

吸光スペクトル法による大気 NO_2 全量の測定*

柴崎和夫**・鈴木勝久**
小川利紘**・等松隆夫**

概要

NO_2 の大気中全量の測定法を開発し予備的観測を行った。太陽・月を光源とした長光路吸光法を用い、 NO_2 以外に強い吸収帯の存在しない波長 430–450 nm 域を選び、スペクトル統計分析によって大気 NO_2 全量を精度良く求める方法を確立した。1977年3月～10月にわたって東京と茨城県柿岡で予備観測を行った結果、 NO_2 の鉛直気柱内密度は平均として東京では $\sim 10^{17}$ 分子/cm²、柿岡でも $\sim 6 \times 10^{16}$ 分子/cm²に達しており、また日々の変化、1日の内の変化がかなり大きいことがわかった。これは大気汚染の影響を示すもので、柿岡の値が東京に匹敵することは汚染の広域化を証拠立てている。

今後は、自然状態での NO_2 量の測定を目的として、高い山の上、海上等の汚染の及ばない場所での観測を行う予定である。

1. 序論

超音速航空機の排出する NO_x が成層圏オゾンを壊すということで、にわかに上層大気中の NO_x が注目され始めてから約10年になる。その間、成層圏に NO_x が実際に存在し、オゾンの生成・消滅をコントロールしている実態が明らかにされてきた [1], [2], [3]。

しかしながら、 NO_x の上層大気内分布に関しての実測データはまだ少ない [4]。そのうえ、実測データ間のばらつきが測定誤差によるものか、あるいは真の変動を示すものかよくわかっていないというのが実状である。それ故、上層大気中 NO_x を継続的に精度良く測定することは大変有意義といえる。

この研究は上層大気中の NO_2 を地上から高精度で観測する方法を確立することを目的とするものである。

2. 測定原理

2.1 吸光法の原理と問題点

地球大気を通過して地上に到達する太陽（月）光は途中で種々の物質による散乱・吸収を受け減衰する。地表での光強度は Beer の減光法則に従って、次式のように表わせる。

* 宇宙航空研究所特別設備費による研究

** 東京大学理学部

$$I(\lambda) = I_{\infty}(\lambda) \exp\left(-\sum_i \tau_i(\lambda)\right) \quad (1)$$

$I(\lambda)$: 地上における波長 λ の測定放射強度

$I_{\infty}(\lambda)$: 大気圏外における波長 λ の放射強度

$\tau_i(\lambda)$: 波長 λ の放射に対する物質 i の光学的厚さ

ここに $\tau_i(\lambda) = \sigma_i(\lambda) \int n_i(Z) ds$ で、 $n_i(Z)$ は高度 Z での物質 i の密度、 $\sigma_i(\lambda)$ は i 物質の波長 λ での吸収・散乱断面積、 ds は光路に沿って測る微分距離である。(1)式よりわかるように $I_{\infty}(\lambda)$ と $\sigma_i(\lambda)$ が既知であるならば、 $I(\lambda)$ を地上で測定して大気中の CD (Column Density = $\int n_i(Z) ds$) を求めることができる。これが吸光法の基本的な原理である。

NO_2 全量を求めるために選んだ波長域は 428 - 451 nm 領域である。第 1 図に示すように NO_2 の吸収はこの波長域に特徴的なバンド構造を持ち [5]、吸収断面積の値としてもこの領域が最も大きい。さらに利点として、この波長域に大きな吸収を示すものが他に無い点が挙げられる。この波長域における減光成分は、オゾンによる吸収、Rayleigh 散乱、Mie 散乱の 3 つであるが、それらは NO_2 のようなバンド構造を持っていない。それ故、太陽(月)光スペクトル中に第 1 図の吸収バンド構造を見出したならば、それは NO_2 による吸収であるといえる。

ではこの吸収量はどの程度のものであろうか。まず大気中の NO_2 全量であるが、 VCD (Vertical Column Density) にして $\sim 1.3 \times 10^{16}$ 分子/cm² (成層圏以上の寄与が ~ 5

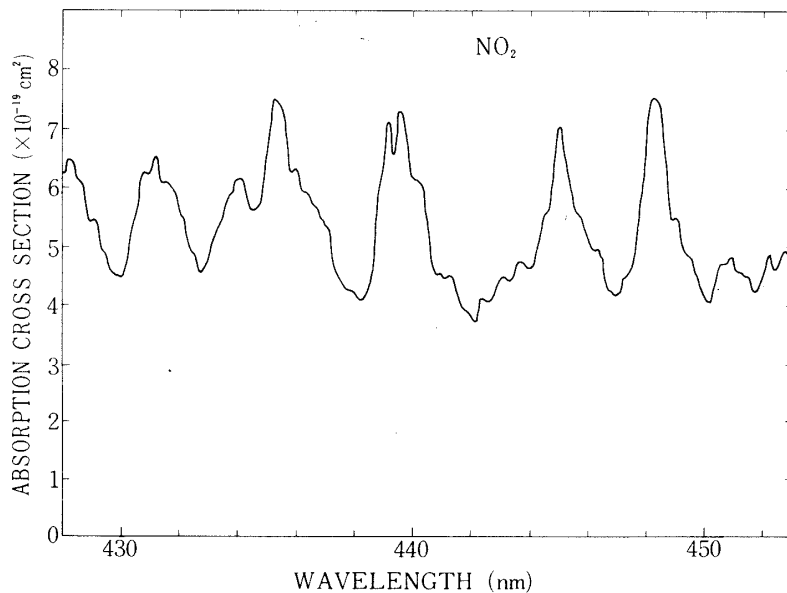


図 1 波長 428 - 453 nm の NO_2 吸収断面積 [5]

