

埋立処分場から発生するメタンの炭素同位体比測定

伊藤誠介・間瀬順一・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

* 名古屋大学大学院人間情報学研究科

物質・生命情報学専攻

1. はじめに

メタン (CH_4) は大気中に存在する微量成分である。強い赤外線吸収物質であり、水 (H_2O) ・二酸化炭素 (CO_2) に次ぐ温室効果気体として知られている。また、対流圏、成層圏の大気化学において重要な役割を持っている。その大気中濃度 (世界平均で1.8 ppmv 弱) は年率1%弱で増加傾向にあり (Dlugokencky *et al.*, 1994)、二酸化炭素とともに温暖化への寄与が危惧されている。この濃度の増加傾向は2~3世紀前から始まっており、人間の活動の拡大との関連が考えられる。しかし、大気中メタン濃度の増加に何がどれだけ寄与しているのか不明確である。廃棄物の埋立処分により発生するメタンは人間の活動によって直接的に生み出される人為的なメタンである。従って埋立地からのメタンについての情報は、大気中メタン濃度増加への人間活動の寄与を解析する上で重要である。

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。

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 (Stevens and Engelkemeir, 1988)。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。

炭素の安定同位体比は $\delta^{13}\text{C}$ 値で表現される。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は次式で定義される。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Sample}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}} \times 1000 [\text{‰}] \quad (1)$$

ここで $\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}$ は標準物質PDBの ^{12}C に対する ^{13}C の数の比、 $\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Sample}}$ は試料の ^{12}C

に対する ^{13}C の数の比である。大気中メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の世界平均は -47.2% 程度である(Quay *et al.*, 1991)。これに対し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}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}C が多い「重い」メタンが放出される傾向がある。

^{14}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絶された天然ガスなどいわゆる化石起源と呼ばれるメタンは ^{14}C を全く含まない。メタンが現在ではなく過去の有機炭素から生成された場合も ^{14}C の存在比が減少する。これは安定同位体の ^{13}C とは別の特徴であり、メタンの発生源機構をうかがい知る上で有用である。

3. 埋立処分場から発生するメタンの炭素同位体比測定

3.1 試料採取

試料の採取は名古屋市の廃棄物最終処分場の一つである大清水処分場（名古屋市緑区鳴海町字大清水69番地の123）で行った。大清水処分場は昭和63年11月に開設され、平成6年9月の時点で埋め立て面積は29,100 m^2 である（名古屋市環境事業局, 1994）。試料の採取はFig.1に示した埋め立て場で行った。この埋め立て場は、埋め立て終了から2年ほど経過しており、面積18,800 m^2 、138,000 m^3 の廃棄物が処理された。現在は新しく調整池の南に作られた用地で埋め立てが行われている。試料採取地はFig.2に示すように廃棄物（厚さ3m）と覆土（厚さ50cm）が交互に積み重ねられた高台となっていて、土中で生成したメタンを大気に逃すため、4本のガス抜き管が土中から地表へ通してある。ガス抜き管は直径30cmで、側面に直径2cmの穴が開いている。ガス抜き管の位置をFig.1にA～Dで示す。

試料はガス抜き管にユニチューブを挿入し、足踏み式ポンプで容量5ℓのテドラーバッグに採取した。

3.2 試料調製と測定

採取した空気試料のメタン濃度はTCDを装備したガスクロマトグラフにて測定した。ガスクロマトグラフのカラムはモレキュラーシーブ5A、粒径60/80メッシュを充填した内径3mm×長さ4mのステンレスカラムで、測定条件は恒温槽温度40℃、キャリアガス（窒素）供給圧2kg/cm 2 で行った。

濃度測定後、 ^{14}C の加速器質量分析に必要な1mgCに相当する量の空気試料を、大気中微量メタン分離精製ライン(森泉ら, 1993; 1994; 1995)のガスクロマトグラフにガスタイトシリンジにて直接導入して、メタンを精製し、二酸化炭素に変換した。 $\delta^{13}\text{C}$ 測定はこの

