

## 第1章 ガスクロマトグラフ法による対流圏および成層圏微量化学成分の分布の測定

広田 道夫\* 村松 久史\* 牧野 行雄\*  
外山 芳男\*\* 佐々木 徹\*

### 1.1 はじめに

大気中のハロゲン化炭化水素（本研究では主に  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CFCl}_3$ ）や  $\text{N}_2\text{O}$  は、成層圏オゾンと直接反応する  $\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  などの主要な源である。従って、これら不安定化学種の高度分布を求め、最終的にオゾン層の消長を予測する場合には、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{CFCl}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  などの高度分布やその経年変化を精度よく測定することが必要になってくる。幸い、これらの化合物は、強い太陽紫外線や励起酸素原子の作用がなければ大気中で極めて安定なので、空気を適当な容器に採集して来て、ガスクロマトグラフ法で測定することによって、その分布を求めることができる。特にハロゲン化炭化水素の測定には電子捕獲型検出器が極めて特異の高感度な検出器として知られており、最近では  $\text{N}_2\text{O}$  も、検出器を高温にすることによって感度が上昇し、濃縮せずに簡単に測定できるようになってきている。

本章では、大気中の  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CFCl}_3$  および  $\text{N}_2\text{O}$  の測定法および測定結果について報告する。対流圏（高度 8km まで）の空気は飛行機によって、また成層圏（高度 30km まで）の空気は気球によって、それぞれステンレススチール製の容器に採集し、電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ（GC-ECD）によって分析を行った。

### 1.2 実験

#### 1.2.1 空気の採集

##### 1.2.1.1 飛行機による空気の採集

飛行機による空気採集の模式図を図1.1に示す。また各飛行ごとに使用した飛行機の機種、飛行コース、試料数などを表1.1に示す。夏期は気球による成層圏空気の採集を行ったため、飛行機による空気採集の仕事は年度の後半に行った。

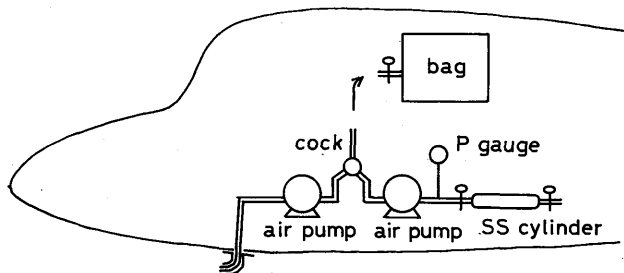


図1.1 飛行機による試料空気の採集  
プラスチック袋を使用しなくなってからは2台のエアポンプ間のコックは取り外した。

\*高層物理研究部

\*\*元高層物理研究部・1981年4月退職

空気取入口は、上翼の飛行機では胴体の下側に、その他の飛行機では主に胴体の上側に取り付けた。リヤジェット24Dを使用した際には、機内が密閉されているため空調用配管（ジェットエンジンの中段から圧縮空気を取り出している）から空気を採集したが、流路の途中にある冷却装置からCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> や CFC<sub>1</sub><sub>3</sub> の汚染があり、これらの化合物については良好な測定値が得られなかった。

空気取入れ口からポンプまでの管は、低温に耐える材質のものとして、長さ約1mのシリコンゴム管かタイロン(Tylon)チューブ(共に内径8mm)を使用した。1981年3月の飛行に際しては、管として金属ホース(SS-4HO-6-L4, Crawford Fitting)を使用した。エアポンプは、UP-2型(日本理化学器械)とAP-220型(入江製作所)を直列に連結して使用した。高度3km以下の飛行ではUP-2型だけを使用した。1981年3月の飛行に際しては、DOA-101型(GAST)を使用した。管およ

表1.1 試料採集用飛行一覧表

年月日	航空機	コース	最高高度 (km)	試料数*		
				CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCl <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
1978-2-2	エーロコマンダー 685	調布⇄相模湾	7.0			3
3-3	"	" ⇄三宅島	7.0	4	4	3
10-26	"	" ⇄ "	7.0	4	7	15
12-7	パイパーセネカ	" ⇄御蔵島	1.6	8	8	7
12-12	エーロコマンダー 685	" ⇄大島	7.0	9	9	9
1979-1-19	"	" ⇄柏崎	7.0	12	12	12
2-2	パイパーセネカ	" ⇄八丈島	3.0	12	12	12
2-9	エーロコマンダー 685	" ⇄大島⇄鳥羽	2.6	12	12	12
2-16	"	" ⇄御蔵島	7.2	19	18	18
3-23	セスナ 404	" ⇄いわき市	7.4	12	12	12
10-30	リヤジェット 24 D	仙台⇄盛岡	11.6			8
10-31	"	" →東京→秋田→仙台	13.4			18
11-1	"	" ⇄札幌	13.6			13
11-1	"	" ⇄いわき	13.6			7
12-11	パイパーセネカ	調布⇄大島	3.0	8	8	8
12-16	セスナ 404	" →野島崎→日光→羽田	7.6	7	7	7
1980-2-1	エーロコマンダー 680 FL	" ⇄郡山	4.6	3	2	7
2-2	"	" ⇄中ノ条	5.9	4	2	8
2-4	パイパーセネカ	" ⇄豊橋	1.5	4	2	7
2-7	"	" ⇄新島	3.0	2	4	5
12-22	セスナ 404	羽田⇄房総沖	7.9	5	5	5
1981-2-18	パイパーアズテック	調布⇄八丈島	3.4	9	9	5
2-22	"	" ⇄ "	3.0	6	6	4
3-8	セスナ 404	八尾⇄能登半島沖	8.8	12		
3-10	"	" ⇄土佐沖	8.9	16		13
3-10	"	" ⇄紀伊半島	9.0	15		8
3-14	"	" →隠岐→足摺岬→八尾	9.3	9		9
3-15	"	" ⇄若狭湾	8.8	4		1

\* 信頼しうるデータが得られた試料のみ

びエアポンプから  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{CFCl}_3$  の汚染があるかどうかを確かめるため、参照用ガス (1.2.3を参照) を直接ガスクロマトグラフのカラムに導入した場合と、管およびエアポンプを通してカラムに導入した場合のピーク高を比較してみたが、繰り返し誤差以上の差は認められなかった。ただし、DOA-101型ポンプではフィルター (ポリウレタン製) に由来すると思われる  $\text{CFCl}_3$  の汚染が認められたが、フィルターをよく洗浄することによって除去することができた。

試料採集容器としては、当初プラスチック製の袋を使用した。のちにはステンレススチール製のシリンダーに交換した。プラスチック袋としては、すでに使用例 (田沢他、1967) のあるサラン (旭ダウ) とほぼ同質で熱加工が可能なサラネックス (旭ダウ) を利用したが、手製では強度が野外観測には不相当であるため、結局市販のテドラー (Tedlar) バッグ ( $-(\text{CH}_2\text{CHF})_n-$ ) およびアフロ (Aflon) バッグ ( $-(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$ ) を使用することにした。しかし、主にバッグの口に使用されているテフロンから滲み出す汚染 (巻出他、1981) のため、1ヶ月以上も空気を保存しておく、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{CFCl}_3$  の濃度が、時には数倍も増加することがあり、最終的にステンレススチール製のシリンダー (0.3 l、0.5 l、1.0 l、Whitey) を試料採集容器として使用することにした。

シリンダーのバルブには、シャットオフバルブ (SS-14DKM4S4 および SS-16DKM4F4、Whitey) を使用したが、軸先端部分の Kel-F 樹脂 ( $-(\text{CClFCF}_2)_n-$ ) から  $\text{CFCl}_3$  の汚染が、最大 20~30ppt/月程度認められたので、3年目以降は先端部分もステンレススチール製の SS-4JB1 バルブ (Nupro) を使用した。どちらのバルブを使用しても  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  の濃度は1ヶ月以上変化がなかった。

シリンダーは使用前に、油回転真空ポンプで減圧しながら  $200^\circ\text{C}$  で約3時間加熱処理を行った。この処理の際、当初表面処理剤として  $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_2\text{NH}$  を添加したが (Schmeltekopf 他、1976)、添加しなくても測定に差し支えないことが分かったので、以後添加せずに処理を行った。

飛行機で採集を行う場合、シリンダーは最大15本までまとめて1つの台に取り付けた。シリンダーはあらかじめ真空にしておき、所定の高度または地点に来ると、エアポンプを on にして、シリンダーのバルブを開く。約30秒空気を流してから出口側のバルブを閉め、さらに10~20秒後、差圧  $3.5\sim 4.0\text{ kg cm}^{-2}$  まで空気が充填されたら入口側のバルブも閉め、エアポンプを off にして1つの試料採集が完了する。

#### 1.2.1.2 気球による空気の採集

成層圏の空気を採集するための「試料採集ゾンデ」を図1.2.a、b および 図1.3.a、b に示す。1978年夏にはプラスチック袋を採集容器として使用したが、1979年以降はステンレススチール製の缶を使用した。

プラスチック袋の形状は図1.2.a に示すもので、マイラー (ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ  $50\mu\text{m}$ ) を両面接着テープ (ソニーケミカル) で貼り合わせて作った。内容積は約250 l である。口は内側に両面接着テープを貼って、ゾンデがあらかじめ設定した気圧高度に達すると、バネ仕掛けでまず下側の口が閉じ、数十秒後には上側の口も閉じるように製作した。前述の通り、ブ

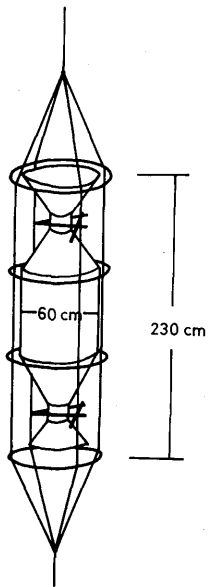
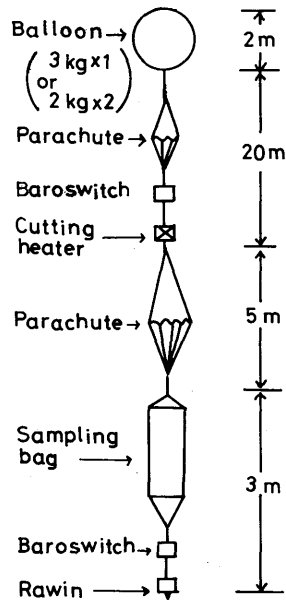


図 1.2 試料採集ゾンデー I  
1978年に使用した。

a) マイラー製の採集容器  
内容積は 250 l, 保護用の輪は  
籐製である。



b) ゾンデの構成

試料採集が完了すると、大型パラシュートの上にある気圧スイッチが作動してナイロンロープを焼き切り、採集容器は降下する。レーウィンを追跡することによって落下地点は大体分かるが、回収は通報によって行った。

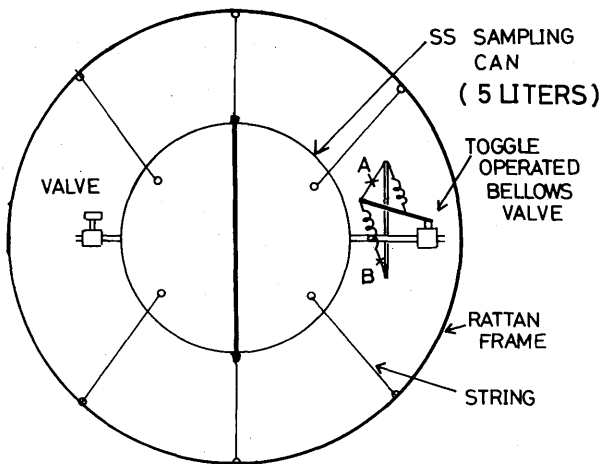
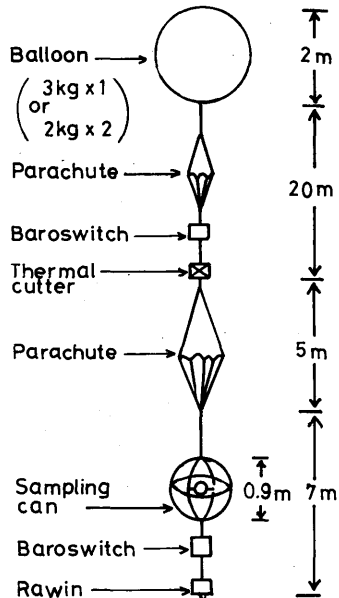


図 1.3 試料採集ゾンデー II  
1979~81年に使用した。

a) ステンレススチール製の採集容器  
内容積は 5 l。



b) ゾンデの構成

低高度で試料採集を行う場合、すぐ降下を始めるとゾンデが西風で海側に流されるので、ナイロンロープの焼き切りは、ゾンデがさらに上昇し、成層圏の東風で内陸に戻ってきた時点でを行った。

プラスチック袋では  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{CFCl}_3$  が滲み出す恐れがあるので、実際に使用した袋に超高純度  $\text{N}_2$  (99.9995%) を約100ℓ充填し、そこに含まれる  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CFCl}_3$  の経時変化を調べた。結果を図1.4に示す。 $\text{CFCl}_3$  の平均増加率は  $0.9\text{ppt d}^{-1}$  であったが、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  は12日目にも検出されなかった。同時に調べたカプトン(ポリイミドフィルム、東レ)製の袋でも、ほぼ同様の結果が得られた。ゾンデ飛揚後、数日以内に容器を回収し分析を行えば、プラスチック袋からの汚染は少ないと考えられるが、実際には例えば高度20kmで250ℓの空気を採集しても、地上では約15ℓに減少してしまうので汚染の割合はもっと大きくなる筈であり、さらにプラスチック袋は地上に降下する際に破損することがあったので、翌年からはステンレススチール製の容器を使用することにした。

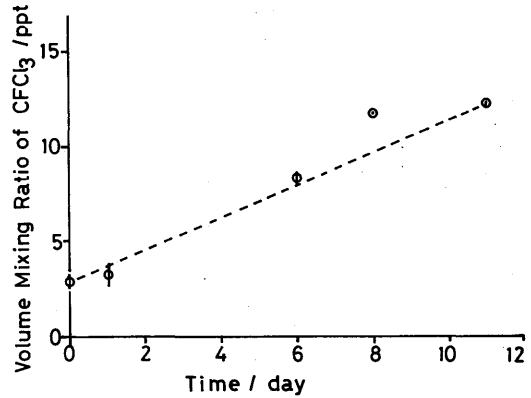


図1.4 マイラー(ポリエステル)袋中の  $\text{CFCl}_3$  濃度  
1978年8月29日に飛揚し、翌日回収した袋を使用した。超高純度  $\text{N}_2$  は、100ℓ充填したが、精製を行わなかったため、初めから3pptの  $\text{CFCl}_3$  が測定された。測定値の縦棒は繰り返し誤差を示す。

ステンレススチール製の容器(図1.3.a、橋本製作所)は内容積5ℓで、空気採取用にトグル式ベローズバルブ(SS-4BKT、Nupro)を、またガスクロマトグラフ接続用にSS-4JBバルブ(Nupro)を取付けた。容器はシリンダーと同様、 $200^\circ\text{C}$ で減圧加熱処理を約3時間行った。飛揚前、容器は $10^{-5}\text{mmHg}$ 程度に減圧しておき、あらかじめ設定した気圧高度に達するとバネ仕掛けでトグルバルブが開き、約30秒後には閉じるようになっている。トグルバルブの軸の先端にはシャットオフバルブ同様Kel-F樹脂が使用されており、1980年夏以降の実験では  $\text{CFCl}_3$  の汚染が認められた。 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  の濃度は10日以上不変であった。

