

可視域と近赤外域における長光路差分吸収分光法を用いた  
都市大気中微量成分の計測

2015年7月

千葉大学大学院融合科学研究科  
情報科学専攻知能情報コース

齊藤 隼人

(千葉大学審査学位論文)

可視域と近赤外域における長光路差分吸収分光法を用いた  
都市大気中微量成分の計測

2015年7月

千葉大学大学院融合科学研究科  
情報科学専攻知能情報コース

齊藤 隼人



## 1 概要

大気中の各種の微量成分は、大気汚染や気候変動に深く関わっている。都市大気中には主要な汚染物質として PM2.5 などのエアロゾルと窒素酸化物があり、また、温室効果気体である二酸化炭素の排出源が多く存在する。本研究では、光学的な大気リモートセンシング計測手法である長光路差分吸収分光 (DOAS) 法を応用し、複数光路における二酸化窒素濃度とエアロゾル光学的厚さの同時計測を行うとともに、この手法を近赤外スペクトル域に拡張して二酸化炭素と水蒸気濃度の同時計測を行った。二酸化窒素は波長 430 nm 付近の可視光領域に吸収をもつ。千葉地域で白色光源を用いて行った複数光路での計測により、局所排出源の影響を受けやすい二酸化窒素と海洋由来が多いエアロゾルでは空間分布の傾向に明瞭な相違があることが明らかになった。また、DOAS 信号の波長依存性を表すオングストローム指数から、広域での平均的な PM2.5 濃度が推定可能であることを示した。次に、通常は紫外から可視域が利用される DOAS 手法を近赤外に拡張し、波長 1575 nm 付近に吸収を示す二酸化炭素について、実大気中での長期連続計測を初めて実現した。この領域には水蒸気およびその同位体種である HDO の吸収も存在するため、多成分での非線形フィッティングを精度よく行う解析手法を開発した。その結果、往復 5.1 km の光路を利用した 10 日間にわたる二酸化炭素濃度の昼夜連続計測において 1% の測定精度を達成した。

## 2 目次

1	概要	1
2	目次	2
3	序論	4
3.1	背景	4
3.2	大気微量成分の光学計測	6
3.3	本研究と従来法との比較	6
4	大気組成と微量成分	8
4.1	一般的な大気組成	8
4.2	都市部の大気組成	8
4.3	エアロゾル	9
4.4	窒素酸化物	10
4.5	温室効果ガス	11
5	大気計測手法	12
5.1	大気汚染の計測手法	12
5.1.1	大気サンプリングによる計測手法	13
5.1.2	霧困気中における光学的計測手法	17
5.2	温室効果ガスの計測手法	18
5.2.1	サンプリング計測	18
5.2.2	衛星観測	18
5.2.3	差分吸収ライダー	18
5.2.4	DOAS 法	19
6	計測方法	21
6.1	差分吸収分光法	21
6.1.1	差分吸収分光法の装置構成	21
6.1.2	DOAS 計測に使用する光源	23
6.1.3	DOAS 計測に使用する分光器	28
6.1.4	集光用望遠鏡・投光用望遠鏡・光ファイバ・制御 PC	31
6.2	解析理論	33
6.2.1	大気中を伝搬する光の消散	33
6.2.2	オンゲストローム指数	39
6.2.3	Lambert-Beer の法則	40
6.2.4	DOAS 観測スペクトルの解析手法	41
6.2.5	多成分解析	43

6.2.6	フーリエ変換を応用した信号処理	44
6.2.7	大気揺らぎ	44
7	実験	46
7.1	二酸化窒素とエアロゾルの計測	46
7.1.1	DOAS 法による二酸化窒素とエアロゾル光学的厚さの計測	46
7.2	二酸化炭素と水蒸気の計測	47
7.2.1	実験.1. 近赤外光の長距離伝搬実験	52
7.2.2	実験.2 近赤外領域における二酸化炭素吸収スペクトルの観測	52
7.2.3	計測.1 近赤外 DOAS による二酸化炭素濃度計測試験	53
7.2.4	計測.2 近赤外 DOAS による二酸化炭素・水蒸気の長期連続計測	54
7.3	回帰分析	58
7.4	気温補正	58
7.5	分子数密度データの変換	58
8	結果と考察	60
8.1	二酸化窒素とエアロゾルの計測	60
8.1.1	エアロゾルと二酸化窒素濃度の変動傾向	60
8.1.2	PM2.5 と SPM、オンゲストローム指数	62
8.2	二酸化炭素と水蒸気の計測	63
8.2.1	実験.1 近赤外光の長距離伝搬実験	63
8.2.2	実験.2 近赤外領域における二酸化炭素吸収スペクトルの観測	64
8.2.3	計測.1 近赤外 DOAS による二酸化炭素濃度計測試験	66
8.2.4	計測.2 近赤外 DOAS による二酸化炭素・水蒸気の長期連続計測	69
9	結論	78
10	謝辞	80
11	参考文献	81
12	付録1	86
12.1	近赤外分光器の開発	86

## 3 序論

### 3.1 背景

地球の大気はおおまかに言うとその8割が窒素、2割が酸素であるが、実際に我々の回りにありふれた大気は最大4%程度の水蒸気や0.04%前後の二酸化炭素、その他各種微小気体に加えて気体以外の、液体・固体成分も含まれている。液体・固体成分は総称してエアロゾルと呼ばれ、一般的に良く聞かれる名称だと、浮遊粒子状物質やPM2.5として表されるものもこれに該当する。大気の組成において大部分を占める窒素や不活性ガスの比率は大きく変動することはないが、人為的・自然発生問わず何らかの発生源・消失源を持つ成分の比率は変動し得るものであり、その変動が地球の気候や生態系に影響を及ぼす可能性がある(Jenkinson et al., 1991, Jacob, 1999)。

特に都市等の比較的狭い地域では、燃料の燃焼による窒素酸化物等の大気汚染ガス、浮遊粒子状物質等の大気中濃度が変動しやすく、またこのような大気汚染源が広域に輸送されることしばしばである(Yu et al., 2013, Yahi et al., 2013)。近年では新興国の工業化に伴う大気汚染とその越境輸送が大きな問題となっているが、先進国においても酸性雨やPM2.5といった大気汚染が原因の健康と作物への被害の問題は今なお継続しているのが現状である(Kampa and Castanas, 2008)。このような大気汚染を計測することで、例えば警報を行うことによって健康被害を抑える事ができる他、広域越境汚染メカニズムの解明、大気汚染を低減する施策の効果の検証、またより効果の高い施策考案への手がかりともなるだろう。

さらに、都市より広い領域、地球規模で見た場合、二酸化炭素、メタン等の温室効果ガスの濃度変動が確認されている(IPCC AR5, 2014)。特に二酸化炭素濃度の上昇傾向はここ数十年で明確であり、2013年の世界平均濃度は396.0ppmvとなり、工業化以前(A.D 1000~1800)の代表的な濃度である278ppmvから40%以上も増加したことになる(World Data Center for Greenhouse Gases, 2015)。気温に関しても上昇傾向が長年続いており、2014年の全世界平均気温は13.9℃、20世紀平均から0.69℃の上昇となった(NOAA National Climatic Data Center, 2015)。

現在、温室効果ガスと気候変動の関係は、ガスの種類によって科学的理解レベルに差があるものの、全体として温室効果ガスの影響によって温暖化が進行していると考えられる水準である(Table 3.1)。また、エアロゾルに関しても気候変動に大きな影響をもたらしていると考えられており、特にエアロゾルによる雲調整効果(間接効果)の科学的理解水準が未だ低いことから、より一層の研究が必要とされている(IPCC AR5, 2014)。

現在のところ、二酸化炭素を含めた温室効果ガスの計測は世界中で行われており(Masarie et al., 2001)、今後の地球気候変動を予測する上で最も重要なデータの一つとして大きな注目を集めている。

Impacts by emission of greenhouse gases				
Molecular species	Radiative forcing ( $\text{Wm}^{-2}$ )	Max	Min	Certainty factor
Carbon dioxide	1.68	1.33	2.03	very high
Methane	0.97	0.74	1.2	high
Halocarbon	0.18	0.01	0.35	high
Carbon monoxide	0.17	0.13	0.21	very high
Impacts by emission of aerosols and precursors				
Categories of effect	Radiative forcing ( $\text{Wm}^{-2}$ )	Max	Min	Certainty factor
Aerosol direct effect	-0.27	-0.77	0.23	high
Aerosol indirect effect	-0.55	-1.33	-0.06	low

Table 3.1. The impact for earth radiation budget by emission of greenhouse gases and aerosols from 1750. Scientific understanding of radiative forcing effect of greenhouse gases emission after industrial revolution is high and that looks set to have positive effect. But for aerosol emission, scientific understanding is not high especially in aerosol indirect effect. (IPCC AR5, 2014)



### 3.2 大気微量成分の光学計測

大気中に存在する微量成分は大抵、その量が非常に少ないこと、または可視光領域における消散が少ないといった理由から多くの場合人間の目で直接観察することが難しいが、様々な理論を応用した微量成分の計測手法が開発されており、実践的に利用されているものも多い。本研究では光学的手法を用いて大気中に存在する各種微量成分の計測を行った。

通常、目視で直接見ることが難しい物質であっても、高感度光学センサーの使用や、紫外線や赤外線といった可視光以外の波長領域を利用することによって計測が可能な物質は多く、光学計測の汎用性は高い。また、光学計測の特徴として、非接触・遠隔での計測が可能であること、可能部が存在しないか極めて少ないこと、試薬などの消耗品が必要とならないことがあげられ、長期間の監視用途としては有用な手法である。

### 3.3 本研究と従来法との比較

本研究では光学計測手法の一種である差分吸収分光法を応用して、都市大気中に存在する各種微量成分の計測を行った。

特に都市部における大気汚染の主要因である二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )とエアロゾル、温室効果ガスとして知られ得る二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )、加えて水蒸気の計測を行った。

DOAS 法そのものは広域における微量成分濃度計測手法として有用で歴史も古く、様々な大気中微量成分の計測に応用されてきた。

本研究におけるエアロゾルと二酸化窒素の計測では、観測光路を2箇所を設定し、同時に計測を行うことで、周辺状況の違いによる各成分の変動傾向の違いを見出した他、光学的に見たエアロゾル粒径分布傾向と、地上サンプリング計測によって得られたエアロゾル(SPM・PM 2.5, 後述)濃度に関して比較を行った。従来のサンプリング計測ではPM 2.5のような微小エアロゾルの計測は行われていなかったが、2011年頃から一部計測局での計測が始まり、データの利用が可能になっている。

本研究で実施された近赤外領域の差分吸収分光法は、現状盛んに実施されているものではない。その理由として実用的で高性能な近赤外光源及び近赤外センサーが利用されるようになってまだ新しいことが上げられ、また二酸化炭素の吸収を観測する場合、 $2\ \mu\text{m}$ 未満の波長帯ではその吸収が大きいとはいえず、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の波長帯では高出力の光源が使用できないという問題がある。本研究においては従来手法より長い光路長を伝搬させる、または高分解能スペクトルの観測を実施し鋭く深い吸収を捉えるといった方法で、 $2\ \mu\text{m}$ 未満の波長領域でも1%程度の誤差での二酸化炭素濃度計測を達成している。

特に多数の排出源が存在する都市部においては、サンプリング計測によって大気品質を表す代表的な二酸化炭素濃度の計測が困難で、また衛星観測でも地上付近における感度の

低さから二酸化炭素の計測が難しい。本研究は2つの代表的な方法によって計測が困難な領域において、高精度な二酸化炭素濃度計測を実現している。このような地表付近における広域で代表性の高いデータは、同等の空間分解能を持つ人工衛星による計測データの検証・シミュレーション精度の向上等に役立てることができる。

## 4 大気組成と微量成分

### 4.1 一般的な大気組成

地球の大気には様々な分子が含まれ、およそ 80%は窒素が占めている。標準的な大気モデルの一つである U.S. Standard Atmosphere(U.S. Government Printing Office, 1976)における大気の組成は Table 4.1 のとおりである。

Molecules species	Volume mixing ratio (%)
Nitrogen	78.084
Oxygen	20.9476
Argon	0.934
Carbon dioxide	0.0314
Neon	0.001818
Helium	0.000524
Methane	0.0002

Table. 4.1. Atmospheric composition of U.S. Standard Atmosphere. U.S. Standard Atmosphere assumes dry atmosphere so that it does not contain water vapor. Actual atmosphere contains water vapor, rare gases, hydrogen, iodine, ozone and nitrox ides, sulfur oxides, and aerosols emitted from natural as well as artificial sources.

### 4.2 都市部の大気組成

都市部の大気には、主に燃料の燃焼によって排出された窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)と、様々な経済活動によって発生したエアロゾルが多く含まれている。同時に、様々な経済活動の結果大量の二酸化炭素を含めた温室効果ガスが大量に放出されており、地球大気全体の放射収支にも大きな影響を及ぼしている。特に 2015 年現在における二酸化炭素の濃度は標準大気よりも大幅に多く、既に推計を終えた 2013 年の世界平均濃度では 396.0 ppmv となった(World Data Center for Greenhouse Gases, 2015)。

都市は様々な物質の排出源を有することから、微量成分に関しては標準大気と大きく異なった組成となっており、微量成分が人間の健康と気候変動に与える影響力は大きな問題である。

### 4.3 エアロゾル

エアロゾルとは大気中に存在する微小な液滴や個体粒子の総称で、その組成や粒子の大きさは様々である(Jacob 1999)。水滴や砂塵、花粉といった自然発生的なものは比較的大きな粒形を持ち、例えば花粉は数十 $\mu\text{m}$ の大きさである一方、燃焼によって発生する煤煙及び、燃焼ガス(排気ガス)が大気中で化学反応することによって生成される二次生成粒子はその粒形の小ささから大気中での滞留時間が長く、また広域に拡散しやすい(二次エアロゾル)。さらに粒径の小さな粒子は呼吸器の奥深くに到達・沈着しやすいため大きな健康被害をもたらす可能性がある。特に粒形 10  $\mu\text{m}$  未満のエアロゾルを浮遊粒子状物質(SPM: Suspended Particulate Matter)と呼び、その大気中濃度に環境基準が設けられている(環告 25・大気汚染に係る環境基準・平成 8 年改正)。日本以外では SPM の代わりに PM 10 という指標が用いられており世界的にはこちらの方が一般的である。なお粒子状物質の粒径は、その物理的粒径のかわりに空気力学径で分類され、PM 10 は捕集効率が 50%になる空気力学径が 10  $\mu\text{m}$  である粒子のことであり、SPM はおよそ PM 6.5 ~ 7 に相当する。

近年ではより粒形が小さく健康影響が大きい PM 2.5 への関心が大きく、日本でも 2009 年に環境基準が設定され(環告 33・微小粒子状物質に係る環境基準・平成 21 年告示)、現在では大気汚染物質広域監視システム(Atmospheric Environmental Regional Observation System : AEROS)の多くの計測局が PM 2.5 の計測に対応するようになった。Table 4.2 に SPM、PM 2.5 と PM 10 の定義と環境基準を示す。

	Definition	Environmental standards
SPM	Particles of 10 $\mu\text{m}$ or less in aerodynamic diameter. (Notification No. 25 of the Ministry of the Environment, Japan)	0.20mg/ $\text{m}^3$ or less in hourly value. 0.10mg/ $\text{m}^3$ or less in dairy value. (Environmental Basic Law, Japan)
PM 2.5	Particles which pass through a size-selective inlet with a 50 % efficiency cut-off at 2.5 $\mu\text{m}$ aerodynamic diameter. (ISO 7708:1995)	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ or less in dairy value. 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ or less in annual value. (Environmental Basic Law, Japan)
PM 10	Particles which pass through a size-selective inlet with a 50 % efficiency cut-off at 10 $\mu\text{m}$ aerodynamic diameter. (ISO 7708:1995)	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ or less in hourly value. 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ or less in annual value. (WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide)

Table 4.2. Definitions of aerosol sizes with environmental standards. In Japan, SPM has been employed in place of PM 10. Concentrations of aerosols are measured at around 2000 stations in Japan, and the hourly records are opened in Atmospheric Environmental Regional Observation System implemented by the Ministry of Environment.

#### 4.4 窒素酸化物

窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )はエアロゾルと共に都市部における二大大気汚染物質として知られており、自然発生も一部あるものの主な排出源は化石燃料の燃焼、とりわけ自動車の排気ガスによる影響が大きい。窒素酸化物自体が酸性雨の原因となる他、健康への悪影響も持っており、さらに光化学スモッグ等微小粒子状物質の前駆物質となる場合もある。環境への影響から窒素酸化物には排出基準が設けられており、特に毒性の強い二酸化窒素に関しては大気中濃度の環境基準も設定されている。

二酸化窒素の大気中濃度は大気汚染防止法により「1時間値の1日平均値が0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内またはそれ以下であること」と定められている。平成25年度の千葉県内一般環境大気測定局の統計では、二酸化窒素の1時間値の最大値で130ppbvを記録する時期があったが、日平均が60ppbvを超えた日数が1である地域が3か所あるのみで、概ね環境基準を満たしているといえる。(大気環境常時監視測定結果月間値、年間値、千葉県庁ホームページ、<http://www.pref.chiba.lg.jp/taiki/kanendo/nenkanchi.html>)

窒素酸化物の排出制限に関しては形態や種別などによって様々であるが、一例としてガソリン乗用車では1台あたりの最大NO<sub>x</sub>排出量が0.08 g/kmと定められている。(自動車から排出される窒素酸化物及び粒子状物質の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法)

#### 4.5 温室効果ガス

大気中に含まれる温室効果ガスは様々な種類がある。単位体積あたりの温暖化への影響力では、二酸化炭素の影響力はあまり大きくないように見えるが、産業革命以降、人為的に排出された二酸化炭素の総量は極めて膨大であり、1750年~2011年にかけて排出された温室効果ガスがもたらした放射強制力への影響としては、二酸化炭素、メタン、ハロカーボン類の順に大きくなっている(Table 4.3)(地球温暖化対策の推進に関する法律施行令・平成27年改正)。

1750年頃には278 ppmv程度であったとされる二酸化炭素濃度は、2013年以降、季節によってはマウナロア観測所観測による月間平均濃度が400 ppmvを超えるようになった。2015年4月現在では季節変動トレンドを除去した場合でも400 ppmv以上の平均濃度になっていると推測され、二酸化炭素濃度の上昇は現在極めて深刻な問題である(Tans and Keeling, 2015)。実際、化石燃料の燃焼、セメント等から排出される二酸化炭素は増加の一端をたどっており、2014年の排出量はおよそ37 GtCになると見込まれている(Quéré et al., 2014)。また同時に全球平均気温に関しても2014年は過去最高となっており気候変動に大きな影響を与える二酸化炭素排出増加の問題は多くの関心を集めている。

Molecule species	Radiative forcing(Wm <sup>-2</sup> )	Global warming potential
Carbon dioxide	1.68 (1.50 ~ 1.86)	1
Methane	0.97 (0.80 ~ 1.14)	21
Halocarbon	0.18 (0.03 ~ 0.33)	140 ~ 11700
Carbon monoxide	0.17 (0.14 ~ 0.20)	310
CFC substitute (HFCs、PFCs、SF6)	0.03 (0.027 ~ 0.033)	6500 ~ 23900

Table 4.3. Radiative forcing and global warming potential of greenhouse gases emitted after 1750. Although the global warming potential of CO<sub>2</sub> is not high, it exhibits the largest impact on earth radiation budget because of its amount.

## 5 大気計測手法

### 5.1 大気汚染の計測手法

都市部の大気中における大気汚染物質としては窒素酸化物と浮遊粒子状物質 (SPM: Suspended Particulate Matter)、加えて窒素酸化物と炭化水素の光化学反応によって生成される光化学オキシダントが代表的なものである。都市部における大気汚染の大部分は交通手段や工場等における化石燃料の燃焼によって生じるものであり、日本においては、人体に有害な物質に関してその大気中濃度に規制が設けられている (Table 5.1)。

	Daily standard	Hourly standard
SO <sub>2</sub>	0.04 ppm or less	0.1 ppm or less
NO	10 ppm or less	(20 ppm or less in 8h Ave.)
SPM	0.10 mg/m <sup>3</sup> or less	0.20 mg/m <sup>3</sup> or less
PM 2.5	35 μg/m <sup>3</sup> or less	-
NO <sub>2</sub>	0.06 ppm	-
Photochemical oxidant	-	0.06 ppm or less

Table 5.1. Environmental standards of major air pollutants, as determined by the Environmental Basic Law in Japan.

### 5.1.1 大気サンプリングによる計測手法

大気汚染物質の計測は様々な場所で行われており、日本において最も大規模なものでは大気汚染物質広域監視システム(Atmospheric Environmental Regional Observation System : AEROS)によって全国的に計測が行われている。大気汚染物質広域監視システムでは、NO<sub>x</sub>、オキシダントの計測に化学発光法と吸光光度法、エアロゾルの計測に光散乱法、圧電天秤法、ベータ線吸収法、フィルター振動法を採用している。いずれの手法も大気中から一定量の空気を計測装置に導入して計測を行う。特に湿度に敏感であるエアロゾルに関しては、雰囲気中と捕集大気で性質が異なってしまうため、除湿した状態で統一して計測を行っている。

本研究では大気汚染物質広域監視システムによって計測された二酸化窒素濃度、SPM、PM 2.5 質量濃度を比較対象として使用している。大気汚染物質広域監視システムによって計測されたデータの1時間値は大気汚染物質広域監視システム(そらまめ君)ホームページ(<http://soramame.taiki.go.jp/>)に掲載されている。

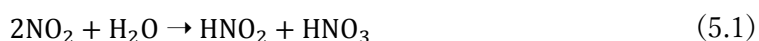
以降に固定のサンプリング計測局である大気汚染物質広域監視システムで採用されている大気汚染物質計測手法の例を示す。(環境大気常時監視マニュアル 第6版)

#### 化学発光法

試料大気にオゾンを反応させると、一酸化窒素から励起状態の二酸化窒素が生じ、これが基底状態に戻る時に光を発する(化学発光)。発光は、物質が励起された状態から基底状態に戻る場合に光を出すという多くの物質が持つ特性をいい、化学反応の結果として発光が起こる現象を化学発光という。この化学発光の強度を測定することにより、試料大気中の一酸化窒素濃度を測定することができる。化学発光方式窒素酸化物測定機は、試料大気をコンバーターと呼ばれる変換器に通じて二酸化窒素を一酸化窒素に変換した上で化学発光の強度を測定すると、試料大気中の窒素酸化物(一酸化窒素及び二酸化窒素)の濃度が測定できる。またこれらの測定値の差を求めることによって試料大気中の二酸化窒素濃度を測定することができる。

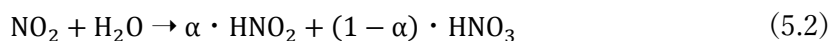
#### 吸光光度法

大気中窒素酸化物自動測定機には、ザルツマン試薬を吸収液とする吸光光度法が用いられている。このザルツマン法は、N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩、スルファニル酸及び酢酸の水溶液を吸収液としている。二酸化窒素は、水に吸収されると次式に示すとおり原理的に亜硝酸及び硝酸を等モル生成する。

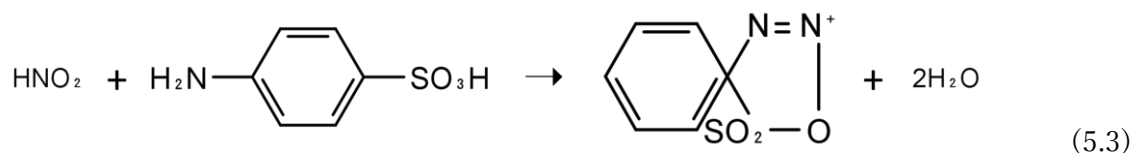




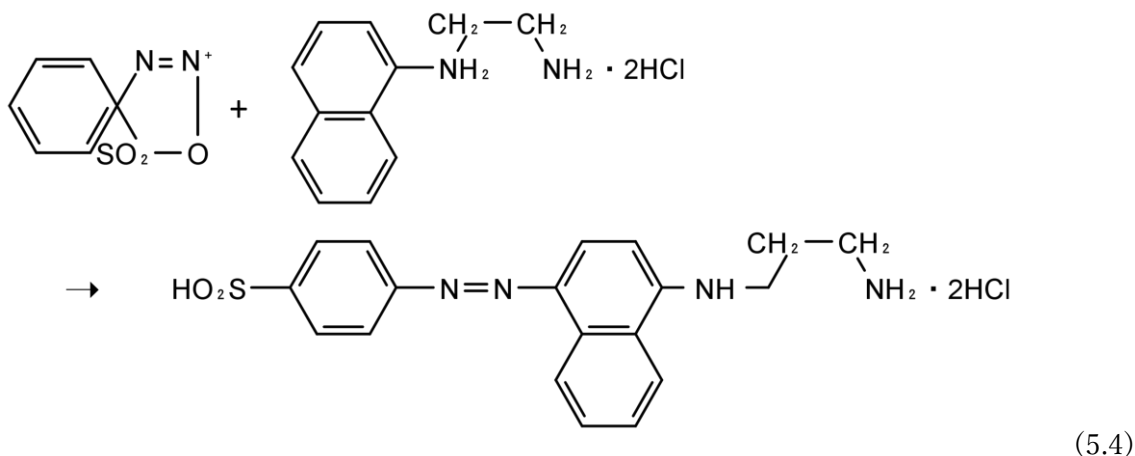
亜硝酸の生成率は吸収液の組成、二酸化窒素濃度、吸収条件等に依存し、一般的には係数を含む次式で表す。



