

スカンジナビア北部の成層圏における温室効果気体の鉛直分布

青木周司¹・中澤高¹・本田秀之²・矢島信之²
町田敏暢³・菅原敏⁴・川村賢二¹
吉村悟¹・巻出義紘⁵・白井知子⁵

Vertical profiles of greenhouse gases in the stratosphere over northern Scandinavia

By

Shuji AOKI¹, Takakiyo NAKAZAWA¹, Hideyuki HONDA², Nobuyuki YAJIMA²,
Toshinobu MACHIDA³, Satoshi SUGAWARA⁴, Kenji KAWAMURA¹,
Satoru YOSHIMURA¹, Yoshihiro MAKIDE⁵ and Tomoko SHIRAI⁵

Abstract: In order to elucidate the vertical distributions of CO₂, CH₄, N₂O, and halocarbons in the Arctic stratosphere, we collected air samples between 10.0 and 28.1 km over northern Scandinavia on February 22 and March 18, 1997 using a balloon-borne cryogenic sampler, and analyzed them with high precision. The results showed that the observed values of these components were lower and their vertical gradients were steeper, compared with those obtained over Japan. This fact suggests that the tropospheric air intruded into the stratosphere by strong upwelling in the equatorial region are transported poleward slowly and that the diabatic subsidence of air in the polar vortex compress the vertical gradients of the concentrations. The age of stratospheric air in the polar vortex which characterizes the time scale of stratospheric transport of air mass originated in the troposphere was estimated to be about 4–5 years by using CO₂ concentration. Tight but distinct correlation between CH₄ and N₂O concentrations were observable in the polar vortex and in the stratosphere over Japan. The difference should indicate the different history of photochemical process of these air masses.

概要

北極域の成層圏における CO₂, CH₄, N₂O 濃度やハロカーボン類の濃度の鉛直分布を明らかにするために、1997 年 2 月 22 日と 3 月 18 日にスウェーデンのキルナ近郊にあるエスレンジ観測所から大気球に搭載されたクライオジェニックサンプラーを飛揚し、大気採集実験を行った。実験は 2 回とも成功し、高度 10 km から 28.1 km 間の 11 地点で大気を採集し、日本に持ち帰り精度の高い分析を行った。その結果、各種の気体の濃度は日本上空でこれまでに観測された値に比べ全体に低く、各種濃度の鉛直勾配は日本のものよりも大きかった。このことは、赤道上のさかんな対流によって成層圏に注入された対流圏の空気塊が、成層圏では下層ほど早く極域に輸送されており、極渦内部での非断熱沈降にともなう下降流によって、各種大気微量成分の

¹ 東北大学大学院理学研究科, ² 宇宙科学研究所, ³ 国立環境研究所, ⁴ 宮城教育大学, ⁵ 東京大学アイソトープ総合センター

濃度が圧縮されることを示唆している。極渦内の大気が対流圏から運ばれてそこに至るまでに要した時間は、 CO_2 濃度によって4～5年と推定された。極渦内でも日本上空でも CH_4 と N_2O の濃度はきわめて良い相関にあることがわかったが、両者の関係は場所によって異なっており、ことことは空気塊がそこに至るまでに経験した光化学反応の違いを反映している。

重要語：温室効果気体，成層圏，極渦，クライオジェニックサンプラー

1. は じ め に

成層圏における大気微量成分の分布や変動を詳細に知ることは、成層圏での大気輸送やそこでの光化学反応過程の実態を明らかにするために最も有効な方法である。そのために航空機やロケット、大気球などを用いた直接測定や、人工衛星や地上からのリモートセンシングなどさまざまな手法を用いた観測がこれまでに行われてきた。そのうちの前者は、かなり精度の高いデータが得られるものの、空間的にも時間的にも密度の高いデータを得ることが困難である。一方、人工衛星を用いたリモートセンシングでは逆に、時空間の高密度データは得られるものの測定精度が低い。そこで両者を組み合わせれば比較的精度が高く、広域をカバーする時間分解能の高いデータが得られると期待される。このような観点から大気球を用いた人工衛星データの検証実験が計画された [1]。

我々は、環境庁・国立環境研究所が計画した大気球による ILAS データ検証実験に参加するため、1997年2月8日から3月22日にかけてスウェーデン北部のキルナ近郊にあるエスレンジ宇宙公社に滞在し、クライオジェニックサンプリング法を用いた大気採集を2回実施した [2]。我々に課せられた役割は、 CH_4 、 N_2O 、CFC-11の鉛直濃度分布を求めることであるが、それ以外に CO_2 やハロカーボン類などのさまざまな温室効果気体濃度や CO_2 、 CH_4 の同位体の測定も実施した。本論文では各種温室効果気体の濃度について報告する。

2. 実験装置および分析機器

今回の実験に用いられたクライオジェニックサンプラーの概念図を図1に示し、その諸元を表1に示す。サンプラーは三陸大気球観測所で使用されているものを基本にして、この検証実験のために新たに製作されたもので

