

大気中メタンの季節変化及び日変化の観測と解析

高田 久美子・村松 久史

OBSERVATIONAL STUDY ON SEASONAL AND DIURNAL VARIATIONS OF ATMOSPHERIC METHANE

By Kumiko TAKATA & Hisafumi MURAMATSU

Synopsis

Regular observation data show that lowest concentration varies gradually in accordance with seasonal variation, though sudden high concentrations are often observed. We assume that sudden high concentrations are due to local atmospheric conditions, and exclude such data to get the seasonal variation of background concentration, which is higher in early winter and lower in summer.

We found that diurnal variation is comparable to seasonal variation in magnitude. We observed simultaneously time-height variations of temperature, humidity, wind speed and wind direction by kite from 31st Aug. to 1st Sep. 1988 and from 1st to 2nd Dec. 1980. Applying the vertical diffusion process, we estimated the methane flux from the ground to be $26.5 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ or $19.7 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$, which is in good agreement with directly measured data.

1. はじめに

大気中メタンの存在は、1948年にMigeotteによる太陽光の赤外吸収帯の測定から発見された。1970年代になってガスクロマトグラフを用いた測定が行なわれるようになり、北半球で当時1.41～1.63 ppmvの値が報告されている¹⁾。メタンは化学的に安定で公害物質からも除外されており、大気中の濃度は長年一定であると考えられてきたが、1980年代になってメタンも二酸化炭素と同様に増加していることが明らかになった²⁾。メタンには温室効果があり、また大気中での化学反応系においてオゾンなどとも深く関わっている^{3)・4)}ことから、近年問題となっている気候の温暖化などにも影響を及ぼすものと考えられる。

一方メタン循環はまだ十分に解明されておらず、増加している原因や季節変化に対する説明にも議論の余地が残されている。本研究では1987年12月から1988年12月の日々変化の観測のデータから季節変化を得たほか、3回の日変化の観測をもとに濃度変化の要因について考察した。メタン濃度の分析にはガスクロマトグラフを用いており、1回の分析に伴う誤差は0.017 ppmvである。測定方法・誤差の算出について詳しくは高田・村松⁵⁾を参照されたい。

2. 季節変化

2.1 観測方法

サンプルは1日1回午後2時前後に京都大学防災研究所の屋上（高さ約15 m）から室内にひいたシリ

コンチューブ（内径6mm，外径10mm）よりポンプ（島津NO10KN，又はMFG. CORP., DOA-101-AE）で吸引して，テドラーバッグ（弗化ビニール樹脂製，1000ml）またはステンレス製シリンダー（内部鏡面仕上げ，400ml，両端にベローズバルブ（NUPRO, B-4HK）を装着）に採集している。サンプリング時にはアスман乾湿球温度計による気温・湿度の測定とアネロイド型指示気圧計による気圧の測定を行なっている。このほか1988年2月24日よりサンプリング地点から7.7m離れた百葉箱に設置した長期巻温湿度計（バイメタル温度計，毛髪湿度計，中浅測器（株））によって気温と湿度を，また1988年6月24日から2.2m離れた所で高さ2.3mに設置したポテンシヨ風向計と発電式三杯風速計（牧野応用測器）によって風向風速を自動測定している。

分析は5～10個のサンプルをまとめてガスクロにかけている。テドラーバッグのサンプル保存性は，口にシリコンチューブを取り付けた場合は3日間で98.6%，ケミチューブの場合は18日間で99%という結果が得られた。ステンレスシリンダーは同型のものが1年半の保存に対し99.6%の濃度を保ったことが報告されている⁶⁾。

解析には1987年12月から1988年12月までのデータを用いた。但し保存日数が上で述べた期間を越えるものは取り除いてある。

2.2 観測結果

1年間の測定結果をFig. 1に示した。グラフの横線は1つのサンプルについて3回行なった分析の平均を表わし，縦線はそのばらつきを表わしている。時折極端な高濃度が検出されるが，おおむね1.70～1.85ppmvの間で変動している。月平均値をFig. 2に示した。+が宇治での測定結果で，比較のために筑波における測定結果⁷⁾を△で示した。平均に用いたデータ数はTable 1の通りである。8月を除いておおむね筑波と同じような季節変化が得られている。

2.3 解 析

メタンは安定な物質であり一般に対流圏中では一様に存在していると考えられているが，Fig. 1をみ

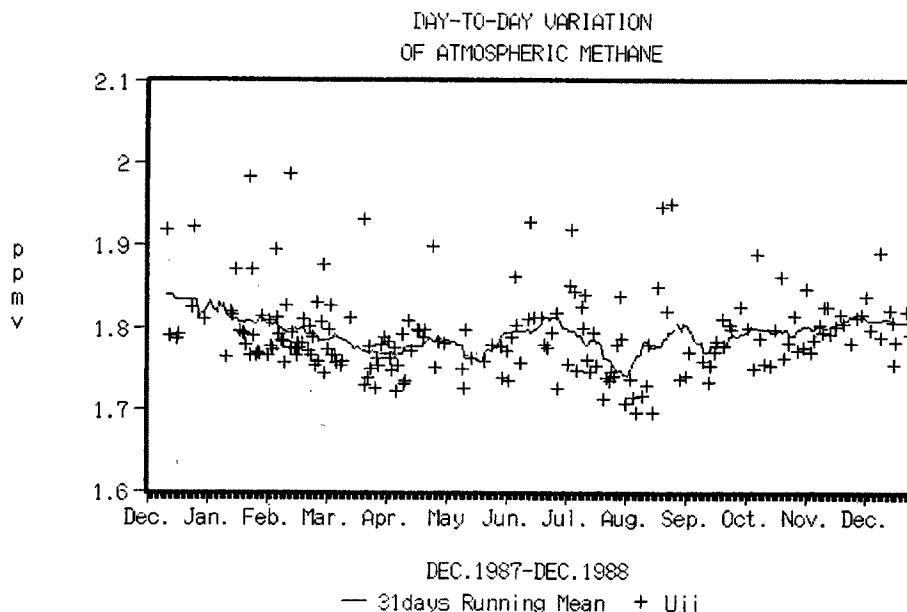


Fig. 1. Day-to-day variation of atmospheric methane from Dec. 1987 to Dec. 1988. Cross (+); daily concentration at Uji, Solid line; 31 days running mean

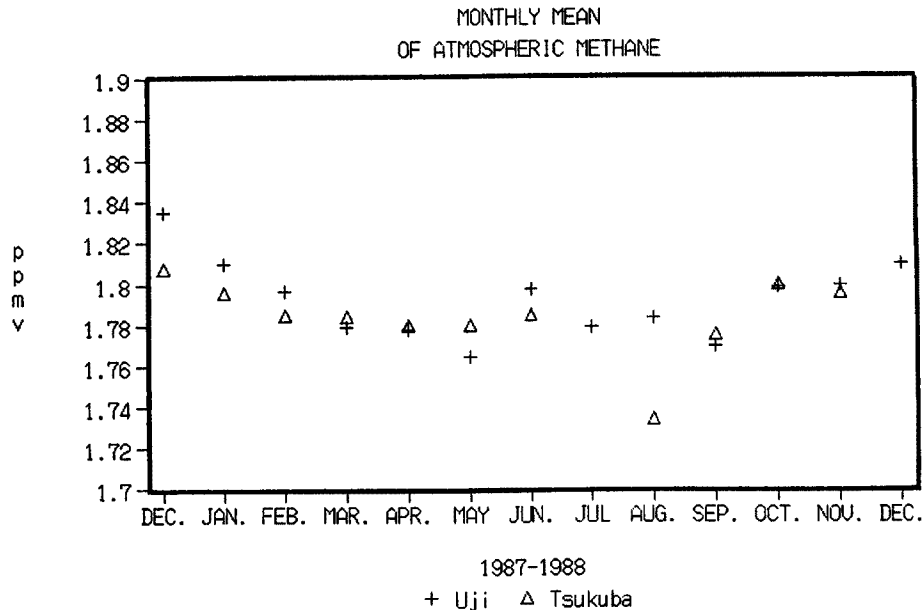


Fig. 2. Monthly mean of atmospheric methane.

Cross (+); data at Uji, Triangle (Δ); data at Tsukuba.

