

# 名古屋における大気中 $^{14}\text{C}\text{O}$ 濃度測定

後藤晃彦(名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻)

h992408m@mbox.media.nagoya-u.ac.jp

森泉 純(名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻)

j-moriizumi@nucl.nagoya-u.ac.jp

飯田孝夫(名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻)

t-iida@nucl.nagoya-u.ac.jp

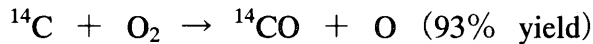
名古屋大学大学院工学研究科

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Tel.052-789-4676 Fax.052-789-3782

## 1. はじめに

$^{14}\text{C}$  は、成層圏での宇宙線(二次宇宙線の中性子)と大気組成物質との反応、例えば  $^{14}\text{N}$  ( $n, p$ )  $^{14}\text{C}$  などの反応で生成され、大部分が一酸化炭素(CO)となる。



この反応により、局地的な CO 排出源の近くにないいわゆるバックグラウンド大気における一酸化炭素の  $^{14}\text{C}$  存在比は大気中二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の  $^{14}\text{C}$  存在比の4~7倍になる(Mak *et al.* 1994)。

大気中  $^{14}\text{CO}$  濃度の測定は大気中水酸基ラジカル( $\text{OH}\cdot$ )の大気動態解明の手がかりとして期待されている。 $\text{OH}\cdot$ は「大気の清浄剤」とも呼ばれており、温暖化気体の消滅に大きく関わっているが、 $\text{OH}\cdot$ 自体の反応性が高く大気中濃度が非常に低いことから直接の濃度測定は困難である。そこで  $\text{OH}\cdot$ との反応性が高い CO、特にそのほとんどが宇宙線起源であるため大気中での生成量がほぼ一定である  $^{14}\text{CO}$  を測定することにより、間接的に水酸基ラジカルの大気動態解明の手がかりとすることができる(Mak *et al.* 1994)。

本研究の目的は AMS による大気中  $^{14}\text{CO}$  測定手法を確立することである。しかし大気中に CO はごくわずかしかな存在しないため、AMS に必要な炭素量 1mgC を大気中 CO から得ることは大量の空気が必要となり非常に困難である。そこで同位体比既知の炭素で希釈し、AMS に必要な炭素量を調製する。

本報告書では、希釈法を用いた炭素同位体比の再現性の確認と、実際の大気における  $^{14}\text{CO}$  濃度の測定を行った。

## 2. 大気中一酸化炭素濃度の測定法

$^{14}\text{C}$ 濃度は、CO濃度と炭素同位体比から得ることができる。CO濃度の測定にはガスクロマトグラフを用い、メタナイザーとFIDの組み合わせによってCOを検出する。炭素同位体比については、大気中からCOを回収して同位体比既知の $\text{CO}_2$ で希釈し、タンデトロン2号機で測定することで得られる。

大気中COの回収には現在シュッツ試薬を用いる方法が一般的である。しかし、シュッツ試薬自体が高価で扱いも難しいため、吸着剤(Molecular Sieve 5A)を用いたCO回収法を本研究室で開発した。大気試料からのCO回収方法については本報告書Xを参照されたい(後藤ら、1999)。

## 3. 希釈法の評価

本研究は大気試料 $1\text{m}^3$ からCOを分離してタンデトロンで炭素同位体比測定を行う。しかし大気 $1\text{m}^3$ から得られるCOは非常に少なく、タンデトロンでの測定に必要な $1\text{mgC}$ を満たさないため、Dead Carbonの希釈用 $\text{CO}_2$ を添加することによって必要炭素量を満たす方法をとる。本実験では本報告書(XI)において行った希釈法の精度評価を引き続き行った(後藤ら、2000)。異なる点は、実際の大气中CO由来の $\text{CO}_2$ を用いずHox-II由来の $\text{CO}_2$ を用いたこと、タンデトロン1号機でなく2号機を用いたことである。

実験にはシュウ酸(Hox-II)を燃焼させて得られた $\text{CO}_2$ を用い、それに一定量の希釈用 $\text{CO}_2$ (デッドカーボン)を添加することによって試料を作成した。作成した試料は、(1)Hox-II 100%(希釈なし)、(2)Hox-II 18%、(3)Hox-II 6%の3つである。「Hox-II 18%」についてはCO濃度 $0.4\text{ppmv}$ 程度の名古屋市内の大气 $1\text{m}^3$ からCOを回収した際に想定される希釈割合を想定し、「Hox-II 6%」についてはCO濃度 $0.1\text{ppmv}$ 程度のバックグラウンド大气 $1\text{m}^3$ からCOを回収した際の希釈割合を想定している。

