

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340016

研究課題名(和文) 船舶用大気中酸素濃度連続測定装置の開発に関する研究

研究課題名(英文) Development of shipboard continuous measurement system for atmospheric oxygen concentration

研究代表者

遠嶋 康徳 (TOHJIMA, Yasunori)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・室長

研究者番号：40227559

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：洋上大気中の酸素濃度は海洋の生物生産や鉛直混合等のプロセスに起因する大気-海洋間のガス交換を反映する。そこで、船上で長期間運用できる低流量型大気中酸素濃度連続測定装置の開発を行った。燃料電池式酸素計および非分散型赤外線CO₂分析計を用い、流量や圧力の制御、除湿装置の改良により10ml/minの低流量での高精度測定を実現した。本装置を2015年12月より日本-北米間を定期運航する貨物船に搭載し、連続観測を開始した。酸素計は船の動揺で数十ppmの見かけの変動を生じたが、1時間の平均値ではその影響を2ppm程度以下に抑制できた。約1年間の観測から北太平洋の広範囲の酸素濃度の季節変動を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric oxygen (O₂) concentration over the ocean reflects several oceanic processes including biological production and vertical mixing. To conduct long-term shipboard observations of the atmospheric O₂, a durable, continuous and low-flow (10 ml/min) measurement system was developed. A fuel-cell type analyzer and a non-dispersive infrared analyzer were used for the measurements of the O₂ and CO₂, respectively. To achieve precise measurement, the flow rates and pressures were precisely controlled and the sample air was dried by cold traps (-80 °C). Using the measurement system, the atmospheric O₂ and CO₂ concentrations have been observed onboard a cargo ship sailing between Japan and North America since December 2015. Although the ship movement caused false wavy variations of O₂ signal with amplitudes of several tens ppm, hourly averaging considerably suppressed the errors to a level of about 2ppm. The one-year data revealed seasonal variations in the extensive North Pacific region.

研究分野：環境学

キーワード：大気中酸素濃度 連続測定 大気-海洋ガス交換 炭素循環 酸素/二酸化炭素交換比

1. 研究開始当初の背景

大気中の酸素 (O_2) 濃度の変動は地球表層における炭素収支の定量的評価に役立つだけでなく、大気-海洋間のガス交換に関する研究に対しても有効であることが明らかにされてきた。このことは O_2 と CO_2 の和として定義される大気ポテンシャル酸素 ($APO=O_2+1.1\times CO_2$) というトレーサーを導入することでより明瞭に示される。APO は陸上生物圏におけるガス交換に対して変化せず主に大気-海洋間のガス交換を反映するため、APO の時間・空間的変動は海洋循環や生物地球化学的プロセスを解明するための手がかりを与えると期待される。例えば、これまでの研究から APO の年平均値は太平洋の赤道域で高まりを見せることが予想されたが、我々は日本・豪州・ニュージーランド間を定期運航する貨物船を利用した APO の広域観測を実現し、世界で初めて APO の赤道域の高まりの検出に成功した。また、大気輸送モデルを使った解析から、北半球中緯度帯における未知の O_2 又は CO_2 吸収の存在の可能性等を明らかにした。

これまで、我々は太平洋を定期運航する貨物船における大気試料のフラスコサンプリングによって、大気中 O_2 濃度の広域観測を実施してきた。しかし、1 回の航海で採取できるフラスコ本数には限度があるため、観測の空間分解能は著しい制約を受けてきた。一方、 CO_2 は船上での連続測定によって高い空間分解能の観測が実現していることから、大気 O_2 についても船上での連続測定を実現することが望まれている。

2. 研究の目的

我々は既に GC/TCD 法に基づく大気 O_2 の船上観測システムを開発し、豪州・ニュージーランド航路において連続測定を実施してきた。しかし、GC/TCD 法による観測では高価な高純度ヘリウムガスの大量消費や、荒天時の分析精度の悪化という問題があり、他の航路に展開するのが難しい状況にあった。一方、燃料電池式酸素計を改良した O_2 濃度連続測定法が開発され、地上ステーションでの観測に応用されるようになってきた。しかし、燃料電池式酸素計での測定ではリファレンス空気を大量に消費するため、貨物船での常時連続測定の実現にはさらに改良する必要がある。

