

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626  
 研究種目：新学術領域研究  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21200030  
 研究課題名（和文） 温室効果気体の発生・吸収源の高精度分離評価を目指した同位体連続観測手法の開発  
 研究課題名（英文） Development of a continuous stable isotopic measuring system for precise separate estimation of sources and sinks of greenhouse gases  
 研究代表者  
 村山 昌平（MURAYAMA SHOHEI）  
 独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長  
 研究者番号：30222433

研究成果の概要（和文）：赤外分光法による高精度 CO<sub>2</sub> 同位体連続観測装置の開発を行った。同位体測定に適した各同位体の吸収線波長を選定し、それらの波長の中赤外光を射出できる分布帰還型量子カスケードレーザを光源とする試作器を製作した。当装置を用いて、吸収線スペクトルを得ることができ、各同位体の吸収線を同定することができた。同位体測定のために適した装置の基本構成を製作することができたが、現場における高精度連続観測のためには、さらなる改良が必要であることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Development of a precise continuous measuring system of stable isotopic ratios of carbon dioxide has been made using an infrared spectroscopic technique. Mid-infrared absorption lines of each isotopologue suitable for precise isotopic measurement have been selected. A proto-type measuring system has been produced, which is equipped with a distributed feedback quantum cascade laser emitting the light with the wave length band including the selected absorption lines. Using this system, absorption spectrum of carbon dioxide can be measured, so that the selected absorption lines can be identified. Although the fundamental structure of the isotopic measuring system has been developed through this study, it has been suggested that further improvement is necessary for precise continuous measurement at observation sites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
年度			
年度			
総計	24,100,000	7,230,000	31,330,000

研究分野：複合新領域、数物系科学

科研費の分科・細目：環境学 環境動態解析、地球惑星科学 気象・海洋物理・陸水学

キーワード：物質循環、安定同位体、温室効果気体、レーザ分光

## 1. 研究開始当初の背景

温室効果気体の各発生・吸収源を高い精度で分離しそれぞれの変動メカニズムを解明することは、気候変動下における将来の濃度予測のために不可欠である。発生・吸収源を

高精度で分離評価するためには、大気中の濃度観測だけでは不十分であり、その安定同位体の観測を組み合わせる必要がある。CO<sub>2</sub>の場合、同位体分別の違いにより、大気-陸上生物圏 (C<sub>3</sub>植物) 間の交換時に生

じる CO<sub>2</sub> 濃度変化に対する炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) の変化率は、大気-海洋間交換の場合の 10 倍以上であり、このことを利用して、化石燃料消費による CO<sub>2</sub> 発生量の統計値を与えることにより、濃度・同位体の両観測結果から、全球規模の CO<sub>2</sub> 循環の各交換過程の寄与がこれまでに推定されてきている。しかし、依然として評価に大きな不確定性が生じており、例えば、熱帯林と北方林の全球規模の炭素収支に対する役割についても、未だ統一的な見解が得られていない。このような状況を解決する最も有力な方法として、細かい時空間的スケールの物質フローや同位体分別過程を精緻化することに期待が寄せられている。例えば、陸上生態系では、C<sub>3</sub>植物と C<sub>4</sub>植物では光合成時の同位体分別が大きく異なり、C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>植物の分布は季節的に変動する。また、同じ植生でも気象条件の変化に伴う気孔コンダクタンスの変化により、同位体分別は日内変動や数日スケールの変動を示す。これら変動に伴う光合成時の同位体分別の見積り誤差は、全球規模の CO<sub>2</sub> の発生・吸収源評価に大きな誤差を及ぼすことが指摘されている。このため、時空間的に高密度の同位体データを得て、同位体分別の時空間変動を精度良く評価することができれば、吸収・発生源評価の高精度化やその変動メカニズム解明に大いに資することが期待され、そのためには高精度で高頻度の同位体観測手法の確立が不可欠である。

