

2.5 簡易渦集積法

Relaxed eddy accumulation (REA) method

概要

渦相関法は、地表面におけるフラックス観測を行う上で用いる仮定が少ないため、最も直接的なフラックス観測手法として知られている。渦相関法によってメタンや揮発性有機化合物 (VOC) 等の微量気体のフラックス観測を行う場合、通常 10Hz 程度の時間間隔で超音波風速温度計 (SAT) によって測定される風速の鉛直成分 w の変動に合わせて、これらの微量気体の濃度変動を非常に早い応答速度で測定する必要がある。しかし、微量気体の分析にガスクロマトグラフ (GC) 等の分析装置を用いる場合、その分析時間は数分から数十分以上であるため、渦相関法の適用ができない。このような場合によく用いられるフラックス観測手法が、Businger and Oncley (1990) が提案する簡易渦集積法 (Relaxed eddy accumulation method, 以下 REA 法と略す) である。

REA 法では、2つのサンプル空気貯蔵器を用意し、 w が正の場合 (上向き) と負の場合 (下向き) に分けて、各貯蔵器にサンプル空気を集積する。その後、一定時間内に各貯蔵器に集められたサンプル空気大気微量気体密度を分析し、2つのサンプルの差 ($\Delta\rho_g$ [mgm⁻³]) を求め、これに w の標準偏差 (σ_w [ms⁻¹]) と実験的に求められる係数 (b) を乗じてフラックス (F_g [mgm⁻²s⁻¹]) を求める。このように、測定対象成分の濃度が微量であり、濃度分析に時間を要する分析装置を用いる必要がある場合などにおいて、渦相関法に準じるフラックス観測手法として用いられているのが REA 法である。

測定原理

REA 法の基本となる渦集積法 (True eddy accumulation method) のフラックス測定では、鉛直風速の大きさに比例させて大気サンプリング時の流量を変え、 w が正の場合 (w^+) と負の場合 (w^-) で分けて一定時間、貯蔵器にサンプル空気を集積して時間平均し、微量気体の密度 (ρ_g [mgm⁻²s⁻¹]) を求める。渦集積法としては高速でパルス発信器と同期して動くステップモータを制御して、これに連結したシリンジを高速で動作させる方法 (Komori *et al.*, 2004) 等が提案されている。渦集積法では微量気体の鉛直フラックス (F_g [mgm⁻²s⁻¹]) は次のように示される。

$$F_g = \overline{w^+ \rho_g} + \overline{w^- \rho_g} \quad (2.5-1)$$

渦集積法は、早い応答速度でサンプリング流量を制御するため、測定システムが複雑化する。一方、サンプリング流量を一定にすることによって、測定を簡易化した手法が REA 法である。REA 法では、微量気体の鉛直フラックス (F_g) は次のように示される。

$$F_g = b \cdot \sigma_w \cdot \Delta\rho_g \quad (2.5-2)$$

ここで、 $\Delta\rho_g$ は一定時間内に各貯蔵器に集積された大気微量気体の平均密度の差、 σ_w は w の標準偏差、 b は実験的に求められる係数である。係数 b は、顕熱フラックスなどの渦相関法で測定可能な成分から求

める。対象とする微量気体フラックスの b を顕熱フラックスの b と等しいと仮定した場合、顕熱フラックスと b の関係は次の式で示される。

$$\overline{w'T'} = b\sigma_w(T^+ + T^-) \quad (2.5-3)$$

左辺は渦相関法で求めた顕熱フラックス、右辺は REA 法で求めた顕熱フラックスである。 T^+ と T^- は、それぞれ w が正の場合と負の場合の各平均温度 [K] である。これを b について解くと下記の通りとなる。

$$b = \frac{\overline{w'T'}}{\sigma_w(T^+ - T^-)} \quad (2.5-4)$$

REA 法システムの構成

大気微量気体の採取装置は主に SAT, 電磁弁, ポンプ, マスフローコントローラ, 貯蔵器, 米国 Campbell Scientific, Inc 製の CR1000 や PC 等のプログラム可能な記録装置等からなる。SAT の近くにおいて、ポンプによって取り込まれたサンプル空気は、電磁弁 (Photo 2.5-1) の高速の動作によって w が正の時、負の時で分離されて貯蔵器に集積される (Fig. 2.5-1, 2 を参照。赤いラインが w が正の時の流路, 青いラインが負の時の流路を示す)。このときサンプル空気の流量はマスフローコントローラによって一定に制御されるが、サンプリング量が捕集管の破瓜容量を超えないように小流量 (0.2Lmin^{-1} 以下) に設定する。一方、風速変動の影響を受けない一定の吸入量 (4Lmin^{-1} 以上) を維持する必要があるために、バイパスを用いた構成とする。また、電磁弁切り替え時の圧力を一定にする目的で系内に三方弁を設け、吸入口閉鎖時に活性炭を通過した VOC フリーの空気を代わりに供給する構成とする。

