2008年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

大気および氷床コア試料の精密分析に基づく 揮発性有機化合物の地球化学的研究

斉藤拓也*

(2009年9月2日受付, 2009年10月14日受理)

Geochemical studies of volatile organic compounds based on precise analyses of air and ice core samples

Takuya Saito*

* National Institute for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

Volatile organic compounds (VOC) are ubiquitously trace species in the atmosphere and play a variety of roles in the chemistry of atmosphere, including as precursors of photochemical smog formation, carriers of ozone-destroying halogens into the stratosphere, and radiatively active gases that affect on the Earth's climate system. This review summarizes our geochemical studies regarding emission sources, transport processes, and past trend of VOC in the atmosphere. The major results are (1) vertical profiles of non-methane hydrocarbons over east Asia are caused mainly by the mixing of fresh emissions with aged air masses containing reactivitydetermined amount of photochemically aged non-methane hydrocarbons, (2) atmospheric concentration of methyl chloride, a naturally occurring ozone-depleting substance, was relatively constant, being similar to the present levels, during the pre-industrial Holocene, and (3) tropical plants produce methyl chloride with a biogenic mechanism and global methyl chloride emission by tropical plants represents 30-50% of the global emissions.

Key words: non-methane hydrocarbons, halocarbons, methyl chloride, stratospheric ozone, stable carbon isotope ratio, tropical plants

1. はじめに

地球の大きさをりんごに例えて、地球を取り巻く大 気の厚みはりんごの皮ほどだと言われる。本稿で取り 上げる揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compounds)は、その「薄皮」の主成分ですらない が、様々な物理・化学過程を通して薄皮にアクセント を加える隠し味となっている。

VOCは、常温で気体として存在する有機化合物の 総称で、大気中に千種類以上が存在している。メタン

* 国立環境研究所 〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2 は、大気中に最も大量に存在し、恐らく最も一般に知 られている VOC と言えるが、"VOC"はメタン以外 の成分を指す場合が多い。これは、メタンと比べて、 メタン以外の VOC の濃度レベルが3桁かそれ以上低 いことに加え、それらの性質が大きく異なるためであ る。それでは、どのような化合物が VOC に含まれる かと言うと、エタンやプロパンなどメタン以外の炭化 水素(非メタン炭化水素)、塩素や臭素などのハロゲ ンを含む炭化水素(ハロカーボン)、メタノールやア セトアルデヒドなどの含酸素 VOC、ジメチルスル フィドに代表される揮発性有機硫黄化合物などであ る。これらの VOC は、大気中に ppbv (体積混合比 で10億分の1)から pptv (1兆分の1)という極めて 低い濃度で存在しているが,それらの大気寿命は様々 で,一旦大気に放出されると数万年以上も大気中に留 まるパーフルオロカーボンのような長寿命成分から, わずか数分で消滅してしまうジヨードメタンのような 短寿命成分まである。大気への発生源も多岐に渡って おり,またその環境へのインパクトも様々である。本 稿では,VOCの中でも非メタン炭化水素とハロカー ボンについて,それらのユニークな挙動とこれまでに 著者らの研究によって得られてきた成果について述べ たい。

2. 非メタン炭化水素の炭素安定同位体比 と光化学的な年齢

非メタン炭化水素が初めて注目されたのは、スモッ グによる人体や植物への影響が大きな社会問題となっ ていた1940年代のロサンゼルスであった。Caltechの オランダ人科学者 Haagen-Smit は、大気中で光化学 的に生成したオゾンがスモッグの本体であり、その前 駆物質が自動車などから排出された非メタン炭化水素 と窒素酸化物であることを発見した(Haagen-Smit et al., 1952)。光化学的なオゾン生成は、大気中で炭化 水素が酸化分解することでスタートする。この反応で 生成した過酸化ラジカルは一酸化窒素(NO)を二酸 化窒素(NO₂)に変換し、次いでこのNO₂が光分解す ることで酸素原子が生成され、最終的に酸素原子と酸 素分子が結合することによりオゾンが生成される。こ うした一連の反応はメタンと非メタン炭化水素で同じ ように進行するが、非メタン炭化水素の方が極めて分 解されやすいため、その低い濃度レベルにも関わら ず、主要な「燃料」として光化学反応過程を駆動して いる。

こうした前駆体としての重要性に加え,非メタン炭 化水素は指標成分(トレーサー)としての有用性も 持っている。人為起源の非メタン炭化水素は,化石燃 料の生産や消費,バイオマス燃焼などから大気へ放出 されると,大気中では専ら酸化分解を受ける。非メタ ン炭化水素の分解は主にOH ラジカルとの反応によ るが,その分解され易さ(反応速度)はそれぞれの成 分で異なる。このため,例えばエタンとブタンでは,

ブタンの方が分解されやすいため、それらの組成比 (ブタン/エタン比)は発生源からの輸送中に少しず つ小さくなっていく。つまり、非メタン炭化水素の組 成比は、それらを含む空気塊の光化学的な年齢や履歴 を示すトレーサーとして用いることができる (e.g.,

