

A-1 オゾン層の時間的・空間的変動の動態解明に関する研究
(3) 航空機搭載赤外分光計によるオゾン層破壊関連物質の挙動に関する研究

研究代表者 気象研究所 牧野 行雄

気象庁 気象研究所

物理気象研究部

第三研究室 牧野 行雄・忠鉢 繁・佐々木 徹
堤 之智

第四研究室 青木 忠生・深堀 正志・青木 輝夫

気象衛星観測システム研究部

第三研究室 内野 修・永井 智広・藤本 敏文

研究期間 平成元～4年度合計予算額 121、405千円

[要旨] 近年の人間活動によって放出されたハロカーボン類の成層圏オゾンへの影響を正しく評価する数理モデルを構築するためには、その基礎となる各種のデータが必要である。とりわけ塩素酸化物(ClO_x)のリザボア成分である塩化水素(HCl)は太陽光の赤外分光法により検出が可能でありその挙動の解明は重要である。本研究は、航空機上からの赤外遠隔測定法により成層圏微量化合物の日本上空における緯度分布を明らかにすること、ハロカーボン類の赤外吸収係数の実験室での精密測定を主な目的とした。

太陽光の赤外分光より成層圏HCl全量を求めるために、航空機搭載型で高分解能のフーリエ変換型赤外分光装置(最高分解能0.02cm⁻¹)を整備し、地上及び航空機実験ののち航空機からの太陽光スペクトルの取得ができた。平成3年の航空機実験では高分解能の測定は困難であったが、太陽追尾装置の改良、機械的振動の除去などに取り組んだ。平成4年2月及び12月に行った航空機実験において、波数域2,800-3,000cm⁻¹(波長3.3~3.6μm)の太陽光スペクトルからHClの吸収線が捉えられた。

平成4年12月の実験では、北海道から沖縄の上空約5kmより太陽光スペクトルを取得し、得られたスペクトルについて等価吸収幅を求めた。この結果、日本上空の低緯度から高緯度へゆくほどHCl鉛直カラム全量が増加していることがわかった。この測定と同時期の札幌、つくば、鹿児島、那覇のオゾン全量観測値は平年値を示しており、この測定は日本上空成層圏に化学的異常のない状態での値を示すものと考えられる。

一方、フロン11、12の10μm付近の強い吸収帯は温暖化ポテンシャルの評価等に重要であるが、これまでに報告された値には、まだ10%以上の不確かさが残っている。このため温度依存性を解明する目的で低温セルを製作し実験を行った。従来値に比べ良い精度(約2%)の値が得られた。温暖化指数(GWP)の値を改善するものと期待される。

[キーワード] オゾン層、塩化水素、赤外分光装置(FTIR)、航空機観測

1. 序

近年の人間活動によるハロカーボン（フロン、ハロン）等、人工物質の大気中への放出は、オゾン層を破壊し、地表に到達する紫外線量を増やし、人間の健康、生物、生態系及び人類に有用な物質に悪影響を及ぼすほか、オゾンの濃度分布を変えるとともに、それら自身の温室効果によって地表付近の温暖化と成層圏の低温化をもたらし、気象、気候を変動させることが懸念されている。本研究は、オゾン層の光化学過程に関連して、その実態解明を行うことを目的とする。

2. 研究目的

成層圏オゾン層 2 次元光化学モデルの計算によれば、中緯度成層圏の塩素系大気成分のなかで塩化水素(HCl)が最大の量を占めており、オゾン破壊に直接関与する塩素酸化物は塩化水素の数分の1となっている。一方、南極オゾンホールが発生メカニズムについては、極成層圏雲(PSC)の関与した不均一相反応の重要性が指摘されている。南極成層圏では極夜の低温下で生成される極成層圏雲表面でのクロールナイトレイト(ClONO_2)と塩化水素(HCl)の不均一相反応により HNO_3 がエアロゾルに取り込まれ、もう一つの生成物より供給される ClO_x がオゾン破壊するためである。オゾントレンドパネルなどの結果によれば、北半球でも高緯度におけるオゾン全量の変化にこの種のメカニズムが関与している可能性が指摘されており、これらの動向は重要である。一方、日本付近はオゾン全量の南北勾配が大きく、大気力学的変動によるオゾン全量変動が大きい。このため、オゾンそのものの変動に併せて成層圏化合物の緯度分布を調べ光化学過程の役割を明確にする必要がある。

