

# - 火山ガス中二酸化硫黄濃度分布測定のためのラマン DIAL の検討

## Simulation study on Raman DIAL system for volcanic sulfur dioxide measurement

24861657 平山 拓道

指導教官 柴田 泰邦 教授

### 1. はじめに

日本は世界全体の約 7% を占める活火山が存在する火山大国であり、火山ガスによる人的被害を防ぐために監視が行われている。その中でも、二酸化硫黄は火山ガスの中でも特に強い毒性を持ち、2 ppm が許容濃度として設定されており、三宅火山をはじめとする様々な火山で測定が行われている。

火山ガス観測には、ガスと触媒との電気化学反応量から濃度を測定する電気化学式センサが広く用いられている。しかし、この手法は定点観測を前提としているため、気体濃度の空間分布を把握することが困難である。さらに、測定器が定常状態に達するまで濃度を評価できないという制約があり、時間的に連続した観測が困難であるという課題を有している。そこで、微量気体の遠隔かつ分布観測が可能な手法として、差分吸収ライダー（DIAL:Differential Absorption Lidar）が期待されている。

DIAL は測定気体の吸収が異なる 2 波長レーザを照射し、その受信量の差から濃度分布を推定する手法である。電気化学式センサと比較して、遠隔で時間的に連続して、周辺の濃度分布を測定可能という点で優れている。本研究で提案するラマン DIAL は、送信レーザの波長数を削減することでシステムの小型化が可能である。

### 2. ラマン DIAL

ラマン DIAL は、気体分子固有のラマン散乱光を用いて、測定気体の吸収量の差から濃度分布を推定する手法である。この手法の特徴は、送信レーザの波長を切り替える必要がなく、受信波長のみで吸収量の異なる 2 波長を構成できる点にある。ラマン DIAL の基本構成を図 1 に示す。

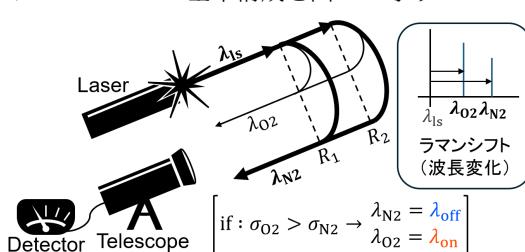


図 1. ラマン DIAL 構成図

ラマン DIAL は、照射したレーザ光に対して大気中の酸素分子と窒素分子から生じる 2 つのラマン散乱光の吸収量の差分から気体濃度を測定する遠隔計測システムである。ここで、対象ガスによってレーザ光が強く吸収される波長を on 波長、吸収されにくい波長を off 波長という。

ラマン散乱光は入射光と異なる波長をもつ散乱光であり、この波長差は分子ごとに固有である。また、ラマン散乱には

長波長側にシフトするストークス散乱と、短波長側にシフトするアンチストークス散乱が存在し、一般的にアンチストークス散乱の強度はストークス散乱と比較して 1/10 以下と非常に微弱である。

ラマン散乱光の受信光子数は (1) 式、(2) 式で得られる [2]。

$$P(\lambda, R) = C \cdot \beta_{\text{ram}} \exp \left[ \int_0^R \alpha(r, \lambda_{\text{ls}}) + \alpha(r, \lambda_{\text{ram}}) dr \right] \quad (1)$$

$$\alpha(\lambda, r) = \alpha_{\text{air}}(\lambda) + \sum_{\text{gas}=1}^N n_{\text{gas}}(r) \sigma_{\text{gas}}(\lambda) \quad (2)$$

式中の  $C$  はライダーのシステムパラメータ、 $\beta_{\text{ram}}$  は後方ラマン散乱断面積、 $\lambda_{\text{ls}}$  はレーザ波長、 $\lambda_{\text{ram}}$  はラマン散乱波長である。(2) 式に示す消散係数  $\alpha$  は、大気及び各種気体による吸収の総和であり、ここで  $\text{gas} = 1, 2, \dots, N$  はガス成分の種類を表す。

