

1.	はじめに	1
2.	測定対象	2
2.1	二酸化窒素	2
2.2	エアロゾル	2
3.	測定方法	4
3.1.	概要	4
3.2.	差分吸収分光法	5
3.3.	分光器	5
3.4.	望遠鏡	7
3.5.	光源	7
4.	発光スペクトルの取得	10
4.1.	観測スペクトル	10
4.2.	外部トリガーによらないスペクトル取得	10
4.3.	外部トリガーによるスペクトル取得	11
4.4.	LabVIEW によるプログラミング	14
4.5.	観測地域・定点観測地点	17
4.6.	東京大気観測キャンペーン 2008	17
5.	濃度の算出	19
5.1.	ランバート・ビアの法則	19
5.2.	基本式	19
5.3.	NO ₂ 濃度の算出	21
5.4.	エアロゾルの透過率の算出	24
6.	測定結果(本校展望室)	25
6.1.	NO ₂ 濃度測定結果	25
6.2.	エアロゾル光学的厚さ測定結果	26
7.	測定結果 (東京都市大気観測キャンペーン)	28
7.1.	NO ₂ 濃度測定結果	28
7.2.	光源の計時変化	31
7.3.	消散係数と SPM 値	32
7.4.	PDOAS と CRDS の比較	33
図 35	PDOAS と CRDS の消散係数	33
8.	まとめ・考察	34
9.	参考文献	35
	付録	36

1. はじめに

近年、地球温暖化や中国大陸からの越境汚染、都市大気環境の変化など、大気環境の悪化による、健康や植生への影響が懸念されている。その中でも自動車の排ガスや工場の排煙に含まれる窒素酸化物は、酸性雨や光化学スモッグの原因物質として知られている。光化学スモッグは健康への影響はもちろん、光化学スモッグの原因であるオゾンが地球温暖化に強い影響があると考えられている。また、大気中に浮遊するエアロゾルも温暖化や寒冷化に影響があると考えられている。しかし、それらのメカニズムは依然として完全に解明されていないのが現状である。そのため、大気成分の多面的な観測がそれらのメカニズムを解明する上で重要となる。

2009年1月、宇宙から地球上の温室効果ガス濃度分布の計測ができるGOSAT(いぶき)が打ち上げられ、その成果に期待が高まっている。これらのリモートセンシング衛星による測定の補正に必要なデータや、人工衛星からの測定が難しい対流圏の測定は定点による観測に頼っている。しかし、定点観測では、その地域を代表する観測値とするには、大気動態のスケールを考えると、適当とは言えず、長距離にわたる微量気体成分の濃度測定手法が必要とされている

本研究では、長距離の微量気体成分の平均濃度を計測することができる差分吸収分光法(DOAS)を応用し、長距離のNO₂濃度とエアロゾルの同時測定を目的とする。

2. 測定対象

2.1 二酸化窒素

NO₂ は工場や自動車のエンジンにおける燃焼過程、硝酸等の物質の製造過程などでの副生成物として発生する。この燃焼では窒素酸化物の大部分が一酸化窒素として発生するが、大気中での光反応などにより酸化され、NO₂が生成する。その他、生物活動に由来する自然発生があり、地球規模で考えるとこれが発生源の大部分となっている。都市地域の固定発生源や移動発生源などによる高密度の発生が知られており、これが大気汚染の原因のひとつとなっている。人の健康影響については、主に呼吸器系統への影響が知られている。大気汚染防止法によって NO₂は環境基準が定められており、「1日平均値が 40-60ppb の範囲内またはそれ以下であること、またゾーン内にある地域については原則として現状程度の水準を維持しまたはこれを大きく上回らないこと」としている。この環境基準の達成率は、一般環境大気測定局では、ほぼ達成されている。自動車排出ガス測定局では、自動車 NO_x・PM 法で規制が強化されているが、達成率 8割弱と厳しい状態が続いている。また、NO₂は、光化学オキシダントの原因物質でもあり、NO₂が太陽の紫外線を受けて、光化学反応を起こすことによって、オゾンなどの二次汚染物質を生成する。オゾンは、人体への影響だけでなく、CO₂よりも強力な温室効果をもたらすと言われている。

2.2 エアロゾル

エアロゾルは大気中に浮遊している微粒子である。エアロゾル粒子の粒径は、数 nm のオーダーから 100 μ m 程度まで広がっており、その分布は対数正規分布となることが多い。火山、砂塵嵐、森林・草地火災、植物の生命活動、海面からのしぶきなどの自然現象により生じるものもあるが、化石燃料の燃焼や、森林面積を大きく変えるような人間の活動は、より多くのエアロゾル粒子を生成する。地球全体で平均すると、大気中に存在するエアロゾル粒子の約 10%が人間の活動によって生成されたものである。エアロゾル自体が光を反射し、地表に届く太陽光を減少させる、直接効果により、地球寒冷化に影響を与えている。一方で、太陽光を吸収するため、上空の大気層が加熱され雲の発生を抑制する。結果として地表に届く太陽光を増やす、温暖化の効果もあると言われている。また、エアロゾルが雲の形成に必要な凝結核となり、太陽光を遮る日傘効果などの間接的な影響もあると言われているが、その実体は正確には解明されていない。気候変動に関する政府間パネル (IPCC)の第 4 次報告書によれば、エアロゾルは温暖化、寒冷化の双方に影響を及ぼしてい

るが、全体としては、寒冷化の影響が強いとされ、20世紀の全球平均気温の変動はエアロゾルの寒冷化の効果を考慮しなければ再現できない。また、主にエアロゾルの不確定性により、今後の地球の平均気温の予測に3°Cから7°Cもの大きな幅があることが報告されている。

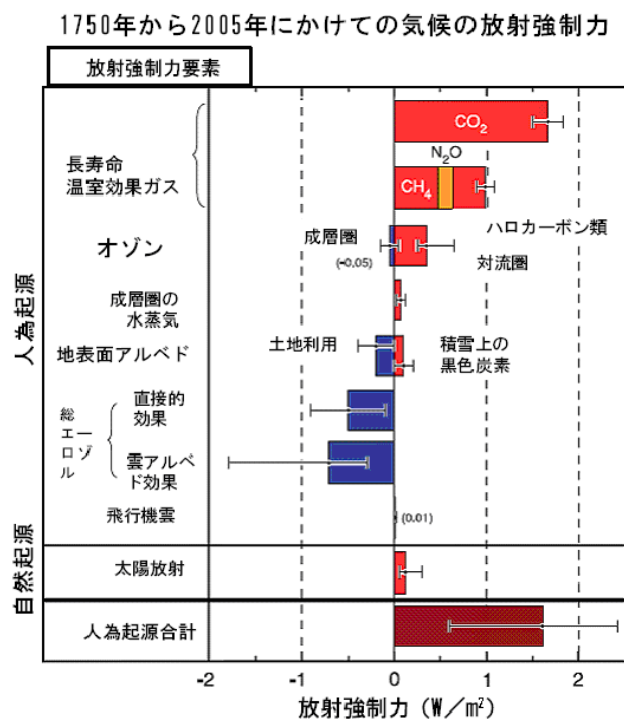


図1 1750年から2005年にかけての気候の放射強制力^[1]

3. 測定方法

3.1. 概要

測定にはパルス型差分吸収分光法(PDOAS: pulsed differential optical absorption spectroscopy)を用いる。図2にPDOASの概要図と航空障害灯を示す。光源には、橋や煙突などに設置されている点滅型の航空障害灯を光源に用いる。本研究では、主に、富山商船高等専門学校(以下、本校)より2.2km離れた富山新港火力発電所の航空障害灯を用いて、本校展望室(7階)に望遠鏡を設置し、観測を行った。光源に航空障害灯を用いる利点としては、各地に点在するため、光源を自前で用意する必要が無いことや、パルス光源であるので、点灯時と非点灯時の差から、容易に背景光を除去できる点である。また、自前で光源を用意する場合でも、パルス発光のため、電力量が少なく、バッテリーだけで、実用的な時間使用できる。光路中の大気成分の吸収散乱により減衰した光を望遠鏡で集光し、分光器でスペクトルを取得する。このスペクトルを差分吸収分光法により解析することによりNO₂濃度およびエアロゾル濃度の測定を行った。

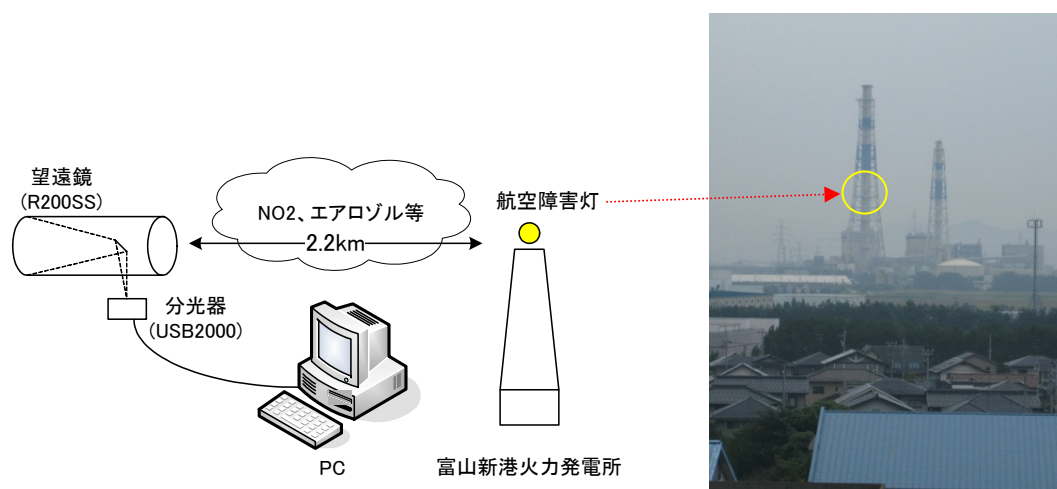


図2 PDOASの概要図・航空障害灯

3.2. 差分吸収分光法

大気中を通る光は、光路中に存在する物質により吸収・散乱され減衰する。吸収・散乱量は、物質の種類や光の波長によって大きく異なる。この性質を利用すると吸収スペクトルから物質を特定することが可能であり、大気中を通った光の減衰量を波長別に調べることで濃度を測定できる。差分吸収分光法とは、光源から離れた地点で測定したスペクトルを測定対象気体の吸収断面積の山と谷の差と比較して濃度を算出する手法である。波長帯域の広い光源と分光器を組み合わせることで、長距離区間の平均濃度の測定が可能である。ある地点に光源と分光器を置き、レトロリフレクターにより反射させて行う方法が一般的であるが、PDOAS では点在する点滅灯を光源として利用することで光源を用意することなく大気中の微量気体成分の測定を行うことができる。

3.3. 分光器

分光器には、Ocean Optics 社製 USB2000 小型分光器を用いた。その仕様を表 1 に示す。一般的に使用される分光器は出射光として単一波長を取り出すものであるが、この分光器では、広い波長範囲で焦点面を平面とすることができる、Czerny-Turner 型であるため、1 回の測定でスペクトルを取得することができる。Czerny-Turner 型の構成図を図 3 に示す。実際には S2 のスリットには CCD ラインセンサが設置されている。その CCD ラインセンサ ILX551(Sony 製)は、素子数は 2048 で、2MHz で駆動されている。そのため、全素子の強度を転送するのに、最低でも約 1ms の時間が必要である。CCD センサのフォトダイオードの露光時間である積算時間と信号強度には比例関係があるので、光量が強く飽和する場合や、逆に弱い場合には、積算時間によって調整が可能である。本研究で使った分光器の分光素子の効率を図 4 に示す。回折格子には、大きく分けて、ホログラフィー型とブレード型の 2 種類がある。USB2000 はホログラフィー型に比べて、狭帯域、低分解能ではあるが、高い回折効率が得られる、ブレード型を使用している。また、分光器は出荷時に適切なアライメントが行われているが、周辺温度の変化により、スペクトル形状のシフトが起こる。その大きさは、10°C 冷却した場合に、短波長側に 1pixel のずれとなり、波長に換算して、1°C で 0.03nm のシフトが起こる。

表1 分光器仕様

型番	Ocean Optics USB2000(2E915)
構造	asymmetric Czerny-Turner
検出器	Sony ILX511, linear CCD array
スリット幅	5 μ m \times 1mm
積算時間	3ms - 65s
波長幅	190 - 860nm
分解能	0.3nm
感度	86 photons/count (max 4095 count)
SN比	250:1 (10ms)
読み出しノイズ	3.5 count(RMS),20 count(peak-peak)
外形	L89mm \times W64mm \times H34mm, 200g

