

成層圏大気中の微量気体の高度分布の観測

伊藤 富造\*・本田 秀之\*・富永 健\*\*  
巻出 義紘\*\*\*・八巻竜太郎\*\*・中澤 高清†  
橋田 元†・酒井 均††・提 眞††  
蒲生 俊敬††

The Vertical Distribution of Stratospheric Trace  
Gas Mixing Ratios over Japan

By

Tomizo ITOH, Hideyuki HONDA, Takeshi TOMINAGA,  
Yoshihiro MAKIDE, Ryutaro YAMAKI, Takakiyo NAKAZAWA,  
Hajime HASHIDA, Hitoshi SAKAI, Makoto TSUTSUMI and  
Toshitaka GAMO

**Abstract:** Stratospheric air samples from 19 to 30 km altitude over Japan were collected by means of balloon-borne cryogenic sampling system to measure the vertical profiles of trace gas mixing ratios and stable isotopic ratios of the stratospheric carbon dioxide. Vertical profiles for CFC-11, CFC-12, CFC-113, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  are presented.

---

\* 宇宙科学研究所  
\*\* 東京大学理学部  
\*\*\* 東京大学アイソトープ総合センター  
† 東北大学理学部  
†† 東京大学海洋研究所

## 概要

1988年5月21日に、三陸大気球実験場でクライオジェニックサンプラーを用いて成層圏大気採取実験を行なった。高度19 kmから30 kmにわたる7高度で採取された大気の精密分析を行った結果、CFC-11, CFC-12, CFC-113,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ の高度分布が得られた。

### 1. ま え が き

近年、人間活動に起因する地球大気環境の変化、すなわちフロン等によるオゾン層の破壊や二酸化炭素等の温室効果気体の濃度増加による地球の温暖化に基づく気候変動などが地球規模の環境問題として重要視され、国連機関等による国際的な取り組みも進められつつある。

このうちオゾン層の保護に関しては、オゾン層破壊物質であるフロン等の国際的な監視・規制等を図るためのウィーン条約及びモントリオール議定書が、それぞれ1985年と1987年に採択された。わが国においても、この条約・議定書が国会で承認されると共に、対応する国内法が制定・施行されている。

地球温暖化問題についても同様に国際的、国内的に政府レベルでの検討が進められている。

この様にここ数年大きく国際的に取上げられる様になった地球規模の環境問題であるが、地球大気などの専門家の間では1970年代から問題視されており、研究が進められていた。

成層圏オゾンは地上約20 kmから50 kmにわたって地球全面を覆っており、太陽から放射される紫外線のうち320 nm以下の波長の紫外線を吸収して、地表の生命体を保護している。従って何等かの原因によりこのオゾン層が破壊されれば、たちまち生物は危機に陥ってしまう。このような事態をひきおこす原因として、化学反応の研究からいろいろな物質があげられたが、現在最も有力な候補としてあげられているのが塩素であり、それを成層圏まで運ぶ媒体としてハロカーボン類、とりわけフロン11, フロン12, フロン113が注目されている。これらのフロン類は化学的には極めて安定であり、全く無害な物質として種々な用途に広く使用されていたので、陸上は勿論の事、遠く離れた海洋上や南極大陸にまで存在している。フロンは地表付近や対流圏内では安定な分子であるが、Rowland等はこれが成層圏に入ると太陽紫外線による解離でフロンに含まれている塩素が遊離して塩素酸化物による触媒作用がおこり成層圏オゾンが減少するという危険性を唱えた。これを契機としてフロン存在量とその経年変化の測定が各所で始められたが、大気中での存在量は極めて微量であり、その分析には極微量分析用の高性能ガスクロマトグラフを使用しなくてはならない。従って地表付近の存在量の経年変化の測定にも、都会地などの発生源から遠く離れた僻地で真空槽中に大気を採集し、実験室に持返って精密に分析する手法が用いられている。

しかし、これらフロン類によるオゾン層の破壊を確認するには、まず地表から放出されたフロンガスがどの程度成層圏内に到達しているか、また成層圏内の光分解によるフロン濃度の高度分布はどの様になっているか、さらに年毎の増加率はどうであるかなどを実際に測定する必要がある。この種の測定が精度良く実行出来る方法は今のところ地表付近と同じく成層圏大気を直接採取し、分析する以外にはない。

本報告で述べる研究の目的の一つは、気球に搭載した成層圏大気採取装置により採取された高度別の大気を実験室内で精密に分析し、成層圏におけるフロン濃度の高度分布を求め、かつ、その経年変化を知ることによりオゾン層破壊についての予測を進めることにある。

また、大気中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)濃度およびその同位体比の時間的、空間的変動の測定からは、CO<sub>2</sub>の循環や起源、さらには未来予測についても多くの情報が得られると期待される。すなわち、地球上の炭素は大気、海洋および生物圏という三つの大きなリザーバーの間を循環しており、あるリザーバーから別のリザーバーへ炭素が移動すると、各リザーバー内の炭素濃度が変化すると同時に、炭素の安定同位体比(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)も変化する。これは炭素の移動に伴い、<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cとの質量の違いによる同位体分別が生じるためである。