ゾンデの飛揚時期は、容器の回収が可能で、従って西風が弱く、成層圏では東風が吹いている夏期に限られる。各年ごとに、ゾンデ飛揚の月日、試料採集高度等を分析結果と共に表1.2~1.5に示す。またゾンデの航跡図を図1.5~1.22に示す。図1.23には、試料採集ゾンデの飛行経過の1例を示す。飛揚地点は高層気象台の放球場であるが、1978年9月には、すでに西風が吹き始めていたので、飛揚を埼玉県上尾市にあるトーテックス株式会社のグラウンドから行った。なお、表1.2~1.5中の体積混合比の単位ppbは $10^{-9}$ 、ppmは $10^{-6}$ を表わす。またpptは $10^{-12}$ を表わす。よって  $1\text{ppm}=1000\text{ppb}$ 、 $1\text{ppb}=1000\text{ppt}$  である。

表 1.2 成層圏におけるCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFC<sub>13</sub>, N<sub>2</sub>O の体積混合比 (1978年7~9月)

No	飛 場 月 日	時 刻	試 料 採 集			落 下 地 点	発 見 月 日	測 定 結 果		
			高度(km)	気圧(mb)	気温(°C)			CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppb)	CFC <sub>13</sub> (ppb)	N <sub>2</sub> O(ppm)††
1	7月29日	11:19	40(予定)			埼玉県比企郡幾川村田中	7月29日	採集袋破損		
2	8月4日	10:50	15.9	119	-67.8	茨城県那珂湊市郡田野宮後	8月4日	0.27 <sub>2</sub>	0.11 <sub>9</sub>	0.26 <sub>8</sub>
3	8月11日	15:12	40(予定)			埼玉県比企郡滑川村	—	—	—	—
4	8月22日	11:06	予定高度以下で気球破裂			茨城県鹿島郡大野村青塚の沖3km	—	—	—	—
5	8月29日	11:44	レーウィンの発振停止で不明 30(予定)			茨城県真壁郡真壁町北椎尾	8月29日	採集袋破損		
6	同 上	15:24	23.4	34	-53.0	茨城県新治郡千代田村高倉	8月29日	0.18 <sub>7</sub>	0.10 <sub>8</sub>	☆☆
7†	8月30日	12:03	23.7	32	-52.0	茨城県那珂湊市の南東沖約15km	8月30日	ゴム袋からの汚染が大きく、また海水が入っていた。		
8☆	9月4日	14:01	23(予定)			茨城県鹿島郡大野村青塚	9月4日	採集袋破損		
9☆	9月19日	14:10	26.6	20.3	-44.5	茨城県茨城郡御前山村秋田	9月19日	☆☆	0.12 <sub>4</sub>	☆☆

† 採集袋としてゴム気球(600g)を改造したものを使用。

☆ 上尾市上野(トーテックスのグラウンド)から飛場。

†† 濃縮法による。

☆☆ 試料の量が少なく分析できなかった。

表 1.3 成層圏におけるCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFC<sub>13</sub>, N<sub>2</sub>O の体積混合比 (1979年7, 8月)

No	飛 場 月 日	時 刻	試 料 採 集			落 下 地 点	発 見 月 日	測 定 結 果		
			高度(km)	気圧(mb)	気温(°C)			CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppb)	CFC <sub>13</sub> (ppb)	N <sub>2</sub> O(ppm)
1	7月23日	15:13	20.9	51	-61.2	茨城県行方郡麻生町小高	7月23日	0.13 <sub>7</sub>	0.09 <sub>8</sub>	☆
2	7月31日	14:53	23.9	32	-50.5†	千葉県東葛飾郡沼南町	7月31日	0.07 <sub>1</sub>	0.02 <sub>0</sub>	☆
3	8月1日	11:11	17.7	86	-69.5†	茨城県稲敷郡阿見町追原	10月6日	0.16 <sub>7</sub>	0.07 <sub>6</sub>	0.17 <sub>7</sub>
4	8月2日	13:59	26.6	21	-44.5†	茨城県鹿島郡銚田町借宿	8月3日	0.08 <sub>2</sub>	0.01 <sub>0</sub>	☆
5	8月8日	13:48	28.9	15	-46.5	茨城県取手市下高井	8月8日	採集容器故障		
6	8月21日	14:00	26.7	21	-45.0†	茨城県鹿島郡銚田町下富田	8月21日	0.07 <sub>4</sub>	0.01 <sub>7</sub>	☆
7	8月22日	14:15	28.0	17	-45.0†	千葉県印旛郡栄町北辺田	8月22日	0.05 <sub>9</sub>	0.03 <sub>3</sub>	☆

† 外挿値

☆ 希釈用 N<sub>2</sub> 中の N<sub>2</sub>O を十分に除去できなかった。

表1.4 成層圏におけるN<sub>2</sub>Oの体積混合比(1980年8,9月)

No.	飛 場 月 日 時刻	試 料 採 集			落 下 地 点	発 見 月 日	測定結果	
		高度(km)	気圧(mb)	気温(℃)			N <sub>2</sub> O(ppm)	
1	8月6日 12:13	26.4	22	-43.8	茨城県筑波郡谷和原村樫木	8月6日	0.04 <sub>5</sub>	
2	8月7日 11:49	22.0	43	-54.5	茨城県岩井市半谷	8月15日	0.35 <sub>7</sub> <sup>☆</sup>	
3	8月8日 11:48	17.9	82	-63.5	千葉県印旛郡印旛村岩戸	12月5日	0.34 <sub>7</sub>	
4	8月9日 12:02	22.9	37	-53.5	茨城県下妻市比毛川原	8月9日	0.11 <sub>6</sub>	
5	8月11日 13:35	27.7	18	-47.2 <sup>*</sup>	茨城県岩井市半谷	10月9日	0.07 <sub>4</sub>	
6	8月12日 13:30	24.5	29	-52.5	茨城県西茨城郡岩瀬町猿田	12月31日	0.02 <sub>以下</sub> <sup>†</sup>	
7	8月13日 13:28	19.8	61	-63.0	茨城県竜ヶ崎市上町	8月13日	0.23 <sub>0</sub>	
8	8月14日 13:26	24.3	30	-51.0	茨城県行方郡玉造町上山	11月25日	0.02 <sub>9</sub> <sup>†</sup>	
9	9月16日 13:31	27.2	19	-47.3	茨城県鹿島郡大洋村の沖	9月20日	0.17 <sub>5</sub> <sup>☆</sup>	

\* 過去5年間の平均値(高層気象台)

† テーリングの大きなピークに重なって、読み取り誤差が大きい。

☆ 測定値が大きいのは、No.2の場合、回収後のバルブのゆるみ、No.9の場合希釈用N<sub>2</sub>中のN<sub>2</sub>Oの除去が不十分であった可能性もある。

表1.5 成層圏におけるCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>Oの体積混合比(1981年8月)

No.	飛 場 月 日 時刻	試 料 採 集			落 下 地 点	発 見 月 日	測定結果	
		高度(km)	気圧(mb)	気温(℃)			CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppb)	N <sub>2</sub> O(ppm)
1	8月10日 13:24	31(予定)			茨城県鹿島郡 神栖町田畑	8月10日	採集容器 故障	
2	8月11日 11:30	25.6	24.5	-49.0	茨城県行方郡 北浦村小貫	8月11日	0.08 <sub>8</sub>	0.10 <sub>1</sub>
3	8月13日 11:22	21.0	50	-54.0	茨城県那珂郡 那珂町福田	8月13日	0.13 <sub>7</sub>	0.19 <sub>6</sub>
4	8月13日 14:26	27.2	19.5	-43.5	茨城県勝田市 津田	8月13日	0.04 <sub>4</sub>	0.09 <sub>0</sub>
5	8月14日 11:16	17.6	87	-65.3	茨城県那珂郡 緒川村吉丸	1月1日 <sup>*</sup>		
6	8月14日 14:21	15.2	129	-70.3				

\* 1982年

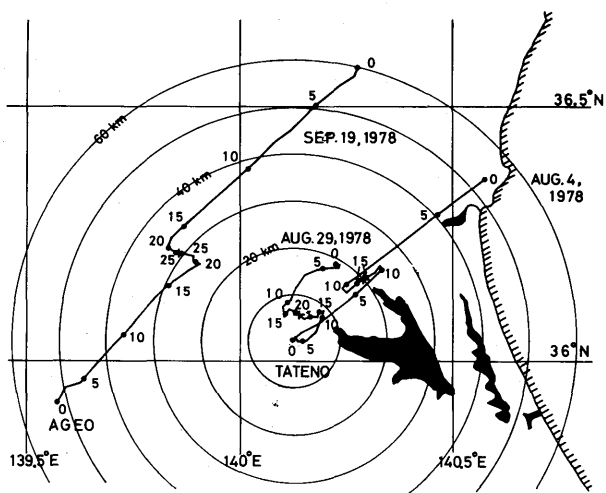


図 1.5 試料採集ゾンデの航跡図(1978年)  
 飛揚：8月4日，29日，9月19日。  
 いずれも回収後試料の分析を行った。  
 航跡にそって5 kmごとに高度を示してある(図1.6～1.22も同じ)。  
 十；試料採集地点を示すが，採集直後に気球を切り離した(図1.6も同じ)。

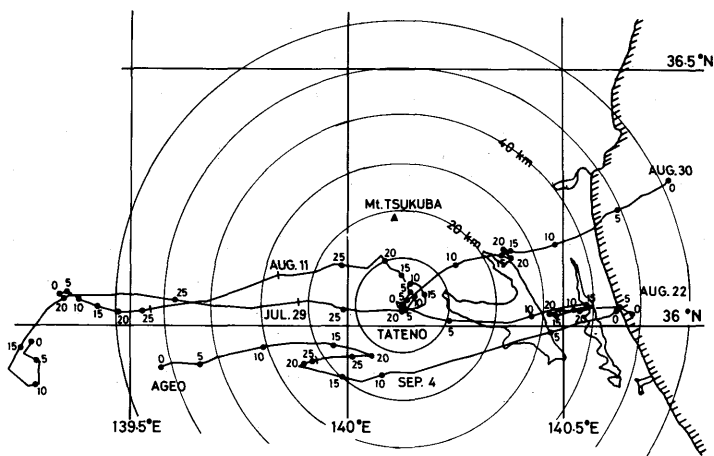


図 1.6 試料採集ゾンデの航跡図(1978年)  
 飛揚：7月29日，8月11日，22日，30日，9月4日。いずれも試料回収に失敗。



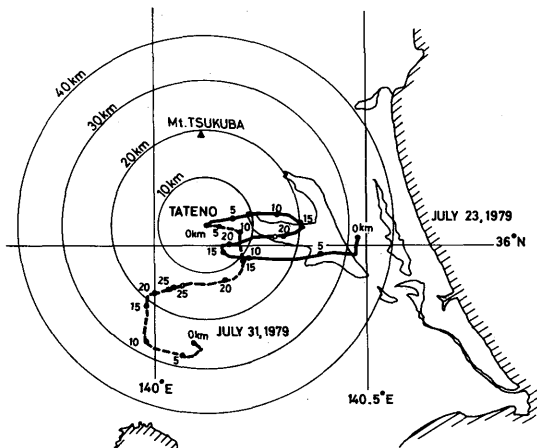


図 1.7 試料採集ゾンの航跡図(1979年)  
 飛揚：7月23日, 31日。  
 —○—, —+—; 試料採集地点および気球切り離し地点を示す(図1.8—1.10も同じ)。

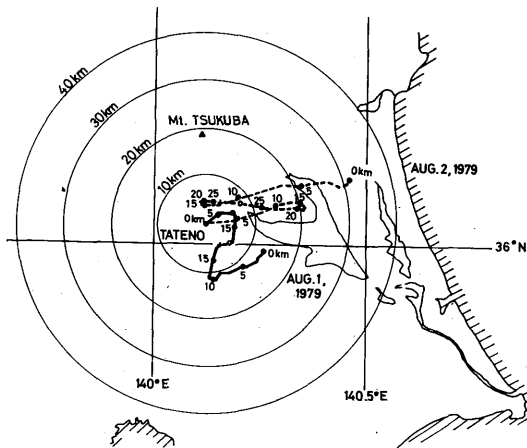


図 1.8 試料採集ゾンの航跡図(1979年)  
 飛揚：8月1日, 2日。

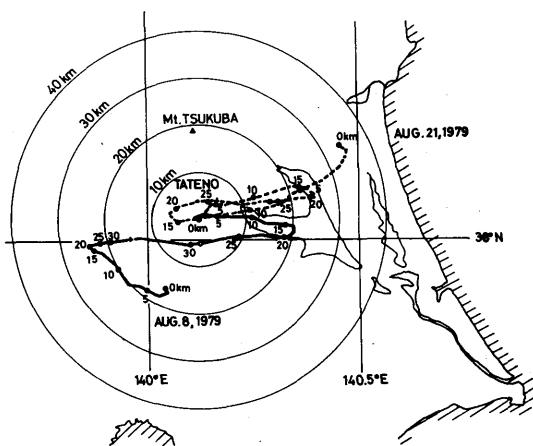


図 1.9 試料採集ゾンの航跡図(1979年)  
 飛揚：8月8日, 21日。8日の試料採集は失敗。

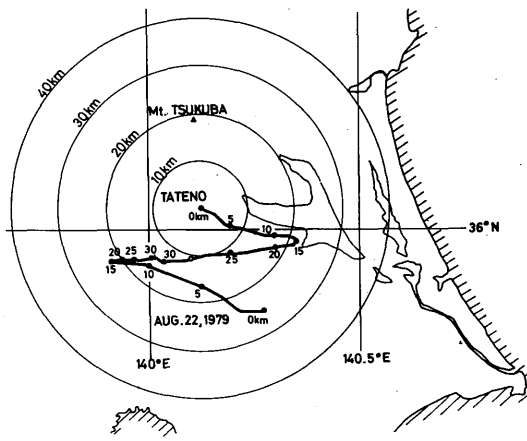


図 1.10 試料採集ゾンの航跡図(1979年)  
 飛揚：8月22日。

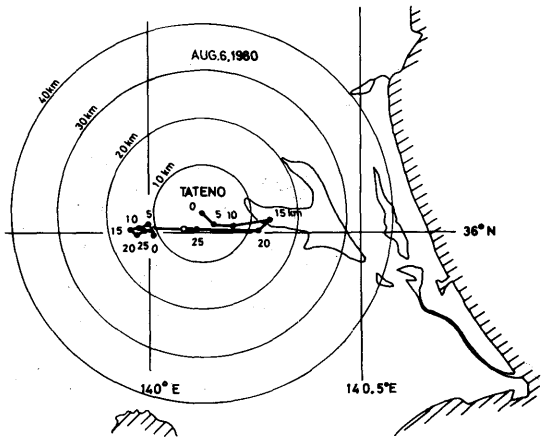


図 1.11 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
 飛揚：8月6日。  
 ○—, —×—；試料採集地点および気球切り離し地点を示す(図1.12—1.22も同じ)。