式中の  $\alpha$  はザルツマン係数と呼ばれ、二酸化窒素が吸収液（ザルツマン試薬）に吸収され、反応して生成する亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) の量と初めの二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) との生成比率 ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2$ ) である。なお、我が国では、ザルツマン係数として 0.84 が使用されている。ここで生成する亜硝酸は、スルファニル酸とジアゾ反応し、ジアゾ化スルファニル酸塩として吸収される。



このジアゾニウム塩は、発色剤である N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩とカップリング反応しアゾ染料を生成し、赤紫色に発色する。



### 光散乱法

光散乱法は、試料大気に光を照射し、その散乱光の強度を計測することにより、浮遊粒子

状物質の相対濃度を測定する方法である。散乱光の強度は、粉じんの形状、大きさ、色、相対屈折率等によって変化するが、これらの条件が同一であれば、粉じんの質量濃度との間に比例関係が成り立つことを利用した方法である。したがって、同一場所であってもこれらの条件に変化が生じた場合は誤差になる。光源にタングステンランプを用い、光軸に対して135°の位置に設けた光電子増倍管によって、散乱光の強度を検出する方法がある。また、光源に近赤外線半導体レーザーを用い、光軸に対して、160°の位置に設けた半導体センサー、PNフォトダイオードによって散乱光を検出する方法もある。

### 圧電天秤法

圧電天秤法（ピエゾバランス）は、圧電結晶振動を利用した質量濃度測定法である。この測定法は、浮遊粒子状物質を静電的に水晶振動子上に捕集し、質量の増加に伴う水晶振動子の振動数の変化量を測定し、理論的に与えられた質量感度定数を用いて試料大気中の浮遊粒子状物質の質量濃度を求める方法である。水晶振動子は、オシレータ回路と組み合わせて水晶発振回路を構成し、約5 MHzの固有振動数で発振している。圧電天秤法は、原理的に感度が高い測定法であるが、水晶振動子上に静電捕集される粒子の量が多くなると、発振周波数の直線性が失われる傾向がみられる。そのため、水晶振動子上の捕集粒子が10 μgを超えると、捕集面が自動的に洗浄される機構を有している。

### ベータ線吸収法

ベータ線吸収法は、低いエネルギーのベータ線を物質に照射した場合、その物質の質量に比例してベータ線の吸収量が増加する原理を利用する測定方法である。測定機では、ろ紙上に捕集した粒子状物質にベータ線を照射し、透過ベータ線強度を計測することにより、浮遊粒子状物質の質量濃度を測定する。ベータ線源として、プロメチウム147 ( $^{147}\text{Pm}$ 、半減期2.623年、最大エネルギー0.224 MeV) 又は炭素14 ( $^{14}\text{C}$ 、半減期5730年、最大エネルギー0.156 MeV) の3.7 MBq (100 μCi) 以下の線源が用いられている。透過ベータ線強度と捕集された粒子状物質の質量との関係は、次式のとおりである。質量吸収係数 $\mu_m$ は粒子の組成によらずほぼ一定であるとみなせるので、 $I$ と $I_0$ の比から $X_m$ を求めることができる。

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \mu_m * X_m \quad (5.5)$$

- $I$  : ろ紙と捕集粒子状物質をともに通過したベータ線強度
- $I_0$  : ろ紙のみを通過した透過ベータ線強度
- $\mu_m$  : 質量吸収係数 (cm<sup>2</sup>/g)

$X_m$  : 捕集された粒子状物質の単位面積当たりの質量 (g/cm<sup>2</sup>)

### フィルター振動法

フィルター振動法 (TEOM: Tapered Element Oscillating Microbalance) は、固有の周波数で振動しているフィルター又はフィルターを先端に取り付けた素子の振動周波数が、フィルター上に捕集された粒子状物質の質量の増加に伴い、減少することを利用した測定方法である。周波数と、捕集された浮遊粒子状物質質量との関係は (5.6) 式のとおりである。

$$\Delta m = K_0 \left( \frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (5.6)$$

$\Delta m$  : フィルター上の捕集された浮遊粒子状物質により増加した質量 (g)

$K_0$  : 振動係数 (g/s<sup>2</sup>)

$f_0$  : 質量増加前の周波数 (Hz)

$f_1$  : 質量増加後の周波数 (Hz)

フィルター振動法においては、浮遊粒子状物質の質量を直接検出するため、粒子径、形状、比重など粒子の物性による影響を受けずに連続的に計測できることが特徴である。ただし、フィルターを先端に取り付けた素子の振動周波数を計測する方式においては、素子の応力がわずかな温度変化により変化するため、素子の温度を常に一定にする必要があり、素子チャンバの内部温度及び試料大気温度を外気温度より通常高めに設定している。そのため、蒸発損失しやすい成分を多く含む粒子を計測する場合にはこの点を考慮する必要がある。

### 5.1.2 霧囲気中における光学的計測手法

上記サンプリング計測手法では、霧囲気中から一部空気を捕集し計測装置に導入するため、実際の霧囲気中と同じ温度、湿度で計測することは難しい。特に実大気中におけるエアロゾルの粒径は湿度に依存することが知られているため(Fitzgerald, 1978, Hitzenberger, et al., 1997)、粒径分布が重要である場合、実際の霧囲気中において計測を行うことが望ましい。DOAS 法やライダー(Lidar, Lighit Detention And Ranging)による計測では大気を捕集することなく計測を行うことができる。

#### DOAS 法

DOAS 法(6章で解説)は大気中を伝搬した光の減衰から光路上のエアロゾルや大気汚染物質の計測を同時に行うことが可能である(Platt et al., 2008)。伝搬光路長を長く採った場合、大きな体積に対する計測となるため、広域で平均かされた濃度を計測可能であり、サンプリング計測に比べて局所的な高濃度の影響を受けにくい。

DOAS 法はエアロゾルの質量を計測しているわけではないが、光減衰よりエアロゾル濃度の相対的变化、スペクトル解析によるエアロゾル粒径分布傾向を知ることができる。また二酸化窒素や二酸化硫黄、オゾンといったガス成分に関してはサンプリング計測同様その濃度を計測することが可能である(Edner et al., 1993, Vandaele and Carleer, 1999, Rozanov and Rozanov, 2010, Yhoshii et al., 2003, Lohberger et al., 2004, Si et al., 2005, Kuriyama et al., 2011, Kambe et al., 2012, Harada et al. 2013.)。

DOAS 計測に採用される光源は計測対象によって様々であるが、近年では高輝度 LED 光源が採用されることもあり、例えば青色 LED を使用した場合、二酸化窒素等が計測可能である(Kern et al., 2006, Thalman and Volkamer, 2010)。また、太陽の散乱光を光源として DOAS 計測を行う場合、様々な仰角で計測を行うことができるため、エアロゾルの高度分布を知ることができる(Irie et al., 2009, Baidar et al., 2012)。

#### ライダー (Lidar: Lighit Detention And Ranging)

ライダーは大気中に高エネルギーのレーザーパルスを発射し、散乱により戻ってきた光の強度によってエアロゾルの濃度を推定する。DOAS 法と同様質量を直接計測していないが、光の往復時間を利用してエアロゾルの空間的分布を知ることができる。(Hinkley 1976)

## 5.2 温室効果ガスの計測手法

### 5.2.1 サンプルング計測

気体を捕集し、据え置きの分析機器を用いて濃度を計測する場合、他の遠隔計測、その場計測に比べて高い精度を実現することができる。高精度データの有用性から、地上及び航空機を用いたサンプルング計測は多数行われているが(Masarie et al., 2001)、ある1点で捕集されたサンプルがその領域を代表するとは限らないという問題がある。特に地上においては人間の呼気を含め多数の移動、固定排出源が存在し、これらが存在する地域では安定した計測を行うことが困難である。例えば二酸化炭素濃度の長期間計測で最も著名であるマウナロア観測所は太平洋上の高い山に建設されており、火山起源の汚染を除いた局所的な大気変動の影響を受けにくい(Bacastow et al., 1985)。また、地上から離れた高高度では、雰囲気に対して極僅かである航空機による排出と火山起源要因以外の局所的影響がなく、サンプルングによる計測が有効と考えられる。2005年以降、民間旅客機に気体捕集装置及び連続計測機材を搭載し、上空の二酸化炭素やメタンの濃度を計測する CONTRAIL プロジェクト(Matsueda et al., 2008) が実施されている。

### 5.2.2 衛星観測

気候変動に係わる温室効果ガスの計測という地球規模の問題を扱うにあたって、最も広域の計測を行うことができる人工衛星による観測は非常に有効であり、現在複数の衛星によって全球の温室効果ガス計測が行われている。衛星観測によって全球の二酸化炭素濃度分布が明らかにされ、二酸化炭素濃度の緯度経度依存性、季節変動等が捉えられている他(Yokota et al., 2009, Inoue et al., 2013)、温室効果ガスの高度分布に関する研究も行われており、気候変動予測の重大な手がかりとなっている(Buchwitz et al., 2005)。現状では高高度領域に関しては高い精度で濃度の導出を行うことも可能となっているが、特に地表から数kmの範囲では感度が小さく、解析結果がシミュレーションデータに依存しがちな部分も大きい。

### 5.2.3 差分吸収ライダー

サンプルング、衛星観測に加えて、任意地点周辺の二酸化炭素濃度を計測する手法の一つに差分吸収ライダー(Differential Absorption Lidar: DIAL)がある。DIALは任意の方向にレーザーを射出して計測を行うことから、レーザーの空間的掃引によって二酸化炭素濃度の

水平・垂直分布も知ることが可能である。計測可能距離およそ 10 km の DIAL が開発されている(Sakaizawa et al., 2009)。また水平方向の分布を平均するあるいは反射率の高い遠方のターゲット(ハードターゲット)からの反射を利用して平均化された二酸化炭素濃度を得ることも可能である(Ishii et al., 2013)。大気分子による散乱のドップラー効果を利用することで同時に気温を測定可能な装置も開発され、遠隔計測の中では高い精度で二酸化炭素濃度の計測が可能である(Sakaizawa et al., 2009)。

#### 5.2.4 DOAS 法

大気汚染の計測と同様に、DOAS 法(6章で解説)によっても二酸化炭素濃度を計測することが可能である。この手法による二酸化炭素濃度計測は盛んにおこなわれていないが、特に DOAS 法による計測では、大気中の長距離に光を伝搬させて計測を行うため、より広い領域で平均化された気体濃度の導出が可能である。またスペクトル分析を応用した解析の利点として、複数の成分を同時に計測することが可能という利点もある。

二酸化炭素の吸収は主に近赤外から長波長側に存在するが、近年では近赤外域でも広帯域、高出力の光源が複数実用化されており、先行研究としては白色コンティニューム光源と二酸化炭素の  $2 \mu\text{m}$  付近の吸収帯を利用した計測例が報告されている(Somekawa et al., 2011)。

	Region	Accuracy	Remarks
Airborne sampling (CONTRAIL) Y. Sawa, et al., 2015	Single or multipoint	< 0.03 ppmv (Multiple sampling in the sky)	Multipoint Some vertical distribution data.
Satellite measurements (GOSAT) M. Inoue, et al., 2013	Wide region (10.5 km gird)	< 2.56 ppmv (Column value)	Vertical distribution data. (Low-sensitivity near the surface)
DIAL (1.6 $\mu$ m) D. Sakaizawa, et al., 2009	Remote • Wide region (~ 10 km)	1 ~ 2 % (< 5 km)	Dedicated designed instruments. Automotive.
DIAL (2 $\mu$ m) S. Ishii, et al., 2013	Remote • Wide region (~ 8 km)	3.3 % ~ (Favorable conditions)	Dedicated developed light source. Fixed installation.
DOAS (2 $\mu$ m) T. Somekawa, et al., 2011	Short range (~ 100 m )	- (On the ground)	Relatively small instruments.
DOAS (1.6 $\mu$ m) This study	Wide region (2.55 km over urban are )	Statistical error < 1 %, Uncertainty because of temperature $\approx$ 1 %	Using commercially available members.

Table 5.2. Comparison of various methods for the measurement of atmospheric carbon dioxide.

## 6 計測方法

### 6.1 差分吸収分光法

差分吸収分光法(DOAS: Differential Optical Absorption Spectroscopy)は大気中の長光路で光を伝搬させて、光路中に存する微量成分の平均濃度を計測する手法である。大きな体積の大気に対して計測を行うため、広域で平均された計測データが得られることが特徴であり、霧囲気をそのまま計測できるという点も利点である。

DOAS 法は大気中のエアロゾル、二酸化窒素、二酸化硫黄、オゾンといった様々な汚染物質が計測可能であり、また複数の大気汚染物質を同時に計測できることから DOAS 法の適用例は多く、様々な計測が行われている。(Edner et al., 1993, Vandaele and Carleer, 1999, Rozanov and Rozanov, 2010, Yoshii et al., 2003, Lohberger et al., 2004, Si et al., 2005, Kuriyama et al., 2011, Kambe et al., 2012, Harada et al., 2013.)

本研究では、従来同様のエアロゾルと二酸化窒素の計測を 2 地点で行い周辺条件との関連性を議論する他、消散スペクトルのオングストローム指数(6.2 で解説)と微小粒子との関係性についても指摘する。さらに DOAS 法を近赤外領域で応用し、都市上空の広域における平均二酸化炭素濃度計測手法を開発、実際に長期間の計測を行った。

#### 6.1.1 差分吸収分光法の装置構成

DOAS 法で使用する計測装置は、光源と必要に応じて投射装置、受光装置、分光器で構成される。光を長距離伝搬させてスペクトルを取得するため、可能な限り平行化して多くの光を集光装置に到達させることが求められる。

高光度航空障害灯は遠方からでも視認できるように高いピーク強度で発光するが、さらにリフレクターによって水平方向の照射角度を  $3^\circ$  程度に絞っている。ファイバ光源の場合発光領域の狭さから、光線の広がり角を 1 mrad 以下にすることも可能であり、高い効率で長距離伝搬を行うことが可能である。

また光源・投射装置と集光装置を対面して設置する他、遠方の反射装置に対して光源・投射装置と集光装置を向ける装置構成をとることが可能で、特に反射装置としてレトロリフレクタを使用する場合、再帰反射許容角の大きさからリフレクター側の調整はあまり正確でなくても良く、精密調整が必要な光源・投射装置、集光装置は 1 か所に集約される。長期間の計測を行う場合、メンテナンスが容易な反射装置を利用した構成の利便性は高く、本研究でも採用されている。



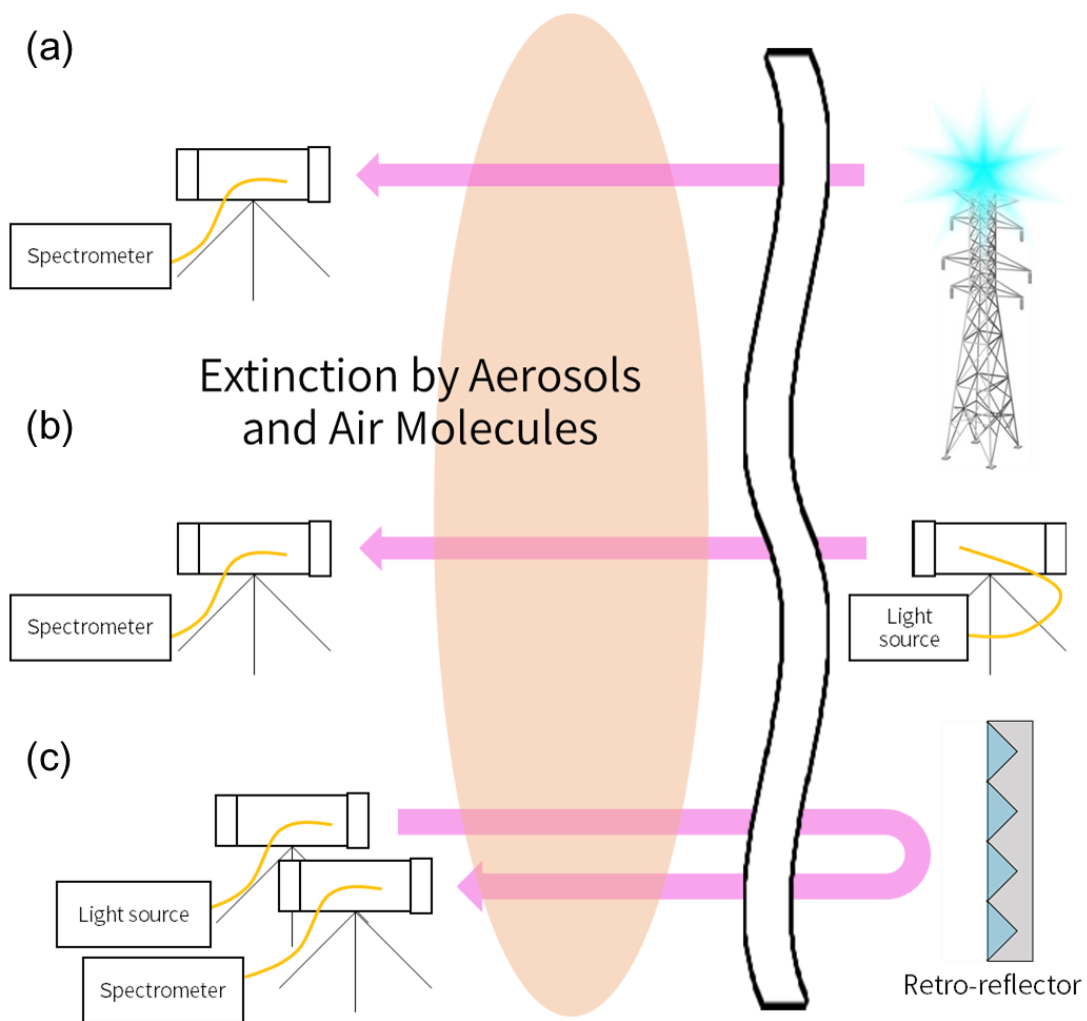


Figure 6.1. Three configurations of DOAS measurement: (a) exploiting an existing light source, (b) using a light source appropriate for DOAS, and (c) using a light source with a retro-reflector.

## 6.1.2 DOAS 計測に使用する光源

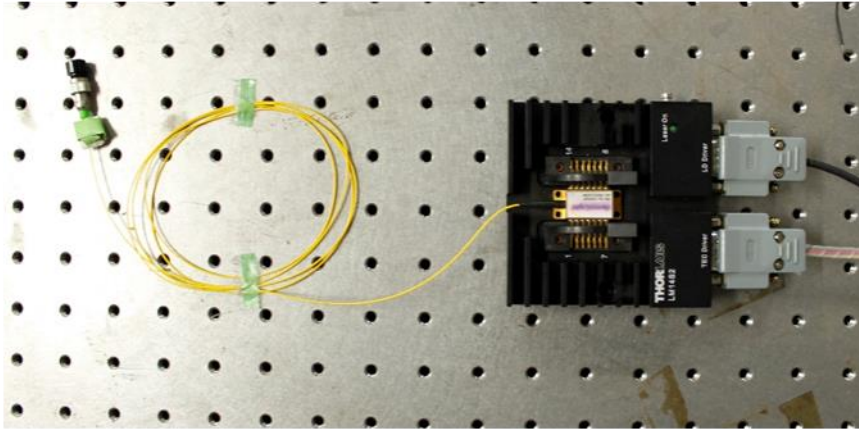
### キセノンフラッシュランプ

キセノン光源は紫外~赤外のスペクトルを持つ白色光源で、DOAS 法等のスペクトル計測用の光源としてはよく使用されるものである。特にキセノンフラッシュランプはピーク強度が極めて高く、背景が明るい場合でも良好な S/N 比が得られる。本研究では鉄塔や高い建物に設置された高光度航空障害灯として設置されているキセノンフラッシュランプを光源として、大気汚染の計測を行った。ピーク光度は 200,000 cd、毎分約 42 回点灯する。日本国内においてはほぼサンケン電気製 FX-7 シリーズ航空障害灯が採用されている。

### SLD 光源

Super Luminescent Diode (SLD)は高輝度の半導体光源であり、主に近赤外領域で数十 nm の幅広いスペクトルを有する。小型でありながら非常に高い出力を持ち、またファイバ出力となっているものは平行化・集光のしやすさから計測用光源としての有用性が高い。本研究では DenseLight 製 SLD、DL-CS5403A を採用した。発光波長  $1550 \pm 20$  nm (FWHM) で総出力は 40 mW である。このような近赤外の光源は光通信用途に開発されたものであり、近年では小型・高性能で且つ安定性の高い光源が利用可能である。Figure 6.2 に外観と、浜松ホトニクス製近赤外分光器 C9941GB によって取得されたスペクトルを示す。C9941GB の波長分解能は 8 nm、ピクセル分解能 4 nm であるため、二酸化炭素吸収スペクトルの観測及び手製分光器の波長校正には使用できないが、SLD の発光スペクトル取得のために使用した。

(a)



(b)

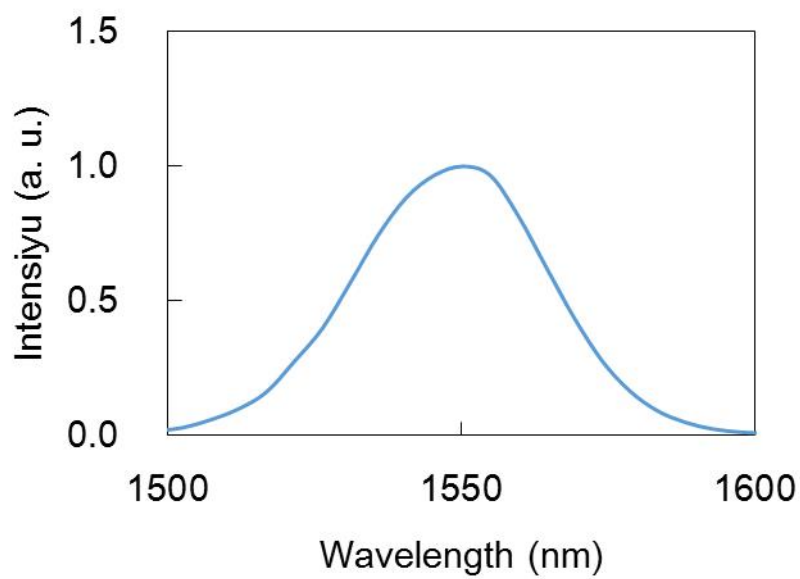
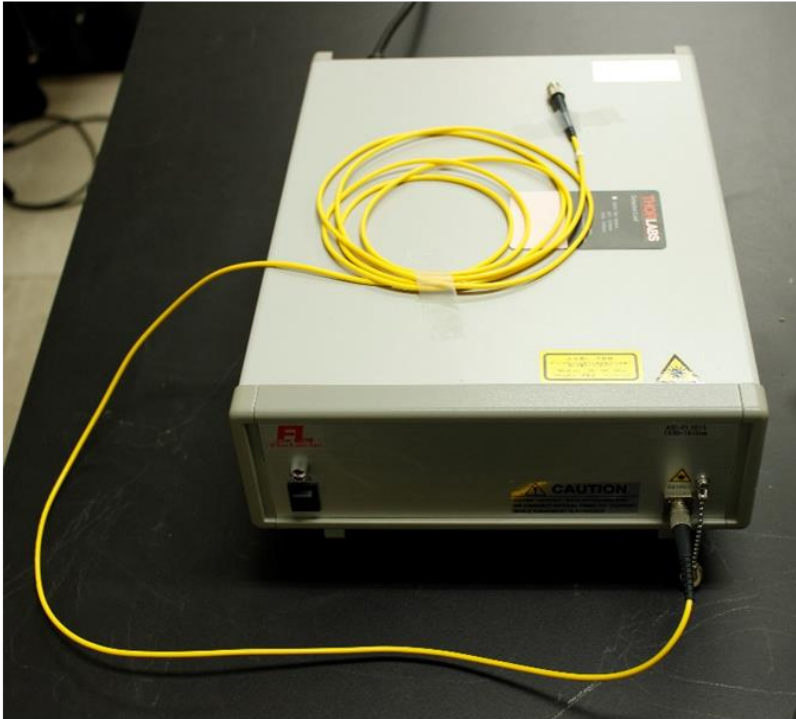


Figure 6.2. (a) The appearance of DL-CS5403A. The SLD is placed on a LD stage with heat sink (black part). Temperature and current are controlled by external instruments. (b) Spectrum of DL-CS5403A measured with an infrared array detector (Hamamatsu C9914GB).

