

## 大気中メタンの炭素同位体比測定とその挙動解析 (II)

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正 (名古屋大学工学部)

吉田尚弘 (名古屋大学大気水圏科学研究所)

### 1. はじめに

メタン ( $\text{CH}_4$ ) は大気中に存在する微量成分 (世界平均で 1.8 ppmv 弱) であるが強い赤外線吸収物質であり、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ・二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) に次ぐ温室効果気体として知られている。その大気中濃度は年率約 1 % で増加傾向にあり、二酸化炭素とともに温暖化への寄与が危惧されている。この増加を抑制するために、大気中メタンの生成・消滅等の動態を解明するべく研究が行われている。

温室効果ガスなど環境中に存在する物質の動態を解明するためには、その物質に含まれている元素の同位体比に着目することが一つの有効な方法であり、数多くの研究で同位体比の測定が行われている。大気中メタンの動態解明にも同様の手法が適用できる。大気中メタンは湿地・水田・反芻動物・天然ガス・バイオマス燃焼・埋立地など主に地表から発生する。その発生源の種類によって炭素同位体比に差異があること、また主な消滅機構である大気中OHラジカルや土壌による酸化において同位体分別が起こることが明らかになっている。大気中のメタン濃度はごく微量であるが、比較的存在比の大きい $^{13}\text{C}$ については多くの測定・解析例がある。 $^{14}\text{C}$ については、その存在比が極端に小さいことと大気中メタンが微量であることから測定が難しく、 $^{14}\text{C}$ を用いた解析例は多くない。しかし $^{14}\text{C}$ には、天然ガスなどいわゆる化石起源と呼ばれる発生源からのメタンには全く含まれないという、安定同位体の $^{13}\text{C}$ にはない特徴があり、大気中メタンの動態を知る上で有用である。

本研究は大気中メタンの炭素同位体比を測定することによって、その動態を解明することを目的としている。 $^{14}\text{C}$ 測定のためには大量の空気試料から微量のメタンを濃縮・分離する必要がある。炭素同位体比測定のための空気試料中メタンの濃縮・分離試料作成装置についての機能評価を森泉・他(1993)に引き続いて行ったので、本稿ではまずこれについて述べ、次に本装置を用いて得た空気試料中メタンの炭素同位体比測定の結果を示す。

### 2. 空気試料中メタン濃縮・分離装置の機能評価

#### 2-1 本装置の概要

本研究で行う大気中メタンの炭素同位体比測定手法は大きく次の4段階からなり、濃縮・分離装置で行う操作はⅠ～Ⅲにあたる。操作の詳細については森泉・他(1993)を参照されたい。

- Ⅰ 活性炭を用いた吸着・脱着により空気試料からメタンを分離する。
- Ⅱ ガスクロマトグラフィを用いてメタンを精製する。
- Ⅲ 精製したメタンを二酸化炭素に変え、保存する。

IV 二酸化炭素をグラファイト化し、AMSを行う。また二酸化炭素を測定試料として $\delta^{13}\text{C}$ を測定する。

タンデトロン加速器質量分析計による $^{14}\text{C}$ 測定に必要な約 1 mgC のメタンを得るためには、通常 1 m<sup>3</sup> 強の空気試料が必要である。必要な試料量を抑えるため、また試料の処理による同位体効果をさけるために、空気試料からのメタンの収率は 100 % 近いことが望ましい。また空気試料に含まれるメタン以外からの炭素の混入には十分注意する必要がある。これらから本装置の機能評価として空気試料中メタンの収率と、空気試料中メタン以外からの炭素の混入および同位体効果の有無の 3 点について確認した。

## 2-2 空気試料からのメタン収率

空気試料からのメタンの収率はガスクロマトグラフで精製したメタン量（段階Ⅱ）および回収したメタン由来の二酸化炭素量（段階Ⅲ）の 2 点で算出した。前者はクロマトグラムのピーク面積、後者は二酸化炭素の圧力から求めた。