$\times 10^{15}$ 分子/cm², 対流圏内の体積混合比を 0.5 ppbV ($1 \text{ ppbV} = 10^{-9}$) とすると $\sim 8 \times 10^{15}$ 分子/cm²) と考えてよい. NO_2 の吸収断面積は図 1 より $(3.7 \sim 7.5) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ の範囲にあるので, $\tau_{\text{NO}_2} = (5 \sim 10) \times 10^{-3}$ となる. したがって 0.5 ~ 1% の吸収量となり吸収バンドを見出すには, 0.1% 程度の精度を要求されることになる. この精度はエレクトロニクス技術からは十分可能であるが, 下層大気中の散乱等による光強度のゆらぎを考えると野外の分光実験としては容易でない. この点を解決する為には光路を長く取って見かけの NO_2 量を増やしてやればよい. 前述の吸収量の値は SZA (Solar Zenith Angle; 太陽天頂角) $= 0^\circ$ の時のものであるが, SZA が 90° に近づくと図 2 [6] に示されているように急激に光路長が増加する. 例えば $\text{SZA} = 85^\circ$ で 10.4 倍, 88° で 19.8 倍, 89° では 27 倍になる. 従って, 日(月)の出, 日(月)没時の観測を行えば, 高精度で検出できるほど十分な吸収量を得ることが可能である.

次に, データ解析にあたって精度を向上させる為にスペクトル分析を統計的に行うことにした. 通常の吸光法では差分吸収法が良く用いられるが, これは吸収バンドの谷と峰にあたる 2 ないし 3 波長の光強度を測定し, その差分吸収量より CD を求める方法である. 地上におけるオゾン全量測定に用いられているドブソン法が差分吸収法の代表的な例である. NO_2 の全量測定にもこの方法を適用することは可能である [7], [8], [9].

しかしながら, NO_2 による吸収量ははるかに小さいので, 下層大気のゆらぎ, 塵等による光の散乱などが光強度に変動を与え測定精度を悪化させる大きな原因となる. けれども, 多

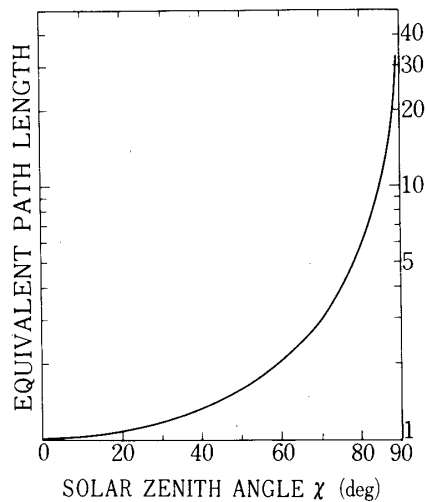


図 2 光路長の太陽天頂角 (χ) 依存性 ($\chi = 0^\circ$ のときの光路長を 1 として規格化) [6]

量のスペクトル情報を統計的に処理することで上記のランダムな雑音に由来する誤差を低く抑え、測定精度の向上をはかることが可能である。

2.2 吸光スペクトル統計分析法

図3は得られた太陽スペクトルの1例である。もちろんこの図を見ただけでは、太陽光中のフラウンホーファー線の構造に隠れて、 NO_2 の吸収は目につかない。そこで、 NO_2 による吸収バンド構造だけを抽出する為に基準スペクトルとの比を取ることにする。その比は(2)式の形で表わすことができるであろう。

$$\frac{I_{obs}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda)} = f(\lambda) \exp\left(- (N - N_0) \sigma_{NO_2}(\lambda)\right) \quad (2)$$

$I_{obs}(\lambda)$: 測定スペクトル強度

$I_{ref}(\lambda)$: 基準スペクトル強度

N : 測定スペクトルに含まれる NO_2 吸収量与える NO_2 全量 (CD)

N_0 : 基準スペクトルに含まれる NO_2 吸収量与える NO_2 全量 (CD)

$f(\lambda)$: 装置特性関数

$f(\lambda)$ は分光感度、大気減光等の要因を全て含んだものである。 NO_2 以外にはこの波長域で特徴的な吸収バンド構造を持つものは無いから、 $f(\lambda)$ は比較的簡単な関数の形に書き下せるであろう。そこで、 $f(\lambda) = (A + B\lambda + C\lambda^2 + D\lambda^3) \times \exp[a + b\lambda + c\lambda^2]$ と置いた。測定スペクトルと基準スペクトルとの比が(2)式で表わせるとし、およそ20nmの波長幅を1Å間隔でサンプリングした約200点のデータから、最小2乗法を用いてA, B, C, D, a, b, c, そして $N - N_0$ を決定する。

