

RF-062 陸域生態系CO₂フラックスの分離評価を目的とした同位体・微量ガス観測手法の開発

独立行政法人国立環境研究所

地球環境研究センター 炭素循環研究室 高橋善幸

地球環境研究センター 陸域モニタリング推進室 平田竜一

(平成20年1月より独立行政法人農業環境技術研究所 大気環境研究領域)

平成18～19年度合計予算額 19,304千円

(うち、平成19年度予算額 9,307千円)

※上記の合計予算額には、間接経費4,454千円を含む

[要旨]

気候変動による温度や降水量といった環境因子の変動のもたらす陸域生態系の炭素吸収量の変化を予測するためには、陸域生態系で直接観測される正味のCO₂フラックスを呼吸・光合成など構成成分毎に分離した上で、それぞれの環境因子に対する応答特性の違いを評価する必要がある。一般に呼吸・光合成分離は、夜間の観測値から導出した経験的な温度近似式で生態系呼吸量を表し、この近似式からの差を光合成とみなすことにより行う。この手法では、温度以外の環境因子、例えば水分条件やフェノロジーに関連した生態系の応答特性を正確に評価することが困難である。本研究では、陸域生態系のCO₂フラックスの環境因子に対する応答特性の解析の高度化を目標として、従来の手法とは異なる、生態系の光合成・呼吸でのCO₂交換に直接的な関連性のある吸収・放出プロセスを持つ二酸化炭素の安定同位体比と硫化カルボニルを化学的指標（化学トレーサー）を用いた呼吸・光合成の分離評価手法の開発を行った。これらの複数の化学トレーサー成分の群落スケールでのフラックスを同時に計測するために、渦集積法を基本原理として群落上の鉛直風速の上下成分を別々のリザーバーに貯留し、これをガラスフラスコに移充填するサンプリングシステムを開発するとともに、大気中のCO₂に対してほぼ100万分の1の濃度で存在する硫化カルボニルを少量の試料から高精度に測定するラボ分析システムを開発した。

[キーワード] 二酸化炭素、気候変動、フラックス、将来予測、トレーサー

1. はじめに

(1) 呼吸光合成分離評価の重要性

国際的な研究ネットワークであるFLUXNETなどで陸域生態系の炭素吸収量を把握するために用いられている標準的観測的手法として、タワーによる渦相関法がある。この手法により直接観測されるNEE (Net Ecosystem Exchange: 正味の生態系交換量) は「呼吸による放出」と「光合成による吸収」の二つのグロスCO₂フラックス (RE: Ecosystem Respiration、生態系呼吸量; GPP: Gross Primary Productivity、総一次生産量) の差分である。

$$\begin{array}{rclcl} \text{NEE} & = & \text{RE} & + & \text{GPP} \\ \text{正味} & & \text{呼吸} & & \text{光合成} \\ \text{(観測)} & & & & \end{array}$$

実際にはNEEの絶対値はRE、GPPそれぞれの絶対値の数十分の一に過ぎず、グロスCO₂フラックスの僅かなバランスの変動がNEEを大きく変動させる。REとGPPは温度や水分などの環境因子の変動に対して、異なる応答特性を持っているので、将来的な気候変動により陸域生態系の正味の炭素吸収量がどのように推移していくか予測するためには、直接観測されるNEEをREとGPPに分離し、その環境因子に対する応答特性を評価することが重要である。

(2) 通常の呼吸光合成分離評価手法とその問題

一般的には、直接観測されるCO₂の正味のフラックスからREとGPPを分離するために「光合成」が無視できる夜間のNEE観測値をもとにREを温度の関数として経験的に近似し、観測されたNEEと経験的温度近似式により計算されたREの差分をGPPとするアプローチが用いられている。この手法は、基本的な観測データのみで特別な観測装置を用いることなく、集積したデータから呼吸と光合成を分離評価できるため、汎用性が高く、これまで多くの有用な知見を与えてきた。しかしながら、このアプローチではREを温度のみの関数として表すことにより生じるいくつかの制約が存在する。

1) 夜間観測値の不確かさの影響：

呼吸量を温度の式として表すために必要な渦相関法による夜間のCO₂フラックスのデータは、大気の構造が安定している条件で観測されることが多く、貯留（生態系からのCO₂交換のシグナルが大気の下層に貯まったまま、上空に拡散しにくいこと）や移流（生態系からのCO₂シグナルが上空に拡散せず、水平方向に輸送されてしまうこと）の影響を受けやすい。貯留の効果は、渦相関法により計測されるデータに大きなバラツキを与えるために、温度近似式の不確かさにつながる。一方、移流の効果は、生態系呼吸量の過小評価をもたらす。このように、夜間の観測データは渦拡散以外の物理的な輸送プロセスの影響により生態学的なCO₂交換のシグナルとしては劣化しており、これをもとにした呼吸量の温度近似には大きな不確かさが生じる。

2) 温度以外の因子への応答特性の評価の困難：

呼吸量を温度の式として表すため、温度以外の因子、例えば「植物活性の季節性」や「水分条件の変化」の影響について詳細な議論が困難である。低緯度の季節林や内陸部、地中海性気候などの場所では、呼吸量が水分の獲得条件にも強く左右される。温度のみによる呼吸量の定式化は、降水量の変化などに対する応答を予測するためには十分ではないと考えられる。

3) 短期間の観測への適用が困難：

呼吸量を温度の関数として定式化するためには、対象となる温度域の範囲が十分大きいことが要求される。観測期間を限定した短期的な観測においては、対象温度域の範囲が不十分となり、経験的温度近似式を精度良く定義することが困難となる。現在の国際的な観測ネ

ネットワークで重要な空白域となっている場所の多くは、電源などのインフラやロジスティックの困難な場所が多く、長期間の継続観測が困難な場合が多い。このような場所では、短期間で適用可能な代替アプローチが望まれる。

4) 適用できる空間スケールの限定：

大気・陸域生態系間のCO₂フラックスの観測研究として、航空機を用いた境界層スケールでの観測などが最近実施されているが、経験的溫度近似式により生態系呼吸量を溫度の関数として表現する従来の手法はタワーによる長期連続観測を前提としたものであり、そのコンセプトはタワー観測以外には応用できない。そのため、適用できる空間スケールはおおよそ1km²程度に限定される。

(3) 化学トレーサーにより呼吸・光合成分離手法のコンセプト

本研究では、これら溫度近似式を用いた方法とは異なる独立したアプローチを開発することを目指し、化学的指標物質（トレーサー）のフラックスを用いた呼吸・光合成手法に注目し、複数の指標物質を用いて、多面的かつより効果的にCO₂フラックスの分離推定を制約する方法の開発を行った。

化学的トレーサーを用いたCO₂フラックスの分離評価手法の基本的なコンセプトは以下の通りである。大気と陸域生態系のガス交換に関して、呼吸と光合成に関連した吸収・放出特性を持つスカラー量（これをXとする）を想定する。このスカラー量XとCO₂の交換量の関係が、呼吸の際と光合成の際で異なり、さらに、その関係が直接的・間接的に定量可能であれば、このXのフラックスを独立変数として導入することでCO₂のみの収支式と独立した新たな収支式が定義できる。これを図として示すと図1となる。

横軸にCO₂のフラックス、縦軸にトレーサーXのフラックスをとり、2次元のベクトル空間で考えてみる。CO₂とトレーサーXの正味のフラックスが観測できれば、図中の矢印Aが定義できる。これに加えて、光合成の際のCO₂とXのフラックスの関係（図中の矢印Bの勾配）と呼吸の際のCO₂とXのフラックスの関係（図中の矢印Cの勾配）が分かれば、矢印A、B、Cにより閉じたベクトル収支が定義できる。この矢印A、B、Cの横軸成分の比が、フラックスの比となり、正味のフラックス（実測値）と呼吸、光合成の成分フラックスの比率が推定されることになる。

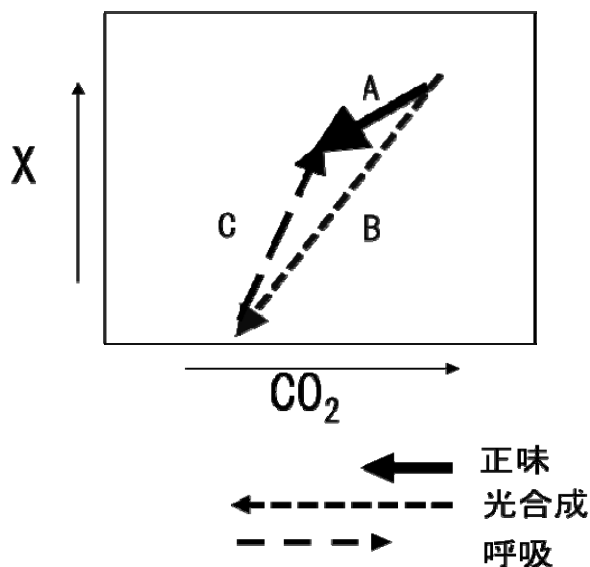


図1 化学トレーサーを用いた呼吸光合成分離評価手法の概念図

(4) CO₂安定同位体の収支を用いた呼吸・光合成分離評価手法の概要

このような化学トレーサーを用いた一つのアプローチとして、CO₂の安定同位体の収支を用いた呼吸・光合成分離評価手法がある (Yakir and Sternberg, 2000)。これは、植物の光合成時の同位体分別効果が日中の光合成有効放射量やVPD (Vapor Pressure Deficit: 空気中に存在する水蒸気量の飽和水蒸気量からの差分)の変動に対応して大きく変動するのに比べて、呼吸により大気に放出されるCO₂は変動が小さいと予想されるため、これにより生じる大気・陸域生態系間のCO₂交換に伴う同位体収支の不均衡を利用している。呼吸時に生態系から大気に放出されるCO₂の同位体比については、夜間に林内に生態系呼吸起源のCO₂が蓄積されCO₂濃度が上昇する状況において、大気のサンプリングを行い、これから測定されるCO₂濃度と同位体比の関係から2成分の単純混合モデル (Keeling, 1958)を用いて計算する。これにより計算される値は、対象とする空間スケールにおいて生態系の構造が均一であれば、移流や貯留による影響を受けないと考えられる。光合成時の同位体分別効果についてはFarquhar et al. (1989)の気孔コンダクタンスモデルによる同位体分別効果の計算手法に群落の構造による環境因子の不均一さを反映させたキャノピースケール同位体分別モデル (CANISOTOPE: Baldocchi and Bowling, 2003; Baldocchi and Bowling, 2005) などにより推定される。この手法を実際に生態系スケールでの観測に適用するためには群落スケールでの正味のCO₂の安定同位体のフラックスを計測する必要がある (Bowling et al., 2003など)。考えられる手法として、1) 渦相関法、2) 傾度法、3) 渦相関法とスナップショットのフラスコサンプリングによる間接的な計測法、4) 渦集積法がある。それぞれのメリットデメリットについてはBowling et al. (2003)にまとめられている。1)の渦相関法に関しては、測定装置に高い時間応答性と高い精度が要求される。大気CO₂の安定同位体比の連続観測を行うには通気型あるいは開放型のセルを持った分光型測定器が必要である。通常、大気CO₂の安定同位体比の測定には質量分析計

渦集積法

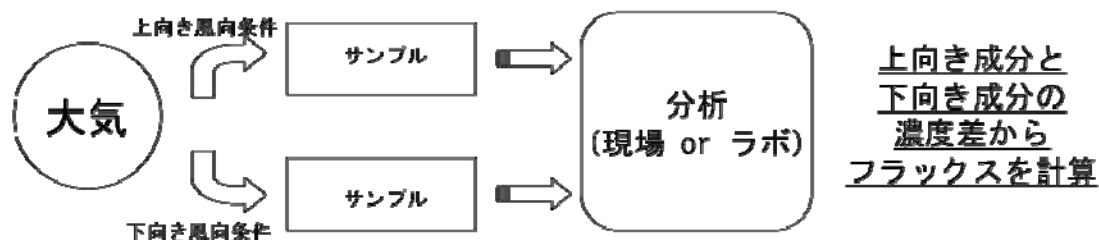


図2渦集積法の概念図

が用いられるが、これは現場での連続観測が出来ないため渦相関法には使用できない。現在、半導体レーザーを用いた分光学的手法により大気CO₂の安定同位体比を連続測定する装置の開発が進んでいるが、現時点では、長期間にわたり高精度のデータを安定的に取得することは困難な状況である (Saleska et al., 2006)。また、現在の分光型のCO₂安定同位体比測定装置を現場で用いるためには、冷却用の液体窒素や大容量の真空ポンプを駆動するための電力の供給など、高度なインフラが必要となっており、極めて限定的な観測現場でしか観測が出来ないと予想される。したがって、当面は大気CO₂の安定同位体比の測定は現場で採取したサンプルをラボで同位体質量分析計により高精度測定することを前提に検討することとした。上述した手法のうち、2)と3)の方法は測定装置に高い時間応答性を要求しないというメリットがある。しかしながら、これらの手法によるフラックスの計算は様々な検証の困難な仮定を要求するため、最終的に得られる推測値に大きな不確かさが含まれることになる。また、2)の方法をサンプリングとラボ分析を前提として実施するためには、膨大な量のサンプルの処理が必要となるため、観測実施期間が極めて短期に限定されることとなる。3)の方法では、スナップショットのサンプリングで得られるデータでは時間代表性が乏しくなるという問題もある。4)の渦集積法は、3次元超音波風速計によるリアルタイムで取得される鉛直風速の微小な変化に対応し、対象とする時間インターバルの間（通常30分）、上向きの輸送成分と下向きの輸送成分をそれぞれ別のリザーバに貯留した後に、これを測定し、上下の風速成分の間の差分からフラックスを算出するという方法である（図2）。この手法は、測定装置に高い時間応答性を要求しないという利点があり、メタンのフラックス測定（鱧谷ら、非公開 personal communication）や揮発性有機物のフラックスの測定などに利用されている。また、この方法では、スナップショットのサンプリングを前提とする方法に比べて対象とする時間インターバル（通常30分）に対してデータの取得率が高く、時間代表性の高い値が得られる。鱧谷らが国立環境研の富士北麓フラックスリサーチサイトで実施した緩和渦集積法によるCO₂フラックスの長期観測の結果（非公開、personal communication）によれば、この方法で得られたCO₂フラックスの変動は渦相関法で得られた結果と良く一致することが示されており、時間応答性の低い測定装置を使って、群落スケールでのフラックスを定量する上で、渦集積法を応用したアプローチは極めて有効であると考えられる。従って、今回の研究では、群落スケールでの大気CO₂の安定同位体比のフラックスを定量する手段として、渦集積法を応用することが最も現実的である

と判断した。

※ 渦集積法とそのバリエーション

本来の「渦集積法」とは、鉛直風速に比例してサンプリング流量を変化させながら大気を上下の2成分に分離採取する方法を示している。これは単にEddy Accumulation Method、あるいはTrue Eddy Accumulation Methodと呼ばれる。この手法は、理論的な面では理想とされているが、実際の観測においては、鉛直風速の微少な変動に対して、サンプリング流量をリアルタイム制御することが極めて困難であるため、実際にこの手法を適用した例を我々は知らない。一般的によく用いられているのは、緩和渦集積法あるいは簡易渦集積法(REA:Relaxed Eddy Accumulation method)と呼ばれる方法である。この方法は、鉛直風速の大小にかかわらず上向きおよび下向きの風向成分をそれぞれ別の容器に一定の流量でサンプリングするというものである。この方法に関しては、中立風速付近のサンプリングの設定に関して閾値を用いて棄却を行う場合と行わない場合がある。さらにREA法を改良したHyperbolic Eddy Accumulation Method (HREA法)(Bowling et al., 1999)など派生的な手法もある。(詳細については後述する。)本報告書の中ではREA法やHREA法など派生的な手法も全て含めて「渦集積法」という言葉で表現した。鉛直風速に比例してサンプリング流量を制御する本来の「渦集積法」については「True-EA法」と記述することとした。

(5) 光合成の指標としての硫化カルボニルの利用について

大気CO₂のフラックスを呼吸・光合成に分離評価するために有効な化学トレーサーとして、もう一つ、硫化カルボニルにも注目した。硫化カルボニルは大気中に存在する硫黄化合物の中でも最も安定なものであるが、バックグラウンド大気中での濃度はCO₂のおよそ100万分の1に相当する約500pptである。大気中での硫化カルボニルの主なソースは、海洋プランクトンを起源とする前駆体となる硫黄化合物が大気中で化学反応することによって生じるものである。発生源としては、他に火山や人為起源のものも存在する。逆に対流圏での硫化カルボニルの大きな消失源は地上植物による吸収であると考えられている。硫化カルボニルは対流圏大気中で安定であり、成層圏に到達して硫酸エアロゾルを形成し、オゾン消失プロセスに関連するため、従来の大気中の硫化カルボニルの分布や変動に関する研究は、主に大気化学的に重要な成分であることに注目したものが多かった。近年、対流圏大気中での硫化カルボニルの変動が、CO₂濃度の変動と強い関連性を持つことが指摘されており、炭素循環研究の一つの重要なツールとして対流圏大気中の硫化カルボニルが注目されて来ている。

植物体において、硫化カルボニルはCO₂と同様に、植物の葉の表面の気孔を通して植物体に入り炭酸脱水酵素(CA:Carbonic Anhydrase)により消失する。炭酸脱水酵素は植物の光合成によるCO₂吸収においても、カルボキシル化を行う酵素RuBisCOにCO₂を受け渡す媒介をする酵素として重要な機能を担っている。これは葉内の水に溶解したCO₂がH₂Oと反応してイオン交換を行う反応をCAが加速するためである。葉内でのCAとRuBisCOの活性には強い関係がある。

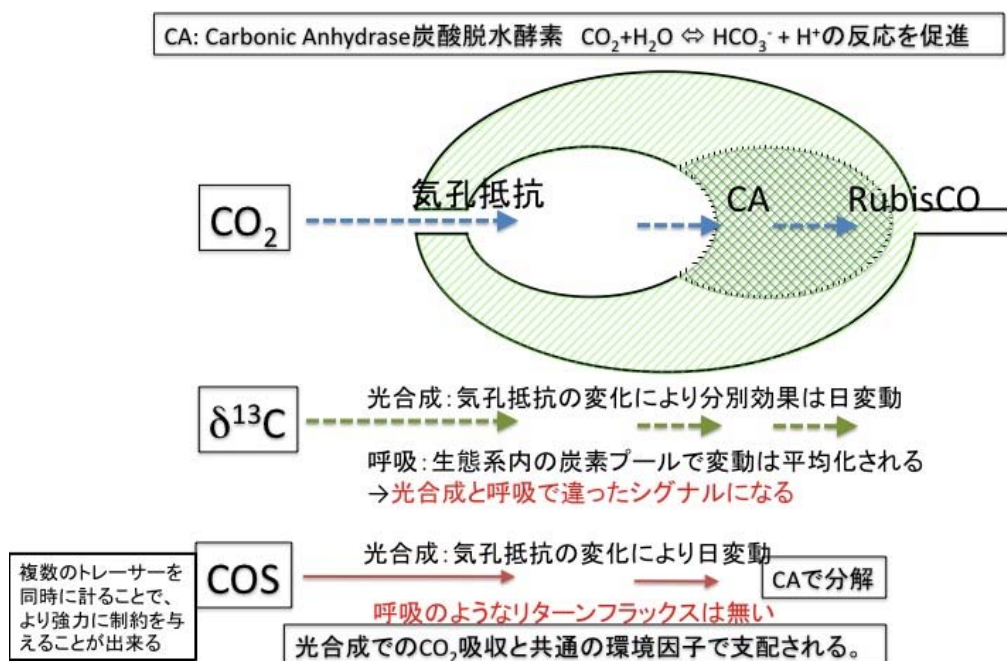


図3 植物の葉におけるCO₂とその炭素安定同位体比 (δ¹³C) 硫化カルボニル (COS) の交換

植物体による大気中の硫化カルボニルの消失プロセスと、光合成によるCO₂の吸収プロセスは多くの経路が共通となっている (図3)。この両方の吸収プロセスを制約するのは主に、環境因子の変動に対する植物の応答による気孔コンダクタンスの変化である。気孔が閉じた状況では、CO₂と硫化カルボニルの吸収速度は低下し、気孔が開いた状態では上昇する。CO₂は植物体の呼吸による大気への環流プロセスを持っているため、光合成が呼吸に対して卓越する成長期の昼間においても、群落上で観測されるCO₂のフラックスは呼吸と光合成の両方の変動を反映したものである。これに対して、硫化カルボニルは呼吸のような大気への環流プロセスを持っていないため、群落状で観測されるはずの硫化カルボニルのフラックスは葉内での酵素反応による消失を比較的ダイレクトに反映することになる。したがって、大気・陸域生態系間でのガス交換による大気中の硫化カルボニルの変動は、光合成によるCO₂の吸収を分離評価するための有効な指標となる可能性があり、近年注目されつつある。炭素循環研究への硫化カルボニルの応用は、既に観測データが蓄積されたバックグラウンド大気を用いた大きな空間スケールでの研究が主であり、生態系スケールでの硫化カルボニルとCO₂のフラックスの同時観測の例は極めて限られている。

これまでの、大気・陸域生態系の硫化カルボニルの交換量の観測研究は、野外あるいは研究室内で閉鎖実験系 (チャンバー) を用いて行われたものがほとんどであり、野外の生態系で群落スケールの観測を行った例はXu et al. (2002)のみである。これは、大気中の硫化カルボニルが極めて微量であることと、他のガス成分にくらべ、金属などへの吸着性が高いため、高精度の分析が困難であることによる。野外での観測を行ったXu et al. (2002)の研究例では、タワー観測サイトにガスクロマトグラフによる測定システムを持ち込み、渦集積法を応用して採取した大気を

その場で随時測定することによりフラックスを定量している。このような現場で測定を行うことを前提としたアプローチは観測サイトに高度なインフラを要求するため、極めて限られたサイトでしか実施できず、一般化は困難である。したがって、本研究では、CO₂の安定同位体比と同様に、現地で渦集積法を応用して採取したサンプルをラボに移送し、高精度分析を行うことでフラックスを推定する方法を前提として検討を行うこととした。

(6) 基本的な観測のデザインと想定された問題点

上述したように、CO₂の安定同位体と硫化カルボニルはそのフラックスをCO₂のフラックスと同時に計測することで、CO₂フラックスの呼吸・光合成分離評価に極めて有効な指標を与える可能性がある。これらのフラックスを定量する上での現時点の大きな問題点は、両者に対して現場で連続的に高頻度の観測データを取得するための測定システムが存在しないかあるいはその導入が極めて困難なことにあるが、渦集積法を応用したサンプリングにより採取したサンプルをラボで高精度分析することにより、群落スケールのフラックスが定量出来る可能性があると考えた。このアプローチの重要なメリットとして、以下の2点がある。

- 1) 遠隔地のフラックスサイトなどでインフラやロジスティックに制限がある環境でのデータの取得が可能となる。
- 2) 同一のサンプル内の大気について多成分の分析を行うことにより、複数の成分のフラックスのを同時に定量できる。

後者については、同じ時間に採取された複数の成分を計測することで、同じ環境因子のもとでの複数の成分のフラックスの変動の関連について詳細な議論が可能となると共に、収支計算をより効率的に制約することが出来ると考えた。

(6) 問題点など

- 1) CO₂の安定同位体フラックス観測の問題点
- 2)

渦集積法による、大気CO₂の安定同位体のフラックスの定量の試みについては、既にBowling et al. (2003)の研究報告があるが、現時点では実用的な手法となっていない。この手法により群落スケールのCO₂の安定同位体比のフラックスを定量する上での困難な点として、予想される上下の風速成分の間のCO₂の安定同位体比の差が極めて微少であるため、サンプリングと保存の際の大気試料の変質に対して極めて影響を受けやすく、また同位体比の定量においても極めて高い分析精度が必要となることがある。これまでの、Bowling et al. (2003)の研究例では、CO₂の安定同位体比の分析装置として連続流同位体質量分析計を用いた測定システムが用いられている。この測定システムは測定作業を自動化しやすいため、多くのサンプルを処理する際に大きなスループットが得られることにあり、森林生態学を中心とした分野で広く用いられている。しかしながら、この手法による大気CO₂の安定同位体比の測定精度は0.15-0.2permil程度であり、通常のDual-Inlet

Variable-Volumeによる試料導入法を用いた同位体質量分析計での測定精度(0.02permil以下)に比べ、およそ一桁低い精度となっている。通常、森林の群落上で観測されるCO₂濃度の上下風速成分の差は30分平均で見ると、成長期の昼間でも3ppm程度(国立環境研究所・富士北麓フラックスサイトにおける鱧谷らの研究例、personal communication)であり、これはCO₂の炭素安定同位体比では0.15permil程度に相当することになる。この状況では、分析精度は想定されるシグナルに対して十分あるとは言えない。Bowling et al. (1999)はHyperbolic Relaxed Eddy Accumulation法(HREA:ハイパボリック渦集積法)と呼ばれる特殊な渦集積法を応用して、上下風速成分の同位体比の差をより大きな状態で観察することを試みている。この方法は、スカラー量の上下の輸送に寄与率の高い条件のみを選択してサンプリングを行うものである。HREA法では上下の風速成分の差を見かけ上大きくすることにより、SN比を改善することが出来るが、対象とする観測時間に対する有効なサンプリング時間の比率が著しく低下するため、時間代表性が大きく損なわれる。したがって、我々はこれまでに多くの実績のある緩和渦集積法(REA法:Relaxed Eddy Accumulation Method)をサンプリング手法として選択することとした。このサンプリング法では想定される上下風速成分の間のCO₂安定同位体比の差は上述したように、0.15permil程度と予想されるため、これをフラックスとして有効に評価するためには、高精度の分析が不可欠である。本研究開始時点で、我々は長期にわたりバックグラウンド大気中のCO₂の安定同位体比のモニタリングを実施しており、大気CO₂の安定同位体比の高精度分析に関しては、十分なノウハウの蓄積がある。大気試料のCO₂安定同位体比の測定の繰り返し精度は大気からのCO₂の抽出精製前処理を含めても0.01permil程度であり、これは質量分析計の内部精度とほぼ同等である。したがって、大気CO₂の安定同位体比の測定に関しては、測定精度が現時点で到達可能な限界に近いレベルにあり、これ以上の測定精度の向上は見込めないものと考えた。