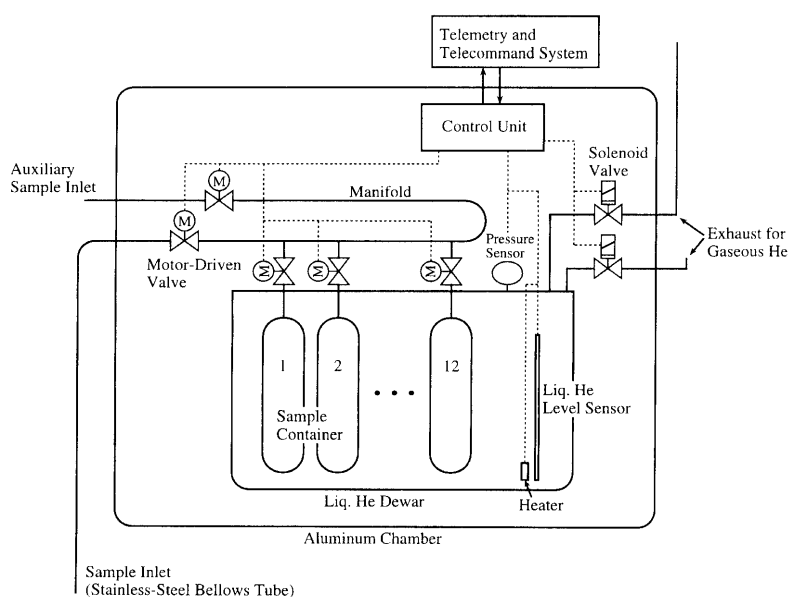


図1 クライオジェニックサンプラーの構成

表 1 クライオジェニックサンプラーの諸元

Volume of sample cylinder	760 cm ³
Numbers of cylinder	12
Material of cylinder	SUS304
Valve	Motor-driven all stainless-steel-bellows valve
Maximum Pressure	>80 kg/cm ²
Sample Volume	20 - 30 l _{STP}
Liquid helium capacity	25 l
Gondola	Aluminum chamber pressurized at 1x10 ⁵ Pa
Dimension	1400 ϕ x 2200H mm
Total weight	270 kg

ある。12本の試料容器がデューワーに格納されており、液体ヘリウムに浸されている。各容器はあらかじめ完全に真空引きされており、地上からの指令でモーター駆動バルブが順次開けられ、各容器に高度別の試料空気が変質を受けずに採集されるようになっている。なお、試料空気の高度分解能を上げるために、12番目の容器は排気ポンプとして使用されており、空気取り込み口から容器のバルブに至る配管内に留まっている空気を試料採集直前に排気することにより配管内をその高度の空気で置換させる役割を持っている。したがって、分析に供される試料空気は11高度分となる。液体ヘリウム残量や各部の温度、圧力は各種センサによって計測され逐次地上に送られるため、我々はサンプラーの状態をリアルタイムで監視することができる [3]。

今回のエスレンジでの検証実験では我々のサンプラーを用いた大気採集実験が2回計画されていたため、我々は試料容器を新たに2セット製作した。検証実験は海外で実施されるため、大気採集から分析までに6カ月程度の時間がかかる。この間空気試料が容器に保存されることになり、容器の内面による空気試料の変質が重大な問題となる。我々のこれまでの経験から、新たに製作された容器の内面には微量ながら有機物が付着している可能性が高く、容器をそのまま使用すると有機物酸化によりCO₂やCOが発生し、正しい濃度が得られないことがある。このような汚染を避けるために、新たに製作された試料容器に乾燥空気を1気圧で充填し、約100℃で1週間加熱処理を行った後、常温に戻しターボ分子ポンプによって10⁻¹⁰ Paにて1週間真空引きを行った。さらに、内面に付着している可能性があるハロカーボン類やその他の微量成分を除去するために、100℃の加熱状態で約1カ月間ターボ分子ポンプによる真空排気を行った。その後、微量成分濃度の安定性を調べる目的で、濃度が分かった標準ガスを試料容器に充填し、ある程度時間が経過してから分析を行った。容器セット α には標準ガスを30 kg cm⁻²の圧力で22日間保存し、容器セット β には同じ圧力で103日間保存し分析を行った。その期間の各種成分の濃度変化を表2に示す。両方の容器セットともCO₂濃度がプラス側に大きく変化したものはなく、加熱処理が有効であったことが確認された。しかし、 α のA6と β のB3は逆にマイナス側にドリフトしており、その原因については今のところ良く分からない。それらを除けば濃度変化はほぼ ± 0.2 ppmv以内に収まっている。CH₄についてはほぼ ± 3 ppbv以内、N₂Oについては ± 2 ppbv以内に収まっており、両セットとも濃度の安定性についてはほぼ満足できる結果が得られた。この実験結果を参考にして、CO₂濃度に関しては各サンプル分析値からこの安定性テストで得られた濃度変化分を引くことによって分析値を補正した。また、CH₄とN₂Oに関しては、ほとんど変化が見られなかったため、分析値に対する補正は行わなかった。

本実験は日本での実験と異なりサンプラーが陸上回収となるため、着地時の衝撃からサンプラーを保護する必要がある。このために、アルミハニカム製の緩衝装置を新たに製作した [4]。設計条件は、サンプラーの着地時の重量を350 kg、着地時の降下速度を7 m/sとした場合に、サンプラーの垂直方向に加わる衝撃が10 G以下となることとした。また、アルミハニカムの製作時には接着剤中に気泡が残ることがある。低圧の成層圏で気泡のガスが放出され大気試料を汚染することが懸念されたため、製作時に特別に脱泡処理を施した。

表2 試料容器に保存された空気試料のCO₂、メタン、N₂O濃度の変化

試料容器セットαにはCO₂濃度 357.44 ± 0.08 ppmv, メタン濃度 32.7 ± 2.5 ppbv, N₂O濃度 12.0 ± 0.3 ppbvを含む乾燥空気試料を 30 kg cm⁻²で充填し 22日間後に分析をおこなった。試料容器セットβもαと同様であるが保存期間は 103日である。

試料容器セットα

容器番号	ΔCO ₂ (ppmv)	ΔCH ₄ (ppbv)	ΔN ₂ O (ppbv)
A1	0.25	-2.9	0.3
A2	0.18	0.3	-0.4
A3	0.11	1.9	-0.3
A4	0.14	-1.1	-0.7
A5	0.22	-0.4	1.4
A6	-2.74	-1.5	-0.6
B1	0.15	-1.0	-1.6
B2	-0.72	-0.9	-0.7
B3	0.04	2.5	0.2
B4	0.04	1.1	-0.9
B5	0.26	1.4	-0.6
B6	0.22	0.4	0.5

試料容器セットβ

容器番号	ΔCO ₂ (ppmv)	ΔCH ₄ (ppbv)	ΔN ₂ O (ppbv)
A1	0.12	-0.9	0.6
A2	0.16	3.3	2.0
A3	0.43	4.0	-1.1
A4	0.04	1.5	0.3
A5	0.24	0.5	0.1
A6	0.06	0.6	-1.6
B1	0.24	1.4	0.3
B2	0.15	3.3	-0.5
B3	-3.60	1.9	0.8
B4	0.22	-1.3	1.1
B5	-0.20	0.5	0.5
B6	-0.02	-0.3	0.3