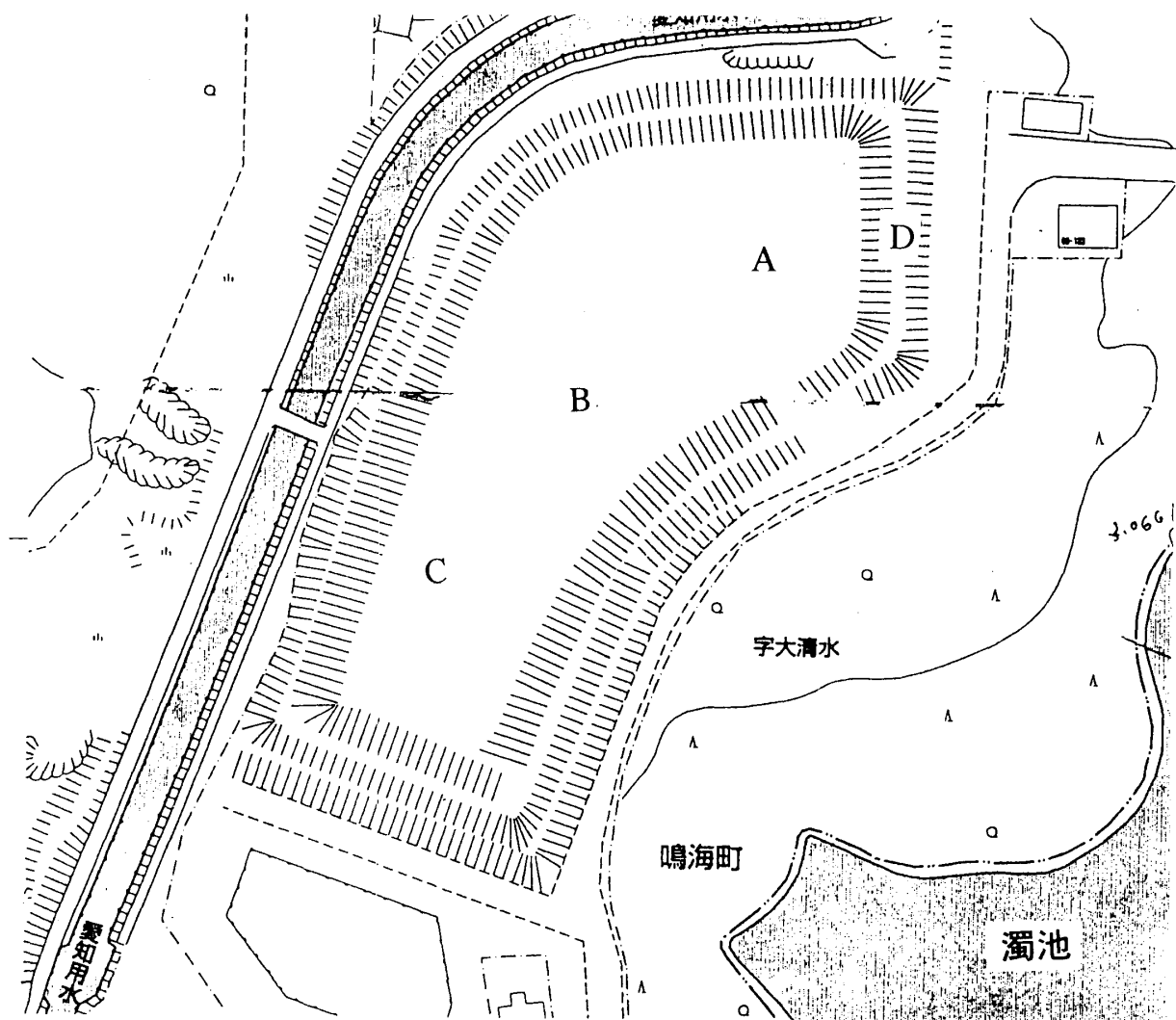


Fig. 1 Location of vent pipes in Oshimizu landfill site, Midori-ku, Nagoya.

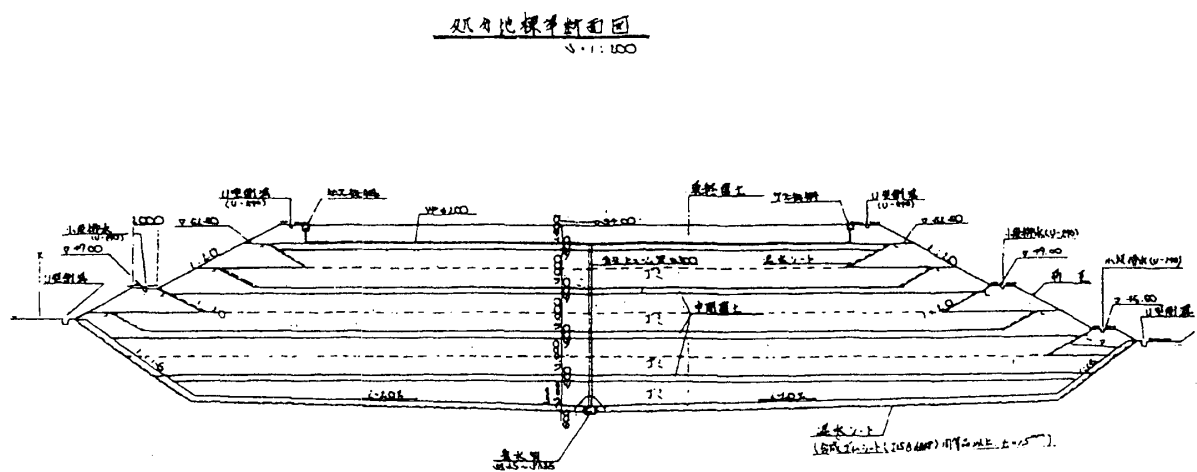


Fig. 2 A sectional plan of Oshimizu landfill site.

