

AAMP 98 における温室効果気体の航空機観測

菅原 敏¹・森本真司²・青木周司³・中澤高清³

Airborne measurements of greenhouse gases during AAMP 98

Satoshi Sugawara¹, Shinji Morimoto², Shuji Aoki³
and Takakiyo Nakazawa³

Abstract: Air samples collected using aircraft during the Arctic Airborne Measurement Program 1998 (AAMP 98) were analyzed for the CO₂, CH₄, N₂O, and CO concentrations as well as for the carbon and oxygen isotopic ratios, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, of CO₂, and $\delta^{13}\text{C}$ of CH₄. The vertical distributions of CO₂, CH₄, N₂O, and CO concentrations showed rapid decreases from the tropopause to the lower stratosphere over Ny-Ålesund and Barrow. From the measured values of the CH₄ concentration and $\delta^{13}\text{C}$, the apparent carbon isotopic fractionation factor was estimated to be 1.013 (± 0.003) in the lower stratosphere. The contributions of the chemical CH₄ reactions with OH, O(¹D) and Cl were examined by using the isotopic fractionation factors. It is suggested from this examination that the contribution of the reaction of CH₄ with Cl is 12–17%.

要旨: 北極域の対流圏および成層圏下部における温室効果気体の分布を明らかにするため、北極圏航空機観測計画 (AAMP 98) の一環として大気試料のサンプリングが実施された。これらの試料は、CO₂、CH₄、N₂O、CO の各濃度、また CO₂ の炭素・酸素同位体比、CH₄ の炭素同位体比の分析に用いられた。スピッツベルゲンとバローにおける鉛直方向の観測では、CO₂、CH₄、N₂O、CO の各濃度が対流圏界面付近から成層圏下部にかけて急激に減少していることが確認された。アンカレッジとスピッツベルゲン間の成層圏下部では、CH₄ 濃度とその $\delta^{13}\text{C}$ との間に明瞭な負の相関が見られ、見かけの同位体分別係数は 1.013 (± 0.003) であった。この変動が CH₄ の反応消滅によって引き起こされたと仮定した場合、それに対する Cl の寄与は 12–17% であると推定された。

1. はじめに

二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素といった温室効果気体の循環を解明する目的で、世界の各地において、その濃度や同位体の観測が行われている。それらのほとんどは、陸上、あるいは

¹ 宮城教育大学, Institute of Earth Science, Miyagi University of Education, Sendai 980-0845.

² 国立極地研究所, National Institute of Polar Research, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173-8515.

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

は船舶などを用いることで海上などで行われている。しかし、温室効果気体の発生源や吸収源の分布や大気輸送を反映して、大気中におけるその濃度は3次的に不均一である。したがって、それらの分布や変動を知るためには、航空機を使った観測が不可欠となる。航空機を用いた温室効果気体の観測は、非常に限られており、特に北極対流圏上層や成層圏下部を対象とした観測はほとんどない。そこで、本研究では、冬期の北極対流圏から成層圏下部までの温室効果気体の鉛直分布と、成層圏下部における広域空間分布を明らかにするために、AAMP 98において大気サンプリングを実施した。さらに、その試料は、二酸化炭素やメタンの同位体測定にも使用し、濃度のみからでは知ることのできない変動要因の解明をめざした。

2. 観測方法

大気試料の採集は、機体上部に取り付けられた外気取込口から導入された空気を、2台の加圧ポンプを用いて採集容器に加圧することによって行われた。大気サンプリングシステムは、外気取込口、加圧ポンプ、バッファ容器、水蒸気トラップ、圧力ゲージ、サンプリング容器によって構成されている。航空機の機体上部に取り付けられた外気取入口は前方と後方とに別れていて、通常は前方を、雨滴などの侵入があるような気象条件下では後方を、それぞれストップバルブで切り替えることによって使用した。外気取入口から外径 3/8 インチの銅パイプで導入された空気は、まず1段目の加圧ポンプ (GAST 社製 DAA-P103) によって、2 L の容積を持つバッファ容器内が正圧になる程度まで加圧される。さらに、その空気は2段目の加圧ポンプ (GAST 社製 LOA-P103) によって、サンプリング容器内が約 10 気圧になるまで加圧される。この時、サンプリング容器の前段には、容器内での試料の変質を避けるため、空気中の水蒸気を除去する過塩素酸マグネシウムを充填した水蒸気トラップが取り付けられた。なお、事前に宇宙科学研究所の大型真空チャンバーを用いて、観測に使用した加圧ポンプが、成層圏下部の圧力下において十分な加圧性能を有していることを確認した。

