

平成 30 年 5 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03845

研究課題名(和文) 超高感度な亜酸化窒素センサーの開発

研究課題名(英文) Development of a high sensitive sensor for nitrous oxide

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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：強力な温室効果気体である亜酸化窒素の超高感度センシング技術として、半導体レーザーを用いた新しいシステムを開発した。亜酸化窒素の大気中のバックグラウンド濃度は320 ppb程度しか存在しないため、その実時間検出には長光路レーザー吸収分光法を採用した。アラン分散解析から、大気濃度レベルの亜酸化窒素を高精度で計測できることを確認した。さらに、このレーザー分光システムと閉鎖循環型チャンバーを組み合わせた新しいシステムを用いることにより、暖温帯ヒノキ林の林床からの亜酸化窒素放出速度を測定した。その結果、有意な放出は検出されず、土壌中での脱窒反応の効率が低いことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：A new technique for quantifying nitrous oxide (N₂O) in the terrestrial atmosphere has been developed, because N₂O is an important greenhouse gas and thus its atmospheric processes should be understood accurately. Since the background concentration of N₂O in the troposphere is about 330 ppb, we utilized a semiconductor laser-based high-sensitive spectroscopy technique for in-situ and real-time detection of atmospheric N₂O. The laser spectrometer has been combined with a closed chamber system that has also been developed in this study, thereby we made a performance test of our system by observations of N₂O emission from the soil surfaces in a temperate forest. No significant emission has been observed, which is indicative that denitrification processes in the surface soil are rather ineffective.

研究分野：大気化学

キーワード：レーザー分光 亜酸化窒素 超高感度計測 フラックス

1. 研究開始当初の背景

亜酸化窒素は、IPCC 報告書でも指摘されているように、重要な温室効果気体の一つである。その地上からの発生限は、人為起源がおよそ7割、自然起源が3割と見積もられているが、その中身については不確定性が大きい。亜酸化窒素の発生には、土壌中の脱窒素細菌が駆動する脱窒反応が重要な役割を果たしていることが知られているが、地上生態系からの放出特性は、微気象要素や土壌環境によって強く影響を受けるため、亜酸化窒素の放出特性を詳細に解明することは学術的にも社会的にも重要な課題の一つである。

亜酸化窒素の動態把握の不確定性が大きい原因のひとつとして、観測手法の制約が挙げられる。大気中の亜酸化窒素のグローバルな平均濃度は、2011年時点で324 ppbである。生態系からの亜酸化窒素の放出速度を正確に測定するためには、この大気濃度レベルの亜酸化窒素を検出できる高い感度と、高い決定精度を有する分析方法が必須となる。また、土壌や群落スケールでの生態系-大気圏の交換フラックスを測定できるようなシステム応答速度が求められる。

現在、フィールド研究における亜酸化窒素の定量分析は、いったんバイアル容器等にガスをサンプリングし、実験室に持ち帰ってから GC-ECD (Gas Chromatography-Electron Capture Detector)を用いて行う事例が多数を占める(例えば、Pattey *et al.*, 2007; Nocolini *et al.*, 2013)。しかしながら、GC-ECDは放射線源を使用するうえ、機器をフィールドに持ち出して利用することは容易ではない。また、GC-ECD分析には二酸化炭素が干渉し、亜酸化窒素の測定値にバイアスが乗るという指摘もある (Zheng *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2013)。さらに、フィールドでのサンプリングと実験室での分析には人手を要するため、せいぜい数時間に一度程度のサンプリングが限界である。こうした背景から、高感度・高信頼性な測定が容易に行えて、なおかつ、数秒から数分程度の高い時間分解能での連続測定が可能で、亜酸化窒素の分析手法の開拓が望まれていた。

そこで、本研究課題ではまず、亜酸化窒素の新しい検出手法の開拓を目指した。特に本研究課題における特長として、申請代表者が多くの知見と経験を有しているレーザー分光計測技術を基盤とした亜酸化窒素の計測手法を開拓することを目指すこととした。そのうえで、開拓した技術のパフォーマンスを評価するために、実際の生態系-大気の大気交換過程を研究することを念頭において、滋賀県大津市内の山林で野外観測を実施した。

2. 研究の目的

本研究課題のゴールは、中赤外領域で発振する半導体レーザーと、超長光路吸収分光法を組み合わせることによって、新しい亜酸化窒素センサーを開発することを目指すことである。また、国内の暖温帯林等における亜酸

