

2 色 LIF-PIV を用いた水表面におけるガス交換過程の計測

森 信人*・今村正裕**

pH 依存と pH 独立な 2 種類の蛍光染料を用いた 2 色 LIF と PIV を用いて、水表面における CO_2 濃度の時空間変化の計測を試みた。2 種類の蛍光染料 (Fluoresceine Sodium, Rhodamine WT) と pH 値の関係について実験装置の光学的特性を含めたキャリブレーションを行った。ついで 2 種類の蛍光染料の輝度比と CO_2 濃度の関係を調べ、経験式を得た。上記の手法を風洞水槽を用いた実験に適用し、風波水表面における CO_2 濃度変化の計測を行った。

1. はじめに

大気・海洋境界面における物質輸送のメカニズムの解明と精度良い推定は、地球上の物質循環を考える上で重要な問題である。一般に大気海洋間のガス輸送は Liss・Merlivat (1986) の提案した風速に線形依存するガス交換モデルが用いられることが多い。Liss・Merlivat の経験的モデルでは、風速が 13 m/s を越えるとガス輸送速度の勾配が増加する。この理由として砕波に起因する乱れ (Komori・Misumi, 2002)、気泡を介したガス輸送の促進 (例えば Keeling, 1993) や飛沫によるガス輸送の増加など様々な理由があげられている。しかしながら、ガス交換速度の計測方法や定量的評価についての研究が多く、境界層近傍における力学・化学的粗過程についての研究はそれほど多くない。

Particle image velocimetry (PIV) と planar laser induced fluorescence (LIF) は、流体中の流速や濃度場を計測する手法として広く用いられている。PIV と LIF を組み合わせることにより、 $\overline{u'c}$ 等の乱流-濃度相関等の諸量を計測することができるため、近年、その手法の開発が進んでいる (例えば、Hishida・Sakakibara, 1999; Cowen ら, 2001; Mori・Imamura, 2002)。また、LIF のみを用いて蛍光強度より pH の変化を計測する研究も進められており (Someya ら 1999)、pH 依存する蛍光染料を用いて CO_2 濃度の変化そのものを計測した例もあるが (Takehara・Etoh 2002)、定性的な検討に止まっている。

そこで、本研究では、PIV と 2 色 LIF を組み合わせることにより、風波の水表面近傍における速度場と CO_2 濃度場を定量的に同時計測する手法を開発し、その妥当性について検討を行う。

2. 2 色 LIF

近年、pH 依存する蛍光染料を用いることにより、LIF を用いて水中の pH や CO_2 の濃度変化を計測することが試みられている (例えば、Someya ら, 1999; Takehara・

Etoh, 2002)。Fluoresceine Sodium (FNa) の蛍光強度は、 $\text{pH}=4-8$ の間で水中の HCO_3^- イオン量と比例する特性を持ち、 CO_2 の濃度変化に対するトレーサーとして適している。LIF の問題点は、入射レーザー光強度や光学特性等により、結果が定性的になることである。これに対し、2 色 LIF では、蛍光強度が pH 依存する染料と pH 独立な染料の 2 種類を用い、両者の輝度比を用いて濃度換算を行うため、入射レーザー光強度や局所的な光学特性等を相殺できることが特徴である (例えば Hishida・Sakakibara, 1999)。本研究では蛍光染料として、蛍光強度が pH 依存する FNa (励起波長 490 nm, 発光波長 510 nm) と pH 独立な Rhodamine WT: RWT (励起波長 556 nm, 発光波長 589 nm) をそれぞれ用いた。

LIF では、蛍光染料の蛍光強度 $F(x, y, t)$ は、染料の濃度 C に比例する。

$$F(x, y, t) = \alpha \Phi A(x, y) I(x, y, t) C(x, y, t) \cdots (1)$$

ここで、 α は蛍光吸着係数、 Φ は量子収率、 A は光学系に依存する空間関数、 I は局所レーザー強度を示す。 α と ϕ は、温度場の変化が少ない場合には定数と見なすことができ、 A は時間に独立な関数と見なせる。FNa と RWT を用いた場合、入射レーザー強度と蛍光強度は以下の関係を持つ。

$$F_{FNa}(x, y, t, pH) = \alpha_{FNa} \Phi_{FNa} A(x, y) \cdot I(x, y, t) C_{FNa}(x, y, pH, t) \cdots (2)$$

$$F_{RWT}(x, y, t) = \alpha_{RWT} \Phi_{RWT} A(x, y) \cdot I(x, y, t) C_{RWT}(x, y, t) \cdots (3)$$

