

光を用いた大気環境計測技術

戸野倉 賢一

Optical Techniques for Atmospheric Environmental Measurement

Kenichi TONOKURA

Trace gases monitoring plays an essential role in the understanding of the atmospheric environment. Optical spectroscopy based on photo absorption, scattering, emission, and ionization becomes a powerful tool in atmospheric environmental monitoring. Laser based spectroscopy in the wavelength range from vacuum ultraviolet to mid-infrared region provides interesting advantages related to its high selectivity and sensitivity in the detection of trace gases. Cavity ring-down spectroscopy (CRDS), differential optical absorption spectroscopy (DOAS), laser induced fluorescence (LIF), and laser ionization have allowed to achieve the detection of low concentrations of trace gases in atmosphere. This review reports the recent progress of the atmospheric environment monitoring using optical spectroscopy and finally the future prospects are discussed.

Key words: atmospheric environment, environmental monitoring, in-site measurement, laser spectroscopy

地球温暖化、オゾン層破壊、光化学スモッグ等の大気環境に関する問題は、窒素、酸素、アルゴン、水以外の大気中に存在する低濃度成分である大気微量気体の動態により支配されている。温室効果ガス、窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x)、フロンや揮発性有機化合物 (volatile organic compound; VOC) などが大気微量気体に該当する。 NO_x 、 SO_x や光化学オキシダントの環境基準は 0.1 ppm 以下であり、これらの物質の大気観測には、この濃度レベルでの高精度の計測が要求される。大気環境を考える上では、気体状の物質のみならず、大気エアロゾルのような浮遊粒子状物質についても、その大気環境濃度について高精度での測定が必要である。

近年、レーザー機器をはじめとした光学機器の発達により、光を用いた大気環境計測技術の発展が著しい。特に、光通信用に開発された半導体レーザーを光源とした大気微量ガス計測装置が開発され商用化されており、多くの研究機関で、研究用もしくは常時観測装置として用いられている¹⁾。光を用いた大気中に存在する分子やエアロゾルの検出法としては、吸収、散乱、発光、イオン化などの方法が

挙げられる。表 1 に、光を用いた大気微量気体の測定方法の大別と、観測されている化学種を示す¹⁾。本稿では、これら光を用いた大気環境計測技術の基礎と最近の動向について、真空紫外から赤外域の波長範囲の光を用いた大気環境計測技術を中心に概説する。LIDAR (light detection and ranging) は、大気微量物質の高度分布を測定するにあたり強力なツールである。LIDAR については、本号の長澤による解説を参照されたい。

1. 吸収分光法による大気環境計測

2 つ以上の原子からなる分子に光を照射したとき、この分子の電子状態もしくは振動回転状態のエネルギーレベルに光の波長が一致したときに、その波長の光が分子に吸収される。紫外から可視域の場合は、おもに電子励起であり、赤外域は、おもに振動回転励起である。吸収される光の強さと分子の濃度の間にはランベルト・ベールの法則が成り立ち、光の透過率の逆数の対数をとった吸光度 A と分子密度 N との関係は次式で示される。

$$A = \ln(I_0/I) = \sigma N L \quad (1)$$

表1 分光学的手法で観測された大気微量物質。

方 法	観測された大気微量物質
赤外吸収分光法	CO ₂ , O ₃ , H ₂ O, N ₂ O, CO, CH ₄ , NO, NO ₂ , HNO ₃ , NH ₃ , CH ₂ O, H ₂ O ₂ , HCl, HBr, HF, HCN, OCS, HONO, 炭化水素など
キャビティリングダウン分光法 (CRDS)	I ₂ , NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, NH ₃ など
差分吸収分光法 (DOAS)	NO ₃ , O ₃ , NO, NO ₂ , HONO, NH ₃ , SO ₂ , HCHO, CS ₂ , OH, ClO, OClO, BrO, OBrO, IO, OIO, I ₂ , H ₂ O, ベンゼン, トルエン, ナフタレン, フェノール, p-クレゾール, エアロゾルなど
レーザー誘起蛍光法 (LIF)	直接法 OH, NO, NO ₂ , NO ₃ , SO ₂ , CH ₂ O, CO など 変換法 HO ₂ , 反応性窒素酸化物など
レーザーイオン化法	芳香族炭化水素, 脂肪族炭化水素など

