

研究報告集第5号

エアロゾルの光学的性質の導出法の開発と
アジアにおける測定例

Development of Characterization Method of
Aerosol Optical Properties and
Its Application in Asia

2000年1月

千葉大学環境リモートセンシング研究センター
センサ/大気放射研究部門センサ研究分野

CEReS, Chiba University

研究報告集第5号

エアロゾルの光学的性質の導出法の開発と
アジアにおける測定例

Development of Characterization Method of
Aerosol Optical Properties and
Its Application in Asia

2000年1月

千葉大学環境リモートセンシング研究センター
センサ/大気放射研究部門センサ研究分野

CEReS, Chiba University

はじめに

大気中のエアロゾルは地球温暖化を抑制する物質として、その影響力が大きいのみだけでなく、存在条件によっては温暖化を促進することもありうる非常に複雑な物質として注目を集めており、その研究も活発に行われようとしている。これらのエアロゾル自体の存在も重要であるが、その光学的な性質は衛星データを利用するパッシブなリモートセンシングでも、また、ライダーを用いるアクティブなリモートセンシングの研究においても、重要な役割を果たしている。

エアロゾルの光学的性質は、エアロゾルの組成、粒径分布や複素屈折率が分かっている場合、粒子形状が球形であると仮定して Mie 散乱理論を適用して求めることができる。しかし、エアロゾルの粒子組成、複素屈折率、粒径分布は連続的に変化することが可能であり、それによって散乱強度、散乱角依存性(位相関数)、吸収損失のパラメータである単散乱アルベド、非対称性パラメータ (cf. p. 37) 等は変わってくる。

大気の光学的な特性を計算する大気光学モデルとして、米空軍研究所(旧 AFCL、AFGL、Phillips Lab.、現 AFRL/ Air Force Research Lab.)で開発された LOWTRAN(Low Resolution Transmission Code)、MODTRAN(Moderate Resolution Transmission Code)等の計算機コードが有名であるが、これらには AFRL で開発された種々の状況に応じたエアロゾルモデルが標準モデルとして組み込まれ、その中から適当なものを選択できるようになっている。しかし、これらは現実のエアロゾルの複雑な様相に対応することは難しい。

また、通常のエアロゾルは $100\mu\text{m}$ 以下の粒子直径をもつが、そのうち $10\mu\text{m}$ 以下の組成は、健康被害をもたらす浮遊粒子状物質 (SPM/ suspended particulate matters) として大気汚染物質の代表例である(測定法によって PM10 と呼ばれる)。とくに最近では、健康被害が顕著であるのは粒子直径が $2.5\mu\text{m}$ の成分であるとして、PM2.5 が規制の対象となりつつある。環境基準では、異なる地域のエアロゾルを比較するために乾燥重量を比較するが、光学的性質の場合には水滴に包まれている場合にはその状態での粒径・濃度が重要である。この水蒸気による影響はエアロゾルの種類によっても異なるが、湿度が 70%以上のときに重要で、とくに 90%以上では顕著である。また、粒径が増大するときと減少するときで対応する湿度が異なる(ヒステリシスがある)など、複雑である。

我々の研究室では、実際のサンプリングに基づいて化学組成を分析し、その分析結果(乾燥重量)に基づいてエアロゾルの構成成分比を求め、さらにその結果からサンプル時の湿度によって実際のエアロゾルの状況を計算して光学的性質を求める手法を独自に開発し、導出に利用した。

また、アジアの衛星データと比較するために、アジア地域でライダーを研究しているグループの協力を得てエアロゾルをサンプリングし、イオンクロマト

グラフィックと熱分析法によって化学組成を分析して、エアロゾルの光学的特性を導出した。これらの結果は、衛星データの大気補正におけるエアロゾルからの散乱強度計算の基礎データとして、また、ライダーから消散係数の空間分布の定量的な導出に最も重要なパラメータを与える。本報告書は我々の研究室でのエアロゾルの光学的性質導出のアルゴリズムの開発や観測結果について、現時点までの研究成果をまとめたものである。

本報告書は、矢吹正教(自然科学研究科修士2年)を中心に、上園哲司(平成10年修士修了)、武田明知(修士課程1年)が担当した。また、エアロゾルの分析に関しては太田幸雄教授(北大工学系大学院)の御協力が多大であったこと、分析に関しては内藤季和氏(千葉県環境研)の全面的な御協力を得ていること、分析資料の採取に関しては、邱金桓教授(中国科学院大気物理研究所)、S.-C. Yoon教授(韓国 Seoul 大学)、A. Y. S. Cheng 助教授(香港城市大学)、J. T. Villarin 博士(マニラ観測所)、Det 助教授(タイ Naresuan 大学)の協力を得ていること、研究費として科研費重点衛星観測大気班(代表:中島映至教授)、その他 GAME 関係の予算の援助を受けたことを記し、感謝いたします。

2000年1月

千葉大学環境リモートセンシング研究センター
センサ/大気放射研究部門
センサ研究分野

竹内延夫

久世宏明

目次

1	大気エアロゾルの概要	1
1.1	概要	2
1.2	放射収支に与える大気エアロゾルの影響	4
1.3	東アジアにおけるエアロゾルモニタリング	6
	[参考文献]	7
2	大気エアロゾルと測定方法	9
2.1	大気エアロゾル	10
2.2	ローボリューム・エア・サンプラーを用いた大気エアロゾルの測定	12
2.2.1	ローボリューム・エア・サンプラー	12
2.2.2	フィルター材質	14
2.2.3	水溶性イオン	16
2.2.3.1	フィルターの前処理	16
2.2.3.2	イオンクロマトグラフィ	16
2.2.4	炭素成分	17
2.2.4.1	フィルターの取り扱い	17
2.2.4.2	熱分離法	18
2.2.4.3	C・H・N・コーダー	19
	[参考文献]	20
3	大気エアロゾルの特性	23
3.1	はじめに	24
3.2	大気エアロゾルの光学特性	24
3.2.1	Mie 散乱理論	24
3.2.2	Kerker の混合核理論	29
3.2.3	エアロゾル散乱のシミュレーション	30
3.3	水溶性粒子の湿度特性	37
	[参考文献]	40
4	化学組成による大気エアロゾル光学特性の導出	41
4.1	はじめに	42
4.2	理論	42

4.3	2峰性対数正規分布の粒径分布パラメータの決定	46
4.4	結果	50
4.4.1	千葉における光学特性の推移	50
4.4.2	アジアにおける光学特性	58
4.4.2.1	アジアライダーネットワークにおける同時観測	58
4.4.2.2	1997年インドネシア山火事と、その他のアジア地域での観測	61
4.5	大気補正への応用	63
	[参考文献]	68

1 大気エアロゾルの概要

1.1 概要

本報告書では、エアロゾルの光学的性質を化学組成から導出する手法と、それを用いたアジアの都市における観測例について述べる。

「ライダー」に関する報告書 [大気データ取得用 4 波長ライダー]、ならびに「衛星データの大气補正」に関する報告書 [衛星データにおける大气補正と大气観測] で明らかにしたように、ライダー観測データから浮遊粒子状物質の消散係数の空間分布を求めたり、衛星データから大気中のエアロゾル粒子の濃度(コラム濃度)を正確に求めるには、エアロゾルの光学的パラメータを正確に知ることが必要である。しかし、エアロゾルは水蒸気とともに時々刻々また空間的にも変化するので、モデルを単純に当てはめることは難しい。そこで、実際のエアロゾルの光学的性質を測定し、そのデータの集積に基いて、それぞれの状況に応じたモデルを構築することが望ましいが、エアロゾルの光学的性質の測定自身が難しい課題である。

光学的性質には複素屈折率、散乱強度、位相関数、非対称性因子、単散乱アルビードなどがあるが、これらのうち、複素屈折率以外は、複素屈折率と物理的性質である粒径分布が分かれば、球形を仮定できる場合には、ミー散乱理論から求められる量である。ところが複素屈折率のうち虚数部分は吸収測定から直接測定可能であるが、実数部分は直接的な測定方法が存在しない。

そこで、

- 1) 太陽光等を光源として散乱角依存性を測定し、放射理論から求める手法と、
- 2) 化学成分を測定し、別に測定した粒径分布と併せて、ミー理論から計算する、手法がある。

1)では、測定対象そのもの(コラム量)を短時間で測定可能であるという利点があるが、複素屈折率は仮定する必要がある、また、成分が分からないので、発生源の推定などには不向きである。それに対して、2)は、(バルーンなどに測定器を乗せない限り)測定対象場所で通常の方法でエアロゾルをサンプリングし、それに基づいて光学的パラメータを計算から出す方法であるが、これには一点(通常、地表面)での観測であること、サンプリングに時間がかかるなどの問題点が存在する。

本報告書では 2)の化学分析に基く手法について述べる。エアロゾルの光学的性質を調べるには、以上述べたように化学成分の測定が必要となるが、化学組成を求めることによって、発生源や成長の過程の情報を得られること、大気汚染と関連して光学的測定値から重量濃度に換算することが可能となることなどの利点がある。一方、このデータの適用にあたっては、エアロゾルは境界層内の濃度で支配されること、境界層内の成分はほぼ一様で地表面の組成とほぼ等しいことを仮定しているが、正確な組成や濃度を知るためには上層でのサンプリングが必要となる。以下、本節ではエアロゾルの光学的性質の解釈に関する事項に関して、これまでの歴史的経緯を概説する。

エアロゾルは一般に 10^{-3} から $100\mu\text{m}$ までの範囲の浮遊粒子を指すが、その性質が明らかとなってきたのはごく最近である。18 世紀では目視で大気のエアロゾルを観測していた(Christ, 1783)が、Aitken(1888)は 19 世紀の後半に、現在 Aitken 粒子と呼んでいる小粒子の観測機械を製作した。1908 年には Mie が Mie 理論(1908)を発表した。帯電した粒子だけは別の分野として発展してきた [Nolan, et al., 1950]。雲粒子の中心核となる CCN(cloud condensation nuclei)も独立した分野として扱われることが多い [Twomey, 1959]。最近まで生物起源のエアロゾル(花粉や孢子など)は別分野と考えることが多かった [Orsini, 1986]。さて Yunge(1950)は、 $0.01\sim 10\text{mm}$ の粒子に対して、現在 Yunge の法則といわれている粒径分布の指数法則を提案した(1952)。また、これらは混合核という概念が提案されていたにもかかわらず、異なった種類のエアロゾルの分布を別々に考えるという習慣があった。Yunge は粒径分布が連続的に変化するというを示したが、同時に場所的に海洋(maritime)、陸域(continental)、背景(background)型に分類し、また、粒子半径の大きさによって、Aitken($0.001\sim 0.1\mu\text{m}$)、大粒子($0.1\sim 1\mu\text{m}$)、巨大粒子($> 1\mu\text{m}$)に分類した(Yunge, 1963)。一方、Whitby(1973)は生成様式から核生成(nucleation)モード(半径 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$)、蓄積(accumulation)モード($0.001\sim 0.1\mu\text{m}$)、粗粒子(coarse particle)モード($> 1\mu\text{m}$)に分けた。さらに nucleation mode の粒子は GPC(gas-to-particle conversion)によって作られ、accumulation mode はその凝結(coagulation)と不均一凝集(inhomogeneous condensation)によって作られ、coarse particle は力学的過程によって生成される、とした。しかし、今日では、エアロゾルの粒径分布は 3 つの対数正規分布の和で記述されることが多いと考えられており、この考えのもとでは Whitby の概念は成立しない [Jaenicke, 1993]。本報告書でも我々は対数正規分布の和とする記述に従う。

エアロゾルの光学的性質については、それぞれ固有のエアロゾルは固有の粒径分布と複素屈折率を持つものとして、次の 6 種類に分類する：

1. 土壌成分
2. 海塩粒子
3. 硫酸アンモニウム
4. 硝酸アンモニウム
5. 有機性炭素
6. 元素状炭素

以下ではこれらの様子を詳しく説明している。

1.2 放射収支に与える大気エアロゾルの影響

地球上に降り注ぐ太陽放射エネルギーは、単位面積、単位時間あたり平均して $1.38 \times 10^3 \text{ Wm}^{-2}$ である（地球上端で太陽からの放射線に直角な方向から受け取るエネルギー）。この値を、太陽定数 (Solar Constant) という。しかし、このエネルギーが直接地表に届くわけではない。なぜなら地球には大気があり、大気中の雲や空気分子、そしてエアロゾルにより散乱・反射・吸収されるためである。また地表に届いた太陽放射は、地表を暖め、地球自身からの赤外放射を起こす。この赤外放射を射出することにより冷却され、その結果、地球上では一定の温度が保たれる。もし、地球上に大気が全くないと仮定した場合、平均地表面温度は -18°C になる。しかし、実際の平均地表面は約 15°C であり、この 33°C もの差を生み出しているのが地球大気なのである [太田幸夫, 1991]。

地球に入射した太陽エネルギー（短波）を 100 とすると、そのうち 30 が雲、大気、地表面に反射されて宇宙空間に戻り、20 が大気、雲に吸収される [Eagleman, 1980]。大気中で吸収する物質のうち、二酸化炭素、フロンガス、オゾンなどの温室効果ガスによる地球温暖化が近年危惧されてきたが、大気中に浮遊する微粒子、つまり大気エアロゾルの増加が、地球規模での気候変動に大きく寄与していることも最近の研究で明らかになってきた [Charlson, et al., 1991; Charlock, et al., 1993]。

Fig. 1.1 に都市域における大気エアロゾルの粒径分布 [Whitby, 1980] を、Fig. 1.2 に太陽放射エネルギーの波長に対する分布 [日本写真測量学会, 1986] を示す。大気エアロゾルは個数分布で約 $0.01 \mu\text{m}$ にモードの中心があるが、これを表面積の分布で表した場合、直径約 $0.1 \mu\text{m}$ で最大を取る。一方、太陽の放射エネルギーは、約 $0.5 \mu\text{m}$ を中心とした可視域で最大となり、ここでは他の波長帯で見られるような気体の大きな吸収もオゾンを除いてほとんどない。つまり、太陽放射を考える場合、可視域における散乱・吸収が大気の放射収支に大きな影響を及ぼすことが分かる。エアロゾルの散乱過程が、3 章で説明する Mie 散乱理論に従うのであれば、消散・散乱・吸収係数はこれら各断面積に比例し、また可視域の波長帯では、波長とほぼ同程度の粒径が散乱特性に最も寄与することが分かっている。つまり、太陽放射の最も強い波長帯と、エアロゾル表面積分布が最大となる粒径が近いことから、大気エアロゾルは大気の光学特性、つまりは放射収支に非常に大きな影響を与えることが予想できる。

大気エアロゾルは、主に放射強制を通じ、地球を冷却する物質として働く。人為起源の硫酸塩粒子による放射強制力は、 -0.3 Wm^{-2} [Kiehl, et al., 1991] から、 -0.9 Wm^{-2} [Taylor, et al., 1994] 程度であると言われている。しかしながら、石油燃焼や焼畑等のバイオマスバーニングによる吸収の大きい元素状炭素の増加により、グローバルな放射強制力の正確な見積もりは大変困難なものとなっている。また、ガスに比べてエアロゾルは、反応による生成や沈着による除去効果が

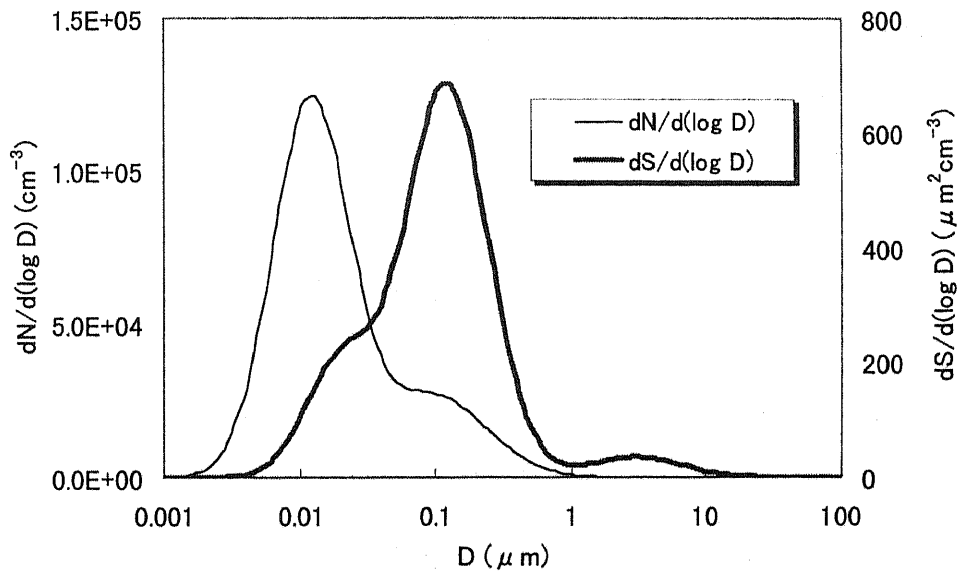


Fig. 1.1 Size distribution of atmospheric aerosols in the urban area. Thin line shows the size distribution in the particle number, and thick line indicates the size distribution in the particle surface area.

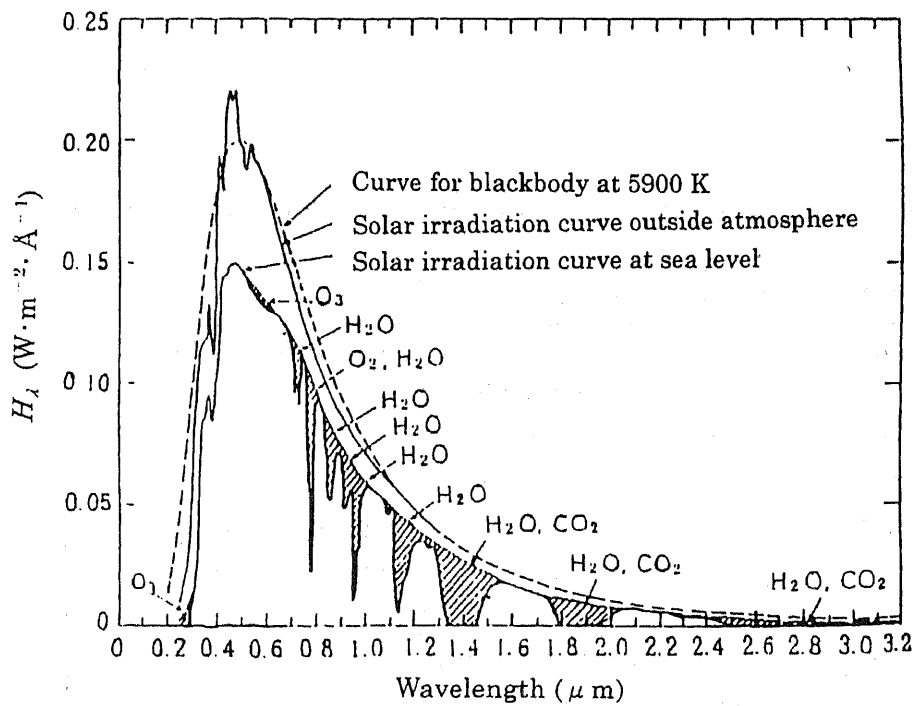


Fig. 1.2 Distribution of the solar radiation.

大きいため地域特性が強く、いくつかのモデルで代用するのは不可能に近い。

本報告書では、千葉およびアジアの諸都市での大気エアロゾル光学特性を、その化学組成比から求めた。

1.3 東アジアにおけるエアロゾルモニタリング

インド・パキスタンから東側の東アジアは、面積的には全世界の15.3%であるが、人口は全世界の53%を占める。とくに最近、工業化に伴い、アジアから発生する浮遊粉塵の量は、2000年頃には北半球の自然発生源からの発生量を超し、2020年にはその2倍に達することが予想されている [Huebert, 1998]。また、春季には、中国大陸のタクラマカン砂漠やゴビ砂漠からの砂漠砂塵の舞い上がりである黄砂が発生し、太平洋を横断してアメリカ大陸にまで影響を及ぼす。以上のような背景から、アジアにおける大気エアロゾルのモニタリングは、グローバルな見地からみても非常に重要度が高い。21世紀初頭に国際共同観測 ACE (Aerosol Characteristic Experiment) - Asia が予定されており、その関心の高さが伺える。

ライダーのアジア観測グループとして、現在、アジアライダーネットワークがあり、ライダーの観測とともにエアロゾルのサンプリングも同時に行われている。Fig. 1.3、Table 1.1 にアジアライダーネットワークの所在地とメンバーを示す。本研究室は、ネットワークの中心としてサンプリングの分析・解析を行い、各地のエアロゾル光学パラメータの導出を行っている。

Table 1.1 Members of the Lidar Observation Network in Asia.

Site	Country	Lidar Specification
Chiba	Japan	4- λ lidar (1064,756,532,355nm)
		PAL (532nm)
Tsukuba	Japan	MPL (523nm)
Beijing	China	Single Wavelength (532nm)
Hefei	China	Single Wavelength (532nm)
Hong Kong	China	Single Wavelength (532nm)
Seoul	Korea	MPL (523nm)
Manila	Philippine	2- λ lidar (1064, 532nm)
Si -Samrong	Thailand	MPL (523nm)

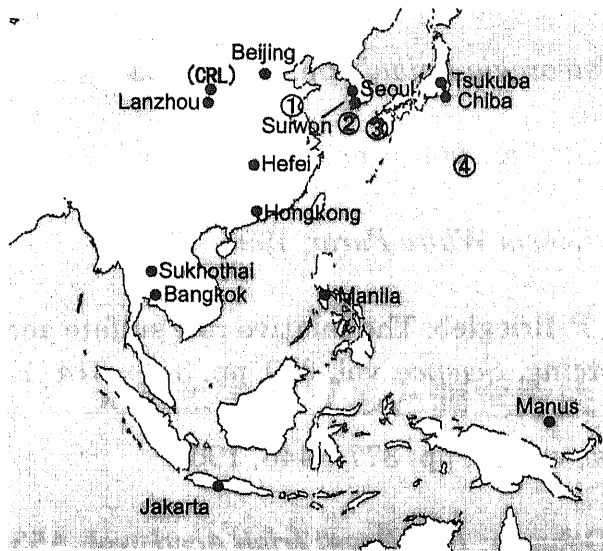


Fig. 1.3 Sites of the Lidar Observation Network in Asia

[参考文献]

Aitken, J.: *Nature*, vol. 37, pp. 428-430, 1888.

Christ, J. E.: Von der ausserordentlichen Witterung in Jahrs 1783, in Ansehung des anhaltenden heftigen Hoehenrauchs, Hermannische Buchhandlung, Frankfurt and Leipzig, 1783.

Charlock, T. P., K. Kondratyev, and M. Prokofyev: Review of recent research on the climate effect of aerosols, *Aerosol Effects on Climate*, Univ. of Ariz. Press, pp. 233-274, 1993.

Charlson, R. J., J. Langner, H. Rodhe, C. B. Leovy, and S. G. Warren: Perturbation of the Northern Hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols, *Tellus*, vol. 43, no. AB, pp. 152-163, 1991.

Eagleman, J. R.: *Meteorology: The atmospheric in action*, Van Nostrand Reinhold Co., 1980.

Jaenicke, R: Tropospheric aerosols, pp. 1-31, in *Aerosol-Cloud-Climate interactions*, ed., P. V. Hobbs, Academic Press., 1993.

Junge, E.: *Ann. Meteorologie Beiheft*, pp. 1-55, 1952.

Junge, E.: *J. Rech. Atmos.*, vol. 1, pp. 185-188, 1963.

Huebert, B. J.: *ACE-Asia White Paper*, 1998.

Kiehl, J. T., and B. P. Briegleb: The relative role sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing, *Science*, vol. 260, pp. 311–314, 1993.

Mie, G.: *Ann. Phys.*, vol. 25, pp. 377–445, 1908.

Nolan, P. J., D. J. Doherty: *Pro. Royal Irish Acad.*, vol. A53, pp. 163–179, 1950.

Orsini, C. Q.: *Atmos. Environ.*, vol. 20, pp. 2,259–2,269, 1986.

Twomey, S.: *Geof. Pura. Appl.*, vol. 43, pp. 227-242, 1959.

Taylor, K. E., and J. E. Penner: Climate system response to aerosols and greenhouse gases: A model study, *Nature*, vol. 369, pp. 734–737, 1994.

Whitby, K. T., and G. M. Sverdrup: *The character and origins of smog aerosols*, p.47, John Wiley, 1980.

Whitby, K.T.: in *VIII International Conf. on Nucleation Leningrad*, 1973

太田幸雄: 大気エアロゾルの増加に伴う気候の変化, *エアロゾル研究*, vol. 6, no. 2, pp. 98–105, 1991.

日本写真測量学会: *熱赤外線リモートセンシングの技術と実際*, 鹿島出版会, 1986.

