

炭素同位体比および大気中ラドンを  
用いた大気中メタン放出の  
地域的評価

名古屋大学図書	
和	1276470

森 泉 純

# 目 次

第1章 序 論.....	1
1.1 研究の背景	1
1.2 本研究の目的と意義	5
1.3 本論文の構成と内容	8
参考文献	10
第2章 大気中ラドン濃度変動との比較による 地域的メタンフラックスの評価.....	13
2.1 序	13
2.2 大気中メタン濃度の日変動	14
2.2.1 測定方法	14
2.2.2 大気中メタン濃度の日変動の傾向	16
2.2.3 日変動の振幅	22
2.2.4 測定局間の相関	23
2.2.5 まとめ	26
2.3 大気中ラドン濃度変動との比較	34
2.3.1 測定法	34
2.3.2 大気中ラドンに関する知見	35
2.3.3 大気中メタンとラドンの濃度日変動の比較	37
2.4 地域的メタンフラックスの評価	41
2.4.1 大気中ラドンおよびメタンの2成分モデル	41
2.4.2 名古屋市域における地域的メタンフラックス	43
2.4.3 地域的メタンフラックスの計算値の妥当性	45
2.4.4 他地域への適用	50
2.5 まとめ	50
参考文献	52
第3章 大気中メタンの炭素同位体比測定の試料調製 .....	55
3.1 序	55
3.1.1 大気中メタンの炭素同位体比	55

3.1.2	大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比測定のための 試料調製	57
3.2	装置の概要	58
3.3	メタンの分離精製方法	61
3.3.1	空気試料からのメタンの分離	61
3.3.2	ガスクロマトグラフによるメタンの精製	63
3.3.3	メタンの二酸化炭素化と回収	64
3.4	装置の性能評価	66
3.4.1	メタン分取時のクロマトグラム	66
3.4.2	空気試料からのメタンの回収率	66
3.4.3	試料以外の炭素の混入の有無	70
3.4.4	同位体分別効果の有無	74
3.5	まとめ	77
	参考文献	79

#### 第4章 炭素同位体比解析による地域メタン発生源の 構成の評価..... 81

4.1	序	81
4.2	方法	81
4.2.1	試料採取	81
4.2.2	メタン濃度測定	84
4.2.3	炭素同位体比測定のための試料調製	84
4.2.4	$^{14}\text{C}$ 測定	84
4.2.5	$\delta^{13}\text{C}$ 測定	85
4.3	$^{14}\text{C}$ 同位体比の表示方法	85
4.4	結果と考察	87
4.4.1	大気中メタン濃度の日変動と炭素同位体比の 変動	87
4.4.2	バックグラウンド大気との比較	91
4.4.3	化石起源メタンの寄与	91
4.4.4	非化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$	96
3.5	まとめ	99
	参考文献	100

第5章 結 論 .....	103
5.1 地域的なメタン発生源の評価 .....	103
5.2 名古屋市域のメタン発生源 .....	105
5.3 今後の課題 .....	107
参考文献 .....	107
付録1 テドラーバッグのメタンの透過性 .....	109
付録2 $^{14}\text{C}$ 同位体比算出方法 .....	115
参考文献 .....	119
謝辞 .....	121
本論文を構成する発表論文 .....	122



# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

本研究では、地球温暖化に寄与すると指摘されている気体の一つである大気中メタン( $\text{CH}_4$ )について、その発生源の構成およびそれらの発生強度を地域的に評価する方法を検討する。その手段として大気中ラドン ( $^{222}\text{Rn}$ )、および大気中メタン自身に含まれている炭素14 ( $^{14}\text{C}$ ) の2つの天然放射性核種に着目する。以下、本研究の背景について述べる。なお、本論文では以後、単に大気中と記述してある場合は、対流圏の大気を指す。

メタンは大気中に存在する微量成分の一つである。1994年の時点で、大気中メタンの世界平均濃度は1.720ppmv (parts per million by volume, 体積比で100万分の1) と評価されている(IPCC, 1996)。大気中メタン濃度は現在増加傾向を示しており、その増加率は $0.6\% \cdot \text{y}^{-1}$ である (Brake and Rowland, 1988; Dlugokencky et al., 1994; IPCC, 1996)。南極やグリーンランドの氷床においてボーリングにより得られた氷のコアサンプル中の気泡に封じ込められた過去の空気の分析によって、過去3000年前から18世紀まで大気中のメタン濃度は約0.7ppmvであり、この2～3世紀の間に急激に増加していることが明らかになった(Rasmussen and Khalil, 1984; Etheridge et al., 1992; Nakazawa et al., 1993; Blunier et al., 1993)。この急激な濃度増加傾向を示す時期は産業革命以後、人類の活動の規模が飛躍的な拡大を遂げた時期に一致する。従ってメタン濃度増加の原因として、人類の活動の拡大が示唆される。

メタンは強い赤外線吸収物質で、大気中の水蒸気、二酸化炭素に次いで大気の温室効果を担っている。地球上のエネルギー収支は主に可視光領域で入射する太陽光と、それによって温められた地表が宇宙に放出する赤外線によって決定される。この赤外線の一部の波長域は温室効果気体に吸収され、再び地表に向けて放出される。この作用が地表や大気を温め、温室効果と呼ばれる。従って温室効果気体である大

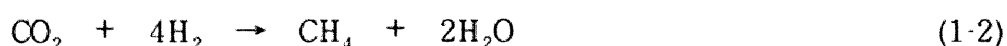
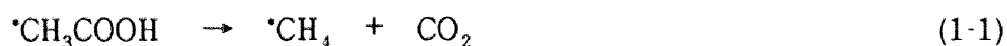
気中メタン濃度の増加は、やはり温室効果気体である二酸化炭素の濃度増加と同様に温室効果を強め、地球の温暖化に寄与すると指摘されている。しかもメタン1分子の増加の温暖化への影響力（radiative forcing, 単位 $W \cdot m^{-2}$ ）は二酸化炭素の21倍と評価され、二酸化炭素に比べて濃度が2桁小さいにもかかわらず影響は小さくない。産業革命以前から1992年までの温室効果気体濃度の増加による radiative forcing  $2.54 W \cdot m^{-2}$ のうち、二酸化炭素の増加によるものが $1.56 W \cdot m^{-2}$ であるのに対しメタンの増加によるものは $0.47 W \cdot m^{-2}$ を占める(IPCC, 1995, 1996)。メタンは対流圏および成層圏の大気化学においても重要な役割を担っており、対流圏のオゾン ( $O_3$ ) や成層圏のオゾン、水蒸気的量と関係する(Cicerone and Oremland, 1988)。これらの因子も地球温暖化に影響するため、大気中メタン濃度の増加はメタン自身の赤外線の吸収だけでなく間接的にも温暖化に寄与するとされている。

メタン等の温室効果気体濃度の急激な増加による温暖化は気候変動および生態系の変化をもたらし、世界的な社会・経済に大きく影響すると危惧される。温暖化の影響の推定とメタン濃度の増加の抑制の有効な手段を見いだすため、大気中メタンの発生源の特定とその発生強度、消滅速度の評価など、大気中メタンの動態や収支を明らかにするための研究が盛んに行われている。表1-1はIPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, 気候変動に関する政府間パネル) によってまとめられた大気中メタンの収支の評価および個々の発生源とその強度である。

表1-1に見るように、大気中メタンの発生源は地上に分布し、大きく次の3つの種類がある。

#### (1) 微生物起源

湿地、水田、牛や羊のような反芻動物のこぶ胃や有機廃棄物の埋め立てなどの嫌氣的雰囲気において、メタン生成菌により生成される。主な基質は酢酸と  $CO_2/H_2$  である(Sugimoto and Wada, 1993)。



## (2) 化石起源

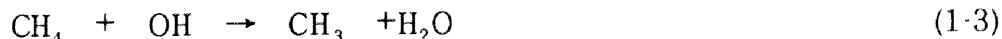
天然ガスの採掘や輸送時の漏洩や石炭採掘の際の放出など化石燃料生産に関連して大気中へメタンが放出される。天然ガスの主成分はメタンである。

## (3) バイオマス燃焼

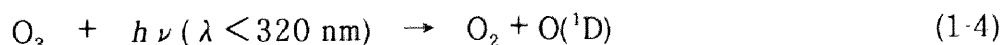
森林火災や焼畑など、有機物の熱的な分解の過程でメタンが生成し、放出される。

これらのうち、水田、反芻動物、焼畑は食糧生産に、化石起源のメタンは工業原料とエネルギーの生産に、埋め立てや下水処理は消費活動に関連する行為である。即ちこれらは人間活動に付随した大気中メタン発生源である。これは18世紀以降の大気中メタン濃度増加傾向が人類の活動の拡大に帰因するという推定と矛盾しない。

一方、大気中メタンの主な消滅機構は、大気中OHラジカルとの酸化反応と土壌中のメタン酸化細菌による消費である。大気中でのメタンの寿命は10数年とされる(IPCC, 1996)。



OHラジカルと反応したメタンは様々な中間生成物を経て最終的には二酸化炭素となる。大気中OHラジカルは以下の反応で太陽光によって生成する反応性の非常に高い物質で、大気化学反応で重要な位置を占めている。



OHラジカルは大気中メタンとだけでなく一酸化炭素(CO)とも反応し、COとの反応の方が反応速度が速い。化石燃料の燃焼による大気中一酸化炭素濃度の増加はメタンの酸化の機会を減らし、大気中メタンの増加に寄与している可能性も指摘されている(Khalil and Raumussen, 1985)。窒素肥料の施肥は土壌のメタン酸化能力を低下させるという報告もある(Steudler et al., 1989)。従って、人間の活動がメタンの消滅を低下させていることが大気中メタンの増加の原因の1つである可能性もある。

表 1-1 大気中メタンの収支 と発生源(IPCC, 1995,1996)

	IPCC (1995)	IPCC (1996)
大気中メタンの増加量 (観測値)	<b>37</b> (35-40)	<b>37</b> (35-40)*
消滅源 (計算値)		
対流圏OHラジカル	445 (360-530)	490 (405-575)
成層圏	40 (32-48)	40 (32-48)
土壌	30 (15-45)	30 (15-45)
計	<b>515</b> (430-600)	<b>560</b> (460-660)
予想される発生量 (消滅源 + 増加量)	<b>552</b> (465-640)	<b>597</b> (495-700)
同定された発生源の評価		
天然発生源		
湿地	115 (100-200)	
シロアリ	20 (10-50)	
海洋	10 (5-50)	
他	15 (10-40)	
天然発生源合計	<b>160</b> (110-210)	<b>160</b> (110-210)
人為的発生源		
化石燃料合計	<b>100</b> (70-120)	<b>100</b> (70-120)
天然ガス	40 (25-50)	
石炭採掘	30 (15-45)	
石油産業	15 (5-30)	
石炭燃焼	? (130)	
生物的炭素合計	<b>275</b> (200-350)	<b>275</b> (200-350)
反芻動物	85 (65-100)	
水田	60 (20-100)	
バイオマス燃焼	40 (20-80)	
埋め立て	40 (20-70)	
家畜の排泄物	25 (20-30)	
下水	25 (15-80)	
人為的発生源合計	<b>375</b> (300-450)	<b>375</b> (300-450)
同定された発生源合計	<b>535</b> (410-660)	<b>535</b> (410-660)

単位はTgCH<sub>4</sub>・y<sup>-1</sup> \* 1980-1990年の平均

以上のように、大気中メタンの増加と人間の活動とを関連づける様々な研究結果が示されている。またこれら人為的発生源の研究に加え、天然の発生源についての研究はそれらが温暖化に対してどう反応するかを明らかにすることで、温暖化の影響を予測するために必要である。大気中メタンの動態を把握し、有効な温暖化対策を講じるために、更なる知見が求められている。

## 1.2 本研究の目的と意義

大気中メタンの収支および動態を把握するためには全世界的な規模のメタン発生源の種類別の放出量の評価が重要である。しかし、表1-1に示した各発生源の種類別のメタン放出量の評価は未だ大きな不確定さをともなっている。発生源の種類別の全世界のメタン放出量は、個々の発生源についてのメタン放出量の観測結果から外挿によって得られる。しかし、個々の発生源からのメタン放出量の観測結果は大きなばらつきを伴うため、外挿した結果もまた幅広い不確定さを持たざるを得ない。

メタン発生源には湿地や水田等のように面的な広がりを持ったものが多い。これらの発生源の広がりは一様ではなく、その中ではメタンの放出量は空間的にも時間的にも変動している (Ritter et al., 1992; Yagi and Minami, 1993; Minami and Neue, 1994)。メタン発生源である湿地帯であっても、水面より上にある土壌は大気中メタンの吸収源の働きをする (Hariss et al., 1982; Whalen and Reeburgh, 1990)。

面的な広がりを持った発生源における単位面積、単位時間当たりのメタン放出量（フラックス）の測定法としては、フラックスチャンバー法や発生源上での微気象を利用した方法がよく用いられている。フラックスチャンバー法とは発生源に箱（チャンバー）を被せ、箱内の目的成分の濃度の上昇速度を元にフラックスを求める方法である。この方法にはチャンバーの長期の設置による太陽光の減弱、チャンバー内の気温上昇などによって、設置場所の条件を乱してしまう欠点がある。更に最大の欠点としては測定点が文字通り発生源の一様でない広がりの中の「点」であることが挙げられる。従って代表的なメタンフラックスを得るためには様々な制約

の中で測定点の数を増やす必要がある。微気象を利用する方法は大気の乱れによる上昇流および下降流中のメタン濃度の差や、高さ方向の濃度勾配からフラックスを得る方法である。この方法は大気の乱流の規模に応じた範囲の発生源域の情報を得ることができる。しかしこの方法には大気の乱れによる上昇流と下降流の変化の周期以下の時間分解能を有し、わずかな濃度差を検出できる高感度の濃度測定器が必要である。残念ながらメタンに関しては時間分解能の高い測定器が未だ無く、微気象を用いた方法でフラックスを測定するには空気を容器に採取して別途測定するため、長期の観測には労力を要する。

本研究の目的はある地域内に広がった、または散在するメタン発生源について、地域内のばらつきを平均化した評価方法を検討し、確立することである。本研究では大気中のメタンおよびラドン濃度の周期的な日変動に着目し、これらの解析により地域的に平均化したメタンのフラックスの評価法を検討した。ラドンは大気中に存在する微量成分である。ラドンは地表面から大気中に供給され、希ガスであるため化学反応性が低いなど、大気中メタンと類似した性質を持つことから、大気中メタンの動態を大気中ラドンの動態に関する知見から類推できると考えられる。大気中ラドン濃度の日変動は主に濃度測定地点の近傍10数km以内の地域に由来するラドンが担っている(Sakashita et al., 1993; 坂下ら, 1996)。従って大気中メタンおよびラドンの日変動の解析により濃度測定地点の近傍地域内のメタン発生源について、空間的なばらつきを平均化したフラックスを得ることができる。更に長期の連続観測により、時間的にも平均されたメタンのフラックスの地域的な評価が可能である。大気中メタン、ラドンの双方とも長期の *in situ* 連続測定の実用技術は確立しており、観測機器の設置後に要する労力は小さい。

次に大気中メタン濃度の日変動にともなうメタンの炭素同位体比 ( $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、および $^{14}\text{C}$ ) の変化に着目し、濃度観測地点における日変動に寄与する近傍地域内のメタン発生源の種類、構成の評価を試みた。メタンの炭素同位体比は由来する発生源の種類によって異なる。安定核種である $^{13}\text{C}$ については、湿地、水田や反芻動物などの微生物起源のメタンは $^{13}\text{C}$ が少なく、バイオマス燃焼のように熱的に生成されたメタ

ンでは逆に $^{13}\text{C}$ が多い(Stevens and Engelkemeir, 1988)。 $^{14}\text{C}$ は半減期5730年の放射性核種で、大気上層での宇宙線と窒素や酸素との核反応、 $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ 、 $^{17}\text{O}(\text{n}, \alpha)^{14}\text{C}$ によって供給される。従って何千万年、何億年という長期にわたり地下に封じられた天然ガスなどいわゆる化石起源のメタンは、大気との炭素の交換が行われないので、 $^{14}\text{C}$ を放射壊変により失い、含まない。大気中メタンの同位体比はメタン発生源の構成を反映する。従って大気中メタン濃度の日変動にともなうメタンの炭素同位体比の変化は、近傍地域のメタン発生源構成を反映すると考えられる。

上記のように $^{14}\text{C}$ は化石起源メタンの優れた指標となる。しかし存在比が小さいこと及び大気中メタンの量が微量であることから、従来の $\beta$ -線計測に必要な量の試料を得ることが困難であった。近年の加速器質量分析計(Accelerator Mass Spectrometer, AMS)の技術の発展により、測定試料量が単体炭素の量で1mg程度となったことで、大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 濃度測定が可能となった(Nakamura et al., 1985, 1987; 中村・中井, 1988)。そのため、測定例はまだ多くない(Lowe et al., 1988, 1991, 1993, 1994; Wahlen et al., 1989; Manning et al. 1990; Quay et al., 1991; Eisma et al., 1994, 1995)。測定例の多くは世界的な化石起源メタンの発生量の評価を目的とするため、特定のメタン発生源の影響を避けた大洋上の大気を対象としている。メタン発源地域の解析に用いられた例はほとんどない。本研究ではメタン発生源の地域的な構成を評価するために、研究例の多い $^{13}\text{C}$ に加えて化石起源メタンの発生量評価に特に有効な $^{14}\text{C}$ の測定を行い、解析に用いた。その前段階として、 $^{14}\text{C}$ の加速器質量分析のために大気試料中からメタンを分離、精製する装置を製作し、その機能の評価も行った。

以上のように本研究の手法ではメタンの発生源について大気中ラドンを用いることにより地域的なメタンのフラックス、すなわち量的な評価を行い、メタンの炭素同位体比を用いて地域的なメタン発生源の構成、すなわち質的な評価を行う。本研究の手法はメタン発生源の面源としての評価である。従来多く用いられてきた点の観測結果の蓄積による評価手法とは異なる、新しいメタン発生源の評価法の確立は、従来のメタン発生源の評価の検証を可能とし、より正確なメタン発生源の評価に役立つと期待される。

### 1.3 本論文の構成と内容

本論文は五章で構成される。第1章は「序論」、第2章は「大気中ラドン濃度変動との比較による地域的メタンフラックスの評価」、第3章は「大気中メタンの炭素同位体比測定を試料調製の試料調製」、第4章は「炭素同位体比解析による地域メタン発生源の構成の評価」、第5章は「結論」となっている。以下に本論文の概略を述べる。

第1章では、本研究の背景として大気中メタンについての概要を示し、次に本研究の目的と意義、本論文の構成と内容について述べる。

第2章（本論文を構成する発表論文番号[1]、以下同様）では、大気中ラドンおよびメタン濃度の日変動の類似性に着目した大気中メタンの地域的なフラックスの評価法について検討する。これには愛知県および名古屋市による名古屋市内の大気汚染観測局における大気中メタン濃度の連続測定、および池辺、飯田らによる名古屋大学構内での大気中ラドン濃度連続測定の結果を用いる。名古屋市 (35° 10'N, 136° 55'E) 内の大気中メタン濃度と大気中ラドン濃度の日変動の類似性を示し、大気中ラドンの濃度変動の機構に関する知見、および大気中ラドンの濃度分布や地面からの散逸率分布などの名古屋市内および周辺域に関して蓄積された地域的な知見を基に、大気中メタンの動態を類推する。この類推を基に、大気中メタンを近傍地域内の発生源に由来する日変動成分とより遠方からのバックグラウンド成分の2つで表現するモデルを検討し、地域内の変動を平均化したメタンフラックスを算出する。都市および近郊は土地利用が細分化され、個々のメタン発生源の種類、強度も変化に富むと予想される。本研究による地域的なメタン発生源の評価法の、このような微視的には複雑な構成となっている地域に対する有効性を検討する。

第3章（発表論文[2]）では、大気中メタンの炭素同位体比、特に $^{14}\text{C}$ の測定のための試料調製について述べる。第2章において市街地および近郊に対して地域的メタンフラックスを評価した。市街地および近郊は人間の活動の盛んな場の一つであり人為的な環境であるので、メタン発生源は人為的と考えられる。本研究では発生源の



構成、すなわち地域的メタン発生の質についての検討を、大気中メタンの炭素同位体比を用いた解析により試みた。そのために、空気試料中から加速器質量分析に必要な量のメタン（単体炭素で1mg）を得るための試料調製装置を作成した。試料調製は(1)液体窒素冷却した活性炭へのメタンの吸着による分離、(2)ガスクロマトグラフによるメタンの精製、(3)メタン中炭素の二酸化炭素化と回収、から成る。本装置によって大気中メタンの炭素同位体比測定に十分な試料調製が行えるかどうか性能の評価を行う。試料からのメタンの回収率、試料以外からのメタンや炭素の混入や同位体分別の有無を検討する。

第4章（発表論文[3]）では、大気中メタンの炭素同位体比を用いたメタン発生源の地域的な構成の解析について述べる。第2章と同じ市街地および近郊地域内において採取した空気試料を第3章の装置を用いて試料調製し、炭素同位体比測定を行った。第2章では大気中メタンを日変動成分とバックグラウンド成分の2つから成ると考えた。本章では更に前者が化石起源および非化石起源のメタンの2つから成るとし、計3成分から成るモデルを検討する。これを観測された大気中メタン濃度の日変動にともなう炭素同位体比の変化に適用し、日変動成分内での化石起源メタンの寄与率、および非化石起源メタンの  $\delta^{13}\text{C}$  値を推定する。日変動成分の炭素同位体比の解析により、メタン発生源の地域的および季節的な特色を反映した評価を得ることができるとを示す。

第5章は結論として各章で得られた知見を総合した検討を行い、本研究の成果と残された課題について簡潔にまとめる。

以上が本研究の構成と内容の概略である。

- Blunier, T., J. Chappellaz, J. Schwander, J. Barnola, T. Despertis, B. Stauffer and D. Raynaud (1993) Atmospheric methane record from a Greenland ice core over the past 1000 years. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 2219-2222.
- Brake, D. R., and F. S. Rowland (1988) Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. *Science* **239**, 1129-1131.
- Cicerone, R. J., and R. S. Oremland (1988) Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cycles* **2**, 299-327.
- Dlugokencky, E. J., L. P. Steele, P. M. Lang and K. A. Masarie (1994) The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.* **99**, 17021-17043.
- Eisma, R., K. van der Borg, A. F. M. de Jong, W. M. Keskamp and A. C. Velkamp (1994) Measurements of the  $^{14}\text{C}$  content of atmospheric methane in The Netherlands to determine the regional emissions of  $^{14}\text{CH}_4$ . *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B92**, 410-412.
- Eisma, R., A. T. Vermeulen and K. van der Borg (1995)  $^{14}\text{CH}_4$  emissions from nuclear power plants in northwestern Europe. *Radiocarbon* **37**, 475-483.
- Etheridge, D. M., G. I. Pearman and P. J. Fraser (1992) Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core. *Tellus* **44B**, 282-294.
- Hariss, R. C., D. I. Sebacher and F. P. Day Jr. (1982) Methane flux in the Great Dismal Swamp. *Nature* **297**, 673-674.
- IPCC (1995) *Climate change 1994 Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*. p. 19, 86, 172, University Press, Cambridge, UK.
- IPCC (1996) *Climate Change 1995 The Science of Climate Change*. p. 1, 15, 17, 18, 94, University Press, Cambridge, UK.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Raumussen (1985) Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions. *Atmospheric Environment* **19**, 397-407.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, M. R. Manning, R. Sparks and G. Wallace (1988) Radiocarbon determination of atmospheric methane at Baring Head, New Zealand. *Nature* **332**, 522-525.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, S. C. Tyler and E. J. Dlugkencky (1991) Determination of the isotopic composition of atmospheric methane and its application in the Antarctic. *J. geophys. Res.* **96**, 15455-15467.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, M. R. Manning, G. W. Brailsford, K. R. Lassey and A. J. Gomez (1993) Carbon isotopic composition of atmospheric methane in New Zealand

- and Antarctica. in *Proceedings of an International Symposium on Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere, Vienna, 19-23 April 1993*, pp. 43-51. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, G. W. Brailsford, K. R. Lassey and A. J. Gomez (1994) Concentration and  $^{13}\text{C}$  records of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica: Evidence for changes in methane sources. *J. geophys. Res.* **99**, 16913-16925.
- Manning, M. R., D. C. Lowe, W. H. Melhuish, R. J. Sparks, G. Wallace, C. A. M. Brenninkmeijer and R. C. McGill (1990) The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies. *Radiocarbon* **32**, 37-58.
- Minami, K., and H.-U. Neue (1994) Rice paddies as a methane source. *Climatic Change* **27**, 13-26.
- Nakamura, T., N. Nakai, T. Sakase, M. Kimura, S. Ohishi, M. Taniguchi and S. Yoshioka (1985) Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements. *Japanese J. Appl. Phys.* **24**, 1716-1723.
- Nakamura, T., N. Nakai and S. Ohishi (1987) Applications of environmental  $^{14}\text{C}$  measured by AMS as a carbon tracer. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B29**, 355-360.
- 中村俊夫, 中井信之 (1988) 放射性炭素年代測定の基礎 — 加速器質量分析法に重点を置いて —. *地質学論集* **29**, 83-106.
- Nakazawa, K., T. Machida, T. Tanaka, Y. Fujii, S. Aoi and O. Watanabe (1993) Differences of the atmospheric  $\text{CH}_4$  concentration between the Arctic and Antarctic regions in pre-industrial/agricultural era. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 943-946.
- Quay, P. D., S. L. King, J. Stutsman, D. O. Wilbur, L. P. Steele, I. Fung, R. H. Gammon, T. A. Brown, G. W. Farwell, P. M. Grootes and F. H. Schmidt (1991) Carbon isotopic composition of atmospheric  $\text{CH}_4$ : Fossil and biomass burning source strength. *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 25-47.
- Rasmussen, R. A., and M. A. K. Khalil (1984) Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: Concentrations, trends, and interhemispheric gradient. *J. geophys. Res.* **89**, 11599-11605.
- Ritter, J. A., J. D. W. Barrick, G. W. Sachse, G. L. Gregory, M. A. Woerner, C. E. Watson, G. F. Hill and J. E. Collins Jr. (1992) Airborne flux measurement of trace species in an Arctic boundary layer. *J. Geophys. Res.* **97**, D15, 16601-16625.
- Sakashita, T., T. Murakami, T. Iida, Y. Ikebe, K. Suzuki and M. Chino (1994) The numerical model on three dimensional atmospheric transport with application to the transport of  $^{222}\text{Rn}$ . *J. Atmos. Electr.* **14**, 57-62.
- 坂下哲哉, 村上俊之, 飯田孝夫, 池辺幸正, 茅野政道, 鈴木國弘 (1996) 3次元局地拡散モデルを用いた大気中ラドン濃度の日変動シミュレーション. *保険物理* **31**,

161-168.

- Steudler, P. A., R. D. Bowden, J. M. Melillo and J. D. Aber (1989) Influence of nitrogen fertilization on methane uptake in temperate forest soils. *Nature* **341**, 314-316.
- Stevens, C. M., and A. Engelkemeir (1988) Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources. *J. geophys. Res.* **93**, 725-733.
- Sugimoto, A., and E. Wada (1993) Carbon isotopic composition of bacterial methane in a soil incubation experiment: Contributions of acetate and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4015-4027.
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks and W. Broecker (1989) Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon. *Science* **245**, 286-290.
- Whalen, S. C., and W. S. Reeburgh (1990) Consumption of atmospheric methane by tundra soils. *Nature* **346**, 160-162.
- Yagi, K., and K. Minami (1993) Spatial and temporal variations of methane flux from a rice paddy field. in *Biogeochemistry of global change: Radiatively active trace gases*, edited by R. S. Olemland, pp. 353-368. Chapman & Hall, New York.

## 第2章 大気中ラドン濃度変動との比較による 地域的メタンフラックスの評価

### 2.1 序

1.2節で述べたように、大気中メタンの発生源には面的な広がりを持ったものや、ある地域内に散在していると見なすことができるものがある。このような発生源からのメタンのフラックスの測定には主にフラックスチャンバー法が用いられている。しかしフラックスチャンバー法は面的な広がりの中の1点についての測定であり、発生源の中のフラックスの分布が一様でない場合、より代表的なフラックスの値を得るためには測定点を多数設定する必要がある。また発生源が湿地や水田などの場合、チャンバーの設置が生態系のバランスに及ぼす擾乱を抑えなければならない。

本研究では大気中メタン濃度とラドン( $^{222}\text{Rn}$ )の濃度の日変動パターンの類似性に着目し、大気中ラドンの動態に関する知見から大気中メタンの挙動を類推することにより、発生源を含む地域からのメタンのフラックスを評価する方法を検討した。これにより発生源を点ではなく面として捉え、地域内の発生源のばらつきを平均化したフラックスを得ることが出来ると考えられる。本研究ではこれを地域的メタンフラックスと呼ぶ。

本研究では都市域である名古屋市域を対象として地域的メタンフラックスの評価法の有効性を検討した。都市域、すなわち市街地および近郊域は土地利用が細分化され、それらによって複雑に構成されている。従って都市域は様々な種類および強度をもつメタン発生源が散在しているため、微視的には一様でないものと考えられる。即ち、点の観測では代表的なフラックスの値を得にくい地域といえる。また都市域は人為的な環境であり、メタン発生源も人為的であることが予想される。都市域の人為的メタン発生源について、本章では量的な評価であるフラックスを求めた。質的な評価である発生源の構成については第4章においてメタンの炭素同位体比を用

いて解析する。

## 2.2 大気中メタン濃度の日変動

本節では地域的メタンフラックスの評価を試みる名古屋市域の大気中メタンの動態について考察する。

### 2.2.1 測定方法

名古屋市内では愛知県環境部および名古屋市環境保全局によって、大気汚染の監視を目的とした大気中の汚染物質濃度測定局が運営されている。このうち13地点で光化学オキシダントの原因物質である非メタン炭化水素の大気中濃度が観測されて

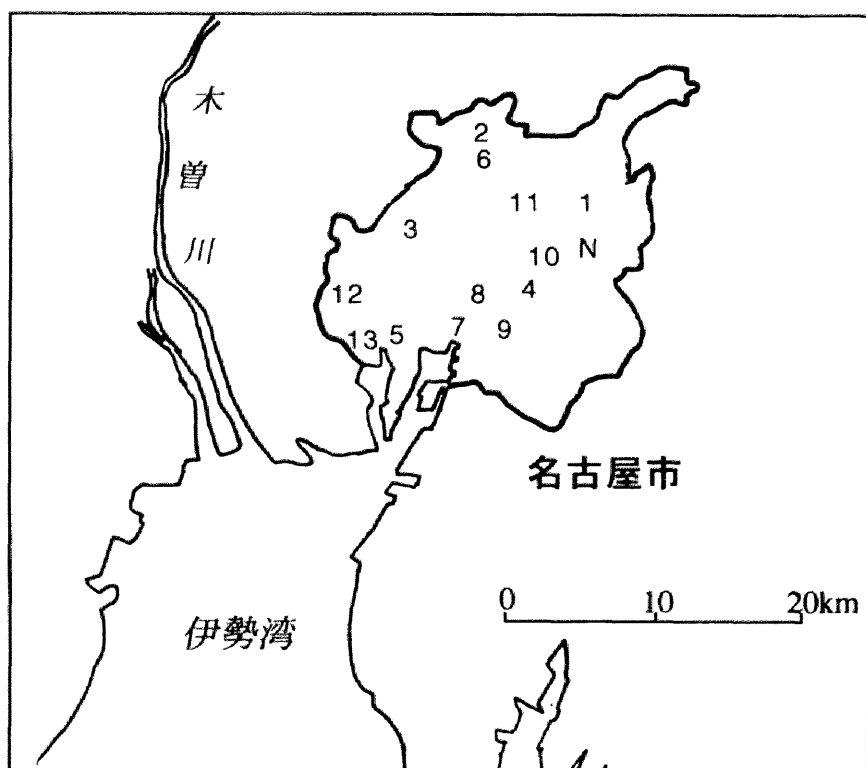


図2-1 大気中メタン濃度測定局の位置

1から5までは愛知県、6から13は名古屋市の測定局、Nは大気中ラドン濃度測定を行っている名古屋大学である。

表. 2-1 名古屋市内の大気中メタン濃度測定局の所在地

番号	測定局名	所在地*	測定器（非メタン炭化水素計）†
<u>愛知県管理測定局</u>			
1	チクサ	国設名古屋測定所（千種区鹿子殿21-1）	島津製作所HCM-4A または 柳本製作所AG-203
2	キタ	愛知工業高校（北区福德町広瀬島350-4）	
3	ナカムラ	松蔭高校（中村区烏森町2-2）	
4	ミズホ	瑞陵高校（瑞穂区北原町2-1）	
5	ミナト	惟信高校（港区惟信町2-262）	
<u>名古屋市管理測定局</u>			
6	水道局北業務所	北区田幡二丁目4-5	島津製作所HCM-3AS（昭和60年3月～平成3年3月） 電気化学計器GHC-75M（平成3年3月～）
7	港陽測定局	港区港陽一丁目1-65	柳本製作所AG-203（昭和63年3月～）
8	熱田区役所	熱田区旗屋二丁目9-5	島津製作所HCM-4A（平成2年3月～）
9	千竈測定局	南区千竈通1-1	島津製作所HCM-4A（平成2年3月～）
10	昭和区役所	昭和区阿由知通3-15	島津製作所HCM-4A（平成2年3月～）
11	東桜測定局	東区東桜二丁目1003	島津製作所HCM-3AS（昭和61年3月～平成5年3月） 柳本製作所AG-203（平成5年3月～）
12	富田支所	中川区役所富田支所（中川区春田三丁目215）	柳本製作所AG-203（昭和63年3月～）
13	南陽支所	港区役所南陽支所（港区春田野三丁目1801）	柳本製作所AG-203（昭和63年3月～）

\* 愛知県（1993） † 愛知県環境部および名古屋市環境保全局の回答による

島津製作所 〒604 京都市中京区西ノ京桑原町1 電話(075)823-1195

柳本製作所 〒612 京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町20-8 電話(075)611-4311

いる。この測定には非メタン炭化水素計が用いられている。この装置は非メタン炭化水素と同時に大気中メタン濃度も同時に測定され、測定結果はデータベース化されている。図2-1に大気中メタン濃度測定が行われている13の大気汚染測定局の位置を示す。表2-1は測定局の所在地の住所および設置されている非メタン炭化水素計の一覧である。本研究では愛知県環境部および名古屋市環境保全局よりこのデータベースを提供していただき、名古屋市内の大気中メタン濃度連続測定データとして解析に用いた。解析期間は1990年4月から1991年3月までである。

非メタン炭化水素計による大気中メタンおよび非メタン炭化水素の *in situ* 測定はガスクロマトグラフによる成分の分離、および炭化水素に対する感度が高いFID（水素炎イオン化検出器）の原理を使用している。濃度測定は10分毎に行われ、1時間平均値が出力される。濃度較正は毎日1回、午前0時台に、財団法人日本化学品検査協会<sup>\*</sup>によって1級検定されたメタン濃度約4ppmvの空気バランスの標準ガスの測定によって行われる。測定結果は非メタン炭化水素濃度および全炭化水素濃度の2項目として愛知県、名古屋市それぞれのデータベースにまとめられる。市のデータベースでは非メタン炭化水素、全炭化水素とも1/100ppmCarbon、県のデータベースでは前者は1/100ppmCarbon、後者は1/10ppmCarbon単位で格納されている。本研究では、大気中メタン濃度1時間平均値をデータベースの全炭化水素濃度から非メタン炭化水素濃度を差し引くことによって算出した。

### 2.2.2 大気中メタン濃度の日変動の傾向

名古屋市内では年間を通して図2-2に例示するような大気中メタン濃度の周期的な日変動が観測された。大気中メタン濃度は深夜から明け方にかけてしばしば極大値をとり、日中には1.8 ppmv 付近まで減少した。この日中の濃度はDlugokencky et al. (1994) による北半球中緯度の十分に混合された大気 (well-mixed air) の平均濃度に近く、若干高い。十分に混合された大気とは大洋上の遠隔地で大きな体積でよく混合