Table 1. The number of data used for computing monthly mean

YEAR	MONTH	No.(UJI)	No.(TUKUBA)
87	DEC.	7	7
88	JAN.	16	10
88	FEB.	28	7
88	MAR.	20	5
88	APR.	19	10
88	MAY.	7	26
88	JUN.	16	30
88	JUL.	19	
88	AUG.	15	31
88	SEP.	12	30
88	OCT.	12	31
88	NOV.	14	30
88	DEC.	12	

Table 2. Correlation coefficient between atmospheric methane and meteorological elements

	CH ₄ DEVIATION
TEMPERATURE DEVIATION	0.151
PRESSURE DEVIATION	0.116
WATER VAPOUR PRESSURE DEVIATION	0.443
RELATIVE HUMIDITY DEVIATION	0.329
WIND SPEED AT D. P. R. I.	-0.402
WIND SPEED AT U. H. L.	-0.212

ると日によってかなり異なる値がでている。これはメソスケールの大気状態の影響によるものだと考えられる。宇治は住宅と水田・畑が適当に混ざっており、人間活動の影響を全く受けない北半球中緯度のバックグラウンド濃度よりはやや高濃度となっていることが考えられるが、大都市にみられるような汚染気塊を形成するほど強い発生源があるとは考えにくい。また Fig. 1 より、データには最低レベル（ベースライン）があって時折それに加算される形で高濃度の日が出て見えているように見える。従ってベースラインの変動がバックグラウンド濃度の変動に比較的近いと考えられる。ここではそのような変動を取り出すために、気象要素との相関を取って削除すべきデータを検討してみた。

メタン濃度は季節変化を取り除くために31日の移動平均からの変動量を考え、気温・気圧・湿度・水蒸気圧・風向・風速との相関を調べてみた。気温・気圧・湿度・水蒸気圧についても季節変化がかなり大きいので31日移動平均からの変動量を取った。Fig. 3(1)～(8)に各気象要素との相関図をTable 2に各々の相関係数を示す。

気温とメタンの相関 (Fig. 3(1)) はメタンが高濃度の時に気温が高い傾向があるように見えるが、その関係はあまり強くない。これは気温が急に高くなるような気象条件が季節によって異なるためと、微生物活動の気温による変化がこれを上回るほど顕著でないためだと考えられる。

気圧とメタンの相関 (Fig. 3(2)) はないといってよい。このことはメタンの短周期の変動は総観規模現象では説明できないことを示唆している。相対湿度とは正の相関がみられる (Fig. 3(3)) が、曇りや雨の日は日射による加熱が小さいため日中も上下の混合があまり活発ではなく、地表から発生

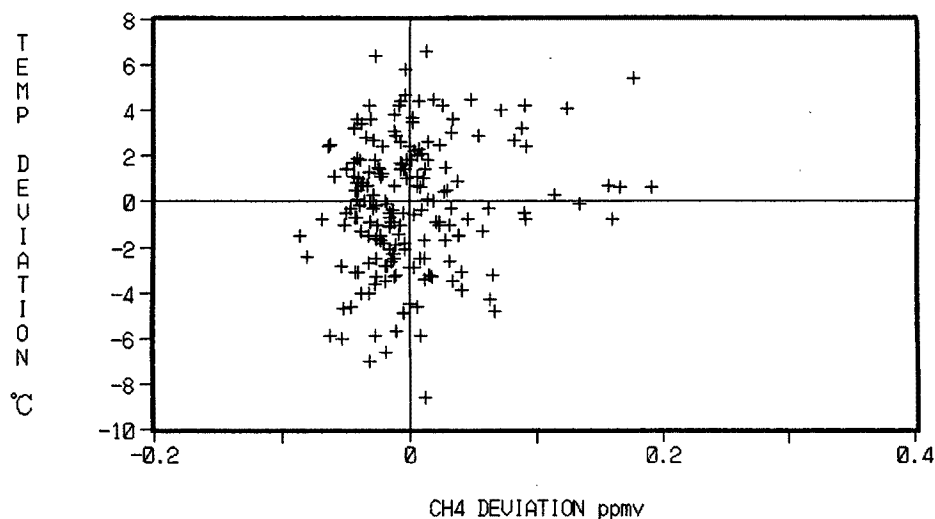


Fig. 3 (1). Correlation between deviation from 31 days running mean of the concentration of methane and that of the temperature.

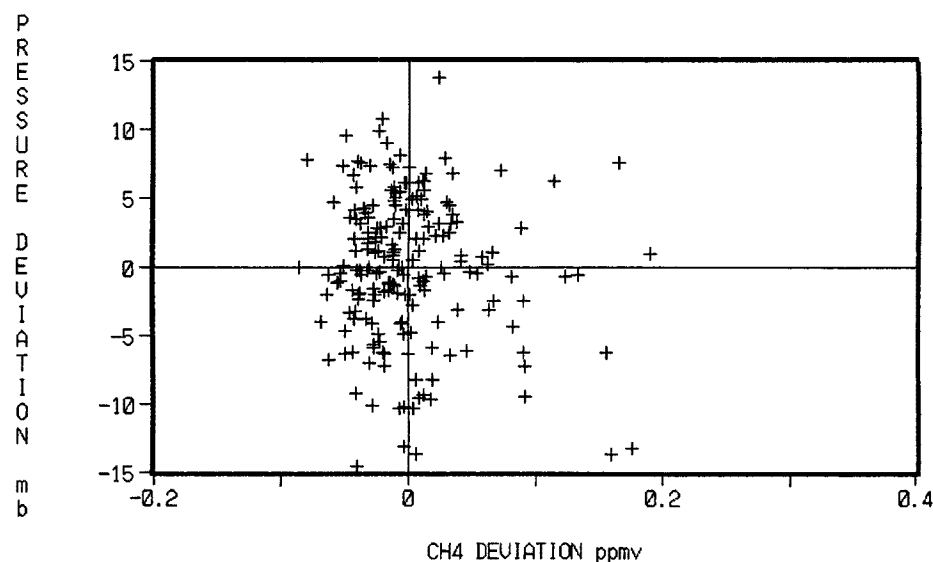


Fig. 3 (2). Correlation between deviation from 31 days running mean of the concentration of methane and that of the pressure.

したメタンが溜りやすくなっていると考えられる。水蒸気圧は正の相関がさらにはっきりとでている (Fig. 3 (4))。水蒸気は降雨時とその直後を除けば地表面が source となっており、凝結を除けば大気中で消滅することはないので、比較的メタンと同じような振舞いをすると考えられる。

風向風速はサンプリングをしている防災研究所でのデータが1988年6月24日以降しかなく、しかも欠測が多いので、西北西に約5 km離れた防災研究所附属宇治川水理実験所にある高さ55 mの風向風速データとの相関も調べてみた。尚、どちらも午後2時の値を用いている。まず風向との関係を見る (Fig. 3 (5)(6)) と、どちらも高濃度は西よりの風の時に出現しやすく、東よりの風の時は低濃度になる傾向がある。このことは観測地点の西側は水田が多く宇治川や人家などの発生源が存在するのに対し、東側は数100 mの山が続いていて強い source がいないことによると考えられる。2地点の間の相違点としては、宇治川水理実験所の場合 (Fig. 3 (6)) 北東風でも高濃度が現われていることがあげられる。風速との相

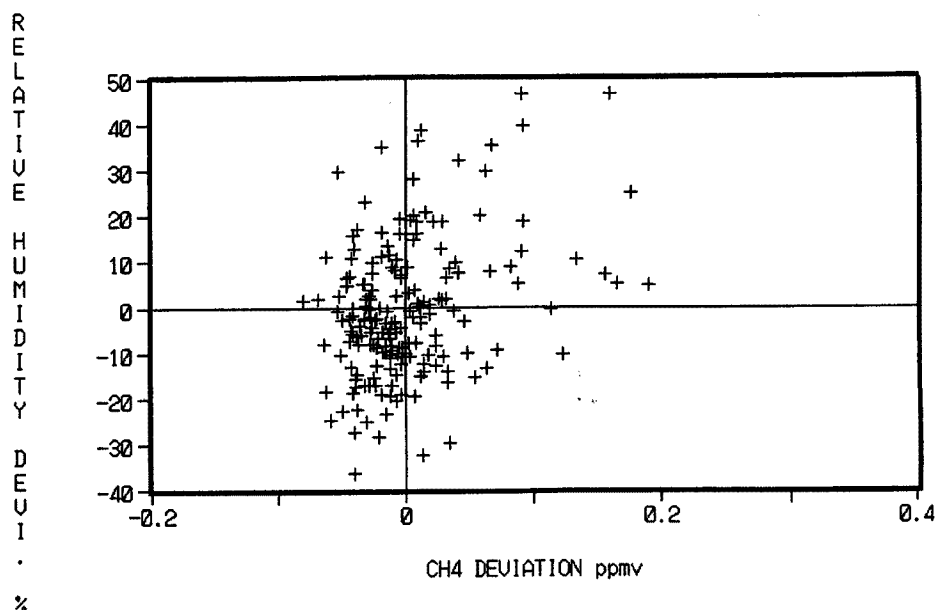


Fig. 3 (3). Correlation between deviation from 31 days running mean of the concentration of methane and that of the relative humidity.

