

太陽吸光法による大気NO₂全量の観測*

岡崎 俊二**・菅沼 利和**・渡辺 隆**・中村 正年**

Measurements of Atmospheric NO₂ Abundance Using Solar Absorption Method

By

Shunji OKAZAKI, Toshikazu SUGANUMA, Takashi WATANABE,
and Masatoshi NAKAMURA

Abstract: The amount of NO₂ in the atmosphere has been measured by using solar absorption method. The observations were carried out at the University of Tsukuba, Ibaraki in January 1979. The averaged total abundance of NO₂ is 5.3×10^{16} molecules/cm² column.

概要：主に対流圏，成層圏に存在する大気微量成分NO₂は，4300 Å～4500 Åに大きな吸収帯が存在するのでこの波長領域において，地上で太陽光スペクトルの吸収を観測することによって，大気中におけるNO₂の絶対量を見積ることができる。

我々は，1979年1月，筑波大学においてこの方法を用いて，NO₂全量の観測を行い，平均 5.3×10^{16} 分子・cm⁻²を得た。また，その日変化についても，傾向を知ることができた。

1. はじめに

NO₂はNOの酸化，その他により大気中にかなり生成されるものであり，大気化学反応においては重要な光化学反応開始剤であることが知られ，大気汚染を考える時に注目すべき成分となっている。

しかし，上層大気中NO₂の分布，その変動などはまだ十分なデータは得られていない。今回のテーマは，大気中NO₂密度を地上において測定しようというものである。

* 宇宙研特別事業費による研究論文

** 筑波大学物理学系

2. 測定原理

太陽光強度のスペクトルを地上で測定すると、上層大気中の諸成分による減衰をうける。測定波長を $4300 \text{ \AA} \sim 4500 \text{ \AA}$ に限定すると、この波長域ではまず NO_2 の特徴的な吸収スペクトル $[I]$ (図1) がみられる。また、大気主成分によるレイリー散乱による減光、オゾンによる吸収がわずかに存在する。これらの大気減光が Lamleert - Beer の法則によって表わされるとすると、平面大気に対して次式のようなになる。

$$I(\lambda, \theta) = I_0(\lambda) F(\lambda, \theta) \exp[-\{N(\text{NO}_2) \cdot \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) + N(\text{M}) \cdot \sigma_{\text{R}}(\lambda) + N(\text{O}_3) \cdot \sigma_{\text{O}_3}(\lambda)\} \sec \theta] \quad (1)$$

ここで、 λ : 波長 θ : 太陽天頂角

$I(\lambda, \theta)$: 地表での太陽光強度

$I_0(\lambda)$: 大気圏外での太陽光強度

$F(\lambda, \theta)$: 大気のゆらぎ, Mie 散乱, 測定装置の特性, その他による吸収

$N(\text{NO}_2), N(\text{M}), N(\text{O}_3)$; NO_2 , total air [2], O_3 [2], のコラム密度 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{column.}$)

$\sigma_{\text{NO}_2}, \sigma_{\text{R}}, \sigma_{\text{O}_3}$; NO_2 , レイリー散乱 [3], O_3 [3] の吸収又は散乱断面積 (cm^2)

太陽スペクトルは連続光の中に多数のフラウンホーファー吸収線が存在し、大変複雑なスペクトル分布をしている。このような太陽光の構造を除き、光路長の変化による NO_2 の吸収を見るため、異なる太陽天頂角 θ_1, θ_2 における $I(\lambda, \theta)$ の比をとる。

$$\begin{aligned} P(\lambda, \theta_1, \theta_2) &= \frac{I_2(\lambda, \theta_2)}{I_1(\lambda, \theta_1)} \\ &= f(\lambda) \exp[-\{N(\text{NO}_2) \cdot \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) + N(\text{M}) \cdot \sigma_{\text{R}}(\lambda) + N(\text{O}_3) \cdot \sigma_{\text{O}_3}(\lambda)\} (\sec \theta_2 - \sec \theta_1)] \end{aligned} \quad (2)$$

ここで $f(\lambda) = \frac{F(\lambda, \theta_2)}{F(\lambda, \theta_1)}$ である。

ただしここでは、天頂角が θ_1 から θ_2 に変化する間 $N(\text{NO}_2)$ は一定である、と仮定してある。

$$\text{次に } E = \sum_{\lambda} |P_{\text{obs}}(\lambda) - P(\lambda)|^2 \quad (3)$$

$$(P_{\text{obs}}(\lambda) = \frac{I_2(\lambda, \theta_2)}{I_1(\lambda, \theta_1)} \quad \text{: 観測値の比})$$

