

南極大気中のサブミクロンエアロゾルの粒径分布について

伊藤 朋之*

On the Size Distribution of Submicron Aerosols in the Antarctic Atmosphere

Tomoyuki ITO*

Abstract: Size distributions of submicron aerosols at Syowa Station (69°00'S, 39°35'E), Antarctica were measured for about 5 months from August to December in 1978. An optical particle counter and an automatic size spectrometer which consists of diffusion pipes and Pollak counters were used. The size distributions over the radius range between 2×10^{-7} cm and 1×10^{-4} cm were determined hourly during the period except when the air was contaminated by local sources.

The size distribution averaged for December has a bimodal structure with modal radii at 5×10^{-7} cm and 4×10^{-6} cm. The number of aerosol particles contained in 1 cm^3 air was 450 including 100 particles whose radii were smaller than 10^{-6} cm. The total surface area of the particles was $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$, and the total volume $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$. Similar bimodal distributions were commonly found in each month. The spectral density of size distribution around the largest modal radii increased from August to December, whereas that around the smallest modal radii did not show any detectable change during the period.

In order to explain the observed size distribution is required a continuous production of new particles at an average rate of the order of $10^{-4} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ at least. The present results suggest that the most significant origin of Antarctic submicron aerosols must be one involving the homogeneous and heterogeneous condensation process of vapour (probably of H_2SO_4) which is produced photochemically in the clean Antarctic atmosphere.

要旨: 1978年8月から12月まで約5カ月間、南極昭和基地において、エアロゾルの粒径分布の観測を行った。拡散管とポラックカウンターからなる自動測定器および、光散乱型粒子計数器を用いて、半径 $2 \times 10^{-7} \sim 10^{-4}$ cm の粒径範囲の1時間毎の粒径分布を測定した。

12月の月平均粒径分布 ($dn/d \log r$) は、半径 5×10^{-7} cm と 4×10^{-6} cm に峰を持つ二峰分布であった。この分布から算定すると、空気 1 cm^3 中に含まれる粒子の総個数は450個でそのうち100個は 10^{-6} cm 以下の半径で、残りの大部分は $10^{-6} \sim 10^{-5}$ cm の半径であった。粒子の表面積の総量は $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ 、総体積は $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ であった。このような二峰分布は、多少の違いはあるが、どの月にも一般的に

* 気象研究所物理気象研究部。Meteorological Research Institute, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305.

現れた。月による違いは、半径 4×10^{-6} cm 近くの峯において顕著にみられ、峯の高さは8月から12月に向かって高くなった。半径 5×10^{-7} cm 近くの峯はほぼ一定であった。

観測された粒径分布が定常的に存在するためには、少なくとも 10^{-4} cm⁻³ s⁻¹ 程度の発生率で新粒子が連続して発生している必要がある。今回の結果から、清浄な南極大気中で光化学的に作られる蒸気物質（おそらく H₂SO₄）の無核凝結や有核凝結が、南極サブミクロンエアロゾルの起源として重要であることが推論できる。

さらに研究を進めるためには、SO₂ およびその先駆的な気体の濃度や、SO₂ から H₂SO₄ への変換率などの、南極における実測が望まれる。

1. 緒 言

全地球的な大気のバックグラウンド汚染が気候に影響を及ぼすことが懸念され、人間活動域から十分離れた場所での大気エアロゾルの研究が重視されてきた。気候への影響という立場からみると、大気エアロゾルのうち、半径 $2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5}$ cm のエイトケン粒子と半径 2×10^{-5} cm 以上のミー粒子とからなるサブミクロン領域の粒子が重要である。

エアロゾルの大気中での挙動や粒子の起源を論じるにあたっては、エアロゾル粒子の粒径分布についての知識が最も必要となる。サブミクロン粒子の粒径測定に関して、ミー粒子については光散乱方式による測定法（金川，1970）がある程度確立していて、清浄大気中での測定例は多くある。これに対し、清浄大気中のエイトケン粒子の測定法としては、十分確立した手法がない。高濃度汚染地域では、ion mobility による測定法（MISAKI *et al.*, 1972）が一般によく用いられるが、ここで問題にしている清浄大気中での測定にこの方法を適用するには、感度が不十分である。静電式の粒径分級器（HAAF, 1980）や拡散函または拡散管（IKEBE, 1972）、あるいは nuclepore filter（SPURNY *et al.*, 1969）を用いて粒子を粒径別にふるい分けた後、エイトケン粒子濃度を測定する方式が、低濃度での粒径分布測定にとって有望な方法である。粒径のふるい分けの効率、ふるい分けた後の低濃度エアロゾルの精密な濃度測定法、測定結果から粒径分布への換算のための計算法などに関して多くの研究が行われ、種々の粒径分布測定法が提案されている。しかし実際に清浄大気の測定に適用して有意な結果を示した測定例はきわめて少なく、全地球的大気のバックグラウンド領域でのサブミクロン粒子の粒径分布は、特にエイトケン領域については十分確立した知識にはなっていない。

この論文では、南極昭和基地（69°00'S, 39°35'E）において、1978年の越冬観測中（第19次南極地域観測隊）に行ったサブミクロンエアロゾルの粒径分布の観測結果について報告する。拡散管法によるエイトケン粒子の粒径分布と、光散乱法によるミー粒子の粒径分布を結合させて、昭和基地におけるサブミクロンエアロゾルの粒径分布の概形を示し、これをもとに南極大気中のエアロゾルの性状と起源について論じる。

2. 観測場所および測定方法

昭和基地の居住区から南東に 100 m 離れた環境科学棟の北東端の 1 室に測定器を設置し

た。外気は北東側に突き出した直径 45 mm, 長さ 4 m のエスロンパイプを通して室内に導入し, 各測定器に分枝して測定を行った。

エスロンパイプは, 内壁にグリセリンを塗布し, 静電力による小粒子の損失を防止した (NOLAN and KENNY, 1953)。吸引粒子のパイプ内での沈着による損失は, 半径数ミクロン以下の粒子では無視できる。観測地点の周辺で局所的に発生するエアロゾルについては, 伊藤 (1980 a) が詳しく論じた。この論文では, この種の局地的な汚染の影響のない観測資料について報告する。

2.1. ミー粒子の粒径分布測定法

用いた装置は光散乱型粒子計数器 (ダン産業株式会社製) である。測定の原理は, 直径 1 mm の細い線状に試料空気を流し, 集光した光をこの流れの一点にあて, 照射部を通過するエアロゾル粒子の散乱光を 1 粒毎に光電パルスとして検出するものである。エアロゾルの粒径分布は, 光電パルスの高さの頻度分布から知ることができる。

パルス高頻度分布から粒径分布への換算にあたって, 校正に用いる標準粒子と同じ, 屈折率 1.6 の球形粒子を仮定するのが普通である。しかし昭和基地で採取したサブミクロン粒子は, 電子顕微鏡観察では, ほとんどすべて吸湿性粒子と同定でき, 空気中では液滴の状態で存在していたものと思われる。したがって粒子の屈折率は 1.6 よりむしろ 1.4 を仮定するほうが, 実際に近い粒径分布が得られるものと思われる。

屈折率を 1.4 とした粒径分布を, パルス高分布から得るために, 標準粒子 (屈折率 1.6, 直径 5×10^{-5} cm のポリスチレンラテックス粒子) について, 測定器の検出するパルス高を実測し, 屈折率 1.6 および 1.4 について理論的に計算した光学系の応答曲線 (金川, 1970) を用いて, 屈折率 1.4 の球形粒子の粒径とパルス高の関係を決定した。

用いた装置では, 毎正時前 10 分間に吸引した 3 l の空気中に存在していた粒子を, 半径 1.8×10^{-5} cm から 10^{-3} cm までの粒径について 15 段に分別計数できるようになっているが, 昭和基地での観測では濃度が低いため, 有意な計数値の得られたのは 9 段目まで, すなわち半径 $1.8 \times 10^{-5} \sim 1.1 \times 10^{-4}$ cm までの粒径範囲の粒子についての粒径分布であった。濃度が低かったことが幸いして, この種の測定器に避け難い coincidence loss および dead time loss (GRAEDEL, 1974) による粒径分布の歪みは無視できるほど小さいと思われる。