---

<sup>\*</sup> 〒131 東京都墨田区東向島4-1-1 電話(03)3614-1101



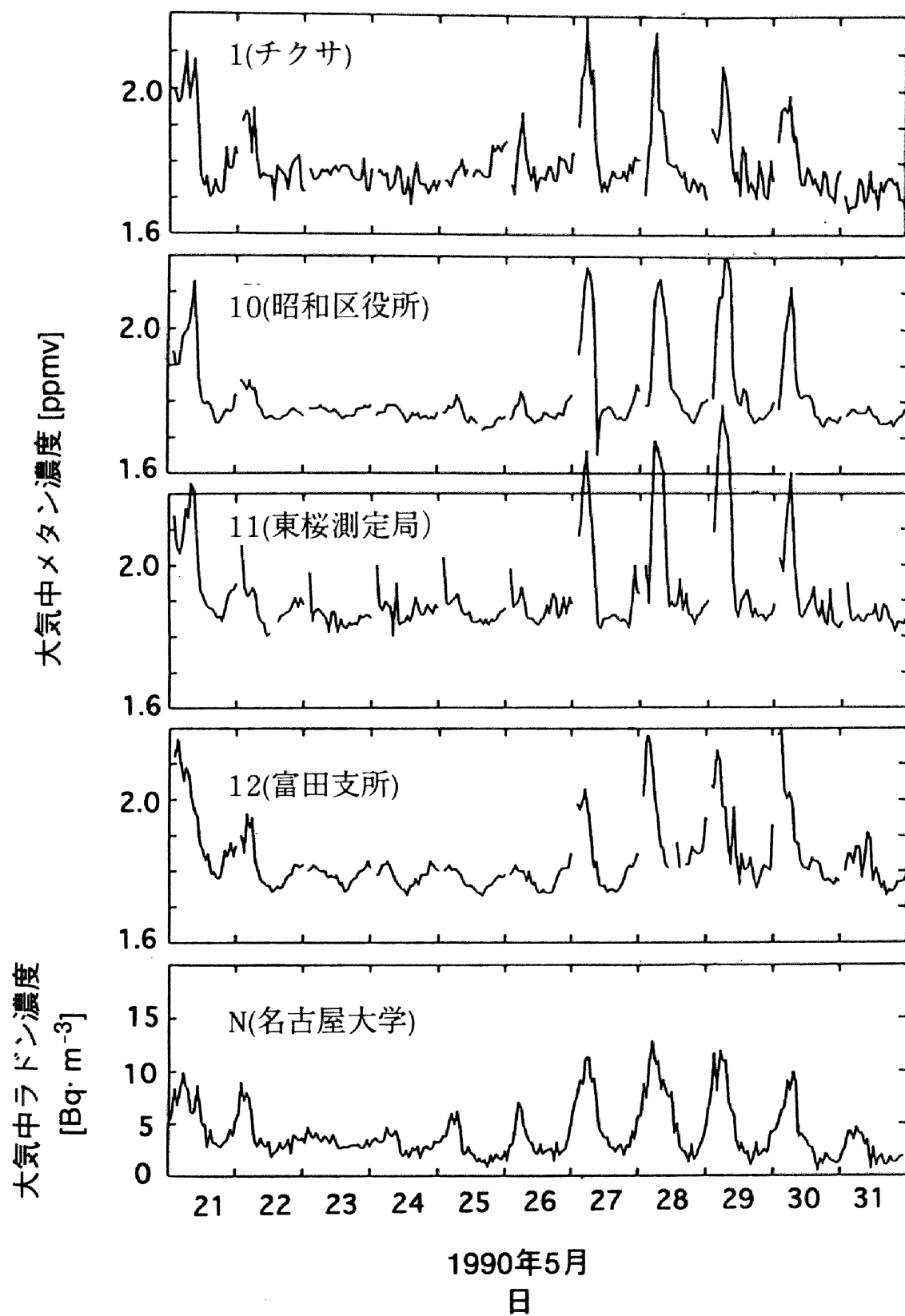


図2-2 大気中メタンおよびラドン濃度の日変動

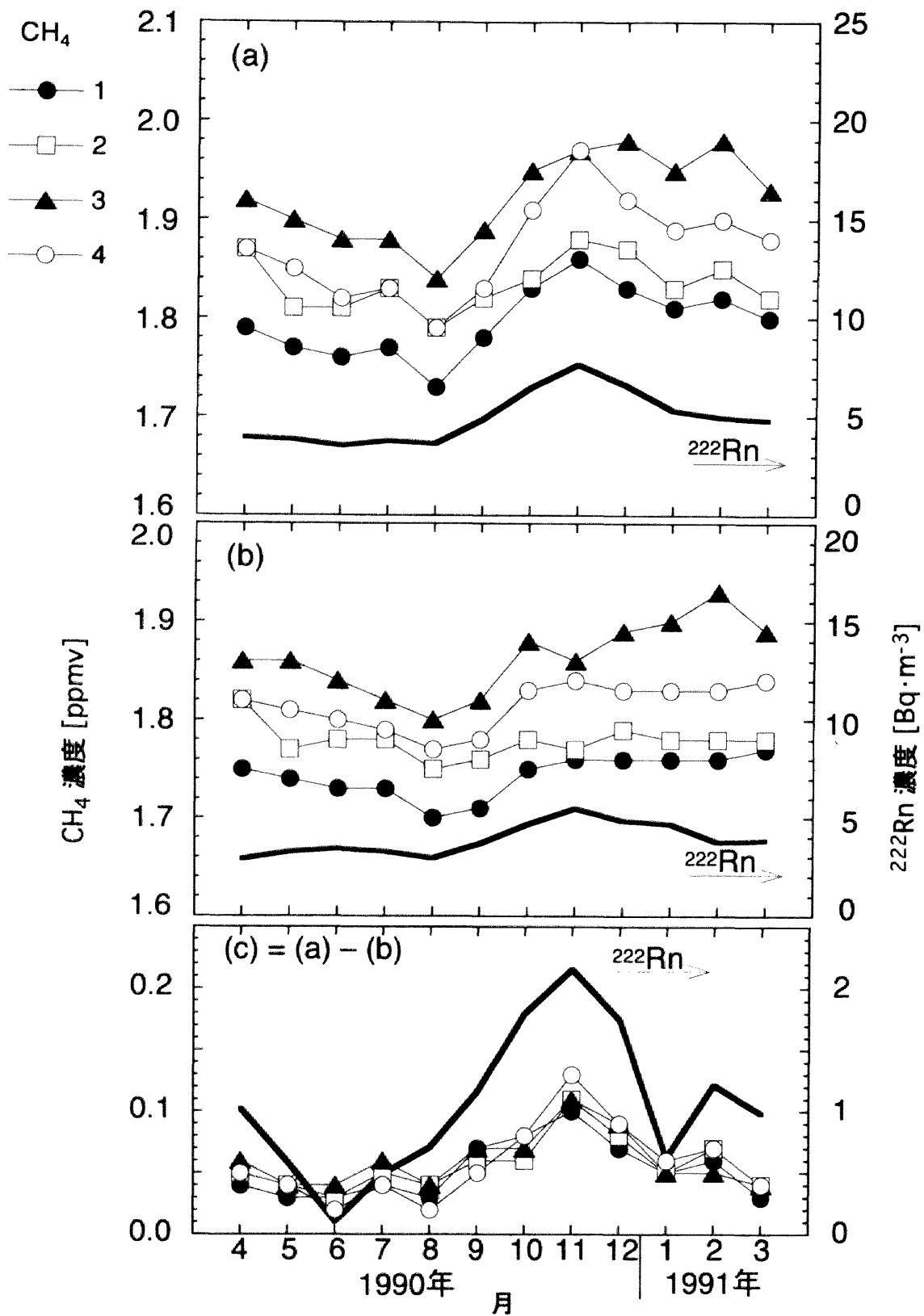


図2-3 大気中メタンおよびラドンの月平均濃度、日中濃度とそれらの差  
測定局1: チクサ, 2: キタ, 3: ナカムラ, 4: ミズホ

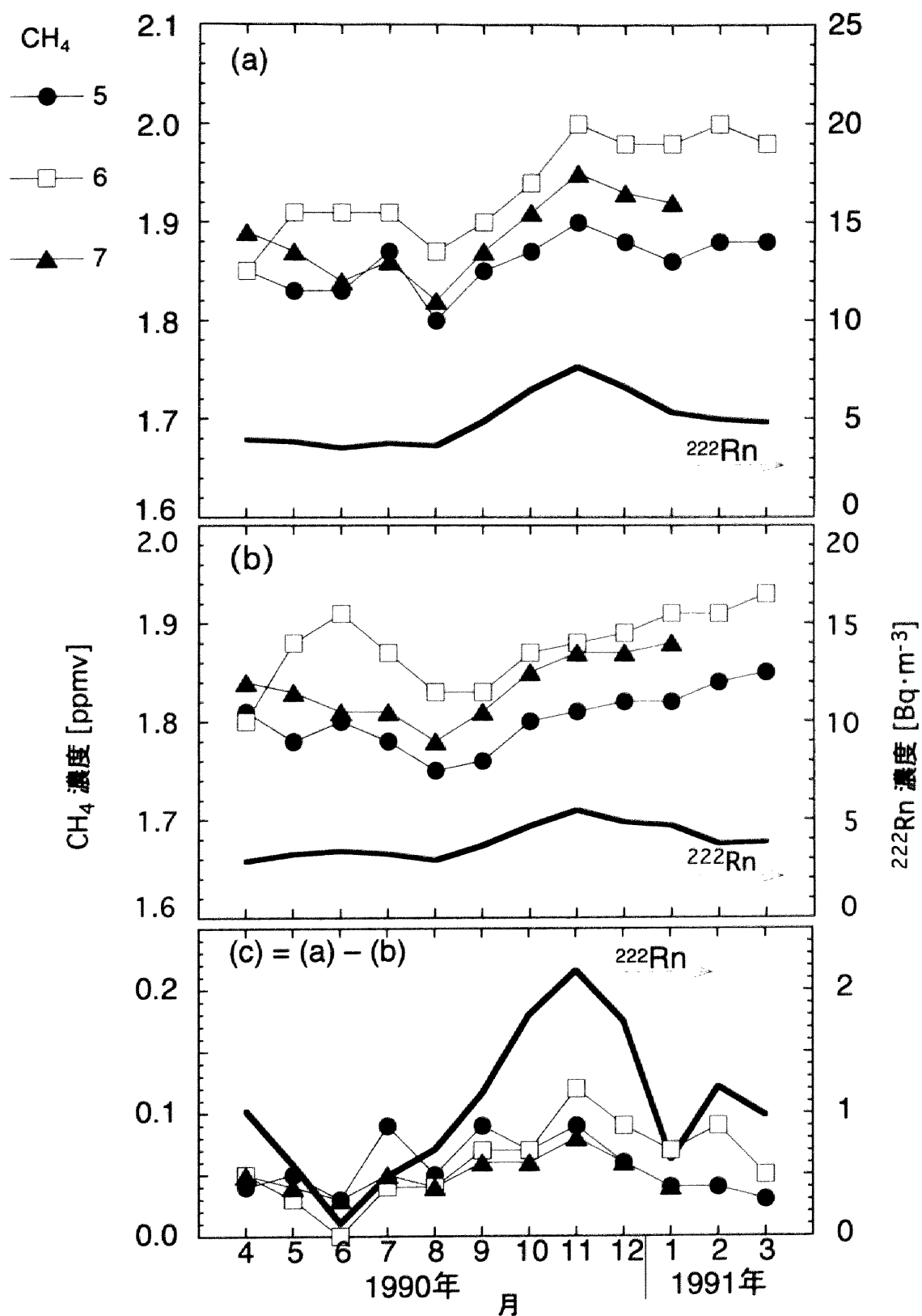


図2-3 大気中メタンおよびラドンの月平均濃度、日中濃度とそれらの差 (続き)  
測定局5: ミナト, 6: 水道局北業務所, 7: 港陽測定局

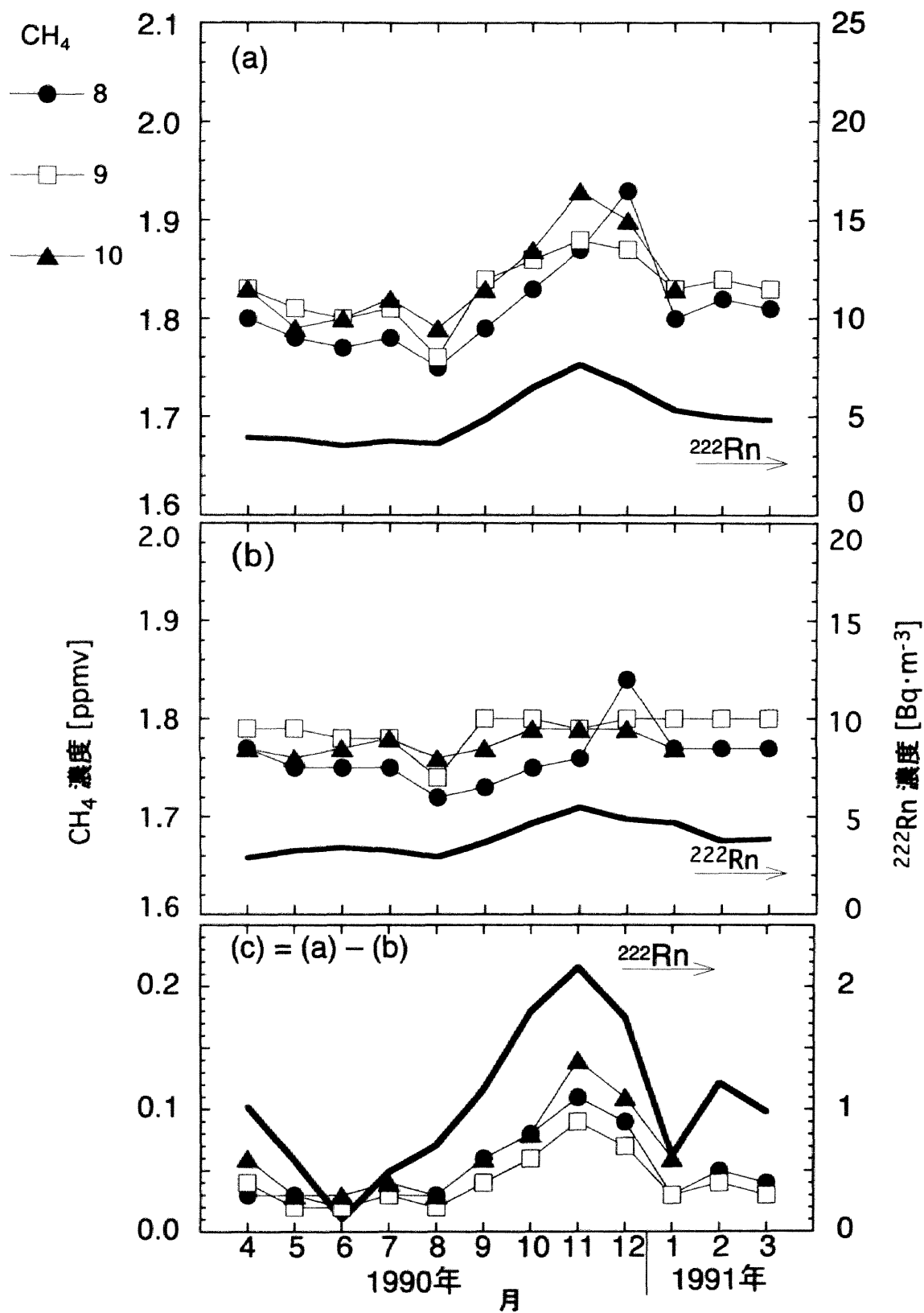


図2-3 大気中メタンおよびラドンの月平均濃度、日中濃度とそれらの差（続き）  
測定局8 熱田区役所, 9: 千竈測定局, 10: 昭和区役所

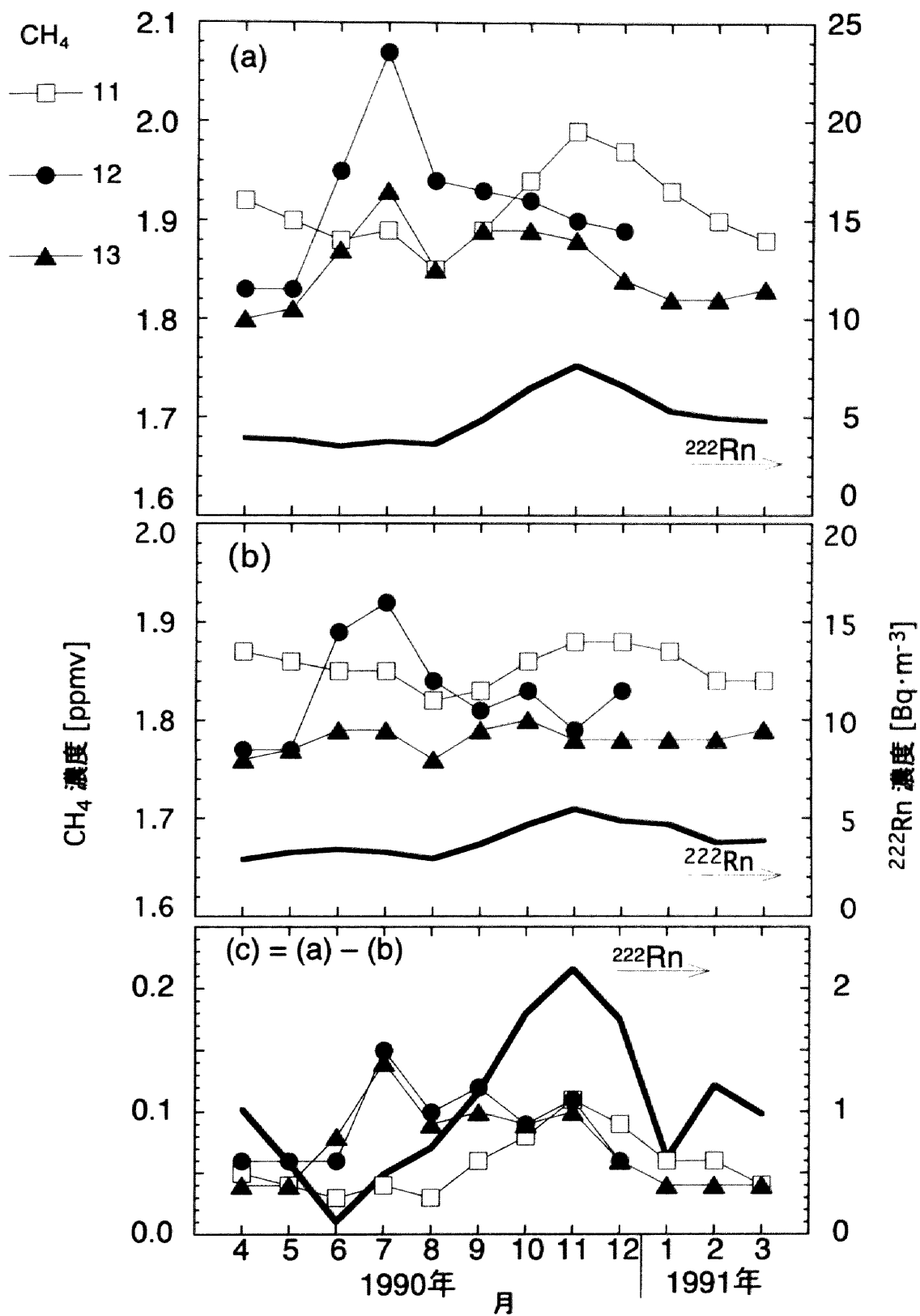


図2-3 大気中メタンおよびラドンの月平均濃度、日中濃度とそれらの差 (続き)  
測定局11: 東桜測定局, 12: 富田支所, 13: 南陽支所

された空気を指し、陸上の特定のメタン発生源の影響により偏向していない平均的な大気とされる。図2-3(a)に年間を通した13の観測局における月平均メタン濃度を、図2-3(b)に11時から16時の間の濃度を平均して得た日中メタン濃度を示す。年間を通して前者が後者を上回っている。

名古屋市域における大気中メタン濃度の日変動は専ら十分に混合された大気の大気中メタン濃度より高い側に振れ、十分に混合された大気中メタン濃度より低い濃度はほとんど観測されなかった。大気中メタン濃度の上昇はメタン発生源からのメタンの大気中への供給によってのみ起こる。一方、大気中濃度の減少は大気の混合による希釈と消滅源によるメタンの消費の2つによる。濃度変動が専ら十分に混合された大気の大気中メタン濃度より高い側に振れるのは、名古屋市域におけるメタンの放出が混合と消費に勝っている、すなわち名古屋市が正味のメタン放出地域となっていることを示す。更に、大気中メタン消滅源が無く、大気の混合による希釈のみによって濃度が減少する場合、大気中メタン濃度は十分に混合された大気の大気中メタン濃度よりも低くなることはない。従って名古屋市域で北半球中緯度の平均大気中メタン濃度より低い濃度がほとんど観測されなかったことは、この地域での大気中メタン濃度の日変動における濃度の減少の機構は混合による希釈が支配的であり、メタンの消費の寄与は小さいことを示す。

図2-3(b)に示した日中濃度の月平均値は、北半球の夏、6～9月にかけて低くなる傾向を示した。この夏の極小はNOAA/CMDLグループの北半球中緯度のデータと合致する(Dlugokencky et al., 1994)。彼らは北半球の高緯度ほどメタン濃度が高く、南半球の高緯度に向かって濃度が減少する緯度方向の濃度勾配の存在を示している。一般に名古屋は夏季、亜熱帯性の太平洋気団におおわれる。名古屋市域での日中濃度の夏季の極小は、メタン濃度の低い低緯度の気団の流入のために濃度の全体のレベルが下がったためと考えられる。

### 2.2.3 日変動の振幅

表2-2に示す測定局13ヶ所の年平均濃度はいずれも2ppmvを下回っている。図2-3

(a)に示した各測定局での月平均メタン濃度でも、測定局No.12の7月を除いて2ppmvを下回っている。名古屋市域の各測定局での大気中メタン濃度レベルで、著しく突出したものはないといえる。

図2-3(c)は月平均の大気中メタン濃度（図2-3(a)）と日中メタン濃度（図2-3(b)）の差を取ったもので、大気中メタン濃度の日変動の振幅の目安となる。測定局No.5, No.12およびNo.13の夏季を除いて年間を通じて月平均濃度と日中濃度の差は各測定局間でほぼ一致している。表2-2に示した1時間平均値の通年の標準偏差（年平均濃度の標準偏差ではない）もNo.12が若干大きいもののほぼ0.14ppmv周辺であり、ほとんど同じである。これらは各測定局でのメタン濃度変動の振幅が同程度の大きさであったことを示している。測定局No.5, 12, 13の夏季の測定結果については2.2.4項で考察する。

測定局が非常に強いメタン発生源に隣接した場合、高い濃度レベルまたは大きな日変動の振幅が観測されると予想される。これに対し、濃度レベル、日変動の振幅で突出した測定局が無いという結果は、名古屋市域には突出したメタン発生源がないか、存在しても少なくとも各測定局の測定値に影響していないことを示すと考えられる。しかし2.2.2項で述べたように名古屋市域は正味のメタン放出地域であることから、測定局はメタン発生源の存在しない地域にあるわけではない。濃度レベル、日変動の振幅が各測定局間で同程度であることから、名古屋市域からのメタン放出は域内にほぼ一様に散在したそれほど強くない発生源によると考えられる。

#### 2.2.4 測定局間の相関

表2-2には市内13ヶ所の測定局間で大気中メタン濃度の1時間平均値の相関係数を通年で算出した結果も示した。これから通年の1時間平均値の相関係数が0.7を越える測定局の位置関係を図2-4に示す。市の東半分、および市の南西部の2つのグループ内でそれぞれ相関係数0.7を越える正の相関が得られた。それぞれのグループの測定局の分布する範囲内で、各測定局での日変動の位相が揃っており、かつ互いの振幅が比例しているといえる。

表 2-2 大気中メタン濃度1時間値の年平均と測定局間の年間の相関

測定局	CH <sub>4</sub> 濃度 [ppmv]		他の測定局との相関係数											
	年平均	標準偏差 <sup>†</sup>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1.80	0.12	0.543	0.582	0.763	0.527	0.667	0.684	0.702	0.729	0.837	0.747	0.424	0.441
2	1.83	0.14	-	0.663	0.554	0.617	0.743	0.615	0.617	0.518	0.684	0.710	0.540	0.548
3	1.92	0.13		-	0.612	0.647	0.704	0.686	0.652	0.569	0.692	0.694	0.507	0.506
4	1.87	0.13			-	0.527	0.688	0.748	0.769	0.767	0.890	0.787	0.353	0.394
5	1.86	0.14				-	0.623	0.665	0.626	0.554	0.619	0.590	0.726	0.745
6	1.94	0.15					-	0.704	0.739	0.622	0.763	0.814	0.518	0.490
7	1.89	0.11						-	0.843	0.789	0.772	0.802	0.444	0.545
8	1.81	0.12							-	0.784	0.897	0.829	0.447	0.481
9	1.83	0.11								-	0.847	0.715	0.413	0.448
10	1.84	0.14									-	0.926	0.421	0.520
11	1.91	0.13										-	0.442	0.477
12	1.91	0.21											-	0.922
13	1.85	0.16												-

† 平均値の標準偏差ではなく、1時間値の月間のばらつきの標準偏差



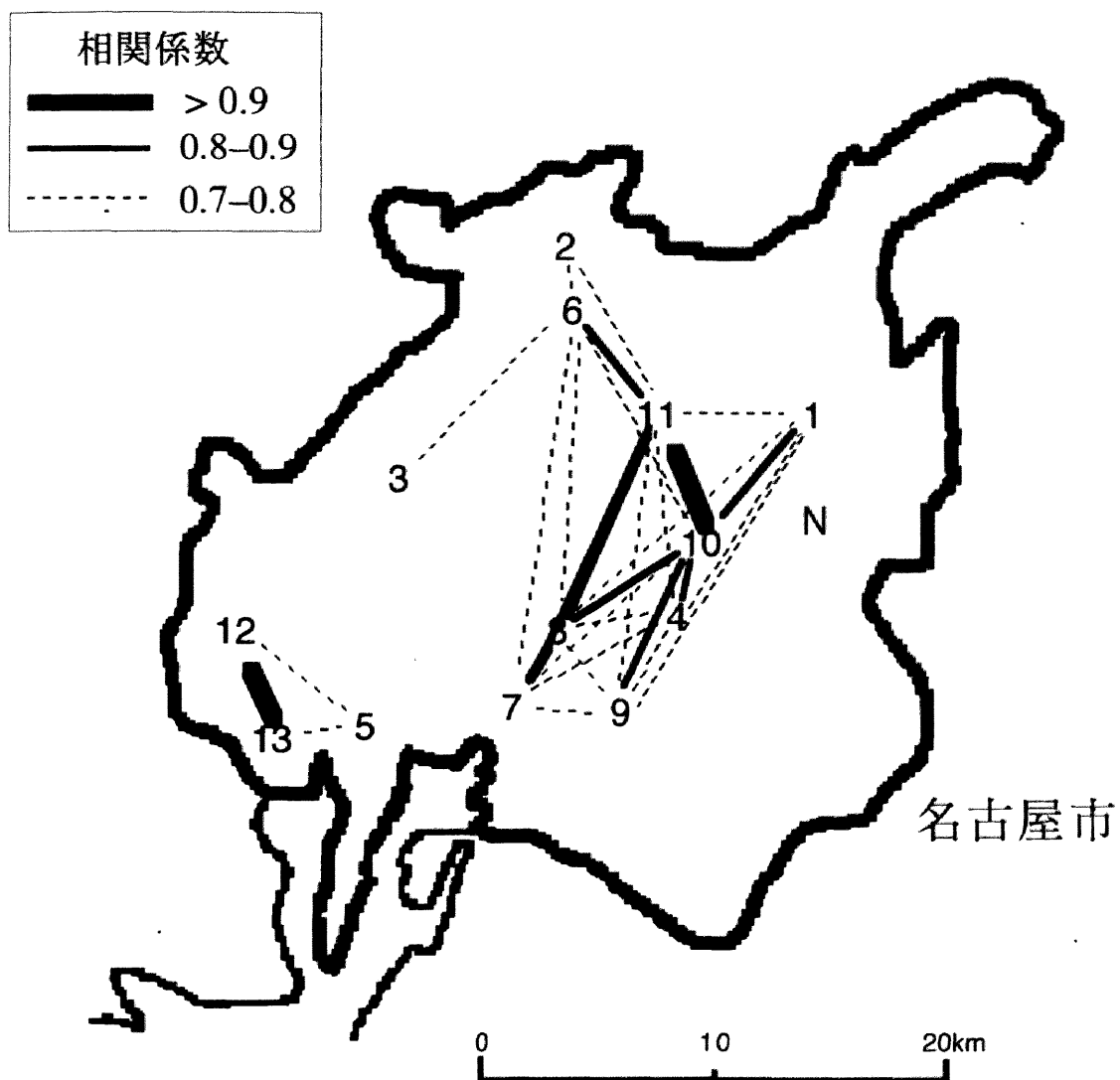


図2-4 各メタン測定局間の大気中メタン濃度1時間平均値の相関  
(1990年4月～1991年3月)

異なるグループに属する測定局間では通年では0.55を越える相関係数は得られなかった。しかし、表2-3に示すように月毎に1時間平均濃度の相関係数を算出すると、異なるグループの測定局間でも相関係数が0.6ないし0.7に改善する。以下の理由により、通年では月毎より相関が悪くなる原因は、大気中メタン濃度の日変動の位相の不一致よりむしろ振幅の比例関係の季節変化であると考察される。図2-3(c)に示した大気中メタン月平均濃度と日中濃度との差は市南西部の測定局No.5, 12, 13を除く測定局では夏季に小さく冬季に大きい。これは日変動の振幅が冬季に大きくなっていることを示す。一方、名古屋南西部に位置する測定局、特にNo.12,13は夏季、6月から8月にかけて月平均濃度（図2-3(a)）が上昇している。これを受けて図2-3(c)が示唆する日変動の振幅が夏季にも大きくなっている。このため市南西部とそれ以外の測定局間では日変動の振幅の比例関係、すなわち散布図をとった場合の直線の傾きが夏季とそれ以外の季節で変化する。そのために通年では散布図がばらついて相関が悪くなるものと考えられる。従って日変動の位相は名古屋市域全体で年間を通じ揃っていると考えられる。

東半分のグループの測定局のほとんどは市街地に位置する。一方、市南西部グループのNo.5,12,13は近郊地域に位置し、周辺には家屋と水田が混在する。この地域はまた木曽川河口域の水田耕作地帯に隣接している。図2-3(c)で市南西部グループの3つの測定局の月平均メタン濃度が極大をとる時期は、水稻の生育期にあたる(Yagi and Minami, 1993; Minami and Neue, 1994)。土地利用を考慮すると市南西部の観測値には、水田からのメタン発生が寄与している可能性がある。水田は主要なメタン発生源の一つであり、市街地の測定局の周囲とは発生源の種類が異なることが日変動の振幅の季節変化の違いの原因と予想される。発生源の種類の違いについては第4章で、炭素同位体比を用いて解析する。

#### 2.2.5 まとめ

以上の考察をまとめると、名古屋市域は、

- (1) 正味のメタン放出地域である。

- (2) 大気中メタン濃度日変動における濃度の減少過程では、メタンの消費よりも大気の混合による希釈の寄与が支配的である。
- (3) 地域内には突出して強い発生源はなく、あまり強くない発生源がほぼ一様に散在する。ただし、夏季には南西部とその他では発生源の差異が予想される。
- (4) 大気中メタン濃度日変動の位相が市域内で揃っている。

という特徴を持っている。(3)については、微視的にはメタンフラックスは一様ではなく、例えば舗装された地面や田畑などの地面の条件によってばらつくものと予想される。しかし巨視的には名古屋市域は面源として取り扱うことができると考えられる。大気中メタン濃度測定局の周辺地域をメタンの面源と仮定し、次節より以上の特徴を持ったメタン発源地域について地域的フラックス評価法を検討する。

表 2-3 大気中メタン濃度1時間値の月平均と測定局間の相関

測定局	CH <sub>4</sub> 濃度 [ppmv]		他の測定局との相関係数											
	平均	標準偏差 <sup>†</sup>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1990年 4月														
1	1.79	0.08	0.424	0.611	0.731	0.525	*	0.603	0.711	0.660	0.777	0.690	0.563	*
2	1.87	0.13	—	0.598	0.527	0.598	*	0.483	0.589	0.472	0.654	0.599	0.618	*
3	1.92	0.11		—	0.667	0.724	*	0.631	0.707	0.566	0.730	0.751	0.754	*
4	1.87	0.10			—	0.599	*	0.701	0.774	0.672	0.825	0.739	0.599	*
5	1.85	0.10				—	*	0.574	0.624	0.520	0.663	0.652	0.734	*
6	1.85	0.13					—	*	*	*	*	*	*	*
7	1.89	0.08						—	0.749	0.720	0.707	0.700	0.600	*
8	1.80	0.09							—	0.790	0.887	0.779	0.596	*
9	1.83	0.10								—	0.783	0.600	0.492	*
10	1.83	0.11									—	0.824	0.656	*
11	1.92	0.11										—	0.729	*
12	1.83	0.10											—	*
13	1.80	0.08												—
1990年 5月														
1	1.77	0.08	0.600	0.671	0.737	0.551	0.731	0.654	0.780	0.569	0.781	0.720	0.608	0.573
2	1.81	0.12	—	0.716	0.507	0.653	0.728	0.446	0.642	0.321	0.594	0.730	0.708	0.679
3	1.90	0.09		—	0.655	0.679	0.733	0.565	0.738	0.455	0.724	0.747	0.741	0.685
4	1.85	0.09			—	0.527	0.731	0.686	0.796	0.606	0.839	0.697	0.567	0.537
5	1.83	0.10				—	0.627	0.527	0.618	0.460	0.580	0.615	0.747	0.751
6	1.91	0.11					—	0.633	0.826	0.401	0.842	0.830	0.696	0.642
7	1.87	0.09						—	0.781	0.735	0.714	0.671	0.571	0.567
8	1.78	0.08							—	0.679	0.898	0.843	0.642	0.602
9	1.81	0.08								—	0.615	0.488	0.481	0.503
10	1.79	0.09									—	0.817	0.597	0.553
11	1.90	0.11										—	0.666	0.633
12	1.83	0.10											—	0.899
13	1.81	0.09												—

† 平均値の標準偏差ではなく、1時間値の月間のばらつきの標準偏差      \* 欠測（測定数が測定機会の30%以下の場合）

表 2-3 大気中メタン濃度1時間値の月平均と測定局間の相関（続き）

測定局	CH <sub>4</sub> 濃度 [ppmv]		他の測定局との相関係数											
	平均	標準偏差 <sup>†</sup>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1990年 6月														
1	1.76	0.09	0.680	0.620	0.716	0.568	0.503	0.606	0.702	0.546	0.826	0.720	0.601	0.555
2	1.81	0.10	—	0.660	0.560	0.596	0.572	0.555	0.635	0.491	0.695	0.664	0.619	0.638
3	1.88	0.08		—	0.562	0.697	0.503	0.683	0.704	0.504	0.694	0.649	0.640	0.678
4	1.82	0.08			—	0.495	0.453	0.624	0.694	0.589	0.778	0.667	0.507	0.454
5	1.83	0.14				—	0.416	0.658	0.628	0.510	0.621	0.544	0.719	0.826
6	1.91	0.12					—	0.446	0.612	0.429	0.621	0.646	0.423	0.417
7	1.84	0.07						—	0.812	0.699	0.748	0.629	0.585	0.607
8	1.77	0.07							—	0.722	0.869	0.766	0.590	0.538
9	1.80	0.09								—	0.666	0.545	0.488	0.443
10	1.8	0.07									—	0.816	0.644	0.582
11	1.88	0.08										—	0.519	0.495
12	1.95	0.21											—	0.809
13	1.87	0.20												—
1990年 7月														
1	1.77	0.11	0.671	0.669	0.738	0.598	0.716	0.706	0.718	0.662	0.806	0.782	0.496	0.519
2	1.83	0.13	—	0.688	0.619	0.608	0.773	0.628	0.635	0.545	0.683	0.693	0.584	0.597
3	1.88	0.13		—	0.672	0.701	0.740	0.756	0.760	0.602	0.736	0.729	0.636	0.659
4	1.83	0.10			—	0.567	0.734	0.805	0.813	0.797	0.875	0.783	0.491	0.507
5	1.87	0.22				—	0.592	0.642	0.626	0.553	0.605	0.566	0.648	0.804
6	1.91	0.12					—	0.717	0.785	0.628	0.814	0.850	0.579	0.554
7	1.86	0.11						—	0.861	0.835	0.813	0.756	0.586	0.624
8	1.78	0.11							—	0.773	0.867	0.789	0.532	0.517
9	1.81	0.11								—	0.782	0.656	0.432	0.512
10	1.82	0.10									—	0.874	0.543	0.525
11	1.89	0.11										—	0.508	0.517
12	2.07	0.37											—	0.755
13	1.93	0.31												—

† 平均値の標準偏差ではなく、1時間値の月間のばらつきの標準偏差

\* 欠測（測定数が測定機会の30%以下の場合）

表 2-3 大気中メタン濃度1時間値の月平均と測定局間の相関（続き）

測定局	CH <sub>4</sub> 濃度 [ppmv]		他の測定局との相関係数											
	平均	標準偏差 <sup>†</sup>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1990年 8月														
1	1.73	0.12	0.665	0.760	0.816	0.635	0.708	0.727	0.795	0.771	0.873	0.831	0.542	0.599
2	1.79	0.13	—	0.786	0.615	0.707	0.856	0.666	0.678	0.605	0.666	0.719	0.656	0.724
3	1.84	0.11		—	0.730	0.788	0.843	0.761	0.781	0.705	0.784	0.803	0.692	0.814
4	1.79	0.10			—	0.616	0.663	0.777	0.849	0.847	0.885	0.820	0.532	0.578
5	1.80	0.15				—	0.731	0.702	0.698	0.638	0.648	0.648	0.730	0.861
6	1.87	0.12					—	0.683	0.734	0.619	0.759	0.818	0.684	0.764
7	1.82	0.10						—	0.875	0.850	0.791	0.775	0.582	0.69
8	1.75	0.09							—	0.917	0.872	0.854	0.560	0.668
9	1.76	0.09								—	0.861	0.800	0.511	0.558
10	1.79	0.09									—	0.936	0.552	0.641
11	1.85	0.10										—	0.599	0.652
12	1.94	0.26											—	0.755
13	1.85	0.19												—
1990年 9月														
1	1.78	0.15	0.508	0.647	0.792	0.507	0.654	0.671	0.616	0.688	0.838	0.755	0.582	0.51
2	1.82	0.16	—	0.691	0.516	0.591	0.785	0.545	0.508	0.468	0.580	0.663	0.649	0.626
3	1.89	0.12		—	0.720	0.728	0.840	0.747	0.720	0.682	0.767	0.824	0.748	0.675
4	1.83	0.12			—	0.537	0.686	0.741	0.690	0.730	0.929	0.814	0.559	0.517
5	1.85	0.16				—	0.709	0.631	0.642	0.505	0.576	0.649	0.823	0.757
6	1.90	0.14					—	0.725	0.734	0.619	0.786	0.888	0.742	0.679
7	1.87	0.11						—	0.790	0.693	0.797	0.794	0.628	0.573
8	1.79	0.13							—	0.692	0.782	0.813	0.599	0.514
9	1.84	0.13								—	0.765	0.692	0.565	0.469
10	1.83	0.13									—	0.944	0.607	0.535
11	1.89	0.12										—	0.680	0.585
12	1.93	0.19											—	0.858
13	1.89	0.19												—