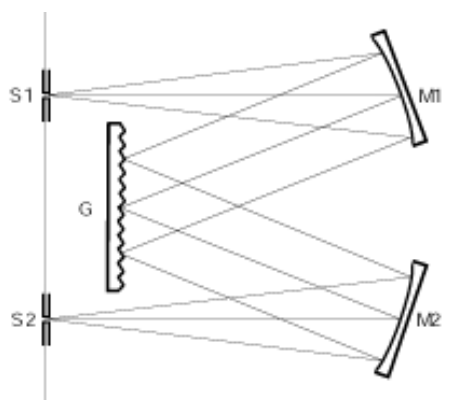


図3 Czerny-Turner型配置

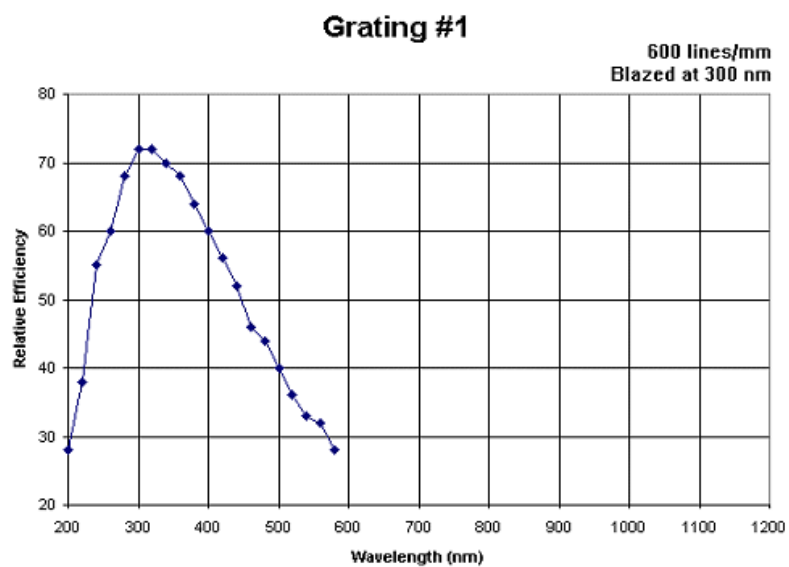


図4 分光器回折格子の効率

3.4. 望遠鏡

集光用の望遠鏡には市販の天体観測用ニュートン式反射型望遠鏡を用いた。その仕様を表 2 に示す。望遠鏡の結像は薄レンズの結像公式と同様に扱われ、その式は、

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} \quad (3.1)$$

$$m = \frac{z_1}{z_2} \quad (3.2)$$

となる。ここで f, z_1, z_2, m はそれぞれ、鏡の焦点距離、鏡と像点、鏡と光源までの距離、像倍率である。式 (2.1) より、鏡から光源までの距離が焦点距離に比べて十分に長い場合、像点はほぼ焦点の位置になる ($z_1 \cong f$)。この時、式 (3.2) より像倍率は、焦点距離と光源と鏡までの距離の比となり、2.2km 離れた 1m の物体は像面上で約 0.36mm の大きさとなる。光源の一边は約 50cm であり、像は約 0.18mm となる。これは分光器のスリット幅 5 μm に対して十分に大きく、多少のずれが生じても観測が可能である。

表2 望遠鏡仕様

型番	VIXEN RS200SS
構造	ニュートン式反射望遠鏡
口径	200mm
焦点距離	800mm

3.5. 光源

国内では、航空法の規定により、高さ 60 メートルを超える建造物には航空障害灯の設置が義務付けられている。建造物の種類や高さによって、航空障害灯の色や輝度、点滅パターンが定められている。このうち、煙突や鉄塔には閃光を発する白色航空障害灯が設置され、1 分間に 40~60 回点滅している。本研究では富山新港火力発電所の煙突に設置されている航空障害灯(高さ 97.1m)を利用した。この航空障害灯の仕様を表 3 に示す。

表3 航空障害灯の仕様

型番	サンケン電気FX-7S-200K
出力	900J/flash
実効光度	200,000cd(昼間) 20,000cd(夕方)
ビーム角	$\pm 60^\circ$ (水平) $\pm 1.5\text{--}3.5^\circ$ (鉛直)
閃光回数	40回/分
閃光時間	0.5ms

富山新港火力発電所の航空障害灯の発光時間と発光間隔の計測を行った。望遠鏡で集光した光を Si PIN フォトダイオード(PD、浜松ホトニクス社 S5821)で受光した。PD で発生する光起電流は微少な電流のため、図 5 に示すオペアンプによる電流電圧変換回路を用いて計測した。電流電圧変換回路の変換係数の場合は、単純に

$$V_{out} = R_f \cdot I_{in} \quad (3.3)$$

となる。 I_{in} は PD の起電流である。フィードバック抵抗 R_f は $100k\Omega$ の可変抵抗を使用し、計測しやすいよう調整を行い、出力電圧をオシロスコープによって測定した。測定した結果を図 6 および図 7 に示す。富山新港火力発電所の航空障害灯の発光時間は $0.5ms$ 、発光間隔は $1.5s$ であった。

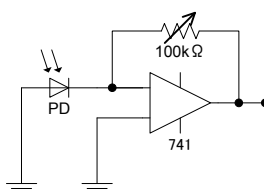


図 5 電流電圧変換回路

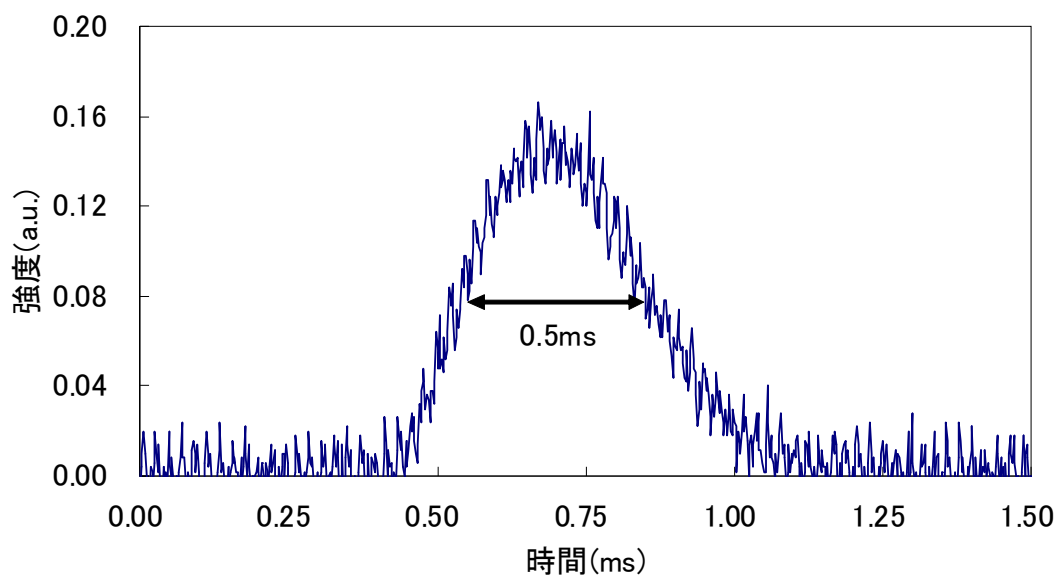


図 6 発光時間

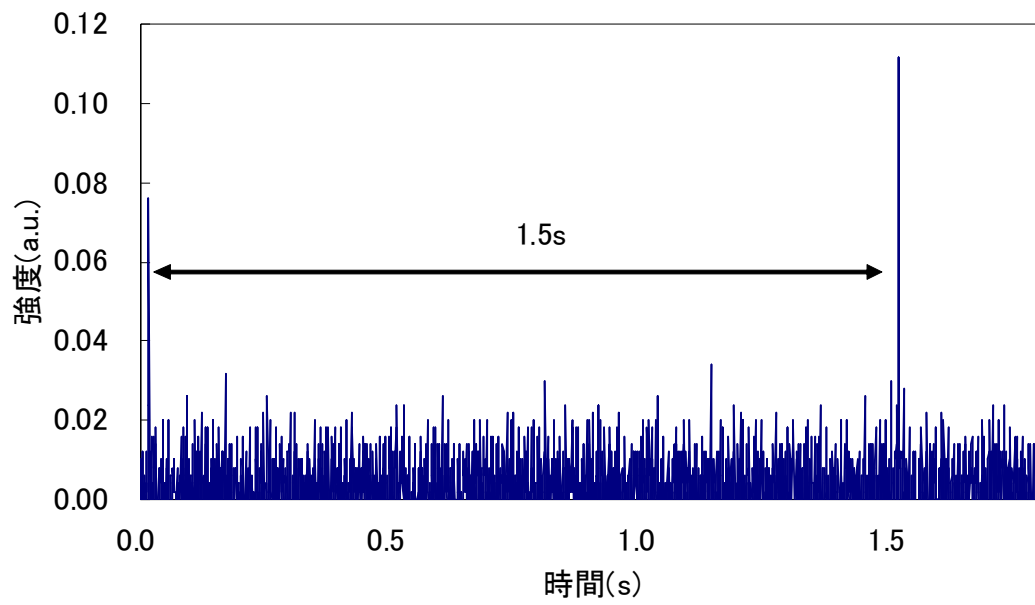


図 7 発光間隔

4. 発光スペクトルの取得

4.1. 観測スペクトル

取得したスペクトルには背景光のスペクトルが含まれているため、背景光のスペクトルを除去する必要がある。背景光は太陽の位置や雲、エアロゾルの影響により、常に変化するが、航空障害灯は点滅しているため、点灯時のスペクトルと、その直前の非点灯時のスペクトルの差を利用することで、問題なく背景光を除去できる。背景光を除去したスペクトルを観測スペクトルと呼ぶ。観測スペクトルの一例を図 8 に示す。

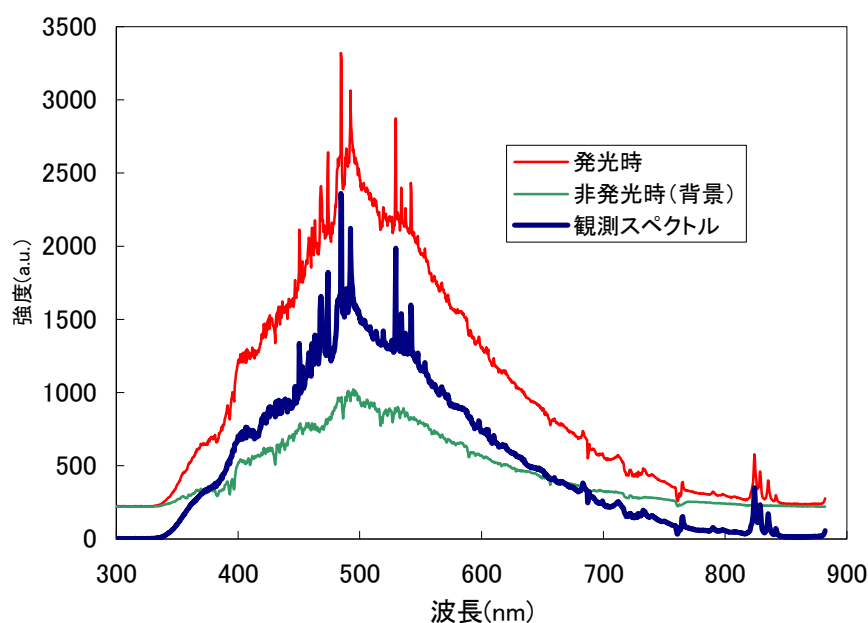


図 8 取得されるスペクトルの一例(2008/3/31 14:00)

4.2. 外部トリガーによらないスペクトル取得

航空障害灯は約 1.5 秒間隔で点滅しているため、そのタイミングを正確に捉えて、スペクトルを取得するのは難しい。点灯時のスペクトルを取得するのに、分光器の積算時間を 100-300ms 程度で、連続してスペクトルを取得し、そのデータから発光時と非発光時を区別している。全波長の強度を積算し、1 回前の積算した強度と比較して 5%以上大きい場合を発光時のスペクトルとして処理を行っている。航空障害灯は 1.5 秒間隔で点滅を繰り返しているが、分光器の積算時間を 100ms とすると、発光間隔が 1.5 秒なので、転送時間を無視すれば、スペクトルの取得 15 回に 1 回の割合で発光時のスペクトルを取得できることになる。この方法により取得したスペクトルは図 8 で示された図である。

4.3. 外部トリガーによるスペクトル取得

東京観測終了後に開発した外部トリガーによる、新しい手法の概要を図 9 に示す。望遠鏡により集光された航空障害灯の光をスプリットし、分光器とフォトダイオードへ入射させる。フォトダイオードの出力電流はトリガー回路に入力され、トリガー信号を分光器に入力する。これにより、分光器は航空障害灯の点滅とほぼ同時にスペクトルの取得できる。航空障害灯の発光を受光した PD 出力とトリガー信号波形を図 10 に示す。トリガー信号の遅れは、0.05ms 以下であり、有効光量は 99.3% となった。ビームスプリッターによる、光量の減少も考慮する必要があるが、7:3 のビームスプリッターであれば、分光器で受光する光量は 7 割になる。別にトリガー信号用の望遠鏡を用意した場合には、ビームスプリッターによる光量の減少がないので、観測には有利であるが、別に望遠鏡を用意するのが簡便ではない。