Table 1 Carbon isotopic composition of methane in vent pipes in Oshimizu landfill site.

Location	Date	Height* [cm]	Sampling Depth [†] [cm]	CH ₄ Concentration [%]	δ ¹³ C [‰]	¹⁴ C Content [pM]
A	19 Jan. 1996	130	300	31.4±0.2	-50.26	111.2±2.0
B	19 Jan. 1996	40	400	25.0±0.2	-54.14	108.2±1.8
C	19 Jan. 1996	85	300	17.3±0.3	-57.28	112.6±2.0
	27 Nov. 1995		30	6.05±0.37	-55.61	110.5±1.5
	27 Nov. 1995		50	10.1±0.3	-51.49	114.0±1.7

* Height of the top of the vent pipes above the surface.

[†] Depth under the top of the vent pipes at where air was sampled.

二酸化炭素をそのまま測定試料として同センターのFinniganMAT252質量分析計で行った。¹⁴C濃度測定には¹⁴C測定のためには二酸化炭素をグラファイト化して加速器質量分析計の測定試料に調製した(北川ら, 1991; Kitagawa *et al.*, 1993)。この調製は名古屋大学年代測定資料研究センターにて行い、測定は名古屋大学タンデロン加速器質量分析計で行った。

4. 結果と考察

ガス抜き管内の空气中メタンの炭素同位体比の測定結果をTable 1に示す。安定同位体比を示すδ¹³C値は大気中メタンの平均値よりも小さく、-50~-60‰であった。このδ¹³C値はメタン生成に微生物が関与していることをうかがわせる数値である。

放射性核種である¹⁴Cの存在比はpM (percent modern carbon)で算出した。pMは次式で定義される。

$$pM = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{SN}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{Abs}} \times 100 \quad (2)$$

ここで $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{SN}$ は『δ¹³C=-25‰に規格化した試料の¹⁴C/¹²C』、 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{Abs}$ は標準の¹⁴C/¹²Cで『δ¹³C = -19‰に規格化したNBS蓚酸(Old)の¹⁴C/¹²Cの1950年当時の95%』である(Stuiver and Polach, 1977)。 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{SN}$ は次式で表される(Stuiver and Robinson, 1974)。

$$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{SN} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{Sample} \frac{(1 + -25/1000)^2}{(1 + \delta^{13}\text{C}_{Sample}/1000)^2} \quad (3)$$

添字Sampleは試料を意味する。 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{Abs}$ については、『δ¹³C=-19‰に規格化したNBS蓚酸(Old)の¹⁴C/¹²Cの95%』と『δ¹³C=-25‰に規格化したNBS蓚酸(New)の¹⁴C/¹²C』の換

算計数として0.7459が提案されている(Stuiver, 1983)。従って $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Abs}}$ は後者に1950年からの ^{14}C の放射壊変の補正を掛け合わせて、

$$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Abs}} = 0.7459(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}} \frac{(1 + -25/1000)^2}{(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{New}}/1000)^2} \exp\{\lambda(T - 1950)\} \quad (4)$$

と表される。添字NewはNBS蓚酸(New)を意味する。また、

$$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C}) = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})(1 + \delta^{13}\text{C}/1000)(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} \quad (5)$$

であるので、式(2)～(5)からpMは次式で表される。

$$pM = R \frac{(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{New}}/1000)}{0.7459(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}/1000) \exp\{\lambda(T - 1950)\}} \times 100 \quad (6)$$

RはNBS蓚酸(New)を用いた時のタンデトロン加速器質量分析計の測定値 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}/(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}$ であり、 λ は ^{14}C の崩壊定数($\ln 2/5730$ [yr^{-1}])、 T は測定を行った年(西暦)である。本研究では $\delta^{13}\text{C}_{\text{New}}$ に文献値-17.8‰を用いた(Stuiver, 1983)。

大氣中メタンの ^{14}C 存在比の世界的な平均値としてQuay et al. (1991)は 122 ± 4 pM (1986～1987年の平均)を示した。pMが100を越えるのは、1960年代に行われた大氣中核実験によって大氣中に生成された ^{14}C の影響が残っているためである。世界平均122 pMに対して今回測定した埋立地のガス抜き管内のメタンは110 pM程度を示した。大清水処分場での埋め立てが開始されたのは約8年前であるから、埋め立てられた廃棄物中の炭素もしくはその炭素から生成され、土中に留まっていたメタンが放射壊変によって ^{14}C 存在比を減じたとは考えられない。すなわちメタンの原料となった炭素が埋め立てられた時点で既に ^{14}C 存在比が減少していたと言える。

