



大気・海水中N₂O濃度自動連続測定システムの精度

阪本, 健太郎
林, 美鶴
大屋, 充生
野崎, 伸夫
山下, 栄次

(Citation)

神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 09:58-68

(Issue Date)

2012

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/81003942>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81003942>



大気・海水中 N_2O 濃度自動連続測定システムの精度

Accuracy of the Automated Continuous Measurement System for Nitrous Oxide (N_2O) in the Atmosphere and the Seawater

阪本健太郎¹ 林美鶴² 大屋充生³ 野崎伸夫⁴ 山下栄次⁵

Kentaro SAKAMOTO, Mitsuru HAYASHI, Mitsuki Ohya, Nobuo NOZAKI, Eiji YAMASHITA

(平成24年4月13日 受付)

Abstract

This measurement system can analyze N_2O easily and continuously. However, the knowledge about the measurement accuracy of this system is scanty, and there are also few experiment reports. In this paper, the measurement accuracy of this system is evaluated from the result obtained in some fundamental experiments.

(Received 13 April, 2012)

1. 目的

IPCCの第四次評価報告書によれば、2005年の一酸化二窒素または亜酸化窒素(以下 N_2O)の全球大気平均濃度は319.0ppbであった⁽¹⁾。 N_2O は対流圏内では化学的に極めて安定した物質であるため、大気中における寿命は114年と長く、長期的に見た場合の1分子あたりのGWP(Global Warming Potential:地球温暖化係数)は CO_2 の約300倍⁽¹⁾であり、強い温室効果をもたらす。また、成層圏内で光化学反応によって初めて分解され、分解された N_2O はNOや NO_2 の起源物質となり、成層圏オゾンの消失に寄与するため⁽²⁾⁽³⁾、 N_2O が地球環境に与える影響は軽視できない。それにも関わらず、 N_2O の観測、研究は散発的で削減対策や法律施行も啓発段階に留まり、一部を除いて、実質的な削減には結びついていない。特に、 N_2O の発生量の内16.9%を占める海洋⁽⁴⁾での挙動に関する基礎的な知見は不足している。海洋を対象とした観測研究例としては、R.F.Weissら⁽⁵⁾によって行われた1977年から1990年にかけての大西洋を中心とした不定期の船上観測結果報告や、H.W.Bangeら⁽⁶⁾によるアラビア海での報告が挙げられるが、より密な時空間分解能での観測結果は非常に少ない。先に挙げた観測結果は海水中的 N_2O 濃度の測定にECD搭載ガスクロマトグラフィを用いており、リアルタイムで密な時間分解能を得ることは出来ていない。しかし、海水中 N_2O 濃度は、海洋中の微細な生物の活動によって変動するため、濃度変動の要因を特定するためにはより細かい時空間分解能での観測が必要だと考えられる。本研究で用いる「大気・海水中 N_2O 自動連続測定システム」

1 大学院海事科学研究科博士課程後期課程海事科学専攻

2 自然科学系先端融合研究環内海域環境教育研究センター／海洋ロジスティクス科学講座

3 山九株式会社

4 技術部

5 岡山理科大学技術科学研究所

は、約 1 時間のルーチンで海水中 N_2O 濃度と、大気中 N_2O 濃度をひとつずつ分析することが出来、従来のガスクロマトグラフィ法よりもリアルタイムで簡易かつ短時間で測定する事が出来る⁽⁷⁾。そこで本稿では、さまざまな基礎的実験を通して得られた精度・特性に関する知見を示し、本システムの有用性を示す。

2. 大気・海水中 N_2O 濃度自動連続測定システム

本研究で用いた大気・海水中 N_2O 濃度自動連続測定システムは、大気中 N_2O 濃度と海水中 N_2O 濃度を同時に、連続・自動的に測定可能なものであり、大きく分けて 4 つの系統に区分される。図 1 に N_2O システムの概略図を示す。

2-1. キャリアガス系統

キャリアガス系統は「S-ONE 社製 N_2O 自動測定装置制御 BOX(以下ガス混合器)」と呼称され、高濃度 N_2O ガスボンベ、ゼロガスボンベ (N_2O 濃度 0ppb)、ガス混合器、電磁弁、マスフローメーター、マスフローコントローラで構成されている。この系統は濃度測定に必要な N_2O 混合ガス(以下、キャリアガス)の作製と、平衡器系統に供給するガスの流量調整を担っている。基本的な動作は、システム制御系統から送られる指示を受け、ガス混合器に導入する流量をマスフローメーターが調整し、ガスボンベ自身の圧力によって 2 種のガスが調整された流量分だけガス混合器に導入される。ここで混合されたガスは、平衡器に導入される前に改めてマスフローメーターによって流量が測定される。またガス混合器は、システム制御系統からの指示を受け、平衡器系統の動作を制御する機能も担っている。