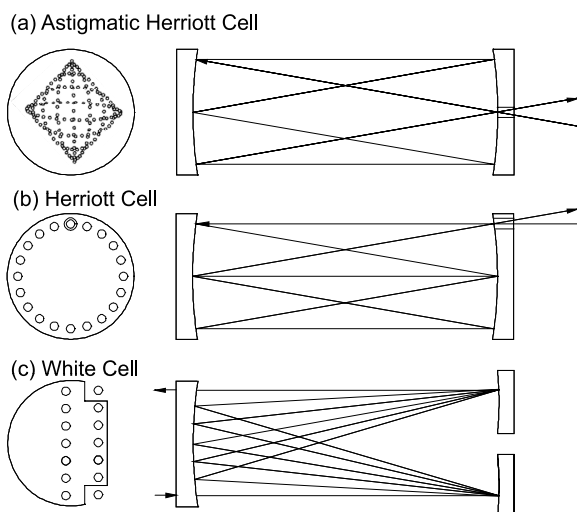


図1 3つのタイプの多重反射吸収セルとミラー上のスポットパターン。

ここで、 I_0 , I は入射光，透過光強度， σ は吸収断面積（化学種および吸収波長により異なる）， L は光の透過する気体層の長さである。O₃, SO₂, HONOなどは紫外域に，NO₂やNO₃などは紫外から可視域に電子遷移に帰属される吸収をもつ。CO₂, CH₄やN₂Oのような温室効果ガス，無機気体やほとんどの有機気体は，近赤外から中赤外領域に吸収を有している¹⁻³⁾。近赤外域については，光通信用に開発された半導体レーザーが光源として用いられている。中赤外域の場合，分子の基準振動に帰属される吸収帯は吸収断面積が大きいと高感度計測が可能である。近年，開発が著しい量子井戸レーザーを光源として用いた大気環境計測用の吸収分光装置の開発が活発に行われている。

1.1 多重反射セルを用いた吸収分光法

吸収分光法において検出感度を向上させる方法のひとつは，光路を長くすることである。長くすればするほどランベルト・ベールの法則に従い，微量成分を検出できる。図1に示すように凹面鏡を使って光を多重反射させることで実効光路長を数百mまで長くできるWhiteセルやHerriottセル等の長光路吸収セルが，温室効果ガスをはじめとした

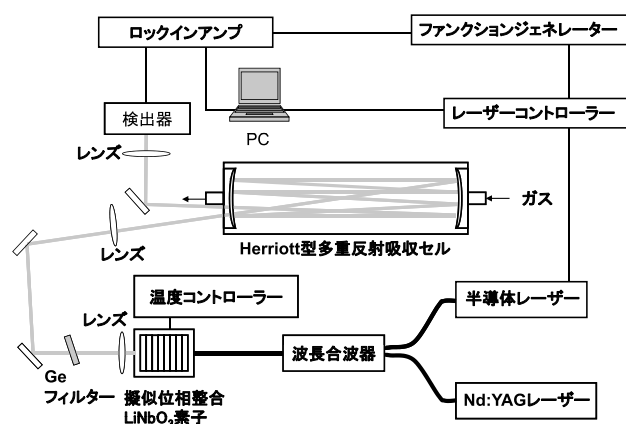


図2 Herriott 多重反射吸収セルと波長変調分光法を用いた N₂O 吸収分光装置。

大気微量気体の観測に用いられている^{1,4)}。

多重反射吸収セルを用いた吸収分光法による温室効果ガスの計測について紹介する。図2は，実効光路長 30 m の Herriott セルと波長変調分光法を組み合わせた N₂O の吸収分光装置⁵⁾である。光源として，擬似位相整合 LiNbO₃ 素子を用いた差周波発振による 3.9 μ m の中赤外レーザーを用いており，大気濃度レベルの 320 ppb の N₂O の測定が可能となっている。

CO₂の大気中の収支を解明することは，温室効果ガスの抑止を施策するのにきわめて重要である。大気，陸上生物圏，海洋における CO₂ の交換速度は，安定炭素同位体比 (¹³C/¹²C) および安定酸素同位体比 (¹⁸O/¹⁶O) の観測から質量数により異なることが知られており，その起源により安定同位体比が異なっている。したがって，温室効果ガスの安定同位体比を現場において高い時間分解能で直接測定できれば，温室効果ガスの排出源の特定とその削減に関する策定が立てられる。しかしながら，質量分析法を用いた従来法では，リアルタイム測定ができない等の問題があり，これらの問題を克服した計測手法の開発が望まれていた。近年，長光路吸収セルと光源に 4.3 μ m の量子井戸レーザー⁶⁻¹⁰⁾もしくは 2 μ m の光通信用の半導体レーザー¹¹⁾を

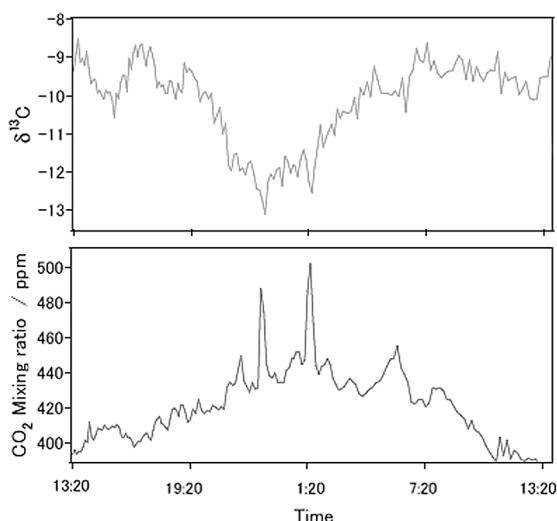


図3 2 μm の光通信用の半導体レーザーを光源とした安定炭素同位体計測装置で測定した大気 CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ (サンプルと国際標準資料との差を千分率 (‰) で表記) の観測例。2010 年 12 月 16 日の 13:20 から東京大学浅野キャンパスにて測定。

