

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 —

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正 (名古屋大学工学部)  
中井信之 (地球科学研究所)

1. はじめに

メタン ( $\text{CH}_4$ ) は大気中には微量 (1.7ppmv前後) しか存在しないが、強い赤外線吸収物質であり、二酸化炭素・水と共に温室効果ガスとして知られている。メタンの大気中濃度は他の温室効果ガスと同様増加してきており、ここ十数年の増加率は年率約1%である。大気中メタン濃度の増加を抑制するためには、メタンの生成・消滅機構を解明する必要性があるが、これらメタンの動態については未だ不明な点が多い。

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はずであるが、上に示したように大気中のメタン濃度は非常に低く、同位体比測定に十分な試料を得るためには多量の大気からメタンを濃縮・分離する必要がある。

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が、本稿ではまず炭素同位体比測定のために作製した微量メタンの濃縮・分離装置についてその概要を述べ、次に本装置の性能確認のために行った試料の収率測定と若干の炭素同位体比の測定結果について述べる。

2. 微量メタン濃縮・分離装置の概要

よく知られているように天然には3種の炭素同位体、すなわち安定な $^{12}\text{C}$ および $^{13}\text{C}$ と放射性的 $^{14}\text{C}$ が存在し、これらの存在比は0.99:0.01: $1.4 \times 10^{-12}$ である。炭素同位体比の測定法として $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定には通常質量分析計が用いられ、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の測定には $\beta$ 線計数法または加速器質量分析法が用いられている。本研究では $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の測定に、必要な試料の量が少なく済む後者を用いることとする。

炭素同位体比測定には、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の場合数 $10 \mu\text{gC}$ 、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の場合 $1 \text{mgC}$ 程度の炭素試料が必要であり、 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の測定の方がより多くの炭素の量を必要とする。メタンから $1 \text{mgC}$ の炭素を得るために必要な大気試料の量をそのメタン濃度1.7ppmvから見積もると約 $1.1 \text{m}^3$ となるので、大気中メタンの炭素同位体比を測定するためには $1 \text{m}^3$ 以上の空気を採集してその中に含まれているメタンを濃縮・分離しなければならない。また本研究では大気中の微量成分に着目しているため、この濃縮・分離操作における他の炭素成分 (例えば二酸化炭素) の混入には十分注意する必要がある。

本研究ではこのような条件を考慮して微量メタンの濃縮・分離装置を製作した。その設計にあたってはWahlen・他<sup>1)</sup>の手法を参考とした。本装置の特徴としては以下の点が挙げられる。

(1) メタンの濃縮・分離には吸着・脱着現象を利用しており、化学的な操作が不要である。

(2) (1) でメタンを濃縮した試料をガスクロマトグラフに導入して、他の成分との分離をより確実にしている。

図1は本研究で行う大気中メタンの炭素同位体比測定手法の概要図である。本手法は大きく次の4段階からなる。このうち、濃縮・分離装置で行う操作はⅠ～Ⅲにあたる。括弧内は後に述べる対応する個々の操作であり、丸で囲んだ数字は図1に示したものと対応する。

- Ⅰ 吸着・脱着を用いて空気試料からメタンを分離する。 (操作①～⑦)
- Ⅱ ガスクロマトグラフィを用いてメタンを精製する。 (操作⑧～⑩)
- Ⅲ 精製したメタンを二酸化炭素に変え、保存する。 (操作⑪～⑮)
- Ⅳ 二酸化炭素をグラフアイトターゲット化し、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。 (操作⑯～⑰)

段階Ⅰは空気試料からメタンを若干の不純物と共に粗く分離する操作で、言い換えれば試料気体を減容・メタンを濃縮する操作である。試料気体の体積はガスクロマトグラフに導入可能な程度にまで減らされる。本研究ではこれに用いる吸着剤として粒状活性炭を使用した。段階Ⅱではガスクロマトグラフィによって分けられた試料気体の各成分のうちメタンだけを分取する。分取したメタンは段階Ⅲで二酸化炭素に変え、保存し、段階Ⅳで炭素同位体比の測定を行う。以下に具体的な個々の操作を述べる。

