



大気中・海洋中N₂O濃度自動測定器の開発

安藤, 広二郎
林, 美鶴
山下, 栄次
安井, 勉

(Citation)

神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 04 <商船・理工論編>:33-38

(Issue Date)

2007-07

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/80050003>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/80050003>



大気・海洋中 N_2O 濃度自動測定器の開発

The development of automatic N_2O concentration in the air and the sea

安藤 広二郎, 林 美鶴, 山下 栄次*, 安井 勉**
Kojiro ANDO, Mitsuru Hayshi, Eiji YAMASHITA*, Tsutomu Yasui**

(平成 19 年 4 月 6 日 受付)

(Received April 2007)

Abstract

To clear the behavior of greenhouse effect gases is important for resolution of the global warming issue. Nitrous Oxide (N_2O) is one of the green house effect gases. There are many unclear points for N_2O . In particular, Ocean is though to act reserve of N_2O procreation and absorption generally. The observation of N_2O concentration has not been carried out sufficiently and the exchange volume between the sea and the air has not been observed constantly. The one of the reason of it is that we have not standard measurement method of N_2O concentration in the sea water. So, the detailed spatial and temporal observation is difficult now. So, we attempted the development of N_2O concentration measurement system and the prototype was made. N_2O measurement by the batch method has advantage that time is shorter and sample sea water is smaller. Measurement time in the system is about 30 minutes. Therefore, spatial distribution of N_2O concentration in the sea by using a ship which has 10 knot speed will be obtained every about 10km. And, we measure N_2O concentration in the air at the same time to obtain the direction of N_2O flux between the sea and the air.

1. はじめに

世界全体の年平均地上気温は長期的には上昇傾向にあり、1880 年以降の長期変化は 100 年あたり $0.74 \pm 0.09^\circ\text{C}$ の上昇率である⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。この地球温暖化問題を解決するためには、温室効果ガスの挙動を明らかにすることが重要であり⁽⁴⁾、特に海洋は温室効果ガスのソース/シンクと考えられている⁽⁵⁾。大気-海洋間のフラック

スを明らかにするためには、海水中の温室効果ガス濃度を観測することが重要である。海洋の中でも沿岸域は、全海洋面積に対する比は小さいが、環境変動が大きく、単位面積当たりの温室効果ガスのフラックスが大きいので無視できない⁽⁶⁾。このような沿岸で、時空間的に密に温室効果ガスの挙動を調べる必要がある。

*岡山理科大学技術科学研究所

**株式会社エスワン

温室効果ガスの中でも二酸化炭素は地球温暖化にもっとも大きな影響を与えるため⁽⁶⁾、特に注目されている。このため、大気・海洋中の二酸化炭素濃度観測は気象庁をはじめ、多くの研究機関で行われている⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

この他にも、地球温暖化を防止するための国際的な枠組みとなる京都議定書の中で削減対象に挙げられている温室効果ガスとして、一酸化二窒素(以下 N_2O)などがある。 N_2O は大気中濃度が二酸化炭素の約 1/1000 と微量であるが、大気中の寿命が約 114 年と二酸化炭素より長く、長期的な地球温暖化指数が二酸化炭素より 296 倍高い⁽⁶⁾。また N_2O は、成層圏に達すると光化学反応によってオゾン層を破壊するというフロンと同様の働きがあるにも関わらず、二酸化炭素ほど注目されていない⁽⁹⁾。二酸化炭素同様、 N_2O の挙動を調べることは地球温暖化や自然科学において重要であるが報告例は少ない。その理由は N_2O に比べ二酸化炭素の方が短期的にみると温室効果が高く、濃度が高いためであると考えられる。このため、大気・海水中 N_2O 濃度の測定方法が未だ標準化されていない。

現在、大気中 N_2O の分析測定は、主に電子捕獲検出器(ECD)を備えた GC(ガスクロマトグラフ)による分析(GC-ECD 法)で行われている。その他に、窒素・酸素安定同位体比法や、二酸化炭素測定で主に使われている非分散赤外分析計を用いた連続測定器が開発されている⁽⁶⁾。また海水中の N_2O 濃度の測定には、試料海水を採取し、「ヘッドスペース法」を用いてガスを発生させた後に GC-ECD 法を用いて測定する方法や安定同位体比を測定する方法⁽⁶⁾、海水をキャリアガスでバブリングしガス平衡させ、交換後のガスの N_2O 濃度を非分散赤外分析計で測定し、濃度差から海水中 N_2O 濃度を決定する方法(ガス交換法)などがある⁽⁷⁾。

