

Grabサンプリング法による 成層圏大気微量成分の観測

伊藤 富造・久保 治也・本田 秀之
富永 健*・巻出 義紘*・横畑 彰人*
酒井 均**

(1984年5月22日受理)

Observation of Minor Constituents in the Stratospheric Air using the Grab-sampling Technique

By

Tomizo ITOH, Haruya KUBO, Hideyuki HONDA
Takeshi TOMINAGA, Yoshihiro MAKIDE
Akito YOKOHATA and Hitoshi SAKAI

Abstract: The stratospheric air collected by the balloon-borne grab-sampling system was analyzed in the laboratory. Altitude profiles of volume mixing ratios of minor constituents such as CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CH_4 , CO_2 , and carbon isotope ratio ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) of CO_2 were obtained. Environmental effects of these minor constituents are also described.

1. まえがき

成層圏や対流圏上部で大気球搭載試料採取装置により採取した大気試料について、ハロカーボン類をはじめメタン、 N_2O 、 CO_2 などの微量成分の濃度や炭素・窒素の同位体比の精密な分析を行ったので報告する。

エアゾールスプレアの噴射剤あるいは冷凍機の冷媒として大量に消費されているハロカーボン類 (CCl_2F_2 、 CCl_3F) は、その使用にともなって大気中に放出されている。しかし、これらはきわめて安定な物質のため大気中では殆ど分解されることがなく、大気中に蓄積されているものと考えられる。対流圏に蓄積されているハロカーボン類は次第に成層圏中部まで拡散し、そこで太陽紫外光によりはじめて光分解を受け、放出された塩素原子が

* 東京大学理学部

** 東京大学海洋研究所

ClO_x となる反応によりオゾン層を分解する可能性が指摘されている。メタンは直接的・間接的に温室効果で地球の気候に影響を与える他に、大気中の種々の化学過程に重要な役割を演じている。たとえば成層圏では $\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ の反応でCl原子によるオゾン層の破壊を軽減し、対流圏では $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応で種々の物質と反応するOHラジカルを減少させている。また CO_2 濃度はここ200年の間、増加の一途をたどっており、温室効果によって地球大気の熱収支に深く関わっている。

ところで炭素には二つの安定同位体 ^{12}C と ^{13}C が存在する。大気圏、海洋、生物圏など地表の炭素サイクルを構成する各リザーバー中の炭素は各々の固有の同位体比を有しており、全てのリザーバー中の同位体比は同一ではない。従って CO_2 濃度と炭素同位体比の測定を長時間続けることにより、大気中の循環機構とその速度を明らかにし、また海洋-大気-生物内の炭素サイクルの解明のためのデータを得ることができる。同様に窒素の同位体比($^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$)の測定により窒素サイクルの解明の一助とすることができる。

本年度を含め、過去2度大気の採取に成功し上記諸成分の分析結果を得た[1][2][3][4][5][6][7]。その間サンプリング装置の開発、改良をはじめ、各微量成分の分析精度の向上、分析成分追加などが行われ、一つの試料から一度に多種の成分について分析を行う研究体制が整いつつある。

本報告では、システムの概略とその後の改良点、及び過去2度の分析結果について述べる。

2. 試料採取装置

試料採取装置は概略5つの部分に分けられる。試料採取容器及び試料導入配管系、バルブ及びその開閉機構、制御回路、それにこれら全てを収納するゴンドラ容器である(図2-1参照)[1][2]。

i) 試料採取容器

試料採取容器は総ステンレス製で直径250 mm、高さ約700 mmで容積は約30 lある。製作途中で内部を機械研磨後、電解研磨を施した。全てアルゴンアーク溶接で接合し、その間なるべく空気により酸化されない様に容器内部にもアルゴンガスを送り込みながら製作した。配管系との接続はミニコンフラットフランジを使用し、リークの発生のないようにした。容器の溶接部はヘリウムリークディテクタを用いてリークテストを行い、その検出限界(10^{-11} atom cc/sec)以下であることを確認した。完成後内部をアセトンで充分洗浄し、真空系(後述)に接続後 10^{-6} torr以下になるまで排気し、約 $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で一昼夜ベーキングの後温度を下げて排気を続け、最終的には 2×10^{-8} torr以下になるまで行った。

