106:601:306(南極;二酸化炭素;氷床コア;安定同位体)

# 5. 地球規模の二酸化炭素循環

- 南極観測から明らかになったこと-

青木周司\*

### 1. はじめに

地球温暖化問題が現実味を帯びてきた現在,その原 因となる大気中の温室効果気体に関する研究が精力的 に進められている.筆者が所属する東北大学でも国立 極地研究所と共同で極域におけるさまざまな温室効果 気体の研究観測が進められてきた.そのうち最も温暖 化への寄与が大きい二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)について,南極 観測によってこれまでに得られた研究成果の一端を紹 介する.

#### 2. 昭和基地における大気中の二酸化炭素濃度変化

南極域は北半球に集中した人為的な CO₂放出源か ら遠く離れており、さらに陸上植生もほとんど見られ ないことから、精度の高い観測を維持することによっ て地球規模のCO2循環の年々変動についての情報が 得られることが期待されている。このような目的を実 現するために、1984年に昭和基地で系統的な CO,濃度 の連続観測が開始され、それ以降、現在に至るまでほ ぼ欠測なく観測が継続されている(Tanaka et al., 1987; Nakazawa et al., 1991a; Aoki et al., 1992). 昭和基地で観測される CO2濃度は通常は極めて安定 しているが、発電棟のディーゼルエンジンの排気など ローカルな基地活動に起因した大気汚染の影響で濃度 が不規則に高くなる現象が時おり見られる。観測で得 られるデータは膨大なため、このような汚染源の影響 を除去するために統計的な手法が用いられている。こ の手法により除かれるデータは全体の4%程度に過ぎ ないことから、昭和基地は CO2のバックグラウンド測 定に極めて適している場所であると言える、このよう にして得られた同基地における日平均 CO₂濃度の変 化を第1図に示す。この図から CO₂濃度の変化が主に



季節変化成分と経年変化成分から成っていることがわ かる.

CO<sub>2</sub>濃度の季節変化に注目すると、濃度の極小は2 月から3月にかけて、極大は9月から10月にかけて現 れており、平均振幅は1.2 ppmv である、濃度の極小が 南半球の夏から秋にかけて,極大が春に出現しており, その位相だけから考えれば南極で観測された季節変化 が南半球の陸上植物活動に起因しているものと推定す ることが最も自然である、しかし、オーストラリア・ タスマニア島の Cape Grim など南半球中緯度にある 観測ステーションで観測された CO2濃度の季節変化 振幅が1ppmv 弱しかないことから、南極域では季節 変化振幅を拡大させる何らかの要因が働いているもの と推定される、これまでの航空機を用いた観測から、 北半球の大きな CO2濃度の季節変化が、位相の遅れを 伴いながら対流圏上部を通って少なくともオーストラ リア上空まで伝わっていることが明らかにされている (Nakazawa et al., 1991b). これがさらに位相の遅れ を伴って南極域の地表まで伝わっている可能性が考え られる.

昭和基地で観測された CO2濃度の経年変化は、一般

"天気"50.8.

<sup>\*</sup> 東北大学大学院理学研究科,

aoki@mail.cc.tohoku.ac.jp

<sup>© 2003</sup> 日本気象学会

的に知られているように増加の一途をたどっており, 1984年には年平均値が342.7 ppmv であったが,2000 年には366.8 ppmv に達している.従って,過去16年間 に大気中の  $CO_2$ 濃度は24.1 ppmv 増加しており,平均 年増加率は1.5 ppmv yr<sup>-1</sup>であった.経年変化を詳細に 見ると濃度増加は一定ではなく,年々変動しているこ とが分かる.具体的には1987-1988年,1994年および 1997~1998年にかけて濃度増加が大きくなっている. これらの時期にはちょうどエルニーニョ現象が発生し ており,しかも1997~1998年にはその規模が今世紀最 大であり,濃度増加も最も大きくなっている.また, 1991年6月に発生したフィリピンのピナツボ火山の大 噴火に関連して,1992年から1993年には全球規模で一 時的に寒冷化が引き起こされ,それに同期して  $CO_2$ 濃 度増加が著しく抑えられたことも分かる.