沿岸などで N_2O 濃度の詳細な時空間分布を求めるためには、より短時間で、また自動的に連続測定ができるシステムが必要不可欠である。しかし、GC-ECD 法や安定同位体比法を用いた測定では、試料を一検体ずつ測定するので、連続した測定はできない。また測定には時間がか

かり、長期間にわたる測定には不向きである。これに対しガス交換法は、大気・海水中の N_2O 濃度を連続して測定できる利点があり、二酸化炭素では実績をあげている⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。

そこで、本研究ではガス交換法を用いている岡山式海水中二酸化炭素測定システム⁽¹⁰⁾を N_2O に適用し、短時間でまた自動連続観測ができるシステムを構築することを目的とした。

2. ガス交換法による海水中 N_2O 濃度の決定

森ら⁽⁷⁾のガス交換法は、平衡器内に試料海水を流し続け、そこに任意 N_2O 濃度のキャリアガスでバブリングし、海水と作用後のガスの N_2O 濃度を測定して、バブリング前後の濃度差を求める。これを数種類のキャリアガスで行い、横軸にキャリアガス濃度、縦軸に濃度差をプロットし、近似直線をひく。この近似直線を検量線と呼び、検量線が濃度差 0 の横軸と交わる時のキャリアガス濃度を海水中 N_2O 濃度と決定する⁽⁷⁾。この方法では平衡器に試料海水を流し続けて海水中 N_2O 濃度を測定するために、約 20L と大量の海水を必要とし、測定は 50 分程度の時間を要する。これに対し岡山式二酸化炭素測定システムは、一定量の海水を平衡器に入れて測定するバッチ式である。バッチ式測定では、より短時間での測定が可能で、必要な試料海水が 3L 程度に少量化できるメリットがある。そこで本システムでもバッチ式測定法が可能であるか検討した。

森ら⁽⁷⁾の方法とバッチ式の大きな違いは、前者が定常的なバブリング状態でガス交換を行うため、作用後のガスの N_2O 濃度は一定であるのに対し、バッチ式測定では作用後に測定される N_2O 濃度は時間的に変化し、極値とキャリアガス濃度の差を濃度差として検出することである。そこでバッチ式のガス交換法で、作用後のガス濃度に極値が検出できるか確認したところ、付録に添付する基礎実験とおり極値が検出され検量線を作成することができた。基礎実験は岡山理科大学山下によるものである。

3.大気・海水中 N_2O 濃度自動連続測定

3-1. 測定システム

図1にシステム構成図を示す。

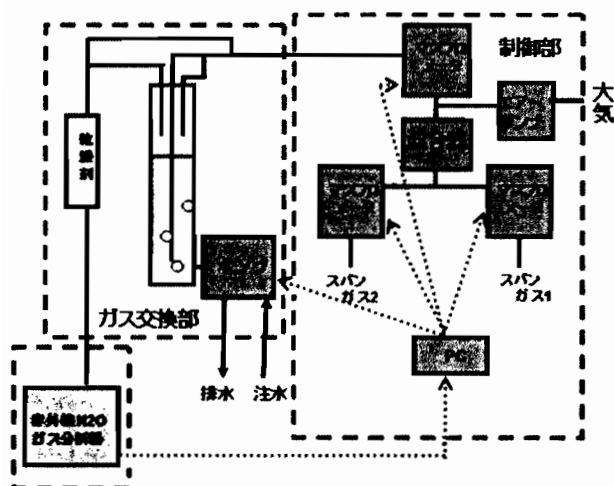


図1. N_2O 濃度自動測定システム構成図

本装置は次の3つのユニットで構成されている。

1)制御部

制御部は PC、マスフローメータ、混合器、エアーポンプで構成されている。

測定に使用するキャリアガスは、2種類のスパンガスをマスフローメータ(MFC1、MFC2)で流量制御し、混合器(GMX)で混合し作成する。作成したキャリアガスや大気は、マスフローメータ(MFM1)で流量制御され、一定量が平衡器部へ送られる。

