

クライオジェニックサンプラーを用いた昭和基地上空における 成層圏大気中の温室効果気体観測

菅原 敏^{1*}・豊田 栄²・石戸谷重之^{3,4}・森本真司^{5,6}・橋田 元^{5,6}・
青木周司³・中澤高清^{3,7}・山内 恭^{5,6}・本田秀之⁸

Stratospheric greenhouse gas observation using a balloon-borne
cryogenic sampler at Syowa Station, Antarctica

Satoshi Sugawara^{1*}, Sakae Toyoda², Shigeyuki Ishidoya^{3,4}, Shinji Morimoto^{5,6},
Gen Hashida^{5,6}, Shuji Aoki³, Takakiyo Nakazawa^{3,7}, Takashi Yamanouchi^{5,6}
and Hideyuki Honda⁸

(2010年1月7日受付; 2010年1月15日受理)

Abstract: Balloon-borne cryogenic samplers were launched from Japanese Antarctic Station, Syowa, on December 26, 2003 and January 5, 2004. Stratospheric air samples were successfully collected at 11 different altitudes from 10 to 30 km. After air samples were transported to Japan, they were analyzed for various greenhouse gases and their isotopes. The CO₂ concentration, thus

¹ 宮城教育大学。Miyagi University of Education, 149 Aoba, Aramaki, Aobaku, Sendai 980-0845.

² 東京工業大学大学院総合理工学研究科。Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503.

³ 東北大学大学院理学研究科大気海洋変動観測研究センター。Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8578.

⁴ (現所属 present affiliation): 産業技術総合研究所環境管理技術部門。Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569.

⁵ 情報・システム研究機構国立極地研究所。National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems, Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

⁶ 総合研究大学院大学複合科学研究科極域科学専攻。Department of Polar Science, School of Multidisciplinary Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

⁷ 海洋研究開発機構。Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 3173-25 Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-0001.

⁸ 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部。Japan Aerospace Exploration Agency, Institute of Space and Astronautical Science (ISAS), 3-1-1 Yoshinodai, Chuo-ku, Sagami-hara, Kanagawa 252-5210.

* Corresponding author. E-mail: sugawara@staff.miyakyo-u.ac.jp

obtained, shows no significant vertical gradient above 20 km. Secular increase of CO₂ concentration was clearly observable in the mid-stratosphere over Syowa station. From the average CO₂ concentrations in 1998 and 2004, the concentration difference was calculated to be 9.7 ppm, which is almost same the tropospheric trend. The average mean age was estimated to be 5.0 ± 0.2 years above 20 km. This value was almost the same as that estimated from the CO₂ concentration data in 1998, 4.9 ± 0.2 years. This result implies that there is no secular change of the mean age in the Antarctic stratosphere during this period. Vertical distributions of N₂O isotopomer ratios showed different characteristics among December, January, and previous observations in January 1998, showing that the short-term and long-term effects of transport processes.

要旨: 南極昭和基地において、気球を用いた温室効果気体の観測を実施した。2003年12月26日と2004年1月5日にそれぞれ気球が放球され、高度10 kmから30 kmにおいて、成層圏の大気サンプルを採取することに成功した。大気サンプルを日本に持ち帰った後に、温室効果気体の濃度とその同位体などの分析が行われた。その結果、二酸化炭素の濃度は、高度20 kmより上空においてほぼ一定となり、その平均濃度を1998年1月に実施した気球観測の結果と比較して、およそ9.7 ppmだけ増加していることが明らかになった。二酸化炭素濃度から成層圏大気の平均年代を推定したところ、高度20 kmより上空での平均年代は、 5.0 ± 0.2 年であった。過去のデータからも平均年代を推定した結果、その値はほぼ一致しており、南極上空の成層圏の平均年代に長期的な変化はみられなかった。N₂Oのアイソトポマー比は12-1月および1998年1月の観測結果の間で高度分布に異なる特徴が見られ、短期的・長期的な輸送過程の変動の影響が示唆された。

1. はじめに

南極昭和基地（以下、昭和基地）におけるクライオジェニックサンプラーを用いた気球実験は、南極域の成層圏内の物質輸送や、成層圏—対流圏間の物質交換を明らかにするための研究として、特に南極成層圏内のさまざまな大気成分の挙動を調べるために実施された(菅原ほか, 2005)。このため、気球実験では高度10 kmからおおよそ30 kmにおいて大気サンプルを採取することを目標とした。この実験の特徴は、直接成層圏の大気を採取し、国内に持ち帰ることによって、国内の研究機関の最先端技術を駆使した様々な分析が可能になることである。本研究によって日本に持ち帰った大気サンプルについても、国内の大学や研究機関に分配され、温室効果気体の濃度や同位体比、関連する気体の濃度など、さまざまな項目にわたってガス分析が行われた。南極におけるクライオサンプリング気球実験は、過去に第39次日本南極地域観測隊（以下、第~次隊）において同じ季節に実施されており (Honda *et al.*, 2000; 青木ほか, 1999)、当時の観測結果と今回のものとを比較することで、大気成分の変化の長期傾向などが解明されるものと期待されている。また、国内では20年以上にわたって同様の成層圏大気観測が実施されており (Aoki *et al.*, 2003; Nakazawa *et al.*, 2002)、北半球中緯度と南極域の違いを明らかにすることも可能となる。

第45次隊による気球実験に用いられた観測機器や実験方法は、基本的には以前に実施さ

れた第39次隊において用いられたものと同一であるが、第45次隊ではクライオサンプラーを2機放球したことが大きな特徴であった。この第一の理由は、第39次隊における困難な回収オペレーションの経験を踏まえて、万が一、1機が回収不可能になったとしても再度実験を実施できるようにするためであり、第二の理由は、採取した大気サンプルをより多くの分析に使用できるように、できるだけサンプル量を増やしたいという要求があるためであった。結果的に、第45次隊のクライオサンプリング気球実験では二度とも成層圏大気サンプルの採取に成功し、得られたサンプルの量も十分であった。以下、観測方法の概要を示し、その観測結果を第39次隊の観測結果と比較しながら、経年的な変化などについて考察を加える。