3. 実験概要

1997年2月22日に大気球を用いた第一回目のクライオジェニックサンプリング実験が実施された。サンプラーは9時にエスレンジから打ち上げられ、最高高度25.6 kmに達した後緩降下し、16 kmで気球が切り離されパラシュートで降下し、12時半に着陸した。サンプラーの航跡を試料空気の採集高度とともに図2に示す。試料空気はサンプラーが10 kmから15 kmに上昇する間に3本、最高高度に達してから16 kmに下降する間に8本採集された。翌日にヘリコプターを用いたサンプラーの探査が行われ、フィンランド北東部の疎林地帯で発見された。その時の様子を写真1と写真2に示す。サンプラーは新雪の上に軟着陸しており、着陸の衝撃を吸収するためのアルミハニカムはほとんど圧縮されることなく原形を留めていた。サンプラーやパラシュートなど全ての実験装置はヘリコプターにより最寄りの道路まで運ばれ、近くに待機していたトラックによりエスレンジまで輸送され

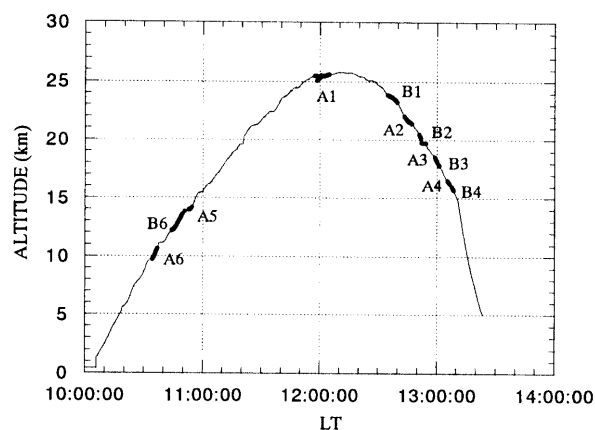


図2 1997年2月22日にスウェーデンのエスレンジから飛揚されたクライオジェニックサンプラーの高度と時間の関係
図中の文字はサンプル容器の記号であり、太線は大気試料の採集が行われた区間を示す。

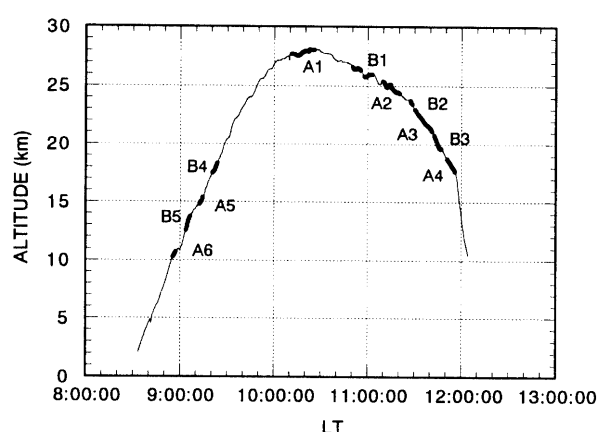


図3 1997年3月18日にスウェーデンのエスレンジから飛揚されたクライオジェニックサンプラーの高度と時間の関係
図中の文字はサンプル容器の記号であり、太線は大気試料の採集が行われた区間を示す。



写真1 1997年2月22日にフィンランドの疎林地帯に着陸したクライオジェニックサンプラー
写真は翌日のヘリコプター探査によって発見されたものである。

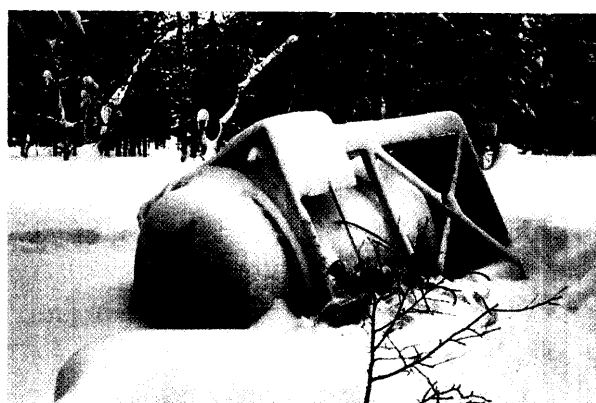


写真2 新雪の上に軟着陸したクライオジェニックサンプラー

た。さらに、1997年3月18日には第二回目の実験が実施された。サンプラーは7時半にエスレンジから打ち上げられ、最高高度28.1 kmに達した後緩降下し、17 kmで気球が切り離されパラシュート降下し、11時半にロシア国境に近いフィンランド東部に着陸した。図3に示すように、試料空気はサンプラーが10 kmから19 kmに上昇する間に4本、最高高度に達してから18 kmに下降する間に7本採集された。サンプラーはこの実験でも同じように回収された。

4. 試料空気分析法

試料容器に採集された成層圏大気は日本に持ち帰った後、個々の容器の約1/3の試料空気が長期保存用としてステンレス製の別の容器に転送された後、 CO_2 や CH_4 、 N_2O 濃度分析を東北大学で、ハロカーボン類の濃度分析を東大アイソトープセンターで実施した。気体成分別の分析法とその分析の総合精度を表3に示す。 CO_2 濃度分析には0.01 ppmvの繰り返し精度を持つ非分散赤外分析計 (NDIR) が用いられた [5], [6]。また、 CH_4 、 N_2O 濃度の分析に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) が用いられた [7], [8], [9]。いずれの分析でも、試料空気は半導体圧力センサーで圧力をモニターしつ

表3 気体成分別の分析法とその分析の総合精度

CO ₂ concentration	NDIR	0.1 ppmv
CH ₄ concentration	GC/FID	± 3 ppbv
N ₂ O concentration	GC/ECD	± 1 ppbv
CFC-11 concentration	GC/MS	< 0.1 % (0-30km)

