

## 南極対流圏のエアロゾル鉛直分布とその季節変化

原圭一郎<sup>1,3\*</sup>・長田和雄<sup>2</sup>・西田千春<sup>2</sup>・山内 恭<sup>3,4</sup>・林 政彦<sup>5</sup>

### Seasonal variations and vertical features of aerosol particles in the Antarctic troposphere

Keiichiro Hara<sup>1,3\*</sup>, Kazuo Osada<sup>2</sup>, Chiharu Nishita-Hara<sup>2</sup>, Takashi Yamanouchi<sup>3,4</sup>  
and Masahiko Hayashi<sup>5</sup>

(2009年12月24日受付; 2010年4月6日受理)

**Abstract:** Tethered balloon-borne aerosol measurements were carried out at Syowa Station, Antarctica during the 46th Japanese Antarctic Research Expedition. CN concentration had a maximum in the summer, whereas the number concentrations of fine particles ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ) and coarse particles ( $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ ) increased during the winter-spring. The range of CN concentration was  $30\text{--}2200 \text{ cm}^{-3}$  near the surface (surface–500 m) and  $7\text{--}7250 \text{ cm}^{-3}$  in the lower free troposphere ( $> 1500 \text{ m}$ ). During the austral summer, higher CN concentration was often observed in the lower free troposphere. Frequent appearance of higher CN concentration in the free troposphere relative to the surface measurements strongly suggests that new particle formation in the Antarctic regions occurs in the lower free troposphere. Single particle analysis indicated that most of the aerosol particles during the winter were composed of Mg-enriched sea-salt particles originated from sea-salt fractionation on the sea-ice and their modified particles by  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . This suggests that sea-salt fractionation on sea-ice and modification of sea-salt particles were affected greatly by aerosol hygroscopicity during the winter. Antarctic haze layer was observed not only in the boundary layer but also in the lower free troposphere.

<sup>1</sup> (現所属 present affiliation): 福岡大学理学部地球圏科学科, Department of Earth System Science, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180.

<sup>2</sup> 名古屋大学大学院環境学研究科, Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601.

<sup>3</sup> 情報・システム研究機構国立極地研究所, National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems, Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

<sup>4</sup> 総合研究大学院大学複合科学研究科極域科学専攻, Department of Polar Science, School of Multidisciplinary Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

<sup>5</sup> 福岡大学理学部地球圏科学科, Department of Earth System Science, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180.

\* Corresponding author. E-mail: harakei@fukuoka-u.ac.jp

**要旨:** 第46次日本南極地域観測隊において、係留気球を用いたエアロゾル鉛直分布観測を南極昭和基地で実施した。CN数濃度の季節変化は夏に極大を示す傾向があったが、微小( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ )~粗大( $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ )粒子数濃度は夏季に低く、冬季に高くなっていた。CN濃度変化の幅は、地上付近では $30\text{--}2200 \text{ cm}^{-3}$ の範囲で変化していたが、自由対流圏( $> 1500 \text{ m}$ )での変化幅は $7\text{--}7250 \text{ cm}^{-3}$ となっていた。夏季の自由対流圏下部では、新粒子生成による高CN数濃度が観測された。地上での新粒子生成イベントが確認されるよりも高い頻度で、南極域の自由対流圏下部において新粒子生成が起きていることが示唆される。また、個別粒子分析の結果から、冬季には、海氷上で起こる組成分別過程によりMgが濃縮されている海塩粒子と、 $\text{NO}_3^-$ や $\text{SO}_4^{2-}$ により変質した粒子が多かった。海塩の組成分別過程によるMg濃縮海塩粒子とその変質過程が、冬季のエアロゾル粒子の吸湿特性に大きな影響を及ぼしていることが示唆される。Hara *et al.* (2010a)で報告されているヘイズ現象は、境界層だけではなく、自由対流圏でも観測されることがあった。

## 1. はじめに

大気エアロゾル粒子は直接的、間接的に気候影響を示すことが指摘されている (IPCC, 2007)。南極域ではエアロゾル数濃度が低いため、直接効果による気候影響への寄与は非常に小さいが (Bodhaine, 1995)、海洋生物活動起源物質 (*e.g.*, DMS) によるエアロゾル生成とその後の雲を介しての気候影響についてはいまだに議論が続けられている (Shaw, 1983; Charlson *et al.*, 1987; Meskhidze and Nenes, 2006; Ayers and Cainey, 2007)。南極域でのエアロゾル観測は、昭和基地 ( $69^\circ 00'S$ ,  $39^\circ 35'E$ ) (Ito *et al.*, 1989, 1993; Osada *et al.*, 1998; Hara *et al.*, 2004)、Halley 基地 ( $75^\circ 36'S$ ,  $26^\circ 19'W$ ) (Wolff *et al.*, 1998; Rankin *et al.*, 2003)、Neumayer 基地 ( $70^\circ 39'S$ ,  $08^\circ 15'W$ ) (Wagenbach *et al.*, 1998; Minikin *et al.*, 1998)、Dumont d'Urville 基地 ( $66^\circ 40'S$ ,  $140^\circ 00'E$ ) (Legrand *et al.*, 2001)、Mawson 基地 ( $67^\circ 36'S$   $62^\circ 52'E$ ) (Savoie *et al.*, 1992, 1993) などの沿岸に位置する基地や、ドームふじ基地 ( $77^\circ 19'S$   $39^\circ 42'E$ ) (Hara *et al.*, 2004)、Kohnen 基地 ( $75^\circ 00'S$ ,  $00^\circ 04'E$ ) (Weller and Wagenbach, 2007)、South pole 基地 (Amundsen-Scott) ( $90^\circ S$ ) (Bodhaine, 1995) など内陸の基地で行われている。しかしながら、設営面の制約から観測の多くは地上近傍での観測が中心となっていた。これまでの地上観測などから、上空経由での物質輸送 (Hara *et al.*, 2008) や上空での新粒子生成の可能性 (Ito, 1993) が指摘されていた。しかしながら、上空でのエアロゾル観測例は非常に限られており、エアロゾルの空間分布や組成についての季節変化については、未だに理解が乏しい状態である。南極域での物質循環・輸送や、降水・雲・不均一反応のような、エアロゾルが関連する大気中の過程をより理解するためには、地上での連続観測と並行して上空のエアロゾル観測を行うことが非常に重要である。

