

学 位 論 文

大気中における代替フロン等の超微量ハロカーボン類  
の分布と変動および挙動に関する研究

平成10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

白井 知子

①

学 位 論 文

大気中における代替フロン等の  
超微量ハロカーボン類の  
分布と変動および挙動に関する研究

平成10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

白井 知子

# 目次

図目次

表目次

序	1
1. 研究の背景	
1-1 フロンとは	4
1-2 大気中フロンの環境への影響	6
1-2-1 CFC による成層圏オゾン層破壊	
1-2-2 成層圏オゾン層破壊の影響	
1-2-3 地球温暖化への影響	
1-3 フロンの規制と代替フロンの開発	8
2. 実験方法 — 分析法の確立	
2-1 測定装置	13
2-1-1 試料導入系	
2-1-2 GC/MS (ガスクロマトグラフ/質量分析計)	
2-1-3 PC による装置の制御・データ処理	
2-2 試料の導入	16
2-2-1 低温濃縮・脱水法	
2-2-2 cryofocusing method	
2-3 GC 条件	18
2-4 MS 条件	19
2-4-1 MS 検出器	
2-4-2 測定モード	
2-5 測定操作	24
2-6 濃度較正	27
2-6-1 試料調整用真空ラインの作製	
2-6-2 希釈容器のコンディショニング	
2-6-3 一次標準試料の調製	
2-6-4 二次標準試料	
2-7 分析精度・確度	29
2-7-1 精度	
2-7-2 確度	

3. 試料採取法	
3-1 対流圏大気試料	32
3-1-1 試料容器の製作	
3-1-2 試料採取準備	
3-1-3 サンプルング地点 — バックグラウンド濃度とは —	
3-1-4 サンプルング	
3-2 成層圏大気試料	39
3-2-1 クライオジェニックサンプルング法	
3-3 保存試料中の安定性	43
4. 代替フロンの大気中濃度の経年変化	
4-1 序	46
4-2 測定条件とデータ処理	48
4-2-1 測定条件の統一	
4-2-2 データの評価	
4-3 測定結果	49
4-4 2-box モデル計算	53
4-5 観測結果への考察	55
4-5-1 HFC-134a	
4-5-2 HCFC-141b	
4-5-3 HCFC-142b	
4-5-4 代替フロンの大気中への放出について	
4-6 都市部における代替フロン濃度	65
5. ハロカーボン類の高度分布	
5-1 序	67
5-2 大気球による成層圏大気試料採取実験	67
5-2-1 三陸における大気球実験	
5-2-2 キルナにおける大気球実験	
5-2-3 南極における大気球実験	
5-3 成層圏大気試料測定	72
5-4 緯度や季節の異なるデータ解析における検討事項	75
5-4-1 対流圏界面高度の緯度変化	
5-4-2 気圧高度による比較	
5-4-3 等温位面解析	
5-4-4 子午面循環	

5-5	三陸、キルナ、南極におけるハロカーボン類の高度分布	82
5-5-1	三陸上空におけるハロカーボン類の高度分布	
5-5-2	キルナ上空におけるハロカーボン類の高度分布	
5-5-3	南極昭和基地上空におけるハロカーボン類の高度分布	
5-6	三陸、キルナ、南極上空における高度分布から見た 大気の大循環	105
5-6-1	冬の極域における大気の断熱圧縮および下降の効果	
5-6-2	子午面循環の南北半球、季節による違い	
6.	ハロゲン化メチルの大気中濃度測定	
6-1.	序	108
6-2.	測定と定量	109
6-3.	ハロゲン化メチルのステンレス容器中での安定性	109
6-3-1	序	
6-3-2	対流圏大気試料容器中での安定性	
6-3-3	ブランク実験	
6-3-4	ステンレス由来の汚染	
6-3-5	対策法の検討	
6-3-6	成層圏試料容器	
6-4.	ハロゲン化メチル類の大気中濃度	124
6-4-1	試料容器中の安定性と大気中濃度測定	
6-4-2	北海道および沖縄におけるハロゲン化メチル濃度	
6-4-3	季節変動	
6-4-4	森林火災によるハロゲン化メチルの放出	
6-5.	ハロゲン化メチル類の高度分布	131
6-5-1	観測されたハロゲン化メチル類の高度分布	
6-5-2	観測されたハロゲン化メチル類の高度分布の解釈	
	結び	143
	参考文献	145
	謝辞	

## 図目次

Figure 1-1. Annual production of fluorocarbons .....	10
Figure 1-2. Phase out schedule of HCFCs .....	12
Figure 2-1. Schematic diagram of the analytical system .....	14
Figure 2-2. Mass chromatogram of a typical remote air sample .....	25
Figure 3-1. Sampling canisters .....	33
Figure 3-2. Locations for tropospheric atmospheric sampling .....	38
Figure 3-3. Locations of the balloon launching stations .....	40
Figure 3-4. Schematic diagram of the balloon-borne cryogenic sampler .....	41
Figure 3-5. Flight train of the balloon system .....	42
Figure 3-6. Observed concentrations ratio of methyl chloride and HCFC-22 relative to CFC-12 in atmospheric sample stored in the stainless steel canister .....	45
Figure 4-1. Observed atmospheric concentrations of HFC-134a in the northern hemisphere and the southern hemisphere, and their global average .....	50
Figure 4-2. Observed atmospheric concentrations of HCFC-141b in the northern hemisphere and the southern hemisphere, and their global average .....	51
Figure 4-3. Observed atmospheric concentrations of HCFC-142b in the northern hemisphere and the southern hemisphere, and their global average .....	52
Figure 4-4. Total sales of HFC-134a by category in the world .....	56
Figure 4-5. Total sales of HCFC-141b by category in the world .....	58
Figure 4-6. Total sales of HCFC-142b by category in the world .....	60
Figure 4-7. Observed atmospheric concentrations of HCFC-142b by UT and NOAA ..	61
Figure 4-8. Total sales and estimated release of HCFC-142b .....	63
Figure 4-9. Cumulative emissions of CFC substitute for each use category .....	64
Figure 4-10. Relationship between emissions in Japan and excess concentrations of HCFCs and HFC in Tokyo .....	66

Figure 5-1. Seasonal variation of wind direction and speed over Sendai .....	69
Figure 5-2. Trajectory of the balloon launched from Sanriku on 30 May, 1997 .....	70
Figure 5-3. Trajectory of the balloon launched from Sanriku on 3 September, 1998 .....	71
Figure 5-4. Trajectory of the balloon launched from Kiruna on 22 February and 18 March, 1997 .....	73
Figure 5-5. Trajectory of the balloon launched from Syowa station on 3 January, 1998 .....	74
Figure 5-6. Temperature profiles recorded by rawin sonde .....	77
Figure 5-7. Pressure profiles recorded by rawin sonde .....	78
Figure 5-8. Potential temperature profiles calculated based on the rawin sonde data ..	80
Figure 5-9. Schematic cross section of transport in the stratosphere .....	81
Figure 5-10. Vertical profiles of halocarbons over Sanriku on 30 May, 1997 .....	83
Figure 5-11. Vertical profiles of halocarbons over Sanriku on 3 September, 1998 ...	84
Figure 5-12. Vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 22 February, 1997 .....	85
Figure 5-13. Vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 18 March, 1997 .....	86
Figure 5-14. Vertical profiles of halocarbons over Syowa station on 3 January, 1998 ..	87
Figure 5-15. Vertical profiles of halocarbons over Sanriku on 30 May, 1997 (plotted versus pressure) .....	88
Figure 5-16. Vertical profiles of halocarbons over Sanriku on 3 September, 1998 (plotted versus pressure) .....	89
Figure 5-17. Vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 22 February, 1997 (plotted versus pressure) .....	90
Figure 5-18. Vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 18 March, 1997 (plotted versus pressure) .....	91
Figure 5-19. Vertical profiles of halocarbons over Syowa station on 3 January, 1998 (plotted versus pressure) .....	92
Figure 5-20. Vertical profiles of halocarbons over Sanriku on 30 May, 1997 (plotted versus potential temperature) .....	93
Figure 5-21. Vertical profiles of halocarbons over Sanriku on 3 September, 1998 (plotted versus potential temperature) .....	94

Figure 5-22. Vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 22 February, 1997 (plotted versus potential temperature) .....	95
Figure 5-23. Vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 18 March, 1997 (plotted versus potential temperature) .....	96
Figure 5-24. Vertical profiles of halocarbons over Syowa station on 3 January, 1998 (plotted versus potential temperature) .....	97
Figure 5-25. Absorption cross sections of halocarbons .....	99
Figure 5-26. Vertical eddy diffusion coefficient based on the observed profile of CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O, and one-dimensional model calculation .....	100
Figure 5-27. Potential vorticity on 475K isentropic level .....	104
Figure 6-1. Response ratio of HCFC-22 and methyl chloride to CFC-12 during storage in different canisters .....	111
Figure 6-2. Growth of methyl halides in blank a sample when the canister was heated at 110°C .....	114
Figure 6-3. Growth of methyl halides in a blank sample when the canister was heated at 200°C .....	115
Figure 6-4. Growth of methyl halides in several balance gases .....	120
Figure 6-5. Concentrations of methyl halides standard mixture in the canister .....	121
Figure 6-6. Observed mixing ratios of methyl halides at remote sites in Japan .....	126
Figure 6-7. Vertical profiles of methyl halides over Sanriku on 30 May, 1997 .....	132
Figure 6-8. Vertical profiles of methyl halides over Sanriku on 3 September, 1998 ...	133
Figure 6-9. Vertical profiles of methyl halides over Kiruna on 22 February, 1997 ...	134
Figure 6-10. Vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 18 March, 1997 .....	135
Figure 6-11. Vertical profiles of halocarbons over Syowa station on 3 January, 1998 .	136
Figure 6-12. Calculated loss rates for methyl halides .....	138
Figure 6-13. Calculated vertical profiles for methyl halides .....	139
Figure 6-14. Dynamical aspects of stratosphere-troposphere exchange .....	142

## 表目次

Table 1-1. Major CFCs, HCFCs, HFCs, and halons .....	5
Table 1-2. Global Warming Potentials of CFCs, HCFCs, and HFCs .....	9
Table 2-1. Selected monitored ions for measured halocarbons .....	23
Table 2-2. Precision and detection limit of the analytical system .....	30
Table 4-1. Reported observations of HFC-134, HCFC-141b, HCFC-142b .....	47
Table 6-1. Reported observations of methyl halides .....	127
Table 6-2. Methyl halide emissions from Indonesian forest fires .....	131

## 序.

人間活動に伴う放出による大気中微量成分の濃度変化は、成層圏オゾン層破壊や地球温暖化など地球環境全体に影響を及ぼしている。1985年に南極上空で発見されたオゾンホールは、年々増大し続け、近年では北極上空でも観測されるようになり、日本など中緯度も含め地球全体で成層圏オゾンの減少が観測されている。1974年に米国カリフォルニア大学のF. S. RowlandとM. J. MolinaがCFCによる成層圏オゾン層破壊の仮説を発表して以来、1970年代の終わりから成層圏オゾン層破壊物質の国際的な規制への動きが始まり、1985年には「オゾン層保護条約」が採択された。その後、1987年の「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」に基づいて、1989年より国際的に特定フロン類の生産・消費量の規制が開始され、さらにその後の同議定書締約国会議による規制強化を経て、CFC類(Chlorofluorocarbons)の生産は先進国では1995年末で全廃された。

特定フロンの規制に伴い、工業界はオゾン破壊効果の小さい代替フロンの開発に取り組み、分子中に水素原子を含んでおり対流圏内でOHラジカルと反応して分解しやすく、成層圏オゾン層への影響が少ないとされるHCFC類(hydrochlorofluorocarbons)、分子中に塩素原子を含まずオゾン層に影響を及ぼさないHFC類(hydrofluorocarbons)などの代替品を開発した。しかし、HCFCは小さいながらも成層圏オゾン層を破壊効果を持つため、1992年の第4回モントリオール議定書締約国会議(於コペンハーゲン)において、1996年の規制開始および2030年全廃が決定され、1995年の第7回モントリオール議定書締約国会議(於ウィーン)において2020年全廃へ前倒しされた。また、HFCについても温暖化ガスとして、「気候変動に関する国際連合枠組条約京都議定書」(1997)により規制されることが決定した。

一方、二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素などの主な温暖化ガスは、天然にも大きな発生源を持ち、その発生源や消失量が不確実な上、人為起源の放出も

化石燃料の燃焼、森林の伐採など規制が困難なため、地球温暖化への対応は遅れている。成層圏オゾン層を破壊するハロカーボン類は一方で温暖化ガスでもあり、対流圏における温暖化ガスの増加のもたらす成層圏温度の低下が成層圏オゾン破壊の促進に繋がるなどの指摘もあり、成層圏オゾン層破壊と対流圏温暖化効果とは相互に影響を及ぼしあっている。近年、人間活動に起因するエアロゾルの増加による放射強制力の低下が温暖化を緩和する効果も含め、気候への影響を見積もる努力がなされているが、依然として未解明の点が多い。

このように、様々な要素が複雑に影響し合っている地球規模の環境問題の解明には、全地球的な観測が不可欠であり、人工衛星観測や気象モデル計算が行われている。しかし、成層圏・対流圏循環の化学・力学過程は、全球で一様でなく局所的な動きの組み合わせで成り立っているため、衛星による観測だけでは不十分である。地上、航空機、気球などで大気を採取し、GCなどにより地上で分析する手法は、衛星観測などに比べ、分析の感度や精度が高く、細かい空間分解能での試料採取も可能であり、微量成分や比較的規模の小さい現象を捉えるのに有効である。この手法は気象条件や観測地点などに制約があり、広範囲に渡り連続的に測定するには適さないが、定常的な観測と系統的な解析を行うことにより、空間的・時間的に幅広い情報を得ることが可能である。

本研究では、成層圏オゾン層破壊および地球温暖化など、地球環境に大きな影響を及ぼす大気中微量ハロカーボン類のガスクロマトグラフ (GC) / 質量分析計 (MS) による精密測定法を開発し、過去に採取して保存されてきた大気試料や、新たに採取された種々の緯度の成層圏大気試料など様々な試料を分析し、これらのハロカーボン類の全球規模での大気中濃度の分布や変動および環境中での挙動の解明を試みた。

中でも、近年使用量が急増している代替フロン中のHFC-134a、HCFC-141bおよびHCFC-142bの極めて低いバックグラウンド濃度の検出に成功し、北海道および南極において採取し保存している対流圏大気試料を分析して、過去十数年にわたる南北両半球ならびに全球平均における対流圏大気中濃度の経年変化および年増加率を明らかにしたことは、地球温暖化防止への社会的関心の高まりと

あいまって、社会的にも大きな意味を持つことになった。また、これらは完全な人工物質であるため、生産統計値を用いて見積もられた放出量を用いて計算した大気中濃度と観測された大気中濃度とを比較し、そのずれから現在の放出量の推定値に問題があることを指摘した。これらの観測を継続することは、将来の動向の予測にも大きく貢献すると期待される。

また、本研究では、1997年から1998年にかけて、三陸大気球実験場およびスウェーデン・キルナ、南極昭和基地において、大気球搭載クライオジェニックサンプラーにより採取された成層圏試料を分析し、種々の緯度におけるハロカーボン類の大気中濃度の高度分布を明らかにした。

大気中ハロカーボン類の成層圏における高度分布は、大気の運動と光化学反応の効果のバランスによって支配されている。地表でのみ発生し、大気中での反応、消滅過程の限られているハロカーボン類は、大気の輸送過程のトレーサーとして非常に有効である。本法では、CFC-12、CFC-11、CFC-113、CFC-114（およびCFC-114a）などの特定フロン類や、Halon-1211などのハロン類、およびHCFC-22、HCFC-142bなどの代替フロン類などの完全な人工起源物質の他、天然にも発生源を持つ塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチルなどのハロゲン化メチル類など大気中挙動の大きく異なる化合物の同時測定により、化合物間の相関などからも有用な情報を得ることができた。

成層圏・対流圏大気の循環過程については、これまで主として、長時間の平均を捉えるオイラー的解析による力学的な理解が進められてきた。近年、空気塊の動きを追跡するラグランジュ解析も進められるようになったが、物質輸送の面からはまだ解明されていない部分が多い。観測されたハロカーボン類の高度分布からは、リモート・センシングやモデル計算では得られない成層圏・対流圏大気循環の微細構造についての情報が得られた。今後は、さらに、観測された高度分布から各化合物の光化学時定数を計算し、輸送過程における紫外線被曝量を見積もり、空気塊の輸送経路と輸送の時定数を明らかにすることで、より定量的な大気循環過程の解明に繋げることができると考えられる。

## 1. 研究の背景

### 1-1. フロンとは

フロンという名称は、フッ素、塩素などを含むハロゲン化炭化水素類の日本特有の名称であり、クロロフルオロカーボン (chlorofluorocarbon, CFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン (hydrochlorofluorocarbon, HCFC)、ハイドロフルオロカーボン (hydrofluorocarbon, HFC) など多くの種類がある。世界的には「CFC」のように略称が使用されることが多い。また、フロン類のうち、臭素を含むものは国際的にもハロン (halon) と呼ばれる。

フロンは、1928年に米国のゼネラル・モーターズ社のT. Midgleyによって初めて合成された。一般的に、四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) やクロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ ) などのクロロカーボンの塩素を触媒の存在下にフッ素化することにより製造する。フッ素源には螢石 ( $\text{CaF}_2$ ) に濃硫酸を反応させて製造した無水フッ化水素が用いられる。フロンは低毒性、化学的・熱的安定性、不燃性、非腐食性、選択的溶解性などのほか、高揮発性である一方、加圧によって液化しやすい、表面張力が小さいなどの特徴から、冷媒、発泡剤、エアゾル噴射剤などの多くの分野で急速に使用が広がった。また、ハロンはもともと軍事用に開発され、消火剤として広く用いられるようになった。Table 1-1 に主なフロンの性質と用途を示す。

---

フロンの工業使用の増加に伴い、多くの種類のあるフロンを区別できるよう米国の冷凍空調暖房学会によりフロンの冷媒番号 (ASHRAE Standard 34) が決められた。これらの番号は、1の位の数字が分子中のフッ素の数、10の位の数字が水素数に1を加えた数、100の位の数字が炭素数から1を差し引いた数に対応する。さらに異性体がある場合は、分子の対称性の順に、1の位の数字の後に添字を付けて区別する (最も対称性が高い異性体には添字を付けず、2番目以降、a, b, ... と付ける)。

Table 1-1. Major CFCs, HCFCs, HFCs, and halons

Compound	Chemical Formula	b.p.(°C)	Atmospheric Lifetime (years)	*ODP (CFC-11=1)	Use
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	23.8	50	1.0	Foaming agent Aerosol propellant
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-30.0	102	0.95	Refrigerant Foaming agent Aerosol propellant
CFC-113	CCl <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	47.6	85	0.8	Solvent Degreasing agent
CFC-114	CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	3.77	300	1.0	Aerosol propellant
CFC-114a	CCl <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	3.6		1.0	Aerosol propellant
CFC-115	CClF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-39.1	1700	0.6	Refrigerant
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	-40.8	13.3	0.055	Refrigerant Foaming agent Aerosol propellant
HCFC-123	CHCl <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	27.5	1.4	0.02	Refrigerant Foaming agent
HCFC-124	CHClFCF <sub>3</sub>	-12.0	5.9	0.022	Refrigerant Foaming agent
HCFC-141b	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	32.3	9.4	0.11	Foaming agent Solvent Degreasing agent
HCFC-142b	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	-9.22	19.5	0.065	Refrigerant Foaming agent Aerosol propellant
HCFC-225ca	CHCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	51.1	2.5	0.025	Solvent
HCFC-225cb	CHClFCF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	56.1	6.6	0.033	Solvent
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	-82.1	264	0	Refrigerant
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-51.7	5.6	0	Refrigerant
HFC-125	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-48.5	32.6	0	Refrigerant
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	-25.9	14.6	0	Refrigerant Foaming agent Aerosol propellant
HFC-143a	CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	-47.4	48.3	0	Refrigerant
HFC-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	-25.0	1.5	0	Refrigerant
Halon-1301	CBrF <sub>3</sub>	-57.8	65	10.0	Fire extinguisher
Halon-1211	CBrClF <sub>2</sub>	-3.9	20	5.1	Fire extinguisher

\*ODP (Ozone Depletion Potential) :

A quantity describing the extent of ozone depletion calculated to arise from the release to the atmosphere of 1 kg of a compound relative to the ozone depletion calculated to arise from a similar release of CFC-11. The calculation is an integration of all potential effects on ozone over the whole time that traces of the compounds could remain in the atmosphere.

## 1-2. 大気中フロンの影響

### 1-2-1 CFCによる成層圏オゾン層破壊

1970-73年、英国のJ. Lovelockは自ら開発した電子捕獲型検出器 (electron capture detector, ECD) を用いてCFC-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) とCFC-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) の大気中濃度を測定し、発生源から遠く離れた南半球まで広くフロンが分布していることを示した (Lovelock 1971, 1973)。この結果を知った米国カリフォルニア大学のF. S. RowlandとM. J. Molinaは、大気中のフロンの除去過程についての研究を始め、1974年にCFCによる成層圏オゾン層破壊の仮説を発表した (Molina and Rowland 1974)。CFCは対流圏では光分解せず、雨にも溶けず、酸化反応も受けないため、そのまま蓄積し、拡散により何年もかかって成層圏へ到達する。成層圏中部まで達すると、そこで短波長の紫外線の照射を受けて光分解し、遊離した塩素原子の連鎖反応により成層圏オゾンを破壊するとの考えである。成層圏オゾン層破壊の中心となるのは、以下に示すClOxサイクルをはじめとする塩素・臭素原子およびその酸化物の活性ラジカルとの連鎖反応である。



1980年代半ば以降、実際にCFCによる成層圏オゾン層破壊が進行していることを裏付ける観測が相次いで報告された。1982年に日本の南極観測隊の忠鉢が、南極の春に成層圏オゾン密度が著しく減少していることを観測し、1984年の国際会議で発表した。1985年には、英国のJ. C. Farmanが、春の成層圏オゾンが年々減少している傾向をフロン濃度増加と関連付けて「Nature」に発表した。それを受けた米国航空宇宙局 (NASA) が過去の衛星観測 (TOMS) のデータを再調査したところ、南極上空のオゾンが1980年代に入って毎年春に著しく減少していることがわかり、それらのオゾン分布画像から、その後「オゾンホール」と呼ばれるようになった。

衛星によるオゾン観測データから、その後、全地球的なオゾン量の減少傾向が明らかになり、オゾンホールは、近年になって、北極上空でも出現するようになった。

#### 1-2-2 成層圏オゾン層破壊の影響

太陽紫外線のエネルギーは大きくUV-A、UV-B、UV-Cの3つの波長領域に分けられる。UV-A(波長400~320nm)は大気中の分子にほとんど吸収されず、地表に到達する。UV-C(波長280nm以下)は、酸素分子によって吸収され、高度40~50kmまでしか到達しない。UV-Cの一部により酸素分子が分解されて生じた酸素原子が別の酸素分子と反応してオゾンが生成し、生成したオゾンにより大部分のUV-Bが吸収されている。

このように、地表に到達するUV-B量は成層圏オゾン層によって大きく削減されている。UV-Bは生物に有害なため、成層圏オゾン層破壊が進み、UV-Bの地表への到達量が増加すると、皮膚癌や白内障の増加など人体への悪影響のほか、動植物も含めた生態系全体に重大な影響があると考えられる。また、オゾンは紫外線を吸収して成層圏の重要な熱源となっているため、オゾン量の減少により成層圏の温度分布が変化し、気候変動に繋がる可能性がある。

#### 1-2-3 地球温暖化への影響

可視光として地表に到達して吸収された太陽エネルギーは、赤外光として地表から上空へと放射されるが、大気中分子がこれを吸収し、再び放射することにより地球の気温を高める働きがある。この温室効果をもたらす大気中成分は温室効果ガスと呼ばれ、二酸化炭素や水蒸気、メタン、一酸化二窒素、フロンなどがある。フロンの大気中濃度は二酸化炭素やメタンなど他の温室効果気体に比べはるかに低いが、フロンの吸収する赤外線の波長は他の温室効果ガス(特に二酸化炭素)との重なりが少ないため、単位重量あたりでは地球温暖化への寄与は数千倍にも達し、著しく大きい。地球温暖化効果は気体分子の赤外吸収能と大気中寿命から見積もられ、フロンでは、GWP(地球温暖化係数)が

指標となる。これは、一定質量のフロンを大気中に放出した際にもたらす温暖化効果を、CO<sub>2</sub>を基準として相対的に表したものである。モデル計算の方法により多少結果が異なるが、IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) により算出されたGWPをTable 1-2 に示す。

### 1-3. フロンの規制と代替フロンの開発

成層圏オゾン層破壊への取り組みは国連環境計画 (UNEP) が中心となって進められ、「オゾン層保護のためのウィーン条約」が1985年に26カ国間で調印された (1988年に発効)。1987年には、同条約に基づく具体的なフロン規制のスケジュールを定めた「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、1989年7月から、世界のフロン消費量の82%を占める29カ国と欧州共同体 (EC) の批准を得て、国際的なフロンの生産規制が始まった。当初、規制対象物質は特定フロンと呼ばれるCFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、CFC-115と、ハロン (halon-1211、halon-1301、halon-2402) の8種類のみであったが、その後、ロンドン (1990年)、コペンハーゲン (1992年) における締約国会議における規制強化により、18種類に増加した。規制スケジュールも前倒しされ、1993年1月からハロン、1996年1月からCFCとCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>およびCCl<sub>4</sub>の生産が先進国において全廃された。

モントリオール議定書による特定フロンの規制に伴い、各国の関連企業の間で代替物質、代替技術の開発が進んだ。中でもCFC類の化学的特長を備え、かつ成層圏オゾンへの影響が抑えられたフロン系の代替物質が最も早く市場に出回るようになった。それらは特定フロンと区別して代替フロンと呼ばれており、その代表的なものはHFC類とHCFC類である。分子内に塩素原子を含まないHFC類はオゾン層を全く破壊しない。また、HCFC類は塩素原子を含むが水素原子も含むため対流圏で分解しやすく、成層圏へ到達する割合が小さいため、オゾン層破壊効果は小さい。代替フロンとして使用される主なHCFC類およびHFC類をTable 1-1 に示した。また、Figure 1-1 に、AFEAS<sup>4)</sup>によりまとめられた世界のフロン生産量の推移を示す。産業界におけるCFCの生産削減と、これらの代

Table 1-2. Global Warming Potentials of CFCs, HCFCs, and HFCs

Compound	Chemical Formula	Estimated Atmospheric Lifetime (years)	GWPs ( at time horizons of ) CO <sub>2</sub> = 1		
			20 years	100 years	500 years
CFC-11 (a)	CCl <sub>3</sub> F	50	5000	4000	1400
CFC-12 (a)	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	102	7900	8500	4200
CFC-113 (a)	CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	85	5000	5000	2300
CFC-114 (a)	CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	300	6900	9300	8300
CFC-115 (a)	CClF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1700	6200	9300	13000
HCFC-22 (a)	CHClF <sub>2</sub>	13.3	4300	1500	520
HCFC-123 (a)	CHClFCClF <sub>2</sub>	1.4	300	93	29
HCFC-124 (a)	CHClFCF <sub>3</sub>	5.9	1500	480	150
HCFC-141b (a)	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	9.4	1800	630	200
HCFC-142b (a)	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	19.5	4200	2000	630
HCFC-225ca (a)	CHCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	2.5	550	170	52
HCFC-225cb (a)	CHClFCF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	6.6	1700	530	170
HFC-23 (b)	CHF <sub>3</sub>	264	9100	11700	9800
HFC-32 (b)	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5.6	2100	650	200
HFC-43-10mee(b)	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	17.1	3000	1300	400
HFC-125 (b)	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	32.6	4600	2800	920
HFC-134a (b)	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	14.6	3400	1300	420
HFC-143a (b)	CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	48.3	5000	3800	1400
HFC-152a (b)	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	1.5	460	140	42
HFC-227ea (b)	CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>3</sub>	36.5	4300	2900	950
HFC-236fa (b)	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	209	5100	6300	4700
HFC-245ca (b)	CH <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	6.6	1800	560	170

a. IPCC (1995)

b. IPCC (1996)

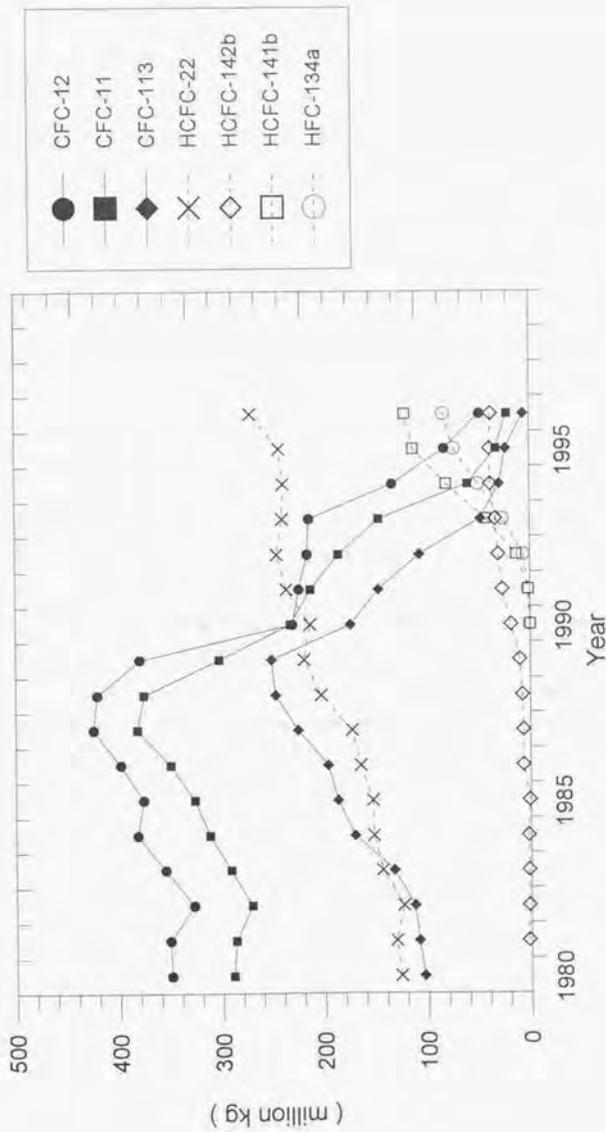


Figure 1-1. Annual production of fluorocarbons reported to AFEAS (1980-1996)  
(AFEAS 1998)

替フロンへの転換が1990年頃から急速に進展したことが明らかである。

オゾン層保護への国際的取り組みはさらに年々強化され、1990年にはHCFCも過渡的物質として規制対象に加えられた<sup>2)</sup>。その後、1992年のコペンハーゲン会議および1995年のウィーン会議において、HCFCの全廃期限が2030年から2020年に早められた。それらHCFCの規制スケジュールをFigure 1-2 に示す。

---

\*1. AFEASは、Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Studyの略で、世界のフロンメーカーにより構成され、特定フロンや代替フロンの生産量の統計値をまとめて公表している。現在、アメリカ合衆国、欧州連合（EC）、日本、カナダ、ブラジル、メキシコ、オーストラリア、南アフリカ、アルゼンチン、ベネズエラの主要企業が加盟している。旧ソ連や中国、東欧などは含まれていないため、CFCについてはかなりの統計漏れがあるが、近年代替フロンとして使用が開始されたHFC、HCFCについては、発展途上国などではまだほとんど生産されていないことから、全世界の生産量をほぼ完全に捕捉できていると考えられている。

\*2. HCFCはオゾン層破壊物質として、HFCは温室効果ガスとしての規制が決定されたため、現在では特定フロン、代替フロンなどの名称をやめ、CFC、HCFC、HFCなどの名称を使用することが産業界では推奨されている。このことを認識した上で、本論文では、「CFCの代替物質として開発され、従来のCFCの用途に使用されているフロン系化合物」として、HCFCおよびHFCを「代替フロン」と呼ぶ。

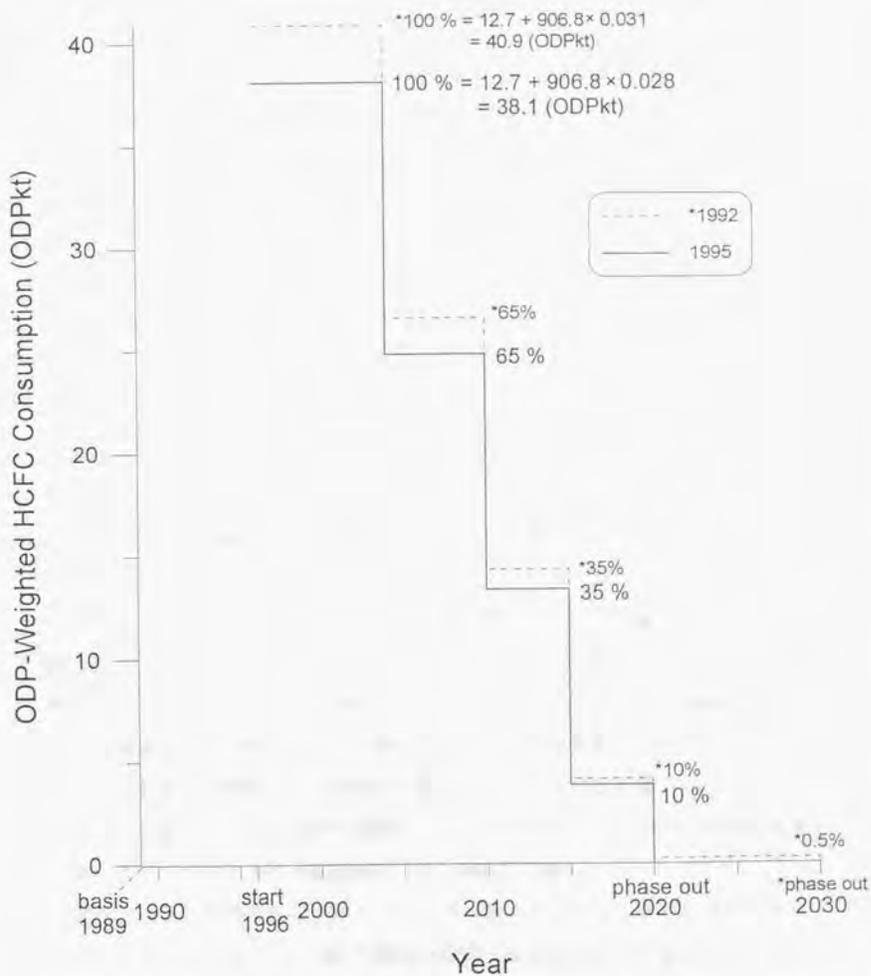


Figure1-2. Phase out schedule of HCFCs under the Montreal Protocol revised in 1992 and 1995

$$100 \% (1989 \text{ basis}) = \text{HCFC}(1989) + \text{CFC}(1989) \times x \%$$

$$x = 3.1 (1992), 2.8 (1995)$$

## 2. 実験方法 — 分析法の確立

### 2-1. 測定装置

分析装置は、大きく分けて、試料導入系、GC (ガスクロマトグラフ)、MS (質量分析計) から構成される (Figure 2-1)。GC/MS 部の制御、データの記録・解析はコンピューターで行う。

#### 2-1-1 試料導入系

真空ラインはステンレススチール管 (SUS-316製) と全ステンレススチール製ベローズバルブ (Nupro SS-4H) を用いて製作されており、真空圧力計は、Edwards 製バラトロンゲージ (1000 Torr 計および100 Torr 計) を用いた。試料導入量は、大型容器および真空ライン各部の体積を予め求めておき、その圧力変化から算出する。

ステンレス管の接続には、予想される付け外し操作の頻度に応じて、銀ロウ付けあるいは Swagelok 製ユニオン、Cajon 製 ultratorr を用いた。ステンレス管や各部品は、加工前後に必ずアセトン浴超音波洗浄により僅かな汚れも取り除くようにした。また、汚染・吸着や、dead volume を最小限にするため、配管には1/16"管を用い、流路が最短となるよう工夫した。特に GC 分離後の配管は、再吸着やバンド幅の広がりを避けるため、必要最低限の長さとし、コードヒーターを巻いて保温した。流路切り替えバルブには VALCO 製2ポジションバルブ (DC8UWP および DC4UWP) を利用した。バルブは、リークおよび汚染・吸着を避けるためヒーター付の保温箱に入れ、約50℃に保った。

真空ラインの真空度はヘリウムリークディテクタでチェックしたほか、キャリアガスのみを流しつつ MS で窒素や酸素、水由来のピークをモニターし、流路の一部を液体窒素で冷やした際の変化から空気の漏れ部分を特定し、改善を徹底して行った。

