

航空機による対流圏窒素酸化物の観測的研究

2001年度堀内賞受賞記念講演

小池 真*

1. はじめに

この度は、堀内賞というたいへん名誉ある賞をいただきましたとても光栄に思います。私はこれまで、アメリカ航空宇宙局 (NASA) や宇宙開発事業団 (NASDA) が実施してきた、太平洋や大西洋上での大規模な航空機観測に参加し、共同研究者等とともに窒素酸化物の観測をおこなってきました (写真 1, 2)。対流圏の窒素酸化物は、オゾン (O₃) の生成などを通じて大気酸化能力 (oxidizing capacity) に強い影響を与えている重要な成分です。このため窒素酸化物のグローバルな分布と、その分布をきめている発生源、化学反応、輸送、消失過程の解明は、対流圏大気化学の主要なテーマとして多くの研究者により研究がなされてきました。私もこれまで参加してきた航空機観測の結果に基づいて、北半球中緯度や熱帯域における窒素酸化物について研究をおこなってまいりました。本解説記事では、堀内賞をいただきましたこれらの一連の研究成果についてご紹介させていただきます。

2. 研究の背景

対流圏オゾンは温室効果気体であると共に、水酸化ラジカル (OH) の生成を通じて大気中での酸化能力を支配している点で、対流圏大気化学の中心となる成分です。たとえば、一酸化炭素 (CO) は、人間が化石燃料を燃焼させることなどにより生成しますが、産業革命以降、人間は CO を出し続けているにもかかわらずこの CO が大気に蓄積して、一酸化炭素中毒レベルに達するということはありません。これは、大気中で CO が OH との反応により、最終的に二酸化炭素 (CO₂) に

酸化されているためです。このように対流圏大気中では様々な化学反応がおきていますが、これらの反応は基本的に酸化反応であり、その酸化反応においては、OH が中心的な役割を果たしています。人為起源、自然起源により多種多様な気体成分が大気中に放出されますが、多くの反応性のある成分 (様々な温室効果気体や代替フロンなども含まれます) は大気中で酸化反応を受け、CO₂等の最終生成物になったり、水溶性の酸化物となって雨に溶けて大気中から除去されたりするわけです。OH は消滅の定数時間が極めて短く (OH としては 1 秒程度、HO_x=OH+HO₂としては数十秒から 15 分程度)、それぞれの場所において生成と消滅が釣り合った状態、いわゆる光化学的平衡状態にあると考えられます。OH は、対流圏の下層・中層では、オゾン (O₃) が光解離して生成する励起状態の酸素原子 (O(¹D)) と水蒸気 (H₂O) との反応により、生成します。



このうち H₂O は陸上でも海上でも比較的多く存在していますから、オゾン濃度が OH 濃度レベルを決める最も重要な要素であるといえます。対流圏オゾンは比較的寿命が長く (数週間から数か月)、生成された場所から長距離輸送され、その場所の OH 濃度を決めることになります。

それでは、対流圏オゾン濃度はどのようにして決まっているのでしょうか？ 対流圏オゾンは、対流圏中において光化学的に生成・消滅するほか、オゾン濃度が高い成層圏から輸送されたり、地表面で沈着により消滅したりします。このようなオゾンのグローバルスケールでの収支の理解は、対流圏大気化学の中心的な課題といえます。現在では、冬半球の中高緯度を除けば、対流圏中でのオゾンの光化学的生成は成層圏からの輸送よりもより重要な役割を果たしていると考えられています (「6. 対流圏オゾンの収支」を参照)。

* 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻。

koike@eps.s.u-tokyo.ac.jp

—2002年9月24日受領—

—2003年2月27日受理—



写真1 SONEX および同時に実施された POLINAT 航空機観測の参加者。後方が SONEX で使用された NASA DC-8観測機、手前が POLINAT で使用された DLR Falcon 観測機。アメリカのバンゴーおよびアイルランドのシャノンの各空港を拠点として、合計16フライト(120時間)の観測飛行が実施されました。

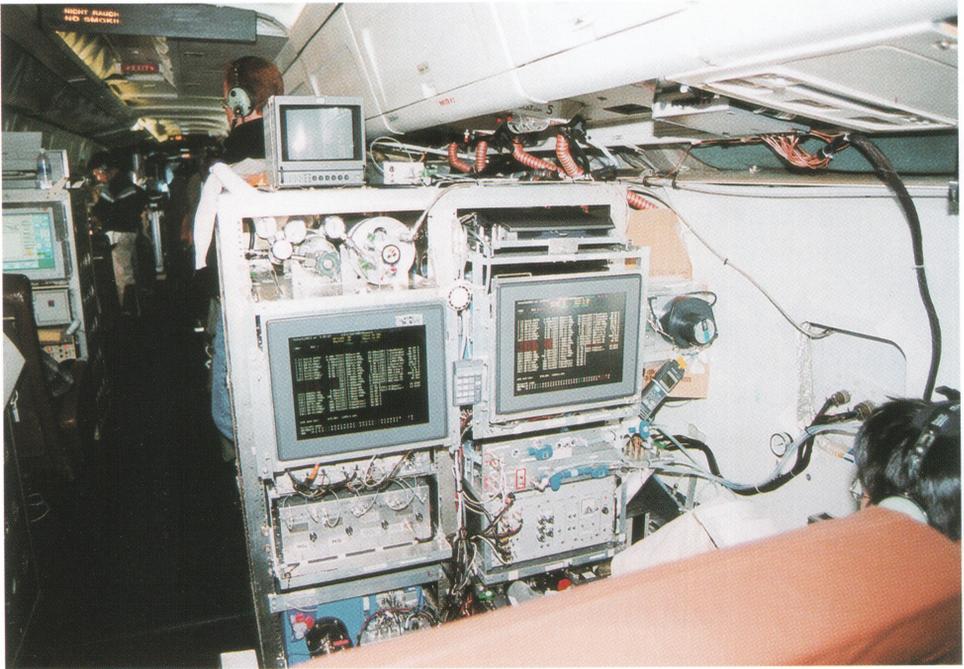
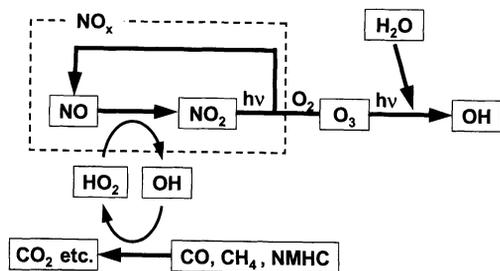


写真2 DC-8観測機内の様子。手前に写っているのが本研究で使用された窒素酸化物(NO , NO_2 , NO_y)測定装置。機外の空気は、窓の代わりに取り付けられたアルミ板を通して、機外につけられたプローブから取り込まれます(写真の右端)。航空機内はポンプの音などでうるさいため、観測者どうしは(あるいはパイロットに指示を与えるミッション・マネージャーとは)、マイクとヘッドホンを使って交信します。測定器の様子や他の観測者のデータは、リアルタイムで刻々とコンピュータの画面に表示されます。状況に応じて、観測経路や高度を変更することもあります。8時間のフライトでも(そんなには)長い時間には感じられません。



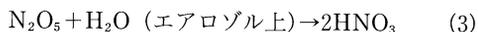
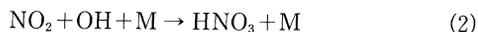
第1図 対流圏オゾンの生成過程を示したダイアグラム。成層圏では、酸素分子 (O_2) の光解離でできる酸素原子 (O) と O_2 との反応によりオゾン (O_3) が生成します。しかし、安定な O_2 を光解離させるのに必要な高いエネルギーをもつ太陽光 (242 nm より短い波長の光) は、成層圏中で減衰するため、対流圏では O の生成を引き起こしません。代わりに対流圏では、 NO_2 の光解離 (可視光でおこる) により生成する O 原子によりオゾンが生成します。このため一般に NO_x 濃度が高いほど、オゾンの生成率は高くなります。なお図中の $h\nu$ は太陽光による光解離を表します。また NMHC (non-methane hydrocarbons, 非メタン炭化水素) とは、メタンを除く炭化水素のことです。メタンは大気中に比較的多量に存在し、その寿命も長い (約8年) ため、一般に他の炭化水素と区別して扱われます。