ライダーの受信光子数から二酸化硫黄の濃度分布は (3) 式で求められる [1]。 $\Delta\sigma$  は on 波長と off 波長における二酸化硫黄の吸収断面積の差分である。

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{1}{\Delta\sigma_{\text{SO}_2} \Delta R} \ln \left( \frac{P(\lambda_{\text{on}}, R_1) P(\lambda_{\text{off}}, R_2)}{P(\lambda_{\text{on}}, R_2) P(\lambda_{\text{off}}, R_1)} \right) \quad (3)$$

### 3. 最適なラマン散乱波長の検討

ラマン DIAL による測定で発生する統計誤差は (4) 式で求められる。なお、背景光による影響は無視している。

$$\varepsilon_{\text{stat}} = \frac{1}{2\Delta\sigma_{\text{SO}_2} \Delta R} \left[ \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \frac{1}{P_{ij}} \right] \quad (4)$$

$i=1,2$  は視線距離  $R_1, R_2$  であり、 $j=1,2$  は on 波長及び off 波長を表す (4) 式より、統計誤差  $\varepsilon_{\text{stat}}$  は  $P$  と  $\Delta\sigma_{\text{SO}_2}$  に依存することがわかる。SO<sub>2</sub> 吸収が強すぎる波長では  $P$  が減衰する一方で、吸収が弱すぎる波長では  $\Delta\sigma_{\text{SO}_2}$  が小さくなるため、それぞれ  $\varepsilon_{\text{stat}}$  は増大する。

二酸化硫黄の吸収スペクトルを図 2 に示す。縦軸は消散係数 ( $= n_{\text{gas}}(R) \times \sigma_{\text{gas}}(\lambda)$ ) である。二酸化硫黄は紫外領域に吸収スペクトルを持ち、300 nm 付近の波長では吸収が横状に増減する特徴を持つ。二酸化硫黄測定にラマン DIAL を適応する場合、(4) 式の  $P$  と  $\Delta\sigma_{\text{SO}_2}$  は on 波長と off 波長に依存し、on 波長及び off 波長に相当するラマン散乱波長はレーザ波長に依存する。したがって、信号強度と差分吸収が十分に確保できるレーザ波長が存在するといえる。

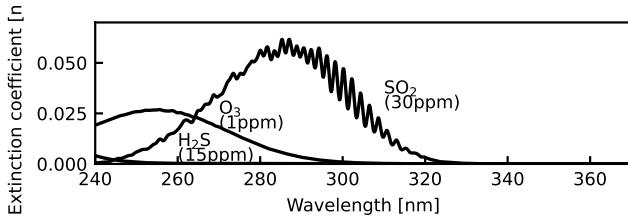


図 2. 二酸化硫黄, 硫化水素, オゾンの吸収スペクトル

また, 受信する on 波長と off 波長の構成にも注意する必要がある。酸素分子によるラマン散乱波長はストークスシフトとアンチストークスシフトの 2 種類存在し, 窒素分子についても同様である。レーザ波長に対して生じる 4 つの波長から受信する 2 波長を構成する場合, 取り得る組み合わせは 6 通りとなる。先行研究では Nd:YAG の第 4 高調波である 266 nm に対する酸素ストークス散乱波長と窒素ストークス散乱波長によるラマン DIAL について検討した [3]。しかし, 図 2 に示す通り,  $\text{SO}_2$  の吸収は 240 nm 付近や 320 nm 以降で吸収が弱まるため, レーザ波長とラマン散乱波長の関係によってはアンチストークス散乱波長の利用が優位となる可能性がある。