例えば、緑色植物の光合成によって大気中のCO<sub>2</sub>が生物圏に取り込まれるときは、<sup>12</sup>Cの方が<sup>13</sup>Cに比べて植物体に同化され易い。その結果大気中のCO<sub>2</sub>濃度は減少するが、<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比は上昇する。逆に生物体が死滅、分解されて発生するCO<sub>2</sub>や、生物起源の化石燃料を燃焼させることによって生じるCO<sub>2</sub>が大気中に放出されると、これらのCO<sub>2</sub>の炭素は<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比が小さいので大気中のCO<sub>2</sub>の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比を下降させることになる。

本研究では、地球温暖化の最大の要因と考えられている大気中のCO<sub>2</sub>濃度を精密に測定すると共に、CO<sub>2</sub>中の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比を同時に計測し、CO<sub>2</sub>濃度と同位体比との関係をグローバルな視点で明らかにすることを目的の一つとしている。そのためにフロンガスの測定と同様に局地的汚染のないバックグラウンド大気と見なせる成層圏及び対流圏上部の大気を直接採取、回収して実験室内で精密に分析を行う。

一方、最近地球温暖化の要因としてCO<sub>2</sub>以外にフロンガスやCH<sub>4</sub>、NO<sub>2</sub>も無視出来ないことが明らかになって来た。これらの微量気体についても今後測定を継続し、CO<sub>2</sub>などと共にその経年変化と地球環境への影響を研究して行く計画を進めつつある。

この様な研究を目標として、われわれは数年前より気球搭載用成層圏大気クライオサンプリング装置を製作し飛揚実験を重ねて来たが、1988年5月に行った実験の結果から、採取技術、分析技術ともほぼ完成の域に達したと考えられるので、本報告ではその装置、飛揚実験経過および分析結果について述べる。

## 2. 成層圏大気採取装置

我々は数年前より液体ヘリウムを利用したクライオサンプリング装置[1]を使用して大気試料採取実験を行って来た。しかしながら、1987年度の実験では装置の回収が出来なかったため、その年度中に新規装置(2号機)の設計・製作・試験を行い、1988年5月の実験に間に合わせる事が出来た。

2号機のシステム構成は基本的には1号機と同様であるので、詳細については文献[1]を参照していただきたい。2号機的设计・製作に当り、1号機の経験により改良した主な点は、

- (1) 試料容器数を7本から12本に増加した
- (2) 試料容器内容積を270 cm<sup>3</sup>から760 cm<sup>3</sup>に増加した
- (3) 装置の操作性・作業性を改善した

である。

このほか装置の軽量化と小型化のために、全FRP製の液体ヘリウム用デュワー瓶を採用し、またこの中に収める試料容器は、液体ヘリウムの蒸発量と耐圧を考慮に入れつつ、容器の内容積と本数が出来るだけ多くなる様に設計した。配管系やバルブについても内径を大きくし、試料採取時間の短縮をはかった。気化したヘリウムは、デュワー瓶の内圧を一定に保つために電磁弁を用いて制御しながら排気し、しかも安全と急速排気の必要性を考え、排気系を2系統設けた。その他の部分については従来の方式をほぼそのまま採用し、必要に応じて改良を施すことにした。図1に2号機のシステムブロック図を、表1にその仕様を示してある。

この種の採取実験においては、試料容器の事前の内面処理が分析結果に影響を及ぼすことが知られている。今回の実験に際しては東大理学部における研究結果[2]に従って変更した。従来は蒸留水で洗浄した後高真空中に排気しながら約250°Cで一昼夜のベーキングを行ったが、今回はベーキング温度を約110°Cに下げ、一昼夜のベーキングを行った。この方式によると、容器内壁に吸着している水分が残るために、微量のハロカーボン類まで分析できるようになった。これは金属容器の内側表面に吸着または吸蔵したままの微量の水が金属表面の活性点を覆い、金属表面で分解し易い四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)やトリクロロエタン(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>)などを保護したものと考えられる。

表1 新クライオサンプラの仕様

項目	数量	注
試料容器数	12本	モータ駆動バルブ付き
試料容器容積	760 cc	
取入れ口ホース	5 m	レベルフライトに達した後垂れ下げる
試料採取量	約16 ㍓ STP	事前の採取計画による
LHe 搭載量	約15 ㍓	上記採取量を採取時の転送量
LHe 蒸発量	約500 cc/時	静止時
巻下げワイヤ	100 m	5 φ, SUS
ゴンドラの外形	1000 φ × 1700 H	
総重量	260 kg	放球時

