

## 昭和基地における大気中のメタン濃度の連続観測

青木周司\*

Continuous Measurement of Atmospheric CH<sub>4</sub>  
Concentration at Syowa Station

Shuhji AOKI\*

**Abstract:** Precise and continuous measurement of atmospheric CH<sub>4</sub> concentration was initiated at Syowa Station in February 1988. A diurnal variation of CH<sub>4</sub> concentration was not observable throughout the year, but irregular variations with periods of a few days and an amplitude of about 5 ppbv at most were sometimes observed. A regular seasonal cycle of CH<sub>4</sub> concentration with a winter maximum and a summer minimum was clearly seen. The peak-to-peak amplitude of the averaged seasonal cycle was 30 ppbv. CH<sub>4</sub> concentration was secularly increasing; the mean rate of the increase between 1988 and 1992 was 10.4 ppbv yr<sup>-1</sup>.

**要旨:** 昭和基地における大気中のメタン濃度の高精度連続観測は1988年2月に開始された。メタン濃度の日変化は1年を通して全く観測されなかったが、数日周期で振幅が最大でも5 ppbv程度の不規則な変動は見られた。メタン濃度は夏に最低値、冬に最高値が出現するきれいな季節変化をしており、平均振幅は30 ppbvであった。メタン濃度は経年的に増加しており、1988年から1992年までの平均増加率は10.4 ppbv yr<sup>-1</sup>であった。

## 1. はじめに

近年、大気中におけるメタン濃度が増加し続けていることはよく知られた事実である (FRASER *et al.*, 1981; KHALIL and RASMUSSEN, 1983; EHHALT *et al.*, 1983; RASMUSSEN and KHALIL, 1984)。このような濃度上昇は大気化学のさまざまな面に影響を与えている。すなわち、クロロフルオロカーボン類 (CFC's) による成層圏オゾンの破壊がメタンによる塩素原子の除去作用によって弱まる可能性があり (MOLINA and ROWLAND, 1974)、またメタンの酸化によって成層圏の水蒸気量が増えると推定されている (RASMUSSEN and KHALIL, 1981)。さらにメタンは温室効果気体でもあるため、濃度の増加は放射収支も変え気候温暖化をもたらす。もし、大気中のメタン濃度が1.7 ppmvから3.4 ppmvに倍増したとすれば、地表気温は全球平均値で0.44°C昇温すると評価されている (WANG and MOLNAR, 1985)。

\* 東北大学理学部大気海洋変動観測研究センター, Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Faculty of Science, Tohoku University, Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-77.

将来の大気中におけるメタン濃度を予測するためには、観測されたメタン濃度上昇の原因を明らかにする必要がある。このためには、大気中のメタン濃度変動の詳細を知ることが不可欠である。CO<sub>2</sub> 観測の結果から考えて (TANAKA *et al.*, 1987; NAKAZAWA *et al.*, 1991; AOKI *et al.*, 1992a), 大気中のメタンのバックグラウンド濃度観測にとって南極昭和基地が非常に優れた場所であることが予測されていた。このような背景をもって昭和基地におけるメタン濃度のグラフサンプリング法による観測が 1987 年 2 月に、さらに連続観測が 1988 年 2 月に開始された (AOKI *et al.*, 1992b)。

## 2. メタン濃度連続観測装置

昭和基地におけるメタン濃度連続観測装置はガスクロマトグラフ、ガスハンドリング部およびデータ収録部から構成されており、システム全体の総合精度は±0.07%と評価されている (青木・川口, 1990; AOKI *et al.*, 1992c)。ガスクロマトグラフを含むガスハンドリング部を図 1 に示す。この流路の材質も CO<sub>2</sub> と同様に水蒸気トラップがパイレックスガラス製であることを除けばすべてステンレススチールが使用されている。配管系のガス交換を効率よくするために、配管は極力短くし、電磁弁 1-5 の間のチューブは新しく導入されたガスによって古いガスを完全にパージするような構造になっている。

大気試料は、観測システムが設置されている観測棟から主風向の北東方向へ約 30 m 離れた高さ 8 m の試料空気取込口から取り込まれ、ダイヤフラムポンプによって加圧されてガスハンドリング部に送られる。1 ミクロン以上の大きさを持ったエアロゾルは 2 段のフィルターで完全に除去される。また、雪片や雨滴は専用トラップで除かれ、水蒸気は -60°C に冷却された専用トラップで除去される。したがって、測定されたメタン濃度は乾燥空気に対する分圧として表されることになる。この水蒸気除去トラップは大気サンプルを乾燥化させるためだけでなく、大気試料と標準ガスを分析計に導入する前にあらかじめ等温度に調整する役割も果たしている。