以上より, 本研究ではこれら 6 通りのラマン DIAL について統計誤差をシミュレーションし, 二酸化硫黄測定に最適なレーザ波長とラマン散乱波長を探査した。

シミュレーションについて, 観測領域はライダーから距離 1 km までとし, 火山ガスの分布は 300 m から 700 m の間を高濃度区間, その前後を低濃度区間に設定した。また, 各気体の吸収断面積  $\sigma$  の気温, 気圧依存性を考慮し, ライダー設置高度を 1 km とした。紫外領域で光吸収がある気体の濃度分布は三宅島での平均的な火山ガス濃度観測値を参考に, 二酸化硫黄が高濃度区間で 30 ppm, 低濃度区間で 0.07 ppm, オゾンが観測領域全体で 0.005 ppm とし, 硫化水素は二酸化硫黄の 1/2 とした [4]。システムパラメータ  $C$  のうち, ライダーのレーザ出力は 10 mJ, 受信鏡の直径は 0.3 m, 積算回数はパルス周波数が 100 Hz のレーザを 10 分間積算したもの, 距離分解能は 5 m とした。この条件からライダーの受信光子数を計算し, 統計誤差を導出する。二酸化硫黄の吸収スペクトルがある 240 nm から 370 nm の間で, 6 つのラマンシフトの組み合わせそれぞれで, 観測領域の最遠方となる 995 m 地点での統計誤差が最小となるレーザ波長を探査し, その中で最適なラマンシフトの組み合わせを決定した。6 通りのラマンシフトの組み合わせ毎の二酸化硫黄測定のシミュレーション結果を図 3 に示す。

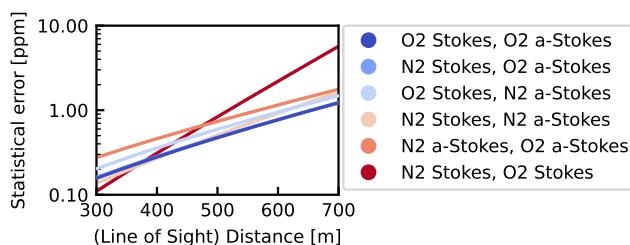


図 3. ラマンシフト組み合わせ毎の二酸化硫黄測定シミュレーション結果

これより, 統計誤差が最小となるレーザ波長は 334.6 nm を使用し, 酸素アンチストークス散乱波長 (318.0 nm) を on 波長, 酸素ストークス散乱波長 (353.0 nm) を off 波長とすることがわかった。

ここで, 先行研究で提案した ① 酸素ストークス散乱波長と窒素ストークス散乱波長の組み合わせと, 今回新たに提案する ② 酸素ストークス散乱波長と酸素アンチストークス散乱波長の組み合わせについて, 各波長におけるラマン散乱波長における二酸化硫黄の吸収断面積を図 4 に示す。

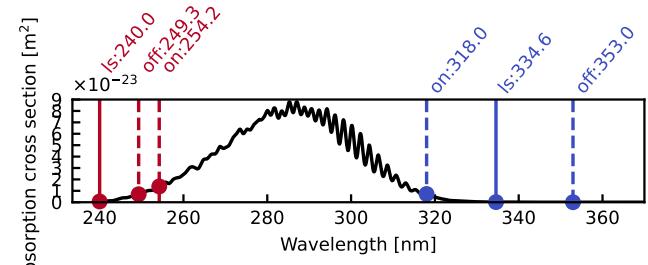


図 4. 二酸化硫黄の吸収スペクトル上のレーザ波長及びラマン散乱波長

①は off 波長となる酸素ストークス散乱波長 (249.3 nm) での吸収断面積が大きい一方で, ②はレーザ波長 (318 nm) や off 波長となる酸素ストークス散乱波長 (353 nm) の吸収が比較的弱い。①での  $\Delta\sigma_{\text{SO}_2}$  は  $6.83 \times 10^{-24} \text{ m}^2$ , ②での  $\Delta\sigma_{\text{SO}_2}$  は  $7.22 \times 10^{-24} \text{ m}^2$  と②の方が差分吸収を僅かに大きい。また, ①で用いる 250 nm 前後の波長帯は, 図 2 で示したように, 硫化水素やオゾンの吸収スペクトルが存在するため, これらの吸収による影響も受けている。以上より, 一般にアンチストークス散乱は散乱強度が弱く利用されにくいが, 本研究で設定した条件下では, 統計誤差の観点から有効であることが示された。

