

1.背景と目的.....	1
2.環境汚染.....	2
2.1 地球温暖化について.....	2
2.2 二酸化窒素 NO ₂	3
2.3 NO ₂ による環境汚染.....	5
2.3.1 酸性雨について.....	5
2.3.2 光化学スモッグについて.....	6
2.4 エアロゾルの概略.....	7
3 測定方法.....	8
3.1 DOAS 法.....	8
3.1.1 航空障害灯.....	9
3.1.2 スペクトルデータの取得.....	9
4. 理論.....	11
4.1 ランバート・ビアの法則.....	11
4.2 DOAS の基本式.....	11
4.3 NO ₂ の光学的厚さ τ_g の導出.....	13
5.解析手順.....	14
5.1 観測、参照スペクトル.....	14
5.2 吸収断面積.....	16
5.3 差分光学的厚さ $\Delta \tau_g$ の算出.....	17
5.4 波長分解能補償.....	19
5.5 スペクトルマッチング.....	20
5.5.1 R ₂ 値の計算方法.....	21
5.6 濃度算出.....	21
5.6.1 エアロゾルの影響.....	23
5.6.2 大気ゆらぎ.....	23
6.波長補正.....	26
6.1 補正手順.....	26
6.2 補正結果.....	29
6.3 平均個数変換.....	30
7.まとめ.....	33
8.謝辞.....	34
9.参考文献.....	35

1.背景と目的

急速に進んでいる近代化により私たちの生活は豊かなものになってきている。しかし、その結果地球に多大なダメージを与えていることも事実である。その中でも近年拡大している地球規模での環境汚染に国際的な関心が高まっている。特に、地球温暖化、酸性雨問題などは行政、研究者をはじめ民間団体、企業においても重要視されており、テレビや新聞でも大々的に取り上げられ人々の関心も高まっている。このため、環境汚染物質の発生や大気の変動を調べることは、地球環境問題を対処するにあたり大変重要なことである。

環境汚染の原因となっている気体は大気中に微量にしか存在していない。窒素酸化物である二酸化窒素はこの気体のひとつである。二酸化窒素は光化学スモッグや酸性雨の原因となっている汚染物質であり、人への影響については主に呼吸器系統の障害が知られている。二酸化窒素は自然生成によるものもあるが、発生源に集中して存在することは稀で、系全体における濃度は相対的に低い。環境に影響を与える高濃度の二酸化窒素は主に人間活動によって生成されたものであり、工場などの固定発生源や自動車などの移動発生源での高密度発生が知られている。

これまで気体の種類に応じてさまざまな手法によりポイントでの濃度測定が行われてきた。しかしそれらはいくまでもそのポイントにおける濃度しか測定しておらず、広域にわたる濃度分布の代表値として利用することは難しい。現在問題となっている環境汚染物質ではその影響が広域にわたるものが多く、その測定手法が求められている。概存の方法は観測器周辺の気体をサンプリングして測定しているため、広域にわたる濃度を行うためには同時に複数台の設置を必要とし現実的ではない。

本研究は、広域にわたって測定が可能な PDOAS 法に基づき得られたデータを使用し大気中の二酸化窒素の濃度を解析することを目的とする。2002、2003年に観測したデータを基に、Visual Basic でプログラムを作成し解析を行った。

2.環境汚染

ここでは、深刻になっている環境問題やその原因になっている気体について述べる。

2.1 地球温暖化について

環境問題の内、特に人々の関心を高めているのが地球温暖化問題である。

地球温暖化は、地球全体の年平均の気温が長期的に上昇することを差し、具体的なある地点で観測される気温が上昇するものではない。地球上のある地点である時に気温が急激に上昇する現象が観測されたとしても、それは地球温暖化とは直接の関係はない。何十年もの観測を続けて、その観測結果を統計的に処理してみてもはじめて気温の上昇傾向がわかる。地球全体の気温が上昇すると、北極などの氷が溶けて海面が上昇し島が沈む。また、台風や地震の時に洪水の危険性が増すと考えられている。気候変化により、農業生産力が低下するおそれがあり、漁業や畜産業への影響も心配される。地球温暖化の主な原因は、人間の活動により排出される二酸化炭素をはじめとする各種の温室効果ガスと呼ばれる物質が大気中に蓄積され、長期間滞留することにある。化石燃料の消費などによる二酸化炭素の排出量の増加と、森林の破壊などによる二酸化炭素の吸収源の減少とによって温室効果ガスの蓄積が進行する。

以下に地球温暖化の主な対策を示す。

①.省エネルギーを図り、二酸化炭素の発生を抑制

- ・ 生産段階での徹底した省エネルギーや消費電力の少ない製品の開発などによる二酸化炭素の排出量の抑制。
- ・ 空調システムなどの改善(工程内空調送風機インバータ化による動力低減、エア供給系統改善による圧縮機動力の低減など)や製造工程内設備の停止などの省エネルギー策
- ・ 燃料使用量の計測・数値化による石油類の全体使用量の効率化
- ・ アイドリングストップの実施
- ・ 「急」の付く運転の禁止
- ・ 車輛のエコ化・小排気量化
- ・ 効率のよい輸送システムの構築

- ・トラック輸送から、環境への負荷が小さくコストも安い鉄道輸送への切り替え。
- ・二酸化炭素の排出削減につながる熱効率の向上を進める技術の開発など。

②二酸化炭素の発生が少ない燃料への切り替え

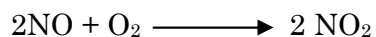
2.2 二酸化窒素 NO₂

本研究では二酸化窒素 NO₂ の濃度を解析する。ここでは、NO₂ について詳しく述べることにする。

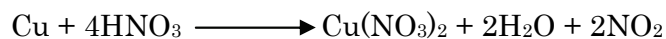
二酸化窒素は物質が高温で燃焼する際、窒素が酸化されて生成される。しかし二酸化硫黄と違い、窒素の供給源は空気中の大気構成の中で最も多く含まれている窒素である。また土壌での微生物による窒素化合物の分解によって発生するものや、山火事等の自然現象で生成される窒素酸化物も多く、自然発生した分だけでも大気中では 0.002~0.003ppm 程度の濃度になる。人為的な発生源は固定発生源として工業用・家庭用ボイラーや各種工業用炉（焼結炉、焼成炉、乾燥炉等）を設置した工場、そして家庭の厨房など広範囲に及ぶ。そしてさらに多いのが自動車、航空機、船舶等の移動発生源である。窒素を含む燃料の燃焼及び窒素化合物の製造のみでなく、空気を用いる燃焼の全てが発生源となり、数ある大気汚染物質の中でも特徴的なものである。特に高圧で燃料を燃焼させる自動車エンジン（特にディーゼルエンジン）は高濃度の排出源であり、モータリゼーションによる自動車台数の増加により二酸化硫黄に比べ二酸化窒素の総量は日本では減らない傾向にある。ただ、ディーゼル車を中心に排出濃度を低減した低公害車の開発も進んでいる。

二酸化窒素は他の大気汚染物質と同様に目、気管支、肺胸部の呼吸器系を刺激し障害を起こす。光化学オキシダントの一次生成物質とされており、夏季の昼間に窒素酸化物濃度が上昇するとオキシダント濃度の上昇が懸念される。また硫黄酸化物と同じように大気中で酸化され硝酸塩となり、降水に溶けて酸性雨の原因となるとされている。ばい煙発生施設及び自動車エンジンの燃焼効率向上（技術革新）、発生したばい煙中の窒素酸化物の除去が二酸化窒素汚染防止の課題である。大気汚染防止法により、二酸化硫黄の場合は煙突高等より排出量が規制されており、二酸化窒素の場合は施設の種類及び規模、並びに使用燃料の種類などによって濃度による排出基準が定められている。以下に NO₂ の製法、性質について示す。

二酸化窒素は一酸化窒素が酸化されて生じる。



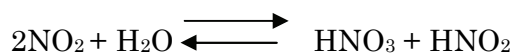
実験室では、銅に濃硝酸を加えることによってつくる。



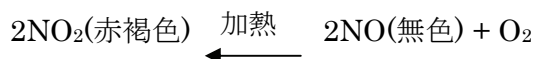
NO_2 は赤褐色、刺激臭の強い気体で有害である。自動車の排気による公害は、酸化窒素 NO_x によるものが多い。これは、エンジン中で空気が高温に熱せられるため、

$\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ により生じるもので、ハイオクタンを用いるエンジンは、エンジン内の温度も高く、それだけ酸化窒素が多くなる。これらが空気中に放出され、温度が下がると、自然に有害な NO_2 に変化する。これが公害の原因である。

NO_2 は水に溶けやすく、その水溶液が硝酸である。



NO_2 は高温で次のように分解するため、酸化作用を示す。



上の反応は可逆反応で、 NO を冷 冷却 としだいに赤褐色が濃くなり、やがて完全に NO_2 になる。

また、 NO_2 をさらに冷却すると、しだいに赤褐色がうすくなり、やがて無色の四酸化二窒素 N_2O_4 になる。 N_2O_4 を加熱していくと、これと逆の変化をする。

2.3 NO₂による環境汚染

NO₂が原因で引き起こされる環境汚染問題に酸性雨、光化学スモッグがある。

2.3.1 酸性雨について

水素イオン濃度(pH)が5.6以下の雨を酸性雨と呼ぶ。pHは酸性度を表し、値の範囲は0~14である。7が中性でそれ以下が酸性、7以上がアルカリ性であり、値が低いほど酸性度が高い。なお、pH値は、1違うごとに、酸性度は10倍違う。つまり、値がたった2少なくなるだけでも、酸性度は100倍になっているということである。酸性雨の発生の仕方は、火力発電所・石油コンビナートから排出される硫黄酸化物・窒素酸化物などが、空気中の水蒸気と反応して、硝酸や硫酸に変化して降ってくることである。日本の酸性雨の原因は、日本で発生した汚染物質だけではなく、中国で、汚染された大気が季節風に乗って、日本に流れてくることもそのひとつである。また、工場から排出される汚染物質だけが、酸性雨の原因ではなく、自動車の排気ガスも大変重要である。酸性雨の被害を一番はじめに受けるのは湖や川に住んでいる生物である。酸性雨によって湖や川が酸性化し、森にも影響を与える。酸性雨は「アシッド・ショック」と呼ばれる、ある日突然一斉に木々が枯れる現象を引き起こす。木が酸性雨を浴びると、抵抗力が弱くなり、さらに干ばつや寒波がやってくるとこの刺激で一気に木が枯れてしまう。自然物だけではなく、人工物にも被害がある。酸性雨によって国宝級の建物や彫刻が溶けていく現象が起こっている。また、人体にも髪の毛を変色させるなどの影響がある。

以下のような対策が考えられる。

- ・ 灯油や天然ガスなど硫黄分の少ない燃料の使用
- ・ 工場における脱硫装置・脱硝装置の設定と徹底した燃焼管理・発生源の監視
- ・ 自動車排出ガス抑制技術などの活用
- ・ エネルギー効率も高く無公害(水が排気ガス)な水素エネルギーや太陽電池の普及などにより、硫黄酸化物(SO_x)や窒素酸化物(NO_x)を含む排気ガスの排出を抑制する。

2.3.2 光化学スモッグについて

光化学スモッグは、工場・事業所や自動車などから大気中に排出された、窒素酸化物や炭化水素、揮発性の有機化合物などが、紫外線を受けて光化学反応を起こして二次的汚染物質生成することにより、発生する。このとき生成される物質のうち、酸化性物質のオゾン、アルデヒド、パーオキシ・アセチル・ナイトレート、過酸化物質などの総称を光学的オキシダントという。陽射しが強い、気温が高い、風が弱いなどの気象条件が重なり、この光化学オキシダントが大気中で拡散されずに滞留して濃度が高くなると、光化学スモッグが発生する。空気中の光化学オキシダントの濃度が0.12ppmに達すると、注意報が各自治体から発令される。濃度0.1ppmを超えると、粘膜に強い刺激を与えるため、目や鼻、喉が痛くなるといった症状を引き起こすことがある。晴天の暑い日が続く夏場に発生しやすいため、猛暑の夏は発生回数が多く、冷夏に少ない傾向がある。以下に発生しやすい条件を示す。

- ・ 日中の最高気温が25度以上
- ・ 午前9時以降の日照時間が2時間半以上
- ・ 無風、または弱い風
- ・ 地表と上空1000mの気温差が7度以上
- ・ 夏型の気圧配置で等圧線の間隔が広い