- ① サンプリングバッグに採取した空気試料を本装置に導入する。
- ② 液体窒素 ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 77 K) で冷却したトラップに試料を通し、水蒸気、二酸化炭素を除去する。
- ③ 液体窒素で冷却した粒状の活性炭を詰めたトラップに試料を通し、メタンを吸着する。
- ④ 全ての試料を活性炭トラップに通したら、液体窒素で冷却したまましばらく真空引きを行う。
- ⑤ 活性炭トラップをドライアイス-アルコール浴 (約  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) に浸して吸着されている窒素、酸素を脱着、真空ポンプで引いて除去する。
- ⑥ 活性炭トラップを加熱 (約  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、メタンを脱着する。
- ⑦ 脱着したメタンを、液体窒素冷却したガスクロマトグラフ試料導入管に移す。試料導入管は少量のモレキュラーシーブ (MS-5A) を詰めた小容積の管である。
- ⑧ 試料導入管をガスクロマトグラフへの流路に接続を切り替える。
- ⑨ 試料導入管を室温に戻しメタンを脱着させ、キャリアガス (He) に乗せてガスクロマトグラフへ導入する。
- ⑩ ガスクロマトグラフによってメタン成分のみを分取する。

- ⑪ 分取したメタンをキャリアガス (He) に乗せて燃焼管 (CuO 充填, 830 °C) に通し、水 (水蒸気) と試料二酸化炭素に変換する。
- ⑫ ドライアイス-アルコール浴に浸したトラップで水蒸気を除去する。
- ⑬ 試料二酸化炭素を液体窒素冷却したトラップに回収する。
- ⑭ 試料二酸化炭素を定量し、収率を求める。
- ⑮ 試料二酸化炭素を AMS 用と  $\delta^{13}\text{C}$  測定用に分割、それぞれガラス管に封じ切って保存する。本装置ではこの操作までを行う。
- ⑯ AMS 用二酸化炭素をグラファイトターゲット化、 $^{14}\text{C}$  を測定する。この処理は北川・他<sup>2)</sup> の手法を用いた。
- ⑰  $\delta^{13}\text{C}$  測定用二酸化炭素を質量分析計にかけ、測定する。

また、図2に濃縮・分離装置の機器構成を示す。ガスクロマトグラフ (GC) には島津 GC-14A型を使用し、検出器には熱伝導度検出器 (TCD)、ガス成分分離カラムにはモレキュラーシーブ 5A・60/80mesh・5m、キャリアーガスにはヘリウムを用いた。濃縮・分離過程の試料の流路には主にパイレックスガラス管を用いており、一部ガスクロマトグラフ周辺にはステンレス管を用いている。