Parrish et al., 1992; Saito et al., 2000)。逆に, 空気 塊の輸送時間を別の方法で求めることができれば,非 メタン炭化水素の組成比の変化から OH ラジカルの 平均的な濃度を推定することも可能となる。OH ラジ カルは大気の主要な酸化剤であるが、その濃度を直接 測定することが困難なため、このような推定法が用い られてきた (e.g., Blake et al., 1993)。また, OH ラ ジカルに対してほとんど同じ反応速度で分解する2成 分を組み合わせると、その組成比の変化から、異なる 発生源の影響を分離したり (e.g., Saito et al., 2004),塩素原子や NO3ラジカルなど OH ラジカル以 外の濃度の推定にも用いることができる (e.g., Jobson et al., 1994)。このように、非メタン炭化水素 は大気の酸化能や空気塊の輸送過程のトレーサーとし て広く用いられてきた。しかし、その組成比を「時 計」として用いる場合には,空気塊の混合,特に光化 学的な年齢の異なる空気塊が混合する影響を定量的に 評価できないことによるあいまいさが指摘されていた $(e.g., McKeen and Liu, 1993)_{\circ}$

90年代後半に登場した非メタン炭化水素の炭素安 定同位体比(δ¹³C)は、大気諸過程の解析に新たな情 報を与えるトレーサーとして注目された(Rudolph et al., 1997)。Tsunogai et al. (1999)は、海洋大気に 含まれるエタンなどの
る¹³Cが陸から遠ざかるにつれ て上昇することを見出し、δ¹³Cが光化学反応に関す る情報を持つことを示した。一方, δ¹³C 測定法の開 発者である Rudolph らのグループは、バイオマス燃 焼や自動車の排ガスなどの主要な発生源について,非 メタン炭化水素のδ¹³C 測定を実施し,発生源のδ¹³C が比較的一様であることを明らかにした (Czapiewski et al., 2002; Rudolph et al., 2002)。 ‡ た, 非メタン炭化水素の分解過程を模擬した室内実験 からは, 分解に伴う同位体効果が実大気中で検出する のに十分な大きさを持つことがわかってきた (Anderson *et al.*, 2004; Rudolph *et al.*, 2000) $_{\circ}$ $\stackrel{\sim}{\sim}$ $\stackrel{\circ}{\supset}$ して積み重ねられてきた発生源のδ¹³Cおよび分解時 の同位体効果に関する基礎的な情報を用いて,

Rudolph et al. (2000) では都市大気中の非メタン炭 化水素のδ¹³C から,個々の炭化水素の光化学的年齢 が推定できることを示した。この手法は,大気中の非 メタン炭化水素のδ¹³C の変化(発生源のδ¹³C との 差)が,排出後に大気中で受けてきた酸化分解の程度 を反映することを利用したもので,空気塊が混合した 場合でも個々の成分について平均的な光化学的年齢を 見積もることができる。Saito *et al.* (2002) は,こ の手法を発生源から遠く離れた海洋上の大気試料に適 用し,それらに含まれる非メタン炭化水素の光化学的 な年齢を算出した。その結果は,エタンが半球スケー ルの大きな輸送を反映しているのに対し,n-ブタン はよりローカルな発生源の影響を強く受けていること を初めて示した。同じ空気塊に含まれていても,個々 の炭化水素の年齢が大きく異なっていたのである。し かし,こうした観測は地表付近に限られ,非メタン炭 化水素の長距離輸送過程を明らかにする上で重要な自 由対流圏など,上空における観測例はなかった。

このような状況の中,アメリカを中心として日本を 含む東アジア諸国が参加する大規模な大気観測プロ ジェクト (ACE-Asia: Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment)が企画された。ACE-Asiaの主な目的は,急速な経済発展が続く東アジア 地域においてエアロゾルの化学組成と物理的特性を明 らかにすることであったが,非メタン炭化水素がエア ロゾルの前駆体として作用することも奏功して,この プロジェクトに参加する機会を得た。ACE-Asia 期間 中,ロッキード社製の大型輸送機 C-130ハーキュリー ズに,真空排気したステンレス製キャニスターを搭載 し,計6回のフライトにおいて日本海や黄海,そして 東シナ海の上空大気を採取した。

C-130輸送機の母港となったアメリカ海兵隊岩国基 地から次々に送られてくる大気試料を分析したとこ ろ, 非メタン炭化水素の濃度は地表付近から上空にか けて減少する傾向を示していた (Fig. 1, Saito et al., 2009)。そのような高度分布は以前からよく知られて いたもので、地表に主な発生源があることを示してい る。ところが、それらのδ¹³Cは化合物によって大き く異なっていた。エタンとアセチレンのδ¹³C は地表 付近から上空にかけて上昇するが、n-ブタンとn-ペ ンタンについては、多少のゆらぎはあるものの、その δ¹³C は高度に対して明瞭な傾向を示していない。同 様な高度プロファイルは、δ¹³Cの変化から推定した 個々の非メタン炭化水素の光化学的な年齢にも見られ た (Fig. 2)。比較的長寿命 (0.5~2ヶ月) なエタン とアセチレンの年齢は地表付近(約8日)から高度6 km(約20日)にかけて高くなるのに対し、大気寿命 が数日程度と短い n-ブタンと n-ペンタンの年齢は4 日前後でほぼ一様だったのである。また、それらの平 均的な年齢には大気中での反応性が低い成分ほど高く なる傾向が見出された(Fig.3)。

これらの結果から、非メタン炭化水素など VOC の 輸送過程について以下のことが明らかとなった。上空 を流れる空気塊には、大気へ排出されてから地球を (経度方向に) 何周もした「古い」エタンとアセチレ ンが残っており、これら「古い」グループと観測域直 下の東アジア域から排出された「新しい」グループの 混合が, 観測された光化学的年齢の高度に対する上昇 傾向を生み出している。一方,寿命の短い n-ブタン と n-ペンタンは、上流の発生源から東アジア域上空 まで輸送される過程で分解され、枯渇してしまってい るため、東アジア域から排出された「新しい」ブタン とペンタンは、これらを含まない(ゼロバックグラウ ンド)大気と鉛直的に混ざることになる。この結果, 数日程度の比較的新しい n-ブタンおよび n-ペンタン が自由対流圏においても優占したのである。つまり、 非メタン炭化水素の高度プロファイルは、非メタン炭 化水素をそれらの反応性に応じた量だけ含んだ上空の 空気と、地表の発生源からのフレッシュな排出との鉛 直混合によって主に決められていることがわかった。

