

日本上空における成層圏微量気体の変動

中澤 高清^{*1}・町田 敏暢^{*1}・村山 昌平^{*1}・蒲生 俊敬^{*2}
堤 眞^{*2}・酒井 均^{*3}・中村 俊夫^{*4}・中井 信之^{*5}
巻出 義紘^{*6}・本田 秀之^{*7}・伊藤 富造^{*7}

Variations of Trace Gases in the Stratosphere over Japan

By

Takakiyo Nakazawa, Toshinobu Machida, Shohei Murayama,
Toshitaka Gamo, Makoto Tsutsumi, Hitoshi Sakai,
Toshio Nakamura, Nobuyuki Nakai, Yoshihiro Makide,
Hideyuki Honda and Tomizo Itoh

Abstract: For better understanding of variations of the stratospheric trace gases over northern mid-latitudes, air sampling with subsequent laboratory analysis has been continued over Japan since 1985. The collection of air samples was made once every year, using a balloon-borne cryogenic sampling system. In this paper, we will report variations of CO₂, CH₄, δ¹³C, δ¹⁸O, Δ¹⁴C, CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-22, CH₃CCl₃, CCl₄ and CH₃Cl from the results obtained so far.

概 要

北半球中緯度上空の成層圏における微量気体の挙動を明かにするために、1985年以來、クライオジェニックサンプリング装置を大気球に搭載し、三陸上空において、年1回の割合で、大気試料を採集してきた。得られ

*1 東北大学理学部

*2 東京大学海洋研究所

*3 山形大学理学部

*4 名古屋大学年代測定資料研究センター

*5 名古屋大学理学部

*6 東京大学理学部

*7 宇宙科学研究所

た試料を高精度で分析することによって、 CO_2 、 CH_4 、 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 及び CFC-11, -12, -113, -114, -22, CH_3CCl_3 , CCl_4 , CH_3Cl の変動の実態を明かにした。

1. はじめに

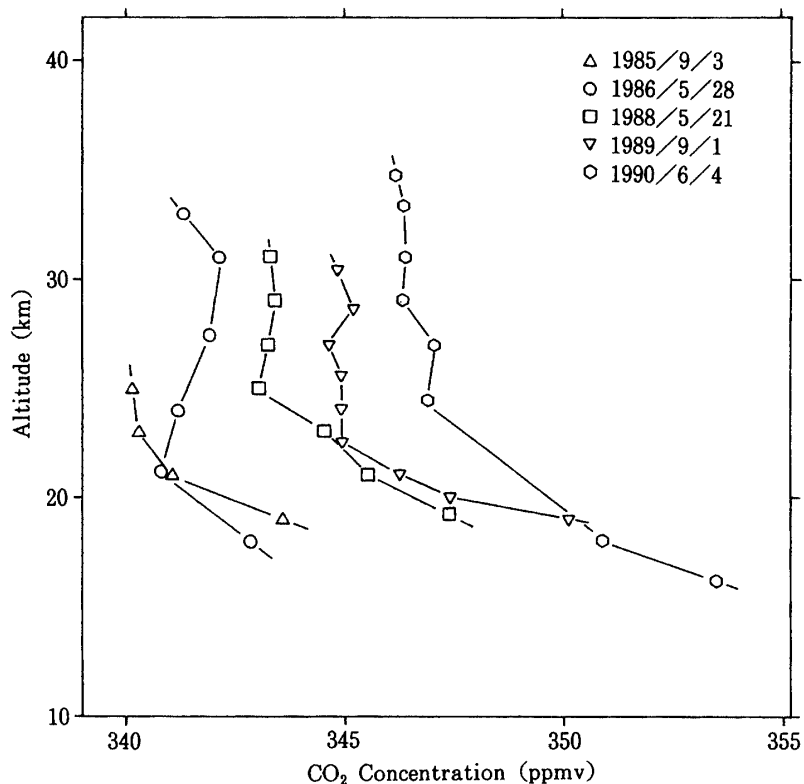
近年、フロン (CFC's) を始めとするハロカーボン類に起因するオゾン (O_3) 層破壊や二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4) などの温室効果気体増加による気候変動が大きな社会的関心事となっている。これらの気体の増加原因が人間活動にあることは間違いないが、個々の原因の定量的寄与については十分に理解されているわけではない。この問題の解決にとって、関連する諸気体の時間的・空間的変動の実態を詳細に把握することが重要であり、得られるデータは循環モデルの開発・検証に不可欠である。そのために、現在、世界各国の研究機関によって広範な観測網の整備が計られている。しかしながら、これらの観測網は主に地上観測によって構成されており、空間的により密な情報を得るためには、航空機・船舶・気球などの機動性に富んだ手段を用いた系統的観測が望まれている。特に成層圏の観測は限られており、そこでの諸微量気体の変動に関する知識は未だ不十分である。

CO_2 は対流圏のみならず成層圏においても安定した分子であり、成層圏には CO_2 の放出源も吸収源もないので、濃度変動は対流圏からの輸送によって決定されている。それゆえ、人間活動に起因する濃度の経年変化が容易に監視でき、その濃度変動を知ることによって、対流圏から成層圏および成層圏内の物質輸送過程を理解できると期待される。また、 CO_2 の同位体は大気・海洋・生物圏の間で CO_2 が交換される際、質量に応じて異なった同位体分別を生じるので、 CO_2 濃度の増加原因を定量的に分離するために有効な情報となる。さらに、成層圏はハロカーボン類や一酸化二窒素 (N_2O) が短波紫外線によって分解され、 CH_4 が OH ラジカルや Cl との反応によって消滅するところであり、これらの気体の大気中における寿命や消滅量を評価するためには、そこでの各気体の挙動を把握する必要がある。

