

## DIALによる対流圏下層 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>および O<sub>3</sub>の濃度変動計測およびその場計測との比較

Measurement of concentration variation of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> in the lower troposphere by DIAL, and comparison with results of *in-situ* measurement

藤井隆<sup>1</sup>、福地哲生<sup>1</sup>、名雪琢弥<sup>1</sup>、速水洋<sup>1</sup>、根本孝七<sup>1</sup>、村山利幸<sup>2</sup>、竹内延夫<sup>3</sup>  
Takashi Fujii<sup>1</sup>, Tetsuo Fukuchi<sup>1</sup>, Takuya Nayuki<sup>1</sup>, Hiroshi Hayami<sup>1</sup>, Koshichi Nemoto<sup>1</sup>,  
Toshiyuki Murayama<sup>2</sup>, and Nobuo Takeuchi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>(財)電力中央研究所、<sup>2</sup>東京商船大学、<sup>3</sup>千葉大学 CEReS

<sup>1</sup>Central Research Institute of Electric Power Industry, <sup>2</sup>Tokyo University of Mercantile Marine, <sup>3</sup>CEReS, Chiba University

### Abstract

We performed SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> measurements in the lower troposphere using a multiwavelength differential absorption lidar (MDIAL) system. Measurement results were compared with results of airborne and ground-based *in-situ* measurements. For NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, measurement results of concentration by DIAL and *in-situ* methods show good agreement for 900-1500-m altitude. We also measured the variation of concentration profiles of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> simultaneously for 24 hours. These measurement results suggest that SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> were trapped below the inversion layer, which induced the reduction of O<sub>3</sub> concentration by the reaction of NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub>.

### 1. はじめに

酸性雨や都市大気汚染のメカニズム解明のためには、対流圏下層における SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>等の輸送現象や化学反応の解明が望まれる。そのためには、これら物質の空間分布の長時間連続計測が必要である。我々は、大気中 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>等の計測が可能な多波長 DIAL 装置を開発してきた[1-6]。多波長 DIAL 装置は、dual-DIAL 法により大気中 SO<sub>2</sub>を測定感度0.5ppb以下で計測可能である[2,3]。また、通常の DIAL を2組用いることにより、NO<sub>2</sub>と O<sub>3</sub>の同時計測が可能である[4]。

本報告では、多波長 DIAL 装置で計測した SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>濃度の高度分布計測結果と、同時に行われた航空機および地上におけるその場計測の結果との比較について述べる。また、NO<sub>2</sub>と O<sub>3</sub>の同時24時間連続計測結果とシーロメータによる混合層高度の時間変化との比較を述べる。さらにこれらの結果を元に、大気中 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>の対流圏下層における空間分布変動と気象条件の関係に関して考察を加える。

### 2. 測定装置

図1に、本報告で述べる各計測地点を東京都の地図と共に示す。DIAL 計測に用いた多波長 DIAL 装置は電力中央研究所狛江研究所構内(北緯35度38分、東経139度35分)に設置した。レーザー送信系は2組のNd:YAGレーザー励起色素レーザーを有している。各色素レーザーは2波長を1ショット毎に切り替えることが可能であり、各波長は必要に応じて非線形結

晶により波長変換される。従ってレーザー送信系は4波長を1ショット毎に切り替えることができる。SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>計測に用いたレーザーの仕様を表1にまとめる。SO<sub>2</sub>は2組の DIAL ペアを用いる dual-DIAL 法により計測し、NO<sub>2</sub>と O<sub>3</sub>はそれぞれ1組の DIAL ペアを用いて計測した。各レーザービームはビームエキスパンダーにより5倍に拡大され、鉛直方向に照射された。大気中からの後方散乱光は直径50cmの望遠鏡により集光され、視野絞り、コリメータ、干渉フィルターを通して光電子増倍管により受光された。光電子増倍管からの各信号は、分解能12ビット、変換速度10または20MHzでデジタル化された後積算され、パソコンで処理された。

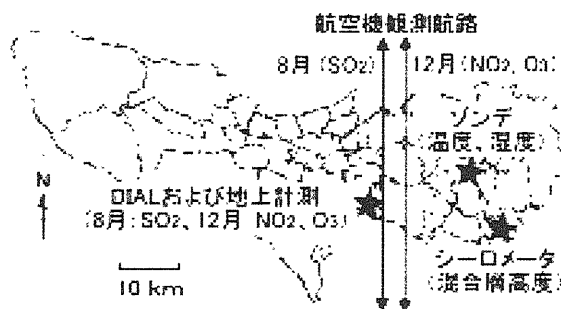


Fig. 1. Location of atmospheric monitoring in Tokyo area.

