

大気中ハロカーボン濃度  
自動測定法に関する研究

豊田 栄

学位論文

大気中ハロカーボン濃度  
自動測定法に関する研究

平成8年12月 博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

化学専攻

豊田 栄

## 目次

図目次 .....	v
表目次 .....	ix
<b>1 序論 .....</b>	<b>1</b>
<b>2 大気中ハロカーボン濃度の測定法 .....</b>	<b>12</b>
2-1 序 .....	12
2-2 試料採取（地表大気試料） .....	13
2-2-1 サンプリング容器 .....	13
2-2-2 真空排気処理 .....	14
2-2-3 サンプリング .....	16
2-3 試料採取（成層圏および上部対流圏の大気試料） .....	16
2-4 測定方法 .....	17
2-5 測定精度、確度および定量方法 .....	23
<b>3 ハロカーボン類の大気中濃度 .....</b>	<b>26</b>
3-1 序 .....	26
3-2 北半球中高緯度におけるバックグラウンド濃度 .....	28
3-2-1 CFC、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ の経年変化 .....	30
3-2-2 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ の経年変化 .....	34
3-3 北半球低緯度におけるバックグラウンド濃度 .....	35



3-3-1 CFC-12、CFC-11、および $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ .....	35
3-3-2 CFC-113 と $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ .....	37
3-4 南極におけるバックグラウンド濃度 .....	44
3-4-1 CFC-12、CFC-11、CFC-113、および $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ の経年変化 .....	44
3-4-2 その他の成分の濃度 .....	48
3-5 成層圏における濃度 .....	49
3-5-1 CFC の高度分布 .....	52
3-5-2 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ の高度分布 .....	57
3-5-3 成層圏におけるハロカーボン類の存在量 .....	57
3-6 バックグラウンド濃度の経年変化に関する考察 .....	61
3-6-1 1-ボックスモデル .....	63
3-6-1-1 CFC-12 (Fig. 3-20) .....	69
3-6-1-2 CFC-11 (Fig. 3-21) .....	69
3-6-1-3 CFC-113 (Fig. 3-22) .....	70
3-6-1-4 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ (Fig. 3-23) .....	71
3-6-1-5 国際的な規制スケジュールとの比較 .....	71
3-6-2 2-ボックスモデル .....	72
3-6-2-1 CFC-12 (Fig. 3-24) .....	74
3-6-2-2 CFC-11 (Fig. 3-25) .....	79
3-6-2-3 CFC-113 (Fig. 3-26) .....	79
3-6-2-4 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ (Fig. 3-27) .....	80
3-6-2-5 まとめ .....	80
4 自動測定法の開発 .....	81
4-1 序 .....	81

4-2 装置の設計および製作 .....	85
4-2-1 外気導入系.....	85
4-2-2 真空系 .....	89
4-2-3 バルブ .....	89
4-2-3-1 切替バルブ .....	89
4-2-3-2 ニードルバルブ .....	90
4-2-4 ガスクロマトグラフ .....	90
4-2-5 装置の制御、データ処理.....	91
4-3 実験 .....	92
4-4 結果および考察 .....	95
4-4-1 カラムの種類と組合せ .....	95
4-4-1-1 チャンネルA（低沸点成分、ECD-A1） .....	100
4-4-1-2 チャンネルB（高沸点成分） .....	103
4-4-2 温度制御 .....	105
4-4-2-1 チャンネルA（低沸点成分、ECD-A1） .....	105
4-4-2-2 チャンネルB（高沸点成分） .....	105
4-4-3 試料量 .....	107
4-4-3-1 チャンネルA（低沸点成分、ECD-A1） .....	109
4-4-3-2 チャンネルB（高沸点成分） .....	109
4-4-4 キャリヤーガス流量 .....	109
4-4-5 ECD-A2（酸素添加により高感度化した ECD） .....	110
4-4-5-1 ECD の高感度化.....	110
4-4-5-2 検討した条件および結果 .....	111
4-4-5-3 直列に接続した ECD の応答に関する実験および考察.....	114
4-4-6 精度、定量方法、検出下限.....	116

## 5 都市部におけるハロカーボン類の大気中挙動..119

5-1 序 .....	119
5-2 大気中濃度の経時変化の測定 .....	120
5-3 考察 .....	126
5-3-1 経時変化と各化合物間の濃度相関 .....	128
5-3-2 気象条件との関係 .....	132
5-3-3 東京における平均濃度 .....	139
6 結び .....	148
7 参考文献 .....	150
8 謝辞 .....	162



## 目次

Fig. 1-1. Worldwide control of production/consumption of CFCs based on the Montreal Protocol. ....	7
Fig. 1-2. Worldwide control of production/consumption of $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ and $\text{CCl}_4$ based on the Montreal Protocol. ....	8
Fig. 2-1. Sampling canister. ....	15
Fig. 2-2. Composition of the balloon system. ....	18
Fig. 2-3. Schematic diagram of the balloon-borne cryogenic sampler. ....	19
Fig. 2-4. Seasonal variation of wind direction and speed in the stratosphere over Sendai. ....	20
Fig. 2-5. Manual analytical system for major atmospheric halocarbons. ....	21
Fig. 2-6. A typical ECD gas chromatogram of a tropospheric air sample. ....	24
Fig. 3-1. Sampling locations in Japan. ....	29
Fig. 3-2. Histograms of concentrations of 24 samples collected in Hokkaido in January and February, 1996. ....	31
Fig. 3-3. Surface level atmospheric concentrations of CFCs and $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ observed in the mid-latitude Northern Hemisphere. ....	32
Fig. 3-4. Surface level atmospheric concentrations of $\text{CCl}_4$ observed in the mid-latitude Northern Hemisphere. ....	33
Fig. 3-5. Surface level atmospheric concentrations of CFC-12, CFC-11, and $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ in the low-latitude Northern Hemisphere observed in Hateruma Island. ....	36
Fig. 3-6. Latitudinal gradient of CFC-12 concentration observed by NOAA and the University of Tokyo. ....	39
Fig. 3-7. Latitudinal gradient of CFC-11 concentration observed by NOAA and the University of Tokyo. ....	40
Fig. 3-8. Latitudinal gradient of $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ concentration observed by ALE/GAGE and the University of Tokyo. ....	41

Fig. 3-9. Concentration of CFC-113 and $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ in the samples collected at Hateruma Island. ....	42
Fig. 3-10. Effect of conditioning of canister on halocarbon concentrations in samples collected at Hateruma Island. ....	43
Fig. 3-11. The sampling location in Antarctica (Syowa Station). ....	45
Fig. 3-12. Surface level atmospheric concentrations of CFCs and $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ observed in the Southern Hemisphere. ....	46
Fig. 3-13. Surface level atmospheric concentrations of CFCs and $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ observed in the mid-latitude Northern Hemisphere (Hokkaido) and Southern Hemisphere (Syowa Station). ....	47
Fig. 3-14. Trajectory of the balloon launched from Sanriku Balloon Center on Aug. 31, 1994. ....	50
Fig. 3-15 Trajectory of the balloon launched on Jun. 8, 1995. ....	51
Fig. 3-16. Vertical profiles of CFCs in the stratosphere and upper troposphere over Sanriku. ....	53
Fig. 3-17. Absorption cross-sections for photolysis of halocarbons at 298 K (Halon1301, Halon1211, HCFC-22) and 295 K (others). ....	54
Fig. 3-18. The ratios of mixing ratios of halocarbons to those of CFC-12. ....	56
Fig. 3-19. Vertical profiles of $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ and $\text{CCl}_4$ in the stratosphere and upper troposphere over Sanriku. ....	58
Fig. 3-20. Emission rate of CFC-12 from 1-box model calculation. ....	65
Fig. 3-21. Emission rate of CFC-11 from 1-box model calculation. ....	66
Fig. 3-22. Emission rate of CFC-113 from 1-box model calculation. ....	67
Fig. 3-23. Emission rate of $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ from 1-box model calculation. ....	68
Fig. 3-24. Atmospheric concentrations of CFC-12 in the mid-latitude Northern Hemisphere (N) and Southern Hemisphere (S) calculated using 2-box model. ....	75
Fig. 3-25. Atmospheric concentrations of CFC-11 in the mid-latitude Northern Hemisphere (N) and Southern Hemisphere (S) calculated using 2-box model. ....	76



Fig. 3-26. Atmospheric concentrations of CFC-113 in the mid-latitude Northern Hemisphere (N) and Southern Hemisphere (S) calculated using 2-box model.	77
Fig. 3-27. Atmospheric concentrations of $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ in the mid-latitude Northern Hemisphere (N) and Southern Hemisphere (S) calculated using 2-box model.	78
Fig. 4-1. Schematic diagram of the automated analytical system.	87
Fig. 4-2. The outdoor air inlet.	88
Fig. 4-3. Schematic diagram of instrument control and data acquisition.	93
Fig. 4-4. Picture of the automated analytical system developed in this work.	94
Fig. 4-5. Time program for valve actuation.	97
Fig. 4-6. Typical chromatograms on channel-A (ECD-A1).	98
Fig. 4-7. Typical chromatograms on channel-B (ECD-B).	99
Fig. 4-8. An example of interference of less volatile components observed on channel-A (ECD-A1).	101
Fig. 4-9. Chromatograms on channel-A (ECD-A1) for repeated analyses without column conditioning.	102
Fig. 4-10. A chromatogram on channel-A (ECD-A1) obtained by using Porasil C as separation column packing material.	104
Fig. 4-11. A chromatogram on channel-A (ECD-A1) for column temperature conditions different from the optimum ones.	106
Fig. 4-12. A chromatogram on channel-B (ECD-B) for column temperature conditions different from the optimum ones.	108
Fig. 4-13. Chromatograms obtained with ECD-A2 ( $\text{O}_2$ -doped ECD).	113
Fig. 4-14. Response of dual and triple detectors in series for CFC-12.	115
Fig. 5-1. The outdoor air inlet set outside the laboratory.	121
Fig. 5-2. Tested sampling locations in the University of Tokyo campus.	124
Fig. 5-3. Monitoring of atmospheric halocarbons in the air outside the laboratory for a period from April 1 to 11, 1996.	129
Fig. 5-4. Multiple scatter plot of concentrations of halocarbons observed from April	

1 to 11, 1996.....	130
Fig. 5-5. Daily surface weather charts in the eleven-day period from April 1 to 11, 1996.....	134
Fig. 5-6. Meteorological parameters in the eleven-day period from April 1 to 11, 1996.....	135
Fig. 5-7. Comparison of wind speed and concentrations of halocarbons. ....	137
Fig. 5-8. Comparison of water vapor pressure and concentrations of halocarbons.	138
Fig. 5-9. Comparison of wind direction and concentrations of halocarbons. ....	140
Fig. 5-10. Illustration of the simple box model. ....	143
Fig. 5-11. Recent domestic consumption of halocarbons. ....	145
Fig. 5-12. Relationship between domestic shipment data and excess concentration of halocarbons in Tokyo. ....	146

## 表目次

Table 1-1. Major atmospheric halocarbons. ....	4
Table 2-1. Precision and detection limit of the manual analytical system. ....	25
Table 3-2. Mean mixing ratio and atmospheric content of CFCs and $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ in troposphere and stratosphere. ....	60
Table 4-1. Reported methods for automated analysis of halocarbons. ....	83
Table 4-2. Observed atmospheric halocarbons. ....	86
Table 4-3. Typical analytical conditions. ....	96
Table 4-4. Precision and detection limit of the automated analytical system. ....	118
Table 5-1. Ratios of observed halocarbon concentrations of canister samples to introduced outdoor air. ....	122
Table 5-2. Period of serial measurements. ....	125
Table 5-3. Summary of serial measurements. ....	127
Table 5-4. Correlation coefficients for day time and night time concentrations of halocarbons. ....	133
Table 5-5. Daily average concentrations of halocarbons for the period from Apr. 1 to 11, 1996. ....	142



## 1 序論

今世紀の科学技術の進歩は人類の文明に著しい発展をもたらした。しかしこの急速な発展は、地球上の自然に対して不可逆的な変化を与え、人類自身の環境を脅かすに至った。近年、局地的な環境問題のみならず、地球規模の環境問題が認識され、研究が進むにつれてその深刻さが明らかになってきている。

人為起源の大気中微量成分が環境に与える影響としては、これまで光化学スモッグに代表される大気汚染が広く認識され、深刻な問題であった。大都市における大気汚染は人間に公衆衛生上の被害を与え、動植物、建築物、機械など都市環境を構成しているものにも害を及ぼす。これらの都市環境問題としての大気汚染問題は、かつての危機的状況を脱したとはいえ、わが国では冬季における大都市での高濃度の  $\text{NO}_2$  の出現や、都市近郊での酸性降下物の問題などがまだ解決されていない<sup>1</sup>。

このような従来の公害問題としての大気汚染に加えて、微量成分による地球規模での大気の変調が、間接的に生態系や人間活動に大きな影響を与えることが最近知られるようになった。その代表的な例は、二酸化炭素などの温室効果気体による地球温暖化、フロンなどのハロカーボン類がもたらす成層圏オゾン層破壊である。

ハロカーボン類 (halogenated hydrocarbons) のうち、塩化メチル ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )、臭化メチル ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) など天然に発生源をもつ化合物は大気中に pptv (pptv =  $10^{-12}$  v/v) レベルでもともと存在し、対流圏および成層圏における化学反応に関与していた。しかし、1928 年に T. Midgley によってフロン

(chlorofluorocarbon, CFC)\*が発明され、1960年代からハロカーボン類の大気中濃度は急速に増大してきた。

特定フロンおよびハロンは、強固で安定な C-F 結合、非常に弱い分子間相互作用に由来した以下のような特徴をもっている<sup>2</sup>。

- ① 不燃性で、ガスが漏洩しても引火爆発の危険性がない。
- ② きわめて毒性が低い。
- ③ 化学的にきわめて不活性であり、熱的にもきわめて安定である。
- ④ 金属に対する腐食性やプラスチック、ゴムに対する影響がほとんどない。
- ⑤ 選択的溶解性を持ち、その溶剤特性は炭化水素系溶剤と塩素系溶剤の中間で、油やグリースをよく溶かす。
- ⑥ 熱伝導率が低く断熱性に優れている。
- ⑦ 電気絶縁性が良好である。

このためTable 1-1に示すように様々な分野でこれらが使用されてきた。

これらの新しい人工物質の大気中濃度を最初に測定したのは、英国の J. E. Lovelock である<sup>3,4</sup>。彼は CFC が天然の発生源をもたず、化学的に安定であることに着目して、大気運動のトレーサーとしての利用を考えた。1970-73年に英国内各地や大西洋上で採取した大気試料を、自らが開発した電子捕獲型検出器 (electron capture detector, ECD) を用いて分析し、CFC-12

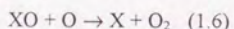
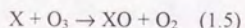
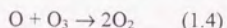
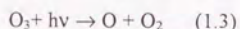
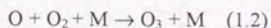
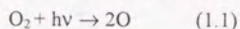
---

\*「フロン」はフルオロカーボンに対する日本独自の名称であり、最近では CFC のみならず hydrochlorofluorocarbon (HCFC)、hydrofluorocarbon (HFC)、perfluorocarbon (PFC) およびハロン (Halon、分子式  $C_xBr_yCl_zF_{(2x+2-y-z)}$  で表されるハロカーボン) をも含めた総称として用いられることが多い。以後は混乱を避けるために、CFC、HCFC などと表記し、モントリオール議定書で規制の対象とされた5種類の CFC (CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、および CFC-115) については「特定フロン」という呼称を用いることにする。

( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )<sup>†</sup> と CFC-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) が発生源から遠く離れた場所まで広く分布していることを明らかにした。

これを知った米国カリフォルニア大学の M. J. Molina と F. S. Rowland は CFC の除去過程を以下のように検討し、1973 年に CFC による成層圏オゾン破壊の可能性を指摘した<sup>5</sup>。

成層圏オゾン層の存在とその収支は(1.1)～(1.4)の Chapman 機構および(1.5)、(1.6)の成層圏光化学反応によって説明されている。



(1.5)、(1.6)の X は NO、OH、Cl などの活性化学種で、それぞれ自然大気

---

<sup>†</sup> フルオロカーボン類には米国冷凍空調暖房学会が決めた冷媒番号がそれぞれ与えられている。数字の百位は着目する化合物の炭素数から 1 を差し引いた数、十位は水素数に 1 を加えた数、一位はフッ素数を表す。なお異性体の存在するものについては、数字の後にアルファベットが添えられる。また、ハロンの場合は数字は 4 桁となり、左から順に炭素数、フッ素数、塩素数、臭素数を表す<sup>2</sup>。



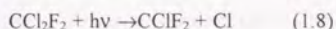
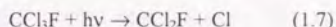
Table 1-1. Major atmospheric halocarbons.

Name	Molecular Formula	Boiling Point (°C)	Atmospheric Lifetime (years)	Major Use or Source
CFC-12 <sup>a</sup>	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-29.8	102 <sup>d</sup>	Refrigerants, aerosol propellants
CFC-11 <sup>a</sup>	CCl <sub>3</sub> F	23.8	50 <sup>d</sup>	Aerosol propellants, blowing agents for cell foams
CFC-113 <sup>a</sup>	CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	47.6	85 <sup>d</sup>	Solvents, degreasing agents
1,1,1-Trichloroethane <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	74.0	5.4 <sup>d</sup>	Solvents, degreasing agents
Carbon Tetrachloride <sup>b</sup>	CCl <sub>4</sub>	76.3	42 <sup>d</sup>	Solvents, raw material for CFCs
Trichloroethene	CHCl=CCl <sub>2</sub>	87.0	0.1 <sup>e</sup>	Solvents, degreasing agents
Tetrachloroethene	CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	121.0	0.6 <sup>e</sup>	Solvents, degreasing agents
Halon 1301 <sup>a</sup>	CBrF <sub>3</sub>	-57.8	65 <sup>d</sup>	Fire extinction
Halon 1211 <sup>a</sup>	CBrClF <sub>2</sub>	-3.9	20 <sup>d</sup>	Fire extinction
CFC-114 <sup>a</sup>	CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	3.8	300 <sup>d</sup>	Aerosol propellants
HCFC-22 <sup>c</sup>	CHClF <sub>2</sub>	-40.8	13.3 <sup>d</sup>	Refrigerants
Methyl Chloride	CH <sub>3</sub> Cl	-23.8	2.5 <sup>d</sup>	Natural source

Compounds which have been measured in our laboratory are listed. <sup>a</sup> These substances were subjected to Montreal Protocol in 1987 and phased out by the end of 1995. <sup>b</sup> These were subjected to the protocol later and phased out by the end of 1995. <sup>c</sup> This compound will be phased out by the end of 2019. <sup>d</sup> WMO, 1994. <sup>e</sup> WMO, 1989.

