大気中の窒素酸化物のバックグラウンド濃度

Background Level of Nitrogen Oxides in the Atmosphere

玉 置 元 則*

1. はじめに

近年、深刻な大気汚染が、限定された都市部だけでなく、その周辺地域まで拡大されるとともに、その汚染機構の解明と汚染状態を総合的に把握するため、かつ現在の汚染程度の解明と将来の予測のため、バックグラウンド調査の必要性が指適されるようになった¹⁻⁹⁾。しかしながら、現在までバックグラウンド濃度の測定は、限られた項目に関し、限られた地域で、限られた期間でのみなされているにすぎない。現在の都市大気汚染の重要な位置を占めている窒素酸化物に対しても例外ではなく、従来からバックグラウンド地域での濃度測定が行なわれてきたものの、連続的かつ系統的にはなされず、必ずしもそのデータの信頼性は高くない。本稿では、窒素酸化物の自然的発生源（量）と自然の浄化機構を含む循環過程と、現在まで得られているバックグラウンド濃度を示すとともに、改めてそのデータの集蓄の必要性を指適した。

2. 自然的発生源と発生量

2.1. 自然的発生源

大気中で検出される NO_x の生成機構は、(1)産業活動等による人為的な発生源以外に、自然的なものとして、(2) NH_3 の大気中での酸化、(3)上層大気中の NO の下層大気への移流、(4)雷等の大気中での電氣的な過程、(5)土壤細菌の嫌氣的還元作用による NO の生成、(6)その他自然的災害（山火事、火山活動）等が考えられる。

Georgii は雨水中に含まれる窒素系無機イオンを測定し、その起源について研究するなかで、特に NO 、 NO_2 、 N_2O の自然界での生成から消滅過程について考察した¹⁰⁾。 N_2O は大気中で $0.2 \sim 0.6$ ppmの平均濃度（現在では 0.3 ppm）として検出されるが、肥料や植物のゆっくりした分解により生成され、土壌が主要な発生源であり、これに下層大気中で光化学的に生成されるものが付加されると推察した。

分解過程は大気中で次式に従うものと考えた。

NO については、次式の反応により生成するものもあるが、大気中での NO の自然的発生量は少ないと考えた。

一方、雨水中の NO_2^- を長期間分析した結果、この NO_2^- は次式によって生成するものと考えられ、これから大気中には一定量の NO_2 がいつも存在すると結論した。

また、 NO_2 濃度は汚染された地域から非汚染地域に行くに従って下がり、バックグラウンド濃度は約 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるとしている。彼は、 NO_2 の発生源は、大気中の電氣的過程や上層大気からの移流は少なく、主要には人為的活動と NH_3 の酸化によると結論し、図-1に示されるような大気中での NO_x 生成のメカニズムを示した。

* 兵庫県公害研究所、主任研究員、工博

The Environmental Science Institute of Hyogo Prefecture, Motonori Tamaki

一方, Junge は, NO_2 は人為的活動によっても生成されるが, $2 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の均一な自然的バックグラウンドがあるとしている¹¹⁾. その根拠となっている値を図-2に示す.

必ずしも正確に高度による差を表現するものではないが, Kleiner Felderg(800m), St. Moritz(1800m), Zugspitze(3000m) のデータからは, 高度差による NO_2 の濃度低下がないように見える. しかし, Georgii は同じ Zugspitze の下層大気中で, 大気の交換をよくするような乱流を起こしやすい条件で測定した際 NO_2 濃度が高かったと報告していること¹²⁾, および Altschuller はトウモロコシ, アルファルファ, キャベツを入れてあるサイロで嫌氣的条件下で NO_2 が生成すると報告していること等を引用し¹³⁾, Junge は NO_2 (または NO の酸化) は主に土壌から生成する説を有力とした.

2.2. 気体状物質の自然的発生量

Robinson と Robbins は, 人為的および自然的発生源による気体状窒素化合物の発生量を見つめるために次のように考えた¹⁴⁾. 成層圏過程が下層大気中の窒素の循環に重要な意味を持つという説はあまり真実性がない. また, 雷光による窒素の固定は長い間, 多くの研究者の課題であったが, Georgii 等によればたいして重要でないというのが一般的な結論である. したがって, NO_2 は主に細菌の嫌氣的還元作用により生成された NO に起因する. この考えをもとにして, 表1に示されるような窒素系気体状物質の発生量の見つめりを行なった. NO の発生量については, 人為的汚染源: 自然源 = 1 : 15と自然源についてはるかに大きい見

もり結果を示している. (ここで使用している tn は米トン: 907 kg).

また, 大気中の NO_2 濃度については, 彼等は市街地域の外側の NO_2 濃度は大きくばらついているが, 遠隔地でも痕跡の NO_2 が存在していることは, はっきりしているとしている. Lodge と Pate の分析によれば, Panama の乾季の NO_2 は 0.9 ppb で雨季は 3.6 ppb である¹⁵⁾. Junge は Florida の NO_2 濃度は平均 0.9 ppb で, Hawaii では平均 1.3 ppb であるとしている¹⁶⁾. また O'Connor は Ireland で北大西洋の大気中の NO_2 濃度を測定し, 4月で 0.3 ppb, 9月と10月で 0.2 ppb の平均濃度を得ている¹⁷⁾. さらに Hamilton 等が Colorado で 4.1 ppb の NO_2 , 2.7 ppb の NO を¹⁸⁾, Ripperton 等は North Carolina の Appalachian 地方で平均 4.0 ppb の NO_2 の値を報告している¹⁹⁾. これらのデータをもとにして, Robinson 等は窒素化合物の大気中での循環の推定に関して次のような平均条件を仮定した.

$$\begin{aligned} &65^\circ \text{N} \sim 65^\circ \text{S} \text{ 間の陸地} \quad \begin{cases} \text{NO} = 2 \text{ ppb} \\ \text{NO}_2 = 4 \text{ ppb} \end{cases} \\ &65^\circ \text{の北と南側の陸地, およびすべての海洋} \quad \begin{cases} \text{NO} = 0.2 \text{ ppb} \\ \text{NO}_2 = 0.5 \text{ ppb} \end{cases} \end{aligned}$$

この値をもとにして, 地球の規模で推定すると, 大気中の全 NO 量は, $4.7 \times 10^6 \text{ tn}$ ($4.2 \times 10^{12} \text{ g}$), 全 NO_2 量は $13 \times 10^6 \text{ tn}$ ($11.8 \times 10^{12} \text{ g}$) となり, 窒素をベースにすれば $\text{NO} - \text{N}$ は総量 $2.2 \times 10^6 \text{ tn}$ ($2 \times 10^{12} \text{ g}$), $\text{NO}_2 - \text{N}$ は総量 $4.0 \times 10^6 \text{ tn}$ ($3.6 \times 10^{12} \text{ g}$) となる. 表2にこれらの大気中推定濃度と窒素の総量を示す.

