

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05888

研究課題名(和文) IRを用いたプロファイル法のためのプローブ型土壌ガス分析機器の開発

研究課題名(英文) Development of a soil gas analysis device using IR for a profile method

研究代表者

酒井 一人 (SAKAI, KAZUHITO)

琉球大学・農学部・教授

研究者番号：10253949

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではNDIRによるN₂O測定装置を試作し、その装置を用いて土壌ガス中のN₂O濃度を測定し、土壌から大気中に放出されるN₂O量の推定を試みた。その結果、土中のN₂O濃度は大気中の約1000倍であり、試作したNDIRガス分析装置で測定可能性があった。土壌表面からのN₂Oフラックスをチャンバー法を用いて測定、同時に土壌ガス中のN₂O濃度を測定する実験を行った。そして、土壌ガス中のN₂O濃度から一次元拡散方程式を解くことにより土壌表面からのN₂Oフラックスを推定した。突出のような急激なガスフラックスを再現することはできないが、平常時のガスフラックスを推定が可能であることが認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パリ協定では先進国だけでなく発展途上国でも温室効果ガス(GHG)削減が義務付けられている。発展途上国における農業からのGHG排出量は30%程度と言われているが、地域によって違うGHG排出係数が特定されていないため明確ではない。その原因として農地から排出される主なGHGであるN₂Oは大気中での濃度が低く測定コストがかかるため実測例が少ないことが挙げられる。本研究で試作したNDIRガス分析装置およびそれを用いた測定手法を用いれば低コストでN₂O排出量の測定が可能であり、今後発展途上国を含む様々な国での農地からのN₂O排出量のモニタリングが可能となる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a device to measure N₂O concentration using NDIR. Then, we measured the N₂O concentration in soil gas using the device. Moreover, we tried to estimate the amount of N₂O flux from the soil. As a result, (1) The N₂O concentration in the soil gas was about 1,000 times of it of the atmosphere. Therefore, it was confirmed that the device can be used to measure the N₂O concentration in the soil gas. (2) We measured N₂O flux from the soil using a closed chamber method, and at the same time, we measured the N₂O concentration in the soil gas. By solving the one-dimensional diffusion equation using the observed N₂O concentration in the soil gas, the N₂O flux could be estimated. Though an outburst of N₂O soon after irrigation could not be simulated, it was confirmed that the N₂O flux in the normal time could be simulated using the device and the analysis method in this study.

研究分野：農業土木学

キーワード：亜酸化窒素 土壌ガス NDIR 透過性チューブ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

IPCC 第 5 次評価報告書第 3 作業部会報告書(気候変動の緩和)によると、農業活動は CH₄ や N₂O などの CO₂ 以外の温室効果ガス排出の最大の誘因であり、2005 年度の CO₂ 以外の温室効果ガス全排出量のうち 56% を占めており、2010 年度の農業からの CO₂ 以外の温室効果ガスの年間総排出量は、世界の人為的排出量の約 10~12% を占めていると報告している。N₂O は CO₂ の 298 倍の温室効果があると言われていている(環境省)。このことから、温室効果ガス的一种である N₂O は今後の地球に大きな被害を与えると考えられるため、現代では様々な研究や測定装置の開発が進められているが、報告書によると AFOLU 部門 3 の過去の正味の排出量における不確実性は他の部門(産業、運輸、建築、電力と熱生産)より大きく、AFOLU 部門の正味のベースライン排出量の予測にも、追加的な不確実性が存在する」と記述されている(2014.IPCC5)。その理由は、大気中の N₂O 濃度は薄く、大気中での濃度を測定するには非常に費用がかかるためだと考えられる。そのため、途上国含めた様々な地域で農地から排出される N₂O 排出のモニタリングを行えるような安価で丈夫な機器が必要である。

2. 研究の目的

ガス濃度が高い場合には、対象ガスの吸収波長に対応した NDIR ガス分析装置を準備することにより安価な測定システムを構築することができる。

そこで本研究では、大気中より N₂O 濃度が高く測定が大気中より簡易であると想定される土壤ガスに着目した。土壤ガス中の N₂O 濃度の測定では、吸引によるガス採取を行うのではなく、ガス透過性のあるシリコンチューブを用いることとした。そして、次のような目的で研究を行った。