最終処分場に持ち込まれる廃棄物は粗大・分別ごみなどの不燃物および焼却灰である。また市民が承認を得て直接搬入することも認められている。市民搬入には事業活動によって排出された一般廃棄物(食物くずなど)、木くずなどが含まれている(名古屋市環境事業局, 1994)。食物くずや木くずが ^{14}C 存在比を約10 pM減少させるほど年代が古いとは考えにくい。焼却灰には石油化学製品の灰も含まれると予想される。石油化学製品は「化石起源」であり、その炭素は ^{14}C を含まない。もし石油化学製品の灰にメタン生成菌が利用可能なかたちで炭素が残っていた場合、この炭素を原料に ^{14}C を含まないメタンが生成されることが考えられる。ガス抜き管内のメタンの ^{14}C を希釈したのはこのようにして生成された化石メタンではないかと考えられる。

5. まとめ

名古屋市の廃棄物の最終処分場の1つである大清水処分場のガス抜き管内のメタンの炭素同位体比を測定した。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は文献値と一致した(Stevens and Engelkemeir, 1988)。また ^{14}C 存在比から、現在の炭素だけでなく、化石起源の炭素もメタンの原料になっていることが示された。これより、同位体比を用いて大気中メタンの収支・動態を解析する際に、埋立地を一概にmodernなメタンの発生源として扱っては不都合であることを示している。埋立地からの ^{14}C を含まないメタンの原料としては、石油化学製品の焼却灰に残った炭素ではないかと考えられる。

謝辞

名古屋市環境事業局には大清水処分場での試料採取に快く御協力頂きました。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。ここに記して深く謝意を表します。

参考文献

- 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ィッ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.
- 名古屋市環境事業局(1994) 平成6年度事業概要.
- 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.
- 森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・中村俊夫(1995), 大気中メタンの ^{14}C 同位体比測定のための試料調製. 地球化学, **29**, 99-111.
- Dlugokencky, E. J., Steele, L. P., Lang, P. M. and Masarie, K. A. (1994) the Growth Rate and distribution of Atmospheric Methane. *J. Geophys. Res.*, **99**, D8, 13033-13065.
- Kitagawa, H., Masuzawa, T., Nakamura, T. and Matsumoto, E. (1993) A Batch Preparation Method for Graphite Targets with Low Background for AMS ^{14}C Measurements. *Radiocarbon*,

35, No.2, 295-300.

- Quay, P.D., King, S. L., Stutsman, J., Wilbur, D. O., Steele, L. P., Fung, I., Gammon, R. H., Brown, T. A., Farwell, G. W., Groot, P. M. and Schmidt, F. H. (1991) Carbon Isotopic Composition of Atmospheric CH₄: Fossil and Biomass Burning Source Strength. *Global Biogeochemical Cycles*, **5**, 25-47.
- 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.
- Stuiver, M. and Robinson, S. W. (1974) University of Washington GEOSECS north Atlantic carbon-14 results. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **23**, 87-90
- Stuiver, M. and Polach, H. A. (1977) Reporting of ¹⁴C data. *Radiocarbon*, **19**, 355-363.
- Stuiver, M. (1983) International agreements and the use of the new oxalic acid standard. *Radiocarbon*, **25**, 793-795.

Carbon isotopic composition of methane derived from landfill site

Seisuke Ito, Jun-ichi Mase, 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

*Division of Informatics for Natural Sciences, Graduate School of Human
Informatics, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-01, Japan

Methane (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 development of activities of mankind would be attributed to this rapid increase since it has occurred from 2 or 3 centuries ago. Atmospheric methane is emitted from wetlands, rice paddies, ruminants, biomass burning, the leakage of natural gas and coal mining, and landfill sites. The reaction with OH radicals in the atmosphere and the oxidation by soil consume atmospheric methane. The landfill is one of the anthropogenic source of methane.

Carbon isotopic ratios give us useful information on the origin and process of methane emission. We collected air samples from vent pipe in Oshimizu landfill site (Midori-ku, Nagoya), and measured ^{14}C content and $\delta^{13}\text{C}$ of methane in them. The $\delta^{13}\text{C}$ values ranged from -50 to -60 ‰ and implies the evidence of bacterial production of methane. Carbon-14 contents of methane in air samples were about 110 pM which was slightly depleted with compared to the global mean of atmospheric methane (122 pM). This indicates that a part of emitted methane was derived from fossil carbon which includes no ^{14}C . This fossil carbon would be related to ash of petrochemical products. It is not proper that landfill site is indiscriminately accounted as the source of modern methane derived from organic wastes.

学会誌への発表

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池辺幸正・中村俊夫 (1995), 大気中メタンの ^{14}C 同位体比測定のための試料調製. *地球化学*, **29**, 99-111.