

化学蛍光法による大気酸化窒素の研究*

—平成二年度堀内基金奨励賞受賞記念講演—

近藤 豊**

1. はじめに

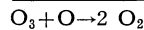
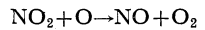
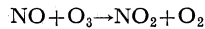
この度、日本気象学会堀内基金奨励賞を頂きまして有難うございました。本研究を始めたのは1980年頃からですが、研究が軌道に乗りだしたのは1982年より始まった Middle Atmosphere Program (MAP) の実施の時期です。中層大気、特にオゾン層の化学を観測を中心に研究するという私達の計画案が MAP の重要な課題の1つとして考慮され、本格的な展開へつなげることができたわけです。その意味で MAP 計画の立案段階から関与された多くの諸先生や諸先輩に感謝する次第です。

受賞の対象となった研究は対流圏と成層圏にまたがっています。化学反応1つ1つをとってみれば対流圏と成層圏とは同一であるのですが、それが起こっている種々の環境の条件は大きく異なり、まとめて取り扱うのは適当ではありません。ここでは話を成層圏領域に絞らせて頂くことにします。

2. 窒素酸化物の役割

窒素酸化物のうち成層圏で重要な分子種は、NO, NO₂, NO₃, N₂O₃, HNO₃, HNO₄, ClONO₂, Aerosol nitrate といったものです。

このうち、お互いの交換時間が分のオーダーで起こる NO と NO₂ とを合わせて NO_x と定義しています。また、上記の分子をすべて合わせたものを total reactive nitrogen, NO_y と定義しています。ここで言う窒素酸化物とは NO_y のことです。窒素酸化物は成層圏オゾンの化学に深く関与しています。まず、第一によく知られているように NO_x は次の反応によりオゾンを壊すサイクルを働かせます。



また、NO_x はやはり、オゾンを壊す ClO_x と反応し、逆に ClO_x による反応を押さえます。上部成層圏では、ClO + NO → Cl + NO₂ の反応が、またより低い高度では、ClO + NO₂ + M → ClONO₂ + M が重要となります。

NO_y 全体を考えた時、NO_y を構成する異なる分子種の間の交換反応が無視できるため化学的時定数が長くなります。その時定数は対流圏界面を通しての対流圏の損失過程でほぼ決まり、2-3年と推定されます。このため、NO_y の分布はオゾンと同様、力学的輸送の影響を大きく受けることになります。一方、極域では低温下で硝酸は水蒸気と共に固体の硝酸三水合物 (NAT) に転移します。この固体粒子の表面では HCl や ClONO₂ 等、オゾンを破壊しない無機塩素化合物が Cl₂ へ効率良く変換されます。また、NAT や氷粒子に吸収された HNO₃ は粒子と共に成層圏より落下し、NO_y が実質的に失われます。NO_y 濃度の低下は塩素によるオゾンの急速な破壊を可能にします。このように極域では NO_y はオゾンホール化学に深く関与しています。このようにグローバルなオゾン層の化学を理解し、更にフロン等によるオゾンの破壊を研究する上で NO_x や NO_y の存在量を正確に測定する事が先ず必要です。

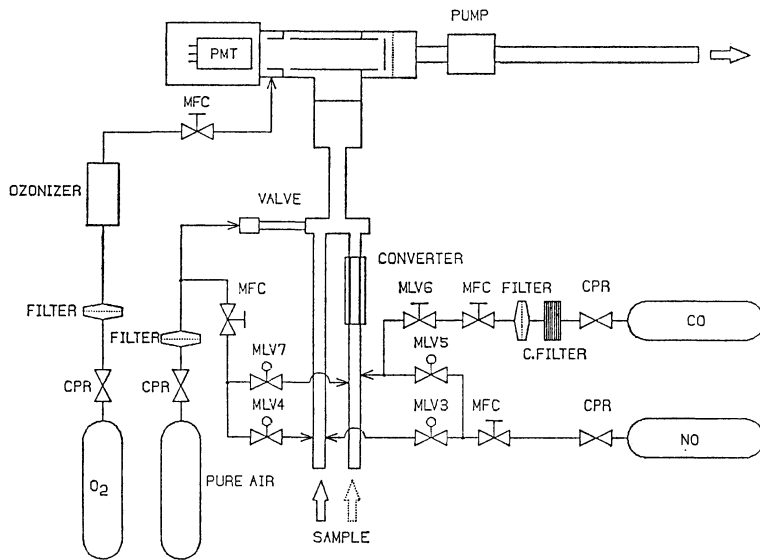
3. 気球観測用 NO 及び NO_y 測定器

一酸化窒素 (NO) を気球で測定するために NO とオゾンの化学蛍光反応を利用します。



* Studies on the chemistry of reactive nitrogen in the atmosphere with chemiluminescence technique.

