

大気メタン濃度の測定について

高田久美子・村松 久史

MEASUREMENTS OF THE CONCENTRATION OF ATMOSPHERIC METHANE

By *Kumiko TAKATA & Hisafumi MURAMATSU*

Synopsis

We have measured atmospheric methane with gas chromatography since November 1987. In this paper we estimate the error of measurements to be 0.016 ppmv, and conclude that it is precise enough to detect the seasonal cycles and the interannual trends. The mixing ratio, whose average for December 1987~March 1988 is 1.791 ppmv, is in good agreement with that measured at Meteorological Research Institute in Tsukuba. The monthly mean mixing ratio has been decreasing to the same extent at both stations since December 1987. We also made hourly observations on 27 and 28 February 1988, and found that the diurnal variation is comparable to the seasonal variation in magnitude.

1. 概 説

近年、全球的規模で大気中のメタン濃度が増加していることが明らかになってきた。^{1)~3)} メタンは二酸化炭素と同様に温室効果があり、また大気化学反応においても重要な役割を持っている。対流圏においてはOH基による酸化反応を介してCOとの関連が深く、さらにNO_xや非メタン系炭化水素の濃度とも相互に影響を及ぼし合うと考えられている。⁴⁾⁵⁾ 成層圏においては、水蒸気の生成の大部分を担い、フロンやハロカーボンと反応してオゾン層の減少をくい止めると考えられている。⁶⁾ 現在のところ年増加率は約1%で、最大0.05 ppmvの季節変動をすることが報告されている。²⁾³⁾

メタンは約80%が湿地・沼地・水田における有機物の嫌気性分解や草食動物・家畜の腸内発酵によって生成され、残りの20%が人間活動によって直接排出されている。^{7)~9)} このようにメタン収支は生態系を介して人間活動の影響をうけるため複雑となり、その解明には多くの問題点が残っている。

一方メタン濃度を継続して測定しているところは少ないことから、1987年11月5日より防災研究所の屋上にて1日1回のサンプリングを行い、ガスクロマトグラフを用いてメタン濃度の分析を行ってきた。ここでは測定における誤差と1988年3月7日までの測定結果について報告する。

2. サンプリングと測定方法

2.1 サンプリング

サンプリングは防災研の屋上から室内にひいたシリコンチューブ(内径6mm, 外径10mm)を用い、午後1時から3時の間にポンプ(島津製作所 NO 10 KN)で吸引して、容器に封入するか直接ガスクロに

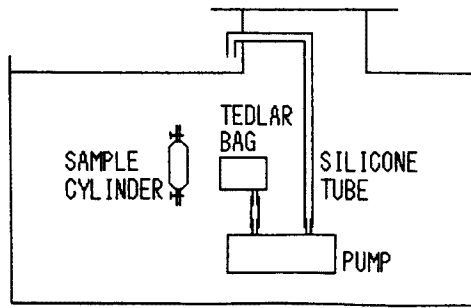


Fig. 1. Sampling system.

導入した。容器はテドラーバック（弗化ビニール樹脂製、1000 ml）またはサンプルシリンダー（ステンレス製、400 ml、両端にバルブ（NUPRO B-4 HK）を装着）を用い、容器とポンプの接続にはシリコンチューブ（内径4 mm、外径6 mm）を用いた。Fig. 1にサンプリングの様子を示す。シリンダーについては同種のもので1年半の保存に対し99.6%の濃度を保ったことが確かめられている。¹⁰⁾ テドラーバックの場合、バック内の空気が口に取り付けられたシリコンチューブを通して室内の空気と交換してしまうため、口の際で閉めて保存しなければならない。その状態