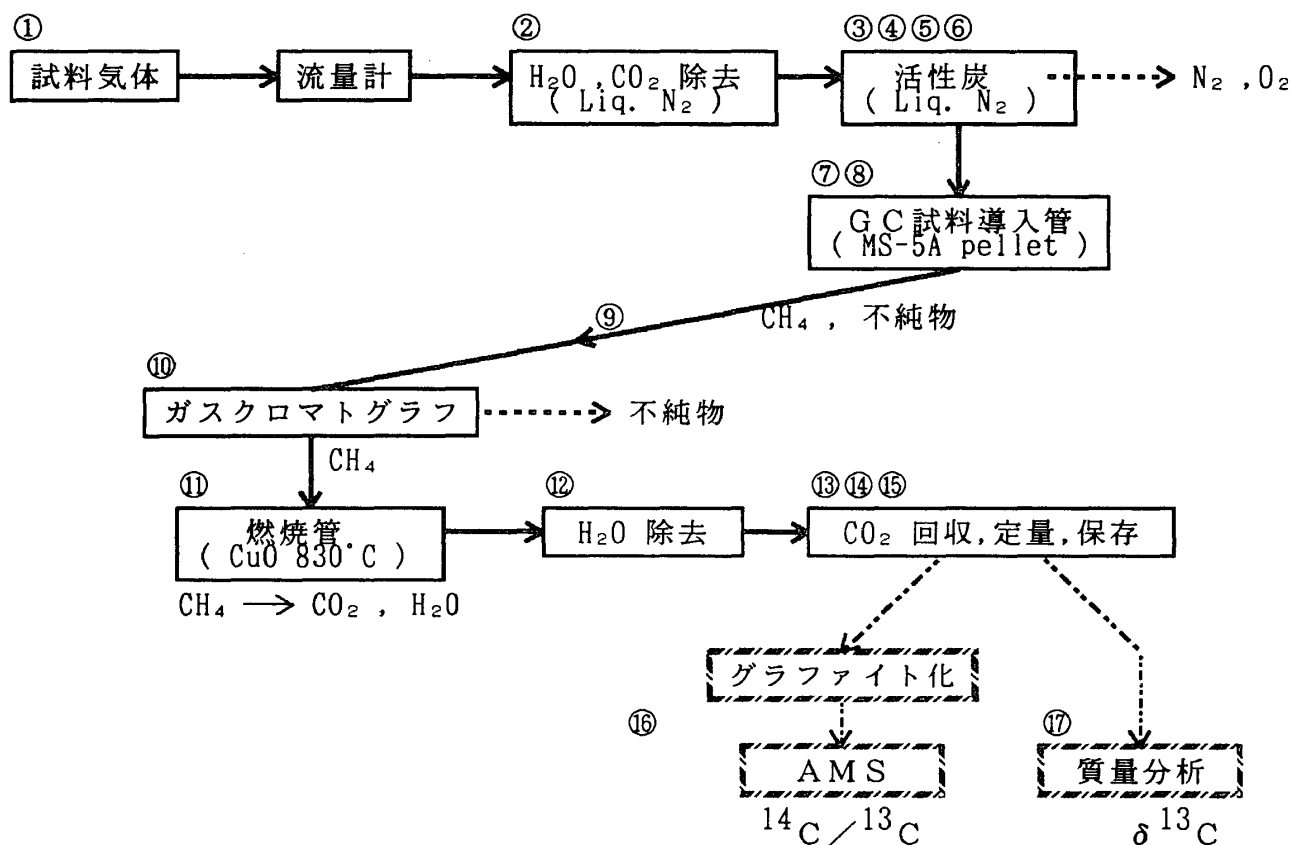
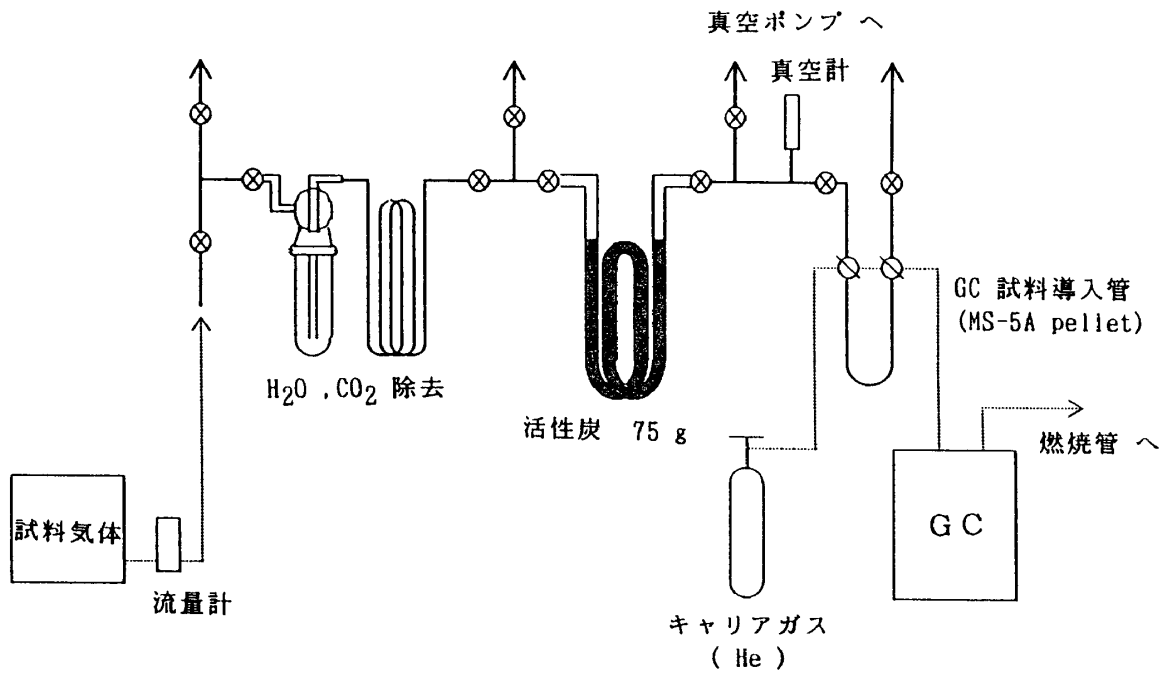