## ASE 光源

SLD と同様に近赤外の半導体光源である ASE (Amplified Spontaneous Emission) 光源は、SLD、ダイオードレーザ等の種光源をエルビウムドープファイバによって増幅させることにより広帯域で高出力な近赤外光を発生させる。本研究では FiberLabs Inc. 製 C+L バンド ASE 光源、ASE-FL7015 を採用した。発光波長は 1530 ~ 1610 nm、総出力は 200 mW である。SLD 同様ファイバ出力となっており、計測用の光源として非常に扱いやすい。SLD に比べて 1580 nm 以降でも大きな強度が得られるため、二酸化炭素の吸収スペクトルを観測するのに都合が良い。Figure 6.3 に ASE-FL7015 の外観と高性能分光器 (iHR550 + SymphonyIGA) によって取得されたスペクトルを示す。高分解能であるため ASE 光源の発光波長全体を見渡せていないが、実際のピーク強度は 1550 nm 付近である。

(a)



(b)

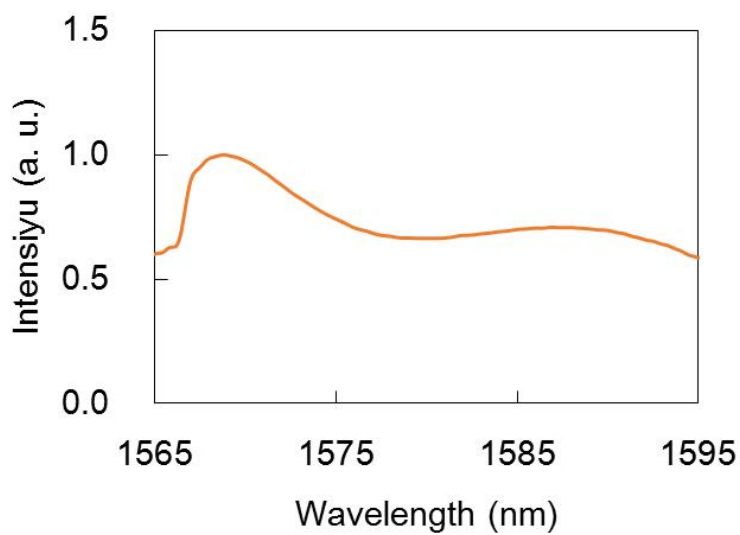


Figure 6.3. (a) The appearance of ASE-FL7015. The package includes temperature and power controller. (b) Spectrum of ASE-FL7015 measured with an infrared spectrometer (iHR550 + SymphonyIGA).

### 新型光源の特徴・利点

DOAS 計測に使用する光源は、長距離伝搬を行うに十分な強度と平行度または平行化のしやすさが要求される。一般的な電球、ハロゲンランプ等は近赤外領域においても比較的大きな強度を持つが、発光部分が線状であるため、平行化して長距離伝搬させることが難しく、近赤外以外のエネルギーの大部分が無駄となってしまう。一方、LED のような限定された波長領域で発光する光源の場合、計測に利用したい部分の強度を大幅に強化することができる。

本研究ではキセノンフラッシュランプの他に、シングルモードファイバ接続の高輝度 LED (SLD: Super Luminescent Diode) と、さらに光アンプによって増強された ASE (Amplified Spontaneous Emission) 光源を採用している。どちらも一般的な光源ではないが、近赤外領域で非常に強い出力があり、またファイバ出力のため平行化も容易であることから、最終的な装置光学効率を極めて良好で近赤外光で DOAS 計測を行うに適した光源である。

	Power consumption	Output power in near-infrared region	Notes
Halogen lamp	1000 W (an example)	600 mW (1550 ~ 1590 nm)	Line source, Hard to collimate
SLD	< 10 W	40 mW (1520 ~ 1580 nm)	Fiber output, Easy to collimate
ASE light source	< 150 W	200 mW (1530 ~ 1610 nm)	Fiber output, Easy to collimate

Table 6.4. Comparison of near-infrared light sources.

### 6.1.3 DOAS 計測に使用する分光器

#### USB2000

大気汚染の計測には、OceanOptics 製小型分光器 USB-2000 を採用した。この分光器は 200 ~ 900 nm の波長領域で 0.6 nm の波長分解能を持ち、エアロゾル消散及び二酸化窒素の吸収スペクトルを観測するのに十分な性能を有する。Figure 6.5 に示す小型の外観で、USB より給電、冷却の必要もなく、設置に手間がかからない。



Figure 6.5. The appearance of USB2000 spectrometer. The instrument is controlled by a PC via USB interface.

#### 自作分光器

本研究では、二酸化炭素計測手法の開発当初に自作の近赤外分光器を使用している。刻線数 600 lines/mm の平面ブレード回折格子と、1024 チャンネルの InGaAs アレイセンサ (浜松ホトニクス、G10768-1024DB) を使用し、1550 nm 前後の波長領域でおよそ 0.7 nm の波長分解能を持つ。ただし、装置全体の遮光、迷光対策が十分ではなく、使用は暗い夜間に限られる他、実験前、または実験後に外部共振器レーザー及び気体の吸収構造を利用して波長校正を行う必要がある。センサー自体の暗電流も小さくないため、最大露光時間は 5 秒未満となっている。12 章・付録にこの手製分光器に関する詳細と開発・調整に関して記す。

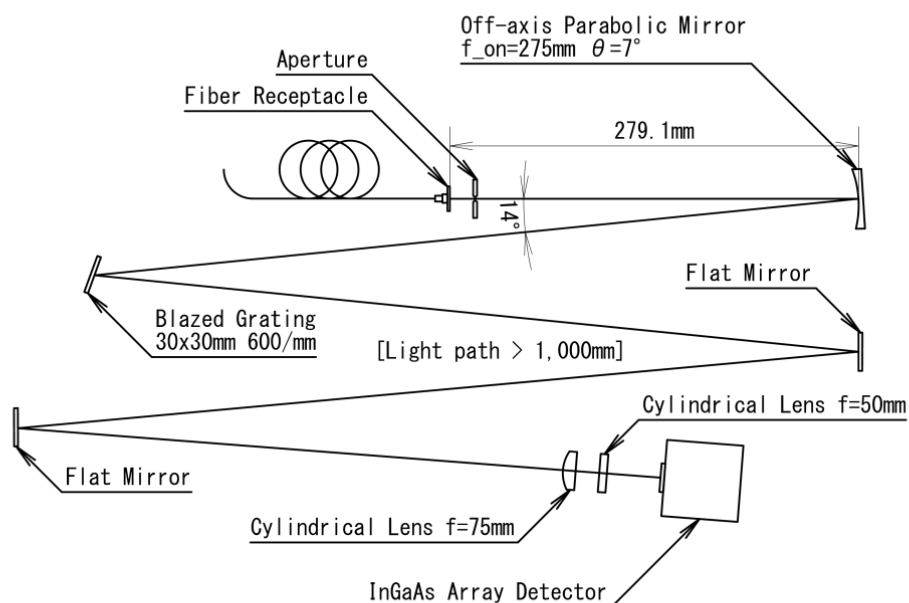


Figure 6.6. Schematic diagram of the home-made spectrometer. The InGaAs array sensor is connected to a PC using the camera link interface, and acquisition controls are performed by the PC.

### iHR550 分光器

様々な改良を重ね、直近の計測では堀場製作所製 iHR550 分光器を採用した。センサー部は液体窒素冷却の SymphonyIGA-1700 を採用し、800~1600 nm で極めて高い S/N 比の計測が可能である。波長分解能は最大で 0.046 nm、計測波長レンジは可変である。手製分光器が最大 2 秒程度の露光しかできないのに対し、iHR550+SymphonyIGA では 300 秒以上の露光でもノイズレベルを低く保つことができる。

回折格子は 3 枚搭載しているが、1500 nm 付近で約 50 nm の波長幅、分解能 0.046 nm を達成する 900 lines/mm のものを使用した。センサーは液体窒素による冷却を行い、暗電流を小さく抑えている。入射スリット幅及び中心波長は可変であるが、本研究ではセンサーピクセル幅と同等の 25  $\mu\text{m}$  のスリット幅、二酸化炭素の吸収領域である 1575 nm を中心としている。



Specifications	
Focal length	550 mm
Aperture	f / 6.4
Wavelength accuracy	0.20 nm
Grating	900 line/mm, 1500 nm blazed
Sensor temperature	-60 ~ 103 °C, LN cooling

Table 6.7 Specifications of the high-resolution spectrometer (iHR550+ SymphonyIGA).

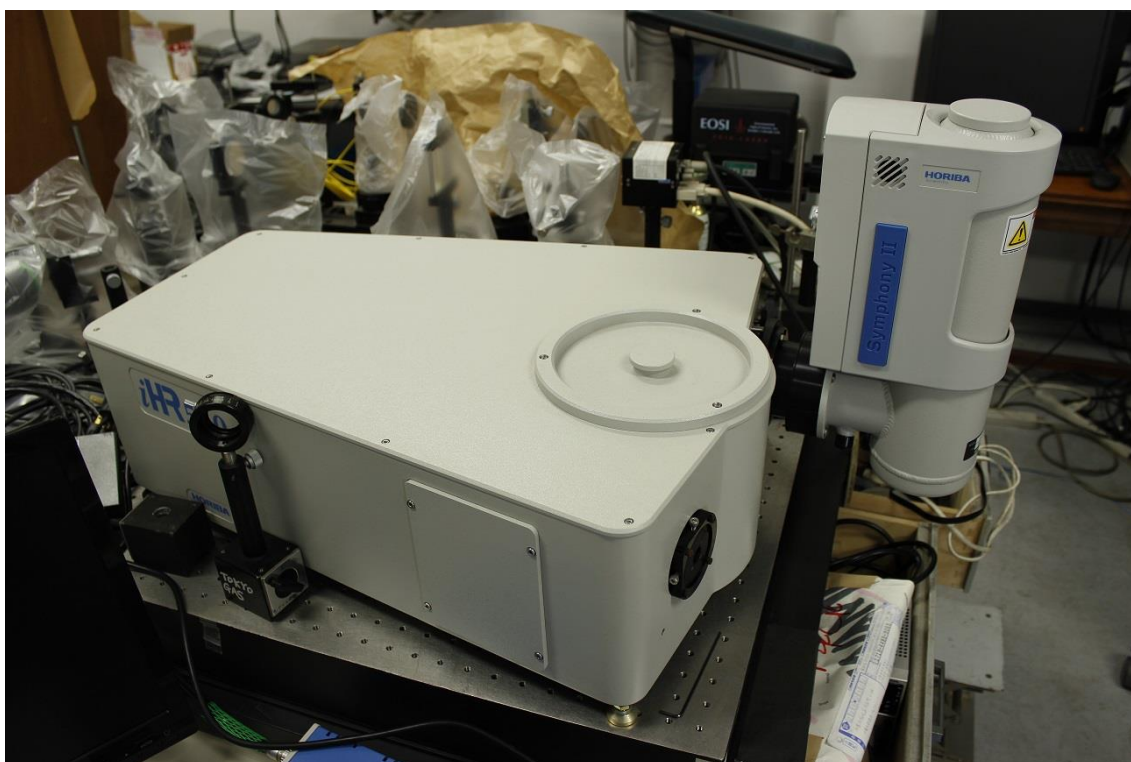


Figure 6.8. The appearance of the high-resolution spectrometer (iHR550+ SymphonyIGA).

#### 6.1.4 集光用望遠鏡・投光用望遠鏡・光ファイバ・制御 PC

遠方から透過してきた光を効率よく集光するために市販の望遠鏡を使用し、望遠鏡と分光器は光ファイバで接続されている。逆に光ファイバから光を出射した場合、高い平行度で遠方に投光することができる。

エアロゾルと二酸化窒素の計測で使用する光ファイバはコア径  $200\ \mu\text{m}$  のマルチモードファイバであり、焦点距離  $800\ \text{mm}$  の望遠鏡と組み合わせた場合、 $5\ \text{km}$  遠方にある  $30\ \text{cm}$  程度の光源であればコア径程以下に集光することが可能である。ファイバ接続部は望遠鏡備え付けのドロージャケットと X-Y ステージによって調整可能となっており、焦点位置にファイバ先端が来るように調整を行う。接続部はアルミの削り出し及び市販の 1 軸ステージ 2 つで構成されている。

分光器の制御、データの記録は PC で行う。USB2000 分光器の動作に USB 給電以外の電源の必要がないため、特に十分な容量のバッテリーを搭載したノート PC を使用した場合、受光側装置は電力供給なしでも運用可能であるが、本研究では長期計測のため AC アダプタを  $AC100\ \text{V}$  電源に接続して使用している。Figure 6.9 にキセノンフラッシュランプ及び受光用望遠鏡セットアップの例を示す。

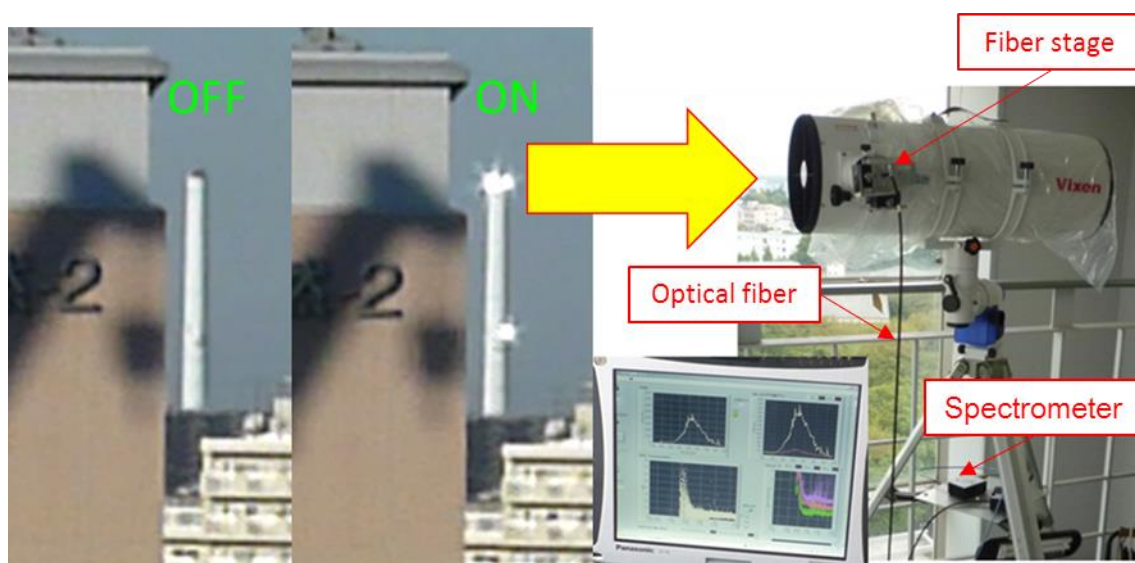


Figure 6.9. Xenon flash lamp and configuration of the receiver telescope.

二酸化炭素の計測で使用では、モードフィールド径  $10\ \mu\text{m}$  のシングルモード光ファイバを使用した。シングルモードファイバはコア径が小さく入射効率が高くない一方、安定した透過率で光を伝搬させることができる。焦点距離  $800\ \text{mm}$  の望遠鏡を使用する場合、望遠鏡に入射するすべての光をファイバに入射させることはできないが、高分解能分光器を使

用する際には入射スリット幅の関係上、装置全体の効率に大差はない。

なお、マルチモードファイバは複数のモードで光を伝搬させるが、特に波長が長くなると光が少数のモードに偏在して伝搬することから入射角と波長のわずかな違いで透過率に差ができやすく、高分解能の計測ではノイズ、信号不安定の原因となる可能性がある。

望遠鏡とファイバの接続部は、可視光用と同様に 3 軸の調整機構を備えており、さらに NA 調整用のレンズを組み込み、光学効率を改善している。また投光用の接続器具は電動シャッターを備え、光源の ON-OFF をコントロールできるようになっている (Figure 6.10)。可視光用のものから改良を加え、振動等に強くなっているほか、すべて市販部品で構成され、調達性の良さと互換性が改善された。

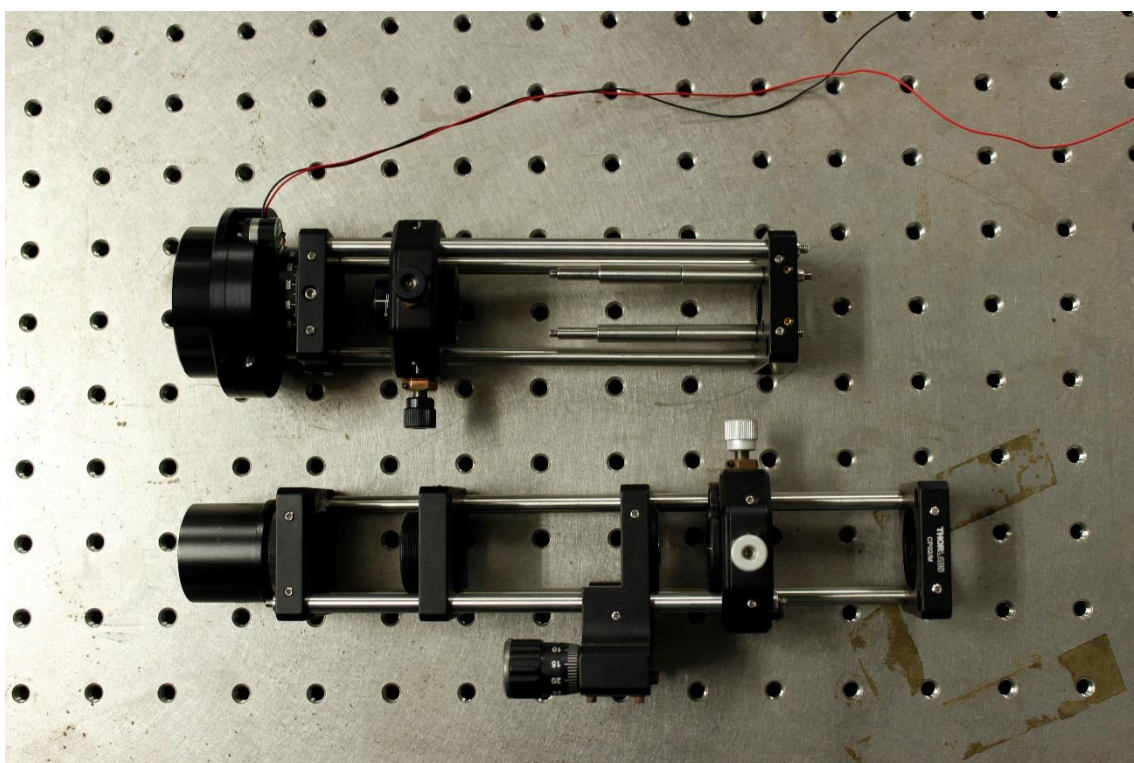


Figure 6.10. Adjustable fiber stages used for NIR-DOAS. For transmitter (upper), electric shutter is equipped for controlling the light emission. Both stages can be attached to telescopes by T-threads or 31.7 mm sleeves.

## 6.2 解析理論

### 6.2.1 大気中を伝搬する光の消散

大気中を伝搬する光は大気中に存在するエアロゾルと、各種分子によってその一部が散乱または吸収される。光が単位距離伝搬伝搬する際の散乱、吸収量をそれぞれ散乱係数、吸収係数と呼ぶ。消散は散乱と吸収を合わせた光の減衰の事であり、単位距離伝搬した光の減衰率、つまり散乱係数と吸収係数の合計を消散係数と呼ぶ。

散乱には 2 つの過程があり、光の波長と同程度かそれよりも大きい粒子によって散乱はミー散乱理論によって説明され、光の波長より十分小さい粒子によって散乱される場合、レイリー散乱理論によって説明される。ミー散乱では散乱係数と波長の関係性が比較的小さく、狭い波長範囲ではほとんど線形であるが、広い波長領域で見た場合、ミー散乱の散乱係数は光の波長に対して粒子の粒形が小さいほど大きくなるため、これを利用してエアロゾル粒子の粒形特性を知ることができる(後述)。一方でレイリー散乱の散乱係数は波長の 4 乗に反比例となるため波長依存性が大きく、紫外線や青色の光は散乱されやすい。

大部分の大気中エアロゾルの粒形が数  $\mu\text{m}$  以上であることから、光の波長が紫外~可視域の場合、エアロゾルによる散乱はミー散乱、大気分子による散乱はレイリー散乱となっていると考えることができる。例えば大気上空ではエアロゾルが少ないため、レイリー散乱が支配的になり空が青く見えるが、低層大気中においてはエアロゾルによるミー散乱の方が支配的であり、レイリー散乱の透過率への影響は小さい。

吸収は気体分子が持つ電子軌道、振動・回転状態間のエネルギー差に由来し、エネルギー差と入射光の波長の持つエネルギーが一致する場合に吸収が起こる。吸収された光のエネルギーは分子のエネルギー状態を遷移させ、分子が基底状態に戻る際に熱や光のエネルギーとして放出される。放出されるエネルギーは吸収されたエネルギーと完全には一致せず、しかも多くの場合で熱エネルギーとして放出されるため、結果的に特定の波長の光が消えたように見える。吸収率の波長依存性は分子の種類によって様々となっているため、光吸収の特徴から分子の種類を特定・定量することが可能である。

以降に本研究で計測する二酸化窒素と二酸化炭素・水蒸気の光吸収について説明する。二酸化窒素は電子軌道に由来する光吸収、二酸化炭素、水蒸気は振動・回転準位に由来する光吸収を持つ。

## 二酸化窒素

大気中に含まれる二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )は極めて微量で、大気汚染の深刻でない日本の都市部ではほとんど環境基準を満たす濃度に収まっているが、紫外~可視域にかけて二酸化窒素分子の吸収断面積は大きく微量であっても大きな光吸収を示す。特に 400~450 nm の領域では特徴的な吸収スペクトルを示す(Figure 6.11)ため、DOAS 法を含む光学的手法によって高精度な計測を行うことが可能である。紫外~可視域における二酸化窒素の吸収スペクトルは電子軌道に由来するものであり、本研究ではフーリエ分光によって計測された吸収スペクトルを使用している。

(Vandaele et al. 1999, Vandaele et al. 2002, <http://spectrolab.aeronomie.be/no2.htm>)

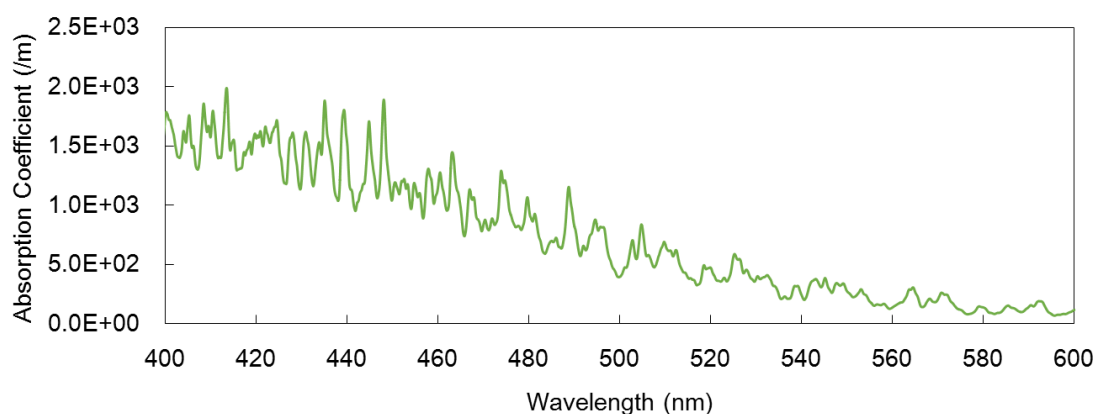


Figure 6.11. Absorption coefficient of full-filled nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ) gas at 1 atm, calculated by absorption cross-section obtained with air and diluted  $\text{NO}_2$  gas (9.6~956 ppmv) at 1 atm total pressure (Vandaele et al. 2002).  $\text{NO}_2$  absorption spectrum exhibits specific signatures from UV to visible wavelength region. These signatures can be exploited for detecting and quantifying  $\text{NO}_2$  gas.

## 二酸化炭素・水蒸気・HDO

振動回転準位に由来する吸収線の波長、圧力広がり等のパラメータは既知であり、本研究では HITRAN データベースによる気体分子の吸収パラメータと気圧・気温、分光器分解能から各気体の吸収スペクトルを計算して濃度解析に使用している (Rothman et al., 2013)。本研究で利用する二酸化炭素の波長 1575 nm 前後の吸収は振動回転準位に由来するもので、モード  $3\nu_1 + \nu_3$  に由来するものである (Smith et al., 1985)。Figure 6.12 に二酸化炭素の吸収スペクトルを示す。

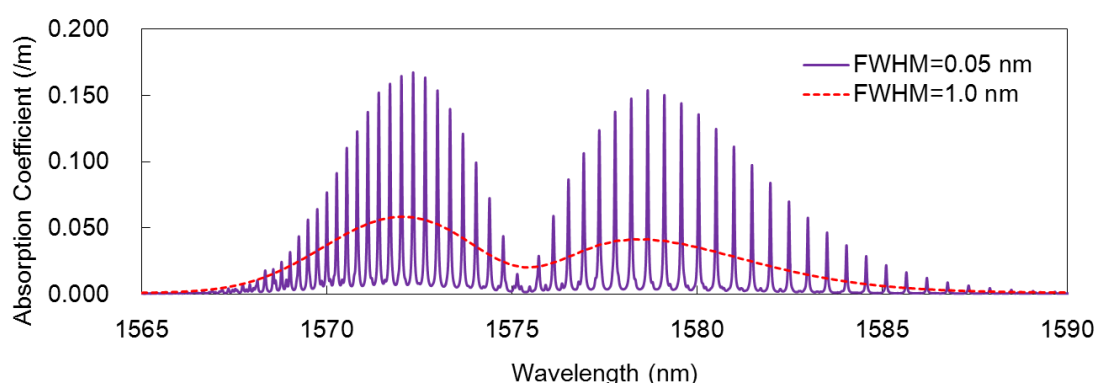


Figure 6.12. Absorption coefficients of pure carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) (1013 hPa). The molecule shows discrete absorption lines around 1575 nm. High-resolution measurement enables the separation of each absorption line, whereas with low resolution of 1 nm full-width at half maximum (FWHM), only two broad peaks can be observed.