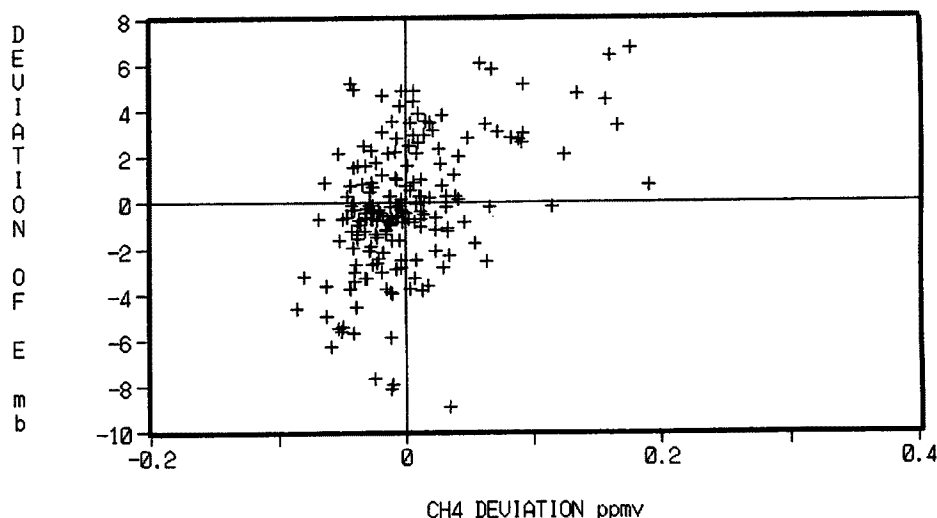


Fig. 3 (4). Correlation between deviation from 31 days running mean of the concentration of methane and that of the water vapour pressure.

関は防災研究所のデータ (Fig. 3 (7)) では比較的是っきりと負の相関がみられる。これは弱風時は大気の沈滞が起りやすく、地表から発生したメタンが蓄積されることから説明できる。宇治川水理実験所のデータ (Fig. 3 (8)) では高濃度となるのが風速3~7 m/sの時であり必ずしも弱風とはいえないが、この差異は測器の設置高度によるものと考えらるべきである。

以上気圧以外はメタン濃度となんらかの関係が認められたが、高濃度となる特徴的な気象条件が特定できるのは移動平均からの変動量が+0.08 ppmv以上の時となっている。そこでこのようなデータを除去してみたものがFig. 4, 除去後のデータから求めた月平均がFig. 5である。Fig. 5には比較のために筑波における測定値の月平均値⁷⁾を△で示した。はじめに述べたように、データのベースラインは自然界の(北半球中緯度のバックグラウンド濃度の)季節変動を比較的好く反映していると考えられることから、

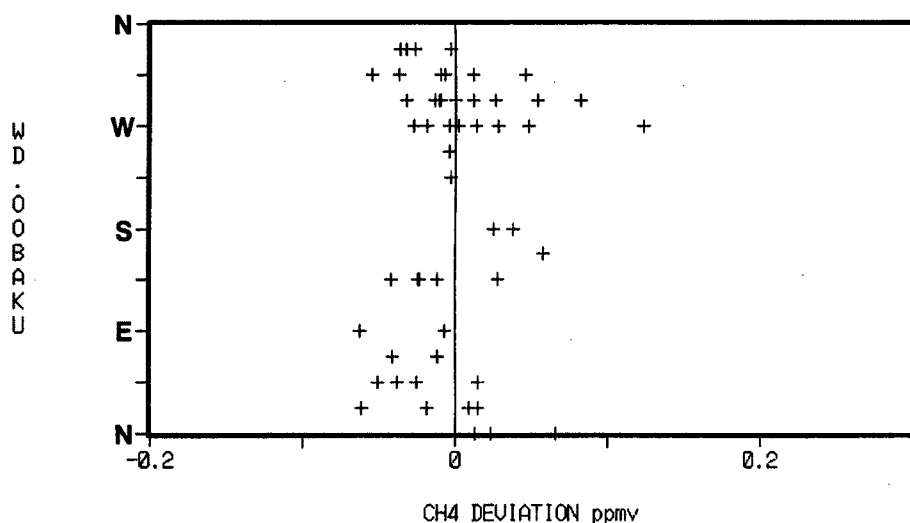


Fig. 3 (5). Correlation between deviation from 31 days running mean of the concentration of methane and wind direction at Disaster Prevention Research Institute.

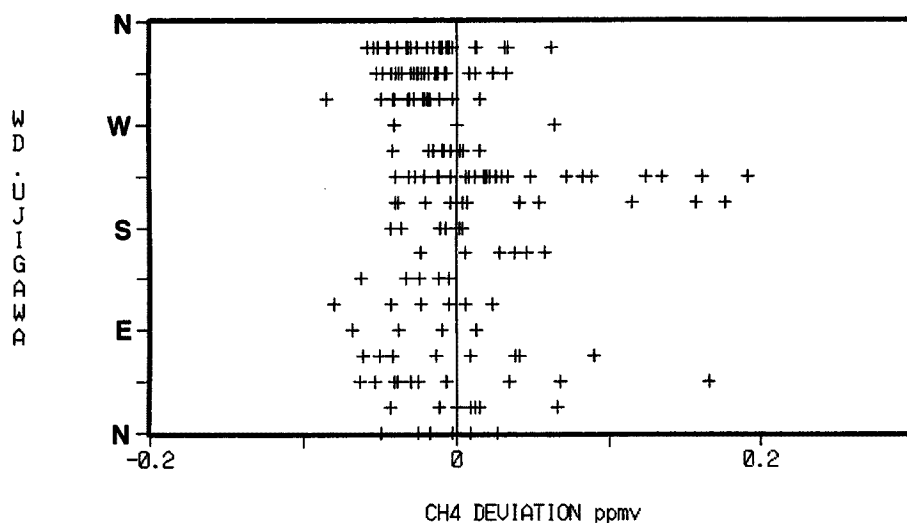


Fig. 3 (6). Correlation between deviation from 31 days running mean of the concentration of methane and wind direction at Ujigawa Hydraulics Laboratory.

Fig. 4の絶対値はバックグラウンド濃度とは考えにくい、変動のパターンは同じ様子を示していると考えられる。Fig. 4からデータのばらつきを取り除くために31日移動平均をかけ、その年平均値1.78 ppmvからの変動量を示したのがFig. 6である。

2.4 考 察

メタンは大気中で安定な物質であるが、その割には日々の変動量大きいという結果が得られた。地表での濃度を決める要因には大別して大気状態と他の微量成分濃度があるが、本研究では前者について調べてみた。その結果は各気象要素との相関は最も良いものでも相関係数が0.44とあまり高くなく、日々の大きな濃度変動を引き起こす主要因を特定するには至らなかったが、濃度が異常に高くなるのは気温・湿度・水蒸気圧が高く、風が弱くて風向が西よりになっていることが分かった。

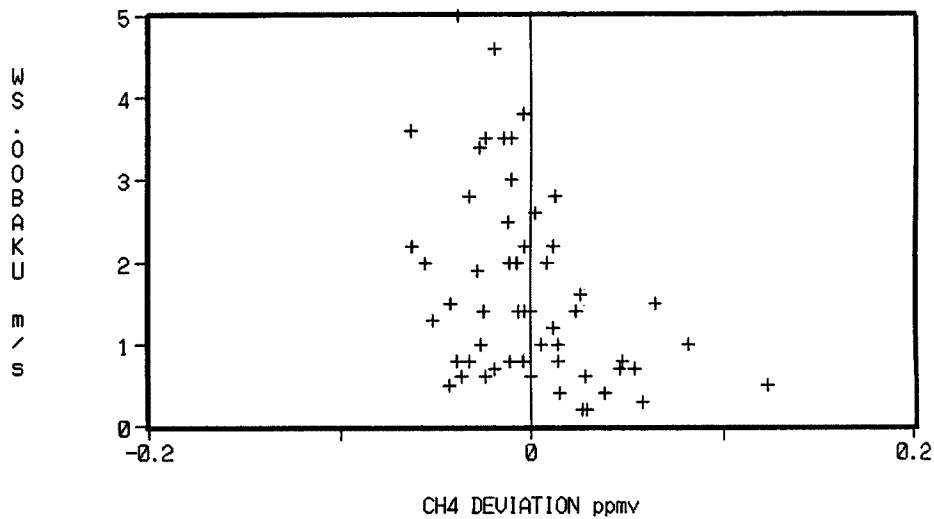


Fig. 3 (7). Correlation between deviation from 31 days running mean of the concentration of methane and wind speed at Disaster Prevention Research Institute.

