

気球搭載クライオサンプリング装置を用いた成層圏大気中の CO₂,
CH₄, N₂O の濃度と CH₄ の炭素同位体比の測定

菅原 敏^{*1(1)}・中澤 高清^{*1}・青木 周司^{*1}・町田 敏暢^{*1(2)}
森本 真司^{*1(3)}・村山 昌平^{*1(4)}・橋田 元^{*1(3)}・川村 賢二^{*1}
本田 秀之^{*2}・伊藤 富造^{*2}

Measurements of the Concentrations of CO₂, CH₄ and N₂O
and the Carbon Isotopic Ratio of CH₄ in the Stratosphere
Using a Balloon-borne Cryogenic Sampler

By

Satoshi SUGAWARA, Takakiyo NAKAZAWA, Shuji AOKI,
Toshinobu MACHIDA, Shinji MORIMOTO, Shohei MURAYAMA,
Gen HASHIDA, Kenji KAWAMURA, Hideyuki HONDA
and Tomizo ITOH

Abstract: Stratospheric air samples have been collected over Japan during the period from 1985 to 1995 using a balloon-borne cryogenic sampler, and then analyzed for the CO₂, CH₄ and N₂O concentrations and the carbon isotopic ratio of CH₄. The results showed that the CO₂ concentration decreased with height in an interval from the tropopause to 20–25 km, and then became almost constant values above this level. The concentration differences between the lowermost part of the stratosphere and heights above 20–25 km amounted to 4–8 ppmv. The lower stratospheric CO₂ showed different profiles for different measurements, probably due to annually- and seasonally-dependent poleward air transport and vertical mixing of stratospheric air near the jet stream. An average increase rate of the stratospheric CO₂ concentration was estimated to be 1.50 (±0.04) ppmv/year from the data above 20–25 km. The CH₄ and N₂O concentrations decreased rapidly from about 1750 and 311 ppbv at the tropopause to 550–900 and 30–70 ppbv at 35 km, respectively, due to their strong destruction through photolysis and chemical reactions. $\delta^{13}\text{C}$ value of CH₄ increased markedly with height, from -47‰ just above the tropopause to about -39‰ at 35 km, which is quite opposite to the vertical profile of the CH₄ concentration. It was strongly suggested that the destruction of CH₄ by the reaction with Cl atoms is responsible for this steep vertical profile of $\delta^{13}\text{C}$.

*¹東北大学理学部, *²宇宙科学研究所
現在の所属

(1) 宮城教育大学教育学部 (2) 国立環境研究所 (3) 国立極地研究所 (4) 資源環境技術総合研究所

キーワード

クライオサンプリング装置, 成層圏, 二酸化炭素, メタン, 一酸化二窒素, メタン炭素同位体比, 日本

概 要

クライオサンプリング装置を大気球に搭載し, 1985年から1995年までの期間, 日本上空において成層圏空気の採集を実施した. 得られた試料空気を分析することにより, 温室効果気体として重要な CO_2 , CH_4 , N_2O の濃度および CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ の鉛直分布を明らかにした. CO_2 濃度は, 圏界面付近から20~25 km 以上の等濃度層まで, 高度と共に急速に低下し, その差は4~8 ppmvであった. しかし, CO_2 濃度が減少する層や等濃度となる高度は一定しておらず, その原因は, 成層圏下部での極側への大気輸送が年や季節によって異なること, あるいはジェット気流付近での大気の鉛直混合にあると考えられる. 等濃度層における CO_2 濃度は年々増加しており, その平均的な増加率は1.50 (± 0.04) ppmv/yearであった. CH_4 および N_2O の濃度は, 成層圏での活発な消滅のために, 圏界面直上のおよそ1750 ppbv および311 ppbv から35 km 付近の550~900および30~70 ppbv まで, 高度と共に急激に減少していた. CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ は, CH_4 濃度の減少とあいまって, 圏界面直上の約-47‰ から35 km での約-39‰へと高度と共に急激に増加していた. 観測された $\delta^{13}\text{C}$ の鉛直分布は, 主に Cl 原子との消滅反応に起因するものと考えられた.

1. はじめに

地球大気において最も重要な温室効果気体である二酸化炭素 (CO_2), メタン (CH_4) および一酸化二窒素 (N_2O) が, 人類の活動に伴いこの数百年の間に著しく増加した (Rasmussen and Khalil, 1984; Neftel et al., 1985; Stauffer et al., 1985; Etheridge et al., 1992, 1996; Nakazawa et al., 1993a, b, c; Machida et al., 1994, 1995). このような温室効果気体の増加によって地球が温暖化する可能性が指摘されるようになり, 大気中における各気体の分布や変動を詳細に把握し, そのメカニズムを解明することが急務となっている. また, CH_4 および N_2O は, 温室効果気体としてのみならず, 対流圏や成層圏における光化学過程において中心的役割を担う物質としても注目されている. すなわち, 対流圏 CH_4 は, 大気中での最も重要な酸化剤である水酸基ラジカル (OH) の主要な消費者であり, その酸化の過程において, CH_4 と同様に OH の消費者である一酸化炭素 (CO) を生成する (Levy, 1972; Crutzen, 1973). また, 成層圏において CH_4 は OH 以外にも励起酸素 $\text{O}(^1\text{D})$ や塩素原子 (Cl) などとの反応によっても消滅し, 成層圏における水蒸気の供給源であると共に, オゾンの光化学にも密接に関与している. 一方, N_2O は, 対流圏においては極めて安定であるが, 成層圏において主に紫外光による光解離および $\text{O}(^1\text{D})$ との反応によって消滅し, オゾン化学に関連が深い窒素酸化物 (NO_x) の生成源となっている (Crutzen, 1971; Turco, 1985). このような観点からも, それぞれの気体の分布と変動を知ることが重要である.

大気中の温室効果気体の挙動を把握するために, 十分とは言えないまでも, 全球的かつ系統的な濃度観測が多くの研究機関の努力によって実施されてきた (Pearman and Beardsmore, 1984; Blake and Rowland, 1986; Steele et al., 1987, 1992; Keeling et al., 1989, 1995; Prinn et al., 1990; Nakazawa et al., 1991b, 1993d, 1995, 1996a; Aoki et al., 1992; Khalil and Rasmussen, 1992; Conway et al., 1994; Dlugokencky et al., 1994; Sugawara et al., 1994; Thompson et al., 1994). しかしながら, 今日までの観測は, 対流圏内, 特に地表面付近において行われており, 成層圏における温室効果気体については, その観測手法の困難性により, 極めて限られた結果しか報告されていないのが現状である. 成層圏における温室効果気体の濃度の観測は, 主に気球や地上あるいは衛星からのリモートセンシングなどによって行われてきたが (Ehhalt and Heidt, 1973; Fabian et al., 1981; Rinsland et al., 1984; Muller et al., 1985; Abbas and Glenn, 1987; 伊藤他, 1989; Gunson et al., 1990; 中澤他, 1992; Russell et al., 1993; Nakazawa et al., 1995), 複数の成分の濃度を高精度かつ鉛直方向に高分解能で観測する最良の方法は, 気球を用いて現場の空気を直接に採集し, 回収した後に分析することである. この方法では, 採集した空気を直接

に分析することができるため、既存の最高水準の機器を用いた分析が可能であり、また、空気試料の一部を保存しておき、測定技術が進展した時点で分析することによって、現在測定が不可能な成分についても情報が得られる、などといった利点がある。

我々は、1985年以来、およそ1年に1回の頻度で、大気球に搭載したクライオサンプリング装置を用いて日本上空の成層圏の空気を採集し、そのCO₂、CH₄、N₂O濃度の分析をそれぞれ1985年、1988年、1991年より行い、今日までに多くの貴重なデータを蓄積することができた。また、1994年に採集した空気試料については、それまでのCH₄濃度の測定に加えて、最近我々が開発・確立した分析手法を用いてCH₄の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の測定も実施した。本論文においては、我々の実験の方法を簡単に述べ、これまでに蓄積されたデータを示し、結果を考察する。

2. 実験方法

2-1. 試料空気の採集

成層圏空気採集は、大気球に搭載されたクライオサンプリング装置を用いて、1986、1988、1990、1995年には5月下旬から6月上旬、1985、1989、1991、1994には8月下旬から9月上旬に実施された。大気球は三陸大気球観測所から飛揚され、サンプリング装置は大平洋または日本海において回収された。大気球を用いた成層圏空気の採集の手順と方法については、Honda (1990) に詳しく述べられているので、ここでは概略の説明にとどめる。

図1にクライオサンプリング装置の概念図を示す。この装置は、12本のステンレス製サンプルチューブ、液体ヘリウムデュワー、配管、受信機、送信機、コントロールユニット、バッテリーなどから構成されており、それらすべてがアルミ製の容器に納められている。各サンプルチューブの容積は約760 mlで、その内面は電解研磨処理されている。また、内面をさらに清浄にするため、使用前に100°Cに加熱しながら 10^{-10} Paの高真空で1カ月以上にわたって排気された。なお、サンプルチューブの真空引きは実験の直前にも現場でさらに2~3日間にわたって行われ、液体ヘリウムによる冷却に先立って行われる液体窒素での予冷まで続けられた。各サンプルチューブには、モーター駆動のメタルシールバルブが装着され、マニホールドを経由して空気取入口につながっている。空気の取り入れは長さ4 mのペローズチューブを通して行われ、空気採集の際には、容器本体による汚染をさけるため、チューブの先端を容器の底面から約4 m下方に伸ばした状態にする。なお、1985、1986年の実験では、容積270 mlの7本のサンプルチューブを使用した。

気球本体による採集空気の汚染を避けるため、巻き下げ機を用いてサンプリング装置を気球から約120 m下に位置させ、さらに試料空気の採集は気球降下時に行った。気球の到達最高高度はおおよそ25~35 kmであり、試料空気の採集は、徐々に高度を下げながら、予め決められた高度に達したところでコマンドによりモーター駆動バルブを開閉することによって実行した。各指定高度で採集された空気の量は、1986年以前の実験では約11 l_{STP}であり、その後の実験では約25 l_{STP}であった。なお、放球時に空気取り入れのペローズチューブおよびマニホールドに地表の空気が入っていると、上空で試料採集を開始した時にこれが混入してしまうので、これらの配管内も真空排気され、最高高度に到達した時点で真空を破るようにした。