用いて、高精度での大気中の CO_2 の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の計測が可能になっている。Wada ら¹⁰⁾ は、4.3 μm の量子井戸レーザーを光源とし 7 m の長光路吸収セルからなる赤外吸収分光装置を用いて、名古屋における大気 CO_2 の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ と $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ を連続測定し、人為起源と生物起源の CO_2 の割合を特定している。Tanaka ら¹¹⁾ は、2 μm の光通信用の半導体レーザーを光源として、30 m の Herriott セルと波長変調分光法を組み合わせた安定炭素同位体計測装置を開発している。 CO_2 の 2 μm 帯の吸収は 4.3 μm 帯の吸収に比べ 2 桁ほど吸収断面積が小さいが、光学セルの温度と圧力の精密な制御により 4.3 μm 帯の赤外吸収分光装置で得られている測定精度と同程度の精度を達成している。図 3 は、2 μm の光通信用の半導体レーザーを光源とした安定炭素同位体計測装置で測定した大気 CO_2 濃度と $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比 ($\delta^{13}\text{C}$) の観測例である。このように連続かつ迅速な温室効果ガスの安定同位体比計測ができるので、これまでに比べ、より詳細な温室効果ガスの排出挙動の把握ができる。今後、地球温暖化防止に対するより効果的な施策が、光を用いた大気環境計測装置により促進されるであろう。

CO_2 に次ぐ温室効果ガスである CH_4 については、オープンパスの Herriott セルを用いた大気観測装置が開発されている¹²⁾。1.65 μm の吸収帯を用いて波長変調分光法と組み合わせ、検出感度として数 ppb を達成している。オープンパスでの測定では、湿度、圧力および温度変化による吸収強度の変化が問題となるが、これらを同時測定し、補正することにより、正確な CH_4 濃度を決定している。また、ミラーの汚れ防止用のクリーニングシステムも有してお

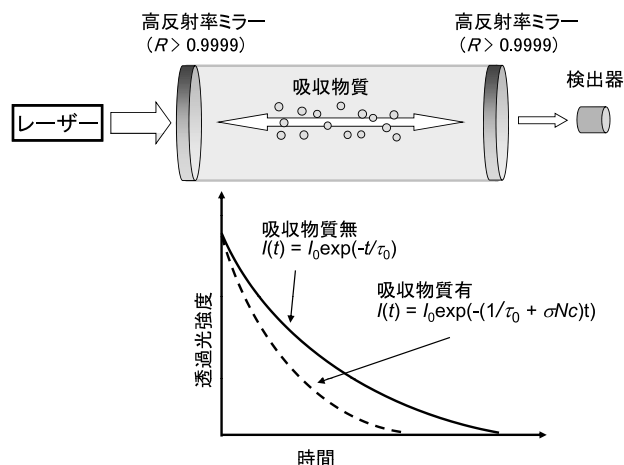


図4 キャビティーリングダウン分光法の原理。

り、長期間の連続大気環境計測を可能にしている。

1.2 キャビティーリングダウン分光法

O'Keefe と Deacon¹³⁾ によって開発されたキャビティーリングダウン分光法 (Cavity ring-down spectroscopy; CRDS) は、大気環境計測のみならず、工業や医療などの種々のプロセス中の微量気体物質の計測手法として幅広く応用されている高感度吸収分光法である。図 4 は、パルスレーザーを用いた場合の CRDS の概略図である。CRDS では、光学キャビティーを構成している一方の高反射率ミラーにレーザー光を導入し、光学キャビティー内に光を閉じ込め、何千回も光パルスがミラーの間を往復することを利用している。キャビティー内に吸収物質による光減衰がない状態にしておいても、ミラーのごくわずかな損失によりキャビティー外へ光が漏れ出し、ミラー面で反射するごとに少しずつキャビティー内の光強度が減衰していく。このように、吸収強度を信号の時間減衰の関数として計測するので、光強度のゆらぎは原理的に測定に影響しないこともその高感度化をもたらしている一因である。CRDS ではミラーの反射率 R として 0.9999 以上のものが用いられており、漏れ出した光強度が $1/e$ になる光パルスの反射回数 N は次式で与えられる^{3, 13-15)}。

$$N = 1/2(1-R) \quad (2)$$

例えば、 $R = 0.9999$ のミラーによる反射回数は $N = 5000$ となる。その結果、キャビティー長を L とおけば実効光路長は $5000 \times 2 \times L$ であり、 $L = 0.5 \text{ m}$ の場合には 5 km となる。 R が 0.9999 から 0.9998 にわずかに減少しただけでも実効光路長は半分になるので、反射率のよいミラーを入手することが CRDS で高感度化を目指すうえでは重要である。光がミラーにより反射される際、次式に従い、その漏れ光の強度は指数関数的減衰により表される。

