

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310006

研究課題名(和文) 光導波路素子を用いたメタンの高感度計測法の創出と植生からのフラックス計測への応用

研究課題名(英文) Creation of a high-sensitive detection method for methane using a PPLN-waveguide and its application to flux measurement

研究代表者

高橋 けんし (TAKAHASHI, KENSHI)

京都大学・生存圏研究所・准教授

研究者番号：10303596

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000円、(間接経費) 4,710,000円

研究成果の概要(和文)： 温室効果気体の一つであるメタンガスを、中赤外レーザーを利用した吸収分光法により超高感度計測する手法を創出した。光導波路素子と周期反転分極型ニオブ酸リチウム結晶を用いて、3300nm付近の赤外レーザーを発生させた。長光路吸収セルによる直接吸収計測により、大気濃度レベルのメタンガスをリアルタイムで計測するシステムを構築した。この手法を、森林環境下におけるメタン動態の観測研究へと応用した。閉鎖循環型チャンバー法と組み合わせ、ヒノキの群葉および林床土壌表面からのメタンフラックスを現場観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)： In this work, a high-sensitive technique for in-situ detection of methane has been explored, in which a mid-infrared laser together with a long-path absorption cell have been utilized. The mid-infrared laser was generated with a PPLN-waveguide coupled to near-infrared lasers. The system enabled us to measure atmospheric methane in-situ on a real-time basis. The methane detection system was utilized to investigate methane dynamics in a forest environment. In a temperate forest of Japanese cypress trees, methane fluxes from cypress leaves and soil surface of the forest floor were observed in-situ. Results showed that cypress trees had insignificant contribution as a source/sink of atmospheric methane.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：メタン 地球温暖化 レーザー分光法 フラックス 植生

1. 研究開始当初の背景

メタンは強力な温室効果気体の一つである。その発生・消滅源の特定と収支に関しては、インバージョン法による研究等によって、定量的な数字が示されるようになってきた。ところが、2006年のKepplerらのインキュベーション実験によって、好気性条件下の植物からメタンが放出されるという発見が報告された。彼らのデータをアップスケーリングすると、既知のメタン生成量の最大3割近くにも及ぶことから、メタン収支の理解を根本から覆す主張となっている。また、森林におけるメタン動態は、土壌圏を中心に評価されてきたが、湿地を含む森林流域の土壌圏におけるメタン動態は、放出と吸収のメカニズムが連動した複雑な挙動を示すことが明らかにされつつある。このような背景から、森林生態系におけるメタンの動態解明は、非常にホットな課題となっている。しかしながら、世界各地の観測サイトでデータが蓄積されつつある二酸化炭素とは対照的に、森林生態系におけるメタンの動態に関する詳細な研究は十分であるとはいえない。特に、森林現地での連続観測はほとんどなされておらず、その一因は手法の制約にある。現在、メタンフラックスは、いったんバイアル容器等にサンプリングし、実験室に持ち帰ってGC-FIDによる分析をすることで評価している事例が多数を占める。GC-FIDは取り扱いが複雑でありメンテナンスも煩雑である。また、サンプリングと分析に人手を要するため、せいぜい30分に一度のサンプリングが限界である。高感度・高信頼性な測定が容易に行えて、なおかつ、数秒から1分程度の高い時間分解能での測定が可能な計測手法の開拓が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、“先端的なレーザー技術を用いて、メタンガスを計測する超高感度計測法を開拓し、森林圏・大気圏の圏間に跨るフラックスの計測に応用すること”である。とりわけ、最近、世界的に議論が巻き起こっている、『好気性条件における陸生植物が、大気中のメタンの重要なソースとなりうるか?』について、ヒノキを題材とした現場実験によって、一定の結論を導き出すことを目指した。

3. 研究の方法

近年になって高出力で安定した動作が見込めるようになった半導体レーザーや導波路型波長変換デバイスと、新しい吸収分光法であるキャビティー増幅レーザー吸収分光法や波長変調分光法を組み合わせ、メタンの高感度レーザー計測法を開拓した。具体的には、実験室分光の実験手段としてその応用性を広げつつあるICOS(integrated cavity output spectroscopy)法やWMS(wavelength modulation spectroscopy)法などを取り入れた。

メタン分子は3.3 μm付近に最大およそ 10^{18} cm²の光吸収帯を持つ。高出力半導体レーザーと導波路型波長変換デバイスにより3.3 μmの差周波光を発生させ、長光路吸収セルへ導入した。セル内には大気を一定の流量で導入し、12Cメタンまたは13Cメタンの吸収線にレーザー光を同期させて、吸光度を直接計測した。

また、本研究において開発した高感度計測法を応用して、暖温帯ヒノキ林におけるメタン動態の現場観測を実施した。閉鎖循環型チャンバーと組み合わせることにより、葉群および林床土壌からのメタンフラックスを計測した。