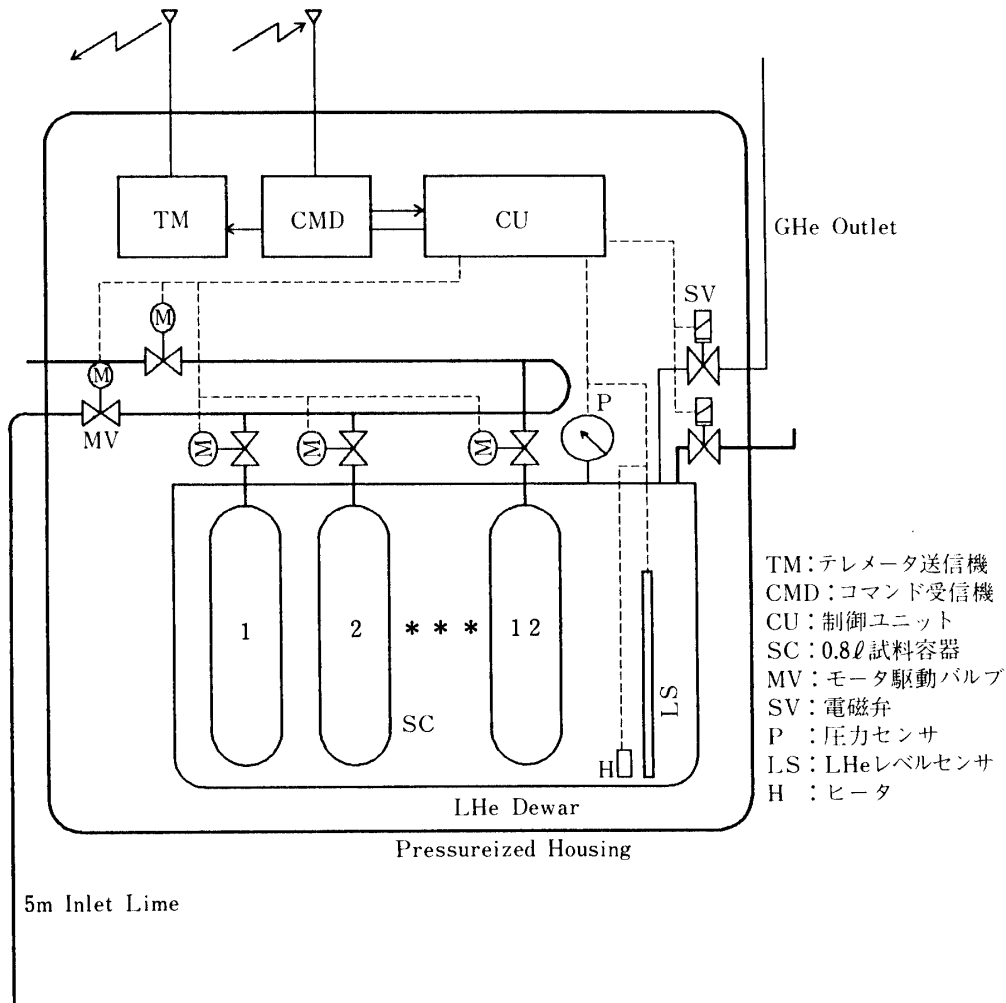


図1 成層圏大気試料採取装置のシステムブロック図

### 3. 飛揚実験経過

成層圏大気試料採取装置を搭載した B<sub>30</sub>-56 は 1988 年 5 月 21 日 7 時 31 分に放球され、毎分約 300 m で上昇し午前 9 時 40 分ごろ高度 31.1 km で水平浮遊状態に入った。ここで巻下げ機を作動させ、観測装置を約 100 m 降下させた。その後取入れ口のガラス封じを破りホースを垂れ下げて、配管系の換気をするための容器のバルブを開閉した。またその高度で最初の試料を採取し、その後図 2 に示すような経過で装置を緩降下させながら高度約 31, 29, 27, 25, 23, 21, 19 km でそれぞれ試料の採取を試みた。当日の風の状態から、高度 19 km 以下での採取は不可能と判断されたので、回収のための操作に移った。装置は宮古の東北東約 60 km の海上に着水し、その日のうちに回収船に引き上げられた。装置はそのまま大気球実験場に持ち帰り、ゴンドラを開けて内部の機器をチェックしたが、特に問題は見つからなかった。翌日装置を分解して試料容器のバルブをダブルにし、その間を