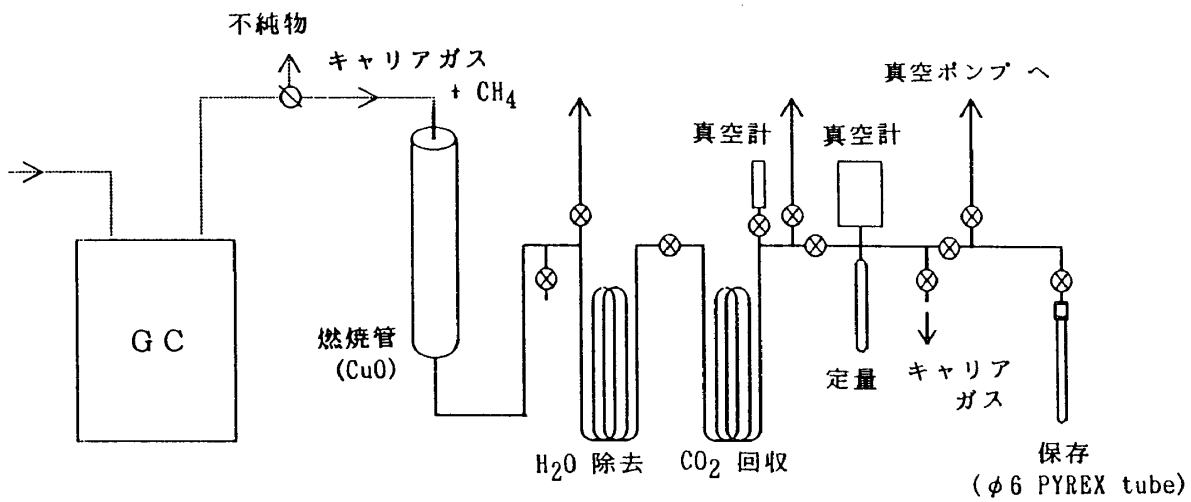