電磁弁の制御には CR1000 等のプログラム可能なデータロガーが、風速と温度を記録すると共に w の移動平均値と比較して w の正負を判定する目的で用いられる (Photo 2.5-2)。 w の平均化時間は長周期の風速の変動の影響を受けないよう実際の観測条件に応じて決定するが、15 分以下の短い時間に設定する場合が多い。平均化時間を 15 分とし 10Hz で記録した場合、判定の 0.1 秒前までの 9000 データの移動平均値と比較して w の正負の判定を行うことになる。REA 法ではデータロガーや風速計の最小分解能を下回るような微風速時の影響を除去する目的で閾値を設けて、閾値以下の風速のときに微量ガス成分を貯蔵せず放出する帯域 (デットバンド) を設定する場合がある。

微量ガスはそれぞれ吸着性の強さや、沸点、大気中寿命などの点で異なる特徴を持っているため、目的とする微量ガスそれぞれの特徴と分析手法上の必要性に合わせて REA 法のシステムを専用に構成する必要がある。例えば貯蔵容器としてはメタンの場合、PTFE 製の大型のテドラーバッグが用いられることが多い。一方、イソプレンやテルペ



Photo 2.5-1 REA 法システムの SAT と空気の取り入れ口の例。(山城水文試験地)

ン類等の VOC の貯蔵には直径 6mm 程度の細いステンレス管あるいはガラス管に吸着剤を充填した大気捕集管やキャニスタ（ガラス製あるいはステンレス製の真空容器）を多連装した貯蔵システム（Photo 2.5-3）が用いられることが多い。この貯蔵システムはプログラブルリレー等で一定時間ごとに流路を切り替えて自動で大気サンプリングを行うシステムである。測定システムの構成では、大気採取口になるべく近い位置で流量を一定に保ちつつ、高い応答性をもってサンプル空気を分離すること、流路における吸着やオゾンなどによる分解の影響を極力抑えて貯蔵するなど、高精度の分析結果を得るための工夫を施すことに対して特に注意を要する。それらの対策としては、紫外線の遮蔽、オゾンスクラバの設置、PTFE 製素材や加熱導管の使用などが挙げられる。