以上のような観点から、我々は、1985年以来、クライオジェニックサンプリング法を用いて日本上空の成層圏における各種微量気体及び CO_2 の同位体比を測定してきた。本稿においては、今日までの測定結果をまとめて、 CO_2 、 CH_4 、ハロカーボン類、 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ の変動の実態を報告する。なお、観測の技術的側面については、本田ほか (1987)、伊藤ほか (1989)、Honda (1990) に詳しく述べられているので、そちらを参照されたい。

2. CO_2 および CH_4 濃度

図1は1985年から1990年の期間に観測された成層圏 CO_2 濃度の高度分布である。それぞれの観測時における対流圏界面の高さは異なっているが、一般的特徴として、濃度は成層圏下部で高く、高度とともに減少し、20~25km 付近からはほぼ一定の値を取る。成層圏には CO_2 の放出源も吸収源もないので、このような高度分布は対流圏からの CO_2 の輸送によって決定されているはずである。対流圏から成層圏への CO_2 輸送の過程としては、圏界面をとおしての鉛直拡散と南北半球の大気が収束することによって赤道付近で生ずる上昇流とが考えられる。しかしながら、成層圏下部における CO_2 濃度の季節変化は対流圏上部におけるそれとほぼ逆位相になっているので (Nakazawa *et al.*, 1991)、前者の過程はあまり重

図1 日本上空の成層圏大気中のCO₂濃度の高度分布

要ではないだろう。従って、赤道付近の上昇流が成層圏におけるCO₂の高度分布に重要な役割を持つことになる。しかし、成層圏に注入された対流圏大気が極域に向かって高度によらずに一様に輸送されているとすると、観測された高度分布は説明できない。恐らく、赤道付近において成層圏下部に侵入した対流圏大気は圏界面にそって比較的速く、また、成層圏のより上部に入った大気はゆっくりと、極域に向かって輸送されており、両者のルートにおける輸送速度の違いを反映して上述のような高度分布を示すと考えられる。なお、成層圏下部における航空機観測の結果から、CO₂濃度の経年増加率は対流圏の値と良く一致しており、この層の濃度変動は対流圏で生ずる変化に速く追従していることが分かっている (Nakazawa *et al.*, 1991)。

次に、成層圏におけるCO₂濃度の増加について考察する。成層圏下部のCO₂は小さいながらも明瞭な季節変化を示す上に (Nakazawa *et al.*, 1991)、試料採取が年によって異なった季節に行われたことを考慮して、ここでは高度20~25km以上のほぼ一定となった濃度を平均し、それらの値に一次式の最小二乗法を適用して過去5年間の平均的な濃度の年増加率を求めた。このようにして得られた値は1.4ppmv/yrである。同期間の対流圏における系統的観測からは1.6ppmv/yrという増加率が得られており、成層圏の値より若干大きい。この違いの主の原因は、ここ10年の間、対流圏においてほぼ2年に1回の割合で自然的要因によって濃度の非定常的な増加が発生しており、増加したCO₂が対流圏から成層圏へ速やかに輸送されていないことにあると考えられる。ちなみに、エルニーニョ現象が発生した

1987年には、対流圏においてCO₂が特に急増したために、この頃は対流圏と成層圏との間での濃度差が拡大したが、最近では徐々にその差が解消し、元の状態に戻りつつある。その他、上で述べた赤道付近に存在する強い上昇流による対流圏大気の成層圏への輸送効率が年間をとおして常に一定でないこと、成層圏に注入された対流圏大気が極域に向かって一様に輸送されていないこと、使用されたデータの高度でも濃度の季節変化が若干ある可能性があること、なども原因として上げられる。

図2に東北大学グループによって測定されたCH₄濃度の高度分布を示す。CH₄濃度は東京大学グループによっても測定されており、結果はこの図と良く一致している。CH₄濃度は成層圏下部における約1,600ppbvから高度とともにほぼ直線的に減少し、高度35kmで約500ppbvとなる。このような高度分布は、赤道上空から成層圏に注入された対流圏大気の極域への輸送速度が高度によって異なること及びOHラジカルやClとの反応によるCH₄の消滅が高々度ほど進行しやすいという結果を反映したものであろう。日本上空の対流圏上部で行われたCH₄濃度の航空機観測から、1988、1989、1990年の年平均濃度は1747、1762、1771ppbvであり、季節変化の振幅は約40ppbvであることが分かっている（中澤ほか、1991）。従って、観測された成層圏下部のCH₄濃度は対流圏上部の値より常に低いことになる。この主な原因は、ネットとして、CH₄が対流圏で発生し、成層圏において消滅していることにある。また、CH₄は対流圏において約10ppbv/yrの割合で経年的に増加しているが、図2の結果からはそのような増加は明らかでない。成層圏においてCH₄濃度の高度変化が大きいために、大気の流れの乱れによって高度分布が容易に変化すること、CO₂の結果の考