中に存在する  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  などの微量成分に由来する。

対流圏では安定に存在している CFC は、短波長紫外光 (UV) に対する吸収をもつため、下部-中部成層圏 (高度 20~40 km) では酸素の Schumann-Runge 吸収領域とオゾンの Hartley 吸収帯に挟まれた 175-220 nm の UV によって光解離し、塩素原子を放出する。



この解離が起こる高度付近で成層圏オゾンの密度は極大となっており、(1.5)、(1.6)で  $\text{X}=\text{Cl}$  とした、 $\text{ClO}_x$  サイクルと呼ばれるラジカル連鎖反応が進行する。このサイクルは同じく触媒的にオゾン分解する  $\text{NO}_x$  サイクル ((1.5)、(1.6)で  $\text{X}=\text{NO}$ ) と比べて非常に速い。ゆえに CFC に由来する活性塩素濃度の増加によってオゾン層の破壊が起こり得ると彼らは結論した。

この仮説は 1980 年代に入ってから実証された。1982 年に日本の忠鉢が南極における春季成層圏オゾンの異常減少を発見し、1984 年にギリシアにおけるオゾンシンポジウムで発表した。Farman もこの現象が大気中 CFC 濃度が急増した 1970 年代以降に顕著になったことを見出し、CFC との関係を描いた<sup>6</sup>。これ以後人工衛星の観測によってオゾンホールが年々拡大してゆく様子が明らかにされており、最近では北極域においても冬季から春季にかけて成層圏オゾンの減少が観測されるようになった<sup>7</sup>。こうして地球環境問題への先見的な功績が認められた Molina と Rowland は、大気中窒素酸化物によるオゾン層破壊を描いた P. Crutzen とともに 1995 年にノーベル化学賞を授賞した<sup>8</sup>。

オゾン層破壊の影響については今日まで様々な予測が行われている<sup>9,10</sup>。オゾン層は波長 320nm 以下の UV を吸収して地上に到達するのを防いでいる。これが減少すると、主として UV-B (280-320 nm) の透過率が増大し、地球上の生物に悪影響を及ぼす可能性がある。一方、対流圏の CFC も

し、地球上の生物に悪影響を及ぼす可能性がある。一方、対流圏の CFC もいわゆる「大気窓」の赤外波長領域に吸収をもつため、地球温暖化への寄与が懸念されている<sup>11)</sup>。

このような地球規模の問題に対して、1985 年の「オゾン層保護に関するウィーン条約」に始まる国際的な対策が講じられてきた<sup>7)</sup>。まず 1987 年に「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択され、オゾン破壊係数 (ozone depletion potential, ODP<sup>‡</sup>) が高い特定フロンおよびハロンの生産・消費を規制する具体的なスケジュールが決定した。これに続く第 4 回の締約国会議 (コペンハーゲン、1992) では規制がさらに強化され、1995 年末までには特定フロンとハロン、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  および  $\text{CCl}_4$  の生産が全廃された。また水素原子を含むため対流圏で分解されやすく ODP が小さい代替フロンのうち、HCFC は 1996 年から規制が開始され、第 7 回締約国会議 (ナイロビ、1995) で段階的な削減を経て 2019 年末までに全廃されることが決定している。HFC、PFC など塩素原子を含まない代替フロンも地球温暖化係数 (global warming potential, GWP<sup>§</sup>) が大きいため、将来は削減の対象になるものと思われる。CFC と  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  および  $\text{CCl}_4$  に対する規制スケジュールを Fig. 1-1 と Fig. 1-2 に示した。

このように国際的な対応が速やかに行われた背景には、オゾン層破壊の仮説が揺るぎない事実として実証されたことと、問題の深刻さが広く理解されたことがある。規制スケジュールや全廃の前倒しなどの重要な決定には、オゾン層破壊の状況、オゾン破壊物質の大気中の分布、変動および挙

<sup>‡</sup> 放出された単位質量の気体がオゾン層へ与える影響の、CFC-11 に対する比を時間で積分した値。

<sup>§</sup> 放出された単位質量の気体がもたらす温室効果の相対値。一般に  $\text{CO}_2$  が参照気体として用いられる。



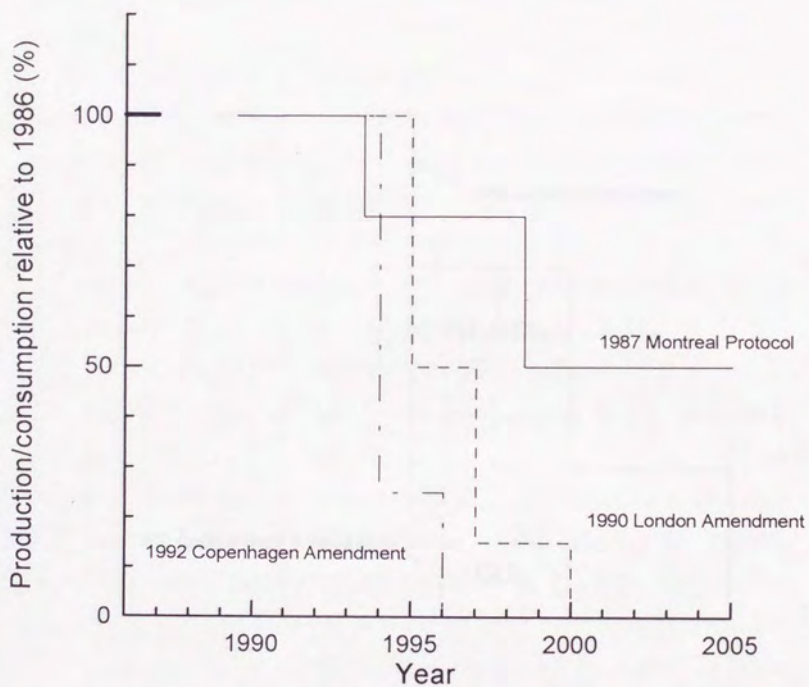


Fig. 1-1. Worldwide control of production/consumption of CFCs based on the Montreal Protocol.

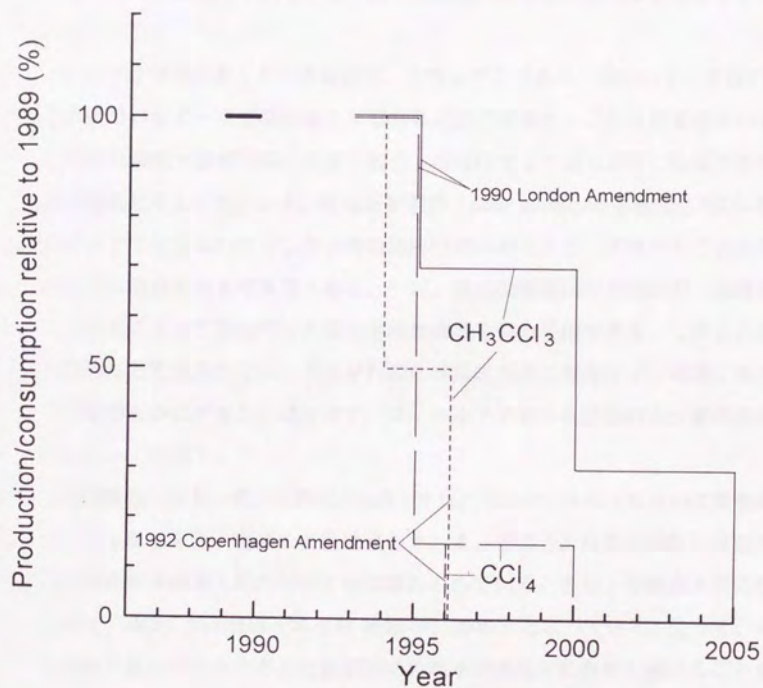


Fig. 1-2. Worldwide control of production/consumption of  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  based on the Montreal Protocol.

動など科学的な情報が不可欠であり、これまで国連環境計画（United Nations Environment Programme, UNEP）、世界気象機関（World Meteorological Organization, WMO）、米国航空宇宙局（National Aeronautics and Space Administration, NASA）、米国海洋大気庁（National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA）が主体となって地球物理学や化学など、様々な分野の科学者の研究成果をまとめた<sup>7</sup>。

ここで化学者が果たすべき役割は、大別して2つあると思われる。すなわち、大気中のハロカーボン類が関与する化学反応の解明と、これら微量成分の大気中分布の精度・確度の高い測定である。前者はオゾン減少が特に極域で顕著となる原因と考えられている、極域成層圏雲（polar stratospheric clouds, PSC）の氷の粒の上で起きるハロゲン化合物の反応機構の解明など、大気中の化学反応を根本から理解する上で重要である。一方、後者は微量成分の時間的・空間的分布の解明によって間接的に大気化学的な情報を得る手段である。しかし、前者で得られた知見だけでは、それぞれの化学反応がどの程度オゾン破壊に寄与するかを明らかにすることはできず、フィールドにおける観測のもつ意義は非常に大きい。

数種類のハロカーボンは既に「全廃」されたものの、全廃されたのは先進国における生産であり、在庫の使用は自由である。その上、代替品のない必要不可欠な用途や発展途上国向けの生産は認められている。また、発展途上国におけるCFC、HCFCの全廃はそれぞれ2010年、2040年となっている。従って、大気中寿命の長いハロカーボンは長期間にわたって大気中に存在し続けることも考慮すると、今後もこれらの大気中濃度の経年変化を詳しく追跡する必要がある。また、寿命の短いハロカーボン類はODPが小さくオゾン層への長期的な影響は小さいが、多量に放出された場合、短期的な影響（time-dependent ODP）は大きいと考えられ<sup>12</sup>、温室効果をもたらすことから監視が必要である。さらに短寿命成分の濃度変化は、放出量の変化に追従すると予想され、これらの大気中挙動や大気の運動についての情報を与えると考えられる。



Lovelock の最初の測定以降、Singh ら<sup>13, 14</sup> も遠隔地や海上での測定を行って大気中のハロカーボン類の濃度分布について報告し、今日では本研究室を含めて三つの機関により世界数ヶ所で測定が行われるようになり、これらの緯度・高度分布や経年変化が報告されている<sup>7</sup>。しかし大気中濃度が高いものでも数百 pptv に過ぎない微量のハロカーボンの場合、試料採取や測定、および検量用標準試料の調製の際に汚染や吸着が起きやすく、測定値にはいまなお研究機関の間で多少の相違が見られる。

本研究室では、他に報告のないアジアにおける大気中ハロカーボン濃度の高精度測定を 1979 年から開始し、1982 年からは南極・昭和基地での大気試料採取も行って、北半球中高緯度および南極におけるハロカーボン類の対流圏平均濃度の経年変化を明らかにしてきた<sup>15-18</sup>。最近、規制による放出量の変化に伴いこれらの年増加率が変化しており、本研究室における測定結果は注目を集めている。

しかしその一方で、大気中寿命の短いハロカーボン類の挙動についてはまだ不明な点が多く残されている。また、天然に存在する短寿命ハロカーボンについては発生源の分布や放出量についての理解が不十分であり、大気中の化学反応にどのように関与しているかを明らかにしなければならない。しかし寿命が短いほど大気中濃度は低く、時間変動が大きいと、感度および精度が高く、かつ汚染や吸着の起こらない測定装置を用いて、できるだけ短い時間間隔で連続測定を行う必要がある。連続測定には自動化が不可欠であるが、前述した汚染や吸着のほか、妨害成分との分離など多くの問題を伴うため、現在までバックグラウンドレベルの短寿命ハロカーボン濃度の自動測定法の報告は少ない（第 4 章 Table 4-1 参照）。

そこで本研究では、第一に、主に長寿命のハロカーボン類の最近の大気中分布と変動を解明することを目的とした。これらの化合物の大気中濃度の経年変化や高度分布を調べ、放出量の変化や大気の運動についての考察を試みた。第二に、短寿命成分を含むハロカーボン類のバックグラウンド濃度の経時変化を、寒剤を用いずに測定することが可能な自動測定法の開発を目的とした。これま

でのハロカーボン類の高精度測定における問題点を再検討し、自動化に適した分離・分析方法を求めた。さらに、都市部において実際に連続測定を行ってこれらの経時変化を調べ、都市におけるこれらの放出や大気中挙動についての考察も試みた。

## 2 大気中ハロカーボン濃度の測定法

### 2-1 序

既に述べたように、大気中のハロカーボン濃度は pptv レベルと極めて低いため、試料の採取、保存から分析に至るまで一切の汚染や吸着などを避ける必要がある。また、大気中の主要成分と充分に分離し、高感度の検出器を用いなければならない。現在、大気中ハロカーボン濃度の測定に用いられる方法には大きく分けてガスクロマトグラフ法と赤外吸収分光法がある。後者は人工衛星を利用したいわゆるリモートセンシング<sup>19, 20</sup>や、高山におけるカラム密度 (column density) の測定<sup>21</sup>で用いられ、ハロカーボン固有の赤外吸収を利用して短時間に3次元的な分布が得られるという利点を持っている。しかし、その検出下限や精度は前者に劣り、較正も困難である。これに対し前者は地表から成層圏までの範囲で広く用いられており、大気試料をサンプリングして実験室に持ち帰って分析を行う。最近では地表の観測ステーションまたは航空機上で、その場で試料を測定装置に導入して分析する方法も行われるようになっており<sup>22-24</sup>、今後も主要な分析手法として利用され続けると考えられる。

ガスクロマトグラフ法でハロカーボン類に対して用いられる検出器には水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector, FID)、光イオン化検出器 (photoionization detector, PID)、電子捕獲型検出器 (electron capture detector, ECD)、質量選択検出器 (mass selective detector or mass spectrometer, MS) などがあるが、濃度が低い場合には検出が困難となるものもある。Lovelock によって開発された ECD は特に Cl、Br などを含む親電子性化合物に対して選択的かつ高感度の検出器であり<sup>25-27</sup>、エレクトロニクスの進歩により初期の物に比べてダイナミックレンジは広がっており ( $10^4$  程度)、放射



線源  $^{63}\text{Ni}$  を用いるため法律に従った管理・使用の必要があるものの、実験室では一般に用いられる検出器である。

## 2-2 試料採取（地表大気試料）

対流圏（地表）の大気試料は真空排気した容器に大気圧まで空気を導入する方法（Grabサンプリング法）で得られた。この方法は、採取量が容器の容積によって制限されるが、加圧サンプリング法と比較すると圧縮器等の特別な機器は不要であり、操作の簡便性に優れている。ただし、ハロカーボンのような大気中微量気体を扱う場合、採取後容器内で汚染や吸着が起こると分析に大きな支障をきたすため、容器やバルブの選定、真空排気処理の方法等に細心の注意を払わねばならない。現在本研究室において使用されているのは全金属製ベローズバルブを取り付けたステンレスチール製容器で、テドラーバッグなどポリマーやテフロンが使用されている容器と比べ汚染や吸着が極めて少ないことが巻出らによって確認されている<sup>15, 28</sup>。以下にサンプリング容器の製作、コンディショニング、およびサンプリング方法についてやや詳しく述べる。

### 2-2-1 サンプリング容器

ステンレスビーカー（SUS304 ステンレス（Cr 18%, Ni 8%）製、2L または 12L）及びその蓋（同じくステンレス製で直径 1/4 inch の穴を 1ヶ所開けたもの）、ポートコネクター（Swagelok、外径 1/4 inch、Crawford 社製）、ステンレス製ベローズバルブ（Nupro 社製 SS-4H 型）を用意して以下の手順でサンプリング容器を製作した<sup>29</sup>。

- ① 中性洗剤とスポンジたわしを用いてビーカーと蓋に付着している機械油および金属粉を除き、水道水、次いで蒸留水ですすぎ、風乾する。
- ② 次に特級アセトン浴で 5～10 分超音波洗浄し、①で残った有機物や金属粉を除去する。ビーカーは風乾した後、50℃前後で乾燥させ溶

媒を充分揮発させる。

- ③ ポートコネクタを同様に超音波洗浄し、バルブ付属のナットと組合せて蓋に内側よりアルゴンアーク溶接する（有トミタ理研に依頼）。
- ④ 蓋を再びアセトン浴で超音波洗浄して溶接時の付着物（少ない）を除き、ピーカーの場合と同様に乾燥させる。
- ⑤ ベローズバルブのハンドル、ナットを外してバルブ本体部分のみを（ベローズ部分を避けて）アセトン浴で超音波洗浄し、製造の最終工程で使用されている洗浄溶媒（CFC-113 または  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ）を除き、②、④と同じように乾燥させる。
- ⑥ ピーカーと蓋を溶接しバルブを取り付け、キャップ（ステンレスチール製ナットと真鍮製プラグを組み合わせたもの）をする（Fig. 2-1）。

## 2-2-2 真空排気処理

真空ライン及び電気乾燥器を用いて次のようにして処理した。

- ① 液体窒素温度のトラップを通して油回転ポンプで  $10^{-4}$  Torr 程度まで排気し、そのまま徐々に昇温して  $110^\circ\text{C}$  で一昼夜焼出し（baking）を行う。
- ② 周囲の大気（ambient air）を大気圧まで導入して1日以上放置する。これは焼出しによって増大した容器内壁の吸着活性点を大気中の水蒸気で覆う目的で、屋外（東大構内）で行った。
- ③ 液体窒素温度のトラップを通して油拡散ポンプ（ヒックマン型）で  $10^{-5}$  Torr まで室温で排気する。
- ④ 数日後真空度が  $10^{-4}$  Torr より悪くないことを確認し、再び  $10^{-5}$  Torr まで排気する。バルブを閉じた後キャップを取り付けるが、この時できる空隙には清浄な高純度窒素（測定に用いるものと同一）を満たす。

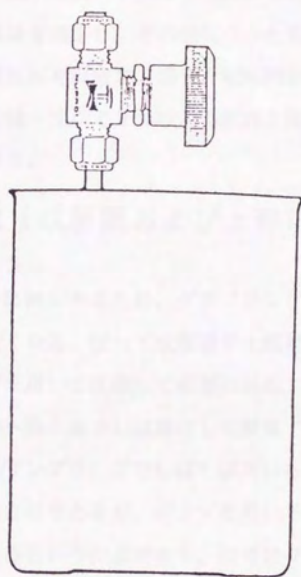


Fig. 2-1. Sampling canister.

(From ref. 15.)



### 2-2-3 サンプルング

容器、キャップ脱着用スバナ、振り回し式乾湿計、方位磁針をサンプルング地点まで携行し、風上に向けてバルブを開いて大気試料を導入する。同時に湿度、風向、風速を測定し、その他気づいた気象条件も記録する。バックグラウンド大気試料を採取する場合、短時間の局地的汚染の影響をできるだけ避けるため同一地点で2つ以上の試料を採取し、サンプルング間隔は1時間以上あける。

### 2-3 試料採取（成層圏および上部対流圏の大気試料）

大気圧は高度とともに減少するため、グラブサンプルング法では上空で得られる試料量が少なくなる。従って成層圏や上部対流圏の大気試料の採取には、大気をポンプを用いて圧縮して容器に採取する方法、または寒剤を用いて大気を容器内へ液化あるいは固化して捕集する方法が用いられる。前者は航空機を用いたサンプルングでしばしば用いられ<sup>30</sup>、電源が供給されていれば最も簡便な方法であるが、ポンプを用いることによって汚染が起きる可能性が高くなるという欠点がある。後者はクライオジェニックサンプルングと呼ばれ、大気球を用いたサンプルングに用いられる。寒剤としては液体ヘリウムや液体ネオン<sup>31</sup>などが用いられ、その量次第で十数気圧もの試料の採取が可能であること、および汚染がほとんどないことが長所である。短所としては液化または固化したときに試料の変質が起きたり、気化後の容器内の気体の組成が不均一になったりする可能性があること、地上からの遠隔操作でサンプルングを行うことによる不確実さや、気化熱の小さい液体を多量に用いることによる危険性が挙げられる。

本研究室では文部省宇宙科学研究所、東北大学理学部、東京大学海洋研究所と協力して、岩手県三陸において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により成層圏および上部対流圏の大気試料をほぼ1年に1回の頻度で初夏（5月下旬～6月上旬）または晩夏（8月下旬～9月上旬）に採取している<sup>32-35</sup>。大気球の構成をFig. 2-2に、宇宙研の本田らによって開発された、液体ヘリウムを用いたクライオジェニックサンプラーの概略をFig. 2-3に示す。サンプラーの主要部分は12本の内容積760 mlの筒型ステンレス容器、ペローズバルブ、マニホールドから成り、ギアおよびモーターを取り付けたバルブを遠隔操作で開閉することによって数気圧から十数気圧の大気が採取される。大気球は対流圏では偏西風により東へ流されるが、初夏または晩夏の北半球中緯度成層圏の高度約20 km以上では弱い偏東風が吹いており（Fig. 2-4）、これによって西へ戻されるため、太平洋または日本海で回収することができる（ブーメラン気球）。サンプリングは大気球本体からの汚染を避けるため最高高度（30～35 km）での水平浮遊（レベルフライト）中および降下中に行った。

## 2-4 測定方法

大気試料はECDを用いたガスクロマトグラフ法によって分析し、CFC-12、CFC-11、CFC-113、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ の7成分を定量した。分析系は巻出、金井および横畑によって製作・改良されたもので<sup>15,17</sup>、試料導入用真空ライン、ガスクロマトグラフ（GC）およびECDから成る（Fig. 2-5）。汚染や吸着を極力避けるため、試料を扱う部分はずべてステンレス管、ステンレス製スウェジロック継手およびステンレス製ペローズバルブで配管されている。分離カラムにはSilicone OV-101（10% on Chromosorb W HP, 80-100 mesh）を内径0.459 cm、長さ3 mのステンレス管に充填したものを用い、キャリアーガス（流速80 ml/min）、加圧用ガスは高純度窒素（(株)日本酸素製純窒素B、純度>99.9995%）を精製カラム（モレキュラーシーブ5A、活性炭、モレキュラーシーブ13Xを内径8 mm、長

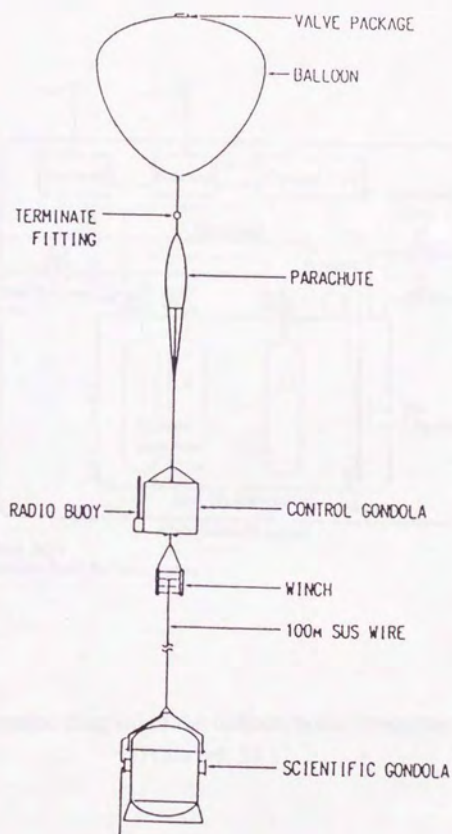


Fig. 2-2. Composition of the balloon system.  
 "Scientific gondola" contains the cryogenic sampler.  
 (From ref. 34.)