高分解能の計測を行う場合、気温の変化によるわずかな吸収スペクトル形状の変化が影響しうるが、常温で数度程度の気温変化の場合、大気分子の数密度変化に比べて無視できるほど小さなスペクトル形状変化であり、地表付近の大気で計測を行った場合、解析結果にはほとんど影響がない。なお赤外域で分子の振動回転によるスペクトルを観測する場合、高分解能の計測を行った方がより鋭い吸収構造が観測され、透過率の山と谷が大きくなる。即ち高いダイナミックレンジが得られるため SN 比が向上するが、特に二酸化炭素の吸収スペクトルは多数の吸収線が連なったものとなっているため、1 nm 程度の分解能であっても明確なスペクトル形状を観測することができる。

また、一般的な大気中において、1575 nm 前後有意な吸収を持つ気体としては二酸化炭素の他、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) と水の同位体種である HDO ( $^2\text{H}^1\text{O}^1\text{H}$ ) があげられる。Figure 6.13 に水蒸気、と HDO の吸収スペクトルを示す。水蒸気・HDO の吸収スペクトルは二酸化炭素の吸収スペクトルと異なり、1575 nm の波長領域ではまばらに存在し、1 nm 程度の波長分

解能(図中破線)では明確なスペクトル構造を得ることができず、スペクトルの波長依存性を利用して解析を行う DOAS 法において、その濃度を導出することが困難となっている。

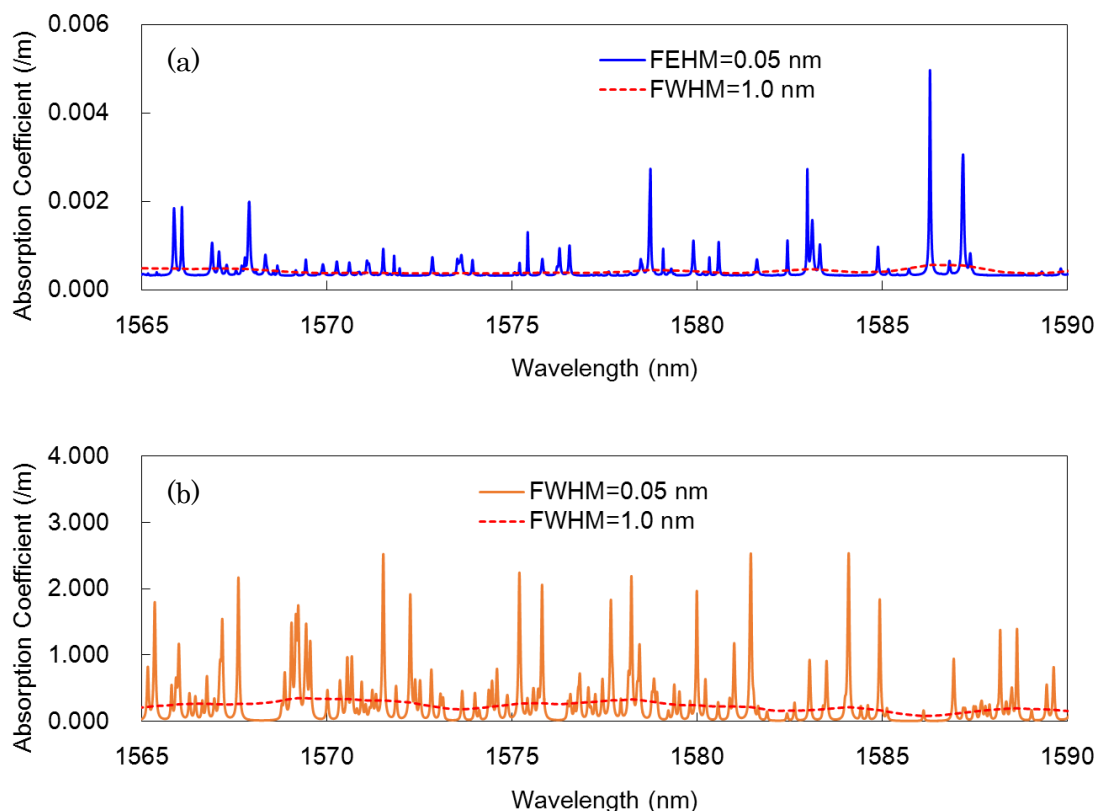


Figure 6.13. Absorption coefficients of pure gas of H<sub>2</sub>O (<sup>1</sup>H<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H) (a) and HDO (<sup>1</sup>H<sup>16</sup>O<sup>2</sup>H) (b)(1013 hPa). In spite of the very small natural abundance (0.0115%), the absorption coefficient of HDO is much larger than that of H<sub>2</sub>O. For this reason, the absorption due to HDO has to be incorporated in the DOAS analysis. In the low-resolution measurement, on the other hand, absorption spectra of H<sub>2</sub>O and HDO do not show characteristic absorption structures.

### 二酸化炭素・水蒸気・HDO 吸収強度の違い

二酸化炭素・水蒸気・HDO の吸収強度は上記の通りであるが、同一濃度におけるそれぞれの吸収強度は大きく異なっており、特に HDO の吸収強度は極めて大きい。赤外吸収スペクトルは分子の振動回転準位によって決まるが、そのうち吸収の強度を決定するのは振動回転の際の双極子モーメントの変動量である。結合間の電荷の偏りと電子軌道の半径が大

きいほど電磁波の入射による双極子モーメントの変動を受けやすくなる。また、原子の一部がより重い原子に置換された場合、振動回転の周期が長くなり吸収波長が長波長側に移動する。1570 nm 付近における HDO の吸収は振動回転モード  $\nu_1 + \nu_3$  及び  $2\nu_2 + \nu_3$  に由来するものであり、 $\text{H}_2\text{O}$  の同モードの吸収は波長 1250~1600 nm 付近に分布している。モードごとに波長シフト量が異なっているが、1575 nm 前後の領域では HDO の吸収線強度は比較的大きな値となる (Figure 6.14)。

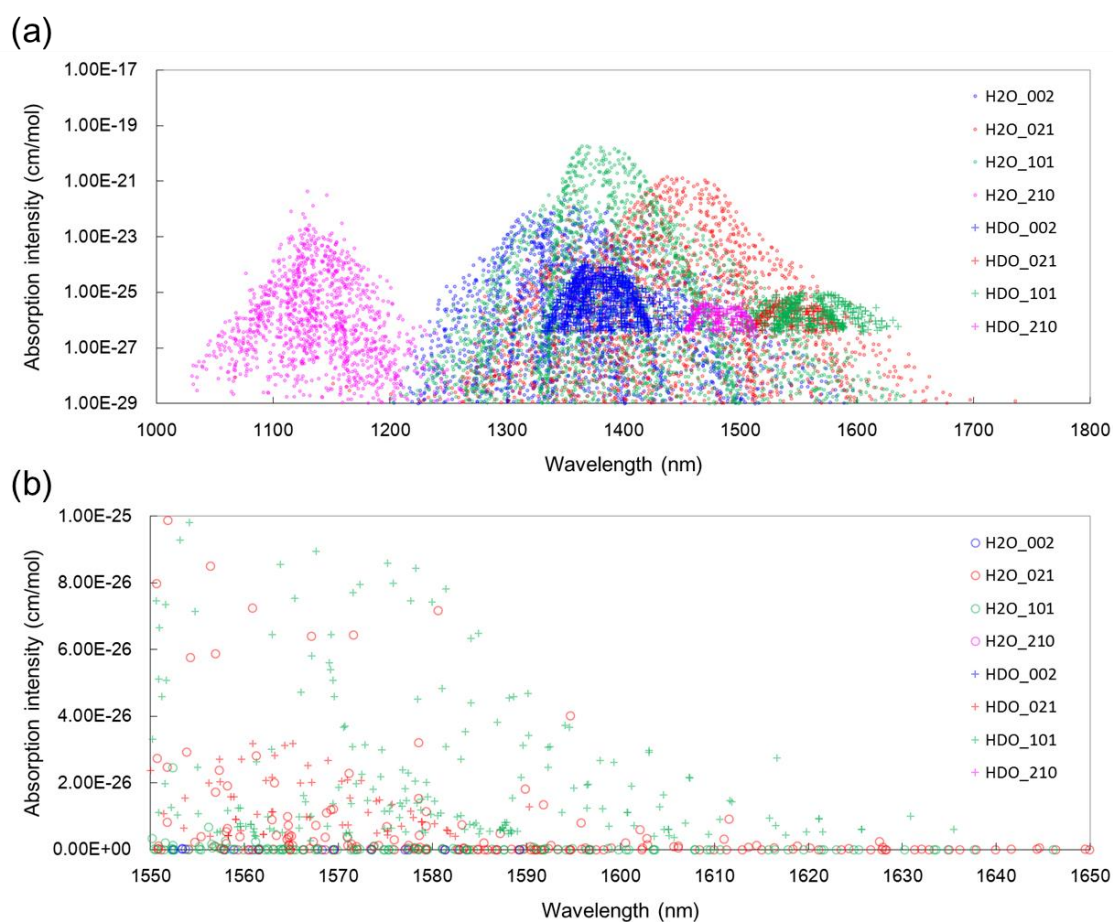


Figure 6.14. Absorption intensities of  $\text{H}_2\text{O}$  and HDO for each rovibrational transition. (a) Intensities displayed in logarithmic scale. (b) Intensities around 1600 nm are displayed in linear scale. H<sub>2</sub>O\_101 means the absorption from the rovibrational ground state to the upper state  $1\nu_1 + 0\nu_2 + 1\nu_3$  ( $\nu_1 + \nu_3$ ) of  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.



### その他の気体による吸収

二酸化炭素、水蒸気・H<sub>2</sub>O 以外の気体に関しては、ほとんどの場合その大気中濃度に対する吸収断面積が小さく、二酸化炭素と比較すると 1/1000 未満の吸収強度となっている。唯一、一酸化炭素(CO)に関しては環境基準を上回る高濃度環境において計測が可能な吸収強度に達する可能性も考えられるが、広域の大気で一酸化炭素が高濃度になるということは現実的でないといえる。

## 6.2.2 オンゲストローム指数

オンゲストローム指数は大気の光学的厚さとエアロゾル粒径に関する経験的指標であり、値が小さいほど大粒径の粒子による消散の影響が大きいことを表す。オンゲストローム指数を $\alpha$ 、光の波長を $\lambda$ 光学的厚さを $\tau$ 、混濁係数を $B$ とすると、光学的厚さは以下のように定義され、消散の波長依存性とエアロゾル粒径の特徴を関連付けている。

$$\tau(\lambda) = B\lambda^{-\alpha} \quad (6.1)$$

また2波長の光学的厚さから以下のように $\alpha$ を求めることができる。(Angstrom 1929)

$$\alpha = -\frac{\ln[\tau(\lambda_{short})/\tau(\lambda_{long})]}{\ln[\lambda_{short}/\lambda_{long}]} \quad (6.2)$$

オンゲストローム指数は大気に含まれるエアロゾルの粒径分布によって変化するが、黄砂や砂塵・海塩粒子等の大粒径粒子が多い場合 0.5 程度になり、硫酸エアロゾル、PM 2.5 等の小粒径粒子が多く含まれる場合は 2 以上の値となる。Figure 6.15 は海拔 30 m で混濁係数 3、オンゲストローム指数 1、50 ppmv の二酸化窒素を含む大気中における消散係数の一例である。

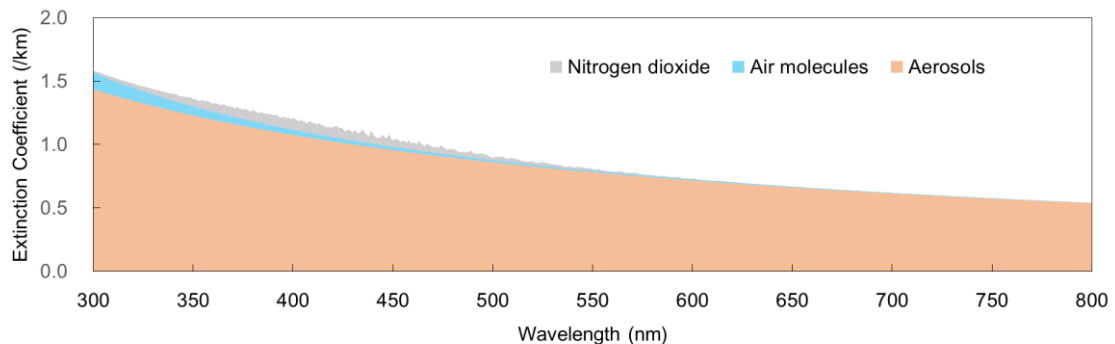


Figure 6.15. Extinction coefficient in a moderately-polluted atmosphere assuming 5 km visibility (at 550 nm) and 50 ppmv  $\text{NO}_2$  concentration. Under urban atmospheric conditions, the impact of aerosol extinction is predominant and the wavelength dependence of aerosol extinction and air molecule extinction is much smaller than that of  $\text{NO}_2$ .

### 6.2.3 Lambert-Beer の法則

光の透過率に対して、光の減衰率を表す場合、光学的厚さないし光学的濃度という物理量を用いることが多い。もとの光強度を $I_0$ 、媒質透過後の光強度を $I_1$ と透過率を $T$ の関係は式4.1のとおりである。

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (6.3)$$

また透過率 $T$ は媒質の長さ $L$ と吸光度 $\alpha$ を用いて以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} T &= e^{-\alpha L} \\ -\ln T &= \tau = \alpha L \end{aligned} \quad (6.4)$$

$\alpha L$ を $L$ における光学的厚さと呼び、記号 $\tau$ で表す。光学的厚さは透過率で表した場合と異なって $\alpha$ と $L$ に対して比例の関係となる。(Lambert-Beer の法則)

吸収特性が既知である気体分子に関しては、気体分子の吸収断面積を $\sigma$ 、気体分子の数密度を $N$ として吸光度を計算することができる。

$$\alpha L = N\sigma L \quad (6.5)$$

さらに、透過率及び吸収断面積に波長依存性がある場合、波長を $\lambda$ として以下のように表すことができる。

$$-\ln T(\lambda) = \tau(\lambda) = N\sigma(\lambda)L \quad (6.6)$$

したがって、媒質の長さ $L$ と吸収断面積 $\sigma(\lambda)$ が既知の場合、観測などによって得られた透過率ないし光学的厚さから、Lambert-Beer の法則を利用して光路上の分子の数密度 $N$ を得ることが可能である。

## 6.2.4 DOAS 観測スペクトルの解析手法

DOAS 観測によって得られるスペクトル  $I_{obs}(\lambda)$  は、光源のものとスペクトル  $I_0(\lambda)$  と装置の光学効率  $k(\lambda)$ 、大気分子のレイリー散乱成分  $T_m(\lambda)$ 、エアロゾルによるミー散乱成分  $T_a(\lambda)$ 、計測対象気体による吸収の成分  $T_{gas}(\lambda)$  を用いて以下の用に表すことができる (Platt et al., 2008)。

$$I_{obs}(\lambda) = k(\lambda)I_0(\lambda)T_m(\lambda)T_a(\lambda)T_{gas}(\lambda) \quad (6.7)$$

さらに式 6.6 を使用してそれぞれ光学的厚さ  $\tau$  で表し、右辺を大気中における消散成分として整理すると以下のようになる。

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I_{obs}(\lambda)} + \ln k(\lambda) = (NL)\sigma_{gas}(\lambda) + \tau_m(\lambda) + \tau_a(\lambda) \quad (6.8)$$

ここで、計測対象気体の透過率の波長依存性が、レイリー散乱、ミー散乱成分のそれに比べて十分大きい場合、ハイパスフィルタを用いて以下のように表すことができる。特に狭い波長領域では、レイリー散乱、ミー散乱成分と装置定数は波長に対してほとんど線形であると近似できるため、単純な最小二乗法によってハイパスフィルタ処理を達成することが可能である。

$$\Delta\tau(\lambda) = \mathcal{F}_{HP} \left[ \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_{obs}(\lambda)} + \ln k(\lambda) \right] = (NL)\Delta\sigma_{gas}(\lambda) \quad (6.9)$$

$$\Delta\sigma_{gas}(\lambda) = \mathcal{F}_{HP} [\sigma_{gas}(\lambda)] \quad (6.10)$$

$\Delta\tau$  は差分光学的厚さ、 $\Delta\sigma$  は差分吸収断面積と呼ばれ、それぞれもとのスペクトルから、波長依存性の大きい成分を抽出したものである。上式の両辺を比較することにより  $NL$  を求めることができ、また  $(NL)\sigma_{gas}(\lambda)$  と式 6.9 から、気体吸収を除いた消散成分、さらにレイリー散乱成分が既知であることより、エアロゾルによるミー散乱の成分を導出することができる。

なおエアロゾル消散係数を求めたい場合、装置定数  $k(\lambda)$  に関して大気が清浄であるときの計測スペクトルと光源のスペクトルを利用してあらかじめ計算しておくか、 $k(\lambda)I_0(\lambda)$  の代わりに清浄時に観測されたスペクトル  $I_{ref}(\lambda)$ 、つまり装置の光学効率とレイリー散乱のみによって減衰されたスペクトルを使用して解析を行うことができる。 $I_{ref}(\lambda)$  を使用する場

合、解析時に装置の光学効率とレイリー散乱成分を考える必要がなく、ガス吸収成分以外の波長依存性の少ない成分はそのままミー散乱成分となる。

DOAS 法は上記方法により気体分子の濃度と、エアロゾル消散係数の同時計測を可能にしているが、 $I_{ref}(\lambda)$  となり得る清浄な大気におけるスペクトルが取得される機会はさほど多くない。ただし、 $I_{ref}(\lambda)$  が不明な場合でも波長依存性の大きいガス吸収成分の抽出に問題はなく、さらに調整不備による装置定数の変動に関しても、ガス吸収成分の導出に影響しないため、特に二酸化窒素濃度等の計測に関しては極めて高いトレランスを発揮する。

## 6.2.5 多成分解析

DOAS スペクトルの解析は、計測対象気体の吸収スペクトルと、エアロゾル消散及び装置光学効率に由来する減衰の成分を分離することによって実現している。計測波長領域で波長依存性の大きい吸収を持つ成分が複数である場合はさらにそれらの成分を分離して解析を行う必要がある。近赤外 DOAS による二酸化炭素・水蒸気の長期連続計測においては、スペクトルを取得した 1564~1594 nm の領域に二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、水蒸気(H<sub>2</sub>O)とその同位体(HDO)の吸収スペクトルが存在するため、これらのスペクトルと、波長依存性の小さい消散成分(エアロゾル消散・装置光学効率)の4成分で解析を実施した。

CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、HDO の吸収とそれ以外の波長依存性の小さい装置定数、エアロゾルによる消散、大気分子による消散を仮定すると、式 6.8 は以下のように拡張される。

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I_{obs}(\lambda)} + \ln k(\lambda) = \sum_j (N_j L) \sigma_j(\lambda) + \tau_m(\lambda) + \tau_a(\lambda) \quad (6.11)$$

$$(j = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HDO})$$

さらに差分光学的厚さ(式 6.9) も以下のように書き直す。

$$\Delta\tau(\lambda) = \mathcal{F}_{\text{HP}} \left[ \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_{obs}(\lambda)} + \ln k(\lambda) \right] = \sum_j (N_j L) \mathcal{F}_{\text{HP}} [\sigma_j(\lambda)] \quad (6.12)$$

$$\Delta\sigma_j(\lambda) = \mathcal{F}_{\text{HP}} [\sigma_j(\lambda)] \quad (6.13)$$

$j$ が複数の場合、解析的手法によって $N_j$ を決定することができなくなるため、観測された $\Delta\tau(\lambda)$ を最もよく説明するような $N_j$ の組み合わせを求根アルゴリズムによって求める必要がある。このような非線形なモデルに対して、最適なパラメータを求める方法としてはいくつかの方法があるが、本研究では最適値からある程度離れた初期値を与えても収束し、精度の高い Levenberg-Marquardt 法(Marquardt et al., 1963) を採用した。

## 6.2.6 フーリエ変換を応用した信号処理

DOAS 観測スペクトルの解析では、波長依存性の小さい成分の分離にハイパスフィルタ処理を応用するが、フィルターの実装にはいくつかの方法がある。狭い波長領域においては単純な最小二乗法による直線を仮定するのみで十分であるが、フーリエ変換を用いてハイパスフィルタを実装することによって、以下のように差分光学的厚さ $\Delta\tau$ 及び差分吸収断面積 $\Delta\sigma$ を求めることも可能である。

$$\Delta\tau(\lambda) = \mathcal{F}_{\text{FFT}} \left[ \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_{\text{obs}}(\lambda)} + \ln k(\lambda) \right] = \sum_j (N_j L) \mathcal{F}_{\text{FFT}} [\sigma_j(\lambda)] \quad (6.14)$$

$$\Delta\sigma_j(\lambda) = \mathcal{F}_{\text{FFT}} [\sigma_j(\lambda)] \quad (6.15)$$

また、観測光学系の干渉に由来する周期的なフリッジノイズや、センサー性質由来の周期ノイズ等を除去できる可能性がある。式 6.14 中では装置定数 $\ln k(\lambda)$ にこういったノイズ成分含まれ、FFT ハイパスフィルタによって除去される。

近赤外 DOAS による二酸化炭素・水蒸気の長期連続計測においては、特に観測光学系の干渉に由来する周期的なフリッジノイズの除去のため、フーリエ変換を利用したハイパスフィルタを実装し、ノイズ成分と低周波成分の除去を行った。

## 6.2.7 大気揺らぎ

大気の密度はほとんどの場合完全に均一ではなく、水面の様にある程度の揺らぎの範囲でランダムに変動している。大気密度が不均一になる原因は気流や対流といった空気の流れにあり、地表付近では日射による対流の影響は常に存在する上、建物などの存在によって複雑な気流が形成されうる。大気密度の変化は大気の屈折率を変化させるため、光は大気中をわずかにふらつきながら伝搬され、遠方において観測される光の強度は時間とともに変動してしまう (Mahalov and Moustouai, 2010)。

大気揺らぎは大気構造定数 $C_n^2$ によって表すことができ、大気中を伝搬した光の受信強度の変動を利用する場合、受信強度と大気構造定数の関係は以下のように表すことができる。(Maeda et al., 2000, Phillips and Andrews, 1981)

$$\sigma_{\ln I}^2 = \langle (\ln \eta - \langle \ln \eta \rangle)^2 \rangle \quad (6.16)$$

$$= \tilde{\sigma}_{\ln I}^2 (0.5 C_n^2 k^{7/6} L^{11/6}) \quad (6.17)$$

$I$ は伝搬した光の強度、 $\eta = I/\langle I \rangle$ は規格化した強度、 $k$ は伝搬光の波数、 $L$ は光路長、 $\tilde{\sigma}_{\ln I}^2$ は $\sqrt{\lambda L}/l_0$ によって決まる定数であるが、 $l_0$ に対して光路長 $L$ が十分長い場合 1 としてよい。 $l_0$ は揺らぎの渦の最小サイズを表し、inner scale と呼ばれる (Andrews and Phillips, 1998)。

時間強度分布が対数正規分布に従うと仮定できる場合、規格化された強度の分散は以下のように表すことができ、式 6.17 と式 6.18 より式 6.19 を得る。

$$\sigma_I^2 = \exp(\sigma_{\ln I}^2) - 1 \quad (6.18)$$

$$C_n^2 = \frac{\ln(\sigma_I^2 - 1)}{0.5k^{7/6}L^{11/6}} \quad (6.19)$$

計測を行う場合、十分な時間連続して計測して時間平均データを取得することでランダムな大気揺らぎの影響を打ち消すことができるため、本研究では 10 分～1 時間の平均スペクトルを取得して解析に使用している。



## 7 実験

ここでは本研究で実施した実験及び試験に関する説明を行う。都市大気中に存在する重要な微量成分であるエアロゾル、二酸化窒素、二酸化炭素、水蒸気の計測を実現するために、可視光と近赤外光を利用した DOAS 計測装置をそれぞれ制作したが、特に近赤外光を利用する DOAS 計測装置に関しては、特に長光路を利用する例が少ないため、各種試験を行った後に計測を実施している。

### 7.1 二酸化窒素とエアロゾルの計測

#### 7.1.1 DOAS 法による二酸化窒素とエアロゾル光学的厚さの計測

DOAS 法による都市大気汚染の計測例は既に多く報告されているが(hoshii et al., 2003, Kuriyama et al., 2011, Volkamer 2010)、本研究では2箇所の光路において同時に DOAS 計測を実施し、周囲環境の違いによる二酸化窒素及びエアロゾル濃度変動に異なった傾向が見られるかどうか検証した。