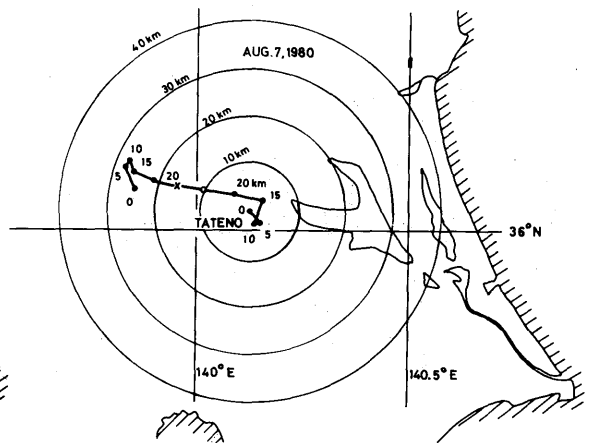


図 1.12 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
 飛揚：8月7日。

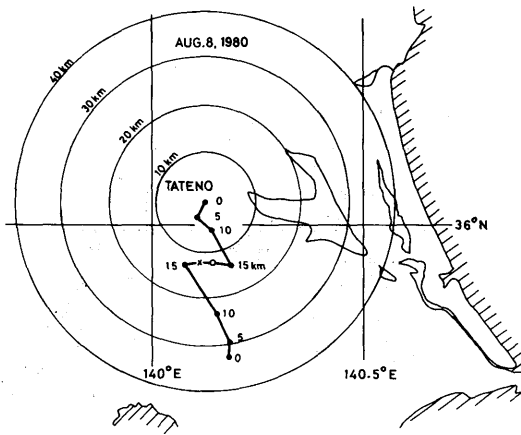


図 1.13 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
 飛揚：8月8日。

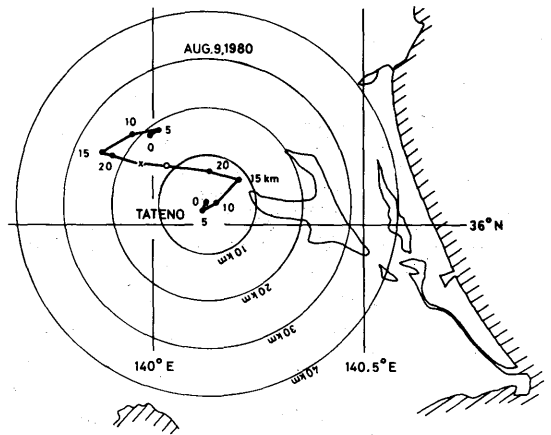


図 1.14 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
 飛揚：8月9日。

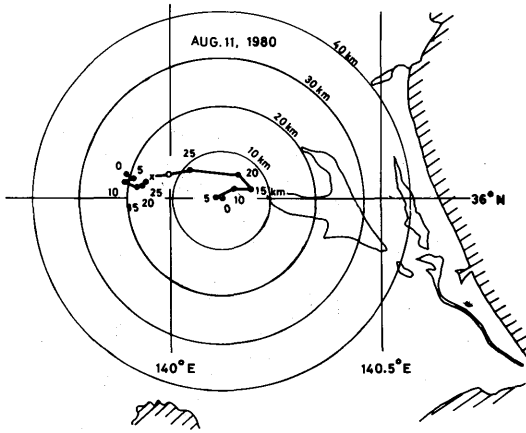


図 1.15 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
飛揚; 8月11日。

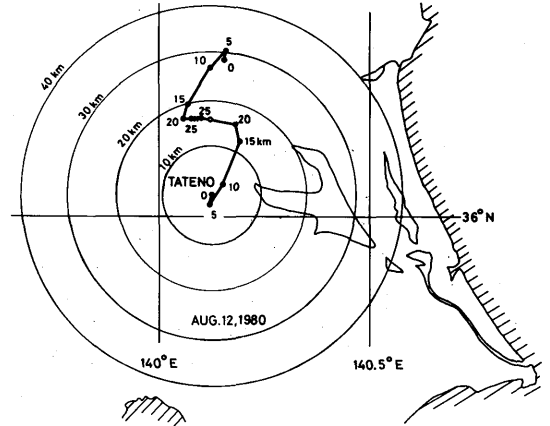


図 1.16 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
飛揚; 8月12日。

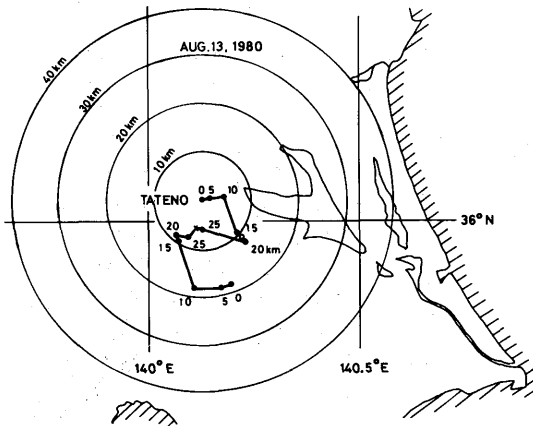


図 1.17 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
飛揚; 8月13日。

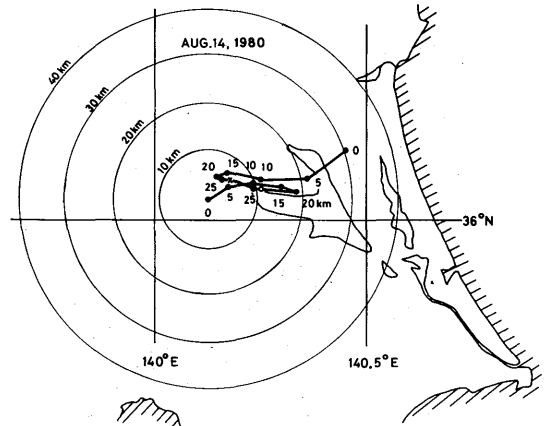


図 1.18 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
飛揚; 8月14日。

図1.19

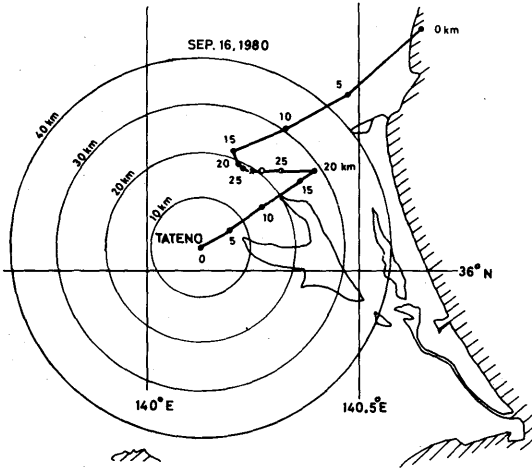


図1.19 試料採集ゾンの航跡図(1980年)  
飛揚; 9月16日。

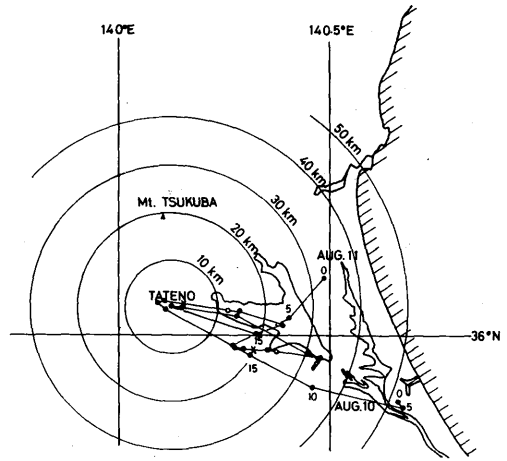


図1.20 試料採集ゾンの航跡図(1981年)  
飛揚; 8月10日, 11日。10日の試料採集は失敗。

図1.21

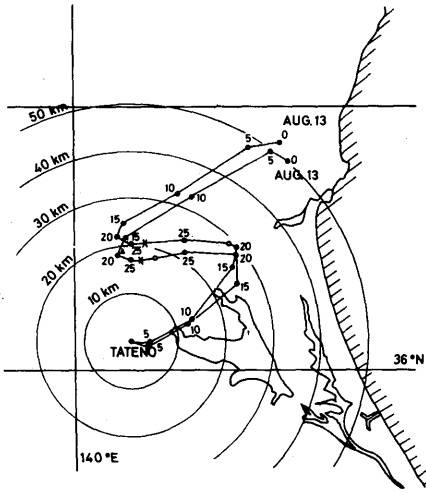


図1.21 試料採集ゾンの航跡図(1981年)  
飛揚; 8月13日(2回)

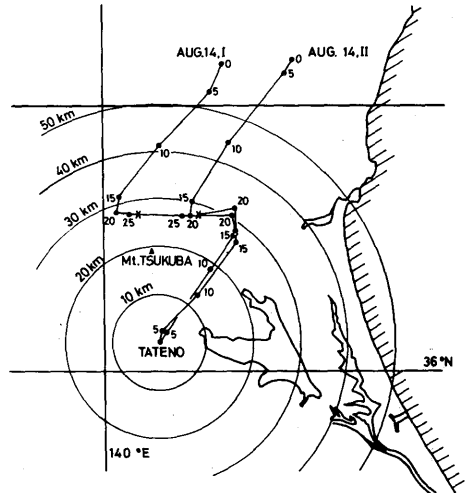


図1.22 試料採集ゾンの航跡図(1981年)  
飛揚; 8月14日(2回)。IIは未発見。

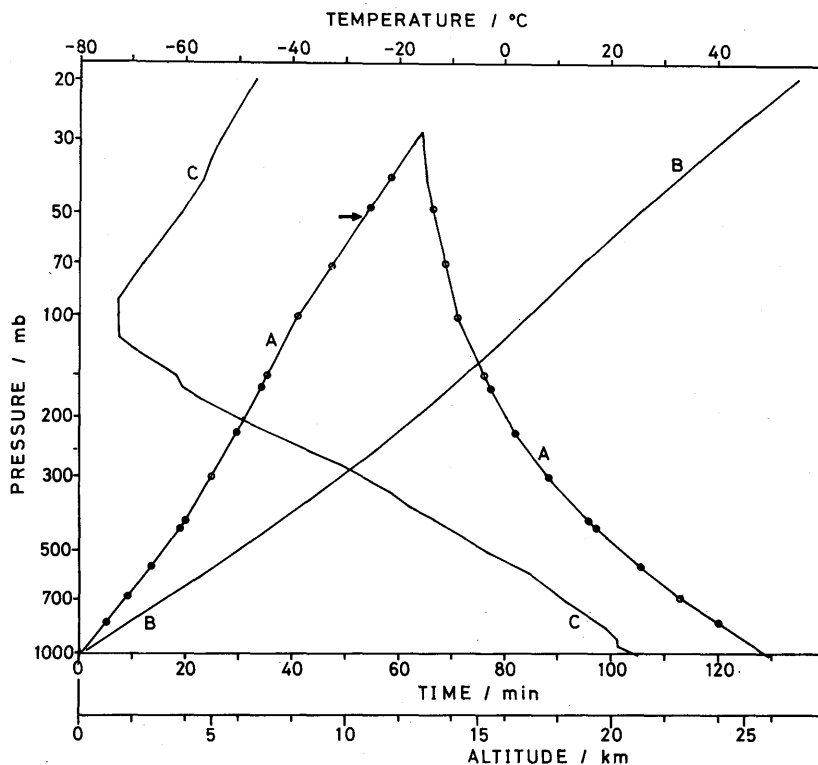


図 1.23 試料採集ゾンデの飛行経過の 1 例

A : ゾンデの時間—気圧曲線。

B, C : 同日 8 時 30 分に飛揚したルーチンゾンデの高度—気圧曲線および気温—気圧曲線。

飛揚：1979年7月23日15時13分。気球：3 kg ゴム気球，純浮力 3.2 kg (ゾンデの重量 4.8 kg)。試料採集高度：20.9 km (→)。気球切り離し高度：24.6 km。試料採集高度および試料温度は B, C 曲線から求めた。

### 1.2.2 ガスクロマトグラフ測定

分析には電子捕獲型検出器 (ECD) ( $^{63}\text{Ni}$  10mci, EDC-4M) を装着した島津ガスクロマトグラフ GC-6AM を使用した。飛行機によって採集してきた空気は、ガスサンプラー (MGS-4、島津製作所) に常圧のまま充填し、六方ロックの切り換えによってカラムに導入した。CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CFCl<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O の分析条件を表 1.6 に示す。ただし 1978 年 2、3 月および 10 月の一部の試料については、標準状態で 20 l 以上の空気をテドラーバッグまたはアフロバッグに採集し、濃縮法 (Hirota, 1978) によって N<sub>2</sub>O の測定を行った。N<sub>2</sub>O の感度は ECD の温度が高い程高くなることが知られており、また CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> や CFCl<sub>3</sub> の分析に際しても他の化学物質の吸着などによる汚染を避けるため ECD は高温で使用した。検出器部分の温度制御は ±2.5°C の範囲で行われているが、検出器が汚染されていない限りこの効果は記録紙上に現れなかった。

1978 年 3 月の試料では CFCl<sub>3</sub> の分析もモレキュラーシーブ 5A カラムで行ったが、ピークが拡っている上に、O<sub>2</sub> の大きなピークの裾に重なるため読み取り誤差が大きく、同年 10 月以後に採集した

表1.6 ガスクロマトグラフによるCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub> およびN<sub>2</sub>Oの分析条件

化学種	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCl <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
カラム	ガラスカラム 3 m × 3 mm i, d.		
充填剤	モレキュラーシーブ5A (30~60メッシュ)	20%シリコンオイルDC 200, クロモソルプWAW(60~80メッシュ)	モレキュラーシーブ5A (30~60メッシュ)
温度	90℃	60℃	245℃
キャリアーガス	乾燥管(モレキュラーシーブ5A, 1/16"ペレット)を通した 超高純度N <sub>2</sub> (99.9995%)		
流量	40 ml min <sup>-1</sup>		
検出器	ECD <sup>63</sup> Ni 10 mci		
パルス	巾 : 8 μs, 高さ : 40V, 周期 : 2.5 kHz		
温度	320℃		
試料量	2 ml	1 ml	2 ml

試料ではシリコンオイル DC-200カラムを使用した。このカラムを使用すると地表の空気を分析する場合には、CFCl<sub>3</sub>のピークにH<sub>2</sub>Oによる裾の長いピークが重なるので、シリンダーとガスサンプラーの間に無水硫酸カルシウムを充填したU字管を挿入した。しかし上空の試料ではH<sub>2</sub>Oによるピークはほとんど現れなかったため、1978年12月以後無水硫酸カルシウムの使用は中止した。

試料空気中の各成分の混合比は、参照用ガスと試料とのピーク高の比から求めた。

気球によって採集した試料は、気圧が低くそのままでは一定容積を採って測定にかけてもSN比のよい信号は得られない。濃縮操作を簡単に行えるよう、まず超高純度N<sub>2</sub>をそれぞれ活性炭(30~60メッシュ)とモレキュラーシーブ5A(1/16")を充填したU字管(ドライアイス-エタノール浴で冷却、-72℃)に通して精製し、それを5 l容器に移して内圧をほぼ1気圧にした。次に

表1.7 飛行機で採集してきた試料空気に対するガスクロマトグラフ測定上の誤差

化学種	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCl <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
検出限界	1 <sub>5</sub> ppt	4 ppt	1 <sub>0</sub> ppb
参照用ガスの混合比	43 <sub>4</sub> ppt	41 <sub>4</sub> ppt	1.0 ppm
参照用ガスの測定の繰り返し誤差 (変動係数)	1.9%	0.6%	0.9%
参照用ガス間のバラツキ (変動係数)	2.3%	3.2%	1.8%
試料の平均測定誤差	±1.0%	±0.9%	±2.0%

5 l 容器を 図1.24 に示すようにガスクロマトグラフと連結し、六方コックを実線の位置にして、試料を液体 N<sub>2</sub> で冷却したステンレス鋼製の計量管に濃縮した。試料の使用量は容器内圧の減少分から求めた。濃縮し終ると、液体 N<sub>2</sub> の容器を外し計量管を室温に戻してから、六方コックを点線の位置に回して試料をガスクロマトグラフに導入した。

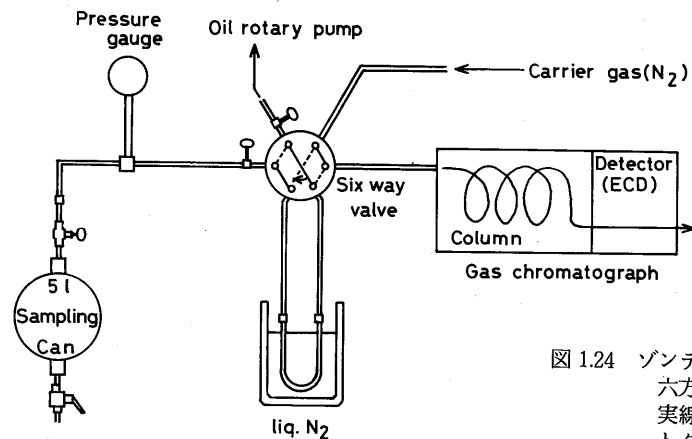


図 1.24 ゾンデで採集した試料の濃縮  
六方コックの位置：  
実線；試料の濃縮。破線；試料のガスクロマトグラフへの導入。

濃縮操作の前に加える超高純度 N<sub>2</sub> は、残り少なくなった古いものでは N<sub>2</sub>O の濃度が高くなっていて(最高約10ppm)、U字管に充填したモレキュラーシーブ 5 A では十分除去できず、このため 1979年の多くの試料で N<sub>2</sub>O が大変大きな測定値を与えてしまった。また、濃縮時に一緒に捕集される H<sub>2</sub>O の影響で、CFCl<sub>3</sub> では記録紙上の読み取り誤差が大きくなる場合があった(表1.3の No. 3 と No. 7)。

