

都市からのメタンの発生

村松 久史

METHANE EMISSION FROM CITY

By Hisafumi MURAMATSU

Synopsis

The atmosphere over the large cities (Osaka and Kyoto) contains more CH_4 than over the surrounding region. It is shown that the emission of CH_4 is closely correlated to non-methane hydrocarbons (NMHC) and CO. So they are emitted from the same sources, mainly from automobiles in Kyoto.

The emission ratio of CH_4 to total hydrocarbons is estimated to be $8.3 \pm 1.0 \%$ calculated in terms of carbon number. The emission ratio of CH_4 to CO is estimated to be 0.034 ± 0.006 in volume.

1. はじめに

大気中のメタン (CH_4) 濃度は約 1.8 ppmv であるが対流圏・成層圏の化学過程において、また温室効果気体として気候に対して重要な役割をはたしている。対流圏では主として CH_4 と一酸化炭素 (CO) が水酸基 (OH) の濃度を制御している (Levy, 1972)¹⁾。クロロフルオロカーボンは成層圏のオゾン層を破壊する原因物質であるが、水酸基は多くのクロロフルオロカーボンを対流圏内で除去する。またメタンは一酸化窒素 (NO) が高濃度のときオゾン (O_3) を生成する (Crutzen, 1973)²⁾。成層圏ではメタンはクロロフルオロカーボンから生成される塩素原子 (Cl) を塩酸 (HCl) に変換し、その結果クロロフルオロカーボンのオゾン層破壊作用を軽減する (Molina and Rowland)³⁾。またメタンは酸化されて水蒸気が生成されるが、水蒸気の増加はオゾン濃度の減少をもたらす。メタンは地球放射を吸収・射出するため、地球の温暖化をもたらす要因として二酸化炭素 (CO_2) につぐ重要な気体成分とされている (Wang *et al.*, 1976)⁴⁾。

大気中のメタン濃度は約 150 年前から増加が始まり、最近の十数年間では約 1 % / 年の割合で増加している (Ehhalt, 1988)⁵⁾。メタンの発生源は、自然の湿地、水田、草食動物、バイオマス燃焼、炭坑、天然ガスの採掘と輸送・供給途中での漏れなどである (Cicerone and Oremland, 1988)⁶⁾ が、発生源の強さの絶対値には不確実な点が多い。大気中のメタン濃度の増加の主な原因は水田面積、家畜の数、化石燃料の使用の増加などが考えられている。

われわれは、人間活動から直接発生するメタンを見積るため、阪神地方上空のメタン濃度の分布とその時間変動を観測した⁷⁾。大阪の難波上空で得られたメタンの高度分布を Fig. 1 に示す。午前と午後の高度分布の差からメタンの発生量を見積もり、その強さが $0.011 \text{ gm}^{-2}\text{hr}^{-1}$ (または $0.27 \text{ gm}^{-2}\text{day}^{-1}$) であり、水田、湿地などからの発生量に匹敵することを明らかにした。しかしメタンの発生源については不明であった。この報告では都市におけるメタンの分布と発生源を明らかにするために京都市の資料を用いて解析を行った。資料は大気汚染常時監視測定データで、このうち 1986 年 4 月からの 1 年間のメタン、非メタン炭化水素 (NMHC)、全炭化水素 (THC)、一酸化炭素の測定値を利用した。

2. 都市でのメタンの分布

阪神地方上空のメタンの濃度の分布は大阪市の中心（難波）に最大値があり、周辺に行くにしたがって減少している。このような分布は気温の逆転層より上層でも観測された⁷⁾。

京都市での CH_4 、NMHC、THCの測定は「壬生」・「醍醐」（大気局）と「南」・「大宮」・「山科」・「上京」・「西ノ京」（自排局）の7地点で、またCOの測定は「醍醐」（大気局）と前にあげた5地点に「桂」を加えた6自排局の計7地点でなされている。京都市のメタンの月平均の濃度分布をFig. 2に示す。濃度の最大値は「南」と「大宮」の間にあり、周辺に行くにしたがい減少している。ただし、南区の南西地域に資料が無いため閉じた等値線を描くことが出来ない。このように「南」と「大宮」の間に最大値をもつ分布はNMHC（Fig. 3）とCO（Fig. 4）の濃度にも認められる。同様の分布はこれらの成分の年平均、日平均、さらに時間平均についても見られる。ただし時間平均の分布については、濃度最大値が