光化学スモッグの人への影響を以下に示す。

- ・ 目の主な症状・・・目がチカチカする、目が痛くなる、涙が出る
- ・ 呼吸器の主な症状・・・喉が痛い、咳が出る、息苦しい
- ・ その他・・・吐き気、頭痛、失神、手足のしびれなど
- ・ 喘息などのアレルギーを持っている人は、アレルギー反応が悪化する場合もある

光化学スモッグによる被害にはこれといった予防法はない。光化学スモッグ注意報の発令状況は、市役所や町村役場、最寄の地方事務環境保全課や保健所でわかる。自治体などが放送により地域の住民に知らせたり、テレホンサービスなどで知らせている場合がある。環境省では、1時間ごとに発令状況を知らせる大気汚染物質広域監視システム「そらまめ君」というサイトを立ち上げている。

2.4 エアロゾルの概略

環境に悪影響を与えるものの一つにエアロゾルがある。

大気中には、半径が数 nm から数百 μm の様々な化学成分を持つ微粒子が浮遊している。これをエアロゾルと呼び、大気の光学的特性に大きく影響を与える。エアロゾルは、その生成過程の違いから粉じん、フューム、ミスト、ばいじんなどと呼ばれ、また気象学的には、視程や色の違いなどから、霧、もや、煙霧、スモッグなどと呼ばれることもある。

エアロゾルの起源は、地表から巻き上げられる土壌粒子、海面のしぶきから発生する海塩粒子などの自然起源粒子と、人間活動によって放出される大気汚染粒子などの人為起源粒子がある。エアロゾルはその発生機構によって 1 次粒子と 2 次粒子に分類することができる。

1 次粒子(primary particle)は、発生源から直接粒子として大気中に放出されるものの総称であり、自然起源のものとしては海塩粒子・土壌粒子・火山塵、人為起源のものとしては媒塵が代表的なものである。これらの粒子の多くは、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の巨大粒子エアロゾルで、太陽の可視光を強く散乱・吸収する性質があり、光エネルギーの放射伝達過程で重要な役割を果たしている。

2 次粒子(secondary particle)は、硫黄化合物や窒素化合物のように発生時は気体状物質であったものが、大気中で光化学反応などの化学反応を経て粒子状物質に転化したものの総称である。粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のエアロゾル粒子であることが特徴であり、他の粒子との凝集過程を通して成長してきたものである。

エアロゾル粒子の性状は、粒径や化学組成、形状、光学的・電気的特性など多くの因子によって表され、きわめて複雑であり、例えば粒径についていえば、分子やイオンとほぼ等しい $0.001\mu\text{m}=1\text{nm}$ 程度から花粉のような $100\mu\text{m}$ 程度まで約 5 桁にわたる広い範囲が対象となり、また個数濃度についても、超クリーンルームの 10^{-5} 個/ cm^3 程度から発生源近傍の $10^6\sim 10^{10}$ 個/ cm^3 程度まで 15 桁にもわたる。

3 測定方法

3.1 DOAS 法

今回の研究では過去の観測データを基に濃度の解析を行うが、これを測定する方法についても述べることにする。

測定にはパルス形差分吸収分光法(PDOAS:pulsed differential optical absorption spectroscopy)を用いる。PDOAS 法は広帯域の光源と分光器を組み合わせ、長距離にわたる平均濃度の測定が可能である。

DOAS 法での濃度算出は透過率と吸収断面積から直接濃度を計算する方法(直接吸収法)ではなく、それぞれの山と谷(pp: peak-to-peak)の差(差分吸収)を比較して求める方法(差分吸収法)で行う。この方法は、バイアス成分に関係なく濃度が算出できる利点があるが、最低でも1組の山と谷が必要であり精度を出すためには30-100nmの波長が必要である。この差分吸収法では吸収断面積の変動が大きければ、特徴を捉えやすく、データの解析が容易になる。直接吸収法は光源スペクトルの測定を行わないと濃度の算出はできない。それに比べ、差分吸収法は光源スペクトルがなくとも濃度の算出が可能というメリットがある。

特徴を以下にまとめる。

- ・ 高い煙突に取り付けられている航空障害灯(白色・点滅)は、高輝度・広帯域スペクトルとして利用することができる。

高輝度

遠方から観測することが可能となり、微量気体成分を計測するのに必要な長い光学距離を確保することができる。

広帯域スペクトル

NO₂だけでなく、オゾン O₃や二酸化硫黄 SO₂などの他の気体成分も同時に計測することが可能である。

波長依存性の高いもの(分子の吸収)だけでなく、比較的低いエアロゾルの消散係数(オンゲストロームパラメータ)の導出も可能である。

- ・ 点滅しているため、発光時のスペクトルから背景光を差し引くことで容易に信号のみを取り出

すことが可能である。

- ・ 通常の DOAS 法とは違い、光源あるいはレトロリフレクターが不要。

図 3.1 にこの方法の概略図を示す。さまざまな場所に点在する点滅灯を光源として利用することで大気中の微量気体成分の測定を行うことができる。特に高所に設置されている航空障害灯はその目的から数 10km の遠方からでも確認することができるため利便性が高い。光路中で気体の吸収散乱により減衰した光は望遠鏡で集光され分光器でスペクトル情報が取得される。このスペクトルデータを使用しパソコンで解析を行う。また、今回は航空障害灯から 5.5km 離れた場所から測定を行った。

3.1.1 航空障害灯

日本では高さ 150m 以上の高層建築物(高層ビルは除く)に高光度航空障害灯を設置するように定められている。また、60m 以上 150m 未満の高層建築物には、従来の中光度赤色航空障害灯の代わりに、中光度白色航空障害灯を設置することができる。ここで、高光度は 200,000cd、中光度は 20000cd である。これらは、航空法第 51 条、航空施行規則第 127 条および 132 条の 2 の規定によるものである。

3.1.2 スペクトルデータの取得

航空障害灯を光源とし濃度を 5 分おきに算出できるようにするため、スペクトルデータは 5 分間に 500 回測定される。この 500 回のスペクトルデータは、発光時のものと非発光時のものの両方が含まれており、それらを分離する必要がある。分光器の積算時間を 300ms に設定すると、航空障害灯の発光間隔が 1.5 秒であるため、5 回に 1 回の割合で発光時のものを取得できる。非発光時の強度より 5%以上大きいときのスペクトルを発光時として区別すると、500 回のうち発光時 100 回、非発光時 400 回を PC により自動的に分離できる。非発光時の強度は背景光強度と考えられ、発光時より非発光時を引くことにより正味のスペクトルを得ることができる。このスペクトルを用いて解析を行う。

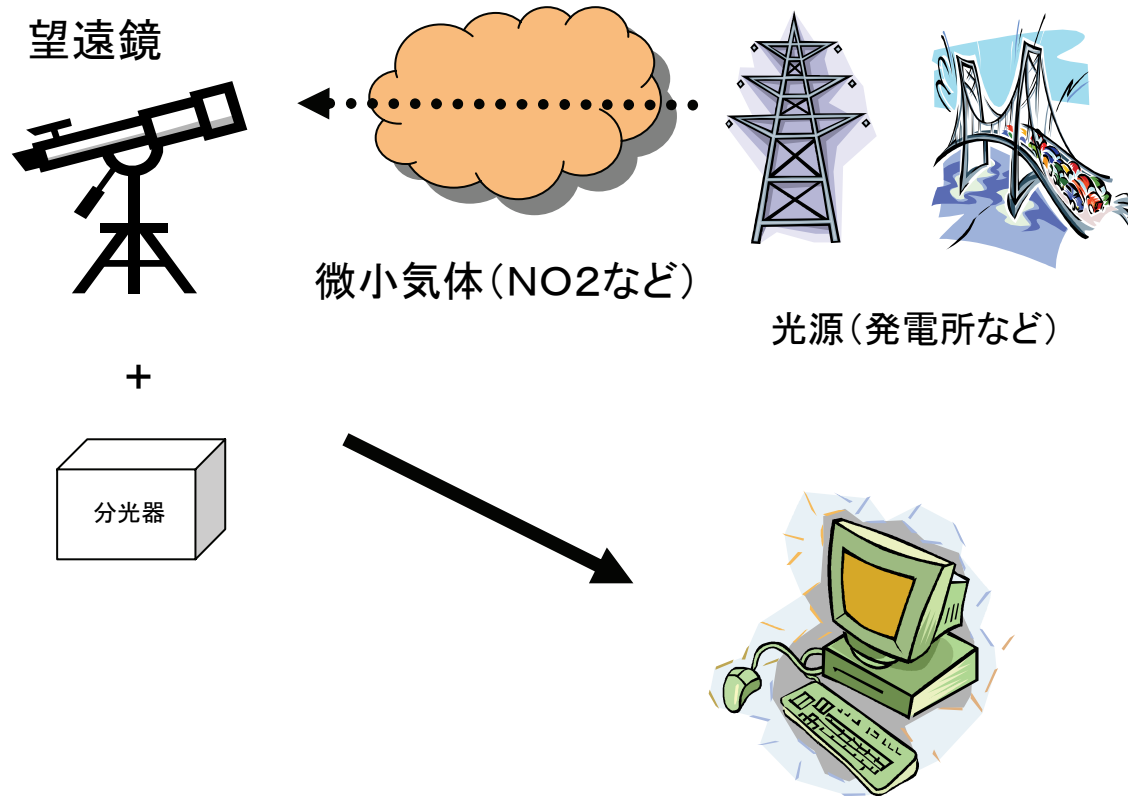


図 3.1 PDOAS 法の概略

4. 理論

4.1 ランバート・ビアの法則

光学的に計測する、最も基本的な方式が直接吸収法である。この方法では、測定対象となるものを光が透過する前後の比を透過率として測定し、その透過率から測定対象の濃度を算出する。透過率は、ランバート・ビアの法則と呼ばれる次式に従う。

$$T(\lambda) = \exp(-\alpha(\lambda)l) \quad (4.1)$$

ここで、 T は透過率、 α は単位長さあたりの吸収率、 l は光路長である。また、 αl を光学的厚さと呼ぶ。

α は圧力、気体の種類、温度などに依存し、次のようになる。

$$\begin{aligned} \alpha(\lambda) &= \sigma(\lambda) \cdot N \\ &= \sigma(\lambda) \cdot \frac{N_a P}{RT} \cdot f \end{aligned} \quad (4.2)$$

ここで、 σ 吸収断面積、 N は分子数密度、 N_a はアボガドロ数、 P は気体圧力、 R は気体状数、 T は温度、 f は遷移の基底状態における存在確率である。

4.2 DOAS の基本式

大気中で光はさまざまな成分の影響を受け、観測されるスペクトルは

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \sum_{n=1}^m T_n(\lambda) \quad (4.3)$$

と表される。ここで、 I_o は光源スペクトル、 T_n は各成分の透過率、 m は成分の数である。ここでは成分を NO_2 (以下、ガス) に限定する。観測されるスペクトル I は、吸収のある波長範囲内では次式のように示される。

$$I(\lambda) = k I_o(\lambda) T_g(\lambda) T_m(\lambda) T_a(\lambda) \quad (4.4)$$

ここで k は装置定数、 I_o は光源スペクトル、 T_g 、 T_m 、 T_a はそれぞれガス、空気分子、エアロゾル粒子の透過率である。

空気分子による光学的厚さは次式で示される。

$$\tau_m(\lambda) = 0.00535 \lambda^{-(3.916+0.074\lambda+0.05/\lambda)} \quad (4.5)$$

また、エアロゾル粒子による光学的厚さは次式で示される。

$$\tau_a(\lambda) = B \lambda^{-A} \quad (4.6)$$

ここで、 B は混濁係数(波長 $1 \mu\text{m}$ における光学的厚さ)、 A はオングストロームパラメータと呼ばれ1前後の値を取る。オングストロームパラメータとは大気中に含まれる物質の物理的性質、大きさ等の要因に対し、光学的厚さの波長依存性は特徴的な値であり、これが増加すると、大気中に小さい粒子が卓越し、減少すると、大気中に大きい粒子が卓越する。ガスによる光学的厚さは、

$$\tau_g(\lambda) = \sigma(\lambda)NI \quad (4.7)$$

となる。ここで、 σ はガスの吸収断面積、 N は分子数密度、 l は光路長である。

よって、コラム量 NI は、

$$NI = \frac{\tau_g(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad (4.8)$$