従来、大気成分の同位体測定は、フラスコサンプリングにより試料大気を採取し、実験室において質量分析計を用いて分析する手法が主流であった。しかし、この方法では、多数の試料分析を行うのは困難であり、高頻度の同位体測定には限界があった。これに対し、近年、レーザ分光赤外吸収法による同位体連続測定装置が開発され、市販化されるようになった。これらの装置は、現状ではフィールドにおける長期無人観測には不向きで、質量分析計の精度よりも 1 桁程度劣っている問題がある。しかし、レーザ及び半導体技術の発展は近年著しく、これらの最新技術を導入すれば、高感度かつ高精度な同位体測定が可能になり、上記諸問題を解決できることが大いに期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、フィールドで無人連続観測が可能な高精度 CO<sub>2</sub> 同位体連続観測手法の開発を新たに行う。レーザ光源を用いた赤外吸収法を採用し、当分野での導入が遅れていた最新の半導体及びレーザ技術を積極的に活用する。高精度の測定を行うために、吸収強度の強い中赤外域の吸収線を利用するが、近接吸収線の干渉を避けるために超狭帯域波長特性を持った最新のレーザ光源の製作技術

を用いる。利用する吸収線については、予備的な実験や HITRAN データベースの調査により、同位体測定に最適なものを選定する。開発された装置による測定結果を従来の質量分析法による結果と比較し、改良を行う。また、フィールド観測に適した同位体連続観測システムを製作し、濃度連続観測及びフラスコサンプリングによる同位体観測を行っているサイトに設置して、比較性能確認を行うため改良を進める。

## 3. 研究の方法

本研究では、4 節で述べるように光源として採用した分布帰還型 (DFB) 量子カスケードレーザの開発が当初予定より遅れてしまったため、以下の項目について実施した。

### (1) CO<sub>2</sub> 同位体の吸収線の選定

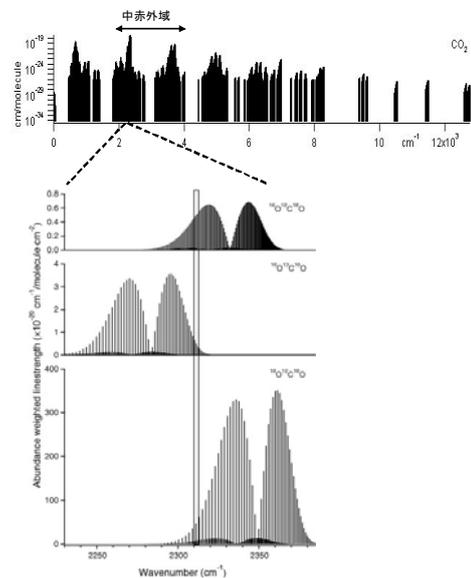


図 1. (上)CO<sub>2</sub> の吸収線の波数分布 (HITRAN2004) 及び(下)各 CO<sub>2</sub> の同位体の吸収線の分布例 (4.3 μm 域、(同位体存在比で重み付けされている) (Tuzson et al., 2008, Infrared Phys. Technol., 51, 198)。

HITRAN データベースの調査および波長可変な中赤外チューナブル量子カスケードレーザを用いた試実験を基に、本装置で使用する CO<sub>2</sub> の各同位体の吸収線を選定した。吸収線の選定に当たっては、高感度測定を行うために、図 1 に示すように高い吸収特性を有する吸収線が存在する中赤外域から選定するが、この波長域では、吸収線が狭い波長間隔で多数存在するため、可能な限り隣接する波長域に干渉する吸収線が存在しないものを選んだ。また、高精度測定のためには、各同位体による赤外吸収量が大きく異なる方が望ましいので、図 1 の四角枠で示された例のように、吸収線の吸収効率に各同位体存在比で重み付けしたものが近くなるような

吸収線を選定した。さらに、DFB レーザの波長可変範囲は狭いため、各同位体の吸収線の波長が比較的近いものを選定した。

#### (2) 装置仕様決定のための大気中 CO<sub>2</sub> 安定同位体比変動の把握

森林生態系の生物活動を強く受けた大気中 CO<sub>2</sub> の同位体の変動の実態を調べるために、岐阜県高山市の乗鞍山麓にある冷温帯落葉広葉樹林サイト（高山サイト：38°08' N、137°25' E、標高 1420m）において、従来のフラスコサンプリング法と質量分析計を用いた手法により、これまでに取得したデータについて解析を行った。また、清浄大気中の変動の実態を調べるために、南鳥島（24° 17' N、153° 59' E）において、従来の手法により取得した同位体データについても、同様に解析を行った。得られた結果を装置の仕様を決定するために活用した。

