J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 128, p.33 ～ 38 (2014)

研究ノート
Notes

土壌ガス中 CO_2 濃度の分析を想定した簡易分析系の構築

飯山一平 [1] · 飯村大樹 [2]

A simple CO_2 gas analyzing system for soil gas samples

Ippei IIYAMA[1] and Daiki IIMURA[1]

Abstract: This study proposed a simple CO_2 gas analyzing system for soil gas samples. The system consisted of a portable infrared-sensing CO_2 probe with an RS232C-type interface and a personal computer. A free-software was used to collect signal outputs from the probe and store the output data in the computer. The calibration of the system gave a definite linear relationship between the outputs from the system and the actual CO_2 concentrations of gas samples. The calibration did not depend on temperature. Effects of the sampling time on the CO_2 concentrations were also quantified. Although the measured values linearly decreased 1 to 2 % due to time-lag between gas sampling and gas analysis, it is possible to correct the measured values if the linear reduction was evaluated in advance.
Key Words : calibaration, CO_2 concentration, simple gas analyzing system

1. はじめに

土壌気相中の CO_2 濃度の深度分布は，土壌における炭素固定 · 放出機構の解明の上で最も基本的な情報の一つである．その観測頻度については，生物呼吸活動，土壌ガス輸送性の両者が共に土壌水分条件へ依存することから，土壌水分変化の追跡に応じた回数が必要となる．また，土壌中 CO_2 ガスフラックスを評価する場合，ガス濃度勾配の把握のために，土壌層位毎に観測点を必要とする．さらに，圃場規模 · 地域規模での変動傾向を把握する場合，多数の観測地点を必要とする．以上より，土壌気相中 CO_2 濃度を対象とした観測は多供試数となる傾向が強く，よって，分析に係る器材や手順を簡易なものとしたい．

土壌ガスへの接近法としては，ガス採取のための管状資材を埋設する方法が多い．管状資材には，金属管あるいは塩化ビニール（PVC）管等の硬質資材が多く用いられる（Davidson and Trumbore, 1995; Pendall et al., 2003; Fierer et al., 2005; 森本ら, 2009）．ナイロンチューブ等の軟質資材を用いた例（Suarez and Šimůnek,1993）も見られるが，埋設時に管の途中部分の潰れによる閉塞に留意を必要とする．これらの資材の内部に土壌ガスを確保する上で，硬質資材の埋設端に 5 ～ 10cm の長さに渡って細孔を多数設ける方法（Davidson and Trumbore, 1995; Pendall et al., 2003; Fierer et al., 2005）や，ポリエチレン等の材質の多孔質フィルターを別途装着する方法（森本ら, 2009）がある．また，資材自体を，ポリプロピレン（Flechard et al., 2007）やシリコン（柳井 · 常田, 2009; 遠藤ら, 2010; 加藤ら, 2013）等のガス透過性多孔質材とする場合もある．以上，土壌ガスへの接近法はいずれも，採取器材埋設による方法として実質的に同等であり，特段の不都合は見出しにくい．

一方，埋設資材からの土壌ガスの採取，およびその後の輸送に係る手順や器材に関しては，シリンジ等により採取した土壌ガスを，予め実験室で真空にしたバイアル瓶に注入し保存 · 輸送した例（Risk et al., 2002; 井本ら, 2003; 森本ら, 2009）と，ガス採取とその後の輸送用の双方にシリンジを用いた例（Suarez and Šimůnek 1993; Davidson and Trumbore, 1995; Pendall et al., 2003）に大別される．

分析供試用のガス体積については，10 ml 程度（井本ら, 2003; Fierer et al., 2005）の他，5 ml 未満（Suarez and Šimůnek, 1993; Davidson and Trumbore, 1995; Risk et al., 2002; 森本ら, 2009）が多い．よって，実用的なガス試料の採取 · 輸送量は数 ml 程度と考えられる．

バイアル瓶を輸送容器として使用する場合，土壌中からのガス試料採取 → ガス試料の輸送容器への封入 → ガス試料の輸送容器からの取り出し → ガス試料の分析器への投入，等の手順となり，異なる容器間でガスを出し入れする機会が多くなる．輸送容器の真空脱気等，付随する手続きや機器を要する点も，手順簡易化の検討余地となる．