つ、ドライアイス/アルコール寒剤を用いたトラップを通して -70°C 以下に除湿した後分析計へ導入された。分析精度を高く保つため、1試料空気につき3回程度繰り返し分析が行われた。また、試料空気の分析に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、試料空気の分析毎に分析計の検定を行った。濃度測定精度はCO₂、CH₄、N₂Oの各濃度について、およそ0.1 ppmv、3.0 ppbv、1.0 ppbvと見積もられている。

CO₂およびCH₄標準ガスは、第1次標準ガス、第2次標準ガスおよび作業用標準ガスという3組のカテゴリーに分類されている。最上位の第1次標準ガスは重量法で製造されており、濃度の絶対値が決められている。これ以外の標準ガスは圧力混合法で製造されており、それぞれの濃度は上位の標準ガスによって決定されている。一方、N₂O標準ガスも基本的にはCO₂やCH₄標準ガスと同じであるが、濃度が安定しており使用量が限られているため第2次標準ガスは省かれている。

東北大のCO₂およびCH₄の濃度スケールは、国際的な研究機関との間で相互に比較が行われている。CO₂濃度に関しては、1987年に米国スクリップス海洋研究所(SIO)との間で、また、1991年には米国海洋大気庁の研究所(NOAA/CMDL)との間で相互検定が行われた。その結果、SIO、NOAA/CMDL共に、検定値は0.1 ppmv以内で東北大のものと一致した。CH₄に関しては、1991年にNOAA/CMDLとの間で相互検定が行われ、東北大のスケールが平均22.6 ppbv NOAA/CMDLのスケールより高いことが判明した。NOAA/CMDLでは、世界的に広く使用されているRasmussenスケールを採用しており[10]、相互検定の結果は、Rasmussenスケールと東北大の重量法に基づくスケールが明らかに異なっていることを示している。ちなみに、上述の相互検定の際、NOAA/CMDLは、米国NIST(National Institute for Standard and Technology)の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、この結果は東北大スケールとわずか1.5 ppbvの差しかなかった。

N₂Oに関しても1998年にオーストラリアのCSIRO、米国コロラド大学のINSTAAR、SIOとの間で5本の標準ガスによる相互検定が行われた。東北大学はCSIROに比べ 1.0 ± 1.4 ppbv、INSTAARに比べ 7.2 ± 9.5 ppbv、SIOに比べ 2.0 ± 1.3 ppbvの差となった。したがって、東北大学とCSIROとSIO間のN₂O濃度スケールは非常に良い一致を示すことが明らかになった。一方、INSTAARの濃度スケールは他の三者とはかなり異なっていた。

フロン類の分析には、低温濃縮/ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)が用いられた。これにより従来の電子捕獲型検出器(ECD)では検出できなかった代替フロンのHCFC-22(CH₂ClF₂)やHCFC-142b(CH₃CClF₂)などの測定も可能となった。系統誤差および汚染を避けるために体積希釈法と圧力希釈法を組み合わせた方法により一次標準試料の調製を行った。代替フロン4種混合(HCFC-22, HCFC-142b, HCFC-141b, HFC-134a)およびハロゲン化メチル三種混合(塩化メチル, 臭化メチル, ヨウ化メチル)のpptvレベルの標準試料は、太陽東洋酸素社製(重量法によるN₂希釈)の高純度標準ガス(代替フロン類: 1 ppm, ハロゲン化メチル類: 0.1 ppb)を希釈して調製した。pptvレベルの標準試料を調製するには、一段目と二段目に体積希釈法、三段目に圧力希釈法を用いた三段階の希釈操作を行った。なお、真空ラインからの汚染を避けるため、段階ごとに異なるラインを用いて操作を行った。操作時の室温変化の影響も無視できないため、温度補正も行った。また、ECDでは感度やベースライン形状へのO₂の影響が大きいため、標準試料の組成をなるべく大気試料に近づける目的でその最終希釈には純空気を用いていたが、MS-SIM測定ではO₂の影響はないので純N₂希釈とした。定量は、濃度既知の標準試料と大気試料を交互に測定し、そのピーク面積の平均値の比から行ったが、現分析法では、一回の測定に

200～400 mlの試料量が必要であり、大量の標準試料が必要となるため、一次標準により定量した大気試料を二次標準として用いた。二次標準試料には、24 L球形ステンレス製容器に北海道で採取したバックグラウンド大気試料を用いた。

5. 結果と考察

図4に第1回目の大気球実験が行われた1997年2月22日の温位475 Kにおける渦位の分布を示す。温位475 Kはキルナ上空では高度約20 kmに相当しており、サンプラーが採集した空気の高高度分布のはほぼ中間地点である。この図からキルナ上空は極渦の深部に属していたことになる。表4によれば、サンプラーは温位350 K（高度約12 km）から温位750 K（高度約28 km）にかけても完全に極渦の中を飛行して空気採集を行ったことがわかる。なお、この日の世界標準時12時（13LT）のキルナ上空における対流圏界面の高度は10,183 mであり、気圧は231.4 hPa、気温は -68.0°C 、温位は320.1 Kであった。次に、図5および表4から、1997年3月18日の実験ではサンプラーは極渦の中ではあるが境界に近い所を飛行して空気採集を行ったことがわかる。また、この日の世界標準時10時（11LT）のキルナ上空における対流圏界面の高度は9,816 mであり、気圧は246.5 hPa、気温は -63.0°C 、温位は314.2 Kであった。

2回の実験で得られた CO_2 濃度の鉛直分布を図6に示す。2回の実験が行われた日は約1カ月も間隔が開いているにも関わらずきわめて良く似た分布が得られた。このことから、北極域の冬季の極渦内では大気がきわめて安