そこで、本研究では市販されている燃料電池式酸素計を用いて小流量でも高精度で分析できるように改良し、貨物船に搭載して広域観測を開始することを目標とする。さらに、日本・北米間を定期運航する貨物船に開発した O_2 連続測定装置を設置し、船上連続観測を開始する。同時に実施されるフラスコサ

ンプリングによる O_2 分析結果と比較し連続測定の評価や、 O_2 濃度と CO_2 濃度の船上連続観測結果の初期解析を行う。

3. 研究の方法

定期貨物船を用いた長期連続観測を実現するために、市販されている差分型の燃料電池式酸素計 (Oxzilla II) を用い、メンテナンス頻度や標準ガス等の消耗品の交換頻度が少なく済む船上連続 O_2 濃度測定システムを構築する。酸素計には 2 つの濃度測定素子 (燃料電池セル) があり、それぞれに試料空気とリファレンス空気を流すことで 2 つの空気の O_2 濃度の差を測定する。この時、燃料電池セルに導入する試料空気の流量や圧力、温度を安定化することで分析精度を向上させる。先行する研究では、試料空気およびリファレンス空気の流量は 100mL/min 程度となっている。しかし、この流量では 48L ボンベに 100 気圧で充填したリファレンス空気を 1 ヶ月で消費してしまい、長期連続測定を実現する上で障害となる。そこで、燃料電池セルに流すリファレンス空気の流量を減らし、10mL/min 程度の流量でも高精度で分析できる方法を開発する。同時に、酸素計の校正方法についても最適な条件を調べる。さらに、重量充填法で調整された O_2 標準ガスを用いて O_2 濃度の較正を行う。また、通常大気 O_2 濃度は O_2/N_2 比の偏差 ($\delta(O_2/N_2)$ 値が用いられる) として表されるが、 O_2 濃度と $\delta(O_2/N_2)$ 値の対応関係を調べる。

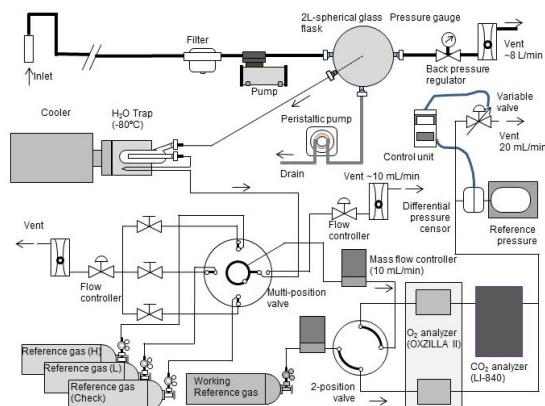
大気試料の吸引速度が遅いと空気取り入れ口における熱拡散の影響で O_2 濃度が変化することが知られている。また、通常大気試料の吸引にはポンプを使用して毎分リットル以上の流量で吸引するが、そこから実際の分析に必要な量 (10~100mL/min) を分岐させる場合にも濃度変化が引き起こされることが知られている。さらに、乾燥剤や低温トラップの交換等の手間を減らすためにナフィオンドライヤを使った除湿を行いたい。その場合も O_2 濃度を変化させる可能性がある。そこで、大気を採取・除湿し O_2 分析計に導入するまでの過程で O_2 濃度を変化させない大気試料採取・除湿システムを開発する。上記のように、大気試料の採取、除湿、測定における各プロセスで圧力・流量・温度等の条件を安定化することにより、最終的に酸素濃度で 1ppm 以下の精度の実現を目指す。

4. 研究成果

(1) 低流量型大気中酸素濃度連続測定装置

図 1 に本研究で開発した低流量型大気中酸素濃度連続測定装置の流路図を示す。ポンプによって吸引された試料空気は球形のガラ

ス容器に導入され、背圧調整弁を用いて圧力を 0.5 気圧に維持しながら排気される。測定に必要な少量の試料空気を分取する際、分別等の影響によって O₂ 濃度が変化しないよう