これまでの南極上空のエアロゾル観測には航空機 (Yamazaki *et al.*, 1989; Yamanouchi *et al.*, 1999; 和田ほか, 2001; Hara *et al.*, 2005; Osada *et al.*, 2006)、気球搭載型パーティクルカウンター(エアロゾルゾンデ) (Ito *et al.*, 1986; 林, 2001)、係留気球 (Rankin and Wolff,

2002) が使用されていた。航空機観測では十分な積載量を確保できるため、多くの項目を同時観測できる利点がある。しかしながら、こまめな滑走路整備やパイロットと整備士の常駐が必須なため、観測規模が非常に大きくなる上、コストがかかる。さらに、昭和基地での航空機観測は海氷上を滑走路にすることが多く、海氷が安定している条件下でなければ観測することはできない。放球気球によるエアロゾル観測では、航空機観測と比べて観測規模を小さくすることが可能だけでなく、地上～成層圏にかけて広範囲な鉛直分布に関する情報を得ることもできる。しかしながら、気球を放球しての観測となるため、入手できる観測データは通信可能な物理量（例：数濃度・粒径分布）のみであり、観測にかかるコストも高額となる。係留気球では、観測可能な高度はウインチラインの長さで制限されるが、サンプル回収は比較的容易に行える。また、他の観測方法と比べてコストや設営作業を軽減することが可能となる。本研究では、南極対流圏のエアロゾルの鉛直分布とその季節変化、物理・化学特性を理解することを目的として、係留気球を使用した越冬エアロゾル観測を行った。ここでは、(1) エアロゾルの空間分布とその季節変化、(2) 上空での新粒子生成、(3) 対流圏下層部でのエアロゾル吸湿特性、(4) 南極ヘイズ出現時のエアロゾル空間分布について考察する。

## 2. 観測・分析

本研究では、対流圏下部のエアロゾル鉛直分布の観測を行うために、係留気球を用いてエアロゾル観測を実施した。係留気球観測は第 46 次日本南極地域観測隊（以下、第～次隊）により南極昭和基地（以下、昭和基地）内の C ヘリポートで行った。係留気球観測の体制、安全指針などの詳細は、原ほか（2007）にまとめた。係留気球観測は、安全面の制約から地上の風が弱い時（平均風速  $< 5 \text{ m s}^{-1}$ ）に実施するようにした。さらに上空の風が強い時（ $> 12 \text{ m s}^{-1}$ ）には、気球破損やライン破断の可能性があるため上昇を停止させた。また、上空に雲が存在する時には、気球が目視できるような薄い雲の場合は上昇を継続させ、雲により気球を目視で確認できなくなった時に上昇を止めた。

係留気球によるエアロゾル・気象観測に使用した測器類を表 1 に示す。凝縮核（CN: Condensation nucleus, 以下、CN）数濃度計測には、可搬型凝縮核粒子計測機（CPC: CPC-3007, TSI）を使用した。CPC-3007 の計測可能粒径は  $D_p > 10 \text{ nm}$  である。 $D_p > 0.3 \mu\text{m}$  のエアロゾル粒子の数濃度・粒径分布の計測には、可搬型光学式粒子計測装置（OPC: KR-12A, Rion）を用いた。CPC 計測では、CN 濃度を 1 秒間隔で記録し、OPC 計測では大気吸引体積が 1 L ごと（約 23 秒ごと）に各粒径の数濃度を記録するように設定した。CPC、OPC のデータは本体内蔵のデータロガーに記録し、観測後にデータを回収した。上空のエアロゾル粒子の直接採集には、係留気球観測用に開発した 2 段分級式のインパクター（カットオフ径: 2.0, 0.2  $\mu\text{m}$ ; 流量約 1 L/分）を用いた。本研究で使用したインパクターは、大気

表 1 係留気球観測に準備した主な機材および物品

Table 1. List of equipment and instruments for tethered-balloon borne aerosol measurements at Syowa Station, Antarctica.

機材名	型番	メーカー	備考
係留気球観測用気球	TTB-329	Vaisala	9 m <sup>3</sup> 仕様
電動ウインチ	TTW-111	Vaisala	
係留用ライン	TTL-324 (240# 3 km)	Vaisala	
係留気球用気象ゾンデ	TTS-111	Vaisala	定期的にセンサーを交換
ゾンデ用受信機	SPS-220T	Vaisala	
ゾンデ受信用アンテナ		Vaisala	
可搬型凝縮粒子計測装置	CPC-3007	TSI	10 nm 以上の粒子総個数濃度を計測
可搬型光学式粒子計測装置	KR-12	Rion	0.3 $\mu$ m 以上の粒子数濃度を 6 ch に分けて計測
係留気球用 2 段式インパクト	特注品	ARIOS	上空のエアロゾル粒子サンプリングに使用
インパクトコマンド受信機	特注品	スカイ リモート	
インパクト制御用送受信機	NET J120HS (72 MHz)	日本遠隔 制御	