脱水や濃縮などの試料の導入前操作を行う場合には捕集管を流路に組み込むが、これについては、次節 (2-2) に記述する。

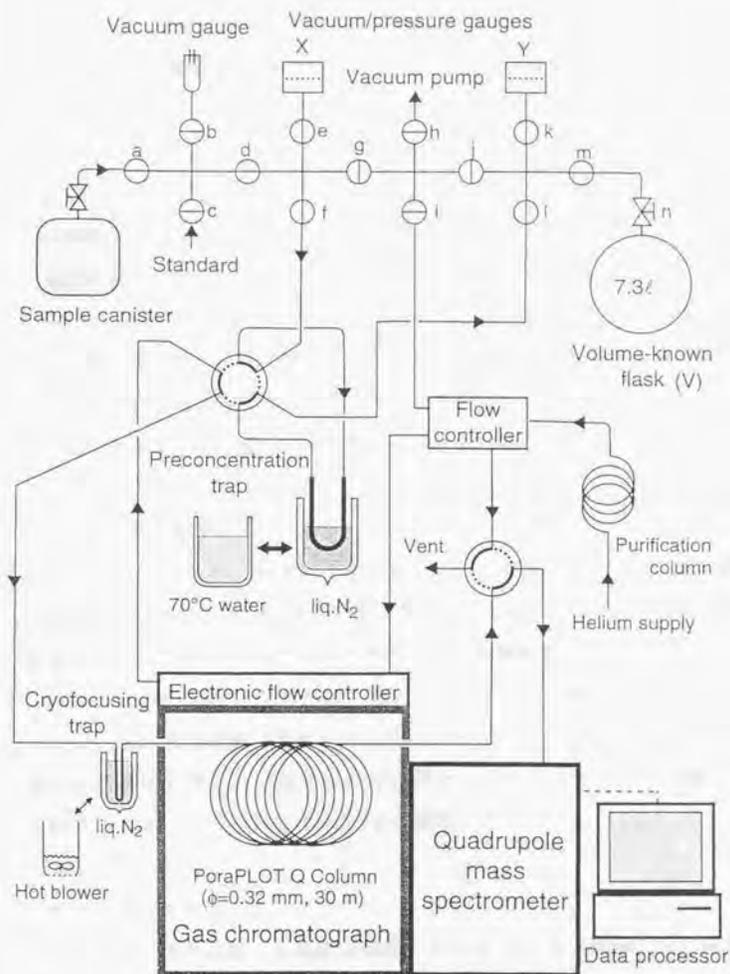


Figure 2-1. schematic diagram of the analytical system

## 2-1-2 GC/MS (ガスクロマトグラフ/質量分析計)

使用した GC/MS は、島津製ガスクロマトグラフ GC-17A と四重極型質量分析計 QP-5000 から構成され、GC/MS インターフェースはキャピラリーカラム直結インターフェースである。

### 2-1-2-a ガスクロマトグラフ

#### 〈分離カラム〉

分離カラムには、HP (Hewlett Packard) 製 Poraplot Q キャピラリーカラム (内径: 0.32mm, 膜厚: 10~20 $\mu$ m, 長さ: 25m) を用いた。PLOT カラムはポリシロキ酸系のカラムに比べ吸着活性が大きく、低沸点成分分析に適している。また、固定相は多孔質樹脂であり、担体と液相とに分かれていないため、担体表面での吸着による分離への悪影響はないとされる。

#### 〈カラム周辺の配管〉

1/16" ステンレス管とキャピラリーカラムとの接続には、VALCO 製接続部品 Zero Dead Volume Fitting を用いた。なお、フェルールはステンレス管側には金属製 (SUS 303)、キャピラリーカラム側には樹脂製 (ポリイミド) を用いた。特にリークを避けたい箇所は、金メッキのフェルールを用いた。

GC の下流にある流路切替四方バルブから MS インターフェースまでは、内表面が不活性化処理され、固定相が充填されていないキャピラリー管: HP 製 Retention Gap (0.25mm $\times$ 61.5cm) により配管した。

#### 〈キャリアーガス〉

キャリアーガスには、日本酸素製純ヘリウム (He 99.9999%以上) を不純物除去カラムでさらに精製して用いた。この精製カラムは内径8mm の銅管に上流側から Molecular Sieve 5A、活性炭、Molecular Sieve 13X を順に充填し、320 $^{\circ}$ C でコンディショニングしたものである。ガスシリンダーに接続する調圧弁には、新品では CFC-113 や 1,1,1-トリクロロエタンなどによる汚染が見られ

ることが多いため、長期間高純度ガス用に使用され、汚染のないものを使用した。キャリアーガス流量は、GC 付属の電子式フローコントローラーにより定流量制御した。流量・温度プログラムなどの GC 制御、実測値のモニタリングは、光伝送インターフェースにより PC で行った。

#### 2-1-2-b 質量分析計

MS はイオン源部、四重極電極、イオン検出器から構成されている。イオン化には、EI 法 (Electron Impact Ionization) を用いた。

四重極電極は、高周波電圧のみを印加しているプリロッド部と高周波電圧と直流電圧とを印加しているメインロッド部から成る。四重極ロッドに高周波電圧と直流電圧を重畳することにより得られる双曲線電場を通過するイオンについての運動方程式より、印加電圧を変化させることにより  $m/z$  に応じてイオンを分離する。

分離されたイオンの検出は、OFF-AXIS ディフレクタ (イオンを収束させ、検出器に導くための電圧が印加されている電極) 付の二次電子増倍管でなされ、以降プリアンプを通し、CPU にて処理される。

#### 2-1-3 PC による装置の制御・データ処理

装置の制御、データ処理などは、ソフトウェア CLASS-5000 により行った。GC のコントローラーとのプログラムやデータの送受信は GC コントロール I/F ボードを介して行う。測定から定量にいたるまでの分析法をメソッドファイルとして、測定結果はデータファイルとしてそれぞれ保管した。

#### 2-2. 試料の導入

クロマトグラフィー全体の性能を左右する試料導入において、要求される基本条件は、試料が組成を保ったまま、狭いバンド幅の状態でカラムに導入されることである。大気中微量成分の分析では、さらに、試料導入前に濃縮・脱水などの操作を行うことが必要となる。

濃縮法としては、吸着剤や溶媒を用いる方法もあり (O'Dorherly et al. 1993)、脱水法には Perma Pure Dryer 管 (Nafion tube) (Foulger et al. 1979) や、過塩素酸マグネシウム、炭酸カリウム充填管などによる乾燥もあるが、本研究では、大気中成分が化学反応や吸着を起こす可能性があり、また汚染の危険性もあるこれらの方法を避け、低温冷却による濃縮および脱水法について検討した。

また、ピーク幅を縮めクロマトグラムの向上を図るため、cryofocusing の操作についても検討した。

#### 2-2-1 低温濃縮・脱水法

キャピラリーGC カラムおよびMS の試料許容量は少なく、一度に導入できる試料量に限界があるため、目的成分がごく低濃度である場合、採取した試料をそのまま分析装置に導入しても検出できない。さらに、実際の大气試料においては、様々な共存成分の影響への対策が必要となる。特に、試料中の水分は、クロマトグラム上の妨害成分となり検出感度を下げるほか、MS のイオン化にも影響を与え、検出器を不安定にするため、水分の除去が必要である。

大气試料の大部分を占めるのは窒素、酸素であるが、これらは測定対象成分よりもかなり低沸点なので、この沸点差を利用して目的成分を捕集しつつこれらの主成分を逃がすことにより濃縮を行う。実際の操作としては、液体窒素温度に冷やした捕集管を通して、体積既知の真空大型容器へ圧力差により試料を導入する。導入試料量は大型容器内の圧力変化から求めた。また、捕集成分の追い出しには温水 (70°C) を用い (保温ポット使用)、試料中の水分を捕集管に留めることにより、濃縮と同時に脱水を行った。

濃縮・脱水操作を行うに当たっての必要条件は、測定成分が定量性を保ったまま捕集・脱着されることである。捕集管の捕集能が足りないと完全な捕集ができず、破過 (breakthrough) が起きる。また、脱離温度は、低過ぎると、完全な脱離がなされず試料が捕集管に残留するが、高過ぎると試料の熱分解などが起きる。

基礎実験として、吸着部分の容積と冷却温度、試料導入の際の流速を変えて各化合物の定量値を比較し、完全に近い捕集効率で再現性良く濃縮できる条件を決定した。

#### 2-2-2 cryofocusing method

cryofocusing とは、GC の分離カラム導入部直前で、目的成分をあらかじめ冷却した小体積のトラップに凝縮させ、次いでトラップを急速に加熱し試料を短時間に気化させることにより、バンド幅を小さくして分離カラムに導入する方法である。加熱速度が大きいほど小さい試料バンド幅が得られる。分離カラムに導入される試料のバンド幅を縮めることで、よりシャープで S/N 比の高いピークが得られ、高分離が達成されるため、分析精度が向上する。

cryofocusing トラップには、管径の異なるステンレス管および分析カラムの一部を利用して何種類かを留意し、また、熱脱着の手段についても、湯浴、ドライヤー、コードヒーターの三種について、比較した。当初は1/16"ステンレス管をコードヒーターで加熱する方法を取っていたが、その後、トラップの冷却体積なども変えて、再度、最適条件を探した結果、より小体積で熱効率の良い内径0.50mm のステンレススチールキャピラリー管を用い、ドライヤーの熱風で温める方法で最もシャープなピークが得られ、GC の分離能が向上した。

#### 2-3. GC 条件

PLOT (porous polymer open tubular) カラムは低沸点ハロカーボン類の分離に有効であるが、分析時間が長くなりがちである。単位時間あたり分析できる試料数を増やすため、良好な分離能を保ちつつ、沸点範囲が100℃にもわたるハロカーボン類を短時間で流出させるためのGC条件を検討した。

主に検討したのは初期温度、昇温プログラム、キャリアガス流量である。基本の温度プログラムは、初期温度で数分保持した後、一定速度で昇温を開始し、そのまま終了まで昇温し続けるというものである。初期温度は、室温に近いと室温の変化の影響を受けやすいため、室温よりも10℃以上高い40℃、50℃、

60°Cについて検討を行った。初期温度を上げると、前半に留出する化合物の保持時間が短くなる一方、分離が悪くなる。特に、HFC-134a と HCFC-22の保持時間は非常に近いので、それらの分離が重要である。十分な分離能を保ちつつ分析時間の短縮を図るために最適の初期温度は40°Cであった。

クロマトグラムへの影響が最も大きいのは、昇温開始のタイミングと昇温速度である。昇温開始は、測定開始2分後から12分後までの範囲で検討を行ったが、早いほど前半部の留出が早まるものの分離は悪くなり、また、高沸点側の化合物の溶出時にベースラインの上昇が始まり、定量が妨害された。昇温速度は毎分4°Cから10°Cまでで検討したが、昇温速度が速過ぎると、同様に後半のベースライン上昇が著しくなった。

検討の結果、初期温度40°Cで6分保った後、毎分5°Cで昇温するという温度条件で、目的全成分を、分析時間30分のうちに検出することが可能となった。分析開始前には必ずカラムの焼き出しを行った。毎回、200°Cまでの昇温焼き出しを行うことで、妨害成分の影響なく再現性の良いクロマトグラムを得た。

カラム流量は、Van Deemter 式より求められる最適線速度とMSの真空排気系の排気能を考慮して決定した。流量を増やすと見かけ上ピークがシャープになるが、分離能は向上しない。ただし、分析時間の短縮という利点がある。排気速度50 l/secのターボ分子ポンプ使用時は1~2ml/min、150 l/secのターボ分子ポンプに交換した後は3ml/minとした。

#### 2-4. MS条件

MSでは、多くのパラメータ設定が可能である。例えば、レンズや電極、ディフレクタ等の各部分への印加電圧を変化させると収束条件が変化し、ピークの強度、形状、スペクトルパターンが変化する。検出器電圧 (electron multiplier に印加している電圧)を変化させるとイオン-電子の増幅率が変わり信号強度が変化する。また、RF (Rapid frequency: 高周波) ゲインや RF オフセットの値によりピークの分解能を調整することもできる。

#### 2-4-1 MS 検出器

分析法の改良にあたり、特に変更を加えたのは、MS の検出ゲインである。検出器電圧は0.5kV の変化で信号強度が1桁変化するほどで、直接感度に影響するが、試料濃度に対し設定された電圧が高すぎると検出器の出力が飽和するため、試料濃度に応じた設定を行わなければならない。そこで、目的化合物の濃度と感度に応じて、タイムプログラムを組み、その保持時間に合わせて検出器電圧を変化させることで微量化合物の検出を試みた。

MS の検出器として最も普及しているエレクトロンマルチプライヤは、フェムトアンペアレベルのイオン電流でも検出できる増幅特性を持つ。エレクトロンマルチプライヤ (EMP) には、連続ダイノードエレクトロンマルチプライヤ (チャンネルトロン) と不連続ダイノードエレクトロンマルチプライヤ (チャンネルプレート) があり、どちらも $10^7$ 程度の高いゲインの増幅特性を持っているが、連続型は劣化が早いと、最近是不連続型が用いられることが多い。検出器が劣化すると、信号強度が減少し、検出器電圧を非常に高くしなければ求める信号強度が得られなくなる。検出器の劣化は、真空度の悪化や過度のイオンが入射などにより起こり、放電が起きる場合もある。一度劣化した検出器は再生不能であり、特に連続型では一度劣化し始めると進行が早いとされる。

当初、本装置では連続型 EMP を使用していたが、約5年ほどで、検出器の劣化のため、検出器交換が必要となった。その際、連続型は製造中止というメーカーの都合もあり、不連続型 EMP に交換することになった。検出器交換により感度は向上したが、交換直後は、精度が上がらず、しばらく「慣らし運転」が必要であった。

一般にMSの動作圧力は $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torr が望ましいとされ、分析管部の真空度が悪いと検出器が劣化し、感度が落ちるとともに分解能が低下する。QP-5000の真空排気系は、排気速度50 l/sec のターボ分子ポンプと補助ポンプの50 l/min のロータリポンプからの構成であるが、使用カラム内径が0.32mm 以上の場合、より排気量の大きいターボ分子ポンプが望ましく、検出器交換に伴い、ターボ分子ポンプも交換した。

## 2-4-2 測定モード

質量分析には二種類の測定モードがあり、分析条件はモードにより異なる。それらは、四重極に印加する高周波電圧や直流電圧を連続的に変化させる SCAN モードと、設定した質量数についてのみ検出する SIM (Selected Ion Monitoring) モードである。SCAN モードではある範囲内の全てのマスについての情報を得ることができるため定性に用い、SIM モードはイオン種を限定して検出するためより高い検出感度が得られることから定量に用いた。

### 2-4-2-a SCAN 測定

SCAN 測定では、まず走査質量範囲を設定する。これはマススペクトル情報を得たい質量範囲で、通常は空気成分を除去するため  $m/z = 40$  程度から対象成分の分子量がカバーできる値までを設定する。ただし、太気試料の分析においては比較的低分子量のものが多く、また空気ピークも情報を与えるため、測定開始質量数は設定可能な最低値  $m/z = 10$  とし、測定最大質量数は  $m/z = 200$  とした。ただし、範囲が広いほど感度が下がるため、設定範囲は対象成分に合わせてその都度変更した。

マススペクトル測定の走査速度は、速いほどクロマトグラムのピークを正しく描くことができるが、速過ぎると感度が低下する。定性分析では、走査間隔 0.5sec (走査速度 500 AMU/sec) に設定した。

また、マススペクトル中に現れる微小な電気ノイズを除去するためのしきい値も、目的成分が非常に低濃度であることから、感度を優先するため通常の 1/1000 程度に設定した。

分析時間としては、試料注入後データ採取を開始するまでの時間 (測定開始時間) と、データ採取を終了するまでの時間 (測定終了時間) を設定する。目的成分の溶出の前に空気主成分が大量に溶出する場合、フィラメントや検出器保護のため、空気主成分の溶出が終了するまでフィラメント、検出器電圧、RF 電源を OFF にした。分析時間は、各測定ごとに欲しい情報に応じて設定した。

#### 2-4-2-b SIM 測定 (測定成分の検討)

SIM 測定では、目的成分ごとに、定量処理のための目的イオン (モニターイオン) を設定する。生成する多種のイオンの中で最も感度良く安定して検出されるものを確かめるため、まず標準試料を用いてスキャン測定を行い、得られたマスフラグメントパターンより、妨害成分との重なりがなく強度が最大であるイオンをモニターイオンとする。

最初は、保持時間が HCFC-22 に近く、かつ感度が十分ある (大気中濃度が高い、妨害の少ないモニターイオンがある) ような低沸点ハロカーボンを対象とした。SCAN 測定では、NMHC (非メタン炭化水素) も感度良く検出できるが、それらは寿命が短いため、都市大気などで短い時間スケールの変化を調べる場合には興味深い、全球規模の分布や変動を調べるには適さないとして除外した。その後、さらに大気中濃度が低く、検出の困難な代替フロン HFC-134a や HCFC-141b の検出を目的として高感度化を行った。その結果、大気中濃度が低いために検出できなかったハロンの Halon-1301 と Halon-1211、特定フロン CFC-114 と CFC-114a およびヨウ化メチルの検出が可能となった。また、測定範囲も CFC-113 までと、より高沸点の化合物まで対象を広げた。

大気中寿命が非常に長く、温室効果ガスとして問題とされている PFC 類や  $\text{SF}_6$  の検出も検討したが、 $\text{SF}_6$  は感度不足のため検出されず、感度良く検出できる ECD による分析を行うのが適していると判断した。また、 $\text{CF}_4$  および  $\text{C}_2\text{F}_6$  は沸点が非常に低いため、保持時間が短く、空気ピークとの分離が難しい上、濃縮の際の捕集効率が悪く、再現性良く捕集するのが困難であった。これらの捕集には捕集管に適当な吸着剤を充填することが必要となるため、本方法では定量対象から外した。

成層圏試料の測定では、分析系からの誤差をチェックする目的で、Kr や Xe などの希ガスも測定したが、これらは沸点が低く液体窒素温度での低温濃縮法での捕集の再現性が良くなかったため、捕集操作の指標としてのみ参照した。

これらの検討の結果、定常的に検出する成分として選んだ14成分を Table 2-1 に示す。

Table 2-1. Selected monitored ions for measured halocarbons

Compound	Formula	B.P.(°C)	m/z (Monitored ion)
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	-25.9	69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ), 83 (CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
HCFC-141b	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	32.3	81 (CH <sub>2</sub> C <sup>35</sup> ClF <sup>+</sup> )
HCFC-142b	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	-9.22	65 (CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	-40.8	51 (CHF <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-30.0	85 (C <sup>35</sup> ClF <sub>2</sub> <sup>+</sup> ), 87 (C <sup>37</sup> ClF <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	23.8	101 (C <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> F <sup>+</sup> )
CFC-113	CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	47.6	101 (C <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> F <sup>+</sup> )
CFC-114	CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	3.8	85 (C <sup>35</sup> ClF <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
CFC-114a	CCl <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	3.6	85 (C <sup>35</sup> ClF <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
Halon-1301	CBrF <sub>3</sub>	-57.9	69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
Halon-1211	CBrClF <sub>2</sub>	-3.9	129 (C <sup>79</sup> BrF <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
methyl chloride	CH <sub>3</sub> Cl	-23.8	50 (CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> ), 52 (CH <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> )
methyl bromide	CH <sub>3</sub> Br	3.6	94 (CH <sub>3</sub> <sup>79</sup> Br <sup>+</sup> )
methyl iodide	CH <sub>3</sub> I	42.5	142 (CH <sub>3</sub> I <sup>+</sup> )

SIM 測定において、検出感度は、同時にモニターするイオンが少ないほど上がるため、妨害成分がない限り、一つの化合物につき一つのモニターイオンのみ検出した。各化合物の保持時間に合わせて検出するイオンを設定し、各保持時間にはその化合物のモニターイオンのみを検出するようにプログラムを組んだ。ただし、ピークの分離が不十分な化合物については、同時に二つ以上のイオンをモニターした。

例えば、HFC-134a では  $CF_3^+$  ( $z/m=69$ ) が最も多く生成するマスフラグメントであるが、ベースラインが妨害成分の影響を受けることがあるため、次に多い  $CH_2CF_2^+$  ( $z/m=83$ ) を参照イオンとして同時にモニターした。また、塩化メチル、CFC-12 については、妨害成分はないが、感度が十分あるため、二つのイオンをモニターし、その生成比の再現性から全体のイオン化効率の再現性の目安とした。(実際にはかなり再現性が良く、チェックの必要はないほどであった。)

本測定法により北海道で採取されたバックグラウンド大気試料を測定して得られたクロマトグラムを Figure 2-2 に示す。(導入試料量: 400 ml<sub>STP</sub>)

## 2-5 測定操作

これまでの検討結果を踏まえて最終的に決定した測定の操作手順を以下に示す (Figure 2-1 参照)。

- 1) 真空ラインは、予めよく排気しておく。
- 2) 前濃縮トラップ (以下、トラップ P とする) を一定部分だけ液体窒素に浸す。
- 3) バルブ g、j、f を閉める。真空圧力計 Y の値を記録する (大型容器 V 内の初期圧)。
- 4) 試料容器のバルブを開け、真空圧力計 X の値を読んで試料容器内圧を記録し、再び閉める。
- 5) トラップ P が十分に冷却されていることを確認した上で、真空圧力計 X および Y で圧変化を追いつつ試料容器バルブおよびバルブ f を徐々に開け、ゆっ

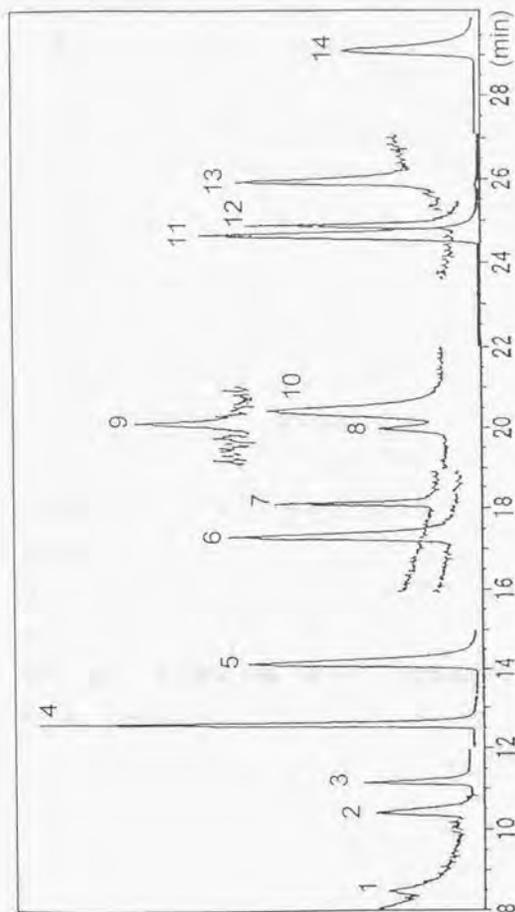


Figure 2-2. Mass chromatogram of a typical remote air sample collected at Wakasakanai in Hokkaido, Japan (45 N, 142 E) on 3 August, 1998.  
 Peak numbers are 1: Halon1301( $\times 50$ ), 2:HFC-134a( $\times 50$ ), 3:HCFC-22, 4: methyl chloride, 5:CFC-12, 6:HCFC-142b( $\times 10$ ), 7:methyl bromide( $\times 10$ ), 8:CFC-114a( $\times 10$ ), 9:Halon-1211( $\times 100$ ), 10:CFC-114( $\times 10$ ), 11:CFC-11, 12:methyl iodide( $\times 25$ ), 13:HCFC-141b( $\times 10$ ), and 14:CFC-113( $\times 2$ ).  
 Some peaks are magnified as shown in parentheses.

くりと試料濃縮を開始する。この時、クライオフォーカシングトラップ（以下トラップCとする）を液体窒素に浸す。

6) 試料導入速度は試料容器のバルブの操作で調節する。40ml/min程度の一定流速。液体窒素で冷却する体積は一定とする。

7) 測定に用いる試料量の98%程度を導入したところで試料容器のバルブを閉め、100%入る直前でバルブfを閉める。しばらく待って、真空圧力計Yの値が安定してから記録する（導入後圧力）。バルブlを閉める。

8) トラップCが十分に冷却されていることを確認した上で、トラップPを70°Cの湯浴に浸けると同時に六方バルブを切り替えて、捕集成分をトラップCに送る。(-2'30")

9) トラップPを湯浴から外すと同時に六方バルブを元に戻す(-0'30")。トラップCを液体窒素浴から外し、ドライヤーで加熱すると同時に分析を開始する(GC温度プログラム開始・MS測定開始)(0'00")。

10) GC温度プログラム：初期温度40°C、5°C/minで昇温開始(6'00")。

11) MS測定終了(30'00")。GC(160°C)はそのまま昇温して焼き出し(200°Cまで8分間)。分析中に異常な現象(未知のピークなど)が見られた場合、測定を延長することもある。

12) バルブg、f、lを開け、トラップPをドライヤーで熱しつつ真空に引いて残存する水分を除く。

※引き続き次の測定を行う場合は、8)と9)の間でバルブjを開け、大型容器Vの排気を開始する。

## 2-6. 濃度校正

### 2-6-1 試料調整用真空ラインの作製

ガラス製真空ラインにおいて、体積希釈法と圧力希釈法を組み合わせた方法により HCFC-22 の一次標準試料を調製したところ、pptv ( $10^{-12}$  V/V) レベルの一次標準試料調製においては、容器や調製を行う真空ラインからの汚染が問題となることがわかった。そこで、標準試料調製用の全金属製真空ラインを新たに製作した。

pptv レベルの最終希釈は分析用試料導入ラインで行うことができるので、その前段階の高濃度の希釈のみを目的とし、シンプルな構成とした。用いた部品全てにアセトン超音波洗浄と加熱乾燥を施し、バルブはさらに焼き出してから使用した。1/4" ステンレススチール管を Swagelok ユニオンと Cajon の ultratorr で接続して基本的な配管を組み立て、管径の異なるステンレス管同士、管と接続部品の接続には銀ロウ付けを施した。

### 2-6-2 希釈容器のコンディショニング

希釈に用いる容器は、不純物ピークが検出されなくなるまで純窒素ガスで繰り返し洗浄した。繰り返し利用されている容器の場合、目的化合物が高濃度で保存されていた履歴がないことを過去の用途を遡って確かめた。新品の容器を使用する場合も、体積測定や洗浄の際に室内空気中のハロカーボン類が入るため、これらを完全に除かねばならない。測定対象化合物のうち、CFC や HCFC などのフロンガスは比較的残留しにくいのに対し、ハロゲン化メチル類、中でも塩化メチルとヨウ化メチルはコンディショニングを繰り返しても完全に取りきるのには非常に困難であった。

---

ppmv, ppbv, pptv: ppt (parts per million), ppb (parts per billion), ppt (parts per trillion) は濃度の単位でそれぞれ  $10^{-6}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-12}$  を意味する。気体濃度の場合、乾燥空気に対する体積比 (volume) を用いてモル比で表すが、質量比 (weight: ppmw, ...) と区別するため ppmv, ... のように最後に v を付ける。省略して単に ppm, ... と書かれることも多い。

### 2-6-3 一次標準試料の調製

系統誤差および汚染を避けるべく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  $N_2$  希釈) の高純度標準ガス (代替フロン類: 1ppm、ハロゲン化メチル類: 0.1ppb) 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、三段階の希釈操作 (一回目と二回目は体積希釈法、三回目は圧力希釈法による) を行った。各操作における圧力・体積の条件を検討し、必要外の操作は極力省略した。また、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ず (室温が300 K とすると、 $\pm 0.3^\circ\text{C}$  の変化が 0.1% の誤差になる)、補正を行った。

また、希釈ガスとして、ECD では感度やベースライン形状への  $O_2$  の影響が大きいため、なるべく大気試料に近づけるため最終希釈には純空気を用いていたが、MS-SIM 測定では  $O_2$  の影響は見られないので純  $N_2$  希釈とした。

### 2-6-4 二次標準試料

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200~400ml 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、24L 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。

## 2-7. 分析精度、確度

### 2-7-1 精度

Table 2-2に各化合物の分析精度と検出限界を示す。分析精度は各ピークの大きさ（各成分の感度、濃度や試料導入量による）によって決まるため、ここでは対流圏試料を400ml STP 導入した時の繰り返し再現性の値を示した。検出限界としては、クロマトグラムの S/N 比が2以下になる典型的な対流圏大気中濃度を示した。

成層圏試料測定では、導入試料量を増やせば限界を下げるができるため、予想される大気中濃度に応じて導入試料量を調整しており、高い高度の試料ほど導入量を増やしている（最大1L/回程度）。成層圏では湿度が非常に低いため、試料を大量に濃縮する際も水分による妨害を受けずに定量性良く濃縮でき、結果的に対流圏試料測定における限界よりも低い濃度まで検出可能となる。

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

Compounds	Precision <sup>a</sup> (%)	Detection Limit <sup>b</sup> (pptv)
HFC-134a	<4	1.0
HCFC-141b	<4	1.0
HCFC-142b	<4	1.0
HCFC-22	<2	0.8
CFC-12	<2	0.8
CFC-11	<2	0.8
CFC-113	<2	0.8
CFC-114	<5	1.0
CFC-114a	<10	1.5
Halon-1301	<10	1.5
Halon-1211	<8	1.2
methyl chloride	<2	1.0
methyl bromide	<3	1.0
methyl iodide	<4	1.0

a. Relative standard deviation for replicate analyses of a background air sample.

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

## 2-7-2 確度

分析確度は、主に標準試料濃度の確度に依存する。実験室にて行った一次標準試料の希釈操作に伴う誤差は計算上では1%程度である(白井, 1996)が、原料として純ガスではなく希釈混合ガスを用いているため、その誤差を考慮しなくてはならない。三種以上の混合ガスの希釈混合に伴う誤差(誤差を減らすには、純ガスから希釈することが望ましいが、今回は標準試料調整用真空ラインの準備ができていなかったことから希釈混合ガスを用いた)および二次標準の定量に伴う誤差などを合わせると、ハロゲン化メチルなど、化合物によっては10%近くになると推定される。

確度の向上をはかる手段として、異なる研究機関の間で独自に調製された標準試料を相互に比較し合う Interlaboratory comparison がある(Rasmussen et al. 1983)。また、同一機関の中でも原料、希釈法、真空ライン、操作を行う人をそれぞれ変えて標準試料を調製し、定量結果を比較する方法もある(Montzka et al. 1993, 1994)。今回は、限られた条件の中で1人で調製を行ったので後者のような確認を行うことはできなかったが、今後、海外の観測機関などと協力して、一次標準試料の比較、統一化を行うことが望まれる。

### 3. 試料採取法

#### 3-1. 対流圏大気試料

大気試料の採取法には容器採取法のほか、吸着管やフィルターを用いる方法などがある。試料を直接分析系に導入するオンライン導入法は定点での連続モニタリングには適しているが、各地で採取した試料や過去に採取した試料を実験室で分析する場合には大気の容器への採取が必要となる。

本研究のように、pptv レベルの超微量揮発性成分を採取する場合には、試料採取に伴う汚染や吸着、また採取試料の保存中の安定性が問題となる。フィルター法は主に高沸点化合物の採取に用いられる。吸着管捕集法には、かさばらない、試料採取時に濃縮操作を行えるという利点があるが、一回しか分析できない上、捕集成分との化学反応や分解、吸湿などによる吸着剤からの汚染が起きる可能性がある。また、本研究で対象とした代替フロンなどの低沸点化合物は吸着が不完全となり、適用できない。容器採取法には、テドラバッグやテフロンロック付きガラス製真空瓶を用いる方法もあるが、保存性が低いほか、汚染や吸着、光化学反応の可能性もある。また、これらの方法は、採取時にポンプを必要とするため、ポンプからの汚染も考えられる。

本研究では、対流圏（地表）大気試料採取は、真空排気した全金属製キャニスター容器（Figure 3-1）に大気圧まで空気を導入する方法（グラブサンプリング）により行った。この方法は、ポンプ、有機ポリマー類からの汚染もなく、長期保存性に優れている。試料容器は以下に述べる手順で、研究室で製作し、試料採取前のコンディショニングを行った。

#### 3-1-1 試料容器の製作

##### <材料>

・ステンレススチール製ビーカー：SUGICO 2L:SH-1002, 12L:SH-1001-12

（縦ぎ目なし深絞りステンレススチール製ビーカーの縁を切断加工したもの）

内容積2L（直径12.5cm、高さ17cm）、12L（直径25cm、高さ28cm）

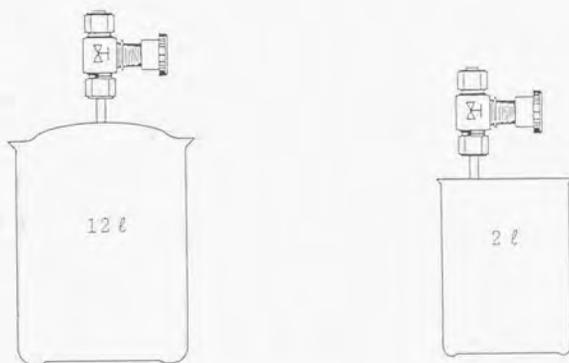


Figure 3-1. Sampling canisters for tropospheric atmosphere

- ・ステンレススチール製蓋（ポートコネクタ用1/4"穴が開けてある。）
- ・全ステンレススチール製ベローズバルブ：Nupro 製 SS-4H
- ・SwageLok 1/4"ポートコネクタ：SwageLok SS-401-PC

#### <容器製作手順>

##### I. ビーカー・蓋・ポートコネクタの洗浄

1. ビーカー・蓋を中性洗剤とスチールなレスポンジたわしを用いて洗浄する。
2. 水道水、蒸留水の順にすすいで風乾する。
3. 特級アセトンで10分間超音波洗浄する。
4. 洗瓶に入れた特級アセトンですすぐ。
5. オープンに入れて50℃で30分間乾燥する。
6. ポートコネクタも同様に特級アセトン超音波洗浄・すすぎを行いオープンで乾燥する。

##### II. バルブの洗浄

1. バルブのノブ、ナット、フロントフェルール、バックフェルールを外す。バルブボンネット部のグリースを丁寧に除去し、バルブボンネット部をアルミ箔で覆う。
2. バルブとフェルールを特級アセトンで10分間超音波洗浄する。この時バルブは立てて配列し、バルブのガスの通る部分のみがアセトンに浸かるようにアセトンを注ぐ。
3. 洗浄したバルブをガスの通る部分のみ新品の特級アセトンですすぐ。
4. オープンに入れて50℃で30分間乾燥する。

##### III. ポートコネクタのアルゴンアーク溶接

ポートコネクタとナットを組み合わせてアルミ箔で包み、蓋と合わせて外部業者にアルゴンアーク溶接を依頼する。

#### IV. 蓋の再洗浄

1. IIIで溶接した蓋（ポートコネクタ付き）の溶接部周辺を、アセトンを含ませた綿棒を用いて、綿棒に汚れがつかなくなるまで丁寧に拭き取る。
2. 蓋の特級アセトン超音波洗浄・すすぎ・乾燥を行う。

#### V. ビーカー・蓋のアルゴンアーク溶接

1. ビーカー・蓋に錆・汚れがないことを確認し、ビーカーは口を、蓋は全体をアルミ箔で覆ってアルゴンアーク溶接を依頼する。

#### VI. バルブの取り付け

バルブの方向に注意して溶接済み容器にバルブを取り付ける。

#### 3-1-2 試料採取準備

##### I. 加熱排気

1. 常温で容器を R.P. (rotary pump) で 1Pa まで排気する。
2. バルブノブを外してグリスを丁寧に除去し、バルブ全体をアルミ箔で覆う。
3. オープンを 50°C に設定し、実際に 50°C になってから 10 分以上放置する。  
この操作を 10°C ごとに 110°C まで行い 110°C で約 12 時間加熱する。
4. 室温に戻ってから、バルブのネジ山と軸にモリコートグリス (Mo 系高温用グリス) を塗り、ノブを付けてバルブのすり合わせをよく行ってからバルブを閉じる。

##### II 湿潤空気の採取

水蒸気添加のため、湿潤大気を大気圧まで採取し、1 日以上放置する。

##### III 排気

1. まず R.P. で粗引きした後、4~6 Pa で D.P. (diffusion pump) に排気系を切り換える。5.0 × 10<sup>-3</sup> Torr 以下で電離真空計が使用可能となる。約 6.0 ×

$10^{-6}$ Torr まで排気を行う。

#### IV. リークチェックと再排気

1. 排気した容器を1日以上放置してからリークチェックを行う。リークチェックは予め真空ラインを約  $6.0 \times 10^{-3}$ Torr まで引いておき、電離真空計の電源をOFFにしてから容器バルブを開ける。
2. 真空度が  $10^{-4}$ Torr 前半であればそのまま継続して  $6.0 \times 10^{-5}$ Torr 以下まで排気する。

#### V. $N_2$ バージ、キャップ

バックグラウンド大気採取に備え、キャップをする前に、キャップとバルブの内部の空隙の空気を窒素で置換しておく。

#### 3-1-3 サンプルング地点 — バックグラウンド濃度とは —

大気中微量成分の観測においては、観測の目的および目的化合物の大気中寿命や発生源を考慮してサンプルング地点を選ぶ必要がある。

対流圏における大気循環は、経度方向には貿易風、偏西風などにより良く混合されるのに対し、南北鉛直断面（子午面）循環による緯度方向の混合には比較的時間がかかり、特に、南北半球間の大気混合は、熱帯収束帯 (ITCZ, intertropical convergence zone) により遮られて1~2年ほどかかる。

本研究で測定したフロンガスの場合、大気中寿命が10年~100年以上と、大気循環の時定数に比べて十分に長いため、放出源からの局所的・一時的影響を除いた地球規模での平均濃度を求めることができる。これをバックグラウンド濃度と呼んでいる。フロンガスの放出源は、北半球中高緯度の地表に集中しているため、放出が続く限り、両半球の平均濃度の間には差が生じるが、本研究では、南北各半球におけるバックグラウンド濃度を測定し、その平均から全球平均濃度を求めた。

北半球のバックグラウンド試料を採取するためのサンプルング地点および気象条件等については、巻出、横畑らにより検討され（横畑 1985、巻出 1981）。

日本周辺では、Figure 3-2 に示す北海道沿岸のサンプリング地点においてバックグラウンド試料の採取が可能であることが明らかになっている。以来、本研究室の大気分析グループでは、1979 年から、現在も、毎年7月下旬から8月上旬および1月下旬から2月上旬の年2回、気象条件を選んでサンプリングを行ってきた。

南半球については、日本南極観測隊の協力を得て、南極昭和基地において、主として1～2月および7～8月にサンプリングを行った。南半球では放出源がほとんどないため、基地における人間活動の影響を避ければ、バックグラウンド大気の採取が可能である。