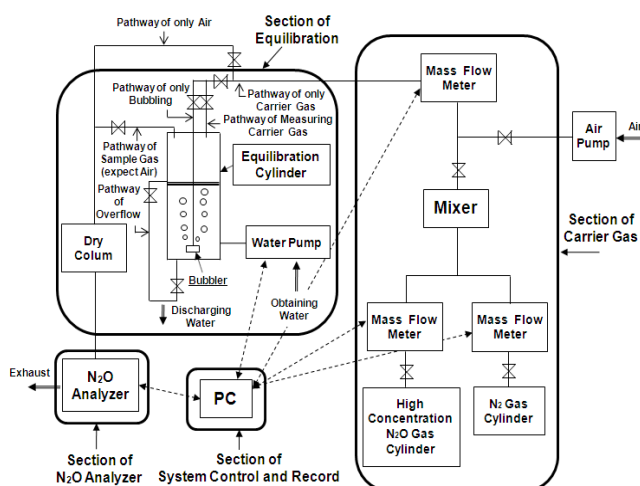


図 1. 大気・海水中 N_2O 濃度自動連続測定システム概略図

2-2. 平衡器系統

平衡器系統は「S-ONE 社製 N_2O 自動測定装置平衡器 BOX」と呼称され、サンプル海水とキャリアガスをバブリングさせる平衡器や、各種電磁弁、サンプル海水を引き込む液体用ポンプで構成されている。平衡器には、底部からポンプによってサンプル海水が導入される。サンプル海水導入後、キャリアガス系統から送られてくるガスがバブラーを通り、サンプル海水中でバブリングが行われる。バブリングによりガス交換したサンプルガスは平衡器上部から抽出され、乾燥剤(過塩素酸マグネシウム： MgClO_4)によって十分に水蒸気を取り除いた後、 N_2O 分析系統に送られる。

2-3. N_2O 分析器系統

N_2O 分析系統は「Thermo Electronics 社製 MODEL46C ガスフィルタ相関(GFC) N_2O 分析器」を指し、平衡器系統から送られてくるガスの N_2O 濃度を、 N_2O の赤外線吸収特性を利用して測定している。使用している赤外線の波長は $4.48\mu\text{m}$ で、分析器内部には N_2 ガスと N_2O ガスを封入した相関セルが

あり，セル自身が回転することで，両者にこの赤外線が照射される．セルを通過した赤外線は，分析器内に導入されているサンプルガスに入射し，減衰を受ける．この最終的に減衰された赤外線を計測し，減衰された光量から N_2O 濃度を算出する．つまり，相関セルの一方である N_2 ガスは $4.48\mu\text{m}$ 波長の赤外線を透過するため，ここを通過した赤外線はサンプルガスのみが減衰を受ける．一方， N_2O ガスセルに入射した赤外線はここで減衰され，さらにサンプルガス内の N_2O 以外の分子に吸収される．これらふたつの減衰された光量の差からサンプルガス中の N_2O 濃度を算出する，という原理を利用している．測定値の単位は ppbV(parts per billion Volume)で，乾燥空気内の全分子数に占める割合として体積濃度で表される(以降 ppb とする)．

2-4. システム制御系統

システム制御系統では「S-ONE 社製 N_2O 連続自動測定システム制御ソフト」を搭載した PC によるシステム全体の制御と，濃度データや動作データの収集・記録を行っている．

2-5. 測定手順

図 2 に海水中，大気中 N_2O 濃度測定の手順を示す．まず，測定を行う海水サンプルを液体用ポンプで吸引し，平衡器内に約 0.6l 導入する(a)．平衡器の中央にはオーバーフロー用の排水口が取り付けられており，上部のガスラインに海水が接触しないように導入量を調整している．続いて，ガス混合器で指定した濃度のキャリアガスを作製し(b)，平衡器のヘッドスペースやサンプルガスラインをキャリアガスで満たしながら， N_2O 分析器で濃度を測定する(c)．キャリアガス濃度を測定し終われば電磁弁の接続が切り替わり，キャリアガスはバブラーを通して海水サンプル中でバブリングされる(d)．この間，ガス交換後のサンプルガス濃度も測定している．以上の(a)から(d)の工程を，ひとつの海水サンプルに対し 5 回繰り返す．海水サンプルの N_2O 濃度は，(c)と(d)で測定した値の極値との差を用いた検量線で決定する(e)．海水中 N_2O 濃度の決定までには約 40 分間を要する．次に 2 種類の校正ガスを測定する(f)．校正ガスには，ガスボンベから直接導入する N_2O 濃度 0ppb のガスと， N_2O 分析器の設定レンジに近い濃度でガス混合器が作製したスパンガスを用いる．最後に大気を連続測定し(g)，一連の工程が終了する．ひとつの海水サンプルと大気サンプルを測定するのに，合計 60 分を要する．

