

平成 30 年 5 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12583

研究課題名(和文)半導体レーザーを用いた一酸化炭素フラックス測定法の開発

研究課題名(英文)Development of a technique of measuring CO flux using a semiconductor laser

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：主要な大気汚染物質である一酸化炭素の動態探査技術として、レーザー分光法と緩和渦集積法を組み合わせた一酸化炭素フラックス計測法の開発に挑戦した。一酸化炭素は、都市大気であってもせいぜい数百ppb程度しか存在しないため、その実時間検出には半導体レーザーを用いた超高感度吸収分光法を採用した。そして、従来は二酸化炭素フラックスの計測に用いられてきた微気象学的手法の一つである緩和渦集積法を一酸化炭素用に改良し、レーザーシステムと連結した。この新しい手法の性能検証のため、大阪府立大(大阪府堺市)の研究棟の屋上で、野外大気の試験観測を行った。大都市における一酸化炭素フラックスの変動特性を初めて捉えた。

研究成果の概要(英文)：A new technique for measuring atmospheric carbon monoxide (CO) flux near boundary layer has been developed, because CO is a major atmospheric pollutant in the urban atmosphere. Since the typical concentration of CO in the urban atmosphere is about several hundreds ppb and below, we utilized a semiconductor laser-based high-sensitive spectroscopy technique for in-situ and real-time detection of atmospheric CO. The laser spectrometer has been combined with a relaxed eddy accumulation (REA) equipment that has also been developed in this study, in which the REA approach is well-known as one of the major micrometeorological techniques for measuring the ecosystem CO₂ flux. We made a performance test of our system by observations of urban air in Sakai, Osaka. This study has successfully revealed temporal variations of CO flux in the urban atmosphere.

研究分野：大気化学

キーワード：レーザー分光法 一酸化炭素 フラックス

1. 研究開始当初の背景

一酸化炭素は、特に都市域における大気汚染物質の一つである。一酸化炭素は対流圏オゾンの前駆物質であるとともに、大気中の OH ラジカル濃度を支配することによって対流圏大気の酸化能を制御している。このため、一酸化炭素は“間接温室効果気体”と呼ばれ、その大気濃度を決定するプロセスを解明することは非常に重要である。一酸化炭素の生成は、化石燃料やバイオマス燃料の消費に伴う人為的な排出のほか、森林火災や炭化水素の酸化反応などによる。一方、一酸化炭素の消滅は、OH ラジカルとの気相反応が最も寄与率が高いと考えられているが、土壌による分解など、生態系への取り込みに関しても議論の余地がある。このように、一酸化炭素の発生・分解過程を定量的に評価することは大気質変動の理解という観点から非常に重要である。

地表大気と、例えば森林生態系との間のガス交換量を、直接に測定するには、渦相関 (Eddy covariance; EC) 法とよばれる微気象学的手法が代表的である。この手法は、三次元超音波風速計と高速応答・高精度なガス濃度計測装置とを組み合わせるもので、主に二酸化炭素(CO₂)と水蒸気(H₂O)のフラックス計測に適用され、現在、世界的な展開を見せている(例えば、Baldocchi, 2003)。この EC 法を一酸化炭素に応用することは極めて難しい。その最大の理由が、大気濃度レベルの一酸化炭素を高速・高精度に計測できる技術の欠如である。CO₂/H₂O の高速・高精度計測を支えているのは、90 年代に実用化された非分散型赤外分光 (Non-dispersive Infrared Spectroscopy; NDIR) 法である。NDIR は原理的には一酸化炭素にも使えるが、地表大気の一酸化炭素濃度は高くても数百 ppb と低いいため、NDIR による一酸化炭素計測では検出感度が必ずしも十分であるとは言い難く、また、光源のドリフト等による計測精度の低さや応答性能の低さが、渦相関法への適用を妨げる要因である。

そこで、本研究課題では、半導体レーザー吸収分光法と緩和渦集積法を組み合わせることにより、一酸化炭素のフラックスを高時間分解能で観測できる手法の開拓に挑戦した。本研究課題における目標達成のための学術的なユニークな点として、半導体レーザーを用いた超高感度計測法を創出する点、そして、生態系ガス交換を精密に計測する微気象学的手法の一つである緩和渦集積(Relaxed Eddy Accumulation; REA)法を、都市大気の一酸化炭素フラックスの計測へと応用する点、の二つが挙げられる(本報告の第3および第4章では、この2点を中心に説明する)。

