

太陽光の赤外分光観測に基づく大気微量成分の定量： 南極 MAP における赤外分光観測

牧野行雄¹・塩原匡貴²・村松久史¹

川口貞男³・山内 恭³・田中正之²

小川利紘⁴・増谷浩二⁵・森井正夫⁵

Determination of Columnar Amounts of Atmospheric Minor Constituents from Measurements of Infrared Solar Spectra: Antarctic MAP

Yukio MAKINO¹, Masataka SHIOBARA², Hisafumi MURAMATSU¹,
Sadao KAWAGUCHI³, Takashi YAMANOUCHI³, Masayuki TANAKA²,
Toshihiro OGAWA⁴, Koji MASUTANI⁵, and Masao MORII⁵

Abstract: As part of the Japanese Antarctic Middle Atmosphere Program (Antarctic MAP), columnar amounts of atmospheric minor constituents such as N₂O, CH₄, CFCl₃, CF₂Cl₂ and HNO₃ were determined from measurements of infrared solar spectra for the period 24 March 1983–29 December 1984 at Syowa Station, Antarctica (69°00'S, 39°35'E). A Fourier-transform-infrared spectrometer was used to measure the solar spectra.

The highest apodized resolution of the spectrometer is 0.1 cm⁻¹ (full width at half-maximum), but the resolution of 0.8 cm⁻¹ was adopted in routine operation because of an economy of data processing time and of better signal to noise (S/N) ratio.

The accuracy of measurements is estimated from S/N ratios of the obtained spectra; typical errors of measured abundances were ±40, ±2 and ±6% for CFCl₃ (at 850 cm⁻¹), N₂O (at 2576 cm⁻¹) and CH₄ (at 6004 cm⁻¹), respectively.

A MCT detector (cooled at 77 K) is desirable to attain higher resolutions (~0.1 cm⁻¹) and larger S/N ratios.

要旨: 南極中層大気の総合観測 (Antarctic Middle Atmosphere Program) の一環として、南極昭和基地において 1983 年 3 月 24 日から 1984 年 12 月 29 日まで (第 24 次および第 25 次南極地域観測隊) 太陽光の赤外分光測定による大気微量成分 (N₂O, CH₄, CFCl₃, CF₂Cl₂, HNO₃) の観測を行った。使用した分光計の分解能は最高 0.1 cm⁻¹ まで設定可能であるが、観測時間の長さや S/N 比を考慮して 0.8 cm⁻¹ で通年観測を行った。延べ 111 日間に計 487 個のスペクトルを得

¹ 気象研究所高層物理研究部。Meteorological Research Institute, 1-1, Nagamine, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305.

² 東北大学理学部附属超高層物理学研究施設。Upper Atmosphere Research Laboratory, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai 980.

³ 国立極地研究所。National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

⁴ 東京大学理学部附属地球物理研究施設。Geophysics Research Laboratory, University of Tokyo, 3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113.

⁵ 日本電子株式会社。JEOL Ltd., 1418, Nakagami, Akishima, Tokyo 196.

たが、これらは最終的に磁気テープに記録し大型電子計算機で処理する。測定されたスペクトルの S/N 比から、 CFCl_3 (850 cm^{-1}), N_2O (2576 cm^{-1}), CH_4 (6004 cm^{-1}) のカラム密度は、それぞれ ± 40 , ± 2 , $\pm 6\%$ の測定誤差を有することが見積もられる。特に 1000 cm^{-1} 域のより精密な測定のために、今後、高感度検知器 (MCT など) の安定な使用による観測が望まれる。

1. 緒 言

大気中の微量気体成分である一酸化二窒素 (N_2O), メタン (CH_4), ハロゲン化炭化水素 (ここでは CFCl_3 および CF_2Cl_2 を対象とする) は対流圏で化学的に安定な物質と考えられているが、成層圏へ輸送されると紫外線による光解離や $\text{O} (^1\text{D})$ などとの反応によって分解され NO_x , HO_x , ClO_x を供給する。また、 HNO_3 は NO_x , HO_x の最終生成物のひとつと考えられている。このため、大気微量成分量の測定は成層圏オゾン層の光化学過程の解明という観点からますます重視されるに至っている (WMO, 1982; WUEBBLES *et al.*, 1983; STORDAL *et al.*, 1985)。更に、近年これらの微量気体成分が人間活動によって顕著な増加傾向を示していることが指摘され、その温室効果による気候変化も懸念されるようになった (RAMANATHAN *et al.*, 1985)。この観点からも微量気体のモニターは大きな関心事となっている (UNEP, 1984)。

これらの観点から昭和基地では、既に炭酸ガスのモニター (田中ら, 1984) やサンプリング気体のガスクロマトグラフ分析によるハロカーボンや N_2O , CH_4 の測定などが行われている (HIROTA *et al.*, 1984; YOKOHATA *et al.*, 1984)。南極点や Palmer 基地においても同様の測定が行われている (RASMUSSEN *et al.*, 1981; ROBINSON *et al.*, 1984)。

一方、分光学的手法による微量成分気体の鉛直カラム量の観測は、南極点において実施されている (GOLDMAN *et al.*, 1983) が、1 年を通しての系統的な測定を実施した例はない。ここでは、第 24 次及び第 25 次南極地域観測隊 (以下「第 25 次観測隊」といい、他次隊も同様に略称する) が南極中層大気の総合観測 (Japanese Antarctic Middle Atmosphere Program) の一環として、南極昭和基地 ($69^\circ 00'\text{S}$, $39^\circ 35'\text{E}$) において実施した観測の概要について、特に測器とデータの精度に重点をおいて報告する。

2. 観 測 装 置

2.1. 装 置

観測に使用した装置の構成図を図 1 に示す。使用した分光装置はフーリエ変換型赤外分光計 (JIR-40X, 日本電子(株)製) である。この分光装置は、Michelson 干渉計, コントローラー, コンピューター, 補助ディスクメモリーなどで構成されている。図 2 にそのデータ処理システム, 図 3 に分光計の光学系を示す。ビームスプリッターが潮解性の KBr 材質で作られていること, および移動鏡の駆動部にエアベアリングが使われていることのために、分

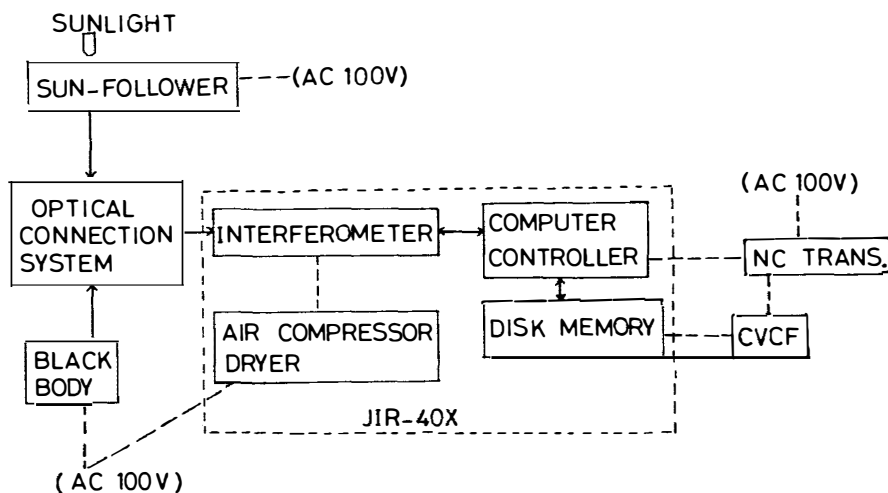


図 1 観測装置全体の構成図。太陽追尾装置・接続光学系により太陽光を分光計へ導入する。分光計の感度校正に標準黒体炉からの放射を使用する。電力供給は周波数・電圧安定装置およびノイズカットトランスを介する

Fig. 1. Observation system. Sunlight is introduced into the spectrometer by the sun-follower and the optical connection system. To calibrate the sensitivity of the spectrometer the reference black-body radiation is introduced instead of sunlight. The constant frequency and voltage power supply is applied along with the noise-cut transformer.

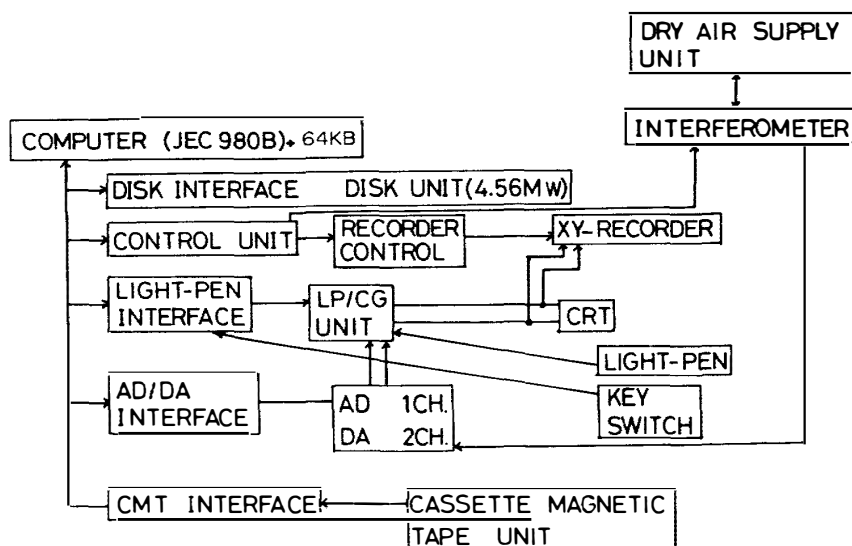


図 2 分光計の構成図。補助メモリーを持つコンピューターは、制御部を介し干渉計の移動鏡を駆動し、インタフェログラム信号をスペクトルへ変換する

Fig. 2. Structure of the spectrometer. The computer with the auxiliary disk memory controls the moving mirror of the Michelson interferometer and samples interferogram data to transform them into an absorption spectrum.