光路を千葉大学北方向、千葉北清掃工場-千葉大学間(5.5 km, Figure 7.1 中 Chiba U. DOAS path)と、寒川小学校南側、蘇我保育園付近の鉄塔-寒川小学校間(3.5 km, Figure 7.1 中 Samugawa DOAS path)の2か所に設定し、エアロゾル光学的厚さと二酸化窒素濃度の連続計測を実施した。特に寒川小学校南側の光路はその西側に製鉄所を含む工業地帯を臨み、光路直下も幹線道路等の交通が多く、大気汚染源の影響を受けやすい地域である。一方千葉大学北側の光路周辺はほとんど住宅地であり、高速道路の他は大規模な排出源は見当たらない。計測したデータ2光路の比較とともに、蘇我保育園付近に設置された大気汚染物質広域監視システムの観測局による計測データとの比較も行った。ここでは2011年6月の気象条件の良い日に計測されたデータに関して議論する。

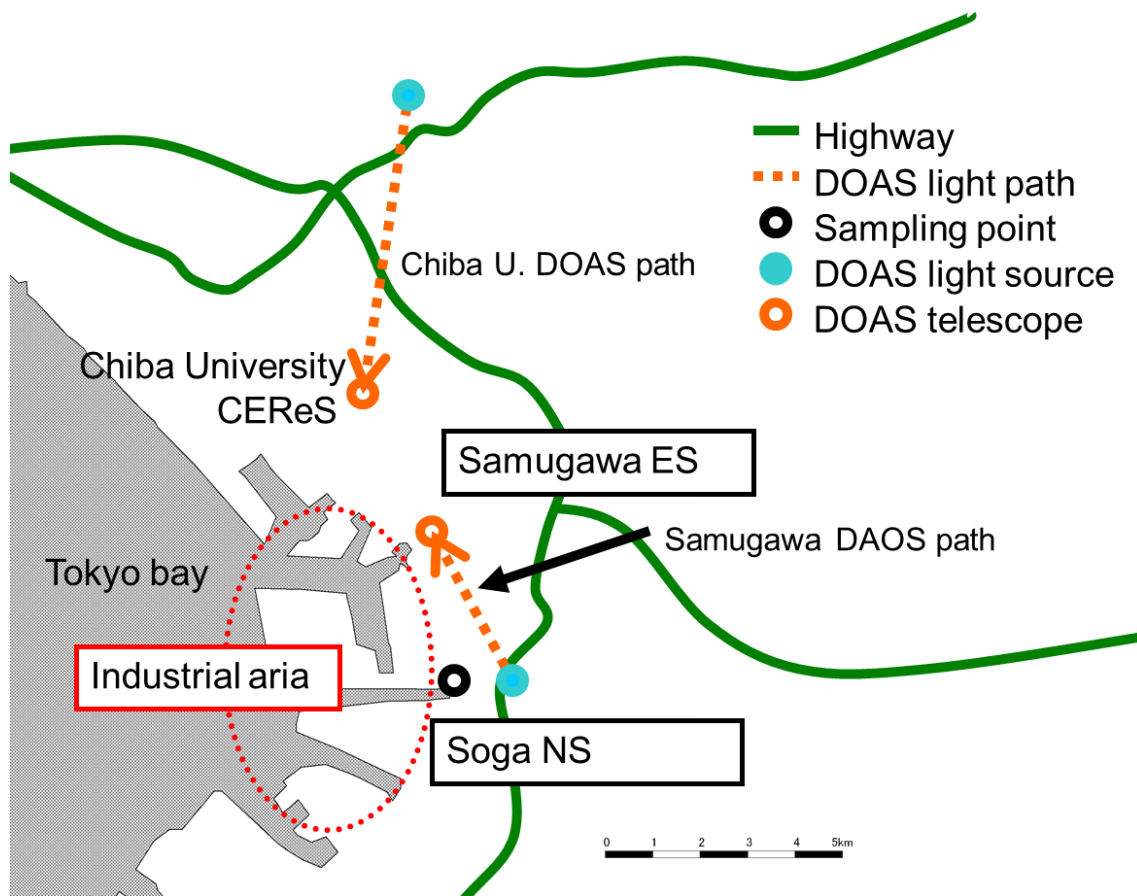


Figure 7.1. Locations of DOAS observation paths and the sampling station (Soga NS).

当時はちょうど PM2.5 の計測が始まった時期でもあったため、2つの光路での計測によるエアロゾル、二酸化窒素の変動に加えて、南側の地域における SPM 中 PM2.5 の含有量と、光学計測データとの比較も行った。

## 7.2 二酸化炭素と水蒸気の計測

二酸化炭素は温室効果ガスの一種として知られ、世界中で様々な方法でその大気中濃度の計測が行われている。本研究では DOAS 法を応用した二酸化炭素濃度計測手法の開発と実際の計測を行い、広域における平均的な二酸化炭素濃度の連続計測を目指す。

本研究では数 km 以上の長光路を利用した DOAS 法を採用する。DOAS 法を採用する利点としては、広域での平均的な二酸化炭素濃度計測が可能であることがあげられる。また、衛星観測では感度の問題から地表付近の二酸化炭素濃度を計測することが難しく、局所的な排出源の存在する地域においては、サンプリング計測によって安定した代表的なデータ

を得ることが困難であるが、DOAS 法を利用した場合そのような環境下でも安定して高精度な計測を行うことが可能であると考えられ、従来高精度の計測が難しかった都市部等の局所排出源が存在する大気中においても安定した計測が可能であると考えられる。

このような広域で平均化された二酸化炭素濃度データは、同様に広域の計測である人工衛星による計測データの検証、精度向上に利用可能であると考えられる。現在 GOSAT による二酸化炭素濃度計測の検証には TCCON(Yang et al., 2002)による二酸化炭素濃度データが使用されているが、TCCON で採用される FTS 計測では太陽光を光源としているため、夜間や天気の悪い条件では計測ができない。このような状況においても DOAS 法による計測は有効である。

DOAS 法による二酸化炭素濃度計測は、既存の計測手法が苦手としている部分を補完可能であり、既に多くの計測が実践されている二酸化炭素濃度計測に関して、新規に DOAS 法による計測を提案することは、十分に有意である。

#### 実施した試験・実験の内訳

本研究では、近赤外光による DOAS 計測、またそれによる二酸化炭素濃度の計測を実現するため、いくつかの構成で試験及び実際の計測を行った。実験は下記の順番で行い、特に最後の実際の大気中における二酸化炭素濃度の連続計測では、それまで使用していた機材構成を大きく変更している。

- ・実験 1. 近赤外光の長距離伝搬試験
- ・実験 2. 近赤外 SLD を使用した二酸化炭素吸収スペクトル計測試験
- ・計測 1. 実大気中における NIR-DOAS による二酸化炭素濃度計測
- ・計測 2. NIR-DOAS による大気中二酸化炭素濃度の長期連続計測

特に変更の大きい点を以下の Table 7.2 に示す。また解析手法が複雑となっている 2 回目の計測に関してその解析フローを Figure 7.3 に示す。

計測には二酸化炭素の波長 1575 nm 付近の吸収帯を利用し、従来の可視 DOAS の光源、分光器を近赤外領域のものに置き換えて計測を行う。解析理論も従来の DOAS 解析を踏襲するが、特に高分解能の計測においては同波長帯における水蒸気の吸収線の影響を無視できないと考えられる為、DOAS 解析を多成分に拡張してそれぞれの濃度を導出する手法を検討した。

	Observation 1 .	Observation 2 .
Optical path length	10.2 km	5.1 km (2.55 km roundtrip)
Spectrometer	Home-made, uncooled, (InGaAs sensor, Hamamatsu: G10768-1024DB)	HORIBA iHR550 + Symphony- IGA, LN cooling
Wavelength resolution	0.7 nm FWHM	0.046 nm FWHM
Wavelength correction	Using ECDL(relative), search and optimizing in analysis (absolute)	Optimizing in analysis using known absorption line (relative, absolute)
Light sources	DenseLight: DL-CS5403A (InP-based SLED)	FiberLabs Inc.: ASE-FL7015 (ASE light source)
Wavelength region	1550 $\pm$ 20 (FWHM)	1530 ~ 1610 nm
Light output power	40 mW	200 mW
Wavelength region for analysis	1569 ~ 1581 nm	1572 ~ 1584 nm
FFT filtering	-	Noise reduction and extracting low-frequent component
Extraction of low-frequent component	polynomial approximation	-
Derived value	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HDO

Table 7.2. Changes in observation parameters between the two observation campaigns.

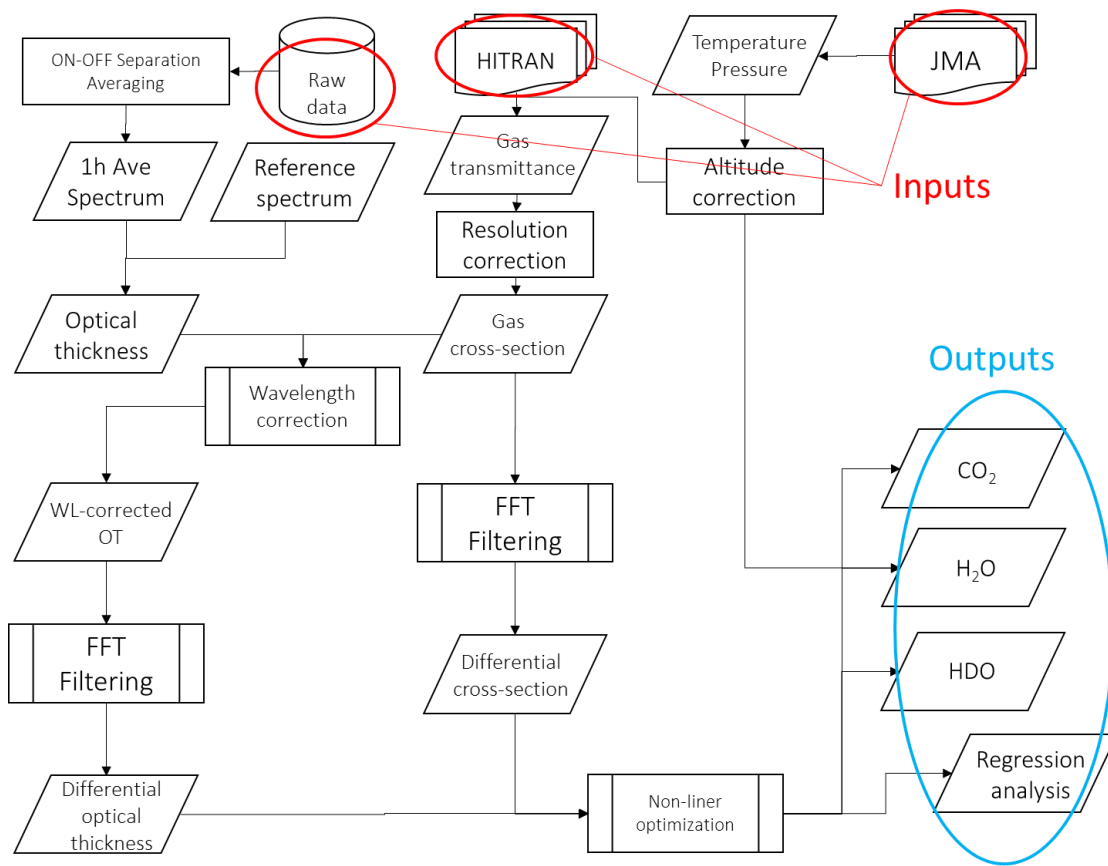


Figure 7.3. Flow chart applied to Observation 2.

### 1.6 $\mu\text{m}$ 帯吸収を利用する理由

近赤外 DOAS による二酸化炭素濃度計測の研究を始めた当初、本研究室で所有する近赤外分光器は浜松ホトニクス製 C9941GB のみであった。波長分解能は 8 nm (HWFM) であり、1.6  $\mu\text{m}$  帯の吸収構造をとらえるには性能不足であり、代わりに 2  $\mu\text{m}$  帯の吸収を利用することも考えられたが、この波長の光源で、長距離を伝搬させることが可能なものは限られていた。特に SLD や ASE 光源といった 1.6  $\mu\text{m}$  前後で高効率の光源が利用可能である事から、光源と分光器の改良を行い、1.6  $\mu\text{m}$  帯の吸収を利用した計測を目指した。なお、2  $\mu\text{m}$  帯の吸収を利用した計測は Somekawa et al., "Differential optical absorption spectroscopy measurement of CO<sub>2</sub> using a nanosecond white light continuum," 2011 で実践されており、2  $\mu\text{m}$  帯で 200 nm 以上の広い帯域で平坦なスペクトルが得られる白色コンティニューム光源を採用している。

### 近赤外分光器の置き換えと波長校正

大気中の長光路を伝搬した光のスペクトルを取得するため、分散型の分光器を使用する。研究開始当初は InGaAs アレイセンサを使用した手製の近赤外分光器(付録 1)を使用して計測を行ったが、二酸化炭素以外の吸収の影響が考えられること、また計測精度の向上のため、長期間の連続計測においては高分解能の分光器に置き換えて計測を行った。

当初使用した自作の分光器は波長分解能が 1 nm 程度で、この分解能では 1575 nm 付近の二酸化炭素の吸収は 2 つの山があるように見える。一方、高分解能分光器の波長分解能 0.046 nm であり、多数の鋭い吸収線が確認でき、さらに他の成分による吸収線も明確に見えるようになる。

なお、分光器の波長校正は適切に行われる必要があり、本研究で使用した手製分光器、高分解能分光器(iHR-550)に関してそれぞれ異なった方法で波長を校正している。

手製分光器に関しては、センサーピクセルに対する波長の相対位置を波長可変の外部共振器レーザーによって推定し、絶対位置に関しては二酸化炭素の吸収スペクトルから推定している。外部共振器レーザーの指示波長は 2 nm 程度の誤差があるために絶対位置を決めることはできないが、片方向の波長掃引精度は 0.2 nm 程度であり、相対的な指標としては十分信頼できる(付録 1)。

高分解能分光器に関しては、二酸化炭素及び水蒸気の既知の吸収線がはっきりと分離して観測可能であるため、重なりのない明確な吸収ピークを利用して相対・絶対波長の校正を行った。

### 7.2.1 実験 1. 近赤外光の長距離伝搬実験

可視光 DOAS で採用したキセノンフラッシュランプを含め、通常の可視光源は近赤外領域における強度はあまり大きくない。また数十 nm 程度の波長幅で存在する吸収を計測する場合、一般的な光源では光エネルギーのうちほとんどは計測に使用されないことになる。効率よく計測を行うためには、二酸化炭素の吸収帯である 1575 nm 前後の波長で分光に必要な波長幅を持ち、且つ強度の強い光源が必要であり、この要求を満たす光源としてシングルモードファイバ出力の SLD(中心波長 1550 nm)が採用された。また一般的な光源は、なにも工夫をしなければ伝搬距離にしたがって大きく広がってしまうため、遠距離でそれを観測するには非常に強い強度が必要となるが、細い光ファイバに結合された光源は容易に平行化が可能であるため、レーザーに匹敵する長距離伝搬が可能である。

当初は近赤外分光器が開発途上の段階であったため、先んじて、大気中の長距離で近赤外光を伝搬させる手法の開発を行った。実際の伝搬試験は幕張テクノガーデン-千葉大学間の 6.4 km で行い、数 km オーダーの距離を隔てて光軸調整を行うことが可能か、計測に必要な受信強度が得られるかを確かめた。

### 7.2.2 実験 2. 近赤外領域における二酸化炭素吸収スペクトルの観測

近赤外分光器の完成の後、二酸化炭素を充填した簡易ガスセルに SLD 光を透過させ、スペクトルを取得した。5 分程度二酸化炭素を流し込んで内部を二酸化炭素で満たした後、栓をして内部が安定するのを待ち、透過スペクトルの計測を行った。ガスセルの長さは 2.2 m、圧力はおよそ 1 気圧であり、これは 400 ppmv の濃度では 5.5 km の光路を伝搬した場合と同等の光学的厚さとなる。この計測から得られたスペクトルの解析により濃度を再現できれば、実際の大気中においても同等以上の光路長による計測によって二酸化炭素濃度の計測が可能であると考えられる。ガスセルは Figure 7.4 に示すような簡易的なものであるが、窓板には精密光学窓、近赤外反射コートを施したものを使用している。

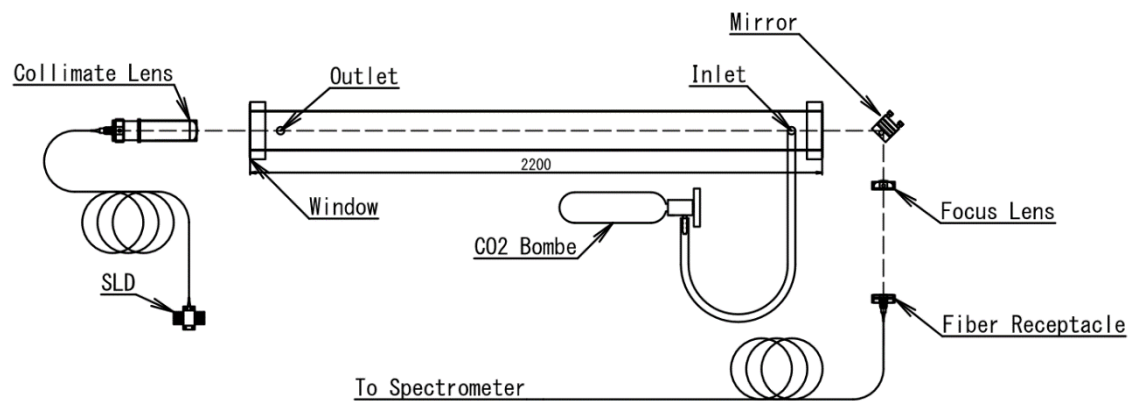


Figure 7.4. Gas cell setup used for the laboratory measurement of CO<sub>2</sub> absorption.

### 7.2.3 計測.1 近赤外 DOAS による二酸化炭素濃度計測試験

長距離伝搬実験と実験室内における吸収計測実験の結果より、長光路 DOAS による二酸化炭素濃度計測は十分可能であると判断し、近赤外分光器の完成を待って実際の大気中における近赤外光 DOAS による二酸化炭素濃度計測を実施した。

光路は千葉工業大学-千葉大学間に設定し、計測は 2013/11/11 19:30 より開始した(Figure 7.5)。なお、作成した分光器の性能上、明るい昼間においては迷光の影響を無視できなくなるため、日没後のみ計測が可能である。





Figure 7.5. The DOAS optical path between Chiba Institute of Technology and Chiba University, with the path length of 10.2 km.

この計測において、大気揺らぎ(Mahalov and Moustouei, 2010)による受信強度の変動がみられたため、1回の計測は2秒露光の100回平均、つまり1回200秒の計測とし、これを4回繰り返した。この中で最も受信強度の強かった計測について解析を行い、二酸化炭素濃度の導出を試みた。また、計測の後、分光器のピクセル位置と波長を対応付けるため、外部共振器レーザーによる波長校正を行った。ただし、外部共振器レーザーの指示波長精度は、絶対値では2 nm程度であるため、ここで得られる波長は目安とし、片方向の波長掃引では0.2 nm程度の精度である相対波長変化を利用して、1ピクセルあたりの波長幅を求めることを目標とした。

#### 7.2.4 計測.2 近赤外 DOAS による二酸化炭素・水蒸気の長期連続計測

先の計測実験において、実際の大气中における近赤外 DOAS によって二酸化炭素濃度が計測可能であることが実証されたが、未だ数々の課題を残すものであり、実用的な計測手法としてはほど遠いものであった。そこで、それらの問題を解決するため、計測手法全体として種々の改良を施し、その計測精度と安定性を飛躍的に向上させ、長期間にわたる連続計測を実施した(Figure 7.6)。特に採用した分光器(HORIBA: iHR550 + Symphony-IGA)は高分解能であるとともに非常に低ノイズ、低迷光であるため、明るい日中においても十分な SN

で計測を行うことが可能である。またこの計測では、安定した長期間の計測を視野に入れ、レトロリフレクタを使用した往復光路を採用し、安定性、メンテナンス性を大幅に向上した (Figure 7.7)。さらに光源を組み込み用の SLD からベンチトップタイプの高出力 ASE 光源に変更し、より大きな出力を得るとともに、発振波長、光出力の安定性を向上させた。

Problems	Solutions	
Measurements cannot be performed during daytime.	Lack of light shielding.	Employing high performance spectrometer.
	High dark and readout noise.	Employing LN cooling ultra-low noise InGaAs array sensor.
Unstable light intensity and instrumental efficiency.	Precise adjustment required in distant two places. (Light emitter and receiver telescopes.)	Configuring roundtrip path using retro-reflector.
	Unitability in temperature and power control for SLD.	Employing stable packaged ASE light source.
Effect of gases absorption other than CO <sub>2</sub> .	There are absorption of H <sub>2</sub> O and HDO around 1575 nm.	Employing high-resolution spectrometer.
	Have to separate components for each gas species.	Introducing multi-component analysis.
Suitable initial value required for stable analysis.	Significantly-inaccurate absolute wavelength.	Performing wavelength correction exploiting known absorption lines.
	Many manual operations in analysis.	Introducing stable, efficient numerical optimization approach.

Figure 7.6. Improvements in instrumentation and analysis for realizing long-term, uninterrupted monitoring of ambient CO<sub>2</sub>.

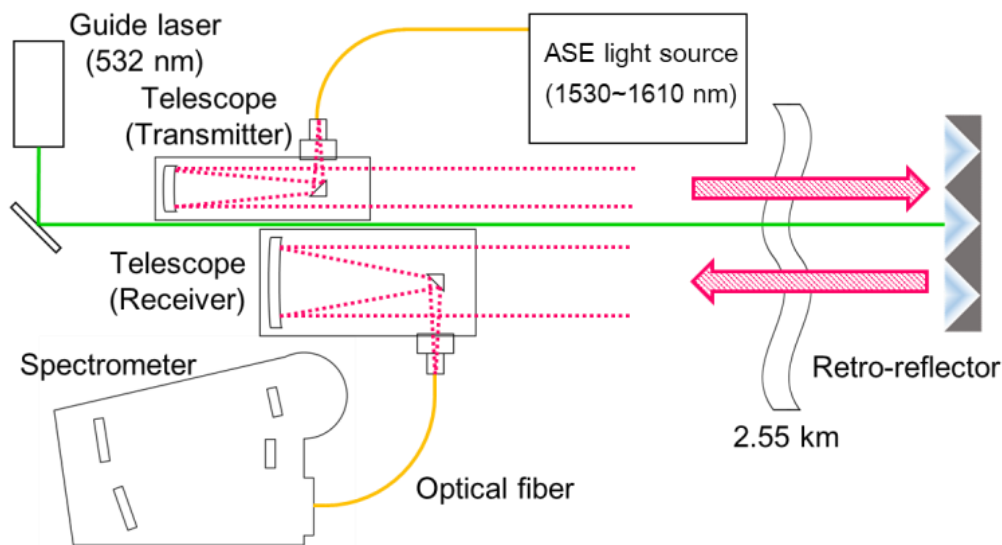


Figure 7.7. NIR-DOAS configuration employing a round-trip path (5.1 km) using a retro-reflector.

光路は千葉大学-千葉市科学館の間に設定し、千葉市科学館屋上にレトロリフレクタを設置することで往復光路とし、それ以外の装置はすべて千葉大学工学系総合研究棟 8F に設置した(Figure 7.8)。千葉大学-千葉市科学館の間の距離は 2.55 km であり、光路長は 5.1 km となる。光路は交通の多い都市部上空約 40 m を通り、交通からの排出及び南西の工業地帯・製鉄所。発電所等からの排出の影響を受けると考えられる。また、二酸化炭素濃度の解析等に使用する気温、気圧等のデータは近隣の気象庁観測局のものを使用した(Figure 7.8)。

計測は 2014/9/9 日から 2014/9/18 日の間で昼夜を通して行い、冷却用液体窒素の補充のための計測停止と、一部計測コンディションの悪い時間を除いてほぼ連続的に実施された。特に朝方は 20 分程度の短時間で大きく光軸が変動し、安定して計測できないことが多かった。夕刻では同様の現象がないことから、建物の側面に入射した日光が建物を不均一に歪めていることが原因と考えられる。

1 回の計測は大気の状態により 60 秒から 300 秒の露光時間で行い、解析には 1 時間の平均スペクトルを使用する。多成分 DOAS 解析により、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  と HDO 分子の数密度が導出されるが、これらの値はそれぞれ二酸化炭素乾燥混合比、湿度、 $\delta D$  の値に換算する。また各分子の数密度に関して、解析時の標準誤差に閾値を設け、閾値を超えたデータは破棄している。誤差閾値はそれぞれ 1%、3%、10% とした。なお解析と換算に使用する気温・気圧は近隣の気象観測局によって観測されたデータを使用し、それぞれ光路の高さにおける値に換算して使用する。

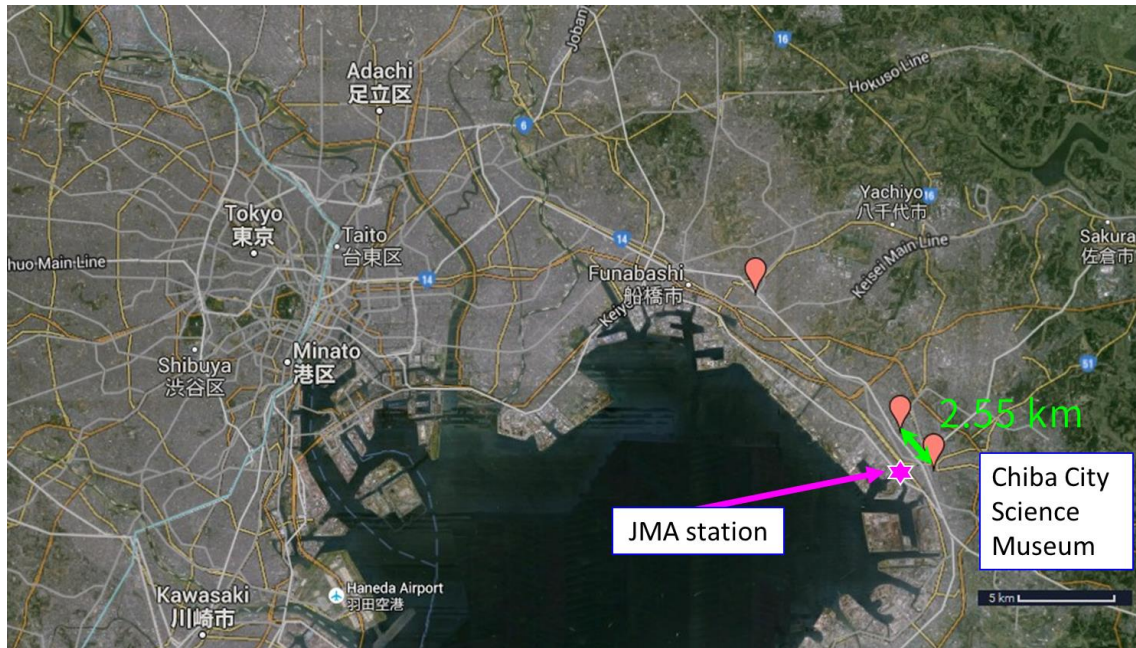


Figure 7.8. The DOAS optical path between Chiba University and Chiba City Science Museum and the location of observation station of Japan Meteorological Agency.