こうした空気塊の混合は、炭化水素の時計同士のず れを生む原因となっていることも示唆された。Fig.4 は、前述のエタンの*る*¹³C(¹³C₂H₆/¹²C₂H₆)による光化 学的な年齢を、これまで広く用いられてきた組成比 (n-ブタン/エタン比)の変化を基に算出した年齢 と直接比較したものである。年齢が概ね一週間以下の データは比較的良い一致を示すが、それより長いとほ とんどのデータが1:1の点線より上側に外れているの がわかる。これは、Fig.5に簡単なミキシングモデル で示すように、新しい空気塊と古い空気塊の混合にお いて、古い空気塊の年齢が古くなるほど、その中に含 まれる n-ブタンが枯渇していくため, 混合後の空気 塊の年齢にエタンがより大きく寄与し,結果として年 齢が過小見積されたことによる。一方、 δ^{13} Cでは、 ¹³C₂H₆と¹²C₂H₆のOHに対する反応性の差が非常に小 さいため、古い空気塊においてもこれらがほぼ等しく 寄与し、みかけの年齢を引き下げる効果を最小限に抑 えたのである。また、ミキシングモデルにおいて希釈 空気塊の相対的な量を変えた計算を行い、これらを観 測と比較したところ,フレッシュな汚染空気塊が大量 の希釈空気塊によって薄められることが、これら時計 のずれを引き起こしていることが示唆された (Fig. 4)_°

ACE-Asia で活躍した C-130輸送機であったが, ターボプロップエンジン4基をもってしても,その巨



Fig. 1 Vertical trends of mixing ratios of ethane, acetylene, *n*-butane, and *n*-pentane and their stable carbon isotopic ratios in air samples from the ACE-Asia research flights (solid grey circles). Error bars of the grey circles denote 1σ uncertainty of the individual isotope measurements. Solid large circles (black) show mean mixing ratios and isotopic ratios for intervals of 1 km altitude; horizontal error bars indicate standard deviation. V-PDB = Vienna Pee Dee Belemnite (from Saito *et al.*, 2009).



Fig. 2 Vertical profiles of estimated photochemical ages (solid grey circles) for (a) ethane, (b) acetylene, (c) *n*-butane, and (d) *n*-pentane determined from δ^{13} C. Error bars of the solid grey circles show overall uncertainties of the photochemical ages calculated using the error propagation technique. Solid large circles (black) show the mean photochemical age at intervals of 1 km altitude; horizontal error bars indicate one standard deviation from the mean (from Saito *et al.*, 2009).



Fig. 3 Average photochemical age estimated using the δ^{13} C value of non-methane hydrocarbons during the research flights versus their rate constants for reaction with OH radicals (from Saito *et al.*, 2009). Error bars show 95% confidence intervals.

体を高度8 km まで持ち上げるのがやっとであり, 観 測域は自由対流圏に限られていた。しかし, その後, 宇宙開発事業団 (NASDA, 現在の JAXA) が実施し た航空機観測プロジェクト (PEACE: Pacific Exploration of Asian Continental Emission) では, 高度 約14 km まで飛行可能なビジネスジェット機である ガルフストリーム II を使って, 地表付近から下部成層 圏に至る非メタン炭化水素の δ^{13} C プロファイルを得 ることに成功した (Saito *et al.*, in preparation)。

3. 氷床コア中の気泡分析による過去の 塩化メチル濃度の復元

非メタン炭化水素の安定同位体比に関する研究で学 位を取得した著者は、ポスドクフェローとして国立環 境研究所に移ったことを機会に、研究対象を過去の大 気環境に広げた。極域に降る雪とそこに含まれる空気 は、上に雪が降り積もることで圧密を受け、ある深さ 以下で空気は気泡として氷床中に閉じ込められる。こ うしてできた気泡は、「空気の化石」とも呼ばれ、こ の気泡の分析は過去の大気の様子を直接知ることので きるほとんど唯一の手段と言える。しかし、氷床コア を用いた過去の気体成分に関する研究は、二酸化炭素 やメタンなど大気中に比較的高い濃度で存在する温室



Fig. 4 Correlation of the photochemical ages estimated from δ^{13} C of ethane with those estimated from n-butane/ethane ratios. Error bars show overall uncertainties of the photochemical ages. Curves are the calculated photochemical ages using a very simple mixing model (Fig. 5). Fresh emissions mixed with diluting air masses making up 50%, 90%, and 99% of the total volume after mixing are shown (modified from Saito *et al.*, 2009).

