

## Abstract

Vertical concentration profiles of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the lower troposphere were measured simultaneously using a differential absorption lidar (DIAL) system. An O<sub>3</sub> concentration of approximately 100-170 ppb and a NO<sub>2</sub> concentration of approximately 20-80 ppb were obtained at 900 m height. The measurement error due to differential backscatter gradient and differential attenuation was found to be 2.8 ppb for O<sub>3</sub> and 4.8 ppb for NO<sub>2</sub>. The statistical error was estimated to be 3.8 ppb for O<sub>3</sub> and 2.8 ppb for NO<sub>2</sub>.

## 1. はじめに

多種類の物質の大気中の化学反応[1]が関与する都市大気汚染の解明には下層対流圏におけるオキシダントや窒素酸化物など複数の物質の同時計測が必要とされる。差分吸収レーザーレーダ(DIAL)はこれらの濃度分布を地上から連続的かつ効率的に計測することができる。DIALは測定対象物質の吸収が大きい波長 $\lambda_{on}$ および小さい波長 $\lambda_{off}$ のレーザー光パルスが大気中に照射し、これらの波長におけるミー散乱光又はレイリー散乱光から測定対象物質の濃度分布を次式から求める。

$$N(R) = \frac{1}{2\Delta R\Delta\sigma} \ln \left[ \frac{P_{on}(R)P_{off}(R+\Delta R)}{P_{off}(R)P_{on}(R+\Delta R)} \right] \quad (1)$$

ここで $P_{on}(R)$ 、 $P_{off}(R)$ は測定距離 $R$ における波長 $\lambda_{on}$ 、 $\lambda_{off}$ の受光信号、 $\Delta\sigma$ は波長 $\lambda_{on}$ 、 $\lambda_{off}$ における測定対象物質の差分吸収断面積である。式(1)の導出においては後方散乱係数の高度方向における勾配( $d\beta/dR$ )、ミー消散係数( $\alpha_M$ )、レイリー消散係数( $\alpha_R$ )、および他の物質による吸収の波長 $\lambda_{on}$ 、 $\lambda_{off}$ における差分は測定対象物質の差分吸収よりも十分小さいと仮定される。このような仮定は測定対象物質の濃度が高い場合は成立するが、大気中の微量成分を測る場合には気象条件によって成立しないことがあり、測定誤差となり得る。本報告では気象条件の変動を伴う長時間の連続計測における $d\beta/dR$ 、 $\alpha_M$ に起因する測定誤差を評価する。

## 2. DIAL 装置

我々は単一物質の高精度計測又は2種類の物質の同時計測が可能な多波長 DIAL システムを開発した[2]。本システムは東京都狛江市の(財)電力中央研究所狛江研究所内(35°38'N, 139°35'E)に設置されている。これまで多波長 DIAL による単一物質の高精度計測は ppb オーダの大気中 SO<sub>2</sub> 計測によって実証しており[3]、数 ppb の測定誤差で O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub> 計測も個別に行った[4][5]。本報告では O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub> の同時計測について述べる。本システムは Nd:YAG レーザで励起される 2 波長交互発振が可能な色素レーザを 2 台備えており、本計測では色素レーザ 1 に LDS765 色素を使用し和周波発生によって NO<sub>2</sub> 計測に用いられる波長 $\lambda_{on} = 448.1\text{nm}$  と $\lambda_{off} = 446.8\text{nm}$  を得た[6]。また、色素レーザ 2 にはローダミン 590 と 610 の混合溶液を使用し、第二高調波発生によって O<sub>3</sub> 計測に用いられる波長 $\lambda_{on} = 285.0\text{nm}$  と $\lambda_{off} = 290.0\text{nm}$  を得た。レーザー光はビームエキスパンダによって 5 倍に拡大した後、直径 500mm のニュートン型受光望遠鏡の光軸から 500mm の位置から鉛直方向に出射した。望遠鏡によって集光した後方散乱光は視野絞りとコリメータを通過した後、紫外光と可視光を分離し、それぞれを干渉フィルタを通して光電子増倍管で検出した。光電子増倍管からの信号は分解能 12 ビット、変換速度 10MHz でデジタル化し、色素レーザからの波長識別信号をもとに波長別に分けた後に積算した。