濃縮法による測定誤差を CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> について調べてみた。濃縮時の流量を 0.3 l min<sup>-1</sup> として、回収率は95%、繰り返し誤差は 3%であった。しかし流量をさらに大きくすると、繰り返し誤差はたちまち15~20%に増加することも分かった。高々度の試料ではチャート上の SN 比も低下するが、全体の測定誤差としては平均±15%程度と考えられる。それ以上の誤差が予想される試料については本文および表の脚注に述べてある。

### 1.2.3 参照用ガス

CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> および CFCl<sub>3</sub> の混合比を求めるための参照用ガスは、約20ppm の CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> および CFCl<sub>3</sub> を含む三種混合ガス(分析誤差±5%、ベースガスは N<sub>2</sub>、日本酸素)を超高純度 N<sub>2</sub> で希釈し約 400ppt にして使用した。図1.25 に示すように、三種混合ガスは、N<sub>2</sub> を流しながらシリコンゴムの管を通してガス用シリンジ(GAN-0.5、Terumo)から注入した。このシリンジのプランジャーの先端はテフロン製で、高濃度の CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> および CFCl<sub>3</sub> を扱うとこれらのガスを吸収してしまい、以後低濃度のガスには使用できないので、この目的以外には使用しなかった。図1.26 に示すように、混合比とピーク高との間には 400ppt 以下で直線関係が成立している。

CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> は 表1.6 に示す分析条件では 図1.27のように O<sub>2</sub> より先に溶出するので問題はないが、

CFCl<sub>3</sub> のピークは 図1.28 のように O<sub>2</sub> のピークの裾に重なる。本実験では、この O<sub>2</sub> ピークとの重なりは小さく、従ってこれによる ECD の感度の変化は小さく無視し得ると考えた。

試料の分析に際して、測定は 1) 参照用ガス、2) 試料ガス、3) 試料ガス、4) 参照用ガス、5、6) 次の試料ガス…の順序で行い、1) と 4) のピーク高の平均値と、2) と 3) のピーク高の平均値との比から試料空気中の CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> および CFCl<sub>3</sub> の混合比を求めた。参照用ガスの繰り返し測定誤差、参照用ガス間のバラツキ、試料を 2 回続けて測定する際の前後の平均誤差および検出限界を表 1.7 に示す。参照用ガスは測定日ごとに作った。特に CFCl<sub>3</sub> の場合数日で測定誤差以上に

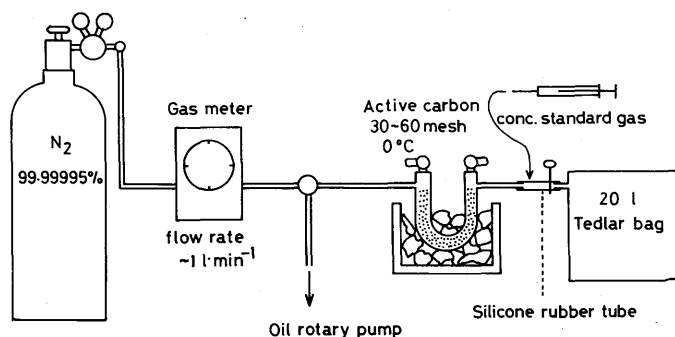


図 1.25 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> および CFCl<sub>3</sub> 測定用参照ガスの製造  
CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 21.7 ppm, CFCl<sub>3</sub> 20.7 ppm を含む標準ガス 200 μl を超高純度 N<sub>2</sub> で 10 l に希釈する。活性炭は使用前に 350 °C で約 1 時間減圧加熱を行う。

参照用ガスの濃度が増加することが認められたからである。

N<sub>2</sub>O の混合比を求めるための参照用ガスは、N<sub>2</sub>O (純度 98% 以上、昭和電工) を精製空気で希釈し 1ppm にして使用した。精製空気は、それぞれシリカゲル、無水硫酸カルシウム、ソーダアスベストおよびモレキュラーシーブ 5 A (0 °C) を充填した U 字管を通し

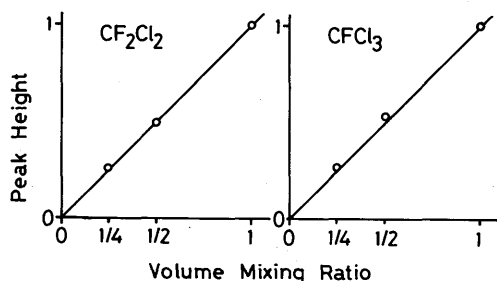


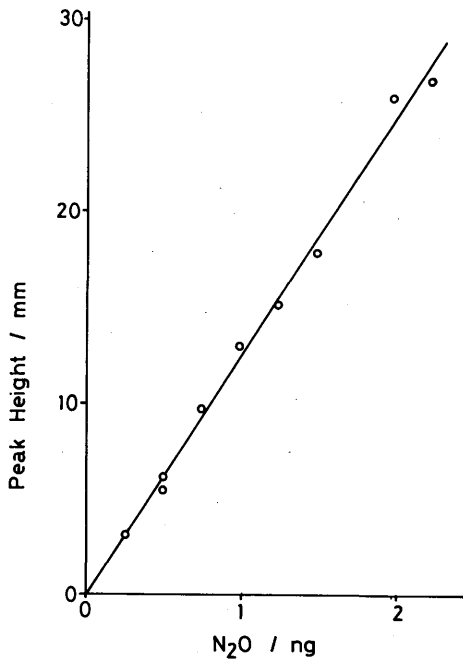
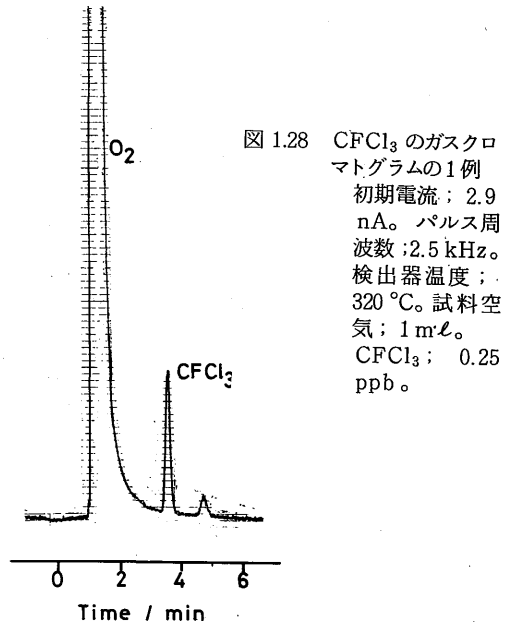
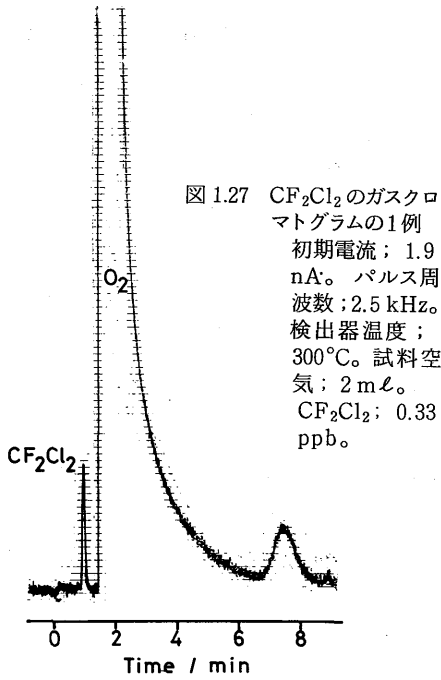
図 1.26 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> および CFCl<sub>3</sub> の検量線  
横軸は 1 が、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の場合 43.4 ppt, CFCl<sub>3</sub> の場合 41.4 ppt に相当し、その時のピーク高を 1 とする。

て、20 l のテドラバック中に作った。N<sub>2</sub>O は 10~20 μl をガス用シリンジ(100A-RN-GSG, SGE) から注入した (図 1.25 を参照、(Muramatsu 他、1982))。図 1.29 に示すように N<sub>2</sub>O 量とピーク高との間には、N<sub>2</sub>O が 2 ng 以下で直線関係が成立している。測定順序および混合比の求め方は、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CFCl<sub>3</sub> の場合と同じである。測定上の誤差等は表 1.7 に示してある。参照用ガスはテドラバック中で 1 週間以上安定であった。

#### 1.2.4 測定の比較

国際比較のため Rasmussen (Oregon Graduate Center, U.S. A.) から送られてきた試料 (容器はステンレススチール製、バルブは真鍮製 (B-4 H4, Nupro)) の分析結果を表 1.8 に示す。N<sub>2</sub>O については、3 回目まで ECD が汚染されていたために低い値になっていたことが分かったので、そ





の補正を行った値を ( ) 内に示した。4、5回目の分析値は Rasmussen 他値とよく一致している。 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  については3回目の値以外は一律に低く出た。3回目の値も、この計画に参加した約20ヶ所の研究所で測定した平均値は我々の値よりも高く、全般的に我々の値は低く出るようである。この傾向は  $\text{CFCl}_3$  についても同様であった (Rasmussen and Khalil, 1981)。

表1.8 研究室間の比較

試料No	体 積 混 合 比					
	N <sub>2</sub> O (ppb)		CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppt)		CFCl <sub>3</sub> (ppt)	
	R*	S**	R	S	R	S
0 5 0	3 3 4	3 0 1	2 9 5	2 7 7	1 7 4	1 6 4
	3 3 5	( 3 1 8 )	2 9 4		1 7 4	
3 2 9	3 3 5	3 0 9	2 9 8	2 7 0	1 7 6	1 5 0
	3 3 5	( 3 2 6 )	2 9 9		1 7 3	
B 3 0 5	2 2 1	1 5 0	1 0 0	1 0 4	6 4	4 6
	2 2 6	( 1 8 5 )	1 0 0		6 5	
5 1 2	3 3 5	3 3 2	2 9 8	2 7 7	1 7 6	1 4 8
	3 3 4		2 9 8		1 7 5	
3 5 4	3 3 6	3 2 9	3 3 0	3 0 2	2 8 9	2 4 8
	3 3 2		3 2 4		2 8 8	

\* Rasmussen 他の測定値, 発送前 (上), 返送後 (下)。

\*\* 我々の測定値。( ) 内の値は修正値。

### 1.3 結果と議論

#### 1.3.1 対流圏における CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CFCl<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O の分布

飛行機によって採集した試料の測定結果を年度ごとに表1.9~1.11に示す。図1.30には1980年度のCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の高度分布を示してある。飛行場が大都市近郊に位置するため、0.5km以下では高い混合比が測定されたが、1km以上9kmまではほぼ一定の混合比を示した。図1.31には1979年度および1980年度のCFCl<sub>3</sub>の高度分布を示してある。やはり高度2.5km以上9kmまでほぼ一定の混合比を示した。上述のようにCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>およびCFCl<sub>3</sub>は、大規模発生源である大都市の上空を除けば対流圏内ではよく混合されていることが分かる。

経年変化をみるためにCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>およびCFCl<sub>3</sub>について年度ごとの平均値および標準偏差値を表1.12に示す。発生源からの直接汚染を避けるため高度2km以下の測定値を除いた平均値を比較してみると、2年間でCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>は約4%、CFCl<sub>3</sub>は約14%増加していることが分かる。ただしCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>については、1981年3月に多数の試料採集を行ったが、成層圏から対流圏に侵入してきたばかりのO<sub>3</sub>混合比の高い空気も試料の中に含まれているので、1980年度の平均値は若干低くなっていることが予想され、2年間の平均増加率は4%以上かもしれない。

比較のために対流圏内の最近の測定結果を列挙してみると表1.13および図1.32のようになる。1975年以後数年の間に、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>もCFCl<sub>3</sub>もともに増加していることが分かるが、同じ1979年の日本での測定値——地上で気象条件を選んで測定したバックグラウンド値(Makide他、1980)——と

表1.9 飛行機で採集してきた試料の測定結果 (1978年2月~1979年3月)

月日	高度 km	気圧 mb	時刻	場 所	容 器*	体 積 混 合 比		
						CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ppt	CFCl <sub>3</sub> ppt	N <sub>2</sub> O ppb
1978年 2月2日	7	405	14:09 ~14:13	相 模 湾	テドラーバッグ50ℓ			32 <sub>2</sub>
	4	610	14:38 ~14:48	相 模 湾	アフロンバッグ30ℓ			34 <sub>2</sub>
	2	789	14:56 ~15:02	相 模 湾	アフロンバッグ30ℓ			29 <sub>3</sub>
3月3日	5	545	11:43	葉 山	A-1	31 <sub>0</sub>	15 <sub>0</sub>	
	7	418	11:59 ~12:09	葉 山	テドラーバッグ50ℓ			32 <sub>0</sub>
	7	418	12:11	葉 山	A-2	36 <sub>5</sub>	14 <sub>0</sub>	
	5	545	13:07	三 宅 島	A-3	25 <sub>6</sub>	9 <sub>9</sub>	
	4	620	13:16 ~13:23	三 宅 島	テドラーバッグ50ℓ			34 <sub>0</sub>
	2	806	13:41	新 島	A-4	23 <sub>6</sub>	19 <sub>2</sub>	
	1	909	13:55 ~13:58	大島 - 初島	テドラーバッグ50ℓ			30 <sub>2</sub>
10月26日	1	905	13:11	横 浜 港	B-1	32 <sub>3</sub>	18 <sub>8</sub>	31 <sub>2</sub>
	2	803	13:15	横 須 賀	B-2	29 <sub>9</sub>	16 <sub>7</sub>	32 <sub>3</sub>
	3	704	13:19	武 山	B-3	30 <sub>0</sub>	16 <sub>7</sub>	29 <sub>6</sub>
	4	622	13:24	江 ノ 島	B-4	29 <sub>9</sub>	16 <sub>9</sub>	34 <sub>5</sub>
	6	474	14:31	江 ノ 島	A-2		16 <sub>7</sub>	32 <sub>2</sub>
	7	425	14:37	大 磯	A-3		16 <sub>0</sub>	29 <sub>9</sub>
	6.5	447	14:57	三 宅 島	A-4		15 <sub>7</sub>	30 <sub>8</sub>
	4	613	15:17	新 島	テドラーバッグ5ℓ			33 <sub>3</sub>
	3	707	15:21	大 島	アフロンバッグ30ℓ			30 <sub>2</sub>
	3	707	15:25		テドラーバッグ5ℓ			35 <sub>1</sub>
	2	795	15:30	城 ケ 島	テドラーバッグ5ℓ			33 <sub>1</sub>
	1	905	15:38		テドラーバッグ5ℓ			33 <sub>5</sub>
	1	904	15:39	江 ノ 島	アフロンバッグ30ℓ			32 <sub>4</sub>
	0.6	946	15:49		テドラーバッグ5ℓ			32 <sub>6</sub>
0.3	986	15:54	調 布	テドラーバッグ5ℓ			33 <sub>5</sub>	
12月7日	0.5		14:00		A-1	104 <sub>7</sub>	48 <sub>1</sub>	35 <sub>8</sub>
	0.5		14:15	城 ケ 島	A-2	41 <sub>5</sub>	24 <sub>6</sub>	
	0.5		14:31		A-3	37 <sub>0</sub>	21 <sub>7</sub>	31 <sub>8</sub>