#### 4. 干渉気体濃度の推定による干渉誤差の抑制

ラマン DIAL において大気による吸収や測定対象でない様々な気体による吸収は, 干渉誤差 (オフセット誤差) を発生させる。これは対象気体濃度を算出するために DIAL 方程式を解く際に, 干渉要素の推定値を含めることで, ある程度補正することが可能である。(5) 式は干渉要素を補正するための項であり, (3) 式から引くことで補正後の対象気体濃度の推定値が得られる。gas = 1, 2, ..., N は測定時に推定するガス種を表す。

$$\varepsilon_{\text{cntm}} = \frac{\Delta\alpha_{\text{air}} + \sum_{\text{gas}=1}^N n_{\text{gas}} \Delta\sigma_{\text{gas}}}{\Delta\sigma_{\text{SO}_2}} \quad (5)$$

硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) は  $\text{SO}_2$  と並ぶ主要な火山ガス成分であり,  $\text{SO}_2$  と近い波長帯を吸収するため, 影響を及ぼす。特に, 霧島火山のような硫化水素濃度が高い環境では, 干渉誤差の影響は強くなるため式 (5) 式の補正項を予め考慮する必要がある。そこで,  $\text{H}_2\text{S}$  濃度の推定によってどれだけ干渉誤差の抑制が期待できるかシミュレーションで評価した。

シミュレーションに用いる火山ガス濃度分布には, 3 章で使用した分布を基に, 霧島火山における観測値を参考として, 高濃度区間の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度を 1000 ppm に変更したものを

用いた [5]. 実際の測定では、火口の位置の見当はある程度付けることができるため、高濃度区間の中心である視線距離 500 m に火口があり、その前後 100 m が高濃度区間だと推定できた状況を想定して補正をかけた。補正是一切行わない場合と、大気吸収  $\alpha_{\text{aer}}$   $O_3$  吸収  $n_{O_3}\sigma_{O_3}$ ,  $H_2S$  吸収  $n_{O_3}\sigma_{O_3}$  について行う場合を比較した。そのうち、 $O_3$  の推定濃度分布は、観測領域全体で 0.005 ppm とし、 $H_2S$  の推定濃度分布は低濃度区間が 0 ppm、高濃度区間が 0, 500, 600, 800 ppm としたシミュレーション結果を図 5 に示す。

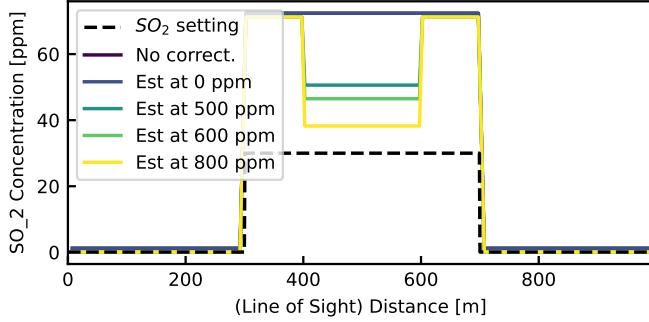


図 5.  $H_2S$  推定による二酸化硫黄測定への影響

まず、一切補正を行わない場合の  $\varepsilon_{\text{cntm}}$  は 42.4 ppm であるのに対して、大気、 $O_3$  についてのみ補正した場合の  $\varepsilon_{\text{cntm}}$  は 41.2 ppm と、約 1 ppm の誤差改善が表れた。そして、さらに  $H_2S$  について高濃度区間で 500 ppm と推定した場合の  $\varepsilon_{\text{cntm}}$  は 20.6 ppm、600 ppm と推定した場合の  $\varepsilon_{\text{cntm}}$  は 16.5 ppm、800 ppm と推定した場合の  $\varepsilon_{\text{cntm}}$  は 8.2 ppm と推定値が実際の設定に近づくほど誤差が改善された。