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0) \quad (3)$$

ここで、 $I(t)$ と I_0 はそれぞれ時刻 $t=t$ と $t=0$ における漏れ光の強度である。 τ_0 は光学キャビティー内に閉じ込められた光強度の減衰時定数 (リングダウンタイム) である。光学キャビティー内に光損失を起こす分子や粒子が存在すれば、光強度減衰率は以下の式に従って増加する。

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) = I_0 \exp\{-(1/\tau_0 + \sigma Nc)t\} \quad (4)$$

$$\Delta(1/\tau) = 1/\tau - 1/\tau_0 = \sigma Nc \quad (5)$$

ここで、 σ は物質の吸収断面積または散乱断面積、 N は物質の数密度、 c は光速である。式 (4) で表されるように、 $\Delta(1/\tau)$ は N に比例するためランベルト・ベールの法則を適用することができる。

CRDS の特徴としては、① 測定系の全圧が高い条件でも測定が可能である、② ランベルト・ベールの法則により吸収物質の絶対濃度が他の分光法に比べ容易である、③ 減衰時間を計測するのでパルス光のショットごとの強度変動があっても計測には影響しない、④ すべての分子 (気体、液体、固体) およびエアロゾルに適用できる点である。

光通信用半導体レーザーなどの連続発振 (CW) レーザーを用いた CW-CRDS も開発されている^{14, 15)}。CW-CRDS では、入射レーザー光を光学キャビティー内に蓄積しておき、その蓄積光強度が一定値になった時点で音響光変調素子等を用いて入射レーザー光の入力を遮断し、その時点からの漏れ光強度の減衰を出力ミラー側で計測する。この方法では光強度減衰を測定するのであるから、パルスレーザー光を用いた CRDS と実効的には同じとなる。CW レーザーの場合には、線幅が数 MHz 以下と狭いので、CW-CRDS を行うには、レーザー線とキャビティーモードとの共鳴条件を得る必要がある。キャビティーとレーザー線のモードマッチング条件を得るには、一方のミラーに圧電素子を取り付け、キャビティー長をレーザー波長分だけ移動させる必要がある。レーザーを軸外しでキャビティーに導入すればキャビティーモードの数が増え共鳴条件が増すので、この原理を利用した軸外し CW-CRDS が開発されており、測定精度の向上がみられている。

上述したように、 CO_2 、 CH_4 などの大気環境で重要な微量気体は近赤外域に比較的大きい吸収があるので、光通信用の近赤外域の半導体レーザーを CRDS の光源として用いれば、これらの温室効果ガスについては大気濃度レベルでの高感度・高精度計測が可能である。最近では、量子井戸レーザーを光源とした CRDS による微量気体の計測がさかんに行われ、 $\text{NO}^{16)}$ 、 $\text{NO}_2^{17, 18)}$ や近赤外域では大気濃度レベルの計測が困難であった N_2O の測定が可能となっており、Piccaro 社、Tiger Optics 社や Los Gatos 社などから光

通信用の半導体レーザーや量子井戸レーザーを光源として用いた CO_2 、 CH_4 、 N_2O などの大気環境計測用の CRDS 装置が市販されている。

近年、人為起源の揮発性有機物質やすすの排出による大気エアロゾルが増加しており、大気エアロゾルにより太陽光入射量が変動し、その結果起こる気候変動や直接吸入による人体への健康影響などが懸念されている。特に、太陽と地球の放射バランスに与える影響を予測するには、エアロゾルの光学特性の情報を得ることが重要である。Nakayama ら¹⁹⁾ は、CRDS を用いて大気エアロゾルの消散係数 (= 散乱係数 + 吸収係数) を計測している。従来、エアロゾルの光学特性は、ネフエロメーターを用いて散乱係数を、PSAP (particle soot absorption photometer) やエサロメーターを用いて吸収係数を測定する方法が一般的に用いられている。しかし、ネフエロメーターは極前方の散乱を測定できないことや、PSAP やエサロメーターは直接測定でなく、フィルターサンプリングしたエアロゾルの変質や多重散乱などの問題が指摘されている。CRDS は、エアロゾルの消散係数を高感度に直接計測可能であり、キャリブレーションや補正の必要がなく、光源によるセルの加熱 (湿度変化) がないという利点があり、新たなエアロゾルの光学特性の評価手法として期待される。

1.3 長距離差分吸収分光法

差分吸収分光法 (differential optical absorption spectroscopy; DOAS) では、透過率と吸収断面積の各波長における極大値と極小値の差を利用して、大気微量気体成分の濃度および大気エアロゾルの消散係数の算出ができる。DOAS では、表 1 に示すように、 O_3 、 NO_2 、 SO_2 、ベンゼンをはじめとした炭化水素やエアロゾルなど種々の大気微量物質の観測が行われている。長距離 DOAS (long path DOAS; LP-DOAS) は、長距離の区間の微量気体の濃度を測定する方法で、数 km のオープンパス光路上のコラム量測定から平均濃度を算出する方法である。LP-DOAS による大気微量物質の観測は、大気の動態を考えると定点観測に比べより地域的、広域的な値を表現でき、リモートセンシング衛星による測定の補正においても有用であるといえる。通常の LP-DOAS では、高圧 Xe ランプやレーザーなどの光源を自前で用意する必要がある。Yoshii ら²⁰⁻²²⁾ は、橋や煙突などに設置されている点滅型の航空障害灯を光源に用いたパルス型 DOAS (PDOAS) を開発し、都市域における NO_2 観測に応用した。航空障害灯には Xe ランプが用いられており、1.5 秒ごとに 0.5 ms 点滅し、発光時のスペクトルと非発光時のスペクトルの差分によって、背景光を除去することが可能である。図 5 に航空障害灯を光源に用

