

A-3. 成層圏オゾン層の物理的・化学的変動機構の解明とオゾン層変動の予測に関する研究

(1) オゾン層破壊に関与するエアロゾル粒子の生成・消滅過程等の解明に関する研究

① エアロゾル粒子の生成・消滅過程等の実験的解明

研究代表者

機械技術研究所

綾 信博

通商産業省 工業技術院 機械技術研究所

エネルギー部

環境技術課

綾 信博

千阪 文武

平成2-4年度合計予算額 31,061千円

〔要旨〕 オゾンホール形成に非常に重要な役割を果たす極成層圏エアロゾル粒子（PSCs）の生成過程を解明するために、モデル実験の手法／装置を開発する研究を行った。実際のPSCsと同様な組成のモデル粒子が生成する条件について検討し、これを実現するためのモデル粒子生成装置を設計・開発・試験した。また、生成装置内部で粒子を測定するため、光散乱による臨場計測装置を開発し、試験した。粒子生成装置内でのPSCsモデル粒子の挙動と変化を数値解析し、粒子生成／臨場計測実験の条件を定めた。その結果、モデル実験により粒子の挙動を解明できる可能性が確かめられた。

〔キーワード〕 オゾン層、PSCs、生成過程、粒子生成実験、粒子測定

1. 序

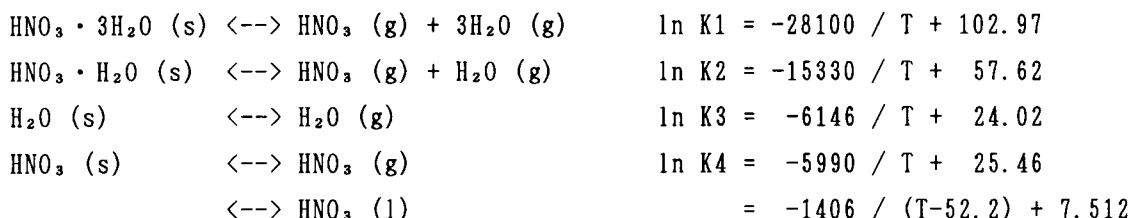
成層圏オゾンの減少は、生物に致命的な影響を与えるものとして危惧されているが、成層圏エアロゾルが、表面反応、大気放射等を通じてオゾン層破壊機構に深く関与していることが、明らかになってきた。特に、極域成層圏に冬期に大量に出現する極成層圏エアロゾル粒子（PSCs）はオゾンホール形成に極めて重要な役割を果たしており、その化学過程とともに、生成・消滅、運動などの物理的過程を把握・解明することは、オゾン変動を評価予測するために不可欠である。ところが、実際の観測からのみでは、エアロゾルの挙動を定量的に解明することは困難であり、特に生成・消滅の過程に関しては、不明な点が多く残されている。

本研究では、PSCsの生成過程の実験的解析を目指し、PSCsのモデル粒子の生成実験装置／手法の開発、及び、生成モデル粒子に対して適用できる粒子臨場計測装置の開発を行った。

2. P S C s モデル粒子の生成実験装置の開発

(1) 予備的検討－1：熱力学的検討

P S C s の正体は水と硝酸水和物であると考えられている。水－硝酸系で存在する凝縮性化学種には、水 (mp=273.2K)、硝酸 (mp=231.9K) それぞれの固体の他、硝酸 1 水和物 (N A M, mp=235.5K)、硝酸 3 水和物 (N A T, mp=254.6K) が挙げられる。これらの気相－固相間の相変化の平衡関係とその平衡定数 ($K1:\text{Torr}^4$ 、 $K2:\text{Torr}^2$ 、 $K3, K4:\text{Torr}$) は、以下の通りである¹⁾。



例えば硝酸 3 水和物 (N A T) のみが生成する条件は、次の様にまとめることができる。

$$P(\text{H}_2\text{O}) < K3, P(\text{HNO}_3) < K4, P(\text{H}_2\text{O}) \cdot P(\text{HNO}_3) < K2, P(\text{H}_2\text{O})^3 \cdot P(\text{HNO}_3) > K1$$