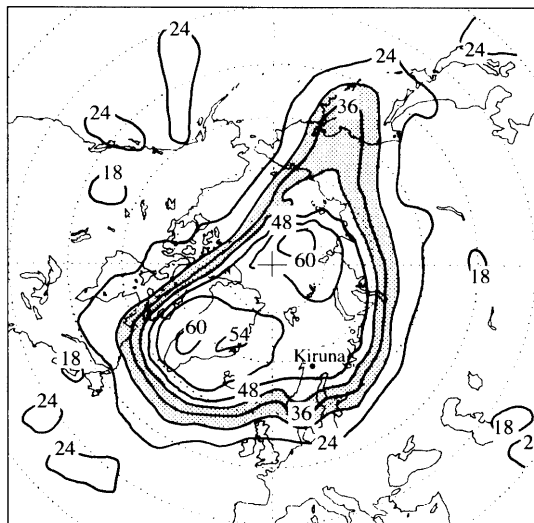


図4 1997年2月22日の温位475 K面における渦位分布
図の影を付けた部分は極渦の境界領域を示す。

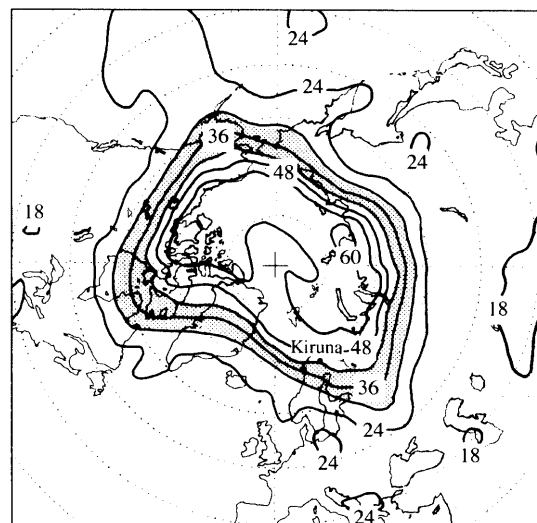


図5 1997年3月18日の温位475 K面における渦位分布
図の影を付けた部分は極渦の境界領域を示す。

表4 1997年2月22日と3月18日におけるキルナ上空の各温位面での渦位と、極渦境界領域の渦位の値

Pot. Temp. (K)	Potential Vorticity ($10^6 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}$)			
	Over Kiruna Feb. 22, '97	Vortex edge Feb. 22, '97	Over Kiruna Mar. 18, '97	Vortex edge Mar. 18, '97
350	9	3	9	2-4
475	49	30-43	43	31-42
600	190	95-126	135	76-136
750	578	216-393	345	220-303

定な成層状態を維持していることがわかる。対流圏界面直上での CO_2 濃度は 361.4 ppmv であり、圏界面上の高度 5 km までは高さとともに濃度が大きく低下し、5 km で約 357 ppmv となっていた。さらに圏界面上の高度 5 km から 9 km までの間は高度とともにわずかな濃度低下が観測され、それ以上の高度では一定濃度 355.43 ± 1.8 ppmv となっていた。このため、成層圏最下層と中層との濃度差は 6.0 ppmv であった。

これと良く似た分布はフランス上空の 6 月から 11 月の観測 [10] や日本上空の 5 月や 8～9 月の観測 [6] でも見られている。しかし、より詳しく見るとフランス上空での濃度分布は、圏界面からその上 5 km まではほぼ等濃度層となっており、圏界面上 5～10 km に濃度の急減層があり、それ以上で等濃度となっていて、成層圏最下層と中層との濃度差は約 7 ppmv と報告されている。日本上空では濃度の急減層が圏界面からその上 10 km 程度まで続いており、それ以上で等濃度となっていて、成層圏最下層と中層との濃度差は 4～8 ppmv となっている。したがって、成層圏中層と下層の濃度差は 3 地点ともほぼ等しくなっているが、濃度の急減層の厚さやそれが現れる高度が場所によって異なっている。いずれにしても、成層圏下部の CO_2 濃度は下層にいくほど対流圏の値に近くなり、成層圏中部では対流圏よりも 7～8 ppmv も低くなっている構造が中緯度から高緯度にかけて共通にみられた。このことは赤道上のさかんな対流によって成層圏に注入された対流圏の空気塊が、成層圏では下層ほど早く極域に輸送されているものと推定される。

本実験で得られた成層圏中層の CO_2 等濃度層の平均値を日本上空のものと比較した。その結果を図 7 に示す。日本では 1985 年から大気球を用いたクライオジェニックサンプリング実験が続けられており、1995 年までは成層圏中層で CO_2 濃度の経年増加傾向が明らかに観測されている。ところが、本実験をはさんで実施された日本での 1996 年 9 月 6 日と 1997 年 5 月 30 日の観測結果を見ると、2 回ともほぼ等しい濃度が観測されており濃度増加が停止しているように見える。このことは、それ以前の年に経年増加が明らかに見られることと全く異なる特徴である。さらに、本実験でも日本上空に極めて近い濃度が観測された。これらのことから、この期間の成層圏中層における CO_2 濃度は広域に一様になっており、少なくとも 1 年間は時間的にもほとんど変化しなかったことが推定される。このような濃度増加の停滞は対流圏でも 1991 年から 1993 年にかけて起きており、いわゆるピナツ

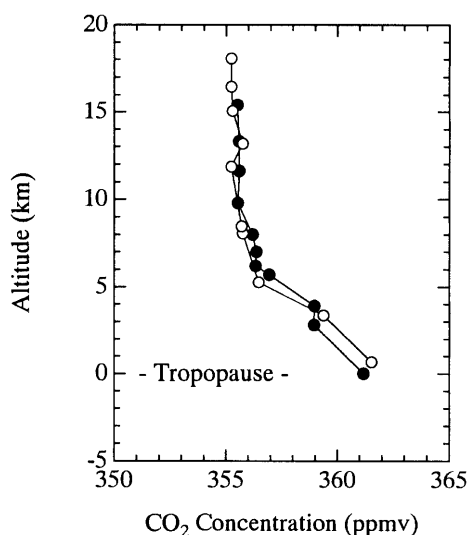


図 6 大気球実験で得られたスカンジナビア北部の成層圏における CO_2 濃度の鉛直分布
黒丸および白丸は、それぞれ 1997 年 2 月 22 日と 1997 年 3 月 18 日に得られた CO_2 濃度である。なお、高度分布は圏界面を基準としており、2 月 22 日の圏界面高度は 10,183 m、3 月 18 日は 9,816 m であった。