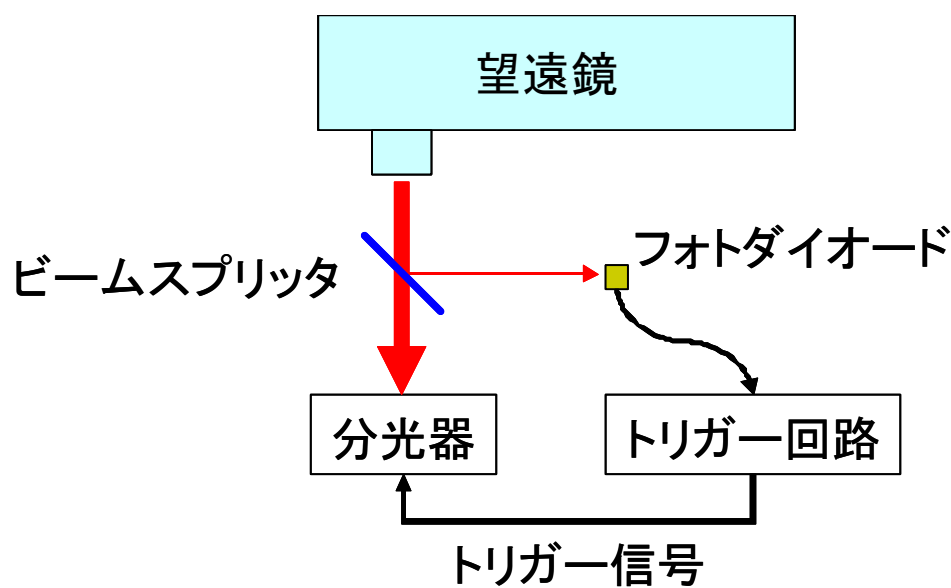


図 9 外部トリガーを用いたスペクトル取得法の概要
(ビームスプリッターによる)

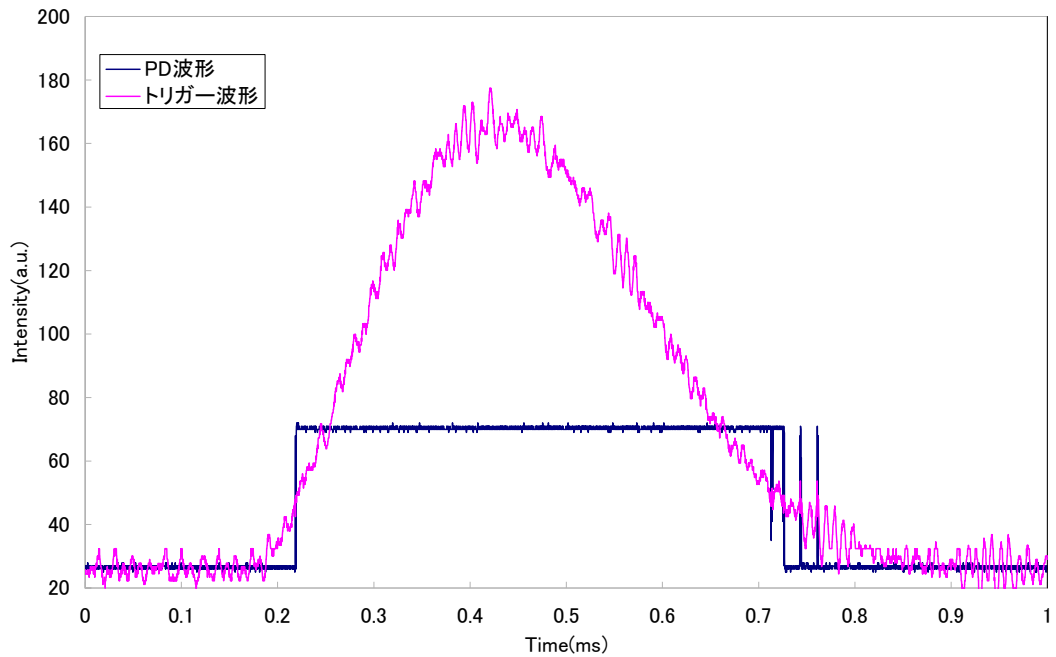


図 10 PD 出力波形とトリガー信号波形

外部トリガーによらないスペクトルを取得する方法では、航空障害灯の点灯時間 0.5ms に対して、点灯時のスペクトルは $100\text{-}300\text{ms}$ 程度だったのに対し、今回の外部トリガーを用いた方法での発光時スペクトルは分光器の設定できる最小値の積算時間 3ms である。点灯時間、非点灯時間の比が、 200 倍以上だったのが、 6 倍に減少している。これにより信号強度の飽和が起こりにくく、大口径のファイバーの利用も可能になるため、光軸調整の頻度が減らせ、長期安定性の向上、大気のゆらぎによる影響の減少、背景光成分減少によって、受光レンジを生かした観測などの効果が期待できる。外部トリガーを用いた方法で取得したスペクトルの一例は図 11 に示す。

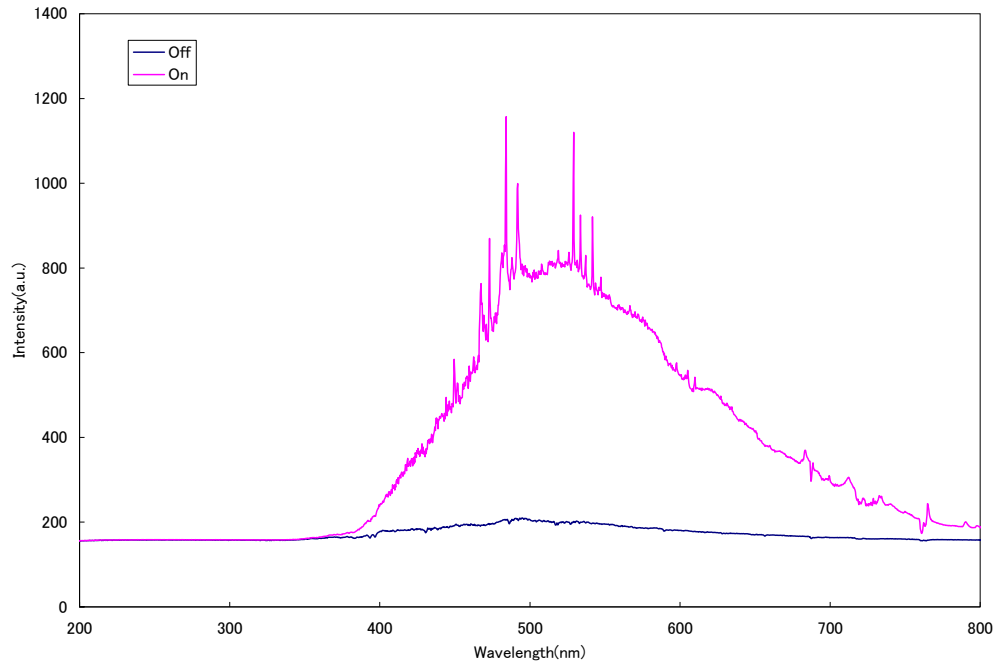


図 11 外部トリガーによるスペクトル取得

トリガー回路を図 12 に示す。一般的なオペアンプを用いた反転増幅回路の増幅度 G は、

$$\frac{V_1 - V_S}{R_1} = -\frac{v_0 - v_S}{R_f} \quad (4.1)$$

より $v_S = 0$ (イマジナリショートにより) とすると、

$$G = \frac{v_0}{v_1} = -\frac{R_f}{R_1} \quad (4.2)$$

となるため、電流電圧変換と反転増幅回路を組み合わせた、入力と出力の関係は、

$$V_{OUT} = \frac{R_2}{R_1} R_f I_{in} \quad (4.3)$$

で表される。フォトダイオードで発生した光起電流は、電圧に変換された後に、ハイパスフィルタにより、ベース部分を除去することによって、周辺の明るさに左右されることなく、発光時の電圧上昇のみをコンパレータに入力する。コンパレータでは、基準電圧と比較し、基準電圧を上回ったときに、トリガー信号を出力する。また、確認用にトリガー信号と共に LED が点灯する。使用したフォトダイオードは、Si PIN 型 (浜松ホトニクス社 S5821) である。電流電圧変換回路、反転増幅回路の可変抵抗により、PD 出力波形が最大となるように、調整を行う。また、コンパレータのしきい値は、ノイズに影響されな

い電圧に調整する。しきい値が高すぎると、トリガー信号の遅れが大きくなる。

一般的なPN型のフォトダイオードの構造を図13に示す。荷電子帯に存在する電子の拘束を振り切るだけのエネルギー E_g をもつ光を入射すると、電子・ホール対が発生する。このエネルギー E_g は $E_g \leq h\nu$ (h :プランク定数、 ν :振動数)で表される。空乏層内で発生した電子・ホール対は内部電界により電子がn領域にホールがp領域に移動し光起電流が発生する。PIN型のフォトダイオードでは、pn接合の中間に空乏層の変わりをする真性半導体i層を挟んだ構造で、空乏層容量が小さく、入射した光に高速に反応する。また、逆バイアスのかけた場合には、ホールと電子がそれぞれの極に集中して高速になる。

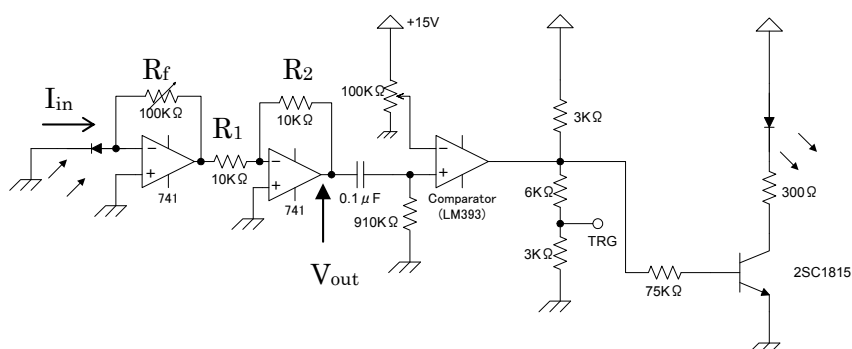


図12 トリガー回路図

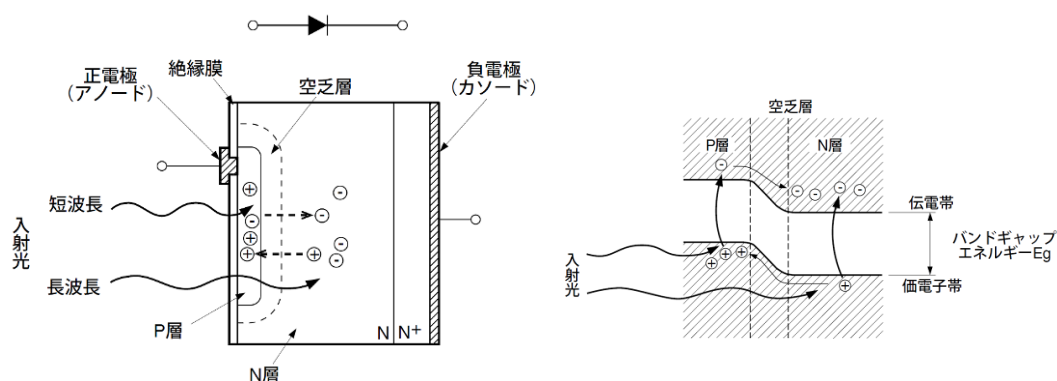


図13 PN型のフォトダイオードの構造

4.4. LabVIEWによるプログラミング

観測および解析には、LabVIEWを用いて、同時に観測と解析を行うプログラムを作成した。プログラムは、光軸確認用ウィンドウ(図14)と観測ウィンドウ(図15)の二つに分かれている。