空気試料中メタン濃度は 2 ppmv 前後であるが、これらの試料についてのメタン収率は現在のところ前者について  $91.3 \pm 6.1\%$  (31 試料)、後者について  $90.1 \pm 5.5\%$  (30 試料) である（誤差はばらつきで、 $1\sigma$ ）。メタンの吸着に使用している粒状活性炭を交換したところ、森泉・他(1993)の値（84%程度）よりも若干向上した。この理由として繰り返し使用により活性炭が劣化していくことが考えられる。同位体比測定値の信頼性向上のために、収率を 100% 近くに向向上させることが今後の課題である。

## 2-3 コンタミネーションの有無

メタン標準ガス（純度 99.7%、日本酸素製）を段階Ⅲのメタン燃焼ラインを用いて二酸化炭素化した試料と、この標準ガス 2.00 ml を高純度窒素に希釈、本装置を用いて回収・二酸化炭素化した試料の $^{14}\text{C}$ 測定を行い、比較した。希釈した高純度窒素量は 50 l または通常の空気試料と同程度（0.5~1.13 m<sup>3</sup>）である。このメタン標準ガスはほとんど $^{14}\text{C}$ を含まないので、周囲の $^{14}\text{C}$ を含む炭素が混入した場合は明瞭に測定結果に反映されるはずである。

$^{14}\text{C}$ 濃度測定値は標準試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ に対する試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の比（以下 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比とする）で表してある。標準の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ として、1950年当時のNBSシュウ酸(Old)を $\delta^{13}\text{C} = -19\%$ に規格化した値を用いている。ただし $^{14}\text{C}$ 測定に用いた標準試料（NBSシュウ酸(New)）の $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定していないので、これを $-17.8\%$ として標準の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ を算出した。また $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の算出にあたっては、バックグラウンドとして人工グラファイトを測定したときの $^{14}\text{C}$ 計数率を試料および標準試料の $^{14}\text{C}$ 計数から差し引いた。

図 1 に $^{14}\text{C}$ 濃度測定の結果を示す。標準ガスメタンに対しそれを希釈回収した試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比が大きくずれることはなかった。本研究が対象とする大気中の微量メタンはその $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比が 1 前後であること、またタンデトロンの測定精度が 1% 程度であることか

ら試料メタン以外からの炭素の混入は無視しうるといえる。

本装置では空気試料処理の準備として、吸着・脱着を用いる活性炭トラップおよびガスクロマトグラフ試料導入管（モレキュラーシーブ5Aを0.5g封入）をそれぞれ380~400℃、250℃で油拡散ポンプにて0.001 Torr程度まで焼き出し・真空引きしている。図1の○は $^{14}\text{C}$ を含んだメタンを含む空気試料処理の次に処理した標準ガスメタン試料の測定値である。従ってこの準備が適切であるかどうか、すなわち前試料のメモリ効果の有無の指標となる。4つの測定結果のうち2つの $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比がやや高いが、大きな差異はなかった。 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比の高かった2試料について、試料No.11は処理前に行う活性炭の焼き出し不十分によるメモリ、N1-2は希釈した試料へのコンタミネーションがあった可能性がある。 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比が標準ガスメタンと変わらない試料もあるので、注意深い操作、処理を行えばメモリ効果は抑えることができるといえる。

#### 2-4 同位体効果の有無

図2は前節と同様にメタン標準ガスを二酸化炭素化した試料、ガスクロマトグラフに打ち込みメタンを分取、燃焼ラインに送った試料、および高純度窒素50ℓに希釈・回収した試料の3種について、 $\delta^{13}\text{C}$ 値を質量分析計で測定、比較した結果である。希釈・回収試料のメタンの収率は $95.4 \pm 1.7\%$ で100%ではないが、三者に有意な差は見られなかった。またこの収率は実際の空気試料よりもやや高いが、実際の空気試料でも $\delta^{13}\text{C}$ 値に大きな差はないと考えられる。

メタンを直接二酸化炭素化した試料と希釈・回収した試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値のばらつきは、標準偏差でそれぞれ0.75, 0.89‰であった。それぞれ同一のメタンに同じ操作を行ったものであるが、質量分析計の測定精度に比べてかなり大きな値である。本装置による処理を行った試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値の精度の向上が今後の課題の1つである。

