

フランスにおける成層圏 NO_x 国際気球共同観測*
(MAP GLOBUS NO_x Campaign)

近藤 豊**・鳥山 哲司**・金田 昌広**・高木 増美**
W. A. Matthews***

(1986年7月25日受理)

Balloon-borne Measurements of Stratospheric NO_x in France
(International MAP GLOBUS NO_x Campaign)

By

Yutaka KONDO, Noriji TORIYAMA, Masahiro KANADA, Masumi TAKAGI,
and W. A. MATTHEWS

Abstract: On September 19 and October 4, 1985, balloon-borne measurements of stratospheric NO_x were carried out at Aire-sur-l'Adour (44°N, 0°W) in France within the framework of the MAP GLOBUS NO_x campaign. The instrument used is a chemiluminescent NO detector with a ferrous sulfate NO₂/NO converter. On September 19, daytime NO profile from 6 to 33 km and the decay of NO toward sunset between 16 and 18 UT at 32 km were measured precisely. The NO mixing ratio in the stratosphere was about 40 % larger than that measured at the same time of the year in 1983. This suggests possible day-to-day variations of NO and NO_x to that extent. The form of the decrease of NO versus solar zenith angle near sunset was very similar to that measured at the same altitude in 1983. This confirms that the diurnal variation of NO in the afternoon is quite regular, controlled mainly by photochemistry. A comparison of the measured altitude profile of NO with those by other groups is

* 宇宙研特別事業費による研究論文

** 名古屋大学空電研究所

*** PEL Atmospheric Station DSIR, New Zealand

also made.

概 要

1985年9月19日及び10月4日にフランスの Aire-sur-l'Adour (44°N, 0°W) でケミルミネッセンス測定器により成層圏での NO_x 密度の気球観測を2回行った。このフライトは MAP GLOBUS NO_x 国際 Campaign の一環として行ったものである。9月19日のフライトは、高度6-33 km での日中の NO の高度分布及び 32 km における 16-18 hUT での NO の夕方の減少の様子が、精密に測定された。成層圏での NO の値は、1983年の同時期での値より約40%大きかった。これは成層圏 NO_x 密度が日々、この程度変動しうることを示唆している。また NO の夕方の減少の太陽天頂角依存性は、1983年の測定と非常に良く一致している。この結果 NO の夕方の減少が、主として光化学によって支配されていることが、実験的に示された。また高度分布について、他のグループの測定値と比較した。

1. MAP/GLOBUS NO_x Campaign の目的

成層圏オゾンの収支に NO_x, ClO_x, HO_x などの radical が重要な役割をしていると広く信じられている。これらの微量成分の成層圏内での濃度が、N₂O, NO_x, フレオン等の人為的な放出量の増大に伴って変動を受け、将来オゾンの減少が起ることがモデル計算によって示されている。この予測が、用いられる大気モデルに大きく左右される以上、モデルに完全性が求められてくるのは当然の成り行きである。例えば、モデルがこれまでの観測結果をよく説明できるかが大きなテストになる。しかし、現状では光化学理論とフィールドでの観測結果は完全に一致していない。主な問題点は、

- 1) まずモデルと比較されるべき観測結果が必ずしも十分な精度をもっていない。
- 2) 季節変化、緯度分布といった、比較的規則的な変動をさしひいた後にも残りうる day to day の不規則な変動がある。

このため、異なった日時及び場所で観測された、多くの成分を同時に1つの化学モデルで精密に議論することが非常に困難である。1)の問題については、MAP/GLOBUS 83 を含め既にいくつかの国際比較観測で定量的な評価が行なわれ、観測精度の改善の努力がなされつつある。2)についてはなるべく多くの成分を同日ないし、短時間のうちに測定することにより、かなりの程度解決されることが期待される。仏の CNRS (代表 J. P. Pommerau) のグループが中心になって、NO_x 成分に焦点をあて、1)2)の問題点を克服し、成層圏光化学をより精密に解明すべく大気球による観測プログラムを計画したのが MAP/GLOBUS 85 である。

2. 観測プログラム

気球実験場としては仏の CNES の気球基地である Aire - sur - l' Adour (44°N, 0°W) が利用された。フランス、ベルギー、日本、西ドイツ、アメリカ、ニュージーランド、スイスが参加し、85年9月中旬-10月初めにかけて7回のフライトが行なわれた。また地上での分光観測や SAGE 2, SME, 日本の EXOS - C による同時衛星観測も組織的に行われた。実際面で、この気球キャンペーンで達成しようとした科学的な目標は以下の通りである。

