

首都圏近郊における大気 NO₂ 全量の観測*

柴崎 和夫・小川 利紘**

要旨

分光学的な手法を用いて大気 NO₂ 全量の地上観測を実施した。筑波山東麓に位置する柿岡と三浦半島先端の油壺における観測結果から、対流圏内の NO₂ 量が大きく変動することを示した。濃度の変動幅は、自然状態に対応すると考えられる値(1 ppbV 以下)から数十 ppbV にまで達するものと推算される。高濃度の NO₂ が検出されるのは、汚染気塊が観測地点上空に運ばれてきた時であることが明らかとなった。

1. 序

大気中の微量成分である NO_x (NO, NO₂ の総称) は他の数多くの微量成分との複雑な光化学反応過程を通して、オゾンの生成・消滅の過程に密接な関連を持っている。成層圏ではオゾンの消滅過程に寄与している NO_x は、対流圏では逆にオゾンの生成反応に寄与している。対流圏の NO_x の起源についてはいまだに良くわかっていない。人工的な生成源から放出された NO_x は光化学大気汚染を生み出しているが、汚染大気中の NO_x の最終的な命運がどうなっているかについて、最近関心がはられるようになってきた。局地的に生成された汚染気塊中の NO_x が拡散した場合に、大気汚染の広域化という問題が生じる。一方これは、対流圏 NO_x のグローバルな収支に人工起源の NO_x がどう影響しているかという観点からも注目を集めている問題である。

大気中 NO₂ の測定にはザルツマン試薬を用いた比色法、あるいはコンバータを用いた化学蛍光法が用いられる。しかし、これらの通常の測定法では清浄大気に近い低濃度の NO_x を測定することは不可能である。低濃度の NO_x を測定できるように工夫した湿式法を用いても 1 回の測定に数時間要し(例えば川村・伏見, 1978)、時間的・空間的変動の大きい NO₂ 濃度を適確に把握す

るには不十分である。

我々は1977年以来分光学的手法による大気 NO₂ 全量測定法の開発に取り組み、観測を実施してきた。この方法は太陽を光源とした長光路吸光法とスペクトル統計分析法を組み合わせたものである。波長 430~450 nm の可視域に存在する特徴的な NO₂ の吸収帯を利用して NO₂ の定量を行う。NO₂ による吸収量の小さな点は大気全体を試料として光路を長くし、またスペクトル・データを統計的に処理することによって補い、精度の向上をはかっている。この手法は、清浄大気における低濃度測定に際しては、朝夕の太陽高度の低い時しかデータが得られないが、大気中の NO₂ 濃度が 0.1 ppbV 程度でも充分精度良い測定が可能である。また、時間分解能は太陽スペクトルの取得時間で決まってくる。現在では 1 分程度の時間変動を検出することは可能である(Ogawa *et al.*, 1981; Shibasaki and Ogawa, 1981)。空間分解能については従来の直接測定法に比べて劣る。それは我々の測定する NO₂ 量が対流圏内の太陽光路に沿って積分した平均量だからである。しかし NO₂ の空間的変動が大きい場合には、直接測定法による 1 点の測定ではその全貌を把握しがたいのに対し、我々の方法では、ある空間領域の平均的様相をそのまま与えてくれるという利点がある。

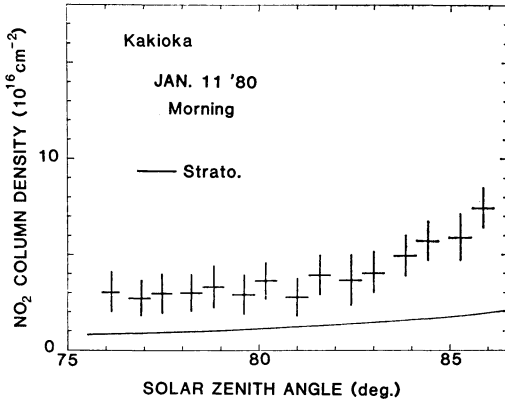
今回報告するのは、1980年1月から5月にかけて筑波山東麓の茨城県八郷町柿岡で行った観測、および同年8月神奈川県三崎市油壺で実施した観測の結果である。柿岡は東京の北約 100 km に位置する農業地域であり、また油壺は三浦半島の先端で相模湾に面している。したが

* Total contents of atmospheric NO₂ measured at the places adjacent to Tokyo Urban Area.