内面処理は、HMDS (Hexamethyldisilazane) を排気済の容器内に少量導入し約 150°C で数時間反応させた後一晩放置し、その後温度を約 250°C に上げながら約10時間排気を行なった。この処理方法は以前[1]より少し変えたが、この方法の方がその後よりよい結果をもたらすことがわかったからである。

ii) 試料導入配管系

試料導入配管系は先端のガラス封じ部を除き、全てステンレス製で、直径1/2インチの

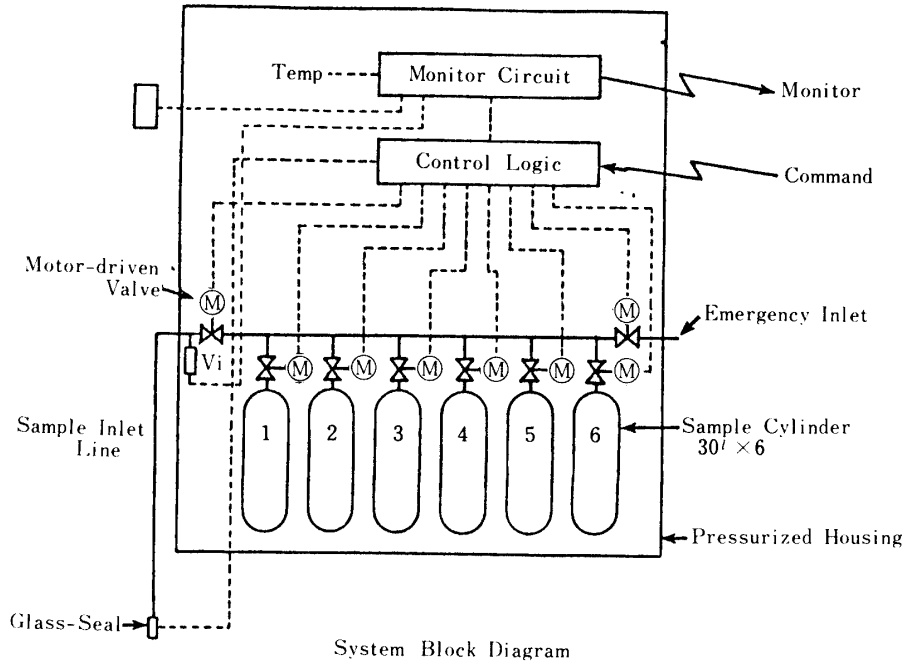


図 2-1 グラブサンプリングシステムのブロック図

フレキシブルホース、パイプ、T変換等を溶接あるいはミニコンフラットフランジを介し接続して使っている。

フレキシブルホース及びマニホールド（パイプとT変換を溶接したもので、ホースと容器を接続するためのもの）はそれぞれ別にベーキング（約150°C）を行いながら排気後、封じて輸送した。三陸大気球実験場で最終的に装置全体を組上げる際に一旦大気に触れるが、その後直ちにベーキングを行いながら排気を行っている。なお、導入配管系は試料採取直前に一旦外気でパージするため、また試料が管壁に触れるのは非常に短時間であるため、HMDSによる内面処理は行っていない。

iii) バルブ及びその開閉機構

バルブは全ステンレス製ベローズバルブ（NUPRO社製SS-6BW-TW）の両端にミニコンフラットフランジを溶接して使用した。それはゴム製ガスケットやテフロンシールなどの有機ポリマー類はハロカーボン類の分析には使えないからである[1]。なお、使用したバルブはバルブシート部からのリークテストを全品について行った。規定のトルク（通常11~20 kg-cm, 最大46 kg-cm）で閉じた状態でのリーク量を調べた。その結果、25ヶ程度調べた中でカタログ値（ 4.14×10^{-9} atom cc/sec）を満足しているものは約半数で、それ以外は全く使用できるものではないということが判明した。また良・不良の差は極端で、良品の方のリーク量はリークディテクタの検出限界（ 10^{-11} atom cc/sec）以下であったが、不良品の方はカタログ値の100倍以上であり、これらのバルブは多少締めつけトルクを増してもリーク量はそれほど減少はしないという状況を示した。また、使用前にバルブ内を