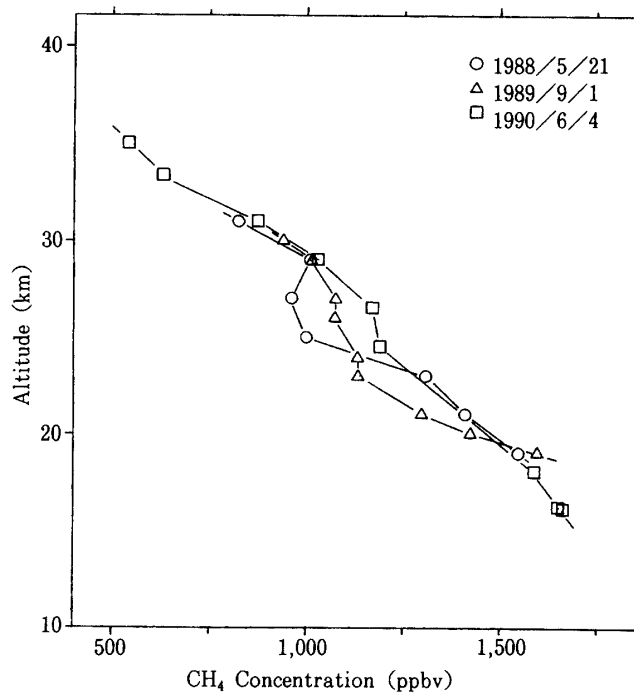


図2 日本上空の成層圏大気中のCH₄濃度の高度分布

察から推測されるように、成層圏下部における CH_4 は季節変化を示している可能性があること、などがこの原因として考えられる。

3. CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$

図3は、成層圏における CO_2 濃度、炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) 並びに酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の高度分布を重ねて示したものである。ここで、 δ 値は、試料の持つ同位体比 ($R: {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ または ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$) がそれぞれの標準物質 (炭素の場合 PDB, 酸素の場合 SMOW) の持つ同位体比 (R_{STD}) からどれくらいずれているかを、以下の式に従って千分率 (パーミル単位) で表現したものである。

$$\delta = (R/R_{\text{STD}} - 1) \times 1,000 (\text{‰})$$

図3には、比較のために、1985年8~9月にかけて測定された日本上空の対流圏のデータも一緒にプロットしてある。以下でそれぞれの同位体比の変動について考察する。

成層圏大気中の CO_2 濃度は、人為的な CO_2 の供給 (化石燃料の消費もしくは森林伐採) によって増加の一途をたどっており、その増加速度は年を経るに従って急速になっている。このような CO_2 の増加は、その原因が化石燃料消費にあるにしても森林伐採にあるにしても、光合成によって作られた ${}^{12}\text{C}$ に富む ($\delta^{13}\text{C}$ の小さい) 有機物質が酸化されたものによるので、大気中の CO_2 濃度の増加に伴って $\delta^{13}\text{C}$ は徐々に減少して行くことが期待される。図4は、図3に示した高度20km以上のデータを用いて描いた CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ との関係である。わずかに逆相関の傾向が認められ、1ppmvの CO_2 増加に対して $\delta^{13}\text{C}$ が約0.02‰程減少していることが分かる。これは Keeling *et al.* (1979) や Mook *et al.* (1983) によって対流圏で得られた値とほぼ一致する。

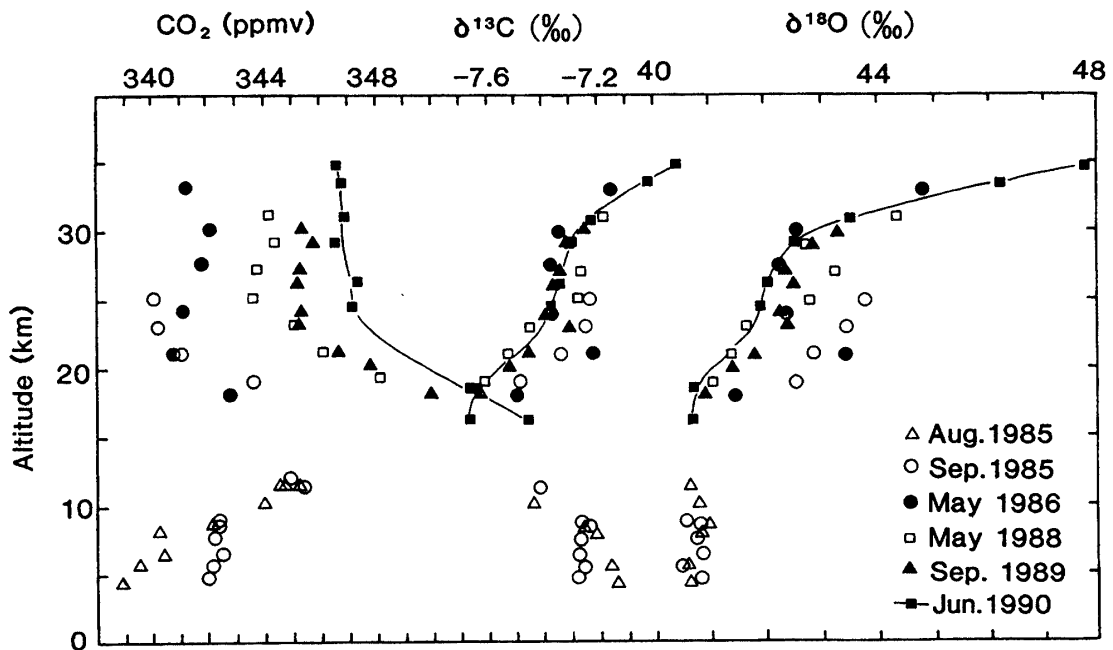


図3 日本上空の対流圏及び成層圏における CO_2 濃度と CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ の高度分布