PCは平衡器部の自動測定の制御や、 N_2O 分析器から送られたデータの一時処理を行う。

2)ガス交換部

制御部から送られてきたキャリアガスや大気で平衡器内の試料海水をバブリングする。試料海水は PC の制御によりポンプで自動注排水される。キャリアガスと作用した後に発生するガスは、ヘッドスペースから抽出され N_2O 分析器へ送られる。

3) N_2O ガス分析器

N_2O 濃度は N_2O 分析器(Thermo Electron Co., MODEL46C)を用いて測定している。この分析器は N_2O が特定の赤外線周波数を吸収するという特徴に基づいて測定している⁽¹²⁾。また

ガス相関法により、窒素ガスの干渉を除去している。分析器に入る測定ガスに水分があると赤外線吸収に影響を及ぼし、分析値に測定誤差を生じる。そのため乾燥剤($\text{Mg}(\text{ClO}_4)$)を設置して除湿した。

森ら⁽⁷⁾のシステムでは、エアーポンプが N_2O 分析器に内蔵されており、測定セルの後にあって、試料ガスをセル内に引き込む「引き込み型」である。これに対し、開発したシステムでは N_2O 分析器に内蔵されているエアーポンプを用いず、大気はエアーポンプで、キャリアガスはガスボンベの圧力を用いてセルに押し込む「押し込み型」にしている。これにより、分析器内蔵してあるポンプによる吸引流量と平衡器に送る流量のアンバランスによる分析値の誤差を防ぐことができると考える。また岡山式二酸化炭素測定システムも「押し込み型」である。

3.測定手順

大気・海水中 N_2O 濃度は次の手順で測定される。

1)海水中 N_2O 濃度測定

平衡器内に試料海水が注水された後、任意濃度のキャリアガスで試料海水はバブリングされる。キャリアガスと海水がバブリングにより作用した後のガス濃度の出力例を図2に示す。横軸はバブリングをし始めてからの経過時間で、縦軸は各キャリアガスの濃度を0とした時の作用後のガス濃度差である。はじめ濃度差は0ppbであるが、40~100秒で極値を示し、その後再び0ppbに近づいていく。

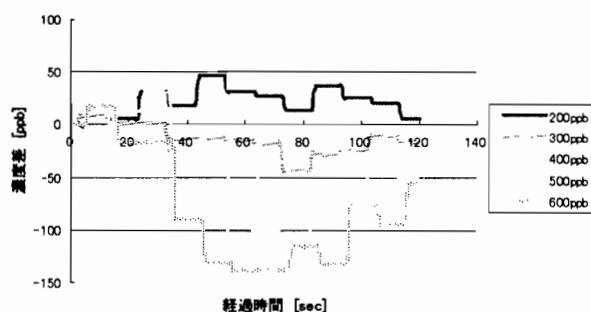


図2. バブリング時の各 N_2O 濃度出力例

2)海水中 N₂O 濃度決定

図 2 から検出した N₂O 濃度の極値から作成した検量線を図 3 に示す。この場合海水中 N₂O は 258ppb と決定される。

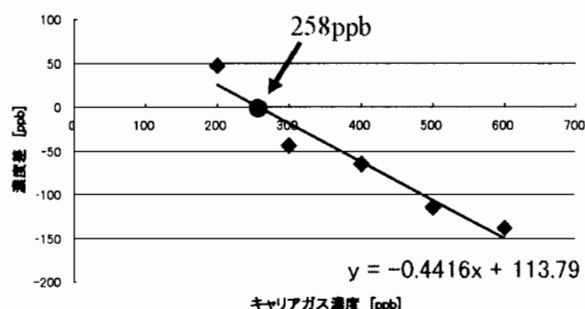


図 3. 検量線

3)大気測定

海水中 N₂O 濃度が測定された後に、大気で試料海水をバブリングする。この時、作用後のガスの N₂O 濃度が大気中 N₂O 濃度より高いか低いかを調べることで、N₂O のフラックスの方向を直接調べることができる。すなわちバブリング後の N₂O 濃度が大気中 N₂O 濃度より高い場合には、海水より大気中の N₂O 濃度の方が低く、つまり海水から大気へ N₂O を放出しているといえる。大気バブリングの後、次の海水中 N₂O 濃度の測定までの間、大気 N₂O 濃度を測定し続けている。