渦集積法によるフラックスの定量においてはサンプリングしてから測定するまでの間の試料大気の変質を最低限に抑制することが不可欠である。特に、上下の風速成分を個別に貯留するための中間貯留容器(ISR: Intermediate Storage Reservoir)の選択が重要となる。Bowlingら(非公表、personal communication)の過去の試みにおいては、1)真空にした大容量のガラスフラスコ、2)CarboSorbなどの吸着剤、3)冷媒による現場での凍結凝集、4)プラスチックバルーンなどを用いたテストを行ったようであるが、サンプリングから測定までの間に生じる潜在的な変質を十分に抑制することは出来なかったようである。Bowling et al. (2003)では短時間に樹脂製バルーンに一時的に貯留した空気をガラスフラスコに移充填し、これを前述したCF-IRMSで測定している。前述した通り、CF-IRMSは測定精度に問題があり、この手段が高精度の分析を前提とした観測でも有効かどうかは不明であるが、Ruppert et al. (2004)によれば、十分なコンディショニングを行ったプラスチックバルーン(ポリエチレンでアルミ薄膜をコーティングしたもの)を用いてREA法によるサンプリングを行い、これを真空にしたガラスフラスコに移充填した上で、ラボでVariable-Volume/Dual-Inlet導入による同位体質量分析計での高精度分析することで、CO₂安定同位体比のフラックスの定量に成功したとしている。本研究でもこれにならい、バルーン型の可変容量容器を中間貯留容器としたサンプリングシステムを用い、現場で採取された試料大気をガラスフラスコに移充填しラボで分析することで最終的にフラックスを評価するというアプローチを選択することとした。

渦集積法による森林生態系の群落スケールでの硫化カルボニルのフラックス定量の試みとして

は上述したようにXu(2002)のものがある。これは、フラックスサイトにガスクロマトグラフを用いた分析システムを持ち込み、REA法で中間貯留容器にサンプリングされた大気サンプルをオンラインで分析するというものである。このアプローチでは、中間貯留容器の中でのサンプル大気の滞留時間が極めて短くすむため、測定までの間にサンプル大気に生じる変質を低く抑えることが可能であるとともに、容器に保存したサンプル大気を輸送する必要がないため、分析のために消費するサンプル量に制限が少ないという利点がある。より大きな容量のサンプルから硫化カルボニルを抽出・濃縮して分析計に導入することが出来れば、大気中で極めて低濃度で存在する硫化カルボニルを渦集積法によるフラックス定量に資する高い精度で測定する点で非常に有利である。しかしながら、渦集積法により中間貯留容器に一時的に保存した大気試料をガラスフラスコに移充填しラボに移送した上で分析処理を行う本研究の基本アプローチでは、容量の限られたガラスフラスコに保存された大気試料を高精度に測定する必要がある。また、中間貯留容器での硫化カルボニルの吸着などによる変質の可能性についても十分な検討が必要である。

(7) 本研究の作業方針

上述したような背景から、今回の研究では、渦集積法を応用して群落スケールでのCO₂安定同位体比と硫化カルボニルのフラックスを測定し、これを化学トレーサー（指標物質）として用いることで、従来とは異なる方法で、CO₂の正味のフラックスを呼吸と光合成に分離することを目指して、総合的な観測システムの開発を行うとともに技術的知見を集積し、最終的には実際の森林においてその手法の妥当性を検証することを目標とした。

具体的に実施した内容は以下の通り。

- 1) 実際に森林群落上で観察された微気象データ(10Hzでの風速、温度、湿度、CO₂などの変動)をもとに、いくつかの異なる制御パラメータで渦集積法のサンプリングをシミュレートし、これをもとに森林群落上での渦集積法によるサンプリングの妥当性を評価すると共に最適な設定を導出した。
- 2) 少量の大気試料（約100CC程度の消費を想定）を用いて大気中に微量に含まれる硫化カルボニルを高精度に測定するための、分析システムを開発・作成し、性能評価を行った。
- 3) 渦集積法を応用して、森林の群落上で、上下の風速成分を個別の中間貯留容器に採取し、これを保存性に優れたガラスフラスコに自動的に移充填するサンプリングシステムを開発・作成し、複数の異なる素材を用いた中間貯留容器をもちいて容器内での試料大気の保存性について比較検証を行った。

2. 研究目的

一般的には、直接観測されるCO₂の正味のフラックスから呼吸と光合成を分離するために「光合成」が無視できる夜間のNEE観測値をもとに「呼吸」を温度の関数として経験的に近似し、観測された正味のフラックスと経験的温度近似式により計算された「呼吸」の差分を「光合成」とするアプローチが用いられている。この手法は、基本的な観測データのみで特別な観測装置を用いることなく、集積したデータから呼吸と光合成を分離評価できるため、汎用性が高く、これまで多くの有用な知見を与えてきた。しかしながら、このアプローチでは呼吸量を温度のみの関数として表すため、いくつかの制約がある。特に重要な制約として、「植物活性の季節性」や「水分条件の変化」といった温度以外の因子の影響について詳細な議論が出来ないことがある。このような背景から、今回の研究では、渦集積法を応用して群落スケールでのCO₂安定同位体比と硫化カルボニルのフラックスを測定し、これを化学トレーサー（指標物質）として用いることで、従来とは異なる方法で、CO₂の正味のフラックスを呼吸と光合成に分離することをめざし、これに必要な技術的知見を集積し、実際の森林においてその手法の妥当性を検証することを目的とした。

3. 研究方法

(1) 渦集積法を応用したサンプリングによるCO₂安定同位体と硫化カルボニルの群落スケールでのフラックス定量の妥当性に関する検討とサンプリング設定の最適化

本研究で開発される観測手法を将来的に適用するフィールドとして森林生態系を想定し、既存の観測データを用いて、模擬数値実験を行うことにより、本研究で開発される観測手法によりCO₂安定同位体および硫化カルボニルのフラックスが定量可能であるかどうか、そして定量化するためにどの程度の測定精度が必要かを見積もるとともに、サンプリング装置の制御に関する設定の最適化を行った。

この数値実験に用いたデータは、2006年の6月から10月の間に国立環境研究所・富士北麓フラックスリサーチサイトにおいて、地上約35mに設置した超音波風速計(KaijoDA-600)で観測された3次元風速と非分散赤外吸収法によるオープンパス型CO₂/H₂Oアナライザー(LiCor Li-7500)により観測されたCO₂と水蒸気、それに温湿度などである。データの取得頻度は10Hzである。

この観測サイトの特徴として、樹齢の均一なカラマツを優占種とする人工林であるため生態系の構造がシンプルであること、そして、若干の傾斜があるものの地形的に平坦であることがある。

この模擬数値実験で行った内容は以下の通り。

1) 鉛直風速の観測値をもとに、鉛直風速の変化に対応して、空気を上向き成分と下向き成分にわけて、CO₂データの瞬間値をそれぞれ別の仮想リザーバにプールしていき、30分値としての平均値を算出し、これをもとに上向き成分と下向き成分のCO₂濃度の差を求める。

2) 装置制御の応答速度を1Hz、5Hz、10Hzと変化させた条件を想定し、その結果得られる上向き成分と下向き成分のCO₂濃度の差の違いを比較する。

3) サンプル流量に異なる設定をあたえ、その影響を評価する。一つとして、鉛直風速に対してサンプル流量を比例制御するTrue-EA法を想定し、一定のサンプル流量条件下でサンプリングを行う緩和渦集積法(REA法)により得られる結果と比較する。

4) 緩和渦集積法を用いることを想定したとき、鉛直中立風速近傍の風速域の棄却閾値の設定により、予想される上向き成分と下向き成分のCO₂濃度の差がどのように影響されるか検討する。

5) 上述した各種の比較から実際の観測により適切であると考えられる設定を決定し、この設定のもとで、想定される上向き成分と下向き成分の間のCO₂安定同位体比および硫化カルボニル濃度の差を見積もり、これが現在の測定技術で定量可能であるかどうか、あるいはどの程度の分析精度が必要となるかを検討する。

(2) CO₂安定同位体比の測定

大気CO₂の安定同位体比の測定については、ガラス製真空ライン(図4)によるオフラインでの大気試料からのCO₂抽出・精製を行ったのちに、これをVariable-Volume/Dual-Inlet導入系を介して安定同位体質量分析計(Finigan MAT Delta-PLUS)に導入することで行った。この測定方法は、バックグラウンド大気のCO₂の安定同位体比の測定に用いているものと基本的に同じものであり、現時点ではもっとも高い精度が得られる。

CO₂の安定同位体比は以下のようにδ値(デルタ値)と呼ばれる尺度を用いて千分率(‰;パーミル)で表される。

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) * 1000$$

$$R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$$

ここで、添え字sampleは測定される試料を表し、standardは標準物質を表す。CO₂の炭素安定同位体比に関しては一般的にはV-PDBと呼ばれる国際的な標準を基準にした偏差としてδ値が定義される。酸素安定同位体比に関してはV-PDBと呼ばれる標準を基準にする場合とV-SMOWと呼ばれる標準を基準とする場合がある。いずれの場合にも単位としては‰-V-PDBや‰-V-SMOWなど、千分率を示す‰に標準とした物質を付け加えた形で表記することが多い。

測定精度の検証として、均一の組成を持つ試料ガスを複数のガラスフラスコに充填し、これを一つずつ個別にCO₂抽出・精製前処理を行った後に分析を行いそのバラツキを評価した。手順としては以下の通りである。両端にViton製O-リングシールを用いた真空バルブを備えた容積750mlのガラス製フラスコを真空にした状態で、ステンレス製のベロズチューブ(Swagelok製)を介して16個直列に接続し、ここに金属シリンダーから大気と同様のCO₂濃度を持つ乾燥空気を一定圧力(大気圧+1気圧)、一定流量(毎分5リットル)の条件で10分通気する。この時のサンプルの内圧は、直列接続したフラスコの下流に設置したバックプレッシャーレギュレータ(コフロック Model-6000AL)により一定に制御した。通気後、最も上流側のフラスコのバルブを上流側・下流

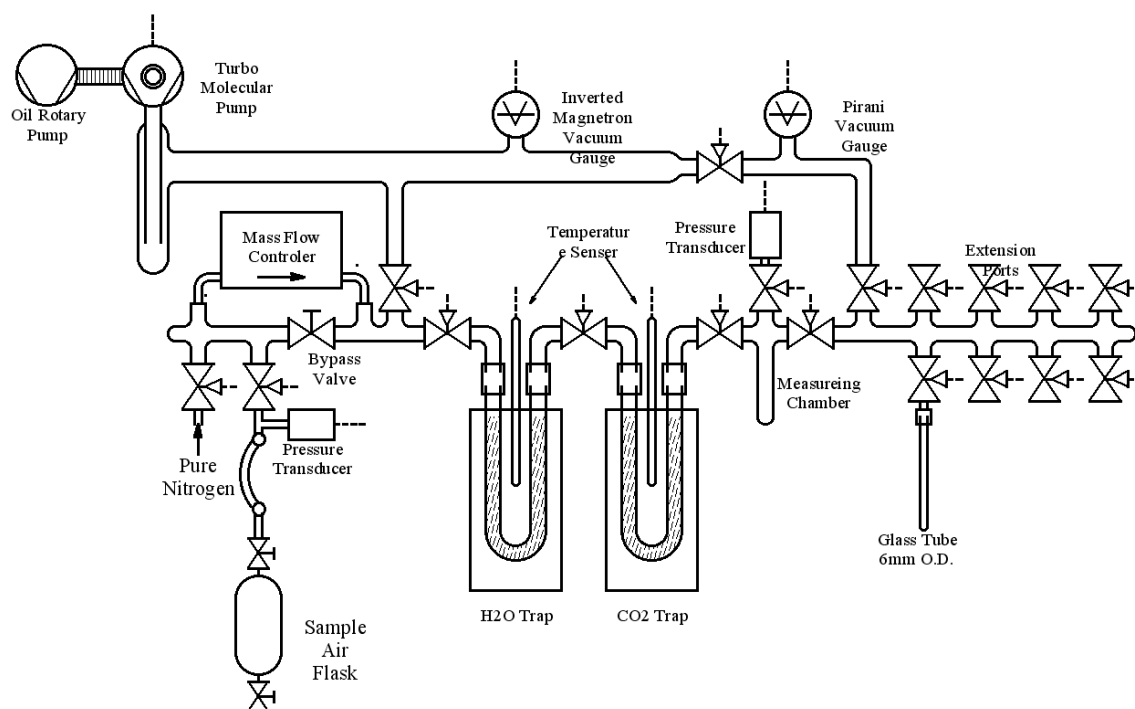


図4 大気CO₂の抽出・精製処理に用いるガラス製真空ライン

側の順に閉じ、同様に他のフラスコについても上流側からバルブを閉じていき、最後にフラスコの間を接続したベローズチューブを取り外して、ここのガラスフラスコを通常の大気試料を測定するのと同様の手順で充填から2日以内にCO₂の抽出・精製処理を行った。この実験により、得られた測定値の標準偏差は $\delta^{13}\text{C}$ では0.01‰以下、 $\delta^{18}\text{O}$ で0.02‰以下であった。これらは、同位体質量分析計の内部精度に近い値であり、現時点の技術で到達しうる最高の精度に近いものである。したがって、大気CO₂の抽出・精製前処理手法においては、手法の改良によるこれ以上の精度の向上は困難であると判断された。

上記の実験においては、試料の充填から抽出・精製処理までの時間が短いため、ガラスフラスコ内での長期間の保存による潜在的な変質の影響を評価できない。そこで、上述したと同様な充填手法により16本のガラスフラスコに均一な試料ガス（乾燥空気）を導入し、半分を1日以内に抽出・精製し、残りの半分を約1週間の保存の後に抽出・精製し、測定されるCO₂の安定同位体比に系統的な差があるかどうか確認を行ったが、 $\delta^{13}\text{C}$ については保存後のサンプルでバラツキ（標準偏差）の若干の増大（0.02‰以内）が見られたものの、有意な系統的変化は観察されなかった。 $\delta^{18}\text{O}$ については、一週間の保存後、若干の低下傾向がみられたものの、その差は0.03‰以内であった。

(3) 大気中の硫化カルボニルの測定

1) 検出器の選定

大気中の硫化カルボニルの測定の事例を調べると、炎光光度検出器 (FPD:Flame Photometric Detector) を装備したガスクロマトグラフ (GC: Gas Chromatography) を用いたものが多いが、最近の研究例では質量分析検出器 (MSD: Mass Spectrometric Detector) を装備したガスクロマトグラフによるものも見受けられる。本研究で構築する硫化カルボニル測定システムをデザインするにあたり、これに使用する検出器の検討を行った(表1を参考)。大気中の硫化カルボニルは非常に濃度が低いため、感度の高い検出器が必要であるとともに、他の妨害成分の影響を受けやすいことから、硫黄に対して選択性を持つ検出器を用いることが好ましいと考えた。

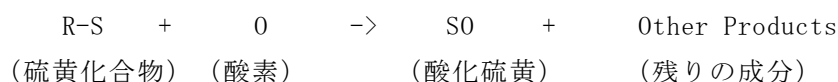
表1 硫黄化合物の分析に用いられる検出器の性能の比較

検出器	FPD Flame Photometric Detector 炎光光度検出器	PFPD Pulsed- Flame Photometric Detector パルス炎光光度検出器	SCD Sulfur Chemiluminescence Detector 硫黄化学発光検出器	AED Atomic Emission Detector 原子発光検出器	MSD Mass Spectrometric Detector 質量分析検出器
硫黄に対する感度	20pgS/sec	5pgS/sec	<1pgS/sec	<2pgS/sec	条件による
検量線	2次関数的	2次関数的	リニア	リニア	リニア
検出器の導入コスト	この中では安い(約300万円)	高い(約700万円)	高い(約500万円)	非常に高い(約2000万円)	非常に高い(約1000万円)
その他(選択性など)	P、N化合物にも感度	P、N化合物にも感度	S化合物のみに感度	P、N化合物にも感度	イオン化するものすべてに感度

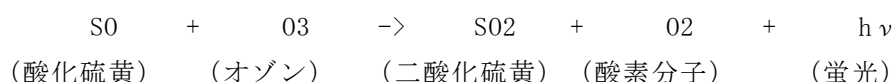
対象としたのは硫黄化合物に高い感度を持つ検出器である炎光光度検出器 (FPD)、パルス炎光光度検出器(PFPD)、硫黄化学発光検出器(SCD)、原子発光検出器(AED)、質量分析検出器(MSD)の5種類である。この中で、SCDは硫黄に対する感度が最も高く、従来の研究例で多く用いられてきたFPDと比較しても10倍以上の感度を持っているため、より少ないサンプルの消費量で大気中の硫化カルボニルを測定する上では大きなメリットがあると予想された。Xu et al. (2002)のFPDを検出器として用いた測定システムでは、1回のサンプルの導入量は300-400mlであるので、SCDを用いた場合には必要なサンプル導入量を数十mlまで削減できると予測出来た。また、FPDおよびPFPDの感度が導入される硫黄化合物の単位時間あたりの量に対して2次関数的に応答するのにに対して、SCD、

AED、MSDの3つの検出器はリニアに応答するという特徴を持っている。高精度の分析においては、検出器の感度の変動を高頻度に校正する必要があるため、対象成分に対する応答性がリニアである検出器を用いることで、校正に要する作業量を低減できるだけでなく、校正に用いる標準ガスの種類を少なくできるため、測定にかかる労力とコストの低減が期待できる。対象成分に対する応答性がリニアである、SCD、AED、MSDのうち、AEDとMSDについては導入コストが高いということもあり、本研究ではSCDを検出器として用いることとした。SCDを装備するガスクロマトグラフについては、研究所に既存のAgilent Technology社のHP6890を用いることとした。

SCDは超高感度の硫黄選択型検出器として主に石油化学製品の品質管理などの現場で普及しており、大気中の硫黄化合物の測定においても報告例が増えつつある。SCD検出器の基本原理は以下のようなものである(図5)。まず、GCのカラムで分離されたガス成分はSCDのデュアルプラズマバーナー(Dual Plasma Burner)に導入される。このバーナーは電気炉により800度に加熱されており、ここにデュアルプラズマコントローラー(Dual Plasma Controller)から導入された水素と酸化剤(空気)によって生じたプラズマ炎により導入された硫黄化合物は酸化硫黄と残りの成分に変換される。この時の反応は以下のようなものである。



次に、硫黄化合物から生成した酸化硫黄を含むガス流はフッ素樹脂製のトランスファーチューブを通して真空ポンプにより反応セル(Reaction Cell)に導入される。この反応セルには、オゾン発生器により発生したオゾンが導入されており、反応セルの中で酸化硫黄はオゾンと反応し二酸化硫黄と酸素分子に変換されるとともに蛍光を発する。このときの反応は以下のようなものである。



これにより発生した蛍光は特定の波長成分の光のみを通過させるガラス製の干渉フィルターを通して光量子増倍管(PMT: Photo Multiplier Tube)に導入され、ここで電気信号に変換されることになる。この電気信号を積算することで、検出器に導入された硫黄化合物の量を定量する。

SCDに導入される硫黄化合物は、SF₆のように極めて分解しにくい化合物を除いて、1800度のプラズマ炎の中ですべてSOの形に変換される。そのため、SCDは、多くの硫黄化合物に関して、その化学種に関係なく導入される硫黄の数に比例した出力を得ることができる。この特性は、結果的に、後述する測定の精度管理の観点で大きなメリットとなった。

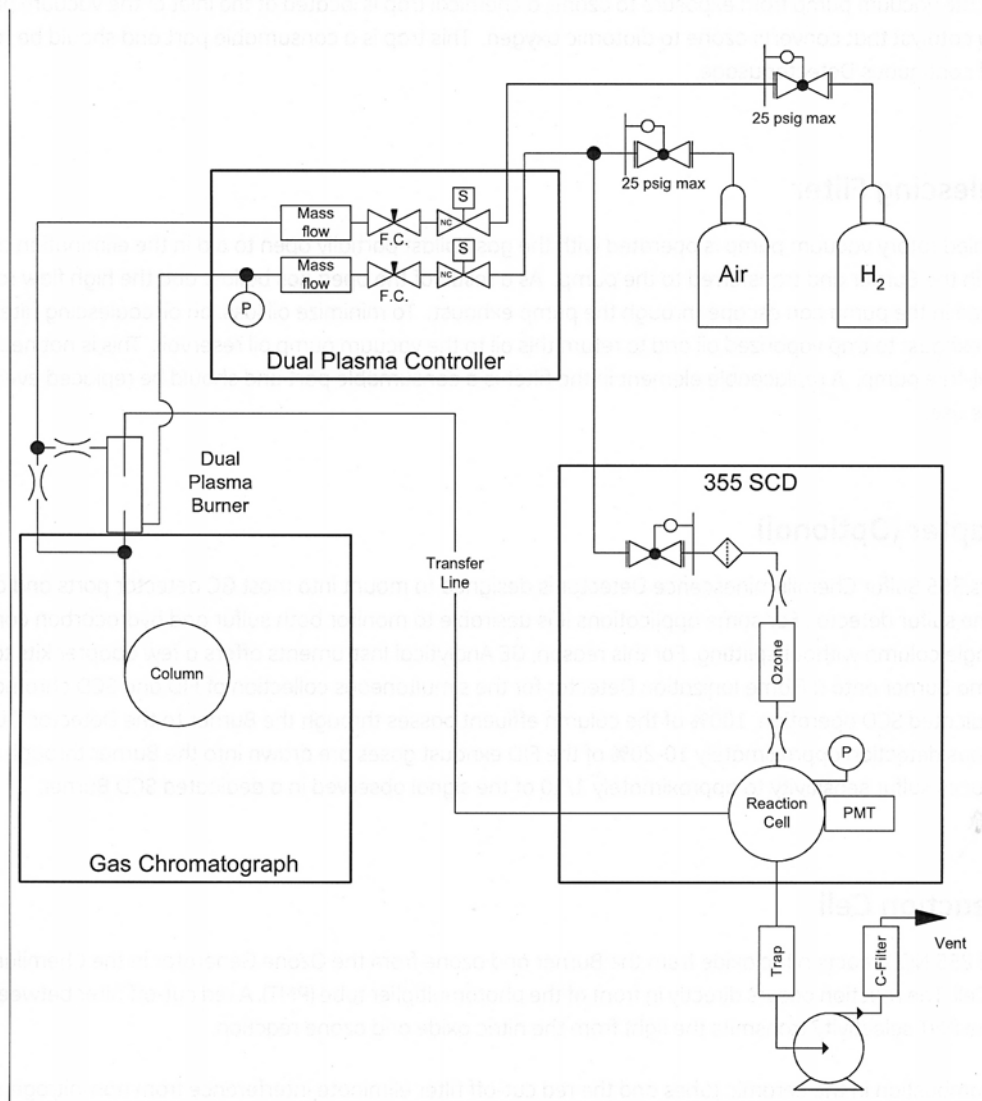


Figure 7: Schematic for 355 SCD

図5 硫黄化学発光検出器 (Sievers 355SCD) の概略図(操作マニュアルからの引用)

2) 前処理システムの開発

大気中の硫化カルボニルの濃度は極めて低いため、十分な大きさのシグナルを得るためには、超高感度の検出器であるSCDを用いる場合でも数十mlのサンプルを導入する必要がある。しかしながら、GCのカラムに数十mlのサンプルを直接導入することは、カラムの容量やキャリアガスの流量に対して、サンプルガスの量が過剰となるため、成分の十分な分離が得られないため現実的ではない。したがって、今回の研究においては、サンプル大気中に含まれる硫化カルボニルを一度トラップで濃縮し、これを短時間に導入する前処理システムを用いることとした。この前処理システムの開発については、先行研究例であるXu et al. (2002)の事例を参考とした。Xuの用いた分析システムは図6に示したようなものである。このシステムでは、サンプリングバッグに採取されたサンプル大気を減圧ポンプを用いて冷却トラップに引き込み硫化カルボニルなどの成分を凝結させ、300-400mlのサンプル大気を濃縮した後に、これを加熱昇化して短時間にFPD-GCに導入し、分離定量する。処理されるサンプルの全体系量は流量計のシグナルを積算することで把握される。冷却トラップは内径2ミリのガラス管に不活性化した石英ウールを充填したものである。

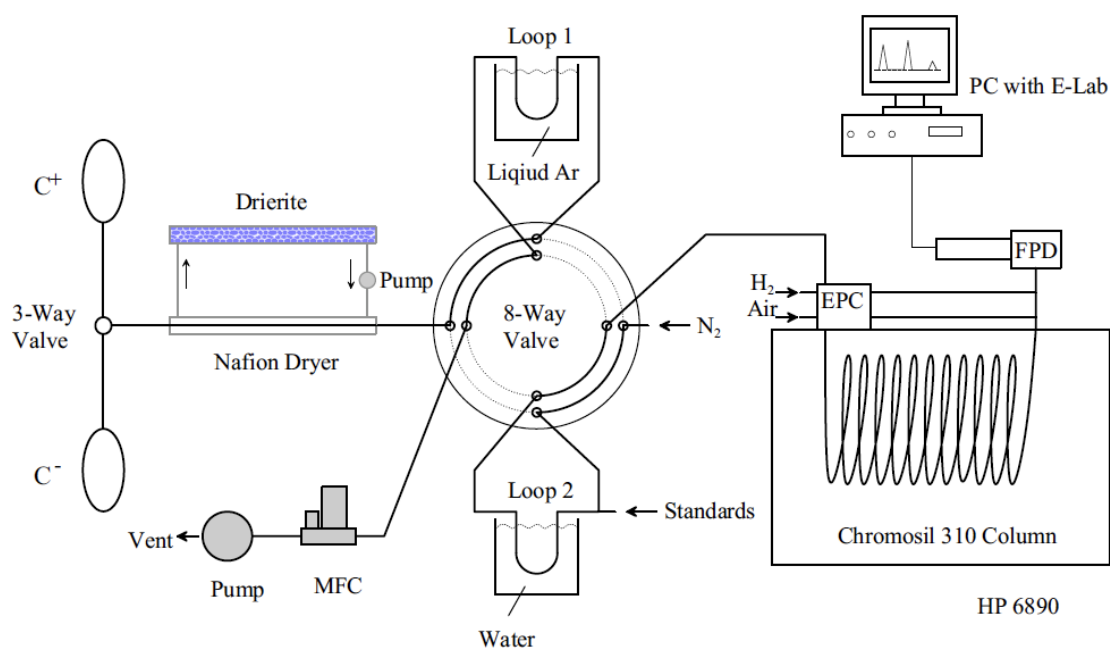


図6 Xu et al. (2002)で用いられている渦集積サンプリング-硫黄化合物測定システム

本研究での我々の測定においては、採取されるサンプルの容量が移送容器であるガラスフラスコの容量に依存するため、大量のガスを使用することが出来ない。分析で消費できるサンプル大気量は総量としておよそ100-200mlと想定しており、1回の導入量は数十mlである。Xuの前処理システムをそのまま流用した場合、このような少量のサンプル大気の容量を流量計の積算により精度良く把握することは困難であると考えられた。そのため、ガラスフラスコ内のサンプル大気を検量管に導入し一定量を分取した上で、濃縮処理を行うこととした。基本的なシステムの構成を図7と図8に示した。