** Yutaka Kondo, 名古屋大学太陽地球環境研究所.



第1図 気球観測用の NO/NO_y 測定器のダイアグラム

- MLV: 電磁ラッチ弁
- MFC: マスフローコントローラー
- CPR: 減圧器
- PMT: 光電子増倍管
- C. Filter: 活性炭フィルター

ここで NO₂* は NO₂ の励起状態を意味します。(1) (3) の反応が直接蛍光の放射につながります。蛍光の光強度は NO の混合比に比例するため蛍光強度の計測より、NO の混合比を測定することが出来ます。

NO_y の測定には NO 以外の分子を NO に変換できる、NO_y→NO コンバーターが必要です。試料大気に一酸化炭素 (CO) を十分に供給してやれば、300°C に加熱した金の表面で NO_y を NO に効率よく変換できます。このような NO、NO_y 測定原理を気球観測器として具現化したのが第1図です。

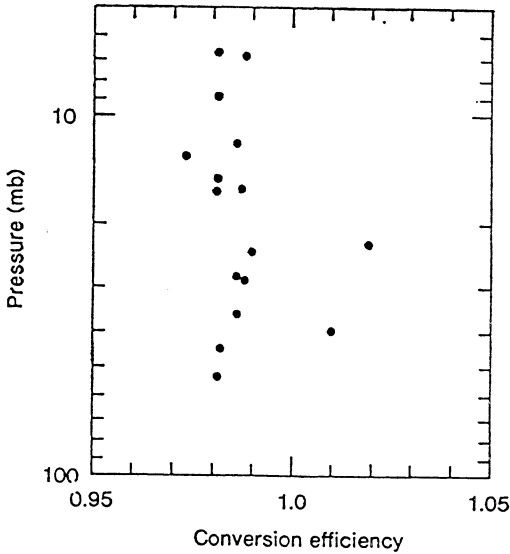
試料空気は圧力によらず一定の流量を保つことのできるルーツ型のポンプで連続的に反応管に引き込まれます。酸素中の高圧放電で作られた高濃度のオゾンがこの反応管に導入し、試料大気中の NO と反応させます。反応の結果、出る蛍光を光電子増倍管で光子計測します。気球フライト中での測定器の感度を測定するために、2-4 ppm の濃度の NO を定期的に試料大気に混合します。また、NO_y 測定用にはコンバーターシステムを反応管の上流に取り付けます。NO と NO_y 測定を切り換えるために流路を切り換えることの出来る大口径のバルブを開発しました。

このコンバーターは流れによる圧損を減らすため、細い金管を19本束ね、口径を大きくしてあります。これまでの室内実験により、NO₂ や HNO₃ に対し、高い変換効率で低圧領域まで保たれることが分かりました(第2図)。また、この変換効率は数 ppmv のオゾンの存在によっても変化しないことも確かめました。測定器の更に詳しい説明は末尾の参考文献にあります。

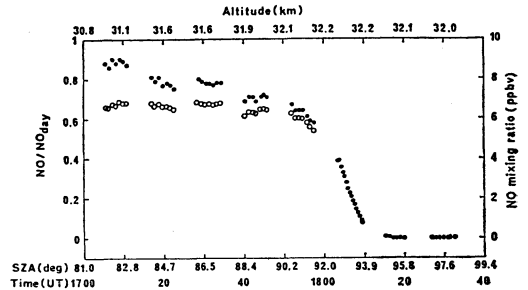
4. NO の測定

ここでは、これまで行った NO の気球観測のいくつかの例を紹介します。最初の NO の気球観測は1983年に南フランスの Aire sur l'Adour (44° N, 0° W) にある CNES の実験場で行われました。これはヨーロッパのオゾン研究者が中心になって実施した MAP GLOBUS キャンペーンの一環として行われたものです。この時、午前から午後にかけて気球を上昇、下降、更に上昇させ、この間に高度 23-32 km の間の NO のプロフィールを3回測定出来ました(第3図)。

