともに可能
 - 測定の正確さの確保が困難
 - 旧来からのガラス電極法でも、海洋表層から深層のpH分布は知られていたが、他の炭酸系項目と比較して、正確さの確保が困難。
 - 淡水と海水のpHスケールの違いも、標準化を複雑にしている。
 - 光学的手法による測定法の改善努力もされているが、まだ実用でない。
 - 正確な海洋pH評価は、全炭酸・アルカリ度、あるいは、アルカリ度・ $p\text{CO}_2$ からの計算値による。

海水pH観測

→ 海洋酸性化の評価

→ 精度管理は、全炭酸・アルカリ度・ $p\text{CO}_2$ の精度管理による





IOCCP: 海洋CO₂観測国際連携の中心



The IOCCP is working with national, regional and international programs and data centers to provide a global view of ocean carbon by:

Developing a compilation and synthesis of ocean carbon activities and plans;

Working with international research programs to fully integrate carbon studies into planning activities;

Standardizing methods, qc/qa procedures, data formats, and use of certified reference materials;

Supporting regional synthesis groups and creating regional databases.

<http://www.ioccp.org>





採水試料測定の精度管理

- CRM (Certified Reference Material)
 - SIO (Scripps Institute of Oceanography)のA. Dicksonが、1990年から全炭酸・アルカリ度の標準海水作成を開始した。
 - 海水炭酸系測定 of 標準化を個別機関が行うには限界がある。
 - CRM作成と利用
 - ろ過・滅菌処理した海水を、数百本の清浄なガラス瓶に分注。
 - 原理的に正確なモノメトリック法で保障値を決定。
 - クーロメーター法で瓶間ばらつき(均一性)をチェック。
 - 保障値を付与して頒布。
 - 観測者は、船上・実験室計測の一次標準として頒布されたCRMを使用。
 - (株)環境総合テクノスは、国内向けにSIO-CRMに順ずる参照物質を販売している。





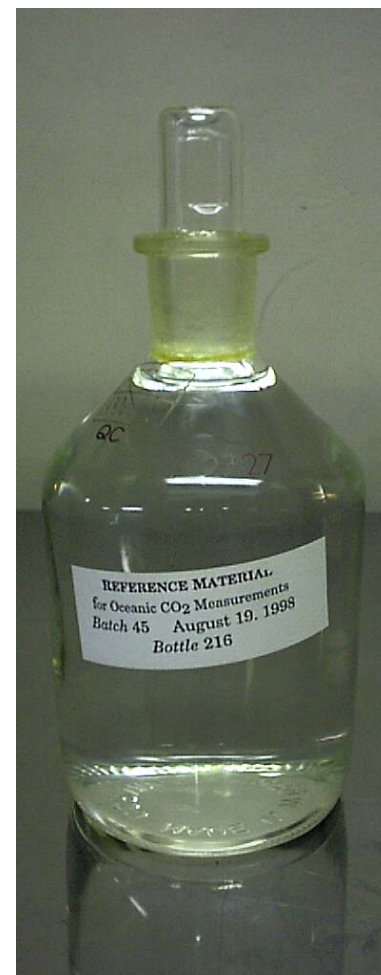
CRMと相互比較実験

研究機関の測定法の正確さの相互比較
PICES intercomparison using SIO CRM and
North Pacific deep water taken by MIRAI