- (1)シリコンチューブのガス透過平衡時間の測定
- (2)土壤ガス中の N₂O 濃度の測定
- (3)NDIR ガス測定装置の試作
- (4)土壤ガス中の N₂O 濃度からガスフラックスを推定する方法の確立

3. 研究の方法

(1) シリコンチューブのガス透過平衡時間の測定

シリコンチューブの両端を密閉容器の蓋を境に塩ビチューブで FTIR を介してつなぎ、つながれたシリコンチューブを 8L の密閉容器内に吊るした。また容器内上部に N₂O が拡散させるためのファン、N₂O を注入するための注入口と N₂ を注入するための注入口を設置した。また蓋を閉めたあと、その周りをパテで囲むことによって密閉状態にした。システム全体を窒素で満たし、1600ml の N₂O を注入した。注入してから 30 分おきに FTIR でシリコンチューブ内の N₂O 濃度を測定した。これを 24 時間行った。この実験を 3 回行った。

(2) 土壤ガス中の N₂O 濃度の測定

円筒形の土壤カラムにシリコンチューブを設置し、土壤ガス中の N₂O 濃度の測定を行った。カラム内は底面にステラシートを敷き、シリコンチューブを入れ、2 mm 篩でふるった島尻マージ 1kg に硫酸アンモニウム 1g を混ぜ、カラム内に充填した。土を充填するときにはシリコンチューブが容器の側面と底に敷いたステラシートに触れないように充填した。またシリコンチューブは土中に収まるように、塩ビチューブを介して FTIR とつないだ。容器の底面に穴をあけ、その穴に塩ビチューブを通すことで排水、給水ができるようにした。

土壤カラム底に穴を空け塩ビチューブで水の入った容器につなぎ、水の入った容器の水位を変えることによって土壤カラム内の水分量を変化させた。2 日間飽和させた後、排水を 1 日行った。これを 1 サイクルとした。TDR 土壤水分計を用いて土壤内の水分量を記録した。

排水前にカラム内の水を採水し、NH₄⁺ と NO₃⁻ 濃度を測定した。

FTIR を用いて N₂O 濃度を測定した。30 分おきにスペクトルを記録した。あらかじめ作成していた検量線を用いて N₂O の吸収波長のスペクトルを濃度に換算した。

(3) NDIR ガス測定装置の試作 (K.M.T.S Bandara *et. al.* 2021)

NDIR 用のパルス光源と検出器およびそれらを用いるドライバーとして、Pyreos 社の評価キットを用いた。検出器には、N₂O の赤外線吸収波長に近いフィルター(中心波長 4.525mm 幅 80nm)が設置されているものを用いた。ガスセルは、長さ 60cm の直線アルミチューブの両端を CaF₂ の窓材で密閉したものを用いた。大気中 N₂O 濃度(約 0.3ppm)の測定には、多回反射ミラーを用いた長光路ガスセルを用いる必要があるが、本研究で対象としている土壤ガス中の N₂O 濃度は実験(2)の結果から 100ppm のオーダーまで上がることが確認されたため、ガスセルの光路長は短くても測定可能であると判断し 60cm の直線ガスセルとした。

本研究では、試作したガスセルについて次のことを確認した。

① 検量線の作成

開発した NDIR ガス分析装置に、各濃度の N_2O+N_2 ガスを循環させその時の対象波長の赤外線吸収率を求めた。ガス濃度(x)と吸収率(ABS)を次の式により回帰して検量線とした。

$$ABS=SPAN\{1-\exp(-bx^c)\} \quad (式-1)$$

ここで、SPAN、b、c は最適化によって決定するパラメータである。

②ガスに含まれる水蒸気の影響

赤外線を用いたガス分析では、水蒸気の影響が問題となる。測定においてはある程度の除湿を行うが水蒸気の影響が大きい場合には、サンプルガスに含まれる水蒸気量の補正が必要となる。そこで、あらかじめ水蒸気のガス濃度測定に及ぼす影響について明らかにすることとした。ここでは、スパンガスに違った水蒸気を添加し吸収率への水蒸気量の影響について確認した。

