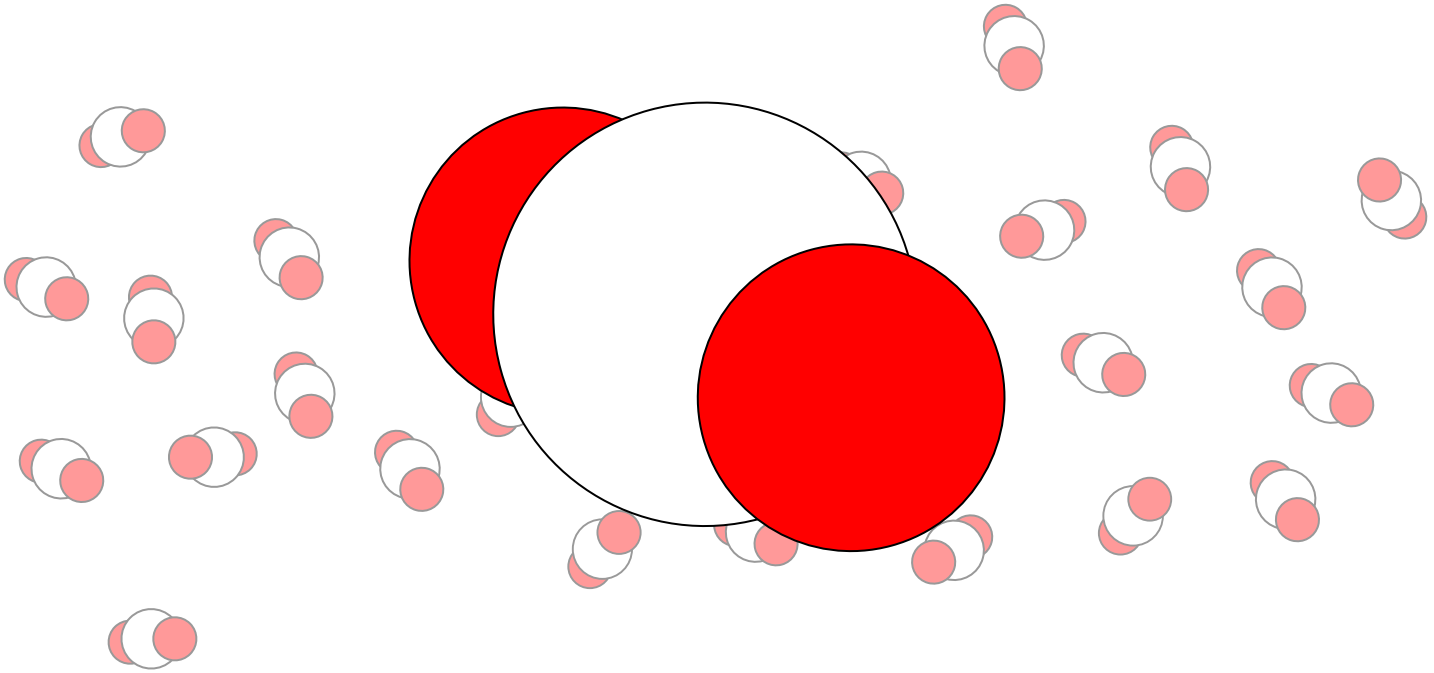
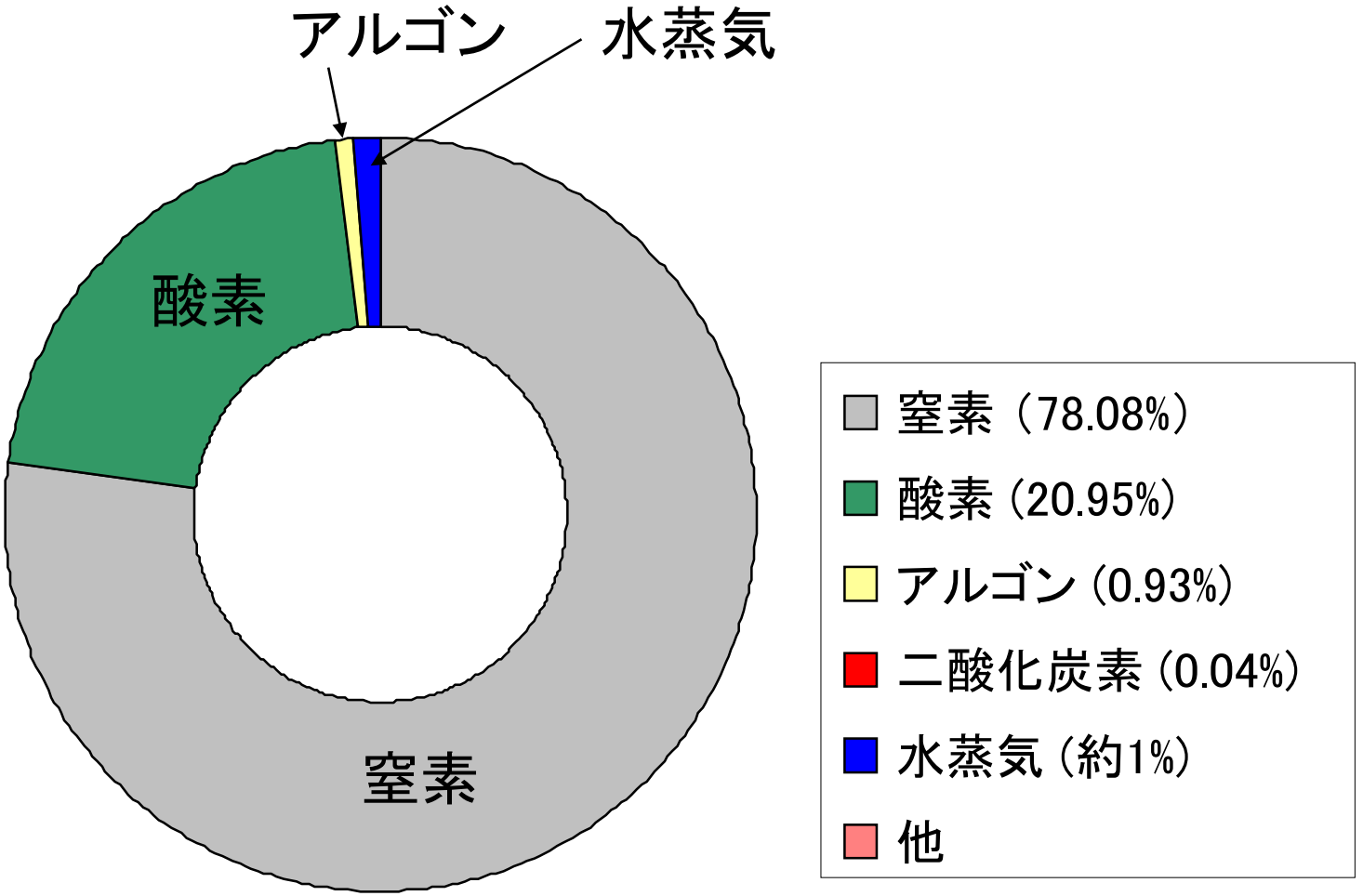
# 微量気体の測定　/ $CO_2$の測定



植山　雅仁

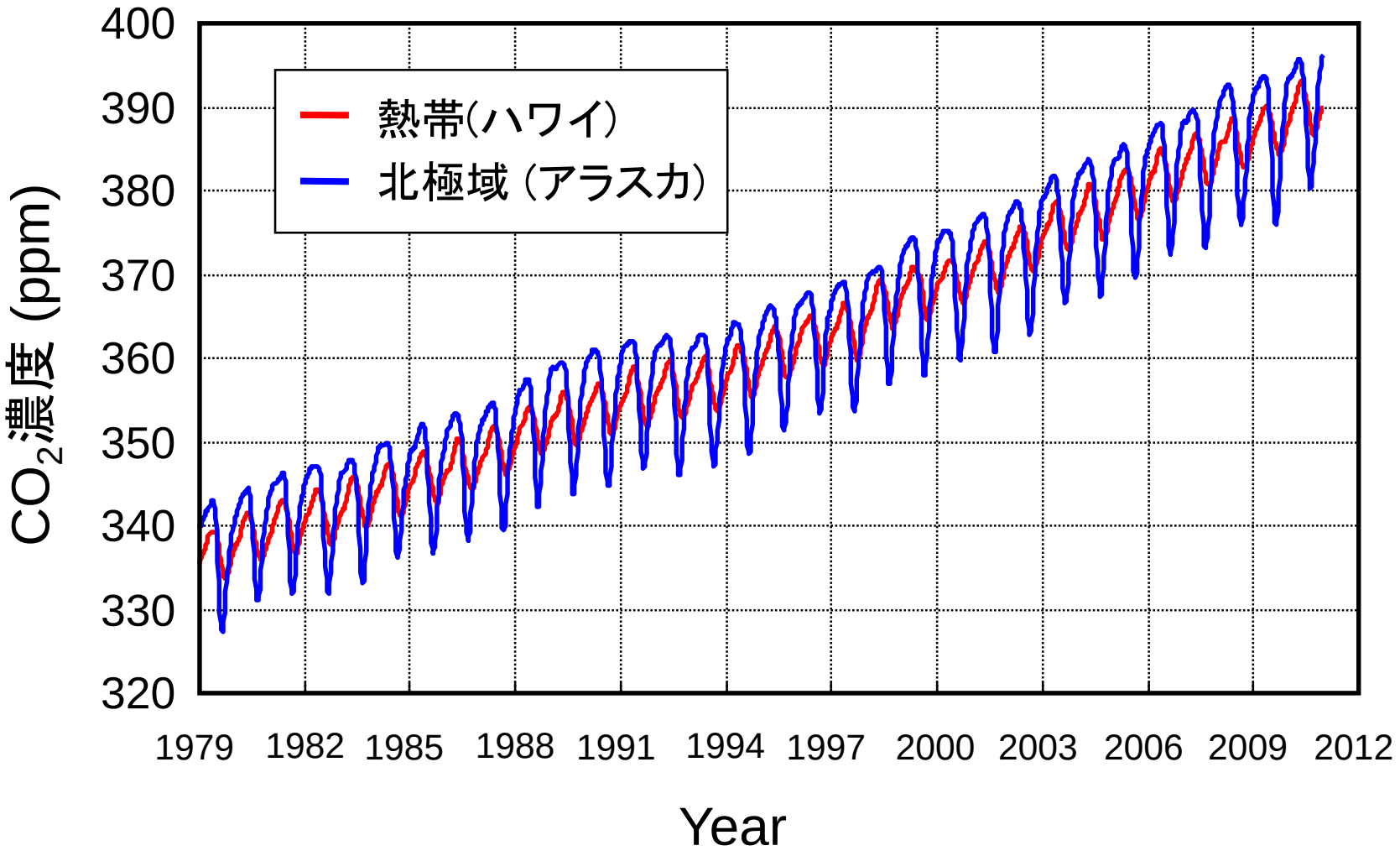
# 大気の組成




二酸化炭素は？

# 大気の$CO_2$濃度

年率：0～4ppm で増加
平均1.6～1.7ppm $year^{-1}$




(data source : GLOBALVIEW)

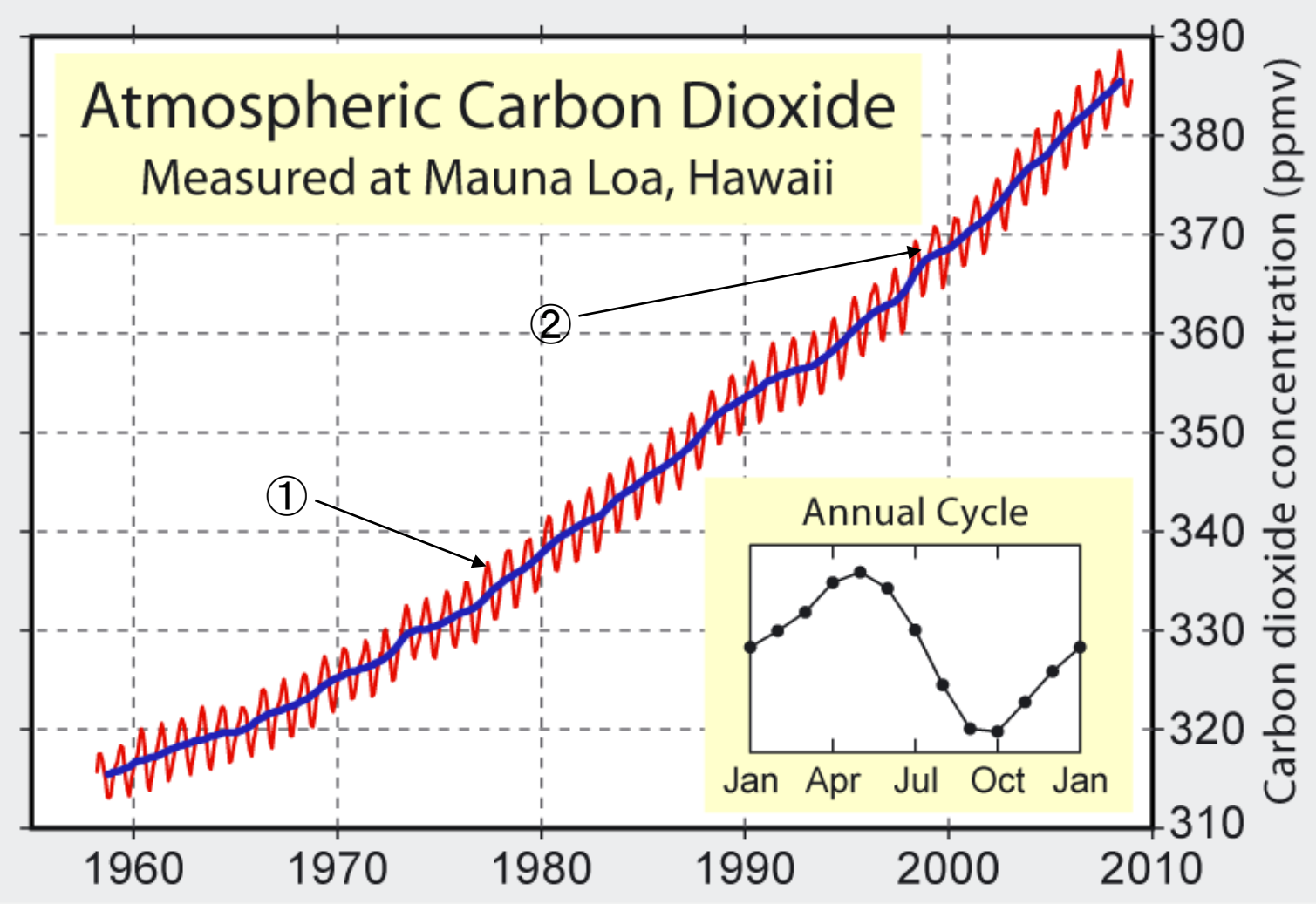
# 大気の$CO_2$濃度

産業革命以前の大気$CO_2$濃度は？

http://www.h2.dion.ne.jp/~mogiseka/lecture/industrial_revolution.htm

# 大気の$CO_2$濃度

ハワイ、マウナロア




http://en.wikipedia.org/wiki/Charles_David_Keeling

# 大気の$CO_2$計測

## 1958年から計測スタート

チャールズ・キーリング
Charles David Keeling
1928-2005

http://sio.ucsd.edu/keeling/

http://www.drroyspencer.com/global-warming-background-articles/carbon-dioxide-growth-rate-at-mauna-loa/