洗浄すると金属の削りくずが出てくるとか、購入した時期の差(すなわちロットが異なる)により出来・不出来があるなど、製造及び品質管理に問題があると考えている。なお同時期に他で使用する同メーカーのバルブ SS-4H-TW についても同様なテストを行なったが、こちらの方は殆ど問題はなかった。

バルブ開閉機構は、DC モータとギヤの組合わせによりバルブを開閉するものである。この機構を使用してバルブを閉状態→開→閉と作動させた後、バルブシート部からのリーク量をヘリウムリークディテクタでチェックしたが、全く問題はなかった。

また、既に二度の飛揚でのべ 16 回バルブの開閉を行なったが、そのうち 1 回のみ機構の不良による不具合があっただけである [1]。試料採取容器のバルブ開閉は完璧であったことは、試料の分析結果 (CHCl₃や CCl₄) に地上での汚染がなかったことから明らかである。

iv) 制御回路

制御回路は地上からの指令により種々の動作、たとえばプログラムされた手順により各バルブの開閉を自動的に行なったり、モニタやステータスデータの取得と地上への伝送を行うためのものである。

回路は CMOS のマイクロプロセッサ (CDP1802) を使用しており、サンプリングシーケンスの変更や追加に対してソフトウェアで柔軟に対応できるようにした。ハードウェアは出来るだけ簡単にし、ソフトウェアに比重をおいた。地上でモニタする項目は、CPU の内部レジスタや各制御ルーチンの ON/OFF、各部の温度、外気圧などである。アナログデータは A/D 変換し、約 4 秒で 1 フレーム (300 ボー) の伝送を行っている。

今回はパラシュートで降下中に高度 2 点で大気の採取を行える様にプログラムの修正及び追加を行った。そのシーケンスを表 2-1 に示す。これは気球を切離しする直前にシーケンス実行開始コマンドを打ち、その後は機上のコンピュータが全ての操作を自動的に行うためのものである。このシーケンスは、B₁₅-51 (1981 年) の降下チャートにもとづいてタイマの設定を行った。

表 2-1 自動サンプルのタイムシーケンス

+X (sec)	項 目	予定高度 (km)
+0	タイマ スタート	
+60	気球カット	18
+120	サンプル No.5 開始	16.5
+190	〃 終了	
+420	サンプル No.6 開始	11.5
+490	〃 終了	
+491	導入口閉 開始	
+541	〃 終了	
+542	モータ電源 OFF	9.5

また、今回は導入口のガラスが完全に割れ外気が導入されたことを確認するための開口モニタを付加し、その動作確認とシステム全体の信頼性の向上につとめた。

v) ゴンドラ

ゴンドラは総アルミ製で気密、耐圧構造の容器である。これは収納する機器からのアウトガスが試料に混入するのを防止するためと、海上回収のため防水が必要だからである(図2-2)。

vi) その他

この種の実験のように微量成分を扱う場合には、汚染対策を十分に考慮する必要がある。我々の実験においても、ゴンドラを密封型にし、フレキシブルパイプをゴンドラの下4mまで下げてその先から大気を導入した。また、容器の内面処理、配管の接続法、ゴンドラを気球から離すための捲下機(約100m離すことができる)にはステンレスのワイヤを用いたり、排気系はオイルフリーになるように構成するためターボ分子ポンプを用いたり、

