

A-1 オゾン層変動の総合的観測及び解析に関する研究

(2) 航空機搭載赤外分光計によるオゾン層観測手法の開発と評価に関する研究

研究代表者 気象研究所物理気象研究部第三研究室 牧野 行雄

運輸省 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・広田 道夫(併任)
	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
地球化学研究部	第二研究室	土器屋由紀子(併任)

平成5～7年度合計予算額 112、105千円  
(平成7年度予算額 30、030千円)

[要旨] 成層圏オゾン層内の塩化水素(HCl)及びフッ化水素(HF)等を航空機上より遠隔測定するための手法の確立・評価、さらにこれら微量成分の挙動解明を行うための実験観測を行った。平成5年度及び7年度に、北海道より沖縄にいたる日本上空で赤外用窓材を通した航空機測定実験を行い、定量可能な太陽スペクトルを取得した。この結果、HClとHF全量は高緯度へ行くほど増加する傾向が確認された。また短時間で2つの波数域を高精度に測定するために分光装置の改造を行った。スペクトル解析のため、最小自乗法による吸収線合成方法を開発した。一方、自由対流圏のHClのバックグラウンド濃度について化学的手法により測定する試みを行った。その結果、7～8月に富士山頂において平均で体積混合比0.09ppbvの値が得られた。

[キーワード] 赤外分光測定、航空機実験、オゾン層化学、塩化水素、フッ化水素

1. 序

これまで南極で顕著であったオゾン層の破壊は、北極から中緯度にかけても観測され、ほぼ全球的にオゾン全量の減少傾向が確認されている。この状況を受けて、「モントリオール議定書締約国会議」では、フロン等オゾン層破壊物質全廃の早期実施等が決められた。オゾン層の国際的な観測・監視に関しては、従来からの定常的な全球オゾン観測網(GO3OS)に加え、衛星観測の高度化や北極オゾン層観測、NDSC(成層圏変化の検出網)等の研究観測網の構築が進行中であり、アジア・西太平洋域においてわが国の果たす役割は大きい。特に、最近数年間、日本北部を中心に冬から春にかけてオゾン全量の減少が顕著であり、これらの原因究明のためにオゾン層化学成分の測定が急務となっている。

2. 研究目的

人工起源のフロンガスは化学的に安定なため大気中での寿命が数10年から100年を超え、

放出されたあと成層圏に達し、成層圏上部を中心に太陽光により光分解し塩素(Cl)を放出する。オゾン層を破壊する塩素酸化物(ClO<sub>x</sub>)は、これらの塩素を供給源としている。一方、塩化水素(HCl)はこれらClO<sub>x</sub>の貯蔵庫の役割をもち、成層圏の不均一反応に深く関わる等、その動向はフロンガスの影響を評価するうえで極めて重要である。このため、本研究では、オゾン層光化学に関与するハロゲン化合物等の赤外分光法による観測手法の開発と評価を行うことを目的とする。これにより、オゾン層の日本上空の南北における質的相違を解明する。

### 3. 研究方法

本研究では、日本上空を航空機で縦断的に観測し、太陽光赤外分光法による塩化水素(HCl)およびフッ化水素(HF)等の測定実験を行う。成層圏の物理・化学的条件の測定にはゾンデやロケットによる現場における直接測定の方法と光・電波等を利用した遠隔測定法があるが、ここでは後者の方法で太陽赤外光を光源として大気中の微量成分による吸収スペクトル測定法を採用する。航空機の使用は、短時間で広域の測定が出来ることに加え、地球大気の下層に多い水蒸気と二酸化炭素による赤外吸収の影響を軽減させうる利点がある。しかし、一方、エンジン等の機械的振動や機体の動揺によるプラットフォームの不安定性、周囲気圧の低さなどの課題を抱えている。

一方、赤外分光遠隔測定法で成層圏微量成分の測定を行う場合、対流圏の微量成分の寄与の見積りが不可欠となる。高分解能の吸収線測定により対流圏成分の分離が可能であるが、直接的な化学的手法による対流圏バックグラウンドHCl測定も試みる。また、オゾン層そのものの観測にはオゾンライダーによる測定が有効であり地上からの観測を行う。