\* A 0.5 ℓ, B 1.0 ℓ, C 0.3 ℓ

(表 1.9 続)

月 日	高度	気 圧	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
	km	mb				CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ppt	CFCl <sub>3</sub> ppt	N <sub>2</sub> O ppb
	0.5		14:46	三宅島の北東	A-4	30 <sub>9</sub>	18 <sub>5</sub>	32 <sub>6</sub>
	0.5		15:01	八丈島の北	A-5	30 <sub>8</sub>	17 <sub>5</sub>	30 <sub>3</sub>
	1.5		15:17	三宅島の東	B-2	31 <sub>0</sub>	16 <sub>3</sub>	31 <sub>5</sub>
	1.6		15:31		B-3	29 <sub>2</sub>	15 <sub>9</sub>	32 <sub>0</sub>
	1.4		15:51	城ヶ島	B-4	30 <sub>2</sub>	16 <sub>4</sub>	
12月12日	0.5	977	12:12	藤 沢	A-6	53 <sub>4</sub>	28 <sub>8</sub>	31 <sub>1</sub>
	1	917	12:15	藤 沢	A-7	39 <sub>4</sub>	21 <sub>0</sub>	30 <sub>7</sub>
	2	814	12:19	藤 沢	A-8	29 <sub>4</sub>	16 <sub>1</sub>	32 <sub>6</sub>
	3	714	12:24	藤 沢	A-9	31 <sub>3</sub>	15 <sub>2</sub>	33 <sub>8</sub>
	4	628	12:27	藤 沢	A-10	30 <sub>5</sub>	15 <sub>7</sub>	32 <sub>4</sub>
	5	550	12:31	藤 沢	A-11	29 <sub>6</sub>	16 <sub>2</sub>	32 <sub>0</sub>
	6	482	12:35	藤 沢	A-12	29 <sub>8</sub>	16 <sub>4</sub>	33 <sub>6</sub>
	7	420	12:39	藤 沢	A-13	28 <sub>6</sub>	15 <sub>5</sub>	32 <sub>2</sub>
	7	420	12:51	大島の東	A-14	29 <sub>7</sub>	14 <sub>8</sub>	30 <sub>9</sub>
	0	1025	13:46	調 布	B-1	53 <sub>9</sub>	30 <sub>5</sub>	33 <sub>1</sub>
1979年								
1月8日	9.4	295	18:56	大 阪	テドラーバッグ5ℓ			33 <sub>6</sub>
	0		19:38	羽 田	テドラーバッグ5ℓ			35 <sub>4</sub>
1月19日	1	894	12:14	入 間	A-2	30 <sub>9</sub>	19 <sub>1</sub>	29 <sub>0</sub>
	3	698	12:20	東 松 山	A-3	31 <sub>7</sub>	19 <sub>1</sub>	28 <sub>8</sub>
	5	542	12:27	藤 岡	A-4	30 <sub>9</sub>	20 <sub>1</sub>	30 <sub>1</sub>
	7	412	12:38	榛 名 山	A-6	29 <sub>3</sub>	22 <sub>6</sub>	28 <sub>9</sub>
	7	404	13:11	柏 崎	A-7	28 <sub>9</sub>	16 <sub>4</sub>	29 <sub>8</sub>
	6	467	13:16	柏 崎	A-8	30 <sub>6</sub>	17 <sub>1</sub>	29 <sub>0</sub>
	5	531	13:21	柏 崎	A-9	28 <sub>8</sub>	16 <sub>5</sub>	31 <sub>0</sub>
	4	617	13:26	柏 崎	A-10	29 <sub>1</sub>	16 <sub>6</sub>	30 <sub>7</sub>
	3	708	13:30	長 岡	A-11	28 <sub>2</sub>	17 <sub>4</sub>	29 <sub>8</sub>
	2	802	13:35	長 岡	A-12	28 <sub>5</sub>	17 <sub>2</sub>	30 <sub>3</sub>
	3	696	13:55	榛名山の東	A-14	28 <sub>3</sub>	17 <sub>3</sub>	30 <sub>6</sub>
	2	790	14:03	行 田	A-13	28 <sub>4</sub>	16 <sub>3</sub>	28 <sub>7</sub>
2月2日	3	691	12:47	江 ノ 島	A-1	27 <sub>9</sub>	15 <sub>7</sub>	29 <sub>8</sub>
	3	692	12:59	大 島	A-2	27 <sub>3</sub>	15 <sub>0</sub>	30 <sub>1</sub>
	3	690	13:11	三宅島の北	A-3	26 <sub>6</sub>	14 <sub>6</sub>	30 <sub>4</sub>
	3	699	13:21	御 蔵 島	A-4	27 <sub>0</sub>	15 <sub>2</sub>	30 <sub>4</sub>
	3	695	13:31	御蔵島の南	A-6	25 <sub>8</sub>	14 <sub>9</sub>	31 <sub>7</sub>
		725	13:40	八丈島の北	A-7	25 <sub>7</sub>	15 <sub>3</sub>	32 <sub>2</sub>

(表 1.9 続)

月 日	高 度	気 圧	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCl <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
	k m	mb				ppt	ppt	ppb
2月9日	1	899	13:50	八丈島の北	A-8	27 <sub>0</sub>	15 <sub>5</sub>	31 <sub>9</sub>
	1	890	14:05	御 蔵 島	A-9	28 <sub>0</sub>	15 <sub>7</sub>	32 <sub>7</sub>
	1	896	14:16	三 宅 島	A-10	28 <sub>2</sub>	16 <sub>6</sub>	31 <sub>3</sub>
	1	898	14:30	大島の南	A-11	28 <sub>0</sub>	15 <sub>8</sub>	30 <sub>4</sub>
	1	892	14:56	大島の東80km	A-12	27 <sub>1</sub>	15 <sub>9</sub>	30 <sub>5</sub>
	1	900	15:22	鎌 倉	A-13	30 <sub>9</sub>	17 <sub>3</sub>	31 <sub>7</sub>
	2.6	754	12:11	江 ノ 島	A-1	28 <sub>6</sub>	17 <sub>1</sub>	28 <sub>9</sub>
	2.6	751	12:22	大 島	A-2	29 <sub>1</sub>	17 <sub>0</sub>	29 <sub>9</sub>
	2.6	753	12:33	下 田	A-3	29 <sub>7</sub>	15 <sub>9</sub>	29 <sub>0</sub>
	2.6	751	12:44	御 前 崎	A-4	27 <sub>6</sub>	15 <sub>9</sub>	28 <sub>0</sub>
	2.6	752	12:55	浜名湖の南	A-5	26 <sub>6</sub>	14 <sub>8</sub>	29 <sub>5</sub>
	2.6	749	13:08	鳥 羽	C-1	27 <sub>3</sub>	15 <sub>4</sub>	29 <sub>8</sub>
	0.8	930	13:20	鳥 羽	C-2	29 <sub>0</sub>	15 <sub>8</sub>	30 <sub>1</sub>
0.8	934	13:34	浜名湖の南	C-3	33 <sub>0</sub>	18 <sub>8</sub>	30 <sub>3</sub>	
0.8	934	13:45	御 前 崎	C-4	32 <sub>5</sub>	20 <sub>0</sub>	30 <sub>7</sub>	
0.8	935	13:55	石 廊 崎	C-5	34 <sub>1</sub>	21 <sub>6</sub>	29 <sub>7</sub>	
0.8	935	14:05	大 島	C-6	31 <sub>9</sub>	18 <sub>4</sub>	31 <sub>7</sub>	
0.8	934	14:18	江 ノ 島	C-7	38 <sub>4</sub>	22 <sub>6</sub>	30 <sub>3</sub>	
2月16日	1.3	870	12:35	荏 田	A-6	45 <sub>8</sub>	37 <sub>8</sub>	30 <sub>6</sub>
	2.1	788	12:39	横 浜	A-7	27 <sub>0</sub>	17 <sub>9</sub>	31 <sub>1</sub>
	3.1	697	12:42	江 ノ 島	A-8	27 <sub>6</sub>	17 <sub>1</sub>	29 <sub>9</sub>
	4.1	610	12:46	三 浦	A-9	27 <sub>0</sub>	17 <sub>1</sub>	31 <sub>1</sub>
	5.2	530	12:50	大島の北	A-10	26 <sub>4</sub>	18 <sub>2</sub>	29 <sub>9</sub>
	6.2	465	12:55	大 島	B-1	26 <sub>8</sub>	19 <sub>0</sub>	31 <sub>0</sub>
	7.2	405	13:00	利島の東	B-2	25 <sub>9</sub>	18 <sub>1</sub>	30 <sub>2</sub>
	6.1	470	13:06	三宅島の北	B-3	26 <sub>2</sub>	17 <sub>9</sub>	30 <sub>9</sub>
	5.1	535	13:11	三 宅 島	B-4	26 <sub>8</sub>		
	4.1	610	13:16	御 蔵 島	A-11	27 <sub>9</sub>	17 <sub>0</sub>	29 <sub>6</sub>
	3.1	696	13:22	三 宅 島	A-12	28 <sub>2</sub>	18 <sub>1</sub>	30 <sub>5</sub>
	2.1	792	13:29	三宅島の西	A-13	27 <sub>2</sub>	16 <sub>2</sub>	29 <sub>3</sub>
	2.1	791	13:37		A-14	27 <sub>4</sub>	18 <sub>0</sub>	31 <sub>1</sub>
	1.1	893	13:42	御蔵島の南	C-8	27 <sub>7</sub>	17 <sub>6</sub>	31 <sub>0</sub>
	1.0	902	13:50	三 宅 島	C-9	29 <sub>4</sub>	17 <sub>5</sub>	29 <sub>9</sub>
	1.0	901	14:00	新島の東	C-10	29 <sub>4</sub>	18 <sub>0</sub>	31 <sub>4</sub>
	1.1	898	14:09	大島の北	C-11	30 <sub>8</sub>	17 <sub>7</sub>	30 <sub>9</sub>
1.1	894	14:24	江 ノ 島	C-12	29 <sub>9</sub>	17 <sub>4</sub>	31 <sub>1</sub>	
1.1	888	14:32	荏 田	C-13	28 <sub>1</sub>	25 <sub>6</sub>	31 <sub>2</sub>	

(表1.9 続)

月日	高度	気圧	時刻	場所	容器	体積混合比		
						CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCI <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
	km	mb				ppt	ppt	ppb
3月23日	1	892	15:35	国分寺	A-5	51 <sub>4</sub>	32 <sub>8</sub>	31 <sub>8</sub>
	2	786	15:40	川越	A-4	29 <sub>3</sub>	17 <sub>8</sub>	32 <sub>7</sub>
	3	687	15:44	大宮	A-3	26 <sub>4</sub>	15 <sub>8</sub>	31 <sub>4</sub>
	4	597	15:49	菖蒲	A-2	28 <sub>8</sub>	15 <sub>7</sub>	31 <sub>8</sub>
	5	521	15:54	古河	A-1	24 <sub>5</sub>	16 <sub>0</sub>	31 <sub>9</sub>
	6	460	16:00	上君田	C-1	28 <sub>3</sub>	15 <sub>8</sub>	31 <sub>9</sub>
	7.4	384	16:54	いわき	C-2	27 <sub>7</sub>	16 <sub>3</sub>	32 <sub>1</sub>
	7	432	16:58	屹兎屋山	C-3	27 <sub>6</sub>	13 <sub>9</sub>	33 <sub>0</sub>
	6	480	17:02	入遠野	C-4	25 <sub>7</sub>	13 <sub>7</sub>	33 <sub>0</sub>
	5	549	17:07	関河内	C-5	26 <sub>7</sub>	13 <sub>7</sub>	30 <sub>8</sub>
	4	624	17:12	蒲須坂	C-6	26 <sub>6</sub>	15 <sub>5</sub>	31 <sub>3</sub>
	3	688	17:16	飯野	C-7	27 <sub>6</sub>	14 <sub>4</sub>	31 <sub>5</sub>

表1.10 飛行機で採集してきた試料の測定結果 (1979年10月~1980年2月)

月日	高度	気圧	時刻	場所	容器	体積混合比		
						CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCI <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
	km	mb				ppt	ppt	ppb
1979年 10月30日	4.0		16:53	141.20°E 38.32°N	A-1			35 <sub>6</sub>
	9.1		17:00	141.29°E 39.09°N	A-2			34 <sub>4</sub>
	11.4		17:08	141.33°E 40.07°N	A-3			33 <sub>4</sub>
	11.6		17:17	141.22°E 39.50°N	A-4			33 <sub>2</sub>
	9.6		17:24	141.14°E 38.75°N	A-5			33 <sub>7</sub>
	7.2		17:29	141.09°E 38.35°N	C-1			33 <sub>9</sub>
	5.6		17:32	141.16°E 37.96°N	C-2			33 <sub>8</sub>
	3.7		17:35	141.35°E 37.92°N	C-3			32 <sub>8</sub>
10月31日	3.7		10:48	140.92°E 37.92°N	A-6			33 <sub>3</sub>
	7.2		10:53	140.74°E 37.52°N	A-7			35 <sub>1</sub>
	9.1		10:58	140.52°E 37.05°N	A-8			32 <sub>4</sub>
	9.1		11:03	140.33°E 36.60°N	A-9			33 <sub>5</sub>
	9.1		11:08	140.17°E 36.17°N	A-10			33 <sub>0</sub>
	9.1		11:13	140.03°E 35.70°N	C-31			33 <sub>4</sub>
	9.1		11:17	139.88°E 35.32°N	C-30			33 <sub>4</sub>
	10.2		11:21	139.82°E 35.44°N	C-29			31 <sub>5</sub>
11.7		11:26	139.97°E 36.02°N	C-5			34 <sub>8</sub>	

(表 1.10 続)

月日	高度 km	気圧 mb	時刻	場所	容器	体積混合比		
						CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ppt	CFCl <sub>3</sub> ppt	N <sub>2</sub> O ppb
10月31日	12.7		11:31	140.03°E 36.58°N	C-4			32 <sub>7</sub>
	13.0		11:35	140.04°E 37.06°N	C-6			31 <sub>4</sub>
	13.2		11:43	140.07°E 37.84°N	C-7			32 <sub>6</sub>
	13.4		11:49	140.04°E 38.44°N	C-8			32 <sub>9</sub>
	13.4		11:54	140.03°E 39.09°N	C-9			31 <sub>9</sub>
	12.7		12:02	140.27°E 39.91°N	C-10			32 <sub>4</sub>
	9.1		12:09	140.68°E 39.22°N	C-16			33 <sub>3</sub>
	3.8		12:21	141.25°E 38.00°N	C-19			32 <sub>9</sub>
	1.9		12:24		C-20			35 <sub>0</sub>
11月1日 ①	8.1		10:32	141.82°E 38.33°N	C-23			33 <sub>6</sub>
	8.1		10:38	141.12°E 38.96°N	C-15			31 <sub>6</sub>
	8.1		10:46	141.28°E 39.74°N	C-32			34 <sub>4</sub>
	8.1		10:53	141.44°E 40.45°N	C-14			31 <sub>8</sub>
	8.1		11:01	141.65°E 41.35°N	C-27			31 <sub>3</sub>
	8.1		11:09	141.79°E 42.15°N	A-13			30 <sub>8</sub>
	11.1		11:21	142.08°E 43.42°N	A-14			31 <sub>3</sub>
	13.2		11:35	141.90°E 42.00°N	A-11			31 <sub>5</sub>
	13.6		11:41	141.89°E 41.35°N	A-12			31 <sub>8</sub>
	13.6		11:50	141.79°E 40.33°N	C-28			31 <sub>7</sub>
	13.6		11:52	141.76°E 40.15°N	C-11			34 <sub>6</sub>
	11.0		12:04	141.45°E 38.95°N	C-33			34 <sub>3</sub>
	5.0		12:09	141.15°E 38.44°N	C-22			32 <sub>5</sub>
	11月1日 ②	8.0		15:03	140.79°E 37.54°N	C-26		
8.0			15:06	140.68°E 37.14°N	C-34			33 <sub>5</sub>
11.0			15:12	140.42°E 36.97°N	C-12			35 <sub>1</sub>
13.6			15:23	141.10°E 38.28°N	C-13			33 <sub>8</sub>
11.0			15:30	141.58°E 38.93°N	C-17			33 <sub>0</sub>
8.0			15:33	141.60°E 38.72°N	C-24			33 <sub>8</sub>
5.0			15:39	141.10°E 38.36°N	C-25			33 <sub>5</sub>
12月11日	3	700	11:35		A-3	28 <sub>5</sub>	17 <sub>4</sub>	31 <sub>1</sub>
	3	701	11:36	大島の東	A-4	28 <sub>4</sub>	17 <sub>7</sub>	31 <sub>2</sub>
	1		11:58		A-5	29 <sub>6</sub>	18 <sub>1</sub>	32 <sub>9</sub>
	1	908	12:05	大島の北東	A-6	30 <sub>8</sub>	21 <sub>0</sub>	31 <sub>0</sub>
	1	898	12:11		A-7	29 <sub>1</sub>	17 <sub>9</sub>	32 <sub>0</sub>
	1	900	12:18		A-2	30 <sub>3</sub>	18 <sub>8</sub>	32 <sub>9</sub>
	1	906	12:24		C-1	30 <sub>5</sub>	18 <sub>9</sub>	32 <sub>6</sub>
	1	910	12:30		C-2	31 <sub>9</sub>	19 <sub>7</sub>	31 <sub>7</sub>