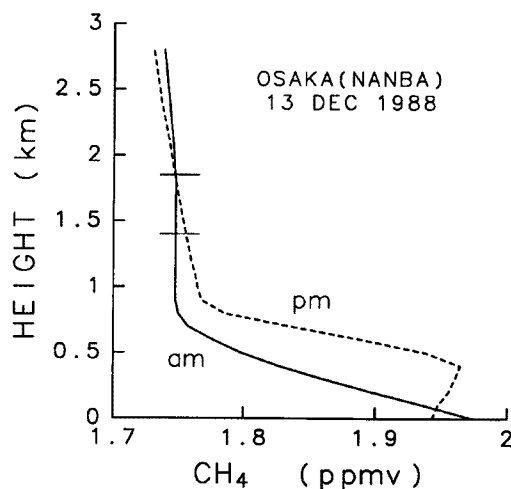


Fig. 1 Vertical distribution of methane over Osaka in the morning (solid curve) and afternoon (broken curve). Two horizontal lines crossing the curves show the upper and lower boundaries of the temperature inversion⁷⁾.

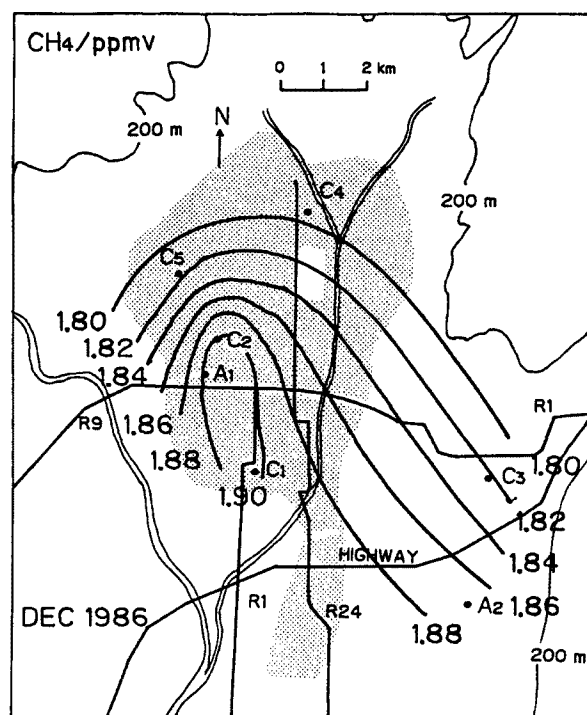


Fig. 2 Distribution of monthly mean observed methane for December 1986 in Kyoto. A₁, A₂ and C₁-C₅ indicate the observational stations. Densely populated area is stippled. The main roads (R1, R9, R24 and a highway) are shown.