2 大気エアロゾルと測定方法

2.1 大気エアロゾル

空気中に浮遊している粒子状物質には、工場・事業所の煙突や自動車の排気管からの排煙、飛散した粉塵、光化学反応により生成した粒子、海域からの海塩粒子、火山の噴煙、黄砂、そして水または氷粒子からなる雲等、数多くの種類がある。これらの浮遊状態にある粒子の粒径は、 10^{-3} ~ $100\mu\text{m}$ 程度とされており、この範囲内にある浮遊粒子をエアロゾルと定義している。エアロゾルの粒径とその特性には密接な関係があり、気象や放射収支、大気の物理特性（光学特性）等に影響を与える重要な要因となっている。

Fig. 2.1 に大気エアロゾル粒径と挙動の関係を示す [Whitby, 1978]。粒径分布は、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子 (Fine Particle) とそれ以上の粗大粒子 (Coarse Particle) の2つに大きく分けられる。また、微小粒子は粒径 $0.1\mu\text{m}$ を境にしてエイトケン (Aitken) 粒子と蓄積 (Accumulation) 粒子に分けられる。エイトケン粒子は、石油系燃料の燃焼や二次生成による粒子が多く、凝集によりこれらの粒子は蓄積粒子へ成長する。微小粒子は人為起源による粒子が多く、炭素成分が卓越する傾向が見られる [秋山薫, *et al.*, 1990]。一方、粗大粒子は自然起源と見られるアルミニウム等を含む粒子が、多く含まれる [吉岡秀俊, *et al.*, 1990]。以下に主な起源粒子を示す。

[自然発生起源粒子]

土壌粒子 — 粒径は $10\mu\text{m}$ 以下であり、海塩粒子とともに粗大粒子の大半を占める。土や砂の巻き上げにより発生し、黄砂のような地球規模で拡散するグローバル土壌、地域内土壌、道路粉塵に分けられる。主成分は Al、Si、Ca。

海塩粒子 — 水溶性粒子。海水の気泡が海水・大気圏界面で破裂する時、界面海水が粒子となり飛散する。粗大粒子に多い。主成分は Na、Cl。

[人為発生起源粒子]

自動車 — 自動車の排気ガスによる影響は、ガソリン車とディーゼル車に分けられる。ともに微小粒子が多く、ガソリン車の主成分は Br、ディーゼル車の主成分は元素状炭素 (EC) である。

石油燃焼 — 発電に用いられている重油の燃焼により発生し、粒径は $10\mu\text{m}$ 以下である。主成分は V、Ni。

廃棄物焼却 — 地方自治体の清掃工場などから発生し、主成分は K、Pb、Zn である。また、野焼き等の植物の燃焼により、K が大量に発生する。

[2次粒子]

硫酸塩 — ディーゼル機関等による化石燃料により発生した SO_2 が、光化学反応や酸化を経て生成する。水溶性であり乾燥時には微小粒子に多い。主な硫酸塩は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 H_2SO_4 。

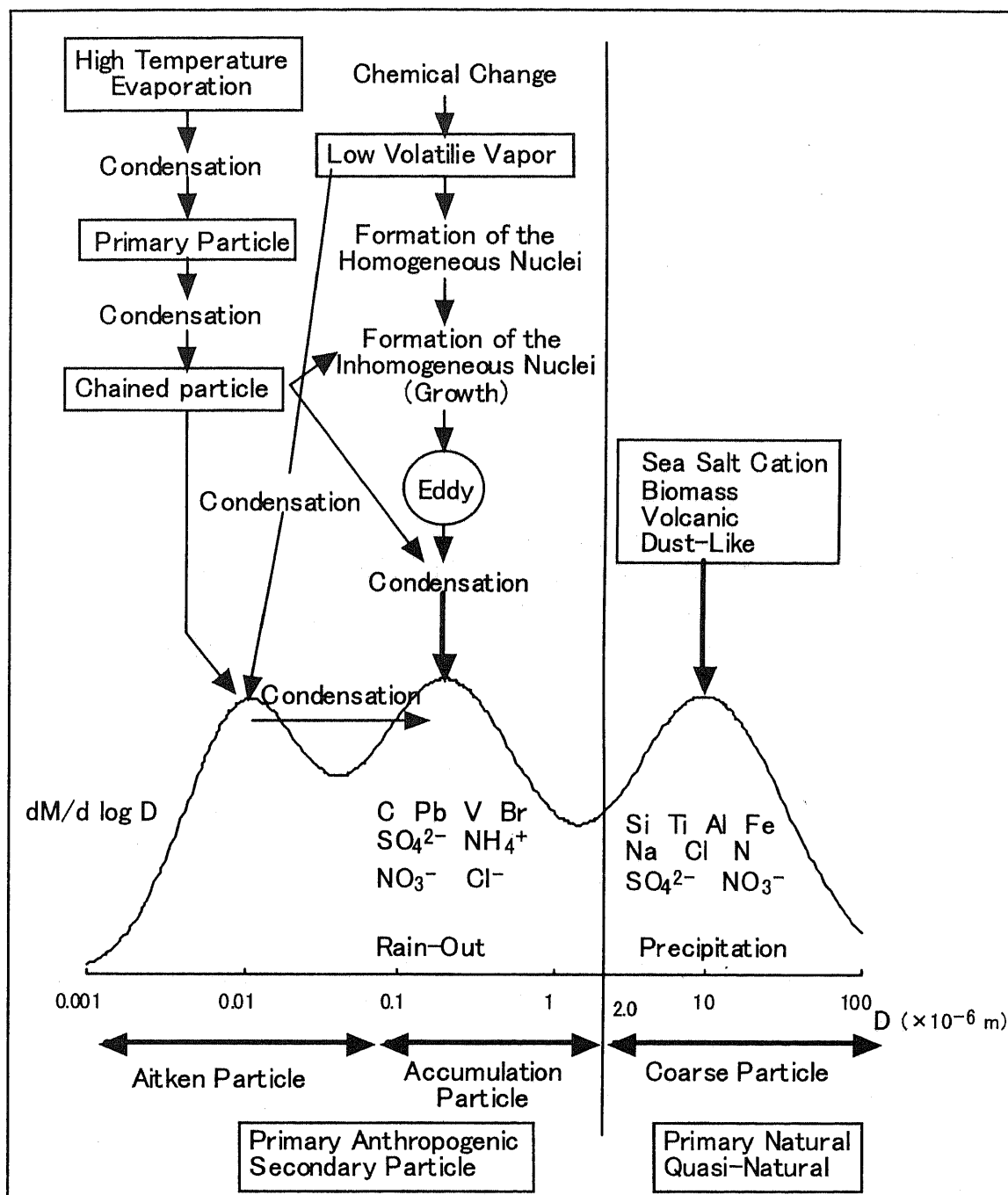


Fig. 2.1 Schematic diagram of the atmospheric aerosol's behavior

硝酸塩 — NO、 NO_2 として排出されたガスが、OH 基との反応、および光化学反応により硝酸塩となる。水溶性であり乾燥時には微小粒子に多いが、NaCl などの反応する物質により粗大粒子にも存在する。主な硝酸

塩は、 NH_4NO_3 、 NaNO_3 。

このように様々な特性をもつエアロゾルのモニタリング方法は、多種存在するが、主なものを以下に挙げる。

まず、大気エアロゾルの粒径分布測定には光散乱式パーティクルカウンターがよく使われる。これは、エアロゾルに光を照射し、その散乱光強度から粒径を測定するものである。この測定には、エアロゾル粒子が球形であることを仮定する必要がある。また、ローボリューム・エア・サンプラーやハイボリューム・エア・サンプラーを用いて、エアロゾルを直接補集する方法がある。この測定では、粒径毎にエアロゾルをサンプリングすることができ、また使用すフィルターによっては各粒径毎の化学組成を測定することが可能となる。しかし、ローボリューム・エア・サンプラーは、空気吸引時間が数日から1週間ほどかかり、エアロゾルの時間変化を見るにはあまり適さない。一方、ハイボリューム・エア・サンプラーは、空気吸引時間が数時間から数日で済むが、分級の困難さや、フィルターが大きいことから来る保存管理の難しさ、コストの高さなどの問題点も多い。この他にも、大気エアロゾル消散係数の鉛直分布が測定できるライダーや [別冊「大気データ取得用 4 波長ライダー」、参照]、太陽光を利用して大気カラムの光学的厚さを測定するサンフォトメーター、位相関数の測定が可能なスカイラジオメーター等がある。ここで、サンフォトメーター、スカイラジオメーターなどの大気放射を利用した測定は、千葉大学環境リモートセンシング研究センターセンサ/大気放射研究部門大気放射研究分野（高村民雄）にて精力的になされている。

以下に本研究で用いている、ローボリューム・エア・サンプラーを用いた大気エアロゾル測定方法について説明する。

2.2 ローボリューム・エア・サンプラーを用いた大気エアロゾル測定

2.2.1 ローボリューム・エア・サンプラー（アンダーセン型）

ローボリューム・アンダーセン・エア・サンプラー（東京ダイレック：AN-200）は、Fig. 2.2 に示すように 8 段の耐食アルミニウム合金製の多孔ジェットノズルを備えたステージが積み重ねられた構造で、インパクター方式により、空気中のエアロゾルを区分された粒径ごとに補集することが出来る測定器である。各段の補集粒径は Fig. 2.2 にある通りで、各段のステージには 800、400、あるいは 216 個のジェットノズル（吹き出し口）が開いており、その下部のプレ

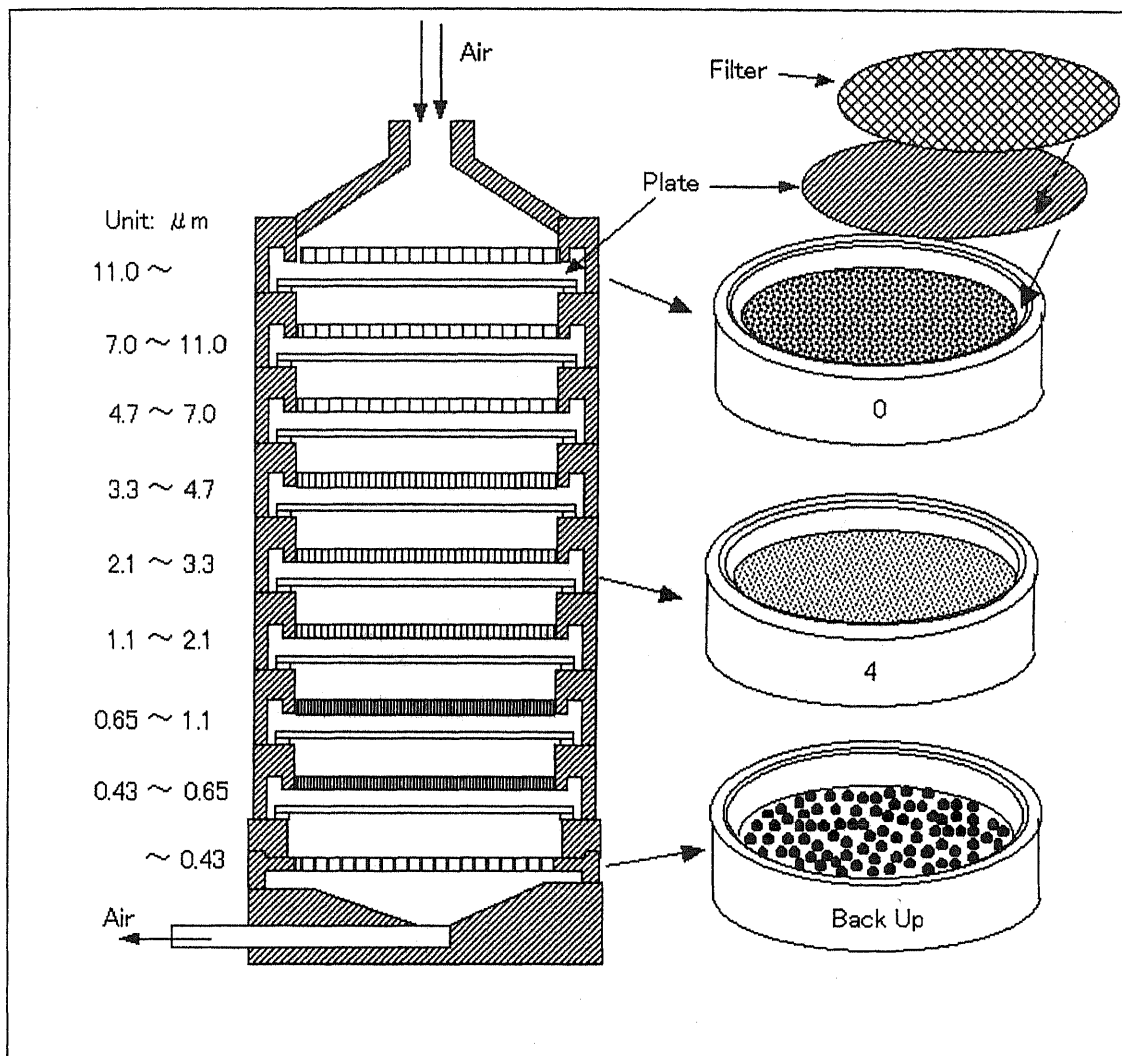


Fig. 2.2 Schematic diagram of Low-volume Andersen Air Sampler

ートに置かれたフィルター上にエアロゾルが補集される。上部試料空気取り入れ口から一定流量 (28.3 l/min) で試料空気を吸引すると、下段になるに従いジェットノズルの直径が小さくなるので、各ステージのジェット気流の流速は下段になるほど増大する。

インパクターにおける慣性パラメーターは、Ranz ・ Wong 等の研究により以下の式で表される。

$$\psi = \frac{C \rho V_c (dp)^2}{18 \mu D_c} \quad (2-1)$$

$$dp = \sqrt{\frac{18 \mu \rho}{C V_c \rho}} \quad (2-2)$$

$$dp_{50} = \sqrt{\frac{18 \mu \psi N \pi D_c^3 60}{4 C Q_p}} \quad (2-3)$$

ψ : 慣性パラメーター、 C : カニングスリップの補正係数、 dp : エアロゾル粒径、 dp_{50} : 50%分離される動力学粒径、 μ : 空気の粘性係数、 ρ : エアロゾル粒子密度、 V_c : ジェットノズルを通る流速、 D_c : ジェットノズルの直径、 Q : 試料空気の吸引流量、 N : ジェットノズル数

また、流量の較正曲線を Fig. 2.3 に示す。

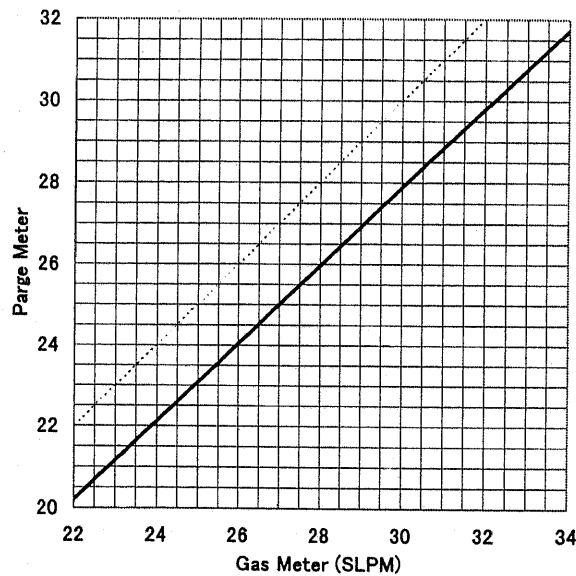


Fig. 2.3 Calibration curve of the mass flow

本研究において、ローボリューム・エア・サンプラーは、粒径を求めるときのみ 8 段 (9 分級) での観測を行い、定常的なエアロゾル組成の測定では、Fig. 2.1 にあるように $2 \mu\text{m}$ 付近でエアロゾル特性が変わることから、 $11.0 \mu\text{m}$ 以上、 $2.1 \sim 11.0 \mu\text{m}$ (Coarse Particle)、 $2.1 \mu\text{m}$ 以下 (Fine Particle) の 3 段分級を用いている。

2.2.2 フィルター材質

エアロゾル補集にあたり、フィルターの種類の選択は、分析精度に大きな影

響を及ぼす一因となるため、その選択には注意が必要となる。

補集用フィルターは、大別すると繊維状のものと多孔質状（メンブランタイプ）のものに大別され、一般に繊維状のフィルターは圧損・吸湿性は低いが金属の含有量が高く、メンブランフィルターは、逆に圧損・吸湿性が高く、金属の含有量が低いと言われている。Table 2.1 に各種フィルターの主な含有元素（ブランク値）を示す [大歳恒彦, *et al.*, 1990]。テフロン繊維フィルターは、微粒子がわずかに透過するという欠点があるが、吸湿、圧損が少ないことからSPM 総量の測定、イオンクロマトグラフィを用いた水溶性成分や、放射化分析を用いた金属成分の測定に広く使われる。一方、石英繊維フィルターは Al、Ca、Na などの金属製分のブランク値が高くなり、これらの成分の分析精度は低くなるが、大気エアロゾルの重要な成分である炭素を分析することができる。これらの理由から、本研究では、水溶性成分分析用にテフロン繊維フィルター（Advantec Toyo Co., Polyflon-PF080）、炭素成分分析用に石英繊維フィルター（Pallflex 2500QRA-UP）の2種類のフィルターを用いた。この測定では、サンプラーを2台並べ、同条件でそれぞれのフィルターに補集している。

Table 2.1 Elements included in various filters ($\mu\text{g} / (8 \times 10 \text{ inch filter})$)

Element	Filter			
	Quartz Fiber ^{a)}	Glass Fiber ^{b)}	Membran ^{c)}	Tefron fiber ^{d)} (Polyflon)
Ag	< 0.3	20	< 0.3	< 0.4
Al	5000	100000	200	40
Ba	< 10	200000	< 4	< 4
Ca	2000	800000	200	200
Cl	300	< 2000	100	300
Co	0.8	0.9	0.1	< 0.2
Cs	< 0.08	< 0.2	< 0.05	< 0.05
Cu	< 40	< 200	< 20	< 20
Fe	800	< 200	< 60	< 60
K	300	20000	< 100	< 100
Mn	20	30	0.5	< 0.7
Na	6000	200000	300	2000
Ni	10	< 10	< 2	< 2
Ti	100	< 200	< 40	< 40
V	1	< 2	< 0.3	< 0.3
Zn	< 5	100000	3	1

a) Pallflex Co., 2500QAST, b) Advantec Toyo Co., GB-100R, c) Advantec Toyo Co., A300A, d) Advantec Toyo Co., Polyflon-PF040

2.2.3 水溶性イオン

大気エアロゾル中の水溶性イオンの成分として、主に SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が分析されている。このような水溶性イオンの分析は、従来個々の成分に応じて、吸光光度法、原子吸光法 [環境庁大気保全局, 1987] 等で分析されてきたが、近年では、多成分が同時に分析できるイオンクロマトグラフ法 [村野健太郎, 坂本和彦, 1985] が主流になりつつある。以下のイオンクロマトグラフィについて説明する。

2.2.3.1 フィルターの前処理

水溶性イオンの成分分析においては、まず、補集したエアロゾルのフィルターからの抽出作業が必要であり、超音波抽出法、振盪抽出法、ソックスレイ抽出法などがある。ここでは、本研究で使用している超音波抽出法について説明する。

まず、補集フィルターを、扇形に4分の1だけ切り出し、それを5ミリほどの短冊状にカットする。これを、25mlの純水に浸し超音波抽出を30分間行う。ここで、テフロン繊維フィルターの場合、溶解しにくいため純水の他に1mlのエタノールを加えて抽出を行う必要がある。次に、ニュークリポアフィルターでろ過を行い、イオン抽出液を作成する。

2.2.3.2 イオンクロマトグラフィ

イオンクロマトグラフィの分析装置は、横河電気 IC-7000 およびダイオネクス DX-120 を使用している。Table 2.2 に、それぞれの分析条件例を示す。陰イオン (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^-) の分析では、溶離液として $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$ 溶液を用い、サブレッサーシステムによって Na^+ を除去し、目的イオンの導電率を測定する方法を用いる。また1価の陽イオン (NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+) は、溶離液として HCl または HNO_3 を用いて、サブレッサーシステムを使用する方法と使用しない方法がある。2価の陽イオン (Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) の分析では、溶離液としてエチレンジアミン/酒石酸を用いるノンプレッサー方式と、ヒスチジン/ HCl /ジアミノプロピオン酸溶液を用いるサブレッサー方式がある。

データの読み取りには、ピーク高さ法とピーク面積法があるが、ピーク面積法は高感度で低濃度まで測定出来るという利点があるため、オートサンプラーを用いて多試料分析する場合は後者を利用することが多い。また、分析が高感度であることから、試料容器からの Na^+ の溶出、試験室の汚染からくる NH_4^+ の混入がブランク値を高くする恐れがあるため、試料の保存には特に注意が必要になる。

Table 2.2 Conditions of the ion chromatography instruments

分析装置		横河電気 IC-7000	ダイオネクス DX-120
陰イオン SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ Cl ⁻	溶離液	4mM Na ₂ CO ₃ / 4mM NaHCO ₃ 2.0 ml/min	1.4mM Na ₂ CO ₃ / 0.7 mM NaHCO ₃ 1.5ml/min
	除去液	15mM H ₂ SO ₄ 2.0 ml/min	25mM H ₂ SO ₄ 3.0 ml/min
1 価陽イオン NH ₄ ⁺ Na ⁺ K ⁺	溶離液	5mM HNO ₃ 2.0 ml/min	10mM HCl 1.5ml/min
	除去液		70mM テトラメチルアンモニウム溶液 7.0ml/min
2 価陽イオン Ca ²⁺ Mg ²⁺	溶離液	2mM エチルジアミン / 4mM 酒石酸 2.0ml/min	24mM HCl / 4mM ヒスチジン / 4mM ジアミノプロピオン酸 1.5ml/min
	除去液		70mM テトラメチルアンモニウム溶液 7.0ml/min

2.2.4 炭素成分

大気中におけるエアロゾルの炭素成分は、無機炭素および有機炭素 (Organic Carbon) に分類できる。このうち無機炭素は、元素状炭素 (Elementary Carbon) と炭酸塩で構成されているが、炭酸塩は、石灰岩土質等の発生源近傍を除いて一般環境大気での存在は無視できる [Ohta, et al., 1984] ため、通常は、元素状炭素と有機炭素が分析される。元素状炭素・有機炭素の分析方法には、熱分離法 (Thermal 法) [Cadle, et al., 1983]、溶媒抽出法 [Gundel, et al., 1984]、酸分解法 [Kukreja, et al., 1976]、光学的方法 [Delumyew, et al., 1980] または、これらの方法の組み合わせによる手法が提案されているが、各分析法とも完全な分離定量法となっていない。これらの分析法のうち、国内のほとんどの機関で採用されている方法である熱分離法について説明する。

2.2.4.1 フィルターの取り扱い

炭素成分の補集用フィルターには、ガス状有機物の吸着はあるものの石英繊維フィルターが最適である。ガラス繊維フィルターでは、酸性ガスの吸着により重量濃度測定値に誤差が生じるのみならず、炭素成分分析においても石英繊維フィルターより誤差が大きい。また、ガラス繊維フィルターにおける炭素粒子の酸化速度は、石英繊維フィルターに比べて大きい [Lin, et al., 1988]。一方で、石英繊維フィルターは、炭素を 1cm² あたり最大 10μg 程度含有しているため、あらかじめ使用前に 600°C で加熱処理し、炭素成分を除去する必要がある。しかしながら、石英繊維フィルターは、有機物の吸着が著しいことから保存管理が難しい。

炭素成分分析装置は、非常に高感度であるため、分析試料が少量ですむ反面、フィルター上の炭素成分の均一性が問題となる。ハイボリュームエアサンプラーにおける測定では、炭素成分の場所による不均一さは、ほぼ無視できる。一方でローボリュームエアサンプラーによる補集では、試料フィルター中心部の分析値が外側よりも5~10%程度小さくなり、均一になっていない。そこで、試料を分析用にポンチで打ち抜く際、Fig. 2.4のように、中心部から外側へ打ち抜き、補集された試料を平均的に用いる必要がある。