地上におけるその場計測は、DIAL 計測と同様狛江研究所構内で行った。航空機によるその場計測と、ゾンデによる温度、水蒸気計測は Japan Clean Air Program (JCAP)の一環として行われた[7-10]。航空機計測は、DIAL 計測場所の

Table 1. Laser sources for measurement of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>.

測定物質	レーザー光源		波長 (nm)	
	色素	波長変換	( $\lambda_{on1}$ , $\lambda_{off1}$ )	( $\lambda_{on2}$ , $\lambda_{off2}$ )
SO <sub>2</sub>	ローダミン 610/640	第2 高調波	(300.05, 299.35)	(298.65, 299.35)
O <sub>3</sub>	ローダミン 590/610	第2 高調波	(285.0, 290.1)	-
			(280.0, 285.0)	
NO <sub>2</sub>	クマリン 445	-	(448.1, 446.8)	-
	LDS 765	Nd:YAG レーザー基本波との 和周波		

東方 2~6km 上空を南北方向に航行して行われた。ゾンデ計測は東京都千代田区九段 (北緯 35 度 41 分、東経 139 度 45 分) で行われた。地上および航空機でのその場計測において、SO<sub>2</sub> は紫外蛍光法、NO<sub>2</sub> は化学蛍光法で測定した。O<sub>3</sub> に関しては、航空機計測では化学蛍光法、地上計測では紫外吸収法を用いた。混合層高度の計測は、シーロメータ (ヴァイサラ社、CT25K) [11]を用いて、東京商船大学 (北緯 35 度 66 分、東経 139 度 38 分) で行った。

### 3. DIAL による SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 計測およびその場計測との比較

図 2 に 1999 年 8 月 6 日に行われた、DIAL とその場計測による SO<sub>2</sub> 濃度分布およびゾンデによる温度と水蒸気分布の計測結果を示す。DIAL 計測では 15:45 から 16:09 にかけて 3 分間積分した連続 8 回の計測を行った。図中のプロットはその平均値を、エラーバーは標準偏差を示している。航空機によるその場計測は、DIAL 計測場所の東方 2~3km 上空を 14:45 および 15:20 に航空機が通過した際の測定値を示した。地上でのその場計測は、15:00 および 16:00 における 1 時間平均値を示した。温度および湿度は 15:00 における測定値である。

図 2 に示すように、DIAL 計測により高度 1000 ~ 1700m において 0~7ppb の SO<sub>2</sub> 濃度分布が観測された。また温度分布より、高度 950m より上空で温度成層の安定な領域が観測される。DIAL とその場計測の結果を合わせて考えると、SO<sub>2</sub> 濃度は地上では 5~7ppb であり、地上から高度 300m にかけて若干減少し、その後 1050m まで徐々に増加して約 6ppb に達し、1050m から 1650m にかけて濃度約 0ppb まで減少していることが分かる。この傾向は湿度の変化とよく一致している。以上の結果は、大気中の SO<sub>2</sub> が水蒸気と共に温度成層が安定な領域の下に閉じ込められたことを示唆している。

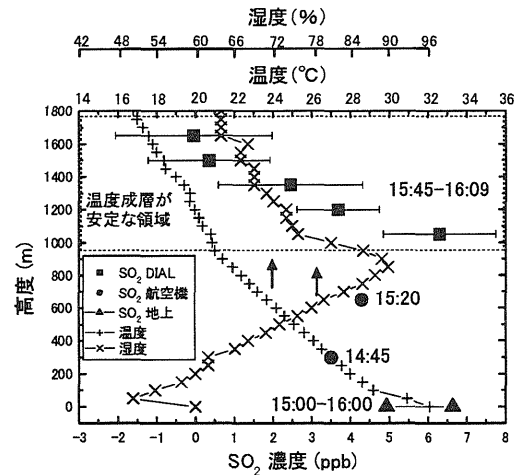


Fig. 2. Vertical profiles of SO<sub>2</sub> concentrations, temperature and humidity on 6 August 1999.

