

# 大気中 NO<sub>2</sub> の分光観測結果と風データを用いた考察

Ground Based Measurements of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere and  
the Relation with Air Transport in the Kantoh-District

渡辺 隆\*・小嶋 誠\*\*・橋戸 嘉久\*\*\*・高野 元春\*\*\*\*

Takashi WATANABE, Makoto KOJIMA, Yoshihisa NARATO and Motoharu TAKANO

## I はじめに

大気中の微量成分である NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>, 及び NO<sub>3</sub> の総称) は大気成分との光化学反応を通じてオゾンの生成消滅バランスに密接に関係している。成層圏では特に NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, 及び NO<sub>2</sub> + O → NO + O<sub>2</sub> の触媒反応によりオゾンの消滅に寄与している。対流圏では NO<sub>x</sub> は逆にオゾンの生成に寄与していると思われる。NO<sub>2</sub> は NO<sub>x</sub> のなかではその観測が比較的盛んに行われている成分である。対流圏内が清浄で自然の状態では対流圏大気に含まれる NO<sub>2</sub> は成層圏 NO<sub>2</sub> (2~10ppbV 程度) に比べて少なく 0.1ppbV のオーダー程度である事が解っている (Noxon, 1975)。しかし近年特に大都市を中心として発生する汚染大気中には大量の NO<sub>2</sub> が含まれている事が解っている。また、雷放電に伴って多量の NO<sub>2</sub> が対流圏内で発生する事も古くから知られている。

我々は天体を光源として分光学的な手法を用いた NO<sub>2</sub> の測定方法を開発してきた。この方法は長い光路に沿って積分量を測定するため、ザルツマン試薬法のような比色分析法等と比べてより低濃度の NO<sub>2</sub> でも測定が可能である。これまでに測定したデータにおいて、筑波においてしばしば非常に大きな NO<sub>2</sub> 量が観測されることがあり、これは関東地区内で局所的に発生した大規模大気

汚染による汚染大気中の NO<sub>2</sub> を測定していることが原因であると思われる。このことを確かめるために、1985年8月より1986年1月にかけての約半年間合計35日間の我々の NO<sub>2</sub> 経時変化の観測データをもとに、これらがすべて NO<sub>2</sub> を多く含んだ気塊の輸送によるものと仮定し、地上付近の風データをもちいてこの汚染気塊の運動を追跡した。また筑波を通る気塊の運動は気象条件等により日によって変動し、異なった場所を経由して筑波に到着している。このことを利用して、筑波で観測された NO<sub>2</sub> の時間変化とそれをもたらす気塊の運動とから、多数のデータを統計的に処理することにより、NO<sub>2</sub> 量の空間分布を推定し、関東地区内で NO<sub>2</sub> が局在している様相を見つけ出すことができた。この結果関東地域内で局所的且つかなり定期的に自然大気に比べて高濃度の NO<sub>2</sub> を発生している場所があり、そこを通過した気塊が大気運動と共に移動して、数十km離れた筑波で観測されたことが判明した。またこのように筑波大学の1点での観測データではあるが、比較的数多いデータの統計処理により2次元的な空間情報が得られる事も示された。

## II 方法

### 1) 対流圏 NO<sub>2</sub> の決定法

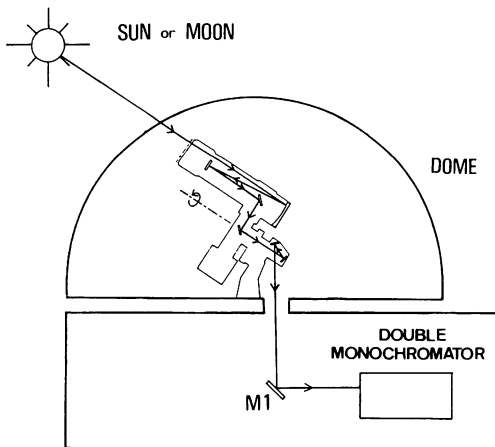
我々は前述のように天体を光源に用いた分光的

\*筑波大学物理学系, \*\*筑波大学自然学類 (現 キヤノン), \*\*\*筑波大学自然学類 (現 院・教育研究科),  
\*\*\*\*筑波大学物理学系 (現 東京大学理学部) (1986年7月10日受理)