#### 3-1-4 サンプリング

サンプリングは、気象条件を選んで以下のような手順で行う。一時的・局地的汚染の影響を避けるため、同一地点で複数のサンプルを異なった時間帯に採るようにする。

1. サンプリングを行う前にまず、局所的な汚染の原因が周囲にないことを確かめる。近くで工事が行われているときなどは、その影響を受けない地点を選ぶ。また、海上に船が見られるときなど、気づいたことは全て容器ラベルに記入する。
2. 振り回し式乾湿計、方位磁針を用い、気温、湿度、風向、風速を測る。採取年月日、時刻、場所、天気、雲量、気温、湿度、風向、その他の気象条件などをラベルに記入する。
3. レンチを用いて容器の Swagelok のキャップを開け、風上に向かってしばらくバルブを風にさらし、バルブ入り口の空気を外気で置換する。
4. バルブをゆっくり開けて容器内に空気を導入する。シューという音が止み、大気圧まで空気が導入されたらバルブを固く閉める。
5. Swagelok のキャップをして、レンチで手締めから1/8だけ増し締めする。

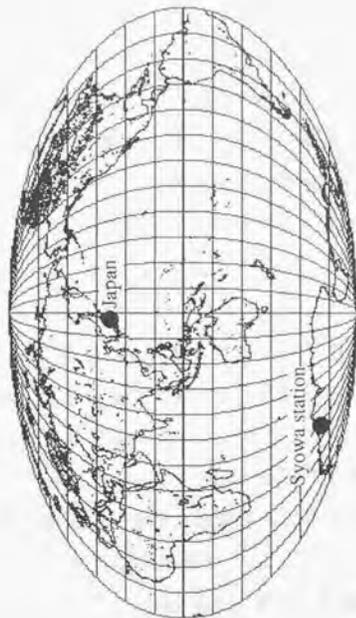
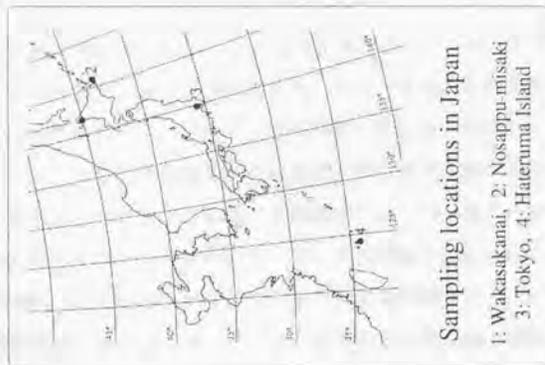


Figure 3-2. Sampling locations for surface air ( Japan and Antarctica )

### 3-2. 成層圏大気試料

本研究室では、宇宙科学研究所および東北大学と共同で、大気球搭載の液体ヘリウム使用クライオジェニックサンプラーによる成層圏大気試料の採取を行ってきた。1985年以来、年に1~2回、宇宙研の三陸大気球観測所（岩手県三陸町）で実験が行われてきたが、1997年には ADEOS 衛星搭載の微量気体観測用 ILAS センサの検証実験の一環として、北極圏のキルナ（スウェーデン）でも行われたほか、1998年には世界で初めて南極昭和基地上空でのクライオジェニックサンプリングに成功した。Figure 3-3に放球場所の位置を示す。

#### 3-2-1 クライオジェニックサンプリング法

成層圏大気試料の採取にあたり、上空では気圧が低く、グラブサンプリング法では一定容積に採取可能な大気試料量がかなり少なくなるため、空気を固化して採取するクライオジェニックサンプリング法が開発された（本田 1987、Honda 1996）。クライオジェニックサンプラーの概要を Figure 3-4に示す。アルミニウム製の気密耐圧容器（観測器ゴンドラ）内に、FRP 製液体ヘリウムデュワー内に納められた12本のステンレススチール製筒型試料容器（内容積760ml）、マニフォールド、試料導入配管系、制御回路、コマンドとテレメータシステムおよび電池が収納されている。

気球の荷姿を Figure 3-5に示す。コントロールゴンドラは、宇宙科学研究所の気球工学チームにより制御され、コマンドによる排気弁の開閉・測距のための送受信、パラストの投下、気球の切り放しなどが行われる。

ゴンドラからの汚染を避けるため、試料採取用ホースは放球時には採り入れ口を密封してゴンドラの周りに固定しておくが、最初の試料採取直前に、地上からのテレコマンド信号によりゴンドラの採り入れ口をゴンドラから4m 下方まで垂れ下げ、採り入れ口のキャップを火薬密封式カッターにより切断する。試料採取は、地上からテレコマンド信号により各試料容器に取り付けたモーター駆動式バルブを開閉することにより行う。バルブ開量および試料採取時間を調整することにより各高度で約20 l<sub>STP</sub>の大気を採取する。試料採取直前には配管

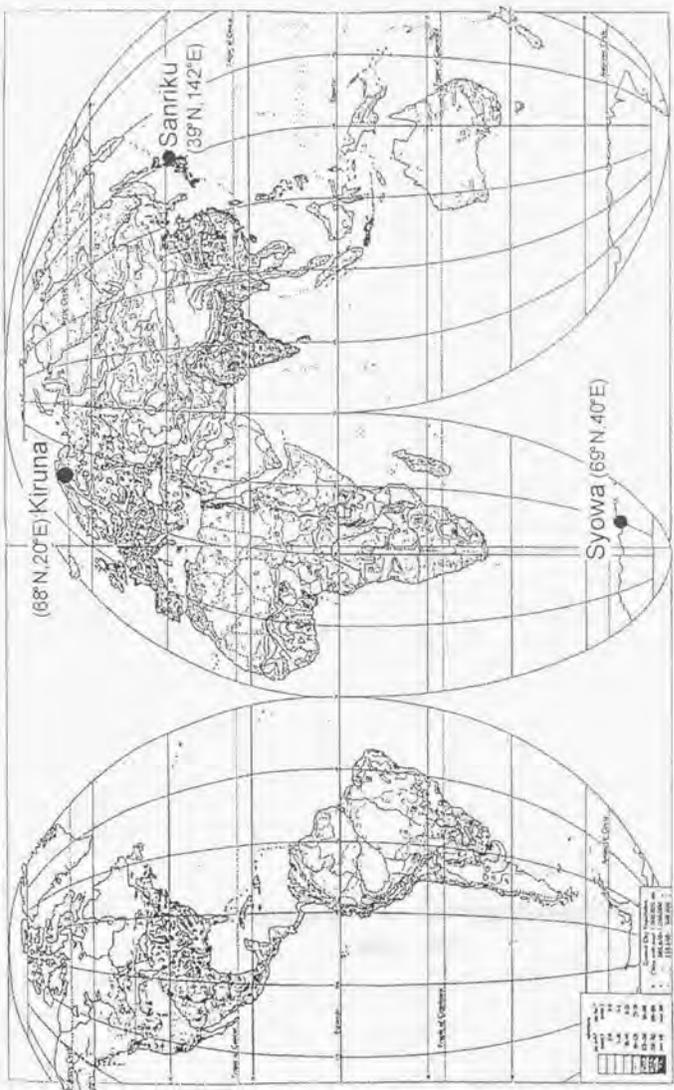


Figure 3-3. Locations of the balloon launching stations

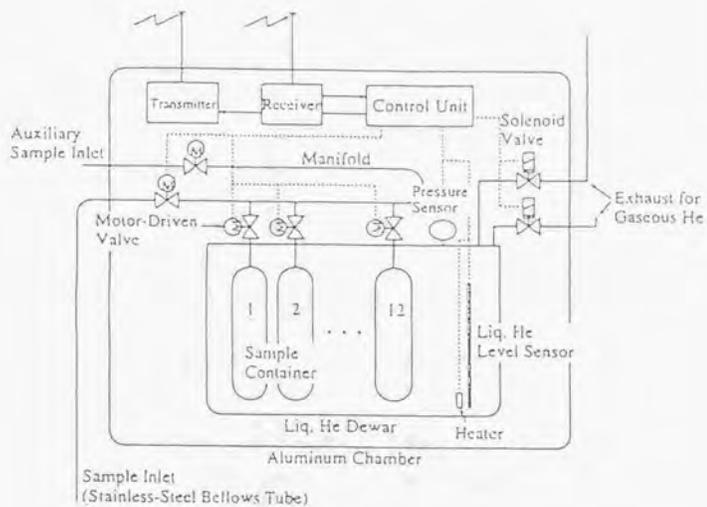


Figure 3-4. Schematic diagram of the balloon-borne cryogenic sampler (Itoh, 1991)

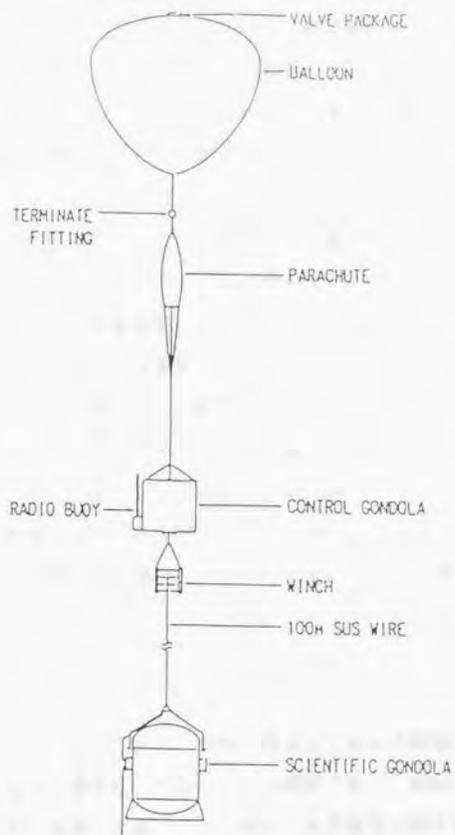


Figure 3-5. Flight train of the balloon system (Itoh, 1991)

内に溜まった空気による汚染を避けるため、試料容器のうちの本を真空ポンプ代わりに用い、マニフォールドおよび配管内を外気でパージする。

気球が水平飛行（レベルフライト）から徐々に高度を下げながら試料採取を行い、高度が18km程度になると、気球を切り放してパラシュートでゴンドラを海上または陸上へ落下させる。パラシュート降下中の大気試料採取は、通信が混乱することから、搭載コンピューターにより自動で行われる。三陸では海上に落下させ、船で回収するが、キルナでは雪原へ落下させ、トラックで回収した。南極昭和基地では南極観測船「しらせ」により回収された。なお、陸上回収の場合、ゴンドラの周りに金属製の緩衝機構（クラッシュパッド）を装着することにより、観測器は落下による衝撃から保護される。

気球やパラシュートその他の機器からの汚染を避けるためには気球の降中に試料採取を行うことが望ましいが、風などの気象条件や飛行時間との関係で上昇中にも試料採取を行わざるを得ないことが多かった。ただし、現在までのところ、上昇中に採取された試料についても、気球からの汚染は見られていない。

### 3-3 保存試料中の安定性

キャニスターサンプリング法は、試料を採取してから実験室において分析するまでの間に容器内で濃度変化がないことが前提であり、試料容器中での化合物の安定性は非常に重要な問題である。特に大気中濃度の経年変化を過去に遡って測定する場合には、何年にもわたって保存された試料中の安定性が保証されている必要がある。VOCs（揮発性有機化合物）の容器中での安定性についての実験室データは非常に限られている上、各測定グループが自らの方法について報告しているのみであり、容器の材質やコンディショニング方法をはじめ試料中の化合物の濃度や圧力、水蒸気添加の有無など実験条件が揃っておらず、体系的に調べられたことはない（Kelly et al. 1995）。本研究室では、CFC-12などのCFC類についてはステンレス容器中で十年以上にわたり安定であることが確認されているが、HCFC、ハロゲン化メチルについてはデータが不足して

いたため、先に、従来の方法で作製し、コンディショニングした12L 試料容器に上野で採取した都市大気試料を半年間にわたり定期的に分析し、CFC-12に対する比を調べた（白井 1995）。その結果、HCFC-22は安定であったのに対し、塩化メチルでは2倍以上もの増加が見られた（Figure 3-7）。その後継続して、測定対象全成分について同様の測定を行い、材質や作製法、コンディショニング法の異なる容器内での安定性を調べた。その結果、HFC および HCFC 類については、実験に用いた試料容器全てにおいて、3年以上安定であることが確かめられたが、ハロゲン化メチル類（塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル）は、試料容器によっては濃度変動が大きく、定量が困難であることがわかった。ハロゲン化メチル類は、フロン類に比べ反応性や極性が大きい、極性炭化水素などでよく見られるのは分解や吸着などによる濃度減少であり、濃度増加に対する説明は困難である。ハロゲン化メチルの試料容器中での安定性に関しては、第6章により詳細に記す。

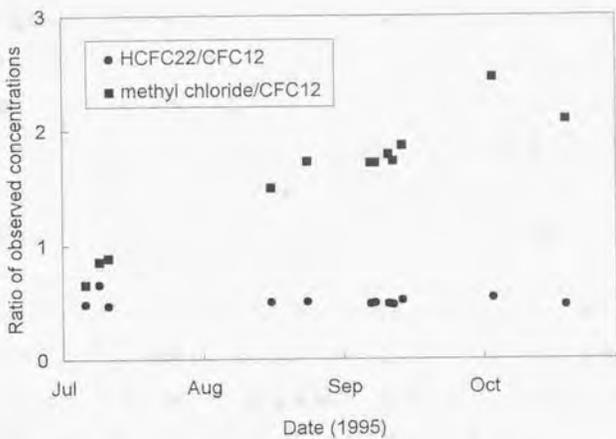


Figure 3-6. Observed concentration ratio of methyl chloride and HCFC-22 relative to CFC-12 in the atmospheric sample stored in a stainless steel canister

The sample was collected in Tokyo on 6 July, 1995.

## 4. 代替フロンの大気中濃度の経年変化

### 4-1. 序

成層圏オゾン層破壊をもたらすとして国際的に生産・消費が規制され、先進国ではすでに全廃された特定フロン（CFC: Chlorofluorocarbons）に代わり、代替フロンの使用量が増加している。主要な代替フロンである HCFC（Hydrochlorofluorocarbons）は小さいながらオゾン層破壊効果があり、一方、HFC（Hydrofluorocarbons）は地球温暖化に寄与するため、それぞれ全廃および規制が決定しているが、次世代の代替品ないし回収・破壊技術が開発されるまでは、生産・放出が続くことが予想される。

これらの代替フロンの環境への影響を評価するためにはその大気中濃度の分布や変動を正確に観測することが不可欠であるが、世界的にも観測例が非常に限られている。本研究では、低温濃縮/GC/MS法により、代替フロン類の中でも、近年特に使用量が急増している HFC-134a、HCFC-141b および HCFC-142b の大気中濃度を高感度・高精度で測定し、それらの極めて低いバックグラウンド濃度および過去数十年にわたる南北両半球ならびに全球平均における対流圏大気中濃度の経年変化および年増加率を明らかにした。また、統計値を用いて計算した大気中濃度の値と観測値との比較を行い、それらの放出形態について考察した。

これまでに報告された HFC-134a、HCFC-141b、HCFC-142b の大気中濃度の観測例を Table 4-1 に示す。これらの化合物より以前から使用されはじめバックグラウンド大気中濃度が150pptv 近い HCFC-22では、キャリアーガスに酸素を添加して高感度化した ECD による測定例も報告されているが、HFC-134a、HCFC-141b、HCFC-142b は、大気中濃度が HCFC-22に比べてかなり低く、酸素添加 ECD でも検出が難しいため、MSによる測定例しか報告されていない。

また、米国大気海洋局（NOAA）や East Anglia 大（英）/CSIRO（豪）共同グループも、最近のデータについては公表しておらず、大気中濃度の急増傾向に

Table 4-1. Reported observations of HFC-134, HCFC-141b, and HCFC-142b

Researcher	Observing Organization	Compounds	Detector	Technique	Sample Size (mlSTP)	Precision (%)	Detection Limit (pptv)	Observed Concentration (pptv)
Montzka et al. (1994)	NOAA	HCFC-141b, HCFC-142b	MS	dryer : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> or Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	5 6	-	Glob.:0.7 (1993) Glob.:4.3 (1993)
Schauffier et al. (1995)	NCAR, NOAA	HCFC-141b	MS	cryogenic preconcentration	1000	15	0.05	NH: 0.83 (1993) SH: 0.28 (1993)
Oram et al. (1995)	Univ. E.A., CSIRO	HCFC-141b, HCFC-142b	MS	Nafion dryer, cryogenic preconcentration	-	4.3 4.8	-	SH: 0.46 (1993) SH: 3.0 (1993)
Montzka et al. (1996)	NOAA	HFC-134a HCFC-141b, HCFC-142b	MS	dryer : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> or Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	800	<2 5 6	0.05	Glob.:1.6 (1995) Glob.:3.5 (1995) Glob.:7.2 (1995)
Oram et al. (1996)	Univ. E.A., CSIRO	HFC-134a	MS	dryer : Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , cryogenic preconcentration	200	<2	-	NH: 1.48 (1994) SH: 0.43 (1994)
Shirai and Makide (1998)	Univ. Tokyo	HFC-134a HCFC-141b, HCFC-142b	MS	cryogenic preconcentration, cryofocusing	400	<4 <4 <4	1.0	Glob.:5.9 (1997) Glob.:5.7 (1997) Glob.:10.4 (1997)
Simmonds et al. (1998)	Univ. Bristol, M.I.T.	HFC-134a HCFC-141b, HCFC-142b	MS	microtrap : carbon molecular sieve, cryogenic preconcentration	2000	<1.1 <1.6 <1.4	-	NH: 3.67 (1996) NH: 7.38 (1996) NH: 8.78 (1996)

Glob. : Global Average      NH : Northern Hemisphere      SH : Southern Hemisphere

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration, Boulder, CO, USA

NCAR: National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, USA

Univ. E.A.: University of East Anglia, Norwich, United Kingdom

CSIRO: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Victoria, Australia

M.I.T.: Massachusetts Institute of Technology

については、本研究により最初に報告された (Shirai and Makide, April/1998)。その直後に Bristol 大 (英) と M. I. T. (米) の共同グループにより報告されたアイルランドでの観測値 (Simmonds et al., July/1998) は、本研究の北海道での観測値と矛盾なく、本観測結果の確度を裏付けるものであった。

#### 4-2. 測定条件とデータ処理

測定法および試料採取法に関しては前章までに述べた通りである。ここでは、代替フロンの経年変化を調べるといった目的で行った一連の測定に際して注意したことがらについて述べる。

##### 4-2-1 測定条件の統一

一連の測定において、試料の前処理および GC/MS の測定条件は全て統一した。ブランクおよび標準試料は 1 日に 2 回ずつ、本試料の測定を始める前および、本試料測定の後半部に挟み込み、感度の変化に対応した (実際には一日では補正が必要なほどの感度のドリフトはなかった)。また、1990年から1996年までに採取された試料の測定は、分析法を確立した1996年の冬に一斉に行ったが、それ以降については、各季節のサンプリング終了直後にその都度測定を行った。その際、一次標準で定量して濃度の変化がないことを確かめた二次標準試料を用いて、長期間にわたる装置の感度の変化の影響を補正し、データの連続性を保った。

##### 4-2-2 データの評価

毎年、北海道において、夏冬それぞれ、12L 容器8試料および2L 容器十数試料が採取されている。また、南極昭和基地においては、12L 容器は夏冬に各1本ずつ、2L 容器は一年を通して10本採取されている。本法では、1回の測定に400ml の試料が必要であり、測定を複数回行うことを考慮して、12L 容器試料のみ測定した。12L 容器と2L 容器は同一地点、同一期間で同時に採取されており、データの偏りはないと判断される。南極試料については、各季で1本ずつ

しか試料がないため、同時期に採られた2L 容器試料を1回だけ測定し、データに異常がないことを確かめた。北海道試料についても必要があると判断された際には2L 容器試料の測定も行った。

複数の試料の測定結果から、その季節のバックグラウンド濃度を得る際には、各化合物の濃度の分布のばらつきおよび同一試料内の他の測定成分の濃度から、汚染の見られるデータを排除した。代替フロン類の大気中濃度のばらつきは、放出源からの影響というよりは、気象条件によるところが大きかったが、これは、まだサンプリング地点の近くで代替フロンの局所的な放出が起こっていなかったためと考えられる。

#### 4-3. 測定結果

北海道および南極昭和基地で採取された大気試料を測定して得られた HFC-134a、HCFC-141b および HCFC-142b の南北各半球におけるバックグラウンド濃度および南北の平均値の経年変化をそれぞれ Figure 4-1、Figure 4-2、Figure 4-3 に示す。測定の誤差は4%程度であった。図中の破線は、次節 (p. 53~) で説明する2-box モデルにより中高緯度の北半球および南半球について計算した大気中濃度および両半球の平均濃度である。

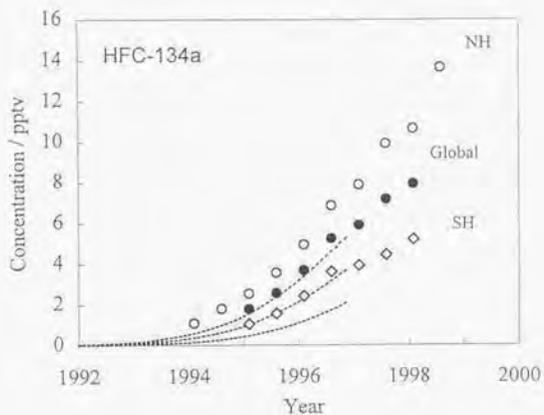


Figure 4-1. Observed atmospheric concentrations of HFC-134a in the Northern Hemisphere (○: Hokkaido) and the Southern Hemisphere (◇: Syowa Station), and their global average (●). Dashed lines represent corresponding concentrations anticipated by a 2-box model calculation based on the statistics of world production and release estimation.

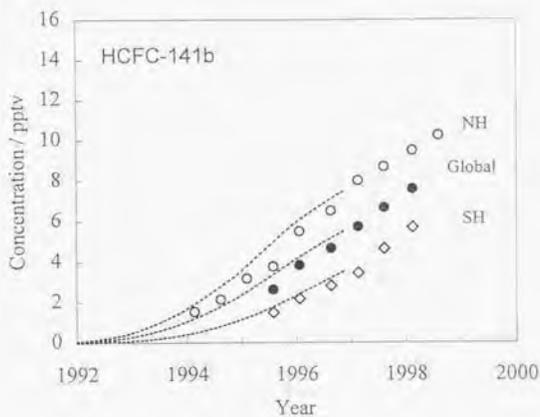


Figure 4-2. Observed atmospheric concentrations of HCFC-141b in the Northern Hemisphere (○: Hokkaido) and the Southern Hemisphere (◇: Syowa Station), and their global average (●). Dashed lines represent corresponding concentrations anticipated by a 2-box model calculation based on the statistics of world production and release estimation.

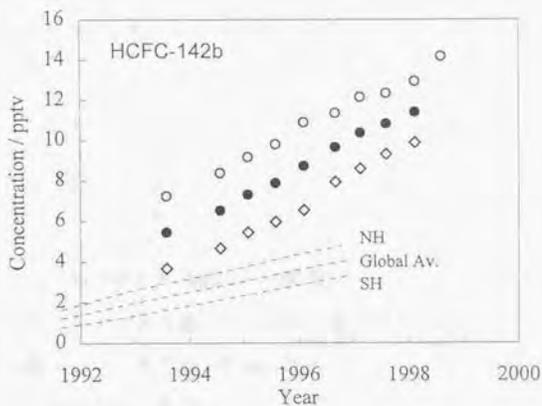


Figure 4-3. Observed atmospheric concentrations of HCFC-142b in the Northern Hemisphere (○: Hokkaido) and the Southern Hemisphere (◇: Syowa Station), and their global average (●). Dashed lines represent corresponding concentrations anticipated by a 2-box model calculation based on the statistics of world production and release estimation.

#### 4-4. 2-box モデル計算

大気中微量成分の濃度は、放出量と大気中寿命で決まる。代替フロンの場合、完全な人工物質なので、生産量から推定された放出量を用いて、予想される大気中濃度を計算することができる。本研究では南北各半球の対流圏をそれぞれ一つのボックスと見なす2-box モデルを用いた。

北半球(n)、南半球(s)の対流圏大気をそれぞれ一つのボックスと見なし、各半球内の緯度方向、経度方向の各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。

$$\frac{dC_n}{dt} = \frac{2\gamma_n f}{n_a} E - \frac{C_n}{\tau} + \frac{C_n - C_s}{\tau_{ns}} \quad (4-1)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{2(1-\gamma_n) f}{n_a} E - \frac{C_s}{\tau} + \frac{C_n - C_s}{\tau_{ns}} \quad (4-2)$$

$C_n, C_s$ : 北半球、南半球の対流圏内平均濃度

$\gamma_n$ : 北半球における放出量の全世界放出量に対する割合

$f$ : 対流圏内と全大気中の平均混合比の比

$E$ : 年間の全世界放出量 (mol yr<sup>-1</sup>)

$n_a$ : 地球大気の大質量 (mols)

$\tau$ : 大気中寿命 (yr)

$\tau_{ns}$ : 南北両半球間の大気交換の時定数 (yr)

(4-1)、(4-2)式中の左辺は大気中濃度の年増加率を、右辺第1項は放出による増分を、第2項は大気中での分解による減少を、第3項は南北両半球間の大気の交換による拡散(移動)をそれぞれ表している。

$n_a$  は、文献値(Trenberth et al. 1994)より、 $5.14 \times 10^{18}$  kg とした。

$\gamma_n$  は、生産量を報告している企業の北半球及び南半球における販売実績(AFEAS 1997, 1998)から算出した。

$f$  は次式で表され(分母が全大気中の平均混合比で、分子が対流圏大気中の平均混合比を示す)、対象成分の対流圏-成層圏高度分布から見積もられるが、圏界面高度 $h$ 、成層圏内の大気の運動などの年変動の影響を受ける。

$$f = \frac{\int_0^h \int_0^{2\pi} C(h, \theta) M(h) dh d\theta / \int_0^h M(h) dh}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} C(h, \theta) M(h) dh d\theta / \int_0^\infty M(h) dh} \quad (4-3)$$

今回測定した代替フロン類の高度分布については後の章で記述するが、 $f$ を見積もるにはデータ量が不足であり、2-BOX モデル計算には文献値(HFC-134a:  $1.12 \pm 0.1$ , HCFC-141b:  $1.15 \pm 0.1$ , HCFC-142b:  $1.1 \pm 0.1$ ; Montzka et al. 1994)を用いた。これらの値は、各化合物の構造式と大気中濃度増加率から計算により見積もられたものである。

$E$ には、AFEAS が集計した生産量をもとに、放出の遅れを考慮して Midgley らにより見積もられた年間放出量の値を用いた(AFEAS, 1997, 1998)。代替フロン類の放出は短期間のうちに急増したため、放出量の増加率が非常に大きい期間については、年間放出量を1ヶ月ごとに区切って、前年と翌年の値とスムーズに繋がるようにそれぞれ重みをつけて分配した。

$\tau$ の求め方にはいくつかの方法があるが(豊田, 1996)、ここでは CFC-11と1,1,1-トリクロロエタンの大気寿命に基づくモデル計算による大気中寿命の文献値(HFC-134a: 14yrs, HCFC-141b: 9yrs, HCFC-142b: 20yrs)を用いた(IPCC, 1994)。

$\tau_{ns}$ は下式で表される。

$$\tau_{ns} = (M_n - M_s) / \Phi \quad (4-4)$$

$M_n, M_s$ : 北半球、南半球における対象成分の総質量 (mols)

$\Phi$ : 南北両半球間の交換の正味のフラックス

本研究では、観測値の南北各半球値をフィッティングしたときに最もよく一致した $\tau_{ns} = 2.3$ yrs を採用した。この値は、低緯度における観測結果を用いて求められた ITCZ における $\tau_{ns} = 1.2$  yrs (Singh and Kanakidou 1993) より1年以上長い。これは、本研究では、北半球、南半球の濃度 $C_n, C_s$ 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ているため、各半球内の大気量の分布(30°N, 30°Sで1/2となる)および各半球内における多少の緯度勾配を考慮すると、低緯度における観測結果に比べ、 $C_n, C_s$ の差が開き、

( $M_n - M_r$ )が大きくなることによる。(4-1)、(4-2)式の右辺の第三項の分母、分子とも大きくなるため、第三項の値は低緯度における観測値を用いた場合と変わらない。

大気中濃度の経年変化も、北海道での濃度で示すと過大に、昭和基地での濃度で示すと過小になるが、それらの平均値ではキャンセルされ、同一になる。

#### 4-5. 観測結果への考察

##### 4-5-1 HFC-134a

HFC-134a は HFC の中で最も多く生産されており、CFC-12や HCFC-22に代わり、カーエアコンや冷蔵庫の冷媒、エアゾール噴射剤などに広く使用されている。特に、日本国内では代替技術の早期確立により転換は順調に進み、1995年までに新車のカーエアコン冷媒は完全に HFC-134a に切り替えられた（日本自動車工業会）。

Figure 4-4 に AFEAS のまとめた世界の HFC-134a の総生産量とその用途内訳を示すが、HFC-134a の生産量は世界的にも近年著しく増加していることがわかる。HFC-134a の大部分は冷媒用途に用いられている。一部はエアゾール噴射剤として使用されており、発泡用途にも用いられる割合は非常に少ない。

観測結果を Figure 4-1 に示す。HFC-134a の大気中濃度は、使用開始が1990年代はじめからと比較的最近であるため、1993年以前には検出下限以下であった。しかし、その後の大気中濃度増加は著しく、1994年から1997年にかけて全球平均濃度で年83%と指数関数的に増加した。1998年の初めには、全球平均で8pptv 近い濃度が観測された。

観測された大気中濃度と、前節で記述した放出量の推定値に基づく2-box モデルによる計算結果とを比較した。増加傾向はほぼ一致したが、計算値は観測値に比べ、時間的に半年ほどの遅れが見られた。この遅れは、各国の企業の報告による生産量の統計に遅れがあったか、Midgley らによる放出量の見積りにも伴う誤差である可能性が高いと考えられる。Midgley らによる放出量の見積り方法とその問題点については次節に記す。

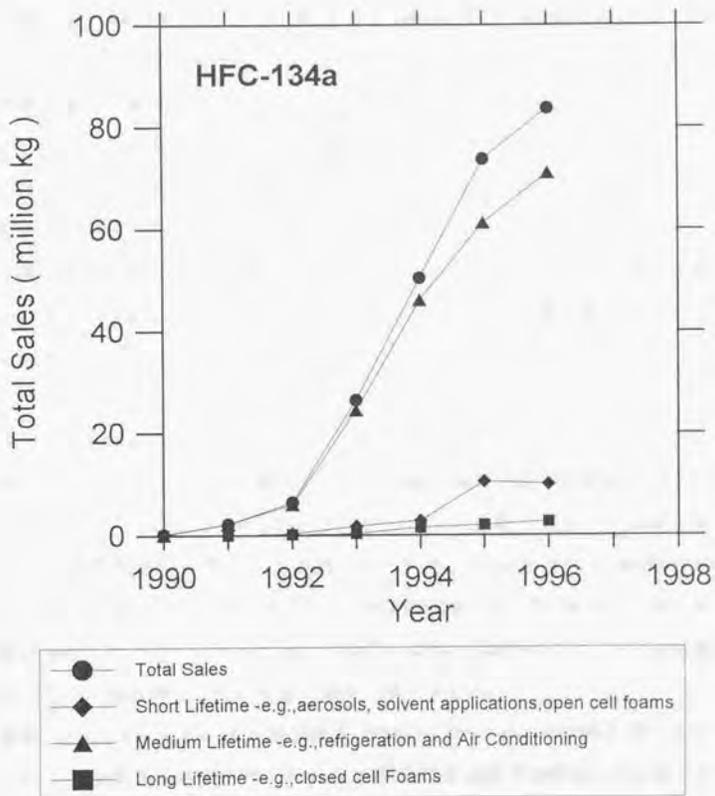


Figure 4-4. HCFC-134a total sales by category in the world (AFEAS, 1998)

HFC はオゾン層を破壊する恐れはないものの高い温暖化効果を持つため、気候変動枠組み条約の中で温室効果ガスとして検討され、1997年の温暖化防止京都会議で温暖化ガスとして規制対象に加えられることが決定された。ただし、もともとの温暖化効果も CFC より低い上 (Table 1-2)、機器の省冷媒化や漏洩対策が進み冷媒使用量が低下していること、回収・破壊技術も進んでいることなどから、実質的な温暖化への影響はそれほど大きくならないであろうと考えられる。より効果的な代替物質や代替技術が確立するまでは、一方的に規制を進めず、温暖化効果のみならず、エネルギー効率、安全性、経済性なども含めた総合的な判断で規制を進めるべきであると考えられる。大気中濃度の動向および大気中挙動を調べることは、この化合物の正しい影響評価のために、今後ますます重要となるに違いない。

#### 4-5-2 HCFC-141b

HCFC-141b は、CFC-11の代替として、冷蔵庫や建材用硬質断熱材の発泡に使用されるほか、CFC-113に代わりドライクリーニングや、プリント基板・金属などの工業用洗浄の溶媒として使用されている。Figure 4-5 に世界の HCFC-141b の総生産量とその用途内訳を示す。HCFC-141b は、1990年代はじめに使用が開始されてから著しく生産が増えており、最近、洗浄剤としての生産が減少に転じたが、発泡剤としての生産は増加し続けている。

観測された HCFC-141b の大気中濃度 (Figure 4-2) は、1993年以降、1997年にかけて指数関数的増加を示した。濃度増加率は全球平均濃度で年63%であった。1998年の初めには、8pptv 近い全球平均濃度が観測されたが、近年、増加率減少の兆候が見られる。

HCFC-141b では、観測値と計算値はかなり良い一致を示した。HCFC-141b は、硬質断熱材のように生産から放出まで長期間かかる用途に用いられる一方、洗浄剤のように生産後すぐに大気中に放出される用途にも用いられる。代替フロソとして使用が開始されてからあまり時間が経っていない、これまでの放出量では、後者からの寄与が大きいいため、放出量の推定に伴う誤差が小さく、計算

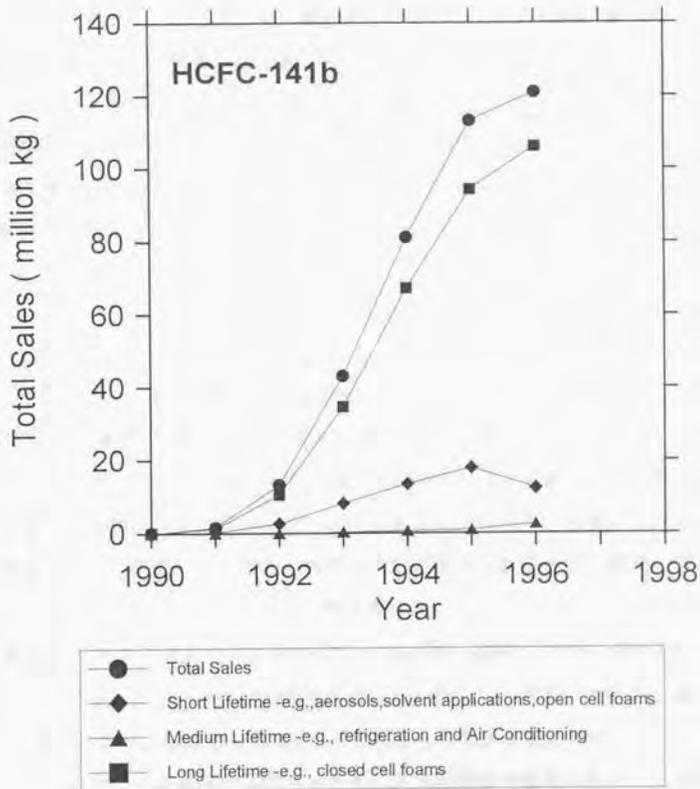


Figure 4-5. HCFC-141b total sales by category in the world (AFEAS, 1998)

値は観測値と良く一致したと考えられる。ただし、今後は長期にわたる硬質断熱材からの放出が大気中濃度に寄与する割合が増えるため、放出量の推定は難しくなると見られる。また、すでに開始されている HCFC の規制による生産・消費量の削減による生産量、放出量の変化も大気中濃度に大きく影響するとみられる。HCFC-141b は分子内に塩素原子を2個含み、HCFC のの中では ODP が高く、規制が急がれており、また、大気中寿命が比較的短いため、放出量の減少が大気中濃度に現れるまでの期間も短いと考えられる。HCFC-141b の今後の大気中濃度の変動が、他の代替フロン類に先行して有用な情報を与えることが期待される。

#### 4-5-3 HCFC-142b

HCFC-142b は主に建築用断熱材や緩衝包装材の発泡剤として使用されている。Figure 4-6 に世界の HFC-142b の総生産量とその用途内訳を示す。HCFC-142b は、HFC-134a や HCFC-141b よりも10年ほど早い1980年頃から使用されており、やはり既存の代替フロンである HCFC-22には及ばないものの、代替フロンとしては長期にわたり使用されてきた。近年、生産が減少し始めたが、既存の製品からの放出は依然として続いていると考えられる。

観測された大気中濃度 (Figure 4-3) は1993年の時点ですでに全球平均で 5pptv 以上であったが、その後の増加率は、1994年から1997年にかけて、年率 20%と比較的小さく、放出量の増加も鈍化していることが示唆された。

HCFC-142b では、計算値の2倍以上も高い大気中濃度が観測された。この差は生産量の統計漏れでは説明できず、また、HFC-134a、HCFC-141b と同じ方法で調製した標準試料で定量していることから、HCFC-142b だけ濃度較正が大幅にずれているとは考えられない。参考までに、NOAA による HCFC-142b の観測結果と比較してみたところ、本研究の観測値と比較的によく一致した (Figure 4-7)。また、2-box モデル計算中のその他のパラメータの誤差からも、2倍もの差は生じないため、Midgley らにより見積もられた放出量に問題があると考えた。

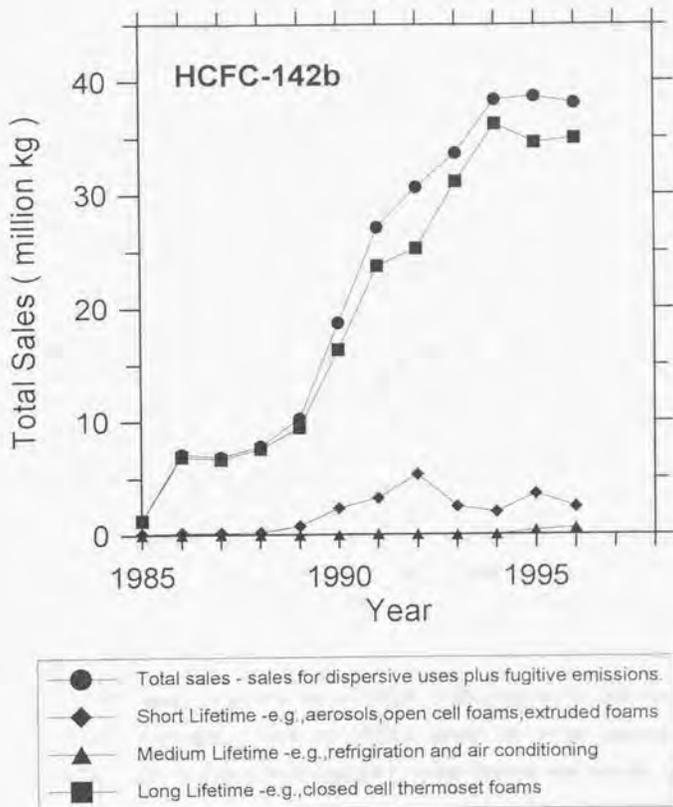


Figure 4-6. HCFC-142b total sales by category in the world (AFEAS, 1998)

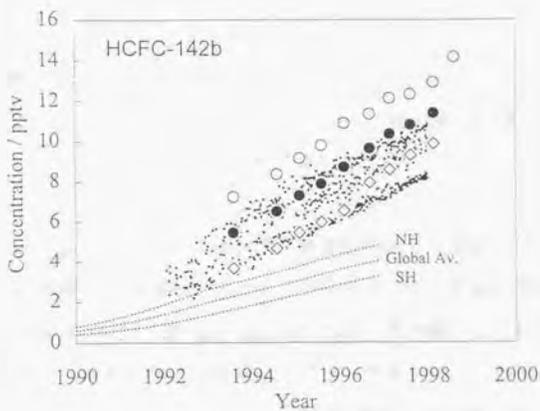


Figure 4-7. Atmospheric concentrations of HCFC-142b observed in this study and NOAA group. Observations made by NOAA group at seven sampling sites (NOAA/CMDL, 1998) is plotted with small dots. Other symbols and lines for our plot are as described in Figure 4-3.