効果気体などに限られ、大気中濃度が ppbv 以下の VOC への応用は遅れていた。そうした折、アメリカ 海洋大気局の Butler らは、積雪から氷に至る密度の 大きな積雪層(フィルン)から過去の大気を採取し、 成層圏オゾン破壊に関与するハロカーボンの20世紀 におけるトレンドを復元した(Butler et al., 1999)。 その結果は、人為起源のフロン類の濃度が20世紀初 頭から現在にかけて急激に増加するのに対し、塩化メ チルは20世紀を通じて一様な濃度を保持していたこ とを示した。これは、人為起源のフロン類が存在しな かった過去の大気において、自然起源の塩化メチルが 成層圏オゾンの消長を担う最も重要なハロカーボンで あったことを示唆するものであった。しかし、まだ誰 もフィルンの下に眠る氷床コアのデータを発表してい なかった。

そこで,自然起源の成層圏オゾン破壊物質である塩 化メチルにターゲットを絞り,氷床コアからの空気抽 出法の検討と極少量の空気試料に対応した測定装置の



Fig. 5 Apparent age of new air masses formed by mixing equal amount of fresh emissions and diluting air versus the age of the diluting air masses. Ages were calculated using a very simple mixing model and two indicators (from Saito *et al.*, 2009).

開発に取り掛かった (Saito et al., 2006)。空気抽出 法には、二酸化炭素やメタン用として開発された二つ の方法, すなわち, 氷を溶かして中の空気を取り出す 融解法と,氷を細かく切削する切削法がある (Nakazawa et al., 1993)。融解法は室温の研究室内 で快適に抽出作業が行える上、真空容器の中で高圧の 気泡が破裂する「プチプチ」というポップコーンがは ぜるような音は気分を高揚させる効果もあった。しか し,標準ガスなどを用いた実験の結果,残念ながら融 解法では塩化メチルが変質してしまうことがわかっ た。一方の切削法は、-20度以下(送風機による強 風のため、体感温度は-30度以下)に保たれた低温 室にて氷床コアの整形から抽出までを行うものであっ たが、塩化メチルを含む気泡を変質することなく抽出 できることから、こちらを採用することとした。この ようにして氷床コアから抽出できる空気量は、一試料 当たり20~30 ml 程度と限られていたため、試料を損 失することなく濃縮できるよう真空ラインからなる大 気濃縮装置を新たに開発し、高感度なガスクロマトグ ラフ/質量分析計と組み合わせた。

この装置を用いて, 南極で掘削された幾つかの氷床 コア試料について分析を行ったが, 氷床斜面で掘削さ れたそれらのコアは氷床が複雑に流動した影響を受け ており,正確な年代を知ることが難しかった。その 後,氷床流動の影響をほとんど受けていない東南極大 陸のドーム頂上において掘削されたドームふじコア (渡邉ら,2002)を幸運にも利用できることになり, 過去8万年間分のコア試料の分析を行った。すると, 現在から過去一万年前までの間,塩化メチル濃度が現 在とほぼ同じ約530 pptvに保たれていたことが初め て明らかとなった(Fig. 16, Saito et al., 2007)。こ の過去一万年間は現在へと続く比較的温暖な間氷期 (完新世)に相当することから,塩化メチルの自然発 生源と消失反応相手である OH ラジカルの大気濃度 が現在と同じようにバランスしていた可能性がある。

一方,それ以前の寒冷な時期(最終氷期)にはその 様相が一変していた。氷期のコアでは,塩化メチル濃 度が非常に高く,変動も極めて大きかったのである。 特に約2~3万年前の最終氷期最寒期には4500 pptvを 越えるような濃度の塩化メチルが検出された。一般 に,氷期に形成された氷は高濃度のダストなどを大量 に含んでいるが,そうした不純物は氷床中での N₂O などの微量気体成分の生成に関与していることが知ら



Fig. 6 Measured methyl chloride concentrations and δ^{18} O values of ice (Watanabe *et al.*, 2003) over the past 80 kyr deduced from the Dome Fuji ice core (open circles, Holocene data; filled circles, last-glacial data). Dash line indicates the methyl chloride concentrations after correction for production in the ice (from Saito *et al.*, 2007).

れていた。このため、塩化メチルもそのような影響を 受けた可能性が疑われた。Fig. 7では,不純物の一つ であり,陸起源ダストのトレーサーでもあるカルシウ ムイオンの濃度を塩化メチルと共に氷床コアの深度に 対してプロットしたものである。この図から、高濃度 な塩化メチルのピークがカルシウムイオンのピークと 対応していることがわかる。一見、ある時期に大気中 の塩化メチルとカルシウムイオンの濃度がそろって高 かったことを示しているように思える。しかし,積雪 から氷に至る過程を考えると、 カルシウムイオンが雪 と共に積もっていくのに対し、ガスである塩化メチル は気泡が完全に閉じるまでの間に大気と混ざるため, 同じ深度にある空気とその周辺の氷の年代は、空気の 方が若くなるのである。この年代差はドームふじコア では実に4000年にも相当する (Kawamura et al., 2003)。従って、この深度分布に見られる両者の相関 は、何らかの反応により塩化メチルが氷床中で生成し たことを示唆していた。

氷床の奥深く,極低温で生物活動がほとんどないような環境において、塩化メチルを生成した可能性のあるメカニズムとして、無機的な塩化メチル生成が考えられた。これは、土壌中における塩化メチルの生成メカニズムとして提案されたもので、フミン酸のような有機物、塩化物イオン、そして電子受容体として働く三価鉄などから化学反応により塩化メチルを生成する



Fig. 7 Comparison of variations of methyl chloride and Ca^{2+} (Watanabe *et al.*, 2003) as a function of depth. Mean Ca^{2+} values (open circles) over the depth intervals corresponding to those of the methyl chloride data points are also shown (from Saito *et al.*, 2007).