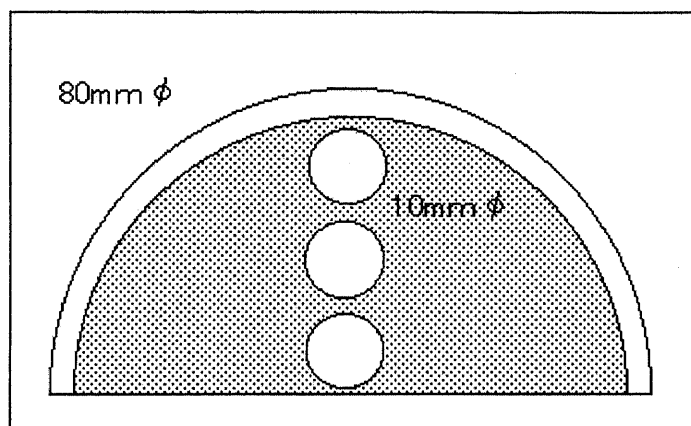


Fig. 2.4 Boring positions in a sampled filter

2.2.4.2 熱分離法

熱分離法は、炭素成分の熱特性（熱に対する安定度）の相違を利用して元素状炭素と有機炭素を分離定量する手法であり、最適な分離温度の設定によって分析精度が左右される。不活性ガスおよび活性ガス雰囲気における大気エアロゾルの元素状炭素・有機炭素の分離温度の検討は、多くの研究者によって行われている [Ohta, et al., 1984; Cadle, et al., 1983]。各種粒子の炭素成分サーモグラムや、加熱温度と炭素検出量との関係は様々なパターンを示しており、熱特性によってすべての粒子中の元素状炭素と有機炭素を完全分離することは不可能であり、粒子の種類によって分離温度が異なる。とりわけ、有機炭素含有率が高い粒子、道路粉塵および土壌系粒子等について分離温度を正確に決定することは難しい [新井久雄, 1985]。

不活性ガス雰囲気下では、加熱温度が低い場合には有機炭素の残留、加熱温度が高い場合には炭化という現象が起こり、いずれの場合においても、元素状炭素を過大評価していることに留意する必要がある。大気エアロゾルおよび各種発生源粒子における加熱温度と炭素検出との関係を Fig. 2.5 に示す [新井久雄, 1985]。Fig. 2.5 から、600~800°Cの温度の範囲内で炭素検出量が一定に達する傾向がある。600°C以下で明らかに有機炭素の残留が認められ、800°C以上では発生源粒子の種類によって有機物の炭化が顕著に起こり、炭素量検出が減

少すること確認されている。また、900°C付近では、元素状炭素の燃焼が起こることが確認されている。これらのことから、不活性ガス雰囲気下での分離温度は、600~800°Cに設定することが妥当であると考えられる。

我々が用いている分離条件を以下に示す。

有機炭素 — 不活性ガス (He) 雰囲気下で、あらかじめ 600°Cに保持してある炉に入れ、約 5~10 分間燃焼させるとする。

元素状炭素 (総炭素) — 活性ガス (He - O₂) 雰囲気下で、あらかじめ 900°C以上に保持してある炉に入れ、約 5~10 分間燃焼させる。

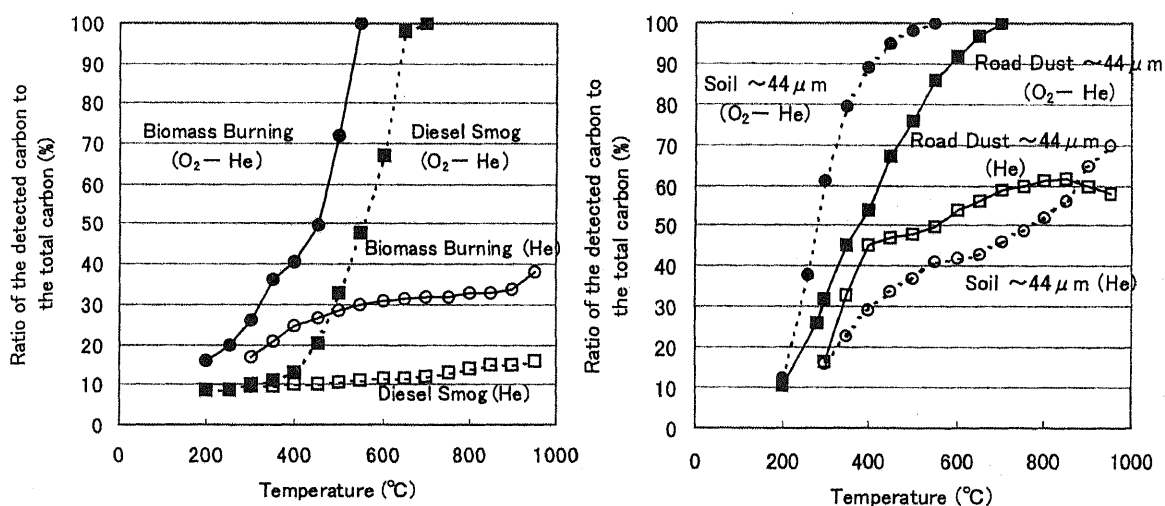


Fig. 2.4 Thermal properties of various source aerosols

2.2.4.3 C・H・N・コーダー

C・H・N・コーダー (柳本製作所: MT-3) は、試料を燃焼し燃焼ガスの組成から、試料中の H・C・N の元素量を測定する装置である。Fig. 2.5 に装置の概略図を示す。装置は、試料の燃焼部、燃焼ガスの採取用定量ポンプ機構、および採取ガス中の H₂O、CO₂、N₂ 濃度を測定するための検出部からなっている。図 1 において He キャリアーは電磁弁 11 を経て燃焼管に供給され、常に 180~200ml/min で燃焼管に流す。電磁弁 14・15 を開き、13・16 を閉じてポンプのピストンを右側へ引き出すと、燃焼管に供給されている He の一部は 30ml/min で燃焼管尾の方へ吸引される。この時、白金ボートに 2~2.5mg のせた試料を試料分解炉の中へいれると、試料は高温で分解され、さらに酸化銅と接触して完全酸化される。また、試料より発生する H₂O、CO₂、N₂ 以外の物質は、酸化炉・還元炉で完全に除去される。

混合 (MIX) が終了すると電磁弁 16 が開いて 15 が閉じ、一定速度で 27 に送られる。押し出されたポンプ内ガスは、直列につながる 3 列の差動熱伝導度

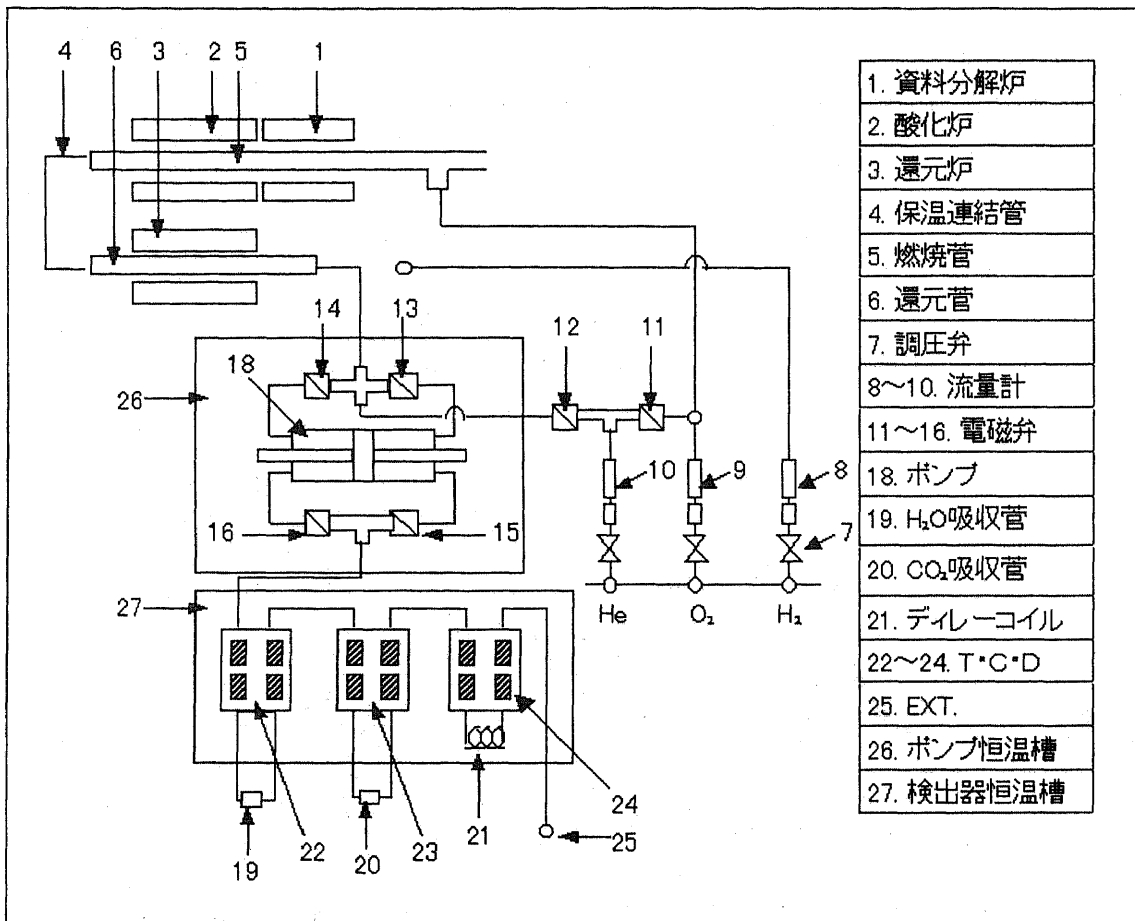


Fig. 2.5 Schematic diagram of C·H·N·Coder

計に導かれ、それぞれの対は H₂O 吸収管、CO₂ 吸収管およびデイレーコイルで連結されている。ポンプ内ガスは、H₂O、CO₂、N₂、He の4種の気体から構成されており、まず 19 で H₂O が、20 で CO₂ が吸収され、その濃度に比例した信号を得ることができる。デイレーコイル (21) はポンプと等容積の He ガスで充満しているのので、同様に N₂ 濃度に比例した信号を得られる。

[参考文献]

Cadle, S. H., P. J. Groblicki, and P. A. Mulawa: Problems in the sampling and analysis of carbon particulate, *Atmos., Environ.*, vol. 17, pp. 593-600, 1983.

Delumyea, R. G., L. C. Chu, and E. S. Macias: Determination of elemental carbon component of soot in ambient aerosol samples, *Atmos. Environ.*, vol.

14, pp. 647–652, 1980.

Gundel, L. A., and T. Novakov: Characterization of particles from several source and three urban area by solvent extraction, *Atmos. Environ.*, vol. 18, pp. 273–276, 1984.

Kukreja, V. P., and J. L. Bove: Determination of free carbon collected on high-volume glass fiber filter, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 187–189, 1976.

Lin, C., S. K., and Friedlander: A note on the use of glass fiber filters in the thermal analysis of carbon containing aerosols, *Atmos. Environ.*, vol. 22, pp. 605–607, 1988.

Ohta, S., and T. Okada: Measurements of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas, *Atmos. Environ.*, vol. 18, pp. 2,439–2,455, 1984.

Whitby, K.T.: The physical characteristic of sulfur aerosol, *Atmos. Environ.*, vol. 12, pp. 135–159, 1978.

秋山薫, 吉岡秀俊, et al.: 東京都内における浮遊粒子状物質中の炭素成分の粒径分布, *東京都環境科学研究所年報 1990*, pp. 63–66, 1990.

新井久雄: サーマル法による粉塵中のエレメンタルカーボンの測定, *横浜市公害研究報*, vol. 10, pp. 5–13, 1985.

大歳恒彦, 関根嘉香, 橋本芳一: 大気エアロゾルモニタリングへのテフロン繊維製フィルターへの応用, *大気汚染学会誌*, vol. 25, no. 4, pp. 280–285, 1990.

村野健太郎, 坂本和彦: 公害と対策, vol. 21, no. 2, pp. 195–202, 1985.

環境庁大気保全局: *大気汚染物質測定法指針*, 1987.

吉岡秀俊, 芳住邦雄, et al.: 東京都における粒子状物質中の Al, Mn, V, Na および Cl の粒径分布, *東京都環境科学研究所年報 1990*, pp. 59–62, 1990.

3 大気エアロゾルの特性

3.1 はじめに

太陽光が地球大気を通過する際、空気分子と大気エアロゾルの 2 つの散乱を受ける。太陽放射エネルギーは波長 $0.5 \mu\text{m}$ にピークをもつので、粒径が光の波長よりも十分小さな空気分子については、Rayleigh 散乱の理論を適用することができる。Rayleigh 散乱は、前方散乱される割合と後方散乱される割合が等しく、その強度は波長の 4 乗に逆比例する。空が青や赤に見えるのは、この空気分子の散乱に起因している。一方、大気エアロゾルは、 $10^{-3} \sim 100 \mu\text{m}$ と広範囲の粒径を取り、太陽光の波長と同程度かそれ以上の粒径が大部分を占めるため Rayleigh 散乱理論を用いることはできない。そこで大気エアロゾルについては、球形を仮定した任意の大きさの粒子による電磁波の散乱理論、Mie 散乱理論を使用する。Mie 散乱は、光の波長が同じ場合、散乱される粒子の粒径が大きいほど前方散乱が卓越し、粒子が持つ複素屈折率により大きくその散乱吸収過程が変化するという特徴がある。

また、大気に浮遊するエアロゾルは、周りの環境に左右されやすい。とくに水溶性粒子は、湿度によりその性質が劇的に変化する。例えば、塩化ナトリウム粒子では、乾燥状態に比べて相対湿度 90% での粒径の大きさは約 2.5 倍も大きくなる。粒径とともに複素屈折率も変化するため、散乱特性に与える影響は非常に大きなものとなる。

この章では、Mie 散乱理論と、Kerker の 2 重混合核（ある粒子の周りを別の特性をもった物質が覆っている粒子）理論、および湿度による粒子特性変化を取り扱った Tang の理論について説明する。

3.2 大気エアロゾルの光学特性 —理論—

3.2.1 Mie 散乱理論

20 世紀初頭、G. Mie は均一媒質内に存在し、任意の直径をもち、任意材質の均一な球による平面単色波の回折を、Maxwell の電磁波方程式を用いて取り扱い、厳密解を得た [van de Hulst, 1981; Bohren, 1983]。Mie 散乱理論は、Fig. 3.1 にあるように、粒子に入射した電磁波により誘導される双極子放射の理論である。以下に、Mie の理論式の概要を示す。

まず、 k を電磁波の波数、 m を散乱体球の複素屈折率として Helmholtz の式より、

$$\Delta\psi + k^2 m^2 \psi = 0 \quad (3-1)$$

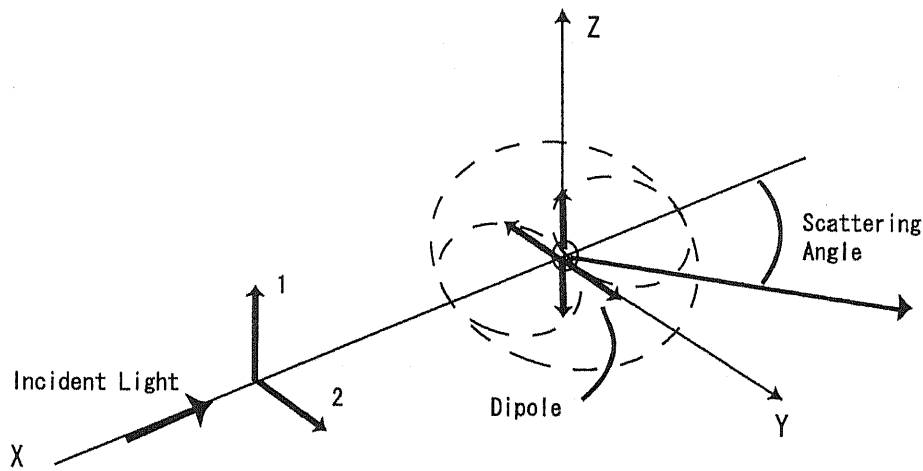


Fig. 3.1 Dipole radiation in the light scattering

Maxwell の方程式より、

$$\text{rot}H = ikm^2E \quad (3-2)$$

$$\text{rot}E = -ikH$$

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad m^2 = \varepsilon - \frac{4\pi i\sigma}{\omega}$$

ε は誘電率、 σ は電気伝導率。これより、TM 波の $E^{(m)}$ と $H^{(m)}$ の全要素は、

$$\begin{aligned} E_r^{(m)} &= 0 & H_r^{(m)} &= \frac{\partial^2(rv)}{\partial r^2} + m^2 k^2 rv \\ E_\theta^{(m)} &= \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial(rv)}{\partial\varphi} & H_\theta^{(m)} &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2(rv)}{\partial r \partial\theta} \\ E_\phi^{(m)} &= -\frac{1}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial\theta} & H_\phi^{(m)} &= \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial^2(rv)}{\partial r \partial\varphi} \end{aligned} \quad (3-3)$$

同様に、TE 波の $E^{(e)}$ と $H^{(e)}$ の全要素は、

$$\begin{aligned} E_r^{(m)} &= \frac{\partial^2(ru)}{\partial r^2} + m^2 k^2 ru & H_r^{(m)} &= 0 \\ E_\theta^{(m)} &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2(ru)}{\partial r \partial\theta} & H_\theta^{(m)} &= -\frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial(ru)}{\partial\varphi} \\ E_\phi^{(m)} &= \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial^2(ru)}{\partial r \partial\varphi} & H_\phi^{(m)} &= \frac{1}{r} \frac{\partial(ru)}{\partial\theta} \end{aligned} \quad (3-4)$$

と書くことができ、 v と u をデバイ・ポテンシャルという。デバイ・ポテンシャルがヘルムホルツ方程式を満たすことから、動径部分と角度部分に分けて微分方程式を解くと、動径部分は球ベッセル関数 $j_n(kr)$ 、 $y_n(kr)$ の線形結合とし

て、また角度部分については球面調和関数 $Y_n^m(\theta, \phi)$ の線形結合として表すことが可能となる。 n は整数であり部分波の次数を示す。

以上のことより、入射波、球外部散乱波、球内部の波のポテンシャルは以下の式で与えられる。

入射波成分、

$$\begin{aligned} ru^{(i)} &= e^{i\omega t} \cos \phi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \phi_n(kr) \\ rv^{(i)} &= e^{i\omega t} \sin \phi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \phi_n(kr) \end{aligned} \quad (3-5)$$

散乱波成分、

$$\begin{aligned} ru^{(s)} &= e^{i\omega t} \cos \phi \sum_{n=1}^{\infty} -a_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \zeta_n(kr) \\ rv^{(s)} &= e^{i\omega t} \sin \phi \sum_{n=1}^{\infty} -b_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \zeta_n(kr) \end{aligned} \quad (3-6)$$

球体内部波成分、

$$\begin{aligned} ru^{(w)} &= e^{i\omega t} \cos \phi \sum_{n=1}^{\infty} mc_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \phi_n(mkr) \\ rv^{(w)} &= e^{i\omega t} \sin \phi \sum_{n=1}^{\infty} md_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \phi_n(mkr) \end{aligned} \quad (3-7)$$

これらの式を用いた a_n 、 b_n の導出には、 $r = a$ での以下の境界条件を用いる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} [ru^{(i)} + ru^{(s)}] &= \frac{\partial}{\partial r} [ru^{(w)}] \\ \frac{\partial}{\partial r} [rv^{(i)} + rv^{(s)}] &= \frac{\partial}{\partial r} [rv^{(w)}] \\ [ru^{(i)} + ru^{(s)}] &= m^2 [ru^{(w)}] \\ [rv^{(i)} + rv^{(s)}] &= [rv^{(w)}] \end{aligned} \quad (3-8)$$

よって、 a_n 、 b_n は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\psi_n'(y)\psi_n(x) - m\psi_n(y)\psi_n'(x)}{\psi_n'(y)\zeta_n(x) - m\psi_n(y)\zeta_n'(x)} \\ b_n &= \frac{m\psi_n'(y)\psi_n(x) - \psi_n(y)\psi_n'(x)}{m\psi_n'(y)\zeta_n(x) - \psi_n(y)\zeta_n'(x)} \end{aligned} \quad (3-9)$$

$$x = ka = \frac{2\pi a}{\lambda}, \quad y = mka$$

x は粒径パラメータである。ここで、 $\phi_n(kr)$ は、球面ベッセル関数 $j_{n+\frac{1}{2}}$ により、

$$\phi_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} j_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (3-10)$$

と表される。 $\zeta_n(kr)$ は、ハンケル関数により、

$$\zeta_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} H_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (3-11)$$

と表わされ、また $P_n^1(\cos\theta)$ は、ルジャンドルの倍関数により、

$$P_n^1(\cos\theta) = \sin\theta \frac{dP_n(\cos\theta)}{d\cos\theta} \quad (3-12)$$

と書ける。

また、電気ベクトルの振動の成分を散乱面（入射光及び散乱光の方向を含む面）に対して垂直成分と水平成分に分けると、その行列成分 $S_1(\theta)$ 、 $S_2(\theta)$ は、以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} S_1(\theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta)\} \\ S_2(\theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n(\cos\theta) + a_n \tau_n(\cos\theta)\} \end{aligned} \quad (3-13)$$

ここで π_n 、 τ_n は、

$$\begin{aligned} \pi_n(\cos\theta) &= \frac{1}{\sin\theta} P_n^1(\cos\theta) \\ \tau_n(\cos\theta) &= \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos\theta) \end{aligned} \quad (3-14)$$

である。これより、光の強さの垂直、水平成分 i_1 、 i_2 は

$$i_1 = |S_1(\theta)|^2 = \left| \sum \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\theta) + b_n \tau_n(\theta)\} \right|^2 \quad (3-15)$$

$$i_2 = |S_2(\theta)|^2 = \left| \sum \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n(\theta) + a_n \tau_n(\theta)\} \right|^2 \quad (3-16)$$

となることが分かる。

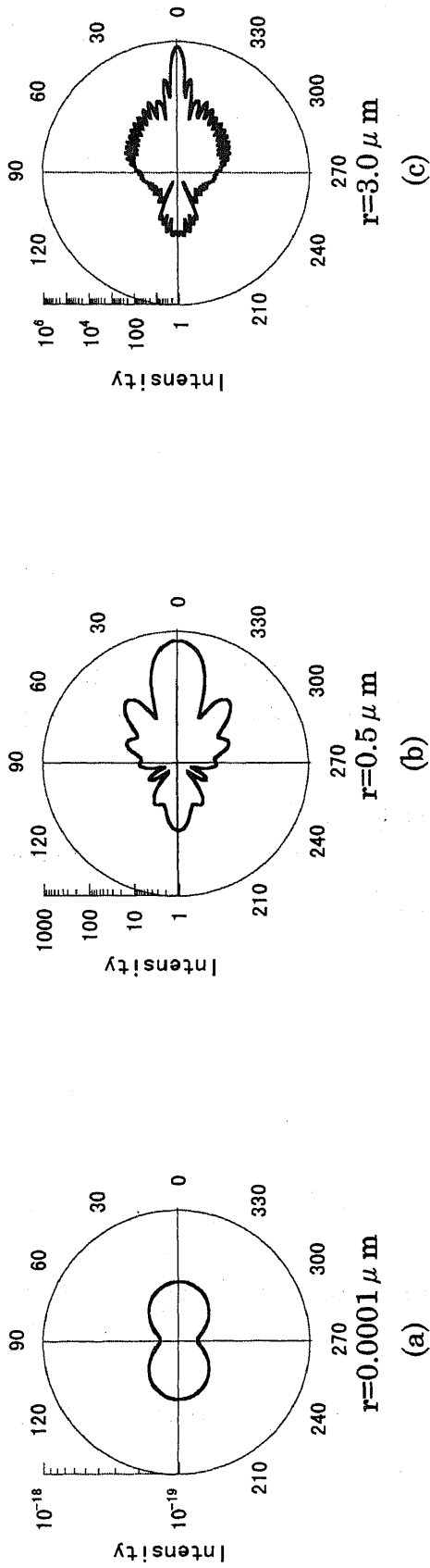


Fig. 3.2 Particle radius dependence of the intensity of the light scattering ($n=1.55-0.0035i$, $\lambda=532\text{nm}$)

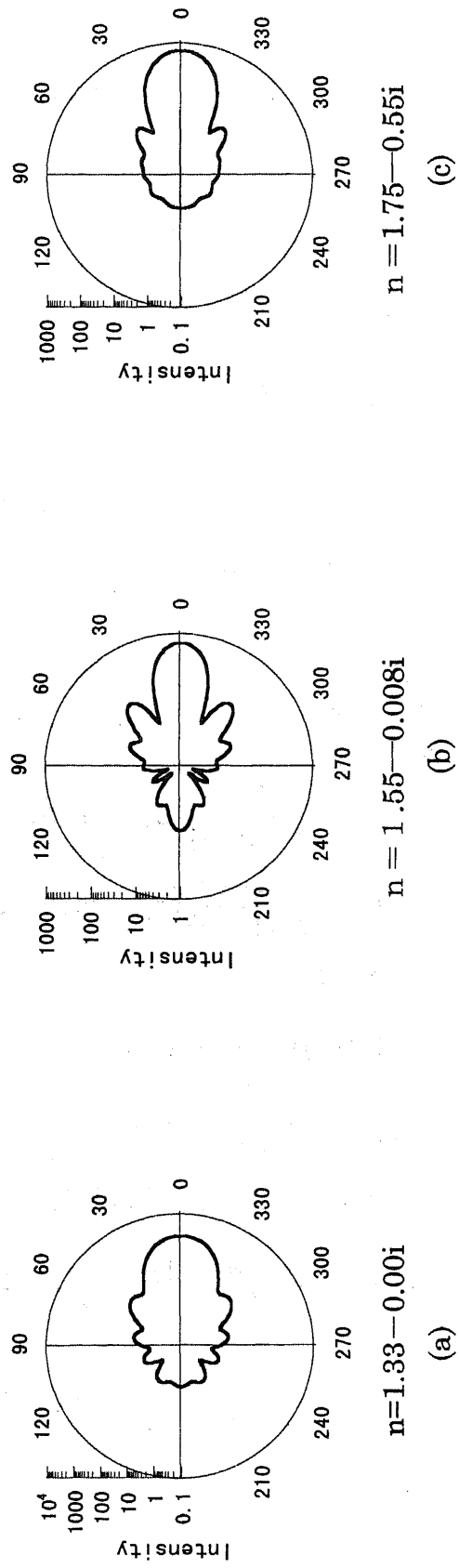


Fig. 3.3 Complex refractive index dependence of the intensity of the light scattering ($r=0.5 \mu\text{m}$, $\lambda=532\text{nm}$)

以上より、強度 I_0 の光が入射した場合の、粒子からの距離 r における散乱光強度 I は、

$$I = \frac{I_0 (i_1 + i_2)}{2 k^2 r^2} \quad (3-17)$$

で与えられる。Fig. 3.2 , Fig. 3.3 に、各球体粒子に光が入射したときの散乱光強度 (i_1+i_2) の角度分布を示す。(3-17) 式より微分散乱断面積は、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|S_1(\theta)|^2 + |S_2(\theta)|^2}{2k^2} \quad (3-18)$$

となることが分かる。これを全立体角について積分し、(3-14)式での直交関係を用いると、消滅断面積 σ_{ext} は以下のように求まる。

$$\sigma_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ \text{Re}(a_n + b_n) \} \quad (3-19)$$

また、散乱断面積 σ_{sca} は

$$\sigma_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \quad (3-20)$$

となる。

3.2.2 Kerker の混合核散乱理論

Mie 散乱理論が一様に均質な粒子の散乱理論であるのに対して、Kerker の混合核散乱理論[Kerker, 1969]は、中心に核を作っている粒子に、他の粒子がその周りにシェルを構成している場合を想定したものである。Fig. 3.4 に、略図を示す。

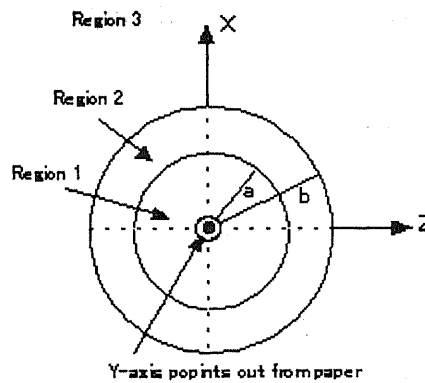


Fig. 3.4 Geometry for scattering of sphere coated with spherical shell.