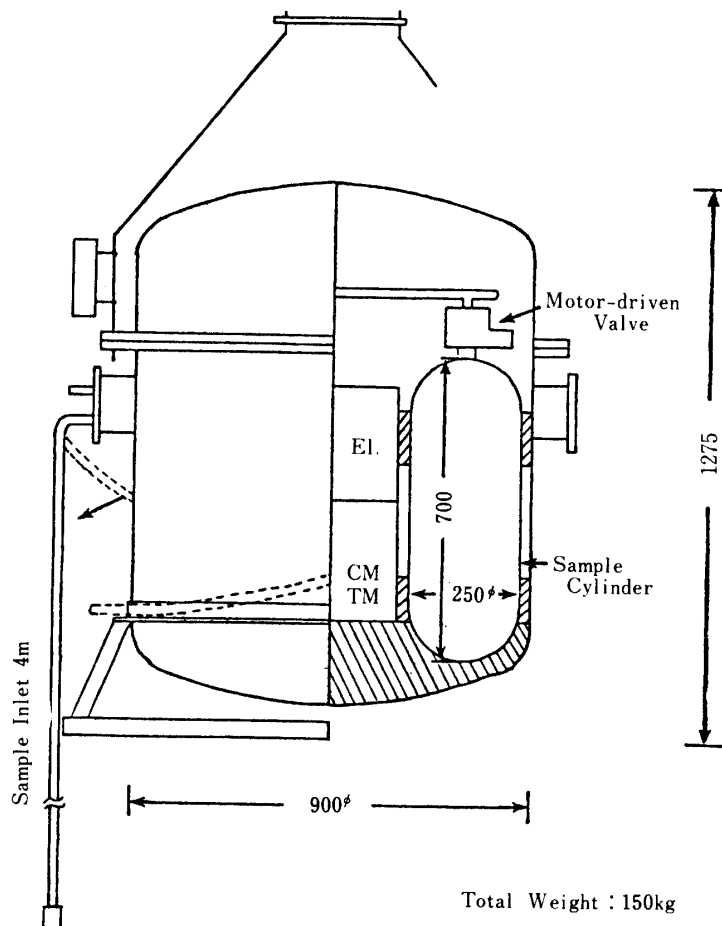


図2-2 ゴンドラ

使用する各部品は事前に十分洗浄し高温でのベーキングを行ったりした。また放球前にはゴンドラ外壁をエチルアルコールで清掃し、直接手で触れることがないようにシートを掛けて保管した。放球後気球が水平浮遊に達してからは大気の採取前に数時間放置し、気球全体及びゴンドラからの附着ガスの放出を行った後、気球を少しずつ降下させながら大気の採取を実行した。

3. 飛揚経過

B₁₅-55 は 1983 年 8 月 28 日 午前 7 時 24 分 三陸大気球実験場より放球され、毎分約 300 m の速さで上昇し約 1 時間半後に高度 28.5 km で水平浮遊にはいった(図 3-1)。その間高度約 8 km でコマンドにより捲下機を作動させ、ゴンドラを気球本体より約 100 m 離れた。その後約 1 時間半余りゴンドラのガス出しを行い、10 時 22 分導入口のガラスを割りホースをたれ下げるコマンドを送った。これに引続き導入口のバルブを開けるコマンドを送り出した。10 時 28 分排気弁を開け緩降下にはいり、高度 27.7, 25.2, 21.9, 19.0 km でそれぞれ大気の採取を行ない、正常に終了したことを確認した。高度 18 km 付近まで降下した時点で、回収のための操作にはいった。それに先立ち、13 時 4 分自動サンプル開始のためのコマンドを送り出し制御を機上のコンピュータに移した。パラシュートで降下時の大気の採取も順調に行われた。しかし試料採取高度は気球切離しがスムーズに行われなかった