観測は 1978 年 2 月から 12 月まで連続して行ったが, この通年観測の結果は別報にゆずり, ここではエイトケン粒子の粒径分布測定を行った 8 ~ 12 月の期間の測定値を使用して, サブミクロン領域全体としての粒径分布の特徴を報告する。

2.2. エイトケン粒子の粒径分布測定法

使用した装置は, エイトケン粒子濃度を数個 cm^{-3} 程度の低濃度まで安定して測定できるよう工夫した 2 台のポラックカウンターと, 4 種類の拡散管からなる自動測定装置である。装置の構造や動作および測定値から粒径分布への変換方法等の詳細は, Ito (1980) に記して

あるので、ここでは原理の概略を述べるにとどめる。

拡散管は内径 2 mm, 長さ 1000 mm の金属管を数百本たばね、管と管の間のすき間に充填剤をつめて、空気が金属管内だけに通るように作ったものである。

拡散管を通じて空気を吸引すると、空気が細い金属管の中を通過する間に空気の中に含まれているエアロゾル粒子は、そのブラウン運動のため管の内壁に付着して除去される。粒子が拡散管の壁に付着せず通り抜ける割合、すなわち penetration は粒子の半径 r , 空気が管を通り抜けるに要する時間 (通過時間) t の関数である。つまり粒子が小さいほど、あるいは通過時間が長いほど penetration は低い。半径 r の粒子からなる単分散エアロゾルを、通過時間 t で拡散管を通した時の penetration を $P(r, t)$ とすると、粒径分布 $f(r)$ の多分散エアロゾルの場合の penetration は、通過時間のみの関数 $R(t)$ になり、

$$R(t) = \int_0^{\infty} f(r) \cdot P(r, t) dr \quad (1)$$

の形で表すことができる。金属管の本数の異なる拡散管と空気流量を適宜組み合わせることによって、色々な通過時間についての penetration を測定できる。このようにして得た $R(t)$ と、理論的に得られる $P(r, t)$ を用いて積分方程式 (1) を解くことによって、粒径分布 $f(r)$ を求めることができる。

今回の装置では金属管の本数が 100 本の拡散管 1 本, 200 本のもの 2 本, 400 本のもの 1 本と、空気流量 1 l min^{-1} , 2 l min^{-1} , 4 l min^{-1} を組み合わせて、通過時間を 4.71×2^n 秒 ($n=0, 1, \dots, 5$) の 6 通りに変化させて penetration を測定した。

濃度の測定には 2 台のポラックカウンターを用い、1 台は拡散管にはいる前の濃度を測定し、他の 1 台は出口での濃度を測定し、両者の比によって penetration を求めた。通過時間 t を変化させるための流量の切り替えや拡散管の組み替えは、タイマー制御によって自動的に行われ、30 分に 1 組の penetration が得られる。

積分方程式 (1) の $P(r, t)$ として、INGHAM (1975) の実用公式を用い、式 (1) を 7 元 1 次連立方程式に変換し、IKEBE (1972) の iteration 法によって粒径分布を求めた。

図 1 は、昭和基地でのエイトケン粒子濃度の急増 (ITO and IWAI, 1981) が起こった時の粒径分布の時間変化を、この方法によって求めた例である。図 1 の上図は 5 分毎に測定したエイトケン粒子濃度を点列で示し、次々と 6 段階に切り替わる通過時間で拡散管を通した試料空気中のエイトケン粒子濃度を、6 本の折線で示した。この観測値から換算した粒径分布の 30 分毎の変化を図 1 の下図に示した。

このような測定法による粒径分布の信頼性を検討するため、以下のようなモデル計算を行った。仮想的な粒径分布をもつエアロゾルを今回の装置で測定した場合に、6 段階に変わる通過時間それぞれに対して測定される penetration の期待される値を算出し、この penetration に測定誤差を加えた後に、iteration 法によって粒径分布に換算し、元の仮想粒径分布と比較し、その再現性を調べた。仮想粒径分布として次の 3 種を用いた。

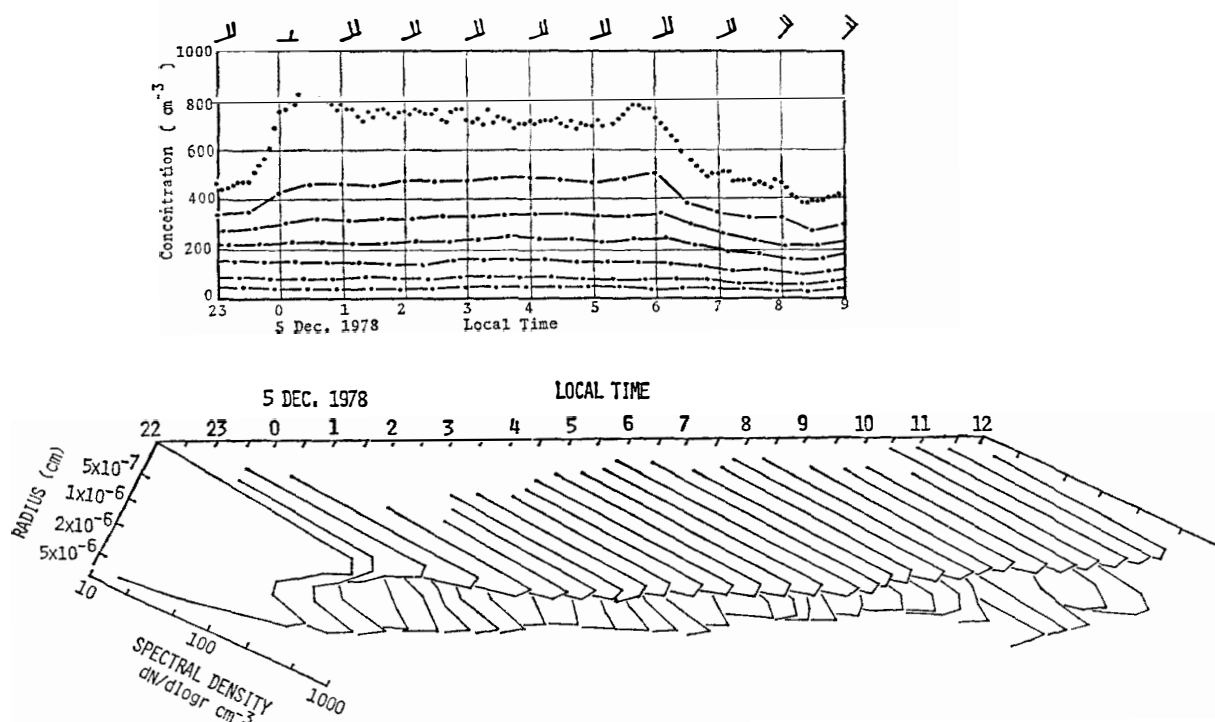


図 1 拡散管による penetration の時間変化 (上図) と、これから換算された粒径分布の時間変化 (下図)

Fig. 1. Time variation of aerosol concentration measured at the entrance or exit of the diffusion pipes (upper). Time variation of aerosol size distribution obtained by inversion of the penetration data shown in the upper figure (lower).