#### (3) 装置の設計、構成部品の選定、試作器の製作

(1), (2) の結果に基づき、装置の仕様を決定し、そのために必要な装置構成の設計、構成部品の選定を行った。これらを基に、試作器を製作した。

#### (4) 試作器の性能試験

製作した試作器について性能試験を行い、当装置の高精度同位体連続測定に対する有効性と問題点を明らかにし、問題点の改良について検討を進めた。

### 4. 研究成果

#### (1) CO<sub>2</sub> 同位体の吸収線の選定

CO<sub>2</sub> の同位体比測定に適した吸収線を選定するために HITRAN データベースの調査および波長可変な中赤外チューナブル量子カスケードレーザを用いた試実験を行った。

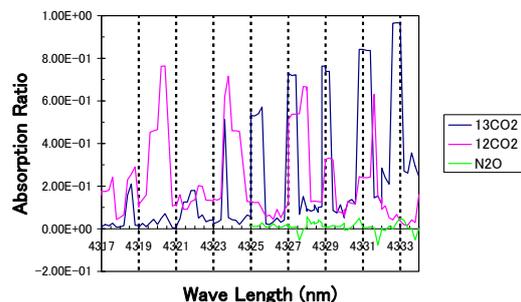


図 2. チューナブル量子カスケードレーザを用いて得られた、4.3 μm 域における CO<sub>2</sub> の各同位体に対する吸収線スペクトル。図には、N<sub>2</sub>O の干渉の影響を調べるために、実験で得られた N<sub>2</sub>O の吸収線スペクトルも示されている。

図 2 に DFB レーザと比べて波長幅が広いチ

ューナブル量子カスケードレーザを用いて得られた 4.3 μm 域の <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> 及び <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> の吸収線スペクトルの例を示す。ここでは、約 1m 長の 1/4” SUS チューブに、通常の Air ベース 420ppmCO<sub>2</sub> 標準ガス（CO<sub>2</sub> 組成の大部分が <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>）と CO<sub>2</sub> 中の <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> が 99%以上の Air ベース 380ppm CO<sub>2</sub> 標準ガスを導入したときに得られた赤外光の減衰光量と、同じチューブに高純度窒素を導入したときの光量を比較して吸収率を求めた。減衰光の光量は、中赤外域で高い感度を持つ MCT（水銀・カドミウム・テルル合金）検出器により測定した。なお、図中に示された波長は、当レーザの設定値を示したもので、仮の値である。レーザの波長の波長幅が広く、波長の安定性もやや劣るため、スペクトルの形状にやや歪みがあるが、<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> の吸収線が約 2nm 間隔で表れ、波長が長くなるにつれて強度が強くなる様子がみられ、図 1 に示した HITRAN データベースから推定されたものと整合的である（図 1 では横軸は波数で示されているため、波数が小さくなるほど吸収線強度が強くなる）。一方、図 1 に見られるように、この領域より波長が長くなると、<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> および <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O の吸収線強度は弱くなる。以上の試実験結果と HITRAN データベースの調査結果から、以下の吸収線を候補として選定した。

表 1. 選定した CO<sub>2</sub> の各同位体の吸収線の波長(単位 nm)の候補

	候補 1	候補 2	候補 3
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	4328.997	4332.334	4330.660
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	4328.354	4332.434	4330.371
<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sup>16</sup> O	4328.619	4331.974	4330.291