採集は主に、アンカレッジ～バロー～北極点～スピッツベルゲンを結ぶ成層圏下部の広域観測をねらった長距離フライトと、スピッツベルゲンとバローでの対流圏下部から成層圏下部までの鉛直観測を主眼とする鉛直スパイラルフライトの双方で実施し、合計 44 本の大気試料が採集された。これらの大気試料は、国内に持ち帰った後、CO₂、CH₄、CO、N₂O の各濃度の分析と、CO₂ の炭素及び酸素同位体比と CH₄ の炭素同位体比の分析に供せられた。CO₂ 濃度は非分散型赤外分析計を、CH₄、CO、N₂O の各濃度はそれぞれガスクロマトグラフを用いて分析された。また、CO₂ および CH₄ の同位体比は、それぞれ CO₂ 精製装置と CH₄ 酸化精製装置を用いて CO₂ のみを分離した後に、質量分析計 (Finnigan 社製 MAT-deltaS) を用いて分析された。

3. 結果と考察

3.1. スピッツベルゲンとバローにおける鉛直分布

図1は鉛直スパイラル飛行時に観測されたCO₂濃度とその同位体比($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)の鉛直分布を表している。CO₂濃度は、本プロジェクトにおいて同時に実施された連続観測(町田ら, 2002)の結果とも良い一致を示している。CO₂濃度は、対流圏上部から成層圏下部にかけて急激に減少しており、圏界面をはさむ高度8 km から 12 km にかけて約6 ppmvの差が見られた。これと同時に $\delta^{13}\text{C}$ が成層圏下部に向かって増加していることがわかる。一般に、成層圏大気中のCO₂濃度は、人為的な二酸化炭素放出によって年々増加している対流圏大気に追従するように、時間遅れを伴って増加することが知られている(Nakazawa *et al.*, 1995)。しかも、人為的に放出されるCO₂は大気に比して $\delta^{13}\text{C}$ が低いために、濃度のみならず、 $\delta^{13}\text{C}$ についても、対流圏に対して時間遅れを伴って経年的に低下している(Gamo *et al.*, 1995)。したがって、観測された成層圏下部にかけての低いCO₂濃度と高い $\delta^{13}\text{C}$ は、主として対流圏大気に対して時間差を持つ、年代の古い空気塊を観測したものと解釈できる。一方、 $\delta^{18}\text{O}$ に関しては、成層圏内におけるCO₂とO(¹D)との酸素同位体交換反応に伴って増加することが知られている(Gamo *et al.*, 1995)。本研究の結果も基本的には一致した傾向を示している。

図2はCH₄, CO, N₂Oの各濃度の鉛直分布を示したものである。ニーオルスンとバローではほぼ同様な分布を示しており、CO₂濃度同様に、やはり圏界面付近から上層に向けて急激に減少していることがわかる。一般に、CH₄とN₂Oは成層圏における活発な光化学反応によって消滅し、成層圏内では高度と共に急激に減少することが知られている。また、CH₄とN₂Oでは

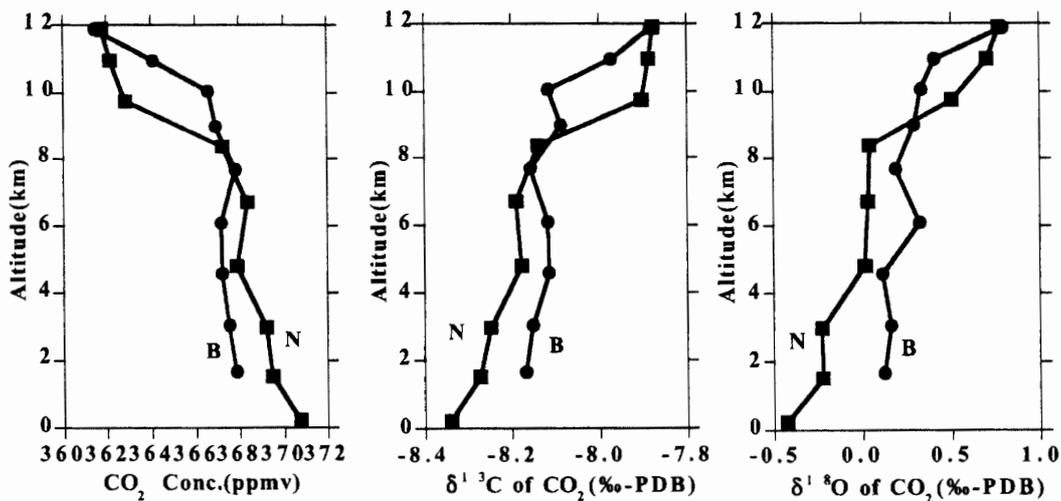


図1 ニーオルスン (N) とバロー (B) 上空の対流圏から下部成層圏にかけてのCO₂濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ の鉛直分布。

Fig. 1. Vertical profiles of the CO₂ concentration and its $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ over Ny-Alesund (N) and Barrow (B).