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{モデル 1} \quad dn/d \log r = \sqrt{10} \\
 \text{モデル 2} \quad dn/d \log r = 10^3 \sqrt{5} r^{1/2} \\
 \text{モデル 3} \quad dn/d \log r = 10^{-3} \sqrt{2} r^{-1/2}
 \end{array} \right\} (r = 2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm})$$

これらのモデル分布は、縦軸に $\log (dn/d \log r)$ 、横軸に $\log r$ をとったグラフ上で、傾きがそれぞれモデル 1 ではゼロ、モデル 2 では $1/2$ 、モデル 3 では $-1/2$ 、であっていずれも $r = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}$ で $dn/d \log r = \sqrt{10}$ を通る直線である。

図 2 には、このようなモデル計算の結果の例を示した。図には上から順にモデル 1~3 についての結果が示してある。図の細い実線は初めに与えた仮想粒径分布を表す。太い折線は、観測誤差を見込まない場合の penetration の測定値から変換された粒径分布である。

モデル計算において観測誤差を見込まない場合にも、換算された粒径分布は元のそれと比べると、図示した粒径範囲の両端近くで再現性が劣ることが分かる。これは今回の測定法で設定した空気の通過時間の変化の幅 (約 5~160 秒) が不十分なことが、原因となっている。これ以上通過時間の幅を大きくとると、軸方向の拡散の影響、あるいは流れが安定するまでの助走距離が無視できなくなってしまうので、技術的には、上記の幅が限界であろうと思われる。

同じく図 2 において、黒丸印は 6 段に分けた penetration 測定値が、観測誤差のため 5%

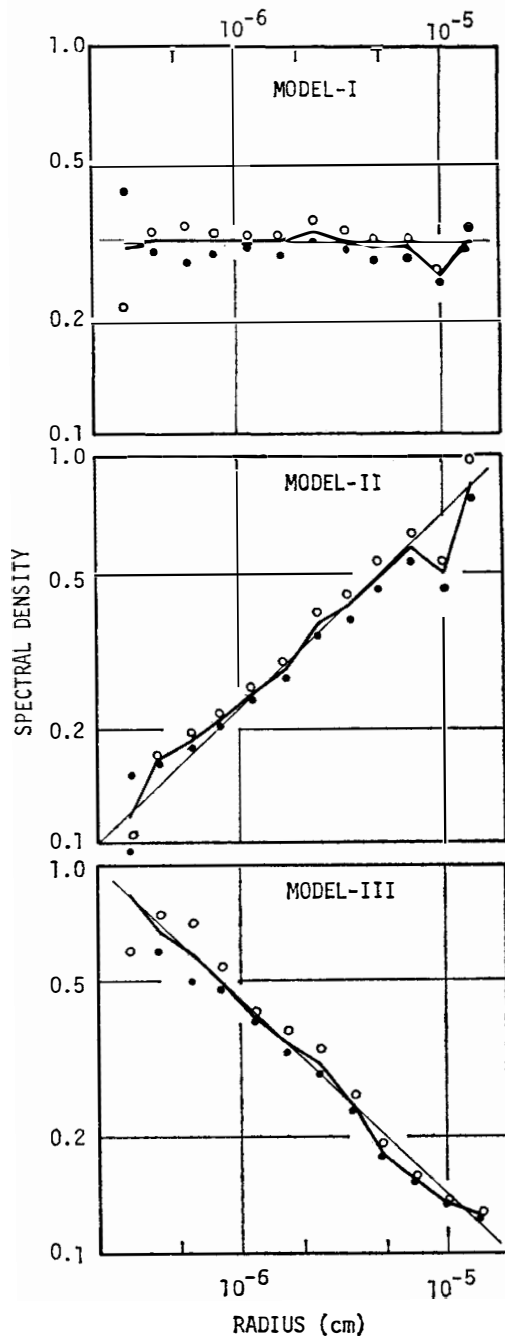


図 2 粒径分布測定法の再現性を検討するためのモデル計算結果. 細い直線がモデル粒径分布. 太い折線は測定誤差を含まない penetration から換算された粒径分布. 白丸, 黒丸は, それぞれ +5%, -5% の測定誤差を含む penetration から換算された粒径分布.

Fig. 2. Numerical simulation to test the iteration procedure for obtaining a size distribution by the diffusion decay technique. Thin line: Model size distribution used for the simulation. Thick line: Size distribution obtained by inversion of penetrations numerically calculated for the given size distribution. Closed (or open) circles: Size distribution obtained for penetrations multiplied by factor 0.95 (or 1.05) to simulate observational error.

低い値として測定された場合に結果として得られる粒径分布, 白丸は同じく 5% 高い誤測定による粒径分布である. これをみると, 半径 $4 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-6}$ cm の範囲内では, 観測誤差として $\pm 5\%$ の不確定幅を測定値に与えても, 再現された粒径分布に大きな変形はみられない.

この種の粒径分布測定法は, ポラックカウンターの濃度測定の相対値としての精度 (記録の分解能および再現性) が十分高いことが, 最も重要である. 用いた 2 台のポラックカウンターは, 特に 1000 個 cm^{-3} 以下の濃度に対して高分解能の安定した記録が得られるよう, 種々の工夫が施されており, 野外での観測においても濃度の相対誤差は $\pm 3\%$ 以内と見積もられている (Iro, 1976; 伊藤, 1979). したがって, 今回報告される粒径分布のうち $4 \times 10^{-7} \sim 7$

$\times 10^{-6}$ cm の範囲内の分布の形は、十分信頼できるものである。

3. 結 果

図1は、30分毎に得られたエイトケン粒子についての penetration のデータ1組ごとを、粒径分布に換算した結果である。この例のように粒径分布の時間変化が比較的緩やかな場合には、その変化を十分正しく測定できるものと思われるが、時間変化の早い場合には、換算された粒径分布は大きな誤差を含むものと思われる。図3には、30分ごとに得られている penetration の測定値を、通過時間の同じもの同士24時間分集計し、1日分の平均値とした後、粒径分布に換算して1カ月分重ねて示してある。各月とも汚染混入のため使用できない観測値があって、欠測となっている日がある。

図示された日平均粒径分布のほとんど大部分は、半径 10^{-6} cm 近くに谷を持つ bimodal 分布をしている。このような bimodal が、測定値から粒径分布への変換計算の中で生じたものでないことは、すでに図2に示したモデル計算から明らかである。まったく同じ装置と計算法を用いて求めた北太平洋上でのエイトケン粒子の粒径分布の測定例 (Ito, 1980) では、bimodal 分布は頻度が少なかったのと比べると対照的である。

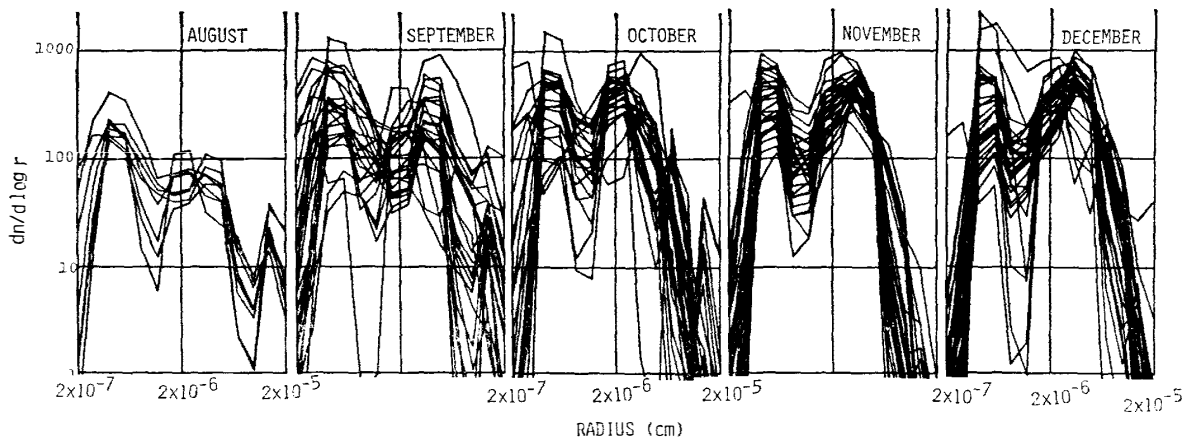


図3 エイトケン粒子の日平均粒径分布 (1978年8月23日~12月31日, 昭和基地)
Fig. 3. Daily mean size distribution of Aitken particles (23 August-31 December 1978, at Syowa Station).