#### (2) 装置仕様決定のための大気中 CO<sub>2</sub> 安定同位体比変動の把握

図 3 に大気中 CO<sub>2</sub> 濃度と同位体比の変動例として、高山サイトで従来の測定方法で得られた結果を示す。CO<sub>2</sub> 濃度は、生物活動による光合成吸収、呼吸放出の季節変動を反映して、春に最高値、晩夏に最低値を示す顕著な季節変動を示している。δ<sup>13</sup>C の季節変動は、上記生物活動に伴う同位体分別を反映して、濃度と明瞭な逆相関を示している。濃度及び δ<sup>13</sup>C の平均的な季節変動の振幅は、それぞれ、15ppm、0.8‰であった。化石燃料消費等の人為起源の CO<sub>2</sub> 放出による濃度の経年増加、δ<sup>13</sup>C の経年減少も見られ、この期間の平均的な年増加率はそれぞれ 1.8ppm/年、-0.025‰/年であったが、炭素収支の年々変動を反映して経年変動は、数年スケールの年々変動を示した。CO<sub>2</sub> の酸素安定同位体比（δ<sup>18</sup>O）については複雑な季節変動を示し、CO<sub>2</sub> 濃度と明瞭な相関は見られず、夏季の天候の違いにより、年毎に大きな違いが見られた。日内変動は、CO<sub>2</sub> 濃度は植物活動や大気の鉛直混合の日内

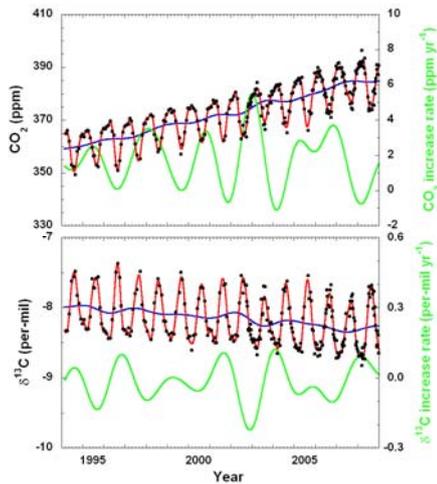


図 3. 高山サイトで従来の手法で得られた大気中 CO<sub>2</sub> 濃度 (上) と炭素同位体比 (δ<sup>13</sup>C) の変動。図中には、データへのベストフィットカーブ、トレンド、年増加率の変動も示されている。

変動を反映して、晩春～初秋の植物活動が活発な時期には、夜間～早朝に高濃度、午後の早い時間帯に低濃度を示す顕著な変動を示し、δ<sup>13</sup>C は濃度と明瞭な逆相関を示した。δ<sup>18</sup>O についても CO<sub>2</sub> 濃度と逆相関を示す傾向が見られたが、δ<sup>13</sup>C と比較すると相関は悪く、相対湿度の変動との関連性 (逆相関の傾向) も見られ、さらに降雨に伴い急激に変化する現象も見られた。

一方、南鳥島のデータは高山サイトと比べてデータのばらつきは小さく、CO<sub>2</sub> 濃度と δ<sup>13</sup>C の季節変動の振幅は高山サイトの約半分程度であり、位相は約 1 ヶ月遅れていた。また、大気輸送の変動に伴う、数日程度のスケールの変動が、季節変動に重畳して見られた。δ<sup>18</sup>O については、CO<sub>2</sub> 濃度との相関は見られなかったが、初夏に最高値、晩秋に最低値を示す明瞭な季節変動を示した。

以上の結果から、δ<sup>13</sup>C の経年変動の年々変動を捉えるには 0.05‰ より良い精度の測定が必要であることが分かった。また降雨等による δ<sup>18</sup>O の急激な変化や、南鳥島で見られた数日スケールの変動を捉え、その変動メカニズムを明らかにするためには、連続観測による高頻度測定が有効であることが示唆された。

### (3) 装置の設計、構成部品の選定、試作器の作製

上記 (1) で選定された各波長の光を射出でき、近接する吸収線の干渉を避けるために波長幅が狭く、十分な出力が得られる DFB レーザを光源として使用することにし、メーカーにこれら仕様を満たすものの製作を依頼した。レーザ駆動用電源には、ノイズが小さいものを選定して、電源ノイズに伴う光ノイズを抑えた。また、レーザ光の波長を高精度に制御するためには、レーザ発振部の温度を厳密に制御する必要がある。そのため、高精度の温