### 4. 実験結果

平成5年度～7年度において、それまで使用してきたフーリエ変換型赤外分光装置(BOMEM社、航空機搭載型モデルDA2後にDA5)の改造・試験および航空機観測法の改良・観測を中心とした実験を行った。航空機観測においては、エンジンの機械的振動の影響の除去、運航中の機体の傾き角の変動に伴う太陽追尾の動作確認が重要な課題であった。また、機内与圧状態での観測を行うために適当な赤外窓材を必要とした。これらの試験と観測のため、平成5年12月および平成7年1～2月、平成8年2月の3期間にわたり実際に航空機を用いた測定実験を実施した。また、対流圏のバックグラウンド塩化水素濃度をみるため、富士山頂においてバルクサンプリング法により含浸フィルター上に捕集されたHCl量をイオンクロマトグラフ分析で測定した。

#### (1) 航空機観測実験

全部で3期に分けて航空機実験を行った。第1回目は平成5年(1993年)12月16日より大阪・八尾空港を離陸し旭川へ移動し、同17日に旭川～仙台、同18日に仙台～高知、同19日に高知～奄美、同20日に奄美～渡嘉敷上空～奄美～八尾に至る空路で観測実験を行った。飛行経路を図1に示す。

2回目は平成7年(1995年)1月26日より大阪・八尾空港を基地として赤外分光装置の航空機への搭載、赤外観測用窓材の取り付け試験を行い、続いて同28日に女満別へ移動し、同29日から2月1日にかけて南下中に午前中を中心に太陽光測定実験を行った。全般に天候に恵まれないこともあったが、太陽光の分光器への導入がうまくゆかず赤外分光観測はできなかった。こ

のため実験では、機体の振動影響調査、太陽追尾装置の調整、大気オゾンの測定を中心とした。飛行経路は旭川を女満別に替えた以外は前年度とほぼ同じである。

3回目は平成8年(1996年)2月7日に大阪・八尾空港より仙台を経由して女満別へ移動し、総合観測の一環として北海道を中心に成層圏HCl, HFの観測を行った。2月8日、女満別より青森付近上空までの往復飛行、2月10日に女満別～仙台、2月11日に女満別～青森県沖上空の往復飛行、2月12日に女満別～仙台、2月13日に仙台～八尾の間で太陽光赤外分光観測を実施した。飛行経路を図2に示す。

これらの観測実験に使用した航空機は、いずれもフェアチャイルド・スウェリッジンSA226-AT型機(マリンIV、機体番号JA8828:昭和航空(株)所有)で、実験機材は赤外分光装置、太陽自動追尾装置、赤外透過窓の赤外分光測定関連機器の他に大気オゾン測定装置、試料空気採集用器具等を搭載した。機体の位置はGPS装置で測定したものをを用いた。

航空機上から太陽赤外光の高分解能分光測定を行うための条件として、容積、重量、電力が許容範囲であることのほか、①干渉計その他の動作中にエンジン等の機械的振動が影響しない、②機体の変位に対して干渉計への太陽光入射角が一定、③気圧の変化による装置への影響がないことなどがあげられる。機内を与圧状態に維持して実験が可能となるように、平成5年度に初めて赤外用の窓を使用した。太陽追尾センサーは太陽光可視部を利用しているため、材料として硫化亜鉛(ZnS)を用いた。これによる可視部から赤外部(約 $10\mu\text{m}$ )までの透過率は約50%であった。しかし、実験の結果、得られた太陽光スペクトルの分解能は以前の結果に比べやや劣化した。次いで平成6、7年度には、より長波長側まで赤外透過性のあるセレン化亜鉛(ZnSe)を用いたが、可視部の透過率が低く太陽追尾が不十分で太陽スペクトルの取得は困難であった。このため、太陽追尾センサーの電気的感度を上げ、機械的部分の再調整を行い追尾を可能とした。実際の測定では、分光装置の直前に狭帯域フィルターを用いてHCl(吸収線中心波数 $2926\text{cm}^{-1}$ )及びHF(吸収線中心波数 $4038\text{cm}^{-1}$ )に適した波数域を選択した。