球観測用に設計されたモデル (Okada *et al.*, 1997) を元に改造し、係留気球観測に適した仕様になっている。エアロゾルサンプリングを任意の高度や任意の時間で行えるように、無線操縦用コントローラ (送受信機) を使用して地上からインパクトにコマンドを送信し、インパクトを制御できる仕様となっている。係留気球飛揚中の気象データ (気圧, 気温, 相対湿度, 風向, 風速) は、係留気球用の気象ゾンデ (Tether sonde; TTS-111, Vaisala) を使用して計測した。OPC, CPC, エアロゾルインパクトは低温対策のため発泡スチロール製の保温箱に入れ、気球の約 30 m 下に係留した。実際の観測では積載量の制約から、図 1 に示すように 2 回の飛揚に分けた。1 回目の飛揚では、Tether sonde, CPC, OPC を搭載し、基礎気象データとエアロゾル数濃度の計測をした。2 回目の飛揚では、OPC/CPC とインパクトを載せ替えて、上空のエアロゾル直接採集を実施した。エアロゾルサンプリングを行う高度は、1 回目飛揚から得られた気温と相対湿度の鉛直分布を参考にして決定した。エアロゾルサンプルは気球の最高到達高度に応じて、3~5 段階の高度で採集した。サンプリングの所用時間は 1 サンプルあたり 10-15 分である。エアロゾル粒子は、ニッケル製 TEM (Transmission Electron Microscope) 用マイクログリッドで支持したコロジオン薄膜に、カーボン蒸着処理を施した捕集面上に捕集した。

得られた試料は観測後直ちに回収し、ポリエチレン製のビームカプセルに移した。試料の入ったビームカプセルはチャック付きポリ袋にいれ、乾燥材 (ニッソードライ製:  $\text{MgCl}_2$  が主成分) を入れた密閉容器内に保管した。試料分析直前にカーボン蒸着処理を施し、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX: Quanta FEG-200F, FEI;



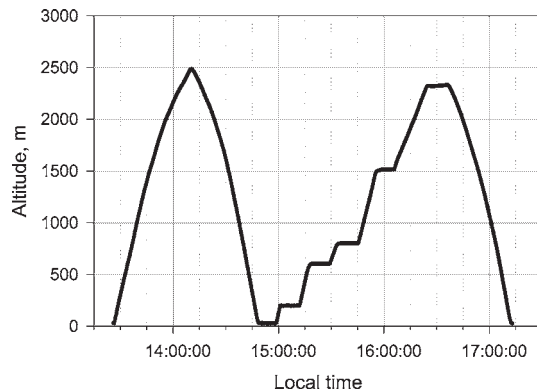


図1 係留気球観測時の観測高度変化の一例。1回目の飛揚ではエアロゾル粒子数濃度計測を行い、2回目の飛揚ではエアロゾル粒子の捕集を行った。

*Fig. 1. Typical example of balloon trajectory.*

XL30, EDAX)で形態観察，元素分析を行った。EDX分析は加速電圧 20 kV で面分析を行い，ピーク積算時間は 30 秒とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 空気塊の履歴

観測した空気塊の履歴を比較するため，NOAA HSYPLIT モデルを使用し，5 日間の後方流跡線を計算した。流跡線解析では，NCEP 再解析データを使用し，Vertical motion mode で，昭和基地上空 100–2500 m の範囲(100 m 間隔)で計算をした。得られた流跡線は，海洋域(昭和基地北方)，南極大陸沿岸域，南極大陸内陸部からの輸送に分類することができた。各輸送経路の特徴を比較するため，流跡線を計算した 120 時間(5 日間)中の最低緯度，最高緯度の変化を図 2a, b に示す。図 2a に示すように，昭和基地の上空 1000 m 以下に存在する空気塊のほとんどは，最低緯度が 65–70°S 以南に分布することが多く，南極大陸沿岸部～内陸部から昭和基地へ輸送されていることが多かった。また，2 月 12 日，16 日などのように海洋域からの輸送は 1000 m 以上の高度で頻繁に見られることが多く，5 月 28 日の 800–1000 m 以上の高度では，38°S あたりから輸送されていることもあった。一方，粒跡線解析期間中の最高緯度の変化から見ると，昭和基地上空高度で <1500 m で内陸からの輸送が確認されることが多く，5 月 19 日のように 75–80°S あたりから輸送が確認されることが多かった。

流跡線解析期間の高度変化を比較するため，緯度変化と同様に 5 日間の最高・最低高度を図 2c–d に示す。係留気球観測は高気圧条件下の好天で弱風時に観測を実施することが多かったため，上空から沈降し，昭和基地へ流入している空気塊を観測した例が多く確認された。6 月 28 日の例では，沿岸域～海洋域上空(>4000 m)の空気塊が昭和基地上空で