- 1) なるべく多くの NO_x 成分を種々の手法で測定すること。
- 2) NO_x の観測を 24 時間カバーし、日変化を明らかにすること。
- 3) なるべく多くの機会に相互比較を行うこと。
- 4) またなるべく多くの関連したパラメータ（温度、オゾン等）を測定すること。

実際気球観測では直接測定法とリモートセンシングによる2つの方法が上記の目的に合致するように組み合わせられた。

3. 気球実験

測定器のダイヤグラムを図1に示した。サンプル大気はポンプにより吸引され、純酸素から無声放電により発生させた 3-5 wt % の濃度のオゾンと反応槽内で混合される。オゾン流量は、400 STP $\text{cm}^3/\text{分}$ にコントロールされている。サンプル流量はポンプの回転数によって変化するが、体積流量で 250-300 l/分である。 O_3 と NO との反応により生じる光の強度は、 NO の混合比に比例する。フライト中に測定器の NO に対する感度を決定するために定期的に 18 STP $\text{cm}^3/\text{分}$ の流量で約 2 ppmv の NO/N_2 をサンプル導入口近くに流してやる。このことにより、測定されたケミルミネッセンス光強度を大気中の NO 混合比に換算することができる。

測定器のゼロレベルを求めるために、発生させたオゾンの約半分を定期的に反応槽の上流に流し、 NO を反応槽に入る前に酸化してしまう。今回は、このゼロレベルをより厳密にチェックするため NO をほとんど含まない (5 pptv 以下) 純空気をサンプル質量流量の約

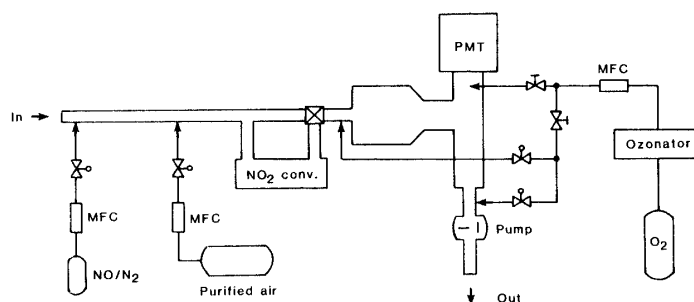


図1 気球用 NO_x 測定器のダイヤグラム

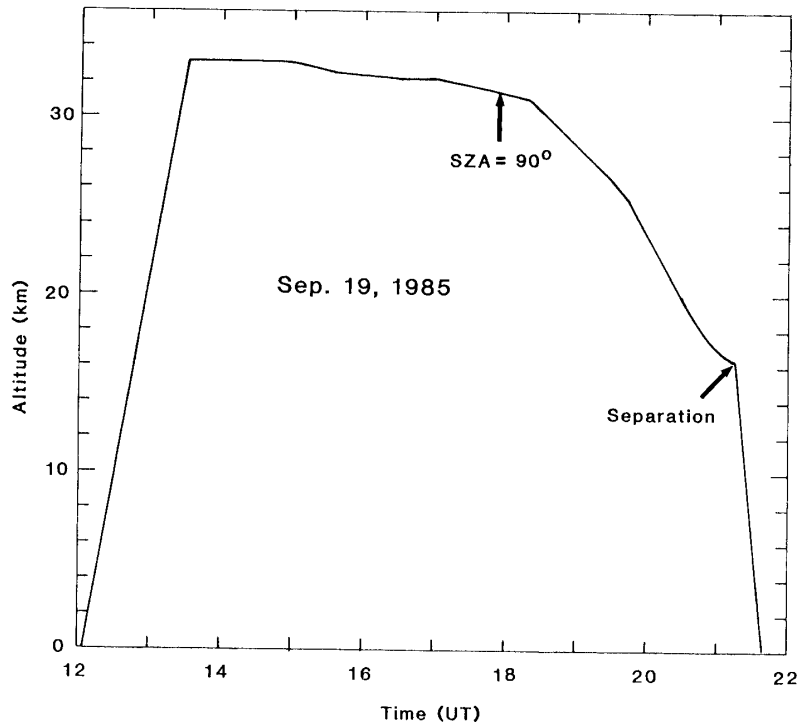


図2 1985年9月19日の気球のフライトプロファイル

2倍の流量で反応槽の上流に流した。この操作は非定期的にテレコマンドにより行われた。今回はまた、 NO_2 を NO に変換する化学コンバータをつけ、主として夜間の NO_2 の測定も試みた。コンバータに用いた材質は、硫酸第一鉄である。NO測定器の詳細は、Kondo et al. (1984, 1985)を参照されたい。

