

# 名古屋市域における大気中メタン発生源の推定

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正（名古屋大学工学部原子核工学科）

## 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 1% 弱で増加傾向にあり、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。

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。名古屋市内にて採取した大気に含まれるメタンの炭素同位体比を測定し、名古屋市域の大気中メタンに影響を与えているメタン発生源について考察した。

## 2. 大気中メタンの炭素同位体比

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ける同位体分別によって同位体比が変化することが明らかになっている。大気中メタンの炭素同位体比はこれら発生源や消滅機構を反映する。

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。大気中メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の世界平均は-47.2%(Quay et al., 1991)程度である。これに対しFig.1に示す

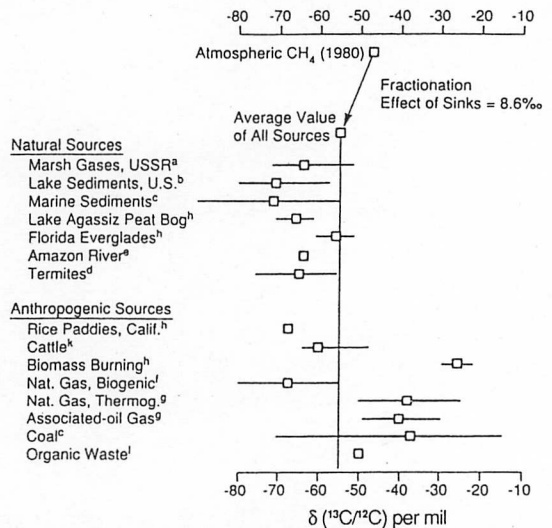


Fig. 1 The measured  $\delta^{13}\text{C}$  values of sources of atmospheric methane. The open squares are the mean values of individual measurements over the indicated range (Stevens and Engelkemeir, 1988).

ように、メタン生成に微生物が関与する湿地、水田、反芻動物などの発生源からは  $\delta^{13}\text{C}$  値が-60%程度と比較的 $^{13}\text{C}$ が少ない「軽い」メタンが放出され、バイオマス燃焼や天然ガスなどメタン生成が微生物でなく熱的に行われる発生源からは  $\delta^{13}\text{C}$ 値が-40%程度と $^{13}\text{C}$ が多い「重い」メタンが放出される傾向がある。

$^{14}\text{C}$ 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。 $^{14}\text{C}$ は半減期5730年の放射性核種で、宇宙線と上層大気の相互作用で生成される。そのため、永く地下に封じられ大気と隔離された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は $^{14}\text{C}$ を全く含まない。これは安定同位体の $^{13}\text{C}$ にはない特徴であり、大気中メタンの動態を知る上で有用である。

### 3. 名古屋市域における大気中メタン

Fig.2に示した名古屋市内の観測地点における大気中メタン濃度はFig.3のような日変動を示す。Fig.3の最下段は名古屋大学で観測した大気中 $^{222}\text{Rn}$ 濃度の日変動である。メタン濃度の日変動は $^{222}\text{Rn}$ 濃度の日変動と良く似ており、日によるピークの大小の違いも良く対応している。大気中 $^{222}\text{Rn}$ は地表の至る所から発生し、 $^{222}\text{Rn}$ は希ガスであるため化学反応性は低い。 $^{222}\text{Rn}$ は放射性核種であるが、半減期は3.8dと日変動の周期に比べると十分長く、放射壊変の日変動への影響は小さいと考えられる。一方大気中メタンも地表より放出され、対流圏での滞留時間は約10年と化学反応性は低い。よって両者の大気中での挙動は類似しており、類似した日変動を示すと考えられる。

大気中 $^{222}\text{Rn}$ 濃度の日変動は主に大気安定性などの局地的な気象条件で説明できる。また主に観測地点の周辺40km以内から発生した $^{222}\text{Rn}$ が濃度日変動に寄与することが計算機によるシミュレーションで示されている(Sakashita et al., 1994)。大気中メタンと $^{222}\text{Rn}$ の挙動の類似性から、大気中メタンの日変動も局地的な気象の影響を受けること、日変動に寄与する成分は観測地点の周辺の地域から発生したことの2点が考えられる。従って日変動により濃度の上昇した大気中のメタンの炭素同位体比は、観測地点周辺地域の発生源から放出されるメタンの炭素同位体比を反映すると考えられる。