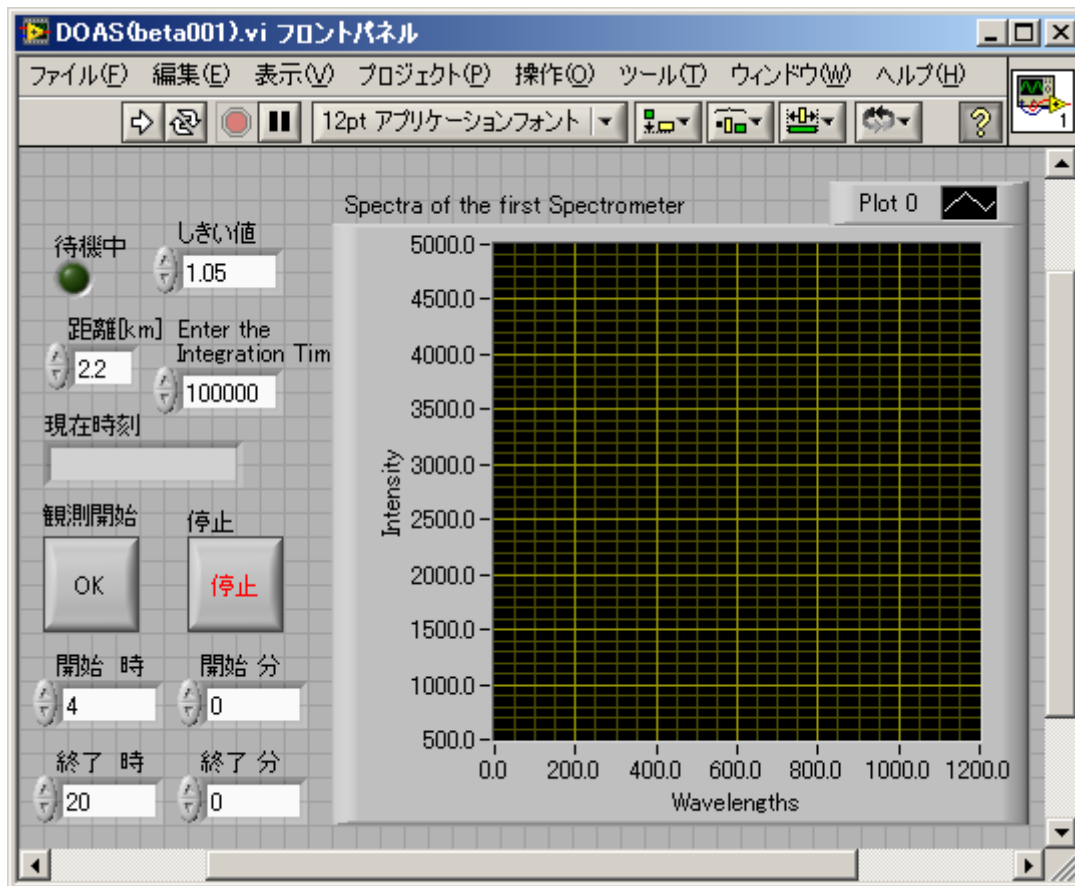


図 14 光軸確認用ウィンドウ

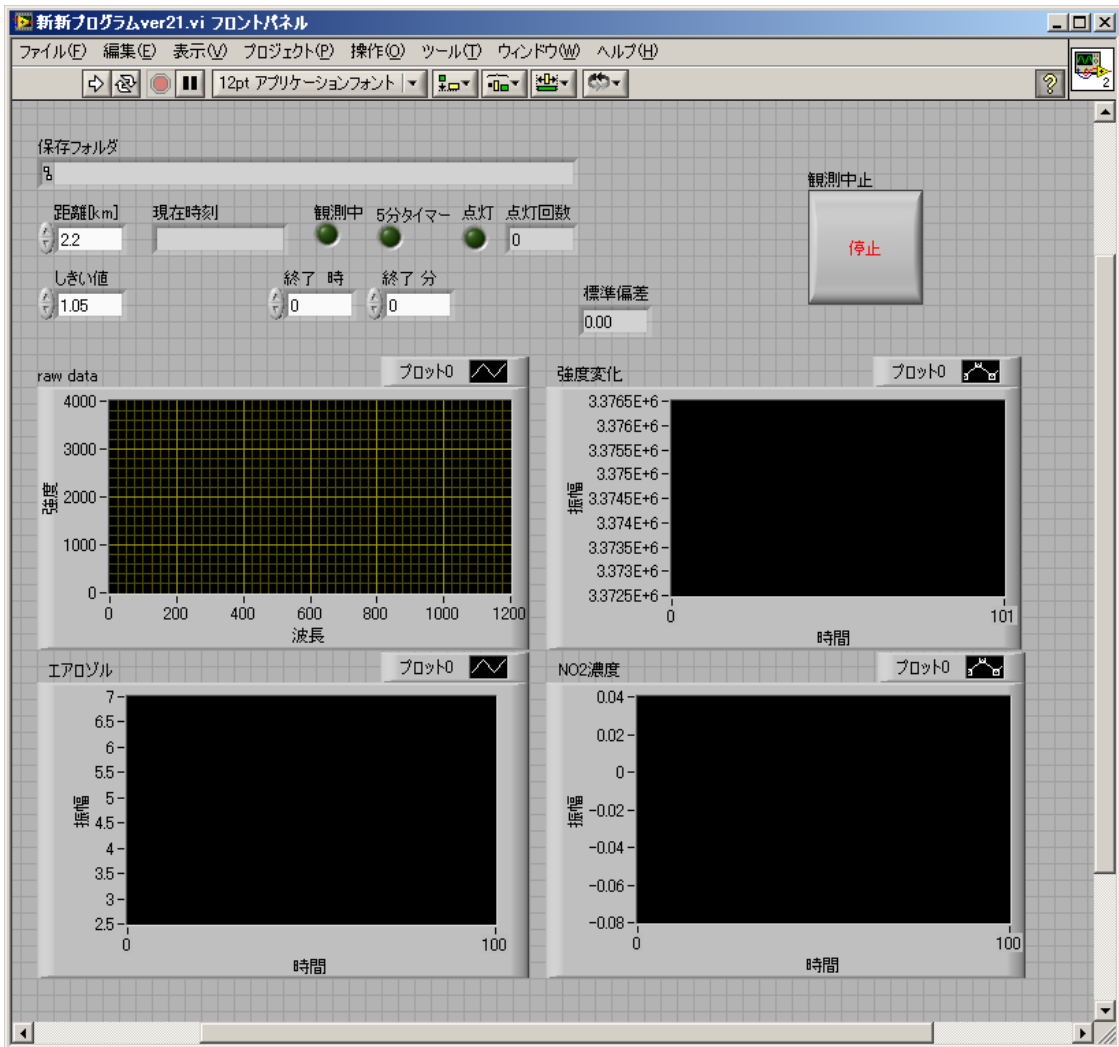


図 15 観測ウィンドウ

光軸確認ウィンドウには、スペクトルが連続して表示されるので、光源の発光時の強度が最大となるように、望遠鏡と分光器を設置した微調台を調整する。積算時間、観測開始・終了時間を設定し、観測開始ボタンをクリックすれば、観測が始まる。観測ウィンドウには、スペクトル、光源光強度変化、NO₂濃度変化、エアロゾル光学的厚さが表示される。測定、解析したデータは、光源の発光1回ごとに、NO₂濃度とエアロゾル光学的厚さが保存される。また、5分間の点灯時と非点灯時の平均スペクトルが毎時0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55分に保存される。観測は毎日、指定した時間に始まり、指定した時間に終了する。

プログラム内で使用される、最小二乗法は、

$$\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} w_i (f_i - y_i)^2 \quad (4.1)$$

(N:Y の長さ、W_i:重み、f_i:最良線形フィット、y:Y)

の式にしたがって、残差を最小にすることによって、傾き、切片を導出する。

濃度解析の手法については、後の項目で述べる。

4.5. 観測地域・定点観測地点

本校、展望室に望遠鏡を設置し、西北西に 2.2km 離れた富山新港火力発電所の航空障害灯を光源に PDOAS により観測を行った。また、PDOAS により測定したデータを検証するために、定点観測地点として、富山県が管理する一般環境大気観測局のデータを使用した。一般環境大気観測局は、観測光路中のほぼ中間地点にあり、サンプル空気の入力口は地上から高さ約 3m の位置に設置されている。図 16 に周辺地域の地図を示す。

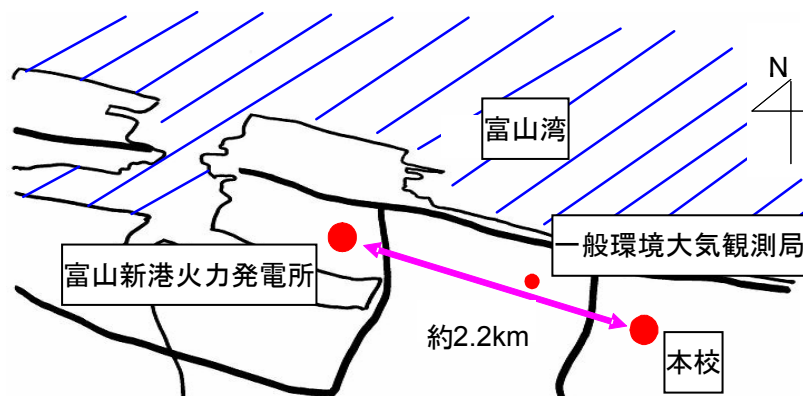


図 16 観測地周辺地図 (富山)

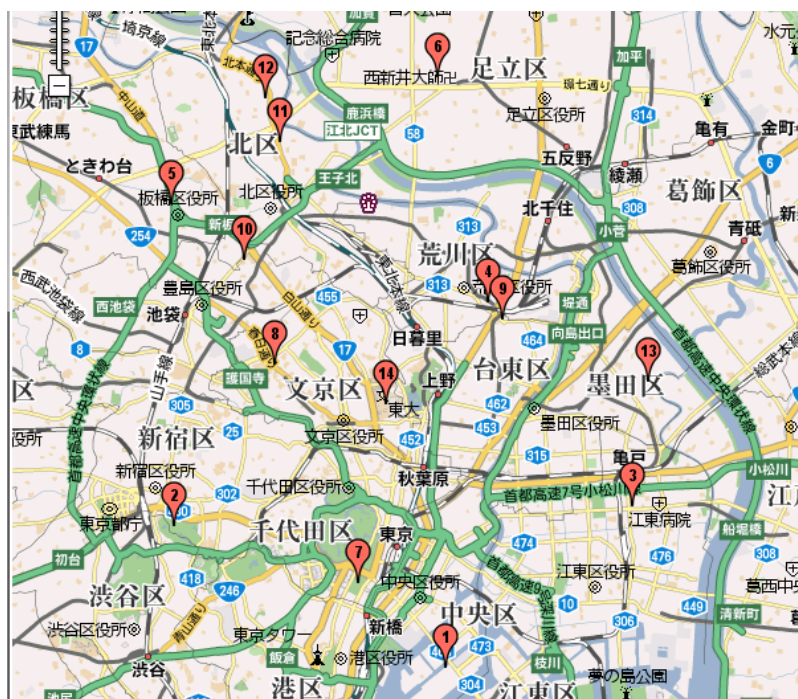
4.6. 東京大気観測キャンペーン 2008

東京大学のグループを中心に、京都大学、名古屋大学、千葉大学、茨城大学、気象研究所が参加した、2008 年都市大気観測キャンペーンで、2008 年 7 月 28 日～8 月 25 日にかけて、東京大学 本郷キャンパスにおいて観測を行った。東京大学工学部 5 号館屋上に望遠鏡(口径 200mm)を設置し北清掃工場までの光路長 7km の区間と、東京大学本部棟 11 階に望遠鏡(口径 100mm)を設置し墨田清掃工場までの 6.2km で NO₂ とエアロゾル光学的厚さの計測した。本部棟については、使用した分光器 HR4000(Ocean Optics 社製)の感度が弱

く、解析できるデータの取得ができなかった。しかし、東京大学のグループが設置した PDOAS(口径 100mm、USB2000)による NO₂ 観測は行えた。工学部 5 号館 6 階および 3 階には、名古屋大学、京都大学、茨城大学、気象研究所などによって、その他の観測装置が設置された。設置された観測機器の一覧を表 4 に示す。周辺の一般環境大気観測局と自動車排気ガス測定局（時排局）、および光源に使用した煙突がある清掃工場の場所を記した、周辺地図を図 17 に示す。

表 4 観測機器一覧

NOX計測	LIF,CL (Mo, photo),DOAS
O3計測	UV abs. O3計
VOC計測	PTRMS, VUVMS,
エアロゾル光学特性	ネフェロメータ、スカイラジオメータ、PSAP、CRDS、PASS
エアロゾル化学組成	エアロゾルMS
超音波風向風速計	J(O1D)計、J(NO2)計



- 1 中央区晴海
- 2 国設東京(新宿)
- 3 江東区大島
- 4 荒川区南千住
- 5 板橋区水川町
- 6 足立区西新井
- 7 日比谷交差点(自排)
- 8 春日通り大塚(自排)
- 9 明治通り大関横丁(自排)
- 10 明治通り西巢鴨(自排)
- 11 北本通り王子(自排)
- 12 北清掃工場
- 13 墨田清掃工場
- 14 東京大学

図 17 東京都市大気観測キャンペーン周辺地図

5. 濃度の算出

5.1. ランバート・ビアの法則

透過率は、次式のランバート・ビアの法則で示される。(付録 1)

$$T(\lambda) = \exp(-\alpha(\lambda) \cdot l) \quad (5.1)$$

ここで、 $T(\lambda)$ は透過率、 $\alpha(\lambda)$ は単位長さあたりの吸収係数、 l は光路長である。また、単位長さあたりの吸収係数と光路長の積を光学的厚さという。

5.2. 基本式

PDOASにおいて、大気中を伝搬した光は様々な大気成分の影響を受け、観測されるスペクトルは、

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \prod_{n=1}^m T_n \quad (5.2)$$

となる。ここで、 I_0 は光源スペクトル、 T_n は各成分による透過率、 m は成分の数である。観測スペクトルとNO₂の吸収断面積を図18に示す。

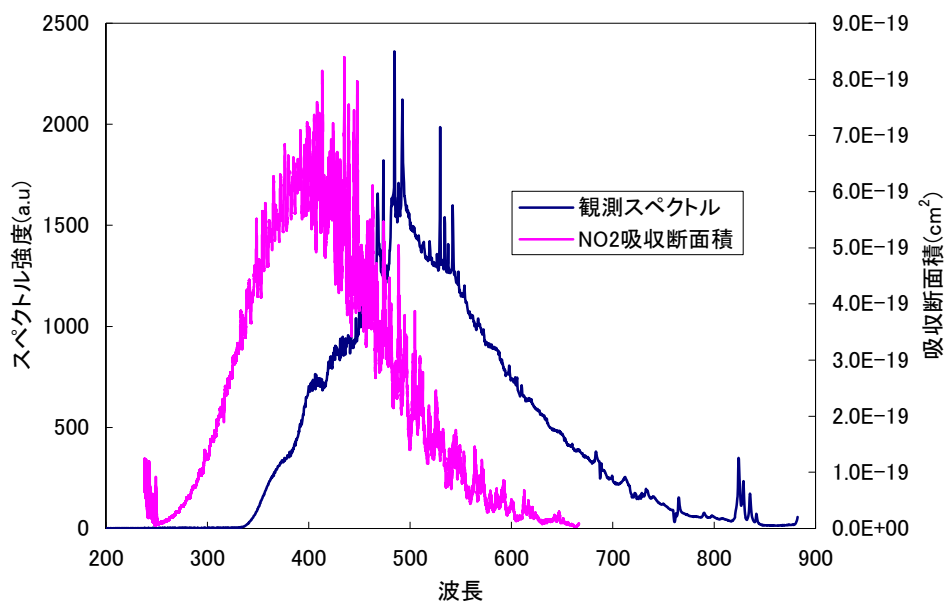


図18 観測スペクトルとNO₂の吸収断面積

吸収断面積のスペクトルデータと分光器の分解能が異なるため、実際には、吸収断面積のスペクトルデータの分解能0.005nmを内挿の線形補完を用いて、分光器のスペクトルデータ