で3日間以内ならば98.6%の濃度を保つことを確認した。

2.2 測定

測定にはガスクロマトグラフ（島津製作所、GC-8 APF）を用い、クロマトパック（島津製作所、C-R 6 A）でピーク面積を自動積分している。サンプルの導入にはガスサンプラ（島津製作所、MGS-4、5 ml）を使用している。検出器は水素炎イオン化検出器（FID）である。キャリアーガスは高純度窒素（京都帝酸、9.9999%）、FIDの燃焼にはコンプレッサー（日立製作所、ベビコン、0.2 OP-5 S）で3.5～4.5 kg/cm²に圧縮した空気をシリカゲルで水蒸気を取り除いてから送り込んでいる。装置の概略をFig. 2に示した。カラムは内径3 mm、長さ3 mのガラスカラムに30-60 meshのモレキュラーシーブ5 Aを充填したものを用いている。流量などの分析条件はTable 1に示した。ガスクロマトグラフは長時間作動させている方が安定したデータが取れるので、容器にとったサンプルを数個ずつまとめて分析を行い、ガスクロを作動させた日だけ容器に取らず直接分析を行った。また1つのサンプルに対して3回分析を行い、データにはその平均値を用いた。

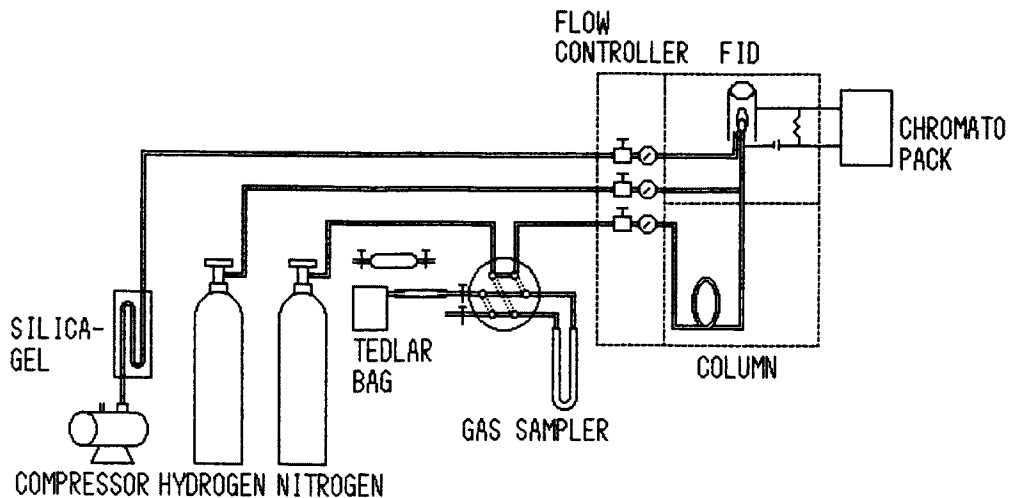


Fig. 2. Analytical system.

Flow line of 6-way cock attached to the gas sampler: Solid line;
charging the gas sampler, Dashed line; discharging into the column.

Table 1. Gas chromatographic conditions for CH₄ analysis

Gas Sampler size	5ml		
Carrier Gas			
N ₂	purity	99.999%	
	flow rate	50ml/s	
Column			
glass column	length	3m	
	i. d.	3mm	
packing	molecular sieve	5A(30-60 mesh)	
temperature	60°C		
Detector (FID)			
voltage	200V		
H ₂	purity	99.99%	
	flow rate	70ml/s	
air	flow rate	350ml/s	
temperature	110°C		

3. 誤差の評価

3.1 分析前に生じる誤差

まず、サンプリング時に容器内に残留している空気による誤差が考えられるが、これを取り除くためにテドラーバックの場合はポンプで十分に吸引してから使用し、シリンダーの場合は採取する空気数分間洗い流してから使用した。しかし容器に封入するときと容器からガスサンプラに導入するときに、シリコンチューブの接続部から漏洩することが考えられる。またカラムへ試料を放出した後、ガスサンプラはキャリアガスの N₂ で満たされているため、次に試料を入れるとき特にテドラーバックの場合は N₂ が逆流して試料に混入してしまう。対策としてポンプでガスサンプラを吸引してから次の試料を導入しているが、到達真空度が 580 mmHg なので必ずしも万全ではない。この誤差の大きさを見積るために、標準ガス (4.512 ppmv) を容器に詰めて直ちに濃度を測定した。混入した空気の量を 1 気圧での体積 ΔV で表すと次の式が書ける。但し C は測定された濃度、 C_0 は試料の本来の濃度、 C' は混入した空気の濃度、 V は封入した試料の体積 (1 気圧に換算) を表す。

$$\frac{\Delta V}{V} = \left| \frac{C - C_0}{C' - C_0} \right| \dots\dots\dots (1)$$