ガスクロマトグラフの仕様を表 1 に示す。10 ml の体積管にサンプリングされた大気試料ないし標準ガスは、10 方バルブを切り換えることによりポラパック Q が充填されたプリカットカラムを通り、活性炭が充填されたメインカラムへ送られる。その過程でメタンが他の成分と分離され、FID デテクターによって検知される。メタンがプリカットカラムを完全に通過した後、10 方バルブは元の状態に戻される。メタン以外の hidrocarbon 類はプリカットカラムに捕らえられ、“Precut vent” から系外に放出され、メインカラムがそれらの物質に汚染されることを防いでいる。キャリアーガスには高純度窒素を、FID には高純度水素と精製・除湿された空気を使用している。体積管、各カラムおよび 10 方バルブは恒温槽に入れられており、60±0.1°C に温調されている。

標準ガスは 3 本用意されており、通常の連続測定では大気より約 400 ppbv 高い濃度の標準

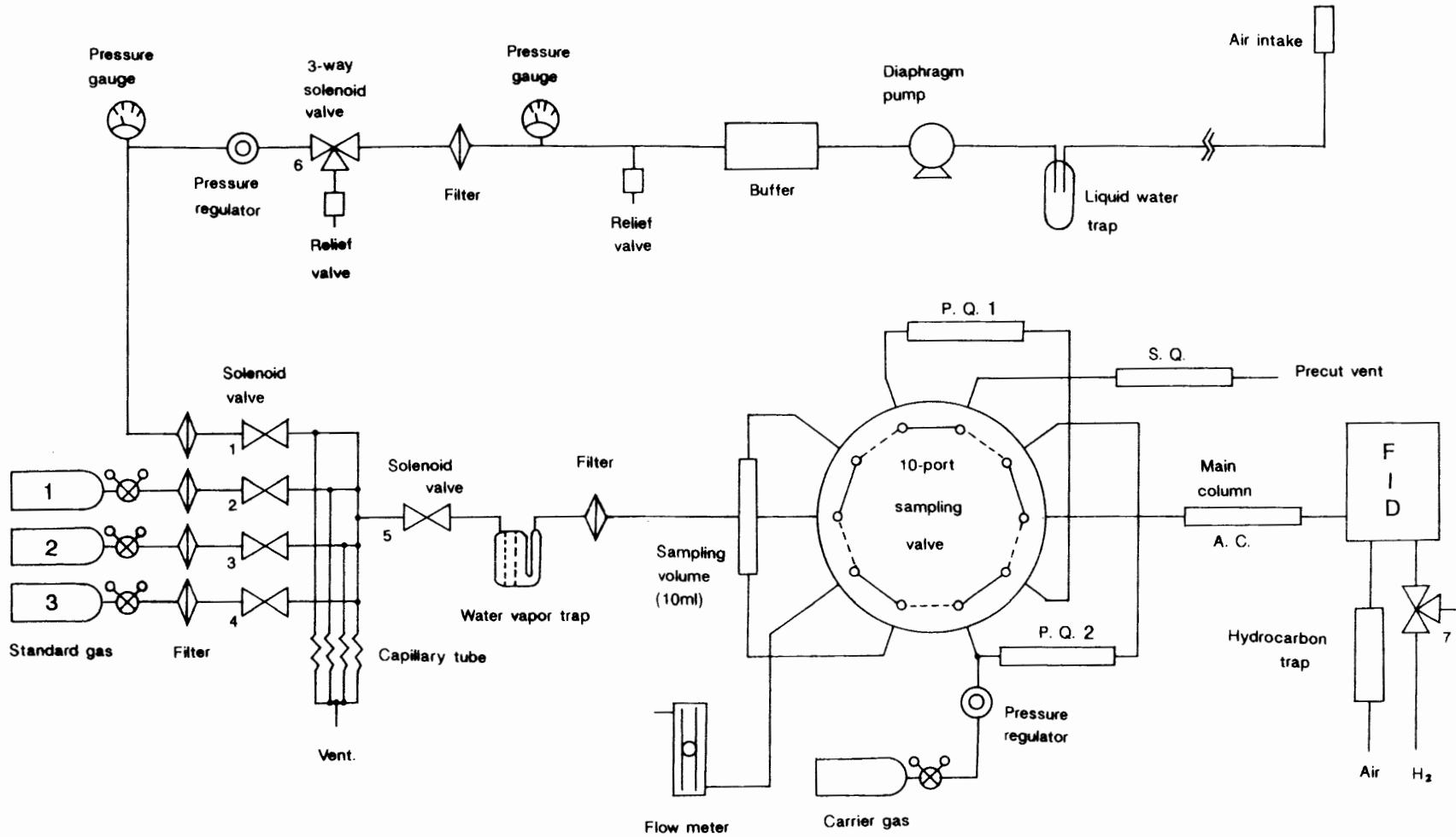


図1 昭和基地のメタン濃度連続観測システム・ガスハンドリング部の概念図  
 Fig. 1. Schematic diagram of the gas flow system for continuous measurements of atmospheric CH<sub>4</sub>.

表 1 昭和基地のメタン濃度連続観測システムに用いられたガスクロマトグラフの仕様

Table 1. Gas chromatographic conditions of automated CH<sub>4</sub> analysis system.

Column packing	Main column: SUS 3 mm i.d. × 1 m Activated charcoal (60-80 mesh) Precut column: SUS 3 mm i.d. × 1 m Porapak Q (80-100 mesh)
temperature	60±0.1°C
Carrier gas flow rate	Ultra pure N <sub>2</sub> (>99.9998%) 32 ml/min
Detector temperature	FID 80±0.1°C
H <sub>2</sub> air	Ultra pure H <sub>2</sub> (>99.99999%) Water vapor, hydrocarbons and aerosols are removed
Sample size	10 ml

