

18. 東シナ海域大気エアロゾルの化学組成分析に基づく光学特性評価

Optical Properties Estimation from Chemical Composition Analysis of Atmospheric Aerosol in the East China Sea

野亀 梢**・太田 幸雄*・村尾 直人*・山形 定*

Kozue NOKAME, Sachio OHTA, Naoto MURAO, Sadamu YAMAGATA

ABSTRACT: In order to characterize optical properties of atmospheric aerosols in East Asia, the absorption coefficient (σ_{ap}) and the scattering coefficient (σ_{sp}) were monitored at three islands (Fukue Island, Miyako Island and Amami-ohshima Island) in East China Sea from 2002 through 2004. The optical properties σ_{ap} and σ_{sp} at these islands showed high values in winter to spring and low values in summer. The single scattering albedo at Fukue Island ranged from 0.7 to 0.9. Further, aerosol measurement campaigns were performed in springs among the period. During the campaign besides the measurement of optical parameters, aerosol particles were collected on filters to determine chemical component concentrations. Using the chemical concentrations, σ_{ap} and σ_{sp} were calculated by Mie scattering theory for assumed mixing conditions and particle size distributions in aerosol model. The calculation use twenty kinds of particle size distributions and three mixing conditions as parameters. The best correlation with observed values were obtained in the geometric mean radius of $0.075 \mu m$, the geometric standard deviation of 1.3 and external mixing condition.

KEY WORDS: Aerosol chemistry, Single scattering albedo, Size distribution, East China Sea

1. 研究背景・目的

大気エアロゾルは太陽放射を散乱・吸収することで気候に影響を与えており、これをエアロゾルの直接効果と呼ぶ。直接効果を評価するためにはエアロゾルの総量（光学的厚さ）と光学的特性（単一散乱アルベド）を把握する必要がある。しかしエアロゾルは空間的分布のばらつきや時間的変動が大きいためこれらのデータは不十分であり、引き続き広域的かつ長期的な観測を必要としている。また、人工衛星の放射輝度データから光学的厚さを求めることが可能となっているが、より精度の高いデータとするためにも地上の実測値に基づく単一散乱アルベドを与える必要がある。光学的特性の実測値が不足している中、比較的多くの地点で得られているエアロゾルの成分濃度データから単一散乱アルベドを理論的に求める方法を確立すれば、より広域での光学的厚さが求められる。ただし、この理論計算においては、モデルが実際によく再現できるように、パラメータである粒径分布と混合状態を決めることが必要となる。

一方、東アジア諸国は、近年の著しい工業化により多量のガス状汚染物質及びエアロゾルを排出し、深刻な大気汚染に見舞われているが、さらにこれらの人為起源エアロゾルは気候変動をもたらす恐れもある。この地域で発生したエアロゾルは春期には季節風によって東方へ運ばれ、日本列島や東シナ海域の大気環境に強い影響を及ぼす¹⁾。

そこで本研究では、東シナ海域大気エアロゾルの光学的特性を明らかにすることを目的とし、長崎県福江島と鹿児島県奄美大島及び沖縄県宮古島の三島において約2年間の長期観測を行い、エアロゾルの季節変動を得た。同時に福江島と奄美大島では春期と夏期に集中観測を行い、得られた光学的・化学的データから、モデル計算において適切な光学的特性を算出するためのエアロゾルの粒径分布と混合状態を決定した。