** Kazuo Shibasaki and Toshihiro Ogawa, 東京大学理学部地球物理研究施設。

—1981年11月20日受領—

—1982年5月13日受理—



第1図 (a) 柿岡における1980年1月11日朝方の観測結果で、太陽光路に沿った NO₂ の積分量を太陽天頂角に対してプロットしたものである。実線は成層圏 NO₂ だけを考えた場合のモデル計算結果で、大気中の太陽光の屈折効果、NO₂ の季節変化、日変化をも考慮して計算してある。各測定値の横棒はデータ取得中の太陽天頂角の変化を、縦棒は誤差を示す。

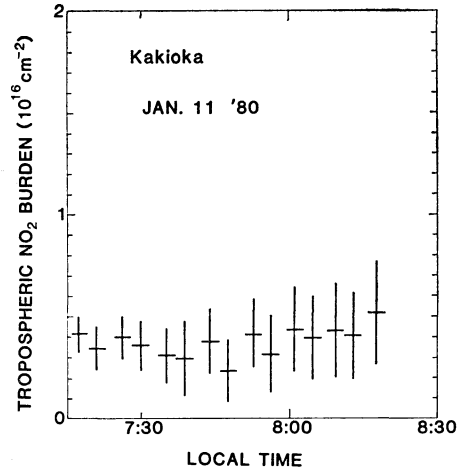
って両地点での観測によって、東京を中心とする大規模な汚染源からの大気汚染の広がりについて貴重な知見が得られるものと期待できる。

2. 対流圏 NO₂ 量の決定

使用した観測装置およびデータ解析の方法は柴崎他 (1979), Ogawa *et al.* (1981) に述べられている。我々の観測によって得られる物理量は太陽光路に沿って積分した NO₂ の全量である。東京近郊の大気中の NO₂ 全量は対流圏内に存在する NO₂ の寄与が大きいと考えられる。しかしそれでも成層圏 NO₂ の寄与を無視することはできないので、その分を分離する必要がある。

成層圏 NO₂ の太陽光路に沿った積分量は、太陽天頂角と NO₂ の高度分布を与えれば計算可能である。なおこの際に、太陽光の大気屈折効果を考慮する必要がある。NO₂ の高度分布としては、大気球観測 (Ogawa *et al.*, 1981) により得たものを用いた。

三陸における気球観測は5月末の夕方に実施したのに対し、地上観測は1月から8月にわたり、朝夕ともに行っている。そこで、成層圏 NO₂ 量の季節変化、日変化を考慮して地上観測の条件に適合した値にする必要がある。Noxon (1979) によると、中緯度において成層圏



第1図 (b) 第1図 (a) の結果を、対流圏 NO₂ 量の時間変化に直してプロットしたものである。

NO₂ 全量は季節変化を示す。夏に極大、冬に極小でその差はおよそ2倍である。また成層圏 NO₂ の日変化については、光化学理論の予測が (例えば, Logan *et al.*, 1978) 実際の観測で確かめられた (Evans *et al.*, 1978; Noxon, 1979; Shibasaki and Ogawa, 1981)。日出直後の NO₂ 量は日没直前の0.7倍ほどである。

次に、光路に沿った積分量は同一の高度分布であっても太陽天頂角によって変化するから、光路長に関係しない物指しを用いて観測値を表現した方がよい。そのため、鉛直気柱内密度 (分子・cm⁻²) に換算する。(以後、NO₂ 量と呼ぶのは鉛直気柱内密度である。) 太陽天頂角 χ が75°位までは、 $\cos \chi$ を変換定数として換算を行えば十分良い精度で換算が可能である。 χ が大きくなると NO₂ の高度分布にも依存するようになる。だが χ が86°より小さい場合には、NO₂ の分布を高度10 km以下または1 km以下に限り、しかも一様濃度としたとき、各々の変換係数の差は10%以下で、これは実験誤差の内に入る。それ故本研究では、NO₂ が対流圏全体 (境界面高度は13 kmとした) に一定混合比で分布していると考えて計算した変換係数を使うことにする。ちなみにその値は、 $\chi=80^\circ$ で0.1786, 82° で0.1449, 85° で0.09434である。

第1図は柿岡における1980年1月11日朝方の観測例である。第1図 (a) は太陽光路に沿った NO₂ の積分量である。測定値をそのまま太陽天頂角に対しプロットした

第1表 柿岡および油壺における観測実施日.