サンプル大気の導入に用いる検量管1は内容積25ml、外径1/8インチのSilcosteelチューブ（RESTEK社製）をコイル状に巻いたものである。トラップについては後述するが、本研究課題の最終年度が終わる時点では、PoraPlot-Q-Ultimetalというワイドボアキャピラリカラム（内径0.53mm）を10cm程度に切断したものを使用している。冷却と加熱にはそれぞれ液体窒素と熱湯を用い、こえを手動で切り替えるようにしている。

硫化カルボニルなど硫黄化合物は金属表面に吸着しやすい性質を持っているため、吸着による装置内部でのサンプル大気の変質の影響を可能な限り低く抑える目的でこの前処理装置のうちサンプルガスに接する部分については用いる材質に配慮をした。導入するサンプルを定量する検量管1に用いたRESTEK社のSilcosteelチューブはステンレスチューブの内壁を熔融シリカでコーティングし不活性化処理を行ったチューブである。その他の部分の配管についてはRESTEK社のSulfinert処理と呼ばれる硫黄化合物に対する不活性化処理を行ったステンレスチューブを用いている。

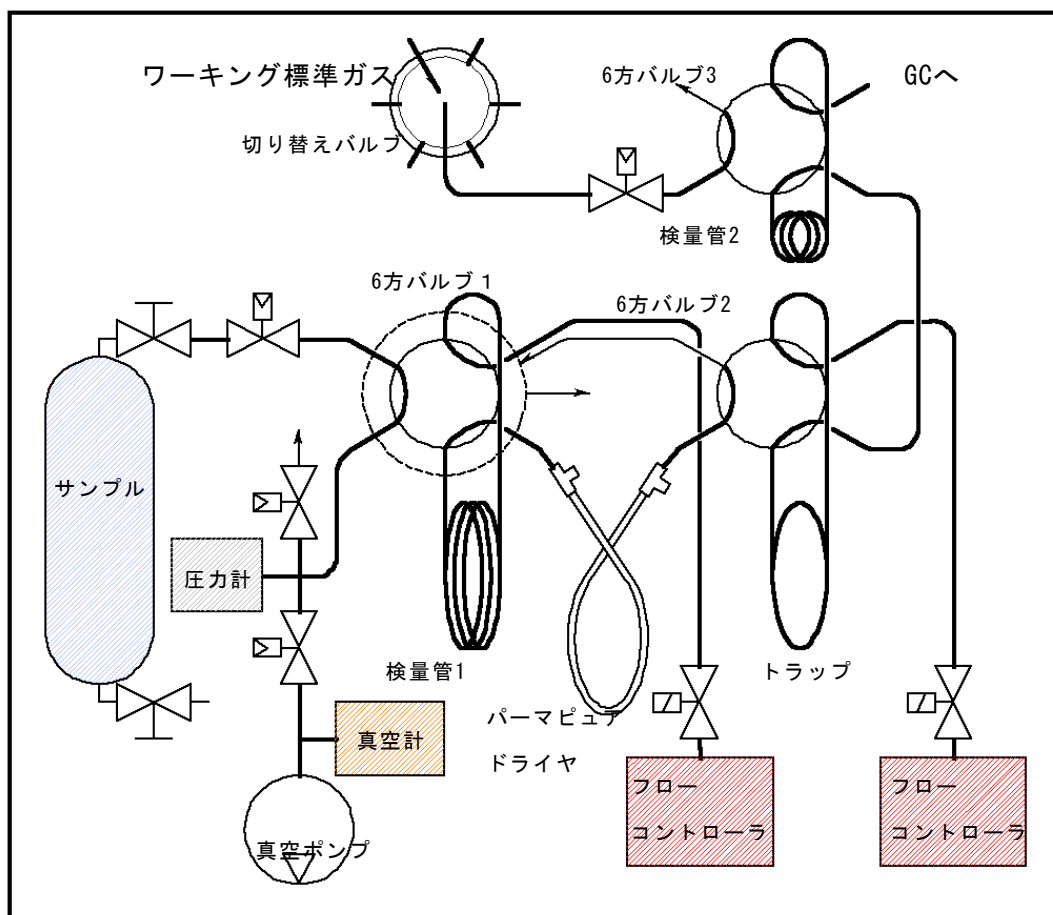


図7 本研究で開発作成した硫化カルボニル測定システム

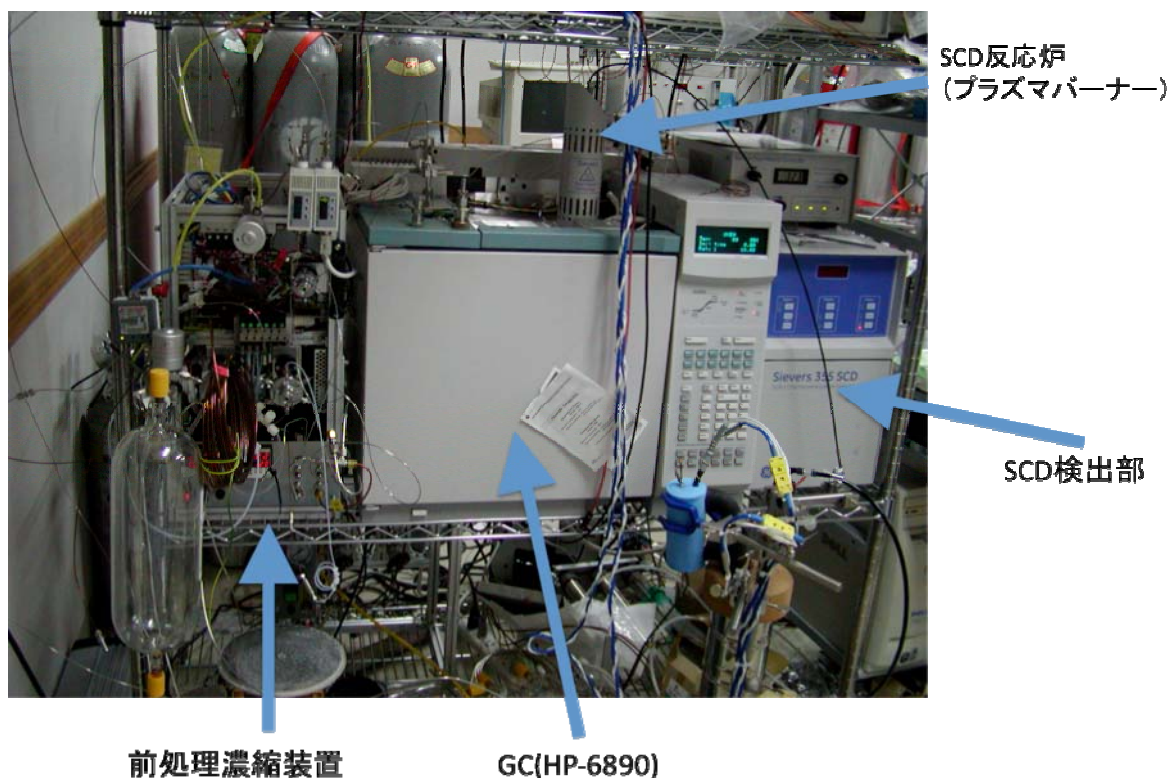


図8 実験室内に設置された硫化カルボニル測定システムの外観

サンプルの前処理濃縮の手順は以下の通りである。まず、処理に先立ち、トラップを十分に冷却する。検量管1へのサンプルの導入に先立ってトラップを液体窒素に浸し十分に冷却する。真空ポンプにより検量管1の内部を排気し、真空計により検量管1を含む空間の内圧が約1Torrになったのを確認してから、検量管の上流下流のバルブを閉じ、上流側のバルブを開いてガラスフラスコからサンプル大気を検量管内部に導入する。ガラスフラスコ内にはおよそ大気圧+1気圧程度の陽圧でサンプル大気が充填されており、ガラスフラスコ内と検量管1の間の圧力差によって、導入を行う。検量管1の内部空間が加圧されていたサンプル大気の圧力により陽圧になったことを、圧力計の出力により確認する。次に、検量管1の上流側のバルブを閉じて、検量管1を含む空間を開空間とする。圧力計脇に設置された大気解放バルブを開き、検量管1内の余圧を逃がし検量管1内部の圧力を大気圧と平衡にする。このときの圧力計の出力を記録する。次に6方バルブ1のポジションを切り替え、パージガス（ヘリウム）のガス流によって検量管1内のサンプル大気をパーマピュアドライヤを通じて6方バルブ2に接続された冷却トラップに導入する。パーマピュアドライヤは水蒸気のみを透過する特性をもった中空糸膜を利用した乾燥チューブであり、チューブの内側にサンプルガスを流し、外側に水蒸気圧のひくい乾燥ガスを流すことで、サンプルガス流に含まれる水蒸気を選択的に除去する。今回の装置では乾燥ガスとして、エアコンプレッサーと中空糸膜ドライヤを用いて発生させた露点およそ-40度の乾燥空気を用いている。パージガスとして用いたヘリウム流量はおよそ毎分20mlである。このトラップへの通気濃縮時間は5分とした。この濃縮作業の間に、6方バルブ3に接続された検量管2を介して、ワーキング標準ガス（およそ1ppmの硫化カ

ルボニルを含む純窒素)を1分おきに5回導入し、これを順次GC-SCDに導入する。これは、内部標準として検出器の感度の変化を補正するためである。トラップへの通気時間が5分となったところで、6方バルブ2のポジションを切り替え、すぐにトラップを熱湯に浸す。これによりトラップ内に濃縮された硫化カルボニルなどの成分がトラップから解放され、キャリアーガス(ヘリウム)のガス流によりGC-SCDに導入される。キャリアーガスの流量は毎分16mlで操作を通じて一定流量とした。SCDから出力される電圧値はPCにより記録し、積算された。

この前処理濃縮システムのバルブ操作などは、PCに装着されたデジタルI/Oボードにより制御され、トラップ部の液体窒素・熱湯の切り替え以外の部分については、自作の制御プログラムにより自動制御されている。

SCDから出力されるシグナルの収録および積算には(有)エルエイソフト社のクロマトデータシステムCDS5.0を用いた。これはPCI規格の20bit-2chのアナログ入力ボードと、データ処理ソフトウェアからなるものである。前処理濃縮の操作との連携はCDSのボードに標準装備されたデジタル入力トリガーを用いて行った。

本研究課題の終了時における硫化カルボニル分析システムの主な使用は以下の通り。

- ▶ 使用検出器: Sievers社 SCD355型硫黄化学発光検出器
- ▶ 使用ガスクロマトグラフ: Agilent Technology社 HP6890
- ▶ 使用データ収録システム: エルエイソフト社 CDS5.0
- ▶ 前処理装置制御ソフトウェア: Microsoft Visual Basic 6.0を用いた自作プログラム
- ▶ 一回の分析で導入されるサンプル大気の容量: およそ25ml (標準状態換算)
- ▶ 一回の分析で消費されるサンプル大気の容量: およそ30ml × (サンプルの充填圧)
- ▶ 使用分離カラム: Varian社 Poraplot Q-Ultimate 0. D. 0.8mm、I. D. 0.53mm、25m-length
- ▶ カラムオープン温度: 80度
- ▶ キャリアーガス及びパージガス: 純ヘリウム (G1グレード)
- ▶ キャリアーガス流量: 毎分16ml (マスフローコントローラSTEC社SEC400Mk3で制御)
- ▶ パージガス流量: 毎分20ml (マスフローコントローラCKD社ラピフローで制御)
- ▶ デュアルプラズマバーナーへの水素ガス供給量: 毎分60ml
- ▶ デュアルプラズマバーナーへの空気供給量: 毎分40ml
- ▶ 一回の分析に要する測定時間: 約7分

これらの仕様は様々な試行錯誤の結果により決定された。作成した大気中硫化カルボニル測定システムについては、ラボ実験により、その分析精度などの性能を評価した。これらの装置開発および性能評価に関しては、次章「結果と考察にて記述することとする。

3) 大気中の硫化カルボニル濃度の高精度分析に対する精度管理

硫化カルボニルなど揮発性の硫黄化合物の高精度分析に関しては、その濃度構成に用いる標準ガスの入手や管理手法に十分な配慮を行う必要がある。他の微量ガス成分で用いられるような金

属シリンダーに重量法などで充填した標準ガスの場合、シリンダー表面への吸着による濃度の減少により長期間の精度管理が困難である。過去の研究事例において、Montzka et al. (2004)からは内壁に特殊な不活性処理を施した金属シリンダー（SCOTT社AccuLife）に環境濃度に近い7つの異なる濃度に調整した硫化カルボニルを充填し、これを標準ガスとして使用している。この方法を本研究に導入することを想定した場合、いくつかの困難がある。一つは国内外で高圧ガスシリンダーの扱いに関連する法規が異なり、金属シリンダーの規格も各国でまちまちであることである。仮に、Montzka et al. (2004)が用いたものと同じ金属シリンダーに標準ガスを充填したものを入手しようとする場合、通関手続きが複雑となるだけでなく、輸入に関して非常に多額の費用を要することになる。長期的な精度管理を行う上では、これは大きな障害となる。そのため、国外からの特殊不活性処理を施した金属シリンダーに充填された環境濃度に近い標準ガスの輸入は断念した。国内で入手可能な内面に特殊不活性処理を施した金属シリンダーとしては（株）高千穂商事のT-coatと呼ばれるものがあるが、現時点で国内のガス調整業者で環境濃度に近い濃度の硫化カルボニル標準ガスの作成を請け負うところはなかった。これは、硫化カルボニルが金属表面に吸着しやすい性質を持つために、多段階の希釈処理での濃度管理が困難なことによることと、低濃度の標準ガスは金属表面への吸着の影響を受けやすいため、内壁に特殊な不活性処理を施した金属シリンダーであっても、濃度の安定性が保証できないことによるものと説明を受けた。現状においては、国内においては、環境大気濃度の標準ガスを作成し長期的に安定させるための技術的知見の集積が十分ではないため、Montzka et al. (2004)らが用いたアプローチと同様な手法を取ることは現実的ではないと判断した。

Xu et al. (2002)ではパーミエーションチューブ法により発生させた既知濃度の硫化カルボニル含有空気を標準物質と用いている。パーミエーションチューブ法とはフッ素樹脂など一定のガス透過性を持った素材で作成されたカートリッジ（パーミエーションチューブ）に対象とする成分を封入し、このカートリッジを一定の温度とした高温水槽内で保持した状態で、カートリッジをほぼ一定速度で透過してくる成分を一定流量の希釈ガスで希釈することにより一定濃度の対象ガス成分を含んだ標準ガスを生成する手法である。カートリッジからの単位時間当たりのガス透過量は、カートリッジ重量を定期的に高分解能の電子天秤で計測することにより算出する。この手法のメリットとしては、金属表面に吸着しやすい性質を持ったガス成分や化学的について不安定なガス成分についても長期間にわたり安定した濃度の標準ガスを生成し得ること、そして原理的に絶対検量に近いことがある。しかしながら、現在、国内においては硫化カルボニルのパーミエーションチューブの作成を請け負う業者は存在しないという問題がある。これは、高濃度の硫化カルボニルは不安定であり、人体への毒性や爆発性を持っていると同時に、万が一パーミエーションチューブを作成した際にも、安定した濃度の保証が困難であるため、との説明を受けた。

上記のような事情から、現状では国内での実験において、定常的に大気中の硫化カルボニル濃度の高精度測定のための精度管理を行うためには、先行研究例で用いられた(a)特殊不活性処理を施した金属シリンダーに充填した環境大気濃度に近い硫化カルボニルを含む標準ガスを用いるもの(b)パーミエーションチューブ法により作成された既知濃度の硫化カルボニル希釈ガスを用いるもの、の2つのアプローチは継続性とコストの面で問題があるため適切ではないと判断した。本研究では、複数の標準ガスと代替物質を用いて、長期にわたって安定的な濃度の管理を行う多面的なプロトコルを考案した。環境大気濃度の硫化カルボニルの高精度分析を行う上では、以下のことに留意

する必要がある。

- ▶ 短期的な検出器の感度変動の適切な補正
- ▶ 長期的な標準物質の濃度変動の把握

現在、国内で定常的に入手可能な硫化カルボニルの標準ガスは1ppm以上の濃度のものであり、この程度の濃度であれば、内面に特殊不活性処理を行った金属シリンダー内で短期的にある手度の保存性があるものと考えられた。そこで、まず（株）高千穂商事のT-coatと呼ばれる特殊不活性処理を内面に施した10Lのアルミ製シリンダーに濃度1ppmの硫化カルボニルを純窒素で希釈した標準ガスを2本作成し、これをSTD-1およびSTD-2とした。同じく、T-coat処理を施した内容積10Lのアルミ製シリンダーに濃度5ppmの硫化カルボニルを純窒素で希釈した標準ガスを1本作成し、これをSTD-3とした。

① ワーキング標準ガスを用いた短期的な検出器感度の補正

作成された標準ガスの濃度は大気中の硫化カルボニル濃度（約500ppt）に比べて2000倍から10000倍の濃度に相当するため、これをサンプルと同じ経路で導入して定量計算用の基準として扱うのは困難であると予想される。従って、STD-1とSTD-3については、硫化カルボニルの濃縮前処理装置に設置された切り替えバルブを通じて、極めて小容量の検量管2（図7）により定量してサンプルガスとは別経路でGC-SCDに導入することとした。この導入はサンプル分析のシーケンスの中に組み込まれ、サンプル大気の濃縮トラップ処理を行っている間に、1分おきに5回のSTD-1（高濃度のサンプルについてはSTD-3）のインジェクションを行うこととした。このように、サンプル分析のシーケンスの中で、サンプルとは別経路を通じて、GC-SCDに導入される標準ガスを”ワーキング標準ガス”として扱うこととした。図7の検量管2は内径0.53mm長さ約15cmのRESTEK社製Sulfinertキャピラリーチューブで作成してある。この管の部分の内容積はおよそ0.03mlであり、6方バルブ3（図7）内部の流路容積を含めなければ、サンプル大気導入用の検量管1（図7）のおよそ1000分の1の容量となる。したがって、この検量管2（図7）を通じてGC-SCDにSTD-1（約1ppm）を導入する場合、1回のインジェクション毎に検出器に導入される硫化カルボニルの量は、バックグラウンド大気の実測の際に1インジェクション分のサンプル大気に含まれる硫化カルボニルの量のおよそ2倍に相当する。SCDの検出感度は導入される硫黄化合物に含まれる硫黄の量に対してリニアであるため、この程度の量比であれば、サンプル大気から検量管1（図7）を介して導入された硫化カルボニルとSTD-1から検量管2（図7）を介して導入された硫化カルボニルの量比を高精度に把握できると予想した。しかしながら、実際には6方バルブ3（図7）の内部の容積を正確に評価することが困難であるため、検量管2（図7）を通じて導入される標準ガスの容量と検量管1（図7）を通じて導入されるサンプル大気の容積の比を正確に与えることは出来ない。従って、このアプローチではサンプル大気の硫化カルボニル濃度について正確に決定することは出来ないが、ワーキング標準ガスの導入を1回のサンプル分析シーケンスの中に組み込むことで、非常に高頻度のキャリブレーションが可能となる。短期的なSCDの感度変動による影響を補正する目的では非常に効

率的な手段である。

② 希釈標準ガスを用いた濃度の定量

上述したワーキング標準ガスを用いたアプローチではサンプル大気に含まれる硫化カルボニルの濃度に正確な指標を与えることが出来ないため、これとは別に環境大気濃度のレベルに希釈した標準ガスをサンプル大気と同様にガラスフラスコに充填したものを用意し、これをサンプル大気と同じ経路・手順で測定システムに導入するアプローチを考案した。国内において、定常的・安定的に入手可能な硫化カルボニルの濃度は現状においては最低でも1ppm程度であり、これは環境大気濃度のレベルの2000倍に相当する。そこで、環境大気濃度のレベルに比べて著しく高い濃度の標準ガスを高精度の希釈装置を用いて環境大気濃度のレベルに希釈し、これをガラスフラスコに充填するシステムを作成した（図9及び10）。標準ガス希釈システムは2台のデジタル制御マスフローコントローラ（リンテック社製MFC2000）（これをMFC-1およびMFC-2とする）と自作の混

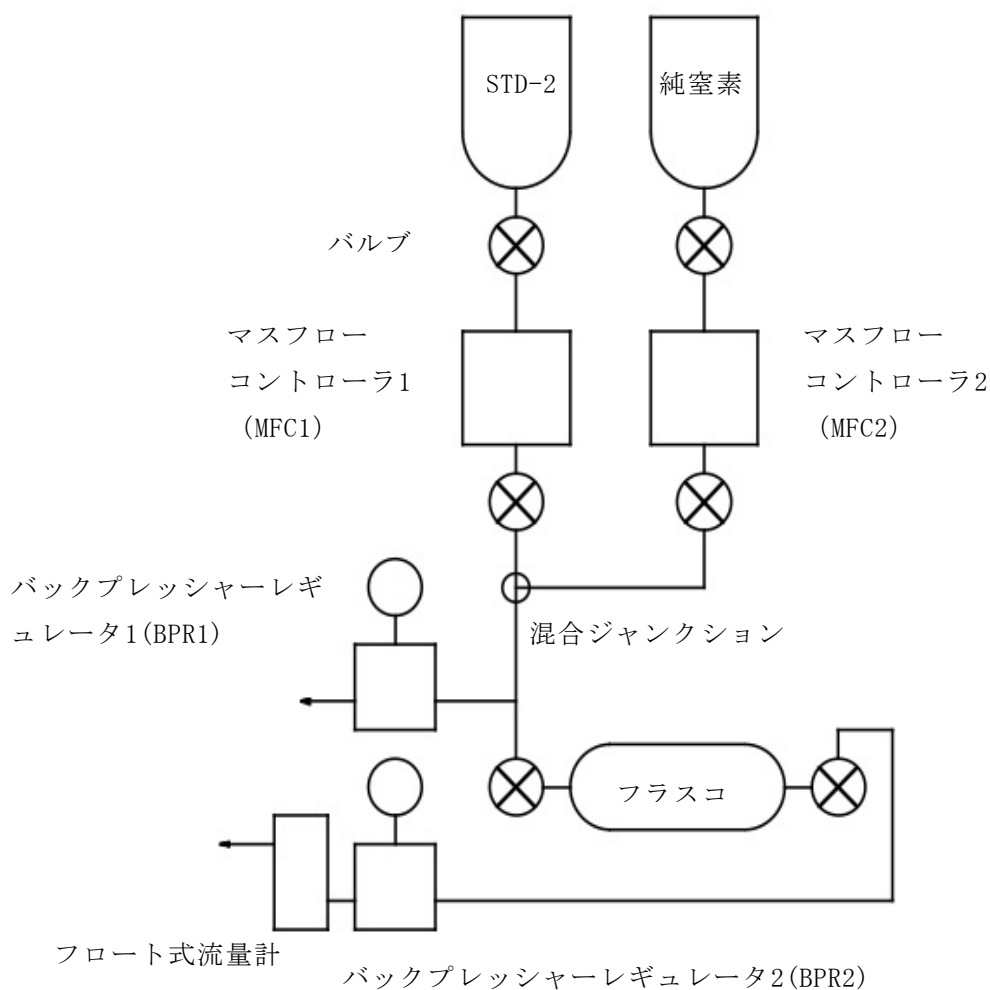


図9 標準ガス希釈システムの概略図

合ジャンクション、2台のバックプレッシャーレギュレータ、バルブ類から構成される。ここで用いられているマスフローコントローラの内面は鏡面処理により有効表面積を小さくすることでガスの吸着の影響を少なくしている。また、この硫化カルボニル標準ガスに接続されたマスフローコントローラの内壁は常に一定濃度一定圧力の硫化カルボニル標準ガスと接しており、十分な経過時間を経ることで、内壁とガスの間が吸着平衡に近い状態になるものと予想した。ここで使用したMFC-1の最大設定流量は毎分1mlであり、MFC-2の最大流量は毎分3lである。両方のマスフローコントローラの流量を最大値として混合を行った場合、およそ333ppt（環境大気濃度レベルのおよそ3分の2）の濃度の硫化カルボニルを含む標準ガスと