PICES DIC-Alkalinity Intercomparison on 20-22 April 1999

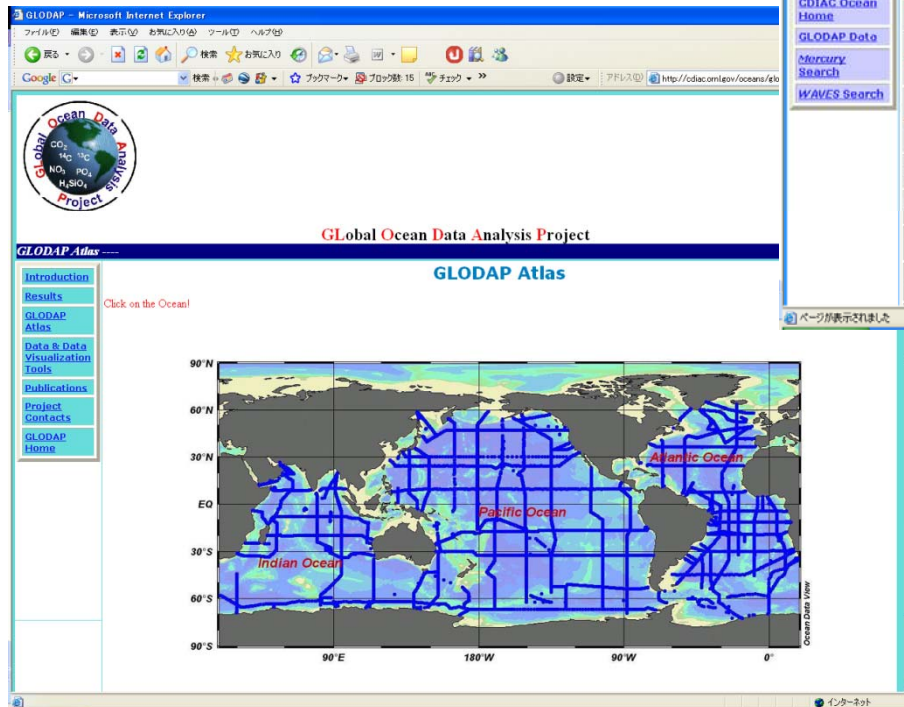


SIO CRM





CDIACによる国際データ統合活動



CDIAC Carbon Dioxide Information Analysis Center
Environmental Sciences Division
Oak Ridge National Laboratory
U.S. Department of Energy

The CLIVAR Repeat Section Data Status
Last updated: 12-December-2005

| No. | Section | Country | Carbon PI | Hydrographic Data Status at CCHDO | CO ₂ Data Status at CDIAC | CDIAC QC? | CO ₂ Data Submitted to CCHDO? | CO ₂ Data merged at CCHDO? | Is Data Available Through CDIAC Web Site? | Is Data Available Through <i>Mercury</i> Search? | NDP Date of Publication |
|----------------|---------------------------------------|---------|--|-----------------------------------|---|--|--|--|--|--|-------------------------|
| Atlantic Ocean | | | | | | | | | | | |
| 1 | A20_2003a | USA | TCO ₂ - Feely, Sabine TALK - Dickson | final | TCO ₂ - final yes TALK - not submitted | TCO ₂ - yes TALK - no | TCO ₂ - yes TALK - no | TCO ₂ - yes TALK - no | TCO ₂ - yes TALK - no | TCO ₂ - yes TALK - no | no |
| 2 | A22_2003a | USA | TCO ₂ - Feely, Sabine TALK - Millero | final | TCO ₂ - final yes TALK - final yes | TCO ₂ - yes TALK - yes | TCO ₂ - yes (01/12/2005) TALK - yes (01/12/2005) | TCO ₂ - yes TALK - yes (01/17/2005) | TCO ₂ - yes (01/17/2005) TALK - yes (01/17/2005) | yes | no |
| 3 | A16N_2003a | USA | TCO ₂ , pCO ₂ - Warankhof TALK, pH - Millero | final | final | yes | yes all (12/10/2004) | yes all (01/19/2005) | yes all (01/19/2005) | yes | NDP-085 August 2005 |
| 4 | A10_2003 BEAGLE2003 49MR03K04_4 | Japan | Murata/JAMSTEC | final | final | yes | yes (08/16/2005) | no | yes (08/25/2005) | yes | no |
| 5 | FICARAM VI_2003 | Spain | Rios | No data | No data | no | no | no | no | no | no |
| 6 | SFB460(A02)_2003 | Germany | Wallace | No data | No data | no | no | no | no | no | no |
| 7 | AR07W(A01W)_2003 | Canada | R Allyn Clarke/BIO | No data | No data | no | no | no | no | no | no |
| 8 | TTO_2004 Meteor60/5 | Germany | TCO ₂ , TALK - Wallace | no data at CCHDO | final | yes | no | no | yes | yes | no |

CDIAC (Carbon Dioxide Information and Analysis Center, Oakridge National Laboratory) が収蔵する海洋断面観測CO₂データベース

クルーズリストの例(上)

マップ(右)





採水試料データの統合化

研究航海間、研究機関間の誤差の最小化するために、2つの観測断面の交点(crossover)で、深層海水の全炭酸・アルカリ度が経時変化しない仮定をおいて、測定値を調整した。太平洋: Feely et al. (1999)、大西洋: Wanninkhof et al. (2003)