大気中濃度の観測値から逆算した HCFC-142b の年間放出量を Figure 4-8 に示す。既製の HCFC-142b のうち、現在までに大気中に放出された割合が半分以下とされる Midgley らの見積もりに対し、観測結果からは、HCFC-142b は実際にはかなり短期間のうちに大気中に放出されていることが示唆された。具体的には、発泡時や製品加工時など、生産されて間もない段階での放出量、断熱材などの既存製品からの漏洩による放出速度、製品の廃棄頻度などが、実際よりも低く見積もられていることが原因として考えられる。

#### 4-5-4 代替フロンの大気中への放出について

HFC-134a、HCFC-141b、HCFC-142b の大気中への放出量の見積もりにあたり、Midgley らは、CFC や HCFC-22 のために開発した方法を応用している (Midgley and Fisher 1993, Midgley and McCulloch 1997, AFEAS 1998)。

代替フロンには、エアゾル噴射剤、軟質断熱材の発泡剤などのように生産されてから短期間で大気中へ放出される用途もあれば、硬質断熱材の発泡剤などのように長時間かけて放出される用途もある。統計値として得られるのは年間生産量であり、年間放出量を見積もるには、代替フロンの各用途ごとに、生産されてから大気中に放出されるまでの期間を推定する必要がある。

Midgley らは、各用途を短期、中期、長期の3カテゴリーに分け、短期は製造時に8割が放出され、1年以内に全てが大気中に放出される、中期は製造時に4割、それから10年以内に全てが放出される、長期は数十年かけて少しずつ大気中に放出されるとして放出量を見積もっている (Figure 4-9)。

しかし、その根拠となる実験データは不足しており、放出速度が直線近似されているなど、実際の現象とかけ離れている可能性が高く、この方法では大まかな見積もりにも不十分であると思われる。各用途ごとに、生産時、加工時、使用時、回収・破壊時における放出速度を調べる必要があるが、正確に把握するのは容易ではない。

このように、代替フロンの大気中への放出量の見積もりに伴う誤差は大きく、計算による大気中濃度の予測は難しいため、正確な観測値が不可欠である。

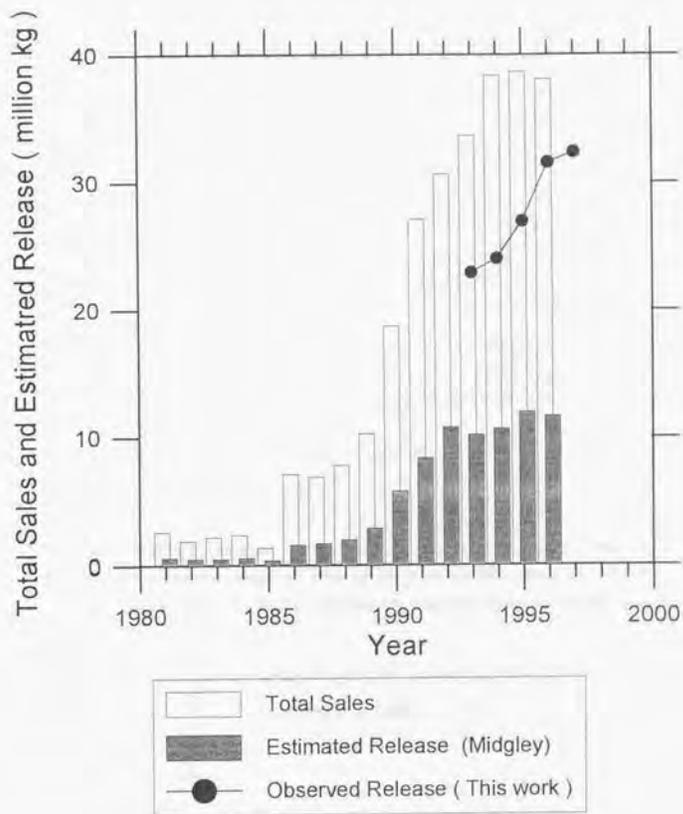
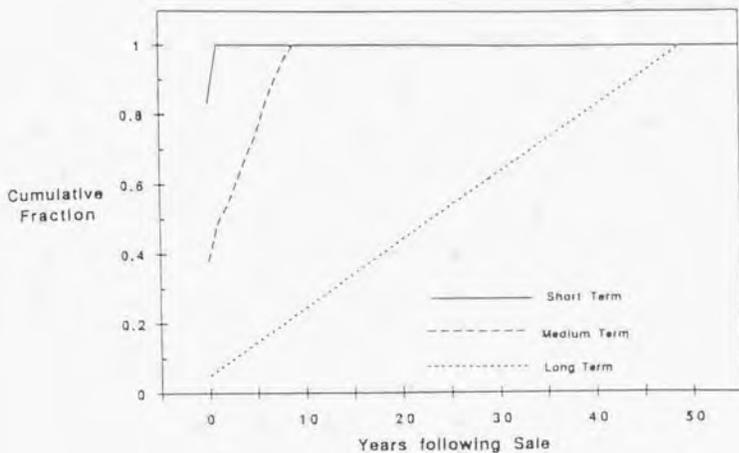


Figure 4-8. HCFC-142b total sales, estimated release (AFEAS, 1998) and calculated release based on our observed atmospheric concentration.



Short-term emissions : aerosols, blowing agent for open cell foams and extruded foams  
 Medium-term emissions : essentially uses related to refrigeration and air conditioning  
 Long-term emissions : primarily used as a blowing agent for closed cell thermostet foams

Figure 4-9. Cumulative emissions of CFC substitute for each use category  
 (Midgley and Fisher, 1993)

HFC-134a、HCFC-141b は生産が始まってからの期間が短いため、長期的な用途からの放出の寄与が今のところ少ない。生産から放出までの期間の見積もりに伴う誤差が小さいため、観測値と計算値は比較的良好に一致したと考えられる。一方、HCFC-142b では、長期用途に分類される硬質断熱材の発泡用途が大きな割合を占めており、近年、生産が減少傾向にあるため、既存の製品からの放出の寄与が年々増えていることから、放出量の見積もりの誤差が広がったと見られる。今後は回収・破壊技術の開発に伴い、生産と放出との関係がますます複雑になると見られ、継続的な大気中濃度の観測は、これらの将来の環境影響を評価するのに大きく貢献すると思われる。

#### 4-6. 都市部における代替フロン濃度

前節では、北海道や南極の観測値から代替フロン類のバックグラウンド濃度についての知見を得たが、これらの放出源が集中している都市部における濃度測定も試みた。本研究室において三好らにより約一ヶ月にわたり3時間おきに行われた東京都心部での都市大気の連続測定の結果（1997年7月31日～8月30日）から、自ら調製した標準試料で定量を行い、各代替フロン類の都市大気中平均濃度を得た。これらは都市域で活発に放出されており、経時変動が大きいため、著しく高い濃度を除いて平均を取った。

各成分の都市部における平均濃度とバックグラウンド濃度との差は、東京におけるこれらの放出量を反映していると考えられる。そこで、国内の生産量の統計値（日本フルオロカーボン協会調べ）を用いて放出量を見積もり、東京における濃度増分との相関を調べた。放出量の見積もりは、日本国内と全世界における代替フロンの用途割合に近いことから、APEAS による生産量と放出量の関係から導いた係数を国内の生産量に乗じて国内の放出量とした。得られた結果を Figure 4-10 に示す。1997年における各成分の都市部における平均濃度とバックグラウンド濃度との差は、東京におけるこれらの放出量にほぼ比例して良い相関を示した。このように粗っぽい近似でも、都市部における大気中平均濃度にはこれらの代替フロン類の放出状況が反映されていることが示された。

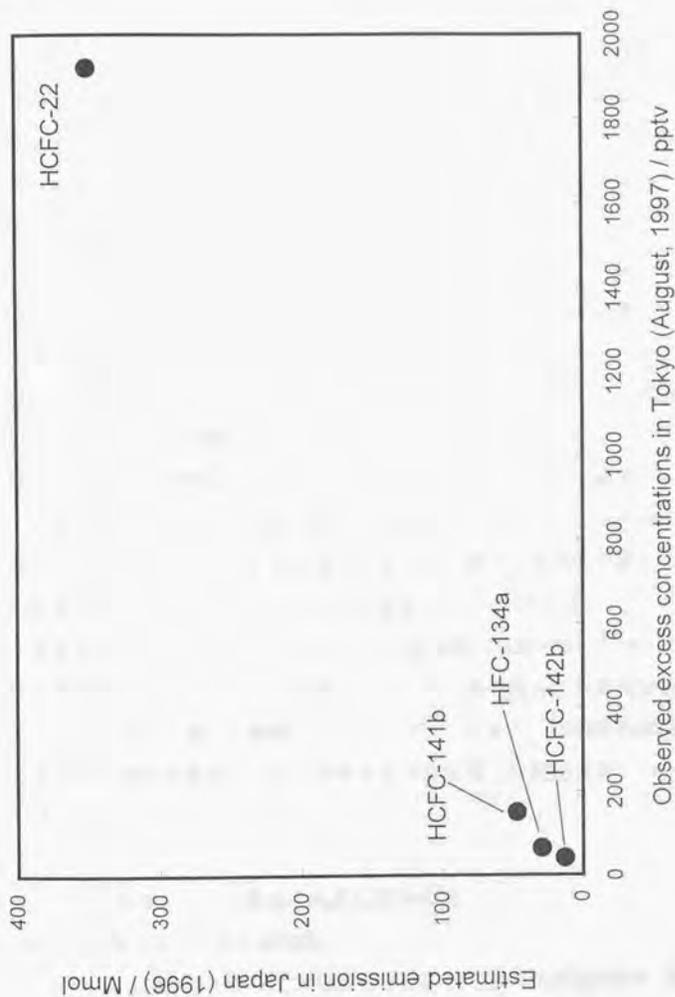


Figure 4-9. Relationship between emissions in Japan and excess concentrations of HCFCs and HFC observed in Tokyo

## 5. ハロカーボン類の高度分布

### 5-1. 序

大気中微量成分の濃度変化は、成層圏オゾン層破壊や地球温暖化など地球環境全体に影響を及ぼしている。近年、それらの問題解明に向け、気象モデル計算が活発に行われているが、成層圏・対流圏循環の化学・力学過程にはまだ未解明の点が多く、観測値の充実が望まれる。

完全な人工起源物質であるフロン類は、大気中での反応、消滅過程などが比較的ハッキリしているため、大気化学的トレーサーとしての価値が高く、その高度分布は、対流圏から成層圏にかけての大気の流れ、大気中化学物質の輸送過程の指標となる。しかし、人工衛星による分光学的方法による観測では、精度が低く、定量が困難な上、詳細な高度分布を得ることは難しい。航空機、気球などに観測器を搭載し、その場で分析する方法もあるが、感度・精度が不十分であることが多い。その点、地上、航空機、気球などで大気を採取し、持ち帰って分析する方法は、感度・精度が高く、低濃度の化学種を捉えるのに非常に有効であり、かつ高度分布を詳細に解明することができる。

本研究では、大気球により採取された成層圏大気試料を GC/MS により高感度・高精度で分析し、大気中微量ハロカーボン類の混合比の高度分布を明らかにした。日本の三陸、北極圏のスウェーデン・キルナ、南極昭和基地において成層圏試料採取実験が行われ、全球規模の成層圏・対流圏循環についての情報が得られた。

### 5-2. 大気球による成層圏大気試料採取実験

#### 5-2-1 三陸における大気球実験

1996年から1998年にかけて、宇宙科学研究所三陸大気球観測所において、宇宙科学研究所、東北大学、東京大学の合同チームにより、計4回の大気球によるクライオサンプリング実験が行われた。成層圏では、夏半球は東風が、冬半

球は西風が卓越している (Figure 5-1)。三陸の位置する北半球中緯度では、対流圏では偏西風が吹いていることから、上昇中の気球は東へ流されるが、初夏または晩夏の成層圏では弱い偏東風が吹いているため、上昇した気球は西へ戻される。この東西風の高度変化を利用した、ブーメラン気球と呼ばれる方法により長時間の視測と放球場近くでの回収が可能となる。「戻り風」(成層圏の偏東風)が強過ぎると日本海側まで気球が流され、回収が困難となることから、気球視測は、例年5月下旬から6月初旬および8月下旬から9月上旬に集中して行われる。三陸では、1996年から1998年にかけて4回の実験が行われたが、完全な試料採取に成功したのは、1997年5月30日および1998年9月3日に行われた2回であった。各実験における気球の航跡を Figure 5-2 および Figure 5-3 に示す。

#### 5-2-2 キルナにおける大気球実験

1996年8月に宇宙開発事業団により打ち上げられた地球観測プラットフォーム衛星 ADEOS (Advanced Earth Observing Satellite、通称「みどり」) に搭載された環境庁による改良型大気周縁赤外分光計 ILAS (Improved Limb Atmospheric Spectrometer) の大気成分観測の検証実験として、南極および北極で様々な地上観測が展開された。その一環として、1997の1~3月に、スウェーデン北部に位置するキルナ (68°N, 21°E) において、大気球観測国際キャンペーンが実施され、8カ国の大気球やゾンデなど数十機が放球された。成層圏大気クライオジェニックサンプラーは日本側で準備され、気球の放球は、フランス国立宇宙科学センター (CNES: Centre National D'Etude Spatiales) とスウェーデン宇宙公社エスレンジ (SSC Esrange) の協力により行われた (Kanzawa 1997)。

冬の極域成層圏では、極渦と呼ばれる大規模な低気圧の渦がほぼ極を中心として形成される。キルナ上空はちょうど極渦の辺縁部に位置しており、極渦の形状により極渦内に入ったり出たりするが、北極におけるオゾン減少メカニズムの解明を目的とした人工衛星観測の検証という観点および、気象条件的に

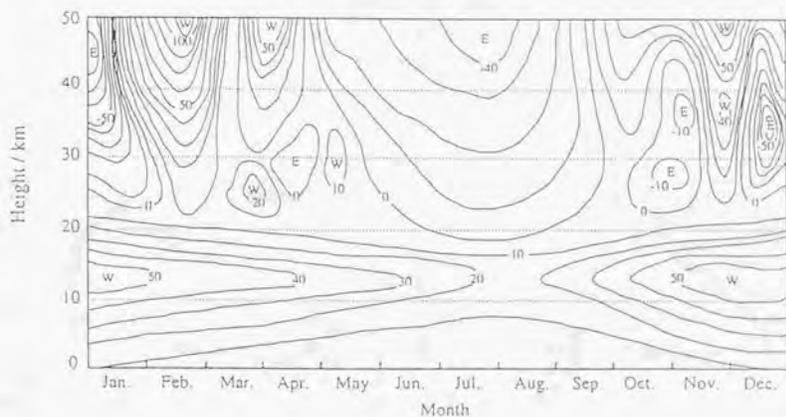


Figure 5-1. Seasonal variation of wind direction and speed over Sendai.

W and E denote westerly and easterly wind, respectively.

Unit of wind speed is m/s (positive value for westerly wind).

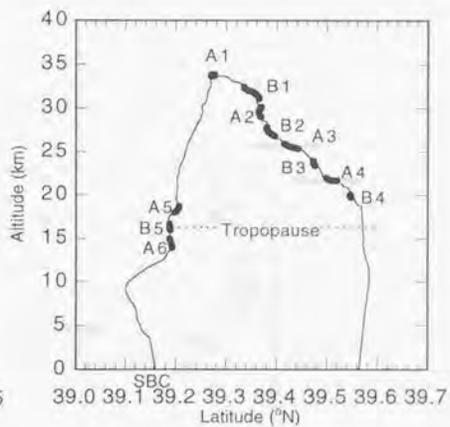
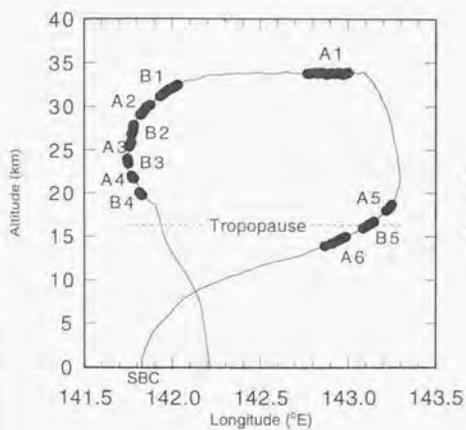
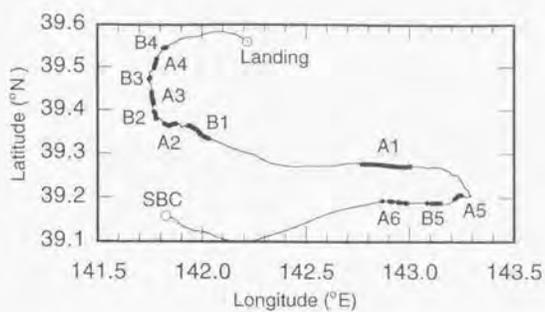


Figure 5-2. Trajectory of the balloon launched from SBC on May 30, 1997. Samples are named A1, B1, ... for identification.

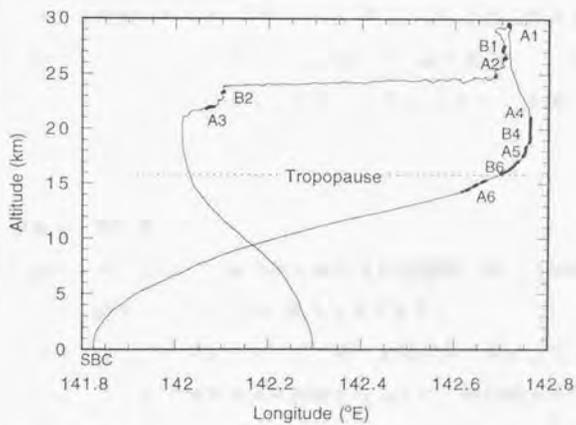
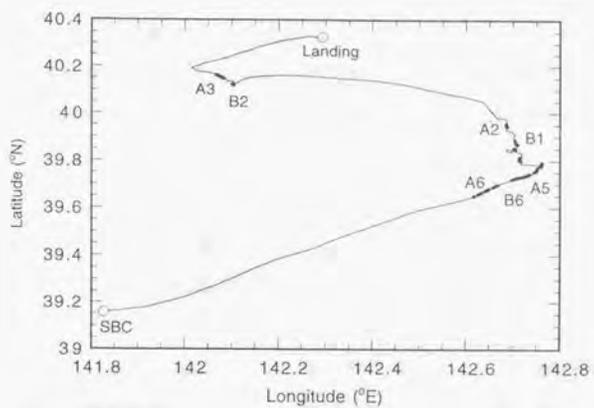


Figure 5-3. Trajectory of the balloon launched from SBC (Sanriku) on 3 September, 1998

極渦外では成層圏での西風が強過ぎる（気球がロシア領にまで流されると回収が難しくなる）ことから、ヨーロッパ気象中期予報センター(ECMWF)による成層圏大気状況の予報に基づき、極渦内での放球が実施された。日本のクライオジェニックサンプラー搭載気球は1997年2月22日および3月18日に放球され、成層圏試料採取に成功した。キルナ上空では高度とともに風速が増す傾向にあるため、三陸に比べ到達高度は低く抑えられた。それぞれの気球の航跡を Figure 5-4 に示す。

### 5-2-3 南極における大気球実験

1998年1月3日、宇宙科学研究所、東北大学および国立極地研究所により、南極昭和基地(69°S, 40°W)上空で、南極域では世界初のクライオジェニックサンプリングが行われた。南極では、少人数の現場関係者のみで、観測機器だけでなく、気球工学関連機器についても、準備・操作を行う必要があり、非常に厳しい条件の中で成層圏試料採取が成功した。過去の昭和基地上層風観測データを用いた航跡シミュレーションや、日本の極地研と昭和基地をリアルタイムで結ぶコンピュータネットワークなどが新たに開発された。気球の航跡を Figure 5-5 に示す。

### 5-3. 成層圏大気試料測定

成層圏試料測定では、GC/MS 以降の測定条件は対流圏試料測定と同様であるが、試料導入までの操作ではいくつかの異なる点がある。

まず、クライオジェニックサンプリングでは、大気試料が気化したときの試料容器内圧が30気圧近くまで加圧された状態となるため、試料導入時にバルブ操作を誤ると試料損失や、圧力計や真空ラインの破壊をもたらすことから、実験操作を慎重に行わなければならない。

また、高度とともに各成分とも低混合比となるため、上空で採取された試料の測定においては、濃縮導入試料量を増やして検出限界を下げる必要が出てくる。今回の実験では、高度に応じて、一回につき400~1000mlの試料を用いた。

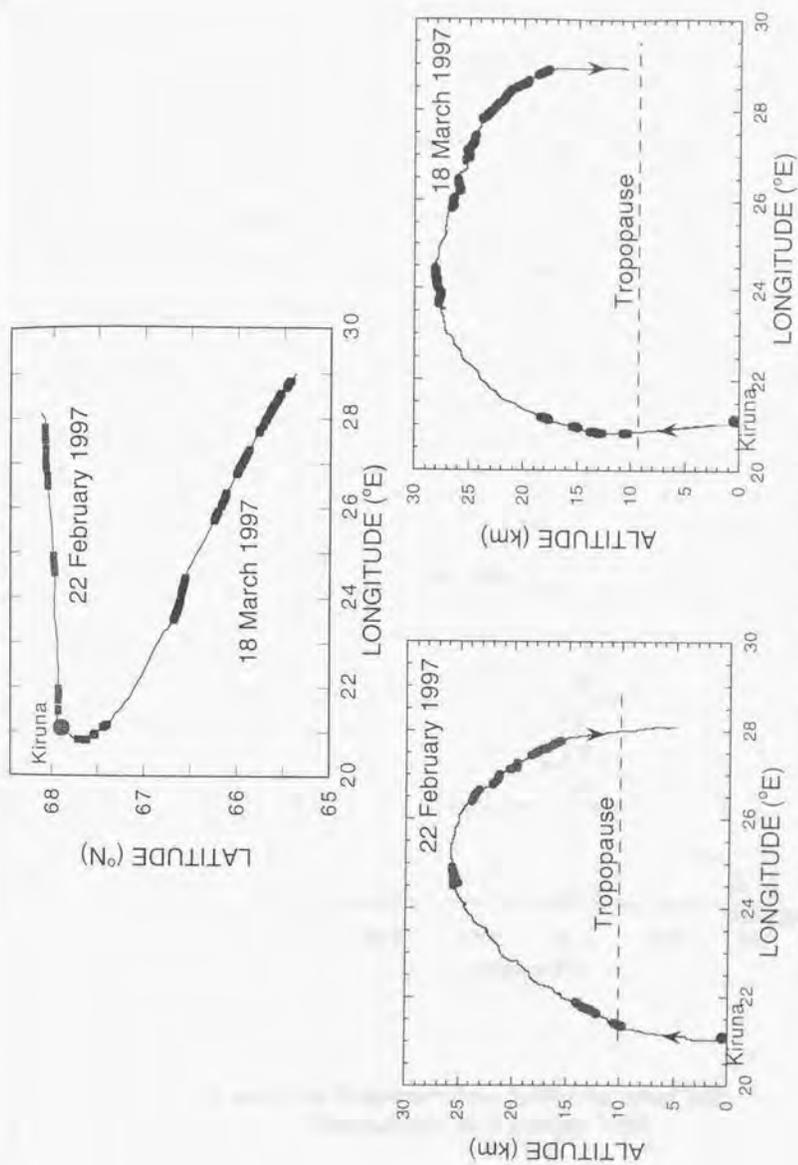


Figure 5-4. Trajectories of balloons launched from Kiruna (Estrange) on 22 February and 18 March 1997

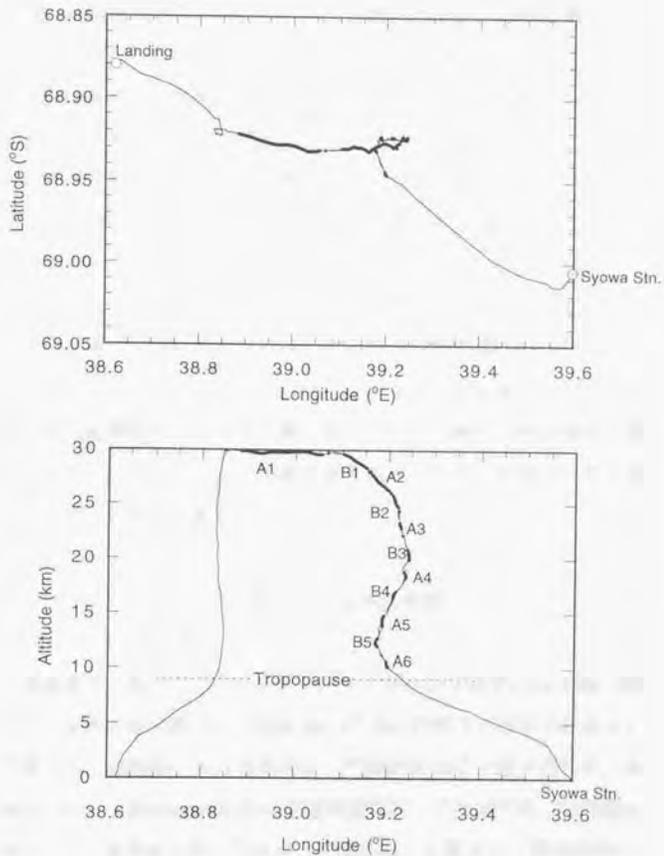


Figure 5-5. Trajectory of the balloon launched from Syowa station on 3 January, 1998

対流圏試料では1Lもの試料の濃縮は試料中の水分の妨害を受けて困難となるが、成層圏試料中は水分が少ないため、そのような困難はなかった。

成層圏大気試料は共同実験者と共有しており、使用可能な大気試料量が限られているため、1試料の測定回数は2回とした。2回の測定のばらつきは、採取高度が低く比較的高濃度の試料では1%以内であり、高高度の試料ほど大きくなったが、最大でも15%以内であった。CFC-11、CFC-12、CFC-113については、当研究室において同一試料のECDによる測定も行われたが、ECDによる測定値とGC/MSによる測定値は非常によく一致し、検出器感度や濃縮効率など測定法由来の誤差は非常に小さいことが示された。

成層圏試料容器は12本あり、そのうちの1本は配管バージ用のポンプとして用いられるため、採取試料は11本ある。マニフォールドの両側に試料容器が奥からA1～A6、B1～B6と対照的に配置されており、A系統、B系統の容器に交互に試料を採取して、配管系からの汚染の偏りを防ぐ。分析時も、高高度ほど濃縮導入試料量が増えることなどから、系統誤差を避けるため、高度や採取の順番に沿わず、ランダムな順序で測定を行った。

#### 5-4. 緯度や季節の異なるデータ比較における検討事項

##### 5-4-1 対流圏界面高度の緯度変化

大気圏は、温度構造に基づいて区分されており、地表から高度10km前後（緯度により異なる）までの対流圏では、気温は $6.5^{\circ}\text{C}/\text{km}$ の割合で高度上昇とともに直線的に下降する。成層圏における気温は、下部ではほぼ同様であるが、中部から上昇傾向に転じ、約50kmにある成層圏界面でピークに達する。対流圏と成層圏の境界面は対流圏界面と呼ばれるが、「圏界面」と略される場合が多い。

対流圏界面高度は、通常、高度上昇による気温の減率が $2^{\circ}\text{C}/\text{km}$ 以下となる高度で定義される。本研究では、対流圏界面高度は気温の鉛直分布より決定した。

圏界面は、極域から中緯度にかけては高度8～12kmにあるが、熱帯・赤道域では高度15～18kmとなっており、緯度 $30^{\circ}$ 付近にギャップを持つ。低緯度域では日射加熱と積雲対流活動による水蒸気凝結域の集中の結果、平均上昇流が生

じ、その上昇流による断熱冷却が高い高度にまで及ぶため、対流圏界面が上に押し上げられると考えられている。

キルナ、三陸、南極上空における温度の鉛直分布を Figure 5-6 に示す。圏界面高度は、中緯度の三陸では15~16km 付近にあったのに対し、高緯度のキルナ、南極では9~10km と低かった。冬の極域であるキルナでは気温減率の急激な変化がなく、圏界面が不明瞭であった。

このように、対流圏界面高度は緯度により大きく異なるため、異なる緯度帯における高度分布を比較する際には注意が必要である。CFC のように、対流圏では分解されず成層圏で分解される化合物では、圏界面高度からの高さで揃えて比較する方法がある。しかし、圏界面高度の変化に伴い、圏界面より上の大気が膨張も圧縮もせず、そのまま並行移動するとは考えられないため、この方法には問題があると思われる。また、冬の極域などのように、圏界面が不明瞭な場合には、圏界面高度の誤差が高度分布の誤った解釈に繋がる危険性がある (Goldan et al. 1980)。これらのことから、本研究では、圏界面高度で揃える方法は取らず、その緯度による変化を考慮しつつ、そのままの高度で比較することにした。

#### 5-4-2 気圧高度による比較

緯度や季節による空気密度の違いを揃えるため、気圧高度での比較も行った。気圧データは最寄り地点 (キルナでは Esrange、三陸では秋田もしくは仙台、南極では昭和基地) のレーゾンゾンデによる観測値 (Figure 5-7) を用いた。気圧の鉛直分布を比較すると、キルナ上空では三陸および南極に比べ、同高度に対する気圧が低く、空気が下方へ圧縮されていることがわかる。

#### 5-4-3 等温位面解析

大気が大気の運動が断熱的に起こるとき、空気塊は等温位面に沿って動くことから、空気塊の動きを追跡するのに温位座標がよく用いられる。温位 (potential temperature)  $\theta$  は、気圧  $P$ 、気温  $T$  の気塊が一定の気圧  $P_0$  (ふつう

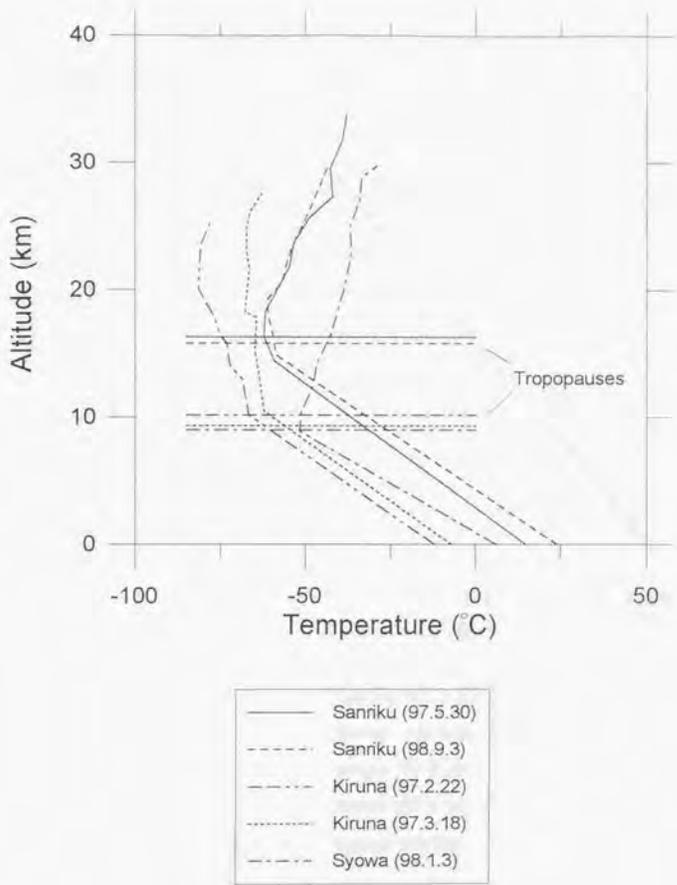


Figure 5-6. Temperature profiles recorded by rawin sonde.

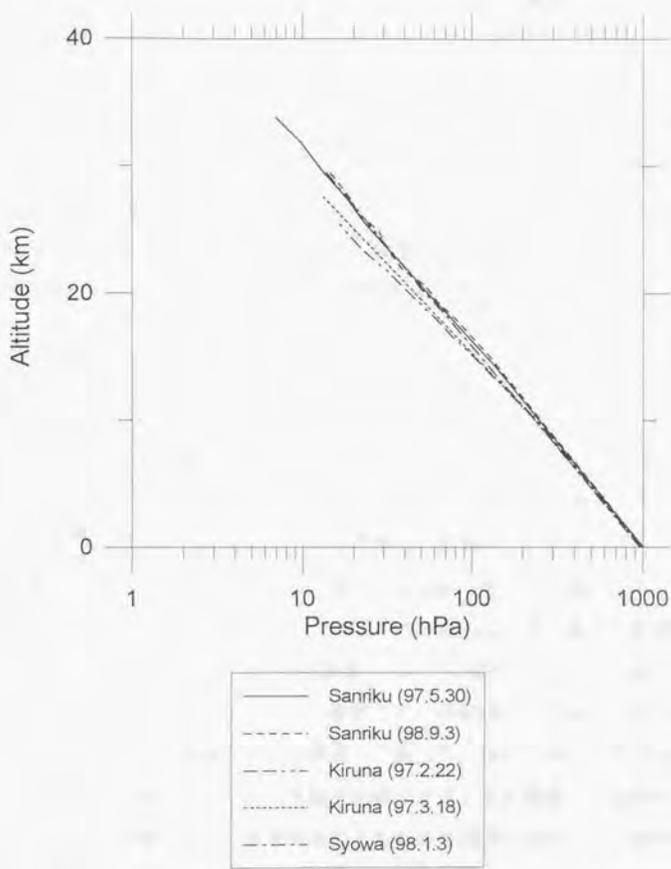


Figure 5-7. Pressure profiles recorded by rawin sonde.

1,000 hPa (ことる) まで断熱的に膨張・圧縮された時の温度で、次式で示される。

$$\theta = T(P_0/P)^{\kappa} \quad \kappa \equiv R/C_p \approx 2/7 \quad C_p: \text{定圧比熱}$$

温位の計算には最寄り地点のレーウインゾンデによる気温、気圧の観測値 (Figure 5-6, Figure 5-7) を用いた。各地点における温位の高度分布を Figure 5-8 に示す。対流圏では、等温位面は低緯度で高くなり、等高度では高緯度ほど温位が低い。高度とともに緯度勾配は減少して、成層圏に入ると緯度勾配はほとんどなくなり、温位を高度座標の代わりに使えることがわかる。

#### 5-4-4 子午面循環

成層圏での物質の流れは赤道から極へ向かう流れにおおよそ代表される。ある程度、寿命の長い物質のグローバルな分布は、単なる光化学反応によって決まるのではなく、ブリューワー・ドブソン型の流れによって決められている部分が多い。ブリューワー・ドブソン循環は、低緯度で成層圏へ流入した対流圏大気が赤道から極へ向かう流れに乗って成層圏を極向きに輸送され、極域で下降するという子午面循環である。空気中の水蒸気は、対流圏内で断熱膨張により冷却されて雨となり、更に成層圏へ流入する時、氷となって除去される (水分の絞り出し: freeze out)。観測された成層圏の水蒸気が非常に低濃度であることから、対流圏大気の成層圏への流入は、極めて寒冷な赤道対流圏界面を経由すると考えられた。(南極成層圏が赤道上空成層圏よりも冷たい場合には、南極成層圏でもう一度成層圏の水蒸気が対流圏に抜けることがある。) 緯度の異なるデータを解析する際には、基本的にこのような子午面循環の存在を仮定して検討した (Figure 5-9)。

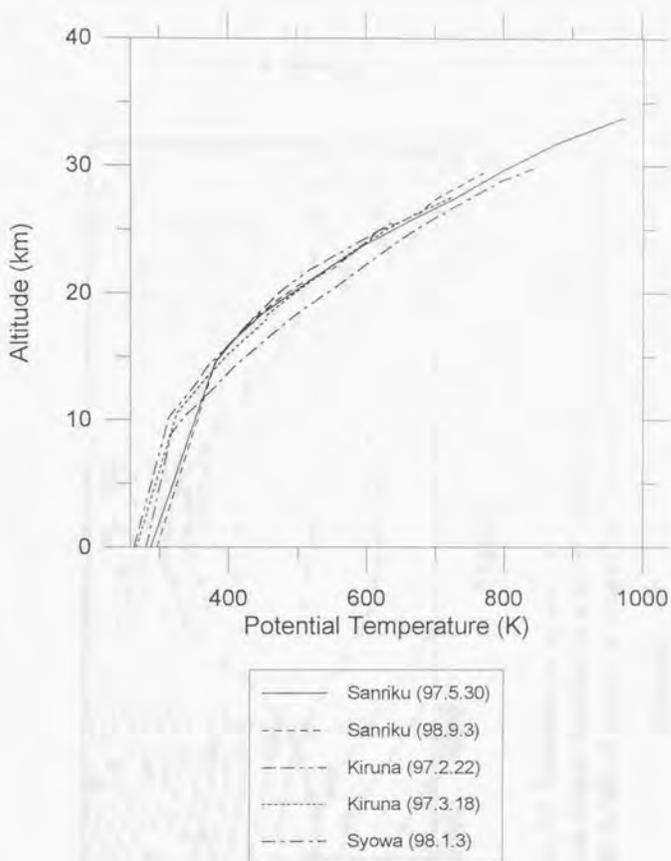


Figure 5-8. Potential temperature profiles calculated based on the rawin sonde data.