この操作では $N - N_0$ が大気 NO_2 全量の値として求める。 N_0 は未知の量であるが、基準

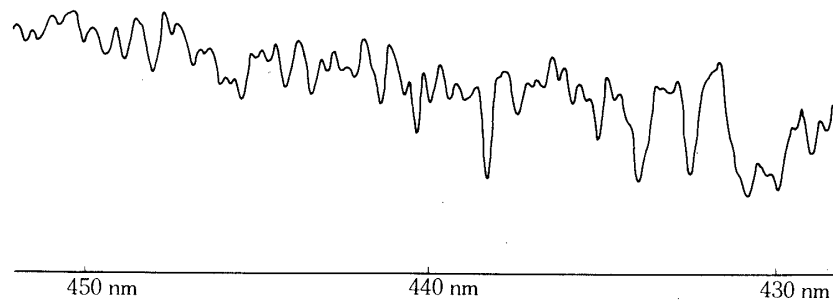


図3 1977年10月5日茨城県柿岡で得た太陽スペクトルの生記録の1例

スペクトルとして NO_2 による吸収の無い大気圏外での太陽スペクトルを用いれば $N_0 = 0$ で問題はない。しかし、基準スペクトルとして、地上で SZA の小さい時に測定した太陽スペクトルを使用することも可能である。ただし、これは汚染大気以外の、自然状態の NO_2 量の小さい場合であって、この場合は長光路吸光法を用いて $N - N_0 = N$ として NO_2 の CD を決定してもそれによる誤差は数%以下である。

データ解析を行う上で留意すべき点は、波長の同定を精確に行う必要があるということである。前述したように、この波長域には多数のフラウンホーファー線が存在して複雑な構造を持っている。少しの波長のずれが、2つのスペクトルの強度比を取る際に誤差に与える大きな要因となるからである。しかし逆に、フラウンホーファー線は波長を同定する場合、指標として用いることができる。実際我々はこの方法で、波長走査のむら、レコーダーの送りのむら等による波長ずれを修正したのである。

3. 測定装置

図4が観測装置のブロック・ダイアグラムである。これら観測装置の諸特性は表1に記した。

太陽（月）光を分光器へ導く役目を果たすのがシーロスタットである。光源を追尾する回転鏡と分光器の入射スリットへ光を導く固定鏡の2鏡から成り、回転鏡は極軸を中心にして地球の自転に同期して回転するので光源を一度捕捉してやれば、以後自動的に追尾を行う。入射光と分光器の光軸合わせには He-Ne レーザーを使用している。分光器本体とシーロス

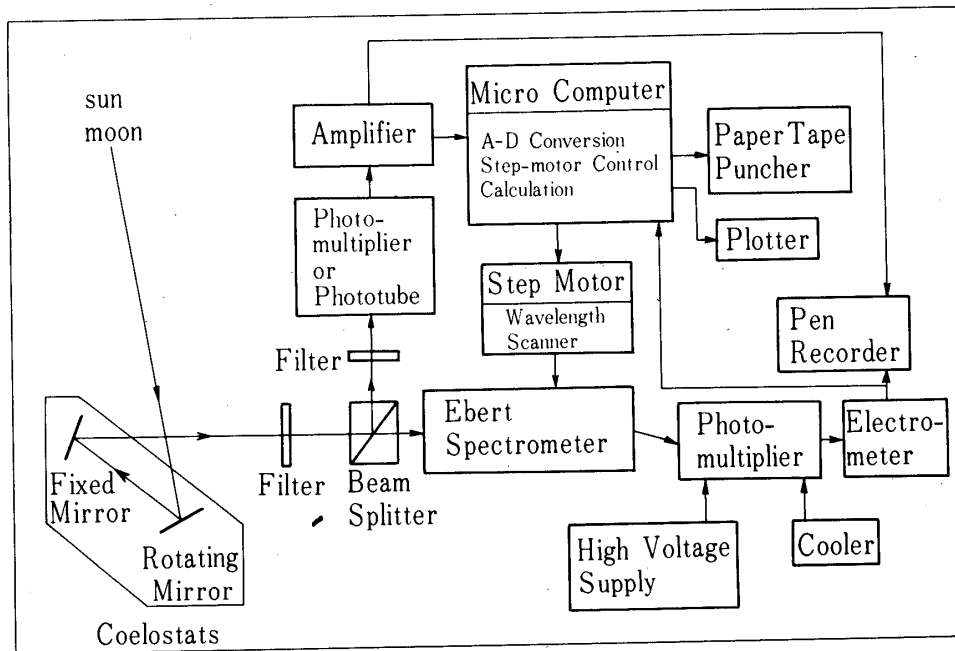


図4 観測装置のブロック・ダイアグラム

表1 測定装置の特性

1. 分光器

光学型式	オフプレーンエバート型
焦点距離	1 m
回折格子	1200本/mm, 52×52 mm
逆線分散	8.3 Å/mm
波長範囲	100 ~ 600 nm
スリット	幅 0.001 ~ 0.3 mm
検出器	光電子増倍管 (R 374)

2. シーロスタート

平面鏡	12 cmφ, 真空アルミ蒸着面
-----	------------------

3. フィルター

プレ・フィルター	色ガラスフィルター 中心波長 440 nm, 全幅 80 nm
フィルター (モニター部)	干渉フィルター 中心波長 437 nm, 全幅 7 nm

4. マイクロ・コンピューター (TOSMIC - 12)

P U T	CPU/TIMER モジュール
R O M	3.5 k語
R A M	0.5 k語
B R A M	バルクRAM 2 k語

タットの間に2m近くの距離があるのでこの光軸合わせは重要である。

入射スリットの前にはプレ・フィルターと光強度モニター系を置く。プレ・フィルターは2つの役割を持つ。一つは太陽強度を減少させること、もう一つは観測波長領域以外の余分な入射光をカットして迷光の混入を抑えることである。ただし、月を光源とした場合には光量が不足するのでフィルターを除去して観測を行う。強度モニターはスペクトル測定中の光源強度変動をモニターするもので、ビーム・スプリッターで入射光を分けて3層干渉フィルターとフォトチューブから成る検出系で測定する。干渉フィルターの透過波長域は測定波長域に合わせて選んである。