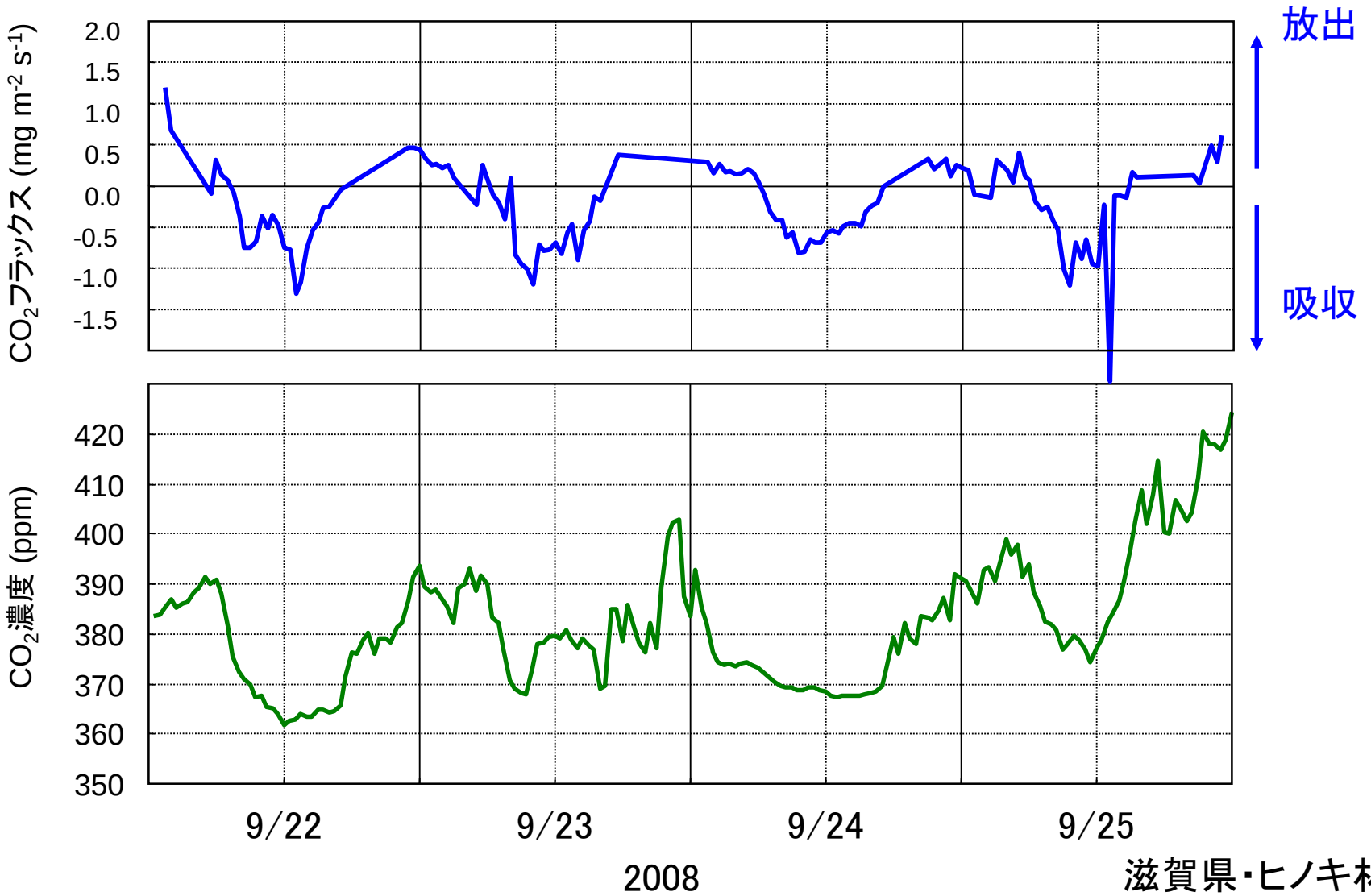
# 大気の$CO_2$計測

ppm (parts per million)
ppmv (v : volume)

$1ppm = 0.000001\ (10^{-6})$
$= 0.0001\%$

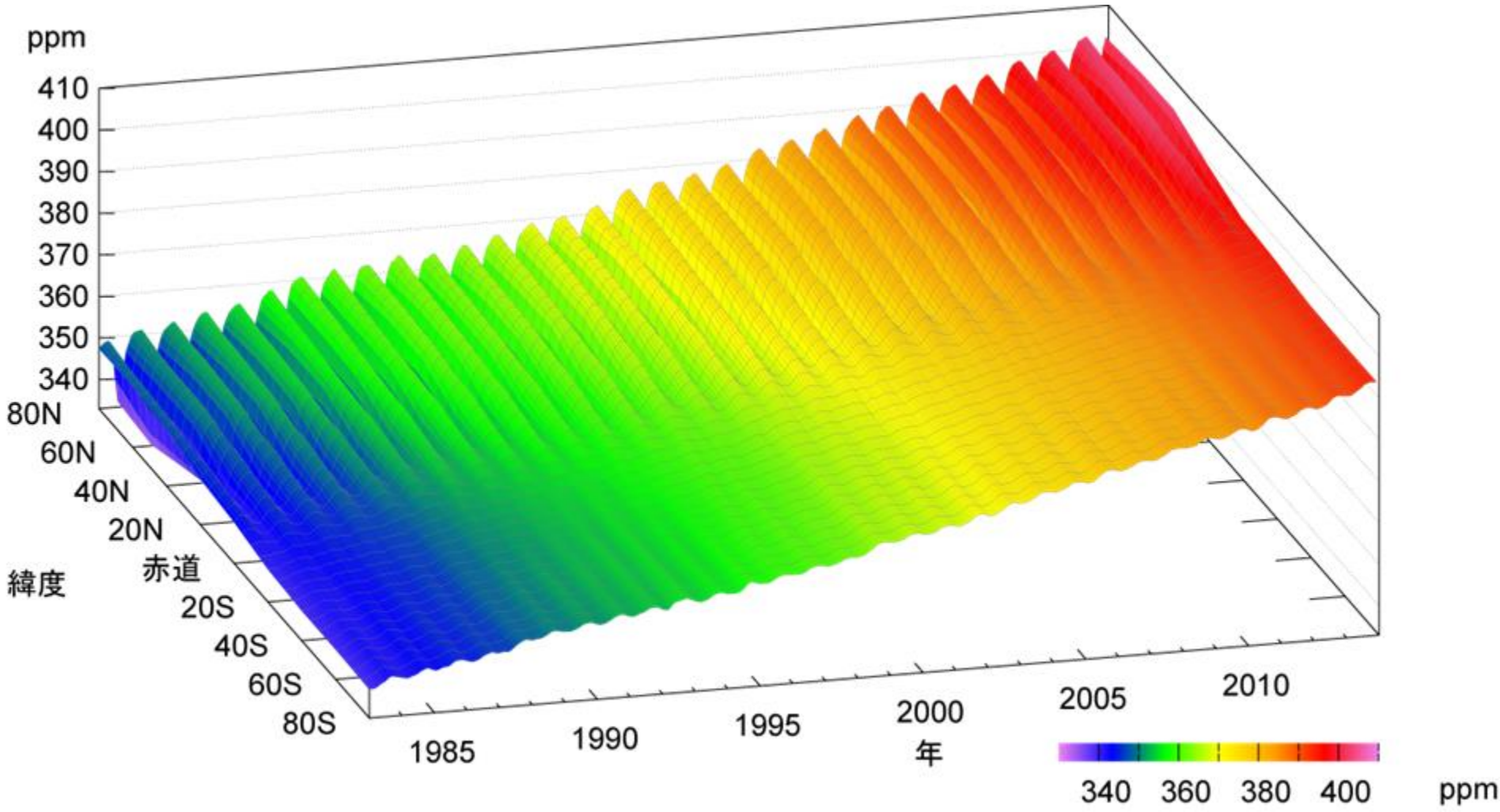
$CO_2$体積 / 空気の体積

# 大気の$CO_2$濃度変化　日変化




滋賀県・ヒノキ林

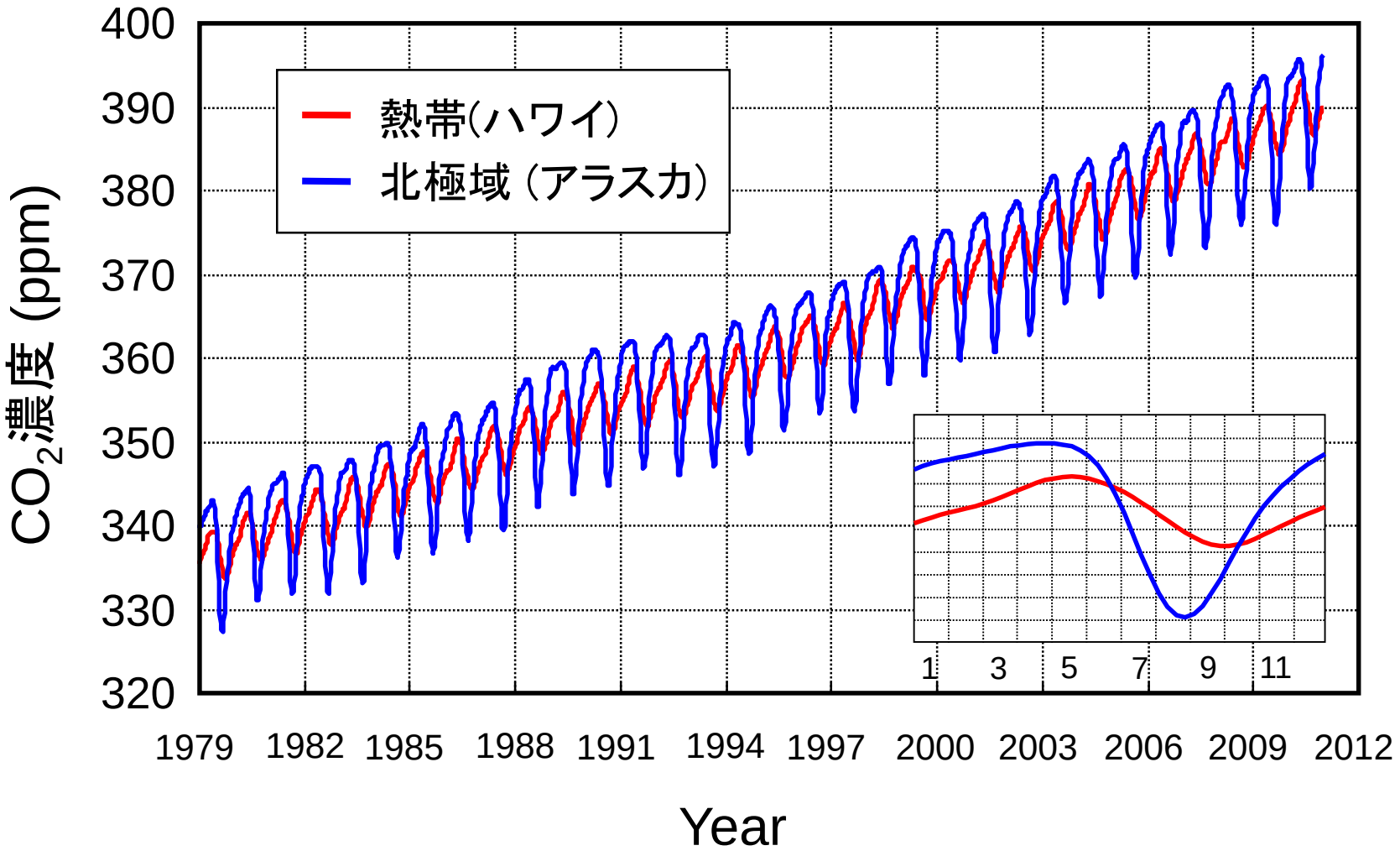
# 大気の$CO_2$濃度変化




http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/21co2.html

# 大気の$CO_2$濃度変化

季節変化

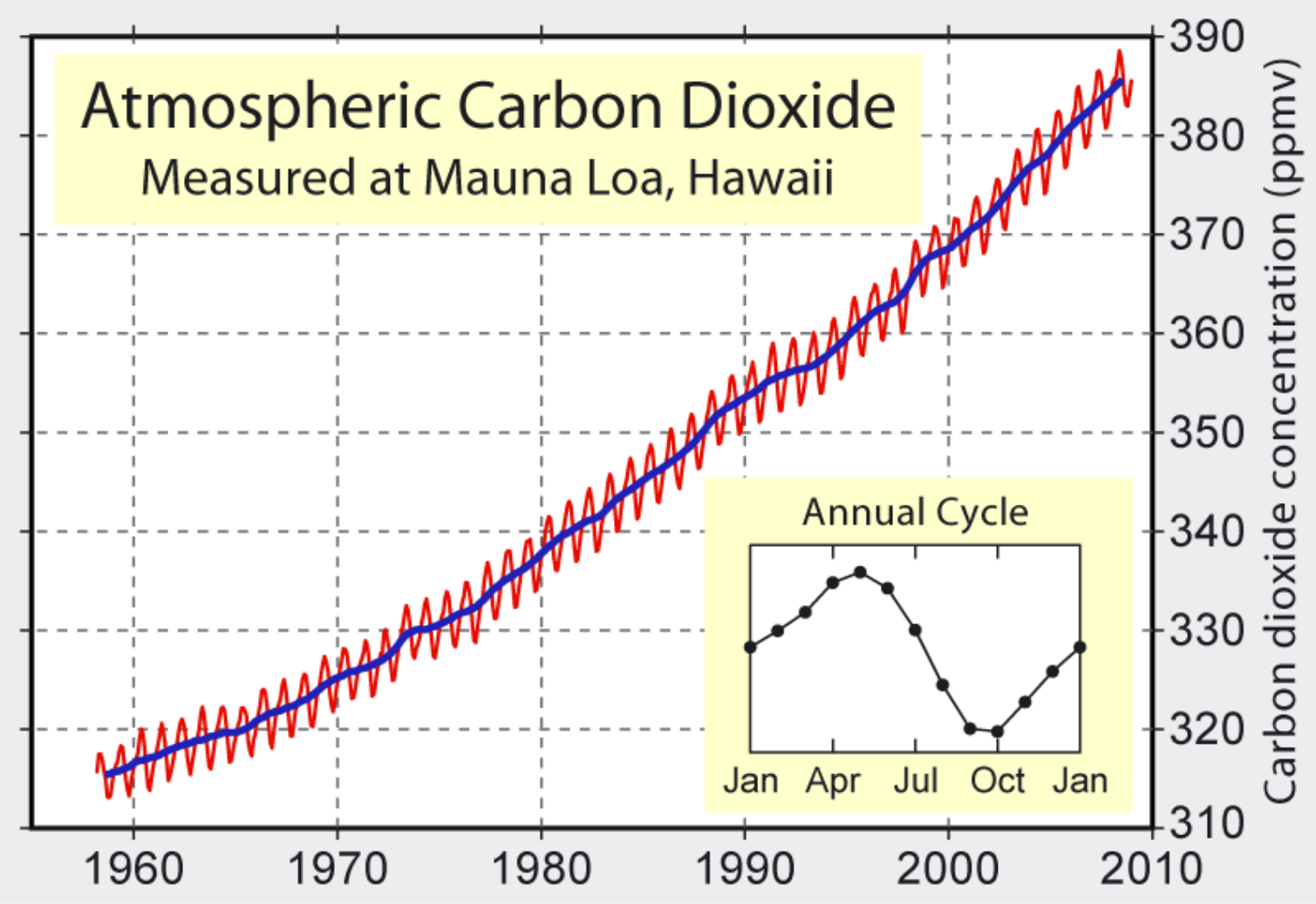



(data source : GLOBALVIEW)

