

Abstract: Methane(CH₄) concentration has been measured continuously for 24 hours in a 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 measurement is possible. Moreover, a first data of nitrous oxide(N₂O) concentration measured with TDLAS are mentioned.

1 はじめに

我々の研究室では、大気中に含有される希薄ガス濃度を実時間、非接触かつ高精度に測定できる鉛塩化合物 (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) の開発及び運用を行なっている。現在の測定対象は温室効果ガスであるメタン (CH₄) であり、その発生量を知るために、2ヶ月に1度の割合で水田におけるその場、終日測定を1991年6月から定期的に行なっている、データの蓄積を行っている^{1,2)}。

本報告では、前回の発表に引き続き行ったメタンの濃度測定結果について報告する。さらに、同じく温室効果ガスとして注目されている亜酸化窒素 (N₂O) が初めて我々の TDLAS システムで観測できたのでその結果についてもあわせて報告する。

2 実験装置

実験装置の概略を Fig.1 に示す。この装置は、全長 100 ~ 300m の折り返し光路を通る 7μm 帯の赤外光束の透過光スペクトルを測定することを基本原理としている。実際の光学系の構成は、昨年報告したものと同じく、測定スペクトルと参照スペクトルを同時に得る複光束方式である。測定側の光線は、コーナーキューブ鏡で反射され、MCT 赤外線検出器 (IRD) で受信される。レーザの発振波長はコールドヘッド温度で粗調整され、1300cm⁻¹(λ = 7.6μm) 付近の CH₄ の ν₄ バンド及び N₂O の ν₁ バンドの吸収線を選択する。

レーザ光線は $f = 7.68\text{kHz}$ で変調され、ロックインアンプによる 2 次高調波検出を行う。1 枚の吸収スペクトルを得るための所要時間は、半導体レーザの過渡応答特性に依存し、原理的には 10μsec の最短時間が可能であるが、現時点では約 4 秒に 1 枚得るように設定している。

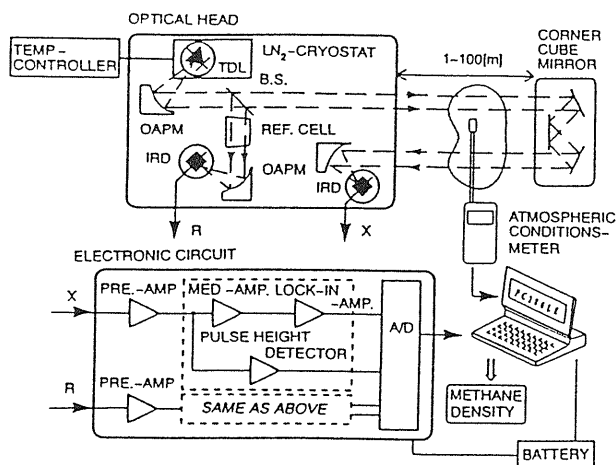
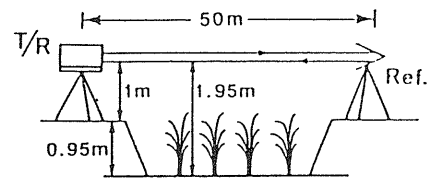
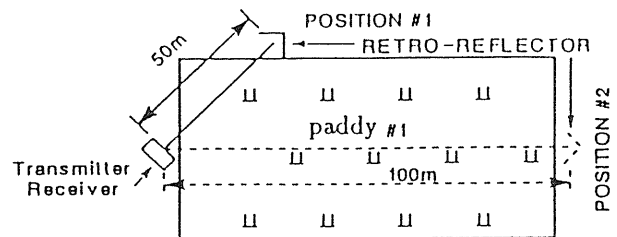


Fig.1 Schematic diagram of the Tunable Diode laser Spectrometry System.



(a) elevation



(b) plane

Fig.2 Arrangement of the measuring devices in the field.

3 測定環境及び測定

測定は、岡山大学農学部実験圃場の水田で行った。実験圃場は、岡山市街地の北部に位置している。圃場内の水田は全部で3枚あり、各々 60m × 120m の大きさがある。土壌の性質は、細粒灰褐色系灰色低地土(花崗岩質土壌)¹、pH(H₂O)は6.0である。6月中旬に水稲“アケボノ”が移植されている。²

我々の測定装置の光学ヘッドとコーナークューブ鏡は、それぞれ、Fig.2 に示すように1号水田の畦上に設置した。

実際に測定されるメタンの吸収スペクトルを Fig.3 に示す。大気中のメタンのスペクトルは、近接する水の吸収スペクトルの裾に妨害されていることが判る。このような、妨害スペクトルの影響は、濃度計算時に一種の線形数値フィルタである随伴スペクトル処理を行うことによって除去している³⁾。

4 測定結果

測定結果を Fig.4 から Fig.7 に示す。これらの結果より、各月の平均濃度は全て 2ppm であるのに対しその変動量が異なることが判る。Fig.4 は水稲の移植が行われていない状況で測定した結果である。この時、水田は耕起された状態であり、土壌は乾燥していた。