ここで添字の FNa および RWT は、FNa および RWT に対するそれぞれの緒量を示す。蛍光強度 F_{FNa} を F_{RWT} で割ることにより、蛍光強度比 R_{FR} が得られる。

$$R_{FR} = \frac{F_{FNa}(x, y, t, pH)}{F_{RWT}(x, y, t)} = \frac{\alpha_{FNa} \Phi_{FNa} C_{FNa}(x, y, t, pH)}{\alpha_{RWT} \Phi_{RWT} C_{RWT}(x, y, t)} \cdots (4)$$

これらの関係より、 $R_{FR} = F_{FNa}/F_{RWT}$ を計測することにより、FNa と RWT の濃度比から、pH の時空間分布を計測することが出来る。さらに、pH と CO_2 ガス濃度の関係

* 正会員 工博 (財)電力中央研究所 流体科学部
** 正会員 工博 (財)電力中央研究所 環境科学部

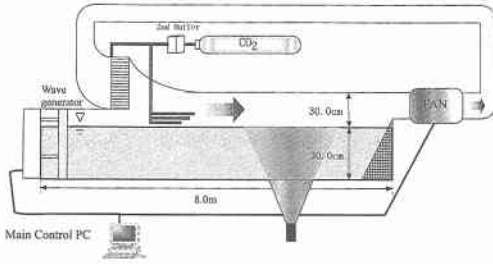


図-1 実験の概要

を利用することにより、溶存 CO_2 濃度の時空間分布に換算可能である。

3. 実験の概略

実験はアクリル 2 次元風洞水路（幅 $0.25 \text{ m} \times$ 高さ $0.55 \text{ m} \times$ 長さ 9.0 m ，実験水深は 25 cm ）を用いて実施した。水路の上下および側壁はアクリル製であり，水路端に設置されたファンと循環パイプにより気流を生成した。図-1 に実験装置の概略図を示す。

実験では，Double pulse Nd:YAG レーザー（励起波長 532 nm ）をレーザー光源として用い，シリンドリカルレンズを用いてレーザースリット光を水路底面より照射した。画像は 3 台の CCD カメラ（ $1\text{K} \times 1\text{K}$ pixels, gray scale 10 bit）を用いて収集した。3 台のうち 2 台は LIF に，残り 1 台は PIV に用いた。LIF 用のカメラは 15 frame/s ，PIV 用のカメラは 30 frame/s の間隔で撮影した。撮影された画像は，CCD カメラより直接オンボードメモリー上に保存したあと，HDD に記録された。LIF 用のカメラ 2 台には，hi-cut フィルター（緑色フィルターと略記；波長 520 nm ）および赤色フィルターを装着し，PIV 用のカメラには low-cut フィルター（青色フィルター：波長 470 nm ）を装着した。PIV 用には青色励起，中心粒径 $2 \mu\text{m}$ のポリエチレン粒子（励起波長 $365, 388$ および 412 nm ，発光波長 447 nm ）を用いた。3 種類の光学フィルターを用いて，FNa および RWT の励起蛍光と赤色粒子の Mie 散乱光を光学的に分離して計測した。PIV では，2 フレーム連続で CCD のシャッターをフルオープンし，フレームの境界を挟んで $200 \mu\text{s}$ の間隔で 2 つパルスを連続照射し，画像を計測した。LIF では，PIV の半分のフレームレートで，PIV の 1 フレーム目と同じパルスを用いて画像計測した。光学系のおおまかな配置を図-2 に示す。

$\text{pH} < 8$ で FNa の蛍光強度は pH に敏感に反応し，RWT の蛍光強度は pH にほぼ独立である。そこで，水温，気温の他に， pH メーター（反応速度 5 s ）および隔膜式 CO_2 メーター（反応速度 1 min ）を用いてキャリブレーションおよび参照値を計測した。キャリブレーション