観測地点	観測日時 (1980年)
柿岡	1月 10 (E), 11 (M, E), 18 (E), 19 (M), 24 (E), 25 (M, N, E), 26 (M)
	2月 1 (M, E), 2 (M, N, E), 3 (M), 6 (E), 7 (M), 29 (M)
	3月 27 (E)
	4月 10 (E), 18 (E)
	5月 27 (E)
油壺	8月 12 (M, N, E), 13 (M, N, E)

M: Morning, N: Noon, E: Evening

もので、(b) は鉛直気柱内密度に換算して、その値の時間変化を示したものである。

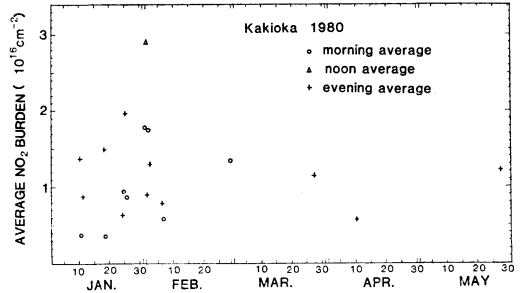
3. 結果と検討

3.1. 柿岡における観測

茨城県八郷町柿岡にある東京大学理学部地球物理研究施設の観測所において、1980年1月から5月にかけて行った観測の実施日を第1表に示した。観測は、基本的には、朝夕の太陽天頂角の大きい時間帯で実施する。3月以降観測実施日が急減するのは、朝夕の地平線近くに雲のある日が多かったためである。

各観測日について、朝昼夕の観測時間内（ほぼ1時間程度で、朝と夕では太陽天頂角にして75°~85°の範囲）における平均値を第2図に示した（一部、昼のデータは除いてある）。これを見ると測定値のばらつきはかなり大きく、およそ 3×10^{15} 分子・ cm^{-2} を最小値として、多い時にはこの1桁以上の値にもなる。最小値 3×10^{15} 分子・ cm^{-2} を、対流圏内の NO₂ が一定混合比で分布しているとして、地表面濃度に換算すると約 0.2 ppbV (1 ppbV = 10^{-9} 体積比) となる。また汚染大気の場合のように、NO₂ の分布が主として接地境界層内に限られていると考え、境界層の厚さを 500 m として換算すると約 2 ppbV となる。前者は清浄な対流圏に対する値と考えてよいであろうが、後者は清浄大気のものとしては大き過ぎるようである。

一方、 1×10^{16} 分子・ cm^{-2} を越える場合は、汚染気塊の NO₂ を測定しているとみなして間違いはない。 1×10^{16} 分子・ cm^{-2} という値を、NO₂ が対流圏全体に一定混合比で分布しているとして地表面濃度に換算しても 0.7 ppbV 程度となり、厚み 500 m の接地汚染大気層を考



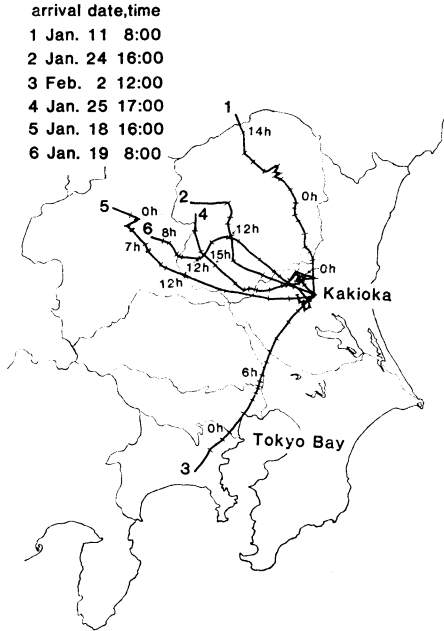
第2図 各観測例の平均値を観測実施日に対してプロットしたもの（一部昼のデータは除いてある）。