ガスと、大気より約 400 ppbv 低い濃度の標準ガスが使用され、それぞれ 1 時間に 1 回ずつガスクロマトグラフに供給され、測器の検定がおこなわれている。また、FID ガスクロマトグラフは濃度とクロマトグラム面積の関係が厳密には直線ではないため、大気のかわりにそれとほぼ同じ濃度の標準ガスを半月ごとに流してその非直線性の変化を求めている。

全電磁弁と 10 方バルブは CPU を持ったコントローラーで制御されており、メタンクロマトグラムの同定と面積積分もその CPU によってなされる。クロマトグラム、面積値、リテンションタイムなどはプリンターに出力される。面積値やチャンネル番号などのデジタルデータは、さらにパソコンに転送されて大気サンプルの濃度計算が実行され、必要なデータはフロッピーディスクに収録される。

観測データの長期にわたる一貫性を確保するために、メタン標準ガスは CO<sub>2</sub> と同様に第一次、第二次および作業用にカテゴリー分けされ、トレーサビリティを確保している。標準ガスはすべて純空気にメタンを混合したものであり、日本酸素で製造されたものである。第一次標準ガスは CO<sub>2</sub> と同様に重量法で製造されたが、メタンは CO<sub>2</sub> と異なり濃度が 2 桁も低いため、原料となる純空気にわずかに含まれるメタンが製造誤差となる。この誤差を最小限に抑えるため、あらかじめ原料空気に含まれるメタン濃度の測定を行い、重量法での濃度計算の際に補正をおこなった。その結果、製造誤差は±0.2%と見積もられている (青木・川口, 1990; Aoki *et al.*, 1992c)。第一次標準ガスは 1986 年と 1991 年に製造され、お互いの濃度は製造誤差以内で一致しており、誤差評価の正当性および標準ガス濃度の安定性が確認された。第二次標準ガスは、第一次標準ガスにより年に 1 回濃度検定がおこなわれている。その検定精度は±0.07%

であり、第一次標準ガスに対する第二次標準ガスの安定性は $\pm 1$  ppbv 以内におさまっていることが確認された。作業用標準ガスは南極で使用するために日本から出荷する半年前に製造され、1カ月間エージングした後5カ月間にわたって4-5回第二次標準ガスを用いた濃度検定が実施される。さらに、作業用標準ガスは南極から持ち帰られた後、濃度の安定性を調べるために、再度第二次標準ガスを用いて濃度検定がなされる。1988年から1989年までの2年間に使用された14本の作業用標準ガス濃度の安定性は $-0.3 \sim +0.9$  ppbv の範囲にあり、実質上濃度変化はなかったと結論される。