# 大気の$CO_2$濃度変化

季節変化

ハワイ、マウナロア




http://en.wikipedia.org/wiki/Charles_David_Keeling

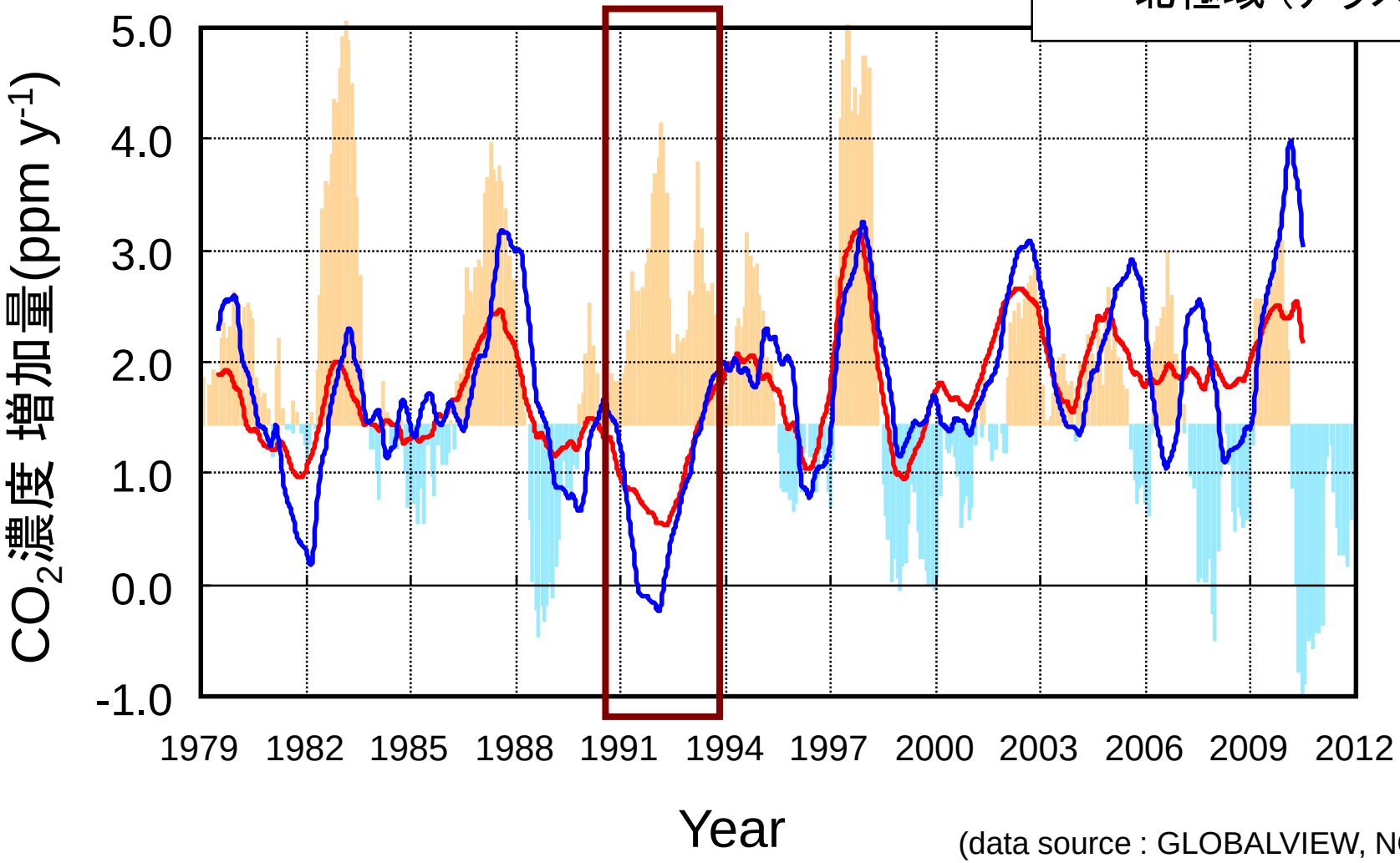
# 大気の$CO_2$濃度変化

年次変化

エルニーニョ
ラニーニャ

熱帯(ハワイ)
北極域 (アラスカ)

ピナトゥボ火山が1991年6月に噴火




(data source : GLOBALVIEW, NOAA)

1982/1983年、1986–1988年、1991/1992年、1997/1998年、2002/2003年はエルニーニョ現象、
1984/1985年、1988/1989年、1995/1996年、1998–2000年、2005/2006年、2007/2008年はラニーニャ現象

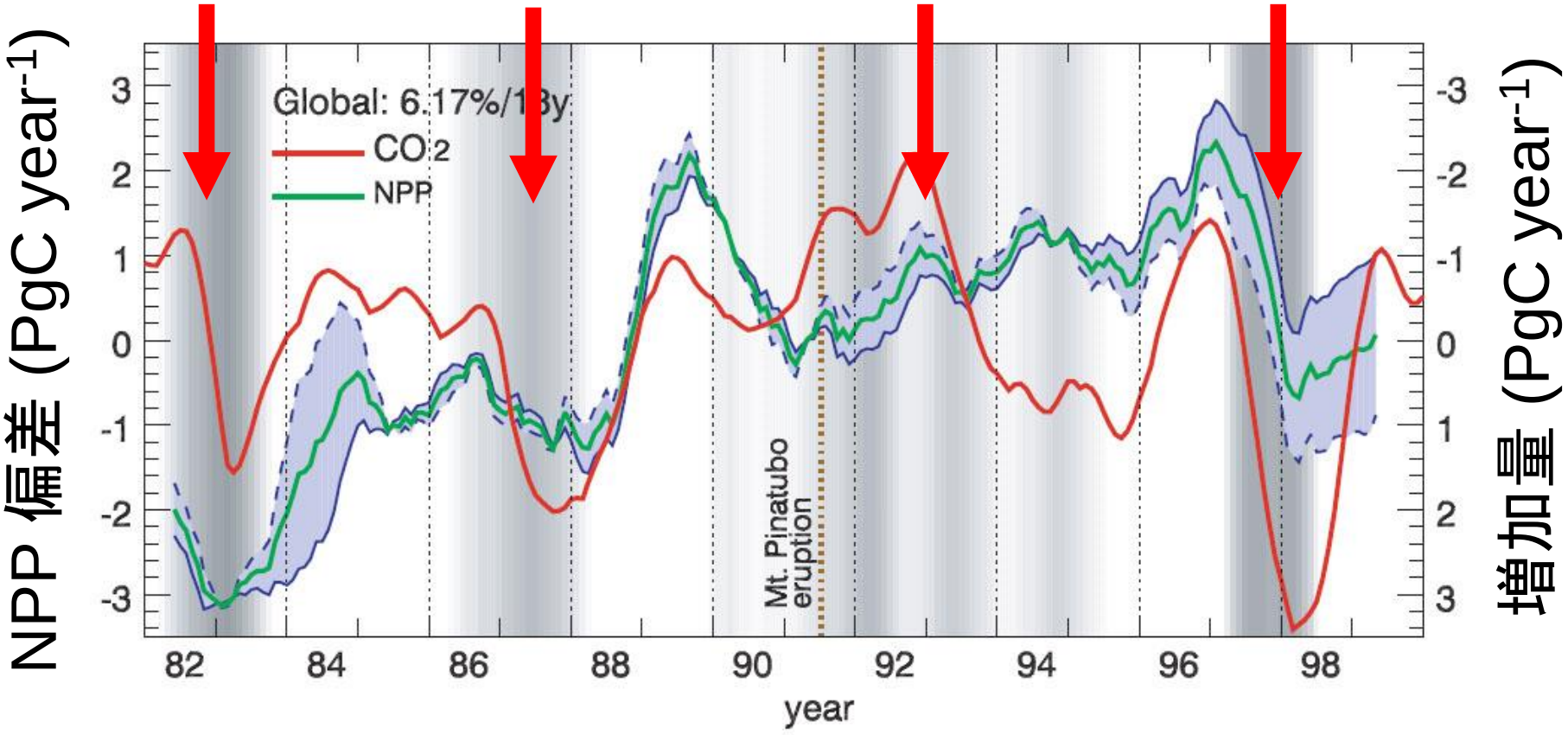
http://www.fmboschetto.it/didattica/Anno_della_Terra/deriva/Come_muta_la_Terra.htm

ピナトゥボ火山が1991年6月に噴火

* NPP : (陸上生態系の)純光合成量

# 大気の$CO_2$濃度変化

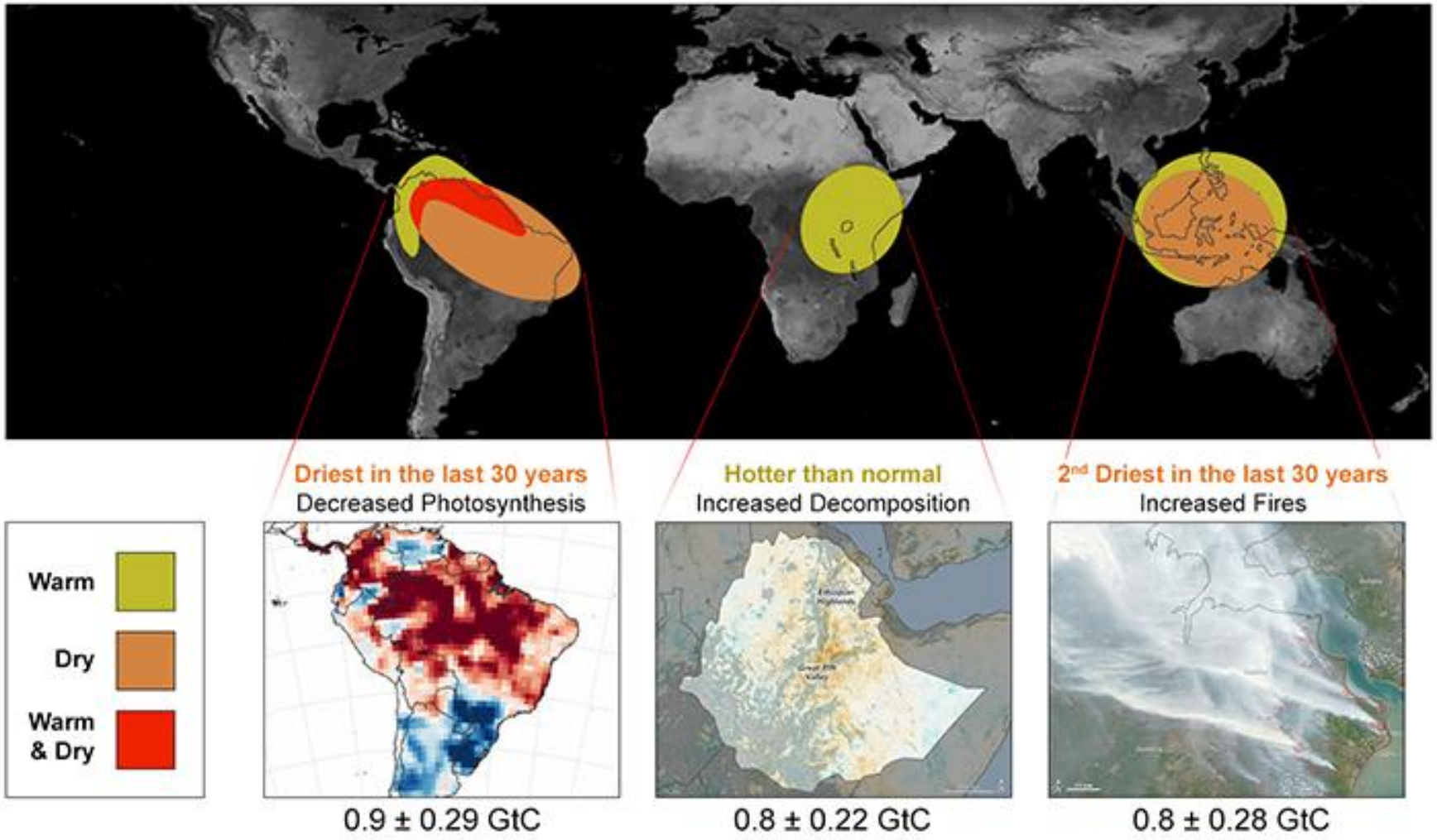
エルニーニョ現象




陸上植物の純光合成が下がれば、$CO_2$の増加量が増える。

Nemani et al (2002)

# El Nino in 2015-16



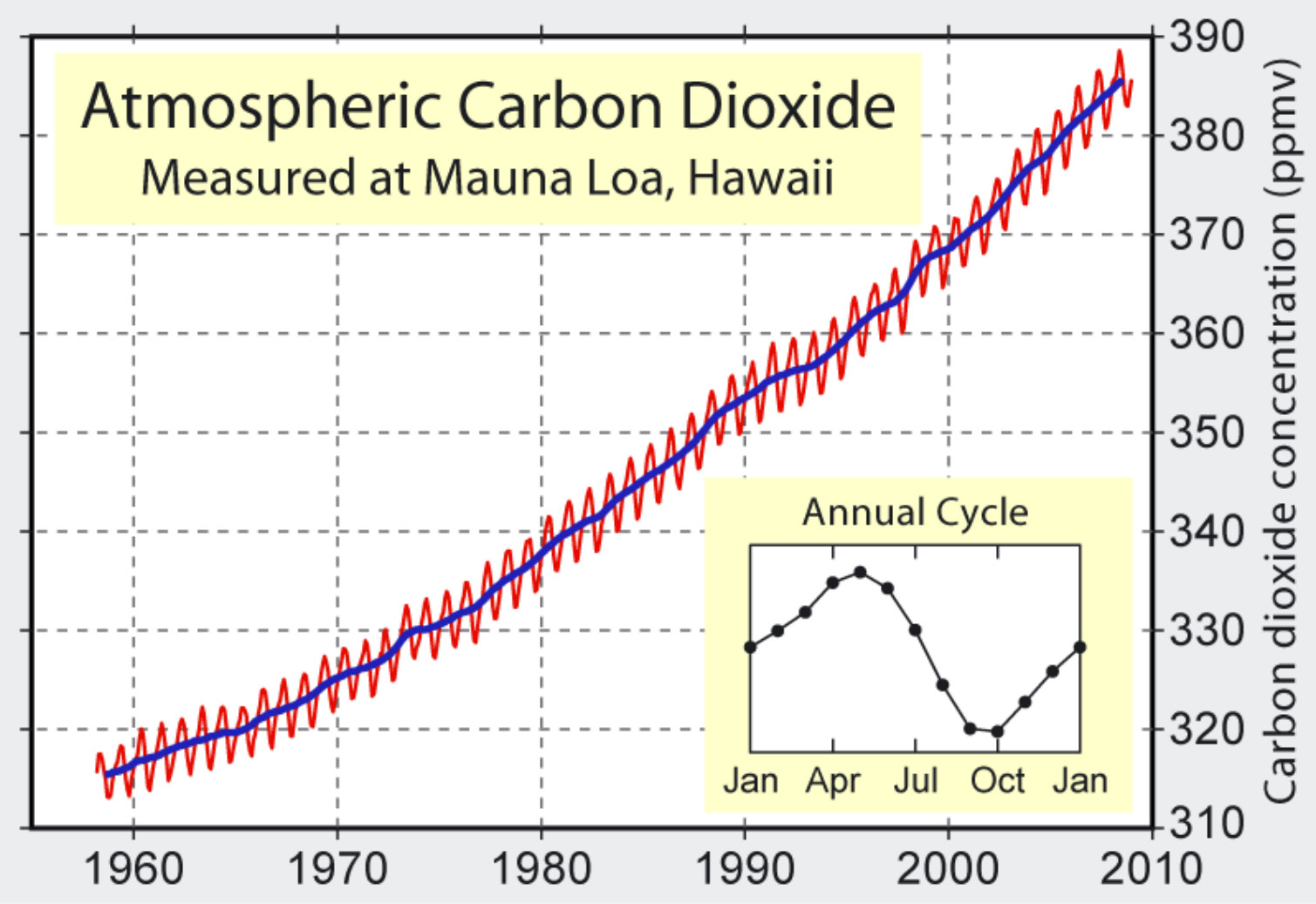

*"Earth's tropical regions were the cause of the largest annual increases in atmospheric carbon dioxide concentration seen in at least 2,000 years." by NASA.*