化窒素の土壌-大気間フラックスの試験測定を行うことも狙いの一つとした。

3. 研究の方法

一般に、気相分子の検出には、蛍光発光を検出する“発光法”が検出感度的に有利であるとされている。しかしながら、亜酸化窒素の電子励起状態からの蛍光を観測することは非常に困難である。そこで本研究では、亜酸化窒素分子が赤外領域に非常に強い光吸収を有するという特徴に着目し、亜酸化窒素を直接計測する手法として、半導体レーザー吸収分光法を適用することにした。

光吸収によって物質の濃度を計測する光吸収分光法は、原理的にはすべての分子種の検出に例外なく適用できるものの、上述のとおり、蛍光法に比べて検出感度が劣るとされている。しかしながら近年、特殊な製造技術によって、光反射率を非常に高めた凹面鏡を2枚利用することにより、光吸収測定に必要な実効的な光路長を極めて長く確保する手法がいくつか報告されるようになった (Berdn and Engelin, 2010)。従来の Herriott 型セルのような多重反射を用いた光路長の延長ではなく、2枚の凹面鏡で構成される光学キャビティー内に、レーザーの光共振器と同様にレーザー光が閉じ込められることで実効的な光路長を延ばすという新しい手法である。数 km にも及ぶ長い実効光路長を有するので、一光路あたりの吸光度が $OD = 10^8$ までの高感度測定が可能である。これは、従来の吸収分光法の感度が $OD = 10^4$ 程度であることに比べると、非常に感度が高いと言える。また、測定系の全圧が比較的高い条件でも測定が可能であるため、低圧でしか測定が行えないレーザー誘起蛍光法とは対照的である。

本研究課題ではさらに、開発を行った半導体レーザー吸収分光装置を用いて、実際のフィールドにおいて生態系からの亜酸化窒素の発生プロセスを探るという展開も図った。これは、装置のパフォーマンスの評価を兼ねている。滋賀県大津市にあるヒノキ林の林床に、自動開閉式の閉鎖型ガス循環チャンバーを設置し、土壌表面と大気との間の亜酸化窒素の交換フラックスの測定を試みた。閉鎖循環型チャンバーは、生態系コンパートメントからの微量ガスフラックスを計測する手法として広く活用されている。本研究課題においては、半導体レーザー吸収分光システムと、クロードチャンバーシステムを一つのシステムとして合体させ、酸化窒素フラックスの連続計測を試みた。

4. 研究成果

本研究における重要な成果の一つは、亜酸化窒素の高感度計測法の創出である。前述のとおり、本研究課題では、半導体レーザーと超長光路吸収分光法とを組み合わせたシステムを採用した。直径2インチの高反射率ミラ

ーを 50 センチほどの距離で配置し、光学キャビティを構成した。そして、Off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS)法により吸収スペクトルの計測を行った。OA-ICOS では、吸収媒体の有無による漏れ光強度の差異が

$$(I_0 - I) / I = GA / (1 + GA)$$

と表される。ここで I_0 と I はそれぞれ入射レーザーの強度と漏れ出しレーザーの強度であり、

$$G = R / (1 - R)$$

$$A = 1 - e^{-\alpha(v)}$$

である。 $\alpha(v)$ は波数 v における光学的厚さ、 R は光学ミラーの反射率である。微弱な吸収 ($GA \ll 1$) の条件では、漏れ光強度の差が GA に対して直線的となる。

本研究において使用した半導体レーザーは狭帯域発振なので、キャビティ共鳴条件が成立したときのみ分光計測を行うことができる。すなわち、光学キャビティ長の整数分の 1 の波長のレーザー光が入射したときのみキャビティ内に光が蓄積され、波長が数十 kHz 程度ずれても光が蓄積されないで波長掃引ができないことになる。この問題を回避するために本研究では、圧電素子付ミラーマウントを用いて光学キャビティの長さを周期的にディザリングし、キャビティ条件が成立する瞬間が現れる機会を増やすようにした。これにより、亜酸化窒素測定の実効的な時間分解能を上げることができた。