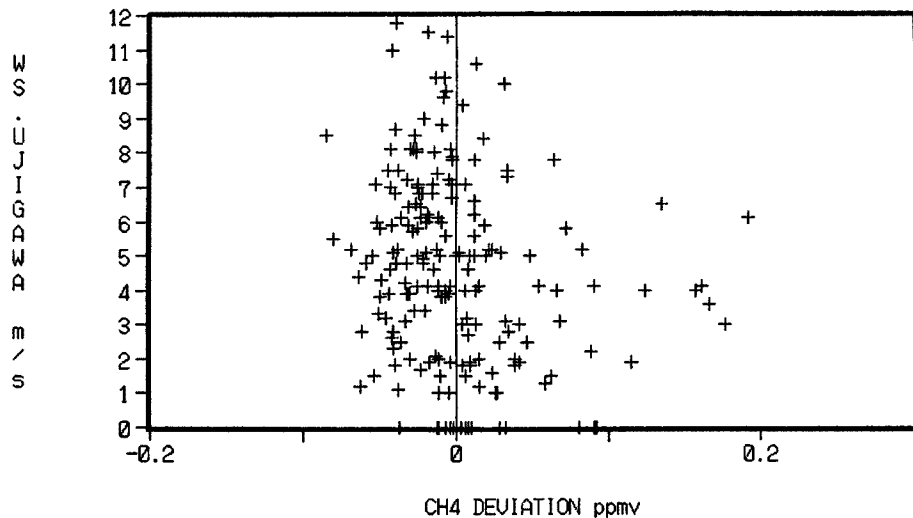


Fig. 3 (8). Correlation between deviation from 31 days running mean of the concentration of methane and wind speed at Ujigawa Hydraulics Laboratory.

メタン濃度が31日移動平均よりも0.08 ppmv以上高くなった日はメソスケールの大気状態の影響を強く受けていると考え、そのようなデータを取り除いた上で月平均をとり (Fig. 5), 筑波の月平均値⁷⁾と比較すると除去前の月平均値 (Fig. 2) では一致しなかった8月の値がほぼ同じになった。筑波のデータは5月以降はほぼ毎日の観測値をもとに求められていることから自然界の季節変動をおおむね忠実に追従しているものと考えられる。本研究のデータからは高濃度の日を取り除くことによってそれとほぼ一致するものが得られた。

Fig. 6の季節変動のパターンはこれまでの報告^{2)・8)}と同様に夏に極小、秋から冬にかけて極大の傾向を示している。ただ夏の気候が不順(空梅雨、8月の長雨)だったことを反映して、7月にも極大が現われるなど、変則的な変動パターンとなっている。

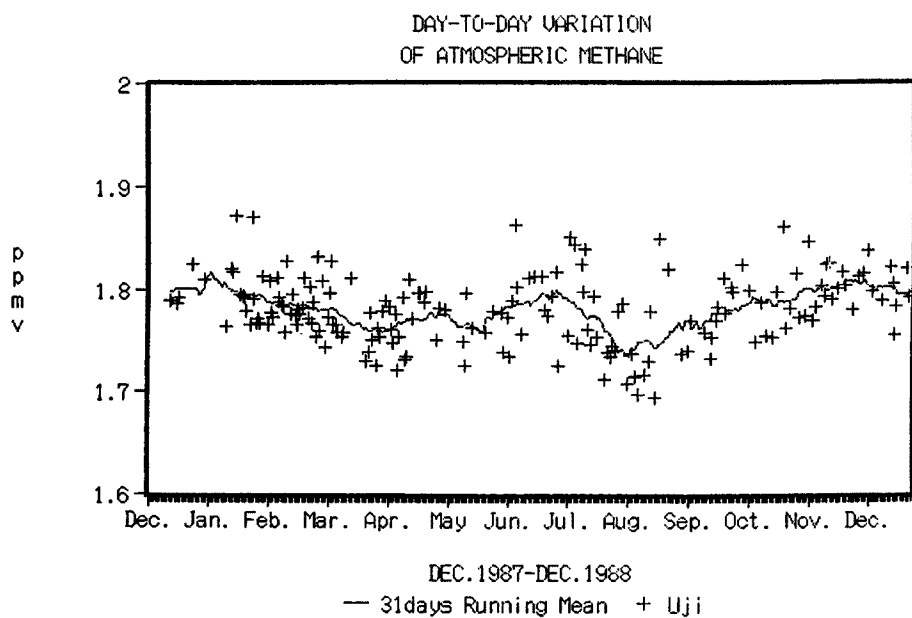


Fig. 4. Day-to-day variation of atmospheric methane excluding the data which is 0.08 ppmv higher than 31 days running mean. Cross (+); data at Uji, Solid line: 31 days running mean of the selected data at Uji.

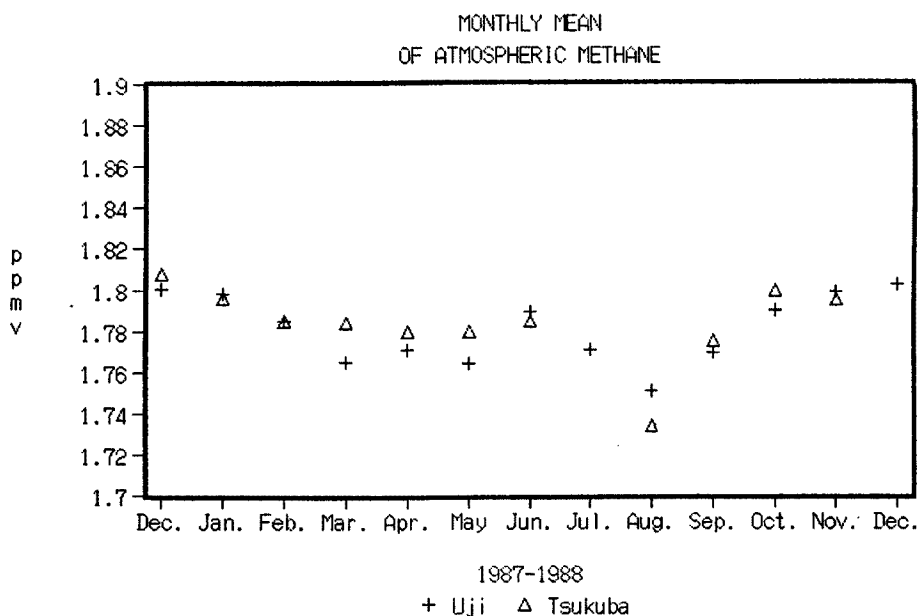


Fig. 5. Monthly mean of atmospheric methane computed with the selected data.

3. 日 変 化

3.1 観測方法

日変化の観測は1988年2月27日14時から28日15時と、1988年8月31日15時から9月1日15時

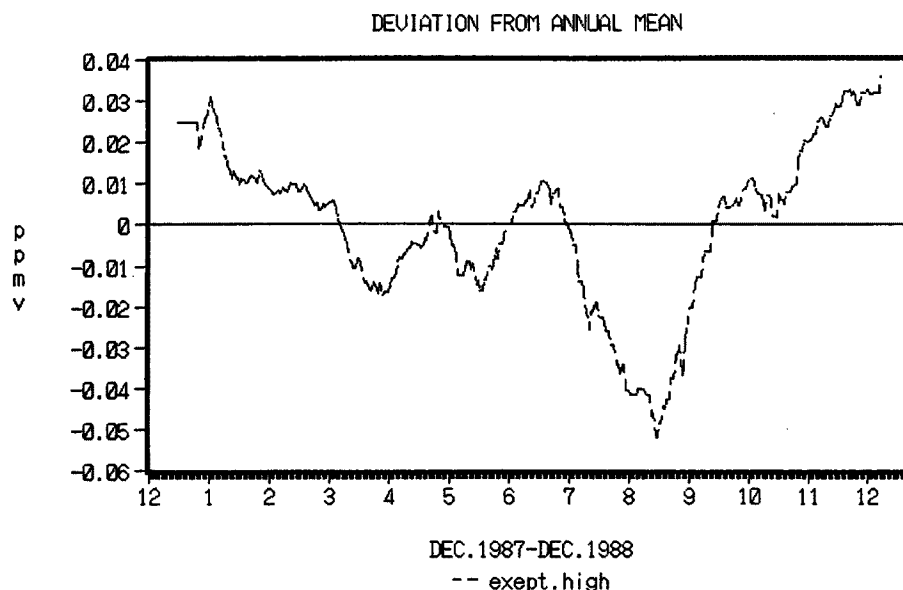


Fig. 6. Deviation of the 31 days running mean of the selected data from its annual mean, 1.78 ppmv.