### 4. 試料採取および炭素同位体比測定

Fig.2に示したメタン濃度測定地点のうち、東桜（名古屋市東区東桜2丁目10番地）および富田（名古屋市中川区春田3丁目215番地）にて、ダイヤフラムポンプを用いて大気約 $1\text{m}^3$ をテドラーバッグに採取した。東桜は名古屋市街地の中心部に位置し、周辺はビルなどの建築物が占めている。一方富田は郊外に位置し、周囲には住宅と水田が混在している。また木曽川に沿った水田地帯に近い。日変動により大気中メタン濃度の上昇した大気

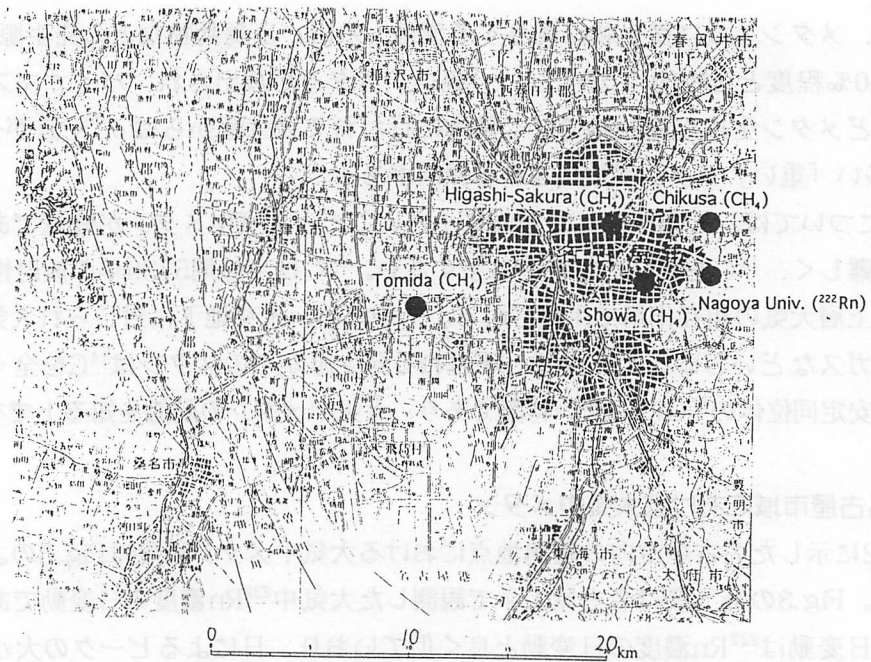


Fig. 2 Location of observatories of atmospheric methane and <sup>222</sup>Rn.

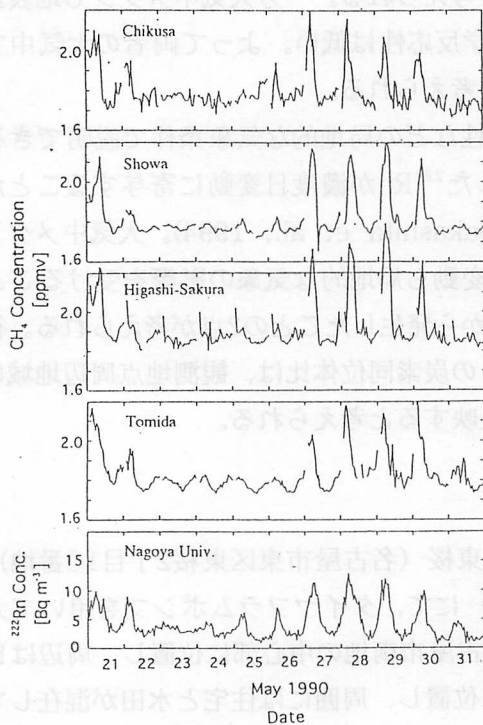


Fig. 3 Diurnal variation in atmospheric methane and <sup>222</sup>Rn. Atmospheric <sup>222</sup>Rn has been observed at Nagoya University. Atmospheric methane concentration data at Showa, Higashi-Sakura, Tomida and Chikusa were offered by the Environmental Affairs Bureau, City of Nagoya and the Department of Environment, Aichi Prefectural Government.