この対流圏でのオゾン生成で特に重要な役割を果たしているのが、活性な窒素酸化物である NO_x ($=NO+NO_2$) です。第1図に示したとおり、 NO は HO_2 などと反応して NO_2 となりますが、 NO_2 は光解離して再び NO にもどります。このとき、放出される酸素原子 (O) と酸素分子 (O_2) が反応してオゾン (O_3) が生成されます。このため、都市域のような NO_x の濃度が非常に高いような場合を除いて、オゾンの生成速度は NO_x 濃度が高いほど速くなります。すなわち、 NO_x 濃度が高い場合には、オゾン濃度は時間と共に増加し、 OH 濃度を増加させることにより大気酸化能 (大気活性度) をあげることになります。逆に NO_x 濃度が低い場合には、 OH 濃度が下がり、大気活性度が下がっていくこととなります。 NO_x は成層圏ではオゾンの破壊反応を引き起こしますが (例えば、小池, 1997や近藤, 2002を参照のこと)、対流圏では対照的な役回りを果たしていることとなります。

オゾンの生成は第1図で示したとおり、 NO_x と HO_x 等との反応によります。このようなオゾン生成の材料となる成分のことをオゾンの前駆物質と呼びます。オゾ

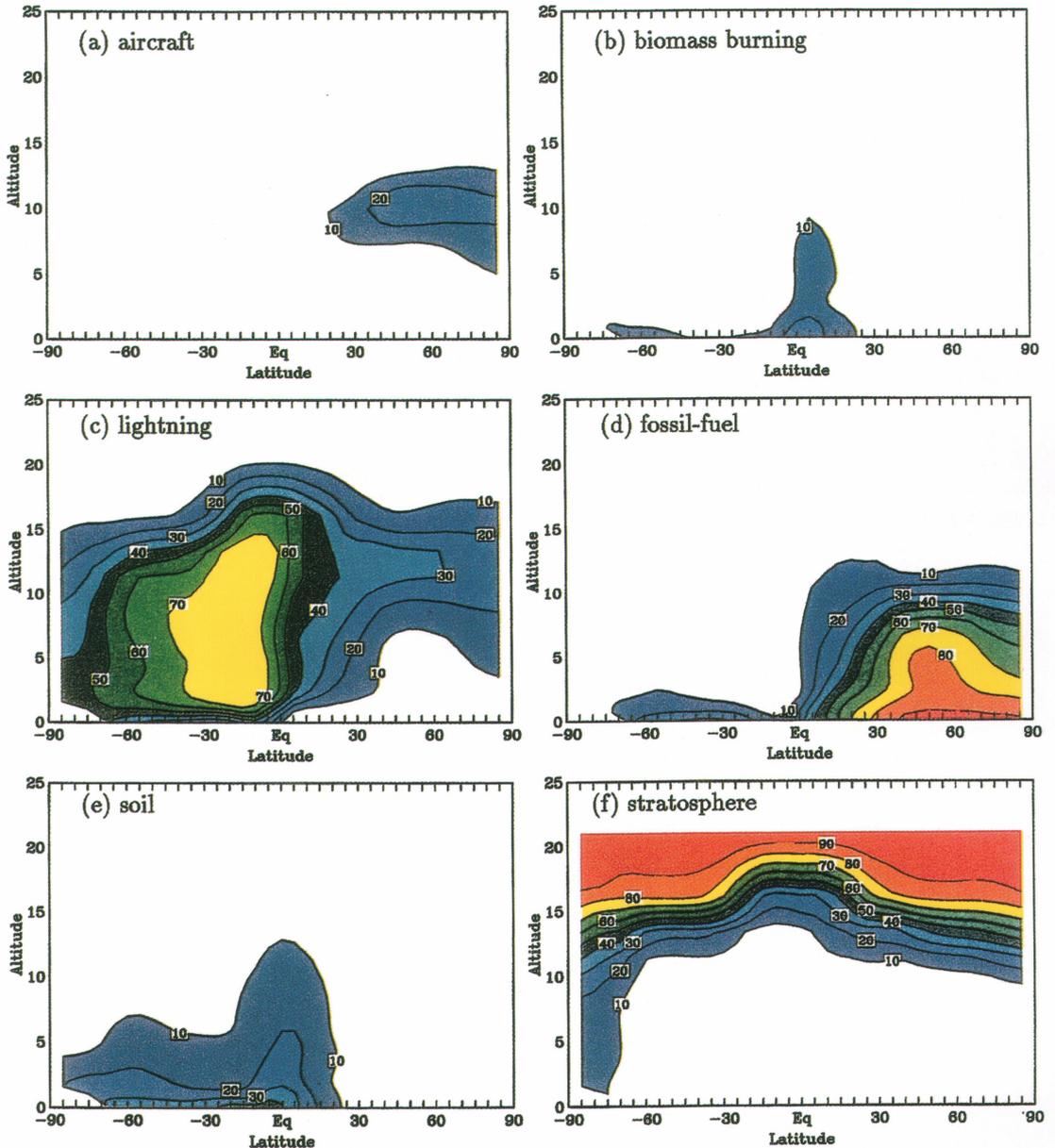
ンの前駆物質のうち、 HO_x は上記のとおり、その場の生成によりある程度の濃度が維持されています。また OH を HO_2 に変換するのに必要な CO や CH_4 も、その大気中での寿命が長い (各々約2か月および8年)、グローバルにある程度の濃度を保っています。これに対して NO_x は限られた発生源からしか発生せず、またその寿命が短いため、発生源からどのくらい輸送されてくるかによって対流圏中の各場所での濃度が決まります。第2図には、1月における NO_x の代表的な発生源の相対的な寄与を、3次元のグローバルモデルにより推定した結果を示しました (Lamarque *et al.*, 1996)。これを見ると、例えば人為起源 (化石燃料の燃焼) の NO_x は北半球中緯度の地表付近ではほぼ100%の寄与をもっている一方 (第2図d)、上部対流圏では20~30%程度の寄与しかありません。このため北半球中緯度の上部対流圏では、化石燃料の燃焼、航空機からの排気、雷による NO_x の生成がみな同程度の寄与をもっています。一方、熱帯や南半球中低緯度では、雷による NO_x の生成が大きな寄与をもっていると予想されています (第2図c)。

窒素酸化物は発生源からは基本的に全て NO_x という化学的形態で大気中に放出されます。放出された NO_x の一部は発生源から NO_x のまま輸送される一方、化学反応により高次の酸化物 (HNO_3 や $PAN=CH_3C(O)OONO_2$) などにいったん変換された上で輸送され、輸送先で再生成される場合もあります。 NO_x の化学的消失は、日中での OH との反応か、夜間に NO_x から生成する N_2O_5 のエアロゾル上での不均一反応により HNO_3 に変換されることによりおこります。



ここで、 M は N_2 や O_2 などの大気分子です。大気分子数密度は下層ほど大きいこと等のため、 NO_x の化学的消失の時定数 (寿命) は下層ほど短くなり、境界層内 (約2 km 以下) で約1日、上部対流圏で1週間程度となります。 NO_x の輸送や化学的変容過程を調べる上では、 NO_x が酸化されてできる高次の酸化物を全て含めた総称である NO_y ($=NO_x + PAN + HNO_3 + HNO_4 + 2N_2O_5 + RONO_2 + NO_3^-$ 等)¹¹ を考えることと便利です。

¹¹ $RONO_2$ は有機硝酸で、 R はアルキル基などの炭化水素ラジカルを表します。また NO_3^- は、エアロゾル中の硝酸を表します。



第2図 NO_x の代表的な発生源の相対的な寄与を、3次元のグローバルモデルにより推定した結果(Lamarque *et al.*, 1996). 1月における各緯度、高度での相対的な寄与(%)を示したもので、絶対量(濃度)ではないことに注意。(a) 航空機からの排気、(b) バイオマス燃焼、(c) 雷による生成、(d) 化石燃料の燃焼、(e) 土壌からの放出、(f) 成層圏中での光化学的生成。

NO_x からPANや HNO_3 が生成しても、その総量である NO_y としては変化がありません。したがって窒素酸化物全体量である NO_y と、その中の NO_x のしめる割合である NO_x/NO_y 比という2つのパラメータから考えると、 NO_x の化学的変容過程をよく理解すること