霧島火山での  $H_2S$  濃度は低い地点では 400 ppm、高い地点では 6000 ppm と報告されており、実際の測定で推定することが困難なことを考えると、ラマン DIAL を  $SO_2$  測定に適用する場合は  $H_2S$  濃度の低い火山環境を選ぶ必要がある [5]。しかし、その他の手法で補助的に  $H_2S$  濃度を測定できる場合や、安定した  $H_2S$  濃度環境で事前に妥当な推定値を用意できる場合は、干渉誤差を数 ppm 程度まで低減して補正できるといえる。

## 5. 信号処理方法による統計誤差の改善

火山の熱水系構造や活動状況、火口からの距離などにより、 $SO_2$  濃度は変動する。三宅島における観測値は、2カ月間（平成 13 年 2, 3 月）の平均濃度が 2.11 ppm であるのに対して、最高値は 11.41 ppm が報告されている。また、霧島火山における観測値は、新燃岳が 25.6 ppm、硫黄山で 228 ppm が報告されている。提案手法であるラマン DIAL において、 $SO_2$  が高濃度、または広範囲に分布する環境で測定すると、信号の減衰が大きくなり、統計誤差も悪化する。そのため、 $SO_2$  の濃度変動に伴う統計誤差の悪化を考慮したシステムの設計が必要となる。

DIAL 観測では、ライダー信号は細かい距離分解能取得し、濃度推定の際は信号強度に合わせて距離分解能の調整が行われる。距離分解能  $\Delta R$  は (1) 式におけるシステムパラメータの中の比例係数であり、距離分解能の調整により、信号加算を行うことで  $P$  は増大し、(4) 式に示された統計誤差は調整前より減少する。本章では、 $O_2$  ストークス散乱と  $O_2$

アンチストークス散乱によるラマン DIAL について、距離分解能調整の有無による観測を比較評価した。

特に火山ガス放出が多い日の観測値を参考に、濃度分布は前章で使用したものについて、高濃度区間の  $SO_2$  を 30 ppm から 100 ppm に変更し、距離分解能が 5 m と 25 m の 2 つでシミュレーションを行った。図 6 にそれぞれのシミュレーション結果を示す。

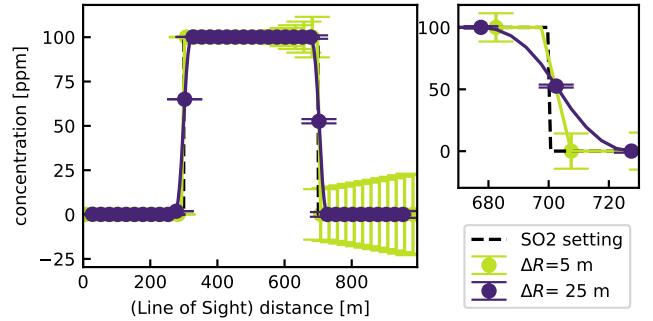


図 6.  $\Delta R = 5, 25$  の場合の二酸化硫黄測定シミュレーション結果

図 6 より、どちらの測定でも、視線距離が 300 m 及び 700 m 周辺にある濃度の切り替わりで誤差が発生するが、 $\Delta R$  が 25 m の測定は追従性の不足がより顕著である。一方で、統計誤差は  $\Delta R$  が 5 m の場合、697.5m 地点で 13.4 ppm であるのに対して、 $\Delta R$  が 25 m の場合、697.5m 地点で 1.16 ppm に改善された。これは、設定値の 100 ppm に対して 10 % 以下を十分に満たしているため、距離分解能の調整で実測定に耐えるシステムとなることが示された。そのため、実観測では高距離分解能でライダー信号を取得した上で、濃度推定時に信号強度や濃度勾配に応じて距離分解能を動的に変更する処理が有効であると考えられる。