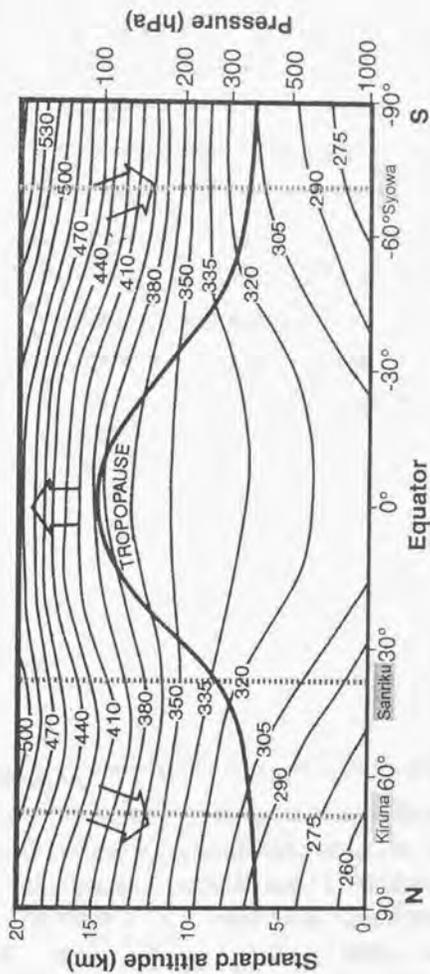


Figure 5-9. Schematic cross section of transport in the stratosphere. Latitude-height distribution of mean potential temperature (in kelvin) for the month of January, averaged over longitude.

(Marlman, 1997)

### 5-5. 三陸、キルナ、南極におけるハロカーボン類の高度分布

三陸（1997年5月30日および1998年9月3日）、キルナ（1997年2月22日および1997年3月18日）、昭和基地（1998年1月3日）上空で得られたハロカーボン類の混合比の高度分布を絶対高度に対してプロットしたものを Figure 5-10、Figure 5-11、Figure 5-12、Figure 5-13、Figure 5-14 に示す。また、気圧高度によるプロットを Figure 5-15、Figure 5-16、Figure 5-17、Figure 5-18、Figure 5-19 に、温位によるプロットをそれぞれ Figure 5-20、Figure 5-21、Figure 5-22、Figure 5-23、Figure 5-24 に示す。

地表濃度のデータは、三陸では、1997年冬と夏に北海道で採取されたバックグラウンド試料濃度からの内挿値および1998年夏に北海道で採取されたバックグラウンド試料濃度でそれぞれ示した。昭和基地では、気球実験当日に昭和基地で地表サンプリングされた大気試料の分析結果を示した。

---

#### \*. 濃度と混合比

高度とともに気圧は減少し、大気中の分子の数密度も減少するため、微量成分の高度分布は、濃度の代わりに混合比(mixing ratio)で表す。混合比とは、ある成分の数密度と、その高度における大気の平均数密度との比であり、高度による気圧変化の効果がキャンセルされる。したがって、大気の移動によっても、光分解等が起こらなければ混合比は保持される。

大気球によるクライオジェニックサンプリングで採取した空気を分析して得られるのは、微量成分の混合比である。これに対し、衛星など分光観測で得られるのは微量成分の数密度であり、大気圧、温度等により変化することから、混合比を得るのは容易ではない。

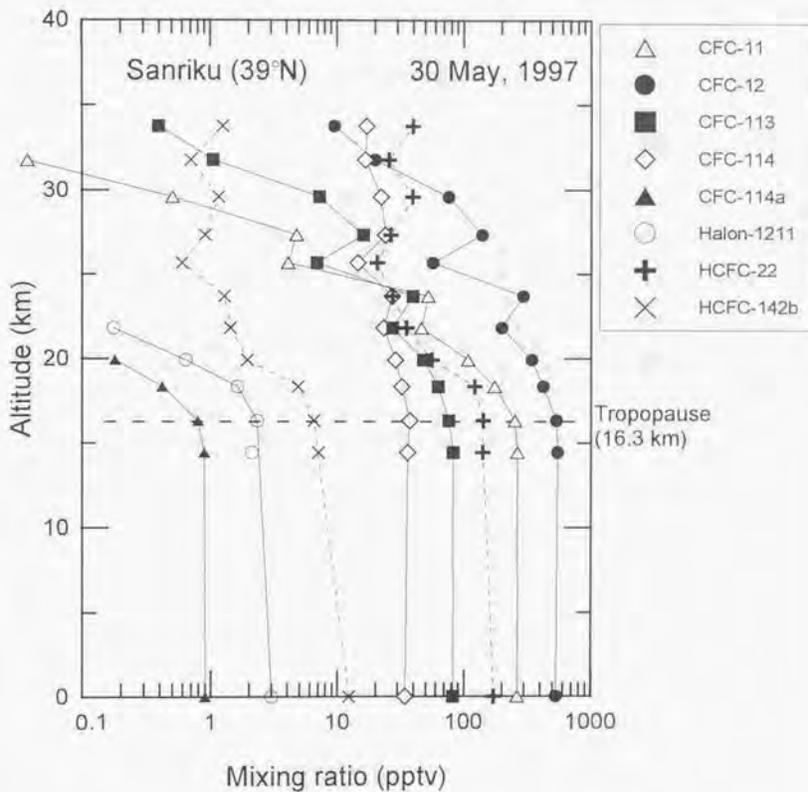


Figure 5-10. Observed vertical profiles of halocarbons over Sanriku (39°N) on 30 May, 1997. The surface concentrations are the average concentrations obtained by samples collected in Hokkaido (42-45°N).

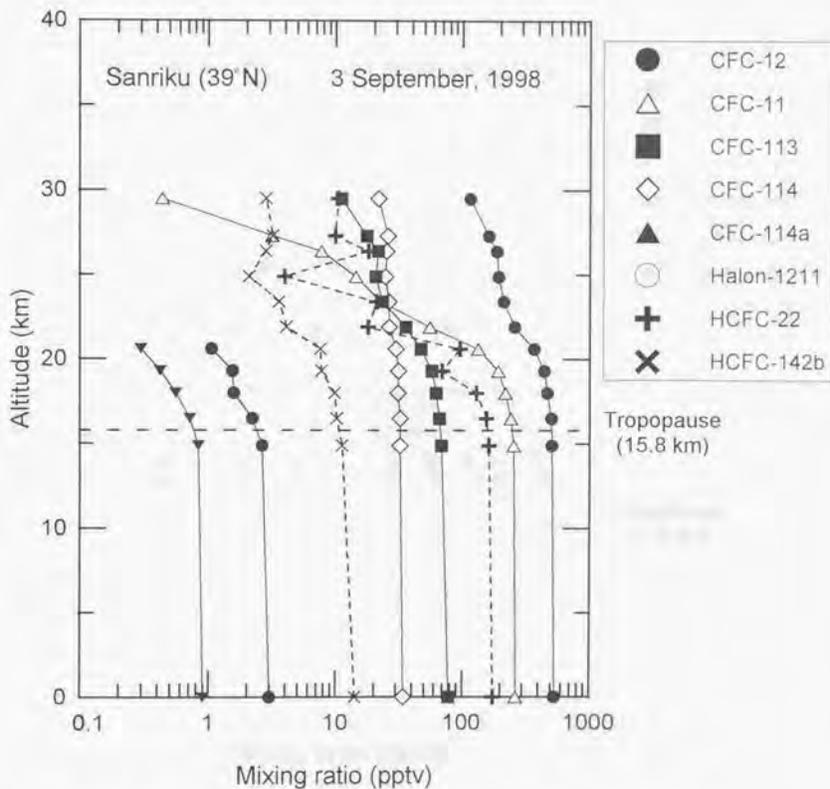


Figure 5-11. Observed vertical profiles of halocarbons over Sanriku (39°N) on 3 September, 1998. The surface concentrations are the average concentrations obtained by samples collected in Hokkaido (42-45°N).

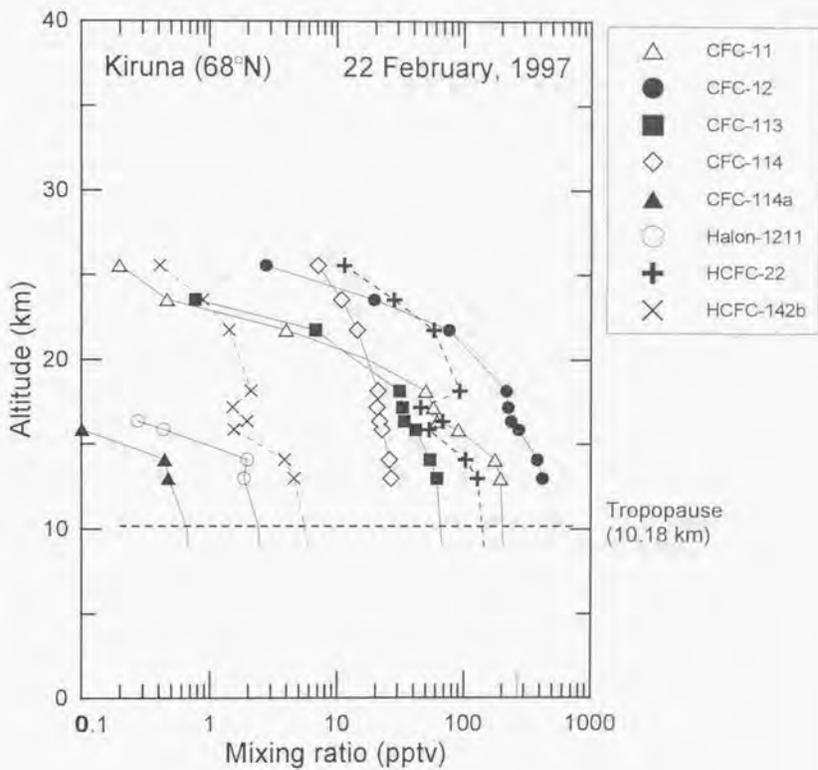


Figure 5-12. Observed vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 22 February, 1997.

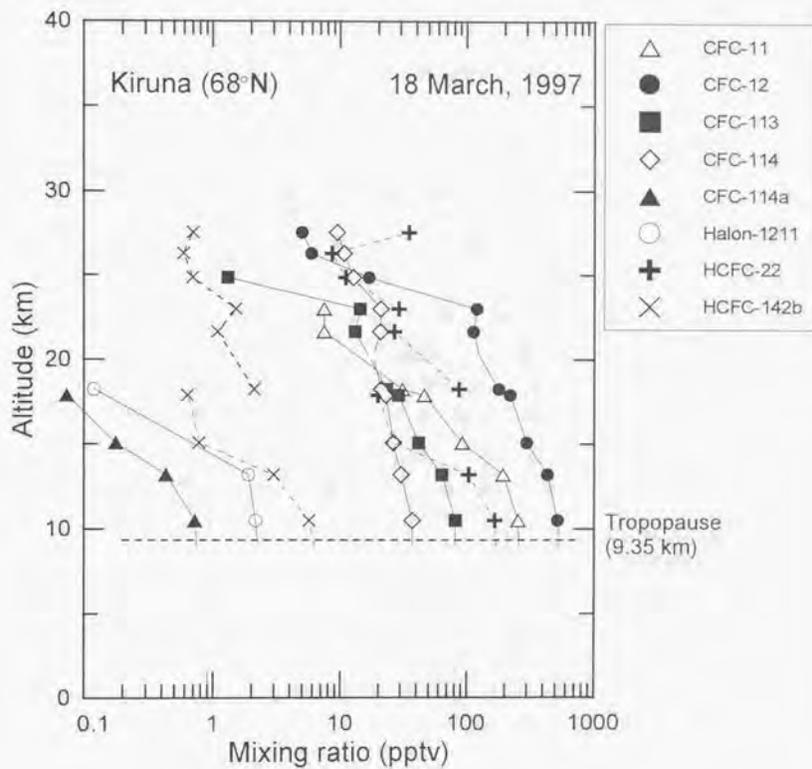


Figure 5-13. Observed vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 18 March, 1997.

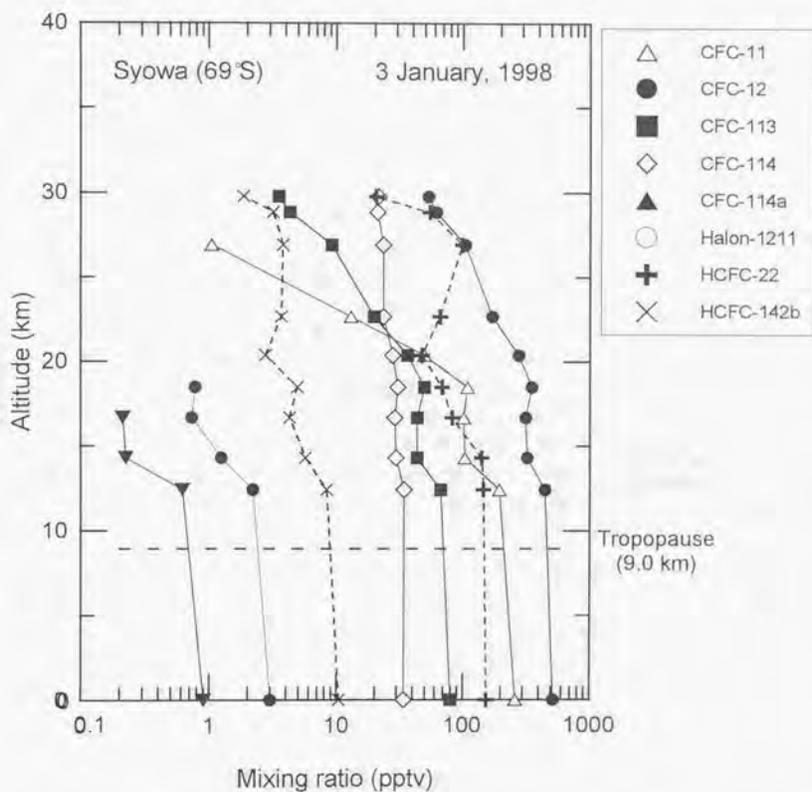


Figure 5-14. Observed vertical profiles of halocarbons over Syowa station on 3 January, 1998. The surface concentrations are obtained by samples collected at the station on the day.

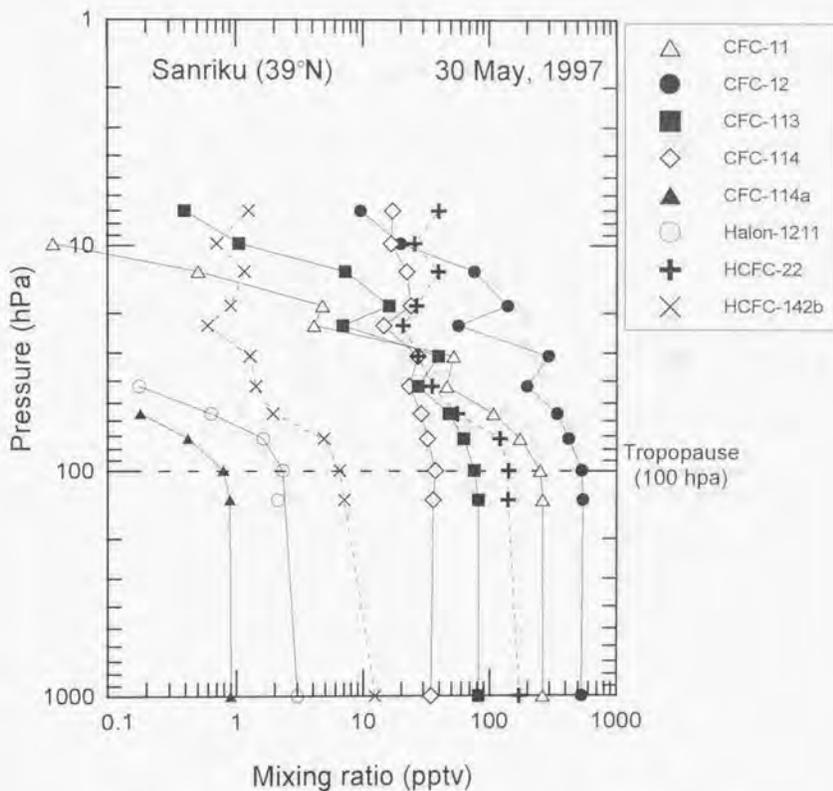


Figure 5-15. Observed vertical profiles of halocarbons over Sanriku (39°N) on 30 May, 1997 shown by pressure vs mixing ratio. The surface concentrations are the average concentrations obtained by samples collected in Hokkaido (42-45°N).

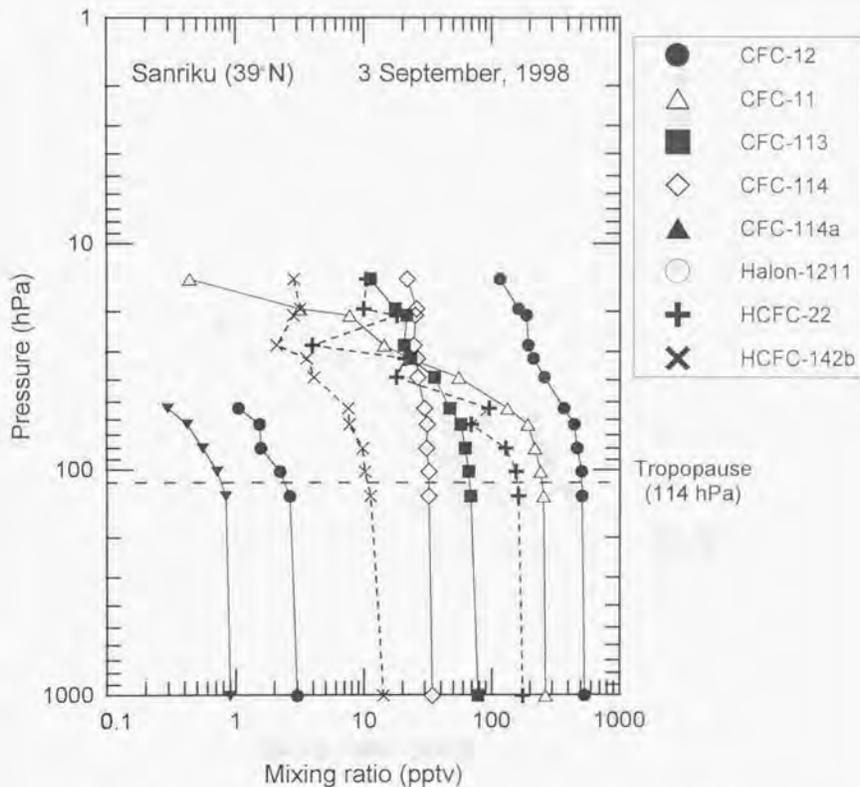


Figure 5-16. Observed vertical profiles of halocarbons over Sanriku (39°N) on 3 September, 1998 shown by pressure vs mixing ratio. The surface concentrations are the average concentrations obtained by samples collected in Hokkaido (42-45°N).

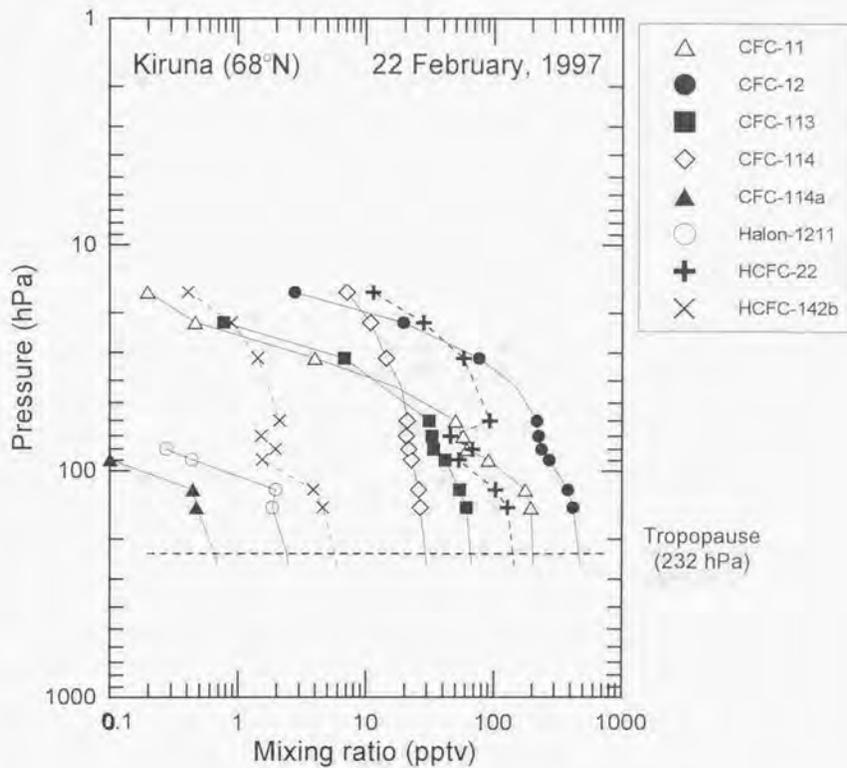


Figure 5-17. Observed vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 22 February, 1997 shown by pressure vs mixing ratio.

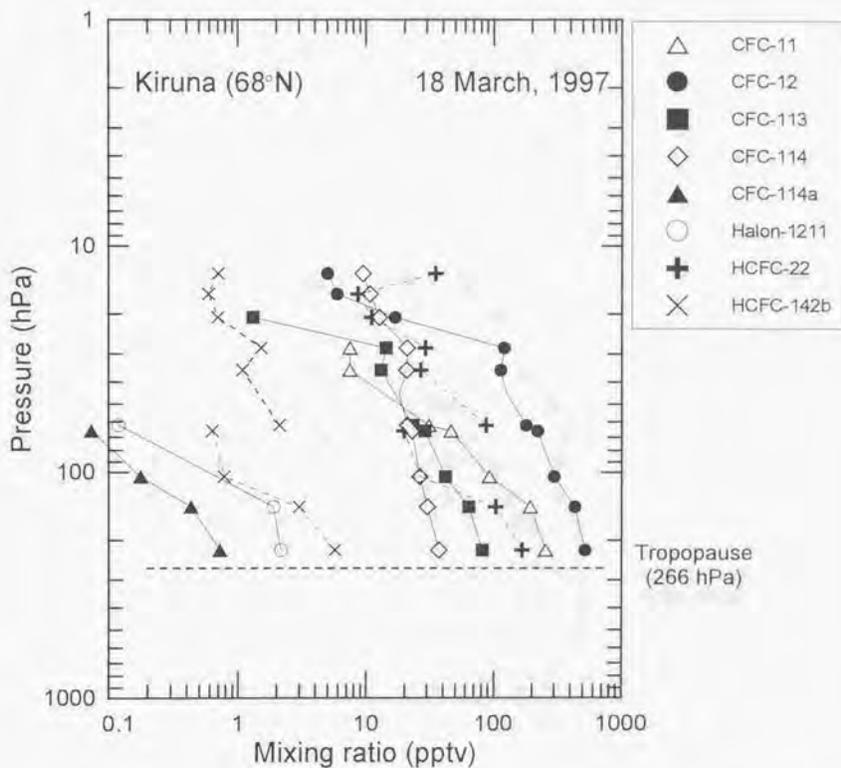


Figure 5-18. Observed vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 18 March, 1997 shown by pressure vs mixing ratio.

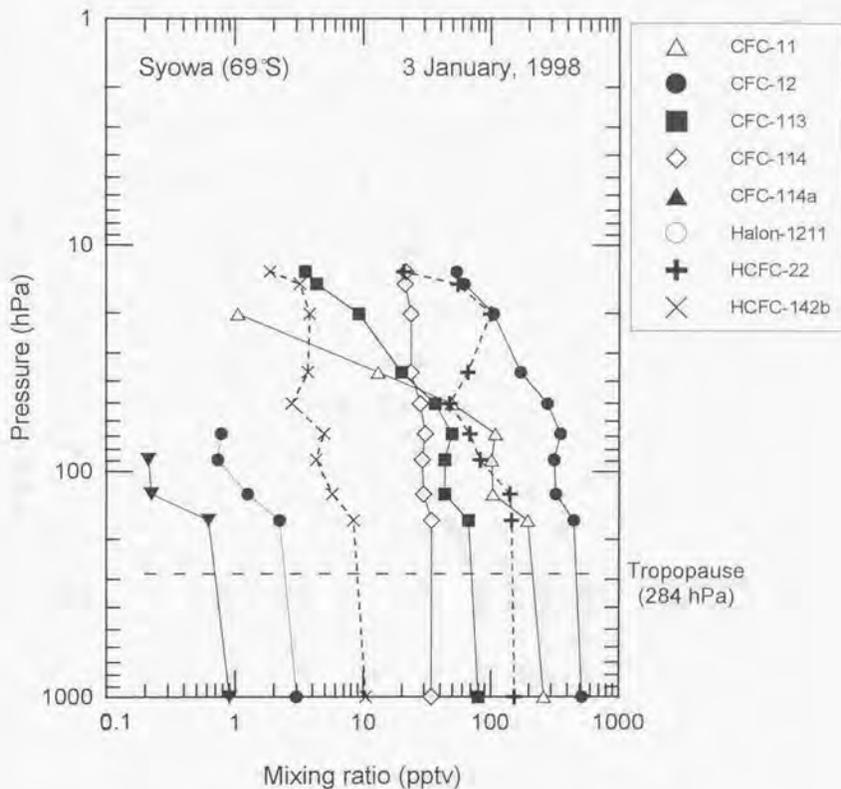


Figure 5-19. Observed vertical profiles of halocarbons over Syowa station on 3 January, 1998 shown by pressure vs mixing ratio. The surface concentrations are obtained by samples collected at the station on the day.

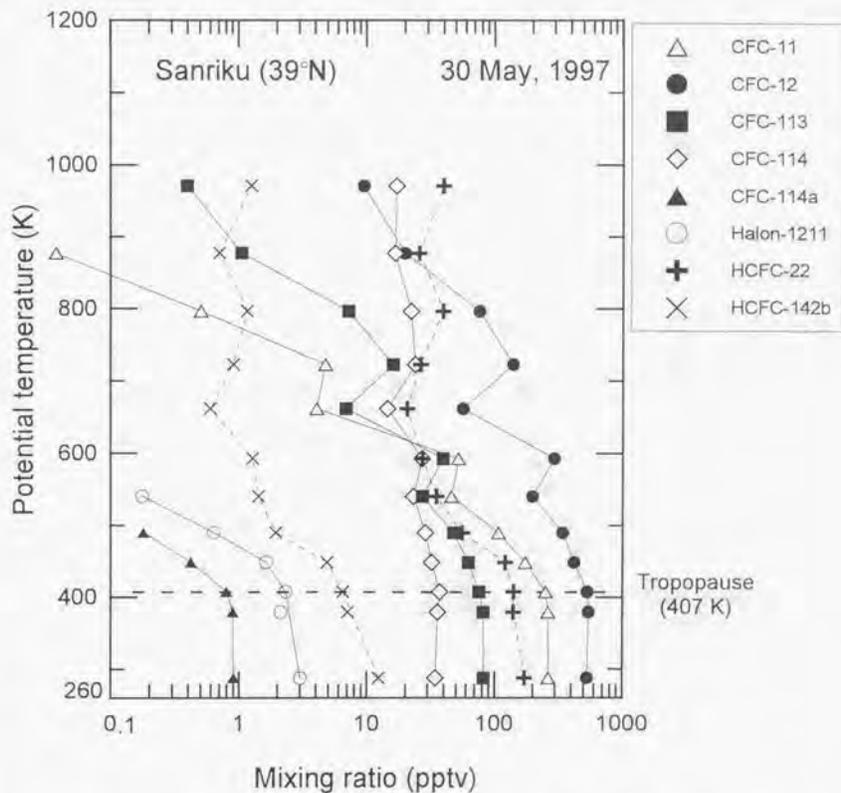


Figure 5-20. Observed vertical profiles of halocarbons over Sanriku (39°N) on 30 May, 1997 shown by potential temperature vs mixing ratio. The surface concentrations are the average concentrations obtained by samples collected in Hokkaido (42-45°N).

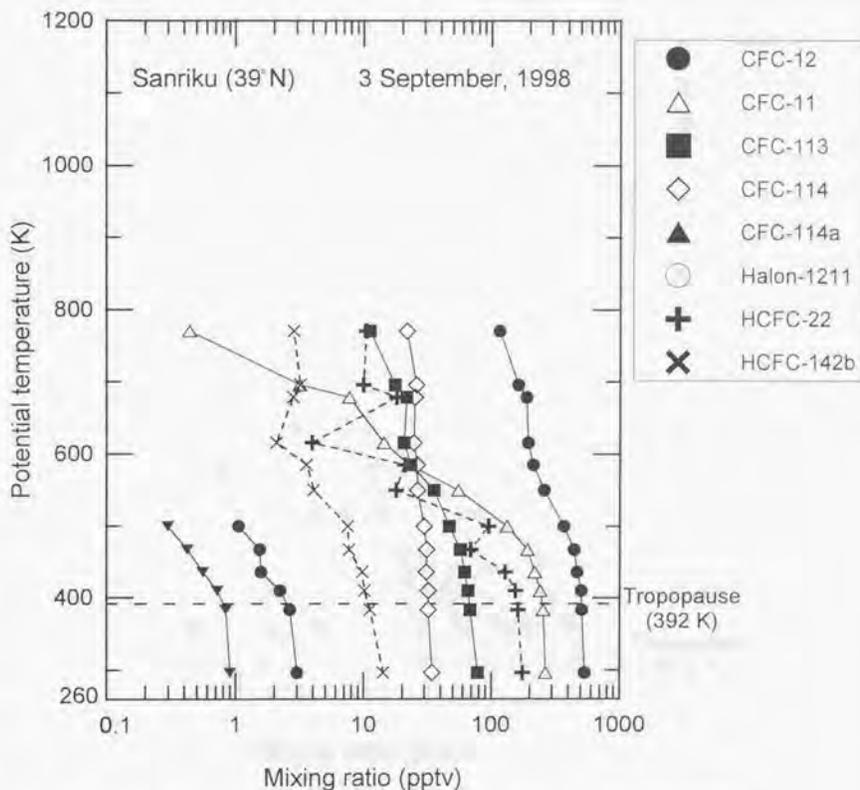


Figure 5-21. Observed vertical profiles of halocarbons over Sanriku (39°N) on 3 September, 1998 shown by potential temperature vs mixing ratio. The surface concentrations are the average concentrations obtained by samples collected in Hokkaido (42-45°N).

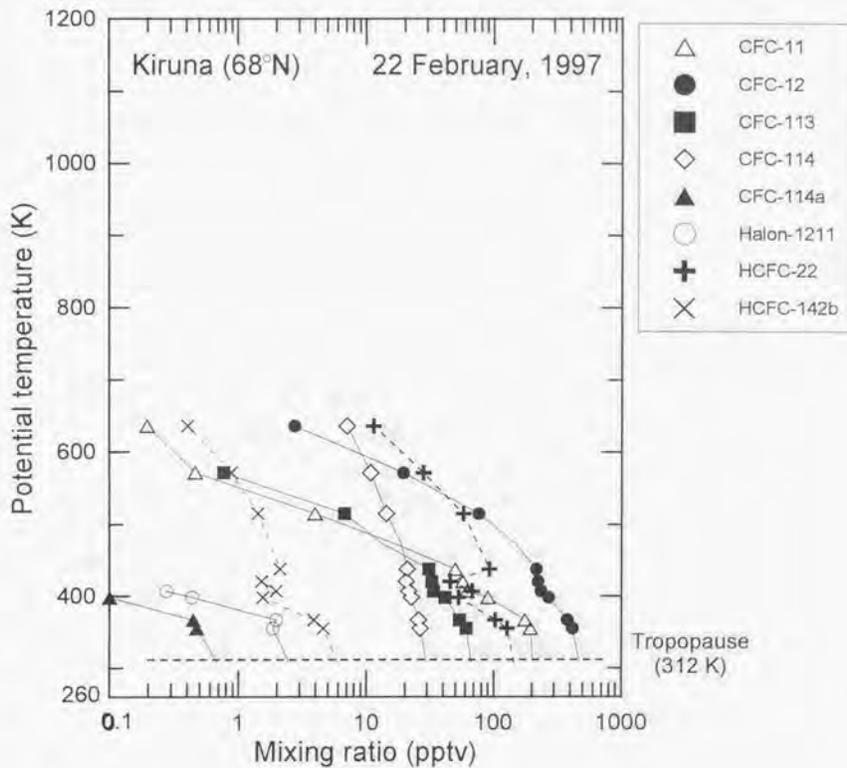


Figure 5-22. Observed vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 22 February, 1997 shown by potential temperature vs mixing ratio.

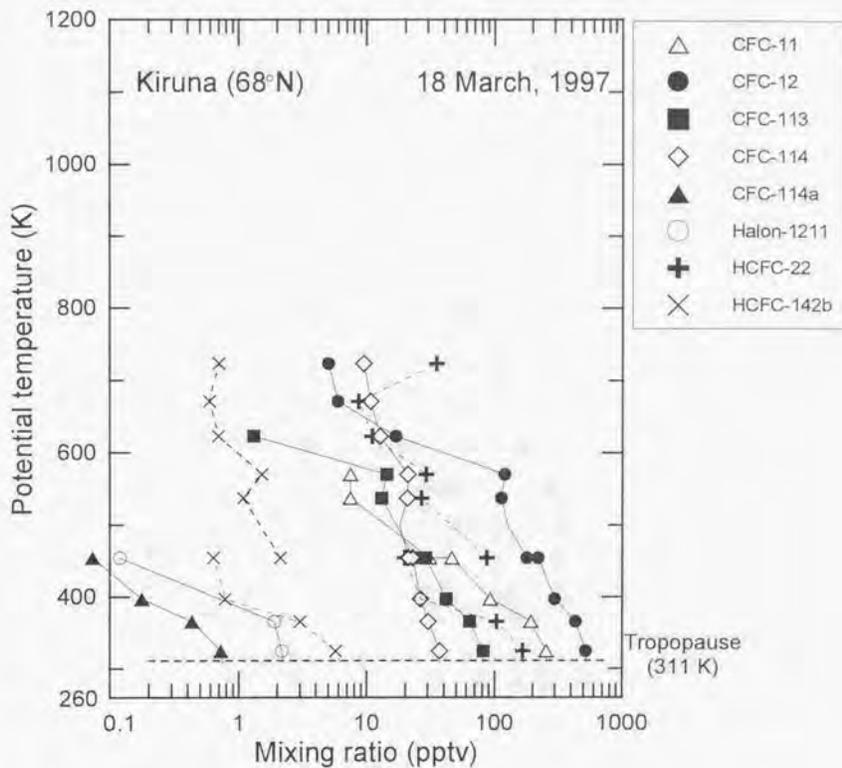


Figure 5-23. Observed vertical profiles of halocarbons over Kiruna on 18 March, 1997 shown by potential temperature vs mixing ratio.

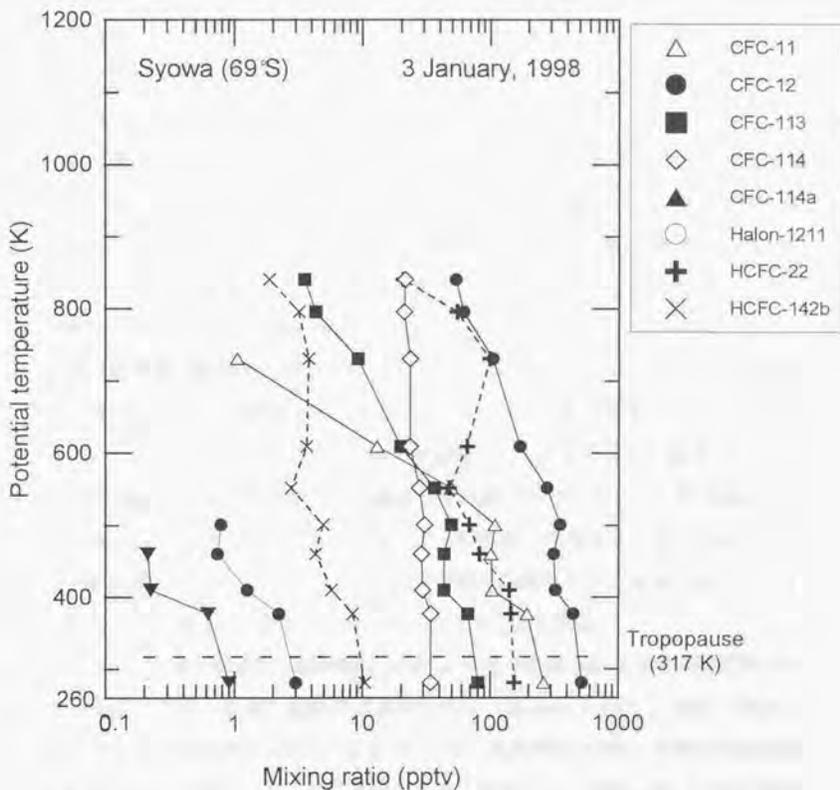


Figure 5-24. Observed vertical profiles of halocarbons over Syowa station on 3 January, 1998 shown by potential temperature vs mixing ratio. The surface concentrations are obtained by samples collected at the station on the day.