図4は昭和基地での粒径分布の平均的な特徴を調べるために、エイトケン粒子の30分毎の粒径分布を、各粒径毎に8~12月分すべてについて集計して求めた平均粒径分布を示す。図中黒丸は median 値、棒の上下端はそれぞれ累積頻度80%および20%の分布密度である。同図には、2~12月の期間の毎時に測定したミー粒子の平均粒径分布も示してある。白丸が median で、棒の両端は上記に同じである。

図4をみると、エイトケン粒子の粒径範囲の両端近くでは変動幅が大きいこと、半径 2×10^{-5} cm 近くでミー粒子の分布に比べ、エイトケン粒子の分布が大きくはずれていることが明瞭である。

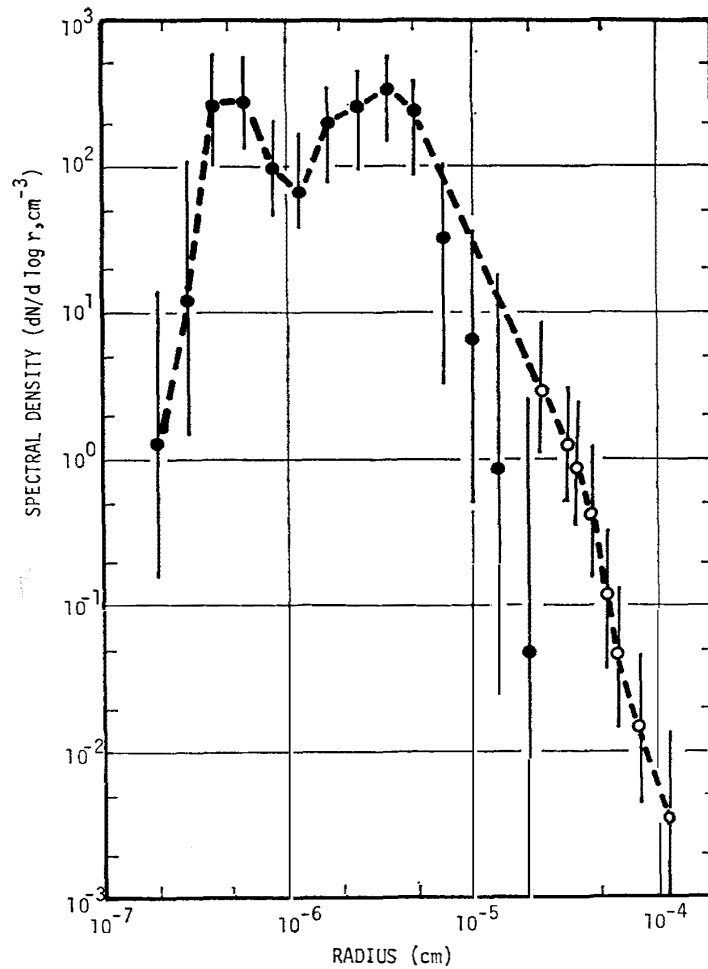


図4 サブミクロン粒子の粒径分布. 黒丸は拡散管ボラックカウンターによる(1978年8月23日~12月31日の平均分布). 白丸は光散乱型粒子計数器による(1978年2月1日~12月31日の平均分布). 縦棒の上下端はそれぞれ80%, 20%のパーセンタイル
 Fig. 4. Mean size distribution of submicron aerosols. Closed circles: Size distribution obtained by the diffusion decay technique (23 August-31 December 1978). Open circles: Size distribution obtained with an optical particle counter (1 February-31 December 1978). Vertical line: Range which covers 60% of observed values. Dash line: Size distribution representative of the present observation.

粒径分布を知るために測定した、いろいろな通過時間での penetration の測定値には、±数%程度の誤差があると考えなければならない。その場合、たとえば粒径分布の裾にあたる部分等のように、 $dn/d \log r$ の値が小さい部分の分布の様子は、1組の penetration の測定値上では、誤差範囲に隠れてしまっている。したがって、そのような penetration の組から計算によって求めた粒径分布上で、 $dn/d \log r$ の値の小さい部分には多くの誤差が含まれているとみななければならない。いいかえると、図4のエイトケン粒子両端近くの分布密度は、計算上異常に低く現れたものであって、ミ-粒子とエイトケン粒子の連結部での分布の食い違いは、この粒径部分でのエイトケン粒子の分布密度に問題がある。

エイトケン粒子の半径 $4 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ cm の粒径範囲、ミ-粒子の粒径範囲について

は、測定された各粒径での分布密度の分散の度合はほぼ一様であって、別に行ったエイトケン粒子総数濃度の通年の観測値の分散とほとんど同程度である。これらのことを考慮すると、図4で点線で結んだ型の分布が、昭和基地でのサブミクロン粒子の粒径分布を代表するものと思われる。

粒径分布は、粒子数だけでなく粒子表面積や粒子体積についての分布で表現すると、粒径構成の特徴が一層明瞭に現れる。図5には月平均粒径分布を粒子数 ($N : dn/d \log r$), 表面積 ($S : ds/d \log r$), 体積 ($V : dv/d \log r$) について同時に示した。図4のときと同じ理由から、エイトケン粒子の分布のうち、 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ より大きい粒径部分は無視してミ-粒子の分布に連結してある。

4. 考 察

4.1. 粒径分布の特徴と粒子の起源

図5をみるとサブミクロン粒子は、粒径分布上異なった特徴を持つ3つの粒径範囲からなり立っていると見ることができる。それらは、半径 10^{-6} cm 以下、半径 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ 、半径 10^{-5} cm 以上の3つの粒径範囲である。

半径 10^{-6} cm 以下の粒径範囲では、粒子数の粒径分布にみられる2つの mode のうち1つを所有しており、サブミクロン粒子の総個数に対する寄与が大きい。しかし総表面積や総体積への寄与はほとんどない。この傾向は、8月~12月の期間中どの月についてもいえることである。後述するように、この粒径範囲の粒子は、南極大気中の光化学反応によって新たに発生した粒子と考えられるので、この意味で 10^{-6} cm 以下の粒径範囲を *new particle sub-range* とよぶ。

一方半径 10^{-5} cm 以上の粒径範囲の粒子は、*new particle sub-range* とまったく対照的で、サブミクロン粒子の総個数に対する寄与はほとんどないが、総表面積や総体積への寄与は大きい。この粒径範囲の粒子が最高濃度になった9月には、昭和基地は海洋性の湿った空気をもたらす低気圧性の嵐に頻繁に見舞われた。海洋性の空気の中には、海水中の気泡が破裂したとき発生する *film drop* が多く含まれていて、その粒径は今問題にしている粒径範囲に属することが知られている。したがって、昭和基地で観測した 10^{-5} cm 以上の粒子の大部分は海塩粒子と考えることができ、この意味でこの粒径範囲を *maritime sub-range* とよぶ。

New particle sub-range と *maritime sub-range* の間にはさまれた $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ の粒径範囲の粒子は、サブミクロン領域の総個数、総表面積、総体積のいずれに対しても重要な寄与を持っている。しかしその寄与の度合は8月に比べて12月の方が大きい。すなわち12月には粒子数分布、面積分布、体積分布とも最も寄与の大きい主要 mode をこの粒径範囲に持っているのに対し、8月には粒子数粒径分布の主要 mode は *new particle sub-range* が持ち、面積や体積の粒径分布の主要 mode は *maritime sub-range* が持っている。 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ の粒径範