図1 大気中メタンの炭素同位体比測定の概要



CH<sub>4</sub>分離・精製系



CH<sub>4</sub>燃焼・試料CO<sub>2</sub>回収系

図2 大気中微量メタン濃縮・分離装置の機器構成

### 3. 試料の収率と炭素同位体比測定結果

前章で説明した装置を用いて実際に空気試料のメタンの濃縮・分離を行う前に、本装置の収率、すなわち試料中に含まれていたメタンの量と燃焼して得られた二酸化炭素の量が等しいかどうかを調べてみた。この収率の測定にはあらかじめ一定量のメタンを窒素で希釈したメタン濃度既知の試料と実際の空気の2種類の試料を用いた。

図3にその測定結果を示す。図の横軸の英数字は試料名を示し、試料1～14はメタン（標準ガス）1.99mlを窒素50lで希釈したもの（メタン濃度40ppmv）、試料A及びBはそれぞれ空気1.14m<sup>3</sup>、1.12m<sup>3</sup>である。後者の試料についてはガスクロマトグラフを用いてメタン濃度を測定し、試料Aについては1.94ppmv、試料Bについては2.04ppmvの値を得て収率の計算を行った。収率の測定は、(a) ガスクロマトグラフに導入したメタンの量（図1⑩）、(b) 最終的に得られた二酸化炭素の量（図1⑭）、の2箇所で行ったが（試料1～5は(a)のみ）、両者の間に大きな収率の差はみられなかった。図3から、窒素希釈した試料については90%以上の収率が得られているが、実際の空気試料については80～90%と若干劣っていることがわかる。窒素希釈した試料は大気に比較してメタン濃度が1桁高いことと、分離・濃縮する試料の量も1桁以上異なることが上記の収率の差を生じた原因であるかもしれない。

収率の向上はメタンの濃縮・分離時の同位体効果の減少、ならびに加速器質量分析の試料となるグラフアイトの量をできるだけ多く得られることにつながる。これらの要因は測定した炭素同位体比の信頼性の向上に直接結びつくので、実際の空気試料について収率をほぼ100%に近づけるまでさらに装置の改良が必要であろう。

図3に示した試料のうち、試料6及び7について加速器質量分析を用いて炭素同位体比の測定を行った。その結果は試料6については $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}=0.00512\pm 0.00091$ 、試料7については $0.01184\pm 0.00072$ であった。また、比較のためにメタン標準ガスを希釈せずに直接その $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ を測定したところ $0.00711\pm 0.00086$ 、これらの測定時のバックグラウンドとして $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}=0.00587\pm 0.00040$ という結果が得られた。これらのことから収率の測定に用いたメタンの $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ はバックグラウンドレベルであることが判明した。従って本装置を用いて濃縮・分離を行う際にもし外部から大気のメタンが混入した場合、試料6または7の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ は有意に高くなるはずである。しかし上記の測定結果を見るとそのような可能性はほとんどなく、本装置を用いて微量メタンの濃縮・分離を行う場合、外部からの混入による試料の汚染はほとんどないと考えられる。

### 4. おわりに

本研究は今年度までに、本稿で述べたように微量メタンの濃縮・分離装置を完成させ、その装置の収率を測定し、若干の試料について実際に炭素同位体比を測定することを行った。しかし本研究の目的である大気中メタンの炭素同位体比測定からその動態を解明することまでは至らなかった。前章で述べたように収率の向上などについて装置を改良したい部分もいくつか残されているので、次年度はこれらの改良を進めつつ実際に数多くの大気試料を測定して大気中メタンの動態解明を図りたい。

## 謝辞

メタン濃縮・分離装置の設計について名古屋大学理学部地球惑星科学教室の清棲保弘氏に、加速器質量分析用の試料調製について国際日本文化研究センターの北川浩之氏、加速器質量分析について名古屋大学年代測定資料研究センターの中村俊夫氏および池田晃子氏に御協力を頂いた。ここに記して謝意を表するものである。

## 参考文献

1) Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks and W. Broecker, Carbon-14 in Methane Sources and in Atmospheric Methane: The Contribution from Fossil Carbon, Science, 245, 286-290, 1989.

2) 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成法、名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(Ⅱ)、113-122、1991.