### 5-5-1 三陸上空におけるハロカーボン類の高度分布

ハロカーボン類の消滅過程は、主に、対流圏内ではOHラジカルによる分解、成層圏内では光分解である。

観測結果 (P83~P97) より、対流圏内では、CFC類およびハロンは非常に安定で分解されないため、対流圏界面近くまで、地表とほぼ等しい混合比を示したのに対し、HCFC類は、対流圏内で、OHラジカルによって分解されるため、地表から圏界面までにも混合比の減少が見られた。

成層圏に入ると各成分とも短波長の紫外光による分解を受けるため、高度とともに混合比の減少が見られた。ハロカーボン類の室温付近における光吸収断面積を Figure 5-25 に示す (なお、成層圏温度における測定値はほとんどない)。光吸収断面積は、一つの炭素に結合している塩素数が多いほど大きく、臭素やヨウ素を含む化合物ではさらに大きい。

吸収断面積の比較的大きい CFC-11、CFC-114a、ハロン-1211 では下部成層圏内で著しく混合比が減少するのに対し、CFC-114 は中部成層圏以上でも分解を受けにくいなど、化合物ごとに、吸収断面積に応じた高度分布が観測された。

HCFC類は、光吸収断面積が CFC類よりも比較的小さいため、中部成層圏以上の高度における減少傾向が小さかった。上の高度で下部よりも混合比が高くなる逆転現象も観測されたが、これは、光分解の効果よりも、気団の違いによる採取大気中の混合比の差の方が大きかったためと思われる。

また、1997年5月30日の高度22kmと26km付近で採取した二つの試料においては、全成分で著しく低い混合比が観測された (Figure 5-20)。緯度-高度で表した気球の航跡図 (Figure 5-3 右下) から、高度20km~30kmで気球が階段状の航跡を描いて降下していたことがわかる。すなわち、高度22kmと26km付近では、気球は他の高度と異なり、北向きの速い大気の流れに乗っていたと判断され、ハロカーボン類の混合比の気団の違いによる差が顕著に現れたと考えられる。垂直滴拡散係数は、 $\text{CH}_4$  や  $\text{N}_2\text{O}$  の高度分布から計算されることが多いが、圏界面付近で最小となり、下部成層圏から中部成層圏にかけて小さいとされる (Figure 5-26)。今回の観測から、中部成層圏では鉛直方向の拡散が起こり

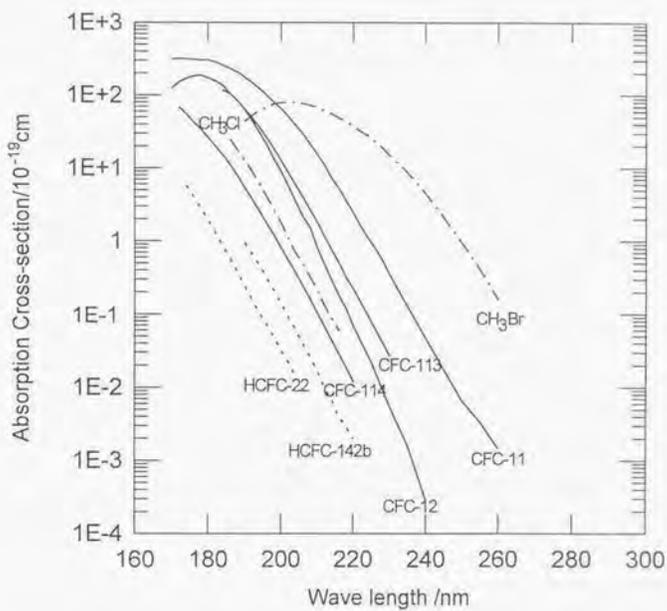


Figure 5-25. Adsorption cross sections of halocarbons at 295-298 K (JPL, 1997)

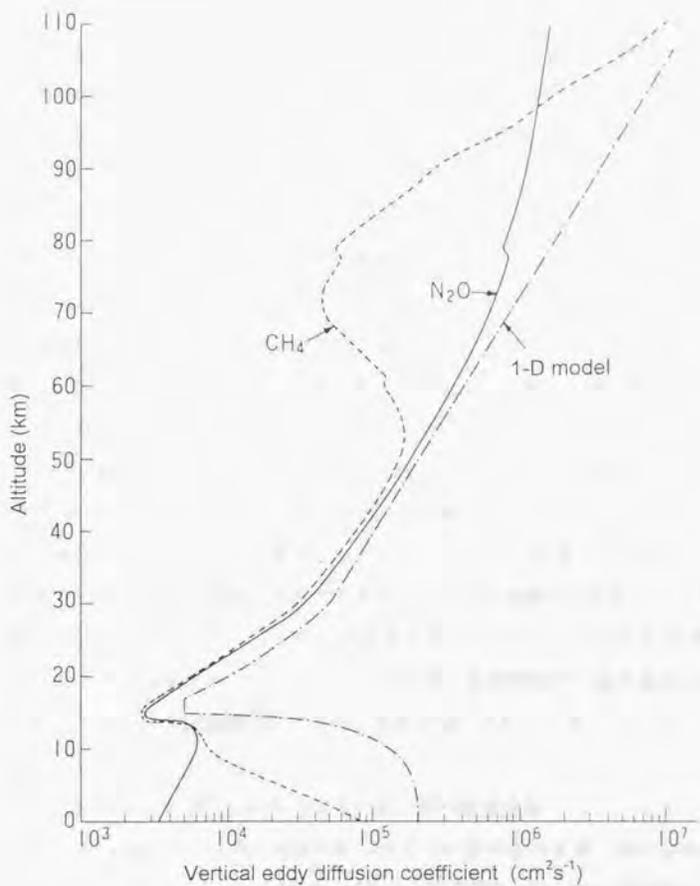


Figure 5-26. Vertical eddy diffusion coefficient based on the observed profile of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , and one-dimensional model calculation (Matsuno, 1981)

にくく、初夏の三陸上空では、2~3km 程度の薄い大気の層が積み重なった微細な構造が存在することが実際に証明された。

さらに、これらの低い混合比を示した高度の試料において、採取された各空気塊の起源を調べるため、国立環境研究所地球環境研究センターのデータベースおよび解析ソフトによるバックワード流跡線解析 (back trajectory analysis) を試みた。このデータベースはヨーロッパ気象中期予報センター (ECMWF) による気象データから成るが、成層圏においては、高度20km までしか設定できず、気圧高度では、中部成層圏では、10、30、50、70 hPa という刻みであるため、各試料採取高度を区別することができなかった。気球実験により、成層圏の気象データの高度分解能では捉えることのできない小規模な構造が観測されたことは、このような観測実験の意義を示している。

1998年9月3日に三陸上空で得られたハロカーボン類の高度分布 (Figure 5-11) は1997年5月の分布とかなりよく一致したが、1997年初夏に見られたような混合比のギャップは見られず、スムーズな減少傾向を示した。

成層圏では夏は安定した東風が吹いているが、冬に西風に入れ替わると、偏西風帯の半球規模の波動であるプラネタリー波が対流圏から伝播してくるため、春~初夏では晩夏に比べて大気の状態は不安定になる。1998年の気球実験は安定した夏の成層圏の構造を表し、1997年初夏の気球実験は、春の風向逆転直後に行われたため、成層圏大気の乱れた状態を表していると考えられる。

#### 5-5-2 キルナ上空におけるハロカーボン類の高度分布

1997年2月22日および3月18日のキルナ上空におけるハロカーボン類の高度分布を Figure 5-14、5-15に示した。2月22日の高度10.3km および高度20.5km の大気試料では、いくつかの化合物が全く検出されなかった。CFC-11など光吸収断面積の大きな化合物が検出されていることから、光分解により検出下限以下の混合比まで減少したとは考えにくく、また、ECD 測定も行った同一試料中のCFC11、CFC-12、CFC-113について、両測定結果がよく一致したことから、分析法の問題とも考えられない。おそらくこれらの試料容器について、吸着などの

問題があったと考えられ、Figure 5-12、Figure 5-17、Figure 5-22では、プロットから削除した。また、3月18日の20.4kmの試料では、試料容器バルブに漏れがあったことが明らかになっており、これも Figure 5-13、Figure 5-18、Figure 5-22からは削除した。

キルナにおける大気試料採取実験は、同シーズンの2月と3月に行われたが、そ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月のキルナにおいては、高度20km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。一方、高度20km付近までは、2月と3月のCFCの分布はよく一致した。

極渦内では大気の沈降が確認されており、衛星観測によるメタンや水蒸気の混合比データなどから下降速度は1.5~1.8km/月と見積もられている (Schoeberl et al. 1995, Notholt et al. 1997, 河本ら、1998)。今回、一ヶ月近い時間が経過したにも関わらず、2月と3月のCFCの高度20km付近までの分布がよく一致したことから、CFCから下降流の影響を読みとることは難しいと言える。

また、3月のHCFCの高度分布では、気球が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大きな混合比の差が見られ、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、著しく高い混合比が観測された。この原因について、極渦との位置関係に着目して検討した。

極渦は、ほぼ極を中心に上空に存在する大規模な低気圧渦で、極渦に付随して中・高緯度で西風が吹く。1996/1997年の冬季には、北極圏の成層圏では冷たい安定した極渦が例年より長く形成されていた。極渦の境界領域には、低緯度からの気塊の流入を阻む輸送の壁があり、この付近で渦位 (Potential vorticity; PV) が急激に変化する。半球面上の渦位データから渦位の観点での「緯度座標」である Equivalent latitude (EL) が求められ、渦位はこれに大して単調増加するが、極渦が形成されている時期には  $EL = 60^{\circ} \sim 70^{\circ}$  付近に勾配の大きい領域が現れ、これより渦位の値が大きいところは極渦内、小さいところは極渦の外部にあると考えられる。極渦の境界領域は、ELに対する渦位の二次

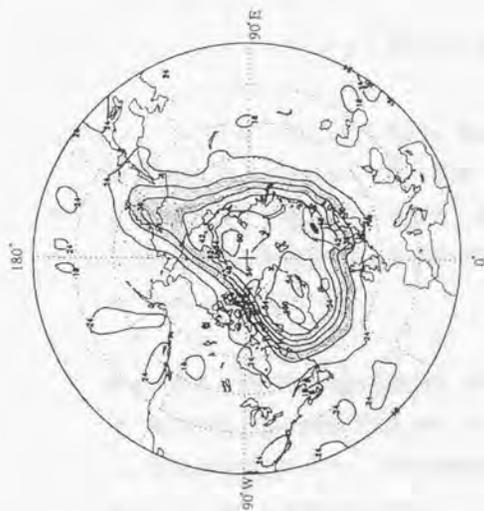
微量量が極小/極大になる点および同様に極渦の境界領域に最大値を持つ平均風力を掛け合わせて定められる。

気球の飛行した高度範囲の気球実験当日の極渦の状態を調べるため、渦位を調べた。ECMWF2.5x2.5を用いて国立環境研究所で計算した渦位マップを用い、350K、380K、400K、425K、450K、475K、500K、550K、625K、675K、700Kの各等温位面について、極渦と気球の航跡との関係を調べた。なお、温位を縦軸に取って表したキルナ上空でのハロカーボン類の高度分布を Figure 5-22, 5-23 に示した。これによると、試料は温位300K 前後から700K 近くまでの範囲で採取されたことがわかる。温位350K 面の渦位図では、極渦は形成されておらず、380K 面図では極渦が見られることから、極渦の下限は温位350K~380K の間であったと判断される。また、極渦の上限は700K 以上であり、気球が飛んだ高度範囲では上限には達していなかったと見られる。極渦と気球航跡の関係を示す例として、定義により極渦の辺縁部に色を付けて示した475K 等温位面の渦位図を Figure 5-27 に示す。

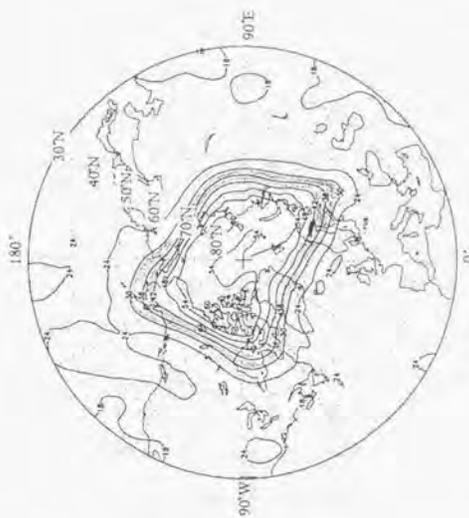
気球の航跡図(Figure 5-4)からわかるように、2月には、気球は真東に流され、3月にはやや南へと流された。各放球日における極渦と航跡の関係から、2月22日には、気球は極渦の内部を飛行したのに対し、3月18日には、気球は南へ流され、極渦の辺縁部にかかっていたことがわかった。以上より、3月のフライトでは、気球の上昇中に採取された試料は周りから孤立した極渦内の大気だったのに対し、下降中に採取された大気は極渦外の大気の影響を受けていたために HCFC 混合比のギャップが見られたと考えられる。一方、近年活発に放出されている HCFC に対し、CFC の放出はほとんど停止し、全球的に分布が均一化しているために、CFC 分布にはギャップが現れなかったと考えられる。

### 5-5-3 南極昭和基地上空におけるハロカーボン類の高度分布

1998年1月3日に南極昭和基地上空において得られたハロカーボン類の高度分布を Figure 5-14 に示した。この実験では、1997年2月にキルナで行われた実験と同じ試料容器が再コンディショニングされた後に用いられた。高度10.4km



22 February, 1997



18 March, 1997

Figure 5-27. Potential vorticity on the 475K isentropic level

The vortex boundaries as defined are colored.

The trajectories of the balloons are indicated by thick lines as shown in Fig.5-4.

と25.1kmの試料ではいくつかの化合物が全く検出されなかったが、この二つの試料容器では、キルナ実験でも、同じ化合物について分析値の異常が見られており、試料容器に問題があることが確実となった。

1月の南極上空におけるハロカーボン類の混合比の高度による減少傾向は小さく、特に18km以下の下部成層圏においてはほとんど減少の見られない層が見られた。一方、20kmより上空ではCFC-11など光分解しやすい化合物の混合比の減少が見られたが、全体的に、上空まで勾配は小さかった。

南半球においては、極域の温度が急速に上昇し夏型循環に向かういわゆる最終昇温は11月下旬から12月上旬に起こる。1月初旬の南極昭和基地上空において混合比の勾配が小さかったことから、一ヶ月ほど前の極渦崩壊に伴う上空大気の混合などの影響を受けたと考えられる。また、夏季の南半球では低緯度からの速い輸送経路があり、微量成分が比較的分解を受けずに高緯度域まで運ばれるために、上空でも高い混合比が見られたと思われる。成層圏では低緯度と中・高緯度の間に大気の交換の壁があるとされている(Plumb 1996)が、下部成層圏では比較的速い輸送があるとされることから、低緯度からの輸送と上空大気の混合とが組み合わさってこのような高度分布となったと考えられる。

#### 5-6. 三陸、キルナ、南極上空における高度分布からみた大気の大循環

キルナ、三陸、南極上空における各化合物の高度分布を比較すると、高度に対する混合比の減少はキルナで著しく大きかった。また、夏の南極上空におけるハロカーボン類の混合比の高度に対する減少傾向は、冬のキルナ上空とはかなり異なっており、減少傾向は小さかった。

##### 5-6-1 冬の極域における大気の断熱圧縮および下降の効果

キルナ、三陸、昭和基地上空の気温の鉛直分布(Figure 5-6)を比較すると、冬のキルナでは、気温は全高度にわたり三陸や昭和基地よりも低く、成層圏に入ってから温度上昇もほとんど見られなかった。一方、夏の昭和基地では、対流圏での気温は三陸に比べ低いものの、下部成層圏から中部成層圏にかけて

約 $1.1^{\circ}\text{C}/\text{km}$ もの温度上昇を示し、成層圏での気温は三陸に比べ $10^{\circ}\text{C}$ 以上も高かった。

このように、キルナでは、成層圏における気温が著しく低かったことから、空気の圧縮による効果を考慮して、気圧高度に対する高度分布を三陸と比較してみた (Figure 5-15, 5-17, 5-18)。圏界面高度が異なるため、圏界面上の高度に対する混合比の減少傾向のみを比較すると、キルナと三陸における減少傾向はほぼ同程度であった。すなわち、冬の極域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、等温位面解析 (Figure 5-20, 5-22, 5-23) によれば、ハロカーボン混合比を指標としてキルナと三陸とを比較すると、キルナにおける高度分布は、200Kほども低かった。これは、キルナでは、大気が冷却されて放熱し、等温位面を横切って沈降していること (adiabatic subsidence) を表していると思われる。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おり (Schmidt et al. 1991, 1994, Bauer 1994)、彼らの観測では、11月の極渦形成前の高度分布は中緯度 ( $44^{\circ}\text{N}$ ) の高度分布 (温位座標) とよく一致していたが、極渦形成後、混合比の勾配は徐々に増大した。一酸化二窒素の等濃度層の下降速度から見積もった大気の沈降速度 (1991年12月) は、100-180m/dayであった。

我々のグループの1997年2月と3月のキルナでの観測結果から見積もった沈降速度は約40m/dayであり、大気の沈降はそれほど活発でなかったと考えられる。

#### 5-6-2 子午面循環の南北半球、季節による違い

南極昭和基地 ( $69^{\circ}\text{N}$ ) は、北極圏のキルナ ( $68^{\circ}\text{N}$ ) と緯度的に対称な位置にある。圏界面高度は、両地点とも10km前後であり、両緯度帯では季節によらずほぼ対称に位置していると考えられる。子午面循環が赤道をはさんで対称でかつ季節変化がないとすれば、両地点における高度分布はよく似ているはずである。しかし、半球、季節ともに異なる昭和基地とキルナ上空で観測されたハロカーボ

ン類の高度分布は、互いに大きく異なっていた。北半球と南半球、冬季と夏季とで、子午面循環の違いが生じる要因としては、地球の公転軌道が楕円であることや陸海の分布の違いなどにより、太陽放射をはじめ重力波・プラネタリー波の効果などが大きく異なることが考えられる。また、夏半球では冬半球に比べ、成層圏における低緯度側からの大気の極向き輸送の速度が大きいため、ハロカーボン類が比較的光分解を受けず、南極昭和基地上空に輸送されたと考えられる。

## 6. ハロゲン化メチルの大気中濃度測定

### 6-1. 序

近年、工業化に伴い放出されたフロン、ハロンなどの人為起源のハロカーボン類による成層圏の塩素、臭素濃度の増加が、成層圏オゾンの減少をもたらしたが、大気中には、ハロゲン化メチル類のように天然に発生源を持つものも存在している。

塩化メチルは天然起源のハロカーボン類の中で最も多く大気中に存在し、人工物質の放出が始まる以前には、成層圏の塩素濃度を制御していたと見られている。臭化メチルは、農業使用やバイオマスバーニングなど人間活動からも放出されるが、成層圏において塩素原子の約40倍ものオゾン破壊能を持つ臭素原子を放出することから比較的高いオゾン破壊係数 (0.6) が見積もられており (WMO 1994)、モントリオール条約による規制が決定されている。ヨウ化メチルは対流圏内で紫外可視領域の光分解を受けるため、大気中寿命は数日から数週間程度と短いものの、最近、非常に速い対流輸送により下部成層圏に達し、活性なヨウ素ラジカルを放出してオゾン破壊をもたらす可能性も検討されている (Solomon 1994)。成層圏まで達したヨウ素のほとんどはフリーラジカルとして働くので、塩素や臭素のフリーラジカル率が低い下部成層圏において影響が大きいと考えられる。

ハロゲン化メチルの天然における発生は、主に、海洋中の生物活動によるとされており、アイルランドの Kelp bed (大型海草林) で、北大西洋海水に比べ1000倍もの高濃度が観測されたり (Zarifou 1975)、kelp を栽培して実験した結果から、kelp による生産が証明された (Manley 1987) が、他にもハロゲン化メチルを生産する生物は多いと考えられる。生産の機構については、酵素による有機物のハロゲン化、DMS やその前駆体とハロゲンイオンの反応など諸説が挙げられている (Theiler 1978, White 1982, Hu et al. 1996) が、詳細についてはよくわかっていない。

また、消滅過程についても、OHラジカルとの反応および光分解のほか、海洋、土壌、植物などの寄与が考えられているが、その詳細については未解明である。

このように、ハロゲン化メチルは、成層圏オゾン層破壊だけでなく、対流圏での化学反応においても重要な位置を占めている。本研究では、その大気中濃度分布および大気中での挙動を調べるため、低温濃縮 GC/MS 法を用いて、これら塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチルの大気中濃度測定を試みた。

## 6-2. 測定と定量

分析法については、第2章に記した。MSのSIM測定において、塩化メチルの定量は、親イオンである質量数50をモニターイオンとして行ったが、代替フロンのHCFC-22の $CF_2$ イオンによる同質量数 ( $m/z = 50$ ) のピークがすぐ後に出てくるため、HCFC-22からは生成しない質量数52の同位体ピークとの比からピークの重なりの影響がないことを確認した。臭化メチルについても質量数94の親イオンの他に質量数96の同位体イオン、ヨウ化メチルでも質量数142の親イオンの他に質量数127のヨウ素原子イオンを用いて感度や再現性、妨害成分の影響などをチェックした。

塩化メチルは大気中濃度は数百 pptv と大気中濃度が比較的高いため、検出しやすいが、臭化メチルは20pptv 前後、ヨウ化メチルは数 pptv と非常に大気中濃度が低く、検出困難であった。検出下限を下げ、安定した測定値を得るための試行錯誤については、第2章に記述した。

定量には、太陽東洋酸素社調製の100pptv 混合ガスを用いた。低濃度成分についてはこれを希釈した二次標準試料を用いたが、次説で述べる通り、これらのハロゲン化メチルの試料容器中での安定性には問題があることが確認されているため、その都度一次標準で標定を行った。

## 6-3. ハロゲン化メチルのステンレス容器中での安定性

### 6-3-1 序

ステンレススチール容器内でハロゲン化メチル濃度が変動することは既に第

3章でも述べた。初期に、同一試料中のCFC-12、HCFC-22のピークに対する塩化メチルのピークの相対比が、時間の経過に従って大きくなることから、この問題に気づき、その後、同様にステンレススチール製試料容器を用いているアメリカのNOAA（大気海洋局）やUCI（カリフォルニア大学アーバイン校）などでも同様の問題が見出されていることがわかったが、その原因は依然として未解明のままである（Montzka 1995、WMO 1995）。

試料容器中での安定性が保証されない限り、過去に採取した大気試料から、過去の大気中濃度を把握することはできない。また、南極試料のように、試料採取から測定するまでに数か月から一年以上かかる場合、南極における大気中濃度の正確な値は得られないことになる。ハロゲン化メチル類の大気中挙動を解明するには、まず、この現象を解明する必要がある。そこで、本研究では、ハロゲン化メチルのステンレススチール製容器内における保存性の問題について、内表面での吸着、脱着、反応、汚染の可能性についてシミュレーション実験を行って検討した。

### 6-3-2 対流圏大気試料容器中での安定性

#### 6-3-2a 容器による違い

対流圏大気試料を表面処理法や体積の異なる容器で保存したときのハロゲン化メチル類濃度の安定性を調べるため、北海道で採取された対流圏大気試料を2年間にわたり定期的に分析し、ハロゲン化メチル類の濃度のCFC-12濃度に対する比を調べた。1996年の夏の北海道において、各5個のステンレス製大気試料採取容器に同時サンプリングし計10個の容器で保存された大気試料を定期的に測定した結果をFigure 6-1に示す。それぞれの試料容器の履歴を以下に記す。

・24L：当研究室にて十数年前に作製された球形容器（内容積24ℓ）。現在と焼き出し温度が異なる（200℃で焼き出し）。勝浦（千葉）で採取された大気が保存され、標準試料として使用されていた。サンプリングに当たっては、残っていた試料を完全に真空引きしてから用いた。

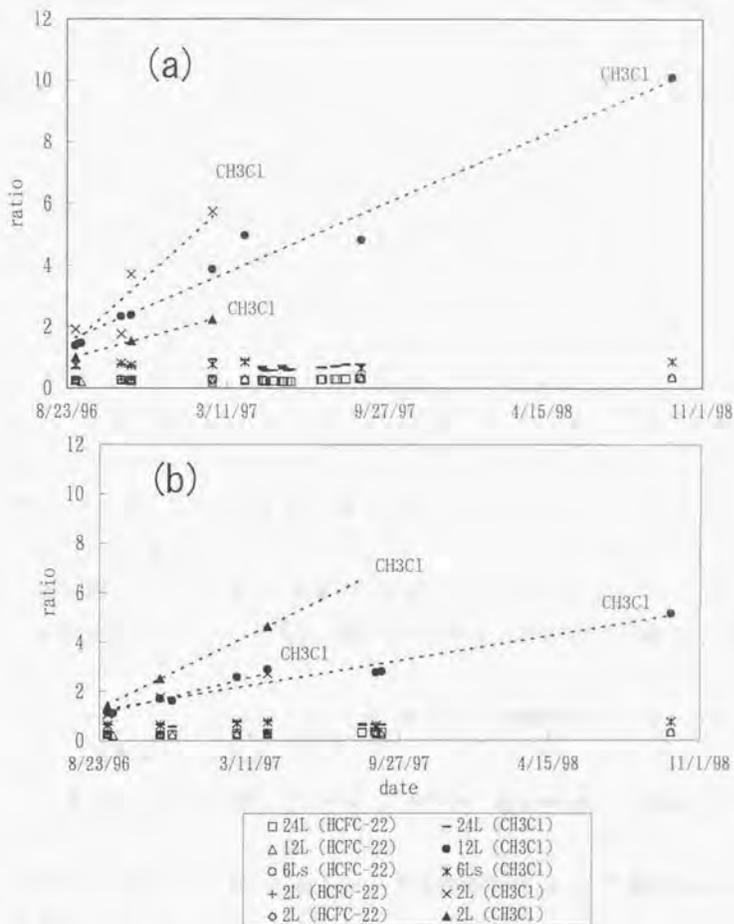


Figure6-1. Response ratio of HCFC-22 and CH<sub>3</sub>Cl to CFC-12 during storage in different canisters. Numbers show the volume of the canisters. 6Ls means a 6L silicosteel canister. The atmospheric samples were collected at (a)Wakasakanai on 21 August, 1996 and (b)Nossapu-misaki on 23 August, 1996.

・12L : 当研究室にて1995年に作製された筒型容器(12*l*)。作製方法は第3章に記した通り。

・2L : 当研究室にて1995年に作製された筒型容器(2*l*)。作製方法は第3章に記した通り。

・6Ls : HP (Hewlett Packard) 社から1996年に購入された球形 Silicosteel canister (6*l*)。内表面にフューズドシリカをコーティングし不活性化してある。SilicoCanとも呼ばれる。

この一連の storing test から、以下のことが明らかになった。

く 容器内での安定性 >

$\text{CH}_3\text{Cl}$  と  $\text{CH}_3\text{Br}$  は、試料残圧によらず、時間に比例して増加し(大気中濃度の何倍にもなる)、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  は2年以上増加し続けるが、 $\text{CH}_3\text{Br}$  は1年くらい経つと飽和した。また、 $\text{CH}_3\text{I}$  は増加する場合と減少する場合とが見られた。

く 容器による違い >

・内容積2Lと12Lの容器とで有意の差は見られなかった。

・新品(焼き出しのみ)の容器と使い込んだ容器とで増え方に有意の差は見られなかった。

・Silicocan、24L 試料容器ではハロゲン化メチルの増加は見られなかった。

12L、2L 試料容器ととの違いは、

・材質 → 24L と12L、2L は同じ SUS304、Silicocan は fused silica coating されている。

・焼き出し温度 → 24L と Silicocan では高温(200°C以上)で焼き出し。12L、2L は110°C。

となり、焼き出し温度や内壁処理の違いにより両者に差が出ていると見られた。

6-3-2b 試料による違い

試料容器中のハロゲン化メチルの増加が、大気試料中の共存成分によるもの

であるとすれば、異なる試料では、増加の傾向に差があると見られる。例えば NOAA では、増加傾向と試料中の水蒸気量とに相関が見られ、水蒸気量の少ない南極の試料では、むしろ濃度減少が見られるという (Montzka, 1997)。一方、本研究室で用いている試料容器では、南極試料中でも濃度増加が見られた。増加の程度も北海道試料と同等であり、採取直後の増加傾向についてはデータがないが、その後の増加傾向がほぼ同等であることから、増加のタイムスケールもほぼ同等と推測される。また、湿度の高い沖縄にて採取された試料においても濃度増加傾向、タイムスケールともに北海道と同程度であった。このことより、この現象は、大気試料中の水蒸気量や炭化水素その他の大気中共存成分によるものである可能性は低いと考えた。

### 6-3-3 ブランク実験

前節で推測したように、濃度増加は、大気試料中の水蒸気量、共存化合物の濃度などと無関係に起こるのかどうか確かめるため、純  $N_2$  を用いてブランク実験を行った。結果を Figure 6-2 に示す。まず、純  $N_2$  を大気圧まで充填し、充填直後に測定を行ったところ、どのハロゲン化メチルも検出されなかった。ところが、数日経過後に測定すると、塩化メチルが検出され、時間の経過につれて増加の傾向が見られた。さらに、純  $N_2$  を充填したまま  $110^\circ\text{C}$  で一晩加熱したところ、濃度が2倍以上になった上、臭化メチルやヨウ化メチルが検出された。塩化メチルは常温でも、時間の経過につれて濃度増加を示したが、臭化メチルおよびヨウ化メチルは温度を上げないと検出されなかった。 $110^\circ\text{C}$  で焼き出しを繰り返すと、3成分ともに、ほぼ直線的な濃度増加が見られた。一度上昇した濃度は、温度を常温まで下げて数日～数週間経過後も高いままであった。

また、焼き出し温度を  $200^\circ\text{C}$  に上げて一晩加熱したところ、さらに著しい濃度増加が見られた (Figure 6-3)。この実験の結果から、この濃度増加が吸着・脱着により起こっていると仮定した場合の脱着の活性化エネルギーを計算した。

脱着の一次反応速度 (Arrhenius 型) は次式で表せる。

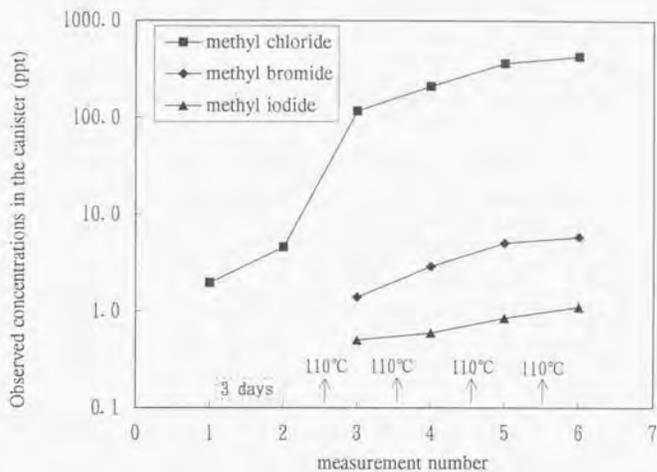


Figure 6-2. Growth of methyl halides in a blank sample (pure  $N_2$ ) in the canister heated at  $110^\circ C$  for 12 hours every night (2-6) after stored at room temperature for 3 days(1-2).

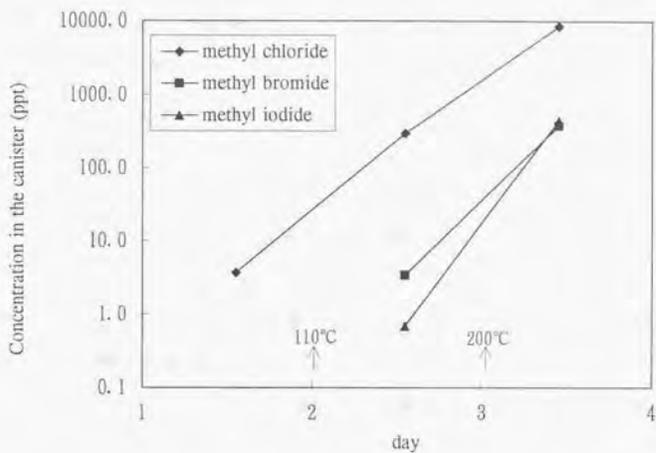


Figure 6-3. Growth of methyl halides in a blank sample (pure N<sub>2</sub>) in the canister heated at 110°C for 12 hours during the night on the 2nd day and at 200°C during the night on the 3rd day.

$$k_d = Ae^{-E_d/RT} \quad E_d: \text{脱着の活性エネルギー}$$

一般に、物理吸着では、 $E_d = 25 \text{ kJmol}^{-1}$ 、化学吸着では、 $E_d = 100 \text{ kJmol}^{-1}$  と言われている。

実験結果から、脱着量： $K_d$  (mol/hr)、焼き出し温度 (110°C, 200°C) を式に代入し、 $E_d$  を計算したところ、

$$\text{CH}_3\text{Cl} : 53 \text{ kJmol}^{-1}, \text{CH}_3\text{Br} : 76 \text{ kJmol}^{-1}, \text{CH}_3\text{I} : 105 \text{ kJmol}^{-1}$$

となった。これより、この現象が吸着・脱着によるとすると、単なる物理吸着よりも強力に吸着されていると言える。

また、加熱する前後の濃度差から吸着量を見積ると、

$$\text{CH}_3\text{Cl} : 755 \text{ pmol}, \text{CH}_3\text{Br} : 33 \text{ pmol}, \text{CH}_3\text{I} : 39 \text{ pmol}$$

となった。今回、ブランク実験で生成したハロゲン化メチルの物質量の比は、個々の容器や加熱温度により異なるが、ハロゲン元素の海水中での存在比 (Cl:Br:I =  $10^6$  : 1500 : 0.6) よりも塩素に対する臭素、ヨウ素の比がかなり大きかった。

これだけのハロゲン化メチルがもともとこの2L 容器の内表面に吸着されるために必要な1atm 大気中のそれぞれの濃度は、

$$2\text{L 容器内体積 } V = \pi r^2 * h = 1923 \text{ cm}^3 \quad (r=6 \text{ cm}, h=17 \text{ cm})$$

$$\text{CH}_3\text{Cl} : 755 * 10^{-12} * 22400 / 1923 = 8.8 * 10^{-9} \text{ v/v} = 8.8 \text{ ppb}$$

$$\text{CH}_3\text{Br} : 33 * 10^{-12} * 22400 / 1923 = 3.8 * 10^{-9} \text{ v/v} = 3.8 \text{ ppb}$$

$$\text{CH}_3\text{I} : 39 * 10^{-12} * 22400 / 1923 = 4.5 * 10^{-9} \text{ v/v} = 4.5 \text{ ppb}$$

となり、現在の大气中濃度よりも  $\text{CH}_3\text{Cl}$  は1桁、 $\text{CH}_3\text{Br}$  は2桁、 $\text{CH}_3\text{I}$  は3桁も高濃度となる。このことから、この現象は採取大气中のハロゲン化メチルが容器内壁に吸着されたものの脱着によるとは考えられない。また、容器内壁がそのような高濃度のハロゲン化メチルにさらされる過程も考えられない。以上より、この現象は、大气からハロゲン化メチルの容器内壁への吸着・脱着過程によるものではないと判断した。

#### 6-3-4 ステンレス由来の汚染

ハロゲン化メチル濃度のステンレススチール容器中での増加が吸着・脱着によるものでないとする、何らかの過程を経て、ステンレススチール容器内壁もしくはステンレススチール内からハロゲン化メチルが発生している可能性が考えられる。

ブランク試料の SCAN 測定において、エタノールやアセトンをはじめとする有機化合物が微量ながら検出されることから、作製時にアセトン洗浄を行った容器表面に有機物が存在することは確かであるが、ハロゲンのもとはどこから来るのだろうか。

金属バルク内にハロゲンが入り込む可能性は非常に小さいと考えられるため、金属表面に残留した微量の有機物中に溶け込んでいる可能性を考えた。ステンレススチールは、鉄にクロムを添加することにより表面にクロムの酸化皮膜が作られ、耐食性に優れた合金である。ニッケルを含むものはクロム-ニッケル系ステンレス鋼と呼ばれるが、モリブデン、銅、ニオブ、チタンなどが添加されたものもある。ステンレス鋼の加工過程において、精錬時に、炭素、ケイ素、マンガン、リン、硫黄、窒素などの不純物が入ってくるのが知られているが、ハロゲン元素が混入する可能性について検討した。その結果、溶解、精錬、鋳造を経たステンレス鋼を製品の形にする「圧延」という段階で、潤滑剤として塩素が添加された工作油がよく用いられていることが明らかになった（ステンレス協会、1997）。「ステンレス鋼板のように加工硬化を起ししやすい材料は、油膜の強い反溶着性のある工作油が要求され、塩素含有量が多く粘度が高い不水溶性の工作油が多く使用されている。」との日本工作油(株)による記述がある。臭素、ヨウ素については、塩素中に不純物として含まれている可能性が高い。

一般に、ステンレス鋼などの金属を、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ や $\text{C}_2\text{HCl}_3$ などの有機溶媒で洗浄すると、それらの溶媒による汚染が長期に渡って残留することが知られている。また、ステンレス鋼に機械的な刺激を加えるとメタンが発生するとの報告もある。そこで、加工の際に何らかの形で取り込まれたハロゲンがメチル基と反応