塩化水素やクロールナイトレイトなどのリザボア成分は、成層圏にピークを持っており、対流圏では量がきわめて少ないので、赤外分光法による全気柱量の測定により成層圏での挙動を把握可能である。本研究では、航空機による成層圏化合物の緯度分布測定法の確立と日本上空の実態把握を目的とする。

3. 研究方法

成層圏内の光化学過程によって生成される塩素化合物等のリザボアの動態解明を行う方法として、本研究では遠隔測定法を採用し、太陽赤外光を光源にその大気透過率スペクトル測定を行う。高分解能赤外分光装置により航空機上や地上で得られた太陽赤外スペクトルを解析し、その中に含まれる大気分子による吸収量から、成層圏の微量成分の濃度、時間・空間変化を調べる。しかし、微量である場合、一般に吸収が弱く他の吸収線と区別するため高分解能でノイズが少ないことが必要である。

赤外分光装置として、1台で赤外波長域の多くを測定しうるフーリエ変換型赤外干渉分光光度計(F T I R)を採用した。成層圏の微量成分を観測する場合、大気下層に大量に存在する二酸化炭素や水蒸気の吸収線の影響を少なくし測定対象物質の信号を相対的に大きくするため、航空機に測定装置を搭載し上空から太陽天頂角の大きい時を選んで測定した。また、他の妨害物質の吸収線と区別するため高分解である必要がある。本研究で用いる装置は、最高分解能が 0.02cm^{-1} で各々の回転吸収帯の分離が可能である。

一方、フロン11,12は $10\mu\text{m}$ 付近に強い吸収帯を持ち地球温暖化に関わる微量気体であり、地球温暖化ポテンシャルの評価をはじめ地球温暖化の将来予測にその正確な分光学的特性の知識が要

求されている。これまでに報告されたフロンの吸収帯強度の値には、未だ10%以上の不確かさが残っている。このためフロン11,12の吸収帯強度を求めるため、低温セルを製作し実験を行った。

4. 実験結果

(1) 成層圏HClの測定

平成2年度までに、航空機搭載型高分解能赤外分光装置(BOMEM社モデルDA2)の整備、地上および航空機上の動作テスト等を行い、平成3年度に最高分解能 0.02cm^{-1} による太陽光スペクトルの取得に成功し、成層圏の塩素化合物であるHClによる吸収線の存在を確認することができた。

1回目の本格的な航空機実験は1991年(平成3年)秋に実施し、大阪の八尾空港を起点に紀伊水道・大阪湾～室戸岬沖の空域で太陽光測定を試みた。使用機はフェアチャイルド・スウェリンジェンSA226-AT(マリーンIV;昭和航空KK所有)で、地上4.8kmから5.6kmの高度において機体左側に太陽を見ながら測定した。素通しの窓を使用したため機内圧はかかっておらず、観測者は酸素マスクを使用した。赤外分光装置の機体搭載にあたっては、エンジン等の機械的振動が重大な影響を与えることが予想され、これを避けるための防振対策を検討した。分解能 1.0cm^{-1} においてはほぼ良好なものが得られた。しかし、最高分解能 0.02cm^{-1} に設定した場合、16回のスキャンを行うのに約16分以上の時間を必要とし、この間に機体の動揺が避けられず正常なスペクトルを得ることは困難であることが分かった。

