



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	熱帯林からの塩化メチル放出量の推定 : 安定同位体と微気象観測によるアプローチ
Author(s)	斉藤, 拓也; 横内, 陽子
Relation	大気圏と生物圏の相互利用. 北海道大学低温科学研究所編
Citation	低温科学, 68, 45-48
Issue Date	2010-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/45162
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS68_008.pdf



熱帯林からの塩化メチル放出量の推定

— 安定同位体と微気象観測によるアプローチ

齊藤 拓也¹⁾, 横内 陽子¹⁾

2010 年 1 月 18 日受付, 2010 年 2 月 5 日受理

大気中に最も多量に存在するハロカーボンである塩化メチルは、オゾン層の破壊を引き起こす塩素を成層圏へ輸送するキャリアーとして重要な化合物である。本稿では、塩化メチルの重要な発生源である熱帯林からの放出量を明らかにするために著者らが行ってきた研究について概説する。

Emission flux of methyl chloride from tropical forest determined by stable isotope mass balance and micrometeorological gradient approaches

Takuya Saito¹, Yoko Yokouchi¹

Methyl chloride is the most abundant halocarbons in the remote atmosphere and it plays an important role as a carrier of ozone-destroying chlorine into the stratosphere. This review summarizes our recent studies to estimate global methyl chloride emissions by tropical plants.

1. はじめに

塩化メチルは大気中に存在する種々のハロカーボンの中で最も存在量の多い化合物である。塩化メチルは主に自然生態系から大気へと放出されるが、大気中で比較的安定に存在するため、その大部分は成層圏に到達した後、光分解によって活性な塩素原子を放出し、それらによる触媒的なオゾン破壊を引き起こされている。成層圏オゾン破壊物質のほとんどが、いわゆる「フロンガス」として一般に知られるクロロフルオロカーボン (CFCs) のように人為的に生成・排出されたハロカーボンであるのに対し、塩化メチルはほとんど唯一の自然起源の塩素系オゾン破壊物質として、塩素によるオゾン破壊全体の約 15% に寄与している。人為起源ハロカーボンの生産・排出が「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」によって規制（先進国では既に全廃、途上国も 2015 年までに全廃）されたことから、この寄与率は今後より高くなると予想される。このため、将来の成層圏オゾンの消長を考えるためには、近年顕在化しつつある気候変動に対して自然生態系がどのように応答し、それによって大気中の塩化メチル濃度がどのように変化するか、塩化メチルの自然発生源について詳細に把握する

必要がある。

塩化メチルの主要な発生源は、90 年代半ばまで主に海洋から放出されると信じられてきた。しかしながら、Yokouchi らによる詳細な濃度分布の観測 (Yokouchi *et al.*, 2000) や熱帯植物からのフラックス観測 (Yokouchi *et al.*, 2002) などから、海洋よりも熱帯の陸上植物が主要な発生源があることが示唆された。しかし、その放出量の見積もりには一桁の大きな不確実性があることに加え、枯葉や落ち葉中のペクチンのメチル化による塩化メチル生成が熱帯・亜熱帯域の主要な発生源であると提唱される (Keppler *et al.*, 2005) など、塩化メチルの発生源、特に最大の発生源が何であるかについては議論が続いている。本論では、熱帯植物からの塩化メチルの発生量を推定するために著者らが行ってきた、安定同位体比による収支解析法と微気象フラックス測定法について述べてたい。

2. 安定同位体比による塩化メチルの収支解析

多くの元素には、陽子の数は等しいが中性子の数が異なる同位体が複数存在しており、そのうち、放射能を持たない安定同位体のペア (例えば、¹²C と ¹³C) は、物理的な蒸発過程や化学反応など諸過程における速度がわずかに異なる。このわずかな変化を抽出することで、環境中に存在する化合物の生成・消滅過程や収支に関する情報が得ることができる。