ものである (Keppler et al., 2000)。氷床中には, 塩 化メチルを生成するのに十分な量の塩化物イオンが存 在することに加え、氷期には陸起源ダストとして鉄や 有機物が供給されていたと考えられる。そこで、この 反応のみによって氷床中で塩化メチルが生成されたと 仮定すると、陸起源ダストのトレーサーであるカルシ ウムイオンと塩化メチルの関係から,最終氷期の塩化 メチルの平均濃度は間氷期より3割ほど高かったと推 定された。最終氷期には、塩化メチルの除去を担う OH ラジカルの大気濃度が現在より高かったと考えら れていることから (Martinerie et al., 1995), 何らか の自然発生源からの塩化メチル放出量が氷期に増大し た可能性がある。しかし、上記以外のプロセスによっ て塩化メチルの現場生成が引き起こされた可能性も残 されており, 氷期の塩化メチル濃度がどの程度であっ たかは、今後の課題である。

4. 熱帯植物から大気へ放出される塩化 メチル

南極ドームふじ氷床コアの分析結果は、大気中の塩 化メチルが少なくとも過去1万年の完新世において、 安定した濃度レベルで推移していたことを示した。そ れでは、どのような発生源がその大気濃度を維持して きたのだろうか? 実は、塩化メチルの発生源につい てはよくわかっていない点が多く、議論の対象となっ ている。

大気中で初めて塩化メチルを検出したのは、ガイア 仮説の提唱者として 有名な Lovelock で あった (Lovelock, 1975)。この論文で Lovelock は、自らが 開発した高感度な電子捕獲型検出器(ECD)を使っ て海洋大気中の塩化メチルの分布を調べ、海洋が塩化 メチルの主要な発生源であろうと述べている。その 後、この海洋起源説が支持されてきたが、90年代半 ばに実施された海洋観測の結果,海洋から大気への塩 化メチルの放出量が、それまで考えられていたより ずっと小さいことが報告された (Moore et al., 1996)。これにより、突然、塩化メチルの全発生源の およそ半分がミッシングソースとなったのである。こ の問題を解決するため、幾つかの新しい発生源が報告 されたが (e.g., Keppler et al., 2000), その中でも Yokouchi et al. (2002) によって見出された熱帯植物 による大量の塩化メチル放出は、ミッシングソースの ほとんどを説明できる可能性を持った有力なもので あった。しかし,熱帯植物からの塩化メチル放出過程 についてはほとんど何もわかっておらず,また,グ ローバルな熱帯植物からの放出量は一桁という極めて 大きな誤差を伴っていた。

そこで, Saito et al. (2006) では, まず, 熱帯植 物からの塩化メチル放出過程を調べるため、主要な塩 化メチル放出植物である木性シダを用いた観測を行っ た。およそ3億6000年前から地球上に存在する木性シ ダは、「生きた化石」とも呼ばれ、成長すると高さ15 mにも達する大型のシダ植物である。「恐竜展が開催 されると、(それらしい雰囲気を出すために)時々売 れる|という木性シダ(ヒカゲヘゴおよびクロヘゴ) の鉢植えを入手し、国立環境研究所の大型温室内で生 育させながら、塩化メチルの放出量の日変化を観測し た。そうしたところ、塩化メチルの放出量は、ヒカゲ ヘゴでは日中に減少し、クロヘゴでは日中に増加する という異なったパターンを示した。この結果は、日中 の気温の増加に対してそれぞれの木生シダが異なる応 答を示すことを示唆している。その後、温室内の気温 を一定に保った実験を行ったところ、どちらの植物も 日中に塩化メチルの放出量を減少させることが明らか となった。それまでに知られていた植物起源 VOC の 放出量の日変化は、日射や気温がピークを迎える日中 に最大となるものであるため、熱帯植物起源の塩化メ チルに見られたこの日変化は非常に特異なものだと言 える。

なぜそのような日変化を示すのか、これまでのとこ ろ原因はわかっていないが、その特異なパターンか ら,熱帯植物による塩化メチル生成機構についての新 たな知見が得られた。それまで植物による塩化メチル の生成機構には、生物的生成と非生物的生成の2種類 が提案されていた。生物的メカニズムでは、S-アデ ノシルメチオニン (SAM) がメチル基供与体となり, メチル基転移酵素の働きによってメチル基と塩化物イ オンから塩化メチルが生成する。一方、非生物的メカ ニズムでは、植物の細胞壁を構成するペクチンがメチ ル基供与体となり、その末端のメトキシ基が酵素の介 在なしに塩化物イオンと反応する。この非生物的生成 メカニズムは化学反応であるため,温度が高いほど反 応がよく進むはずである。しかし、観測された塩化メ チル放出量の日変化は葉温が高くなる日中に減少して いることから、非生物的生成(化学反応)よりも生物 的生成メカニズムによって塩化メチルが主に生成され ていることが示唆された。熱帯植物による塩化メチル 生成メカニズムについては、その後、メチル基を安定 同位体でラベルしたメチオニンを植物に添加する実験 を行い,生物的な塩化メチル生成メカニズムを支持す る結果を得た(Saito *et al.*, in preparation)。

熱帯植物による塩化メチル生成メカニズムの研究に 続いて,熱帯植物起源の塩化メチルの放出量を明らか にするための研究に取り組んだ。当時、熱帯植物から の大量の塩化メチル放出が発見されたことで、ミッシ ングソース問題は解決に向かうと思われていた。しか し, Keppler et al. (2005) が, 大気中の塩化メチル のδ¹³Cと消失過程に伴う大きな同位体分別効果など を基に、塩化メチルの最大発生源は極めて軽いδ¹³C を持つ枯葉であろうと報告したことで、塩化メチルの 発生源に関する議論が一層複雑になった。しかしこの 論文では、