2. 観測概要

2.1 長期観測

* 北海道大学大学院工学研究科 Graduate School of Engineering, Hokkaido University

**岡山県土木部 Department of Civil Engineering, Okayama Prefecture

2002年7月から2004年6月にかけて、福江島三井楽町、奄美大島笠利町及び宮古島上田村においてそれぞれエアロゾルの光学測定及び化学成分測定を行った。観測地点を図1に示す。福江島では Integrating Nephelometer (Radiance Research、以下IN) で散乱係数を、Sampling Photometer (当研究室で開発したもの、以下SP) で吸収係数を測定した。奄美大島ではSPによる吸収係数測定のみを行った。宮古島ではSPでの吸収係数測定及びINでの散乱係数測定を行った。ただし宮古島の散乱係数測定値は気象研究所から提供された値である。INの流量は約5L/min、平均化時間は1分、測定波長は530nm、SPの流量は5~25L/minで平均化時間は1分間、測定波長は560nmである。大気吸引口は観測サイトであるプレハブ小屋の屋根付近(地上高約2m)に設置し、プレハブ内の測器で観測を行った。SPでは同時に化学分析用フィルターサンプルが得られる。SPにはニュークリボアフィルターを使用し、エアロゾル捕集後はイオンクロマトグラフィー分析とPIXE分析により水溶性イオン成分と金属成分濃度を得た。

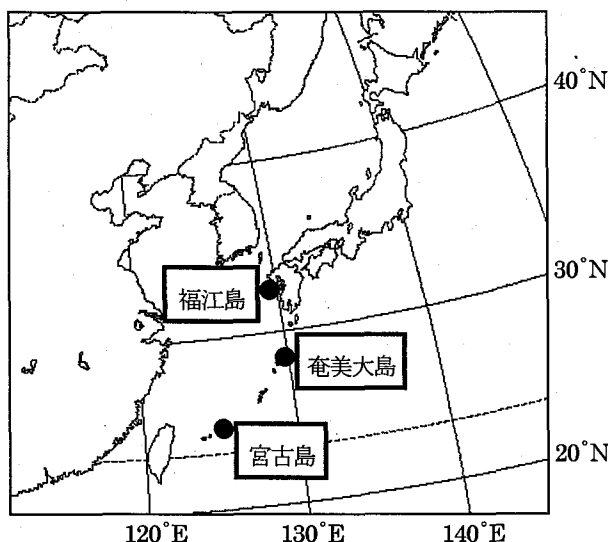


図1 観測地点の位置

2.2 集中観測

2000年4月、8月、2001年3月、2003年3月、2003年8月及び2004年3月に福江島で、2001年4月に奄美大島で、1週間から30日間の大気エアロゾルのフィルターサンプリングを行った。炭素成分(EC及びOC)分析用には石英フィルターを、水溶性イオン成分分析及び金属成分分析用にはテフロンフィルターを使用した。採気流量は20L/minで約一日毎に捕集した。炭素成分はカーボンアナライザーで、水溶性イオン成分はイオンクロマトグラフィーで、金属成分はICP-MSでそれぞれ分析した。OC濃度は総炭素量からEC量とガス状炭素量を引くことで与えた。また、この間に光学特性データとして、吸収係数を Particle soot/Absorption Photometer (Radiance Research) で、散乱係数をINで測定した。PSAPの測定波長は565nmで、流量1~2L/min、平均化時間1分間で測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 長期観測

長期観測の結果として福江島を例に、図2に約2年間の光学特性データを示した。このような連続データは今までにほとんど得られていない。およその値として、福江島の散乱係数は $2 \sim 10 \times 10^{-5} [\text{m}^{-1}]$ 、吸収係数は $2 \sim 25 \times 10^{-6} [\text{m}^{-1}]$ 、