(4)土壌ガス中の N_2O 濃度からガスフラックスを推定する方法の確立

①土壌ガス中の N_2O 濃度およびチャンパー内のガスフラックス測定

土壌カラム+チャンパー(上部空間)を用いた。カラム底面にステラシートを敷き、底面から 1.7cm の位置にシリコンチューブを設置し、そのシリコンチューブを容器の側面、底に敷いたステラシートに触れないように 1kg あたり 1g の硫酸アンモニウムを混ぜた鳥糞マージを充填した。上部チャンパー内のガス拡散のために PC ファンを用いた。

チャンパー内のガス換気には電磁弁およびプログラムタイマーを用いた。30 分間測定、60 分間換気を繰り返した。土壌水分の変化は、排水状態を 2 日、飽和状態を 2 日を 1 サイクルとして行った。土中の N_2O 濃度は NDIR ガス分析装置、チャンパー内の N_2O 濃度は FTIR で測定した。FTIR を用いたチャンパー内の N_2O 濃度測定では、スペクトルを 1 分間隔で測定した。

チャンパー内の N_2O 濃度測定期間 30 分の最後の 7 分間の濃度上昇速度[ppm/min]を求め、その値を理想気体の状態方程式により[g/min]に変換し、2 時間ごとの N_2O フラックスを求めた。

②土壌ガス内 N_2O 濃度を用いた N_2O フラックスの推定

上記実験で測定した土壌ガス内 N_2O 濃度を下側境界条件、上側境界条件(土壌表面)を N_2O 濃度=0ppm として次元拡散方程式を解くことにより、土壌表面からの N_2O フラックスを計算した。数値計算には、R 言語を用いた。実験により測定した N_2O フラックスと計算結果を比較し、両者が合うように拡散係数を試行錯誤により変化させた。

4. 研究成果

(1) シリコンチューブのガス透過平衡時間の測定

Figure 1 にシリコンチューブ内の N_2O 濃度の変化の様子を示す。

ガス注入後、シリコンチューブ内の N_2O 濃度が密閉容器内の濃度 188ppm の 83% 平衡になるまで要した時間は 600~700 分程度だった。遠藤ら(2007)は、5 mm 厚のシリコンチューブを用いると 3700 分となった報告している。本実験では 1 mm 厚のシリコンチューブを用いたことにより平衡時間が短くなっていることが認められた。このことからシリコンチューブを用いた本システムではシリコンチューブ周辺のガス濃度が変化した時に測定値は数時間遅れることを考量する必要があることがわかった。

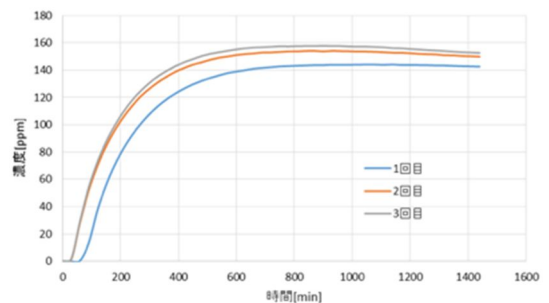


Figure 1 透過平衡時間測定実験の結果

(2)土壌ガス中の N_2O 濃度の測定

実験は 8 サイクル行った。その結果を Figure 2 に示す。このグラフよりサイクルを繰り返すごとに N_2O 濃度は上昇した。また、 N_2O 濃度は灌水時に増加し、排水時に減少した本実験での N_2O 濃度のピークは測定開始から 20 日後に示した 510ppm だった。通常の大気中の N_2O 濃度は 0.3ppm 程度であり、本研究の土中の N_2O 濃度は大気中の 1700 倍程度であった。本実験での排水過程は、急激に土壌水分が変化するものであった。そのため、排水直後は急激に気層が増え土壌ガス内の N_2O 濃度が急激に上昇するスパイクが確認された。そのスパイク直前でも N_2O 濃度は 400ppm 程度まで上昇しており、大気中濃度の 1000 倍以上となっていた。