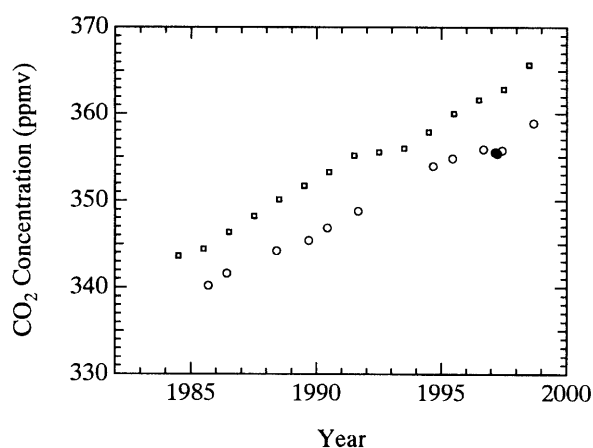


図 7 大気球実験により、1997 年 2 月 22 日および 3 月 18 日にスカンジナビア北部の成層圏中層（高度 19 km から 28 km）で得られた CO_2 濃度（黒丸）と、日本上空の成層圏中層で得られた CO_2 濃度（白丸）
日本上空での航空機観測によって得られた対流圏最上層（高度 8 km 以上）の年平均 CO_2 濃度（白四角）も合わせて示す。

ボアノマリーと呼ばれている [12]。さらに、対流圏で観測された停滞濃度と成層圏で観測された停滞濃度が全く等しくなっていることも注目すべきことである。以上の事実は、対流圏における CO_2 濃度の経年変化が4年から5年の時間差を保ちつつ忠実に成層圏に伝わっていることを意味している。その後1998年に日本で観測された成層圏中層の CO_2 濃度はふたたび経年増加しはじめたことも、この推定が正しいことを裏づけている。

図8に2回の実験で得られた CH_4 濃度の鉛直分布を示す。試料空気採集日が約1ヵ月異なるにもかかわらず、2回の実験で得られた濃度分布は良く似ていることがわかる。特に圏界面からその10 km 上までの層では濃度変化の微細な構造まで一致している。すなわち、濃度勾配が大きい層と小さい層が互層構造になっており、それが2回の実験とも同じ高度に保存されているのである。このことは、極渦中の大気の成層状態が長期にわたって安定していたことを示唆している。一方、圏界面から10 km 以上の層では2回の実験で明らかな濃度差が認められており、成層状態は下層ほど強くないものと推定される。 CH_4 濃度は圏界面付近では約1700 ppbvであり、高度とともに低下し、そこから15 km 上では約300 ppbv 程度と圏界面付近の約1/6の濃度になっている。日本での同様の実験結果と比較すると、圏界面付近の CH_4 濃度はほぼ一致しており、高度とともに濃度が低下することは同じであるが、日本上空では高度35 km でも700～900 ppbv とかなり高い。したがって、極渦内の CH_4 濃度の鉛直勾配は日本上空に比べて大きいことが明らかになった。このことは極渦内部でゆっくりとした沈降流があることと整合している。

図9に2回の実験で得られた N_2O 濃度の鉛直分布を示す。 N_2O 濃度も CH_4 と同様に2回の分布に良く似た構造が見られる。 N_2O 濃度は圏界面付近では約300 ppbv であり、高度とともに低下し、そこから15 km 上では約10 ppbv 程度と圏界面付近の1/30の濃度になっている。やはり CH_4 と同様に濃度の鉛直勾配は日本上空に比べて大きくなっていた。

日本上空におけるこれまでの観測結果から CH_4 と N_2O の濃度分布がお互いきわめて良く似ていることが見いだされたが、このことはスカンジナビア北部の成層圏の極渦内でもやはり成り立っていることが図8と図9からわかる。 CH_4 や N_2O は成層圏で比較的長い寿命を持つ気体である。成層圏での CH_4 の寿命はOH、 $\text{O}(^1\text{D})$ および

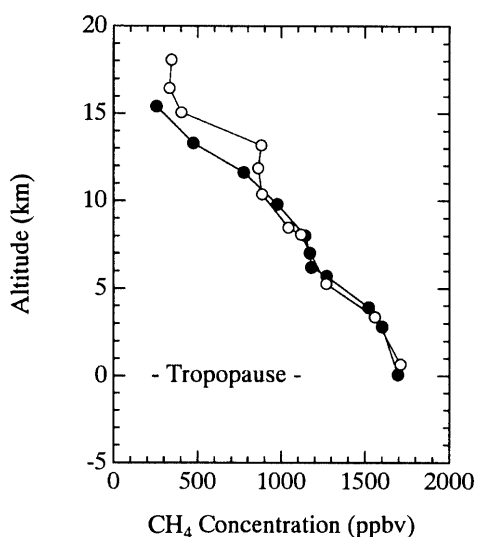


図8 大気球実験で得られたスカンジナビア北部の成層圏における CH_4 濃度の鉛直分布
黒丸および白丸は、それぞれ1997年2月22日と1997年3月18日に得られたメタン濃度である。なお、高度分布は圏界面を基準としており、2月22日の圏界面高度は10,183 m、3月18日は9,816 mであった。