の対応する値を求めることによって、分解能0.3nmに落として濃度算出を行う。

解析は、観測スペクトルの強度とNO₂の吸収断面積が共に大きい、400-450nmの範囲で行い、この波長範囲での吸収はNO₂、空気分子、エアロゾルによるものとする。よって、測定されるスペクトル $I(\lambda)$ は、式(5.2)は次式のように示される。

$$I(\lambda) = k \times I_0(\lambda) \times T_g(\lambda) \times T_m(\lambda) \times T_a(\lambda) \quad (5.3)$$

ここで k は装置ごとの波長特性や距離による影響の補正係数、 $I_0(\lambda)$ は同装置で測定された光源スペクトル、 $T_g(\lambda)$ 、 $T_m(\lambda)$ 、 $T_a(\lambda)$ はそれぞれNO₂、空気分子、エアロゾル粒子による透過率である。空気分子による1kmの光学的厚さは次の近似式で示される。

$$\tau_m(\lambda) = 0.00097272\lambda^{-(3.916+0.074\lambda+0.05/\lambda)} \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m}) \quad (5.4)$$

また、エアロゾル粒子による光学的厚さは、

$$\tau_a(\lambda) = B\lambda^{-A} \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m}) \quad (5.5)$$

となる。ここで、 B は混濁係数(波長1 μm 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前後の値をとることが知られている。光源スペクトルと空気分子の透過率は時間変化しないものと考えことができ、式(4.3)は次のように変形される。

$$I'(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)T_m(\lambda)} = k \cdot T_g(\lambda) \cdot T_a(\lambda) \quad (5.6)$$

またNO₂による光学的厚さは、

$$\tau_g(\lambda) = \sigma(\lambda) N l \quad (5.7)$$

となる。ここで、 $\sigma(\lambda)$ はNO₂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 Nl は、

$$Nl = \frac{\tau_g(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad (5.8)$$

によって算出される。ここでコラム量とは単位底面積の気柱に存在する分子数をいう。距離2.2km、気温293Kでのコラム量と濃度の関係は、

$$\text{NO}_2 \text{ 濃度(ppb)} = \frac{\text{コラム量}(/\text{cm}^2)}{5.509 \times 10^{24} (/ \text{cm}^2)} \quad (5.9)$$

で表される。(付録2)

5.3. NO₂濃度の算出

2008年4月17日8時50分のデータを例にNO₂の濃度算出の手順を下記に示す。図19にこの時の観測スペクトルを示す。

手順1

$\ln I'(\lambda)$ に $a\lambda + b$ を最小二乗法で近似。エアゾルの光学的厚さと補正係数の波長依存性が低いため、線形近似を行い取り除く。(図20)

この時、 $I_0(\lambda)$ は本来、光源スペクトルを用いるが、ここでは1として計算を行った。光源スペクトルを用いた方が、スペクトルマッチング(手順4)での精度が向上するが、400-450nmの波長幅で見ると、光源のXeランプのスペクトルの凹凸とNO₂の凹凸は完全には一致しないため、大きな誤差とはならない。

手順2

エアゾルの光学的厚さと補正係数が差し引かれた差分光学的厚さ

$$\Delta\tau_g(\lambda) = -(\ln I'(\lambda) - (a\lambda + b)) \text{ を得る。 (図21)}$$

手順3

同様に最小二乗法による近似を行って、吸収断面積 $\sigma(\lambda)$ より差分吸収断面積 $\Delta\sigma(\lambda)$ を得る。(図22)

手順4

$\Delta\tau_g(\lambda)$ と $\Delta\sigma(\lambda)$ を波長ごとに比較し、山と谷の差を調べる、スペクトルマッチングを行うことで、NO₂濃度を算出できる。式(4.9)よりコラム量は、光学的厚さと吸収断面積の比で表されるため 横軸に $\Delta\sigma(\lambda)$ 、縦軸 $\Delta\tau_g(\lambda)$ をとり、 $\Delta\tau_g(\lambda)$ と $\Delta\sigma(\lambda)$ の間で相関計算を行うことで、近似線の傾きがコラム量となる。(図23)

手順5

コラム量から濃度を計算する。コラム量 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ より、式(5.9)を用いて計算し、濃度18.1ppbを得る。

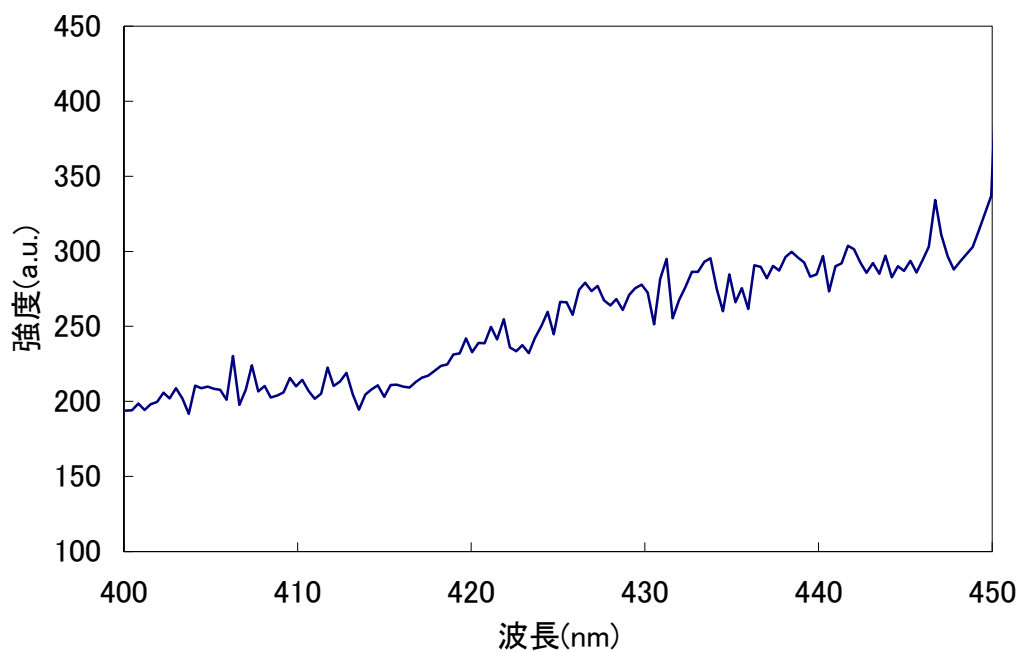


図19 観測スペクトル(2008/4/17 8:50)