テドラーバックの時は $C = 4.488$ ppmv, $C' = 1.742$ ppmv, シリンダーの時は $C = 4.497$ ppmv, $C' = 1.786$ ppmv だったので、 $\Delta V/V$ はそれぞれ次のように求められる。

$$\text{テドラーバック: } \Delta V/V = 0.0087 \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{シリンダー: } \Delta V/V = 0.0055 \dots\dots\dots (3)$$

式 (1) より空気の混入による濃度の変化 $|\Delta C|$ は

$$|\Delta C| = |C - C_0| = |C' - C_0| \times \frac{\Delta V}{V} \dots\dots\dots (4)$$

と表される。通常サンプリングを行うとき、室内と屋外のメタン濃度の差 $|C' - C_0|$ は 0.15 ppmv 程度以下であるので、 $|\Delta C|$ は最大でも次のようになる。

$$\text{テドラーバック: } |\Delta C| = 0.0013 \text{ ppmv} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{シリンダー: } |\Delta C| = 0.0008 \text{ppmv} \dots\dots\dots (6)$$

3.2 分析中に生じる誤差

(1) ガスサンブラ

ガスクロの出力信号は注入された試料中のメタンの分子の個数に比例している。ガスサンブラを用いて一定体積の試料を注入し、濃度を求めているが、厳密には室内の気温と気圧の影響を受ける。これを取り除くために、試料と標準ガス (4.512 ppmv) を交互に分析し、前後の標準ガスの値をもとに次の式を用いて試料の濃度を求めている。

$$C = \frac{A_s}{(A_b + A_a)/2} \times 4.512 \dots\dots\dots (7)$$

但し A_s は試料のピーク面積、 A_b は試料の前に分析した標準ガスのピーク面積、 A_a は試料の後に分析した標準ガスのピーク面積を表す。ここで標準ガスの測定間隔 (約 8.5 分) の間では、気温と気圧は直線的に変化するものとしている。

ガスサンブラ内の圧力は大気圧に等しくなるように、注入してから一定時間おいてコックを閉め、分析を開始している。しかし注入する圧力が必ずしも一定ではないので、同じサンプルを繰り返し分析してもピーク面積にはばらつきが出る。

(2) 検出器 (FID)

FID の出力信号に影響を与えるものとして

- ① キャリヤーガス (N_2), H_2 , 空気の流量変動
- ② FID, カラムの温度変動
- ③ 水素の炎のゆらぎ
- ④ 水蒸気, 塵介, 有機物質のカラムへの混入
- ⑤ 電気的なノイズ

があげられる。¹¹⁾ ①②⑤についてはガスクロの製造時に十分考慮されているので、ここでは扱わない。③の原因には $N_2 \cdot H_2 \cdot$ 空気の流量変動と振動の 2 つがあるが、ここで問題となるのは後者である。コンプレッサーやポンプの作動時に振動が生じるので、そのときのデータは取り除いてあるが、そのほかにも僅かな振動のため揺らぎが生じていることは考えられる。④で水蒸気と有機物質はキャリヤーガスまたはコンプレッサーからの空気中に含まれる濃度が変動する場合にノイズとなるが、緩やかな変動に対してはクロマトパックで処理できる。塵介が混入した場合は鋭いピークとなるので、解析をするときに取り除ける。