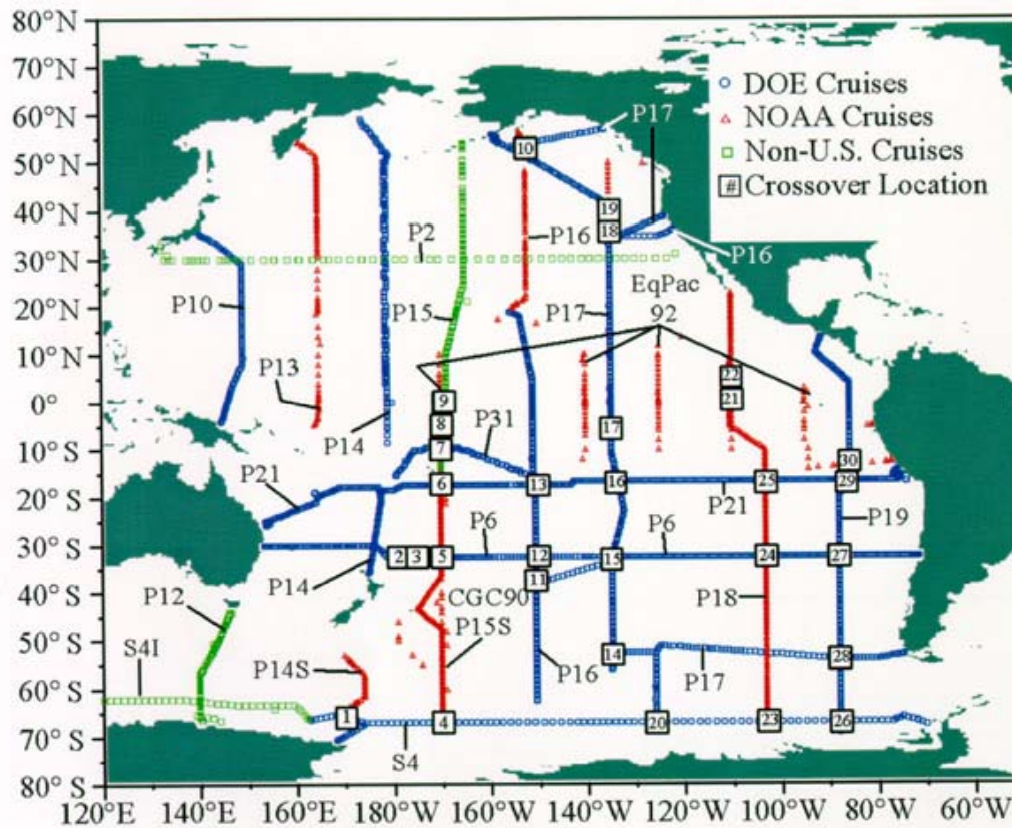
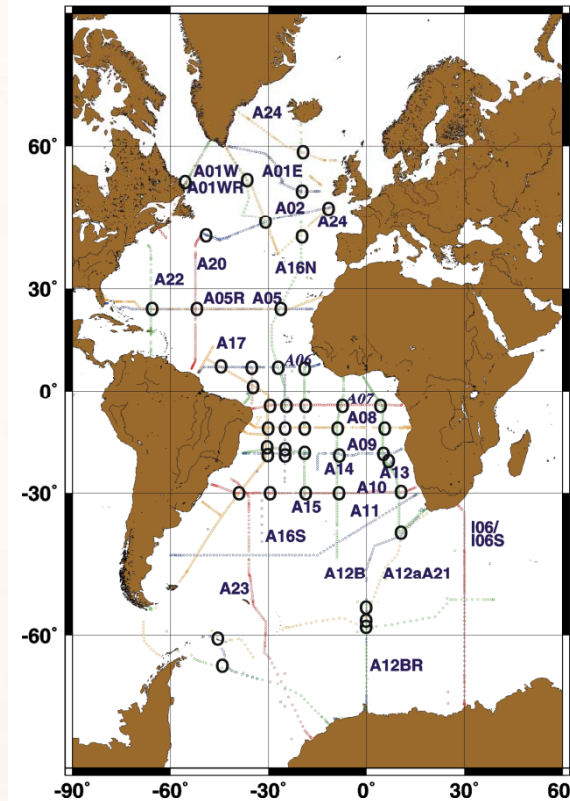