分光器は焦点距離1mのエバート型モノクロメーターである。用いた回折格子は大きさ 52×52 mm, 刻数1200本/mmである。この観測においては特に高分解能を必要としない。約 2 \AA の分解能で十分である。分光器の波長走査にはステップ・モーターを使用し、 0.25 \AA 以下の波長再現精度を得ている。視野は全角にして約5度で、光源となる太陽に対して周辺の青空からのバックグラウンド成分は無視できる。検出器には光電子増倍管を使用する。月を光源とした観測では光量が不足するので冷却器で約 -20°C まで光電子増倍管を冷し、暗電流を少なくしている。

波長走査のステップ・モーターの制御、光電子増倍管からの出力のAD変換、強度モニター出力との割算などの初期処理を行うのがマイクロ・コンピューター(TOSMIC-12)である。ステップ・モーターの走査速度、サンプリング間隔、波長走査の繰り返し回数、プロッター出力の有無などをあらかじめコンピューター・ボードからセットできるようになっている。

出力には紙テープ、プロッター、ペン・レコーダーの3種を用いる。紙テープ出力はミニコンでスペクトル統計解析を行うためのものである。将来はデータ処理能力をあげる為、磁気テープ出力装置を用いる予定である。

4. 結果と検討

太陽スペクトルの大気圏外での測定値として発表されているものがあるが[10], [11], 分解能の違い、波長精度の問題がありこれを基準スペクトルとして使用することはできなかった。そこで、柿岡で得たデータのうちで最も太陽天頂角の小さいものを、仮に、基準スペクトルとして用いることにした。従って N_0 の値が未知量として問題となる。この基準スペクトルに含まれる NO_2 量は以下述べる結果から考えて $\sim 2 \times 10^{16}$ 分子/cm²であろうと推定している。これは通常信じられている自然状態の値[12], [13]よりも大きな値である。その意味で、以下の結果は下限値を与える予備的な結果である。

測定は茨城県柿岡と東京で行い、本報告の解析結果は柿岡での1977年3月~10月、東京での4月、5月の観測データを使用して得られたものである。

図5 a), b), c), d), は $I_{\text{obs}}/I_{\text{ref}}$ の測定値とこの測定値から最小2乗法によって得た最適曲線を比べたもので、この曲線に対応する NO_2 のCD値は図中に示してある。図6 a), b), は得られたCDの値と分散との関係を示したものである。図の実線は理論的に期待される値を示したものである。すなわち、(2)式より予想されるように、 $\Delta N/N = (1/\sigma \cdot N) \cdot$