これに関する課題提起の例として，加藤ら（2013）は，ガスクロマトグラフによる定量結果が土壌中埋設赤外線分析器（Infrared Gas Analyzer, 以下, IRGA）による定量結果を大きく下回ったデータを報告した．その原因として，加藤ら（2013）は，ガス試料輸送容器であるバイアル瓶を真空脱気して用意する際の真空度の不足を挙げた．よって，土壌ガス試料採取から分析供試までのガス試料

[1]Faculty of Agriculture, Utsunomiya University, 350 Mine, Utsunomiya, Tochigi, 321-8505, Japan. Corresponding author : 飯山一平, 宇都宮大学農学部.
2014 年 4 月 3 日受稿　2014 年 11 月 16 日受理

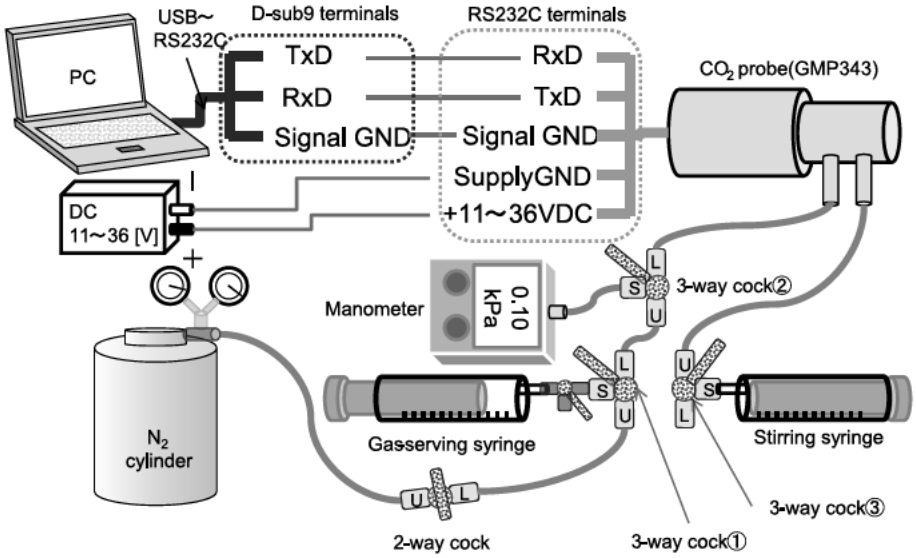


Fig. 1 CO_2 濃度分析系の構成機器類.
The schematic diagram of the components of the CO_2 gas analyzing system and their configuration.

の保持作法をできる限り単純なものとすることもまた，有用となる．

輸送容器の持つガス試料密封・保持性能については，輸送容器の種類にかかわらず，検証を必要とする．一方，こうした検証については，既往事例の多くにおいて，説明が省略されているか，十分に試みられていない．ガス試料の密封・保持に関連して，ガス試料採取から分析供試までの時間についても，限られた研究事例の中に，「速やかに」(Suarez and Šimůnek, 1993)，「24 時間以内」(Pendall et al., 2003)，「10 時間以内」(森本ら, 2009)，「4 時間以内」(Fierer et al., 2005) 等が見られ，数時間から 1 日程度での実践事例が多い．以上より，ガス試料採取以降の数時間におけるガス試料の保全性の検証もまた，有用である．

土壌ガス試料中の CO_2 ガス濃度の定量用分析器としては，ガスクロマトグラフを使用した事例が多い (Risk et al., 2002; 井本ら, 2003; Fierer et al., 2005; 森本ら, 2009)．ガスクロマトグラフを中心とした分析系は，汎用実験系である一方，初期投資や設置スペース等，相応の導入障壁が存在する．

一方，ガスクロマトグラフに次ぐ分析器として，IRGA が挙げられる．IRGA へのガス試料の供試法や IRGA の較正方法に関し，IRGA に脱 CO_2 のキャリアガスを流して供試ガスを乗せ，IRGA からの出力を時間–濃度曲線のピーク面積として記録する方法がある (Davidson and Trumbore, 1995; Iiyama and Hasegawa, 2009)．これに類した分析系の特徴として，多量のキャリアガス，データロガー，外気吸引ポンプ等の必要性が挙げられ，これらもまた簡易化の対象となる．