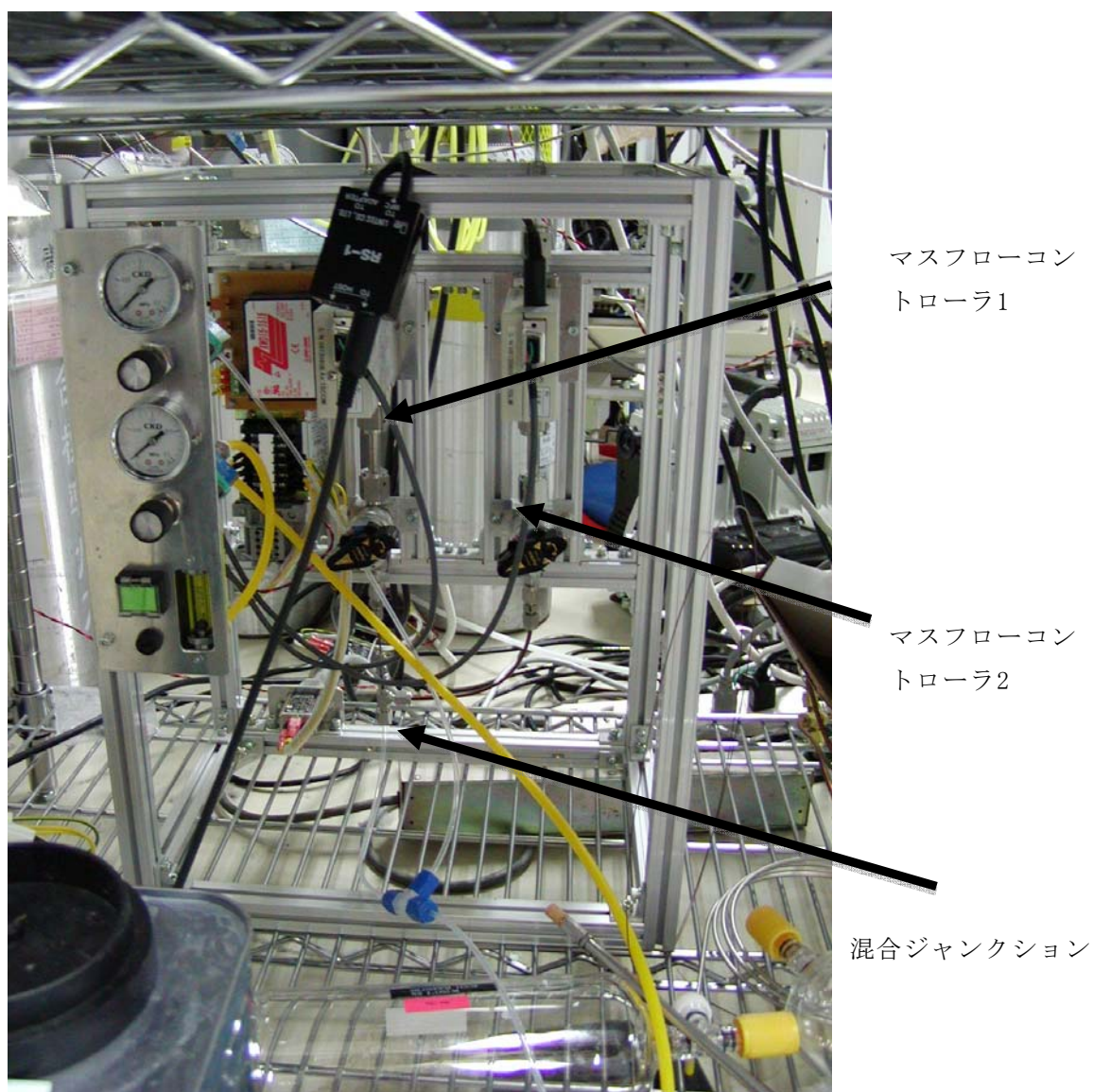


図10 標準ガス希釈システムの外観

なる。

各マスフローコントローラは制御用のPCとシリアル接続されており、RS232Cコマンドにより、それぞれの流量をフルスケールの1%から100%の範囲で1%刻みに任意に設定することが可能である。混合比の設定を変更することにより、このシステムを用いて、環境大気濃度に近いレベルで任意の濃度の硫化カルボニル標準ガスを生成することが可能となる。MFC1およびMFC2の制御精度はフルスケールに対して0.5%となっているので、このシステムにより生成することの出来る硫化カルボニルの濃度の設定精度はフルスケール近傍では1%以内である。このシステムにより高濃度の硫化カルボニルの標準ガスを希釈して、環境大気濃度レベルのガスを安定的に生成するためには、希釈混合が安定して行われる必要がある。このシステムでは、STD-2と純窒素の混合をT字ジョイントを使ったジャンクションにて行っている。用いたT字ジョイントはSwagelok社の1/8インチサイズのステンレスのもの（SS-200-3）であるが、その内容積はおよそ1mlあるため、極めて微少な流量でこのジョイントに導入される高濃度の硫化カルボニル標準ガスがデッドスペースに貯まったりした場合には、最終的に発生される硫化カルボニルの希釈標準ガスの濃度に大きな”ゆ

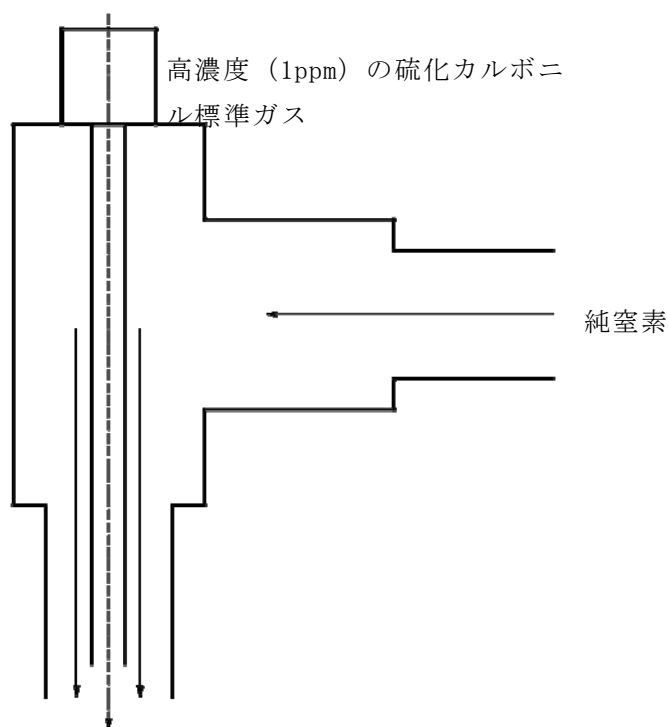


図11 混合ジャンクションの内部構造

らぎ”を生じる可能性がある。また、硫化カルボニルは金属表面に吸着し易い性質を持っているため、内面処理の行われていないT字ジョイントに導入した場合、吸着による変質が影響を及ぼす可能性がある。そのため、純窒素とSTD-2の混合を行うジャンクション部には、(a)デッドスペースへの高濃度標準ガスの滞留による希釈濃度の揺らぎを低減する、(b)内面処理を施されていない金属表面への硫化カルボニルの吸着の影響を低減する、という2点に配慮して工作をおこなった。概要は図11と12に示した。

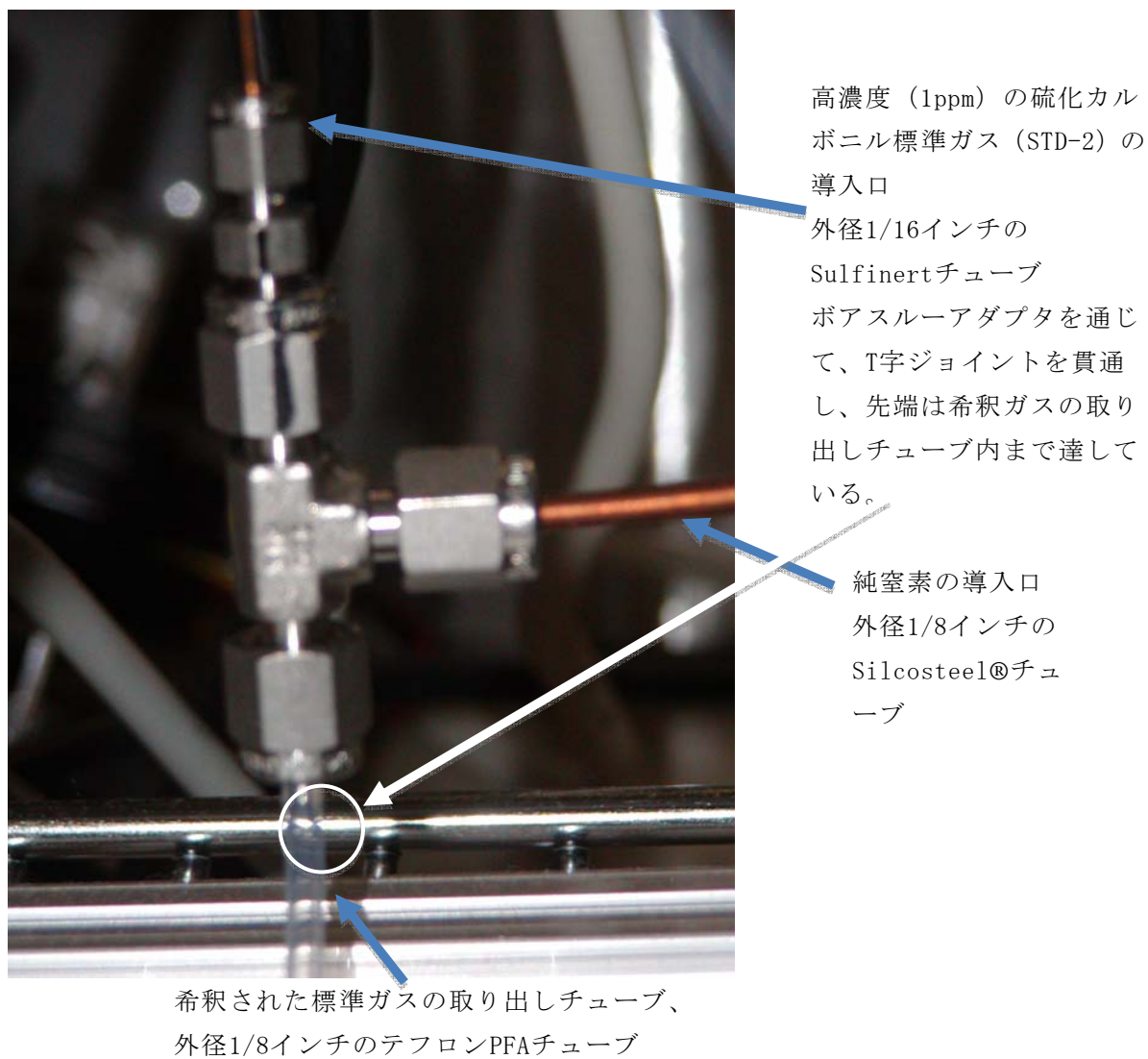


図12 混合ジャンクションの外観

この混合ジョイントでは、図の上部から外径1/16インチのSulfilertチューブを通じて導入される高濃度（1ppm）の硫化カルボニル標準ガス（STD-2）は、ボアスルーアダプタを介してT字ジョイントの内部を貫通し、希釈混合ガスの取り出しチューブ（外径1/8インチのテフロンPFAチューブ：図の下側に相当）内に位置する先端から、純窒素のガス流の中に放出される。この構造を取ることで、高濃度の硫化カルボニル標準ガスはT字ジョイント内に滞留することなく、また、内面処理を行っていない金属表面と接触することなく、純窒素と混合されることになる。この構造により安定した混合比の希釈標準ガスを短時間のうちに生成させることが可能となった。

③ パーミエーションチューブ法により生成した構成ガスを用いた硫化カルボニル標準ガスの濃度検定

上で述べた、金属シリンダーに充填した硫化カルボニル標準ガスを用いる場合、金属シリンダー内への吸着の影響による濃度の変化を正確に把握する必要がある。そのため、(A)で用いる測定に用いるワーキング標準ガス（STD-1とSTD-3）と(B)で用いる標準ガス（STD-2）については、定期的に絶対濃度の検定を行いその変動を監視することが必要となる。これらの金属シリンダー内に充填された標準ガスの絶対濃度検定については、パーミエーションチューブ法を用いて行うこととした。前述したとおり、国内では今回の研究対象となっている硫化カルボニルのパーミエーションチューブカートリッジの作成・入手は困難な状況にあるため、これに代わる代替物質として二酸化硫黄を用いることとし、二酸化硫黄のパーミエーションチューブを用いて検定を行うこととした。今回の研究で用いている検出器SCDの、得られる出力値が化学種に関係なく検出器に導入された硫黄の数に比例するという特徴を利用した。つまり、導入されるガス成分が硫化カルボニルであっても二酸化硫黄であっても、SCD内部のプラズマバーナーでSO（酸化硫黄）に変換される化学種であれば、反応チャンバーの中での化学反応と光電子増倍管による検出の部分は同じであり、得られる相対的なシグナルの比率から導入された硫黄の数を定量できるということである。この特徴を利用することにより、入手の容易な二酸化硫黄のパーミエーションチューブを硫化カルボニルの代替標準物質とみなすことが可能となる。

今回の研究ではガステック社のパーミエーターPD-1B（図13）を用い、標準物質としては同じくガステック社の二酸化硫黄パーミエーションチューブP-5-5を用いることとした。この組み合わせにより発生することの出来る二酸化硫黄ガスの濃度範囲は0.04ppmから3.6ppmとされており、今回、作成したSTD-1（1ppm）、STD-2（1ppm）、STD-3（5ppm）に近い濃度レベルのガスを発生することが可能である。

金属シリンダーに充填された標準ガスの絶対濃度の検定は以下のように行うこととした。STD-1、STD-2、STD-3およびパーミエーターPD-1Bから生成するガス（これを校正ガスと呼ぶことにする）を、図○で示した測定システムのワーキング標準ガス切り替えバルブに接続し、これを順番にGC-SCDで測定し、得られた出力の相対値を求め、パーミエーターPD-1Bから生成する標準ガスの濃度値を基準として、STD-1、STD-2、STD-3の濃度を算出する。パーミエーターPD-1Bから生成する校正ガスの濃度値は、定期的に計測されるパーミエーションチューブカートリッジの重量減少量から求めた時間透過率と、希釈ガス（ここではPD-1Bに純窒素を導入して希釈している）の流量が

ら計算を行うこととした。

パーミエーターPD-1Bは下流側を大気圧解放にした条件で使用することを前提とした装置構造となっているが（図13）、今回われわれが作成した硫化カルボニル測定システムにおいては、ガスの導入に圧力差を利用して行っているため、パーミエーターPD-1Bで生成した校正ガスを加圧条件で導入する必要がある。パーミエーターPD-1Bでは希積ガスの流速の管理は浮き玉式のフローメータを用いた目視により行っているため、パーミエーターPD-1Bの下流を大気圧に対して加圧した状況で使用した場合、この装置の内部での空気の密度が変化することにより、浮き玉式のフローメータによる流量の把握に大きな誤差を生じることになる。そこで、PD-1Bに改造を加えることとした。本体に内蔵されている圧力調整弁を解放（圧のかかっていない状態）に設定した上で、希積ガスの導入口に禁油処理を施した小型圧力レギュレータ（CKD社RA-050-X）と小型マスフローコントローラ（CKD社ラピフローFCM）を設置し、これにより、PD-1Bに導入される希積ガス（純窒素）の流量を正確に制御することとした。マスフローコントローラを用いることで、内部の加圧状態や周囲温度の変化による空気密度の変動の影響を受けることなく、常に安定した状態で希積ガスの流量を精度よく管理することが可能となる。また、2つ装備されているPD-1Bの校正用ガスの取り出し口のうち一方にバックプレッシャーレギュレータ（コフロック社 Model 6800AL）を装備し、もう一方を硫化カルボニル測定システムのワーキング標準導入用切り替えバルブに外径1/16インチのテフロンPFAを介して接続した。片方の取り出し口に装備したバックプレッシャーレギュレータにより、PD-1Bの内圧は一定の値（大気圧+0.2気圧程度）に制御される。この構造変更により、PD-1Bにより生成する校正ガスを金属シリンダーに加圧充填された標準ガスなどと同じ手順・同じ経路で硫化カルボニル測定システムに導入することが可能となった。（図14）

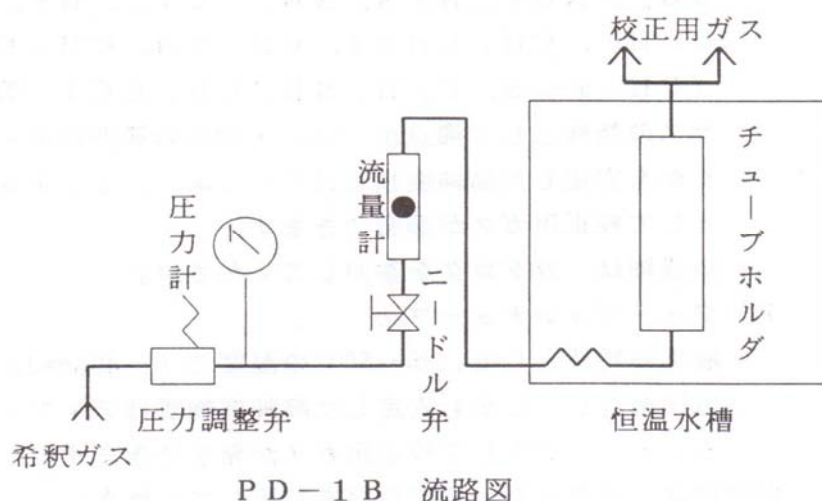


図13 ガステック社のパーミエーターPD-1Bの概略

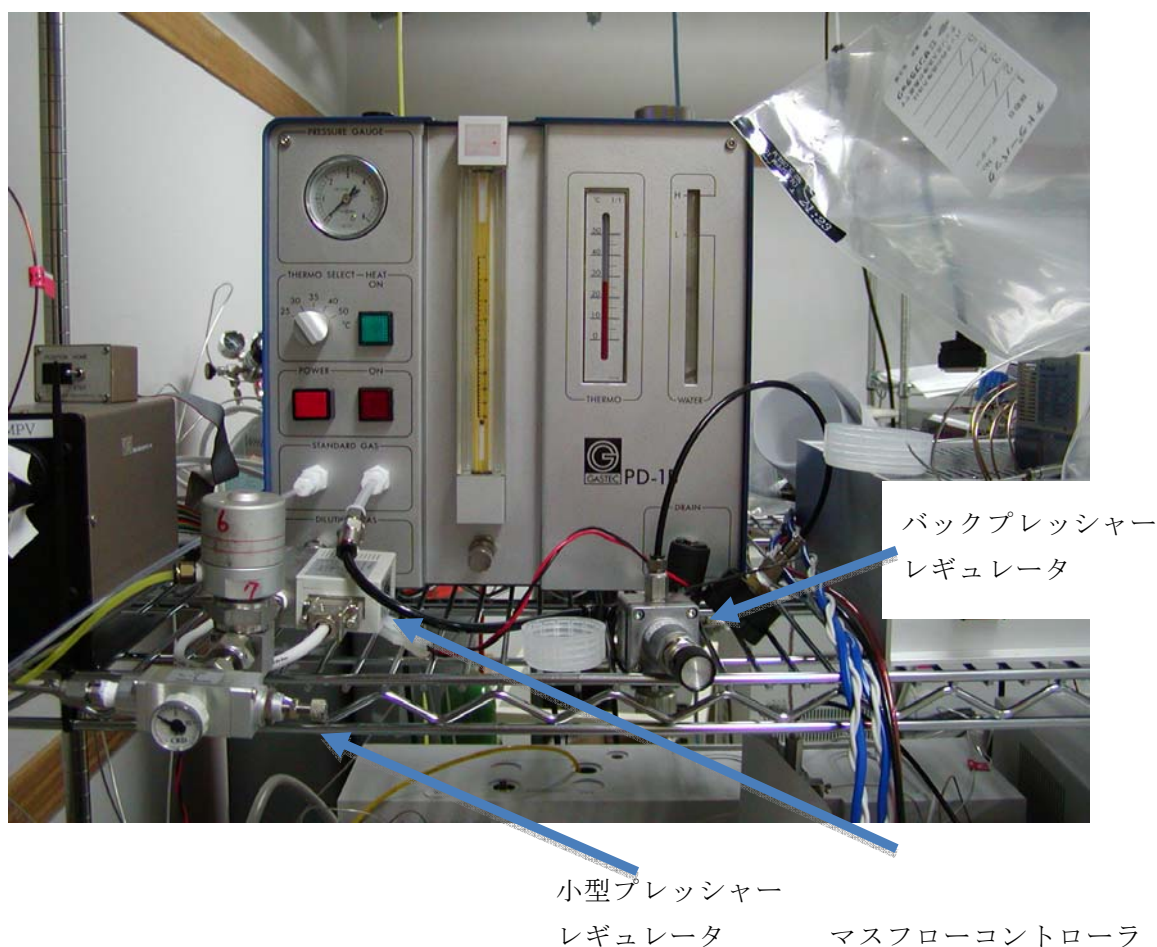


図14 改造したPD-1Bの外観

(D) 総合的な濃度管理手順

上述した3つの異なるアプローチを組み合わせることにより、大気中の硫化カルボニルの濃度測定精度管理を効率的に行うことが出来る。全体の作業のフローは以下の通りである。

- ▶ パーミエーションチューブ法により生成した絶対濃度が既知である校正ガスを用いて、金属シリンダーに充填された高濃度の硫化カルボニル標準ガス3種類の濃度を検定する。これは金属シリンダー内壁への吸着の影響を把握するために、およそ1ヶ月に1度の割合で実施する。
- ▶ この手順により絶対濃度の検定を行った金属シリンダーに充填された標準ガスのうち1本（濃度1ppm）を用いて、上記(B)に示した希釈混合システムにより、環境大気濃度（500ppt）に近い濃度の硫化カルボニル標準ガスを調整し、これを通常の大気サンプルと同様な形で、ガラスフラスコに加圧充填する。

- ▶ このガラスフラスコに充填された標準ガスを通常の大気サンプルと同じ手順で硫化カルボニル測定システムに導入し測定を行う。この分析作業は、1日の分析作業の始めと終わりの2回行うこととする。
- ▶ 大気サンプルの測定を行い、得られたSCDの出力積算値と上記の標準ガス測定時の出力積算値の比から、大気サンプルの濃度を暫定的に計算する。
- ▶ 絶対濃度の検定を行った金属シリンダーに充填した標準ガスのうち1本をワーキング標準ガスとして、大気サンプルとは別の経路を通じて硫化カルボニル測定システムに導入することとし、1回のサンプル分析につき5回のインジェクションを行う。
- ▶ それぞれの分析で得られたワーキング標準の出力値の変化をもとにして、検出器の感度の変動を補正して、最終的な大気サンプルの濃度を決定する。

この総合的な濃度校正プロトコルを用いることにより、金属シリンダーに充填された標準ガスの変質の影響を受けずに長期的な濃度管理が可能となる。このプロトコルでは初期の導入コストが高くなるが、長期的な測定においては以下の点でメリットが生じる。

- ▶ ある程度劣化の進んだ金属シリンダー充填の標準ガスであっても使用が可能であるため、標準ガスの維持管理や新規作成に要するコストを削減できる。
- ▶ 希釈調整が容易で比較的安定と考えられる高濃度(1ppm程度)の標準ガスを使用できるため、低濃度の標準ガスを多段希釈作成により作成するよりも作業費用が低く抑えられる。
- ▶ 標準ガスを1000倍以上に希釈して使用するため、標準ガスの消費量が少ないため維持費用を低く抑えることが出来る。
- ▶ 比較的安価で入手の容易な代替硫黄化合物（ここでは二酸化硫黄）を絶対濃度の基準として用いることができる。

この濃度校正手順はSCD(硫黄化学発光検出器)の持つ特徴（感度のリニアリティが高いこと、出力が導入される硫黄の数に比例すること）を利用することにより可能となるものである。

(4) 渦集積法を応用したサンプリングシステム

渦集積法によるサンプリングを行うためのサンプリングシステムの開発を行った。開発を行う上で重要と考えられたのは以下の点である。

- 群落上空での微少な空気の動きに対して適切な速度（10Hz）でリアルタイムで応答する装置であること
- サンプル流量を安定的に制御するための構造を持つこと
- CO₂の安定同位体および硫化カルボニルという複数の異なる性質を持ったガス成分に対して、高い保存性をもつ中間貯留容器および接ガス部素材を使用すること。
- CO₂の安定同位体比と硫化カルボニルの分析をラボで行うため、遠隔地で自動的あるいは遠隔操作により、中間貯留容器内に貯留したサンプル大気を保存性に優れた移送容器であるガラスフラスコに移充填するために適切な構造であること。

すでに述べたように硫化カルボニルは金属表面に吸着しやすい性質を持っているため、サンプル大気が長時間滞留する場所の接ガス部に用いる素材としては樹脂やガラスあるいは内面にコーティングあるいは不活性処理を施した金属素材（Silcosteel®やSulfinert®など）を用いることが好ましいと考えられる。これに対して、多くの樹脂素材はCO₂に対してある程度の透過性を持つことが知られており、CO₂が樹脂内を透過する際に生じる同位体分別の効果が潜在的に測定結果に影響する可能性があるため、CO₂の安定同位体の高精度測定を行う上では、特にサンプルガスが長時間滞留する場所には耐透過性に優れた素材（金属など）を用いることが好ましいと考えられる。このように、接ガス部の素材に求められる相反する要件を満たすことを念頭において装置の開発作成を行った。

1) 装置の構成

渦集積法を応用したサンプリングを行うために用いる装置の構成として以下の4つの基本ユニットを組み合わせるデザインを考案した：①空気取り込み口および流量コントロールユニット、②中間貯留容器切り替えユニット、③サンプル移充填ユニット、④制御ユニット。これらについての配置を図15に示す。この4つの基本ユニットについて説明する。

① 空気取り込み口および流量コントロールユニット

タワー最上部の超音波風速計プローブから1m以内の場所に上向きの風速成分と下向きの風速成分にそれぞれ対応する2系統の空気取り入れ口を設置することとした。（図16および17）それぞれの取り入れ口には吸入されるサンプル大気の流量の変化を監視する目的で非常に高い応答速度（5msec）を持つフローセンサー（CKD社ラピフローFCS）を装着し、空気を取り入れ口には装置へのダストの浸入を防ぐ目的で樹脂製のフィルター（Pisco製）を装着した。空気取り入れ口と同じ高さに細線熱電対（オメガ社製）を設置し、空気の動きによる熱の輸送を監視することとした。熱

電対の微少な電気信号をアナログ信号として取得する場合には、観測タワーに設置された他の測器やポンプ、スイッチング電源などから発生する電氣的なノイズの影響を受けやすいため、この影響を軽減する目的で、タワートップ近傍に1000倍の増幅率を持つ計装アンプ（米国Electronic Innovations Corp. 社製EI-1040）を設置し、熱電対の電気信号を増幅することで、相対的に電氣的ノイズの影響を低減した上で、これをデータロガーへ電圧値として記録することとした。

超音波風速計のプロープの近傍の取り入れ口から吸入されたサンプル長さ3mのチューブを通して、タワー最上階に設置した流量コントロールユニットに引き込まれる構造とした。ここで用いたチューブは肉厚の薄いアルミ管の内壁をポリエチレン、外壁をブチルゴムでコーティングしたコンポジットチューブ（ニッタ・ムアー社DK-1300-6チューブ）で外径は6mm、内径は4mmである。このチューブの内壁はポリエチレンの薄膜でコーティングされているため、硫化カルボニルのように金属表面に吸着しやすい性質を持ったガス成分に対しても、影響を与えにくい。また、母材としてアルミ管を用いているため、管壁全体としてガスに対する透過性が無く、CO₂の透過などの際に生じる同位体分別効果によるCO₂安定同位体比への影響も少ないものと期待できる。このチューブはCO₂の安定同位体比の測定を目的とした我々の過去の野外実験でも多く使用しており、ポリエチレンチューブやテフロンチューブなどの樹脂チューブと比較して良好な結果（サンプルガスのCO₂の安定同位体比の保存性がよい）が得られることが確認されている。