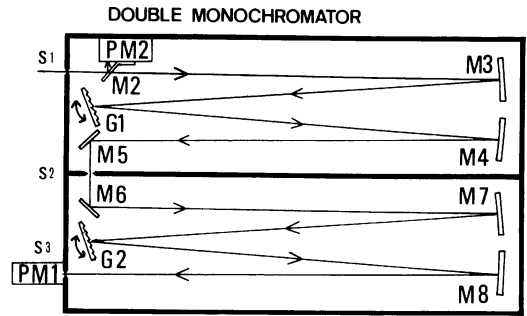
手法により、 $\text{NO}_2$ を定量的に測定する方法を開発してきた(岡崎他, 1979 Watanabe *et al.*, 1986年, 渡辺他, 1986)。この方法は太陽又は月を光源に用いて大気中の $\text{NO}_2$ 吸収スペクトルを測定するいわゆる吸光法である。測定波長は443~450nmの可視域にとり, そこに存在する $\text{NO}_2$ の特徴的な吸収帯を利用して $\text{NO}_2$ の定量を行っている。 $\text{NO}_2$ による吸収は小さいが, スペクトルデータを統計的に処理することにより精度の向上が計られている。

観測装置としては地上約30mの筑波大学自然科学系棟屋上ドーム内及びドーム下実験室内に設置された観測装置を使用している(第1図-(a)~(c))。ここでは太陽又は月の光はドーム内の口径30cmのクーデ型天体望遠鏡によりドーム下の実験室に導かれ, 分光器(焦点距離80cmのダブルモノクロメーターCT-80D)で分光される。得られた分光データの取得及び分光器の波長駆動などはすべてマイクロコンピュータにより制御される。これらの観測装置の詳細及び観測で得られたスペクトルデータの解析方法についての詳細は別の論文を参照されたい(Watanabe *et al.*, 1986)。

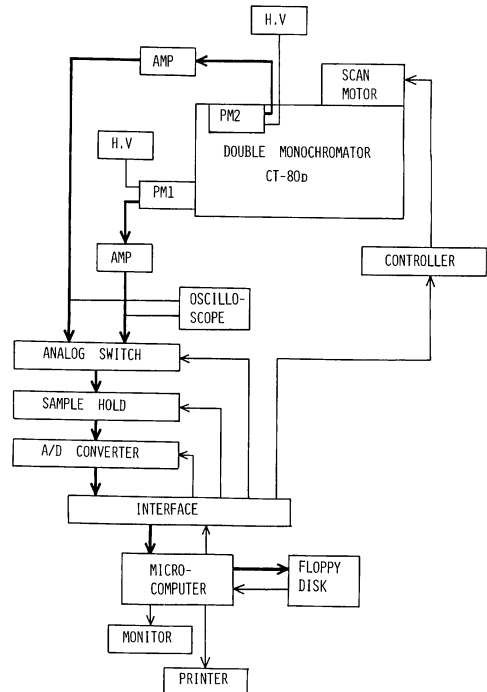
観測された $\text{NO}_2$ 量は上に述べたように太陽又は月の光路に沿った地表から無限遠までの積分量である。その中に含まれる成層圏 $\text{NO}_2$ 量の寄与を分離する必要があるが, 成層圏 $\text{NO}_2$ の変化が



第1図-(a)  $\text{NO}_2$ 全量の観測に用いられた光学系概観図



第1図-(b) 分光器(C T-80D)及び光検出器(P M1及びP M2)配置図。(s1, s2, s3:スリット, G1, G2:平面回折格子; M1~M8:ミラー)



第1図-(c) データ処理部のブロック図

対流圏に比べて規則的であることがわかってるので, 観測によって得られた全 $\text{NO}_2$ 量から成層圏 $\text{NO}_2$ 量を既知量としてさしひいて, その残った $\text{NO}_2$ 量を対流圏 $\text{NO}_2$ 量として取り扱うことができる(柴崎・小川, 1982)。また観測される $\text{NO}_2$ 量は光源の天頂角に依存している。正確には $\text{NO}_2$ の高度分布にも依存するが, 太陽又は月の天頂角があまり大きくなければ $\text{NO}_2$ 高度分布への依存度は小さいから, 無視することができる。

従って天頂角のみを考慮して光路に沿った $\text{NO}_2$ 積分量から一定光路長に含まれる値に換算すればよい。単位としては垂直気柱密度(分子 $\cdot\text{cm}^{-2}$ )を用いる。成層圏 $\text{NO}_2$ については日没時の気柱密度の値としてCoffey *et al.*, (1981)による観測値 $4.6\times 10^{15}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-2}$ の値を用い、これを絶対値としてさらにCariolle(1983)による高度30kmでの光化学理論から求めた日変化の相対値を用いて、成層圏における垂直気柱密度の日変化を定量的に求めた。