### 7.3 回帰分析

スペクトル解析の精度に関しては、シミュレーションによって推定された吸収断面積と観測された、誤差を含んだ差分光学的厚さの相関係数と標準誤差により評価している。特に長期間に渡って多数のデータが得られた高分解能の計測においては、フィッティング残差の標準偏差を利用してスクリーニングを行い、二酸化炭素、水蒸気、HDO に関してそれぞれ 1%、3%、10%の標準誤差で閾値を設けている。また全ての導出データに関して誤差を計算し、また各誤差は最終的な誤差に伝搬されている。

### 7.4 気温補正

各解析に使用する気温は気象庁の観測局のデータを使用している。ただし、計測光路は最大で海拔 90 m 程度の高度に設定されているため、気温減率を利用して計測光路の高度における気温になおしてから解析に使用した。対流圏の気温減率は $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$  であり、ある高度の気温と高度を $T_1$ 、 $h_1$ 、既知の気温と高度を $T_0$ 、 $h_0$ とすると、高度を m 単位として式 5.5 の関係になる。

$$T_1 = T_0 - 0.0065(h_1 - h_0) \quad (7.1)$$

### 7.5 分子数密度データの変換

DOAS 計測及びスペクトル解析によって得られるのは分子の数密度であるが、これは大気圧と気温から体積混合比(ppmv)に換算することができる。

可視光 DOAS における二酸化窒素濃度は、数密度から単純に体積混合比を計算したが、近赤外 DOAS による計測では、二酸化炭素を乾燥混合比、水蒸気を湿度、HDO の混合比を $\delta D$ の単位であらわした。以降にその計算方法を示す。

#### 二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )

二酸化炭素数密度は気温、気圧を用いて二酸化炭素濃度(ppmv)に変換した後、湿度を用いて乾燥混合比に換算する。乾燥混合比 $C_{\text{dry}}$ は雰囲気中で計測された濃度 $C_{\text{wet}}$ と湿度 $H$ から以下のように求めることができる。

$$C_{\text{dry}} = \frac{C_{\text{wet}}}{1-0.01H} \quad (7.2)$$

### 水蒸気(H<sub>2</sub>O)

導出された H<sub>2</sub>O 数密度は気温・気圧を用いて湿度に変換する。得られた湿度データは気象庁観測のものと比較を行う。また二酸化炭素濃度の乾燥混合比計算にも使用する。気温を  $T$  (°C 単位) とした場合、飽和水蒸気圧  $e(T)$  は式 7.3 のようになり、さらに気圧  $P$  と水蒸気の体積混合比 VMR を用いて湿度  $H$  を求める (式 7.4)

$$e(T) = 6.11 * 10^{7.5T/(T+237.03)} \quad (7.3)$$

$$H = \frac{e(T)}{P} * \text{VMR} \quad (7.4)$$

### 水蒸気(HDO)

HDO 数密度は、重水素(D)の存在比の基準からの変動割合を表す  $\delta D$  という単位に変換する。 $\delta D$  は、基準となる重水素存在比  $R_{\text{SMOW}}$  (SMOW: Standard Mean Ocean Water) と観測された重水素存在比  $R$  を比較し、その割合を ‰ (パーミル、千分率) の単位で表す (Dansgaard 1964, Berglund and Wieser, 2011)。

$$\delta D = 1000 * \left( \frac{R}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \quad (7.5)$$

## 8 結果と考察

### 8.1 二酸化窒素とエアロゾルの計測

2011年6月中の計測のうち、観測条件が安定して良かった2011/6/19～2011/6/25のデータに関して、以降で議論する。梅雨の時期の計測であったこと、一方の光路が千葉大学から離れた場所であり、頻繁なメンテナンスが行えなかったことより、連続した好条件のデータは少なかったが、この期間でエアロゾルと二酸化窒素濃度の変動傾向及びPM2.5濃度の変動にいくつかの特徴的な傾向が見られた。

#### 8.1.1 エアロゾルと二酸化窒素濃度の変動傾向

2つの光路でDOAS観測を行った結果、エアロゾル光学的厚さに関しては同様の変動傾向が見られた一方、二酸化窒素濃度に関しては寒川小学校と千葉大学周辺でその変動に大きな差が見られた(Figure 8.1 a)。また、寒川小学校における二酸化窒素濃度は、DOAS観測と近隣のサンプリング計測局による計測の両方で、短時間での激しい濃度変動が見られた(Figure 8.1 a, c)。千葉大学周辺と比べて、近隣の工業地帯、交通からの影響が広範囲で強く影響していると考えられる。

逆にエアロゾル光学的厚さとSPMに関しては、寒川小学校におけるDOAS観測とサンプリング計測で異なった変動傾向が得られた(Figure 8.1 b)。光学的パラメータと重量の比較であるため、単純に比較を行うことは難しいが、質量消散係数が仮定できるとするならば、両者の間に相対的な関係を見出すことができる。本研究ではエアロゾルの採取を行っていないため質量消散係数を求めることはできないが、寒川小学校におけるエアロゾル光学的厚さとSPM変動傾向の違いは大きく、短時間でのSPM変動は局所的な土壌の舞い上がりや排煙の影響を受けていると考えられる。5時間平均では広域の平均的なエアロゾル傾向を観測するDOASと変動傾向に類似点が見えるようになることから、SPMの短時間変動は局所的なものであると推測される(Figure 8.1 b)。

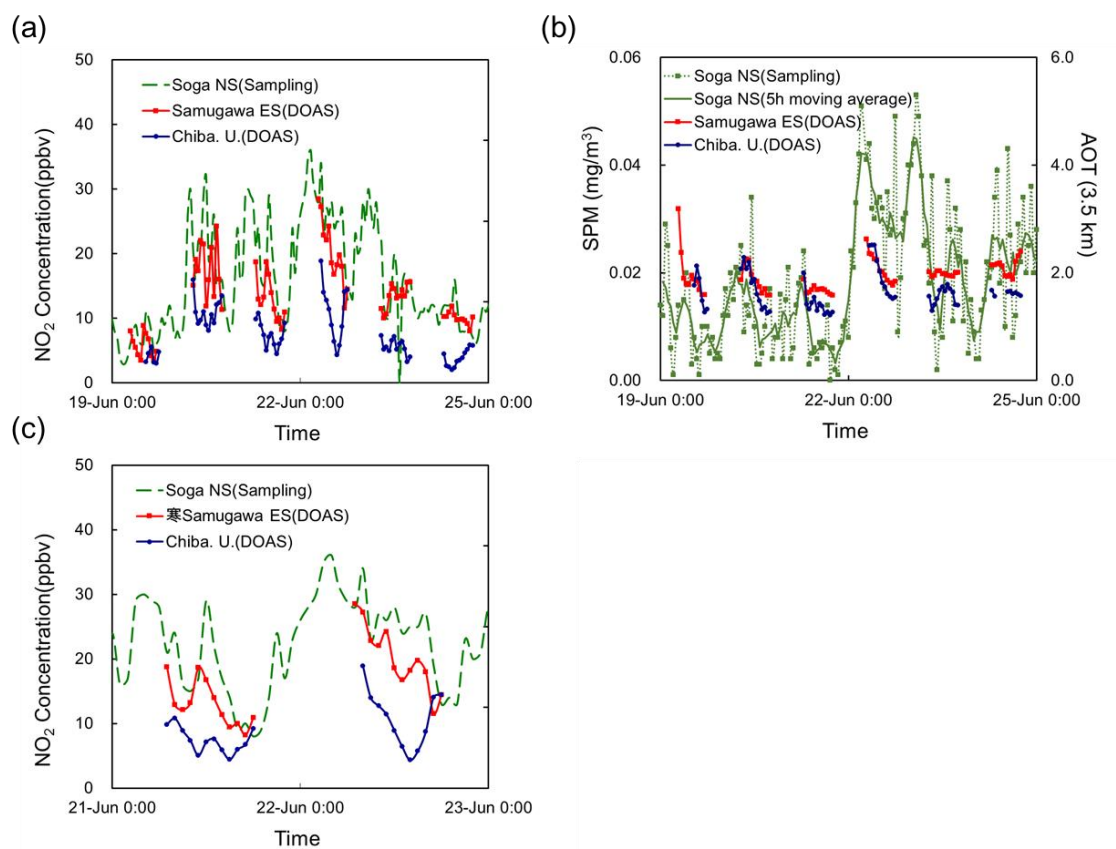


Figure 8.1. (a) NO<sub>2</sub> concentration measured by DOAS and ground sampling station. (b) Aerosol optical thickness (AOT) measured by DOAS and SPM mass concentration measured at the JMA ground sampling station. (c) Comparison of NO<sub>2</sub> concentration data obtained from DOAS and ground sampling station on June 21 and June 22, 2011.



### 8.1.2 PM2.5 と SPM、オングストローム指数

蘇我保育所のサンプリング計測局では PM2.5 も計測している。PM 2.5 の計測は近年多くの計測局で導入されるようになり、2015 年 5 月現在、千葉県内に設置された環境省大気汚染物質広域監視システムの一般局 90 箇所のうち、46 箇所の計測局で PM2.5 の計測を行っている。DOAS 観測によって直接 PM2.5 質量濃度を計測することはできないが、消散の波長依存性を表すオングストローム係数によってエアロゾルの粒形分布に関する傾向を示すことはできる。そこで、地上計測の SPM に含まれる PM 2.5 の量とオングストローム係数(Angstrom 1929) の比較を行った。その結果、二つのエアロゾル粒形を示す値は相対的には良い相関を見せた(Figure 8.2 a)。2つの値を関係付けるには質量消散係数の計測や、湿度によるエアロゾル消散の補正といった作業が必要であると考えられるが(Bagtasa et al., 2007)、光学的手法によっても相対的に PM 2.5 相当の微小エアロゾル増減の検出が可能である事を示す結果である。観測期間の日中の気温は 25 °C前後で、湿度は概ね 60 %以上、6月22日の日中のみ湿度60%を下回った。また期間中は晴れの日が多く、降水はなかった(Figure 8.2 b)。

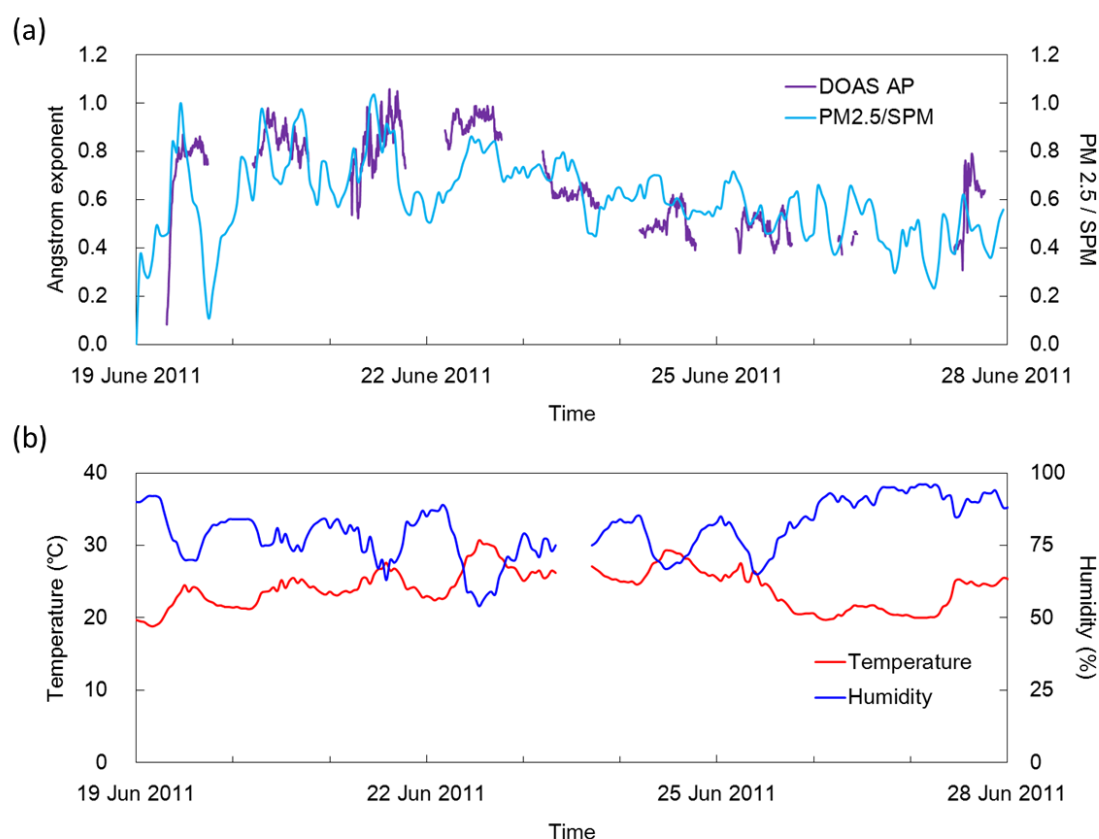


Figure. 8.2. (a) Angstrom exponent measured by DOAS and mass ratio between PM 2.5 and SPM. (b) Temperature and humidity during the observation.

## 8.2 二酸化炭素と水蒸気の計測

### 8.2.1 実験.1 近赤外光の長距離伝搬実験

近赤外光の長距離送受信を行うにあたり、千葉大学、幕張テクノガーデン双方から可視(532 nm)のレーザーを照射する方法を採用して光学系の調整を行った。可視光による調整の後、SLD 及び分光器を接続して近赤外光の送受信を行った。(Figure 8.3)

この時点では分光器が未完成の状態では波長とピクセル位置の対応付け、焦点距離の調整等が実施されていないが、InGaAs ラインセンサーによって伝搬光の受信が確認され、SLD 光源と平行化・集光のための望遠鏡の組み合わせで、近赤外光を数 km 伝搬させることが可能であると確認した。

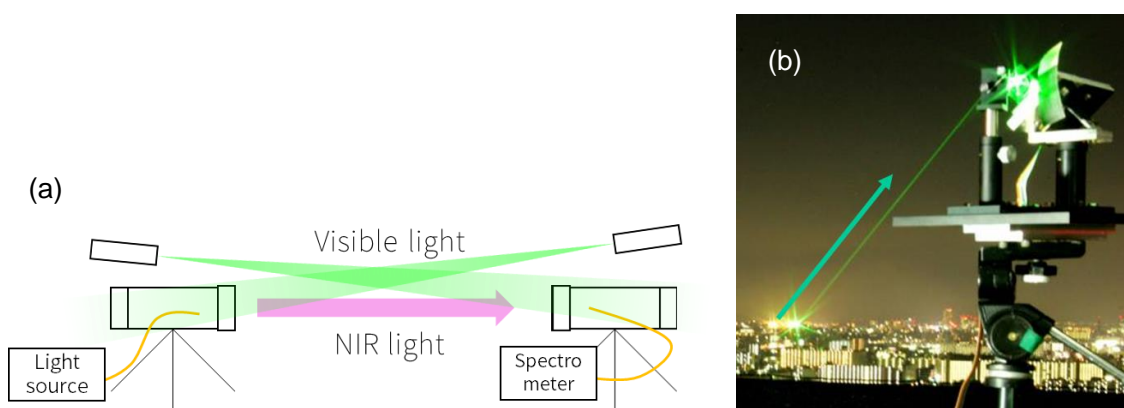


Figure 8.3. (a) Configuration of NIR light transmission experiment. (b) Optical alignment of the telescope setup using visible laser beams.

## 8.2.2 実験.2 近赤外領域における二酸化炭素吸収スペクトルの観測

計測されたスペクトルとシミュレーションによる二酸化炭素の吸収スペクトルを比較したところ、非常に良い一致を示しており、この波長帯及び1 nm程度の波長分解能において二酸化炭素濃度計測が可能であることを示した(Figure 8.4)。分光器の性能の都合上、二酸化炭素の吸収帯全体をカバーする領域で解析を行うことはできなかったが、1569 ~ 1581 nmの領域における解析では、相関係数0.97を示しており、理想的な環境化ではあるが、この波長領域の吸収帯を利用して、1 ppmv以上の精度で二酸化炭素濃度を計測することが可能であると言える(Figure 8.5)。特に、濃度100%、光路長2.2 mにおける光吸収は、400 ppmvの大気中で5.5 kmの伝搬を行った際の吸収と同等であるから、近赤外光の強度、光学効率次第では実際の大気中においても同等程度の精度を達成可能であると考えられる。

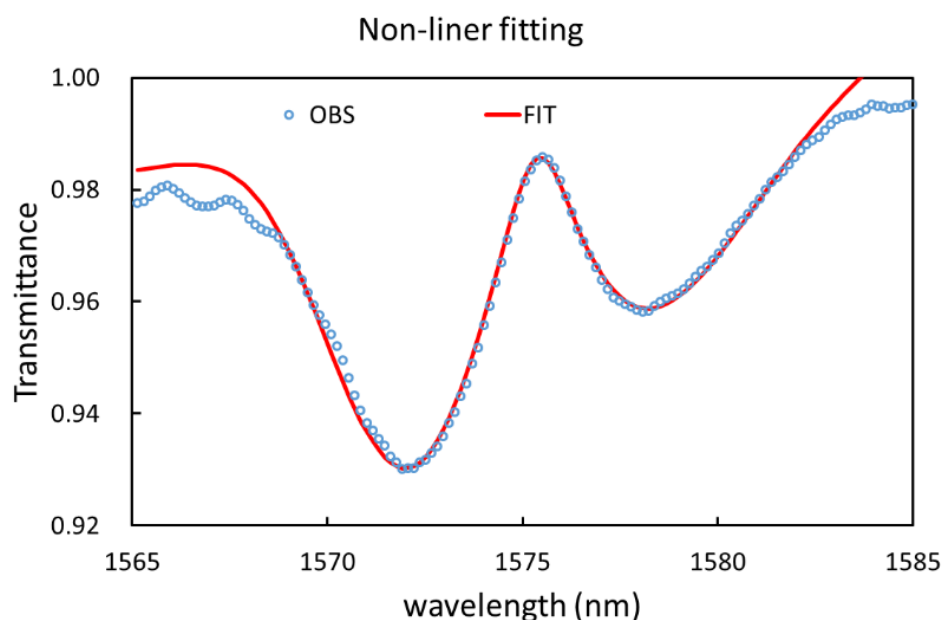


Figure 8.4. Result of the spectrum matching between the observed spectrums (OBS) and simulated spectrum (FIT). Simulated spectrum includes the information on CO<sub>2</sub> absorption as well as other extinction components.

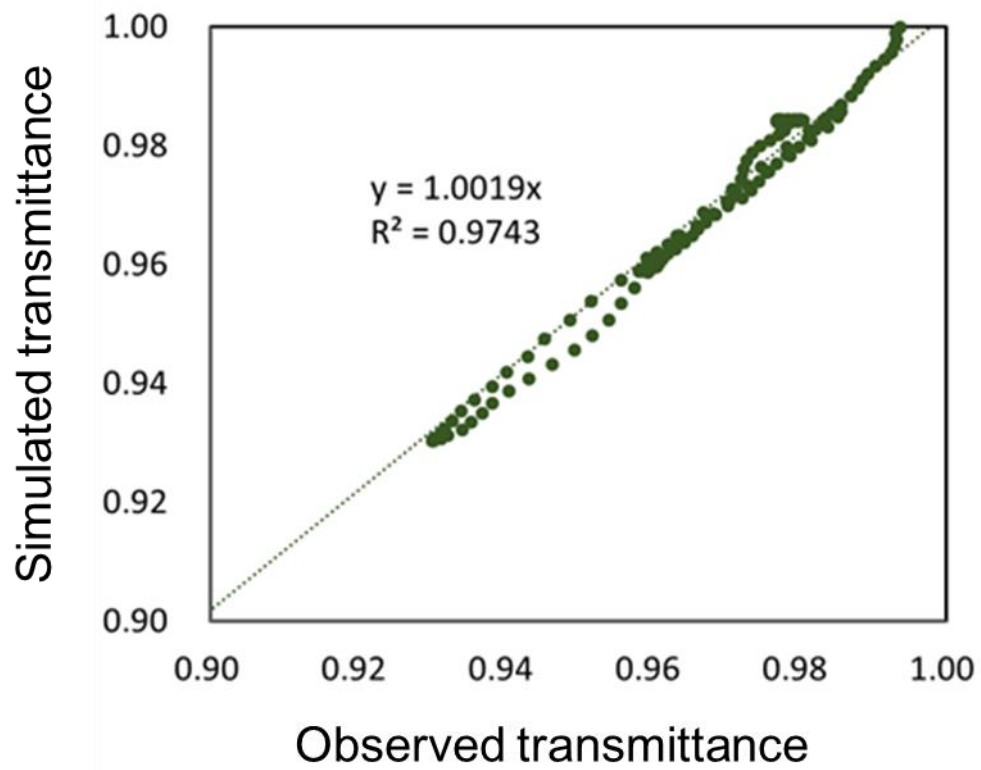


Figure 8.5. Correlation between the observed spectrum and simulated spectrum transmitted through 2.2 m pure CO<sub>2</sub> gas (1013 hPa).