ここで、内核、外殻ともに、その球の中心は同じ点にあるものとする。

この理論は、Mie 散乱理論とほぼ同様の過程を経て導出することができる。式(3-8)の境界条件が、この理論においては $r = a$ 、 $r = b$ の2カ所あり、合計8個の式を用いて、8つの未知数を決定する。

内核 (Region 1) の半径、粒径パラメータ、複素屈折率を、それぞれ a 、 α 、 m_1 、同様に外殻 (Region 2) のパラメータを b 、 ν 、 m_2 とし、Region 3 における複素屈折率は1とすると、 a_n 、 b_n は以下のように求まる。

$$a_n = \frac{\begin{vmatrix} m_1 \psi_n(m_2 \alpha) & m_1 \chi_n'(m_2 \alpha) & -m_2 \psi'(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n(m_2 \alpha) & \chi_n(m_2 \alpha) & -\psi_n(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n'(m_2 \nu) & \chi_n'(m_2 \nu) & 0 & -m_2 \psi_n'(\nu) \\ \psi_n(m_2 \nu) & \chi_n(m_2 \nu) & 0 & -\psi_n(\nu) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m_1 \psi_n(m_2 \alpha) & m_1 \chi_n'(m_2 \alpha) & -m_2 \psi'(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n(m_2 \alpha) & \chi_n(m_2 \alpha) & -\psi_n(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n'(m_2 \nu) & \chi_n'(m_2 \nu) & 0 & -m_2 \zeta_n'(\nu) \\ \psi_n(m_2 \nu) & \chi_n(m_2 \nu) & 0 & -\zeta_n(\nu) \end{vmatrix}} \quad (3-21)$$

$$b_n = \frac{\begin{vmatrix} \psi_n'(m_2 \alpha) & \chi_n'(m_2 \alpha) & -\psi_n'(m_1 \alpha) & 0 \\ m_1 \psi_n(m_2 \alpha) & m_1 \chi_n(m_2 \alpha) & -m_2 \psi_n(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n'(m_2 \nu) & \chi_n'(m_2 \nu) & 0 & -\psi_n'(\nu) \\ \psi_n(m_2 \nu) & \chi_n(m_2 \nu) & 0 & -m_2 \psi_n(\nu) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \psi_n'(m_2 \alpha) & \chi_n'(m_2 \alpha) & -\psi_n'(m_1 \alpha) & 0 \\ m_1 \psi_n(m_2 \alpha) & m_1 \chi_n(m_2 \alpha) & -m_2 \psi_n(m_1 \alpha) & 0 \\ \psi_n'(m_2 \nu) & \chi_n'(m_2 \nu) & 0 & -\zeta_n'(\nu) \\ \psi_n(m_2 \nu) & \chi_n(m_2 \nu) & 0 & -m_2 \zeta_n(\nu) \end{vmatrix}} \quad (3-22)$$

3.2.3 エアロゾル散乱のシミュレーション

大気エアロゾルの光学特性を知るために、いくつかの粒径分布モデルを用いてシミュレーションを行った。粒径分布は、次に示す対数正規分布を仮定し、Table 3.1 [Jaenicke, 1993] のパラメータを使用した。

$$n(r) = \frac{dN(r)}{d(\log r)} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{\sqrt{2\pi \log \sigma_i}} \exp \left\{ -\frac{(\log r / R_i)^2}{2(\log \sigma_i)^2} \right\} \quad (3-23)$$

Table 3.1 Parameters for models of aerosol size distributions described by the sum of three lognormal functions.

Aerosol Model	i	n_i (cm ⁻³)	R_i (μ m)	$\log \sigma_i$
Urban Model	1	9.93 × 10 ⁴	0.00651	0.245
	2	1.11 × 10 ³	0.00714	0.666
	3	3.64 × 10 ⁴	0.0248	0.337
Rural Model	1	6.65 × 10 ³	0.00739	0.225
	2	1.47 × 10 ²	0.0269	0.557
	3	1.99 × 10 ³	0.0419	0.266
Maritime Model	1	1.33 × 10 ²	0.0039	0.657
	2	6.66 × 10 ¹	0.0133	0.210
	3	3.06 × 10 ⁰	0.29	0.396

ここで、 n_i は全粒子数、 R_i は幾何平均半径、 σ_i は標準偏差、 r は粒径を表す。

上記の散乱理論を利用して、大気エアロゾルの消散係数 (α_{ext})、散乱係数 (α_{sca})、位相関数 ($P(\theta)$) は以下のように求まる。

$$\alpha_{ext} = \int \pi r^2 \sigma_{ext}(r, \lambda, \tilde{n}) \cdot n(r) dr \quad (3-24)$$

$$\alpha_{sca} = \int \pi r^2 \sigma_{sca}(r, \lambda, \tilde{n}) \cdot n(r) dr \quad (3-25)$$

$$\iint P(\theta) d\Omega = 4\pi \quad (3-26)$$

また、大気吸収を表すパラメータである単一散乱アルベド (ω_0)、前方・後方散乱比を表す非対称性パラメータ (g) は、

$$\omega_0 = \frac{\alpha_{sca}}{\alpha_{ext}} \quad (3-27)$$

$$g = \frac{\iint P(\theta) \cos \theta d\Omega}{\iint P(\theta) d\Omega} \quad (3-28)$$

となり、大気エアロゾルによる可視光の散乱では、 ω_0 は0.7~0.9、 g は0.6~0.8程度の値をとる。ライダーデータの解析に必要な S_1 パラメータは、消散係数 (α_{ext}) と後方散乱係数 (β) の比

$$S_1 = \frac{\alpha_{ext}}{\beta} \quad (3-29)$$

で表し、可視域においてその値は 10~90sr と大きな変化を見せる。

消散係数 (α_{ext}) の波長依存性を表したものに、オングストロームの経験式があり、

$$\alpha_{ext} = a \cdot \lambda^{-b} \quad (3-30)$$

と表す。ここで、 b がオングストロームパラメータである。これは、サンフォトメーター等の放射測定器を用いて、光学的厚さ ($\tau = \int \alpha_{ext}(z) dz$) の波長依存性から求めることが多い。オングストロームパラメータは、エアロゾルで 1~2 の値をとり、微小粒子が卓越するほどその値は大きくなる。

Fig. 3.5 に、各モデルの位相関数を示す ($\tilde{n} = 1.55 - 0.01i$, $\lambda = 550\text{nm}$)。

Fig. 3.6 に、各モデルの単一散乱アルベドの複素屈折率依存性を示す ($\lambda = 550\text{nm}$)。

Fig. 3.7 に、各モデルの非対称性パラメータの複素屈折率依存性を示す ($\lambda = 550\text{nm}$)。

Fig. 3.8 に、都市型モデルにおける S_1 パラメータの複素屈折率依存性を示す ($\lambda = 355, 532, 756\text{nm}$)。

Fig. 3.9 に、都市型モデル、郊外型モデルのオングストロームパラメータの複素屈折率依存性を示す。この計算は、波長 350~1100nm まで約 200 分割して計算した消散係数に対して、最小二乗法により求めた。ここでは、350~1100nm までの複素屈折率は、各ケースごとに一定であると仮定して計算している。

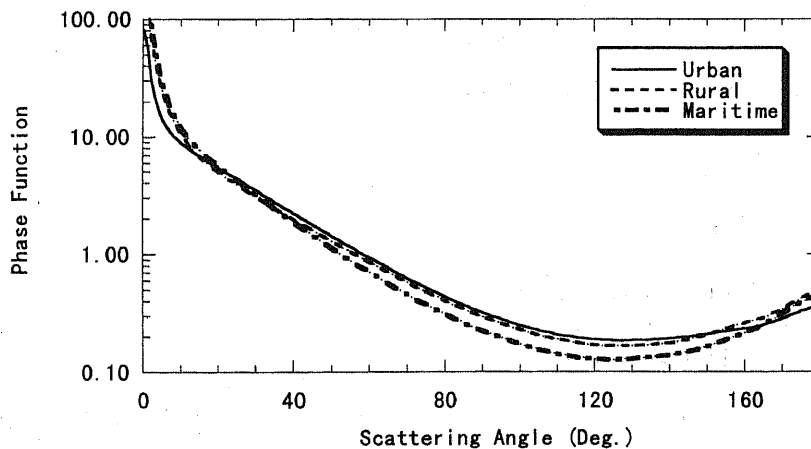
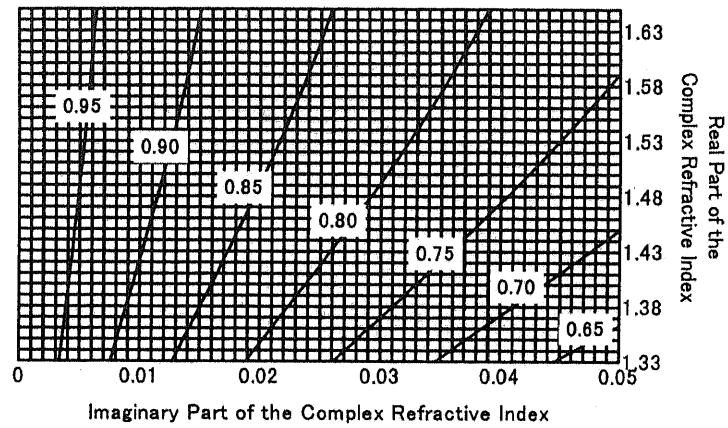
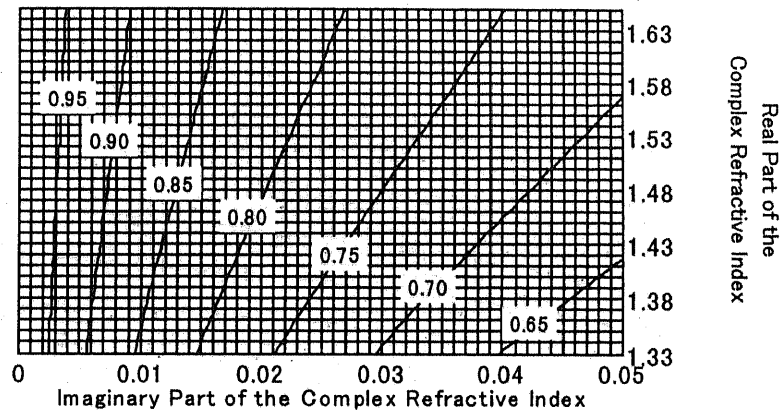


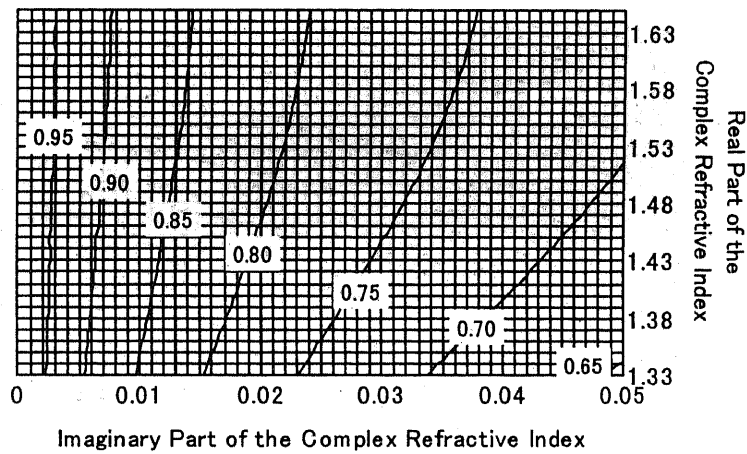
Fig. 3.5 Phase function at $\lambda = 550\text{nm}$ versus the scattering angle for various aerosol models.



(a)

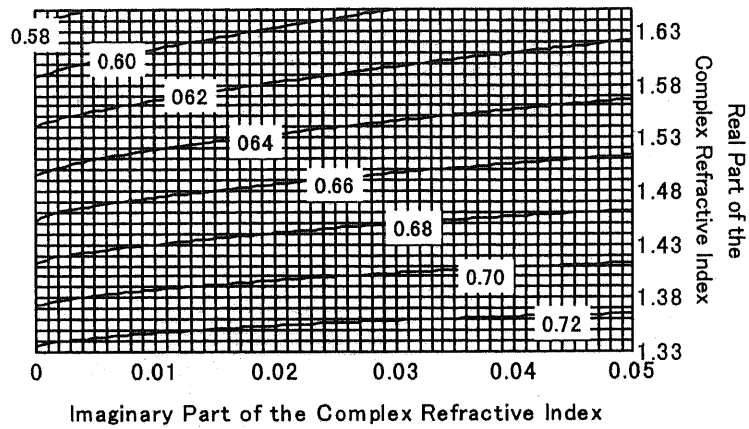


(b)

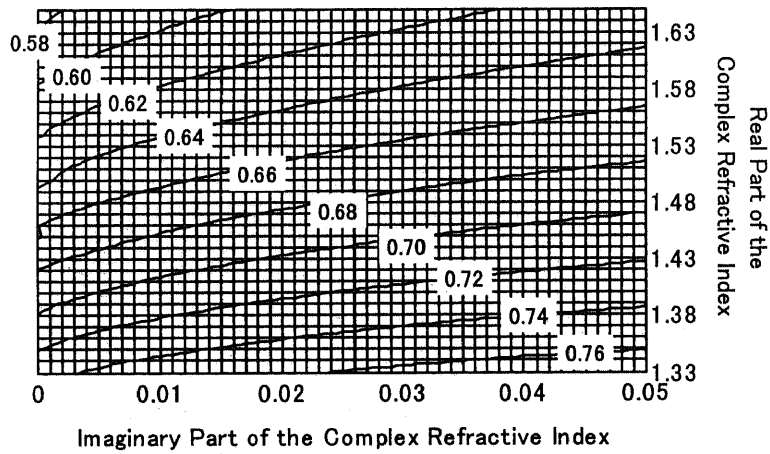


(c)

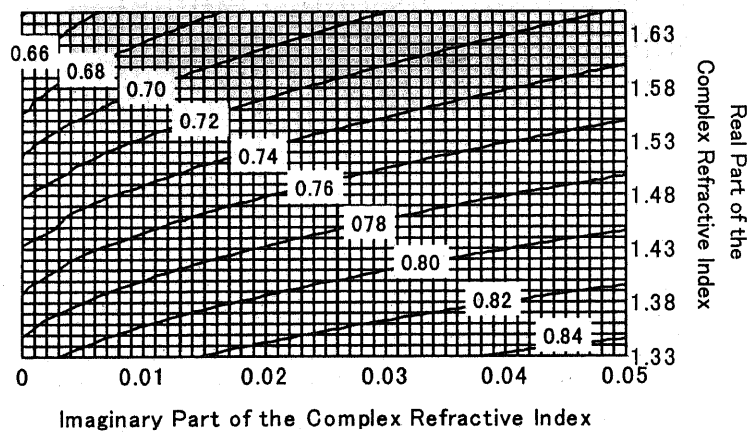
Fig.3.6 Complex refractive index dependence of the single scattering albedo for various aerosol models: (a)Urban, (b)Rural, and (c)Maritime models.



(a)

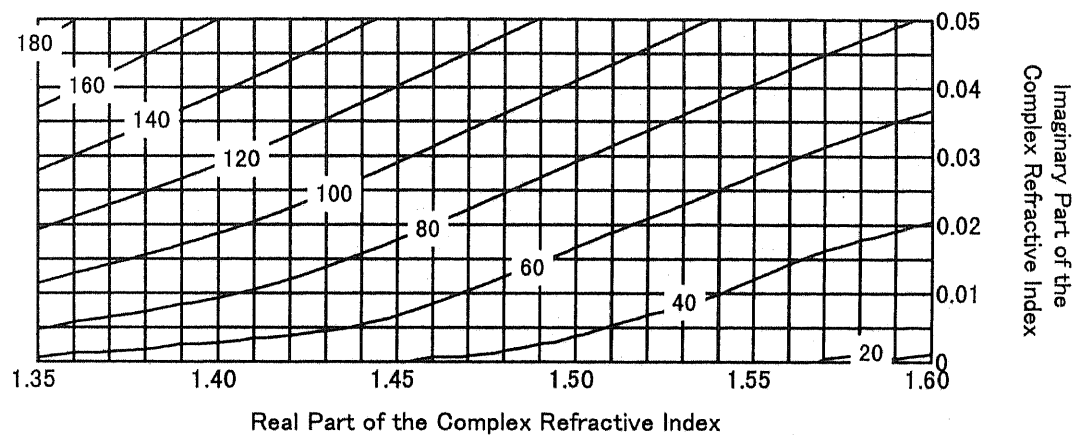


(b)

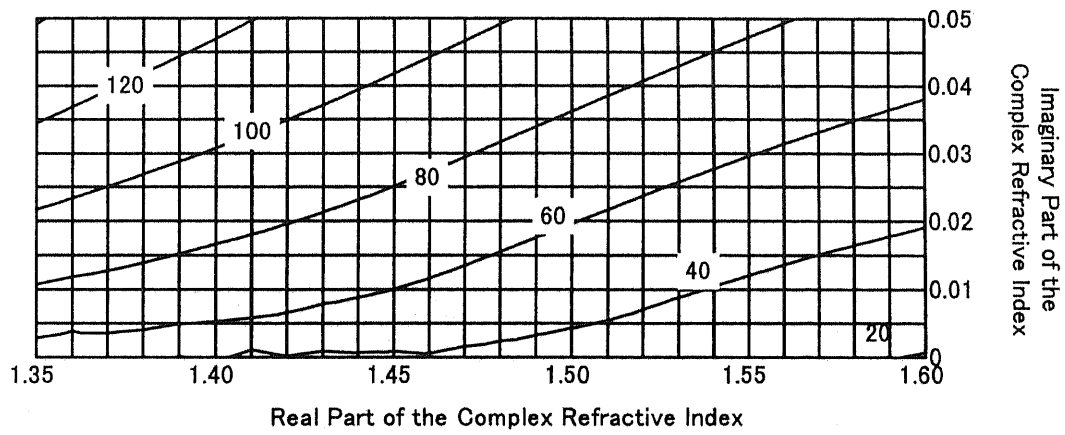


(c)

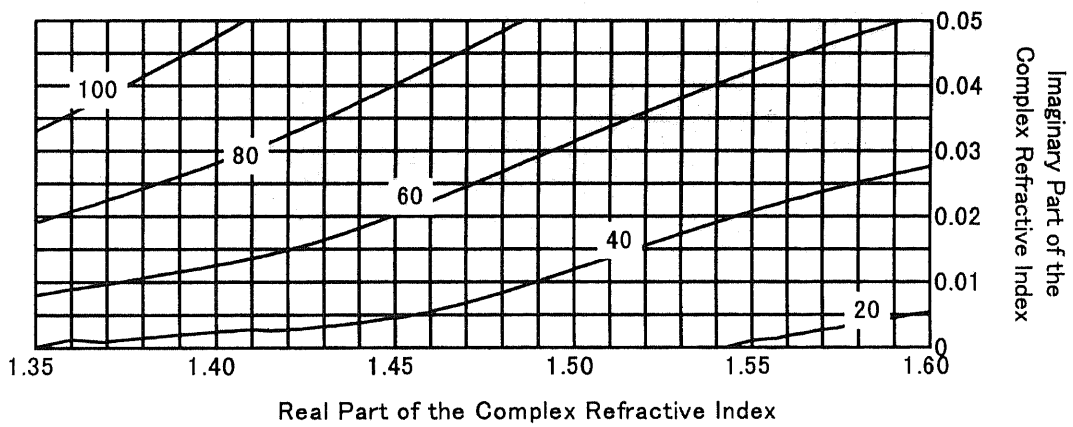
Fig. 3.7 Complex refractive index dependence of the asymmetry parameter for various aerosol models: (a)Urban, (b)Rural, and (c)Maritime models.



(a)

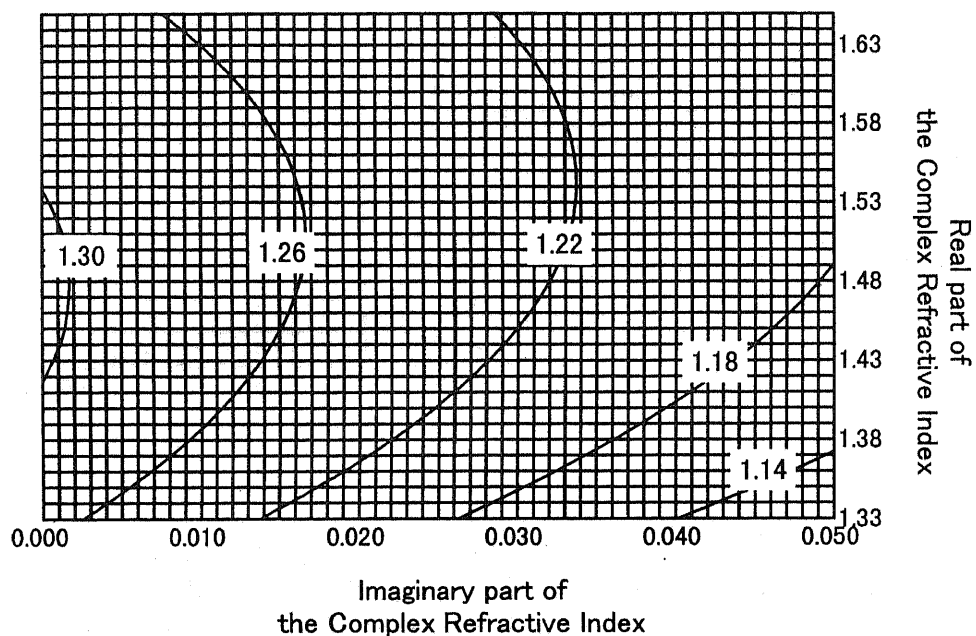


(b)

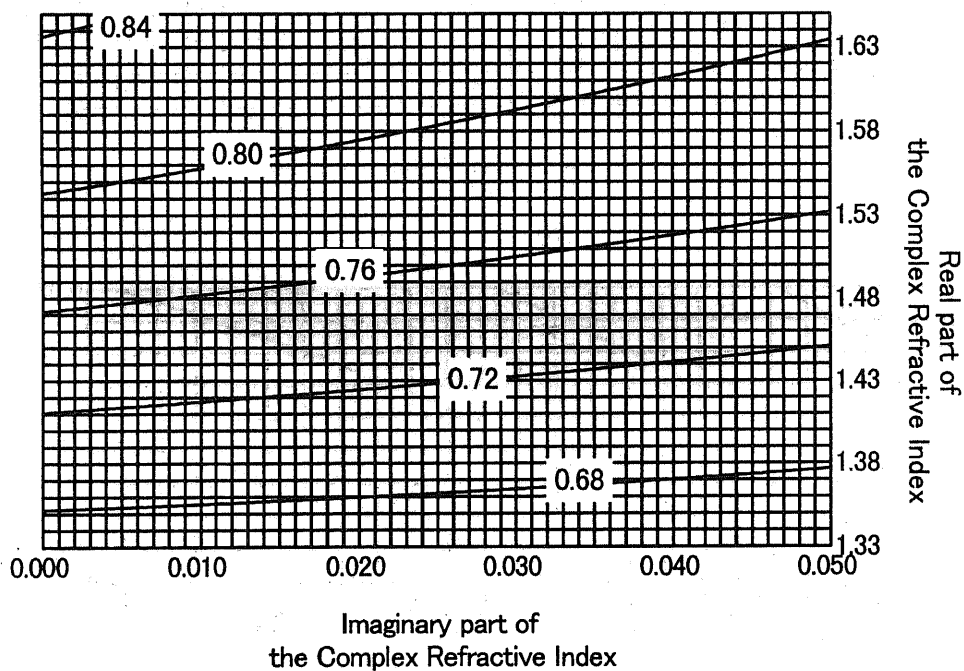


(c)

Fig. 3.8 Complex refractive index dependence of the S_1 parameter for the Urban Model: (a) $\lambda = 355\text{nm}$, (b) $\lambda = 532\text{nm}$, and (c) $\lambda = 1064\text{nm}$.