1) 国立環境研究所

¹ National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Japan

大気中の塩化メチルについては、炭素安定同位体比を使って、そのグローバルな収支を解析するための試みがなされてきた (Keppler *et al.*, 2005; Thompson *et al.*, 2002). Thompson らはカナダやニュージーランド上空において大気観測を行い、塩化メチルの炭素同位体比が、発生源から遠く離れた遠隔地においてはほぼ -36% の一定の値を持つことを示した。彼女らは、この結果を、当時既に報告されていた幾つかの発生源における塩化メチルの炭素同位体比やメタン+OH ラジカル反応における同位体効果などを用いて解析し、塩化メチルの放出量と消失量がバランスするためには、約 -42% の同位体比を持つ新たな発生源が必要だと報告した。しかしその後、塩化メチル+OH ラジカル反応における同位体効果が、Thompson らの解析に用いられたメタン+OH 反応の値より一桁以上大きいことが実験的に明らかにされると (Gola *et al.*, 2005), 未知の発生源の持つ同位体比は Thompson らの予測よりも低い可能性が指摘された。これを受けて Keppler らは、塩化メチルの同位体マスバランスの再解析を行い、極めて低い同位体比を持つ塩化メチルを放出する熱帯・亜熱帯域の枯葉や落葉が塩化メチルの最大発生源 (放出量: $1800\text{--}2500\text{ Gg/yr}$) であろうと推測した (Keppler *et al.*, 2005)。しかし、Keppler らの論文では、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同位体情報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、我々は、14 種の熱帯植物 (木性シダ: 3 種, フタバガキ科樹木: 11 種) について、それらから放出される塩化メチルの放出量と炭素同位体比の測定を行った。 (Saito and Yokouchi, 2008)。測定に用いた熱帯植物の葉は、国立環境研究所のバイオトロン、東京大学樹芸研究所の熱帯温室、筑波実験植物園において採取し、バイアル瓶に封入した。バイアル瓶内のヘッドスペースガスは、試料採取から 1–2 日経過後にガラス製ガスタイトシリンジで採取され、大気濃縮装置/ガスクロマトグラフ/質量分析計あるいは大気濃縮装置/ガスクロマ

トグラフ/同位体比質量分析計にて分析を行った。

熱帯植物起源の塩化メチルの $\delta^{13}\text{C}$ は、 -56.1% (*Cyathea podophylla*) から -113.5% (*Dipterocarpus grancilis*) まで大きな変動を示したが (図 1), 平均的な同位体比 (-83%) は、Keppler らが熱帯植物起源塩化メチルの同位体比として解析に用いた木性シダによる塩化メチルの同位体比 (-71%) より 10% 以上も低いことが明らかとなった。この違いは、木性シダ (図 1 の *Cyathea lepifera*, *C. podophylla*, *Angiopteris lygodifolia*) 起源よりフタバガキ科起源の塩化メチルの方が同位体的に軽いことによると考えられた。

続いて、実験から得られた熱帯植物起源塩化メチルの炭素同位体比を用いて、熱帯植物から放出される塩化メチル量を推定するため、同位体マスバランス法による収支解析を行った。これは (1) 式で表すように、大気中の塩化メチルの平均的な同位体比 ($\delta^{13}\text{C}^{\text{atm}}$) が、各発生源および各消失過程の相対的な強度 (それぞれ Φ^{source} と Φ^{sink}) で重み付けされた発生源および消失過程の平均的な同位体比 (それぞれ $\delta^{13}\text{C}^{\text{source}}$ と ϵ^{sink}) を反映したものであることを利用している。

$$\delta^{13}\text{C}^{\text{atm}} = \sum_{i=1}^n \delta^{13}\text{C}_i^{\text{source}} \times \Phi_i^{\text{source}} \left(1 + \sum_{j=1}^n \epsilon_j^{\text{sink}} \times \Phi_j^{\text{sink}} \right) + \sum_{j=1}^n \epsilon_j^{\text{sink}} \times \Phi_j^{\text{sink}} \quad (1)$$

計算に必要な熱帯植物以外の各発生源の同位体比と各消失過程の同位体効果、重み付けの基礎となる発生源と消失過程の強度は文献から引用した (例えば WMO (2003), 図 2)。

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 $150\text{--}300$ 万トンに上ることが明らかになった。これは、枯葉・落葉による塩化メチル放出量と同等かそれを凌ぐものであることが示唆された。しかし、収支計算に用いた個々の安定同位体比が持つ誤差により、この結果は依然として大きな不確実性 ($30\text{--}60\%$) を伴っている。特に、