### 8.2.3 計測.1 近赤外 DOAS による二酸化炭素濃度計測試験

長距離伝搬試験と実験室内における吸収計測試験の結果より、大気中長光路における近赤外光 DOAS が実施可能であると判断し、千葉工業大学-千葉大学間 10.2 km の光路長で近赤外 DOAS 計測を実施した。計測は 2013/11/11 の夜間一度のみであるが、複数個のデータ取得に成功し、そのうち最も受信強度の大きいものに関しては二酸化炭素濃度の解析を行い濃度の導出に成功した。

#### 考察.1 長距離伝搬した近赤外光のスペクトルと強度の時間変動

10.2 km の距離で実際の大気中に近赤外光を伝搬させ、集光、分光器によるスペクトルの取得に成功した。取得されたスペクトルは未処理のデータの段階でも二酸化炭素の吸収構造が見て取れるものであり、十分な感度で計測できたと考えられる。

Figure 8.6 に 4 回の計測それぞれの 2 秒露光、100 回平均スペクトルを、Figure 8.7 に平均化を行っていない各露光の信号強度変動を示す。なお 100 回の露光ごとに OFF 信号の取得を行っているため、それぞれ数分の間隔があり完全に連続しているものではない。また、Pixel number から波長への換算は濃度解析の段階で実施するため、ここではセンサーピクセル番号そのままである。

信号強度は数分程度での緩やかな変動と、各露光における激しい振動が見られた。短時間での強度振動は大気揺らぎによるものと考えられ、ある程度の時間で平均化することで安定したスペクトルを得ることができる。一方、数分の時間スケールで起こった信号強度変動は、大気揺らぎが原因のものではないと考えられ、特に数分で大気状況が大きく変化することが考えにくいことから、計測装置の安定性に問題があったと考えられる。

3 回目の計測(2 秒×100 回)で得られた受信強度変動から計算した大気構造定数 $C_n^2$ は  $1.99E-13 \text{ m}^{-2/3}$  と、地上で夜間に計測される値としてもやや大きい値となっており、200 秒の間でも大気揺らぎ以上の強度変動要因が存在したと考えられる。実際、Figure 8.7 の 200 ~ 300 shot(3 回目の計測)の間で強度低下傾向が見て取れる。

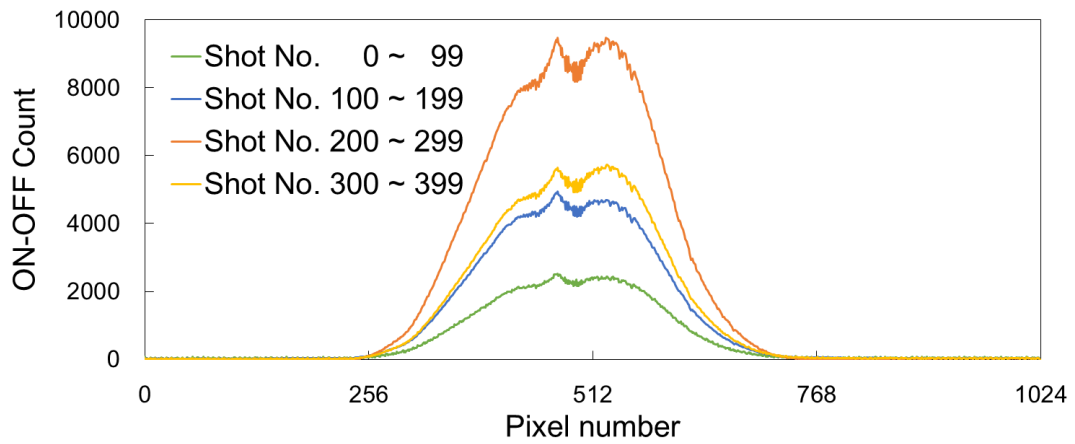


Figure 8.6. ON-OFF count of four acquisitions. Single acquisition is 100 shot average of 2s exposure (i.e., 200 s average)

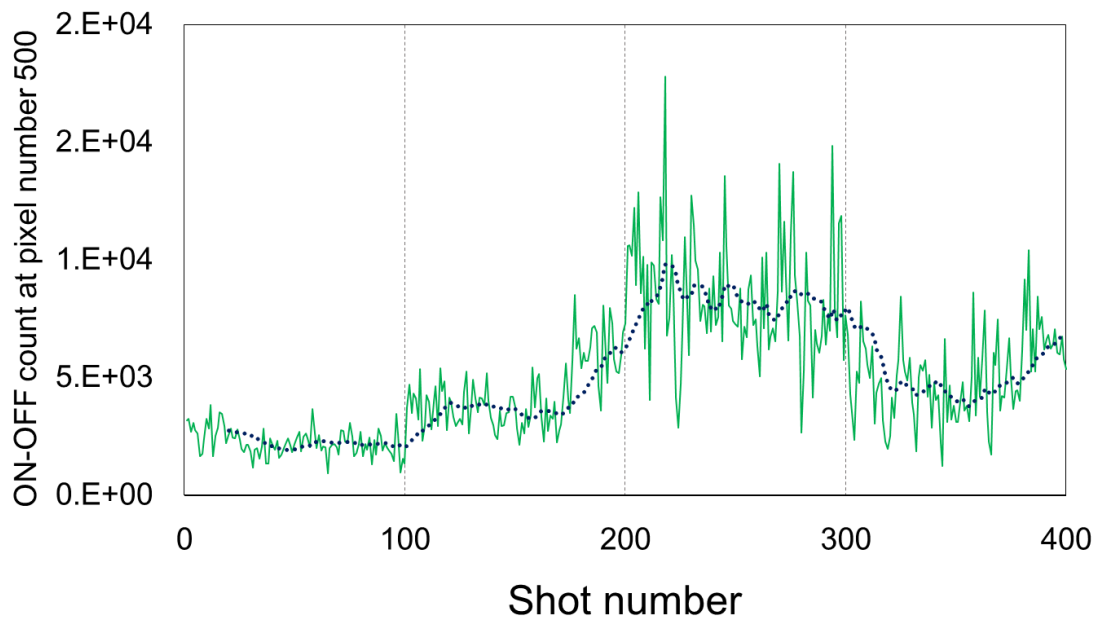


Figure 8.7. Variation of intensity during the open-path measurement. Single acquisition was achieved with 100 shots of 2 s exposure and four acquisitions were performed.

## 考察.2 取得スペクトルの解析

取得されたスペクトルのうち、最も強度の強いものに関して DOAS 解析を行い、二酸化炭素濃度の導出を試みた。外部共振器レーザーによる波長校正では、センサーピクセルあたりの波長幅を得られるのみであるため、指示波長オフセットを変動させながら解析を行い、最適な結果が得られる位置において二酸化炭素濃度の導出を行った。導出された二酸化炭素濃度は  $385 \pm 4$  ppmv であり、都市部における濃度としては妥当な値であった。

しかし、最良のフィッティングにおいても目立った残差の現れる部分が存在し、1 nm 程度の分解能での計測においても水蒸気などの吸収の影響が無視できない可能性がある (Figure 8.8)。1 nm の波長分解能で二酸化炭素の吸収スペクトルと水蒸気の吸収スペクトルを正確に分離することは難しい、加えて波長オフセットが変数となっていることから、多成分の解析では解の安定性が悪くなるため、二酸化炭素以外の吸収の影響を考慮する場合、高分解能の分光器による計測、また波長精度の向上が求められる。

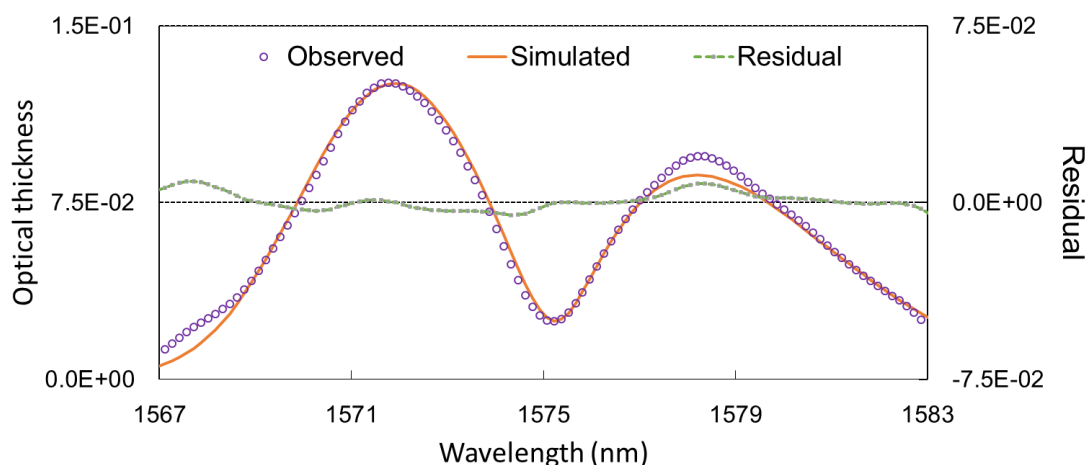


Figure 8.8. Fitting result of measured optical thickness and estimated optical thickness.

## 8.2.4 計測.2 近赤外 DOAS による二酸化炭素・水蒸気の長期連続計測

計測は9日間の間ほぼ連続して実施され、二酸化炭素濃度、湿度、 $\delta D$ の時間的変動をとらえることができた。解析結果に関しても、殆どのデータにおいて二酸化炭素数密度解析において0.9以上の相関係数を示しており、質、量ともに十分な計測を行うことができた。Figure 8.9 にスペクトル解析結果の一例を示す。

また、観測期間中の光受信強度の変動を Figure 8.10 に示す。特に朝方は建物の歪みの影響で光軸が大きくずれているため、受信強度が0に近い。大気揺らぎの影響は比較的強く、一例として、9月15日13:00~15:00の $C_n^2$ は $1.56E-13 \text{ m}^{-2/3}$ 、9月14日18:00~20:00の $C_n^2$ は $7.29E-14 \text{ m}^{-2/3}$ であった。朝方も大気ゆらぎの影響が大きいと考えられるが、光軸ズレの影響で強度分散を計算するに十分な数の連続データが得られなかった。

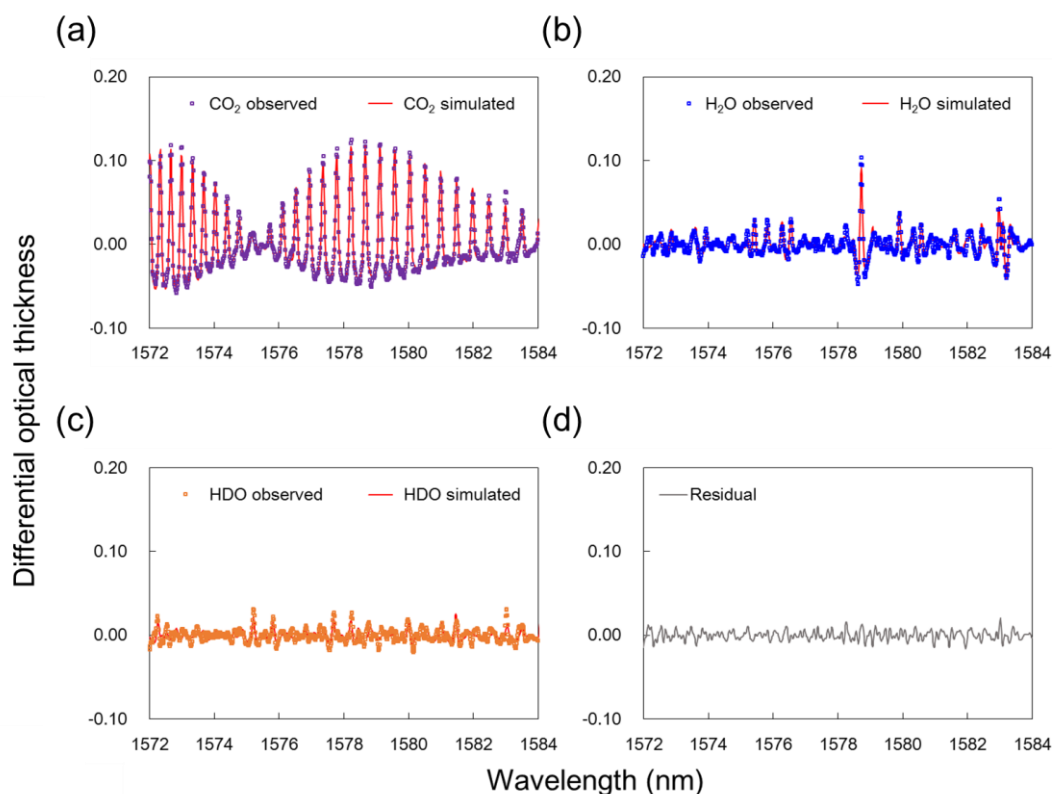


Figure 8.9. Results of non-linear fitting analysis. (a) Differential optical thickness of CO<sub>2</sub>, estimated and measured with residual. (b) Differential optical thickness of H<sub>2</sub>O, estimated and measured with residual. (c) Differential optical thickness of HDO, estimated and measured with residual. (d) Fitting residual.



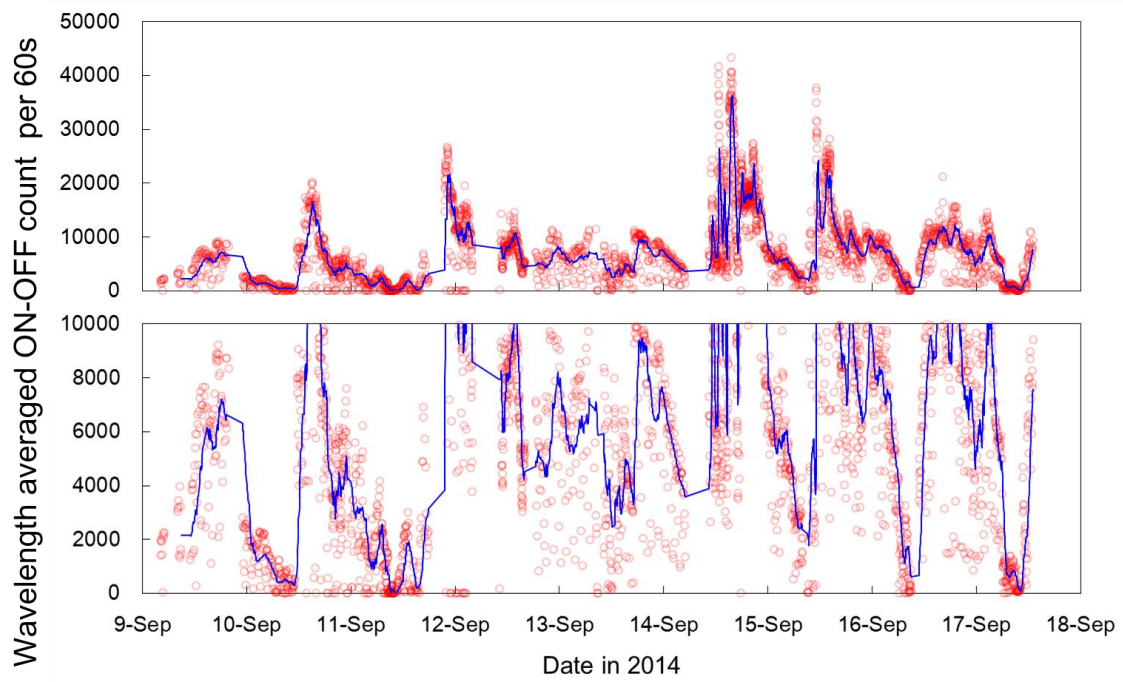


Figure 8.10 Temporal variation of received intensity per 60 seconds during the total observation period. Vertical axis shows the counts averaged over the wavelength range between 1564 and 1594 nm.

## 考察1. DOAS 計測による湿度と地上計測による湿度の関係

Figure 8.11 より、特に湿度に関しては、近隣の気象観測局による観測データと非常に良い相関がみられ、計測及び解析の妥当性と解析に使用した温度情報に大きな誤りがないことを示している。湿度、つまり水蒸気の最大の供給源が海洋（東京湾）であることを考えると、離れた地上の気象観測局と DOAS 計測で同様の結果が得られることは当然とも言え、同様に気温・気圧に関しても高々10 km 規模の範囲では均一になっていると考えられる。

ただし、9月11日の昼頃についてのみ、気象観測局と DOAS 計測結果が示す湿度に相違が見られた。この時刻、千葉市上空を寒冷前線が通過しており、上空と地表付近の気温が大きく異なっていたと考えられる。気温情報は大気数密度、湿度計算の他、各気体の吸収スペクトルの計算にも使用しており、気温推定の誤差は湿度のみならず二酸化炭素濃度計算にも影響していると考えられる。

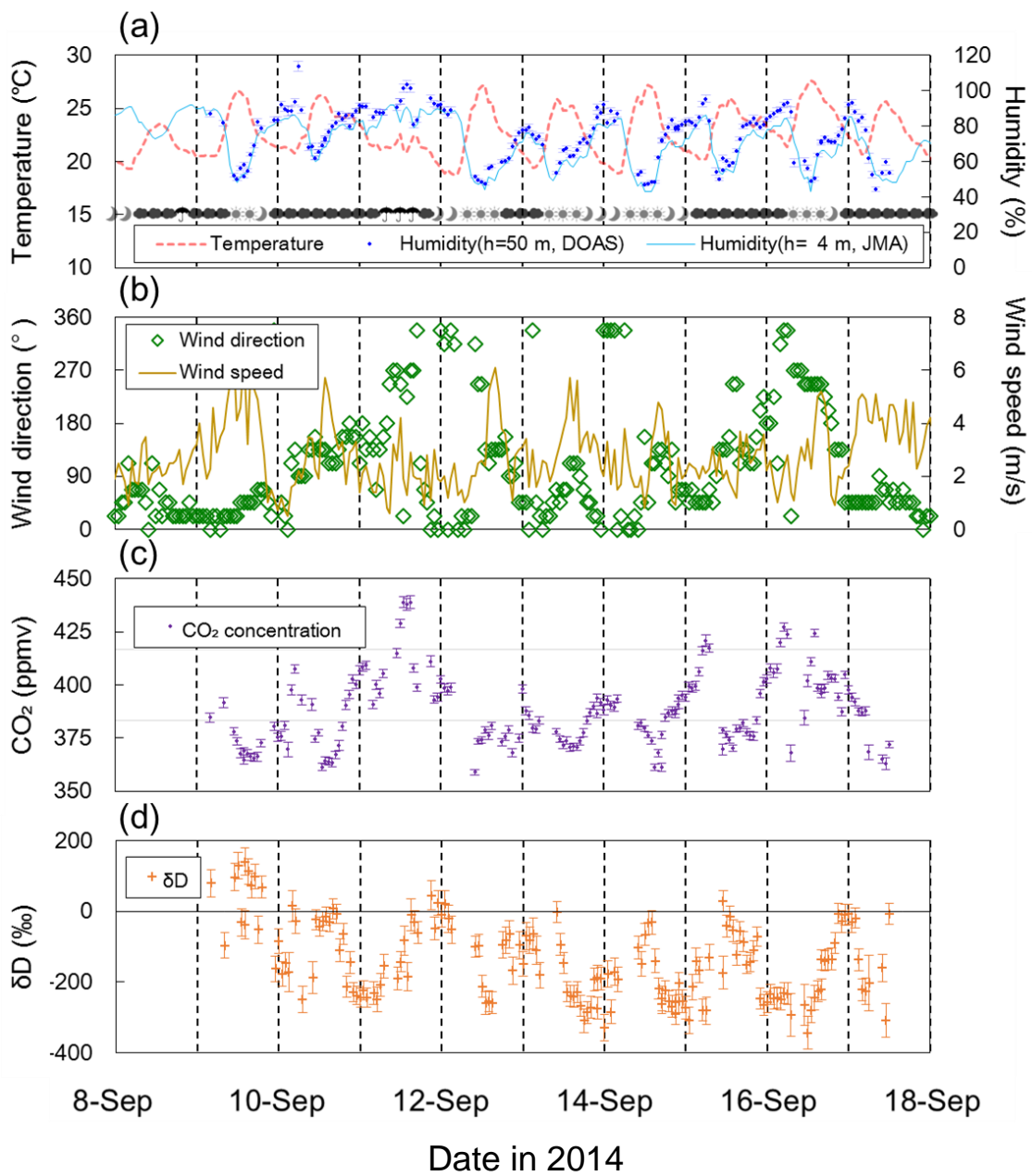


Figure 8.11. (a) Variation of temperature, humidity measured by JMA station and humidity calculated from H<sub>2</sub>O concentration by DOAS. (b) Wind speed and direction measured by JMA. (c) CO<sub>2</sub> concentration measured by DOAS. (d)  $\delta D$  measured by DOAS.

## 考察 2. 二酸化炭素濃度変動と風向・風速の関係

二酸化炭素濃度に関しては変動に一定の日変動傾向と風向風速との関係性の存在が確認され、計測期間中、夜間・朝方、風速の小さい場合、南西の風の場合に高濃度傾向であった (Figure 8.12, Figure 8.13 a, b)。

日変動、風速による二酸化炭素濃度の変動は、空気の対流が大きな影響を持っていると考えられる。気温の高い日中や、風速の大きい場合は大気が攪拌されやすく、排出の影響で二酸化炭素濃度が高まった下部の大気に、二酸化炭素濃度の低い上部の大気が流入し、結果二酸化炭素濃度が低くなる傾向にある (Moore and Jaconsob, 2015)。特に夏季は気温による対流の影響が大きく、昼と夜で二酸化炭素濃度の差が出やすい (Briber et al., 2013)。このような二酸化炭素濃度の日変動傾向は複数の研究で指摘されており、特に排出源の多い都市部で対流の影響が大きい夏期ではその傾向が強い。Table 8.14 に先行研究における二酸化炭素濃度の変動傾向の一例を示す。

計測期間中の風速は昼以降、夕方にかけて強い傾向となっており、対流の影響で二酸化炭素濃度の低下が起こっていると考えられる (Figure 8.13 c, d)。

対流の強さと二酸化炭素濃度の関係を考慮した場合、気温と二酸化炭素濃度にも相関が見られると考えられるが、観測期間中のデータではそれを示すにはデータ数、気温変動幅が十分ではなく、相関は見られなかった (Figure 8.13 e)。

風向と二酸化炭素濃度の関係は計測地点と周辺地域の状況が関係していると考えられる。計測地点が都市部であることから、風速の小さい場合では、風向に係らず高濃度か観測される傾向にあるが、南西風の場合に濃度上昇の傾向が強く、東の場合はほとんどのケースで濃度の低下が起こっている (Figure 8.13 a, b)。これは、排出地域が計測地点の西側に存在し、東側に緑地存在する状況と矛盾せず、特に東方面の風で風速の大きい場合に明らかな濃度低下がみられることより、気塊の移流による二酸化炭素濃度の変動は大きな影響を持つと考えられる。

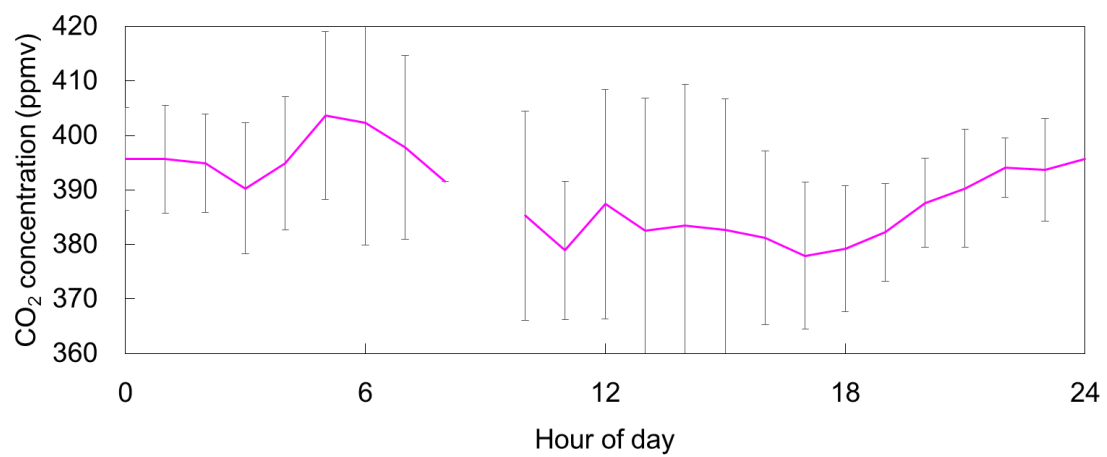


Figure 8.12. Diurnal variation of CO<sub>2</sub> concentration.

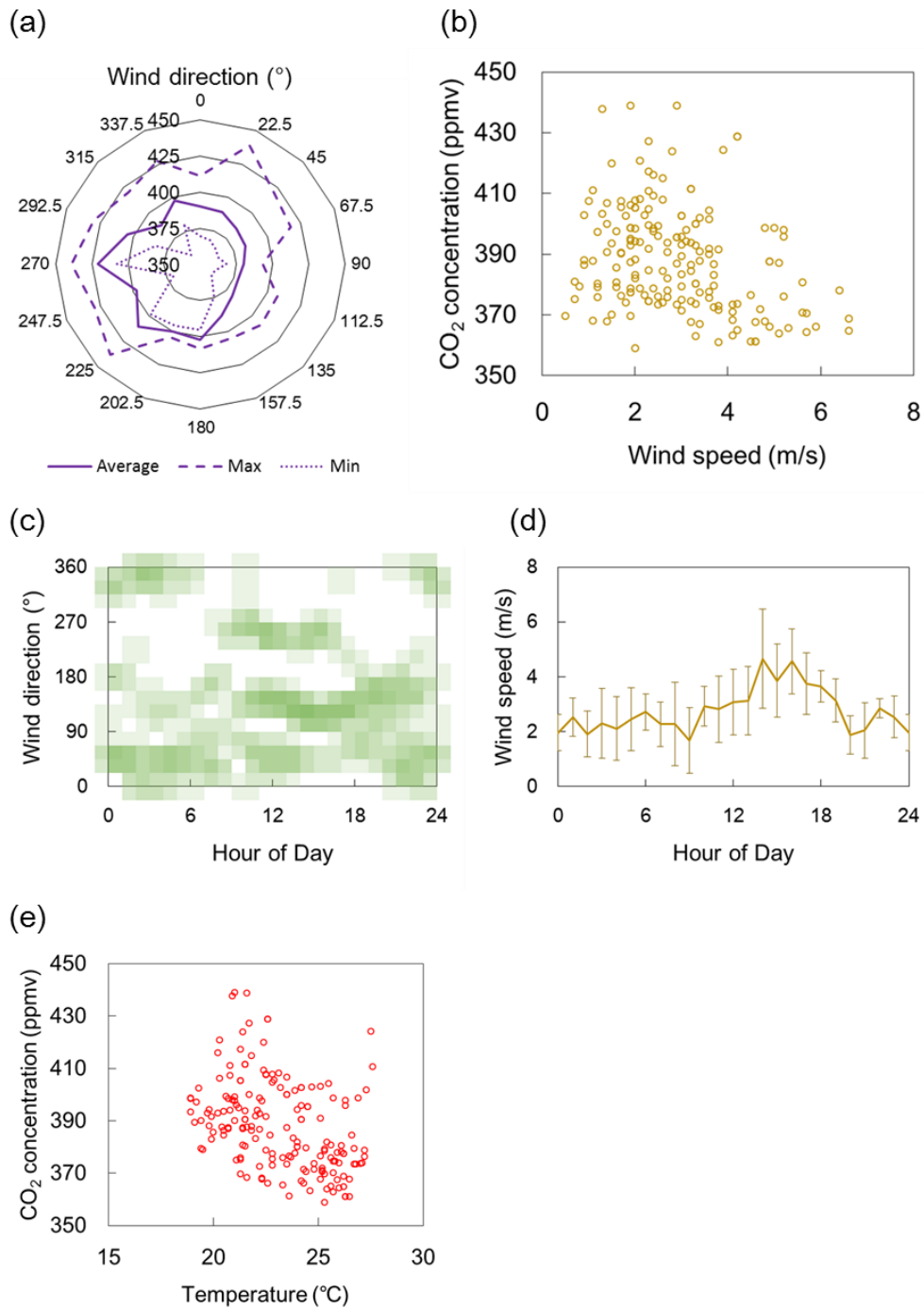


Figure 8.13. (a) Relationships between CO<sub>2</sub> concentration and wind direction, (b) CO<sub>2</sub> concentration and wind speed, (c) diurnal change of wind direction, (d) diurnal change of wind speed, and (e) CO<sub>2</sub> concentration and temperature.