と濃度の低下した大気を採取するために、採取は日の出前と正午過ぎに行った。

試料中メタンはその濃度を測定した後に森泉・他(1993,1994)に示した装置を用いて分離、精製して二酸化炭素に変換し、北川・他(1991)、Kitagawa et al. (1993)の方法でグラファイト化して名古屋大学年代測定資料研究センターのタンデトロン加速器質量分析計で $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 同位体比を測定した。また二酸化炭素化した試料の一部はそのまま同センターのFinnigan MAT 252質量分析計で $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。

タンデトロン加速器質量分析計で測定されるのは

$$R = \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Standard}}} \quad (1)$$

である。ここで $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample}}$ は試料の、 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{standard}}$ は標準物質の $^{14}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の計数の比である。 $^{14}\text{C}$ 濃度は試料と標準物質の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ をそれぞれの $\delta^{13}\text{C}$ 値から換算、 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{sample}}$ 、 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{standard}}$ に掛け合わせて $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の比に換算した。更に測定に使用した標準物質はNBSシュウ酸(New)であったので、標準試料の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ は国際的な標準である、 $\delta^{13}\text{C}=-19\%$ に規格化したNBSシュウ酸(Old)の1950年当時の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の95%、に換算した(小田,1994; Stuiver and Polach, 1977; Stuiver, 1983)。本研究は $^{14}\text{C}$ 年代測定を目的としていないので、試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値を $-25\%$ に規格化する操作は行わなかった。換算式を以下に示す。

$$\frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} = R \frac{(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}/1000)(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{New}}/1000)}{0.7459 \times 0.975^2 \times \exp\{\lambda(T - 1950)\}} \quad (2)$$

ここで $\lambda$ は $^{14}\text{C}$ の崩壊定数 $\ln 2/5730[\text{y}^{-1}]$ 、 $T$ は測定年 $[\text{y A.D.}]$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{New}}$ はそれぞれ試料、NBSシュウ酸(New)の $\delta^{13}\text{C}$ 値 $[\%]$ で、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{New}}=-17.8\%$ とした。 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}$ は国際標準である。

試料中メタン濃度、 $^{14}\text{C}$ 濃度の誤差は繰り返し測定の前平均値の誤差、すなわちばらつき標準偏差( $1\sigma$ )を測定の繰り返し数の平方根で割った値で、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の誤差は $0.1\%$ 以下とした。

## 5. 結果と考察

1993年11月から12月にかけて東桜において採取した大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 濃度および $\delta^{13}\text{C}$ 値と大気中メタン濃度の関係をそれぞれFig.4, Fig.5に示す。大気中メタン濃度の増加

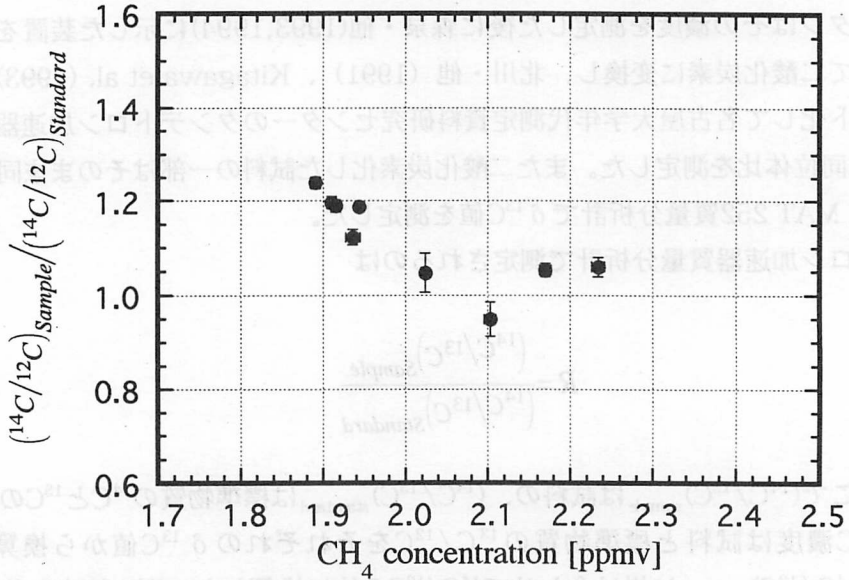


Fig. 4 Relation between <sup>14</sup>C content and concentration of atmospheric CH<sub>4</sub> at Higashi-Sakura in November and December 1993.