https://climate.nasa.gov/news/2639/nasa-pinpoints-cause-of-earths-recent-record-carbon-dioxide-spike/

http://en.wikipedia.org/wiki/Charles_David_Keeling

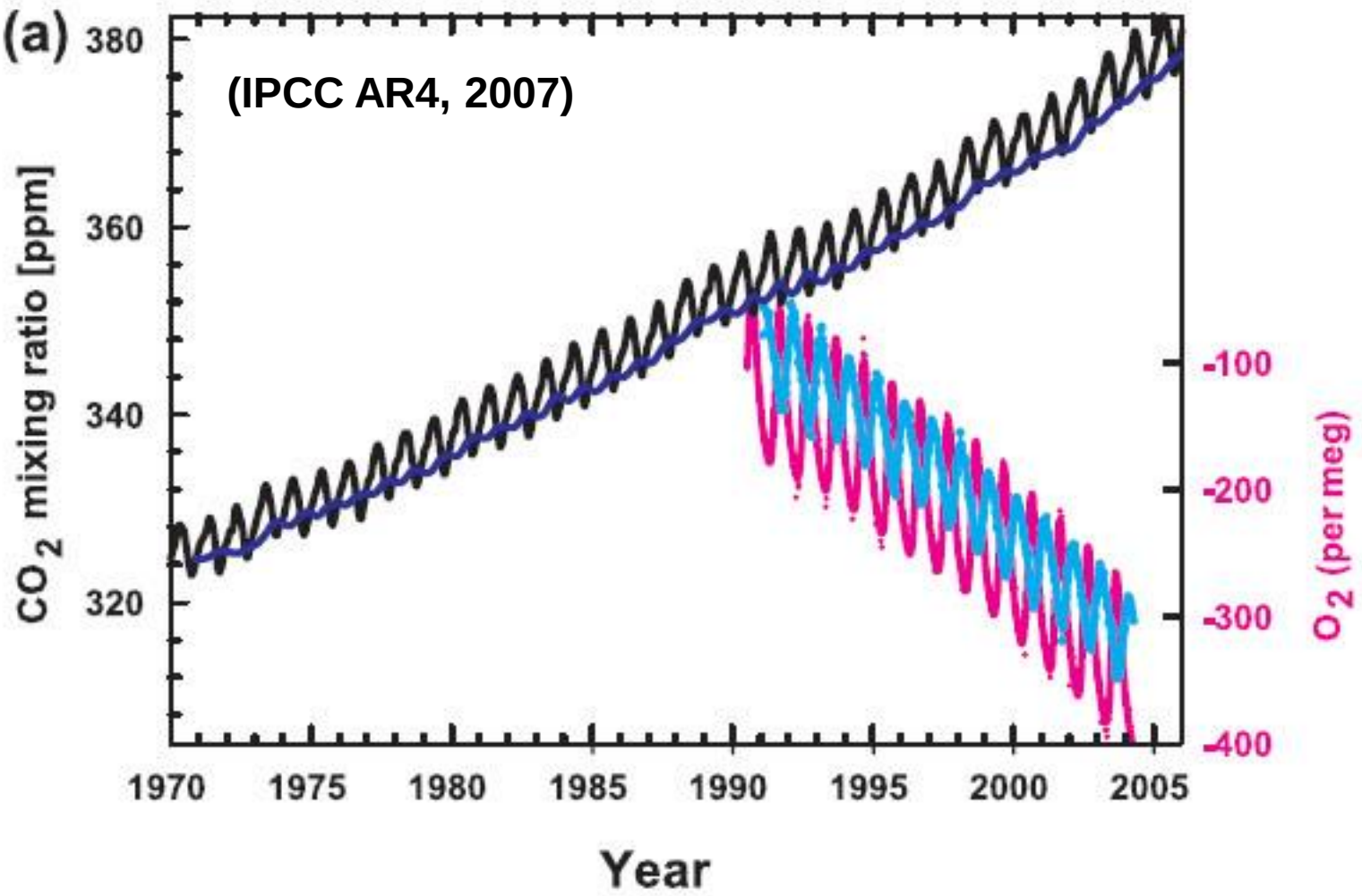
# 大気の$CO_2$濃度変化

ハワイ、マウナロア




**陸域生物圏は、大気$CO_2$濃度に大きな影響を与えている。**

# 大気の$O_2$濃度変化




$CO_2$の増加量に比べて$O_2$濃度の低下の方が大きい。

# 陸上と海洋の化学式

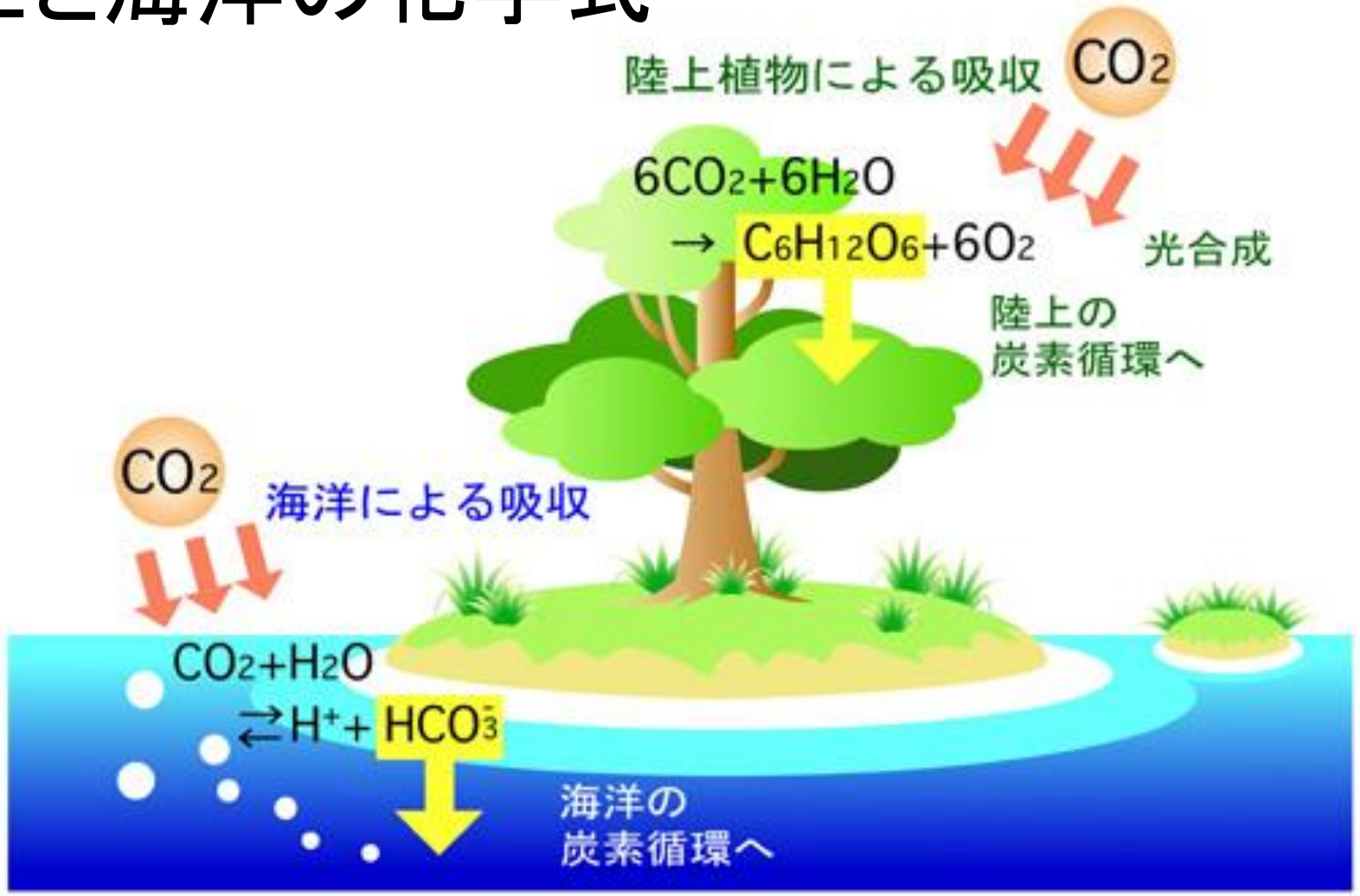


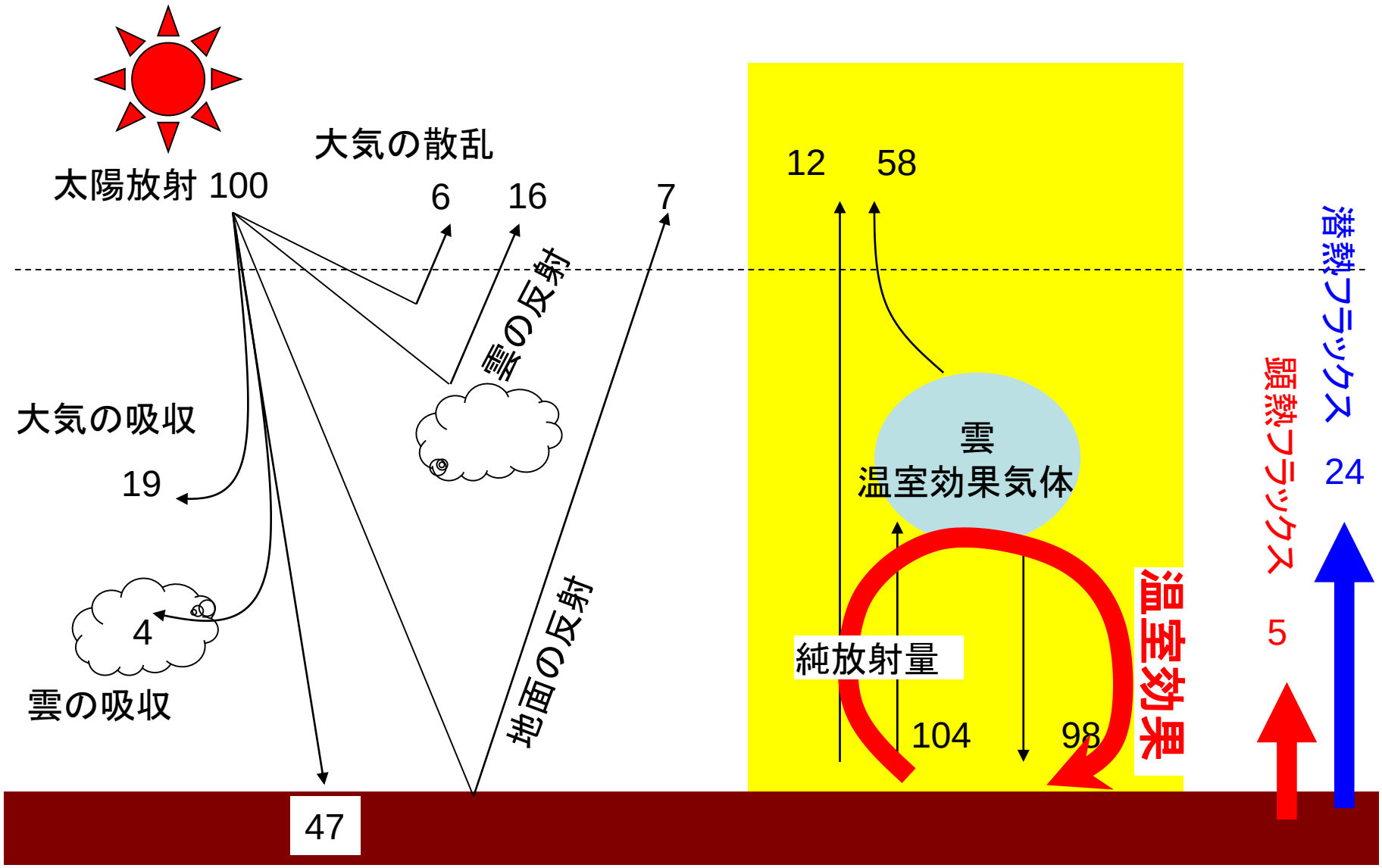

図　海洋と陸上生態系による$CO_2$吸収過程

©2005, (独)国立環境研究所

http://db.cger.nies.go.jp/gem/warm/flux/archives/archives1.html

# 地球の熱収支

温室効果がない場合： −18℃
温室効果がある場合： 15℃




Chapin et al., 2012

# 温室効果

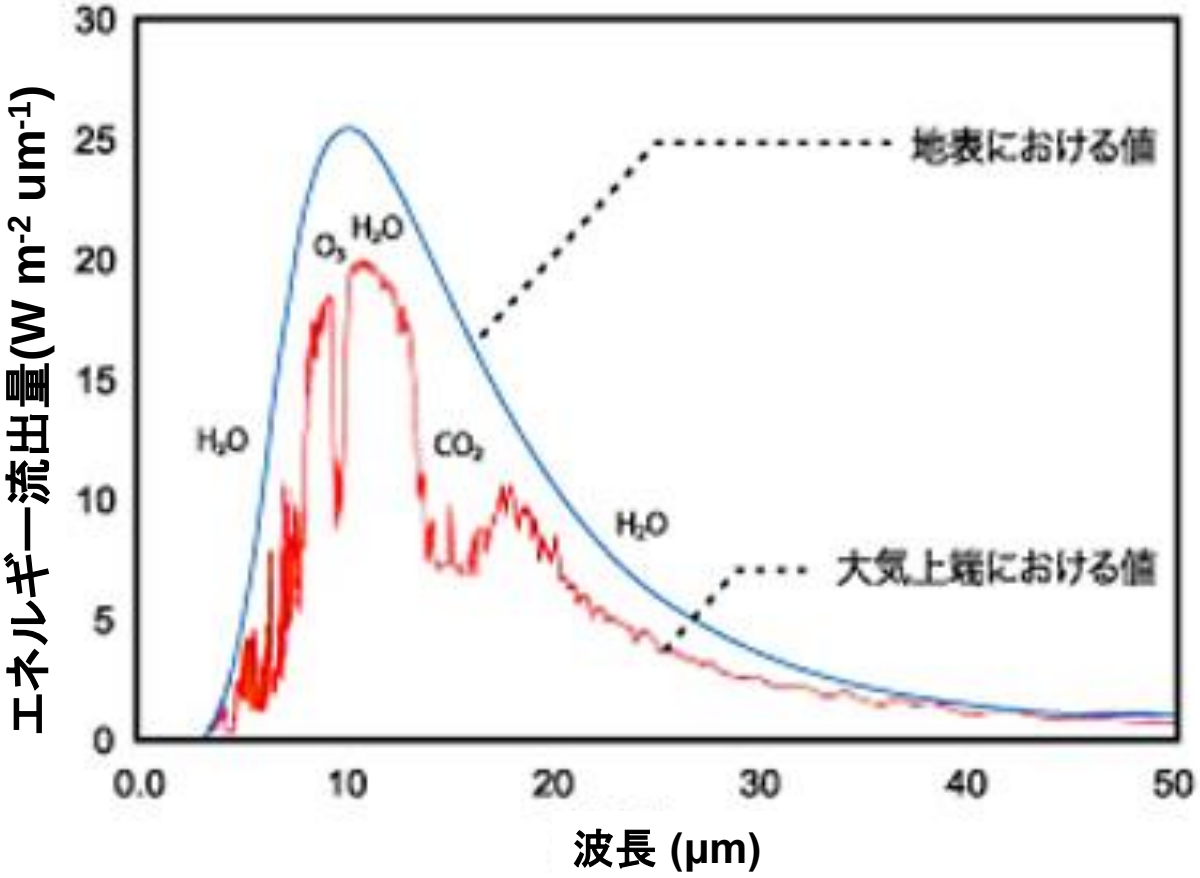
地球大気は概して太陽放射に対しては透明、熱赤外放射に対しては温室効果気体のため不透明