### 3. 観測結果と考察

昭和基地におけるメタン濃度の変化の大きさを評価するために、1988年2月17日から1990年1月31日までのメタン濃度の日々の標準偏差を計算した。データは通常1日に48個得られるため、個々の標準偏差は48データから計算されることになる。システムエラーによって不適当とされ、この計算から除外されたデータは非常に少なく、2年間で5データのみであった。このようにして得られた標準偏差の分布を図2に示す。標準偏差の分布はきわめて狭い領域に集中しており、その中心の値は1.1 ppbv であり、90%以上が0.6-1.4 ppbv の範囲に入っている。この標準偏差の分布は、観測システム自体の精度(青木・川口, 1990; Aoki *et al.*, 1992c) とほとんど同じであった。したがって、昭和基地におけるメタン濃度はきわめて安定しており、基地活動などによるローカルな汚染の影響は年間を通してまったく観測されないことが明らかになった。このことは得られた生の時系列データを見ても明らかである。

ベネズエラのサバンナ (SCHARFFE *et al.*, 1990) やアマゾン川の氾濫原 (BARTLETT *et al.*, 1990) では土壌がメタンの放出源となっているためにメタン濃度の明瞭な日変化が観測される。BARTLETT *et al.* (1990) は論文の中でメタンの主たる消滅源であるOHラジカルの変化も

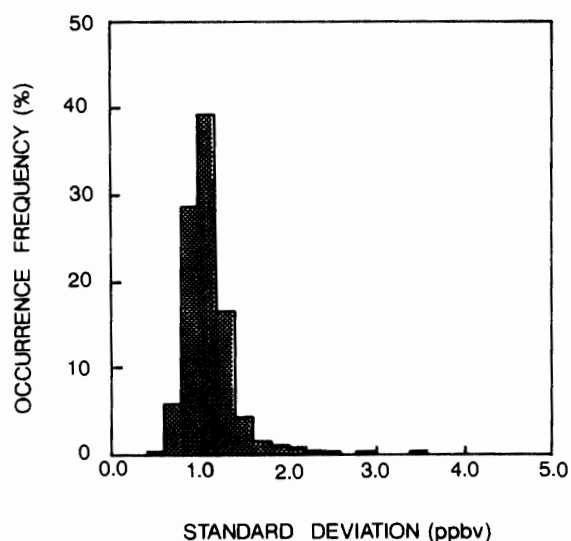


図2 昭和基地において1988年2月17日から1990年1月31日までの期間に得られたメタン濃度の日々の標準偏差のヒストグラム

Fig. 2. Histogram of daily standard deviations of atmospheric  $\text{CH}_4$  concentration observed at Syowa Station between 17 February 1988 and 31 January 1990.

メタン濃度の日変化の原因となっていると示唆している。昭和基地でもメタン濃度の日変化が観測されるかどうか調べるために、1988年2月から1989年1月までのデータを用いて、各時間のメタン濃度の日平均値からの偏差を月ごとに平均した。その結果のうち、冬の例として6月を、また夏の例として12月を図3に示す。この図から明らかなように、昭和基地では年間を通してメタン濃度の日変化は観測されず、一日中ほぼ一定した濃度が観測される。この結果から、昭和基地周辺には強いメタンの放出源がなく、メタンの主たる消滅源であるOHラジカルもメタン濃度の日変化を引き起こすような変化はしていないということが分かる。このような濃度の安定は、昭和基地がメタン濃度のバックグラウンドモニタリングにとって非常に優れた場所であることを裏付けている。

メタンの日平均濃度の変化を図4に示す。昭和基地ではメタン濃度が非常にきれいな季節変化を示し、経年的に増加していることも明らかである。メタン濃度の日々の変化はたいへん小