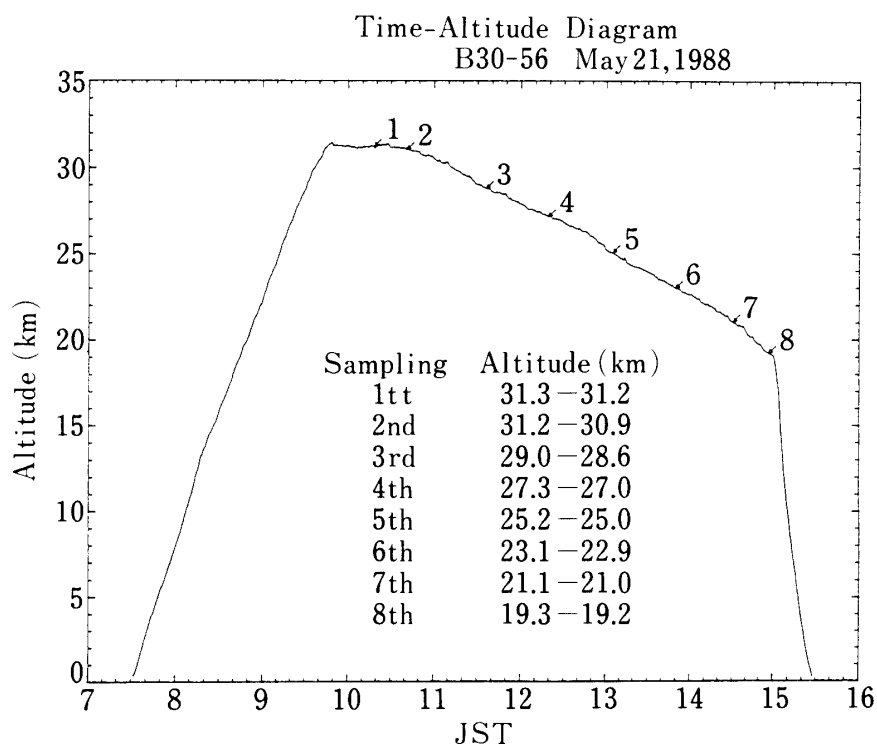


図 2 B 30-56 の高度曲線と試料採取高度。分析に用いた試料は 2～8 である。

表 2 試料採取高度と採取量

容器 No	B 1	A 2	B 2	A 3	B 3	A 4	B 4	単位
採取開始高度	31.2	29.0	27.3	25.2	23.1	21.1	19.3	km
採取終了高度	30.9	28.6	27.0	25.0	22.9	21.0	19.2	km
採取量	16.4	17.1	16.2	16.9	17.0	16.9	16.8	gSTP
試料圧	21.6	22.5	21.3	22.2	22.4	22.2	22.1	atm

排気して梱包した。

試料容器を宇宙研に返送した後、試料の fractionation を解消するために約 2 週間試料容器を横にしたまま放置しておいた。その後各試料容器の内圧を測定したが、試料は 7 つの容器で分析と保存に十分な量が採取できていることがわかった。そこで注意深く保存用容器に試料の一部を分け取り、採取用容器に残った試料を各分析担当者に送った。

採取高度と採取量の一覧を表 2 に示す。採取量はいずれも 17 g 前後と一定値であり、これは事前のプログラムと採取のシーケンスが適切であった事を示している。

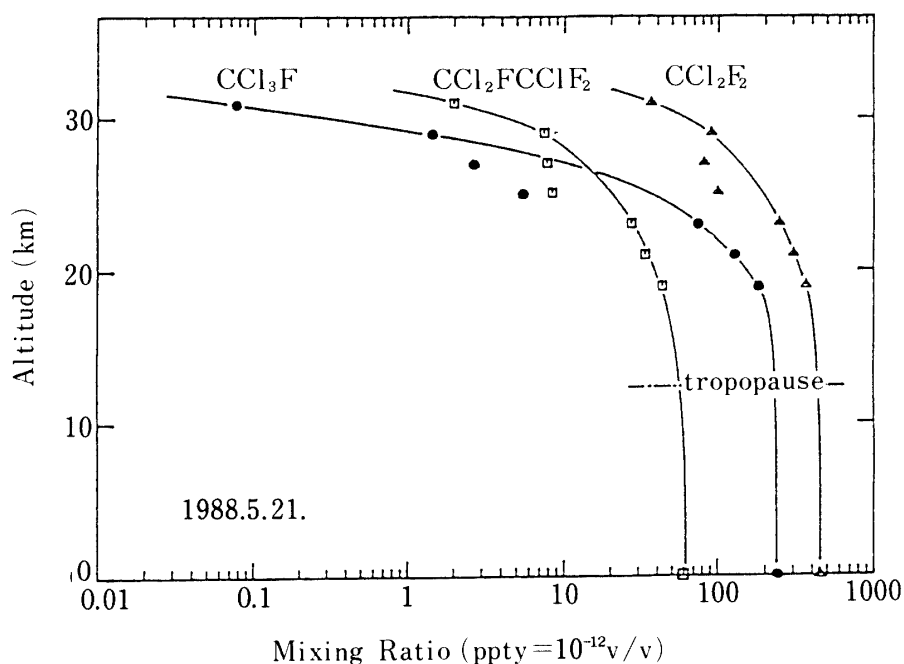


図3 成層圏大気中のフロン11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ), フロン12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) およびフロン113 ( $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ ) の高度分布

#### 4. 分析結果と考察

##### 4.1 ハロカーボン類[3]

ハロカーボン類の分析は、東京大学理学部化学教室に設置された全金属製真空ライン及び電子捕獲型検出器 (ECD) 付きのガスクロマトグラフを使用して行われた。この分析装置は最近分析精度の改良がなされており、ハロカーボン濃度の検出限界は 0.01 pptv ( $10^{-14}\text{v/v}$ ) 以下となっている。この改良と、前述の採取容器の内面処理方法が改善されたことによって、これまでの実験では観測できなかった成層圏内のフロン113, トリクロロエタン, 四塩化炭素などが初めて測定され、それらの高度分布も明らかになった。

観測された成層圏内のフロン11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ), フロン12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ), およびフロン113 ( $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ ) の高度分布を図3に示す。最近半導体洗浄用として使用量が急増しているフロン113がすでに成層圏にまでかなりの高濃度に分布しており、対流圏内ではフロン11の1/4程度の濃度ながら、成層圏内ではフロン11を上回っていることが注目される。いずれのフロンも大気がよく混合されている対流圏内では均一に分布しているが、成層圏に入ると短波長の紫外光による光分解を受け、著しい濃度減少を示している。フロン11はフロン12より光分解され易いので、高度と共に急速な減少している様子がこの図に表わされている。

今回初めて観測されたフロン113はフロン12に似た減少傾向を示した。フロン113の紫外光に対する吸収断面積の測定値はこれまで報告されておらず、分子内に3個の塩素原子