ができます。 NO_y の主要な消失過程は HNO_3 や NO_3^- の降水による除去や地表面への沈着で、その寿命は一般に下層ほど短いものとなります。

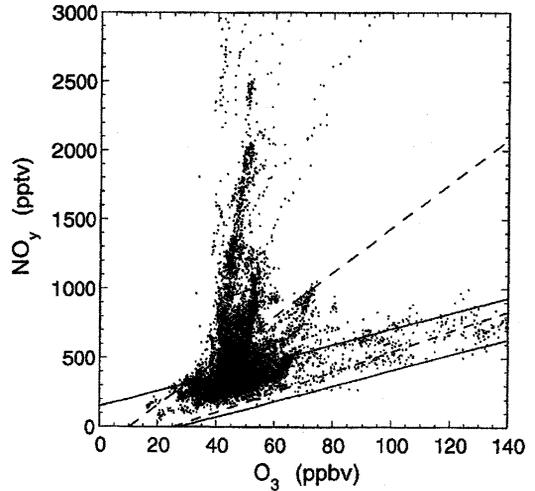
このように窒素酸化物は限られた発生源からの輸送・化学的変容過程によって支配されているため、窒

素酸化物の挙動に関する研究はオゾンの収支を解く鍵として対流圏大気化学の主要な課題となってきました。そしてその挙動を理解するためには、発生源そのものだけではなく、大気の輸送過程や化学的変容過程なども同時に理解することが必要です。第2図は様々なNO_xの発生源をモデルの中に入れて計算を行った結果ですが、実際の大気中ではどのようなものなのでしょうか。これからご紹介するのは、本研究で航空機観測を通じてこれらのNO_xの動態について追ってきた結果です。

3. 中緯度西太平洋

1991年10月と1994年2～3月に、PEM-West AおよびB (Pacific Exploratory Mission-Western Pacific, Phase A & B) とよばれる大規模な航空機観測が実施されました。これは、アメリカ航空宇宙局(NASA)のグローバル対流圏大気化学研究(GTE, Global Tropospheric Experiment)の一環として実施されたもので、我々はこの観測で、NASA/DC-8航空機上で一酸化窒素(NO)と、総反応性窒素酸化物(NO_y)の観測を実施しました。航空機観測で用いられた測定器に関しては、Koike *et al.* (2002a, 2000, 1994), Kondo *et al.* (1997) を参照ください。

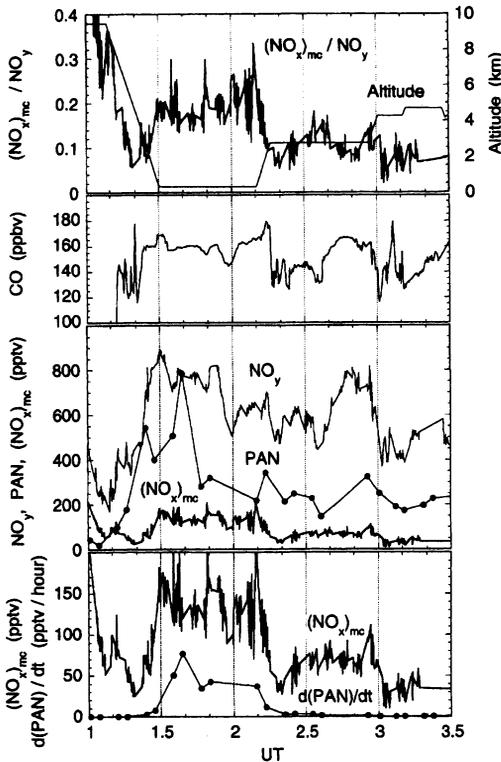
PEM-West B 航空機観測では、北半球中緯度の西太平洋洋域で得られた大陸性空気(陸地を通過して3日以内に観測された空気塊中のデータ)を使って解析をおこないました。2～3月はシベリア高気圧からの北西季節風の吹き出しが強いため、ほとんどの観測データが大陸性空気データに分類されました。まずNO_yに着目してみると、対流圏下部・中部ではNO_yと化石燃料燃焼の良い指標であるCOとの間に明瞭な相関があり、化石燃料燃焼がNO_yの主要な発生源となっていることが分かりました(Koike *et al.*, 1997, 1998)。そこでこの人為的発生源によるNO_yの増加量を推定するために、第3図に示したようにNO_yとO₃の相関に着目しました。実線は成層圏中(オゾンが100 ppbv¹²よりも高いところ)で得られたNO_yとO₃の相関を対流圏まで外挿したものを示してあります。また破線は



第3図 PEM-West B 航空機観測で得られた、NO_yとO₃の相関(Koike *et al.*, 1997)。北半球中緯度において大陸など陸地を通過して3日以内に観測された空気塊中のデータを高度に関係なく全て示しました。実線は成層圏中で得られたNO_yとO₃の相関を対流圏(オゾン濃度が100 ppbvよりも低いところ)まで外挿したもので、また点線は過去において比較的に清浄(クリーン)な自由対流圏中で得られた結果の範囲を示しました。

これまでの航空機観測などにより比較的清浄(クリーン)な自由対流圏中で得られたデータの範囲(Koike *et al.*, 1996a)を示したものです。PEM-West Bの観測値をクリーンな対流圏での相関と比較してみると、この範囲を超えるNO_yの増大が対流圏下部および中部においてそれぞれ55%および28%の空気塊において見られました(Koike *et al.*, 1997)。この増大は明らかに成層圏大気の輸送では説明できません。実際にCO濃度の高いデータだけをプロットしてみると、これらのデータは第3図のNO_yが増大しているデータに対応しており、対流圏下部ではNO_yのレベルが2倍以上に上がっていることが分かりました。これらのことから春先の北西季節風の吹き出しに伴う化石燃料燃焼起源の窒素酸化物の輸送が、対流圏下部・中部の窒素酸化物のレベルを引き上げる上において重要な役割を果たしていることが明らかとなりました。実際にこれらの高いレベルの窒素酸化物は、オゾンの生成を引き起こしていることも分かりました(「6. 対流圏オゾンの収支」参照)。一方、対流圏上部では、この季節は対流活動が弱いためにほとんどCOの増大が見られず、地

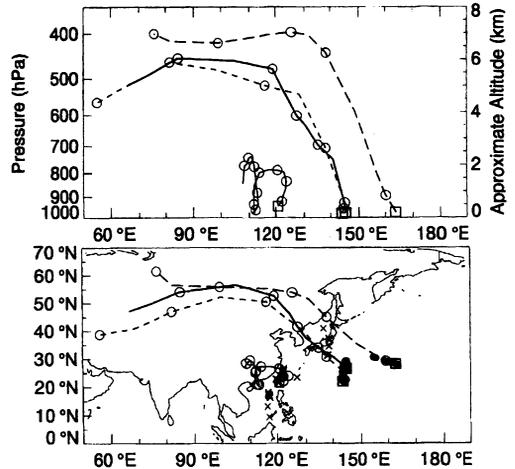
¹² ppbv=parts per billion by volume, すなわち大気分子10⁹個に1個の割合で存在する混合比です。“混合比”は存在の割合(無次元量)なので、正確には“濃度”(単位体積中の分子数)とは異なりますが、ここでは混合比が大きいほど濃度が高いと考えてもらえば結構です。



第4図 PEM-West B 航空機観測で、地上の発生源から離れた海上の低高度において得られた、比較的高い NO_x/NO_y 比をもつ空気塊の観測例 (Koike *et al.*, 1997). 観測された PAN 濃度から予想される1時間あたりの NO_x 生成量 ($d\text{PAN}/dt$) も示しました.

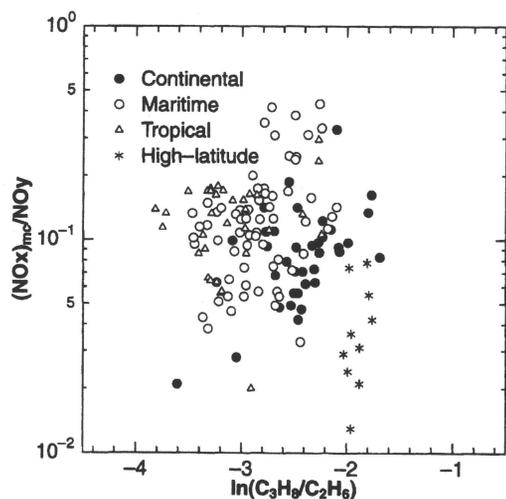
表の発生源の影響が弱いことがわかりました. しかしこの高度領域でも成層圏大気の流れでは説明できない NO_y の増大が時々見られ, 空気塊のトラジェクトリーの解析などから, 航空機からの排気や雷による生成が示唆されました.