表1 地球全体での窒素化合物の年間発生量の推定値¹⁴⁾

化合物	発 生 源	(燃料)使用量 (トン/年)	推定発生量 (トン/年)	窒素としての発生量 (トン/年)
NO_2	石炭燃焼	3074×10^6	26.9×10^6	8.2×10^6
	石油精製	$11,317 \times 10^6 (\text{bb}\ell)$	0.7×10^6	0.2×10^6
	ガソリン燃焼	379×10^6	7.5×10^6	2.3×10^6
	他の油分燃焼	894×10^6	14.1×10^6	4.3×10^6
	天然ガス燃焼	$20.56 \times 10^{12} (\text{ft}^3)$	2.1×10^6	0.6×10^6
	その他の燃焼	1290×10^6	1.6×10^6	0.5×10^6
	(合計)		52.9×10^6	16.1×10^6
NO	燃焼		4.2×10^6	3.5×10^6
NH_3	微生物活動		501×10^6	234×10^6
NH_3	微生物活動		1160×10^6	957×10^6
N_2O	微生物活動		592×10^6	378×10^6

図-1 大気中の窒素酸化物とアンモニアの発生源と消滅過程¹⁰⁾

測定場所：1. Frankfurt am Main, (冬, 11月～3月) 2. Frankfurt am Main, (夏, 4月～10月)
 3. Kleiner Feldberg/Taunus, (11月～1月) 4. Zugspitze, (8月) 5. St. Moritz, (8月)
 6. Round Hill, 7. Florida, 8. Hawaii

棒グラフの高さはFrankfurtの冬の値を1として、相対値として表現した。
 絶対濃度は図中に数字(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)で示した。測定場所は汚染地域→非汚染地域(海域)の順に配列した。

図-2 世界各地における汚染物質濃度^{11, 12)}

表 2 窒素化合物のバックグラウンド濃度とその総量¹⁴⁾

化 合 物		濃 度 ppb $\mu\text{g}/\text{m}^3$	大気中のNと としての重量 10^6 トン
N_2O		250	1500
NO	陸地 ($65^\circ\text{N} - 65^\circ\text{S}$)	2	2.2
	他のすべての 地域	0.2	
NO_2	陸地 ($65^\circ\text{N} - 65^\circ\text{S}$)	4	4.0
	他のすべての 地域	0.5	
NH_3		6	30
NO_3^-		0.2	0.2
NH_4^+		1.0	4.1

2.3. 粒子状物質の自然的発生量

窒素を含む粒子状物質の代表的なものは、硝酸根 (NO_3^-) とアンモニウムイオン (NH_4^+) であり、人為的活動以外で生成される NO_3^- と NH_4^+ の自然的発生源の1つに土壤のまいあがりや海水の飛散によるものが考えられる。

Hoering は、雨水中の NH_4^+ と NO_3^- の同位体組成を測定した²⁰⁾。その結果、降水中の NH_4^+ および NO_3^- の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比は大気中の N_2 のそれよりも高く、これが直接 N_2 から作られるのではないことを示している。このことは、 NH_3 、 NO_3^- の土壤起源説、すなわち生物起源説に有利な証拠となる。²¹⁾

海洋から NH_3 が大気中へ拡散される可能性はほと

表 4 地球規模での粒子状物質の発生量の推定値^{23, 24)}

100万トン/年	
人為的発生 (11%)	
粒子	92
(気体→粒子) 変換 : SO_x	147
: NO_x	30
HC からの光化学的生成	27
小計	296
自然的発生 (89%)	
土壤粒子	200
(気体→粒子) 変換 : H_2S	204
: NO_x	432
: NH_3	269
テルペン類からの光化学的生成	200
火山活動	4
森林火災	3
海塩粒子	1000
小計	2312

んどないようであるが、海洋の表面に濃縮された NH_4^+ 等が泡沫となって大気に供給されることはあるらしいと^{11), 21)}、服部によってまとめられている。これに関連する土壤中等における生物による窒素代謝の諸型式を表3に示す²¹⁾。また、火山ガス中には、 N_2 のほかに NH_3 が含まれ、火山ガス凝縮水中に NO_3^- が見い出される場合もある。^{21, 22)}

これらの土壤のまいあがり、海水の飛散、または火山活動等による自然源より一次的に大気中に導入される粒子状物質以外に、大気中で、気体状物質→粒子状物質への変換 (gas-particle conversion) によって二次的に生成される粒子状物質の量もかなり見つもられている。表4に Robinson と Robbins によってまと

表 3 生物による窒素代謝の諸型式²¹⁾

反 応	反応を触媒する主な生物
呼吸型硝酸還元 (脱窒素反応) $1/3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- + \text{N}_2\text{O}$ (1) $5/12 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow 5/2 \text{CO}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- + \text{N}_2$ (2)	<i>Pseudomonas denitrificans</i> <i>Micrococcus denitrificans</i> <i>Alcaligenes faecalis</i>
$5/3 \text{S} + 2/3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow 4/3 \text{H}^+ + 5/3 \text{SO}_4^{2-} + \text{N}_2$ (3)	
同化型硝酸還元 $1/3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (4) $4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (5)	多くのカビ、細菌 光合成生物
アンモニア化 $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ (6)	
硝 化 $\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$ (7) $\text{NO}_2^- + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ (8)	<i>Nitrosomonas</i> , <i>Nitrosocystis</i> <i>Nitrobacter</i>
窒素固定 $\text{N}_2 + 3 \text{AH}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + 3 \text{A}$ (9)	
	<i>Azotobacter</i> , <i>Clostridium</i> <i>Anabaena</i> , <i>Trichodesmium</i>

表 5 地球規模での粒子状物質発生量^{25, 26)}

	粒径 < 5 μm の発生量 (10 ⁶ ton yr ⁻¹)	
	自然発生	人為的発生
一次粒子		
海塩粒子	500	
土壌粒子	100	150*
森林火災	5	60*
火山	25	—
工場・発電所・焼却場など	—	30
小合計 (100%)	630 (72%)	240 (28%)
二次粒子		
硫黄化合物	335	200
窒素化合物	60	35
炭化水素化合物	75	15
小合計 (100%)	470 (65%)	250 (35%)
合 計 (100%)	1100 (69%)	490 (31%)

* 間接的に人間活動に伴うもの

表 6 ロスアンゼルスでの粒子状物質に対する発生源別寄与^{27, 28)}

発 生 源		濃 度 (μg・m ⁻³)
自然界 よりの 発生	A 一次的	
	1. 風じん	8~20
	2. 海塩 { Na Cl	3 3
	3. 孢子, 花粉など	不 明
	B 二次的	
	1. 植物 (有機性蒸気)	3~6
人工的 発生	2. 生物学的 (NH ₃ , NO _x , S) 不明 (NH ₄ 0.7)	
	A 一次的	
	1. 自動車	15
	2. 有機溶剤	6
	3. 石 油	1.3
	4. 航空機	4
	5. 燃料の燃焼	5
	6. その他	5
	B 二次的	
	1. 活性炭化水素蒸気 (726 μg・m ⁻³)	11 (1.5% 転換として)
	2. NO ₃ ⁻	13.5
	3. SO ₄ ²⁻	14.4
	総 計 (計算値)	93~108
	総 計 (測定値)	119

