

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21710009

研究課題名(和文) キャビティ増幅吸収分光法によるメタンのリアルタイム高精度計測

研究課題名(英文) High-time resolution measurements of atmospheric methane by use of cavity enhanced absorption spectroscopy

研究代表者

高橋 けんし (TAKAHASHI, KENSHI)

京都大学・生存圏研究所・准助教

研究者番号：10303596

研究成果の概要(和文)：

レーザーキャビティ増幅吸収分光法を用いたメタンガスの高感度リアルタイム計測装置を開発し、フィールド計測へ応用した。最低検出限界 1ppb(一秒積算)を達成し、ヒノキ林におけるメタン動態を追跡した。フィールドは、滋賀県南部にある京都大学桐生水文試験地で行った。特に、自動開閉チャンバーを用いたチャンバーフラックス法とレーザーキャビティ増幅吸収法とを組み合わせ、ヒノキの葉、幹、ならびに林床からのメタンフラックスを 15 分ごとに計測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：

A laser-based instrument using a technique of cavity enhanced absorption spectroscopy (CEAS) was developed to measure atmospheric methane accurately and precisely. The limit-of-detection of the developed instrument achieved 1 ppb for 1 second signal averaging, which is enough high to detect atmospheric methane on a real-time basis. The instrument was utilized in a Japanese cypress forest in Shiga prefecture, Japan, to investigate the spatio-temporal behavior of methane above and within the forest canopy. An automated chamber measurement system was coupled to the laser-based instrument developed in this study, thereby methane exchange fluxes between the foliage, trunk, and forest soils and the atmosphere were calculated. The chamber fluxes were obtained with 15-min time resolution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：キャビティ増幅吸収分光法、超高感度分析、迅速分析、レーザー、メタン

1. 研究開始当初の背景

CH₄ は大気中に最も多く存在する炭化水素であり、湿地や田んぼにおける嫌気性バクテリアや、バイオマス燃焼、化石燃料の使用

等によって大気中へと放出される。一方、大気中の CH₄ のシンクは、OH ラジカルとの反応や成層圏への注入、土壌中の微生物による取り込み等である。温室効果係数は、CO₂ の

20 倍であり、その収支の解明は社会的要請の観点からも喫緊の課題である。ごく最近、Keppler らは C3 および C4 植物の葉を用いたインキュベーション実験によって、好気性条件下で CH₄ が放出されることを報告した (Keppler et al., Nature, 439, 187 (2006))。その結果をもとに、植物からのグローバルな CH₄ 放出量を 62-237 Tg/yr と見積もり、これは産業革命以後の大気中 CH₄ の 10-30% の供給源に相当すると主張した。Keppler らの論文は大きな議論を巻き起こしており、光応答性を考慮したインキュベーション実験 (Vigano et al., 2008) や、植物からの CH₄ 放出に着目したフィールド測定 (Sinha et al., 2007) や人工衛星 SCIAMACHY データの解析 (Houweling et al., 2006) が行われるようになった。しかし、好気性条件下で植物が CH₄ を産生する植物生理学的な仕組みは解明されておらず、Keppler らの結果を支持する結果と支持しない結果とが入り乱れている状況である。この問題を解決するには、フィールドにおいて植物からの CH₄ フラックスを個葉・土壌レベルで直接観測し、森林内における CH₄ 収支を評価すればよい。現在、森林域における CH₄ フラックスの測定は、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ほとんどである。ごく最近になって、フィールドに GC-FID を持ち出して測定する事例も見られるようになったが、オンサイトでの操作には手間がかかり、せいぜい 10 分に一回くらいの測定しかできない。取り扱いが複雑でありメンテナンスも煩雑である。高感度・高信頼性な測定がフィールド上で容易に行えて、なおかつ、数秒から 1 分程度の高い時間分解能での測定を可能にする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、近赤外半導体レーザーを用いたキャビティ増幅吸収分光法 (Integrated Cavity Output Spectroscopy ; ICOS) を用いたメタン(CH₄)の超高感度計測システムを開発することである。それにより、暖温帯常緑針葉樹林 (ヒノキ林) における CH₄ フラックスの高時間分解能・高精度計測を通じて、CH₄ 収支の理解を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、1.65 μ m の近赤外半導体レーザーと ICOS 法とを組み合わせた、超高感度な CH₄ 計測装置の開発を行う。ICOS 法では超高反射ミラーで構成したポータブルサイズの光学キャビティの中にレーザー光を閉じ込め、非常に長い実効光路長を達成することで高感度な吸光度計測を可能にする分