光計には常時乾燥空気を供給した。検知器は TGS 焦電型検知器 (Triglycine sulfate pyroelectric detector, Mullard 社製) を使用した。第 25 次観測隊では、MCT 検知器 (HgCd Te, 77 K 冷却, 光伝導型) も試みたが、液体窒素製造装置のコンプレッサーの故障のため、第

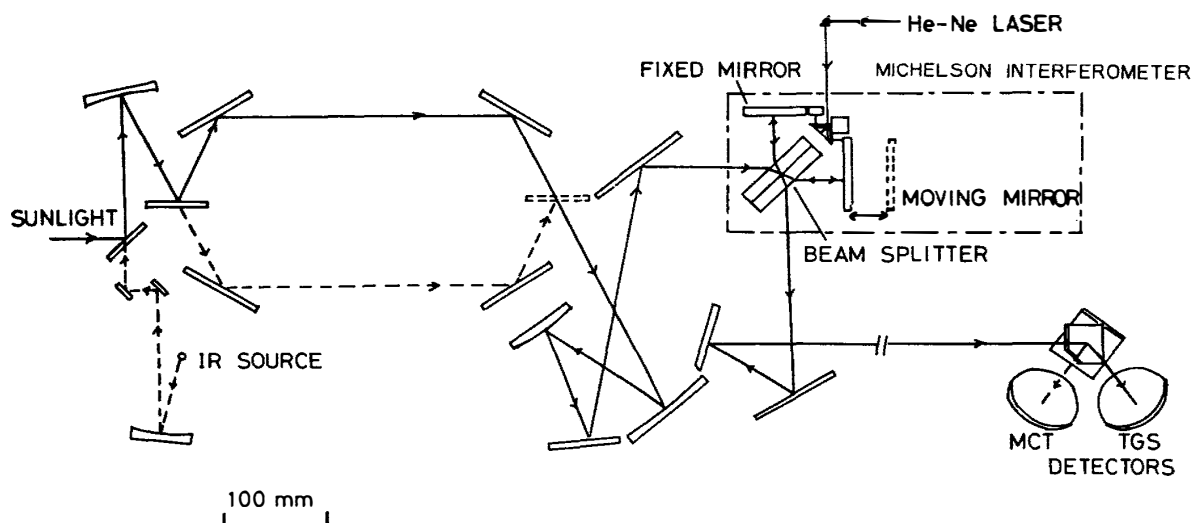


図 3 分光計の光学系. この分光計は元々試料分析用の赤外光源 (グローバーランプ) を内蔵しているが, 太陽光観測の際には遮光し代わりに太陽光を入射する.

Fig. 3. Optical system of the spectrometer. Sunlight is introduced instead of the infrared radiation source used for absorption measurements in the laboratory.

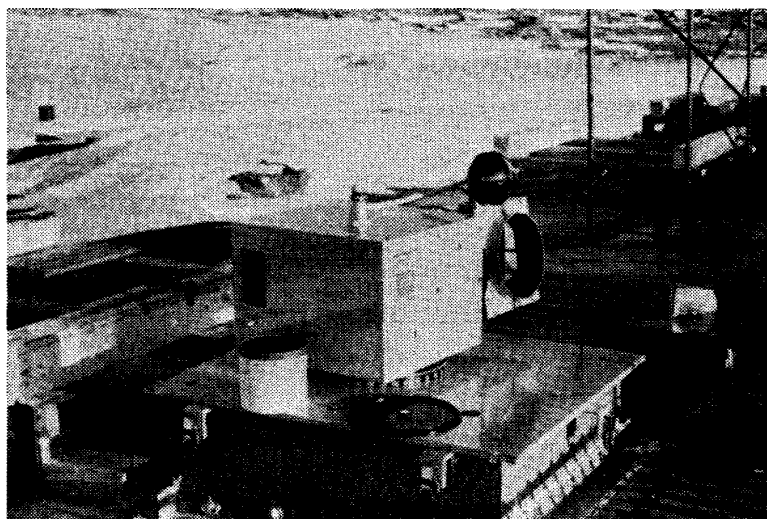


図 4 昭和基地観測棟屋上に設置された太陽追尾装置の写真

Fig. 4. A photograph of the sun-follower installed on the roof of the hut of Upper Atmosphere Physics Observation Laboratory at Syowa Station.

24 次観測隊同様, 大部分の測定に TGS 検知器を使用した. 受信部およびデータ処理部への電力供給には, 電源の質と他機器などからの干渉を考慮して, 周波数・電圧安定装置 (CVCF) およびノイズカットトランスを介した. 装置の接地はとらず, 各ユニットの架台などを結線し全体として同電位に保つようにした.

太陽追尾装置は屋上に設置し (図 4), 2 枚の金蒸着鏡により太陽光を室内へ導入した. この太陽光束の有効径は $150\text{ mm}\phi$ である. 室内では, 接続光学系 (図 5) の 2 枚の平面鏡

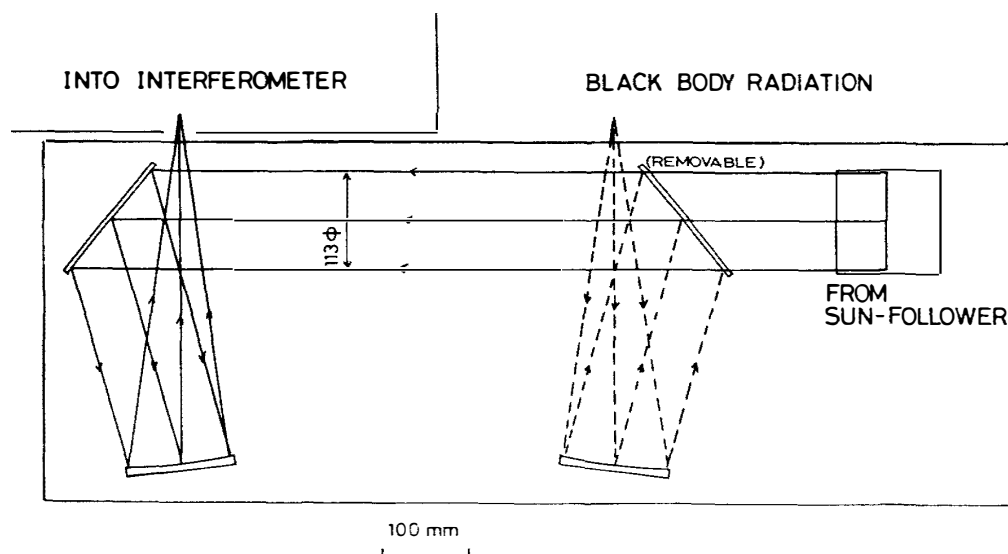


図 5 接続光学系。屋上より室内に入った太陽光束は、2 枚の平面鏡および 1 枚の凹面鏡により分光計へ入射される。較正用黒体炉放射は、1 枚の凹面鏡と 1 枚の平面鏡により太陽光束の代わりに接続光学系に入る。接続光学系の鏡はいずれも金蒸着である

Fig. 5. Optical connection system. Sunlight from the sun-follower is reflected by two plane mirrors and a focal mirror, which are gold-coated, and is introduced into the spectrometer. The black-body radiation can be introduced instead of sunlight.

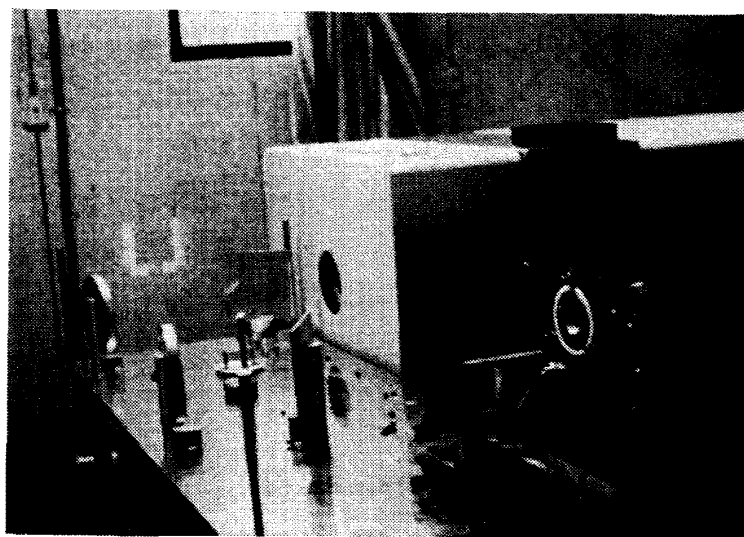


図 6 分光計への太陽光入射中の写真。右手奥に干渉計、その手前に黒体炉、左手に接続光学系が写っている

Fig. 6. A photograph of the optical connection system (left), the black-body (right-front) and the spectrometer (right-back) in the hut of Upper Atmosphere Observation Laboratory.

と 1 枚の凹面鏡を用いて太陽光を分光計へ入射した。図 6 にその写真を示す。

分光計全体の波長感度特性を較正するためには、標準黒体炉 (Chino, IR-R 2; 動作温度

表 1 分光計および太陽追尾装置の仕様
 Table 1. Specifications of the spectrometer and the sun-follower.