CO<sub>2</sub>濃度の経年増加を引き起こす主要因は化石燃料 の大量消費や大規模な森林破壊にあるが、このような 人間活動によって放出された CO<sub>2</sub>のうち大気に残留 するのは約半分で、残りは海洋や陸上生物圏に吸収さ れている.エルニーニョ現象や火山噴火に同期した濃 度増加率のふらつきは、人間活動に伴う CO<sub>2</sub>放出量の 変動では説明できず、大気一海洋および大気一陸上生 物圏の CO<sub>2</sub>交換量の変動を反映していると考えられ ている.このような地球規模の自然現象に対して陸上 生物圏や海洋がどのような応答をして CO<sub>2</sub>の放出や 吸収を変化させるのかを明らかにすることは、地球規 模における CO<sub>2</sub>循環を定量化するうえで非常に重要 なことである.

そのような目的を達成するために、東北大学では CO2濃度と同時に CO2に含まれる炭素の安定同位体比 (δ<sup>13</sup>C)を測定し解析することにより、大気-海洋およ び大気一陸上生物圏のCO2交換を分離して評価する 研究も進めている (Nakazawa et al., 1997; Morimoto et al., 2000). その解析の詳細は省略するが、 エルニーニョ現象に伴って海洋はむしろ大気の CO, 吸収を強化する働きがあり、陸上生物圏は逆に大量の CO₂を大気に放出することが明らかになった。エル ニーニョ時には熱帯海洋の湧昇が止まるため、この領 域での海洋から大気への CO₂放出が抑えられる結果, 海洋全体としての CO2の吸収が強化されるものと推 定される。また、エルニーニョに伴って干ばつや集中 豪雨などの異常気象現象が世界各地で起こるため、陸 上生物圏については光合成活動が抑えられる結果、大 気への CO<sub>2</sub>放出が大きくなるものと推定される ピナ

ツボ火山噴火後の寒冷期には、海洋はほとんど変化が なく、陸上生物圏が $CO_2$ を大気から大量に吸収するこ とが明らかになった。これは、陸上植物の呼吸活動が 気温に非常に敏感で、気温が高いほど活発になり、低 いほど不活発になるのに対して、光合成活動はあまり 気温によらないことから、寒冷期に陸上植物が相対的 に多くの $CO_2$ を大気から吸収したものと推定される。

## 3. 氷床コアから推定した過去の二酸化炭素濃度変 動

大気中の CO<sub>2</sub>が増加すれば気候が温暖化すること は疑う余地のないことであるが、自然界における CO<sub>2</sub> の放出源や吸収源が気候変動の影響を受けて変化する ことや、気候変動のメカニズムに複雑なフィードバッ ク機構が働くことなどのため、将来どの程度温暖化が 進むかを正確に予測することはそう簡単な問題ではな い、もし、過去の気候変動と大気中の CO<sub>2</sub>濃度の変動 がどのような関連を持っていたのかを明らかにするこ とができれば、このような研究を進めるうえでたいへ ん有力な情報となるであろう。このために、古い時代 の大気を何らかの手段で入手し、現代の最先端の分析 手法を用いて過去の CO<sub>2</sub>濃度の変動を高い精度で調 べることはできないであろうか。

南極大陸やグリーンランドには膨大な氷床が堆積し ているが、これらの氷床は降雪が降り積もり、積雪の 重さによる圧力を受けながら雪粒が圧縮され、固結し て氷となったものである.このような成因を反映して、 氷床には過去の空気が含まれており、深いほど年代が 古くなることが知られている.しかも、空気は純粋な 氷によって閉ざされているため、ほとんど変質を受け ずに長期間保存されている.このため、氷床は過去の 大気を直接入手できる理想的な貯蔵庫であると言うこ とができる.ただし、氷床コア中に含まれる空気量は 微々たるものであり、空気を抽出する過程でさまざま な問題が起こるため、過去の大気組成の変動を正しく 再現できるようになったのはごく最近のことである.

第2図に氷床コアから再現された過去250年間の CO2濃度の変動を示す(Nakazawa et al., 1993).分析に用いた氷床コアは、南極大陸沿岸部のH15地点で 日本の南極観測隊により掘削されたものである。南極 大陸沿岸部は積雪涵養量が大きいため、H15コアから は時間分解能の高いデータが得られる反面、あまり遠 い過去までは遡れない。逆に、南極大陸内陸深奥部で は積雪涵養量が極端に小さいため、そこで得られたコ



第2図 南極大陸沿岸部のH15地点で掘削され た氷床コアから得られた過去250年間の CO2濃度変動(白丸).+印はKeelingら により南極点で1957年から実施されてい る大気中のCO2濃度連続観測の結果を 示す.