## 2) $\text{NO}_2$ 経時変化の観測結果

今回の解析に用いた観測データの観測日時を第1表に示す。観測は晴天の日を選んで行われた。太陽については全日データがあるが、月によるデータが太陽に比べて少ないのは、月を用いた観測が満月の前後2週間程度の期間に限られるためである。また月の出入りの時刻は月齢によって変わるため、晴天であっても太陽の場合のように毎日同じ時間帯の観測をすることができない。

$\text{NO}_2$ 全量の日を通じての変化はこのようにして日中は太陽を、また夜間は月を光源に用いて測定することができる。太陽と月によるデータが時間的につながって観測された例を第2図~第4図に示してある。これらのデータは1985年の12月24日から28日の5日間にわたって(途中多少の曇り等による中断があったが)合計約81時間の $\text{NO}_2$ 量の時間変化である。第2図の例は12月24日から25日の早朝にかけての測定結果である。この日は風向きは一日を通して西寄りであり風速も平均すると4 m/sと安定していた日である。 $\text{NO}_2$ の量は $0.7\sim 2\times 10^{16}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-2}$ の間で変化し変化量はあまり大きくない。この日の日没時刻は16:33でそれ以前は太陽を、それ以降は月を光源に用いている。夜間光源に用いている月の光の強度は太陽に比べて大変弱いため集光して強度をかせぐ必要があるが、昼太陽を用いる場合にはその方法では強度が強すぎるので適当なアッテネーターにより減光して測定する。

次に12月25日から26日にかけてのデータについて見てみる(第3図)。この日の天候は午前中曇

りで午後に晴れた。この日の $\text{NO}_2$ 量の変化の特徴は25日午後から深夜1時ごろまで増大し続けていることである。これは $5\sim 8\times 10^{16}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-2}$ 程度の量であるが、この量は明らかに対流圏内の汚染大気中の $\text{NO}_2$ を測定しているものと判断できる。 $5\times 10^{16}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-2}$ という値はそのすべてが高さ500 mの接地汚染大気層に含まれていると考えると、濃度40ppbV(0.04ppmV)というかなり高濃度の汚染大気の値に相当する。しかし観測点付近での局所的な風データとこのような $\text{NO}_2$ の時間変化との直接的な関係は余り見られなかった。これは観測点付近(筑波地区)に $\text{NO}_2$ 発生源など直接の原因を求められないことを示唆している。

## 3) 気塊の輸送

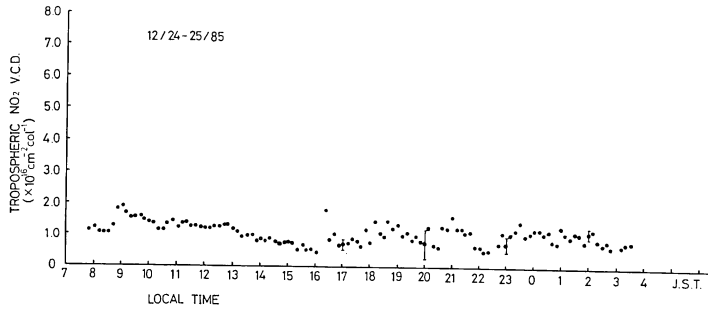
さてこのように筑波で高濃度の $\text{NO}_2$ が測定された場合、主に首都圏において発生した大気汚染により高濃度の $\text{NO}_2$ を含んだ気塊が発生し、風によって筑波地域まで運ばれたものを観測している可能性が大変高い。我々と同様に分光法により $\text{NO}_2$ を柿岡等で測定した例があり(Noxon, 1978; 柴崎・小川, 1982)、それによれば $\text{NO}_2$ を多く含んだ汚染気塊中の $\text{NO}_2$ はあまり拡散などを受けずに観測点まで運ばれてくるものと考えられる。我々が観測した $\text{NO}_2$ 量の経時変化をこの様な汚染気塊の輸送と関連づけて解釈するために次のような仮定を行う:

【1】筑波大学で観測された対流圏 $\text{NO}_2$ 量の経時変化は全て気塊の運動によってもたらされたものとする。

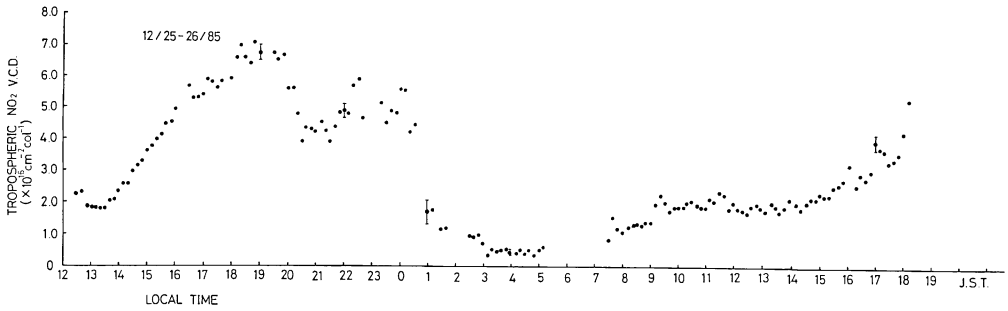
【2】気塊の運動は各時刻の風向風速データを用いて追跡するが、簡単のため筑波大学で観測した風データが関東地区の平均的風向風速を与えるものとする。

このような仮定によって筑波で観測される気塊の各時刻の位置を推定することができ、筑波で観測された $\text{NO}_2$ 量の時間変化を空間変化に置き代える定量的な計算が可能になる。そのためには次のような方法と手順で解析を進める。

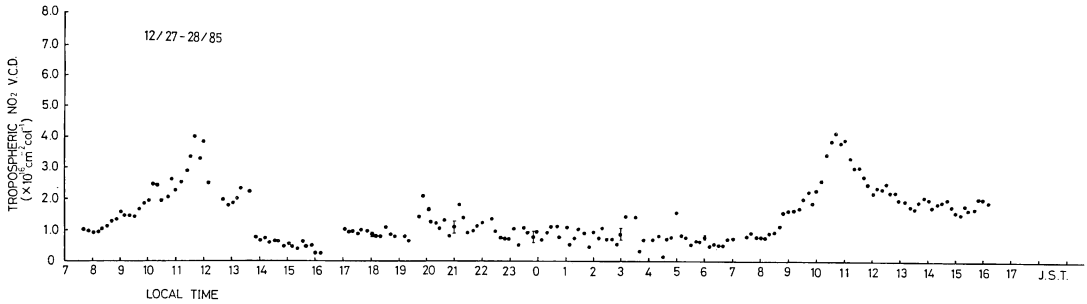
【1】筑波大学を中心として関東一円を1区画10 km四方の $19\times 19$ の升目に区切る(第5図)。