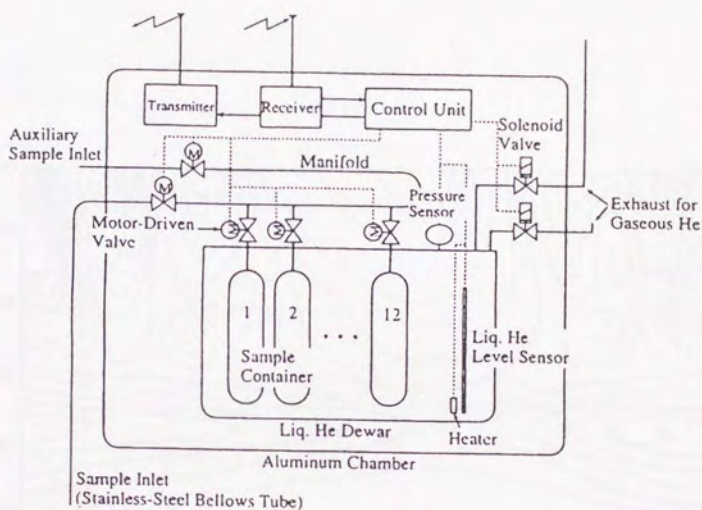


Fig. 2-3. Schematic diagram of the balloon-borne cryogenic sampler.  
(From ref. 34.)

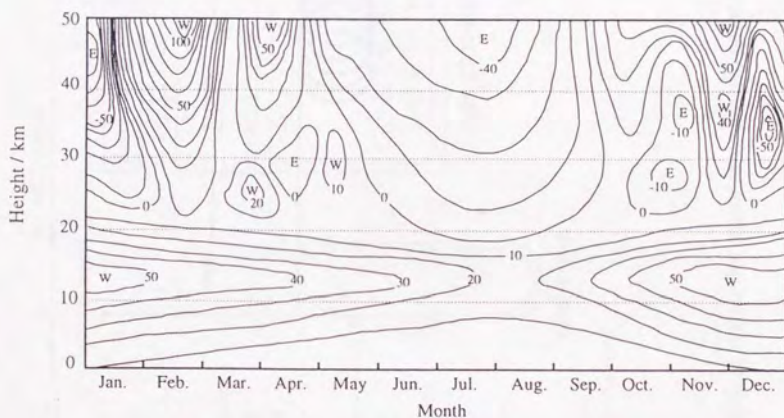


Fig. 2-4. Seasonal variation of wind direction and speed in the stratosphere over Sendai.

W and E denote westerly and easterly wind, respectively. Unit of wind speed is m/s (positive value for westerly wind). (From ref. 34.)

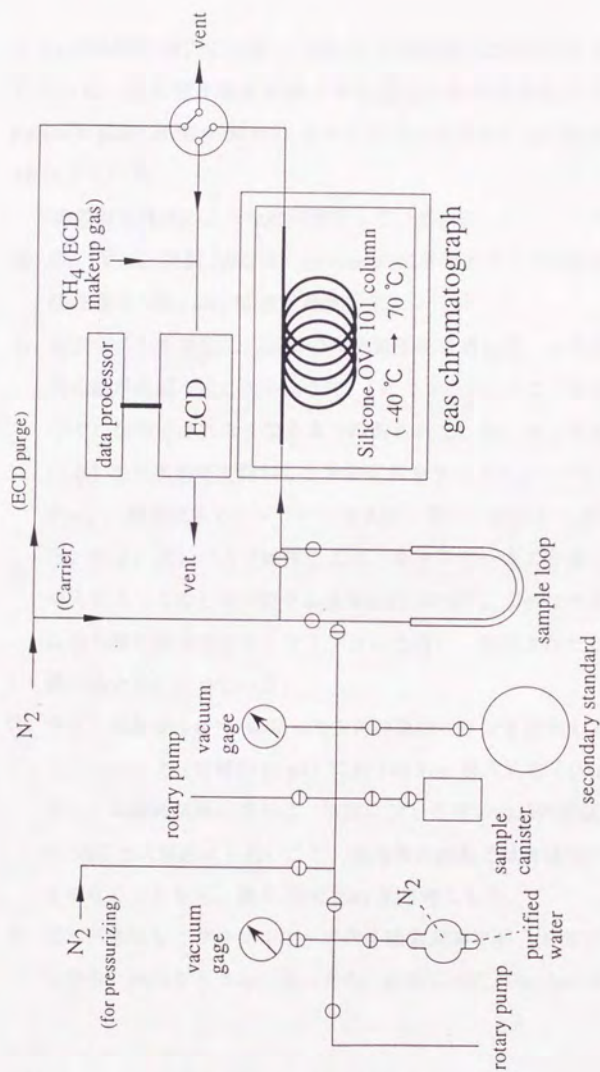


Fig. 2-5. Manual analytical system for major atmospheric halocarbons.



さ 6 m の銅管に直列に充填し、300 °C で活性化したものを)を通して使用している。また検出感度の向上や安定化のため高純度メタン (高千穂 Research grade, 純度 > 99.9%) をメイクアップガスとして ECD の直前で約 5% 加えている。

実際の測定は次のような順序で行っている。

- ① GC (Varian 社製 3700 型) の oven 内にドライアイス小片をつめた金属性の籠を入れ、-40 °C まで冷却する。
- ② 真空ラインを排気し、試料の水蒸気圧を考慮して、カラムに入る水蒸気の量がほぼ一定となるように、Fig. 2-5 のフラスコ (気相中にハロカーボンが検出されなくなるまで精製された、脱イオン蒸留水が入っている) から水蒸気で飽和した精製窒素をサンプルループに取り (~100 Torr)、精製窒素でキャリヤーガス圧と等しくなるよう加圧 (約 1.8 気圧) する。次にバルブ操作により、キャリヤーガスを通してカラムへ導入する (このときのカラム温度は約 -18 °C)。これは冷却されたカラムの先端に微量成分がトラップされた際に、吸着されたりする問題を避けるために行っている。
- ③ カラム温度が -40 °C になったら再び真空ラインを排気して、試料をサンプルループ (容積約 60 ml) に約 190 Torr 導入する (15 ml STP\* に相当)。成層圈試料の場合は、室温に戻した後の容器内の試料圧が 10~50 気圧と大気圧より高いこと、高高度の試料では各成分のピークが小さくなることから、最大 1000 Torr まで導入した。
- ④ ②と同様にしてサンプルループ内を精製窒素で約 1.5 気圧まで加圧してから、試料をカラムへ導入する。直後に GC oven 内のドライアイス

---

\* 0 °C、760 Torr の標準状態における体積を表す。

の籠を取り出し、昇温を開始する (5 °C/min、最終温度 70 °C)。

- ⑤ 最初に溶出する酸素を捨ててから (約 4 分後)、4 方バルブを切り替えてカラム出口を ECD に接続する。検出器応答は自記記録計 (島津自記平衡記録計) でモニターしつつデータ処理装置 (島津クロマトパック C-R7A) に取り込み波形処理 (ピーク面積・高さの計算) を行った。
- ⑥ 測定 (約 30 分) 終了後、150 °C で 10 分間カラムの焼き出しを行う。典型的なクロマトグラムを Fig. 2-6 に示した。

## 2-5 測定精度、確度および定量方法

同一試料を繰り返し測定したときの精度、および検出限界は Table 2-1 に示した通りである。定量は大気試料と濃度既知の標準試料との間でピーク面積または高さを比較することにより行った。標準試料は純品を真空ラインを用いて合成高純度空気希釈することによって得られるが<sup>17)</sup>、通常の分析にはこの標準試料で校正された大気試料 (内容積約 24L の球形容器または 12L の筒型容器に採取されたもの) を 2 次標準として用いる。本研究では以前の検量を信頼して、新たな 1 次標準による検量は行っていない。確度は主に 1 次標準試料の調製の際の誤差に支配され、5 % 以下と見積もられている<sup>29)</sup>。

大気試料、2 次標準試料をそれぞれ 2 ~ 4 回分析しピーク面積 (トリクロロエチレンのみピーク高さ) の平均値を求め、次式により乾燥大気中の濃度 (混合比) を算出した。

$$C_x = \frac{X}{S} \cdot C_s \cdot \frac{760}{760 - e} \quad (2.1)$$

$C_x, C_s$ : 大気試料、2 次標準試料の濃度

$X, S$ : 大気試料、2 次標準試料のピーク面積または高さ (平均値)

$e$ : 大気試料の水蒸気圧 (絶対湿度) / Torr

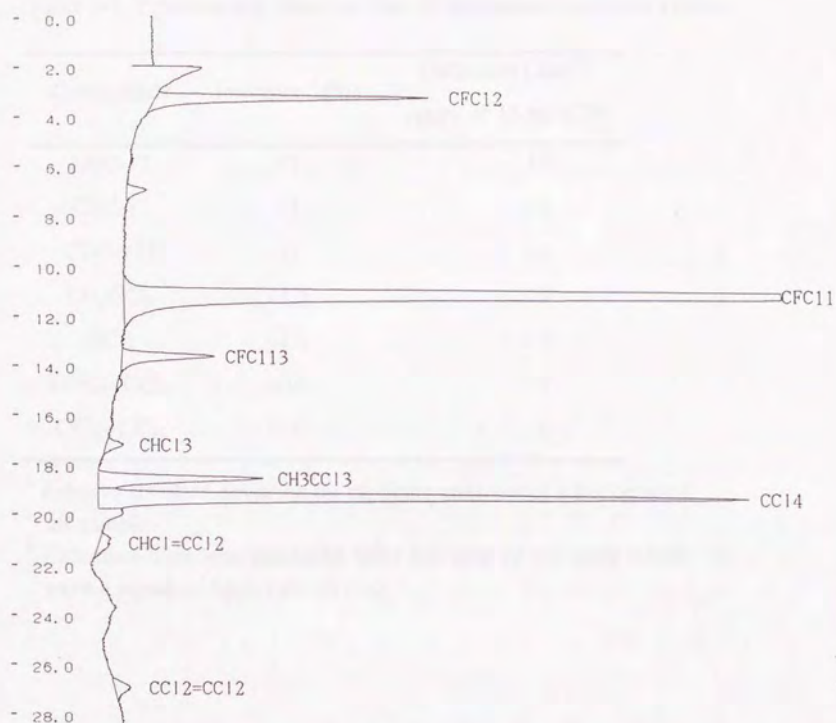


Fig. 2-6. A typical ECD gas chromatogram of a tropospheric air sample.

Sample: 15 ml STP background air collected at Wakasakanai, Hokkaido, on Feb. 5, 1996; GC column: Silicone OV-101, 5 mm i. d.  $\times$  3 m long; col. temp.: 5  $^{\circ}$ C/min from -40  $^{\circ}$ C to 70  $^{\circ}$ C; det. temp: 270  $^{\circ}$ C; N<sub>2</sub> flow rate: 80 ml/min. Unit of time axis is minute.



Table 2-1. Precision and detection limit of the manual analytical system.

Compounds	Precision <sup>a</sup> (%)	Detection Limit <sup>b</sup> (pptv, at 15 ml STP)
CFC-12	<1	14
CFC-11	<1	1.2
CFC-113	<3	6
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	<1.5	4
CCl <sub>4</sub>	<1.5	1.2
CHCl=CCl <sub>2</sub>	<10	9
CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	<10	6

<sup>a</sup> Relative standard deviation for replicate analyses of a background air sample.

<sup>b</sup> Detection limit was estimated from the area of the peak which gave a signal-to-noise ratio of two.

### 3 ハロカーボン類の大気中濃度

#### 3-1 序

自然界には存在しない気体が大気中に放出されると、拡散や対流によって鉛直方向、水平方向に運ばれ、周囲の大気と混合されていく。対流圏では低緯度のハドレー循環、中高緯度のロスビー循環、および高緯度から極にかけてのハドレー循環に似た大気大循環によって緯度方向の輸送が、また上空の偏西風やジェット気流によって経度方向の輸送が行われる。南北両半球間の大気の混合は、赤道付近に存在する熱帯収束帯（ITCZ、intertropical convergence zone）という強い上昇気流の壁によって遮られるため1～2年かかるとされているが、半球内の大気の大循環の時間スケールは数十日であるといわれている<sup>36,37</sup>。また対流圏と成層圏の大気の交換は、赤道での上昇流や中高緯度に存在する対流圏界面のギャップなどを通して行われると考えられている。このような大気の運動の仕組みは、気温、気圧や密度、湿度といった物理量の観測のみによって明らかにすることは困難であるが、微量成分をトレーサー（tracer）として利用し、その分布から拡散や混合、輸送の過程を推定することによって逆に明らかにすることが可能になる。トレーサーとしては低緯度成層圏で主に生産され高緯度成層圏や対流圏に運ばれるオゾンや、大気圏核爆発実験で生成した放射性物質などが利用されてきた<sup>37</sup>。

人工起源で大気中寿命の長いハロカーボン類も有用なトレーサーのひとつとなりうる<sup>38-40</sup>。これらは発生源が北半球中高緯度帯の先進工業国に偏在していること、および放出量が時間とともに増大し続けてきたことに特徴がある。したがって、同じ緯度帯でよく混合されることはあっても、緯度方向には濃度勾配が生じることが予想され、特に赤道を境として南北両

半球にハロカーボン濃度の差が顕著にみられることが明らかにされている

<sup>41</sup>。

したがって、緯度方向に偏りなく観測地点を設けて濃度測定を行うことによってハロカーボンの全球的な分布や時間変動を知れば、大気中寿命や大気の拡散・混合に関するパラメーターを推定したり、全球平均濃度を見積もってオゾン層破壊や地球温暖化への影響を評価したりすることが可能となる。

ALE (Atmospheric Lifetime Experiment) およびそれを引き継いだ GAGE (Global Atmospheric Gases Experiment)、AGAGE (Advanced GAGE) はこのような目的で 1978 年から実施され、南北両半球の高緯度、低緯度にそれぞれ 1～2 ケ所づつ設置された計 5 ケ所のステーションにおける観測結果によって、ハロカーボン (CFC-12、CFC-11、CFC-113、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ ) の分布と経年変化が解析されてきた<sup>38, 42-48</sup>。一方、NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, 米国海洋大気庁) の研究グループも 1978 年から 7 ケ所で容器に採取した試料の分析を、1987 年からは 5 ケ所の観測ステーションに設置した GC システムを用いた大気中濃度測定を、それぞれ継続して行い、これらの経年変動を明らかにしている<sup>49, 50</sup>。しかしこのような観測を維持するためには多大な経費、人員等が必要であり、自動測定装置を各ステーションに設置した場合でも、各装置間の器差やキャリブレーションなどの問題がしばしば生じ、観測値の一貫性や信頼性を長期間保つのは容易ではない<sup>48, 51</sup>。例えば CFC-113、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  や  $\text{CCl}_4$  については、これまで観測された濃度の絶対値には研究グループによって無視できない相違があり、1 次標準試料の調製および保存の際の汚染や吸着などが原因であ



ると考えられている<sup>\* 46, 47, 52</sup>。

本研究室では、まず巻出らが北半球中高緯度でハロカーボン濃度がほぼ均一になっている「バックグラウンド大気」を採取できる地点を日本国内に求めた<sup>15</sup>。その結果、気象条件が良ければ、都市から充分離れた北海道の海岸部において、バックグラウンド大気の採取が可能であることが明らかになった。そこで、北半球中高緯度の平均濃度を代表するものとして北海道の大気試料が、南半球については半球内の緯度勾配が比較的小さいこと、局地的な汚染の可能性が低いことから南極昭和基地の試料が選ばれた。南北両半球の観測点がそれぞれ1ヶ所という点ではAGAGEやNOAAに及ばないが、高精度・高確度の測定を行うことにより地球平均濃度の近似値を得ることは充分可能であると考えられる。また、アジアにおける経年変動の測定は他に例がなく、同じ緯度帯の他の経度での測定結果と比較する上でも重要な意味を持っている。

### 3-2 北半球中高緯度におけるバックグラウンド濃度

1979年から年2回（1～2月と7～8月）、北海道東部（納沙布岬）、北部（稚内など）、南西部（瀬棚）において（42-45°N, 140-146°E, Fig. 3-1参照）、毎回合計十数個の試料が本研究室のメンバーによって採取されて

---

\* ALE/GAGE/AGAGEは数回 calibration を変更し、最近も新たな calibration を行ってこれまでの測定値を改定した。これにより AGAGE の測定値は、当初から変更のない本研究室の測定値とほぼ等しくなった。



Fig. 3-1. Sampling locations in Japan.

1: Nosappu-misaki, 2: Hama-onishibetsu, 3: Wakasakanai, 4: Setana, 5: Sanriku Balloon Center (for stratospheric air sampling), 6: Tokyo (at the University of Tokyo and Ueno Park), 7: Hateruma Island.

きた。筆者は 1992 年から 1996 年までの 5 年間の測定とその評価を行った。

各成分の測定値は、局地的な汚染、容器による汚染・吸着や、気象条件の相違による若干の相違が見られる場合はあるものの、多くは平均値のまわりに正規分布に近い形で分布する。例として 1996 年冬に採取された試料の各化合物の濃度測定値の度数分布を Fig. 3-2 に示した。

分布の特徴については既に修士課程で詳しく考察したが<sup>53</sup>、一般に寿命の長い化合物はばらつきが小さく、寿命の短い化合物はばらつきが大きい。また、洗浄剤や溶媒として用いられる化合物はしばしば高濃度側に広がった分布を示し、気象条件等による局地的な汚染や試料容器の汚染の指標となる。そこで、汚染や吸着が原因とみられる値を除いて平均値を求め、バックグラウンド濃度を推定した。これにより得られた、北半球中高緯度におけるハロカーボン濃度の経年変化を Fig. 3-3, Fig. 3-4 に示す。参考として、ALE/GAGE のアイルランド (53 °N, 10 °W) における測定値も示した (なお、1984~1986 年はアイルランドではデータが得られていない)<sup>† 44, 46-48</sup>。

### 3-2-1 CFC、CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> の経年変化

CFC-12 は 1990 年まで年増加率約 19 pptv (～4 %) で直線的に増加して

---

<sup>†</sup> Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC) の Numeric Data Package 用にまとめられたデータがインターネットの ftp archive (URL: <ftp://128.219.24.36/pub/alegag/>) の形で公表されており、その値 (1996 年 11 月に入手した) をプロットした。



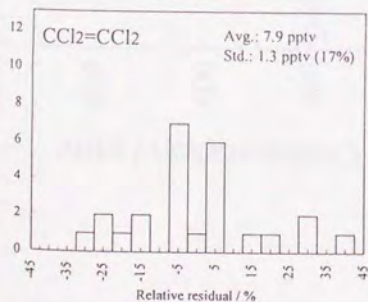
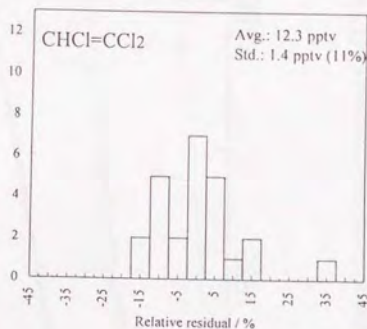
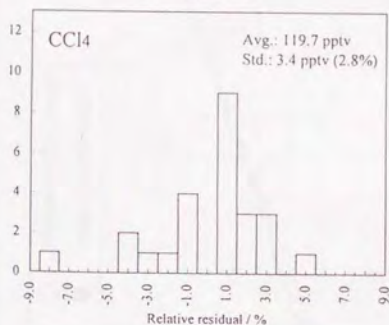
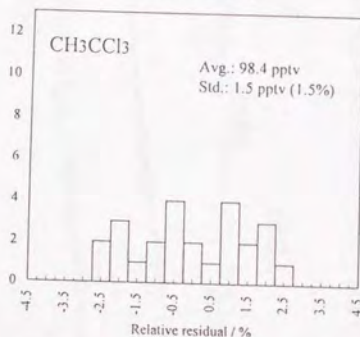
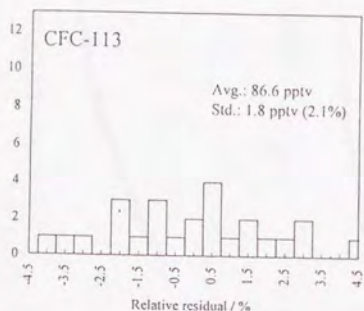
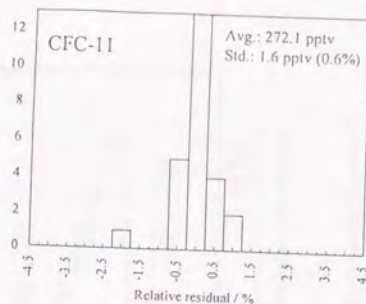
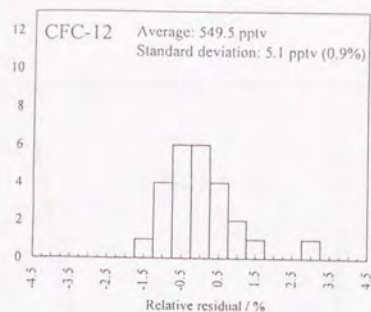


Fig. 3-2. Histograms of concentrations of 24 samples collected in Hokkaido in January and February, 1996.