によって導出できる。

コラム量とは、底面積 1m^2 の円柱(高さはわからない)の中にある分子の数である。

4.3 NO₂の光学的厚さ τ_g の導出

NO₂の濃度を算出するにあたって、光学的厚さ τ_g の導出が必要である。観測スペクトルと参照スペクトルを使用し、光学的厚さ τ_g の導出を行う。参照スペクトルには雨の降った次の日などのような清浄大気時のデータを使用する。まず、観測スペクトルを I_1 、NO₂の透過率を T_{g1} とすると次式のようなようになる。

$$I_1(\lambda) = kI_{ref}(\lambda)T_{g1}(\lambda)T_m(\lambda)T_a(\lambda) \quad (4.9)$$

次に、参照スペクトルを I_2 、NO₂の透過率を T_{g2} とすると次式のようなようになる。

$$I_2(\lambda) = kI_{ref}(\lambda)T_{g2}(\lambda)T_m(\lambda)T_a(\lambda) \quad (4.10)$$

観測スペクトルと参照スペクトルの比をとることにより、次式を導出できる。

$$\frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} = \frac{T_{g1}(\lambda)}{T_{g2}(\lambda)} \quad (4.11)$$

ここで $T_{g2}(\lambda)$ は清浄状態であるため1とすると、

$$\frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} = T_{g1}(\lambda) \quad (4.12)$$

になる。

式(4.1)より、光学的厚さ τ_g は次式のようなになる。

$$\tau_g = -\log T_{g1}(\lambda) \quad (4.13)$$

よって、

$$\tau_g = -\log \frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} \quad (4.14)$$

となる。

5.解析手順

5.1 観測、参照スペクトル

ここでは、実際に濃度の計算を行う。観測スペクトル(2002-2-22 14:00-14:05)のデータ、参照スペクトル(2002-2-07 12:00-12:05)のデータを使用する。図 5.1 に観測スペクトル、図 5.2 に参照スペクトルを示す。

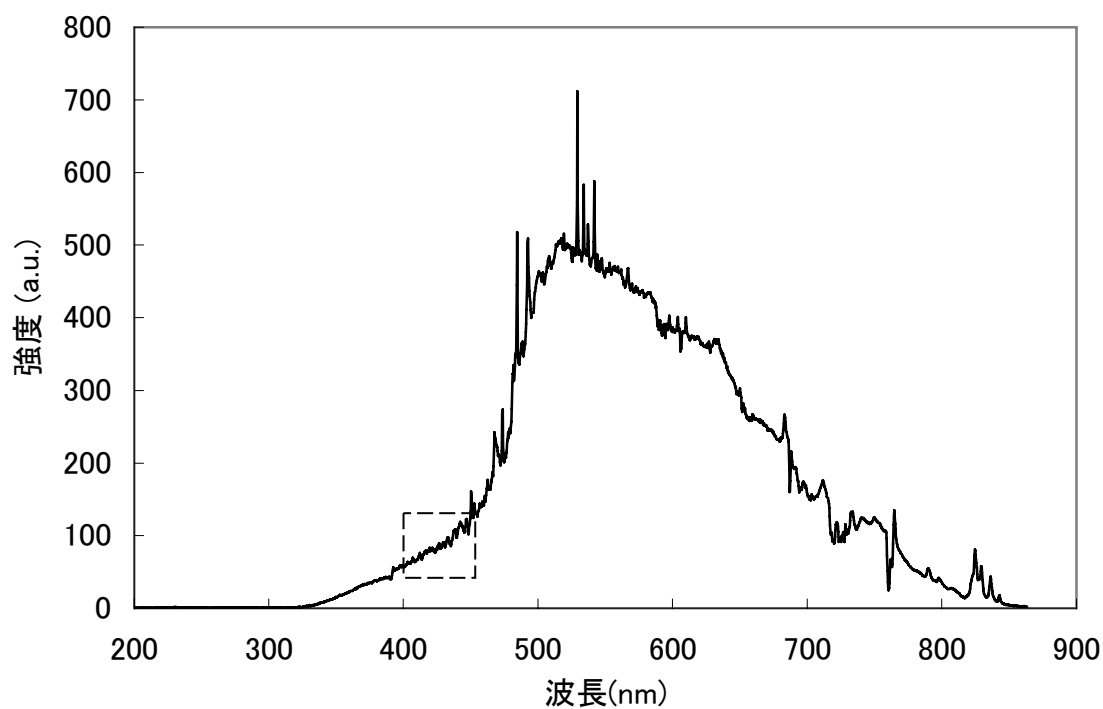


図 5.1 観測スペクトル(2002-2-22 14:00-14:05)

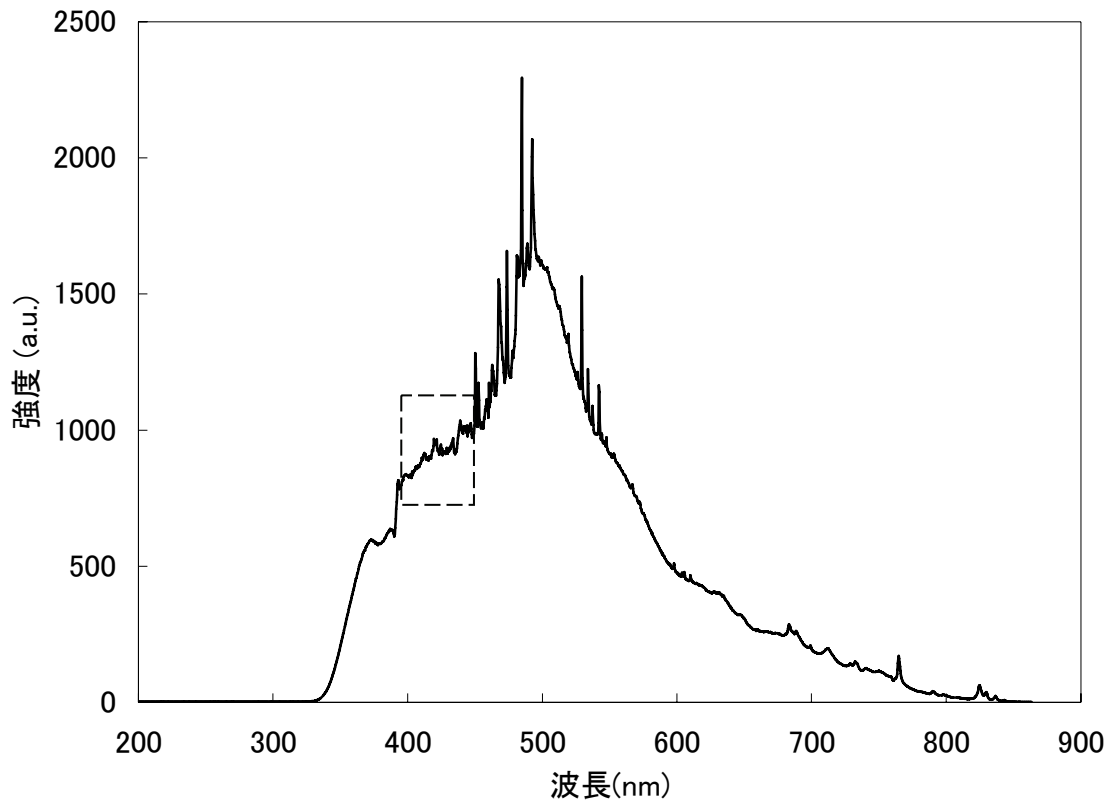


図 5.2 参照スペクトル(2002-2-07 12:00-12:05)

また、今回の波長範囲は 400nm-450nm とし、400nm-450nm の波長範囲の観測スペクトル、参照スペクトルを図 5.3 に示す。観測スペクトルと参照スペクトルを比較してみると、スペクトルの形が酷似していることがわかる。しかし、参照スペクトルのほうが観測スペクトルよりも光の強度が大きい。観測スペクトルはさまざまな気体の影響を受けているので参照スペクトルに比べて強度が低くなる。

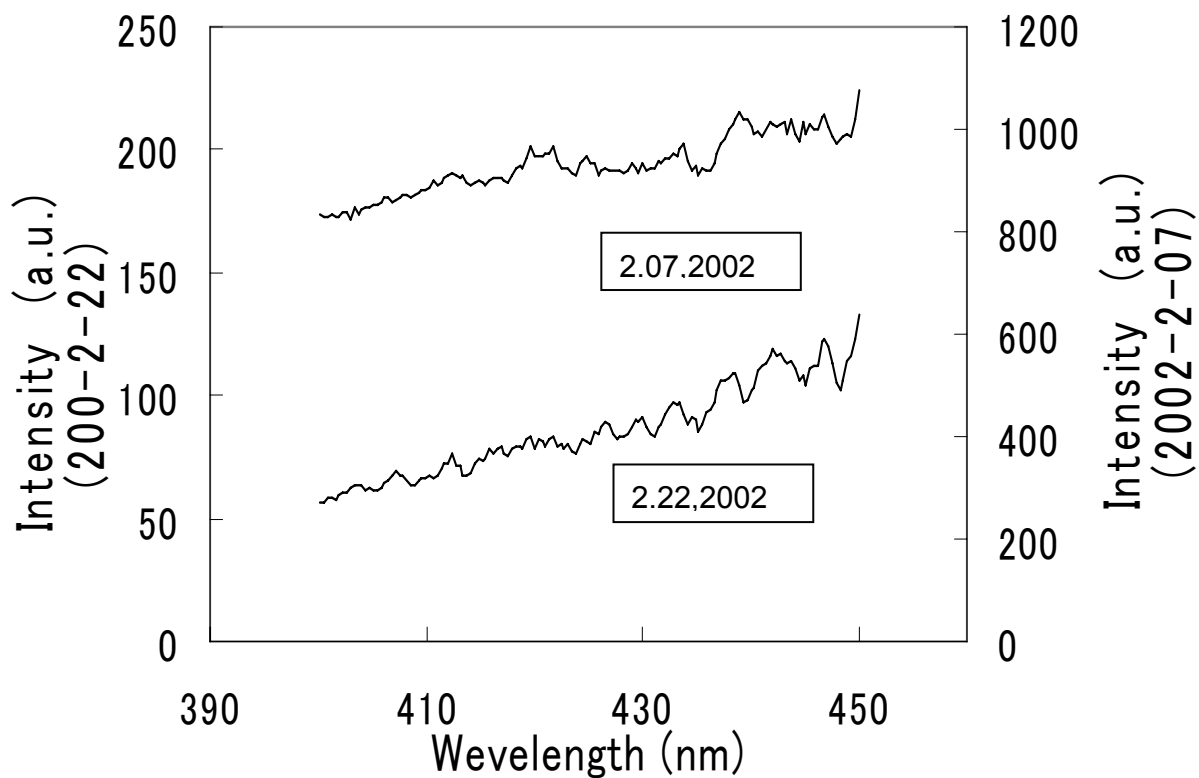


図 5.3 観測スペクトルと参照スペクトル(400nm-450nm)

5.2 吸収断面積

吸収断面積 σ のデータを図 5.4 に示す。吸収断面積とは、分子一個あたりが光を吸収する度合いを断面積という概念で表したものである。このデータは真空中に NO_2 を入れ実験したもので、吸収断面積が大きくなると式(4.1)より透過率が小さくなる。 NO_2 の吸収断面積では 400nm-450nm の範囲で大きく値が変動している。