にガラス容器の中心部分から細管 (1/16 インチ) を用いて採取する方法を採用した。

図 1 酸素濃度連続測定装置の流路図

分取された試料空気は、2 段階式の低温トラップ (-80℃) に通して O₂ 濃度に影響を及ぼさないレベル (サブ ppm レベル) まで除湿する。冷却にはツインバード製スターリングクーラーを用い、冷却ヘッドにアルミブロックを取り付け、1/8 インチ SUS 管をその内部に通すことで大気試料中の水分濃度を ppm レベル以下にする。しかし、このまま大気試料を SUS 管に通すとすぐに氷で詰まってしまうので、1 段階目の除湿として水蒸気に対して選択的な透過性を持つ樹脂フィルムを利用した Nafion チューブによる除湿を試みた。しかし、空気を Nafion チューブに通過させると O₂ 濃度が減少することが分かった。そこで、中に仕切り板のある太鼓型のガラス容器で、フラットな面をアルミブロックに密着させて冷却することで除湿する 1 段階目トラップを考案した。後述するつくばでの観測では、このガラストラップと 1/8 インチ SUS チューブトラップを用いて 1 か月間詰ることなく除湿を継続することができた。しかし、貨物船を利用した洋上観測では数日～2 週間程度でガラストラップの入口付近が氷で詰まることが判明した。そこで、アルミブロックとガラストラップの形状を図 1 に示したものに変更した。この 2 代目の除湿システムは洋上でも 1 か月以上詰ることなく観測に利用することが分かった。

除湿された試料空気はマスフローコントローラで流量制御 (~10mL/min) した後、流路切替バルブ (2 ポジション 4 方バルブ) を経由して O₂ 分析計の燃料電池セルに導入される。同様に、高圧ボンベから供給される参照空気についても、マスフローコントローラおよび流路切替バルブを経由し O₂ 分析計のもう一方の燃料電池セルに導入した。なお、測定には 2 つの燃料電池セルによる濃度差を測定する差分モードを用い、2 つの燃料電池セルに導入する試料空気と参照空気を流路

切替バルブによって 2 分間隔で切り替えた。

さらに、一方の燃料電池セルの下流に、CO₂ 分析計 (非分散型赤外分析計、LI-840) を設置し、CO₂ 濃度を同時に測定した。したがって、流路切替バルブの動作により 2 分毎に試料空気とリファレンス空気が LI-840 に導入されることになる。なお、O₂ 分析計および CO₂ 分析計の較正には高圧ボンベからそれぞれの濃度既知の標準ガスを試料空気の代わりに導入することで実施した。

(2) O₂ および CO₂ 濃度計算方法

大気試料として高圧ボンベから空気を供給した場合の O₂ 分析計および CO₂ 分析計の出力結果を図 2 に示す。

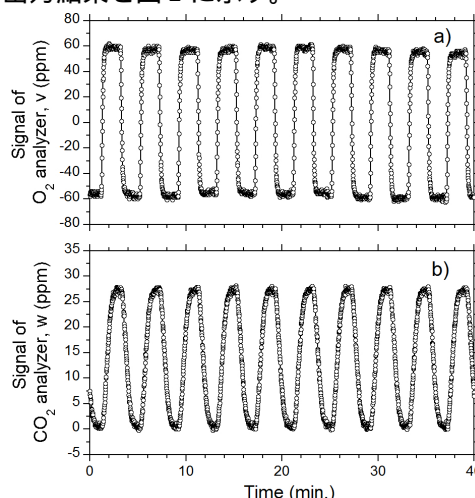


図 2 O₂ および CO₂ 分析計の出力結果の一例

O₂ 分析計は試料空気 - 参照空気と参照空気 - 試料空気の酸素濃度差を交互に出力するため、試料空気と参照空気の濃度差 (ΔO_2) の 2 倍の振幅を持つ矩形波になる。低流量にもかかわらず明瞭な矩形波が得られることから、燃料電池セル内の空気が十分早く入れ替わっていることが分かる。一方、CO₂ 分析計は試料空気と参照空気が交互に導入されるため濃度差 (ΔCO_2) を振幅とする矩形波が出力されるはずであるが、分析計の光学セルの体積 (14.5 mL) と試料流量 (10mL/min) の関係から、完全に置換するまでに時間がかかるため正弦波のような出力になる。なお、出力値の計算では、酸素計の場合後半の 1 分間のデータの平均値 (v) を用い、CO₂ 分析計ではほぼ平坦な部分が現れる最後の 10 秒間の平均値 (w) を用いた。i 番目の 2 分間インターバルにおける試料空気の酸素および CO₂ 濃度の参照空気からの差、 $\Delta O_{2,i}$ および $\Delta CO_{2,i}$ は次式から計算される。