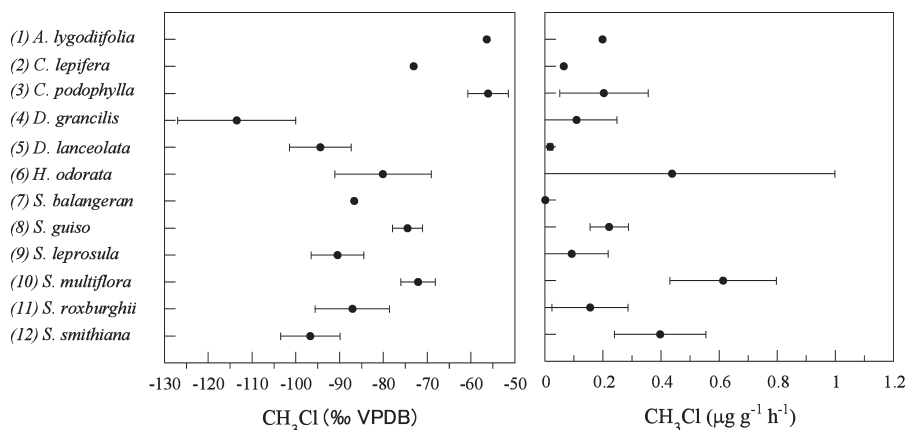


図 1: 温室で生育させた熱帯植物 (1–3: 木性シダ, 4–12: フタバガキ科樹木) から放出される塩化メチルの炭素安定同位体比と放出量。エラーバーは個体間のばらつき (標準偏差) を示す。

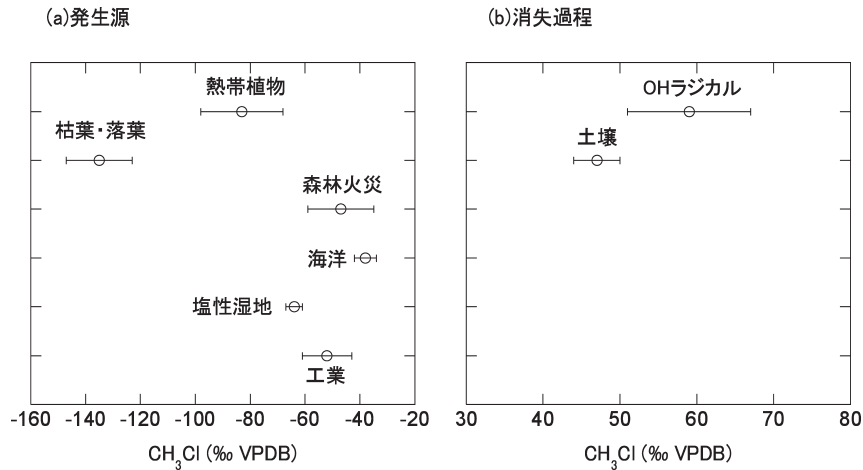


図2：塩化メチルの安定同位体マスバランス計算に使用した a) 各発生源の炭素安定同位体比および b) 各消失過程の同位体効果

枯葉・落葉については、室温における塩化メチルの放出量が低く、同位体測定の実験例がないため、実際の熱帯・亜熱帯林における気温よりも高い温度で得られた結果を用いている。枯葉・落葉起源の塩化メチルの同位体比に見られる温度依存性（低温で同位体比上昇）を考慮すると、実際の枯葉・落葉から放出される塩化メチルの同位体比はより高い可能性がある。これは、実際に熱帯植物から放出される塩化メチル量が、上記の見積よりも高くなることを示唆している。

3. 微気象学的手法による熱帯林からの塩化メチル放出量の推定

安定同位体比をトレーサーとして用いる塩化メチルの収支解析は、塩化メチルの発生量や消失量に関する我々の知見が全体としてどの程度合っているか、あるいは合っていないかを確認する上で有効な手法と言える。しかしその一方で、個々の発生源あるいは消失過程の同位体比や同位体効果が持つ誤差により結果が左右されうるため、塩化メチルの放出における熱帯植物の役割をより正確に把握するためには、現場である熱帯林における発生源調査を実施する必要がある。