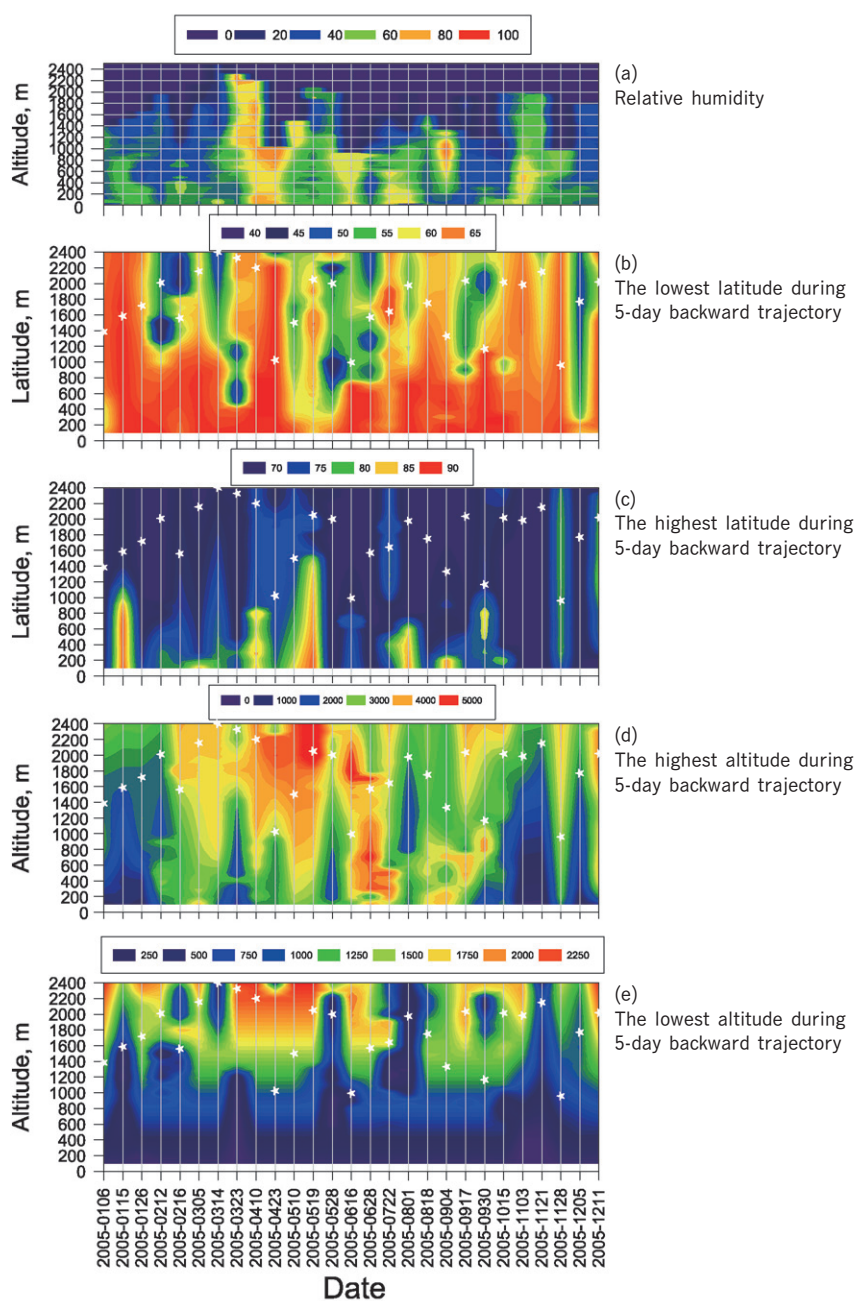


図2 相対湿度と空気塊の履歴の季節・高度変化: (a) 相対湿度, 5日間の後方流跡線から得られた (b) 最低緯度 (c) 最高緯度 (d) 最高高度 (e) 最低高度。後方流跡線解析は昭和基地上空 100–2500 m の高度 (100 m 間隔) で計算した。

Fig. 2. Seasonal and vertical features of relative humidity and air mass history at Syowa Station, Antarctica: (a) relative humidity, (b) the lowest latitude in the 5-day backward trajectory, (c) the highest latitude, (d) the highest altitude, and (e) the lowest altitude.

<1000 m (境界層内) の高度に流入していることが示唆される。8月1日の例では、昭和基地上空 1600 m 以上の高度で観測された空気塊は、55–56°S の海洋境界層から輸送されていた。また、5月10、19日のように内陸上空 (~4000 m) の空気塊海洋域から輸送される場合には、昭和基地上空では自由対流圏下層付近に流入してくる傾向を示していた。

## 3.2. エアロゾル数濃度の季節変化

### 3.2.1. 粗大、微小粒子の変化

図3に、相対湿度、エアロゾル数濃度の季節・高度変化を示す。地上での  $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$  のエアロゾル数濃度観測 (e.g., Ito, 1989, 1993; 林ほか, 2010) では、 $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$  の粒子数濃度は冬~春に高く、夏に低くなる季節変化を示していた。この季節変化は地上だけでなく、昭和基地上空 (観測範囲は地上~2500 m) でも同様の季節変化の傾向を示していた。本研究の観測では、海洋域や南極沿岸域から大気が入る時にエアロゾル粒子数濃度 ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ ) が増加していた。これまでに昭和基地で実施されたエアロゾル観測では、冬季~春季の粒子数濃度は荒天時に顕著に増加しており、海洋・海水域からの海塩粒子の放出が強く影響している (Ito *et al.*, 1989; Hara *et al.*, 2004, 2010a; 原ほか, 2010b)。夏季は冬季と比べて荒天 (ブリザード) の頻度が低く、比較的天候が安定しているため (Sato and Hirasawa, 2007)、今回得られたエアロゾル粒子数濃度 ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ ) の季節変化は、荒天の頻度と、強風による海塩粒子を主とする一次粒子の発生量の変化が大きな要因となっているのだろう。

3月23日はダイヤモンドダストが目視で観測された。エアロゾル粒子数濃度は、 $D_p > 0.3 \mu\text{m}$  で  $1800 \text{ L}^{-1}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$  で  $11 \text{ L}^{-1}$  まで増加していた。水蒸気のエアロゾルへの凝縮過程により、エアロゾル粒子が成長して粗大・微小粒子の数濃度が増加したのだろう。冬季~春季には  $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$  の粒子数濃度が増加することが多く、エアロゾル数濃度が高い時は海洋域からの大気の流入時に対応していた。一方、5月10、19日、6月28日の観測例のように、冬季でも数濃度が  $D_p > 0.3 \mu\text{m}$  で  $< 300 \text{ L}^{-1}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$  では  $< 6 \text{ L}^{-1}$  と低くなる例も確認された。この事例は、CN 濃度の変化と同様に、南極大陸内陸上空から空気塊が輸送されている時によく対応していた。