2. 観測方法

本研究に用いたクライオサンプラーの概略図と写真を図1と図2に示す。昭和基地でのクライオサンプラーの準備は、主に液体ヘリウムデュワー（保存容器）の排気、大気サンプル接ガス部配管の排気、搭載回路の動作チェック、搭載および地上の送受信システムのチェック、液体ヘリウム転送、サンプラーの最終組立の順に行われた。上層風や地上風、液体ヘリウムの残量など、さまざまな制約条件のために、昭和基地において大気球の放球が可能となるチャンスは極めて限られていた。したがって、早い時期の放球チャンスを見逃さないために、最短の日数で現地でのサンプラーの準備を完了できるように、国内において主要部分を組み立てた状態で持ち込むとともに、事前に十分な最終組み立て練習を実施した。本研究の観測に用いているクライオジェニックサンプリング法では、試料容器を液体ヘリウムで4Kまで冷却することにより、希薄な成層圏大気を固体として捕集する。したがって、十分な量の液体ヘリウムの入手・保持が実験遂行の大前提となる。液体ヘリウム

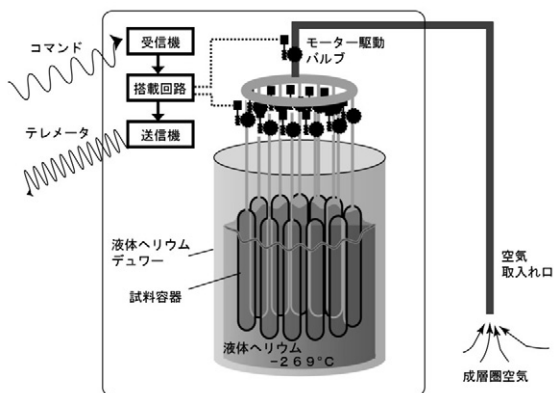


図1 気球搭載型クライオジェニックサンプラーの概略図
Fig. 1. Schematic diagram of the cryogenic air sampler.



図2 南極の気球実験に使用されたクライオジェニックサンプラー
Fig. 2. Photograph of the cryogenic air sampler.

は専用の保存容器に入れて「しらせ」によって輸送されるが、気化することによって徐々にその量は減ってゆく。このため、国内から液体ヘリウムを入れた保存容器 250 L 2 台と 100 L 1 台、合計 3 台を「しらせ」に積み込み、さらにフリーマントルにおいて、この 3 本の保存容器に液体ヘリウムを補充した後に昭和基地に輸送した。基本的にはこの輸送方法によって、大量の液体ヘリウムを必要とするクライオサンプリング実験が南極でも可能となった。ただし、天候によって放球の日程が大幅に延期される場合に備えて、さらに昭和基地においても液体ヘリウムの製造を実施した。地学部門の協力により、重力計室において 12 月 3-22 日にかけて合計 230 L の液体ヘリウムを製造し、基地に残置されていた 100 L の保存容器と、氷上輸送された 250 L 容器 1 台に移充填された。これにより、液化終了時点では、総量約 540 L の液体ヘリウムを確保するに至った。

地上送受信システムは第 39 次隊で使用したものと同一のものであり、主に送受信アンテナ、追尾のためのローテーターとそのコントローラ、CCD カメラ、受信機、復調機、コマンド送信機、PC などで構成されている。今回は、これらの機材を第 2 廃棄物保管庫から RT (レーダーテレメーター) 棟に輸送し、設置した。送受信機器および追尾コントローラなどを RT 棟室内に、また、送受信アンテナ、ローテーターを架台に固定して RT 棟屋上に設置した。2003 年 12 月に行われた 1 回目の実験では、テレメータの GPS 情報に頻繁に欠落が見られたが、地上設備の不具合が原因であることが判明し、機器を交換することで 2 回目の実験では良好な GPS データが取得された。実験実施日は、ほぼ快晴の天候であったこと

から、放球時から高高度飛翔中まで、モニターで気球を確認しながら手でアンテナ駆動モーターをコントロールした。クライオサンプラー放球・飛翔時の QL データを国内側サポートチームと共有するために、昭和基地と国内間の QL データ通信システムを構築した。RT 棟に設置された昭和基地側 QL データ通信用ワークステーションと昭和基地有線 LAN 間は、RT 棟と第一夏期隊員宿舎間に無線 LAN を設置して接続した。昭和基地有線 LAN と極地研 LAN 間の接続は、情報科学センターが維持しているインマルサット HSD 回線によるデータ通信を使用した。

放球の可否の判断は、主に地上風速が 4 m/s 以下であること、上層風速が弱く着地予想地点が昭和基地より 60 km 以内になること、着地地点の海水が回収可能な状態であることの 3 点から行う。後者 2 点については、12 月 24 日に氷状偵察飛行を実施し、ゴンドラが着地する可能性が高い半径 60 km 円内の西側半分の領域を中心に調査した上で、定常気象部門から提供された高層気象データを逐次国内に送り、その時点での風向・風速による気球航跡および着地位置を予測し、回収可否を判断した。気球の放球は、12 月 26 日と 1 月 5 日に実施され、上層の風向・風速の変化が激しい期間の中でも、地上風と上層風の条件がともに比較的良好となるような極めて限られたタイミングで実施された。

放球時の地上風は 2 回ともほぼ無風に近く、放球に理想的な状態であった。気球はほぼ予定通りに 5 m/s の速度で上昇し、高度 30 km で 25 分間程度の水平浮遊をした後、カットコマンドにより気球とゴンドラが切り離された。この間、気球上昇中と水平浮遊中に、予定していた 11 の高度において、大気サンプリング実行のコマンドを送信し、モーター駆動バルブの開閉を行うサンプリングシーケンスが順調に実施された。この気球の航跡と大気サンプリングが実施された位置を、図 3 および図 4 に示した。どちらの気球飛揚について