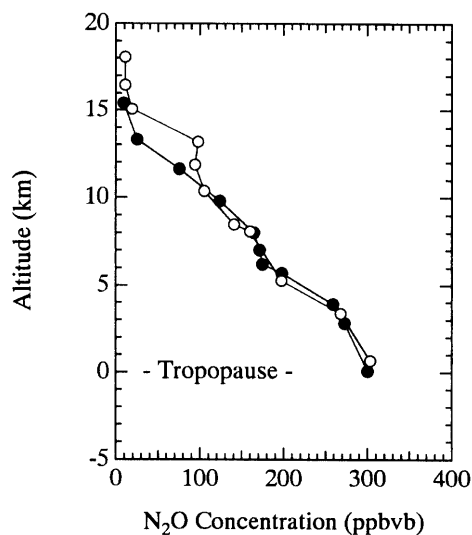


図9 大気球実験で得られたスカンジナビア北部の成層圏における N_2O 濃度の鉛直分布
黒丸および白丸は、それぞれ1997年2月22日と1997年3月18日に得られた N_2O 濃度である。なお、高度分布は圏界面を基準としており、2月22日の圏界面高度は10,183 m、3月18日は9,816 mであった。

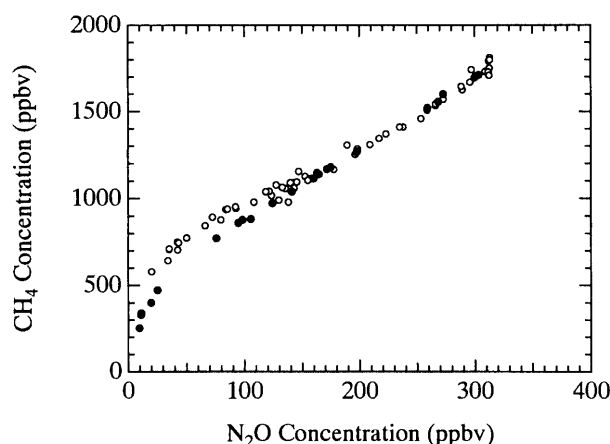


図10 1997年2月22日と3月18日の大気球実験で得られたスカンジナビア北部の成層圏における CH_4 濃度と N_2O 濃度の関係（黒丸）
1991年から1998年にかけて6回の観測によって得られた日本上空での同様の関係（白丸）も合わせて示す。

Cl との反応による酸化過程に支配されており、 N_2O の寿命は太陽の紫外線による光解離や $\text{O} (^1\text{D})$ との反応に支配されている。このため、 CH_4 と N_2O の濃度分布や両者の関係を詳しく調べることは、空気塊が成層圏で経てきた光化学反応過程や成層圏における大規模な循環を知る手掛かりとなる。このような考えのもとに N_2O 濃度に対する CH_4 濃度の関係を直接見たものが図10である。この図によれば極渦内の空気塊の CH_4 濃度と N_2O 濃度は、 N_2O 濃度が70 ppbv 以上ではきれいな直線関係が成り立っており、さらに、 N_2O 濃度が25 ppbv 以下でも傾きが違う直線関係が成り立っている。一方、日本上空の両者の関係は、 N_2O 濃度が150 ppbv 以上で極渦内と全く同じになっており、この部分の空気塊は極渦の内外とも経てきた光化学反応過程が等しいことを示唆している。しかし、 N_2O 濃度が150 ppbv 以下になると極渦内で見られた関係とは大きく異なっており、同じ CH_4 濃度に対する N_2O 濃度は極渦内の方が日本上空に比べてかなり高くなっている。これは中緯度の気塊のほうが高緯度の極渦内の気塊に比べて紫外線による N_2O の解離が進んでいることを物語っている。さらに、 N_2O 濃度が150 ppbv 以下になる高度領域では中緯度と高緯度の気塊が混合し難くなっていることも明らかになった。

本実験で得られたスカンジナビア北部の成層圏におけるハロカーボン類（CFC-12, CFC-11, CFC-113, CFC-114, CFC-114a, Halon-1211, HCFC-22, HCFC-142b）の高度分布を図11と図12に示す。実線で示したCFCおよびハロンは対流圏内では非常に安定で分解されないが、成層圏に入ると紫外光による分解を受け、高度とともに混合比が減少する。光の吸収断面積の小さいCFC-114は光分解を受けにくいのに対し、吸収断面積のより大きいCFC-11, CFC-114a, ハロン-1211では下部成層圏内で著しい混合比の減少を示すなど、化合物ごとに、吸収断面積に応じた減少傾向が見られた。一方、点線で示したHCFC-22およびHCFC-142bは、OHラジカルによって分解されるため対流圏でも混合比が減少する点が他のハロカーボン類と異なる特徴であるが、光吸収断面積が小さいため成層圏内では高度による減少が比較的小さくなっている。

ハロカーボン類の2月と3月の高度分布を比較すると、2月には、高度とともにスムーズに混合比が減少していたのに対し、3月には、高度20 km～25 km付近で勾配が小さくなり、それ以上の高度では急激な減少が見られた。20 km以下の高度では、2月と3月のCFCの分布はよく一致したが、HCFCでは、3月の上昇中に採取した試料と下降中に採取した試料との間に濃度差が見られ、20 km～25 kmの間で下降中に採取した試料では、上昇中に採取された試料に対し、著しく高い濃度が観測された。この原因について、極渦と気球の航跡の關係に注目して検討したところ、2月には、気球は極渦の内部を飛行したのに対し、3月には、気球は南へ流され、極渦の

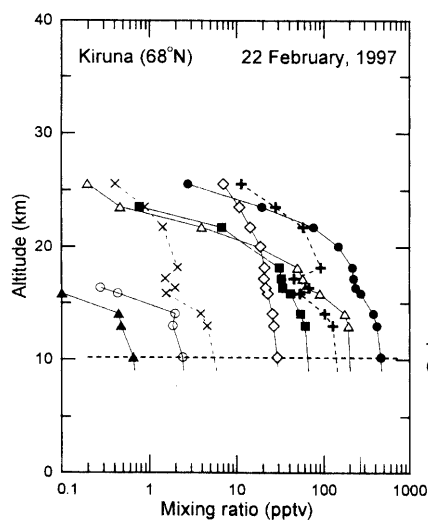


図 11 1997 年 2 月 22 日に大気球実験で得られたスカンジナビア北部の成層圏におけるハロカーボン類 (CFC-12, CFC-11, CFC-113, CFC-114, CFC-114a, Halon-1211, HCFC-22, HCFC-142b) の鉛直分布