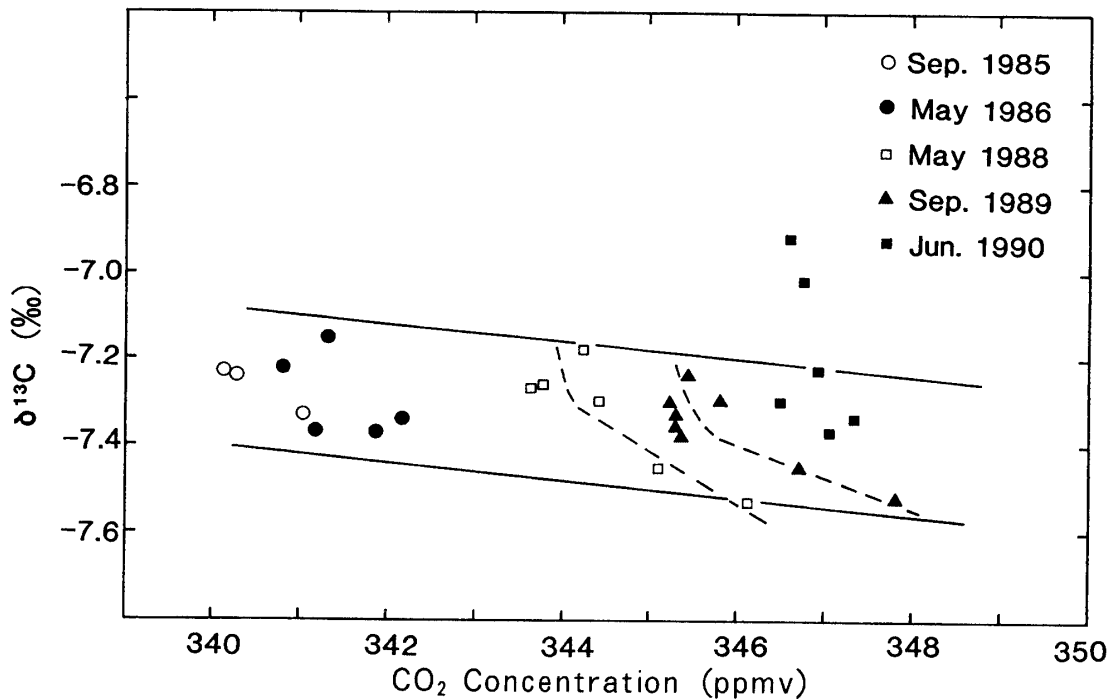


図4 日本上空の成層圏のCO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ との関係

図3と4で一つ注目すべき点は、高度25km以上のデータが持つ特徴である。図4に破線で示したように、CO₂濃度は高度によってほとんど変化していないにもかかわらず、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は高度25kmから30kmの間で約0.1‰程増加している。特に1990年には、高度35kmにおいて非常に高い $\delta^{13}\text{C}$ 値(-6.9‰)が得られた。今後さらにデータを蓄積する必要があるが、このように重い δ 値をもつCO₂の起源を明かにすることは、成層圏下部から中部にかけての大気大循環を解明する手がかりが得られるかも知れない。

対流圏のCO₂の $\delta^{18}\text{O}$ は、図3に示したように、CO₂濃度の変動とは全く無関係に一定値(40.7±0.1‰)を示している。これは対流圏CO₂の $\delta^{18}\text{O}$ が主としてCO₂と海水中のH₂Oとの間の酸素同位体交換によって支配されているためである。同位体交換平衡を仮定すると、この $\delta^{18}\text{O}$ 値は水温22~24℃に対応し、日本近海の海洋表面温度とよく一致している。

一方、成層圏にはいると、図3から明らかなように、 $\delta^{18}\text{O}$ は高度とともに一方的に増加する(Gamo *et al.*, 1989)。この原因は、主として成層圏におけるCO₂とO₂との間の酸素同位体交換にあるものと考えられ、成層圏O₃が高い $\delta^{18}\text{O}$ 値を持つこと(Mauersberger, 1981)との関連も指摘されている。このような成層圏における $\delta^{18}\text{O}$ の増加は、その後、Thiemens *et al.* (1991)による実測でも確かめられている。我々の観測をきっかけに理論的考察も活発に始められ、Yung *et al.* (1991)やBates (1991)は、成層圏の $\delta^{18}\text{O}$ の高いO₃とCO₂との間の光化学反応によって、 $\delta^{18}\text{O}$ の高いCO₂が生成しうることを示唆している。

これまで高度35kmまでの $\delta^{18}\text{O}$ が測定され、図3に示したように、対流圏に比べ約7%

高い値 (1990年) が観測されている。また高度に対して δ 値はほぼ指数関数的に急激に増加している。しかし, Yung *et al.* (1991) や Thiemens *et al.* (1991) のモデルによると, 高度 40km 以上になると $\delta^{18}\text{C}$ はほぼ一定値になるといわれており, 今後はさらに観測によって確かめていく必要がある。

4. CO_2 の ^{14}C 濃度

1989年9月1日に採集された成層圏大気について, その中に含まれる CO_2 を抽出し, 名古屋大学タンデトロン加速器質量分析計を用いて放射性炭素 (^{14}C) 濃度を測定した。採集された大気の高さは高い順に (1) 30.4~30.2, (2) 28.7~28.5, (3) 27.1~26.8, (4) 25.7~25.5, (5) 24.0~23.8, (6) 22.6~22.3, (7) 21.3~21.1, (8) 20.1~19.8, (9) 19.0~18.6km の9点あるが, ^{14}C 測定のために必要な炭素量を確保するために, 今回は (2)-(3), (4)-(5), (6)-(7), (8)-(9) をそれぞれ混合し, (1) を含めて合計5試料について分析した。さらに, 対流圏における ^{14}C 濃度との比較のため, 仙台市の東北大学構内で1989年12月12日, 13日, および19日に12.6~18.9リットルの大気を, 1990年6月21日に同所で, ほぼ同時に二つの6リットルの大気を採取した。また, 1990年1月17日に南極昭和基地の地上にて, 1990年7月19日に名古屋上空 (高度8.8km) にて, さらに1990年7月25日に福島県相馬上空 (高度1.4km) にて大気試料を採集し, それぞれの大気試料から精製した CO_2 についても ^{14}C 濃度を測定した。大気試料から CO_2 を精製する方法, タンデトロン加速器質量分析計による ^{14}C 測定法, および ^{14}C 濃度の表示方法の詳細については中村ほか (1991), Nakamura *et al.* (1991), 中村・中井 (1987), Nakamura *et al.* (1985) を参照されたい。