Relative residual = [(concentration of a sample)-(average)]/(average) $\times$ 100 (%)

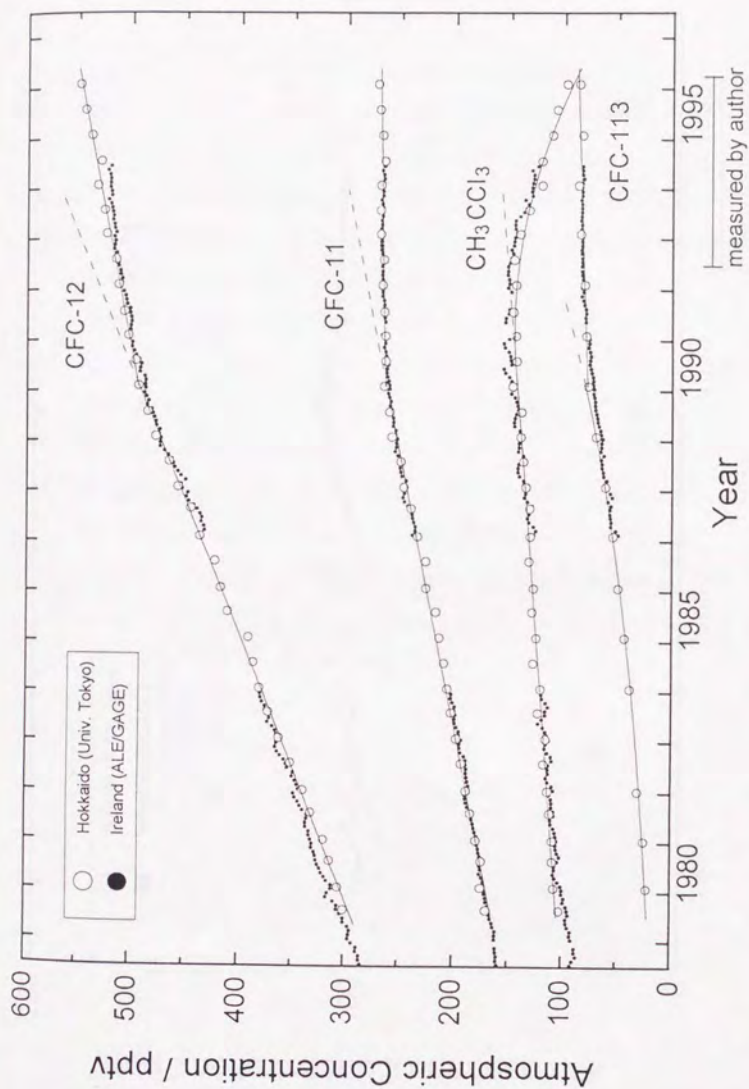


Fig. 3-3. Surface level atmospheric concentrations of CFCs and  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  observed in the mid-latitude Northern Hemisphere.

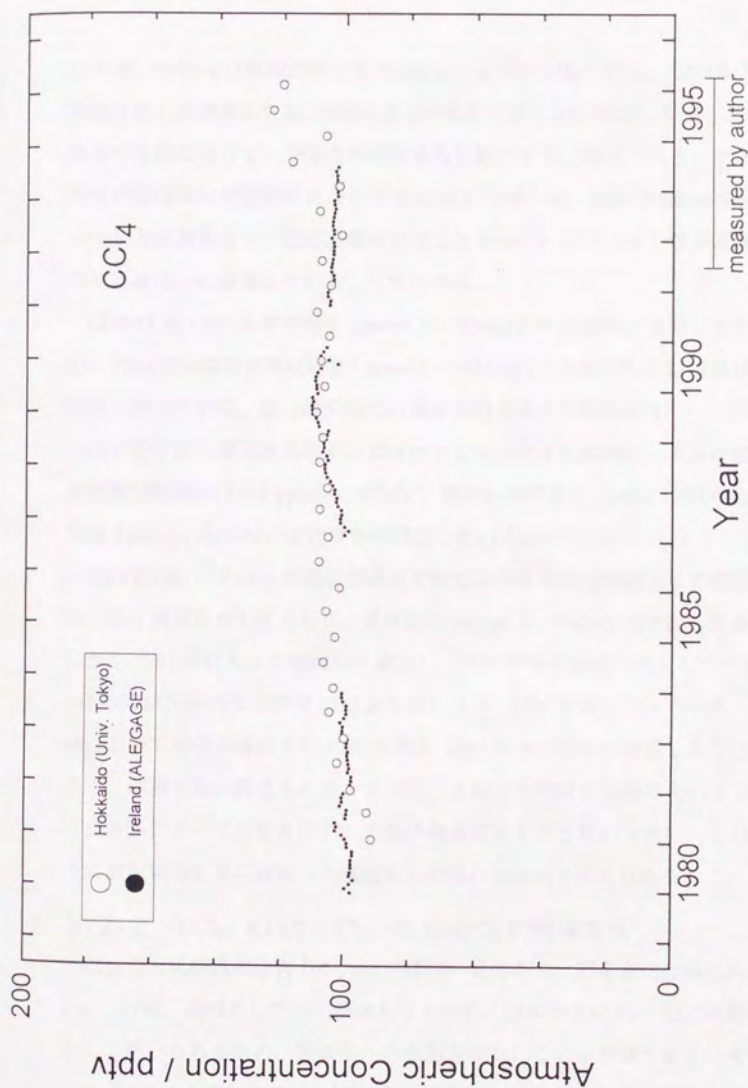


Fig. 3-4. Surface level atmospheric concentrations of  $\text{CCl}_4$  observed in the mid-latitude Northern Hemisphere.



いたが、1990 年以降増加率は約 9 pptv (～2%) に低下した。これは 1989 年後半から国際的な生産・消費の規制が始まったことに対応している。1995 年末の全廃によって、今後増加率がさらに低下すると考えられる。また、緯度がほぼ同じで経度が異なる ALE/GAGE の観測値 (最新の calibration による) と比較すると、濃度の差はほとんどなく、ハロカーボン類が東西方向にほぼ均一に分布していることがわかる。

CFC-11 も 1990 年まで約 9 pptv/yr (～4%/yr) で直線的に増加していたが、1990 年以降増加率は約 0.7 pptv/yr (～0.3%/yr) と低下し、ほぼ横ばい状態となっている。近い将来濃度の減少が起きると予想される。

CFC-113 は半導体産業等での洗浄剤としての用途を反映し、大気中濃度は指数関数的に (～8 pptv/yr、13%/yr) 増加してきた。しかし 1990 年以降は約 2 pptv/yr (2%/yr) で緩やかに増加している。

$\text{CH}_3\text{CCl}_3$  は CFC-113 の規制が決定されてからはその代替品として注目され、多く使用されてきたため、濃度は 4 pptv/yr (～3%/yr) で増加してきた。しかし 1991 年に入って増加率は減少し、1992 年から濃度は減少している。 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  は国際的な規制が CFC より遅れたが、1992 年のコペンハーゲン会議において規制が強化され、CFC と同じ 1995 年末の全廃が決定したことにより、消費が急に抑えられた。さらに、この化合物は対流圏において OH ラジカルによって分解され<sup>54</sup>、大気中寿命が約 5 年と短いために、このように放出量の変化に追従した濃度変化が現れたものと考えられる。

### 3-2-2 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ の経年変化

$\text{CCl}_4$  の大気中濃度は約 100 pptv でほぼ一定であり、経年変化はみられない。これは、溶媒としての用途はあるものの、 $\text{CCl}_4$  が主に CFC などの原料として用いられるため、大気中への放出が少ないことが原因であると考えられる。Fig. 3-4 では 1994、1995 年に本研究の値が増加しているように見

えるが、サンプリング時の気象条件の影響を受けた可能性や、定量用2次標準試料中の $\text{CCl}_4$ の減少の可能性も否定できず、他の研究グループでは濃度の増加を報告していないことから<sup>7,50</sup>、再検討が必要である。

$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ については図示しなかったが、いずれも大気中寿命が数ヶ月以内と短いため、それぞれ10~20 pptv、5~10 pptvで経年変化はみられない。ただし冬高く夏低い傾向があり<sup>18</sup>、サンプリング時の気団の違いや季節による除去過程(sink)の強度の違いを反映していると考えられる。AGAGE、NOAAではこれらの変動を測定していないが、Koppmannら<sup>55</sup>は船を利用した海上での観測により緯度分布を、Wangら<sup>56</sup>は陸上(遠隔地)の試料の測定により緯度分布と季節変動を、Yokouchiら<sup>57</sup>は北極域(Alert, Canada)における季節変動をそれぞれ報告している。これらの挙動を解明するには、年2回の濃度測定では不十分であるが、これらはCFC-113や $\text{CHCl}_3$ とともにサンプリング時の汚染の指標として有用である。

### 3-3 北半球低緯度におけるバックグラウンド濃度

環境庁によって1992年に沖縄・波照間島(24°N, 124°E、Fig. 3-1)に大気中微量成分のモニタリングステーションが設置され、環境庁国立環境研究所の地球環境研究センター(Center for Global Environmental Research)によって $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ などのバックグラウンド濃度の測定が開始されている。しかしハロカーボン類についてはこれまで自動連続測定が実施されていないため、容器へのサンプリングを依頼し(年4回、3ヶ月間隔で一回2~5試料、1993年5月~1996年2月)、実験室で測定を行った。

#### 3-3-1 CFC-12、CFC-11、および $\text{CH}_3\text{CCl}_3$

波照間島は地理的には台湾、中国に近く、これら東アジアの国々における放出による汚染が起きる可能性が考えられたが、CFC-12、CFC-11および $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ については北海道試料とほぼ等しい値が得られた(Fig. 3-5)。

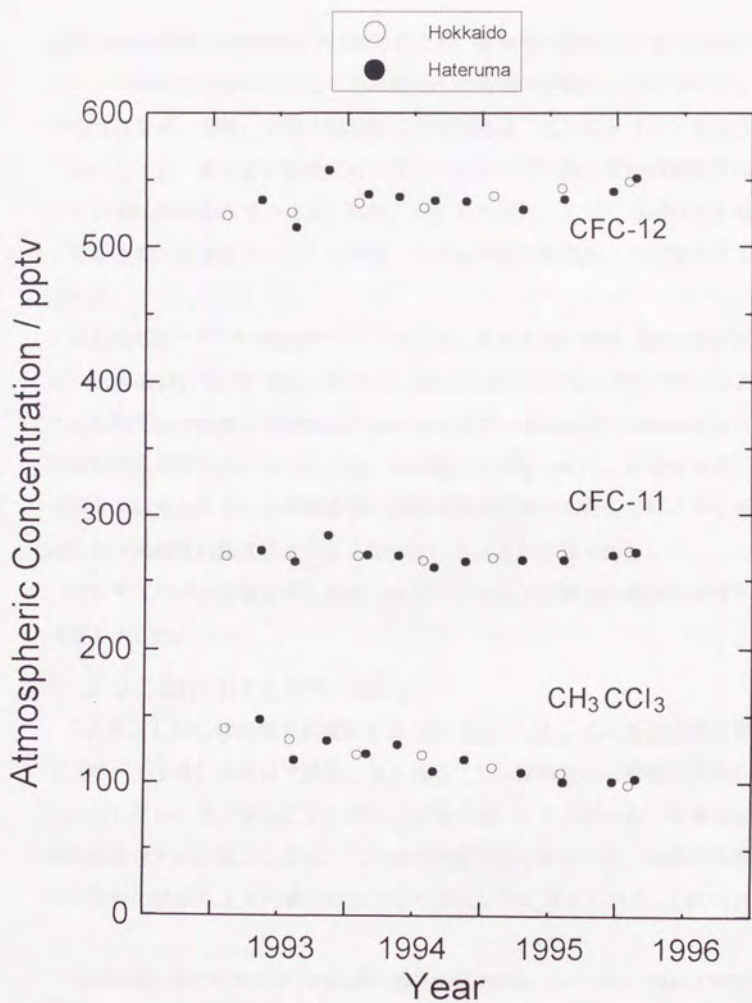


Fig. 3-5. Surface level atmospheric concentrations of CFC-12, CFC-11, and CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> in the low-latitude Northern Hemisphere observed in Hateruma Island.



試料は地上約 40m の鉄塔上で採取されたが、採取時の風向きは全ての試料について東寄りであった。このため西からの汚染の影響が小さくなったと考えられるが、今後、気団の流線解析や年間を通じたモニタリングを行うことによって、東アジア低緯度におけるハロカーボン類の放出の影響について詳細に調べる必要がある。なお、1993 年 8 月と 11 月に各成分に共通して低濃度、高濃度がみられるのは、原因は不明だが測定上の問題と考えられる。

ALE/GAGE<sup>44, 46-48</sup> や NOAA<sup>23, 49, 58-60</sup> による、さらに低い緯度 (ALE/GAGE は Barbados (13 °N, 59 °W)、NOAA は Mouna Loa (19.5 °N, 155.6 °W)) における観測では中緯度との濃度差が認められるが、最近の北半球におけるこの濃度差は小さくなっている (Fig. 3-6, Fig. 3-7, Fig. 3-8)<sup>\*</sup>。したがって、本研究の結果からも、中高緯度帯における放出が減少したことによって低緯度と中高緯度の濃度差が小さくなっていることが示唆された。

$\text{CCl}_4$  や  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$  は図示しなかったが、これらも北海道の場合と同様の濃度を示した。

### 3-3-2 CFC-113 と $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$

これらはしばしば異常な高濃度を示した (Fig. 3-9)。この現象は特に夏季 (5 ~ 11 月) の試料で顕著に見られること、採取地点の周囲に汚染源は存在しないこと、容器によるばらつきが大きいことなどから、多量の水蒸気を含む大気の流入により、これまで問題とならなかった、容器内の残存化合物の脱離による汚染が起きたのではないかと考えられた。CFC-113

<sup>\*</sup> ALE/GAGE のデータについては p30 の脚注参照。NOAA のデータは NOAA/CMDL (Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory) の ftp data archive (URL: <ftp://140.72.192.8/noah/cfcs/>) で公表されている値 (1996 年 11 月に入手した) を利用した。

は以前、全金属製ベローズバルブの洗浄に用いられていたこと、 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  はステンレス製ピーカーの洗浄に用いられていることから、容器製作段階での除染が不完全であればこのような汚染が起きる可能性がある。

そこでコンディショニング方法 (2-2-2 参照) の異なる容器を用いた同時サンプリングを依頼して、分析結果を比較した (Fig. 3-10)。繰り返し使用した容器の場合、CFC-113 や  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  の濃度に異常はみられなかったが、新しく製作した容器を用いるとこれらが高濃度を示す傾向があった。特に  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  は、新容器のコンディショニングの際の大気導入、容器の焼出しなどの操作を省略すると著しく増大することがわかった。このことから、波照間で採取された試料については容器内の吸着や汚染がこの2成分の高濃度に参与している可能性が示された。なお、北海道や南極で採取された試料については、このような顕著な汚染はこれまでみられていない。

また、本研究室の須藤が低温濃縮法を用いた分析を行ったところ<sup>61</sup>、波照間の試料ではヨウ化メチル ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の濃度が北海道の3~40倍と大きいこと、 $\text{CH}_3\text{I}$  の沸点 (42.5 °C) が CFC-113 のそれ (47.6 °C) と近いため保持時間も近いことが明らかになった。したがって、本研究で検出・定量された CFC-113 のピークは、 $\text{CH}_3\text{I}$  のピークが重なったために過大評価された可能性がある。ただし、分離に用いているカラムは須藤が Porapak Q であるのに対し本研究では Silicone OV-101 で異なること、 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  の高濃度については依然説明できないこと、および同時に試料採取が行われた地球環境研究センターの容器では、他の成分の汚染は見られたものの CFC-113 と  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  の高濃度が観測されなかったことから、標準試料を用いた定性分析など、詳しい検討が今後必要である。

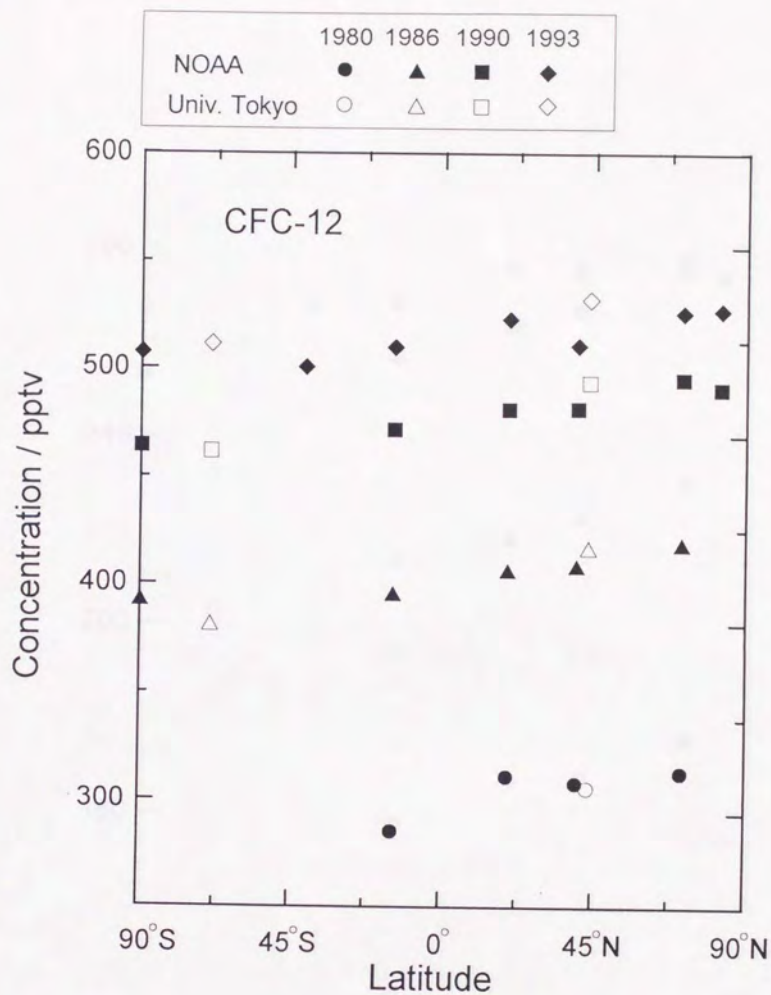


Fig. 3-6. Latitudinal gradient of CFC-12 concentration observed by NOAA and the University of Tokyo.