図 3 に 1999 年 12 月 10 日に行われた、DIAL とその場計測による NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 濃度分布およびゾンデによる温度分布の計測結果を示す。各 DIAL 計測では 2 分間積分した連続 5 回の計測を行った。図中のプロットはそれぞれの平均値を、エラーバーは標準偏差を示している。この時使用した光電子増倍管は一つであったため、NO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の DIAL 計測は交互に行った。NO<sub>2</sub> 計測にはクマリン 445 色素レーザー[5]を用いた。また O<sub>3</sub> 計測における測定波長は 285.0nm と 290.1nm を用いた。航空機によるその場計測は DIAL 計測場所の東方約 6km 上空を航空機が通過した際の測定値を示した。各計測時間は図中各プロットの近傍に示している。

図 3(a)に 14:00~16:00 における計測結果を示す。高度 900m と 1500m において、DIAL と航空機による NO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の計測結果はほぼ一致した。両者のわずかな差は、測定場所や測定時刻の不一致に起因すると考えられる。温度分布より、高度 1400~2000m にかけて温度成層が安定な領域が観測される。DIAL 計測結果より、この領域では NO<sub>2</sub> 濃度は平均 10ppb 程度で、この領域の下より濃度が急激に増加していること

が分かる。この結果は、NO<sub>2</sub>が温度成層の安定な領域の下に閉じ込められたことを示唆している。また、その場計測の結果とも合わせて考えると、NO<sub>2</sub>濃度とO<sub>3</sub>濃度の高度分布は負の相関があることが分かる。これはNO<sub>x</sub>とO<sub>3</sub>の反応を示唆している。

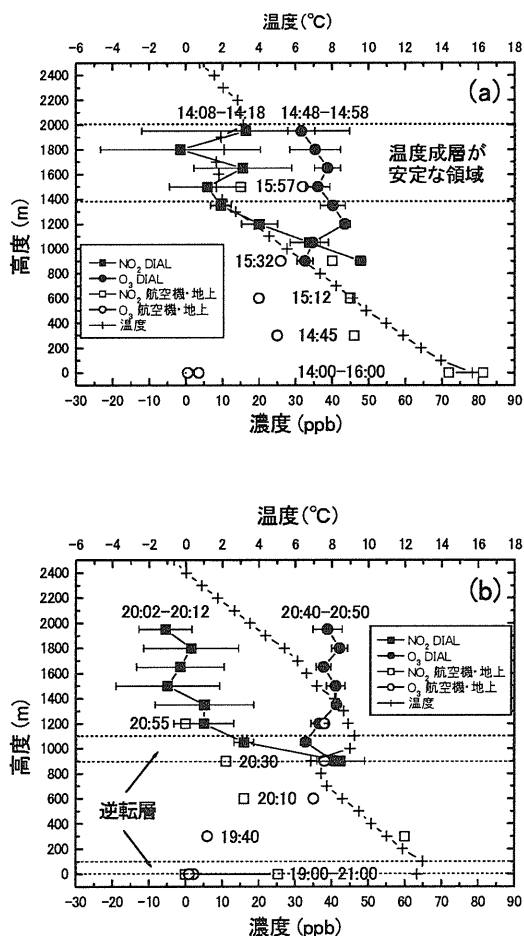


Fig. 3. Vertical profiles of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations and temperature at (a) 14:00-16:00 and (b) 19:00-21:00 on 10 December 1999.