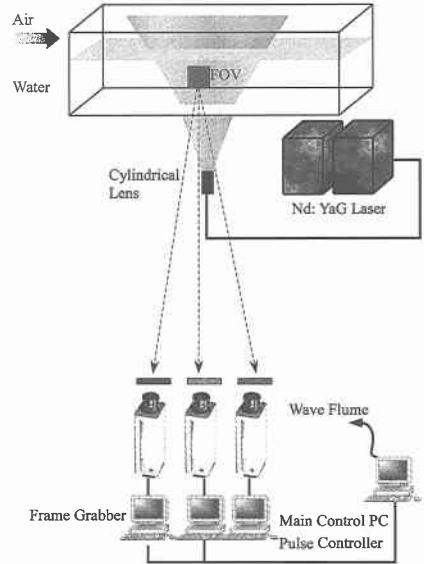


図-2 光学系装置の配置図

ンを含む全ての実験は室温 $10.5\text{--}11.5 \text{ }^\circ\text{C}$ の環境下で行われ，送風機，CDD カメラを含む全ての実験装置はメイン PC により同期を取って行った。

4. 解析方法

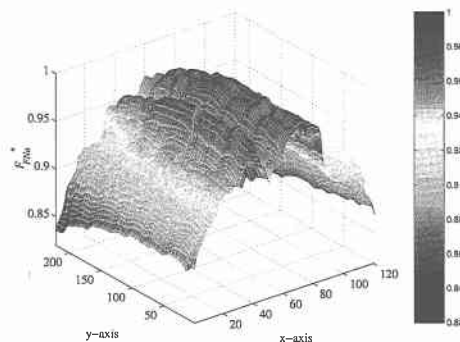
データの解析手法は以下に示す手順で行った。まず始めに，収集された輝度画像（蛍光強度）は，一般曲線座標系を用いた変換を用いて予め用意した参照画像データを元に直交座標系に変換した。Jacobian については，2 次の中心差分を持ちいて計算した。直線座標系に変化した画像は，3 台の CCD カメラの視野差に基づいてトリミングした。ついで，粒子画像より MQD 法（例えば Guirra, 2000）を用いた PIV により流速場を計算した。さらに，得られた FNa および RWT の輝度画像より，蛍光輝度比を計算し， pH の分布に換算した。

自由表面については，静水面よりやや下から上向きに計測したため，自由表面の明確な位置について計測できなかった。

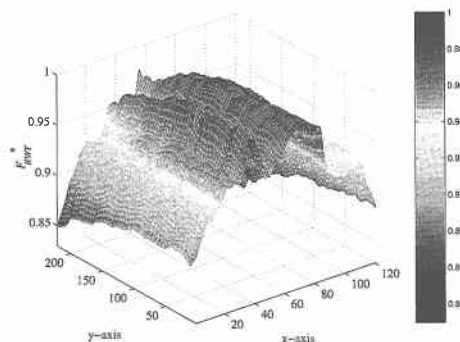
5. 結果と考察

(1) キャリブレーション

まず始めに，静水中に蛍光染料と溶かし，キャリブレーションを行った。図-3 は，緑色および赤色のフィルターを通して得られた蛍光輝度の空間分布である。図の x, y 軸は水平右向きおよび鉛直上向きを正とした計測領域を示し，画像はそれぞれの最大輝度値で正規化してある。図より，両者の蛍光輝度分布はほぼ相似であり，その分布は光学系の幾何学的特性と入射レーザー光 $I(x, y, t)$