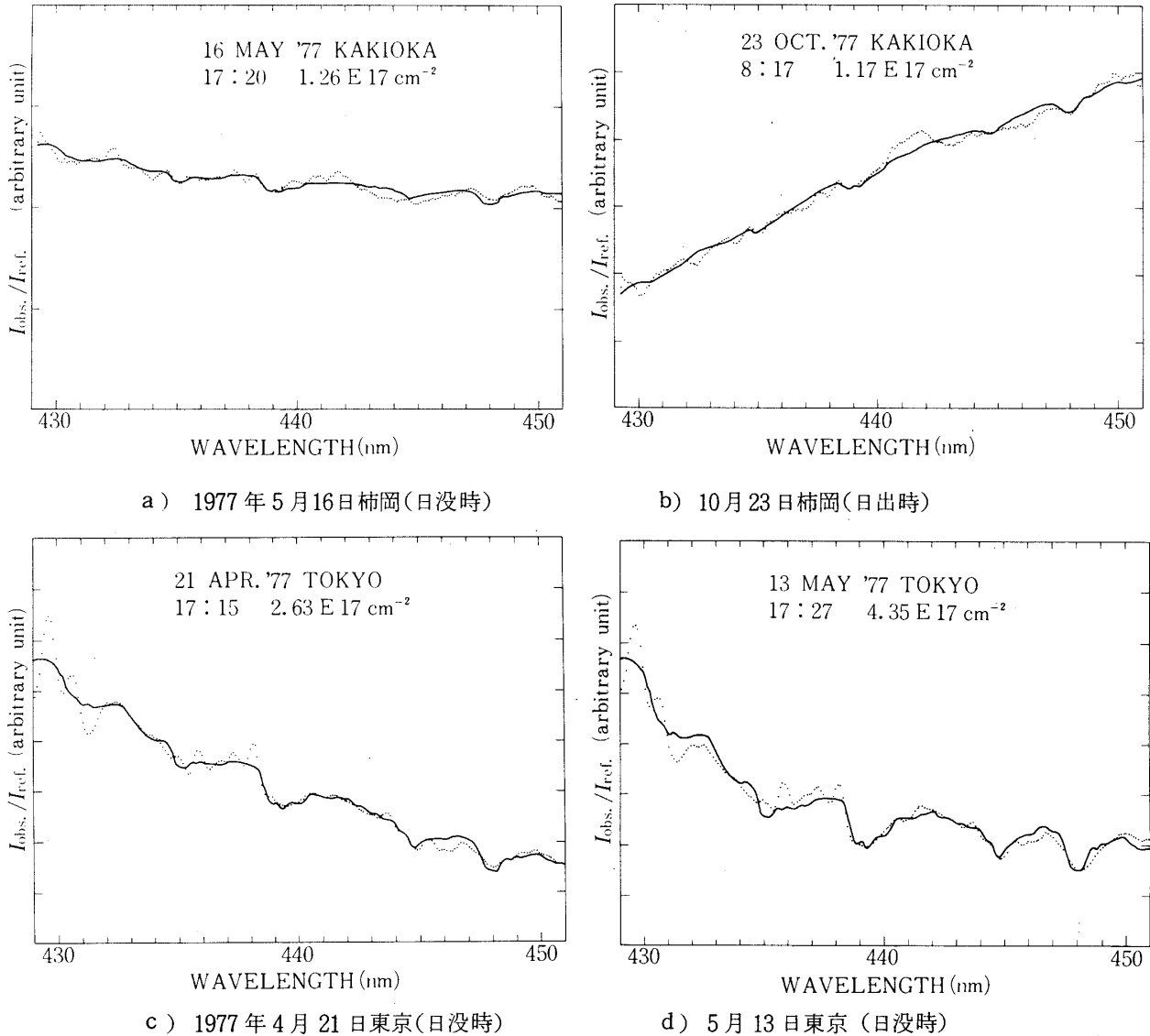


図5 NO_2 吸収スペクトル統計解析例；縦軸は間隔が 0.1 づつの任意目盛，横軸は波長．黒い点が実測値で，実線が計算で求めた最適曲線． NO_2 の CD は図中表示．
2.63 E 17 は 2.63×10^{17} の意味である．

($\Delta I/I$) の関係がある．ここで， N は得られた NO_2 の CD, σ の最も小さい部分で分散は最大となるだろうから $\sigma = 3.65 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ と与える．測定誤差 $\Delta I/I$ は 1% と与えた．1% というのは測定装置の精度に比べるとかなり大きい値である．従ってこれは下層大気の乱れの影響を反映したものであろう．二つのスペクトルの波長精度も誤差の要因となる．東京の場合には別の分光器を用いたので基準にするスペクトルと観測スペクトルの分解能や波長走査速度が異なり，この為誤差が大きくなったものと思われる．