4. 観測結果

図2に9月19日の実験の気球の高度プロファイルを示した。12 hUT頃に放球された気球は高度33 kmに達し、夕方に向けて徐々に高度を下げ、日没時には約31 kmになった。気球は日没後バルブをあけることにより、より大きな速度で下降し21 hUT頃、実験を終了した。NOは、上昇時及び日没までのレベル中に測定された。レベル中に、時々測定器を NO_x モードに切り換えて NO_x の測定を行った。

図3は、Aire-sur-Adourから約100 km北に位置するBordeauxにおいて、気象ゾンデにより測定された12 hUTでの温度プロファイルである。対流圏界面は約13 kmの高度にあったことがこの図から分る。ポンプ、オゾン発生器を含む全システムは放球後、3 km近くで動作状態に入り高度6 kmから正常な測定が開始された。図4は、気球上昇時に得られたNOの高度分布である。白丸はcalibration時の信号より推定したNO密度である。この値はcalibration前後のNOの測定値からの相対的な変化の推定値である。従ってcalibration時に大気中のNO密度の大きな変動があったか否かの良い目安を与える。

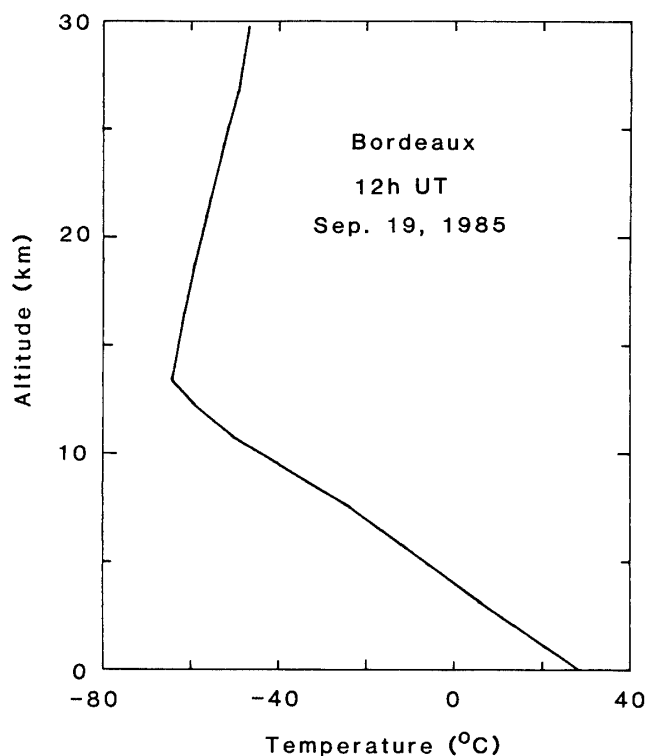


図3 9月19日12時(UT)のボルドーにおける温度の高度分布

図4から分るように11.5—13.5 kmの間に最大0.8 ppbvに達するNO密度の高い層が存在する。これはおそらく対流圏起源の大気汚染に起因すると考えるのが自然である。しかしこのようなNOの高々度への輸送について詳しく議論するためには、より多くの気象データの解析が必要となる。成層圏でのNOのプロファイルは24 km付近に細かな構造が見られる他は、比較的なめらかな分布になっており、高度30 kmで約10 ppbvに達する。なお32-33 kmの間の値は気球がレベル高度になった後のゆっくりした下降時(13-16 hUT)に得られたものである。

レベル高度での日中から日没にかけてのNOの変化の様子を図5に示した。この時間内において気球は、少しずつ高度を下げていく。従ってNOの時間変化のみを調べるためには、高度によるNO密度の変化を補正してやる必要がある。各時刻における各高度での日中(つまり太陽天頂角が十分に小さい時)のNO密度を図4から求め図5に点線で表示した。この点線が示すようにNOの高度変化による補正は小さい。16 hUT以降の各時刻におけるNO密度と図5の中で点線で示した日中でのNO密度との比を図6に太陽天頂角の関数として示した。この図はNOの高度変化を除いた31-32 kmでの日中から日没にかけてのNO密度の時間変化の割合を表わしている。太陽天頂角が80°より大きくなるあたりからNOの減少が始まり、太陽天頂角が90°の時日中の値に比べ約70%にまで減少することが分る。NOは主としてNOのオゾンによる酸化反応とNO₂の光解離反応の間で