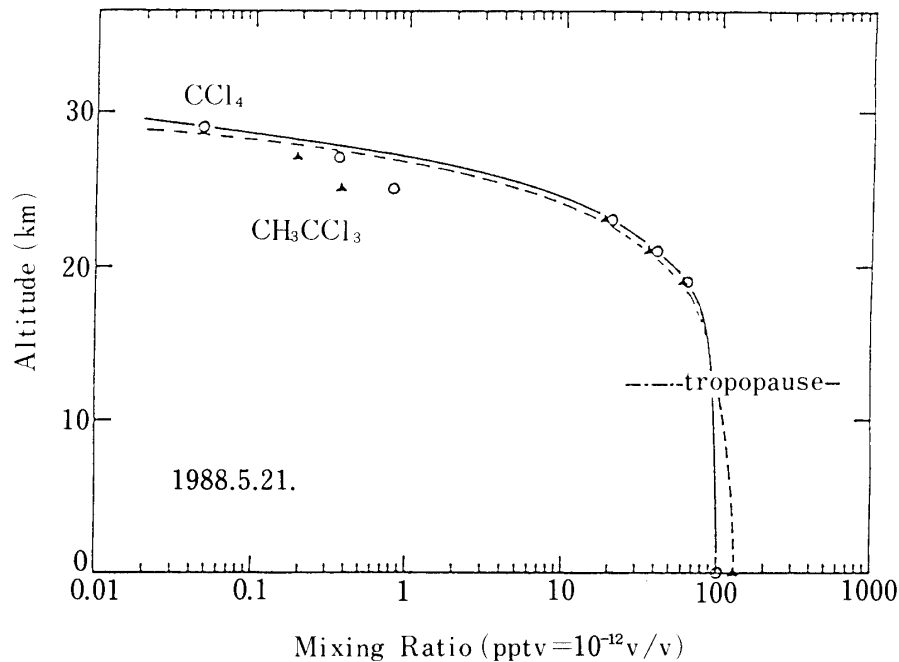


図4 成層圏大気中の四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) および1, 1, 1-トリクロロエタン ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) の高度分布

Clを持つフロン113 ( $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ )は、分子内に同じ3個のCl数を持つフロン11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ )に近い減少を示すかと予想されたが、この観測値はむしろ1つの炭素原子に結合するClの最大数(フロン113では2個)によって支配され、同じCl最大数のフロン12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )に近い値を示すと考えられる。このことからまたフロン113の大気中での寿命がフロン12に近い100年程度であることが分かった。

図4に四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) とトリクロロエタン ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) の高度分布の観測値を示した。四塩化炭素は、フロン11, 12, 113などに比較して紫外光に対する吸収断面積が大きく成層圏内でより急速に分解されるため、その混合比の高度分布は高度が上がるとともに急激な減少を示した。トリクロロエタンは、対流圏内でも水酸基ラジカルによって数年の大気中寿命で分解されるが、成層圏内でも四塩化炭素と同様に、急激な濃度減少を示した。

なお、今回のハロカーボン類の観測データは、図3、図4に見られるように高度27 kmと25 kmにおいてすべての化合物がそれ以外の高度におけるスムーズな高度変化に対して異常に低い値を示している。この傾向は後述の二酸化炭素などの観測データにも全く同じ様に現われている。この点に関する考察は後にまとめて述べることにする。

#### 4.2 二酸化炭素、メタン[4]および炭素、酸素の同位体比の測定[5]

二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の濃度の測定は東北大学理学部で、非分散型赤外ガス分析器 (non-dispersive infrared gas analyser: NDIR) を使用して行われた。この分析器の測定精度は0.1 ppmで、世界でも最高級の精度である。

図5に今回測定された  $\text{CO}_2$  濃度の高度分布を、1985年9月、1986年5月のデータと共に



示してある。CO<sub>2</sub>濃度は成層圏下部で最も高く、高度が上がると共に減少しその後ほぼ一定の値を示す。一定の値となった濃度から得られる平均的年増加率は約1.1 ppm/yrである。一方、同期間に日本上空の対流圏上部(8 km~圏界面)で行われた航空機観測からは約1.9 ppm/yrという値が得られている。両者の増加率の違いは、1987年にエルニーニョが、その後ラニーニャが発生したため対流圏での濃度が非定常的に増加したこと、赤道付近の強い上昇流による対流圏大気の成層圏への輸送効率が一定でないこと、成層圏に注入された対流圏大気が極に向かって一様に輸送されていないこと、などを反映していると考えられる。

メタン(CH<sub>4</sub>)の濃度は東大理学部と東北大理学部で別々にガスクロマトグラフにより測定され、両者の測定値は非常によく一致している。図6は東北大グループによりまとめられたもので、成層圏CH<sub>4</sub>濃度の高度分布を圏界面からの高さとして表している。この図には今回の気球による観測とほぼ同時期に日本上空で行われた航空機観測から得られた対流圏上部及び成層圏下部におけるCH<sub>4</sub>濃度も示されている。なお、右軸の高度値は地表からの高度を表わす。この図に見られる様に、圏界面を境にして濃度が不連続(約100 ppb)に