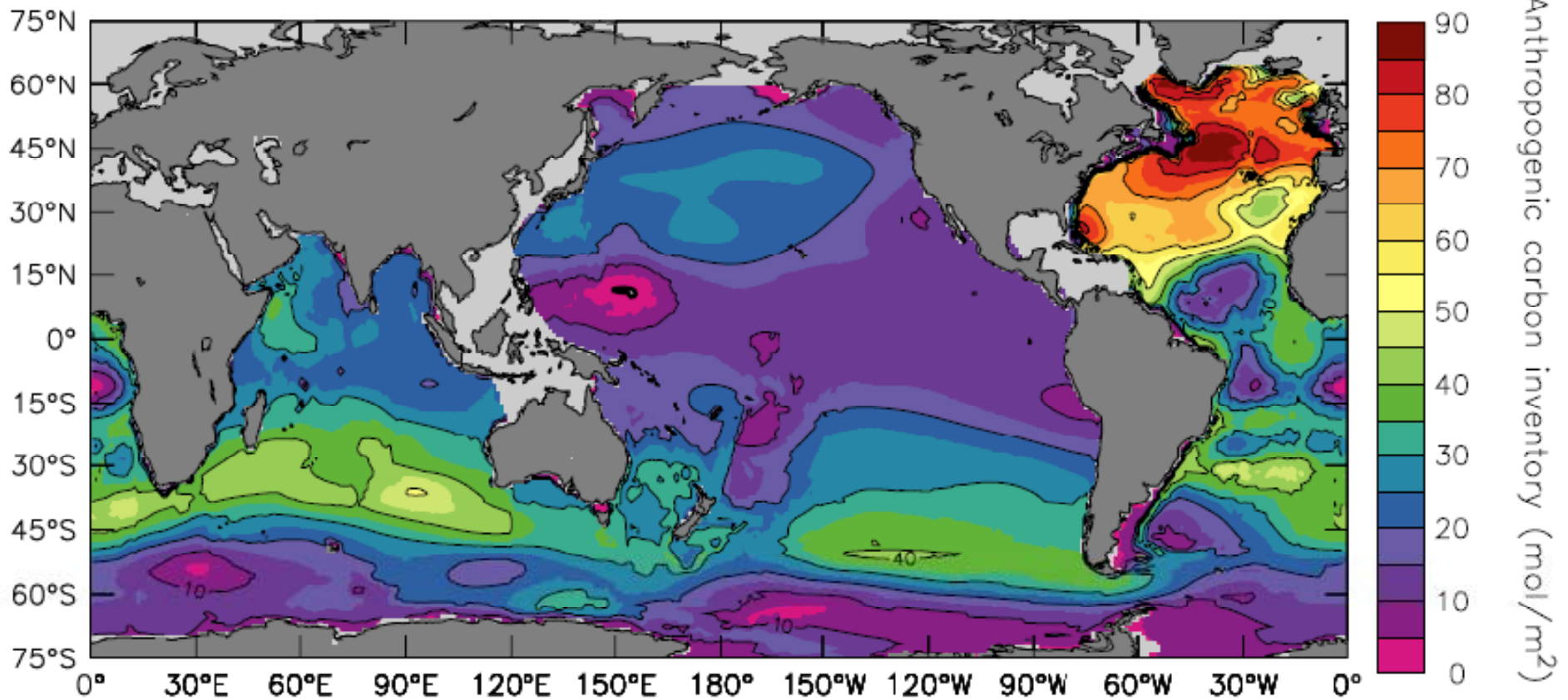
Fig. 1. Global CO₂ survey stations in the Pacific (1990–1996).

Crossover Locations in the North and South Atlantic





統合データから全海洋のCO₂吸収を推定



Sabine et al. (2004)

各国の海洋断面観測の成果を結集して得た海洋CO₂吸収量、
1750-1994年で118±19GtC





表層CO₂分圧測定の精度管理

全炭酸・アルカリ度と異なり、ボトル標準試料による精度管理が不可能である。

今のところ、船上装置を持ち寄り相互比較するのが、正確さ確保の唯一の手段。

- 1994年のSIOでの実施例
 - A.Dickson (SIO)とCO₂パネル (IOCCPの前身)
 - 実験室での小さな海水プールを用いる実験
 - 全装置に海水を送るには不十分だった
 - ±10 μ atm程度の正確さの確認にとどまった
- 1996年のドイツ観測船Meteorでの実施例
 - A.Koertzing (Univ. Kiel)
 - 外洋海水を使う船上比較実験
 - pCO₂の自然変動を受ける
 - 任意 pCO₂は実現できない
 - 実験室スペースが十分でない
 - 少数の装置だけが±2 μ atmの範囲に収まった





表層CO₂分圧測定装置国際相互比較実験

- ・2回の国際相互比較実験と、3回の国内相互比較実験(北大、環境研)の経験を踏まえて実験条件を設定。

- ・水産工学研究所の170t室内海水プールを使用

- ・任意のpCO₂に調整可能

- ・参加機関

船上装置

US

MBARI, NOAA

Europe

Univ. Kiel (Germany), Univ. East Anglea (UK)

Korea

Pusan Univ./Seoul Natl. Univ.