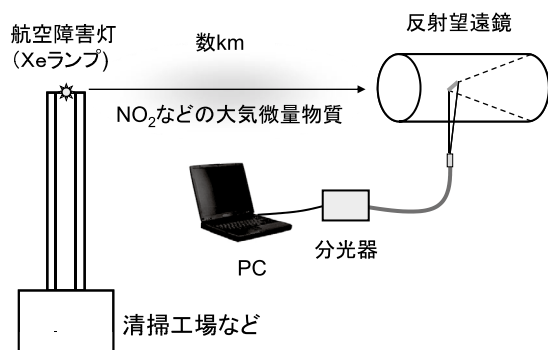


図5 航空障害灯を光源とした長距離パルス型差分吸収分光法の概略図。

いた LP-PDOAS の概略図を示す。NO₂ の場合は、NO₂ の 400～450 nm 付近の吸収線と光学的厚さを比較することで、NO₂ 濃度を算出することができる。背景光を除去したスペクトルを観測スペクトルとし、NO₂ の吸収断面積と Xe ランプの強度が強く観測スペクトルの強度が大きい波長範囲である 400～450 nm の範囲で解析を行う。観測スペクトル $I(\lambda)$ は次式で表される。

$$I(\lambda) = k I_{\text{ref}}(\lambda) T_{\text{NO}_2}(\lambda) T_m(\lambda) T_a(\lambda) \quad (6)$$

ここで、 $I_{\text{ref}}(\lambda)$ は参照スペクトル、 T_{NO_2} は NO₂ の透過率、 T_m は空気分子の透過率、 T_a はエアロゾルの透過率、 k は装置定数である。 T_m は既知であるので、式 (6) は以下のように表される。

$$I'(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_{\text{ref}}(\lambda) T_m(\lambda)} = k T_{\text{NO}_2}(\lambda) T_a(\lambda) \quad (7)$$

装置定数とエアロゾルの透過率は波長依存性が低く、波長に対する線形近似を用いて取り除くことにより、波長依存性の高い NO₂ の透過率が得られる。透過率と光学的厚さの関係は次式で表される。

$$T_{\text{NO}_2}(\lambda) = \exp(-\tau_{\text{NO}_2}(\lambda)) \quad (8)$$

ここで、 τ_{NO_2} は光学厚さであり、NO₂ の吸収断面積 $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ と次式の関係がある。

$$\tau_{\text{NO}_2}(\lambda) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) NL \quad (9)$$

ここで、 N は分子数密度、 L は光路長である。上式から光路上のコラム量 (NL) が算出されるので、光路長が既知であれば NO₂ 濃度が算出される。

神戸²³⁾ は、広域の NO₂ 濃度を観測可能な LP-PDOAS に基づく高感度型の装置を開発し、東京都文京区に位置する東京大学本郷キャンパスにおいて北および東の二方向の航空障害灯を光源とした東京都心の NO₂ 濃度の二次元広域空間分布測定を行った。図6に LP-PDOAS による東京都心での NO₂ の観測結果を示す。航空障害灯を光源に用いた LP-PDOAS は、東京などの都市部における NO₂ をはじめとした大気微量物質の環境動態を解析する上で、非常に

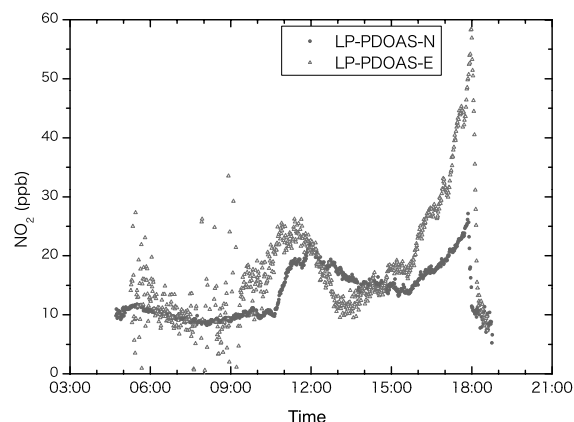


図6 2009年7月30日における LP-PDOAS による東京都心の NO₂ の観測結果。LP-PDOAS-N：文京区から北方向の航空障害灯を観測、LP-PDOAS-E：文京区から東方向の航空障害灯を観測。