NO_x は (2) や (3) の反応で高度が低いほど速く酸化されてしまうため, 一般に NO_x の発生源から離れた場所では低濃度となると考えられます. ところが PEM-West B において, 地上の発生源から離れた海上の低高度において比較的高い NO_x 濃度と NO_x/NO_y 比をもつ空気塊が時々観測されました (第4図). 観測された NO_x/NO_y の値は, NO_x が 1~2 日以内くらいに生成されたことを示唆しています. これらの空気塊が観測された場所や, バックグラウンドレベルに近い CO 濃度から考えると, この高い NO_x 濃度は陸上の人為的発生源からの直接の輸送によるものとは考えられ



第5図 第4図で示されたような比較的高い NO_x/NO_y 比をもつ空気塊の5日間のバックワード・トラジェクトリー (Koike *et al.*, 1997). 丸印は毎日の UT0 時の位置を示してあります. また比較のため, 平均的な低い NO_x/NO_y 比をもつ空気塊のトラジェクトリーも細実線で示しました.

ません. トラジェクトリーを計算してみたところ, これらの空気塊は共通して高緯度側 (北緯 50°N 付近) から高高度 (4~7 km) から 1~3 日以内に南下・下降してきたものであることがわかりました (第5図). これらの空気塊は高緯度側の低温域からきているため一般的に PAN の濃度が高いという特徴をもっていました. PAN は低温では安定して存在できる一方, 温度が上昇すると熱分解して NO_2 を放出します. すなわちこれらの PAN に富んだ空気塊が温度の高い低高度に輸送された結果, PAN が熱分解し NO_x を効率的に生成していたことがわかりました (Koike *et al.*, 1997). 空気塊は一般的に (非断熱過程等を伴わなければ) 温位を一定に保ちながら運動します. ところがこの温位が等しい面 (等温位面) が高さとともに高緯度側に傾いているため, 空気が高緯度から低緯度に輸送されると一般にその高度が下がり, 気温は上昇していきます. 冬から春先には, 地上では大陸からの北西季節風の吹き出しがあります. これに対応して, 極東上空では気圧の谷が深まり, 北寄りの風が強まります. この流れに伴ってこのような高緯度・高高度側から低緯度・低高度側への輸送がしばしば見られます. この空気の動きがこの季節, 大陸からやや離れた太平洋の下層域において PAN の長距離輸送と NO_x の再生成というメ



第6図 PEM-West A 航空機観測で対流圏中部で得られた NO_x/NO_y 比率と、プロパン (C_3H_8) とエタン (C_2H_6) の比率の関係 (Koike *et al.*, 1996b). プロパンはエタンよりも OH により酸化されやすい (寿命が短い) ため、その比率の減少は大気化学反応の進行の指標となります。また濃度の低い空気との混合によってもその比率が減少するため、実際には両方の過程を合わせた進行の指標となります。空気塊の観測された場所、トラジェクトリーにもとづいて空気塊を分類し、それぞれ異なった記号で示してあります (黒丸: 大陸性, 白丸: 海洋性, 三角: 熱帯性, アスタリスク: 高緯度性)。

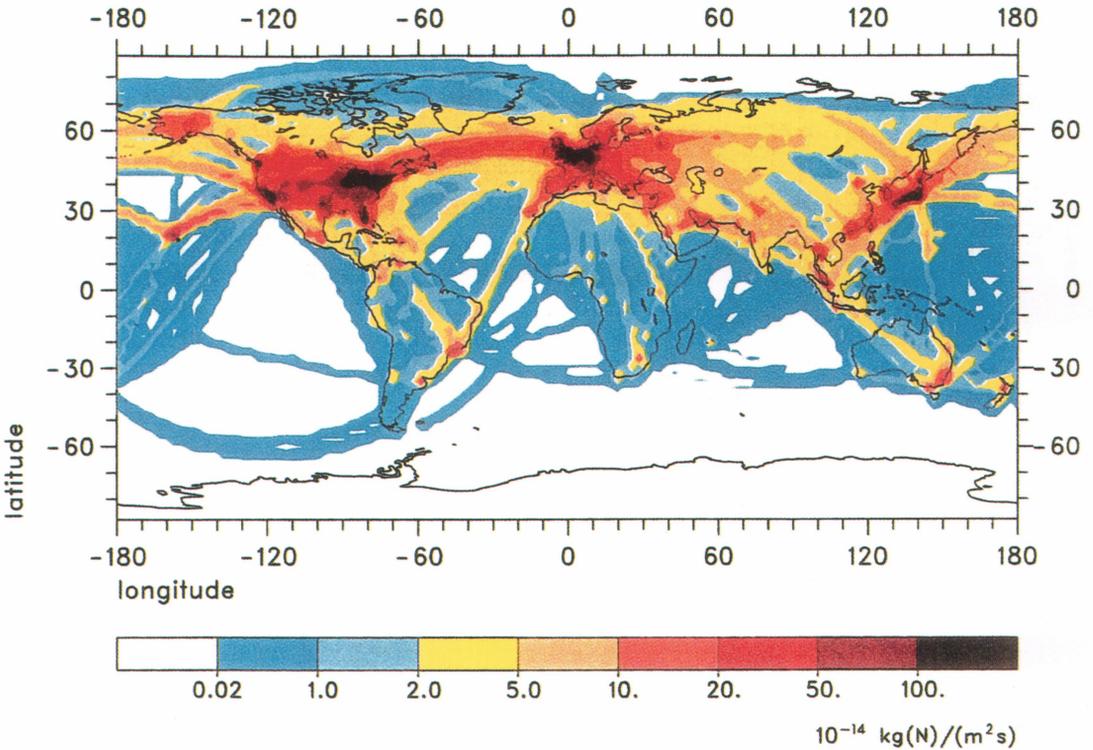
カニズムによって、 NO_x のレベルを上げていることが観測から初めて明らかになりました。これは大陸から離れた海洋上における NO_x の発生源を明らかにした発見でした。

このように NO_x の発生源から離れた場所へ NO_x を供給する上で、高次の酸化物 (HNO_3 や PAN など) からの NO_x の再生成は重要な過程となりえます。そこで PEM-West A で得られたデータを使ってこのような過程の寄与を次のような方法で調べました。 NO_x は日中には OH による (2) の酸化反応で消失していきますから、この消失過程だけを考えると、発生源から離れるにつれ NO_x 濃度は下がっていくはずですが、一方、化石燃料燃焼過程で NO_x とともに放出される多くの非メタン炭化水素も、OH による酸化反応により消失していきます。したがって NO_x と非メタン炭化水素との間には正の相関があるはずですが、第6図には PEM-West A で対流圏中部で得られた NO_x/NO_y 比率と、

ふたつの寿命の異なる非メタン炭化水素の比率との関係を示しました。非メタン炭化水素の濃度そのものではなく比率を用いたのは、これらの成分の放出量よりも放出比率の方が放出源によらず一定しており、その存在比率が空気塊の酸化の度合い (放出されてからの時間) の指標となるからです。第6図から非メタン炭化水素の比率が高い (大陸上で大気中に放出されて間もない) 空気塊と、比率が低い (OH との反応などが進んだ清浄な) 空気塊とで、 NO_x/NO_y 比率はあまり変わらない (正の相関をもたない) ことが分かりました (Koike *et al.*, 1996b)。このことは、大陸上の発生源から離れた場所での NO_x は、発生源から NO_x のままで輸送されてきたのではないことの強い証拠です。その代わりに、高次の酸化物から再生成されているか、あるいは雷による生成など化石燃料燃焼以外の発生源によってその濃度が維持されていることを意味しています。このように非メタン炭化水素比率という大気の酸化反応などの進行度合いを計る指標 (時計) を導入することにより、清浄な大気中での NO_x 濃度維持のメカニズムを明らかにすることができました。

4. 中緯度大西洋

化石燃料燃焼などから地表面で発生した NO_x や NO_y の一部は、対流活動などにより自由対流圏へと輸送されていきます。しかし NO_x や NO_y の消失速度は下層ほど速いため、地上の発生源の自由対流圏への寄与はそれ程高くありません。これに対し、自由対流圏で直接 NO_x が生成・放出される過程は、自由対流圏の NO_x 濃度を上げるうえでは効率的です。第2図のモデル計算で見られるとおり、北半球の中高緯度では航空機からの排気が自由対流圏中の NO_x の重要な発生源となっています。第7図には航空機の飛行量の統計に基づいた航空機排気による推定 NO_x 放出量を示しました (Brasseur *et al.*, 1998)。このような統計が第2図のようなモデルの基礎となっています。この放出量は特に北大西洋で大きくなっていますが、これはアメリカとヨーロッパを結ぶ北大西洋航路によるものです。この影響を実際の大気中で調べるために、NASA の SASS (Subsonic Aircraft Assessment, 亜音速航空機の大気環境に与える影響評価) プログラムのひとつとして1997年の10-11月に SONEX (SASS Ozone and NO_x Experiment, 亜音速航空機によるオゾン・窒素酸化物への影響評価観測) とよばれる大規模な航空機観測が北大西洋域で実施されました。この観測で