南極上空の成層圏では、 $P(\text{H}_2\text{O}) = 3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、 $P(\text{HNO}_3) = 4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 程度であり、198K付近でこの条件が整う。冷却の進行により、平衡蒸気圧が低下し、過飽和蒸気が凝縮して雰囲気中の蒸気圧は低下する。十分に冷却速度が遅ければ、雰囲気中の蒸気圧はほぼ平衡条件を満たして推移すると考えられ、この場合、約191Kに達した段階で、氷とN A Tが同時に凝縮する――ただし量的には圧倒的に氷としての水蒸気の凝縮が大きい――条件となる。前者の条件、つまり早い段階で硫酸エアロゾル等を核として生成すると考えられるN A T粒子がType I P S C s、後者の条件でType I 粒子の表面へ主として氷が凝縮し大きく成長すると想定される混合物（硝酸－氷の固溶体）粒子がType II P S C s と呼ばれている。

本研究に於いては、まず、Type I P S C s のモデル粒子、すなわちN A Tの粒子の生成を図った。但し、実際のP S C s は温度のゆっくりとした低下により徐々に成長するが、実験的には粒子を急速に成長させることが必要であり、成層圏条件にはこだわらないこととした。供給する蒸気分圧を適当な値に定めて、高い温度で実験を行うことで凝縮量を増加させうる。

(2) 予備的検討－2：装置の概念設計

実験装置には以下の基本的な条件が要求される。①粒子の凝縮成長が効率的に、十分に進行すること。②温度、各蒸気分圧、核粒子の径と濃度が制御しやすいこと。③計測への制約が少ないこと。④解析が容易であること。

種々の装置形式を比較して検討した結果、温度差のあるガスの混合により、物理的に過飽和条件を生成する層流流れ型装置＝P S Mを用いることにした。

(3) 粒子の挙動の試算

①物性値の検討

硝酸蒸気、水蒸気、および生成粒子の各種物性値が以後の検討に対して必要となるため、まずこれらに関する調査を行い、温度、圧力により定式化し、データベースとして整備した。

②粒子の凝縮成長

生成速度が小さく、実験／測定に対して厳しい制約があると考えられるN A T粒子について成長を近似的に試算した。ここで水蒸気は氷に対する過飽和度25%とし、先に示した平衡関係からそのときのN A Tの凝縮量が最大となるように、すなわちN A Mの生成が起きる限界近傍に硝酸分

圧を決定し、この組成から平衡蒸気圧を求めた。(ただし、平衡定数K1、K2については195-205Kの範囲についてのみ定式化されているが、ここでは外挿して用いた。)

凝縮による粒径 r_p の変化は、次式のように記述できる²⁾。

$$dr_p/dt = \Phi / 4\pi r_p^2 \rho$$

但し、 ρ はNATの密度、 Φ は凝縮フラックスで蒸気圧、粒子径、温度、凝縮に関する結合効率等の関数である。これを積分することで、粒子の成長を求めた。ここでは、凝縮に伴う熱の移動無視し、粒子は密で球形と仮定した。また、凝縮による雰囲気蒸気圧の減少を無視し、水蒸気、硝酸蒸気のうち、凝縮速度の小さい方を律速とした。図1, 2に粒径の時間変化を示す。凝縮に関する結合効率 α については、データが乏しいためここではパラメータとして扱ったが、成長速度に大きく影響することが、図2よりわかる。 α は実際には温度の関数となり、高温側で小さい値になることが予想される、この場合、凝縮速度が最大となる温度が存在することが考えられる。また、凝縮種の分圧を変化させずに、全圧が、成層圏圧力の場合と、常圧の場合の計算を行ったところ、わずかに常圧の方が成長が早まるが、殆ど変化がないことを確かめた。

③凝集の影響

凝縮と同時に、粒子同士の衝突による凝集が進行する。ここでは、この影響を、次の凝縮と凝集の無次元相対速度³⁾Cを計算して評価した。

$$C = (\alpha/\beta) (3\pi/4kT) (2V^{-2/3}N^{-1/3}) B(S-1)$$

$$B = 3^{1/3} (4\pi)^{2/3} D p_s v_m / kT$$

但し、V: 粒子の体積濃度、N: 粒子個数濃度、S: 過飽和比、D: 拡散係数、 p_s : 飽和蒸気圧、 v_m : 凝縮相における分子体積。核粒子濃度が高く、温度が低く、圧力が高い程、凝集を無視できない。粒子半径が50nmの場合において、凝縮係数 α 、凝集付着確率 β をともに1と仮定した計算結果を図3に示す。凝集の影響を無視できる範囲を $C > 10$ とすると、例えば、228Kで実験を行う場合には、核濃度を $10^5/cc$ 以下とすればよいことがわかる。