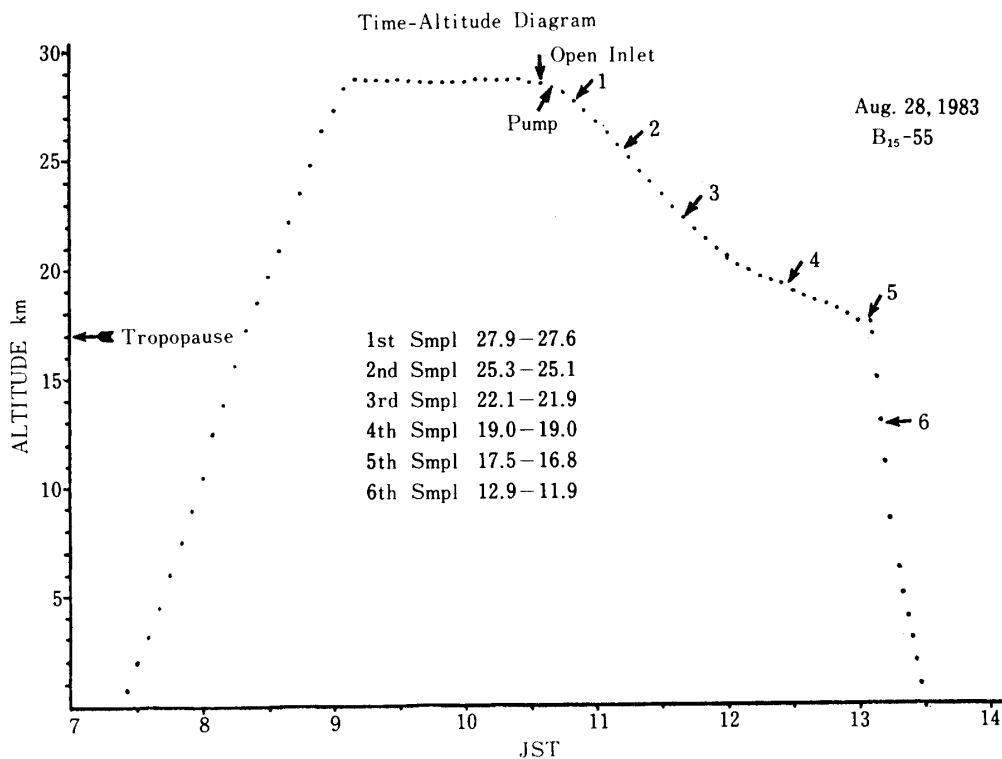


図 3-1 時間高度線図

ことなどにより、予定高度より多少高くなってしまった。

降下したゴンドラは回収船により短時間の後に発見され無事引き上げられた。ゴンドラ内部の点検結果、各部は正常に作動しており異状はみられなかった。

4. 分析と結果

(1) ハロカーボン類とメタン

採取した大気試料は、実験室において超清浄の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により、試料中の CCl_2F_2 、 CCl_3F などの各濃度を測定した。ハロカーボン類のような低濃度 (~ 300 ppt) の分析には一般的に大気分析に用いられている方法は適用できず、装置からの染汚の可能性を徹底的に排除し安定性にすぐれたものにするため、器具や部品の材質の選択と洗浄処理、用いるガスの精製などがきわめて重要である [4][6]。

あらかじめ高真空に排気したサンプルループ (容積 55 ml) に室温におけるその圧力で採取した試料を導入し、ついでバルブを切換えることにより、サンプルループ中の試料を -40°C に冷却したガスクロマトグラフの分離カラムへ注入し、大気中成分をカラム先端部に濃縮後空気 (酸素) ピークのカラム通過を待ってバルブを切換えた。流出成分を ECD で測定しながらカラム温度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 70°C まで昇温し、得られたクロマトグラフの各ピークの高さにより定量を行った。

現在 15 ml (STP) の試料を分析した時の精度は 1 % 程度、分析値の確度は数 % 程度である。

メタンについては、水素炎イオン化検出器 (FID) を備えたガスクロマトグラフによる定量を行った。5 ml (STP) の試料でバックグラウンド濃度レベル (約 1.7 ppm) の大気中、メタンを 0.5 % の精度で分析可能である。

ハロカーボンのうち大気中の寿命が数 10 年と見積られている CCl_2F_2 、 CCl_3F のバックグラウンド濃度は毎年確実に増加し、その割合は CCl_2F_2 が約 15 pptv/year ($\sim 4.8\%$)、 CCl_3F が約 8 pptv/year ($\sim 4.3\%$) となっている [7]。成層圏オゾン層への影響が指摘される以前は、20 pptv/year 及び 10 pptv/year を越える増加が報告されていたのに対し、現在の濃度の増加が若干小さくなっているのは、最近の生産、放出量の減少によるものも考えられる。

対流圏では寿命が極めて長くほぼ一様な濃度で分布しているにもかかわらず、成層圏に入ると強い紫外光により光分解を受け、混合比は拡散速度から予想されるより急速に高度とともに減少している。しかも CCl_3F の方が反応断面積が大きいためその傾向が顕著である。このことは大量の Cl 原子が成層圏に放出されていることを示し、オゾンの分解が促進されていることを示唆している。また、地上付近では先に述べたような濃度の増加がみられるが、成層圏でのそれは 1981-1983 年の間にそれに応じた変化をしていると言えるほどの増加はみとめられない。

成層圏では、メタンはハロカーボン類のように紫外線により分解されにくいため、拡散による濃度の減少のみが観測されている。図 4-1 にはこれら 3 成分それぞれの特性の違い

が明瞭に表われている[5][7].