2回目の実験では、赤外分光装置と太陽追尾装置の機体への取り付け等防振構造を再検討したほか赤外分光装置そのもののS/N比の改善をはかり、1回のスキャンでスペクトルが得られるようにした。この結果、分解能 0.02cm^{-1} の正常な太陽光スペクトルが得られるようになった。航空機実験は1992年(平成4年)2月9日～14日に、瀬戸内海上空及び東経140度線に沿う硫黄島～北海道に至る間で実施した。地上4.8kmから5.4kmの一定高度で飛行中に太陽光の赤外分光測定を行い、数地点で良好なスペクトルが得られた。

3回目の航空機実験は1992年(平成4年)12月に、旭川から石垣島にいたるコースで行った。実験を行ったコースを図1に示す。使用機は同じくフェアチャイルド・スウェリンジェンSA226-AT(マリーンIV)で、地上約5kmの高度から機体左側に太陽を見ながら測定した。素通しの窓を使用した。太陽追尾装置を応答の敏感なものに換えた。スキャンを5回重ね、S/N比の向上したスペクトルが得られるようになった。図2に、地上約5kmの一定高度で飛行中に太陽光の赤外分光測定を行い、得られたスペクトルのうち良好なスペクトルについて解析した結果(等価吸収幅)を示す。これは、1992年12月16日～22日に行ったものである。測定時刻は、大体、午前中に限られている。図で示した等価吸収幅は観測した時の太陽天頂角をもとに鉛直方向のHCl全量を表すように変換したものである。この結果、高緯度でHCl全量が増加していることがわかる。

(2) 吸収係数の測定

スペクトルの測定にはBOMEM-MB155を用いた。検知器にはDTGSを用いスペクトル分解を 1cm^{-1} に設定した。吸収帯強度の温度依存性を調べるために、 -160°C から 50°C まで温度可変な吸収セルを製作した。吸収セルの光路長は8.92cmと5.75cmであり、窓板にはZnSeまたはKRS-5を用いた。光路長の異なるセルとして、光路長10.06cmと5.26cmのガラスセル(窓板KBr)も使用した。圧力計測には、MKSバラトロン122A(フルスケール1000torr)を用い、セル内部の温度計測には銅-コンス

タンタン熱電対を使用した。実験中のセル温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ であった。フロン11,12は窒素との濃度の異なった2種類の混合気体（高千穂化学工業製）を用い、混合比はそれぞれ1.01%, 2.98%と1.04%, 3.14%であった。

スペクトルのSN比は約100-200であったが、吸収スペクトルから吸光度を求め、その吸収帯内での波数積分量Bを算出した。すなわち、

$$B = \int_{\text{band}} \ln(I_0/I) d\nu。$$

吸収帯強度 S_v とB値との関係は、吸収物質量をuとすると $S_v = B/u$ である。

今回得られたフロン11,12の吸収帯強度の結果を他の文献値と比較したものを表1に示した。

5. 考察

図2より、低緯度にくらべ高緯度ではHCl全量が増加していることが推定される。成層圏光化学に関連する成分は、酸素(O_x)系、窒素酸化物(NO_x)系、水素酸化物(HO_x)塩素酸化物(ClO_x)系があるが、それぞれのreservoirとしての O_3 、HCl、 HNO_3 などは光解離の弱い高緯度に増加傾向を示すという光化学理論の一般的結論を支持している。この観測が行われた時期の日本上空（札幌、つくば、鹿児島、那覇）のオゾン層の状況について示したものを図3に示す。右側の縦線は平年値（12月の月平均値）である。○印でかこんだデータが航空機実験を行った日のもので、これからオゾン層は平年値に近い状況であったことがわかる。すなわちここで得られたHClの緯度分布は日本上空の平均的なオゾン層状態の場合の分布を代表するものと考えられる。一方、同年2月の実験から比較的S/N比の良いスペクトルについて得られた結果を示すと図4のようになる。低緯度では図1の結果とほとんど同じ値が得られたが、高緯度側で大きく減少している部分がある。この時、高緯度側でオゾン全量の値は平年値にくらべ低くHClとオゾンの全量は正相関をもつことが分かった。この結果からは、最近、札幌など日本北部でみられるオゾン全量の減少が直接光化学過程によって生じているものとはいえず、オゾンの少ない空気塊の流入によることでも説明が可能である。今後、さらにHClと同じくハロカーボン類から成層圏に供給されているフッ素化合物であるフッ化水素(HF)や HNO_3 などの関連成分の測定が必要である。