Spectrometer	
Range:	400–4000 cm ⁻¹ (globar lamp)
Resolution:	0.12–8 cm ⁻¹
Frequency accuracy:	0.01 cm ⁻¹ at 4000 cm ⁻¹
Stray light:	0.01 %
Photometric accuracy:	0.2 % transmittance at 2000 cm ⁻¹
(Routine observation during Antarctic MAP)	
Range:	500–7500 cm ⁻¹
Resolution:	0.7 cm ⁻¹ (apodized)
Scan times:	50 times in 5 min
Detector:	TGS pyroelectric detector
Sun-follower	
Tracking accuracy:	3'
Effective diameter:	150 mm
Mirror:	Gold-coated

50–1100°C) を用い、接続光学系の太陽光路上に別の平面鏡を置き太陽光のかわりに黒体炉からの放射を分光計へ導入した。

分光計および太陽追尾装置の仕様を表 1 に掲げた。

2.2. 装置関数および校正

フーリエ分光法においては、得られるインタフェログラムは有限の光路差をもっているため、アポダイゼーション操作を行う（以下の詳しい議論については、西, 1970; BELL, 1972; 藤田, 1973 を参照のこと）。

今、放射強度スペクトル $B(\nu)$ (単位波数当たり強度) の平行光束が、Michelson 干渉計 (図 3) に入射した場合を考える。入射光束は、ビームスプリッターにより二光束に分割されて、それぞれ固定鏡と移動鏡で反射され、再びビームスプリッターにより重ね合わされる。その交流成分が、検知器でインタフェログラムとして検出される。インタフェログラムは、一般に二光束の光路差を x とすると、

$$\begin{aligned}
 I(x) &= \int_0^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu x \, d\nu \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\nu) \cos 2\pi\nu x \, d\nu,
 \end{aligned} \tag{1}$$

として表される。ここで、 ν (cm⁻¹) は波数を表し、

$$B_p(\nu) = \frac{1}{2} \{B(\nu) + B(-\nu)\}, \tag{2}$$

である。 $B_p(\nu)$ は ν に関する偶関数で、数学的取り扱いを簡単にするため、 $B(\nu)$ のかわりに導入した。 $B_p(\nu)$ は、式 (1) よりインタフェログラム $I(x)$ のフーリエ余弦変換として求め

られる。すなわち、

$$B_p(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos 2\pi\nu x \, dx, \quad (3)$$

である。しかし、実際のインタフェログラムは、移動鏡が有限距離しか動かないために、光路差 x が有限の範囲でのみ得られる。従って、フーリエ分光法で求められるスペクトル $B_p'(\nu)$ は、式 (3) のかわりに

$$\begin{aligned} B_p'(\nu) &= \int_{-L/2}^{L/2} I(x) \cos 2\pi\nu x \, dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I(x) H(x) \cos 2\pi\nu x \, dx, \end{aligned} \quad (4)$$

として求められる。ここで、 $-L/2, L/2$ は光路差の下限および上限を表し

$$H(x) = \begin{cases} 1 & (-L/2 \leq x \leq L/2) \\ 0 & (x < -L/2, x > L/2), \end{cases} \quad (5)$$

である。式 (4) は、コンボリューション定理により

$$B_p'(\nu) = B_p(\nu) * w(\nu), \quad (6)$$

と書ける。ここで、 $*$ 記号はコンボリューションを表し、 $w(\nu)$ は、 $H(x)$ のフーリエ余弦変換

$$w(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} H(x) \cos 2\pi\nu x \, dx = 2L \cdot \frac{\sin 2\pi\nu L}{2\pi\nu L}, \quad (7)$$

で、sinc 関数である。式 (6) から分かるように、 $w(\nu)$ は強度 $\int_0^{\infty} B(\nu) d\nu$ の光を分光測定する時の分光計の装置 (スリット) 関数である。

アポダイゼーション操作は、 $H(x)$ のかわりに、他の適当な関数 $A(x)$ を用いて、 $w(\nu)$ の sinc 関数的振舞いである多数の副次極大を減少させることを目的とする。その場合、式 (7) のかわりに

$$w(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} A(x) \cos 2\pi\nu x \, dx \quad (8)$$

を用いる。 $A(x)$ は、トランケーション関数とも呼ばれている。

図 7a に、我々の使用したトランケーション関数とインタフェログラムの関係の模式図を示す。 $A(x)$ として、

$$A(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq -\alpha) \\ \frac{x}{2\alpha} + 0.5 & (-\alpha \leq x \leq \alpha) \\ 1 & (\alpha \leq x \leq \gamma) \\ \frac{\beta - x}{\beta - \gamma} & (\gamma \leq x \leq \beta) \\ 0 & (\beta \leq x), \end{cases} \quad (9)$$

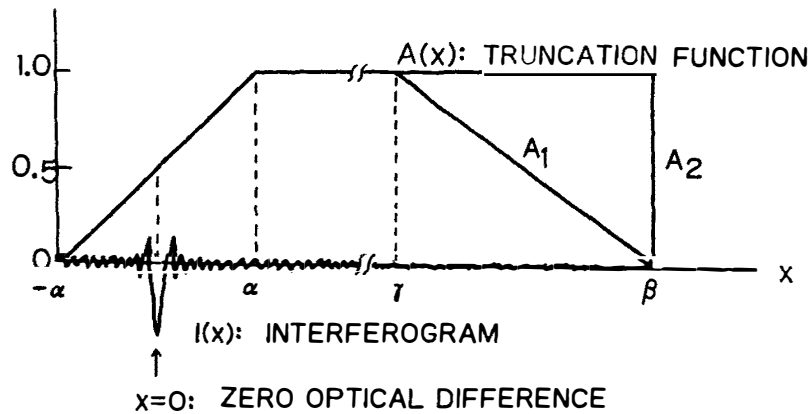


図 7a インタフェログラムとトランケーション関数の模式図。 A_1 : アポダイゼーションを行う場合 (式 (9) に対応)。 A_2 : アポダイゼーションを行わない場合 (式 (9) で $\gamma=\beta$ かつ 3 行目を除いたものに対応)

Fig. 7a. Relation between interferogram and truncation function.
 A_1 : Apodized (eq. (9)). A_2 : Unapodized ($\gamma=\beta$ and without the 3rd line in eq. (9)).

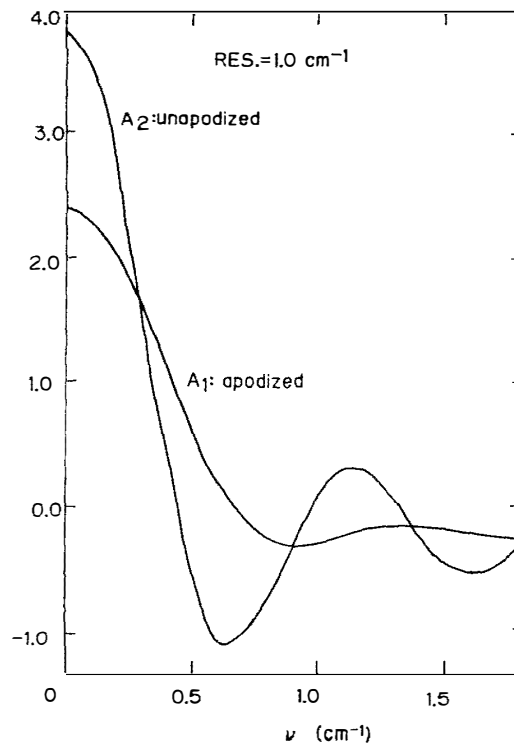


図 7b 装置関数. 設定分解能 1.0 cm^{-1} でアポダイゼーションを行った場合と行わない場合

Fig. 7b. Instrumental slit functions with and without apodization for the resolution of 1.0 cm^{-1} .

を用いた。ここで、 α は $2.835767 \times 10^{-2} \text{ cm}$, γ は $1.790585 \times 10^{-1} \text{ cm}$, β は 1.037081 cm で、設定分解能は 1 cm^{-1} としている。

図 7b に、式 (8) と式 (9) による装置関数を示した。アポダイゼーションを行わない場合

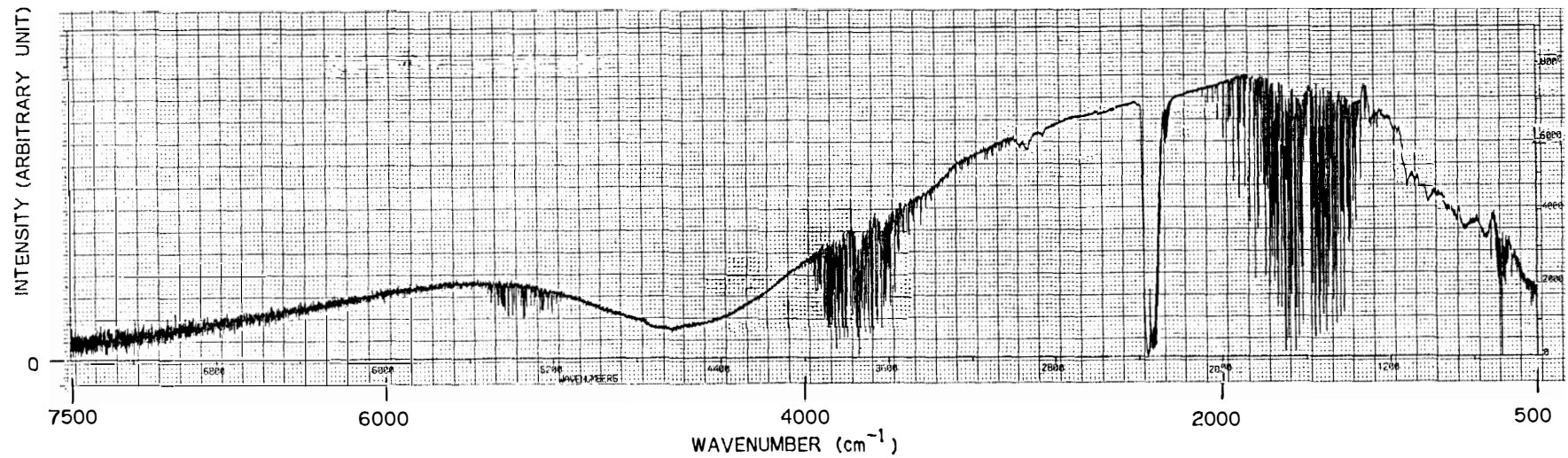


図 8 分光計全体の感度特性. 全体のふた山構造と $700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ および $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ にみられる構造は Ge 蒸着 KBr 材 (ビームスプリッター) の吸収による. その他の吸収線は表 2 を参照のこと

Fig. 8. Sensitivity spectrum of the spectrometer. The main structure is due to the beam splitter which is made of KBr with Ge-coating. Absorption bands of water vapor and carbon dioxide seen in this figure are listed in Table 2.