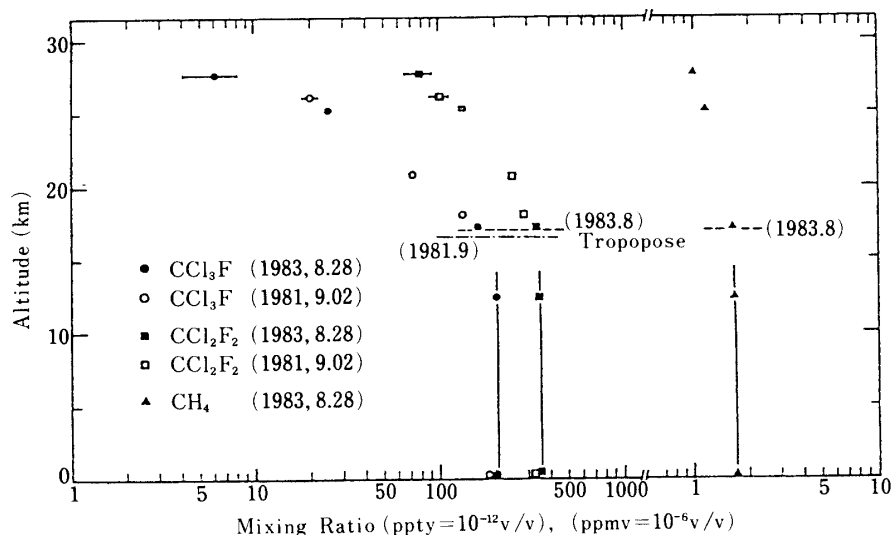


図 4-1 CCl₃F, CCl₂F₂, CH₄ 濃度の高度分布

(2) CO₂, N₂O 及び $\delta^{13}\text{C}$ *, $\delta^{15}\text{N}$ **

CO₂, N₂O 及び炭素同位体比の測定にはハロカーボン類の分析法とは異った方法を用いる。

試料の入ったサンプリング容器を真空系に接続して、先ず試料の圧力、温度、体積を精密に測定する。この試料を液体窒素のトラップを通してゆっくりと排気し、トラップに CO₂, N₂O, H₂O 及びメタン以外の炭化水素を残す。この残留物からドライアイス-アセトン温度で H₂O を分離し、CO₂, N₂O, 炭化水素の混合物を得る。この中では CO₂ が圧倒的に多く、他の成分はこれに対する補正程度の量である。この混合物の圧力、温度、体積を測定し、先に測定しておいた試料全体の体積との割合を求めて、CO₂ (含 N₂O) の濃度とする。次にこの混合物の一部を質量分析器にかけて同位体分析を行う。N₂O は CO₂ の炭素及び酸素の同位体比測定の際にかなりの誤差を与える。その理由は N₂O の質量数は 44 (¹⁴N₂¹⁶O), 45 (¹⁴N¹⁵N¹⁶O, ¹⁴N₂¹⁷O) 及び 46 (¹⁴N₂¹⁸O, ¹⁴N¹⁵N¹⁷O) で CO₂ の質量数 44 (¹²C¹⁶O₂), 45 (¹³C¹⁶O₂) 及び 46 (¹²C¹⁶O¹⁸O) と等しいからである。この補正に関しては酒井他が実験を行った報告がある[8].

$$* \delta^{13}\text{C} (\%) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{試料}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 1000$$

$$** \delta^{15}\text{N} (\%) = \left[\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{試料}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{air}}} - 1 \right] \times 1000$$