光法である。システムの応答速度が 1 秒程度と大変速く、装置の小型化が可能であることから、フィールドでの微量成分計測への応用が可能であると考えた。

光源には、取り扱いが容易で、動作時間や安定性に優れた分布帰還型(distributed feed-back; DFB)の近赤外半導体レーザーを用いた。CH₄ は 1650nm 付近に、2v₃ バンドに帰属される吸収があり、吸収断面積は約 10⁻²¹cm² である。詳しいデータは、HITRAN データベースを参照した。実験では 1650nm 付近で反射率を 99.99% 以上までに高めた特殊な高反射ミラーを用いて、光学キャビティを構成した。半導体レーザー光を一方のミラーからキャビティ内へ導入した。エンドミラーからの漏れ出し光を光電子増倍管またはフォトダイオードで検出した。これにより、単一光路における吸光度を測定する従来の吸収測定法に比べて、超高感度な CH₄ 計測が可能となった。

性能実証のため、滋賀県大津市にある京都大学の管理する桐生水文試験地にて、実大気中の CH₄ 濃度を計測した。桐生試験地は、暖温帯常緑針葉樹林 (ヒノキ) を擁し、土壌、群葉、幹のガス交換測定用クロズドチャンバー装置と、プロファイル測定用の 28m のタワーを備えている。本研究で開発した ICOS 法による超高感度 CH₄ 計測器を現地へ持ち込み、ガス交換測定用クロズドチャンバー装置に接続し、混合比の時間濃度変動からフラックスを算出した。

4. 研究成果

はじめに、ICOS 法のメインとなる光学キャビティの設計と組み立てを行った。また、大気試料の流量制御装置や、高速データ処理のためのデータ取り込みシステムを開発した。次に、非常に高い反射率(99.99%以上)の一組のミラーを、約 0.3m 程度離して設置し光学キャビティを構成した。ミラーの曲率は 1m、直径は 2 インチである。セルの筒の材質はステンレスとした。CH₄ の吸収の共鳴波長付近の半導体レーザー光(1650.8nm)を導入した。レーザー出力はシングルモードファイバを通じて吸収セルの直前でコリメータから射出される。ファンクションジェネレーターを使用して、半導体レーザーの電源出力をのこぎり波形型とし、レーザー波長を一定速度で変調させた。エンドミラーからの漏れ出し光を InGaAs フォトダイオードへ光学レンズを用いて集光した。光学キャビティにはキャパシタンスマネータとサーモカップルを取り付けて、圧力と温度を精密に計測した。スペクトル線の線幅の圧力広がりや抑制するためには、セル内の全圧をなるべく低くした方が有利である。しかし、セル内の全圧を低くしすぎると、セル内に導入する CH₄

の数密度も下げてしまう。そこで、130 Torrとした。ガスの導入は質量流量制御器を用いて行った。ガス排気は、オイルフリーのダイヤフラムポンプを使用し、光学キャビティの汚染が生じないようにした。工業的に生産されている標準ガスシリンダーを用いて、検出感度の評価実験を実施した。

次に、開発装置の検出感度評価実験を行った。具体的には、濃度が既知である標準のメタンガスシリンダーと純空気（合成空気）シリンダーを用意し、マスフローコントローラーで流量を制御しながら、光学キャビティ内のメタン分子の数密度を精密に制御した。吸収強度と濃度との間の線形関係から検出下限を見積もった。その結果、1秒積算で1ppbvの検出下限を達成した。また、混合ガスを一定時間システムに流し続けて、検出下限や計測精度の安定性を評価した。アラン分散解析により、130秒のシグナル積算でもっとも小さな標準誤差(0.11%)を与えることが分かった。