には、装置関数は多くの副次極大を持つ関数で、 0.5 cm^{-1} ごとに 0 となり、変動が大きい。アポダイゼーションを行うと、幅が広がり分解能は落ちるが、副次極大はほとんどなくなる。この場合の半値幅は約 0.7 cm^{-1} である。測定スペクトルの中で問題となる吸収スペクトルが、分解能設定値と同程度の波数間で変化している場合には、定量に際して装置関数の形を考慮しなければならない。今回の観測では式 (9) の装置関数を使用した。

太陽光が分光計の検知器に届くまでには、大気中の分子による吸収のほかに、鏡やビームスプリッターの反射・透過特性および検知器の感度特性の影響を受ける。このため、分光計全体としての感度特性を求めスペクトルの較正を行った。図 8 に黒体炉放射を用いて求めた分光計全体の分光感度特性を示す。この時使用した黒体炉の温度は 1282 K で、そのインタフェログラム信号の強さはこの装置に内蔵されている光源（グローバーランプ）と同程度であった。この信号に対する迷光や背景光は 0.01% 以下と無視できる量である（表 1 参照）。また、分解能は 0.8 cm^{-1} (apodized) で、100 回のスキャンのインタフェログラムを積算している。感度特性には、全体的なふた山構造のゆるやかな変化とそれに重畳したバンド状構造がみられる。このうち、 $700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 域および $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 域にみられる小さな落ち込みは Ge 蒸着 KBr ビームスプリッターの吸収によるものであり、その他の線構造は光源から検知器までの光路中の水蒸気および炭酸ガスの吸収によるものである。感度スペクトルにみられる主な吸収帯を表 2 に示した (GOODY, 1964; McCLATCHEY *et al.*, 1973)。

表 2 分光計の感度特性にあらわれた CO_2 , H_2O による主な吸収帯 (図 8 参照)
Table 2. Absorption bands observed in the sensitivity spectrum of the spectrometer
(see Fig. 8).

Species	Band origin (cm^{-1})	Band intensity: S_0^0 (296 K) ($\text{cm}^{-1}/\text{molecule cm}^{-2}$)
H_2O	1594.736	1.061×10^{-17}
	3151.631	6.58×10^{-20}
	3657.054	3.62×10^{-19}
	3755.924	7.994×10^{-18}
	5234.981	1.83×10^{-20}
	5331.245	9.06×10^{-19}
	6871.512	5.64×10^{-20}
	7201.48	5.29×10^{-20}
	7249.93	7.47×10^{-19}
CO_2	618.033	1.436×10^{-19}
	667.379	8.258×10^{-18}
	720.808	1.853×10^{-19}
$\text{C}^{13}\text{O}^{18}_2$	2283.490	9.602×10^{-19}
CO_2	2336.637	7.66×10^{-18}
	2349.16	9.598×10^{-17}
	3612.844	1.035×10^{-18}
	3714.781	1.5×10^{-18}

2.3. 設 置

装置は、国内で組み立て、調整・ランニングテストを行った後、各ユニットあるいは素子ごとに梱包し昭和基地へ輸送した。干渉計部およびディスクドライブについては、特に精密な調整がなされているため、輸送中の機械的なショックなどについてできる限り注意を払った。干渉計部は、間にクッション材をはさんだ二重梱包の木箱とし、その他はビニール包装あるいはダンボールに入れて木枠梱包にした。設置場所である昭和基地観測棟では、中に間仕切り部屋を作り分光装置を設置した。太陽追尾装置は、屋上の極光観測用全天カメラを移動し、そのあとに設置した。これらの工事期間中は、機材を一カ月以上梱包姿のまま野外に放置せざるを得なかったが、潮解性素子を有するビームスプリッター、検知器、鏡などは室内に保管した。分光装置の観測棟内設置状況について、海岸側（北東側）からみた断面図を図9に示した（詳細は国立極地研究所、1984を参照）。

設置室内の気温は、年間を通して $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$ に保たれたが、夏季の装置稼動時には、3時間程で最高 28°C まで上昇し、外気の導入により調節した。相対湿度は常に 30% 以下で国内と比べて非常に乾燥していた。

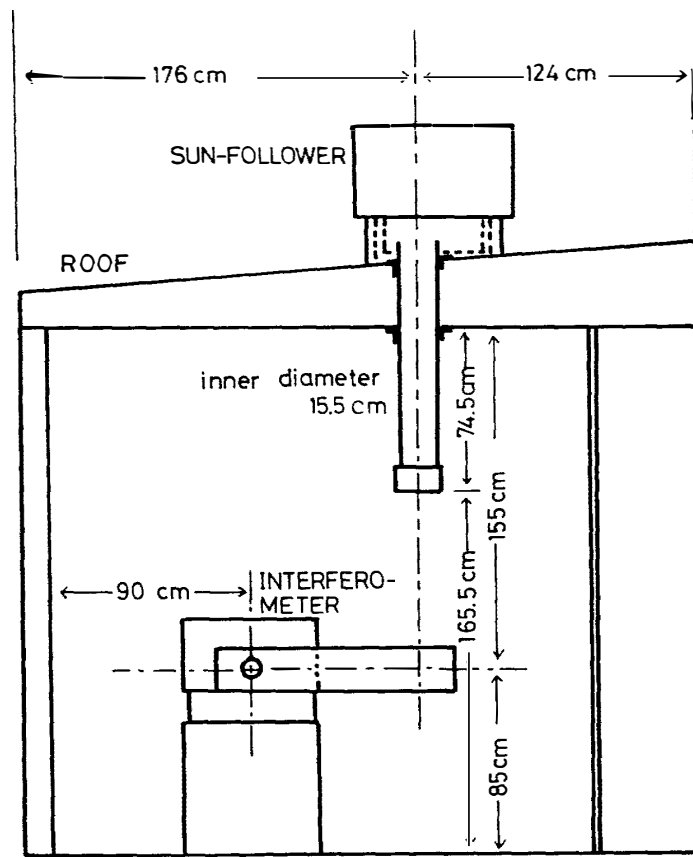


図 9 観測棟内設置状況

Fig. 9. Arrangement inside the hut of Upper Atmosphere Observation Laboratory.

3. 観 測

MAP 期間中の 1983 年 3 月 24 日に観測を開始し、1984 年 12 月 29 日までに、延べ 111 日間観測し、487 個のスペクトルを得た（第 24 次観測隊：408 個、第 25 次観測隊：79 個）。ただし、極夜期（6 月）には観測はできず、夏季オペレーション（1 月-3 月）の間は観測の機会が少なかった。

図 10-12 に最高分解能（設定値） 0.12 cm^{-1} で得られた太陽光スペクトル（1983 年 4 月 4 日と 8 日に観測）の一部を示した。太陽高度角が高い場合には、信号強度が大きく図 11 や図 12a のように比較的良好な S/N 比のスペクトルが得られた。しかし、太陽高度角が低い場合には、図 10 や図 12b のように S/N 比が悪く定量することは不可能であった。

1000 cm^{-1} 域については、他の窓領域に比べ太陽光強度が弱く S/N 比が悪いためこの分解能では定量に適さない。また、分解能が 0.12 cm^{-1} に設定されている場合、1 回のスキャンに約 40 秒、1 スペクトルあたりのフーリエ変換などの計算に約 70 分を要し、数多くのスペクトルを一定の条件・時間内に取得するには不適であることが分かった。これに比べて、分解能を 1.0 cm^{-1} に設定すると、1 スキャンに約 6 秒、1 スペクトルのフーリエ変換などの計算には約 5 分と時間は大幅に短縮され、年間を通してのルーチン観測に適していた。

図 13-15 に設定分解能 1.0 cm^{-1} 、アポダイゼーション分解能 0.7 cm^{-1} で測定した太陽光スペクトル（1983 年 5 月 8 日観測）の例を示す。スキャン 100 回のインタフェログラムを重ねたものである。図より、 N_2O ($2\nu_1$ 帯: $2530\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$)、 CH_4 ($2\nu_3$ 帯: 6004 cm^{-1} 他)、 CFCl_3 (ν_4 帯: 847 cm^{-1} 付近)、 HNO_3 ($2\nu_9$ 帯: 897 cm^{-1} 付近)、 CF_2Cl_2 (ν_6 帯: 923 cm^{-1} 付近) の各吸収帯が明瞭に確認でき、現在これらの定量解析を進めている。