2-2. 濃度の測定

回収されたサンプルチューブは、各気体成分が内部で十分に均一化するように、約1ヶ月間静置された。その後、各チューブの試料空気の約1/3が長期保存のためにステンレス製容器に転送され、残った試料を用いてCO₂、N₂O、CO、CH₄の濃度が測定された。さら、試料空気からCO₂のみを精製し、炭素・酸素の安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$) および放射性炭素同位体比 ($\Delta^{14}\text{C}$) も測定された (Gamo et al., 1989, 1995; Nakamura et al., 1992, 1994)。1994年に採取された試料についてはCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ も分析されたが、その方法は後述する。なお、これら以外にも、大気主成分である窒素および酸素の同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$) の測定が我々によって開始され、

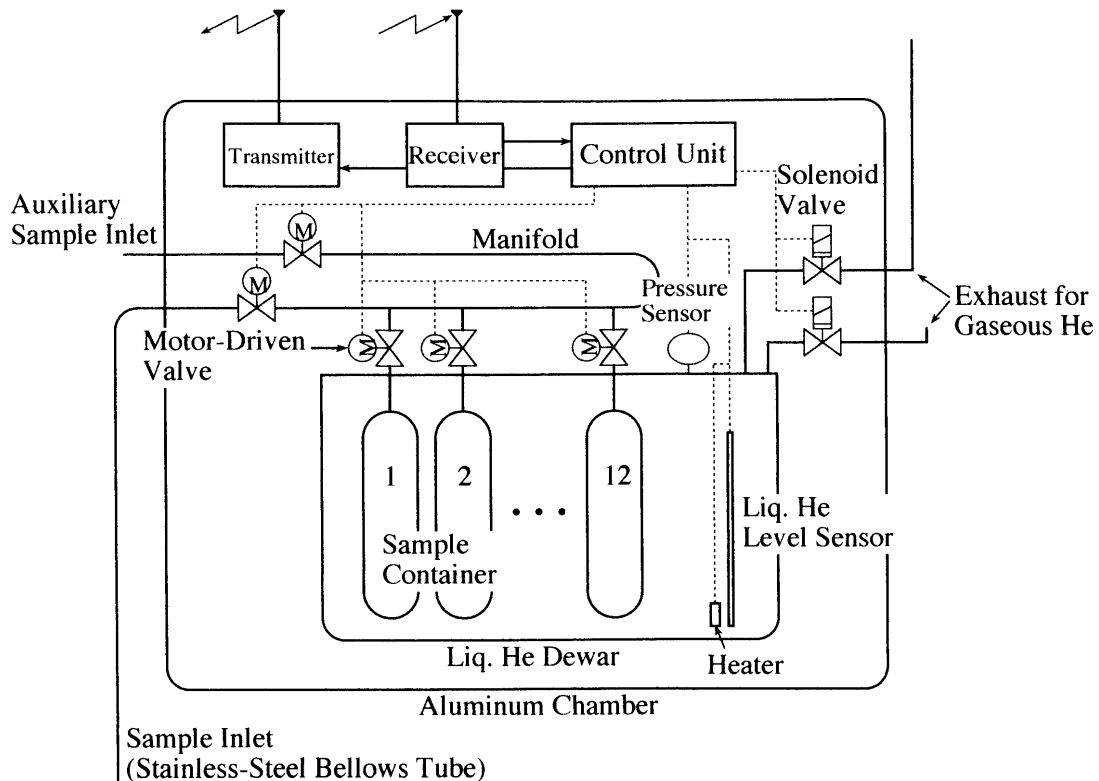


図1 大気球に搭載されたクライオサンプリング装置の概念図。

また、東京大学のグループによって、ハロカーボン類の濃度分析も継続・実施されている（伊藤他，1987；中澤他，1992）。

CO₂濃度は0.01 ppmvの精度を持つ非分散型赤外分析計（NDIR）を用いて、また、CH₄、N₂O濃度はそれぞれ水素炎イオン化検出器（FID）及び電子捕獲検出器（ECD）を備えたガスクロマトグラフ（GC）を用いて分析された。それぞれの分析方法の詳細は他の文献に述べられている（Tanaka et al., 1983; Nakazawa et al., 1993a, 1993b; Machida et al., 1995; Sugawara et al., 1994, 1996）。いずれの分析においても、試料空気は半導体圧力センサーで圧力をモニターし、ドライアイス/アルコール寒剤で除湿された後、一定の流量で分析計へ導入された。FID/GCとECD/GCによる分析の際には、試料空気の節約のため、両方のGCの計量管を連結することによって同時に試料を導入し、分析を行った。各サンプルチューブの試料につき、3回程度の分析を行い、それらの平均値を分析濃度として採用した。また、濃度既知の標準ガスによる分析計の検定は、各サンプルチューブの分析の前後に1回ずつで行われた。

使用された標準ガスは、東北大学において独自に開発された空気ベースの混合気体であり（Tanaka et al., 1983a, 1987; Aoki et al., 1992; Machida et al., 1995; Nakazawa et al., 1996b），それぞれの成分について、2段階あるいは3段階に分類されている。最上位の第1次標準ガスは重量法により濃度が決定されている。CO₂およびCH₄については第2次標準ガスと作業用標準ガスが、N₂Oについては作業用標準ガスが、体積混合法を用いて製造され、下位の標準ガスの濃度は上位の標準ガスに対して決定されている。実際の試料空気の分析では、それぞれの成分について3～5本の作業用標準ガスが使用された。また、我々のCO₂およびCH₄の濃度スケールは、カリフォルニア大学のスクリップス海洋研究所（SIO）やアメリカ海洋大気庁（NOAA）のCMDL（Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory）などの国際的な研究機関で採用されているスケールと比較が行われている。CO₂濃度に関しては、1987年にSIOとの間で331～366 ppmvの4本の標準ガスを用いて、また、

1991年にはNOAA/CMDLとの間で327~376 ppmvの4本の標準ガスを用いて、相互検定が行われた。その結果、SIOおよびNOAA/CMDLによる検定値は東北大学の値と0.1 ppmv以内で一致した。CH₄に関しては、1991年に1000、1550、2200 ppbvの3本の標準ガスが東北大学とNOAA/CMDLとの間で相互検定され、東北大学スケールが平均で22.6 (±0.8) ppbvだけNOAA/CMDLスケールより高いことが判明した。ちなみに、NOAA/CMDLは、世界的に広く使用されているRasmussenスケールを採用しているが(Steele et al., 1987)、現在、この濃度スケールは不確実性が大きいとの批判がなされており、見直しが迫られている。実際、上述の相互検定において、NOAA/CMDLは、NIST (National Institute for Standard and Technology) によって重量法で製造された標準ガスを用いた検定も行っており、この結果は東北大学スケールとの差がわずか1.5 ppbvであったことを示した。N₂Oに関しては現在相互検定を進めている段階であるが、東北大学による日本上空の航空機観測や太平洋上での船舶観測の結果は、NOAA/CMDLによる全球平均の濃度(Thompson et al., 1994)と極めて良く一致しているので、両者の濃度スケールの間に大きな違いはないと考えられる。

CO₂、CH₄、N₂Oの各濃度についての測定精度は、それぞれ約0.1 ppmv、3.0 ppbv、2.0 ppbv以内と見積もられているが、精度は分析時の各機器の状態によって若干左右されるので、1本のサンプルチューブを複数回分析することにより、本測定の精度を毎回確認した。たとえば、1995年に採集した試料の測定においては、CO₂では平均で±0.03 ppmv、CH₄とN₂Oではそれぞれ±2.0 ppbvと±0.7 ppbvであり、推定精度以内であった。

既に述べたように、濃度分析は、空気採集後に一定の期間をおいてから行われているため、この間のサンプルチューブ内での試料の変質に十分な注意を払う必要がある。CO₂濃度に関しては、全てのサンプルチューブに標準ガスを実際と同じ圧力で充填し、一定期間を置いた後に濃度を調べた。その結果、CO₂濃度はわずかながら増加する傾向が一般的にみられ、実際の試料空気の保存期間を考慮すると最大で0.3 ppmv程度の濃度の増加が生ずると見積もられた。そのため、各サンプルの分析値からこの濃度増加分を引くことによって、試料変質を補正した。なお、1995年の実験においては、新たに製造したサンプルチューブを使用したため、保存テストの結果が例外的に悪く、平均で約0.6 ppmvの補正が必要であった。CH₄とN₂Oに関しては、1994年に実際に採集された試料空気を通常通り分析した後に、残りの空気をそのまま長期間保存して濃度の変化を調べた。その結果、CH₄濃度は増加傾向を、またN₂O濃度は減少傾向を示したが、それぞれの濃度変化は、最大で1.5 ppbvと-0.2 ppbvであり、いずれも測定精度の範囲内であるので、変質の補正は行わないことにした。

2-3. メタン炭素同位体比の分析

成層圏におけるCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ を測定するために、濃度分析を終えた後に残っている試料空気中のCH₄を、メタン酸化精製装置によってCO₂に変換した(Sugawara et al., 1996)。変換の手順は以下の通りである。装置に導入された試料空気をまず液体窒素トラップに通し、含まれるCO₂、N₂O、水蒸気、NMHCs (non-methane hydrocarbons) を除去する。次に、Schutze 試薬によりCOをCO₂に酸化し、液体窒素トラップでこれを除く。その後、750°Cに加熱した白金アルミナを通すことによってCH₄をCO₂に酸化し、生じたCO₂のみを液体窒素で冷却したパイレックスガラス製の細管に捕集し、封じ切る。試料空気中のCO₂の混入や、液体窒素トラップ内での酸素の液化を避けるため、マスフローコントローラーを用いて流量を100ml/minに調整した。精製に用いた試料量は3~6 l_{STP}であり、最終的に得られるCO₂量は約6 μl_{STP} であった。