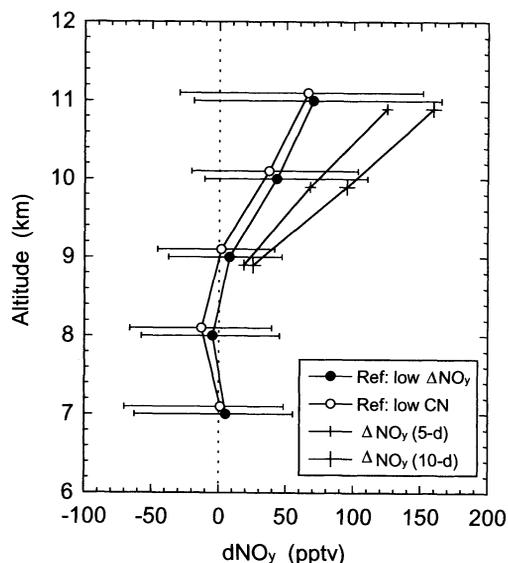
第7図 航空機の飛行統計等にもとづいて算出された、航空機からの排気により大気中に放出されるNO_x量 (ANCAT/EC2, Brasseur *et al.*, 1998). 1992年当時の推定で、高度9~13 kmで多く放出されています。

も我々はNASA/DC-8航空機上でNOとNO_yの測定を行いました。この観測ではNASAのパイロットが空港管制室に入り、管制官と協力しながら民間航空機の通過直後に観測機を飛ばすなどして多くの貴重なデータを取得することができました。この結果、航空機から排気されて比較的時間もないデータが、窒素酸化物のスパイク的な上昇として数多く得られ、その排気中の化学組成の比率などの特徴を明らかにすることができました。ただし上部対流圏では様々なNO_x発生源からの寄与があるために、これらの排気が広域的に平均的な窒素酸化物のレベルをどのくらい上げているかという見積もりは極めて困難でした。しかし大気環境への影響やモデルとの比較においては、広域影響の評価が求められました。

そこで観測された個々の空気塊のトラジェクトリーを計算し、このトラジェクトリー上において各空気塊が第7図に示されたような航空機NO_xの排出量統計に基づき、積算してどのくらいのNO_y量を受けた可能性があるか(その量をΔNO_yとして)計算しました。そしてその影響の小さいと予想される空気塊と大きい

と予想される空気塊のNO_yとO₃の相関を比較してみたところ、影響の大きいと予想される空気塊のNO_yのレベルが確かに増大していることが分かりました(第8図)。この解析ではスパイク的な増加を示すデータを全て除いた上で行っており、これらの増加が広域的なNO_yレベルの上昇を示唆しています。この結果から、対流圏中の航空機の影響は高度7~9 kmでは小さく、10~12 kmではNO_yおよびNO_xがそれぞれ約50 pptv¹³(15%)および25 pptv(30%)増大していることが分かりました(Koike *et al.*, 2000)。このようなNO_yレベルの増大は、航空機の飛行量統計からの予想(ΔNO_yの高度分布)ともよく対応していました。またNO_yへの影響量はオゾン濃度が75-125 ppbvという対流圏界面付近で特に高く、また上部対流圏に比べて下部成層圏で高いことが分かりました。成層圏からの窒素酸化物の除去は基本的に対流圏への移流しかないため、これらは共に航空機の排気の蓄積効果と考えられます。

¹³ pptv=parts per trillion by volume すなわち大気分子10¹²個に1個の割合で存在する混合比です。

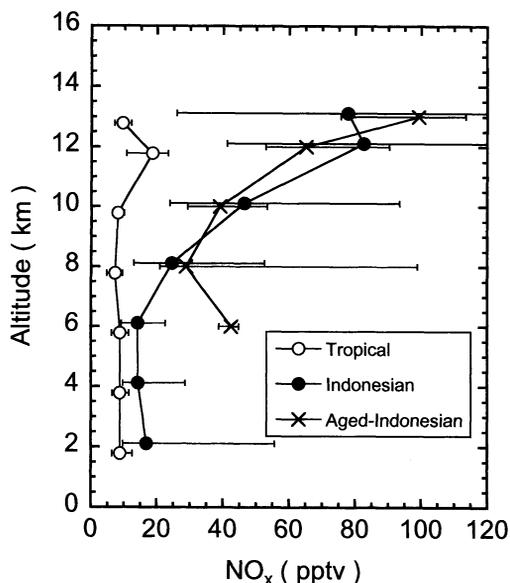


第8図 SONEX 航空機観測で得られた、北大西洋航空路周辺での航空機の排気に起因すると考えられる NO_y の増大量 (dNO_y) (Koike *et al.*, 2000). 観測された個々の空気塊のトラジェクトリーと、第7図で示されたような航空機からの排出量統計から予想される、 NO_y への積算影響量 (ΔNO_y) の高度分布 (5日間積算と10日間積算) もあわせて示してあります. dNO_y は2つの方法 (ΔNO_y の小さい空気塊をリファレンスとした方法と、航空機排気中に多く含まれる凝結核 CN の濃度が低い空気塊をリファレンスとした方法) の結果が示してあります.

航空機の広域的な影響を定量的に評価したのはこの研究が最初で、これらの結果は実際の航空機の飛行統計量に基づく3次元化学輸送モデルの結果とも整合性がありました. 航空機の飛行量は今後とも着実に増大すると予想されるため、その大気環境への影響を評価する上でも重要な知見が得られました.

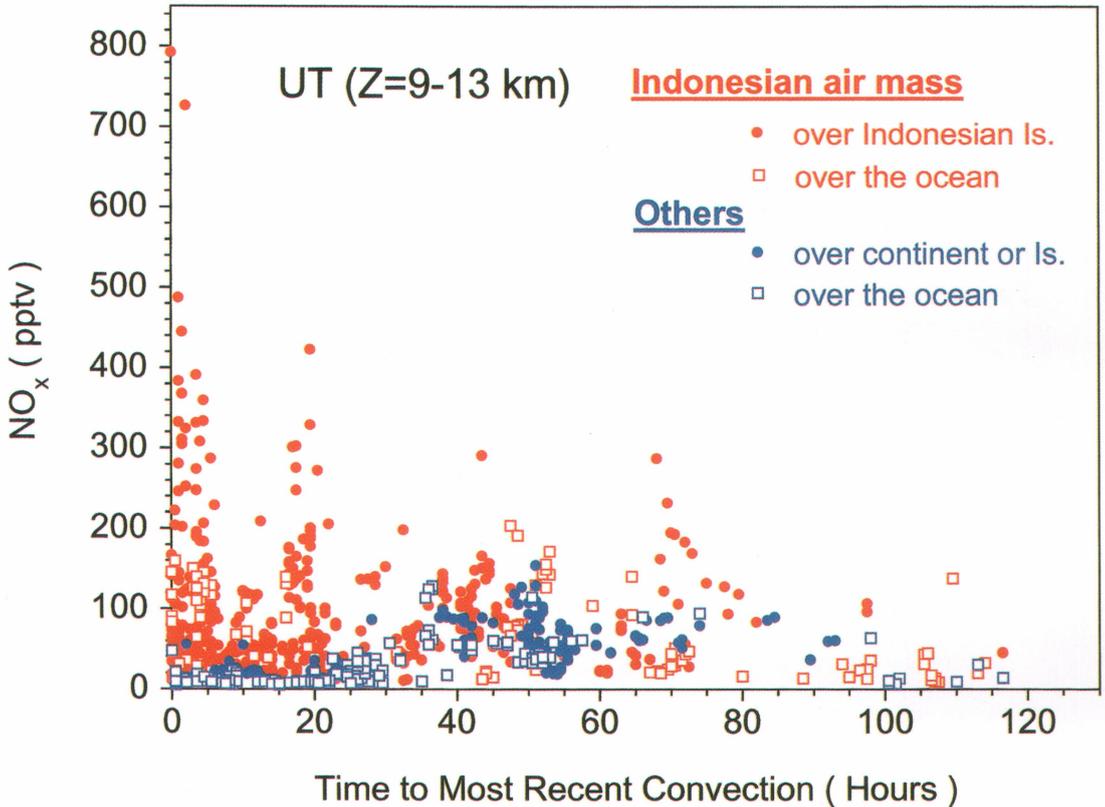
5. 西太平洋熱帯域

熱帯域は北半球中高緯度域と比較すると、化石燃料の燃焼による NO_x の影響を受けにくい一方、雷による生成、バイオマス燃焼 (自然発火および焼畑などによる森林や草などの燃焼)、土壌からの放出による NO_x の発生源の寄与が相対的に大きいことが特徴としてあげられます (第2図参照). また積雲対流活動が盛んな結果、対流圏の全高度域の物質が比較的良く混ざっていることも特徴的です.