を考えると、 E を最小にする $N(NO_2)$ が求める NO_2 のコラム密度である。 $P(\lambda)$ において、 $N(NO_2)$ 以外の値はよく知られているが、問題となるのは $f(\lambda)$ である。 $f(\lambda)$ は前述以外の大気減光、装置特性をすべて反映したものであるが、理想状態では1とおけるものである。今回の解析では、 $f(\lambda) = a + b\lambda + c\lambda^2$ とおいた。

そして、 $N(NO_2)$ を固定すると E を最小にする条件は、

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c} = 0 \quad (4)$$

である。この3元連立方程式から a, b, c が $N(NO_2)$ の関数として表わされ、 E が $N(NO_2)$ のみの関数となる。

$N(NO_2)$ に適当な初期値を与え、その周辺で E を最小とする $N(NO_2)$ を見出した。

4. 測定装置

測定装置のブロックダイヤグラムを図2に示す。Mirror 1はサントラッカーで赤道儀にセットされ、太陽光が常にM2に一定の入射角で入射するように自動ガイドされる。入射スリットの直前に長波長カットのため色ガラスフィルターをおき、2次光を用いて強度測定をおこなった。分光器はエバート型で凹面鏡の焦点距離1.5 m、グレーティング格子数600本/mmである。検出器はフォトマルPM55 (S-20光電面)を用いた。フォトマルからのシグナルはロックインアンプを用いて、交流増幅したあとチョッパー信号をレファレンスに用いて同期整流増幅を行いチャートレコーダーに記録した。

今回の測定には、図1からわかるように高分解能は必要なく2.5 Å (半値幅)に設定して全測定を行った。1回のスキャンに要した時間は2分間。測定データはチャートに記録した後、特定のフラウンホーファー線 (Fe, 4383 Å) を基準に波長同定しカーブリーダーを用いてAD変換し、紙テープデータをつくり計算機TOSBAC-5600でデータ処理を行った。

測定スペクトルは数多くのシャープなフラウンホーファー線が含まれたものであり、なおかつ、前章で述べたようにスペクトル同士の割算を行う必要があるため波長精度に注意する必要がある。測定したスペクトルの波長精度を決定する要素としては分光器の波長精度、チャートレコーダー紙の駆動、及びカーブリーダーの直線性があげられる。今回の実験では特に問題はなかったが分光器、レコーダーに比べカーブリーダーの直線性が劣っているので、より精密なデータ処理のためには分光系からの出力を直接AD変換して紙テープ又は磁気テープに記録する必要がある。

今回の実験では雲の少ない快晴時に測定を行ったが、それでも大気のゆらぎなどによる全太陽光強度の変化がみられた。これは $F(\lambda, \theta)$ として原理上分離されるが、今後はビームスプリッターなどにより全太陽光強度のモニターによって測定データを補正し、 F の負担を軽減する必要があると思われる。

5. 結果と考察

図3に、 P_{obs} , すなわち異なる太陽天頂角におけるスペクトル強度の比の一例を示す。主にレイリー散乱による減光によって90%程度にフラットに落ち込んでいるが、 4312 \AA , 4353 \AA , 4390 \AA , 4450 \AA , 4483 \AA 付近の極小は図1の NO_2 の吸収スペクトルと対応している。しかしながら NO_2 以外による構造もあり、これは主に波長スキャン中の大気のゆらぎなどによるランダムな変動によって現われたみかけのスペクトルであり、(2)式の $f(\lambda)$ に相当する。このようなゆらぎは NO_2 吸収差に比でて無視できないため、単に NO_2 散乱断面積の極大、極小での太陽光強度の比較から NO_2 全量を求めるのでは不十分である。従って、測定原理の項で述べたように、 200 \AA の全測定波長領域にわたり $f(\lambda)$ を最小二乗法で見出した上で NO_2 全量を求める必要があった。

図4に、1979年1月の5日間のデータを示す。これは1日に5回から15回程度測定し、となりあった時刻のものを(2)式における I_1 , I_2 として解析したものである。

図5, 図6には、1月19日と1月24日の NO_2 全量の日変化を表わしている。本来は図4も図5, 図6と同じような表現をすべきだが、複雑になるためポイントで表わした。

NO_2 全量の1日平均値を求めると、

測定日	1/19	1/20	1/21	1/24	1/26
NO_2 全量 ($\times 10^{16}$)	5.1	5.4	5.3	5.8	4.8
($\text{cm}^{-2} \cdot \text{column}$)					