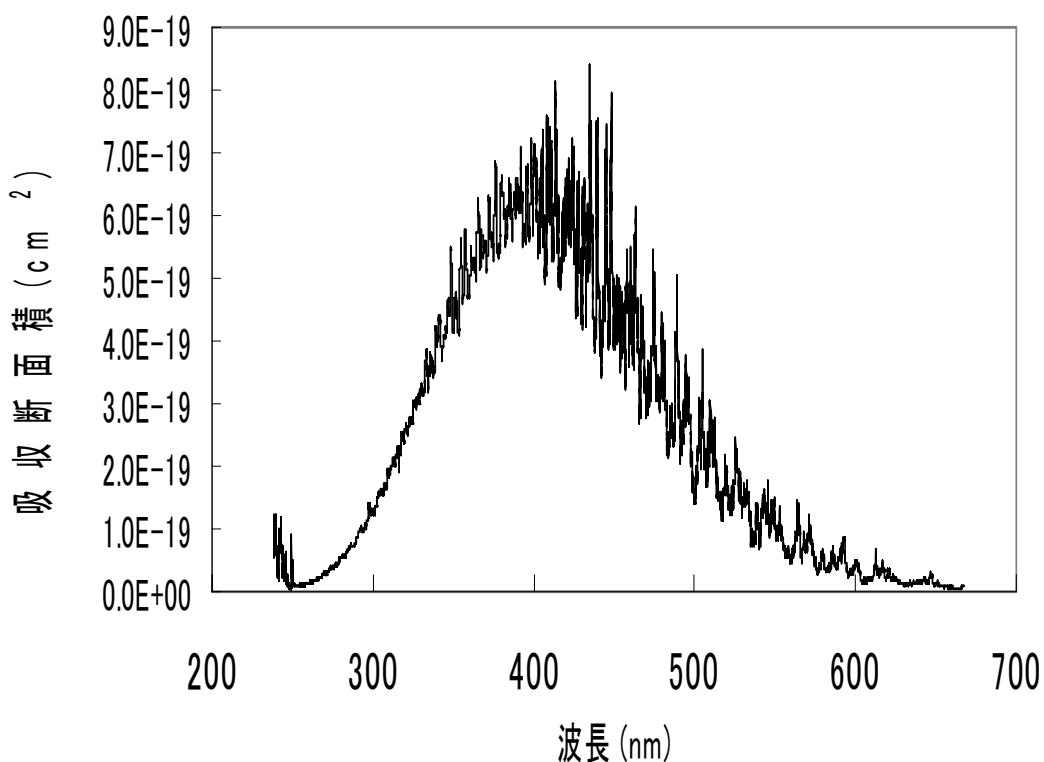


図 5.4 吸収断面積データ

5.3 差分光学的厚さ $\Delta \tau_g$ の算出

観測スペクトル I_1 と参照スペクトル I_2 を式(4.13)に代入し τ_g を求める。求めた τ_g のスペクトルを図 5.5 に示す。図からわかるように傾きがマイナスになっている。

求めた τ_g を最小二乗法で近似し直線を算出し、 τ_g よりこの直線を取り除き、 $\Delta \tau_g$ を算出する。

この求めた $\Delta \tau_g$ のスペクトルを図 5.6 の上段に示す。バイアス成分が取り除かれたスペクトルとなっている。同様に 400nm-450nm の吸収断面積スペクトルでもバイアス成分を取り除いた $\Delta \sigma$ を算出する。求めた $\Delta \sigma$ のスペクトルを図 5.6 の下段に示す。

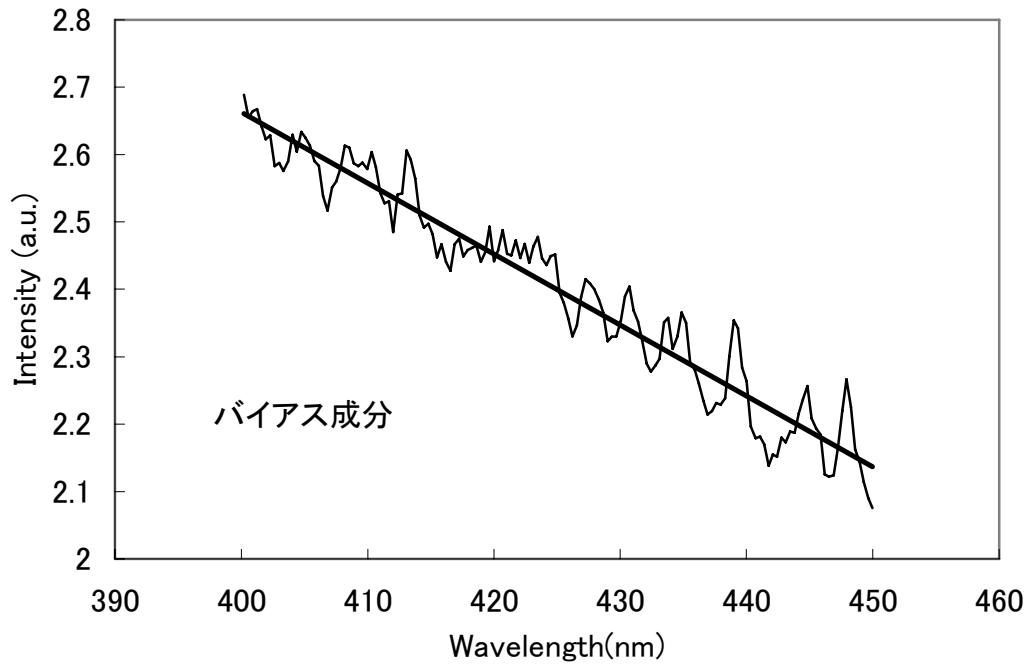
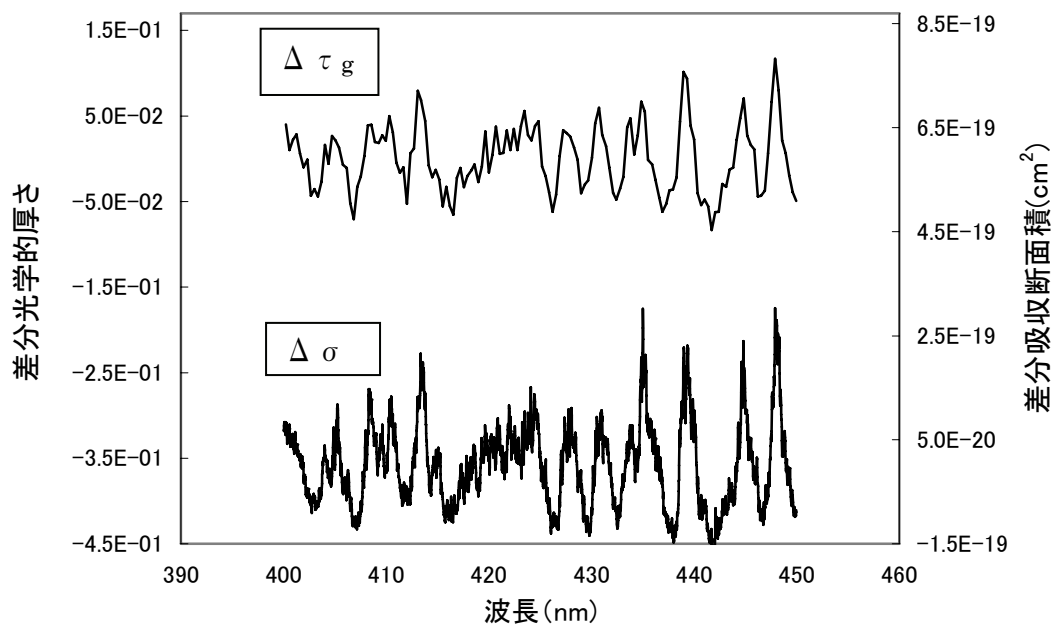


図 5.5 τ_g スペクトル



5.6 $\Delta \tau_g - \Delta \sigma$ スペクトル

図

5.4 波長分解能補償

濃度は差分光学的厚さ $\Delta \tau_g$ と差分吸収断面積 $\Delta \sigma$ をスペクトルマッチングすることにより算出する。しかし、図 5.6 からわかるように各波長における値の数が $\Delta \tau_g$ と $\Delta \sigma$ では異なり、濃度の算出は困難である。このため波長分解能の補償をする(値の個数を合わせる)必要がある。ここでは、 $\Delta \tau_g$ のほうが $\Delta \sigma$ よりも値の数が少ないことから $\Delta \tau_g$ の分解能に合わせる。図 5.7 は各波長での分解能補償の概略図を示す。

以下に波長分解能補正の手順を示す。

1. 平均区間内にある $\Delta \sigma$ を平均する。平均区間は前後の点(70、72)から中心点(71)までの領域の中心とする。また、波長位置は $\Delta \tau_g$ と同等とす

例. 図 5.7 での平均区間 x は $(71+70)/2 < x < (71+72)/2$

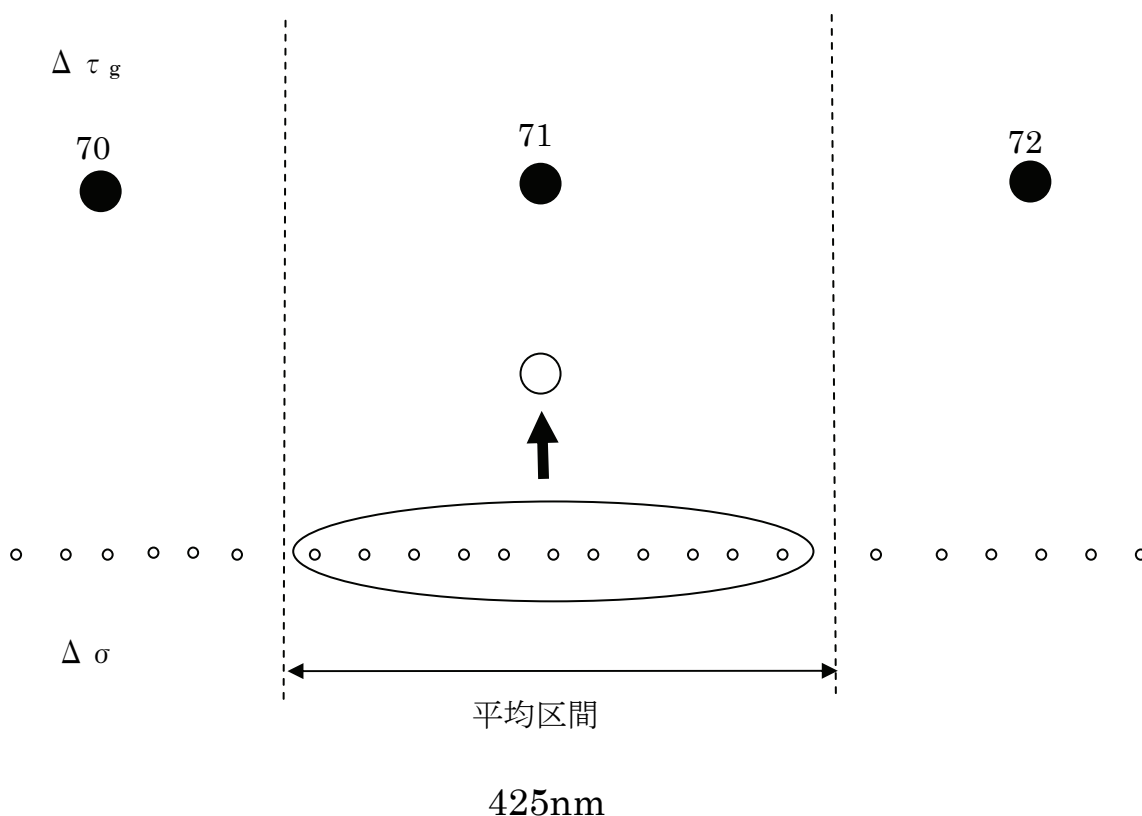


図 5.7 各波長での分解能補償 1

2. 各波長で同様な処理を行い波長の分解能を補償する。

波長の分解能補償を行った結果を図 5.8 に示す。図 5.6 と比較し、 $\Delta \sigma$ の点の数が減少していることがわかる。

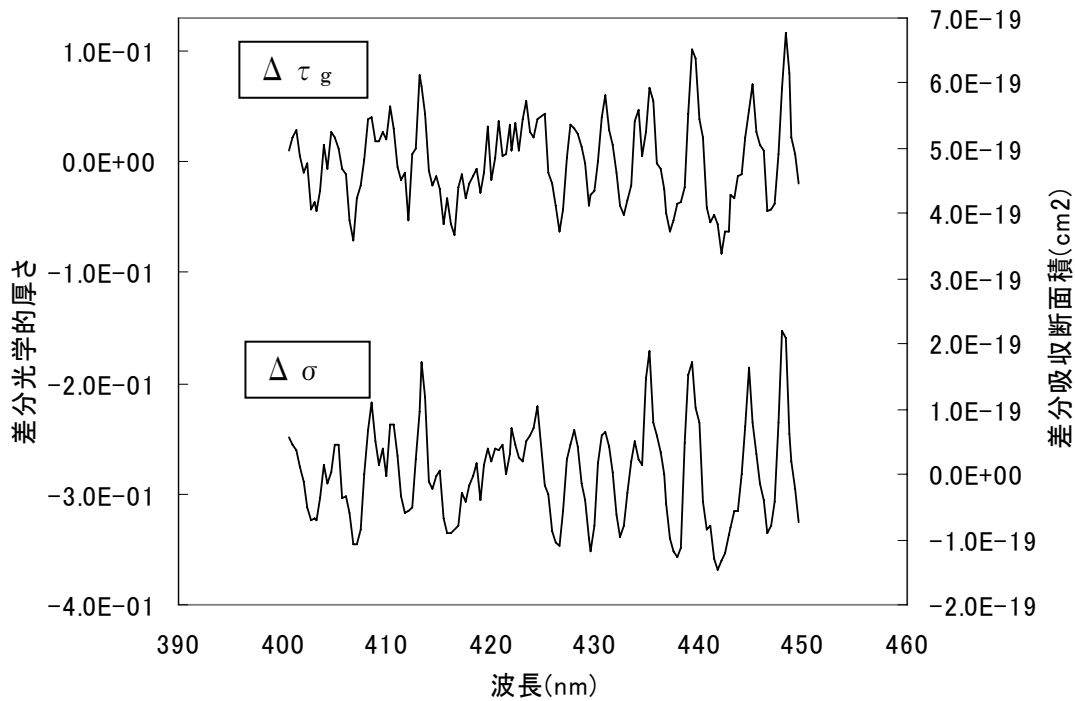


図 5.8 $\Delta \tau_g$ - $\Delta \sigma$ スペクトル(分解能補償後)