$D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$  の粒子数濃度は、境界層内 (地上~約 1200 m) で高く、自由対流圏では減少する分布を示していた。また、自由対流圏下部では、地上付近の数濃度変化と同様に、夏に低く、冬に高くなる季節変化が見られた。冬季~春季の航空機観測 (Yamanouchi *et al.*, 1999) の結果では、荒天後に自由対流圏のエアロゾル数濃度が増加していた。荒天により海洋域起源や中緯度域のエアロゾル粒子が昭和基地上空へ輸送されやすくなるため、自由対流圏のエアロゾル粒子 ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ ) 数濃度も増加する傾向があったと考えられる。冬季の  $D_p > 0.3 \mu\text{m}$  の平均数濃度は、地上付近と自由対流

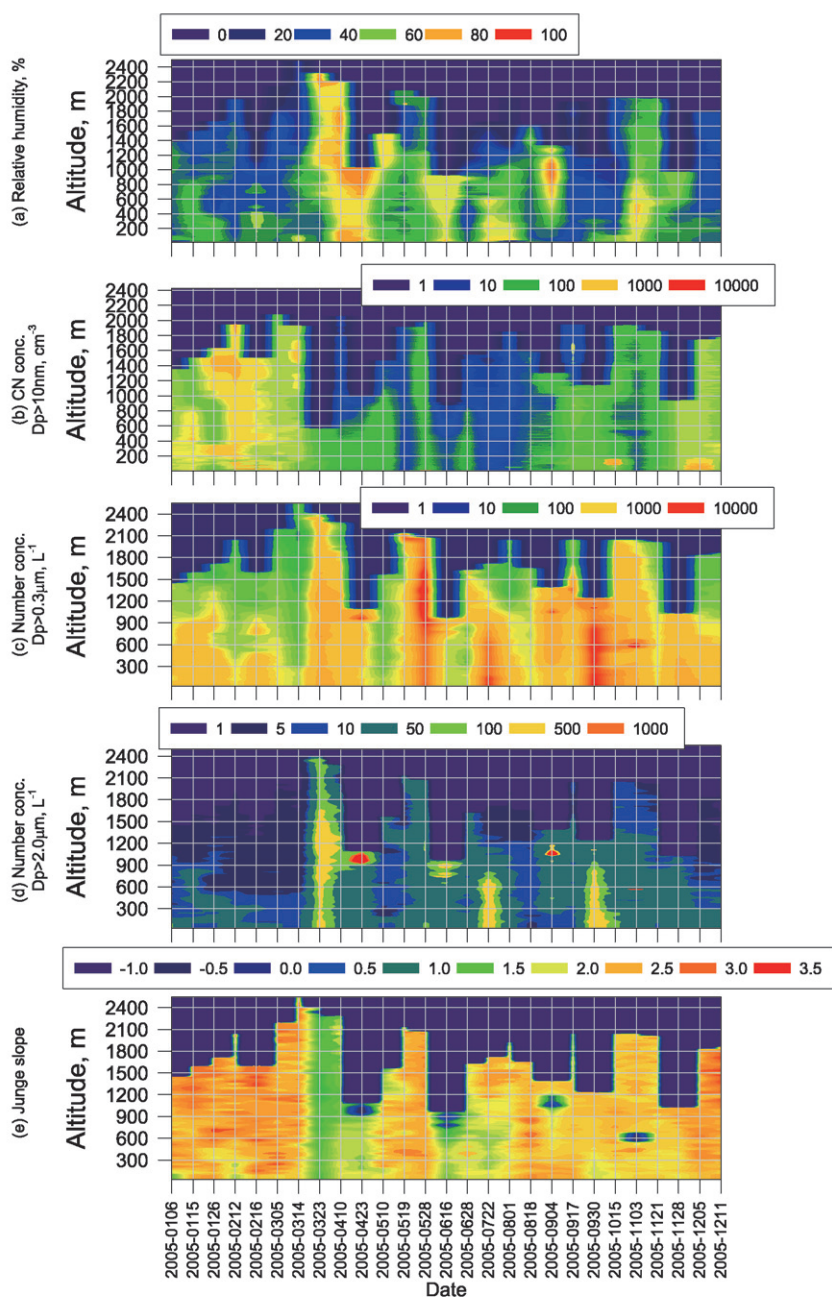


図3 (a) 相対湿度, (b) CN 数濃度, (c) 微小粒子数濃度 ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ), (d) 粗大粒子数濃度 ( $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ ), (e) Junge スロープの季節・高度変化。

Fig. 3. Seasonal and vertical features of (a) relative humidity, (b) CN concentration, (c) the number concentration of aerosols ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ), (d) the number concentration of aerosols ( $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ ), and (e) Junge slope at Syowa Station, Antarctica.



圏下部では  $10^3 \text{ L}^{-1}$  前後 (最大は  $10^4 \text{ L}^{-1}$  まで増加) だったが, 夏季には自由対流圏下部で  $10^2 \text{ L}^{-1}$  台であり, 境界層内では  $10^3 \text{ L}^{-1}$  台だった. 一方,  $D_p > 2.0 \mu\text{m}$  の平均数濃度では, 冬季の自由対流圏で  $1\text{--}100 \text{ L}^{-1}$ , 境界層内では  $4\text{--}200 \text{ L}^{-1}$  の範囲だったが, 夏季の自由対流圏では  $< 10 \text{ L}^{-1}$ , 境界層内では  $2\text{--}30 \text{ L}^{-1}$  だった.