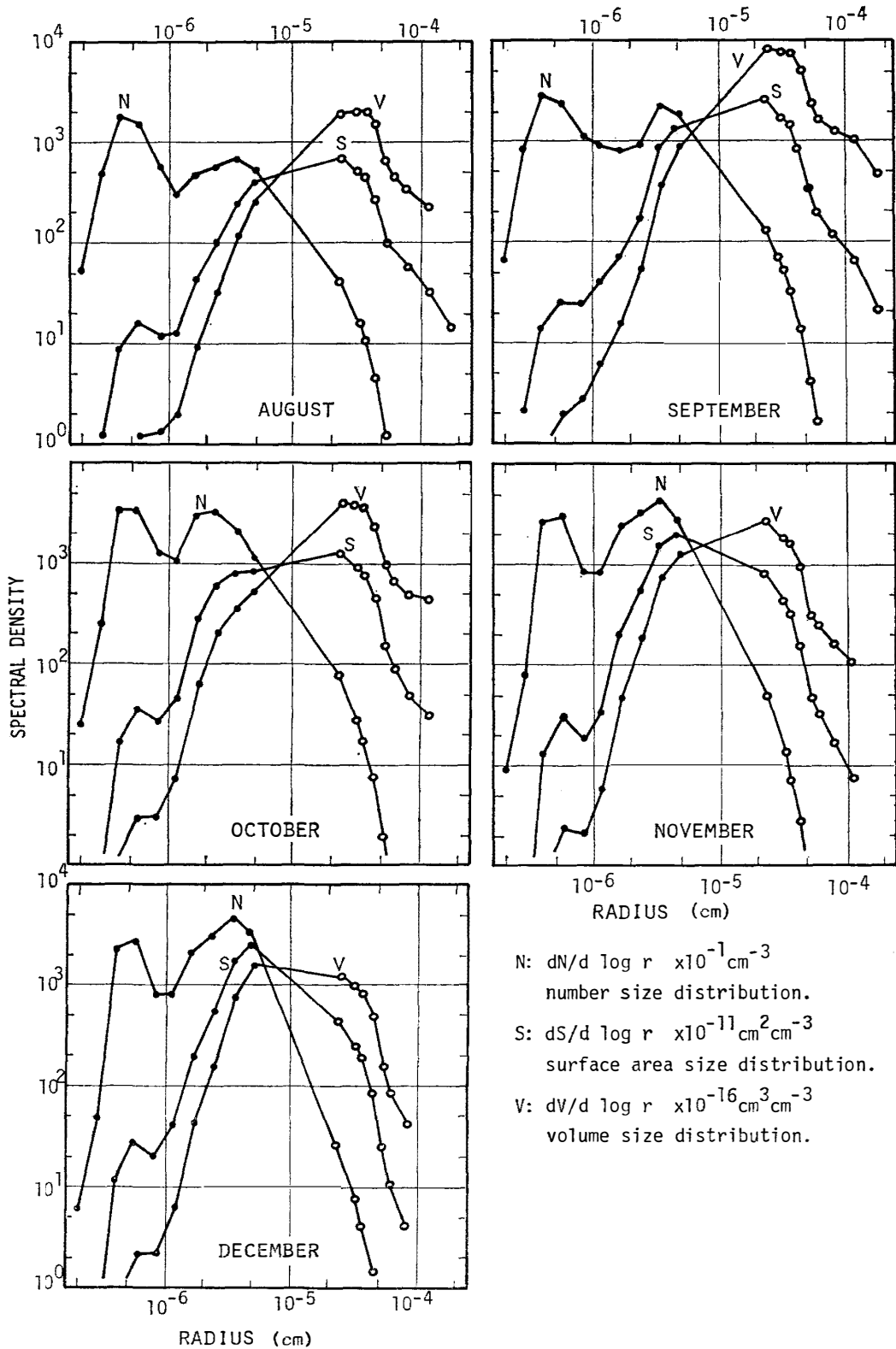


図5 サブミクロンエアロゾルの月別平均粒径分布. 黒丸は拡散管ポラックカウンターによる. 白丸は光散乱型計数器による.
 Fig. 5. Monthly average size distribution of submicron aerosols.

囲の粒子は大気中での寿命は長く、発生後十分時間を経た粒子と思われる。おそらく南極大気中に限らずその他の大気中で光化学的に生じた粒子が、さまざまな変質過程を経てきたものであろう。この種の粒子は全地球的に遍在しており、この意味でこの粒径範囲を *background subrange* とよぶ。

今回昭和基地で測定した粒径分布の最も重要な特徴は、半径 10^{-6} cm 以下の *new particle subrange* と、半径 10^{-6} ~ 10^{-5} cm の *background subrange* にそれぞれ独立した mode を持つ bimodal 数濃度分布が、太陽光のある期間(8~12月)に定常的に存在していた点である。SHAW (1980) は、極点における日射の波長別消散係数および太陽光環の分光測定を行った。その結果、南極大気鉛直気柱内の平均粒径分布は半径 5×10^{-7} cm 以下の領域と、 1.4×10^{-5} cm とにそれぞれ mode を持つ bimodal 分布であることを見出した。したがって昭和基地で観測された bimodal 分布は、南極大気中に共通する特徴と思われる。

南極地域以外での粒径分布については、たとえば JUNGE (1953) は *ion mobility* 測定をもとに、陸上での代表的な分布として、半径 5×10^{-6} cm 近く (*background subrange* に相当) に mode を持つ monomodal 分布をあげている。都市大気を中心とするその後の多くの測定例は、この monomodal 分布を否定してはいない (MISAKI *et al.*, 1972 ; WHITBY, 1978)。そして全地球的なバックグラウンド大気中でもまた、上記の Junge model に近い monomodal 粒径分布が期待されていた (JUNGE, 1963)。1970年代にはいって、大気バックグラウンド汚染の関心が高まって、清浄大気中での粒径分布の観測例が重なってくるにつれて、違った様子が見られるようになってきた。

JUNGE and JAENICKE (1971) は大西洋上の船上観測結果として、半径 10^{-6} cm 以下と半径 10^{-5} cm とに mode を持つ bimodal 分布が、清浄大気中にみられることを報告した。WALTER (1973) の数値実験によれば、ここでいう *new particle subrange* において粒子が大気中で定常的に発生している場合、上記のような bimodal 分布が定常的に存在し得る。しかし、JUNGE and JAENICKE (1971) の観測はきわめて難度の高い測定にもかかわらず、結果の信頼性について十分な論述がなされておらず、むしろ問題提起としての価値のみを認めるべきである。FLYGER *et al.* (1976) はグリーンランド上空で粒径分布を測定し、monomodal, bimodal, trimodal といろいろの分布が存在することを見い出した。この結果にもとづいて彼等は、夏のグリーンランドおよびその周辺地域上空の対流圏内では、ごくありふれた現象として気相反応による粒子発生が起こっていることを指摘した。また ITO (1980) は太平洋上の海洋性気団の中のエアロゾルについて、まれに bimodal 分布がみられることを報告している。HAAF and JAENICKE (1980) は 1250 m の山上での観測中に、日射の増加とともに、 2×10^{-7} cm の粒子が急増することを見い出し、また、海洋上では全粒子数としては明瞭な日変化がみられないが、半径 10^{-6} 以下の粒子だけ分離してみると日変化が検出できることを見い出した。このときの洋上の粒径分布には、monomodal, bimodal いずれもが観測されている。

これらの観測例はいずれも、陸上で発生したエアロゾルが、充分時間を経た後にたどりつくと思われる清浄な大気領域において、大気中での寿命の比較的短い new particle subrange の粒子が多く存在し、しばしば bimodal 分布が見られることを示している。このことは、対流圏のバックグラウンド大気中に、気相反応による粒子発生が FLYGER *et al.* (1976) の指摘するとおり、かなり一般的な現象として起きていることを示すものと思われる。今回の観測結果の特徴である bimodal 分布もまた定常的な粒子発生が南極大気中で、他の地域よりさらに顕著な現象として起きていることの反映と思われる。この点については後に詳しく論じる。

ふたたび図5をみると、月ごとの粒径分布の変化傾向として、new particle subrange の粒子数はあまり変化が認められないが、background subrange の粒子数は、8月から12月にかけて月ごとに増加していることがわかる。8月から12月にかけてはエイトケン粒子数は増加傾向にある (ONO *et al.*, 1981) が、この全体の増加は粒径別にみると、background subrange の粒子の増加によって起きていることになる。図5の粒径分布の変化の特徴、すなわち new particle subrange はほぼ一定で background subrange の粒子数が9月から12月にかけて増大していること、を考慮すると9月から12月にかけてエイトケン粒子の平均粒径は増大傾向でなければならない。図6に、試料空気を1本の拡散管に一定流速で流し、拡散管の入口および出口でのエイトケン粒子濃度を交互に測定して求めた、平均粒径の通年変化を示す。9月から12月にかけては、図5の粒径分布の変化と矛盾なく、平均粒径は増加傾向にある。