フロン11,12の吸収帯強度についての実験室内測定結果は、従来値と比較して、全体に近い値が得られたが、フロン11についてはVaranasi & Ko (1977)、Nanes et al. (1980)らよりも、Kagann et al. (1983)及びVaranasi & Chudamani (1988)の結果に近く、フロン12については ν_3 は大きめに、 ν_1 は小さめとなった。実験条件の違いもあるが、従来にくらべセル等を改良した結果、約2%の精度で求められたと考えられる。

6. まとめ

航空機上からの赤外リモートセンシングによる成層圏HCl全量測定法の開発と観測を実施した。その結果、HCl吸収線(0-1振動回転線; R1)の取得に成功し、日本上空のHCl等価幅が得られた。それらの数値は 0.5cm^{-1} から 1.7cm^{-1} の間であった。

フロン11,12の吸収帯強度について実験室内で測定を行った。従来値と比較し、より高精度の

測定値が得られた。

7. 本研究によって得られた成果

本研究によって、成層圏オゾン層に関連する化学成分の航空機測定手法の基礎が確立された。これにより成層圏を中心とするHCl全量の観測が可能となる。成層圏オゾン層の研究は、今後多種類の観測資料によって展開される必要があり、NDSC(the Network for the Detection of Stratospheric Change)の推進等に寄与できるものと期待される。

従来のフロンガス(11及び12)の吸収帯強度から求められた温暖化指数(GWP)は約10%の誤差がみこまれているが、ここで得られた数値はこれらの値を改善するものと期待される。