亜酸化窒素には基準振動に伴う非常に強い光吸収帯が $4.5 \mu\text{m}$ 付近に存在する。なるべく吸収断面積が大きい方が、亜酸化窒素の検出感度を高める (すなわち、検出下限を下げる) には有利であるが、亜酸化窒素以外の大気分子の吸収線が干渉しないように吸収線を選ぶ必要がある。本研究では、分光データベース HITRAN を精査して検出波長を選出するとともに、分光パラメータを用いて振動回転線の圧力広がりシミュレーションした。その結果に基づき、およそ 1/5 気圧程度まで光学キャビティのセル圧を減圧した条件で実験を行うことが望ましいということが判った。光学キャビティ内の圧力は、キャパシタンス マノメータでモニターしながら、光学キャビティにフローさせるガスの流量を背圧レギュレータを用いて 0.8 L/min となるように制御した。

半導体レーザー吸収分光計測システムの構築後、まずはその動作性能を実験室内で調べた。特に、野外計測に適用することを想定した場合に、分光計測システムの安定性が非常に重要な問題となることから、本研究ではアラン分散解析を用いて、レーザー信号の積算最適化時間を解析した。レーザー分光システ

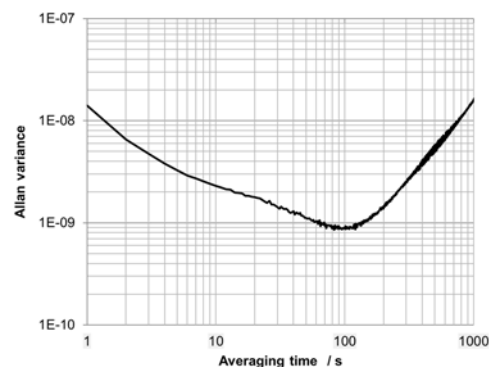
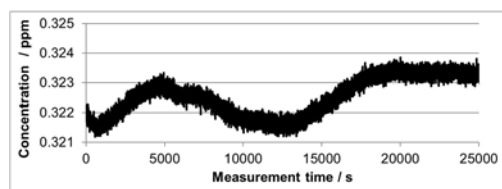


図 1 半導体レーザー吸収分光計測システムで計測した圧縮空気の亜酸化窒素濃度の時間的安定性と Allan variance プロット

ムに、圧縮空気シリンダーからのガスを連続的に供給し、1 秒積算で濃度を測定した。図 1 に実験室で測定されたアラン分散プロットを示した。ガスシリンダー内の亜酸化窒素の混合比は、 322.6 ppb であった。白色雑音領域からドリフト領域への遷移領域はおよそ 100 秒に観測され、そのときのアラン標準偏差は 0.03 ppb と決定された。

続いて、本研究課題におけるもう一つのサブテーマである、ガス循環方式クローズドチャンバーの開発について述べる。チャンバー法では一般に、土壌面を被覆するようにチャンバー (底のない容器) を設置し、一定時間ごとにチャンバー内の空気サンプルを採取もしくはガス濃度の in-situ 分析をすることによりフラックスを計算する。その際、チャンバー内に外部からの空気の入出流のないクローズドチャンバー法と、チャンバー内の空気を常に交換できる流路を設置したダイナミックチャンバー法があるが、本研究ではよりデータ解析処理のシンプルなクローズドチャンバー法を用いた。クローズドチャンバー法によるフラックス $F [\text{nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$ は次式により算出した。

$$F = \frac{dc}{dt} \frac{V_{ch}}{S} \rho_{air}$$

ここで、 $dc/dt [\text{ppb s}^{-1}]$ は閉鎖循環中のチャンバーのヘッドスペース内における亜酸化窒素の濃度の増加もしくは減少速度であり、 $V_{ch} [\text{m}^3]$ はチャンバーのヘッドスペースの容積、 $S [\text{m}^2]$ はチャンバーで被覆された土壌表面の面積、 $\rho_{air} [\text{mol m}^{-3}]$ は空気の密度である。