東南アジア熱帯林のバイオマスの三分の一 を占めるフタバガキ科樹木など、主要な塩化メチル放 出植物についてのδ¹³C データが含まれていないこと による大きな不確実性があると考えられた。そこで、 新たに塩化メチルのδ¹³C 測定法を開発し,温室で生 育したフタバガキ科樹木や木性シダなど、数種の熱帯 植物から放出されたガスの分析を行った(Saito and Yokouchi, 2008)。その結果,熱帯植物から放出され る塩化メチルの δ^{13} Cは、-65.2‰(Dipterocarpus sublamelatus) <math> b - 111.0 % (Neobalanocarpus hemii)と非常に低いことがわかった(Fig. 8)。これ らを使って収支バランス解析を行ったところ、グロー バルな熱帯植物起源の塩化メチル放出量は年間150~



Fig. 8 Stable carbon isotope ratios of methyl chloride emitted from glasshouse-grown tropical plants (from Saito and Yokouchi, 2008).

300万トンに上ることが明らかになった。これは枯葉 による塩化メチル放出量を凌ぐものである。

このように、塩化メチルの発生源としての役割が注 目されてきた熱帯植物であるが、それらが生息する熱 帯林については、塩化メチルの発生源としての評価が 十分に行われてこなかった。この原因の一つは、それ まで実際の熱帯林において塩化メチルに関するフィー ルド調査が実施されてこなかったことにある。また、 熱帯林からの塩化メチル放出量の把握を困難なものに している原因として,熱帯林生態系の生物多様性があ る。熱帯林には多種多様な熱帯植物が存在し、それぞ れの植物が種ごとあるいは個体ごとに異なる速度で塩 化メチルを放出する。更に熱帯林には、枯葉・落葉や 木材腐朽菌などの熱帯植物以外の塩化メチル発生源も 存在し、森林土壌は逆に塩化メチルの吸収源として働 く。このため、個々の発生源あるいは消失源の積み重 ねにより、熱帯林全体からの塩化メチル放出量を定量 することは極めて困難である。そこで、Saito et al. (2008)では、森林樹冠レベルの大気観測というトッ プダウン的な手法に基づいて,熱帯林生態系全体から の塩化メチル放出量の定量を試みた。

フラックス観測を実施した半島マレーシア・パソ森 林保護区の様子を Fig. 9(a) に示す。パソは、マレー シアの首都クアラルンプールの南東約150 km に位置 する熱帯林であり、代表的な塩化メチル放出種である フタバガキ科樹木が優占する。フラックス観測は、パ ソ森林保護区内の観測タワー(高さ52m, Fig.9(b)) において実施し、森林の平均樹高(約35m)より高 い45 m と52 m, そしてタワー頂上からポールで延長 した60mの3高度で大気をキャニスターに採取し た。観測期間中には、水分を求めて眼球に飛び込んで くる無数の Stingless Bee, 猛毒を持つとされるライ トグリーン色をした蛇のタワー訪問、そしてテナガザ ル軍団による観測器材へのいたずらなどに悩まされた が、オランアスリ(マレー語で先住民の意味)の協力 を得て、計7回のプロファイル観測に成功した。その 結果を Fig. 10に示す。高さ45 m で非常に低い濃度が 見られた1プロファイルを除くと、塩化メチルの濃度 は650~750 pptv と比較的高く, 高度に対してわずか に減少する傾向を示した。この濃度勾配からフラック スを計算するため、微気象学的傾度法を用いた。この 手法は、気体成分のフラックスが濃度勾配に比例する ことを利用したもので,フラックスは濃度勾配と渦拡 散係数の積で表される。ここでは, 塩化メチルの渦拡



Fig. 9 Views of (a) Pasoh Forest Reserve, a primary lowland mixed forest dominated by Dipterocarpaceae, in Peninsular Malaysia, (b) a 52 m tower at Pasoh Forest Reserve.



Fig. 10 Measured vertical profiles of methyl chloride above the forest canopy at the Pasoh Forest Reserve in Peninsular Malaysia in December 2007 (from Saito *et al.*, 2008).

散係数を推定するため,まず顕熱の渦拡散係数を渦相 関法による顕熱フラックスと顕熱の傾度の関係から求 め,これが塩化メチルの渦相関係数と等しいと仮定し た(修正ボーエン比法)。これにより,パソ熱帯林か らの塩化メチル放出量(中央値)は14 μg m⁻²h⁻¹と推 定された。

この熱帯林生態系全体のフラックスを熱帯植物のみ によるフラックスと比較するため、同サイトにおいて 熱帯植物の葉を採取し、個葉からの塩化メチル放出量 を観測した。117種の熱帯植物について調査したとこ ろ、そのうちの約2割の植物種(主にフタバガキ科樹 木)が塩化メチルを放出していることがわかった。こ の結果を、森林のバイオマス情報を用いて単位面積当 たりのフラックスに換算すると、5~39 µg m⁻²h⁻¹と なった。これは、熱帯林全体からのフラックスと比較 的良く一致することから、熱帯植物が熱帯林における 主要な塩化メチルエミッターであると考えられる。

また,得られた樹冠レベルのフラックスをグローバ ルに外挿したところ,塩化メチルの全発生量の約3割 に相当する約130万トンもの塩化メチルが,グローバ ルな熱帯林から一年間に放出されていることが示され た。この推定値は、上述の安定同位体を用いた結果と も概ね一致する。これらの結果を総合すると,熱帯植 物は塩素換算で概ね100万トン以上の塩素を大気へ放 出していることになる。これは地球化学的な塩素の循 環という観点からも無視できない莫大な量である。な ぜ熱帯植物が,それも特定の種のみが,このように大 量の塩化メチルを放出するのだろうか。この単純な問 いに、まだ答えることができない。