メタン酸化精製装置を用いて得られたCO₂サンプルの $\delta^{13}\text{C}$ は、質量分析計によって測定された。本研究で用いた質量分析計はFinnigan MAT- δS で、 $\delta^{13}\text{C}$ の分析精度は0.02‰である(Nakazawa et al., 1996a)。CH₄を酸化して得られるCO₂は極めて少量であるため、分析に際してはマイクロボリュームインレットを使用した。 $\delta^{13}\text{C}$ は、NBS-18を基準にした作業用標準ガスに対して決定され、その値はV-PDBで表された(Nakazawa et al., 1993d)。また、精製から質量分析までを含めた総合的な精度を確認するため、47lの高圧シリンダーに加圧充填した天然空気(テストガス)を、試料分析の前後に分析した。質量分析の際、CO₂サンプル中にN₂Oが混入していると、両者の質量が同じであるために、CO₂の $\delta^{13}\text{C}$ の分析値へ影響を与える。そこで、酸化精製過程での

N₂O の混入の有無を ECD-GC を用いて調べ、N₂O が検出限界以下であることを確認した。CH₄ の $\delta^{13}\text{C}$ 分析の総合精度は、テストガスを用いて精製と質量分析を繰り返すことによって 0.07% と見積もられた。

3. 結果と考察

本研究によって1985年から1995年の間に得られたCO₂濃度、CH₄濃度とCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ 、N₂O濃度の結果を以下に示し、日本上空におけるこれらの要素の変動と分布について考察する。

3-1. 二酸化炭素濃度

図2に本研究によって得られた日本上空のCO₂濃度の鉛直分布を示した。なお、この中には、後で示すように、対流圏上部での観測値も一部含まれている。この図から、一般的に、CO₂濃度は成層圏下部において高度と共に急激に低下し、高度20~25 kmより上空では等濃度になっていることが判る。このような高度分布は、Bischof et al. (1985) によってフランス上空の成層圏においても観測されている。しかし、Nakazawa et al. (1995) が既に指摘しているように、日本上空における成層圏最下部と等濃度層の間の濃度差や、急勾配の現れる高度などは、必ずしも Bischof et al. の観測結果と一致している訳ではない。本研究の結果からも、それらが季節や年によって大きく異なっていることが判る。そこで、状況を詳しく見るために、高度を対流圏界面からの偏差として、また、濃度を等濃度層の平均値からの偏差として、各年の鉛直分布を図3に表す。この図から分かるように、1991、94、95年には対流圏上部においても空気が採集されている。また、成層圏最下部と等濃度層の間の濃度差が、およそ4から8 ppmv 程度の範囲にあることが判る。圏界面上およそ13 km以上ではどの年でもおおよそ等濃度になっているが、濃度の急勾配が見られる高度は、年によって大きく異なっている。特に、1988年の春期には急勾配層が圏界面上7~13 km 付近にあり、急勾配層が圏界面上8 km以下に見られる1994年の夏の結果と比較すると、鉛直方向におよそ5 kmも違っている。一方、1995年の観測結果は、圏界面上2.9 kmから4.3 kmのわずか1.4 kmの高度差に、約5 ppmvもの急激な濃度低下があり、それより上層は厚い等濃度層になっている、という特徴を示している。成層圏大気中にCO₂の発生源や消滅源が存在しないことを考えると、成層圏下層における色々なパターンの鉛直分布にとって、大気輸送が重要な役割を果たしているであろう。中緯度地域における成層圏下層の大気輸送の主要なメカニズムとして、圏界面を通した対流圏と成層圏の間の鉛直混合と、熱帯地域で侵入した対流圏大気の成層圏内での極方向への水平移流が挙げられる。前者に関しては、対流圏上部と成層圏下部におけるCO₂濃度の季節変化パターンがほぼ逆位相であるという Nakazawa et al. (1991a) の飛行機観測の結果を考慮すると、成層圏下部のCO₂濃度の鉛直分布を支配しているとは考えにくい。むしろ、後者の成層圏内の極方向への水平移流が、下部においてより迅速に起こると考える方が妥当であろう。すなわち、熱帯地域で成層圏に入った対流圏大気が、成層圏上部より下部で早く極側へ移動することによって、CO₂濃度の鉛直分布が形成されると考えられる。実際の分布には、季節や年によって異なる水平移流の強度の違い、あるいは輸送速度の高度による違いなども関係しており、さらに、ジェット気流の位置や活動度に関係した成層圏大気の鉛直混合も重要な役割を果たしていると考えられる。

図2に見られるもう一つの重要な事実、等濃度層内の濃度が明瞭に年々増加していることである。図4に、各年の等濃度層内の濃度の平均値の時間変化を示す。これらの値に最小二乗法を適用することによって得られたCO₂濃度の平均的な年増加率は1.50 (±0.04) ppmv/yearであった。一方、東北大学によって実施されている日本上空の対流圏での航空機観測によると、1984年から1994年の期間の高度4 kmから圏界面付近までの平均的増加率はおよそ1.49 (±0.06) ppmv/yearであった(未発表データ)。このように10年程度の長期的な増加傾向に着目した場合には、成層圏のCO₂濃度は対流圏での濃度に追従して変化することが判る。また、年々変動に注目すると、その傾向は対流圏と成層圏で異なっていることが見いだされた。すなわち、図4に示した対流圏と成層圏のCO₂濃度の平均値を最小二乗法的に決定した直線からの偏差として表してみると、図5のようになり、

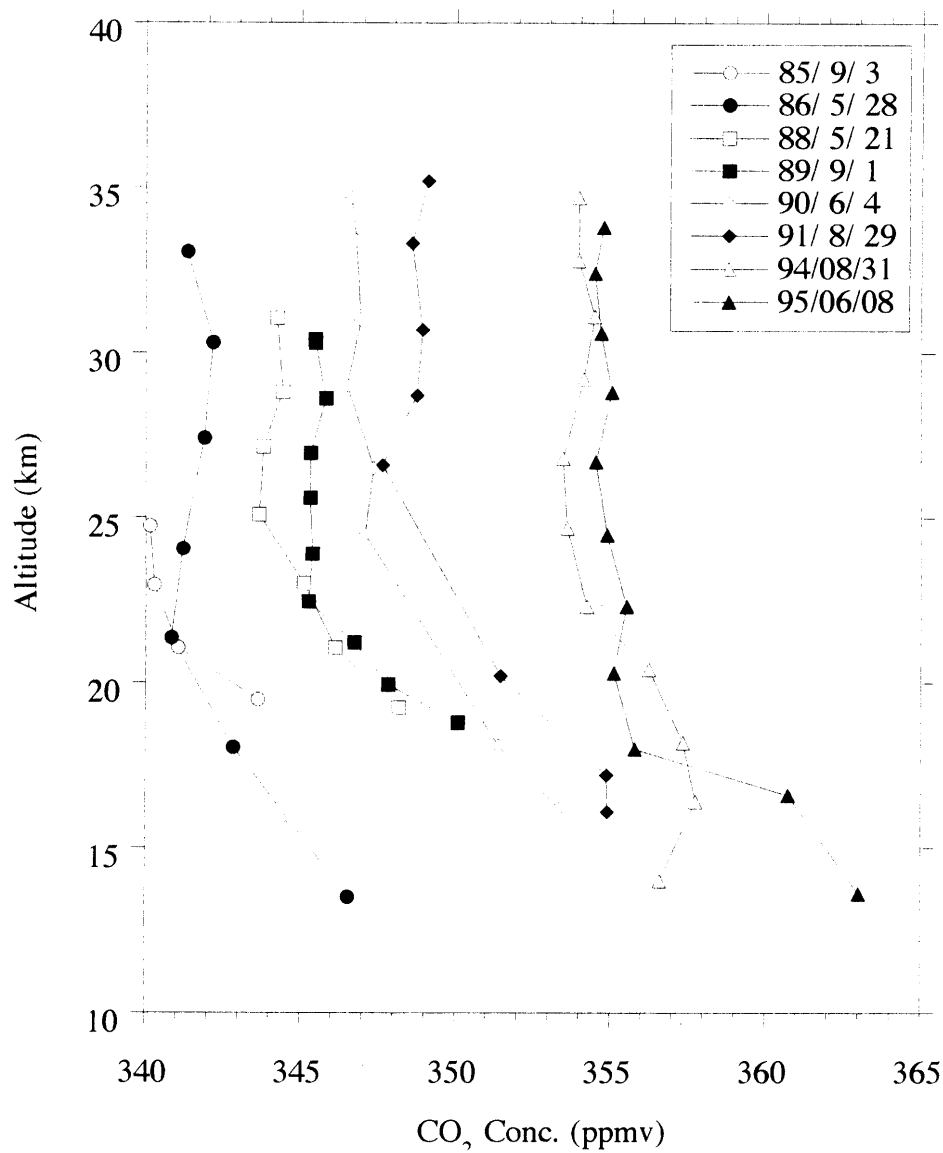


図2 日本上空のCO₂濃度の鉛直分布.