† 平均値の標準偏差ではなく、1時間値の月間のばらつきの標準偏差

\* 欠測（測定数が測定機会の30%以下の場合）

表 2-3 大気中メタン濃度1時間値の月平均と測定局間の相関（続き）

測定局	CH <sub>4</sub> 濃度 [ppmv]		他の測定局との相関係数											
	平均	標準偏差 <sup>†</sup>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1990年 10月														
1	1.83	0.14	0.499	0.535	0.763	0.368	0.611	0.547	0.557	0.687	0.727	0.653	0.512	0.472
2	1.84	0.13	—	0.688	0.630	0.566	0.840	0.628	0.637	0.569	0.682	0.782	0.656	0.628
3	1.95	0.12		—	0.681	0.671	0.757	0.744	0.657	0.628	0.669	0.718	0.769	0.723
4	1.91	0.13			—	0.525	0.763	0.711	0.718	0.782	0.921	0.839	0.617	0.546
5	1.87	0.17				—	0.568	0.673	0.571	0.563	0.496	0.519	0.756	0.617
6	1.94	0.14					—	0.722	0.734	0.673	0.803	0.928	0.669	0.634
7	1.91	0.11						—	0.720	0.766	0.708	0.733	0.715	0.661
8	1.83	0.15							—	0.733	0.739	0.754	0.619	0.579
9	1.86	0.13								—	0.794	0.727	0.626	0.582
10	1.87	0.15									—	0.893	0.611	0.574
11	1.94	0.14										—	0.624	0.594
12	1.92	0.16											—	0.913
13	1.89	0.15												—
1990年 11月														
1	1.86	0.17	0.454	0.397	0.830	0.551	0.601	0.603	0.693	0.810	0.823	0.743	0.541	0.552
2	1.88	0.18	—	0.639	0.549	0.769	0.872	0.654	0.664	0.495	0.634	0.729	0.780	0.74
3	1.97	0.21		—	0.470	0.592	0.631	0.538	0.491	0.410	0.519	0.584	0.620	0.563
4	1.97	0.18			—	0.617	0.715	0.713	0.826	0.901	0.920	0.825	0.599	0.609
5	1.90	0.13				—	0.773	0.716	0.693	0.597	0.666	0.717	0.879	0.891
6	2.00	0.20					—	0.731	0.821	0.659	0.778	0.900	0.785	0.755
7	1.95	0.14						—	0.780	0.688	0.743	0.761	0.684	0.691
8	1.87	0.17							—	0.819	0.847	0.859	0.645	0.665
9	1.88	0.14								—	0.891	0.777	0.560	0.602
10	1.93	0.20									—	0.869	0.677	0.665
11	1.99	0.18										—	0.725	0.71
12	1.90	0.13											—	0.914
13	1.88	0.13												—

† 平均値の標準偏差ではなく、1時間値の月間のばらつきの標準偏差

\* 欠測（測定数が測定機会の30%以下の場合）

表 2-3 大気中メタン濃度1時間値の月平均と測定局間の相関（続き）

測定局	CH <sub>4</sub> 濃度 [ppmv]		他の測定局との相関係数											
	平均	標準偏差†	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1990年 12月														
1	1.83	0.13	0.459	0.400	0.790	0.526	0.497	0.642	0.708	0.752	0.777	0.737	0.519	0.502
2	1.87	0.18	—	0.707	0.566	0.774	0.568	0.573	0.602	0.522	0.696	0.746	0.756	0.649
3	1.98	0.17		—	0.529	0.755	0.579	0.577	0.636	0.508	0.620	0.694	0.692	0.613
4	1.92	0.15			—	0.624	0.582	0.776	0.869	0.872	0.901	0.842	0.614	0.581
5	1.88	0.10				—	0.634	0.650	0.726	0.621	0.726	0.759	0.791	0.793
6	1.98	0.18					—	0.507	0.652	0.577	0.604	0.674	0.607	0.537
7	1.93	0.12						—	0.881	0.746	0.779	0.830	0.576	0.569
8	1.93	0.17							—	0.836	0.925	0.923	0.600	0.623
9	1.87	0.12								—	0.857	0.763	0.597	0.585
10	1.9	0.18									—	0.886	0.680	0.641
11	1.97	0.17										—	0.698	0.642
12	1.89	0.10											—	0.797
13	1.84	0.10												—
1991年 1月														
1	1.81	0.10	0.603	0.643	0.770	0.641	0.729	0.627	0.769	0.789	0.729	0.793	*	0.654
2	1.83	0.11	—	0.723	0.586	0.683	0.858	0.470	0.568	0.562	0.526	0.751	*	0.675
3	1.95	0.09		—	0.648	0.738	0.758	0.508	0.608	0.616	0.641	0.732	*	0.730
4	1.89	0.12			—	0.672	0.664	0.687	0.728	0.801	0.742	0.788	*	0.644
5	1.86	0.07				—	0.698	0.568	0.684	0.659	0.613	0.752	*	0.809
6	1.98	0.15					—	0.512	0.621	0.682	0.481	0.868	*	0.698
7	1.92	0.08						—	0.706	0.673	0.606	0.712	*	0.562
8	1.8	0.08							—	0.761	0.978	0.795	*	0.675
9	1.83	0.08								—	0.724	0.816	*	0.680
10	1.83	0.11									—	0.811	*	0.660
11	1.93	0.12										—	*	0.729
12	1.85	0.06											—	*
13	1.82	0.05												—

† 平均値の標準偏差ではなく、1時間値の月間のばらつきの標準偏差      \* 欠測（測定数が測定機会の30%以下の場合）



表 2-3 大気中メタン濃度1時間値の月平均と測定局間の相関（続き）

測定局	CH <sub>4</sub> 濃度 [ppmv]		他の測定局との相関係数											
	平均	標準偏差†	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1991年 2月														
1	1.82	0.11	0.481	0.548	0.776	0.574	0.616	*	0.639	0.794	*	0.705	*	0.558
2	1.85	0.12	—	0.536	0.570	0.632	0.771	*	0.642	0.521	*	0.666	*	0.672
3	1.98	0.13		—	0.503	0.580	0.551	*	0.470	0.488	*	0.564	*	0.572
4	1.90	0.12			—	0.627	0.654	*	0.734	0.863	*	0.760	*	0.640
5	1.88	0.07				—	0.664	*	0.706	0.655	*	0.665	*	0.801
6	2.00	0.14					—	*	0.769	0.661	*	0.770	*	0.705
7	1.95	0.13						—	*	*	*	*	*	*
8	1.82	0.09							—	0.814	*	0.758	*	0.734
9	1.84	0.08								—	*	0.740	*	0.656
10	—	—									—	*	*	*
11	1.90	0.11										—	*	0.685
12	—	—											—	*
13	1.82	0.06												—
1991年 3月														
1	1.80	0.09	0.576	0.532	0.393	0.560	0.664	*	0.767	0.729	*	0.719	*	0.530
2	1.82	0.07	—	0.541	0.295	0.546	0.700	*	0.630	0.504	*	0.672	*	0.547
3	1.93	0.08		—	0.365	0.592	0.602	*	0.645	0.526	*	0.574	*	0.519
4	1.88	0.16			—	0.379	0.354	*	0.463	0.470	*	0.388	*	0.449
5	1.88	0.06				—	0.618	*	0.717	0.574	*	0.633	*	0.692
6	1.98	0.11					—	*	0.757	0.638	*	0.816	*	0.585
7	1.88	0.05						—	*	*	*	*	*	*
8	1.81	0.07							—	0.894	*	0.839	*	0.706
9	1.83	0.07								—	*	0.689	*	0.591
10	—	—									—	*	*	*
11	1.88	0.09										—	*	0.672
12	—	—											—	*
13	1.83	0.05												—

† 平均値の標準偏差ではなく、1時間値の月間のばらつきの標準偏差 \* 欠測（測定数が測定機会の30%以下の場合）

## 2.3 大気中ラドン濃度変動との比較

### 2.3.1 測定法

大気中ラドン濃度測定は名古屋大学構内において、飯田らによって開発された静電捕集式ラドンモニター（ERM）を用いて1985年から行われている (Iida et al., 1991)。図2-5にERMの構成図を示す。空気は地上1mから連続的に採取され、フィルターによるエアロゾルと大気中ラドン娘核種の除去、5酸化2リンを使用した除湿器による空気中の水蒸気の除去の後、容積0.0167m<sup>3</sup>の半球容器に導入される。試料空気が半球容器内に滞留する間に新たに生成したラドン娘核種の帯電成分は、ZnS(Ag)シンチレーター表面に貼ったアルミマイラー電極上に静電的に捕集される。ラドン濃度は、捕集された娘核種からの $\alpha$ 粒子をシンチレーターおよび光電子増倍管を用いて計数して算出される。ERMの検出下限濃度は約0.3 Bq・m<sup>-3</sup>である。

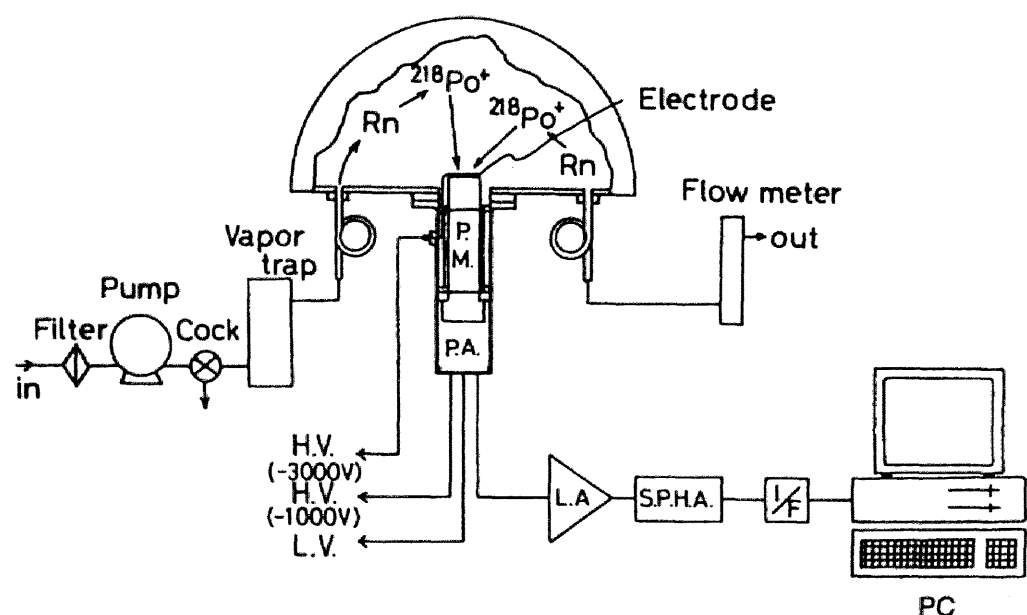


図2-5 静電捕集式ラドンモニター（ERM）の構成

### 2.3.2 大気中ラドンに関する知見

ラドンは地表から放出される大気中微量成分である。ラドン発生源は陸上ではほぼ均一な面源として存在する。ラドンは希ガスであるため、大気中の輸送は大気の流れ、拡散に従う。大気からの除去はその放射性壊変のみによる。図2-2の最下段は名古屋大学で観測された大気中ラドン濃度の1時間平均値の変動の例である。大気中ラドン濃度は夜間から日の出にかけてしばしば極大をとり、日中に減少する日変動を示す。

大気境界層中におけるラドン濃度の日変動は主として大気の安定、不安定のような気象条件によって説明される。一般に大気が安定となる夜間から明け方にかけて、地面から散逸したラドンは地表付近の大気中に留まり、ラドン濃度の上昇の原因となる。日中は太陽放射による地表の加熱により大気は不安定となる。大気の強い混合、拡散によってラドンは速やかに上空に輸送され、地表付近の濃度は下がる(Jacobi and André, 1963; Sakashita et al., 1994; Butterweck et al., 1994)。

大気中ラドンは日変動成分とバックグラウンド成分からなると考えることができる。前者は主に測定地点の10数km以内で発生し、大気中濃度の日変動の振幅を形成する。後者はそれ以遠のより大きな範囲から移流・拡散して、観測点の大気中ラドン濃度日変動にベースラインとして寄与することが数値シミュレーションで示されている(村上, 1993; Sakashita et al., 1994; 坂下ら, 1996)。

名古屋市内およびその周辺における、地面から大気へのラドンの散逸率はほぼ一定の水平分布であることが幾つかの研究で示されている。東條(1989)は名古屋大学の構内と周辺、および名古屋市周辺地域における、降雨時以外のラドンの大気への散逸率を測定し、ほぼ  $10 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  の一様な地域分布を得た。Yamanishi et al. (1991)は名古屋の周辺約100kmの地域内の平均大気中ラドン濃度の地域分布を測定し、名古屋市域では平均ラドン濃度がほぼ一定であることを示した。池辺ら(1993)によると、名古屋を含む東海地方において大気中ラドン平均濃度と地表からのラドン散逸率には図2-6に示す直線関係が認められる。従ってYamanishi et al. (1991)の示

す一様な平均ラドン濃度分布から、市内のラドン散逸率の分布はほぼ一定といふことができる。下ら(1981)は名古屋市内および周辺におけるほぼ均一なラドンの短半減期娘核種濃度分布を得ている。

池辺ら(1993)は図2-6の直線の切片は大気中ラドンのバックグラウンド成分の平均的大きさを表すと説明している。すなわち直線の傾きはラドンの日変動成分によって形成されるといふ。図2-6に示したラドン平均濃度と散逸率の相関関係は、大気中ラドンの日変動成分の大きさが気象条件とラドンの大気中への散逸率の双方によって決定されることを示す。上述のように日変動成分は観測点近傍から発生したラドンで構成されるので、大気中ラドン濃度は観測点周辺地域のラドン散逸率の情報を含んでいるといえる。

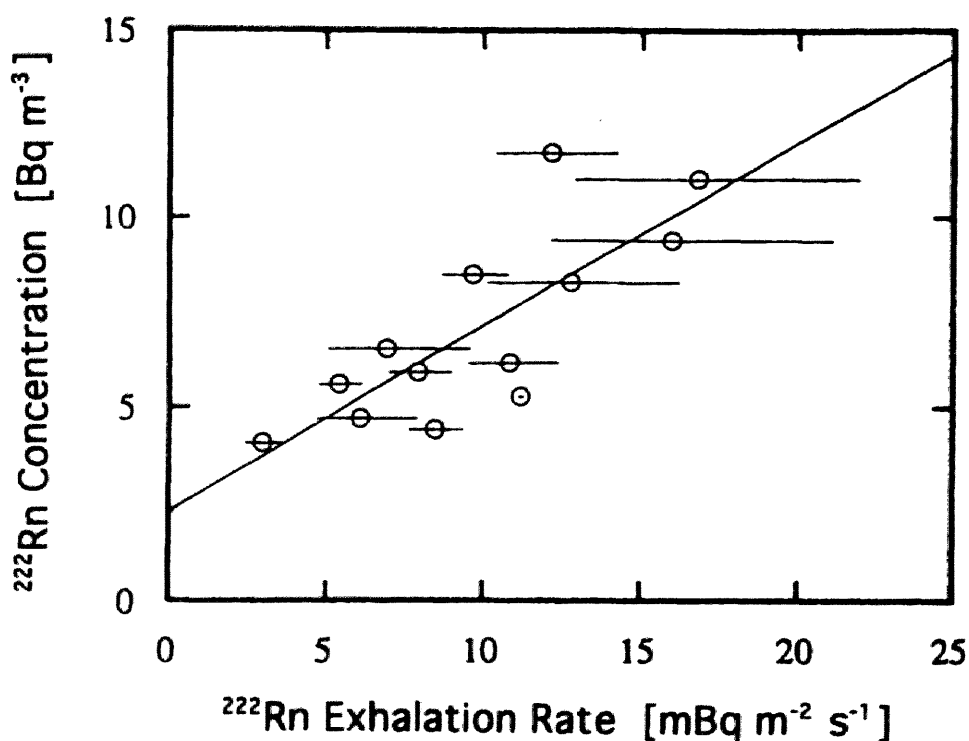


図2-6 大気中ラドンの年平均濃度と散逸率の直線関係 (池辺ら, 1993)

### 2.3.3 大気中メタンとラドンの濃度日変動の比較

図2-2に例示したように、市内における大気中メタン濃度とラドン濃度の日変動は年間を通してほぼ同位相である。図2-3(a)に示した1990年4月から1991年3月までの期間についての月平均ラドン濃度も、市南西部を除いた市内のメタン濃度の月平均濃度と同位相の季節変動を示した。同期間の名古屋大学における大気中ラドン濃度の日平均値と各メタン測定局における日平均メタン濃度との相関の季節変化を図2-7に示す。日平均を用いたのはラドン濃度測定値の精度が、ラドン濃度が大きく変化したときに悪くなるためである。また、大気中ラドン濃度の日変動の位相が、大気中メタン濃度の日変動の位相に対して1～2時間遅れる傾向が観測された(間瀬, 1996)。位相がずれる理由は未だ不明であるが、両者の濃度の極大の出現は良く対応しているので、日平均濃度を採用する。図2-7に示す大気中メタンおよび大気中ラドンの日平均濃度の相関係数はほぼ年間を通して0.6を越えるものが多い。

以上のことから、名古屋市域では、大気中メタンとラドン濃度の観測結果は日変動、季節変動共に類似しているといえる。6月、7月に一様に相関が悪いのは梅雨のため大気が不安定で日変動の振幅が小さくなり、相対的にばらつきが大きくなったためと考える。

次にメタンとラドンの大気中での性質の類似について考える。メタンもラドンも共に地表面から大気中に放出される。放出後、大気中のメタンの寿命は10数年である。また2.2.2項の考察により、名古屋市域ではメタンの消費の寄与は小さいと考えられる。一方ラドンの大気中からの除去は半減期3.824dの放射壊変のみによって行われる。散逸率  $E$  [ $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ]で放出された後に単位面積当たりの大気の気柱内に存在するラドンの数を  $N(t)$  [ $\text{m}^{-2}$ ]とすると、以下の微分方程式が成り立つ。

$$\frac{dN(t)}{dt} = E - \lambda N(t) \quad (2-1)$$

ここで $\lambda$ はラドンの崩壊定数である。式(2-1)を初期条件  $N(0)=0$  で解くと、

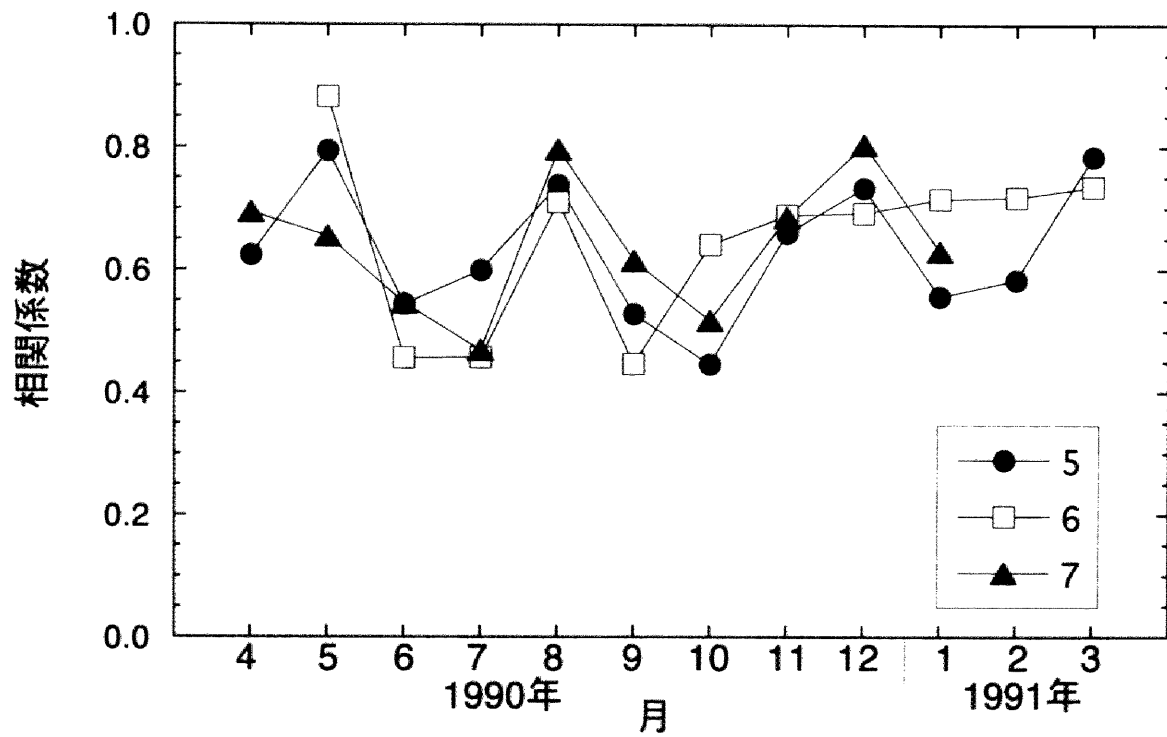
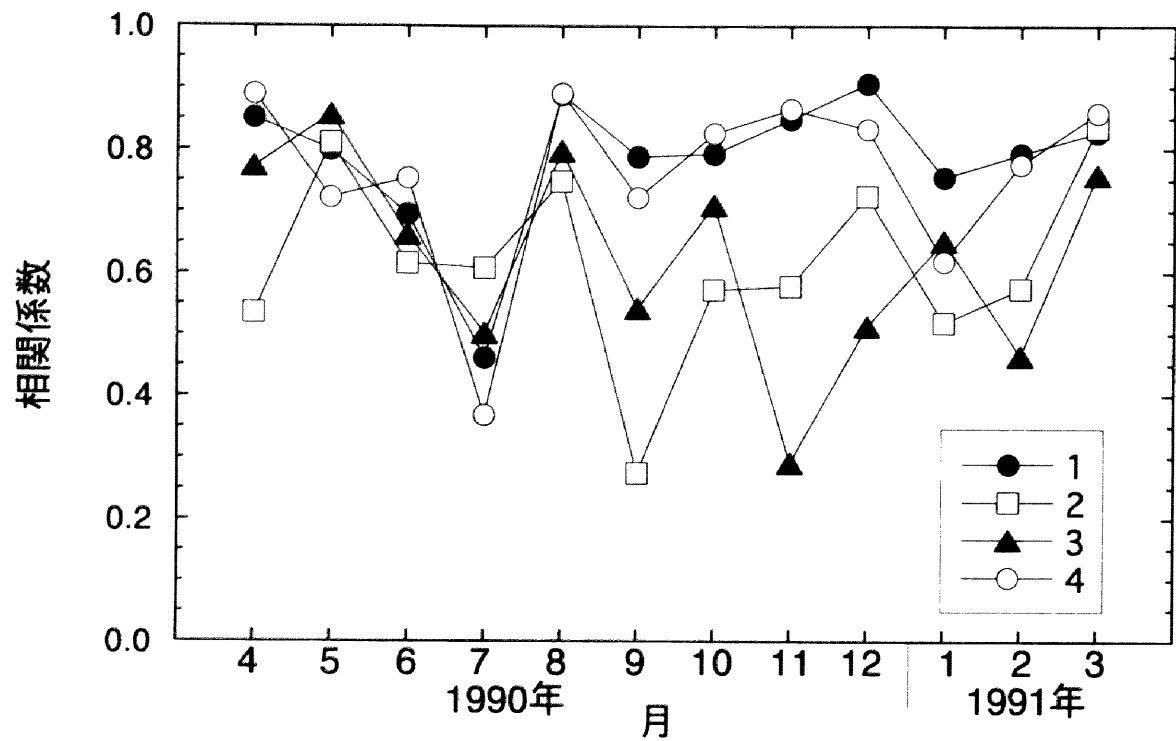


図2-7 大気中ラドンと大気中メタンの日平均濃度の相関係数

測定局1: チクサ, 2: キタ, 3: ナカムラ, 4: ミズホ測定局5: ミナト, 6: 水道局北業務所, 7: 港陽測定局

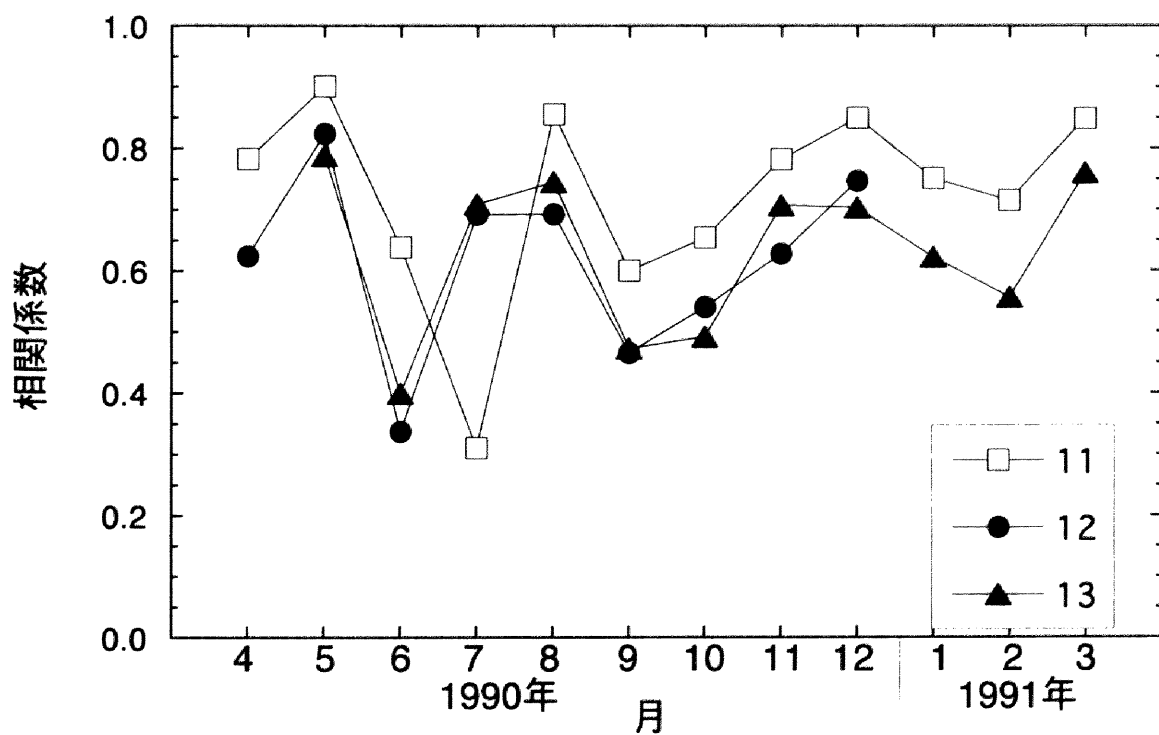
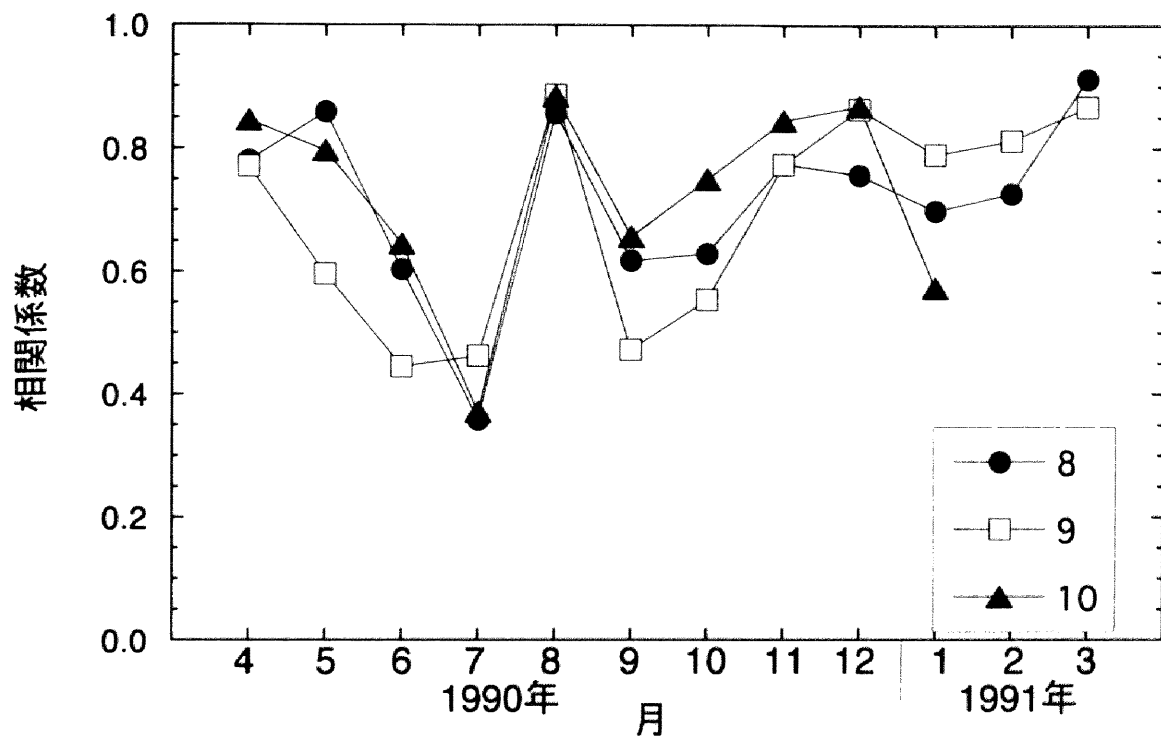


図2-7 大気中ラドンと大気中メタンの日平均濃度の相関係数（続き）  
 測定局8: 熱田区役所, 9: 千竈測定局, 10: 昭和区役所, 11: 東桜測定局, 12: 富田支所, 13: 南陽支所

$$N(t) = \frac{E}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2-2)$$

を得る。従って散逸開始から時間  $t = T$  までの間に大気中に放出されたラドンのうち放射壊変を免れ大気中に滞留している割合  $r$  は、

$$r = \frac{N(T)}{ET} = \frac{1}{\lambda T} (1 - e^{-\lambda T}) \quad (2-3)$$

で表される。日変動においてピークを作り出すラドンはせいぜい夜間の12時間以内に観測地点の周辺地域の地表から大気中に放出され、地表付近の大気中に滞留している成分と考えられる。式(2-3)で  $t = 12 \text{ h}$  とすると、 $r = 0.956$  を得る。12時間にわたって連続して散逸したラドンはその95.6%が壊変せずに大気中に残る。日変動を論じる限りでは大気中ラドンの放射壊変による減少は重要ではなく、従ってメタン、ラドンは双方ともほとんど大気中から除去されずに残るといえる。

これらの大気中濃度変動の観測結果および大気中での性質の類似性から、地表から大気中に放出された後のメタンとラドンの大気中の挙動は類似していると考えられる。ラドンに関する知見から、名古屋市街地におけるメタン濃度の変動もラドン同様に大気の安定、不安定といった気象条件に影響されていると推測される。さらに大気中メタンもラドンと同様に日変動成分とバックグラウンド成分からなり、メタンの日変動成分は測定局の周辺地域から供給され、バックグラウンド成分は世界的な平均に対応すると考えられる。

2.2.4項に述べたように名古屋市域の各測定局における大気中メタン濃度の日変動の観測結果は同位相である。大気中メタン濃度の日変動がラドンと同様に気象条件によるのならば、この結果は名古屋市域は気象条件が共通していることを示す。図2-3(c)より、ラドン濃度も南西部グループを除いた測定局でのメタン濃度も共に冬期に日変動の振幅が大きい。Sakashita et al. (1994)は数値計算を散逸率一定の条件で行い、冬期に日変動成分の寄与が大きくなる傾向を得ている。従って冬期に両者の日変動の振幅が大きくなるのは大気がより安定するためと考えられる。



## 2.4 地域的メタンフラックスの評価

本研究では大気中のメタンとラドンの類似点に着眼し、都市域からの地域的メタンフラックスの評価を行った。Dörr et al. (1983)は3日間の大気中二酸化炭素およびラドン濃度の日変動の比較から、二酸化炭素のフラックスを求めた。他にも幾つか大気中ラドン濃度の変動を用いて大陸性と海洋性の気団を識別し、二酸化炭素や非メタン炭化水素のフラックスを求めた例がある(Bonsang and Lambert, 1985; Levin, 1987; Gaudry et al., 1990)。本研究の方法はラドンの日変動に着目した点でDörr et al. (1983)の方法に近い。

### 2.4.1 大気中ラドンおよびメタンの2成分モデル

大気中ラドン濃度は日変動成分とバックグラウンド成分で構成される。日変動成分の振幅は気象条件と地域からの散逸率の双方に依存する。従って、大気中ラドン濃度  $C_{Rn}$  は次のように表現できる。

$$C_{Rn} = K E_{Rn} + B_{Rn} \quad (2-4)$$

ここで、式(2-4)の右辺の第1項は日変動成分を表し、 $K$  は気象条件に関する係数、 $E_{Rn}$  は地域の代表的ラドン散逸率、そして  $B_{Rn}$  は大気中ラドン濃度のバックグラウンド成分である。図2-8に2成分モデルの概念図を示す。名古屋市周辺ではラドン散逸率の水平分布はほぼ一定であるので一様な面源として扱うことができる(2.2.2項参照)。東條(1989)は雨天を除く名古屋大学周辺のラドン散逸率を測定し、ほとんどそれが日変動しないことを見いだした。従って  $E_{Rn}$  は時間的に一定として扱う(池辺ら, 1993)。 $B_{Rn}$  の変動は日変動成分の振幅に比べて小さい (Sakashita et al., 1994) ので、近似的に一定とすると、大気中ラドン濃度の日変動による変位  $\Delta C_{Rn}$  は、

$$\Delta C_{Rn} = \Delta K E_{Rn} \quad (2-5)$$

と表すことができる。ここで $\Delta K$ は気象条件の変化に対応する。

2.2.5項で述べたように、名古屋市域内のメタン測定局の周辺地域は微視的にばらついても巨視的には一様なメタンの面源と捉えることができる。これはラドンの一様な散逸率分布と類似する。また、大気中での挙動の類似性から大気中メタンもまた日変動成分とバックグラウンド成分から構成されると考えられるので、式(2-4)と同様に大気中メタン濃度  $C_{CH_4}$  は、

$$C_{CH_4} = K E_{CH_4} + B_{CH_4} \quad (2-6)$$

と表現できる。ここで  $E_{CH_4}$  は地域的メタンフラックス、 $B_{CH_4}$  は大気中メタン濃度のバックグラウンド成分である。日変動の時間スケールでは名古屋市域における大気中メタンの消費の寄与は、大気の混合による希釈にくらべ小さいと考えられるので、近似的に無視する。もしラドン散逸率に対してメタンフラックスが短期間で大きく変化した場合、その変化は大気中メタン濃度に反映され、両者の相関係数は小さく

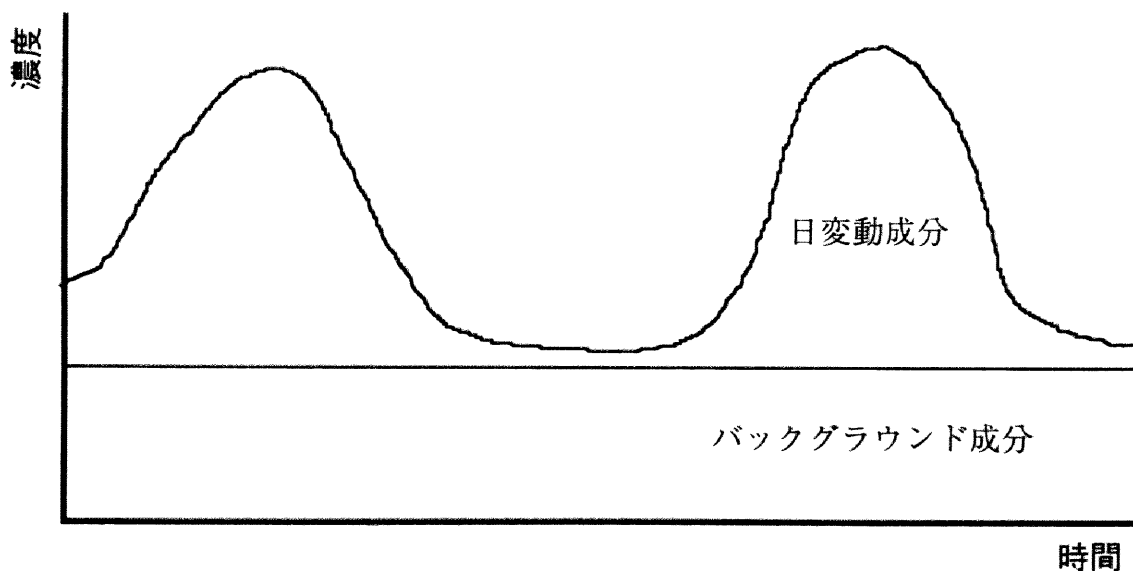


図2-8 2成分モデルの概念図

なるはずである。図2-7に示した両者の良い相関から、短期間のメタン発生強度 $E_{CH_4}$ は一定と仮定できる。メタン濃度は日中、十分に混合された大気のメタン濃度近くまで下がることから $B_{CH_4}$ もまた短い期間では一定と仮定できる。従って、メタン濃度の変化 $\Delta C_{CH_4}$ は

$$\Delta C_{CH_4} = \Delta K E_{CH_4} \quad (2-7)$$

と表せる。気象条件は大気中ラドン、メタンの両者に共通しているので、式(2-5)と式(2-7)の $\Delta K$ は同一である。従って式(2-5)と式(2-7)から

$$\frac{\Delta C_{CH_4}}{\Delta C_{Rn}} = \frac{E_{CH_4}}{E_{Rn}} \quad (2-8)$$

を得る。

式(2-8)の $\Delta C_{CH_4} / \Delta C_{Rn}$ の値は、図2-9に例示するような大気中メタンとラドン濃度の日平均値の散布図において、最小自乗法によって求めた回帰直線の傾きより算出できる。本研究では全てのメタン測定局について全期間にわたり、 $E_{Rn}$ として東條(1989)による名古屋市域の代表的なラドン散逸率、 $10 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ を用いた。名古屋市域の各メタン測定局の観測を元に1990年4月から1991年3月まで月毎に求めた地域的メタンフラックスを図2-10に示す。誤差は回帰直線の傾きの標準偏差から求めた。