4.試運転実験

2006 年 12 月 7 日から 8 日にかけて、岡山大学理学部付属牛窓臨海実験所で本システムの試運転を 33 時間行った。試料海水は表層海水を用い、ポンプで実験室に備えた本システムまで導入している。海水中 N₂O 濃度の観測結果を図 4 に示す。

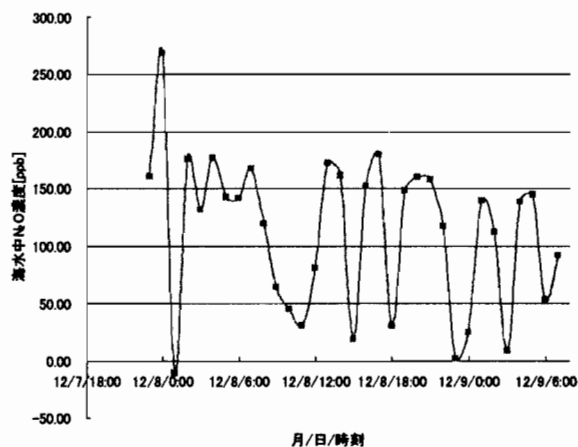


図 4. 自動 N₂O 濃度計測試運転観測結果図

今回は、海水中 N₂O 濃度を 1 時間おきに測定した。1 時間ごとの濃度変化が激しく、例えば、12 月 8 日の 0 時頃は 269ppb であるが、12 月 8 日の 1 時頃は -11ppb となった。N₂O 濃度が負の値となることはありえないが、観測された理由の 1 つに、測定されたデータの移動平均の方法に問題があったためであると考えられる。他の値に関しても同じことが考えられるので、ここで示した時間変動は実際の現象を表現しているわけではないと考えられる。

2-6.現段階の問題点

今回の測定では、30 秒平均を 10 秒ステップで移動平均しているため 10 秒ごとにしかデータが更新されない。この移動平均の間隔とデータの更新間隔に問題があり、正確な N₂O 濃度が測定できなかったと考えられる。この対策として最適な移動平均の間隔で処理することが考えられる。また、図 2 に示す測定されたガス濃度差の時間変化の回帰曲線を求め、その極値から検量線を描く方法を考えている。

5.まとめ

大気・海水中 N₂O 濃度の時空間分布を観測するため、大気・海水中 N₂O 濃度自動連続測定システムを開発し試作機の試運転を行った。本システムはバッチ式ガス交換法であり、PC にて測定を自動制御した。このことにより、短時間での自動連続測定が可能となる。また大気で海

水をバブリングすることにより、 N_2O の大気－海水間のフラックスの方向を直接測定することができる。

今回の測定では、試料海水を一回あたり、約 3L 使用し、測定時間は約 30 分である。これを船速 10 ノットの船舶に搭載すれば、約 10km の空間分布が測定できる。また定点で長時間による観測を行うことにより、昼夜の時間変動から季節変動まで詳細な時変動が観測できる。

今後はこの試料海水をより少なくすること、およびより短時間の海水中 N_2O 濃度観測を行い、詳細な N_2O 濃度分布を把握したいと考えている。

参考文献

- 1) Wang, W.C., Yang, A.A., Lacis, T. Mo and J.E. Hansen (1976): Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases Since, 194, 685-690
- 2) Donner, L. and V. Ramanathan (1980): Methane and nitrous oxide; their effects on the terrestrial climate, *J. Atmos. Sci.*, 37, 119-124
- 3) Ramanathan, V., R. J. Cicerone, H. B. Singh and J. T. Kiehl (1985): Trace gas trends and their potential role in climate change, *J. Geophys. Res.*, 90, 5547-5566
- 4) IPCC Working Group II (2001), Summary for Policymakers Climate Change 2001: Impact, Adaptation, and Vulnerability, <http://www.ipcc.ch>
- 5) 田中正行 (1989): 温暖化する地球, 14-27
- 6) 竹内均 (2003): 地球環境調査計測事典, 182-184
- 7) 森孝紘 (2005): 淀川河口域における大気・海洋中の一酸化二窒素に関する研究, 平成 17 年度神戸大学修士論文
- 8) 気象庁 (2005): 異常気象レポート, 202-203
- 9) 新井紀男 (1994): 最近の日本における N_2O 大気濃度の急上昇, Vol. 58, No. 11 909-912, 化学工学会
- 10) Ohtaki, E., E., Yamashita and F. Fujiwara, (1993) : Carbon dioxide in surface seawater of the Seto Inland Sea, Japan, *J. Oceanogr.*, 49, 295-303
- 11) 河野雄彦 (1999): 西太平洋における大気・二酸化炭素濃度の測定, Okayama University Earth Science Reports, vol 6, No. 1, 13-22
- 12) N_2O 自動分析計 MODEL46C 取扱説明書, 日本サーモエレクトロン株式会社