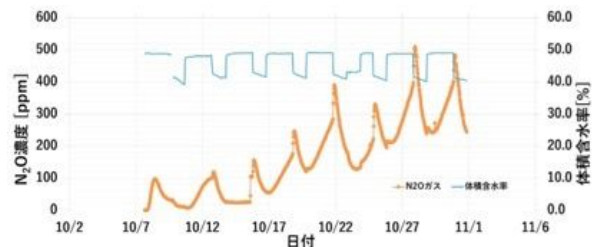


Figure 2 土壌水分および土壌ガス内の N_2O 濃度変化

この結果より土中ガス内の N_2O 濃度は水分変化に対応し、土壌ガス内の N_2O 濃度は大気中の 1000 倍以上になることが認められた。これらのことより、測定濃度範囲が高い安価な機器での測定が可能であることが示唆された。

次に土壌中での N_2O の生成原因となる硝化脱窒の状況を把握するために NH_4^+ と NO_3^- の濃度を測定した。Figure 3 に結果を示す。

グラフより NH_4^+ は測定開始日から 8 日間後に最高値 86.5mg/l を示した。その後は徐々に濃度は減少していき 10 月 24 日には本実験に用いた測定機器の測定範囲外の濃度が低下した。 NO_3^- については、測定開始日から 19 日後に最高値 2895mg/l を示した。このことから、10 月 20 頃までは硝化があったが、その後は脱窒が中心であったと判断できる。Figure 2 より、10 月 22 日以降のサイクルでは、 N_2O 濃度の上昇が大きくなっていることが確認できるが、これらは脱窒が中心であったと推測できる。

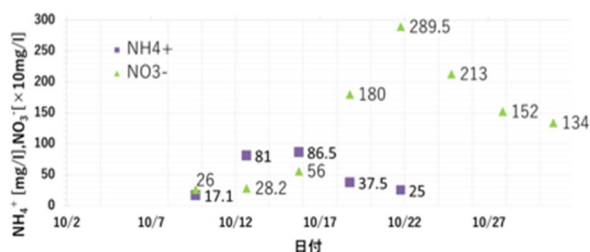


Figure 3 排水の NH_4^+ および NO_3^- の濃度変化

(3) NDIR ガス測定装置の試作

① 検量線の作成

開発した NDIR ガス分析装置に、各濃度の $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ ガスを循環させその時の対象波長の赤外線吸収率を求めた。その結果を Figure 4 に示す。

このグラフの関係を前述の(式-1)により回帰した。

次に、検量線を検証するために複数のスパンガスの濃度を NDIR ガス分析装置で測定し、実際のガス濃度と測定値の関係を確認した。その結果を Figure 5 に示す。このように、開発した NDIR ガス分析装置により、高い N_2O 濃度を精度良く測定できることが認められた。

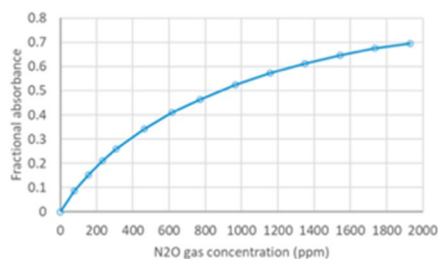


Figure 4 検量線の作成結果

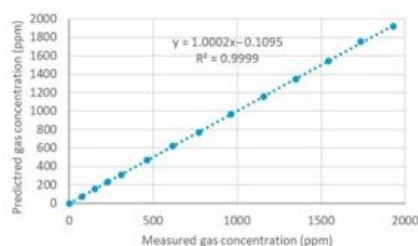


Figure 5 検量線を用いたガス濃度測定精度の検証

② ガスに含まれる水蒸気の影響

各濃度のスパンガスの相対湿度約 20%~80% に変化させた時の赤外線吸収率を測定した。その結果を Figure 6 に示す。

どの濃度のスパンガスにおいても、相対湿度が赤外線吸収率に大きな影響を与えることはなかった。本実験での相対湿度の範囲は 20%~80% をいう広いものであり、実圃場での測定においても水蒸気に関する補正は必要ないと判断する。このことから、測定における除湿は機器保護のために実施することとする。