#### 2.4.2 名古屋市域における地域的メタンフラックス

図2-10に示した地域的メタンフラックスについて、No.5, 12, 13を除いた10の測定局の観測値から算出した地域的メタンフラックスは8月にわずかに極大を示すものの、年間を通して $0.01$ ないし $0.02 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 程度でほぼ一定であった。この10の測定局は2.2節で市の東半分のグループとまとめた測定局に一致し、市街地域に位置する。市街地では年間を通じてメタンの放出量はほとんど変化しないといえる。これらの測定局では図2-3(c)に見るように日変動の振幅が夏季に小さく冬季に大きくなる傾向を示す。従って地域的メタンフラックスは通年でほとんど変化しないことは、冬季

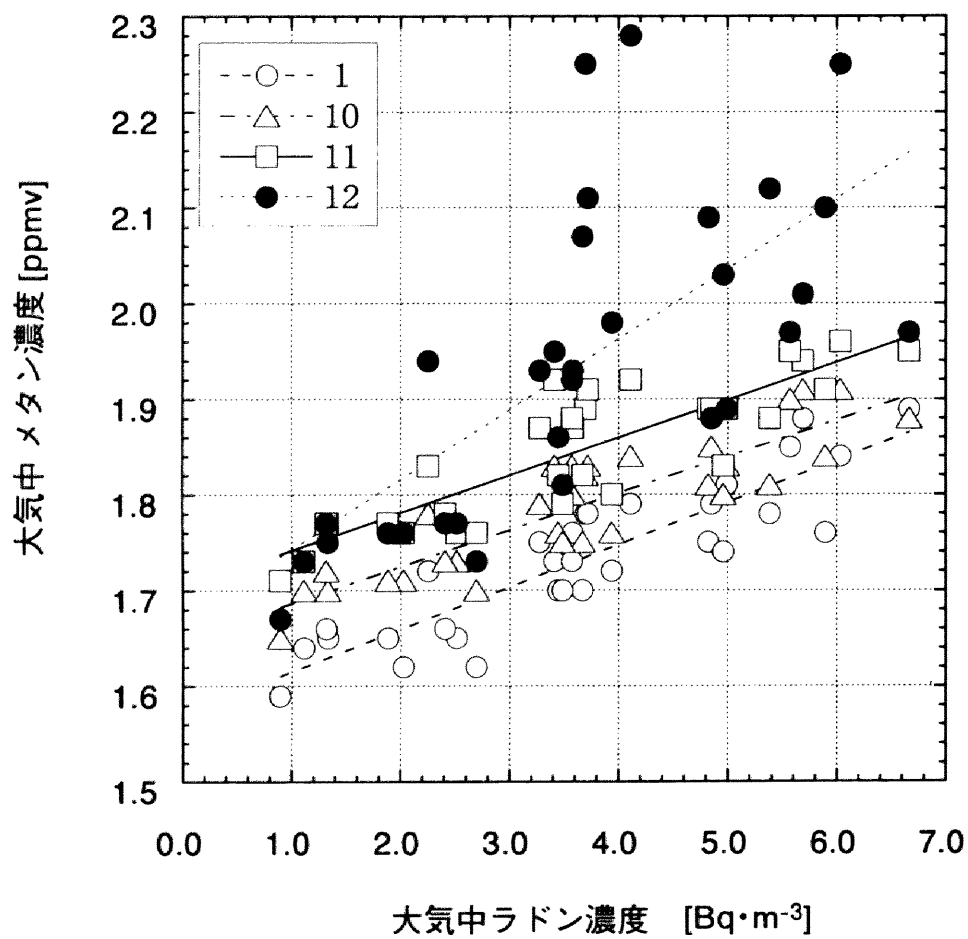


図2-9 大気中メタンおよびラドンの日平均濃度の散布図の例（1990年8月）  
 測定局1: チクサ, 10: 昭和区役所, 11: 東桜測定局 12: 富田支所

の振幅の増大が冬季のより安定な気象条件によるという解釈に合致する。

2.2節で市の南西のグループとした測定局No.5, 12, 13では7月および8月まで、地域的メタンフラックスの計算結果に大きな増大が見られる。東半分のグループより1ヶ月早く、7月に極大となる。その後9月には急激に減少し、東半分のグループと同程度の地域的メタンフラックスとなる。7～8月は水稻の生育期にあたり、水田には水が張られる(Yagi and Minami, 1993; Minami and Neue, 1994; 八木ら, 1994)。住宅と水田が混在している測定局周辺の土地利用から、7～8月のフラックスの増大は水田からの付加的なメタン発生に関連すると考えられる。水稻の出穂の時期や、収穫前には水田から水が抜かれる。灌水していない水田では嫌氣的な雰囲気を作られないため、微生物によるメタン生成は起こらない。これが9月のフラックスの急激な減少に対応する。市南西部の測定局の地域的メタンフラックスの計算結果は冬季には $0.005\text{gCH}_4\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 程度で、市街地よりも低い傾向を示す。冬季、灌水していない水田はメタン発生源として機能しないため、水田が広く分布する近郊ではかえって地域的メタンフラックスが小さくなると考えられる。

市街地、および近郊域は人為的な環境であるので、存在するメタン発生源は人為的なものの占める割合が高いと予測される。地域的メタンフラックスの評価結果の季節変動により、市南西部の近郊域では水田の寄与が示唆される。発生源の種類と構成等の質的な評価については炭素同位体比を用いて解析を行った。これについては第4章で述べる。

#### 2.4.3 地域的メタンフラックスの計算値の妥当性

本研究の地域的メタンフラックスの評価法を名古屋市域に適用して得られた値は $0.0039\text{gCH}_4\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ （測定局No.13, 1991年2月）から $0.0601\text{gCH}_4\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ （測定局No.12, 1990年7月）の間であった。本手法によって評価されるのは個々の発生源からの直接のフラックスを算出したものではないため、他のフラックス測定例との直接の比較は難しい。目安として主要なメタン発生源である水田からのフラックスと比較、検討すると、Yagi and Minami (1993)は1988年から1990年にかけて、茨城県

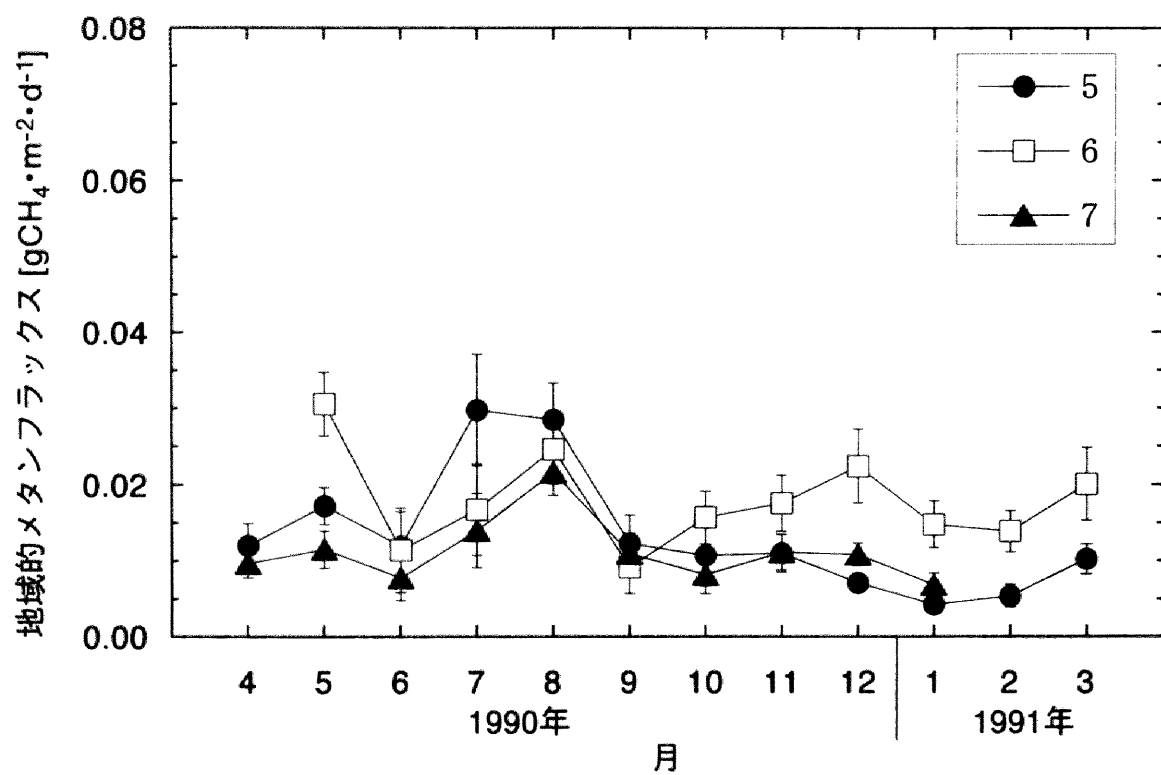
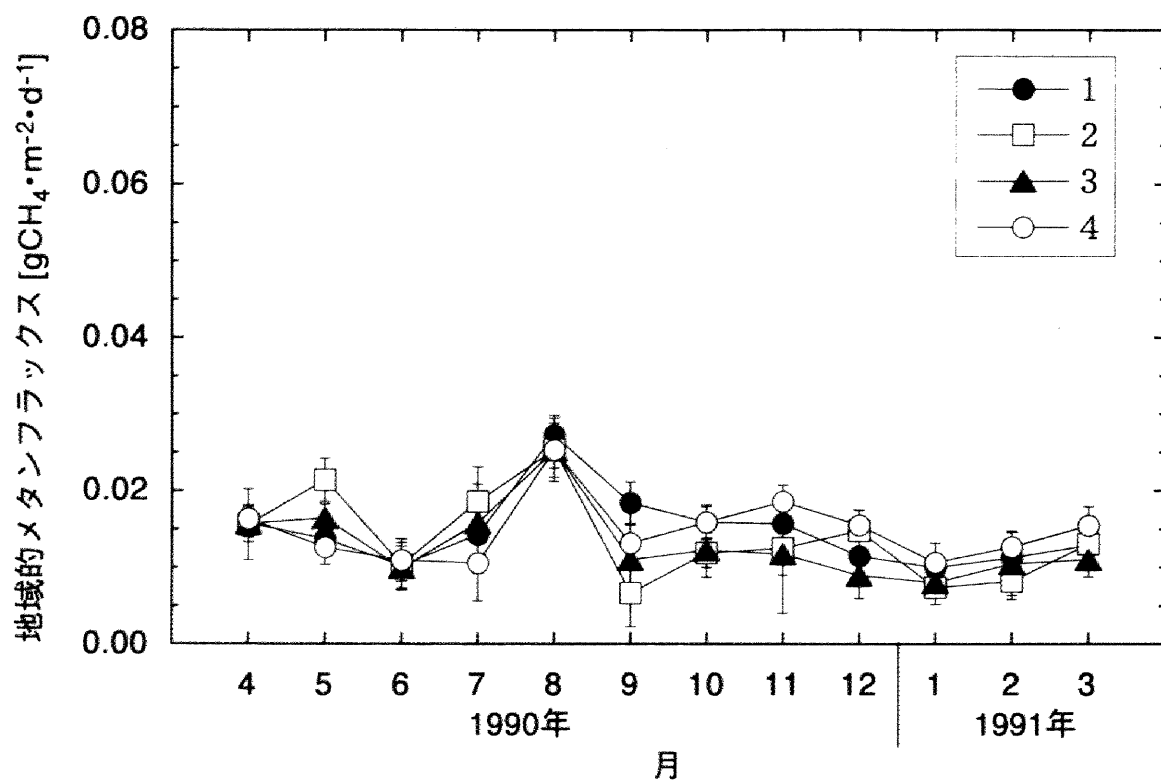


図2-10 地層的メタンフラックスの計算結果

測定局1: チクサ, 2: キタ, 3: ナカムラ, 4: ミズホ測定局5: ミナト, 6: 水道局北業務所, 7: 港陽測定局

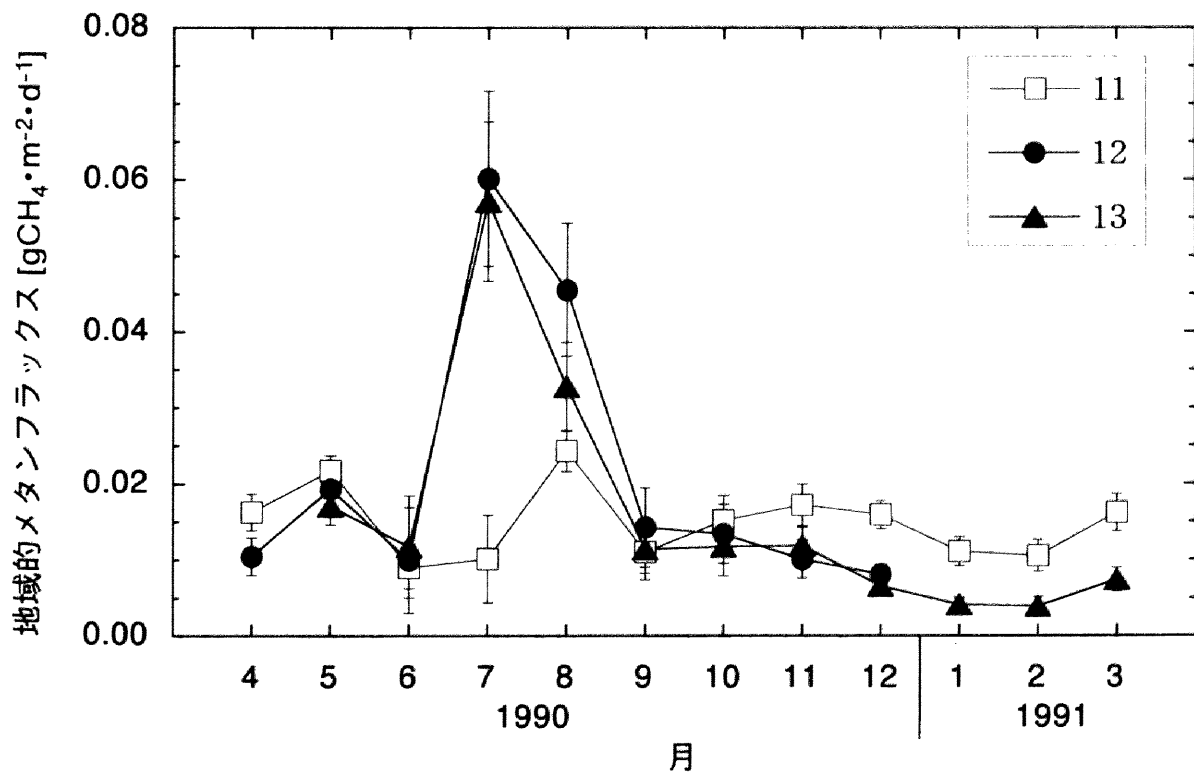
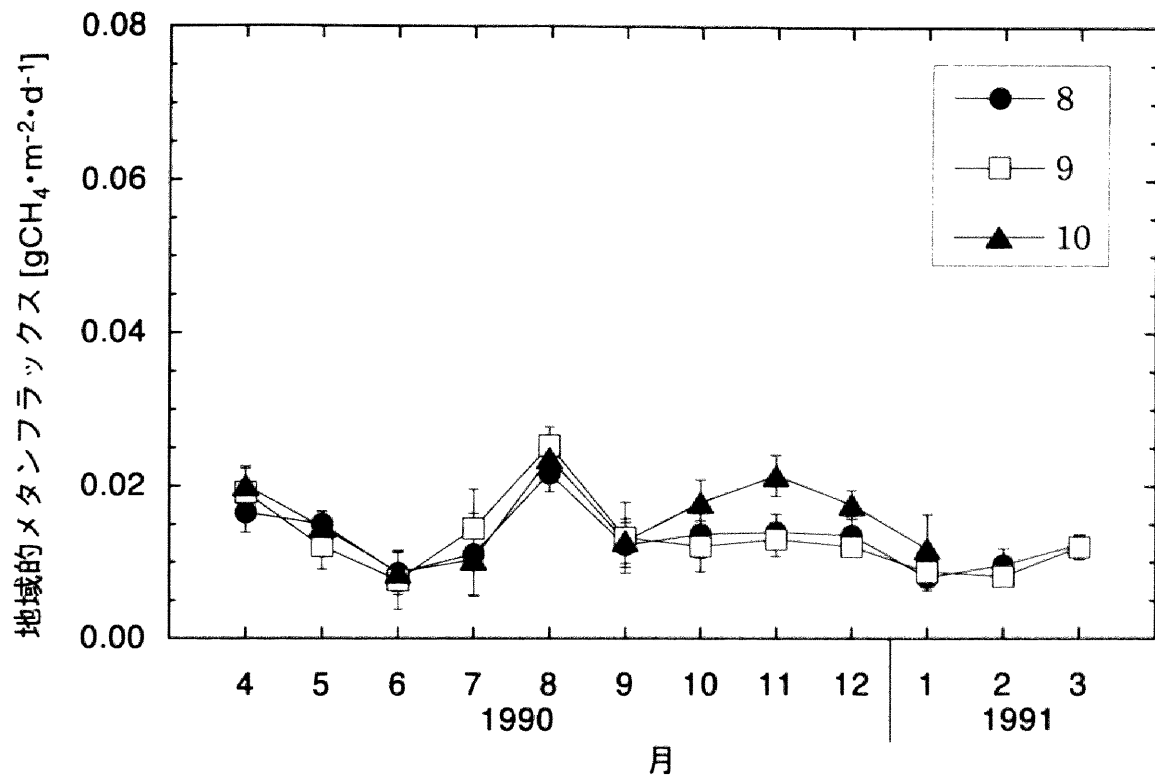


図2-10 地獄的メタンフラックスの計算結果 (続き)

測定局8: 熱田区役所, 9: 千竈測定局, 10: 昭和区役所, 11: 東桜測定局, 12: 富田支所, 13: 南陽支所

竜ヶ崎市の水田で、水田の灌水から落水までの耕作期間中の平均フラックス2.9～15.4 $\text{mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (0.0696～0.370 $\text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )、最大値13.3～70.1 $\text{mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (0.319～1.68 $\text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )を得ている。水田からのフラックスは土壌や施肥、水管理などの条件によって変化し、報告の中でも同じ条件で耕作しているにもかかわらず年によって大きくばらついている。しかし温帯の水田について、水稻の生育期には20～60 $\text{mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ のメタンフラックスが複数の研究で示されている(Minami and Neue, 1994; Sass et al., 1991a, 1991b; Tyler et al., 1994)。本研究で計算された地域的メタンフラックスはこれらの評価にくらべて1～2桁小さい。

次に、名古屋市域における土地利用を考える。表2-4はメタン測定局No.12のある名古屋市中川区における田畑の土地利用割合である。水田の占める割合は10%弱で、上記の水田からのメタンフラックスに土地利用割合を掛けて得られるフラックスは、本研究で計算した地域的メタンフラックスと同程度である。従って本手法による地域的メタンフラックスは妥当であるといえる。

表2-4 名古屋市中川区の田畑の土地利用割合

年月日	水田 [ $\text{km}^2$ ]	(割合[%])	畑 [ $\text{km}^2$ ]	(割合[%])
平成2年(1990年)1月1日	3.0158	(9.421)	2.5825	(8.068)
平成3年(1991年)1月1日	2.8585	(8.930)	2.4764	(7.736)
平成4年(1992年)1月1日	2.7874	(8.708)	2.3444	(7.324)
平成5年(1993年)1月1日	2.6665	(8.330)	2.1651	(6.764)
平成6年(1994年)1月1日	2.5787	(8.056)	2.0738	(6.479)
平成7年(1995年)1月1日	2.4157	(7.547)	2.0277	(6.335)
平成8年(1996年)1月1日	2.3833	(7.445)	1.9654	(6.140)
中川区面積	32.01			

名古屋市の固定資産の課税台帳より



本手法では大気中メタンとラドンの消滅機構の差異である土壌による吸収を近似的に無視した。名古屋市域について得られた地域的メタンフラックスは表2-5に示した Born et al. (1990) による土壌による吸収速度の最大値  $1.3 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{y}^{-1}$  ( $3.6 \times 10^{-3} \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) や他の報告の最大値に比べて1桁大きい。土壌による吸収は大きな範囲でばらついているので(Born et al., 1990; Crill, 1991; Koschorreck and Conrad, 1993; King and Schnell, 1994)、実際には本研究で得られた地域的メタンフラックスは土壌の吸収に対して2桁以上大きいと考えられる。従って地域的メタンフラックスの評価において、土壌による吸収は十分無視できるといえる。

表2-5 土壌による大気中メタン吸収速度

植生	出典	吸収速度 [ $\text{gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	
		平均	範囲
熱帯季節林	Keller et al. (1983, 1986)		$0 - 5.5 \times 10^4$
温帯森林	Born et al. (1990)	$1.91 \times 10^3$	$2.5 \times 10^4 - 3.6 \times 10^3$
	Dörr et al. (1993)	$7.14 \times 10^4$	$0 - 5.95 \times 10^3$
	Steudler et al. (1989)	$3.84 \times 10^3$	$3.52 \times 10^3 - 5.95 \times 10^3$
	Keller et al. (1983)	$2.76 \times 10^4$	
	Crill (1991)	$6.68 \times 10^4$	$2.00 \times 10^4 - 4.90 \times 10^3$
	Koschorreck and Conrad (1993)	$5.34 \times 10^4$	$0 - 3.36 \times 10^3$
極域森林	Born et al. (1990)		$2.5 \times 10^4 - 3.6 \times 10^3$
森林地帯 ／灌木地帯	Born et al. (1990)		$2.5 \times 10^4 - 3.6 \times 10^3$
サバンナ	Seiler et al. (1984)		$5.2 \times 10^4 - 1.9 \times 10^3$
温帯草地	Born et al. (1990)		$5.5 \times 10^6 - 5.5 \times 10^4$
耕地	Born et al. (1990)		$5.5 \times 10^6 - 5.5 \times 10^4$

Born et al. (1990), Koschorreck and Conrad (1993) より編集

#### 2.4.4 他地域への適用

本手法を他のメタン面源地域に適用するにあたっては、大気中メタンとラドン濃度の測定は同じ地点で行う必要はないと考えられる。例えば水田地帯や湿地帯に適用する場合、地表面の多くが水で覆われている。水上でのラドン散逸率は地面よりも小さく、土壌の面積に対して混在する水域の面積が大きくなると、地域の代表的なラドン散逸率の見積もりが難しくなる。しかし、式(2-5)と式(2-7)から式(2-8)を導くための条件はラドン濃度観測点とメタン濃度観測点の気象条件が共通であることである。従ってメタンのフラックスを評価する地域と気象が共通であって、周辺地域のラドン散逸率分布が一樣で代表的な値が評価しやすい地点でラドン濃度測定を行えば、ラドン散逸率の見積もりが難しい地域の地域的メタンフラックスの評価が可能であると考えられる。

#### 2.5 まとめ

面的な広がりを持ち、微視的にはばらつきを内包するメタン発源地域について、ばらつきを平均化した地域的メタンフラックスの評価方法を、土地利用が細分化され、それらが複雑な構成を為す都市域（市街地および近郊域）を対象として検討した。

大気中メタン濃度の日変動の解析により、検討の対象とした名古屋市域は大気中メタンの正味の発源地域であり、地域内の個々の発生源は飛び抜けて強くはなく、市全域に散在しているため巨視的には一樣面源として扱えることが示された。日変動の時間スケールでの大気中メタンとラドンの性質の類似性、および名古屋市域における両者の日変動の類似性から、大気中メタンの動態を類推した。大気中メタンの日変動はラドンと同様に気象条件に影響され、日変動成分とバックグラウンド成分の2つからなると考えられる。メタン濃度の日変動成分は気象条件と測定局周辺の地域的なメタンのフラックスの双方を反映していると考えられる。

上記の検討を元にメタンとラドンについて、日変動成分とバックグラウンド成分からなる2成分モデルを考え、名古屋市域を対象として地域的メタンフラックスの評価を行った。市街地の測定局についての地域的フラックスは年間を通して $0.01 \sim 0.02 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ とほぼ一定であった。このメタンフラックスにかかわる発生源の種類はわからないが、都市域が人為的な環境であることから、人為的な発生源ではないかと考えられる。近郊域では7～8月に地域的メタンフラックスが $0.04 \sim 0.06 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ まで上昇する結果を得た。近郊域の夏季のフラックスの上昇は、地域的メタンフラックスの変動のパターンおよび測定局周辺地域の土地利用から水田の寄与が示唆される。本手法により得られた地域的メタンフラックスの季節変化は、地域の特色を反映している。

地域的メタンフラックスの評価結果は、水田から直に放出されるメタンのフラックスの文献値および水田の土地利用に占める割合から推察される地域の平均的なメタンフラックスと同程度であることが示された。従って本手法による地域的メタンフラックスの評価は妥当な結果を与えることができると言える。微視的な発生源の構成が複雑で、フラックスチャンバー法のような点の測定では代表的なメタンのフラックスを評価することが難しい地域において、本法は有効なメタンフラックスの評価を得ることができることが示された。本手法はラドン散逸率が既知である地域と気象条件が共通な、他のメタン発生源地域からの地域的メタンフラックスの評価に適用できる。

本手法の問題としては、メタンのフラックスが1日の内で変動する発生源について、本手法による地域的メタンフラックス評価の分解能が1日以上であるために、何らかの補正が必要であることが考えられる。例えば、水田からのメタン放出は地温の日変動に連動して日中多く夜間少ないことが示されている(八木ら,1994)。大気中メタンおよびラドンの濃度の上昇は夜間から日の出前に起こることから、水田からのメタンフラックスに対して本手法は過小評価する恐れがある。これらは日中と夜間のフラックスの比が明らかになることで補正できると考えられる。本手法はメタン濃度観測値が特定の強い点源に影響された場合は前提としてないため、突出した点源

には適用できない。

## 参考文献 [第2章]

- 愛知県 (1993) 平成4年度環境白書, pp.377-378.
- Bonsang, B., and G. Lambert (1985) Nonmethane hydrocarbons in an oceanic atmosphere. *J. Atmos. Chem.* **2**, 257-271.
- Born, M., H. Dörr and I. Levin (1990) Methane consumption in aerated soils of the temperate zone. *Tellus* **42B**, 2-8.
- Butterweck, G., A., Reineking, J. Kesten and J. Porstendörfer (1994) The use of the natural radioactive noble gases radon and thoron as tracers for the study of turbulent exchange in the atmospheric boundary layer - case study in and above a wheat field. *Atmospheric Environment* **28**, 1963-1969.
- Crill, P. M. (1991) Seasonal patterns of methane uptake and carbon dioxide release by a temperate woodland soil. *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 319-334.
- Dlugokencky, E. J., L. P. Steele, P. M. Lang and K. A. Masarie (1994) The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.* **99**, 17021-17043.
- Dörr, H., B., Kromer, I. Levin, K. O. Münnich and H.-J. Volpp (1983) CO<sub>2</sub> and radon 222 as tracers for atmospheric transport. *J. Geophys. Res.* **88**, C2, 1309-1313.
- Dörr, H., L. Katruff and I. Levin (1993) Soil texture parametrization of CH<sub>4</sub> uptake in aerated soils. *Chemosphere* **26**, 697-713.
- Gaudry, A., G., Polian, B. Ardouin and G. Lambert (1990) Radon-calibrated emissions of CO<sub>2</sub> from South Africa. *Tellus* **42B**, 9-19.
- Iida, T., Y. Ikebe and K. Tojo (1991) An electrostatic radon monitor for measurements of environmental radon. *Res. Lett. Atmos. Electr.* **11**, 55-59.
- 池辺幸正、山西弘城、東条啓司、飯田孝夫 (1993) 土壌からのラドン散逸率と大気中ラドン濃度の関連. *日本原子力学会誌* **35**, 735-738.
- Jacobi, W., and K. André (1963) The vertical distribution of radon 222, radon 220 and their decay products in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* **68**, 3799-3814.
- Keller, M., T. J. Goreau, S. C. Wofsy, W. A. Kaplan and M. B. McElroy (1983) Production of nitrous oxide and consumption of methane by forest soils. *Geophys. Res. Lett.* **10**, 1156-1159.
- Keller, M., W. A. Kaplan and S. C. Wofsy (1986) Emission of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> from tropical forest soils. *J. Geophys. Res.* **91**, 11791-11802.

- King, G. M., and S. Schnell (1994) Effect of increasing atmospheric methane concentration on ammonium inhibition of soil methane consumption. *Nature* **370**, 282-284.
- Koschorreck, M., and R. Conrad (1993) Oxidation of atmospheric methane in soil: measurements in the field, in soil cores and in soil samples. *Global Biogeochem. Cycles* **7**, 109-121.
- Levin, I. (1987) Atmospheric CO<sub>2</sub> in continental Europe - an alternative approach to clean air CO<sub>2</sub> data. *Tellus* **39B**, 21-28.
- 間瀬順一 (1996) 愛知県におけるメタン発生量の評価. 名古屋大学大学院修士論文.
- Minami, K., and H.-U. Neue (1994) Rice paddies as a methane source. *Climatic Change* **27**, 13-26.
- 村上俊行 (1993) 屋外大気中<sup>222</sup>Rn濃度の時間変動シミュレーション - 近傍を起源とする<sup>222</sup>Rnについて -. 名古屋大学大学院修士論文.
- Sakashita, T., T. Murakami, T. Iida, Y. Ikebe, K. Suzuki and M. Chino (1994) The numerical model on three dimensional atmospheric transport with application to the transport of <sup>222</sup>Rn. *J. Atmos. Electr.* **14**, 57-62.
- 坂下哲哉、村上俊之、飯田孝夫、池辺幸正、茅野政道、鈴木國弘 (1996) 3次元局地拡散モデルを用いた大気中ラドン濃度の日変動シミュレーション. *保険物理* **31**, 161-168.
- Sass, R. L., F. M. Fisher, P. A. Harcombe and F. T. Turner (1991a) Mitigation of methane emissions from rice fields: Possible adverse effects of incorporated rice straws. *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 275-287.
- Sass, R. L., F. M. Fisher, F. T. Turner and M. F. Jund (1991b) Methane emission from rice fields influenced by solar radiation, temperature, and straw incorporation. *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 335-350.
- Seiler, W., R. Conrad and D. Scharffe (1984) Field studies of methane emission from termite nests into the atmosphere and measurements of methane uptake by tropical soils. *Atmospheric Chemistry* **1**, 171-186.
- 下 道國、小川逸男、尾川鉄男 (1981) 気中自然放射能測定における測定地点の地域代表性. *保健物理* **16**, 123-133.
- Steudler, P. A., R. D. Bowden, J. M. Melillo and J. D. Aber (1989) Influence of nitrogen fertilization on methane uptake in temperate forest soils. *Nature* **341**, 314-316.
- 東條啓司 (1989) 土壌からの<sup>222</sup>Rn散逸率の測定及び大気中濃度との関連. 名古屋大学大学院修士論文.
- Tyler, S. C., G. W. Brailsford, K. Yagi, K. Minami and R. J. Cicerone (1994) Seasonal variations in methane flux and  $\delta^{13}\text{CH}_4$  values for rice paddies in Japan and their implications. *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 1-12.
- Yagi, K., and K. Minami (1993) Spatial and temporal variations of methane flux from a rice paddy field. in *Biogeochemistry of global change: Radiatively active trace gases*, edited

by R. S. Olemland, pp. 353-368. Chapman & Hall, New York.

八木一行、鶴田治雄、神田健一 (1994) 水管理が水田からのメタン発生に及ぼす影響.  
資源・生態管理科学研究集録 **10**, 61-70.

Yamanishi, H., T. Iida and Y. Ikebe (1991) Measurements of regional distribution of radon-222  
concentration. *J. Nucl. Sci. Technol.* **28**, 331-338.