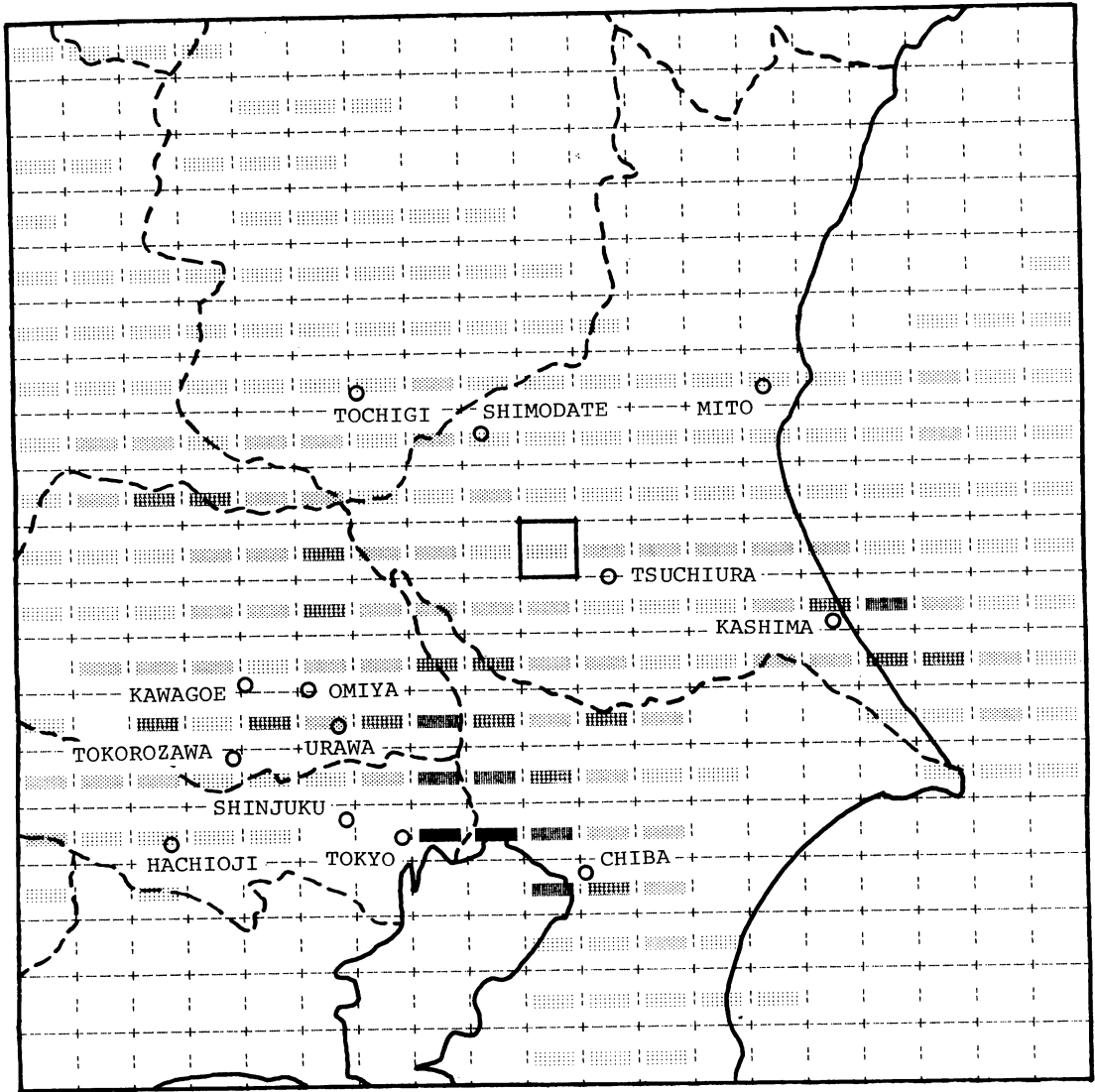
第2図 筑波における対流圏NO<sub>2</sub>垂直気柱密度の時間変化. 1985年12月24日-25日の観測例. 対流圏NO<sub>2</sub>の垂直気柱密度 (V.C.D.:Vertical Column Density) の時間変化. 16時10分までは太陽を, それ以降は月を光源に用いている.



第3図 筑波における対流圏NO<sub>2</sub>垂直気柱密度の時間変化. 1985年12月25-26日の観測例.



第4図 筑波における対流圏NO<sub>2</sub>垂直気柱密度の時間変化. 1985年12月27-28日の観測例.



| GRADE | SYMBOL                    | NO <sub>2</sub> V.C.D. (E16 MOLECULES/CM <sup>2</sup> ) |
|-------|---------------------------|---|
| 1     | [Dotted pattern]          | 0.0 - 2.0   |
| 2     | [Horizontal line pattern] | 2.0 - 3.0   |
| 3     | [Vertical line pattern]   | 3.0 - 4.0   |
| 4     | [Cross-hatch pattern]     | 4.0 - 5.0   |
| 5     | [Solid black]             | 5.0 -   |

第5図 筑波におけるNO<sub>2</sub>総量の時間変化の観測結果及び風データから推定した関東地域のNO<sub>2</sub>V.C.D.の平均空間分布. 中央に太い枠で囲んだ部分の中心がNO<sub>2</sub>観測点. 鎖線で囲まれた範囲は10km×10kmの正方形の領域を示す. 茨城北部その他の白く抜けている領域は, その領域を通った気塊が筑波に達しなかった領域を示す.