有効であることが見出されている。

2. レーザー誘起蛍光法

大気中の NO_x、SO₂、HO_x 濃度を高感度で計測する方法として、レーザー誘起蛍光 (laser induced fluorescence) 法があり、数々の研究グループにより表1に示した大気微量気体の計測が行われている。この方法では、対象分子を紫外・可視レーザー光を用いて励起し、励起分子からの発光を観測する。LIF法を用いた NO₂ 計測²⁴⁻³⁰⁾ については、励起光源としては 400 nm 台の発振が可能な青色半導体レーザーが用いられており、数 pptv の検出感度が得られている。サンプリング流路を過熱して HNO₃ やアルキルナイトレートなどの反応性窒素酸化物 (NO_y) を熱分解し NO₂ を生成させ、非加熱流路との NO₂ の LIF 信号強度の差分を取ることによって、NO_y の間接的な観測が LIF により行われており、大気中のオゾン濃度が高い場合には、HNO₃ やアルキルナイトレートなどの濃度が高くなることが観測されている。

HO_x (OH, HO₂) ラジカルは大気化学反応を考える上で重要な化学種である。OH ラジカルは、一部の不活性気体を除くほとんどの微量気体と反応することから、OH ラジカルとの反応が対流圏での大気寿命を決定している。HO_x についても、LIF 法により高感度大気環境計測が行われている³¹⁻³³⁾。OH ラジカルの大気濃度は、10⁶ molecule cm⁻³ 程度と低濃度であるが、LIF により高感度計測が実現されている。HO₂ ラジカルについては、HO₂ + NO → NO₂ + OH の反応で生成した OH ラジカルを LIF で観測することにより、間接的に大気濃度の HO₂ ラジカルを高感度で計測可能である。

3. 光イオン化質量分析法

大気環境中の VOC を選択的かつ高感度に検出する方法として、共鳴多光子イオン化 (resonance enhanced multiphoton ionization; REMPI) 法や真空紫外レーザー光による一光子イオン化 (single photon ionization; SPI) 法が報告されている。

REMPI 法は、紫外レーザー光を分子線に照射し、分子を基底状態から第一励起状態に光励起した後、もう一光子で分子をイオン化し、イオンとして検出する方法である。この方法の特長としては、分子固有の回転線のみを励起することにより、同じ質量数の異性体についても識別した検出が可能な点である。Zimmermann ら^{34,35)} は、REMPI 法と飛行時間質量分析計 (time-of-flight mass spectrometer; TOFMS) を組み合わせた装置にガスサンプリングシステムを加えた可搬型装置を開発した。この方法は紫外域に第一励起状態を有する芳香族炭化水素の測定に有効であり、大気環境中の芳香族炭化水素の高感度検出が可能である。

多くの有機分子のイオン化ポテンシャルは 9~11 eV 付近にあり、分子のイオン化エネルギー近傍の真空紫外光を照射することにより、イオン化の際フラグメンテーションを抑制して分子をイオン化できる。SPI 法と TOFMS 装置を組み合わせた VOC 計測装置による微量気体の計測装置の開発が行われており、一光子イオン源としては、Nd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) を Xe をつめたセルに集光し発生する第九高調波 (118 nm, 10.5 eV) が用いられている^{35,36)}。SPI はほとんどの分子について計測可能な点が特長であり、検出限界は大気中の芳香族炭化水素のバックグラウンドレベルのサブ ppb である。近年、オンサイト計測が可能な可搬型装置が開発されており、感度の向上も含めた高感度化装置の開発が期待されている³⁶⁾。

レーザーをイオン化源とした大気エアロゾルの成分分析が可能なエアロゾル質量分析計 (aerosol mass spectrometer; AMS) の開発が行われている³⁷⁻³⁹⁾。Matsumi らは、エアロダイナミックレンズを通して大気中のエアロゾルを粒子線とし AMS に導入し、一つ一つのエアロゾルの粒子に KrF エキシマーレーザー (248 nm) を照射し、気化・プラズマ化してイオン化させて、イオンを TOFMS で質量分離して大気エアロゾルの化学成分の個別粒子解析を行っている。大気エアロゾルの成分が汚染物質の輸送や収支に影響を与えていることが、個々の粒子をリアルタイムで測定することにより明らかとなっている。

光を用いた大気環境計測技術に関する研究は 2000 年代前半より急激に活発になっており、紹介した手法を基盤と

した計測装置が大気環境計測に用いられている。その中には商用化された装置もある。光を用いた大気環境計測技術の発展によって、高感度化、高精度化、可搬化などの要求を満たしたオンサイトでのリアルタイム計測が可能な新しい大気環境計測装置の開発が行われていくであろう。今後、大気環境計測研究分野を大いに発展すべく、光を用いた大気環境計測技術の進歩が期待される。