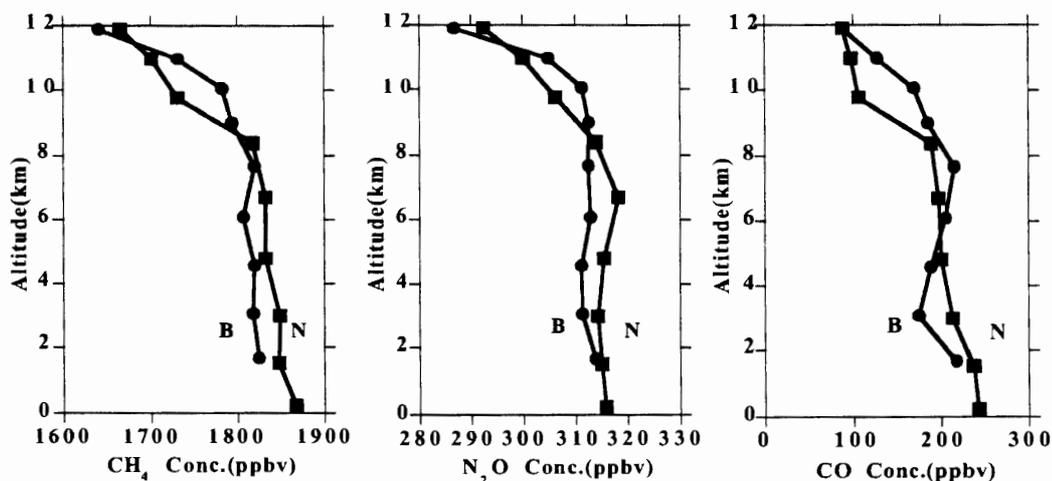


図2 図1と同じ。ただし、 CH_4 、 N_2O 、 CO 濃度。

Fig. 2. Same as Fig. 1, but for the CH_4 , N_2O , and CO concentrations.

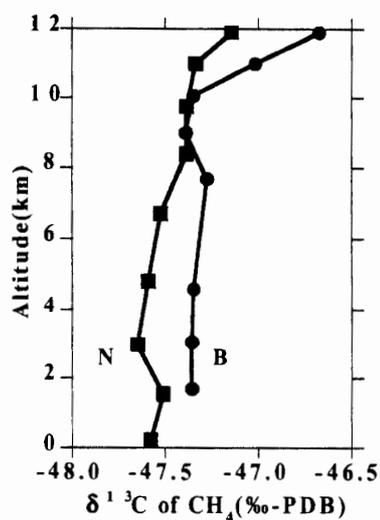


図3 図1と同様。ただし、 CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 。

Fig. 3. Same as Fig. 1, but for the $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 .

鉛直分布の細かい構造に良い相関があり、主に光化学反応の強弱や輸送・混合などの共通要因によって両者の鉛直構造が決まっていることを示唆している。図3は CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ の鉛直分布である。対流圏内ではほぼ一定の値を示しているが、図2において CH_4 濃度が圏界面上で減少するのと同時に、 $\delta^{13}\text{C}$ が増加しているのがわかる。この結果は、成層圏内における CH_4 の消滅過程において、強い同位体分別効果があることを反映しているものと考えられる。観測例は極めて限られているが、これまでの研究によって中緯度において高度約35 km付近まで $\delta^{13}\text{C}$ が急激に増加していることが知られている (Sugawara *et al.*, 1997)。

3.2. 成層圏下部長距離フライト時の CH_4 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の分布