成層圏及び対流圏大気中の CO_2 の ^{14}C 濃度の測定結果を表1及び図5に示す。対流圏大気中の CO_2 の ^{14}C 濃度 ($\Delta^{14}\text{C}$) が 80~200‰ (核実験開始以前の平衡状態の1.08~1.20倍) であるのに対して, 成層圏大気中の CO_2 の $\Delta^{14}\text{C}$ は 270~310‰ と, 対流圏に比べて100~150‰ 高い濃度を示す。もっとも, 成層圏でも最下層の試料の $\Delta^{14}\text{C}$ は 134‰ と, 対流圏大気中の CO_2 の $\Delta^{14}\text{C}$ とほぼ同様な値が得られており, 成層圏の下部層は対流圏大気の影響を強く受けていることが示唆される。これはハロカーボン類や CO_2 の濃度 (図5に白丸で表示)。また CO_2 を構成する炭素, 酸素の安定同位体比などの高度分布が高度20kmあたりで大きく変化していることと関連すると思われる。すなわち, 地表起源のハロカーボン類の濃度は地表から高度20kmあたりまでは一定であるが, それより高くなると濃度は急激に減少している (Makide *et al.*, 1987)。これらのことは, 赤道域において対流圏から成層圏の低層域内に入り込んで混合したハロカーボン類や CO_2 濃度の高い大気が, 子午線面循環により中緯度へ輸送されたものを観測していると考えると調和的である (Nakazawa *et al.*, 1991)。

大気中に存在する ^{14}C は, 宇宙線中の中性子と大気中の窒素原子核との核反応により定常的に生成されている。O'Brien (1979) によると, 成層圏と対流圏での ^{14}C の生成率はそれぞれ 1.1 及び $0.7\text{atm}/\text{cm}^2/\text{sec}$ である。一方, 両圏に含まれる炭素量は, Junge (1963) によって, 成層圏で $0.024\text{g}/\text{cm}^2$, 対流圏で $0.102\text{g}/\text{cm}^2$ と見積もられている。従って, 成層圏と対流圏がともに閉鎖系であり, 炭素の出入りがないと仮定すると, 成層圏及び対流圏内の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は 6.7 : 1 となり, 成層圏大気中の CO_2 の ^{14}C 濃度は対流圏のその約7倍と見積もられる。ところが, 今回の測定結果によると, その比は約1.13倍にすぎない。この

表1 対流圏及び成層圏における CO₂ 濃度と CO₂ の $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$

Sample name	Location (sampling date)	Altitude (km)	$\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{AD}} 1950}$	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	CO ₂ Concentration (ppmv)
ST 1	Sanriku (89/SEP/01)	30.4–30.2	1.332±0.014	309±14	−7.7	345.47
ST 2	Sanriku (89/SEP/01)	28.7–28.5 27.1–26.8	1.290±0.015	267±15	−7.6	345.81 345.31
ST 3	Sanriku (89/SEP/01)	25.7–25.5 24.0–23.8	1.309±0.014	287±14	−7.8	345.30 345.36
ST 4	Sanriku (89/SEP/01)	22.6–22.3 21.3–21.1	1.293±0.016	271±16	—	345.24 346.72
ST 5	Sanriku (89/SEP/01)	20.1–19.8 19.0–18.6	1.154±0.013	134±13	−8.0	347.83 350.08
TR 1	Nagoya (90/JUL/19)	8.845	1.223±0.014	203±14	−8.0	
TR 2	Nagoya (90/JUL/19)	8.845	1.212±0.015	192±15	−7.9	
TR 3	Souma (90/JUL/25)	1.4	1.202±0.014	182±14	−8.0	
TR 4	Souma (90/JUL/25)	1.4	1.150±0.009	131±9	−8.1	
TR 5	Syowa Station (90/JAN/17)	Ground	1.099±0.038	80±38	−8.1	
TR 6	Syowa Station (90/JAN/17)	Ground	1.138±0.011	119±11	−8.0	
TR 7	Sendai (89/DEC/12)	Ground	1.100±0.009	82±9	−8.7	
TR 8	Sendai (89/DEC/13)	Ground	1.161±0.010	142±10	−8.6	
TR 9	Sendai (89/DEC/19)	Ground	1.125±0.009	106±9	−8.2	
TR 10	Sendai (90/JUN/21)	Ground	1.164±0.022	144±22	−7.9	
TR 11	Sendai (90/JUN/21)	Ground	1.184±0.014	164±14	−7.9	

ことは、¹⁴Cの半減期5730年と比較して、成層圏・対流圏間の炭素交換がずっと速やかに行われていることを示唆する。実際、Nydal (1968)によると、その交換速度は2.0±0.5年と推定されている。このように、両圏の炭素交換は存在するが、成層圏大気は成層してほぼ安定しており、その上下混合はそれほど活発ではないため、対流圏大気に比べて高い¹⁴C濃度を維持しているのであろう。