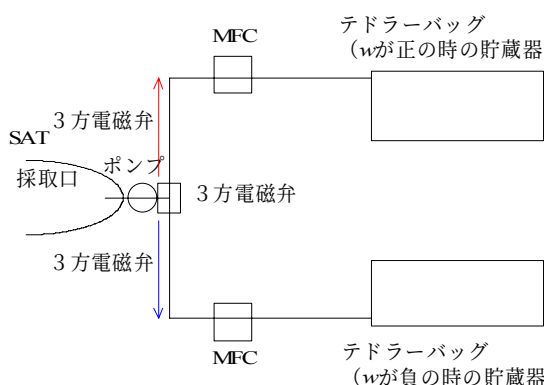


Fig. 2.5-1 REA 法システム（メタン用）の構成図

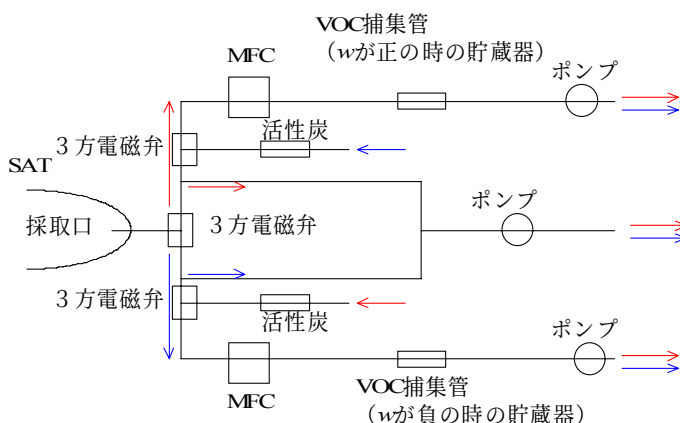


Fig. 2.5-2 REA 法システム（VOC 用）の構成図

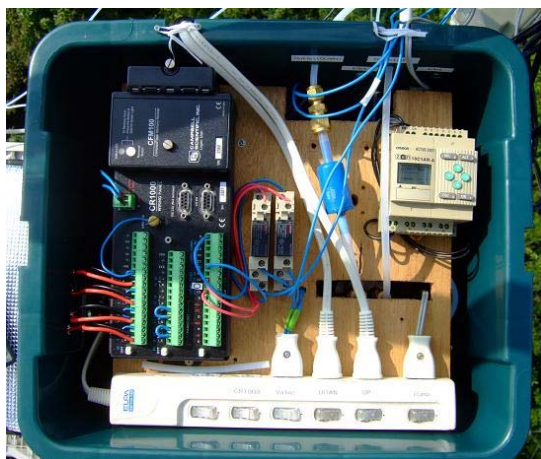


Photo 2.5-2 CR1000 を用いた REA 法システムの制御部の例。（富士吉田森林気象試験地）

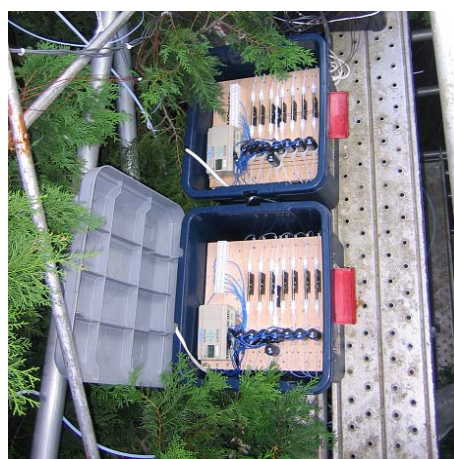


Photo 2.5-3 多連装された VOC 貯蔵器（捕集管）の例。（富士吉田森林気象試験地）

測定の流れ

一般的な微量ガスフラックスの測定の流れは下記の通りである。

- 1) SAT による w の観測と平均化
- 2) w の正負の判定と電磁弁の切り替えと判定結果の記録
- 3) 貯蔵器の自動交換（あるいは次の集積時間中に現地における自動分析）

- 4) 現地における自動分析を行わない場合、貯蔵器を分析室に持ち帰り、分析装置を校正用標準ガスを用いて校正した後分析し、 w の正負時での濃度差を求める
- 5) 顕熱フラックスを用いた b 値の算出

分析装置の種類

微量ガスの分析装置としては主にガスクロマトグラフが用いられてきたが、近年それ以外の分析装置も用いられるようになってきている。微量ガスのフラックス観測に用いられる分析機器の例としては下記のような種類がある。

ガスクロマトグラフ水素炎イオン検出器

ガスクロマトグラフ水素炎イオン検出器 (GC-FID) は CO_2 と CO を除く炭素化合物にのみ反応するため、検出時に他の成分の影響を受けにくい特徴を持つ。また、適切なカラムを用いて成分の分離を行うことで、各成分についての高感度な定量分析が可能である。非常に構造がシンプルで低価格な上、安定性が高く、ランニングコストも低い。メタン分析には活性炭等を詰めたパックドカラム、VOC（揮発性有機化合物）分析にはキャピラリーカラムが用いられる。分析にはメタンで数分、VOC ではそれ以上の保持時間を要し、カラム温度を上げて高沸点成分も分析する昇温分析では分析後の冷却時間も必要とする。定性分析においては保持時間以外の情報が得られないため、標準物質やガスクロマトグラフ質量分析器からの情報を用いる必要がある。分析に必要な水素ガスについては、漏出時には爆発を引き起こす可能性があるため、警報器などの安全装置や自動発生装置を用い、良好な換気に心がけるなどの、安全対策に注意を要する。

ガスクロマトグラフ電子捕獲検出器

ガスクロマトグラフ電子捕獲検出器 (GC-ECD) は化合物が自由電子を捕獲して基底電流が変化する反応を利用した分析器で、京都議定書で規制された温室効果ガスである N_2O （亜酸化窒素）の検出に用いられる。大気中の N_2O 濃度は 310ppb 程度と微量であるため、大気中の N_2 と O_2 のピークの影響を受ける。このためハートカットと呼ばれるカラム中目的成分のピーク付近のみの抽出を行い検出器で分析を行う。また、GC-ECD は電子と結合する特定成分（ハロゲン化物、ニトロ化合物等）の親電子物質に対してきわめて感度の高い検出器であり、モントリオール議定書で規制された臭化メチル (CH_3Br) の分析にも用いられる。GC-ECD には放射線型と非放射線型があり、放射線型は使用条件及び保管条件について放射線に関連する法令の遵守が義務づけられている。

ガスクロマトグラフ質量分析器

ガスクロマトグラフ質量分析器 (GC-MS) は非常に高感度であることから大気中の微量ガスの定性・定量分析に多く用いられている。質量分析器では化学構造を反映したマススペクトルが得られる特徴がある。非常に低濃度の微量ガスの分析では、導入時の前処理として濃縮を必要とする。REA 法による VOC フラックス観測で多く用いられている手法として、吸着剤の入った大気捕集管を貯蔵器として持ち帰り、これを加熱脱着装置で加熱脱離し、クライオフォーカスと呼ばれるコールドトラップでの冷却濃縮及び加熱導入を経た GC-MS 分析が行われている。また、キャニスタで大気を持ち帰り、3 ステージ