CO₂ (含 N₂O) の濃度を測定した後に、この混合物を 400°C に加熱した銅片及び 700°C に加熱した酸化第一銅 (白金を触媒として加える) の上をテプラーポンプで 1 時間程度循環させ、N₂O を N₂ に還元し、炭化水素を CO₂ と H₂O に酸化する。これを Liq. N₂ のトラップを通して精製して、純化した N₂ を取り出し、この圧力、温度、体積を測定して N₂O の濃度を求める。次にこれを質量分析器にかけて $\delta^{15}\text{N}$ を測定する。

図 4-2 に 1981 年と 1983 年の CO₂ 濃度の高度分布を示す。1981 年の CO₂ 濃度の観測結果は同年のハワイのマウナロアにおける地表附近での測定値に近いが、1983 年の観測結果はこれ等に比べて 10 ppm 程度高くなっている。しかし 1983 年の CO₂ 濃度の高度プロファイルは Fabian et al. [9] のクライオサンプリングで得た空気試料を非分散赤外分析計 (Non-Dispersive Infra-Red gas Analyzer ; NDIR) で計測した結果と似ている。即ち、成層圏での CO₂ 濃度が圏界面での 350 ppm から 22 km での 341 ppm へと高度と共に減少している。対流圏での濃度は下層程低くなっているが、これは地表が sink となっている時期 (8 月末) だからである。

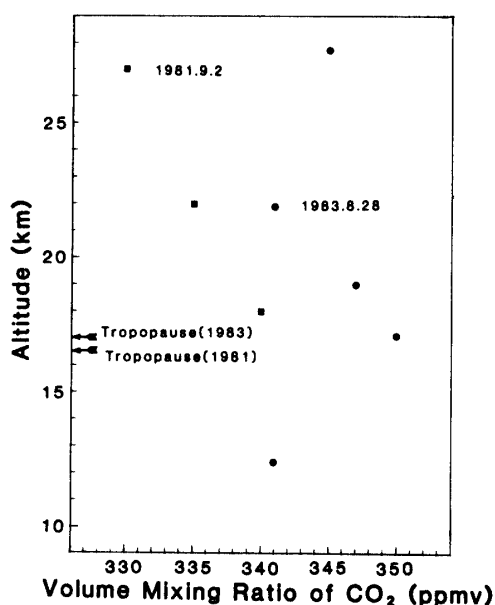


図 4-2 CO₂ 濃度の高度分布

図 4-3 に 1981 年と 1983 年に採取した CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す。1981 年の $\delta^{13}\text{C}$ 値は -7.45% から -7.63% の間で変化しているが、データ点が少なく有意な事はいえない。しかし、1983 年の $\delta^{13}\text{C}$ 値は CO₂ 濃度が高くなると減少している。これは Keeling et al. [10] の 1956 年の CO₂ 濃度の中心が 318 ppm の時に $\delta^{13}\text{C}$ 値が -7.1 ~ -7.4%、1978 年の CO₂ 濃度の中心が 333 ppm の時に $\delta^{13}\text{C}$ 値が -7.4 ~ -7.6% であった観測結果と傾向が一致している。このように CO₂ 濃度が高くなると $\delta^{13}\text{C}$ 値が減少する、即ち CO₂ が軽くなるという事実は CO₂ 濃度を増大させる原因である地上での化石燃料の燃焼や森林伐採で出てくる CO₂ は

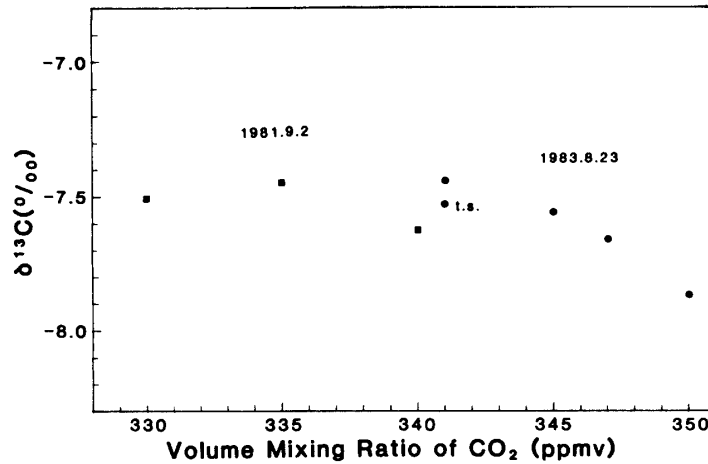


図4-3 炭素の同位体比とCO₂濃度
(t.s.は対流圏での試料, 他は全て成層圏での試料を示す.)