なお、第 24 次観測隊の観測開始後半年程を経過した 1983 年 9 月に S/N 比が急減し、約 1/10 になった。この時期に得られたスペクトルは、信号強度の大きい波数域 (2500 および 6000 cm^{-1} 付近) では定量可能であるが、それ以外の波数域では定量できない。その後、1 カ月後の 10 月に回復したが、11 月に再び低下し、第 25 次観測隊により新たな TGS 検知器が持ち込まれるまで低 S/N 比の測定が続いた。1984 年 1 月以降の第 25 次観測隊の観測では、観測頻度が約 1/5 であるためか S/N 比の低下は起らなかった。考えられる原因としては、太陽光を長時間入射したことがあげられる。使用した分光計は、本来室内実験の分析用として設計されており、光源としてグローバーランプが用いられている。図 16 にグローバーランプによる放射強度スペクトルを示す。これに対し、太陽光光源の場合は、可視部はビームスプリッターの Ge 膜などによってさえぎられているものの広い波数域にわたりエネルギー入力があり、その負荷により検知素子の劣化が進んだものと考えられる。

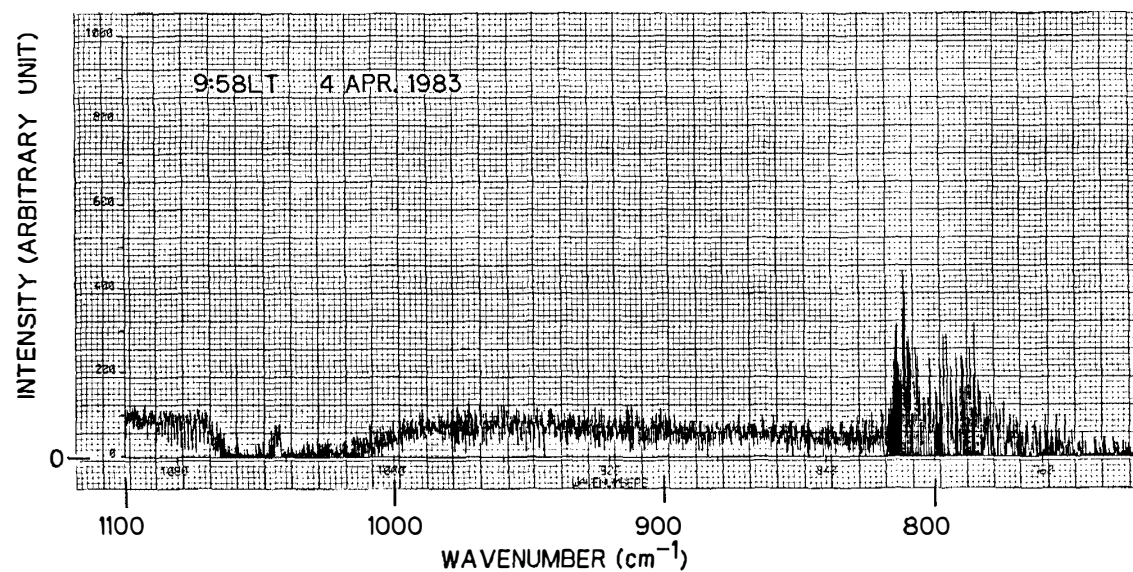


図 10 太陽光スペクトル図. 1000 cm^{-1} 域, 分解能は 0.12 cm^{-1} に設定. 1983 年 4 月 4 日 9 時 58 分. 縦軸は任意の単位
 Fig. 10. Infrared solar spectrum (1000 cm^{-1} region) obtained at 9:58 LT on 4 April 1983. The resolution is 0.12 cm^{-1} .

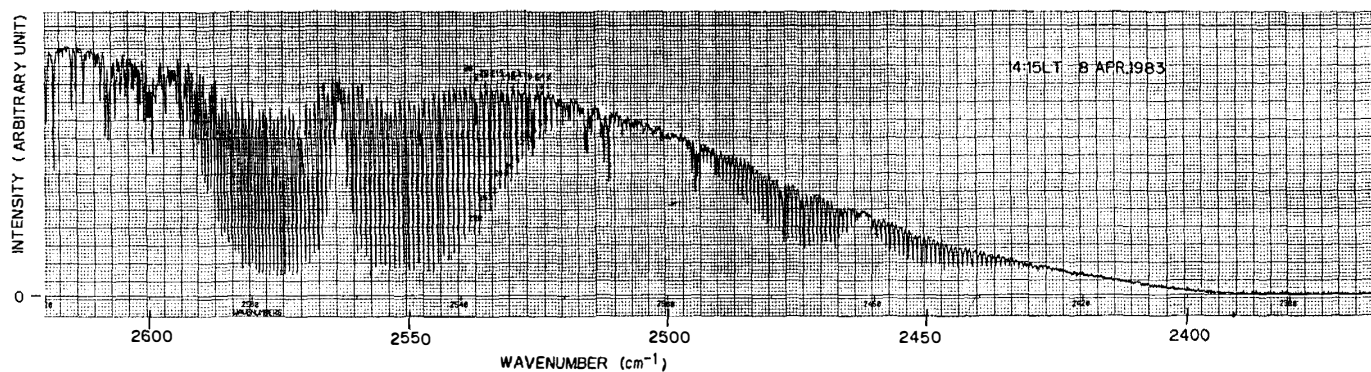


図 11 図 10 に同じ. ただし $2360\text{--}2620\text{ cm}^{-1}$. 1983 年 4 月 8 日 14 時 15 分
 Fig. 11. Same as Fig. 10 except for the $2360\text{--}2620\text{ cm}^{-1}$ region obtained at 14:15 LT on 8 April 1983.

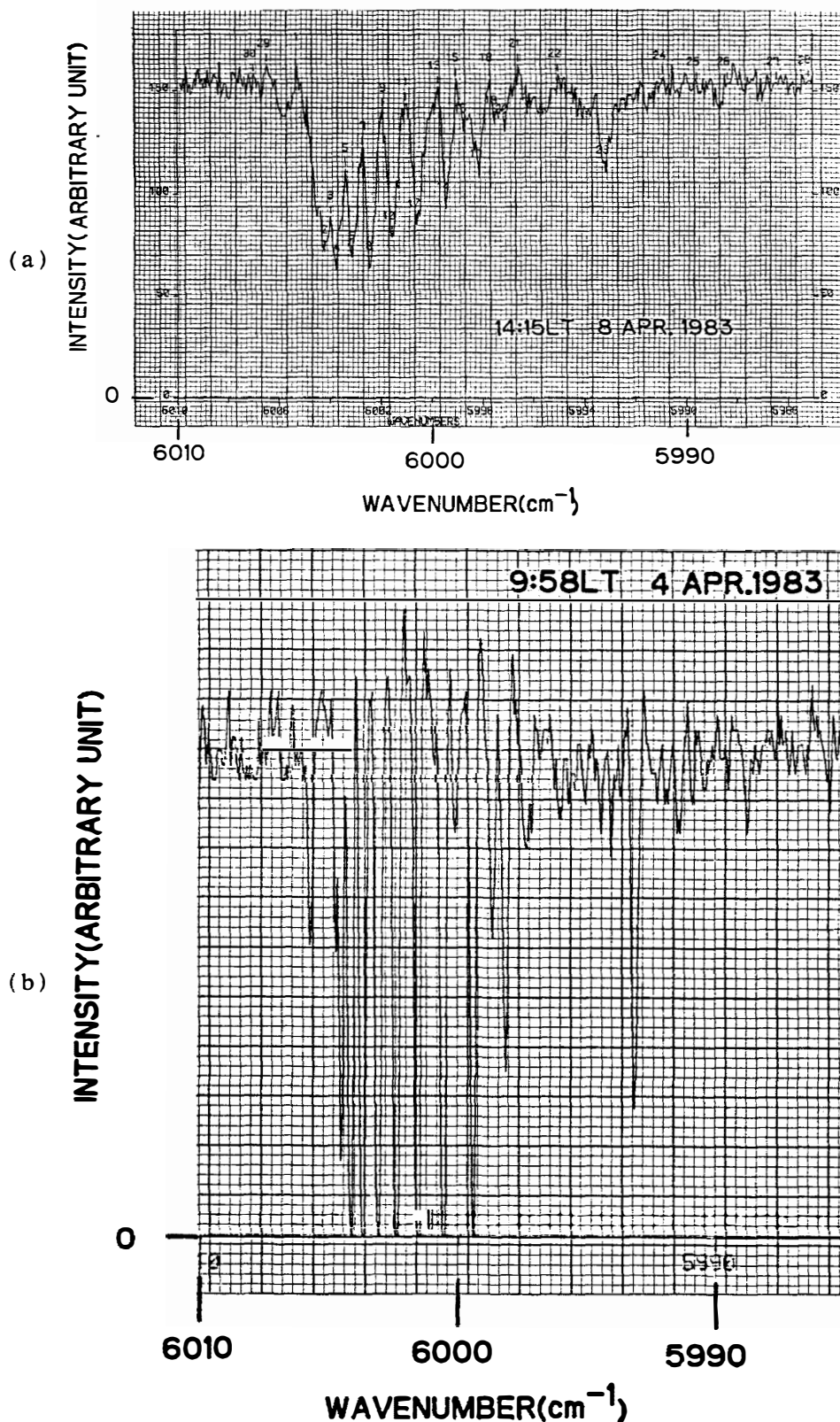


図 12 図 10 に同じ。ただし 6000 cm^{-1} 域。a. 良好な S/N 比の場合 (1983 年 4 月 8 日 14 時 15 分)。b. S/N 比が悪い場合 (1983 年 4 月 4 日 9 時 58 分)。(a と b の横軸はスケールが異なることに注意)

Fig. 12. Same as Fig. 10 except for the 6000 cm^{-1} region obtained (a) at 14: 15 LT on 8 April 1983 and (b) at 9: 58 LT on 4 April 1983.