図6では、極夜期(6~7月)から9月に向けて、平均粒径は減少の傾向にある。この期間は粒子数は増加傾向にある (ONO *et al.*, 1981)。このことは、6~7月から9月に向けて、new particle subrange の粒子の増加を想像させる。つまり、南極大気中で最も濃度の少なくなる

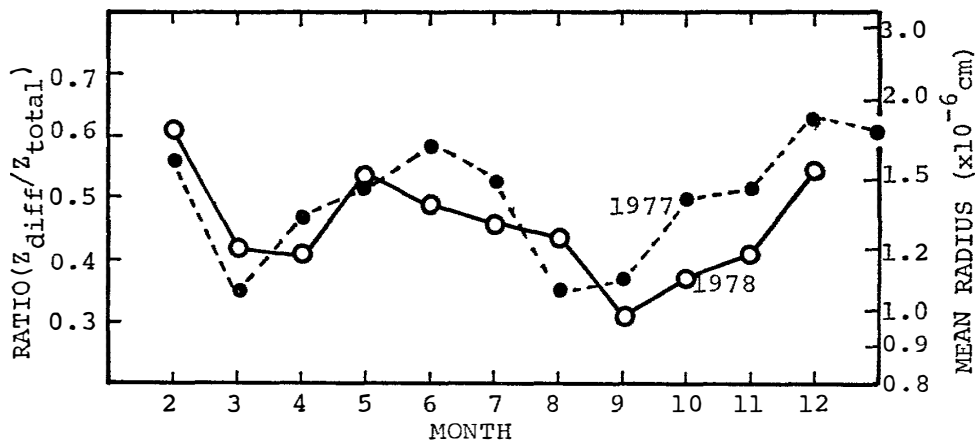


図6 エイトケン粒子の月別平均粒径。左側縦軸は18.84秒の通過時間で拡散管を通したエアロゾルの penetration。右側縦軸は同じ penetration を持つ単分散エアロゾルの粒径。黒丸は1977年の観測。白丸は1978年の観測

Fig. 6. Variation of monthly mean of equivalent radius of Aitken particles. The scale of the left ordinate is the penetration of aerosols flowing at 2 liter per min. through a diffusion pipe consisting of 200 circular channels of 1 m length and 2 mm inside diameter. The scale of the right ordinate is the particle radius of monodisperse aerosols showing the same penetration as those scaled in the left ordinate.

極夜期には粒径分布は、図5の8月の数濃度粒径分布から、new particle subrangeにあるmodeを取り除いた形のmonomodal分布である可能性がきわめて強い。

4.2. 南極大気中での新粒子発生

南極大気中での新粒子発生、特に光化学反応によるそれ、を示唆する現象は、bimodal粒径分布以外にも観測されている。

昭和基地で行ったエイトケン粒子の揮発特性の夏冬比較実験によれば、500°Cまでの加熱で消失する粒子の割合は冬に比べて夏に多かった(伊藤, 1980b)。海塩粒子や土壌粒子は加熱に対し比較的安定であり、気相反応で生成する粒子は一般に加熱に対し不安定であるから、夏に光化学粒子が多いことを示唆する。

昭和基地で採取したエアロゾル粒子の電子顕微鏡による観察によれば、硫酸粒子に特有のサテライト構造を持つ粒子は、夏には多数みられたが冬にはまったくみられなかった(伊藤, 1980b)。電子顕微鏡下の形態観察から物質同定可能な粒径下限は半径 5×10^{-6} cm程度であるが、おそらくこれより小さい粒子も夏は硫酸が多くなると推測できる。マクマード基地で夏に採取した粒子の電子顕微鏡による観察、X線回折、蒸発特性等を組み合わせた物質同定によれば、主成分は硫酸塩であるという(CADLE *et al.*, 1968)。MAENHAUT *et al.* (1979)は、極点において夏に採取したエアロゾル粒子の元素分析を行い、検出された36元素の中で硫黄が全質量の90%近くを占め、この硫黄の大部分は半径 4×10^{-5} cm以下の硫酸塩粒子であったと報告している。この他にもPARUNGO *et al.* (1979)、SHAW (1980)、BIGG (1980)等による粒子1粒毎の分析も、南極の夏には硫酸化合物が卓越することを示している。昭和基地以外の観測はすべて夏期間だけしか行われていないが、それらは共通して、夏の南極では硫酸化合物がエアロゾルの主成分になっていることを示している。昭和基地での観測において見出された揮発特性や、電子顕微鏡で見た粒子の形態についての夏冬のちがいを考慮すると、南極に太陽光のある期間には、光化学反応によって硫酸が作られ、これが新粒子を作り出すことが推論される。

エイトケン粒子濃度の日々の変動を詳しく調べると、冬以外の季節には揮発性に富んだ半径 5×10^{-7} cm程度の粒子が、数時間のうちに100個 cm^{-3} 程度の濃度から1000個 cm^{-3} 以上まで急増する現象がみられる(ITO and IWAI, 1981)。同様の現象は極点でも観測されている(HOGAN and BARNARD, 1978)。この現象中に急増する揮発性の微粒子は、寿命が短いので、長距離輸送されるとは考えにくく、むしろ南極大気中の気相反応によって生じた新粒子と推測される。

昭和基地で2年間観測したエイトケン粒子濃度の月平均値は、毎月の代表的な太陽高度角ときわめて良い相関を示し、そればかりかこの相関の延長上に、極点での相関関係がよい近似でつながることが確認された(伊藤, 1982)。このことは、南極大気中での季節や緯度によるエイトケン粒子数の違いを、光化学的な粒子発生率の違いによって説明できることを示唆

している。

以上に示した昭和基地およびその他の南極基地で得られた観測事実によって、南極大気中では光化学反応により、硫酸を主成分とする新粒子の発生が顕著に起こっていることが結論できる。また、粒径分布が bimodal 分布を示す原因もここに帰するとみなせる。これまで下部成層圏の Junge 層や、人為汚染の高い都市大気中で主に研究されてきた光化学反応による硫酸粒子の生成が、下部対流圏の清浄大気中のバックグラウンドエアロゾルの起源としても重要であることを、これらの結果は示している。

南極大気中のエアロゾルが bimodal で現れる主要な原因の 1 つは、エアロゾルの総量 (特に表面積の総量) がきわめて少ないことにあると思われる。昭和基地でのサブミクロン粒子の表面積の総量は、 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ 程度である。表面積の少ないことの影響は、光化学反応で生じた粒子化し得る蒸気物質が、既存粒子への凝結によって消費される量を少なく抑え、より多くの量が新粒子の発生に向けられることと、発生した新粒子の既存粒子への凝集を抑え、低い発生率である程度の定常濃度を維持できるようにすること、などに現れてくる。

新粒子 (半径; r_0) が既存粒子 (粒径分布; $dn/dr=f(r)$) への凝集によって失われるまでの寿命 τ は、 $f(r)$ の時間変化や r_0 同士の凝集効果を見捨て簡略化すれば、

$$\tau^{-1} = \int_{r_0}^{\infty} K(r_0, r) f(r) dr \quad (2)$$

で算定できる。 $K(r_0, r)$ は、半径 r_0, r の粒子相互のブラウン運動による衝突確率で、凝集係数とよばれる。その数値は、たとえば Fuchs (1964) の教科書に表で与えられている。今 $f(r)$ として図 5 に示した 12 月の実測粒径分布を用いると、 $r_0=5 \times 10^{-7} \text{ cm}$ に対して $\tau=73$ 時間を得る。12 月の粒径分布は総個数 450 個 cm^{-3} のうち $r < 10^{-6} \text{ cm}$ の new particle subrange に $N=100 \text{ 個 cm}^{-3}$, background subrang に残りのほとんどすべての粒子を持って bimodal 分布となっている。この new particle subrange の mode を安定に維持するために必要な新粒子発生率 (J) は、 $J \sim N\tau^{-1}$ により、 $3.8 \times 10^{-4} \text{ 個 cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 程度と推算できる。