(a) 緑色フィルターを用いて得られた蛍光輝度分布



(b) 赤色フィルターを用いて得られた蛍光輝度分布

図-3 FNa および RWT 溶液より計測された蛍光輝度と濃度の関係

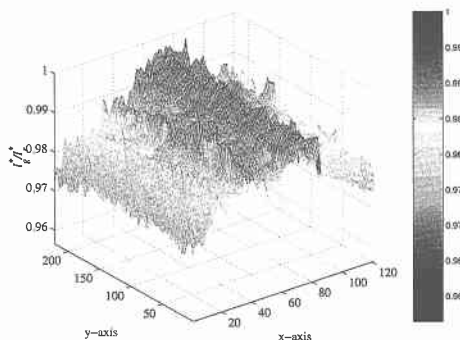
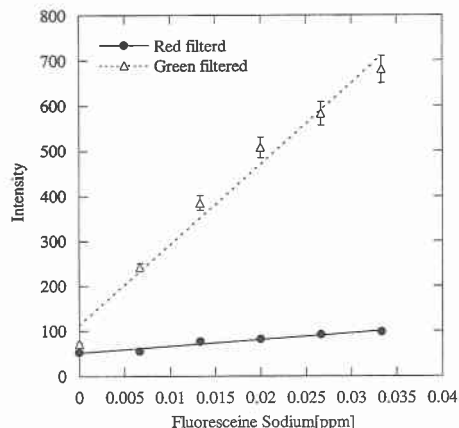
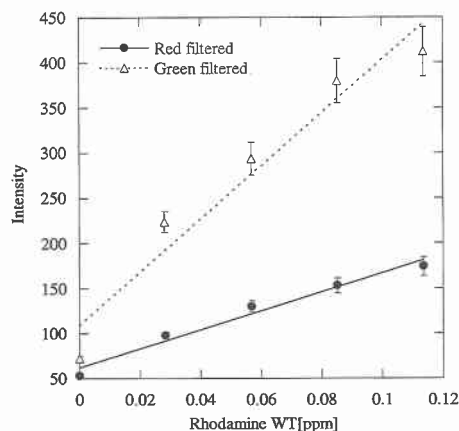


図-4 蛍光輝度比の空間分布

や実験装置の光学的特性によって形成されていると考えられる。輝度分布のの最大値と最小値の差は共に約15%であり、単色の LIF ではこれを何らかの方法で補正する必要がある(例えば Cowen ら, 2001)。図-4 は、緑色および赤色のフィルターを通して得られた蛍光輝度比 $R_{FR} = F_{FNa}/F_{RWT}$ である。図-3 同様、画像はそれぞれ最大輝度値で正規化してある。蛍光輝度比の最大値と最小値の差は約3%であり、緩やかな分布形状が見られるものの、単色の LIF に比べて輝度分布が均一化していることか



(a) FNa 濃度と蛍光輝度の関係



(b) RWT 濃度と蛍光輝度の関係

図-5 蛍光染料濃度と蛍光輝度の関係

ら、入射レーザー光 $I(x, y, t)$ や実験装置の光学的特性の影響を人為的な補正を行わなくともかなり除去することができていることがわかる。

ついで、静水状態で CO_2 を水中に添加し(水温 11.2°C)、蛍光染料の濃度と蛍光輝度の関係について調べた。図-5 は、得られた蛍光輝度と染料の濃度の関係であり、赤色のフィルターを通して得られた画像は、FNa の影響が完全にカットされていることがわかる。一方、緑色のフィルターの画像は、RWT の影響を受け得ているが、RWT は pH 依存しないので、蛍光輝度比を求める上では大きな問題にはならないと考えられる。また上記の結果より、以下の実験では水中に FNa 2 ppm, RWT を 4 ppm 溶解させ実験を行った。

図-6 は、FNa と RWT 溶液を混合した水溶液に対してレーザを照射し、緑色および赤色フィルターを通して得られた輝度値と pH の関係である。図中の三角印は緑色フィルター、丸印は赤色フィルター、そして四角印は