と、1988年12月1日11時から2日12時の3回行なった。1回目2月の観測では防災研究所の屋上からポンプ（島津，NO 10 KN）で引いた空気を直接ガスクロに導入し，地上におけるメタン濃度のみを1時間おきに測定した。

2回目8月の観測は京都大学防災研究所附属防災科学資料センター裏の空き地で，空気のサンプリングとカイツーンによる乾球温度・湿球温度・気圧・風向・風速の同時測定を行なった。サンプリングは地上で15時から2時間おきの正時にポンプ（島津，NO 10 KN）を用いてステンレスシリンダーに採集した。カイツーンはサンプリングの30分前から観測を開始し，少なくとも400 mまでのデータを取って，約1時間で終わるように（サンプリングがカイツーン観測の中間にくるように）した。データは上昇・下降の途中で高度30 m・50 m・70 m・100 m・130 m・160 m・200 m・250 m・300 m・400 m（400 m以上は適宜）でカイツーンを停止させ，3～5組のデータを取った。停止させる位置はカイツーンの発信器から送られてくる気圧の値を目安にした。カイツーンの乾・湿球温度の校正は各runの前後にアスマンを用いて行い，気圧は地上気圧との差が測定されるので地上に設置したアネロイド型自記気圧計（大田計器製作所）から換算した。

3回目12月の観測は2回目と同じ場所でサンプリングとカイツーンに加え，パイロットバルーン（パイバル）による風向風速の観測を行なった。サンプリングは11時から2時間おきの正時に地上でポンプ（MFG. CORP., DOA-101-AE）を用いてステンレスシリンダーに採集したほか，カイツーンに小型軽量のポンプとタイマーを載せて上空でテドラーバックにサンプルを採集した。カイツーンは地上でのサンプリングの約30分前から観測を始め，地上と上空のサンプリングが同時刻になるようにした。カイツーン観測は送信されてくる気圧データを目安に約400 mまでのデータを取り，最も高いところでカイツーンを停止させてサンプリングを行なった。また乾湿球温度・気圧・風向風速のデータはカイツーンをゆっくり移動させたまま連続的にとった。パイバルは毎正時の観測を基本とし，必要に応じて30分毎のデータも取ったが，弱風だったために十分な精度で観測できず，定量的な解析にはこのデータは用いていない。

3.2 観測結果

2月27～28日の観測の時は日本列島の南海上にある停滞前線上を低気圧が通過し，それに伴って前線

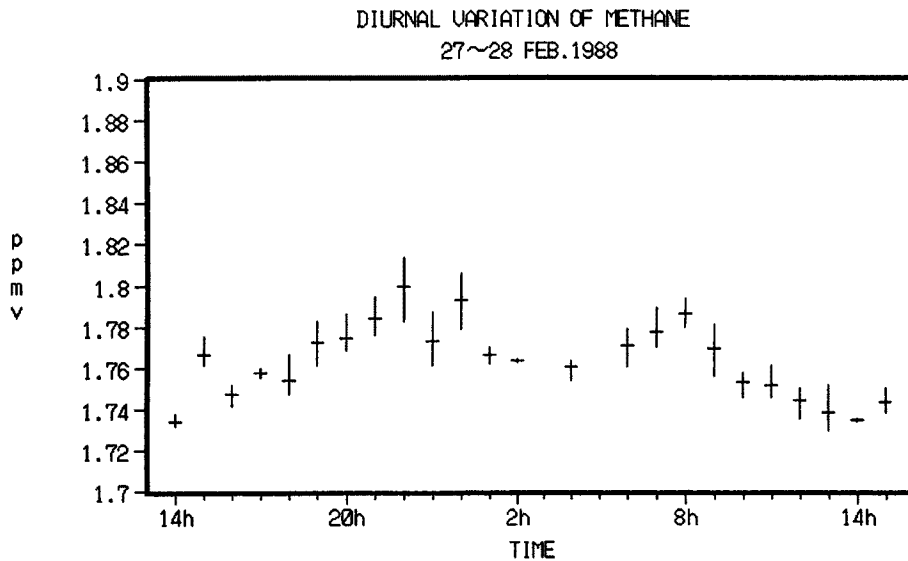


Fig. 7. Diurnal variation of methane from 27 to 28 Feb. 1988.

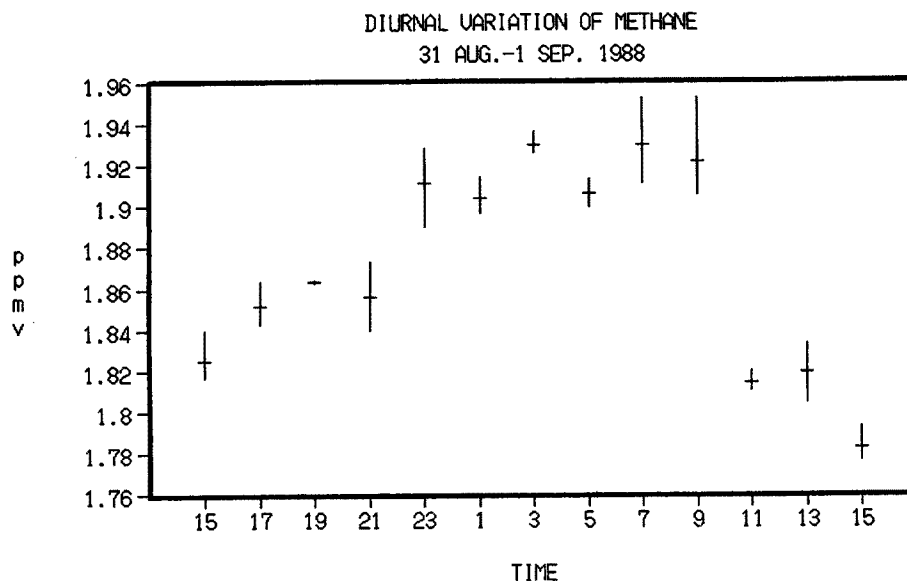


Fig. 8. Diurnal variation of methane from 31 Aug. to 1 Sep. 1988.

がやや南下した。その影響で27日19時まで弱い雨が断続的に降っており、28日2時頃まで晴れたり曇ったりしていたが、明け方から11時まではよく晴れていた。昼前後から再び雲が出始めたがそれから大きく崩れることはなかった。最低気温は7時の0.3℃であり、相対湿度は前半は雨が残っていたため28日8時まで高い値だった。Fig. 7にこのときのメタン濃度の日変化を示す。グラフの横線は3回の分析結果の平均を表わし、縦線はばらつきの範囲を表わす。日中の濃度は1.73 ppmvで2月下旬のベースラインに近い値になっているが、14時を極小に夕方から夜半まで濃度が増加し続け、夜間はやや高い濃度を保ち、日の出後数時間たつと減少している。

8月31日～9月1日の観測の時は台風が南海上を通過した後で、夕方から明け方にかけてはおおむね晴れていたが3時頃にいったん高積雲が広がったほか、1日の11時頃から積雲が増え始め、15時には積乱雲がみられた。Fig. 8にメタン濃度の日変化を示す。日中の濃度は31日が1.82 ppmvとやや高かった

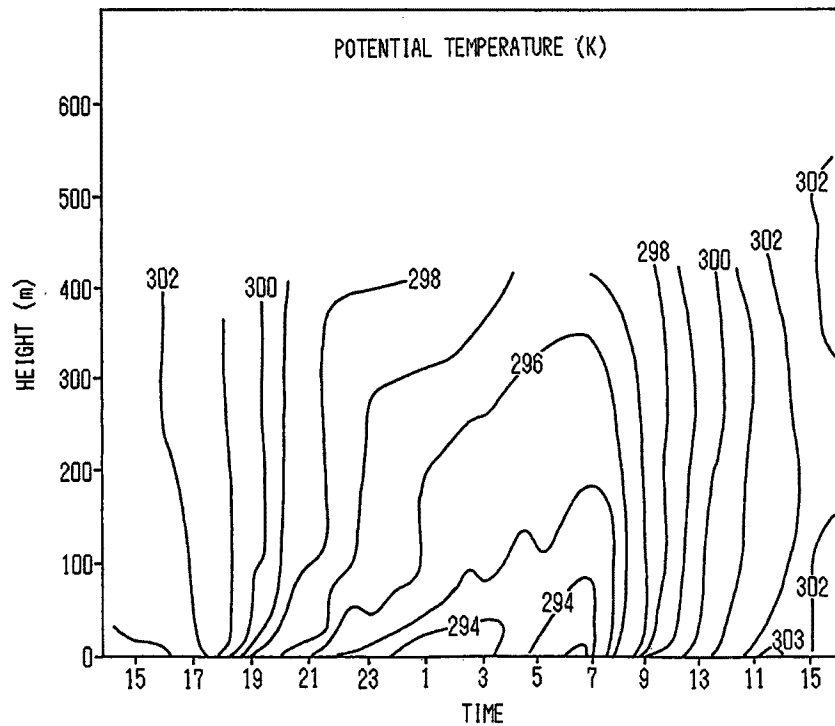


Fig. 9. Time-height variation of potential temperature from 31 Aug. to 1 Sep. 1988.

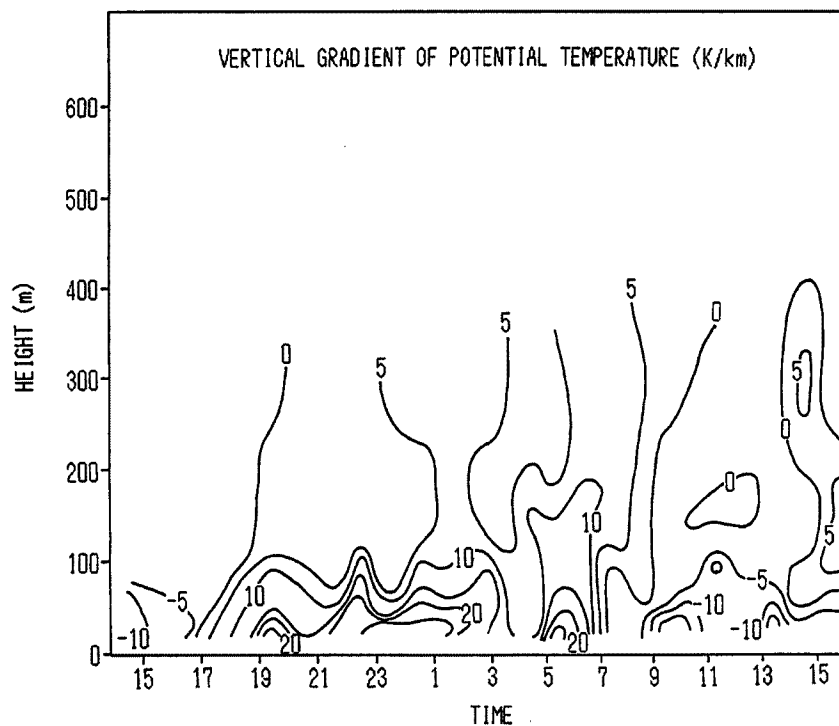


Fig. 10. Time-height variation of vertical gradient of potential temperature from 31 Aug. to 1 Sep. 1988.

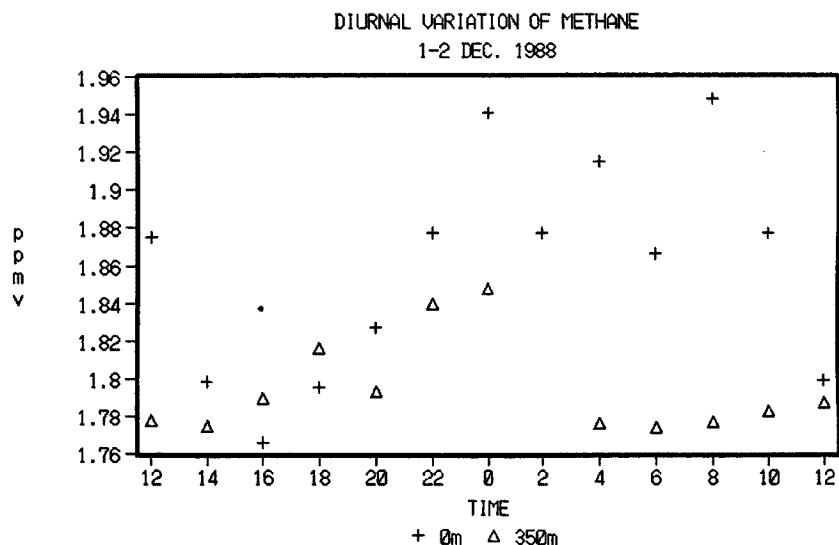


Fig. 11. Diurnal variation of methane from 1 to 2 Dec. 1988.
Cross (+); concentration at ground level,
Triangle (Δ); concentration at about 350 m above.

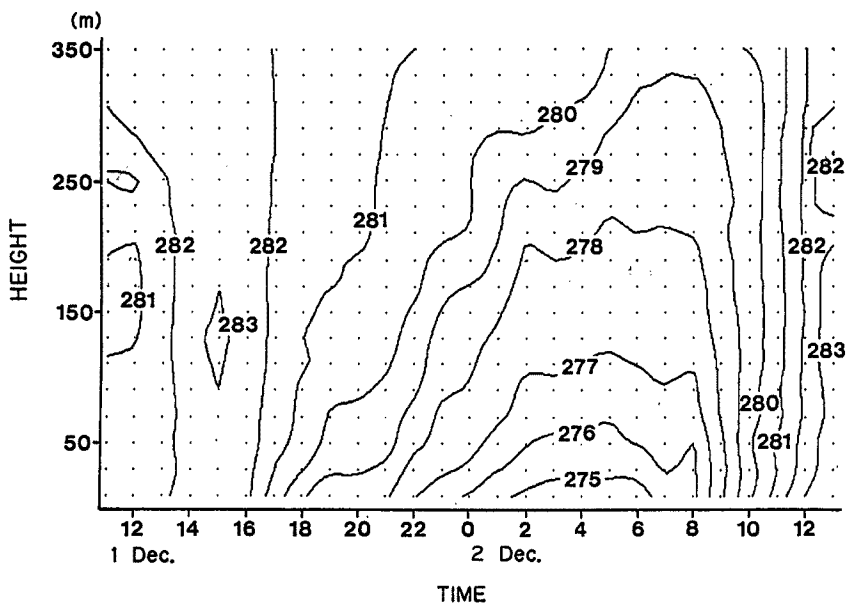


Fig. 12. Time-height variation of potential temperature from 1 to 2 Dec. 1988.

が1日は1.78 ppmvまで下がった。2月と同様に夕方から夜半に増加がみられ、増加量は0.11 ppmvで2月の0.07 ppmvよりもやや多くなっている。また夜間は高濃度を維持し、日の出後数時間たって急激に濃度が減少する様子がはっきりと見られた。Fig. 9に温位の時間高度分布を、Fig. 10に温位の鉛直勾配の時間高度分布を示す。Fig. 9より日没(17時45分)と同時に接地層から安定な層が形成し始めていることがわかる。またFig. 10をみると日の出(6時45分)まで約100 mの厚さの強い安定層が維持され、日が上ると直ちに下層から不安定になるが、全層にわたって不安定になるのは9時以降であることがわかる。

12月1日～2日の観測の時は発達した低気圧が通過して一時冬型の気圧配置となった後、移動性高気

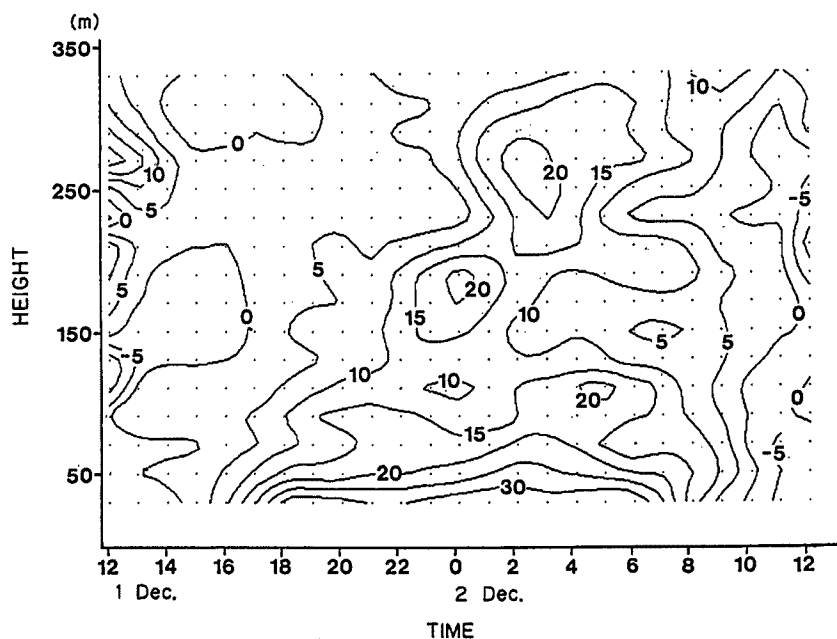


Fig. 13. Time-height variation of vertical gradient of potential temperature from 1 to 2 Dec. 1988.