えると濃度 7 ppbV となる。これはもう汚染大気中の値である。

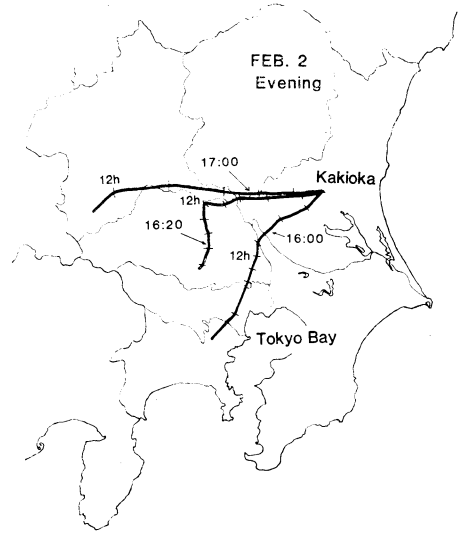
さて第2図に見られる測定値の大きな変動と東京地域の大気汚染との関連を調べるために、観測時に柿岡に到達した気塊の流れを逆に追ってみた。大気の流れ線を描くのに必要な風向・風速のデータは気象庁の AMeDAS を利用し、我々が柿岡で測定したデータも補助的に用いた。第3図、第4図はいくつかの観測例を選んで描いたものである。

第1(b)、5図に示した1月11日と24日の例は、比較的清浄な大気中での観測例といえる。比較的良く均一に混合されている大気であることは、観測中の NO₂ 量変化が小さいことからわかる。この時の気塊の流れは第3図中の1, 2の曲線で示したもので、関東山塊の北部および西部から1日以内で柿岡に到達していることがわかる。この両日ももさらに3~4日遡って気塊の流れを追跡しても東京を通過していない。また、当日ないし1~2日前に強い北寄りの風が吹いていたことも共通している。この2例は、比較的低濃度の NO₂ が観測される場合の典型的な例である。

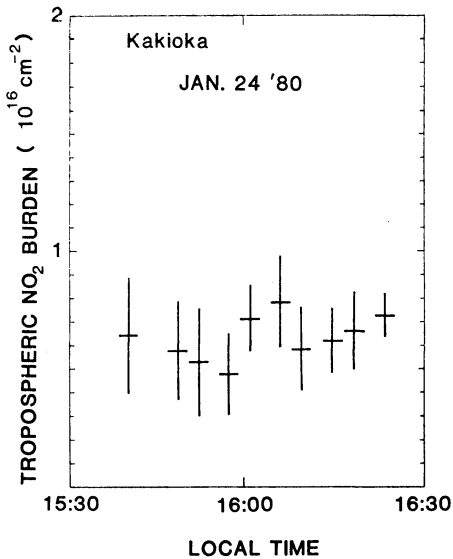
2月2日昼および1月25日夕は高濃度の NO₂ が検出された例である（第6, 7図）。日中の観測においては太陽天頂角が小さいため有効光路長が短いので、通常我々の測定法では NO₂ を検出することはほとんど不可能である。それにもかかわらず2月2日には、真昼においても観測できるほど NO₂ が高濃度であったことを示している。この時の気塊の流れ（第3図の曲線3）を見ると、東京中心部から運ばれてきたものであることがわかる。気塊が通過した2月2日午前1時から9時頃までの都心部の NO₂ 濃度測定値（東京都公害局大気保全部、



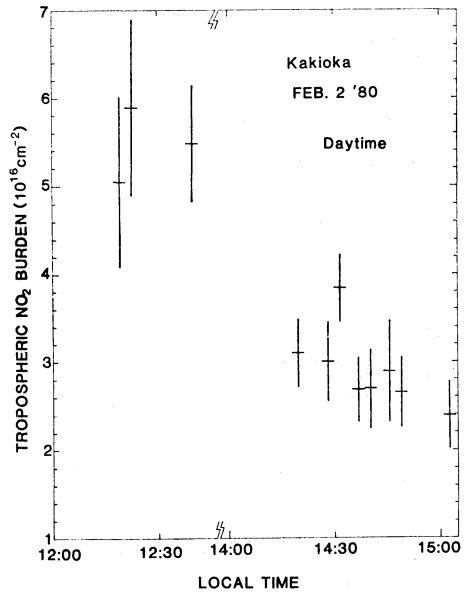
第3図 いくつかの観測例について、観測時に柿岡上空にあった気塊の流れを逆に追跡したもの。柿岡に到達した日時は図中左上に記してある。各線に示した区切りの1区間は1時間の間に気塊の動いた距離を表わしている。