4. 研究成果

最初に、メタン検出に有利な波長の検討を行った。メタンは、 ν_3 振動に伴う非常に強い基音が3.3 μm付近に存在する。分子分光データベース HITRAN を用いて吸収線を精査し、他の分子からの干渉や、温度・圧力依存性などを検討した。データベースの検討を踏まえて、非線形結晶などの光学系を組みあげ、差周波発生実験を実施した。併せて、光学キャビティーとその周辺システムの設計と組み立てを行った。差周波実験には、シグナル光としてDFB型半導体レーザーを、ポンプ光としてDBRタイプのYAGレーザーをそれぞれ用いた。二色のレーザー光を偏波保持型の合波カプラーに通したあと、周期分極反転型ニオブ酸リチウム結晶(PPLN)へ導入した。PPLNを精密に温度制御し、擬似位相整合によって3.3 μm領域の差周波光を発生させた。差周波光の発生の確認は、PPLN結晶の出力光をインジウムアンチモン(InSb)検出器に導入して行った。PPLNモジュールの出口にはシリコンの薄い窓板がついており、ポンプ光はフィルターカットされるが、DFBレーザーの光はシリコン窓板ではカットできないので、ゲルマニウムのウェッジ窓板を用いてフィルターカットした。これにより、InSb検出器には差周波光のみが導入されるようにした。長光路セルや反射防止コーティング付きの特殊光学ミラーは、除振効果のあるボード上に配置し、外部からの振動による計測への干渉を防いだ。

次に、上記のシステムを用いて、3.3 μm付近におけるメタン分子の12Cと13Cのスペクトル計測を行った。スペクトルの計測には、PPLN結晶の素子温度制御と、シグナル光として用いている半導体レーザーの波長掃引による方法とが考えられるが、実験の結果、より精密かつ安定した波長制御のためには、後者の方法が有利であることが明らかとなった。半導体レーザーへの注入電流をファンクションジェネレータによりディザリングした。InSb素子からの出力をロックインアンプへ導入して2f検波を行った。

3.3 μm領域のうち、とりわけ波数領域3095 - 3095.7 cm⁻¹において¹³CH₄および¹²CH₄の振

動回転スペクトルの精密計測を行った。その結果、 3095.440 cm^{-1} と 3095.653 cm^{-1} において ^{13}C メタンのスペクトルピークが観測できたものの、前者の吸収線はすぐ横にある 3095.371 cm^{-1} の ^{12}C メタンの吸収線からの干渉を受けやすいことが明らかとなった。セル圧力を 1.4 kPa まで減圧することで圧力広がりを抑えた条件においてスペクトルを測定し、詳しい解析を行うことにより、 ^{13}C メタン信号に与える ^{12}C メタン信号の干渉を最小限に抑えながらアスペクト比を見積もることにした。本研究では、 3095.653 cm^{-1} において ^{13}C メタンを検出し、 3095.371 cm^{-1} において ^{12}C メタンを検出することにより、安定炭素同位体比分光計測を行うことにした。分子分光データベース HITRAN を精査した結果、これらの遷移の基底状態の回転量子数はほぼ等しいため、装置やシステム温度の熱ドリフトによる同位体比の決定精度への影響が小さく抑えることができた。

開発した手法を用いて、閉鎖循環型チャンバー法を用いたフィールド実験によって、 ^{12}C メタンを対象とした各種の生態系フラックスを計測した。計測は、滋賀県大津市にある京都大学桐生水文試験地にて実施した。同試験地の基岩地質は風化花崗岩であり、林地部分の土壌は適潤性褐色森林土（偏乾亜型）に分類される。ヒノキ林の樹高は約 19 m 、葉面積指数は約 5.0 、林床の優先種はヒサカキでまばらに生えている。2002 年から 2007 年における年平均気温は 13.2 、年平均降水量は 1554 mm であった。本試験地では雨量、気温、湿度、放射各成分、風速、土壌水分、顕熱・潜熱フラックス、水蒸気フラックスなど種々の環境条件の連続観測を継続して行っている。試験地内の不飽和土壌（三地点）およびヒノキの葉・幹のメタンフラックスを自動開閉式の閉鎖循環型チャンバーを用いて測定した。閉鎖循環型チャンバーは通常は大気開放されているが、フラックス計測時のみカバーを閉じて閉鎖系とした。微粒子除去のフィルターを経由して、質量流量制御器とダイヤフラムポンプを用いて循環系の流量を 1.8 L min^{-1} 程度に安定制御した。