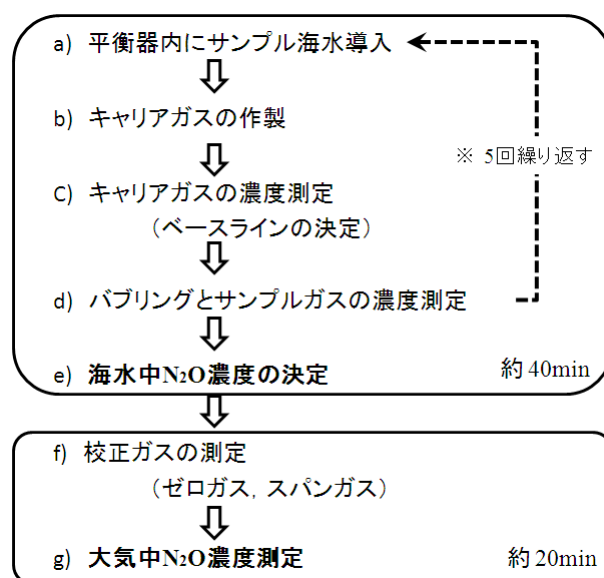


図 2. 海水中，大気中 N_2O 濃度測定の手順

3. N_2O 分析器精度実験

本研究で用いている N_2O 分析器は 2-3. で述べた原理で測定を行っており，分析器仕様書記載の公称精度は $\pm 100\text{ppb}$ となっている⁽⁸⁾．しかし，この公称精度では，大気中 N_2O 濃度の全球平均 319.0ppb に対して過大であり，微細な濃度変動を捉えられない．そこで本実験では，実質的な分析器の精度

を知るために、以下の実験を行った。

3-1. 実験方法

本実験では、ガスボンベの圧力によって分析器内にサンプルガスを押し込み、フローメーターで流量を 1.0 l / min. に調整した。測定された濃度に分析器で 5 秒移動平均をかけて、この毎秒の出力値を記録した。使用したサンプルガスは、171, 270, 373, 475ppb の既知濃度 N₂O ボンベガス(air balance)であり、いずれも 47 l サイズのガスボンベである。それぞれのガスを 10 分間連続的に測定した。図 3 は 4 種のガスを測定した結果の一例であり、これを 1 サイクルとして、同様の測定を 9 サイクル実施した。また、実験の前にゼロガス(N₂O 濃度:0ppb)とスパンガス(N₂O 濃度:877ppb)を測定し、分析器の校正を行った。

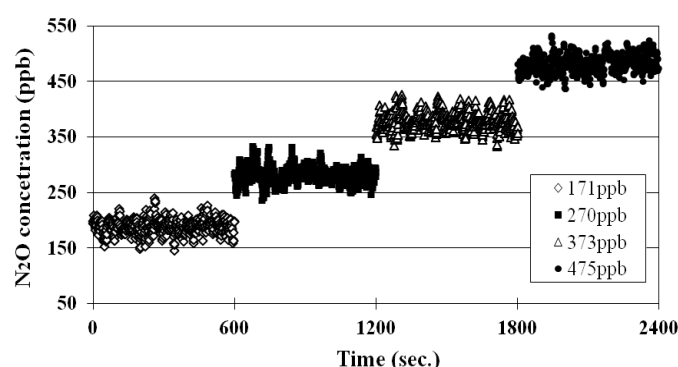


図 3. 分析器精度実験中の濃度変化

3-2. 実験結果

表 1 に実験結果と各統計値を示す。各 10 分間の測定結果の単純平均値(Avg. Concentrations)と、これら 9 回分の平均値(Avg.)の標準偏差(S.D.)から、分析器の繰り返し精度は 3.1~4.7ppb だと言える。加えて、各平均値とサンプルガス濃度の差(Max. Diff., Min. Diff)が-9.3~8.5ppb であるため、公称精度よりも正確で、環境測定が十分可能であると考えられる。

また、測定時間別の統計値を比較したところ、5 分間の測定でも上記と同等の測定精度を得られた。

次に、毎秒の測定値に対し、どの程度の移動平均をかければ適切かを判断するために、出力値に対し、5 秒から 30 秒までの 5 種類の移動平均をかけて比較した。その結果、各 10 分間の測定中のばらつきを示す標準偏差に違いが見られた。この違いを表 2 にまとめた。これより、長い移動平均をかける程、測定値のばらつ

表 1. 分析器精度実験結果

Sample gas		171ppb	270ppb	373ppb	475ppb
Avg. concentrations (ppb)	1st.	179.5	273.0	371.4	475.4
	2nd.	178.6	275.7	379.2	476.7
	3rd.	174.5	275.0	368.2	469.8
	4th.	167.2	266.6	367.5	475.7
	5th.	173.5	274.7	376.7	477.1
	6th.	173.5	270.9	372.8	472.7
	7th.	174.4	271.1	371.4	477.4
	8th.	174.5	270.9	368.8	475.2
	9th.	173.9	268.2	364.3	465.7
Avg.		174.4	271.8	371.1	474.0
S.D.		3.5	3.1	4.7	3.9
CV%		2.0	1.1	1.3	0.8
Max. Diff.		8.5	5.7	6.2	2.4
Min. Diff.		-3.8	-3.4	-8.7	-9.3

表 2. 移動平均別 10 分間標準偏差

Sample gas	Running Mean Times					
	Non.	5sec	10sec	15sec	20sec	30sec
171ppb	12.6~16.9	9.7~14.0	6.8~11.1	5.1~9.4	4.3~8.2	3.5~6.7
270ppb	14.3~17.6	11.5~14.7	8.9~11.4	7.2~10.0	5.8~9.1	4.3~7.6
373ppb	15.0~20.7	12.2~17.7	9.7~14.3	8.0~12.2	6.8~10.5	5.3~7.8
475ppb	14.8~18.5	11.8~16.1	9.4~13.9	7.8~12.6	6.8~11.6	5.1~10.0

きは小さくなるが、本実験で求めた分析器の測定精度内に収まる、30 秒移動平均が実用的であると考えられる。

4. 分析器精度追実験

先の実験で得られた条件(測定時間:5 分間, 移動平均:30 秒)の下で, 兵庫県環境研究センター所有の N_2O 標準ガスを用いて分析器精度に関する追実験を行った。

4-1. 実験方法

分析器に N_2O 濃度が 299.7ppb(Air Blance)の標準ガスを流量 1.0 $\ell/\text{min.}$ で導入し, 連続的に測定した. 分析器から毎秒出力される 5 秒移動平均値を 6 分間記録した上で, 前後 30 秒を削除し, 残った 5 分間のデータに 30 秒移動平均をかけた. このような測定を 1 日 1 回, 計 3 回実施した.