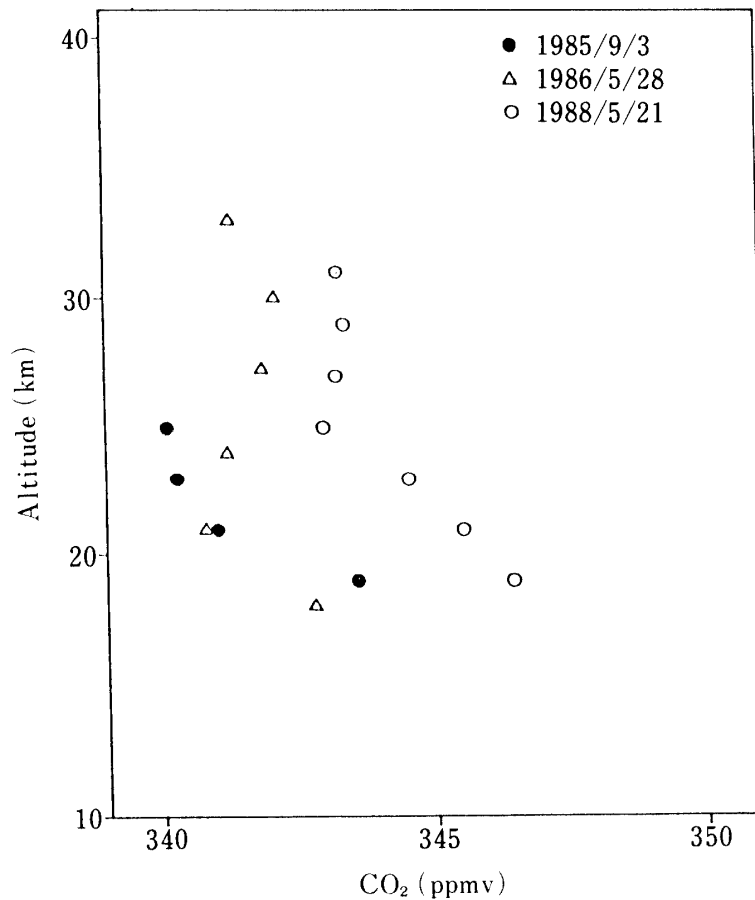


図5 CO<sub>2</sub>濃度の高度分布

変化し、圏界面上約 5 km にわたって等しい濃度(約 1550 ppb)の値を示している。さらに高度が高くなると OH や Cl との反応によって濃度は急速に減少し、圏界面上約 17 km(実高度では 31 km) では約 800 ppb となっている。

炭素及び酸素の同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta^{18}\text{O}$ ) は、国際的なとりきめによって、それぞれ下記の(1)式及び(2)式に示すように、標準試料の持つ同位体比からのずれをパーミル単位で表示する。

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{測定試料}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準試料}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = \left[ \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{測定試料}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準試料}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) の標準としては PDB (矢石化石) を、また ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) の標準としては SMOW (標準平均海水) を用いた。

同位体比測定のための  $\text{CO}_2$  ガスは東北大グループにより大気試料から分離されたものを用い、 $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  の分析は東大海洋研の Finnigan MAT 250 型質量分析計を使用して