以上より，本研究では，携行型赤外線 CO_2 分析器を用いた簡易 CO_2 濃度分析系の構築事例を示した．そして，土壌ガス試料の確保作業の単純化および供試までの保全性の検証の他，既報の分析系に対し，キャリアガスの少量化，データロガーや外気吸引ポンプの無用化，について工夫の余地を求めた．

2. 分析系の概要

Fig. 1 に CO_2 濃度分析系の概要を示した．分析系は，「パソコン・USB-RS232C ケーブル・CO_2 分析器」の通信系と，「N_2 ガスボンベ・供試ガス注入口・CO_2 分析器」の通気系とから構成した．CO_2 分析器として GMP343 (Vaisala 社, Helsinki, Finland) を用いた．GMP343 については拡散型またはフロースルー型の 2 種類の仕様から後者を選んだ．理由として，分析器内への供試ガス導入と分析後のガスの廃棄とに係る随意性を考慮した．GMP343 のその他の仕様を Table 1 に載せた．三方栓に TS-TR1K (テルモ株式会社, 東京) を，シリンジに SS-05SZ (テルモ株式会社, 東京) を，用いた．

GMP343 は，測定結果を RS232C 規格でのデジタル信号として出力する．その測定結果のパソコンへの記録に，フリーソフトウェア (232 エクセルロガー; 株式会社 C_2D_2; 名古屋市) および Microsoft Excel を用い，データロガーを必要としない分析系とした．232 エクセルロガーは，Windows95/98/Me/NT4.0/2000/XP 上での動作が確認されており，Windows7 (Service Pack 1) 上でも動作可能であった．

GMP343 に付属の RS232C 規格のケーブルとパソコン側の USB ポートとの接続には，USB-シリアル変換ケーブル (UC-SGT; エレコム株式会社; 大阪) を用いた．Fig. 1 の通信系の配線に係る設定項目は，COM ポート番号，通信速度，フロー制御，データビット，パリティ，ストップビットであった．いずれの項目も，パソコンのデバイスマネージャーとソフトウェアとの双方で設定した．

計測データ記載用として，空の Excel ファイルを用意した．また，通信手順を記したテキストファイルを，ソフトウェアの仕様に従った書式で作成した．

Table 1　携行赤外線型 CO_2 濃度分析器「GMP343」の仕様.
The specification of the portable infrared-sensing type CO_2 gas analyzer “GMP343”.

本体サイズ	長さ 180 mm, 直径 55 mm, 質量 360g
測定原理	単光源二波長 NDIR (Nondispersive Infrared Detector) 方式
測定範囲	0 ～ 1000, 0 ～ 2000, 0 ～ 3000, 0 ～ 4000, **0 ～ 5000**, 0 ～ 20000 ppm から出荷時選択
精度 (25 °C, 1013 hPa)	0 ～ 1000 ppm : ± 3 ppm + 読み値の 1 % 0 ～ 2000 ppm 以上 : ± 5 ppm + 読み値の 2 %
温度依存性 (−40 ～ 60 °C)	500 ppm 未満 : ± 3 %, 500 ppm 超 : ± 5 %
ノイズ	350 ppm において, ± 3 ppm
反応時間	ガス流量 1.2l/min で 8 秒, 0.3l/min. で 26 秒
動作環境温度	−40 ～ +60°C, 気圧 0 ～ 5bar
電源, 消費電力	11 ～ 36 VDC, 1 W 未満
アナログ出力	4 ～ 20 mA, 0 ～ 2.5 V, **0 ～ 5 V** から出荷時選択
デジタル出力	**RS232** または RS485

*）選択可能項目については，本研究で用いた仕様を太字とした.

3. 分析系の操作手順

分析系（Fig. 1）の操作手順を下記した．1 供試体あたりの分析所要時間は 1 分程度であった.

（i）通信系の起動
分析系内の CO_2 濃度のパソコン上への表示を開始する．また，三方栓②に圧力計（PG-100-102GP, NIDEC COPAL ELECTRONICS Corp., 東京）を取り付け，三方栓②は三方全開とする.