Table1 および Fig.1 に AMS 測定結果を示す。Rは生の測定値、 $R_{cal}$ は測定値Rおよび希釈割合rから計算によって得られた希釈前の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比である。「Hox-II 100%」の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定値Rを「Hox-II 18%」および「Hox-II 6%」の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比 $R_{cal}$ が非常に高い精度で再現していることが分かった。このことから、本研究のような回収した炭素量の少ない試料の炭素同位体比測定において、希釈法は非常に有効な手段であることが確かめられた。

Table1 The AMS results of the dilution experiment by Tandetron-II.

| Sample name | Measurement: R    | Calculation: $R_{cal}$ <sup>※1</sup> | Dilution ratio: r <sup>※2</sup> |
|-------------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| Hox-II 100% | 1.00236 ± 0.00300 | —————                                | 1                               |
| Hox-II 18%  | 0.17653 ± 0.00507 | 0.9915 ± 0.0058                      | 0.178                           |
| Hox-II 6%   | 0.06123 ± 0.00772 | 0.9872 ± 0.0082                      | 0.062                           |

$$\text{※1} \quad R_{cal} = \frac{R - (1 - r)R_{CO_2}}{r}$$

(本研究では希釈用 CO<sub>2</sub>に Dead Carbon を用いているため R<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0 として計算。)

$$\text{※2} \quad r = \frac{CO_2(Hox - II)}{CO_2(Hox - II) + DilutionCO_2}$$

#### 4. 大気中 <sup>14</sup>CO 濃度の測定

本研究で作成した大気中 CO 回収装置と濃度測定装置によって、大気中 <sup>14</sup>CO 濃度の測定が可能となった。これらの装置を用いてナゴヤダイガクに置いて大気中 <sup>14</sup>CO 濃度の観測を行った。炭素同位体比の測定には希釈法を用いている。大気の採取を行った期間は2000年11月8日から12月26日で、場所は名古屋大学工学部6号館の屋上である。なお、12月26日の試料については同時刻に異なる場所(名古屋大学内の四谷通沿いにある守衛室および工学部6号館屋上)にて大気の採取を行った。Fig.2に大気中 CO 濃度および <sup>14</sup>CO 濃度の測定結果を示す。

Fig.2より、測定期間中に CO 濃度は日にちに関わりなく大きく変動している。一方、<sup>14</sup>CO 濃度は時間の経過に伴い上昇傾向にある。南極やニュージーランドにおいて本研究と同様に大気中 <sup>14</sup>CO 濃度の測定を行っている Brenninkmeijer(1993)によると、<sup>14</sup>CO 濃度は冬季(7, 8月)に最大を示し、夏季(1, 2月)に最小を示す傾向があることが分かっている。南北半球では6ヶ月のずれがあるため、本研究の結果は冬季に <sup>14</sup>CO 濃度が増加していく傾向をとらえていると考えられる。

異なる地点で大気を同時に採取した12月26日の試料については、CO 濃度に2倍以上の違いがあることにもかかわらず、<sup>14</sup>CO 濃度にほとんど違いがない。このことから、大気中 CO の大部分は化石燃料起源の Dead の CO であるため大気中 CO 濃度と大気中 <sup>14</sup>CO 濃度に相関は見られないことが分かる。

#### 5. まとめ

本研究において、吸着剤を用いた大気中 CO 回収装置を開発した。また、CO 濃度測定装置を開発し、名古屋市内において大気中 <sup>14</sup>CO 濃度を測定した。

大気から得られる CO のみでは AMS の必要炭素量を満たさないため、希釈法を用いることとし、その精度評価を行った。その結果、15 倍程度に希釈した試料においても正確に元の同位体比を再現できることが確かめられた。

大気中 <sup>14</sup>CO 濃度を2000年の11月、12月にわたって測定した結果、冬季に増加傾向があることが分かり、Brenninkmeijer の報告と一致した。