付録 基礎実験

方法：機材

- 1)神戸大学の手分析方法の機材を使用。
- 2)データは、2sec 毎に採取した。

方法：操作法

- 1)水道水を 0ppb と 1910ppb N_2O 標準ガスでバブリングして、0ppb と 1910ppb 液を作る。
- 2)0ppb と 1910ppb 液を 1910ppb と 0ppb 標準ガスでバブリング

結果：

- 1)別ファイル「 N_2O 基礎実験データ」 raw N_2O mv に示す。
Fig.1 に示す。

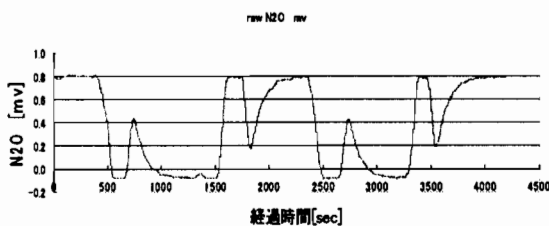


Fig.1 raw N_2O mv

図の見方は、0sec から 420sec は水道水をバブリングしながら N_2O 計でデータを取り、水道水が 1910ppb になることを確認。
420sec から 590sec は、バブリングせず、0ppb 標準ガスで N_2O 計をパージする。
590sec から 1290sec は、0ppb 標準ガスで先に作成した 1910ppb 水道水バブリングして出力を取る。
以後、値が急激変化している所は、パージしている所である。

- 2)raw N_2O mv を補正した. 補正 N_2O mv を $\text{H}\cdot\text{N}_2\text{O}$ mv と示す。

補正方法は、raw N_2O mv の最低値の -0.087501mv を 0.0000mv とした。
また、不必要なデータを削除した。

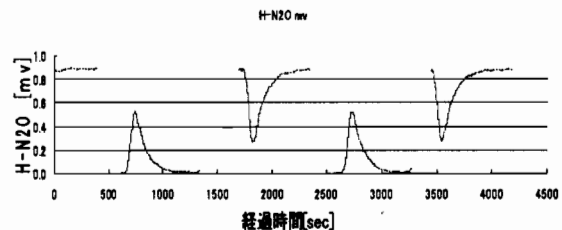


Fig.2 $\text{H}\cdot\text{N}_2\text{O}$ mv

- 3)時間補正をした、 $\text{H}\cdot\text{N}_2\text{O}$ mv の出力
2)で採取したデータを、sec2 (時間調整して表示するため) で示した。

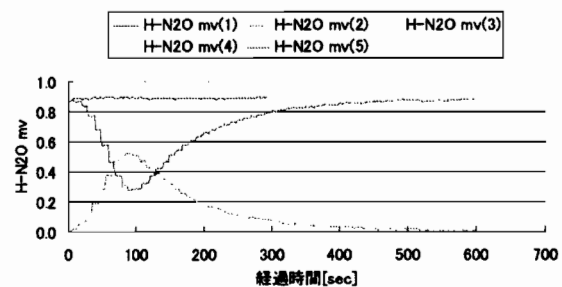


Fig.3 時間調整し整形して示した $\text{H}\cdot\text{N}_2\text{O}$ mv

まとめ

- 1)バブリング法で、出力が一山で示された。
- 2)1910ppb 水道水を 0ppb ガスでバブリングし N_2O を放出させた 2 回実験では、出力の形、出力までの時間、出力値は、良く似ていた。
- 3)0ppb 水道水を 1910ppb ガスでバブリングし N_2O を放出させた 2 回実験では、出力の形、出力までの時間、出力値は、良く似ていた。