流量コントロールユニットは上下の風速成分に対応した2系統のマスフローコントローラ（CKD 社ラピフローFCM-L002AI）とテフロン製ソレノイドバルブ（フロン工業）および、それらを駆動するための電源システムから構成されている。上向きあるいは下向きの風速が観測されることい応答してそれぞれの系統に設置されたバルブが開閉し、吸入ポートの切り替えを行う。この流量コントロールユニットの上流側は常時ポンプにより減圧されており、上流側と下流側の圧力差を用いてマスフローコントローラにより流量を制御している。ここで用いているマスフローコントローラは比較的早い応答速度を持っている（入力信号の切り替えに対して0.1sec以内で設定値の90%以上に到達する）ものの、吸入ポートの切り替えにより生じる上流部の圧力の変化の影響は避けられないと予想された。このような圧力変動に対する流量制御への影響を低減する目的で、今回作成したシステムでは、ポンプと流量コントロールユニットの間の配管を長く引き延ばすことで、吸入ポートの切り替えによる圧力変動を緩衝する機能を持たせることとした。吸入用のポンプはタワー下に設置されており、流量コントロールユニットとの間は40mのDK-1300-6チューブで接続することとした。この配管の内容積（約500ml）を緩衝バッファとして用いることで、吸入ポートの切り替えによって生じる圧力の急速な変動にマスフローコントローラが応答することにより発生する制御流量の擾乱を低減することが出来ると期待している。また、通常のマスフローコントローラは、正常に動作するために一次圧と二次圧に1気圧程度の圧力差が必要であるが、今回のように一次側が大気圧解放の状態、二次側を減圧して圧力差を発生させる場合は到達可能な圧力差が0.5気圧程度であるため、低い差圧（0.2kg/cm²程度）で動作する新しい製品を用いることで今回のデザインでの装置を作成することが出来るようになった。

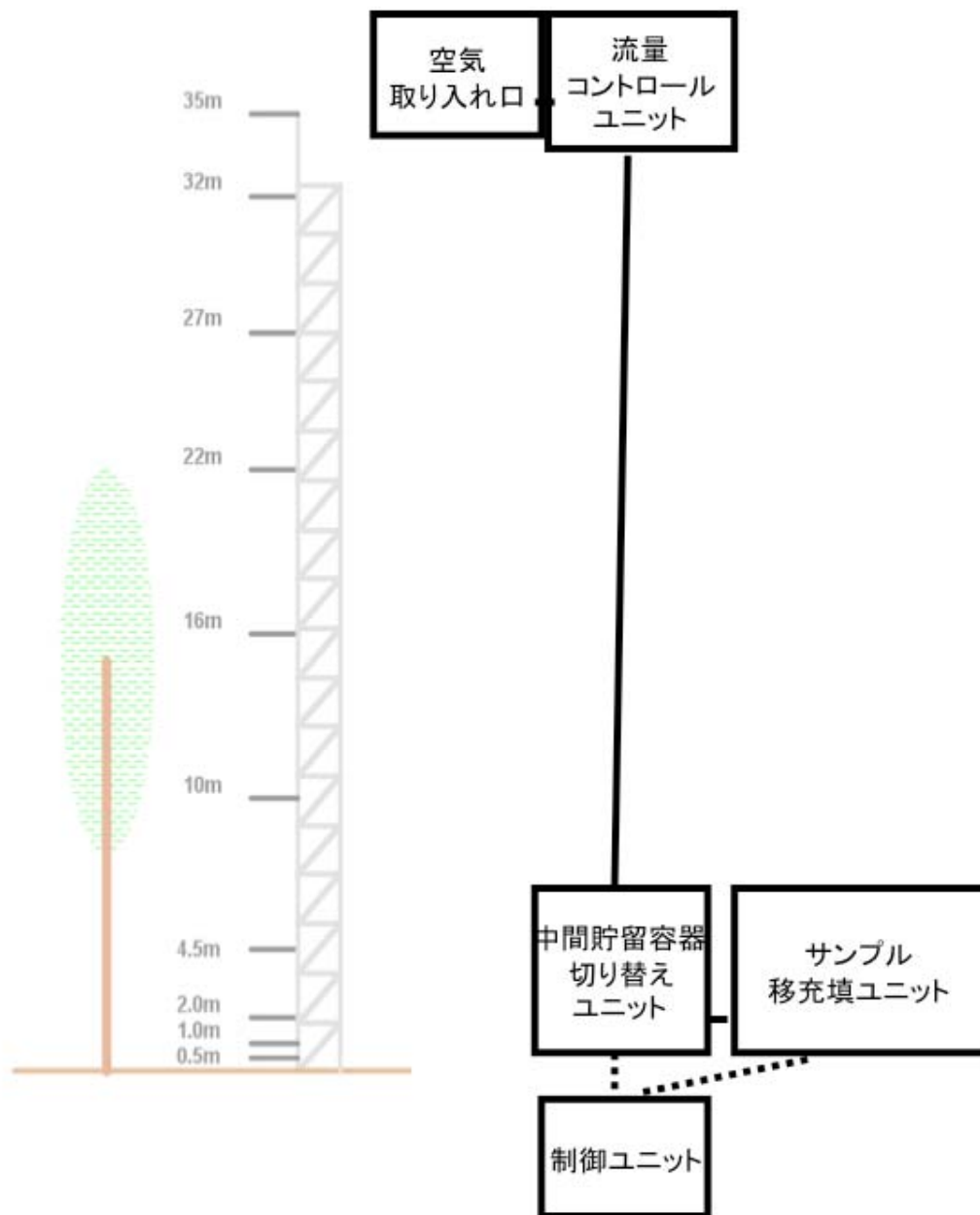


図15 サンプリングに用いる各ユニットの配置

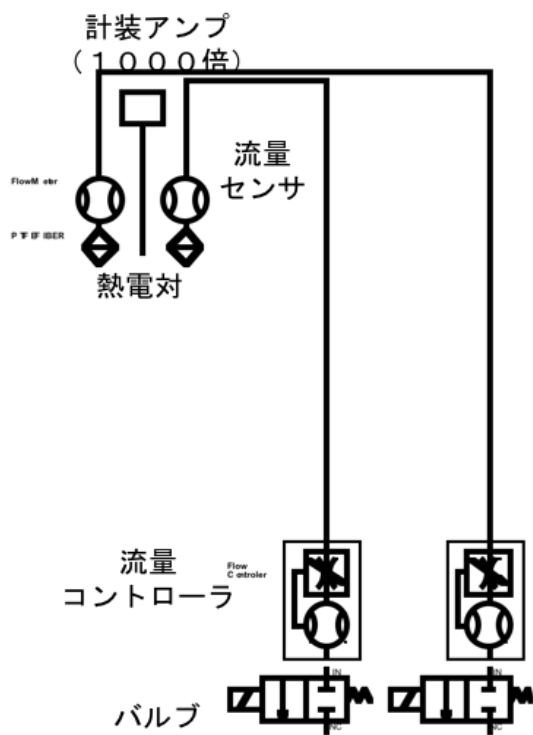


図16 取り入れ口と流量コントロールユニットの概略図



図17 空気取り入れ口 防水ボックスの中に計装アンプを固定してある。

② 中間貯留容器切り替えユニット

渦集積法では3次元超音波風速計で観察される鉛直風速の変化にリアルタイムで応答しながら吸入ポートを切り替え上向き風向成分と下向き風向成分をそれぞれ別の中間貯留容器(ISR: Intermediate Storage Reservoir)に一時的に貯め、この濃度差を現場あるいはラボで分析する。ここで用いられる中間貯留容器の選択においては、対象とするガス成分の性質に十分配慮する必要がある。今回開発したサンプリングシステムにおいては、大気の全量をサンプリングする必要があるため、容量が可変である容器を用いることとした。また、中間貯留容器に一時的に採取された大気サンプルを移送容器であるガラスフラスコに移充填する間に欠測時間帯が発生しないように、あらかじめ2セットの中間貯留容器を用意し、一方のセットでサンプルの移充填操作を行っている時間帯にはもう一方のセットでサンプリングを行うことにより、欠測時間帯の発生しないサンプリングを可能とするデザインとした。このユニットの装置概要を図18に示す。また、このユニットの写真を図19に示す。このユニットに装備される4つの中間貯留容器はそれぞれ1つずつのテフロン製3ポートソレノイドバルブ(フロン工業 FSS-0306YN)に接続される。図中の4つの中間貯留容器を左から順に(1)上向き成分-A、(2)上向き成分-B、(3)下向き成分-A、(4)下向き成分-Bとしている。Aのセットでサンプリングを行っている時間帯にはBのセットについてはフラスコへの移充填などを行うことができる。中間貯留容器へのサンプル大気の導入は内部のダイアフラムをフッ素樹脂でコーティングしたダイアフラムポンプ(KNF Neuberger社 MNP850KTDC)を用いて行う。通常のダイアフラムポンプはダイアフラムの素材としてブチルゴムなどの硫黄を含有する素材を用いている場合が多い。そのため動作中のポンプ内部から硫化カルボニルが発生し、サンプル大気を汚染する危険性があることが指摘されている。このため、今回作成したそうちにおいては、ダイアフラムにフッ素樹脂をコーティングしたものを使用することとした。このポンプのすぐ下流には、ポンプ内部から発生するダストにより装置内部が汚染されないように樹脂膜フィルター(キッツマイクロフィルター社 NHM-T6)を装着した。また中間貯留容器内部で水蒸気が結露した場合、ここにCO₂や硫化カルボニルが溶解することにより測定に影響することが懸念されるため、ポンプと中間貯留容器の間に中空糸膜乾燥管(PermaPure社 MD-110-72F-4)を設置した。これに用いる乾燥ガスはエアコンプレッサーとメンブレンドライヤを用いて供給される露点およそ-15度の乾燥空気である。中間貯留容器切り替えユニットの外形寸法は幅49cm、奥行き64cm、高さ60cmである。

中間貯留容器に用いる素材は硫化カルボニルとCO₂の安定同位体比の両方に対して影響を与えないものである必要がある。本研究においては以下の3種類の素材を検討対象とした。

(i) Tedler®バッグ(サンブラテック社 最大充填容量20Lのもの)

Tedler®はDuPont社が開発したポリビニールフルオライド(フッ化ビニール)フィルムであり、化学的に劣化しにくく素材の耐久性が高いため、無機ガスから揮発性有機物にまで広範囲の物質のサンプリングに使用されている実績がある。しかしながら、多くの無機ガス成分について若干の透過性があり、特にCO₂では透過率が高いことが知られている。CO₂が透過する際には、同位体分別効果が働くものと予想されるため長期的なCO₂

の保存には適していない可能性がある。

(ii) アルミニウムバッグ (GLサイエンス社 最大充填容量20Lのもの)

このアルミニウムバッグはラミネートされたフィルムで作られ、外壁側からナイロン、ポリエチレン、アルミ薄膜、ポリエチレンの4層構造となっている。壁面にアルミ薄膜を用いているため他の樹脂フィルムのようにガスの透過の影響を受けにくいとされ、多くの無機ガス成分のサンプリングで使用実績がある。

(iii) Eval®バッグ (相模バルーン製 直径45cmの丸形フィルムを貼り合わせたもの)

今回用いたのはアルミ薄膜の両面をEval®というガスバリアフィルムでラミネートしたフィルムを使用して作られたバッグであり、本来はヘリウムを充填した状態で玩具として使用するものである。これは、ガス分析用に作成されたバッグが市販品として存在しないため代替品として民生品のバルーンを流用したものである。Eval®は(株)クラレが開発したガスバリアフィルムであり、他の樹脂フィルムと比較してガス透過性が著しく低いため、最近では成層圏気球の素材に使用されるなど科学技術分野でも注目される素材である。Evalはエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂であり、Eval®の標準銘柄の一つであるF101フィルムのCO₂ガスに対する透過性は0.81cc•20um/m²/day/atomと低密度ポリエチレンの42000 cc•20um/m²/day/atomと比較して4桁高い耐透過特性を持っている。この高い耐ガス透過性に注目して、今回使用する中間貯留容器の検討対象とした。

これら3種の素材で作成されたバッグについて、内部に保存したサンプルが時間と共にどのように変化するか、CO₂の安定同位体比と硫化カルボニルについてテストを行った。結果については次章で述べることとする。

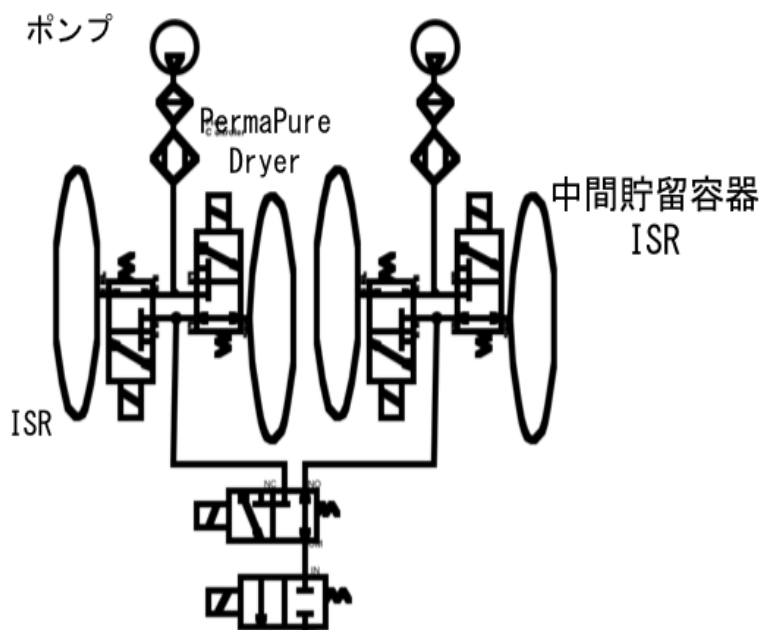


図18 中間貯留容器切り替えユニットの概略



図19 (左) 中間貯留容器切り替えユニット (右) テストを行った3種類のバッグ。左からGLサイエンス社の「アルミニウムバッグ」、サンプラテック社の「テドラーバッグ」、相模バルーン社のEval®製バルーン

③ サンプル移充填ユニット

本研究でのアプローチにおいては、観測現場でサンプリングされた試料をラボで高精度分析を行い得られる上下風速成分の濃度差からフラックスを評価する。このアプローチにおいては、観測現場からラボまでのサンプルの移送の際に生じる変質が最終的に得られる結果に大きく影響することになる。大気のコ₂安定同位体比と硫化カルボニルの測定に関して、保存容器表面への吸着や壁面を通じた透過が測定に影響することは既に述べた。これらの対象ガス成分の両方について、高い保存性が期待できる容器はガラスフラスコである。ガラスフラスコに保存した大気試料のコ₂安定同位体比が高い安定性を持つことはよく知られており、高い測定精度が要求されるバックグラウンド大気の観測でもガラス製のフラスコが用いられる。今回作成した装置では、中間貯留容に一時的に貯めたサンプル空気をポンプによりガラスフラスコに移送し加圧充填した後、両端の真空バルブを閉じてこれをラボに持ち帰り分析に供することとした。これに用いるガラスフラスコは光信理化学製作所の作成による内容積750mlの円筒型のガラス容器の両端にバイトン製Oリングシールを用いた真空バルブを設けたものである。真空バルブは空気圧により開閉する構造となっており、自動化が容易であるため、今回のような多数のサンプリングを行うための観測システムに用いる上で極めて有利な特性を持っていると言える。また、フラスコの接続ポートはSwagelok社のCajon-Ultra-Torrフィッティングなどに見られるものと同様なOリングシールを用いた差し込み接続構造を持っており、Swagelok社の1/4インチのポートアダプタと組み合わせることによりシール部が適度に吻合し、加圧環境下においても接続部が脱離することが無いように工夫されている。

ガラスフラスコは4本を1セットとしてアルミ材を用いて自作した「フラスコユニット」に固定されている。(図20) このユニットにはフラスコの他にフラスコ両端の真空バルブを駆動するた

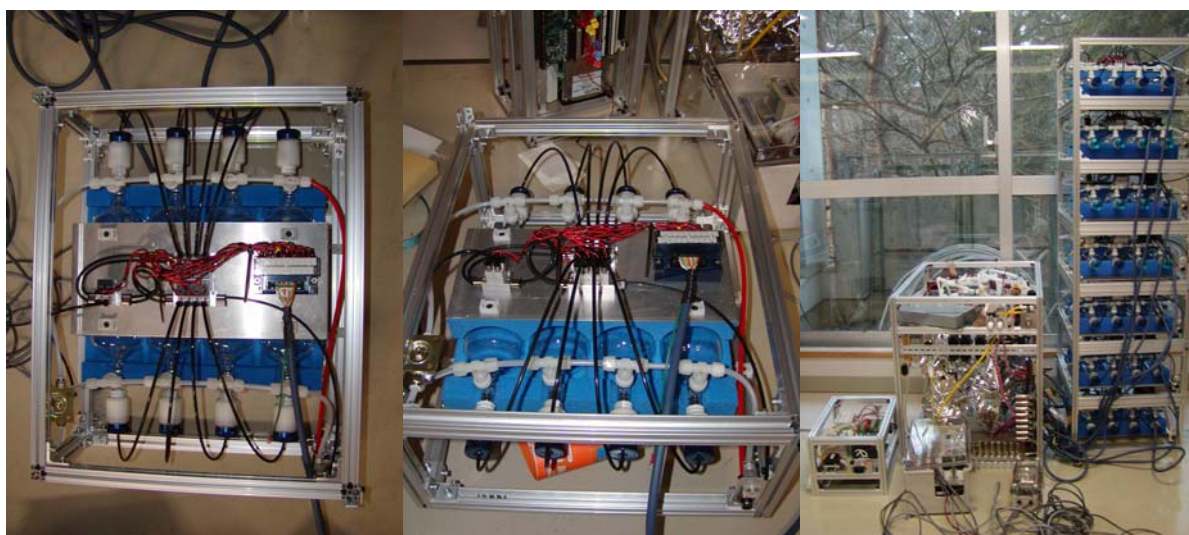


図20 「フラスコユニット」を上から見た写真(左)と斜め上から見た写真(中)、そして7台のサンプリングユニットを積み重ねた状態の写真(右)

めの加圧空気を供給するための電磁弁アセンブリとバイパスバルブなどを組み込んである。このユニットに固定された4本のガラスフラスコの上流側接続ポートはサンプルガスの流れに対して並列に接続した。上流側には、中間貯留容器切り替えユニットからポンプ（KNF社 MHP850KTDC）によって加圧されたサンプルガスが中空糸膜乾燥管（PermaPure社 MD-110-74F-4）を經由して供給される構造となっている。一方このユニットの中に固定されたガラスフラスコの下流側の接続ポートもすべて並列に接続し、下流に向かって流れるガス流は外径1/4インチのポリエチレンチューブを通して、中間貯留容器切り替えユニットに環流するようにデザインされている。フラスコ下流でのガス流は最終的に中間貯留容器切り替えユニット内に組み込まれたバックプレッシャーレギュレータ（コフロック社 MODEL-6800AL）を通じて排気される。このバックプレッシャーレギュレータにより、ガラスフラスコへの大気サンプルの充填圧は一定の圧力レベルに維持されることになっている。フラスコユニットの寸法は幅34cm、奥行き49cm、高さ20cmである。

今回作成したシステムでは、8セットの「フラスコユニット」を制御することが可能であり、1度のセッティングで最大32本のガラスフラスコへのサンプリングが可能となっている。通常、森林群落上のCO₂フラックスの観測は30分値を1単位として扱うことが多いため、1度のセッティングで32本のガラスフラスコを用いて「フラスコユニット」を交換することなく観測することが可能な時間は8時間ということになる。（30分で上下それぞれの風向成分を2本の別のガラスフラスコに充填することになるため。）このため、ラボでの対象ガス成分の高精度分析を前提とした場合には、遠隔地での長期間の連続観測は困難である。しかしながら、現時点では化学トレーサーによる呼吸・光合成分離評価手法は確立された手法ではないため、観測頻度が限定されるにしても、実際の観測によるデータの集積は貴重なものであるはずである。また、将来的な分析装置の機能向上により、現場での自動運転が可能で十分な精度を持つ測定装置が使用できる状況になった場合には、このフラスコサンプル移充填ユニットと置き換えることで、比較的容易に長期連続観測システムに移行できるものと期待している。

③ 制御ユニット

渦集積法では微少な空気の動きに応答してサンプリングシステムを制御する必要がある。具体的には100ms毎に観測した鉛直風速成分の電圧信号を元に、上下2系統あるサンプリング流路のどちらに空気を取り込むかを判定し、これにしたがって関連するバルブ類を駆動するという流れである。この一連の制御シーケンスを正確な周期で定期的な反復することが信頼性の高い観測データを得る上で重要である。これまでの渦集積法に関連した研究事例においては、この一連の制御をデータロガーに組み込んだプログラムにより行っていることが多い。このデータロガーによる制御の代替手段として汎用のPCを利用したシステムを用いることも原理的には可能であると思われるがあまり一般的ではないようである。これについて予想される理由として、渦集積法で要求される正確な時間インターバルでの完全な反復性を持ったリアルタイム制御処理が、一般的なOSであるMicrosoftWindows2000やXPでは困難であることがあげられる。マルチタスクOSであるWindowsOSでは随時発生するイベントによりCPUの負荷の各タスクへの割り当てが動的に変化するため、数十msec程度の処理遅延が頻繁に発生する。渦集積法で用いるサンプリング装置に要求さ

れる100msecでの正確な反復処理を実現するには、リアルタイムオペレーションシステムであるRTLinuxやOS-9などを用いることが必要である。このような特殊なオペレーションシステムを用いる場合、コンピュータのハードウェアやソフトウェアに高い専門的な知識が必要となることが導入の障壁となる。

市販されているデータロガーにはリアルタイムOSを搭載し、プログラム制御による外部機器の制御が可能なものがある。代表的なものとして米国Campbell Scientific社のCR-1000やCR-3000などがあげられる。これらのデータロガーは微気象観測の分野では従来から広く利用され、渦集積法を用いた観測研究においても実績がある。(鱧谷ら、personal communication) CR-1000データロガーは容易にI/O入出力の拡張が可能であると共に、BASIC言語を拡張したCR-BASICと言う専用言語による制御プログラムを用いて比較的容易に自動制御システムを構築できる。従って、本研究で作成した右図集積サンプリングシステムの定常的な反復制御を行う部分(サンプル移充填ユニットを制御する部分を除いた全てが相当)については、Campbell Scientific社のCR-1000データロガーを用いてリアルタイム制御することとした。基本的な反復動作を管理する制御プログラムに関しては、国立環境研究所・富士北麓フラックスリサーチサイトで2006年に既にCO₂フラックスについて渦集積法による観測実績がある大阪府立大の研究グループの協力により、このプログラムの基本構造を踏襲するとともに、装置構成や制御コンセプトの違いに対応して修正を施したものとした。このプログラムについてのオリジナリティの大部分は開発をおこなった大阪府立大学の鱧谷講師の研究グループにあるため、これが学術雑誌に受理・公表されていない現段階において、本報告書で内容を公開することは適切ではないと判断したため、プログラムのコードはここには記載しないこととする。

渦集積法により中間貯留容器に一時的に採取されたサンプル大気ガラスフラスコへの移充填操作は不定期に発生するイベントであるため、これに関連する制御シーケンスを基本的な反復動作を管理する制御プログラムに組み込むことは、定常的な反復処理に対して不均一の負荷をあたえ、プログラムの実行が不安定になる恐れがあるため好ましくないと判断した。また、この移充填操作に関わる制御にはリアルタイム性が要求されないため、この制御に関するコードを付加することによって生じる定常的な反復処理シーケンスの負荷増大に見合うようなメリットは存在しないと考えた。そこでガラスフラスコへのサンプル大気移充填処理に関しては、データロガーによる制御システムとは別系統でPCとリモートIOによる制御を行うこととし、この2つの性質の異なる制御プログラムを両系統のI/O入出力機能をトリガー的に利用することで連携させる構造とした。ガラスフラスコへの移充填操作は米国Labjack社のリモートI/OであるLabJack-UE9を用いて制御した。このリモートI/Oユニットは、Ethernetを経由してPCから制御される。LabJack-UE9には23チャンネルのデジタル出力(TTL)が可能であるので、ここのデジタル出力信号を中間貯留容器切り替えユニットのフレーム内に組み込まれたAdvantech社の24チャンネルリレーボードPCLD-785Bに入力し、これを介して各種電磁弁を駆動することで、ガラスフラスコへの移充填操作を行うこととした。この制御プログラムについてはMicrosoftVisualBasic6.0を使用して自作し、これをWindows2000OSにより動作するPC上で実行することとした。制御ユニットの寸法は幅34cm、奥行き24cm、高さ20cmである。(写真21)

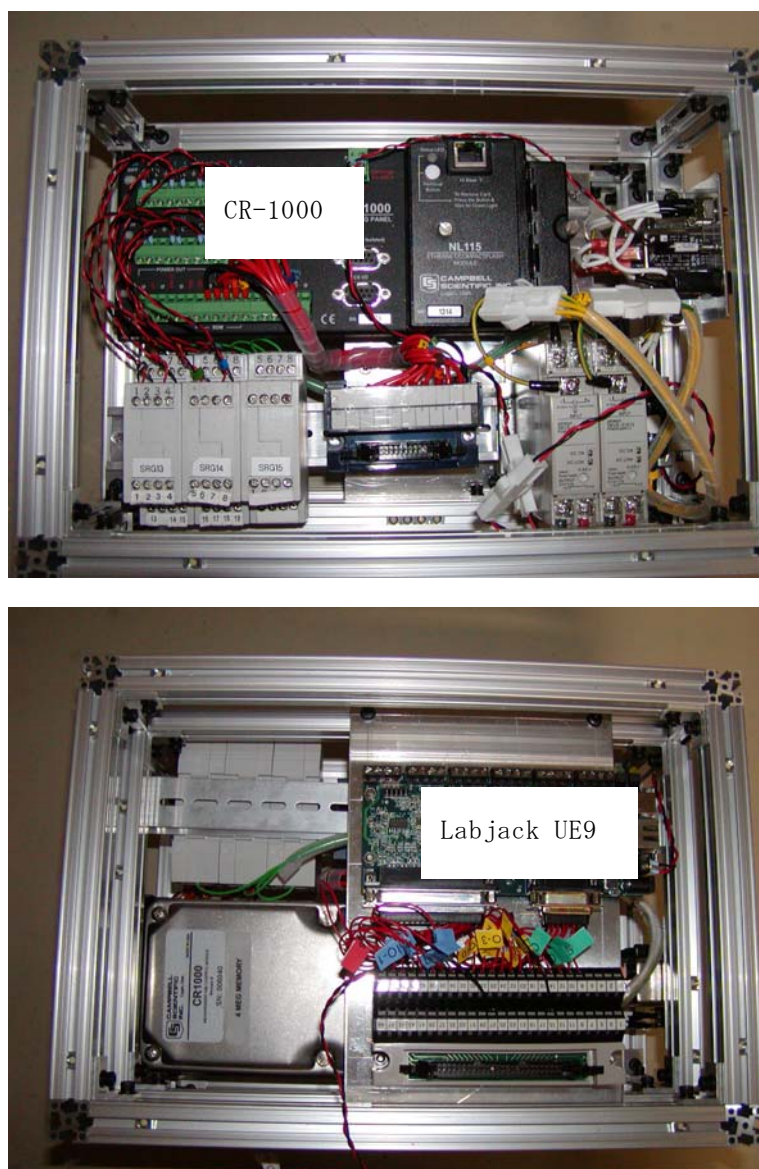


図21 (上) 制御ユニットの上面からの写真 (下) 同じく仮面からの写真

4. 結果・考察

(1) 実観測微気象データによる、渦集積法によるサンプリングのシミュレーション

国立環境研究所・富士北麓フラックスリサーチサイトのカラマツ人工林に建設された観測タワーにおいて2006年に実際に観測された微気象データ（10HzでのCO₂濃度や3次元風速、温度、水蒸気量の値）を用いて、渦集積法によるサンプリングのシミュレーションを行った。シミュレーショ