(a)



(b)

Fig. 3.9 Complex refractive index dependence of the Angstrom parameter for aerosol models: (a)Urban and (b)Rural models.

3.3 水溶性粒子の湿度特性

湿度による水溶性物質 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NaCl) の粒径・密度・複素屈折率の変化は I. N. Tang の理論を用いた [Tang, 1991; 1993; 1996]。Tang の理論を利用することにより、粒径、密度、複素屈折率の湿度依存性を計算することができる。

液滴の成長関数 β は、周りの湿度との平衡を考慮に入れ、次式で与えられる。

$$\beta = \frac{D}{D_0} = \left(\frac{100 \rho_0}{x \rho} \right)^{1/3} \quad (3-31)$$

ここで D 、 ρ は、溶解度 $x\%$ における粒子の直径、密度を表す。添え字 “0” は、乾燥状態を示す。また、表面張力による Kelvin 効果を入れた、液滴周囲の湿度は (3-32) 式で表される。

$$\%RH = 100a_w \exp\left(\frac{4\gamma M}{\rho R T D}\right) \quad (3-32)$$

ここで a_w 、 γ は、溶解度 $x\%$ 、密度 ρ における水活性度 (Water Activity)、表面張力を表す。 M は水の分子量であり、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の粒径を考える場合、Kelvin 効果は無視できるので、 $\%RH = 100a_w$ で近似することができる。 ρ 、 a_w は次式で与えられる。

$$\rho = 0.9971 + \sum A_i x^i \quad (3-33)$$

$$a_w = 1.0 + \sum C_i x^i \quad (3-33)$$

A_i 、 C_i は 4 次までとり、各組成ごとの値は Table 3.2 に示す。

Table 3.2 Coefficients for water activities and densities

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4NO_3	NaCl
C_1	-2.715 (-3)	-3.650 (-3)	-6.366 (-3)
C_2	3.113 (-5)	-9.155 (-6)	8.624 (-5)
C_3	-2.336 (-6)	-2.826 (-7)	-1.158 (-5)
C_4	1.412 (-8)	0	1.518 (-7)
A_1	5.920 (-3)	4.050 (-3)	7.410 (-3)
A_2	-5.036 (-6)	9.000 (-6)	-3.741 (-5)
A_3	1.024 (-8)	0	2.252 (-6)
A_4	0	0	-2.060 (-8)

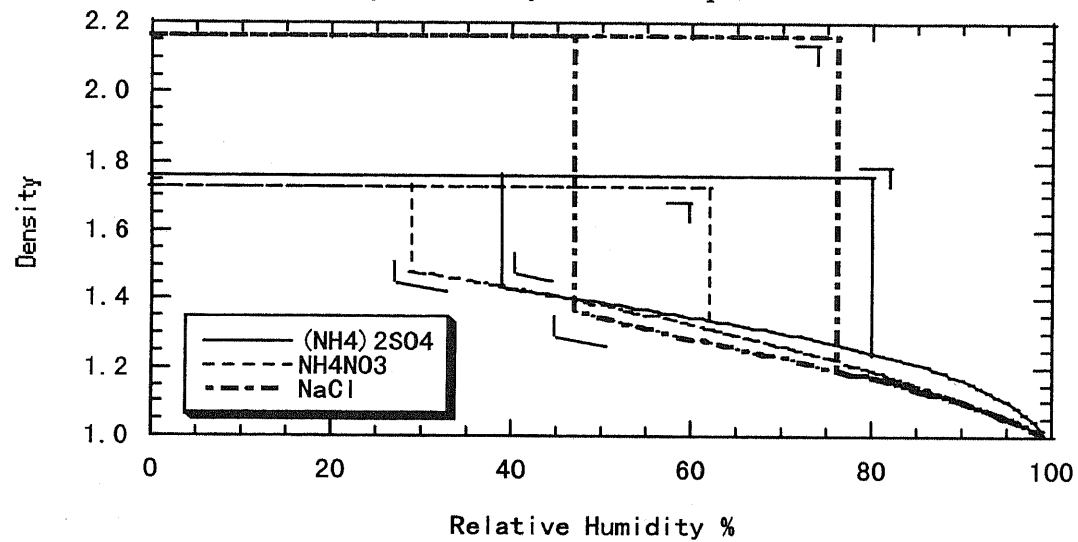
*Numbers in parentheses are exponents of base 10 for the coefficients.

Table 3.3 Thermodynamic and optical properties of dry salt aerosols

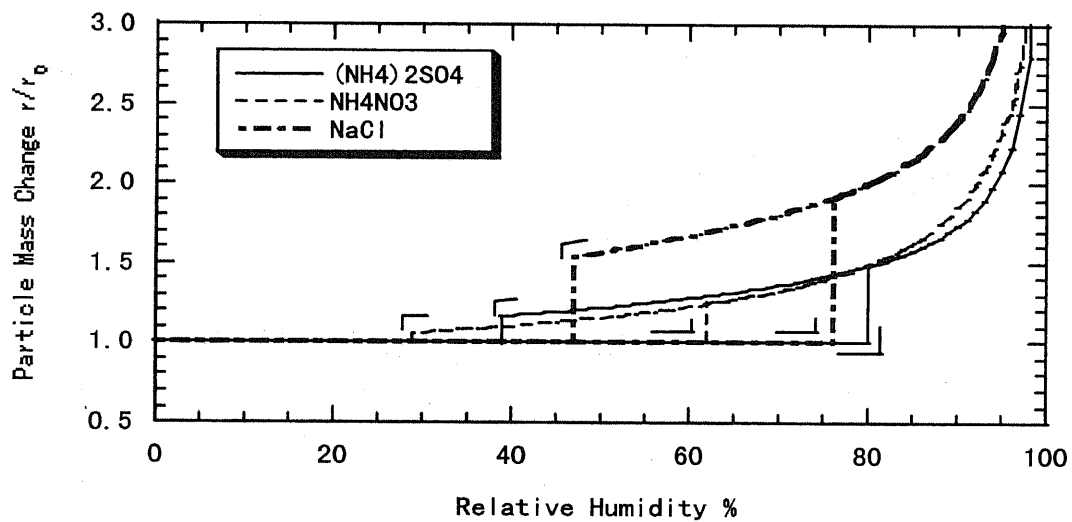
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4NO_3	NaCl
ρ_0	1.76	1.725	2.165
% RHD	80	62	75.3
% RHC	40-37	25-32	48-46

*RHD : Relative humidity at each deliquescence point.

*RHC : Relative humidity at each crystallization point.



(a)



(b)

Fig. 3.10 Phase transformation, growth, and evaporation of three aerosol species as a function of relative humidity. (a) Density and (b) Growth factor.

このパラメータを用いて計算した、密度の湿度依存性を Fig.3.10(a)に、粒子成

長関数の湿度依存性を Fig.3.10(b)に示す。ここで液化点、固化点、および乾燥状態での密度 ρ_0 を Table3.3 に表す。

複素屈折率の実数部は虚数部を 0 と仮定し、モル分率の近似を使って (3-34) 式で与えられる。

$$R = y_1 R_1 + y_2 R_2 = V(n^2 - 1)(n^2 + 2) \quad (3-34)$$

ここで R はモル屈折率、 y はモル分率、 M は分子量である。また添え字 '1' は水を、'2' は溶解する物質を表す。また、 V はモル体積であり、(7) 式で表すことができる。

$$V = \frac{1}{\rho} (y_1 M_1 + y_2 M_2) \quad (3-35)$$

Fig.3.11 に、25°Cでの屈折率実部の相対湿度に対する変化を示す。

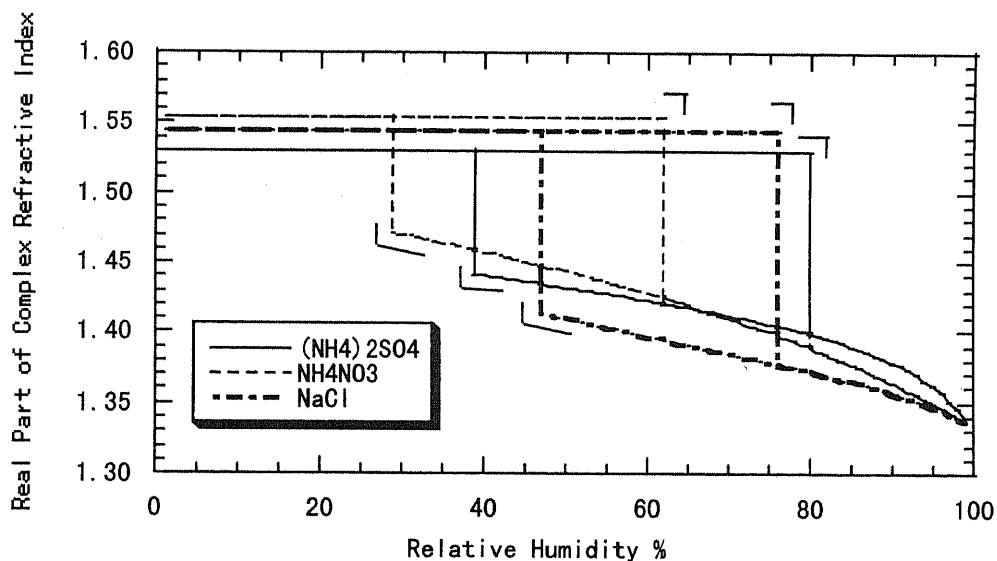


Fig. 3.11 Real part of complex refractive indices during phase transformation as a function of relative humidity at 25°C.

本研究において、相対湿度は観測時間の平均湿度を用い、すべての場合において湿度が下降していく時のパラメータを用いて計算した。また、海塩起源粒子は NaCl が主な構成物質であると仮定し、NaCl のパラメータ値を用いた。

[参考文献]

Bohren C. F., and D. R. Huffman: *Absorption and scattering of light by small particles*, pp. 83–154, Wiley-Inter Science, 1983.

H. C. van de Hulst: *Light scattering by small particles*, pp. 114–171, Dover, New York, 1981.

Jaeniche R.: Tropospheric Aerosols, in Peter V. Hobbs ed., *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, pp. 1-31, Academic, 1993.

Kerker, M.: *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Academic, New York, 1969.

Tang, I. N.: Chemical size effects hygroscopic aerosols on light scattering coefficients, *J. Geophys. Res.*, vol. 101, no. D14, pp. 19,245–19,250, 1996.

Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz: Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance, *J. Geophys. Res.*, vol. 99, pp. 18,801–18,808, 1994.

Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz: Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmos. Environ., Part A*, vol. 27, pp. 467–473, 1993.

4 化学組成による大気エアロゾル光学特性の導出

4.1 はじめに

大気中におけるエアロゾルは、2つの理由から、放射収支・気候に大きな影響を与える。1つは、太陽放射の散乱により、地球大気が受け取るエネルギーを減少させること、2つめは、太陽からの電磁波を吸収することによって、そのエネルギーを大気の内層エネルギーへと変換することである。2つの効果とも、地表に届く太陽エネルギーを減少させる効果があり [Coakley, et al., 1983]、このエアロゾルが引き起こす放射強制の抑制効果は、0.5~1.0°Cとされている。

大気全体のエアロゾルの散乱・吸収特性は、粒子の形、構造、粒径分布、構成物質、入射光の波長、そして各粒子の複素屈折率に大きく依存する [Hanel, 1988; Schuerman, et al., 1981]。また、外的な要因に対しても敏感に反応し、同じエアマスであっても、周りの湿度、温度によって大きく変化する [Vakakis, et al., 1998]。エアロゾルの光学特性を表すパラメータとしては、消散 (σ_{ext})・散乱 (σ_{sca})・吸収係数 (σ_{abs}) の他に、単一散乱アルベド (ω)、非対称性パラメータ (g)、位相関数 ($P(\theta)$) がある。ここで単一散乱アルベドは、エアロゾルの吸収特性を表すパラメータであり、放射収支の観点から非常に重要なパラメータである。これらのパラメータを求める際、一番簡単な方法は、大気全体の粒径分布を測定し、すべての粒子が球形であると仮定して Mie 散乱理論により求めることである。しかし、この手法においては大気の大複素屈折率の仮定が必要不可欠であり、吸収特性を求める方法としては適さない。スカイラジオメータからの導出においても、やはり同様な仮定が必要となってくる。

それに対して、エアロゾルの組成比から求める手法 [Ohta, et al., 1990; 1996] は、各成分における既知の大複素屈折率を使うため、吸収特性を考える場合は非常に有用であり、“6S”等の衛星データの大气補正コードにも使用されている。従来の手法では、各成分の粒径分布に1山の対数正規分布を用いてきたが、成分粒子の中には2山以上の複雑な粒径分布を持つものもあることが近年報告 [Rivera-Carpio, et al., 1996] されている。本研究では導出パラメータの精度向上のため、多段で分級して求めた化学組成から、各成分の粒径分布を2峰性対数正規分布で求め、計算に利用した。また、湿度による粒径・比重・複素屈折率の変化や、混合核による寄与も考慮に入れた。加えて、これらの計算結果から位相関数をフィッティングすることを通じて、重要なパラメータである大気全体の複素屈折率を求めた。

4.2 理論

2.1 で述べた通り、エアロゾルは様々な発生起源から生成し、また変化しながら大気中を浮遊している。これらを分類すると無数存在するが、主なものは、自然発生起源の土壌粒子と海塩起源粒子、人為発生起源の炭素、重金属成分粒子、および 2 次粒子である硫酸塩、硝酸塩といった水溶性粒子である。可視光で最も重要な成分は、光を吸収する物質、つまり黒色の粒子である元素状炭素と、湿度により特性を変化させる水溶性粒子である。地球規模の放射収支を考える場合、簡単なモデルとしてこの 2 種のエアロゾル比から計算することが多い [Schult, et al., 1997]。また、大気補正コード“6S”においては、この他に土壌粒子、海塩起源粒子を加えた 4 種類のエアロゾル組成比から光学特性を導出している。

本研究では、太田の手法 [Ohta, 1997] に従い、対流圏に存在する大気エアロゾルは、元素状炭素粒子 (EC)、有機物粒子 (Org)、硫酸アンモニウム粒子 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硝酸アンモニウム粒子 (NH_4NO_3)、海塩起源粒子 (Sea Salt Cation) および土壌粒子 (Soil) の 6 成分と、元素状炭素粒子と硫酸アンモニウム粒子の混合核粒子で成り立っていると仮定した。このうち、有機物粒子 [Countess, et al., 1980]、海塩起源粒子、そして土壌粒子 [吉岡英俊, et al., 1988] は、指標となる組成物質の粒子全体に占める存在比から、以下の式を用いて求めた。

$$\text{有機物粒子} = 1.2 \times \text{OC}$$

$$\text{海塩起源粒子} = 1.195 \times \text{Na}^+$$

$$\text{土壌粒子} = 43.86 \times \text{Ca}^{2+}$$

混合核は、その混合比が明らかになっていないので、本研究では次に示す 2 通りのモデルを考えた。

ケース 1 : 大気エアロゾル中の 6 成分は、すべて均質な粒子として存在し、混合核は存在しない (External Mixture Model)。

ケース 2 : 大気エアロゾル各成分のうち、元素状炭素と硫酸アンモニウムの総量の半分が、元素状炭素を核としてその周りを硫酸アンモニウムが覆っているような混合核を形成している。残りの元素状炭素、硫酸アンモニウムおよびその他の 4 成分は、すべて均質な粒子として存在している (Internal Half Mixture Model)。

湿度の変化に伴う水溶性粒子（硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、海塩粒子）の比重・粒径の変化は、3.2 で詳しく述べた。複素屈折率の湿度による変化は、固体と液体でその値を変化させることにより考慮する。また、非水溶性粒子は、湿度によらず、密度、粒径、複素屈折率の値は一定であると仮定する。

粒径分布は、湿度による成長の理論を踏まえて各組成毎に比重を与えて体積分布を求めた後、2 峰性対数正規分布 (bimodal) を導出したもの (4.3 参照) と、太田の手法で用いた 1 峰性対数正規分布 (mono-modal, "Scenario Z") [Ohta, 1997] の 2 つを用いた。対数正規分布に用いた粒径分布パラメータを Table 4.1 (bimodal)、Table 4.2 (mono-modal) に示す。次に各成分粒子毎に Table 4.3 に示す複素屈折率 [WMO, 1986] を与え、均質な粒子は Mie 散乱理論 (3.1.1 参照) から、混合核粒子は Kerker の理論 (3.1.2 参照) から散乱計算を行い、各組成毎の消散係数 (σ_{ext}^i)、散乱係数 (σ_{sca}^i)、位相関数 ($P^i(\theta)$) を求める。

Table 4.1 Model parameters and standard deviations at 90% of relative humidity and dry conditions derived from the least square fitting of the Andersen sampler data (99.07.09 – 99.07.19 : Chiba-Univ.). r_m is the modal radius of the volume size distribution and r_g the modal radius of the number size distribution.

Species	Mode i	$\sigma_{(i)}$	Ave. RH=90%		Dry	
			$r_{m(i)}$	$r_{g(i)}$	$r_{m(i)}$	$r_{g(i)}$
Elementary Carbon [EC]	1	0.61	0.180	0.059	0.180	0.059
	2	0.97	1.440	0.086	1.440	0.086
Organic Carbon [Org]	1	0.63	0.090	0.027	0.090	0.027
	2	0.50	1.280	0.605	1.280	0.605
(NH ₄) ₂ SO ₄	1	0.44	0.315	0.176	0.182	0.102
	2	0.78	1.760	0.284	1.016	0.164
NH ₄ NO ₃	1	0.52	0.205	0.091	0.111	0.049
	2	0.48	2.050	1.027	1.108	0.555
Sea Salt Cation	1	0.47	0.175	0.099	0.073	0.038
	2	0.51	2.025	1.044	0.843	0.386
Soil	1	0.53	0.230	0.090	0.230	0.099
	2	0.53	2.425	0.928	2.425	1.044

Table 4.2 Model parameters and standard deviations at dry condition (Scenario Z)
 [Ohta, 1997] . r_g is the modal radius of the number size distribution.

	r_g	σ
Elementary Carbon[EC]	0.055	0.742
Organic Carbon[OC]	0.055	0.742
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.055	0.742
NH ₄ NO ₃	0.055	0.742
Sea Salt Cation	0.490	0.765
Soil	0.490	0.765

Table 4.3 Complex refractive indices of various aerosol types [WMO, 1986]

λ (nm)	EC	OC	Soil
400	1.750-0.460i	1.550-0.000i	1.530-0.008i
488	1.750-0.450i	1.550-0.000i	1.530-0.008i
515	1.750-0.450i	1.550-0.000i	1.530-0.008i
550	1.750-0.440i	1.550-0.000i	1.530-0.008i
633	1.750-0.430i	1.550-0.000i	1.530-0.008i
694	1.750-0.430i	1.550-0.000i	1.530-0.008i
860	1.750-0.430i	1.550-0.000i	1.520-0.008i
1536	1.770-0.460i	1.400-0.020i	1.400-0.008i
2250	1.810-0.500i	1.400-0.020i	1.220-0.009i
3750	1.900-0.570i	1.400-0.020i	1.270-0.011i

*EC: Elementary Carbon

*OC: Organic Carbon

λ (nm)	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	S.S.Cation	S.S.Cation
	NH ₄ NO ₃	NH ₄ NO ₃		
	[Dry]	[Solute]	[Dry]	[Solute]
400	1.530-0.005i	1.340-1.00e-9i	1.530-0.005i	1.385-9.90e-9i
488	1.530-0.005i	1.340-1.00e-9i	1.530-0.005i	1.382-6.41e-9i
515	1.530-0.005i	1.330-2.00e-9i	1.530-0.005i	1.381-3.70e-9i
550	1.530-0.006i	1.330-2.00e-9i	1.530-0.006i	1.381-4.26e-9i
633	1.530-0.006i	1.330-1.40e-8i	1.530-0.006i	1.377-1.62e-8i
694	1.530-0.007i	1.330-8.00e-8i	1.530-0.007i	1.376-5.04e-8i
860	1.520-0.012i	1.330-1.80e-7i	1.520-0.012i	1.372-1.09e-6i
1536	1.510-0.023i	1.320-8.00e-5i	1.510-0.023i	1.359-2.43e-4i
2250	1.420-0.010i	1.300-3.20e-4i	1.420-0.010i	1.334-8.50e-4i
3750	1.452-0.004i	1.350-4.50e-3i	1.452-0.004i	1.398-2.90e-3i

*S. S. Cation: Sea Salt Cation

$$\sigma_{ext}^i = \int Q_{ext}^i(r, \tilde{n}) \cdot n^i(r) dr \quad (4-1)$$

$$\sigma_{sca}^i = \int Q_{sca}^i(r, \tilde{n}) \cdot n^i(r) dr \quad (4-2)$$

$$\int P^i(\theta) d\Omega = 4\pi \quad (4-3)$$

ここで Q_{ext} 、 Q_{sca} は、それぞれ消滅断面積、散乱断面積である。大気エアロゾル全体の、消滅係数 (σ_{ext})、散乱係数 (σ_{sca}) は、各成分粒子毎に求められた各パラメータの総和で表すことができ、また位相関数 ($P(\theta)$) は総和後、立体角での積分が 4π になるよう規格化して求めることができる。これらのパラメータを用いることにより、単一散乱アルベド (ω)、非対称性パラメータ (g) が導出可能となる。また、求められた位相関数を、全体の粒径分布を用いて複素屈折率を変化させて計算した位相関数とフィッティングして、大気全体の複素屈折率を求める。

4.3 2峰性対数正規分布の粒径分布パラメータの決定

各組成成分毎の粒径分布モデルは、そのほとんどが 1 峰性対数正規分布であり、その測定場所も様々である。そこで、千葉での粒径分布を 2 峰性対数正規分布で求めるために、以下の作業を行った。

各成分の粒径分布パラメータは、1999 年 7 月 9 日～7 月 19 日にかけてローボリュームアンダーセンサンプラーで測定された、9 段分級での測定結果から、以下に示す 2 峰性体積対数正規分布を仮定して求めた。

$$v(r) = \frac{dV}{d \ln r} = \sum_{i=1}^2 \frac{V_{0(i)}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{(i)}} \exp \left[-\frac{(\ln r - \ln r_{m(i)})^2}{2\sigma_{(i)}^2} \right] \quad (4-6)$$

ここで、 r は粒子半径、 $V_{0(i)}$ は単位体積あたりの総粒子体積、 $r_{m(i)}$ は幾何平均半径、 $\sigma_{(i)}$ は標準偏差である。測定期間中の平均湿度は約 90% であり、すべての水溶性粒子が相変化せず、液化している状態であったと考えられる。

2 峰性分布を仮定した粒径分布の各区間での積分結果と、その範囲での測定結果との差の 2 乗和が最小になるようにフィッティングを各区間毎に行い、粒径分布のパラメータを導出した。求められた体積粒径分布を、変換式を用いて (4-7) 式で表される粒子数粒径分布に直した。

$$n(r) = \frac{dN}{d \ln r} = \sum_{i=1}^2 \frac{N_{0(i)}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{(i)}} \exp \left[-\frac{(\ln r - \ln r_{g(i)})^2}{2\sigma_{(i)}^2} \right] \quad (4-7)$$