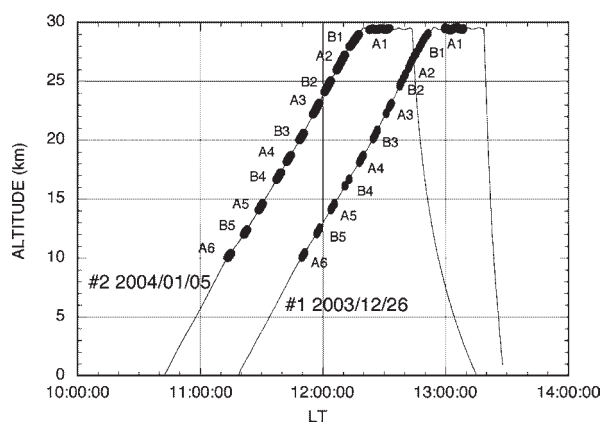


図 3 気球の高度の時間変化。黒丸は大気サンプリングの高度を示す。

Fig. 3. Time series of altitude for the cryogenic sampler (solid lines) and air sampling positions (circles).

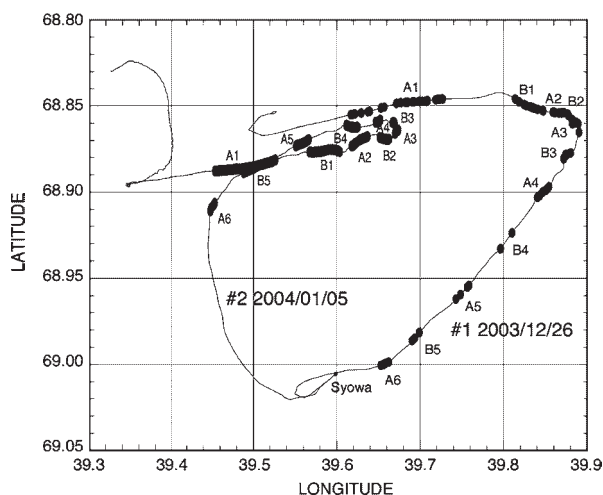


図4 気球の航跡。黒丸は大気サンプリングの位置を示す。

Fig. 4. Trajectories of the cryogenic samplers (solid lines) and sampling positions (circles).

も、高度 30 km 付近では西向きの風であったが、上昇およびパラシュート下降中の高度 10-20 km 付近において、北東から東北東の風が卓越しており、これによって最終的な着地点は基地の北方となった。1号機では、気球カット後のパックドパラシュートの開傘が不完全となり、予定の降下速度をはるかに超える速度で落下するというトラブルが発生した。この結果、正常な開傘によって降下した2号機では、気球カットから着地までに30分程度かかったのに対して、トラブルのあった1号機では約10分間で30 kmを降下した。このため、着地衝撃による1号機の破壊が懸念されたが、無事に大気サンプルは回収されるに至った。1号機の回収にあたっては、まずゴンドラ着地後、直ちにゴンドラの搜索と着地点の水状を確認するためのヘリコプターフライトが実施され、実際の回収作業は翌日となった。降下地点付近を目視により搜索し、間もなく海氷上にサンプラーが発見された。回収班3名がヘリで着地現場に向かい、ホイストにより海氷上に降下して解体作業にあたった。約6時間にわたって解体・梱包作業を行った後、ホイストによりヘリコプターに物資と人員を揚収し、ゴンドラのみを現地に残して帰還した。2号機の回収については、ヘリコプターによるスリング輸送によって実施された。ヘリコプターのホバリングによる接近から、ワイヤーへのゴンドラの連結、ゴンドラ吊り上げまで、スムーズに作業は進められた。ゴンドラを基地ヘリポートに運び、着地後にスリングフックを切り離れた。スリング輸送による回収オペレーションはヘリコプターの発艦から2時間内にすべてを終了した。

実験終了後に国内に輸送された成層圏大気試料は、はじめにその内圧を測定して採取されたサンプル量を確定し、その一部が長期保存用の容器に分割された後、研究機関に配分され、それぞれの成分濃度や同位体比の分析に供された。