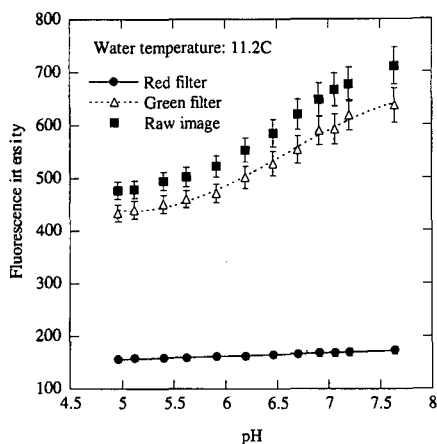


図-6 蛍光輝度と pH の関係

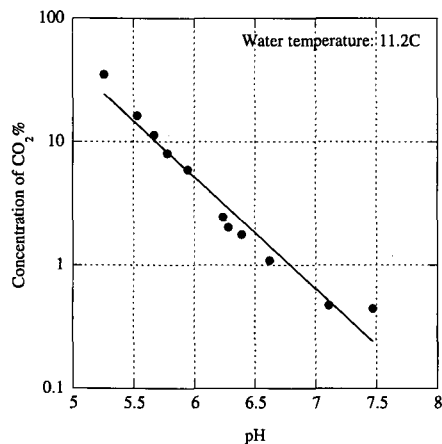
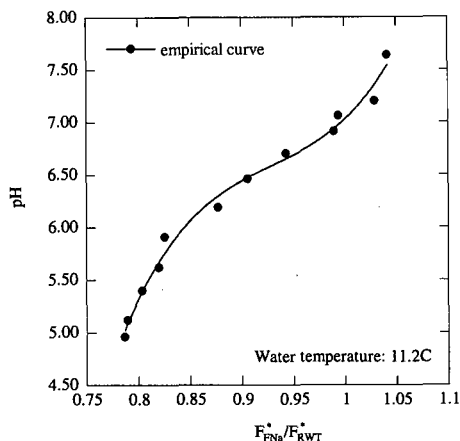
図-8 CO₂濃度と pH の関係 (水温 11.5°C)

図-7 蛍光輝度比と pH の関係

フィルターを通さなかった場合の生の輝度値である。図より、RWTの蛍光強度はpHと線形、FNaの蛍光強度はpHと単調増加な関係を持つことがわかる。そこで両者の比 R_{FR} とpHの関係が多項式近似し、最小2乗法を用いて係数を求めた。下記に示すのが、得られた経験式である。

$$R_{FR} = \frac{F_{FNa}^*}{F_{RWT}^*} = -0.0278pH^3 + 0.541pH^2 - 3.371pH + 7.576 \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 F に付随する $*$ は F をpH=7の時の値で正規化した値であることを示す。実際計測されるのは、 $R_{FR} = F_{FNa}^*/F_{RWT}^*$ であるため、式(5)の逆関数は次のようになる。

$$pH = 311.2(R_{FR})^3 - 867.2(R_{FR})^2 + 810.2R_{FR} - 247.2 \dots \dots \dots (6)$$

図-7に示すのは、蛍光輝度比 $R_{FR} = F_{FNa}^*/F_{RWT}^*$ とpHの関係である。これより、蛍光輝度比は、pHが6から7の

範囲で大きく変化することがわかる。したがって、風洞実験はpHが6から7の範囲で変動する場合を対象とする必要がある。

さらに、静水状態でCO₂を水中に添加し、pHメータとCO₂メータを用いてキャリブレーションを行った結果、次式で表される経験式を得た。

$$CO_2 = 5.0 \times 10^7 \exp(-18.47pH) \dots \dots \dots (7)$$

両者の関係はもちろん水温に依存するが、この実験の範囲の水温ではこの経験式を用いてpHよりCO₂濃度に換算を行う。また、 $4 < pH < 7$ では、HCO₂が存在するため、ここで述べるCO₂濃度は水中の全炭酸濃度ではない。

(2) 風洞実験結果

風洞実験は、断面平均風速1.22 m/sの元で行った。気体中のCO₂の濃度を増加させるため、計測点より上流側の水面近傍にガスの注入口をもうけ、約10分間ガスを注入し、水槽中のガス濃度をCO₂メータで計測して一定になったところで画像計測を開始した。図-9に示すのは得られた結果であり、計測領域は約9.0 cm×13.0 cmである。図中のコンターはpHを示し、白がpH=9、黒がpH=6を示す。また、図の縦軸1.0~2.0 cmに見られる白い帯が水面を示し、これより上は気体、これより下が液体の領域を意味している。図は上から、計測を開始したある時刻から0.5 sまでの空間変化を示している。これより、水面近傍において、下向に局所的に強い流体運動が見られ、これに引きこまれて水面よりCO₂が取り込まれ、低いpHの領域が形成されている。