④装置器壁表面への沈着

装置表面への蒸気の拡散、吸着及び装置表面での膜生成、粒子の沈着は重要な問題となる。ここでは、円筒内を流れる層流からの蒸気分子、粒子の管内壁への拡散⁴⁾を粒子成長とは独立に解いた。壁は完全吸収とした場合の、管軸方向の透過率 η は、次の無次元特性時間 μ の関数として記述できる。

$$\eta = 1 - 2.56\mu^{2/3} + 1.2\mu + 0.177\mu^{4/3} \quad (\mu < 0.03)$$

$$\mu = DtR^2$$

ただし、R: 凝縮管半径。粒子の場合、殆ど完全に表面に吸収されると考えてよい⁵⁾。図5, 6に、半径5, 50nmの粒子の透過率(1-沈着率)の時間変化を示す。沈着を無視できる条件を $\eta > 0.9$ とすると、半径5nmの核粒子を用い、228Kで実験を行う場合、 $10^2, 10^3, 10^4$ の成長時間に対し、凝縮管の半径は、それぞれ約2, 5, 20cm以上が要求されることがわかる。なお、蒸気分子に関しては、吸着速度が表面状態に大きく依存するため、この計算結果は最も安全側の評価としての意味しかなく、実験による評価が必要となる。

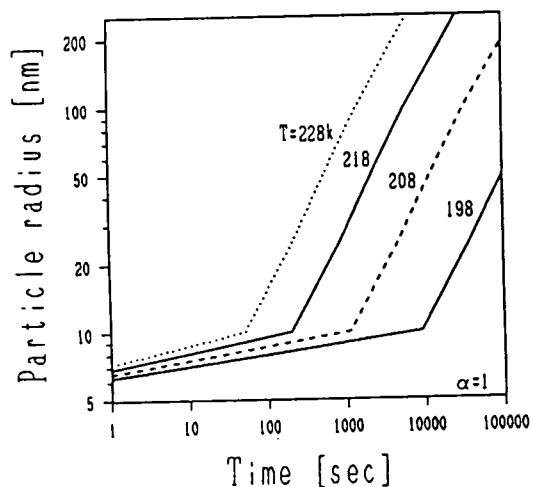


図1 凝縮による粒径の時間変化
(凝縮係数 $\alpha=1$ と仮定)

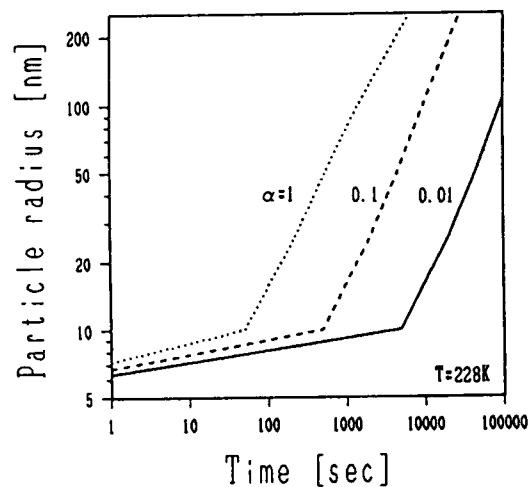


図2 凝縮による粒径の時間変化
($T=228K$)

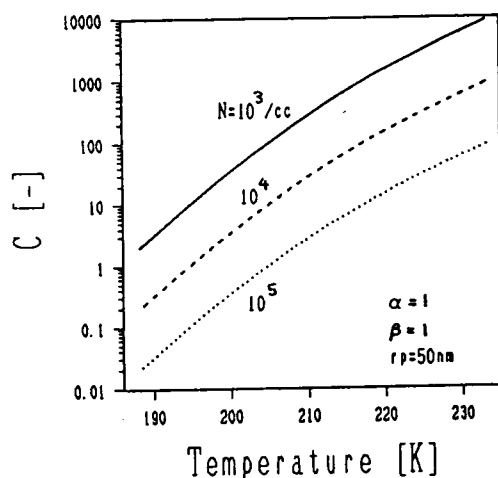


図3 凝縮と凝集の無次元速度比
($\alpha=\beta=1$)