### 3. 大気中メタンの炭素同位体比測定

名古屋大学工学部6号館屋上および、名古屋市中川区役所富田支所（名古屋市中川区富田）にて空気試料を採取、本装置を用いてメタンを分離し、その炭素同位体比を測定した。富田支所の周辺は住宅と水田が混在している。空気試料は採取地にて容量 $1\text{m}^3$ のテドラーバッグにダイヤフラムポンプで採取し、名古屋大学の研究室に持ち帰って処理した。試料の採取は名古屋大学工学部6号館では1993年1月、5月、7月に、富田支所では同年7月に行った。

名古屋大学、富田支所で採取した空気試料中メタンの濃度に対する $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比、 $\delta^{13}\text{C}$ 値を図3、図4にそれぞれ示す。測定数がまだ少ないため定量的な解析は進んでいないが、名古屋大学7月の4点について、メタン濃度の増加にともない $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比の減少傾向が見られた。これは $^{14}\text{C}$ を含まない化石メタン発生源の大気中メタン濃度増加分への寄与を示すものではないかと考えられる。名古屋大学1月の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比が高く、5月の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比が低いことの原因は現段階では分かっていない。また $\delta^{13}\text{C}$ 値については明確な傾向は見

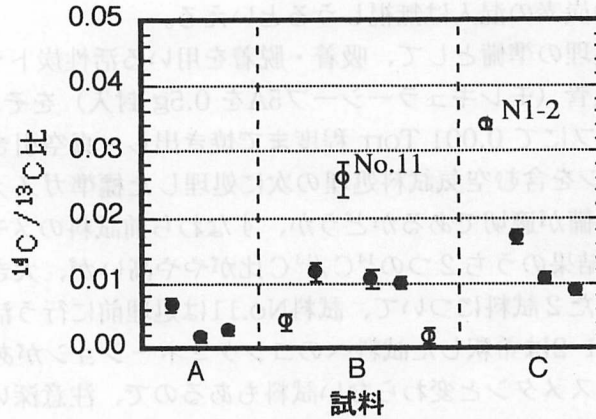


図1 窒素希釈試料から回収したメタンのAMS結果  
 A: 希釈に用いたメタンを直接CO<sub>2</sub>化  
 B: メタンを窒素50 lに希釈、回収  
 C: メタンを窒素0.5~1.13m<sup>3</sup>に希釈、回収  
 ○は空気試料処理の次に希釈試料を処理したもの

Fig.1 <sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C ratios of diluted and undiluted methane of no <sup>14</sup>C  
 A:undiluted, B:diluted with pure nitrogen of 50-L, C:diluted with pure nitrogen of 0.5-1.13 m<sup>3</sup>  
 Open circles represent the samples whose preparations followed the preparations of atmospheric methane of much <sup>14</sup>C.

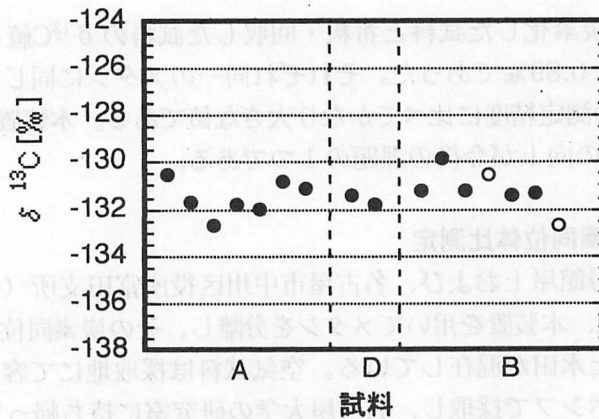


図2 窒素希釈試料から回収したメタンのδ<sup>13</sup>C測定結果  
 A: 希釈に用いたメタンを直接CO<sub>2</sub>化  
 B: メタンを窒素50 lに希釈、回収  
 D: メタンをガスクロマトグラフに打ち込んでからCO<sub>2</sub>化  
 ○は空気試料処理の次に希釈試料を処理したもの

Fig.2 δ<sup>13</sup>C values of diluted and undiluted methane  
 A:undiluted, B:diluted with pure nitrogen of 50-L, D:undiluted (purified with a gas chromatograph)  
 Open circles represent the samples whose preparations followed the preparations of atmospheric methane.