### 3. 計測結果

O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>の同時計測は2001年7月5日16:16から7月6日12:16まで20時間連続して行った。積分時間は10分間とし、個々の波長における受光信号について、レーザ光パルス出射前の信号から得られる背景光レベルを差し引いた後、距離分解能150mに相当する時間積分を行い $P_{on}(R)$ 、 $P_{off}(R)$ とし、(1)式からO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>の濃度分布を求めた。差分吸収断面積は文献値[7][8]から求め、O<sub>3</sub>計測では $\Delta\sigma = 1.05 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ 、NO<sub>2</sub>計測では $\Delta\sigma = 2.92 \times 10^{-23} \text{ m}^2$ を使用した。

高度600-1500mにおいて得られたO<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>の濃度分布の時間変化を図1と図2に示す。なお、計測値が濃度表示の範囲外となった点は表示しておらず、欠落している。

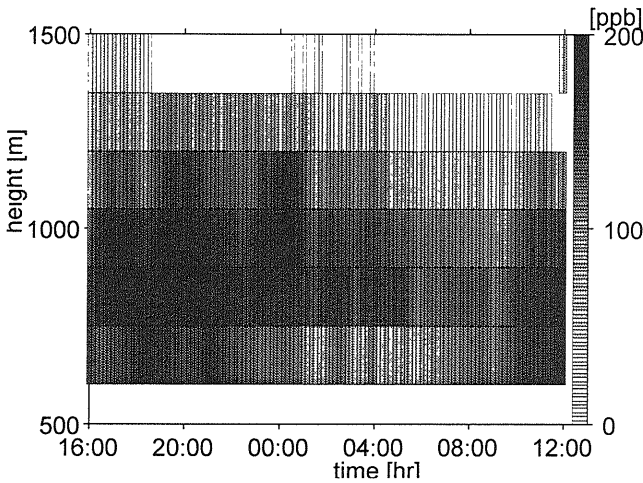


Fig.1 Vertical concentration profiles of O<sub>3</sub> obtained from July 5, 2001 16:16 to July 6, 2001 12:16 JST for height 600-1500 m.

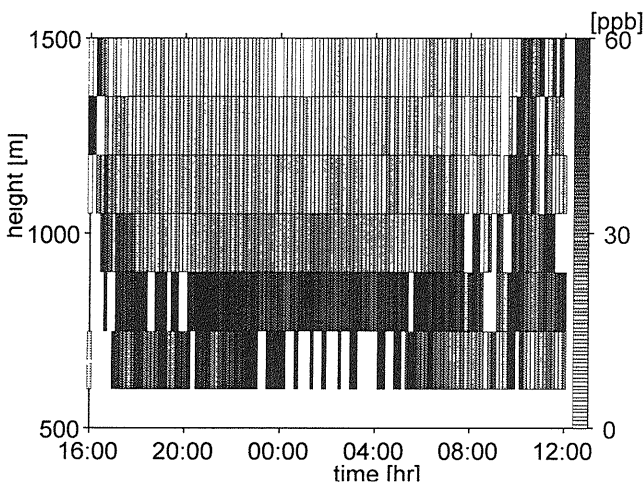


Fig.2 Vertical concentration profiles of NO<sub>2</sub> obtained from July 5, 2001 16:16 to July 6, 2001 12:16 JST for height 600-1500 m.

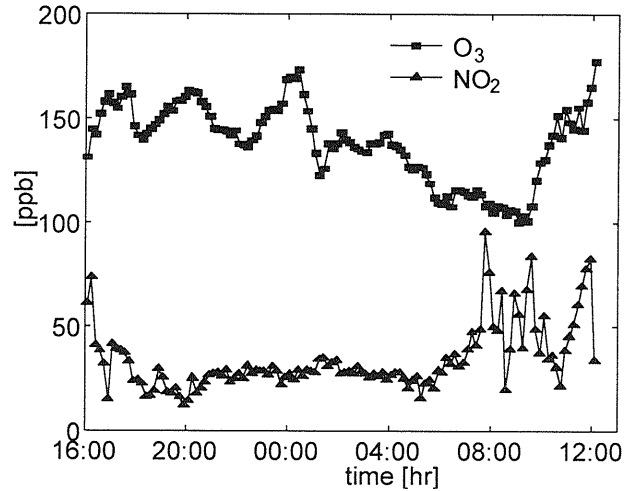


Fig.3 Time variation in O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> concentration observed from July 5, 2001 16:16 to July 6, 2001 12:16 JST at height 900 m.