両者の傾向がほぼ逆になっており、経年増加に重畳する不規則変動が逆位相となっていることを意味している。図5の結果は、対流圏では、増加率が1984～85年と1991～93年に低く、1987～88年に高いことを示している。ちなみに、このような日本上空の対流圏でのCO₂濃度の増加における年々変動は、他の全球的な観測結果とほぼ一致している(Conway et al., 1994; Nakazawa et al., 1996a)。一方、成層圏等濃度層での増加率は、1986～89に低く、その後1994年まで高くなっている。また、図5から、偏差の振幅が対流圏より成層圏においてやや小さいことも分かる。これらの事実は、対流圏で起こったCO₂濃度の変化が、およそ4、5年程度の遅れを伴って成層圏中層以上に伝播したということの意味しているのかもしれない。実際、図4から対流圏と成層圏との濃度差は約5.5 ppmvであり、1.5 ppmvの増加率を用いると、成層圏のCO₂濃度は対流圏と比べて約4年の遅れとなる。

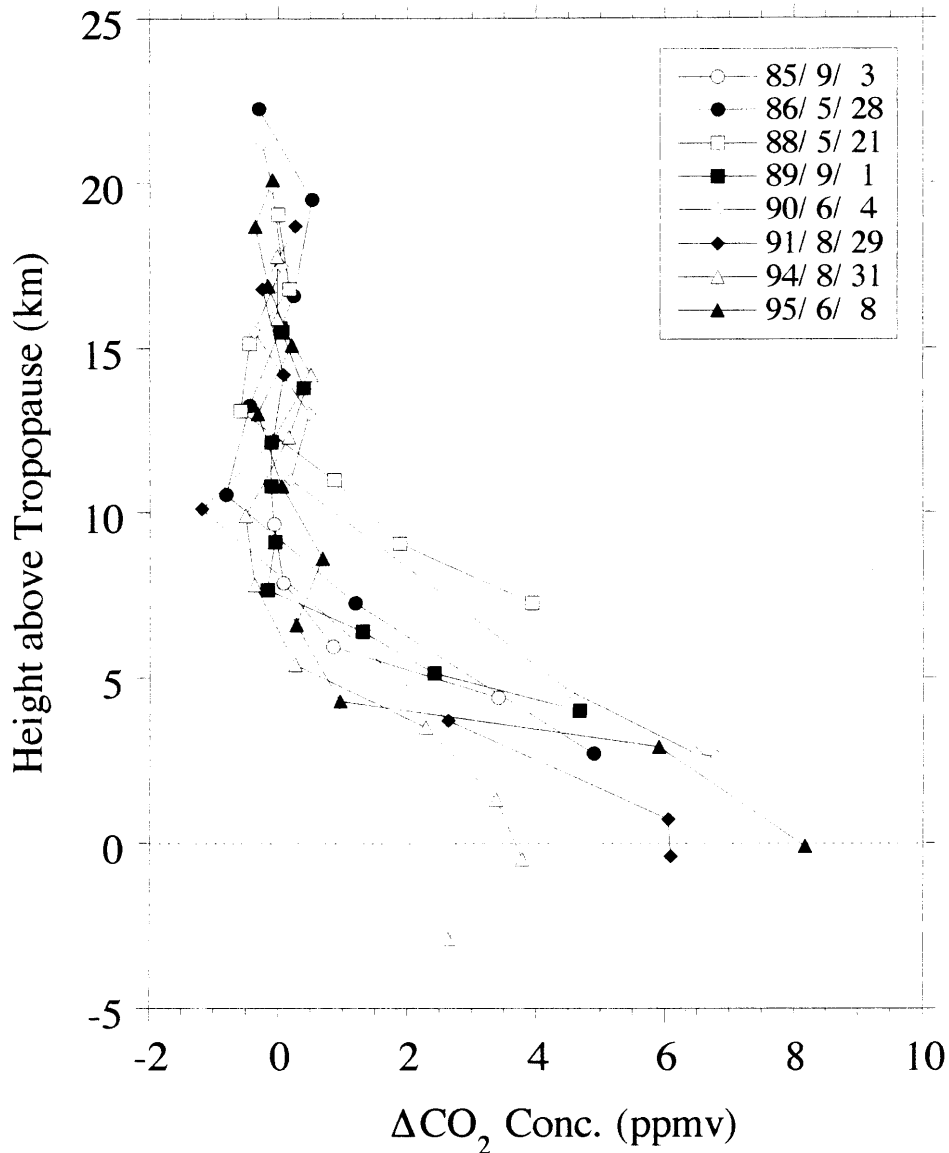


図3 濃度を等濃度層（高度20～25 km より上空）の平均値からの偏差として、高度を対流圏界面からの偏差として表した日本上空のCO₂濃度の鉛直分布。

3-2. メタン濃度とメタンの炭素同位体比

CH₄濃度の測定は1988年に開始され、これまでに6回の観測結果が得られている。図6にそれぞれの年のCH₄濃度の鉛直分布を示した。メタンの放出源は地表に限られ、また、対流圏における平均寿命は11年程度と長い。したがって、良く混合されている対流圏では、CH₄濃度は現在のところ約1750±50 ppbv程度の幅に収まっている。一方、この図から明らかなように、成層圏のCH₄濃度は圏界面直上から高度と共に急激に減少しており、高度35km付近では対流圏の約半分以下の550～900 ppbvにまで低下している。このような急激な濃度低下は、成層圏におけるOHなどによるCH₄の活発な消滅反応によるものである。同様なCH₄濃度の鉛直分布はこれまでも幾つか報告されている (Ehhalt and Heidt, 1973; Fabian et al., 1981; Rinsland et al., 1984; Muller et al., 1985; Abbas and Glenn, 1987; Gunson et al., 1990; Russell et al., 1993)。

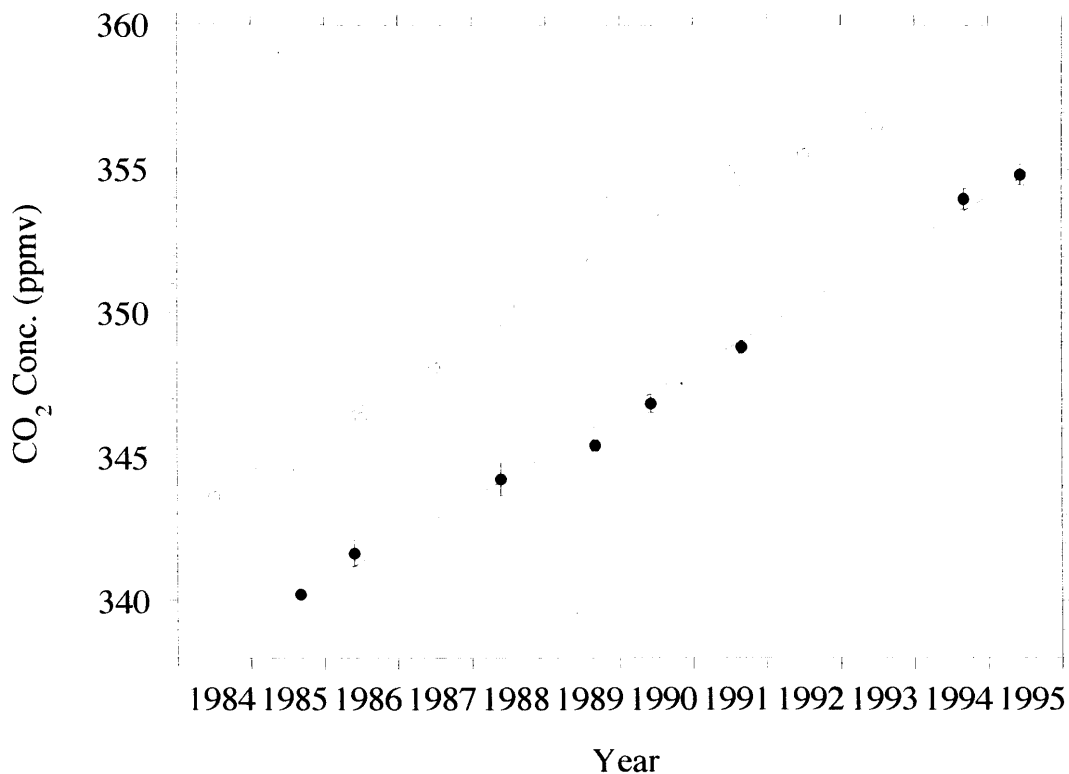


図4 日本上空の20~25 km以上の高度でのCO₂濃度の平均値(黒丸)と4 km圏界面(白丸)でのCO₂濃度の年平均値。エラーバーは平均値の標準偏差を表し、直線は最小二乗法を適用することによって決定された。

