

TDLAS システムを用いた水田 CH<sub>4</sub> の濃度測定  
Field Measurement of Methane Density in Rice Paddy Field with TDLAS

香川直己 和田修己 古賀隆治 佐野博也<sup>†</sup>

Naoki Kagawa Osami Wada Ryuji Koga Hiroya Sano<sup>†</sup>

岡山大学工学部 †福山大学工学部

Faculty of Eng., Okayama Univ. †Faculty of Eng., Fukuyama Univ.

**Abstract :** Methane density was measured continuously for 24 or 48 hours in the rice paddy field with TDLAS (The Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry) device developed by the authors. The device is featured with its double-beam configuration for stability. An *in situ* and real-time measurements are possible.

## 1 はじめに

無侵襲かつ時間分解能の高い測定方式が望まれているメタンの測定法として、我々の研究室では鉛塩化合物 (PbSnTe) 半導体レーザを光源とする赤外吸収分光分析システム (TDLAS) の開発、運用を続けてきた。1991年には長光路屋外測定用モデルの第1号として、単光束方式の光学系 (A1光学系) を有する TDLAS を開発し、数時間程度の連続測定能力を確認した<sup>(1)</sup>。今回、このモデルの光学系を改良し、1991年7月、9月さらに1992年3月に、水田における24時間および48時間の長時間測定を行ったので、本報告ではその結果について述べる。

## 2 複光束方式屋外測定用 TDLAS システム

このシステムは昨年の本シンポジウムで発表した屋外測定装置の光学系を改良したもので、図1に示すように、光束を参照側と測定側の2系統に分けた複光束方式 (A<sub>2</sub>光学系) に改良し、測定精度の向上を目指したものである。この方式は我々の開発した実験室規模の高精度測定装置 (M9システム)<sup>(2)</sup>と基本的に同じであるが、光学素子類を、Al合金定盤 (640 × 500 × t40mm) 上に収め、運搬可能にした。設置用三脚を含めた光学ヘッド部の全重量は約50kgである。屋外測定時には光学ヘッド部、コーナーキューブ鏡の暴風雨対策として、アルミニウム板製の筐体に収める。

一般に、目に見えない赤外光の軸出しは困難であるが、He-Neを用いることにより1/1000rad以下の精度での軸出しを行うことができ、片道120mの光路の設定も十数分の時間内に行うことができる。

## 3 メタン濃度の連続測定実験

1991年7月2日、9月12日のそれぞれに24時間連続の、そして、1992年3月10日の0:00から翌翌日12日の0:00までの48時間連続の測定を、岡山大学農学部実験水田にて行った。9月の実験の様子を図2に示す。

7月の測定時は田植後10日程度で、稲の高さは約30cm、9月の測定時の稲の状態は開花した後で稲の高さ90cm程度あり、いずれも水田には水が張っていた。3月の測定時の水田は前年の収穫の後、11月と当年の2月に耕起されおり、水田表面がやや湿った状態であった。

7月の測定では測定中に激しい降雨、強風等があり悪条件の中の実験であり、9月の測定は1日中ほぼ晴天で、やや風が強い日であった。また、3月の測定では3月9日夕刻から雨が降り始めたが翌早朝には上がり晴天となった。

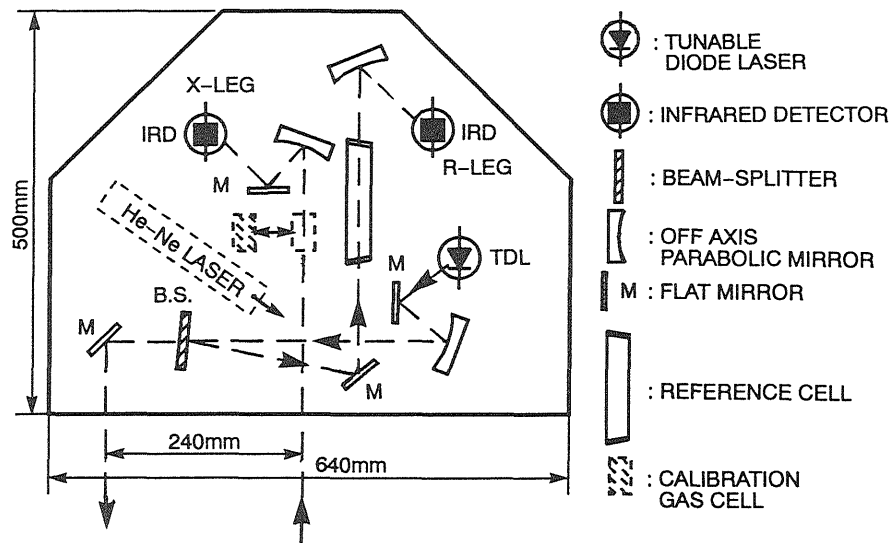


Fig.1 Arrangement of the optical system, internally called as A<sub>2</sub> optical system.