図-3 都市大気中の粒子状物質の重量一粒径分布概略図(測定器, 化学組成等も同時に示す)^{28, 29)}

められた粒子状物質の地球的規模での排出量を示す。^{23, 24)}

表 5 に Peterson と Junge によってまとめられた自然源と人為源別の地球的規模での粒子状物質 (粒径, 5 μm 以下) の発生量の見つかりを示す²⁵⁾。

また, Hidy や Friedlander 等は, 都市大気中の粒子状物質に対するそれぞれの寄与の程度を示している²⁷⁾。すなわち, ロスアンゼルスでの粒子状物質の発生源と全浮遊粒子状物質への寄与を表 6 のようにまとめている。

粒子状物質については, 一般的に一次的な自然発生源によるものは粒径が大きく, 燃焼等人為的発生によるものおよび大気中で二次的に生成されたものは粒径が小さいとされている。図-3 に Hidy 等によって示された都市大気中の粒子状物質の二山型 (bi-modal) の粒径分布, 化学組成等を示す²⁹⁾。

3. 大気の浄化作用

3.1. 自然の浄化機構

大気中に排出された窒素酸化物等気体状物質は, (1) 他の気体状物質または粒子状物質と反応して新しい気体状または粒子状物質に変化する。(2) 粒子状物質として降塵により, または気体状あるいは粒子状物質として降雨により大気中から除去される。(3) 主に気体状物質のまま植物等に吸収される。(4) 気体状あるいは粒子状物質として物質表面に吸着される。(5) 上層大気への移流または上層大気中で分解される。(6) 下層大気中で N₂ 等無害物質に分解される。これらの過程のうち, (6) を除いては何らかの形で人類への影響が懸念される。

すなわち, (1) の過程として光化学反応等が考えられるが, 都市大気中においては, 光化学スモッグによる大気中での二次汚染を引きおこす。(2) は粒子状物質に

図-4 アルファルファの草冠による汚染物質の吸収速度³⁰⁾

表 7 汚染物質の植物による吸収速度と水に対する溶解度³⁰⁾

汚染物質	濃度 5 ppmでの アルファルファの 吸収速度 $\mu\text{l}/\text{min}/\text{m}^2$	溶解度 (20°C) $\text{cc gas}/\text{cc H}_2\text{O}$
CO	0	0.02
NO	3	0.05
CO ₂	10	0.88
O ₃	50	0.26
NO ₂	57	分解
Cl ₂	62	2.30
SO ₂	85	39.4
HF	113	446

による汚染または酸性雨等の被害、(3)は植物被害、(4)は土壌の酸性化と水圏の汚染、(5)は地球全体の環境の破壊につながる等であり、自然が大気浄化作用を有するといっても有限のものであることは言うまでもない。

3.2. 植物への吸収

Hill は植物の草冠 (Canopy) による種々の汚染ガスの吸収速度を実験し³⁰⁾、次のことを明らかにしている。

アルファルファの Canopy は次の順で大気中の汚染ガスを除去する。

$\text{HF} > \text{SO}_2 > \text{Cl}_2 > \text{NO}_2 > \text{O}_3 > \text{PAN} > \text{NO} > \text{CO}$

NO の吸収速度は極めて遅く、CO は彼等の実験条件下ではほとんど吸収されない。大気中で予想される濃度範囲においては、O₃ と Cl₂ 以外はガス濃度が増加するに従って、植物による吸収速度は直線的に増加する (図-4)。それに対し、O₃ と Cl₂ は直線関係からずれる

CO₂ 吸収、蒸散、光の強度も同時に示した。

*) NO₂ 濃度: 8 ppm

図-5 太陽光の下でのカラス麦の草冠による NO₂ 吸収速度の経時変化³⁰⁾

表 8 アルファルファの草冠による汚染物質ならびに CO₂ の定常状態における吸収速度と水の蒸散速度³¹⁾

物 質	交換速度/ 分/m ² 草冠
NO	1 $\mu\text{l}(\text{g})/\text{pphm}$
O ₃	10 "
NO ₂	12 "
SO ₂	17 "
HF	22 "
CO ₂	35 cc (g)/320 ppm
H ₂ O*)	13 cc (aq)

*) チャンバー内の RH: 48%

が、これは高濃度の場合、気孔の閉鎖が起こるためと思われる。植物の上の風速、Canopy の高さおよび光の強さは植物による汚染物質の除去に影響を与える。また、植物による吸収速度と汚染物質の水に対する溶解度との間に関係のあることが示された (表 7)。

図-5 に太陽光を用いたカラス麦の Canopy による NO₂ と CO₂ の吸収の時間変化を示す。NO₂ の吸収は日の出後、3 時間で急速に増加し、8 時間その吸収レベルを持続し、日没 1 時間前から減少しはじめる。光のあたらない条件下の実験では、日中の 20~35% の吸収しか起こらない。また H₂O の蒸散作用は NO₂ の吸収とはほぼ同じ挙動を示す。

結論として、Vegetation (群生して生えている植物) は多くのガス状汚染物質に対して貴重な除去能力を有することが明らかにされたとしている。

この実験で、NO₂ の吸収速度は $12 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

pphm⁻¹であることが示された。これに対し、PANは $3.7 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{pphm}^{-1}$ で、NOは $0.6 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{pphm}^{-1}$ であった。また NO₂ の吸収実験の最中にチャンパーの中で NO が形成される傾向が観察された。この NO の源については確かめることができなかったが、たぶん植物の中で NO₂ が部分的に NO に変化し、NO の低溶解性のため、大気に再供給したものと考えられた。

同様の実験を Bennett と Hill は高度にコントロールされた条件下でアルファルファの Canopy の下で生ずる Canopy での汚染物質の濃縮過程を報告している³¹⁾。その結果、HF、SO₂、NO₂ は Canopy の上の部分で効果的に除去される。また NO の植物による吸収速度は非常に遅いこと、さらに Canopy 中の NO₂ 濃度と植物の上での大気濃度の変化との間に関係のあることを示した。表 8 にアルファルファの Canopy による汚染ガスの吸収速度を示す。

このような吸収、沈着等については、Schmel によって詳しくまとめられている³²⁾。

3.3. 自然表面による吸着

Garland と Pankett は PAN と O₃ の自然の表面 (natural surface) による吸着を調べた³³⁾。特に草、土、水の表面に対する沈着を風洞で実験した。その結果、草と土は、deposition velocity (vg), 0.25 cm s^{-1} で PAN を除去するのにに対し、海水と脱イオン水の表面は PAN を感知できる量 ($vg < 0.02 \text{ cm s}^{-1}$) 除去しないことを明らかにした。したがって水の表面は PAN に対して重要な除去効果を有しないと結論している。

また、O₃ についても表 9 に示される結果を得ている。

草と土に対する vg は SO₂ や O₃ に比べて低い値であるが、PAN が下層大気中で除去される重要な過程はたぶん沈着であろうとしている。

鈴木等は O₃ と土壌との相互作用を研究し³⁴⁾、O₃ が砂等により分解されることを示した。佐々木等も同様の検討を行ない³⁵⁾、温度が高いほど、また含水率が低いほど、O₃ の減少率が高くなることを示している。