## 第3章 大気中メタンの炭素同位体比測定を試料調製

### 3.1 序

#### 3.1.1 大気中メタンの炭素同位体比

炭素には天然には $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、および $^{14}\text{C}$ の3つの同位体が存在し、これらの存在比はおよそ1:0.01:10 $^{-12}$ である。メタンは由来する発生源の種類によってこの炭素の同位体比が異なることが知られている。安定核種である $^{13}\text{C}$ の存在比の変動は微小であるので、以下に定義される $\delta^{13}\text{C}$ 値で表現される。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \times 1000 [\text{‰}] \quad (3-1)$$

ここで $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}$ は測定試料の $^{13}\text{C}$ 数と $^{12}\text{C}$ 数の比、 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ は標準物質PDB（米国サウスカロライナ州の白亜紀の地層Pee Dee層から発掘された箭石、*Belemnite americana*）の $^{13}\text{C}$ 数と $^{12}\text{C}$ 数の比である (Craig, 1957)。大気中メタンの平均的な $\delta^{13}\text{C}$ 値は-47‰程度である (Stevens and Rust, 1982; Wahlen et al., 1989; Quay et al., 1991; Lowe et al., 1994)。これに対し図3-1に示すように、湿地、水田や反芻動物などの微生物によってメタンが生成される発生源に由来するメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は-60～-70‰を示し、 $^{13}\text{C}$ が比較的少ない。一方天然ガスなどの化石起源メタンやバイオマス燃焼に由来するメタンの $\delta^{13}\text{C}$ は-20～-40‰と、 $^{13}\text{C}$ が多い傾向がある (Stevens and Engelkemeir, 1988)。大気中メタンの主な除去機構であるOHラジカルとの反応や土壌細菌による酸化では、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の反応速度が異なり、 $^{13}\text{CH}_4$ が大気中に残りやすい (Davidson et al., 1987; Cantrell et al., 1990; Vaghjani and Ravushabnkara, 1991; King et al., 1989)。大気中メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値はこれらの発生源と消滅のバランスを反映した値である。

$^{14}\text{C}$ は $^{13}\text{C}$ と同様な同位体分別効果を受けるのに加え、半減期5730年の天然放射性

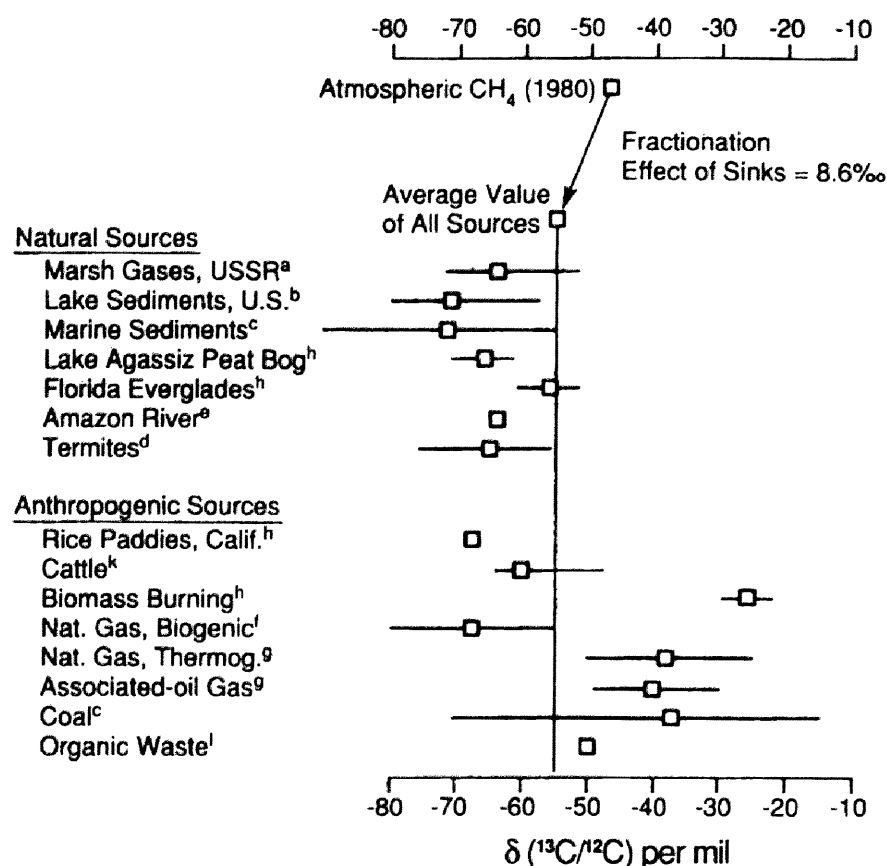


図3-1 発生源によるメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の差異 (Stevens and Engelkemeir, 1988)

核種であるために $^{13}\text{C}$ にはない特徴をもつ。 $^{14}\text{C}$ は主に大気上層での宇宙線と窒素との核反応 $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ 、酸素との核反応 $^{17}\text{O}(\text{n}, \alpha)^{14}\text{C}$ などによって生成され、速やかに二酸化炭素となって大気中に供給される。従って長期にわたり地中に隔離され、大気圏、生物圏との炭素の交換の行われなかった化石起源のメタンは $^{14}\text{C}$ を放射壊変により失って含まない。大気中に放出された化石起源メタンは大気中メタンの $^{14}\text{C}$ を希釈するため、大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比は化石起源メタンの寄与の優れた指標となり得る。

$^{14}\text{C}$ 同位体比はpM (percent modern carbon) で表示されることが多い。pMは次式で定義される。



$$pM = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}} \times 100 \quad (3.2)$$

ここで、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}$ は $\delta^{13}\text{C}=-25\%$ に規格化された測定試料の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}$ は $\delta^{13}\text{C}=-19\%$ に規格化されたNBS・シュウ酸SRM-4990、通称old NBS oxalic acid standard の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比の1950年当時の0.95倍の値である(Stuiver and Robinson, 1974; Stuiver and Polach, 1977; Stuiver, 1983)。本研究ではpMとは若干異なる $^{14}\text{C}$ 同位体比の表示方法をとる。これについては3.4.3項および4.3節で述べる。近年の加速器質量分析計 (Accelerator Mass Spectrometer, AMS) の技術の発展により測定試料量が単体炭素の量で1mg程度となり、従来の $\beta^-$ 線計測が炭素量で数gを要したのにくらべて劇的に小さくなった(中井・中村, 1983; Nakamura et al., 1985, 1987; 中村ら, 1996; 中村・中井, 1988)。加速器質量分析法によりはじめて大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 濃度測定が現実的に可能となったため、測定例はまだ多くない(Lowe et al., 1988, 1991, 1993, 1994; Wahlen et al., 1989; Manning et al. 1990; Quay et al., 1991; Eisma et al., 1994, 1995)。大気中メタンや非化石起源メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比は現在120pM程度である。100pMを越えているのは1950～1960年代に行われた大気中核実験によって大気圏、生物圏に付与された $^{14}\text{C}$ の影響が残っているからである。

### 3.1.2 大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比測定のための試料調製

第2章では、評価した地域的メタンフラックスの季節変化、および土地利用の様子から地域内のメタン発生源の種類を推定した。しかしメタンのフラックスの情報だけでは地域内の発生源の種類と構成の評価は十分ではない。大気中メタンに影響を及ぼす発生源の種類やその寄与の評価には、メタンの炭素同位体の組成の解析が有用である。各種の発生源からのメタンの炭素同位体比の特徴の模式図を図3-2に示す。2.3.3項で考察した大気中メタンの日変動成分は、測定地点の近傍地域の発生源からのメタンの炭素同位体比を反映すると考えられる。本章では大気中メタンの炭素同

\* 米国National Bureau of Standards, 現National Institute of Standards and Technology (NIST)

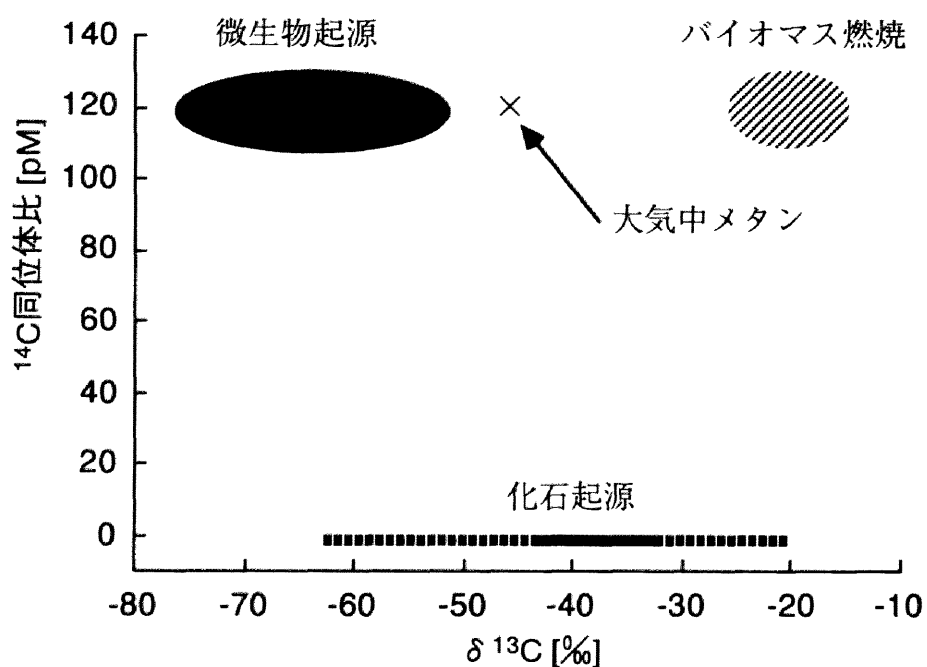


図3-2 各種発生源からのメタンの炭素同位体比の特徴

位体比測定、特に加速器質量分析計による $^{14}\text{C}$ 測定のための試料調製装置の製作および性能の評価について議論する。

### 3.2 装置の概要

試料調製装置に要求される機能は、

- (1)  $^{14}\text{C}$ の加速器質量分析に必要な試料量の、単体炭素約1mgを得る。そのために空気約 $1\text{m}^3$ を処理する能力を有する。
- (2) 試料以外からのメタンおよび炭素の混入を防ぐ。
- (3) 試料の処理による同位体分別が起こらない。

の3点である。(1)および(3)の条件を満たすためには、空気試料からのメタンの回収率が100%であることが望ましい。回収率が高ければ装置への負荷は小さくなり、加えて採取する空気試料の量の低減にもつながる。同位体分別は試料が何らかの操作により分割される場合、同位体によって分割され易さが異なるために、分割された試料間の同位体比に差異が生じる現象である。従って空気試料中のメタンをすべて測定試料として回収できれば同位体分別は起こらない。メタンの回収率が高ければ試料調製の操作で同位体分別が起こってもその影響を小さく抑えることができる。

本研究ではWahlen et al. (1989)の方法を参考にして、活性炭によるメタンの吸着とガスクロマトグラフ法を併用して空気試料に含まれる微量なメタンの分離・精製を行った。図3-3に本研究で製作した試料調製装置の構成を示す。大気中のメタンの炭素同位体比を測定するためには、大気中の主要な炭素化合物である二酸化炭素や一酸化炭素とメタンとを確実に分離する必要がある。本手法は最終的なメタンの精製にガスクロマトグラフィを用いるため、その前段での二酸化炭素等の除去に不備があっても二酸化炭素、一酸化炭素とのメタンの分離が確保される利点がある。

実験室内の空気の混入を防ぐため、試料の分離処理はパイレックスガラス製の真空ライン内で行う。真空ライン中のコックには一部を除いてグリースレスコックを使用することにより、グリースに吸着されている可能性がある二酸化炭素等の混入を抑えた。メタンの精製・分取用ガスクロマトグラフと真空ライン間の試料の移動はステンレスの配管を通して行った。

本装置では分離・精製したメタンを最終的に二酸化炭素に変換する。この二酸化炭素はKitagawa et al. (1993)の方法によって鉄触媒上で水素を用いて還元し、グラファイト化した後、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（コッククロフト・ウォルトン型，General Ionex社<sup>\*</sup>(米国))で $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比の測定を行った。上記の二酸化炭素の一部は、同センターの質量分析

<sup>\*</sup> General Ionex社は解散し、技術は現在オランダのHV社に引き継がれている。

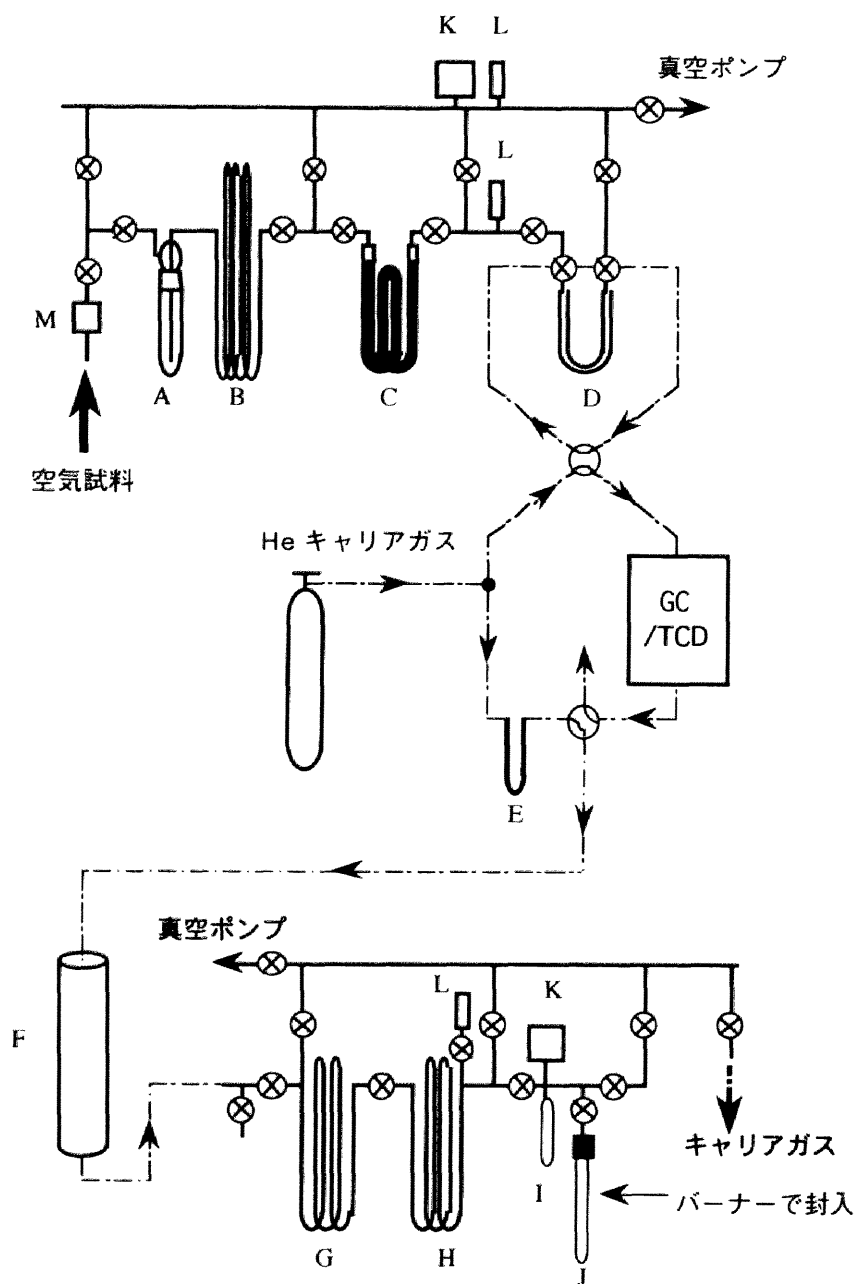


図3-3 試料調製装置の構成

アルファベットはそれぞれ水蒸気・二酸化炭素除去トラップ(A,B)、活性炭トラップ(C)、ガスクロマトグラフ試料導入管(D)、キャリアガス不純物除去トラップ(E)、燃焼管(F)、試料水蒸気回収トラップ(G)、試料二酸化炭素回収トラップ(H)、圧力計量管(I)、試料保存のための $\phi 6$ パイレックス管(J)、圧力計(K)、ピラニ真空計(L)、質量流量計(M)に対応する。

計(Finnigan MAT 252)を用いた $\delta^{13}\text{C}$ 測定を試料とした。

### 3.3 メタンの分離精製方法

#### 3.3.1 空気試料からのメタンの分離

メタンを含む空気試料は毎分2.5～3.5 ℓ stp程度の流量で油回転真空ポンプを用いて試料調製装置に吸引する。空気試料に含まれる酸素が液体窒素で冷却したトラップ内で液化するのを防止するため、液体窒素温度での酸素の蒸気圧約 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ を下回るように、約 $1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 程度の減圧状態で空気試料を流す。試料の流量および系内の圧力はそれぞれ質量流量計と圧力計を見ながら、空気試料の入り口と真空ポンプへの出口のバルブによって手動で調節している。

空気試料中の水蒸気、二酸化炭素は図3-3に示したトラップA,Bを液体窒素で冷却して除去する。大気の絶対湿度は $0.02 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ を超えることがあり、このような空気試料を処理する場合にも除去した水蒸気の氷でトラップが詰まらないように、1段目のトラップAは排気断面積が大きく、また取り外して水を排出できる構造となっている。トラップAは外径55mmの外管と外径25mmの内管で構成され、空気試料は外管側から流入する。トラップAで除去しきれなかった水蒸気と二酸化炭素は続くトラップBで除去する。トラップBは外径10mm内径8mmの4重ループである。高さ40cmのうち半分程度を液体窒素に浸して上部は大気にさらす。これはトラップ内壁に十分固定されずに、試料の流れに乗って通過する固体の二酸化炭素と氷を再気化させ、次のループ内壁に固定させるためである。この2つのトラップにより、試料の流量が毎分2.5 ℓ程度であればほぼ完全に水蒸気、二酸化炭素を除去できる。流量が毎分3.5 ℓ程度の場合は水蒸気、二酸化炭素の若干の捕り漏らしが確認されたが、これらは3.3.2項に述べるガスクロマトグラフを用いることによりメタンと分離することが可能である。

空気試料中のメタンを吸着する活性炭トラップCは外径20mm、肉厚1.2mmのパイレックスガラス管で、ペレット状の活性炭(米山薬品工業株式会社製「活性炭

素(粒状)」特級,ロットNo.EE7016) 78g が充填してある。活性炭粒は直径4mm、長さ3~7mmである。活性炭トラップCは試料処理毎に前処理として390℃に加熱しながら圧力が $1.3 \times 10^{-1} \sim 2.7 \times 10^{-1}$ Paになるまで油拡散ポンプを用いて真空引きをして、試料処理時まで密封しておく。トラップCの活性炭が充填してある長さは約60cmになるためトラップの形状は2重ループ状で、活性炭充填部は全て液体窒素に浸す。液体窒素温度で冷却した活性炭トラップCにはメタンだけでなく20ℓ程度の窒素と酸素も吸着される。この窒素と酸素を脱着・除去するために、空気試料を全て活性炭トラップCに通し終えた後、液体窒素冷却したまま系内圧力が120Paになるまで真空引きする。次に、冷媒をドライアイス・エタノール(-80~-70℃)に替えると窒素と酸素が脱着して圧力が上がるので、更に5Paに下がるまで真空引きをする。これら真空引きを終了する圧力条件の決定については3.4.2項で検討する。

ガスクロマトグラフへの試料導入管Dは外径10mm、容積は約15.5mlのパイレックス管で、0.5gのモレキュラーシーブ5A(MS-5A)ペレットを入れてある。試料導入管Dも使用前処理として250℃に加熱しながら、活性炭トラップと同様に圧力が $1.3 \times 10^{-1} \sim 2.7 \times 10^{-1}$ Paになるまで油拡散ポンプを用いて真空引きし、試料処理時まで密封しておく。上述のドライアイス・エタノール温度での活性炭トラップからの窒素と酸素の除去が終了した後、活性炭トラップCとガスクロマトグラフ試料導入管Dとを接続し、他への流路は閉じる。活性炭トラップCを電気炉で260℃に加熱してメタンを脱着し、液体窒素温度で冷却したガスクロマトグラフ試料導入管D内のMS-5Aペレットに吸着する。メタンの移動はピラニ真空計で圧力の変化として確認する。温度上昇と共に活性炭トラップCとガスクロマトグラフ試料導入管D間の圧力は上昇し、一旦下がって250℃付近から再び上昇する。2回目の圧力上昇は主に活性炭に吸着された水および二酸化炭素の脱着による。圧力が再び下がりきった時点で活性炭トラップCからの脱着が終了したとみなす。次にガスクロマトグラフ試料導入管Dの流路を真空ライン側からガスクロマトグラフ側に切り替え、液体窒素温度から室温に戻すとメタンが脱着する。このメタ

ンを含む試料ガスをヘリウムキャリアガスに乗せてガスクロマトグラフに導入し、メタンを分取する。

### 3.3.2 ガスクロマトグラフによるメタンの精製

ガスクロマトグラフに導入されるのは主に2 mlstp程度のメタンと10～20 ml (stp)程度の残存窒素と酸素である。ガスクロマトグラフのカラムは内径3mm×長さ5mのステンレスカラムで、充填剤はモレキュラーシーブ(MS-5A)の粒径60/80メッシュの粉末を用い、成分の流出順序は酸素、窒素、メタン、一酸化炭素、エタンの順である。水蒸気および二酸化炭素は、MS-5Aに強く保持されてカラムより流出しないので、メタンとは良く分離ができる。しかしこれらはカラムに蓄積していくため、定期的にカラムのエージングを行って脱着させる必要がある。ガスクロマトグラフの検出器は熱伝導検出器(TCD)を使用する。ガスクロマトグラフに試料が導入される時点では試料中のメタン濃度は数10%になっているため、検出器はTCDで十分な感度がある。TCDはキャリアガスの検出器通過の際に各成分の変質が起こらず、またその構造から検出器通過後の各成分を回収することが容易である。水素炎イオン化検出器(FID)は炭化水素に対して非常に高い感度を持つが、キャリアガス出口を空気解放する構造のためにメタンを回収できない。キャリアガスは高純度ヘリウム(>99.9999%)を使用する。

ガスクロマトグラフ試料導入管Dの接続によるキャリアガス流路の大きな容積変化は、キャリアガス流量に影響してクロマトグラムを乱す恐れがある。この影響を除去するために、キャリアガス流量の調節には定質量流量調節器ではなく定圧力調節器を用いている。カラム恒温槽温度40℃、キャリアガス供給圧力 $1.5\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件ではキャリアガス流量は $28.6\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で、メタンはガスクロマトグラフへの導入から約18分後に流出する。メタンの分取はクロマトグラムの出力を見ながらメタンのピークの開始を確認したときから10分間、ガスクロマトグラフ下流の4方コックの流路を切り替えて行う。メタン分取のクロマトグラムの例を図3-4(a)に示す。

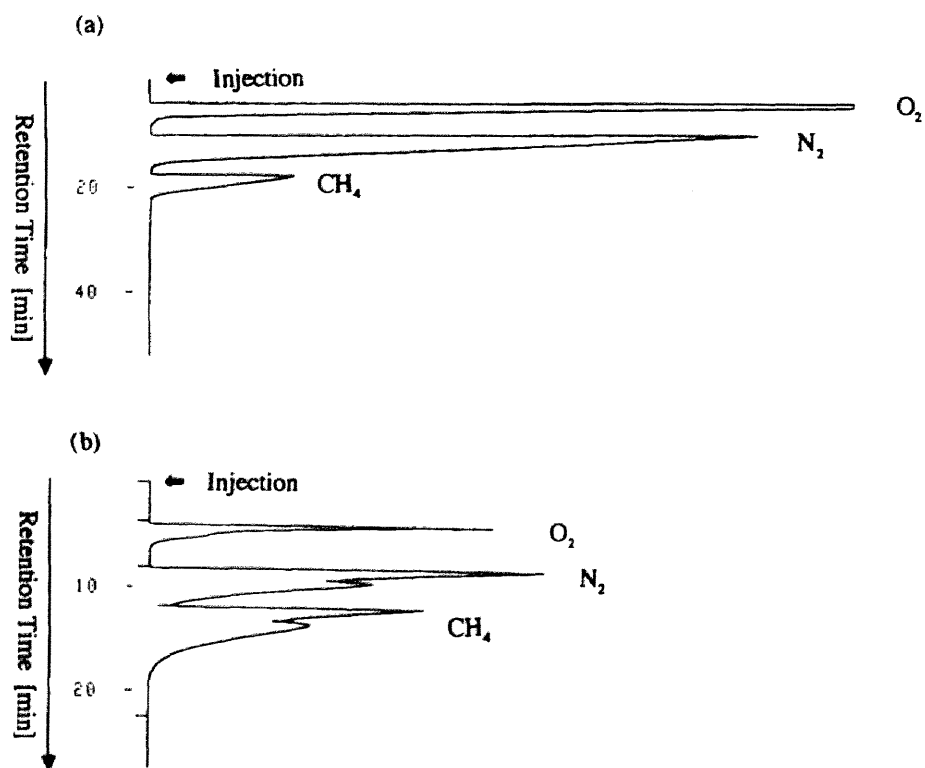


図3-4 メタン分取時のクロマトグラム

(a) ガスクロマトグラフ試料導入管（図3-3のD）内のMS-5Aペレットは0.5g。

(b) ガスクロマトグラフ試料導入管内のMS-5Aペレットは0.99g。

### 3.3.3 メタンの二酸化炭素化と回収

ガスクロマトグラフで分取したメタンはキャリアガスに乗せて燃焼管Fに導き、二酸化炭素と水に変換する。燃焼管は外径20mmの石英管に長さ32cmにわたって酸化第二銅（CuO）約200gを充填したもので、使用時には830℃に加熱する。酸化第二銅にはMERCK社製の元素分析用を用い、触媒としてパラジウム線（線径0.03mm、長さ2m）を1cm程度に切断したものを混ぜてある。充填した酸化第二銅と燃焼管内壁の間に隙間ができないように、燃焼管は立てて設置してある。前処理として、燃焼管は分取に使用する1時間以上前から830℃に加熱した状態で



キャリアガスを流し続けてクリーニングする。この時キャリアガスは後述の水、二酸化炭素回収トラップG,Hまで流さずにその直前で排出する。

燃焼管以降のラインには、メタンの分取時はガスクロマトグラフを経由する流路から、メタン分取時以外はガスクロマトグラフを経由しない別流路からキャリアガスを供給する。メタンの分取を行う時間が10分間であるのに対し、ガスクロマトグラフを経由しない流路からキャリアガスを供給する時間は上記の燃焼管のクリーニングを含めて2時間以上になる。このため流れるキャリアガスの総量が大きくなるので、ヘリウムキャリアガス中の炭素化合物不純物濃度が極低濃度でも、燃焼管以降のライン、トラップへの二酸化炭素の混入、蓄積の恐れがある。これを防ぐためにガスクロマトグラフを経由しない別流路には粒径60/80メッシュのMS-5A粉末を充填した内径3mm、長さ1mのステンレス管製のトラップEを組み入れ、液体窒素で冷却する。別流路のキャリアガスの供給圧は $0.2\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で、キャリアガス流量は $44.4\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ である。

メタンの酸化による水蒸気と二酸化炭素はキャリアガスに乗ってそれぞれ水、二酸化炭素回収トラップG,Hに導かれる。これらは外径10mmのパイレックス管でできた3重ループのトラップで、ループの高さは30cm、その下部をそれぞれドライアイス-エタノールあるいは液体窒素に浸す。メタンの分取終了から15分後にキャリアガスの流れを止め、真空ポンプで排気する。その際、回収した二酸化炭素の再気化を防ぐために液体窒素の液面を二酸化炭素が付着しているよりも高くし、排気時のキャリアガス流でトラップ内壁から脱落する二酸化炭素がトラップ内で保持されるように排気は5分程度かけてゆっくり行う。回収した二酸化炭素の量は液体窒素温度に冷却したトラップIに移し、気化後、定容積に拡散させ、圧力計により定量する。試料二酸化炭素は加速器質量分析用と $\delta^{13}\text{C}$ 測定用（約 $0.2\text{ml}(\text{stp})$ ）に分けて外径6mmのパイレックス管Jに液体窒素温度で固化させ、管の上部をバーナーで封じ切って保存する。以上で本装置による処理が全て終了する。空気試料の吸引から処理終了までの所要時間は12～15時間である。一方、試料処理の準備の活性炭トラップ、ガスクロマトグラフ試料導入管の加熱・真空

引きに12時間以上の時間をかけているため、現状では1試料を処理するのに2日が必要である。

### 3.4 装置の性能評価

#### 3.4.1 メタン分取時のクロマトグラム

ガスクロマトグラフへの導入管D内に管の断面を全て塞ぐようにMS-5Aペレットを充填した場合、図3-4(b)に示すようなクロマトグラムのピークが2つに割れる現象が見られた。この原因は、ペレットがガスクロマトグラフのカラムのような働きをして、ペレットより上流側に広がったメタンを一時的に保持するためと考えられる。この結果をもとに、MS-5Aペレットの量を0.5gに減少させた。これはペレットが試料導入管Dの底部で断面積の一部を占める程度の量である。このときクロマトグラムのメタンのピーク形はわずかに肩ができる程度で正常であり、かつ活性炭トラップから脱着してくるメタンおよび残留の窒素と酸素等の吸着に十分な量であったため、以後MS-5Aペレットの量は0.5gとした。

#### 3.4.2 空気試料からのメタンの回収率

1m<sup>3</sup>規模の空気試料またはメタンを高純度窒素(>99.99995%)に希釈した試料、全49試料からの本装置によるメタンの回収率、すなわち、本装置に導入したメタンの量に対する精製したメタンの量の比を求めた。その結果を図3-5示す。本装置に導入したメタンの量は、空気試料の場合はメタンの濃度と試料の体積から求め、希釈試料については希釈したメタンの量そのものである。精製したメタンの量は、1試料につき、(1)メタン分取に用いたクロマトグラムのメタンのピーク面積、(2)二酸化炭素とした後に定容積に気化、拡散させた時の圧力の上昇、の2つを求め、導入したメタン量で除して回収率を求めた。(1)を用いて得られるのは試料処理の開始である空気試料導入からガスクロマトグラフによるメタン分取までの回収率であり、平均 $90.0 \pm 6.2\%$  ( $n=49$ )であった。(2)を用いて得られるの

は同じく空気試料導入から本装置による試料処理の最後まででの回収率であり、平均 $88.6 \pm 5.8\%$  ( $n=48$ )であった。誤差は平均値の標準偏差ではなく、回収率のばらつきの標準偏差である。最も回収率が高かった試料では100%であった。一方3試料について80%を下回り、最も回収率が悪かった試料は72%程度であった。

図3-5の2つの回収率(1)および(2)の平均値には有意差は認められない(有意水準5%)。3.4.3項に述べるように試料以外のメタン、炭素の付加は十分小さい量である。これらから、メタン分取後の操作、すなわち燃焼管によるメタンの酸化および液体窒素冷却による回収において、試料メタンの損失はないといえる。回収率が100%にならない理由としては、空気試料中のメタンの活性炭トラップへの吸着し漏らし、および吸着以後の過程での損失の2つが考えられる。

前者について確認するため、空気試料を吸引中に活性炭トラップCの下流の空気試料を10~30分毎に試料導入管Dからガスクロマトグラフに導入し、メタン

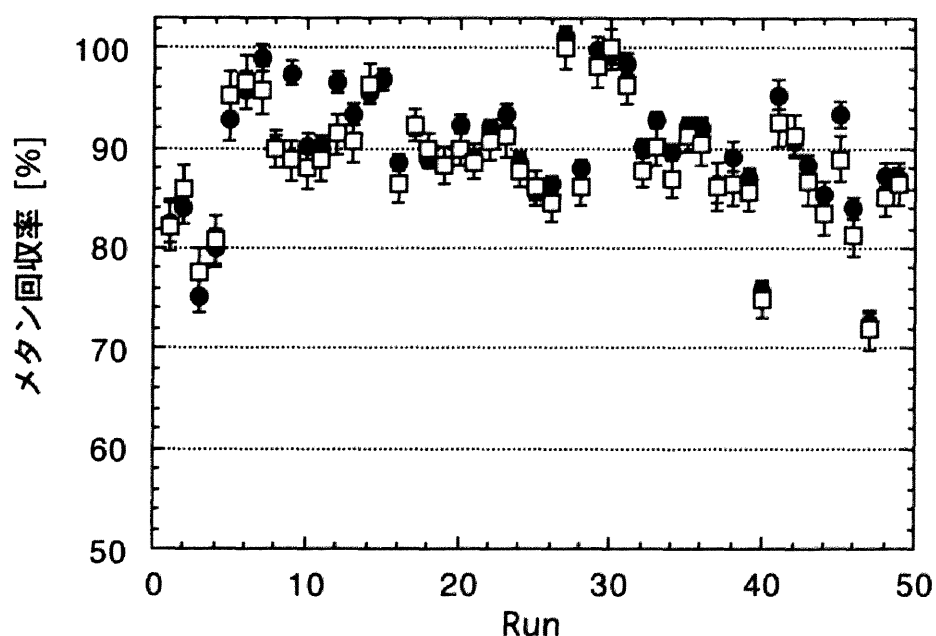


図3-5 空気試料からのメタンの回収率

●はクロマトグラムのメタンのピーク面積から、□は回収した二酸化炭素の量より算出

濃度を測定した。活性炭トラップCの下流でのメタン濃度は非常に小さく、クロマトグラムにメタンのピークらしき変動は確認されたが定量はできなかった。この実験でピークとして定量可能なメタン濃度の下限は活性炭トラップ上流でのメタン濃度の約4%であったので、吸着し漏らしによる損失は回収率の損失分約10%に比べてかなり小さいと推定できる。また、濃度測定は空気試料を1.39m<sup>3</sup>吸引するまで行っていたが、活性炭が破過してメタンを吸着する能力を失うことはなかった。

吸着以後の損失については、活性炭に吸着した窒素と酸素を液体窒素温度およびドライアイス-エタノール温度で真空引きすることで脱着・除去する過程で、メタンの一部も一緒に除去されていることが考えられる。3.3節の操作法に基づいてメタン濃度 $1.85 \pm 0.01$ ppmvの空気試料1.11m<sup>3</sup>を導入し、液体窒素冷却下で活性炭トラップを真空引きした後、冷媒をドライアイス-エタノールに替えたときに脱着してきた気体を、試料導入管Dの代わりに取り付けた排気済みの容量50ℓのテドラーバッグ(PVF, フッ化ポリビニル)に大気圧下で集め、脱着気体中のメタン濃度を測定した。15.5ℓの気体が脱着したが、脱着気体中のメタンの量は装置に導入したメタンのわずか0.4%であった。実際の操作では大気圧下ではなく真空ポンプで減圧、排気しながら活性炭トラップから窒素と酸素を除去しているので、更に多くのメタンを損失している可能性がある。

図3-6(a)および(b)はそれぞれ活性炭トラップCからの窒素と酸素の除去のための、液体窒素温度、およびドライアイス-エタノール温度での真空引き終了時の到達圧力とメタン回収率の関係である。図3-6(a)の試料の処理では、ドライアイス-エタノール冷却での真空引きは約3Paで終了した。試料はメタン2mℓを窒素50ℓに希釈したもので、試料のメタン濃度と吸入時間が異なる以外、実際の空気試料の処理と操作は同じである。図3-6の(a),(b)それぞれで操作終了時の到達圧力が低いほど回収率が小さくなる傾向が得られた。過度の真空引きは回収率の低下につながるといえる。またこの結果をふまえ、系内圧力が液体窒素冷却での真空引きは120Paで終了することとした。ドライアイス-エタノール冷却での真空引き

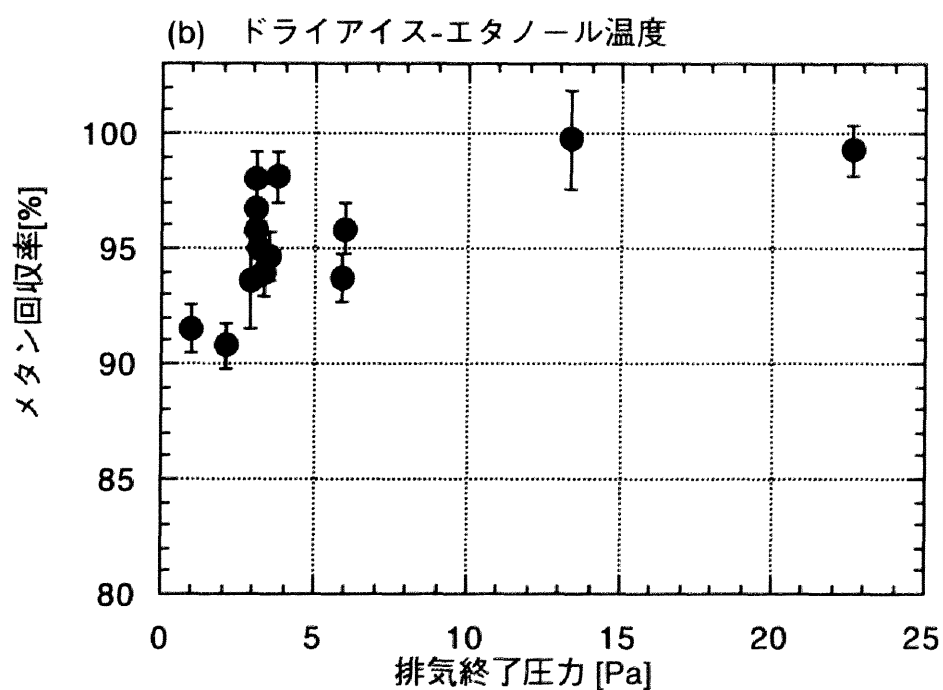
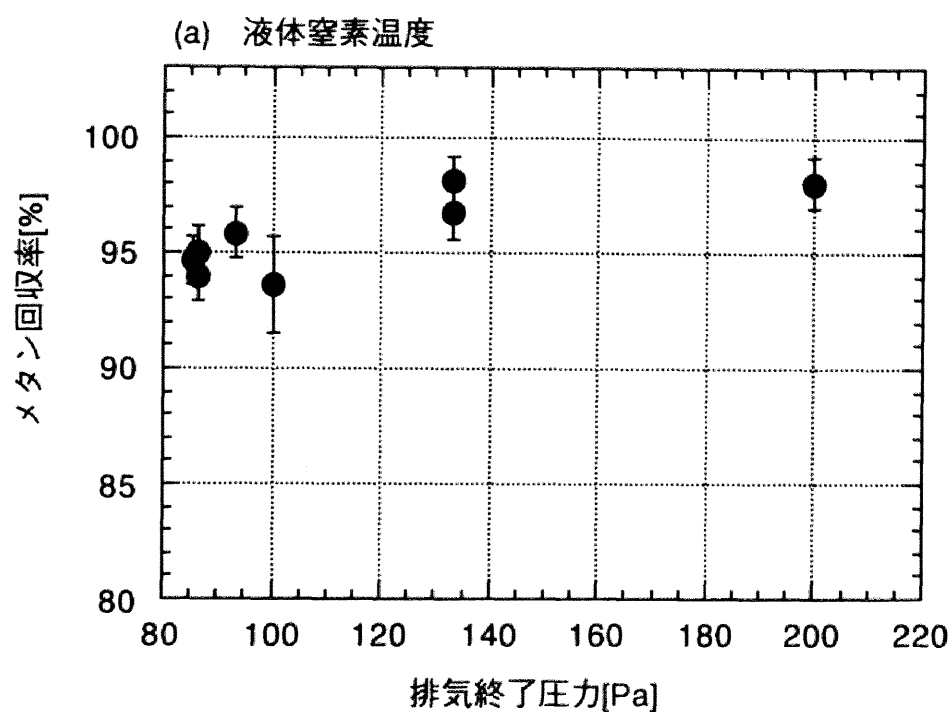


図3-6 メタン回収率と真空引き終了時の圧力

グラフ(a)の試料の処理でははドライアイス-エタノール温度での真空引きを約3Paで終了

は余裕を見て約3Paよりやや高い5Paになった時点で終了することとした。

その他メタンの損失につながる問題としては活性炭加熱時のメタン脱着の不完全性と、ガスクロマトグラフ導入時のMS-5Aペレットからの脱着の不完全性の2点が考えられる。前者については、通常の260℃でのメタン脱着操作の後、390℃まで加熱して脱着気体中のメタン濃度を測定したところ、メタンは検出されなかった。窒素と酸素もわずかであり、390℃での脱着気体は主に水蒸気と二酸化炭素である。後者については室温での脱着後、164℃まで加熱して再度ガスクロマトグラフへの導入を行ったが、メタン濃度は0であった。以上から、活性炭およびMS-5Aペレットからのメタンの脱着は十分であるといえる。

以上の結果から、メタン回収率の低下の原因としては消去法的ではあるが、主に活性炭トラップからの窒素と酸素の排気にともなってメタンが失われている可能性が挙げられる。また、空気試料中メタンの吸着し漏らしもわずかながら存在する。

#### 3.4.3 試料以外の炭素の混入の有無

ブランクテストとして高純度窒素のみを3.3節の手順に基づいて本装置に導入し、メタンの分取を行った。ブランクからのメタンの回収量は0 mlstpであった。従って、空気試料導入からガスクロマトグラフによるメタン分取までの操作において、活性炭やグリースからのメタンの放出等による試料以外メタンの混入はないといえる。

本装置による試料の処理での試料以外の炭素の混入の有無を確認するため、化石起源と考えられる $^{14}\text{C}$ をほとんど含まないメタン2.00 ml(stp) (1.07 mgC) をテドラーバッグにて高純度窒素約50 ℓまたは約1 m<sup>3</sup>に希釈した試料から、メタンを回収し、その $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ を測定した。希釈に用いたのはメタンはジーエルサイエンス社プッシュ缶タイプ標準ガス（ロットNo.37331、製造元：日本酸素株式会社）である。以後、これら希釈試料の作成に用いたメタンを $^{14}\text{C}$ -freeメタン、本装置を用いて希釈試料から回収したメタンを回収メタンと称する。装置外部の現在のメ

タンまたは炭素は $^{14}\text{C}$ -freeメタンに比較して $^{14}\text{C}$ に富むので、それらの混入は回収メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比を増加させる。

名古屋大学タンデトロロン加速器質量分析計では $^{13}\text{C}$ と $^{14}\text{C}$ を計数して、その比を測定している。 $^{12}\text{C}$ は計数していない。本節では $^{14}\text{C}$ 同位体比を、

$$R_{13} = \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}} \quad (3-3)$$

で表す。ここで $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}$ は測定試料の $^{14}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の計数の比、 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}$ は標準試料の $^{14}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の計数の比であり、NBSシュウ酸RM-49、通称new NBS oxalic acid standardの $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の実測値である。