となる。

柴崎氏らによる柿岡における NO_2 全量測定 [4]によれば10月のデータでは $1.9 \times 10^{16} \sim 4.5 \times 10^{16} / \text{cm}^2 \cdot \text{column}$ となっており、我々の結果とほぼ一致している。

成層圏以上における NO_2 のコラム密度は $8.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \cdot \text{column}$ 程度であることが知られている [5]. 我々が求めた値との差は対流圏における NO_2 の量と考えられ、15kmまでのコラム密度は $4.0 \times 10^{16} \sim 5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2 \cdot \text{column}$ 程度になる。これを15kmまで平均的に NO_2 が分布していると仮定すると、対流圏における NO_2 の数密度は $2.7 \times 10^9 \sim 3.4 \times 10^9$ (個/ cm^3)となる。

図5, 図6は NO_2 全量の日変化を示しているが、共に12時すぎにピークになり、午後減少する傾向が見られる。これに対し、風向 [6]との対応を求めてみたが相関は見出せなかった。

今後の課題としては、 NO_2 全量より精確な日変化を追求するため、 NO_2 など大気による吸収のない大気圏外での太陽スペクトルを求めること、地表付近の大気汚染の影響のない所と著しくあると思われる所での比較、また年変化なども求めたいと考えている。

1979年8月25日

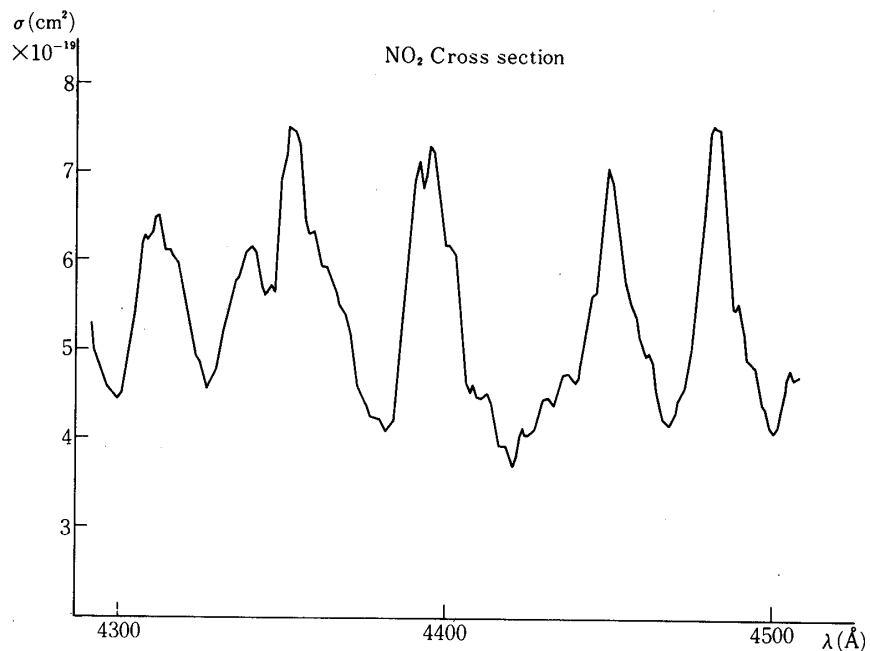


図1 NO_2 の吸収断面積 [1]