図 2 にチャンバーの写真を示した。平常時、チャンバーの蓋は開いており、土壌表面はチ

チャンバーを設置していない場所と同様に、大気と接している。しかし、プログラムロガーCR-1000 (Campbell)によって制御された時間帯(本研究では30分毎のタイミングで3分間)のみ蓋がゆっくりと締まり、閉鎖系となる。チャンバーの開閉は空圧シリンダーとエアコンプレッサーによって行った。チャンバーの採気口にはメンブレンフィルターを取り付け、粉塵の混入を防いだ。ヘッドスペース部にある空気を、テフロンチューブを経由してダイヤフラムポンプにより循環させた。循環させる空気の流量を小型マスフローコントローラによって 1.8 L min^{-1} 程度に制御した。観測小屋内に半導体レーザー吸収分光計測システムを配置し、チャンバーヘッドスペースの循環空気の一部を吸引し、亜酸化窒素の濃度変化を計測した。計測後、光学セルを出た空気はテフロンチューブを経由して再びチャンバーへの循環空気の経路へ戻した。こうしたチャンバーシステムは、林床内の3カ所に設置した。そのうえで、測定するチャンバーのスイッチングを、電磁弁とAC/DCリレーコントローラによって行った。チャンバーの閉鎖循環中に、土壌表面からの水蒸気の発生にともなってチャンバー内の水蒸気濃度が上昇し、亜酸化窒素が希釈され、見かけ上の濃度が低く抑えられる影響を避けるため、チャンバーヘッドスペースから吸引してきた空気中の亜酸化窒素濃度を半導体レーザー吸収分光計測システムへフローさせる前に、ナフィオンドライヤー(PermaPure)に通して脱水した。

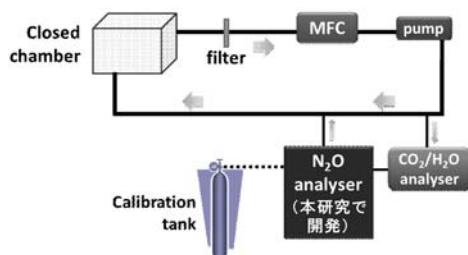


図2 京都大学桐生水文試験地にて実施した林床土壌からの亜酸化窒素の検出実験の様子。チャンバーの設置状況(写真上)と、フラックス測定系ダイヤグラム(写真下)。

野外での試験観測は、京都大学桐生水文試験地(KEW)にて行った。KEWは滋賀県南部(34°58'N, 136°00'E)の国有林内に位置する。本研究は、源頭部小流域、流域面積0.68haのマツ沢流域で行った。マツ沢流域の表面地形における平均斜面傾斜は、20.6度、基岩基質は風化花崗岩である。年平均気温は13.4°C、平均年間降水量は1545mmである。土壌は、適潤性褐色森林土に分類され、土層厚は、平均で1.51mであるが、土壌の層位分化はあまり明瞭でなく、有機物の集積は比較的少ない(Ohte et al., 1995)。

試験観測の結果、KEWの林床土壌の三地点では、亜酸化窒素の有意な放出・吸収は検出されなかった。生態系システムにおける亜酸化窒素の生成は、土壌中での硝化および脱窒の両方の過程で副生成物または中間生成物として生成されるが、そうした生物地球化学のプロセスが効率的に起こっていないことが示唆される。

以上、本研究課題では、2年間という限られた期間ではあったものの、半導体レーザー吸収分光法と緩和渦集積法とを組み合わせた新しい一酸化炭素フラックス計測装置を開発し、都市大気汚染の動態解明に迫ることができると実証できた。

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 2 件)

1. Iwata, H., M. Mano, K. Ono, T. Tokida, T. Kawazoe, Y. Kosugi, A. Sakabe, K. Takahashi, and A. Miyata, Exploring sub-daily to seasonal variations in methane exchange in a single-crop rice paddy in central Japan, *Atmospheric Environment*, **179**, 156-165, 2018. doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.02.015

2. Lion, M., Y. Kosugi, S. Takanashi, S. Noguchi, M. Itoh, M. Katsuyama, N. Matsuo and S.-A. Shamsuddin, Evapotranspiration and water source of a tropical rainforest in peninsular Malaysia, *Hydrological Processes*, **31**, 4338 - 4353, 2017. doi: 10.1002/hyp.11360

[学会発表] (計 1 件)

坂部綾香、高橋けんし、伊藤雅之、東若菜、小杉緑子、第362回生存圏シンポジウム「大気—森林—土壌循環ワークショップ」樹木を介した土壌圏から大気圏へのメタン放出、平成29年11月21日、京都大学宇治キャンパス

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/~tkenshi/index>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋けんし (Kenshi Takahashi)
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

小杉緑子 (Yoshiko Kosugi)
京都大学・農学研究科・教授
研究者番号 : 90293919