4-2. 実験結果

表 3 に, 各回の測定値の平均とそれらの標準偏差, 標準ガス濃度 299.7ppb との濃度差の最大と最小を示した. この実験で用いた標準ガス濃度に最も近い 270ppb サンプルガスの結果(表 1)と, 表 3 の結果を比較すると, 繰り返し精度は 3.2ppb とほぼ同じであり, 差の最大と最小の幅が表 2 より小さい 4.6~10.6ppb で, 測定値が標準ガス濃度を上回る傾向が見られた. 正確性に関して正のバイアスがあったものの, 精度は環境測定に十分な要件を満たしていることが確認できた.

表 3. 標準ガス測定結果

Sample gas		299.7ppb
Avg. concs. (ppb)	1st.	304.3
	2nd.	309.2
	3rd.	310.3
Avg.		307.9
S.D.		3.2
CV%		1.0
Max. Diff.		10.6
Min. Diff.		4.6

5. ガス混合器精度実験

前述の通り, ガス混合器ではキャリアガスや高濃度校正ガスを作製しているが, 設定した濃度と異なる値を測定することがよくある. キャリアガス濃度は海水測定の前に毎回測定しているため, 設定と異なっても支障はないが, 混合ガスを校正ガスとして用いる場合には問題となる. そのため, ガス混合器の混合精度を確認する実験を行った.

5-1. 実験方法

指定濃度の N_2O ガスを作製するために, 14200ppb と 0ppb のガスを用いた. また, 混合ガスとの比較を行うため, N_2O 標準ガスとして 171ppb, 270ppb, 373ppb, 475ppb の N_2O ガスボンベを用意した. ガス混合器に指定する濃度は, これらの N_2O ガスボンベの濃度と同じ値の他, 100~1000ppb まで 100ppb 毎に設定した. 以上の N_2O ガスを, 流量 1.0 $\ell/\text{min.}$ で分析器に導入し, 5 秒移動平

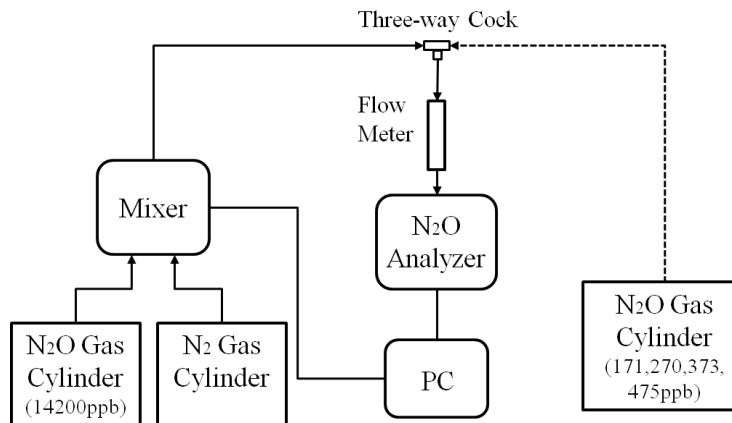


図 4. 混合器精度実験の接続概略図

均値を毎秒出力し 6 分間連続測定を行った。図 4 に本実験時における各機器の接続概略図を示す。まず実験開始前に、ゼロガス(N_2O 濃度:0ppb)とスパンガス(N_2O 濃度:904ppb)で校正を行った。次に、最も低濃度の 100ppb から順にガス混合器で作成し、6 分間測定した。また分析器内部やガス経路内に直前のガスが残らないようにするため、次に測定するガスで十分に置換してから測定を開始した。 N_2O 標準ガスと同じ濃度の混合ガスを測定する場合は、三方コックを切り替えて先に N_2O 標準ガスを 6 分間測定し、次に混合ガスを測定した。以上の工程を 3 セット行った。取得データ 6 分間の前後 30 秒間を削除し、5 分間のデータを単純平均し測定結果とした。

5-2. 実験結果

表 4 に混合ガスと N_2O 標準ガスの測定結果を示す。混合ガスの濃度は、前述の 5 分間の単純平均値を 3 セット分集計し、さらに単純平均したもの(Conc.)を示した。濃度差(Difference)は、表 4 に示した測定濃度(Conc.)から設定濃度を差し引いた。標準偏差(S.D.)は、3 セット分の単純平均値の標準偏差を示した。濃度差は混合の正確さを、標準偏差は混合の繰り返し精度を表している。