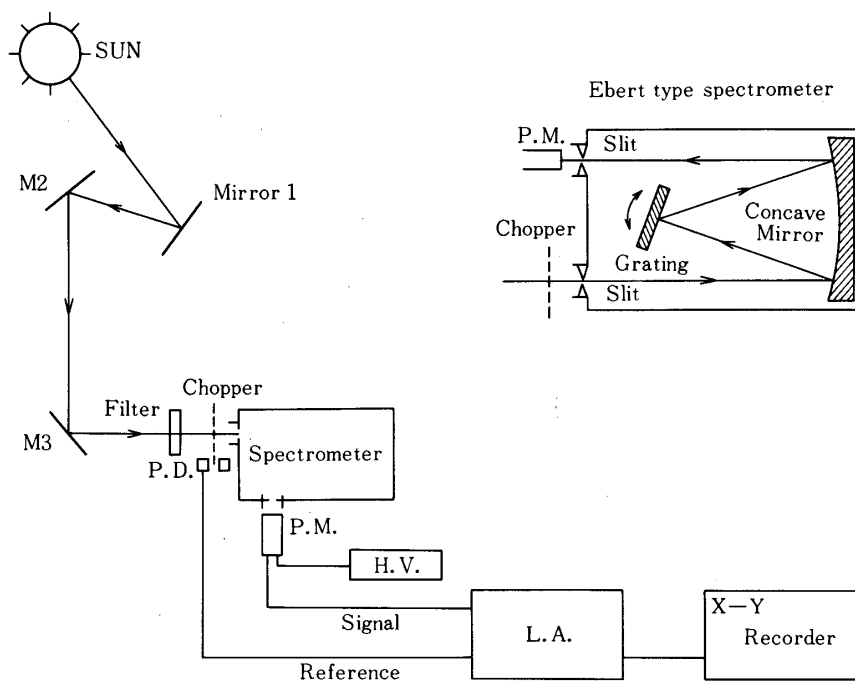


図2 観測装置のブロックダイアグラム

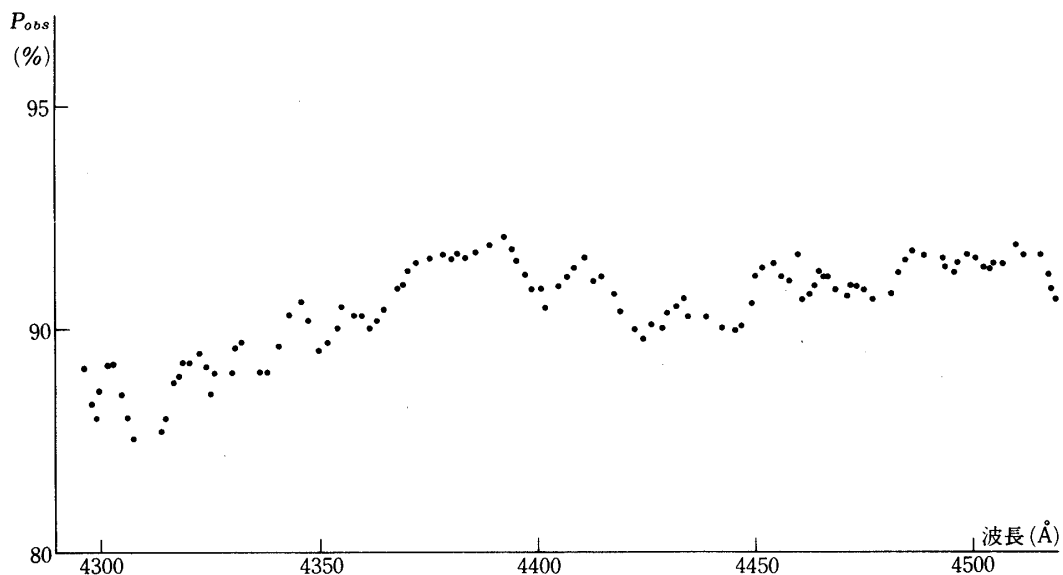


図3 P_{obs} の一例を示す

測定日：1月20日 13時30分(太陽天頂角 60.0°)及び13時45分(62.5°)