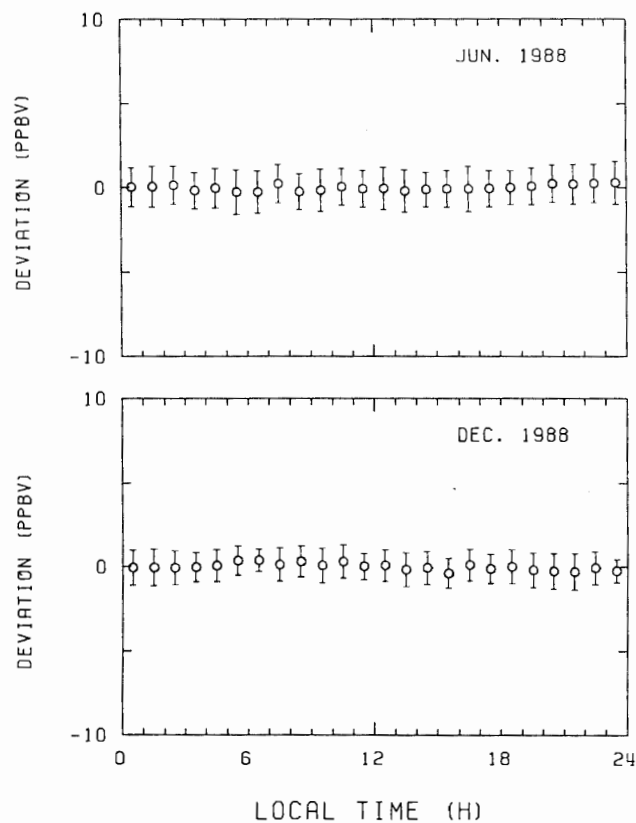


図3 昭和基地において1988年6月と12月に観測されたメタン濃度の日変化。各時間ごとのメタン濃度は、日平均濃度からの偏差を月平均したものであり、各点につけられた鉛直線分は標準偏差を表している。

Fig. 3. Monthly means of hourly  $\text{CH}_4$  deviations obtained at Syowa Station for December and June 1988. The hourly  $\text{CH}_4$  deviations of each day were calculated as hourly mean  $\text{CH}_4$  concentrations minus the daily mean  $\text{CH}_4$  concentrations. Vertical bars represent standard deviations.

さいが、この変化は同基地における  $\text{CO}_2$  濃度変化に見られたように (AOKI *et al.*, 1992a), 高・低気圧といった総観規模現象にともなう大規模な気団の交替によって引き起こされたものと推定される。

昭和基地におけるメタン濃度の季節変化成分と経年変化成分を分離するために、デジタルフィルターを用いたデータ処理法を適用した (cf. NAKAZAWA *et al.*, 1991). 図4には、この手法によって得られた日平均データへのフィッティング曲線と、それから季節変化成分を除いた経年変化曲線も示されている。メタン濃度の平均的な季節変化は1次と2次の調和関数で表されており、最低濃度が3月のはじめに出現し、最高濃度が9月の終わりに出現し、振幅は29.5 ppbv と求められている。

南極域におけるメタン濃度観測は、これまでにいくつかの基地で行われてきた。例えば、Palmar 基地では1982年から1983年にかけて連続観測がおこなわれており (ROBINSON *et al.*, 1984), グラブサンプリング法による観測はPalmar 基地と南極点で1983年から (STEELE *et al.*, 1989), Mawson 基地で1980年から (FRASER *et al.*, 1986) 実施されている。これらの基地におけるメタン濃度の季節変化は、最低濃度が2月終わりから3月にかけて出現し、最高濃度が9月から10月にかけて出現しており、昭和基地の結果とたいへんよく合っている。1983年から