3. 結果と考察

3.1. 二酸化炭素濃度

成層圏における二酸化炭素濃度の観測例は極めて限られている。成層圏下部については、航空機を用いた観測が可能であるが、それより上層の高度 30 km 付近までの濃度観測は、大型の気球を用いた大気サンプリング法による観測に限られるため、世界的にみても日本、ドイツ、アメリカなど幾つかの研究機関が実施しているのみである (Bischof *et al.*, 1985; Nakazawa *et al.*, 1995; Schmidt and Khedim, 1991)。その中でも、日本ではクライオサンプリング実験グループによって、1985 年からおおむね 1-2 年に 1 回の頻度で国内において気球実験が実施されており、北半球中緯度において 20 年以上にわたる成層圏二酸化炭素濃度の長期レコードを有している。この日本上空の観測では、CO₂ 濃度は圏界面から上方に向かって急速に減少するが、20-25 km 付近からは高度によらずほぼ一定となる。日本上空での観測を基に一定となった層での濃度を平均し、その時間変化を見ると、成層圏における CO₂ 濃度が対流圏における経年増加に追従するように、単調に増加していることが分かっている (Aoki *et al.*, 2003; Nakazawa *et al.*, 1995, 2002)。南極では、1998 年 1 月に実施されたクライオサンプリング気球実験によって、昭和基地上空の高度分布が明らかにされている。その結果として得られた鉛直分布は、日本上空で見られている構造とは少し異なっている。20 km より上層でほぼ一定の濃度になる傾向は日本上空と似ているが、圏界面直上からの高度上昇に伴う濃度の減少は、日本上空で見られているような急なものではなく、減少幅はやや小さい。しかし、1998 年以降の 6 年間、新たな観測が行われていなかったため、観測された鉛直分布の代表性を議論することは難しかった。2003 年 12 月および 2004 年 1 月に実施された気球観測により、それぞれにおいて高精度分析に十分な量のサンプルが得られた。ただし、2003 年 12 月のサンプルについては、CO₂ 濃度に関して明らかに異常な分析値を示すものが多かったため、本研究では 2004 年 1 月のサンプルの分析結果のみを採用した。その結果、図 5 に示したとおり、高度 20 km より上層では 1998 年 1 月の結果と同様に、ほぼ一定の濃度になることが判明した。さらに、その一定濃度になる層での平均濃度を 1998 年と 2004 年とで比較すると、濃度増加による差は 9.7 ppmv となり、平均濃度増加率は 1.6 ppmv yr⁻¹ に相当する。この増加率は、同期間の対流圏における濃度増加率とほぼ同程度である。日本上空の成層圏における CO₂ 濃度増加率も、ほぼ対流圏の濃度増加率に一致し、時間遅れを伴いながら同様の経年増加を示していることから、南極でもほぼ同じ傾向であることが判明した。一方、圏界面から高度 20 km までの成層圏下部では、1998 年と 2004 年の鉛直分布に違いが見られた。2004 年では、高度 10-14 km にかけてやや濃度が増加し、高度 14 km 以上では逆に低下しており、高度 14-18 km 付近に最も濃度勾配の大きな層が見られた。圏界面直上から成層圏下部領域では、大気輸送による濃度の変動性が大きいために、両者で異なった鉛直構造が観測されたものと考えられる。

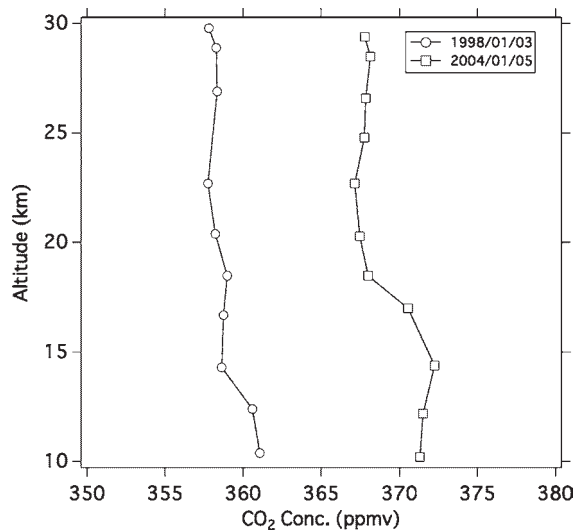


図5 南極上空の成層圏における二酸化炭素濃度の鉛直分布。
 Fig. 5. Vertical profiles of CO_2 concentration in the Antarctic stratosphere.

3.2. 平均年代

成層圏を含めた物質循環の将来予測や、将来のオゾン層の変動を正確に予測するためには、化学過程、力学過程、放射過程などの成層圏プロセスがどのように変化するかを把握する必要があり、その中でもブリューワ・ドブソン循環の盛衰が注目されている。地球温暖化がブリューワ・ドブソン循環などの成層圏プロセスに対して、長期的にどのようなインパクトを与えるのかを解明することは、成層圏の科学における重要課題である。近年の化学気候モデルの発展により、地球温暖化が進行する状況下での成層圏プロセスの応答について研究が進められるようになった。Butchart and Scaife (2001) は、化学気候モデルを用いた研究により、温暖化に伴って対流圏からのプラネタリー波の伝播が増大し、対流圏—成層圏間の質量輸送が強化され、これによって CFCs などのオゾン破壊物質の除去が早く進行する可能性を指摘した。また、対流圏—成層圏間の質量輸送が強化されることによって、ブリューワ・ドブソン循環が強められ、過去数十年間に成層圏大気平均年代が短くなっている可能性が指摘されている (Austin and Li, 2006)。ブリューワ・ドブソン循環の強さの長期変動は、オゾン層の消長に対して極めて大きなインパクトを持っているが、観測によってブリューワ・ドブソン循環の有意な長期トレンドを明らかにした研究はこれまでにない。ブリューワ・ドブソン循環の長期変動を明らかにする手段として、成層圏大気中のトレーサー物質を精密に測定して、その大気平均年代を推定する方法がある。二酸化炭素や六フッ化硫黄などの不活性ガスの濃度を用いて、成層圏大気平均年代を推定することが可能である (Andrews *et al.*, 2001; Boering *et al.*, 1996; Engel *et al.*, 2009; Waugh

and Hall, 2002). 近年, 成層圏大気の平均年代を用いて, 大気輸送に関する有益な情報を得る試みが盛んになってきた. 成層圏大気平均年代を長期的に観測することによって, ブリュウワ・ドブソン循環の長期変化を検出できるものと期待されている. 本研究では, 成層圏大気平均年代を正確に推定するために, 成層圏大気中の微量成分濃度を精密に計測する方法を用いた. 平均年代を高精度で推定するためには, 対象とする気体成分に関して, 以下3点の条件が必要である.

- (1) 対流圏において単調な長期トレンドを示す成分であること
- (2) 成層圏において化学的な生成・消滅が無い, あるいは生成・消滅が起これどもその効果が既知であり, 補正が可能である気体成分であること
- (3) その成分濃度の分析誤差が, 対流圏における濃度の年々の変化量に比べて十分に小さいこと

(1)と(2)の条件を満たす成分としては CO_2 と SF_6 がある. また, (3)の条件を高い高度でも満たすためには, 実際の現場の大気試料を採取して分析することが必要になる. したがって, 本研究におけるクライオサンプリングは平均年代決定にとって大きなメリットを有する.