ンの目的は主に以下の3点を確認することにあつた。

- ▶ 緩和渦集積法(REA法)において、中立付近の風速成分の棄却閾値を変化させたときに、結果として得られる上下の風向成分の間のCO₂濃度の差がどのように代わるか？
- ▶ サンプルング流量を鉛直風速の大きさに比例させて制御させる真の渦集積法(True-EA法)で得られる上下の風向成分の間のCO₂濃度の差はREA法を用いた場合とどのように異なるか？
- ▶ サンプルング制御の応答速度を変化させた場合、得られる結果（上下の風向成分の間のCO₂濃度差）はどのような影響を受けるか？

傾斜地や複雑地形などで観測を行う場合、大気・陸域生態系間のスカラー量の交換に関して中立点となる風速は必ずしも鉛直方向に対してプラスマイナスゼロの風速とは一致しない。傾斜地などでは、地形に依存した中立風速が傾斜角度を持つことになる。渦相関法においては、プールされた10Hzの微気象データに対してplanar fitと呼ばれる手法を適用するなどの方法で、風速場の傾斜を補正することが一般に行われている。渦相関法では長期間にわたってプールされた微気象データを用いることで、様々な異なる手法・パラメータを適用して風速場の傾斜の影響を事後補正することが可能であるが、渦集積法においては、サンプルングの制御を行うために事前に風速の中立条件を与えておく必要があるため、風速場の傾斜の影響の事後補正は不可能である。今回、作成したシステムにおいては、100msec毎に計算される鉛直風速の30分間の移動平均値を風速の中立点として扱っている。この方法による中立風速の決定は、複雑地形には適用しにくいというデメリットはあるものの、極めて単純な計算アルゴリズムにより実行できるため、渦集積法のように高頻度の反復動作を正確な時間インターバルで実行することが要求される条件では、システムの安定稼働に貢献すると考えられる。

従来の渦集積法を研究例においては、鉛直風速の中立点近傍の条件ではサンプルングを行わず、中立点に対してある一定の閾値を超える鉛直風速が観測されたときのみサンプルングを行う事例が多い。これは閾値を設けて中立風速近傍の条件化でのサンプルングを行わないことで、上下方向のスカラー量の輸送に大きな寄与を持つ条件下のサンプルを相対的に「重く」取得することが可能となり、最終的に得られる上下風向成分の間の濃度差を大きくできるためである。これにより、サンプルの分析精度が一定であると仮定すれば、上下風向成分の間の濃度差が大きいほど最終的なフラックス計算でのSN比を大きくすることが出来るためである。

シミュレーション結果の一例を図22に示した。このグラフは2006年の6月27日から7月1日までの期間のデータを用いて10Hzの応答速度で装置を制御するものと仮定して行ったシミュレーションの結果である。この図の中では、(i) 鉛直風速の大小に関係なくサンプルング流量を一定とするREA法を用いて中立風速付近の棄却閾値を設定しない場合、(ii) REA法を用いて対象とする30分間の観測時間内に観測される鉛直風速の分布の標準偏差に0.6を掛けた風速を閾値としてこれに満たない鉛直風速の条件下ではサンプルングを行わない場合、(iii) 鉛直風速の大きさに比例してサ

ンプリング流量をリアルタイムで制御しサンプリングする場合（True-EA法）の3つの条件を比較したものである。この観測期間においては(ii)のように鉛直風速の大きさに閾値を設けて、中立付近での積算データを棄却することにより、(i)の閾値を設けない場合と比較して、結果として得られる上下風向成分の間のCO₂の濃度差がおよそ2割から3割ほど大きくなるということになった。(iii)のTrue-EA法を適用してサンプリングを行った場合に予想される上下風向成分の間のCO₂濃度の差は(ii)の場合とほとんど同じであるという結果も示された。

図中には示さなかったが、サンプリングの棄却閾値を大きくすればするほど、最終的に得られる上下風向成分の間のCO₂の濃度差は大きくなるものの、対象時間に占める有効なサンプリング条件の比率が低下する。2006年の6月17日から7月5日を対象とした計算の結果では、鉛直風速の標準偏差の0.4倍を閾値とした場合には全体の68%に相当する時間のみが観測対象となると推定された。閾値を鉛直風速の0.6倍と0.8倍に設定した場合には観測対象となる時間が全体の時間に占める割合はそれぞれ53%と41%となる。このように、大きな閾値を設けて中立風速付近の条件でのサンプルの集積を棄却することは、有効なデータの取得率の犠牲を伴う。今回の研究の対象となっ

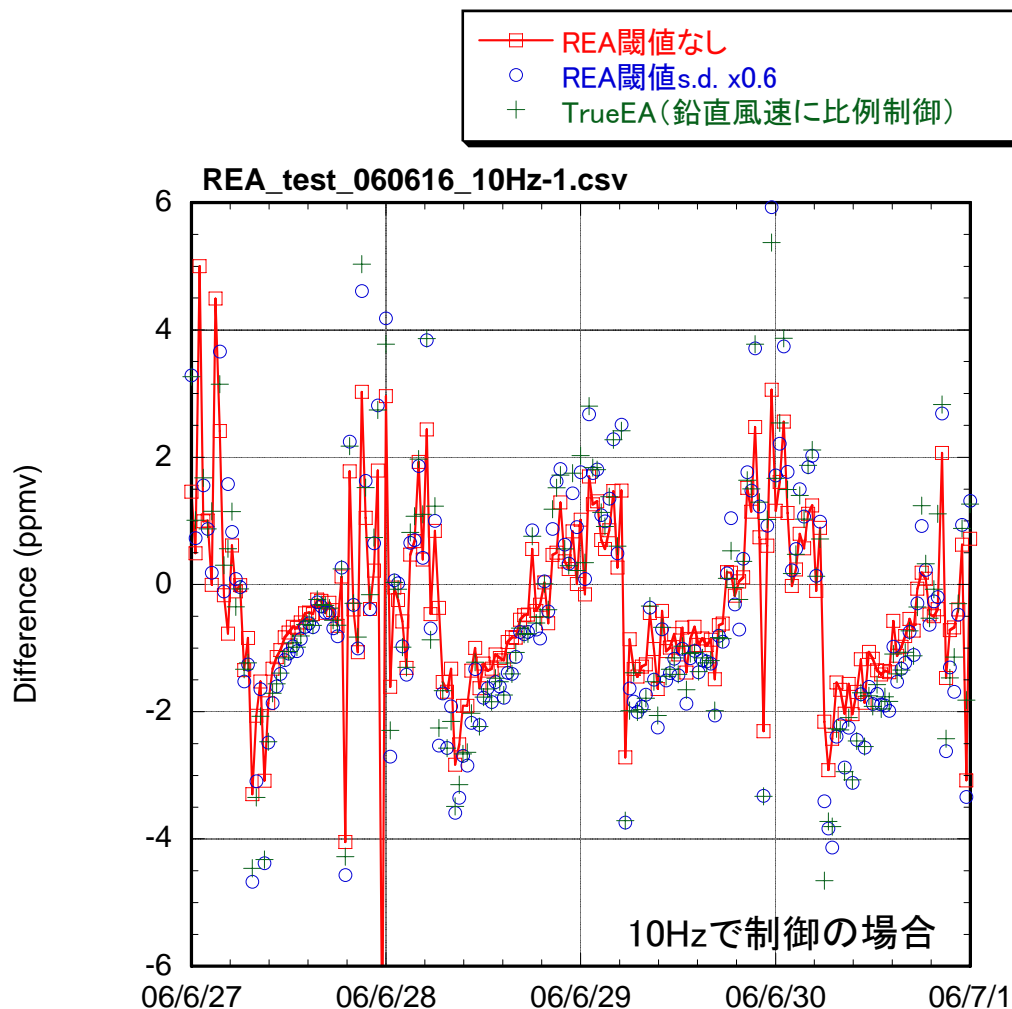


図22 シミュレーション実験の結果1

ている、光合成時の CO_2 同位体比の分別効果や硫化カルボニルの吸収速度は、日射量などの短時間の変化にも迅速に応答して変化する。そのため有効なデータの取得率の低下は、時間代表性の低下に直結し、間接的には得られたデータを用いた解析の妥当性にも影響を与える可能性がある。

次にREA法を用いてサンプリングを行うことを想定させてサンプリング制御の応答速度を変化させた状況をシミュレートした結果の一例を図23に示した。この図の結果では図22と同じ観測期間のデータを用いて応答速度を1Hzと10Hzに設定して計算を行っている。なお、ここの示したデータについては、鉛直風速の標準偏差の0.6倍を閾値としたサンプリングの棄却を行ったものである。この比較から、観測データを取得した森林（富士北麓フラックスリサーチサイト）においては、応答速度を1Hzに設定しても、10Hzに設定しても最終的に得られる結果に変わりはないということが分かった。これは森林の群落上空で、渦拡散による物質の輸送に関して卓越して寄与する渦の

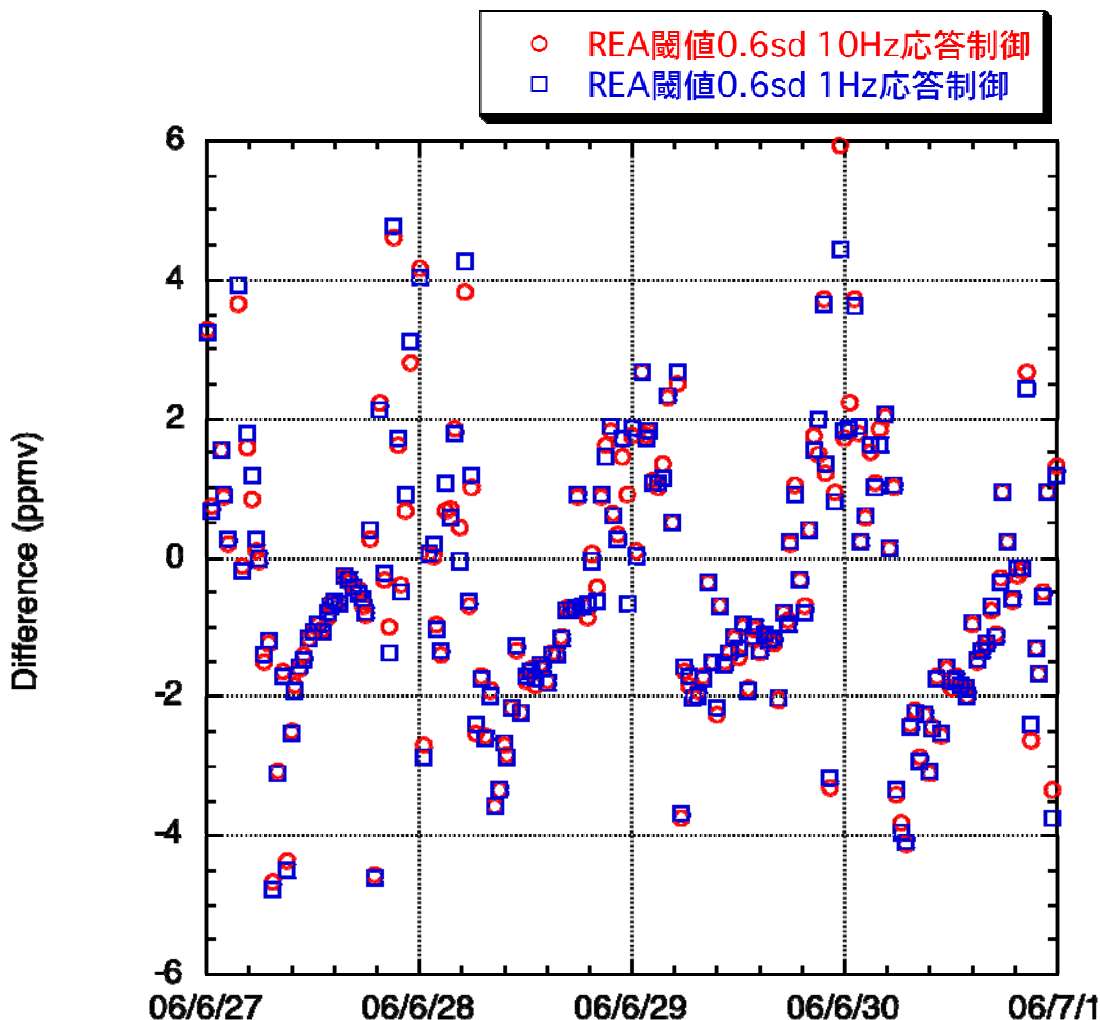


図23 シミュレーション実験の結果2

時間スケールが1secよりも大きいことによるものと考えた。このことは、微気象データのパワースペクトルを計算することによっても確認されている。応答速度を低く設定することが出来れば、正確な時間インターバルで装置を反復制御することが要求される渦集積法においては、装置の動作の安定化が期待できる。観測対象を今回のような森林に限定すれば1Hzの応答速度でも問題は生じないものと考えられるが、観測対象を草地や農地にする場合は、物質の輸送に寄与する渦の時間空間スケールが森林に比べ著しく小さくなるため、1Hzの応答速度では対応出来なくなる可能性が高い。本研究の基本的な方向性は手法の開発であるため、より汎用性の高い手法を確立するという観点に立ち、応答速度は10Hzに設定することとした。

(3) 渦集積法によるフラックス定量に要求されるCO₂安定同位体比および硫化カルボニルの分析精度に対する検討

ここまでに紹介したように渦集積法により観測される森林群落上での上向きおよび下向きの風向成分の間のCO₂の濃度の差は成長期の昼間においても、およそ2-3ppmとなると予想された。このような条件のもとで、CO₂の安定同位体比や硫化カルボニルの上下風速成分の間の差がどのような程度であるか推測してみた。一般的に大気中のCO₂の安定同位体比が陸域生態系との交換により変化するとき観測されるCO₂の炭素安定同位体比の変動はCO₂濃度+1ppmの変化に対して $\delta^{13}\text{C}$ 値にして-0.05‰程度である。またXu et al. (2002)の研究例によれば、森林の群落上で観測されたCO₂と硫化カルボニルのフラックスの比率はCO₂濃度1ppmの変化に対して硫化カルボニル10pptから15ppt程

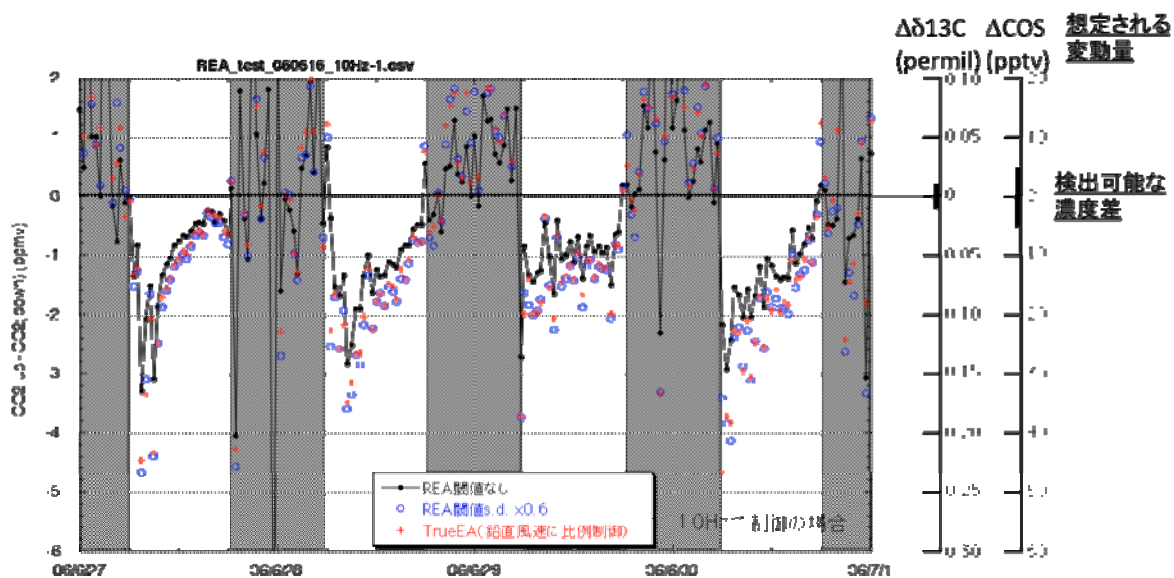


図24 渦集積法により観測されることが予想される上下の風向成分の間のCO₂濃度差とこれに対応する $\delta^{13}\text{C}$ 、硫化カルボニル (COS) 濃度の差 (右のスケール)。

度である。これらの推定を元に森林の群落上での渦集積法によるサンプリングで観測される上下風速成分の間のCO₂安定同位体比と硫化カルボニル濃度の差を概算してみた。(図24)

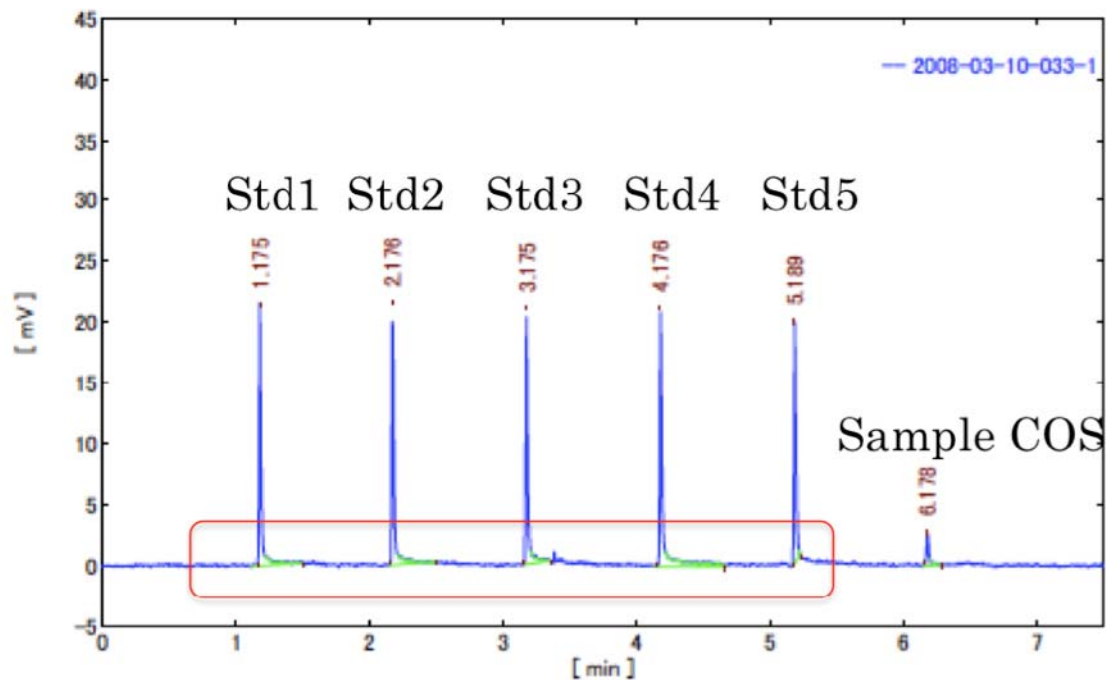
図中で灰色の網掛けで覆われた時間帯は夜間であり、光合成によるCO₂吸収が起こらないため本研究の目的においては対象外として扱っている。硫化カルボニル(CO₂)について想定される変動量はCO₂の1ppmの変動に対して硫化カルボニルは10ppt変動すると仮定した場合のものである。ここで検出可能な濃度差として示した範囲はCO₂の炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)の現行での分析精度

(precision=0.01‰)と硫化カルボニルの分析精度の目標値(1% c. v.)に対応する。この結果によれば、CO₂の炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)については現行の分析精度で渦集積法を用いて上下風向成分の濃度差を十分に検出可能であるということが分かる。Bowling et al. (2003)で用いられている連続流安定同位体分析計(CF-IRMS)では分析精度は0.15-0.2‰程度であるため、通常の渦集積法では上下風速成分の濃度差を検出することは極めて限られた条件を除いて不可能であると言える。この結果はCO₂の安定同位体比の正味のフラックスを定量するためには高精度の同位体分析手法を用いることが不可欠であることを示している。分析精度が低くなるにしたがって、上下風向成分の間の差を検出することが出来る条件が狭まることになり、研究対象となる環境条件が限定されることになる。これは、CO₂の安定同位体比のマスバランスを用いた呼吸・光合成分離評価手法に対して期待されるメリットの一つである温度以外の環境因子の変動に対する呼吸・光合成フラックスの応答特性の評価が困難となることを意味する。渦集積法によるCO₂安定同位体のフラックスの定量については高精度の分析手法と組み合わせることが重要であると結論された。

図24によれば、森林の群落上で渦集積法を適用した場合に想定される上下風向成分の間の硫化カルボニル濃度の差は最大でも30ppt前後と予想される。バックグラウンド大気中の硫化カルボニル濃度の季節変動の振幅はおよそ100pptであり、渦集積法による群落スケールでの硫化カルボニルフラックスの定量に要求される測定精度はバックグラウンド大気における季節変動を観察するために要求される測定精度よりも遙かに高いものであると考えられる。従来の研究例における大気中の硫化カルボニルの分析精度は1-2% c. v. (5-10ppt)程度であるため、現時点でも渦集積法により、森林群落上での硫化カルボニルフラックスは定量できると考えられるが、より広い環境条件の下での光合成によるCO₂吸収量の変動特性を解析するためには一層高いレベルの分析精度が必要となる。

(4) 本研究で開発作成した測定システムによる大気中硫化カルボニルの分析

今回の研究で作成した硫化カルボニル測定システムを用いてサンプルの分析を行った場合に得られたクロマトグラムの一例を図25に示す。この例は1ppmのワーキング標準ガスを1分おきに5回インジェクトした後にサンプルから濃縮した硫化カルボニルを1回導入したものである。最初の5つのピークはワーキング標準ガスに含まれていた硫化カルボニルに対するSCDの出力である。6個目のピークはサンプルに含まれていた硫化カルボニルに対するSCDの出力である。ここで注目しなければならないのは、最初の5つのピークに関して計算されたピークエリアの積算値の値がかなり大きくばらばらしていることである。一見するとピーク高も揃っており、ピークの形状もシャープであるように見えるが、個々のピークに対して自動的に検出されたベースラインが非常に不安



データ
試料名
カラム
液
溶離器
検出器
測定者

2008-03-10-033 08/03/10 14:32:01
COS-standard new5ppm/N2 0.32cc/3dirute
GS-Q 0
SCD 355

PKNO	NAME	TIME	MARK	CONC	AREA	HEIGHT	NTP
1		1.18	V	19.218	24086.82	21655.82	34327
2		2.18	V	19.396	24309.66	21676.66	115715
3		3.18		18.303	22939.87	21298.65	275071
4		4.18	V	24.183	30310.10	21489.27	364598
5		5.19		15.871	19891.70	20002.54	681910
6		6.18	V	3.030	3797.26	2902.63	846907
Total				100.000	125335.41	109025.57	

図25 サンプルの分析により得られたクロマトグラムの例。最初から5つのピークは同一のワーキング標準ガスを検量管を通じて導入したものである。ベースラインの検出はソフトウェアにより自動的に行った。一見、ベースラインも平らでピーク形状もシャープである理想的なクロマトグラムであるが、それぞれのピークに対応するベースラインの始点と終点の検出が大きくばらついていることが分かる。下のリストに示されたピーク面積（本来は同じ量のガスがインジェクトされているのでほぼ一定となるはず）が大きくばらついているのは、このようにベースラインの検出に問題があるためだと推測された。

定であることが分かった。ワーキング標準ガスの出力ピークについてベースライン付近を拡大したクロマトグラムを図26に示す。このクロマトグラムを観察すると、ベースライン付近では振幅およそ0.2mV程度の細かいノイズがあることが確認できる。各種EMCノイズ対策を行ってもこのベースラインのノイズは低減されることが無かった。このノイズの多くの部分は、検出器内部の光電子増倍管での電荷の増幅プロセスにおいて生じたものと予想している。

このような細かいランダムなノイズがベースラインに乗っている場合においては、ピーク面積積算のためのベースラインの適切な検出・設定が困難になる。通常のクロマトグラム解析ソフトにおいては、ベースラインの検出はドリフトやスロープの変化などを判断材料として行われるが、SCDのように出力されるシグナルに細かいノイズが含まれている場合には、ピークの始点と終点の検出がこのベースラインノイズに強く影響されることになる。ベースラインノイズがクロマトグラム解析ソフトウェアによるピーク面積の積算に及ぼす影響は、小さなピークほど大きくなる。図27に濃度336ppmに希釈された硫化カルボニル標準ガスの分析から得られたクロマトグラムを示した。このようにベースラインノイズの振幅がサンプルのピークの高さの数%に相当するような場合には、ベースラインの適切な設定は分析精度に大きな影響を与えるものと容易に想像できる。