文 献

- 1) D. E. Heard, ed.: *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement* (Blackwell, Oxford, 2006).
- 2) L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, V. Dana, V. M. Devi, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J.-Y. Mandin, S. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi and G. Wagner: "The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **96** (2005) 139-204.
- 3) 戸野倉賢一, 川崎昌博: "キャビティーリングダウン分光法による微量物質検出", *ぶんせき*, **391** (2007) 336-340.
- 4) T. Asakawa, N. Kanno and K. Tonokura: "Diode laser detection of greenhouse gases in the near-infrared region by wavelength modulation spectroscopy: Pressure dependence of the detection sensitivity," *Sensors*, **10** (2010) 4686-4699.
- 5) Y. Sakamoto, K. Tanaka, T. Asakawa and K. Tonokura: "Wavelength modulation spectroscopy detection of N₂O using mid-infrared laser from a direct-bonded quasi-phase-matched LiNbO₃ ridge waveguide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 062401.
- 6) B. Tuzson, M. J. Zeeman, M. S. Zahniser and L. Emmenegger: "Quantum cascade laser based spectrometer for in situ stable carbon dioxide isotope measurements," *Infrared Phys. Technol.*, **51** (2008) 198-206.
- 7) B. Tuzson, J. Mohn, M. J. Zeeman, R. A. Werner, W. Eugster, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, J. B. McManus and L. Emmenegger: "High precision and continuous measurements of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbon dioxide with a cryogen-free QCLAS," *Appl. Phys. B*, **92** (2008) 451-458.
- 8) J. B. McManus, D. D. Nelson, M. S. Zahniser: "long-term continuous sampling of $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ in ambient air with a quantum cascade laser spectroscopy," *Isot. Environ. Health Stud.*, **46** (2010) 49-63.
- 9) B. Tuzson, S. Henne, D. Brunner, M. Steinbacher, J. Mohn, B. Buchmann and L. Emmenegger: "Continuous isotopic composition measurements of tropospheric CO₂ at Jungfraujoch (3580 m a.s.l.), Switzerland: Real-time observation of regional pollution events," *Atmos. Chem. Phys.*, **11** (2011) 1685-1696.
- 10) R. Wada, J. K. Pearce, T. Nakayama, Y. Matsumi, T. Hiyama, G. Inoue and T. Shibata: "Observation of carbon and oxygen isotopic compositions of CO₂ at an urban site in Nagoya using Mid-IR laser absorption spectroscopy," *Atmos. Environ.*, **45** (2011) 1168-1174.
- 11) K. Tanaka and K. Tonokura: "Sensitive measurements of stable carbon isotopes of CO₂ with wavelength modulation spectroscopy near 2 μm ," *Appl. Phys. B*, **105** (2011) 463-469.
- 12) D. McDermitt, G. Burba, L. Xu, T. Anderson, A. Komissarov, B. Riensche, J. Schedlbauer, G. Starr, D. Zona, W. Oechel, S. Oberbauer and S. Hastings: "A new low-power, open path instrument for measuring methane flux by eddy covariance," *Appl.*

Phys. B, **102** (2010) 391–405.