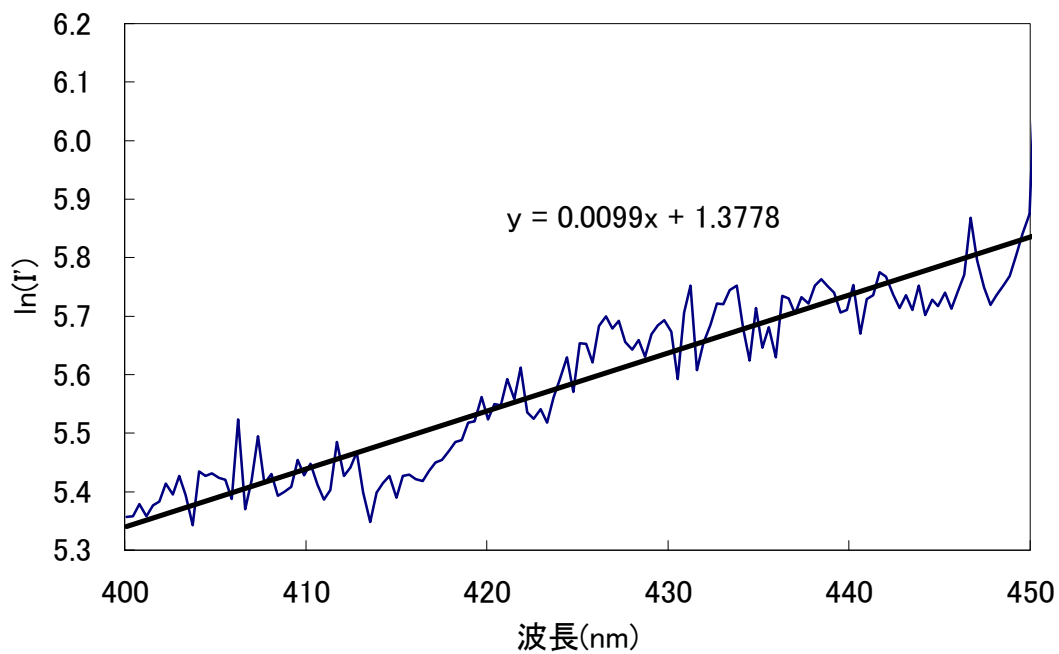


図20 $\ln I$ と近似線

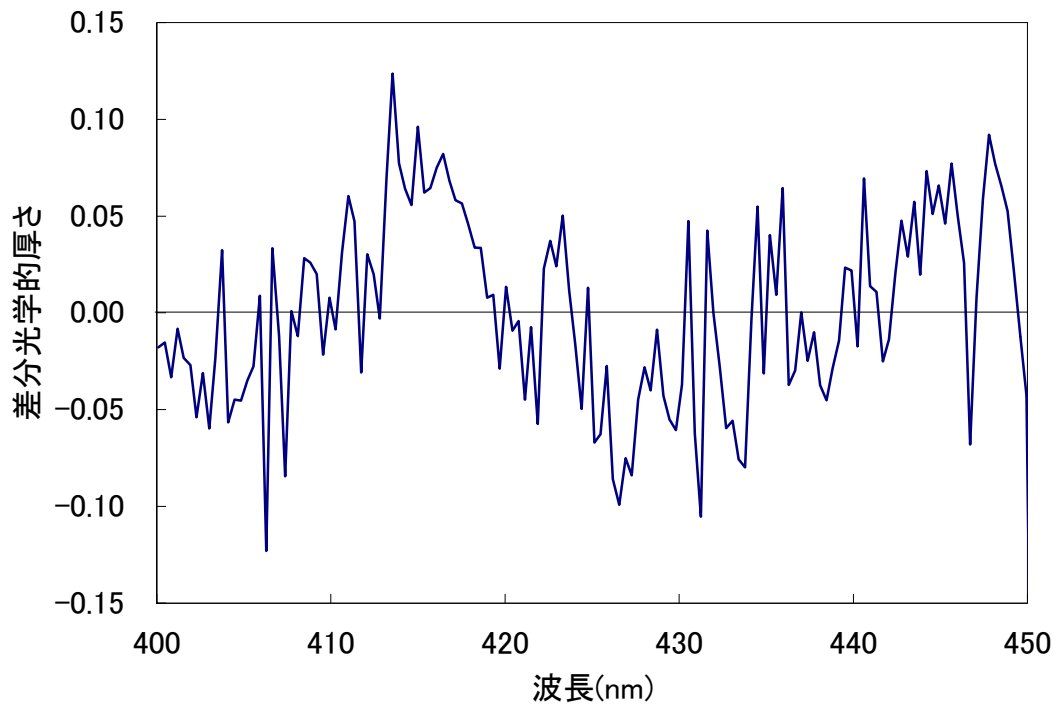


図21 差分光学的厚さ

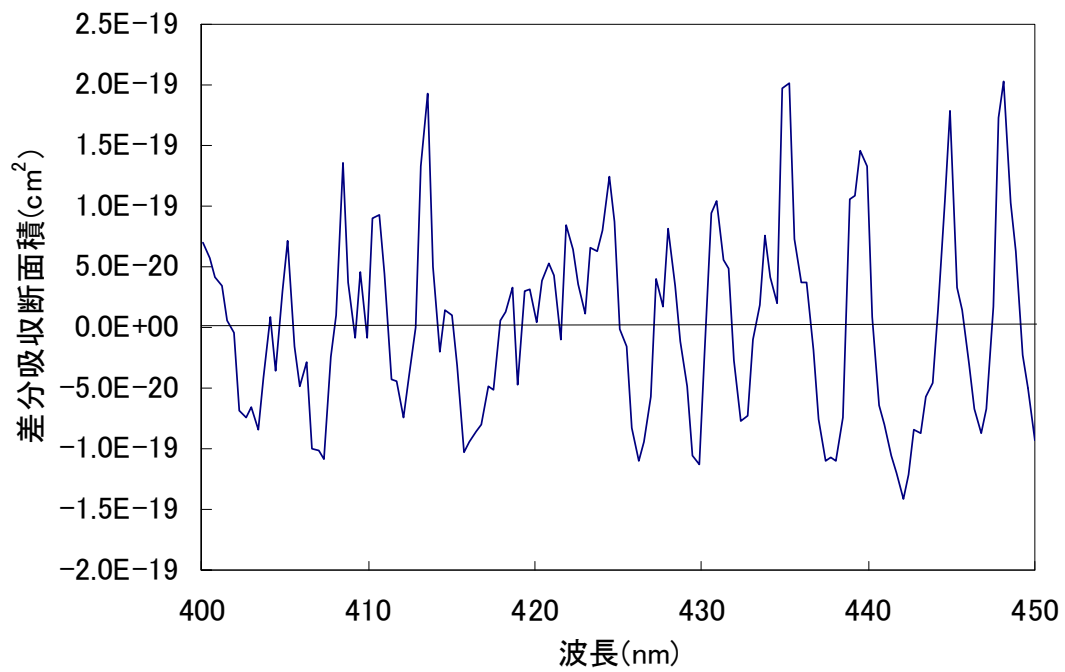


図22 NO₂の差分吸収断面積

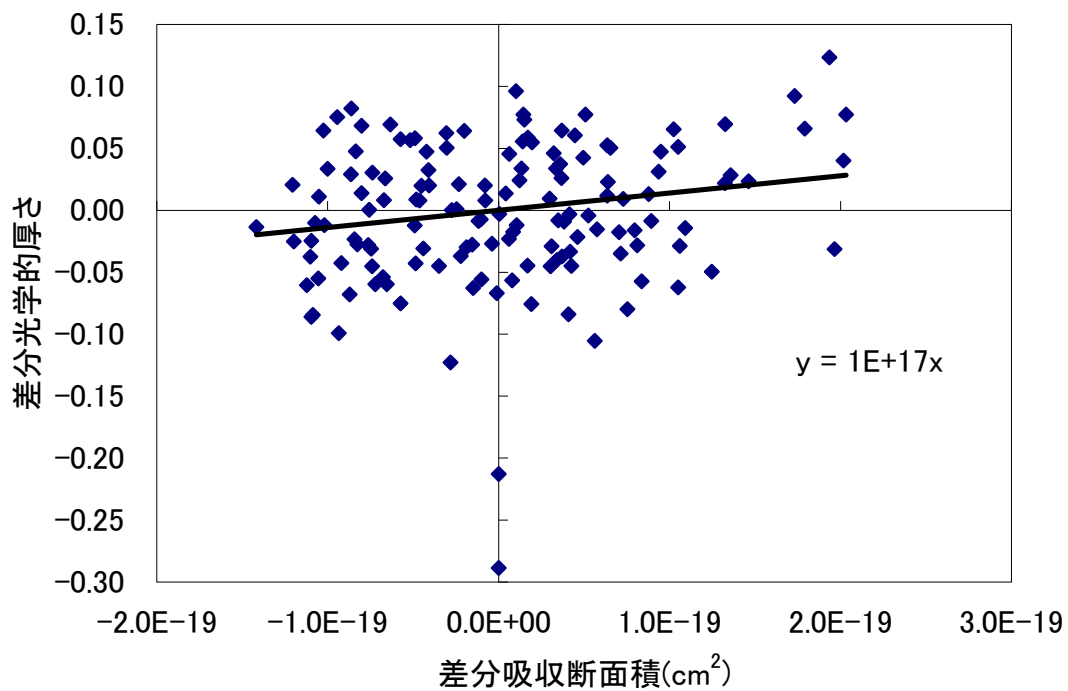


図23 差分光学的厚さとNO₂の差分吸収断面積の相関

5.4. エアロゾルの透過率の算出

エアロゾルの透過率の算出方法について説明する。NO₂濃度が明らかになったため、式(5.6)を変形すると、

$$k \cdot T_a(\lambda) = \frac{I'(\lambda)}{T_g(\lambda)} \quad (5.10)$$

となり、エアロゾルの透過率を計算できる。ただし、補正係数が残っているので、絶対値とはならず、相対値となる。また、今回は $I_0(\lambda)$ を1として計算しているので、正確な透過率とならないため、光学的厚さのまま結果を出した。

6. 測定結果(本校展望室)

6.1. NO₂濃度測定結果

本校展望室で2008年4月15日の測定結果を図24に示す。この図は、5分ごとの平均値をプロットしたものである。また、定点観測地点で観測されたこの日の風速・風向のデータを図25に示す。この日は10時頃より北風が強まっており、同時にNO₂濃度が急激に下がっている。これには、様々な要因が考えられるが、観測区間より北は富山湾であり、NO₂発生源がないことから、NO₂が拡散されたと考えられる。また、8時～12時にかけては、二つの値がほぼ一致している。また、7時付近では、定点観測の値がPDOASの値に比べ大きくなっている。一方で、12時から18時にかけて、定点観測の値がPDOASの値に比べて小さくなっている。

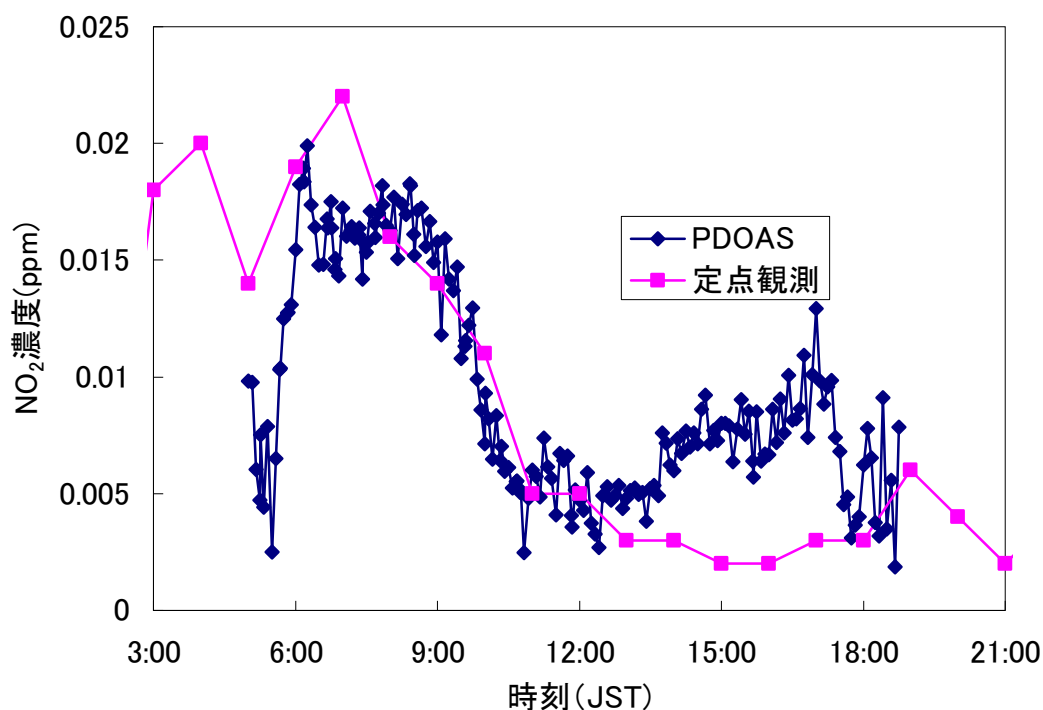


図24 NO₂濃度測定結果(2008/4/15)

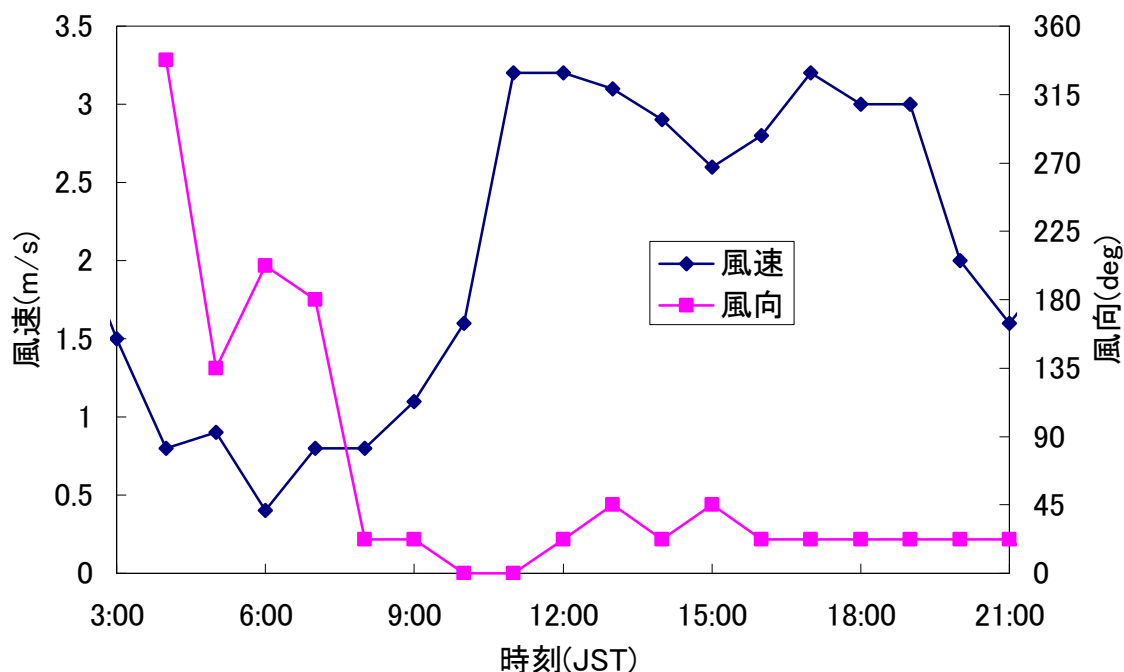


図 25 風向・風速 (2008/4/15)

6.2. エアロゾル光学的厚さ測定結果

本校展望室で、観測した 2008 年 4 月 16 日の測定結果を図 26 に示す。この図は、5 分ごとの平均値をプロットしたものである。また、定点観測地点で観測されたこの日の風速・風向のデータを図 27 に示す。一般観測局の浮遊粒子状物質(SPM)値と傾向を比較した。全体的な傾向を比較すると、7 時付近、11 時付近における値の上昇、6 時から 15 時にかけての、右下がりの傾向、15 時以降の右上がりの傾向など、SPM 値とエアロゾル光学的厚さには、相関関係が見られる。また、風速・風向のデータと比べてみると、南風の時にエアロゾルの光学的厚さが大きく、9 時頃に南から北東の風に変わり、風速も大きくなったところ、エアロゾルの光学的厚さも減少している。

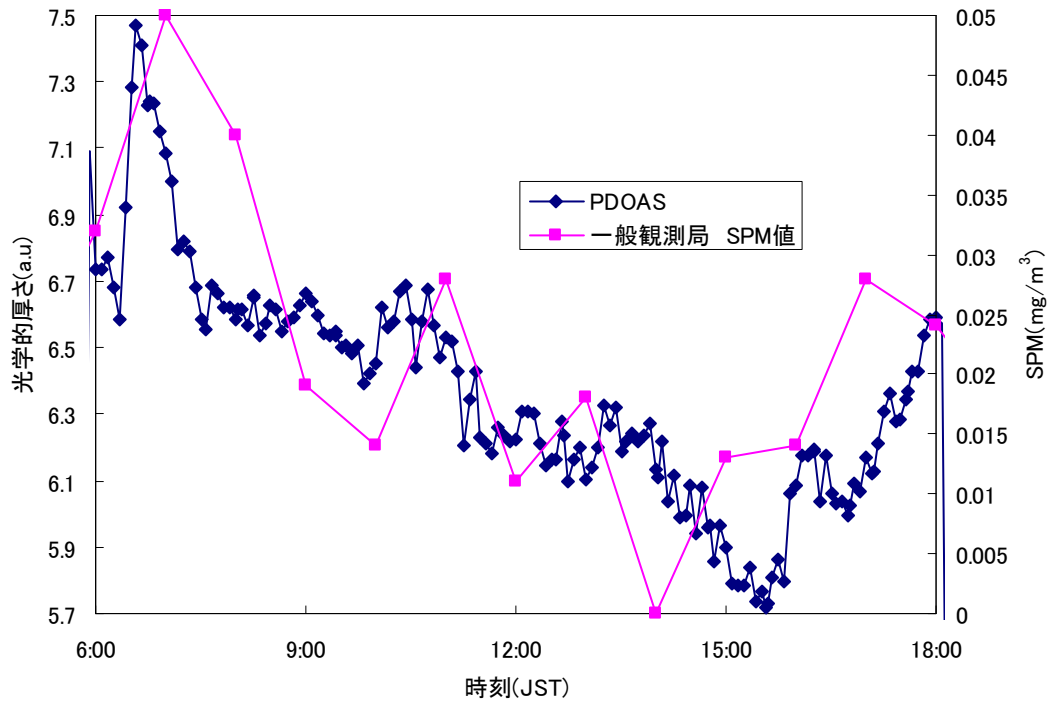


図 26 エアロゾル光学的厚さと SPM 値(2008/4/6)