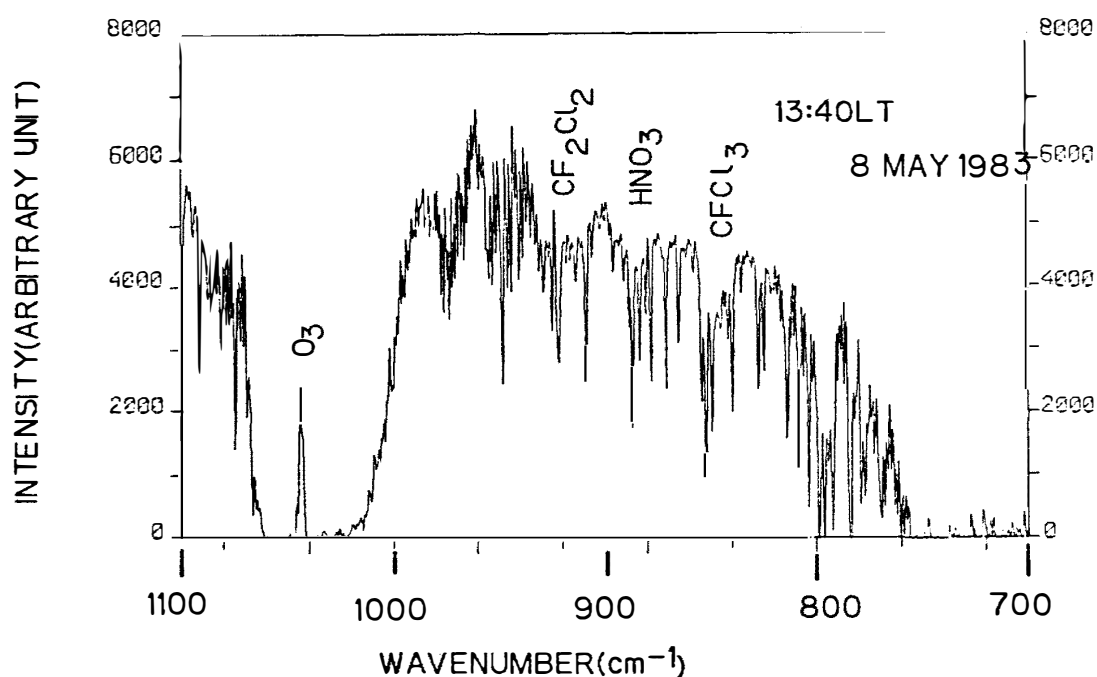


図 13 太陽光スペクトル例. 1000 cm^{-1} 域で分解能 1.0 cm^{-1} に設定 (0.7 cm^{-1} ; apodized). 1983 年 5 月 8 日 13 時 40 分. CF_2Cl_2 , CFCl_3 , HNO_3 による吸収がみられる. 縦軸は任意の単位

Fig. 13. Infrared solar spectrum (1000 cm^{-1} region) obtained at 13:40 LT on 8 May 1983 with the resolution of 0.7 cm^{-1} . The absorption bands of CFCl_3 , HNO_3 and CF_2Cl_2 can be detected. The ordinate is in arbitrary unit.

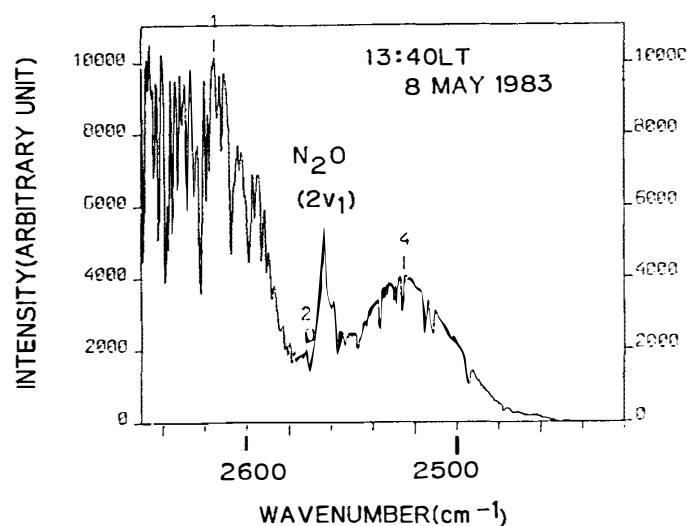


図 14 図 13 に同じ. ただし $2420\text{--}2450\text{ cm}^{-1}$. N_2O による吸収がみられる
Fig. 14. Same as Fig. 13 except for $2420\text{--}2450\text{ cm}^{-1}$. The absorption band of N_2O can be identified.

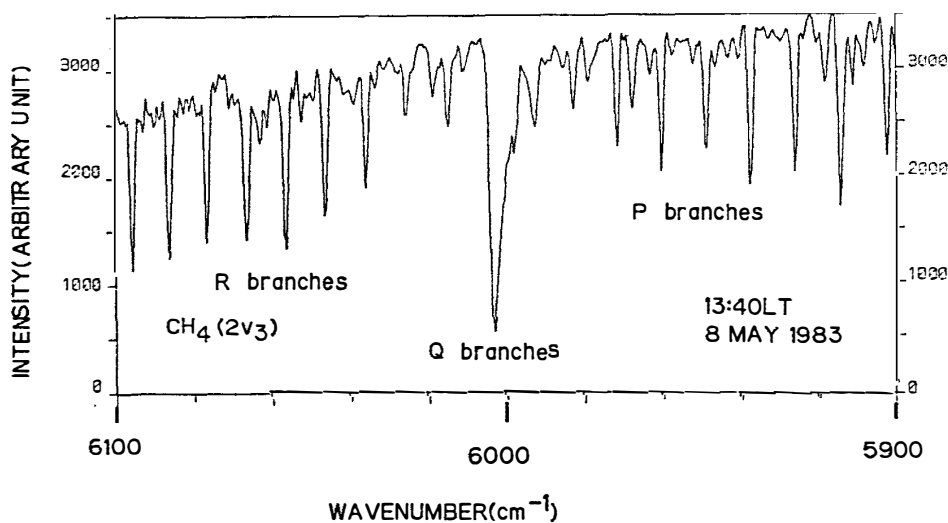


図 15 図 13 に同じ。ただし 6000 cm^{-1} 域。CH₄ による吸収がみられる
 Fig. 15. Same as Fig. 13 except for the 6000 cm^{-1} region. The absorption band of CH₄ can be identified.

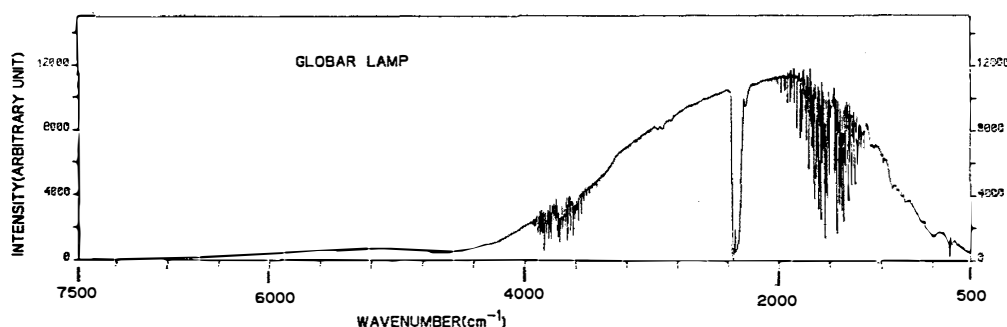


図 16 分析用グローブ光源によるスペクトル
 Fig. 16. An example of the global lamp emission spectrum obtained with the resolution of 0.7 cm^{-1} .

4. データ処理および結果

4.1. データ処理

JIR-40X システムは磁気テープ記録装置を備えていないので、多量のデータはディスクカートリッジに記録し国内に持ち帰った後で記録媒体の変換を行った。第 25 次観測隊では、大部分の記録をインタフェログラムの形で持ち帰ったので、国内でフーリエ変換などの計算を行う。スペクトルの一部は、現地で XY プロッターに出力し測定状態の適否を判定した。

第 24 次観測隊帰国時点で、JIR-40X をモデルチェンジした JIR-100 が完成していたので、持ち帰ったディスクカートリッジからデータを JIR-100 のディスクカートリッジ (DEC; RSX-11 M システム) へ移した。DEC RSX-11M システムの中には磁気テープ記録装置が組み込まれているので、データをディスクカートリッジから磁気テープへと転写した。次

に、大型電子計算機 (HITAC; M-200H または M-180) での処理を行うために、磁気テープのデータを DEC 方式から HITAC 方式へ変換した。図 17 の左側にデータ処理の流れ図を、右側にモデル計算によるスペクトルのシミュレーションの流れ図を示す。

特定波数における透過率の決定は、大型電子計算機で処理した。透過率の決定方法および解析については他に詳述する (MAKINO *et al.*, 1985)。結果の一部を図 18 に示す。図で分かるように観測された透過率は、対流圏内での N_2O の混合比を 270 ppbv とした時の理論曲線とよく一致した。また、春に N_2O 鉛直カラム量が増加するという傾向を示した。しかし、 N_2O 吸収帯付近の CO_2 および N_2 の連続吸収の影響を考慮していないことや、使用した大気モデルに実際の観測データを使っていないことなど解析方法に改良の必要がある。より詳細な解析は今後に予定しているが、特にある波数での透過率の代りに吸収帯の全吸収量 (equivalent width) を利用した解析法を確立すること、および全吸収量の正しい読み取りのために、スペクトル上における吸収ゼロの位置のより合理的な推定法を見出すことを試みる予定である。