- 13) A. O’Keefe and D. A. G. Deacon: “Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources,” *Rev. Sci. Instrum.*, **59** (1988) 2544–2551.
- 14) S. S. Brown: “Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies,” *Chem. Rev.*, **103** (2003) 5219–5238.
- 15) M. Mazurenka, A. J. Orr-Ewing, R. Peverall and G. A. D. Ritchie: “Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers,” *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. chem.*, **101** (2005) 100–142.
- 16) H. Sumizawa, H. Yamada, and K. Tonokura: “Real-time monitoring of nitric oxide in diesel exhaust gas by mid-infrared cavity-ring-down spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, **100** (2010) 925–931.
- 17) G. N. Rao and A. Karpf: “High sensitivity detection of NO₂ employing cavity ring-down spectroscopy and an external cavity continuously tunable quantum cascade laser,” *Appl. Opt.*, **49** (2010) 4906–4914.
- 18) Y. Yamamoto, H. Sumizawa, H. Yamada and K. Tonokura: “Real-time measurement of nitrogen dioxide in vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, **105** (2011) 923–931.
- 19) T. Nakayama, R. Hagino, Y. Matsumi, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, A. Yamazaki, A. Uchiyama, R. Kudo, N. Moteki, Y. Kondo and K. Tonokura: “Measurements of aerosol optical properties in central Tokyo during summertime using cavity ring-down spectroscopy: Comparison with conventional techniques,” *Atmos. Environ.*, **44** (2010) 3034–3042.
- 20) Y. Yoshii, H. Kuze and N. Takeuchi: “Long-path measurement of atmospheric NO₂ with an obstruction flashlight and a charge-coupled-device spectrometer,” *Appl. Opt.*, **42** (2003) 4362–4368.
- 21) S. Fuqi, H. Kuze, Y. Yoshii, M. Nemoto, N. Takeuchi, T. Kimura, T. Umekawa, T. Yoshida, T. Hioki, T. Tsutsui and M. Kawasaki: “Measurement of regional distribution of atmospheric NO₂ and aerosol particles with flashlight long-path optical monitoring,” *Atmos. Environ.*, **39** (2005) 4959–4968.
- 22) 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,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **112** (2011) 277–284.
- 23) Y. Kambe, Y. Yoshii, K. Takahashi, and K. Tonokura: “Continuous monitoring of urban air quality with a pulsed DOAS technique,” *Urban Climate News*, **33** (2009) 33–35.
- 24) J. A. Thornton, P. J. Wooldridge and R. C. Cohen: “Atmospheric NO₂: In situ laser-induced fluorescence detection at parts per trillion mixing ratios,” *Anal. Chem.*, **72** (2000) 528–539.
- 25) P. A. Cleary, P. J. Wooldridge, R. C. Cohen: “Laser-induced fluorescence detection of atmospheric NO₂ using a commercial diode laser and a supersonic expansion,” *Appl. Opt.*, **41** (2002) 6950–6956.
- 26) E. C. Wood, P. J. Wooldridge, T. Albrecht, J. Frees and R. C. Cohen: “A prototype for in situ detection of atmospheric NO₃ and N₂O₅ via laser induced fluorescence,” *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 5732–5738.
- 27) F. Taketani, M. Kawai, K. Takahashi and Y. Matsumi: “Trace detection of atmospheric NO₂ by laser-induced fluorescence using a GaN diode laser and a diode-pumped YAG laser,” *Appl. Opt.*, **46** (2007) 907–914.
- 28) T. Nakayama, T. Ide, F. Taketani, M. Kawai, K. Takahashi and Y. Matsumi: “Nighttime measurements of ambient N₂O₅, NO₂, NO and O₃ in a sub-urban area Toyokawa, Japan,” *Atmos. Environ.*, **42** (2008) 1995–2006.
- 29) Y. Matsumi, F. Taketani, K. Takahashi, T. Nakayama, M. Kawai and Y. Miyao: “Fluorescence detection of atmospheric nitrogen dioxide using a blue light-emitting diode as an excitation source,” *Appl. Opt.*, **49** (2010) 3762–3767.
- 30) H. Suzuki, Y. Miyao, T. Nakayama, J. K. Pearce, Y. Matsumi, K. Takahashi, K. Kita and K. Tonokura: “Comparison of laser-induced fluorescence and chemiluminescence measurements of NO₂ at an urban site,” *Atmos. Environ.*, **45** (2011) 6233–6240.
- 31) Y. Kanaya, Y. Sadanaga, J. Hirokawa, Y. Kajii and H. Akimoto: “Development of a ground-based LIF instrument for measuring HO_x radicals: Instrumentation and calibrations,” *J. Atmos. Chem.*, **38** (2001) 73–110.
- 32) I. C. Faloona, D. Tan, R. L. Lesher, N. L. Hazen and C. L. Frame, *et al.*: “A laser-induced fluorescence instrument for detecting tropospheric OH and HO₂: Characteristics and calibration,” *J. Atmos. Chem.*, **47** (2004) 139–167.
- 33) Y. Kanaya and H. Akimoto: “Direct measurements of HO_x radicals in the marine boundary layer: Testing the current tropospheric chemistry mechanism,” *Chem. Records*, **2** (2002) 199–211.
- 34) R. Zimmermann, H. J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, K.-W. Schramm, U. Boesl and A. Kettrup: “On-line measurement of chlorobenzenes in waste incineration flue gas as a surrogate for the emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (I-TEQ) using mobile resonance laser ionization time-of-flight mass spectrometry,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13** (1999) 307–314.
- 35) F. Muhlberger, R. Zimmermann and A. Kettrup: “A Mobile mass spectrometer for comprehensive on-line analysis of trace and bulk components of complex gas mixtures: Parallel application of the laser-based ionization methods VUV single-photon ionization, resonant multiphoton ionization, and laser-induced electron impact ionization,” *Anal. Chem.*, **73** (2001) 3590–3604.
- 36) K. Tonokura, N. Kanno, Y. Yamamoto and H. Yamada: “Development of a laser-based compact single-photon ionization time-of-flight mass spectrometer,” *Int. J. Mass Spectrom.*, **290** (2010) 9–13.
- 37) J. Matsumoto, K. Takahashi, Y. Matsumi, A. Yabushita, A. Shimizu, I. Matsui and N. Sugimoto: “Scavenging of pollutant acid substances by Asian mineral dust particles,” *Geophys. Res. Lett.*, **33** (2006) L07816.
- 38) J.-H. Xing, K. Takahashi, A. Yabushita, T. Kinugawa, T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Tonokura, A. Takami, T. Imamura, K. Sato, M. Kawasaki, T. Hikida and A. Shimono: “Characterization of aerosol particles in the Tokyo metropolitan area using two different particle mass spectrometers,” *Aerosol Sci. Technol.*, **45** (2011) 315–326.
- 39) A. Yabushita, T. Kinugawa, M. Narukawa, K. Takahashi, M. Kawasaki and Y. Matsumi: “Ion formation processes in laser ablation of multicomponent inorganic particles relevant to single particle laser analysis of atmospheric aerosols,” *Chem. Lett.*, **40** (2011) 446–448.

(2011年8月23日受理)