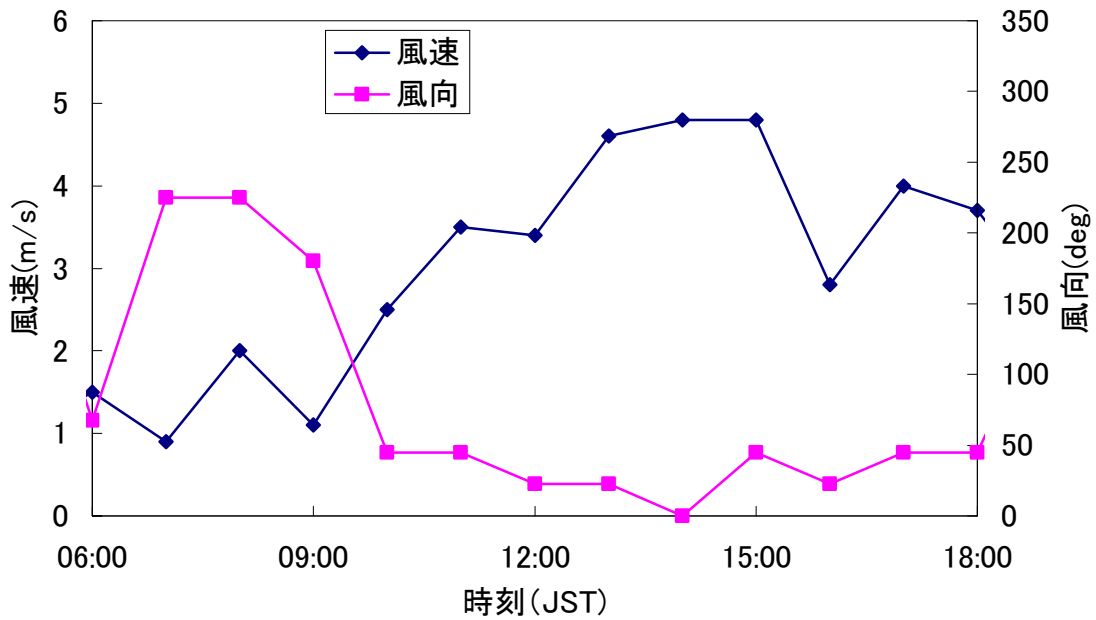


図 27 風向・風速 (2008/4/6)

7. 測定結果（東京都市大気観測キャンペーン）

7.1. NO₂ 濃度測定結果

測定装置間の誤差を検討するために、8月10日のグラフを図28に示す。この日は、日曜日であり、産業活動が活発でないこと、離れた定点観測地点の濃度差があまり無いこと、NO₂濃度の時間変化があまり無いことなどから、この日のNO₂濃度分布は、比較的一様に分布していると考えられる。現実には、多少の濃度差があるが、一様であるとすれば、測定装置間の測定誤差は、5ppb程度に収まると考えられる。

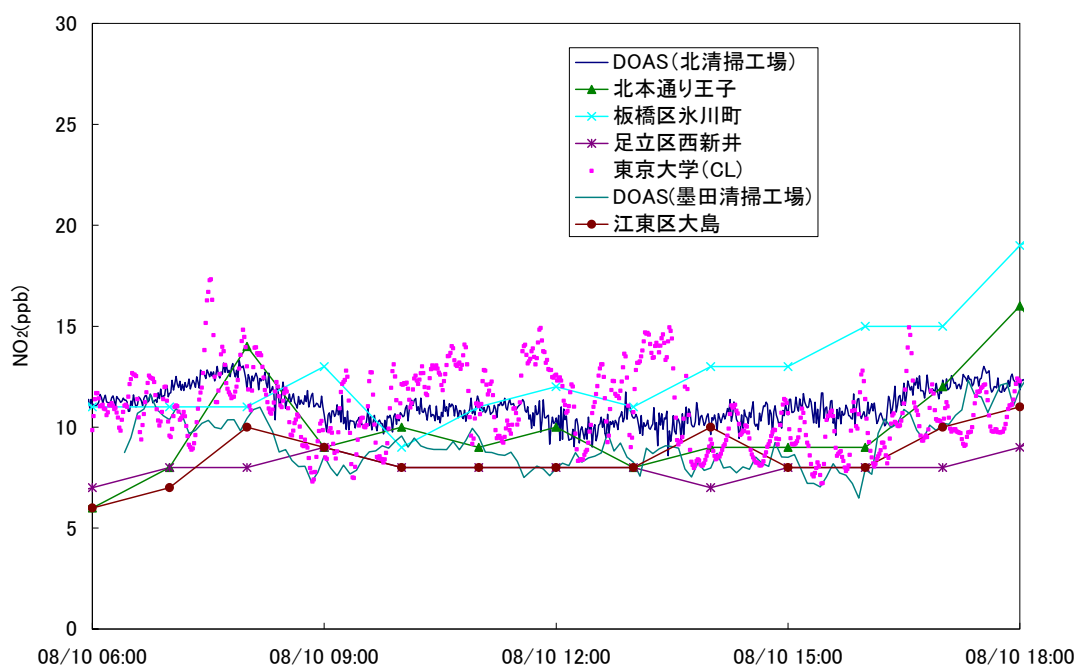


図 28 2008/08/10 NO₂ 濃度

8月12日のPDOASによるNO₂濃度測定結果を図29に示す。この日の天候は曇時々晴、風向・風速は南南東3m/sであった。観測光路は北方向（富山商船）と西方向（東京大学）の測定である。西方向については、リファレンスペクトルを用いた解析で、北方向は、リファレンスペクトルを用いずに解析を行った。また、1発光毎の濃度の1分平均と5分間の平均スペクトルからの濃度という点に違いがある。二つの濃度変化には、時間差が見られ、この時間差はこの日の風向風速から考えられる時間差とほぼ一致する。濃度差についてはほとんど無く、リファレンスペクトルの有無による顕著な差はでないと推測できる。これは、光源のキセノンランプのスペクトルの凹凸とNO₂の吸収断面積のスペクトルの凹凸が完全には一致しないため、スペクトルマッチングでの相関係数は悪くなるが、

コラム量への影響は少ないと考えられる。

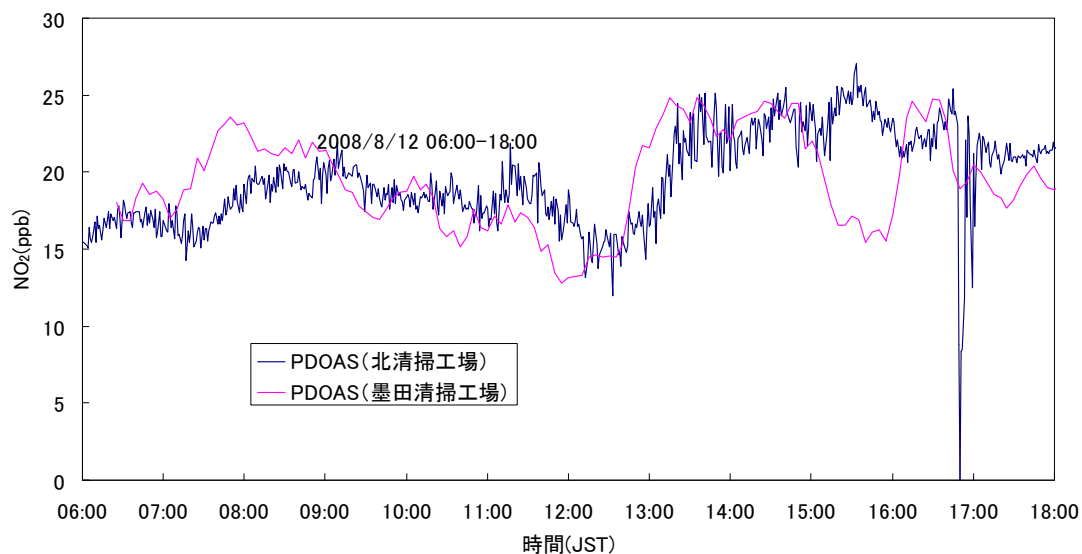


図 29 PDOAS による NO₂ 濃度測定結果

8月9日の各装置によるNO₂濃度測定値を図30に示す。板橋区氷川町と中央区晴海の2地点が異なる変化を示しているが、この2地点の中間に位置する測定局には、異なる変化はない。東京大学に設置した化学発光法(CL)の値は10:30頃より大きく値が振れだし、移動平均による平滑化を行うと、板橋区氷川町と中央区晴海の2地点の変化傾向にほぼ一致する。その後12時頃にはDOAS他の測定値付近に落ち着く。また、15時過ぎから再び大きく値が振れだしている。これらのことから、NO₂濃度の空間分布には狭い範囲でムラがあることが推測できる。

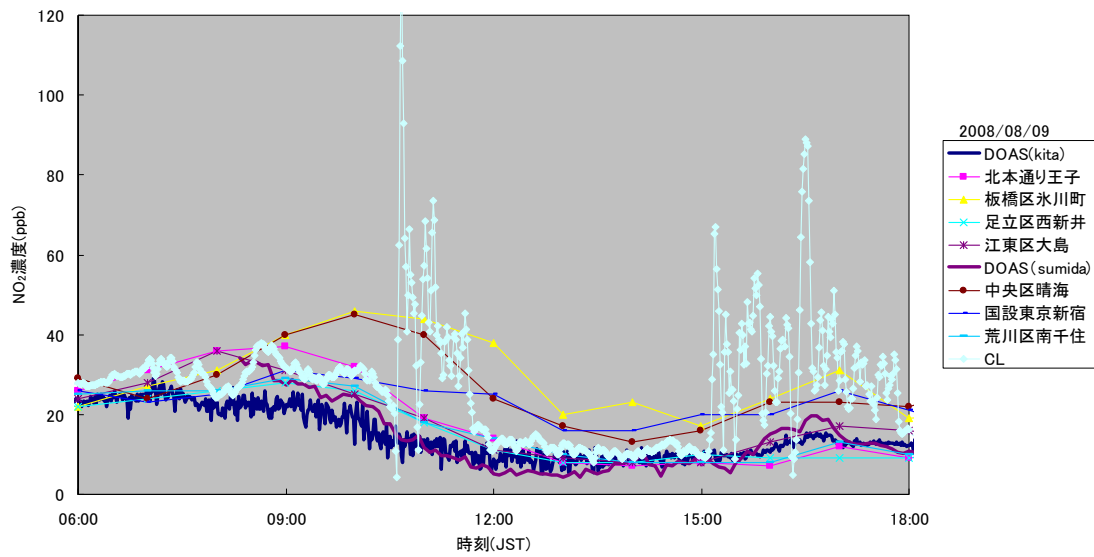


図 30 2008/08/09 NO₂ 濃度測定結果

図 31 に東京都市大気観測キャンペーン期間中の 8 月 7 日から 14 日の NO₂ 測定結果と周辺の大気環境測定局との比較を示す。全体的な傾向は概ね一致している。しかし、距離が 2km 以上離れた測定局の値には異なった動きが記録されている。

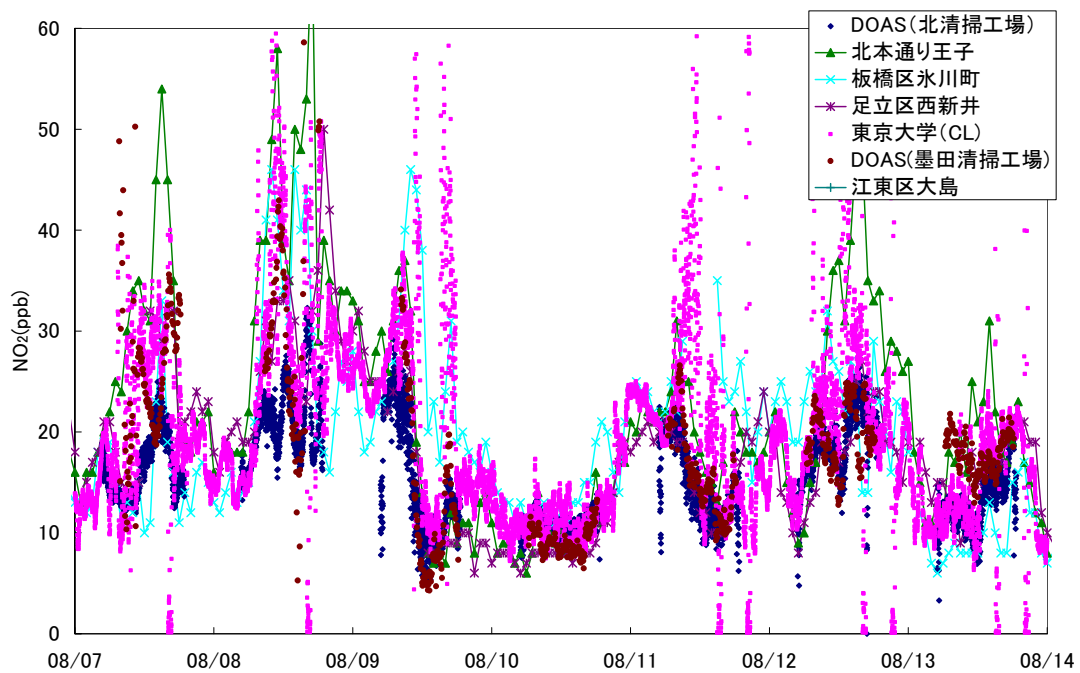


図 31 DOAS と定点観測局の比較

次に、図 32 に PDOAS と CL の測定値を示す。DOAS と工学部 5 号館に設置した定点の NO₂ 測定装置との値を比較する。3 種類の測定装置があったが、これらの値は、よく一致していたので、代表として CL の測定値と比較する。全体的な変化傾向は概ね一致している。特に、低濃度域ではよい一致が見られる。しかし、高濃度域では、差が大きい。また、化学発光法の測定値には、突発的に大きな値が記録されている。これは、NO₂ 濃度が濃い気塊が通過したためではないかと考えられる。