本研究では, 前述の CO_2 濃度の鉛直分布を用いて平均年代を推定した. ただし, 成層圏下部においては, 季節や年に応じた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が予想されるため, 観測頻度が低く, また, 観測の季節も限定される気球観測では, 成層圏下部における平均年代を正確に決定するのは困難である. 一方, 高度 20 km 付近より上層においては, 対流圏における強い季節変動が成層圏内の輸送過程によって弱められ, 濃度が均一化されており, 平均年代を推定するのに適していることが分かる. この観測された濃度から平均年代を推定するためには, 基準となる対流圏内の変動が必要である. 平均年代は, 熱帯対流圏界面から成層圏に持ち上げられ流入した大気が, 観測が行われた中緯度に到達するまでに要した平均的な時間を意味している. したがって, 熱帯対流圏界面付近における変動が基準となる. これまでの航空機による CO_2 濃度の観測結果から, 熱帯域においては対流圏上部と下部における濃度差が小さいことが知られているため, 熱帯対流圏の地表における観測データを基準とした. しかしながら, 対流圏において大きな季節変動を示す CO_2 濃度では, 成層圏で観測された濃度を単純に対流圏での濃度変動と比較することで平均年代を推定することはできない. なぜなら, 成層圏に流入した大気は混合過程を伴いながら徐々に極域へと輸送されるため, 観測された濃度は, 実際には様々な年代を経たトレーサー物質がそれぞれに重みを持って混合されたものと考えられる. それぞれの年代の重みは年代スペクトルと呼ばれており, 理論的に推定されている (Hall and Plumb, 1994; Schoeberl *et al.*, 2005; Waugh and Hall, 2002). すなわち, 現実的な年代スペクトルに従って平滑化された時系列データと比較することによって, 平均年代を推定しな

ければならない。本研究では、Hall and Plumb (1994) が示した 1 次元大気における理論的な年代スペクトルが逆正規分布と等価であることから、様々な平均年代と分布幅を持つ逆正規分布を仮定した (図 6)。この年代スペクトルを用いて対流圏における濃度変動を平滑化し、平均年代を推定した。既に述べたように、正確な平均年代の推定のためには、成層圏における生成・消滅が存在しない気体成分を用いることが望ましい。CO₂ については、成層圏におけるメタンの酸化消滅が CO₂ 生成となるため、この効果を評価する必要がある。そのため、採取されたサンプルを用いてメタン濃度の分析を実施した。メタン濃度は高度とともに減少しており、対流圏濃度からの低下分が CO₂ 生成に相当するものと仮定すると、容易に CO₂ 濃度に対して補正できる。2004 年実施の観測においては、この補正量は高度 20 km 以上の平均値に対して約 -0.7 ppmv であり、平均年代に対する影響は約 5 カ月である。メタン濃度の分析精度は約 3 ppbv であるので、この補正に伴う平均年代への誤差伝播は無視できる。この手法を 1998 年と 2004 年の気球実験の観測データに適用し、図 7 に示したような平均年代の鉛直分布を得た。前述のように、高度 20 km 以下については代表性が低いため、高度 20 km 以上での CO₂ 濃度平均値に対応する平均年代をそれぞれ求めた。その結果、1998 年では 4.9 ± 0.2 年、2004 年では 5.0 ± 0.2 年となった。平均年代の推定に用いられる年代スペクトルは、単純な理論を基にして仮定したものであり、現実とは異なっている可能性が考えられる。しかし、年代スペクトルを観測によって確認することは不可能である。Schoeberl *et al.* (2005) は数値モデルによって年代スペクトルの緯度による違いなどを推定しており、単純な理論に基づく逆正規分布とは異なる関数形を示している。現実には輸送過程の季節性や年々変動などによって、特定の年代について重みが偏る

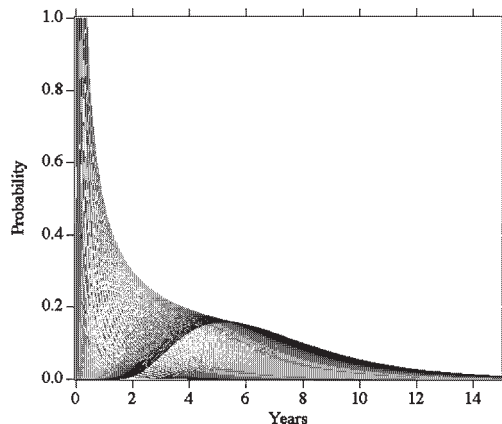


図 6 逆正規分布関数で表現された年代スペクトル。平均年代が 0.1 年~7.0 年までのものに相当する。

Fig. 6. Age spectra of the stratospheric air expressed as inverse Gaussian distributions. Corresponding mean age values range from 0.1 to 7.0 years.

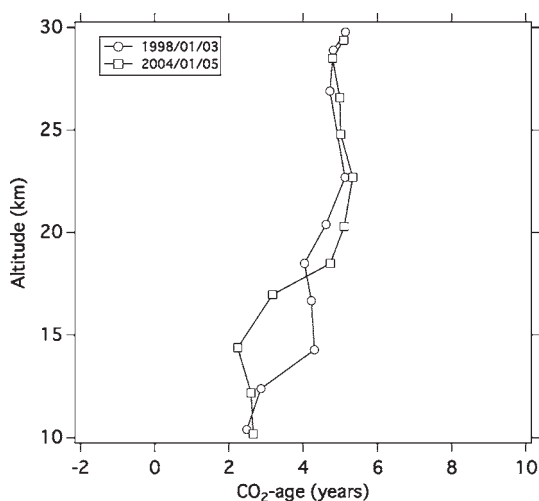


図7 南極上空の成層圏におけるCO₂-ageの鉛直分布。
 Fig. 7. Vertical profiles of CO₂-age in the Antarctic stratosphere.