Locations and references		seasons	concentration	variation	vs. wind direction
Chicago (Urban)	By J. Moore, and A. D. Jacobson, 2015.	summer	Relatively low	High	Has relationship with neighboring locations.
		winter	Relatively high	Moderate	
Park Falls (Forest)		summer	Relatively low	High	-
		winter	Relatively high	No variation	
Boston (Urban)	By B. M. Briber, et al., 2013.	summer	Relatively low	High	-
		winter	Relatively high	-	
Worcester (Suburban)		summer	Relatively low	High	Has relationship with variation of CO <sub>2</sub> concentrations.
		winter	Relatively high	-	
Harvard Forest (Forest)		summer	Relatively low	High	-
		winter	Relatively high	No variation	

Table 8.14. Seasonal variation of CO<sub>2</sub> concentration reported in previous researches.

### 考察 3. 誤差等に関して

二酸化炭素濃度の精度は、解析における誤差が最大1%(殆どの場合で0.5%前後)となっているが、気温の推定誤差が二酸化炭素濃度計算に及ぼす影響は大きく、気温1°C高く見積もった場合、およそ二酸化炭素濃度はおよそ0.5%の過大評価となる。気温推定誤差が2°Cとなった場合、系統誤差はおよそ1%となり解析の精度に匹敵するが、一部時刻を除いて広域で数°Cの気温不均一は起こっていないと仮定した。通常、気温は広域で大きく変動しないと考えられるが、より高精度な計測を行いたい場合、解析精度等の改善よりも先ず精密な気温の計測を提案する必要がある。解析時、多成分の吸収構造の分配における系統的な誤差に関しても、通常起こり得る二酸化炭素、水蒸気、HDOの変動範囲内では影響が小さく、気温誤差の影響の方がより大きい。

### 考察 4. $\delta D$ の変動に関して

$\delta D$ の変動傾向も観測されたが、結果の妥当性を評価するにはこの地域における水蒸気の供給源と考えられる東京湾、太平洋表層における同位体存在比に関する調査が必要であり、現時点で具体的な議論を行うことは難しい。今回の計測では、0%以上の一般的な大気中における $\delta D$ としては高い値も観測されたが、期間中の平均値では-150%程度となった。



## 9 結論

本研究では、低層大気中の複数個所で DOAS 計測を行い、都市大気汚染の二大要因である二酸化窒素とエアロゾルの濃度変動を観測した。

エアロゾル光学的厚さの変動は 2 つの計測地点で大きな差異なく変動する一方、二酸化窒素濃度に関しては 2 つの計測地点で大きく異なる変動を示し、特に濃度が高くなりがちな都市部における二酸化窒素濃度は、DOAS 計測と近隣の地上サンプリング計測で同様かつ短時間での激しい変動を示した。広域計測である DOAS 計測においても激しい濃度変動が観測されており、近隣の工業地帯や交通からの排出が広い範囲で二酸化窒素濃度の変動に影響していると考えられる。

また本研究では DOAS 法を近赤外領域で応用し、低層大気中における二酸化炭素濃度の新たな計測手法を提案し、実際に長期間の計測を行うまで発展させた。

高分解能の分光器を利用することにより結果的に二酸化炭素の他、水蒸気と水の同位体の計測も同時に行うことができた。長期間の連続計測を行った結果、二酸化炭素濃度が連続的に変動する様子が観測され、目標であった排出源が存在する低層大気中において広域で安定した二酸化炭素平均濃度の連続計測を行うことができた。また期間中に観測された二酸化炭素濃度は 360～450 ppmv の間で変動し、この変動と気温と風向風速及びその変化による大気鉛直構造との関係を見出した。また風向と周辺のパイロの排出源の関係から、二酸化炭素濃度が気塊の移流によっても起こりうることを示唆した。

近赤外 DOAS による二酸化炭素濃度計測は、サンプリング計測に比べて数 km の広範囲平均濃度を導出することが利点で、このような計測は、様々な排出源・消失源の影響を評価する上で非常に有用なデータとなり得る。さらに本手法は一酸化炭素やメタンといった他の気体分子の計測に応用することも可能である。今回使用した機材の構成では、通常の大気中濃度で計測が可能な気体は限られるが、波長や光路長を工夫することにより他の気体が計測できる可能性があり応用の幅は広い。

なお人工衛星による観測では高度分解した際の感度の問題から、低層大気中の二酸化炭素濃度を測定することが困難であり、一方サンプリング計測でも排出源付近で取得された濃度データの広域代表性に関する問題があるが、この手法では低層大気中で排出源の存在下、本研究でも実際に計測を行った都市部においても広域で平均化された代表的濃度を計測することが可能である。DOAS 法によって全球規模の二酸化炭素濃度計測を行うことは現実的ではないものの、地表付近で広域平均濃度が計測可能であることから人工衛星による広域計測データの検証目的での応用が可能である。また時間分解能も高いため、地表付近における短時間での二酸化炭素の出入りを評価する用途にも有効な方法であると考えられる。



## 10 謝 辞

本研究を進めるにあたり、ご指導頂いた久世宏明教授に感謝致します。また当初から研究に協力いただき、様々な議論を通して知識や意見を頂きました栗山健二博士、眞子直弘博士と久世・齋藤研究室の皆様には感謝致します。加えて、計測器の設置場所の提供、研究への各種協力をしていただきました千葉市環境局の皆様、千葉工業大学の小田玲子博士、千葉市科学館の大高一雄 館長に御礼申し上げます。

## 11 参考文献

- L. C. Andrews, and R. L. Phillips, "Laser Beam Propagation Through Random Media," Society of Photo Optical(1998).
- A. K. Angstrom, "On the atmospheric transmission of sun radiation and on the dust in the air," *Geogr. ANN.*, 12, pp. 130–159 (1929).
- R. B. Bacastow, C.D. Keeling, and T.P. Whorf, "Seasonal amplitude increase in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration at Mauna Loa, Hawaii, 1959-1982," *J. Geophys. Res.*, 90, D6, pp. 10529-10540 (1985).
- G. Bagtasa, N. Takeuchi, S. Fukagawa, H. Kuze, and S. Naito "Correction in Aerosol Mass Concentration Measurements with Humidity Difference between Ambient and Instrumental Conditions," *Atmospheric Environment*, 41, pp. 1616-1626 (2007).
- S. Baidar, H. Oetjen, S. Coburn, B. Dix, I. Ortega, R. Sinreich, and P. Volkamer, "The CU Airborne MAX-DOAS Instrument: Ground Based Validation, and Vertical Profiling of Aerosol Extinction and Trace Gases," *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, pp. 7243-7292 (2012).
- M. Berglund, and M. E. Wieser, "Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, 83, 2, pp. 397-410 (2011).
- B. M. Briber, L. R. Hutyra, A. L. Dunn, S. M. Raciti, and J. W. Munger, "Variations in Atmospheric CO<sub>2</sub> Mixing Ratios across a Boston, MA Urban to Rural Gradient," *Land*, 3, pp. 304-327 (2013).
- M. Buchwitz, R. de Beek, J. P. Burrows, H. Bovensmann, T. Warneke, J. Notholt, J. F. Meirink, A. P. H. Goede, P. Bergamaschi, S. Korner, M. Heimann, and A. Schulz, "Atmospheric methane and carbon dioxide from SCIAMACHY satellite data: initial comparison with chemistry and transport models," *Atmos. Chem. Phys.*, 5, pp. 941-962 (2005).
- W. Dansgaard, "Stable isotopes in precipitation," 16(4), pp. 436-468 (1964).
- H. Edner, P. Ragnarson, S. Spannare, and S. Svanberg, "Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) System for Urban Atmospheric Pollution Monitoring," *Applied Optics*, 32, pp. 327-333 (1993).
- J. W. Fitzgerald, "On the Growth of Aerosol Particles with Relative Humidity," US Naval Research Laboratory Memorandum Report 3847 (1978).
- I. Harada, Y. Yoshii, Y. Kaba, H. Saito, Y. Goto, I. Alimuddin, K. Kuriyama, I. Machida, and H. Kuze, "Measurement of Volcanic SO<sub>2</sub> Concentration in Miyakejima Using Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS).," *Open Journal of Air Pollution*, 2, pp. 36-46(2013).

- E. D. Hinkley, "Laser monitoring of the atmosphere," Springer-Verlag (1976).
- R. Hitztenberger, A. Berner, U. Dusek, and R. Alabashi (1997) Humidity-Dependent Growth of Size-Segregated Aerosol Samples, *Aerosol Science and Technology*, 27(2), pp. 116-130 (1997).
- M. Inoue, I. Morino, O. Uchino, Y. Miyamoto, Y. Yoshida, T. Yokota, T. Machida, Y. Sawa, H. Matsueda, C. Sweeney, P. P. Tans, A. E. Andrews, S. C. Biraud, T. Tanaka, S. Kawakami, P. K. Patra, "Validation of XCO<sub>2</sub> derived from SWIR spectra of GOSAT TANSO-FTS with aircraft measurement data," *Atmos. Chem. Phys.*, 13, pp. 9771-9788 (2013).
- H. Irie, Y. Kanaya, H. Akimoto, H. Iwabuchi, A. Shimizu, and K. Aoki, "Dual-Wavelength Aerosol Vertical Profile Measurements by MAX-DOAS at Tsukuba, Japan," *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2741-2749 (2009).
- S. Ishii, M. Koyama, P. Baron, H. Iwai, K. Mizutani, T. Itabe, A. Sato, and K. Asai, "Ground-based integrated path coherent differential absorption lidar measurement of CO<sub>2</sub> : foothill target return," *Atmos. Meas. Tech.*, 6, pp. 1359-1369, (2013).
- D. J. Jacob, "Introduction to atmospheric chemistry", Princeton University Press (1999).
- D. S. Jenkinson, D. E. Adams, and A. Wild, "Model estimates of CO<sub>2</sub> emissions from soil in response to global warming," *Nature* 351, pp. 304-306 (1991).
- Y. Kambe, Y. Yoshii, K. Takahashi, and K. Tonokura, "Monitoring of atmospheric nitrogen dioxide by long-path pulsed differential optical absorption spectroscopy using two different light paths," *J. Environ. Monit.*, 14, 944-950 (2012).
- M. Kampa, E. Castanas, "Human health effects of air pollution," *Environ. Pollution*, Vol. 151, Issue 2, pp. 362-367 (2008).
- C. Kern, S. Trick, B. Rippel, and U. Platt, "Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements," *Appl. Opt.*, 45(9), pp. 2077-2088 (2006).
- K. Kuriyama, Y. Kaba, Y. Yoshii, S. Miyazawa, N. Manago, I. Harada, and H. Kuze, "Pulsed differential optical absorption spectroscopy applied to air pollution measurement in urban troposphere," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vol. 112, Issue 2, pp. 277-284 (2011).
- F. Lohberger, G. Hönniger, and U. Platt, "Ground-Based Imaging Differential Optical Absorption Spectroscopy of Atmospheric Gases," *Applied Optics*, 43, pp. 4711-4717 (2004).
- K. Maeda, W. Widada, K. Okaguchi, H. Kuze, and N. Takeuchi, "Measurement of Refractive-Index Structure Constant by Use of Laser Long-Path Propagation and Temperature Correlation in the Atmosphere," *千葉大学環境科学研究報告 第25巻*, pp. 19-23(2000).
- A. Mahalov, and, M. Moustou, "Characterization of atmospheric optical turbulence for laser propagation," *Laser & Photonics Reviews*, 4(1), 144-159 (2010).

- D. W. Marquadt, "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters," *J. Soc. Ind. Appl. Math*, 11(2), pp. 431-441 (1963).
- K. A. Masarie, R. L. Langenfelds, C. E. Allison, T. J. Conway, E. J. Dlugokencky, R. J. Francey, P. C. Novelli, L. P. Steele, P. P. Tans, B. Vaughn, and J. W. C. White, "NOAA/CSIRO flask air intercomparison experiment: a strategy for directly assessing consistency among atmospheric measurements made by independent laboratories," *J. Geophys. Res.*, 106, pp. 445-464 (2001).
- H. Matsueda, T. Machida, Y. Sawa, Y. Nakagawa, K., Hirotani, H. Ikeda, N. Kondo, K. Goto, "Evaluation of atmospheric CO<sub>2</sub> measurements from new flask air sampling of JAL airliner observations," *Pap. Meteorol. Geophys.*, 59, pp. 1-17 (2008).
- J. Moore, and A. D. Jaconsob, "Seasonally varying contributions to urban CO<sub>2</sub> in the Chicago, Illinois, USA region: Insights from a high-resolution CO<sub>2</sub> concentration and  $\delta$  13C record," *Elementa*, 3, (2015).
- R. L. Phillips, and L. C. Andrews, "Measured statistics of laser-light scattering in atmospheric turbulence," *J. Opt. Soc. AM.*, 71, pp. 1440-1445(1981).
- U. Platt, and J. Stutz, "Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications," Springer-Verlag (2008).
- C. Le Quéré, R. Moriarty, R. M. Andrew, G. P. Peters, P. Ciais, P. Friedlingstein, S. D. Jones, S. Sitch, P. Tans, A. Arneeth, T. A. Boden, L. Bopp, Y. Bozec, J. G. Canadell, F. Chevallier, C. E. Cosca, I. Harris, M. Hoppema, R. A. Houghton, J. I. House, A. K. Jain, T. Johannessen, E. Kato, R. F. Keeling, V. Kitidis, K. Klein Goldewijk, C. Koven, C. S. Landa, P. Landschützer, A. Lenton, I. D. Lima, G. H. Marland, J. T. Mathis, N. Metzler, Y. Nojiri, A. Olsen, T. Ono, W. Peters, B. Pfeil, B. Poulter, M. R. Raupach, P. Regnier, C. Rödenbeck, S. Saito, J. E. Sailsbury, U. Schuster, J. Schwinger, R. Séférian, J. Segschneider, T. Steinhoff, B. D. Stocker, A. J. Sutton, T. Takahashi, B. Tilbrook, G. R. van der Werf, N. Viovy, Y.-P. Wang, R. Wanninkhof, A. Wiltshire, and N. Zeng, "Global Carbon Budget 2014," *Earth System Science Data Discussions* (2014).
- L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P.F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L.R. Brown, A. Campargue, K. Chance, L. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J. M. Flaud, R. R. Gamache, J. Harrison, J.M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. LeRoy, G. Li, D. Long, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev, Vander Auwera, G. Wagner, "The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 130, pp. 4-50 (2013).

- V. V. Rozanov, and A. V. Rozanov, "Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) and Air Mass Factor Concept for a Multiply Scattering Vertically Inhomogeneous Medium: Theoretical Consideration," *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, pp. 697-784 (2010).
- H. Saito, Y. Goto, Y. Mabuchi, I. Alimuddin, G. Bagtasa, N. Manago, H. Irie, I. Harada, T. Ishibashi, K. Yashiro, S. Kameyama, and H. Kuze, "Simultaneous monitoring of nitrogen dioxide and aerosol concentrations with dual path differential optical absorption spectroscopy," *Open Journal of Air Pollution*, 3, pp. 20-32 (2014).
- D. Sakaizawa, C. Nagasawa, T. Nogai, M. Abo, Y. Shibata, M. Nakazato, T. Sakai, "Development of a 1.6  $\mu$  m differential absorption lidar with a quasi-phase-matching optical parametric oscillator and photon-counting detector for the vertical CO<sub>2</sub> profile," *Appl. Opt.*, 48(4), pp. 748-757 (2009).
- F. Si, H. Kuze, Y. Yhoshii, M. Nemoto, N. Takeuchi, T. KKimura, T. Umekawa, T. Yhoshida, T. Hioki, T. Tsutsui, M. Kawasaki, "Measurement of Regional Distribution of Atmospheric NO<sub>2</sub> and Aerosol Particles with Flashlight Long-Path Optical Monitoring," *Atmospheric Environment*, 39, pp. 4959-4968 (2005).
- M. A. Smith, C. P. Rinsland, B. Fridovich, K. N. Rao, "Molecular Spectroscopy: Modern Research," Vol. III, Academic Press, New York (1985).
- T. Somekawa, N. Manago, H. Kuze, M. Fujita, "Differential optical absorption spectroscopy measurement of CO<sub>2</sub> using a nanosecond white light continuum," *Opt. Lett.*, 36(24), pp. 4782-4784 (2011).
- P. Tans, and R. Keeling, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, NOAA Earth System Research Laboratory, [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)
- R. Thalman, and R. Volkamer, "Inherent calibration of a blue LED-CE-DOAS instrument to measure iodine oxide, glyoxal, methyl glyoxal, nitrogen dioxide, water vapour and aerosol extinction in open cavity mode," *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 3, No. 6, pp.1797-1814 (2010).
- A. C. Vandaele, C. Hermans, P.C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, and M.F.Merienne, "Measurements of the NO<sub>2</sub> absorption cross-section from 42000 cm<sup>-1</sup> to 10000 cm<sup>-1</sup> (238–1000 nm) at 220 K and 294 K," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vol. 59, pp. 171-184 (1998).
- A. C. Vandaele, and M. Carleer, "Development of Fourier Transform Spectrometry for UV-Visible Differential Optical Absorption Spectroscopy Measurements of Tropospheric Minor Constituents," *Applied Optics*, 38, 2630-2639 (1999).
- A. C. Vandaele, C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, R. Colin, M.-F. Mérienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, "High-resolution Fourier transform measurement of the NO<sub>2</sub> visible and near-infrared absorption cross sections: Temperature and pressure effects," *Jour. Geophys. Res.*, Vol. 107, No D18, ACH 3-1 – 3-9 (2002).

- H. Yahi, A. Weill, M. Crepom, A. Ung, and S. Thitia, "Retrieval of PM10 Concentration from an AOT Passive Remote-Sensing Station between 2003 and 2007 over Northern France," *Open Journal of Air Pollution*, 2, pp. 63-75 (2013).
- T. Yokota, Y. Yoshida, N. Eguchi, Y. Ota, T. Tanaka, H. Watanabe, and S. Maksyutov, "Global concentrations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> retrieved from GOSAT: first preliminary results," *SOLA*, 5, pp. 160-163 (2009).
- Y. Yoshii, H. Kuze, and N. Takeuchi, "Long-path measurement of atmospheric NO<sub>2</sub> with an obstruction flashlight and a charge coupled device spectrometer," *Appl. Opt.*, Vol. 42, Issue 12, pp. 4362-4368 (2003).
- H. Yu, M. Chin, J.J. West, C.S. Atherton, N. Bellouin, D. Bergmann, I. Bey, H. Bian, T. Diehl, G. Forberth, P. Hess, M. Schulz, D. Shindell, T. Takemura, Q. Tan, "A multimodel assessment of the influence of regional anthropogenic emission reductions on aerosol direct radiative forcing and the role of intercontinental transport," *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Vol. 118, Issue 2, 700-720 (2013).
- Y. Zhao, and S. Shi, "Analysis of Total Suspended Particulates Pollution along Shanghai-Nanjing Expressway," *Open Journal of Air Pollution*, 1, pp. 31-36 (2012).
- IPCC AR5, "Climate Change 2014: Synthesis Report," <http://www.ipcc.ch/index.htm>
- NOAA National Climatic Data Center, State of the Climate: Global Analysis for Annual 2014, Global Analysis - Annual 2014
- U.S. Standard Atmosphere, 1976, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1976).
- WMO WDCGG Data Summary, WDCGG No. 39, <http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/wdcgg.html>
- 環境基本法、大気汚染に係る環境基準、平成8年改正、  
<http://www.env.go.jp/kijun/taiki1.html>
- 環境基本法、微小粒子状物質に係る環境基準、平成21年告示、  
<http://www.env.go.jp/kijun/taiki4.html>
- 環境大気常時監視マニュアル 第6版、  
[http://www.env.go.jp/air/osen/manual\\_6th/index.html](http://www.env.go.jp/air/osen/manual_6th/index.html)
- 地球温暖化対策の推進に関する法律施行令・平成27年改正、  
<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/H11/H11SE143.html>



## 12 付録1

### 12.1 近赤外分光器の開発

開発当初の分光器は単素子 InGaAs センサーを採用し、回折格子の回転により波長を掃引する方式をとっていたが、1回の計測に時間がかかることが原因で各波長間の感度で変動が起ころうまくスペクトルを取得することができなかった。特に高い建物に設置された光源と受信装置を含めた計測装置全体の光学効率が時間的にほぼ変動しない状況を作り出すことは簡単ではないため、波長を時間的に掃引する方法は適切でないと判断され、InGaAs アレイセンサを採用することになった。

手製分光器は軸上焦点距離 275 mm の非軸放物面ミラー、600 lines/mm: 1500 nm ブレーズのブレーズ回折格子、数枚の光路折り返し用平面ミラー、分光された光をアレイセンサ上に集光する2枚のシリンドリカルレンズと InGaAs アレイセンサで構成されている。シリンドリカルレンズの焦点距離は、波長方向のものが 100 mm、縦方向のものが 50 mm である。スリット幅はファイバ開口をそのまま利用しており約 10  $\mu\text{m}$  となっているが、ミラーマウント等の部材に光が当たらないようにするため、絞りを入れて一部の光を遮断している。

非軸放物面ミラーによる入射光の平行化は、可視レーザーとハルトマンマスク法によって実施し、マスク-スクリーン間 2 m で像の歪みがないように調整している。アレイ上での集光具合の調整に関しては、可視レーザーを使用して大まかに行った後、外部共振器レーザーによる単色光(近赤外)を観測しながら、集光用シリンドリカルレンズの微調整を行った。

非軸放物面ミラーを除いた部材の幾何学的位置は厳密に計測して設置しているわけではない為、回折格子の角度、アレイ面までの距離などから計算で波長を決定することは難しく、波長校正を行ってピクセル位置と波長の変換を行っている。波長分解能 1 nm 程度の分光器としていることから、C9941GB 等低分解能の分光器によって波長校正を行うことができないため、外部共振器レーザー(Environmental Optical Sensor Inc. EOSI-2010)を使用して波長校正を行った。このレーザーの指示波長は 2 nm の誤差を持つが、波長掃引ステップ精度、つまり相対波長精度は 0.2 nm であるため、ひとまずピクセル数-波長幅の取得を行い、二酸化炭素濃度解析の際に吸収構造に合わせて波長オフセットを最適化する手法をとった。回折格子角度の安定性、回転の再現性を考慮すると、波長オフセットは計測ごとに異なる可能性があるため、上記調整手法は開発した手製分光器の調整方法として妥当であると考えられる。

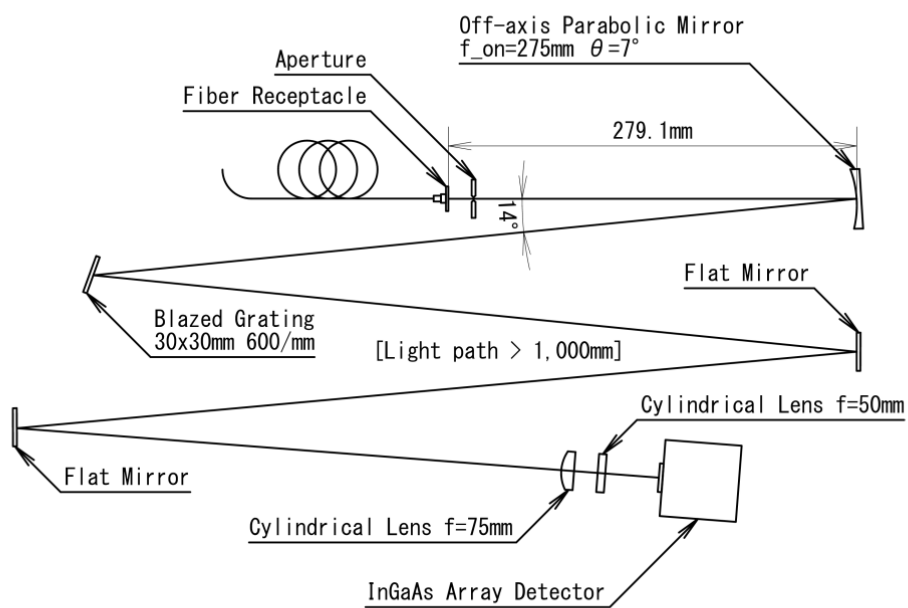


Figure 12.1 Schematic diagram of home-made spectrometer and specifications of individual optical components.