## (2) 赤外スペクトルの解析

これまでに取得した太陽光赤外スペクトルから、各種微量成分量の導出を行うために吸収線スペクトルのcurve fittingのソフト開発を行った。ここでは簡単な1層モデルを仮定し、吸収線は気圧効果(分子衝突)によるLorentz型の広がり、気温効果(ドップラー効果)によるGaussian型との組み合わせによるVoigt型吸収を想定している。これら2つの半値幅は最小自乗法でそれぞれ決定される。この結果の例を図3に示すが、観測値とよく合うことが確認できた。この方法でベースラインの決定を行い吸収の等価幅(弱吸収では近似的にHCl等の鉛直積算量に比例する)を求めることが可能となった。一方、これまで実施した航空機観測によるスペクトルからHCl(中心波数 $2925.8\text{cm}^{-1}$ )について比較的S/N比の良好なものを選択し、それらのLorentz幅、Doppler幅を求めてみると、結果はそれぞれ $0.001\text{--}0.01\text{cm}^{-1}$ 、 $0.01\text{--}0.02\text{cm}^{-1}$ に分布した。これらから気圧効果(Lorentz幅)としては $10\text{--}100\text{hPa}$ に相当する。一方、Doppler幅を単純に気温効果としてみると、 $180\text{--}280\text{K}$ で $0.002\text{--}0.003\text{cm}^{-1}$ に相当し、得られた値は現実大気と矛盾することになる。この原因として、航空機搭載用の分光装置の分解能は約 $0.01\text{cm}^{-1}$ であることから装置関数によるスペクトルの平滑化が生じたものと考えられる。

### (3) 成層圏HClおよびHFの分布

得られた太陽光スペクトルのうち塩化水素(HCl)およびフッ化水素(HF)の鉛直気柱積算分子数に比例する吸収線の等価幅を計算した結果、HClとHFの両方とも、これまで行った測定結果とほぼ同じ結果が得られたことが分かった。図4にHClの鉛直全量に相当する等価吸収幅の緯度分布を、同じく図5にHFの等価吸収幅の緯度分布を示した。図で+印は1996年2月に行った観測結果である。これらより日本上空では成層圏塩素及びフッ素の貯蔵物質であるHClとHFが高緯度により多く存在していることが判明した。また、平成8年2月の観測から、冬から春の時期の北海道上空において、HCl全量およびHF全量はともに大きな日々変動を持つことが分かった。

### (4) 大気オゾン観測結果

飛行の間に外気を機内に導入し、機内のオゾン計で濃度の測定を行った。1993年12月の場合、全体的に濃度は極めて安定で体積混合比が40-50ppbv前後であったが、北海道北部に中心をもつ低気圧から延びる前線上を飛行中に、41°N-42°N付近で130ppbvに達する高濃度を測定した。このような高濃度は通常、成層圏起源の大気中にみられるもので、この時、典型的なtropopause foldingに遭遇したものと考えられる。この日の午前9時の高層解析から渦位(ポテンシャルボルティシティ)を計算した。東経140°線に沿う渦位の子午面断面図から40°N-45°Nにおいて成層圏から空気塊が沈降し対流圏の500hPaへかけて浸入しているのが明瞭で、典型的なtropopause foldingに遭遇したことが確認された。一方、この現象は短時間でかつ対流圏に入ると水平に数kmの極く薄い層となるため通常のトラジェクトリー解析では十分な表現ができなかった。対流圏オゾンの挙動を考える場合に興味深い例であった。1996年2月の場合、一部を除き、40-60ppbvで安定していたが、部分的に80ppbvに達する場所もあった。