そこで我々は、半島マレーシア・ネグリセンビラン州のパソ森林保護区において塩化メチルのフラックス観測を行った (Saito *et al.*, 2008)。パソ森林保護区は、中心部が約 600 hPa の広さを持つ天然の低地熱帯雨林であり、塩化メチルを放出するフタバガキ科樹木が優占する。フラックス観測は、高さ 52 m のアルミ製タワーを用い、森林の平均樹冠高である約 35 m よりも高い 45 m, 52 m, そして、タワー頂上からポールで延長した 60 m の 3 高度で行った。大気試料の採取は、これら 3 高度で同時に実施し、各高度からメタルベローズポンプにより吸引された大気は、一定流量で約 30 分間かけて 6 L のステンレス製キャニスターに加圧採取された。試料の分析は、キャニスター試料を国立環境研究所のラボ

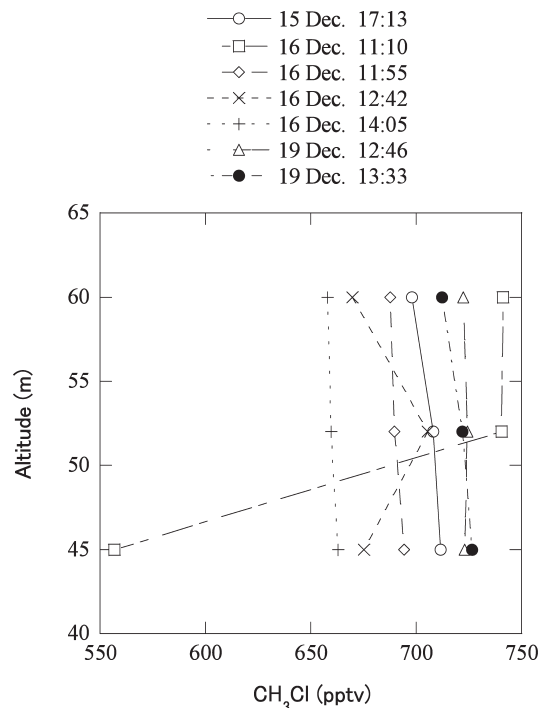


図3：半島マレーシアのパソ森林保護区の樹冠上で観測された塩化メチルの鉛直分布

に持ち帰ったのち、大気濃縮／ガスクロマトグラフ／質量分析計を用いて行った。図3に、2007年12月15日から19日にかけて観測された計7プロファイルにおける塩化メチルの鉛直分布を示す。塩化メチルの濃度は、12月16日に観測された一点を除いて、塩化メチルのバックグラウンド濃度（約 550 ppt）より高く、45 m から 60 m にかけてわずかに減少する傾向が見られた。

観測された濃度の鉛直分布から塩化メチルのフラックスを推定するため、微気象学的傾度法を用いた。傾度法では、フラックス (F , $\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$) は、渦拡散係数 (K , m^2s^{-1}) と濃度の鉛直勾配 ($\Delta C/\Delta z$) との積で表す。

$$F = K \frac{\Delta C}{\Delta z} \quad (2)$$

ここで、塩化メチルと顕熱の渦相関係数が等しいと仮定

すると、修正ボーエン比法により、塩化メチルのフラックスを次式で計算できる。

$$F = \frac{H}{\rho C_p} \cdot \frac{\Delta C / \Delta z}{\Delta T / \Delta z} \quad (3)$$

上式において、 H は顕熱フラックス (W m^{-2})、 ρ は空気の密度 (kg m^{-3})、 C_p は空気の比熱 ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)、 $\Delta T / \Delta z$ は気温の鉛直勾配 (K m^{-1}) である。顕熱フラックスと気温の鉛直勾配は、それぞれ、3次元超音波風速計と10対の熱電対から成る通気式乾湿計により測定した。