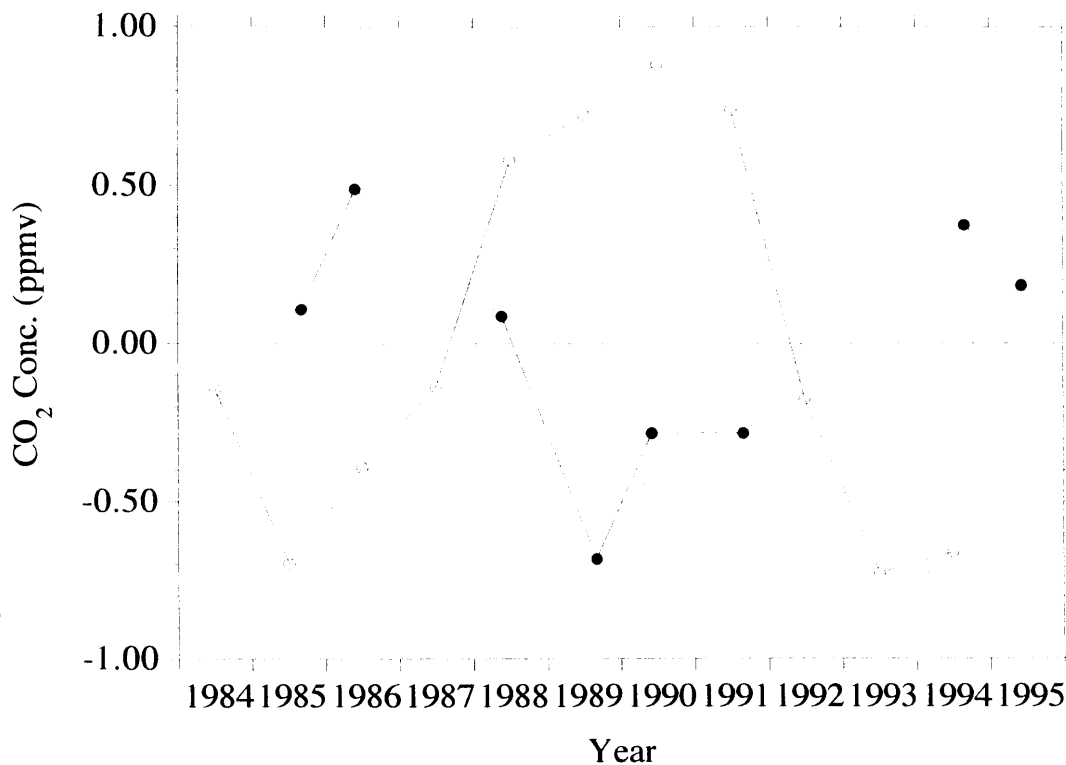


図5 日本上空の成層圏と対流圏で観測されたCO₂濃度を直線的トレンド(図4)からの偏差として表したものの。

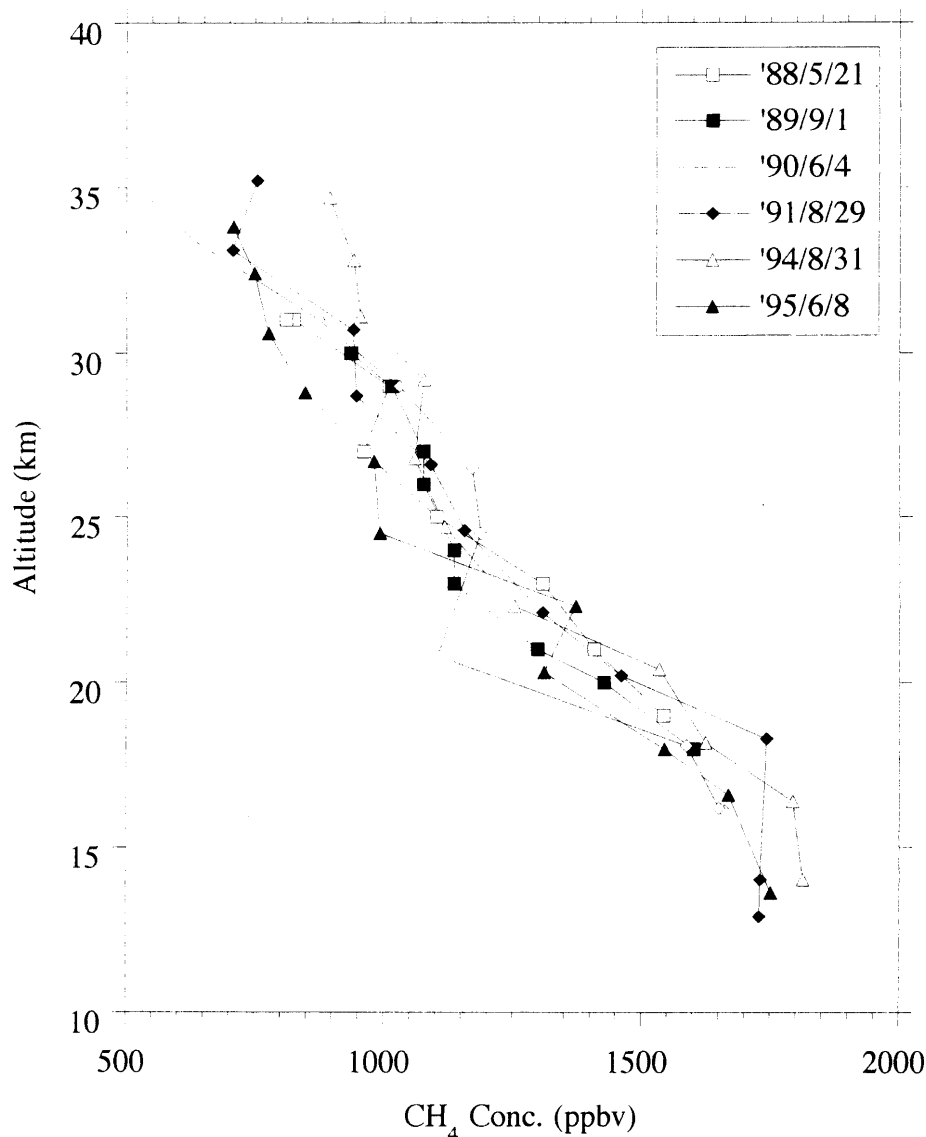


図6 日本上空のCH₄濃度の鉛直分布.

東北大学によって実施されている対流圏におけるCH₄濃度の系統的観測によると、1988~1994年の期間の全球平均の濃度増加率は8.9 (±0.7) ppbv/yearである (Sugawara, 1995). しかしながら、本研究の結果からは、観測ごとの空間変動が大きいため、成層圏におけるCH₄濃度の増加傾向が認められない。おそらく、観測が実施された季節や年によって輸送や消滅速度が異なっており、成層圏でのCH₄濃度にそれらが大きく影響しているためと考えられる。

1994年に採集された試料についてはCH₄濃度に加えて、CH₄の $\delta^{13}\text{C}$ も測定した。図7に、得られたCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ をCH₄濃度と共に示す。既に述べたように、1994年の観測において14と16 kmで採集された試料は対流圏大気であった。また、16 kmの試料空気は量が少なかったため、CH₄の $\delta^{13}\text{C}$ の分析は行わなかった。この図に見られるように、14 kmの対流圏での $\delta^{13}\text{C}$ は-47.7‰であり、この値はこれまでの対流圏でのCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ の観測結果とほぼ一致している (Stevens and Rust, 1982; Wahlen et al., 1989a, Quay et al., 1991; Lowe et al., 1991, 1994; Sugawara et al., 1996). 成層圏においては、圏界面直上での-47.0‰から高度と共に急激な増加を示し、

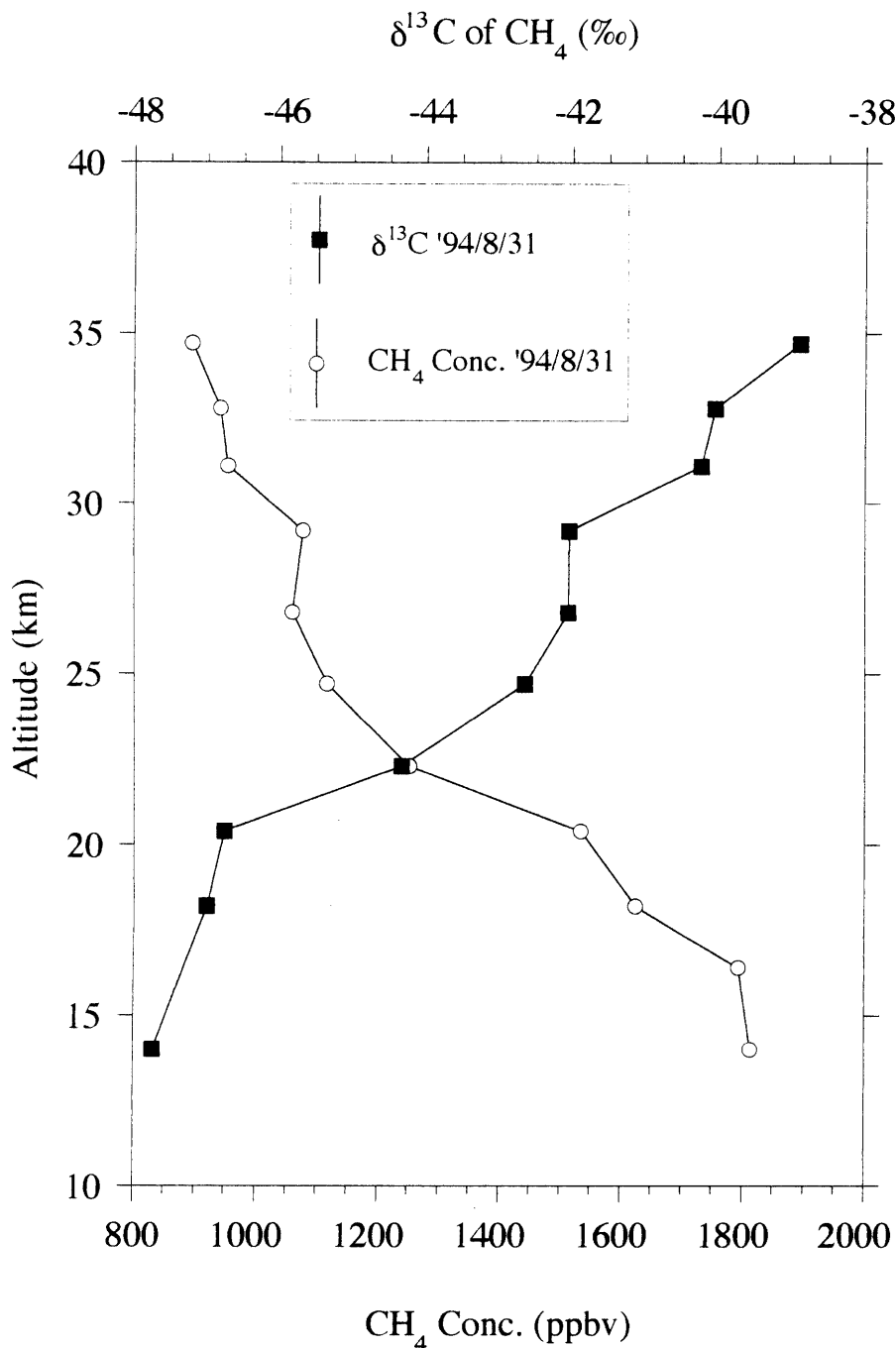


図7 1994年8月31日の日本上空におけるCH₄のδ¹³CとCH₄濃度の鉛直分布。

34.7 kmでは-38.9‰にまで達している。また、高度分布にみられるCH₄濃度とδ¹³Cの細かい変化が、逆相関で良く対応している。PDBの¹³C/¹²Cの存在比が0.0112372であることを用いると(Craig, 1957)、観測されたδ¹³Cの値から、CH₄分子の中の¹³CH₄の相対的割合が算出できる。それによれば、14.0 kmと34.7 kmにおける¹³CH₄の割合は、それぞれ1.059と1.069%となる。このことは、CH₄濃度の減少に伴って¹³CH₄の割合が増加していることを示しており、成層圏におけるCH₄の消滅反応に伴って、非常に強い炭素同位体分別が起きていることを意味している。