（ii）分析系内ガスの N_2 ガスによる置換（パージ）への準備
三方栓①を，供試ガスシリンジ側（Fig. 1 中で S と付した.「ガスの流向に対する側面部 （Side)」の意）のみを閉じ，N_2 ガスの上流側および下流側（Fig. 1 中でそれぞれ U および L の符号を付した．それぞれ「上流側（Upper stream)」,「下流側（Lower stream)」の意）の二方を開けた状態とする．次に，撹拌用シリンジを S 側に取り付けた三方栓③について，S のみ閉じ，U および L を開く．撹拌用シリンジの内容積は 0 ml としておく.

（iii）分析系内ガスの N_2 ガスによる置換
供試ガスの分析系への投入以前に，分析系内の余分な CO_2 を，N_2 ガスの通気によって全て追い出す．まず，二方栓を開け，N_2 ボンベから三方栓③まで N_2 ガスを緩く流す．パージの間，分析系内部に高圧が掛からない様，二方栓の開閉を調節し，圧力計の表示を用いて分析系内圧を 2 kPa 程度に保つ．分析系内部の CO_2 濃度が，N_2 ガスの通気によって実質的に 0 ppm（0 ± 3 ppm 程度でドリフトした状態）となったことを，パソコン上で確認する.

（iv）分析系内への供試ガス導入の準備
分析系の内，二方栓から三方栓③の間の部分を外気から孤立させる．初めに二方栓を閉じ，次に，分析系内圧力が大気圧であることを確認し，三方栓③の L のみを閉じる.

（v）供試ガスシリンジの分析系への接続
供試ガスシリンジには予め 4 ml 程度を供試ガスとして封入しておく．封入にあたり，シリンジ先端には，ストップコックとして三方栓を用いる．ストップコック用三方栓を付けた供試ガスシリンジを，三方栓①の S へ取り付ける．取り付け動作の間，ストップコック用シリンジを開栓の上，供試ガスの内の 1 ml 程度を緩く放出しながら，三方栓①の S の内側を共洗いする．供試ガスシリンジが三方栓①の S に取り付けられた時点で供試ガス体積が 3 ml となるようにし，三方栓①の U 側を閉じる.

（vi）供試ガスの分析系内への導入
供試ガスシリンジと撹拌用シリンジとを両手に持ち，供試ガスシリンジのピストンを押し込んで供試ガス 3 ml を分析系内に送る．同時に，撹拌用シリンジ内体積を供試ガス体積と等分だけ増やすようにし，分析系内圧をできる限り一定に保つ.

（vii）分析系内の CO_2 濃度の均一化
供試ガスシリンジと撹拌用シリンジのピストンを両手で操作し，分析系内のガスを 2，3 度，往復撹拌する．これにより，供試ガス 3 ml は，分析系内を占めていた N_2 ガスにより満遍なく希釈され，分析結果が安定する.

（viii）分析系から出力される CO_2 濃度値の確保
分析系を静置し，分析系内の CO_2 濃度の安定をパソコンの画面上で確認する．分析系からの出力値は，GMP343 とパソコンとの間を取り持つ通信ソフトによってパソコン内に確保される．その後，供試ガスシリンジを取り外して（ii）に戻り，次の供試ガスの分析に移る.

以上の分析系における利点として，N_2 ガスを必要とする手順が上述の（iii）に限られ，少量の N_2 ガスで分析を実施できる点，および，N_2 ガスの導入に際し，吸引ポンプや流量調節器等の付帯設備を要しない点が挙げられる．

4. 較正曲線の作成とその温度依存性

分析系からデジタル出力される CO_2 濃度 x（ppm 値）と供試ガス中の CO_2 濃度値 y（ppm 値）との関係を表す較正曲線を，標準 CO_2 ガスを供試して「3. 分析系の操作手順」を実践して，得た．用いた標準 CO_2 ガスは 1480，4980 および 50600 ppm の 3 種類とした．その結果，x と y とは

$$y = a_0 + a_1 x \qquad (1)$$

の線形関係を示した（Fig. 2）．

分析室温が較正曲線に与える影響を検討するために，較正曲線を，18，20，22，24，26°C の 5 水準の分析室温の下で，各標準 CO_2 ガスにつき 3 反復で作成した（Fig. 3（a））．その結果，分析室温と a_0 および a_1 との間の相関係数は，それぞれ −0.041 および 0.029 であった．これらの相関係数に基づく t 検定により，分析室温と a_0，あるいは a_1 とは有意水準 1 %（両側確率）で相関なしの結果を得た．よって，分析室温が較正曲線に与える影響は小さいと判断した．