このシステムを滋賀県大津市にある暖温帯ヒノキ林に装置を持ち込んで、自動開閉ガス循環型チャンバーを用いたフィールド計測を行った。閉鎖型ガス循環チャンバーからのガスを、ダイヤフラムポンプを使ってサンプリングし、メタン濃度をリアルタイムに計測した。シグナル積算は1秒ないし2秒程度とした。光学キャビティが微粒子等で汚染されるのを防ぐため、テフロンフィルターで微粒子を除去しながらサンプリングした。チャンバーは複数個用意し、群葉、幹、土壌（林床）をカバーした。チャンバーでカバーする群葉、幹、林床の被覆表面積と、メタン濃度の時間的推移から、群葉と大気、幹と大気、土壌と大気とのそれぞれの交換フラックスを測定した。メタンのみならず、水蒸気と二酸化炭素の濃度変動も同時に、市販の非分散型赤外分光計で測定し、メタン動態の解明に役立てた。葉群と幹については、ヒノキからの優位な放出あるいは吸収のフラックスは観測されなかった。土壌フラックスは、明瞭な季節変動を示していること、降雨後のフラックスの急変動などが観測され、土壌フラックスが群落スケールでの森林・大気間フラックスの主要な決定要因であることが示唆された。

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7件）

1. "Characterization of aerosol particles in the Tokyo metropolitan area using two different particle mass

spectrometers", J.-H. Xing, K. Takahashi, A. Yabushita, T. Kinugawa, T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Tonokura, A. Takami, T. Imamura, K. Sato, M. Kawasaki, T. Hikida, and A. Shimono, *Aerosol Sci. Tech.*, **45**, 315-326 (2011).

2. "Kinetics and mechanism of chlorine-atom-initiated oxidation of allyl alcohol, 3-buten-2-ol, and 2-methyl-3-buten-2-ol", K. Takahashi, J.-H. Xing, M. D. Hurley, and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A* **114**, 4224-4231 (2010).
3. "Fluorescence detection of atmospheric nitrogen dioxide using a blue light-emitting diode as an excitation source", Y. Matsumi, F. Taketani, K. Takahashi, T. Nakayama, M. Kawai, and Y. Miyao, *Appl. Opt.* **49**, 3762-3767 (2010).
4. "OH-initiated oxidation of small unsaturated alcohols", K. Takahashi, M. D. Hurley, and T. J. Wallington, *Int. J. Chem. Kinet.* **42**, 151-158 (2010).
5. "Internal mixing of pollutants for submicron particles observed during springtime in Japan", J. Matsumoto, M. Narukawa, K. Takahashi, Y. Matsumi, A. Yabushita, A. Shimizu, I. Matsui, and N. Sugimoto, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **3-1**, 27-41 (2009).
6. "Kinetics of the reactions of chlorine atoms with a series of acetates at 296K", J.-H. Xing, K. Takahashi, M. D. Hurley, and T. J. Wallington, *Chem. Phys. Lett.* **474**, 268-272 (2009).
7. "Kinetics of the reaction of chlorine atoms with isoprene (2-methyl 1,3-butadiene, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$) at 297 ± 2 K", J.-H. Xing, K. Takahashi, M. D. Hurley, and T. J. Wallington, *Chem. Phys. Lett.* **472**, 39-43 (2009).

以上7報はすべて査読あり。

〔学会発表〕（計 5 件）

1. 高橋 けんし（他 4 名、1 番目）近赤外レーザーによる暖温帯ヒノキ林におけるメタンフラックスの長期観測、第 16 回大気化学討論会、2010 年 11 月 18 日、首都大学東京八王子キャンパス

2. Kenshi Takahashi, Methane flux measurements by diode laser spectroscopy in a Japanese cypress forest, Symposium on the use of new techniques to understand gas exchange and carbon dynamics in the forest ecosystem, 2010 年 11 月 1 日、京都大学吉田キャンパス.

3. 高橋 けんし、レーザー計測技術による生物圏・大気圏の微量気体交換過程の研究（招待講演）、第 4 回分子科学シンポジウム、2010 年 7 月 10 日東京大学駒場キャンパス

4. Kenshi Takahashi, Field application of near-infrared laser spectroscopy : Trace gas exchange between the atmosphere and biosphere (*Invited talk*) Workshop on Chemistry in the Earth's Atmosphere – Cross-cutting Aspects of Molecular Science and Atmospheric Chemistry- 8 Sept. 2009, Tokyo Institute of Technology, Tokyo.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（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 (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