CH_4 炭素同位体比は大気中の CH_4 の収支について有益な情報を与えるものと考えられているが、観測例が未だに少なく、特に成層圏 CH_4 については非常に限られている。極域に関しては、Brenninkmeijer *et al.* (1995) による南極上空成層圏下部における観測例があるが、北極域での報告例はこれまで無かった。本プロジェクトにおいて北極上空の成層圏下部を広域的に長時間飛行することにより、 CH_4 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の分布を明らかにすることが可能となった。図4は北極上空下部成層圏における CH_4 炭素同位体比と CH_4 濃度の観測結果である。図に示したように、 CH_4 濃度と炭素同位体比の間には明瞭な負の相関があり、成層圏大気中における光化学反応によって消滅する際に同位体分別が起きていることを示している。ここで得られた濃度と炭素同位体比の関係から、成層圏における CH_4 消滅過程においてどの反応がどれだけ寄与しているかを推定することができる (Wahlen *et al.*, 1989; Saueressig *et al.*, 1995; Brenninkmeijer *et al.*, 1995; Sugawara *et al.*, 1997)。 CH_4 の炭素同位体比から、各消滅反応の寄与の推定に束縛を与える原理は以下の通りである。 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の濃度を ^{12}C と ^{13}C 、また OH 、 $\text{O}(^1\text{D})$ 、 Cl との反応速度をそれぞれ k_{OH} 、 $k_{\text{O}(^1\text{D})}$ 、 k_{Cl} (添字 12, 13 はそれぞれ $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ との反応を表す) とすると、 $^{12}\text{CH}_4$ と $^{13}\text{CH}_4$ の反応消滅の収支式は次式のように書ける。

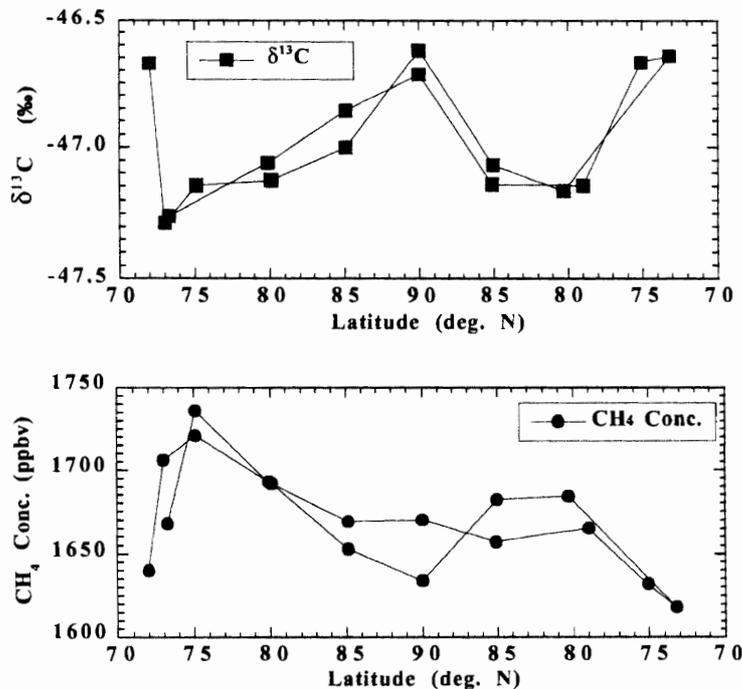


図4 1998年3月6日および12日に高度39000 ftを飛行中の CH_4 炭素同位体比 (上図) と CH_4 濃度 (下図) の変化。横軸の緯度は左側がアラスカ側、右側がノルウェー側を表す。

Fig. 4. Latitudinal distributions of the $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 (upper panel) and the CH_4 concentration (lower panel) observed during the flight at 39000 ft.

$$\frac{d^{12}C}{dt} = -(k_{OH}^{12}[OH] + k_{O(^1D)}^{12}[O(^1D)] + k_{Cl}^{12}[Cl])^{12}C, \quad (1)$$

$$\frac{d^{13}C}{dt} = -\left(\frac{k_{OH}^{12}}{\alpha_{OH}}[OH] + \frac{k_{O(^1D)}^{12}}{\alpha_{O(^1D)}}[O(^1D)] + \frac{k_{Cl}^{12}}{\alpha_{Cl}}[Cl]\right)^{13}C, \quad (2)$$

ここで、各反応の炭素同位体分別係数は、

$$\alpha_i = \frac{k_i^{12}}{k_i^{13}}, \quad (3)$$

と定義される。ここで見かけの同位体分別係数を用いて、 $^{13}CH_4$ の収支式を以下のように書く。

$$\frac{d^{13}C}{dt} = -\frac{1}{\alpha_{ap}}(k_{OH}^{12}[OH] + k_{O(^1D)}^{12}[O(^1D)] + k_{Cl}^{12}[Cl])^{13}C, \quad (4)$$