5. おわりに

現在の特色ある地球の大気環境は生物たちが作り出 してきたものである。その生物たちの作品とも言える 自然起源の VOC は、物理・化学的な諸過程を通し て、大気環境を多様で複雑、かつ賑やかなものにして きた。一方、比較的最近になって人類が作り出した作 品である人為起源の VOC は, "miracle compound" と持て囃されたフロンがオゾン層に大きな穴を開けて しまったように、これまで築き上げられてきた大気-自然生態系のやり取りとなかなか調和できずにいる。 生物たちとうまくやっていくためには、まず生物たち の生活をよく観察し、その上で人間活動が地球環境に 対してどの程度の摂動を与えうるのか理解を深める必 要があるだろう。そのためには、対象を化学的に分析 し, 化学物質の濃度や同位体比の変化, あるいは分布 などから現象を理解する地球化学的手法と地球化学的 思考を軸に、その他の様々なアプローチを組み合わせ て研究を進めていくことが今後益々重要になるだろう と思われる。

謝 辞

学生時代の指導教官であり,地球化学を研究する機 会と VOC の地球化学をテーマとして与えていただい た河村公隆教授(北海道大学),この分野に入った時 から現在に至るまで VOC 研究の基礎とその面白さを 教えていただいている横内陽子博士(国立環境研究 所)に感謝いたします。また、これまで次の方々に特 にお世話になりました:地球化学的な考え方を始め, 多くのご指導を頂いた中塚武教授(名古屋大学),大 河内直彦博士(海洋研究開発機構),持田陸宏准教授 (名古屋大学),貴重な安定同位体比測定の機会を与 えて頂き, 主に分析法についてご指導頂いた角皆潤准 教授(北海道大学),蒲生俊敬教授(東京大学),吉田 尚弘教授(東京工業大学), ACE-Asiaの lead scientist で,思うような観測をできずにいた著者を "When life gives you lemons, make lemonade!"と励まして くださった Barry J. Huebert 教授(ハワイ大学), 日 夜共に議論し,最終的に選んだ教科書が難しすぎたこ とだけが理解できた自主ゼミを一緒に進めてくれた成 川正広博士 (IHI), 松永壮博士 (石油産業活性化セ ンター) ら研究室の後輩たち。ACE-Asia では、 植松

光夫教授(東京大学),松枝秀和博士(気象研究所), 氷床コアの研究では、中澤高清教授、青木周司教授 (東北大学),マレーシア熱帯林の観測では、奥田敏 統教授(広島大学),小杉緑子助教,谷誠教授(京都 大学)に多大なご協力をいただきました。また、本研 究の試料の採取,特に氷床コア試料においては、南極 越冬隊員を始めとする関係者の方々に大変お世話にな りました。

文 献

- Anderson, R. S., Huang, L., Iannone, R., Thompson,
 A. E. and Rudolph, J. (2004) Carbon kinetic isotope effects in the gas phase reactions of ligh talkanes and ethene with the OH radical at 296 +/-4 K. Journal of Physical Chemistry A 108 (52), 11537-11544.
- Blake, N. J., Penkett, S. A., Clemitshaw, K. C., Anwyl, P., Lightman, P., Marsh, A. R. W. and Butcher, G. (1993) Estimates of Atmospheric Hydroxyl Radical Concentrations from the Observed Decay of Many Reactive Hydrocarbons in Well-Defined Urban Plumes. Journal of Geophysical Research-Atmospheres **98** (D2), 2851– 2864.
- Butler, J. H., Battle, M., Bender, M. L., Montzka, S. A., Clarke, A. D., Saltzman, E. S., Sucher, C. M., Severinghaus, J. P. and Elkins, J. W. (1999)
 A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air. *Nature* **399** (6738), 749–755.
- Czapiewski, K. V., Czuba, E., Huang, L., Ernst, D., Norman, A. L., Koppmann, R. and Rudolph, J. (2002) Isotopic composition of non-methane hydrocarbons in emissions from biomass burning. *Journal of Atmospheric Chemistry* 43 (1), 45– 60.
- Haagen-Smit, A. J., Darley, E. F., Zaitlin, M., Hull,
 H. and Noble, W. (1952) Investigation on Injury
 to Plants from Air Pollution in the Los Angeles
 Area. *Plant Physiology* 27 (1), 18–34.
- Jobson, B. T., Niki, H., Yokouchi, Y., Bottenheim, J.,
 Hopper, F. and Leaitch, R. (1994) Measurements of C2-C6 hydrocarbons during the Polar
 Sunrise 1992 Experiment Evidence for Cl

atom and Br atom chemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **99** (D12), 25355 –25368.