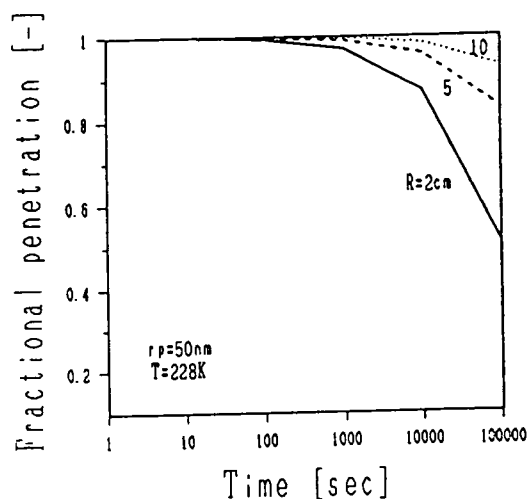


図4 粒子の透過率の時間変化
(粒径 $r_p=50nm$)

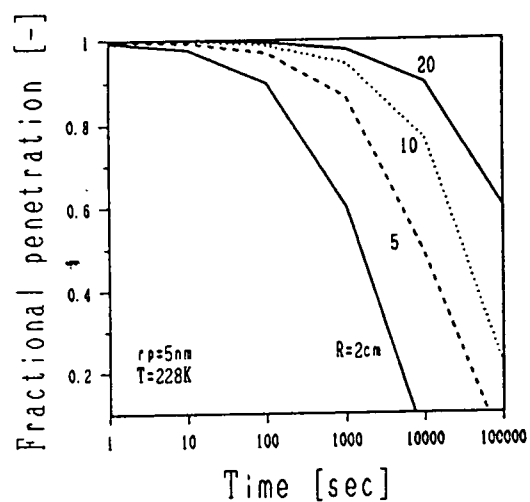


図5 粒子の透過率の時間変化
(粒径 $r_p=5nm$)

(4) 生成実験装置の開発

前節で行った試算をもとにし、また伝熱・流れについて検討して、概略設計を具体化した。すなわち、装置各部の構成及び仕様を決定して、各部の詳細設計を行い、図6に示す装置を製作した。以下に検討した内容と結果を述べる。

①核粒子の発生、供給

濃度とサイズを制御した核粒子を、安定に供給する必要がある。ここでは核粒子径10～200nm、濃度 $10^2 \sim 10^6$ 個/ccの範囲を目標に装置を設計した。

核粒子の成分は粒子生成過程初期に影響する。このため、物質を変えることが容易に可能なように、電気炉を用いた蒸発－凝縮型のプロセスを用いることとした。常温～1200℃の範囲で蒸発温度を制御できるため、物質の変更に柔軟に対応できる。

発生させた粒子は、放射線源を用いて平衡荷電状態にし、静電式分級器で分級した後、必要に応じて希釈して供給する。但し、流路への熱泳動沈着を防ぐため、冷凍庫内の配管を加熱する。

②蒸気の発生、供給

水及び硝酸を所定の蒸気圧で安定に供給する必要がある。恒温槽中で液体試料をバブリングにより蒸発させることとした。但し、ガス混合装置までの経路で、管内壁に凝縮することを防ぐため、バブラー直後に希釈を行い、また、冷凍機内部の配管を加熱するようにした。

③温度の制御

装置の核心部分である凝縮筒及びガス混合部を、-45～-80℃に冷却する必要がある。この冷却方式としては、冷凍機により得られる冷媒が壁内を循環する超低温ガス室を用いる冷却方式、すなわち冷凍庫の採用が最適と判断した。冷凍庫の側壁面に、各ガスの導入・排出用、観測光ファイバースコープ用、温度プローブ用、及び、補助ヒーター電源用の各ポートを断熱に配慮して設置した。

各供給ガス温度及び、凝縮筒壁面の温度は、安定に制御することが必要である。このため、各供給ガスの配管を2重管化して外側に保温用の冷媒を流すとともに、混合部近傍の各ガス配管部分及び凝縮筒外壁を加熱する補助加熱装置を用いることにした。各部の温度は、白金抵抗体を用いて測定し、制御される。

④ガスの混合による過飽和の実現

低温の窒素ガスと、これより温度の高い核粒子、硝酸蒸気、水蒸気を含む各ガス（窒素キャリア）とを混合して、過飽和雰囲気を形成する。短時間で十分に混合させる必要がある。本装置では、各ガスを小容積の混合室に導入し、出口にオリフィスを設け乱流混合する方式を採用した。