ここで、 $N_{0(i)}$ は単位体積あたりの総粒子数、 $r_{g(i)}$ は幾何平均半径、 $\sigma_{(i)}$ は標準偏差である。

Table 4.1 に、測定期間中の平均湿度 90%での 6 成分の対数正規分布パラメータ、および湿度の影響を取り去ったとき（乾燥状態）の対数正規分布パラメータを示す。モード 1 は微小粒子側の、モード 2 は粗大粒子側のパラメータを表している。また、測定期間中の各成分粒子毎の粒子数粒径分布を Fig. 4.1 に示す。(a) は、ケース 1 での、(b) はケース 2 での粒径分布を表している。観測期間中、湿度が非常に高かったため、水溶性粒子が大粒子側に移行しているのがわかる。

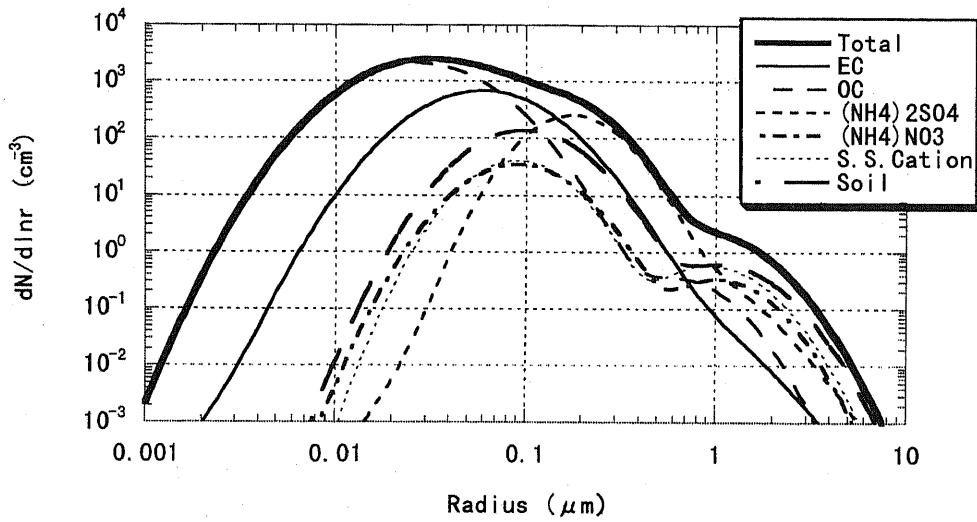
このような過程を経て求められた粒径分布の評価のために、パーティクルアナライザーで取得された全炭素粒子数（元素炭素+有機物）での粒径分布と、ローボリュームアンダーセンサンプラーにより求められた結果との比較を試みた (Fig. 4.2)。パーティクルアナライザーによる観測は、7月9日～19日の間に合計 4 回行い、その平均値を用いた。結果をみると、粒径 1～4 μm において、非常に良い相関（相関係数=0.94）が見られ、この手法の有効性が証明された。

本研究においては、2 峰性対数正規分布を考えるすべてのケースにおいて、この粒径分布パラメータを用いて計算を行った。3 段分級にて測定したときの $V_{0(1, 2)}$ の値は、以下の式を用いて決定した。

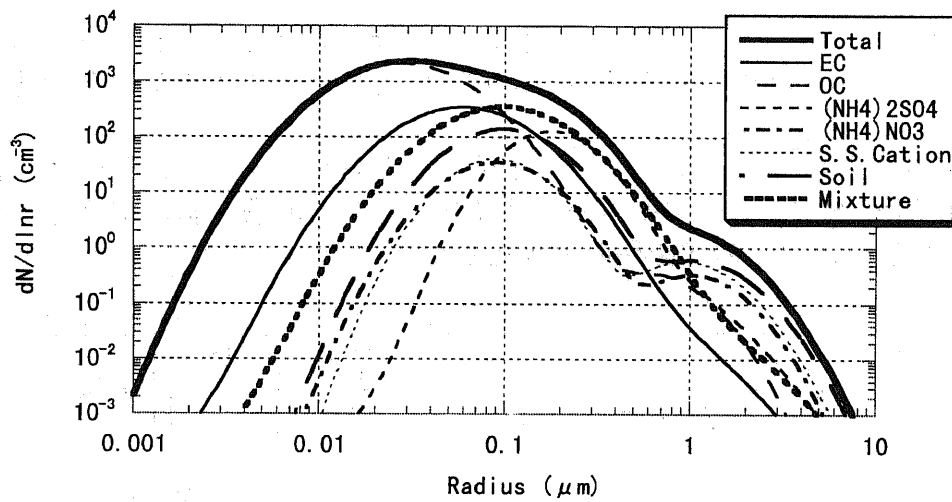
$$V_{0(2)} = \frac{V_{obs2}}{\int_{2.1}^{11.0} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{(2)}} \exp \left(-\frac{(\ln(r/r_{g(2)}))^2}{2\sigma_{(2)}^2} \right) \right\} d \ln r} \quad (4-8)$$

$$V_{0(1)} = \frac{V_{obs1} - \int_0^{2.1} \left\{ \frac{V_{0(2)}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{(2)}} \exp \left(-\frac{(\ln(r/r_{g(2)}))^2}{2\sigma_{(2)}^2} \right) \right\} d \ln r}{\int_0^{2.1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{(1)}} \exp \left(-\frac{(\ln(r/r_{g(1)}))^2}{2\sigma_{(1)}^2} \right) \right\} d \ln r} \quad (4-9)$$

ここで V_{obs1} は、粒径 2.1 μm 以下で、 V_{obs2} は 2.1～11.0 μm の範囲で補集された各成分粒子の体積である。

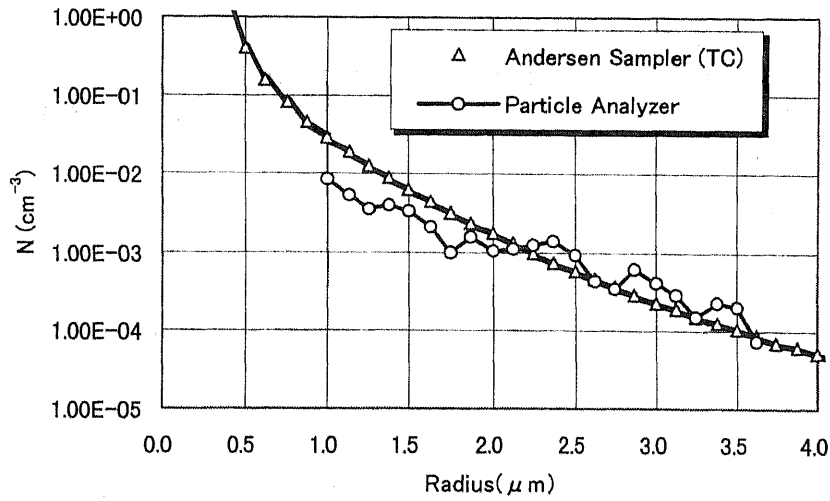


(a)

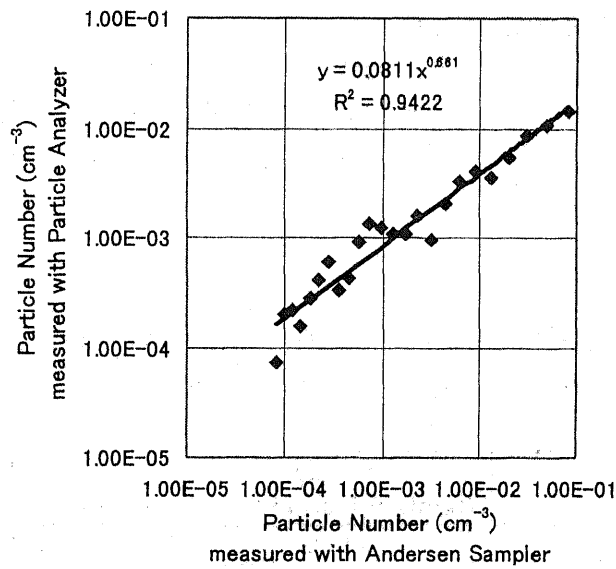


(b)

Fig. 4.1 Lognormal size distributions for various aerosol species at 90% average relative humidity (99.07.09 – 99.07.19 : Chiba-Univ.). (a) Case 1 [external mixture model] and (b) Case 2 [internal half mixture model]



(a)



(b)

Fig. 4.2 (a) Size distribution of carbon in number concentration measured with an Andersen sampler (TC=EC+OC) and particle analyzer. (b) Correlation between the two measurements (correlation coefficient = 0.94).

4.4 結果

大気エアロゾルの補集は、ローボリュウムアンダーセンサンプラー（東京ダイレック、AN-200）を用いて行った。使用したフィルターは、石英繊維ろ紙（PALLFLEX 2500QRA-UP）およびポリフロンろ紙（ADVANTEC）である。石英繊維ろ紙は、CHN コーダー（柳本製作所、MT-3、3.1.1 参照）を用いて、He 雰囲気下 600°C で元素状炭素（Elementary Carbon ; EC）と有機炭素（Organic Carbon ; OC）の分離を行った [熱分離法]。ポリフロンろ紙は、イオンクロマトグラフ（3.1.2 参照）により、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- の 7 成分を分析した。

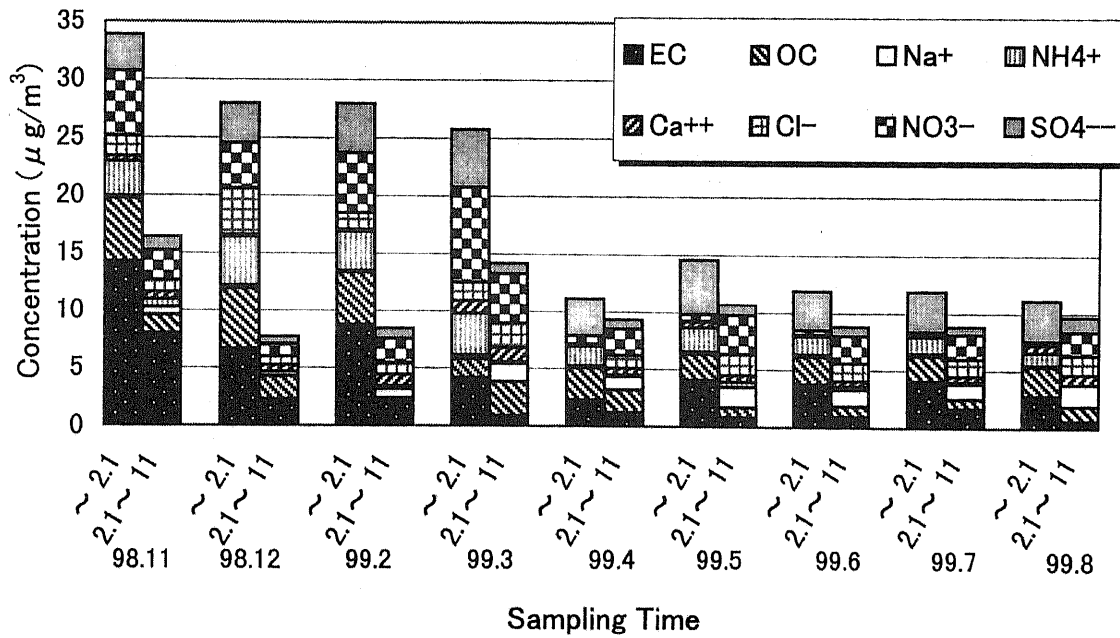
ローボリュウムアンダーセンサンプラーの測定においては、 $2.1\mu\text{m}$ 以下の粒子（微小粒子）、 $2.1\sim 11.0\mu\text{m}$ の粒子（粗大粒子）、 $11\mu\text{m}$ 以上の粒子の 3 段階補集で 96 時間大気を吸引し、測定を行った。また、石英繊維ろ紙とポリフロンろ紙に同時に測定するため、2 台のローボリュウムアンダーセンサンプラーによる測定を同時に行った。

4.4.1 千葉における光学特性の推移

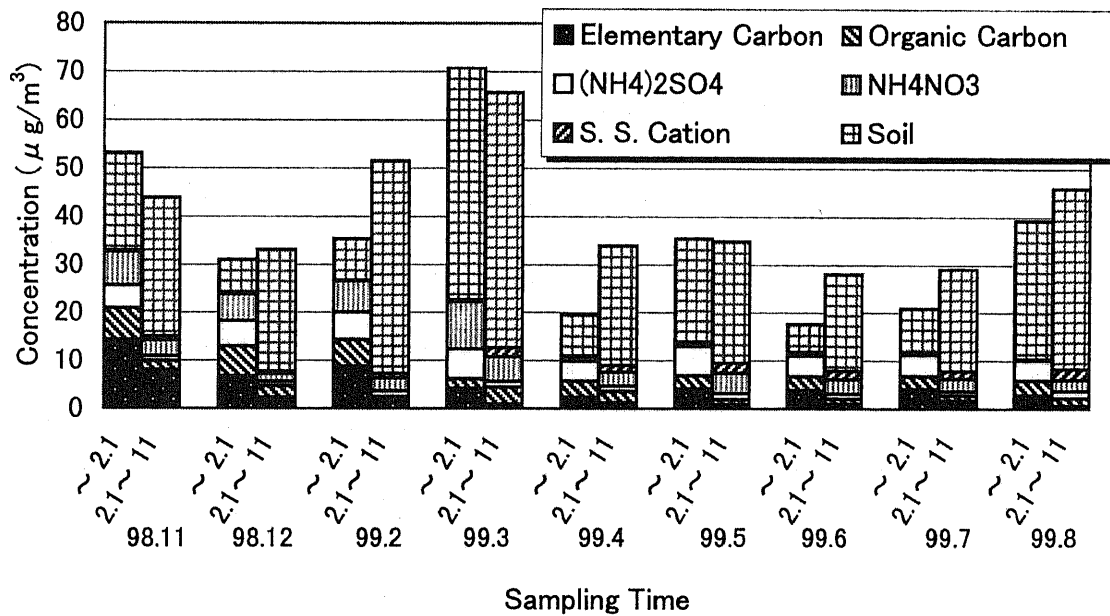
千葉における大気エアロゾル光学特性の月変動をモニタリングするために、毎月一回、千葉大学環境リモートセンシング研究センター（CEReS）屋上で観測を行った。測定日と、測定期間中の平均湿度、積分型ネフェロメーターで測定された平均消散係数を Table 4.4 に示す。

Table 4.3 Sampling period, average relative humidity, and average extinction coefficient measured with the integrating nephelometer.

Sampling Period	Average Relative Humidity (%)	Average Extinction Coefficient (m^{-1})
98.11.26 ~ 98.11.30	45.2	1.759×10^{-4}
98.12.06 ~ 98.12.10	45.2	1.428×10^{-4}
99.02.20 ~ 99.02.25	23.8	1.187×10^{-4}
99.03.10 ~ 99.03.14	33.3	1.282×10^{-4}
99.04.30 ~ 99.05.04	50.5	1.030×10^{-4}
99.05.27 ~ 99.05.31	68.3	2.186×10^{-4}
99.06.28 ~ 99.07.02	80.6	2.863×10^{-4}
99.07.19 ~ 99.07.23	87.0	3.222×10^{-4}
99.08.28 ~ 99.09.01	91.0	2.800×10^{-4}



(a)



(b)

Fig. 4.3 Mass balance of aerosol particles. (a) Chemical composition, (b) Aerosol specie.

熱分析法、イオンクロマトグラフィを用いて解析した各観測日の結果を Fig.4.3(a)に、これらの分析結果を用いて計算した、各成分粒子毎の大気中濃度を Fig.4.3(b)に示す。冬季に SPM 量、特に EC の量が増加するという典型的な関東地方での季節変動を見ることができる。

得られたデータから計算した、千葉における大気エアロゾルの光学特性を以下に示す。ここで、比較に用いている各モデルのパラメータ値は WMO が定めた値 [WMO, 1986] を用いている。

Fig.4.4(a)に単一散乱アルベド (ω_0) の、Fig.4.4(b)に非対称性パラメータ (g) の月変化を、Table 4.5 に複素屈折率の月変化を示す。波長は 550nm である。冬季に EC の量が多いこと、夏季に高湿度になること等の理由から、冬季は夏季に比べて単一散乱アルベドが小さく、複素屈折率の虚部の値が大きい。また、湿度による粒子成長のため、非対称性パラメータは、夏季に大きな値を取る。混合核が存在する場合に単一散乱アルベドが小さな値を取るのには、混合核生成による粒径の増大や、レンズ効果の影響が主な要因であると考えられる。混合核の存在比に対する光学パラメータの変化を Fig.4.5 に、複素屈折率の変化を Table 4.6 に示す。混合比が増えるに従い、単一散乱アルベド、非対称性パラメータの値は減少し、複素屈折率の虚部は増大する。

Table 4.5 Monthly series of complex refractive indices at Chiba-Univ. Wavelength is 550nm. Complex refractive indices are calculated from the least square fitting of the total phase function which is derived from the chemical compositions.

Sampling Time	R.H. %	External Mixture	Internal Half Mixture
November - 98	45	1.530 - 0.0121 i	1.535 - 0.0131 i
December - 98	45	1.510 - 0.0064 i	1.520 - 0.0072 i
February - 99	24	1.567 - 0.0109 i	1.564 - 0.0116 i
March - 99	33	1.534 - 0.0072 i	1.532 - 0.0075 i
April - 99	50	1.504 - 0.0073 i	1.516 - 0.0079 i
May - 99	68	1.508 - 0.0079 i	1.522 - 0.0088 i
June - 99	80	1.472 - 0.0058 i	1.504 - 0.0079 i
July - 99	87	1.468 - 0.0064 i	1.499 - 0.0084 i
August - 99	91	1.494 - 0.0076 i	1.519 - 0.0092 i

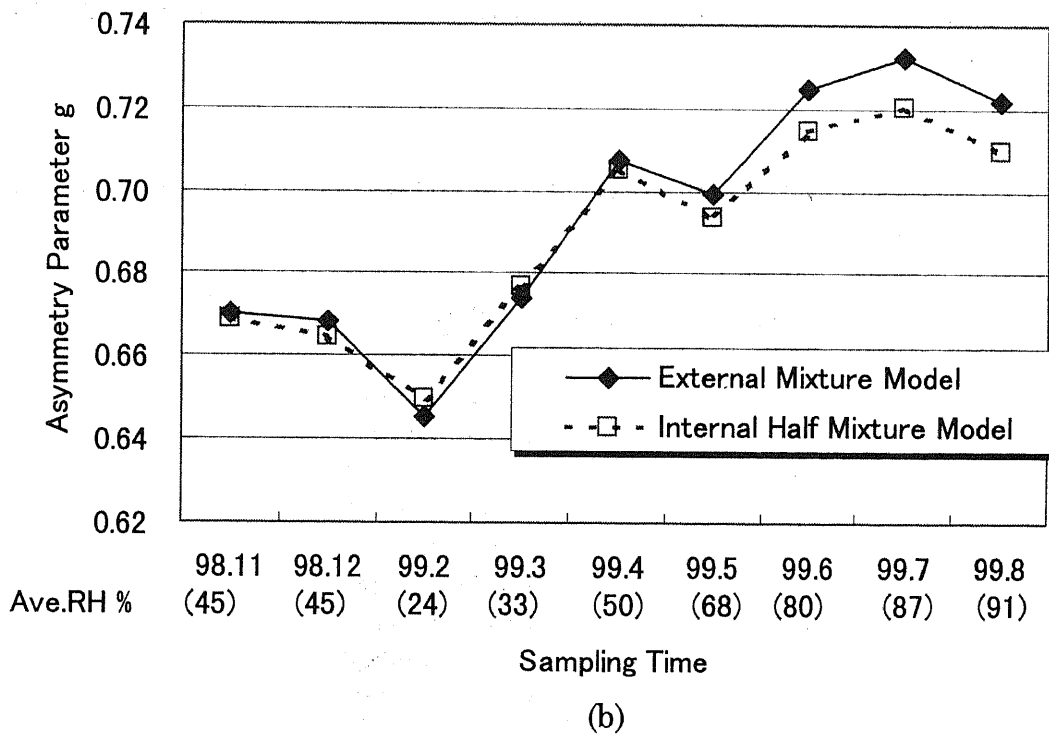
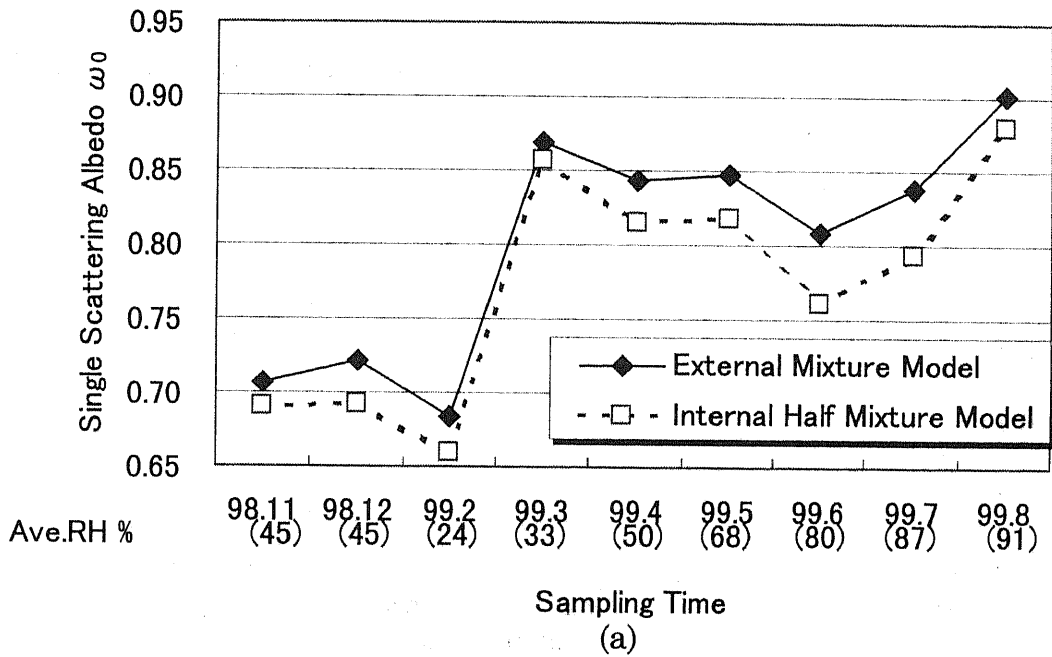


Fig. 4.4 Monthly series of the optical parameters at Chiba-Univ. (a) Single scattering albedo, (b) Asymmetry parameter ($\lambda = 550\text{nm}$).