MIRABEL and KATZ (1974) の monomer model による計算結果によれば、湿度 50% で硫酸蒸気分圧が $P_{\text{H}_2\text{SO}_4} \sim 2 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ のとき $J_0 \sim 10^{-4} \text{ 個 cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ の embryo 発生率が得られる。SUZUKI and MOHNEN (1981) によれば、硫酸蒸気は通常 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の hydration の形で存在しており、このことを考慮すると、 $J_0 \sim 10^{-4} \text{ 個 cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ の発生率を得るためには、湿度 50% で $P_{\text{H}_2\text{SO}_4} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ とやや高い分圧を要するという。いずれのモデルでも、湿度が高くなると、上記より低い硫酸分圧で $J \sim 10^{-4} \text{ 個 cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ が得られ、たとえば monomer model で湿度が 100% 近くになると 1 桁以上低い分圧で良いとなっている。

大気中の H_2SO_4 は SO_2 の酸化で生じる。南極大気中の SO_2 濃度の測定例は 1 例だけある。一方 SO_2 から H_2SO_4 への変換率については、南極大気中の値は不明である。CADLE *et al.* (1968) による測定では、 SO_2 の濃度として 1.5 以下 $\sim 5 \mu\text{g m}^{-3}$ が出されている。今 SO_2 濃度を $5 \mu\text{g m}^{-3}$ とし変換率を仮に $1\% \text{ h}^{-1}$ と、それぞれ大きいめにとって H_2SO_4 の発生率

($C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$)を見積もると $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \sim 1.3 \times 10^5$ 分子 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ となる. これがすべて embryo 発生に使われるのではなく, ほとんど大部分は既存粒子に凝結してしまう (STAUFFER *et al.*, 1973). しかし, H_2SO_4 の連続的な発生がある場合定常的な H_2SO_4 の分圧 $P_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ が存在する. これは既存粒子の表面積を S として,

$$P_{\text{H}_2\text{SO}_4} \sim 760 \times C_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \beta \cdot S \cdot N_R \text{ (mmHg)}$$

によって推算できる. ここで $N_R = 2.7 \times 10^{19}$ 分子 cm^{-3} (ロシュミット数), $\beta = \sqrt{kT/2\pi m} \sim 6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (k はボルツマン定数, T は温度, m は H_2SO_4 分子の質量) である. S として実測値 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ を用いると $P_B \sim 6 \times 10^{-8} \text{ mmHg}$ となって, さきに monomer model や hydration model で推算された, 10^{-4} 個 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ の embryo 発生に必要な分圧に比べて低すぎるとはいえない.

粒子化はまず臨界半径 r^* の embryo が形成され, これがその後成長して新粒子の半径 $r_0 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ cm}$ に達する. r^* は $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 程度であり, 成長は H_2SO_4 分子 1 に対し H_2O 分子 9 の程度の割合で凝結することによって行われると想定すると r^* から r_0 までの成長は,

$$dr/dt \sim 10 \times v \beta N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

程度の速さで進行する. ここで v は H_2O 分子の分子容で $3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ 程度, $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ は H_2SO_4 分子の数で $N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \sim C_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \beta \cdot S$ であるから r^* から r_0 までの成長に要する時間 τ_g は,

$$\tau_g \sim (r_0 - r^*) \cdot S / 10 \cdot v \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

から $\tau_g \sim 150$ 秒となる. 一方, 半径 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の embryo の既存粒子への凝集による寿命は, 式 (2) の計算で $K(r^*, r)$ に外挿した値を用いると約 3000 秒のオーダーとなり, 先の τ_g はこれに比べて 1 桁以下である. したがって r^* から r_0 に成長する間の粒子損失は少なく, 上記で推算された embryo の発生率はほぼ新粒子の発生率とみなすことができる.

以上のようにして, SO_2 の濃度が $5 \mu\text{g m}^{-3}$, SO_2 から H_2SO_4 への変換率が $1\% \text{ h}^{-1}$ のとき, 実測された bimodal 分布が可能であることが示される. しかし, ここで使用した SO_2 の濃度や変換率はそれぞれ 1 桁ほど大きく見積もっているおそれもあり, H_2SO_4 の分圧は 10^{-10} mmHg のオーダーにまで下がる可能性は十分にある. 一方粒子化のモデルについていえば, ここでは硫酸と水という 2 成分のみを考えたが, 大気中の他の微量成分が, 硫酸の粒子化に関与して粒子化率を増大させる可能性も否定できない. あるいは, 大気中の既存粒子の空間的な不均一 (rain out または wash out でエアロゾル除去が行われた場合に生じるような) によって, 粒子総表面積のきわめて少ない空間で高い H_2SO_4 分圧が生じたり, そのような空気の上昇による冷却で湿度が高くなった状況で, 粒子化率が増すことも考えられる. いずれにしても現時点では, 南極での新粒子発生を定量的に立証あるいは否定できる十分な理論的根拠は整っていないとみるべきである. 観測の側からさらにこれを確かなものにするため, 今後少なくとも SO_2 濃度の測定や, H_2SO_4 への変換率の算定などが急がねばならない.

H_2SO_4 の先駆物質としての SO_2 の大気中での寿命はエアロゾル粒子のそれと同程度であ

り、南極大気中で消費される SO_2 の補給を長距離輸送にたよることは、実測された粒径分布の説明に新粒子発生の必要性を認めることと矛盾する。この点に関して SHAW (1980) は、 SO_2 の先駆物質として、大気中での寿命のきわめて長い CS_2 や COS などの可能性を述べている。

最後にこの考察では全体を通して、南極のサブミクロン粒子は、新粒子まで含めて硫酸を想定して議論を進めてきたが、粒子の組成として、WENT (1966) や JAENICKE (1978) 等の主張する有機成分を否定する材料は得られておらず、物質組成については1つの仮説の域を脱していない。したがって粒子化率の理論的算定には、ここで述べたものと異なる道筋もあり得るかもしれない。

5. ま と め

1978年8月から12月までの約5カ月間、南極昭和基地においてエイトケン粒子の粒径分布の測定を行った。用いた装置は、数個 cm^{-3} 程度の低濃度まで再現性のある測定ができるように工夫した2台のポラックカウンターと、4種類の拡散管とからなる粒径分布測定装置である。この装置を用いて、30分毎に1組のエーロゾル拡散損失データが得られ、これを iteration method により粒径分布に換算した。

仮想的な粒径分布についての数値計算テストによれば、今回の方法によって得られる粒径分布は、半径 $2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm}$ の粒径範囲の両端近くで若干不確定となるが、 $4 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-6} \text{ cm}$ の粒径範囲では、 $\pm 5\%$ の測定誤差を見込んでも十分信頼できることが示された。実測の場合には、分布のピーク値のほぼ5%以下の低濃度の粒径範囲では信頼性に欠けることも考慮して、今回の観測では、得られた粒径分布のうち $4 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-6} \text{ cm}$ の粒径範囲の結果だけを採用した。この粒径範囲以外のミ-粒子の粒径分布は、別に並行して行った。ミ-粒子とエイトケン粒子の観測結果を合わせて、サブミクロン粒子の粒径構成について論じた。

昭和基地における8~12月のエイトケン粒子の平均的な粒径分布として、半径 10^{-6} cm のあたりに谷を持つ bimodal な分布が得られた。同じ測定法を用いて先に行った太平洋上での測定例に、このような bimodal 分布がむしろまれであったのに比べて対照的である。

サブミクロン領域の粒径分布を、粒子数、粒子表面積、粒子体積について図示したのを見ると、昭和基地でのサブミクロン領域の粒子は、粒径分布のうえで、それぞれ異なった特徴を持つ3つの粒径範囲に分離して考えることができる。すなわち、半径 10^{-6} cm 以下、 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ 、 10^{-5} cm 以上の3つの粒径範囲である。

10^{-6} cm 以下の粒径範囲の粒子は、サブミクロン領域の総個数に対する寄与は大きい、総面積や総体積に対するそれはわずかである。これらの粒子は、南極大気中の光化学反応で生成したものであって、この粒径範囲を new particle subrange とよぶ。