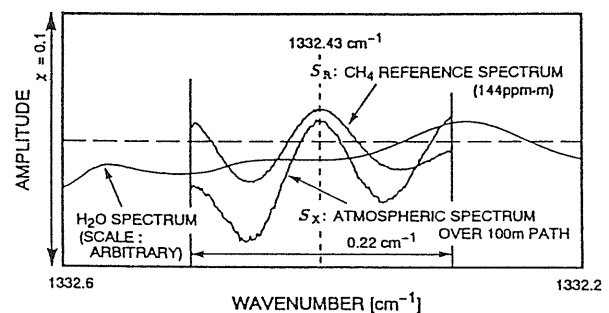


Fig.3 Spectra measured in the rice paddy: S_X , atmospheric and S_R : reference methane. The spectrum of water vapor would overlies on the S_X .

¹granite originated, light cleyey Fine-textured Gray Lowland Soils (grayish brown type)

²三宅靖人 岡山大学農学部教授による。

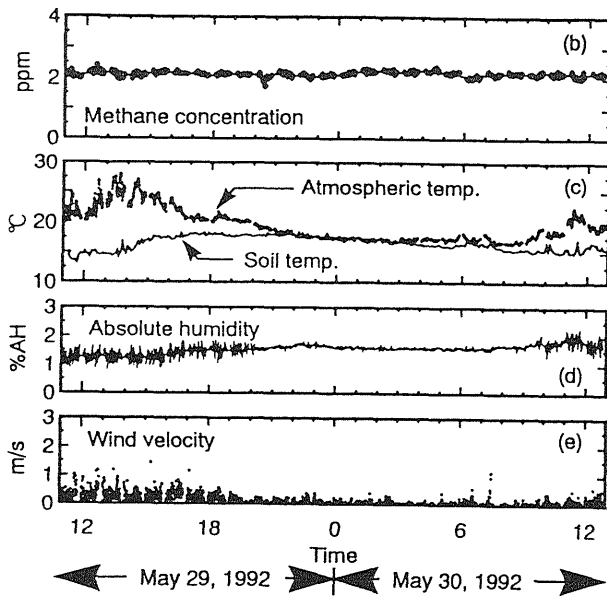


Fig.4 Records of a 24h field measurement from the noon of May 29 to the next noon in 1992.

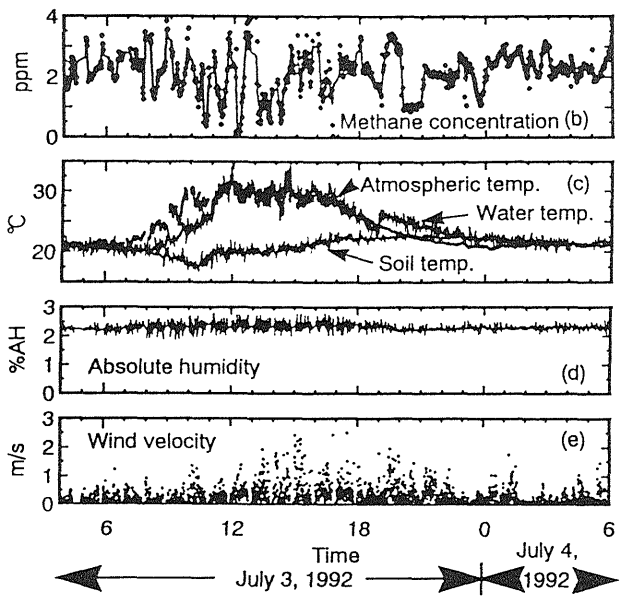


Fig.5 Records of 24h measurement for atmospheric methane concentration in rainy season. Violent changes in concentration is recorded.

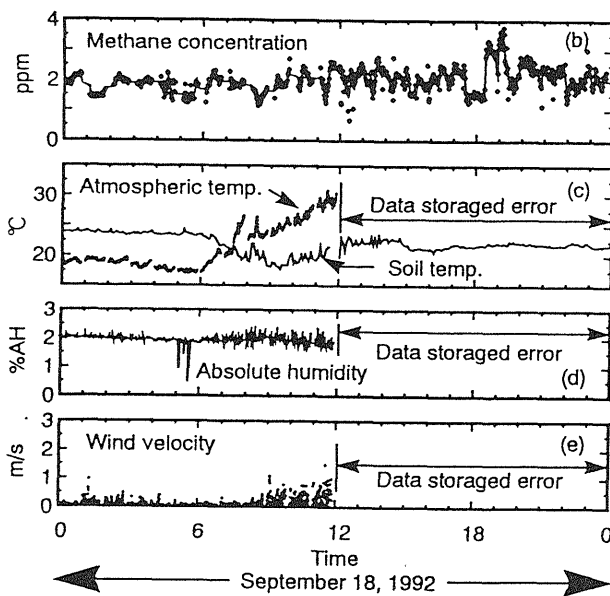


Fig.6 Records of a 24h field measurement on September 18, 1992.