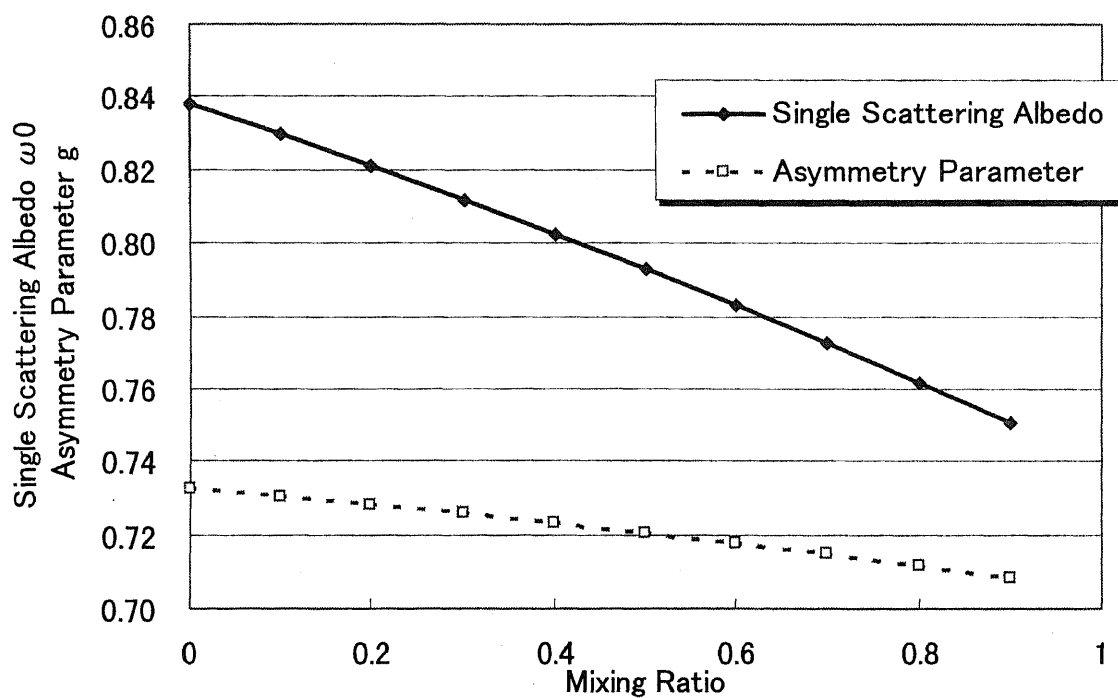


Fig. 4.5 Mixing nuclei ratio dependence of the optical parameter (99.7.19–7.23, Chiba-Univ., $\lambda=550\text{nm}$)

Table 4.6 Complex Refractive Indices for each mixing nuclei ratio. (99.7.19–7.23, Chiba-Univ., $\lambda=550\text{nm}$)

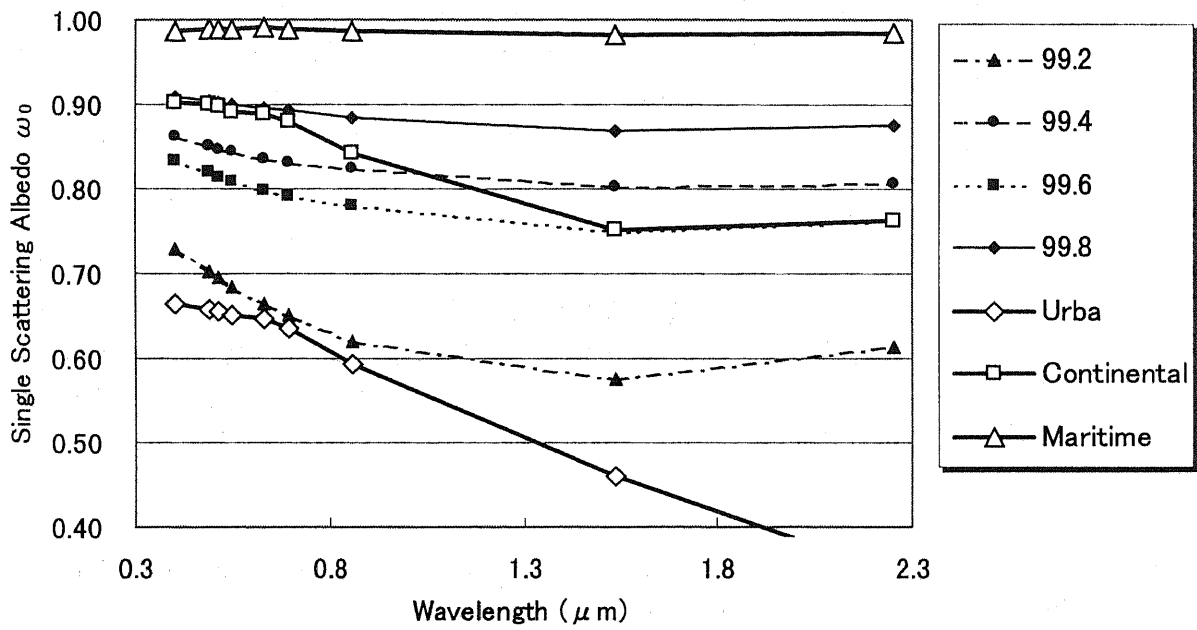
Mixing Ratio	Complex Refractive Index
0.0	1.468–0.0064i
0.1	1.472–0.0064i
0.2	1.476–0.0066i
0.3	1.481–0.0069i
0.4	1.493–0.0080i
0.5	1.499–0.0083i
0.6	1.505–0.0086i
0.7	1.510–0.0087i
0.8	1.516–0.0088i
0.9	1.523–0.0091i

千葉での光学パラメータとモデルの値との比較をするために、単一散乱アルベド (Fig.4.5(a)) と非対称性パラメータ (Fig.4.5(b)) の波長依存性を求めた。同様に、Fig.4.6 に位相関数のモデルとの比較を示す。単一散乱アルベド、非対称性パラメータともに、冬季は都市型 (Urban) モデル、夏季は大陸型 (Continental) モデルと近い値をとり、春季はその中間の値をとった。また、可視光において、両パラメータは波長の増加とともに減少するが、近赤外領域ではほとんど変化が見られない。Table.4.7 にケース I に対して得られた波長別の複素屈折率を示す。

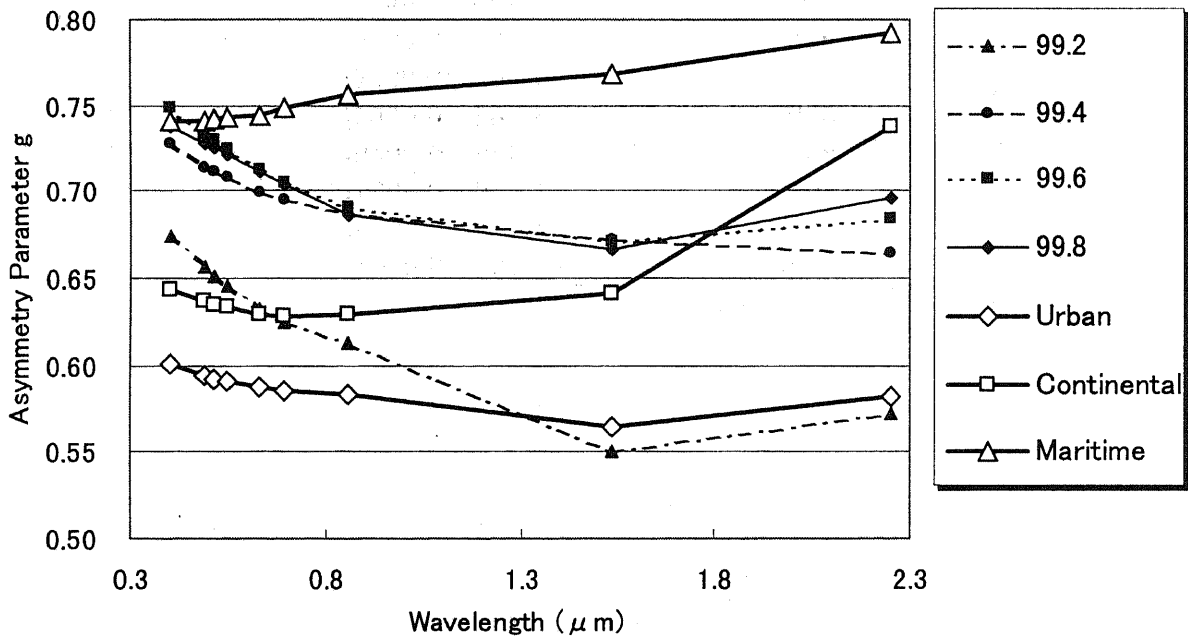
Fig.4.7 に S_1 パラメータの波長依存性の月変化を示す。波長は、本研究室で用いている多波長ライダーの 4 波長、355、532、756 および 1064nm を用いた。夏季、冬季に比べて、春季は、波長毎の値の差が小さくなり、波長依存性が崩れる傾向が見られる。

Table 4.7 Complex refractive indices for various wavelengths. (99.7.19–7.23, Chiba-Univ., External Mixture, $\lambda = 550\text{nm}$)

Wavelength (nm)	Complex Refractive Index
400	1.456–0.0071i
488	1.463–0.0063i
515	1.466–0.0064i
550	1.468–0.0064i
633	1.472–0.0060i
694	1.472–0.0057i
860	1.479–0.0058i
1536	1.498–0.0064i



(a)



(b)

Fig. 4.5 Wavelength dependence of the optical parameters. (a) Single scattering albedo, (b) Asymmetry parameter.

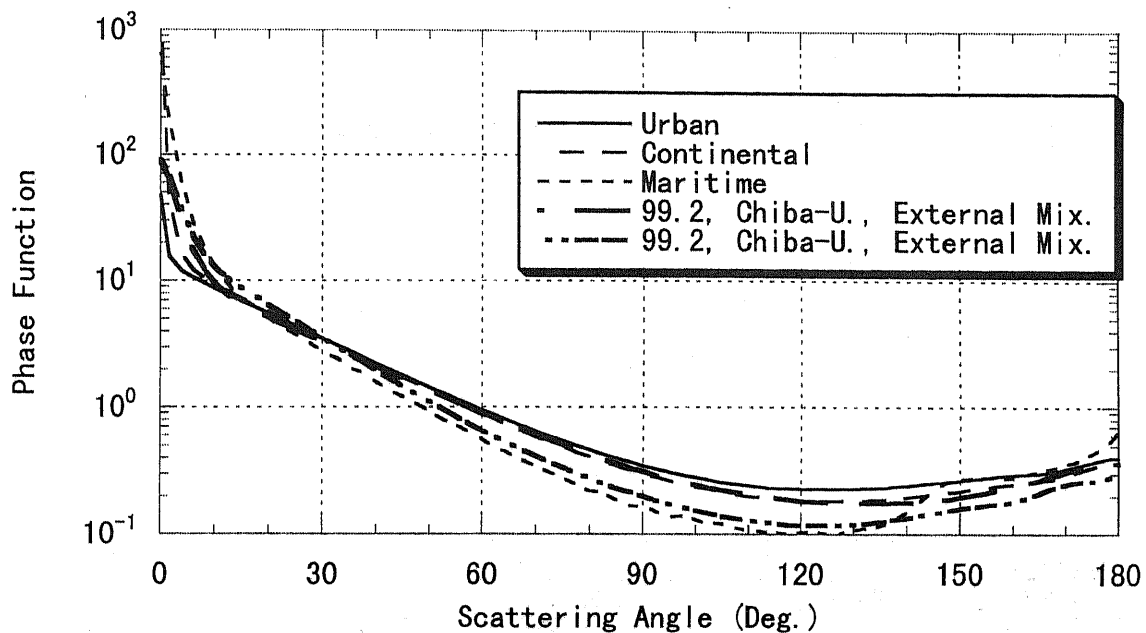


Fig. 4.6 Scattering angle dependence of various types of phase function ($\lambda = 550\text{nm}$)

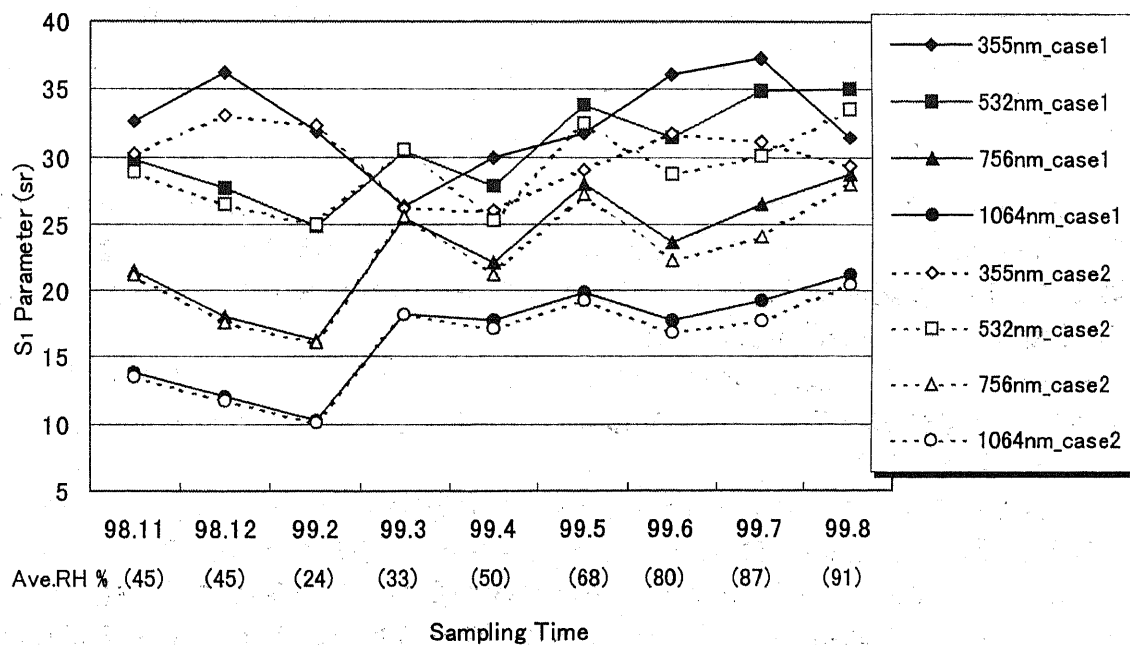


Fig. 4.7 Monthly series of the S_1 parameter at Chiba-Univ. Case1 shows external mixture model. Case2 indicates internal half mixture model.

4.4.2 アジアにおける光学特性

4.4.2.1 アジアライダーネットワークにおける同時観測

東アジアにおける光学特性のモニタリングをするために、1999年夏、アジアライダーネットワークに参加している千葉、香港、北京（中国）、ソウル（韓国）、マニラ（フィリピン）にて同時観測を行った。Table 4.8 に各測定サイトと、測定期間を示す。なお、マニラは、台風のため観測日が大幅に遅れたためここでは結果を省く。

Table 4.8 Aerosol sampling and lidar facilities

Organization	Scientist	Site location	Sampling Period
Chiba U.	Takeuchi, et al	35N, 140E	99.07.19 - 07.23
Seoul N. U.	S. C. Yoon	37N, 125E	99.06.25 - 06.26 (no.1) 99.06.28 - 06.29 (no.2) 99.06.29 - 06.30 (no.3) 99.07.07 - 07.08 (no.4)
IAP, Beijing	Jiu Jianhuan	40N, 117E	99.07.09 - 07.20
City Univ. Hong Kong	Andrew Y.S. Cheng	22N, 114.5E	99.08.07 - 08.08
Manila Observatory.	Jose T. Villarín	14.3N, 121E	(not in time)

Fig.4.8(a)に各サイトでサンプリングされた、炭素・イオン成分の大気中濃度を、Fig.4.8(b)に6成分に分けた各成分粒子毎の大気中濃度を示す。北京、千葉では、ECの量が多く、ソウルでは水溶性粒子の量が多いことが分かる。全SPM量は、ソウルが群を抜いて多い。

各サイトごとの、組成別粒径分布の測定は行っていないので、千葉大学で測定された粒径分布パラメータ (Table 4.1) を用いて、すべてのサイトの光学パラメータを導出した。

Table 4.9 に各サイトの単一散乱アルベドと非対称性パラメータを、Table 4.10 に複素屈折率を、Table 4.11 に S_1 パラメータを示す。ECの比率が多い、北京、千葉は、単一散乱アルベドが低く、また湿度の高かった千葉は非対称性パラメータが大きな値を取る。 S_1 パラメータの値は、波長 532nm で 30~50sr、1064nm で 17~40sr と、地域毎にかなりの隔たりがあった。

アジアライダーネットワークによる観測は今後も続いていくので、光学パラメータの年変動・季節変動等の興味深い結果の導出が期待される。

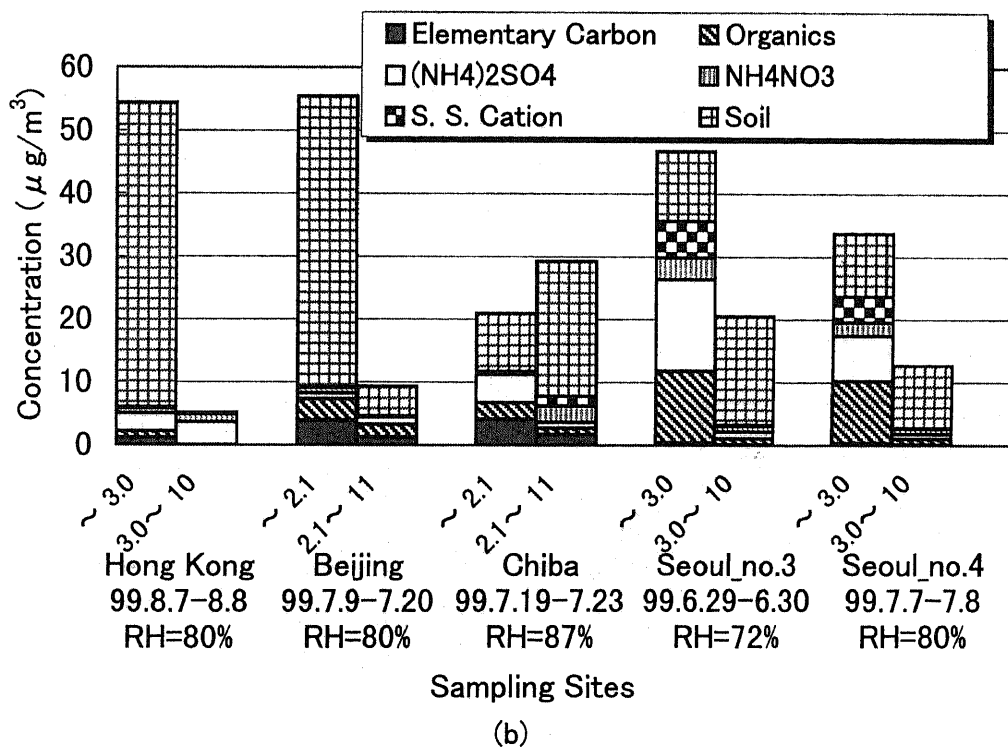
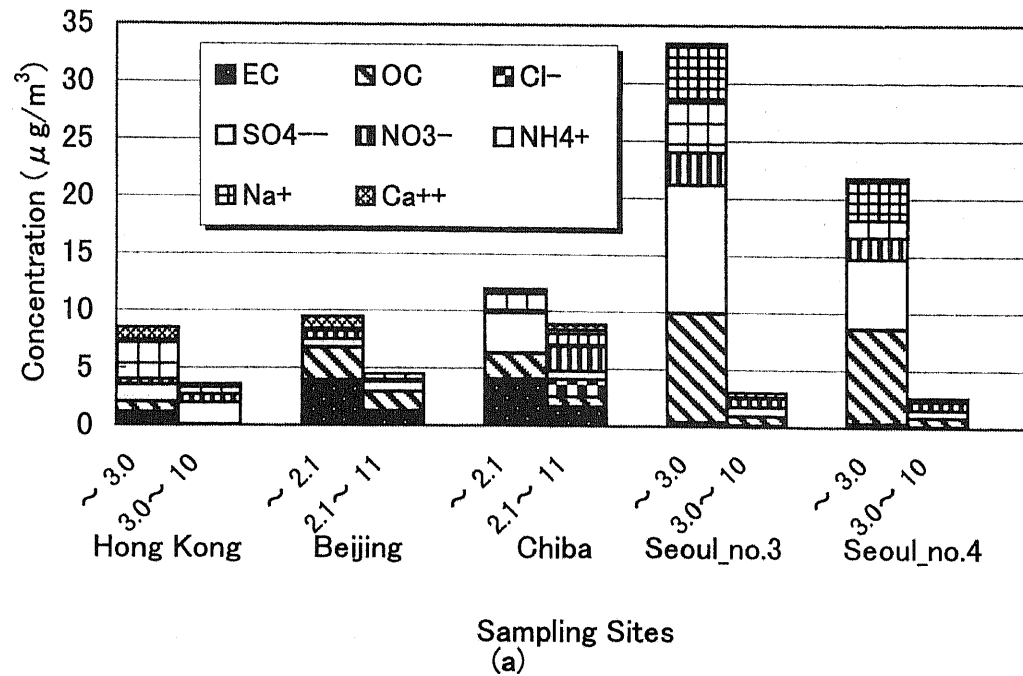


Fig. 4.8 Mass balance analysis of aerosol in Asian cities. (a) Chemical composition, (b) Aerosol specie.

Table 4.9 Optical parameters at several sites (Summer, 1999, $\lambda=550\text{nm}$)

Sampling Site	Period	Ave. RH %	External Mix.		Internal Half Mix.	
			ω_0	g	ω_0	g
Hong Kong	8.7~8.8	80	0.9359	0.6937	0.9318	0.6816
Beijing	7.9~7.20	53	0.8731	0.6797	0.8676	0.6598
Chiba	7.19~7.23	87	0.8380	0.7325	0.8187	0.7487
Seoul_no.3	6.29~6.30	72	0.9777	0.6874	0.9752	0.6803
Seoul_no.4	7.7~7.8	80	0.9778	0.6837	0.9747	0.6758

ω_0 : Single Scattering Albedo

g :Asymmetry Parameter

Table 4.10 Complex refractive index at several sites (Summer, 1999, $\lambda=550\text{nm}$) .

Sampling Site	Ave. RH %	External Mix.	Internal Half Mix.
Hong Kong	80	1.533-0.0111i	1.541-0.0162i
Beijing	53	1.549-0.0090i	1.550-0.0091i
Chiba	87	1.468-0.0064i	1.499-0.0084i
Seoul_no.3	72	1.420-0.0009i	1.433-0.0032i
Seoul_no.4	80	1.435-0.0017i	1.440-0.0026i

Table 4.11 S_1 parameter at several sites (Summer, 1999)

Sampling Site	Ave. RH %	External Mix.		Internal Half Mix.	
		S_1 (sr) 532nm	S_1 (sr) 1064nm	S_1 (sr) 532nm	S_1 (sr) 1064nm
Hong Kong	80	39.3	39.2	42.8	39.1
Beijing	53	35.7	24.2	35.7	23.8
Chiba	87	34.9	19.2	30.1	17.8
Seoul_no.3	72	50.2	23.7	45.5	24.2
Seoul_no.4	80	48.8	25.9	45.6	26.1

4.4.2.2 1997年インドネシア山火事と、その他のアジア地域での観測

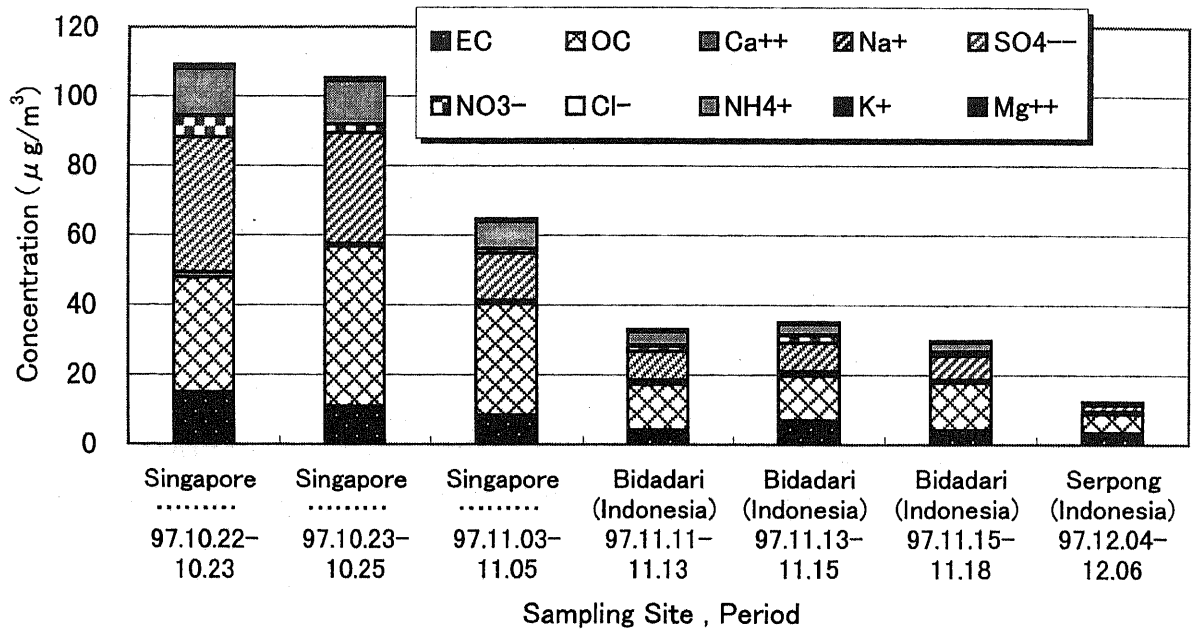
1997年に起きたインドネシアの山火事時に、シンガポールおよびインドネシアに測器を持ち込み、化学組成測定を行った。本研究室では、その他にもモンゴル、タイでも観測を行っているので、この章ではそれらの結果と合わせて報告する。Table 4.12 に各測定サイトと測定期間を示す。