5.5 スペクトルマッチング

差分光学的厚さ $\Delta \tau_g$ と差分吸収断面積 $\Delta \sigma$ をスペクトルマッチングする。スペクトルマッチングのグラフを図 5.9 に示す。このグラフは縦軸に差分光学的厚さ $\Delta \tau_g$ を取り、横軸に差分吸収断面積 $\Delta \sigma$ を取ったものである。このように縦軸、横軸を取ると値の点がグラフのようにばらついてプロットされる。この点を最小二乗法で近似し直線を算出する。コラム量は式(4.8)によって表すことができるのでこの直線の傾きがコラム量となる。また、求めた直線から相関を表す R^2 値を求める。

その結果、算出されたコラム量は $4.44 * 10^{21} \text{m}^{-2}$ 、 R^2 値は 0.73 となった。

5.5.1 R₂ 値の計算方法

R₂ 値は相関を表す値であり 1 に近いほど相関がよい。以下に計算方法を示す。

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST}$$

ただし、

$$SSE = \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad SST = (\sum Y_i^2) - \frac{(\sum Y_i)^2}{n}$$

である。ここで、 Y_i は縦軸の値、 \hat{Y}_i は近似曲線での縦軸の値、 n は点の個数を表している。

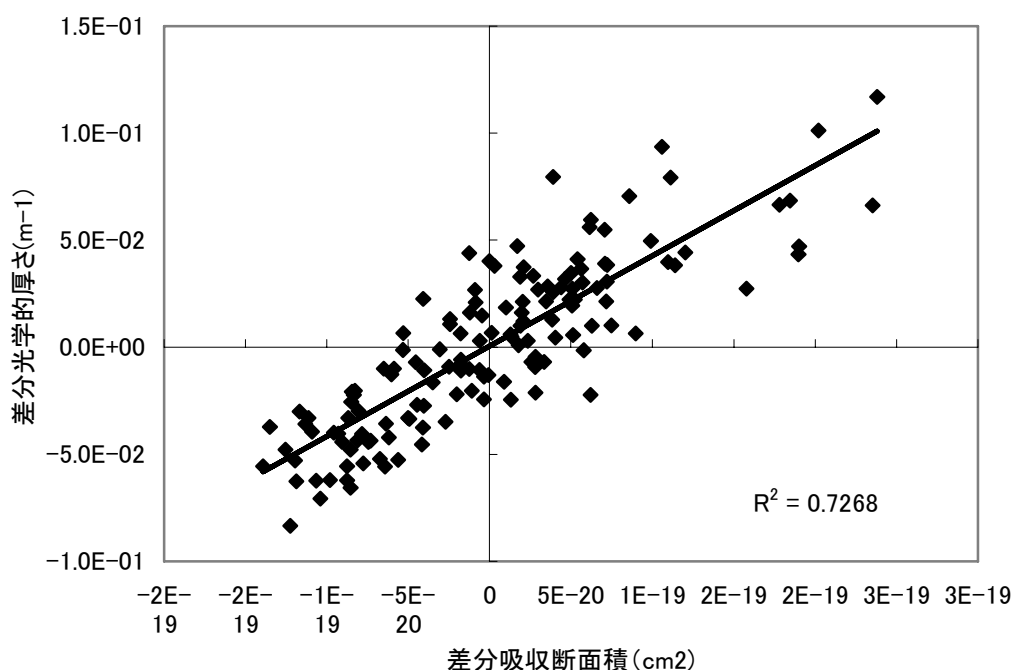


図 5.9 スペクトルマッチング

5.6 濃度算出

濃度(体積濃度)とは、標準状態において、占める気体の割合である。標準状態では 273K、1 気圧の 1 モルの気体は、22.4 リットルの体積中にアボガドロ数に等しい数の気体分子を含む。図 5.10 に濃度算出の説明を示す。

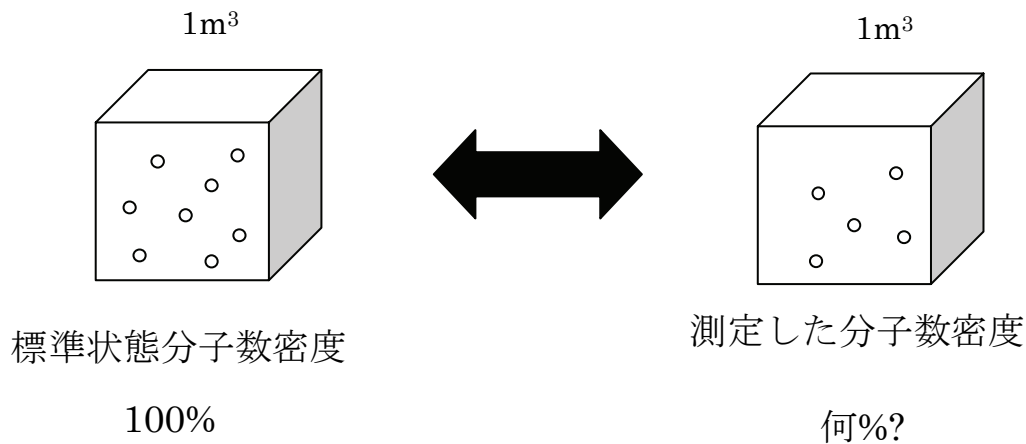


図 5.10 濃度算出の説明

$1\text{mol}=22.4\text{l}$ 、アボガドロ数は 6.0225×10^{23} で、アボガドロ数はある物質 1 mol の中に含まれている構成要素の総数である。 $1\text{m}^3=1000\text{l}$ であるので、分子数密度は、

$$\frac{6.0225 \times 10^{23} \times 1000}{22.4} = 0.2689 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$$

である。

算出した NO_2 の分子数密度は、観測距離 5.5km 、コラム量は NI で表されるため、

$$\text{分子数密度} = \frac{\text{コラム量}}{\text{観測距離}} = \frac{4.44 \times 10^{21}}{5500}$$

で求まる。

濃度は次のように求まる。

$$\frac{\frac{4.44 \times 10^{21}}{5500}}{0.2689 \times 10^{26}} = 30.021 \times 10^{-9}$$

濃度は 30.021ppb である。ppb は part per billion の略で、10 億分の 1 を示す単位である。

図 5.11 に一日の濃度変化のグラフを示す。上段が地上測定局の NO_2 濃度変化の様子で、下段は 2002 年 2 月 22 日の NO_2 濃度変化の様子である。地上測定値は 1 時間おきに濃度を測定したものである。また、測定値は 5 分おきに濃度を算出したものなので細かい濃度変化を見ることができた。2 つのデータを比較すると全体的な傾向がよく再現されている。しかし、値は地上測定局のデータのほうが高くなっている。 NO_2 は地上付近に集中して存在するため濃度は濃い可能性がある。地上測定局の測定器は高度が低いところにあるため、地上測定局のデータの濃度のほうが高くなると考えられる。地上測定局はポイントで測定を行ったものであり、濃度の絶対値を

そのまま比較することは難しく、その意味合いが異なる。しかし、測定信号を事前処理(エアロゾルの影響や大気ゆらぎなどへの考慮)することなく濃度を算出したにもかかわらず、このように濃度変動の傾向がよく捕らえられているため、さらに改善される可能性が高い。今回のデータはスペクトルマッチングに対し波長の補正を行っていない。しかし、一般的にスペクトルデータでは波長のずれを全く無くすことは困難であり、波長補正によって精度を向上させられる可能性がある。図 5.12 に特に濃度変化が見られる日を示す。いずれの結果も全体的な傾向がよく合っている。また、濃度の値は地上測定局のデータのほうが高くなっている。

5.6.1 エアロゾルの影響

本研究では観測スペクトルと参照スペクトル(清浄大気時)を比較することによって光学的厚さ τ_g を求め濃度を算出している。式(4.14)ではエアロゾルの透過率は観測スペクトル、参照スペクトルで同じであると仮定し計算を行った。しかし、異なった日ではエアロゾルの影響が必ずしも同じである可能性は低い。ここでは、エアロゾルの影響を無視して計算を行ったが、エアロゾルについて考慮することは大変重要なことである。

5.6.2 大気ゆらぎ

大気中を伝播する光は大気中の物質(分子やエアロゾル)で吸収・散乱し減衰する。そのほかに蜃気楼や陽炎に代表される大気ゆらぎと呼ばれる影響を大きく受ける。大気ゆらぎは大気中に屈折率の異なる空気塊が点在することにより光路が乱れることにより生じる。今回は大気ゆらぎを無視して計算を行ったが、大気ゆらぎについて考慮することは大変重要なことである。

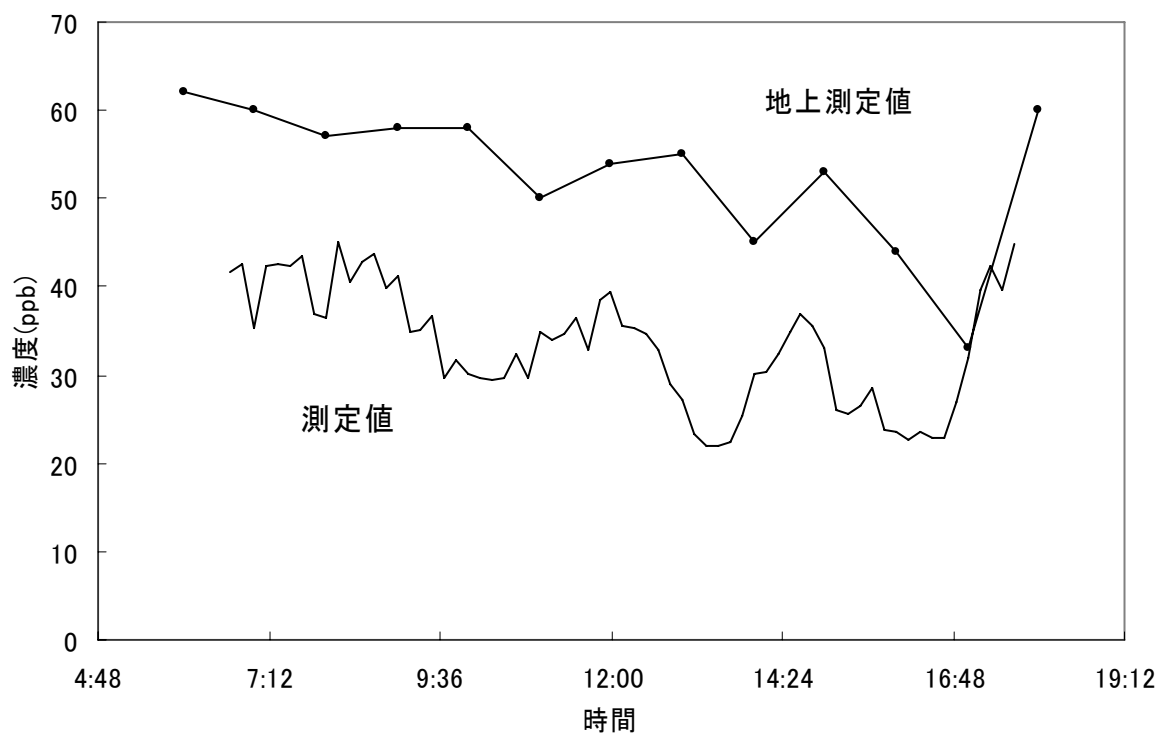


図 5.11 一日の濃度変化(2002-2-22)