第1表 筑波大学におけるNO<sub>2</sub>全量の観測実施日時

| 年     | 月 日    | 測 定 時 刻 ( J S T ) |             |             |
|-------|--------|-------------------|-------------|-------------|
|       |        | 早 朝 (月)           | 日 中 (太陽)    | 夜 間 (月)     |
| 1985年 | 8月19日  |                   | 10:25-15:55 |             |
|       | 23日    |                   | 05:30-18:05 | 19:55-21:55 |
|       | 25日    |                   | 06:01-14:10 | 18:50-23:10 |
|       | 26日    |                   | 05:33-17:50 | 18:00-24:05 |
|       | 28日    |                   | 14:45-17:55 | 18:35-25:35 |
|       | 9月2日   |                   | 06:13-16:55 |             |
|       | 10月3日  |                   | 11:10-17:00 |             |
|       | 8日     |                   | 06:20-16:55 |             |
|       | 9日     | 01:40-05:45       | 06:00-17:00 |             |
|       | 11月12日 |                   | 06:55-15:10 |             |
|       | 13日    |                   | 06:41-14:35 |             |
|       | 15日    |                   | 07:10-16:10 |             |
|       | 19日    |                   | 07:00-17:30 |             |
|       | 25日    |                   | 08:50-16:10 | 16:40-24:00 |
|       | 26日    | 00:00-04:10       | 10:10-15:50 | 22:20-22:40 |
|       | 27日    |                   | 07:10-16:00 | 17:00-22:00 |
|       | 12月3日  | 00:00-07:00       | 07:20-13:40 |             |
|       | 4日     | 00:10-06:40       | 07:50-14:10 |             |
|       | 5日     |                   | 10:40-15:00 |             |
|       | 9日     |                   | 11:10-15:40 |             |
|       | 10日    |                   | 07:40-16:10 |             |
|       | 13日    |                   | 09:00-15:50 |             |
|       | 16日    |                   | 09:30-16:00 |             |
|       | 17日    |                   | 07:40-15:40 |             |
|       | 18日    |                   | 07:30-16:10 |             |
|       | 19日    |                   | 07:40-16:10 | 16:30-23:30 |
|       | 21日    |                   | 09:10-16:10 | 16:30-24:00 |
|       | 24日    |                   | 07:50-16:00 | 16:20-24:00 |
|       | 25日    | 00:00-03:30       | 12:30-16:00 | 16:30-24:00 |
|       | 26日    | 00:00-05:10       | 07:30-16:00 |             |
|       | 27日    |                   | 07:40-16:10 | 17:00-24:00 |
|       | 28日    | 00:00-06:50       | 07:30-16:10 | 18:30-24:00 |
|       | 29日    | 00:00-07:00       | 08:20-15:10 |             |
| 1986年 | 1月3日   | 00:00-07:10       | 07:30-09:00 |             |
|       | 6日     |                   | 09:20-16:20 |             |

【2】各時刻の風速風向データを用いて筑波で観測される気塊がどのような経路をたどって筑波に到達したかを計算する。

【3】各気塊の経路上にある升目上ではこの気塊が筑波に到達して観測された $\text{NO}_2$ 量が観測されるはずであるので、この気塊の経路上にある全ての升目にこの観測された $\text{NO}_2$ 量が与えられる。

【4】複数個の異なった気塊が筑波で観測された場合は各気塊について同様の方法をもちいる。同一の升目を異なった気塊が通過している場合は気塊毎に与えられている $\text{NO}_2$ 量の平均値がその升目に与えられる。

このような方法で升目の位置における $\text{NO}_2$ 量が決められる。 $\text{NO}_2$ データは我々の吸光法による測定値を、風データは筑波大学水理実験センターでの高度29.5mの風速値（1時間平均値）及び高度30.5mの瞬間風向値を用いた。

### III 解析結果と検討

一日分程度のデータ量で上に述べたような解析を行うと、単に汚染気塊の通過点であるだけで高い $\text{NO}_2$ 濃度が現れる場合がある。この欠点を除去する方法の一つとして、様々な風向きの日を含んだ多くのデータを用いて重ね合わせを行った。単なる汚染気塊の通過点であるならば $\text{NO}_2$ 量は平均的なレベルに落ち着くであろうし、常に $\text{NO}_2$ の発生源であるならば平均化を行っても高い値のままであろう。そのような考えから1985年8月19日～1986年1月6日までの35日分（第1表）の測定結果をすべて重ねあわせて得られた $\text{NO}_2$ 量のマッピングを第5図に示した。

この図から一見して東京都心から千葉にかけての東京湾岸部付近に $5 \times 10^{16}$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-2}$ をこえる高濃度の $\text{NO}_2$ 量がみられること、また鹿島臨海工業地帯にも $3 \sim 5 \times 10^{16}$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-2}$ 程度のかかなり高濃度の $\text{NO}_2$ 量がみられることがわかる。注目すべきことはこれらの地域と観測地点である筑波との間の地域では高い濃度の $\text{NO}_2$ 量が現れないことである。このことから東京湾岸と鹿島のふたつの地域で定常的に高い $\text{NO}_2$ を含んだ汚染大