アからは時間分解能は低いが、同じ深度で比較した場 合、はるかに遠い過去まで遡れるデータが得られる. まず、この図の1950年から1965年に注目すると、氷床 コアから得られた CO2濃度と大気の直接観測データ が大変良く合っていることがわかるであろう.このこ とから、氷床コアによって得られたデータが過去の大 気を極めて良く再現していることが証明された.

大気中の  $CO_2$ 濃度は1760年以前には280 ppmv だっ たが、1800年初頭の産業革命以後少しずつ上昇しはじ め、1900年以降は年とともに増加率が大きくなり、1990 年には350 ppmv を超すまでになったことが図から明 確にわかる。したがって、 $CO_2$ 濃度は過去250年間に70 ppmv 以上増加したことになる。

南極のみずほ基地で日本隊により掘削された氷床コ アを解析することにより、今から約9000年前以降19世 紀初頭までの間、CO₂濃度は280±15 ppmv で安定して いたことも明らかにすることができた.したがって、 近年の大幅な濃度増加は人間活動による石炭や石油な どの化石燃料消費や森林破壊が主な原因になっている ことは確実である.

第2図に見られる1800年付近の一時的な濃度増加 は、当時の化石燃料消費量では全く説明できないこと から、耕地開墾に伴う森林破壊の影響が現れた可能性 がある.あるいは、この年代は比較的気温が高い状態 が続いた時期に相当していることから、この濃度上昇 が気温変動に伴う地球規模の炭素循環の変動を表して いる可能性もある.

さらに過去に遡ると大気中の CO₂濃度はどのよう



な変動をしてきたのであろうか。南極内陸部のいくつ かある氷床頂上のひとつに設営されたドームふじ基地 で、日本隊により掘削された氷床コアから求められた 過去32万年にわたるCO2濃度変動を第3図に示す (Kawamura et al., 2003). この図で注目すべきこと は、大気中の CO。濃度変動が氷期・間氷期といった大 規模な気候変動にたいへん良く対応していたという事 実である。図の下半分には気温の指標として用いられ る氷の酸素同位体比( $\delta^{18}$ O)が示されている。 $\delta^{18}$ Oは、 暖かい時期には値が高くなり、寒い時期には値が低く なる。したがって、この指標から過去の氷期と間氷期 を識別することができる。すなわち現代から約1万年 前まではホロシンと呼ばれる間氷期に相当しており, 約1万年前から11万年前がウルム氷期と呼ばれる氷河 期となっている。さらにその前にも約1万年続く間氷 期と約10万年続く氷期が交互に出現している. CO₂濃 度は、間氷期には270~300 ppmv と比較的高く、氷期 には200~260 ppmv と比較的低い濃度範囲で変動し ており、氷期と間氷期の間の濃度差は80 ppmv 以上に も達している。CO2濃度は氷期中の気温変動にも良く 対応して変化している。すなわち、氷期中の気温は寒 暖を繰り返しながら全体的に寒冷化が進行するような 変化をしており、CO2濃度もそれにほぼ同期して低く なったり高くなったりを繰り返しながら次第に低下 し、最も低い濃度は氷期の終わり頃の最寒期に出現し ている。ただし、気温が上昇する時期と CO₂濃度が増 加する時期は極めて良く対応しているが、気温が低下 する時期に対して CO2濃度が減少する時期はある程 度の遅れが伴っている。しかしながら、温室効果気体 である CO<sub>2</sub>が氷期・間氷期の気候変動に重要な役割を

"天気"50.8.

612

28

演じてきたことは確実であ る.

ミランコビッチが説いた ように、氷期・間氷期サイ クルは地球の自転・公転軌 道要素の長期変動が地球の 各緯度に降りそそぐ太陽放 射量を変化させることに よって引き起こされるもの と考えられている.その説 からは気候変動の周期性は たいへん良く説明できるも のの、大幅な気温変動が説 明できず、長い間大きな問 題として研究者を悩ませて きた.氷床コア解析によっ



54図 成層圏における CO₂濃度, CO₂の炭素同位体比(δ¹³C)および酸素同位体比(δ¹³C)の鉛直分布. ダイヤモンドは1997年5月30日に日本の三陸上空で,白丸は1997年3月18日スウェーデンのキルナで,黒丸は1998年1月3日に南極昭和基地上空で観測されたものである.