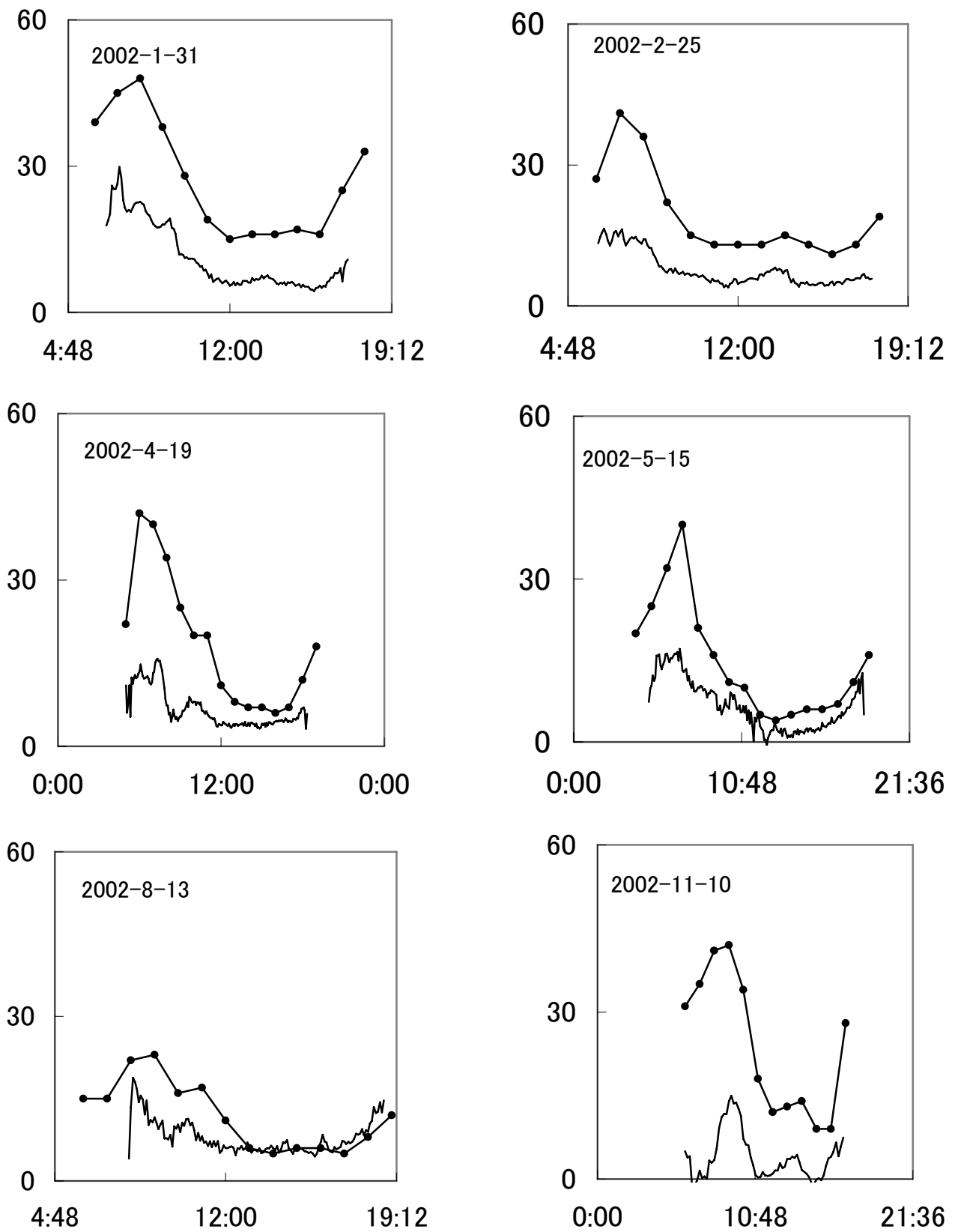


図 5.12 NO₂濃度の日変化(2002)

6. 波長補正

6.1 補正手順

参照スペクトルと観測スペクトルは同じ測定器で測定しているため、それぞれの測定時の条件に大幅(10℃以上の温度差など)な違いがない場合はそれらのスペクトルの波長はほぼ等しいと考えてよい。本研究の測定ではすべて室内で行われており温度差による波長変化は少ない。しかし、吸収断面積データ σ と観測(参照)スペクトルでは異なった測定器を使用しているため波長範囲がずれている可能性があり、その補正が必要である。以下に本研究で行った補正手順を示す。

1. 中心の波長はずれていないと仮定し中心(例では 71)での濃度を算出する。濃度は式(4.8)より求めることができる。 $\Delta \sigma$ は中心の波長に存在する数個を平均する。本研究では 400nm-450nm で解析を行っているので中心波長は 425nm である。図 6.1 にその概略を示す。

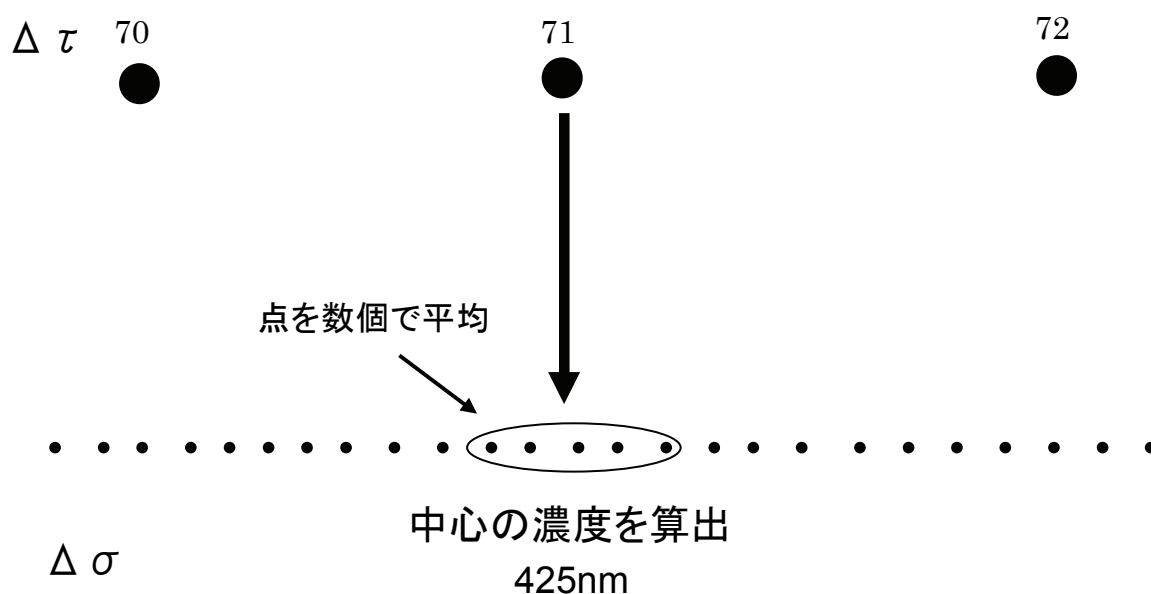


図 6.1 波長補正過程 1

2. $\Delta \tau_g$ 中心点の左側の $\Delta \tau_g$ 点 (例では 70)がある波長で濃度を算出する。まず、図 6.2 のように $\Delta \sigma$ を数個平均し濃度を算出する。次に、図 6.3 のように 1 点、点をずらして $\Delta \sigma$ を平均し濃度を算出する。このように点を 1 点ずつずらして $\Delta \sigma$ を平均し濃度を算出する。このような処理を行っていくと濃度を複数算出することができる。1. で求めた中心の濃度にもっとも近い値を選択し、その濃度を選択した波長の濃度とする。点を移動させる区間は濃度算

出に選んだ $\Delta \tau_g$ 点の次の点(例では 69)での波長から前に濃度を求めた $\Delta \sigma$ の次の点の波長までとする

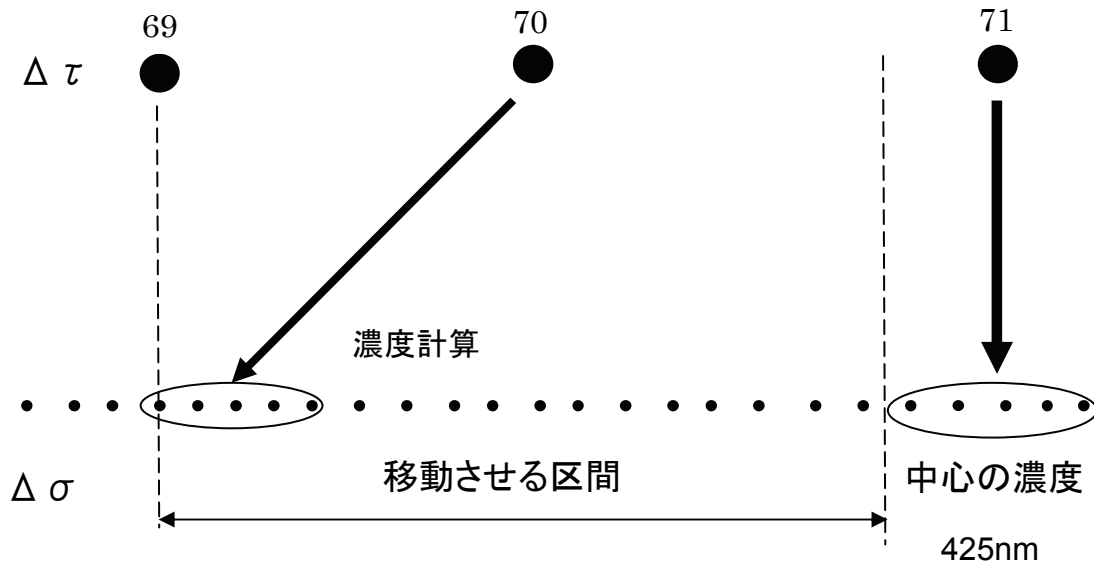


図 6.2 波長補正過程 2

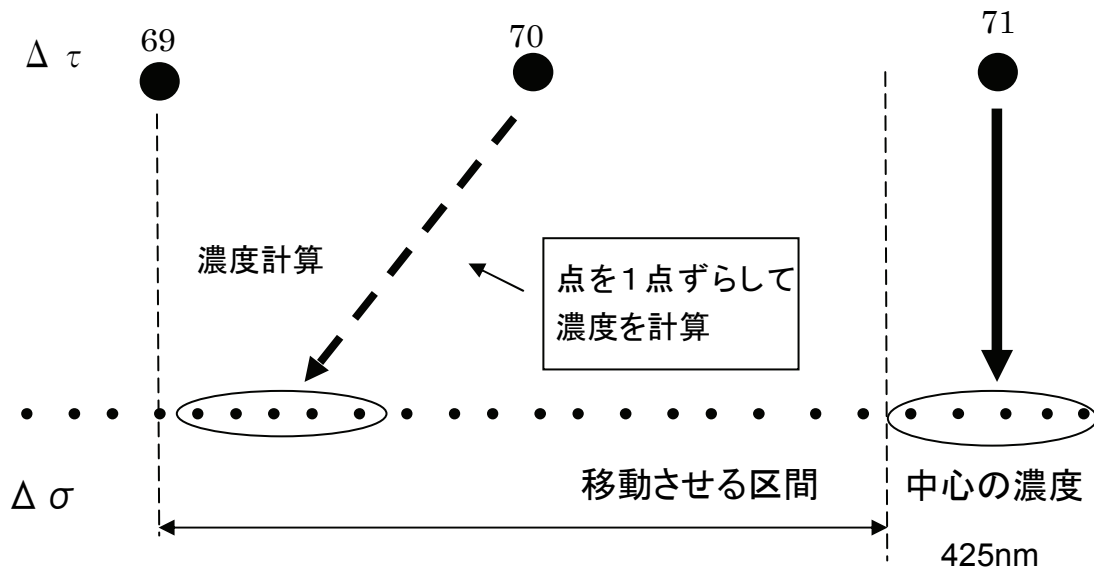


図 6.3 波長補正過程 3

3. 2と同様な処理を次の波長での $\Delta \tau_g$ 点(図 6.3 の 69 から始まり 68、67 と順々に)で行う。
4. 中心(425nm)以上の波長でも 2 と同様な処理を行う。このような処理を行うことによって、補正されたスペクトルマッチングのグラフを求めることができ、コラム量、 R^2 値を算出することができる。
5. 中心で平均する $\Delta \sigma$ も移動させる。点を左に一点ずらした $\Delta \sigma$ で平均し濃度を算出する。こ