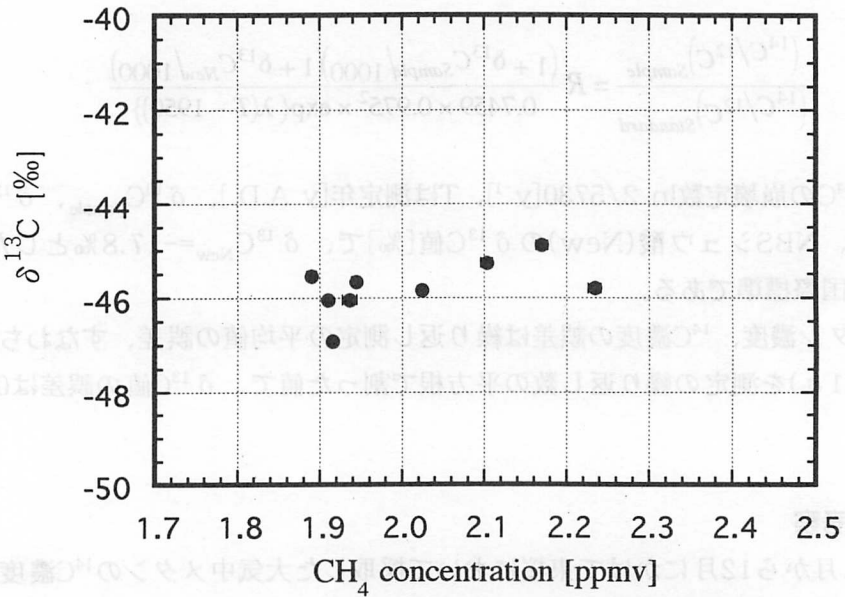


Fig. 5 Relation between δ<sup>13</sup>C and concentration of atmospheric CH<sub>4</sub> at Higashi-Sakura in November and December 1993.

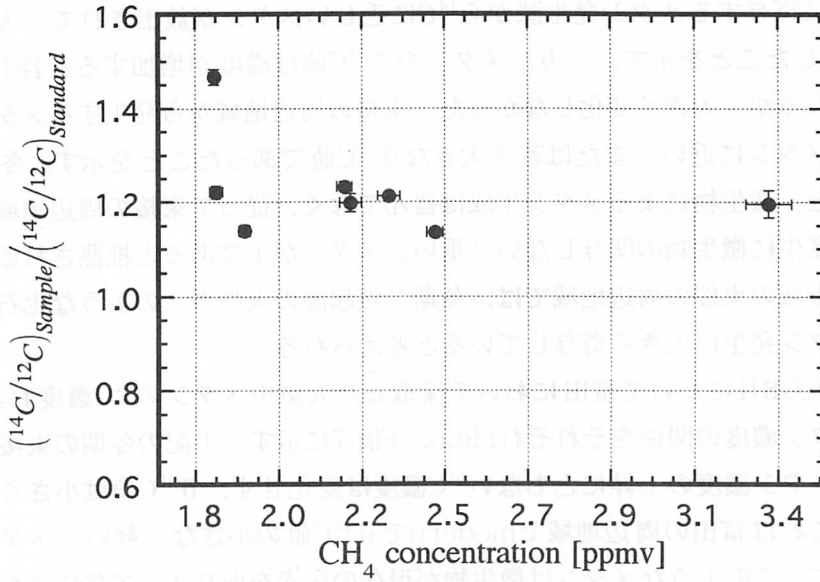


Fig. 6 Relation between <sup>14</sup>C content and concentration of atmospheric CH<sub>4</sub> at Tomida in July and August 1994.

