

# 生態環境計測学 2018.04.25 の質問・補足

回答者 : 植山

1. 赤外線ガス分析計の原理について：1) 資料セルと比較セルの役割, 2) 光線スプリッター, 3) 光源の色温度が 1250 K に維持されている理由, 4) CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 検出器の役割

[Answer]

赤外線ガス分析計は、ランベルト・ベールの法則（1式）に基づき、赤外線の吸光度から対象空気の状態を計測する機器である。

$$\log(I_1/I_0) = \varepsilon c l \quad (1)$$

ここで、媒質に入射する前の光の放射照度 ( $I_0$ )、媒質中の距離  $l$  を移動した後の光の強度 ( $I_1$ )、 $\varepsilon$  : モル吸光係数 ( $\varepsilon$ )、媒質のモル濃度 ( $c$ )、セル長 ( $l$ ) である。分析計は、光源から赤外線を出し、セル通過後の赤外線の量を検出器(lead selenide solid state device)で計測することで、赤外線の減衰率を測定している。即ち、赤外線ガス分析計では、 $I_0$ 、 $\varepsilon$ 、 $l$  が既知であるため、 $I_1$  を計測することで、 $c$  を算出する。ここで、セルとはガス分析のために赤外線が通過する部分をあらわす。

Li-Cor 社の Li-6262 では CO<sub>2</sub> と水蒸気を同時に計測するために、光源から照射されセルを通過した赤外線は、光線スプリッターによって二方向に分けられる (図 1)。分けられた赤外線の一つは、CO<sub>2</sub> 計測のための 4.26 $\mu\text{m}$  のフィルタを通過して CO<sub>2</sub> 検出器に送られ、もう一方は、2.59 $\mu\text{m}$  のフィルタを通過して H<sub>2</sub>O 検出器に送られる。LI-6262 では、赤外線のセル中での反射率を高め、曇りを防ぐためにセルが金でコーティングされている。

光源のフォトダイオードの色温度は、1250 K に維持されている。物体から射出される赤外線のピーク波長 (赤外線強度が最大となる波長) は、物体の温度により変化する。ここで、ウィーンの変位則を用いて 1250 K の表面温度において赤外線射出量が最大となる波長を計算すると 2.94 $\mu\text{m}$  となり、CO<sub>2</sub> の吸収帯である 4.26 $\mu\text{m}$  付近の波長となっていることがわかる (図 2)。

光源からの赤外線の射出量を厳密に調整することは難しいため、検出器で正しく赤外線を計測したとしても光源からの赤外線量のふらつきが計測誤差になりうる。この問題を解決するために、Li-6262 では、資料セルと比較セルの 2 つのセルを持つ。資料セルには分析対象とする空気が流され、比較セルには赤外線吸光が生じない CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O が含まれない空気が流される。実際の CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O 濃度は、資料セルと比較セルの分析結果の差から算出される。

比較セルには CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 濃度が 0 ppm のガス (N<sub>2</sub> ガスなどがよく用いられる) が流されることが多いが、

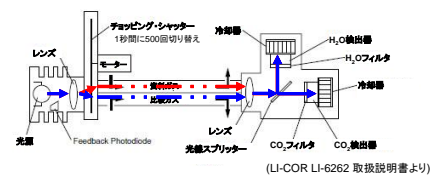


図 1. LI-6262 赤外線 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 分析計 (LI-6262 マニュアルより)

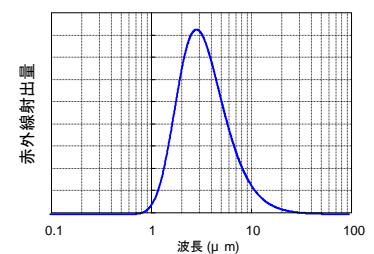


図 2. 表面温度 1250 K の物体から射出される赤外線放出スペクトル

資料セルへの配管内に過マンガン酸カリウムとソーダライムを取り付けることで CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O を除去して比較セル中の CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 濃度を 0 ppm にする場合もある。比較セル中のガスの CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 濃度は任意の濃度でよいと思われるが、特別な理由がない場合は 0 ppm 以外の濃度のガスが流されることはない。

赤外線ガス分析計で計測される濃度は、セル体積中に占める CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O のモル数である。