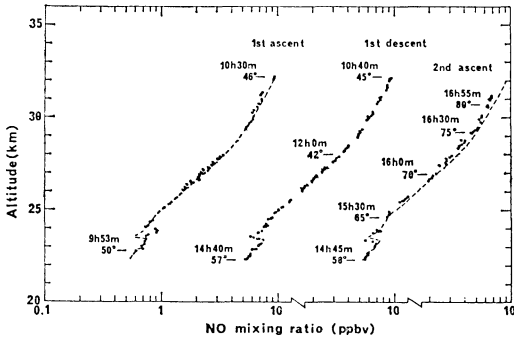
23 km 付近の微細構造や全体のプロファイルがよく再現されていることが分かります。これは、日中は NO の密度が比較的安定していることを初めて、観測の上で



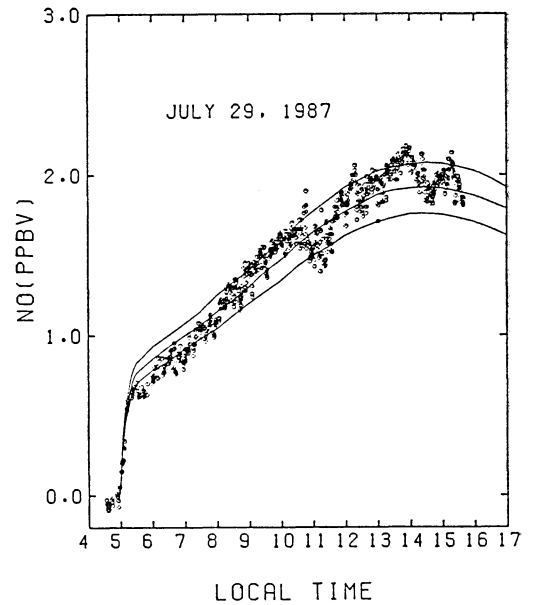
第2図 成層圏圧力領域での NO₂ の NO への変換効率



第4図 日没時の NO の変化の様子
白丸は濃度の測定値, 黒丸は昼間の値との比



第3図 1983年9月20日に (44° N, 0° W) で測定された NO の高度分布



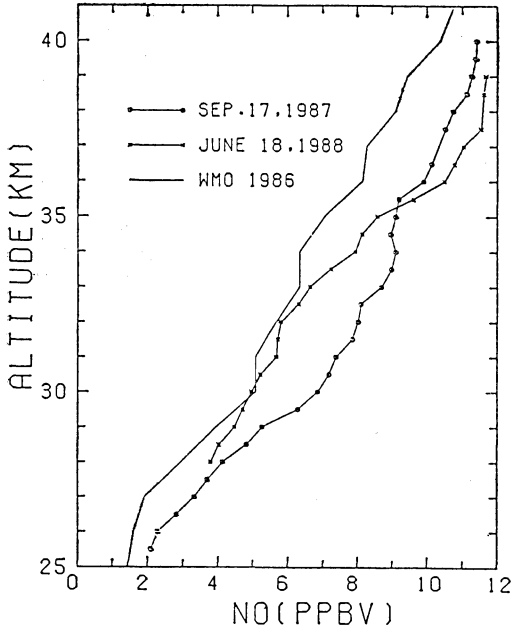
第5図 1987年7月29日に測定された高度26kmでの NO の日変化

実線は NO_y=13, 14, 15, ppbv と与えた時に計算される NO の日変化

示したものです。また、日没時に太陽放射強度が急速に弱まり、NO が O₃ により NO₂ に酸化されていく様子が詳細に観測出来ました (第4図)。

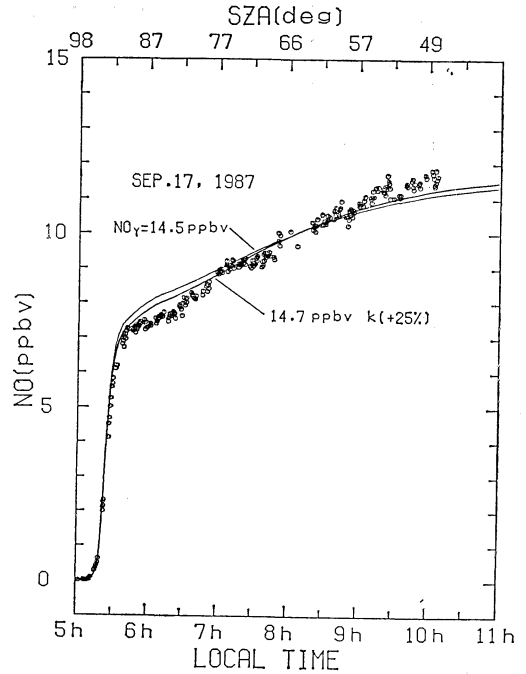
この薄明時の NO の変化の測定は化学理論の検証にとどまらず、大きな日変化をする成分の薄明時の観測の解釈に利用されています。NO_x は夜間には N₂O₃ の形に一部酸化されます。下部成層圏では N₂O₃ は日出と共に紫外線により数時間の時定数で光解離し、除々に NO_x 濃度を増加させます。このような予想される NO の日変化を実際に観測するには長時間のレベルフライトが必要になります。この長時間フライトは1987年7月に宇宙

科学研究所と中国科学院と共同で実施された東シナ海横断気球実験の1つとして実現されました。第5図に示したように日出から10時間近くの間、NO の変化を詳細に測定することが出来ました。この観測で NO の日変化がモデルとよく一致することが示され、また、逆にモデルより N₂O₃ や NO_y の値を推定することが出来ました。下部成層圏で N₂O₃ が長い時定数を持つということを直接、観測の上で示したことに重要な意義があったと考えています。