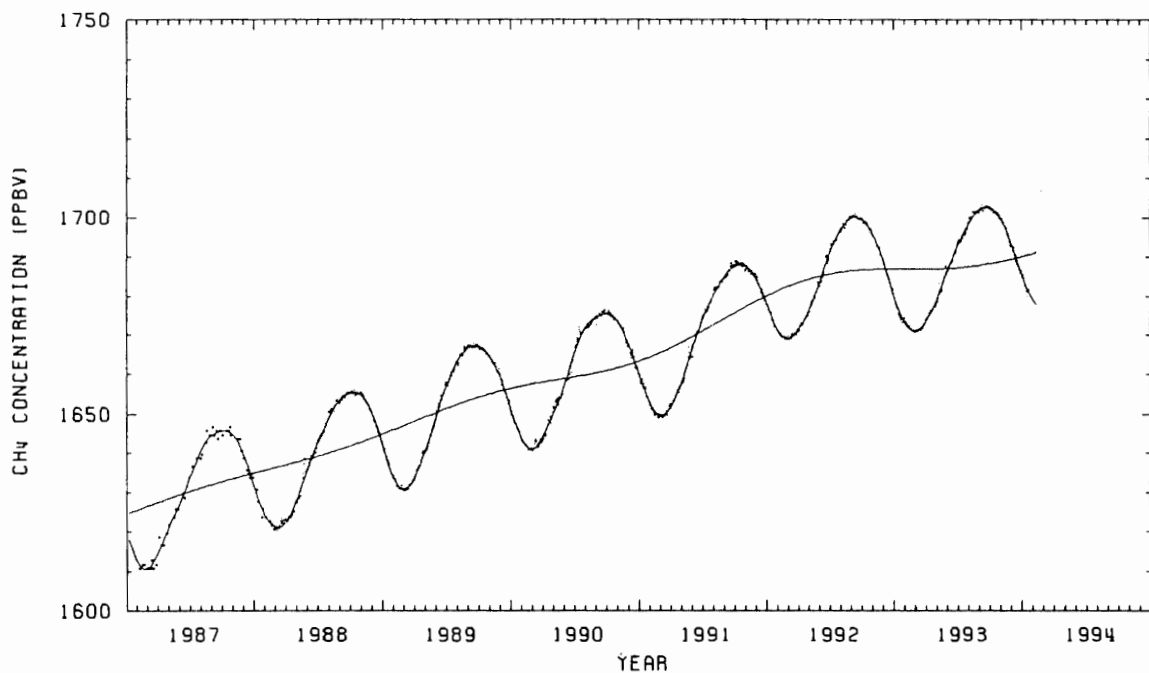


図4 昭和基地で得られたすべてのデータから計算されたメタン日平均濃度の変化。図中の実線はデータへのフィッティングカーブと経年変化成分を表している。

Fig. 4. Daily mean  $\text{CH}_4$  concentrations at Syowa Station obtained from all available data. The solid lines show the best fit curves to the data and the secular trends of  $\text{CH}_4$  concentration. The data obtained by grab sampling for the period February 1987 - January 1988 are also given in this figure.

1988年にかけて Palmar 基地と南極点で得られたメタン濃度の平均的な季節変化振幅は、それぞれ  $29.2 \pm 1.6$  ppbv と  $32.1 \pm 4.0$  ppbv であり (STEELE *et al.*, 1989), 昭和基地の結果とよく合っている。しかし、昭和基地の結果は Mawson 基地で 1980年から 1984年にかけて得られた 23 ppbv よりは大きく、Palmar 基地で連続観測によって得られた約 40 ppbv より小さい。

昭和基地で実測されたメタン濃度の季節変化の振幅と位相は、過去 6年間にわたりほとんど同じ値を繰り返しており、CO<sub>2</sub> 濃度の季節変化が年々変化している点とは異なっている。すなわち、観測された季節変化と平均的な季節変化の差はメタンの場合 5% 以内におさまっているが、CO<sub>2</sub> の場合には 15% と約 3 倍も大きくなっている。このことは、メタン濃度の季節変化が南半球で緯度によらずほぼ同じになっており、一方 CO<sub>2</sub> は南半球の緯度によって多少異なった季節変化をしているためではないかと思われる。すなわち、CO<sub>2</sub> は南半球でも空間的な濃度分布がある程度見られるために大気循環や気団交替の影響を受けやすく、逆にメタンは空間的に濃度が一様であるためそれらの影響を受けにくいのではないかと推定される。

1988年2月から 1993年1月にかけて昭和基地で得られたメタン濃度の平均的な年増加率は  $10.4$  ppbv yr<sup>-1</sup> であった。BLAKE and ROWLAND (1986) は 1978年から 1983年にかけて世界各地の対流圏で得られたメタン濃度を解析して当時の平均的な年増加率を約  $18$  ppbv yr<sup>-1</sup> と報告している。FRASER *et al.* (1986) も 1987年から 1984年にかけて、オーストラリアの Cape Grim での観測から同じ増加率を導いている。さらに、STEELE *et al.* (1987) は 1983年と 1984年の南極点における観測からメタン濃度の年増加率を  $15.6 \pm 0.5$  ppbv yr<sup>-1</sup> と報告している。したがって、最近の大気中におけるメタン濃度の増加傾向が最近しだいに鈍ってきていることが明らかになった。

昭和基地におけるメタン濃度の増加傾向が年々変動していることは図 4 から明らかである。メタン濃度の増加率の変化を図 5 に示す。濃度増加率は 1991年に非常に大きな値を示している。その後、増加率は急速に落ち込み、1992年から 1993年にかけてほぼゼロになった。同じようなメタン濃度増加率の高まりと落ち込みは、日本上空における航空機観測の結果にも現れており、このような変動が地球規模で起きていることが見いだされた。

図 5 は、メタン濃度と CO<sub>2</sub> 濃度の増加率変化の相互関係も示している。この図から明かなように CO<sub>2</sub> 濃度の増加率はメタン濃度の増加率と負相関の関係にあり、両者とも 2.3-2.8 年周期で増減を繰り返している (AOKI and NAKAZAWA, 1994)。このようなきれいな負相関が成り立つことから考えて、地球規模における CO<sub>2</sub> とメタンの収支バランスが、ある共通の原因で変化しているのではないかと推定している。CO<sub>2</sub> の増加率変動に関しては、CO<sub>2</sub> の炭素の安定同位体分析から、大気と海洋間よりもむしろ大気と陸上生物圏の CO<sub>2</sub> 交換が主要な役割を果たしていることが明らかにされた (NAKAZAWA *et al.*, 1993)。したがって、メタン濃度の増加率変動も陸上生物圏によるメタンの放出源強度の変動が原因となっている可能性が強いことが示唆される。このような陸上生物圏の CO<sub>2</sub> およびメタン収支の経年変化は、ENSO イベントなど