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ n/V &= P/RT \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $P$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $R$ 、 $T$  はそれぞれ、セル内気圧、セル体積、CO<sub>2</sub> (あるいは H<sub>2</sub>O) のモル数、気体定数、セル内温度を表す。2 式から、計測される  $n/V$  は  $n$  が一定であってもセル内気圧やセル内温度により変化することがわかる。分析計では、 $T$  を一定とするような工夫がなされているが、 $T$  や  $P$  が変動すると誤差要因となりえることに注意が必要である。ただし、 $T$  や  $P$  を正確に評価することができれば 2 式により後で計測値を補正することもできる。

ガス分析計は、外気温の変化や分析計内部の除湿薬品の劣化等により、時間に伴って感度が変化するため頻繁に校正する必要がある。オープンパス型分析計であれば、降雨や粉塵などがミラーに付着することで赤外線が余分に吸収され、汚れの程度に伴って感度が変化する。

参考文献：

LI-COR, 1996: LI-6262 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Analyzer instruction manual.

## 2. ランベルト・ベールの法則の導出方法

[Answer]

以下の Web site に記載がありますので、参考にしてください。

参考ホームページ：

茶山健二, 2018 年にアクセス: 環境計測のための機器分析法.

[http://kccn.konan-u.ac.jp/chemistry/ia/contents\\_02/06.html](http://kccn.konan-u.ac.jp/chemistry/ia/contents_02/06.html)

## 3. 放射強制力の単位 (W m<sup>-2</sup>) から温度 (K or °C) の単位への対応について補足が欲しい。

[Answer]

エネルギーの単位ワット(W)は、 $W=J\ s^{-1}$  である。ジュールは、仕事量、熱量の単位であるので、 $W$  は 1 秒間に供給あるいは損失する熱量、すなわち仕事率を表す。与えられた熱量による物質 (たとえば、空気や水) の温度の変化量は、以下の式で計算できる。

$$\Delta T = \Delta E * C^{-1} * W$$

ここで、 $\Delta T$ は単位時間における温度の変化量 ( $K s^{-1}$ )、 $\Delta E$ は仕事率 ( $W=J s^{-1}$ )、 $C$ は物質の熱容量 ( $J kg^{-1} K^{-1}$ )、 $W$ は物質の質量 ( $kg$ ) をあらわす。空気の熱容量は  $1005 J kg^{-1} K^{-1}$ 、水の熱容量は  $4186 J kg^{-1} K^{-1}$  であるため、同じ質量であれば空気よりも水を熱するのに4倍以上の熱量を必要とすることを意味する。また、空気の密度は  $1.2 kg m^{-3}$ 、海水の密度は  $1040 kg m^{-3}$  であるため、体積あたりで考えても気温よりも海水を昇温させるのに、より多くの熱量が必要となる。このため、放射強制力の変化によって生じた熱量増加の大部分は、海洋の昇温に使われている。

4. 地球のエネルギー収支について大気の放射収支がつりあっていないように思えたので補足が欲しい。

[Answer]

長波放射、乱流フラックス、短波放射の入力出力を考えると大気のエネルギーの収支は概ね閉じている。図3を参照すると、大気に入力されるエネルギーの総量は以下のように計算できる。

入力エネルギー

(太陽放射量を 100 とした時の相対値)

短波入力：19 + 4

長波入力：104

乱流フラックス入力：5 + 24

合計：156

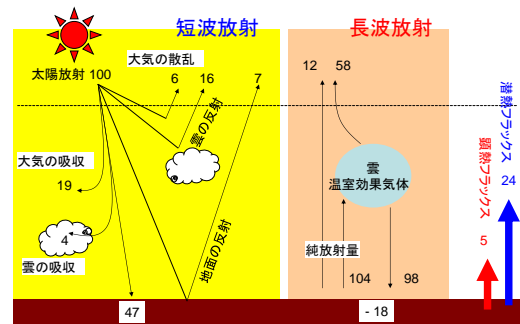


図 3. 地球のエネルギー収支 (Chapin et al., 2012)

長波により大気から射出されるエネルギー

$58 + 98 = 156$

ただし、実際は温室効果気体の濃度上昇によって大気や地表面のエネルギー収支に変化が生じているため、年々、海水温や気温の上昇、氷河や氷床の融解が観測されている。このエネルギーインバランスに起因するエネルギーの増分の殆どは海水を暖めるのに利用されている(図4)。