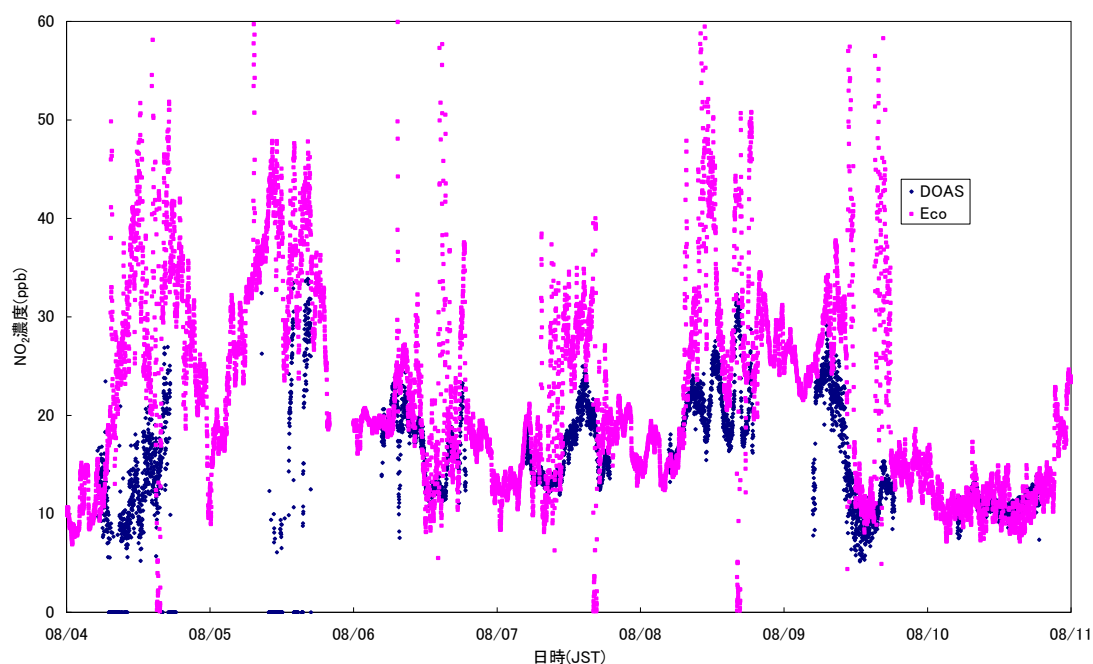


図 32 PDOAS と化学発光法の比較

7.2. 光源の計時変化

観測期間中の 7 月 28 日 14 時 35 分と 8 月 22 日 12 時 45 分の観測スペクトルを図 33 に示す。この時の NO₂ 濃度はそれぞれ、9.68ppb と 9.25ppb であった。8 月 22 日の観測スペクトルをリファレンスデータとして、7 月 28 日のデータを解析したところ、濃度は、0.4ppb であった。これは、二つの NO₂ 濃度の差とほとんど等しいことから、一ヶ月程度の期間では、濃度算出に影響を与えるほどの光源の計時変化がなかったことが分かる。

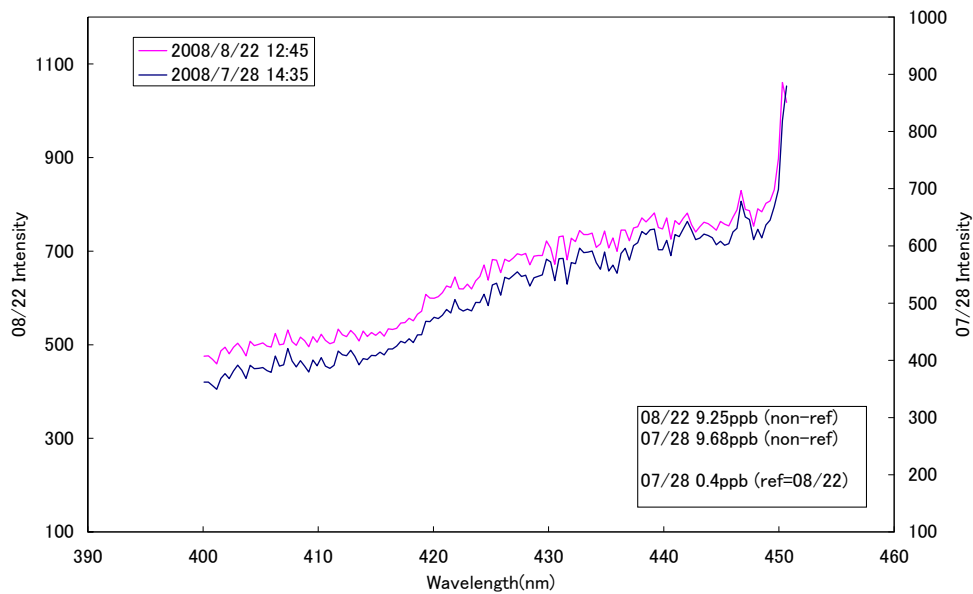


図 33 観測スペクトルの計時変化

7.3. 消散係数と SPM 値

8月7日から14日までのDOASによるエアロゾル消散係数と大気測定局のSPM値を図34に示す。これらの変化傾向はよく一致しているのが分かる。しかし、8月7日を基準にすると、徐々に、ずれが大きくなっている。望遠鏡の光軸がずれたことによる光量の減少があった可能性がある。

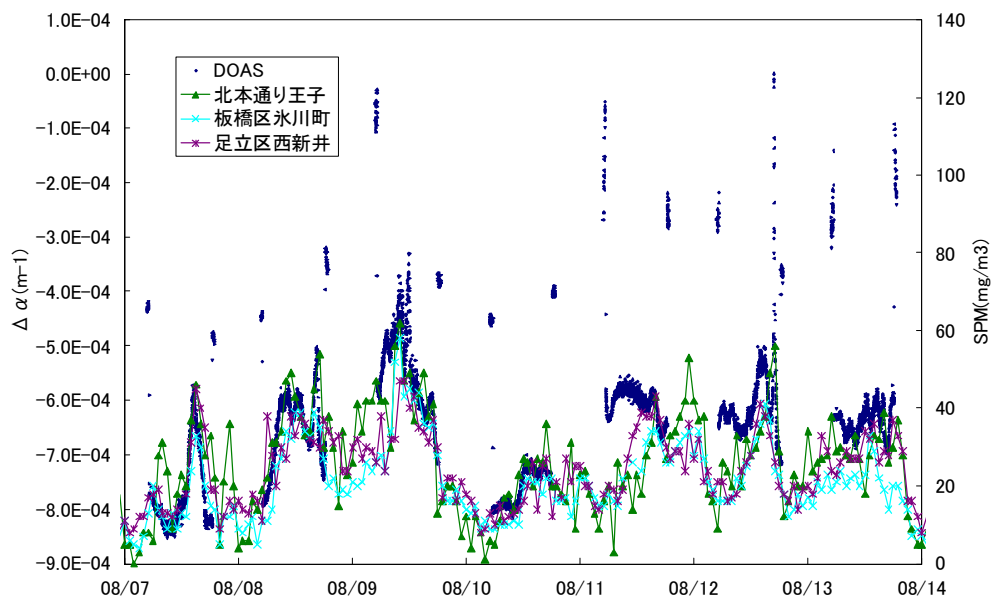


図 34 消散係数と SPM 値

7.4. PDOAS と CRDS の比較

PDOAS とキャビティリングダウン分光法(CRDS)による消散係数の測定結果を図?に示す。PDOAS の消散係数は、その変化幅の $\Delta \alpha$ である点に注意する必要がある。二つのグラフの形は概ね一致しているが、DOAS と CRDS の変化幅には 3 倍程度の開きがあり、校正の必要がある。また、8 月 7 日を基準に合わせると、期間の後半になるにつれ、ズレが大きくなることから、光軸が徐々にずれていっている可能性が高い

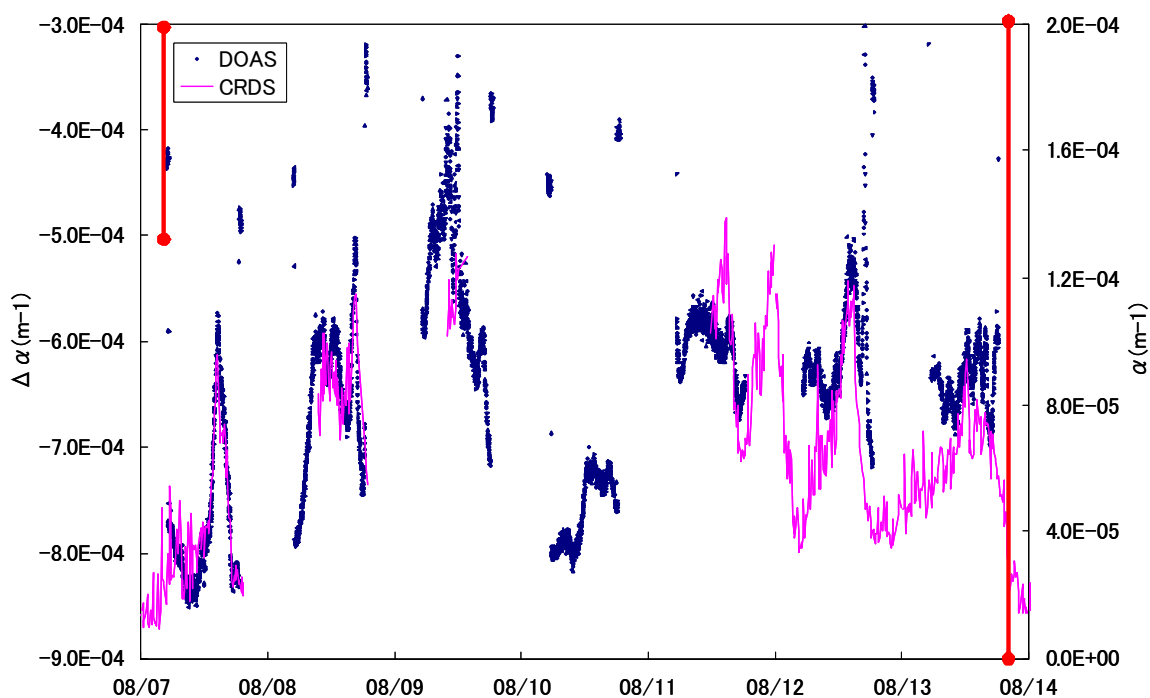


図 35 PDOAS と CRDS の消散係数

8. まとめ・考察

本研究では DOAS を応用し、光源にパルス型光源を用いた PDOAS によって、NO₂ とエアロゾルの濃度測定装置の構築と観測を行った。本校で行った観測の結果、NO₂ 濃度に関しては、定点観測値と良い相関が見られた部分では、濃度変化の差がほとんど一致することから、PDOAS による観測値は妥当な数値であると言える。また、二つの値に相関が見られた一方で、異なる値を示す時があり、従来の定点観測では得られなかった結果を得ることができた。3 ヶ月にわたる PDOAS の観測値を見ると、風速が強い時ほど、定点観測での値と、PDOAS の値の差が大きくなることがわかった。これは、地上付近と地上数十メートルでは、NO₂ の拡散や流入のスピードが違うためだと考えられる。今後の課題として、複数の光路で観測を行うことによって、NO₂ 濃度の面的情報の取得することなどがあげられる。

エアロゾルに関しては、算出されたエアロゾルの光学的厚さには、補正係数が残っていることや、SPM 値はエアロゾルの一部だけを測定したものであり、また重量濃度で表されているので、二つの値を直接比較することはできない。しかし、二つの値を変換することができれば、従来は 1 時間値でしか測定できなかった SPM 値のリアルタイムでの観測が PDOAS によって可能となる。この二つの変換式・変換係数を求めることが今後の課題となる。

観測した NO₂ 濃度とエアロゾルの光学的厚さを風速・風向のデータと比較したところ、二つの観測値の増減は、風速・風向と関係があることがわったが、今後、さらに気温、湿度、日射量、周辺の立地（工場、幹線道路）、平日・休日の産業活動の活発さの違いなどを考慮して、比較・考察を行う必要がある。

東京における都市大気観測では、狭い範囲での NO₂ 濃度のムラがあることが分かり、DOAS を応用した DOAS-tomography による、空間濃度分布の測定に期待したい。装置間の誤差としては、5ppb 程度と見積もることができた。長期観測の安定性については、光軸のズレに問題があり、その調整も、難しいことではないが、経験に頼る部分も大きいので、定期的(少なくとも 1 週間に 1 度程度)に、調整の経験がある人物が、調整を行える場所に設置するのが現状では望ましい。東京観測後、光軸安定性を向上させる手段として、外部トリガーによってスペクトルを取得する方法を開発した。これにより、長期安定性の向上、大気のゆらぎによる影響の減少、背景光成分減少によって、受光レンジを生かした観測などの効果が期待できる。副次的な効果として、光軸調整の際に、正面から覗き込む

ことによって、航空障害灯の像と分光器の入射口をビームスプリッターによって見ることができるので、調整が容易になった。

9. 参考文献

[1] IPCC 第 4 次報告書第 1 作業部会報告書第 2 章日本語訳

<http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter2.pdf>

[2] A. C. Vandaele, C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, and M. F. M'erieenne. Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000 nm) at 220 K and 294 K. *J. Quant. Spec. & Radi. Trans.* , Vol. 59, pp. 171—184, 1998.

[3] U. Platt and D. Perner. Direct measurement of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂, and SO₂ by differential optical absorption in the near UV. *J. Geophys. Res.* , Vol. 85, pp. 7453—7458, 1980.

[4] 新井敏弘・平井正光, 光工学入門, 講談社サイエンティフィク, 1999

[5] 角田秀夫, 実用オペアンプ回路, 東京電機大学出版局

[6] 近藤純正, 地表面に近い大気の科学, 東京大学出版会, 2000

付録

- ・ Lambert-Beer の法則
- ・ コラム量から濃度への変換
- ・ 特別研究最終発表資料