Table 4.12 Aerosol sampling sites, and period

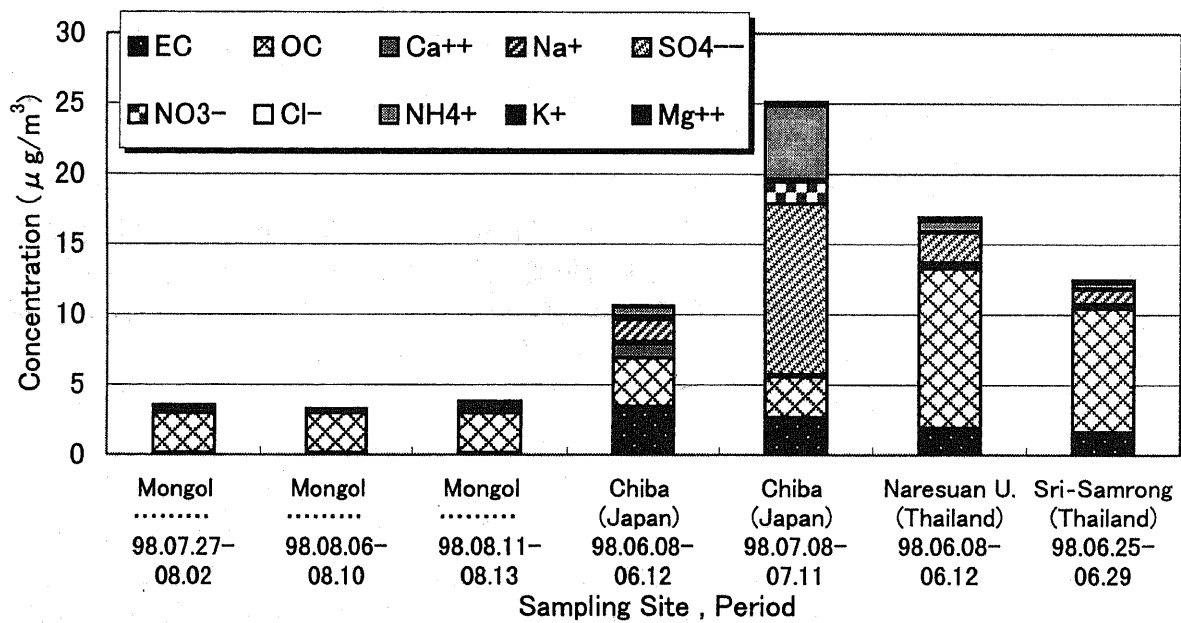
Site	Period	Site	Period
Singapore	97.10.22-10.23	Mandarugobi (Mongol)	98.7.27-8.2
	97.10.23-10.25		98.8.6-8.10
	97.11.03-11.05		98.8.11-8.13
Bidadari (Indonesia)	97.11.11-11.13	Chiba (Japan)	98.6.8-6.12
	97.11.13-11.15		98.7.8-7.11
	97.11.15-11.18	Naresuan U. (Thailand)	98.6.8-6.29
Serpong (Indonesia)	97.12.04-12.08	Sri-Samrong (Thailand)	98.6.25-6.29

これらのサイトで測定された、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子の化学組成を Fig.4.9 に示す。インドネシア山火事の影響を最も受けたのは、97年10月のシンガポールのデータであり、11月以降は沈静化している。山火事では植物の燃焼、つまりバイオマスバーニングが起き、全SPM量の増加はもちろんのこと、非常に特徴的な組成比を見ることができる。それは、炭素および K^+ の量が非常に多いことである。南関東地方で毎年行われる定期観測において、 K^+ の量は $0.01\sim 0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であり、 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えることは殆どない [一都三県公害防止協議会, 1998]。しかし、97.10.22-10.23のシンガポールでは、約 $1.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ もの K^+ が測定された。これは、植物の燃焼で生成する典型的な物質の一つであり、野焼きが行われる地域では比較的多量に検出される。また、その他の観測サイトの分析結果を見ると、モンゴルでは土壌起源の粒子の他はほとんど観測されなかった。

この観測結果を用いた光学特性の計算には、粗大粒子の観測結果がないデータもあるため、各組成毎の粒径分布に Table 4.13 に示す1峰性粒径分布パラメータを用いた。またこの計算において、相対湿度の影響、混合核の影響は考えていない。



(a)



(b)

Fig. 4.9 Mass balance of aerosols particles smaller than $2 \mu\text{m}$. (a) Biomass burning and (b) Other sampling sites

Table 4.13 Optical parameters at several sites ($\lambda = 550\text{nm}$)

Sampling Site	Period	ω_0	g
Singapore	97.10.22~10.23	0.8452	0.6475
Singapore	97.10.23~10.25	0.8999	0.6497
Bidadari	97.11.11~11.13	0.8711	0.6586
Bidadari	97.11.13~11.15	0.8093	0.6481
Serpong	97.12.4~12.8	0.7698	0.6745
Mongol	98.7.27~8.2	0.9529	0.6550
Mongol	98.8.6~8.10	0.9616	0.6458
Chiba	98.7.8~7.11	0.9116	0.6465
Naresuan	98.6.8~6.12	0.8954	0.6538
Sri-Samrong	98.6.25~6.29	0.8853	0.6532

ω_0 : Single Scattering Albedo

g : Asymmetry Parameter

4.5 大気補正への応用

化学組成から得られた大気エアロゾル光学パラメータ、単一散乱アルベド、非対称性パラメータおよび位相関数は、衛星画像の大気補正に用いることができる。本研究では、これらの光学パラメータを放射伝達コード“6S”に用いて大気補正を行った（“6S”についての詳しい仕様は、別紙「衛星データにおける大気補正と大気観測」、2.2章を参照）。画像は1997年7月14日における、NOAA14のAVHRR、Ch.1、Ch.2を使用した。また、関東における2次元のエアロゾルマップは、1997年夏、関東浮遊粒子状物質合同調査により得られた17地点のデータを補間して求めた〔関東浮遊粒子状物質合同調査, 1999〕。

Fig.4.10(a)に単一散乱アルベドの、Fig.4.10(b)に非対称性パラメータの南関東における分布図を示す（1997年7月）。以降、これを関東エアロゾルモデルと呼ぶ。東京湾奥では、単一散乱アルベドは小さく、太平洋側になるほどその値は大きなものとなる。

Fig.4.11に、Ch.1、Ch.2での関東エアロゾルモデルを用いて計算したパスラジアン成分 (b)、(d) と、すべての地域で都市型エアロゾルモデルが成立するとして計算したパスラジアン成分 (a)、(c) の比較を示す（光学的厚さ τ は全地域0.25で固定）。都市型モデルを仮定して求めたものは、散乱角の関数としてのみ変化しているのに対して、関東モデルで計算したものは、地域特性を反映した結果となっている。

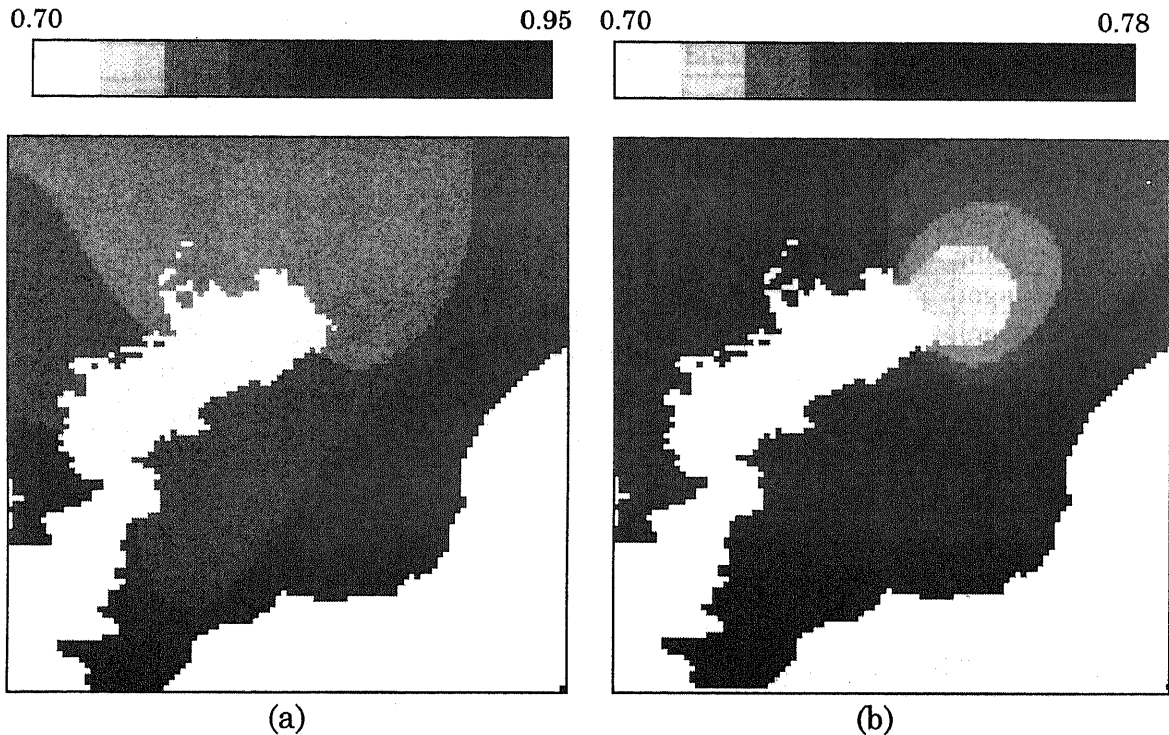


Fig. 4.10 (a) Single scattering albedo, (b) Asymmetry parameter in the Kanto area (Kanto aerosol model).

これらのパスラジアンスの値を、次の(4-10)式に代入して一次大気補正を行った。

$$\rho^{(1)} = \rho \frac{L_{pix} - L_{atm}}{L_{TOA} - L_{atm}} \quad (4-10)$$

ここで、 $\rho^{(1)}$ は補正後の地上反射率、 ρ は補正前の反射率、 L_{atm} はパスラジアンス、 L_{pix} は地上目標物反射光、 L_{TOA} は大気上端での輝度値である。Fig.4.12に一次補正後の地上反射率を示す。Ch.1、Ch.2ともに、都市型エアロゾルモデルを仮定したものは、関東エアロゾルモデルのものよりも全体的に大きな値を取った。また、植物の分光反射率を利用した植生指数(NDVI)を、Fig.4.13に、都市型エアロゾルモデルを仮定したNDVIと、関東エアロゾルモデルを用いて計算したNDVIの値との差を取ったものをFig.4.14に示す。都市部(Area①)において、都市型モデルは関東モデルに比べて小さな値を取り、植物の多い地域(Area②)では逆に都市型モデルのほうが大きな値を取った。

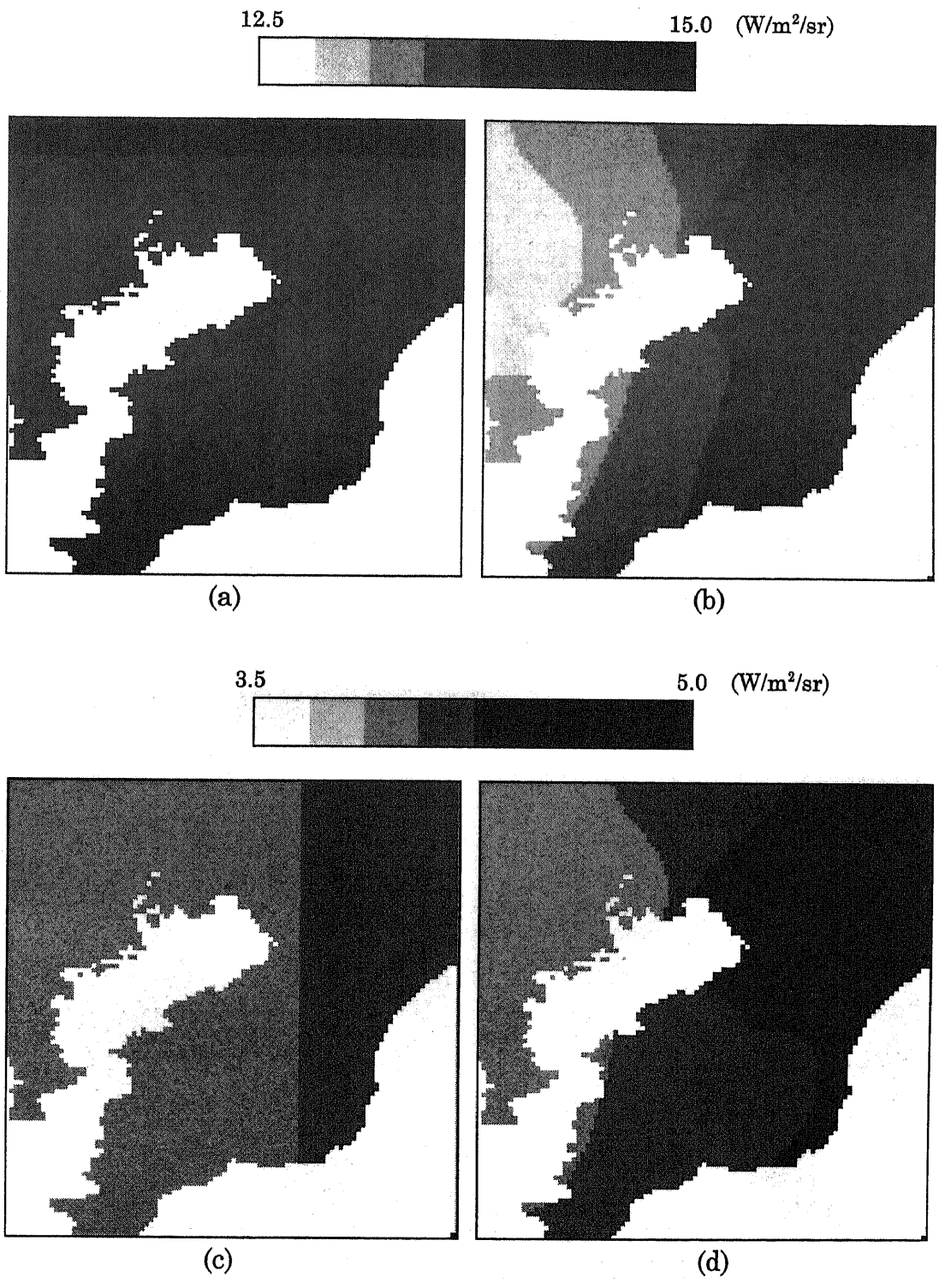


Fig. 4.11 Path radiance in the Kanto area. [NOAA14 (AVHRR), 1997/7/21, 14:37(JST)] (a) Ch.1, (c) Ch.2 : Urban aerosol model. (b) Ch.1, (d) Ch.2 : Kanto aerosol model derived from chemical compositions.

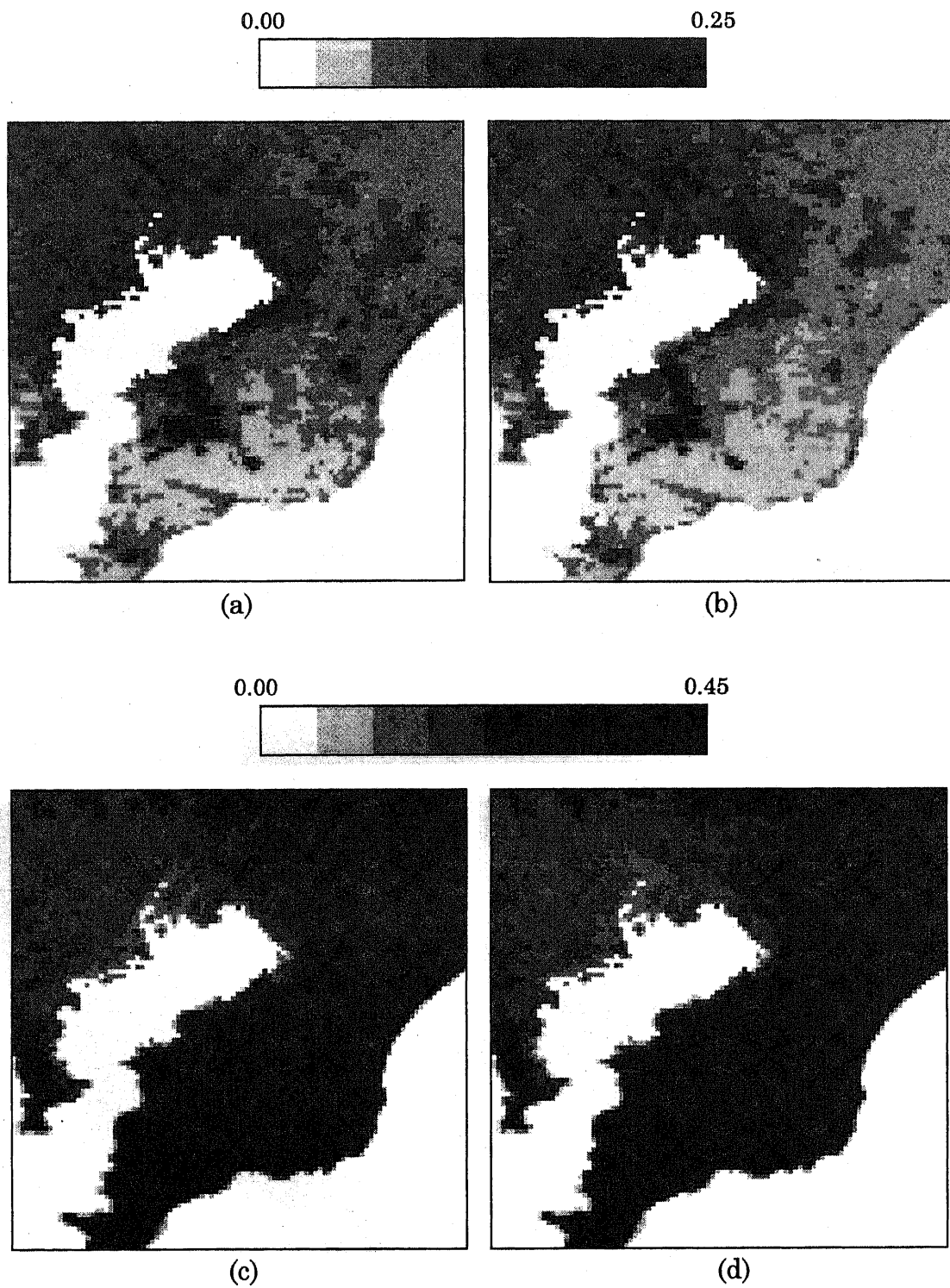


Fig. 4.12 Ground reflectance in the Kanto area. [NOAA14 (AVHRR), 1997/7/21, 14:37(JST)] (a) Ch.1, (c) Ch.2 : Urban aerosol model. (b) Ch1, (d) Ch2 : Kanto aerosol model derived from chemical compositions.

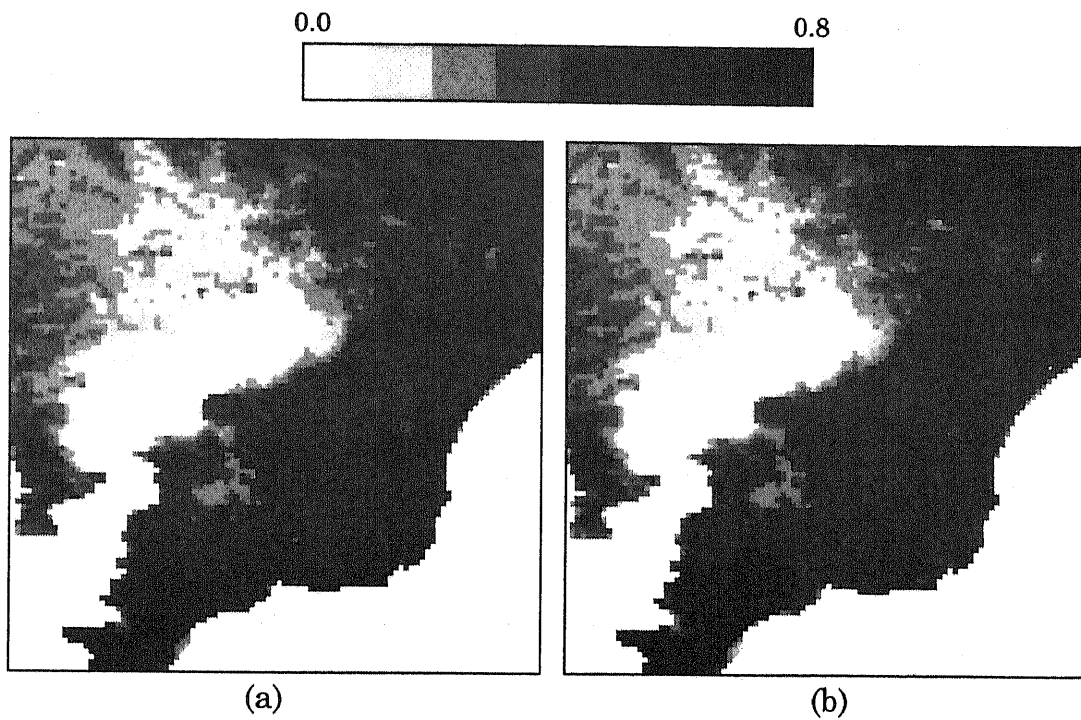


Fig. 4.13 NDVI in the Kanto area. [NOAA14 (AVHRR), 1997/7/21, 14:37(JST)] (a) Urban aerosol model. (b) Kanto aerosol model derived from chemical compositions.

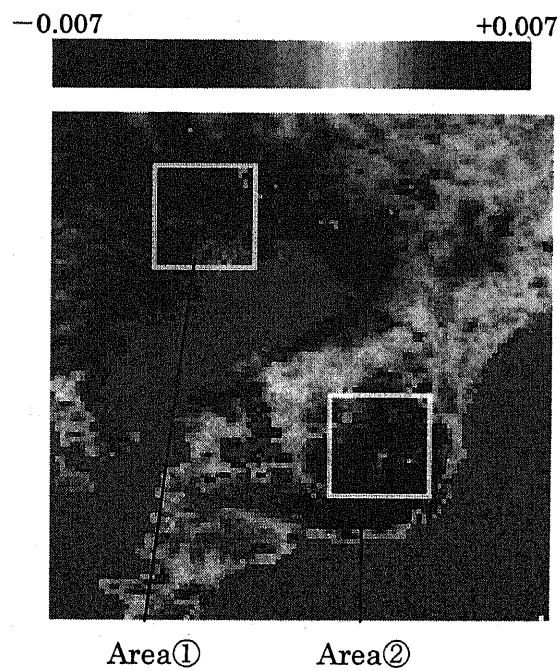


Fig. 4.14 Difference in the NDVI between Urban model and Kanto model

[参考文献]

Coakley, J. A., and R. D. Cess, and F. B. Yurevich: The effect of tropospheric aerosols on the earth's radiation budget: a parameterization for climate models, *J. Atmos. Sci.*, vol. 40, pp. 116–138, 1983.

Countess, R. J., G. T. Wolff, and S. H. Cadle: The denver winter aerosol ; a comprehensive chemical characterization, *J. Air Pollut. Cont. Assoc.*, vol. 30, no.11, pp. 1194–1200, 1980.

Daniels A.: Measurements of atmospheric sea salt concentrations in Hawaii using a tala kite, *Tellus*, vol. 41B, pp. 196–206, 1989.

Hanel, G.: Single scattering albedo, asymmetry parameter, apparent refractive index, and apparent soot content of dry particles, *Appl. Opt.*, vol. 27, no. 11, pp. 2,287–2,295, 1988.

Kerker, M.: *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Academic, New York, 1969.

Larry, D. T., R. A. Kahn, and R. A. West: Modeling phase function for dustlike tropospheric aerosols using a shape mixture of randomly oriented polydisperse spheroids, *J. Geophys. Res.*, vol. 102, no. D14, pp. 16,831-16,847, 1997.

Schuerman, D. W., R. T. Wang, B. A. S. Gustafson, and R. W. Schaefer: Systematic studies of light scattering. I ; Particle Shape, *Appl. Opt.*, vol. 20, No. 23, pp. 4,039–4,050, 1981.

Ohta, S., and N. Murao: Evaluation of absorption properties of atmospheric aerosols at solar wavelengths based on chemical characterization, *Atmos. Environ.*, vol. 24A, no. 6, pp. 1,409–1,416, 1990.

Ohta, S., M. Hori, N. Murao, S. Yamagata, and K. Gast: Chemical and optical properties of lower tropospheric aerosols measured at Mt. Lemmon in Arizona, *J. Global Environ. Engineer.*, vol. 2, pp. 66–78, 1996.

Rivera-Carpio, C. A., C. E. Corrigan, and T. Novakov: Derivation of contributions of sulfate and carbonaceous aerosols to cloud condensation

nuclei from mass size distributions, *J. Geophys. Res.*, vol. 101, no. D14, pp. 19,483–19,493, 1996.

Schult, I., J. Feichter, and W. F. Cooke: Effect of black carbon and sulfate aerosols on the global radiation budget, *J. Geophys. Res.*, vol. 102, no. D25, pp. 30,107–30,117, 1997.

Vakakis, S. K., M. J. Rood, A. Nenes and C. Pilinis: Modeling of aerosol properties related to direct climate forcing, *J. Geophys. Res.*, vol. 103, no. D14, pp. 17,009–17,032, 1998.

Van de Hulst, H. C.: *Light scattering by small particles*, Dover, New York, 1981.

World Climate Programme, WCP-112: A preliminary cloudless standard atmosphere for radiation computation, *World Meteorological Organization*, WMO/TD-NO.24, Geneva, 1986.

一都三県公害防止協議会, 平成9年度関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書, 1998.

一都三県公害防止協議会, 平成8年度関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書, 1997.

太田幸夫: 地上観測による大気エアロゾルの光学特性の評価, *宇宙開発事業団報告書*, 1997.

吉岡英俊, 芳住邦雄: 環境大気における粒子状物質中の金属成分への土壌寄与, *東京都環境科学研究所年報 1989*, pp. 75, 1988.