気が発生していると考えられ、そしてこれらの地域を通過した（高濃度の $\text{NO}_2$ を含んだ）気塊が筑波に到達し、高い $\text{NO}_2$ 量が観測されたと考えられる（図に示した例では12月25日の高い $\text{NO}_2$ 量がそれにあたる）。

また埼玉県北部及び南部付近に $3 \sim 4 \times 10^{16}$ 程度の $\text{NO}_2$ 量がみられる。しかしながらこの地域には特に汚染源になると思われる都市などはみられない。特に埼玉北部付近は関東平野の外れに当たり、回りは山間部になっているため、この地域の風系が局所的に平均的風系から外れていて、そのために気塊の追跡の誤差が大きくなったものと思われる。今回は関東地区の風データを筑波大学での1点の風向風速データで代表させたが、最初の試みとしては余り問題はないと思われる。しかしより精密な解析をするためには、同時多地点での風向風速データ（AMeDAS等）を用いて局所的な風系を正確に再現する事も必要になろう。

この様に筑波で観測された $\text{NO}_2$ 量をすべて気塊の輸送現象だけで説明することを試みたが、かなりの精度で正しいらしいことが解ったと言える。しかし、すべての $\text{NO}_2$ 増加現象が輸送で説明出来るわけではなく、輸送途中の光化学や、筑波地区内での局所的な汚染大気（おもに自動車などの排気ガスに含まれる $\text{NO}_2$ ）やその光化学等も関連するであろう。

自然の清浄な対流圏 $\text{NO}_2$ の濃度として考えられる0.1ppbVは対流圏内に均一に混合されているとすると $2 \times 10^{15}$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-2}$ 程度の値になる。今回の観測期間を通じて得られた対流圏 $\text{NO}_2$ の値は $4 \times 10^{15}$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-2}$ 以下まで下がることが暫しばあり、このことは対流圏が自然状態になる事が確認されたとと言える。このような状態のときには逆に成層圏 $\text{NO}_2$ の振舞いを調べる事も可能であろう。第5図を見ると筑波の西方には特に目だつ汚染源になるような地域が見あたらない。今回の観測に含まれる冬期（1985年12月～1986年1月）には例年に比べると季節風が弱いことが多かったが例年冬期には強い西寄りの季節風が吹くことが多い。このことから一般的には筑波の冬期の $\text{NO}_2$

観測では対流圏が比較的清浄な状態になることが多いと言える。

### 謝 辞

本研究を行うにあたり本学物理学系におられた中村正年教授（現熊本大学教育学部）に種々ご教示をいただきました。水理実験センターのスタッフの方々には風データの測定結果を利用させていただき際々お世話になりました。ここに記して感謝致します。尚、本研究は文部省特別事業費による国際共同M A P (Middle Atmosphere Program) 研究の一部として行われたものです。

### 参 考 文 献

岡崎俊二・菅沼利和・渡辺隆・中村正年 (1979) : 太陽吸光法による大気 $\text{NO}_2$ 全量の観測. 東京大学宇宙航空研究所報告, 第15巻, 501-508.  
柴崎和夫・小川利紘 (1982) : 首都圏近郊における大気 $\text{NO}_2$ 全量の観測. 天気, 第29巻, 47-54.

渡辺隆・高野元春・中村正年 (1986) : 微量成分の地上分光観測. M A P シンポジウム (第6回) 報告書, p76-77, 宇宙科学研究所.

Cariolle, D. (1983): The ozone budget in the stratosphere: results of a one-dimensional photochemical model. *Planet. Space Sci.*, **31**, 1033-1052.

Coffey, M.T., W.G.Mankin, and A.Goldan (1981): Simultaneous spectroscopic determination of the latitudinal, seasonal, and diurnal variability of stratospheric  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{HNO}_3$ . *J. Geophys. Res.*, **86**, 7331-7341.

Noxon, J.F. (1975): Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy. *Science*, **189**, 547-549.

Noxon, J.F. (1978): Tropospheric  $\text{NO}$ . *J. Geophys. Res.*, **83**, 3051-3057.

Watanabe, T., M.Takano., K.Ando, and M.Nakamura (1986): Ground based observations of nitrogen dioxide. to be submitted to *J. Geomag. Geoelectr.*