観測の結果、ヒノキの葉群からは有意なメタンの放出・吸収が観測されなかったことから、近年の研究で指摘されている、好気的条件下で生育する植生からのメタン放出に関して、ヒノキは該当しない種であることが示された。この結果は、葉のサンプリングとガスクロマトグラフィーを用いた培養実験と整合的であることが分かった。三地点の不飽和土壌におけるメタンフラックスは、観測期間を通じて恒常的に吸収されていることが分かった。しかし、その大きさは地点ごとに大きく異なっており、メタンの吸収速度の空間的な不均質性が見出された。また、降雨時には降雨に敏感に反応し吸収が弱まる様子が捉えられ、リアルタイム観測の重要性が示唆される結果となった。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

1. H. Iwata, Y. Kosugi, K. Ono, M. Mano, A. Sakabe, A. Miyata and K. Takahashi, " Cross-validation of the open-path and closed-path eddy covariance techniques for observing methane flux ", *Boundary Layer Meteorology* **151**, 95-118 (2014). doi: 10.1007/s10546-013-9890-2.
2. K. Tanaka, K. Takahashi, K. Tonokura, H. Sugiyama, N. Nakano and Y. Nakano, " Detection of stable carbon isotopes of methane with a $2.4\text{-}\mu\text{m}$ distributed feedback laser ", *J. Quant. Spectro. Radat. Transfer* **133**, 670-674 (2014). doi: 10.1016/j.jqsrt.2013.10.004.
3. M. Ueyama, Y. Takai, Y. Takahashi, R. Ide, K. Hamotani, Y. Kosugi, K. Takahashi, and N. Saigusa, " High-precision measurements of the methane flux over a larch forest based on a hyperbolic relaxed eddy accumulation method using a laser spectrometer ", *Agri. Forest Meteorol.* **178-179**, 183-193 (2013). doi: 10.1016/j.agrformet.2013.04.029
4. K. Takahashi, Y. Kosugi, A. Kanazawa, and A. Sakabe, " Automated closed chamber measurements of methane fluxes from intact leaves and trunk of Japanese cypress ", *Atmos. Environ.*, **51**, 329-332 (2012). doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.033
5. A. Sakabe, K. Hamotani, Y. Kosugi, M. Ueyama, K. Takahashi, A. Kanazawa, and M. Ito, " Measurement of methane flux over an evergreen coniferous forest canopy using a tuneable diode laser spectroscopy detection ", *Theoretical and Applied Climatology*, **109**, 39-49 (2012). doi:10.1007/s00704-011-0564-z

以上はすべて査読有り。

〔学会発表〕（計 23 件）

1. H. Iwata, Y. Harazono, Y. Kosugi, M. Ueyama, M. Mano, K. Ono, A. Sakabe, H. Nagano, K. Takahashi, and Akira Miyata, " Eddy covariance observation of methane exchange in a boreal and a temperate forest ecosystem", Synthesis Workshop on the Carbon Budget and Forest

Ecosystem in the Asian Monitoring Network
(The 20th Anniversary of the Takayama Site) in
Takayama, Gifu, Japan, October 24-26, 2013,
Hida earth wisdom center, Takayama, Gifu,
Japan.

2. 植山雅仁、竹内亮太、高井百合子、高橋善幸、安宅未央子、高橋けんし、小杉緑子、鯉谷憲、"レーザー分光計を用いた森林におけるメタンフラックスの多面的観測", JpGU Meeting 2013, 2013年5月19-24日 幕張メッセ 国際会議場 .

3. 安宅未央子、小杉緑子、岩田拓記、坂部綾香、奥見智佳、高橋けんし、"自動開閉式チャンバーを用いた森林湿地域土壌圏におけるメタンフラックスの測定", 日本農業気象学会近畿支部 2012年度大会、2012年12月1日、大阪府立大 学術交流会館.

4. 高橋けんし、小杉緑子、坂部綾香、金澤瑛、"暖温帯ヒノキ林におけるメタンの樹冠内鉛直プロファイルの通年観測", 第18回大気化学討論会、2012年11月6-8日、福岡県朝倉市.

5. A. Sakabe, Y. Kosugi, K. Hamotani, M. Ueyama, K. Takahashi, M. Itoh, and C. Okumi, "A challenge to long-term measurement of methane flux over a forest canopy with a relaxed eddy accumulation method", FLUXNET CH₄ and N₂O workshop, 2-7 September 2012, Hyytiälä, Finland

6. K. Takahashi, "Laser spectroscopy in field studies: Recent technological advances and application examples", The 5th East Asian Federation of Ecological Societies International Congress, March 17-21, 2012 Ryukoku University, Otsu, Japan (*invited*).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/~tkenshi/index.htm>
1

6. 研究組織

(1) 研究代表者
高橋 けんし (TAKAHASHI, Kenshi)
京都大学・生存圏研究所・准教授
研究者番号：10303596

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし