

携帯用自動ガス分析装置を用いたメタンフラックス の野外測定法*

仲 山 智 子*¹・秋 山 明 胤*²・福 田 正 己*³

1. はじめに

大気中のメタン (CH₄) は顕著な温室効果気体の一つである。その濃度は18世紀の産業革命以降増加を続け、地球の温暖化に対する影響が危惧されてきた。しかし、最近の研究では、1980年代に入りメタン濃度の増加率は低下しつつあることが報告されている (Steele *et al.*, 1992)。この様な増加率の変化が、発生量、あるいは大気中での分解量のいずれの変化によるのかは、現段階では明らかではない。

メタンの発生源は近年かなり解明されてきたが、各々の発生源からの発生量は未だ不確定である。従って、大気中のメタン収支を理解するためには、個々の発生源からの発生量を知ることが必要である。著者らはこの様な観点から、重要な発生源の一つである自然湿地に注目し、特に定量的な測定例の少ない高緯度のツンドラ湿地において、メタンフラックスの測定を行っている。自然湿地におけるメタンフラックスの測定には、一般にチャンバー法が用いられる。チャンバー法は、底面の開いた箱 (チャンバー) を地面に差込み閉空間とした後、一定時間毎に数回チャンバー内の空気をサンプリングし、サンプル中のメタン濃度の変化 (勾配) からフラックスを求める方法である。実際にはフィールドにおいてはサンプリングのみを行い、濃度分析は実験室に持ち帰った後に行われるのが一般的である。この場合、現地でフラックスを求めることが出来ず、定点観測のポイントを定める場合や、実験室から遠いフィールド (海外など) での観測に際しては非

常に不便であった。また、サンプリングの間、測定者はずっとチャンバーの横についていなければならない、わずかに足を動かすことにより、土中のメタンが不自然に放出されるという問題点もある。

チャンバー法によるメタンフラックスの現場測定は、これまで非分散赤外分析計を用いた例 (Sebacher *et al.*, 1986) や、ポータブルガスクロマトグラフを用いた例 (Cicerone and Shetter, 1981) 等が報告されている。しかし、前者は装置が大きく (長辺が1 m程度)、多量のサンプル量を必要とする上、その濃度分析は空気中の水分等の影響を受ける。一方、後者で使用されたガスクロマトグラフは FID (水素炎イオン化検出器) であり、測定精度は高いものの、キャリアガスとしてヘリウムの他に水素ガス、空気を必要とするため携帯性に劣る。

近年、秋山 (1992) によって、工場内の大気中の有毒物質の検出のために、片手で持ち運べる程度の大きさの自動ガス分析装置が開発された。本論文では、この装置を野外に設置したチャンバー内のメタン濃度測定に応用し、メタンフラックスを現場で測定する手法を確立したので報告する。この手法は多方面のフィールドにおけるメタンや二酸化炭素等の大気微量成分の濃度測定に応用できると考えられる。

2. 携帯用自動ガス分析装置の概略と性能

本装置に用いたガスクロマトグラフ (以後、GC と略) の本体は日本タイラン製のマイクロガス分析器であり、キャピラリーカラムとマイクロマシーニングによるバルブ、TCD (熱伝導度検出器) 等によって構成されている (Lee *et al.*, 1989)。本来、TCD は数10 ppm 以上のガス濃度分析に適しているが、より精度の高い FID に比べ小型化が容易である。また、本装置の試料注入口と TCD の部分は、半導体プロセス技術を応用したマイクロマシーニングによってシリコンウェハ上に作成されているため、装置内のデッドボリューム

* Method of methane flux measurement in the field using a portable gas chromatograph.

*¹ Tomoko Nakayama, 北海道大学低温科学研究所。

*² Akitane Akiyama, 東京工業大学総合理工学研究科。

*³ Masami Fukuda, 北海道大学低温科学研究所。

——1993年12月16日受領——

——1994年7月14日受理——

第1表 携帯用自動ガス分析装置の概略.

		数値	単位
装置全体	大きさ	400×260×160	mm
	総重量	6	kg
GC カラム	材質	Poraplot-Q	
	内径	0.32	mm
	長さ	8	m
	温度	45	°C
キャリアガス流量		0.9	ml/分
サンプル (1回当たり)	サンプリング量	0.2~2.5	ml
	注入量	3×10^{-4}	ml

第2表 メタン標準ガス (4.99, 19.9, 196 ppm) の測定結果.

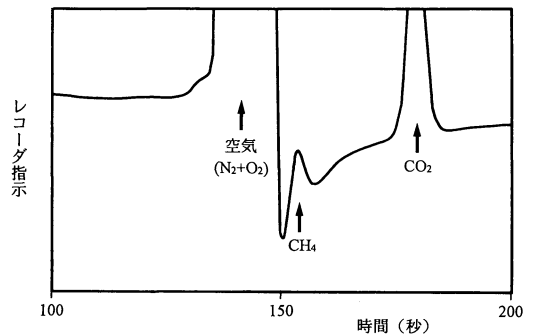
基準濃度	4.99	19.9	196
1	5.43	20.6	196
2	4.79	19.4	196
3	4.58	19.5	196
4	5.12	19.6	196
5	5.28	20.0	197
平均値	5.04	19.8	196
標準偏差	0.32	0.44	0.61
誤差(%)	6.3	2.2	0.3

濃度の単位は [ppm]

ムが小さく、非常に高速の分析が可能である。さらに、TCDにおける熱交換が早いこと、これまでのTCDに比べ感度が良く、数ppmのメタン、エタン、二酸化炭素等についても精度の高い測定が可能となった。GC本体の概略を第1表に示す。本装置はこれにGC制御用の電子部品、95mlヘリウムミニポンプ、ガスクロマトグラム記録用のICメモリカードを加え一体化したものであり、データグラフ社と共同で開発された。総重量は約6kgであり、ガスクロマトグラフとしては小型かつ軽量である。電源はDC12VあるいはAC100Vであり、消費電力は10W以下と小さい。

メタン濃度測定のカロマトグラムの一例を第1図に示す。注入した気体のメタン濃度はおよそ100ppmであり、リテンションタイムは153秒である。第1図は試料注入後、100秒から200秒のカロマトグラムであるが、空気(酸素と窒素)と二酸化炭素のピークの間にはメタンのピークが認められる。多量の空気によってベースラインは影響を受け曲線状になっているが、空気のカロマトグラムが安定しているため、このベースラインの再現性は良く、メタン濃度の測定に与える影響は小さい。メタン濃度の計算にはピーク面積法が用いられた。第2表に、4.99ppm、19.9ppm、及び196ppmのメタン標準ガス(日本酸素製)を5回ずつ自動注入し、濃度測定を行った結果を示す。この濃度範囲における検量線の直線性は非常に高く、濃度とピーク面積との相関係数は0.9999997であった。従って、直線近似することによる誤差は非常に小さく、4.99ppmでも1%以下である。また、5回の測定結果の標準偏差(誤差)は、濃度の小さい順に、0.31ppm(6.3%)、0.44ppm(2.2%)、0.61ppm(0.3%)であり、本装置の測定精度は 10^0 ppmのオーダーで約5%、 10^2 ppmのオーダーでは1%以下となっている。

本装置の特徴としては、操作が簡便であることも挙げ

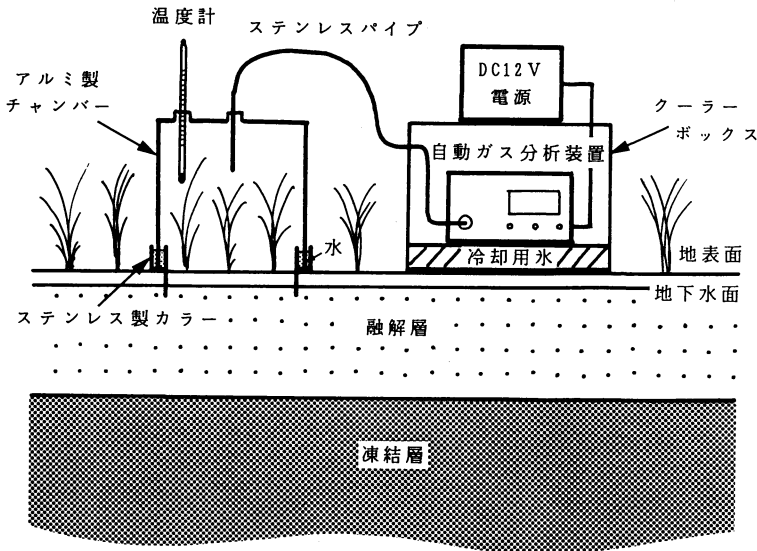


第1図 100ppmメタンを含む気体のクロマトグラムの一例.

げられる。試料のサンプリング、注入、分析、記録がすべて自動化されているため、測定開始後、無人で一定の時間間隔のメタン濃度測定ができ、野外におけるメタンフラックスの測定に適している。水分を含む空気中のメタン濃度を分析する場合、水は極性が大きくカラムの通過に時間がかかるため、第1表の条件下での水のリテンションタイムは約3分半となり、測定の間隔は最小でも5分程度となる。しかし、キャリアガスの流量を増やすことにより、多少感度は落ちるものの測定間隔をさらに短縮することも可能である。

3. 自然湿地における実測例

前節で示した自動ガス分析装置をアルミニウム製のクローズド・チャンバー(30×30×30cm)に接続し、自然湿地においてメタンフラックスの測定を行った。測定の様子は第2図に示す通りである。装置本体は直射日光、雨、風等から保護するためにクーラーボックス内に設置され、またGCの動作による発熱を抑えるため、ボックス内には冷却用の水も併せて置かれた。GCはDC12Vの蓄電池で駆動され、サンプル注入口



第2図 ツンドラ湿地における観測の模式図。

とチャンバーとは直径 0.8 mm (内径 0.5 mm) のステンレスパイプで接続された。一般に、メタンガスは二酸化炭素等に比べて極性が小さく、個体表面に吸着しにくいいため、ここではアルミチャンバー及びステンレスパイプ内面へのメタン吸脱着による濃度変化は考慮しない。チャンバーの設置に伴う地表面の攪乱、及びそれによるメタン発生への影響を小さくするため、チャンバーはセパレート式のものを用い、下部(カラー: Collar)は測定点に事前に設置し、観測を行った数日間移動しなかった。

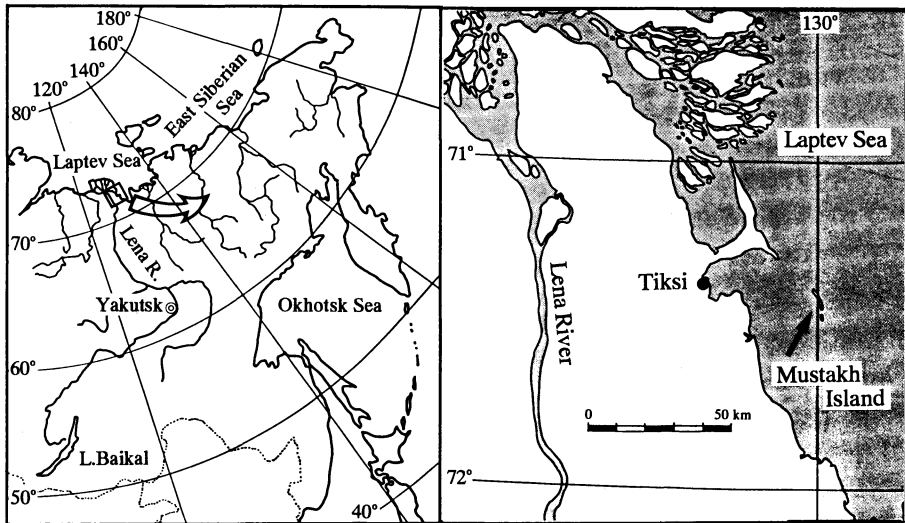
サンプルの濃度算出の基準とするための標準ガスの濃度測定は、標準ガスを現場に持ち込むことができなかつたため、現場観測の前に屋内で行った。ガスクロマトグラムのピーク面積と濃度との関係は、測定時の気温やキャリアガスの流量等の影響を受け、微妙に変化する。しかし、本装置を用い異なる場所で標準ガスの測定を行ったところ、検量線は主に切片のみが変化し、1 ppm あたりのピーク面積の変化は1%以下であった。従って、濃度の絶対値ではなく、増加の勾配を扱うフラックス測定に関しては、現場で標準ガスの測定を行う必要性は小さいと考えられる。

メタンフラックスの野外測定は、1993年7月に、ロシア東部サハ(ヤクート)共和国のムスタハ島において行われた(第3図)。ムスタハ島は、およそ北緯71.5度に位置し、地下には厚い永久凍土が存在する。島の表面は平坦で(標高10m程度)、厚い泥炭が堆積し、

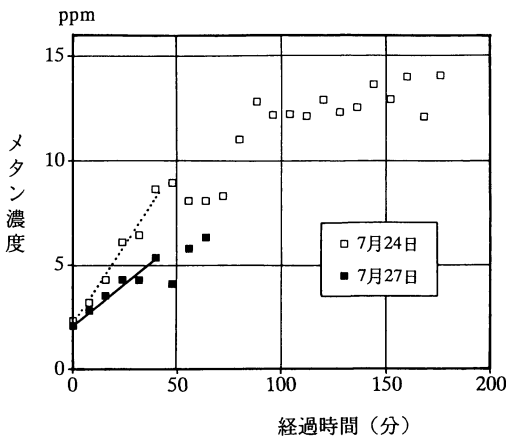
スゲ、苔、矮性低木などのツンドラ植生に覆われている。極域に近い永久凍土地帯では、夏に地表面下数10cmが融解するが、永久凍土層は不透水層であるため、地表面には湿地が形成され、このようなツンドラ湿地はメタンの発生源の一つとなる。ムスタハ島における観測時の融解層の厚さは25cmであり、地表面の大部分は湿地となっていた。

観測地点として、地下水位が地表面近くにあり、スゲが繁っている典型的なツンドラ湿地を選び、同一地点で2回の測定を行った。メタン濃度の測定は7月24日午前10時から3時間、及び7月27日午前9時から1時間ほど、8分間隔で連続的に行われた。第4図にチャンバー内のメタン濃度の経時変化を示す。両日とも、測定開始から50分程度まで濃度は直線的に増加している。しかし、24日については、50分過ぎに濃度の一時的減少がみられ、100分以降は増加が漸近的になっている。これらの濃度変化の原因は明らかではないが、地表面上を長時間にわたり閉空間とすることは、気体の拡散や土壤中バクテリアの活動に対し影響を及ぼす可能性があり、メタン濃度のばらつきはこの様な影響を反映したものと考えられる。従って、測定時間はできるだけ短い方が良く、第4図から、30~40分程度が適当であると考えられる。

現場測定時の大気中メタン濃度は測定してないが、第4図中の測定開始時の濃度はほぼ2 ppmであり、一般的な値と一致する。また、最終測定時のチャンバー



第3図 観測地点地図.



第4図 観測中のチャンパー内のメタン濃度の経時変化: 実線及び点線は測定開始から40分後までの回帰直線.

内のメタン濃度は14.1(24日), 6.3(27日) ppmであった。比較のため, 終了直後にエアポンプを用いてチャンパー内の空気をサンプリングし, 実験室においてFID型のガスクロマトグラフで濃度分析を行った。結果はそれぞれ 14.39, 6.01 ppm であり, 現地で得られた値とほぼ一致している。

濃度増加が直線的である最初の40分間の増加率を用いて, メタンフラックスを見積った。フラックスの計算結果, 及び観測時の気温, 地表面温度等のデータを第3表に示す。24日, 27日のフラックスはそれぞれ 50.1, 及び 25.7 $[\text{mg CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{day}]$ であった。これらの値

第3表 メタンフラックスの計算結果と観測時の気温及び地温データ.