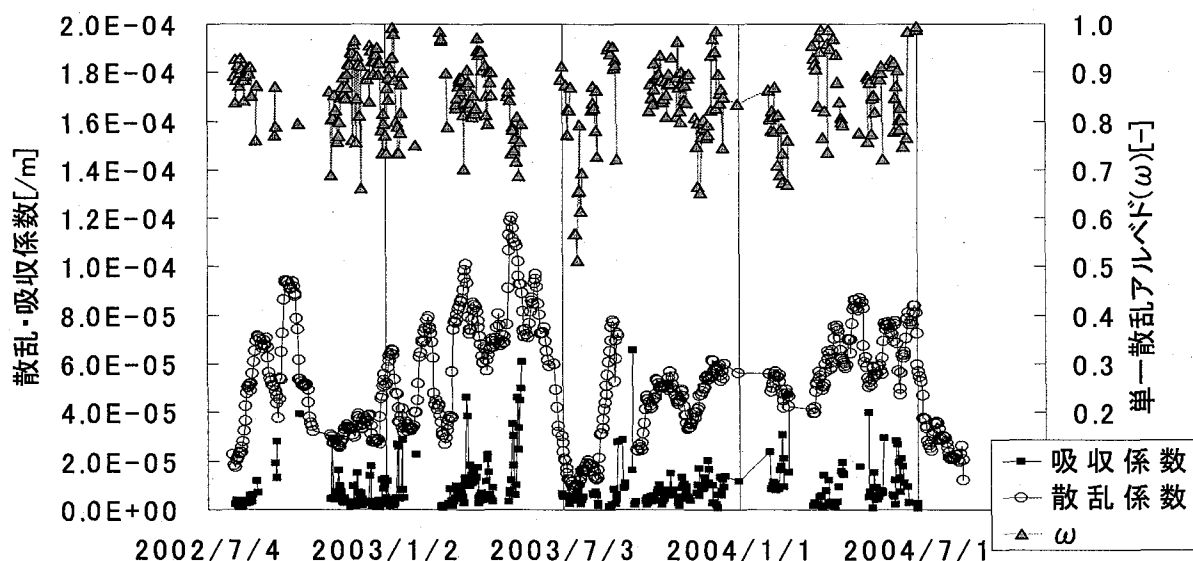


図2 福江島の散乱・吸収係数、単一散乱アルベド(ω)
(2002年7月~2004年7月)

宮古島の散乱係数は $1 \sim 10 \times 10^{-5} [\text{m}^{-1}]$ 、吸収係数は $2 \sim 10 \times 10^{-6} [\text{m}^{-1}]$ 、奄美大島の吸収係数は $2 \sim 12 \times 10^{-6} [\text{m}^{-1}]$ であった。図 2 より散乱・吸収係数は共に 7 月から 8 月に低く（散乱係数： $2 \sim 5 \times 10^{-5} [\text{m}^{-1}]$ 、吸収係数： $2 \sim 10 \times 10^{-6} [\text{m}^{-1}]$ ）、11 月から 4 月にかけて高い値（散乱係数： $5 \sim 10 \times 10^{-5} [\text{m}^{-1}]$ 、吸収係数： $6 \sim 25 \times 10^{-6} [\text{m}^{-1}]$ ）を示していることが分かる。この傾向は他の 2 島でも見られた。なお集中観測は、このようにエアロゾルが高濃度となる春期に 1 ヶ月程度の長期間行われた。単一散乱アルベドは 0.7~0.9 の間を変動していたが、明瞭な季節変動はそれほど見られなかった。宮古島の吸収係数が他の 2 島と比較して低い値をとっているのは、福江、奄美に輸送されてくる気塊が主に中国大陸中央部からやってきているのに対して宮古島は南方の海域を経由して運ばれてくる気塊が多いためと考えられる²⁾。

化学成分分析結果からは、夏期に海洋起源と思われる Na^+ や Cl^- が、春期には大陸起源と思われる SO_4^{2-} や NH_4^+ 、金属成分では鉛、亜鉛、バナジウムやヒ素が高濃度となる傾向が見られた。またその中でも非常に短い期間(24 時間未満)にかなりの高濃度を観測することがあり、日単位でエアロゾル成分濃度が大きく変動していることが分かった。

3.2 集中観測

A) 測定結果

奄美大島、福江島ともに、春期は低濃度の期間と高濃度の期間がはっきりと分かれていた。高濃度の期間は季節風によって大陸からの気塊が運ばれてきていたと考えられる²⁾。2000 年と 2003 年の福江島観測における夏期の濃度は共に、比較的低濃度 ($6 \sim 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で経過しており、長期観測での結果同様に散乱係数、吸収係数とも低い値をとっていた。

7 回の集中観測結果のうちから、例として 2001 年と 2003 年春期の福江島での光学特性値及び成分濃度の変動を図 3 に示す。2001 年春期の福江島ではかなりの高濃度の気塊が観測された。人為起源物質と考えられる硫酸やアンモニウムイオンも高濃度であったが、土壌粒子の割合が非常に高く、大量の黄砂が飛来してきていたことが分かる。3 月 22 日の土壌粒子濃度は $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり（他の年の観測時は $0.1 \sim 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下）最も高い値をとった。またこの期間は散