度調整器により、レーザ付属の電子冷却素子を制御した。検出器については、中赤外域において高い感度を得られる電子冷却素子付属の MCT 検出器を用いた。

測定原理としては、研究開始当初、高感度の測定のために長い光路長がとれるように、近赤外域の波長を利用した多くの市販の同位体連続測定装置が採用している、キャビティリングダウン分光法を採用することを検討していたが、吸収線強度が強い中赤外域を利用する場合、一定光量まで減衰する時間 (リングダウン時間) が非常に短くなってしまい測定が困難になってしまう可能性があること、同手法では高反射ミラーが必要になるが、中赤外用のものは高価であること、中赤外域の吸収線強度は近赤外域と比べて 1000 倍以上あるため、光路長がキャビティリングダウン分光法よりも短くても十分な感度を得られる可能性が示唆されること、等の理由により、構造が単純な多重反射セルを光学セルとして用いた分光法を採用することにした。

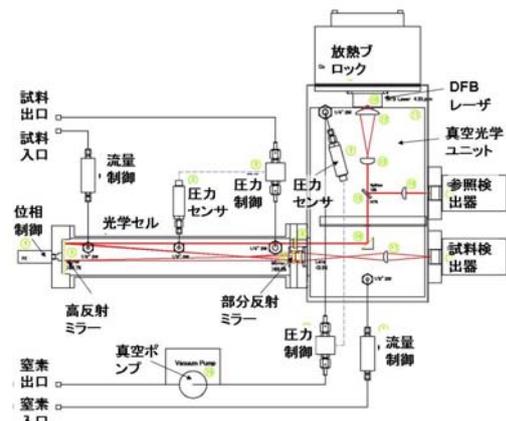


図 4. 試作器の構造図。

以上の検討結果を基に、試作器を製作した。試作器の構造図を図 4 に示す。レーザ光の一部を光学セルに入射する前にビームスプリッターで分岐して、参照検出器で光源光量の変動をモニタできるような構造にした。光源 - 光学セル間の空間での光量の変動を抑えるために、空間部を真空、あるいは不活性ガスでパージできる構造にした。さらにセル内に導入されるガス流量やセル内圧力を厳密に制御できる機構を装備した。レーザ発振部の温度、駆動電圧および光学セルに導入するガスの流量、光学セル内圧はパソコンを通して設定でき、また、参照・試料検出器の出力およびレーザ発振部の実際の温度、駆動電流および光学セルに導入するガスの流量、光学セル内圧等をパソコンでモニタしデータを保存できるようにした。

### (4) 試作器の性能試験結果

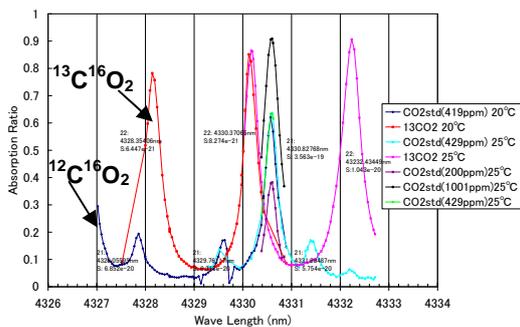


図 5. 試作器を用いて得られた  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  および  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  の吸収線スペクトルの例。

図 5 に大気濃度レベルの通常の Air ベース  $\text{CO}_2$  標準ガス ( $\text{CO}_2$  組成の大部分が  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) と  $\text{CO}_2$  中の  $^{13}\text{CO}_2$  が 99% 以上の Air ベース 400ppm  $\text{CO}_2$  標準ガスを光学セルに導入することによって得られた、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  および  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  の吸収線スペクトルの例を示す。図 5 は、約 0.05nm 毎に波長を変更して得られたスペクトルである。レーザー発振部の温度と駆動電流の組み合わせにより、波長とレーザー光の出力を変えることができるが、異なる組み合わせで得られた吸収線スペクトルの再現性は良好であった。 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  のスペクトルについては、標準ガスの濃度を 200~1000ppm の範囲で変えて違いを確認したが、濃度に依存した吸収率の変動を捉えることができた。また、HITRAN データベースと比較することにより、同位体の吸収線を同定することができた。得られた結果より、同位体測定のために適した構成の装置を製作できたことが確認できた。