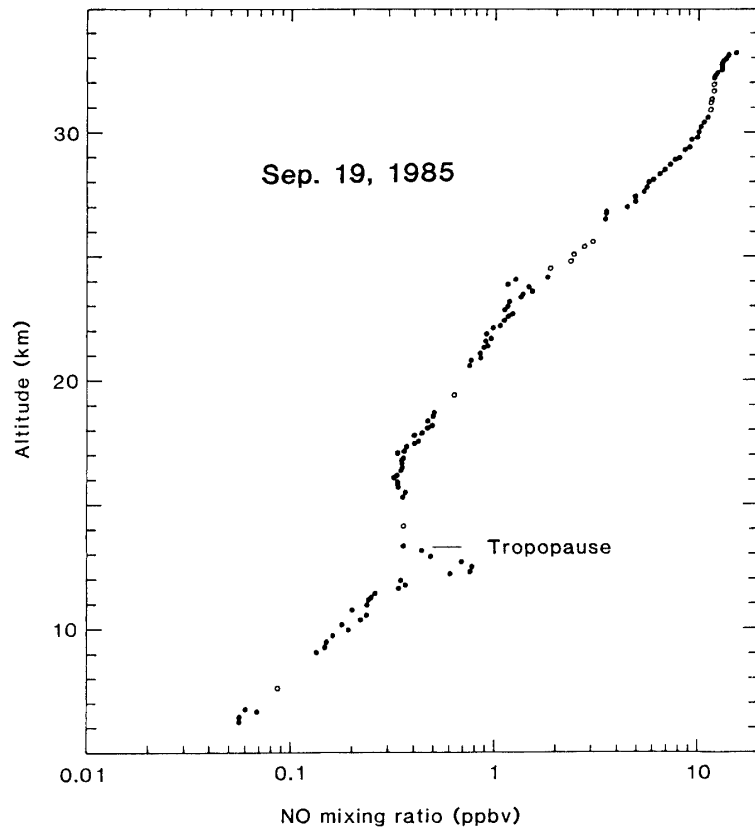


図4 9月19日の気球上昇中に得られたNO密度の高度分布. 白丸はキャリブレーション時の推定値. 32-33 km はレベル及びその後の下降時の値

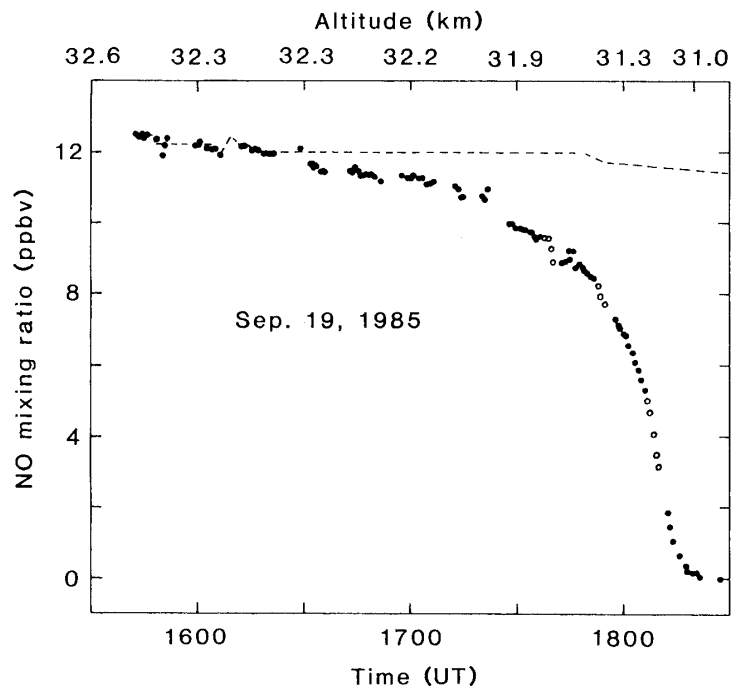


図5 午後から日没にかけてのNO密度の変化(高度約32 km).