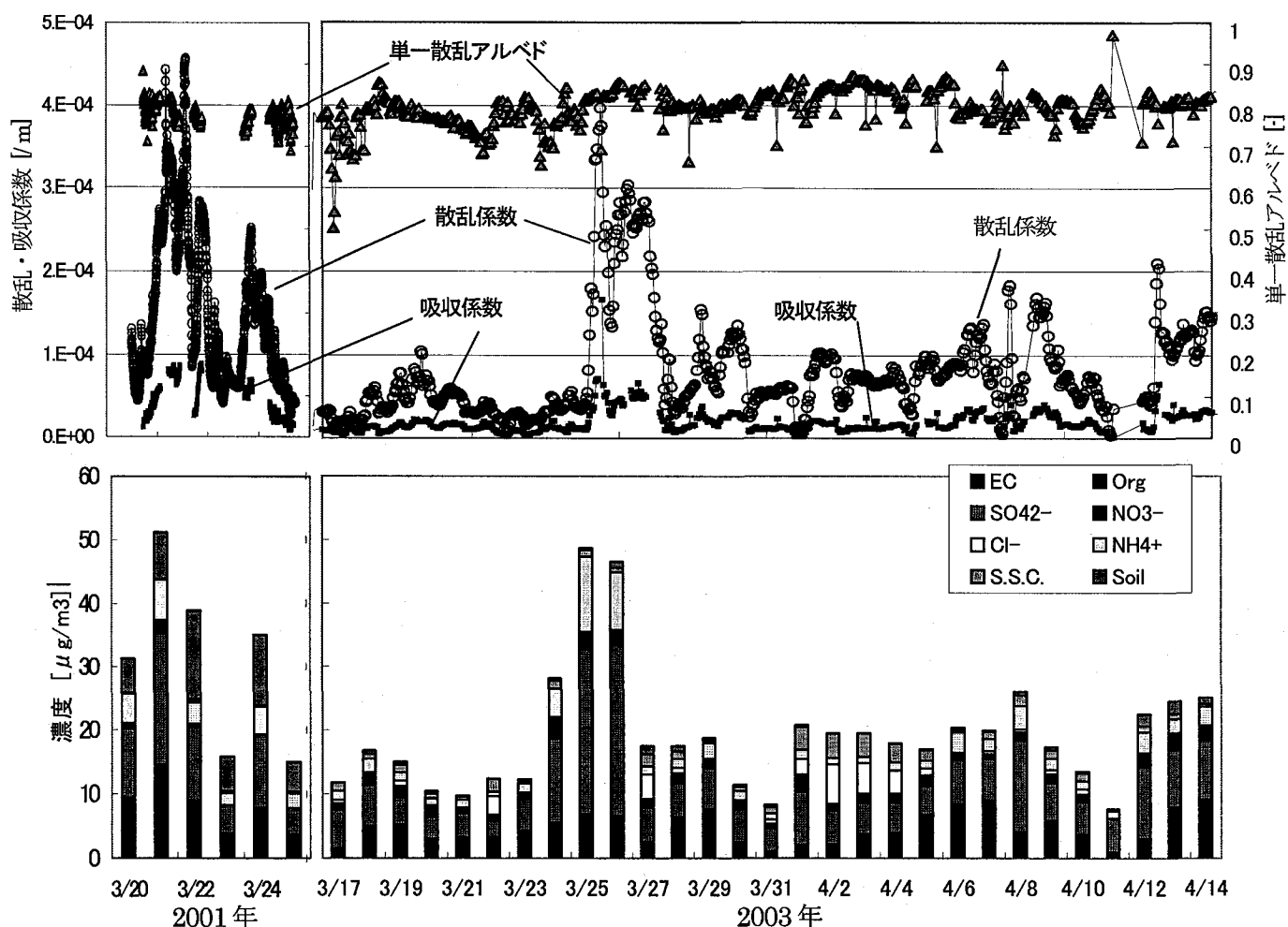


図 3 春期の福江島における大気エアロゾルの光学特性値及び成分濃度（2001 年、2003 年）

乱係数・吸収係数も共に非常に高い値を示した。最も高いときで散乱係数は $4.6 \times 10^{-4} \text{m}^{-1}$ 、吸収係数は $8.8 \times 10^{-5} \text{m}^{-1}$ まで上昇した。単一散乱アルベドは0.7から0.8の間をとり、全体的に低めに経過していた。2003年春期は、エアロゾル濃度は $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後であった。3月24日から26日にかけて極端に濃度が上昇している。その中でも硫酸イオン、アンモニウムイオンがそれぞれ $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とかなりの高濃度をとり、またEC濃度も高かった($4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。これらが散乱及び吸収係数値を上昇させたと考えられる。

奄美大島の春期のエアロゾル濃度は、低濃度の期間で $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後、高濃度の期間では $30 \sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。福江島での春期の観測と同様に、高濃度の期間では土壌粒子の割合が高かった。

B) 光学特性値の算出

集中観測から得られた化学組成データをもとに、微小粒子の粒径分布と混合状態を複数仮定してMie散乱理論により散乱係数と吸収係数を計算した³⁾。この計算から得られた値と実測した散乱係数・吸収係数とを比較し、最も実測値を再現することができる粒径分布と混合状態を求めた。