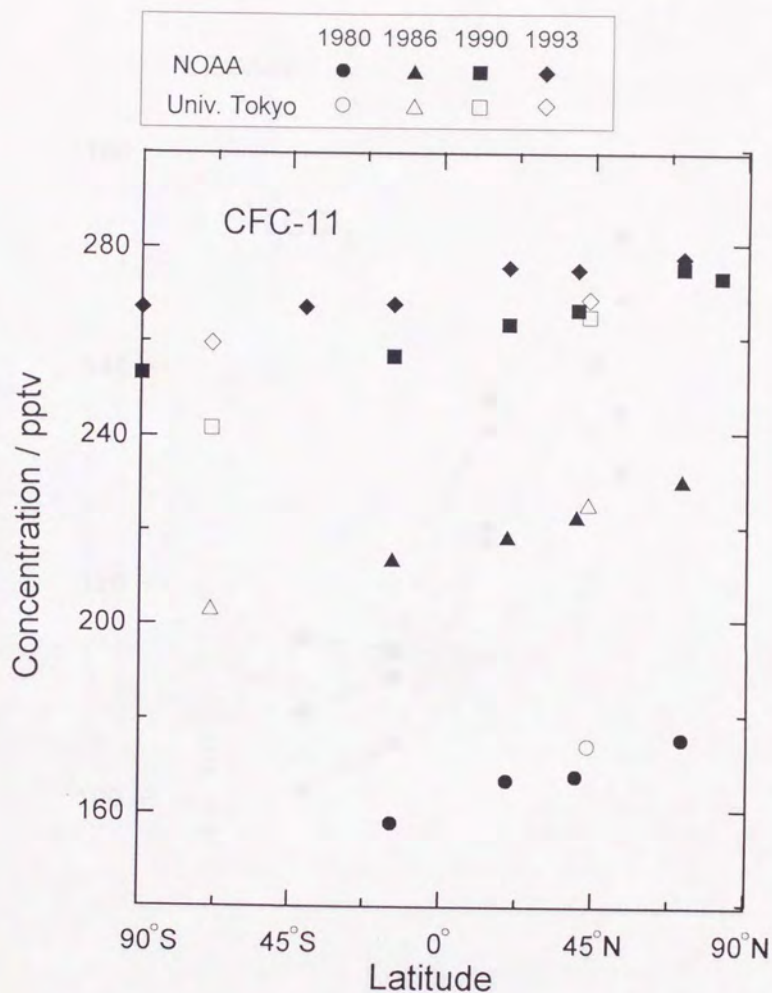


Fig. 3-7. Latitudinal gradient of CFC-11 concentration observed by NOAA and the University of Tokyo.

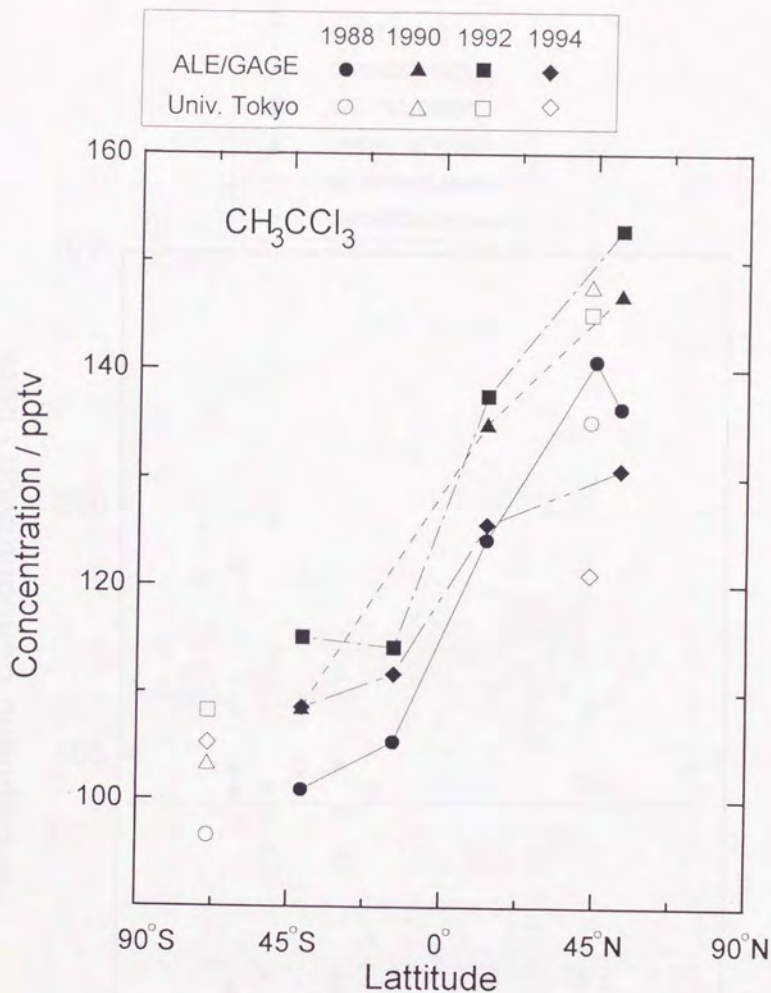


Fig. 3-8. Latitudinal gradient of  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  concentration observed by ALE/GAGE and the University of Tokyo.

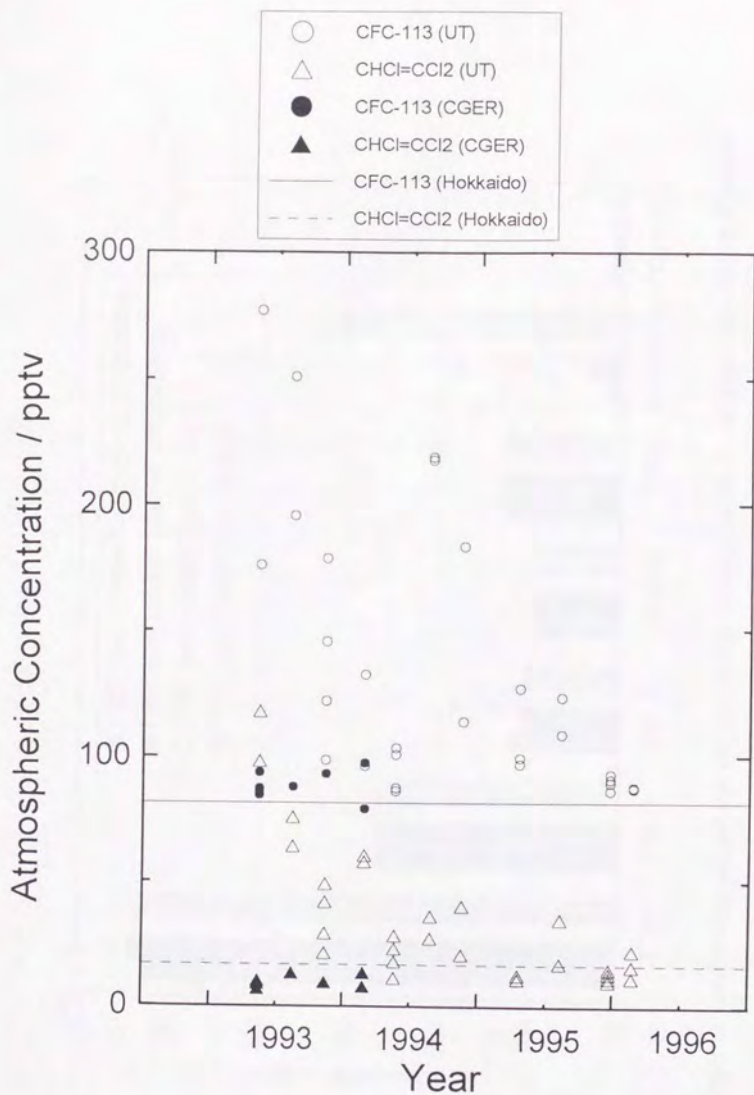


Fig. 3-9. Concentration of CFC-113 and CHCl=CCl<sub>2</sub> in the samples collected at Hateruma Island.

UT and CGER denote canisters prepared by the University of Tokyo and Center for Global Environmental Research, respectively.



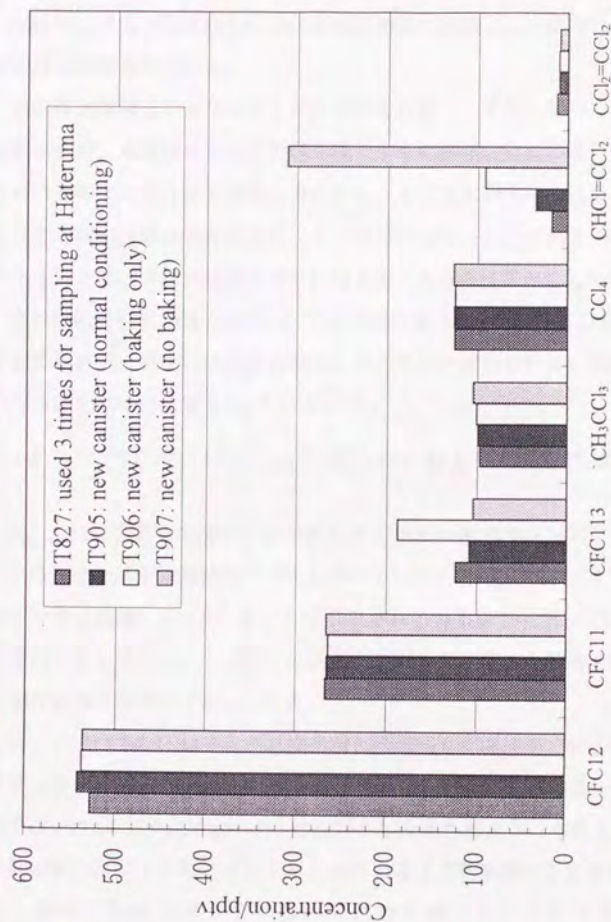


Fig. 3-10. Effect of conditioning of canister on halocarbon concentrations in samples collected at Hateruma Island.

### 3-4 南極におけるバックグラウンド濃度

南極における大気試料の採取は南極観測隊に依頼し、1982年から年に数個の試料が得られている。

南極観測隊は毎年10～11月に日本を出航し12月～翌年1月に昭和基地へ到着、夏隊は2月に前の越冬隊とともに帰国の途につき、越冬隊はさらに次の年の2月まで基地に滞在する。そこで本研究室では最近は5～10個の試料採取容器を依頼し、1～2月に採取された試料を同年に、3～12月に採取された試料を翌年に持ち帰ってもらうことにしている。

試料採取は昭和基地(69°S, 40°W)の観測棟(気象観測が行われている)付近の屋外で、風上には汚染源がないような条件で行われた。南極大陸における昭和基地の位置をFig. 3-11に示す。

#### 3-4-1 CFC-12、CFC-11、CFC-113、および $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ の経年変化

Fig. 3-12にこれらの濃度の経年変化をALE/GAGEのタスマニア(41°N, 145°E)における観測結果<sup>44, 46-48</sup>と合わせて示す(Fig. 3-3のアイランドのデータと同様、インターネットで公表されている値を利用した。p30の脚注参照。)。またFig. 3-13に、本研究室による北半球および南半球における測定結果を同時にプロットした。

CFC-12とCFC-11はそれぞれ北半球とほぼ同じ年増加率で約2年の遅れで経年変化してきた。北半球で1990年から見られた増加率の低下は、南半球では1993年以降に始まった。追従が1年分遅れたようにも見えるが、南半球のデータが1年毎にプロットされている(次節参照)ことを考慮すると、実際には従来通り2年強の遅れで推移していると考えられる(ALE/GAGEのデータからもこれは支持される)。この事実、これらの化合物の放出が北半球に集中していること、南北間の大気の混合には約2

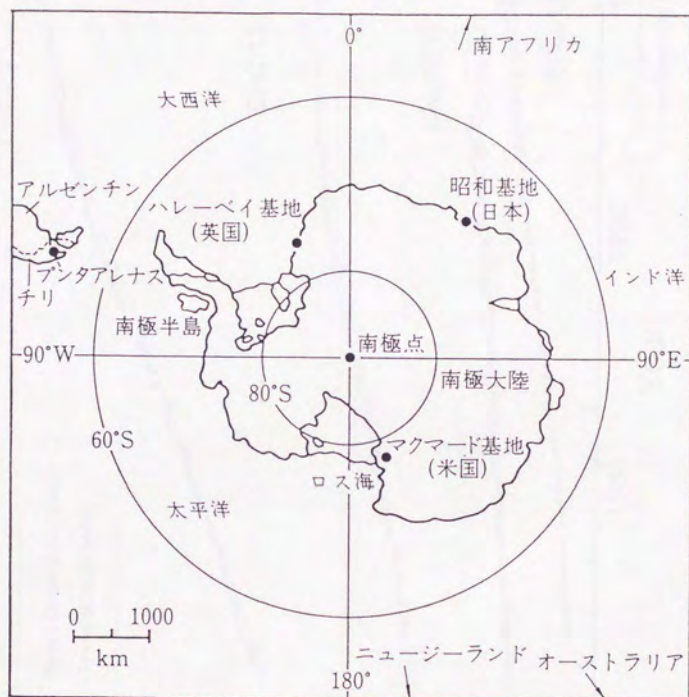


Fig. 3-11. The sampling location in Antarctica (Syowa Station).

(From ref. 62.)



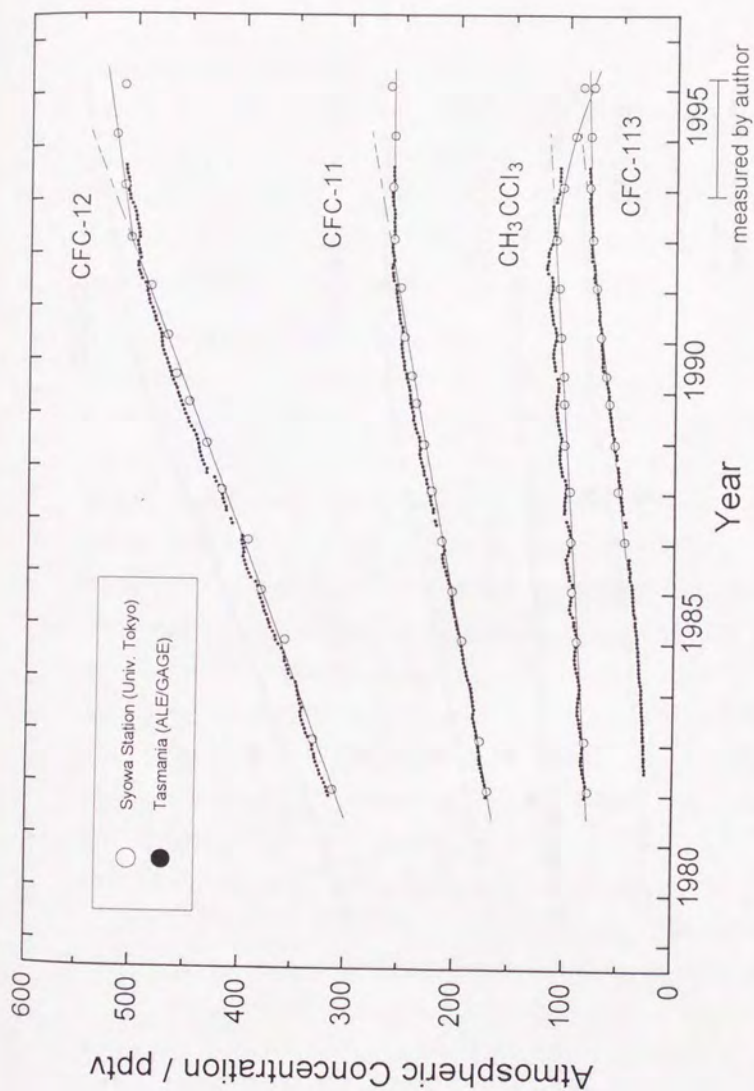


Fig. 3-12. Surface level atmospheric concentrations of CFCs and  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  observed in the Southern Hemisphere.

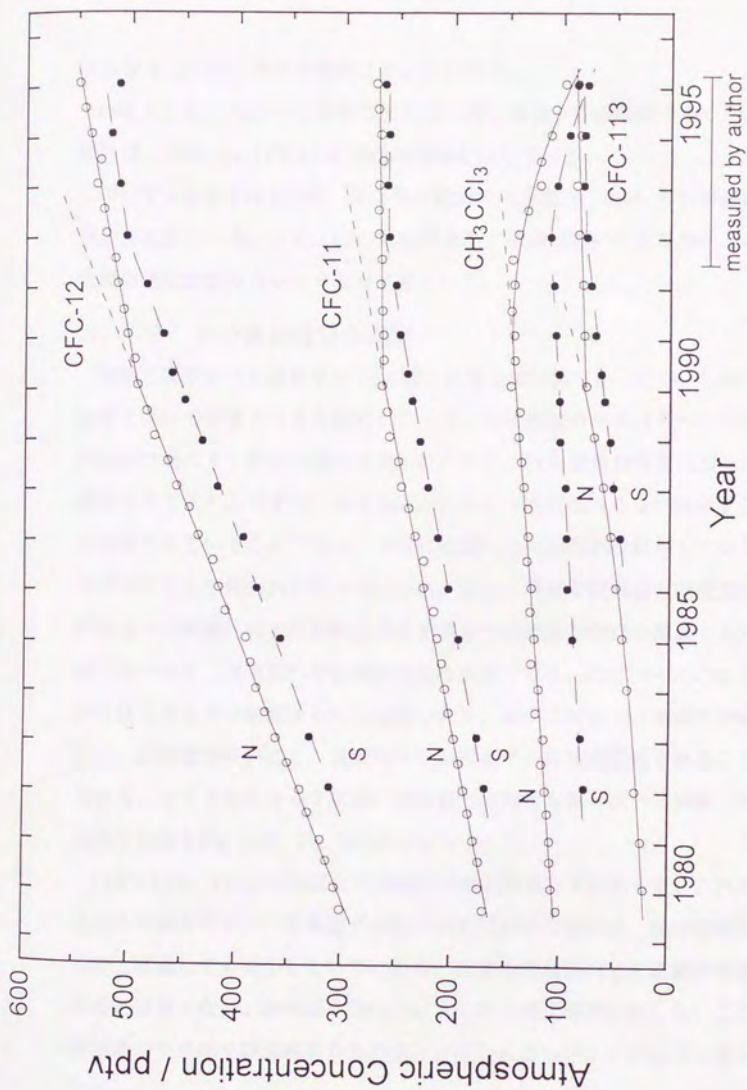


Fig. 3-13. Surface level atmospheric concentrations of CFCs and CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> observed in the mid-latitude Northern Hemisphere (Hokkaido) and Southern Hemisphere (Syowa Station).

