

# 氷床コア中の塩化メチルの測定

## Measurements of methyl chloride in air trapped in Antarctic ice cores

# 齊藤 拓也[1]; 横内 陽子[2]; 青木 周司[3]; 中澤 高清[4]

# Takuya Saito[1]; Yoko Yokouchi[2]; Shuji Aoki[3]; Takakiyo Nakazawa[4]

[1] 国立環境研; [2] 国立環境研; [3] 東北大・理・大気海洋センター; [4] 東北大院・理・大気海洋

[1] NIES; [2] Natl Inst Environm Studies; [3] CAOS, Graduate School of Sci., Tohoku Univ.; [4] COAS, Tohoku Univ.

塩化メチル ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) は熱帯植物や海洋などから大気へと放出される揮発性有機化合物の一つであり、その存在量は種々のハロカーボンの中で最も多い。近年、極域氷床のフィルン層の空気の分析から、フロン濃度が 20 世紀初頭から現在にかけて急激に増加するのに対し、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  は 20 世紀を通じてほぼ一様な濃度を保持していたことが明らかとなった。この結果は、成層圏オゾンの消長に対する  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の重要性が、工業化以前の過去においてより重要だったことを示唆している。一方、氷床コアは、過去数十万年にわたるガス成分の変動を知る唯一の手がかりであるが、これまでその分析の困難さから  $\text{CH}_3\text{Cl}$  についての報告例はほとんどない。そこで、過去の大気中における  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の変遷を明らかにするため分析法を行なった。更に南極氷床コアを用いた試験的な分析を行なった。

まず、氷床コアから抽出される微量のガス試料から  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の濃度測定を可能とするため、6 方弁と真空ラインからなる試料損失の少ない試料濃縮装置を構築した。これをガスクロマトグラフ / 質量分析計と組み合わせることで、約 20pg の  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (濃度 500ppt、20ml の空気試料に相当) を 3% 以下の精度で測定することが可能となった。次に氷床コアから空気を抽出する方法について標準ガスを用いた検討を行なった。低温下の真空容器中でコアを切削する方法によって塩化メチルを精度良く回収することが可能となった。

これらの手法を用いて南極やまとコアの 25~30m 深の分析を行なった。やまとコアにおける塩化メチルの平均濃度は  $973 \pm 68$  ppt であり、現在の大気中濃度より 400 ppt 以上高かった可能性が示された。やまとコアの年代は明らかにされていないが、測定された  $\text{CO}_2$  濃度から氷期に相当すると推測された。このように塩化メチル濃度が氷期に高かった理由として、1) 低い OH ラジカル濃度による大気からの除去量の減少、2) 海水中のバクテリアによる塩化メチルの取り込み量の減少、3) 生物生産の高い氷期の海洋からの放出量の増大、などが考えられる。一方で、塩化メチルが大気から氷床内へ取り込まれた後の変質過程によって増加した可能性もある。このため、現在の大気中濃度と大きくは変わらないと考えられる YM85 浅層コアの 80~105m 深を分析し、現在の大気中濃度との比較を行なった。その結果、コア中の塩化メチルの平均濃度は  $555 \pm 48$  ppt であり、現在の大気中濃度 (約 550 ppt) とほぼ等しいことが明らかとなった。このことから、氷床中で塩化メチルが変質する可能性は低く、やまとコアの氷期の層に見られた高濃度の塩化メチルは当時の大気中濃度を反映したものであることが示唆された。