粒径分布は表1に示すように幾何平均径を4種類(A~D)、幾何標準偏差を5種類(1~5)考えた。混合状態は各成分すべてを均質粒子とするExternal mixture (ext)、エレメンタルカーボン (EC) の体積の半分が有機物と硫酸アンモニウムとの混合粒子を形成しているとするInternal half mixture (hlf)、ECの全体積が混合粒子を形成しているとするInternal all mixture (all) の3種類を考え、合計60通りの粒径分布と混合状態の組み合わせについて計算した。また計算パラメータの一つである複素屈折率は、各成分ごとの値を文献値から与えた。

表1 計算に用いた大気エアロゾルの粒径分布

幾何平均半径 r_{gN} [μ m]				
A	B	C	D	
0.025	0.050	0.075	0.100	
幾何標準偏差 σ_g				
1	2	3	4	5
1.3	1.6	1.9	2.2	2.5

今回用いたエアロゾルデータは91サンプルあり、この地域の特性を推定するのに充分な量であると考えられる。図4は測定値と計算値の比較の一例として粒径分布がC1とC5の計算結果を示している。なおERR値は、計算値と実測値の差を実測値で割った相対誤差である。散乱係数の計算値は、extがhlf、allと比較して高い値をとった。これは、混合粒子を形成させると総粒子数が減少するためであると考えられる。吸収係数に関しては混合状態による変化はそれほど見られなかったが、ext、hlf、allの順に計算値が少しずつ大きくなっていく傾向があった。つまりこれは混合粒子の存在により吸収効果が大きくなっていくことを表している。これは、サイズパラメータが大きい時は「レンズ効果」が働き、粒径が波長と同程度の場合は「焦点効果」が起こっているためである。これらの効果は作用の仕方は異なっているが、入射光が混合粒子の殻の作用により吸収性の核に吸収されやすくなるということを示している。また、吸収係数と比較して散乱係数は相関図のばらつきが大きかった。