年かかることを、改めて裏付けたことになる。

CFC-113 も、1993 年までの増加が北半球と異なって直線的であった点を除けば、CFC-12、CFC-11 と同様の傾向を示している。

$\text{CH}_3\text{CCl}_3$  は北半球と同様、年 3 % で増加してきたが、1993 年以降濃度の減少が起きている。また、CFC とは異なり、寿命が短いことを反映して南北間の濃度差が年々小さくなってきている。

### 3-4-2 その他の成分の濃度

南極で採取された試料中の  $\text{CCl}_4$  濃度の測定は可能であったが、しばしば異常に低い分析値を与える試料があった。特に現地の冬季（6～12月）の試料で最大 40 % もの減少が見られたこと、 $\text{CCl}_4$  は金属容器内面への吸着によって失われやすく、水蒸気存在によって失われる量が減少することが知られていること<sup>63</sup> から、非常に乾燥した大気試料を保存している間に吸着によって失われたと考えられる。また、冬季の試料は容器発送から採取までの時間、および採取後分析するまでの時間が輸送の関係上長くなることから、真空漏れや吸着の可能性が高くなる。CFC や  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  についてはこのような問題はみられなかったが、夏季の試料の水蒸気圧が高いこと、試料数が多いこと、採取時から分析までの時間が最短であることなどから、1～2月の2～3試料の分析値の信頼性が最も高いと判断して、その平均値をFig. 3-12、Fig. 3-13にプロットした。

$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$  は全ての試料で検出限界以下であった。これらは大気中寿命が短い、北海道で採取された試料中の濃度は、保存期間が1年以上経過しても減少しないことから、保存中の容器内での消滅が原因であるとは言えない。昭和基地周辺には人工的な発生源が存在しないこと、短寿命のため南半球低緯度からの流入がほとんどないことによると考えられる。



### 3-5 成層圏における濃度

1994 年 8 月 3 1 日、および 1995 年 6 月 8 日に宇宙科学研究所三陸大気球観測所 (39.2 °N, 141.8 °E) から放球された大気球の航跡を Fig. 3-14、Fig. 3-15 に示す。大気試料はレベルフライト中に採取されたもの以外は降下中に採取されており、採取開始高度と終了高度の差は最大で約 1 km となる。この間に、高度により気圧とハロカーボンの混合比<sup>§</sup>が急激に変化することを考慮して、得られた試料がどの高度を代表しているかについて予め検討を行った。

米国標準大気 (1976) の大気密度の高度分布 (計算の便宜上、指数関数で近似した) とハロカーボン濃度の分布モデル (対流圏内で均一、成層圏内で指数関数的に減少すると仮定して実測値と合うようにパラメーターを決定した) から、計算によって、高度  $Z_1$  と  $Z_2$  の間で一定速度で降下中に採取された試料を分析したときに得られるハロカーボン混合比を求めた。このみかけの混合比を実際に与える高度  $Z$  を分布モデルから求めたところ、 $Z$  は  $(Z_1 + Z_2)/2$  よりわずかに小さいことがわかった。しかし  $Z_1 - Z_2 < 1$  km かつ圏界面が  $Z_1$  と  $Z_2$  の間に入らない場合には両者の差は 0.01 km 以下であり、 $Z = (Z_1 + Z_2)/2$  として構わないことが確認された。

---

<sup>§</sup> 大気の密度は高度の上昇とともに減少するため、単位体積中の物質量を表す「濃度」は大気中の微量成分の組成を表現するのに適切ではない。そこで体積混合比 (volume mixing ratio) を用いて表現する。

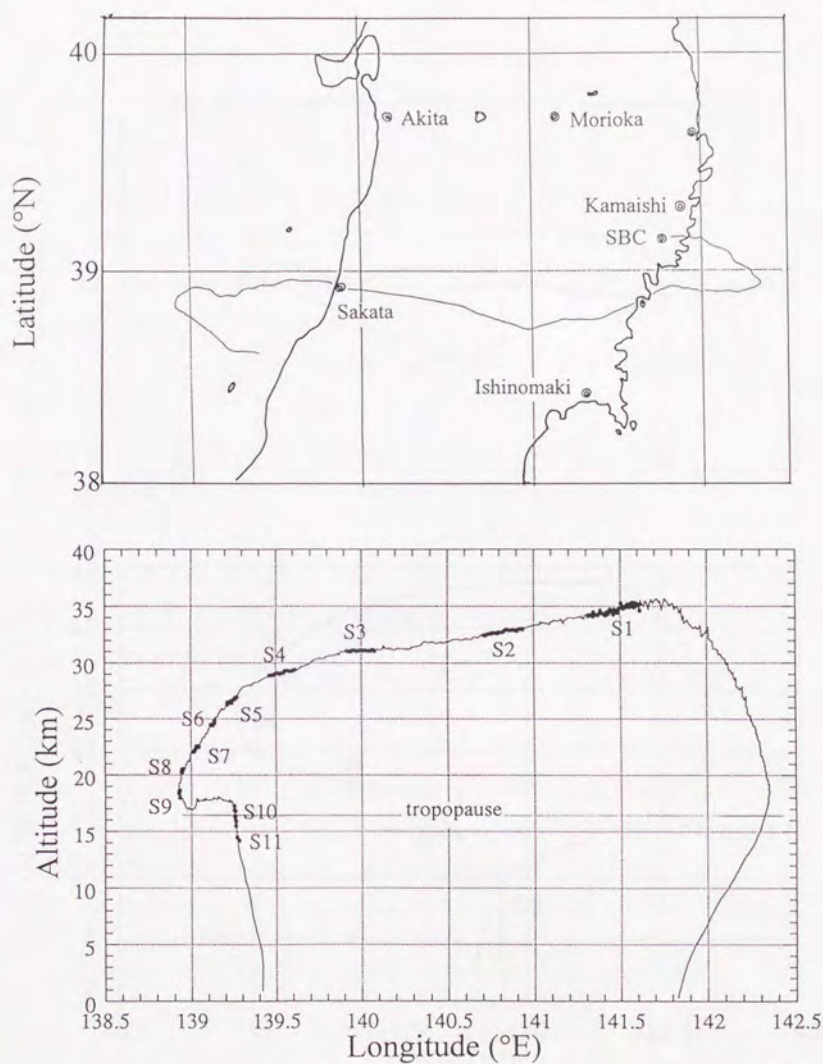


Fig. 3-14. Trajectory of the balloon launched from Sanriku Balloon Center on Aug. 31, 1994.

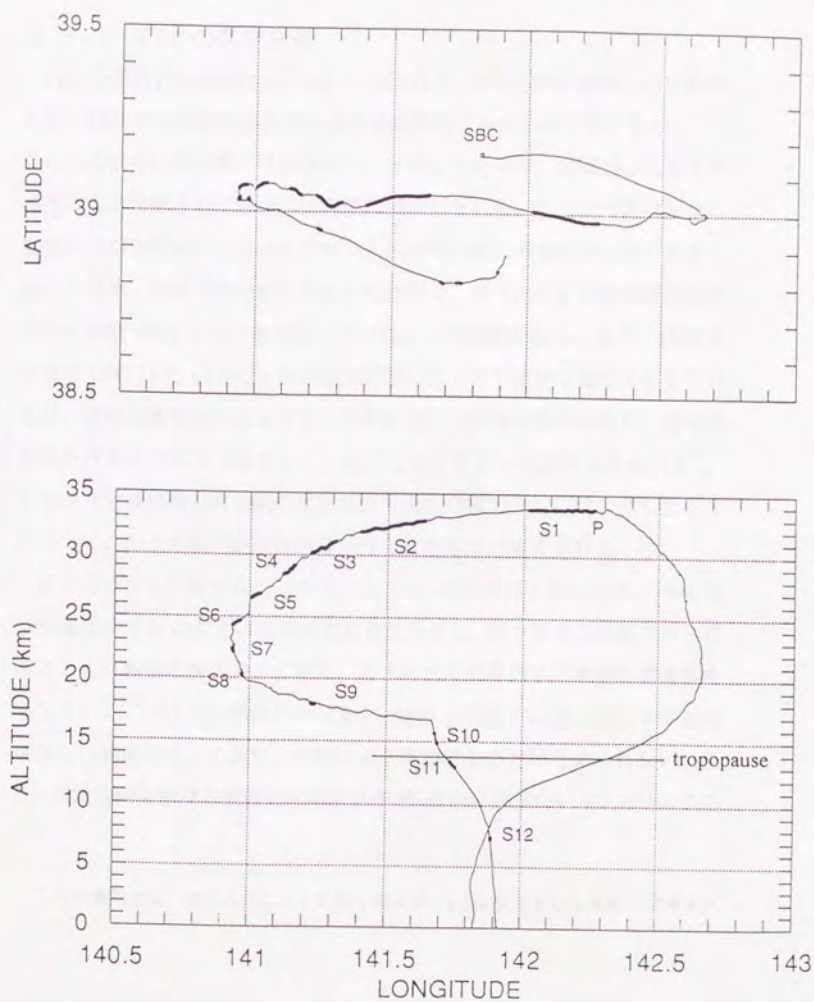


Fig. 3-15 Trajectory of the balloon launched on Jun. 8, 1995.



### 3-5-1 CFC の高度分布

CFC の混合比の高度分布をFig. 3-16に示す。過去の測定結果との比較のため、1991 年の本研究室の陳による測定結果<sup>64</sup>も合わせて示した。

これらの成分は対流圏ではほぼ均一に分布しているが、成層圏に入ると紫外光による分解を受け混合比は急激に減少している。ひとつの炭素原子に塩素原子が3個結合している CFC-11 の減少の割合が他の2つより大きくなっており、高度分布がそれぞれの化合物の、紫外光による光解離反応の吸収断面積 (Fig. 3-17) を反映していることが確認される。なお、1995 年は特に CFC-11 と CFC-113 が対流圏界面の直上で不連続な変化を示しているが、高層気象観測によると当日の圏界面に不連続な部分があり、圏界面が見かけの上では2つ存在していたことを示すデータが得られている<sup>65</sup>。したがって成層圏と対流圏の大気が入り組んだ所でサンプリングしたことによってこのような不連続な分布が得られたものと考えられる。

各年の分布を比較すると、1995 年と 1991 年はほぼ一致したが、1994 年は成層圏内で各 CFC がより高高度にまで分布し、同じ高度で比較すると高度とともに両者の差は大きくなり、30 km 以上では例年の数倍の高濃度を示している。1995 年は季節が異なるが、1991 年はそれ以前の同じ季節とほぼ等しい結果となっており、季節による相違であるとは考えられない。また、対流圏内における濃度の年増加率が 4%程度に過ぎないことから、この

---

<sup>65</sup> 対流圏界面は、高度上昇による気温の減率が 2 K/km 以下となる高度と定義されている。

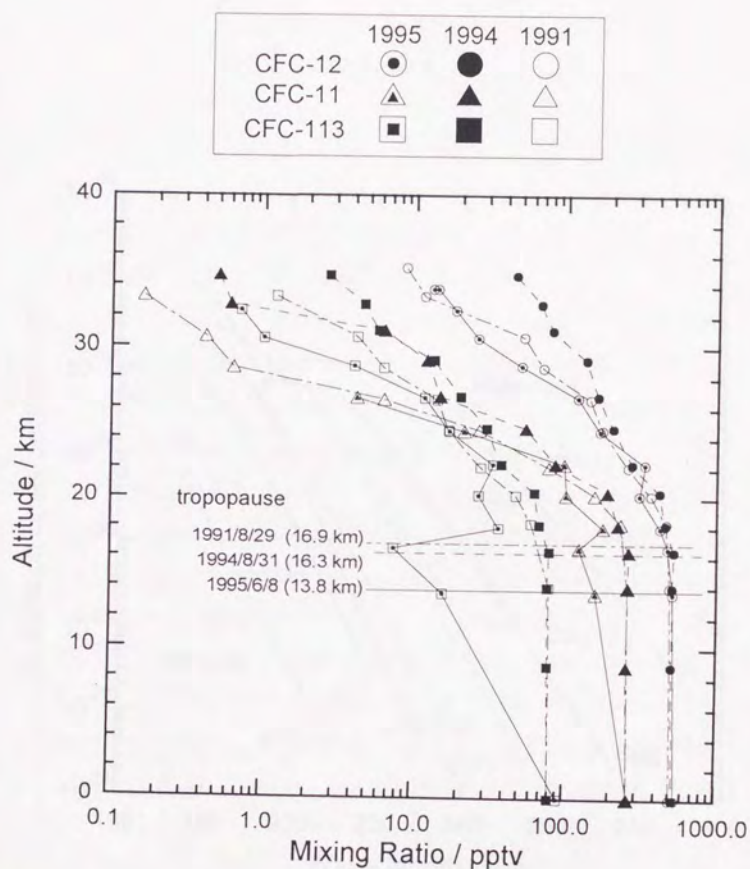


Fig. 3-16. Vertical profiles of CFCs in the stratosphere and upper troposphere over Sanriku.

The profile of 1991 was obtained by Chen.<sup>64</sup>

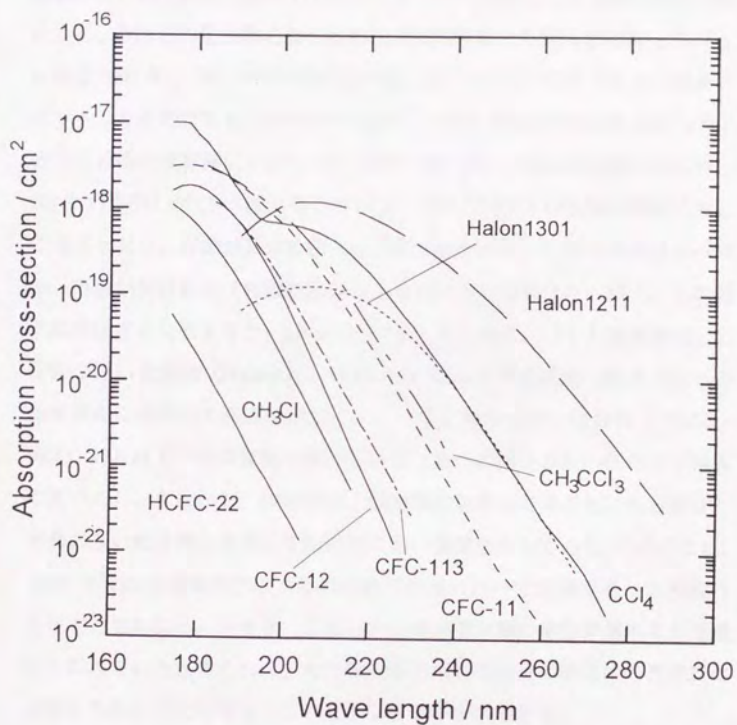


Fig. 3-17. Absorption cross-sections for photolysis of halocarbons at 298 K (Halon1301, Halon1211, HCFC-22) and 295 K (others).

(Data from ref. 65 were plotted.)



ような分布の違いは、中部成層圏大気中の濃度の経年変化に基づくものではなく、成層圏内における大気の運動の違いによってもたらされたものと考えられる。本研究室の陳によって測定された他の化合物（Halon1301, Halon1211, HCFC-22,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ）の分布<sup>64</sup>についても似たような傾向がみられたため、それらの化合物の濃度変化と大気中寿命との関係を検討した。Fig. 3-18は1994年、1991年の各化合物の混合比のCFC-12に対する比の値をプロットしたものである（1995年はHalon、HCFCの測定が行われなかった）。ある化合物の成層圏における寿命（紫外光に対する吸収断面積に反比例、Fig. 3-17参照）がCFC-12と等しければ、この相対分布の曲線は横軸に対して垂直となり、寿命が長ければ（吸収断面積が小さい）分布曲線は右へ傾き、寿命が短ければ（吸収断面積が大きい）分布曲線は左へ傾く。この傾きの大きさを比較すると、1994年は1991年と比べ、（1）成層圏内での寿命の短い化合物（Halon1301、CFC-11）はより高濃度側へ傾き（左への傾きが右に向かって垂直に近づく）、（2）寿命の長い化合物（ $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、HCFC-22）はより低濃度側へ傾いている（右への傾きが左へ向かって垂直に近づく）。すなわち、1994年は、成層圏における寿命の短い化合物ほど、寿命の長い化合物に比較して相対的に高い濃度を示している。このことは、1994年夏の成層圏内での大気の運動が例年に比べて活発であった可能性を示すと思われる。つまり、これらハロカーボン類の輸送が例年より迅速に行われていたと考えれば、光分解寿命の短い化合物の輸送中の濃度変化は抑えられることになり、このような現象が説明できる。

また、Fig. 3-16の各年の分布にみられるような不連続な点は、採取した大気の起源の相違を反映していると考えられる。例えば1995年の高度16 kmから23 kmにかけては各成分に共通して混合比の不連続な増減がみられるが、これは採取時の風向きの変化（Fig. 3-15）に対応しており、異なる気団から試料を採取したためと考えられる。気象学の分野では気団の流跡を

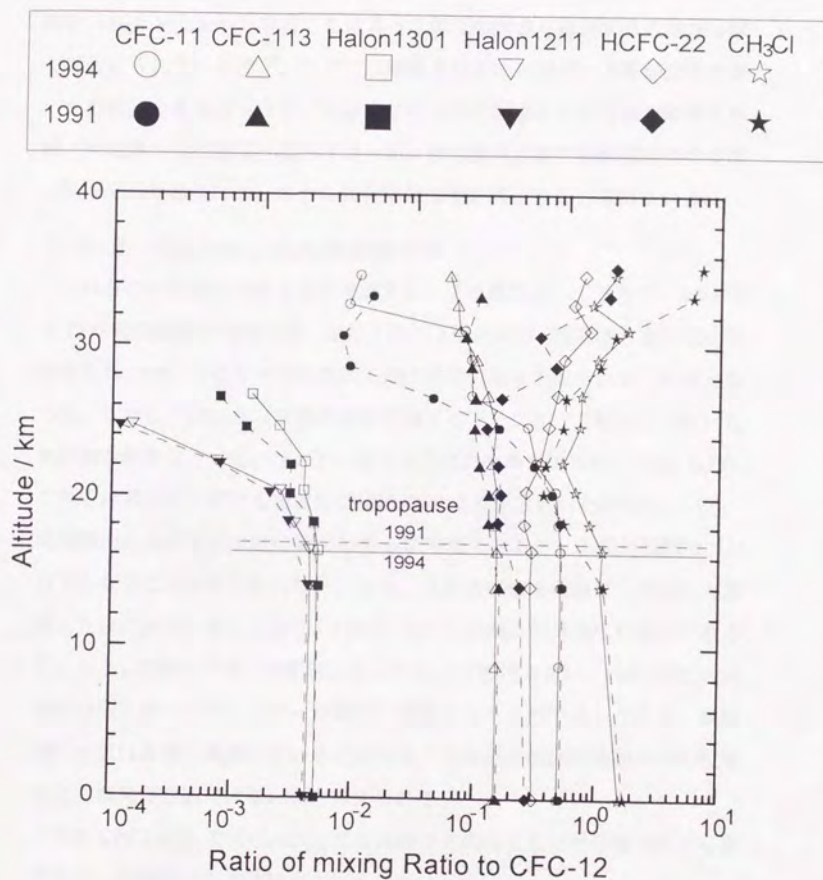


Fig. 3-18. The ratios of mixing ratios of halocarbons to those of CFC-12.

Measurements of Halons, HCFC-22, and CH<sub>3</sub>Cl (1991, 1994) and CFCs (1991) were performed by Chen.<sup>64</sup>

解析 (back trajectory) することによって気団の起源を推定する方法がしばしば用いられている<sup>66, 67</sup>。ここでは解析を行うためのデータ等が充分でないため検討できなかったが、本研究で得られた結果にこの方法を適用すれば、対流圏から成層圏へのハロカーボン類の輸送過程や成層圏内での3次元的な分布や輸送についてさらに有用な情報が得られると期待される。

### 3-5-2 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ の高度分布

これらの化合物の分布も本研究室でこれまで測定されてきたが、1994年と1995年の試料の測定では、従来と比べ上部対流圏、成層圏ともに低い値が得られ、1995年はすべての試料で検出限界付近またはそれ以下の値となった。しかし、1996年(気球の航跡に関するデータがまだ揃っていないため詳細な解析は行っていない)には以前と似た分布が得られた(Fig. 3-19)。これらの紫外光に対する吸収断面積はCFCよりも大きい(Fig. 3-17)、成層圏内における混合比の減少はさらに急激であるが、上部対流圏で1/2以下となることは考えられない。また、試料は採取後室温で2週間以上放置した後に測定に供しており、CFCについては測定の再現性が良好であることから、試料の不均一が原因となっている可能性も低い。1994年と1995年の採取に用いたサンプラーが新たに製作されたものであったこと、成層圏の大気は非常に乾燥していることから、これらの成分の容器内への吸着による損失が原因ではないかと考えられる。

なお  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$  や  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$  は対流圏でそのほとんどが分解されてしまうため、成層圏試料では検出されていない。

### 3-5-3 成層圏におけるハロカーボン類の存在量

成層圏内にはハロカーボン類の発生源は存在せず、赤道における上昇流によって対流圏から流入し、分布していると考えられている<sup>39</sup>。しかし、成層圏と対流圏の間での大気の交換時間や、成層圏内の大気の運動につい



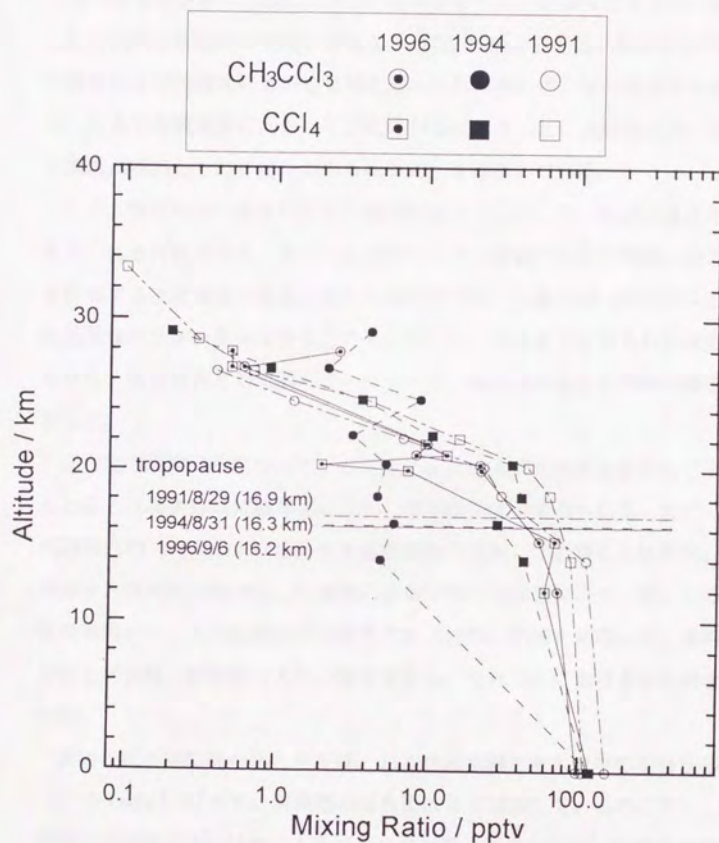


Fig. 3-19. Vertical profiles of  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  in the stratosphere and upper troposphere over Sanriku.