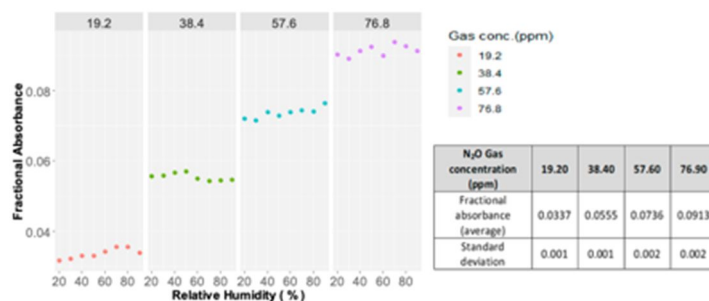


Figure 6 異なる相対湿度での赤外線吸収率の違い

(4) 土壌ガス中の N_2O 濃度からガスフラックスを推定する方法の確立

① 土壌ガス中の N_2O 濃度およびチャンパー内のガスフラックス測定

土壌ガス中の N_2O 濃度の変化の様子を Figure 7 に示す。縦軸左側が N_2O 濃度 [ppm] であり、右側が体積含水率 [%] である。横軸は日数を示す。青線が土壌水分変化で、緑線が N_2O 濃度である。

実験当初のサイクルの中では、 N_2O 濃度は小さく、実験開始後 20 日あたりから高い濃度を示した。これは、前述の実験と同様に N_2O の発生が主に脱窒によるものとなって高い N_2O 濃度が記録されるようになったと考え

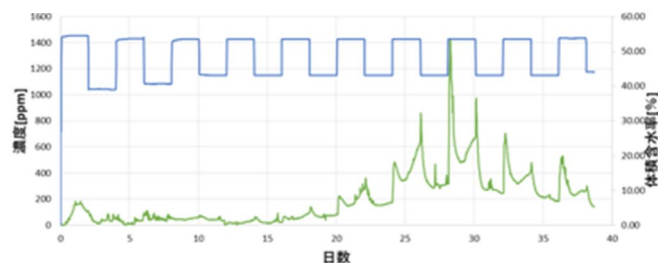


Figure 7 土壌水分および土壌ガス内の N_2O 濃度変化



Figure 8 土壌水分変化とチャンパー内ガス濃度変化

られた。また、灌漑時、排水時に N_2O 濃度のスパイクが確認された。これについても前述の実験度同様に急激な水分変化がある時に大きな濃度変化を示すことが認められた。

チャンパー内の N_2O 濃度の変化の一例(4 サイクル目)を Figure 8 に示す。縦軸左側が N_2O 濃度[ppm]であり、右側が体積含水率[%]である。横軸は日数を示す。

2 時間毎に 30 分間ガス濃度変化を測定しているため、測定結果はパルス状の時系列となっている。排水直後の測定において大きな N_2O 濃度変化が観測された。これは、土壌が飽和状態の間はガス拡散ができなかったが、排水直後に気層率が高くなり脱窒中により発生した N_2O が突出するように土壌表面から排出されたためであると考えた。

Figure 9 に 1 サイクルでの N_2O 濃度変化を拡大したグラフを示す。この図のように、チャンパーの密閉期間に N_2O 濃度がほぼ直線的に上昇する。その密閉期間の最後の 7 分間の N_2O 濃度上昇の時間的変化を計算しその時刻のフラックス[ppm/min]を求め、理想気体の状態方程式から [mg/s]に換算した。その結果を Figure 10 に示す。チャンパー内の濃度上昇が大きかった土壌水分の急激な変化時に大きなフラックスを示していた。

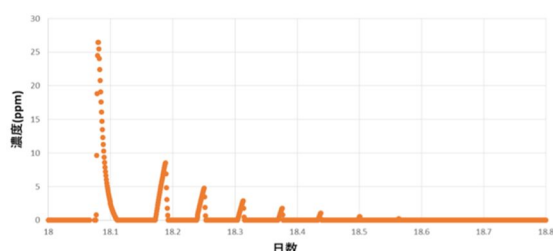


Figure 9 チャンパー内ガス濃度変化の様子(拡大)

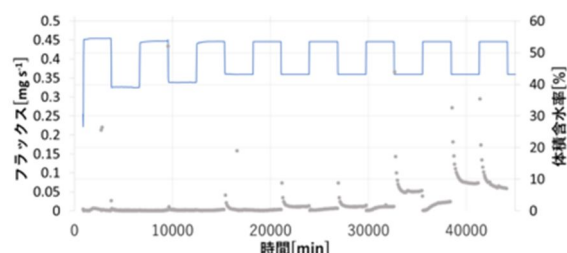


Figure 10 チャンパー内ガス濃度変化から求めた N_2O フラックスの時間変化

土壌ガス内 N_2O 濃度を用いた N_2O フラックスの推定

前述の土壌ガス内 N_2O 濃度の値および大気中の N_2O 濃度(0ppm とする)を境界条件として、拡散方程式を数値計算により解くことにより、 N_2O フラックスの推定を行った。 N_2O フラックスの推定においては、ガス拡散係数を計算結果と観測フラックスの適合具合を確認しながら試行錯誤により変化させた。ガス拡散係数の間隙率への影響については Campbell のモデルを適用した。