(3) 実際の誤差

以上、分析中に生じた誤差の原因についてはいろいろなものが考えられるが、これらをまとめて実際にどれだけデータにばらつきがあるか調べてみた。1988 年 2 月 25 日から 3 月 7 日の間にデータの中から標準ガスの値だけを取り出し、3 回以上連続しているデータについて、式 (7) を適用して濃度を求めた。但し分析したデータを 1 回おきに取り出しているので、 A_b から A_a までの分析間隔は約 16.5 分となる。この様にして得た 148 回分の濃度の平均値は 4.511 ppmv、標準偏差は 0.015 ppmv であった。試料を分析する際は約 8.5 分間隔で式 (7) を適用しているの、これよりは誤差は小さくとなると考えてよい。

3.3 解析における誤差

(1) ピーク面積と濃度の比例関係

式 (7) によって濃度を求めるとき、暗黙に濃度はピーク面積に比例し、濃度 0 で面積 0 を仮定しているが、実際にピーク面積と濃度がこの比例関係からどれだけずれているか算定する。2 倍、4 倍に希釈した標準ガスを分析したところ、面積と濃度の関係はほぼ直線上に乗り、ずれは 1% 以内だった。次に希釈したガスと希釈しないものとの面積の比 A/A_0 と濃度 C との関係 $A/A_0 = f(C)$ を調べた。濃度を求め

るときは、正比例と仮定しているので、

$$\frac{A}{A_0} = f_1(C) = \frac{C}{4.512} \dots\dots\dots (8)$$

と書けるが、実際の両者の関係を $A/A_0 = f_2(C) = aC + b$ とおき、希釈した標準ガス 2.256 ppmv と 1.128 ppmv に対して得られた面積比 0.49738 と 0.25350 から、 $f_2(C)$ を求めると、

$$\frac{A}{A_0} = f_2(C) = \frac{C}{4.512} \times 0.9755 + 0.0096 \dots\dots\dots (9)$$

となった。従って、比例関係を仮定したことによる誤差

$$|\Delta(A/A_0)| \text{ は、}$$

$$|\Delta\left(\frac{A}{A_0}\right)| = |f_2 - f_1| = \left| \frac{C}{4.512} \times (-0.0245) + 0.0096 \right| \dots\dots\dots (10)$$

となる。 $|\Delta(A/A_0)|$ は $C = 1.7731$ ppmv で 0 となり、今までの測定値を当てはめたときの最大値は 0.0053 ($C = 1.9878$ ppmv)、平均的濃度 ($C = 1.74$ ppmv) において 0.002 となる。しかし希釈の精度が 1% 程度であることを考えれば、1.128 ppmv から 4.512 ppmv の範囲でピーク面積は濃度に正比例するとして良い。

(2) 水蒸気補正

分析して求めた濃度 C は乾燥空気に対する混合比 C_d に換算する必要がある。理想気体の状態方程式と分圧の法則から、サンプリング時の水蒸気圧 e (mb) と分析時の気圧 p (mb) を用いて、次のように補正すればよい。

$$C_d = \frac{C}{(1-e/p)} \dots\dots\dots (11)$$

この補正に伴う誤差 ΔC_d は、 $r = 1 - e/p$ とおいて

$$|\Delta C_d| = \left| \left(\frac{1}{r}\right) \Delta C \right| + \left| \left(\frac{C}{p r^2}\right) \Delta e \right| + \left| \left(\frac{C e}{p^2 r^2}\right) \Delta p \right| \dots\dots\dots (12)$$

但し C , e , p の誤差はそれぞれ $|\Delta C|$, $|\Delta e|$, $|\Delta p|$ と表す。

e は通風式乾湿温度計から求めており、その計算には A. Sprung の式を用いている。誤差は次の通りである。

$$|\Delta e| = |\Delta e_w| + \left| \frac{\alpha p_s}{755} (\Delta t_d + \Delta t_w) \right| + \left| \frac{\alpha (t_d - t_w)}{755} \Delta p_s \right| \dots\dots\dots (13)$$

ここで e_w (mb) は湿球温度に対する飽和水蒸気圧、 t_d (°C) は乾球温度、 t_w (°C) は湿球温度、 p_s (mb) はサンプリング時の気圧、 $|\Delta e_w|$, $|\Delta t_d|$, $|\Delta t_w|$, $|\Delta p_s|$ は各々の誤差、湿球が凍結していないとき α は 0.5 である。