第6図 1987年9月17日と1988年6月18日に測定された NO の高度分布
0.5 km おきの平均値
実線は WMO 1986 年の標準値

高々程度、測定器が吸引する大気の状態は低下するため測定精度を維持するのがより困難になります。従来、上部成層圏では NO の測定値には測定精度の悪さを反映して大きな幅がありました。私達は測定器に改良を加え、高々度まで測定精度を保つことが出来るようになりました。第6図は1987年と1988年にやはりフランスの実験場で測定した成層圏上部の NO の高度分布です。現時点でも上部成層圏のデータは極めて限られており、私達の2回の測定は NO 濃度の良い目安を与えています。今後も光化学モデルの検証に必要なデータとなるはずで、また、この時の観測で上部成層圏の日変化も測定することができました。第7図に示したのは40 km 高度において観測された NO の日変化の様子です。実線はモデル計算値です。NO₂ の光解離により起きる NO の急増がよくモデルと一致しており、太陽天頂角が大きい時の光解離係数の計算がある程度正しいことを示しています。この高度でも日没の直後急速な NO の増加に引き続いて、より長い時定数で NO が増えていきます。これは、1) N₂O₅ の光解離により NO_x が生成されること、2) NO₂ 光解離係数の太陽天頂角依存性により



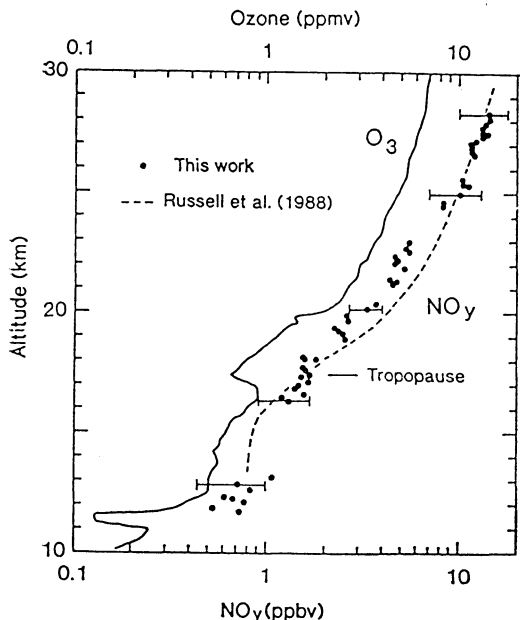
第7図 高度40 km で観測された NO の日変化
実線は NO_y=14.5, 14.7 ppbv と与えた時の計算値

NO/NO₂ 比が大きくなることに起因することがモデル計算との比較で分かりました。±0.5 ppbv の測定誤差の範囲でモデルと実測は一致しています。

このように、下部成層圏から上部成層圏までの NO 日変化から見る限り、NO_y の化学の理解はある誤差の範囲では正しいと言えると考えられます。これまでは NO の日変化より NO_y を推定し、そのモデルから計算される他の分子種をこれまでの観測と比較し、チェックするという方法をとってきました。しかし、もし NO_y が最初から与えられていれば議論をより精密化できるはずで、その意味でも次に述べます NO_y の測定が重要になってきました。