(表 1.10 続)

月 日	高度	気 圧	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ppt	CFC <sub>13</sub> ppt	N <sub>2</sub> O ppb
12月16日	8		16:43		C-3	29 <sub>1</sub>	17 <sub>2</sub>	31 <sub>4</sub>
	7		16:46		C-4	27 <sub>8</sub>	17 <sub>6</sub>	32 <sub>0</sub>
	6	488	16:52		C-5	27 <sub>9</sub>	18 <sub>3</sub>	35 <sub>0</sub>
	5	560	16:56		C-7	28 <sub>5</sub>	18 <sub>3</sub>	32 <sub>5</sub>
	4	631	17:02		C-11	28 <sub>4</sub>	18 <sub>8</sub>	31 <sub>7</sub>
	3	720	17:05		A-1	29 <sub>4</sub>	18 <sub>2</sub>	30 <sub>9</sub>
	2	814	17:10		C-12	32 <sub>4</sub>	21 <sub>1</sub>	30 <sub>7</sub>
1980年								
2月1日	1.6	830	11:20		C-7			30 <sub>8</sub>
	2.2	775	11:27	浦 和	C-6	36 <sub>3</sub>	22 <sub>9</sub>	32 <sub>0</sub>
	3.1	685	11:32		C-5			30 <sub>0</sub>
	4.1	602	11:40		C-4	36 <sub>2</sub>		
	4.3	589	11:58	白 河	C-3			31 <sub>2</sub>
	4.6	560	12:06		A-1			30 <sub>8</sub>
	3.2	680	12:36		A-2			33 <sub>1</sub>
	1.9	798	12:48	大 宮	C-27	31 <sub>3</sub>	18 <sub>4</sub>	32 <sub>0</sub>
2月2日	2.0	795	11:43	大 宮	A-12	37 <sub>1</sub>		31 <sub>7</sub>
	3.0	695	11:58		A-13			32 <sub>0</sub>
	4.2	595	12:06	渋 川	C-11			31 <sub>2</sub>
	5.8	480	12:16	前 橋	C-12			30 <sub>5</sub>
	5.9	474	12:36	大 宮	C-21			32 <sub>8</sub>
	5.9	472	12:49	荏 田	C-29	27 <sub>3</sub>		32 <sub>5</sub>
	4.1	605	13:12	東京湾入口	C-32	31 <sub>5</sub>	16 <sub>7</sub>	31 <sub>4</sub>
	1.0	895	13:34	横 須 賀	C-33	31 <sub>0</sub>	18 <sub>1</sub>	32 <sub>1</sub>
2月4日	1.5	836	12:50	溝 ノ 口	A-5			33 <sub>3</sub>
	1.5	838	13:05	真 鶴 半 島	A-6			32 <sub>5</sub>
	1.5	836	13:17	沼 津	A-7	34 <sub>8</sub>		34 <sub>6</sub>
	1.5	836	13:40	掛 川	A-8	33 <sub>9</sub>		34 <sub>7</sub>
	1.5	840	13:55	浜 名 湖	A-9	34 <sub>3</sub>	18 <sub>9</sub>	34 <sub>7</sub>
	0.5	950	14:25	焼 津	C-1			31 <sub>4</sub>
	0.5	950	14:54	大 船	C-2	57 <sub>1</sub>	38 <sub>0</sub>	34 <sub>7</sub>
2月7日	3	700	11:40		A-4		18 <sub>5</sub>	34 <sub>6</sub>
	3	701	11:58	大 島	A-3			33 <sub>5</sub>
	3	702	12:11	新 島	C-8	33 <sub>1</sub>	18 <sub>5</sub>	34 <sub>3</sub>
	1	904	12:25	大島の東	C-9		17 <sub>9</sub>	33 <sub>4</sub>
	1	904	12:43	江 ノ 島	C-10	37 <sub>2</sub>	21 <sub>0</sub>	34 <sub>2</sub>



表 1.11 飛行機で採集してきた試料の測定結果 (1980年12月~1981年3月)

月 日	高 度	気 圧	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ppt	CFCl <sub>3</sub> ppt	N <sub>2</sub> O ppb
1980年								
12月22日	7.9		16:29	勝 浦	A-5	30 <sub>0</sub>	18 <sub>1</sub>	32 <sub>1</sub>
	7.0		16:38	茂 原	A-6	31 <sub>2</sub>	18 <sub>0</sub>	31 <sub>3</sub>
	6.0		16:46		A-7	31 <sub>2</sub>	16 <sub>1</sub>	31 <sub>5</sub>
	5.0		16:53		A-8	31 <sub>3</sub>	16 <sub>6</sub>	31 <sub>6</sub>
	4.0		17:00		A-9	31 <sub>6</sub>	17 <sub>2</sub>	31 <sub>9</sub>
1981年								
2月18日	2.5		11:01	江 ノ 島	C-1	30 <sub>3</sub>	18 <sub>8</sub>	
	2.5		11:21	利島の東	C-2	30 <sub>0</sub>	18 <sub>6</sub>	
	2.5		11:53		C-3	30 <sub>1</sub>	19 <sub>0</sub>	31 <sub>0</sub>
	1.0		12:06		C-4	30 <sub>4</sub>	18 <sub>0</sub>	31 <sub>3</sub>
	1.0		12:30	三宅島の東	C-5	30 <sub>6</sub>	18 <sub>6</sub>	31 <sub>5</sub>
	1.0		12:46	大島の東	C-6	30 <sub>3</sub>	19 <sub>1</sub>	30 <sub>3</sub>
	1.0		13:02	鎌 倉	C-7	31 <sub>5</sub>	18 <sub>7</sub>	
	3.4		13:12		C-8	30 <sub>3</sub>	19 <sub>1</sub>	
	0.6		13:39	保 谷	C-9	58 <sub>7</sub>	32 <sub>4</sub>	31 <sub>2</sub>
2月22日	2.5		10:48	江 ノ 島	C-10	29 <sub>8</sub>	19 <sub>3</sub>	
	2.5		11:12	三 宅 島	C-11	30 <sub>6</sub>	20 <sub>6</sub>	30 <sub>5</sub>
	2.5		11:39	八 丈 島	C-12	30 <sub>7</sub>	18 <sub>9</sub>	30 <sub>2</sub>
	1.0		11:54	八丈島の北	C-13	31 <sub>3</sub>	19 <sub>1</sub>	31 <sub>4</sub>
	0.9		12:22	三宅島の東	C-21	30 <sub>1</sub>	19 <sub>5</sub>	
	0.9		12:47	城 ケ 島	C-36	31 <sub>9</sub>	19 <sub>8</sub>	31 <sub>0</sub>
3月8日	8.8	320	13:38		C-14	30 <sub>7</sub>		
	8.8	317	13:46		C-15	29 <sub>4</sub>		
	8.8	320	13:54		C-16	29 <sub>2</sub>		
	7.7	372	14:02		C-17	29 <sub>0</sub>		
	7.1	408	14:08		C-18	29 <sub>2</sub>		
	7.1	407	14:22		C-19	30 <sub>1</sub>		
	7.1	408	14:32		C-20	28 <sub>7</sub>		
	4.5	578	15:02		C-24	29 <sub>3</sub>		
	3.4	665	15:08		A-1	29 <sub>8</sub>		
	2.5	740	15:14		A-2	29 <sub>7</sub>		
	1.5	842	15:46	135.87°E 35.06°N	A-3	30 <sub>1</sub>		
	0.4	980	15:54	136.64°E 34.80°N	A-4	56 <sub>5</sub>		

(表 1.11 続)

月 日	高 度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所		容 器	体 積 混 合 比		
							CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ppt	CFCl <sub>3</sub> ppt	N <sub>2</sub> O ppb
3月10日 ①	3.9	628	8:42	135.05°E	34.10°N	C-25	30 <sub>4</sub>		32 <sub>6</sub>
	5.0	544	8:54	134.84°E	33.70°N	C-26	29 <sub>3</sub>		35 <sub>1</sub>
	5.0	543	9:16	134.46°E	32.96°N	C-27	29 <sub>9</sub>		33 <sub>2</sub>
	5.0	540	10:03	133.64°E	31.31°N	C-28	29 <sub>1</sub>		34 <sub>0</sub>
	7.1	406	10:23	133.64°E	30.85°N	C-29	29 <sub>1</sub>		33 <sub>8</sub>
	7.1	405	10:43	133.50°E	31.68°N	C-30	29 <sub>1</sub>		33 <sub>0</sub>
	7.1	405	10:47	133.47°E	31.84°N	C-31	29 <sub>3</sub>		33 <sub>7</sub>
	7.1	405	10:53	133.44°E	32.10°N	C-32	29 <sub>0</sub>		
	7.1	407	11:04	133.55°E	32.62°N	C-33	28 <sub>7</sub>		34 <sub>1</sub>
	8.2	348	11:17	133.75°E	33.16°N	C-34	29 <sub>0</sub>		
	8.7	322	11:28	133.90°E	32.87°N	A-5	29 <sub>1</sub>		33 <sub>7</sub>
	8.9	314	11:38	134.05°E	32.52°N	A-6	29 <sub>1</sub>		33 <sub>5</sub>
	8.1	352	11:46	134.35°E	32.81°N	A-7	29 <sub>0</sub>		
	7.1	400	11:53	134.53°E	33.19°N	A-8	29 <sub>5</sub>		32 <sub>8</sub>
	5.0	537	12:08	134.94°E	33.95°N	A-9	28 <sub>4</sub>		33 <sub>3</sub>
	1.0	902	12:24	135.28°E	33.48°N	C-35	31 <sub>0</sub>		33 <sub>0</sub>
3月10日 ②	7.1	408	14:58	135.05°E	33.07°N	C-37	30 <sub>0</sub>		34 <sub>2</sub>
	7.1	408	15:17	134.94°E	33.75°N	C-38	29 <sub>3</sub>		
	7.1	408	15:54	134.82°E	34.97°N	C-39	29 <sub>1</sub>		34 <sub>3</sub>
	8.0	360	16:06	135.04°E	34.85°N	C-40	29 <sub>3</sub>		
	8.9	313	16:19	135.31°E	34.22°N	C-41	28 <sub>4</sub>		33 <sub>8</sub>
	9.0	309	16:27	135.50°E	33.85°N	C-49	28 <sub>3</sub>		33 <sub>9</sub>
	8.3	340	16:36	135.58°E	33.49°N	C-47	28 <sub>4</sub>		33 <sub>3</sub>
	7.7	375	16:40	135.45°E	33.52°N	C-48	28 <sub>2</sub>		
	6.8	425	16:44	135.32°E	33.55°N	A-10	28 <sub>4</sub>		33 <sub>8</sub>
	5.9	478	16:49	135.17°E	33.64°N	A-11	28 <sub>1</sub>		33 <sub>7</sub>
	5.2	525	16:52	135.11°E	33.73°N	C-42	28 <sub>1</sub>		
	4.5	575	16:55	135.03°E	33.79°N	C-43	28 <sub>5</sub>		34 <sub>0</sub>
	3.8	630	16:58	134.94°E	33.85°N	C-44	29 <sub>3</sub>		
	2.0	790	17:07	134.89°E	34.18°N	C-46	29 <sub>7</sub>		
1.0	894	17:19	135.42°E	34.48°N	C-50	29 <sub>6</sub>			
3月14日	1.5	846	14:58	134.51°E	34.67°N	C-51	30 <sub>9</sub>		32 <sub>3</sub>
	4.7	568	15:27	134.38°E	34.92°N	C-52	30 <sub>3</sub>		32 <sub>8</sub>
	7.7	390	15:42	134.99°E	35.32°N	C-53	29 <sub>8</sub>		32 <sub>3</sub>
	8.5	340	15:53	132.97°E	35.75°N	C-54	30 <sub>1</sub>		33 <sub>6</sub>
	9.2	309	16:21	132.95°E	34.89°N	C-55	30 <sub>5</sub>		33 <sub>2</sub>
	9.3	302	16:34	132.95°E	34.48°N	C-56	30 <sub>2</sub>		33 <sub>3</sub>

(表 1.11 続)

月 日	高 度 km	気 圧 mb	時 刻	場 所	容 器	体 積 混 合 比		
						CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ppt	CFCl <sub>3</sub> ppt	N <sub>2</sub> O ppb
3月15日	9.3	304	16:47	132.95°E 34.03°N	C-57	29 <sub>8</sub>		33 <sub>0</sub>
	8.1	362	17:34	132.73°E 33.85°N	C-58	30 <sub>4</sub>		32 <sub>7</sub>
	7.3	402	17:59	132.49°E 35.13°N	C-60	29 <sub>9</sub>		32 <sub>6</sub>
	7.1	406	10:08	134.84°E 36.53°N	C-61	26 <sub>3</sub>		
	7.1	406	10:34	135.13°E 35.59°N	C-8	27 <sub>1</sub>		
	8.8	320	11:58	135.31°E 35.12°N	C-63	27 <sub>8</sub>		
	4.6	571	12:26	135.86°E 34.75°N	C-62	29 <sub>2</sub>		32 <sub>6</sub>

Vertical Distribution of CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

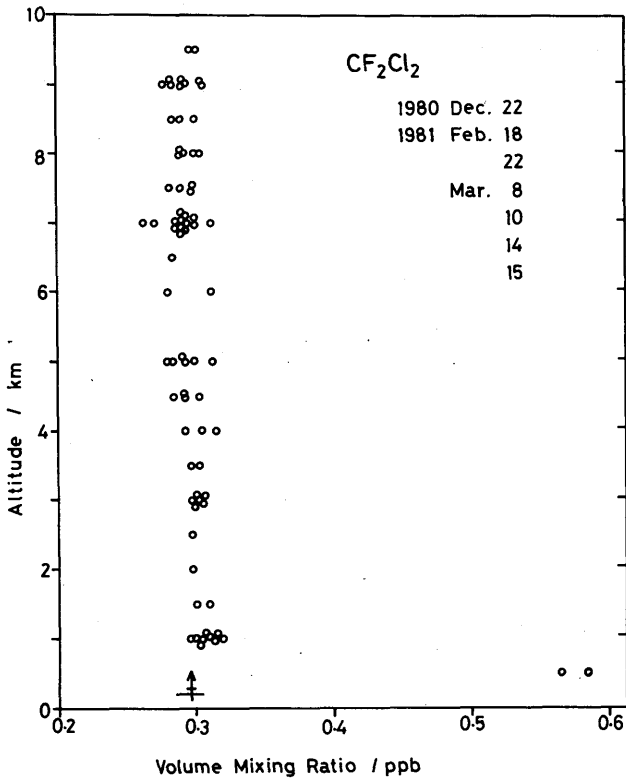


図 1.30 対流圏における CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の高度分布  
1980年12月から1981年3月までの期間、飛行機によって採集した試料の測定結果。矢印(↑)は高度1 km 以上の平均値。横棒(上)は測定の際の繰り返し誤差、横棒(下)はそれに参照用ガス間のバラツキを加えた測定誤差である。