一方、安岡等は土壌による NO_x の吸収について研究し³⁶⁾、その吸収量は土壌の種類により著しく異なること、条件によっては吸収された NO_x が再度大気中に放出されることを明らかにした。また、乾燥土壌では NO としての放出が多く、含水土壌では NO₂ が放出されやすいようである。このことは、NO_x の土壌への吸着および水を介在した吸収とそれに引き続く化学反応ならびに大気—土壌の平衡関係の存在を示しているものと思われる。

Judeikis 等も NO_x の土壌等への沈着について研究し³⁷⁾、表 10 に示すように、NO については $\sim 0.1 - 0.2 \text{ cm s}^{-1}$ 、NO₂ については $\sim 0.3 - 0.8 \text{ cm s}^{-1}$ の沈着速度を算出している。

我々は図-6 に示す装置を用いて、NO_x の水表面における吸収反応について研究した³⁸⁾。その結果、吸収液中の生成物である NO₃⁻ と NO₂⁻ の生成量は時間の経過とともに直線的に増加し、NO_x 通気速度の増加によっても増加することを明らかにした。この時、通気速度の変化によって NO₃⁻ と NO₂⁻ の生成比が変化する。このことは、水表面における NO₂ と水との反応以外

表 9 自然表面に対する O₃ の沈着速度³³⁾

実験No	表面	vg (cm/s)
1	草	0.47
2	草	0.55
3	土壌	1.6
4	海水	~0.04

表 10 土壌に対する NO_x の沈着速度³⁷⁾

土 壌	沈着速度 (cm/s)	
	NO	NO ₂
パイレックス管 (ブランク)	≤ 0.003	≤ 0.003
砂質ローム	0.19	0.60
粘土 (アドオブ)	0.13	0.77
セメント	0.21	0.32

図-6 水表面におけるNO₂吸収反応の実験装置³⁸⁾

表11 光化学スモッグの反応メカニズム⁴²⁾

$\text{NO}_2\text{-NO-O}_3$ サイクル $\text{NO}_2 + h\nu \xrightarrow{1} \text{NO} + \text{O}$ $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \xrightarrow{2} \text{O}_3 + \text{M}$ $\text{O}_3 + \text{NO} \xrightarrow{3} \text{NO}_2 + \text{O}_2$ O と無機物との重要な反応 $\text{O} + \text{NO} + \text{M} \xrightarrow{4} \text{NO}_2 + \text{M}$ $\text{O} + \text{NO}_2 \xrightarrow{5} \text{NO} + \text{O}_2$ $\text{O} + \text{NO}_2 + \text{M} \xrightarrow{6} \text{NO}_3 + \text{M}$ $\text{NO}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{HNO}_3$ の化学 $\text{O}_3 + \text{NO}_2 \xrightarrow{7} \text{NO}_3 + \text{O}_2$ $\text{NO}_3 + \text{NO} \xrightarrow{8} 2\text{NO}_2$ $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \xrightarrow{9} \text{N}_2\text{O}_5$ $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{10} \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{11} 2\text{HNO}_3$ HNO_3 と無機物との反応 $\text{NO} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{12} \text{HNO}_2 + \text{NO}_2$ $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{13} \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ HNO_2 の化学 $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{14} 2\text{HNO}_2$ $2\text{HNO}_2 \xrightarrow{15} \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + h\nu \xrightarrow{16} \text{OH} + \text{NO}$ OH と無機物との重要な反応 $\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{17} \text{HNO}_3$ $\text{OH} + \text{NO} + \text{M} \xrightarrow{18} \text{HNO}_2 + \text{M}$ $\text{OH} + \text{CO} + (\text{O}_2) \xrightarrow{19} \text{CO}_2 + \text{HO}_2$ HO_2 による NO の酸化 $\text{HO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{20} \text{OH} + \text{NO}_2$	H_2O_2 の光分解 $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \xrightarrow{21} 2\text{OH}$ 有機物の酸化反応 (HC_1 : オレフィン, HC_2 : 芳香族, HC_3 : パラフィン, HC_4 : アルデヒド) $\text{HC}_1 + \text{O} \xrightarrow{22} \text{ROO} + \alpha\text{RCOO} + (1-\alpha)\text{HO}_2$ $\text{HC}_1 + \text{O}_3 \xrightarrow{23} \text{RCOO} + \text{RO} + \text{HC}_4$ $\text{HC}_1 + \text{OH} \xrightarrow{24} \text{ROO} + \text{HC}_4$ $\text{HC}_2 + \text{O} \xrightarrow{25} \text{ROO} + \text{OH}$ $\text{HC}_2 + \text{OH} \xrightarrow{26} \text{ROO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HC}_3 + \text{O} \xrightarrow{27} \text{ROO} + \text{OH}$ $\text{HC}_3 + \text{OH} \xrightarrow{28} \text{ROO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HC}_4 + h\nu \xrightarrow{29} \beta\text{ROO} + (2-\beta)\text{HO}_2$ $\text{HC}_4 + \text{OH} \xrightarrow{30} \beta\text{RCOO} + (1-\beta)\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 有機フリーラジカルと $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2$ との反応 $\text{ROO} + \text{NO} \xrightarrow{31} \text{RO} + \text{NO}_2$ $\text{RCOO} + \text{NO} + (\text{O}_2) \xrightarrow{32} \text{ROO} + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ $\text{RCOO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{33} \text{RCOONO}_2$ $\text{RO} + \text{O}_2 \xrightarrow{34} \text{HO}_2 + \text{HC}_4$ $\text{RO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{35} \text{RONO}_2$ $\text{RO} + \text{NO} \xrightarrow{36} \text{RONO}$ 他のパーオキシラジカルの反応 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \xrightarrow{37} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ $\text{HO}_2 + \text{ROO} \xrightarrow{38} \text{RO} + \text{OH} + \text{O}_2$ $2\text{ROO} \xrightarrow{39} 2\text{RO} + \text{O}_2$

に、気相において NO_2 と水蒸気が反応し、気相中に HNO_3 と NO を生成し、それが吸収液に吸収されるためと考えた。

水表面と NO_2 との反応については、England 等³⁹⁾ や Koval 等⁴⁰⁾ によっても研究されているが、今のところ NO_x の自然表面水による除去量については、ほとんど見つもられていない。

3.4. NO_x の化学反応による除去

気体状の NO_2 から粒子状の NO_3^- (気体状 HNO_3) が生成される過程としては次の反応等が考えられる。

今までのチャンバー実験の結果では、(3)の反応は起きないとされ、都市大気中において、(1)による不均一系における反応が主要であると考えられている。同様に清浄大気中においても、 O_3 との反応により NO_2 が消滅することが指摘されている⁴¹⁾。

窒素酸化物と炭化水素との反応は光化学スモッグの生成機構に関してよく研究されているが、この反応も窒素酸化物の側から見れば、一種の除去過程であるにはちがいない。表11にその1例として Hecht 等によってまとめられた光化学スモッグのメカニズムを示す⁴²⁾。

しかしながら、大気における NO_x の化学反応は、ほとんどの場合、有害な二次的汚染物質をもたらすため、厳密な意味では、大気からの除去過程とはいえない。

3.5. 降雨による除去

気体状、粒子状にかかわらず大気中汚染物質は降雨によりかなりの量除去される。これについては Georgii¹⁰⁾ や Eriksson⁴³⁾ によりデータがまとめられており、我国でもいくつかの研究がなされている⁴⁴⁾。