大気中の温室効果気体の濃度が上昇すると、
赤外線が大気中で多く吸収され大気の気温が上昇
再び地表面に向けて再放射される熱エネルギーも上昇

温室効果気体： $H_2O$, $CO_2$, $CH_4$, $N_2O$ etc

水蒸気($H_2O$)は、強力な温室効果を持つ。

# 水蒸気と温室効果

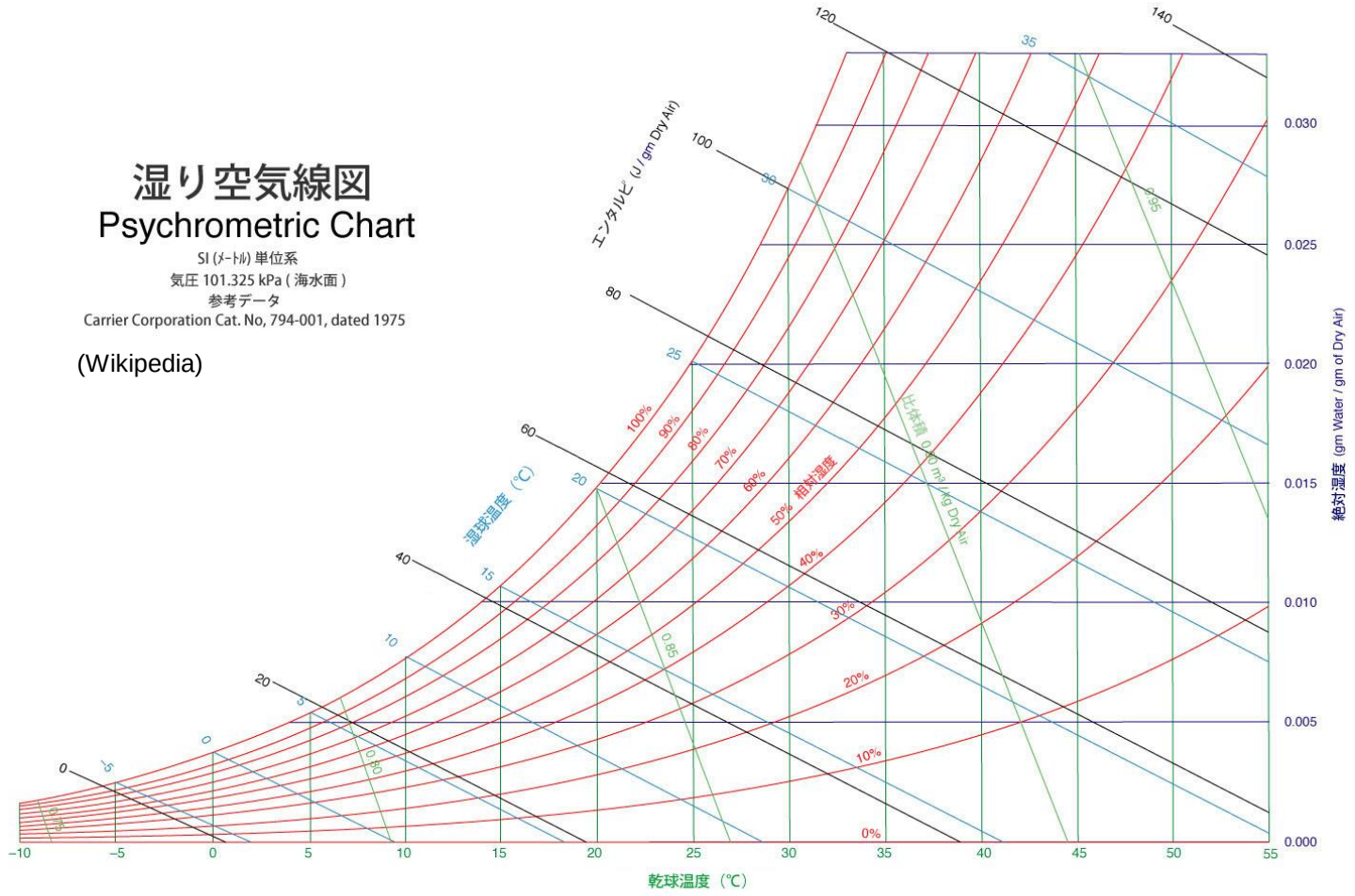



| 各温室効果ガスの寄与 | | |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 60% | (75Wm$^{-2}$) |
| $CO_2$ | 26% | (32Wm$^{-2}$) |
| $O_3$ | 8% | (10Wm$^{-2}$) |
| その他 | 6% | (8Wm$^{-2}$) |

地表（青線）および大気上端（赤線）における赤外線スペクトル

http://www.cger.nies.go.jp/ja/library/qa/11/11-2/qa_11-2-j.html
ココが知りたい温暖化「水蒸気の温室効果」
(Kiehl and Trenberth, 1997)

# 水蒸気量は気温によって変化する。




## 水蒸気は気候フィードバックとして作用

気候システムを介しての増減が主な変動要因、直接的な人為起源の変化は小さい

→ 人為起源の影響は$CO_2$などの他の温室効果気体の影響を介する。

# 放射強制力

何らかの要因により地球気候系に変化が起こったとき、その要因が引き起こす放射エネルギーの収支（放射収支）の変化量 (W $m^{-2}$)

(IPCC AR5, 2013)

# 全球の炭素($CO_2$)収支

(a)産業革命以前

大気残留:0.0

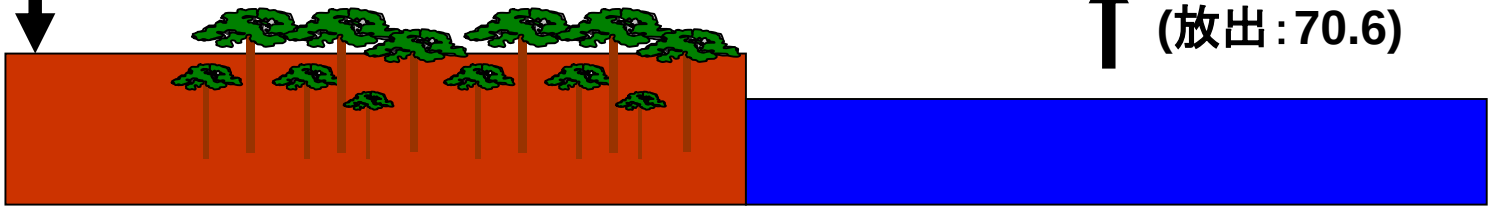
風化:0.2

土地改変:0.0

人為放出:0.0

陸生吸収:0.4
(光合成:120.0)
(呼吸:119.6)

海洋放出:0.6
(吸収:70.0)
(放出:70.6)



(b)産業革命以降
（2000-2006）

人為放出:7.6

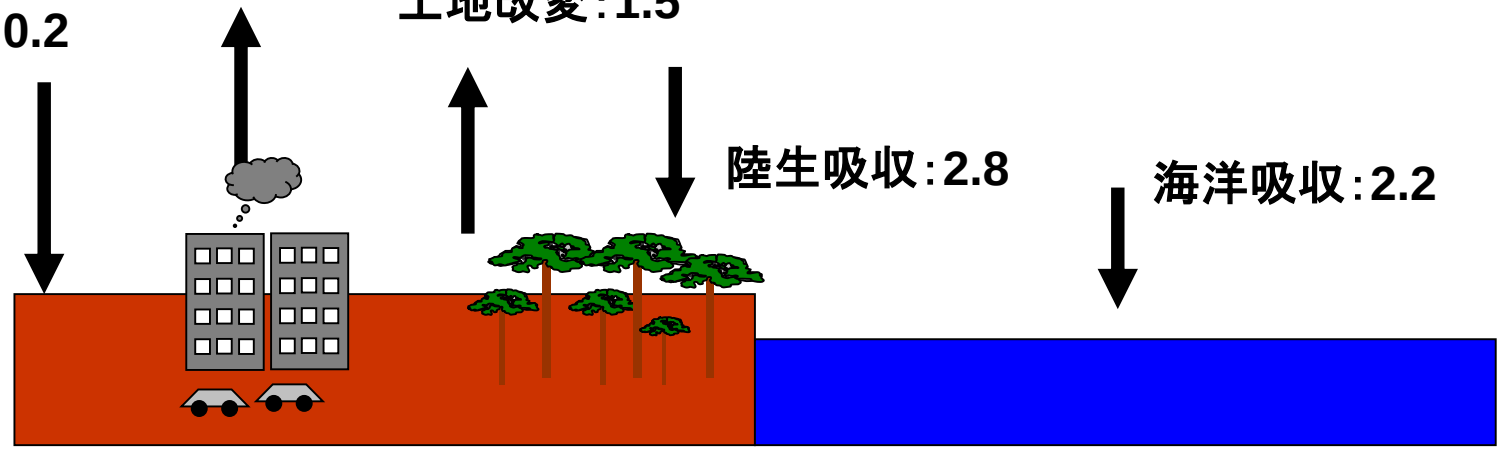
大気残留:4.1

風化:0.2

土地改変:1.5

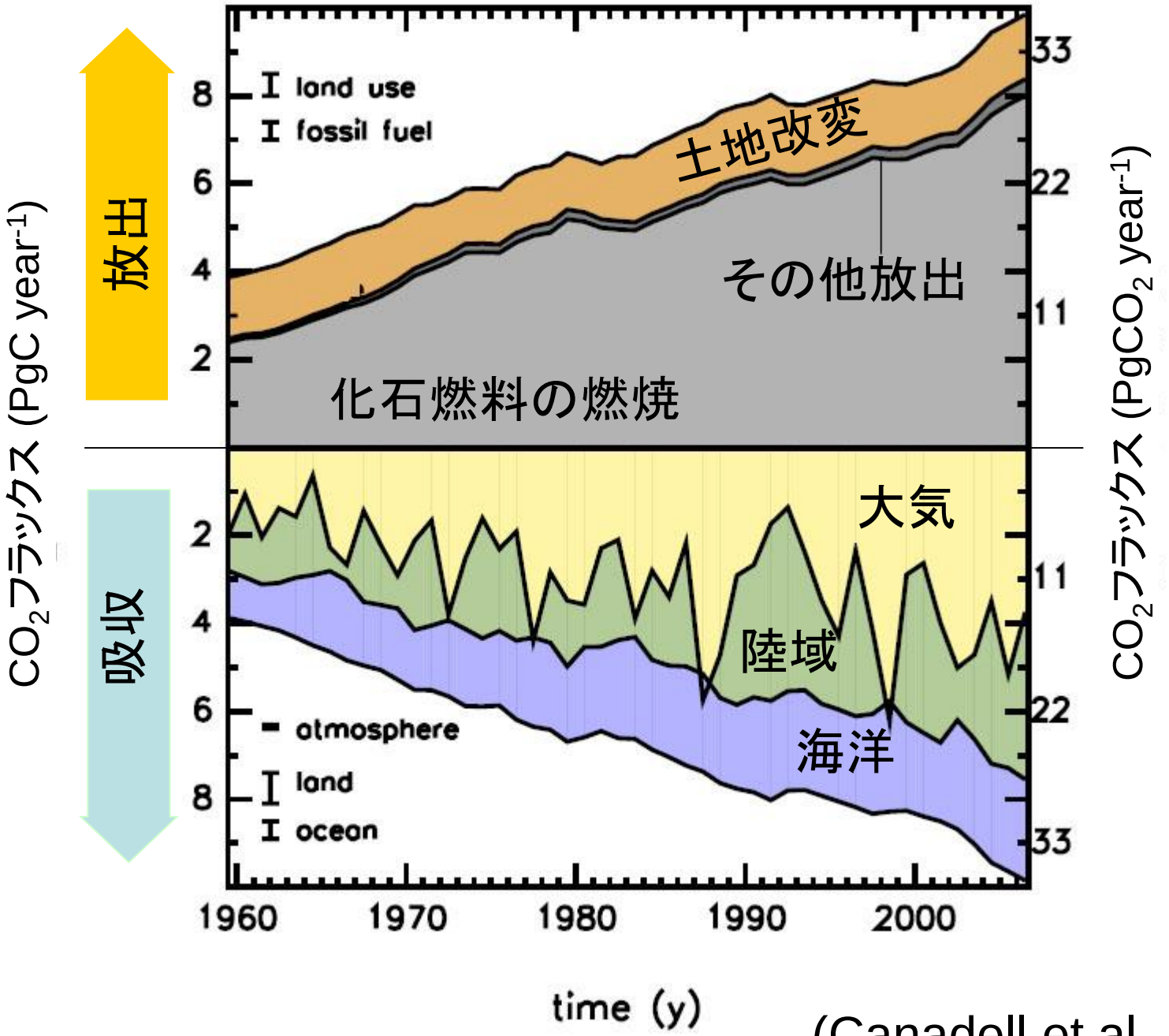
陸生吸収:2.8

海洋吸収:2.2



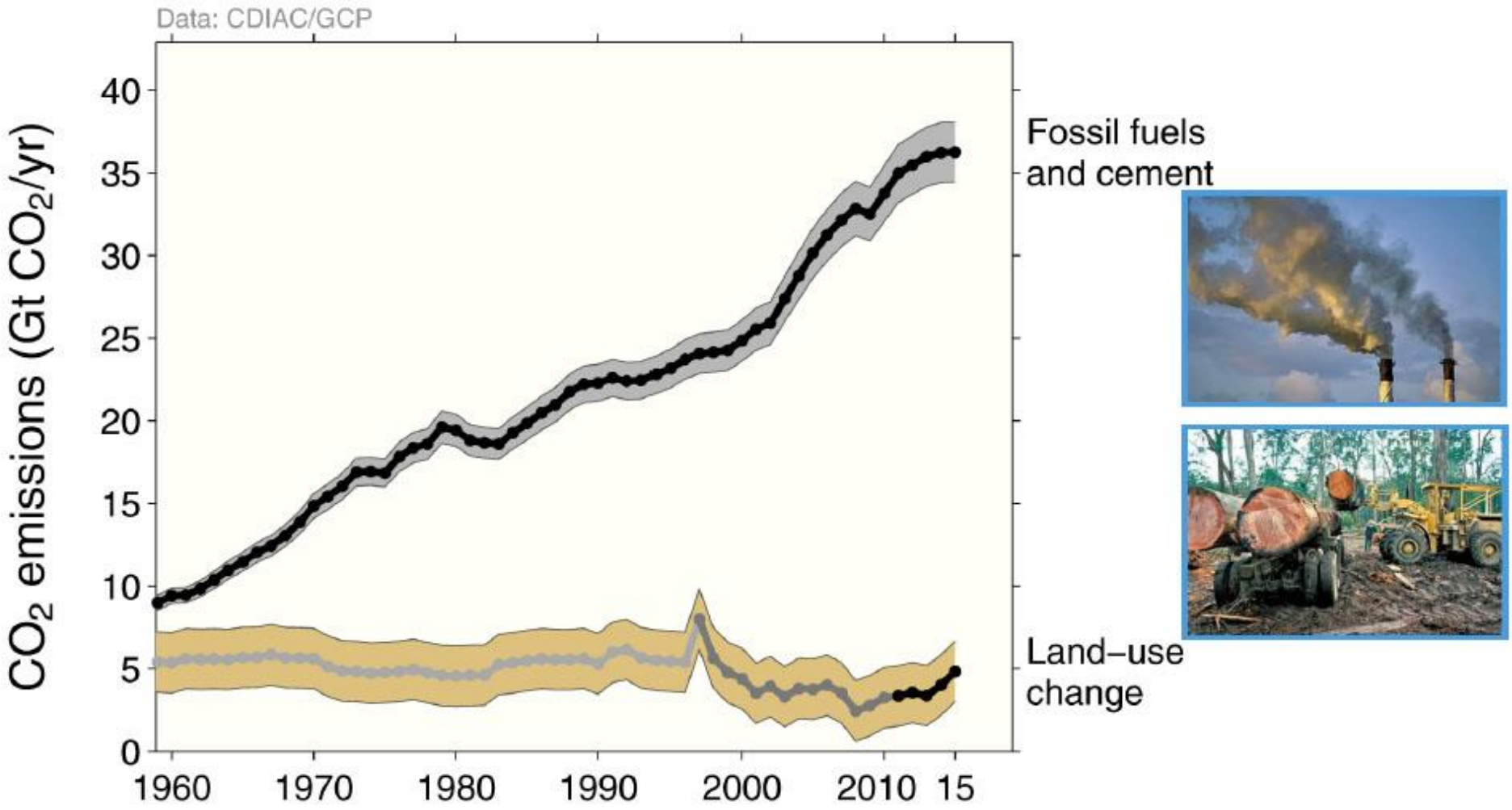
（IPCC AR4, 2007; Candell et al., 2007）

(GT C $yr^{-1}$)