10^{-6} ~ 10^{-5} cm の粒径範囲の粒子は、サブミクロン粒子の総個数、総面積、総体積いずれにしても大きく寄与している。その寄与の割合は8月に比べて12月に大きい。この粒径の粒子は、発生後十分時間を経た粒子と思われるが、南極大気中およびそれ以外の大気中で光化学反応でできた粒子が、併合、凝結、その他、の成長過程を経てきたもので、全地球的大気のバックグラウンドとして最も代表的な粒子と同一のものである。この意味で、この粒径範囲は **background subrange** とよぶ。

10^{-5} cm 以上の粒径範囲の粒子は、**new particle subrange** とはまったく対照的に、サブミクロン粒子の総個数に対してあまり寄与はしていないが、総面積と総体積には大きく寄与している。海水中の気泡が破裂したときに発生する **film drop** はこの粒径範囲にあること、海洋性の湿った暖い空気が頻繁に昭和基地に送られてきた9月に、この粒径の濃度が最も高くなることを考えると、この粒径範囲の粒子の多くは海塩粒子と考えることができる。この意味でこの粒径範囲を **maritime subrange** とよぶ。

今回の観測で得られた最も重要な結果は、寿命の短い **new particle subrange** の粒子が定常的に多数存在している点である。今回の観測結果のように、**new particle subrange** にピークを持つ粒径分布が、ごく一般的に存在するためには、気体の粒子化による新粒子発生が連続的に行われる必要がある。

他のバックグラウンド地域においてあまり一般的でないエイトケン粒子の **bimodal** 分布が、きわめて頻繁に観測された最も主要な原因は、他のバックグラウンド地域に比べて、南極大気中のエアロゾルの総表面積が少ないことをあげることができる。単位体積中の既存粒子の表面積が少ないことの効果として、光化学反応によって生じた粒子化物質の蒸気が、既存粒子の凝結成長に消費される量が少なく、新粒子形成を容易にすることと、形成された新粒子が既存粒子への併合によって消える割合が少なく、粒子寿命が長くなるので、弱い発生率でも高い濃度を維持することができる等の効果が考えられる。

謝 辞

本研究を実行するにあたり、種々助言をいただき、また便宜を図っていただいた、名古屋大学水圏科学研究所小野晃教授および国立極地研究所川口貞男教授に感謝致します。

気象研究所物理気象研究部佐粧純男第1研究室長および中部工業大学鈴木国弘助手には、原稿について有益なご指摘をいただき、深く感謝致します。

文 献

- BIGG, E. K. (1980): Comparison of aerosol at four baseline atmospheric monitoring stations. *J. Appl. Meteorol.*, **19**, 521-533.
- CADLE, R. D., FISCHER, W. H., FRANK, E. R. and LODGE, J. P., Jr. (1968): Particles in the Antarctic atmosphere. *J. Atmos. Sci.*, **25**, 100-103.
- FLYGER, H., HEIDAM, N. Z., HANSEN, K., MEGAW, W. J., WALTHER, E. G. and HOGAN, A. W.

- (1976): The background level of the summer tropospheric aerosol, sulfur dioxide and ozone over Greenland and the North Atlantic Ocean. *J. Aerosol Sci.*, **7**, 103-140.
- FUCKS, N. A. (1964): *The Mechanics of Aerosols*. Oxford, Pergamon Press, 408 p.
- GRAEDEL, T. E. (1974): Channel width determination and electronic pulse processing losses in optical particle counters. *J. Aerosol Sci.*, **5**, 125-131.
- HAAF, W. (1980): Accurate measurement of aerosol size distribution-II. Construction of a new plate condenser electric mobility analyzer and first results. *J. Aerosol Sci.*, **11**, 201-212.
- HAAF, W. and JAENICKE, R. (1980): Results of improved size distribution measurements in the Aitken range of atmospheric aerosols. *J. Aerosol Sci.*, **11**, 321-330.
- HOGAN, A. W. and BARNARD, S. (1978): Seasonal and frontal variation in Antarctic aerosol concentrations. *J. Appl. Meteorol.*, **17**, 1458-1465.
- IKEBE, Y. (1972): Determination of the size distribution of polydisperse submicron aerosols by a response matrix method. *Pure Appl. Geophys.*, **98**, 197-212.
- INGHAM, D. B. (1975): Diffusion of aerosols from a stream flowing through a cylindrical tube. *J. Aerosol Sci.*, **6**, 125-132.
- ITO, T. (1976): An automatic Pollak counter improved for routine field operation. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **54**, 81-90.
- 伊藤朋之 (1979): 地上設置型低濃度エアロゾル測定装置の開発. 気象研究所技術報告, **1**, 35-55.
- ITO, T. (1980): On the size distribution of submicron aerosols in the North Pacific air. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **58**, 81-92.
- 伊藤朋之 (1980a): 南極昭和基地における大気エアロゾル観測. 天気, **27**, 13-24.
- 伊藤朋之 (1980b): 南極大気中のエアロゾル観測. 極地, **15**(2), 16-21.
- 伊藤朋之 (1982): 南極大気中のエアロゾルの性状と起源について. 第4回極域気水圏シンポジウム講演要旨, 東京, 国立極地研究所, 41-42.
- ITO, T. and IWAI, K. (1981): On the sudden increase in the concentration of Aitken particles in the Antarctic atmosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **59**, 262-271.
- JAENICKE, R. (1978): The role of organic material in atmospheric aerosols. *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 283-292.
- JUNGE, C. (1953): Die Rolle der Aerosole und der gasförmigen Beimengungen der Luft im Spurenstoffhaushalt der Troposphäre. *Tellus*, **5**, 1-26.
- JUNGE, C. (1963): *Air Chemistry and Radioactivity*. London, Academic Press, 382 p.
- JUNGE, C. and JAENICKE, R. (1971): New results in background aerosols studies from the Atlantic Expedition of the R. V. Meteor, Spring 1969. *J. Aerosol Sci.*, **2**, 305-314.
- 金川 昭(1970): 側方光散乱粒子カウンターの応答計算. 化学工学, **34**, 521-527.
- MAENHAUT, W., ZOLLER, W. H., DUCE, R. A. and HOFFMAN, G. L. (1979): Concentration and size distribution of particulate trace elements in the South Polar atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **84**, 2421-2431.
- MIRABEL, P. and KATZ, J. L. (1974): Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols. *J. Chem. Phys.*, **60**, 1138-1144.
- MISAKI, M., OHTAGAKI, M. and KANAZAWA, I. (1972): Mobility spectrometry of the atmospheric ions in relation to atmospheric pollution. *Pure Appl. Geophys.*, **100**, 133-145.
- NOLAN, P. J. and KENNY, P. J. (1953): Anomalous loss of condensation nuclei in rubber tubing. *J. Atmos. Terr. Phys.*, **3**, 181-185.
- ONO, A., ITO, T. and IWAI, K. (1981): A note on the origin and nature of the Antarctic aerosol. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **19**, 141-151.
- PARUNGO, F., ACKERMAN, E., CALDWELL, W. and WEICKMAN, H. K. (1979): Individual particle analysis of Antarctic aerosols. *Tellus*, **31**, 521-529.
- SHAW, G. E. (1980): Optical, chemical and physical properties of aerosols over the Antarctic ice sheet. *Atmos. Environ.*, **14**, 911-921.
- SPURNY, K. R., LODGE, J. P., FRANK, E. R. and SHEESLY, D. C. (1969): Aerosol filtration by means of nuclepore filters. *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 453-468.

STAUFFER, D., MOHNEN, V. A. and KIANG, C. S. (1973): Heteromolecular condensation theory applied to particle growth. *J. Aerosol Sci.*, **4**, 461-471.

SUZUKI, K. and MOHNEN, V. A. (1981): Binary homogeneous nucleation theory by cluster-cluster interaction with application to the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system. *J. Aerosol Sci.*, **12**, 61-73.

WALTER, H. (1973): Coagulation and size distribution of condensation aerosols. *J. Aerosol Sci.*, **4**, 1-15.

WENT, F. W. (1966): On the nature of Aitken condensation nuclei. *Tellus*, **18**, 549-556.

WHITBY, K. T. (1978): The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.*, **12**, 135-159.

(1982年2月22日受理, 1982年4月7日改訂稿受理)