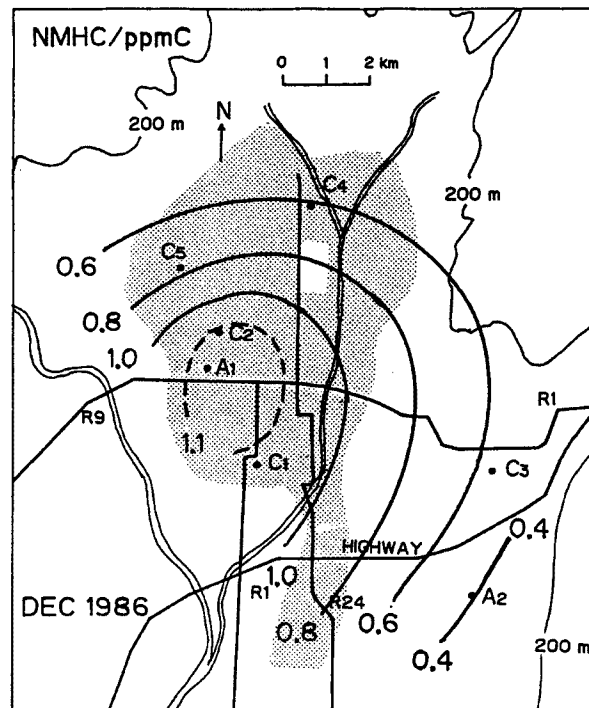


Fig. 3 Same as Fig. 2, but for NMHC.

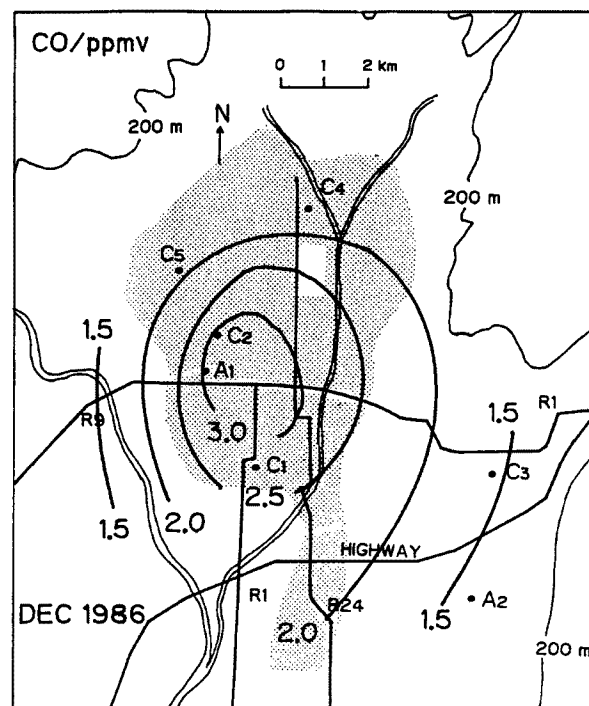


Fig. 4 Same as Fig. 2, but for CO.

「南」－「大宮」の間からずれることはあるが、市街の中心で高濃度であり周辺が低濃度となることが一般的である。

メタンとNMHCおよびCOの関係において濃度の分布が似ているが、さらに重要なことはそれらの濃度の変動のあいだに密接な関連がみられることである。**Fig. 5**は「西ノ京」の1987年1月についての日平均のCH₄とNMHCの濃度の関係を示しており、両者の間の相関は非常に高い（相関係数は0.96）。同様にCH₄とCOの変動の間にも**Fig. 6**に示すように高い相関がある（相関係数は0.98）。図に示した回帰直線の切片の値をバックグラウンドメタンと定義し（CH₄）₀であらわす。**Fig. 5**のNMHCの場合には（CH₄）₀ = 1.77 ppmvであり、**Fig. 6**のCOの場合には（CH₄）₀ = 1.76 ppmvである。他の地点においても同様の方法により（CH₄）₀が得られる。

観測されたメタンの濃度（CH₄）_{ob}を（CH₄）_{ob} = （CH₄）₀ + ΔCH₄で近似すると、ΔCH₄はNMHCまたはCOの濃度とともに直線的に変動する成分であり、付加メタン（excess methane）とよぶことにする。付加メタンはNMHCまたはCOと同一の発生源からの寄与と考えられる。（CH₄）₀についてはNMHCおよびCOとは無関係な地上の発生源からの寄与と境界層より上層のメタンの寄与とが考えられる。

全観測地点の平均のメタンの観測値およびバックグラウンドメタン（CH₄）₀の月平均値の変化を**Fig. 7**に示す。バックグラウンドメタン（CH₄）₀にはCOおよびNMHCから得られた値の平均値を用いた。ただし統計的に有意（信頼係数0.95）な値のみを採用した。観測値は（CH₄）₀より0.03-0.08 ppmv大きく、両者とも冬季に極大、夏季に極小をもつ季節変化がみられる。特に8月の値が低いのはメタン濃度の低い小笠原気団（海洋性熱帯気団）に覆われることが原因と考えられる。