測定時の光路の高さは水田面から 1.95m とし、光路長は開放大気中 101.4m と従来では考えられないほど長く設定した。この時の受光パワは約 50nW である。この条件下での電気系の雑音による濃度値最小検出限界は 0.007ppm(SNR=1) である。

測定は、1時間を1セットとして、30秒間隔で濃度値を測定した。初めと終わりの5分間、4.4ppmに相当する校正セル (9480ppm × 0.046m/101.4m) を測定光路中に挿入した。

測定対象のメタン吸収線は中心波数は  $1332.4250\text{cm}^{-1}$ 、吸収係数は  $564\text{m}^{-1}$  のものとした。このメタン吸収線を挟んで  $1332.2940\text{cm}^{-1}$ 、 $1332.5960\text{cm}^{-1}$  に中心波数を持つ強い水の吸収線が存在する。本システムは、スペクトルの圧力広がりによる妨害スペクトルの影響を取り除くために濃度計算時に随伴スペクトル処理と名付けた一種の線形数値フィルタ処理を用いる<sup>(3)</sup>。

なお、気象データは風温風速計 (日本科学工業 (株) CLIMOMASTER Model 6511) で、土壌温度はアルコール温度計で同時測定した。

#### 4 結果及び考察

図 3 に 7 月、9 月のメタン濃度測定結果、およびその時の気象データ、水田の温度状態を示す。メタン濃度グラフ中の破線は実験水田から直線距離 2km の位置に設置された無人観測装置の測定結果であり<sup>1</sup>、バックグラウンドのメタン濃度と見なせる。

図 3 の結果より、メタン濃度が 1 日の内でゆっくりと変化している様子が捉えられ、濃度値が周期的な日変化を示しているようにみうけられる。7 月のデータは 14 時～17 時の間に一番高い濃度値を示しているが、これは、他の方法による測定結果に類似している<sup>(4,5)</sup>。

9 月の実験結果は 7 月とは異なった傾向を見せ、日の出前後及び日中のメタン濃度がバックグラウンドレベルまで落ちている。また、この時の測定結果は土壌温度が  $22^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$  のときにメタンが多く発生している傾向がある。

図 4 は同じく 3 月の測定結果である。図中の破線のデータはガスクロマトグラフィ (GC) 法で求めた地上 10m の地点のメタン濃度の推移である<sup>2</sup>。

<sup>1</sup> 岡山県大気汚染監視テレメータシステムによる。

<sup>2</sup> 岡山県環境保健センターの測定機器による。

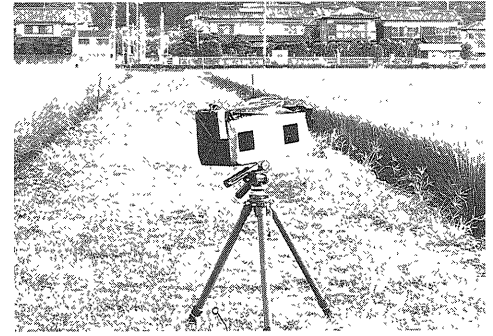
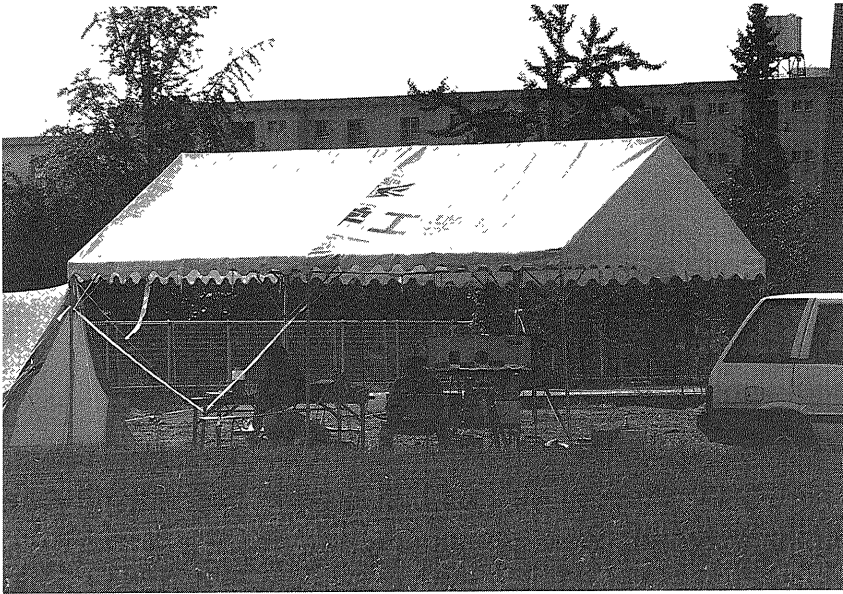