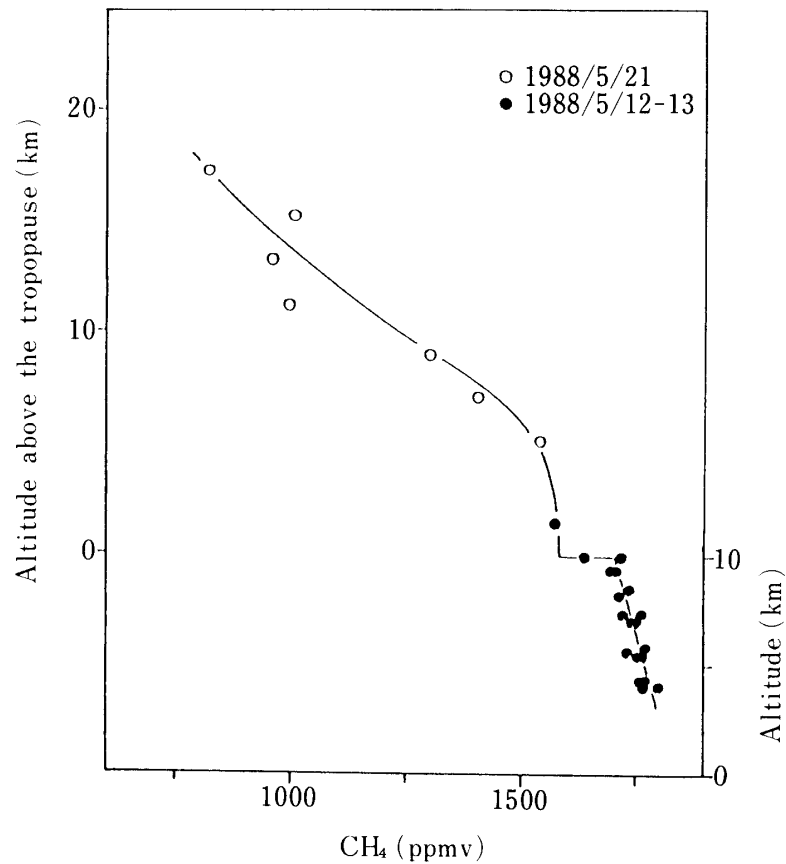


図 6  $\text{CH}_4$  濃度の高度分布

行われた。試料として用いた  $\text{CO}_2$  ガスの中には、ごく微量 ( $\text{CO}_2$  の 0.1 パーセント程度) の一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) が不純物として含まれている。 $\text{N}_2\text{O}$  は  $\text{CO}_2$  と全く同じ質量数 (44, 45, 46) のイオンビームを与えるので、質量分析によって正確な  $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta^{18}\text{O}$  値を得るための妨げとなる。我々は、Gamo and Horibe [6] によるガスクロマトグラフ法と、Sakai et al. [7] による実験的補正法とを併用して、 $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  の両方について  $\text{N}_2\text{O}$  効果の補正を行った。

図7に  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  の高度分布を  $\text{CO}_2$  濃度の高度分布と共に示してある。対流圏における値は、東北大グループが航空機により採取した試料の分析結果である。

この図で見られるように、 $\delta^{13}\text{C}$  の高度分布は、 $\text{CO}_2$  濃度の高度分布と逆の傾向を示している。即ち、対流圏においては  $\text{CO}_2$  の増加と共に  $\delta^{13}\text{C}$  は減少し、成層圏においては  $\text{CO}_2$  の増加とともに  $\delta^{13}\text{C}$  は増加している。また、8～9月の間の光合成反応の急激な変化にもとづく  $\text{CO}_2$  濃度の季節変動も  $\delta^{13}\text{C}$  分布にはっきりと認められる。

本報告のまえがきの中に述べたように、光合成によって  $\text{CO}_2$  が大気から生物圏に移動する際に大きな炭素同位体分別が生じる。生物体の  $\delta^{13}\text{C}$  は、大気中の  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  に比べて約 20% 値が小さくなることが知られており、図7において対流圏で8月の方が9月よりも  $\delta^{13}\text{C}$  値が大きいのは、8月の方が光合成反応が活発に起こった分だけ、大気中に残留する  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  が上昇したためと考えられる。

一方、化石燃料から放出される  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  値も大気中の  $\text{CO}_2$  のそれに比べてはるかに小さい。従って化石燃料の消費は大気中の  $\text{CO}_2$  濃度を増加させると同時に、その  $\delta^{13}\text{C}$  値を低下させると予想される。このことは成層圏の下部ほど  $\text{CO}_2$  濃度が高くかつ  $\delta^{13}\text{C}$  が低い

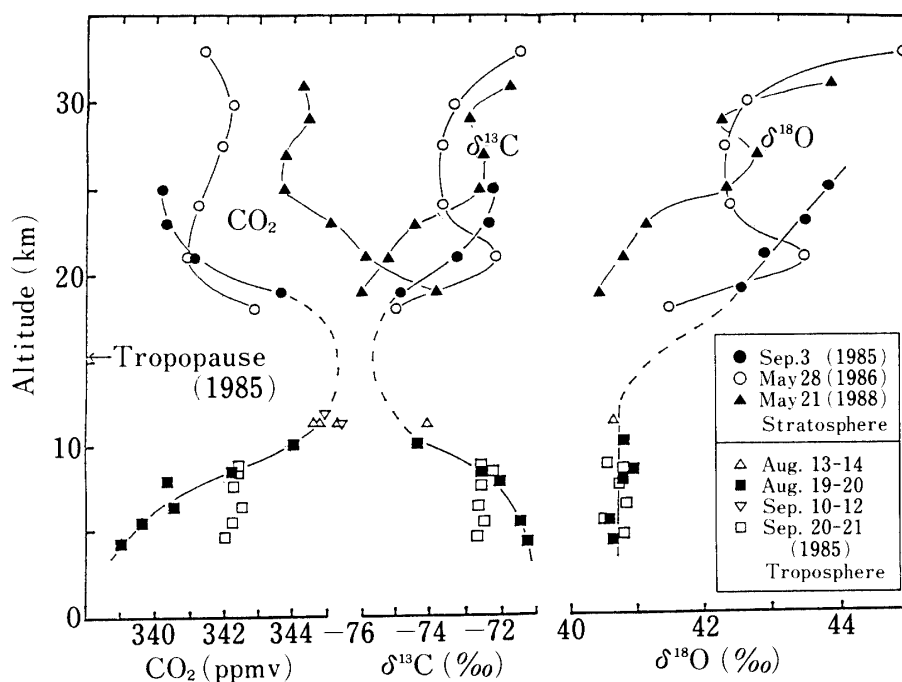


図7 対流圏から成層圏に至る  $\text{CO}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  の高度分布