これらの結果から、混合の繰り返し精度は各測定結果の標準偏差から 2.1~17.3ppb だと言える。設定した濃度による違いは見られないが、標準ガスの標準偏差 2.2~9.6ppb を上回っており、前述の分析器の繰り返し精度 3.1~4.7ppb よりも大きい。また、混合の正確性に関しては、設定濃度からの差より、-31.9~5.2ppb であることが分かったが、設定濃度の違いが顕著に現れていた。混合が低濃度である程正確性が低下し、設定した濃度よりも低い濃度が混合される。しかし、高濃度に設定するほど正確な混合が出来るという特性を確認できた。

表 4. 混合器精度実験結果

Preset Conc.	Mixed Gases			Standard Gases		
	Conc. (ppb)	Difference (ppb)	S.D. (ppb)	Conc. (ppb)	Difference (ppb)	S.D. (ppb)
100ppb	68.1	-31.9	13.8			
171ppb	149.5	-21.5	15.6	173.3	2.3	4.7
200ppb	183.7	-16.3	8.7			
270ppb	256.2	-13.8	10.1	274.3	4.3	9.6
300ppb	291.4	-8.6	2.1			
373ppb	364.6	-8.4	7.4	373.6	0.6	4.8
400ppb	389.6	-10.4	7.4			
475ppb	468.9	-6.1	5.4	479.1	4.1	2.2
500ppb	493.9	-6.1	8.4			
600ppb	592.9	-7.1	9.7			
700ppb	696.6	-3.4	12.0			
800ppb	799.8	-0.2	14.7			
900ppb	904.6	4.6	9.8			
1000ppb	1005.2	5.2	17.3			

6. バブリング精度実験

海水測定の際、混合器で作製したキャリアガスは、濃度を測定してから海水中でバブリングされる。バブリング中の濃度と測定したキャリアガス濃度が同一か確認することを目的として本実験を実施した。バブリング前後に濃度差が生まれるのは、目の細かいバブラーの圧や水圧により、キャリアガスが空間を通過する場合と比べて十分に供給されていない可能性があるためである。特に流量の少ない高濃度ガスに圧力がかかり、設定よりも低濃度になることが予想される。

6-1. 実験方法

本実験は前述の図 1 と同じシステムで実施した。実験の際には、まず平衡器内に海水約 0.6ℓ を導入し、作製したキャリアガスを流量 1.0 ℓ/min. で 4 分間 Pathway of Measuring Carrier Gas (キャリアガス濃度測定経路) に流して測定した。その後、バブラー側の Pathway of Sample Gas (バブリング専用経路) に切り替え 12 分間海水をバブリングした。すなわち、海水の 20 倍のキャリアガスを注入し海水中 N_2O をキャリアガスで十分に置換した。使用するキャリアガス濃度を 100ppb から 800ppb まで 100ppb 毎に変え、それぞれ 3 回バブリングを行った。また、用いた海水の水温は 20.6℃、塩分 31.4PSU で一定状態を保つようにした。さらに、ガスボンベからの押し込み圧の影響を確認するために、ガスボンベ二次圧は 0.05MPa と 0.1MPa の 2 種類で行った。二次圧を 0.1MPa 以上にすると、システムのガス経路に圧力がかかり接続部分が外れる危険性があるため、本実験では上記 2 種の 2 次圧を試した。実験終了後、キャリアガス濃度測定データ、バブリング中の測定データの最後の 2 分間を単純平均し、それぞれキャリアガス濃度、バブリングガス濃度とした。

6-2. 実験結果

表 5, 6 に濃度の測定結果(Carrier, Bubbling Conc.)と、キャリアガス濃度からバブリングガス濃度を差分した値(Difference)を示す。表 5 はガスボンベの二次圧が 0.05MPa での、表 6 は 0.1MPa での結果である。0.05MPa の場合は、濃度差が 10~22ppb、平均 17.8ppb あり、キャリアガス濃度がバブリングガス濃度を上回った。また、指定濃度の違いによる差の変化は見られなかった。0.1MPa の場合も、0.05MPa 同様にどの指定濃度でもキャリアガス濃度がバブリングガス濃度を 4.6~24.4ppb、平均 14.8ppb 上回った。以上の結果から、ガスボンベ 2 次圧が 0.1MPa の場合の方が 0.05MPa よりも濃度差が小さいため、今後は 0.1MPa で海水測定を行う。しかし、0.1MPa でも低濃度を指定した場合は濃度差が生まれてしまうので、正確な混合ガスの濃度を知る必要がある。

表 5. バブリング精度実験結果(0.05MPa)

Preset Conc.	1st.			2nd.			3rd.		
	Carrier Conc. (ppb)	Bubbling Conc. (ppb)	Difference (ppb)	Carrier Conc. (ppb)	Bubbling Conc. (ppb)	Difference (ppb)	Carrier Conc. (ppb)	Bubbling Conc. (ppb)	Difference (ppb)
100ppb	74.8	65.4	9.4	90.0	70.7	19.3	80.8	68.2	12.6
200ppb	189.4	173.9	15.5	196.4	175.7	20.7	195.4	177.6	17.8
300ppb	296.8	279.7	17.1	291.7	271.7	19.9	306.5	282.4	24.1
400ppb	402.7	385.4	17.3	400.6	383.7	16.9	408.7	389.9	18.8
500ppb	509.1	486.5	22.6	507.0	492.8	14.2	516.8	497.7	19.1
600ppb	607.6	593.2	14.4	617.1	596.3	20.9	621.6	600.0	21.6
700ppb	721.7	699.7	22.0	719.1	703.4	15.7	726.1	708.5	17.6
800ppb	821.1	801.9	19.2	821.6	808.3	13.3	832.3	814.4	17.9