## 6. プルームモデルの導入

前章までは、ある区間で火山ガス濃度が一定の理想モデルで検討を行った。本章では、より現実的な火山ガス拡散を考慮するため、プルームモデルを導入し、ラマン DIAL による  $SO_2$  濃度分布観測の適用可能性を評価した。プルームモデルは、流体の移流拡散方程式の解析解であり、排煙による大気汚染の予測によく用いられる。プルームモデルはプルームの拡散幅に依存する関数であり、拡散幅は煙源からの風下距離と大気安定度に従って、煙源から遠く、大気が不安定であるほど拡散幅は大きくなる。今回、大気安定度の分類とプルームの拡散幅は、Pasquill-Gifford 型の大気拡散モデルに基づいて設定した。

前章で、距離分解能調整の有効性であることが示されたため、 $SO_2$  煙流の分布をより細かく得られるように距離分解能をより小さくしたい。そのため、ライダーパラメータは前章までのものを使用しながら、距離分解能のみレーザのパルス時間幅で 10 nsec 相当の 1.5m に向上させてシミュレーションした。

図 7 に、シミュレーションに用いる火山ガス濃度の水平面分布を示す。気象条件の例として、風速 2 m/sec かつ快晴とする拡散しやすい条件と、風速 10 m/sec かつ曇天とする拡

散しにくい条件を与え、風向はライダー視線に対して垂直に横切る方向とした。また、火口配置については、ライダー視線が火口直上を横切る場合と、火口から風下 25 m 付近を横切る場合、火口から風下 50 m 付近を横切る場合の 3 通りを想定した。

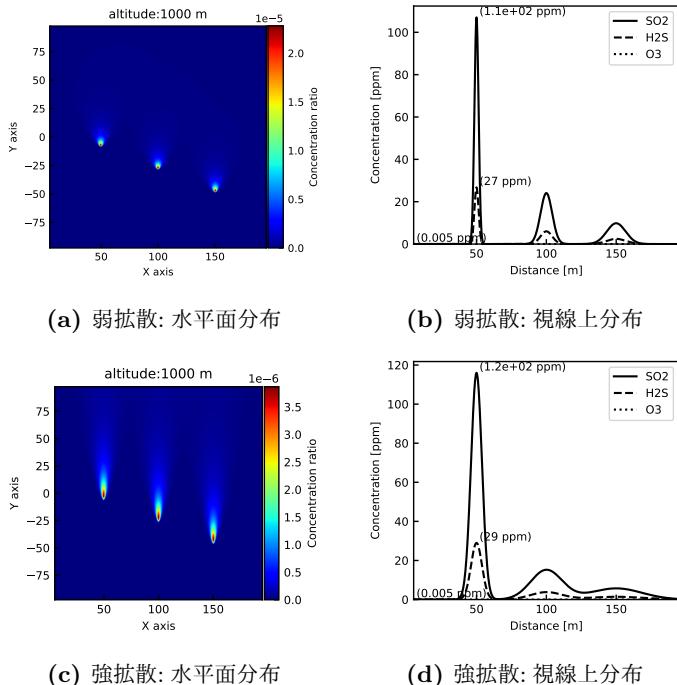


図 7. プルームモデルに従う火山ガス濃度分布の設定

弱拡散場でのラマン DIAL 測定は、図 8 に示すように、手前側の 2 つのプルームは距離分解能不足によるピークの取りこぼしが発生しているが、奥側のプルームは、十分に濃度分布の変化を捉えられている。それに対して、図 9 に示す強拡散場でのラマン DIAL 測定は、手前側の 1 つ目のプルームはピークの取りこぼしが発生したもの、2 つ目以降のプルームについては、濃度分布の変化を捉えられている。

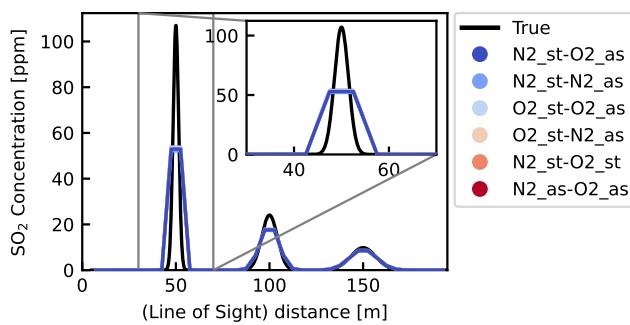


図 8. 弱拡散場の測定シミュレーション結果

距離分解能を 1.5 m に向上させたが弱拡散で火口配置が近い場合や、強拡散で火口直上といった場合など、プルームの濃度分布の変化に測定が追従しきれない場合が明らかになった。しかし、多くのケースでプルームの濃度分布の変化を捉えられており、距離分解能が十分な測定点では 5 章で示した信号加算を用いることで火山ガス濃度分布観測が期待できるといえる。