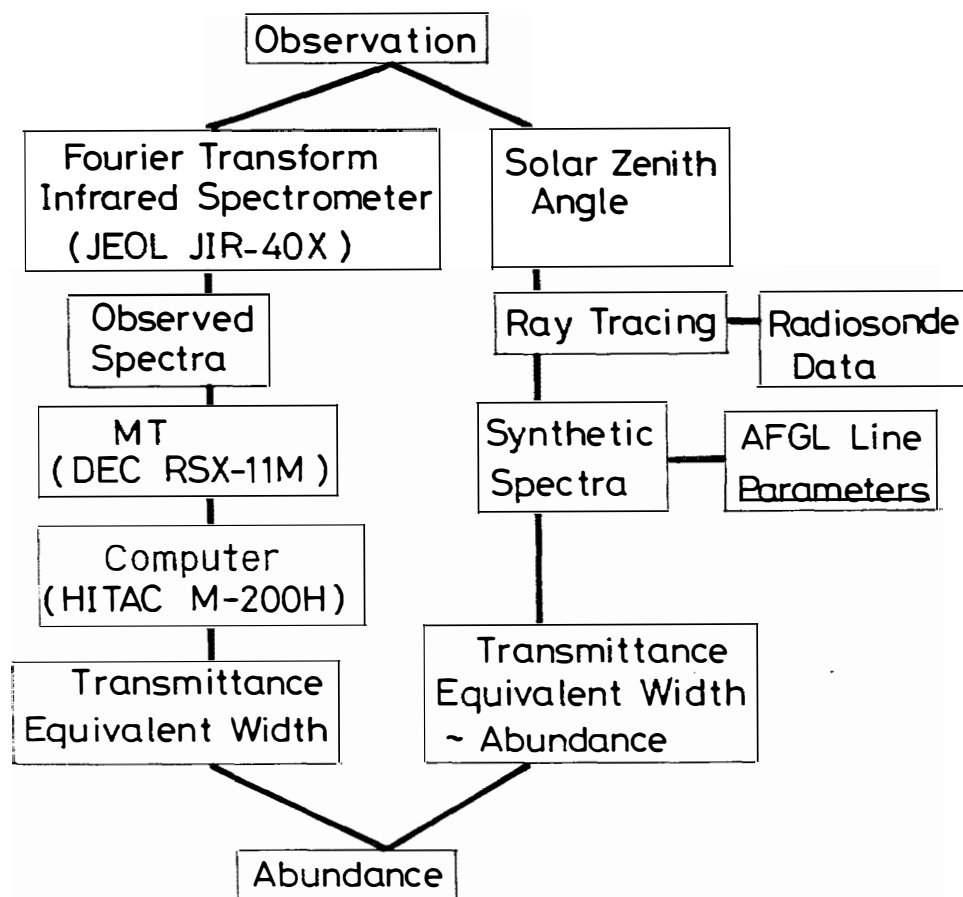


図 17 データ処理・解析の流れ図

Fig. 17. Flow-chart of the data processing and analysis.

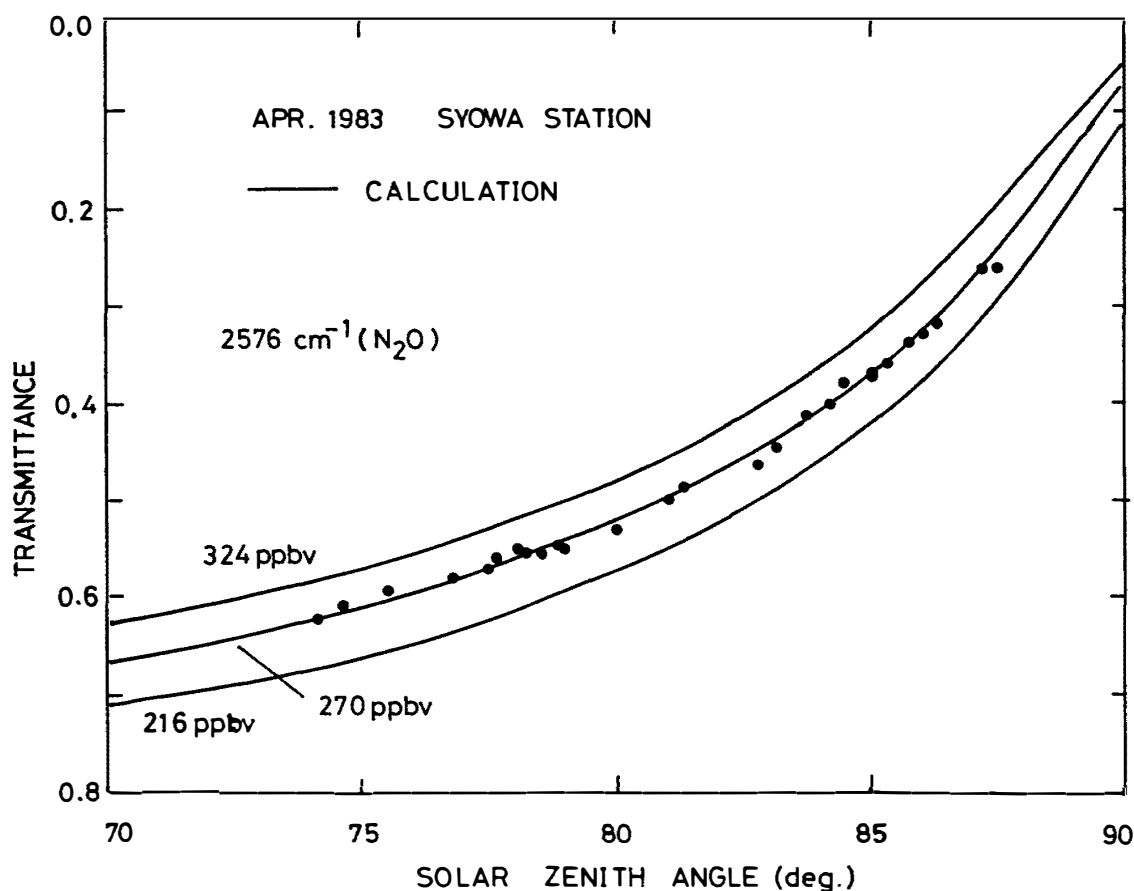


図 18 データ解析例。曲線は対流圏 N_2O 濃度が、それぞれ 216, 270, 324 ppbv の時の理論計算より求めた 2576 cm^{-1} での透過率の太陽天頂角に対する変化。黒丸は観測値。1983 年 4 月の例

Fig. 18. An example of the results of data analysis. The transmittance curves at 2576 cm^{-1} correspond to tropospheric N_2O mixing ratios of 216, 270 and 324 ppbv, respectively. The dots show the measured transmittances at Syowa Station in April 1983.

4.2. 測定精度

太陽光の赤外分光観測による大気微量成分の定量に含まれる誤差要因としては、(a) 分光装置を含む光学系での迷光および検知器・信号系の雑音、(b) 太陽追尾装置の追尾のゆらぎ、(c) 大気の擾乱などによる太陽強度のゆらぎ、(d) 測定中の太陽天頂角の変化および太陽光球面が測定器に対してもつ広がり角、(e) 分光器の装置関数によるスペクトルの平滑化、(f) 計算に使用する吸収係数の絶対値やその温度・気圧効果の不正確さ、(g) Ray-tracing 計算などの解析方法に起因するもの、などが考えられる。ここでは、実際に測定されたスペクトルの S/N 比の読み取りから、主として上記 (a)–(c) に対応する測定誤差を求める。

今、太陽光の分光強度（単位波数あたり）を、地球大気外で $P_0(\nu)$ 、地表で $P(\nu)$ とする。 ν は波数である。大気中での吸収は、それぞれの波数では Beer の法則に従うから、

$$P(\nu) = P_o(\nu) \exp \left[- \sum_{i=1}^M \int_{(o)}^{(z_{\infty})} k_i(\nu, z) \rho_i(z) ds \right], \quad (10)$$

という関係がある。ここで、添字 i は M 個の吸収分子の識別を表し、 $k_i(\nu, z)$ および $\rho_i(z)$ はそれぞれ高さ z における波数 ν での分子の吸収係数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$) および個数密度 ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$) を示す。積分は、大気中での光路 s について行う。(o) は観測点を、 (z_{∞}) は大気上端を表わす。従って、与えられた光路における大気単色光透過率は

$$T(\nu) = \frac{P(\nu)}{P_o(\nu)} = \exp \left[- \sum_{i=1}^M \int_{(o)}^{(z_{\infty})} k_i(\nu, z) \rho_i(z) ds \right], \quad (11)$$

と表される。

実際の測定では、2.2. で述べた装置関数により平滑化したスペクトルが得られる。すなわち、式 (10) の $P(\nu)$ のかわりに

$$P_d(\nu) = \int_0^{\infty} w'(\nu', \nu) P(\nu') d\nu', \quad (12)$$

が得られる。ここで、 $w'(\nu', \nu)$ は、波数 ν において図 8 によって示される分光計の感度に比例し、波数 $(\nu' - \nu)$ について 2.2. で説明した装置関数の形をしている。平滑化スペクトルから得られる大気透過率は

$$T_d(\nu) = \frac{\int_0^{\infty} w'(\nu', \nu) P(\nu') d\nu'}{\int_0^{\infty} w'(\nu', \nu) P_o(\nu') d\nu'}, \quad (13)$$

で表される。 $P_o(\nu')$ が分解能の範囲で、ゆるやかに変化しているとすれば、式 (13) は式 (10) の形から

$$T_d(\nu) = \frac{\int_0^{\infty} w'(\nu', \nu) \exp \left[- \int_{(o)}^{(z_{\infty})} k(\nu', z) \rho(z) ds \right] d\nu'}{\int_0^{\infty} w'(\nu', \nu) d\nu'}, \quad (14)$$