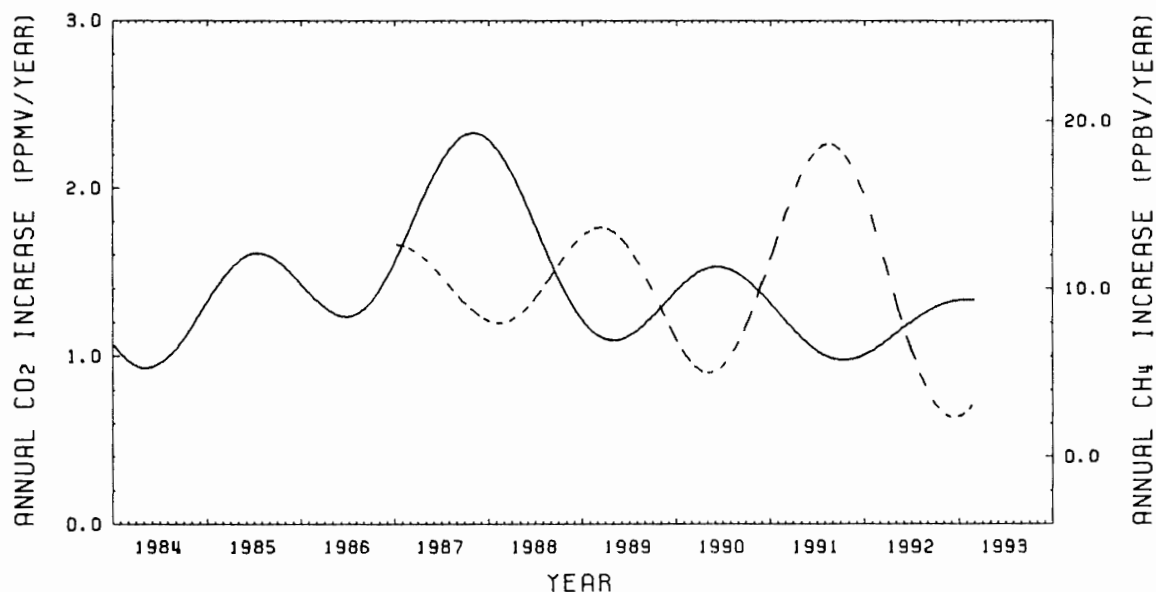


図5 昭和基地で得られたCO<sub>2</sub>濃度の増加率変化(実線)とメタン濃度の増加率変化(破線)

Fig. 5. Rates of annual increase of atmospheric CO<sub>2</sub> (solid curve) and CH<sub>4</sub> (dashed curve) observed at Syowa Station.

に伴うグローバルな気候変化によって引き起こされているものと推定される。このため、昭和基地におけるメタンおよびCO<sub>2</sub>の精度の高い観測は複雑な地球規模の炭素循環を解明するうえでたいへん重要な役割を演じているのである。

## 謝 辞

昭和基地においてメタン濃度連続観測装置の維持管理等に努力されました山内恭隊員、村山昌平隊員、清水明隊員、林政彦隊員、岩井邦中隊員、永尾一平隊員に感謝いたします。

## 文 献

- 青木周司・川口貞男 (1990): 大気中のメタン濃度高精度連続観測システムの開発。南極資料, **34**, 263-278.
- AOKI, S. and NAKAZAWA, T. (1994): Relationship between atmospheric CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations at Syowa Station, Antarctica. Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., **8**, 14-18.
- AOKI, S., NAKAZAWA, T., MURAYAMA, S., FUKABORI, M., YAMANOUCHI, T., MURAYAMA, H., SHIOBARA, M., KAWAGUCHI, S. and TANAKA, M. (1992a): Atmospheric carbon dioxide measurements at Syowa Station, Antarctica, 1984-1988. Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., **5**, 66-75.
- AOKI, S., NAKAZAWA, T., MURAYAMA, S. and KAWAGUCHI, S. (1992b): Measurements of atmospheric methane at the Japanese Antarctic Station, Syowa. Tellus, **44B**, 273-281.
- AOKI, S., NAKAZAWA, T., MURAYAMA, S. and KAWAGUCHI, S. (1992c): Precise measurements of atmospheric methane concentration at Syowa Station (69°00'S, 39°35'E), Antarctica. Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., **5**, 56-65.
- BARTLETT, K.B., CRILL, P.M., BONASSI, J.A., RICHEY, J.E. and HARRISS, R.C. (1990): Methane flux from