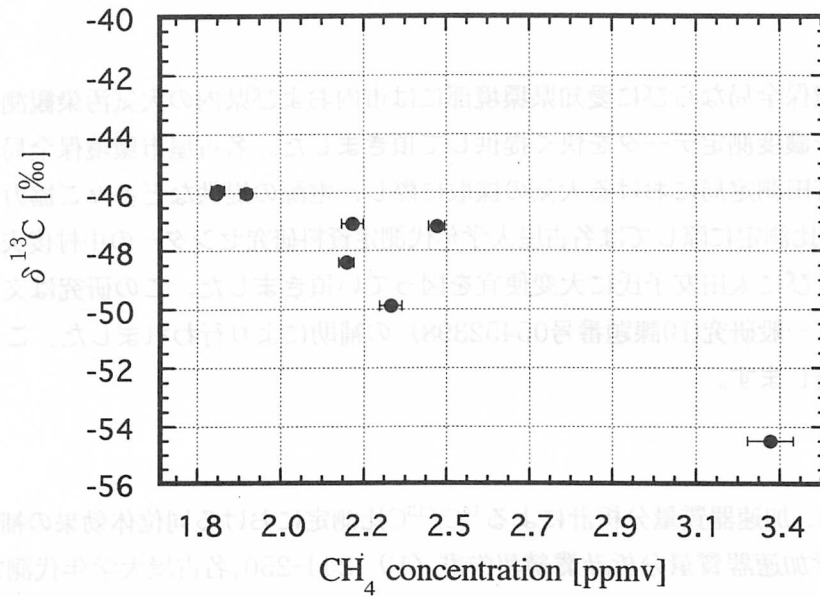


Fig. 7 Relation between δ<sup>13</sup>C and concentration of atmospheric CH<sub>4</sub> at Tomida in July and August 1994.

にともない、メタンの $^{14}\text{C}$ 濃度が減少する傾向が見られた。これは東桜における大気中メタンの日変動に寄与するメタン発生源から $^{14}\text{C}$ に乏しいメタンが放出されて、大気中メタンの $^{14}\text{C}$ を稀釈したことを示す。一方、メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は濃度が増加すると若干大きくなるように見られるが、大きく変化しなかった。東桜の周辺地域から発生するメタンは平均すると大気中メタンに近い、または若干大きな $\delta^{13}\text{C}$ 値であったことを示す。冬期であることを考えると、微生物によるメタン生成は盛んでなく、従って東桜の周辺地域から発生するメタンは発生に微生物の関与しない「重い」メタンが主であると推測される。以上の結果から、都市域の東桜の周辺地域では、冬期、熱起源の天然ガスのような化石起源メタンの放出がメタン発生に大きく寄与していると考えられる。

1994年7月から8月にかけて富田において採取した大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 濃度および $\delta^{13}\text{C}$ 値と大気中メタン濃度の関係をそれぞれFig.6, Fig.7に示す。上記の冬期の東桜とは対照的に、大気中メタン濃度の上昇にともない $^{14}\text{C}$ 濃度は変化せず、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は小さくなる傾向が見られた。これは富田の周辺地域でmodernで $\delta^{13}\text{C}$ 値の小さな「軽い」メタンが発生したことを示す。このようなメタンは微生物が現在の炭素を取り込んで生成される。試料の採取時期と富田周辺の土地利用を考慮すると、富田周辺地域でのメタン発生には水田が大きく寄与していると考えられる。

大気中メタン濃度の日変動による炭素同位体比の変化が、地域的なメタン発生源の特徴を反映することが確認された。今後は定量的な解析や、大気拡散等による大気の輸送を考慮した解析を試みたい。

## 謝辞

名古屋市環境保全局ならびに愛知県環境部には市内および県内の大気汚染観測局における大気中メタン濃度測定データを快く提供して頂きました。名古屋市環境保全局には東桜測定局および富田測定局における大気の採取に際し、電源の提供など多々ご協力頂きました。炭素同位体比測定に際しては名古屋大学年代測定資料研究センターの中村俊夫助教授、池田晃子氏ならびに太田友子氏に大変便宜を図って頂きました。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ました。ここに記して深く謝意を表します。

## 参考文献

小田寛貴(1994), 加速器質量分析計による $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比測定における同位体効果の補正, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V), 244-250, 名古屋大学年代測定資料研究センター。

- 北川浩之・増澤敏行・松本英二・山口和典・中村俊夫 (1991), 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), 113-122, 名古屋大学年代測定資料研究センター.
- 森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・中井信之 (1993), 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, 名古屋大学年代測定資料研究センター.
- 森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・吉田尚弘 (1994), 大気中メタンの炭素同位体比測定とその挙動解析 (II), 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(V), 170-177, 名古屋大学年代測定資料研究センター.
- Kitagawa H., et al. (1993), A Batch Preparation Method for Graphite Targets with Low Background for AMS  $^{14}\text{C}$  Measurements, *Radiocarbon*, 35, No.2, 295-300.
- Quay P.D., et al. (1991), Carbon Isotopic Composition of Atmospheric  $\text{CH}_4$ : Fossil and Biomass Burning Source Strength, *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 25-47.
- Sakashita T., Murakami T., Iida T., Ikebe Y., Suzuki K. and Chino M. (1994), The Numerical Model on Three Dimensional Atmospheric Transport with Application to The Transport of  $^{222}\text{Rn}$ , *J. Atmos. Electr.*, 14, 57-62.
- Stuiver M. and Polach H.A. (1977), Discussion Reporting of  $^{14}\text{C}$  Data, *Radiocarbon*, 19, No.3, 355-363.
- Stuiver M. (1983), Business Meeting, *Radiocarbon*, 25, No.2, 793-795
- Stevens C.M. and Engelkemeir A., (1988), Stable Isotopic Composition of Methane from Some Natural and Anthropogenic Sources, *J. Geophys. Res.*, 93, D1, 725-733.