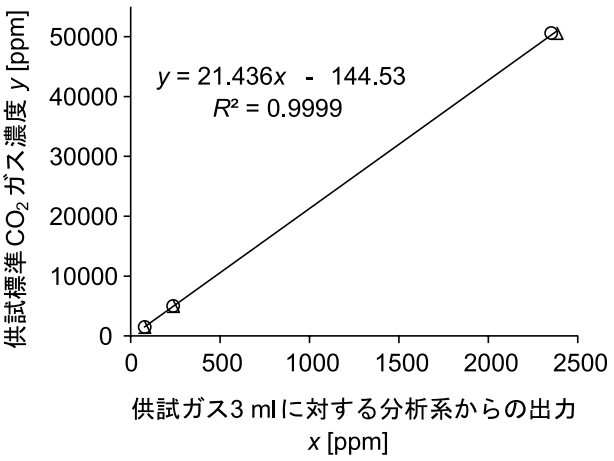


Fig. 2 分析系からの出力 x と供試ガス中 CO_2 濃度 y の関係．回帰直線 $y = a_0 + a_1 x$ は，$a_0 = -144.53$ [ppm]，$a_1 = 21.436$ [-]．供試標準 CO_2 ガスの濃度は 1480，4980，50600 [ppm]．各濃度における反復数は 2.
The actual CO_2 concentrations of the analyzed gas samples y vs. the signal outputs x from the CO_2 probe. The regression line $y = a_0 + a_1 x$ has $a_0 = -144.53$ [ppm] and $a_1 = 21.436$ [-]. The CO_2 gas concentrations used were of 1480, 4980 and 50600 [ppm] with duplicate samples each.