付加メタンΔCH₄の月平均の分布の例を**Fig. 8**に示す。「南」と「大宮」の間に最大値があり周辺はど値が小さいという特徴はCH₄、NMHC、COの月平均値の分布（**Fig. 2**－**Fig. 4**）と一致する。

3. 全炭化水素中でのメタンの割合

日平均または月平均の非メタン炭化水素の値と、対応する付加メタン ΔCH₄の値から全炭化水素中でメ

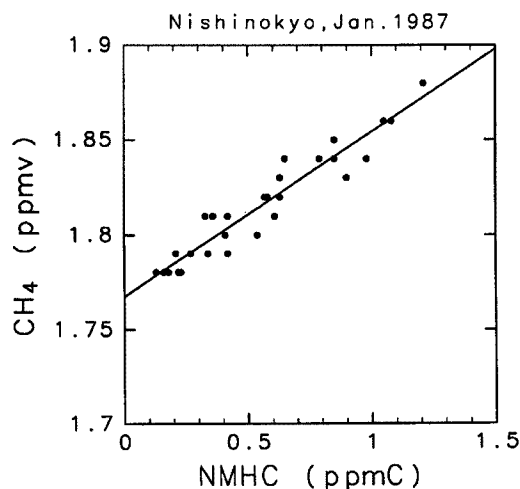


Fig. 5 Relation between daily mean mixing ratios of CH₄ and NMHC at Nishinokyo for January 1987. The solid line shows the linear regression fit to the data.

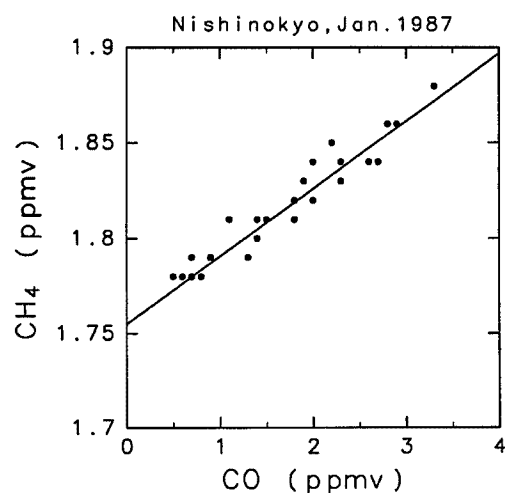


Fig. 6 Same as Fig. 5, but for the relation between CH₄ and CO.

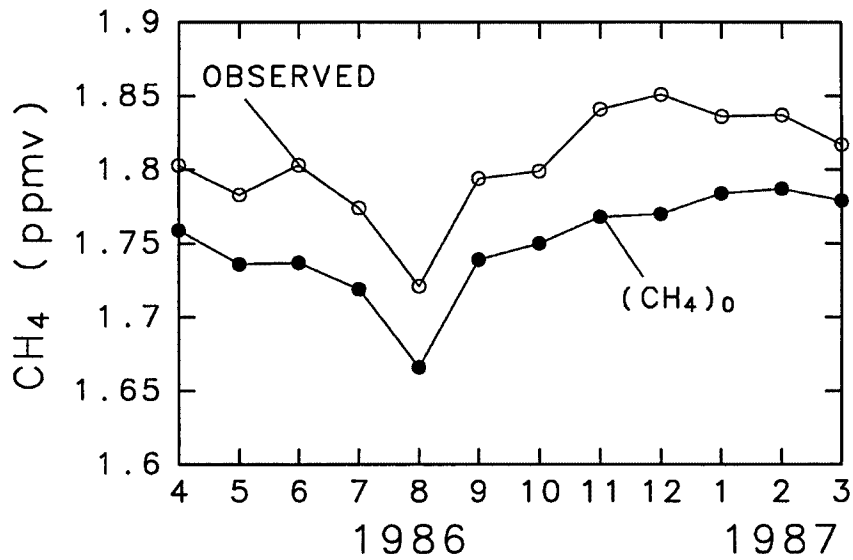


Fig. 7 Seasonal variations of observed and background $(\text{CH}_4)_0$ methane.