ことが考えられる。そこで本研究では、単純な逆正規分布として仮定した年代スペクトルが、現実とは異なることに起因する平均年代の誤差を評価するために、逆ガンマ分布や、極端に非現実的な矩形分布を適用し比較したが、平均年代に対するその影響は最大で0.1年程度と小さいことが分かった。

近年、数値モデルによる研究が進み、地球温暖化などの気候変動と成層圏の種々のプロセスをカップリングした数値モデルによる予測が行われている。このような数値モデルを用いた平均年代の研究からは、「地球温暖化に伴って成層圏の平均年代は短くなる」という予測が報告されている (Austin and Li, 2006)。しかし、これまで観測等によって成層圏大気の平均年代の長期傾向を明らかにした研究はなかった。本研究では、主に南極上空の成層圏において、CO₂濃度に基づく平均年代の推定を目指しているが、北半球中緯度に関しては、国内のクライオサンプリング実験グループ以外にも、海外のいくつかの研究機関において、成層圏大気中におけるCO₂とSF₆の濃度を観測している。本研究の結果を、北半球において得られている結果と比較することは有意義である。それらの研究は、主に日本、ドイツ、アメリカの別々のグループによって独立に実施されてきたが、それぞれのグループのデータがカバーする期間は限られており、一つのグループが保有するデータのみから長期的な変化を調べることは困難である。そこで、最近になって各グループが実施してきた気球観測の結果を共有し、1975-2005年までの30年間に行われた合計27回分の気球実験をもとにして、平均年代の長期変化が調べられている (Engel *et al.*, 2009)。その結果を本研究の結果とともに図8に示した。北半球では、この30年間における平均年代の全平均値は4.9 (±0.5)年であり、また、その平均変化率は10年当たり+0.24 (±0.22)年である。

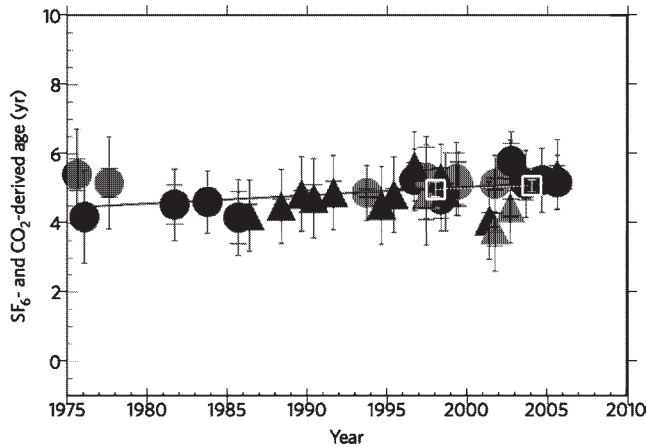


図8 平均年代の長期的な変化. Engel *et al.* (2009) の結果に, 本研究の CO_2 -age を重ねて示した (白い四角でプロットした二つの点).

Fig. 8. Comparison of the CO_2 -age in the Antarctic stratosphere with those in the northern mid-latitude reported in Engel *et al.* (2009).

一見して, 変化率の値が正であることは平均年代が増加していることを意味するが, 詳細な誤差評価をもとに統計的に検定した結果, その有意性は低く, むしろこの30年間の平均年代には顕著な長期的変化は認められないという結論が導かれている. 一方, 前述のように数値モデルを用いた研究では, 「地球温暖化に伴って成層圏の平均年代は短くなる」(Austin and Li, 2006) と予測されているが, 北半球の観測に基づいた研究結果では, 95%の確からしきで, そのような事実はないことが示唆されている. 一方, 本研究で得られている南極成層圏の平均年代については, 6年の時間間隔で2度の観測しか行われていないため, 平均年代の長期的な変化傾向については, 統計的に有意な結論を導くことはできない. 本研究の平均年代データについても, 1998年及び2004年ともに, 北半球のデータの変動幅の中に入っており, それぞれのデータの推定誤差を考慮すれば, 南極上空においても, 有意な平均年代の変化はないものと考えられる.

3.3. N_2O のアイソトポマー

N_2O (一酸化二窒素) は二酸化炭素, メタンに次いで重要な対流圏の温室効果気体であると同時に, 成層圏オゾン層破壊に関与する微量気体である. 成層圏における N_2O の分布は, 対流圏—成層圏間および成層圏内での輸送過程, 紫外光による分解反応や励起酸素原子 ($\text{O}(^1\text{D})$) との反応による消滅過程によって支配されていると考えられる. N_2O のアイソトポマー比 (^{15}N の分子内分布をも考慮した, 同位体分子種の存在比) は, 起源物質や物理・化学過程の履歴を反映するため, 成層圏における N_2O の挙動や大気の運動を解析する上でも有用な指標である (Yoshida and Toyoda, 2000). また, アイソトポマー比は対流圏にお

ける N_2O の全球収支の解析にも利用できるが、その際、成層圏から対流圏へ流入する「重い」 N_2O の寄与が無視できないことも明らかになっている (Kim and Craig, 1993)。これまでに北半球中緯度、北極域、南極域上空の成層圏における N_2O のアイソトポマー比の分布が調べられているが (Griffith *et al.*, 2000; Kaiser *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2004; Toyoda *et al.*, 2004)、南極域についてはわれわれの観測 1 例しかなく、観測時の気象条件の影響や長期的な変動については不明であった。そこで、本研究では 2003 年 12 月~2004 年 1 月に昭和基地上空で 2 回行われた試料採取実験を利用して、短期間における変動を調べると同時に、1998 年 1 月の観測結果と比較して長期的な変動についても検討を行った。