高度900mにおけるO<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>の濃度の時間変化を図3に示す。09:00以降においてはNO<sub>2</sub>濃度に大きなばらつきが見られるが、これはエアロゾル層又は薄雲など、後方散乱係数の大きな変化に起因するものと推測される。

### 4. 測定誤差評価

DIAL計測における主要な誤差要因として統計誤差および後方散乱係数や差分消散係数による誤差が挙げられる。統計誤差は大気条件が同様と見なせる時間内に行った複数回の計測結果のばらつきから見積もることができる。大気が安定な場合は統計誤差が支配的となるが、エアロゾル層、雲などが現れた場合は後方散乱係数や差分消散係数による誤差がより大きいと考えられる。

統計誤差は濃度分布が比較的安定している19:00~07:00について、1時間毎(6つの計測値)の標準偏差とした。O<sub>3</sub>計測の統計誤差は0.6~10.9ppbの範囲で推移し、平均値は3.8ppbであった。NO<sub>2</sub>計測の場合は1.3~4.6ppbの範囲を示し、平均値は2.8ppbであった。

一方、後方散乱係数と消散係数による誤差は以下に示す方法によって評価した。受光信号、後方散乱係数、消散係数の関係は式(2)に示す微分型のlidar方程式で与えられる。

$$\frac{dX}{dR} = \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dR} - 2(\alpha_M + \alpha_R + N\sigma) \quad (2)$$

ここで $X(R) = \ln[R^2 P(R)]$ 、 $\beta = \beta_M + \beta_R$ は全後方

散乱係数( $\beta_M$ はミー散乱係数、 $\beta_R$ はレイリー散乱係数)、 $\sigma$ は測定対象物質の吸収断面積であり、その他の物質による吸収は無視する。DIAL計測で用いられる式(1)は、波長 $\lambda_{on}$ 、 $\lambda_{off}$ における式(2)の差を求め、 $\Delta[(1/\beta)(d\beta/dR)]$ 、 $\Delta\alpha_M$ 、 $\Delta\alpha_R$ が $N\Delta\sigma$ に対し十分小さいと仮定して得られる。しかし、これらの仮定は気象条件によって成立しないことがあり、測定誤差となる。

後方散乱係数に起因する誤差を求めるにあたって、ミー散乱係数の波長依存性を $\beta_M \sim \lambda^k$ と仮定し、 $k$ を高度に対して一定であると仮定すると、 $\Delta[(1/\beta)(d\beta/dR)]$ に起因する誤差 $E_B$ は

$$E_B = \frac{1}{2\Delta\sigma} \Delta \left[ \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dR} \right] = \frac{-1}{2\Delta\sigma} \frac{\Delta\lambda}{\lambda} (4-k) \frac{d}{dR} \frac{S-1}{S} \quad (3)$$

となる。ここで $S=(\beta_M+\beta_R)/\beta_R$ は $\lambda=\lambda_{off}$ におけるレイリー後方散乱係数に対する全後方散乱係数の比であり、 $\Delta\lambda=\lambda_{on}-\lambda_{off}$ である。 $E_B$ は $\beta_M$ の高度方向の勾配 $d\beta/dR$ に起因するため、エアロゾルの層など、高度に対する $\beta_M$ の急激な変化が存在する場合は大きな測定誤差となる。

同様に、 $\Delta\alpha_M$ 、 $\Delta\alpha_R$ に起因する誤差 $E_A$ は

$$E_A = -\frac{\Delta\alpha_M}{\Delta\sigma} - \frac{\Delta\alpha_R}{\Delta\sigma} \quad (4)$$

で与えられる。

NO<sub>2</sub>の測定誤差評価では境界条件を高度2000mに設定し、 $\alpha_M/\beta_M=30$ 、 $k=1$ とし、 $\lambda_{off}=446.8\text{nm}$ で得られた受光信号から $\beta_M$ をKlett法[9]を用いて求め、式(3)、(4)から測定誤差を求めた。境界条件は高度2000mにおいて設定した。計測時間内における $\beta_M$ の高度分布を図4に示す。00:00前後、04:00前後、および09:00以降において $\beta_M$ に大きな変化が見られるため、これらの時刻においては測定誤差が大きかったと推定される。式(3)、(4)を用いて算出した高度900mにおけるNO<sub>2</sub>計測誤差 $E_A$ 、 $E_B$ を図5に示す。計測時間内における平均値は $\langle E_A \rangle=0.2\text{ppb}$ 、 $\langle E_B \rangle=4.6\text{ppb}$ であった。 $E_B$ が最大20ppb近くなるのに対し、 $E_A$ は0.4ppb以下と1桁以上小さく、 $E_B$ に対し $E_A$ は無視できると考えられる。