これにより、Rayleigh Distillation の関係は、見かけ上単一反応の場合と同じ形となり、

$$\ln\left(\frac{R^{13}}{R_0^{13}}\right) = \left(\frac{1}{\alpha_{ap}} - 1\right) \ln\left(\frac{C}{C_0}\right), \quad (5)$$

と表される。従って、見かけの同位体分別係数は観測した濃度と同位体比の関係から知ることができる。ここで、見かけの同位体分別係数の定義は、各消滅の寄与の割合 f を用いて、

$$\frac{1}{\alpha_{ap}} = \frac{f_{OH}}{\alpha_{OH}} + \frac{f_{O(^1D)}}{\alpha_{O(^1D)}} + \frac{f_{Cl}}{\alpha_{Cl}}, \quad (6)$$

と表される。したがって、各反応の同位体分別係数が既知であれば、観測によって得られた見かけの同位体分別係数から、消滅割合の推定に一定の束縛条件を与えることになる。 f の合計が1であることに上式の束縛を加えただけでは、3つの消滅割合を決定することはできない。しかし、各反応の同位体分別係数が著しく異なる場合、大きな同位体効果を持つ消滅反応の割合は、比較的狭い範囲に絞り込むことは可能となる。ここでの場合は、Cl との反応消滅に伴う同位体効果が、他に比べて非常に大きいことが知られているので、他に比べて Cl との反応消滅の割合は比較的良く推定できる可能性がある。表1にいくつかの研究に基づく各消滅反応の炭素同位体分別係数を示す。Saueressig *et al.* (1995) によって報告されている Cl との反応に

表1 CH_4 の消滅反応とその炭素同位体分別係数
Table 1. Reactions for CH_4 loss and their carbon isotopic fractionation factors.

Reaction	Carbon isotopic fractionation factor	Reference
$CH_4 + OH$	$\alpha_{OH} = 1.0054 \pm 0.0009$	Cantrell <i>et al.</i> (1990)
$CH_4 + O(^1D)$	$\alpha_{O(^1D)} = 1.001$	Davidson <i>et al.</i> (1987)
$CH_4 + Cl$	$\alpha_{Cl} = 1.043 \exp(6.455/T)^*$	Saueressig <i>et al.</i> (1995)

* T は温度を表す (K).

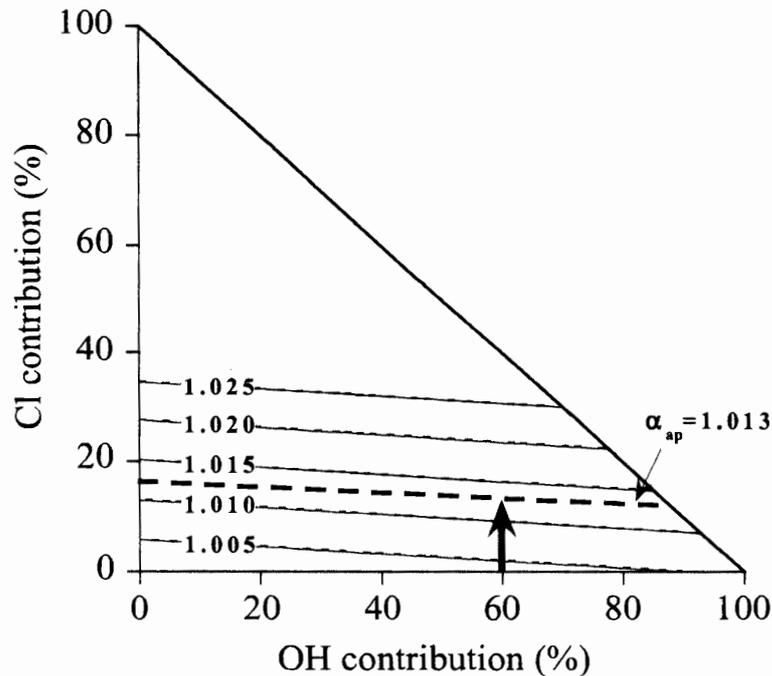


図5 見かけの同位体分別係数 (α_{ap}) によって束縛される CH_4 消滅過程の割合を表すダイアグラム。幾つかの見かけの同位体分別係数について、それが与える束縛条件を图中的線で表している。

Fig. 5. The relationships between the Cl and OH contributions to the stratospheric CH_4 loss by the chemical reactions. Lines represent the relationships constrained by assuming the corresponding apparent fractionation factors (α_{ap}).