(Canadell et al., 2007)

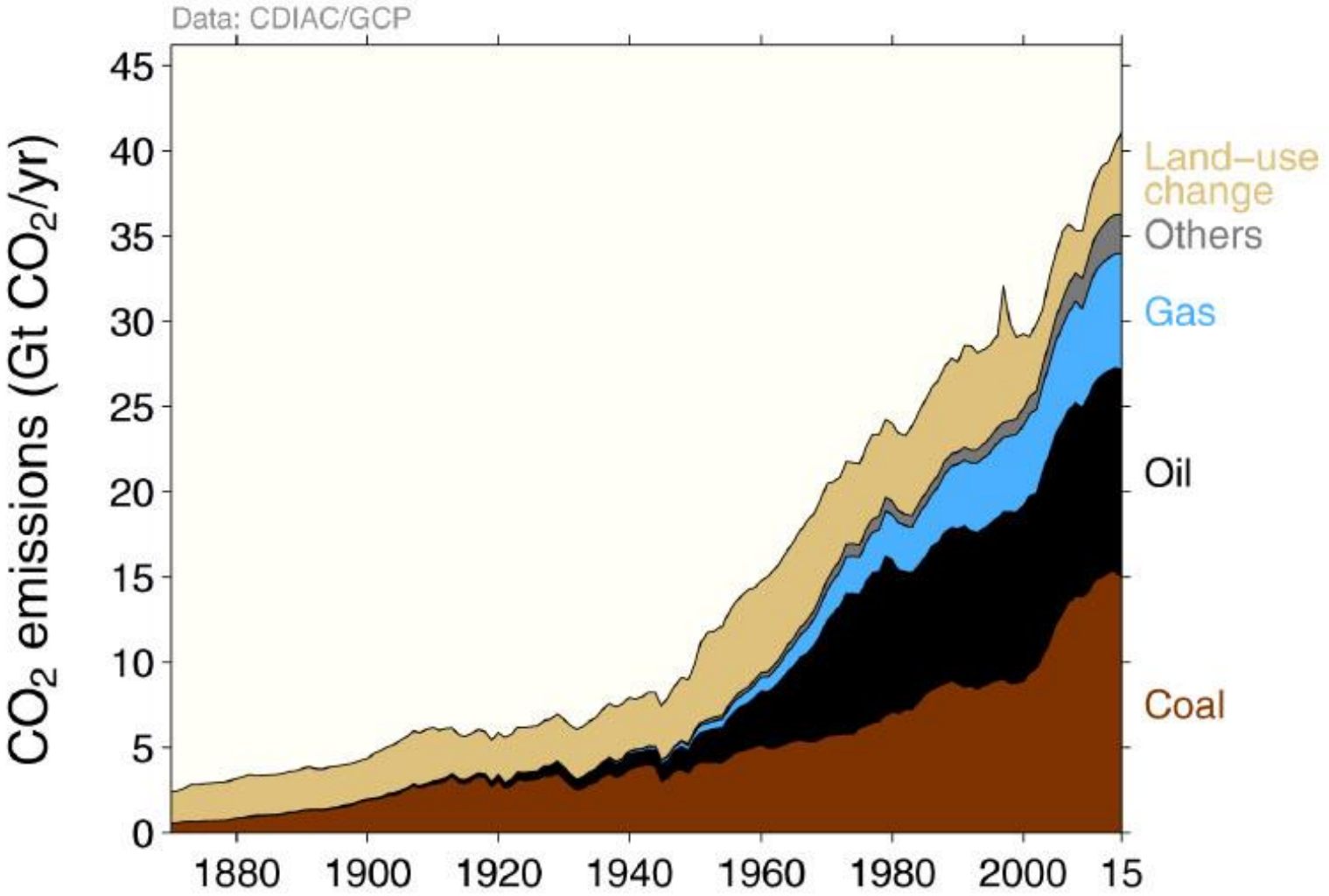
# 全球の二酸化炭素排出量




**Global Carbon Project**

http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/index.htm

# 全球の二酸化炭素排出量



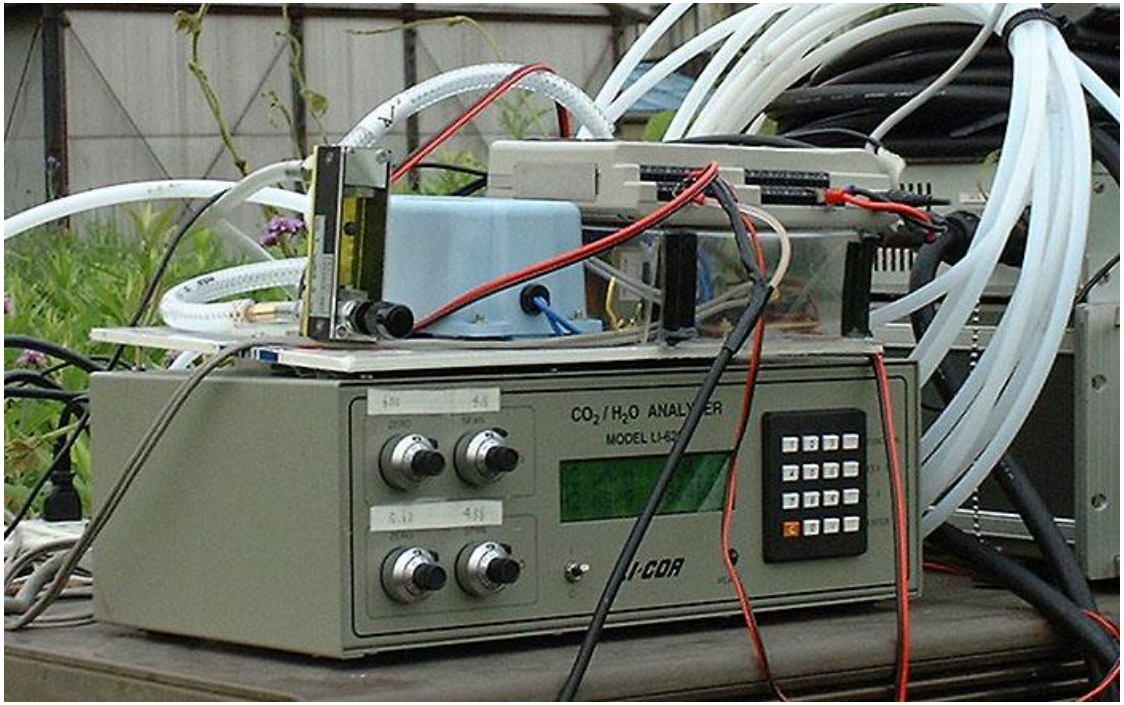

**Global Carbon Project**

http://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/index.htm

# $CO_2$濃度を測る！

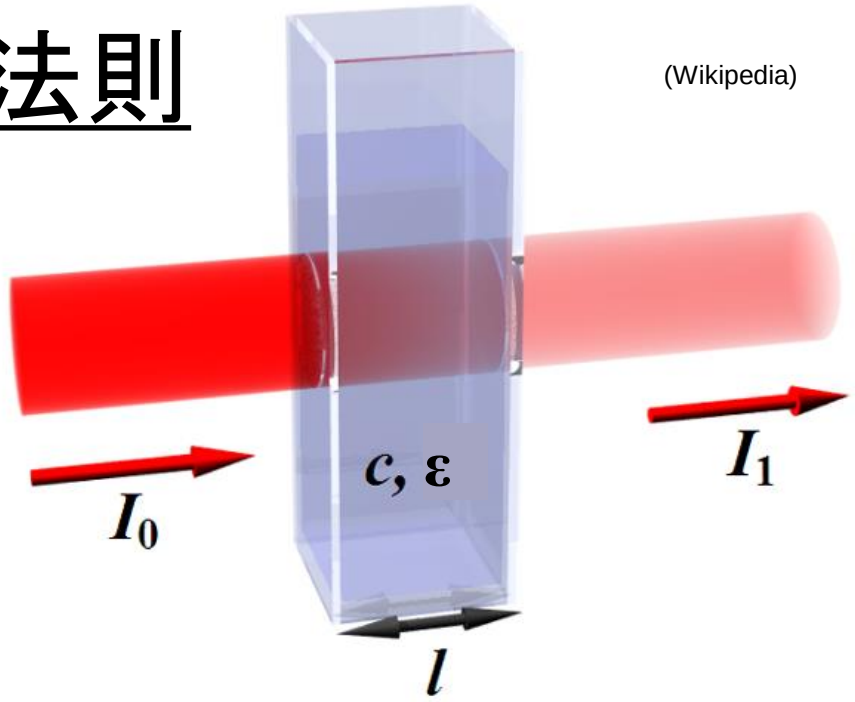
## 赤外線ガス分析計

$CO_2$が赤外線を吸収することを利用
赤外線を照射して、吸収された赤外線の量から$CO_2$濃度を計測
吸光度は、濃度に比例



# ランベルト・ベールの法則

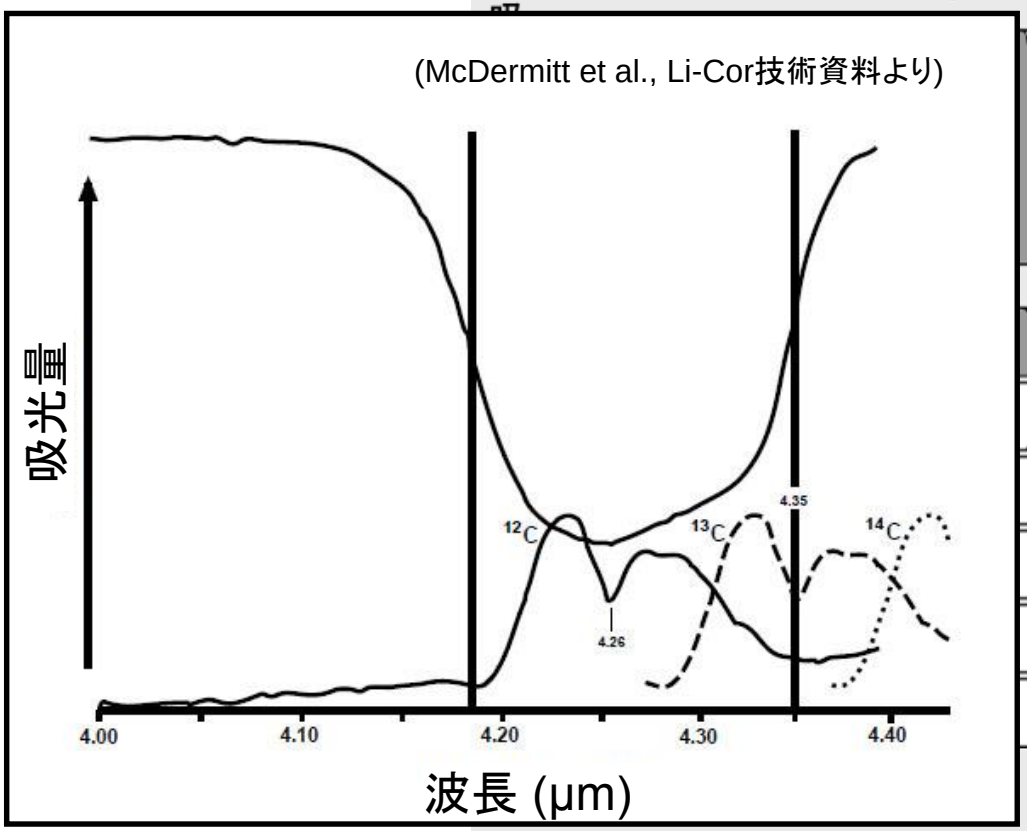
(Lambert-Beer law)

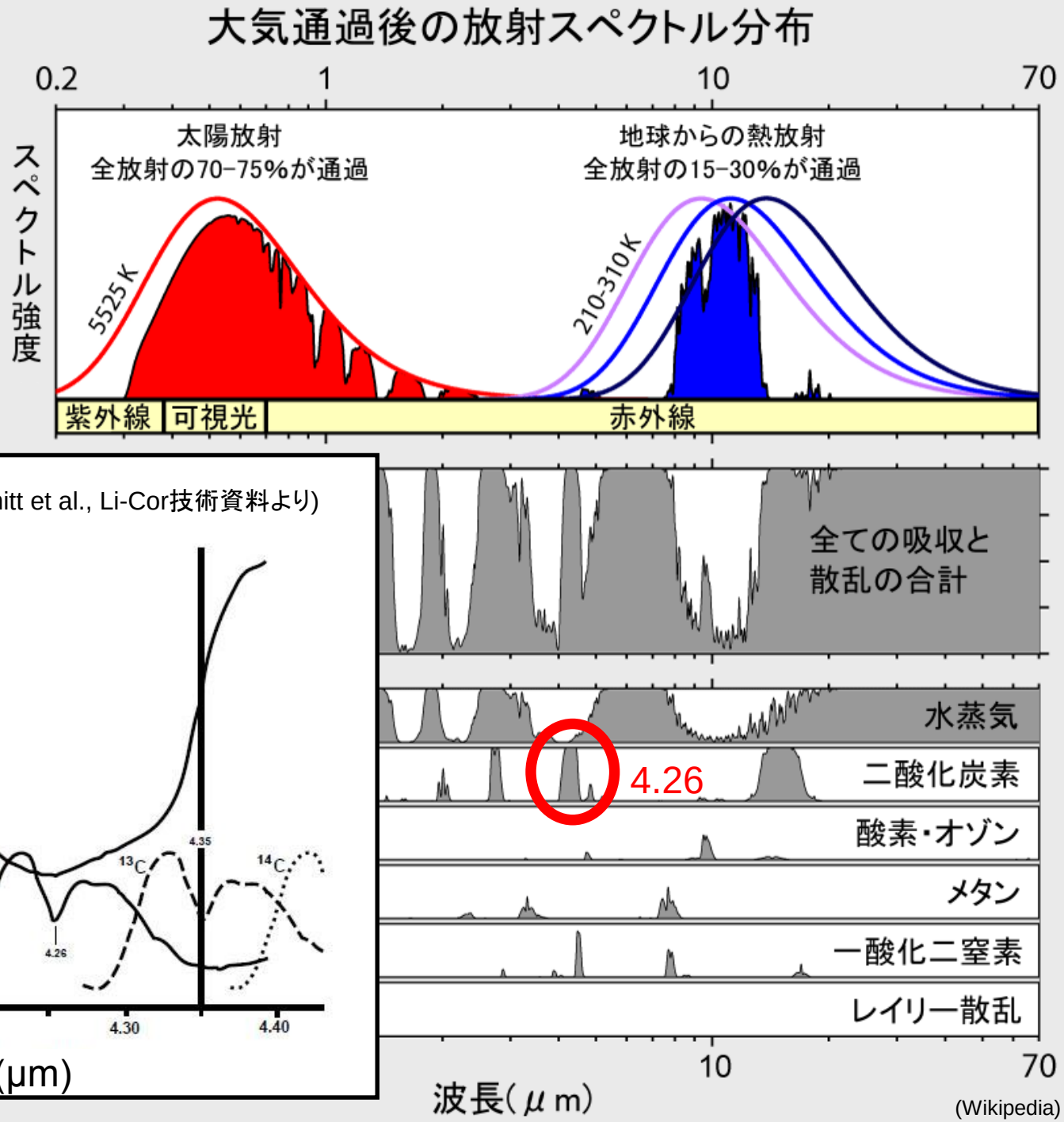



(Wikipedia)

$$\log(I_1 / I_0) = \varepsilon c\, l$$

$I_0$ ：媒質に入射する前の光の放射照度
$I_1$ ：媒質中を距離L移動したときの光の強度
ε：モル吸光係数
c ：媒質のモル濃度
l ：セル長


(McDermitt et al., Li-Cor技術資料より)
吸光量
4.00
4.10
4.20
4.30
4.40
波長 (μm)
12C
13C
14C
4.26
4.35