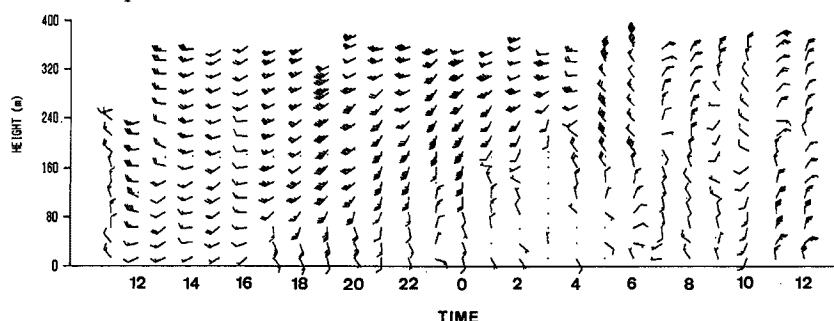


Fig. 14. Time-height variation of wind direction and speed from 1 to 2 Dec. 1988.
旗矢羽; 5 m/s, 長矢羽; 1 m/s, 短矢羽; 0.5 m/s.

圧が張り出してくるころに当たり、1日の夕方まではおおむね晴れていたが夜になって高積雲が出始め、0時から4時にかけていったん解消したものの、明け方には層積雲がみられた。Fig. 11に地上と上空でのメタン濃度の日変化を示す。+が地上、△が上空を表わす。分析結果のばらつきは省略してあるが、1～2回目の観測と同程度である。地上での日変化のパターンは2月や8月と共通な特徴（夕方から夜半にかけての濃度増加、夜間の高濃度持続）を持っている。Fig. 12に温位の時間高度分布を、Fig. 13に温位の鉛直勾配の時間高度分布を、Fig. 14にカイツーンで測定した風向風速を示す。8月の観測よりも雲が多かったために夜間の地表付近の冷え込みは冬にしては少なかったが、温位・風向風速から安定層の形成が確認できる。温位の鉛直勾配・風向風速をみると、安定層の形成された高さは0時頃まで約50 mと8月よりも低く、その後150 mまで発達し、日の出後9～10時以降に全層が不安定になっていることが分かる。

3.3 解 析

3回の日変化の観測において夕方から夜半にかけての濃度増加が共通にみられたことに着目し、夜間に

接地層から発達する安定な層との関係を、気象観測も併せて行なった2回目と3回目のデータについて調べてみた。

まず最も簡単な1次元モデルとして、日没と同時に地表面からある高度まで安定層が形成され、地表から発生したメタンがすべてその安定層内に蓄積されていくとする。このとき安定層高度は一定に保たれるとする。時刻 $t_1 \sim t_2$ の間に濃度が ΔC (ppmv)増加したとき地表面からのメタンフラックス f_g は

$$f_g = \Delta m / (t_1 - t_2) \dots\dots\dots (1)$$

f_g : 地表面から大気へのメタンフラックス($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec})$)

Δm : 時刻 $t_1 \sim t_2$ に安定層内で増加したメタンの量(g/m^2)

$$\Delta m = \Delta C(pM/RT)z \dots\dots\dots (2)$$

ΔC : 時刻 $t_1 \sim t_2$ に増加した地上メタン濃度(ppmv)

p : 気圧(Pa)

M : メタンの分子量 $M=16.04(\text{g}/\text{mol})$

R : 気体定数 $R=8.31(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$

T : 気温(K)

z : 安定層高度(m)

と書ける。但し式(2)は時刻 $t_1 \sim t_2$ の間で f_g , p , T が一定と仮定している。8月31日から9月1日の観測の17時から3時の間にこのモデルを適用すると、 $\Delta C = 0.08$ ppmv, $p = 100510$ Pa, $T = 296.6$ K, $z = 100$ mを代入して次の値を得る。ここで p , T は17時から3時の平均をとり、 z はFig. 10の温位の鉛直勾配より決めた。

$$\Delta m = 5.2 \times 10^{-3} (\text{g}/\text{m}^2) \dots\dots\dots (3)$$

$$f_g = 5.2 \times 10^{-4} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})) = 4.6 (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{yr})) \dots\dots\dots (4)$$

12月1日から2日の観測の16時から0時の間に適用すると、 $\Delta C = 0.18$ ppmv, $p = 102000$ Pa, $T = 279.3$ K (16時から0時の平均値), $z = 50$ m (Fig. 13 温位の鉛直勾配より)を代入して

$$\Delta m = 6.3 \times 10^{-3} (\text{g}/\text{m}^2) \dots\dots\dots (5)$$

$$f_g = 7.9 \times 10^{-4} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})) = 6.9 (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{yr})) \dots\dots\dots (6)$$

となる。代入した値は8月の観測と同じように決めた。

次に安定層から上部への拡散も考慮した1次元モデルを考える。時刻 $t_1 \sim t_2$ に濃度が ΔC (ppmv)増加したときの安定層内における物質収支は

$$f_g - f_i = \Delta m / (t_1 - t_2) \dots\dots\dots (7)$$

f_i : 安定層上端からの上向きメタンフラックス($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec})$)

で表わせる。フラックス f_g , f_i は一定とする。 Δm は時刻 $t_1 \sim t_2$ の間に安定層内で増加したメタンの量(g/m^2)であり式(2)で求まる。安定層上端からの上向きフラックス f_i は鉛直拡散係数 K (cm^2/sec)が高度 z に依存しないとき次の式から求まる。

$$f_i = -K(\partial C / \partial z) \dots\dots\dots (8)$$

$\partial C / \partial z$: メタン濃度の鉛直勾配(ppmv/m)

厳密には地面付近では K は z に依存し、安定層上端からのフラックスは式(8)より小さくなるが、ここでは1つの見積りとして式(8)から求まる値を用いることにする。

鉛直拡散係数は気温が拡散方程式にしたがって地表面から上空へ伝搬することから、2高度での気温の日変化の振幅の比より求められる。振幅の比と拡散係数の関係式は

$$A(z_1) / A(z_2) = \exp(-\nu \omega / 2K(z_1 - z_2)) \dots\dots\dots (9)$$

$A(z_i)$: 高度 z_i における気温の日変化の振幅, $i=1, 2$

$\omega = 2\pi(\text{rad}/\text{day})$

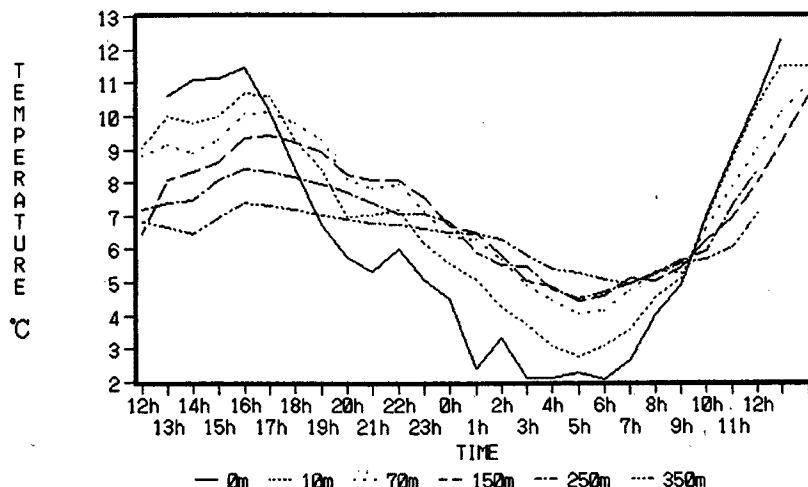


Fig. 15. Diurnal variation of temperature at selected heights from 1 to 2 Dec. 1988.