O<sub>3</sub>の測定誤差評価ではKlett法を適用する前にO<sub>3</sub>自体による吸収を考慮するため、式(1)で求めたO<sub>3</sub>濃度 $N(R)=(-1/2\Delta\sigma)\Delta(dX/dR)$ を $\lambda_{off}$ における式(2)に代入し、式(5)を得た。

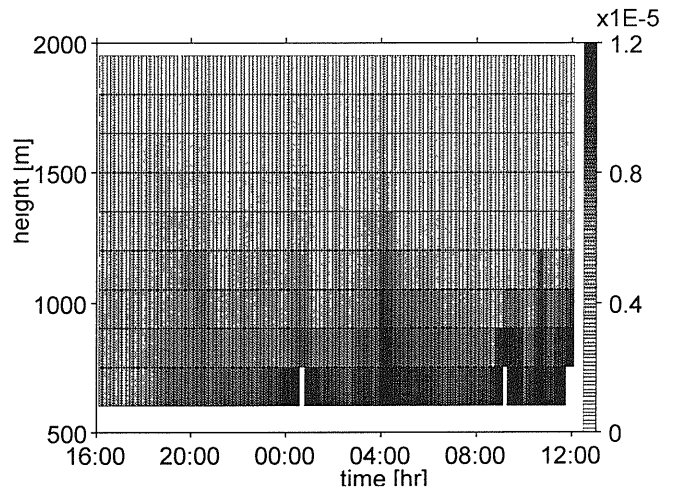


Fig.4 Backscatter coefficient calculated using return signal at 446.8nm from July 5, 2001 16:16 to July 6, 2001 12:16 JST.

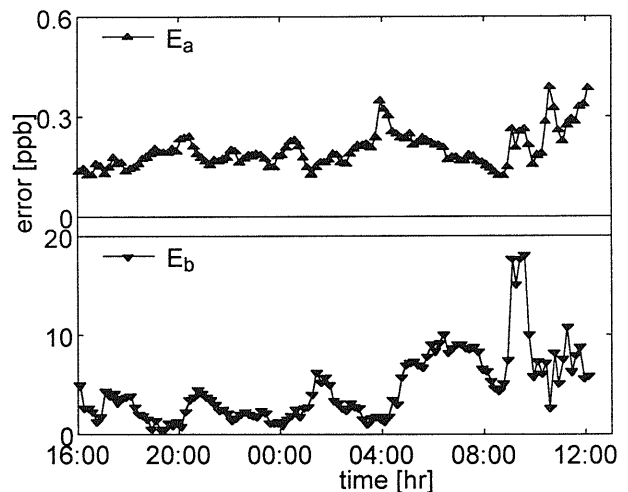


Fig.5 NO<sub>2</sub> measurement error at height 900m from July 5, 2001 16:16 to July 6, 2001 12:16 JST.  $E_a$ : error due to differential extinction,  $E_b$ : error due to differential backscatter.

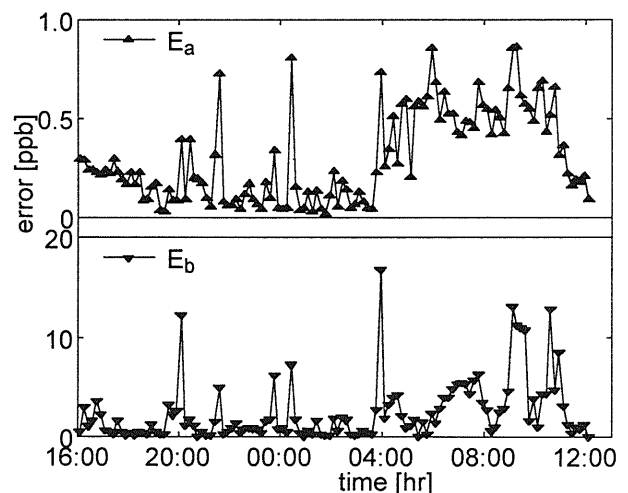


Fig. 6 O<sub>3</sub> measurement error at height 900m from July 5, 2001 16:16 to July 6, 2001 12:16 JST.  $E_a$ : error due to differential extinction,  $E_b$ : error due to differential backscatter.

$$\frac{\sigma_{on}}{\Delta\sigma} \frac{dX_{off}}{dR} - \frac{\sigma_{off}}{\Delta\sigma} \frac{dX_{on}}{dR} = \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dR} - 2(\alpha_M + \alpha_R) \quad (5)$$