さらに e_w は湿球の絶対温度 T (K) $= t_w + 273.15$ から Goff-Gratch の式 ($e_w(T)$ と書く) を用いて求めてあり、その誤差は

$$|\Delta e_w| = |\Delta T| \times \left| \frac{d}{dT} [\log(e_w(T))] \right| \times e_w \times \ln 10 \dots\dots\dots (14)$$

で求められる。観測誤差は $|\Delta t_d| = |\Delta t_w| = |\Delta T| = 0.1$, $|\Delta p_s| = |\Delta p| = 0.5$ であり、3.1 と 3.2 (3) で求めた誤差を合わせて $|\Delta C| = 0.016$ とする。各量の観測期間での平均値 $C = 1.791$, $e = 7.939$, $p = 1015.2$, $e_w = 8.525$, $t_d = 9.2$, $t_w = 4.4$, $p_s = 1014.1$ を用いると式 (12) ~ (14) の誤差は、

$$|\Delta e_w| = 0.091 \text{ mb} \dots\dots\dots (15)$$

$$|\Delta e| = 0.227 \text{ mb} \dots\dots\dots (16)$$

$$|\Delta C_d| = 0.017 \text{ ppmv} \dots\dots\dots (17)$$

と求まった。但し $e_w(T)$ には湿球が凍結していない場合の式を用いた。

(3) 標準ガスの濃度決定

現在使用している標準ガスの濃度表示は4.45 ppmv (製鉄化学工業) となっているが、気象研究所で測定しているデータと比較するために先方の標準ガス (高千穂化学工業, 1.7741 ppmv) で検定し、4.512 ppmv として濃度換算を行うことにした。

4. 測定結果

メタン濃度の測定は1987年11月5日から行っていたが、テドラーバックに採集したもののうち1988年1月17日以前については保存方法が適切でなかったため、サンプリングをした日に分析を行ったものだけを取り上げた。1月18日以降については3日以内に分析したものだけを取り上げた。こうして得られた日々変化をFig. 3に示す。全期間を通して筑波での観測値とほぼ一致していることが分かる。また10日に1~2回の頻度で突然に高濃度となる日があるが、その日付が筑波とは異なることから局地的な影響を受けていることが考えられる。これについては今後気象データを用いて詳しく検討する必要がある。

月平均値の推移をFig. 4に示した。平均に用いたデータ数はTable 2の通りである。濃度に差はあるが宇治と筑波で同じ様に減少しており、これは今までの観測結果とも一致する。²⁾³⁾

Table 2. The number of data used for computing the monthly mean

MONTH	D.P.R.I.	M.R.I.
NOV.	0	5
DEC.	3	7
JAN.	15	10
FEB.	27	7
MAR.	7	5

日々変化のほか1988年2月27日14時から28日15時まで1時間に1回の観測を行い、日変化の様子を調べたところFig. 5のような結果が得られた。27日は19時まで弱い雨が降っており、夜は晴れたり曇ったりしていたが、28日4時から晴れ上がり快晴となった。その後11時から再び雲が出始めた。気圧は27日から28日にかけて緩やかに増加し、28日9~10時をピークとして減少した。最高気温は27日が14時の5.6℃、28日が15時の11.3℃、最低