どの混合状態でも、粒径分布の組み合わせによっては比較的良い一致を示すものがあつた。これらの中で、散乱係数・吸収係数共に測定値との誤差が少なかったものはextC1であつた。散乱係数誤差は39%、吸収係数誤差は23%であつた。ただし、混合状態や粒径分布は全サンプルで常に同じであるとは考えにくい。散乱・吸収係数が低い値をとる場合(データのほとんどはこの範囲にある)はこの条件が適していると言えるが、extC1の図中、散乱・吸収係数の両方に見られる大きく飛んだ値に関して、計算値は低めに見積もっている。これらの特殊な値に対しては、散乱係数についてはextC5やextD1が、吸収係数についてはallC1が実測値とよく一致していた。この飛び値は、2001年及び2003年春期に観測された黄砂と大陸性の高濃度汚染気塊を捉えた時の値である。しかしこのような特徴的に高い濃度は寿命が短く、また2001年の黄砂は非常に特殊な例で主成分が土壌粒子になる場合であるため、一般的な状況でのエアロゾルとは区別される。全体的に判断して、気候影響を考える上でこの地域の平均的なエアロゾルの光学特性の算出に適しているものは前述したextC1と考えられる。奄美大島でのデータを除いた福江島春期のみのデータ及び夏期のみのデータにおいてもこの組み合わせは最も良い一致を見せた。

4. まとめ

東シナ海域離島の、福江島、奄美大島、宮古島で長期観測を行うことによりエアロゾルの光学特性値と汚染物質の濃度の変動を捉えた。さらに集中観測で1日毎の化学特性と光学特性を得、そのデータからMie散乱計算により観測値を最もよく再現するエアロゾルの粒径分布と混合状態の決定を行った。

長期観測からは、3 島いずれにおいても散乱係数、吸収係数共に冬期と春期に値が高くなり、夏期に下がるという結果を 3 島で得た。単一散乱アルベドは福江島で 0.7~0.9 の間を大きく変動していた。化学成分分析からは大陸由来と考えられる鉛、亜鉛、バナジウム、ヒ素、硫酸塩などがピーク状に高濃度となる現象が見られた。

集中観測で得られた化学成分分析からも、春期に非常にエアロゾル成分が高濃度となる結果を得た。また、2001 年春期の観測では非常に高濃度の黄砂飛来を、2003 年春期の観測では硫酸アンモニウムに見られる人為起源エアロゾルが卓越して入ることを観測した。

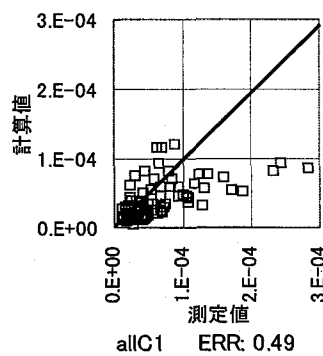
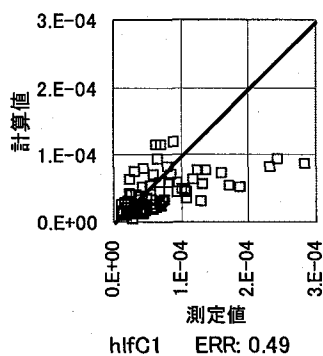
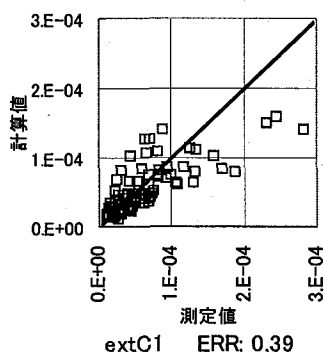
2000 年から 2004 年にかけて福江島と奄美大島にて行った集中観測の結果より、様々な粒径分布と混合状態の組み合わせモデルにおける Mie 散乱理論計算により散乱係数と吸収係数を算出し、実測値と最も一致するモデルを考察した。

この結果より、個数幾何平均半径 $r_{gN}=0.075 \mu m$ 、幾何標準偏差 $\sigma_g=1.3$ である外部混合モデルが実測値を最もよく再現するものであった。この結果から、化学組成に基づいて大気エアロゾルの光学的特性を算出することが可能となった。