New Zealand

NIWA

Japan

NIES, KEEC/AIST, NRIFS

漂流・係留ブイ装置

US

MBARI, Univ. Montana

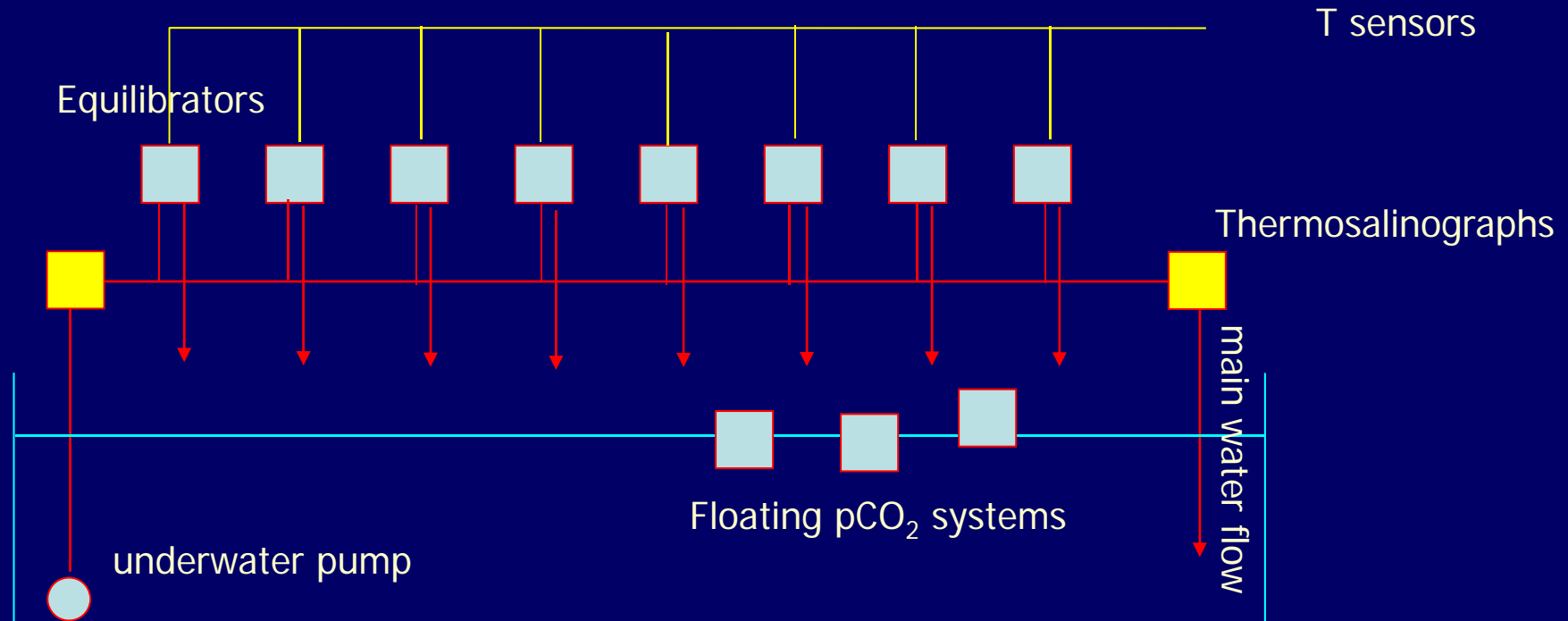
Europe

Univ. Paris



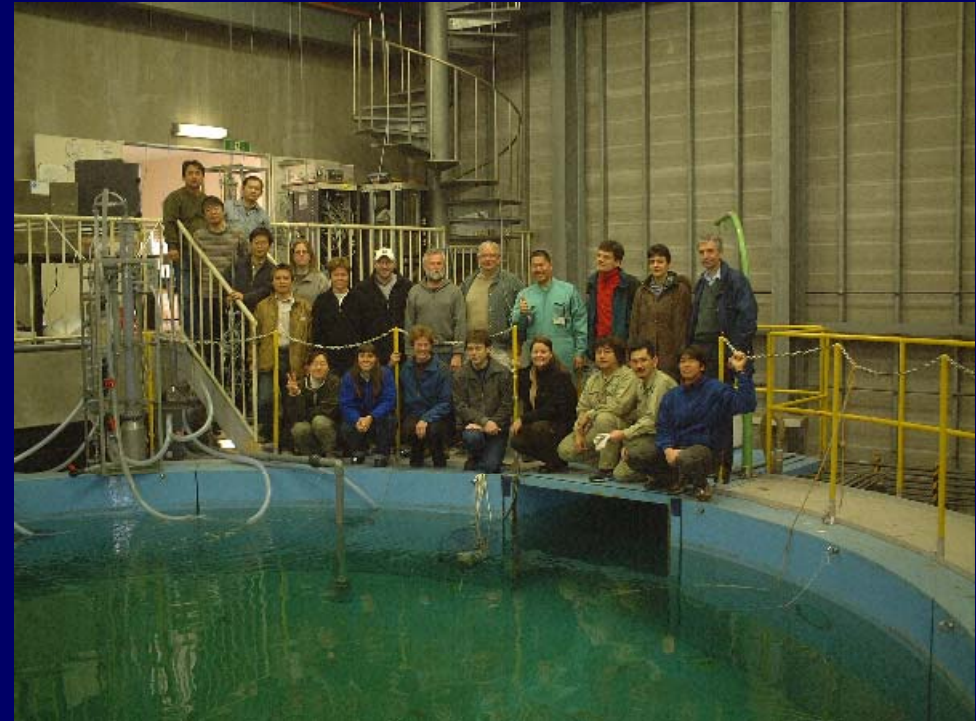
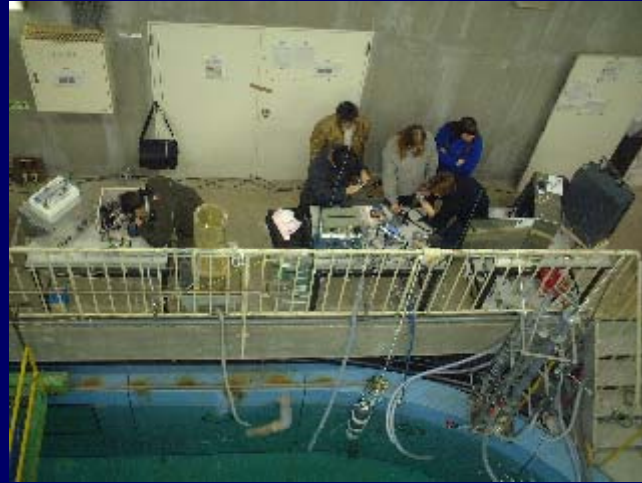
pCO₂相互比較のセッティング

Pool side deck



- NIESスケール標準ガス供給 (0, 270, 330, 390, 450 ppm CO₂)
- 十分な量の海水供給 (300 L/min)
- 上流・下流での水温管理
- 検定済温度センサーを配り、全平衡器の温度を0.02度で計測、0.3 μatmの比較を可能にした

pCO₂ 相互比較の実際(2003 Mar.)



Dr. Gohshi with Korean participants (Dr. D-J Kang and Ms. J-Y Kim)