$$\Delta O_{2,i} = (-1)^{(i-1)} [v_i - (v_{i-1} + v_{i+1}) / 2] / 2 \quad (4)$$

$$\Delta CO_{2,i} = (-1)^{(i-1)} [w_i - (w_{i-1} + w_{i+1}) / 2] \quad (5)$$

高圧ボンベに充填された空気を参照空気および試料空気として分析し、式 (4) と (5) を用いて求めた参照空気からの O₂ および

CO₂の濃度差の時系列を図3に示す。それぞれの標準偏差を求めるとO₂濃度が0.6ppm(3 per meg)、CO₂濃度が0.1ppmであった。これは環境の安定した実験室での結果であることから、これらの値は本装置の分析精度の上限と考えられる。

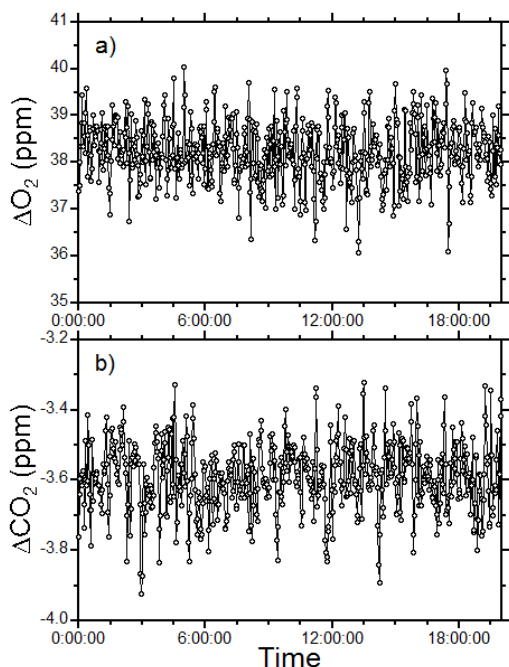


図3 ボンベ空気中のO₂およびCO₂濃度の測定例

なお、大気中のO₂濃度とCO₂濃度の変化を解析する際、主成分であるO₂濃度の混合比の変化には組成が変わることによる見かけの変化(希釈効果)が現れるため、微量気体であるCO₂濃度の変化との比較を困難にする。そこで、このような混乱を避けるために大気中のO₂濃度の変化をO₂/N₂比の変化として表し、次式で定義されるO₂/N₂比の偏差、 $\delta(O_2/N_2)$ 値、が用いられる。

$$\delta(O_2/N_2) = \frac{(O_2/N_2)_{sam}}{(O_2/N_2)_{ref}} - 1 \quad (6)$$

また、O₂/N₂比の偏差を百万倍したものを per meg という単位で表し、4.8per meg の変化が微量気体の1ppmに相当する。式(4)で求められる ΔO_2 は混合比(モル分率)の変化を表しているため、次式を用いて $\delta(O_2/N_2)$ 値を計算する。

$$\delta(O_2/N_2) = \frac{O_2}{S_{O_2}(1-S_{O_2})} + \frac{CO_2}{(1-S_{O_2})} \quad (7)$$

ここで、 S_{O_2} は大気中の酸素濃度を表し、実際の計算では0.2094を用いた。また、大気中の酸素濃度を表示する場合、上記の $\delta(O_2/N_2)$ 値の他に、特にCO₂との比較をする場合には $\delta(O_2/N_2)$ 値を4.8per megで割った(または、0.2094を掛けた)値をppm等価値として用いることができる。

(3) つくばにおける大気観測

上記で開発された装置を用いて、2015年7月10日から7月17日までつくばの研究所において大気中のO₂およびCO₂濃度の観測を実施した(図4)。大気試料は研究室のある建物の屋上から吸引した。O₂分析計は25時間毎に濃度の異なる2本の標準ガスを用いてキャリブレーションを実施し、CO₂計については分析開始前に濃度の異なるCO₂標準ガス3本を用いてキャリブレーションを実施した。また、標準ガス以外に高圧ボンベから供給されるチェックガスのO₂/N₂比およびCO₂濃度の測定を25時間のキャリブレーションサイクル内に2回ずつ実施した。図5にはチェックガスの分析結果も示されているが(図中の白丸と白四角)、O₂/N₂比およびCO₂濃度の平均値と標準偏差はそれぞれ -427 ± 4.1 per meg および 407.11 ± 0.11 ppmであった。