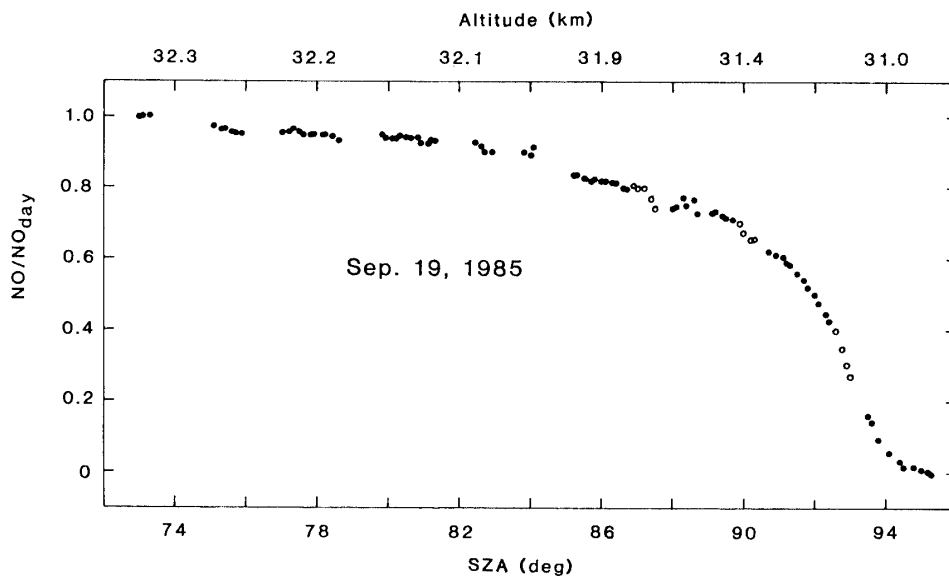


図 6 日中の値と比べた相対的な NO 密度の時間変化

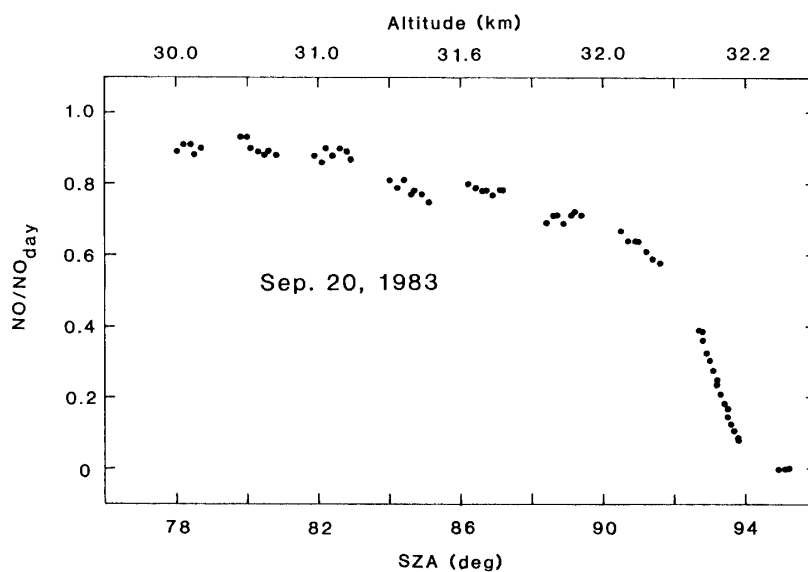


図 7 図 6 と同じ, ただし 1983 年 9 月 20 日での測定結果 (高度約 32 km).

NO₂ と光化学平衡にある。(NO と NO₂ の平衡にはこの他に ClO による酸化, NO₂ の O による NO への環元反応も寄与している。)従ってこの夕方の NO の減少は, NO₂ を光解離する太陽放射強度が大気分子のレイリー散乱により減衰し, NO₂/NO 比が NO₂ 側にシフトすることにより起ると定性的に解釈される。

このような日没時の NO の変化の様子は 1983 年の同時期, 同じ場所で我々によって観測された (Kondo et al., 1985). この時の結果を同じ形式のダイアグラムで示したのが図 7