これまでの成層圏における CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ についての研究は非常に限られており、本研究と比較し得る過去の観測例は Wahlen et al. (1989b) による一例しかない。彼らは、航空機を用いて、北緯 $13^\circ \sim 48^\circ$ の 12.0 km から 18.3 km の色々な高度で空気試料を採集し、分析を行った結果、著しい $^{13}\text{CH}_4$ の濃縮を確認した。彼らの観測は、圏界面上 3.5~8.0 km の高度に限られているが、その間の $\delta^{13}\text{C}$ の鉛直分布は本研究の結果と良く一致している。

一般に、閉鎖系において同位体分別を伴う反応消滅が進行した場合、その濃度と同位体比の関係は Rayleigh の法則に従う。すなわち、 R^{13} を $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ の比、 C を CH_4 濃度、添字 0 を初期値とすると、

$$\ln\left(\frac{R^{13}}{R_0^{13}}\right) = (\alpha^{-1} - 1) \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (1)$$

と表される (Davidson et al., 1987; Quay et al., 1991)。ここで、 α は同位体分別係数、すなわち $^{13}\text{CH}_4$ と $^{12}\text{CH}_4$ の反応速度の比 ($^{12}\text{k}/^{13}\text{k}$) である。この関係に基づいて、本研究で測定された CH_4 濃度と同位体比 R^{13} の対数プロットから見かけの同位体分別係数を求めると約 1.013 となった。この値は、Cantrell et al. (1990) による OH との反応における同位体分別係数 1.0054、および Davidson et al. (1987) による $\text{O}(^1\text{D})$ との反応における同位体分別係数 1.001 に比して格段に大きい。すなわち、成層圏における主要な CH_4 の消滅源と考えられている OH および $\text{O}(^1\text{D})$ との反応のみでは、 $\delta^{13}\text{C}$ の測定結果は説明し得ないということになる。一方、最近、Saueressig et al. (1995) によって初めて報告された Cl との反応における同位体分別係数は、OH や $\text{O}(^1\text{D})$ との反応に比べて非常に大きく、成層圏における CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ の分布にとって極めて重要と考えられる。

Cl との反応における同位体分別が他に比べて極めて大きいことを利用すると、逆に、観測された $\delta^{13}\text{C}$ から、成層圏での CH_4 の全消滅量の何割が Cl との反応によるものかを推定できることになる。実際、Saueressig et al. (1995) はこの方法によって、下部成層圏での Cl との反応消滅の割合を 11~13% と推定している。本研究の測定結果と簡単な 1 次元モデルを用いて推定を試みたところ、約 10~15% が Cl との反応によるものという結果が得られた。本研究の結果は 35 km までを含むので、Saueressig et al. (1995) の推定と単純には比較できないが、両者はほぼ一致していると言える。このような $\delta^{13}\text{C}$ を用いた反応別の CH_4 消滅量の推定は、観測を長期にわたって継続することによって、さらに重要な情報を与えるものと期待される。たとえば、フロンや四塩化炭素などの人工的に生産された有機塩素化合物が成層圏において光分解することによって生じた Cl が、その触媒作用によって連鎖的にオゾンを破壊することが知られているが、将来にわたって成層圏の CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ を測定することにより、これらの有機塩素化合物を起源とする Cl の挙動を把握できる可能性がある。

3-3. 二酸化窒素

N_2O 濃度の測定は 1991 年に開始され、これまでに 3 回の測定がなされた。図 8 に観測された N_2O 濃度の鉛直分布を示す。対流圏で採集された幾つかの試料の濃度はおよそ 311~312 ppbv であり、この値は東北大学が実施している日本上空の航空機観測や太平洋上での船舶観測 (未発表データ)、NOAA/CMDL の全球観測などから得られた結果 (Thompson et al., 1994) と一致している。対流圏での N_2O の平均寿命は 100 年以上と極めて長く、また良く混合されているため、対流圏の N_2O 濃度はほぼ全球一様である。しかし、 CH_4 濃度と同様に、 N_2O 濃度も圏界面付近から高度と共に急激に減少し、35 km 付近では 30~70 ppbv 程度にまで下がっている。成層圏における N_2O 濃度の鉛直分布は幾つか報告されており (Goldan et al., 1980; Fabian et al., 1981; Jones et al., 1984; Muller et al., 1985; Gunson et al., 1990; Hirota et al., 1990)、それらの傾向はほぼ一致している。このような高度に伴う急激な濃度低下は、成層圏において活発な N_2O の消滅反応があるためである。成層圏では主に N_2O は $\text{O}(^1\text{D})$ との反応と紫外光による光解離によって消滅し、特に前者の反応ではオゾンの消長とも関係の深い NO を生成する (McElroy et al., 1971)。 N_2O 濃度は、対流圏において、およそ 0.2%/year の割合で増加し

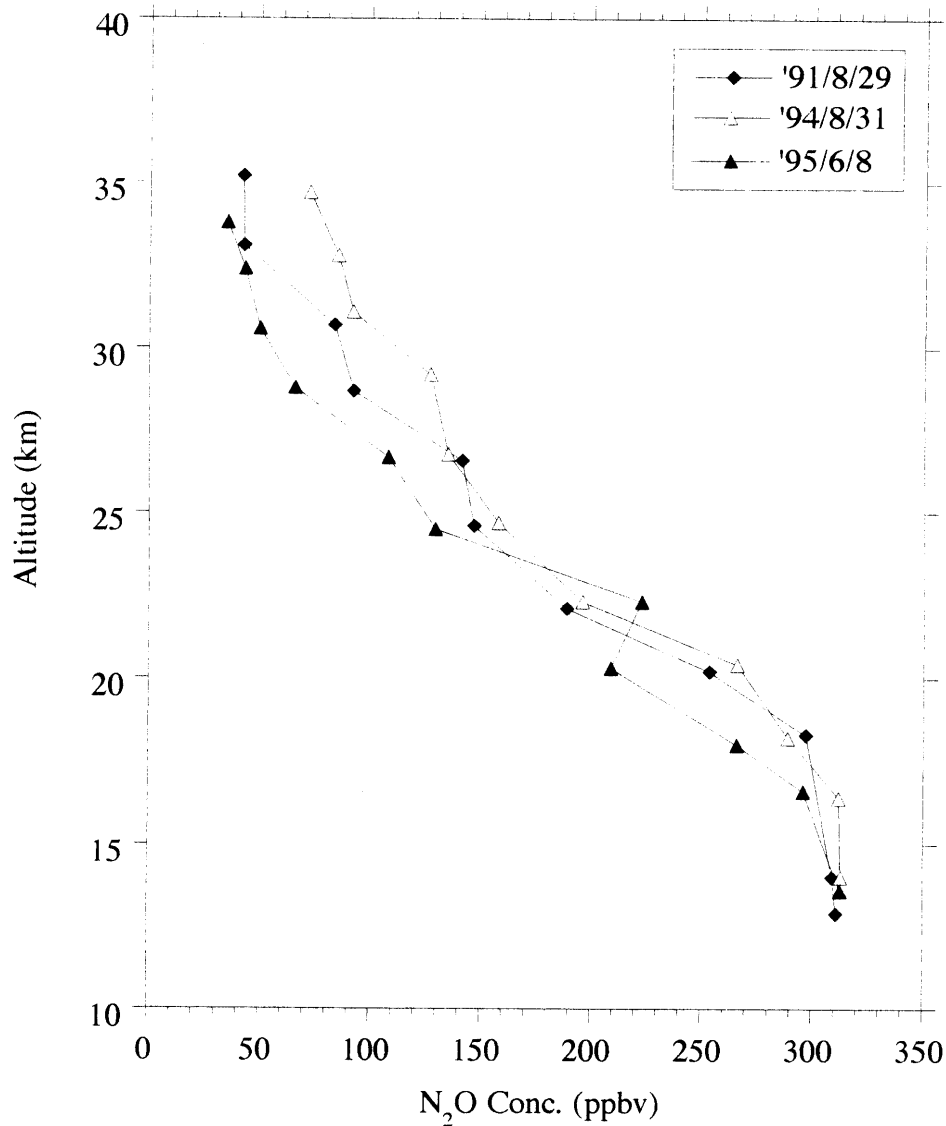


図8 日本上空のN₂O濃度の鉛直分布.

ていることが知られている (Thompson et al., 1994). しかし, 本研究で観測された成層圏のN₂O濃度は, 対流圏での年々の濃度増加に比べて極めて大きい空間変動を示しており, CH₄濃度と同様, N₂O濃度についても明瞭な増加傾向を見いだすことはできない.

図6と図8を比較すると, 1991, 1994, 1995年のN₂O濃度とCH₄濃度の鉛直分布が良く似ていることが判る. たとえば, 1995年の分布をみると, 20.3 kmと22.3 kmの間で高度と共に濃度が増加するという通常とは逆の変化が, 両方の濃度に現れている. そこで, 1991, 1994, 1995年の観測結果をCH₄-N₂O濃度ダイアグラムとして図9に示す. この図から, 両濃度がCH₄-N₂O濃度ダイアグラム上のある一定の曲線で表される関係を持つことが判る. また, その関係は観測した年あるいは季節などによらずほぼ一定である. このことは, 観測された両濃度の変化が直接的, あるいは間接的に同じ要因によって引き起こされたことを示唆している. 直接的な要因として, どちらもO(¹D)を消滅反応の相手とする点が挙げられるが, それぞれ他の消滅過程も関係しているので, 部分的な寄与として考えられるべきである. むしろ, それらを含む光化学反応系全体の盛衰が両者の消滅速度を同時に変化させ, さらに大気輸送による移流や混合の結果として, 相対的に似た濃度変動が最終的に生じた