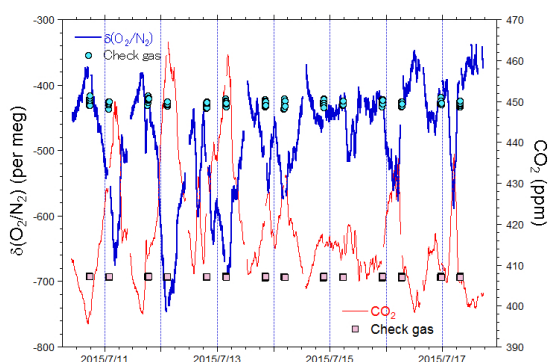


図4 つくばにおける大気中O₂/N₂比およびCO₂濃度の測定結果。

観測された大気中のCO₂濃度は400から460ppmの範囲で大きく変動し、O₂/N₂比はCO₂に対して鏡像のように変動することが分かった。これらの濃度変動には日変動が認められ、CO₂(O₂)濃度は夜間から明け方にかけて増加(減少)し、日中減少(増加)した。これは地表の境界層の日変動(日没後に放射冷却によって地表面付近に形成される接地逆転層が日の出とともに温められ上空に発達する)と地表面に存在するCO₂の放出(酸素の吸収)によって主に説明できる。また、昼間のCO₂(O₂)濃度の減少(増加)は光合成による吸収(放出)も寄与していると考えられる。

図4に示されたすべてのCO₂濃度とO₂/N₂比の相関プロットを見ると、両者には極めて高い負の相関関係があることが分かる(図5)。最小二乗法によって直線回帰式を求めると、その傾きは $O_2/CO_2 = -1.200 \pm 0.004$ mol/molとなった。生物活動(光合成・呼吸)に伴う $-O_2/CO_2$ 比は 1.10 ± 0.05 と報告されている。一方、つくばにおける化石燃料の消費統計から燃焼に伴う $-O_2/CO_2$ 比は1.6程度と推定されている。したがって、今回の観測で求められた $-O_2/CO_2$ 比が生物起源の値より若干高め値であることから、濃度変動の主要因は生物活動であるが若干化石燃料の影響を受けているもの

と推定された。

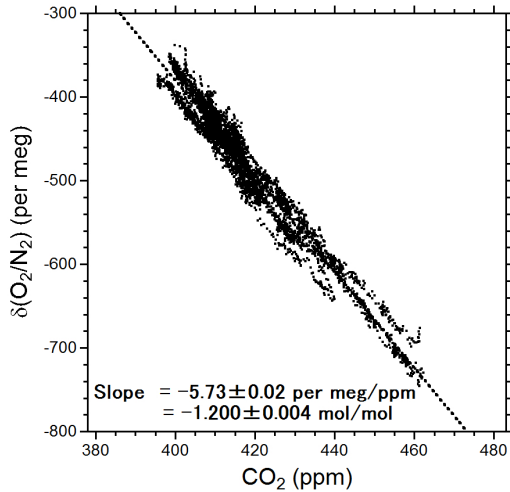


図5 つくばにおける大気中 O_2/N_2 比および CO_2 濃度の相関プロット。

(4) 貨物船上での観測

上記の測定装置を日本 - 北米航路を運行する貨物船 (New century II) へ設置し、2015年12月から洋上大気の酸素および CO_2 濃度の観測を開始した。しかし、貨物船での観測開始後、地上での予備実験では生じなかった2つの問題に直面した。一つは航海中に除湿装置が比較的短期間で詰まり、観測が中断されてしまうという問題である。そこで、ガラス製除湿トラップの形状を変更 (4-1 参照) することで、日米間の往復航海期間 (30日~45日) であれば詰まらずに観測を継続できるようになった。