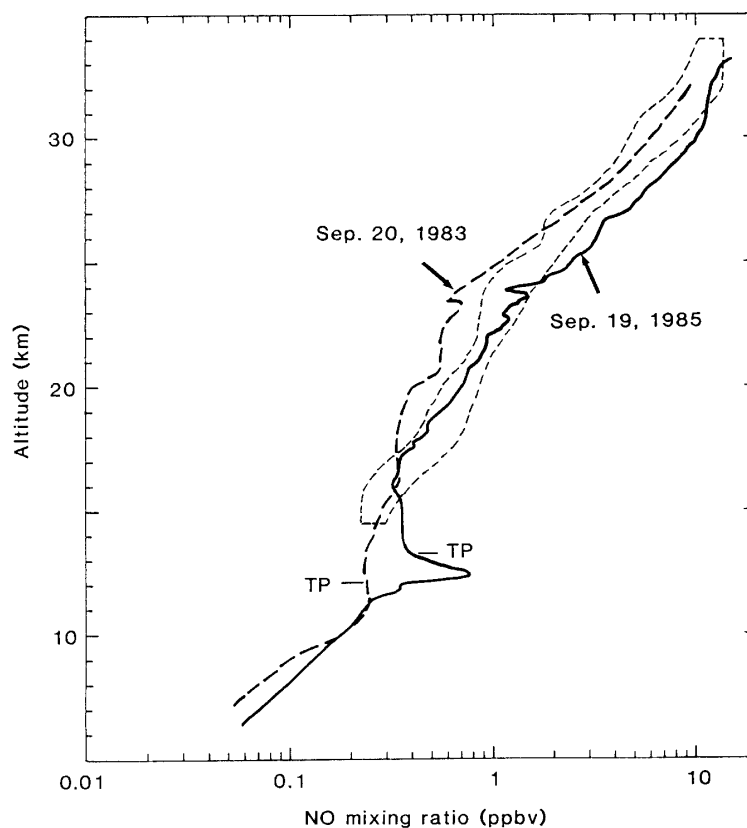


図 8 1983 年及び 1984 年における, Aire-sur-l'Adour での NO 密度の日中の高度分布。点線は Ridley and Schiff (1981) の 3 つの高度分布 (32°N) の範囲を示す。

である。この時の気球高度は 30-32 km であり, NO 密度の太陽天頂角依存性は今回の測定結果と非常に良く似ている。1985 年の場合オゾンの測定は NASA のグループにより 9 月 20 日の 1-3 hUT つまり我々の観測の 7-8 時間後に別の気球で行われた。その結果によるとオゾン密度は 1983 年の観測時と比べ大きな差異はなかった (Robbins, 私信)。このことは夕方の日変化は中緯度の equinox でしかもオゾン濃度が大きく変らなければかなり良い再現性をもったものであることを意味している。また同時に我々の日変化の測定が正しいことを証明しているといえる。しかし一方では NO の夕方における日変化のパターンは定量的に理解されたとは言い難い。従来モデルではこのような細かな変化を十分に表現できる程度に種々の光解離係数の日変化が精度よく計算されていない。従って定量的にモデルと比較するためにはまず数値モデルが改善されなければならない。このような観測と理論のフィードバックは MAP/GLOBUS Campaign の重要な目標の 1 つである。今後我々や他のグループの測定結果をもとにモデルをより精密化していくことが可能になるはずである。

最後に今回得られた高度分布を1983年に測定された値とを比較する(図8)。83年と85年の観測の日付は暦の上では、わずか1日違いであるにもかかわらず、今回の方が、18-32 kmの領域で約40% NO密度が大きくなっている。つまり前に述べたような成層圏微量成分の日々の不規則な変動の可能性が、NOの場合について実際に示されたと言えよう。比較のために Ridley and Schiff(1981)によるアメリカのパレスティン(32°N)の秋に得られた3回の測定値の範囲を点線で示してある。日々の変動あるいは緯度の差を考慮すると我々の測定値は、Ridley and Schiff(1981)の結果と一致していると言える。お互いの測定に系統的な差は認められず、同時比較観測を行わなくとも両者の測定精度をこの比較からある程度推定できる。図8に示した我々及びRidley and Schiff(1981)のデータは北半球中緯度(30°-45°N)でのNOの取りうる典型的な値の範囲を与えていると考えられる。従って少なくとも中緯度の成層圏光化学モデルはNOに関して言えばこれらの測定結果に拘束されることになる。

謝 辞

MAP/GLOBUS NO_x Campaignに参加するにあたり、石田科学財団及びCMA (Washington DC)からの援助を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- [1] Kondo, Y., A. Iwata, M. Takagi, and W. A. Matthews, Balloon-borne chemiluminescent sonde for the measurement of tropospheric and stratospheric nitric oxide, *Rev. Sci. Instrum.*, 55, 1328-1332, 1984.
- [2] Kondo, Y., W. A. Matthews, A. Iwata, and M. Takagi, Measurement of nitric oxide from 7 to 32 km and its diurnal variation in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 90, 3813-3819, 1985.
- [3] Ridley, B. A., and H. I. Schiff, Stratospheric odd nitrogen: Nitric oxide measurements at 32°N in autumn, *J. Geophys. Res.*, 86, 3167-3172, 1981.