6. 結 語

2色LIFとPIVを用いて、水表面におけるCO₂濃度の時空間変化の計測を試みた。蛍光染料、実験装置の光学的特性とCO₂濃度についてキャリブレーションを行

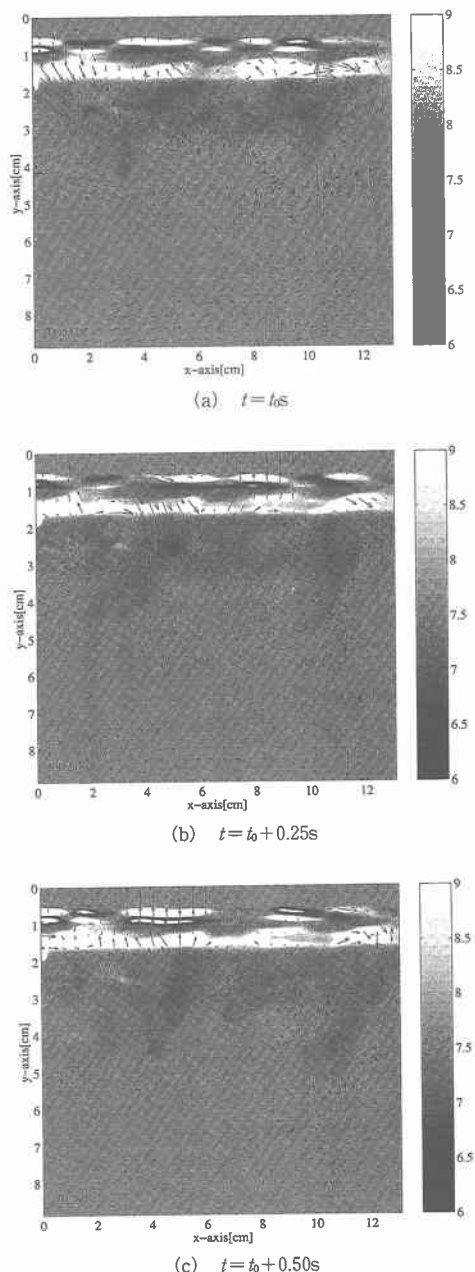


図-9 速度と pH の空間分布の変化

い、蛍光輝度と CO_2 濃度の関係を経験的に求めた。さらに、風洞水槽を用いた実験に適用し、風波水表面における CO_2 濃度の変化について検討を行い、手法の妥当性について検討を行った。今後、広範囲な風洞水槽実験を行い、風波水表面におけるガス交換の特性について検討を行う。

参考文献

- Cowen, E., K.-A. Chang, and Q. Liao (2001): A single camera coupled PTV-LIF technique. *Experiments in Fluids* 31, 63-73.
- Gui, L., W. Merzkirch, and R. Fei (2000): A digital mask technique for reducing the bias error of the correlation-based PIV interrogation algorithm. *Experiments in Fluids* 29, 30-35.
- Hishida, K. and J. Sakakibara (1999): Combined PLIF-PJV technique for velocity/scalar fields. *Proceedings of the third international workshop on PIV'99* 1, 21-24.
- Keeling, R. (1993): On the role of large bubbles in air-sea gas exchange and supersaturation in the ocean. *J. Marine Res.* 51, 237-271.
- Komori, S. and R. Misumi (2002): The effects of bubbles on mass transfer across the breaking air-water interface. In M. Donelan, W. Drennan, B. Saltzman, and R. Wanninkhof (Eds.), *Gas Transfer at Water Surfaces*, pp. 285-290. Washington DC: AGU.
- Liss, P. and L. Merlivat (1986): Air-sea gas exchange: introduction and synthesis. In P. Buat-Menard (Ed.), *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, pp. 113-27. Reidel: Dordrecht.
- Mori, N. and M. Imamura (2002): Visualization of gas transfer at air-sea interface by two-color LIE-Ply method. In *The 10th International Symposium on Flow Visualization*, Kyoto, Japan, pp. in press.
- Someya, S., B. Chen, H. Akiyama, M. Nishio, and K. Okamoto (1999): Visualization of the dissolution behavior of a CO_2 droplet into seawater using lif. *J. Flow Visualization and Image Processing* 6, 234-259.
- Takehara, K. and G. Etoh (2002): A direct visualization method of CO_2 gas transfer at water surface driven by wind waves. In M. Donelan, W. Drennan, B. Saltzman, and R. Wanninkhof (Eds.), *Gas Transfer at Water Surfaces*, pp. 89-96. Washington DC: AGU.