Fig.2 TDLAS in an experimental rice paddy field of Okayama University.

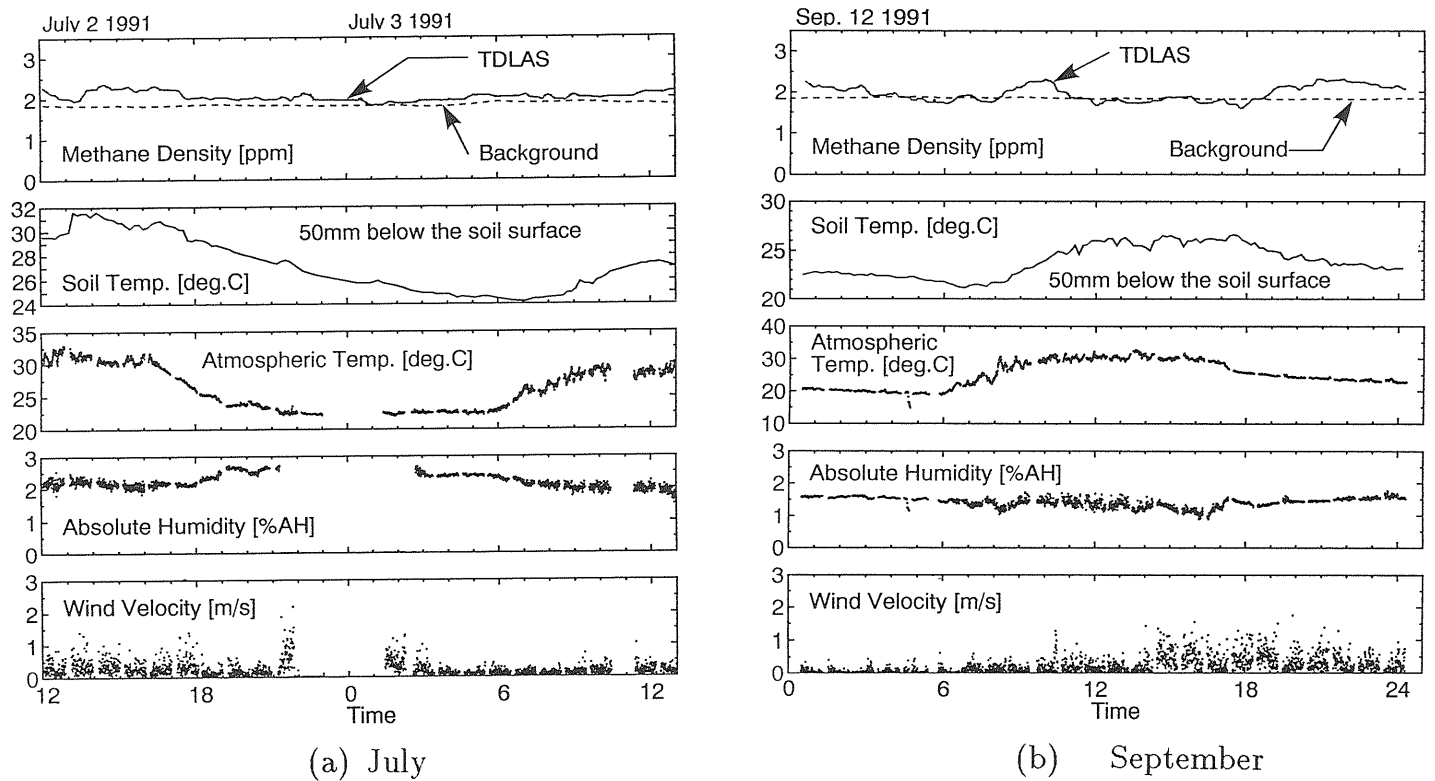


Fig.3 Results of experiments as shown in Fig.2 held in (a) July and (b) September both 1991. Broken lines stand for background methane densities measured by an automatic air pollution monitoring system, positioned 2km far from the test field.