と書ける。ただし、式 (14) では、考慮すべき吸収分子は一種類とし、添字 i は省略した。式 (14) の分母は、荷重関数 $w'(\nu', \nu)$ の規格化を意味する。ところで、平滑化大気透過率もやはり、Beer の法則に従うと仮定すると、

$$T_d(\nu) = \exp \left[- \int_{(o)}^{(z_{\infty})} k_d(\nu, z) \rho(z) ds \right], \quad (15)$$

と書くことができる。ここで、 $k_d(\nu, z)$ は分光計の分解能に依存する‘みかけの吸収係数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$)’である。

測定誤差を見積るために、 $k_d(\nu, z)$ の平均値を $\bar{k}_d(\nu)$ とし、吸収物質全量を a ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$) とすると、式 (15) は

$$T_d(\nu) \cong \exp \{ - \bar{k}_d(\nu) a \}, \quad (16)$$

と表される。ただし、

$$\left. \begin{aligned} \bar{k}_a(\nu) &= \frac{1}{a} \int_{(o)}^{(z\infty)} k_a(\nu, z) \rho(z) ds \\ a &= \int_{(o)}^{(z\infty)} \rho(z) ds \end{aligned} \right\}, \quad (17)$$

である。式 (16) より、測定誤差 $\Delta T_a(\nu)/T_a(\nu)$ による吸収物質全量の誤差は

$$\Delta a/a \cong \Delta T_a(\nu)/(T_a(\nu) \ln T_a(\nu)), \quad (18)$$

と表される。

実測されたスペクトル (図 11, 12a, 13-15) より求めた数値例を表 3 にまとめた。ノイズの大きさは、窓領域以外のほとんど完全吸収を受けていると考えられる波数域 (750 cm^{-1} , 2400 cm^{-1} , 5400 cm^{-1}) でのノイズレベルから求めた。表 3 の結果から、ノイズによる吸収物質量の測定誤差は、分解能 0.8 cm^{-1} の時、 CFCI_3 (850 cm^{-1}) で約 40%, N_2O (2576 cm^{-1}) で 2%, CH_4 (6004 cm^{-1}) で 6% 程度と判断される。一方、分解能を 0.12 cm^{-1} に設定した場合は、 1000 cm^{-1} 域は読み取り不能、 N_2O (2530 cm^{-1}) が 4%, CH_4 (6004 cm^{-1}) は約 30% 程度と見積もられる。

表 3 S/N 比より式 (18) により求めた測定精度 (図 11, 12a, 13-15 参照)
Table 3. The accuracy of measurements in terms of eq. (18)
(see Figs. 11, 12a, 13, 14, 15).

Res. = 0.12 cm^{-1}				
Wavenumber	S/N	$\Delta T/T$	T	$\Delta a/a$
850 cm^{-1}	unsatisfactory			
2530 cm^{-1}	30	0.03	0.5	0.04
6004 cm^{-1}	4	0.25	0.4	0.27
Res. = 0.7 cm^{-1}				
Wavenumber	S/N	$\Delta T/T$	T	$\Delta a/a$
850 cm^{-1}	12	0.08	0.8	0.36
2576 cm^{-1}	80	0.013	0.5	0.02
6004 cm^{-1}	10	0.1	0.8	0.06

5. 将来の課題

今まで述べたことから、TGS 検知器を使用した場合、通年観測は、設定分解能 1.0 cm^{-1} 程度が適当であることがわかる。今回の南極 MAP では、そのような観測が実施され、 N_2O および CH_4 についてのデータを得ることができた。しかし、 1000 cm^{-1} 域の観測については、例えば CFCI_3 の測定の場合、誤差が 40% 程度もあることがわかった。地上からの赤外分光法による大気微量成分の観測は、解析にあたって、吸収気体の高度分布を仮定するなどしているが、スペクトルに含まれている情報をより多くかつ正確にするためには、より高

分解能 ($0.1\text{--}0.01\text{ cm}^{-1}$) で観測することが望ましい。高分解能になれば、吸収線同士の分離がよくなり、吸収ゼロの基準線が正確になるという利点がある。しかし、その一方では、S/N 比が低下するので、検知器として高感度のもの、例えば MCT ($400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ で detectivity $D^*\sim 10^{10}\text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$) を使う方が、TGS ($400\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$ で $D^*\sim 10^9\text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$) を使うより有利である。しかし、MCT は液体窒素冷却 (77K) の必要があり、液体窒素の安定な入手を確保すること、背景放射の影響を差しひくために厳密な校正を要することなどの課題も加わる (牧野ら, 1982)。また、観測時間が長くなる点も考慮しておく必要がある。

MAP 期間は、液体窒素の使用が限られていたが、基礎的データが得られ、 N_2O や CH_4 の年間変動を観測することができた。これらの物質は、年々の変動が小さいため、経年的な増加傾向を知るためには、期間をおいての測定が重要である。今後、従来の観測手法に加え、分光学的立場からのより詳細なチェックと、 1000 cm^{-1} 域の CFCl_3 , CF_2Cl_2 , HNO_3 の正確な定量のために MCT 検知器による高分解能観測が望まれる。

謝 辞

本研究の実施にあたっては、輸送および設置作業をはじめ、観測棟の改修、電力の大きな消費などの困難があり、それらの克服にあたって、第 24 次観測隊 (前 晋爾隊長)、第 25 次観測隊 (平澤威男隊長) および第 23 次観測隊 (星合孝男隊長) の隊員各位の力強い支援と暖かい励ましは不可欠であった。これらの方々に心より感謝いたします。一方、国内での設計段階での貴重なアドバイスと、基地との連絡など、たえず協力していただいた国立極地研究所の福西 浩、佐藤夏雄、藤井良一、和田 誠の各氏に深く感謝いたします。分光装置の組み立てや訓練、また帰国後のデータ処理などについては、日本電子株式会社の伊藤一夫社長はじめ各部社員に、多くの便宜と励ましをいただいた。太陽追尾装置の製作については、神和光器有限会社の神田和勝氏の経験と協力に負うところが多かった。これらの方々に心より感謝いたします。また、懇切丁寧なコメントをいただいたレフェリーの方に感謝いたします。

文 献

- BELL, R. J. (1972): Introductory Fourier Transform Spectroscopy. New York, Academic Press, 382 p.
藤田 茂 (1973): 干渉分光方式. 応用分光学ハンドブック, 吉永 弘編. 東京, 朝倉書店, 413-443.
GOLDMAN, A., FERNALD, F. G., MURCRAY, F. J., MURCRAY, F. H. and MURCRAY, D. G. (1983): Spectral least squares quantification of several atmospheric gases from high resolution infrared solar spectra obtained at the South Pole. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **29**, 189-204.
GOODY, R. M. (1964): Atmospheric Radiation, I. Theoretical Basis. Oxford, Clarendon Press, 436 p.
HIROTA, M., CHUBACHI, S., MAKINO, Y. and MURAMATSU, H. (1984): Gas-chromatographic measurements of atmospheric CF_2Cl_2 , CFCl_3 and N_2O in Antarctica. Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue, **34**, 20-27.
国立極地研究所 (1984): 日本南極地域観測隊第 24 次隊報告 (1982-1984). 東京, 291 p.

- MAKINO, Y., MURAMATSU, H., KAWAGUCHI, S., YAMANOUCHI, T., TANAKA, M. and OGAWA, T. (1985): Spectroscopic measurements of atmospheric N_2O at Syowa Station, Antarctica: Preliminary results. Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue, **39** (in press).
- 牧野行雄・村松久史・広田道夫 (1982): 赤外分光法による微量成分の観測. 気象研究所技術報告, **6**, 43-74.
- MCCLATCHEY, R. A., BENEDICT, W. S., CLOUGH, S. A., BURCH, D. E., CALFEE, R. F., FOX, K., ROTHMAN, L. S. and GARING, J. S. (1973): AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation. AFCRL-TR-73-0096.
- 西 師毅 (1970): フーリエ分光法. 電子技術総合研究所調査報告, **169**, 1-69.
- RAMANATHAN, V., CICERONE, R. J., SINGH, H. B. and KIEHL, J. T. (1985): Trace gas trends and their potential role in climate change. J. Geophys. Res., **90**, 5547-5566.
- RASMUSSEN, R. A., KHALIL, M. A. K. and DALLUGE, R. W. (1981): Atmospheric trace gases in Antarctica. Science, **211**, 285-287.
- ROBINSON, E., BAMESBERGER, W. L., MENZIA, F. A., WAYLETT, A. S. and WAYLETT, S. F. (1984): Atmospheric trace gas measurements at Palmer Station, Antarctica: 1982-1983. J. Atmos. Chem., **2**, 65-81.
- STORDAL, F., ISAKSEN, I. S. A. and HORNTVETH, K. (1985): A diabatic circulation two-dimensional model with photochemistry: Simulations of ozone and long-lived tracers with surface sources. J. Geophys. Res., **90**, 5757-5776.
- 田中正之・中澤高清・塩原匡貴・大島裕之・川口貞男・山内 恭 (1984): 南極昭和基地における大気中二酸化炭素濃度の連続観測システムの新たな開発. 南極資料, **82**, 1-11.
- UNEP (1984): Report of the Co-ordinating Committee on the Ozone Layer, Seventh session, Geneva 15-19 October 1984.
- WMO (1982): The Stratosphere 1981, Theory and Measurements. Geneva, WMO, 503 p, (WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report, No. 11).
- WUEBBLES, D. J., LUTHER, F. M. and PENNER, J. E. (1983): Effect of coupled anthropogenic perturbations on stratospheric ozone. J. Geophys. Res., **88**, 1444-1456.
- YOKOHATA, A., MAKIDE, Y. and TOMINAGA, T. (1984): Atmospheric concentrations of halocarbons and methane in Antarctica (Abstract). Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue, **34**, 231.

(1985 年 7 月 22 日受理; 1985 年 9 月 26 日改訂稿受理)