我々は、降雨による大気汚染物質の除去を研究するなかで⁴⁵⁾、個々の汚染物質により、除去量に大きな差のあることを示した。図-7に示すように、降雨開始とともに粒子状 NO_3^- をはじめ、大気中の粒子状物質濃度はほぼ一率に減少するのに対し、気体状物質の濃度変化は必ずしも一様ではない。これらのことを詳細に研究した結果⁴⁶⁾、図-8に示すように、粒子状物質中に含まれる(測定された)化学成分のうちで、 NO_3^- は降雨による除去効果をもっとも強く受けることを明らかにした。このことは粒子状 NO_3^- は主に粒径の大きい粒子に含まれることと、二次的粒子であるため、光化学的生成による補給が降雨時に停止することに基づくと考えた。一方、気体状物質のうち、 SO_x 濃度は降雨により、5～24%減少するのに対し、 NO_x 濃度は降雨時に増加する傾向を示し、とりわけ NO は9～31%増加した。

- : NO_3^- , ○: NH_4^+ , ⊙: SO_4^{2-} , ⊖: Na^+ , ⊕: Cl^-
○: 全粒子状物質
a) すべての値は2番目の試料の値で割った。この値は主に8時間の平均値
b) 1: 降雨前, 2: 降雨直前, 3: 降雨時
4: 降雨直後, 5: 降雨後

図-8 大気中の粒子状物質の雨による除去⁴⁶⁾

図-7 降雨時における大気中汚染物質濃度変動の一例⁴⁵⁾

ルと無関係である。

アンモニアサイクル： 土壌中のアンモニア生産が原因であり、 NH_3 の循環速度は1週間かそれ以下である。

窒素酸化物のサイクル： このサイクルはNOおよび NO_2 の生成、除去過程と NO_2 から生成される粒子状 NO_3^- への変化過程である。人為的発生量は $53 \times 10^6 \text{ tn/yr}$ と推定される。 NO_x の自然発生量は主としてNOであり、 $501 \times 10^6 \text{ tn/yr}$ と推定される。このNOは O_3 を含む酸化過程によって浄化され、NOの気体としての消滅は無視できる。この自然源より発生した NO_2 と人間活動による NO_2 は $478 \times 10^6 \text{ tn/yr}$ (NO_2)の速度で気体として消滅し、一方 $462 \times 10^6 \text{ tn/yr}$ (NO_3^-)の速度で粒子状 NO_3^- に酸化されるとしている。これらの結果を図-10に示す。

自然の浄化作用がどのような形で行なわれ、どの程度までの浄化能力を有するかの科学的裏付けのないかぎり、 NO_x の無秩序な排出は強く規制されるべきである。

5. バックグラウンド濃度

多くの研究者によって、 NO_x のバックグラウンド濃度が求められている。川村は、1968年の夏に北太平洋上の約 38°N に沿う 140°E から 178°E までの海域で大気中の NO_2 を測定した結果(図-11)^{5, 49)}、日本から離れると急激に濃度が低下し、中部北太平洋の値は約 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となっていることを示した。また川村は、Junge⁵⁰⁾、Georgii¹⁰⁾、KawamuraとSakurai⁵¹⁾等の値を引用して、大気中のバックグラウンド濃度を約 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定している⁵⁾。

山本も、1979年5月～6月、西太平洋上において、

ケミルミ法により NO_x を測定し⁵²⁾、南方洋上で数ppbの NO_x を検出している。

一方、前述のRipperton等がAppalachian地方で NO_x を測定した、より詳しい結果を表12に示す^{19, 41)}。Piedmontでの平均値は地表上30フィートで NO_2 、0.76pphm ($14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、120フィートで0.61pphm ($11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、同じ地点で前回には4フィートの高さで NO_2 、0.56pphm ($10.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、NO、0.19pphm ($2.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であった⁵³⁾。山頂での値(5120フィート、1573m)は NO_2 、0.46pphm ($6.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、NO、0.26pphm ($2.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。この結果は、下層大気中の NO_x は地表面で生成されるという事実を裏づけているとしている。

また、 NO_2 のresidence timeは他の物質に比べてかなり短く(5日)見つもられている⁵⁶⁾。

表13に世界各地で測定されたバックグラウンド地域における NO_x 濃度を示す。NOに関するデータは少ないが、 NO_2 のバックグラウンド濃度は1～0.1ppm程度と考えられる。なお、Crutzen等は NO_x の高度分布を示している⁹⁰⁾。

表14に我国の各地で測定された非汚染地域における NO_x 濃度を示す。このうち、主なデータは、我国のバックグラウンド調査として全国公害研協議会が1973年から5年間にわたって行なった結果得られたものである⁶⁴⁻⁶⁷⁾。1973年には海浜地域、1976年には離島、1977年には山岳・森林・原野で調査された。海浜地域における濃度はやや高いが、これは、この地域まですでに汚染が広がっていることを示すものと思われる。これに対し、離島や森林地域等は NO_x 濃度が低く、検出限界ギリギリの値が多い。なお、白山麓での手分析の結果ではNO: 5ppb、 NO_2 : 3ppb、芦生ではNO、 NO_2 とも1ppbという値が得られている⁶⁶⁾。

表12 ノースカロライナの清浄地域における NO_x 濃度(平均値)⁴¹⁾

捕集場所・期間	捕集方法	NO_2		NO	
		pphm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	pphm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Piedmont (1966年9月～1977年1月)					
海拔 30フィート	連続	0.76	14.3		
120フィート	連続	0.61	11.5		
(1965年11月～1966年1月)					
海拔 4フィート	2時間毎	0.56	10.6	0.19	2.34
Green Knob (1965年9月)					
海拔 5120フィート	1, 2時間毎	0.40	6.4	0.26	2.72

図-11 太平洋の 38°N 線に沿う海域(140°E ～ 178°E)における大気中の NO_2 と NH_3 濃度の日平均値^{5, 49)}

表13 世界各地の NO_x のバックグラウンド濃度

測定場所	測定者, 発表年	項目	濃度 (ppb)	文献
フロリダ	Junge (1956)	NO ₂	0.9	16
ハワイ, Maura Kea (3200m)	Junge (1956)	NO ₂	1.0 (STP)	16
ハワイ海岸	Junge (1957)	NO ₂	1.3	50
太平洋	Lodge 等 (1960)	NO ₂	(<10)	54
乗鞍岳 (2770m)	Miyake 等 (1961)	NO ₂	1.1 (日中) 1.2 (夜間)	55
北太平洋, アイルランド	O'Conner (1962)	NO ₂	0.3 (4月) 0.2 (9~10月)	17
パナマ	Lodge (1966)	NO ₂	0.9 (乾期) 3.6 (雨期)	15
ノースカロライナ (1573m)	Ripperton 等 (1967~70)	NO ₂	< 6 4.0 (STP) 2.6 (STP)	19, 41 53
コロラト Pikes Peak	Hamilton 等 (1968)	NO ₂	4.1	18
南極	Fisher 等 (1968)	NO ₂	2.7 < 0.6	57
北太平洋	川村 (1971)	NO ₂	1	5, 49
イリノイ	Breeding 等 (1973)	NO ₂	0.9 ~ (2.9)	58
ミズーリ		NO ₂	1.0 ~ 1.2	58
コロラド, Boulder	Moore (1974)	NO ₂	0.06 ~ 0.27	59
ワイオミング	Drummond 等 (1976)	NO _x	0.1 ~ 0.4	60, 61
アイルランド	Cox (1977)	NO _x	0.2 ~ 2	60, 62
オーストラリア南部	Galbally (1977)	NO _x	0.1 - 0.5	60, 63
シンガン北部	Ritter 等 (1978)	NO _x	0.3 ~ 0.5	60
コロラド, Fritz Peak	Ritter 等 (1978)	NO _x	≥ 0.2	60