エアロゾル粒子域の粒径分布は(1)式で近似することができる (Junge, 1963).

$$\frac{dN}{d\log D_p} = \alpha e^{-\beta} \quad (1)$$

(1)式中の  $\beta$  は相対的に粗大粒子 ( $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ ) 数濃度が低い, あるいは微小粒子 ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ) の数濃度が高い時に大きな値を取る. エアロゾル粒子の粒径分布パターンを比較するため, (1)式により Junge スロープ ( $\beta$ ) をもとめた. 図 3e に  $\beta$  の高度および季節変化を示した. 図 3e では,  $\beta < 0$  となる例が 4 月 23 日, 6 月 16 日, 9 月 4 日, 11 月 3 日に確認されたが, これは雲が出現していた高度に対応していた. 雲層内ではエアロゾル粒子の活性化により, 微小粒子数濃度よりも粗大粒子数濃度が高かったため,  $\beta < 0$  となっていた. 雲層のデータを除けば, 昭和基地上空の  $\beta$  は  $1.5\text{--}3.0$  の範囲で変化していた. 第 45 次隊の航空機観測 (2004 年 9–12 月) では, 2500 m 以下の高度での  $\beta$  は  $1.6\text{--}5.3$  であり, 本研究で得られた値と比較して全体的に高めの値だった. この  $\beta$  値の違いは, 航空機観測では飛行機の巡航速度が速いことと, 大気取り込み口から測器までの配管が長くならざるを得ないため, 配管中での粒子損失により, 粒径の大きな粒子を過小評価していることに起因しているのだろう.

自由対流圏下部 ( $> 1500 \text{ m}$ ) での  $\beta$  は, 夏~秋 (1–3, 11, 12 月) で  $2.2\text{--}3.2$  (中間値  $> 2.5$ ) だったのに対し, 冬~春 (4–10 月) では  $1.5\text{--}2.8$  (中間値  $< 2.5$ ) だった. 境界層内 ( $< 500 \text{ m}$ ) でも  $\beta$  は夏~秋に高く ( $\beta$ :  $2.2\text{--}2.7$ ), 冬に低くなる ( $\beta$ :  $1.7\text{--}2.4$ ) 傾向を示していた. また, 自由対流圏下部と比べて境界層内の  $\beta$  は低かった.  $\beta$  の鉛直変化は, 粗大粒子数濃度の違いと対応している. また,  $\beta$  の季節変化は, 冬季の粗大粒子 (海塩粒子) の増加と夏季の海洋生物活動起源の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を主成分とする二次粒子の増加と密接に関係しているのだろう.

冬季には  $\beta$  の値が低くなる傾向があるが,  $\beta$  が際立って低くなる ( $\beta < 2$ ) 例があった (3 月 23 日, 4 月 10, 23 日, 6 月 16 日, 7 月 22 日, 9 月 4 日). これらの観測日は, ダイヤモンドダストが目視で観測された時 (3 月 23 日) や, 相対湿度が高い日 (図 3a) に対応し, 空気塊は大陸沿岸域や海洋域から昭和基地へ流入していた.  $\beta$  値の減少は, 粗大粒子の増加 (海塩粒子の流入), 高相対湿度下での粒子成長 (粒径増加), ダイヤモンドダストの降下が原因となっていると考えられる. 対照的に, 冬季に  $\beta$  値が増加する例は 5 月 10, 19 日, 6 月 28 日, 8 月 18 日に観測された. この時の空気塊は, 内陸域からの輸送や上空から下降していた (図 2). 前述したように, 上空では粗大粒子数濃度は顕著に減少していたため, 内陸や上空起源の大気では  $\beta$  値が増加していたようである.



### 3.2.2. CN 濃度の季節変化と鉛直分布

図 3b に、CN 濃度の高度および季節変化を示した。観測された高度領域(地上~2500 m)では、大まかには、夏に CN 濃度が高く、冬に低くなる傾向が得られている。この変化は南極域で観測されている地上での CN 濃度の季節変化 (Ito *et al.*, 1993; Gras *et al.*, 1993) と非常によく一致する傾向となっていた。冬に CN 濃度が減少する傾向があるものの、各観測結果を比較すると、地上付近の CN 濃度は  $30\text{--}300\text{ cm}^{-3}$  の範囲で変化していた。冬季の CN 濃度変化は、空気塊の履歴(図 2) とよく対応していた。大陸側から大気が輸送される際の CN 濃度は低く、大陸沿岸域~海洋域から大気が輸送される際には、冬季においても CN 濃度が増加していた。地上での CN 濃度連続観測でも、低気圧接近に伴う荒天時には CN 濃度が著しく増加し、冬季でも  $500\text{ cm}^{-3}$  を超す例がしばしば確認されていたことと良く一致する(原ほか, 2010b)。本研究の係留気球観測では、風の穏やかな好天時に観測を実施しているが、荒天により南極周辺海域や沿岸域でのエアロゾル粒子発生が起きていることや、中緯度域から南極沿岸域に輸送されたエアロゾル数濃度が高い空気塊が、天候回復後に昭和基地へ輸送されていることが CN 濃度増加の要因として考えられる。このような事例は、地上での観測 (Hara *et al.*, 2010a) だけでなく、上空でも観測されている (Yamanouchi *et al.*, 1999)。また、1 月下旬~3 月、9 月中旬には自由対流圏下部 ( $>1500\text{ m}$ ) で CN 濃度が高い層が観測された。

図 4 に、月別の各高度領域での数濃度変化を示す。いずれの高度領域でも夏に CN 濃度が高く、冬季に濃度が低くなる傾向が得られていた。地上~500 m の高度領域では、CN 濃度は  $30\text{--}2200\text{ cm}^{-3}$  の 2 桁弱の範囲で変化していたが、自由対流圏下層 ( $>1500\text{ m}$ ) では、 $7\text{--}7250\text{ cm}^{-3}$  と 3 桁の範囲で変化していた。エアロゾル粒子数濃度を見ると、冬季の自由対流圏は極めて清浄な状態と言えるだろう。