### (5) 分光装置の改造

これまでは分光装置の検出部は1光束用でインジウム・アンチモン(InSb; 波数 $1,800\text{cm}^{-1}$ 以上に感度を有する)及びテルル化水銀・カドミウム(MCT; 波数 $1,800\text{cm}^{-1}$ 以下で高感度)のサンドウィッチ状検出器を使用していたが、結果的にMCT検出器は信号/雑音比が悪いなどのため使用できなかった。またInSb検出器も測定対象をHClとHFに切り換えるたびにフィルター交換を行う必要があり、機上においての時間の損失が大きかった。このため、分光装置の改造を試みた。改造は、従来の1光束から検出部を2光束方式とし、ダイクロイックミラーにより分割した光束をMCT検出器とInSb検出器へ入射させ同時に使用することを可能とした。また、InSb検出器側はHClとHF用のフィルター交換を自動的に行えるようにしたが、分光器の直前で可視光を遮蔽する必要があり、ゲルマニウムフィルターを用いた。光学系の改造に伴い制御・計算処理部も改造が必要となったが、計算機の高性能化により従来よりも小型・軽量化が可能となった。

### (6) HClの化学的分析手法の開発

1993年7月27日～8月2日に富士山頂において大気中のHCl等の微量気体の化学分析を行った。方法は含浸濾紙法とイオンクロマトグラフィーを組み合わせで行った。大気中HCl濃度の検出限界値は、大気吸引量 $4.8\text{m}^3$ (例 20リットル/minで4時間の大气吸引)、気温 $25^\circ\text{C}$ として算出した場合、

0.03ppbvであった。富士山頂では、測定期間中、大気HCl濃度は0.1ppbv以下の低い濃度であった。平均値は $3.99 \pm 1.65 \text{ nmol/m}^3$ であった。1994年夏の場合もほぼ同じ結果であった。1994年7月26日～30日に富士山頂において大気中のHCl等の微量気体の化学分析を行った。大気HCl濃度の平均値は前年と同じ値であった。

## 5. 考 察

機内与圧のまま航空機上からの赤外遠隔測定を行うことに成功できた。特に、InSb検出器を用いた2～4  $\mu\text{m}$ 域において良好なスペクトルを得ることが可能であることを確認した。これによって成層圏HClとHF全量の定量が可能である。しかし、10  $\mu\text{m}$ より長波長側には硝酸( $\text{HNO}_3$ )など他の重要な化学成分の吸収帯があり、赤外窓材としてより長波長まで透過率の高いセレン化亜鉛(ZnSe)の使用を可能としたが、信号対雑音比がまだ十分ではないことが分かった。将来、MCT検出器系統の感度を大幅に改善する必要がある。また、スペクトル全体をより歪の少ないものが得られるよう、より一層の安定な動作を追求した。その結果、太陽自動追尾の方式についても改良を試み、解析に耐えうるスペクトルが得られることが分かった。また、光学系の事前の調整が重要であった。

等価吸収線幅の測定から、日本上空における塩化水素(HCl)とフッ化水素(HF)というオゾン層光化学の重要成分の航空機からの赤外分光リモートセンシングの基礎的な問題点はクリアできたと考えられる。吸収スペクトルに最小自乗法によるcurve fittingを行ったがその結果、Gaussian成分が丁度分解能と同じくらいであった。これは大気気温によるものとは考えられず、装置のスリット関数と考えると理解できる。今後はスリット関数の正確な推定とこれを組み込んだ解析法の開発を行う必要がある。さらに、現実に生起するオゾン変動を調べるため、航空機からだけでなく地上観測からの長期連続観測が重要である。

この一連の観測結果から、日本上空で初めてHCl及びHF全量の連続的緯度分布が得られたが、これらは高緯度へ行くほど増加し、オゾン全量と同様な振る舞いをしていることが分かった。これらについては光化学過程よりは輸送過程による変動が大きく効いていることが分かった。

富士山頂の化学分析の結果から、対流圏のバックグラウンド濃度として0.09ppbv前後の値が得られたが、2年にわたってほぼ同じ値が得られたことから夏期の日本上空の代表値の一つといえる。