また、非汚染地域に比較的近い汚染地域の同時期の NO_x 濃度は非汚染地域の10倍以上の場合が多い。大阪府の岬町の場合、都市部で NO : 29 ppb, NO₂ : 35ppb, 能勢の場合、都市部で NO : 17 ppb, NO₂ : 29 ppb, 以下同様に、静岡県・大川諸子沢, NO : 3 ~ 11 ppb, NO₂ : 2 ~ 11 ppb, 神奈川県・丹沢, NO : 23 ~ 30ppb, NO₂ : 35 ~ 44 ppb, 香川県・塩江町, NO : 11 ~ 44ppb, NO₂ : 20 ~ 38 ppb, 同・小豆島, NO : 8 ~ 38ppb, NO₂ : 17 ~ 33 ppb であった。

我国の非汚染地域は必ずしもバックグラウンド地域とは言えないものの、離島、森林地域でのデータ等から考えれば、NO_x の値は 1 ppb に近いものと思われる。

表15 に世界各地ならびに我国の非汚染地域で測定された粒子状 NO₃⁻ 濃度を示す。Reiter 等がアルプス山中で測定した2年間のデータの平均値は約 0.9 μg/m³ でかなり高い値である⁷⁷⁾。また、季節別に見た場

合、冬期に低く、春～夏期に高い値が得られている。我国の値でも 0.30 ~ 1.5 μg/m³ と Reiter 等に近い値として得られている。また、これは全粒子状物質中の 1.5 ~ 4.0 % を占めており、都市部に比べてやや低い値ではあるが、その差は必ずしも顕著ではない。都市大気中の NO_x/ 粒子状 NO₃⁻ の比は約 10 に近い値であり⁷⁹⁾、これから考えると、非汚染地域での NO_x/ 粒子状 NO₃⁻ の比はく 2 のことが多く、粒子状 NO₃⁻ が相対的に高い値となっている。このことは、この地域まで、二次的汚染物質の粒子状 NO₃⁻ が運ばれているのか、自然的発生源によるものなのかは今のところ明らかでない。

表16 に、非汚染地域で採取した雨水中の NO₃⁻ 濃度を示す。これから、これらの地域においては、1 μg/ml (ppm) 未満の値として NO₃⁻ が含まれることが多いことがわかる。前述の NO₂ ならびに粒子状 NO₃⁻ の

表14 我国の非汚染地域における NO_x 濃度の測定例

測定場所		期 間 (年, 月)	時 間 (日)	NO (ppb)		NO ₂ (ppb)		備考	文献
地 点	府 県			範 囲	平均	範 囲	平均		
清里	山梨	1971.4	1	(0 - 15)	5	2 - 12	6	山間	68
霧ヶ峰	長野	1971.9 - 10	3	1 - 7	3	1 - 7	3	"	"
"	"	1972.9 - 10	4	0 - 15		0 - 10		"	"
岬町	大阪	1972.7	15	<3 - 21	3	<3 - 35	6	海岸	69
能勢	"	1972.8	16	<3 - 21	3	<3 - 14	6	山間	"
白浜	千葉	1973.1	7	<3 - 14	3	<3 - 73	8	海岸	64
志摩	三重	"	10	<3 - 19	3	<3 - 37	8	"	"
潮岬	和歌山	"	11	2 - 5	3	2 - 20	5	"	"
綾里	岩手	1974.3	5			0.4 - 2.3	0.9	山間	70
南鳥島		1975.7~8	15	0.2 - 1	0.4	0.3 - 1.6	0.6	離島	"
佐渡島	新潟	1975.10	8	<1 - 4	1	<1 - 11	2	"	65
福江島	長崎	"	8	1 - 6	2	<1 - 12	1	"	"
老岐島	"	"	7	<5 - 9	<5	<5 - 15	<5	"	"
大川・諸子沢*1)	静岡	1975.12	20	0 - 10		0 - 21		山間	71
井川・田代	"	1976.8	15	1 - 7		1 - 6		"	"
丹沢・松田町	神奈川	1976.4 - 77.3	(1年)	1 - 37	1	1 - 59	4	"	72
丹沢・山北町	"	"	"	0 - 53	1	0 - 55	6	"	"
むつ小川原*2)	青森	1976	(66時)	(3) - (7)		(5) - (6)		海岸	73
乗鞍岳	長野	1976.11	8	0.3 - 1.6	0.6	0.4 - 3.5	0.9	山岳	70
塩江町*3)	香川	1976 - 77	16		6		5	山間	74
小豆島*3)	"	"	"		6.5		7	島	"
静原*4)	京都	1976.7 - 77.3	(6月)	(2) - (2.7)		(4.4) - (6.9)		山間	75
南甲利原	秋田	1977.9	8	<1 - 6	1	<1 - 7	1	原野	66
浅草岳山麓	新潟	1977.9 - 10	7	<1 - 2	1	1 - 6	2	森林	"
奥志賀高原	長野	1977.10	8	<1	<1	<1 - 4	1	"	"
白山麓	石川	1977.9	7	<5 - 16	<5	<5 - 11	<5	山岳	"
芦生	京都	"	7	<5 - 5	<5	<5	<5	森林	"

主にザルツマン法自動測定器による (ザルツマン係数, 0.72)

*1) 日平均, NO: 0 - 2 ppb, NO₂: 2 - 4 ppb, *2) 手分析 *3) 四季に分けて測定 *4) 夏・冬別

値および大気中からの除去率等から考えると、雨水中の NO₃⁻ は粒子状 NO₃⁻ (または HNO₃) にかんりの部分起因していると考えられる。なお、NO₂⁻ 濃度は奥志賀高原で 0.009 ~ 0.079 μg/ml⁶⁶⁾、三田・母子で 0.001 ~ 0.004 μg/ml⁸⁸⁾ の範囲で検出されている。

また、気体状 HNO₃ については、筑波山で平均 0.39 μg/m³ (0.05 ~ 1.5 μg/m³)⁸⁹⁾、小笠原・父島で 0.0098 ~ 0.052 ppb の値⁸⁷⁾ として報告されている。

6. おわりに

窒素酸化物のバックグラウンド濃度は、他の汚染物質に比べて、比較的古くから測定されてきたにもかかわらず、現在のところ、清浄地域での濃度は 1 ppb 以下であろうという以上には明らかにされていない。これは組織的にデータの集蓄が行なわれていないのと、測定方法の限界、いいかえれば低濃度域のデータの信頼性に原因している。今後、バックグラウンド調査の必要性が増すにつれ、この両者の早急な達成 (改善, 改