5. NO_y の測定

NO_y の最初の観測は1988年6月、フランスの GAP にある CNES の気球実験場で行われました。第8図がこの時得られた高度12-28 km の間の測定値です。これが世界で初めての気球による NO_y の測定結果です。NO_y とオゾンとはよく似た形の高度分布をしているのが分かります。これは、NO_y、オゾン共長寿命であり、



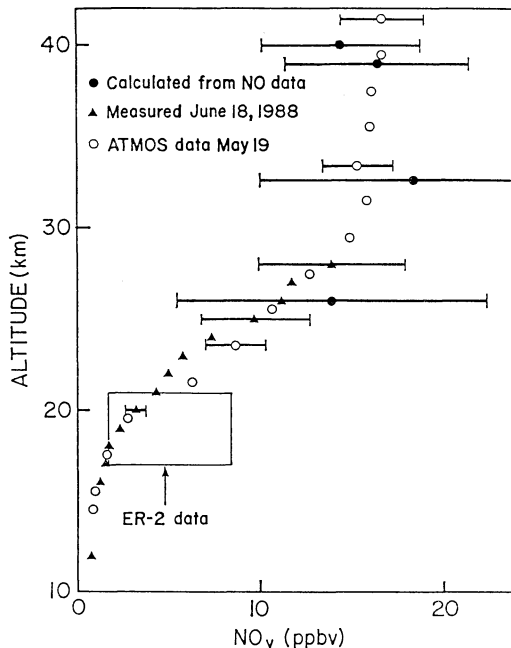
第8図 1988年6月18日の上昇時の NO_y とオゾンの高度分布

しかも成層圏に大きな生成源をもつという点から説明できます。更に、定量的な理解のためには理論との比較が必要です。第9図はこの結果とNOの日変化とモデルとの比較から推定されるNO_yをまとめて示したものです。また、スペースシャトルからのリモートセンシングにより測定された値(白丸)や航空機により観測された値も参考のために示してあります。

お互いに比較的良い一致を示しているように見えますが、二次元モデルと精密な比較をするにはデータの量や質とも不十分に見えます。この実験以降私達はNO_y測定器を改良し、NO_y測定精度を大幅に改善することが出来ました。この改良型NO/NO_y測定器により1990年9月にフランスの実験場で、高度12-40kmのNO_yとNOの同時観測に初めて成功しました。データは未だ、解析されておりませんが、この実験によりNO_yの化学に対し、新しい知見が確実にもたらされると思っています。

先程も述べましたが、NO_yは化学-力学の相互作用を大きく受ける典型的な成分であり更に多くの観測が成層圏化学にとって興味ある情報をもたらしてくれると思います。

一方、私達は1989年の1月及び、1990年1月に北極圏にある気球実験場でNO_yの観測を実施しました。この



第9図 NO_yのいくつかの測定結果の比較

黒丸は NO から推定した値
 三角は NO_y の直接測定
 白丸は他のグループによるリモートセンシングの結果

実験の大きな目的は不均一反応により、大きな擾乱を受けた極域成層圏化学を研究することでした。実際に、オゾンやNO_yが極域成層圏雲により大きな影響を受けているなまなましい様子が観測できました。極域の化学の研究はオゾンホールメカニズムを調べることに直接繋がっています。そこでもNO_yの測定は非常に重要な意味を持っており、今後も極域の研究には重点を置きたいと考えています。話が長くなりますので極域の研究についてはできれば別の機会にさせて頂きたいと思います。

6. 終りに

化学蛍光法はNOに関して言えば、測定の精度、時間分解能の点で他の方法に比べ優れています。また、金コンバーターの開発によりNO_yの直接測定が可能になり、ますますその重要性が大きくなりました。IGAC/IGBPにおける対流圏化学の研究を進める上でもNO、NO_x、NO_y測定技術は不可欠のものです。