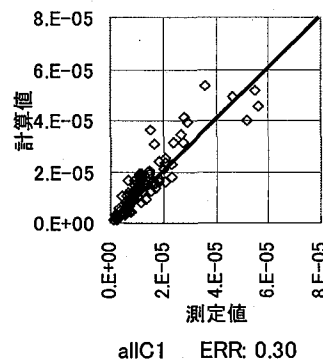
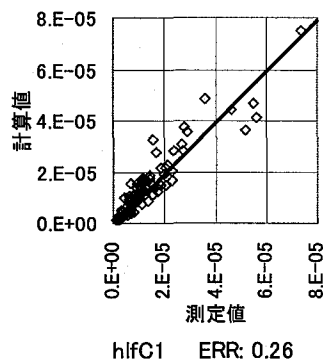
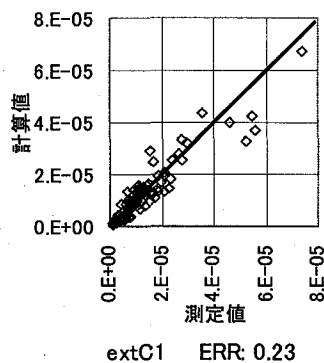
参考文献

- 1) Naoki Kaneyasu : Seasonal variations of sulfate, carbonaceous species (black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons), and trace elements in fine atmospheric aerosols collected at subtropical islands in the East China Sea, J. Geophys. Res., 109, D06211, doi: 10. 1029/2003JD004137 (2004)
- 2) 加藤潤 : 東シナ海域大気エアロゾルの光学・科学特性評価, 北海道大学大学院修士論文 (2004)
- 3) 長谷川就一 : 多成分系大気エアロゾルの光学的特性に関する研究, 北海道大学大学院博士論文 (2001)

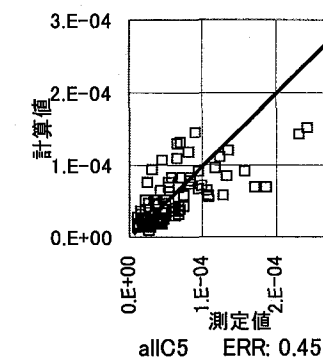
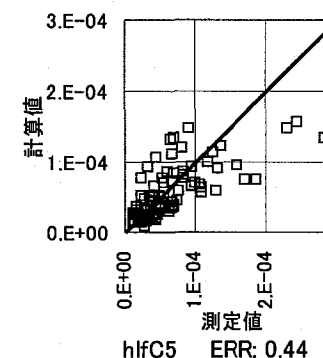
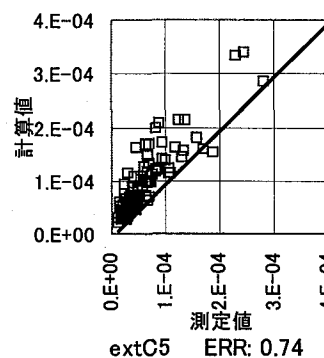
散乱係数



吸収係数



散乱係数



吸収係数

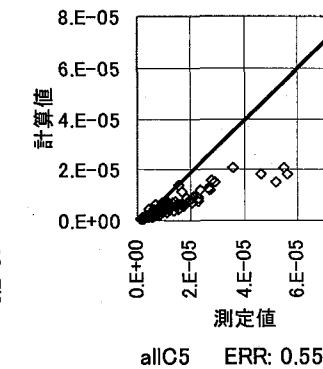
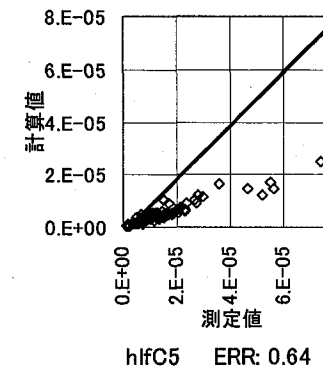
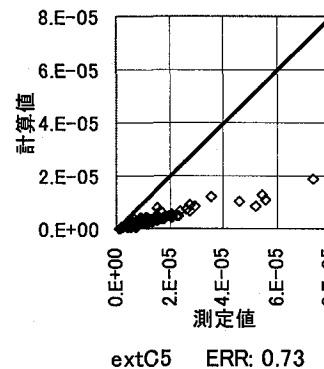


図4 散乱係数 $[m^{-1}]$ と吸収係数 $[m^{-1}]$ の測定値と計算値の比較 (粒径分布 C1、C5)