このようにベースラインのノイズによるピーク積算処理への影響を軽減するには、ノイズレベル

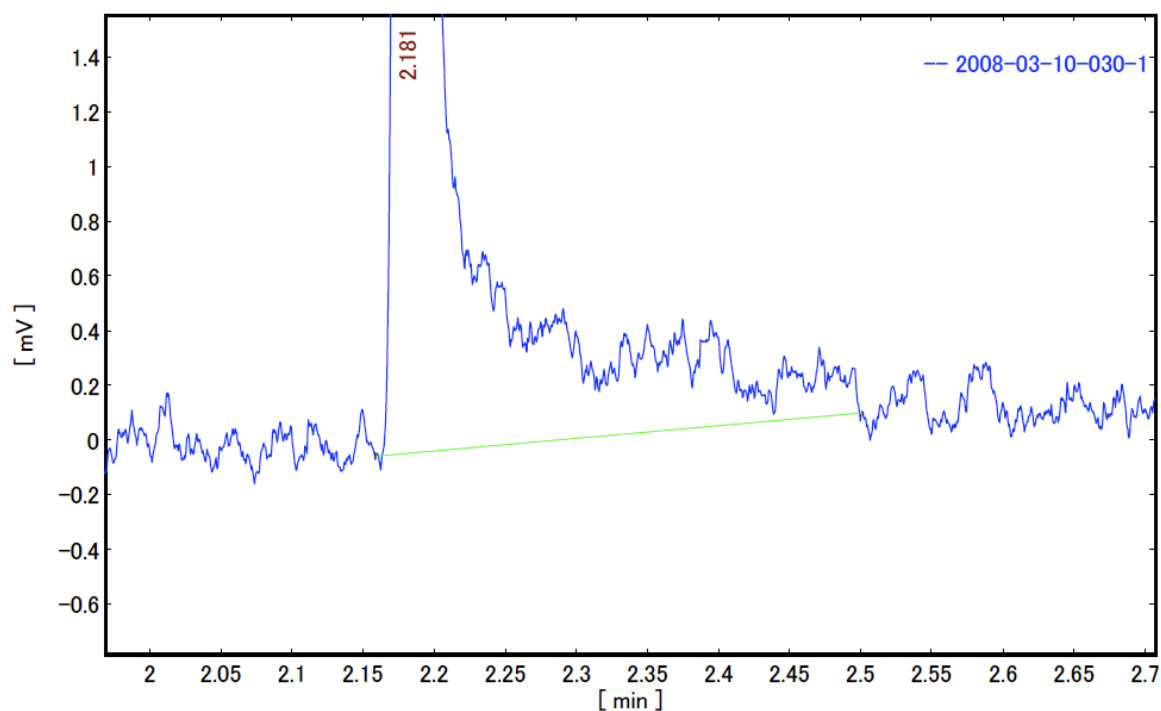


図26 ベースライン付近のノイズの拡大図。ベースラインはかなり小さな時間スケールで変動するノイズ成分を含んでおり、このノイズがベースラインの適切な検出を妨害するものと考えた。

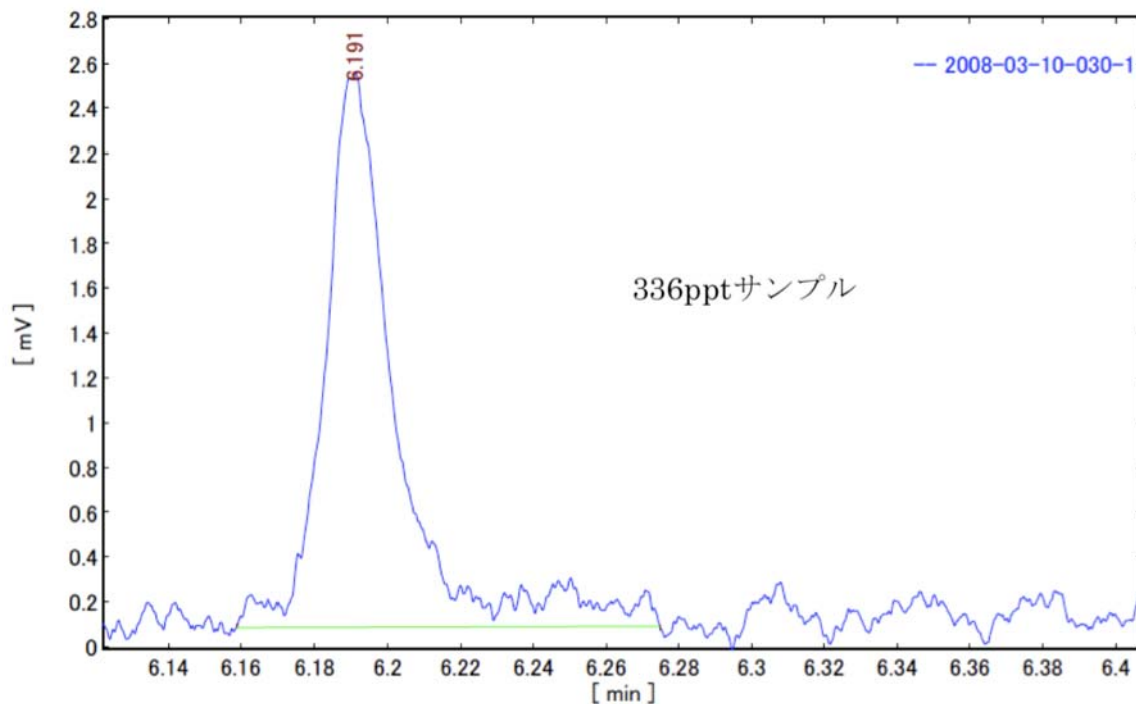


図27 低濃度（336ppt）のサンプルのピークの拡大図。ベースラインノイズの振幅は対象物質のピーク高の1割弱に達する。

を下げるか、検出器の感度をあげることによってS/N比を向上させる必要がある。我々の経験によれば、現時点ではこのベースラインノイズはほぼ下限となっており、これ以上の改善を行うための手段は現在のところ見つかっていない。一方、感度の向上の手段に関しては、Sievers SCD355の英文マニュアルの中に、デュアルプラズマバーナーを改造することにより超高感度モードでSCDを使用する方法についての記載がある。具体的には、デュアルプラズマバーナーの下部に供給される水素を遮断し、その代わりに乾燥空気を導入するように周辺配管に修正を加え、これに対応して、供給されるガス類の導入量を最適化した。これにより、短期的には、サンプルの分析により得られるシグナルの高さが通常デュアルプラズマバーナーを用いた場合の数倍にも達することが確認されたが、3日間程度の使用の間に、検出感度が著しく低下し、最終的には硫黄化合物の導入に対しても感度が得られなくなった。原因について特定することは出来なかったが、SCDにおいては特定の条件下で、プラズマバーナー内のセラミックチューブがバーナーに導入される水素ガスのなんらかの作用により変質し、検出感度が著しく下がったり、場合によっては感度が無くなるケースがあるようである。これは”Hydrogen Poisoning”と呼ばれている現象であり、この現象が起きた場合には、使用しているセラミックチューブは再生不可能であるとされている。具体的な化学反応については、現時点では文献化されていないようである。上述したデュアルプラズマバーナーの改造の後に起きた著しい感度の低下も、この”Hydrogen Poisoning”によるものである可能性があるが、現時点では検証できていない。

(4) 硫化カルボニルを濃縮導入するためのトラップの構造に関する検討

GC-SCDに大気サンプル中に含まれる硫化カルボニルを濃縮導入するために使用するトラップについて、複数の形態のものを比較検討した。これまでにテストしたトラップの形態は以下の通りである。

- 外径1/16インチのテフロンPTFEチューブにテフロンウールを充填して、これをコイル状にしたもの。冷媒として液体窒素、温媒として熱湯を用いて硫化カルボニルのトラップ・リリースを行った。このケースでは、ピークが著しくブロードとなったため、特にリテンションタイムの近い硫化カルボニルと硫化水素のピークの分離が困難となった。またピークが時間方向に広がったことで、前述したようなベースラインノイズによるベースライン検出の不安定性による影響を強く受けるようになった。したがって、この形態のトラップは今回のシステムに用いるには不適當と判断した
- 外径1/16インチのテフロンPTFEチューブに何も充填せずこれをコイル状に巻いたものをトラップとして用いた。冷媒・温媒としては液体窒素と熱湯を用いた。このトラップを用いたケースでは、有意にサンプルガスに対応するピークの大きさが小さくなると共に、繰り返し測定においてのバラツキも大きくなった。これは、この形態のトラップでは捕集効率が低いために、サンプルに含まれていたはずの硫化カルボニルがトラップ下流に流れてしまうために生じたものと想像した。この形態のトラップは今回のシステムに用いるには不適當と判断した。

これらの他にも様々な形態のトラップをテストしたが良好な結果（良好なピーク形状、繰り返し測定での安定性）が得られたものは無かった。良好でない結果の一例として上述のテフロンPTFEチューブに何も充填せずこれをコイル状に巻いたものをトラップとして用いたケースで得られたクロマトグラムを図28に示した。この例ではピークの形状に極めて顕著な乱れが生じている。これは、トラップの形状が複雑であるため冷媒あるいは温媒のなかでトラップの内壁に温度のムラが生じ、硫化カルボニルの凝結・気化が不規則に進行したことが原因の一つとして考えられる。

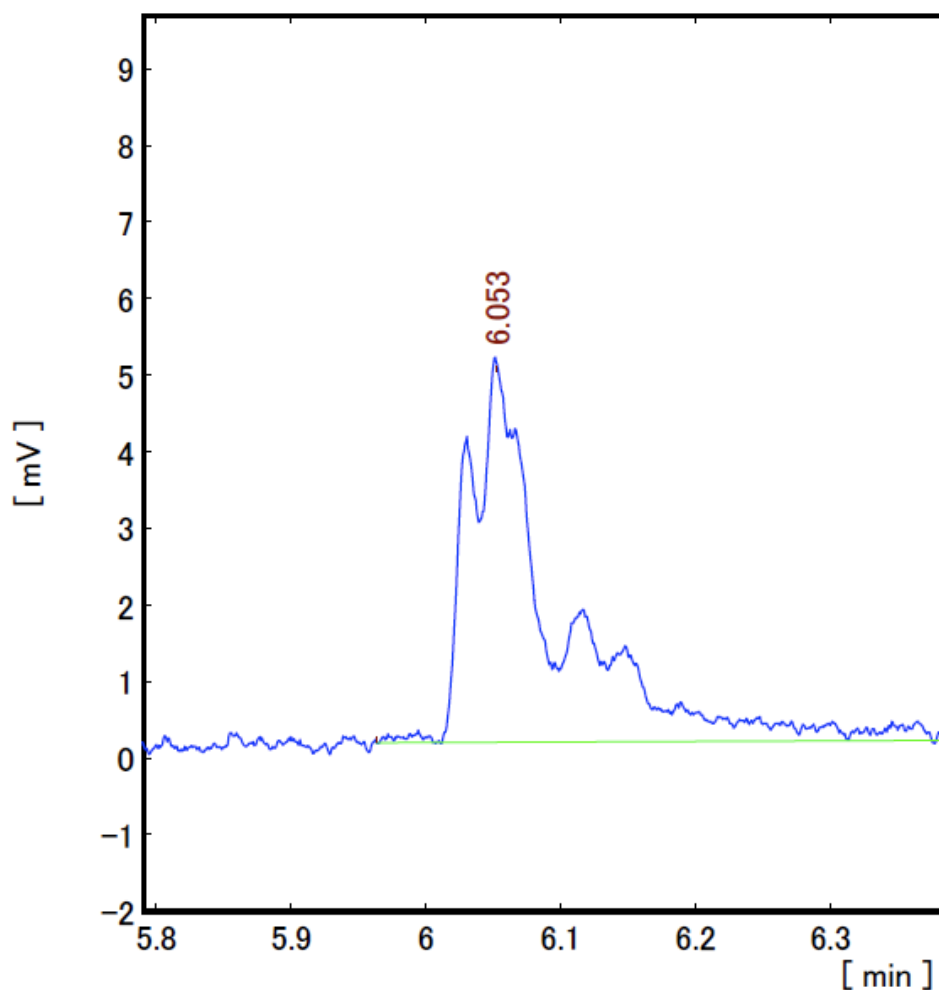


図28 低濃度のサンプルを分析した例。

様々なテストの検討を経て、最終的に本研究で採用したトラップは以下のようなものである。

○ワイドボアキャピラリカラムであるVarian社のPoraPlotQ-ultimetalをおよそ10cmの長さにカットし、コネクタとSulfinert®チューブやテフロンチューブなどを用いて図7の6方バルブ2に接続した。サンプル大気から硫化カルボニルを濃縮トラップする際には、このキャピラリカラムの中程までを液体窒素の液面下に浸し上側の反面については液体窒素と直接接触しないようにする。トラップ内に濃縮された硫化カルボニルを気化しGC-SCDに導入する操作においては、金属性のデュワー便に満たした熱湯にキャピラリカラム全体を一気に浸す。このトラップの概略図を図29に示した。このトラップを用いた場合には得られるピーク形状が非常にシャープなものとなると同時に繰り返し測定に対する再現性が非常に良好となった。ピーク形状がシャープになることにより、ベースラインのノイズによるピーク積算への影響が相対的に低減することとなった。これまでのテストの結果として、この形態のトラップが現時点で最も良好なピークをもたらすことが分かっているが、ここで用いているキャピラリカラム(PoraPlotQ®)の使用限界温度の下限は-60度程

度であり、液体窒素と熱湯に繰り返し浸される環境においては、比較的短期間の間にカラムの「詰まり」を生じて使用不可能になるようである。温度変化による膨張・収縮の繰り返しの結果としてカラムの内壁のコーティングが剥離し、キャピラリ内部を塞いでしまっているものと想像している。従って、現在の実験操作においてはトラップとして用いるキャピラリカラムについては消耗品として扱い、定期的な交換を施すことにしている。

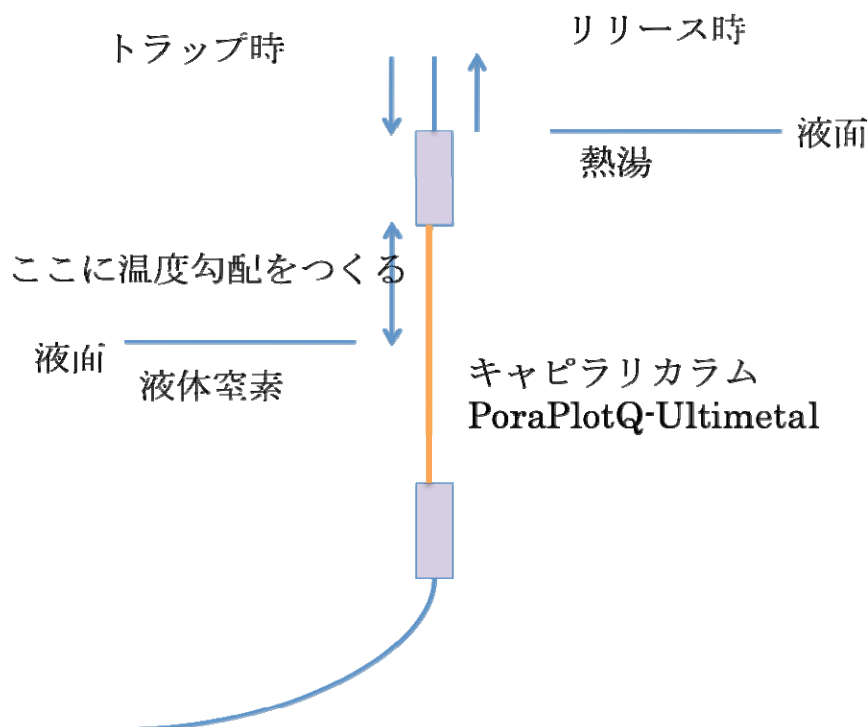


図29 課題終了時点で最も良い結果が得られているトラップの形態。トラップ時にサンプルガスは上側から流入し、リリース時には上から流出する。トラップ時にはキャピラリカラムの中程までを液体窒素に浸し、リリース時には、キャピラリカラム上部のコネクタも含めて全体を一気に熱湯に浸す。大きな温度変化率を与えることにより、ピーク形状がシャープになり、成分間の分離も良好となる。

(5) 硫化カルボニルの分析精度の検討

標準ガス希釈システムを使用して濃度336pptの硫化カルボニルを含むガスサンプルを生成しこれを内容積2Lのガラスフラスコに大気圧+2気圧で加圧充填した。このサンプルを用いて24回の繰り返し分析を行った。この濃度を環境大気濃度（約500ppt）のおよそ3分の2程度に相当する。これによって得られた結果を図30に示す。グラフに示されたエラーバーはそれぞれの分析の際に5回導入されたワーキング標準ガスの出力値（ピーク積算値）の標準偏差である。24回の測定により得られた測定値の標準偏差は20pptとなった。これから推測すると、10ppt（環境大気濃度の2%）の標準誤差でサンプルの濃度を決定するためには4回の測定が必要であり、5pptの誤差で濃度を決定するには16回の測定が必要である。現在の測定システムの仕様では一回の測定当たりに必要な時間はおよそ7分となっており、10ppt（環境大気濃度の2%）の誤差で濃度を決定する貯めに必要な4回の測定にはおよそ30分が必要である。環境大気濃度の1%（約5ppt）の誤差で濃度を推定するために16回の測定を行う場合には約2時間を要することとなり、これはあまり現実的とは言えない。先に述べたように、現時点でのピーク積算処理においては、ベースラインのノイズにより生じる誤差が計算値に大きく影響しており、この影響をキャンセルする手段が見つかれば、測定精度の大幅な改善が可能となると期待している。

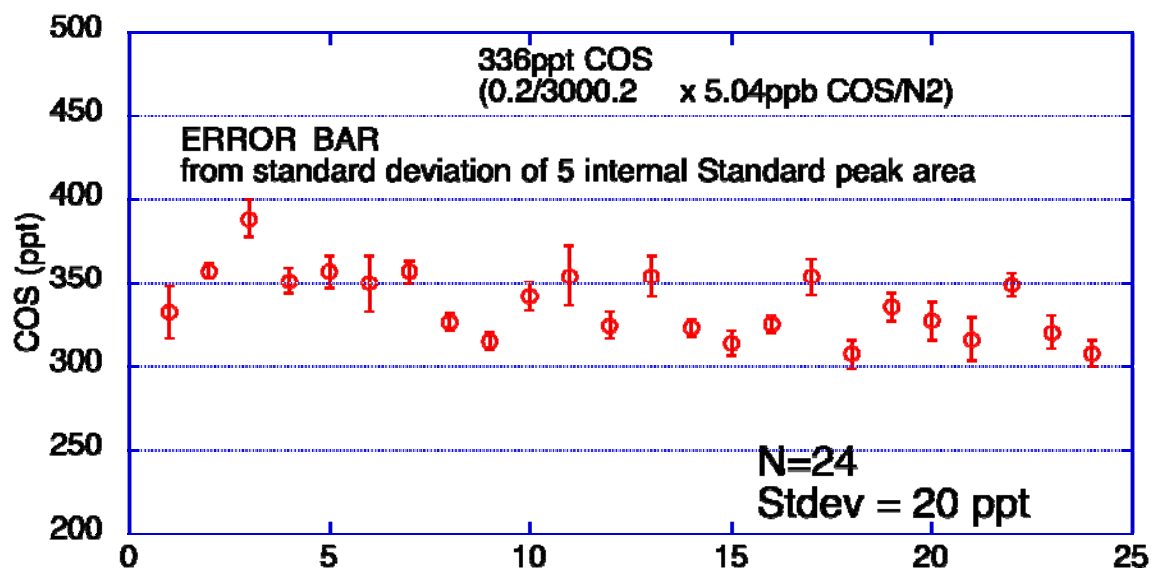


図30 同じサンプルを24回測定した例。エラーバーは測定時に5回導入されたワーキング標準ガスのピーク面積の標準偏差を濃度換算したもの。

(6) GC-SCDの感度変動に関する検討

上述した繰り返し分析の各分析において、ワーキング標準ガスに対して得られた出力（ピーク面積）値の変動をグラフとして示した。縦軸は全ての出力値の平均を1としたときの相対的な出力値である。1回の測定に要する時間は7分程度であるので全24回の測定に要した時間はおよそ3時間弱である。この時間のうちに、SCDの感度は±2-3%の幅をもって変動しており、その変動の様子にはある程度の連続性が見られる。ワーキング標準ガスによる感度補正を行わない場合は、この感度変動により測定値に大きな誤差が生じるものと予想できる。

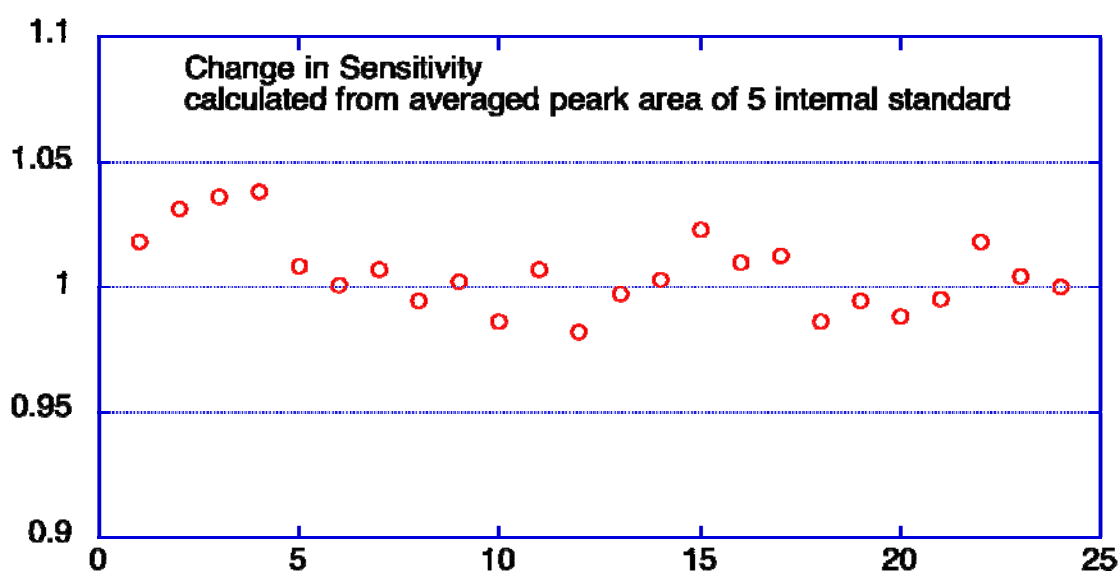


図31 24回の分析を行った場合（図30と同じ）に観察された検出感度の変動。平均値を1としてある。1回の分析について必要な測定時間はおよそ7分なので、24回の分析を行ったこのケースでは、およそ3時間の間の検出感度の変動の様子となる。全体的な傾向として、一方向への系統的な変化はあまり顕著では無いが、数十分の時間スケールで±2-3%程度の振幅で感度が変化するようである。計算される濃度値の精度管理のためにワーキング標準ガスを用いた高頻度の感度補正が重要であることが分かる。

(7) SCDのベースラインノイズに関する検討

これまで述べたように、SCDに固有のベースラインノイズが大気中の低濃度の硫化カルボニル濃度をGC-SCDで測定する際の分析精度に大きく影響を与えている可能性が高い。逆に言えば、ピーク処理の際のベースラインノイズの処理方法を高度化することにより、測定精度が大きく向上す

る可能性がある。サンプルが導入されない状態で観察されるベースラインノイズの例を図32に示した。この例では確認することが出来ないが、経験的に、SCDのベースラインノイズには顕著なドリフトは見られず、ノイズを平均化すればベースラインはほぼフラットであることが分かっている。これは、SCDの特徴として硫黄化合物以外の感度が無いため、妨害成分の影響を受けにくいことが関係していると思われる。ノイズレベルは0.1mV-0.2mVでありカタログ値（2mV-0.2mV）の下限に近い。ノイズの挙動としてはホワイトノイズ的であるようである。ベースラインノイズの主成分がホワイトノイズ的な挙動を示すのであれば、移動平均によるフィルタリングなどにより、ベースラインノイズをある程度平滑化することも可能であると思われる。また、TOCO法と呼ばれるクロマトグラムのピーク積算法では、このようなホワイトノイズ的な挙動を示すベースラインノイズを含むクロマトグラムであっても、精度の高いピーク処理が可能となっており、本研究で取得されたデータに適用することで、精度の向上が期待できる。現在、この手法の導入を検討中である。

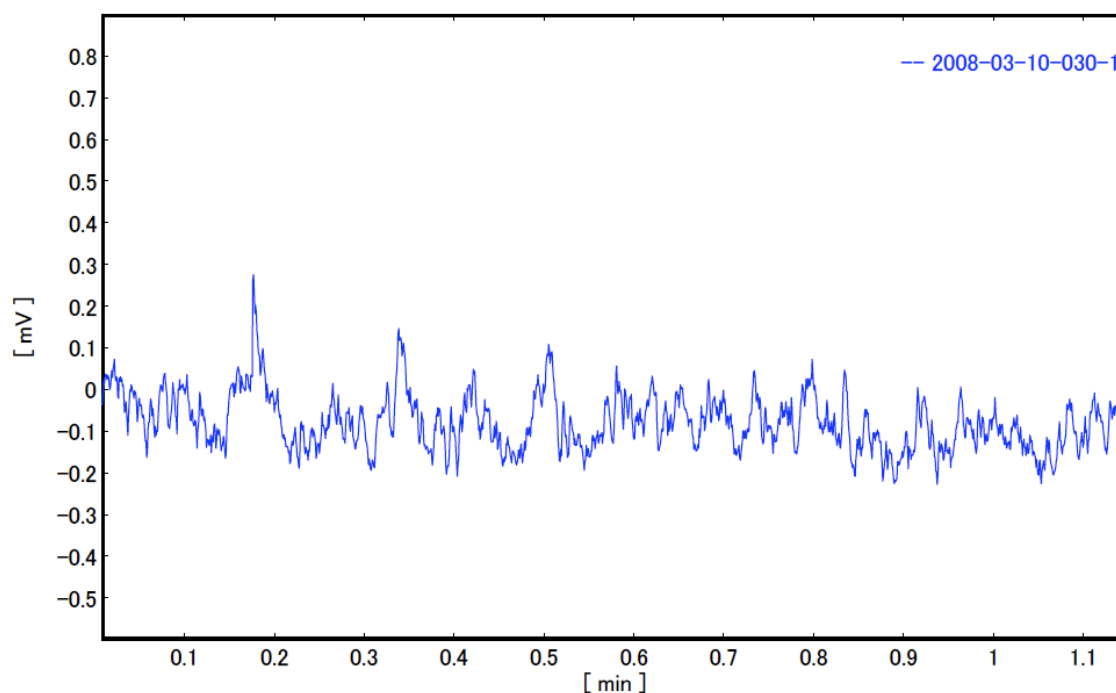


図32 ベースラインノイズの拡大例

(8) 中間貯留容器内でのCO₂炭素安定同位体の保存性に関する検討

前章で述べた3種類の異なる素材を用いた中間貯留容器について、サンプルのCO₂安定同位体比の保存性を調査した。(i) サンプラテック製 Tedler® バッグ、(ii) GLサイエンス性 アルミニウムバッグ、(iii) 相模バルーン製の Eval® バルーンの3種類の容器をそれぞれ2つずつ用意し、その接続