表 6. バブリング精度実験結果(0.1MPa)

Preset Conc.	1st.			2nd.			3rd.		
	Carrier Conc. (ppb)	Bubbling Conc. (ppb)	Difference (ppb)	Carrier Conc. (ppb)	Bubbling Conc. (ppb)	Difference (ppb)	Carrier Conc. (ppb)	Bubbling Conc. (ppb)	Difference (ppb)
100ppb	78.9	62.6	16.3	87.2	75.3	11.9	94.7	78.8	15.9
200ppb	185.7	164.2	21.5	188.7	181.0	7.7	199.4	182.8	16.6
300ppb	285.1	272.4	12.7	298.9	278.9	20.1	306.2	288.2	18.0
400ppb	394.4	375.6	18.8	405.6	396.2	9.4	405.2	392.5	12.8
500ppb	499.3	485.2	14.1	510.3	490.1	20.2	514.9	493.9	20.9
600ppb	606.2	581.8	24.4	612.9	608.3	4.6	617.4	603.6	13.8
700ppb	708.9	691.3	17.5	718.4	695.9	22.5	723.6	705.1	18.5
800ppb	797.6	792.4	5.2	810.4	805.9	4.6	815.5	807.4	8.1

6-3. 補正式の作成

海水中 N_2O 濃度の決定のためには、バブリング中のキャリアガスの正確な濃度を知る必要があるため、事前に測定したキャリアガス濃度を補正する必要がある。よって、本実験の結果を利用してキャリアガス濃度の補正式を作成した。図 5 に、ガスボンベ二次圧が 0.05MPa の場合のキャリアガス濃度とバブリングガス濃度の関係を示す。近似直線式は $y = 0.9976x - 16.669$ であった。同様に、図 6 に 0.1MPa 場合の両者の関係を示す。近似直線式は $y = 1.0047x - 16.637$ であった。

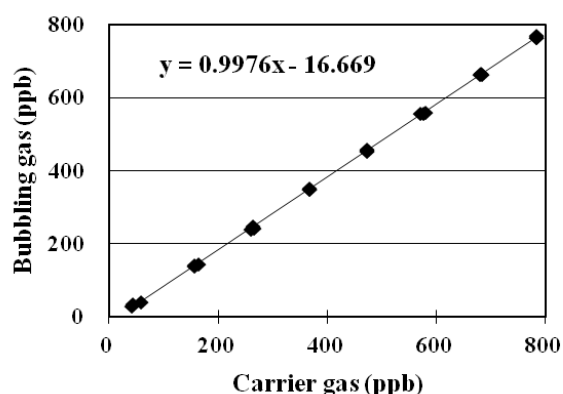


図 5. キャリアガスとバブリングガスの相関
(0.05MPa の場合)

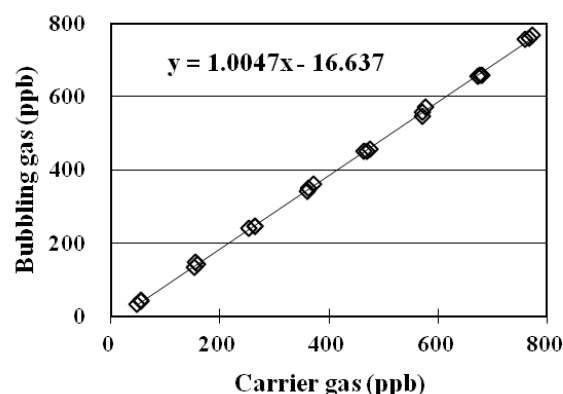


図 6. キャリアガスとバブリングガスの相関
(0.1MPa の場合)

7. 大気・海水中 N_2O 濃度自動連続測定システムの精度実験

本実験は、大気をバブリングして作製するサンプル水中の N_2O 濃度を連続測定し、測定システムの海水中 N_2O 濃度測定に関する繰り返し精度を確認することを目的とした。

7-1. 実験方法

実験は、まず、20ℓ のポリエチレン製ロンテナーに水道水を満たし、底面直径 9mm 高さ 16mm 円柱状のバブラー1本で流量 1.0 ℓ/min.の大気を 2 時間 30 分バブリングし、一定濃度のサンプル水を作製した。大気は、地上 24m の神戸大学深江キャンパス 5 号館屋上に設置した大気取り込み口

から、テフロン製のチューブを1階暗室内まで伸ばし、暗室内のドレンセパレータ内蔵ポンプ(S-ONE社製ポータブル前処理装置)で除湿しながら室内に導入した。2時間30分後、バブラーをロンテナーから抜き、室内大気との交換が無いように蓋をし、すぐにサンプル水中の N_2O 濃度測定を開始した。濃度測定はサンプル水中濃度、大気(5号館屋上大気)中 N_2O 濃度の順に測定し、サンプル水中、大気中濃度を1組決定するのに1時間を要した。本測定システムの分析器は、その内部の温度によって感度に変化し、測定結果に影響を与えてしまうため、内部の温度を一定にするようにエアコンを使用して室温を 22°C 前後を保つようにした。また、測定中のサンプル水中での生物による濃度変化を抑えるために、海水ではなく、水道水を使用した。