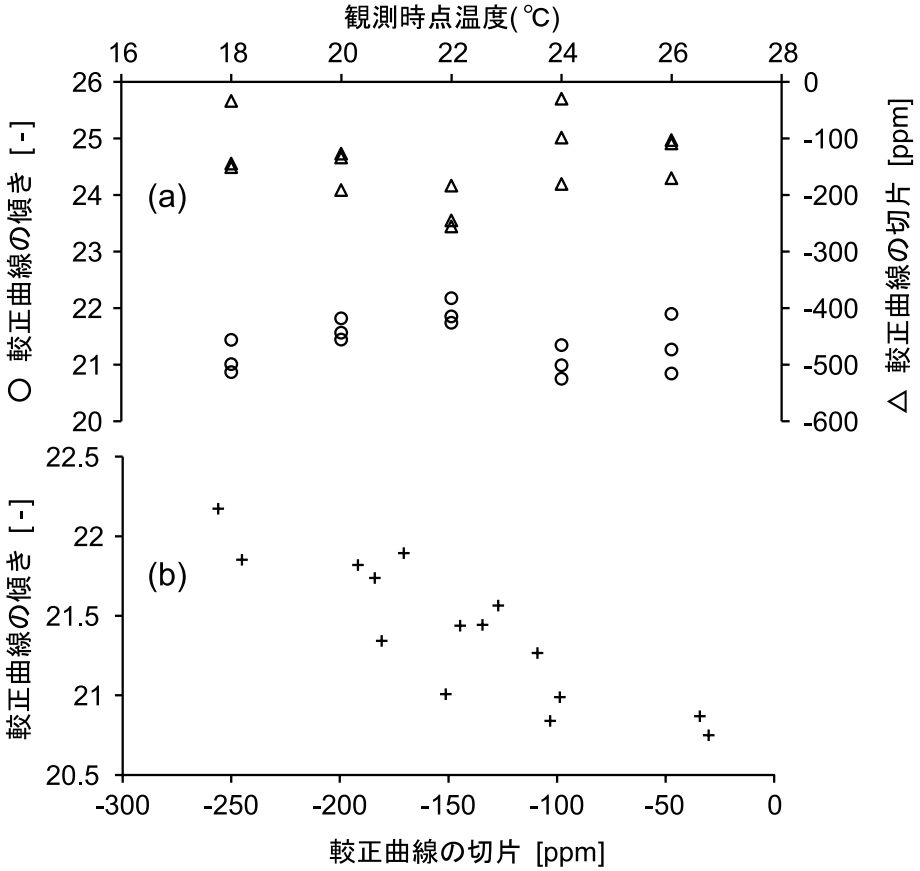


Fig. 3 (a) 較正曲線 $y = a_0 + a_1 x$ の a_1 (○) と a_0 の温度依存性 (△) および (b) a_0 と a_1 の関係.
(a) Temperature dependence of a_1(○) and a_0(△) of the calibration curve $y = a_0 + a_1 x$.

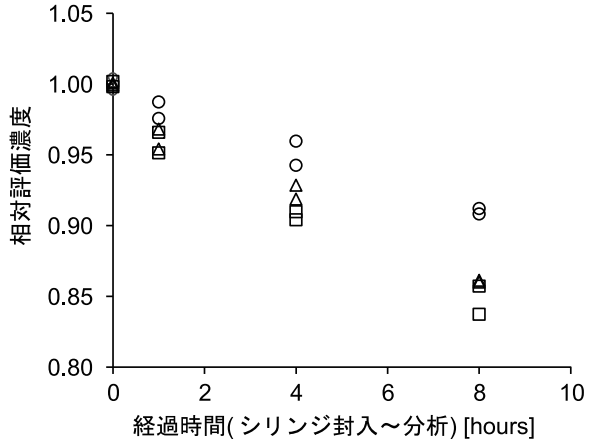


Fig. 4　シリンジへの供試ガス封入後の経過時間が CO_2，評価濃度に与える影響．供試ガス濃度は○：1480，△：4980，□：50600 ppm．縦軸は，シリンジ封入直後に得た初期濃度値に対するそれぞれの経過時間における評価濃度の相対値．
Observed CO_2 concentration of gas samples as a function of time stored in a syringe. The CO_2 concentrations were ○:1480, △: 4980, and □: 50600 ppm. The observed CO_2 concentration was normalized with the initial value.

5. 用いたシリンジの供試ガス密封保持性能の評価

シリンジ内の供試ガスは，採取封入から分析供試までの時間が長い程，分析系による評価結果の実際濃度値からの乖離が懸念される．この，評価濃度の時間依存性を定量するために，標準 CO_2 ガス（1480，4980 および 50600 ppm）をシリンジへ封入し，密封直後および封入後 1，2，4，8 時間の，合計 5 種類の経過時間の下で分析系へ供試した．供試ガスの保管・分析時の室温は 25°C であり，いずれの条件についても 2 反復で実施した．

Fig. 4 に，供試ガス中 CO_2 濃度の時間に対する低下挙動を示した．縦軸は，シリンジ封入直後の分析値に対する，各経過時間における評価濃度の相対値とした．評価濃度は，いずれの供試ガス濃度についても，経過時間に対してほぼ線形に低下した．また，供試ガスの CO_2 濃度が高い程，曲線の傾きが強くなる傾向が認められた．各供試ガス濃度について，経過時間 t [hour] と相対評価濃度 r [-] との関係に対する線形回帰曲線として，以下を得た．

1480 ppm :

$$r = -0.0115t + 1 \quad \left(R^2 = 0.9591\right) \tag{2}$$

4980 ppm :

$$r = -0.0180t + 1 \quad \left(R^2 = 0.9482\right) \tag{3}$$

50600 ppm :

$$r = -0.0202t + 1 \quad \left(R^2 = 0.9366\right) \tag{4}$$

式（2），（3），（4）より，本分析系では，ガス採取時点から 1 時間経過するごとに，シリンジ内の供試ガス中の CO_2 濃度が，採取直後の値に対して 1 ～ 2 % 程度ずつ低下する，と定量された．これらの濃度低下曲線は，用いるシリンジや三方栓の種類により異なることが予想される．よって，採取封入から分析供試までの経過時間を抑えつつ，式（2），（3），（4）の様な濃度低下曲線を用意し，分析結果を補正することが可能と判断した．

謝辞

本研究で示した分析系の開発にあたり，和田侑真氏（2012 年度宇都宮大学農学部卒業，現，小山市役所）に，卒業研究活動を通じた貢献を頂いた．また，本研究の一部は，JST, CREST（2011 年度）の助成を受けて実施した．ここに記して，感謝致します．

引用文献

Davidson, E.A., Trumbore, S.E. (1995): Gas diffusivity and production of CO_2 in deep soils of the eastern Amazon. Tellus, 47B: 550–565.