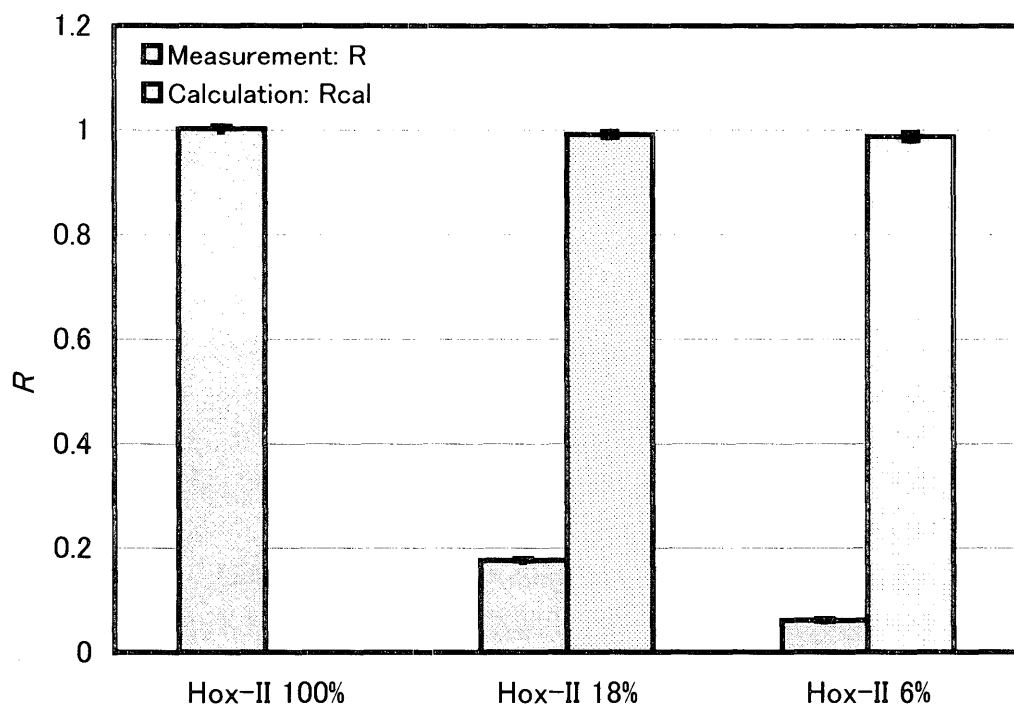


Fig.1 The reproducibility of  $R$  in the dilution sample.

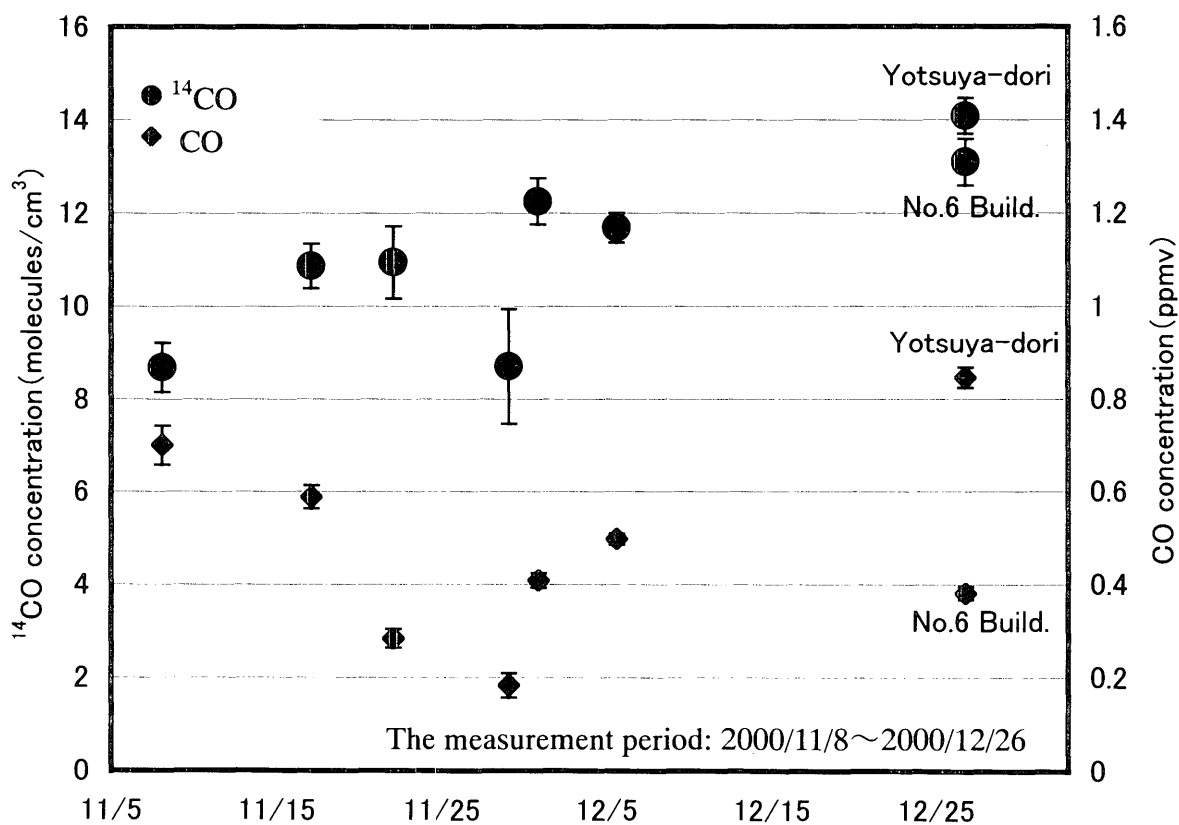


Fig.2 Atmospheric  $^{14}\text{CO}$  and CO concentrations.