良) が望まれる。また、バックグラウンドデータを基にして、都市部ならびに地球的規模での汚染の評価と将来的予測を行なうためには、個々の汚染物質の量と質に関する循環過程の解明が不可欠である。

地球的規模で見た場合、産業活動等人為的原因により発生する窒素酸化物の量は、自然的発生によるものの 1/10 ~ 1/15 であると考えられるが、その人為的原因による窒素酸化物が極めて限定された地球のごく一部分の都市地域に集中して発生されるいることがまさに問題である。しかも自然の浄化能力を見た場合、すでに都市地域ではその許容量をオーバーして蓄積されているのである。さらに自然の有する浄化作用そのものも広範な地域で新たな環境破壊をもたらしているのを知る時、我々は産業活動等人為的活動のもたらした汚染の恐ろしさを改めて知らされる思いである。ここに言を強くして窒素酸化物等汚染物質の排出の規制がさげられなければならない。

最後に、本稿記載に関し、適切な助言をいただいた

表15 非汚染地域における粒子状 NO₃⁻濃度の一例

測定地点 (測定期間)	試料数	平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	全粒子状物質 に占める割合 (%)
太平洋 ⁵⁴⁾ 1958.7~8		(<0.4)	
英, Eskdalemuir ⁷⁶⁾ 1970.1~4	85	0.5	2.5
1970.4~6	40	0.7	3.2
独(GFR) アルプス山中 ⁷⁷⁾ 1971.11~73.12	202	0.92	
(冬)	49	0.55	
(春)	51	1.21	
(夏)	53	1.03	
(秋)	47	0.83	
米,コロラド, Boulder ⁵⁹⁾ 1972.3~7	6	(0.32)	
米,アリゾナ(乾燥地帯) ⁷⁸⁾ 1973.12		0.83	(2.9)
小笠原・父島 ⁶⁸⁾	8	0.12	0.3
佐渡島 ⁶⁵⁾	5	0.88	2.3
福江島 ⁶⁵⁾	3	0.90	3.6
老岐島 ⁶⁵⁾	3	0.79	2.8
南甲利原 ⁶⁶⁾	9	0.30	1.8
浅草岳山麓 ⁶⁶⁾	7	1.5	4.0
奥志賀高原 ⁶⁶⁾	7	0.31	1.4
白山麓 ⁶⁶⁾	7	0.91	3.1
京都・芦生 ⁶⁶⁾	6	0.32	1.5

表16 非汚染地域における雨水中の NO₃⁻濃度の一例

測定地点 (測定期間)	試料数	濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 範囲	平均
ソ連, 非汚染地域 ^{80, 81)}		(1.8)	0.6
英, 非汚染地域 ^{81, 82)}			0.89
米, テキサス, Austin ⁸³⁾ (1975.2)	6	0.0 - 1.8	
ソ連, 非汚染地域 ⁸⁴⁾	6	0.1 - 0.6	0.2
ノルウェー, Nordaustlandet ⁸⁵⁾ (冬, 1974 - 75)* ¹⁾			0.13
(冬 - 春 - 夏, 1974)* ¹⁾			0.05
ノルウェー, 70°N (冬, 1974 - 75)* ¹⁾			0.17
米, Adirondack 山脈 ⁸⁶⁾ (1977.3)* ¹⁾	7	1.7 - 3.5	
米, コロラド, Boulder ⁵⁹⁾		(0.8 - 4.4)	
小笠原, 父島 ⁸⁷⁾ (1976.7 - 10)	(9)	$<0.1 - 2.2$	0.65
群馬, 矢木沢 ⁸⁷⁾ (1976.7 - 10)	(27)	$<0.1 - 5.3$	0.74
三田, 母子 ⁸⁸⁾ (1976.8)	6	0.37 - 1.94	1.34
(1976.9 - 11)	8	0.06 - 1.03	0.42
南甲利原 ⁶⁶⁾	2	1.0 - 4.5	2.8
浅草岳山麓 ⁶⁶⁾	4	0.14 - 1.7	0.84
奥志賀高原 ⁶⁶⁾	3	0.4 - 2.74	(1.25)
白山麓 ⁶⁶⁾	11	0.94 - 1.09	1.00
京都・芦生 ⁶⁶⁾	5	0.2 - 2.2	0.7

*) 雪

兵庫県公害研究所, 平木隆年研究員に深く感謝します。

引用文献

- 1) 原田 朗, “大気のパックランド”, 共立出版, 東京 (1973).
- 2) 鈴木武夫編, “大気汚染の機構と解析”: 古明地哲人, パックランドデータ, p 1, 産業図書, 東京 (1980).
- 3) 大喜多敏一, 気象研究ノート, 第127号, 13 (1975).
- 4) 串崎利兵衛, 原田朗, 測候時報, **38**, 1 (1971).
- 5) 川村 清, 気象研究ノート, 第107号, 46 (1971).
- 6) 小林隆久, 測候時報, **42**, 267 (1975).
- 7) 玉置元則, 環境技術, **9**, 891 (1980): 玉置元則, 同誌, **10**, 239 (1981).
- 8) C.C.Wallen, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 31 (1975).
- 9) B.Martin, F.Sella, *ibid.*, **10**, 230 (1976).
- 10) H.W.Georgii, *J. Geophys. Res.*, **68**, 3963 (1963).
- 11) C.E.Junge, “Air Chemistry and Radioactivity,” P 85 Academic Press, New York, 1972.
- 12) H.W.Georgii, *Geofis. pura e appl.*, **47**, 155 (1960).
- 13) A.P.Altshuller, *Tellus*, **10**, 479 (1958).
- 14) E.Robinson, R.C.Robbins, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **20**, 303 (1970).
- 15) J.P.Lodge, Jr., J.B.Pate, *Science*, **153**, 408 (1966).
- 16) C.E.Junge, *Tellus*, **8**, 127 (1956).
- 17) T.C.O'Connor, Final Report, Dept. of Physics, University. Colledge, Galway, Ireland, Contract No DA-91-591-EUC-2126 (1962).
- 18) H.L.Hamilton, J.J.B.Worth, L.A.Ripperton, Research Triangle Institute, U.S.Army Research Office, Contract No DA-HC-19-67-C-0029 (May 1968).
- 19) L.A.Ripperton, J.J.B.Worth, L.Kornreich, Paper 68-122 presented to 61st Annual Meeting, Air Pollution Control Association (June 1968).
- 20) T.Hoering, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **12**, 97 (1957).
- 21) 服部明彦, 科学, **42**, 20 (1972).
- 22) S.Matsuo, *J.Earth Science*, **9**, 80 (1960).
- 23) E.Robinson, R.C.Robbins, Final Report, S.R.I.Project-SCC-8507. Stanford Research Institute, Menlo Park, California, USA (1971).
- 24) C.N.Davies, *Atmos. Environ.*, **8**, 1069 (1974).
- 25) J.T.Peterson, C.E.Junge, in “Man's Impact on the Climate,” W.H.Matthews, W.W.Kellogg, G.D.Robbins, eds, p310 MIT Press, 1971.
- 26) 磯野謙治編, “大気環境の科学 2, 大気汚染物質の動態,” 小野 晃, エアロゾル, p85, 東京大学出版会, 東京 (1979).
- 27) G.M.Hidy, S.K.Friedlander, Proc. 2nd IUAPPA Clean Air Congr., p391, Academic Press, New York, 1971.
- 28) 寺部本次, 産業公害, **12**, 968 (1976).