してハロゲン化メチルを生成するという機構を考えた。一般に、塩化メチルはメタノールと塩酸を硫酸、塩化亜鉛、塩化鉄(III)などの存在下で反応させて作るか、天然ガスあるいはメタンを原料とし、塩素ガスを気相で加熱して反応させ、生成ガスを冷却液化し分留により他の塩素化メタン類を分離して得る。臭化メチルはメタノールに臭素と赤リンを作用させるか、硫酸の存在下で臭化水素酸を作用させて得られる。ヨウ化メチルは、メタノールにヨウ素と赤リンを作用させるか、硫酸ジメチルにヨウ化カリウム水溶液を作用させて得られる。メチル基のもととなる有機化合物は容器内に存在しており(例えばアセトンの熱分解からもメチルラジカルは発生する)、ハロゲン各元素が共存していれば、金属表面上でハロゲン化メチルの生成反応が起きてもおかしくはないと考えられる。

#### 6-3-5 対策法の検討

##### 6-3-5a 熱湯水蒸気洗浄

試料容器の原料であるステンレス製ビーカーに塩化エチルなどによる汚染があった場合、溶接前の洗浄段階で除去する目的で、一部の容器について、熱湯水蒸気洗浄を行い、従来の方法で洗浄された容器と比較した。水蒸気洗浄は、水洗とアセトン超音波洗浄の間の段階で以下の手順で行った。

〈熱湯水蒸気洗浄〉ステンレス製鍋に容器材料のビーカーまたは蓋材を入れ全体が浸かるように蒸留水を満たし鍋蓋をして10分間加熱した。12L ビーカーの場合は、鍋に入らないため、ホットプレート上に直接ビーカーを置き蒸留水を1/3ほど満たし、蓋をして加熱した。

水蒸気洗浄を行った試料容器と通常の洗浄のみ施した試料容器は、組み合わせて同時サンプリングを行い、試料中のハロゲン化メチル濃度の変化を比較した。その結果、水蒸気洗浄を行った容器では、逆に  $C_2HCl_3$ 、 $C_2Cl_4$  などの吸着が見られたものの、CFC や HCFC などには全く変化は見られず、ハロゲン化メチルについても、両容器で特に違いは見られなかった。このことから、ハロゲン化メチル類の容器内での安定性に関して、水蒸気洗浄の効果はないと結論した。

### 6-3-5b 酸化処理

ブランク実験で用いた純 $N_2$ の代わりに、純Airや純 $O_2$ を充填して、前節と同様に焼き出し実験を行い、内壁が酸化されることによる効果を調べた。また、バイレックス管内を減圧にして、テスラコイルにより管内放電させることにより純 $O_2$ から $O_3$ を発生させるオゾン発生装置を組み立て、ppmレベルの $O_3$ を含む $O_2$ を金属容器中に導入して、効果を比較した。それぞれの導入直後の濃度と、 $110^\circ\text{C}$ で12時間昇温した後の濃度を Figure 6-4 に示す。

オゾンを導入した容器では、加熱前からハロゲン化メチルがかなりの高濃度で検出された。また、加熱による増加の程度も $N_2 < \text{Air} < O_2 < O_3/O_2$ であり、ハロゲン化メチルの生成は、ステンレス内壁の酸化で抑えられず、むしろ促進されることがわかった。また、ハロゲン化メチルが、試料容器内で $O_3$ 等と反応して分解されないことも確かめられた。

### 6-3-5c Radical scavengerとしての効果

$CH_3Cl$ 、 $CH_3Br$ 、 $CH_3I$ をそれぞれ100pptv含む標準ガスを2L容器に充填して安定性を調べた(Figure 6-5)。常温で1日経過後および3日経過後の測定値は測定誤差の範囲で安定していた。その容器を $110^\circ\text{C}$ で12時間昇温後、測定したところ、 $CH_3Cl$  150pptv、 $CH_3Br$  100pptv、 $CH_3I$  0.4pptvという結果を示した。その容器をそのまま常温で4ヶ月半放置後、測定したところ、 $CH_3Cl$  133pptv、 $CH_3Br$  75pptv、 $CH_3I$  0.5pptvとなった。さらに $110^\circ\text{C}$ で12時間昇温後、測定したところ、 $CH_3Cl$  177pptv、 $CH_3Br$  66pptv、 $CH_3I$  0.9pptvという結果を示した。

常温保存では各化合物とも三日間は安定であった。 $110^\circ\text{C}$ に昇温したときの変化は化合物ごとにかなり異なっていた。塩化メチルは増加したもののその増加率はblank試料やambient大気試料に比べて小さかった。臭化メチルは加熱により減少はしても増加はしなかった。ヨウ化メチルは加熱によりほとんどが分解された。

ヨウ化メチルは容易に分解してラジカルを捕集するため、radical scavengerとしてよく用いられる。blank試料やambient大気試料比べ、ヨウ

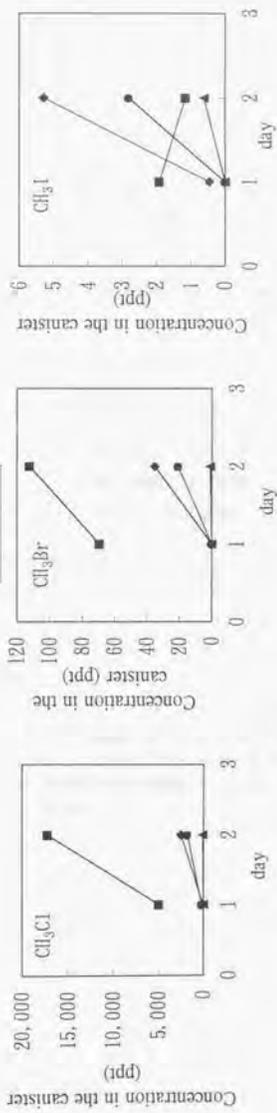


Figure 6-4. Growth of methyl halides in several balance gases (pure N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Air and ppm level O<sub>3</sub>) in the canister before and after heating at 110°C for 12 hours during the night .

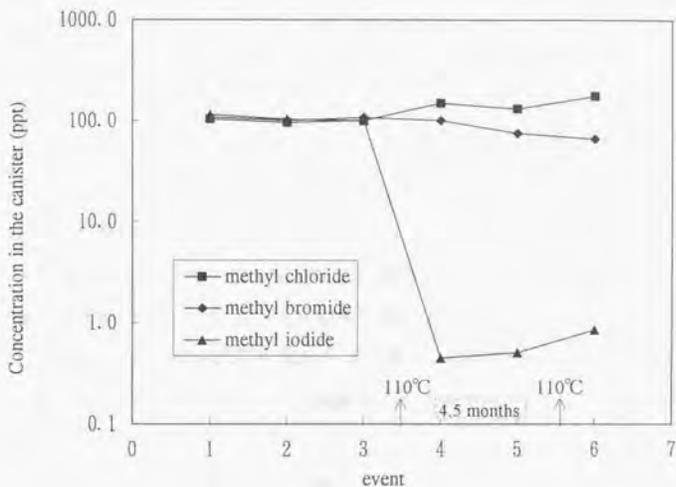


Figure 6-5. Concentrations of methyl halides standard gas mixture (100 pptv) in the canister stored at room temperature for 3 days (1-3), heated at 110°C for 12 hours on the 3rd day (3-4), stored at room temperature for 4.5 months (4-5), heated at 110°C for 12 hours on the 5th day (5-6).

化メチル濃度が非常に高い100pptv 標準試料において昇温時の塩化メチル・臭化メチルの増加が少なかったことから、ハロゲン化メチルの生成をもたらすラジカル反応がヨウ化メチルにより抑制された可能性も考えられる。

#### 6-3-5d 高温焼出し

ステンレススチール容器に純窒素を充填し、110°Cで焼き出ししては真空に引く、という操作を繰り返すと、ハロゲン化メチルの濃度増加は減少した。また、200°Cで焼き出した試料容器では、110°Cで焼き出したもの比べ、減少傾向が著しかった。同じステンレススチールにより作製されたにもかかわらず、ハロゲン化メチルの濃度増加が見られない24L 大型容器は、200°C以上の高温で焼き出された履歴を持つ。これらより、容器内でのハロゲン化メチルの安定性は、焼き出しの有無、焼き出し温度により異なると見られる。これについては、高温で焼き出すことでステンレス表面が変化し、それによりハロゲン化メチルの生成が抑えられる可能性を検討しているが、裏付けるにはさらに200°Cよりも高温で焼き出しを行うなどの追実験を行う必要がある。

#### 6-3-5e ステンレス素材による違い

ステンレス由来の生成が起きているとすれば、ステンレス素材を変えることで現象に差が見られる可能性がある。NOAA では、モリブデンが添加された SUS 316ステンレスで作製した容器中では、従来の SUS 304ステンレス製試料容器に比べ、1～2ヶ月間の安定性が著しく向上したという報告がある (Montzka, 1997)。

そこで、本研究においても SUS 316ステンレスで試料容器を作製し、従来の SUS 304ステンレス製試料容器との比較を行ってみた。純窒素ガス導入直後と、110°Cで一晩加熱した後で測定を行ったところ、ハロゲン化メチルは、導入直後には検出されなかったが、加熱後には、両容器ともにほぼ同濃度で検出された。つまり、ブランク実験では両材質の違いは見られなかった。

### 6-3-6 成層圏試料容器

成層圏試料採取で用いているクライオジェニックサンプラーの試料容器もステンレススチール製であるため、容器中でのハロゲン化メチルの安定性についての検討を行った。試料容器内壁には電解研磨を施しており、成層圏試料採取実験前には、排気しながら130°Cで24時間焼き出し、その後ターボ分子ポンプで一週間以上排気を継続し、 $10^{-9}$  torr 台の高真空に保っている。

1995年6月8日に三陸大気球実験場より放球され、成層圏大気採取を行った際の試料容器を用いて実験を行った。この容器は、試料採取後、まず東北大に送られ、二酸化炭素などの測定を終えた後、1995年7月21日に東大において第1回目の測定が行われた。その後、東北大に送り返され、酸素の同位体比などの測定を終え、試料残量が非常に少なくなった容器が返送されてきた。第2回目測定は、1998年8月2日に行った。試料量は非常に限られていたが、残っていた試料中のCFC類、HCFC類は濃度がほぼ保たれていた。ハロゲン化メチル類は微量ながら上空(30km)試料でも検出された。

#### 6-3-6a ストアリング実験

1998年8月2日の測定後、一度内部を真空に引いて純 $N_2$ を800torr導入した。1.5ヶ月後の9月21日に測定したところ、ハロゲン化メチル3種とも全ての容器で検出され、化合物間の濃度比は容器によらず近い値を示した。(全11本中10本の容器で、 $CH_3Cl/CH_3Br = 18\sim 24$ 。残る1個では $CH_3Cl/CH_3Br = 38$ 。)

さらにその3ヶ月後の12月24日に測定したところ、塩化メチルと臭化メチルは11本中9本の容器で3ヶ月前の1.2~2.3倍の濃度増加を示した。この増加の前後で塩化メチルと臭化メチルの濃度比はほぼ保たれていた。これは、塩化メチルと臭化メチルとが一定の割合で発生していることを示唆しているが、そのような発生の機構は考えにくい。一方、ヨウ化メチルは全ての容器で3ヶ月前の30~90%の濃度に減少していた。ヨウ化メチルは塩化メチル、臭化メチルに比べ不安定なため、発生よりも分解の速度の方が大きいためと考えられる。

### 6-3-6b 昇温実験

試料容器のうちの一本を用いて昇温実験を行った。まず、1998年8月2日に純 $N_2$ を800torr 導入し、1.5ヶ月後の9月21日に測定、3日後の9月25日に再測定したところ、二回の測定結果はハロゲン化メチル3種類ともよく一致した。その後、一度内部を真空に引いてから純 $N_2$ を1200torr 導入し、直後に測定し、ハロゲン化メチルが検出されないことを確かめた。この容器にアルミ箔、コードヒーターを巻き付け、純 $N_2$ が入ったまま110°Cで12時間昇温した。常温に戻した後、測定すると、ハロゲン化メチルは3種類とも昇温しなかった場合の約3倍の濃度で検出された。

さらに、そのまま常温で保存した試料容器中のハロゲン化メチル濃度を約3ヶ月後(12月24日)に、再測定したところ、塩化メチル、臭化メチルは3ヶ月前とほとんど濃度変化しなかったのに対し、ヨウ化メチルは検出されなかった。この測定後、一度内部を真空に引いてから純 $N_2$ を1300torr 導入し、直後の測定でハロゲン化メチルが検出されないことを確かめた後、前回と同様に純 $N_2$ を入れたまま、今度は120°Cで16時間昇温した。昇温後、常温に戻し、再度測定したところ、ハロゲン化メチルは3種類とも前回の昇温時に比べ、塩化メチルでは22倍、臭化メチルで7倍、ヨウ化メチルで1.5倍もの濃度上昇を示した。

昇温温度を上げると活性化エネルギーが高いほど反応速度が上がるはずであるから、活性化エネルギーは  $CH_3Cl > CH_3Br > CH_3I$  であることが示唆された。

## 6-4. ハロゲン化メチル類の大気中濃度

### 6-4-1 試料容器中の安定性と大気中濃度測定

前節で記述した通り、対流圏大気試料容器中でのハロゲン化メチル類の濃度は、時間とともに変化する。しかし、濃度変化の速度と程度が許容範囲以内であれば、大気中濃度の把握が可能である。そこで、二つ以上の容器に同時サンプリングした試料の測定値を相互にチェックし、濃度変化の時間スケールについて検討した。

北海道・沖縄で採取された大気試料を採取から一週間以内に分析し、同時サ

サンプリングした試料同士の濃度を比較したところ、3成分ともに概ね良く一致した。しかし、サンプリング1シリーズ（容器数10個以上）につき、数個程度の容器で20%以上も異なる濃度を示した。バックグラウンド試料では、採取から測定までに数日はかかるため、時間スケール的には、容器によっては測定値の保証はできないことがわかった。ただし、このような容器の割合は少なく、その他の容器の測定値のばらつきは小さいことから、特異な試料の分析値を排除すれば、採取大気中の濃度を代表できると考えた。同じ地点における経時変化や隣接地域での濃度の比較などを調べるには精度が不十分だが、地域や季節ごとの大気中濃度は測定誤差を大きく上回る幅で変動するため問題にはならないと判断した。

#### 6-4-2 北海道および沖縄におけるハロゲン化メチル濃度

上記のように条件を揃えてから2年半に渡り、北海道および沖縄の海岸（Figure 3-2）で採取された大気試料中の塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチルの濃度を Figure 6-6 に示した。これらの大気中濃度は、北海道および沖縄において大きく変動しており、海洋からの発生が寄与していることが示唆される。2年半の観測では、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ :480~1200 pptv、 $\text{CH}_3\text{Br}$ :10~40 pptv、 $\text{CH}_3\text{I}$ :0.7~7 pptv の範囲の濃度変動が見られた。

Table 6-1 に、現在までに報告されている観測値を示した。本研究による観測値は、海岸域での報告値と概ねよく一致するが、塩化メチルの濃度が全体的に少し低めである。ハロゲン化メチルのように、大気中寿命が比較的短く、発生源が分散している化合物ではバックグラウンド濃度という概念は適当でないが、塩化メチルの大気中寿命は一年以上あるとされており、主要な放出源である海洋からの放出は定常的に起きていると考えられることから、全球レベルの最低濃度が決まる。報告値からはそのレベルは500ppt 前後と思われるが、本研究では、北海道や沖縄において、500pptv 以下の大気中濃度が観測されており、塩化メチルのキャリブレーションが低濃度側に若干シフトしている可能性が考えられる。報告値の確度が絶対とも限らず、4%程度の誤差は変動幅に比べ

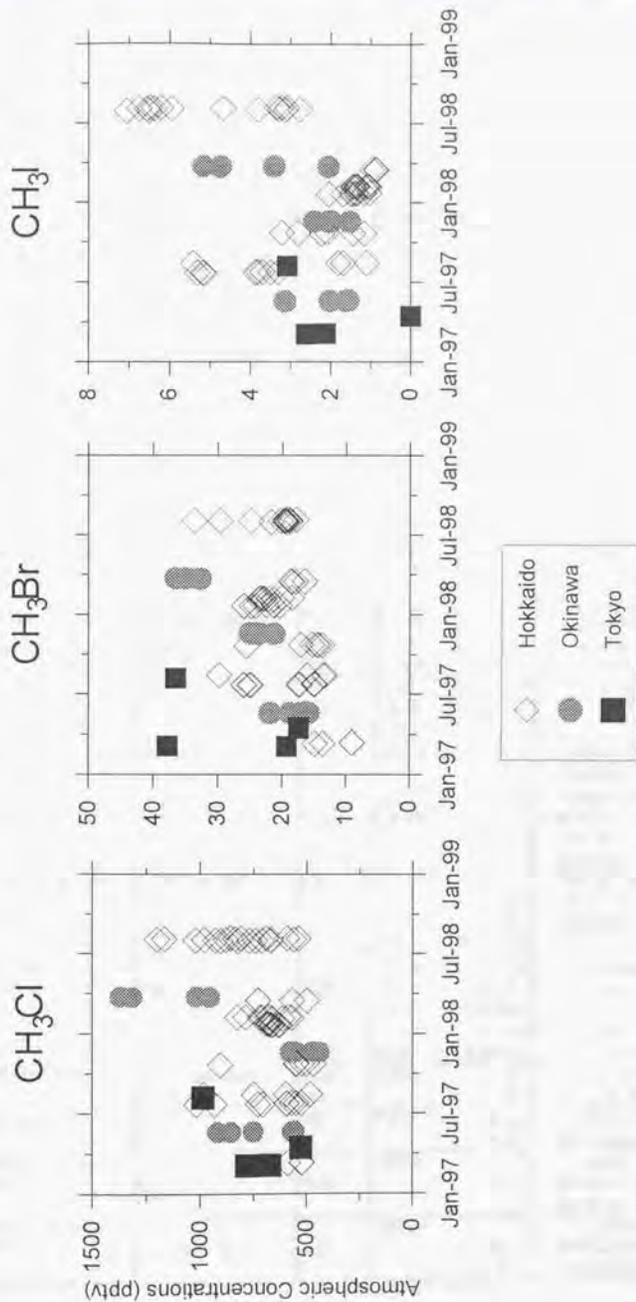


Figure 6-6. Observed Atmospheric Concentrations of Methyl Halides

Table 6-1. Reported observations of methyl halides

Researchers	Organization	Detector	Observed Concentration (pptv)	Location	Year
Singh et al. 1978	Atmos. Sci. Center, (SRI International)	ECD	CH <sub>3</sub> Cl 2200 800-3800	Lisbon Los Angeles	-
Singh et al. 1982	Atmos. Sci. Center, (SRI International)	ECD	CH <sub>3</sub> Cl 670-960 CH <sub>3</sub> Br 40-300 CH <sub>3</sub> I 1-4	U.S. cities	-
Singh et al. 1983	Atmos. Sci. Center, (SRI International)	ECD	CH <sub>3</sub> Cl 633 CH <sub>3</sub> Br 23 CH <sub>3</sub> I 2	Eastern Pacific (40°N-32°S)	1981
Rasmussen et al. 1980	Oregon Graduate Center	ECD	CH <sub>3</sub> Cl 620 780	(65°N-90°S) free troposphere boundary layer	1977/1978
Penkett et al. 1985	Atomic Energy Research	ECD	CH <sub>3</sub> Br 15.4 10.6	Atlantic and Southern Oceans (50°N-75°S) Northern Hemisphere Southern Hemisphere	1982-1983
Rasmussen et al. 1982	Oregon Graduate Center	ECD	CH <sub>3</sub> I 1-3 10-20 3.3	remote background coast Oregon urban sites	1980-1981
Khalil et al. 1993	Oregon Graduate Center	ECD	CH <sub>3</sub> Br 10.7 8.0	Northern Hemisphere Southern Hemisphere	1983-1992
Cicerone et al. 1988	NCAR	ECD	CH <sub>3</sub> Br 10-11	5 ground level sites	1984-1987
Atlas et al. 1993	NCAR	MS	CH <sub>3</sub> Cl 631 CH <sub>3</sub> Br 14 CH <sub>3</sub> I 1.1	Equatorial Pacific (15°N-10°S)	1990
Koppman et al. 1993	Institut für Atmosphärische Chemie	ECD	CH <sub>3</sub> Cl 532 550	Atlantic (45°N-30°S) Northern Hemisphere Southern Hemisphere	1989
Lobert et al. 1995	Univ. Colorado, NOAA	MS	CH <sub>3</sub> Br 11.1 8.5	Eastern Pacific (48°N-54°S) Northern Hemisphere Southern Hemisphere	1996
Moore, et al. 1996	Dalhousie univ.	MS	CH <sub>3</sub> Cl 543 561	Pacific (40°N-40°S) Northern Hemisphere Southern Hemisphere	1995
Sudo 1996	Univ. Tokyo	ECD	CH <sub>3</sub> Cl 525-1226 CH <sub>3</sub> Br 11-25 CH <sub>3</sub> I 0.3-0.7 CH <sub>3</sub> Cl 500-3000 CH <sub>3</sub> Br 10-500 CH <sub>3</sub> I 0.25-4.5	Hokkaido, Japan (remote coast)  Tokyo, Japan (urban site)	1996  1995
Lobert et al. 1997	Univ. Colorado, NOAA	ECD MS	CH <sub>3</sub> Br 8.3 8.5	Pacific ocean (78°S-54°S)	1996
Yokouchi 1997	NIES	MS	CH <sub>3</sub> I 0.63 0.87	Western Pacific East/Southeast Asian seas	1992 1994
Wingenter et al. 1998	U. C. I.	ECD	CH <sub>3</sub> Br 9.5 10.5 8.4	Global Average Northern Hemisphere Southern Hemisphere	1995
Grozko and Moore 1998	Dalhousie univ.	MS	CH <sub>3</sub> Br 11.4 8.3	Eastern Pacific Northern Hemisphere Southern Hemisphere	1995

ば問題にならないが、ハロゲン化メチルの観測値は、その放出源や消滅過程、大気中挙動などを完全に明らかにするには圧倒的に不足しており、世界の観測グループ同士でキャリブレーションを揃え、系統的に観測を行う必要があると思われる。

#### 6-4-3 季節変動

塩化メチル、臭化メチルの大気中寿命はそれぞれ1.6yrs、0.7~0.8yrs程度とされており (Koppeman et al. 1993, Lee-Taylor et al. 1998, Wingenter et al. 1998, Colman et al. 1998)、消滅過程として OH ラジカルによる分解反応が支配的ならば、理論上は季節変動があるはずである。しかし、これらの季節変動はこれまでにほとんど観測されていない。これは、放出源の季節変動、OH ラジカルとの反応以外の消滅過程の寄与などの効果が大きいためと考えられる (WMO 1995)。

臭化メチルについては、夏季の OH ラジカル濃度増加、海水中の求核置換反応および水和反応の温度依存性、生物活動による土壌への取り込みの活発化などにより、人為起源の影響がなければ夏低冬高の季節変動を示すと考えられるが、農業使用、バイオマス燃焼、森林火災などの人間活動は主に夏季に集中していることから、天然の季節変動をキャンセルする方向に働き、結果として、変動幅は小さくなると考えられる。最近では、Alaska および New Zealand の海洋上で、大気中濃度が±1ppt ほどの幅の夏低冬高の季節変動が観測されたとの報告もある (Wingenter et al, 1998)。

一方、塩化メチルの季節変動は今のところ報告されていない。ヨウ化メチルに関しては、放出源である kelp bed で夏高冬低の季節変動が観測された例があり (Singh 1977)、kelp からの放出は夏季に活発になると見られる。しかし、ヨウ化メチルの大気中寿命は数日から数週間程度と短く、主要な消滅過程は光分解であるから、放出源の近く以外では夏高冬低となるとは考えにくい。

本研究による北海道、沖縄で採取された大気試料の分析結果では、塩化メチル、ヨウ化メチルでは、春から夏にかけて、冬期に比べ高濃度が観測されたが、

臭化メチルの大気中濃度には季節変動は見られなかった (Figure 6-6)。

北海道、沖縄ともに大気試料は海岸で採取されたため、塩化メチル、ヨウ化メチルを放出する海洋生物の活動が夏季に活発化するために春から夏に高濃度が見られたと考えられる。一方、臭化メチルは農業や建造物の蒸気などの人為活動の寄与がより大きいために季節変動を捉えられなかったと考えられる。

#### 6-4-4 森林火災によるハロゲン化メチルの放出

バイオマス燃焼には、焼畑、薪炭などの人間活動によるものと、東南アジアの熱帯林、アフリカのサバンナ、南米のアマゾン、高緯度の森林地帯などで発生する森林火災とがあるが、バイオマス燃焼によるハロゲン化メチルの発生は、1970年代から指摘されてきた (Lovelock 1975)。塩化メチルについては、当初から煙霧中の濃度観測が行われ (Palmer 1976, Crutzen et al. 1979, Rasmussen et al. 1980)、全放出源のうちバイオマス燃焼が占める割合は25～50%と見積もられている (Andreae et al. 1996)。また、1990年代に入ってから、臭化メチルについても燃焼実験や観測が行われ (Andreae et al. 1993)、全放出源に占める割合は30%近いとされている (WMO 1995)。

東南アジアでは、乾期に森林火災が頻発する。特に、大規模なエルニーニョ現象の見られた1997年にインドネシアのスマトラ及びカリマンタンで発生した森林火災は、規模、期間の長さともに過去を凌ぎ、被害が拡大した。同年には国内でも、インドネシア森林火災に関する研究の試みが活発化した。その一環として同年9月に現地で2L 試料容器にグラブサンプリング法により採取された大気試料を測定した。結果を Table 6-2に示す。大気試料は同年9月上旬に森林火災の激しかったスマトラ島南部の Djanbi および Palembang の火災現場近くで採取されたが、試料中のハロゲン化メチル濃度は大気中平均濃度のレベルに比べ、塩化メチルは約2～5倍、臭化メチルは約3～15倍、ヨウ化メチルは約8～25倍もの高濃度を示した。これらの濃度は、これまでにアフリカやブラジルなどの草原や森林の火災で観測された濃度範囲に含まれる。絶対濃度は燃焼地帯からの距離や風向きに大きく影響されるため、比較できないが、ハロゲ

ン化メチル同士の放出比 (Emission ratio) を、これまでの観測例よりまとめられた平均放出比と比較すると、インドネシアでは塩化メチルに対する臭化メチル、ヨウ化メチルの比が平均値の4~9倍近くも高かった (Table 6-2)。これらハロゲン化メチル類の放出比は、燃えた植生中のハロゲン元素比や、燃焼効率 (バイオマス燃焼による塩化メチル、臭化メチルの放出は、完全燃焼時よりも不完全燃焼時に活発であるとされており、一酸化炭素と二酸化炭素の比から求めた燃焼度との相関が見出されている。今回、同時観測された一酸化炭素率は低かったことから、完全燃焼性の高い燃焼だったと見られる。) などによるが、インドネシアにおける臭化メチル、ヨウ化メチルの発生量が他の地域の火災による発生に比べ、どの程度大きいのかを定量的に把握するためには、今後さらに観測およびシミュレーション実験データを収集することが必要である。

#### 6-5. ハロゲン化メチル類の高度分布

CFC 類や HCFC 類の高度分布については5章に記述した。同一試料中のハロゲン化メチル濃度も同時測定したが、測定上の問題が解決されなかったため、5章に含めなかった。ここではまず観測結果を示し、その解釈については次節に記す。

##### 6-5-1 観測されたハロゲン化メチル類の高度分布

1997年から1998年にかけて、三陸、キルナ、南極上空において観測されたハロゲン化メチル類の高度分布を Figure 6-7、Figure 6-8、Figure 6-9、Figure 6-10、Figure 6-11に示す。観測されたハロゲン化メチルの高度分布は、高度20km 以上で高度による混合比の減少が小さかった。1997年3月のキルナ、1998年5月の三陸では増加さえ見られた。塩化メチルは高度20km 以上においても鉛直方向にほぼ均一に15~60pptv 程度で分布し、臭化メチルは高度20km までは減少するもののそれ以上の高度では減少せず、1~2.5pptv ほどが観測された。

Table 6-2. Methyl halide emissions from Indonesian forest fires

Species	Concentration observed in Indonesia (pptv)	Ambient Concentration* (pptv)
Methyl Chloride	1585 - 3489	600
Methyl Bromide	56 - 227	15
Methyl Iodide	12 - 39	1.5

	Emission Ratio <sup>b</sup> , observed in Indonesia $\times 10^{-3}$	Global Mean Emission Ratio <sup>c</sup> , $\times 10^{-3}$
$\Delta \text{CH}_3\text{Br} / \Delta \text{CH}_3\text{Cl}$	41-73	8.5
$\Delta \text{CH}_3\text{I} / \Delta \text{CH}_3\text{Cl}$	11-24	2.6

	Correlation factor <sup>d</sup> $r^2$
$\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_3\text{Br}$	0.997
$\text{CH}_3\text{Br} - \text{CH}_3\text{I}$	0.612
$\text{CH}_3\text{I} - \text{CH}_3\text{Cl}$	0.667

a. Ambient concentrations are based on data from this study and WMO report (1995). These values are used to calculate the emission ratios.

b. The molar emission ratios are calculated as follows:

$$\Delta \text{CH}_3\text{Br} / \Delta \text{CH}_3\text{Cl} = [(\text{CH}_3\text{Br})_{\text{smoke}} - (\text{CH}_3\text{Br})_{\text{Ambient}}] / [(\text{CH}_3\text{Cl})_{\text{smoke}} - (\text{CH}_3\text{Cl})_{\text{Ambient}}]$$

c. The mean emission ratios for all biomass burning are estimated by Andreae et al (1993).

d. Note that the small sample number (N=3) does not permit a statistically valid regression calculation.

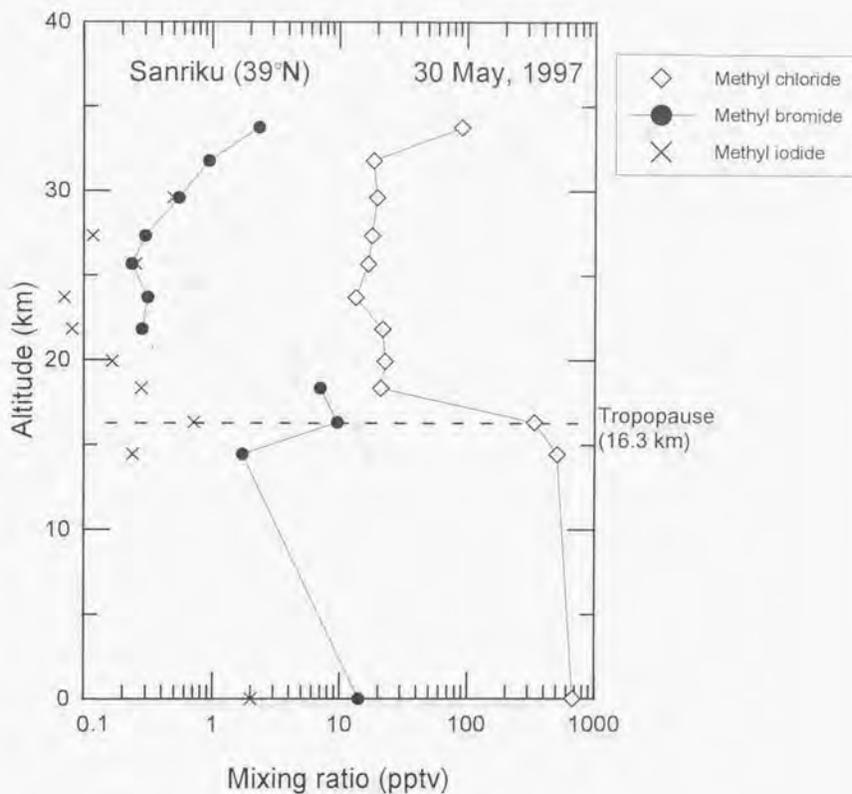


Figure 6-7. Observed vertical profiles of methyl halides over Sanriku (39°N) on 30 May, 1997. The surface concentrations are the average concentrations obtained by samples collected in Hokkaido (42-45°N).

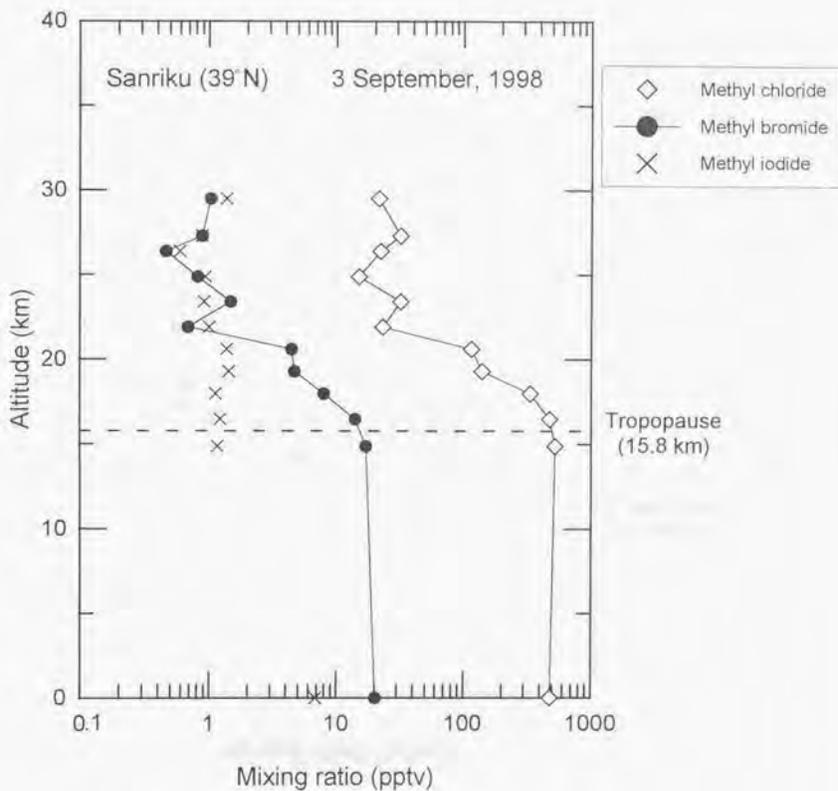


Figure 6-8. Observed vertical profiles of methyl halides over Sanriku (39°N) on 3 September 1998. The surface concentrations are the average concentrations obtained by samples collected in Hokkaido (42-45°N).

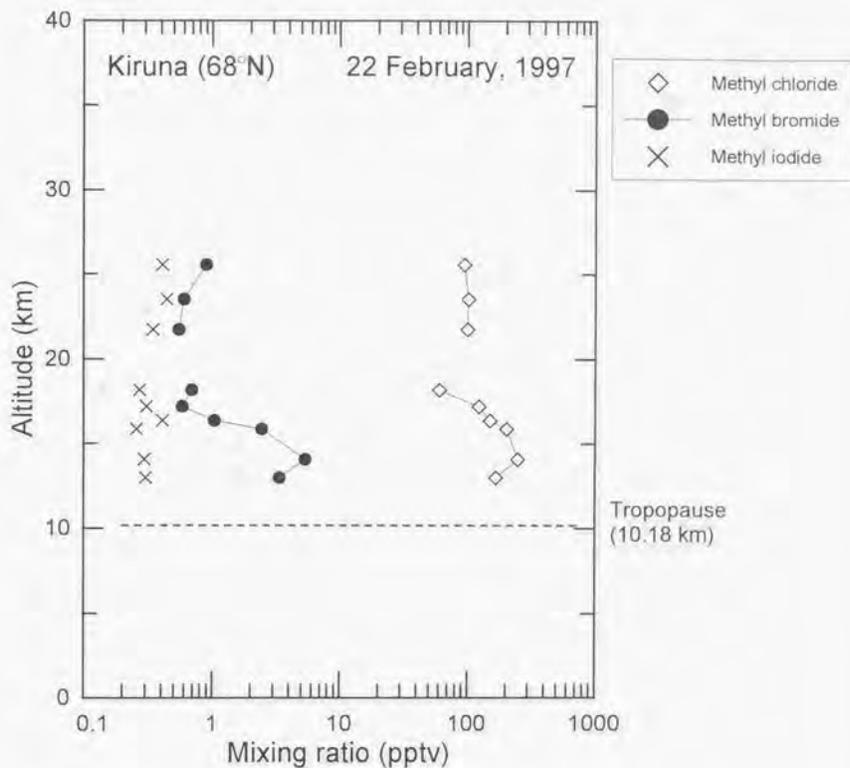


Figure 6-9. Observed vertical profiles of methyl halides over Kiruna on 22 February, 1997.

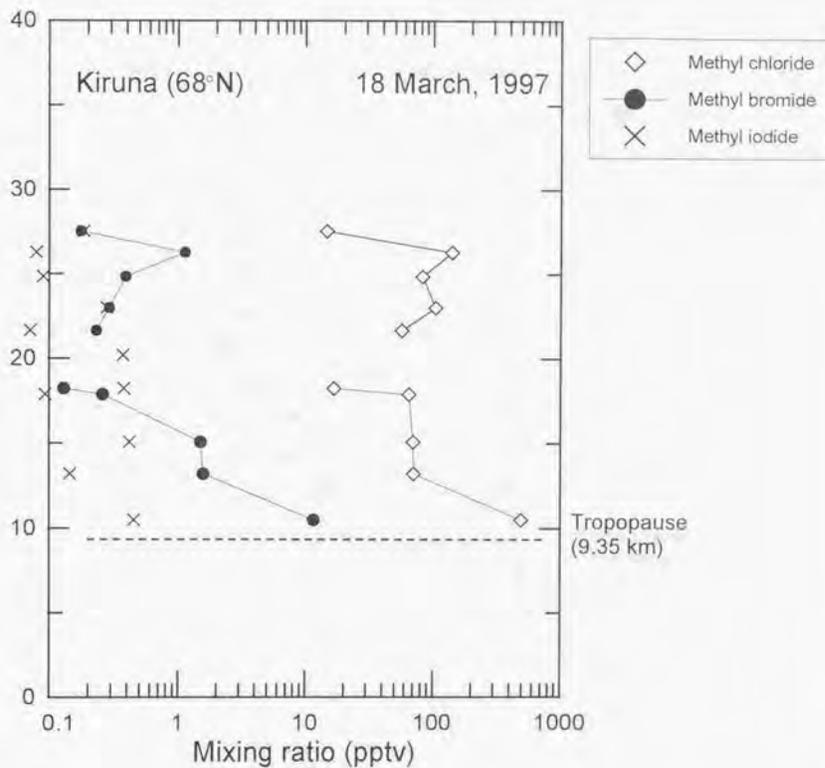


Figure 6-10. Observed vertical profiles of methyl halides over Kiruna on 18 March, 1997.