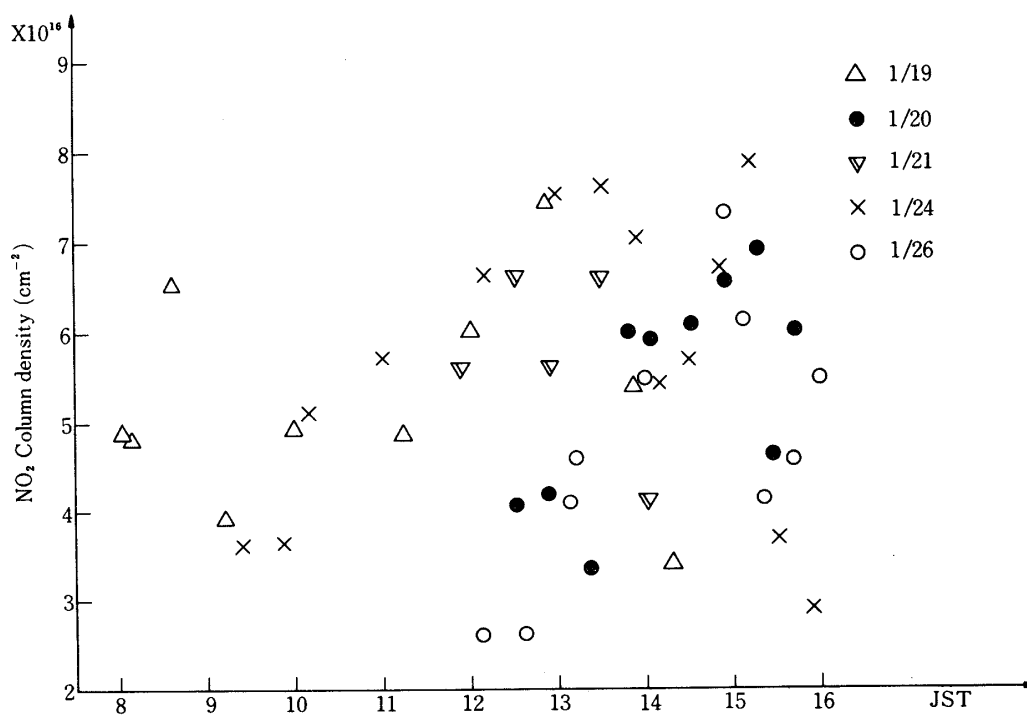


図4 NO_2 全量

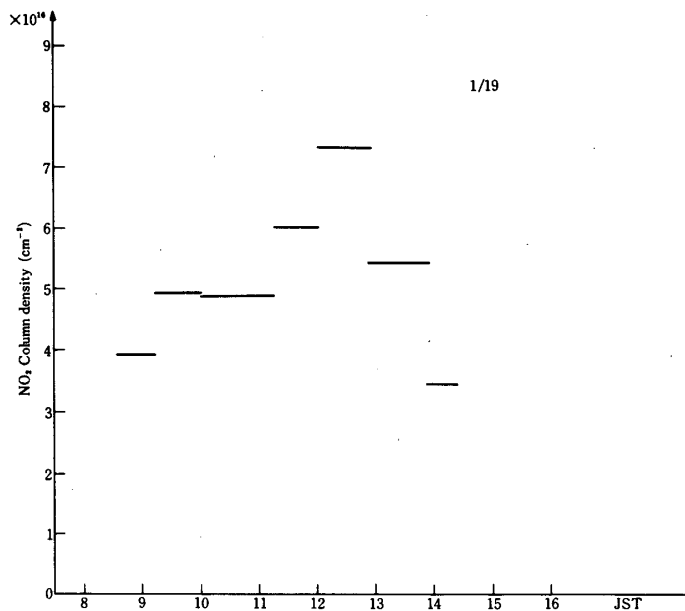


図5 NO₂ 全量の日変化 (1)

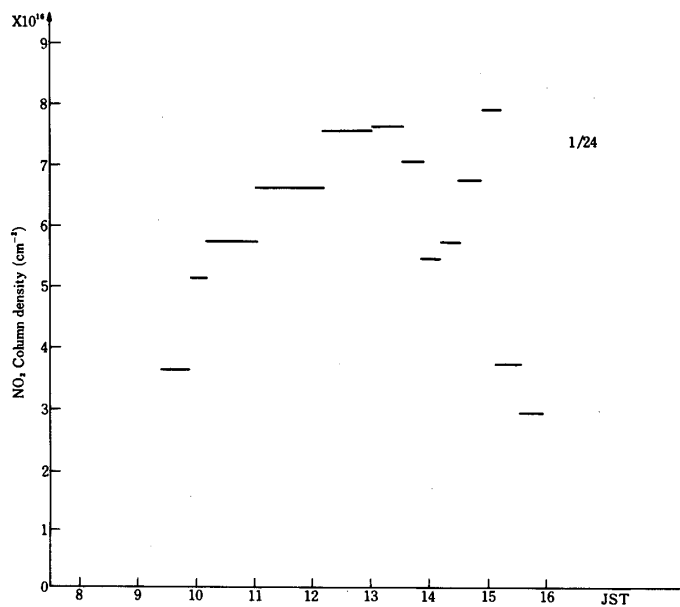


図6 NO₂ 全量の日変化 (2)

参 考 文 献

- [1] H.S. Johnston: Private Communication, 1978.
- [2] US. Standard Atmosphere Supplement, 1966.
- [3] A. Dalgano: GCA Technical Report, No. 62-28-A.
- [4] 柴崎和夫 外 ; 宇宙航空研究所報告 15, 1 (B), 83-96 (1979).
- [5] Kerr, et, al; Geophysical Research Letters, 4, 577-579 (1977).
- [6] 気象庁館野高層气象台 : 高層風観測記録