て,氷期・間氷期サイクルに同期した CO2濃度変動が 気温変動を拡大させる役割を担っているという事実が 明らかになり,この問題解決の糸口が開かれたのであ る.ただし,氷期と間氷期における全球平均気温の差 は5℃程度と見積もられているが,そのうち純粋に CO2のみによる温室効果は0.6℃程度にしかならない ので,それだけで問題が解決したわけではない.地球 の気候の複雑なフィードバックメカニズムや CO2以 外の温室効果気体がさらに気温変動を拡大させたもの と考えられている.

一方,このような気候変動に同期した CO2濃度変動 がなぜ起こるのかについてはまだ良くわかっていな い.この問題を解明するためには,気候変動に伴う CO2の発生源や吸収源強度の変動を知る必要がある. 我々のこれまでの研究から,CO2濃度と CO2に含まれ る炭素同位体を同時に解析すると CO2の発生源や吸 収源に関する情報が得られることが明らかになった. このため,氷床コアから抽出した空気の CO2に含まれ る炭素同位体に関する研究も進めている.

# 大気球を用いて観測した成層圏における二酸化 炭素の分布と変動

CO<sub>2</sub>は対流圏や成層圏では安定な気体であり、しか も放出源や吸収源が地表に存在するために、成層圏で の CO<sub>2</sub>の変動は対流圏からの空気の流入によって支 配されている。このため CO<sub>2</sub>は成層圏における大気輸 送のトレーサーとしても重要な気体である。このよう な観点から、東北大学では宇宙科学研究所と共同で大 気球を用いた成層圏における CO₂観測を日本の三陸 上空で1985年から継続的に行っている(Nakazawa et al., 1995). さらに1997年には国立環境研究所と共同で スウェーデンのキルナにて, 1998年には国立極地研究 所と共同で南極の昭和基地にて同様の観測を実施した (青木ほか, 2000;青木ほか, 1999; Aoki et al., 2003).

第4図に1997年5月30日に三陸で、1997年3月18日 にキルナで、さらに1998年1月3日に昭和基地で得ら れた  $CO_2$ 濃度、 $CO_2$ の炭素同位体比( $\delta^{13}C$ )および  $CO_2$ の酸素同位体比( $\delta^{18}O$ )の温位に対する分布を示す. 観測が行われた時期は、三陸では成層圏の風系が冬か ら夏に切り替わる過渡期に相当しており、キルナでは 冬期であり、しかも大気試料はすべて極渦内にて採取 された。昭和基地では夏期であり、極渦が崩壊し高緯 度と中緯度の空気が混じり合った状態の大気試料が採 取された。なお、各観測時の圏界面の温位は、三陸、 キルナおよび昭和基地上空でそれぞれ、398 K、314 K、 317 K であった.

CO<sub>2</sub>濃度分布はいずれも, 圏界面付近が最も高く なっており, 両極域ではそこから温位400 K まで, 三陸 では温位550 K までは高さと共に低下し, それより高 い高度でほぼ一定となる分布を示している. このよう な分布は, 基本的には対流圏での CO<sub>2</sub>濃度の経年的な 増加の影響が成層圏にも及ぶことによって形成されて いる. 対流圏から成層圏への空気の主な流入経路は赤 道域と亜熱帯ジェットに伴う圏界面ギャップがある. 我々の航空機観測によれば, 北半球の中緯度から高緯 度にかけて観測された成層圏最下層での CO<sub>2</sub>濃度の

2003年8月

29

613

季節変化の位相が、対流圏最上層での位相に比べて約 半年遅れていることを見出している(Nakazawa et al., 1991b). このことから、対流圏から成層圏への空 気流入の主要経路は赤道域であることが分かる. さら に得られた CO<sub>2</sub>濃度分布から、成層圏では赤道域から 極域への空気の流れが下層ほど速いことが明らかに なった.また、温位550 K以上の高度では濃度の鉛直勾 配がほとんど見られず、観測された濃度の場所による 違いは後述するような濃度の経年変化を考慮すればほ ぼ解消するため、CO<sub>2</sub>濃度は成層圏中層では全球的に 均一になっていることも明らかになった.