第9図 BIBLE-A 航空機観測で得られた、熱帯海洋性空気塊 (白丸)、インドネシア空気塊 (黒丸)、およびインドネシアを通過してから5~10日間が経過した空気塊 (Aged-Indonesian, バツ印) 中での NO_x 濃度の高度分布 (Koike *et al.*, 2002b).

このような熱帯域の大気組成分布を調べるために1998年には、宇宙開発事業団 (NASDA) によりインドネシア領域を中心に BIBLE-A (Biomass Burning and Lightning Experiment-Phase A)、バイオマス燃焼や雷の大気環境への影響評価観測) が実施されました. この観測ではガルフストリーム II という小型のジェット機が使用されました. 私たちが BIBLE-A で観測した空気塊のトラジェクトリーを調べてみると、インドネシア上空を通過した空気塊 (インドネシア空気塊) はどの高度でも多くが太平洋中央部から輸送されてきていました. そこでインドネシアを通過する前の空気塊 (熱帯海洋性空気塊) と比較したところ、インドネシア空気塊中では対流圏上部の NO_x と NO_y 濃度が系統的に高かったことがわかりました (第9図). 対流圏上部では CO などの濃度も高かったため、BIBLE-A の時期にインドネシアで活発におきていた積雲対流活動により、地表付近の大気が少なからず上方へ輸送されていたと考えられます. しかし、CO と NO_y 相関を対流圏下部と対流圏上部で比較したところ、対流圏上部での NO_y の値は、対流圏下部からの空気塊の輸送だけからは説明できないことがわかりました. 一方、インドネシア周辺の対流活動にとまって

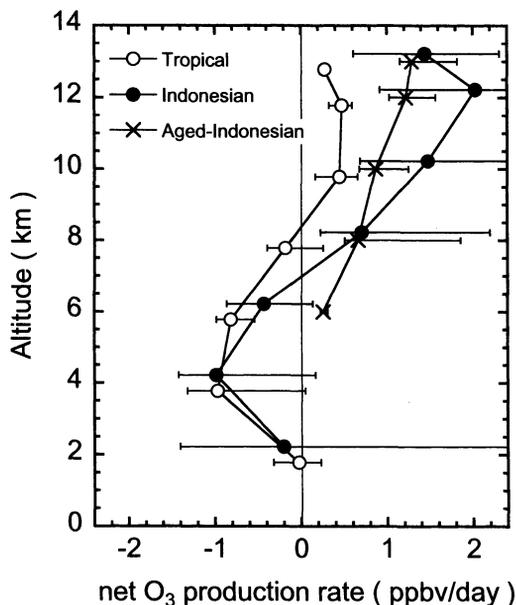


第10図 BIBLE-A 航空機観測で得られた NO_x 濃度と、空気塊が積雲対流活動によって影響を受けてから観測されるまでの経過時間との関係 (Koike *et al.*, 2002b). インドネシア空気塊を赤、それ以外の空気塊 (熱帯海洋性空気塊など) を青で示してあります. また積雲対流活動の影響を受けた場所が陸上か海上かによって、異なった記号が使われています.

頻繁に雷が起きていたことが、人工衛星 LIS (Lightning Image Sensor) の観測から分かりました. さらに上部対流圏の NO_y の高い空気塊中では、その NO_x/NO_y 比率が光化学的平衡値よりも高く、比較的最近に NO_x の生成があったことがわかりました. これらのことから、雷による NO_x 生成がインドネシア空気塊中での窒素酸化物濃度を上げていたことが分かりました (Koike *et al.*, 2002b). 赤道太平洋でエルニーニョが起こった1997年には、少雨傾向であったインドネシアなど、東南アジアで極めて大規模なバイオマス燃焼が occurred. BIBLE-A の実施された1998年は対照的にラニーニャが起こって、東南アジア地域は多雨傾向でした. このためバイオマス燃焼活動は極めて低く、雷による窒素酸化物生成の効果がはっきりと現れていたわけです.

熱帯域における積雲対流活動の影響を明瞭に示しているのが第10図です. この図では、観測された個々の

空気塊のトラジェクトリーと静止気象衛星の雲画像から得られた雲頂高度データを使って、各空気塊が観測される何時間前に積雲対流活動によって影響を受けたかを横軸としています. この図からインドネシアを通過した空気塊の90%が、インドネシア上空で対流の影響を受けていたこと、 NO_x が200 pptv よりも高濃度の空気塊は観測の24時間以内に陸上での対流影響を受けていたことが分かりました. またこの図では同時に、海洋上で24時間以内に雲と遭遇した空気塊の中では窒素酸化物濃度が、5-20 pptv と極めて低いことを示しています. 熱帯海洋上では窒素酸化物の発生源がない一方、 NO_x および NO_y 等の消失速度が高いため、窒素酸化物濃度やオゾン濃度が極めて低い状態になると考えられます. これらの熱帯海洋境界層中の空気が積雲対流活動により対流圏上部まで輸送されると、その場所でのオゾンやその前駆物質のレベルを下げることとなります. BIBLE-A の結果は、熱帯域における



第11図 第9図で示された各空気塊中でのオゾンの正味の生成率 (=生成率-消失率) (Koike *et al.*, 2002b). 日平均値が示してあります. 記号の意味は第9図と同じです.

積雲対流活動が対流圏上部の大気組成に強く影響していること、そして陸上での対流活動と海上での対流活動とでその影響が大きく異なったものであることを示しています (Koike *et al.*, 2002b). すなわち陸上の対流活動ではバイオマス燃焼など地表の発生源の影響を受けた空気を対流圏上部に輸送し、また雷により窒素酸化物濃度を増大させる一方、海上での対流活動では雷活動が弱く、オゾンの前駆物質濃度が低い大気が上空へと汲み上げられるわけです. 実際に PEM-West B 航空機観測においても、海洋上での積雲対流活動により 1000 km 以上に渡りオゾンや NO_y の濃度が極めて低い空気が広がっていたのが観測されました (Kawakami *et al.*, 1997).

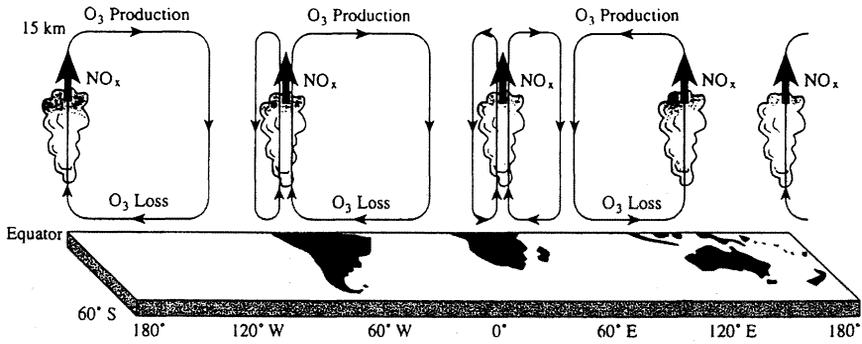
第11図には、インドネシア空気塊と熱帯海洋性空気塊の中での平均的なオゾンの正味の生成率 (=生成率-消失率) をモデル計算によってもとめた結果を示しました. インドネシア空気塊中では、対流圏上部において NO_x の濃度が高い (第9図) ことなどを反映して、少なからぬオゾンの正味の生成がおきていることが分かりました (Koike *et al.*, 2002b). またインドネシアを通過してから 5~10日たったような空気塊の中でも比較的 NO_x 濃度が高く、オゾン生成率も高かったこと

がわかりました. すなわち、ひとたびオゾンの前駆物質が対流圏上部へ輸送されると、しばらくオゾン生成が持続するわけです. 第12図は、このような熱帯における陸上での積雲対流活動の役割を、ウォーカー循環と関連づけて模式的に描いたものを示しました (Jacob *et al.*, 1996). このような熱帯の大気の循環は、熱帯における物質分布やオゾン収支と密接に結びついていることが分かりました.