図3-7は回収メタンおよび対照として本装置の燃焼管（図3-3のF）で直接二酸化炭素化した $^{14}\text{C}$ -freeメタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_{13}$ である。誤差は繰り返し測定の平均値の標準偏差である。 $^{14}\text{C}$ 同位体比測定値 $R_{13}$ と同時に $\delta^{13}\text{C}$ の測定もされていて $R_{13}$ をpM表示に換算可能であった試料については、換算値を表3-1に示した。Quay et al. (1991)によると、バックグラウンド大気中メタンの炭素同位体比は $\delta^{13}\text{C} = -47.2\text{‰}$ 、122pMである。これらの値からバックグラウンド大気中メタンの $R_{13}$ を換算すると0.887となる。本研究が対象とする大気中メタンもこの程度の $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_{13}$ を示すと考えられる。これに対して $^{14}\text{C}$ -freeメタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_{13}$ は平均 $0.0032 \pm 0.0008$ であり、大気中メタンの1/100以下であった。

回収メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_{13}$ は図3-7に示した2試料a,bを除いてほぼ0.01以下で、試料a,bを除いた回収メタンの $R_{13}$ の平均値は窒素50ℓ希釈試料について $0.0057 \pm 0.0014$ 、窒素1m<sup>3</sup>希釈試料について $0.0091 \pm 0.0017$ であった。窒素1m<sup>3</sup>希釈試料について $R_{13}$ が若干高めの値を示した。統計的な解析のためには測定試料数が十分ではないが、 $^{14}\text{C}$ -freeメタンと窒素50ℓ希釈試料からの回収メタンとの間の有意差は有意水準5%で認められない。一方 $^{14}\text{C}$ -freeメタンと試料bを除いた窒素1m<sup>3</sup>希釈試料からの回収メタンとの間では有意水準1%では認められないが、危険率5%で有意差がある。 $^{14}\text{C}$ -freeメタン希釈時には希釈容器（テドラーバッグ）は排

気を行う。この有意差は希釈容器のメモリーとして残留していた空气中メタンの量が、50 ℓ のテドラーバッグを使った希釈では十分無視し得たが、1m<sup>3</sup>のバッグを用いた希釈では無視できない量であった可能性を示唆する。現在のメタンの $R_{13}$ をQuay *et al.* (1991)から換算した値0.887、<sup>14</sup>C-freeメタンの $R_{13}$ を上記の平均値0.0032とすると、試料bを除く窒素1m<sup>3</sup>希釈からの回収メタンへの現在のメタンの混入は平均0.67%である。本装置が実際に扱う空気試料中メタンの $R_{13}$ が0.9程度であり、それに対する加速器質量分析計の測定精度が相対標準偏差で1%程度であることを考慮すると、試料以外のメタンや炭素の混入は大気中メタンの<sup>14</sup>C同位体比測定に関しては測定精度内に抑えられている。

図3-7に○で表した4試料は、 $R_{13}$ が1に近い空气中メタンの処理の次に処理を行って得た回収メタンで、本装置のメモリー効果の指標となる。該当する4試料のうち2試料a,bの<sup>14</sup>C同位体比 $R_{13}$ が他の回収メタンに比べて大きい。このうちの試料

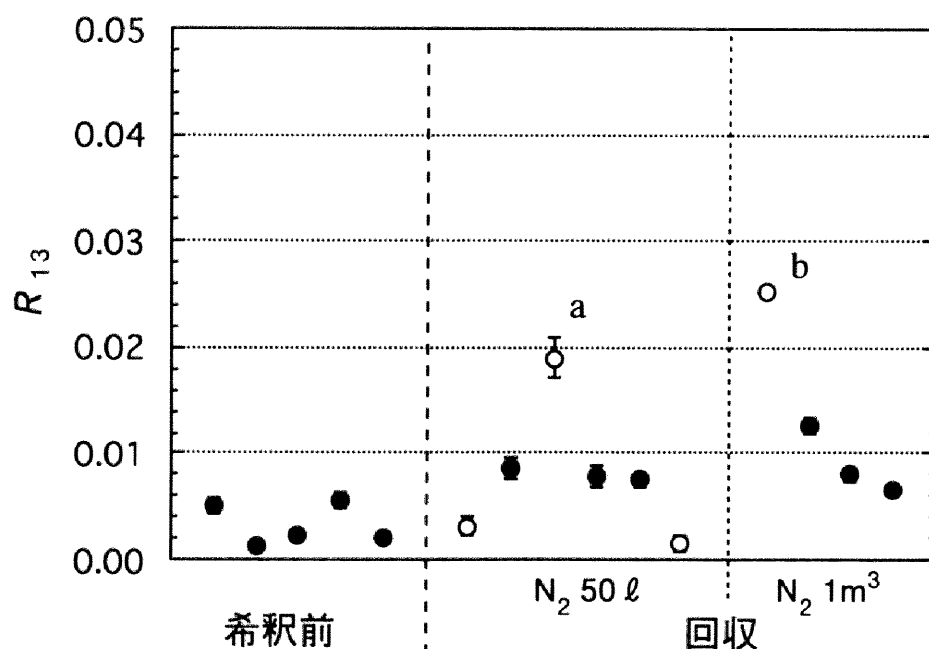


図3-7 <sup>14</sup>C-freeメタンと回収メタンの<sup>14</sup>C同位体比 $R_{13}$

○は空气中メタンの処理の次に処理した<sup>14</sup>C-freeメタン希釈試料である。



表3-1  $^{14}\text{C}$ -freeメタンと回収メタンの炭素同位体比測定結果

$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 同位体比		メタン回収率*	備考
	$R_{13}$	pM	[%]	
$^{14}\text{C}$ -free メタン				
	0.0050±0.0007			
-130.6 <sup>†</sup>				
-131.8 <sup>†</sup>				
-132.7 <sup>†</sup>				
-131.8 <sup>†</sup>	0.0013±0.0005	0.19±0.07		
-132.0 <sup>†</sup>	0.0022±0.0006	0.34±0.08		
	0.0055±0.0008			
-130.5				
-130.6	0.0021±0.0002	0.31±0.03		
-130.6				
-130.7				
回収メタン (50 ℓ N <sub>2</sub> に希釈)				
	0.0032±0.0009		94.7 ±2.1	
	0.0086±0.0011		92.9 ±2.1	
-131.2 <sup>†</sup>			94.7 ±2.1	
-129.8 <sup>†</sup>			96.4 ±2.1	
-131.2 <sup>†</sup>			98.2 ±2.1	
-130.5 <sup>†</sup>	0.0191±0.0019	2.88±0.28	94.7 ±2.1	試料 a
-131.5 <sup>†</sup>	0.0078±0.0010	1.18±0.15	94.7 ±2.1	
-131.4 <sup>†</sup>	0.0075±0.0007	1.13±0.10	96.4 ±2.1	
-132.7 <sup>†</sup>	0.0015±0.0008	0.23±0.12	92.9 ±2.1	
回収メタン (1m <sup>3</sup> N <sub>2</sub> に希釈)				
-128.7	0.0253±0.0005	3.79±0.08	100.0 ±2.1	試料 b
-129.6	0.0126±0.0008	1.90±0.12	98.2 ±2.1	
-130.1	0.0080±0.0007	1.20±0.10	100.0 ±2.1	
-130.2	0.0065±0.0006	0.98±0.08	96.4 ±2.1	

† 富山大学理学部のVG Micromass 602Eで測定。他は名古屋大学年代測定資料研究センターのFinnigan MAT 252で測定。

\* メタン回収率(2) (回収した二酸化炭素量から算出)

bは装置への希釈試料の吸引中に実験室内の空気を吸入する失敗があった試料であり、空気中メタンが回収メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比に影響したといえる。試料aについては空気の混入の有無は確認できなかった。ただし希釈容器あるいは本装置のいずれかに残留していた $^{14}\text{C}$ を含むメタンまたは炭素のメモリー効果の可能性がある。混入が現在のメタンによると仮定して上記と同様に混入炭素の $R_{13}$ を0.887として評価すると、試料a, bについて $^{14}\text{C}$ -freeメタンに対する現在の炭素の混入量はそれぞれ1.8%、2.5%である。4試料のうち他の2試料の $R_{13}$ は $^{14}\text{C}$ -freeメタンと変わらないので、定常的にメモリーがあることはないといえる。偶発的な混入を防ぐため、試料の取り扱い、試料処理前の装置内のクリーニングには十分気を配る必要がある。

#### 3.4.4 同位体分別効果の有無

質量分析計による $\delta^{13}\text{C}$ 測定は標準偏差0.1%以下の精度を持っているため、同位体分別の影響を感度良く検出することができる。空気試料中メタンの処理にともなう同位体分別による炭素同位体比の変化の指標として、3.4.3項の $^{14}\text{C}$ -freeメタンおよび回収メタンについて $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、比較した結果を図3-8に示す。窒素50ℓ希釈試料およびそれらと同時期に二酸化炭素化した $^{14}\text{C}$ -freeメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 測定は富山大学理学部の質量分析計(VG Isogas Micromass 602E)で、窒素1 $\text{m}^3$ 希釈試料からの回収メタンおよび同時期の $^{14}\text{C}$ -freeメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 測定は名古屋大学年代測定資料研究センターの質量分析計(Finnigan MAT 252)で行った。測定精度は両者とも標準偏差で0.1%以下である。前者の $\delta^{13}\text{C}$ について、 $^{14}\text{C}$ -freeメタンは平均 $-131.8 \pm 0.3\%$ 、回収メタンは平均 $-131.2 \pm 0.4\%$ 、後者について、 $^{14}\text{C}$ -freeメタンは平均 $-130.6 \pm 0.0\%$ 、回収メタンは試料bを除いて平均 $-130.0 \pm 0.2\%$ であった。誤差は平均値の標準偏差である。

窒素50ℓ希釈からの回収メタンとその同時期に二酸化炭素化した $^{14}\text{C}$ -freeメタンの間では有意水準5%で平均値に有意差は認められず、窒素1 $\text{m}^3$ 希釈からの回収メタンとその同時期に二酸化炭素化した $^{14}\text{C}$ -freeメタンについては危険率1%でも

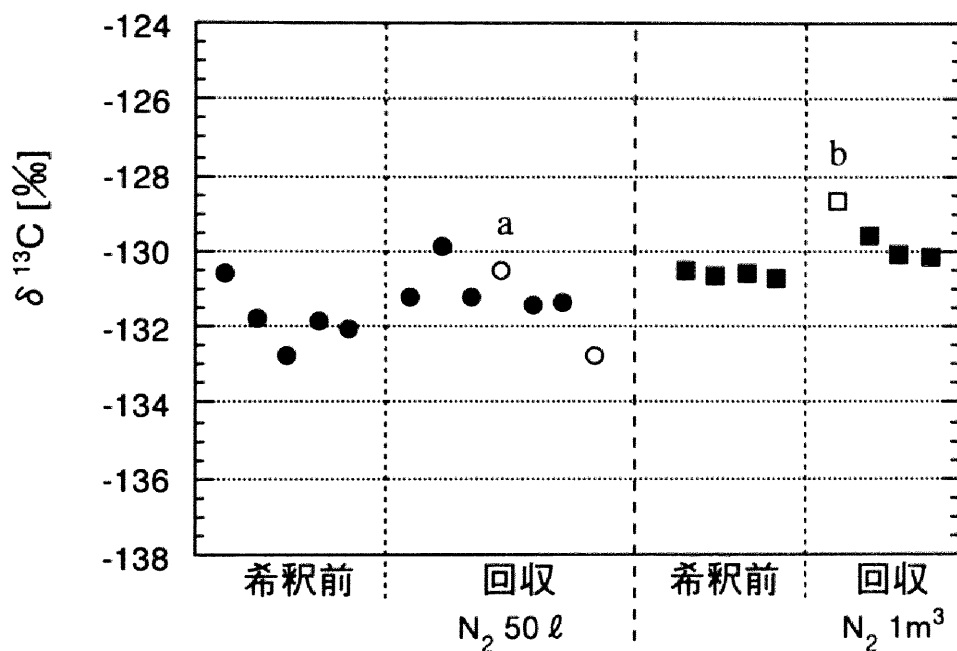


図3-8 14C-freeメタンと回収メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値

○および□は空气中メタンの処理の次に処理した $^{14}\text{C}$ -freeメタン希釈試料である。

有意差が認められる。この違いの原因の1つは前者に対して後者は測定値のばらつきが小さいために、有意差が明確に現れたことが考えられる。もう1つの可能性としては、3.4.3項で検討したように $1\text{m}^3$ 規模の希釈での $^{14}\text{C}$ -freeメタンへの希釈容器内の空気のリモールの混入も考えられる。実験に使用した $^{14}\text{C}$ -freeメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が約 $-130\text{‰}$ であるのに対し、大気中のメタンは $-47\text{‰}$ 程度(Quay et al., 1991)と大きな差があったため、空气中メタンの混入によっても差が生じ得る。図3-9は $^{14}\text{C}$ -freeメタンおよび窒素 $1\text{m}^3$ 希釈試料からの回収メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_{13}$ 、すなわち $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}/(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}$ と、 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}/(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ の関係である。後者は $\delta^{13}\text{C}$ と同義であり、式(3-1)から換算できる。相関係数0.994の直線関係が見られ、両者の間に強い正の相関関係があることを示している。回帰直線の傾きは $0.0836 \pm 0.0052$ で、 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}/(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ の変化率と $R_{13}$ の変化率は同程度でなく、約 $1/10$ である。同位体分別係数は $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{C}$ 化合物の反応速度定数の

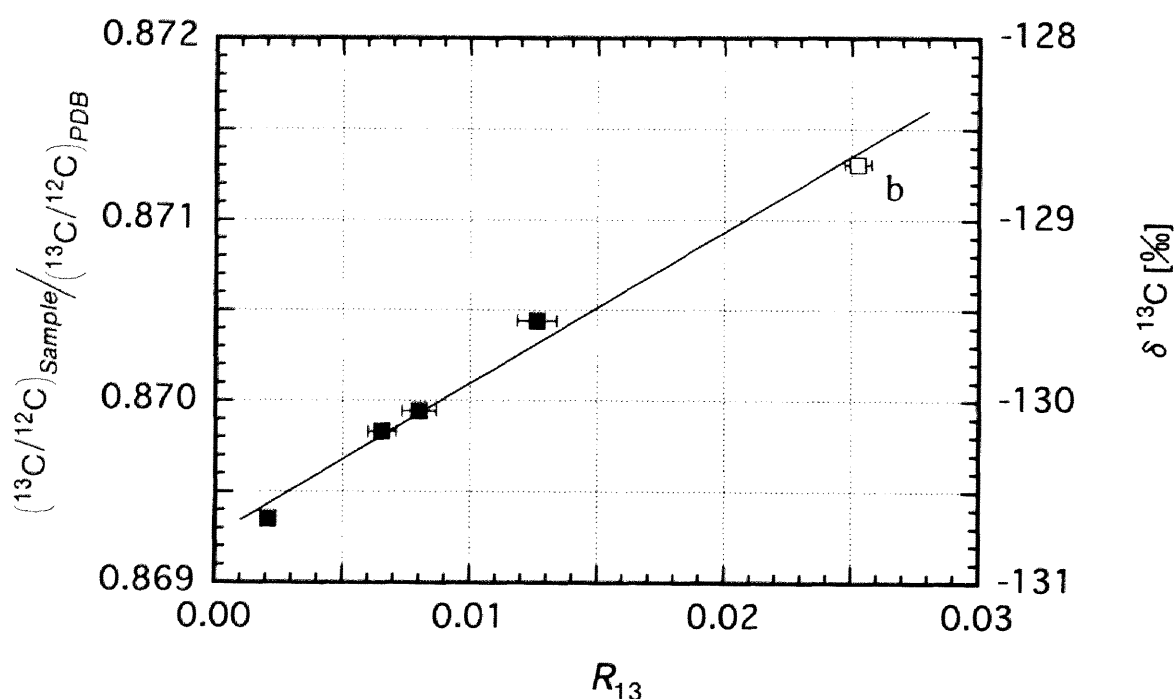


図3-9  $^{14}\text{C}$ -freeメタンと回収メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値と $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_{13}$

シンボルは図3-8に同じ

比で、 $^{13}\text{C}$ に対する $^{14}\text{C}$ の同位体分別係数は $^{12}\text{C}$ に対する $^{13}\text{C}$ の同位体分別係数とはほぼ等しいされる(Craig, 1954; Stuiver and Robinson, 1974)。従って回収メタンの炭素同位体比の変化が同位体分別に起因するとすれば、 $^{13}\text{C}$ に対する $^{14}\text{C}$ の変化と $^{12}\text{C}$ に対する $^{13}\text{C}$ の変化の大きさは同程度であると考えられる。しかし図3-9の結果はこれと食い違っている。

同位体分別ではなく $^{14}\text{C}$ -freeメタンに他のメタンや炭素が混入する場合を考えると、 $^{14}\text{C}$ -freeメタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_{13}$ は0.0032であるのに対し一般的な環境中のメタンや炭素の $R_{13}$ は0.887であり、 $^{14}\text{C}$ -freeメタンの100倍以上におよぶ。一方、 $^{14}\text{C}$ -freeメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が-130‰程度であるのに対し大気中メタンは-47‰、大気中二酸化炭素は-8‰程度である。 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ に換算すると $^{14}\text{C}$ -freeメタンについて0.870であるのに対し、大気中メタンについて0.953、大気

中二酸化炭素について0.992である。混入する可能性のあるメタンまたは炭素の $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}/(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ は $^{14}\text{C}$ -freeメタンのその1.1倍にすぎない。従って $^{14}\text{C}$ -freeメタンに試料外のメタンや炭素の混入があった場合は、 $R_{13}$ の変化は $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}/(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$ の変化に対して大きなものになると考えられる。従って図3-9の直線の傾きは、回収メタンの $\delta^{13}\text{C}$ の変化の主要な原因は試料以外のメタンまたは炭素の混入であり、同位体分別効果の影響は混入よりも小さいことを示す。この混入は3.4.3項の $^{14}\text{C}$ 測定についての考察より、窒素 $1\text{ m}^3$ 希釈試料を作成するときに希釈容器に残っていた実験室内空気による可能性が高い。

試料a、bを除いた回収メタンの $\delta^{13}\text{C}$ のばらつきの標準偏差は $50\text{ l}$ 希釈について0.9%、 $1\text{ m}^3$ 希釈について0.3%であった。これらは試料処理による混入と同位体分別の影響を総合した回収メタンの $\delta^{13}\text{C}$ のばらつきである。本装置を用いた試料調製による大気中メタンの $\delta^{13}\text{C}$ の測定値の精度は0.9%程度かそれ以下と考えられる。

### 3.5 まとめ

大気中メタンの炭素同位体比を測定するために、メタン濃度がppmv程度の空気試料からメタンを分離・精製する装置を製作して、その性能の評価を行った。メタン濃度2ppmv程度の空気試料からのメタンの回収率は90%程度であった。Wahlen et al. (1989)はメタンの回収率 $98 \pm 1\%$ を得ている。回収率低下の主な原因としては、活性炭に吸着された窒素と酸素の排気時にメタンが共に排気されている可能性が示された。

大気中のメタンは $100\text{ pM}$ 付近の $^{14}\text{C}$ 同位体比を持つ。加速器質量分析計の測定精度は約 $\pm 1\%$ 程度であることから、測定精度は $1\text{ pM}$ 程度である。本装置による大気中メタンの分離・精製過程における試料以外の炭素の混入は0.7%程度かそれ以下であった。本装置が目的とする空気試料中のメタンと、混入する可能性のある試料以外の炭素は共に現在の炭素であるので、混入による同位体比の変化は測

定誤差約±1%に比べると十分小さい。しかし、偶発的な混入を防ぐように注意して試料調製の操作を行う必要がある。

本装置によって試料調製したメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 測定値のばらつきは約1‰で、質量分析計の測定精度に比べると1桁大きかった。このばらつきの原因は同位体分別よりも試料外炭素の混入によることが示唆された。混入は実験に使用するための希釈試料を作る段階で起こった可能性が考えられる。本論文で用いた $^{14}\text{C}$ -freeメタンは大気中メタンや発生源からのメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動範囲と大きく異なっているので、実際の空気試料の処理による測定値のばらつきは0.9‰より小さいと考えられる。

本装置はメタン回収率が90%程度であっても大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比測定には十分使用できることが示された。しかし調製したメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の精度は他の報告に比べると改善の余地が残る。

### 参考文献 [第3章]

- Cantrell, C. A., R. E. Shetter, A. H. McDaniel, J. G. Calvert, J. A. Davidson, D. C. Lowe, S. C. Tyler, R. J. Cicerone and J. P. Greenberg (1990) Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by the hydroxyl radical. *J. Geophys. Res.* **95**, 22455-22462.
- Craig, H. (1954) Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. *J. Geol.* **62**, 115-149.
- Davidson, J. A., C. A. Cantrell, S. C. Tyler, R. E. Shetter, R. J. Cicerone and J. G. Calvert (1987) Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH<sub>4</sub> with HO. *J. Geophys. Res.* **92**, 2195-2199.
- Eisma, R., K. van der Borg, A. F. M. de Jong, W. M. Keskamp and A. C. Velkamp (1994) Measurements of the <sup>14</sup>C content of atmospheric methane in The Netherlands to determine the regional emissions of <sup>14</sup>CH<sub>4</sub>. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B92**, 410-412.
- Eisma, R., A. T. Vermeulen and K. van der Borg (1995) <sup>14</sup>CH<sub>4</sub> emissions from nuclear power plants in northwestern Europe. *Radiocarbon* **37**, 475-483.
- King, S. L., P. D. Quay and J. M. Lansdown (1989) The 13C/12C kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations. *J. Geophys. Res.* **94**, 18273-18277.
- Kitagawa, H., T. Masuzawa, T. Nakamura and E. Matsumoto (1993) A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS <sup>14</sup>C measurements. *Radiocarbon* **35**, 295-300.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, M. R. Manning, R. Sparks and G. Wallace (1988) Radiocarbon determination of atmospheric methane at Baring Head, New Zealand. *Nature* **332**, 522-525.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, S. C. Tyler and E. J. Dlugokencky (1991) Determination of the isotopic composition of atmospheric methane and its application in the Antarctic. *J. geophys. Res.* **96**, 15455-15467.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, M. R. Manning, G. W. Brailsford, K. R. Lassey and A. J. Gomez (1993) Carbon isotopic composition of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica. in *Proceedings of an International Symposium on Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere, Vienna, 19-23 April 1993*, pp. 43-51. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, G. W. Brailsford, K. R. Lassey and A. J. Gomez (1994) Concentration and <sup>13</sup>C records of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica: Evidence for changes in methane sources. *J. geophys. Res.* **99**, 16913-16925.

- Manning, M. R., D. C. Lowe, W. H. Melhuish, R. J. Sparks, G. Wallace, C. A. M. Brenninkmeijer and R. C. McGill (1990) The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies. *Radiocarbon* **32**, 37-58.
- 中井信之, 中村俊夫 (1983) 加速器質量分析による放射性同位体の定量と年代測定. *Radioisotopes* **32**, 645-655.
- Nakamura, T., N. Nakai, T. Sakase, M. Kimura, S. Ohishi, M. Taniguchi and S. Yoshioka (1985) Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements. *Japanese J. Appl. Phys.* **24**, 1716-1723.
- Nakamura, T., N. Nakai and S. Ohishi (1987) Applications of environmental  $^{14}\text{C}$  measured by AMS as a carbon tracer. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B29**, 355-360.
- 中村俊夫, 中井信之, 大石昭二 (1986) 加速器質量分析法を用いた放射性炭素年代測定. *放射線* **13**, 65-82.
- 中村俊夫, 中井信之 (1988) 放射性炭素年代測定の基礎 — 加速器質量分析法に重点をおいて —. *地質学論集* **29**, 83-106.
- Quay, P. D., S. L. King, J. Stutsman, D. O. Wilbur, L. P. Steele, I. Fung, R. H. Gammon, T. A. Brown, G. W. Farwell, P. M. Grootes and F. H. Schmidt (1991) Carbon isotopic composition of atmospheric  $\text{CH}_4$ : Fossil and biomass burning source strength. *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 25-47.
- Stevens, C. M., and A. Engelkemeir (1988) Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources. *J. geophys. Res.* **93**, 725-733.
- Stevens C. M. and Rust F. E. (1982) The carbon isotopic composition of atmospheric methane. *J. geophys. Res.* **87**, 4879-4882.
- Stuiver, M., and S. W. Robinson (1974) University of Washington GEOSECS north Atlantic carbon-14 results. *Earth Planet. Sci. Lett.* **23**, 87-90
- Stuiver, M., and H. A. Polach, (1977) Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon* **19**, 355-363.
- Stuiver, M. (1983) International agreements and the use of the new oxalic acid standard. *Radiocarbon* **25**, 793-795.
- Vaghjiani and Ravushabnkara (1991) New measurement of the rate coefficient for the reaction of OH with methane. *Nature* **350**, 406-409.
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks and W. Broecker (1989) Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon. *Science* **245**, 286-290.



## 第4章 炭素同位体比解析による地域メタン発生源の構成の評価

### 4.1 序

第2章ではメタン発生源地域について、微視的なばらつきを平均化した地域的メタンフラックスを評価した。この評価法では個々の発生源について直接メタンのフラックスを測定することなしに地域からのメタンフラックスを求めることが可能であるが、地域内の発生源の種類やそれらの構成に関する情報は不十分である。

第3章で述べたように、大気中メタンの炭素同位体比の解析は大気中メタンに影響を及ぼすメタン発生源について有用な情報を提供する。本章では大気中メタンの炭素同位体比の測定と解析により、複数種類のメタン発生源が分布する地域について、そのメタン発生源の種類と構成の評価を試みる。大気中メタンの同位体比はメタン発生源の構成を反映する。2.3.3項および2.4節で考察したように、大気中メタンの日変動成分は測定地点の周辺地域内のメタン発生源に由来すると考えられる。従って濃度の日変動にともなうメタンの炭素同位体比の変化は、周辺地域内のメタン発生源の種類と構成を反映する。第2章で地域的メタンフラックスを評価した名古屋市域について大気中メタンの炭素同位体比を測定し、市街地および近郊域のメタン発生源の種類と構成について評価した。

### 4.2 方法

#### 4.2.1 試料採取

空気試料の採取は図2-1に示したメタン測定局No.11（東桜測定局）および測定局No.12（富田支所）で行った。測定局11は名古屋市中心部の市街地域に位置し、測定局12は水田と家屋の混在する都市近郊域に位置する。写真4-1および4-2にそれぞれ



写真4-1 測定局No.11（東桜測定局）



写真4-2 測定局No.12（中川区役所富田支所）

れの測定局の様子を示す。測定局No.11での採取は1993年11～12月の晩秋から初冬に、測定局No.12では1994年7～8月の夏季に行った。大気中メタン濃度の日変動による大気中メタンの炭素同位体比の変化を測定するため、空気試料はメタン濃度の増加する日の出前と、メタン濃度の低下する日中に採取した。

図4-1に試料採取に用いた機器の構成を示す。各試料採取地において、地上から高さ約1.5mでダイヤフラムポンプを用いて約1.1m<sup>3</sup>の空気をテドラーバッグ（フッ化ポリビニル）に採取した。3.4.3項にて1m<sup>3</sup>テドラーバッグに試料気体を入れる際のメモリーの可能性が示唆されたので、これを避けるためにテドラーバッグは試料採取地で1～2分ほど空気を入れた後に排気する供洗いを2回行った。採取時に試料から水蒸気と二酸化炭素を除去する操作は行わなかった。試料の採取は1試料あたり約20分かかった。採取した空気試料は実験室に持ち帰り、メタン濃度の測定および同位体比測定のための試料調製を行った。テドラーバッグはほとんどメタンを透過しないため、試料採取から試料調製までの間に試料以外のメタンの重大な混入が起こることはない（付録1参照）。

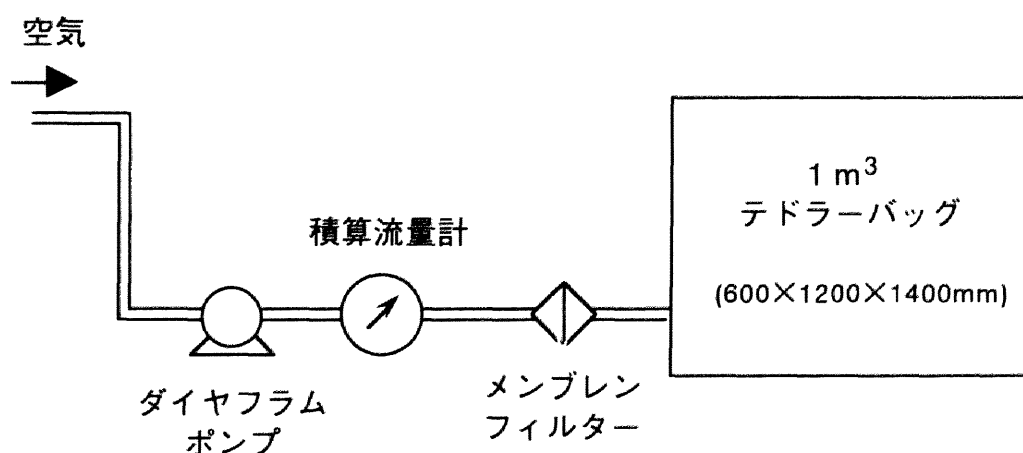


図4-1 空気試料採取のための機器の構成

#### 4.2.2 メタン濃度測定

採取した空気試料中のメタン濃度はFID（水素炎イオン化検出器）およびMS-5Aパウダー(60/80メッシュ)を充填した長さ4m×内径3mmのステンレスカラムを装着したガスクロマトグラフ（島津製作所GC-14A）で測定した。カラム温度は80℃で、キャリアガスとして窒素（>99.99%）を $2.0 \times 10^5$  Paで供給した。メタン濃度の較正は、メタン濃度の異なる2種類の標準ガス（日本酸素および高千穂化学工業製）を用いて2点検量線を作成して行った。これら標準ガスは重量法を用いて校正された1次標準ガスによって濃度が決定されている。メタン濃度測定の誤差は試料の繰り返し測定による標準偏差と較正に使用した直線の誤差より求めた。

#### 4.2.3 炭素同位体比測定のための試料調製

加速器質量分析計(AMS)による $^{14}\text{C}$ 測定および質量分析計による $\delta^{13}\text{C}$ 測定を行うため、第3章で述べた試料調製装置を用いて空気試料中メタンを分離・精製し、二酸化炭素化してパイレックス製の $\phi 6$ 管に封入した。これらの操作は試料採取後3日以内に行った。

#### 4.2.4 $^{14}\text{C}$ 測定

採取したメタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比は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行った。測定にはおよそ1mgの単体炭素が必要である(Nakamura et al., 1985,1987; 中村・中井, 1988)。名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計のためには試料はグラファイトに変換され、加速器のセシウムスパッタイオン源のターゲットとされる。試料調製装置により得たメタンに由来する二酸化炭素はKitagawa et al. (1993)の方法によりグラファイト化した。この方法では650℃に加熱した二酸化炭素と水素の還元反応により、触媒である鉄粉上にグラファイトを形成する。

測定は標準物質の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 測定と試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ の測定を交互に行う。本研究では標

標準物質としてNBSシュウ酸RM-49、通称 new oxalic acid standard を使用した。標準試料の調製としては、炭素約1mgに相当するシュウ酸6～7mgを元素分析用酸化銅(CuO, 線状)150～170mgと共にパイレックスφ9管に封じ、真空引きにてシュウ酸の結晶水を除去した後に450℃で2時間加熱して二酸化炭素化する。その後、Kitagawa et al. (1993)の方法でグラファイト化する。

#### 4.2.5 $\delta^{13}\text{C}$ 測定

$\delta^{13}\text{C}$ の測定では、メタンに由来する二酸化炭素を質量分析計に直接導入する。測定は名古屋大学年代測定資料研究センターの質量分析計(Finnigan MAT 252)で行った。質量分析計の精度は0.1‰(1 $\sigma$ )以下である。空気試料の調製による誤差は3.4.4項の考察により0.9(1 $\sigma$ )‰を下回る。

#### 4.3 $^{14}\text{C}$ 同位体比の表示方法

$^{14}\text{C}$ 同位体比のpM表示は式(3-2)に定義される。再度示すと、

$$\text{pM} = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}} \times 100 \quad (4-1)$$

ここで、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}$ は $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ に規格化された測定試料の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}$ は $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ に規格化されたNBSシュウ酸SRM-4990、通称 old NBS oxalic acid standardの $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比の1950年当時の0.95倍の値である(Stuiver and Robinson, 1974; Stuiver and Polach, 1977; Stuiver, 1983)。名古屋大学タンデトロロン加速器質量分析計で得られる実測値 $R_{13}$  (式(3-3))からのpM、および式(4-4)に定義する $R$ の導出については付録2で詳述する。ここでは本研究で $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ を用いる理由を述べるために、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ への規格化について触れる。

pM表示は本来 $^{14}\text{C}$ 年代測定のための表示法である。年代測定では $^{14}\text{C}$ の減少分をその放射壊変によるとして、試料中の炭素が大気圏、生物圏の炭素循環からの経過時

間を評価する。従って試料に炭素が固定される過程で同位体分別により同位体比が変化すると、年代の評価値がずれる。この同位体分別を補正するために、上記の $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}$ に施される $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ への規格化が行われる。同位体分別の程度は試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値、即ち $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ と、植物の代表的な $\delta^{13}\text{C}$ 値とされる $-25\text{‰}$ に相当する $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ との比で評価され、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の同位体分別の程度は $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の比の2乗とされる (Craig, 1954; Stuiver and Robinson, 1974)。

$$\frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{-25\text{‰}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}} \right]^2 \quad (4-2)$$

ここで、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}$ は試料の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{-25\text{‰}}$ は $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ に相当する $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ である。即ち、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ への規格化は次式によって行われる (Stuiver and Robinson, 1974; Stuiver and Polach, 1977; Bowman, 1990; Roth et al., 1989)。

$$\begin{aligned} (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}} &= (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} \times \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{-25\text{‰}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}} \right]^2 \\ &= (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} \times \left[ \frac{1 + -25/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}/1000} \right]^2 \end{aligned} \quad (4-3)$$

ここで、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}$ は試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値である。

pMによる表示は発生源のメタン中の炭素の年代を議論するのに有用な表現である。しかし、それは上記の規格化のためにメタンの炭素同位体比そのものを表していない。放射性炭素年代ではなく、本研究のように様々な発生源から大気中に放出されたメタンと大気中メタンの混合による炭素同位体比の変化を論じるには、補正を施されない同位体比そのものの値が適切であり、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ への規格化は不要である。本章では以下に定義する $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ を用いる。

$$R = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}} \quad (4-4)$$

分子の $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}$ は $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ への規格化を行っていない。 $R$ と $pM$ の換算は式(4-1)、(4-3)および(4-4)によって為される。良く混合された大気中のメタンの $R$ は $pM$ 表示の約4%小さな値となる。

## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 大気中メタン濃度の日変動と炭素同位体比の変動

測定局No.11およびNo.12にて採取した空気試料中のメタンの濃度に対する炭素同位体比の変化をそれぞれ図4-2および図4-3に示す。他の文献との比較の利便性のために、 $pM$ 表示での $^{14}\text{C}$ 同位体比も表4-1に載せた。

図4-2および図4-3にみるように名古屋における大気中メタンの同位体比組成は大気中メタン濃度の増加に伴って変化した。2.3.3項の考察より、これらの変化は測定局周辺地域の発生源からのメタンの炭素同位体比を反映した結果であると考えられる。メタン濃度の増加にともないメタンの炭素同位体比が変化したことは、メタンの日変動成分に寄与する地域内の発生源に由来するメタンが、バックグラウンド成分のメタンとは異なる同位体組成を持つことを示す。

1993年11～12月に測定局No.11（東桜測定局）で採取した空気試料について、図4-2(a)に示すように大気中メタン濃度の増加に伴ってメタン中の $^{14}\text{C}$ 同位体比の減少が観測された。これは測定局周辺に $^{14}\text{C}$ に乏しいメタンの発生源の存在を示す。図4-2(b)に示すように、大気中メタン濃度の増加に対して $\delta^{13}\text{C}$ 値はほとんど一定であった。バクテリアによるメタン生成は晩秋から冬期にかけては活動的でないので、大気中メタンに比べ低い $\delta^{13}\text{C}$ をもつ微生物起源のメタンは測定局周辺からはほとんど放出されていないと予想される。従ってこの季節において、名古屋の市街地では化石起源メタン発生源が主に大気中メタンの日変動成分に寄与していると考えられる。

1994年7～8月に測定局No.12（富田支所）で採取したメタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比は、図4-3(a)に示すようにメタン濃度増加に対してほぼ一定であったのに対し、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は図4-3(b)に示すように減少を示した。この測定結果は非化石起源の、しかも $\delta^{13}\text{C}$ が