の図の概略を図 6.4 に示す。そして 1~2 の処理を行う。次に中心から右に一点ずらした $\Delta \sigma$ で平均、濃度を算出する。この図の概略を図 6.5 に示す。そして 1~2 の処理を行う。このように点を交互に一点ずつずらして行く。移動範囲は、中心での $\Delta \tau_g$ 点(70)の前後の $\Delta \tau_g$ 点(69、71)の波長までとする。

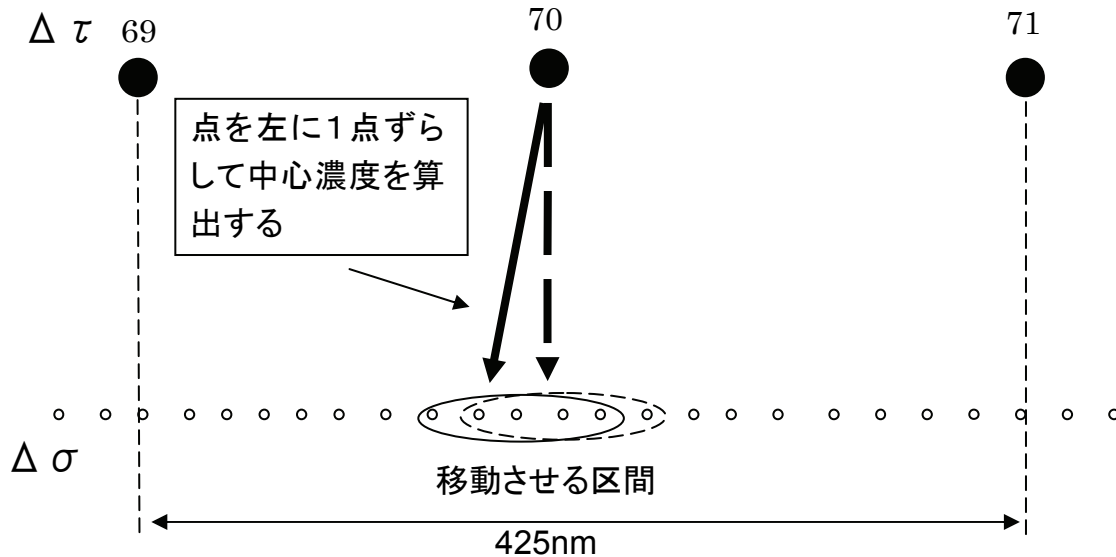


図 6.4 波長補正過程 4

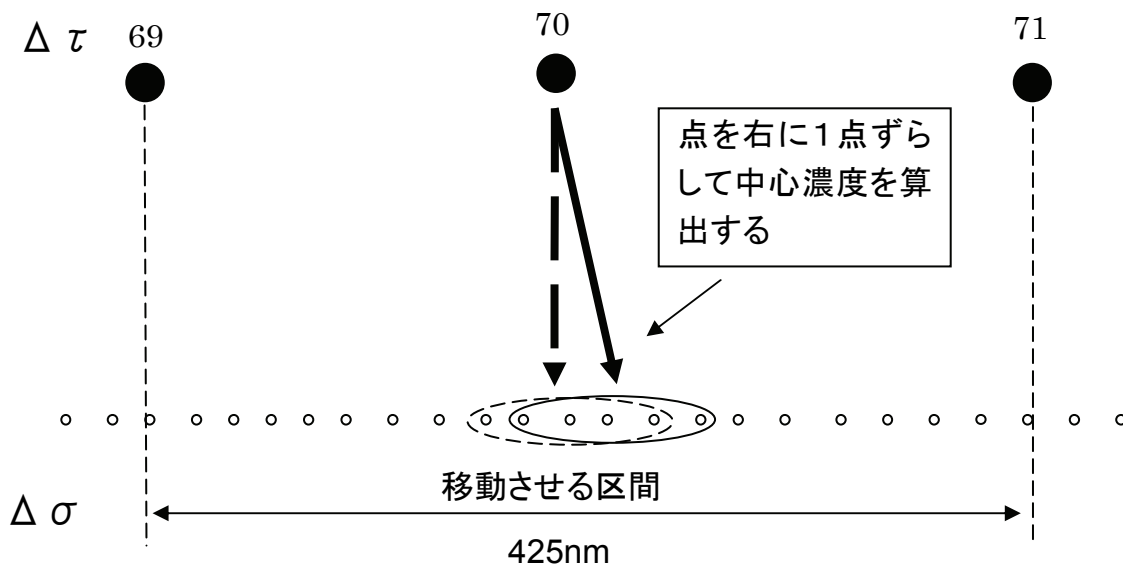


図 6.5 波長補正過程 5

6. 5 の処理を行うと複数の補正されたスペクトルマッチングのグラフを求めることができ、コラム量、 R^2 値を算出することができる。これよりすべての R^2 値を比較し、もっとも相関が

よい補正されたスペクトルマッチングのグラフ、コラム量、 R^2 値を選択して、補正が完了したとする。図 6.6 にこの概略図を示す。

複数のグラフが出る

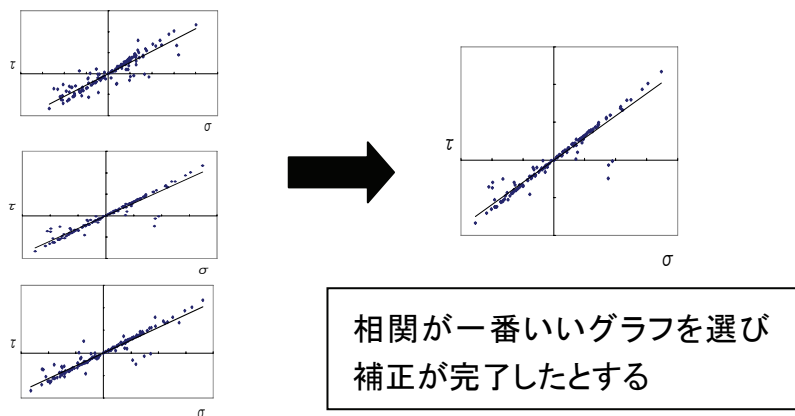


図 6.6 波長補正過程 6

6.2 補正結果

$\Delta \sigma$ の平均個数を 10 個に設定し、波長補正を行った結果を図 6.7 の下段に示す。図 6.7 の上段は補正前のグラフである。

補正前の R^2 値は 0.73 であり、補正後の R^2 値は 0.9 であった。この二つのデータを比較すると補正後のほうが相関を示す R^2 値がよくなっている。また図 6.7 からわかるように補正後の点が補正前より直線に集中している。また、補正前の濃度は 30ppb であったことに対し、補正後は 33.69ppb であり、補正後のほうが濃度が高くなっている。中心の波長はずれていないと過程して補正を行い中心の濃度に各波長の濃度を合わせた。この中心の濃度(基準とする)が高かったため、全体の濃度が高くなり、濃度が補正前よりも上昇したと考えられる。また、今回は中心の濃度に合わせる方法しか行わなかったが、中心ではない他の波長での濃度に合わせて濃度、相関を出し考察することも重要である。

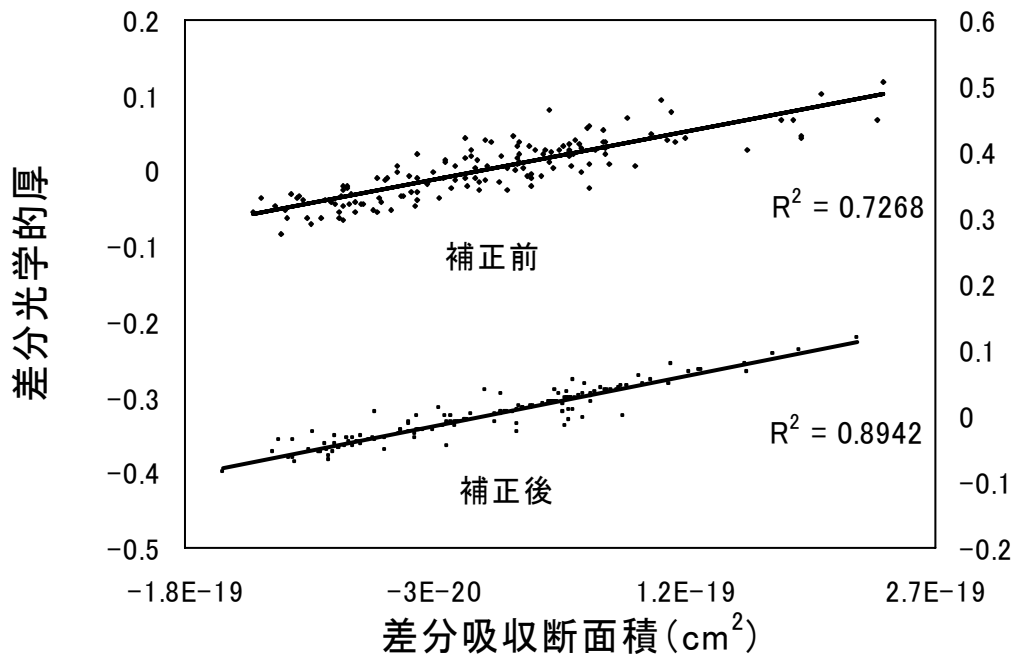


図 6.7 波長補正

6.3 平均個数変換

$\Delta \sigma$ の平均個数を変えることによって、補正の相関が変わってくる。図 6.8 に $\Delta \sigma$ の平均個数を 5 にした場合の相関の様子を示す。平均個数を 10 にした場合と比較する。平均個数を 10 にした場合の R^2 値は 0.9 であり、平均個数を 5 にした場合の R^2 値は 0.93 であった。微少ではあるが相関が向上していることがわかる。図 6.9 に $\Delta \sigma$ の平均個数を 2 にした場合の相関の様子を示す。 R^2 値は 0.9335 であった。