対流圏大気中のCO₂の¹⁴Cの濃度は80~200‰とやや広がっている。Nakamura *et al.* (1989)によると、名古屋市郊外にある名古屋大学東山キャンパスに生育する松の葉の¹⁴C濃度（光合成により周囲の大気中のCO₂を固定しているため、その平均的な¹⁴C濃度を示すはずである）は、1988年が134±5‰、1989年が130±4‰と測定されており、今回直接的に測定された対流圏大気中のCO₂の¹⁴C濃度の平均的な値とよく一致している。名古屋上空で採

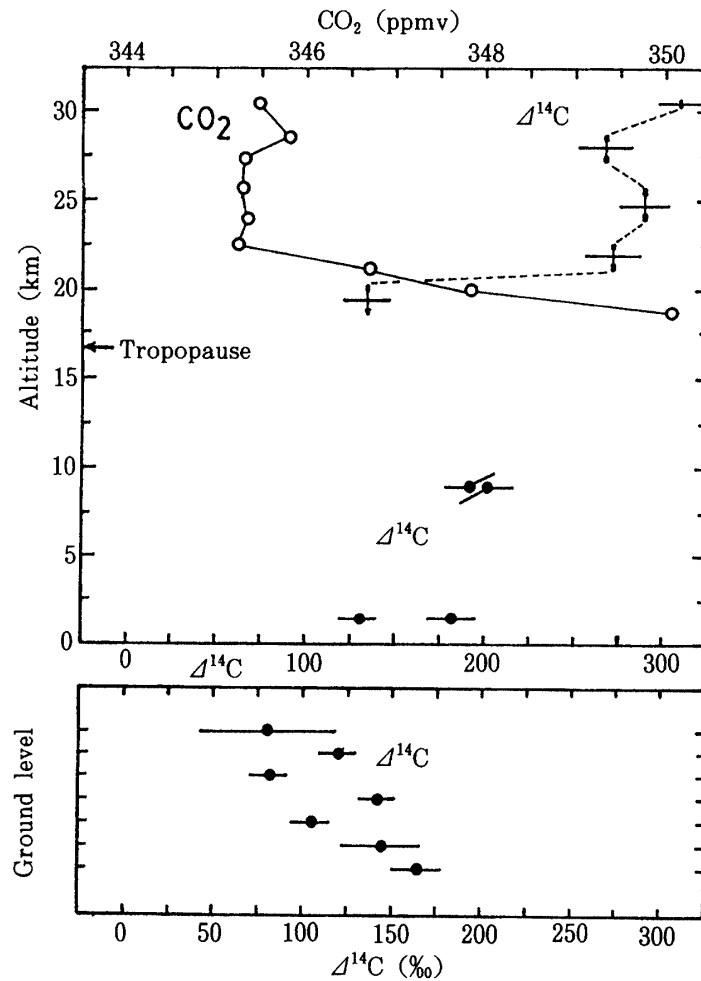


図5 日本上空の成層圏及び対流圏における CO₂ 濃度と CO₂ の $\Delta^{14}\text{C}$ の高度分布

取された対流圏大気の ¹⁴C 濃度は約 200‰ と高くなっているが、これは、ジェット気流付近の圏界面ギャップから ¹⁴C 濃度の高い成層圏大気が対流圏へ侵入したことによると考えられる。一方、地上の大気 CO₂ 試料のいくつかの $\Delta^{14}\text{C}$ がやや低くなっているのは、化石燃料 (¹⁴C を全く含まない) を使用することによる ¹⁴C 濃度の希釈効果によるものと推察される。

成層圏は対流圏とともに天然の ¹⁴C の生産の場であり、さらに成層圏大気は安定で混合が比較的ゆっくりと行われていることを考えると、¹⁴C 濃度が対流圏よりも高くても不思議ではない。成層圏の ¹⁴C 濃度は ¹⁴C の生産率及びその輸送・混合の過程に依存する。¹⁴C の生産率は、高度や緯度に大きく依存することが知られており、生産率の分布は予想されている。従って、¹⁴C 濃度の分布は大気の輸送・混合を知るための貴重な情報となることが期待される。

5. ハロカーボン類

1990年6月4日に三陸大気観測所から放球されたクライオジェニックサンプリング装置を搭載した気球により、高度 35km から 15km までの成層圏大気を採集し、それらを分析す

ることによって得られた成層圏のCFCを含めたハロカーボン類の高度分布を図6に示す。同様な分布は今日までなされた他の年の観測からも得られている。CFC-12 (CCl_2F_2), CFC-11 (CCl_3F), CFC-113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$), 1, 1, 1-トリクロロエタン (CH_3CCl_3), 四塩化炭素 (CCl_4) などに加えて, 新たな高感度分析法の開発により, 超微量でありながら国際的使用規制対象になっている特定CFCの一つであるCFC-114 ($\text{CClF}_2\text{CClF}_2$), 対流圏内でOHラジカルによって分解される代替CFCであるCFC-22 (CHClF_2), 唯一天然に発生源をもつハロカーボンである塩化メチル (CH_3Cl) なども検出・定量された。

まず, 全般的な特徴として, すべての化合物について, 高度20km付近より上空とそれ以下とは異なる傾向を示している。すなわち, 20km以下では濃度がほぼ一定であり, それ以上では高度とともに濃度が減少している。このような高度分布は, 前でも述べたように, 成層圏下部では赤道上空から侵入した対流圏大気の影響が強く, 極域への輸送速度が遅い高々度では紫外光による分解がより進むということを反映しているためと考えられる。