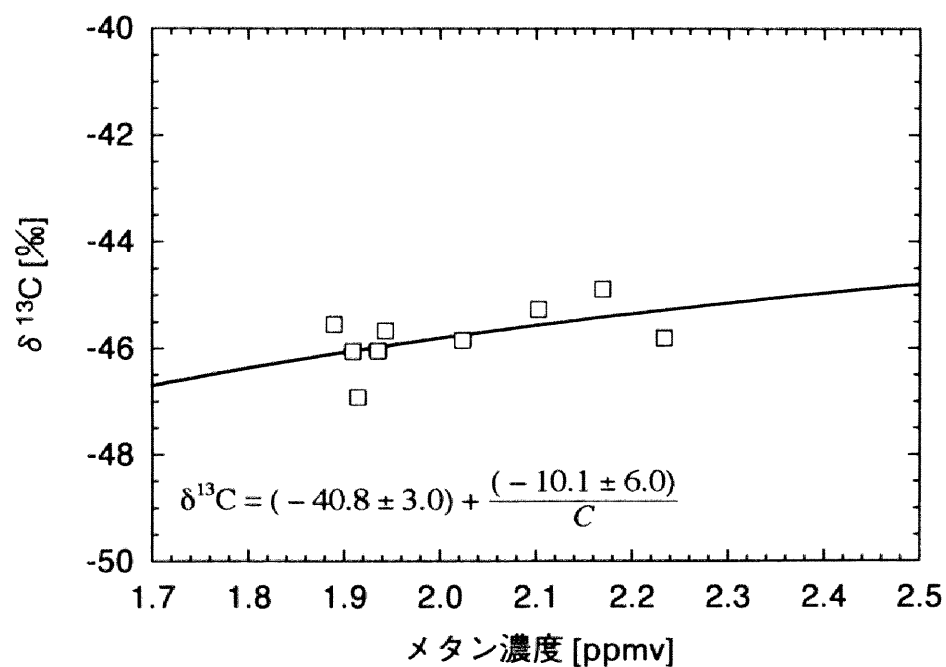
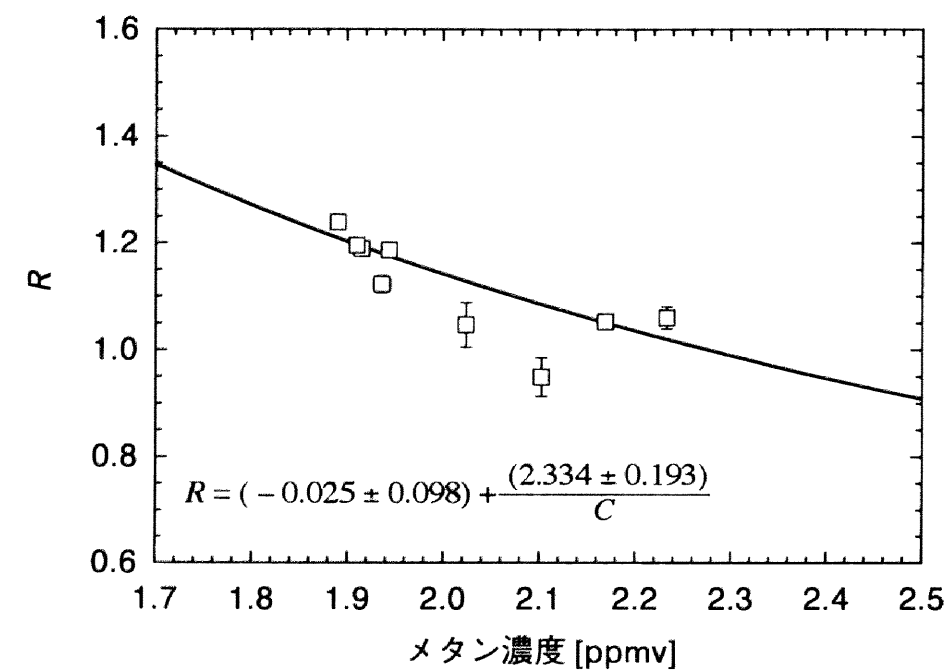


図4-2 測定局No.11（東桜測定局）でのメタン濃度と炭素同位体比（1993年11～12月） (a)は $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ 、(b)は $\delta^{13}\text{C}$ 値とメタン濃度の関係



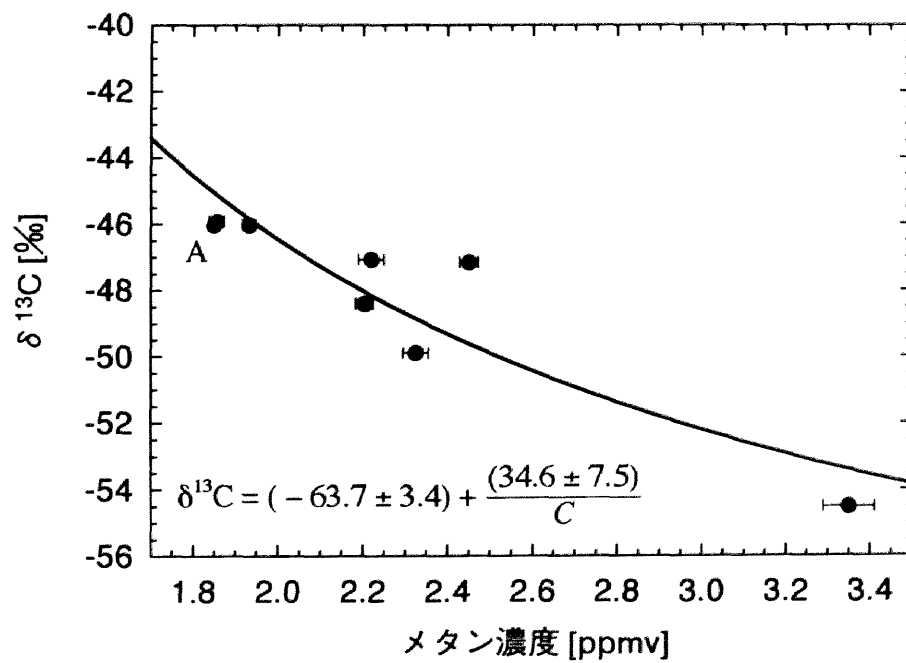
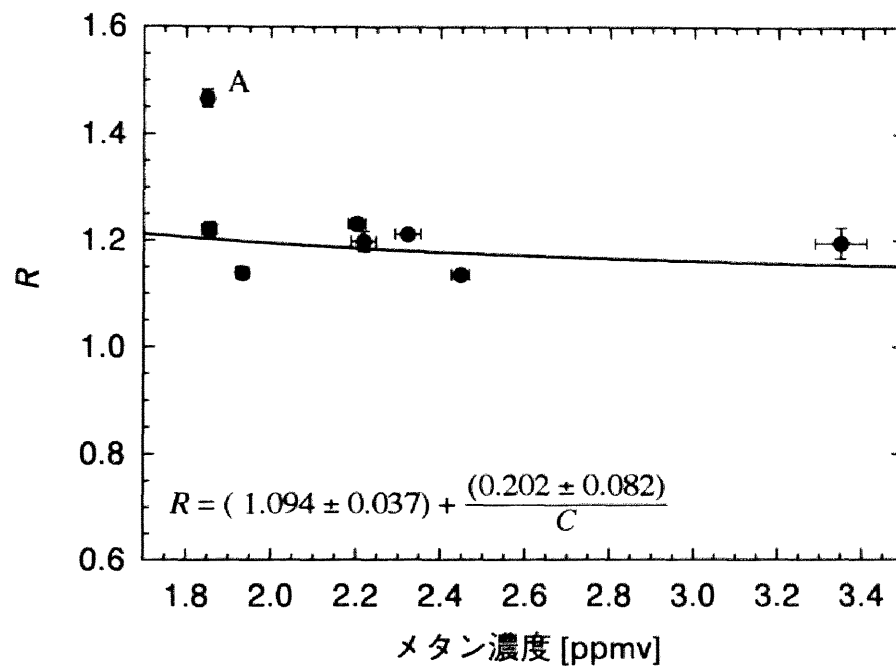


図4-3 測定局No.12（富田支所）でのメタン濃度と炭素同位体比（1993年11～12月）  
 (a)は $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ 、(b)は $\delta^{13}\text{C}$ 値とメタン濃度の関係

表4-1 空気試料の炭素同位体比測定結果

採取日時		メタン濃度 [ppmv]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$^{14}\text{C}$ 同位体比	
				$R^{\dagger}$	pM
測定局No.11 (東桜測定局)					
1993年11月 4日	5:42	$1.915 \pm 0.005$	-46.9	$1.189 \pm 0.012$	$124.5 \pm 1.3$
1993年11月10日	5:15	$1.910 \pm 0.005$	-46.1	$1.196 \pm 0.013$	$124.9 \pm 1.3$
1993年11月10日	14:20	$2.170 \pm 0.007$	-44.9	$1.053 \pm 0.014$	$109.7 \pm 1.5$
1993年11月16日	5:15	$2.024 \pm 0.005$	-45.8	$1.047 \pm 0.042$	$109.3 \pm 4.3$
1993年11月17日	11:44	$2.103 \pm 0.007$	-45.3	$0.949 \pm 0.036$	$99.0 \pm 3.8$
1993年11月22日	14:03	$1.936 \pm 0.009$	-46.0	$1.122 \pm 0.016$	$117.3 \pm 1.7$
1993年11月25日	5:30	$2.234 \pm 0.008$	-45.8	$1.060 \pm 0.021$	$110.7 \pm 2.1$
1993年12月15日	11:07	$1.890 \pm 0.006$	-45.5	$1.239 \pm 0.013$	$129.3 \pm 1.3$
1993年12月16日	6:12	$1.944 \pm 0.005$	-45.7	$1.187 \pm 0.010$	$123.9 \pm 1.0$
測定局No.12 (富田支所)					
1994年7月15日	4:07	$3.350 \pm 0.061$	-54.5	$1.195 \pm 0.029$	$127.1 \pm 3.1$
1994年7月18日	4:33	$2.324 \pm 0.030$	-49.9	$1.213 \pm 0.007$	$127.7 \pm 0.7$
1994年7月20日	4:11	$2.449 \pm 0.022$	-47.2	$1.136 \pm 0.007$	$118.9 \pm 0.7$
1994年7月25日	4:22	$1.856 \pm 0.018$	-45.9	$1.221 \pm 0.013$	$127.6 \pm 1.4$
1994年7月28日	4:34	$2.220 \pm 0.030$	-47.1	$1.198 \pm 0.019$	$125.5 \pm 2.0$
1994年8月 1日	14:19	$1.933 \pm 0.015$	-46.0	$1.139 \pm 0.012$	$118.9 \pm 1.3$
1994年8月 8日	4:05	$2.203 \pm 0.021$	-48.4	$1.232 \pm 0.010$	$129.4 \pm 1.0$
1994年8月 8日	14:45 <sup>‡</sup>	$1.850 \pm 0.013$	-46.0	$1.467 \pm 0.016$	$153.2 \pm 1.7$

†  $R$ は  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ に規格化しない同位体比。式(4-4)で定義。

‡ 図4-3の試料 A

小さいメタンが測定局周辺から放出されていることを示す。

#### 4.4.2 バックグラウンド大気との比較

Quay et al. (1991)は1987年から1989年の大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比の世界平均は $122 \pm 4 \text{ pM}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の世界平均は $-47.20 \pm 0.13 \text{ ‰}$ と報告している。Wahlen et al. (1989)は1986から1987年の大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比として北半球で $123.3 \pm 0.8 \text{ pM}$ 、南半球で $120.0 \pm 0.7 \text{ pM}$ の値を示した。Lowe et al. (1991)は1989年のニュージーランドにおける平均値として $^{14}\text{C}$ 同位体比 $118.3 \pm 3.6 \text{ pM}$ と $\delta^{13}\text{C} = -47.13 \pm 0.20 \text{ ‰}$ を報告している。ヨーロッパ大陸上でよく混合された大気中のメタンについて、Eisma et al. (1994)はオランダにおいて、1992年12月から1993年5月までの期間中で $^{14}\text{C}$ 同位体比の最小値 $124.3 \text{ pM}$ を報告している。この報告では、最小値は西ヨーロッパの $^{14}\text{CH}_4$ 発生源に影響されていない条件下で観測されたとしている。

No.11（東桜測定局）、No.12（富田支所）の2つの測定局の測定結果では、空気試料中のメタン濃度が低く世界平均に近いときには、それらの炭素同位体組成もまた上記の良く混合された大気中メタンについて報告された値に近い。これらの観測結果は、メタン濃度が低い条件では測定局の周辺地域の発生源からのメタンは大きな体積の空気に十分混合、希釈され大気中メタンにほとんど影響しないことを示す。これは2.2.2項での大気中メタンの日変動成分についての考察と合致する。

#### 4.4.3 化石起源メタンの寄与

大気中濃度の日変動にともなう大気中メタンの同位体比組成の変化の測定結果、および2.2.3項と2.4.1項で考察した日変動の時間スケールでの大気中メタンとラドンの挙動との類似性から、図4-4に示す3成分モデルを考える。2.2.3項の考察より、大気中メタンは測定局近傍地域のメタン発生源に由来する日変動成分と、より大きな範囲からのバックグラウンド成分より成る。前者は大気境界層の安定な条件によって地表近くの大気に蓄積し、後者に付加される。近傍地域のメタン発生源は化石起源メタンと非化石起源メタンの2種類に分類できる。従って大気中メタンは日変動成

分中の化石起源メタンおよび非化石起源メタン、そしてバックグラウンド成分の3成分に分類される。

非化石発生源に由来するメタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比について幾つかの報告がある (Wahlen et al., 1989; Quay et al., 1991)。湿地、水田、反芻動物等の非化石起源メタン発生源からのメタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比は110~120pMで、良く混合された大気中のメタンのそれに近いやや小さい。これに対してバイオマス燃焼により放出されるメタンは大気中メタンに比べやや高い $^{14}\text{C}$ 同位体比を示す (130pM)。これは1950~60年代の大気中核実験によって $^{14}\text{C}$ 同位体比が増加した二酸化炭素を樹木が光合成により固定、保持しているためと考えられる。増加した大気中 $^{14}\text{C}$ 同位体比はその後、放射壊変による減少よりもはるかに速く減少した(e.g. Grootes et al., 1987; Manning et al., 1990; Dai et al., 1992)。一方、樹木に固定された $^{14}\text{C}$ は放射壊変のみに従って減少するので、大気中よりも高い濃度で残る。このため樹木が燃焼する際に生成・放出されるメタンは大気中メタンより $^{14}\text{C}$ 同位体比が高くなる。以上のように大気中メタンと非化石起源メタンでは $^{14}\text{C}$ 同位体比に10pM程度の差異がある。しかしその差は0pMである化石起源メタンと110~130pMである非化石起源メタンの差に比べると1桁小さい。従って近似的に日変動成分中の非化石起源メタン部分はバックグラウンド成

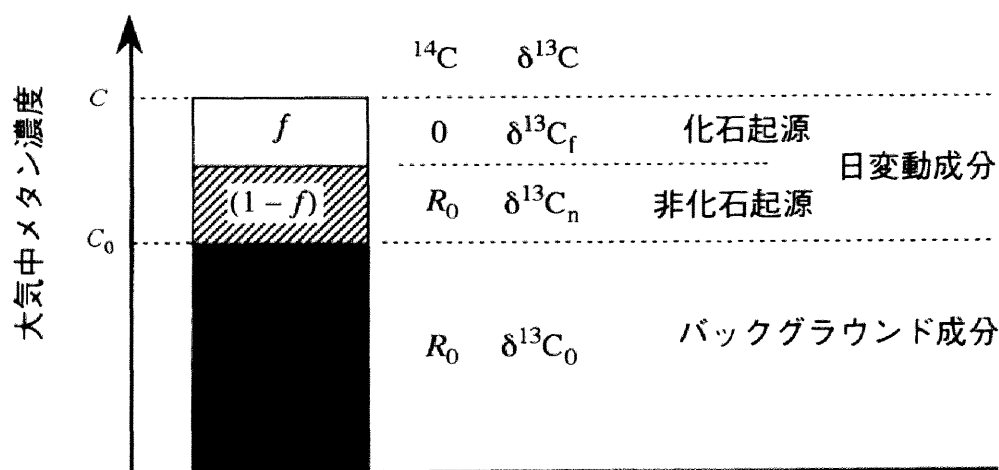


図4-4 大気中メタンの3成分モデル

分と同じ $^{14}\text{C}$ 同位体比であると見なす。

大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ は $^{14}\text{CH}_4$ 分子数と $^{12}\text{CH}_4$ 分子数の比であるが、 $^{12}\text{C}$ の存在比は $^{13}\text{C}$ の $10^2$ 倍、 $^{14}\text{C}$ の $10^{12}$ 倍であるので、 $^{12}\text{CH}_4$ 分子数は全 $\text{CH}_4$ 分子数と見なして差し支えない。単位体積あたりの全 $\text{CH}_4$ 数は即ち大気中メタン濃度 $C$ であるから、以下の式が成り立つ。式(4-5)の分母は単位体積あたりの全 $\text{CH}_4$ 分子数、分子は単位体積あたりの $^{14}\text{CH}_4$ 分子数である。

$$\begin{aligned} R &= \frac{C_0 R_0 + (C - C_0)(1 - f) R_0}{C} \\ &= R_0(1 - f) + \frac{R_0 C_0 f}{C} \end{aligned} \quad (4-5)$$

ここで $C_0$ は大気中メタンのバックグラウンド成分の濃度、 $f$ は日変動成分( $C - C_0$ )中の化石起源メタンの割合、 $R_0$ はバックグラウンド成分および日変動成分中の非化石起源メタン部分に共通の $^{14}\text{C}$ 同位体比である。日変動成分の化石起源メタン部分の $^{14}\text{C}$ 同位体比は0である。式(4-5)に示すように、 $R$ は定数項と大気中メタン濃度 $C$ の逆数に比例する項で表すことができる。

日変動成分内の化石起源メタンの寄与率 $f$ の値は式(4-5)の定数項と $R_0$ を決めることにより得られる。 $C_0$ は決定する必要はない。空気試料の採取を行った期間中、地域のメタン発生源の構成と放出されたメタンの同位体比が変化しなかったと仮定すると、式(4-5)の定数項は図4-2(a)および図4-3(a)に回帰曲線をあてはめることによって決めることができる。回帰曲線の係数は $^{14}\text{C}$ 同位体比測定値の誤差を荷重とした最小自乗法で求めた。

最小自乗法により、1993年11～12月に測定局No.11（東桜測定局）で採取した試料について、

$$R = (-0.025 \pm 0.098) + \frac{(2.334 \pm 0.193)}{C},$$

1994年7～8月に測定局No.12（富田支所）で採取した試料について

$$R = (1.094 \pm 0.037) + \frac{(0.202 \pm 0.082)}{C},$$

を得た。図4-3(a)に示した試料Aは $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ が世界平均を約0.3上回っている。人口密集地の名古屋には $^{14}\text{CH}_4$ の大きな発生源はないので、測定の誤りの可能性が考えられる。そのため試料Aの値は最小自乗法の計算より除外した。

次に $R_0$ の値を決定することによって、日変動成分内の化石起源メタン部分の寄与率 $f$ を得ることができる。4.4.2項で挙げたように、良く混合された大気中メタンの炭素同位体比測定により、大気中メタンの世界的または半球の平均 $^{14}\text{C}$ 同位体比が評価されている。しかし、本研究が評価の対象とした名古屋市域でのバックグラウンド成分の $^{14}\text{C}$ 同位体比を正確に決定することは困難である。名古屋は大洋上の遠隔地ではなく、種々のメタン発生源の存在するユーラシア大陸の大気の影響を受ける可能性がある。それら発生源の中には化石起源メタンや $^{14}\text{CH}_4$ の放出と関係があるものが含まれると予想される。加えて、良く混合された大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比は一定ではなく、増加傾向にあることが報告されてる(Wahlen et al., 1989; Quay et al., 1991; Lowe et al., 1993)。 $^{14}\text{CH}_4$ の主な放出源として、加圧水型軽水炉(PWR)を備えた原子力発電所が指摘されている(Kunz et al., 1985; Lowe et al., 1988; Wahlen et al., 1989; Quay et al., 1991; Eisma et al., 1994, 1995)。Eisma et al. (1994,1995)はオランダで高い大気メタン中 $^{14}\text{C}$ 同位体比をしばしば観測しており、北西ヨーロッパの核施設からの $^{14}\text{CH}_4$ 放出量の評価に用いている。それぞれ大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比の増加と減少の原因であるPWRと化石起源メタン発生源は、ともに北半球に非常に偏って存在している(Fung et al., 1991; UNSCEAR, 1993; 藤井, 1994)。名古屋市域におけるバックグラウンド成分はこれらの影響を受けている。

図4-5および図4-6は $R_0$ の値を1.10から1.30まで変化させて2つの測定局での日変動成分への化石起源メタンの寄与率 $f$ を計算した結果である。1993年11～12月の測定局No.11（東桜測定局）についての $f$ の計算値は $R_0$ の変化に対してほぼ一定で、計算した $R_0$ の範囲では $f$ は誤差（ $1\sigma$ ）の範囲で100%と評価できる。これはこの時季、測定局No.11（東桜測定局）の周囲の市街地域から放出されたメタンはほとんど化石起

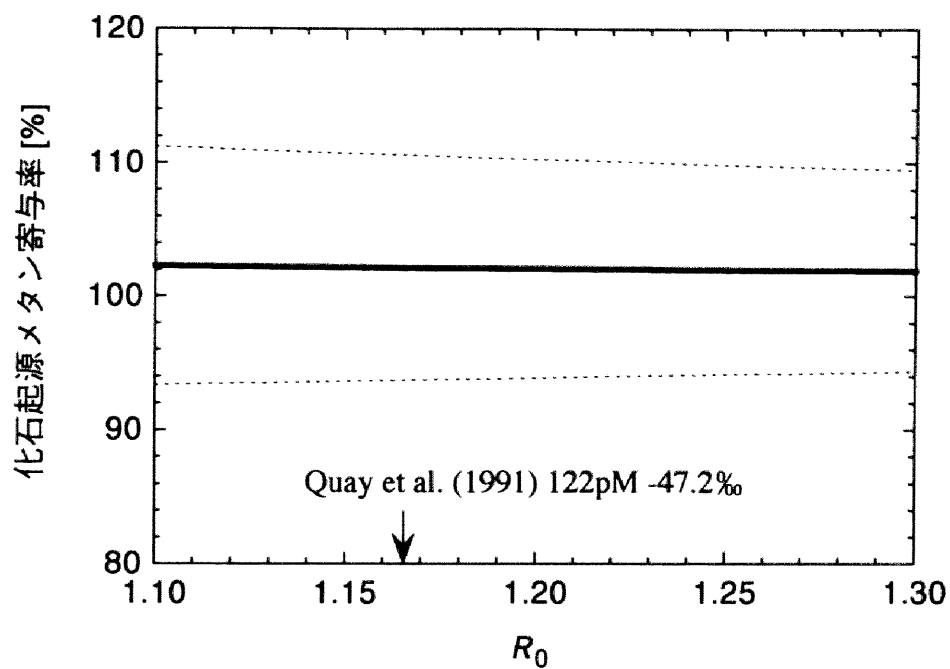


図4-5 日変動成分への化石起源メタンの寄与率  
(測定局No.11 (東桜測定局)、1993年11～12月)

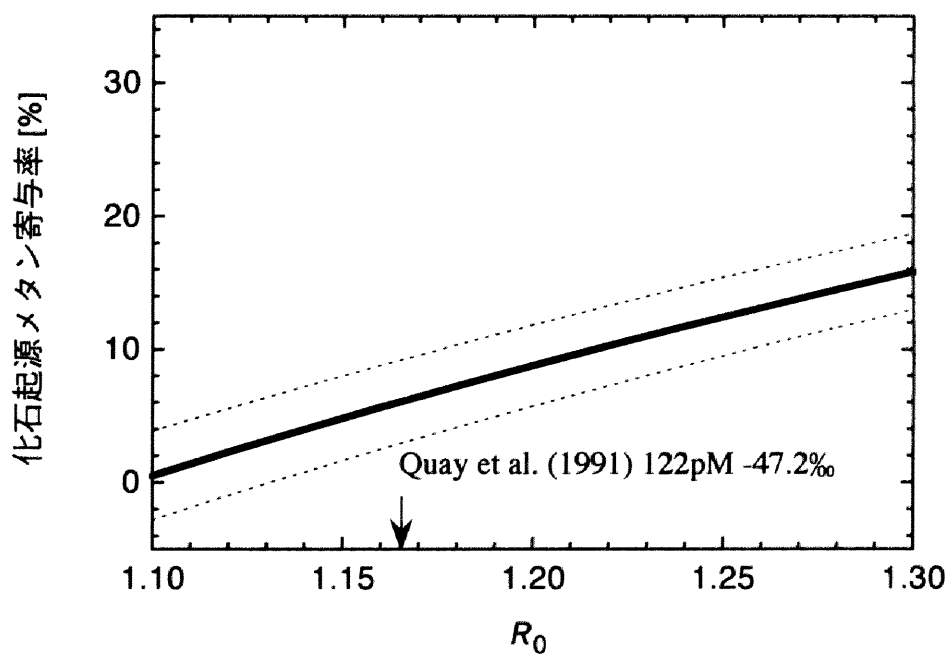


図4-6 日変動成分への化石起源メタンの寄与率  
(測定局No.12 (富田支所)、1994年7～8月)

源メタンであることを示す。一方、1994年7～8月の測定局No.12（富田支所）では、 $f$ の計算値は1.10～1.30の $R_0$ の範囲で0から14%まで変化した。日変動成分への化石起源メタンの寄与率は10%程度かそれ以下といえる。 $R_0$ の値として、Quay et al. (1991)の報告した値(122 pM,  $\delta^{13}\text{C} = -47.2\text{‰}$ )から導かれる値1.165を適用すると、 $f$ の計算値は1993年11～12月の測定局No.11（東桜測定局）について $102 \pm 8\%$ 、1994年7～8月の測定局No.12（富田支所） $6.07 \pm 0.015\%$ である。

#### 4.4.4 非化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$

大気中メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値についても図4-4に示す3成分モデルを考えることができる。大気中メタンの $\delta^{13}\text{C}$ は3成分モデルにより以下のように表すことができる。

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \frac{C_0}{C} \delta^{13}\text{C}_0 + \frac{(C-C_0)f}{C} \delta^{13}\text{C}_f + \frac{(C-C_0)(1-f)}{C} \delta^{13}\text{C}_n \quad (4-6)$$

すなわち

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = & \left[ f \cdot \delta^{13}\text{C}_f + (1-f) \delta^{13}\text{C}_n \right] \\ & + \frac{[\delta^{13}\text{C}_0 - f \cdot \delta^{13}\text{C}_f - (1-f) \delta^{13}\text{C}_n] C_0}{C} \end{aligned} \quad (4-7)$$

ここで、 $\delta^{13}\text{C}_0$ 、 $\delta^{13}\text{C}_f$ 、 $\delta^{13}\text{C}_n$ はそれぞれバックグラウンド成分、日変動成分の化石起源メタン部分、非化石起源メタン部分の $\delta^{13}\text{C}$ 値である。試料採取を行った期間中に測定局の周辺地域におけるメタン発生源の構成および放出されるメタンの同位体組成が変化しないと仮定すると、やはり図4-3(b)および図4-4(b)に示した $\delta^{13}\text{C}$ と大気中メタン濃度の関係の回帰曲線を求めることによって式(4-5)の定数項の値を決めることができる。1993年11～12月に測定局No.11（東桜測定局）で採取した試料について、

$$\delta^{13}\text{C} = (-40.8 \pm 3.0) + \frac{(-10.1 \pm 6.0)}{C},$$

1994年7～8月に測定局No.12（富田支所）で採取した試料について



$$\delta^{13}\text{C} = (-63.7 \pm 3.4) + \frac{(34.6 \pm 7.5)}{C},$$

を得た。

$^{14}\text{C}$ 同位体比についての解析結果より1993年11～12月に測定局No.11（東桜測定局）では日変動成分への化石起源メタンの寄与はほぼ100%であるから、式(4-5)の $f$ に1を適用すると、測定局No.11（東桜測定局）での $\delta^{13}\text{C}_f$ として $-40.8 \pm 3.0\%$ を得る。これは熱的に生成された天然ガスについての $\delta^{13}\text{C}$ 値の報告値の範囲に一致する(Stevens and Engelkemeir, 1988)。他の化石起源メタン放出源としては自動車の排気ガスが考えられるが、化石燃料の燃焼の目安となる大気中一酸化炭素濃度と大気中メタン濃度の変動が交通量の多い道路沿いで一致しないという報告(富田ら, 1992)があるなど、発生源としての寄与ははっきりしない。

$\delta^{13}\text{C}_n$ の値は式(4-7)の定数項と $\delta^{13}\text{C}_f$ 、および $f$ の値を決定することで求めることができる。夏季の測定局No.12（富田支所）での $\delta^{13}\text{C}_f$ として晩秋から冬季の測定局No.11（東桜測定局）と同じ値、 $-40.8\% \pm 3.0\%$ を仮定する。図4-6に示すように、夏季の富田では $f$ の計算値はバックグラウンド成分の $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_0$ の増加にともない増加するので、 $\delta^{13}\text{C}_n$ の計算も4.4.3項での考察と同様に $R_0$ を変化させて求めた。図4-7に結果を示す。 $\delta^{13}\text{C}_n$ の計算値は $R_0$ を1.10から1.30まで変化させたとき、 $-64 \pm 3\%$ から $-68 \pm 4\%$ の値を取った。この計算結果は微生物によるメタン発生源からのメタンについて報告されている $\delta^{13}\text{C}$ 値の範囲内である(e.g. Stevens and Engelkemeir, 1988; Sugimoto and Wada, 1993)。計算結果は仮定した $\delta^{13}\text{C}_f$ の値の変化にはあまり影響されなかった。

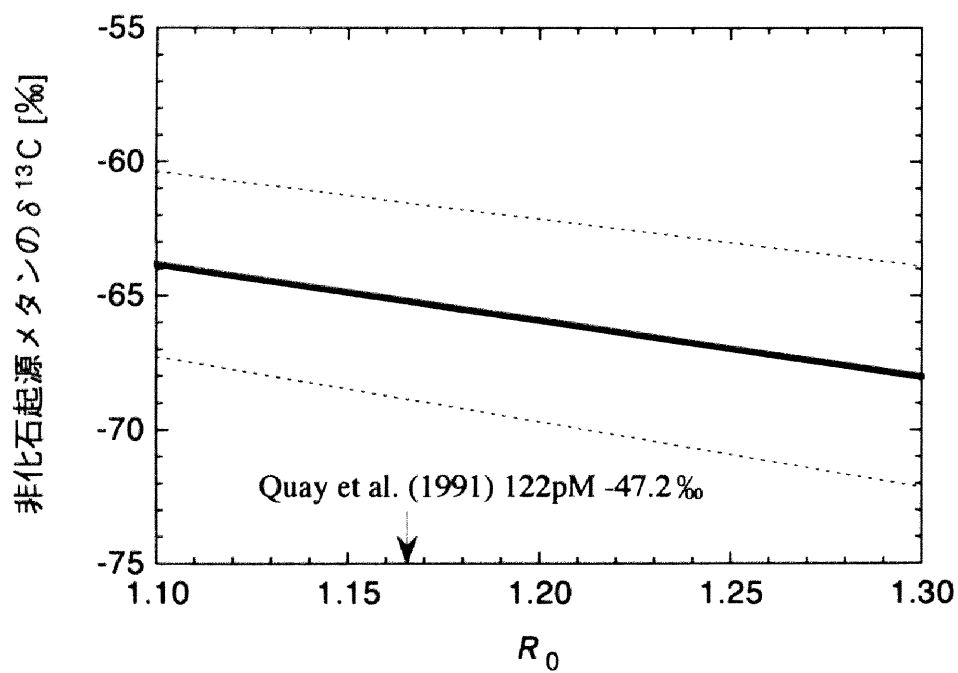


図4-7 測定局No.12（富田支所）周辺地域における日変動成分内の非化石メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値（1994年7～8月）

## 4.5 まとめ

大気中メタン濃度の日変動によるその炭素同位体比組成の変化の測定を行い、解析結果から日変動成分に寄与する地域内のメタン発生源の種類と構成を評価する方法を検討した。日変動成分の化石起源メタン部分と非化石メタン部分、およびバックグラウンド成分からなる大気中メタンの3成分モデルを用いて炭素同位体比測定結果を解析し、名古屋市域を対象に街地および近郊から放出されたメタン中の化石、非化石起源メタンの寄与割合および非化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ を算出した。

測定局No.11（東桜測定局）周辺の市街地域では晩秋から初冬にかけて大気中に放出されるメタンについて、化石起源メタンの寄与率は $102 \pm 8\%$ と算出された。これは測定局No.11（東桜測定局）周辺の市街地域から放出されたメタンはほとんど化石起源であったことを示す。市街地からのメタンを全て化石起源と仮定すると、大気に放出されたメタンの $\delta^{13}\text{C}$ は $-40.8 \pm 3.0\%$ と算出された。これは熱的天然ガスの報告値の範囲と一致する。燃料として供給される天然ガスの漏洩が主な化石起源メタンの放出源であると考えられる。自動車からの排気ガスの寄与ははっきりしない。測定局No.12（富田支所）周辺の近郊地域では夏季に放出されるメタンのうち化石起源メタンの占める割合は10%程度かそれ以下と算出された。

測定局No.12（富田支所）周辺の近郊地域から夏季に放出される非化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は $-60\%$ 台であると計算された。これはメタンの生成に微生物が関与していることを示す。日変動成分に寄与する非化石メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の算出には、日変動成分中の化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の仮定が必要であった。3成分モデルを他地域に適用して大気中メタンの炭素同位体比解析を行う場合、化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値をいかに得るかが今後の課題として残る。

#### 参考文献 [第4章]

- Bowman, S.(1990) *Radiocarbon dating*, 21 pp. British Museum Publications, London, UK.
- Craig, H. (1954) Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. *J. Geol.* **62**, 115-149.
- Dai K.-M., Qian Y.-N., and Fan C. Y. (1992) Bomb-produced  $^{14}\text{C}$  in tree rings. *Radiocarbon* **34**, 753-756.
- Eisma, R., K. van der Borg, A. F. M. de Jong, W. M. Kieskamp and A. C. Veltkamp (1994) Measurements of the  $^{14}\text{C}$  content of atmospheric methane in The Netherlands to determine the regional emissions of  $^{14}\text{CH}_4$ . *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B92**, 410-412.
- Eisma, R., A. T. Vermeulen and K. van der Borg (1995)  $^{14}\text{CH}_4$  emissions from nuclear power plants in northwestern Europe. *Radiocarbon* **37**, 475-483.
- 藤井晴雄 (1994) 詳細原子力発電プラントデータブック1994年度版. 日本原子力エネルギー情報センター, 東京.
- Fung I., John J., Lerner J., Matthews E., Prather M., Steele L. P. and Fraser P. J. (1991) Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle. *J. geophys. Res.* **96**, 13033-13065.
- Grootes P. M., Farwell G. W., Schmidt F. H., Leach D. D. and Stuiver M. (1987) Rapid response of tree cellulose radiocarbon content to changes in atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$  concentration. *Rep. DOE/ER/40048-203-L7*, US DOE.
- Kitagawa, H., T. Masuzawa, T. Nakamura and E. Matsumoto (1993) A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS  $^{14}\text{C}$  measurements. *Radiocarbon* **35**, 295-300.
- Kunz C. (1985) Carbon-14 discharge at three light-water reactors. *Health Physics* **49**, 25-35.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, M. R. Manning, R. Sparks and G. Wallace (1988) Radiocarbon determination of atmospheric methane at Baring Head, New Zealand. *Nature* **332**, 522-525.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, S. C. Tyler and E. J. Dlugkencky (1991) Determination of the isotopic composition of atmospheric methane and its application in the Antarctic. *J. geophys. Res.* **96**, 15455-15467.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, M. R. Manning, G. W. Brailsford, K. R. Lassey and A. J. Gomez (1993) Carbon isotopic composition of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica. in *Proceedings of an International Symposium on Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere, Vienna, 19-23 April 1993*, pp. 43-51. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Manning, M. R., D. C. Lowe, W. H. Melhuish, R. J. Sparks, G. Wallace, C. A. M. Brenninkmeijer

- and R. C. McGill (1990) The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies. *Radiocarbon* **32**, 37-58.
- Nakamura, T., N. Nakai, T. Sakase, M. Kimura, S. Ohishi, M. Taniguchi and S. Yoshioka (1985) Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements. *Japanese J. Appl. Phys.* **24**, 1716-1723.
- Nakamura, T., N. Nakai and S. Ohishi (1987) Applications of environmental  $^{14}\text{C}$  measured by AMS as a carbon tracer. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B29**, 355-360.
- 中村俊夫, 中井信之 (1988) 放射性炭素年代測定の基礎 — 加速器質量分析法に重点を置いて —. *地質学論集* **29**, 83-106.
- Quay, P. D., S. L. King, J. Stutsman, D. O. Wilbur, L. P. Steele, I. Fung, R. H. Gammon, T. A. Brown, G. W. Farwell, P. M. Grootes and F. H. Schmidt (1991) Carbon isotopic composition of atmospheric  $\text{CH}_4$ : Fossil and biomass burning source strength. *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 25-47.
- Roth E., Poty B., Ménager M.-T. and Coulomb J. (1989) *Nuclear Methods of Dating*, 406 pp. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Stevens, C. M., and A. Engelkemeir (1988) Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources. *J. geophys. Res.* **93**, 725-733.
- Stuiver, M., and S. W. Robinson (1974) University of Washington GEOSECS north Atlantic carbon-14 results. *Earth Planet. Sci. Lett.* **23**, 87-90
- Stuiver, M., and H. A. Polach (1977) Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon* **19**, 355-363.
- Stuiver, M. (1983) International agreements and the use of the new oxalic acid standard. *Radiocarbon* **25**, 793-795.
- Sugimoto, A., and E. Wada (1993) Carbon isotopic composition of bacterial methane in a soil incubation experiment: Contributions of acetate and  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4015-4027.
- 富田孝子, 井上広史, 河崎忠雄, 伊藤正幸 (1992) 愛知県における環境大気中メタンの挙動. *愛知県公害調査センター所報* **20**, 1-7.
- UNSCEAR (1993) *Sources and effects of ionizing radiation, UNSCEAR 1993 Report to General Assembly, with Scientific Annexes*, pp. 139-141. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York.
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks and W. Broecker (1989) Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon. *Science* **245**, 286-290.