となる。

f_i が求まるのは地上と上空のメタン濃度を測定している12月の観測だけである。ここでは0 mと350 mにおける気温の日変化の振幅の比から鉛直拡散係数を求める。高度別の気温の時間変化 (Fig. 15) から, $A(0\text{ m}) = 9.3^\circ\text{C}$, $A(350\text{ m}) = 2.5^\circ\text{C}$ を式 (9) に代入して

$$K = 2.5 \times 10^4 (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (10)$$

となる。次に2時間おきの0 mと350 mのメタン濃度から $\partial C/\partial z$ を求め, 式 (8) よりそれぞれ f_i を計算して2時間ごとに輸送された量を求める。16時から0時の間の f_i による輸送量の和 F_i は

$$F_i = \sum f_i \Delta t = 1.8 \times 10^{-2} (\text{g}/\text{m}^2) \quad (11)$$

$$\Delta t = 2(\text{hr}), \Sigma \Delta t = 8(\text{hr})$$

$$f_i = F_i / \Sigma \Delta t = 2.25 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})) \quad (12)$$

となる。一方, 式 (5) より16時から0時の間の安定層内のメタンの増加量は $\Delta m = 6.3 \times 10^{-3} (\text{g}/\text{m}^2)$ であるので式 (7) より

$$f_g = 3.0 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})) = 26.5 (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{yr})) \quad (13)$$

と求まる。

もう1つ3回の観測で共通にみられるのは, 夜半すぎから日の出までややばらつくものの高温度がほぼ一定に維持されていることである。この時間帯は地表面からのフラックスと上方へ抜けるフラックスが釣り合っているとして, f_g を求めてみた。12月の観測で0～8時の間を濃度一定とみなせば

$$f_g = f_i \quad (14)$$

であるから式 (10) $K = 2.5 \times 10^4 (\text{cm}^2/\text{sec})$ とこの時間帯での $\partial C/\partial z$ を用いて, 式 (8) よりフラックスを求めると

$$f_g = f_i = 2.9 \times 10^{-3} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})) = 25.1 (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{yr})) \quad (15)$$

になる。

3.4 考 察

3回の日変化のプロファイルより, 次のようなシナリオが考えられる。地上から放出されたメタンは日中は鉛直方向によく混合されているが, 地表面の放射収支が負になって接地層から安定な層が発達し始めると, 上方への拡散が抑えられ, 地上の濃度は夜半すぎまで増加していく。その後夜間は地表からのフ

ラックスと上方への拡散がつり合って日の出まで高濃度をほぼ一定に保つ。太陽が上って地表面の放射収支が正になり地表からの加熱によって境界層が全層にわたって不安定になると、地表付近に溜っていたメタンが急速に上方へ輸送されて地上での濃度は急減する。

夕方から夜半にかけての濃度上昇のプロセスから求めた地表面のメタンフラックスの値を Sheppard et al.⁹⁾と比較すると、安定層上端でふたをしたモデルの8月の結果 $4.6 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ と12月の結果 $6.9 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ は、草地の $4.1 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ や耕地の $4.6 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ と同程度になっている。上方への拡散を考慮したモデルの12月1日16～0時の結果 $26.5 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ と0～8時の結果 $19.7 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ は混合林の $14.6 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ 、常緑樹林の $13.8 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ に近い。ここで Sheppard et al.は1つ1つの植生からのメタンフラックスを直接測定しているのに対し、本研究で求めるフラックスは様々な地面の状態を含む数km～数10kmの範囲の平均的な値であるから単純に比較することはできないが、防災研究所の約500m西を宇治川が流れていることや近くに水田があることなどを考慮に入ると、Sheppard et al.の小川からのフラックス $105 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ ・淡水の湿地からのフラックス $78.8 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ ・水田からのフラックス $55 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ などと混合林の $14.6 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ ・耕地の $4.6 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ などとの中間の値になることが期待される。従って当然ではあるが上方への拡散を考慮にいれた $26.5 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ や $19.7 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ の方がすべて蓄積されたとした $4.6 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ や $6.9 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ よりもメタンフラックスを正しく見積っていると考えられる。

4. 結 論

1987年12月から1988年12月までの観測からメタン濃度はベースラインの季節変動のほかに日によってかなり高濃度になることがあるとわかった。1つ1つの濃度データと幾つかの気象要素との相関を調べてみたところ、気温・湿度・水蒸気圧が高く、西よりの風向で風の弱いときに高濃度が出現しやすいことが分かったが、主要因を特定できるほどの強い関係は得られなかった。高濃度となるメカニズムを解明するには、そのような日の詳しい事例解析や、他の微量成分との関係の研究が必要であろう。

しかしながら統計的に高濃度の日を除去して得られた季節変動は、北半球中緯度の変動パターンをほぼ代表し得ると考えられる。ただし1年分のデータでは年による特異性が大きい。定常観測を継続して何年にもわたるデータを蓄積すれば、季節変動の一般的な議論も可能になるだろう。

メタン濃度の日変化については夜間に接地層から安定な層が発達する弱風晴天時であれば、いずれの季節でも日中に濃度は極小になり、日没後から夜半にかけて徐々に増加がみられ、夜間は高濃度を維持するが、日の出後に境界層が全層にわたって不安定になると急速に減少するパターンがみられる。簡単な1次元鉛直拡散モデルを夜間の観測結果に当てはめて地表面からのメタンフラックスを求めたところ、 $26.5 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ 、 $19.7 \text{ (g/(m}^2 \cdot \text{yr))}$ となり、これまでに直接測定によって求められてきた値と見合う結果が得られたことから、地表のメタン濃度の変動は境界層における拡散過程からかなりよく説明できることがわかった。

多少飛躍はあるがこのことを季節変化に拡張して考えてみる。メタンは主な生成源が微生物活動に依っていることから夏に放出量が多いと予想されるにもかかわらず、濃度の季節変化は夏に極小、冬に極大となっている。これに対する一つの説明として地表から放出されたメタンが境界層内に溜っていると考えると、日中の境界層の平均的な高さは不安定度が増す夏に高く冬に低いことから、夏に極大・冬に極小になるということができる。これまでメタンの季節変化を発生源や水平輸送の季節変化、また消滅量を大きく左右する硫酸基濃度の季節変化から説明しようとする試みはあったが、これらに合わせて境界層における鉛直拡散過程も検討する必要がある。

謝 辞

本研究を行なうに当たり、観測・データ解析で御指導・御協力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、雲南大学徐国鈞副教授、片岡玲子氏、その他皆様方に心より感謝します。日変化の観測では場所を提供して下さり、いろいろと便宜をはかって下さった防災研究所附属防災科学資料センター松村一男助教授並びに皆様方、また未発表のメタン観測データを利用させて下さった気象庁高層気象台広田道夫氏に深謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Ehhalt, D.H. and U.Schmidt: Sources and Sinks of Atmospheric Methane, Pure and Applied Geophysics, Vol.116, 1978, pp.452-464.
- 2) Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen: Sources, Sinks, and Seasonal Cycles of Atmospheric Methane, J.Geophysical Research, Vol.C9, 1983, pp.5131-5144.
- 3) Levy II, H.: Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, Science, Vol.173, 1971, pp.141-143.
- 4) 松野太郎, 島崎達夫: 成層圏と中間圏の大気, 大気科学講座 3, 1981, 東京大学出版会, pp.6-74.
- 5) 高田久美子, 村松久史: 大気メタン濃度の測定について, 京都大学防災研究所年報, 第31号B-2, 1988, pp.201-208.
- 6) Hirota, M., H. Maruyama, Y. Makino and H. Muramatsu: Gas-chromatographic Measurements of Atmospheric Methane at Syowa Station in 1983, and between Tokyo and Syowa Station Late in 1984, Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Meteorology and Glaciology, Vol. 1, 1987, pp.69-73.
- 7) 広田道夫: 私信, 1988.
- 8) Fraser, P.J.: Grobal Methane: Trends and Seasonal Cycles, Sixth International Symposium of the CACGP on Grobal Atmospheric Chemistry, 1987
- 9) Sheppard, J.C., H. Westberg, J.F.Hopper, K.Ganesan and P.Zimmerman: Inventory of Global Methane Soures and Their Production Rates, J.Geophysical Research, Vol.87, 1982, pp.1305-1312.