大気通過後の放射スペクトル分布
0.2
1
10
70
スペクトル強度
太陽放射
全放射の70−75%が通過
地球からの熱放射
全放射の15−30%が通過
5525 K
210-310 K
紫外線
可視光
赤外線
全ての吸収と
散乱の合計
水蒸気
4.26
二酸化炭素
酸素・オゾン
メタン
一酸化二窒素
レイリー散乱
10
70
波長(μm)

(Wikipedia)

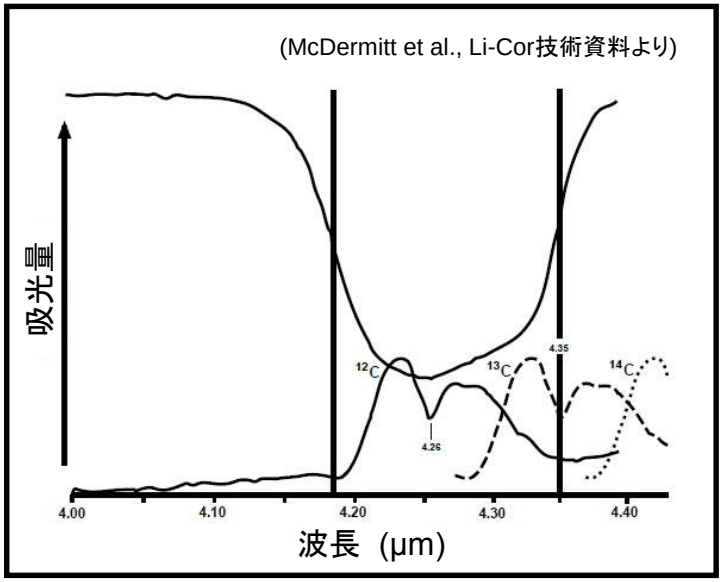
# 赤外線ガス分析計の仕組み

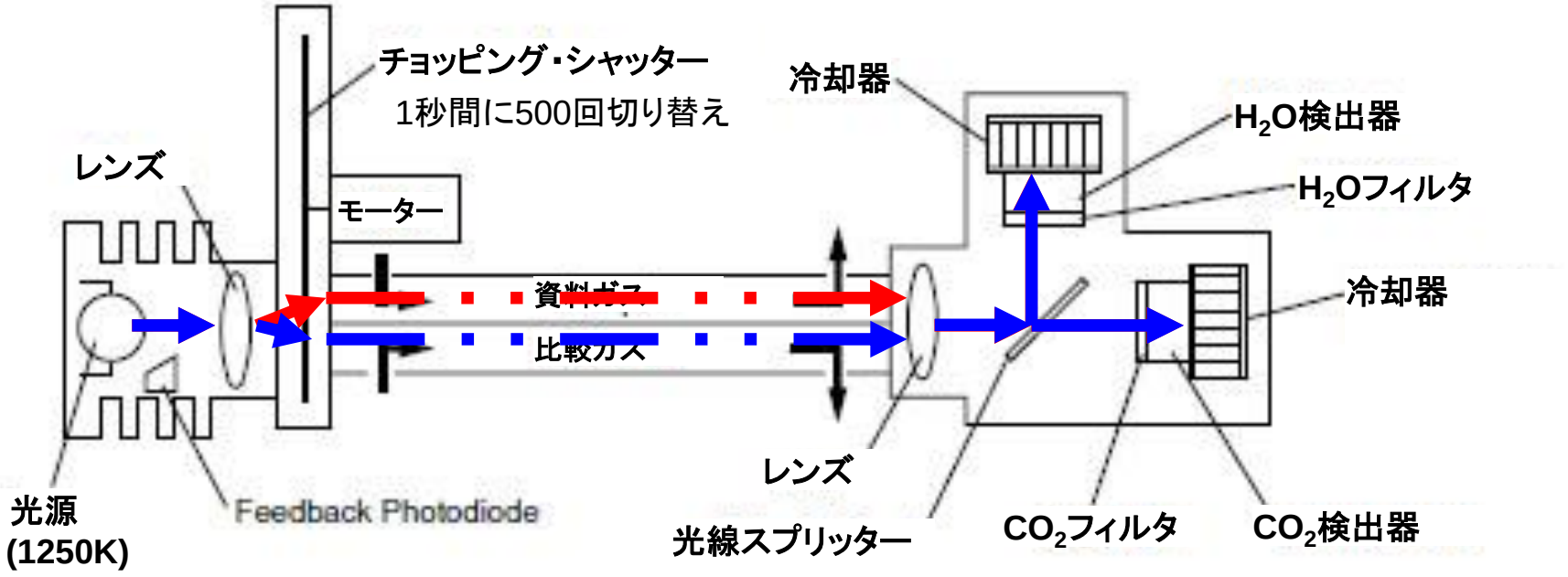
Li-Cor社　LI-6262分析計の場合

$CO_2$フィルタ　：　4.26μm（150nm バンドパス）

$H_2O$フィルタ　：　2.59μm (50nm バンドパス)

資料セルと比較セル内の赤外線の減衰率の
差から資料セルの資料セル中のモル数を算出




(LI-COR LI-6262 取扱説明書より)

# 理想気体の状態方程式

分析計では、この項を赤外線の吸光率から計測

$$PV = nRT$$

$$n/V = P/RT$$

P : 気圧 (Pa)、V : 体積 (L)、
R : 気体定数 ($8.31447 \times 10^3$ Pa L $K^{-1}$ $mol^{-1}$)、
T : 気温 (K)、n : モル数　(mol)

→ 分析計は、圧力（気圧、流量）の影響を受ける。

→ セルの温度を一定に保たないといけない。

# 赤外線ガス分析計の利点・欠点

**利点：**

応答時間が早い

長期連続測定が容易

**欠点：**

感度特性が時間によって変化

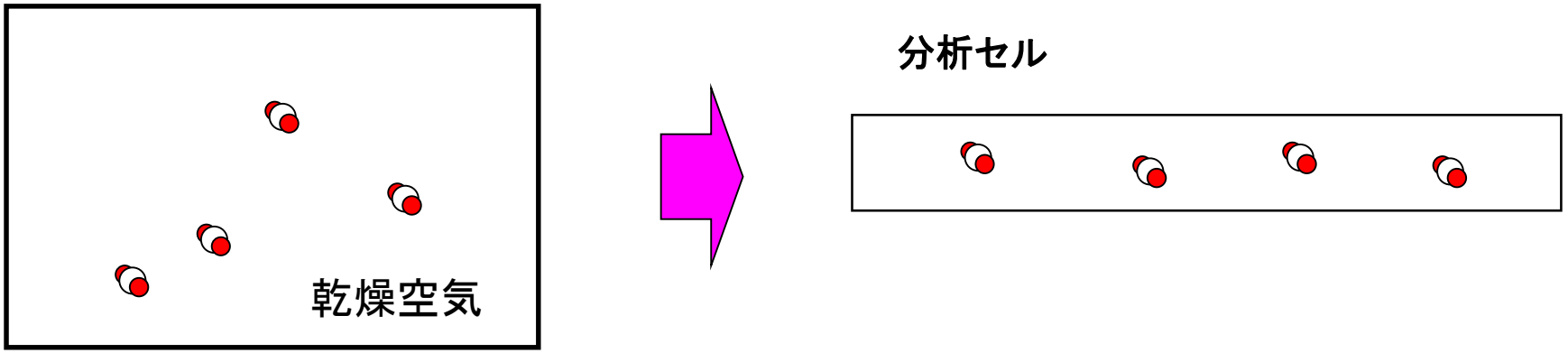
→頻繁に検定が必要

気圧、気温の補正が必要

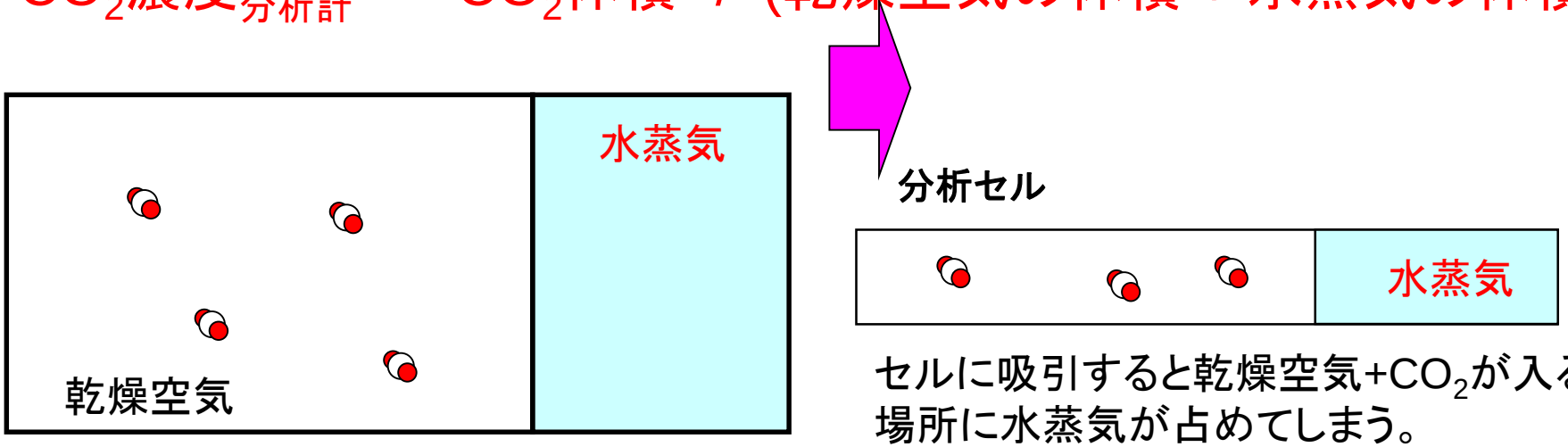
水蒸気の干渉を受ける（相互感度と稀釈効果）

# $CO_2$分析計の稀釈効果

$CO_2$濃度$_{実際}$ = $CO_2$体積 / 乾燥空気の体積




$CO_2$濃度$_{分析計}$ = $CO_2$体積 / (乾燥空気の体積 + 水蒸気の体積)