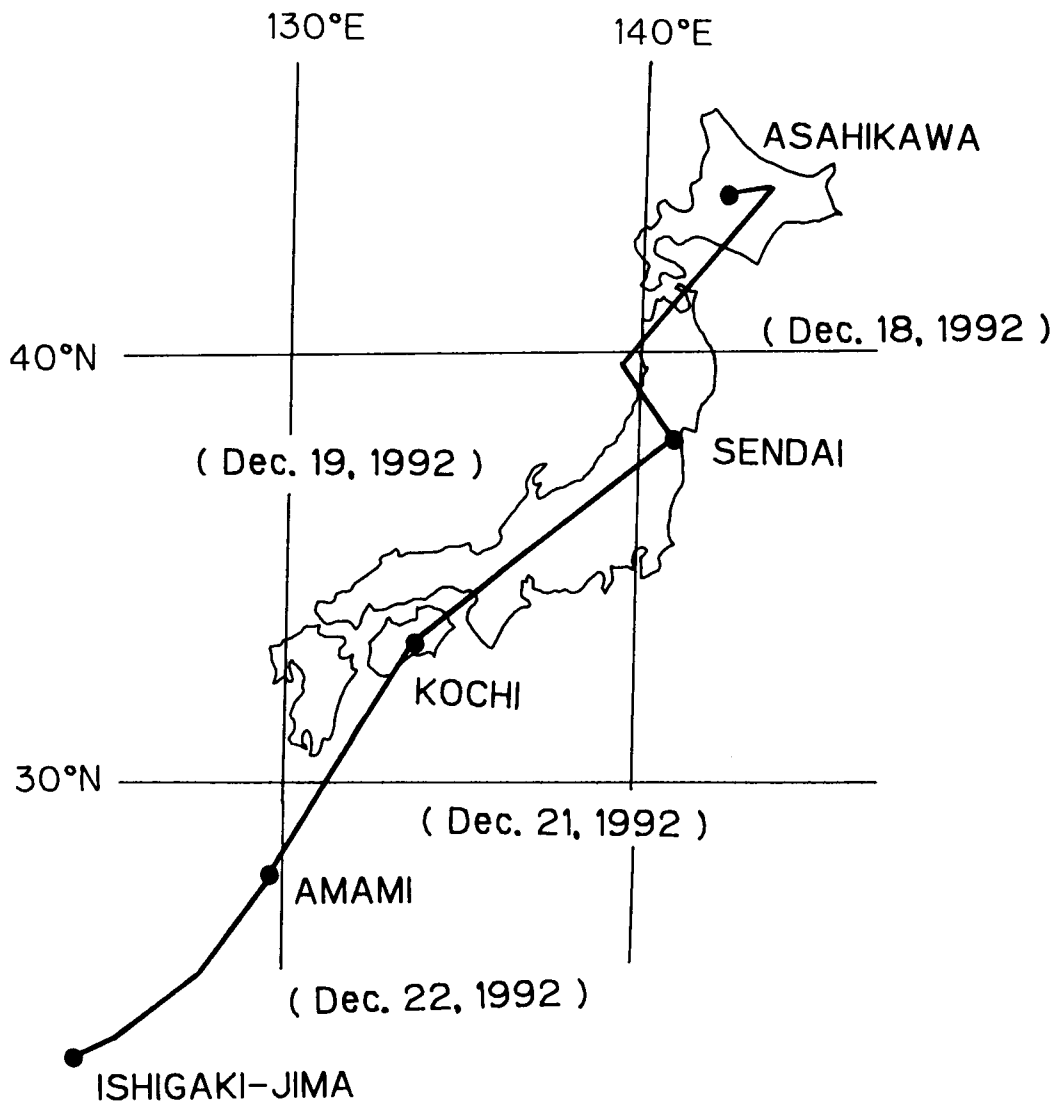


図1；平成4年12月に行った航空機実験の飛行コース。

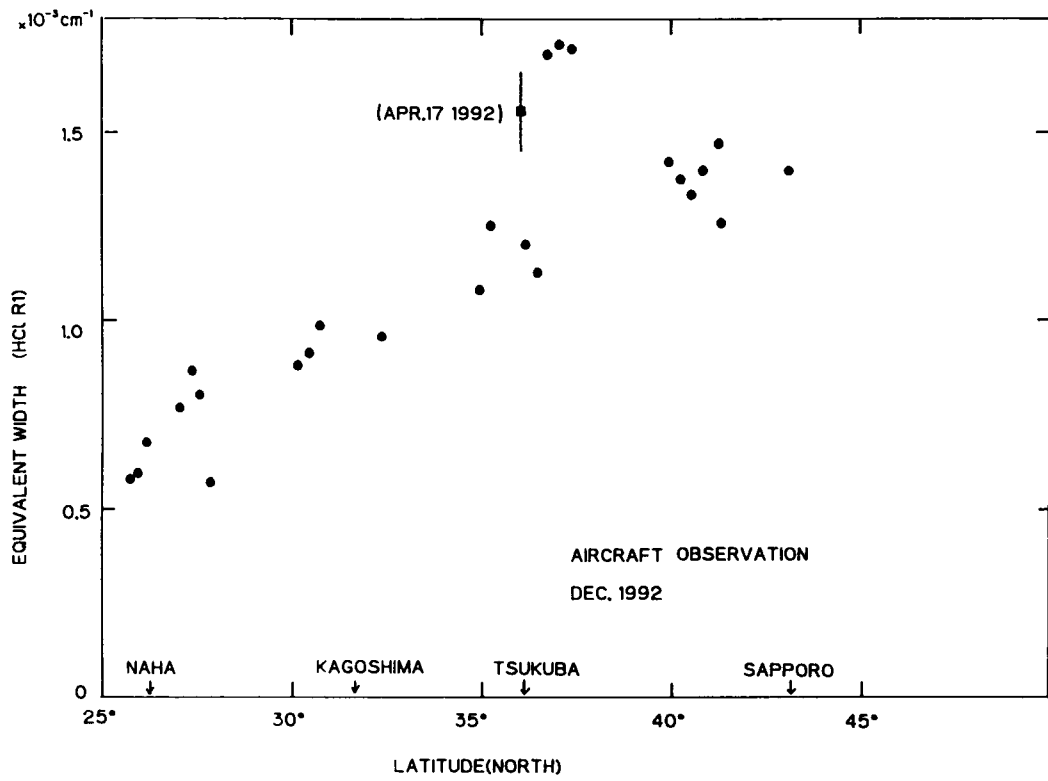


図2 ; 地上約5 kmの一定高度で飛行中に得られた太陽光の赤外分光測定結果。

HCl吸収線(0-1振動回転吸収線R1)の等価幅(単位は 10^{-3} cm^{-1})。
December, 1992

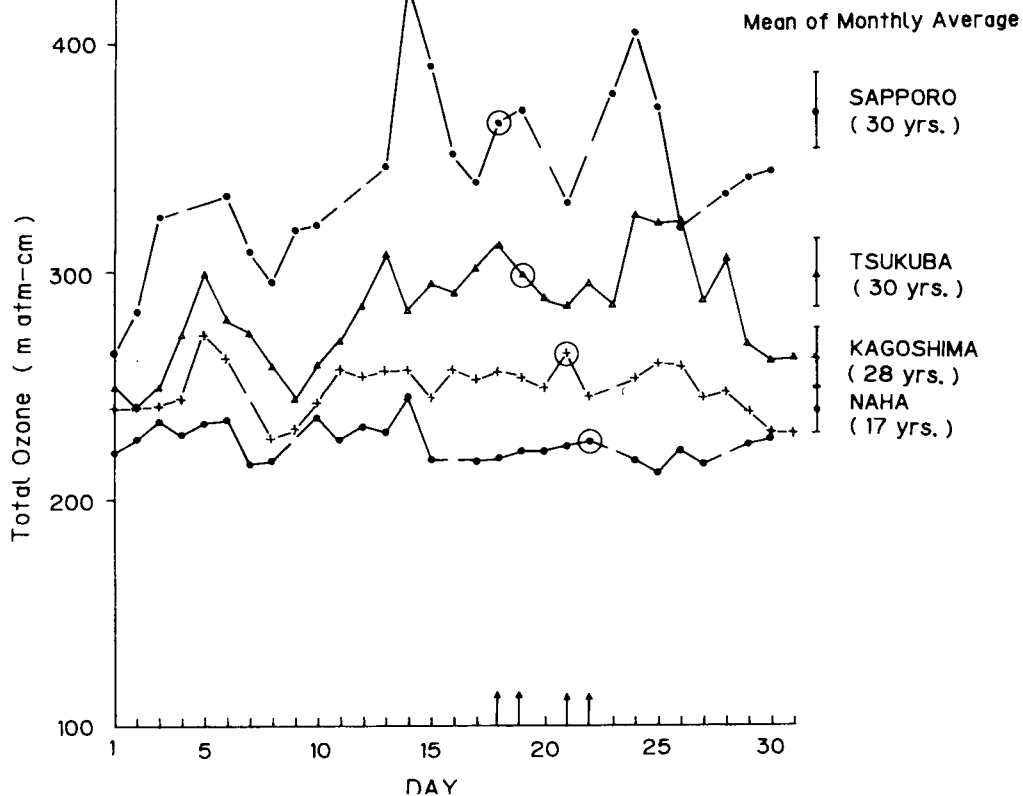


図3 ; 図1の実験を行った月(1992年12月)の札幌、つくば、鹿児島、那覇のオゾン全量値の変化。右側の縦線はそれぞれの観測所の平年値を示す。