## 6. まとめ

成層圏オゾン層内の塩化水素(HCl)及びフッ化水素(HF)等を航空機上より遠隔測定するための手法の確立・評価、さらにこれら微量成分の挙動解明を行うための実験観測を行った。赤外用窓材を通して測定実験を行い、定量可能な太陽スペクトルを取得した。その結果、高緯度ほどHCl全量、HF全量が増加することが確認された。そのほか成層圏の遠隔測定の際に障害となる自由対流圏内のHClバックグラウンド濃度について化学的手法により測定する試みを行った。

## 7. 本研究から得られた成果

欧米ではこれまで米国のグループ(NCAR, NASA)によってのみ成功していた航空機上からの高分解能赤外分光測定技術を我が国でも確立することができた。本研究の一連の観測によって日本上

空の成層圏HCl、HFの連続的な緯度分布が得られたが、これらの値は、今後オゾン層光化学過程の研究において基礎資料として利用されうる。

[国際協同研究計画等の状況]

国際的なオゾン層の高度技術観測網であるNDSC（成層圏変動観測網）の赤外分光部門のグループの一員として、平成5年5月、米国で開催された同ワークショップに参加した。

[研究発表の状況]

（講演発表等）

牧野 行雄、忠鉢 繁、佐々木 徹、堤 之智、H. Fast、近藤 幸治、二階堂 義信：北半球高緯度HCl、HFの挙動観測、第4回大気化学シンポジウム報告書

牧野 行雄、佐々木 徹、H. Fast：北半球高緯度オゾン層HCl及びHF全量観測：1995年10月、日本気象学会秋季大会講演予稿集、

Y. Makino, Experimental studies on atmospheric ozone at MRI, Proceedings of the Tsukuba Ozone Workshop - Global Environment Tsukuba '94 - , ed. by H. Nakane, CGER/NIES, CGER-1014-'94, 50-52, 1994

Y. Makino, Stratospheric HCl and HF measured over Japan and Eureka, International Arctic Science Symposium, January 12-13, 1995, Tsukuba

Y. Makino, S. Chubachi, T. Sasaki, Y. Tsutsumi and H. Fast, Stratospheric HCl and HF measured over Japan and Eureka, International Conference on Ozone in the Lower Stratosphere, Abstract, 15-20 May, 1995, Halkidiki, Greece