られなかった。

#### 4. おわりに

炭素同位体比測定のために大気中の微量メタンを分離する装置について機能の評価を行い、本装置を用いて調製した測定試料の信頼性を確かめた。また本装置を用いて実際の空気試料からメタンを分離し、その炭素同位体比を測定した。しかし現段階では測定数を増やしつつ解析を行っているところであり、明確な結論は得られていない。今後の課題として本装置の機能の評価で不足である点を改善しつつ、測定結果を蓄積し、解析を進めたい。

#### 謝辞

富田支所での空気試料の採取にあたっては名古屋市環境保全局ならびに同局の伊藤 仁氏にご協力をいただいた。また空気試料中メタンの  $\delta^{13}\text{C}$  値測定では名古屋大学大気水圏科学研究所の質量分析計を使用させていただいた。同研究所の中塚 武氏には測定のご指導をいただいた。この研究は文部省科学研究費補助金（一般研究(B)課題番号05452398)の補助により行われた。記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・中井信之、大気中メタンの炭素同位体比測定とその挙動解析（I）－微量メタンの濃縮・分離とその炭素同位体比測定－、名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(IV), 77-84 (1993)
- M. Wahlen, N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks, W. Broecker, Carbon-14 in Methane Sources and in Atmospheric Methane: The Contribution from Fossil Carbon, Science 245 286-290 (1989)
- 北川 浩之, 増澤 敏行, 松本 英二, 山口 和典, 中村 俊夫, 水素還元法によるAMS法炭素-14測定のためのグラファイトターゲットの作製法, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書（II）, 名古屋大学年代測定資料研究センター（1991）
- M. Stuiver and H. A. Polach, Discussion Reporting of  $^{14}\text{C}$  Data, Radiocarbon, 19, No.3, 355-363 (1977)
- M. Stuiver, Business Meeting, Radiocarbon, 25, No.2, 793-795 (1983)
- W. B. Mann, An International Reference Material for Radiocarbon Dating, Radiocarbon, 25, No.2, 519-527 (1983)

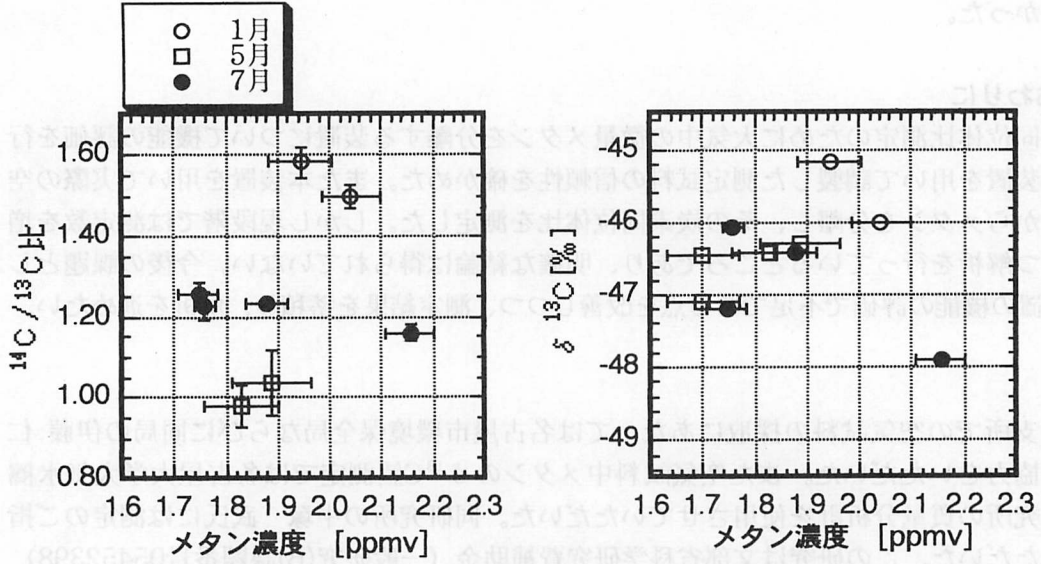


図3 大気中メタンの炭素同位体比 (名古屋大学工学部6号館屋上 1993年)

Fig.3 Carbon isotopic compositions of atmospheric methane at Nagoya University  
Air samples were collected in January (open circles), May (open squares) and July (solid circles), 1993.