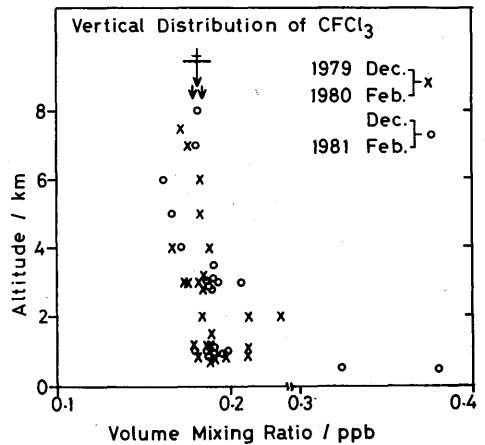


図 1.31 対流圏における CFCl<sub>3</sub> の高度分布  
1979年12月から1981年2月までの期間、飛行機によって採集した試料の測定結果。短い矢印(↓)は左が1979年度、右が1980年度の高度2.5 km 以上の平均値。長い矢印は両年度を併せた平均値。横棒については図 1.30 と同じ。

表 1.12 対流圏におけるCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> , CFCI<sub>3</sub> の体積混合比

年度	採取期間	高度範囲 (km)	試料数 *		平均値 (ppt) *		標準偏差値 (ppt) ☆	
			CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCI <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCI <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCI <sub>3</sub>
1978	1978-10~1979-2	☆☆ 0 - 7.4	93 (51) **	95 (53) **	30 <sub>9</sub> (28 <sub>2</sub> )	18 <sub>0</sub> (16 <sub>2</sub> )	2 <sub>1</sub>	1 <sub>9</sub>
1979	1979-12~1980-2	0.5-7.6	29 (13)	25 (11)	32 <sub>3</sub> (29 <sub>9</sub> )	19 <sub>5</sub> (17 <sub>9</sub> )	2 <sub>6</sub>	7
1980	1980-12~1981-3	0.4-9.3	76 (62)	20 (12)	30 <sub>4</sub> (29 <sub>4</sub> )	19 <sub>3</sub> (18 <sub>4</sub> )	1 <sub>0</sub>	1 <sub>3</sub>

\* ( ) 内の数字は高度 2 km 以下の測定値を除いたもの。

☆ 高度 2 km 以下の測定値は計算から除いた。

\*\* 1978 年 3 月の 4 試料を含む。

☆☆ 調布飛行場における 1 例。

表 1.13 対流圏における CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> , CFCI<sub>3</sub> の測定例

	方 法	体積混合比 (ppt)		時期, 場所, 高度など
		CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CFCI <sub>3</sub>	
W. J. Williams 他 1976	IR* (気球)	185	165	1975-9, New Mexico, 8~11km 2回の測定の平均値
M. D. Bortoli 他 1976	GC	330	210	1975-10~1976-3, Italy 北部
H. B. Singh 他 1977	GC	190 (12)**	106 (6)**	1975-5, 11, 12 California
E. Robinson 他 1977	GC (飛行機)	220	120	1975-5, Alaska, 上部対流圏
D. R. Cromm 他 1977	GC (飛行機)	228 (7)	130 (50)	1975-3 北西太平洋
F. J. Sandalls 他 1977	GC (飛行機)	236	167	1975-3~1976-2, British Isles 0~7 km
W. Seiler 他 1978	GC (飛行機)	170~340	130~240	1976-11, 12, Europe 50-60° N ~12.5 km
P. Fabian 他 1979	GC (飛行機)	240	130	1977-6, 9, France, 上部対流圏
Y. Makide 他 1980	GC	301 (12)	175 (7)	1979-夏, 日本

\* IR = 太陽光を光源とする赤外線吸収法。

\*\* ( ) 内は標準偏差値。

我々の測定値はよく一致していると考えられる。

より古い測定の一例として、中部電力の研究資料から  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  の測定結果を表1.14に示す。もし日本を代表するバックグラウンド値として1967年は  $15_0\text{ppt}$ 、1978年は  $28_2\text{ppt}$  であったとすると、平均して年ごとに  $1_2\text{ppt}$  増加したことになる。これを我々の測定結果と比較してみると最近の  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  の増加率は低下しているようである。

図1.33には  $\text{N}_2\text{O}$  の高度分布の一例を示す。仙台空港からリヤジェット24Dを使用して採集した試料の分析値であるが、地表から下部成層圏までよく混合されていることが分かる。調布や八尾を空港として使用した場合にも、 $\text{N}_2\text{O}$  は地表から高度7~8kmまで高度別平均値にほとんど差がなく、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{CFCl}_3$  に比較して発生源が広く一様に分布していることがわかる。

$\text{N}_2\text{O}$  の年度ごとの平均値および標準偏差値を表1.15に示す。1979年度にはリヤジェット24Dを使用した飛行に、1980年度にはセスナ404を使用した1981年3月の飛行に試料が集中しているの、これを除いた残りの試料についても平均値および標準偏差値を示してある。さらに1978年に行った袋による試料採集および濃縮による分析の結果は、8試料に対して平均値が  $31_8\text{ppb}$ 、標準偏差値が  $1_9\text{ppb}$  であった。これらの結果および  $\text{N}_2\text{O}$  の測定誤差から考えて、この3年間  $\text{N}_2\text{O}$  の混合比はほぼ一定であったと考えられる。

比較のために、対流圏内の最近の測定結果を表1.16に列挙した。GC-ECD法による  $\text{N}_2\text{O}$  の測定値は大体  $0.31\sim 0.34\text{ppm}$  の間に収まっている。

発生源との関連で、低高度での  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CFCl}_3$  および  $\text{N}_2\text{O}$  の水平分布の一例を図1.34に示す。東京上空から伊豆七島方面へ南下するに従い、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  および  $\text{CFCl}_3$  の混合比は急に減少して対流圏のバックグラウンド値に近づくのに対し、 $\text{N}_2\text{O}$  はどこでもほぼ一定の値であった。 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  および  $\text{CFCl}_3$  の水平分布は風向・風速によってかなり変化する。

### 1.3.2 成層圏における $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CFCl}_3$ および $\text{N}_2\text{O}$ の分布

気球によって採集した試料の測定結果は表1.2~1.5にすでに示した。図1.35は  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  の高度分布である。成層圏における光分解のため、採集高度が高くなるにつれて混合比は急激に減少していることが分かる(第5章参照)。1978年の測定結果は少し大きく出ているが、これは試料をプラスチック袋に採集したせいかもしれない。1980年の試料にはバルブから汚染がありいい結果は得られなかった。1979年と1981年の結果を見る限り、顕著な経年変化は見出だされなかった。なお高度10km以下の所に斜線で示してあるのは、飛行機で採集した試料の測定値の範囲である。

図1.36は  $\text{CFCl}_3$  の高度分布であるが、 $\text{CFCl}_3$  は  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  より長波長側で光吸収係数が大きいいため高々度での減少率がより大きくなっている。 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  の場合と同じ理由で、1979年の高度分布しか得られなかった。

図1.37は  $\text{N}_2\text{O}$  の高度分布である。1980年(▲)の高度25kmあたりの2つの測定値は、ガスクロマトグラフ上に未知の大きなピークが重なってしまい、記録紙上の読み取り誤差を100%近く見込

まざるを得なかった。また高度 27km と 22km の大きな測定値は、容器回収後に加えた超高純度  $N_2$  の精製が不十分で  $N_2O$  が若干混入した可能性も考えられる。

比較のために、Ehhalt (1979) がまとめた  $CF_2Cl_2$  および  $CFCl_3$  の高度分布を 図1.38. a, b に、また Goldan 他 (1980) および Fabian 他 (1979) が測定した  $N_2O$  の高度分布を 図1.39. a, b に示す。我々の  $CF_2Cl_2$  の測定結果は、1978年の結果を除けば他の多くの測定例のバラツキの範囲内によく収まっていることが分かる。 $CFCl_3$  の測定結果は、No.1 と No.7、そのうち特に後者の結果が大きいように思われるが、それでも他の多くの測定例のバラツキの範囲内に収まっている。 $N_2O$  の測定結果も、他の測定例と大体一致しているが、すでに述べた 4 例は平均的な分布からのズレが目立つ、特に1980年の 22km における値は大きい。

成層圏における高度分布については、我々の観測が夏期に限られていることも含めて、第5章において一次元モデルと比較しながら議論する。

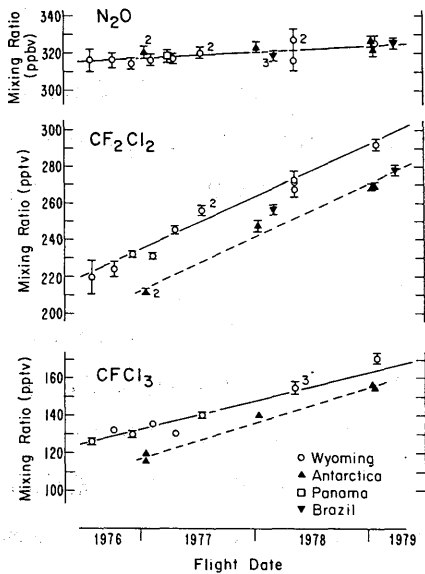


図 1.32 上部対流圏における  $CF_2Cl_2$ ,  $CFCl_3$  および  $N_2O$  の混合比の経年変化 (Goldan 他, 1980)  
直線は最小自乗法によって引いた増加傾向。ただし、 $CF_2Cl_2$  および  $CFCl_3$  については北半球(—), 南半球(---)に分けて引いてある。

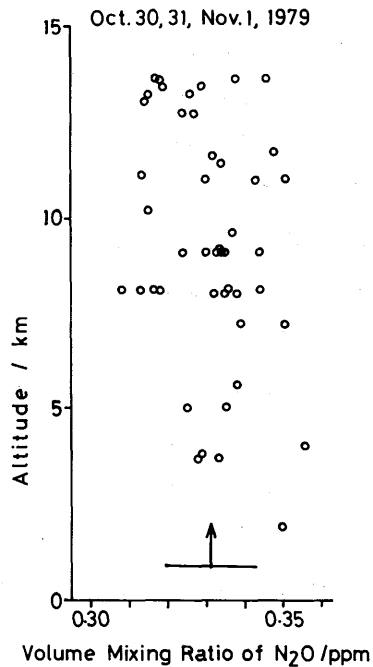


図 1.33 対流圏および下部成層圏における  $N_2O$  の高度分布  
1979年10月末から11月初めにかけてリヤジェット24 D で採集した試料の測定結果。矢印(↑)は全試料の平均値。横棒は測定誤差 (Muramatsu 他, 1982)。

表1.14 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> のバックグラウンド測定例 \*

(昭和42年5月29日捕集)

地 点	時 刻	検出濃度 (ppb)
六 番 町 変 電 所	10:05 ~ 10:25	0.14
	10:45 ~ 10:55	0.16
中 川 変 電 所	10:15 ~ 10:28	0.19
	10:45 ~ 10:58	0.15
昭 和 町 変 電 所	10:00 ~ 10:15	0.20
加 木 屋	10:10 ~ 10:20	0.17
	11:00 ~ 11:10	0.30

\* 中部電力 研究資料 第39号 P89 (1967)

これは名古屋周辺地域での測定値であって、すでにこの様なバックグラウンド値が測定される以上 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> は拡散実験のトレーサーには不適當であるとされている。

表 1.15 対流圏における N<sub>2</sub>O の体積混合比

年 度	採 集 期 間	高度範囲 (km)	試料数 <sup>☆</sup>	平均値 (ppb)	標準偏差 (ppb)
1978	1978-10 ~ 1979-3	0 <sup>☆☆</sup> - 7.4	90	31 <sub>0</sub>	1 <sub>4</sub>
1979	1979-10 ~ 1980-2 (1979-10, 11の試料を除く)	0.5 - 13.6	88	32 <sub>8</sub>	1 <sub>3</sub>
	1979-12 ~ 1980-2		42	32 <sub>4</sub>	1 <sub>4</sub>
1980	1980-12 ~ 1981-3 (1981-3の試料を除く)	1.0 - 9.3	45	32 <sub>8</sub>	1 <sub>2</sub>
	1980-12 ~ 1981-2	1.0 - 7.9	14	31 <sub>4</sub>	6

☆ ステンレススチールシリンダーに採集したもののみ

☆☆ 調布における1例

表 1.16 対流圏における N<sub>2</sub>O の測定例

	方法	体積混合比(ppb)	時期, 場所, 高度など
D. Pierotti 他 (1977)	GC-ECD	332 (9) <sup>*</sup> 328 (3) 330 (6)	1976-3, 北東太平洋 1976-6~9, Pullman 1976-6~7, New Zealand-Alaska 0.3~13.1 km
H. B. Singh 他 (1977)	GC-ECD	313.4 (17.8) 311.6 (18.2)	1976-4, 5, Los Angeles 1976-5, Yosemite
P. D. Goldan 他 (1978)	GC-ECD	322.2 (5.9)	1976-10~1977-4, Boulder
R. J. Cicerone 他 (1978)	GC-ECD	329.5 (3.3)	1976-8~1977-9, Ann Arbor
C. R. Roy (1979)	GC-ECD	338 (3) 335 (9)	1977-6~1978-5, Aspendale 1977, Australia, 0-12 km
花井 他 (1979)	GC-MS	250 (230-270) 210 (200-240)	1977-8-5, 6, 横浜 1977-8-19~25, 父島
平木 他 (1980)	GC-ECD	319 (11)	1980-3~7, 神戸
R. F. Weiss (1981)	GC <sup>**</sup>	300.2 (0.6) <sup>**</sup>	1976-9~1980-5, Mauna Loa

\* 標準偏差または範囲を示す。

\*\* 超音波検出器で CO<sub>2</sub> との比を求める。

☆ 0.26 ppb/yr で増加しているとした場合の, 1978-1-1 の値。

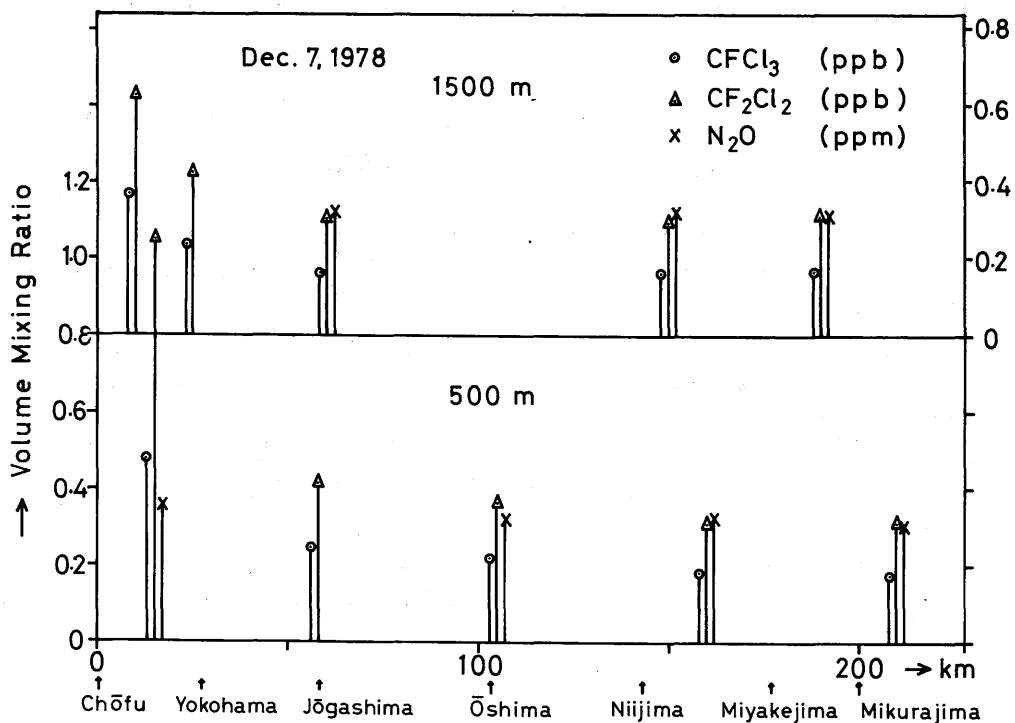


図 1.34 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O の水平分布の 1 例  
1978 年 12 月 7 日, 調布から高度 0.5 km で御蔵島の南  
まで行き, 高度 1.5 km に上昇して引き返した。