（論文等）

坪井 一寛・（指導；土器屋由紀子）：微量気体及び浮遊粒子状物質の化学成分の測定、平成6年3月気象大学校平成5年度卒業研究論文

関野 裕功・（指導；土器屋由紀子）：大気・降水中の微量化学成分に関する研究、平成7年3月気象大学校平成6年度卒業研究論文

図1 ; 1993年12月16日から同20日に実施した航空機観測実験の飛行経路。赤外分光観測を実施した南行き経路のみを示す。

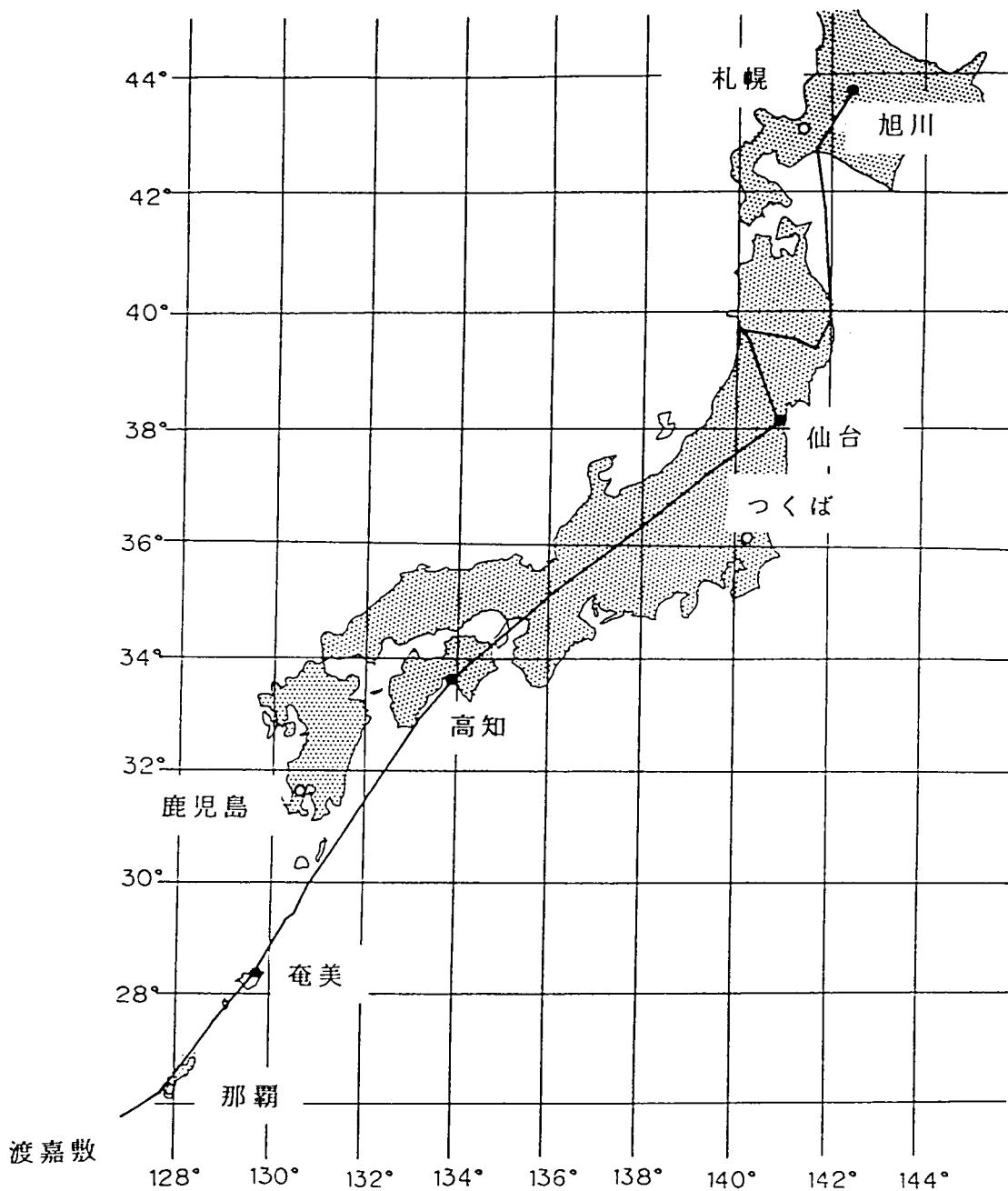


図2 ; 1996年2月7日から同13日に実施した航空機観測実験の飛行経路。赤外分光観測を実施した南行き経路(実線) および大気オゾン測定のみを行った北行き経路(破線)を示す。