平均個数 5、10 よりも平均個数 2 のほうが微少ではあるが相関が向上していることがわかる。

この結果から平均個数を少なくすると相関が向上することがわかる。

図 6.8 に、補正後の一日の濃度変化を示す。補正前と比べ、変化の傾向は似ているが補正後のほうが濃度変化にばらつきが見られる。

図 6.9 には、補正後の一日の濃度と R_2 値の変化を示す。この図から濃度と R_2 値の間には関連性がないことがわかる。

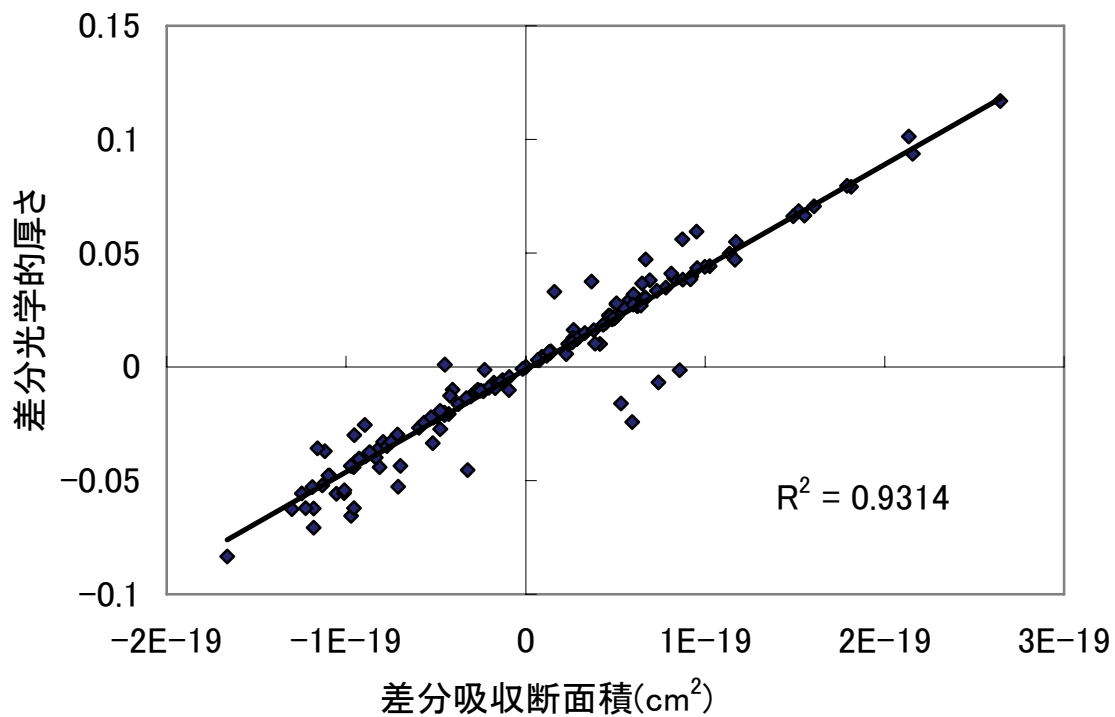


図 6.8 平均個数 5 個のグラフ

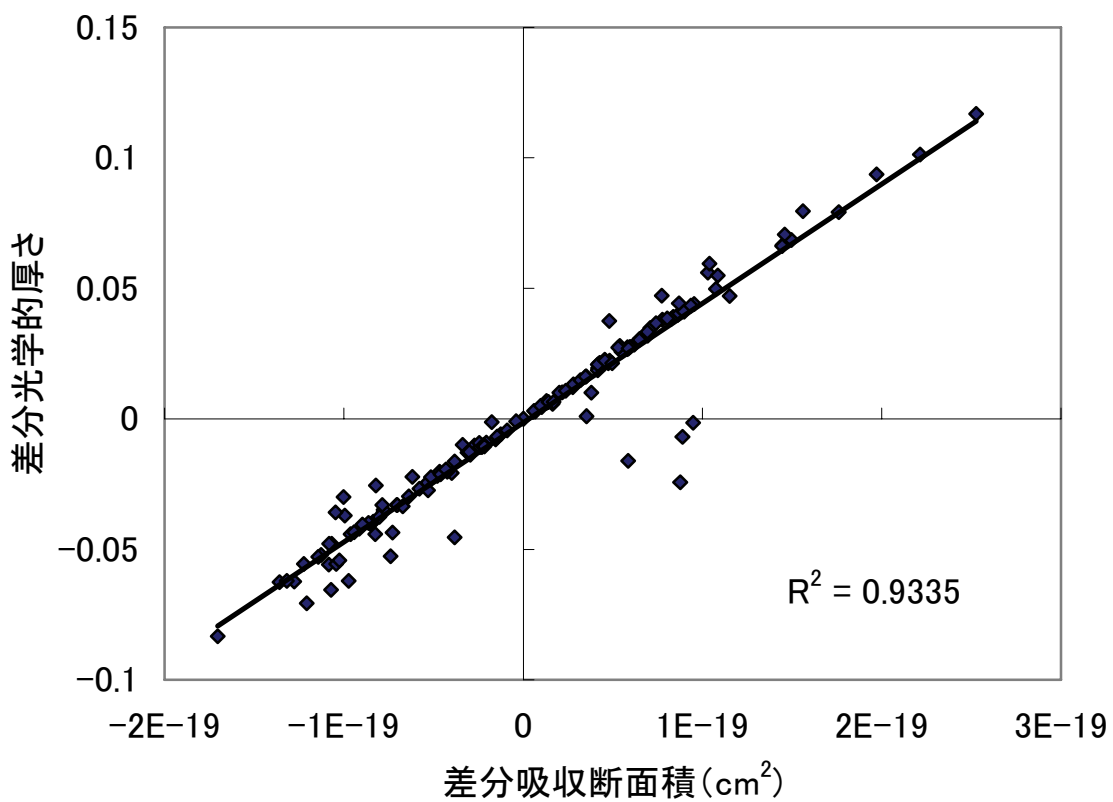


図 6.9 平均個数 2 個のグラフ

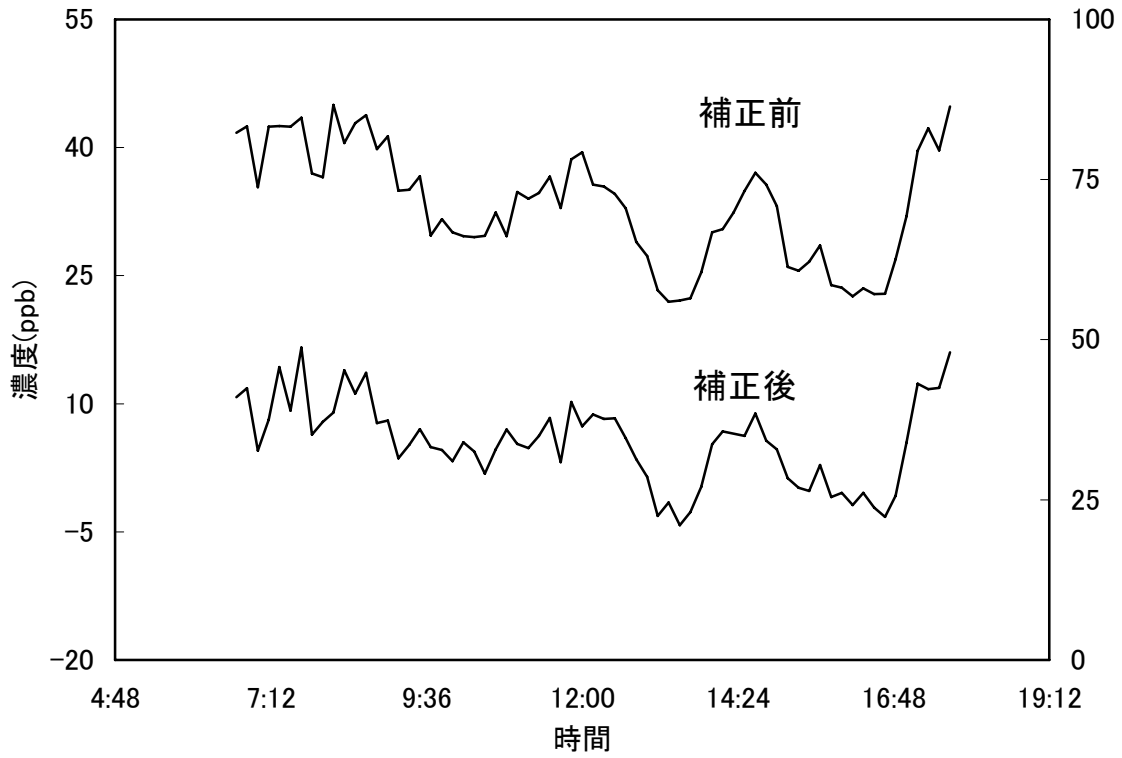


図 6.10 一日の濃度変化 補正前-補正後

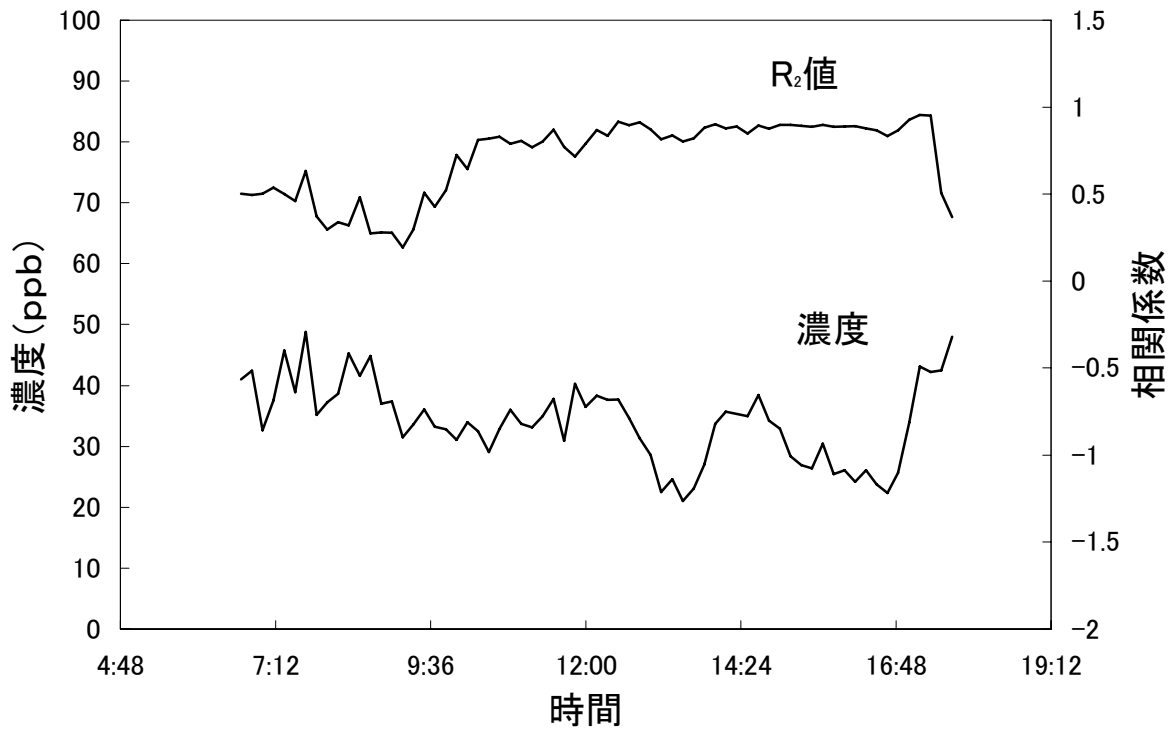


図 6.11 補正後の一日の濃度と R² 値の変化

7.まとめ

本研究では国内において、様々な高所に取り付けられている航空障害灯を利用した DOAS 法により二酸化窒素の濃度解析を行った。過去のデータを用い解析プログラムを作成することによって、ある時間の濃度を算出することができ、またこれを応用することによって一日の濃度変化のデータを取ることができた。広域において濃度を解析する方法は本研究で行った DOAS 法しかなく、比較する対象がないためこの方法で解析されたデータの正確さを計ることは難しい。しかし、地上測定局の濃度変化の値と観測での濃度変化の値を比較し、その傾向がよく一致していたことより、この研究による濃度解析の信頼性は高いと考えられる。

今回は観測スペクトル、参照スペクトルと吸収断面積を測った測定器が異なるものを使用しているため波長の補正を行い、相関を向上させることができた。補正前のデータに比較的相関がよいものを用いて波長補正を行った結果、相関を向上させることができた。しかし、補正前のデータに相関が悪いものを用いると、逆に相関が悪くなってしまう。この原因を検証することや、どのデータにも対応できる補正の方法を考案することが重要だと考えられる。また、補正前と補正後では補正後のほうが濃度が高くなる。この原因についても検証する必要がある。

8.謝辞

本研究を通してご指導を頂きました、富山商船高等専門学校電子制御工学科講師、由井四海教官に心から感謝申し上げます。

9.参考文献

- [1] Yotsumi Yoshii, et al, Long-path measurement of atmospheric NO₂ with an obstruction flashlight and a charge-coupled-device spectrometer, Applied Optics, Vol.42, pp4362-4368 2003
- [2] Si Fuqi, et al, Measurement of regional distribution of atmospheric NO₂ and aerosol particles with flashlight long-path optical monitoring, Atmospheric Environment, vol39, pp 4959-4968 2005
- [3] 由井四海、光学的手法による大気微量気体成分測定法の高感度化の研究、千葉大学学位申請論文、2004
- [4] A.C Vandaele, C.Hermans, P.C.Simon, M.Carleer, R.Colin, S.Fally, and M.F.Merienne. Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42000cm⁻¹ to 10000cm⁻¹(238-1000nm) at 220 K and 294 K. J.quant.Spec. &Radi. Trans. 、 Vol.59, pp. 171-184, 1998
- [5] 小林 修平、共振器による光路長増大と波長変調法を利用した微量アセチレンの検出、千葉大学卒業論文、2002
- [6] 深川 俊介、千葉地域のオンゲストロームパラメータの長期観測、千葉大学卒業論文、2001