遠藤敏史, 常田岳志, 井本博美, 西村　拓, 宮崎　毅 (2010): 埋設型ガスモニタリングシステムを用いた降雨時の不飽和黒ボク土壌中 CO_2 ガス濃度変化の検討. 農業農村工学会論文集, 78(5): 317–323.

Fierer, N., Chadwick, O.A. and Trumbore, S.E. (2005): Production of CO_2 in soil profiles of a California annual grassland. Ecosystems, 8: 412–429.

Flechard, C.R., Jocher, A.N.M., Ammann, C., Leifeld, J. and Fuhrer, J. (2007): Temporal changes in soil pore space CO_2 concentration and storage under permanent grassland. Agric. For. Meteorol., 142: 66–84.

Iiyama, I. and Hasegawa, S. (2009): In-situ CO_2 profiles with complementary monitoring of O_2 in a drained peat layer. Soil Sci. Plant Nutr., 55: 26–34

井本博美, 藤川智紀, 溝口　勝, 宮崎　毅 (2003): 土壌中のガス採取装置の改良とガス採取方法. 土壌の物理性, 93: 51–55.

加藤千尋, 井本博美, 西村　拓, 宮崎　毅 (2013): 小型チューブ埋設型土壌ガスモニタリングシステムを用いた農地土壌中 CO_2 ガス濃度変動の検討. 土壌の物理性, 124: 25–33.

森本　聡, 永田　修, 川本　健, 長谷川周一 (2009): 泥炭林土壌の温室効果ガスの生成と消失. 土壌の物理性, 113: 3–12.

Pendall, E., Grosso, S.D., King, J.Y., LeCain, D.R., Milchunas, D.G., Morgan, J.A., Mosier, A.R., Ojima, D.S., Parton, W.A., Tans, P.P. and White, J.W.C. (2003): Elevated atmospheric CO_2 effects and soil water feedbacks on soil respiration components in a Colorado grassland. Global Biogeochem. Cycles, 17(2): 1046(15-1–15-13).

Risk, D., Kellman, L. and Beltrami, H. (2002): Soil CO_2 production and surface flux at four climate observatories in eastern

Canada. Global Biogeochem. Cycles, 16(4): 1122(69-1–69-12).

Suarez, D.L. and Šimůnek, J. (1993): Modeling of carbon dioxide transport and production in soil 2. Parameter selection, sensitivity analysis, and comparison of model predictions to field data. Water Resour. Res., 29(2): 499–513.

柳井洋介, 常田岳志 (2009):ガス透過膜を用いた土壌ガス採取による土壌微生物活性の原位置計測の可能性. 土と微生物, 63(1): 26–31.

要　　旨

本研究では，土壌ガス中 CO_2 濃度の分析を想定した簡易分析系の構築を試みた．分析系は，RS232C 規格でのデジタル出力機能を持つ携行型赤外線 CO_2 分析器，およびノートパソコンで構成した．CO_2 分析器–パソコン間の制御にフリーソフトウェアを用い，パソコンにロガー機能を持たせた．分析系からの出力と供試ガス中 CO_2 濃度値との間の較正曲線は線形であった．較正曲線作成に対する分析室温の影響は小さかった．また，ガス試料を輸送・分析供試用シリンジへ封入した後，シリンジ内 CO_2 濃度の分析供試までの所要時間に対する依存性を定量した．その結果，分析系による CO_2 評価濃度が，1 時間経過毎に 1 ～ 2 %，ガス封入直後の値に対して低下することを考慮し，分析結果を補正することが可能，と判断した．

キーワード：簡易分析系，較正，CO_2 濃度