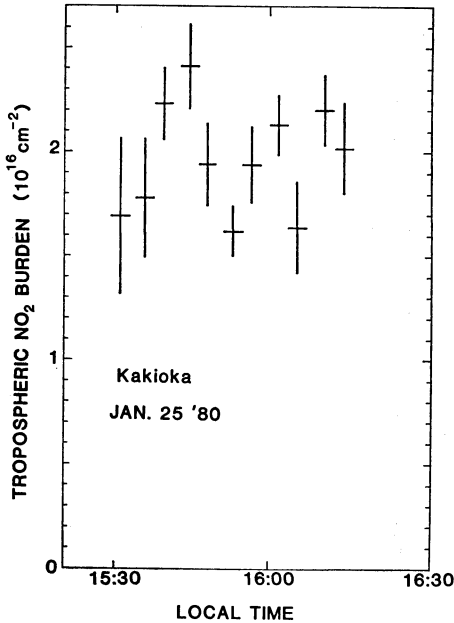
第4図 第3図と同様。ただし2月2日の夕方の観測における3つの時刻に対して気塊の流れを追跡した。各時刻は図中に示した。



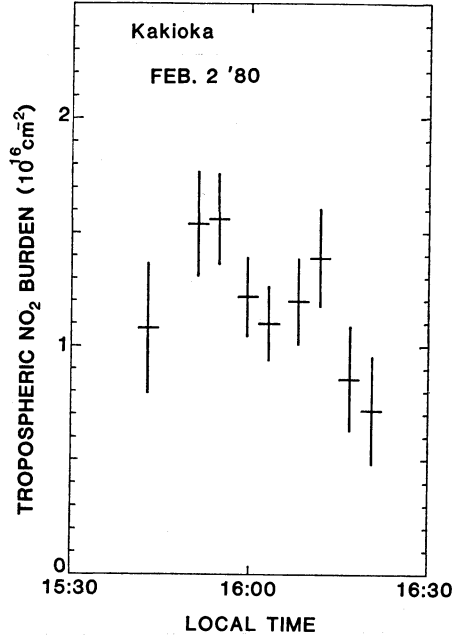
第5図 第1図(b)と同様。ただし1月24日夕方の観測例。



第6図 第1図(b)と同様。ただし2月2日昼の観測例。



第7図 第1図(b)と同様。ただし1月25日夕の観測例。



第8図 第1図(b)と同様。ただし2月2日夕の観測例。

1980)は20~50 ppbVであり、柿岡での観測値(汚染大気層を500mとすると、12時30分頃は40 ppbV、14時30分から15時頃は20 ppbV位と換算される)と良く一致している。

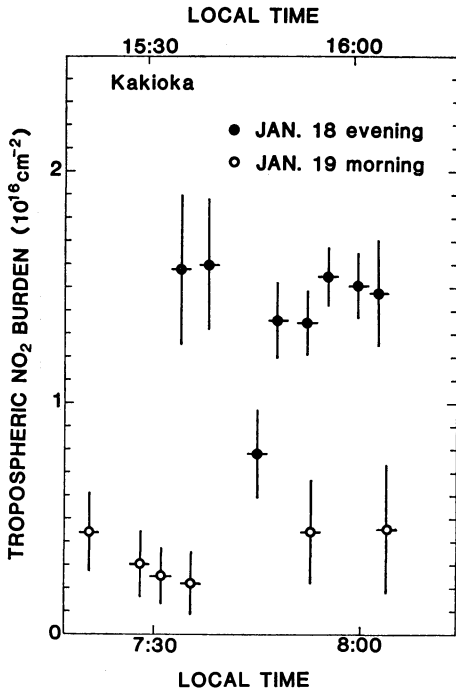
汚染気塊の輸送という観点からみると、2月2日夕の例(第8図)が興味深い。第4図に示したように、この日の夕方柿岡上空にやって来た気塊は16時と17時の間に到来方向が大きく変化している。柿岡に16時頃到達した気塊は東京地域を通過しているのに対し、17時頃には関東西部山塊からやってきている。この風系の変化に対応して16時15分頃を境にしてNO₂量が減少していることが第8図からわかる。この時刻以前のNO₂量は 1×10^{16} 分子・cm⁻²を越えており柿岡上空が汚染気塊に被われていたのが、それ以降は山間部からやってきた比較的清い気塊と入れ替ったものと考えられる。

これに対し、1月25日夕の例(第3図の曲線4)は状況が異っている。25日中には強い北西風が吹いているのであるが、柿岡周辺は収束帯になって図の曲線のように日中気塊はほとんど動かないで滞留している。3~4日遡って追跡しても東京地域を通った気塊ではない。従って、観測された高濃度のNO₂は大規模汚染源に由来するものではなく、柿岡周辺および北関東地域の小規