装置の下から低温窒素ガスを、側方から水蒸気、硝酸蒸気及び核粒子（いずれも窒素ガスキャリア）を、この順に順次導入し、上部に流出する。軸周り方向の不均一を抑制し、十分な混合が得られるよう、側方から導入する各ガスは、混合室側壁、水平面内に3箇所設けた細孔から室内に噴出させる構造とした。混合室、オリフィス部の材質には、テフロン樹脂を用いた。

⑤凝縮筒

軸方向の均一性を保証するため、凝縮筒を垂直に設置し、上向き流れを採用した。装置の加工及び洗浄が容易であるよう、硼珪酸ガラス製の筒本体を入口部、直管部、出口部に3分割し、フランジにより、ガasketを挟んで連結する構造とした。筒内に温度センサー等を挿入できるよう、出口部にはポートを設けた。入口、出口は乱れが生じ易いため、朝顔型とした。特に流路形

状が影響する入口端では、別途テフロン樹脂製の整流コーンを用いた。

(5) 性能試験

試験を行い、所定の温度、過飽和度が安定に得られることを確認した。

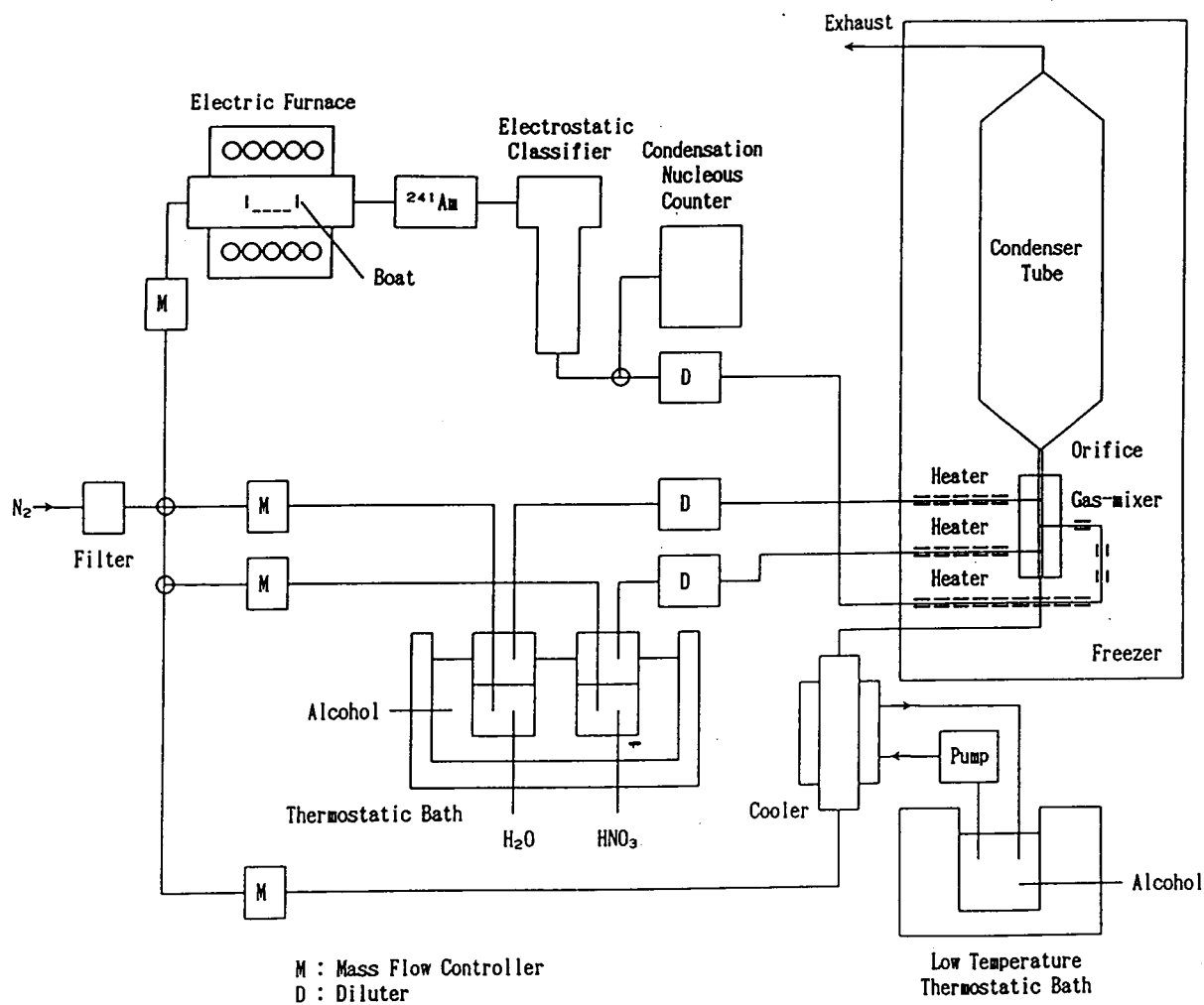


図6 極成層圏雲モデル粒子生成実験装置

3. P S C s モデル粒子の臨場計測装置の開発

(1) 予備的検討：計測法の選定

サンプリング、ハンドリング及び測定自体の過程において、粒子は蒸発、沈着、組成変化等を起こしやすいため、生成装置内で直接粒子を観測することが望ましい。筆者は、可視レーザ光を粒子群に照射し、散乱光強度のゆらぎを解析して粒子を計測する装置を開発してきており、塩化アンモニウムの気相反応生成、亜鉛蒸気の凝縮生成の過程の測定を試作装置を用いて行ってきた⁶⁾。本研究においても、まさにこの装置が最適と考えられたが、これまで測定してきた粒子に比べ、格段に濃度が小さいため、散乱光量が減少するのみならず、濃度のゆらぎ等の影響が予想された。このため、装置に必要な改良を行って用いることとした。

(2) 装置の適用範囲と光学的条件についての検討

モデル粒子の凝縮成長等の試算結果をもとに、対象とする粒子の性状（粒径、濃度、速度）を想定し、光学的条件について検討した。

散乱角は散乱光の強度そのものにも、揺らぎの周波数にも影響する。モデル粒子の場合、動力的な異方性はさほど強くないと考えられるので、動的散乱光測定には強度が稼げ、周波数が遅くなる前方散乱が有利である。