気球観測については最初のフライトからヨーロッパの研究者との共同実験という形でフランスのCNESによ

り実施されました。以後、フランス、スウェーデン、キルナでの CNES による気球実験回数は9回になります。ヨーロッパ、とりわけフランスの各方面の方々には大きな御理解と援助を頂いています。また、日本では宇宙科学研究所の西村、矢島先生を始めとする気球部門の方々に大変、お世話になっています。

NO や NO_y のように微量な成分を精度良く測定するためには、測定原理を最適な形で測定器として具現化する必要があります。特に、気球用測定器には大きな制約や、特別に注意しなければならない点が多くあります。名古屋大学太陽地球環境研究所の鳥山哲司、金田昌広、神藤英彦の各氏には開発の最初の段階から現在に至るまで共に研究に参加して頂きました。測定に伴う多くの技術的困難さはこれらの方々との協力なしは克服できなかったと思います。また、この間暖かく励まして頂いた研究室の全ての方々に感謝する次第です。

文 献

- Kondo, Y., A. Iwata, M. Takagi, 1983: A chemiluminescent NO-detector for the aircraft measurement. *J. Meteorol. Soc. Japan*, **61**, 756-762.
- , ———, ———, and W.A. Matthews, 1984: Balloonborne chemiluminescent sonde for the measurement of tropospheric and stratospheric nitric oxide, *Rev. Sci. Instrum.*, **55**, 1328-1332.
- , ———, ———, W.A. Matthews, Y. Morita, and M. Takagi, 1985: Measurement of oxides of nitrogen in the free troposphere over Japan, *Atmospheric ozone*, Reidel Pub. Co., pp 180-183.
- , ———, ———, and M. Takagi, 1985: Nitric oxide profile from 7 to 32 km, *Atmospheric ozone*, Reidel Pub. Co., pp 175-179, 1985.
- , 1985: Measurement of nitric oxide from 7 to 32 km and its diurnal variation in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **90**, 3813-3819.
- , ———, ———, Morita Y. and M. Takagi, 1987: Aircraft measurements of oxides of nitrogen along the eastern rim of the Asian continent: winter observations. *J. Atmos. Chem.*, **5**, 37-58.
- , ———, P. Amedieu, and D.E. Robbins, 1988: Diurnal variation of nitric oxide at 32 km: measurements and interpretation. *J. Geophys. Res.*, **93**, 2451-2460.
- , H. Muramatsu, W.A. Matthews, N. Toriyama, and M. Hirota, 1988: Tropospheric ozone and oxides of nitrogen over the north western Pacific in summer, *J. Atmos. Chem.*, **6**, 235-250.
- McKenzie, R.L., W.A. Matthews, Kondo, Y., R. Zander, Ph. Demoulin, P. Fabian, D.G. Murcray, O. Lado-Bordowsky, C. Camy-Peyret, H.K. Roscoe, J.A. Pyle, and P.D. McPeters, 1988: Intercomparison of NO column measurements during MAP/GLOBUS 1985, *J. Atmos. Chem.*, **7**, 353-367.
- Kondo, Y., ———, P. Fabian, and B.C. Kruger, 1989: Nitric oxide profiles measured in situ during the GLOBUS 85 campaign, *J. Atmos. Chem.*, **8**, 229-240.
- , A. Iwata, P. Amedieu, W.A. Matthews, W.R. Sheldon, J.R. Benbrook, 1989: Nitric oxide in the upper stratosphere, *Ozone in the atmosphere*, Deepak Pub., pp 273-276.
- , M. Takagi, and W.A. Matthes, Diurnal variation of nitric oxide at 26 km, 1989: *Ozone in the atmosphere*, Deepak Pub., pp 332-335.
- Pommereau, J.-P., F. Goutail, Y. Kondo, W.A., Matthews, and M. Helten, 1989: An NO_x source in the upper troposphere?, *Ozone in the atmosphere*, A. Deepak Pub., pp 328-331.
- Matthews, W.A., N.B. Jones, Y. Kondo, A. Iwata and M. Takagi, 1989: In situ and remote measurements of NO in the troposphere at Lauder-New Zealand, *Ozone in the atmosphere*, Deepak, pp 508-511.
- Naudet, J.P., M. Pirre, R. Ramarosan, P. Rigaud, P. Fabian, M. Helten, N. Iwagami, K. Shibasaki, T. Ogawa, Y. Kondo, W.A. Matthews, J.P. Pommereau, F. Goutail, P.C., Simon, and W. Peetermans, 1989: *Ozone in the atmosphere*, Deepak, pp 322-327.
- Kondo, Y., N. Toriyama, W.A. Matthes, and P. Amedieu, 1989: Calibration of the balloonborne NO instrument, *J. Geomag. Geoelectr.*, **41**, 507-523.
- , A. Iwata, M. Pirre, R. Ramarosan, C. Delannoy, W.A. Matthews, M. Koike, and K. Suzuki, 1989: Diurnal variation of nitric oxide at 26 km, *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 867-870.
- Hofmann, D.J., T.L. Deshler, P. Amedieu, W.A. Matthews, P.V. Johnston, Y. Kondo, W.R. Sheldon, G.J. Byrne, and J.R. Benbrook. 1989: *Nature*, **340**, 117-121.
- , ———, P. Amedieu, W.A. Matthews, W.R. Sheldon, and J.R. Benbrook, 1989: Profiles of nitric oxide in the upper stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 1379-1382.
- , W.A. Sheldon, and J.R. Benbrook,