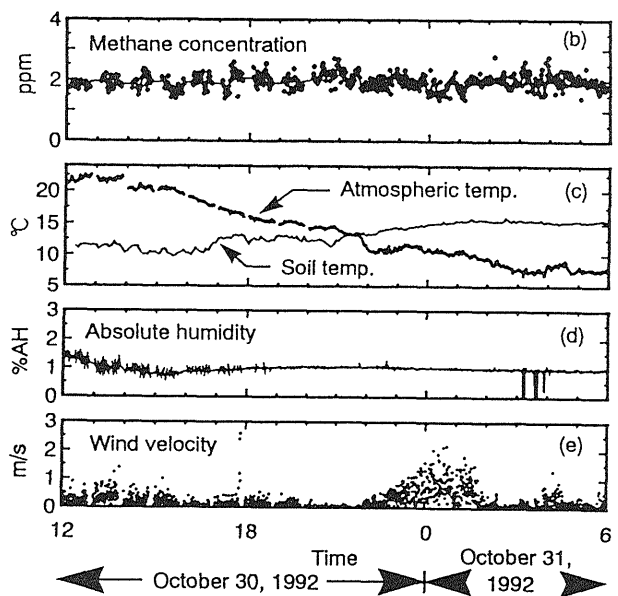


Fig.7 Results of 24h measurement for atmospheric methane concentration just after the crop.

この時の土壌の酸化還元電位を測定したところ、酸化状態であった。これは、 CH_4 不活性の状態であり、濃度変動の少ないこの測定結果はそのことを反映しているといえる。

Fig.5の結果は梅雨時のものである。水稻は、この測定日より2週間前に移植されており、水田には湛水が十分ある状態であった。この時、土壌は還元状態にあり嫌気性のメタン生成菌が活発になる条件であり、濃度変動が激しい理由と考えられる。このことは、ガス放出に対する土壌温度の変化の影響が現れていることから判る。Fig.6、Fig.7はそれぞれ、稲の刈り入れ直前、直後の結果であり湛水は既になかった。これらは、Fig.4と同様に CH_4 不活性である。

これらの測定結果より、濃度変動量は水田の状態及び季節によって変化することが判る。

Fig.8は N_2O の測定結果である。この測定もメタンと同じ場所で行った。このデータは、 $\lambda = 7.794\mu\text{m}$ にある、 N_2O の ν_1 バンドを被測定対象として得たものである。この吸収帯は、今回測定したメタンの ν_4 バンドと重なっており、それぞれのガスの吸収線が 1cm^{-1} 以下の間隔で隣接している。従って、レーザへの注入電流値を数mA程度の切り換えによって CH_4 、 N_2O の両方の濃度を容易に測定することが可能である。データは、平均値が約500ppbであり、一般に言われている大気中の平均 N_2O 濃度である310ppb⁴⁾より高い結果となっている。

5 まとめ

TDLASを用いた CH_4 、 N_2O 濃度の測定結果について報告した。現在、本システムを応用したフラックス測定用の新装置の開発を計画している。この装置は広い範囲からの平均的なガスの発生量を知ることを目標としている。

参考文献

- [1] 香川ほか: 第15回レーザセンシングシンポジウム予稿集,15,pp.95-98(1992).
- [2] N.Kagawa *et al.*: *Japan. J. Appl. Phys.*,**32**,pp.244-245(1992).
- [3] M.Bouzidi *et al.*:*Japan. J. Appl. Phys.*,**31**,pp.4071-4080(1992).
- [4] 楊ほか: 日本土壌肥科学雑誌,**62**,pp.654-661(1991).

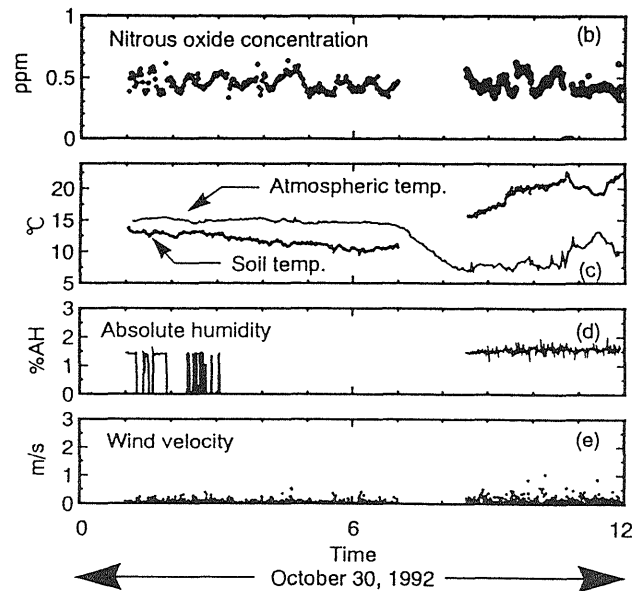


Fig.8 Concentration of N_2O in the same paddy.