2. 研究の目的

本研究の目的は、半導体レーザーを用いた超高感度一酸化炭素分子の検出方法の創出と、それを微気象学的手法のフラックス計測法の一つである緩和渦集積法と組み合わせ、一酸化炭素フラックスを計測する手法を開拓す

ることとした。手法の有用性を検証すべく、都市大気の実際の測定を行うことを目指した。

3. 研究の方法

大気中の一酸化炭素濃度は、汚染された都市大気のような環境条件においてすら、せいぜい数百 ppb である。一般に、気相分子の高感度計測には、蛍光発光を検出する方法が有利であるが、一酸化炭素の電子励起状態からの蛍光を観測するには、真空紫外のエネルギー領域となるため、野外での真空紫外レーザー誘起蛍光分光装置の運用は極めて難しい。そこで本研究では、一酸化炭素分子の赤外領域の光吸収に着目し、一酸化炭素を in-situ で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、一般的には、蛍光発光を検出する手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 (Berden 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 = 10⁸ 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 = 10⁴ 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。

本研究におけるもう一つのユニークな点として挙げた REA 法は、気象観測タワーに設置した三次元超音波風速計(3D-SAT)を利用して、風向の鉛直成分と対象物質の濃度変動との相関からフラックスを決定する手法である。REA 法の適用によるフラックスの導出は、乱流条件が理想的でない場合には EC 法と比べて精度が劣るものの、複雑な計測システムが不要となり、データの取り扱いも簡素化できるという優位性もある。したがって、限られた研究期間の中で効率的に核心的な部分の成果を得ることができるよう、EC 法ではなく敢えて REA 法を採用した。

4. 研究成果

本研究における重要な成果の一つは、一酸化炭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、一酸化炭素の濃度測定の実効的な時間分解能を上げることができた。

一酸化炭素には基準振動に伴う非常に強い光吸収帯が $4.6 \mu\text{m}$ 付近に存在する。なるべく

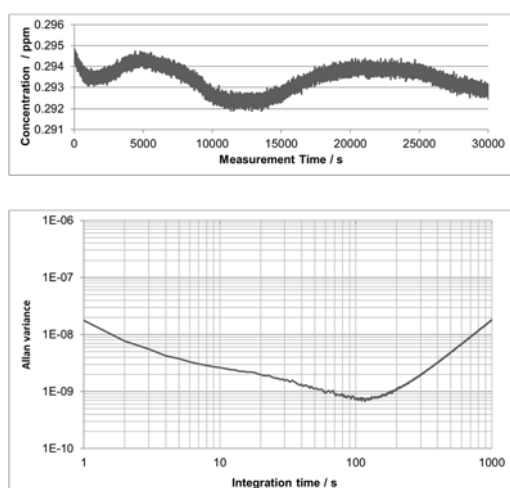


図1 圧縮空気シリンダー中の一酸化炭素濃度を半導体レーザー吸収分光計測システムで計測したの時間的安定性と Allan variance プロット。

吸収断面積が大きい方が、一酸化炭素の検出感度を高めるには有利であるが、一酸化炭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つつ、electric pressure regulator を用いて光学キャビティにフローさせるガスの流量のコントロールを行った。

レーザー分光計測システム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一酸化炭素濃度は、293.2 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 110 秒であったことから、信号積算の最適化時間は 110 秒、そのときのアラン標準偏差は 0.03 ppb と求められた。

続いて、本研究課題におけるもう一つの重要な成果である REA 装置の開発についてまとめておく。REA 法では、二つのサンプル空気貯蔵器 (本研究では内容積 20 L のアルミバッグを採用) を用意し、風速ベクトルの鉛直成分 w が正の場合 (上向き, w^+) と負の場合 (下向き, w^-) を区別して、各々の貯蔵器にサンプル空気を捕集した。その後、一定時間内 (本研究では 30 分間とした) に各貯蔵器に集められたサンプル空気中の一酸化炭素の濃度を、半導体レーザー吸収分光法によって直ちに in-situ で分析した。それにより、2つのサンプル空気中の一酸化炭素の濃度差 ($\Delta\rho$ [nmol m^{-3}]) を求め、これに w の標準偏差 (σ_w [m s^{-1}]) と実験的に求められる係数 (b) を乗じてフラックス (F_{CO} [$\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]) を求めた。

$$F_{\text{CO}} = b \sigma_w \Delta\rho$$

ここで、実験係数 b は、顕熱フラックスなどの EC 法で測定可能な成分から求められる。一般に、対象とする微量気体のフラックスの b を顕熱フラックスの b と等しいと仮定した場合、顕熱フラックスと b との関係は、次の式で示されることが知られている。

$$\overline{w'T'} = b \sigma_w (T^+ + T^-)$$

ここで、左辺は EC 法で求めた顕熱フラックス、右辺は REA 法で求めた顕熱フラックスで

ある。T⁺とT⁻は、それぞれwが正の場合と負の場合の各平均気温を意味する。すなわち、REA法によるフラックスの導出では、一酸化炭素濃度とともに、風速と気温のデータも同時に計測しておく必要がある。