7-2. 実験結果

以上のような状況で作製したサンプル水中と、大気中の N_2O 濃度を連続して4回測定した。その結果を表7に示す。測定は異なる濃度の4種類のキャリアガスで行い、前述のキャリアガス濃度補正も行った上で N_2O 濃度を決定した。

同じサンプル水を4回測定した結果の平均濃度は322.1ppbとなり、その標準偏差は6.0ppbとなった。一方、大気中の平均濃度は297.8ppbで標準偏差は

表 7. N_2O 濃度測定結果

	Water Sample Conc. (ppb)	Air Conc. (ppb)
1st.	325.8	297.3
2st.	314.3	300.0
3st.	320.6	296.8
4st.	327.8	296.9
Avg.	322.1	297.8
S.D.	6.0	1.5

1.5ppbとなった。以上の結果から、まず、本測定システムでサンプル中の N_2O 濃度を測定した場合の繰り返し精度は、6.0ppbと推定される。また、大気で2時間30分バブリングした試料水の濃度に対して、その時の大気中 N_2O 濃度が下回った。これは、サンプル水20ℓに対し大気150ℓと、7.5倍の量をバブリングしたため、すべてを置換できなかったと考えられる。

8. 海水保存実験

本システムは1時間に1サンプルを処理するため、時空間的により細かくデータを取得する場合は海水を採取して一時的に保存する必要がある。また、システムを現場に持参できない場合は、海水を持ち帰って測定することになる。そこで、本実験は、採水したサンプル中の N_2O 濃度が「保存時間」「水温の変化」によって影響を受けるのかを明らかにし、影響がある場合はその補正方法を求めることを目的とした。

8-1. 実験方法

本実験は2010年8月に海事科学研究科所属練習船「深江丸」で内海湾錨泊中に実施した。現場海水を5ℓと10ℓのロンテナーに合計14サンプルとり、1サンプルは採水直後に海水中 N_2O 濃度を測定し基準サンプルとし、その他は常温保存サンプルと冷蔵保存サンプルに分け保存した。保存時には、サンプル中の微生物・バクテリアの活動による N_2O 濃度の変化を避けるため、すべてのサンプルを遮光用ダンボールに入れ、常温保存サンプルは室温約 25°C の実験室内で保存し、冷蔵保存サンプルは設定温度 5°C の船内冷蔵庫で保存した。採水からの最大経過時間は常温保存サンプルが8時間25分、冷蔵保存サンプルが12時間32分であった。測定は、常温、冷蔵、常温の順に順次行った。採取時と濃度測定の時に

サンプルの水温を測定した。また、冷蔵保存サンプル測定後は、平衡器がサンプルによって冷却されているので、常温海水で平衡器を馴染ませた後に次のサンプルを導入し測定を行った。

8-2. 実験結果

図 7 に保存時間と N_2O 濃度の関係を示す。保存時間が長くなるとともに、冷蔵保存サンプル(C Sample)と基準サンプルとの濃度差が拡大していき、最大約 75ppb 冷蔵保存サンプルが下回った。一方で、常温保存サンプル(R Sample)の時間経過による濃度の変動は約 20ppb と小さく、保存時間の長さによる影響は見られない。この結果から、保存時間の長短による濃度への影響はなく、冷蔵保存サンプルの濃度低下には他の要因があると考えられる。

次に、図 8 に測定時の水温と N_2O 濃度の関係を示す。常温保存サンプルの濃度変動が比較的小さいのに対し、冷蔵保存サンプルは測定時の水温が下がるにつれ、測定濃度が低くなる傾向が見られた。すなわち、採水時に比べ、測定時の水温が変動したことが N_2O 濃度に影響を与え、水温の低下によって N_2O 濃度が本来の値よりも低く測定されてしまったことが分かった。これは、 N_2O に対する海水の溶解度が関係していると考えられる。 N_2O の溶解度は(1)式で求められ、(2)式で求められる溶解係数から、水温が下がる程 N_2O の溶解度が増加する事が分かる。測定時に水温が低下していた場合、キャリアガスがサンプル海水に溶解できる量が増加してしまうため、ガス交換後のサンプルガス濃度が低下し、結果的に海水中 N_2O 濃度の低下を招くと考えられる。