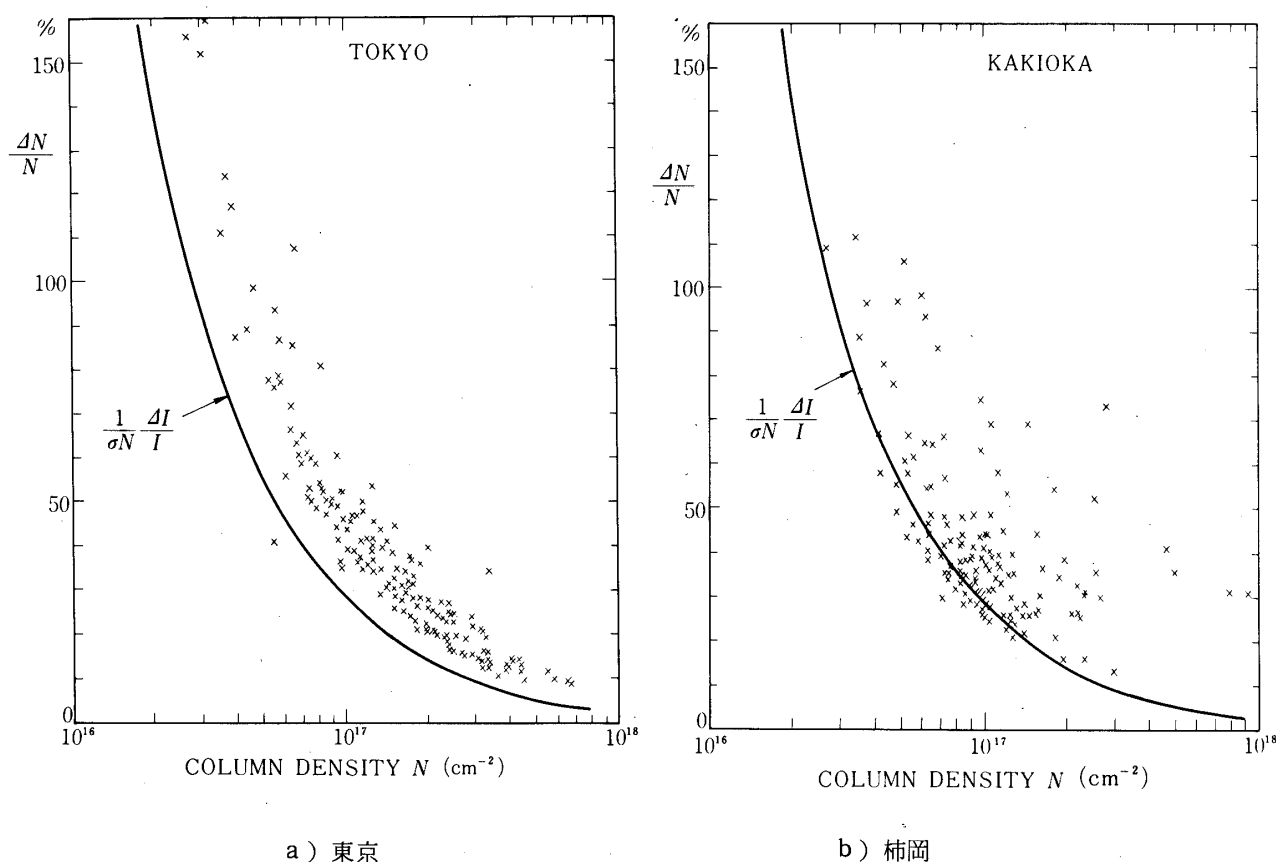


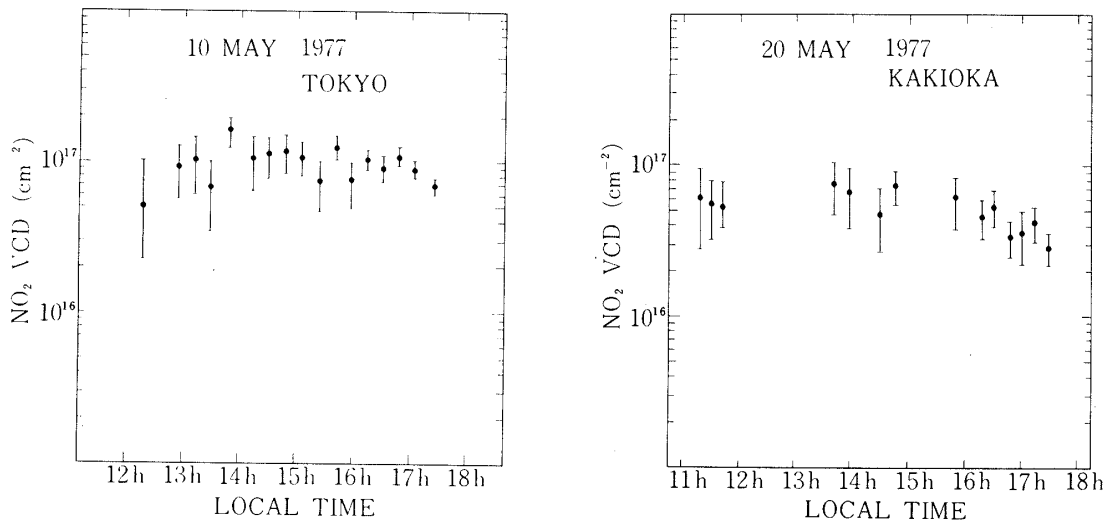
図6 求められた NO_2 全量(CD)と分散との関係

信頼性の目安として一応 $\Delta N/N \leq 50\%$ に設定すると、これに対応する CD は $\geq 5.5 \times 10^{16}$ 分子/cm² である。従って光路長を 10 倍長く取る条件下では、VCD として $\geq 5 \times 10^{15}$ 分子/cm² ならば測定可能ということになる。ただし、この値はまだ装置全体が稼動していない状態での予備観測の結果であって、最終的にはこの値より感度はかなり上がるものと考えている。

図 7 a), b) は VCD に変換した NO_2 の日中における変化を示したものである。正午附近の値に誤差が大きいのは有効光路長が短かくて十分な吸収量が取れないからである。

今までに取得した全てのデータをまとめた結果を図 8 a), b) に示す。この 2 つの図より次の事柄は明らかである。第一に、東京、柿岡とも日々の変動、日中の時間変動が大きいこと、第二に、 NO_2 の VCD の値は東京が柿岡よりほぼ 2 倍大きいことである。

VCD は慣用濃度と定義が異なるので地表濃度と直接比較するわけにはいかないが、妥当な仮定を置けば換算可能である。対流圏内では混合比一定(均質である)と仮定する。混合比が 1 ppbV であったとすると、これは VCD にして 1.5×10^{16} 分子/cm² に相当する。これに成層圏以上の分を加えると全体として $VCD \sim 2 \times 10^{16}$ 分子/cm² となる。自然大気中の混合比が 1 ppbV というのは大き目の値であると思われるが、それでも第 8 図 a), b) か



a) 1977年5月10日東京

b) 1977年5月20日柿岡

図7 NO_2 全量 (VCD) の日中変化

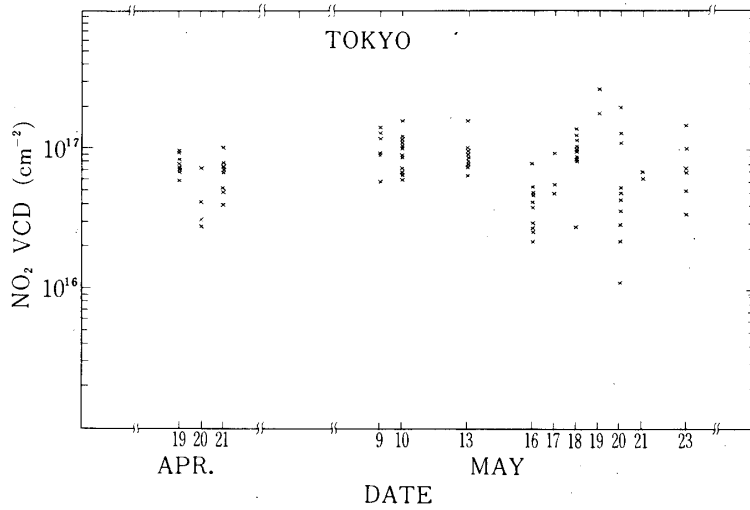
らわかるように、VCDの測定値は、東京の場合ではほとんどすべて、柿岡の場合でも大部分はこの値を超えている。従って、これらの測定値は当然のことながら汚染大気を測定したものと考えるを得ない。東京都の大気汚染のモニターの結果を見ると [14]、 NO_2 濃度は平均10～30 ppbVである。大気汚染の高度領域は境界層内に限られており、この厚さを2 kmにとると、地上濃度20 ppbVはVCDにして $2.547 \times 10^{19} \times 20 \times 10^{-9} \times 2 \times 10^5 \approx 1.0 \times 10^{17}$ (分子/cm²)となる。従って第8図a)の測定値は汚染大気 NO_2 の測定値として妥当なものである。