ここで式(5)の左側を  $dX/dR$  とみなすと Klett 法で  $\beta_M$  を求めることができる。これをもとに式(3)、(4)を用いて算出した高度 900m における  $O_3$  計測誤差  $E_A$ 、 $E_B$  を図 6 に示す。計測時間内における平均値は  $\langle E_A \rangle = 0.2\text{ppb}$ 、 $\langle E_B \rangle = 3.1\text{ppb}$  であった。 $NO_2$  の場合と同様に  $E_A$  は  $E_B$  より 1 桁以上小さく、消散係数に起因する誤差は小さいことが分かる。また、図 6 に示した  $E_A$ 、 $E_B$  のピークの幾つかは図 4 の  $\beta_M$  (446.8nm における値ではあるが) の大きな変化と対応しており、大気条件の変化によって大きな誤差が生じていることが分かる。図 6 では図 5 よりも  $E_B$  のピークがより顕著に現れているが、これは式(3)において相対波長差  $\Delta\lambda/\lambda_{off}$  が  $NO_2$  計測の場合は  $2.9 \times 10^{-3}$  であるのに対し  $O_3$  計測の場合は  $1.8 \times 10^{-3}$  と約 6 倍大きいことも一因であると考えられる。

## 5. まとめ

DIAL によって大気中  $O_3$ 、 $NO_2$  の濃度分布の同時計測をおこなった。20 時間の連続計測で高度 900m において  $O_3$  濃度 100-170ppb、 $NO_2$  濃度 20-80ppb を観測した。濃度が比較的安定している 12 時間における統計誤差は  $O_3$  計測の場合 3.8ppb、 $NO_2$  計測の場合 2.8ppb と見積もられた。また、後方散乱係数や差分消散係数による測定誤差は 20 時間の平均値で  $O_3$  計測の場合 2.8ppb、 $NO_2$  計測の場合 4.8ppb であった。また、後方散乱係数の高度方向における勾配による誤差は差分消散係数による誤差よりも 1 桁以上大きいことを示した。

本報告では後方散乱係数および消散係数を求めるにあたって Klett 法を用いたが、 $\alpha_M/\beta_M$  や  $k$  に関する仮定や境界条件の設定に疑問が残るため、適切な誤差評価のためには  $\alpha_M$  と  $\beta_M$  を独立に求める必要がある。これはラマン散乱光を同時に検出することによって可能であり、今後の課題である。

## 参考文献

- [1] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [2] 福地, 藤井, 後藤, 根本, 竹内, 「大気中微量物質計測用多波長 DIAL システムの開発」、電気学会論文誌, **120-C**, 1265-1271 (2000).
- [3] T. Fujii, T. Fukuchi, N. Goto, K. Nemoto, and N. Takeuchi, "Dual differential absorption lidar for the measurement of atmospheric  $SO_2$  of the order of parts in  $10^9$ ", *Appl. Opt.* **40**, 949-956 (2001).
- [4] T. Fukuchi, T. Fujii, N. Goto, K. Nemoto, and N. Takeuchi, "Evaluation of DIAL measurement error by simultaneous DIAL and null profiling", *Opt. Eng.* **40**, 392-397 (2001).
- [5] N. Cao, T. Fujii, T. Fukuchi, N. Goto, K. Nemoto, and N. Takeuchi, " $NO_2$  vertical concentration monitoring by DIAL with high accuracy", *Proc. SPIE* **4153**, 607-614 (2001).
- [6] 名雪, 曹, 森, 福地, 藤井, 根本, 竹内, 「大気中  $O_3 \cdot NO_2$  同時計測用 DIAL システムの開発」、本シンポジウム (2001).
- [7] L. T. Molina and M. J. Molina, "Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in the 185-to 350-nm Wavelength Range", *J. Geophys. Res.* **91**, 14,501-14,508 (1986).
- [8] A. C. Vandaele, C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Coln, S. Fally, M. F. Merienne, A. Jenouvrier, and B. Coquart, "Measurements of the  $NO_2$  absorption cross section from 42000  $cm^{-1}$  to 10000  $cm^{-1}$  (238-1000 nm) at 220 K and 294 K", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **59**, 171-184 (1998).
- [9] J. Klett, "Stable analytical inversion solution for processing lidar returns", *Appl. Opt.* **20**, 211-220 (1981).