ことによって裏付けされている。

次に  $\text{CO}_2$  中の  $\delta^{18}\text{O}$  の高度分布について考察する。図7に示したように、 $\delta^{18}\text{O}$  の高度分布は  $\text{CO}_2$  や  $\delta^{13}\text{C}$  の分布と様相が大きく異なっている。例えば対流圏の  $\delta^{18}\text{O}$  は鉛直的にきわめて均一な値を示し、8～9間の季節変動もみられない。一方、圏界面を越えて成層圏にはいると、 $\delta^{18}\text{O}$  は増加する傾向を示す。成層圏において  $\delta^{18}\text{O}$  が高度と共に増加することは、われわれの一連の観測で初めて明らかにされた事実で、その解釈は今後の大きな問題である。成層圏における  $\text{H}_2\text{O}$  混合比は対流圏よりはるかに少ないので、 $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  との同位体交換によって  $\delta^{18}\text{O}$  が増加するとは思えない。また化石燃料の燃焼は大気中の酸素を用いて行われるが、大気中の酸素の  $\delta^{18}\text{O}$  は23%と低いので、 $\text{CO}_2$  の  $\delta^{18}\text{O}$  を40%以上に高めることはあり得ない。この様に考えてくると、成層圏  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{18}\text{O}$  が高いのは、その  $\text{CO}_2$  が成層圏に到達した以後に、何等かの酸素同位体交換反応が  $\delta^{18}\text{O}$  を増加させる方向に作用したのではないかと思われる。たとえば成層圏大気中の  $\text{O}_2$  やオゾン ( $\text{O}_3$ ) が光化学反応を介して  $\text{CO}_2$  との間で酸素同位体交換を行えば、 $\text{CO}_2$  の  $\delta^{18}\text{O}$  が増加する可能性があると考えられている。この問題についての詳細な議論は文献[5]を参照していただきたい。

#### 4.3 高度 25 km と 27 km における測定値について

今回の大気球観測で得られた高度 25 km と 27 km の大気試料の分析によって得られたデータの総てが、それ以外の高度におけるスムーズな高度分布の変化に対して異常に低い ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  では高い) 値を示した。しかしこの異常が、大気試料採取時や分析過程中のミス、あるいは採取容器内における大気試料成分の吸着や変質などによるものではないことは、いずれの化合物もまた同位体比も、高度分布の変化の程度に依存した減少または増大を示したことから明かである。気象庁の気象観測ゾンデは高度 30 km まで到達していなかったため、この高度における詳細な高層気象状況は明かではないが、当日の B<sub>30</sub>-56 の降下中の航跡は、この付近の高度で風速が小さくなり、一部ではほとんど無風となり、その後風向が逆転したことを示している。初夏の5月下旬で、まだ真夏のように十分には安定していない成層圏の大気状態において、上空の成層圏 (30 km 付近) からこの高度に下降気流が生じていたと推定される。今後の実験で各分子の濃度の経年変化などを的確に把握するためには、状況の許す限り成層圏大気の安定している夏期に実験が行われることが望ましい。

### 5. ま と め

本文中に述べたように、今回の実験では液体ヘリウムを用いた成層圏試料採取装置の2号機を用いて行われ、採取技術としてはほぼ完成の域に達したことが認められた。また微量気体の分析技術についても、ハロカーボン類、二酸化炭素、炭素および酸素の同位体比の何れもが世界的に見てもトップレベルの分析精度を有しており、測定結果の信頼度も高い。

測定結果のうち、CFC-113,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  についての高度分布は今回初めて観測されたものである。また  $\text{CO}_2$  濃度が成層圏高度においても年間約 1.1 ppm の割合で増加しつつあることが確認されると共に、 $\delta^{13}\text{C}$  が対流圏における値より低いことは、 $\text{CO}_2$  濃度の増

加は化石燃料の消費に起因することを示唆していると考えられる。成層圏中のハロカーボン類や CO<sub>2</sub> などの濃度の経年変化を観測するためには、少なくとも毎年1回定期的に実験が行われることが必要で、とりわけ対流圏上部から成層圏にわたる大気の状態が安定している夏期に実験が実施されることが望まれる。

### 謝 辞

本実験を遂行するにあたり、西村純所長、広沢春任教授、矢島信之助教授をはじめ、大気球実験班の諸氏に多大の御指導、御協力をいただいた。これらの方々に厚く感謝いたします。

### 参 考 文 献

- [1] 本田秀之, 皆川博幸, 伊藤富造; クライオサンプリング法による成層圏大気試料採取装置の開発, 宇宙科学研究所報告, 特集第20号, 73-107, (1987)
- [2] Yokohata, A., Y. Makide and T. Tominaga; A new calibration method for the measurement of CCl<sub>4</sub> concentration at 10<sup>-10</sup> v/v level and the behavior of CCl<sub>4</sub> in the atmosphere, Bull. Chem. Soc. Japan, **58**, 1308-1314 (1985)
- [3] 巻出義紘ほか; 成層圏大気中の超微量ハロカーボン, 大気球シンポジウム報告集, 宇宙科学研究所, 82-88 (1988)
- [4] 中澤高清ほか; 大気球による成層圏 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 濃度の測定, 大気圏シンポジウム報告集, 宇宙科学研究所, 180-183 (1988)
- [5] Gamo, T., et al.; Carbon and oxygen isotopic ratios of carbon dioxide of a stratospheric profile over Japan, Tellus, **41B**, 127-133 (1989)
- [6] Gamo, T. and Y. Horibe; Gas chromatographic separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O for measurements of δ<sup>13</sup>C in atmospheric CO<sub>2</sub>, Geochem. J., **19**, 171-174 (1985)
- [7] Sakai, H., Y. Tsutaki and N. Kishima; Carbon isotope ratios of atmospheric carbon dioxide, Chikyukagaku, **16**, 93-98 (1982)