1-3 月、9 月には、自由対流圏下部 ( $>1500\text{ m}$ ) での CN 濃度が地上~境界層内と比べて高くなっていた。図 3b で示したように、1 月 26 日、2 月 12、16 日、3 月 14 日、9 月 17 日に高 CN 濃度層が上空に出現していたためである。高 CN 濃度が確認された層の空気塊は海洋大気から輸送されていることが多く(図 2)、海洋域起源のエアロゾル前駆物質が関係した新粒子生成により、上空の CN 濃度が増加していたと考えられる(詳細は 3.3. 節で考察する)。上空の高 CN 濃度層は、1-3 月、9 月に観測されていたが、本研究では 10-12 月には観測されなかった。10-12 月に観測した空気塊は、海洋域からの輸送ではなく、沿岸~内陸から輸送されていたため、海洋生物活動起源と考えられるエアロゾル前駆物質の濃度が新粒子生成を起こす条件に達するほど高くなかったのだろう。Osada *et al.* (2006) による航空機によるエアロゾル観測では、上空の高 CN 濃度層は 11 月にも確認されていたことから、本研究で 10-12 月に高 CN 濃度層が上空で観測されなかった点は、季節的な特徴ではなく、空気塊の履歴の違いが主要因と考えられる。

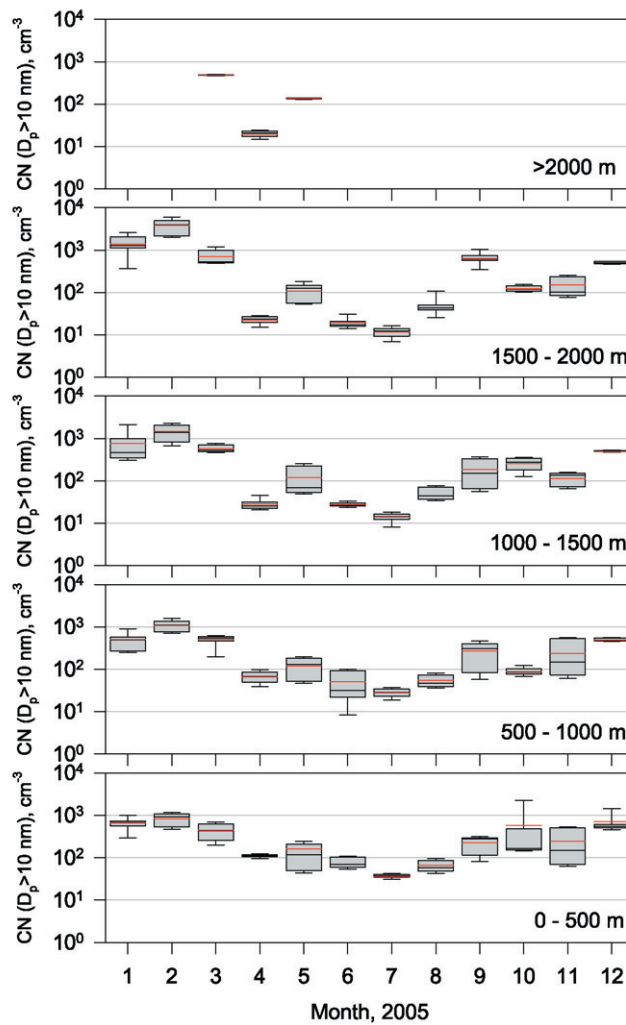


図4 各高度領域でのCN濃度季節変化

Fig. 4. Seasonal variation of CN concentration at each altitude.

11-12月のCN濃度はよく混合された状態のように、全高度領域で非常に近い濃度を取っていた。夏季のCN濃度の均一な状態は、上部対流圏(～5000 m)まで観測されていた(Osada *et al.*, 2006)。夏季のエアロゾル前駆物質は、主に海洋生物活動より大気へ供給されているため(Ito *et al.*, 1993; Meskhidze and Nenes, 2006)、南極内陸部上空では、エアロゾル前駆物質の濃度は沿岸域と比べて低い。そのため、内陸部では新粒子生成が起きにくく、内陸から輸送される空気塊には高CN濃度層が出現していなかったのだろう。エアロゾル粒子の成長速度が遅く、比較的エアロゾル粒子の寿命が長めになりやすいことを考慮すると、南極内陸部上空では非常によく混合されている状態なのかもしれない。

### 3.3. 昭和基地上空の高 CN 濃度層

第 46 次隊観測行動期間中の 27 回の係留気球観測の内、5 回の観測時(1 月 26 日, 2 月 12, 16 日, 3 月 14 日, 9 月 17 日) に昭和基地上空で CN 濃度の高い層が確認された。図 5 に、