本研究課題で開発したREAにおけるガス採取系の構成は、テフロンチューブ、ダイヤフラムポンプ、電磁弁、アル空気貯蔵用アルミバッグ、アルミバッグからの排気用のポンプ、マスフローコントローラ、プログラマブルデータロガー(CR-1000, Campbell Inc.)である。3D-SATのごく近傍付近にテフロンチューブを配置し、そこからサンプル空気を吸引する。その際、電磁弁をwの正負によって高速でスイッチングし、二つのバッグへ大気を捕集する。サンプリングの流量は、マスフローコントローラを用いて制御した。これらの一連の動作のうち、電磁弁の動作は、CR1000ロガーを用いてプログラム制御した。なお、CR1000は、風速データと気温をロギングするのにも用いた。本研究課題で開発したREA装置は、もともとは研究分担者・植山が森林生態系と地表大気とのガス交換(二酸化炭素)の計測を念頭において開発を行ったものであった。本研究課題の実施期間中に、そのREAシステムを一酸化炭素の計測用に改良した。具体的には、配管をテフロンチューブに交換したほか、アルミバッグの交換およびガスの安定保持時間の検証実験などであった。F_{CO}の検出下限としては、数 nmol m⁻² s⁻¹ と評価した。これは主に、半導体レーザー吸収分光計測システムの計測精度により決まっている。

このようにして開発を行った半導体レーザー分光計測—REA法の装置全体を、実大気での計測に実際に応用し、その性能評価試験を実施した。性能評価試験は、大阪府立大学・中百舌鳥キャンパス(大阪府堺市中区)にある研究棟建物の一つを利用させていただき、実施した。大阪府は世界的に見ても有数の大都市であり、およそ900万人の人口を抱えているが、そのうちのおよそ10%が堺市に集まっている。そのため、都市大気汚染の主要な構成物質である一酸化炭素のフラックスを試験的に観測するのに十分なバックグラウンド濃度があると予想された。同時に、一酸化炭素の発生源として重要な大都市の大気汚染の動態を把握するという大気環境学の観点からも、非常に適した観測ポイントであると考えた。

図2に観測の様子を示した。すなわち、3D-SATの設置状況と、本研究課題において開発を行ったREA装置の写真を示した。ガスの採取口は、写真では判別しがたいが、前述のとおり、3D-SATの風向風速の計測に干渉しないが、なるべく3D-SATに近いような位置に採取口を設けてある。半導体レーザー吸収分光装置は、太陽放射による損傷や温度暴走、風雨による破損などを避けるため、特別にデザインした大型のボックスに収納した。

試験観測の結果、大阪府立大学のエリアでは、極めて特徴的な一酸化炭素フラックスの

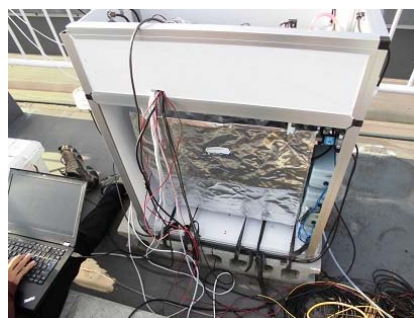


図2 大阪府堺市にて実施した試験観測の様子。超音波風速計と大気取り込み口(写真上)と、緩和渦集積法の装置(写真下)。

日周変動が観測された。観測された日周変動は、地表付近に形成される逆転層などの熱的な大気構造と、人間活動に伴う排出量の時間的変動が強く影響していると考えられる。また、大阪湾に比較的近いため、陸海風の変動に伴う総観規模での大気場の循環も影響している可能性がある。現在、一酸化炭素と同時に観測を実施したCO₂のECフラックスデータの解析も同時に進めており、より詳しい検討を行っているところである。

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 1 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

[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.html>

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

植山雅仁 (Masahito Ueyama)
大阪府立大学・生命環境科学研究科・准教授
研究者番号：60508373