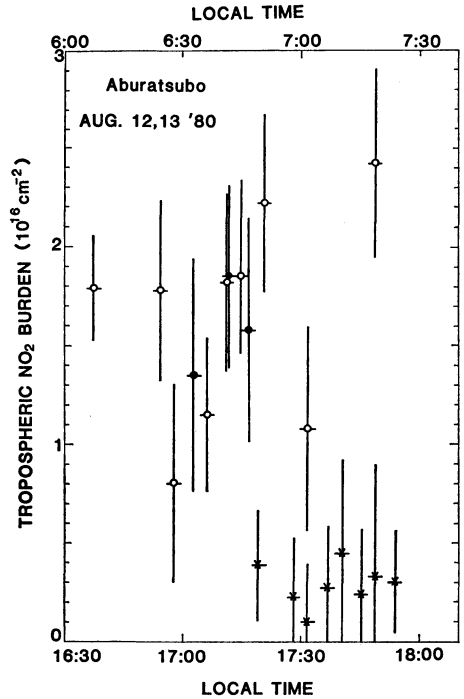
模な排出源(自動車等)からの人工的なNO₂が集積滞留したものであろう。

これまで紹介した例によって、柿岡におけるNO₂量の変動は汚染気塊の輸送ということではほぼ解釈できることがわかる。特に東京地域を通過してきた場合には例外なく高濃度のNO₂が検出される。しかしながら、すべての事例が輸送現象だけで矛盾なく解釈できる訳ではないことは、第9図に示した1月18日夕と1月19日朝の例を見れば明らかである。この2例の気塊の流れは第3図の曲線5,6によって追うことができる。途中通過地域は少し異なるがどちらもほぼ同一の起源を持つ気塊と考えてよいのに対し、NO₂量は大きく違っている。18日夕の測定値は 1.5×10^{16} 分子・cm⁻²程度あり、これは明らかに汚染気塊の影響を受けている。一方19日朝の観測では $2 \sim 5 \times 10^{15}$ 分子・cm⁻²という、かなり清浄な対流圏に近い値となっている。すなわち、18日夕の気塊の方が関東山塊から柿岡までの到達時間が短く、途中で汚染を受ける可能性が小さいと思われるのに測定値は逆に大きくなっている。

この2例を比較するとき、NO₂量の変動が汚染気塊の輸送だけを考慮したのでは理解できないことがわかる。そこで、大気中の化学反応過程が重要な役割を果し



第9図 第1図(b)と同様。ただし1月18日夕(黒丸)と19日朝(白丸)の観測例。夕方の時刻を上方の、朝方の時刻を下方の目盛りで示した。



第10図 油壺における NO₂ 量測定値を時刻に対してプロットしたもの。黒丸が8月12日朝、白丸が13日朝、×印が13日夕の測定値を表わす。時刻は朝が上方、夕が下方の目盛りで示した。

たのではないかと推測される。すなわち、18日夜間に何らかの化学過程によって NO₂ の消滅が起こり、大気から NO₂ が除去されて19日朝にはほぼ清浄な大気となったと考えざるを得ないだろう。

しかし、18日夕に観測された高濃度 NO₂ の起源という問題は残る。第3図の曲線5で示したように、18日夕柿岡に到達した気塊は17日真夜中には関東山塊中にある。これ以前については、16日に遡ってみても山塊中で風はほとんど吹いていないために、気塊の動きを正確に追跡することはできないけれど、山塊の外へ出たとは考え難い。従って、18日夕に観測された高濃度の NO₂ が東京地域から運ばれた証拠は得られず、その起源については不明である。ただし、観測値から考えて、何らかの人為起源の NO₂ の影響を受けているのは確かであろう。18日に観測した気塊は、いわば、汚染気塊のライフ・サイクルの最終段階近くにあったということになる。

3.2. 油壺における観測

1980年8月12日、13日の両日、三浦半島の先端に位置する東京大学三崎臨海実験所において観測を実施した。実験所は横浜市の南方約 30 km の地点に位置し、油壺湾に面している。この観測は、環境科学特別研究「広域大気汚染の動態」班による相模湾地域での特別観測に参加して行ったものである。