(3)式に観測データを適用した結果、パソ熱帯林からの塩化メチルフラックスは約 $14 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ とされた。この値は、同時期にパソにおいて観測された熱帯植物による塩化メチル放出量（個葉レベルの観測から樹冠レベルへ外挿された値、中央値： $5 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 、最大値： $39 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ）と比較的よく一致することから、本サイトにおける熱帯林からの塩化メチル放出の大部分は熱帯植物が担っていることが示唆された。また、パソ熱帯林の樹冠上で観測された単位面積当たりのフラックスを熱帯林の全面積を使ってグローバルに外挿すると、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一年間に放出されていることが示された。この推定値は、前節で安定同位体比を元に推定した値と概ね一致する。しかし、このグローバルな放出量の推定は、マレーシアの雨季にあたる12月の日中に得られたフラックスデータのみに基づいており、フラックスの日変化や季節変動などは考慮されていない。日変化に関しては、温室の熱帯植物を用いた研究から、塩化メチルの放出量が日中よりも夜間に高くなる種が多く存在することが示されている (Saito and Yokouchi, 2006; Saito et al., unpublished results)。しかし、実際の熱帯林については、本研究が微気象学的手法によって塩化メチルのフラックスを観測した唯一の試みであり、夜間の塩化メチルフラックスが日中と比べてどの程度であるのか明らかにされていない。夜間のフラックス観測には、気温の鉛直勾配が非常に小さいことにより渦相関係数を推定できないという技術的問題があるため、主要な塩化メチル放出植物についてはバックエンクロージャー法を用いて放出量の日変化を観測することで、熱帯林からの塩化メチル放出量の推定をより信頼性の高いものにしていくことが求められている。

4. おわりに

安定同位体をトレーサーとして用いた収支解析法と熱帯林における微気象観測という2つの異なる手法から、同程度の塩化メチルフラックスが観測されたことで、熱帯植物が塩化メチルの重要な発生源であることが明らか

となった。今後は、熱帯林生態系に存在する塩化メチル発生源（熱帯植物、枯葉など）および消失源（バクテリア）についてのフラックス調査を進めるとともに、塩化メチル以外の生物起源揮発性有機化合物についても熱帯林生態系の担っている役割を明らかにするための研究に取り組みたい。

5. 謝辞

本稿に執筆した研究を進めるに当たって、谷誠教授、小杉緑子助教（京都大）、奥田敏統教授（広島大）、Elizabeth Philip 博士（マレーシア森林研究所）をはじめ、多くの方々にお世話になりました。ここに感謝いたします。

Literature Cited

- Gola, A. A., B. D'Anna, K. L. Feilberg, S. R. Sellevag, L. Bache-Andreassen, and C. J. Nielsen (2005), Kinetic isotope effects in the gas phase reactions of OH and Cl with CH_3Cl , CD_3Cl , and $(\text{CH}_3\text{Cl})\text{-C-13}$, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2395–2402.
- Keppler, F., D. B. Harper, T. Rockmann, R. M. Moore, and J. T. G. Hamilton (2005), New insight into the atmospheric chloromethane budget gained using stable carbon isotope ratios, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2403–2411.
- Saito, T., and Y. Yokouchi (2006), Diurnal variation in methyl halide emission rates from tropical ferns, *Atmos. Environ.*, **40**(16), 2806–2811.
- Saito, T., and Y. Yokouchi (2008), Stable carbon isotope ratio of methyl chloride emitted from glasshouse-grown tropical plants and its implication for the global methyl chloride budget, *Geophys. Res. Lett.*, **35**(8).
- Saito, T., Y. Yokouchi, Y. Kosugi, M. Tani, E. Philip, and T. Okuda (2008), Methyl chloride and isoprene emissions from tropical rain forest in Southeast Asia, *Geophys. Res. Lett.*, **35**(19), 6.
- Thompson, A. E., R. S. Anderson, J. Rudolph, and L. Huang (2002), Stable carbon isotope signatures of background tropospheric chloromethane and CFC113 , *Biogeochemistry*, **60**(2), 191–211.
- WMO (2003), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Res. Monit. Proj. Rep. 47, Geneva, Switzerland.
- Yokouchi, Y., Y. Nojiri, L. A. Barrie, D. Toom-Sauntry, T. Machida, Y. Inuzuka, H. Akimoto, H. J. Li, Y. Fujinuma, and S. Aoki (2000), A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land, *Nature*, **403**(6767), 295–298.
- Yokouchi, Y., M. Ikeda, Y. Inuzuka, and T. Yukawa (2002), Strong emission of methyl chloride from tropical plants, *Nature*, **416**(6877), 163–165.