もう一つは船体の動揺によって O_2 分析計の出力が約20秒の周期で数十ppmもの見かけの変動を生じることである。3軸加速度センサーによって船の動揺をモニターし、 O_2 分析計の出力が船の動揺と関連していることは確認できた。しかし、3軸方向の加速度に対する O_2 分析計の応答に再現性がなく、時間に対して応答特性が変化するように見えるため、現時点では動揺の影響を取り除くことはできていない。一方、この変動の周期が約20秒であることから、ある程度の時間の平均を取ることで船の動揺による見かけの影響を抑えることができるのではないかと考えた。そこで、船上観測中に24時間間隔で32分間ずつ測定している2種類の標準ガスの測定結果について解析した。観測開始から2016年11月末までの船上観測で得られた標準ガスの酸素濃度と CO_2 濃度の32分間の平均値の平均値からの偏差のヒストグラムをみると (図6)、酸素濃度は本来の測定精度以上にばらついており、その標準偏差は2.1ppmとなっている。しかし、酸素計は船の動揺の影響を受けていることを考えると、約30分間の平均を取ることで、その影響はかなり低減できることを意味している。一方標準ガスの CO_2 濃度の標準偏差は0.05ppmとなり、分析精度から予想されるものとほぼ一致し、

船の動揺による影響はほとんどないことと整合的な結果であった。

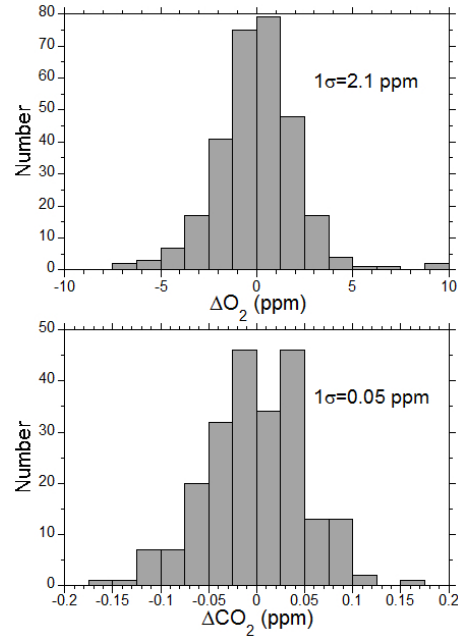


図6 船上で測定された標準ガスの O_2 および CO_2 濃度のヒストグラム。

図7にこれまでに観測された O_2/N_2 比と CO_2 濃度の1時間平均値の時間変化を示す。観測結果は $145^\circ E - 125^\circ W$, $20^\circ N - 60^\circ N$ で観測されたものをすべてプロットした。また、比較のためにフラスコサンプリングによる値 (図中の○) も示した。2月から6月に実施したフラスコ分析と連続分析の差 (フラスコ連続) の平均値は O_2/N_2 比、 CO_2 でそれぞれ -4.9 ± 8.6 per meg および -0.05 ± 0.19 ppm であった。これらの結果から O_2/N_2 比は1時間平均値をとることで、船の動揺の影響をかなり抑えることができると考えられた。

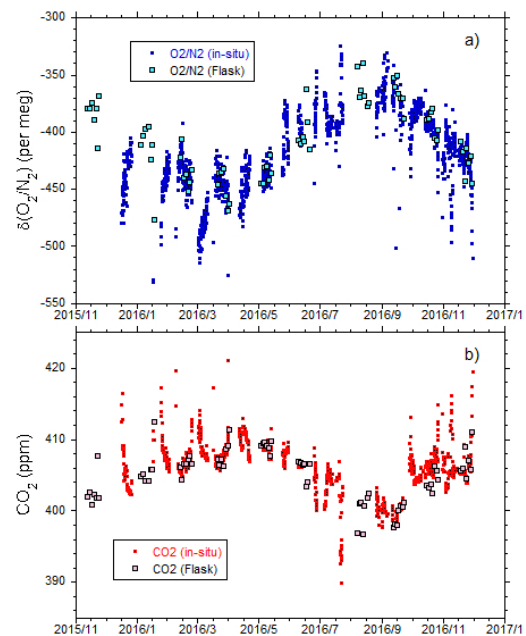


図7 日本 - 北米間を運航する貨物船で測定された大気中 O_2/N_2 比および CO_2 濃度の時系列

(5) 大気ポテンシャル酸素の季節変動の経度分布

予備的な解析として、約1年間の観測で得られた酸素濃度とCO₂濃度から計算される大気ポテンシャル酸素(APO)の季節変化の空間分布を調べた(図8)。また1年間のデータしかなく、しかも除湿装置のトラブルによる欠測も多いため、解析は北緯20-40度、東経130度から西経110度の領域を経度方向に20度ずつ区切った6つの矩形領域毎にデータを解析した。また、比較のために2001年11月から継続している貨物船を用いたフラスコサンプリングによる分析結果から得られたAPOの季節変動成分と比較を行った。