- 29) G.M.Hidy et al, *J. Air Poll Control Assoc.*, **25**, 1106 (1975).
- 30) A.C.Hill, *ibid.*, **21**, 341 (1971).
- 31) J.H.Bennet, A.C.Hill, *ibid.*, **23**, 203 (1973).
- 32) G.A.Schmel, *Atmos. Environ.*, **14**, 983 (1980).
- 33) J.A.Garland, S.A.Penkett, *ibid.*, **10**, 1127 (1976).
- 34) 鈴木 伸, 高木博夫, 大気汚染研究, **11**(1), 51(1976).
- 35) 佐々木一敏, 栗田秀実, 第20回大気汚染学会講演要旨集 p453 (1979).
- 36) 安岡高志, 光沢舜明, 大気汚染研究, **12**, 402 (1977).
- 37) H.S.Judeikis, A.G.Wren, *Atmos. Environ.*, **12**, 2315 (1978).
- 38) 平木隆年, 玉置元則, 梅田弘志, 渡辺 弘, 兵庫県公害研究所研究報告, **11**, 12 (1979).
- 39) C.England, W.H.Corcoran, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 373 (1974).
- 40) E.J.Koval, M.S.Peter, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 1011 (1960).
- 41) L.A.Ripperton, L.Kornreich, J.J.B.Worth, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **20**, 589 (1970).
- 42) T.A.Hecht, J.H.Seinfeld, M.C.Dodge, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 327 (1974).
- 43) E.Eriksson, *Tellus*, **4**, 215 (1952).
- 44) たとえば, 大喜多敏一, 公害と対策, **13**, 732 (1977).
- 45) 玉置元則, 平木隆年, 日化, **1980**, 1169.
- 46) 玉置元則, 平木隆年, 同誌, 投稿中.
- 47) 増田 勲, 玉置元則, 環境技術, **1**, 350 (1972).
- 48) E.Robinson, R.C.Robbins, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **20**, 233 (1970).
- 49) 川村 清, 日本気象学会秋季大会 (名古屋), (1968).
- 50) C.E.Junge, *Tellus*, **9**, 528 (1957).
- 51) K.Kawamura, S.Sakurai, *Pap. Met. Geophys.*, **17**, 200 (1966).
- 52) 山本 晋, 第20回大気汚染学会講演要旨集, p132(1979).
- 53) J.J.B.Worth, L.A.Ripperton, C.R.Berry, *J. Geophys. Res.*, **72**, 2063 (1967).
- 54) J.P.Lodge, Jr., A.J.MacDonald, E.Vihman, *Tellus*, **12**, 184 (1960).
- 55) Y.Miyake, K.Kawamura, S.Sakurai, *Papers Meteorol. Geophys.*, **12**, 310 (1961).
- 56) E.R.Robinson, R.C.Robbins, in "Air Pollution Control," Part II, W.Strauss, ed., p1, Wiley Interscience, New York, 1972.
- 57) W.H.Fisher, J.P.Lodge, Jr., A.F.Wartburg, J.B.Pate, *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 464 (1968).
- 58) R.J.Breeding, J.P.Lodge, J.B.Pater et al, *J. Geophys. Res.*, **78**, 7057 (1973).
- 59) H.E.Moore, *Tellus*, **26**, 169 (1974).
- 60) J.A.Ritter, D.A.Stedman, T.J.Kelly, in "Nitrogenous Air Pollutants: Chemical and Biological Implications," D.Grosjean ed, p325 Ann Arbor Science, 1979.
- 61) J.W.Drummond, Ph.D.Thesis, University of Wyoming (1976).
- 62) R.A.Cox, *Tellus*, **29**, 356 (1977).
- 63) I.E.Galbally, in "Air Pollution Measurement Techniques, Special Environmental Report No 10. WMO No 460 Geneva, p179 (1977).
- 64) 昭和 47 年度～51 年度, "環境における大気汚染物質の分布量に関する研究," 全国公害研協議会(1973～1976).
- 65) "環境における大気汚染物質の分布量に関する研究 (バックグラウンド調査総合解析書)," 全国公害研協議会(1977).
- 66) 福崎紀夫他, 全国公害研誌, **3**, 59 (1978).
- 67) 木藤寿正他, 大気汚染研究**11**(1) 146 (1976).
- 68) 朝来野国彦, 永田倫子, 広野富雄, 大平俊男, 東京都公害研究所年報, **4**, 35 (1973).
- 69) 大阪の大気汚染状況と気象要素 (第3報), 大阪府公害監視センター (1973).
- 70) 川村 清, 伏見克彦, 気象研究所技術報告, 第1号, 117 (1978).
- 71) 中井義夫他, 静岡県公害防止センター年報,**5**, 10(1977).
- 72) 阿相敏明他, 第18回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集, p94 (1977).
- 73) 細川可興他, 同上, p93 (1977).
- 74) 増井武彦他, 第5回環境保全・公害防止研究発表会講演集, p75 (1978).
- 75) 引地武市, 岡崎勝治, 上田順一, 第18回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集, p92 (1977).
- 76) R.E.Lee, Jr., et al, *Atmos. Environ.*, **8**, 1095 (1974).
- 77) R.Reiter et al, *ibid.*, **10**, 841 (1976).
- 78) J.L.Moyers, L.E.Ranweiler, S.B.Hopf, N.E.Korte, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 789 (1977).
- 79) 玉置元則, 新良宏一郎, 環境技術, **6**, 261 (1977).
- 80) E.S.Selezneva, V.M.Drozdona, in *Sovremennye Problemy Klimatologii, Gidrometeoizdat, Leningrad* (1966).
- 81) 日本化学会編, "窒素酸化物", p35, 丸善, 東京(1977).
- 82) C.M.Stevenson, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **94**, 56 (1968).
- 83) H.B.H.Cooper, Jr., J.A.Lopez, J.M.Demo, *Water, Air and Soil Pollution*, **7**, 351 (1976).
- 84) O.P.Petrenchek, WMO Air Pollut. Meas. Tech. Conf, Part 2, p50 (1977).
- 85) Y.T.Gjessing, *Atmos. Environ.*, **11**, 643 (1977).
- 86) P.J.Calvin, J.A.Cline, *ibid.*, **12**, 1163 (1978).
- 87) 古明地哲人, 小山功, 渡辺のぶ子, 石黒辰吉, 第20回大気汚染学会講演要旨集, p117 (1979).
- 88) 玉置元則, 平木隆年, 環境技術, **9**, 865 (1980).
- 89) T.Okita, S.Morimoto, M.Izawa, S.Konno, *Atmos. Environ.*, **10**, 1085 (1976).
- 90) P.Crutzen, D.H.Ehhalt, *Ambio*, **6**, 112 (1977).