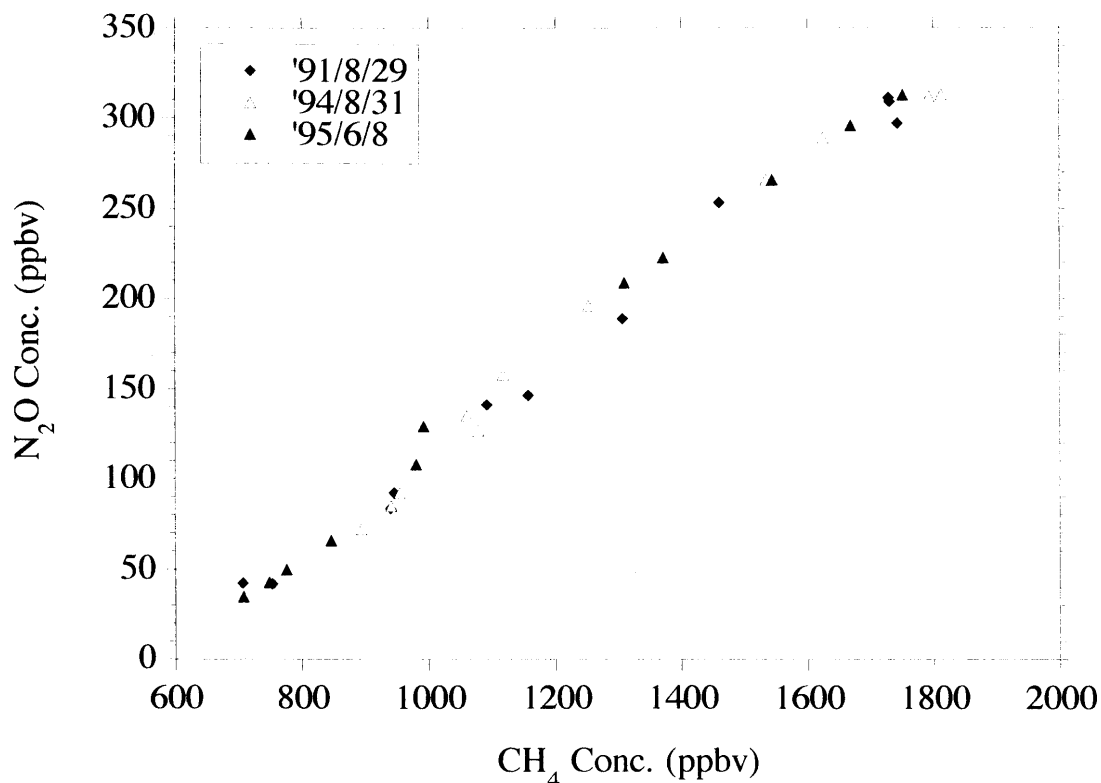


図9 1991, 1994, 1995年に日本上空で観測されたCH₄濃度とN₂O濃度の関係。

と考えられる。ただし、平均寿命が短い成層圏では、大気輸送による移流や混合の効果と光化学過程の効果とを、この相関関係を基に議論することは困難であり、両方の過程を取り入れた2次元または3次元の数値モデルによる検討が今後必要と考えられる。

4. まとめと今後の課題

大気球に搭載したクライオサンプリング装置を用いて、1985年から1995年の間に8回の成層圏空気試料の採集が行われた。これらの試料空気を分析することによって、CO₂、CH₄、N₂O濃度の鉛直分布を明らかにした。また、1994年には、新たにCH₄の $\delta^{13}\text{C}$ の鉛直分布も明らかにし、濃度との関係から成層圏CH₄の反応消滅に関する有益な情報が得られた。

今後の課題として、以下の3点を挙げる事ができる。まず、日本上空の成層圏の観測の継続である。上で述べたように、CO₂濃度に関しては、等濃度層内での濃度増加が明らかとなったので、今後さらに継続して測定することにより、成層圏における濃度増加の実態や、対流圏から成層圏および成層圏内での物質輸送過程がより明確になると期待される。特に、1992-1994年に対流圏で生じた濃度増加率の異常低下が、今後成層圏の濃度に如何に影響するかが注目される。第二は、観測の地域的拡大である。これまでの中緯度の観測に加え、低緯度や高緯度において観測を実施することによって、成層圏内の温室効果気体の広域空間分布が明らかになり、輸送過程に関する重要な情報が得られるものと期待される。なお、北極域については、東北大学、国立環境研究所、宇宙科学研究所が、また、南極域については国立極地研究所、宇宙科学研究所、東北大学が共同プロジェクトとして観測を計画・推進しており、その成果が待たれる。第三は、新たな測定項目の開拓である。CO₂濃度に始まった本研究も、CH₄、N₂Oの濃度、CH₄の $\delta^{13}\text{C}$ へと拡大され、それに伴って新たな多くの事実も明らかとなった。今後も、現場採集した空気を用いて高精度の分析を行う、という本観測手法のメリットを生かし、新た

な測定項目を加えていくことが必要である。近年のリモートセンシング技術の進展によって、成層圏微量成分のマッピングが進みつつあるが、それらの有効性を検討するためにも、またリモートセンシングでは不可能である各種気体の経年変化や同位体の測定のためにも、クライオサンプリングによる成層圏微量成分の観測の拡充が望まれる。

謝 辞

本研究は、宇宙科学研究所気球工学グループの優れた技術と長年にわたる協力の下に行われたものであり、ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- Abbas, M. M. and M. J. Glenn, Simultaneous measurement of stratospheric O₃, H₂O, CH₄ and N₂O profiles from infrared limb thermal emissions, *J. Geophys. Res.*, 92, 8343–8353, 1987.
- Aoki, S., T. Nakazawa, S. Murayama, and S. Kawaguchi, Measurements of atmospheric methane at Japanese Antarctic Station, Syowa, *Tellus*, 44B, 273–281, 1992.
- Bischof, W., R. Borchers, P. Fabian, and B. C. Kruger, Increased concentration and vertical distribution of carbon dioxide in the stratosphere. *Nature*, 316, 708–710, 1985.
- Blake, D. R., and F. S. Rowland, World-wide increase in tropospheric methane, 1987–1983, *J. Atmos. Chem.*, 4, 43–62, 1986.
- Conway, T. J., P. P. Tans, L. S. Waterman, K. W. Thoning, D. R. Kitzis, K. A. Masarie, and N. Zhang, Evidence for inter-annual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network, *J. Geophys. Res.*, 99, 22831–22855, 1994.
- Craig, H., Isotopic standards of carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 133–149, 1957.
- Crutzen, P. J., Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 76, 7311–7327, 1971.
- Crutzen, P. J., A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *PAGEOPH*, 106, 1385, 1973.
- Davidson, J. A., C. A. Cantrell, S. C. Tyler, R. E. Shetter, R. J. Cicerone, and J. G. Calvert, Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH₄ with HO, *J. Geophys. Res.*, 92, 2195–2199, 1987.
- Dlugokencky, E. J., K. A. Masarie, P. M. Lang, P. P. Tans, L. P. Steele, and E. G. Nisbet, A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 45–48, 1994.
- Ehhalt, D. H. and L. E. Heidt, Vertical profile of CH₄ in the troposphere and stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 78, 5265–5271, 1973.
- Etheridge, D. M., G. I. Pearman, and P. J. Fraser, Changing in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core, *Tellus*, 44B, 282–294, 1992.
- Etheridge, D. M., L. P. Steele, R. L. Langenfelds, R. J. Francey, J. -M. Barnola and V. I. Morgan, Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice firn, *J. Geophys. Res.*, 101, 4115–4128, 1996.
- Fabian, P., R. Borchers, G. Flentje, W. A. Matthews, W. Seiler, H. Giehl, K. Bunse, F. Müller, U. Schmidt, A. Volz, A. Khedim, and F. J. Johnen, The vertical distribution of stable trace gases at mid-latitudes, *J. Geophys. Res.*, 86, 5, 179–5, 184, 1981.
- Gamo, T., M. Tsutsumi, H. Sakai, T. Nakazawa, M. Tanaka, H. Honda, H. Kubo, and T. Itoh, Carbon and oxygen isotopic ratios of carbon dioxide of a stratospheric profile over Japan, *Tellus*, 41B, 127–133, 1989.
- Gamo, T., M. Tsutsumi, H. Sakai, T. Nakazawa, T. Machida, H. Honda, and T. Itoh, Long-term monitoring of carbon and oxygen isotope ratios of stratospheric CO₂ over Japan, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 397–400, 1995.
- Goldan, P. D., W. C. Kuster, D. L. Albritton, and A. L. Schmeltekopf, Stratospheric CFC₃, CF₂Cl₂, and N₂O height profile measurements, *J. Geophys. Res.*, 85, 1980.
- Gunson, M. R., C. B. Farmer, R. H. Norton, R. Zander, C. P. Rinsland, J. H. Shaw, and B.-C. Gao, Measurements of CH₄, N₂O, CO, H₂O, and O₃ in the middle atmosphere by the Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment on