測定体積は、入射ビームの太さ、観測光学系の設定と散乱角によって決定される。動的散乱光測定では、測定体積中に、原理的に2個以上の粒子が存在する必要がある、更に個数揺らぎの影響を避けるためには、少なくとも10個の粒子が存在していることが望ましい。しかし、ビームを太くすれば体積は稼げるが、光強度の低下を招く。モデル粒子の場合、動的散乱光測定と静的散乱光測定を併用すること、複数種類の設定の光学系を用いることが重要になることがわかった。

(3) 高速領域用周波数解析システムの開発

濃度ゆらぎの影響に対応する必要が明らかになったため、解析周波数範囲の拡張を図った。本計測装置で行う動的散乱光測定では、解析手法として一般的には専用回路である相関器を用いるのが、最も優れた方法とされているが、扱える周波数領域に限界があるため、ここでは、高速領域については、信号を時系列データとして記録し、解析することとした。信号の到来する間隔にはバラツキが大きく、かつ、平均的には頻度が小さいが、これを常に高い時間分解能で記録することが必要となる。この場合、単位時間ごとに状態を記録する一般的方法是非効率的であり、入力信号が変化したときのみにタイムスタンプを行うトランジショナル・ストレージが有効である。最近、トランジショナル・ストレージ測定モードを有する高速のロジックアナライザが開発されたため、これを利用してシステムを実現した。タイミングを試算検討した結果、現在用いているディスクリミネータの上限周波数である200MHzの信号を、十分に解析可能であることがわかった。併用して用いる相関器の周波数限界は20MHzであり、総合的な周波数レンジを大きく広げることができた。

(4) 光ファイバプローブの開発

計測装置をモデル粒子生成実験装置内のモデル粒子に適用するため、冷凍庫内に挿入するための光ファイバプローブを試作した。導波路には、測定に用いるアルゴンイオンレーザ光を、モードの乱れなしに伝送可能なコア径約3 μ mの定偏波ファイバを用いる。ファイバ端には、ロッドレンズを接着する。接着部分は低温に弱いため、ヒーターによって加熱する。プローブ先端には、2本の送光用ファイバと3本の受光用ファイバをセットし、この組み合わせで様々な光学系の設定

を実現した。

低温においては、光ファイバーの被覆樹脂が硬化することでファイバに応力がかかり、伝送モードが乱れるおそれがある。しかし検討の結果、テフロン樹脂コーティングのファイバを用いれば、生成装置内部での使用に一応耐えられることがわかった。