高度 10-30 km までの 11 高度の大気試料について、その一部 (0.3-1 L) を連続フロー型同位体比質量分析計などから成る測定系に導入し、 N_2O アイソトポマー比 ($\delta^{15}N^{bulk}$, $\delta^{18}O$, $\delta^{15}N^{\alpha}$, $\delta^{15}N^{\beta}$) を求めた。なお、 δ 値は標準物質 (N については大気窒素, O は標準平均海水) の同位体比に対する相対比を千分率で表したものであり、 N^{α} , N^{β} はそれぞれ分子内中央、端の窒素を表し、 $\delta^{15}N^{bulk} = (\delta^{15}N^{\alpha} + \delta^{15}N^{\beta})/2$ である。

これまでの観測結果と同様に、成層圏における光化学分解により高度とともに N_2O 混合比(濃度)は減少し、アイソトポマー比は増加した。12月26日と1月5日の高度分布は 10-13 km および 22-30 km においてよく一致したが、13-22 km で 12 月に不連続な分布(混合比が異常に低い)がみられた。閉鎖系で N_2O の分解が不可逆的に進行する場合、アイソトポマー比 $R (= 1 + \delta/1000)$ と混合比 C の間には、 $R/R_0 = (C/C_0)^{\alpha-1}$ の関係が成り立つ(添字 0 は初期値を表し、 α は分別係数と呼ばれる)。図 9 はこの関係を $\delta^{15}N^{bulk}$ について示した

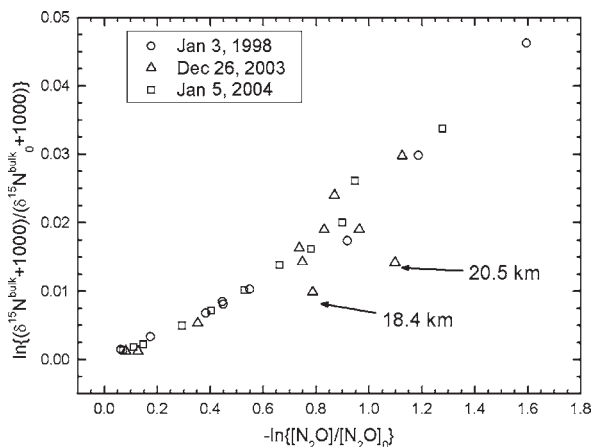


図 9 昭和基地上空で観測された成層圏 N_2O アイソトポマー比 ($\delta^{15}N^{bulk}$) と N_2O 混合比 ($[N_2O]$) の関係。 $\delta^{15}N^{bulk}_0$, $[N_2O]_0$ は対流圏における値を表し、高度とともにデータポイントは右上方向に移動する。

Fig. 9. Relationship between isotopomer ratio ($\delta^{15}N^{bulk}$) and mixing ratio of N_2O ($[N_2O]$) observed over Syowa station. The $\delta^{15}N^{bulk}_0$ and $[N_2O]_0$ are values for tropospheric N_2O . Data points move in the upper right direction with increasing altitude.

ものである (Rayleigh プロットとも呼ばれる)。観測値はおおむね傾き $1-\alpha$ の直線上に分布し (図では横軸の符号を反転させていることに注意)、12月の14 km, 17 kmの不連続なデータもこの直線上にあった。しかし、12月の18 kmと21 kmのデータは、この直線から離れた位置にあった。

このことから、12月の14-17 kmでは高高度領域にあった、より光化学分解を受けた(年代的に古い) N_2O が気塊の移流により運ばれたものと考えられた。一方、18 kmと21 kmでは、さらに高高度の上部成層圏~下部中間圏の気塊 (N_2O 混合比 ≈ 0)が混合したと考えると、アイソトポマー比の特徴を説明可能である。

2004年1月の混合比・アイソトポマー比の高度分布を1998年1月の分布と比較すると、10-13 kmおよび18-21 kmではよく一致したが、14-18 kmおよび22-30 kmにおいては1998年の混合比が低く、アイソトポマー比が高かった。14-18 kmでは2003年12月の同じ高度領域で見られた、短期的な輸送過程の変動が原因として考えられる。22-30 kmについては、長期的な影響 (たとえば1998年はこの領域の気塊の年代が古かった)の可能性が示唆される。 N_2O アイソトポマー比を利用することで、成層圏における短期的・長期的な輸送過程の変動についての情報が得られることが明らかになった。

4. ま と め

昭和基地の上空において採取された成層圏大気試料を分析した結果、二酸化炭素濃度の鉛直分布やその長期的な濃度増加、さらにそれらの濃度から、南極上空の成層圏大気の平均年代を推定することが可能となった。また、 N_2O のアイソトポマーの高精度測定によって、成層圏における N_2O の循環における光化学過程や大気輸送の働きについて有益な情報が得られた。本研究では、二酸化炭素濃度や N_2O のアイソトポマーのみならず、他の様々な温室効果気体やその関連物質に関しても試料の解析が進められており、今後さらに興味深い成果が得られると期待される。また今後、より小型のサンプラーを用いた気球実験の実施によって、南極における成層圏大気観測の頻度が高まり、本研究では十分に解明されていない長期的な変化傾向についても明らかになるものと期待される。

謝 辞

南極での気球実験の実施にあたり、現地での放球作業の実施および三陸大気観測所での第45次隊員の気球放球訓練にご協力いただきました。宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部大気観測センターの皆様にご感謝いたします。昭和基地現地での物資輸送、気球実験準備、放球・データ受信・回収作業において、第45次隊、および第44次越冬隊の皆様にご協力いただきました。また、クライオサンプラーの回収にあたって、「しらせ」乗員の皆様にご協力いただきました。心よりお礼申し上げます。