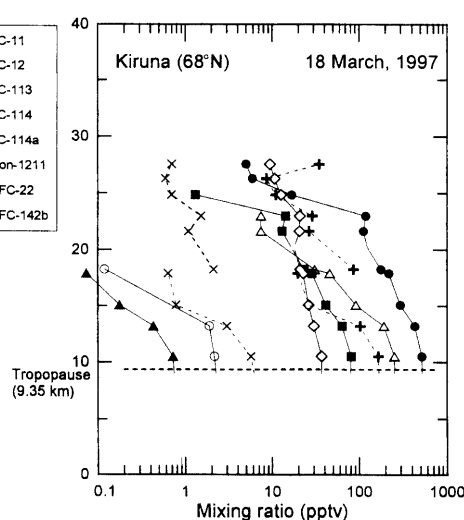


図 12 1997 年 3 月 18 日に大気球実験で得られたスカンジナビア北部の成層圏におけるハロカーボン類 (CFC-12, CFC-11, CFC-113, CFC-114, CFC-114a, Halon-1211, HCFC-22, HCFC-142b) の鉛直分布

辺縁部にかかっていた。これより、3月のフライトでは、気球の上昇中に採取された試料は周りから孤立した極渦内の大気だったのに対し、下降中に採取された大気は極渦外の大気の影響を受けていたために HCFC 濃度のギャップが見られたのではないかと推定している。

スカンジナビア北部の極渦内におけるハロカーボン類の高度に対する濃度減少は、過去に日本上空で得られたものに比べ各化合物とも著しく大きかった。春の中緯度と冬の高緯度では空気の密度や圏界面高度に差があることから、気圧高度に直し、圏界面上の高度で揃えて比較すると、極渦内と日本上空における減少傾向はほぼ同程度であった。すなわち、極渦内では空気が圧縮されていることによりハロカーボン類の高度分布も圧縮されて、減少傾向がより著しく見えていることがわかった。また、縦軸に温位座標を取って比較すると、極渦内における濃度分布は日本上空に比べ 200 K ほど低くシフトしていた。これは、極渦内では、大気が冷却されるため、空気塊が等温位面を横切って沈降していることを表していると見られる。冬季極渦内における下降流の存在は、ドイツのグループによる気球観測の結果からも指摘されている [13], [14], [15]。

6. 謝 辞

本実験を実施するにあたり、神沢博氏や笹野泰弘氏をはじめとする国立環境研究所の関係者、CNES および ESRANGE のスタッフに大変お世話になりました。実験に関係された皆様の多大なご助力に感謝いたします。

References

- [1] Kanzawa, H., Y. Kondo, C. Camy-Peyret, Y. Sasano, Balloon campaigns at Kiruna-Esrange planned in ILAS Correlative Measurements Program, Proc. 12th ESA Symp. European Rocket and Balloon Programmes and Related Research (Lillehammer, 29 May-1 June 1995), ESA SP-370, 345-349, 1995.
- [2] Aoki, S., T. Nakazawa, H. Honda, N. Yajima, T. Machida, S. Sugawara, K. Kawamura and S. Yoshimura, CO_2 , CH_4 and N_2O concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ in CO_2 and CH_4 in the stratosphere over Scandinavia and Japan, Proceedings of the 21 International Symposium on Space Technology and Science, Vol. II, 1568-1571, 1998.
- [3] Honda, H., S. Morimoto, H. Akiyama, G. Hashida, S. Aoki, H. Ui, T. Nakazawa, N. Yajima and T. Yamanouchi, A newly developed grab sampling system for collecting stratospheric air over Antarctica, Antarctic Record, **40** (2), 156-168, 1996.

- [4] 本田秀之, 井筒直樹, 森本真司, 青木周司, 橋田元, 町田敏暢, 岡野章一, 矢島信之, 山上隆正, 並木道義, 他気球グループ, 南極昭和基地における成層圏大気のクライオジェニックサンプリング実験 [1] —新たに開発された搭載機器および地上システム—, 宇宙科学研究所報告39号, 67–86, 1999.
- [5] Tanaka, M., T. Nakazawa and S. Aoki, High quality measurements of the concentration of atmospheric carbon dioxide, *J. Meteorol. Soc. Japan*, **61**, 678–685, 1983.
- [6] Nakazawa, T., T. Machida, S. Sugawara, S. Murayama, S. Morimoto, G. Hashida, H. Honda and T. Itoh, Measurements of the stratospheric carbon dioxide concentration over Japan using a balloon-borne cryogenic sampler, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1229–1232, 1995.
- [7] Aoki, S., T. Nakazawa, S. Murayama, and S. Kawaguchi, Measurements of atmospheric methane at Japanese Antarctic Station, *Syowa. Tellus* **44B**, 273–281, 1992.
- [8] Machida, T., T. Nakazawa, M. Tanaka., Y. Fujii, S. Aoki, and O. Watanabe, Atmospheric CH₄ and N₂O 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Bischof, W., R. BoTchers, P. Fabian, and B. C. Kruger, Increased concentration and vertical distribution of carbon dioxide in the stratosphere, *Nature*, **316**, 708–710, 1985.
- [12] Sarmiento, J. L., Atmospheric CO₂ stalled, *Nature* **365**, 697–698, 1993.
- [13] Schmidt, U., R. Bauer, A. Khedim, E. Klein, G. Kulesa, and C. Schiller, Profile observations of longlived trace gases in the arctic vortex, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 767–770, 1991.
- [14] Schmidt, U., R. Bauer, A. Engel, R. BoTchers, and J. Lee, The variation of available chlorine, Cly, in the Arctic polar vortex during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1215–1218, 1994.
- [15] Bauer R., A. Engel, H. Franken, E. Klein, G. Kulesa, C. Schiller, U. Schmidt, R. Borchers, and J. Lee, Monitoring the vertical structure of the Arctic polar vortex over northern Scandinavia during EASOE: Regular N₂O profile observations, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1211–1214, 1994.