(5) 性能試験

装置の試験を行い、期待した通りに粒子からの散乱光を測定することがわかった。

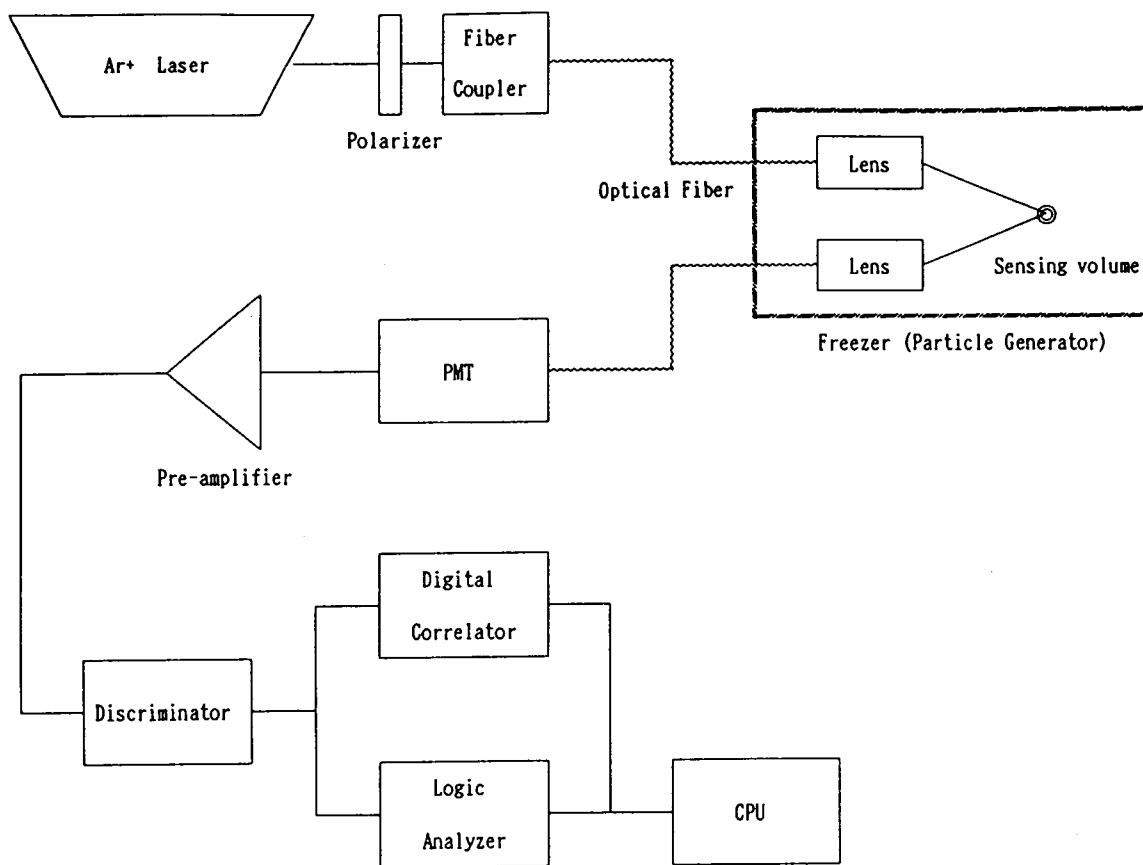


図7 モデル粒子臨場計測装置

4. 粒子生成過程の解析

装置の概略設計のために、凝縮成長速度、凝集速度、器壁への拡散沈着速度を独立に試算したことは既に述べた。しかし、成長過程の解析にあたっては、更に正確な粒子成長過程の数値解析が必要となるため、新たにシミュレータを開発した。以下に、数値解析手法について述べる。ガス／粒子の変化を同時に解くために、粒子をそのサイズに応じ区別した反応性の連続体とみなした。運動量保存式、エネルギー保存式と各成分の質量保存式、及び各成分の変化速度式（反応速度式）を差分化し、軸対称2次元座標のもとで、同時に解いた。本実験では、予備的検討の結果でも示されたように、凝集及び均一核生成を無視できる条件を与えることができると考えられるため、計算量の節約を図り、これらの項は無視した。但し、別途、計算結果から、凝集速度及び均一核生成速度を求め、この仮定がおおむね妥当であることを確認した。シミュレータの安定性は良好であり、凝縮成長速度の予備的解析結果との比較から、健全性を確認した。