タンの占める割合が得られる。測定される非メタン炭化水素の濃度はメタンに換算されているので、それぞれの成分の濃度をそれに含まれる炭素数に換算した値で表していることになる。**Fig. 9**は全炭化水素で占めるメタンの割合 ($\Delta \text{CH}_4/\text{THC}$) の月平均値である。ここで、 $\text{THC} = \Delta \text{CH}_4 + [\text{NMHC}]$ であり、 $[\text{NMHC}]$ はメタンに換算した NMHC の濃度 (ppmC) である。資料は京都の旧市街地 (「醍醐」と「山科」を除く) の 4 地点の平均である。夏季と冬季に極大をもつ季節変化がみられるが、年平均値は 8.3 ± 1.0 (標準偏差) % である。この値はメタンと NMHC が同時に放出される場合メタンとして放出される割合 (THC に対する) を示す。同様に日平均の割合も得られるが、1987 年 1 月の例を **Fig. 10** に示す。この場合は月平均値は 8.5 ± 1.5 (標準偏差) % である。

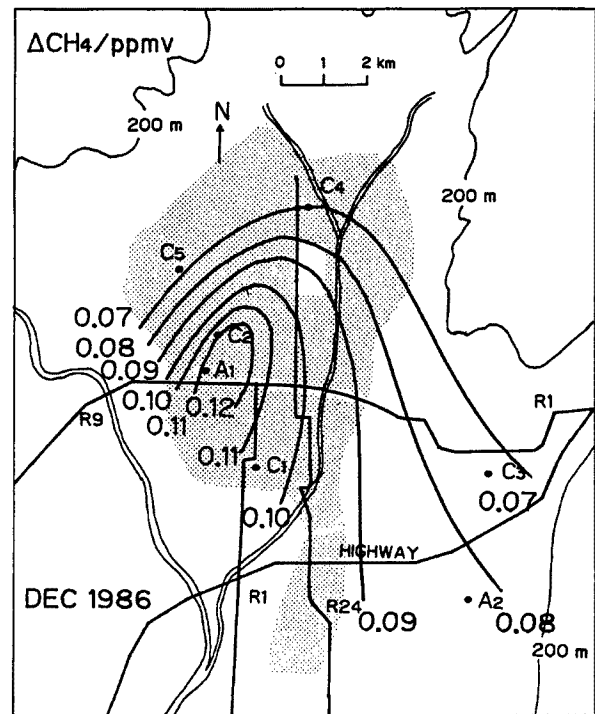


Fig. 8 Distribution of monthly mean excess methane ΔCH_4 for December 1986.