乾燥空気に対する$CO_2$モル数は同じ

セルに吸引すると乾燥空気+$CO_2$が入る場所に水蒸気が占めてしまう。

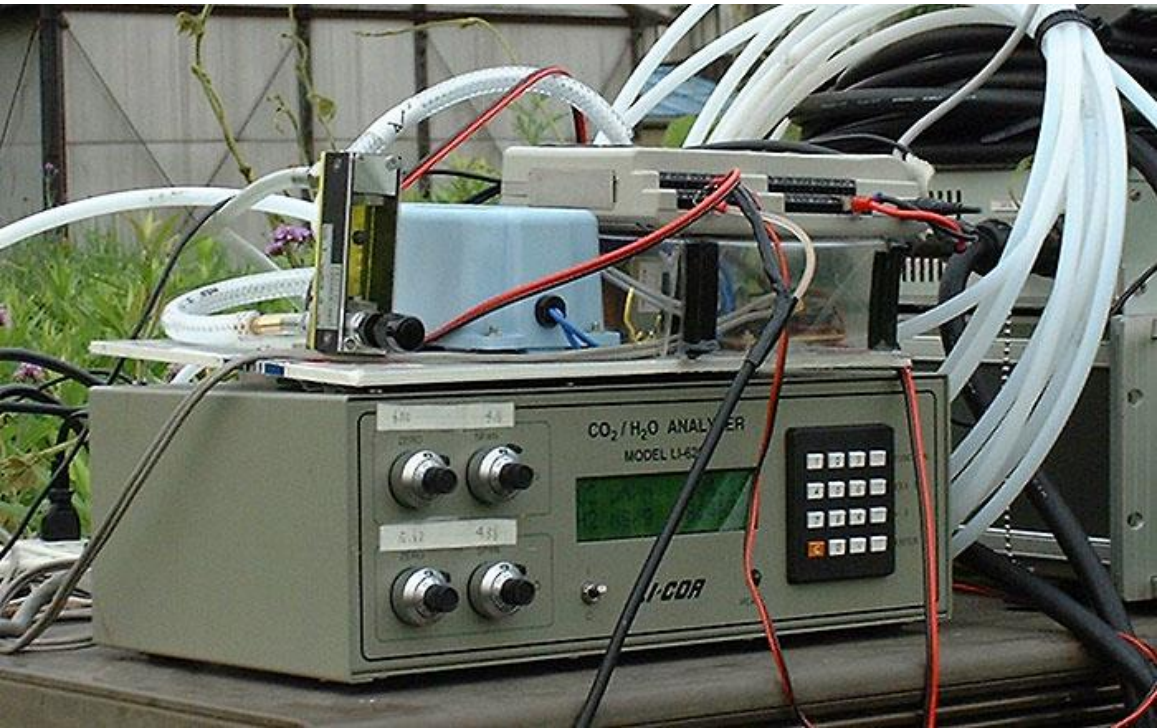
# 赤外線ガス分析計とセルの位置

**オープン・パス型**

セルが大気に露出
応答速度が速い
取り付けが容易
降雨など天候に左右される

**クローズド・パス型**

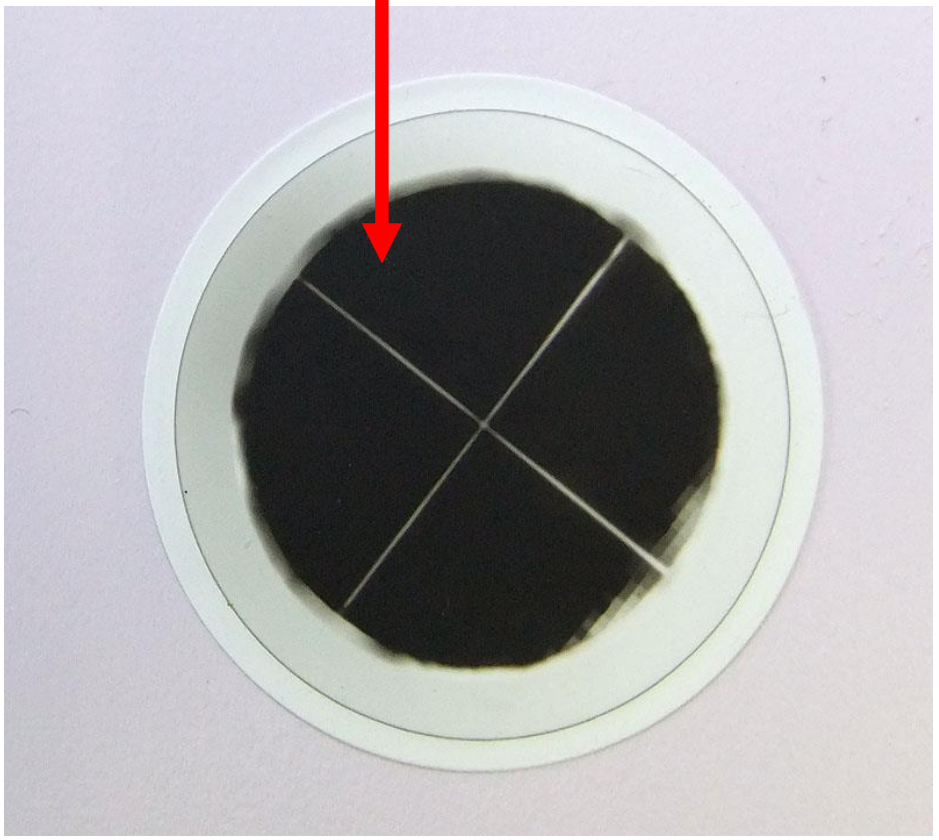
セルが大気に露出していない



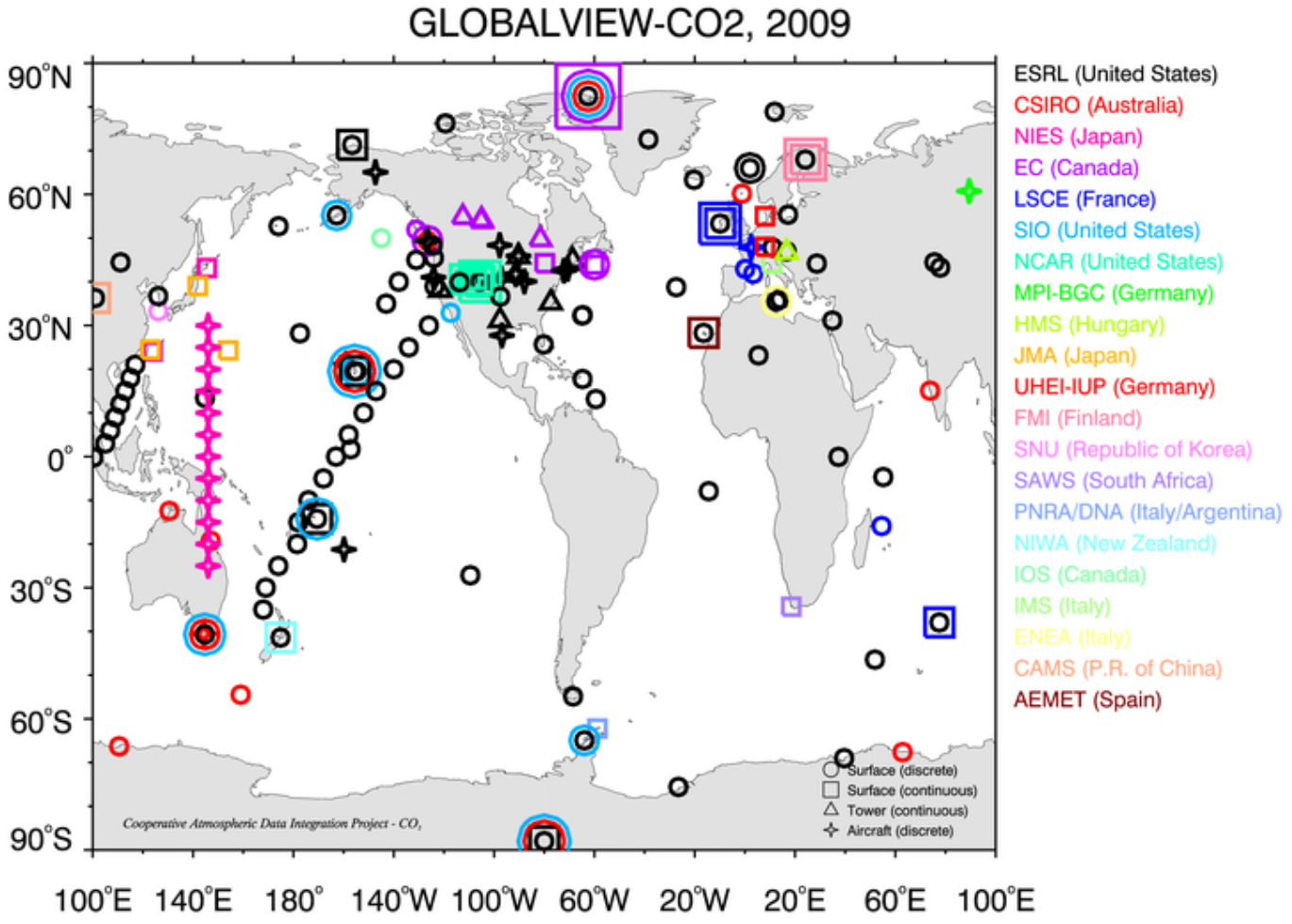
# エアフィルタ

クローズドタイプの分析計の配管には必ず、エアフィルタを使用する。

B4棟裏の芝生で、1ヶ月ほど使用



# 全球の観測網

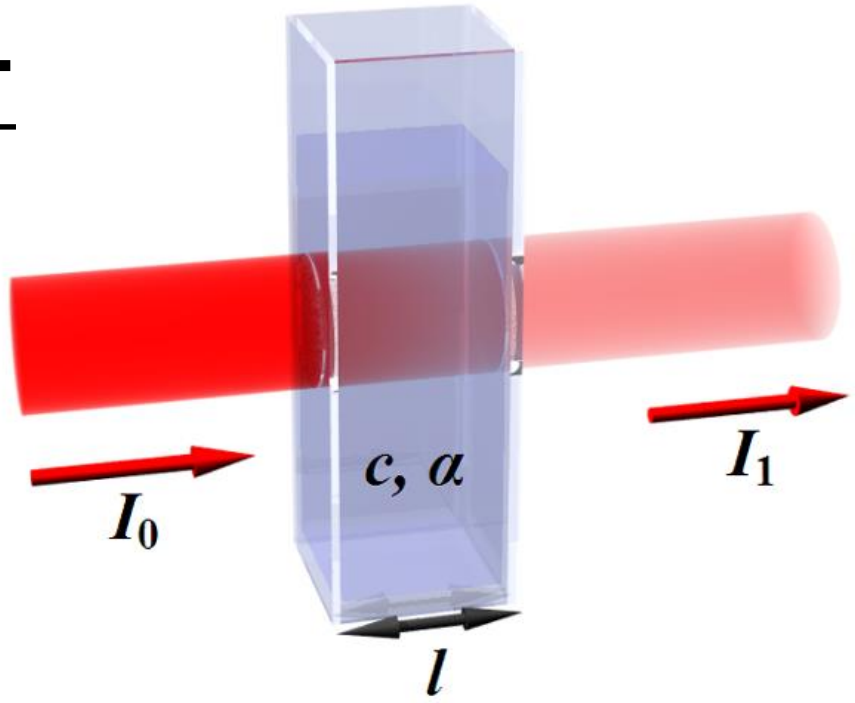



**下記の「GLOBALVIEW」のHPから$CO_2$濃度データが公開**

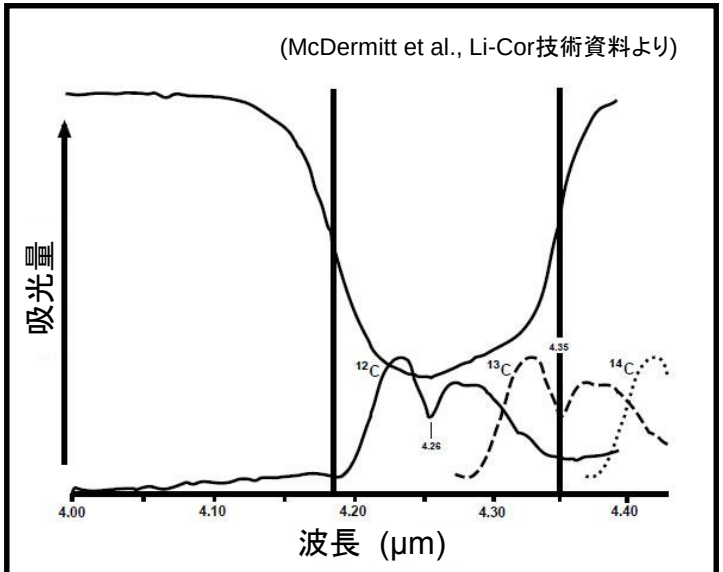
http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/globalview/co2/co2_intro.html

# より高精度な分析計

$$\log(I_1 / I_0) = \varepsilon c\, l$$

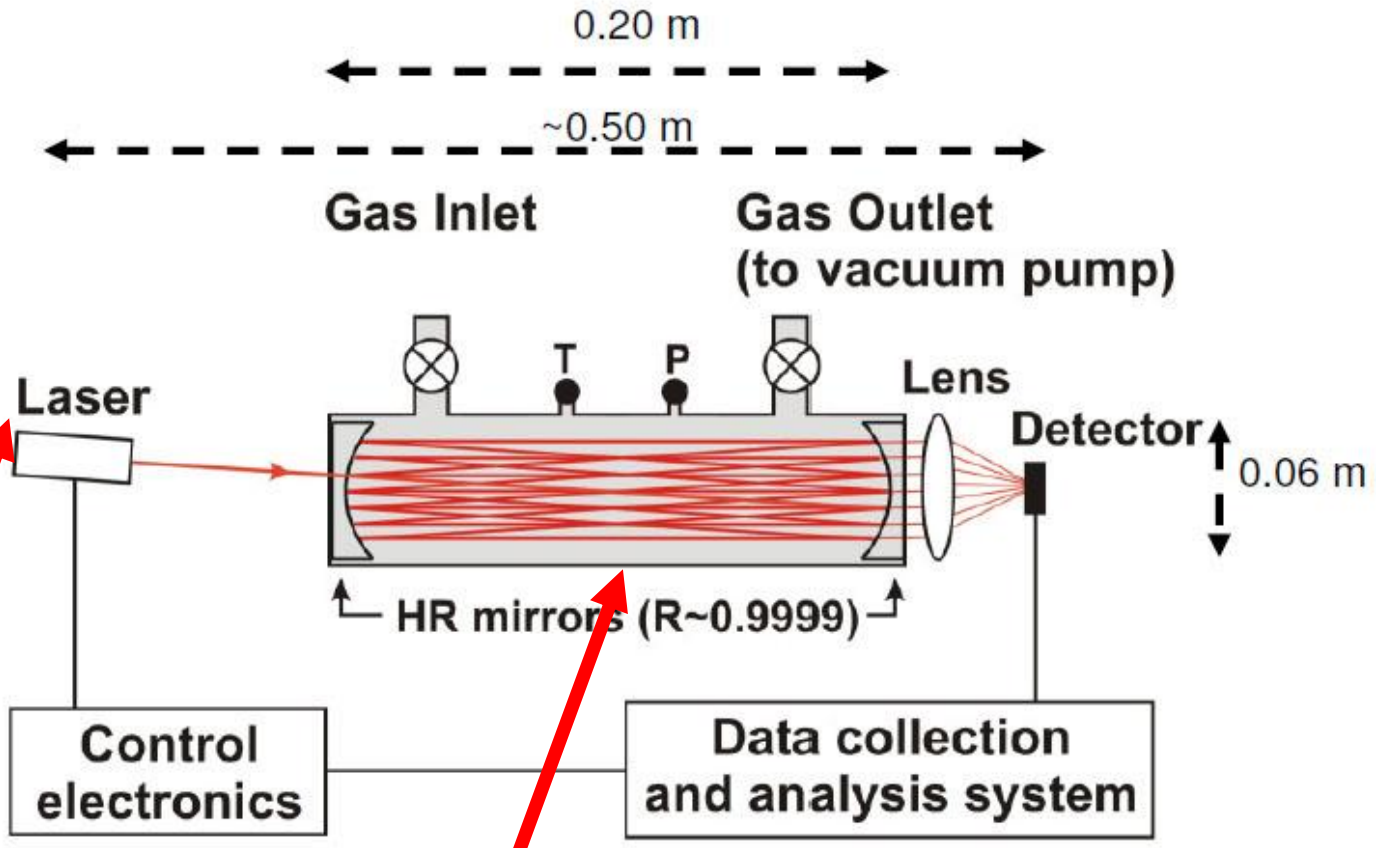



$I_0$ ：媒質に入射する前の光の放
$I_1$ ：媒質中を距離L移動したときの光の強度
ε：モル吸光係数
c ：媒質のモル濃度
l ：セル長



(Hendriks et al., 2008BG)

# レーザー分析計




波長選択性

光路長の延長

# 復習事項

- ☑ 大気中の$CO_2$濃度の変化傾向とその原因
- ☑ 温室効果について
- ☑ 赤外線ガス分析計の原理

# 引用・参考文献


Canadell, J., Le Quere, C., Raupach, M. R., Field, C. B., Buitenhuis, E. T., Ciais, P., Conway, T. J., Gillett, N. P., Houghton, R. A., and Marland, G. 2007. Contributions to accelerating atmospheric CO2 growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. PNAS, 104, 18866-18870.

Chapin Ⅲ, F. S., Matson, P. A. and Vitousek, P. M. 2012. *Principles of terrestrial ecosystem ecology 2nd edition*, New York, Springer-Verlag Press, 529pp.

Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U.Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang, 2007: Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

早坂忠裕, 1990: 温室効果気体. 天気, 37, 48-52.

Hendriks, D.M.D.,Dolman,A.J.,vanderMolen,M.K.,vanHuissteden,J.,2008.A compact andstableeddycovarianceset-upformethanemeasurementsusing off-axis integratedcavityoutputspectroscopy.Atmos.Chem.Phys.8,431–443.

Keeling, C. D., Whorf, T. P., Wahlen, M., van der Plicht, J., 1995: Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. Nature, 375, 666-670.

Kiehl, J. C. and Trenberth, K. E., Earth's annual global mean energy budget, Bull. Ameri. Meteoorol. Soc., 78, 197-208.

Li-Cor, 1996: Li-6262 $CO_2$/$H_2O$ analyzer instruction manual. Linclon, NE: Li-Cor, Inc.

McDermitt, D. K., Welles, J. M., Eckles, R. D., 1993: Effects of temperature, pressure and water vapor on gas phase infrared absorption by $CO_2$. Linclon, NE: Li-Cor, Inc.

Nemani, R., Keeling, C. D., Hashimoto, H., Jolly, W. M., Piper, S. C., Tucker, C. J., Myneni, R. B., and Running S. W., 2002: Climate-driven increases in global terrestrial net primary production from 2982 to 1999. Science, 300, 1560-1563.

文字信貴 2003. *植物と微気象 —群落大気の乱れとフラックス—*. 大阪公立大学共同出版会, 140pp.

文字信貴・平野高司・高見晋一・堀江武・桜谷哲夫, 1997: *農学・生態学のための気象環境学*, 丸善株式会社, 199pp.

中島映至・竹村俊彦, 2009: 放射強制力, 天気, 56, 29-31.

Solomon, S., D. et al,2007: Technical Summary. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the FourthAssessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY,USA.