採用した DFB レーザは、開発中のものであり、当初の予定より納入が著しく遅れてしまった。さらに、納入されたものは、レーザー発振部の温度と駆動電流を高速で変化させて、波長を高速で変化させようとする、発振素子が故障してしまう現象が頻発した (図 5 は低速で波長を変化させることにより得られた結果である)。同位体比を算出するためには、レーザー発振部の温度と駆動電流を高速で変化させて、レーザー光の波長を変更させ、光学セル内のガス成分による各同位体の吸収線波長における赤外光の減衰を高速に測定して、各同位体の濃度を求める必要がある。しかし、上記の理由のため、高速でレーザー光の波長を変更することができず、当初の目標としていた同位体比の測定の連続測定が可能な装置の開発まで至らなかった。現在、DFB レーザの故障原因の解明と問題点の改良をメーカーと協力して進めている。

#### (5) まとめと今後の展望

本研究により、環境大気中の  $\text{CO}_2$  の安定同位体比連続測定のために必要な装置の仕様を検討し、その結果に基づいて試作器を製作

した。試作器の性能試験を行い、吸収線スペクトルを測定し、良好な結果が得られ、同位体測定のために適した装置の基本構成を製作できたことが確認できた。光源として、世界的に見ても開発途上である中赤外 DFB レーザを実装し、吸収線スペクトルの測定を行い、その有効性が確認できたことは意義が大きい。

今後、波長を高速に変更しても問題を生じない構造に改良された DFB レーザを早急に入手する。高感度測定のためにさらに光学セル内圧力を最適化する。改良された装置の性能試験を行って、高精度の同位体比連続測定が可能のようにさらに改良を進め、質量分析計を用いた分析精度と同等以上の高精度な連続測定装置の開発を目指す。改良された装置を観測現場に設置し、早期に連続観測を開始する。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Murayama, S., C. Takamura, S. Yamamoto, N. Saigusa, S. Morimoto, H. Kondo, T. Nakazawa, S. Aoki, T. Usami, and M. Kondo: Seasonal variations of atmospheric  $\text{CO}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\delta^{18}\text{O}$  at a cool temperate deciduous forest in Japan: Influence of Asian monsoon. *Journal of Geophysical Research*, 115, D17304, DOI:10.1029/2009JD013626, 査読有, 2010.

[学会発表] (計 3 件)

- ① Murayama, S., H. Kondo, T. Maeda, N. Saigusa, S. Ishido, and S. Yamamoto: Long-term measurements of carbon budget in forest ecosystems at AIST stations in Japan and Thailand. GEO-Carbon Conference: Carbon in a changing world, 国連食糧農業機関 (イタリア), 2011 年 10 月 24 日.
- ② 村山 昌平, 石戸谷 重之, 近藤 裕昭, 宇佐美 哲之, 高村近子, 近藤美由紀, 中澤 高次, 青木周司: 飛騨高山森林観測サイトにおける土壌空气中  $\text{CO}_2$  の炭素安定同位体比の季節変動, 第 17 回大気化学討論会, 京都大学宇治キャンパス (京都府), 2011 年 10 月 18 日.
- ③ 村山 昌平, 近藤 裕昭, 三枝 信子, 山本 晋, 高村近子, 森本真司, 石戸谷 重之, 宇佐美 哲之: 飛騨高山冷温帯落葉広葉樹林サイトにおける大気中  $\text{CO}_2$  濃度及び安定同位体比の長期観測, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 幕張メッセ (千葉県), 2011 年 5 月 23 日.

[その他]

アウトリーチ活動 (市民向け講演会)

- ① 村山昌平: 安定同位体比測定による温室効果気体の循環の解明, 産総研環境・エ

エネルギーシンポジウムシリーズ、日本科学未来館（東京都）、2010年8月31日。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村山 昌平 (SHOHEI MURYAMA)  
独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長  
研究者番号：30222433

### (2) 研究分担者

松枝 秀和 (MATSUEDA HIDEKAZU)  
気象研究所・地球化学研究部・室長  
研究者番号：60354552

澤 庸介 (SAWA YOSUKE)  
気象研究所・地球化学研究部・主任研究官  
研究者番号：00354556

坪井 一寛 (TSUBOI KAZUHIRO)  
気象研究所・地球化学研究部・主任研究官  
研究者番号：10553167

石戸谷 重之 (ISHIDOYA SHIGEYUKI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究員  
研究者番号：70374907

### (3) 連携研究者

近藤 裕昭 (KONDO HIROAKI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・副研究部門長  
研究者番号：60357051