トラップと呼ばれる水分の選択的除去処理後の導入によって、従来困難であった水溶性成分であるアルコール類の分析も行われるようになっている。分析時間はキャピラリーカラムを用いる GC-FID と同様であるが、ターボ分子ポンプの交換などに比較的多額の維持費を要する。

ソフトイオン化法質量分析計

ソフトイオン化法質量分析計の1つである陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) は純水の蒸気をイオン化してプライマリイオン源としており、プロトンとの親和性が水よりも小さいアルカン、エチレン、プロピレン、アセチレンや、無機ガス（硫化水素を除く）以外のガスの検出が可能である。大気導入時における成分の濃縮などの前処理が不要であり、定量分析において GC-MS よりも測定誤差が少なく、非常に高精度で連続的な分析が可能な特徴を持つ。さらに、数秒間隔で同時に複数の VOC の定量が可能な特徴も持つ。この高い時間応答性を利用した渦相関法と REA 法の間頭に位置する測定手法として、分析時間間隔で分画し、1 秒以下の大気サンプリングと分析、w の記録を行う分画乱流変動法 (disjunct eddy covariance method, DEC 法) の開発も行われている (Rinne *et al.*, 2000)。このサンプリング手法は大気のサンプリング時間を可能な限り短くすることによって小さな渦による輸送の影響を反映させることを目指している。実際には、DEC 法を改良した vDEC 法 (virtual disjunct eddy covariance method, Karl, 2002) も化合物のフラックス観測には多く用いられている。

ソフトイオン化法質量分析計としては、イオン分子反応質量分析計 (IMR-MS) もある。これは PTR-MS よりも高価ではあるが全てのガスの測定が可能で PTR-MS と同等の感度を持つ。IMR-MS はプライマリイオン源として Hg, Xe, Kr の3種類のガスを用いており、PTR-MS よりもフラグメンテーション（結合が破れ小さなイオンに断片化すること）がやや起こりやすいが、複数のイオン源でフラグメンテーションを分析することで物質の特定も可能とする。一方で、PTR-MS も複数のイオン源をオプションとして装備することが可能になっており、両者の機能面での違いは少なくなっている。

波長可変ダイオードレーザ分光計

波長可変ダイオードレーザ分光計 (TDLS) では、2 枚の高反射率のミラーを向かい合わせ数 km の長い光路を確保し、その中でレーザを多重反射させ、その強度の減衰量や減衰時間を測定する。この手法ではミラーや光源のアラインメント調整が実験室外での観測における大きな課題となっていた。しかし、近年、レンズを用いた光学的な工夫等によってメタン計等についてこの問題は解消されてきている。米国 Los Gatos Research, Inc. 製の高速メタン計はセルの容量が 408ml と大きい上、セル内部を低圧に維持する必要があるため、短時間間隔の測定に大型の真空ポンプによる吸引を必要とする特徴がある。Picarro Inc. 製の乱流変動法用とされているメタン計 G2311-f はセル容量が小さく、キャビティリングダウン分光法 (cavity ring down spectroscopy, CRDS) と呼ばれる別のレーザ分光法を用いれば H₂O と CO₂ を同時に測定可能である。

化学発光法分析計

イソプレンやエチレンの測定には化学発光法を利用した計器が開発されている。イソプレン計の場合、高濃度のオゾンで満たされた反応セル内に大気を導入し、セル内でオゾンとイソプレンが化学発光して発する紫外光 (430nm) をフィルタで選択し、電子増倍管で測定する。エチレン計ではエチレンによる

化学発光が長時間持続する性質を利用し、混合槽で NO とオゾンの化学発光を終了させ、混合槽通過後にエチレンによる化学発光を測定する。化学発光法は干渉成分の影響を受けやすい特徴がある。

設置

設置箇所の選定

REA 法システムの大気サンプリング用吸入口の位置は、SAT のなるべく近傍でかつ、鉛直風速成分に影響を及ぼさない位置とする。さらに、電磁弁による流路の切り替え位置も時間遅れを生じさせないために、吸入口の直後とする。吸入時の流量に対して風速変動の影響を受けないために十分な吸引力を確保し、マスフローコントローラで一定に制御する。分析装置への水の進入や内部での凝結に特に注意を要する。

Tips!

Campbell の CR1000 には 12VDC 出力用のスイッチが付いた端子が標準で装備されている (SW12V 端子)。これは 20°C 条件下で 900mA までの電流を流すことができるため、直接電磁弁を制御することも可能である。一方、C1 から C8 までのデジタル I/O ポートは 3.5V で 2.0mA までの電流しか出力できないため、これらのポートを各種制御に用いるためにはリレーを利用した回路を必要とする。この回路例は CR1000 のオペレータマニュアルの 5 章に掲載されている。

Tips 2.5-1