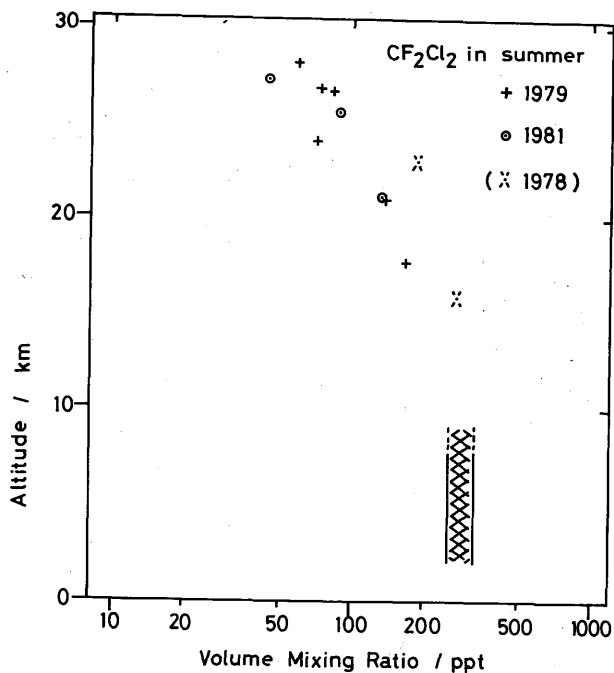


図 1.35 成層圏における CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の高度分布  
 \* ; マイラー袋に採集した試料。  
 ※ ; 飛行機で採集した試料の測定結果の範囲(図 1.36, 1.37 も同じ)。

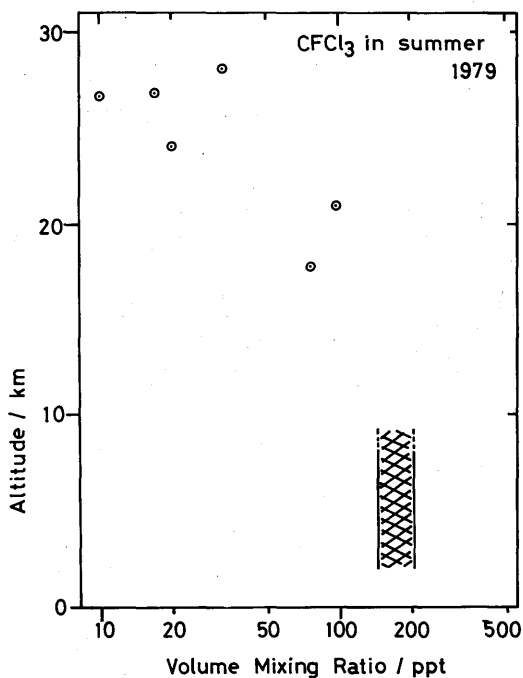


図 1.36 成層圏における CFC1<sub>3</sub> の高度分布

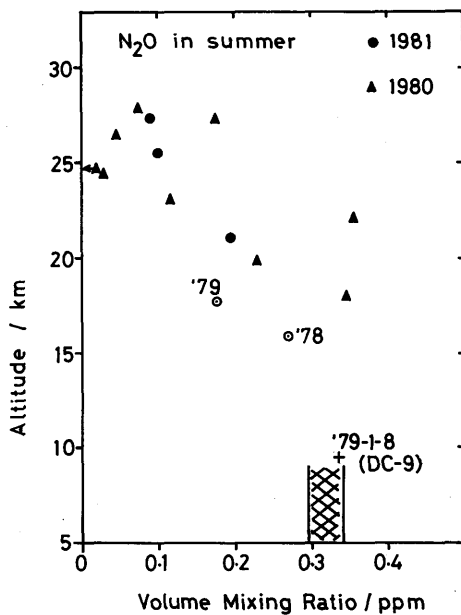
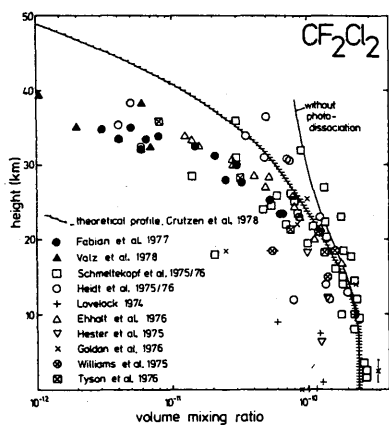
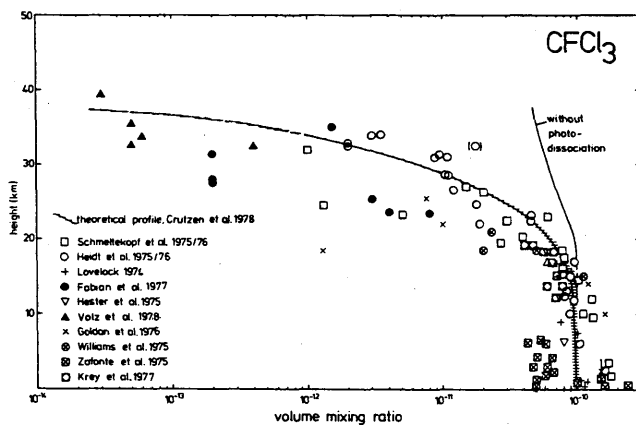


図 1.37 成層圏における  $N_2O$  の高度分布  
 1978 年は 1 試料(マイラー袋)。  
 1979 年も 1 試料。+; 福岡発羽田  
 行 DC-9 (TDA) の換気孔から  
 テドラーバックに採集した試料。

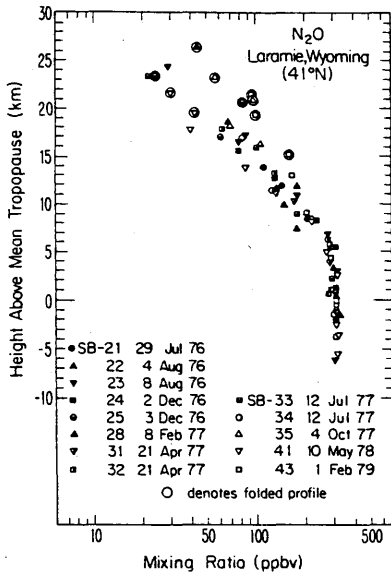


a)  $CF_2Cl_2$  の高度分布

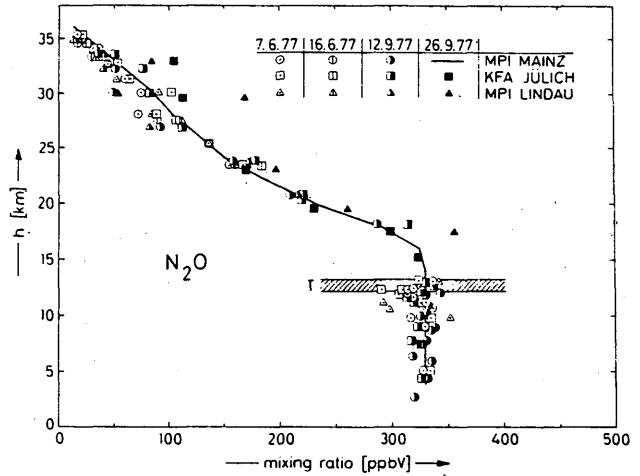


b)  $CFCl_3$  の高度分布  
 多くの場合  $CF_2Cl_2$  と同時に測定されている。

図 1.38 成層圏における  $CF_2Cl_2$  および  $CFCl_3$  の測定例 (Ehhalt, 1978)



a) Laramie (41°N)における高度分布 (Goldan 他, 1980) 高度は圏界面を基準にとつてある。



b) France 南部における高度分布 (Fabian 他, 1979)

図 1.39 成層圏における N<sub>2</sub>O の測定例

#### 1.4 まとめ

本章では、ガスクロマトグラフによる大気中の CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CFCl<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O の測定法を詳述し、測定結果を漏れなく記載した。

4年にわたる観測から、日本上空または少しく拡大して北半球中緯度地帯ではという条件付きで、おおよそ次のことが言えるのではないかと思う。

- 1 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CFCl<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O は対流圏では極めて均一に混合している。ただし、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> や CFCl<sub>3</sub> は完全な工業製品であつて、人口密集地の上空 2 ~ 3 km までは高い混合比が観測されることもある。
- 2 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> や CFCl<sub>3</sub> は、最近まで生産が急激に増加しており、対流圏内の混合比もまだ増加傾向にあると予想される。1978年度から1980年度にかけて CFCl<sub>3</sub> は約14%増加していることが分かった。また測定誤差の範囲内ではあるが、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> も4%程度増加しているようである。大気中の N<sub>2</sub>O も、窒素肥料の使用量が増加するにつれて増加するのではないかと予測されているが、明瞭な経年変化は見出だされなかった。
- 3 成層圏では、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CFCl<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O は、共に採集高度が増すとともに混合比が急激に減少していた。CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> より CFCl<sub>3</sub> の減少率が大きいことから、これが主に太陽紫外線による光化学分解によるものであることが分かる。第5章においては、他の測定例も含めてモデル計算(一次元モデル)との比較を試みる。

## 謝 辞

飛行機による試料採集に際し、共立航空撮影株式会社(以下 KK)、日本フライングサービス KK、エアロジェットリサーチ KK、昭和航空 KK の方々のご協力を載しました。特に昭和航空 KK の北原国治氏からは技術的に多くの助言を載しました。深く感謝します。

また「試料採集ゾンデ」の飛揚に際しては高層气象台に色々ご面倒をお掛けしました。特に竹内亘前課長、榎本盛泰課長を初め観測二課の方々には全面的なご協力を載き、深く感謝します。

最後に、比較測定用の試料を提供して下さった Oregon Graduate Center の R. A. Rasmussen 教授、および仲介の労を取って下さった日本フロンガス協会の高田定司に感謝します。

## 文 献

- Bortoli, M., and E. Pecchio, 1976, "Measurements of some halogenated compounds in air over europe", *Atmos. Environ.*, **10** 921.
- Cicerone, R.J., J.D. Shetter, D.H. Stedman, T.J. Kelly, and S.C. Liu, 1978, "Atmospheric N<sub>2</sub>O : Measurements to determine its sources, sinks, and variations", *J. Geophys. Res.*, **83** 3042.
- Cronn, D. R., R. A. Rasmussen, E. Robinson, A. E. Harsch, 1977, "Halogenated compound identification and measurement in the troposphere and lower stratosphere", *J. Geophys. Res.*, **82** 5935.
- Ehhalt, D. H., 1978, "In-situ measurements of stratospheric trace constituents" *Rev. Geophys. Space Phys.*, **16** 217.
- Fabian, P., R. Borchers, K. H. Weiler, U. Schmidt, A. Volz, D. H. Ehhalt, W. Seiler, and F. Müller, 1979, "Simultaneously measured vertical profiles of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, CFCl<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in the mid-latitude stratosphere and troposphere", *J. Geophys. Res.*, **84** 3149.
- Goldan, P. D., Y. A. Bush, F. C. Fehsenfeld, D. L. Albritton, P. J. Crutzen, A. L. Schmeltekopf, and E. E. Ferguson, 1978, "Tropospheric N<sub>2</sub>O mixing ratio measurements, *J. Geophys. Res.*, **83** 935.
- Goldan, P. D., W. C. Kuster, D. L. Albritton, and A. L. Schmeltekopf, 1980, "Stratospheric CFCl<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O height profile measurements at several latitudes", *J. Geophys. Res.*, **85** 413.
- Hirota, M. 1978, "Gas-chromatographic measurements of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in air using a molecular sieve trap", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51** 3075.
- Makide, Y., Y. Kanai, and T. Tominaga, 1980, "Background atmospheric concentrations of halogenated hydrocarbons in Japan", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53** 2681.

- Muramatsu, H., M. Hirota, and Y. Makino, 1982, "Gas-chromatographic measurements of dinitrogen oxide in air", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** 117.
- Pierotti, D., and R. A. Rasmussen, 1977, "The atmospheric distribution of nitrous oxide", *J. Geophys. Res.*, **82** 5823.
- Rasmussen, R. A., and M. A. K. Khalil, 1981, "Interlaboratory comparison of fluorocarbons-11, -12, methylchloroform and nitrous oxide measurements", *Atmos. Environ.*, **15** 1559.
- Robinson, E., R. A. Rasmussen, J. Kransec, D. Pierotti, and M. Jakubovic, 1977, "Halocarbon measurements in the alaskan troposphere and lower stratosphere", *Atmos. Environ.*, **11** 215.
- Roy, C. R., 1979, "Atmospheric nitrous oxide in the mid-latitudes of the southern hemisphere", *J. Geophys. Res.*, **84** 3711.
- Sandalls, F. J., and D. B. Hatton, 1977, "Measurements of atmospheric concentrations of trichlorofluoromethane, dichlorodifluoromethane and carbon tetrachloride by aircraft sampling over the british isles", *Atmos. Environ.*, **11** 321.
- Schmeltekopf, A. L., P. D. Goldan, W. J. Harrop, T. L. Thompson, D. L. Albritton, M. MacFarland, A. E. Sapp, and W. R. Henderson, 1976, "Balloon-borne stratospheric grab-sampling system", *Rev. Sci. Instrum.*, **47** 1479.
- Seiler, W., F. Müller, and H. Oeser, 1978, "Vertical distribution of chlorofluoromethanes in the upper troposphere and lower stratosphere", *Pure Appl. Geophys.*, **116** 554.
- Singh, H. B., L. S. Shigeishi, and A. Crawford, 1977, "Urban-nonurban relationships of halocarbons, SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O, and other atmospheric trace constituents", *Atmos. Environ.*, **11** 819.
- Weiss, R. F., 1981, "The temporal and spatial distribution of tropospheric nitrous oxide", *J. Geophys. Res.*, **86** 7185.
- Williams, W. J., J.J. Kusters, A. Goldman, and D. G. Murcay, 1976, "Measurements of stratospheric halocarbon distributions using infrared techniques", *Geophys. Res. Lett.*, **3** 379.
- 花井義道、加藤龍夫、荒井隆則、1979、"大気中亜酸化窒素の GC-MS による測定"、横浜国立大学環境科学研究センター紀要、5 35。
- 平木隆年、玉置元則、渡辺弘、1980、"都市大気中 N<sub>2</sub>O 濃度におよぼす自動車排ガスの影響"、兵庫県公害研究所研究報告、No.12、p1。
- 巻出義紘、金井豊、富永健、1981、"大気中のハロカーボン類の超微量分析"、日化、133。
- 田沢三郎、久保幸雄、熊崎脩、牧原正泰、山崎勇、1967、"ハロゲン化合物をトレーサ物質とする排ガス拡散測定手法に関する研究"、中部電力研究資料、No.39、p89。