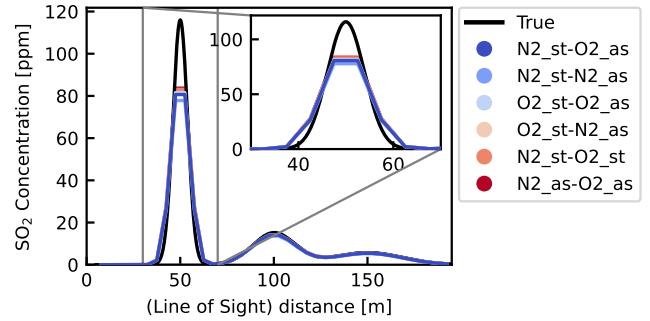


図 9. 強拡散場の測定シミュレーション結果

## 7. まとめ

本研究では、火山ガスに含まれる SO<sub>2</sub> の濃度分布を遠隔かつ連続的に測定する手法としてラマン DIAL に着目し、火山観測への適用可能性についてシミュレーションによる検討を行った。

まず、酸素分子と窒素分子によるラマン散乱波長が取りうる 6 通りの組み合わせについて、統計誤差が最小となる組み合わせ及びレーザ波長を評価した。結果として、設定した条件下において、レーザ波長は 334.6 nm を使用し、酸素アンチストークス散乱波長 (318.0 nm) を on 波長、酸素ストークス散乱波長 (353.0 nm) を off 波長とするラマン DIAL が最適であることが明らかになった。一般的に散乱強度が弱く利用されにくいアンチストークス散乱が、条件次第では有効な選択肢となることが示された。

次に、SO<sub>2</sub> 測定に影響を与える H<sub>2</sub>S の濃度を測定時に推定することで得られる干渉誤差の補正効果について評価した。H<sub>2</sub>S 濃度の設定値が 1000 ppm に対して、800 ppm と推定することで干渉誤差は 8.2 ppm まで低減されることが示された。実際の測定では、H<sub>2</sub>S 濃度が低い場合や、他の手法で補助的に H<sub>2</sub>S 濃度を測定できる場合といった条件付で H<sub>2</sub>S の干渉を補正可能である。

最後に、より現実的な火山ガス拡散としてプルームモデルをシミュレーションに導入し、ラマン DIAL による SO<sub>2</sub> 濃度分布測定の適用可能性を評価した。火口からの風下距離が近いほど局的に高濃度となる濃度分布となるため、距離分解能が 1.5 m のラマン DIAL で測定する場合、強拡散場や火口から離れた地点の SO<sub>2</sub> 分布の変化を捉えきれることがわかった。今回検証した統計誤差改善のための距離分解能の調整を、濃度勾配に応じて動的に変更する処理系が有効だと考えられる。

## 参考文献

- [1] S. Ismail. "Airborne and spaceborne lidar measurements of water vapor profiles: a sensitivity analysis". In: *Applied Optics* 28.17 (1989), pp. 3604–3615.
- [2] Thomas J. McGee. "Raman DIAL measurements of stratospheric ozone in the presence of volcanic aerosols". In: *American Geophysical Union Meeting*. 1993, p. 956.
- [3] 伊藤. 特別研究. 2022.
- [4] 内閣府. 三宅島火山ガスに関する検討会報告書. 2003.

- [5] 大場 武, 野上 健治, 平林 順一. “霧島火山地帯の温泉水と噴気ガスの化学組成と同位体比から推定される熱水系”. 42 (1997), pp. 1–15.