文 献

- Andrews, A.E., Boering, K.A., Daube, B.C., Wofsy, S.C., Loewenstein, M., Jost, H., Podolske, J.R., Webster, C.R., Herman, R.L., Scott, D.C., Flesch, G.J., Moyer, E.J., Elkins, J.W., Dutton, G. S., Hurst, D.F., Moore, F.L., Ray, E.A., Romashkin, P.A. and Strahan, S.E. (2001): Mean ages of stratospheric air derived from in situ observations of CO₂, CH₄, and N₂O. *J. Geophys. Res.*, **106**, 32295–32314.
- 青木周司・橋田 元・町田敏暢・岡野章一・山内 恭・森本真司・本田秀之・並木道義・矢島信之・中澤高清 (1999): 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 [II] —打ち上げ及び回収オペレーション—. *宇宙科学研究所報告*, 特集 **39**, 87–106.
- Aoki, S., Nakazawa, T., Machida, T., Sugawara, S., Morimoto, S., Hashida, G., Yamanouchi, T., Kawamura, K. and Honda, H. (2003): Carbon dioxide variations in the stratosphere over Japan, Scandinavia and Antarctica. *Tellus*, **55B**, 178–186.
- Austin, J. and Li, F. (2006): On the relationship between the strength of the Brewer-Dobson circulation and the age of stratospheric air. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, doi:10.1029/2006GL026867.
- Bischof, W., Borchers, R., Fabian, P. and Krueger, B.C. (1985): Increased concentration and vertical distribution of carbon dioxide in the stratosphere. *Nature*, **316**, 708–710.
- Boering, K.A., Wofsy, S.C., Daube, B.C., Schneider, H.R., Loewenstein, M., Podolske, J.R. and Conway, T.J. (1996): Stratospheric mean ages and transport rates from observations of carbon dioxide and nitrous oxide. *Science*, **274**, 1340–1343.
- Butchart, N. and Scaife, A.A. (2001): Removal of chlorofluorocarbons by increased mass exchange between the stratosphere and troposphere in a changing climate. *Nature*, **410**, 799–802.
- Engel, A., Möbius, T., Bönisch, H., Schmidt, U., Heinz, R., Levin, I., Atlas, E., Aoki, S., Nakazawa, T., Sugawara, S., Moore, F., Hurst, D., Elkins, J., Schauffler, S., Andrews, A. and Boering, K. (2009): Age of stratospheric air unchanged within uncertainties over the past 30 years. *Nature Geosci.*, **2**, 28–31.
- Griffith, D.W.T., Toon, G.C., Sen, B., Blavier, J.-F. and Toth, R.A. (2000): Vertical profiles of nitrous oxide isotopomer fractionation measured in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 2485–2488.
- Hall, T.M. and Plumb, R.A. (1994): Age as a diagnostic of stratospheric transport. *J. Geophys. Res.*, **99** (D1), 1059–1070.
- Honda, H., Yajima, N., Yamagami, T., Aoki, S., Hashida, G., Machida, T. and Morimoto, S. (2000): Balloon operation for stratospheric air sampling at Antarctica. *Adv. Space Res.*, **26**, 1369–1372.
- Kaiser, J., Engel, A., Borchers, R. and Röckmann, T. (2006): Probing stratospheric transport and chemistry with new balloon and aircraft observations of the meridional and vertical N₂O isotope distribution. *Atm. Chem. Phys.*, **6**, 3535–3556.
- Kim, K.-R. and Craig, H. (1993): Nitrogen-15 and Oxygen-18 characteristics of nitrous oxide: a global perspective. *Science*, **262**, 1855–1857.
- Nakazawa, T., Machida, T., Sugawara, S., Murayama, S., Morimoto, S., Hashida, G., Honda, H. and Itoh, T. (1995): Measurement of the stratospheric carbon dioxide concentration over Japan using a balloon-borne cryogenic sampler. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1229–1232.
- Nakazawa, T., Aoki, S., Kawamura, K., Saeki, T., Sugawara, S., Honda, H., Hashida, G., Morimoto, S., Yoshida, N., Toyoda, S., Makide, Y. and Shirai, T. (2002): Variations of stratospheric trace gases measured using a balloon-borne cryogenic sampler. *Adv. Space Res.*, **30**, 1349–1357.
- Park, S., Atlas, E.L. and Boering, K.A. (2004): Measurements of N₂O isotopologues in the stratosphere: influence of transport on the apparent enrichment factors and the isotopologue fluxes to the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **109**, D01305, doi:10.1029/2003JD003731.
- Schmidt, U. and Khedim, A. (1991): In situ measurements of carbon dioxide in the winter Arctic vortex and at midlatitudes: an indicator of the ‘age’ of stratospheric air. *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 763–766.

- Schoeberl, M.R., Douglass, A.R., Polansky, B., Boone, C., Walker, K.A. and Bernath, P. (2005): Estimation of stratospheric age spectrum from chemical tracers. *J. Geophys. Res.*, **110**, D21303, doi:10.1029/2005JD006125.
- 菅原 敏・橋田 元・石戸谷重之・並木道義・飯嶋一征・森本真司・青木周司・本田秀之・井筒直樹・中澤高清・山内 恭 (2005): 第45次南極地域観測隊によるクライオジェニックサンプル回収気球実験. 大気球研究報告, 77-87(宇宙航空研究開発機構研究開発報告; JAXA-RR-04-015).
- Toyoda, S., Yoshida, N., Urabe, T., Nakayama, Y., Suzuki, T., Tsuji, K., Shibuya, K., Aoki, S., Nakazawa, T., Ishidoya, S., Ishijima, K., Sugawara, S., Machida, T., Hashida, G., Morimoto, S. and Honda, H. (2004): Temporal and latitudinal distributions of stratospheric N₂O isotopomers. *J. Geophys. Res.*, **109**, D08308, doi:10.1029/2003JD004316.
- Waugh, D.W. and Hall, T.M. (2002): Age of stratospheric air: theory, observations, and models. *Rev. Geophys.*, **40**, doi:10.1029/2000RG000101.
- Yoshida, N. and Toyoda, S. (2000): Constraining the atmospheric N₂O budget from intramolecular site preference in N₂O isotopomers. *Nature*, **405**, 330-334.