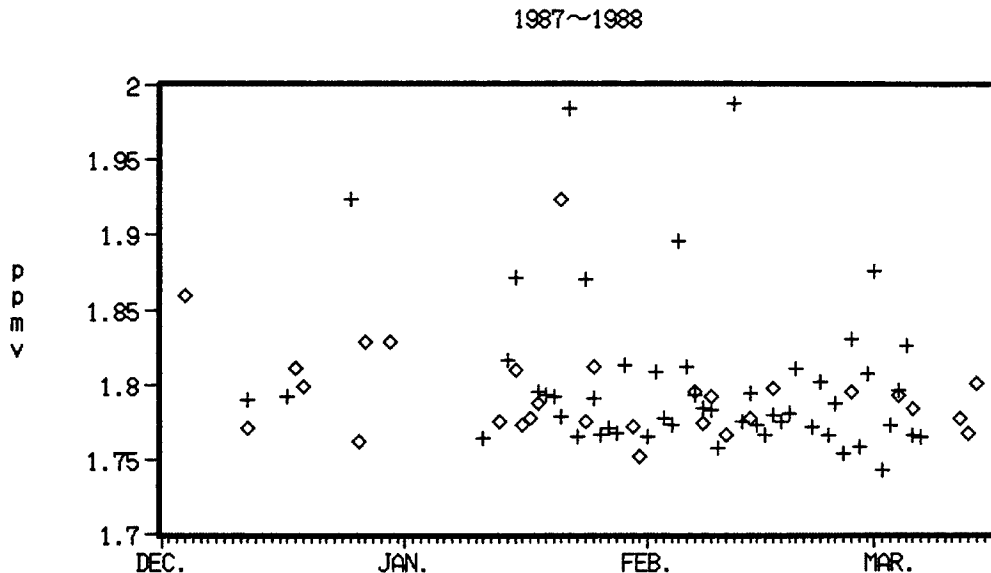


Fig. 3. Day-to-day variation of atmospheric methane.

Cross (+); data at Disaster Prevention Research institute in Uji, Square (◇); data at Meteorological Research Institute in Tsukuba.

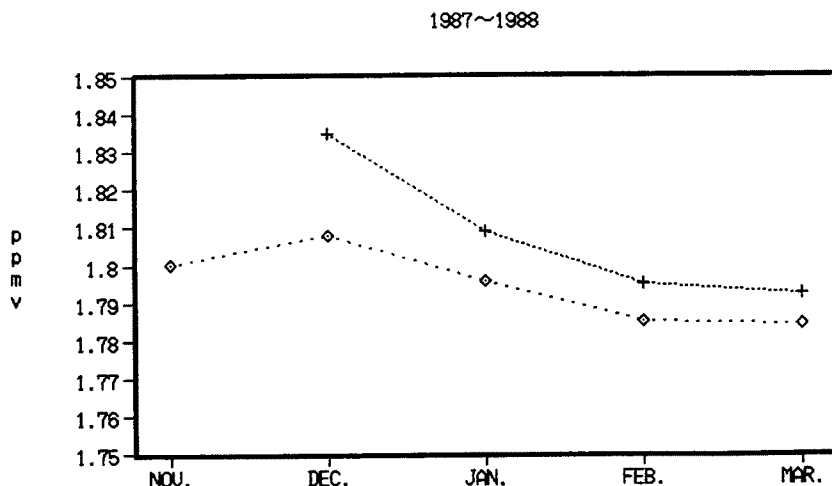


Fig. 4. Monthly mean of atmospheric methane.
Cross (+); data at Disaster Prevention Research Institute in Uji, Square (◇);
data at Meteorological Research Institute in Tsukuba.