## 謝辞

試料調製からタンデトロンの運転に至るまで、名古屋大学年代測定総合研究センターの方々にご指導、ご助力を頂きました。また、同センターの中村俊夫先生にはお忙しい中データの処理をして頂きました。ここに記して感謝いたします。

## 参考文献

後藤晃彦, 大気中  $^{14}\text{C}$  濃度測定とその解析, 名古屋大学大学院工学研究科  
原子核工学専攻修士論文, 2001.

後藤晃彦・森泉 純・飯田孝夫・池邊幸正, 大気中  $^{14}\text{C}$  測定手法の検討, 名古屋大学  
加速器質量分析計業績報告書(XI), 164-169(2000).

後藤晃彦・森泉 純・飯田孝夫・池邊幸正, 大気中  $^{14}\text{C}$  測定手法の検討, 名古屋大学  
加速器質量分析計業績報告書(X), 125-129(1999).

森泉 純・永峰康一郎・飯田孝夫・池邊幸正, 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(1994).

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

Mak, John E., Carl A. M. Brenninkmeijer and John Tamareisis, Atmospheric  $^{14}\text{C}$  observations  
and their use for estimating carbon monoxide removal rates, Journal of Geophysical  
Research, Vol.99, No.D11, Pages 22,915-22,922, November 20, (1994).

Carl A. M. Brenninkmeijer, Measurement of the abundance of  $^{14}\text{C}$  in the atmosphere and the  
 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio of atmospheric CO with applications in New Zealand and  
Antarctica, Journal of Geophysical Research, Vol.98, No.D6, Pages 10,595-10,614,  
June 20, (1993).

# The measurement of atmospheric $^{14}\text{C}$ concentration in Nagoya

Akihiko Goto , Jun Moriizumi and Takao Iida

Department of Nuclear Engineering , Graduate School of Engineering , Nagoya University  
Furo-cho,Chikusa-ku,Nagoya,464-8603,Japan  
Tel.052-789-4676 Fax.052-789-3782

Atmospheric  $^{14}\text{C}$  can be used as a tracer of the global tropospheric hydroxyl radical( $\text{OH}^\bullet$ ). By reacting with many sorts of trace gases, such as methane ( $\text{CH}_4$ ) and carbon monoxide ( $\text{CO}$ ), the hydroxyl radical oxidizes and removes them from the atmosphere. It is expected that the behavior of hydroxyl radical is clarified by following that of  $\text{CO}$ , especially  $^{14}\text{C}$ .

For collecting atmospheric  $\text{CO}$ , a preparation line was remodeled from a methane preparation line. This line separates  $\text{CO}$  with other impurities from the air sample using cooled MS-5A. Carbon monoxide including the impurity is perfectly purified by the gas chromatography of the line. The purified  $\text{CO}$  is finally turned to carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) through the combustion tube in the line. However, only about 0.1-1ml of  $\text{CO}$  is included for  $1\text{m}^3$  air, it is not enough for  $^{14}\text{C}$  measurement by AMS (AMS required 1mg carbon or 2ml  $\text{CO}_2$ ). Thus, the  $\text{CO}_2$  derived from the  $\text{CO}$  in the air sample is diluted with the other  $\text{CO}_2$  with known isotopic ratio. As show the Fig.1, the calculated value of  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio ( $R_{cal}$ ) for the diluted sample are well agreed with that of neat  $\text{CO}_2$  ( $R$ ), where  $R$  is defined result of divide the  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of the sample in  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of the standard.

The  $^{14}\text{C}$  and  $\text{CO}$  concentrations had been measured in Nagoya in winter. The results are shown in Fig.2. In spite of the  $\text{CO}$  concentration greatly fluctuating, it is proven that the  $^{14}\text{C}$  concentration increases in this period. As reported by Brenninkmeijer, the  $^{14}\text{C}$  concentration has a maximum in winter and a minimum in summer in New Zealand and Antarctica (Brenninkmeijer 1993). The size and tendency in the fluctuation of the  $^{14}\text{C}$  concentration in Nagoya agrees with his report.

## 学会発表

後藤晃彦, 森泉 純, 飯田孝夫, 2000年9月, 「大気中<sup>14</sup>C<sup>18</sup>O濃度測定手法の検討」,  
2000年度日本地球化学会年会, 口頭発表