614

成層圏における CO<sub>2</sub>の o<sup>13</sup>C は、いずれの地点でも 高度とともに値が増加する傾向を示している。
圏界面 から温位600Kまでは場所による違いは小さいが、そ れ以上の高度では増加傾向がキルナで最も大きく、次 いで三陸となり、最も小さいのは昭和基地である。対 流圏では  $\delta^{13}$ C と CO<sub>2</sub>濃度との間にきれいな負相関が 成立することが知られており、両者の経年変化成分に ついては-0.02‰ppmv<sup>-1</sup>という関係が成り立ってい る。両極域では400 K 以下, 三陸では550 K 以下の下部 成層圏では両者の間に全く同様の関係が成立すること から、この高度領域では対流圏の影響が直接及んでい ることが分かる。一方、それ以上の高度では濃度が一 定にも係わらず δ<sup>13</sup>C は高度と共に高くなっている。 成層圏での重力分離効果や、メタンから生成される CO₂が δ¹³C に及ぼす影響を考えた場合には, 観測とは 逆に高さと共に ♂<sup>13</sup>C が低下しなければならないこと から、この原因は今のところ不明である、本研究では 成層圏における CO<sub>2</sub>の S<sup>17</sup>O と S<sup>18</sup>O の同位体分別が 等しいとしたが(非質量依存酸素同位体異常:Δδ18  $O = \Delta \delta^{17}O$ ),もしこれが高度と共に変化していると仮 定すれば、分布の説明は可能である、

成層圏における  $CO_2 o \delta^{18}O$ は、いずれの地点でも 高さと共に非常に大きな濃縮が観測された. このよう な現象は Gamo *et al.* (1989) によって初めて指摘さ れたものであり、成層圏におけるオゾンと  $CO_2$ 間に引 き起こされる同位体的に重い酸素の交換反応によるも のであると推定されている(Yung *et al.*, 1991).  $\delta^{18}O$ は圏界面では3地点とも0‰で、そこから温位550 K まではほぼ似たような増加傾向を示し、2.5-3.5‰に達 する. その高度より上になると、キルナでは11‰まで 増加し、昭和基地ではほぼ一定値となっており、三陸 ではそれらの中間的な値となっている. このような  $\delta^{18}O$ の異なった分布は、それぞれの地点におけるオゾ



第5図 成層圏中層(圏界面から高度5kmから 15km)におけるCO2濃度の平均値. 黒丸 は日本の三陸上空,白丸はスウェーデン のキルナ上空,△は南極昭和基地上空で 観測されたものである.また,ダイヤモ ンドは,日本上空の対流圏最上部(8km 圏界面)で航空機により観測された年平 均CO2濃度である.

ン分布の違いと力学的な過程の違いを反映しているの ではないかと推定される.

上述のとおり成層圏最下部を除けば CO₂濃度はほ ぼ一様になっている。この領域の濃度を観測毎に単純 平均することにより、成層圏における CO2の経年変化 を求めた.その結果を第5図に示す.観測によって求 められた1985年から2000年までの三陸上空における平 均濃度増加率は1.4 ppmv yr<sup>-1</sup>であった. この図には, 我々の航空機観測によって得られた日本上空における 対流圏最上部(8km-圏界面)の年平均CO。濃度も示 されており,同じ期間の濃度増加率は1.5 ppmv yr-1と なっている、両者の増加率が良く合っていることから, 対流圏でのCO。濃度の経年変化が成層圏に伝播して いることがわかる。両者の濃度差は4~8 ppmv と年に よって変動があるが、平均すると5.9 ppmv であった. この差と経年増加率から、対流圏上部の濃度変化が成 層圏の等濃度層に伝わるのに4から5年かかることが 明らかになった。さらに、ピナツボアノマリーと呼ば れる1991年から1992年にかけて起きた対流圏における 濃度増加の一時的な停滞が、同じ時間差を経て成層圏 にも忠実に伝わっていることもこの図から明らかであ る.

さらに、この図にはキルナおよび昭和基地で得られ た等濃度層の平均値も示されている.これらの観測値 は三陸で得られた観測値の長期トレンド上にほぼ添っ ていることが分かる.このことから、成層圏中層にお

"天気"50.8.

ける CO<sub>2</sub>濃度の空間的な差は非常に小さく,全球規模 での混合が進んでいることが明らかになった.