ては不明な点が多く、既に3-1で述べたように、微量成分をトレーサーとして利用した研究が有用な情報を与える。Fabianら<sup>68</sup>は、北半球低緯度、中緯度および高緯度において気球を用いてハロカーボン類の高度分布を調べ、赤道から高緯度に向かってこれらが運ばれること、成層圏においても対流圏に呼応した経年変化がみられることを報告している。

一方、高度分布の測定により、成層圏内のハロカーボンの存在量を推定することも可能であり、オゾン層破壊などの成層圏内の化学反応への影響を評価する上で重要である。そこで本研究では、次節で用いるモデル計算に必要なパラメーターを得ることも目的とし、これまでに得られた高度分布から、成層圏内と対流圏内のハロカーボン類の平均混合比や存在量を推定した。

混合比の高度分布について、各高度における大気密度を加重として平均をとると（高さ方向に積分を行う）、平均混合比が求められる。ただし、成層圏内のハロカーボンの分布を指数関数で近似して計算した結果と、実測値を大気密度を重みとして単純に加重平均した結果はよく一致したので後者を用いた。大気密度は米国標準大気（1976）の値を利用した。平均混合比と対流圏、成層圏の大気の総質量から、それぞれにおける存在量を求めた。

求められた平均混合比と存在量、および対流圏と全大気中の混合比の比（f）をTable 3-1に示す。対流圏の混合比は年々増加しているのに対し、成層圏の平均混合比には年によるばらつきが見られるものの、明瞭な増加傾向は認められない。1994年は先に示した成層圏内の高濃度の影響を受けてCFC-11、CFC-113は他の年より数十%高い値となっている。Fabianらが指摘した成層圏内の混合比の経年変化は十年以上の長期間にわたる観測によるものであり<sup>68</sup>、最近の5年程度の期間では圏界面高度、成層圏内の大気の運動などの年による変動の幅の方が大きいのではないかと考えられる。

Table 3-1. Mean mixing ratio and atmospheric content of CFCs and  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  in troposphere and stratosphere.

Compounds	Year	Mean mixing ratio		Atmospheric content ( $10^9$ mol)			(a)/(b) (= f)	
		stratosphere	troposphere	(a)	(b)	stratosphere		troposphere
CFC-12	1990	319.8	494.4	466.6	9.0	73.7	82.7	1.06
	1991	303.6	507.3	484.2	6.1	79.7	85.8	1.05
	1994	374.4	528.9	510.1	8.1	82.3	90.4	1.04
	1995	379.6	543.9	517.1	11.0	81.0	92.0	1.05
	1990	136.2	265.0	244.5	3.8	39.5	43.3	1.08
CFC-11	1991	124.7	265.4	249.4	2.5	41.7	44.2	1.06
	1994	166.3	265.5	253.4	3.6	41.3	44.9	1.05
	1995	127.6	270.0	246.7	3.7	40.2	43.9	1.09
	1990	24.6	84.2	74.7	0.7	12.5	13.2	1.13
	1991	37.4	80.0	75.2	0.8	12.6	13.3	1.06
CFC-113	1994	54.3	87.2	83.2	1.2	13.6	14.7	1.05
	1995	18.3	91.7	79.8	0.5	13.7	14.2	1.15
	1990	8.1	161.3	136.9	0.2	24.0	24.3	1.18
	1991	18.4	152.6	137.4	0.4	24.0	24.3	1.11
	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>							



ただし、成層圏の大気の質量は全大気に対して 10%程度に過ぎないため、全大気中の平均混合比は対流圏の値によってほぼ決まり、 $f$ の値は年によらず一定と考えてよい（1990 年、1995 年の CFC-113 の値は大きい、これは圏界面直上付近の試料を採取したときの気象条件が、通常と異なっていたためと考えられる）。また大気中存在量については、成層圏においては、大気質量が小さい上に紫外光による分解があるため、全存在量の 1%程度しか存在していないことがわかる。

### 3-6 バックグラウンド濃度の経年変化に関する考察

3-5 までで得られた対流圏、成層圏におけるハロカーボン類の分布は、発生（source）、大気中での輸送（transport）および除去過程（sink）によって支配されているため、これらが人工起源物質であることを利用することによって、大気中寿命や大気の運動に関するパラメーターなどを推定することができる。

一般に、大気中寿命は定常状態（発生量と消滅量が等しい）において次式で定義され、平均寿命、平均滞留時間とも呼ばれる<sup>69</sup>。

$$\tau = -M / [dM/dt]_{\text{loss}} \quad (3.1)$$

$\tau$  : 大気中寿命

$M$  : 対象成分の全球における存在量

$-[dM/dt]_{\text{loss}}$  : 全球における平均除去（消滅）速度

(3.1)式は、定常状態において発生量が 0 になった場合、 $M$  が  $1/e$  になるまでに要する時間が  $\tau$  であることを示している。

しかし、人工起源のハロカーボン類の場合、大気中への放出は今世紀に入ってから始まっており、しかも年々増加してきた。さらに、対流圏と成層圏の間での大気の交換は 3~4 年かかるとされているため<sup>43, 48</sup>、特に成層圏における紫外光分解を主な sink とする化合物の場合、大気中での物質

収支は定常状態に達していない。したがって、(3.1)で定義される定常状態における寿命 (steady-state lifetime) に対し、(3.1)の右辺に現時点における値を代入して求められる寿命 (present-day lifetime と呼ばれる) の重要性が指摘され<sup>70</sup>、求め方は以下に示すように幾つかあるが、最近は単に寿命といえは後者を指すことが多い。

大気中寿命を求める方法には①放出量の推定値 (統計値) から大気モデルを用いて分布や分解速度の全球平均値を計算することによる方法、②大気中濃度の測定値から得られる全球存在量と累積放出量との比較による方法、③寿命が既知の化合物に対する分解反応速度の比から求める方法 (対流圏で OH によって分解される化合物に適用可能)、④大気中濃度の変化率と放出量から求める方法、などがある<sup>43, 46, 71, 72</sup>。

かつては大気中濃度の測定値が稀少であったため、主に①の方法が採られ、1次元 (1-D) モデルや2次元 (2-D) モデルによって定常状態における寿命が求められたが<sup>69, 73</sup>、最近では全球分布が次第に明らかにされつつあり、実測値を良く再現する3-D モデルによって寿命が求められている<sup>70, 74</sup>。大気中濃度の全球分布や経年変化の情報が得られる今日では、②、④による方法も寿命を推定するのに有用である。③は ODP や GWP の評価など化合物間の相対的な比較を行う目的には便利な方法で、WMO report ではこの方法が採用されているが<sup>7</sup>、反応速度定数の精度・確度に依存しやすい短所がある。

ALE/GAGE では、放出の全球分布や濃度分布の緯度勾配も考慮し、④の方法を9～12個のボックスを用いた2次元モデルと組み合わせ、各観測ステーションで得られたデータに適用することによって、最適化によりハロカーボンの大気中寿命、大気の拡散 (diffusion)、移流 (advection) のパラメーターなどを求めた<sup>43, 46-48</sup>。

本研究室において長期間継続して得られているバックグラウンド濃度の測定値は北海道と南極昭和基地の2ヶ所で、1年につき1～2点であるため、これを解析する場合、その精度は必然的に低くなる。しかし全球放出量や全球で平均した寿命を推定することは充分可能であり、計算が簡略化される長所もある。本研究では単純な1-ボックスモデルおよび2-ボックスモデルと④の方法を組み合わせで解析を行った。

### 3-6-1 1-ボックスモデル

地球上の大気全体を一つのボックス（箱）とみなし、緯度方向、経度方向の気体の分布が均一であると仮定すると、ボックス内の物質収支は次式で表される<sup>49</sup>。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{2f}{n_a} E - \frac{C}{\tau} \quad (3.2)$$

$C$  : 地表における平均濃度（バックグラウンド濃度）

$E$  : 年間の全球放出量

$f$  : 地表濃度と全球濃度の比

$n_a$  : 大気の大質量

$\tau$  : 大気中寿命

(3.2)式の左辺は濃度の年増加率を、右辺第一項は放出による増分を、第二項は大気中での分解による減少をそれぞれ表している。本研究では北半球中緯度の北海道および南半球の南極における観測値 ( $C_n$ 、 $C_s$ ) の平均値が  $C$  に等しいと仮定し、 $dC/dt$  も  $dC_n/dt$  と  $dC_s/dt$  を平均して求めた。ただし、観測値は限られた数の試料を標本抽出して得た値であるため、真の値からの偏差が年によって異なっていると考えられる。実際、生データを用いて計算を行うと、計算で得られるパラメーターの値が年によって大きく変動する傾向がみられた。そこで、最も簡単な近似として観測値を直線、2次関数または指数関数でフィッティングし (Fig. 3-13)、1年毎に  $C$  と



$dC/dt$  を求めた。放出量  $E$  については世界の主要な企業の報告値がまとめられており、使用形態別に分類して生産から放出までの時間的なずれをそれぞれ推定することによって、実際の放出量も見積もられている<sup>75-80</sup>（しかし 3-6-1 で述べるように誤差が大きい）。 $f$  は Table 3-1 の各年の値の平均値を用いた（ただし CFC-113 は 1990 と 1995 の値を除いた）。なお Elkins ら<sup>49</sup> は高度分布の緯度依存性も考慮して CFC-11、CFC-12 それぞれについて  $f = 1.10, 1.06$  として計算を行っているが、本研究の値（CFC-11:  $1.07 \pm 0.02$ , CFC-12:  $1.05 \pm 0.01$ 、誤差は標準偏差）とよく一致しており、中緯度における高度分布のみに基づいて計算しても構わないことがわかった。 $n_a$  は文献値 ( $5.14 \times 10^{18} \text{ kg}$ )<sup>81</sup> を用いた。

本研究ではこの単純なモデルの精度が高くないことを考慮して、 $E$  と  $\tau$  を未知変数とし、 $\tau$  の値を文献値を参考にして変化させたときに、 $E$  と統計値とがどのような関係を示すかを調べた。 $\tau$  は様々な方法による報告が既にあるのに対し、 $E$  は限られた数の企業による報告値を基にして求められており、生産または販売量と放出量の関係には不確定要素が含まれる。国際的な規制が遵守されているか否かを監視したり、まだ使用が認められている発展途上国による放出を見積もったりするためには、統計に依存しない方法を用いて  $E$  を推定することも必要である。

(3.2) 式を 1 年毎に計算し、得られた  $E$  はその時点までの 1 年間の放出量を表すものとみなした。CFC-12、CFC-11、CFC-113、および  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  についてこの 1-ボックスモデルを適用した結果を Fig. 3-20 ~ Fig. 3-23 にそれぞれ示す。なお、 $\tau$  を（可変）定数とみなして、誤差の伝播式を用いて  $E$  の誤差を検討した結果、長寿命成分の場合は濃度の項と濃度の微分項の誤差の寄与が大きいがわかり、それぞれのフィッティングの標準誤差から 3% 以下と見積もられ、短寿命の  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  の場合には (3.5) 式の  $f$  の誤差の寄与が大きく、5% 以下と見積もられた。

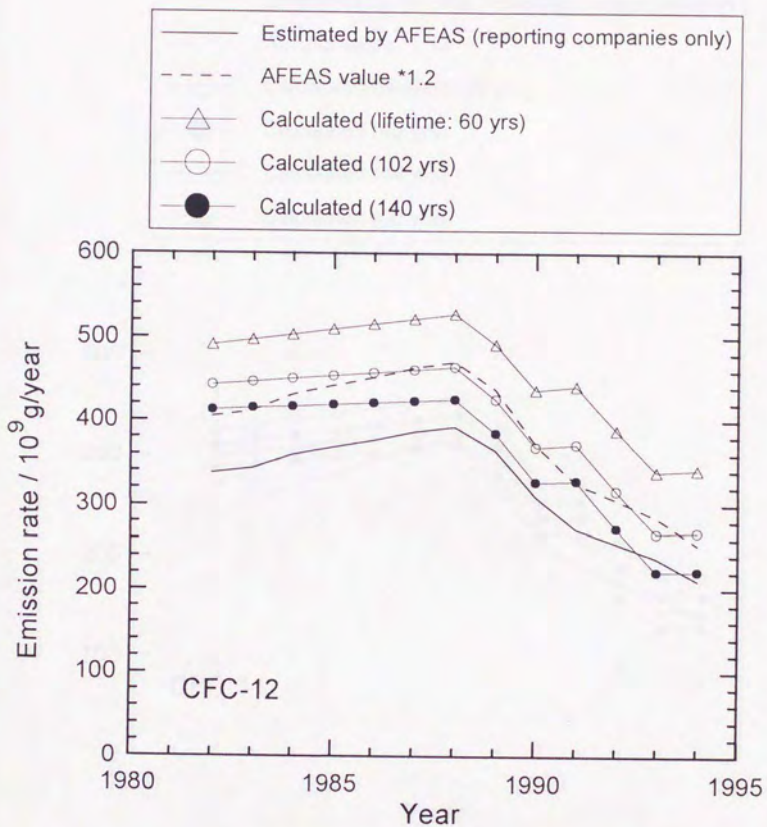


Fig. 3-20. Emission rate of CFC-12 from 1-box model calculation.

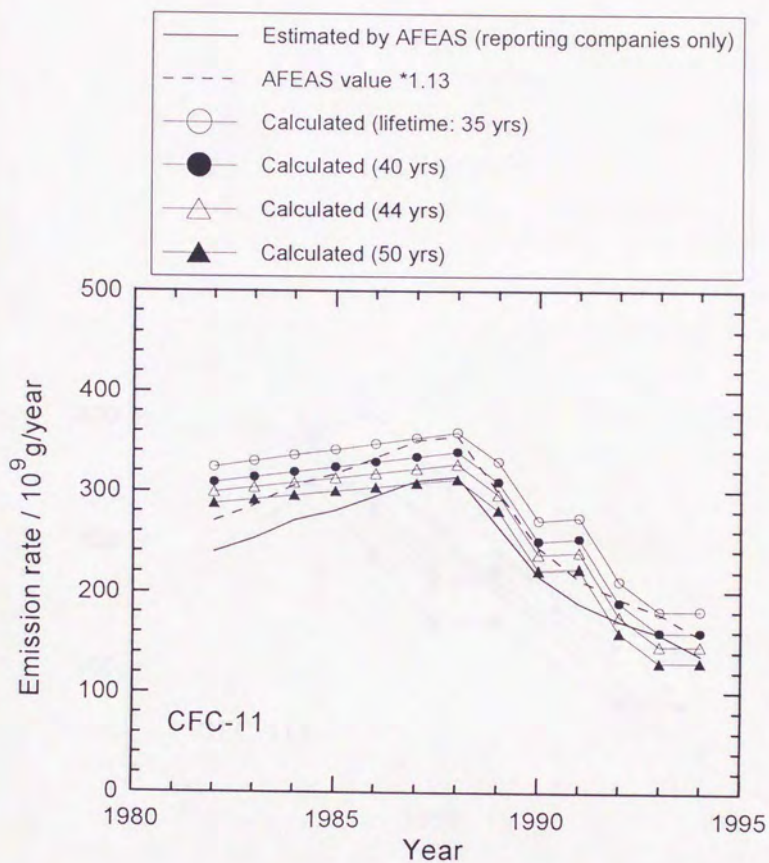


Fig. 3-21. Emission rate of CFC-11 from 1-box model calculation.



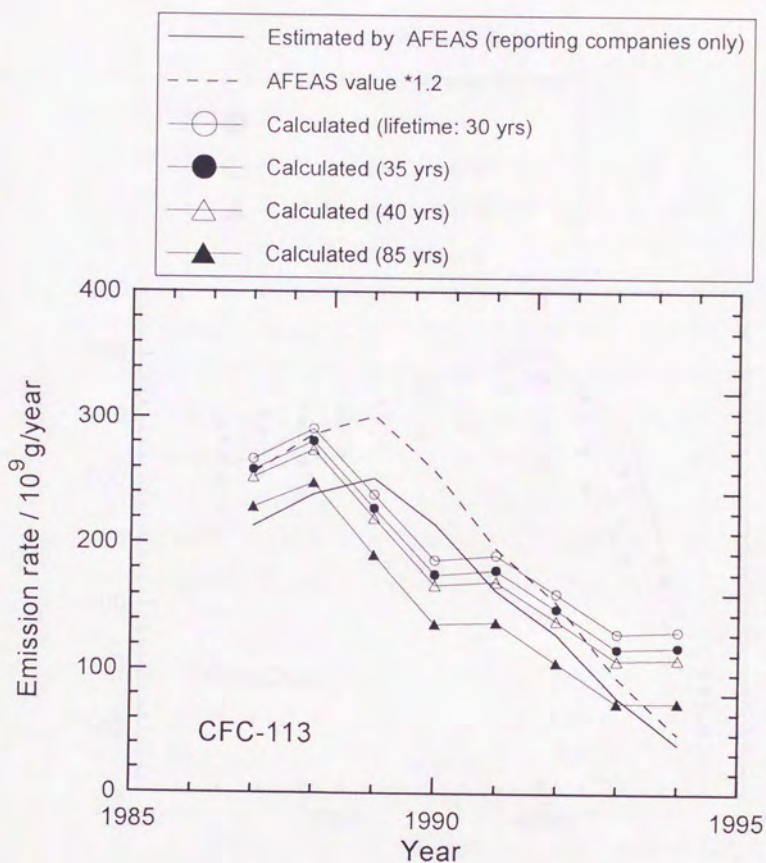


Fig. 3-22. Emission rate of CFC-113 from 1-box model calculation.

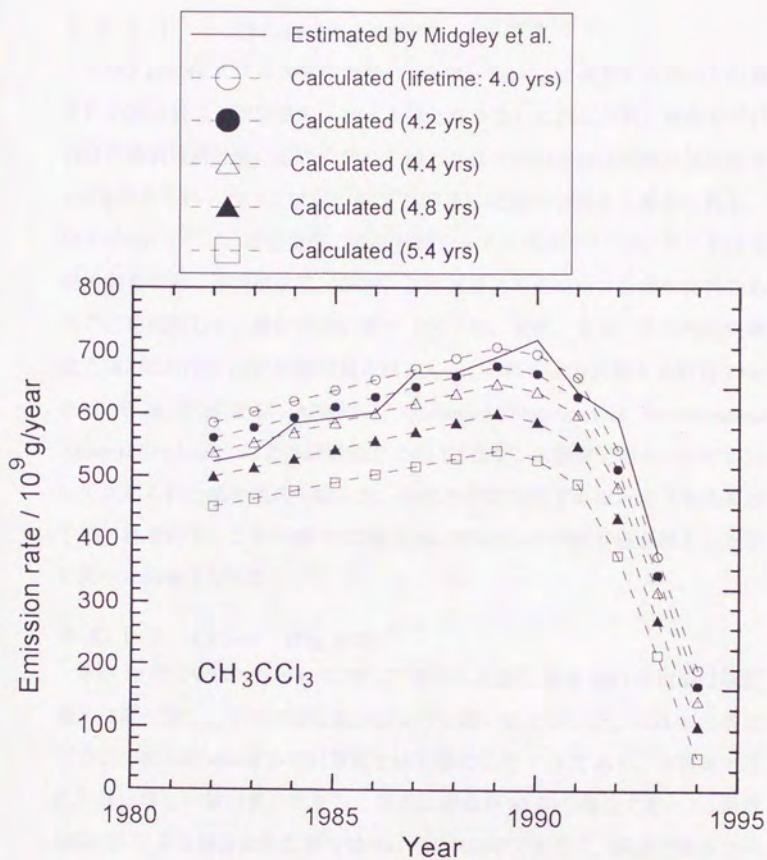


Fig. 3-23. Emission rate of  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  from 1-box model calculation.