このシミュレータによる解析と、生成装置各部に関する試験結果に基づいて、粒子を計測装置で観測しうる実験設定条件を定めることができた。定めた、NAT粒子生成の標準実験条件において、モデル粒子の生成／計測が可能なが確認された。

5. まとめ

本研究では、PSCsの生成過程の実験的解析を目指し、PSCsのモデル粒子の生成実験装置／手法の開発、及び、生成モデル粒子に対して適用できる粒子臨場計測装置の開発を行った。

モデル粒子の生成装置の開発のために、まず、実際のPSCs粒子の主成分である硝酸－水系について熱力学的に検討し、凝縮相の組成と温度、ガス組成範囲の関係を把握した。

ついで、硝酸水和物粒子の凝縮による粒径の変化を、様々な条件で計算した。粒子同士の衝突による凝集の影響を、凝縮と凝集の無次元相対速度を計算して評価した。また、モデル実験では、装置表面の影響は重要な問題となるため、蒸気分子、粒子の管内壁への拡散を単純化して粒子成長とは独立に解いて調べた。以上の試算結果により、実験装置の満たすべき基本的な条件を把握した上で、伝熱・流れを検討して、低温、過飽和雰囲気中、層流流れ中で硝酸水和物を核粒子の周りに凝縮させる層流流れ型の生成実験装置を開発した。

一方、生成モデル粒子の計測法について検討し、粒子が蒸発、沈着、組成変化等を起こしやすいため、光散乱に基づくエアロゾル計測装置を改良して用いることが適切なことがわかった。モデル粒子の凝縮成長等の試算結果をもとに、対象とする粒子の性状（粒径、濃度、速度）を想定して、計測装置に要求される性能、光学的条件について検討した。特に、粒径、濃度が小さいため、散乱光量が減少するのみならず、濃度のゆらぎ等の影響が予想されることがわかった。これに対応すべく、解析周波数範囲を拡張するため高速領域については信号の到来間隔を連続的に記録解析する方法を考案しシステムの構築を行った。また、装置を生成装置内のモデル粒子に適用するために、導波路にレーザ光をモードの乱れなしに伝送可能なコア径約 $3\mu\text{m}$ の定偏波ファイバを用いたプローブを開発した。装置の試験を行い、期待した通りに粒子からの散乱光を測定することがわかった。

以上の装置開発を終えた後、予備的検討においては独立に扱った凝縮、凝集、拡散を同時に解いて粒子成長過程の数値解析を行い、実験装置の設定条件を決定した。この条件において、モデル粒子の生成／計測が可能なが確認できた。しかしながら、生成粒子の組成が、果たして目

標通りのものであるかという基本的な問題を含め、まだまだ検討すべき点が多い。今後、本研究を足がかりとし、モデル粒子を用いて、凝縮係数を含めた粒子の生成過程の定量的な評価、粒子物性の分析手法の確立といった問題に取り組んでいきたい。

[参考文献]

- 1) Smith, R. H. : Geophys. Res. Lett., 17, 1291 (1990)
- 2) 高橋幹二: "改著基礎エアロゾル工学", p. 86-87, 養賢堂 (1982)
- 3) Friedlander, S. K. : "エアロゾルの科学 (早川一也, 芳住邦雄訳)", p. 263, 産業図書 (1983)
- 4) 高橋幹二: "改著基礎エアロゾル工学", p. 52-56, 養賢堂 (1982)
- 5) 高橋幹二: ibid, p. 43
- 6) Aya, N. : "Aerosols-Science, Industry, Health and Environment (Masuda, S. and Takahashi, K. eds.)", p. 218, Pergamon (1990)
- 7) 綾 信博, 千阪文武: 平成2年度地球環境研究総合推進費研究成果報告集 (I), (1991)
- 8) 綾 信博, 千阪文武: 平成3年度地球環境研究総合推進費研究成果報告集 (I), 40-43 (1992)
- 9) 綾 信博, 千阪文武: 平成4年度地球環境研究総合推進費研究成果報告集 (I), 48-51 (1993)

[研究発表]

- ・ 綾 信博, 千阪文武: P S C s 粒子の生成／消滅過程 (I) 硝酸水和物粒子の生成法, 第8回エアロゾル科学・技術研究討論会講演予稿集, 65-67, (1991)
- ・ 綾 信博: オゾン層破壊に関与する極成層圏粒子の生成過程, 粉体工学会秋期研究発表会講演予稿集, 129-133, (1991)