4. メタンと一酸化炭素の比

同一の発生源から放出されるメタンと

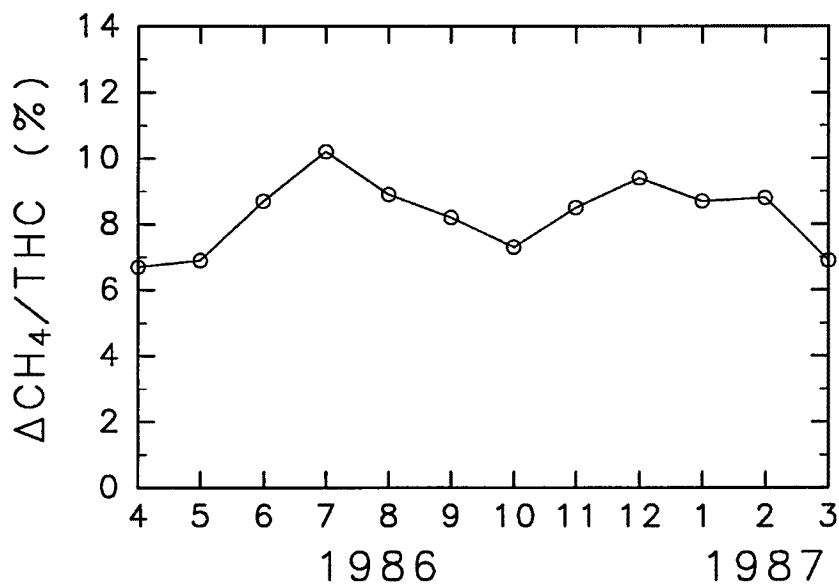


Fig. 9 Seasonal variation of the ratio of excess methane ΔCH_4 to THC (Total hydrocarbons) calculated in terms of carbon number.

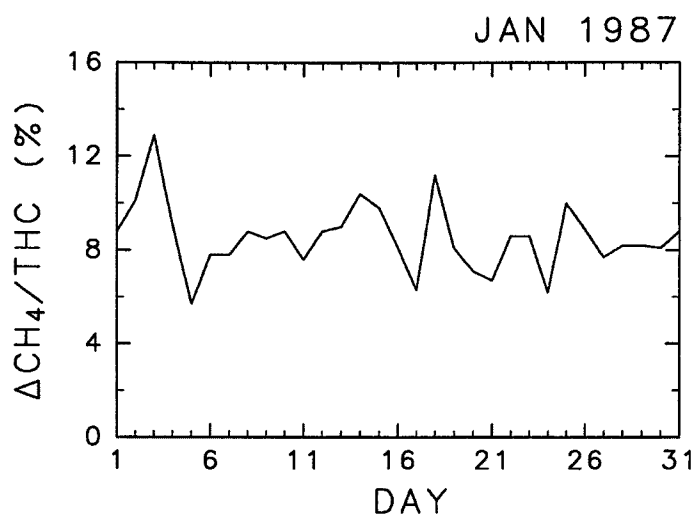


Fig. 10 Same as Fig. 9, but for daily variation for January 1987.

一酸化炭素の比は $\Delta\text{CH}_4/\text{CO}$ で与えられる。ただし CO は一酸化炭素の混合比である。この比の月平均値の変化を Fig. 11 に示す。資料は旧市街の4地点の平均である。夏季と冬季に極大をもつ季節変化を示すことは、全炭化水素中でメタンの占める割合の季節変化 (Fig. 9) と同一である。 $\Delta\text{CH}_4/\text{CO}$ の年平均とその標準偏差は 0.034 ± 0.006 (v/v) である。日平均の $\Delta\text{CH}_4/\text{CO}$ の変動の例を Fig. 12 に示す。資料は旧市街の平均である。月平均値と標準偏差は 0.031 ± 0.005 (v/v) である。

京都市の場合 CO の主な発生源は自動車排出ガスであること⁸⁾ を利用して全世界のメタンの発生量を推定を試みる。全世界で輸送のための化石燃料消費から発生する CO は 233 Tgyr^{-1} である (Logan *et al.*,