6. 対流圏オゾンの収支

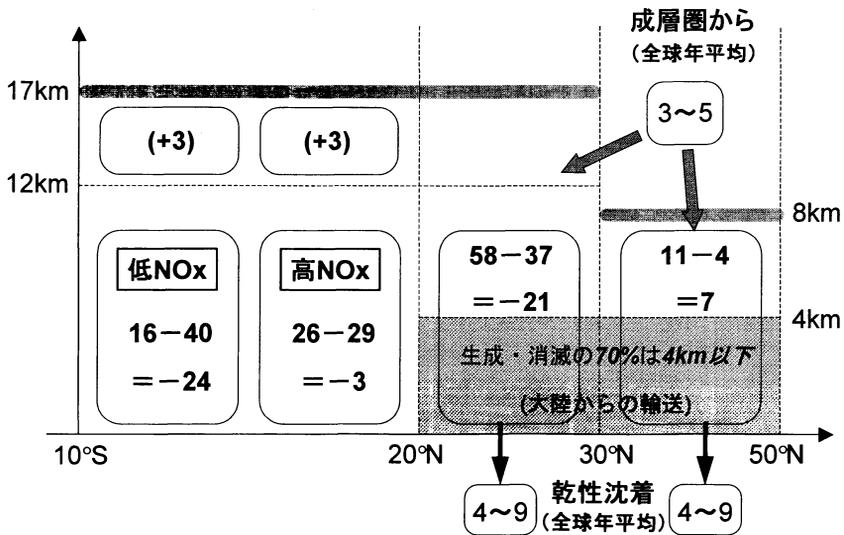
「2. 研究の背景」で述べたように現在では、冬半球の中高緯度を除けば、対流圏中でのオゾンの光化学的生成は成層圏からのオゾン輸送よりもより重要な役割を果たしていると考えられています. このようなグローバルなオゾンの収支に関する知見は、航空機によるグローバルな対流圏大気観測と、3次元化学輸送モデルの発達という、ふたつの異なったアプローチから 1990年代において研究が進展した結果として分かってきたことです. ここでは、これらの研究について簡単に触れさせていただきたいと思います.

第13図では、我々が測定した NO 濃度などをもとにして、PEM-West B 航空機観測 (2~3月) の結果から推定された対流圏オゾンの収支を示したものです (Crawford *et al.*, 1997a, 1997b より作成). この図では、 1 cm^2 を底面とした対流圏中の空気の柱の中での 1秒あたりのオゾンの生成・消滅率を、「生成-消滅=正味の変化」という様式で示してあります. 早春季における西太平洋中緯度 ($20^\circ\text{N} \sim 50^\circ\text{N}$) においては、全高度領域でオゾンは正味の生成となっていました. 特に高度 4 km 以下でのオゾンの生成には、アジア大陸からの北西季節風の吹き出しに伴うオゾン前駆気体の輸送の結果、オゾンの生成が起きていたことが分かりました. また $30^\circ\text{N} \sim 50^\circ\text{N}$ に比べて $20^\circ\text{N} \sim 30^\circ\text{N}$ でオゾンの生成・消滅が共に格段に大きい (5~10倍) のは、高緯度側では対流圏界面高度が低く (成層圏の厚さが厚く) $\text{O}(^1\text{D})$ などを生成する太陽放射が成層圏オゾンにより強く吸収されてしまうため、光化学反応が不活発であることが主な原因です. 成層圏からのオゾン流入量の全球かつ年間の平均値は、 $3 \sim 5 \times 10^{10} \text{ 個 cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であると思われているため、 $20^\circ\text{N} \sim 30^\circ\text{N}$ でのオゾンの生成は気柱全体で考えると約10倍も大きいこととなります. 春先の北半球中緯度における成層圏からのフラックスは上記の平均値よりも大きいと考えられますが、これらの結果は対流圏中での光化学的なオ



第12図 熱帯域におけるウォーカー循環と、それにともなうオゾン収支の関係を示した模式図 (Jacob *et al.*, 1996). 陸上で起こる対流活動ではバイオマス燃焼など地表の発生源の影響を受けた空気を対流圏上部に輸送し、また雷により窒素酸化物濃度を増大させ、結果的にオゾンの生成を引き起こします。一方、海洋上の低層では窒素酸化物の濃度が低いためにオゾンの消失が occurs.

2~3月 西太平洋域におけるオゾンの収支 生成-消滅 (10^{10} 分子/cm²・s)



第13図 PEM-West B 航空機観測 (2~3月) の結果から推定された対流圏オゾンの収支 (Crawford *et al.*, 1997a, 1997b より作成). この図では、1 cm²を底面とした対流圏中の空気柱の中での1秒あたりのオゾンの生成・消滅率を、「生成-消滅=正味の変化」という様式で示してあります. 10°S~20°Nの高NO_xと低NO_xはそれぞれ、NO_xレベルの異なった状態の見積もりです. グレーの横線は対流圏界面を示しています.

ゾンの生成がオゾンの収支に極めて重要な役割を果たしていることを示しています.

1990年代に発達したグローバルな3次元化学輸送モデルからも同様に、オゾンが主として対流圏中の生成・消滅により支配されていることが分かってきました. ただしこれらの計算結果は同時に、オゾンの生成

率が高い場所では消滅率も高くなっているため、生成率と消滅率の両方をモデルの中で過大評価していても、計算結果だけからはその欠陥が分かりにくいことを示唆していました. やはりこれらの計算結果を観測結果と比較し、モデル計算の妥当性を検証していくことが大切です.

対流圏オゾンの収支において、対流圏中での光化学的生成・消滅が重要な過程であるということは、その収支が人為的影響を受けやすいということです。実際に対流圏オゾン濃度は現在では北半球で平均して55 ppbv程度ですが、産業革命以前にはこの1/3~2/3程度であったという報告もあります。このオゾンの増加は、窒素酸化物などのオゾン前駆物質の人為的放出量の増加の結果と考えられます。オゾンは温室効果気体であるため、第3次IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, 気候変動に関する政府間パネル) レポートによると、このオゾンの増加によるグローバル平均した大気上端での放射強制力は0.35 W/m²程度と見積もられています。これは二酸化炭素の放射強制力の1/4程度ですが、その見積もりの不確定幅はいわゆる温室効果気体全体の不確定幅と同程度です。またオゾンは主要な温室効果気体よりも寿命が短く、その濃度変動が大きいことから、地域規模での影響も考えられます。IPCCレポートでは、今後も東南アジアやアフリカ諸国を中心に窒素酸化物の人為的放出が増加し、地球全体でみるとその放出量は2100年までに3倍程度増加するシナリオも検討されています。これはやや過大な見積もりと考えられますが窒素酸化物濃度の増大は、今後の他のオゾン前駆気体の放出量増加とともに、放射への影響だけではなく、人間の生活圏である大気質へも大きく影響することが考えられます。これらの人為起源物質の大気環境に与える影響の評価をする上においても、正確な観測にもとづいた現在の対流圏の大気化学の体系的理解が不可欠です。

7. 最後に

私のこれまでの研究では、NASAの航空機観測と、宇宙開発事業団の航空機観測のふたつのプロジェクトをもとに行われました。NASAのプロジェクトは、その時点での世界最高水準の測定器が搭載され、また一流の気象学者やモデルグループが参加してきたため、学ぶものが多く、刺激に満ちたものでした。しかし、一方においてこれらのプロジェクトは基本的に、観測の対象、戦略、そしてやるべきサイエンスが既にルールとしてしかれており、ある意味で楽をして参加しているという側面がありました。これに対し宇宙開発事業団のプロジェクトは、使用できる航空機が遥かに小さく様々な制約がありました。しかし、自分たちで全てをデザインすることができるというチャンスが与えられていました。そしてその中でも多くのものを学ん