東京におけるVCD値の日中変化は、風向、風速等の気象要素と密接な関係がある。図9には風向変化に伴った NO_2 VCD値の変化の一例が示されている。15時半からそれまでの南寄りの風に代って強い北寄りの卓越風が吹き始め、それに伴ってVCDが急減していることがわかる。図10は5月13日と16日の NO_2 VCD値の比較である。16日は13日に比べてVCD値が小さいが、これは地表濃度でも約1/3に減っていることと対応している。16日は北西風が強く、この風が汚染大気を海上へ運び去ったことを示している。

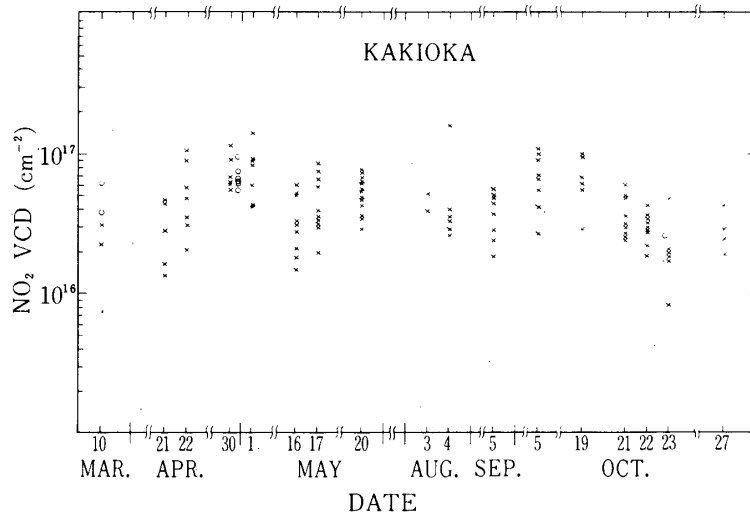
柿岡は東京の汚染源から約100 km離れている。従って、柿岡でのVCD観測値の変化を理解するには、 NO_2 の対流圏での寿命は数日間あるだろうから、大気塊の動きを考慮に入れるべきである。例えば図8b)に見られるようにVCD値の小さい5月16日は、前日より強い北風が関東全域に吹き続けていることが判明した [15]。同じく10月21～23日もVCD値は小さいが、これも連日強い北寄りの風があった時期である [15]。

5. 結 語

吸光スペクトルデータを統計的に処理するという解析方法によって、地上から大気 NO_2 量測定が精度良く行なえることがわかった。一方、下層大気が測定誤差に与える影響は予想



a) 東京 (4月, 5月)



b) 柿岡 (3月~10月)

図8 1977年3月~10月のNO₂ 全量測定(VCD)結果
; Xは太陽(昼), Oは月(夜)を使ったデータ

以上に大きいことがわかり,通常の差分吸収法では精度の高い測定は望めないとの判断下せる。

東京と茨城県柿岡における予備観測の結果では,大気汚染と関連して興味ある結果が得られた。

この観測システムの感度は,予備的に取得したデータから判断すると,NO₂ 量にしてCD = 5 × 10¹⁶ 分子/cm²であるが,この値は装置全体が稼動すれば2 × 10¹⁶ 分子/cm²程度にまでは下げられる見込みである。対流圏濃度が0.1 ppbV以下だとすると[12],[13],VCD ≤ (6~7) × 10¹⁵ 分子/cm²となる。SZA = 80°でCD ~ 3 × 10¹⁶ 分子/cm²となる