ポートに樹脂チューブを介して電磁弁(CKD社 USB3-2M)を装着し、ダイヤフラムポンプ(KNF社:MHP850KTDC)を用いて、屋外大気の充填と排気を繰り返した。これにより内部の壁面を環境大気に対して十分に馴染ませることが出来ると予想した。その後、同じダイヤフラムポンプを用いて気温8度の屋外大気をこれらのバッグ類に充填した。それぞれの容器内でのCO₂安定同位体比の変化を把握する目的で、充填直後(0日)からおおよそ0.5日、1日、2日、3.5日、10.5日が経過した時点で、それぞれのバッグをCO₂安定同位体測定用のCO₂抽出・生成前処理装置に接続し、およそ350ml程度のガスを使用して同位体比の分析を行った。 $\delta^{13}\text{C}$ について得られた結果を図33に示した。Tedler®バッグについては白丸、アルミニウムバッグについては白四角、そしてEval®バルーンについては黒丸で示した。一見して確認できるのは、白四角で示されたGLサイエンス性アルミニウムバッグを用いて保存された空気についての測定値が、0.5日経過時点で充填直後の値から大きくプラス側に外れた値を示していることである。このアルミニウムバッグはCO₂ガスに対する透過性がほとんどないため、これまでCO₂のサンプリングに適した素材と見なされていた。しかし、今回の実験では、アルミニウムバッグ内でCO₂の安定同位体の著しい変質が生じていることを示唆する結果が得られた。このような結果となった一つの原因として、アルミニウムバッグからCO₂の安定同位体比の測定を妨害する成分が発生していることが考えられる。アルミニウムバッグの内壁からは微量の揮発性有機物が発生するケースが知られており、これはGLサイエンスの提供する資料にも明記されている。揮発性有機物の多くは比較的高い沸点を持っており、冷媒を用いた大気サンプルからのCO₂抽出・精製前処理の操作においては、CO₂と十分分離できていない可能性がある。揮発性有機物が質量分析計に導入された場合イオン源において有機物起源のH⁺が形成され、これは容易にイオンソース内のCO₂分子と反応してHCO₂⁺を生成する。HCO₂⁺は¹³CO₂と同じ質量数45

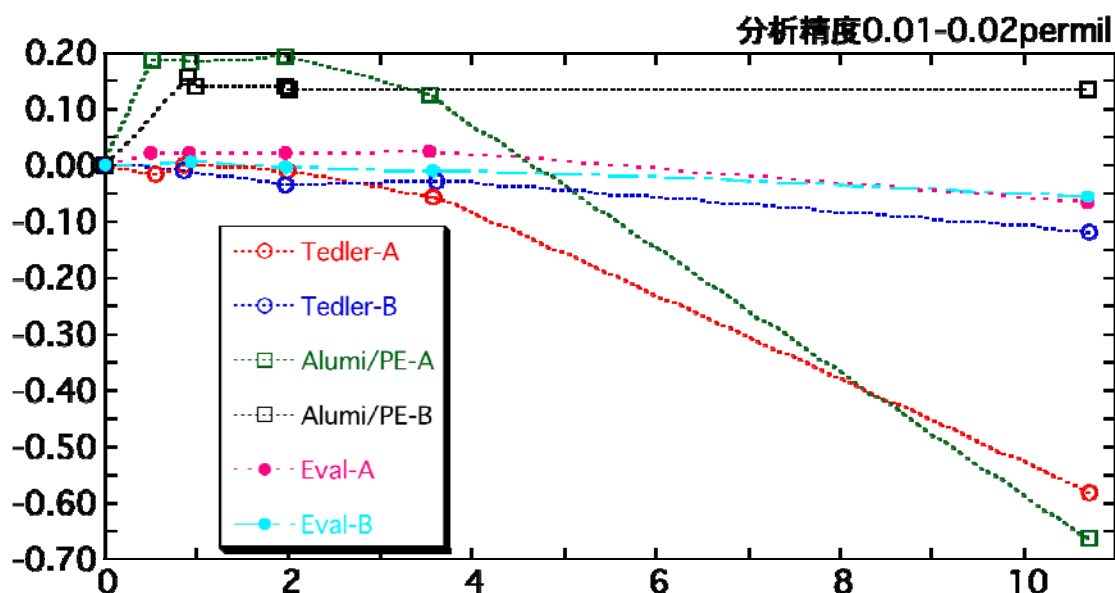


図33 3種類のバッグ型貯留容器内でのCO₂の炭素安定同位体比の保存性

の化学種であるため、質量分析計内では¹³CO₂と区別できない。そのため見かけ上、質量分析計内

には質量数45の $^{13}\text{CO}_2$ が実際の存在量よりも、見かけ上、過剰に存在するような結果が出力されることになる。今回の実験でアルミニウムバッグ内での CO_2 安定同位体比の保存性が著しく悪く見えるのは、このようなバッグ自身から放出される揮発性有機物の効果によるものと考えた。充填直後から数えて2日目までのデータをみると、Eval[®]バルーンとTedler[®]バッグ内に充填された空気に関しては CO_2 の炭素安定同位体比はかなり安定している。Tedler[®]バッグのうち片方は充填直後の4日目以降、急激に変化が進んでいるが、もう片方については、かなり安定している。

次に図33の縦軸を拡大したものを図34として示す。これにより微少な変質の様子を確認することができる。今回のテストで最も変質が小さかったのはEval[®]-Bであり、充填後数日にわたって、0.01%のレベルで安定した値を維持することが確認された。もう一方のEval[®]-Aについても、Eval[®]-Bに比べて最初の1日目での変化が若干大きいものの、その後の値は安定している。Eval[®]の2つの容器については、充填後10日を経過した段階においても実験開始から0.05%程度しかずれていない。Tedler[®]バッグについては充填から2日目までは比較的安定した値を示しているが、その後は徐々に値が変化していくようである。これはTedler[®]フィルムが CO_2 に対して高い透過性を持っているため透過の際に生じる同位体比の分別が影響しているものと考えた。

このテスト結果によれば、今回テストした中ではEval[®]バルーンが CO_2 の炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)に対して最も良好な保存性を有していることが確認された。充填後数日間であれば、その容器内での変化の大きさは0.01-0.02%程度に収まり、これは質量分析計による大気 CO_2 同位体比の高精度測定について予想される測定精度にほぼ等しい。今回の研究の目的においてはEvalはほぼ理想的な素材であると思われる。

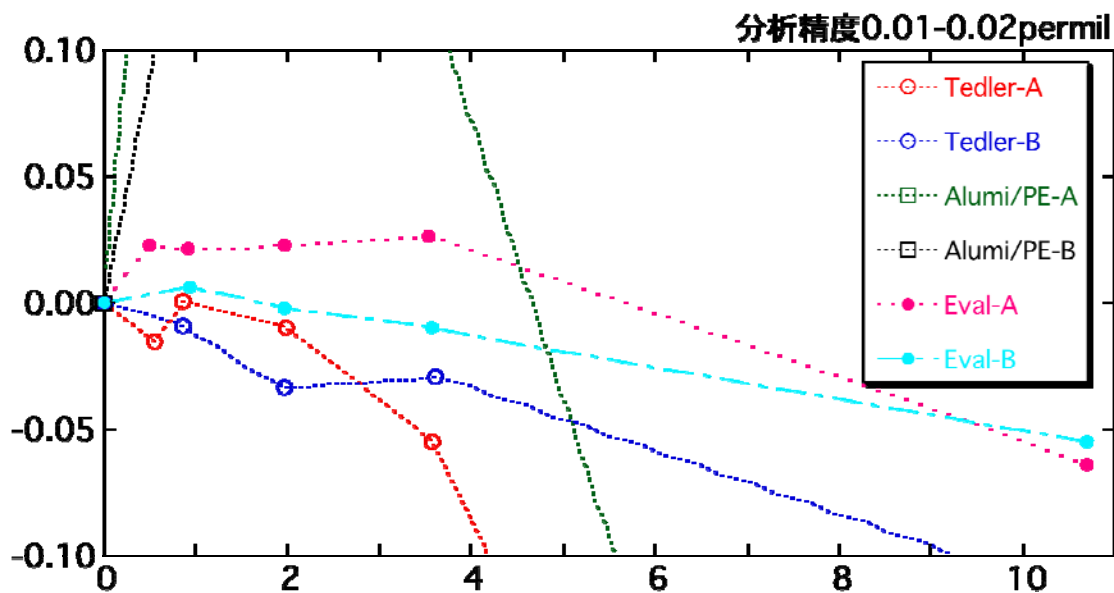


図34 図33の縦軸を拡大したもの。Eval[®]が長期に渡って高い安定性を持っていることが分かる。

(9) 中間貯留容器内でのCO₂酸素安定同位体の保存性に関する検討

同位体収支を用いた呼吸光合成分離評価においてはCO₂の炭素安定同位体比のみでなく酸素安定同位体比($\delta^{18}O$)も潜在的なトレーサーとして機能することが期待できる。大気CO₂の酸素安定同位体比($\delta^{18}O$)は炭素安定同位体比に比べて変動の範囲が大きく、また炭素安定同位体とは異なるプロセスで変動が生じているため、独立変数として機能させることが出来れば、さまざまなスケールでの炭素循環研究に有効なツールとなり得る。上述したCO₂の炭素安定同位体比に対する保存性のテストで酸素安定同位体比の値も同時に取得出来ているのでこれを図35に示した。

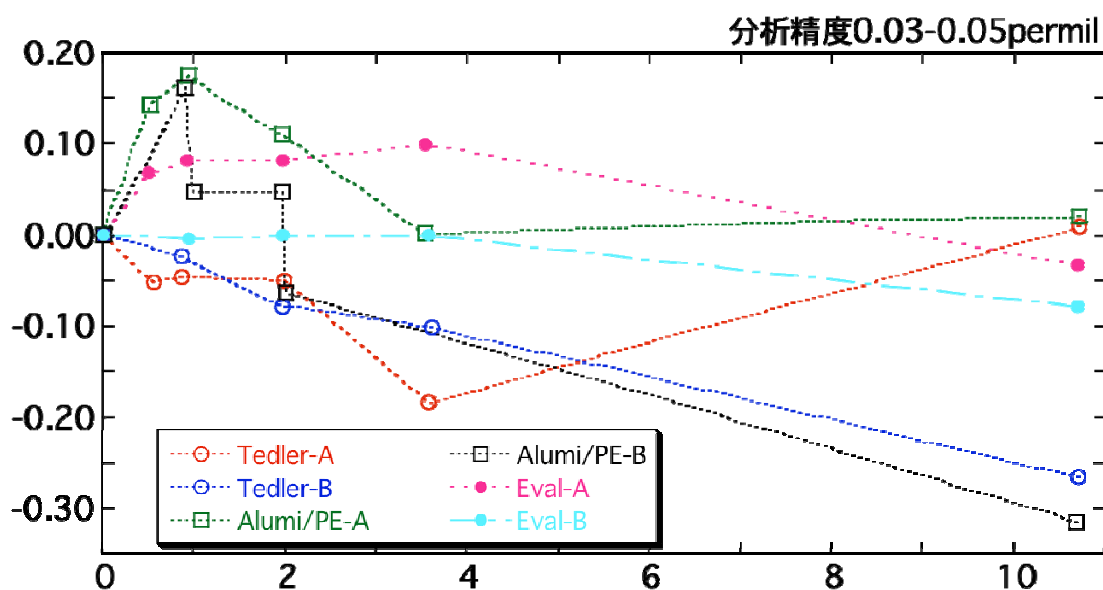


図35 CO₂の酸素安定同位体比($\delta^{18}O$)に対する保存性テストの結果。縦軸は各検体について充填直後の測定値を基準(0)としたときの値、単位は‰。

このテストの結果では2つあるEval[®]バッグのうち片方(B)だけが長期にわたって高い保存性をしめしたが、もう一方のEval[®]バッグ(A)では充填後1日の間に0.07‰を超える変化が生じた。アルミニウムバッグについては、炭素安定同位体比で観察されたのと同様に、充填直後から十方向に著しいシフトを見せている。この原因については、炭素安定同位体比での結果と同様に、バッグの内壁面から発生する微量の揮発性有機物が質量分析計でのCO₂同位体比の分析を妨害したことにあると考えている。Tedler[®]バッグについては両者とも3日目まではマイナス方向にシフトしているが、その後片方(A)だけがプラス方向へのシフトに転じている。この原因については、現在のところ特定できていない。CO₂の酸素安定同位体比に対する保存性のテストにおいても、Eval[®]を用いたバルーン容器は高い性能を示すケースがあることが分かった。しかしながら、2つの検体で異なる傾向が示されたので、確認のための追テストを後日行うことを予定している。

(10) 中間貯留容器内での硫化カルボニルの保存性に関する検討

3種類のバッグ型中間貯留容器の硫化カルボニルに対する保存性を確認するテストを行った。3種類各2つずつのバッグ型容器をポンプで全排気し、その後、標準ガス希釈装置で調整した一定濃度（約1000ppt）の硫化カルボニル標準ガスを充填し、1週間静置した後、1検体につき3回の測定を行った。また、バッグサンプルの測定の際にバッグに充填したものと同一濃度に調整した硫化カルボニル標準ガスをガラスフラスコに充填し、充填直後に測定を行った。このガラスフラスコに充填した直後のサンプルの測定結果と比較することで、バッグ容器内壁への吸着などが生じているかどうかを確認することを目的とした。結果は図36に示した。

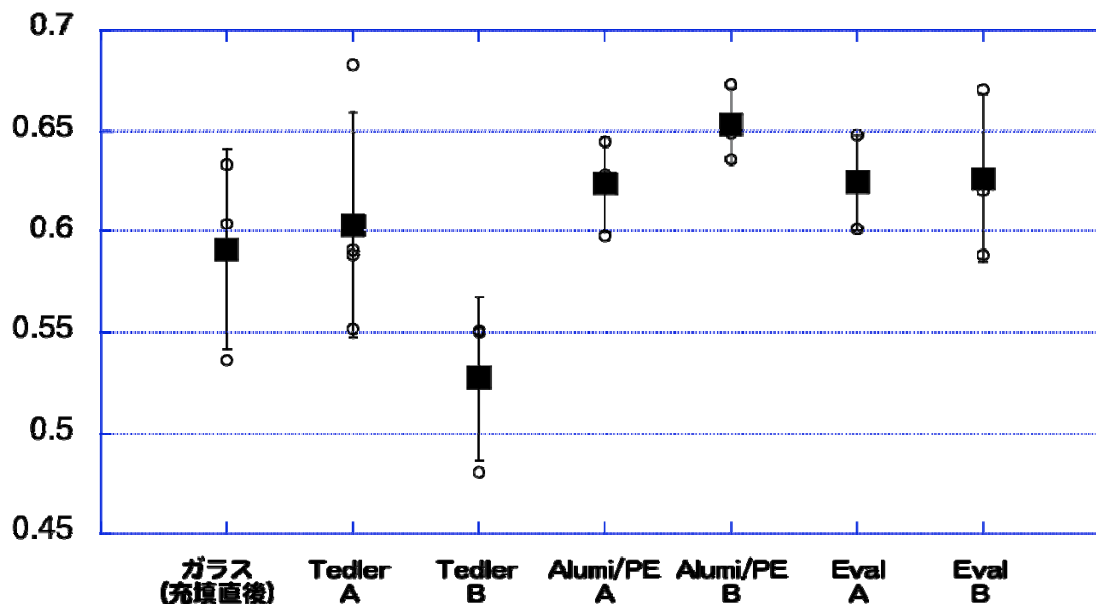


図36 3種類2セットの合計6個のバッグ型容器に既知濃度の硫化カルボニル標準ガスを充填し、これを一週間静置した後に、測定を行った結果。ガラス容器に充填した直後に測定を行った結果を基準として、1週間の保存による濃度への影響を把握することを目的とした。縦軸は測定時に導入されるワーキング標準ガスに対するサンプルガスのピークエリアの比を示している。

このテストを実施した時点においては硫化カルボニルの測定精度が十分なレベルになっていなかったため、結果には大きなバラつきが見られる。しかしながら、ガラス容器に充填した直後の測定値を基準とした場合、Tedler®バッグ(B)以外はバラツキの範囲でほぼ収まっているように思われる。少なくとも、バッグ内面への吸着による顕著な濃度低下は起こっていないようである。現在の測定精度はこのテスト時よりも向上しているのので、後日、改めてテストを実施する予定である。

る。

(1 1) 金属シリンダー内での硫化カルボニル標準ガスの濃度の安定性についての検討

硫化カルボニルは金属表面に吸着しやすい性質をもっているため、本研究においては環境濃度の2000倍から10000倍の濃度に調整した標準ガスを特殊不活性処理を施した10Lアルミ製シリンダーに充填して使用している。このシリンダー内の標準ガスの安定性について調べるため、2008年の2月に新しく作成された5.07ppmの標準ガスを基準にして、2006年10月に作成された4.95ppmの標準ガスの濃度を検定した。比較した標準ガスを両者とも高千穂商事の特殊不活性処理T-coatを施したものであった。また、両者とも同じ事業所で同じプロセスにより作成されているため作成時点で決定された濃度スケールは同等であると仮定した。比較検定の結果、2006年の10月に作成された標準ガスの濃度は3.54ppmとなり、作成当初から1年4ヶ月の間に約3割の濃度減少が起こったことになる。また、同時期に作成された濃度1ppmの標準ガスについても同程度（約3割）の濃度減少が起こっていることが確認された。

この結果から、内面に特殊不活性処理を施した金属シリンダーを用いた場合でも長期間の保存では硫化カルボニル濃度の減少を回避することはできず、金属シリンダーに充填された標準ガスはそのままでは、サンプルの絶対濃度を定量する基準として適切ではないという結論が得られた。本報告書で述べたように測定濃度の精度管理にはパーミエーションチューブ法などの絶対検量に近い手法を併用する必要があることが明らかになった。

(1 2) まとめと今後の方針

本研究の初期の計画では、課題が継続している期間内で作成したシステムを用いて野外観測を行うことを目標としていた。しかしながら、結果として、少量の大気試料を用いて硫化カルボニルの高精度測定を行う技術の開発の遅れがボトルネックとなり、野外観測の実施には至らなかった。本研究の結果として、群落スケールの硫化カルボニルフラックスを定量するためにもっとも重要な技術的な要件は、分析精度の向上にあることが分かった。硫化カルボニル濃度の高精度測定手法の確立に関しては、現時点で、ハードウェアの開発は一段落しており、精度向上を目指す上でもっとも大きな課題はSCDに特有のベースラインノイズに影響されないクロマト処理の方法を確立することである。SCDのベースラインノイズの挙動の特徴については、本研究期間内に、既に多くの知見を得ており、この問題を解決する糸口が見え始めた段階にある。希望的観測ではあるが、近い将来に大気中の硫化カルボニルを1%以内の精度で測定することが可能となる見込みである。

本研究で硫化カルボニルの測定に用いたSCD(硫黄化学発光検出器)は極めて高感度であること他に、導入される硫黄の数に対してリニアな出力が得られるという特徴がある。この特徴を利用して、長期間にわたり硫化カルボニルの測定精度を効率的に管理する手順を考案した。

また、渦集積法によるCO₂安定同位体のフラックスの定量手法の確立を目的として、中間貯留容器の比較を行ったが、Eval[®]ガスバリアフィルムを用いたバルーンが大気CO₂の安定同位体比に対して極めて高い保存性を持つことが確認できた。従来の先行研究例で渦集積法によるCO₂の同位体

フラックスの観測に関する試みが成功してこなかった一つの原因は、サンプリングから測定までの間でのサンプル大気の変質をコントロール出来なかったことにあると考えている。Eval[®]を用いたバッグを中間貯留容器として用いることで、サンプリングから測定までの間のサンプル大気の変質を高レベルで抑制できると考えられるので、渦集積法によるCO₂の同位体フラックスの定量が実現に近づくと期待できる。また、Eval[®]は多くのガス成分について、他の樹脂フィルムに比較して著しくガス透過性が低いため、CO₂やその安定同位体比以外のガス成分の観測にも流用が容易であると予想できる。

今回、開発した観測システムはガラスボトルによる観測現場から実験ラボへのサンプルの輸送を前提としているため、長期的・連続的な観測には不向きであるが、現場で連続的に稼働できる測定装置が入手できれば、これをボトルサンプル移充填ユニットと置き換えることで、渦集積法による長期的連続的な観測システムに容易に移行できる構造となっている。

渦集積法は渦相関法に比較して、フラックスの計測に際して、用いる分析計に高い時間応答性を要求しないため、組み合わせることの出来る分析計が渦相関法に比べて多いので、広い範囲での応用が期待できる。そのため、今後、大気・陸域生態系間の様々なガス交換の研究において重要な観測技術となっていくものと予想している。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

大気中の硫化カルボニルを少量のサンプルから高精度に測定するために必要な技術的知見を集積し、今後、炭素循環研究の重要なツールとして硫化カルボニルを利用していくための基盤を整備した。

本研究で得られた技術的知見を発展させていくことで、従来とは異なる視点から大気・陸域生態系間のCO₂交換を解析することが可能となると期待される。特に、温度以外の環境因子の変動に対する呼吸・光合成フラックスの応答の違いについて、今後、これまでにない重要な知見が得られるようになる可能性がある。

(2) 地球環境政策への貢献

本研究の結果、陸域生態系のCO₂吸収量の環境因子の変動に対する応答特性を従来に比べてより正確に評価するアプローチが確立する。この手法を用いた観測を展開することにより集積されるデータは生態系炭素循環モデル計算の重要なインプットデータとなると考えられる。CO₂観測に連動した多項目の分析データの集積が、気候変動による影響を指向した炭素循環研究の高度化に極めて有効であることが研究コミュニティにおいて理解されれば、世界的なフラックスネットワークで同様の観測が実施されるようになり、より広いスケールで多様な陸域生態系の特徴を反映したデータが集積されることになると期待できる。

6. 引用文献

Baldocchi D. D., and Bowling D. R. (2003) Modelling the discrimination of ¹³CO₂ above and within a temperate broad-leaved forest canopy on hourly to seasonal time scales, *Plant, Cell, and Environment*, 26:231-24

- Baldocchi, D.D., and Bowling, D.R. (2005) Theoretical examination of Keeling-plot relationships for carbon dioxide in a temperate broadleaved forest with a biophysical model, CANISOTOPE, in, Flanagan LB, Ehleringer JR, Pataki DE, Eds. *Stable Isotopes and Biosphere-Atmosphere Interactions: Processes and Biological Controls*, Elsevier, Amsterdam, pp 109-124.
- Bowling, D.R., Delany, A.C., Turnipseed, A.A., Baldocchi, D.D., and Monson, R.K. (1999) Modification of the relaxed eddy accumulation technique to maximize measured scalar mixing ratio differences in updrafts and downdrafts, *Journal of Geophysical Research*, 104:9 121-9133.
- Bowling, D.R., Pataki, D.E., and Ehleringer, J.R. (2003) Critical evaluation of micrometeorological methods for measuring ecosystem-atmosphere isotopic exchange of CO₂, *Agricultural and Forest Meteorology*, 116, 159-179.
- Farquhar, G. D., Ehleringer, J. R., and Hubick, K. T. (1989), Carbon isotope discrimination and photosynthesis, *Plant Mol. Biol.*, 40, 503-537, doi:10.1146/annurev.pp.40.060189.002443
- Keeling, C. D. (1958) The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13**, 322-334.
- Montzka, S. A., Aydin, M., Battle, M., Butler, J. H., Saltzman, E. S., Hall, B. D., Clarke, A. D., Mondeel, D. and Elkins, J.W. (2004) A 350 year atmospheric history for carbonyl sulfide inferred from antarctic firn air and air trapped in ice, *J Geophys Res*, 109.
- Ruppert, J., Rothe, M., Jordan, A., Brand, W. A., Delany, A. C., Buchmann, N., Foken, T. (2004) Whole-air Relaxed Eddy Accumulation for the Measurement of Isotope and Trace-Gas Fluxes, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 6, 10-2-2004
- Saleska, S, Shorter, J., Herndon, S., Jimenez, R., McManus, B., Nelson, D., Zahniser, M. (2006) What are the instrumentation requirements for measuring the isotopic composition of net ecosystem exchange of CO₂ using eddy covariance methods? *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 42 (2): 115-133.
- Xu, X., Bingemer, H. G., and Schmid, U. (2002) The flux of carbonyl sulfide and carbon disulfide between the atmosphere and a spruce forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 171-181, 2002, SRef-ID: 1680-7324/acp/2002-2-171.
- Yakir, D. and Sternberg, L. S. L. (2000) The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange. *Oecologia* **123**, 297-311.

7. 国際共同研究等の状況

国際的なフラックス観測ネットワークであるFLUXNETに参加している地域ネットワークであるAsiaFluxのWorkshopにおいて、本研究の計画と進捗状況、今後の展望などについて発表を行い、中国・韓国の関連分野の研究者から技術移転に関する問い合わせを受けている。また、2008年の夏に国立環境研究所・富士北麓フラックスリサーチサイトで実施される日中韓フォーサイト事業「CarboEastAsia」のフィールドキャンペーンにおいて、本研究で開発した観測機材を稼働し、本

研究の意義について関連研究者と討論や技術知見の交換を行う予定としている。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

無し

(2) 口頭発表 (学会)

- 1) 高橋 善幸: 化学トレーサーによる CO₂ フラックスの呼吸光合成分離評価に関する試み, 日本地球惑星科学連合2007年大会, 幕張メッセ国際会議場, 千葉市, 2007年5月19日-24日 ; (予稿集 (CD-ROM) : J244-008) (2007)
- 2) Takahashi, Y. and Hirata, R. : Use of Stable Isotope and Trace Gases as Additional Tracers in Flux Partitioning, AsiaFlux workshop 2007, International Workshop on Advanced Flux Network and Flux Evaluation, Taoyuan, Taiwan, October 19-22, 2007; (PROCEEDINGS:P02, page 32) (2007)
- 3) Takahashi, Y., and Hirata, R. : Simultaneous Flux Measurements of CO₂, its Stable Isotope Ratios and Trace Gases Based on Eddy Accumulation Technique for Flux Partitioning, American Geophysical Union Fall Meeting 2007, 10- 14 December 2007, Monday- Friday, (Abstracts: B13B-1195) (2007)

(3) 出願特許

無し

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

無し

(5) マスコミ等への公表・報道等

無し

(6) その他

無し