図3(b)に19:00~21:00における計測結果を示す。温度成層が安定な領域の高度が低下し、900~1100mにかけて強い逆転層が観測された。DIAL計測結果より、温度成層が安定な領域の高度低下に伴い、NO<sub>2</sub>の高濃度領域の高度も低下している。この結果は上記のNO<sub>2</sub>が温度成層の安定な領域の下に閉じ込められたという考察を支持するものである。また、逆転層より上ではNO<sub>2</sub>濃度がほぼ0であることが観測されるが、これは大気閉じ込め効果が強まったためと推察される。また地表付近でも逆転層が観測され、その場計測の結果より地表付近においてNO<sub>2</sub>濃度が急激に減少している。以上の結果

より、地表付近と高度1000m付近に発生した逆転層の間に高濃度のNO<sub>2</sub>が閉じ込められたことが示唆される。

#### 4. NO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>の24時間連続同時計測

DIALによりNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>の濃度分布を同時に24時間連続で計測を行った。計測は2001年10月13日12:00~14日12:00にかけて行った。NO<sub>2</sub>計測にはレーザー光源としてLDS765色素レーザーと励起用Nd:YAGレーザーの基本波との和周波[6]を用いた。またO<sub>3</sub>計測における測定波長は280nmと285nmを用いた。

図4に高度900~1350mにおける計測結果を示す。NO<sub>2</sub>の計測結果をみると、10月13日の12:00に、最大60ppbまで達する高濃度NO<sub>2</sub>が高度900~1350mに観測される。この高濃度NO<sub>2</sub>の高度は同日の夕方にかけて下降し、10月13日18:00~10月14日7:00において高度1100m以下に留まり、濃度は最大80ppbまで増加している。その後10月14日12:00にかけて再び高度1350m以上に上昇した。

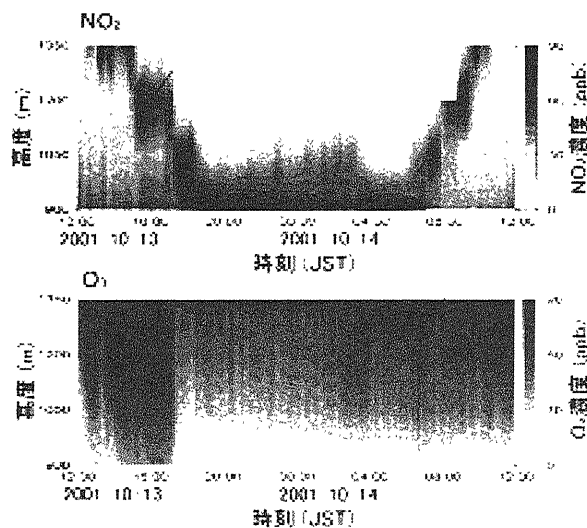


Fig. 4: Time variation of vertical concentration profiles of NO<sub>2</sub> (top) and O<sub>3</sub> (bottom) measured by DIAL for 24 hours from 12:00 on 13 October 2001.

図5に東京商船大学で行ったシーロメータの計測結果を示す。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。後方散乱係数の大きな領域が混合層と考えられ、混合層高度の変化は図4に示した高濃度NO<sub>2</sub>の高度変化と定性的に一致する。混合層高度と高濃度NO<sub>2</sub>領域の高度のずれは、計測場所の不一致に起因すると考えられる。上記の結果は高濃度NO<sub>2</sub>が混合層内に閉じ込められたことを示

峻している。図 4 に示した  $O_3$  の計測結果を見ると、高濃度  $NO_2$  の高度が下降した時間帯において、 $O_3$  濃度分布が  $NO_2$  濃度分布と負の相関を示していることが分かる。この結果は 3 節の結果と一致した。

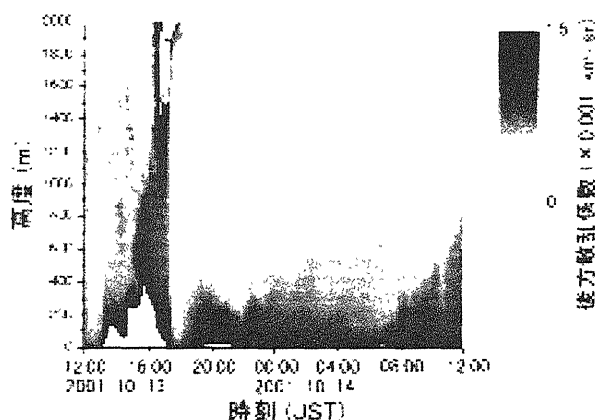


Fig. 5. Time variation of vertical profile of backscatter coefficient measured by ceilometer for 24 hours from 12:00 on 13 October 2001.