生物圏のCO₂でありそのδ¹³C値は-23‰と軽いから, 大気中のCO₂がその軽いCO₂で薄められる, 即ち濃度の高いCO₂には軽いCO₂がより多く含まれていると解釈できる。

N₂OはCO₂に比べて濃度が約1/1000なので, グラフサンプリング法で採集した試料から得られるN₂Oの量は非常に少なくなり, 分析誤差が大きくなる。又, 微量体積の試料を質量分析器にかけてδ¹⁵Nを求める時も補正項が増えて誤差が大きくなる。従って, この方法でN₂O濃度及びδ¹⁵C値を精度良く求めるためには多量の試料が必要で, クライオサンプリングが必要になってくる。1981年及び1983年に採取した試料の分析結果の中妥当と思われるものの結果を以下に記す。

1981年の試料では高度18kmのものからN₂O濃度440ppbが得られた。1983年の試料からは高度12.5kmの時にN₂O濃度336ppbが得られた。高度12.5kmの時のδ¹⁵Nは+8±5%が得られ, 又はこの時の圏界面高度は17kmであったがそれよりも高度の高い成層圏では試料を全部一緒にしてδ¹⁵Nを求め+17±10%が得られた。過去のδ¹⁵Nの観測例では, 対流圏で吉田, 松尾[11]が+8.1%, Moore[12]が+5.2%という値を出している。1983年の対流圏及び成層圏のδ¹⁵Nは誤差は大きいが一応妥当な値である。今後クライオサンプリングで試料を多量に採取してくれば, N₂O濃度, δ¹⁵Nの測定精度も上がり, 地球環境でのN₂Oの循環機構が解明されるであろう。

5. 謝 辞

本実験では, 西村純, 広沢春任両教授をはじめ, 西村広沢研究室の諸氏に多大の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, 伊藤富造, 宇宙科学研究所報告 (特集第4号), p107 (1982)
- [2] 伊藤富造, 本田秀之, 久保治也, 酒井均, 木島宣明, 富永健, 卷出義紘, 横畑彰人, 大気球シンポジウム, p 181, (1981)
- [3] 伊藤富造, 本田秀之, 久保治也, 富永健, 卷出義紘, 横畑彰人, 酒井均, 木島宣明, 大気球シンポジウム, 出版中, (1983)
- [4] 卷出義紘, 金井豊, 富永健, 日本化学会誌, **1981**, 133 (1981)
- [5] 卷出義紘, 富永健, MAP シンポジウム (第2回), p 110, (1982)
- [6] Y. Makide, A. Yokohata, T. Tominaga, J. Trace and Microprobe Techniques **1**, 265, (1983)
- [7] 卷出義紘, 横畑彰人, 富永健, MAP シンポジウム (第3回), p 255, (1983)
- [8] 酒井均, 薦木泰宏, 木島宣明, 大気中の二酸化炭素の同位体比, 東北大学理学部附属超高層物理学研究施設研究会記事, 第5号, p. 27, 昭和57年2月.
- [9] Fabian, P., Borchers, R., Schmidt, U., Seiler, W. and W. Bischof, H₂, CH₄, CO, N₂O and CO₂: Their vertical distribution in the stratosphere and troposphere at midlatitudes, Proceeding of Quadrennial International Ozone Symposium, p 776, 1980.
- [10] Keeling, C.D., Mook, W.G. and P.P. Tans, Recent trends in the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric carbon dioxide, Nature, **277**, 121, 1979.
- [11] Yoshida, N. and S. Matsuo, Nitrogen isotope ratio of atmospheric N₂O as a key to understand the global cycle of N₂O, Geochim. J., **17**, 1983 (in press)
- [12] Moore, H., Isotopic measurement of atmospheric nitrogen compounds, Tellus, **26**, 169, 1974.