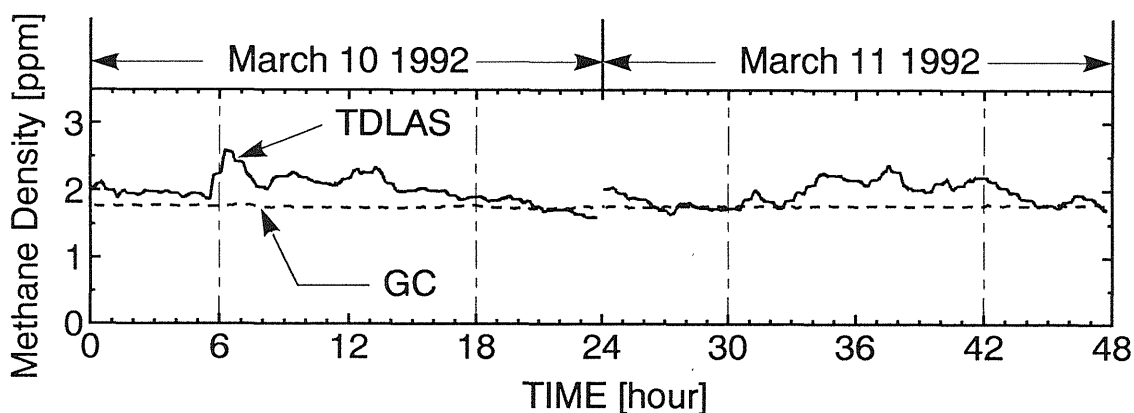


Fig.4 Record of measured methane density for 48hours. Broken line shows a background methane density monitored by the Gas Chromatography whose sampling point was 10m high above terrain.

翌朝 7 時頃メタン濃度の一時的増加が見られる。ちょうどこの頃、日の出直前に一面に朝霧がかかり、接地境界層が形成されたことを確認した。このため、地上付近にメタンが溜っていたと考えられる。

3 月 10 日の夜半にメタン濃度値が不連続に変化しているが、これは光学系の光軸を再調整した事により生じたものである。受光レーザーパワーが変化したことによる電子信号処理系、特に受信レーザーパワーを測定するパルス高検出 (PHD) 部の非線形性が原因と思われる。

## 5 まとめ

この実験では、光学系の安定性にやや不足を感じたが、本システムのメタン測定における有効性を実証した。したがって、メタンの発生源である嫌気性バクテリアと土壌の状態を表すパラメータとの関係を把握し、その上で我々の測定結果を加えることによって、メタン発生のメカニズムの解明に大きく寄与できると考える。

## 謝辞

犬伏和之三重大学助教授、坂東博国立環境研究所総合研究官、三宅靖人岡山大学教授、及び岡山県環境保健センターの皆様には測定にあたり貴重なアドバイスと機材の援助を頂いた。また資金については、文部省科研費試験研究 01850091 及び、重点領域研究 03202234 の援助による。ここに感謝の意を表す。

## 参考文献

- [1] 古賀隆治ほか:第 14 回レーザーセンシングシンポジウム予稿集,p.99, (1991).
- [2] Hiroya Sano, Ryuji Koga, and Megumi Kosaka : *Jpn.J.Appl.Phys.*,**22**,pp.1883-1888, (1983).
- [3] M.Bouzidi, N.Kagawa, O.Wada, and R.Koga : *Jpn. J. Appl. Phys. Part1* (submitted).
- [4] W.Seiler, A.Holtzapfel-Pschorn *et al.* : *J. Atmos. Chem.*, **1**,pp.241-268, (1984).
- [5] A. Holtzapfel-Pschorn and W. Seiler : *J. Geophys. Res.*, **91**,pp.11803-11814, (1986).