上記の実験において、 $NO_2$ 、 $O_3$  計測共に色素の交換は行わず、メンテナンスなしで 24 時間の自動連続計測に成功した。

## 5. まとめ

開発した多波長 DIAL 装置を用いて、対流圏下層における  $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$  濃度の計測を行った。高度 1000~1700m において 0~7ppb の  $SO_2$  濃度分布が観測された。また  $NO_2$  と  $O_3$  に関しては、高度 900~2000m において 0~50ppb の濃度変動が観測された。計測結果を同時に行われた航空機および地上におけるその場計測結果と比較した。 $NO_2$  と  $O_3$  に関して高度 900~1500m において両者の結果はほぼ一致した。ゾンデによる温度および湿度の計測結果との比較により、 $SO_2$  と  $NO_2$  が温度成層の安定な領域の下に閉じ込められることが示唆された。またこの場合、 $NO_2$  と  $O_3$  濃度の高度分布が負の相関を示し、大気中における  $NO_x$  と  $O_3$  の化学反応が示唆された。

多波長 DIAL 装置を用いて  $NO_2$  と  $O_3$  の同時連続計測を行い、高度 900~1350m における濃度分布の時間変化を 24 時間メンテナンスなしで行うことに成功した。計測結果をシーロメータにより計測された混合層高度の時間変化と比較した。これより、高濃度の  $NO_2$  が混合層内に閉じ込められ、その結果  $O_3$  濃度が減少する

ことが示唆された。

## References

1. T. Fukuchi, T. Fujii, N. Goto, K. Nemoto, and N. Takeuchi, "Evaluation of differential absorption lidar (DIAL) measurement error by simultaneous DIAL and null profiling," *Opt. Eng.* **40**, pp. 392-397, 2001.
2. 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**, pp. 949-956, 2001.
3. T. Fujii, T. Fukuchi, N. Cao, K. Nemoto, and N. Takeuchi, "Trace atmospheric  $SO_2$  measurement by multiwavelength curve-fitting and wavelength-optimized dual differential absorption lidar," *Appl. Opt.* **43**, pp. 524-531, 2002.
4. T. Fukuchi, T. Nayuki, N. Cao, T. Fujii, K. Nemoto, H. Mori, and N. Takeuchi, "Differential absorption lidar system for simultaneous measurement of  $O_3$  and  $NO_2$ : system development and measurement error estimation," *Opt. Eng.* **42**, pp. 98-104, 2003.
5. N. Cao, T. Fujii, T. Fukuchi, N. Goto, K. Nemoto, and N. Takeuchi, "Estimation of differential absorption lidar measurement error for  $NO_2$  profiling in the lower troposphere," *Opt. Eng.* **41**, pp. 218-224, 2002.
6. T. Nayuki, T. Fukuchi, N. Cao, H. Mori, T. Fujii, K. Nemoto, and N. Takeuchi, "Sum-frequency-generation system for differential absorption lidar measurement of atmospheric nitrogen dioxide," *Appl. Opt.* **41**, pp. 3659-3664, 2002.
7. 「夏期の関東平野における大気観測データ集(2)航空機観測データ」、PEC-1999JC-04、(財)石油産業活性化センター、2000年3月。
8. 「夏期の関東平野における大気観測データ集(1)上空気象データ」、PEC-1999JC-03、(財)石油産業活性化センター、2000年1月。
9. 「冬期の関東平野における大気観測データ集(2)航空機観測データ」、PEC-1999JC-07、(財)石油産業活性化センター、2000年3月。
10. 「冬期の関東平野における大気観測データ集(1)上空気象データ」、PEC-1999JC-06、(財)石油産業活性化センター、2000年3月。
11. 村山利幸、仲尾龍馬、佐藤正幸、「シーロメータによるエアロゾル・雲・降水の連続モニタリング」、第 21 回レーザセンシングシンポジウム予稿集、pp. 124-127, 2001.