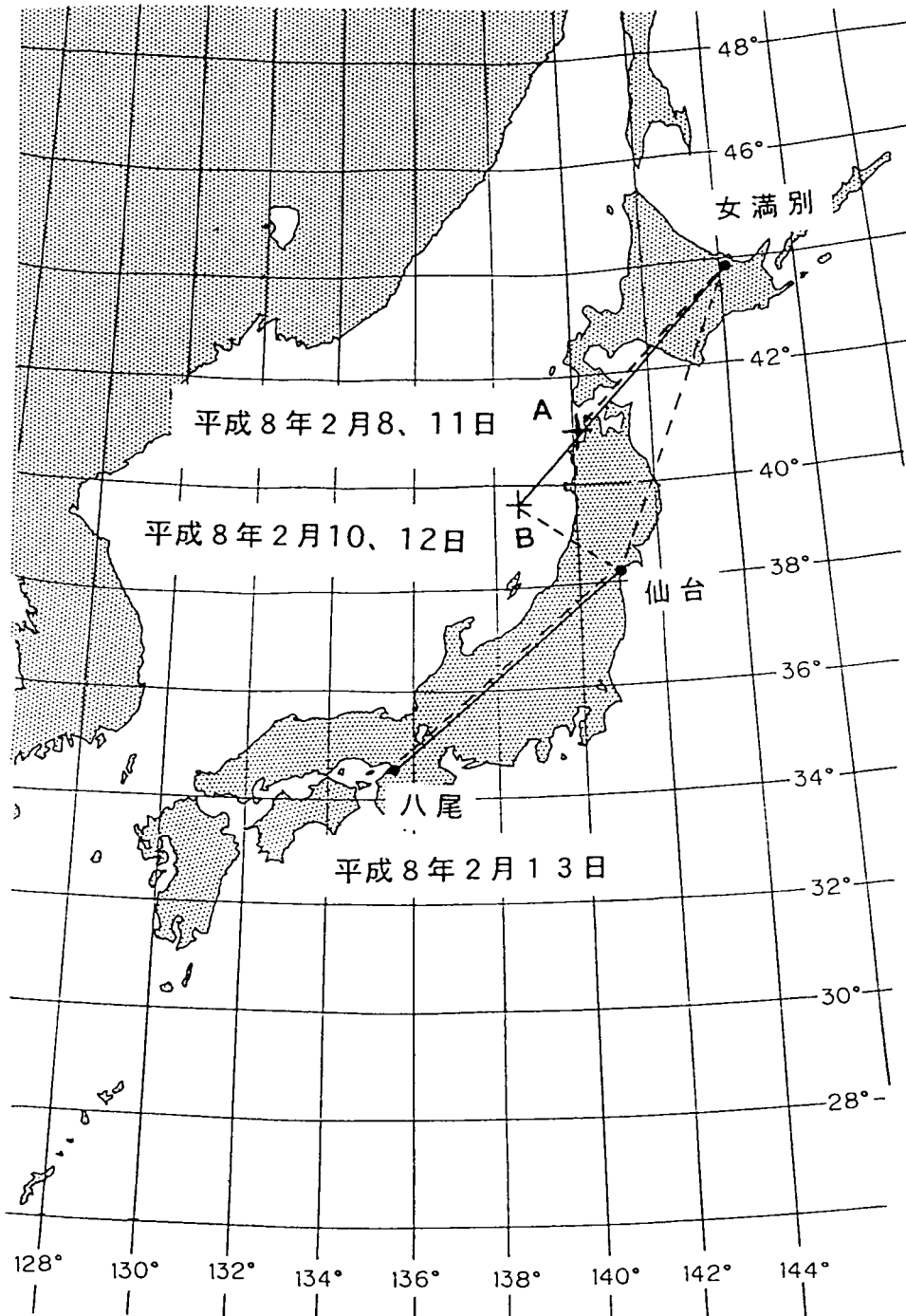




図 3 ; 航空機上で得られた太陽光スペクトルのうち、HCl(2925.9 $\text{cm}^{-1}$ )吸収線(上)に対して最小自乗法を適用したもの。吸収線は気温効果(Doppler幅)と気圧効果(Lorentz幅)を考慮し、ベースラインを決定した。