#### 参考文献

- 青木周司,中澤高清,本田秀之,矢島信之,町田敏暢, 菅原 敏,川村賢二,吉村 悟,巻出義紘,白井知子, 2000:スカンジナビア北部の成層圏における温室効果 気体の鉛直分布,宇宙科学研究所報告,40,55-66.
- 青木周司,橋田 元,町田敏暢,岡野章一,山内 恭, 森本真司,本田秀之,並木道義,矢島信之,中澤高清, 1999:南極昭和基地における大気球を用いた成層圏大 気のクライオジェニックサンプリング実験[II]一打ち 上げおよび回収オペレーションー,宇宙科学研究所報 告**39**,87-106.
- Aoki, S., T. Nakazawa, T. Machida, S. Sugawara, S. Morimoto, G. Hashida, T. Yamanouchi, K. Kawamura and H. Honda, 2003 : Carbon Dioxide Variations in the Stratosphere Over Japan, Scandinavia and Antarctic, Tellus, 55B, 178-186.
- Aoki, S., T. Nakazawa, S. Murayama, M. Fukabori, T. Yamanouchi, H. Murayama, M. Shiobara, S. Kawaguchi and M. Tanaka, 1992 : Atmospheric carbon dioxide measurements at Syowa Station, Antarctica, 1984-1988, Polar Meteolo. Glaciol., 5, 66-75.
- Gamo, T., M. Tsutsumi, H. Sakai, T. Nakazawa, M. Tanaka, H. Honda, H. Kubo and T. Itoh, 1989: Carbon and oxygen isotopic ratios of carbon dioxide a stratospheric profile over Japan, Tellus **41B**, 127-133.
- Kawamura, K., T. Nakazawa, S. Aoki, H. Nakata, S. Sugawara and O. Watanabe, 2003 : Variation of the CO<sub>2</sub> concentration for the past 320,000 years deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica, Tellus, in press.
- Morimoto, S., T. Nakazawa, K. Higuchi and S. Aoki, 2000 : Latitudinal distribution of atmospheric  $CO_2$ sources and sinks inferred by  $\delta^{13}C$  measurements from 1985 to 1991, J. Geophys. Res., **105**, 24315–

24326.

- Nakazawa, T., S. Morimoto, S. Aoki and M. Tanaka, 1997 : Temporal and spatial variations of the carbon isotopic ratio of atmospheric carbon dioxide in the western Pacific region, J. Geophys. Res., **102**, 1271-1285.
- Nakazawa, T., T. Machida, S. Sugawara, S. Murayama, S. Morimoto, G. Hashida, H. Honda and T. Itoh, 1995 : Measurements of the stratospheric carbon dioxide concentration over Japan using a balloon-borne cryogenic sampler, Geophys. Res. Lette. 22, 1229–1232.
- Nakazawa, T., T. Machida, M. Tanaka, Y. Fujii, S. Aoki and O. Watanabe, 1993 : Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations and carbon isotopic ratios for the last 250 years deduced from an Antarctic ice core, H15, Abstract of 4th International Carbon Dioxide Conference, Carqueiranne, France, 193–196.
- Nakazawa, T., S. Aoki, S. Murayama, M. Fukabori, T. Yamanouchi, H. Murayama, M. Shiobara, G. Hashida, S. Kawaguchi and M. Tanaka, 1991a : The concentration of atmospheric carbon dioxide at the Japanese Antarctic Station, Syowa, Tellus 43B, 126-135.
- Nakazawa, T., K. Miyashita, S. Aoki and M. Tanaka, 1991b : Temporal and spatial variations of upper tropospheric and lower stratospheric carbon dioxide, Tellus **43B**, 106-117.
- Tanaka, M., T. Nakazawa, M. Shiobara, H. Ohshima, S. Aoki, S. Kawaguchi, T. Yamanouchi, Y. Makino and H. Murayama, 1987 : Variations of atmospheric carbon dioxide concentration at Syowa Station (69°00'S, 39°35'E), Antarctica, Tellus **39B**, 72-79.
- Yung, Y. L., W. B. DeMore and J. P. Pinto, 1991: Isotope exchange between carbon dioxide and ozone via O (<sup>1</sup>D) in the stratosphere, Geophys., Res., Lette. **18**, 13–16.