相互比較実験から得られた誤差要因



船上pCO₂装置の代表的な誤差要因

1. 水温変化

船上観測では船底水温計が必須であり、平衡器水温計との偏差を決定しておくべき。

船底水温計はポンプの上流に取り付けなくてはならない。

海水ラインによる水温変化に比例してpCO₂補正量が大きくなるので、水温変化しにくい配管設置、水温変化を小さくする流量増大が望まれる。

2. 有機物付着

平衡器や海水供給系への有機物の付着は、深刻な正の誤差を生む。

誤差を避けるために、平衡器の清浄を保つこと、あるいは、分解によるCO₂影響が出ないような流量の増大が必要。

3. 再供給空気

赤外分光計への再供給空気は、 ΔpCO_2 の絶対値を小さくする誤差を生むので最小にするべき。

再供給空気のCO₂濃度を海洋xCO₂に近づける工夫が効果的。

相互比較実験の結論

・各国の性能のよい船上pCO₂装置を、理想的条件で運転した時、 ± 1.5 ppm(乾燥空気xCO₂として)程度の範囲で運転できた。

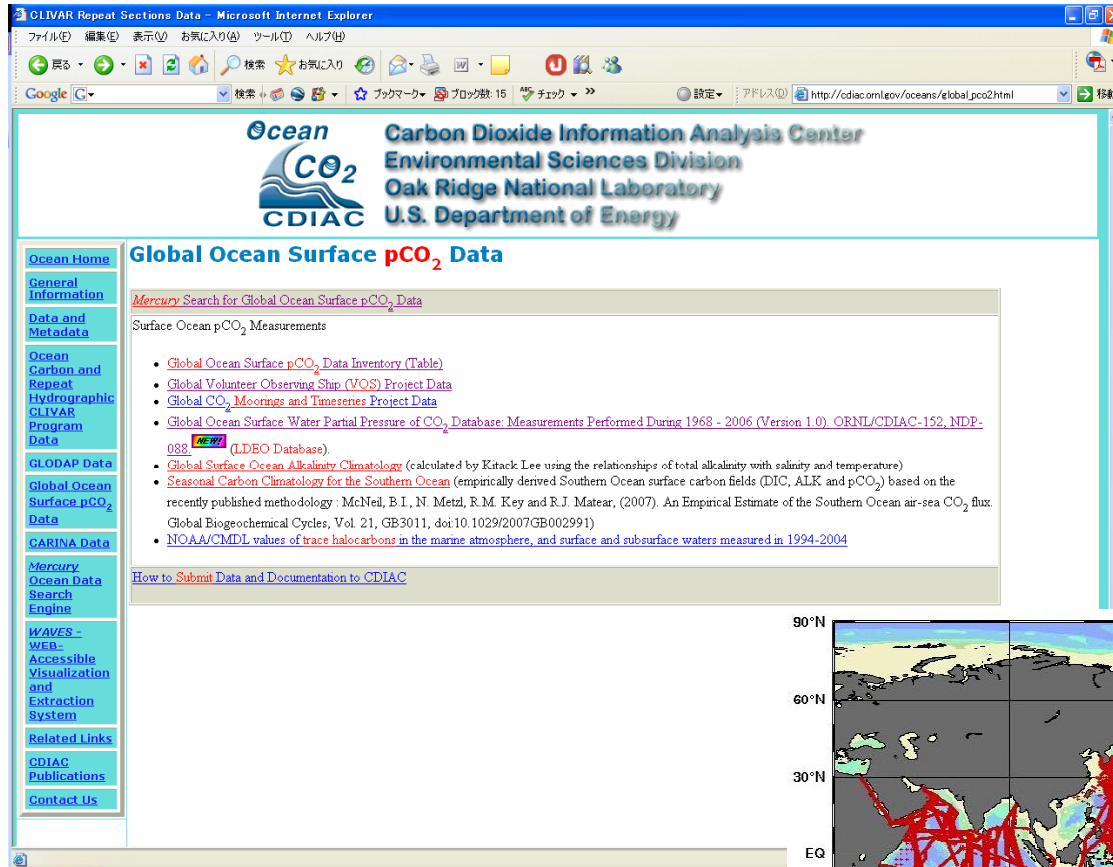
・pCO₂測定の誤差要因が明らかになり、その解決でpCO₂船上観測の正確さを高めることができる。

・ポスト実験ワークショップ(2004)で、pCO₂観測のデータ報告フォーマットが議論され、報告すべき標準パラメータが定められた(Tsukuba Format)