Figure 11 と 12 にその結果を示す。

Figure 11 は測定値と計算値を実数値で表したものである。前述のように、土壌水分を急激に変化させた時に突出するようなフラックスが測定された。それらについては、土壌

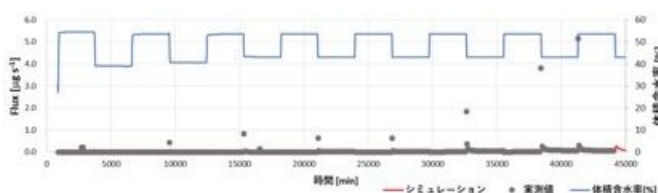


Figure 11 チャンパー内ガス濃度変化から求めた N_2O フラックスの時間変化と数値シミュレーション結果 (実寸グラフ)

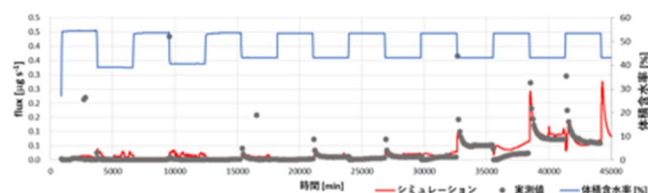


Figure 12 チャンパー内ガス濃度変化から求めた N_2O フラックスの時間変化と数値シミュレーション結果 (低部拡大グラフ)

ガス内の N_2O 濃度を用いた N_2O フラックス推定では再現をすることができなかった。これは、シリコンチューブ内にガスが透過するまでには時間が必要であり、本実験のような極めて短時間で起こる急激な変化については捉えられないためであると考えた。

そこで、突出部を除いた平時を対象にガス拡散係数の最適化を行った。その結果が Figure 12 である。このグラフより、平時においては概ね計算結果は測定結果を再現できていると判断できる。実際の圃場では、降雨によって土壌の体積含水率が変化したとしても本実験のように急激に土壌水分が上昇することは稀であると考えられる。そのため、実際の圃場でも本研究で開発した NDIR ガス分析装置を用いて土中の N_2O 濃度を測定し、その値を元に数値計算により N_2O フラックスを推定する手法は有効であると考えられる。

引用文献

遠藤敏史,常田岳志,西村拓,宮崎毅(2007):ガス透過性チューブを用いた温室効果ガスサンプリング手法の検討, 農業農村工学会大会講演会公演要旨集, pp.256-257

K.M.T.S. Bandara, Kazuhito Sakai, Tamotsu Nakandakari, and Kozue Yuge (2021): A Low-Cost NDIR-Based N_2O Gas Detection Device for Agricultural Soils: Assembly, Calibration Model Validation, and Laboratory Testing, Sensors 2021, 21, 1189. <https://doi.org/10.3390/s21041189>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K.M.T.S. Bandara, Kazuhito Sakai, Tamotsu Nakandakari, and Kozue Yuge	4. 巻 21
2. 論文標題 A Low-Cost NDIR-Based N2O Gas Detection Device for Agricultural Soils: Assembly, Calibration Model Validation, and Laboratory Testing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1, 16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/s21041189	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 棚原直佳、酒井一人
2. 発表標題 ガス透過性チューブを用いた 土中の N2O および CH4 濃度 の測定
3. 学会等名 農業農村工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 棚原直佳、酒井一人
2. 発表標題 ガス透過性チューブを用いた土中のN2O濃度の測定
3. 学会等名 日本雨水資源化システム学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	平良 英三 (TAIRA EIZO) (20433097)	琉球大学・農学部・教授 (18001)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	仲村 渠 将 (NAKANDAKARI TAMOTSU) (70537555)	琉球大学・農学部・准教授 (18001)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関