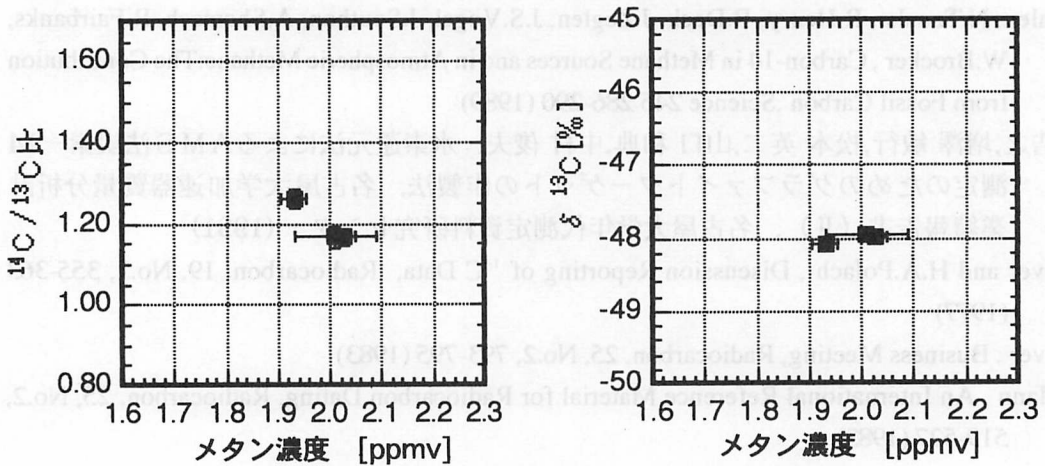


図4 大気中メタンの炭素同位体比 (名古屋市富田 1993年7月)

Fig.4 Carbon isotopic compositions of atmospheric methane at Tomita Branch  
of Nakagawa Ward Office, Nagoya City in July, 1993

## Origin and behavior of atmospheric methane inferred from carbon isotopic analyses (II)

Jun Moriizumi, Koichiro Nagamine, Takao Iida, Yukimasa Ikebe  
and Naohiro Yoshida\*

Department of Nuclear Engineering, Nagoya University,  
Chikusa, Nagoya, Japan

\*Institute for Hydrospheric-Atmospheric Sciences, Nagoya University,  
Chikusa, Nagoya, Japan

Carbon isotopic ratios give us useful information on the origin and behavior of atmospheric methane, which contributes to the greenhouse effect. The concentration of methane in the atmosphere is too low to measure its carbon isotopic ratios without enrichment procedure. We assembled a preparation line for the measurements of these ratios. The efficiency of methane collection with this line was more than 90%. To evaluate the contamination and isotopic fractionation through our procedure, we prepared some test samples by diluting methane of no  $^{14}\text{C}$  with pure nitrogen, and measured  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  of them. The contamination with ambient carbon into the line was little and negligible. The isotopic fractionation about  $\delta^{13}\text{C}$  is also negligible. The standard deviation in  $\delta^{13}\text{C}$ , however, is large compared with the precision of mass-spectrometry. We collected air samples at two sites in Nagoya City, and measured  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  of methane in them. A weak inverse correlation was recognized between the concentration and  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  of the methane collected at one site. The correlation suggests that the fossil methane of no  $^{14}\text{C}$  contributes to the increase of atmospheric methane at the site.

## 口頭発表

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・中井信之(1992), 大気中メタンの炭素同位体組成の測定, 日本大気電気学会第47回研究発表会, 於豊田産業文化センター, 1992年7月17日

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・中井信之(1992), 大気中メタンの炭素同位体比測定, 1992年度日本地球化学学会年会, 於東京農工大学, 1992年10月3日.

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・中井信之(1992), 大気中メタンの炭素同位体比測定, 日本原子力学会中部支部「第24回研究発表会」, 於文部省核融合科学研究所, 1992年12月8日.

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・吉田尚弘・中井信之(1993), 大気中メタンの炭素同位体比測定(Ⅱ), 1993年度日本地球化学学会年会, 於近畿大学, 1993年9月30日~10月2日