- the Amazon river flood plain: Emissions during rising water. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16773-16788.
- BLAKE, D.R. and ROWLAND, F.S. (1986): Worldwide increase in tropospheric methane, 1978-1983. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 43-62.
- EHHALT, D.H., ZANDER, R.J. and LAMONTAGNE, R.A. (1983): On the temporal increase of tropospheric CH<sub>4</sub>. *J. Geophys. Res.*, **88**, 8442-8446.
- FRASER, P.J., KHALIL, M.A.K., RASMUSSEN, R.A. and CRAWFORD, A.J. (1981): Trends of atmospheric methane in the southern hemisphere. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 1063-1066.
- FRASER, P.J., HYSON, P., RASMUSSEN, R.A., CRAWFORD, A.J. and KHALIL, M.A.K. (1986): Methane, carbon monoxide and methylchloroform in the southern hemisphere. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 3-42.
- KHALIL, M.A.K. and RASMUSSEN, R.A. (1983): Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.*, **88**, 5131-5144.
- MOLINA, M.J. and ROWLAND, F.S. (1974): Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810-812.
- NAKAZAWA, T., AOKI, S., MURAYAMA, S., FUKABORI, M., YAMANOUCHI, T., MURAYAMA, H., SHIOBARA, M., HASHIDA, G., KAWAGUCHI, S. and TANAKA, M. (1991): The concentration of atmospheric carbon dioxide at the Japanese Antarctic Station, Syowa. *Tellus*, **43B**, 126-135.
- NAKAZAWA, T., MORIMOTO, S., AOKI, S. and TANAKA, M. (1993): Time and space variations of the carbon isotopic ratio of tropospheric carbon dioxide over Japan. *Tellus*, **45B**, 258-274.
- RASMUSSEN, R.A. and KHALIL, M.A.K. (1981): Atmospheric methane (CH<sub>4</sub>): Trends and seasonal cycles. *J. Geophys. Res.*, **86**, 9826-9832.
- RASMUSSEN, R.A. and KHALIL, M.A.K. (1984): Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: Concentrations, trends and interhemispheric gradient. *J. Geophys. Res.*, **89**, 11599-11605.
- ROBINSON, E., BAMESBERGER, W.L., MENZIA, F.A., WAYLETT, A.S. and WAYLETT, S.F. (1984): Atmospheric trace gas measurements at Palmer Station, Antarctica: 1982-83. *J. Atmos. Chem.*, **2**, 65-81.
- SCHARFFE, D., HAO, W.M., DONOSO, L., CRUTZEN, P.J. and SANHUEZA, E. (1990): Soil fluxes and atmospheric concentration of CO and CH<sub>4</sub> in the northern part of the Guayana Shield, Venezuela. *J. Geophys. Res.*, **95**, 22475-22480.
- STEELE, L.P., FRASER, P.J., RASMUSSEN, R.A., KHALIL, M.A.K., CONWAY, T.J., CRAWFORD, A.J., GAMMON, R.H., MASARIE, K.A. and THONING, K.W. (1987): The global distribution of methane in the troposphere. *J. Atmos. Chem.*, **5**, 125-171.
- STEELE, L.P., LANG, P.M. and MARTIN, R.C. (1989): Atmospheric methane in Antarctica. *Antarct. J. U. S.*, **24**, 239-241.
- TANAKA, M., NAKAZAWA, T., SHIOBARA, M., OHSHIMA, H., AOKI, S., KAWAGUCHI, S., YAMANOUCHI, T., MAKINO, Y. and MURAYAMA, H. (1987): Variations of atmospheric carbon dioxide concentration at Syowa Station (69°00'S, 39°35'E), Antarctica. *Tellus*, **39B**, 72-79.
- WANG, W.-C. and MOLNAR, G. (1985): A model study of the green house effects due to increasing atmospheric CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and CFC<sub>1,3</sub>. *J. Geophys. Res.*, **90**, 12971-12980.

(1994年11月11日受付; 1997年1月29日改訂稿受理)