フラスコサンプリングと連続観測の季節変化は必ずしも非常に一致とは言えないが、最東端の矩形領域を除くと誤差範囲内ではほぼ一致している。日本に一番近い矩形領域では、フラスコサンプリングの数もかなり多くなっているが、それ以外の矩形領域では両者のデータ数に大きな違いはない。フラスコサンプリングが過去15年間の結果をすべてまとめたものであることを考えると、連続測定の空間的な観測範囲の広さによる優位性は明らかである。最東端の矩形領域では、まだすべての季節でデータが得られておらず、フラスコサンプリング・連続観測の両者ともまだ正確な季節変動を捉えているとは言い難い。しかし、連続測定を継続することで経度方向の季節成分の変化等が明らかになると期待される。

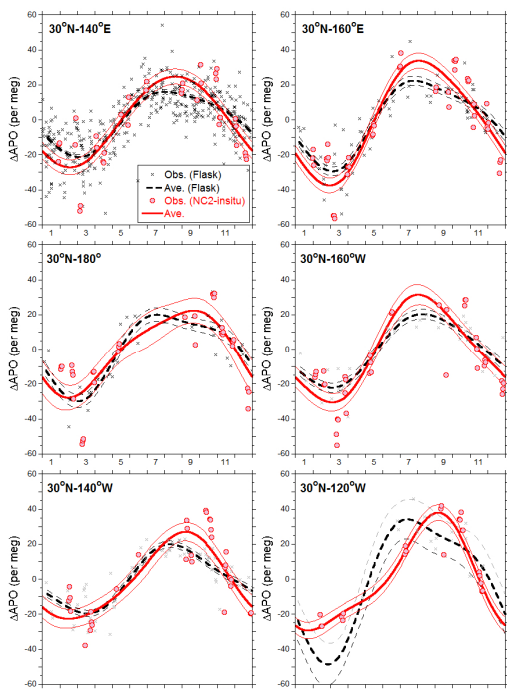


図8 太平洋上で観測されたAPOの季節変動の経度別分布

<引用文献>

Stephens, B. B., R. F. Keeling, M. Heimann, K. D. Six, R. Murnane, and K.

Caldeira, Testing global ocean carbon cycle models using measurements of atmospheric O₂ and CO₂ concentration, *Glob. Biogeochem. Cycles.*, 12, 1998, 213-230.

Tohjima, Y., H. Mukai, T. Machida, Y. Nojiri, and M. Gloor, First measurements of the latitudinal atmospheric O₂ and CO₂ distributions across the western Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 2005, L17805.

Tohjima, Y., et al., Analysis of seasonality and annual mean distribution of atmospheric potential oxygen (APO) in the Pacific region, *Glob. Biogeochem. Cycles.*, 26, 2012, GB4008.

Yamagishi, H., et al., Observation of atmospheric oxygen/nitrogen ratio aboard a cargo ship using gas chromatography/thermal conductivity detector. *J. Geophys. Res.* 117, 2012, D04309

5. 主な発表論文等

[学会発表](計5件)

遠嶋康徳, 中岡慎一郎, 他, 2015/2016 エルニーニョ現象の際に観測された年平均APOの緯度分布の変化について、大気化学討論会 2016、2016年10月12-13日、北海道大学(北海道・札幌)

保科優, 遠嶋康徳, 中岡慎一郎, 他, 貨物船を利用した北太平洋における大気中酸素濃度の連続測定、大気化学討論会 2016、2016年10月12-13日、北海道大学(北海道・札幌)

遠嶋康徳, 中岡慎一郎, 他, 大気中の酸素および二酸化炭素の観測に基づく過去15年間の炭素収支推定、日本地球惑星科学連合 2016年大会、2016年5月24日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠嶋 康徳 (TOHJIMA, Yasunori)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・室長

研究者番号: 40227559

(3) 連携研究者

野尻 幸宏 (NOJIRI, Yukihiro)

弘前大学・理工学部・教授

研究者番号: 10150161

中岡 慎一郎 (NAKAOKA, Shin-ichiro)

国立研究開発法人国立環境研究所・地球環境研究センター・研究員

研究者番号: 00450164