1990: A midlatitude balloon-borne observation of total odd nitrogen, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 73-76.

——, D.W. Fahey, D.G., Murcray, D.J. Hofmann, P.V. Johnston, Y. Iwasaka, A. Iwata, and W.R. Sheldon, 1990: Balloon-borne measurements of total reactive nitrogen, nitric acid,

and aerosol in the cold Arctic stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 437-440.

——, M. Pirre, W.M. Matthews, R. Ramarosan, W.R. Sheldon, J.R. Benbrook, and A. Iwata, 1990: Diurnal variation of nitric oxide in the upper stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 95, 22513-22522.

「90年代の気象学への手引」を始めるにあたって

天気編集委員会

「気象学を勉強したいがどのような本をどのように勉強したら良いか、具体的な方法を教えてほしい」という会員の要望に応じて、本誌では過去2回にわたって気象学への入門講座を連載してきた。1回目は1969年から2年間にわたって連載した「気象学入門講座」であり、2回目は1978年から約2年半にわたって連載した「続・気象学入門講座」である。いずれも連載が完了した時点で、「気象学への手引」「続・気象学への手引」と題する小冊子として刊行され、今日まで広く利用されてきた。これらの手引は刊行以来既に10年以上過ぎたが、その大部分は現在でも各分野の手引として立派に通用する内容を備えている。しかしながら、この10年間の各分野の進展には目ざましいものがあり、またいくつかの新しい研究分野も開拓されてきた。これらのことを反映して会員の間から、この10年間の気象学の成果をも包括した新しい内容の「気象学への手引」を要望する声がしばしば聞かれるようになった。そのような要望に応じて、「天気」編集委員会では本年5月から「90年代の気象学への手引」を連載することにした。

現在連載を予定している項目は「一般気象学」「雲物理」「降水をともなる中小規模現象」「大気境界層と地表面の熱収支」「局地循環」「数値予報」「長期予報とそれに関連する現象」「予報観測業務」「台風」「雪氷」「大気放射」「大気汚染」「上層大気現象の力学」「オゾン」「30

～40日変動」「気候学」「大気・海洋結合系の諸現象」「地球温暖化」「気候変動」「惑星大気」「気象教育」「リモートセンシング」などである。

「90年代の気象学への手引」の目的や基本的な編集方針は過去2回の手引と変わらない。しかし、これまでの手引が気象学の全分野を網羅しかつ一様な重みで編集されていたのに対し、今回の手引では相当片寄った重みをつけて項目の選定が行なわれている。これは何よりも、この10年間に進展が著しかった分野のわかりやすい手引をとという会員の要望に応えたものである。しかし、担当委員の力量不足から項目の選定は多分に主観的にならざるを得なかった。項目の選定に対するご意見やご希望があれば、是非とも編集委員会まで寄せていただきたい。

上に述べたように、過去2回の手引はほとんどの分野で現在でも立派に通用し、1980年以前の重要な文献を記載している。そこで、今回の手引では、原則として1980年以降の文献を引用しながらこの10年間の各分野の研究の発展をわかりやすく記述するよう努めた。気象学の初歩から取りかかりたいという方は、「気象学への手引」「続・気象学への手引」と併せてご利用いただくと便利であろう。ちなみに「気象学への手引」「続・気象学への手引」は学会事務局においてそれぞれ1,000円、1,500円で入手可能である。