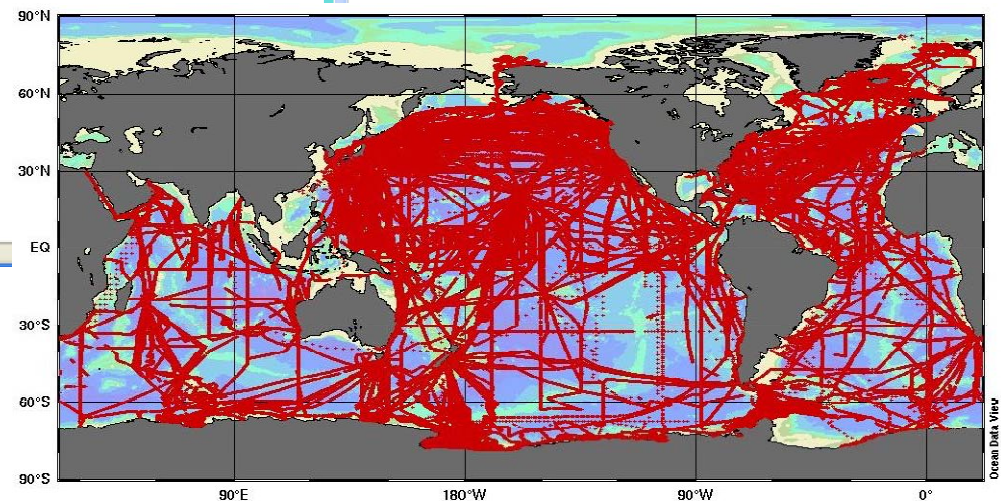
CDIACによる国際データ統合活動



CDIAC (Carbon Dioxide Information and Analysis Center, Oakridge National Laboratory)の海洋表層CO₂観測データベース

ホームページの入り口(左)

航路マップ(下)





国際データ統合解析の結果

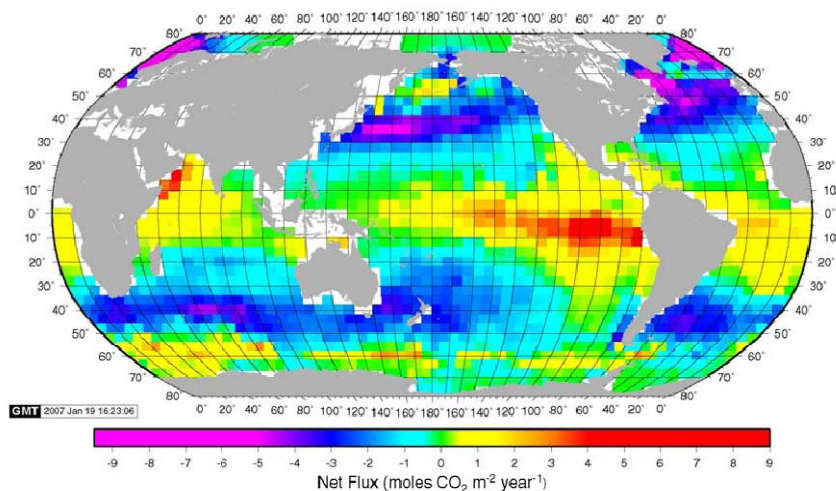
Takahashiらによる全球再解析統合データセットが最近公開された

CDIAC出版番号 ORNL/CDIAC-152 NDP-088

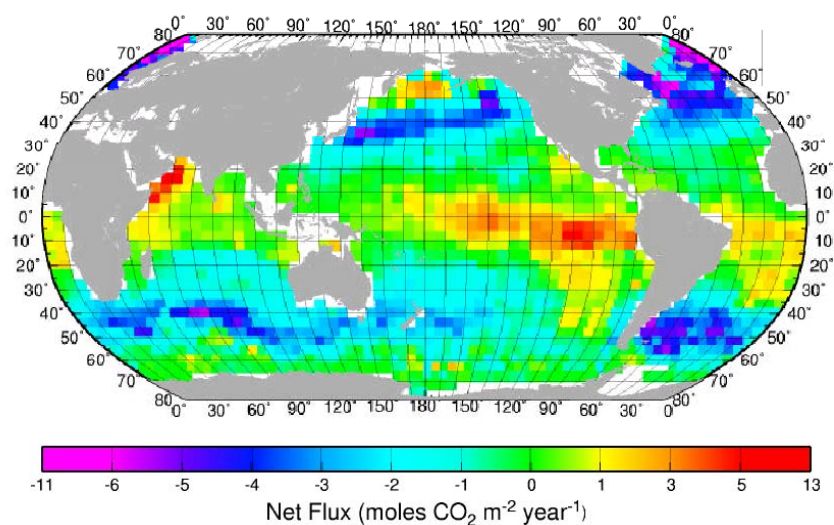
GLOBAL OCEAN SURFACE WATER PARTIAL PRESSURE OF CO₂ DATABASE:
MEASUREMENTS PERFORMED DURING 1968–2006 (Version 1.0)

Contributed by Taro Takahashi and Stewart C. Sutherland
Lamont-Doherty Earth Observatory, Columbia University

Prepared by Alex Kozyr
Carbon Dioxide Information Analysis Center, OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY



Takahashiらによる全球CO₂フラックス解析(2007)



Takahashiらによる全球CO₂フラックス解析(2002)