観測両日の結果をまとめて第10図に示した。観測の両日も朝方の観測では高濃度の NO₂ が検出されたが、13日夕にはほぼ自然状態と考えられる低濃度になっている(12日夕は天候不良で観測できなかった)。この朝と夕における測定値の顕著な差は、以下に示すように、汚染気塊の水平輸送を考えれば解釈できる。

実際、相模湾周辺での風向、風速観測結果から観測期間中は典型的な海陸風場が存在していたことが明らかになっている(浅井, 私信, 1980)。このため、夜間には内陸側の汚染物質が陸風によって東京湾、相模湾上空へ

運ばれたと考えられる。また13日夕においては、昼頃から吹き始めた南からの一般風と海風が重って、12日夜から13日朝方にかけて運ばれてきた汚染気塊が吹き払われ、NO₂ 濃度の低い海洋性大気と置き換ったのだと考えられる。この考えは航空機による NO_x の観測から直接裏付けられている。羽田空港から相模湾内へ至る経路に沿った水平・垂直方向の立体的な航空機観測の結果によると、12日朝方では高度 300 m 以下で NO_x 濃度は約30 ppbV、13日の場合は高度 200 m 以下で約20ppbVで、この接地境界層内の高濃度 NO_x は京浜工業地帯上空からつながっている。また13日夕の場合には NO_x 濃度は検出限界 (~2 ppbV) 以下であった(鶴田, 私信, 1980)。

第10図に示した朝方の測定値から、NO₂ の存在高度を 300 m 以下と仮定して濃度を求めると平均値として各々 24 ppbV, 21 ppbV となる。これは航空機観測の結果と良く一致している。また13日夕の NO₂ 量の測定値はほぼ 3×10^{15} 分子 \cdot cm⁻² で、この値は汚染の影響を受けていない大気のものともみなしてよさそうである(Noxon, 1978; Shibasaki and Ogawa, 1981)。

4. 結論

茨城県柿岡, 神奈川県油壺の両地点における地上観測結果から、対流圏 NO₂ 量は大きな変動を示すことが明らかとなった。その変動幅は汚染の影響のない自然状態のものと思われる値から、汚染大気のものと思われる値にまでわたっている。

このような大きな変動は、一般的に言って、工業地帯や大都市域で排出される汚染気塊が風によって輸送され観測点上空に到達した結果起ったものと解釈されることを示した。これにより、東京近郊の関東上空における対流圏 NO₂ 量を支配しているのは、人工起源の NO₂ とこれを運ぶ風の場合であるということができよう。

謝 辞

油壺における観測にあたり、施設使用の便宜を与えて下さった 東京大学理学部付属臨海実験所所長 寺山 宏教授、重井陸夫講師に感謝致します。

この研究は、文部省科学研究費補助金環境科学特別研究「広域大気汚染の動態」から研究費の一部援助を受けた。

文 献

- Evans, W.F.J., H. Fast, J.B., Kerr, C.T. McElroy, R.S. O'Brien, D.I., Wardle, J.C. McConnell and B.A. Ridley, 1978: Stratospheric constituent measurements from PROJECT STRATOPROBE, WMO Publication No. 511, 55-59.
- 川村 清, 伏見克彦, 1978: 綾里, 乗鞍岳, 南鳥島, 父島における大気中の SO₂, NO₂, NO, CO, O₃ 濃度について, 気象研究所技術報告, 1, 117-123.
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy and M.B. McElroy, 1978: Atmospheric chemistry: response to human influence, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A290, 187-234.
- Noxon, J.F., 1978: Tropospheric NO₂, J. Geophys. Res., 83, 3051-3057.
- , 1979: Stratospheric NO₂ 2. Global behavior, J. Geophys. Res., 84, 5067-5076.
- Ogawa, T., K. Shibasaki and K. Suzuki, 1981: Balloon observation of the stratospheric NO₂ profile by visible absorption spectroscopy, J. Met. Soc. Japan, 59, 405-419.
- 柴崎和夫, 鈴木勝久, 小川利紘, 1979: 成層圏 NO₂ 高度分布の気球観測, 宇宙航空研究所報告, 15, 243-254.
- Shibasaki, K. and T. Ogawa, 1981: Observational implication for the tropospheric NO₂ burden, J. Met. Soc. Japan, 59, 429-430.
- 東京都公害局大気保全部, 1980: 大気汚染常時測定室測定結果報告, 1~5月, 東京都。