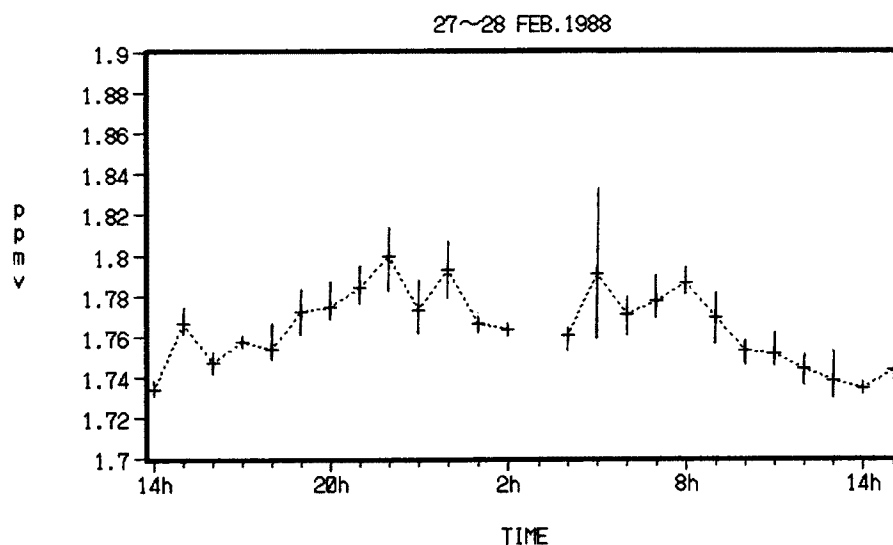


Fig. 5. Diurnal variation of atmospheric methane.
Vertical line; the range of repeated analysis (3 times),
Horizontal line; the average.

気温は28日7時の0.4℃となっている。湿度は28日7時まで80%前後だったが気温の上昇とともに12時には30%まで減少した。メタン濃度は22~24時と7~9時にピークがあり、変動幅が0.066 ppmvであった。

5. 結 び

本研究ではガスクロマトグラフを用いた大気中メタンの測定における誤差の評価を中心に考察をした。最終的な誤差は約0.9%で、季節変動や年増加率を検出できる精度が得られていることがわかった。メタンは化学的に安定な物質であることから、今までその日変化はあまり注目されていなかったが、1988年

2月27日の観測では季節変動と相等な変動がみられた。今後その原因について拡散過程、大気化学反応、発生量との関係を調べていきたい。

謝 辞

本研究をおこなうに当たり、気象観測・データ解析で御指導・御助言いただいた京都大学防災研究所田中正昭助教授、枝川尚資助手、井上治郎助手、多河英雄技官、サンプリングに御協力いただいた片岡玲子氏に深謝の意を表します。気象庁高層気象台広田道夫氏には未発表の測定資料を利用させていただいたことを心より感謝します。

参 考 文 献

- 1) 秋元肇：地球規模の対流圏大気化学——メタン、CO問題を例として——，国立公害研究所研究報告，R-102，1986，pp.17-30.
- 2) Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen: Sources, Sinks, and Seasonal Cycles of Atmospheric Methane, *J. Geophysical Research*, vol. 88, No. C9, 1983, pp. 5131-5144.
- 3) Fraser, P. J.: Global Methane: Trends and Seasonal Cycles, Sixth International Symposium of the CACGP on Global Atmospheric Chemistry, 1987.
- 4) Levy II, H.: Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science*, vol. 173, 1971, pp. 141-143.
- 5) McConnel, J. C. and M. B. McElroy: Natural Sources of Atmospheric CO, *Nature*, vol. 233, 1971, pp. 187-188.
- 6) 巻出義紘：大気中のハロカーボンとメタンの増加，地球規模大気環境問題シンポジウム報告書，1986，pp. 55-65.
- 7) Sheppard, J. C., H. Westberg, J. F. Hopper, K. Ganesan and P. Zimmerman: Inventory of Global Methane Sources and Their Production Rates, *J. Geophysical Research*, vol. 87, No. C 2, 1982, pp. 1305-1312.
- 8) Ehhalt, D. H. and U. Schmidt: Sources and Sinks of Atmospheric Methane, *Pure and Applied Geophysics*, vol. 116, 1978, pp. 452-464.
- 9) Ehhalt, E. H.: The Atmospheric Cycle of Methane, *Tellus*, vol. 26, 1974, pp. 58-70.
- 10) Hirota, M., H. Murayama, Y. Makino, H. Muramatsu: Gas-Chromatographic Measurements of Atmospheric Methane at Showa Station in 1983, and Between Tokyo and Showa Station Late in 1984, *Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Meteorology and Glaciology*, No. 1, 1987, pp. 69-73.
- 11) 舟阪 渡・池川信夫：最新ガスクロマトグラフィー——基礎と応用—— I. 基礎編，廣川書店，1977，pp. 178-191.
- 12) 広田道夫：オゾンの消長に係する微量成分の測定，気象研究所研究報告書，昭和61年度，pp. 237-256.
- 13) 広田道夫：私信，1988.