	7月24日	7月27日
メタンフラックス	50.1	25.7
開始時刻	10:00	9:10
天気	晴れ	曇り
気温(°C)	9.0	5.3
地表面温度(°C)	10.2	4.0
融解深(cm)	25	25

フラックスの単位は $[\text{mg CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{day}]$

は昨年同地域で行ったメタンフラックスの測定結果 (12.2–30.7 $[\text{mg CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{day}]$: Nakayama *et al.*, 1993) と同じオーダーである。また24日, 27日の観測時の地表面温度はそれぞれ10.2°C, 4.0°Cと24日の方が高く, 地温が高いほどフラックスが大きという一般的な傾向 (Crill *et al.*, 1991) とも一致している。以上の結果から, フィールドにおけるメタンフラックスの測定に本システムが有効であることが示された。

4. おわりに

本論文では, 工場内大気中の有毒物質検出のために開発された携帯用自動ガス分析装置を, ツンドラ湿地に設置したチャンパーに取り付けることにより, チャンパー内のメタン濃度を自動的に測定し, 現場でメタンフラックスを見積ることができることを示した。本装置は, 従来の携帯用ガスクロマトグラフに比べても小型であり, 操作性にも優れているため, 自然湿地に

おけるメタンフラックスの測定に際し、有効であると考えられる。本論文で報告したフィールド体験をもとに、全重量 4.5 kg で、メタンと二酸化炭素を同時に 5 分間隔で測定できる装置が開発された。この試作機は、パソコンと直結し、オンラインでの分析も可能である。今後、パソコンの小型化とも相まって、本装置のフィールドでの応用範囲が広がると考えられる。

謝 辞

本装置の開発に際しては、環境庁国立環境研究所の井上元博士、泉克幸博士（現、東洋大学）に御協力を頂きました。また、ムスタハ島でのフィールド調査に際しては、Moscow 大学の A. A. Arkhangelov 博士、A. G. Muradov 氏に御協力を頂きました。なお、この研究の経費の一部は住友財団環境研究助成金によりました。ここに記し、心より感謝致します。

参 考 文 献

秋山明胤, 1992 : 夢の環境測定装置の誕生, 安全センター情報, 92年10月号, 19-24.
Cicerone, R. J. and J. D. Shetter, 1981 : Sources of atmospheric methane : Measurements in rice

paddies and a discussion, *J. Geophys. Res.*, **86**, 7203-7209.

- Crill, P. M., R. C. Harriss and K. B. Bartlett, 1991 : Methane fluxes from terrestrial wetlands environments, in *Microbial production and consumption of greenhouse gases*, Chapter 6, edited by J. E. Rogers and W. B. Whitman, American Society for Microbiology, 298 pp.
- Lee, G., C. Ray, R. Siemers and R. Moore, 1989 : Recent developments in high speed gas chromatography, *American Laboratory*, **FFB**, 110-119.
- Nakayama, T., M. Fukuda, T. Sone and D. Nagaoka, 1993 : Measurement of methane flux in a tundra region near Tiksi, eastern Siberia in 1992, *Low Temperature Science, Ser. A*, **52**, 63-70.
- Sebacher, D. I., R. C. Harriss, K. B. Bartlett, S. M. Sebacher and S. S. Grice, 1986 : Atmospheric methane sources : Alaskan tundra bogs, an alpine fen, and a subarctic boreal marsh, *Tellus*, **38 B**, 1-10.
- Steele, L. P., E. J. Dlugokencky, P. M. Lang, P. P. Tans, R. C. Martin, and K. A. Masarie, 1992 : Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980 s, *Nature*, **358**, 313-316.