- Spacelab 3, *J. Geophys. Res.*, 95, 13867–13882, 1990.
- Hirota, M., H. Muramatsu, T. Sasaki, Y. Makino, and M. Asahi, Atmospheric concentrations and distributions of CF_2Cl_2 , CFCl_3 and N_2O over Japan between 1976 and 1986, *J. Meteor. Soc. Japan*, 66, 1990.
- Honda, H., Balloon-borne cryogenic whole air sampling system, ISAS Research Note 433, The Institute of Space and Astronautical Science, Sagami-hara, Japan, 1990.
- 伊藤富造, 本田秀之, 富永健, 卷出義紘, 八巻竜太郎, 中澤高潔, 橋田元, 酒井均, 堤真, 蒲生俊敬, 宇宙科学研究所報告, 成層圏大気中の微量気体の高度分布の観測, 24, 49–61, 1989.
- Jones, R. L., and J. A. Pyle, Observations of CH_4 and N_2O by the NIMBUS7 SAMS: A comparison with in situ data and two dimensional numerical model calculations, *J. Geophys. Res.*, 89, 1984.
- Keeling, C. D., R. B. Bacastow, A. F. Carter, S. C. Piper, T. P. Whorf, M. Heimann, W. G. Mook, and H. Roeloffzen, A three-dimensional model of atmospheric CO_2 transport based on observed winds: 1. Analysis of observed data, AGU Monograph 55, Washington, American Geophysical Union, 165–236, 1989.
- Keeling, C. D., T. P. Whorf, M. Wahlen, and J. van der Plicht, Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980, *Nature*, 375, 666–670, 1995.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen, The global sources of nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, 97, 14651–14660, 1992.
- Levy, H., Photochemistry of the lower troposphere, *Planet. Space Sci.*, 20, 919–935, 1972.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, S. C. Tyler, and E. J. Dlugokencky, Determination of the isotopic composition of atmospheric methane and its application in the Antarctic, *J. Geophys. Res.*, 96, 15455–15467, 1991.
- Lowe, D. C., C. A. M. Brenninkmeijer, G. W. Brailsford, K. R. Lassey, and A. J. Gomez, Concentration and ^{13}C records of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica: Evidence for changes in methane sources, *J. Geophys. Res.*, 99, 16913–16925, 1994.
- McElroy, M., and J. McConnell, Nitrous oxide: A natural source of stratospheric NO, *J. Atmos. Sci.*, 28, 1095–1098, 1971.
- Machida, T., T. Nakazawa, M. Tanaka, Y. Fujii, S. Aoki, and O. Watanabe, Atmospheric CH_4 and N_2O concentrations during the last 250 years deduced from H15 ice core, Antarctica, Proceedings of the International Symposium on Global Cycles of Atmospheric Greenhouse Gases, 113–116, 1994.
- Machida, T., T. Nakazawa, Y. Fujii, S. Aoki, and O. Watanabe, Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2921–2924, 1995.
- Muller, C., J. Vercheval, M. Ackerman, C. Lippens, J. Laurent, M. P. Lemaire, J. Besson, and A. Girard, Observations of middle atmospheric CH_4 and N_2O vertical distributions by the Spacelab 1 grille spectrometer, *Geophys. Res. Lett.*, 12, 667–670, 1985.
- Nakamura, T., T. Nakazawa, N. Nakai, H. Kitagawa, H. Honda, T. Itoh, T. Machida, and E. Matsumoto, Measurement of ^{14}C concentrations of stratospheric CO_2 by accelerator mass spectrometer, *Radiocarbon*, 34, 745–752, 1992.
- Nakamura, T., T. Nakazawa, H. Honda, H. Kitagawa, T. Machida, A. Ikeda, and E. Matsumoto, Seasonal Variations in ^{14}C concentrations of stratospheric CO_2 measured with accelerator mass spectrometry, *Nucl. Instr. and Meth.*, B92, 413–416, 1994.
- Nakazawa, T., K. Miyashita, S. Aoki, and M. Tanaka, Temporal and spatial variations of upper tropospheric and lower stratospheric carbon dioxide, *Tellus*, 43B, 106–117, 1991a.
- Nakazawa, T., S. Aoki, S. Murayama, M. Fukabori, T. Yamanouchi, H. Murayama, M. Shiobara, G. Hashida, S. Kawaguchi, and M. Tanaka, The concentration of atmospheric carbon dioxide at the Japanese Antarctic Station, Syowa, *Tellus*, 43B, 126–135, 1991b.
- 中澤高潔, 町田敏暢, 村山昌平, 蒲生俊敬, 堤真, 酒井均, 中村俊夫, 中井信之, 卷出義紘, 本田秀之, 伊藤富造, 日本上空における成層圏微量気体の変動, 宇宙科学研究所報告, 30, 31–43, 1992.
- Nakazawa, T., T. Machida, M. Tanaka, Y. Fujii, S. Aoki, and O. Watanabe, Differences of the atmospheric CH_4 concentration between the Arctic and Antarctic regions in preindustrial/pre-agricultural era, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 943–946, 1993a.
- Nakazawa, T., T. Machida, K. Esumi, M. Tanaka, Y. Fujii, S. Aoki, and O. Watanabe, Measurements of CO_2 and CH_4 concentrations of air in polar ice core, *J. Glaciol.*, 39, 209–215, 1993b.
- Nakazawa, T., T. Machida, M. Tanaka, Y. Fujii, S. Aoki, and O. Watanabe, Atmospheric CO_2 concentrations and carbon isotopic ratios for the last 250 years deduced from an Antarctic ice core, H15, Proceedings of 4th International Conference on Analysis and Evaluation of Atmospheric CO_2 Data, Present and Past, 193–196, 1993c.

- Nakazawa, T., S. Morimoto, S. Aoki, and M. Tanaka, Time and space variations of the carbon isotopic ratio of tropospheric carbon dioxide over Japan, *Tellus*, 45B, 258–274, 1993d.
- Nakazawa, T., T. Machida, S. Sugawara, S. Murayama, S. Morimoto, G. Hashida, H. Honda and T. Itoh, Measurement of the stratospheric carbon dioxide concentration over Japan using a balloon-borne cryogenic sampler, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1229–1232, 1995.
- Nakazawa, T., S. Morimoto, S. Aoki and M. Tanaka, Temporal and spatial variations of the carbon isotopic ratio of atmospheric carbon dioxide in the western Pacific region, submitted to *J. Geophys. Res.*, 1996a.
- Nakazawa, T., S. Sugawara, G. Inoue, T. Machida, and M. Hitoshi, Aircraft measurements of the concentrations of CO₂, CH₄, N₂O and CO and the carbon and oxygen isotopic ratios of CO₂ in the troposphere over Russia, *J. Geophys. Res.*, in press, 1996b.
- Neftel, A., E. Moor, H. Oeschger, and B. Stauffer, Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries, *Nature*, 315, 45–47, 1985.
- Pearman, G. I., and Beardsmore, D. J., Atmospheric carbon dioxide measurements in the Australian region: ten years of aircraft data, *Tellus*, 36B, 1–24, 1984.
- Prinn, R., D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser, and R. Rosen, Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10 year of ALE-GAGE data, *J. Geophys. Res.*, 95, 18369–18385, 1990.
- Quay, P. D., S. L. King, J. Stutsman, D. O. Wilbur, L. P. Steele, I. Fung, R. H. Gammon, T. A. Brown, G. W. Farwell, P. M. Grootes, and F. H. Schmidt, Carbon isotopic composition of atmospheric CH₄: Fossil and biomass burning source strengths, *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 25–47, 1991.
- Rasmussen, R. A., and A. K. Khalil, Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends, and interhemispheric gradient, *J. Geophys. Res.*, 89, 11 599–11 605, 1984.
- Rinsland, C. P., A. Goldman, V. M. Devi, B. Fridovich, D. G. S. Snyder, G. D. Jones, F. J. Murcray, D. G. Murcray, M. A. H. Smith, R. K. Seals, Jr., M. T. Coffey, and W. G. Mankin, Simultaneous stratospheric measurements of H₂O, HDO and CH₄ from balloon-borne and aircraft infrared solar absorption spectra and tunable diode laboratory spectra of HDO, *J. Geophys. Res.*, 89, 7259–7266, 1984.
- Russell, J. M. III, L. L. Gordley, J. H. Park, S. R. Drayson, W. D. Hesketh, R. J. Cicerone, A. F. Tuck, J. E. Frederick, J. E. Harries, and P. J. Crutzen, The halogen occultation experiment, *J. Geophys. Res.*, 98, 10777–10797, 1993.
- Saueressig, G., P. Bergamaschi, J. N. Crowley, H. Fischer, and G. W. Harris, Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH₄ with Cl atoms, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1225–1228, 1995.
- Stauffer, B., G. Fischer, A. Neftel, and H. Oeschger, Increase of atmospheric methane recorded in Antarctic ice core, *Science*, 229, 1386–1388, 1985.
- Steele, L. P., P. J. Fraser, R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil, T. J. Conway, A. J. Crawford, R. H. Gammon, K. A. Masarie, and K. W. Thoning, The global distribution of methane in the troposphere, *J. Atmos. Chem.*, 5, 125–171, 1987.
- Steele, L. P., E. J. Dlugokencky, P. M. Lang, P. P. Tans, R. C. Martin, and K. A. Masarie, Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s, *Nature*, 358, 313–316, 1992.
- Stevens, C. M., and F. E. Rust, The carbon isotopic composition of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.*, 87, 4879–4882, 1982.
- Sugawara, S., T. Nakazawa, G. Hashida, C. Sakai, and M. Tanaka, Variations of atmospheric methane concentration over the Western Pacific Ocean, *Proceedings of the International Symposium on Global Cycles of Atmospheric Greenhouse Gases*, 121–128, 1994.
- Sugawara, S., A study of cycles of methane and carbon monoxide on the Earth's surface, Ph. D. Thesis, Tohoku University, 1995.
- Sugawara, S., T. Nakazawa, G. Inoue, T. Machida, H. Mukai, N. K. Vinnichenko, and V. U. Khattatov, Aircraft measurements of the stable carbon isotopic ratio of atmospheric methane over Siberia, *Global Biogeochem. Cycles*, 10, 223–231, 1996.
- Tanaka, M., T. Nakazawa, and S. Aoki, Concentration of atmospheric carbon dioxide over Japan, *J. Geophys. Res.* 88, 1339–1344, 1983.
- Tanaka, M., T. Nakazawa, and S. Aoki, Time and space variations of tropospheric carbon dioxide over Japan. *Tellus* 39B, 3–12, 1987.
- Thompson, T. M., J. W. Elkins, J. H. Butler, S. A. Montzka, R. C. Myers, T. J. Baring, S. O. Cummings, G. S. Dutton, J. M.

- Gilligan, A. H. Hayden, J. M. Lobert, T. H. Swanson, D. F. Hurst, and C. M. Volk, Nitrous oxide and halocarbon division, in Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory/ Summery Report 1993, No. 22, (eds. J. T. Peterson and R. M. Rosson), ERL, NOAA, Boulder, Colorado, U.S.A., 72-91, 1994.
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks, and W. Broecker, Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon, *Science*, 245, 286-290, 1989a.
- Wahlen, M., B. Deck, R. Henry, N. Tanaka, A. Shemesh, R. Fairbanks, W. Broecker, H. Weyer, B. Marino, and J. Logan, Profiles of $\delta^{13}\text{C}$ and δD of CH_4 from the lower stratosphere, *EOS Trans. AGU*, 70, 1017, 1989b.