### 3-6-1-1 CFC-12 (Fig. 3-20)

WMO (1994)<sup>7</sup>による大気中寿命 (102 年、Table 1-1 参照) を用いて計算された放出量は、統計値の 1.1~1.3 倍となった。これより長い寿命を用いれば計算値は統計値に近づくが、上述したように統計値は実際の放出量を 100% 捉えているわけではないのでこの差には意味があると考えられる。McCulloch ら<sup>82</sup>は、報告企業の販売実績をもとに各国での 1986 年における使用量を求め、国内総生産 (GDP) と使用量との間に良好な線形関係があることを利用して、報告のない国々 (旧ソ連、東欧、中国、その他の発展途上国) における CFC の使用量を推定した。これにより見積もられた 1986 年の全球放出量は AFEAS (Alternative Fluorocarbon Environmental Acceptability Study) による統計値<sup>80</sup>の約 1.2 倍で、本研究で寿命 102 年に対して求められた値とほぼ一致した。他の年次についても似たような比率が予想されるので、この 1986 年の値を用いて AFEAS の統計値を補正した値を図中に破線で示した。

### 3-6-1-2 CFC-11 (Fig. 3-21)

寿命 50 年 (WMO、1994) に対して得られた放出量は 1987 年以降は統計値とほぼ一致し、それ以前は統計値よりも低い値となった。1986 年の放出についての McCulloch らの計算値と統計値の比は 1.13 であり、本研究でこれとほぼ等しい放出量の比を与えるのは寿命が 40 年の場合であった。最近 AGAGE により報告された寿命は 44 (+17, -10) 年であり<sup>48</sup>、誤差の範囲で一致している。

ただし、CFC-12 の場合にもみられたが、本研究の計算値と統計値との差は過去に遡るにつれて大きくなる傾向がある。この原因としては、国際的な規制以前は北半球における放出が中緯度帯に大きく集中していたため、濃度の緯度勾配が大きく、比較的高緯度の北海道の測定値で北半球を代表



することが過大評価となる可能性や、過去の統計値の捕捉率が最近よりも低かった可能性が挙げられる。前者は NOAA や ALE/GAGE によって得られた緯度分布では、最近の濃度勾配が小さくなっていることから支持される (Fig. 3-6, Fig. 3-7, Fig. 3-8)。

また、1990、1991 年の計算値が階段上に推移していることから、経年変化を 2 本の直線または曲線で近似するとその交点の前後で計算結果が不連続な値を与えるという欠点も認められ、モデル上の欠陥も否定できない。

### 3-6-1-3 CFC-113 (Fig. 3-22)

南極の観測値が 1987 年から得られている関係で、放出量は 1987 年以降について求められた。

WMO<sup>7</sup>の寿命 85 年を用いて計算すると、放出量はかなり小さい値となった (統計値の 60%~100%)。1989、1990 年の計算値と統計値のずれについては前述したモデル計算上の問題点も考慮しなければならない。しかし、McCulloch らの 1986 年の放出量推定値は他の CFC と同様に統計値の 1.2 倍であり、この値を信頼した場合、本研究で最適となる寿命は 35 年と非常に短くなる。これは、CFC-113 の光解離断面積が CFC-12 のそれとほぼ等しいことや対流圏内での消失過程はないと考えられることに矛盾する。AGAGE の Fraser らも、放出量の統計値を信用した場合、大気中寿命が 26 年と短く計算されることを報告していることから<sup>47</sup>、CFC-113 の生産量を基にして推定されている放出量の統計値は過大評価になっていると考えられる。この原因としては、CFC-12 や CFC-11 と異なり、洗浄用の溶媒として用いられてきた CFC-113 の最近の使用形態が変わり、使用後直ちに放出されないように回収・再利用されている可能性や、在庫として多くが蓄えられている可能性が考えられる。

#### 3-6-1-4 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ (Fig. 3-23)

CFC と異なり最近濃度の減少がみられている  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  の場合、直線と 2 次関数でフィッティングできたため、濃度の増加率がほぼ連続的に変化し、その結果滑らかに推移する放出量が得られた。この化合物については、Midgley らが企業の生産量の報告値と CFC-113 の国別の使用量分布を基にして全球的な放出量を各年について推定している<sup>79</sup>、その値と比較した。本研究では寿命が 4.2 年のときに計算値が Midgley らの値とよく一致した（残差の平方和が最も小さくなった）。この寿命は WMO<sup>7</sup> の 5.4 年、最近の AGAGE<sup>46</sup> の 4.8 (+0.3, -0.3) 年ともおおむね一致する。

$\text{CH}_3\text{CCl}_3$  の大気中寿命は、OH ラジカル濃度を推定する際に不可欠なパラメーターでもある<sup>54</sup>。OH ラジカルは  $\text{CH}_4$  などの炭化水素、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、水素原子を含むハロカーボンなど、大気中の微量成分の酸化、除去の過程で重要な役割を担っているが、寿命が数秒と短いため、これまで高感度かつ精度・確度の高い直接測定法は確立されていない<sup>83</sup>。そこで  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  は人工起源の化合物であること、主な sink が OH による分解反応であること、分解反応速度定数は実験により求められること<sup>84</sup>を利用して、OH の平均濃度や濃度分布、季節変化などが推定され<sup>46, 74</sup>、大気モデルなどに利用されている。また、OH による分解が主要な除去過程である他の化合物の寿命は、分解反応速度定数の比から推定することが可能である<sup>71, 72, 85</sup>。したがって、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  の大気中濃度の経年変化を精密に測定することは、今後重要な意味を持つと考えられる。

#### 3-6-1-5 国際的な規制スケジュールとの比較

以上のように見積もられた放出量推定値をモントリオール議定書およびその後の締約国会議による規制スケジュール (Fig. 1-1, Fig. 1-2) と比較する。



CFC-12 (Fig. 3-20、寿命 102 年での計算結果) と CFC-11 (Fig. 3-21、寿命 40 年での計算結果) の放出量は 1982～1988 年までは年 1～2% で増加していたが、1989 年には 1986 年の約 95% となった。これは 1989 年 7 月以降の生産・消費量を 1986 年比 100% 以下とする規制スケジュールとよく対応している。1989 年以降放出量は減少しているが、1993、1994 年はそれぞれ 1986 年比約 60% (CFC-12)、50% (CFC-11) であり、生産量は 1994 年から 25% 以下とする規制目標にほぼ沿って削減されているのに対し (AFEAS がまとめた各企業の生産量は、1994 年は 1986 年の基準量に対して CFC-12 は 34%、CFC-11 は 17% となっている<sup>80)</sup>)、放出量の削減は遅れている。ただし 1994 年は解析を行った期間の端に当たるため、今後の大気中濃度の経年変化を用いて再計算により検討する必要がある。

CFC-113 (Fig. 3-22、寿命 85 年での計算結果) は解析を行った期間が短いことなどにより精度が他の場合ほど良くないと考えられるが、1988～1989 年以降、毎年約 30% ずつ減少していることがわかった。

$\text{CH}_3\text{CCl}_3$  (Fig. 3-23、寿命 4.2 年での計算結果) の放出量は 1989 年までは年約 3% ずつ増加していたが、1990 年から減少し、規制の基準とされた 1989 年の値に対して 1993 年は約 50%、1994 年は約 25% まで減少した。規制スケジュールでは 1994 年に 50% 以下とすることが定められていたことと比較すると、かなり速いペースで削減されたと言える。この原因としては、回収・再利用されるようになったこと、あるいは代替品への転換が進んだことなどが可能性として考えられる。

### 3-6-2 2-ボックスモデル

北半球 (n)、南半球 (s) の大気をそれぞれ一つのボックスとみなし、各半球内の緯度方向、経度方向の気体の分布が均一であると仮定すると、物質収支は次式で表される<sup>49)</sup>。



$$\frac{dC_n}{dt} = \frac{2\gamma f}{n_a} E - \frac{C_n}{\tau} - \frac{C_n - C_s}{\tau_{ns}} \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{2(1-\gamma)f}{n_a} E - \frac{C_s}{\tau} + \frac{C_n - C_s}{\tau_{ns}} \quad (3.4)$$

$C_n, C_s$  : 北半球、南半球の地表における平均濃度（バックグラウンド濃度）

$E$  : 年間の全球放出量

$\gamma$  : 北半球における年放出量と  $E$  の比

$f$  : 地表濃度と全球濃度の比

$n_a$  : 大気の総質量

$\tau$  : 大気中寿命

$\tau_{ns}$  : 南北両半球間の大気交換の時定数

(3.3)、(3.4)式中の左辺は濃度の年増加率を、右辺第一項は放出による増分を、第二項は大気中での分解による減少を、第三項は南北間の大気交換による増加または減少をそれぞれ表している。なお、 $\tau_{ns}$  は次式で定義され、放出が0になったとき南北間の濃度差が  $1/e$  になるまでに要する時間は  $\tau_{ns}/2$  である<sup>40</sup>。

$$\tau_{ns} = (M_n - M_s) / \Phi \quad (3.5)$$

$M_n, M_s$  : 北半球、南半球の対象成分の総質量

$\Phi$  : 赤道を介した正味のフラックス

ただし本研究では、北半球、南半球の濃度をそれぞれ北海道（42-45°N）、南極昭和基地（69°S）における濃度で代表し、各半球内での緯度勾配を無視していることから、(3.5)式の右辺の分子がみかけ上大きくなり、低緯度

における観測結果を用いて各半球内での平均濃度を使用した場合と比較して  $\tau_{ns}$  は大きくなると考えられる。

(3.3)、(3.4)式の $\gamma$ は生産量を報告している企業の北半球および南半球における販売実績 (AFEAS による、ただし 1993 年以降は統計がない)<sup>80</sup> から推定し、一定 ( $=0.95$ 、Elkins ら<sup>49</sup> もこの値を用いている) とみなした。f.  $n_a$  は 1-ボックスモデルの場合と同じ値を用いた。1-ボックスモデルにより  $\tau$  と  $E$  が推定されたので、任意の  $\tau_{ns}$  に対して (3.3)、(3.4)式により南北の濃度を 1 年毎に計算し、観測値と比較した。結果を Fig. 3-24~Fig. 3-27 に示す。ただし、(3.3)、(3.4)式だけでは濃度の初期条件が与えられていないため、AFEAS<sup>80</sup> または Midgley ら<sup>79</sup> の統計値を利用して、濃度 0 の年 (CFC-12 は 1931 年、CFC-11 は 1938 年、CFC-113 は 1944 年、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  は 1951 年) から順に計算を行った。 $E$  の統計値には 3% 程度の誤差 ( $1\sigma$ ) があり、計算結果の誤差は主にこの誤差に起因する。1 年毎に計算を繰り返す行うため、年を経るに従ってこの誤差は大きくなる。

### 3-6-2-1 CFC-12 (Fig. 3-24)

$\tau_{ns}$  が 1.2~2.4 年の場合に計算結果は観測値をほぼ満足に再現した。観測値をフィッティングした直線 (Fig. 3-13 参照) の式から計算される濃度と、2-ボックスモデルから計算される濃度との差の平方和が最小となるのは  $\tau_{ns} = 1.8$  年のときであった。

北半球の 1979~1982 の計算値が観測値よりやや大きくなったのは、1979 年以前の放出量の不確かさが原因となっている可能性がある。1-ボックスモデルにより 1980 年代以降については放出量は AFEAS の統計値の約 1.2 倍であることが推定できたが (3-6-1-1 参照)、それ以前の放出量については他に信頼できるデータがなく、AFEAS のデータをそのまま利用する、または適当な係数をかけて補正する方法を採らざるを得ない。ここでは

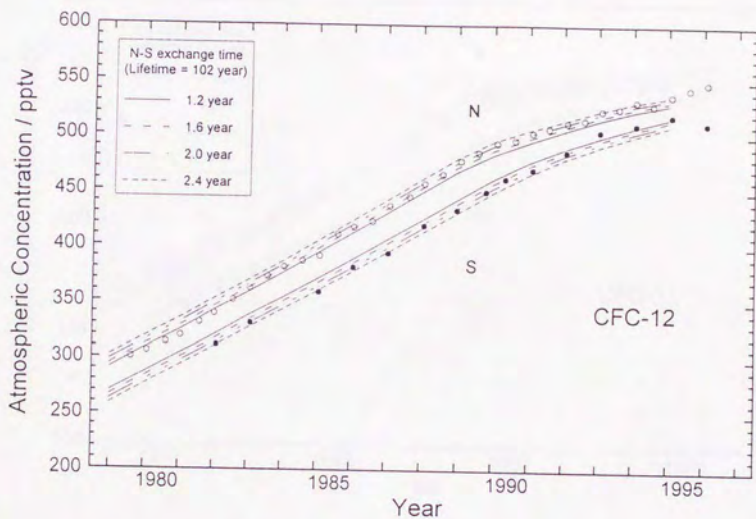


Fig. 3-24. Atmospheric concentrations of CFC-12 in the mid-latitude Northern Hemisphere (N) and Southern Hemisphere (S) calculated using 2-box model.

Open and closed circles show concentrations observed in Hokkaido and Antarctica, respectively.



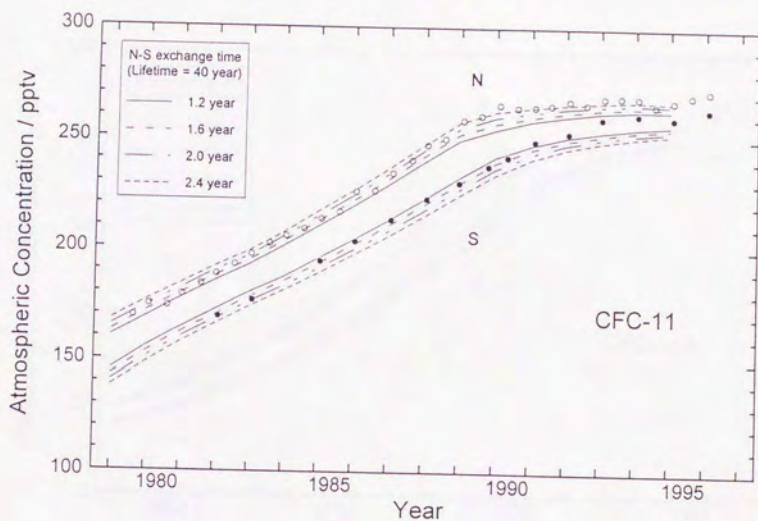


Fig. 3-25. Atmospheric concentrations of CFC-11 in the mid-latitude Northern Hemisphere (N) and Southern Hemisphere (S) calculated using 2-box model.

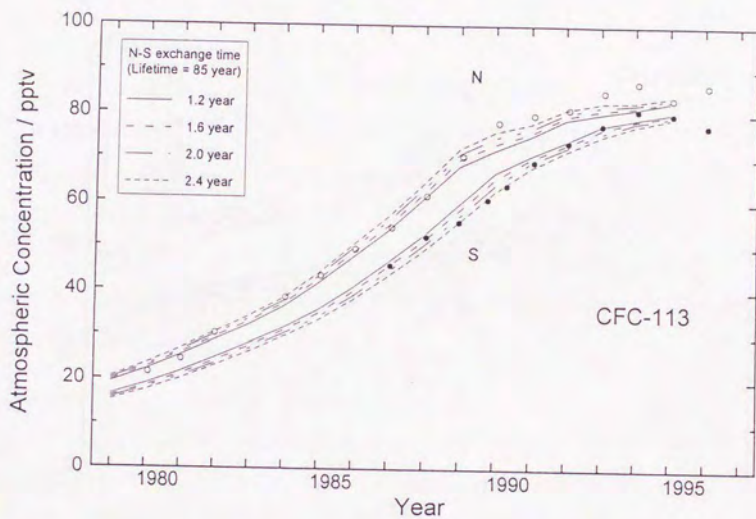


Fig. 3-26. Atmospheric concentrations of CFC-113 in the mid-latitude Northern Hemisphere (N) and Southern Hemisphere (S) calculated using 2-box model.

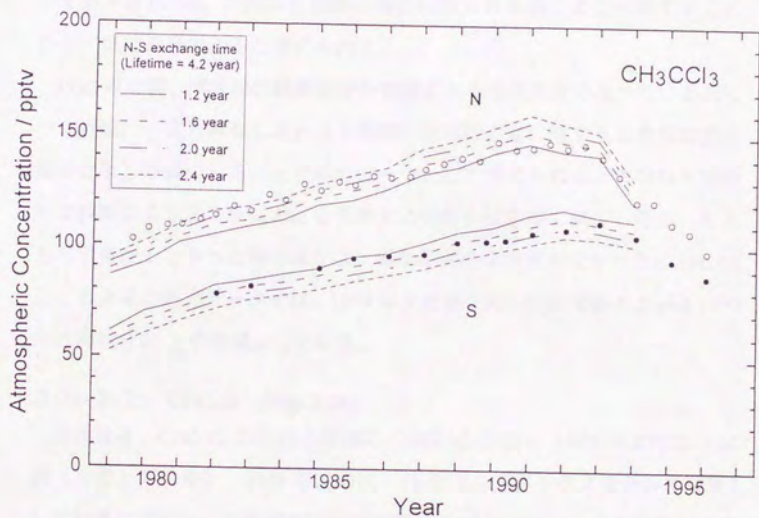


Fig. 3-27. Atmospheric concentrations of CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> in the mid-latitude Northern Hemisphere (N) and Southern Hemisphere (S) calculated using 2-box model.



Cunnold ら<sup>48</sup>が示した、AFEAS の統計値と Fisher ら<sup>86</sup>による（報告されていない生産についても考慮した）推定値を比較し、AFEAS の値を 1970 年までは 1.05 倍、1971 年以降は 1.2 倍して計算を行った。したがって 1980 年付近のモデル計算値は過去の放出量の補正係数をどの時点で変えるかに依存しやすい。しかしこの方法は、後で示すように、観測値との比較によって推定される  $\tau_{ms}$  が他の化合物の場合に得られる値とよく一致することから、ほぼ妥当であると考えられる。

1992 年以降、南半球の観測値が計算値よりもやや大きくなっている点については、一定とみなした  $\gamma$ （1 年間の全球放出量に対する北半球の放出量の比率）が減少したことが原因の一つとして考えられる。すなわち国際的な規制により北半球における使用および放出は急激に減少したが、もともと消費が少なかった南半球では大幅な削減の必要性がなかった。AFEAS による企業の販売データでは、1989 年までは 0.93~0.95 であった  $\gamma$  は 1990 年以降約 0.91 とやや減少している。

### 3-6-2-2 CFC-11 (Fig. 3-25)

放出量を、CFC-12 の場合と同様に、AFEAS の値を 1970 年までは 1.02 倍（文献との比較）、1971 年以降は 1.13 倍（1-ボックスモデルの結果）して計算に用いた。計算値が実測値に最も近づくのは  $\tau_{ms} = 1.7$  年のときであり、CFC-12 の場合とほぼ一致した。

### 3-6-2-3 CFC-113 (Fig. 3-26)

3-6-1-3 で述べたように統計放出量は過大評価となっている可能性があるため、1987 年以降は本研究の 1-ボックスモデル（寿命を 85 年とする）による計算値を、1986 年以前は AFEAS の統計値を 1.05 倍（1987 年の 1-ボックスモデルによる計算値と AFEAS の値との比を利用）した値を、それぞれ計算に用いた。この化合物の場合は  $\tau_{ms} = 2.0$  年のとき計算値は統

計値に近い値となった。しかし、1990 年以降、特に北半球で観測値が計算値を上回っている。精度に多少問題のある 1-ボックスモデルの計算結果をそのまま用いたことや、一定と仮定した  $\gamma$  の年による変化などが原因として考えられる。

#### 3-6-2-4 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ (Fig. 3-27)

この化合物については、Midgley ら<sup>79</sup>が推定した放出量をそのまま用いてモデル計算を行った。 $\tau_{\text{res}} = 1.7$  年のときに計算値は統計値に近い値となった。

#### 3-6-2-5 まとめ

2-ボックスモデルを用いて 3 種の CFC および  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  の大気中平均濃度の経年変化を計算し、観測値と比較した結果、南北両半球間の大気交換の時定数  $\tau_{\text{res}} = 1.7$  年のときに両者がよく一致することがわかった。この値は低緯度における観測や、3 次元モデル計算によって得られた他の文献値 (0.7~1.2 年)<sup>14, 40, 49</sup> よりも大きい。既に述べたように、南北それぞれの半球において、南極、北海道の値を代表として用いて半球内の濃度とした場合、みかけ上の北半球中高緯度と南極との間での大気の交換に関する時定数が得られると考えられる。