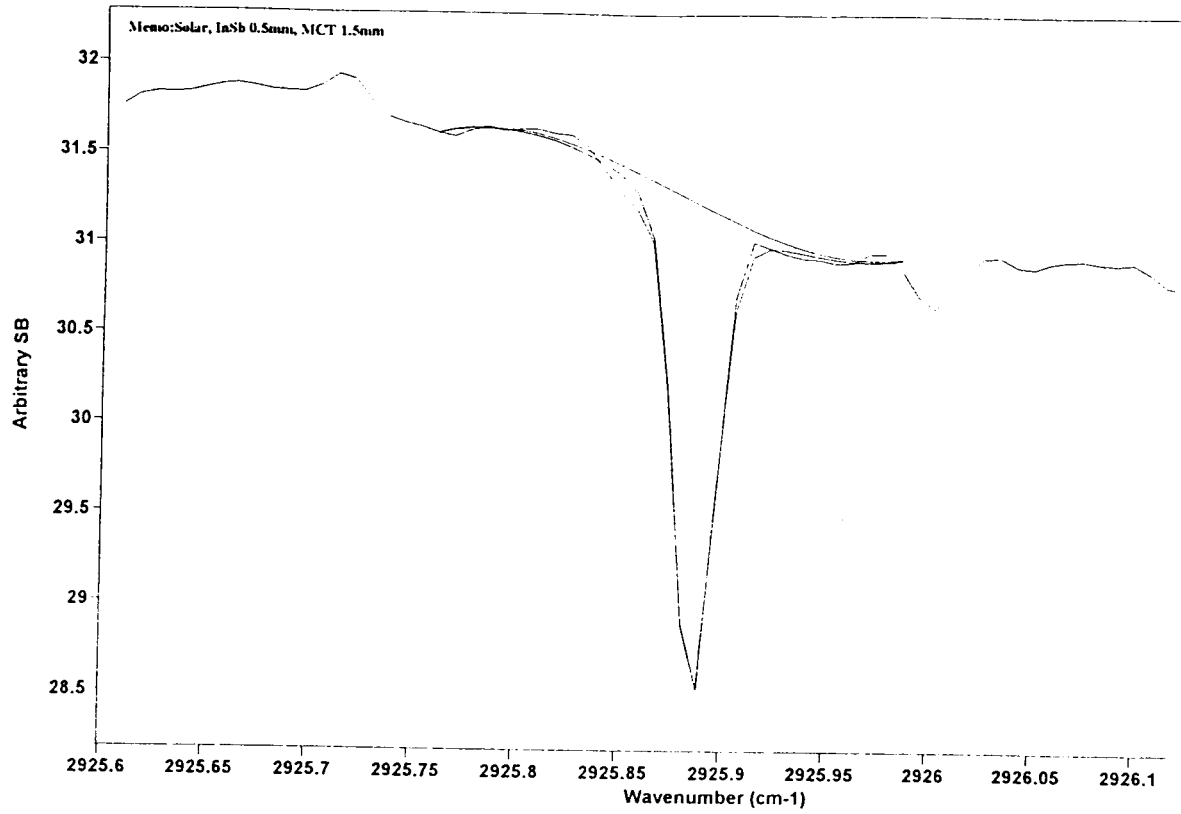


図4 ; HClの鉛直全量に相当する等価吸収幅の緯度分布(1991~1996年)。図で+印は1996年2月に行った観測結果である。

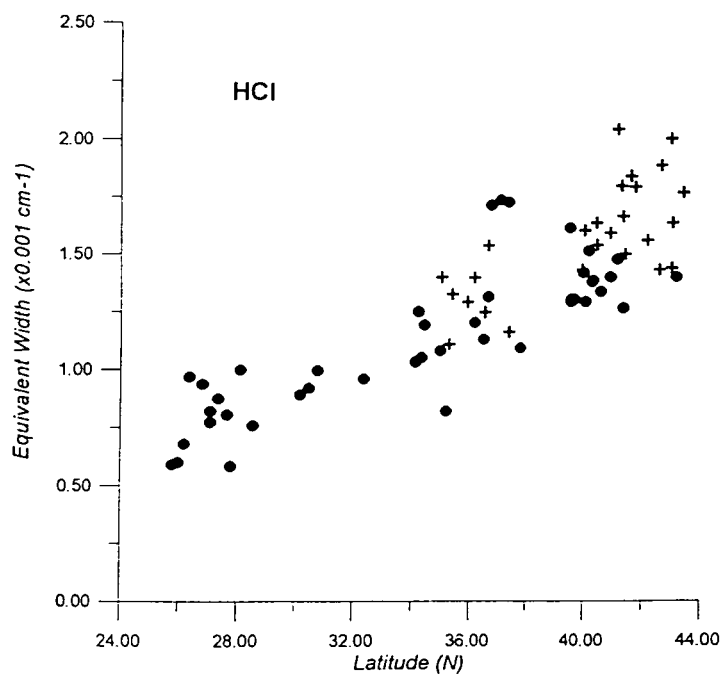


図5 ; HFの等価吸収幅の緯度分布 (1991~1996年)。図で+印は1996年2月に行った観測結果である。