個々の化合物をみると, 冷媒, スプレー噴射剤, ウレタン発砲剤などに大量に長期間使用されてきた代表的CFCであるCFC-12とCFC-11は, 対流圏内では分解過程がないために均一に分布するが, 成層圏内では O_3 層で遮蔽されない短波長紫外光によって容易に分解されるので, 高度とともに急激な減少を示す。特に, CFC-11はCFC-12より紫外光に対する光吸収断面積が大きいために, より著しい減少を示す。地上で局地的汚染を避けて正確に測定された対流圏大気中におけるこれらの濃度の増加率は年間4%程度である。今日までの測定結果を検討してみると, 成層圏における濃度には多少の増加傾向が見られるが, これらの化合物の濃度は僅かの高度の違いでも大きく変化しているため, 圏界面の上下の移動などに伴ってその分布は大きく影響を受け, 対流圏大気のように増加率を定量的に求めることは現在

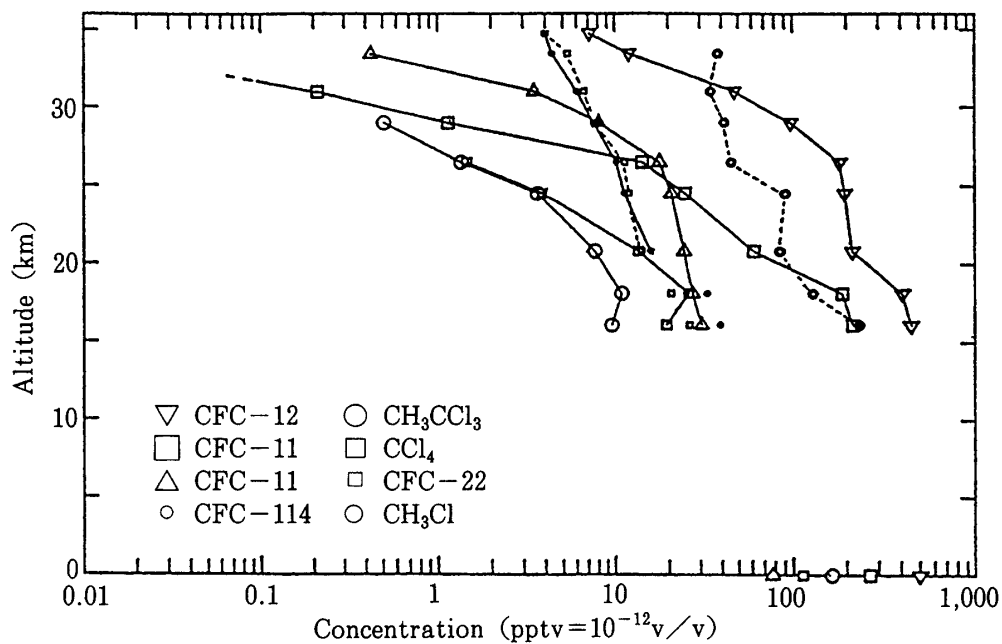


図6 日本上空の成層圏大気中のハロカーボン類の濃度高度分布

のところ困難である。

一方、近年になって半導体基板や精密機器の洗浄用溶剤として使用量が急増してきたCFC-113の対流圏濃度は、年間10~20%の急速な増加を示しており、また、赤道付近に存在する熱帯収束帯によって北半球大気の南向き輸送が抑制されるために、南半球における濃度は北半球より20%も低くなっている(CFC-12とCFC-11では8%程度)。成層圏下部におけるCFC-113の濃度は、三陸(図中の地上データ)などの北半球対流圏濃度よりかなり低い値を示している。しかし、成層圏におけるCFC-113濃度の高度による変化は小さく、高度25km以上ではCFC-11を上回っている。このことから、CFC-113の紫外光に対する光吸収断面積は構造の似たCFC-11よりむしろCFC-12に近いと考えられる。

まだ使用量の少ないCFC-114は、地上ではさらに低い濃度を示しているが、紫外光による光解離が極めて小さいために、成層圏においては高度による変化が非常に小さい。

高感度化ECD法により始めて測定が可能になったCH₃ClとCFC-22は、分子内に水素原子を持つために対流圏内ではOHラジカルによって分解されるが、分子内の塩素原子数が少ないので紫外光に対する吸収断面積が比較的小さく、また、成層圏下部はOHラジカル濃度も気温も低いことから、成層圏に流入した後の濃度の減少はCFC-12やCFC-11などより小さく、CH₄に近い高度分布を示している。

6. ま と め

本研究から得られた結果をまとめると以下ようになる。

- [1] 成層圏におけるCO₂濃度は、下部から高度とともに減少し、高度20~25km付近より上空ではほぼ一定の値をとる。1985~1990年の期間の平均的な濃度の年増加率は1.4 ppmv/年であった。
- [2] CH₄濃度は、成層圏下部における約1,600ppbvから高度とともにほぼ直線的に減少し、高度35kmで約500ppbvとなる。
- [3] 成層圏CO₂の $\delta^{13}\text{C}$ はCO₂濃度とは逆の高度分布を示しており、 $\delta^{18}\text{O}$ は高度とともに一方的に増加している。 $\delta^{13}\text{C}$ の値は1ppmvあたりのCO₂濃度増加に対して約0.02%の率で経年的に減少している。
- [4] 1989年9月に高度18.6~30.4kmで採取された成層圏大気に含まれるCO₂の¹⁴C濃度の分析結果は、対流圏のCO₂の¹⁴C濃度より高い値を示した。すなわち、対流圏における $\Delta^{14}\text{C}$ が80~200‰であるのに対し、成層圏では300‰である。
- [5] 成層圏におけるハロカーボン類(CFC-11, -12, -113, -114, -22, CH₃CCl₃, CCl₄, CH₃Cl)の濃度は、高度20km以下ではほぼ一定であるが、それ以上では短波長の紫外光による分解によって高度とともに減少する。しかし、個々の化合物の高度分布は、紫外光に対する光吸収断面積の違いを反映して異なっている。