- Kawamura, K., Nakazawa, T., Aoki, S., Sugawara, S., Fujii, Y. and Watanabe, O. (2003) Atmospheric CO₂ variations over the last three glacial -interglacial climatic cycles deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica using a wet extraction technique. *Tellus Series B*-Chemical and Physical Meteorology 55 (2), 126–137.
- Keppler, F., Eiden, R., Niedan, V., Pracht, J. and Scholer, H. F. (2000) Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. *Nature* **403** (6767), 298–301.
- Keppler, F., Harper, D. B., Rockmann, T., Moore, R. M. and Hamilton, J. T. G. (2005) New insight into the atmospheric chloromethane budget gained using stable carbon isotope ratios. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 2403–2411.
- Lovelock, J. E. (1975) Natural halocarbons in air and in sea. *Nature* **256** (5514), 193–194.
- Martinerie, P., Brasseur, G. P. and Granier, C. (1995) The chemical-composition of ancient atmospheres - a model study constrained by ice core data. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 100 (D7), 14291–14304.
- McKeen, S. A. and Liu, S. C. (1993) Hydrocarbon ratios and photochemical history of air masses. *Geophysical Research Letters* **20** (21), 2363– 2366.
- Moore, R. M., Groszko, W. and Niven, S. J. (1996) Ocean-atmosphere exchange of methyl chloride: Results from NW Atlantic and Pacific Ocean studies. Journal of Geophysical Research-Oceans 101 (C12), 28529–28538.
- Nakazawa, T., Machida, T., Esumi, K., Tanaka, M., Fujii, Y., Aoki, S. and Watanabe, O. (1993) Measurements of CO₂ and CH₄ concentrations in air in a polar ice core. *Journal of Glaciology* **39** (132), 209–215.
- Parrish, D. D., Hahn, C. J., Williams, E. J., Norton,
 R. B., Fehsenfeld, F. C., Singh, H. B., Shetter, J.
 D., Gandrud, B. W. and Ridley, B. A. (1992) Indications of Photochemical Histories of Pacific

Air Masses from Measurements of Atmospheric Trace Species at Point Arena, California. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **97** (D14), 15883–15901.

- Rudolph, J., Lowe, D. C., Martin, R. J. and Clarkson, T. S. (1997) A novel method for compound specific determination of delta C-13 in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air. *Geophysical Research Letters* 24 (6), 659–662.
- Rudolph, J., Czuba, E. and Huang, L. (2000) The stable carbon isotope fractionation for reactions of selected hydrocarbons with OH-radicals and its relevance for atmospheric chemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **105** (D24), 29329–29346.
- Rudolph, J., Czuba, E., Norman, A. L., Huang, L. and Ernst, D. (2002) Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere. Atmospheric Environment **36** (7), 1173– 1181.
- Saito, T., Yokouchi, Y. and Kawamura, K. (2000) Distributions of C₂-C₆ hydrocarbons over the western North Pacific and eastern Indian Ocean. Atmospheric Environment **34** (25), 4373 -4381.
- Saito, T., Tsunogai, U., Kawamura, K., Nakatsuka, T. and Yoshida, N. (2002) Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **107** (D4), DOI: 10.1029/ 2000 JD 000127.
- Saito, T., Kawamura, K., Nakatsuka, T. and Huebert, B. J. (2004) In situ measurements of butane and pentane isomers over the subtropical North Pacific. *Geochemical Journal* **38** (5), 397–404.
- Saito, T. and Yokouchi, Y. (2006) Diurnal variation in methyl halide emissionrates from tropical ferns. Atmospheric Environment 40 (16), 2806– 2811.

- Saito, T., Yokouchi, Y., Aoki, S., Nakazawa, T., Fujii, Y. and Watanabe, O. (2006) A method for determination of methyl chloride concentration in air trappedin ice cores. *Chemosphere* **63** (7), 1209–1213.
- Saito, T., Yokouchi, Y., Aoki, S., Nakazawa, T., Fujii, Y. and Watanabe, O. (2007) Ice-core record of methyl chloride over the last glacial-Holocene climate change. *Geophysical Research Letters* 34 (3), DOI: 10.1029/2006 gl 028090.
- Saito, T. and Yokouchi, Y. (2008) Stable carbon isotope ratio of methyl chloride emitted from glasshouse-grown tropical plants and its implication for the global methyl chloride budget. *Geophysical Research Letters* **35** (8), DOI: 10.1029/2007 gl 032736.
- Saito, T., Yokouchi, Y., Kosugi, Y., Tani, M., Philip,
 E. and Okuda, T. (2008) Methyl chloride and isoprene emissions from tropical rain forest in Southeast Asia. *Geophysical Research Letters* 35 (19), 6, DOI: 10.1029/2008 gl 035241.
- Saito, T., Kawamura, K., Tsunogai, U., Chen, T. -Y., Matsueda, H., Nakatsuka, T., Gamo, T., Uematsu, M. and Huebert, B. J. (2009) Photochemical histories of nonmethane hydrocarbons

inferred from their stable carbon isotope ratio measurements over east Asia. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **114**.

- Tsunogai, U., Yoshida, N. and Gamo, T. (1999) Carbon isotopic compositions of C₂-C₅ hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal, and maritime atmospheres over the western North Pacific. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 104 (D13), 16033–16039.
- Watanabe, O., Kamiyama, K., Motoyama, H., Fujii, Y., Igarashi, M., Fukukawa, T., Goto-Azuma, K., Saito, T. and Kanamori, S. (2003), General tendencies of stable isotopes and major chemical constituents of the Dome Fuji deep ice core. *Memoirs of National Institute of Polar Research* 57, 1–24.
- Yokouchi, Y., Ikeda, M., Inuzuka, Y. and Yukawa, T. (2002) Strong emission of methyl chloride from tropical plants. *Nature* **416** (6877), 163–165.
- 渡邉興亞・上田豊・藤井理行・横山宏太郎・高橋修 平・庄子仁・古川晶雄(編集)(2002)南極大陸 の氷を掘る!-ドームふじ深層掘削計画の立案か ら実施までの全記録-. 極地選書2. 国立極地研 究所, 248 pp.