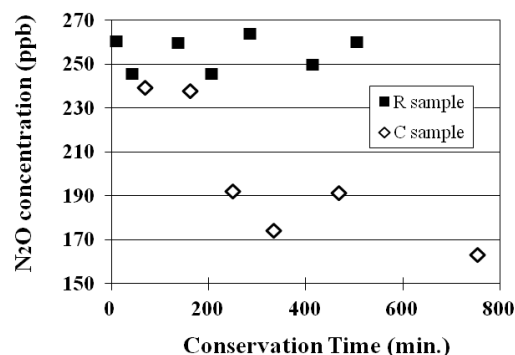


図 7. 保存時間と N_2O 濃度の関係

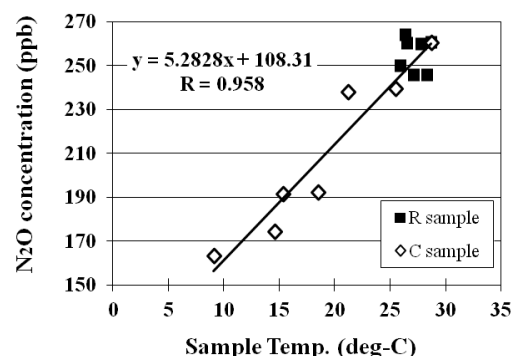


図 8. 測定時の水温と N_2O 濃度の関係

$$N_2O_{dis} = F * N_2O_{air} \quad \cdots(1)$$

N_2O_{dis} (nmol/ℓ) : N_2O 溶解度, F (mol/ℓ/atm) : 溶解係数, N_2O_{air} (ppb) : 大気中 N_2O 濃度

$$F = \exp\left\{-165.8806 + 222.8743 \left(\frac{100}{T}\right) + 92.0792 \ln\left(\frac{T}{100}\right) - 1.48425 \left(\frac{T}{100}\right)^2\right\} \\ + S \left[-0.056235 + 0.031619 \left(\frac{T}{100}\right) - 0.0048472 \left(\frac{T}{100}\right)^2\right] \quad \cdots(2)$$

S (PSU) : 塩分, T (deg-C) : 水温

8-4. 水温変化に対する濃度補正

水温の違いによる N_2O 濃度の変動を補正するために、本実験の結果から補正式を導いた。まず、図 8 より、冷蔵保存サンプルに関して測定時の水温と N_2O 濃度の一次近似直線をとると、 $y=5.2828x+108.31$ となり、水温が 1°C 上昇するのに対し N_2O 濃度は 5.3ppb 上昇する。よって、補正式は(3)式で表すこと

が出来る.

$$\Delta N_2O \text{ (ppb)} = 5.3 * \Delta t \text{ (deg-C)} \quad \cdots(3)$$

$\Delta N_2O \text{ (ppb)}$: N_2O 濃度変化量, $\Delta t \text{ (deg-C)}$: 水温変化量

(3)式より, 採水時の水温と濃度測定時の水温を基に濃度変化量を求め, これを濃度測定値に加えれば, 正確な N_2O 濃度に補正することが出来る.

9. まとめ

以上の実験結果から, 分析器の繰り返し精度は 5ppb, 測定精度は ± 10 ppb で, 海水中 N_2O 濃度測定 of 繰り返し精度は 6.0ppb であることが明らかになった.

また, ガス混合器は, 低濃度である程, 指定濃度よりも低い濃度の混合ガスを作製する特性を持っていると分かった. しかし, 高濃度の混合には問題がなかったため, 混合ガスを用いた校正は問題なく行える.

バブリングの精度実験から, 海水測定時のバブリング濃度とキャリアガス濃度が異なることが分かったが, 正確なキャリアガス濃度に補正する式を求めることが出来た.

また, 採水時と測定時の水温が異なると, 海水中 N_2O 濃度が変化することが分かった. 海水中 N_2O 濃度測定を行う際には水温変化を捉えておき, 補正式で適切な濃度に補正する必要がある.

引用・参考文献

- (1) IPCC Working Group I (2007) : The Physical Science Basis, <http://www.ipcc.ch>
- (2) 宮寺達雄 (2001): 亜酸化窒素(N_2O)問題とその低減技術, 資源環境技術総合研究所 NIRE ニュース.
- (3) A.R.Ravishankara *et.al.* (2009) : Nitrous Oxide (N_2O):The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century, Science 2 October 2009, Vol. 326, No. 5949, pp. 123-125.
- (4) IPCC Working Group I (2001) : CLIMATE CHANGE 2001 The Scientific Basis, <http://www.ipcc.ch>
- (5) H. W. Bange *et.al.* (2001) : Nitrous oxide emissions from the Arabian Sea: A synthesis, Atmospheric Chemistry and Physics 1, 1, pp. 61-71.
- (6) R.F.Weiss *et.al.* (1992) : Surface water and atmospheric carbon dioxide and nitrous oxide observations, Environmental Sciences Division Publication No. 3987.
- (7) 山下栄次, 渡部裕介, 林美鶴, 安井勉 (2008): 大気・海水中の一酸化二窒素(N_2O)自動測定装置の開発, 岡山理科大学技術科学研究所年報, 第 26 号, pp.29-40.
- (8) 日本サーモエレクトロン株式会社 : N_2O 自動分析器 MODEL46C 取扱説明書.
- (9) 大屋充生 (2011): 瀬戸内海における大気-海洋間 N_2O 交換量の実測データに基づく推定, 神戸大学大学院海事科学研究科, 平成 23 年度修士論文.
- (10) 阪本健太郎 (2011): 瀬戸内海における海水中 N_2O 濃度観測と時空間変動, 神戸大学大学院海事科学研究科, 平成 23 年度修士論文.
- (11) 山田優 (2010): 瀬戸内海表層における N_2O の空間分布, 神戸大学海事科学部, 平成 22 年度卒業論文.