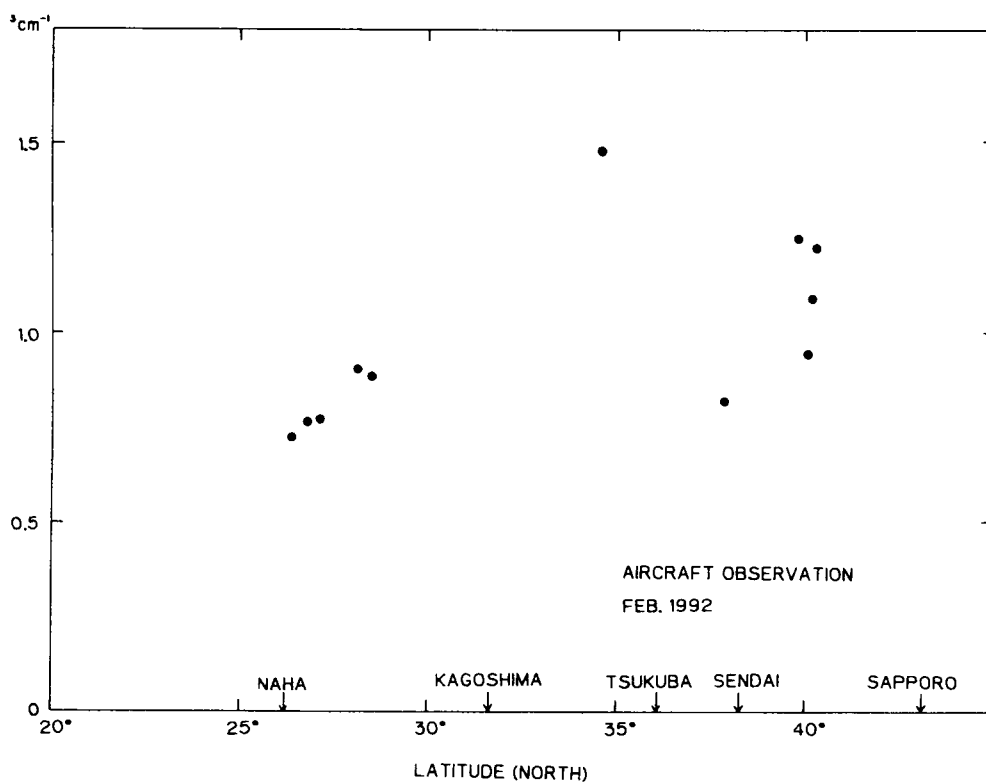


図4 ; 平成4年(1992年)2月のHCl実験結果。HClの吸収線等価幅(図2と同じ)。

表1 ; フロン11,12の
吸収帯強度測定値

Absolute Band Strengths at 296K($\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$)						
Molecule-	Band	V&K	N	K	V&C	Present Study
CFC11	ν_4	1557	1589	1828	1741	1776
	ν_1	644	595	679	680	682
CFC12	ν_8+	1320		1446	1440	1477
	$\nu_3+\nu_9$					
	ν_1	1151		1141	1144	1126
	ν_6	728		777	726	767

国際共同研究等の状況；NDSC（成層圏の変化観測網）FTIRグループに参加している。

研究発表の状況；

牧野・忠鉢・佐々木・堤、高分解能FTIRによる大気微量成分の観測、日本気象学会春季大会
講演予稿集（1992年5月、東京）

深堀・青木・青木、フロン11,12の吸収帯強度の測定、同上

牧野・忠鉢・佐々木・堤、赤外分光測定による成層圏HClの観測、日本気象学会秋季大会講演
予稿集（1992年10月、札幌）。