## Estimation of Sources of Atmospheric Methane in Nagoya

Jun Moriizumi, Koichiro Nagamine, Takao Iida and Yukimasa Ikebe

Dept. of Nuclear Engineering, School of Engineering, Nagoya University  
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-01, Japan)

Methane ( $\text{CH}_4$ ) is one of trace components of the atmosphere (1.7-1.8 ppmv), and the increase of its concentration is suggested to contribute to global warming. The diurnal variation in atmospheric  $\text{CH}_4$  concentration in Nagoya is similar to that in atmospheric  $^{222}\text{Rn}$ , which is also one of trace components in the atmosphere. A numerical simulation shows that the  $^{222}\text{Rn}$  which contributes to the diurnal variation is mainly originated from local area within several ten kilometers. Radon-222 is a radioactive and inert gas, and it is released from the ground to the atmosphere. Methane is also less chemically reactive and emitted from sources over the ground such as wet environments, ruminants, biomass burning and natural gas etc. For the similarity of the features and the diurnal variation between  $\text{CH}_4$  and  $^{222}\text{Rn}$  concentrations in the atmosphere, it is suggested that the diurnal variation component of  $\text{CH}_4$  is also originated from local area.

Carbon isotopic ratios give us useful information on the origin and behavior of atmospheric  $\text{CH}_4$ . The change in carbon isotopic composition of atmospheric  $\text{CH}_4$  which accompanies the diurnal variation in  $\text{CH}_4$  concentration must be reflected by carbon isotopic features of  $\text{CH}_4$  sources in the local area. We collected air samples at two sites in Nagoya City, and measured  $^{14}\text{C}$  content and  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CH}_4$  in them. In winter, at Higashi-Sakura which is located in urban area, an inverse correlation was recognized between concentration and  $^{14}\text{C}$  content of  $\text{CH}_4$ , but  $\delta^{13}\text{C}$  was almost constant. This suggests that  $^{14}\text{C}$  depleted fossil  $\text{CH}_4$  such as natural gas is released from local area around Higashi-Sakura. In summer, at Tomida located in suburb, an inverse correlation was recognized between concentration and  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CH}_4$ , but  $^{14}\text{C}$  content was almost constant. This implies that  $\text{CH}_4$  produced biologically from modern carbon contributes to diurnal variation in  $\text{CH}_4$  concentration at Tomida. This  $\text{CH}_4$  is considered to be emitted from watered rice paddies in local area around Tomida.

## 口頭発表

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・吉田尚弘・中井信之・池辺幸正(1994), 大気中メタンの炭素同位体比測定, 第31回理工学における同位元素研究発表会, 於国立教育会館(東京), 1994年7月11~13日.

森泉 純・間瀬順一・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正(1994), 名古屋市域における大気中メタンの動態(2) -大気中メタンの炭素同位体比-, 1994年度日本地球化学学会年会, 於名古屋大学, 1994年10月12日~14日.

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正(1994), 名古屋市域における大気中メタンの動態-炭素同位体比とラドンを用いて-, 日本大気電気学会第52回研究発表会, 於名古屋工業大学, 1995年1月11~12日.

## ポスター発表

J. Moriizumi, J. Mase, K. Nagamine, T. Iida and Y. Ikebe (1994), Local sources and behavior of atmospheric methane in Nagoya, Japan, inferred from carbon isotopes and atmospheric  $^{222}\text{Rn}$  data, Joint Meeting on GLOBAL ATMOSPHERIC CHEMISTRY 8th CACGP/2nd IGAC Symposium 於富士吉田市, 1994年9月5~9日.