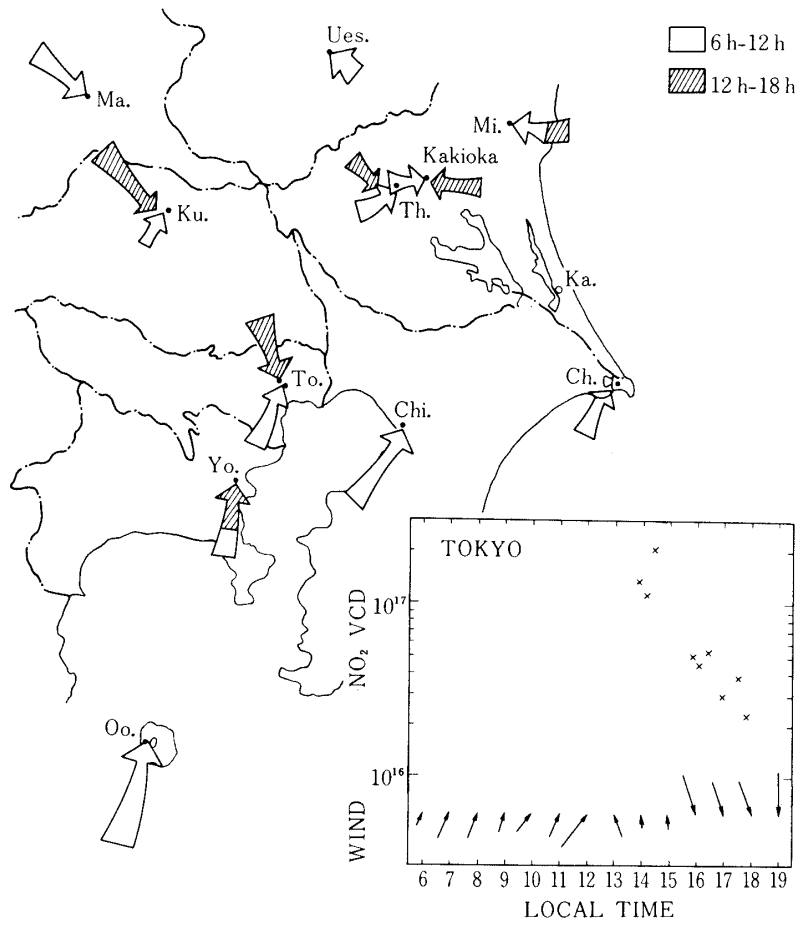


図9 関東地方平均風系と NO₂ 測定値 (1977年5月20日東京)

から、自然の状態の大気 NO₂ 量も $SZA > 80^\circ$ の条件で観測を行えば、我々の観測システムで十分精度良く測定可能である。

今後の課題として、(1) NO₂ 吸収のない基準スペクトルを大気圏外の観測によって取得すること、(2) 大気汚染の影響のない地点での自然大気中 NO₂ 量の測定がある。前者については既に大気球観測を行っているが、その結果については別に報告する予定である。

1979年1月18日

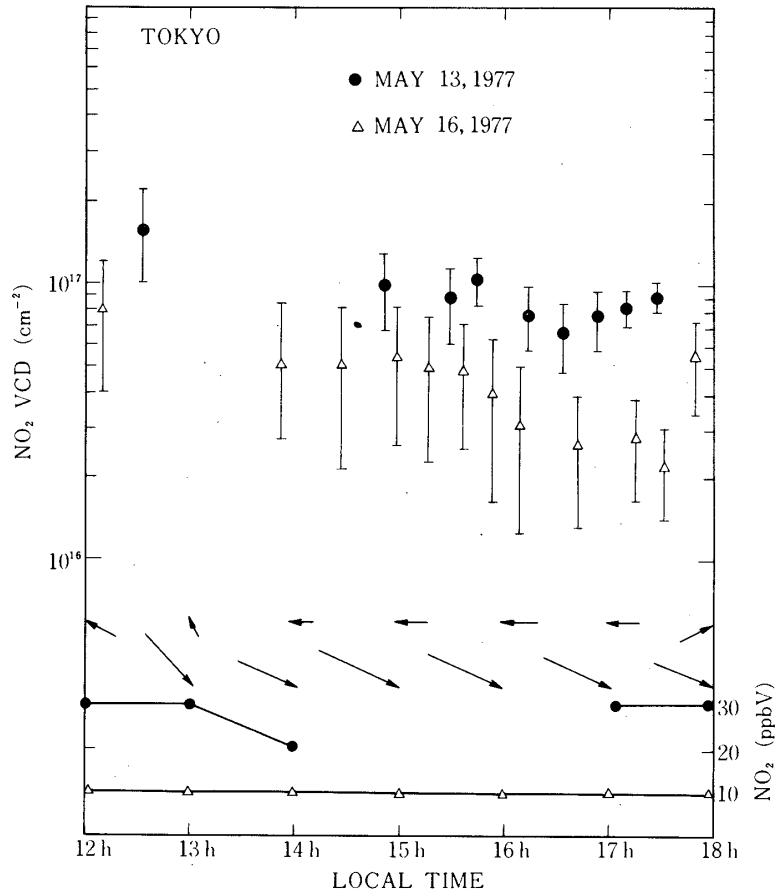


図10 1977年5月13日、16日の東京におけるNO₂全量(VCD)、NO₂地表濃度の比較；風向・風速は矢印の方向と長さで示した。●は5月13日、△は5月16日、風向・風速については矢印の上列が5月13日の値。

参 考 文 献

- [1] 小川利紘; 天気, 24, 1 - 19 (1977).
- [2] 島崎達夫; サイエンス 7, 80 - 93 (1977).
- [3] 等松隆夫; 科学, 47, 11 - 17 (1977).
- [4] Ackerman, M. ; J. Atmos. Sci. 32, 1649 - 1657 (1975).
- [5] Johnston, H. ; Private Communication (1978).
- [6] Schoenberg, E. ; Handbuch der Astrophysik, Bd II-1, pp 268 - 272, Julius Springer, Berlin (1929).
- [7] Brewer, A. W., C. T. McElroy, and J. B. Kerr ; Nature, 246, 129 - 133 (1973).
- [8] Kulkarni, R. N. ; J. Atmos. Sci., 32, 1641 - 1643 (1975).
- [9] Kulkarni, R. N. ; Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 102, 461 - 464 (1976).
- [10] Arvesen, J. C., R. N. Griffin, Jr., and B. D. Pearson, Jr. ; Appl. Opt., 8, 2215 - 2232 (1969).
- [11] Thekaekara, M. P. ; Appl. Opt., 13, 518 - 522 (1974).
- [12] Noxon, J. F. ; Science, 189, 547 - 549 (1975).
- [13] Noxon, J. F. ; J. Geophys. Res., 83, 3051 - 3057 (1978).
- [14] 東京都公害研究所大気部; 東京大気汚染測定資料.
- [15] 気象庁統計課資料; 風向, 風速時別値 (1977年3月~10日).