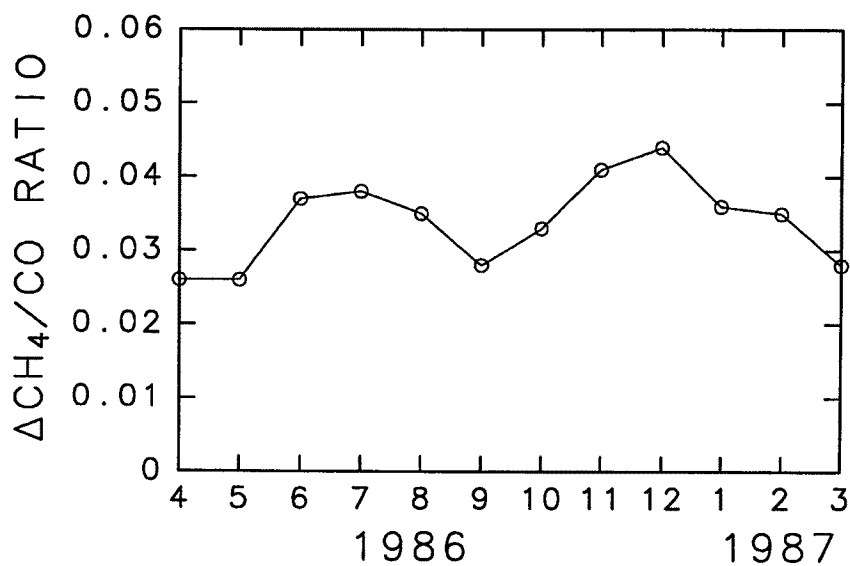
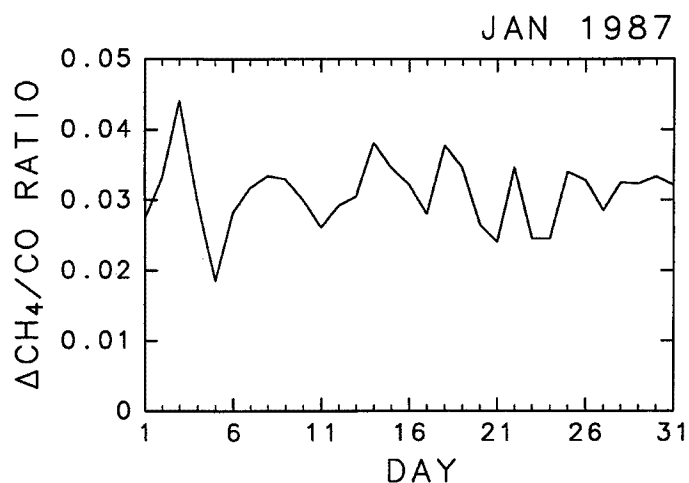
Fig. 11 Seasonal variation of the ratio of excess methane ΔCH_4 to CO.

Fig. 12 Same as Fig. 11, but for daily variation for January 1987.

1981)⁹⁾。上で得られた CH_4/CO の比を採用すると、全世界の輸送から発生する CH_4 は 5.6 Tgyr^{-1} となる。全世界の CH_4 の発生量を 540 Tgyr^{-1} とすると⁶⁾、輸送のための化石燃料消費から発生する CH_4 は約 1 % である。

5. 検 討

観測されるメタンを2つの成分に分けることを試みた。第1はCOまたはNMHCの濃度増加にともない線形に増加する成分で、その発生源はCOまたはNMHCと同一と推定される。第2はCOまたはNMHCの変動とは無関係な成分である。この成分は地上および自由対流圏を源とする。前者を付加メタン ΔCH_4 、後

者をバックグラウンドメタン (CH_4)₀ とよんでいるが、後者の月平均の分布の例を Fig. 13 に示す。これは Fig. 2 および Fig. 8 のメタンの観測値および付加メタンの分布に対応する。バックグラウンドメタンの分布は観測値および付加メタンの分布と似ており、「南」と「大宮」の間に最大値をもつ。CO または NMHC と無関係なメタンの発生源がこのような分布しているのか、またはバックグラウンドメタンを求める手法に原因があるのか解決すべき課題である。

6. まとめ

京都市の大気中の CH_4 、CO および NMHC の解析から以下の結果が得られた。

(1) 大気中のメタン濃度は都市の中心部で最大で周辺に行くにしたがって減少する。このような分布は年平均から時間平均の時間規模で見られる。これらの分布の特徴は CO および NMHC でも認められる。

(2) 観測されるメタンは 2 つの成分に分けられる。第 1 は CO または NMHC の濃度とともに増減する成分である (付加メタン)。第 2 は CO または NMHC の増減と無関係な成分である (バックグラウンドメタン)。

(3) 付加メタンの全炭化水素に占める割合は、炭素数に換算すると 8.3% である。すなわち放出される炭化水素のうち 8.3% の炭素はメタンとして放出される。

(4) 付加メタンと CO の体積比は 0.034 (v/v) である。京都市の CO の主な発生源が自動車排出ガスであることを考慮すると、付加メタンの発生源は自動車排出ガスであると考えられる。