できたと思います。大気物質の観測や研究においては、残念ながら日本は欧米に比べると研究者の層が薄いのが現実です。独自のデータを取り、サイエンスをおこなっていくというのは大変な苦勞をとまいませんが、また他の人とは違った切り口で研究を進められるという喜びが大きいです。今後、若い人たちを含めより多くの研究者がこの分野で活躍し、新しいプロジェクト、そしてサイエンスとともにデザインしていけたら良いと思います。

本研究の観測および解析を実施する上では、近藤豊先生(東京大学)に特にお世話になりましたことを感謝とともに記したいと思います。また航空機観測とともに実施し、苦勞と喜びを分かち合ってきた川上修司氏(宇宙開発事業団)、中島英彰氏(国立環境研究所)、杉田考史氏(国立環境研究所)、北和之氏(茨城大学)、竹川暢之氏(東京大学)、趙永淨氏(カリフォルニア大学)および多くの現役・卒業していった大学院生達にも感謝したいと思います。これまで実施してきた航空機観測において高精度の観測データが取ることができたのは、鳥山哲司氏、金田昌廣氏、神藤英彦氏等(名古屋大学)技官の強力なサポートがあったことに負うところがとても大きいです。また小川利紘先生(東京大学名誉教授、宇宙開発事業団)には、長年にわたって研究のご指導をいただき、また宇宙開発事業団の航空機観測でも強くご支援いただいたことを深く感謝しております。最後に、一貫して私の研究活動を支えてくれた家内にもこの場をかりて感謝したいと思います。

参考文献

- Brasseur, G. P., R. A. Cox, D. Hauglustaine, I. Isaksen, J. Lelieveld, D. H. Lister, R. Sausen, U. Schumann, A. Wahner and P. Wiesen, 1998: European scientific assessment of the atmospheric effects of aircraft emissions, *Atmos. Environ.*, **32**, 2329-2418.
- Crawford, J. H., D. D. Davis, G. Chen, J. Bradshaw, S. Sandholm, Y. Kondo, J. Merrill, S. Liu, E. Browell, G. Gregory, B. Anderson, G. Sachse, J. Barrick, D. Blake, R. Talbot and R. Pueschel, 1997a: Implications of large scale shifts in tropospheric NO_x levels in the remote tropical Pacific, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28, 447-28, 468.
- Crawford, J. H., D. D. Davis, G. Chen, J. Bradshaw, S. Sandholm, Y. Kondo, S. Liu, E. Browell, G. Gregory, B. Anderson, G. Sachse, J. Collins, J. Barrick, D.

- Blake, R. Talbot and H. Singh, 1997b : An assessment of ozone photochemistry in the extratropical Western North Pacific : Impact of continental outflow during the late winter/early spring, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28469-28487.
- Jacob, D. J., B. G. Heikes, S. -M., Fan, J. A. Logan, D. L. Mauzerall, J. D. Bradshaw, H. B. Singh, G. L. Gregory, R. W. Talbot, D. R. Blake and G. W. Sachse, 1996 : Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere : A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *J. Geophys. Res.*, **101**, 24235-24250.
- Kawakami, S., Y. Kondo, M. Koike, H. Nakajima, G. L. Gregory, G. W. Sachse, R. E. Newell, E. Browell, D. R. Blake, J. M. Rodriguez and J. T. Merrill, 1997 : Impact of lightning and convection on reactive nitrogen in the tropical free troposphere, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28367-28384.
- Koike, M., Y. Kondo, Y. Makino and Y. Sugimura, 1994 : Aircraft measurements of NO and NO_y at 12 km over the Pacific Ocean, *Proc. Quadren. Ozone Symp.* 1992, 849-853.
- Koike, M., Y. Kondo, S. Kawakami, H. Nakajima, M. Ieda and H. Nakane, 1996a : Aircraft measurements of total reactive nitrogen and ozone over the western Pacific in winter, *Atmos. Environ.*, **30**, 1631-1640.
- Koike, M., Y. Kondo, S. Kawakami, H. B. Singh, H. Ziereis and J. T. Merrill, 1996b : Ratios of reactive nitrogen over the Pacific during PEM-West A., *J. Geophys. Res.*, **101**, 1829-1851.
- Koike, M., Y. Kondo, S. Kawakami, H. Nakajima, G. L. Gregory, G. W. Sachse, H. B. Singh, E. V. Browell, J. T. Merrill and R. E. Newell, 1997 : Reactive nitrogen and its correlation with O_3 and CO over the Pacific in winter and early spring, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28385-28404.
- Koike, M., Y. Kondo, S. Kawakami, H. Nakajima, G. L. Gregory, G. W. Sachse, J. T. Merrill and R. E. Newell, 1998 : Correlations of NO_y with O_3 and CO over the Western Pacific during PEM-West B, *Proc. Quadren. Ozone Symp.* 1996, 387-390.
- Koike, M., Y. Kondo, H. Ikeda, G. L. Gregory, B. E. Anderson, G. W. Sachse, D. R. Blake, S. C. Liu, H. B. Singh, A. M. Thompson, K. Kita, Y. Zhao, T. Sugita, R. E. Shetter and N. Toriyama, 2000 : Impact of aircraft emissions on reactive nitrogen over the North Atlantic Flight Corridor region, *J. Geophys. Res.*, **105**, 3665-3677.
- Koike, M., Y. Kondo, T. Takegawa, H. Irie, H. Ikeda, F. Lefevre, D. E. Hunton, A. A. Viggiano, T. M. Miller, J. O. Ballenthin, G. W. Sachse, B. E. Anderson, M. Avery and Y. Masui, 2002a : Redistribution of reactive nitrogen in the Arctic lower stratosphere in the 1999-2000 winter, *J. Geophys. Res.*, **107**, 8275, doi : 10. 1029/2001JD001089.
- Koike, M., Y. Kondo, D. Akutagawa, K. Kita, N. Nishi, S. C. Liu., D. Blake, S. Kawakami, N. Takegawa, M. Ko, Y. Zhao and T. Ogawa, 2002b : Reactive nitrogen over the tropical Western Pacific : Influence from lightning and biomass burning, *J. Geophys. Res.*, **107**, 8403, doi : 10. 1029/2001JD000823.
- 小池 真, 1997 : ピナツボ火山エアロゾルによる窒素酸化物への影響 : 1995年度山本・正野論文賞受賞記念講演, *天気*, **44**, 153-163.
- Kondo, Y., S. Kawakami, M. Koike, D. W. Fahey, H. Nakajima, Y. Zhao, N. Toriyama, M. Kanada, G. W. Sachse, and G. L. Gregory, 1997 : The performance of an aircraft instrument for the measurement of NO_y , *J. Geophys. Res.*, **102**, 28663-28671.
- 近藤 豊, 2002 : 大気オゾンの収支に関わる窒素酸化物の挙動 : 2001年度日本気象学会賞受賞記念講演, *天気*, **49**, 203-213.
- Lamarque, J.-F., G. P. Brasseur, P. G. Hess and J.-F. Müller, 1996 : Three-dimensional study of the relative contributions of the different nitrogen sources in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, **101**, 22955-22968.

Study on Tropospheric Reactive Nitrogen Species Using Aircraft Measurements

Makoto KOIKE

*Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, University of Tokyo,
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan.*

(Received 24 September 2002 ; Accepted 27 February 2003)

2003年度地球化学研究協会「三宅賞」および「奨励賞」候補者の募集

標記の賞の推薦依頼がありました。応募用紙等は気象学会事務局にあります。

1. 三宅賞

対象：地球化学に顕著な研究業績をおさめた研究者
表彰内容：賞状、副賞として賞牌および賞金30万円、
毎年1件（1名）

応募方法：所定の用紙に候補者の推薦対象となる研究題目と推薦理由（400字程度）、略歴を記入し、主な論文10編程度を添えて下記あて先へ送付。

2. 奨励賞

対象：推薦締切日に35歳以下で、地球化学の進歩に優れた業績を挙げ、将来の発展が期待される

研究者

表彰内容：賞状、賞金10万円、毎年1件（1名）

応募方法：所定の用紙に候補者の推薦対象となる研究業績、推薦理由、略歴を記入して下記あて先へ送付。

3. 締切日：2003年8月31日

4. 応募先：地球化学研究協会

〒166-0002 東京都杉並区高円寺北4-29-2-217

Tel・Fax：03-3330-2455

これらの賞の応募に学会の推薦は必要ありませんが、気象学会としてこれらの賞に推薦するにふさわしい方をご存じでしたら、2003年7月中旬までに気象学会・学会外各賞候補者推薦委員会あてお知らせ下さい。