## 第5章 結 論

### 5.1 地域的なメタン発生源の評価

本研究では温暖化気体として注目されている大気中メタンの発生源の評価方法を検討した。ある地域に散在している、あるいは面的に広がりを持って分布するメタン発生源について、大気中メタンおよびラドン濃度の日変動を用いた解析とメタン濃度の日変動に伴うメタンの炭素同位体比の変化の解析を行い、発生源が存在する地域内の平均的なメタンフラックスおよび発生源の構成の評価を試みた。炭素同位体比の解析では近年測定が可能となった大気中メタンの $^{14}\text{C}$ に着目した。

大気中メタン濃度と大気中ラドン濃度は類似した日変動を示す。大気中メタンおよびラドンは地表から大気に放出され、日変動の時間スケールではほとんど大気中から除去されないなど、大気中での挙動でも類似している。観測結果と大気中の挙動の類似性から、大気中ラドンに関する知見を基に大気中メタンの動態を類推した。

大気中メタンは日変動成分とバックグラウンド成分の2成分からなると考え、メタン測定局周辺地域からの地域的メタンフラックスを算出した。1ヶ月程度の期間では大気中メタンおよびラドン濃度の日変動は気象条件によると考える。メタンとラドンそれぞれの濃度測定点で気象条件が共通ならばメタンフラックスとラドンの散逸率の比はそれぞれの濃度変化量の比で表せる。従ってラドンの散逸率と濃度変化量の比の測定により、日変動成分に寄与する地域からのメタンの平均的なフラックスを得ることができる。本研究の地域的メタンフラックス評価法は、代表的なラドンの散逸率が既知である地域と気象が共通である地域に適用が可能である。

量の評価である地域的メタンフラックスでは不十分な、地域内の発生源の種類と構成に関する情報を得るため、大気中メタンの日変動成分の炭素同位体比の解析を行った。特に化石起源メタンの寄与の解析に有効な $^{14}\text{C}$ 同位体比を加速器質量分析計(AMS)で測定するための試料調製装置について、その性能と特性を評価した。空気

試料からのメタンの回収率は約90%であった。試料以外からのメタンおよび炭素の混入と同位体分別は、 $^{14}\text{C}$ 同位体比の測定精度に対して十分抑えられている。本装置を用いて調製した試料の $\delta^{13}\text{C}$ 測定値の精度は0.9‰(1 $\sigma$ )以下である。

大気中メタンの日変動にともなう炭素同位体比の変化に着目し、濃度日変動に寄与する地域内のメタン発生源の種類と構成の評価を試みた。 $^{14}\text{C}$ 同位体比による解析はこれまで大洋上の遠隔地の大気中メタンについて適用されるのが主であった。本研究では $^{14}\text{C}$ 同位体比をメタン発生源の存在する地域の解析に用いた。地域的メタンフラックスを評価した名古屋市域の2つのメタン測定局で採取した空気試料中メタンを上記の装置を用いて試料調製し、炭素同位体比を測定した。

本研究では大気中メタンの日変動成分を更に化石起源メタン部分と非化石起源メタン部分の2つに分類し、バックグラウンド成分と合わせて3成分で構成されたと考えた。炭素同位体比測定の解析結果から、日変動成分における化石起源メタンの寄与を評価した。バックグラウンド成分中のメタンと日変動成分の非化石起源メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比が等しいとすると、大気中メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比は上述の3成分を用いて大気中メタン濃度の逆数に比例する項と定数項からなる式で表現される。定数項の値、およびバックグラウンド成分メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比を決定することで、日変動成分への化石起源メタンの寄与、即ち測定局周辺地域から放出されるメタンに占める化石起源メタンの寄与を評価することができる。

大気中メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値も上記の3成分で表現すると、 $^{14}\text{C}$ と同様に濃度の逆数に比例する項と定数項からなる式で表せる。定数項の値、日変動成分への化石起源メタンの寄与率、および化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値から、日変動成分中の非化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値を算出できる。

バックグラウンド成分メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比を厳密に決定することは難しい。本研究ではある範囲のバックグラウンド成分メタンの $^{14}\text{C}$ 同位体比について化石起源メタンの寄与率と非化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値を算出した。

大気中ラドン濃度の日変動を用いることにより量の評価である地域的メタンフラックスが、炭素同位体比の解析により質の評価であるメタン発源地域内のメタン発



生源の種類と構成についての情報を得ることができる。本研究が評価の対象とした市街地域および近郊域は土地利用が細分化され、複雑に構成されている。微視的なばらつきを内包したメタン発生源地域に対する、本研究の地域的メタン発生源評価法の有効性が示された。

## 5.2 名古屋市域のメタン発生源

本研究による地域的メタン発生源の評価により、名古屋市域のメタン発生源について得られた知見について以下にまとめる。

- (1) 名古屋市域は正味のメタン放出地域である。名古屋市域には突出して強いメタン発生源はないか、存在していても名古屋市内13ヶ所のメタン測定局に影響を及ぼしていない。市内にはそれほど強くない発生源がほぼ一様に散在していると考えられる。ただし、市街地域と市南西部の近郊域ではメタン発生源の種類が異なる。
- (2) 市街地からの地域的メタンフラックスは8月に小さな極大があるものの通年でほぼ一定の $0.01 \sim 0.02 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。炭素同位体比の解析により、晩秋から初冬に市街地域から放出されるメタンについてはほとんどが化石起源メタンであることが示された。

市街地からの化石起源メタン放出源としてはまずメタンを主成分とする都市ガスの漏洩が考えられる。上記のフラックスに名古屋市の面積 $326.37 \text{ km}^2$ を掛けて得られる年間の放出量は $1.19 \times 10^9 \sim 2.38 \times 10^9 \text{ gCH}_4$  ( $1.67 \times 10^6 \sim 3.34 \times 10^6 \text{ m}^3$ )である。これは市街地からのメタン放出がすべて都市ガスと仮定としても、表5-1に示した名古屋市内の都市ガス使用量の0.3~0.6%である。また、上記の年間放出量は表1-1に示したIPCCがまとめた全世界の化石起源メタンの年間放出量の10万分の1である(IPCC, 1995, 1996)。名古屋市域での天然ガスの利用に関する漏洩は、採掘やパイプラインでの輸送時の漏洩にくらべて非常に小さい。

表5-1 名古屋市内の都市ガス使用量

年	都市ガス使用量 [m <sup>3</sup> ]
平成2年 (1990年)	522,760,814
平成3年 (1991年)	540,163,460
平成4年 (1992年)	564,909,331
平成5年 (1993年)	598,247,317
平成6年 (1994年)	589,665,062
平成7年 (1995年)	617,398,877
平成8年 (1996年)	640,805,705

東邦ガス(株)による

名古屋市域に存在する他の化石起源メタン放出源としては自動車の排気ガスが考えられるが、本研究では定量するに到っていない。

- (3) 市南西部の近郊域では7～8月に地域的メタンフラックスが $0.04 \sim 0.06 \text{ gCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 程度に増加し、9月には市街地域と同程度に減少した。冬季には市街地域よりフラックスは若干小さめであった。夏季のフラックスの増加する時期に近郊域から放出されるメタンのうち、化石起源メタンの寄与は10%程度かそれ以下であり、残りの非化石起源メタンは微生物起源である。近郊域の土地利用、地域的メタンフラックスの季節変動パターン、および微生物が関与する種類の発生源が主要であることから、夏季の近郊域の主要なメタン発生源は水田であると考えられる。

水田からのメタン発生フラックスは日変動するが、その極大は地温の上昇する日中に現れる(Yagi and Minami, 1993)。大気中メタンの日変動にともなう炭素同位体比の解析では、メタン濃度の高い空気試料は水田からのメタン放出が日中にくらべ小さい夜間から明け方に採取されやすいので、近郊域からのメタン中の非化石起源メタンの寄与は過小評価である可能性がある。

冬季に近郊域からの地域的メタンフラックスが市街地にくらべ若干小さい傾向

を示すのは、近郊域からの大気へのメタン放出で大きな位置を占める水田が灌水していないために、メタン発生源として機能しないからと考えられる。

大気中ラドンを用いた本研究の手法によって評価された地域的メタンフラックスの季節変動は、地域の土地利用を反映している。算出された地域的メタンフラックスは、主要なメタン発生源の一つである水田からのフラックスの文献値と名古屋市域の水田の土地利用割合から概算した名古屋市の郊外域からのフラックスと同程度であり、本研究の手法による評価は妥当な値である。炭素同位体比を用いた解析結果は、地域および季節の特徴を反映したメタン発生源の種類と構成を得ることができる。

### 5.3 今後の課題

本研究により、温暖化気体として注目される大気中メタンの発生源の評価方法として、従来行われてきた点の評価の蓄積とは異なる面的な評価方法を提案した。本研究の手法について残された課題としては、地域的メタンフラックスの評価法では大気中メタンおよびラドンの日変動を利用することから、メタンフラックスの解析の分解能が1日以上であることである。従ってフラックスが1日のうちで変動を示す発生源が評価対象となる場合は、何らかの補正が必要である。炭素同位体比の解析による地域のメタン発生源の種類と構成の評価でも、高いメタン濃度の空気試料が夜間から明け方にかけて採取される傾向がある。そのため発生源のフラックスが日変動する場合、化石起源メタンと非化石起源メタンのバランスの評価が夜間の条件に偏る恐れがある。本研究では日変動成分の非化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の推定にあたって、化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値に仮定を用いた。化石起源メタンの $\delta^{13}\text{C}$ の評価方法が今後の課題である。

本研究の手法の適用としては、まず水田地帯への適用が考えられる。水田は主要な人為的メタン発生源であり、大気中へのメタン放出の抑制策の対象となると考え

られる。しかし食糧生産活動そのものであるため、抑制策が社会に受け入れられるには慎重かつ説得力のあるものでなければならない。本研究の手法による評価を従来行われてきたフラックスチャンバー法の評価と合わせることで、メタン発生源としての水田のより正確な把握ができると期待する。

地域から放出される化石起源メタン量の評価法は、石油精製プラント地帯や天然ガス基地地帯からのメタンの漏洩の評価に適用できると考えられる。現在、二酸化炭素の排出量抑制のために、天然ガスの燃料利用の推進が自動車や燃料電池をはじめとして考えられている。天然ガスは発熱量当たりの二酸化炭素放出量が石油石炭にくらべて少なく、また水素ガスの原料となる。しかし、天然ガスの使用量が増えることで、1分子当たりの温暖化への寄与が二酸化炭素の21倍とされるメタン(IPCC, 1995, 1996)の大気への漏洩が増加しては、二酸化炭素の抑制の効果を損ねる結果となる。天然ガス生産に関わる漏洩量を把握することは重要であると考ええる。

本研究で検討した手法が大気中メタンの動態の解明、温暖化対策への一助となることを期待する。評価方法の多様化はより正確な現象解明をもたらし、適切な対策の構築につながると考える。温暖化気体としてのメタンを断面としても、世界的なエネルギー問題、食糧問題、そして人口問題を垣間見ることができる。これらの解決には幾ばくかの社会の変革が要求されることが考えられるが、本研究がそのための適切な道しるべを得るのに役立つならば幸いである。

## 第5章参考文献

- IPCC (1995) *Climate change 1994 Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*. p. 19, 86, 172, University Press, Cambridge, UK.
- IPCC (1996) *Climate Change 1995 The Science of Climate Change*. p. 1, 15, 17, 18, 94, University Press, Cambridge, UK.
- Yagi, K., and K. Minami (1993) Spatial and temporal variations of methane flux from a rice paddy field. in *Biogeochemistry of global change: Radiatively active trace gases*, edited by R. S. Olemland, pp. 353-368. Chapman & Hall, New York.

## 付録1 テドラーバッグのメタンの透過性

### (1) テドラーバッグのメタンの透過係数

本研究では大気中メタンの炭素同位体比測定のための空気試料を、テドラーバッグ（フッ化ポリビニル）に採取して、試料調製を行うまで保存した。テドラーバッグのメタンの保持の健全性を確認するため、メタンの透過性を評価した。

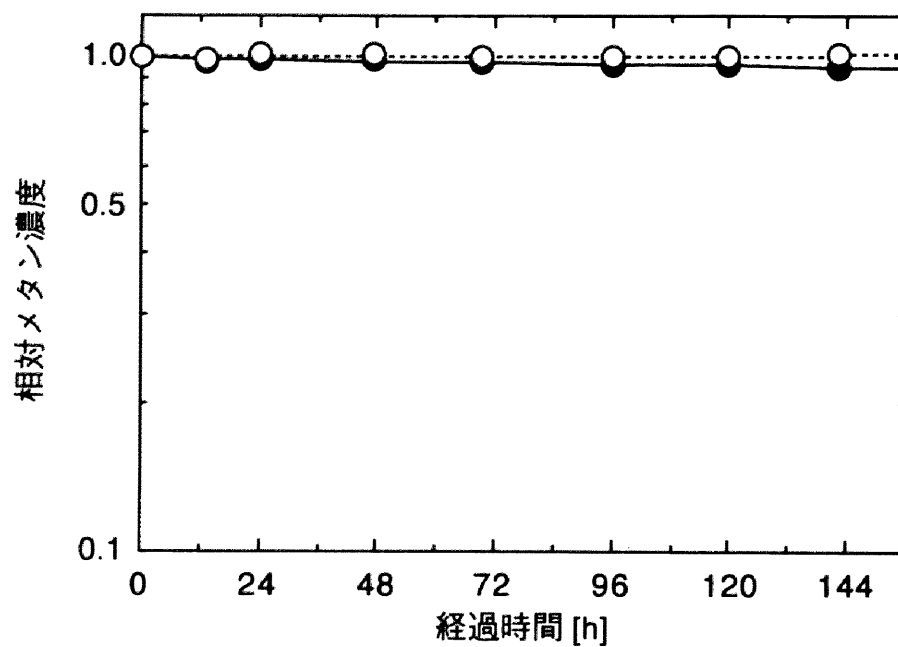
容積5ℓおよび50ℓのテドラーバッグに、成分が窒素と酸素のみの合成空気（research air, 高千穂化学工業）を入れ、純度99.7%のメタン標準ガス（GLサイエンス社）をメタン濃度が約100ppmvになるようにガスタイトシリンジで注入し、注入口（直径5mm、1ヶ所）をシリコンゴム栓で密封した。バッグ内にメタンが十分拡散するよう3時間放置した後、テドラーバッグ内のメタン濃度を6日間測定した。表A1-1に実験に用いたテドラーバッグの形状を示す。

濃度測定はガスクロマトグラフを用いた。カラムはPorapak N 80/100メッシュ粉末を充填した長さ2m×内径3mmのステンレスカラムである。カラム恒温槽温度は40℃、キャリアガスはヘリウムで流量30 mL・min<sup>-1</sup>で、検出器はFID水素炎イオン化検出器(FID)を用い、検出器温度は80℃である。

図A1-1はメタン注入後3時間のメタン濃度を1とした、テドラーバッグ中の相対メタン濃度の経時変化である。6日間の測定でテドラーバッグ中メタン濃度はほとんど

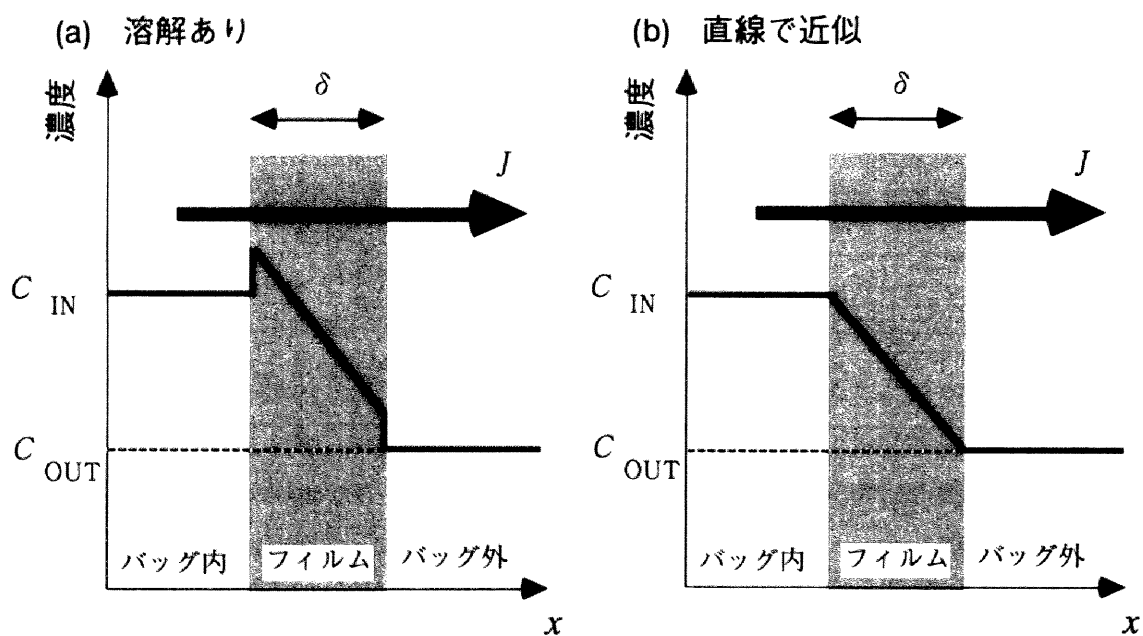
表 A1-1 テドラーバッグの形状

	テドラーバッグ50ℓ	テドラーバッグ5ℓ
容 積 [ℓ]	50.00±0.01	5.00±0.01
表面積 [m <sup>2</sup> ]	1.37±0.00	0.190±0.001
膜 厚 [μm]	0.0557±0.0000	0.0513±0.0000



図A1-1 テドラーバッグ中メタン濃度の経時変化

●および実線はテドラーバッグ50ℓ、○および破線はテドラーバッグ5ℓの、それぞれ測定値および回帰直線である。



図A1-2 テドラーバッグのフィルム中のメタンの濃度勾配

減少しなかった。

実験結果より、テドラーバッグのメタンの透過係数 (permeability constant) を求めた。テドラーバッグの内外にメタンの濃度差が存在するとき、テドラーバッグのフィルム内に濃度勾配が生じ、メタンが透過する。透過のしやすさは、メタンのフィルム内での拡散係数やフィルムへの溶解しやすさによる。フィルムを通過するメタンのフラックス  $J$  [ $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ] は、Fickの第1法則により、

$$J = -P \frac{dC}{dx} \quad (\text{A1-1})$$

と表される。ここで、 $P$ は透過係数 [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]、 $C$ はフィルム中のメタン濃度 [ $\text{m}^{-3}$ ]、 $x$ はフィルムの厚さ方向の距離 [ $\text{m}$ ]である。フィルムへのメタンの溶解がある場合、図A1-2(a)に示すような濃度勾配になる可能性が考えれるが、近似的に図A1-2(b)に示すような直線的な濃度勾配を仮定すると、フラックス  $J$  は、

$$J = -P \frac{C_{\text{OUT}} - C_{\text{IN}}}{\delta} \quad (\text{A1-2})$$

と表せる。ここで、 $C_{\text{IN}}$ 、 $C_{\text{OUT}}$ はそれぞれテドラーバッグ内外のメタン濃度 [ $\text{m}^{-3}$ ]、 $\delta$ はフィルムの厚さ [ $\text{m}$ ]である。

テドラーバッグ内のメタン濃度の変化は、

$$\frac{dC_{\text{IN}}}{dt} = -\frac{AJ}{V} \quad (\text{A1-3})$$

と表すことができる。ここで  $t$  は時間 [ $\text{s}$ ]、 $A$  はバッグの表面積 [ $\text{m}^2$ ]、 $V$  は空気試料の容積 [ $\text{m}^3$ ] である。式(A1-2)および式(A1-3)より、

$$\frac{dC_{\text{IN}}}{dt} = \frac{AP}{\delta V} (C_{\text{OUT}} - C_{\text{IN}}) \quad (\text{A1-4})$$

を得る。本実験の場合、 $C_{\text{OUT}}$ に相当する室内空気中のメタン濃度はバッグ内のメタ

ン濃度約100ppmvにくらべて小さいので、 $C_{OUT}$ は無視する。バッグ内メタン濃度のための空気試料の採取によるバッグの容積 $V$ の減少も十分無視できる程度に小さい。従って式(A1-1)を初期条件 $C_{IN}(t) = 1$ （相対メタン濃度）で解くと、

$$C_{IN}(t) = \exp\left(-\frac{AP}{\delta V} t\right) \quad (A1-5)$$

を得る。従って図A1-1の回帰直線の傾き $S[s^{-1}]$ より透過係数 $P$ が求まる。

$$S = -\frac{AP}{\delta V}、すなわち P = -\frac{\delta S V}{A} \quad (A1-6)$$

図A1-1より求めた回帰直線の傾きは、50ℓおよび5ℓのテドラーバッグについてそれぞれ $(-8.47 \pm 3.49) \times 10^{-8} s^{-1}$ 、 $(0.95 \pm 4.68) \times 10^{-8} s^{-1}$ であった。これらの傾きの値と表A1-1の値を用いて、式(A1-6)により求めた50ℓおよび5ℓテドラーバッグの透過係数を求めると、それぞれ $(1.72 \pm 0.71) \times 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ 、 $(-1.28 \pm 6.32) \times 10^{-14} m^2 \cdot s^{-1}$ であった。テドラーバッグの透過性は $10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ 程度かそれ以下といえる。

## (2) 試料採取から試料調製までの空気試料の保持

本研究で空気試料採取に用いた大きさ600mm×1200mm×1400mmのテドラーバッグ（表面積6.48m<sup>2</sup>）に採取した空気試料1m<sup>3</sup>に、透過によりテドラーバッグ外から試料以外のメタンが混入する場合を考える。混入する試料以外のメタンの空気試料の濃度は、テドラーバッグ外の大気中メタンの度を一定として、式(A1-4)を初期条件 $C_{IN}(t) = 0$ で解くことにより、

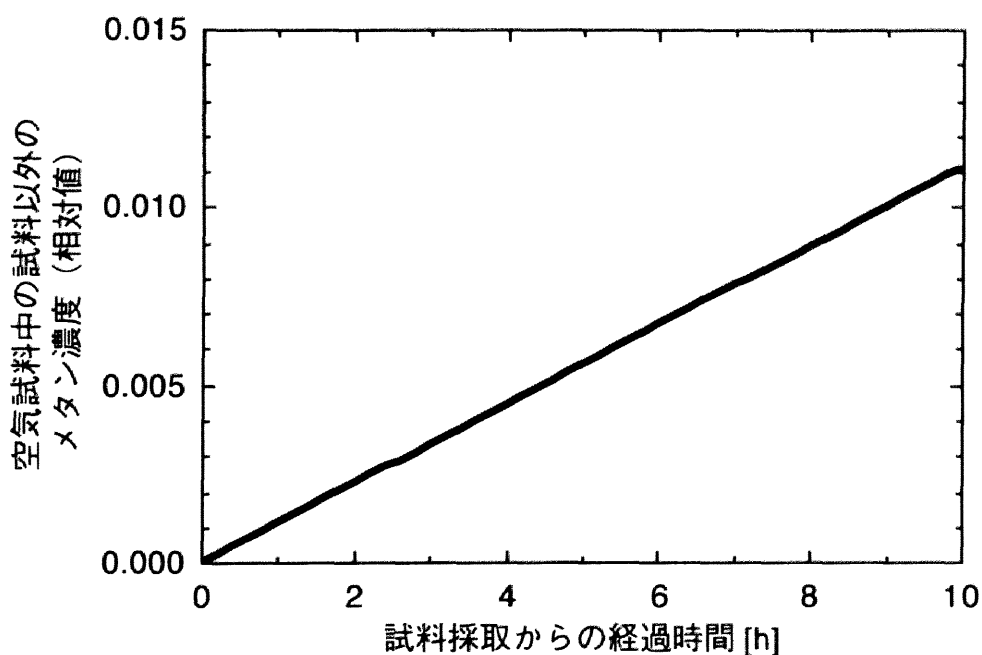
$$C_{IN}(t) = C_{OUT}\left[1 - \exp\left(-\frac{AP}{\delta V} t\right)\right] \quad (A1-7)$$

で表される。図A1-3はテドラーバッグのフィルムの厚さを50μm、透過係数を $10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ としたときの、空気試料中の試料以外のメタンの濃度の時間変化である。試料以外のメタン濃度はテドラーバッグ外の大気中メタン濃度を1とした相対濃度で表し



ている。試料採取から3日後では、空気試料中の試料以外のメタン濃度はテドラーバッグ外の大気中メタン濃度の0.34%である。また、空気試料中の試料以外のメタン濃度がテドラーバッグ外の大気中メタン濃度の1%となるのに要する時間は、8.96dである。

本研究では試料調製を試料採取から3日以内に行った。従って、空気試料への試料以外のメタンの混入は十分抑えられている。



図A1-3 透過によってテドラーバッグ内に混入する試料以外のメタンの空気試料中濃度

テドラーバッグのフィルムの厚さ $50\mu\text{m}$ 、透過係数を $10^{-13}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  空気試料 $1\text{m}^3$

縦軸はテドラーバッグ外の大気中メタン濃度を1とした相対値  $C_{\text{IN}}(t)/C_{\text{OUT}}$



## 付録2 $^{14}\text{C}$ 同位体比算出方法

名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計で測定される $^{14}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の計数値から、本論で用いる $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R_{13}$ （式(3-3)）、 $pM$ （式(3-2)および(4-1)）、 $R$ （式(4-4)）の算出方法を述べる。

### (1) 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による測定

名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計では、5秒間の $^{13}\text{C}$ イオンの計数と50秒間の $^{14}\text{C}$ イオンの計数を交互に行って $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ を測定する。本研究ではこの $^{14}\text{C}$ 計数と $^{13}\text{C}$ 計数を基本的に10回繰り返して計数値を積算した。 $^{14}\text{C}$ 計数では表面障壁型半導体検出器を用いて $^{14}\text{C}$ イオン1つ1つを検出するので、統計誤差は計数値の平方根をとる。 $^{13}\text{C}$ は計数が非常に多いため、ファラデーカップを用いて電流として検出し、ある流れた電荷量を単位として計数している。実際に検出される $^{13}\text{C}$ イオンの数に対してその統計誤差は非常に小さい。そこで、 $^{13}\text{C}$ イオン電流の計数値の統計誤差は、上記の5秒間の $^{13}\text{C}$ 計数で電流 $\pm 1$ カウントとしている。 $^{14}\text{C}$ 計数の積算値と $^{13}\text{C}$ 計数の積算値の比をとって $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ を得る。

上記の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 測定を標準物質と試料について交互に行い、試料の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 測定値と、試料の測定の前後の標準物質の $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 測定値の平均値の比をとって $^{14}\text{C}$ 同位体比

$$R_{13} = \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}} \quad (\text{A2-1})$$

を得る。ここで $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}$ は測定試料の $^{14}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の計数の比、 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}$ は標準試料であるNBS・シュウ酸RM-49（以下、NBSシュウ酸(New)と称する）の $^{14}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の計数の比である。本研究では $R_{13}$ の測定を基本的に6回繰り返して、統計誤差を荷重とした平均値を用いた。

\* 米国National Bureau of Standards, 現National Institute of Standards and Technology (NIST)

## (2) $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ への換算

名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計による実測値 $R_{13}$ を $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比に換算する。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ は $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ に $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ を掛けることで得られる。 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ は $\delta^{13}\text{C}$ 値から換算できる。 $\delta^{13}\text{C}$ 値の定義式

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \times 1000 [\text{‰}] \quad (\text{A2-2})$$

より、

$$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} = \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}}{1000}\right) (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} \quad (\text{A2-3})$$

を得る。従って、

$$\begin{aligned} \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}}} &= \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}} \times \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}}} \\ &= \frac{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}} \times \frac{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}}{1000}\right) (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}}{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{New}}}{1000}\right) (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \\ &= R_{13} \times \frac{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}}{1000}\right)}{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{New}}}{1000}\right)} \end{aligned} \quad (\text{A2-4})$$

と換算できる。ここで、 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{Sample}}$ 、 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}$  および  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}$  はそれぞれ試料の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、 $^{13}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、および $\delta^{13}\text{C}$ 値である。 $(^{14}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{New}}$ 、 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}}$  および  $\delta^{13}\text{C}_{\text{New}}$  はそれぞれNBSシュウ酸(New)の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、 $^{13}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、および $\delta^{13}\text{C}$ 値である。 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}$  は $\delta^{13}\text{C}$ 値の標準物質PDBの $^{13}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比である。

## (3) 標準物質の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の規格化

$^{14}\text{C}$ 同位体比の国際標準は「 $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ に規格化されたNBSシュウ酸SRM-4990 (以下、NBSシュウ酸(Old)と称する) の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比の1950年当時の0.95倍の値」と定義されている(Stuiver and Polach, 1977; Stuiver, 1983)。 $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ への規

格化は、シュウ酸の状態から液体シンチレーション検出器や加速器質量分析計等の測定装置にかけられる測定試料に調製する過程の同位体分別の補正を行うために行われる。1950年当時の値とするのは、1950年から測定に用いられた時点までの、標準物質中の $^{14}\text{C}$ の放射壊変による減少を補正するためである\*。0.95倍するのは、NBSシュウ酸が標準として使われる以前に $^{14}\text{C}$ 年代で標準物質としてよく用いられていた、木材の $^{14}\text{C}$ 同位体比に近い値にするために行われるようである。

NBSシュウ酸(New)は新たに配布された標準物質で、やはり調製による同位体分別の補正のため、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ に規格化して $^{14}\text{C}$ 同位体比の表示に用いることが取り決められている(Stuiver, 1983)。本論文4.3節で述べたように、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の同位体分別による変化量は $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の同位体分別による変化の2乗とされる(Craig, 1954; Stuiver and Robinson, 1974)。従って、

$$\frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}, -25}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}}} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{-25}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}}} \right]^2 \quad (\text{A2-5})$$

ここで、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}, -25}$ 、は $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ に規格化したNBSシュウ酸(New)の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{-25}$ は $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ に相当する $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ である。式(A2-2)の関係を用いて、

$$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}, -25} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}} \times \left( \frac{1 + -25/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{New}}/1000} \right)^2 \quad (\text{A2-6})$$

を得る。「 $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ に規格化されたNBSシュウ酸(Old)の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比の0.95倍」の値は、「 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ に規格化されたNBSシュウ酸(New)の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比」に0.7459を乗じることで得られる(Stuiver, 1983)。これに1950年から測定時までの $^{14}\text{C}$ の放射壊変による減少の補正を行うことで $^{14}\text{C}$ 同位体比の国際標準値が得られる。即ち、

- 
- \* 年代測定の際は、1950年から測定までに減少する標準物質と試料（たいてい1950年より古い）の $^{14}\text{C}$ の比率は同じであるので、標準物質と試料の $^{14}\text{C}$ 同位体比の測定値の比をとれば試料の1950年を起点とした $^{14}\text{C}$ 年代（1950年より何年前か。しばしば年代値にBP, Before Presentと添えられるのはこの意味である）が求まる。従って放射壊変の補正は行われない。

$$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}} = 0.7459 \times (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}, -25} \times e^{\lambda(T - 1950)} \quad (\text{A2-7})$$

ここで、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}$ は国際標準とされる $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比、 $\lambda$  [ $\text{y}^{-1}$ ]は $^{14}\text{C}$ の崩壊定数、 $T$ は測定を行った年である。 $^{14}\text{C}$ 年代測定では $^{14}\text{C}$ の半減期としてLibbyの半減期5568 y が用いられるが、ここでは単に $^{14}\text{C}$ の崩壊による減少の補正であるので、現在採用されている $^{14}\text{C}$ の半減期5730 y を用いる。

本論で式(4-4)で定義した $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ は、式(A2-7)で求められる国際標準に対する試料の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の比、

$$R = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}} \quad (\text{A2-8})$$

である。式(A2-4)、(A2-7)および式(A2-8)より、

$$\begin{aligned} R &= \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{0.7459 \times (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{New}} \times \left( \frac{1 + -25/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{New}}/1000} \right)^2 \times e^{\lambda(T - 1950)}} \\ &= R_{13} \frac{(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}/1000)(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{New}}/1000)}{0.7459 \times 0.975^2 \times e^{\lambda(T - 1950)}} \end{aligned} \quad (\text{A2-9})$$

を得る。式(A2-9)により、名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計の実測値 $R_{13}$ から、 $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ が算出される。NBSシュウ酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、Oldについて-19.3‰、Newについて-17.8‰が報告されている (Mann, 1983; Stuiver, 1983)。本研究では $\delta^{13}\text{C}_{\text{New}}$ の値として、文献値-17.8‰をそのまま用いた。シュウ酸からグラファイトターゲットに調製する際、二酸化炭素化した後については、試料のメタンに由来する二酸化炭素と共通の調製をしているので、仮に同位体分別があってもその影響は標準物質と試料の相対測定により相殺されると考えられる。

#### (4) 試料の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の規格化 (pMの算出)

本論4.3節で述べたように、年代測定では、試料の炭素が大気中二酸化炭素から固定される過程の同位体分別による、試料の $^{14}\text{C}$ 同位体比の変化を除去する必要がある。そのため、式(A2-5)および式(A2-6)と同様の議論により、次式による $\delta^{13}\text{C}=-25\text{‰}$ への規格化が行われる。

$$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} \times \left( \frac{1 + -25/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}/1000} \right)^2, \quad (\text{A2-10})$$

ここで、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}$ は規格化された試料の $^{14}\text{C}$ と $^{12}\text{C}$ の比である(Stuiver and Robinson, 1974; Stuiver and Polach, 1977; Bowman, 1990; Roth et al., 1989)。pM表示の $^{14}\text{C}$ 同位体比は $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}$ を用いて、

$$\text{pM} = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SN}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{STD}}} \times 100 \quad (\text{A2-11})$$

で得られる。実測値 $R_{13}$ および $^{14}\text{C}$ 同位体比 $R$ とpM表示との関係は、式(A2-8)、式(A2-9)および式(A2-10)より、次のようになる。

$$\text{pM} = R \times \frac{0.975^2}{(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{Sample}}/1000)^2} \times 100$$

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

#### 参考文献 [付録2]

- Bowman, S.(1990) *Radiocarbon dating*, 21 pp. British Museum Publications, London, UK.  
 Craig, H. (1954) Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. *J. Geol.* **62**, 115-149.  
 Mann, W. B. (1983) An international reference material for radiocarbon dating. *Radiocarbon* **25**, 519-527.

- Roth E., Poty B., Ménager M.-T. and Coulomb J. (1989) *Nuclear Methods of Dating*, 406 pp. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Stuiver, M., and S. W. Robinson (1974) University of Washington GEOSECS north Atlantic carbon-14 results. *Earth Planet. Sci. Lett.* **23**, 87-90
- Stuiver, M., and H. A. Polach (1977) Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon* **19**, 355-363.
- Stuiver, M. (1983) International agreements and the use of the new oxalic acid standard. *Radiocarbon* **25**, 793-795.



## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始ご指導ご鞭撻を賜りました池邊 幸正 教授に心より感謝の意を表します。

本論文の作製にあたり、討論を通じて多くの有益な御助言を頂きました名古屋大学工学部 山本 一良 教授、森 千鶴夫 教授、井口 哲夫 教授、飯田 孝夫 助教授に厚く謝意を表します。

飯田 孝夫 助教授、下 道國 博士（現 放射線医学総合研究所）、中島 敬行 博士（現 鈴鹿医療科学技術大学教授）、永峰 康一郎 博士（現 名古屋大学大学院人間情報学研究科）には、多くの討論と御支援御助力を頂きましたことを深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたっては多くの方々にお世話になりました。加速器質量分析計および質量分析計での炭素同位体比測定にあたっては、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、太田 友子 氏、には大変御協力頂きました。質量分析計での  $\delta^{13}\text{C}$  測定では名古屋大学大気水圏科学研究所同位体解析部門の松本 英二 教授、吉田 尚弘 助教授、中塚 武 博士（現 北海道大学低温科学研究所助教授）に御協力頂きました。吉田 尚弘 助教授には試料調製装置の作成でも御助言を頂きました。 $^{14}\text{C}$  の AMS のための試料のグラファイト化では北川 浩之 博士（国際日本文化研究センター）、原田 尚美 博士（現 日本海洋科学技術センター）にご指導いただきました。 $^{14}\text{C}$  同位体比測定のための試料調整装置の設計では中井 信之 名古屋大学名誉教授に真空ラインのノウハウなどをご指導いただきました。また装置の製作にあたっては渡邊 壽榮 氏（名古屋大学工学部実験実習工場）、吉岡 茂雄 氏（現 名古屋大学年代測定資料研究センター）にご協力頂きました。愛知県環境部および名古屋市環境保全局には名古屋市内の大気中メタン濃度測定データをご提供頂きました。名古屋市環境保全局には、炭素同位体比測定のための空気試料採取にあたって、大気汚染測定局の電源の使用の便宜を図って頂きました。お世話になった方々に深く謝意を表します。

環境庁国立環境研究所 井上 元 上席研究官には論文執筆にご理解を示していただき、感謝いたします。

共に研究生活を送った学生・院生の方々には親しく討論に加わっていただくに加え、終始ご助力と励ましを頂きました。厚く御礼申し上げます。

最後に私の研究生活を支え、終始励ましを賜りました父 森泉 智夫、母 里子に深く感謝いたします。

本論文を構成する発表論文

- [1] J. Moriizumi, K. Nagamine, T. Iida, and Y. Ikebe (1996)  
Estimation of areal flux of atmospheric methane in an urban area of Nagoya, Japan, inferred from atmospheric radon-222 data.  
*Atmospheric Environment* **30**, 1543-1549, 1996.
  
- [2] 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<sup>14</sup>C同位体比測定のための試料調製.  
*地球化学* **29**, 99-111.
  
- [3] J. Moriizumi, K. Nagamine, T. Iida, and Y. Ikebe (1998) Carbon isotopic analysis of atmospheric methane in urban and suburban areas: Fossil and non-fossil methane from local sources.  
*Atmospheric Environment* (投稿中) .