今回の解析は 1 年間の資料を用いて、主として月平均値とその季節変化を対象としたが、今後は経年変化・日変化について検討する必要がある。またここで定義したバックグラウンドメタンの源を明らかにする必要がある。この解析では CO および NMHC に関してはバックグラウンド濃度を無視しているが、統計期間を変えた場合にこれを考慮すべきかどうかの検討が必要である。

謝 辞

本研究では京都市の大気汚染常時監視測定データを利用したが、データを提供して下さった京都市衛生局環境保全室、およびデータのコピーをしていただいた衛生公害研究所の方々に謝意を表します。また作図には地球流体電脳ライブラリを利用させていただき感謝します。

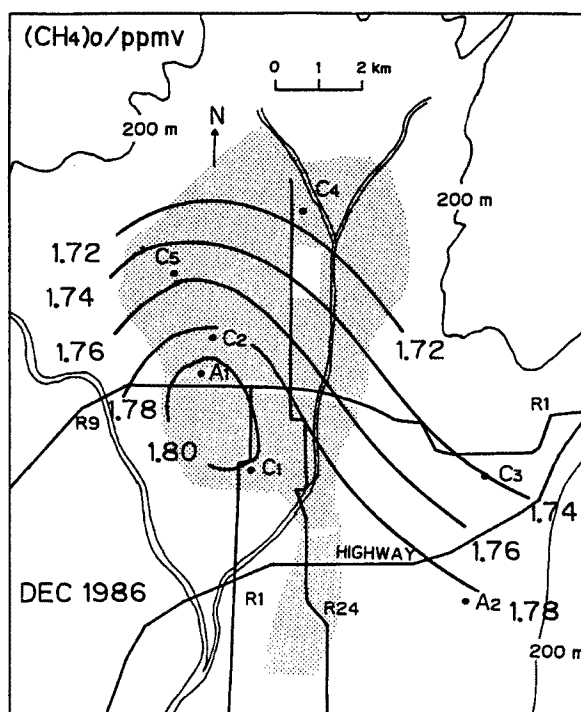


Fig. 13 Distribution of monthly mean background methane (CH_4)₀ for December 1986.

参考文献

- 1) Levy, H.: Photochemistry in the Lower Troposphere, Planet. Space Sci., Vol. 20, 1972, pp.919-935.
- 2) Crutzen, P.J.: A Discussion of the Chemistry of Some Minor Constituents in the Stratosphere and Troposphere, Pure and Appl. Geophys., Vol. 106-108, 1973, pp.1385-1399.
- 3) Molina, M.J. and F.S. Rowland: Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalyzed Destruction of Ozone, Nature, Vol. 249, 1974, pp.810-812.
- 4) Wang, W.C., Y.L. Yung, A.A. Lacis, T.Mo and J.E. Hansen: Greenhouse Effects due to Man-made Perturbations of Trace Gases, Science, Vol.194, 1976, pp.685-690.
- 5) Ehhalt,D.H.: How Has the Atmospheric Concentration of CH₄ Changed?, in The Changing Atmosphere, eds.,F.S. Rowland and I.S.A. Isaksen, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1988, pp.25-32.
- 6) Cicerone, R.J. and R.S. Oremland: Biogeochemical Aspects of Atmospheric Methane, Global Biogeochem. Cycles, Vol. 2, 1988, pp.299-327.
- 7) 村松久史：阪神地方のメタンの分布・発生について，京都大学防災研究所年報，第32号，B－2，1989，pp.219-229.
- 8) 京都市衛生局環境保全室：京都市の環境－平成3年度版，1992，pp.20-21.
- 9) Logan, J.A., M.J.Prather, S.C.Wofsy and M.B.McElroy: Tropospheric Chemistry: A Global Perspective, J. Geophys. Res., Vol. 86, 1981, pp.7210-7254.