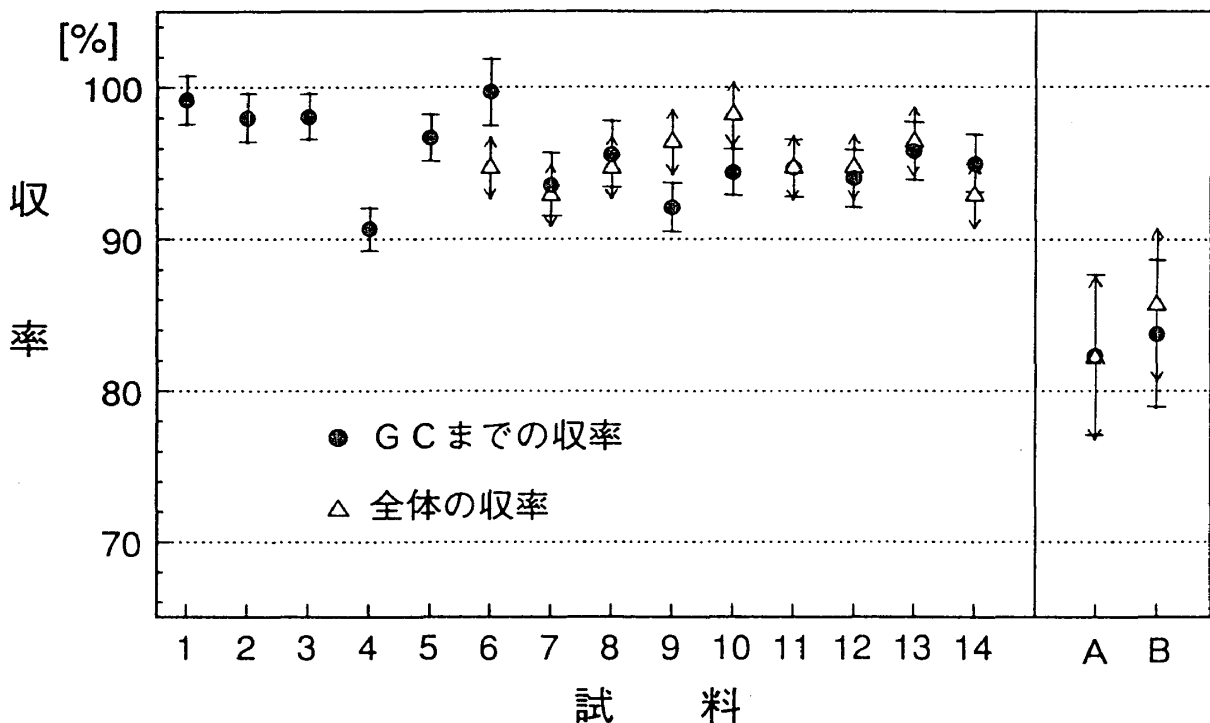


図3 大気中メタン試料濃縮・分離装置の収率

Origin and behavior of atmospheric methane inferred from  
carbon isotopic analyses (I)  
— Preparation of air sample for carbon isotopic analyses —

Jun Moriizumi, Koichiro Nagamine, Takao Iida, Yukimasa Ikebe  
and Nobuyuki Nakai\*

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

\*Geoscience Laboratory, Tempaku, 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. We assemble a preparation line for the analyses of these ratios. This line enriches methane in air sample more than 1m<sup>3</sup> by adsorption under low temperature, and separates it from the other gas components with gas chromatography. The enriched methane is finally turned to carbon dioxide through the combustion tube in this line. The efficiency of methane collection with this line is examined using air sample and standard methane diluted with nitrogen, and it is more than 80% for the former sample and more than 90% for the latter one. The carbon isotopic ratios (<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C) in the latter two samples are 0.00512±0.00091 and 0.01184±0.00072. These ratios are almost the background level (0.00587±0.00004), and that shows the contamination with the atmospheric air of high <sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C ratio in this line is little and negligible.

## 口頭発表

・ 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、大気中メタンの炭素同位体比測定、1992年度日本地球化学会年会、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、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。