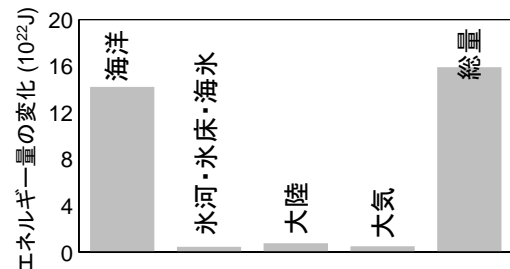


図 4. 1961-2003 年間の各要素のエネルギー変化量 (IPCC AR4, Fig. 5.4 を改変)

参考文献：

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

IPCC AR4: [http://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg1/en/ch5s5-2-2-3.html](http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch5s5-2-2-3.html)

5. CO<sub>2</sub>の増加分に比べてO<sub>2</sub>の減少分が多い理由と、海洋の吸収プロセスについて知りたい。

[Answer]

化石燃料を使用するとCO<sub>2</sub>を放出すると同時にO<sub>2</sub>を消費する。植物はCO<sub>2</sub>を取り込むときにO<sub>2</sub>を放出するが、海は放出しない。従って、海洋によって吸収された大気CO<sub>2</sub>の減少に対応するO<sub>2</sub>濃度の増加はない。その為、大気CO<sub>2</sub>濃度の増加率に対して、大気O<sub>2</sub>濃度の減少率の方が大きくなる。

表 1. CO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>収支の概念

	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
人為起源放出	+8	-8
陸域吸収	-3	+3
海洋吸収	-1	0
全球収支	+4	-5

海洋のCO<sub>2</sub>交換量( $F$ )は、大気中のCO<sub>2</sub>分圧( $pCO_{2a}$ )と海洋表層の平衡CO<sub>2</sub>分圧( $pCO_{2s}$ )の差に交換係数( $k_g$ )を乗じた以下の式で表すことが出来る (Siegenthaler and Sarmiento, 1993)。

$$F = k_g (pCO_{2a} - pCO_{2s})$$

ここで、 $F$ が正であるときは海洋がCO<sub>2</sub>の吸収源、負であるときは放出源として作用することを表す。大気中のCO<sub>2</sub>濃度が高まれば、 $(pCO_{2a} - pCO_{2s})$ が大きくなり、 $F$ が大きくなることが予想される。多くのCO<sub>2</sub>が海洋表層にとけると $pCO_{2s}$ が高くなり、吸収量は減少すると考えられるが、海洋循環により表層水が深層へ輸送され、 $pCO_{2s}$ の低い海水が表層に供給される。このため、深層水を含めた海水が産業革命以降の大気CO<sub>2</sub>濃度と平衡状態になるまでは、海洋はCO<sub>2</sub>の吸収源として作用すると考えられている。ただし、海洋のCO<sub>2</sub>吸収量は表層水が深層へ輸送される速度に依存するとされており、気候変動に伴う海洋循環の変化が将来の海洋のCO<sub>2</sub>収支に影響するとされている。深層への輸送が十分でなければ、吸収されたCO<sub>2</sub>によって海洋表層の全炭素量が高まればCO<sub>2</sub>の吸収も減る可能性がある。また、大海洋表層の全炭素量は、水温が低くなれば低くなり、また表層における海洋生物の光合成が高まれば低くなる。海洋の吸収量は、CO<sub>2</sub>などの物質循環や気候の変化によって変化する可能性がある。

参考文献：

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.

Siegenthaler, U., and Sarmiento J. L., 1993: Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365, 119-125.

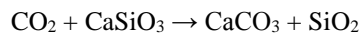
村田昌彦, 二酸化炭素を吸収する海の仕組み

(<http://www.jamstec.go.jp/frcgc/jp/sympo/2004/murata.html>)

6. 風化による CO<sub>2</sub> 吸収とはどういったものか

[Answer]

大気中の CO<sub>2</sub> は以下のような化学的風化作用によって大気から取り除かれる。



一般に化学的風化は生態系における炭素循環プロセス（光合成による取り込みなど）や海洋表層によるプロセスに比べて速度が遅いため、風化は短い時間スケールでは重要とならないが、10<sup>4</sup>～10<sup>6</sup>年の非常に長い時間スケールにおいて循環・収支に重要となる(IPCC, 2013)。

参考文献：

IPCC, 2013; 第5次報告 (Hartmann, D.L., A.M.G. Klein Tank, M. Rusticucci, L.V. et al, 2013: Observations: Atmosphere and Surface. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.)

山賀 進 (2018年にアクセス), 第二部－2－ 地球の科学

(<http://www.s-yamaga.jp/nanimono/chikyu/chisototaisekigan-01.htm>)