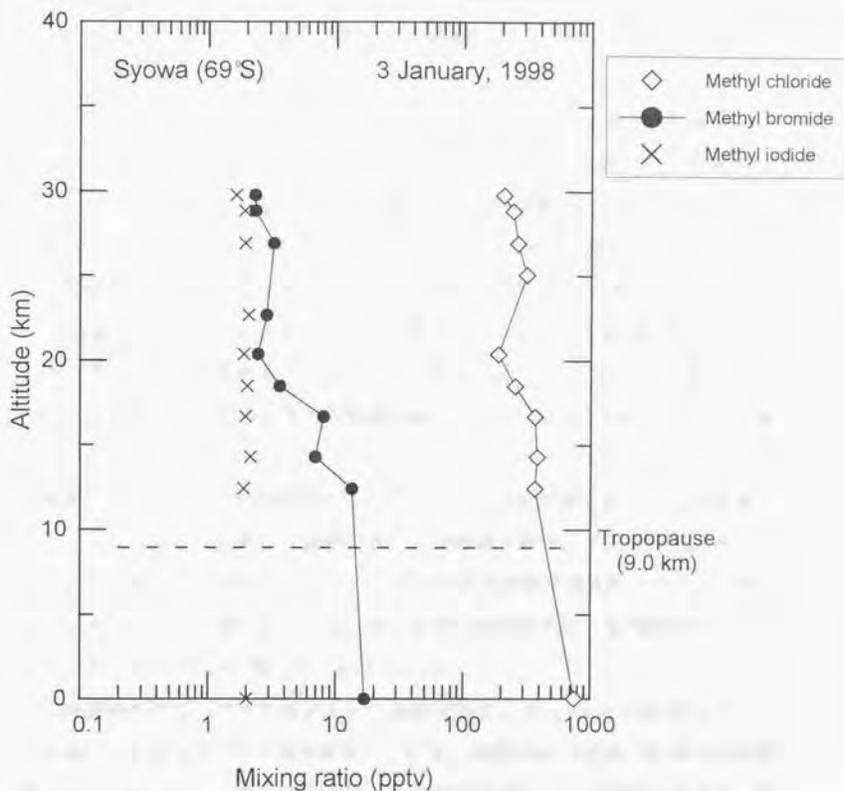


Figure 6-11. Observed vertical profiles of methyl halides over Syowa station on 3 January, 1998. The surface concentrations are obtained by samples collected at the station on the day.

### 6-5-2 観測されたハロゲン化メチル類の高度分布の解釈

成層圏におけるハロゲン化メチル類の高度分布の観測例としては、ドイツのグループによる気球実験によるものがあるが (Penkett et al. 1980, Fabian et al. 1981, 1994, 1996, Lal et al. 1994, Kourtidis et al. 1998)、いずれの例でも20km以上の高度で混合比は単調減少し、30km以上では検出されていない。

光分解、OH ラジカルとの反応、拡散を考慮した一次元モデルの計算結果を Figure 6-12に示す (Robbins 1976)。塩化メチル、臭化メチルの光分解速度は、光吸収断面積の測定値およびオゾンと酸素の分布を考慮して計算した緯度30°、太陽天長角60°における日射フラックスから、高度ごとに計算された。反応速度の測定値と OH 濃度分布の計算値より、臭化メチルの OH ラジカルとの反応定数は、塩化メチルに比べ10%低くなる。計算に用いられた反応速度定数などのパラメータは当時から更新されているため、最近の値 (JPL 1997) と比較したが、データの更新による計算結果への影響は僅かであり、全体の傾向はほとんど変わらないと考えられた。

拡散は  $K/H^2$  ( $K$ : 渦拡散係数、 $H$ : スケールハイト) で表される。この計算によると、対流圏では拡散が支配的であり、成層圏下部では OH ラジカルとの反応による分解の寄与が増加し、25km 以上からは光分解が支配的になる。この一次元モデルにより計算された両化合物の定常状態の混合比 (地表濃度からの相対比) を Figure 6-13に示した (Robbins 1976)。

今回観測されたハロゲン化メチルの高度分布は、Figure 6-13に示したような理論的な高度分布とはかなり異なっていた。高度20km 付近までの減少は計算値よりも急激であり、逆に高度25km 以上では計算値のように単調減少せず、増加さえ見られた。このような傾向は、1995年6月に行われた三陸気球実験の採取試料の ECD による測定結果でも見られており、測定法に起因するものではない。試料容器の中でハロゲン化メチルの汚染が生じている可能性は否定できないが、6章の6-3-6に記したように、常温で保存された場合、半年経過後でも、汚染は、約1000torrの窒素中、塩化メチル4pptv 以下、臭化メチル0.2pptv 以

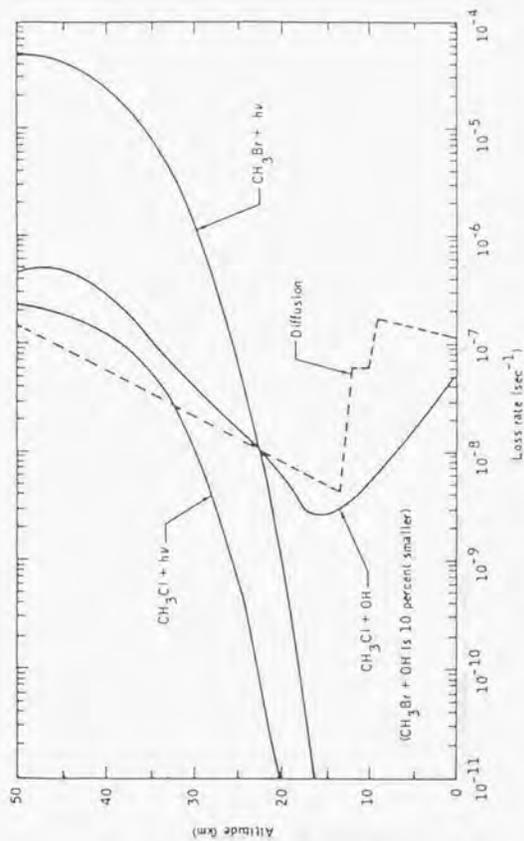


Figure 6-12. Calculated loss rates for  $\text{CH}_3\text{Cl}$  and  $\text{CH}_3\text{Br}$  by photodissociation, reaction with OH, and diffusion as a function of altitude. Photodissociation rates for solar zenith angle of  $60^\circ$  at  $30^\circ$  latitude. (Robbins, 1976)

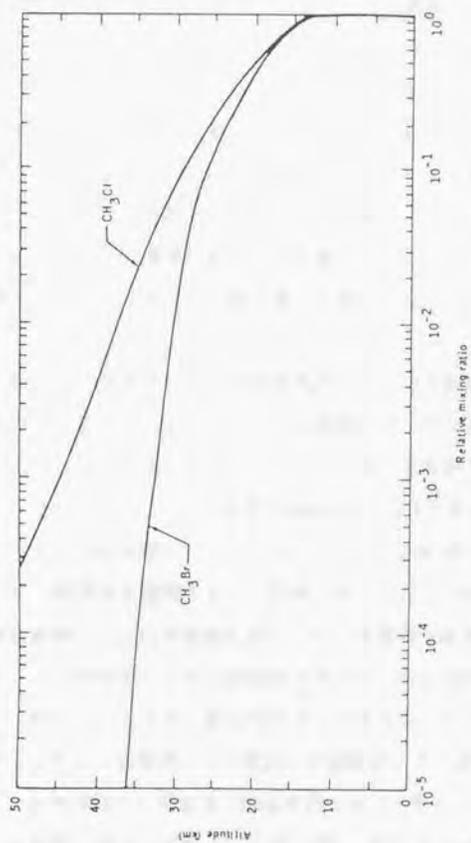


Figure 6-13. Relative mixing ratio of  $\text{CH}_3\text{Cl}$  and  $\text{CH}_3\text{Br}$  at steady state. Ground level mixing ratio of unity assumed. (Robbins, 1976)

下であった。実際の気球実験による採取試料は採取後、半年以内に測定しており、しかも試料量（圧力）も20倍近いことから、汚染の可能性を見積もってもそれぞれ0.2、0.01 pptv 以下となり、影響があったとしても測定誤差範囲に十分収まる程度である。ただし、6-3-5に記したように、ステンレス内壁の酸化によりハロゲン化メチルの発生が促進されているとすれば、成層圏で試料採取の際に同時に取り込まれる ppm レベルのオゾンの影響により、塩化メチル、臭化メチルによる汚染が促進されている可能性もある。成層圏オゾン混合比の Maximum は高度約35km 付近であるから、高度20km 以上でハロゲン化メチル類が高濃度で検出される現象と一致しており、オゾン濃度と生成するハロゲン化メチル濃度との間に相関があれば、高高度で高度とともに濃度増加が見られたことの説明がつく。この現象が、ステンレス表面のオゾン酸化によるものかどうかを確かめるには、成層圏試料採取用容器を用いたオゾン添加実験や、添加オゾン濃度とハロゲン化メチルの発生量との相関を調べる実験などを行う必要がある。

一方、観測された高度分布が試料採取法や測定法の影響を受けず、実際の大气中濃度分布を示しているとして、大気循環のダイナミクスや光化学過程から説明するためには、理論の前提となっている条件を否定するか、特殊な条件を設定する必要がある。しかし、高度25km 以上における臭化メチルの寿命などを考えると、光吸収断面積や日射のフラックスなどの誤差を最大限に見積もっても観測された高濃度を説明するのは困難であった。しかも、高高度側での混合比の増加を説明するには対流圏起源の大气の成層圏上部からの流入を考える必要があり、光分解係数の大きな成層圏中部から上部を通る輸送経路では、輸送の間に光分解を受けるため、輸送速度がかなり大きくなければならない。一般に、移流（平均子午面循環による流れ）の速度は、冬の成層圏で $\sim 1\text{m/s}$ と言われており、低緯度域から極域まで輸送されるのに一年以上かかることになる。

一方、成層圏における寿命は、J 値（JPL 1997）から逆算したところ、臭化メチルと光吸収断面積が同程度の四塩化炭素で一週間以下、塩化メチルより若干光分解しやすい CFC-12 で半年以下であり、成層圏への大気の流れが低緯度域

でのみ起きていると考えると、高濃度を保ったまま高緯度域に輸送されると考えるのには無理がある。ただし、これらの議論はあくまでも平均的な循環 (mean circulation) に基づいており、イベント的に速い輸送や中・高緯度域における対流圏大気の成層圏への流入が起きている可能性がは残されている。

近年、気象力学方面からの認識では、赤道域における上昇流と中高緯度における下降流の作り出す大規模な子午面循環だけでなく、より小規模な現象による対流圏・成層圏交換が起きている可能性が高いとされる。また、空気塊は断熱保存量である温位によって動きを限定されるため、平均的には温位面に沿って動くと考えられるが、360K 前後の温位面は圏界面を横切っていることから、この領域では、中高緯度下部成層圏と熱帯対流圏との交換が起こりやすくなっていると考えられている (Figure 6-14, Holton et al. 1995)。また、赤道域における積雲対流や中高緯度における tropopause folding、大気重力波の碎波、ジェット気流などのように、より小規模な対流や波動擾乱による対流圏・成層圏大気交換の重要性に注目が集まりつつある。

これらから判断すると、中部成層圏において観測されたハロゲン化メチルの高い混合比は、対流圏大気の成層圏への流入は低緯度で起きるという従来の大気循環では説明できないが、中高緯度における非定常的な大気交換過程の存在を示唆するものかもしれない。試料容器内での生成による影響を否定できない現段階においては明確な解釈を与えることはできないが、中部成層圏における混合比が実際に高いとすれば、新たな大気循環過程を提案するきっかけとなる。容器の問題の解決に向け、さらに試料容器のストアリング実験を進めることが必要である。

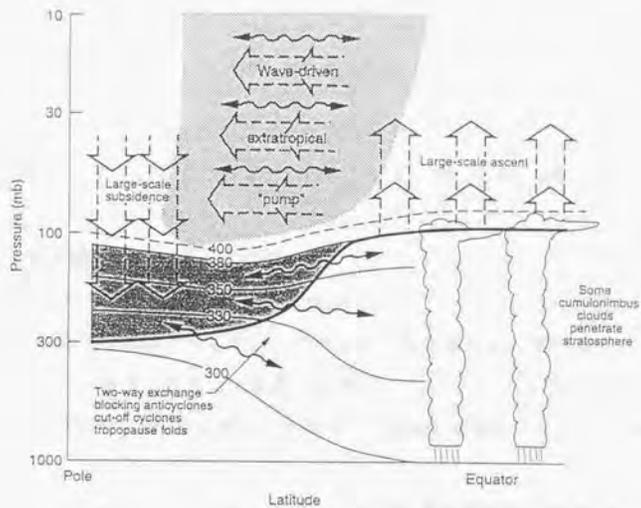


Figure 6-14. Dynamical aspects of stratosphere-troposphere exchange  
(Holton et al. 1995)

## 結び.

本研究では、低温濃縮/ガスクロマトグラフ(GC)/質量分析計(MS)による大気中微量ハロカーボン類の大気中濃度の高感度・高精度測定法を開発し、代替フロン類のpptv( $10^{-12}$ )レベルの大気中バックグラウンド濃度の検出・定量に成功したほか、HFC、HCFC、CFC、ハロン、ハロゲン化メチルなど、オゾン層破壊や地球温暖化に影響を及ぼすハロカーボン類14種の同時測定を可能にした。

この測定法を用いて、過去に採取されて保存されているバックグラウンド大気試料から最近の大気試料までの分析を行い、近年生産・消費が増加している代替フロンのHFC-134a ( $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ )、HCFC-141b ( $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ )、HCFC-142b ( $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ )の対流圏大気中濃度の1998年までの経年変化を世界で初めて明らかにした。

・HFC-134aとHCFC-141bは、1994年から1997年にかけて、それぞれ年率83%および63%と指数関数的な増加を示した。この増加率は生産量の統計値を用いて、2-BOXモデルにより計算した大気中濃度の増加率と一致した。これらの代替フロンが、生産・消費の急成長に伴い、大気中への放出も急増していることが明らかになった。

・HCFC-142bは、1994年から1997年にかけて、大気中濃度増加率が年率20%であり、近年、増加傾向が鈍化していることが明らかになった。観測された大気中濃度と計算値との間に、2倍以上もの違いがあったことから、計算に使用した数値のうち、Midgleyらにより推定された放出量に問題があることが考えられた。硬質断熱材の発泡用途に用いられたHCFC-142bは、Midgleyらによる見積もりよりも短期間のうちに大気中に放出されていると考えられる。

また、北極圏、日本、南極において採取された成層圏大気試料を分析し、成層圏におけるハロカーボン類の高度分布を明らかにした。これらの観測により、衛星観測や気象データの分解能では捉えられない成層圏大気の詳細な構造を捉えることができた。

・初夏の三陸上空では、2~3km程度の薄い大気の層が積み重なった微細な構造が観測され、中部成層圏では鉛直方向の拡散が起こりにくいことが実際に証明された。

・北極圏キルナの冬期における成層圏極渦内では、ハロカーボン類の混合比は一律に低かった。これは、冬季の極域における大気の断熱圧縮と、下降流の影響を受けていると考えられた。

・夏の南極昭和基地上空では、大気中ハロカーボン類の混合比の高度変化は小さかった。これは、夏半球の成層圏における速い大気の輸送と、一ヶ月ほど前の極渦崩壊に伴う上空大気の混合などの作用によると思われる。

同測定法により、大気中挙動に未解明の点の多いハロゲン化メチル類（塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル）の大気中濃度の測定も行った。また、これらの分析上の問題点についても検討した。

・東京、北海道、沖縄、インドネシアで採取された対流圏大気試料を測定し、得られた大気中濃度より、ハロゲン化メチルは海洋や森林火災などから発生するが、臭化メチルでは人間活動による放出の寄与も大きいことが示唆された。

・内壁に特殊処理を施さないステンレススチール容器内で保存された試料中で、ハロゲン化メチル類濃度の上昇が見られることから、ステンレススチール容器内でのハロゲン化メチル類濃度の安定性について、シミュレーション実験を行って検討した。その結果、この現象はハロゲン化メチルの容器内壁への吸着・脱着過程によるものではなく、ステンレススチールから何らかの形でハロゲン化メチルが発生していると考えられた。この問題に関しては、さらにその機構の解明を行う必要がある。

・成層圏大気試料を分析し、成層圏におけるハロゲン化メチルの高度分布を明らかにした。高度25km以上の中部成層圏において観測されたハロゲン化メチルの混合比は、対流圏大気の成層圏への流入の大部分は低緯度で起きるといふ従来の大気循環では説明できないが、中高緯度における非定期的な大気交換過程の存在を示唆している可能性もある。

## 参考文献

1. AFEAS, "Production, Sales and Atmospheric Release of Fluorocarbons through 1995", (1997).
2. AFEAS, "Production, Sales and Atmospheric Release of Fluorocarbons through 1996", (1998).
3. Andreae M.O., G. Helas, S. Manø, G. Schebeske, D. Scharffe, E. Atlas, A. de Kock, W. H. Pollock, R. Koppmann, and J. Rudolph, Methyl halide emissions from savanna fires in southern Africa, *EOS Transactions AGU*, **74** (43), 117 (1993)
4. Andreae M.O., E. Atlas, G. W. Harris, G. Helas, A. de Kock, R. Koppmann, W. Maenhaut, S. Manø, W. H. Pollock, J. Rudolph, D. Scharffe, G. Schebeske, and M. Welling, Methyl halide emissions from savanna fires in southern Africa, *J. Geophys. Res.*, **101**, 23603 (1996)
5. Andrews D. G., J. R. Holton, and C. B. Leovy, "Middle Atmosphere Dynamics", Academic Press, New York (1987)
6. Aoki S., T. Nakazawa, H. Honda, N. Yajima, T. Machida, S. Sugawara, K. Kawamura, and S. Yoshimura, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O Concentrations and  $\delta^{13}\text{C}$  in CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the Scandinavia and Japan, Proceedings of 21st ISTS, Omiya, (1998)
7. Atlas, E., W. Pollock, J. Greenberg, L. Heidt, and A. M. Thompson, Alkyl nitrates, nonmethane hydrocarbons, and halocarbon gases over the equatorial Pacific Ocean During Saga 3, *J. Geophys. Res.*, **98**, 16933 (1993)
8. 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 N<sub>2</sub>O profile observations, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1211 (1994)
9. Brasseur, G. and S. Solomon, "Aeronomy of the Middle Atmosphere", Reidel, Dordrecht, Netherlands (1984)
10. 陳立民、超微量フロン・ハロンの大気中分布と変動および挙動に関する研究、東京大学大学院理学系研究科 学位論文 (1995)
11. Cicerone R. J., L. E. Heidt, and W. H. Pollock, Measurements of atmospheric methyl bromide and bromoform, *J. Geophys. Res.*, **93**, 3745 (1988)
12. Colman J. J., D. R. Blake, and F. S. Rowland, Atmospheric residence time of CH<sub>3</sub>Br estimated from the Junge spatial variability relation, *Science*, **281**, 392 (1998)
13. Crutzen P. J., L. E. Heidt, J. P. Krasnec, W. H. Pollock, and W. Seiler, Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CH<sub>3</sub>Cl and COS, *Nature*, **282**, 253 (1979)

14. Elkins J. W., T. M. Thompson, T. H. Swanson, J. H. Butler, B. D. Hall, S. O. Cummings, D. A. Fisher, and A. G. Raffo, Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12, *Nature*, **364**, 780 (1993)
15. England M. H., Using chlorofluorocarbons to assess ocean climate models, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 3051 (1995)
16. Fabian P., R. Borchers, S. A. Penkett, and N. J. D. Prosser, Halocarbons in the stratosphere, *Nature*, **294**, 733 (1981)
17. Fabian P., R. Borchers, and K. Kourtidis, Bromine-containing source gases during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1219 (1994)
18. Fabian P., R. Borchers, R. Leifer, B. H. Subbaraya, S. Lal, and M.J. Boy, Global stratospheric distribution of halocarbons, *Atmos. Environ.*, **30**, 1787 (1996)
19. Fenn, W. A., S. A. Clough, W. O. Gallery, R. E. Good, F. X. Kneizys, J. D. Mill, L. S. Rothman, E. P. Shettle, and F. E. Volz, "Handbook of Geophysics and the Space Environment", Air Force Geophysics Laboratory, Bedford (1985)
20. Foulger B. E. and P. G. Simmonds, Drier for field use in the determination of trace atmospheric gases, *Anal. Chem.*, **51**, 1089 (1979)
21. 藤原正智, 「中層大気研究の歴史と成層圏・対流圏交換問題」、SOWER Meeting 資料 (1998)
22. Goldan P. D., W. C. Kuster, D. L. Albitton, and A. L. Schmeltekopf, Stratospheric  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , and  $\text{N}_2\text{O}$  height profile measurements at several latitudes, *J. Geophys. Res.*, **85**, 413 (1980)
23. Grimsrud E. P. and R. A. Rasmussen, The analysis of chlorofluorocarbons in the troposphere by gas chromatography-mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, **9**, 1010 (1975)
24. Groszko W. and R. M. Moore, Ocean-atmosphere exchange of methyl bromide: NW Atlantic and Pacific Ocean studies, *J. Geophys. Res.*, **103**, 16737 (1998)
25. 廣田勇, 「グローバル気象学」、東京大学出版会 (1992)
26. 本田秀之, 皆川博幸, 伊藤富造, 「クライオサンプリング法による成層圏大気試料採取装置の開発」、宇宙科学研究所報告、特集第20号 (1987)
27. Honda H., S. Aoki, T. Nakazawa, S. Morimoto, and N. Yajima, Cryogenic air sampling system for measurements of the concentrations of stratospheric trace gases and their isotopic ratios over Antarctica, *J. Geomag. Geoelectr.*, **48**, 1145 (1996)
28. Hyver K. J. and Sandra P., 細川秀治訳, 「キャピラリ ガスクロマトグラフィ」第3版横河アナリティカルシステムズ株式会社 (1994)
29. IPCC, "Climate Change 1994 : radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios", Cambridge Univ., (1995)
30. IPCC, "Climate change 1995 : the science of climate change", Cambridge Univ.,

(1996)

31. 伊藤富造、矢島信之、本田秀之、巻出義紘、中澤高清、酒井均、「クライオ・サンプリングで地球大気を探る」、伊藤富造先生退官記念会(1991)
32. JPL, "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling", 12, Jet Propulsion Laboratory (NASA) (1997)
33. Kanzawa, H., C. Camy-Peyret, Y. Kondo, and N. Papineau, "Implementation and first scientific results of the ILAS validation balloon campaign at Kiruna-ESRANGE in February - March 1997", Proceedings of 13th ESA SP-397, öland, Sweden, (1997)
34. 河本望、塩谷雅人、南半球冬季局渦内における下降速度の見積もり、日本気象学会1998年春季大会講演予稿集、21 (1998)
35. Kelly T.J. and M. W. Holdren, Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants, *Atmos. Environ.*, **29**, 2595 (1995)
36. Khalil M. A. K., R. A. Rasmussen, and R. Gunawardena, *J. Geophys. Res.*, **98**, 2887 (1993)
37. 国立極地研究所編、「南極の科学9 資料編」、古今書院、(1998)
38. Koppman R., F. J. Johnsen, C. Plass-Dülmer, and J. Rudolph, Distribution of methylchloride, dichloromethane, trichloroethene and tetrachloroethene over the north and south atlantic, *J. Geophys. Res.*, **98**, 20517 (1993)
39. Kourtidis K., R. Borchers, and P. Fabian, Vertical distribution of methyl bromide in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 505 (1998)
40. Lal S., R. Borchers, P. Fabian, P. K. Patra, and B. H. Subbaraya, Vertical distribution of methyl bromide over Hyderabad, India, *Tellus*, **46B**, 373 (1994)
41. Lee-Taylor J. M., Doney S. C., Brasseur G. P., A global three-dimensional atmosphere-ocean model of methyl bromide distributions, *J. Geophys. Res.*, **103**, 16039 (1998)
42. Lobert J. M., J. H. Butler, S. A. Montzka, L. S. Geller, R. C. Myers, and J. W. Elkins, A net sink for atmospheric CH<sub>3</sub>Br in the East Pacific Ocean, *Science*, **267**, 1002 (1995)
43. Lobert J. M., S. A. Yvon-Lewis, J. H. Butler, S. A. Montzka, and R. C. Myers, Undersaturation of CH<sub>3</sub>Br in the Southern Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 171 (1997)
44. Lovelock J. E., Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements, *Nature*, **230**, 379 (1971)
45. Lovelock J. E., Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic, *Nature*, **241**, 194 (1973)
46. Lovelock J. E., Natural halocarbons in the air and in the sea, *Nature*, **256**, 193

(1975)

47. Makide Y., A. Yokohata, Y. Kubo, and T. Tominaga, Atmospheric Concentrations of Halocarbons in Japan in 1979-1986, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 571 (1987)
48. 卷出義紘、金井豊、富永健、大気中ハロカーボン類の超微量分析、*日本化学会誌*, 351 (1981)
49. 卷出義紘、陳立民、富永健、中沢高清、本田秀之、平成3年度“大気球シンポジウム” (1991)
50. 卷出義紘、豊田栄、須藤重人、白井知子、三好猛雄、谷本浩志、富永健、本田秀之、平成7年度“大気球シンポジウム” (1995)
51. Mahlman J. D., Dynamics of transport processes in the upper troposphere, *Science*, **276**, 1079 (1997)
52. Midgley P. M. and D. A. Fisher, The production and release to the atmosphere of chlorodifluoromethane (HCFC-22), *Atmos. Environ.*, **27A**, 2215 (1993)
53. Midgley P. M. and A. McCulloch, Estimated national release to the atmosphere of chlorodifluoromethane (HCFC-22) during 1990, *Atmos. Environ.*, **31**, 809 (1997)
54. Molina M. J. and F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoro-methanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, **249**, 810 (1974)
55. Montzka S. A., R. C. Myers, J. H. Butler, J. W. Elkins and S. O. Cummings, Global tropospheric distribution and calibration scale of HCFC-22, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 703 (1993)
56. Montzka S. A., R. C. Myers, J. H. Butler and J. W. Elkins, Early trends in the global tropospheric abundance of hydrochlorofluorocarbon-141b and 142b, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2483 (1994)
57. Montzka S. A., J. H. Butler, S. Yvon, A. D. Clarke, A. H. Goldstein, J. Lobert, and L. T. Lock, Difficulties associated with measuring atmospheric levels of methyl bromide and other methyl halides, *EOS*, **76**, 160 (1995)
58. Montzka S. A., R. C. Myers, J. H. Butler, J. W. Elkins, L. T. Lock, A. D. Clarke, and A. H. Goldstein, Observations of HFC-134a in the remote troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 169 (1996)
59. Montzka S. A., J. H. Butler, R. C. Myers, T. M. Thompson, T. H. Swanson, A. D. Clarke, A. H. Goldstein, L. T. Lock, and J. W. Elkins, Decline in the tropospheric abundance of halogen from halocarbons: implications for stratospheric ozone depletion, *Science*, **272**, 1318 (1996)
60. Montzka S. A., private communication (1997)
61. Moore R. M., W. Groszko, and S. J. Niven, Ocean-atmosphere exchange of methyl chloride: Results from NW Atlantic and Pacific Ocean studies, *J. Geophys. Res.*, **101**, 28529 (1996)

62. NOAA/CMDL, ftp data archive of NOAA/CMDL (URL: ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/noah/hcfc/hcfc142b/142b\_ms.dat), updated on 4/14/1998
63. Notholt J., G. Toon, F. Stordal, S. Solberg, N. Schmidbauer, E. Becker, A. Meier, and B. Sen, Seasonal variations of atmospheric trace gases in the high Arctic at 79°N, *J. Geophys. Res.*, **102**, 12855 (1997)
64. O'Dorherty S. J., P. G. Simmonds, and G. Nickless, Analysis of replacement chlorofluorocarbons using carboxen microtraps for isolation and preconcentration in gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr.*, **657**, 123 (1993)
65. Oram D. E., C. E. Reeves, S. A. Penkett, and P. J. Fraser, Measurements of HCFC-142b and HCFC-141b in the Cape Grim air archive:1978-1993, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 2741 (1995)
66. Oram D. E., C. E. Reeves, W. T. Sturges and S. A. Penkett, Recent tropospheric growth rate and distribution of HFC-134a (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F), *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 1949 (1996)
67. 小倉義光、「一般気象学」、東京大学出版会 (1985)
68. Palmer T. Y., Combustion sources of atmospheric chlorine, *Nature*, **263**, 44 (1976)
69. Penkett S. A., R. G. Derwent, P. Fabian, R. Borchers, and U. Schmidt, Methyl chloride in the stratosphere, *Nature*, **283**, 58 (1980)
70. Penkett S. A., B. M. R. Jones, M. J. Rycroft, and D. A. Simmons, An interhemispheric comparison of the concentrations of bromine compounds in the atmosphere, *Nature*, **318**, 550 (1985)
71. Plumb R. A., A "tropical pipe" model of stratospheric transport, *J. Geophys. Res.*, **101**, 3957
72. Pollock W. H., L. E. Heidt, R. A. Lueb, J. F. Vedder, M. J. Mills, and S. Solomon, On the age of stratospheric air and Ozone Depletion Potentials in polar regions, *J. Geophys. Res.*, **97**, 12993 (1992)
73. Rasmussen R. A., L. E. Rasmussen, M. A. K. Khalil, and R. W. Dalluge, Concentration distribution of methyl chloride in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **85**, 7350 (1980)
74. Rasmussen R. A. and M. A. K. Khalil, Interlaboratory comparison, preparation, and stability of dichlorofluoromethane samples and standards, *Anal. Chem.*, **55**, 1834 (1983)
75. Robbins D. E., Photodissociation of methyl chloride and methyl bromide, *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 213 (1976)
76. Schauffler S. M., W. H. Pollock, E. L. Atlas, L. E. Heidt, and J. S. Daniel, Atmospheric distributions of HCFC141b, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 819 (1995)
77. Schmidt U., R. Bauer, A. Kheldim, E. Klein, G. Kulesa, and C. Schiller, Profile

- observations of long-lived trace gases in the arctic vortex, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 767 (1991)
78. Schmidt U., R. Bauer, A. Engel, R. Borchers and J. Lee, The variation of available chlorine, Cl<sub>y</sub>, in the Arctic polar vortex during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1215 (1994)
79. Schoeberl M.R. and P. A. Newman, A multiple-level trajectory analysis of vortex filaments, *J. Geophys. Res.*, **100**, 25801 (1995)
80. 白井知子、大気中微量低沸点ハロカーボン類のGC/MSによる測定法、修士論文、東京大学理学系研究科 (1996)
81. Shirai T. and Y. Makide, Rapidly increasing concentrations of CFC alternatives (HFC-134a, HCFC-141b, and HCFC-142b) in the atmosphere as observed in Hokkaido and Antarctica, *Chemistry Letters*, 357 (1998)
82. Simmonds P. G., S. J. O'Dorherty, G. Nickless, and G. A. Sturrock, Automated gas chromatograph/mass spectrometer for routine atmospheric field measurements of the CFC replacement compounds, the hydrofluorocarbons and hydrochlorofluorocarbons, *Anal. Chem.*, **67**, 717 (1995)
83. Simmonds P. G., S. J. O'Dorherty, J. Huang, R. Prinn, R. G. Derwent, D. Ryall, G. Nickless, and D. Cunnold, Calculated trends and the atmospheric abundance of 1,1,1,2-tetrafluoroethane, 1,1-dichloro-1-fluoroethane, and 1-chloro-1,1-difluoroethane using automated in-situ gas chromatography-mass spectrometry measurements recorded at Mace Head, Ireland, from October 1994 to March 1997, *J. Geophys. Res.*, **103**, 16029 (1998)
84. Singh H. B., L. J. Salas, H. Shigeishi, and A. Crawford, Urban-nonurban relationships of halocarbons, SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O, and other atmospheric trace constituents, *Atmos. Environ.*, **11**, 819 (1977)
85. Singh H. B., L. J. Salas, H. Shigeishi, and A. H. Smith, Fate of halogenated compounds in the atmosphere, *Publ. EPA-600/3-78-017*, EPA, N. C., (1978)
86. Singh H. B., L. J. Salas, and R. E. Stiles, Distribution of selected gaseous organic mutagens and suspect carcinogens in ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 872 (1982)
87. Singh H. B., L. J. Salas, and R. E. Stiles, Methyl halides in and over the Eastern Pacific (40°N-32°S), *J. Geophys. Res.*, **88**, 3684 (1983)
88. Singh H. B., and M. Kanakidou, An investigation of the atmospheric sources and sinks of methyl bromide, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 133 (1993)
89. Solomon S., R. R. Garcia, and A. R. Ravishankara, On the role of iodine in ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20491 (1994)
90. Sturrock G. A., P. G. Simmonds, G. Nickless, and D. Zwiép, Analysis of

- chlorofluorocarbon replacement compounds by capillary gas chromatography, *J. Chromatogr.*, **648**, 423
91. 須藤 重人、大気中の臭化メチルおよび塩化メチル、ヨウ化メチルの濃度測定に関する研究、東京大学大学院理学系研究科 学位論文 (1996)
  92. ステンレス協会編、「ステンレスの初歩」第5版 (1997)
  93. 高市 侃、代替フロンの開発はいま、*化学* **51**, 362 (1996)
  94. 富永 健、巻出 義紘、F. S. Rowland、「フロン 地球を蝕む物質」、東京大学出版会 (1990)
  95. 豊田 栄、大気中のハロカーボン濃度自動測定法に関する研究、東京大学大学院理学系研究科 学位論文 (1996)
  96. Trenberth K. E. and C. J. Guillemot, The Total Mass of the Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **99**, 23079 (1994)
  97. Wayne R. P., *Chemistry of Atmospheres* 2nd edition, Clarendon Press, Oxford (1991)
  98. WMO, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994.* Report No. 37 (1995)
  99. Woodbridge E. L., J. W. Elkins, D. W. Fahey, L. E. Heidt, S. Solomon, T. J. Baring, T. M. Gilpin, W. H. Pollock, S. M. Schauffler, E. L. atlas, M. Leowenstein, J. R. Podolske, C. R. Webster, R. D. May, J. M. Gilligan, S. A. Montzka, K. A. Boering, and R. J. Salawitch, Estimates of total organic and inorganic chlorine in the lower stratosphere from in situ and flask measurements during AASE2, *J. Geophys. Res.*, **100**, 3057 (1995)
  100. 横畑彰人、大気中のハロカーボン類およびメタンの精密分析と挙動に関する研究、東京大学大学院理学系研究科 学位論文 (1985)
  101. Yokouchi Y., H. Mukai, H. Yamamoto, A. Otsuki, C. Saitoh, and Y. Nojiri, Distribution of methyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian seas and the western Pacific), *J. Geophys. Res.*, **102**, 8805 (1997)

## 謝辞

本研究を行うにあたり、丁寧にご指導いただきました巻出義紘教授（東大アイソトープ総合センター）に心から感謝致します。

また、多岐に渡り、ご助言、ご協力を頂いた富永健名誉教授（東大理学系研究科）、山田康洋助教授（東京理科大学）、久保謙哉助手（東大理学系研究科）、森岡正名博士（東大アイソトープ総合センター）に謹んで感謝致します。

大気中微量成分測定の基礎を教えてください、在学中はもとより中国へ帰国されてからも助言、励ましを頂いた陳立民教授（復旦大学物理二系）に厚く感謝致します。

実験上のあらゆることに快く相談に乗って下さった須藤重人博士（現科学技術振興財団）、高橋嘉夫博士（現広島大助手）、豊田栄博士（現科学技術振興財団）、同期として励まし合うことのできた尾崎卓郎氏、大気試料採取などに協力して頂いた三好猛雄氏、平林幹啓氏をはじめとする巻出研究室の諸氏にお礼申し上げます。

南半球の大気試料採取にご協力いただいた南極観測隊気水圏班の方々に感謝いたします。

大気球による成層圏大気試料採取にあたり、ご協力を頂きました矢島信之教授（文部省宇宙科学研究所）および本田秀之氏（同）、中沢高清教授（東北大学理学部）、青木周司助教授（同）、橋田元博士（極地研）、森本真司博士（同）、山内恭博士（同）、岡野章一博士（同）、神沢博研究室長（環境研）、町田敏暢博士（同）、菅原敏博士（宮城教育大）、宇宙科学研究所気球班の皆様並びに三陸大気球観測所の皆様に厚くお礼申し上げます。

大規模な大気観測プロジェクトを見学させて頂いたF. S. Rowland教授、D. R. Blake教授（カリフォルニア大学アーバイン校）とスタッフの方々に深く感謝いたします。

北極上空の渦位図を提供して下さった中根英昭上席研究官（環境研）、バックトラジェクトリー解析データベースを利用させて頂いた藤沼安康実研究管理官（同）に深く感謝いたします。

インドネシア試料を採取して頂いた鶴田治雄研究官（農環技研）に感謝いたします。

地球物理学の観点からのご意見を頂いた、藤原正智氏（東京大学理学部）、内藤陽子氏（京都大学理学部）に感謝いたします。