における同位体分別係数は、他の2つに比べて格段に大きく、しかも強い温度依存性を持つ。成層圏下部の代表的な気温をおよそ -50°C 程度とすると、その同位体分別係数は約1.073となる。今回の北極上空成層圏下部で得られた CH_4 濃度と炭素同位体比の両者の関係から推定される見かけの同位体分別係数は1.013 (± 0.003)であった。図5は、Saueressig *et al.* (1995) によって報告されているClとの反応における同位体分別係数をもとに、今回得られた見かけの同位体分別係数が如何なる束縛を与えるかを示したものである。OHの寄与を60%と仮定した場合(图中的の矢印)では、Clとの反応による消滅の寄与は約15%となる。図からわかるように、推定されるClの寄与は、仮定するOHの寄与に鈍感であり、極端にOHの寄与をゼロから100%まで変えても、Clの寄与は12-17%という比較的狭い範囲内に推定できることがわかる。

4. まとめと今後の課題

本研究により、冬期の北極域における対流圏から成層圏下部までの CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、COの各濃度、および CO_2 の炭素、酸素同位体比、 CH_4 の炭素同位体比の鉛直分布が明らかになった。さらに、北極域成層圏下部の広域にわたる CH_4 濃度とその炭素同位体比の観測結果から、成層

圏内での CH_4 の消滅過程における Cl の寄与を評価した。今後は、冬期のみならず、異なる季節での観測が望まれる。また、 SF_6 などの他の温室効果気体や、炭素循環に重要な情報を与える酸素濃度などの観測も不可欠である。

謝 辞

宇宙科学研究所・気球工学グループの本田秀之氏には、大気サンプリング装置の加圧ポンプ性能試験の際にご協力頂き、感謝いたします。

文 献

- 町田敏暢・Maksyutov, S.・菅原 敏・森本真司 (2002): 北極域対流圏及び下部成層圏における二酸化炭素濃度の航空機観測, 南極資料, **46 (1A)**, 125-138.
- Brenninkmeijer, C.A.M., Lowe, D.C., Manning, M.R., Sparks, R.J. and van Velthoven, P.F.J. (1995): ^{13}C , ^{14}C , and ^{18}O isotopic composition of CO , CH_4 , and CO_2 in the higher southern-latitudes lower stratosphere. *J. Geophys. Res.*, **100**, 26163-26172.
- Cantrell, C.A., Shetter, R.E., McDaniel, A.H., Calvert, J.G., Davidson, J.A., Lowe, D.C., Tyler, S.C., Cicerone, R.J. and Greenberg, J.P. (1990): Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by hydroxyl radicals. *J. Geophys. Res.*, **95**, 22455-22462.
- Davidson, J.A., Cantrell, C.A., Tyler, S.C., Shetter, R.E., Cicerone, R.J. and Calvert, J.G. (1987): Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH_4 with HO . *J. Geophys. Res.*, **92**, 2195-2199.
- Gamo, T., Tsutsumi, M., Sakai, H., Nakazawa, T., Machida, T., Honda, H. and Itoh, T. (1995): Long-term monitoring of carbon and oxygen isotope ratios of stratospheric CO_2 over Japan. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 397-400.
- Nakazawa, T., Machida, T., Sugawara, S., Murayama, S., Morimoto, S., Hashida, G., Honda, H. and Itoh, T. (1995): Measurements of the stratospheric carbon dioxide concentration over Japan using a balloon-borne cryogenic sampler. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1229-1232.
- Saueressig, G., Bergamaschi, P., Crowley, J.N., Fischer, H. and Harris, G.W. (1995): Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH_4 with Cl atoms. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1225-1228.
- Sugawara, S., Nakazawa, T., Shirakawa, Y., Kawamura, K., Aoki, S., Machida, T. and Honda, H. (1997): Vertical profile of the carbon isotopic ratio of stratospheric methane over Japan. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2989-2992.
- Wahlen, M., Deck, B., Henry, R., Tanaka, N., Shemesh, A., Fairbanks, R., Broecker, W., Weyer, H., Marino, B. and Logan, J. (1989): Profiles of $\delta^{13}\text{C}$ and δD of CH_4 from the lower stratosphere. *EOS Trans. AGU*, **70**, 1017.

(2001年4月10日受付; 2002年1月28日受理)