以上のように、本研究から北半球中緯度の成層圏大気中の微量気体及びCO₂の同位体比の変動と分布に関して有益な知見を得た。しかし、成層圏におけるこれらの挙動をより詳細に把握するためには、さらに高々度に及ぶ試料採集が望まれる。また、現在の中緯度における観測を維持しつつ、対流圏大気の成層圏への侵入口である低緯度及び成層圏から対流圏に大気に戻る極域での観測も不可欠である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたって、宇宙科学研究所大気球実験班のスタッフの方々に多大なるご協力を頂きました。厚くお例申し上げます。

参 考 文 献

- [1] Bates, D. R., 1991: Competing sources of heavy CO₂ enhancement in the stratosphere and magnitude of heavy O₃ enhancement. *Planet. Space Sci.*, **39**(6), 945-950.
- [2] Gamo, T., M. Tsutsumi, H. Sakai, T. Nakazawa, M. Tanaka, H. Honda, H. Kubo and T. Itoh, 1989: Carbon and oxygen isotopic ratios of carbon dioxide of a stratospheric profile over Japan. *Tellus*, **41B**, 127-133.
- [3] Honda, H., 1990: Balloon-borne cryogenic whole air sampling system, *ISAS Research Note*, No. 433, The Institute of Space and Astronautical Science, Sagami-hara.
- [4] 本田秀之, 皆川博幸, 伊藤富造, 1987: 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20号, 73-107.
- [5] 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, 堤 眞, 蒲生俊敬, 1989: 成層圏大気中の微量気体の高度分布の観測, 宇宙科学研究所報告, 特集24号, 49-61.
- [6] Junge, C. A., 1963: Air chemistry and radioactivity. International Geophysics Series, New York, Academic Press, 382p.
- [7] Keeling, C. D., W. G. Mook and P. P. Tans, 1979: Recent trends in the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric carbon dioxide. *Nature*, **277**, 121-123.
- [8] Makide, Y., A. Yokohata, T. Tominaga, H. Honda, H. Kubo and T. Itoh, 1987: Vertical profiles of CCl₃F, CCl₂F₂ and CH₄ in the stratosphere and troposphere over Japan as observed by balloon grab-sampling and gas-chromatographic analysis. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **60**, 1540-1542.
- [9] Mauersberger, K., 1981: Measurement of heavy ozone in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 935-937.
- [10] Mook, W. G., M. Koopmans, A. F. Carter and C. D. Keeling, 1983: Seasonal, latitudinal and secular variations in the abundances and isotopic ratios of atmospheric carbon dioxide. 1, Results from land stations. *J. Geophys. Res.*, **98**, 10915-10933.
- [11] Nakamura, T., N. Nakai, T. Sakase, M. Kimura, S. Ohishi, M. Taniguchi and S. Yoshida, 1985: Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements. *Jpn. J. Apply. Phys.*, **24**, 1716-1723.
- [12] Nakamura, T., N. Nakai and M. Furukawa, 1990: Techniques of tandem accelerator mass spectrometry and their applications to ¹⁴C measurements. *International Symposium on Advanced Nuclear Research: Evolution by Accelerators. 2nd. Proc.*, 596-601.
- [13] Nakamura, T., T. Nakazawa, N. Nakai, H. Kitagawa, H. Honda, T. Itoh, T. Machida and E. Matsumoto, 1991: Measurement of ¹⁴C concentration of stratospheric CO₂ by accelerator mass spectrometry. submitted to Radiocarbon.

- [14] 中村俊夫, 中井信之, 1988: 放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点おいて—, 地質学論集, **29**, 83-106.
- [15] 中村俊夫, 中澤高清, 北川浩之, 本田秀之, 伊藤富造, 中井信之, 1990: 成層圏大気中の二酸化炭素の加速器による ^{14}C 濃度測定, 第5回大気圏シンポジウム報告書, 宇宙科学研究所, 111-117.
- [16] Nakazawa, T., K. Miyashita, S. Aoki and M. Tanaka, 1991: Temporal and spatial variations of upper tropospheric and lower stratospheric carbon dioxide. *Tellus*, **43B**, 106-117.
- [17] 中澤高清, 菅原 敏, 橋田 元, 酒井千春, 田中正之, 1991: 日本上空における CH_4 濃度の変動, 日本気象学会, 春季大会予稿集, 174.
- [18] Nydal, R., 1968: Further investigation on the transfer of radiocarbon in nature. *J. Geophys. Res.*, **73**, 3617-3635.
- [19] O'Brien, K., 1979: Secular variations in the production of cosmogenic isotopes in the earth's atmosphere. *J. Geophys. Res.* **88**, 3621-3642.
- [20] Thiemens, M. H., T. Jackson, K. Mauersberger, B. Schueler and J. Morton, 1991: Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO_2 *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 669-672.
- [21] Yung, Y. L., W. B. DeMore and J. P. Pinto, 1991: Isotopic exchange between carbon dioxide and ozone via $\text{O}(^1\text{D})$ in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 13-16.