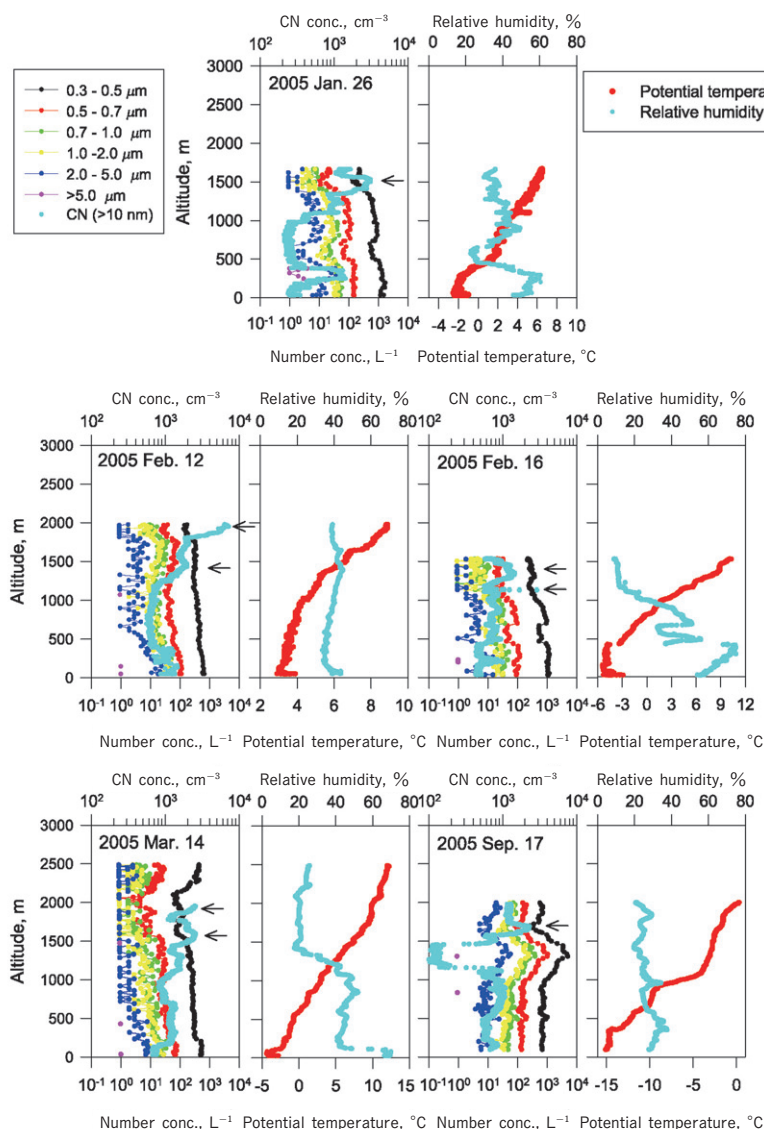


図 5 昭和基地上空で高 CN 濃度層が確認された時のエアロゾル数濃度と、相対湿度・温位の鉛直分布。

矢印は高 CN 濃度層で濃度が極大となっている高度を示す。

Fig. 5. Vertical distributions of the number concentration of aerosols, relative humidity and potential temperature in the case of appearance of a CN-enhanced layer over Syowa Station. Arrows indicates the height of the maximum CN concentration in the CN enhanced layer.

高 CN 濃度層が確認された日のエアロゾル数濃度の鉛直分布を示す。一般的に、CN 濃度は局所汚染の影響を受けた時に著しく増加することがあるが、係留気球観測時には航空機の飛行は実施されていなかった。1-2 月上旬には人員・物資輸送のため、観測隊や「しらせ」のヘリコプターが運用されるが、飛行高度は約 200 ft (約 70 m) 以下である。また、上空で高 CN 濃度層が観測された日にはヘリコプターの運用はされていなかった。以上から、図 5 に示した高 CN 濃度層の例は、局所汚染の影響は受けていないと見なせるだろう。

本研究では、上空で観測された高 CN 濃度層は、夏(1-2 月)に集中して確認され、秋(3 月)、春(9 月)にも確認されていた。高 CN 濃度層中の数濃度は、 $1400\text{--}7250\text{ cm}^{-3}$  の範囲だった。地上での CN 連続観測では、2005 年 2 月の CN 濃度中間値は  $450\text{ cm}^{-3}$  であり、90% を超える CN データは  $1000\text{ cm}^{-3}$  以下だった。上空の CN 層での CN 濃度は、地上の CN 濃度の数倍~1 桁以上高い値だった。高 CN 濃度層が確認された高度は 1300 m–2000 m であり、相対湿度、温位、 $D_p > 0.3\text{ }\mu\text{m}$  の粒子数濃度の鉛直変化と比較すると、高 CN 濃度層は混合層内ではなく、自由対流圏下層に出現しているようである。さらに、上空の高 CN 濃度層は(図 5、矢印)、既存粒子(微小・粗大粒子)数濃度が著しく減少している高度で観測されていた。第 45 次隊の航空機観測でも、CN 層は既存粒子数濃度が減少している高度(1700–2200 m)で確認されていた(Osada *et al.*, 2006)。以上から、高 CN 濃度層は冬季には観測されず、主に夏季の自由対流圏下部、既存粒子数濃度の低い高度で出現しているといえるだろう。Pirjola *et al.* (2000) はモデルによる見積もりから、南極のようなバックグラウンド地域では、海洋境界層(MBL)内よりも上空(自由対流圏)の方が既存粒子数濃度は低く、エアロゾル前駆物質(*e.g.*,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )の濃度が新粒子生成を起こすための過飽和状態に達しやすいことを示唆していた。本研究で観測された CN 層でも既存粒子数濃度が減少しており、昭和基地上空に出現した高 CN 濃度層は新粒子生成現象と関係していると考えられる。

高 CN 濃度層が確認された高度の空気塊の履歴を検討するために、5 日間の後方流跡線の計算を実施した。図 6 に、CN 層が確認された日の後方流跡線を示す。図中に赤線で示した高度変化は、高 CN 濃度層が確認された高度の流跡線である。1 月 26 日の事例を除き、高 CN 濃度層の空気塊は、 $52\text{--}60^\circ\text{S}$  の海域(北側)から昭和基地上空へ流入してきていた。1 月 26 日の事例では、5 日より前に海洋域から南極沿岸域へ輸送されている可能性がある。実際、8 日間の後方流跡線の解析では、 $55^\circ\text{S}$  付近の海域からの流入が確認された(図示はしていない)。高 CN 濃度層が確認された空気塊の鉛直方向の変化では、海洋境界層(MBL)からの輸送(2 月 16 日や 3 月 14 日)と、自由対流圏下層(2000 m 前後)からの輸送の両方が確認された。

夏季の南極沿岸の海水域や周辺海域では、海洋中の生物活動によりエアロゾル前駆物質である DMS(ジメチルサルファイド)(Inomata *et al.*, 2006)、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ガスや  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  ガ

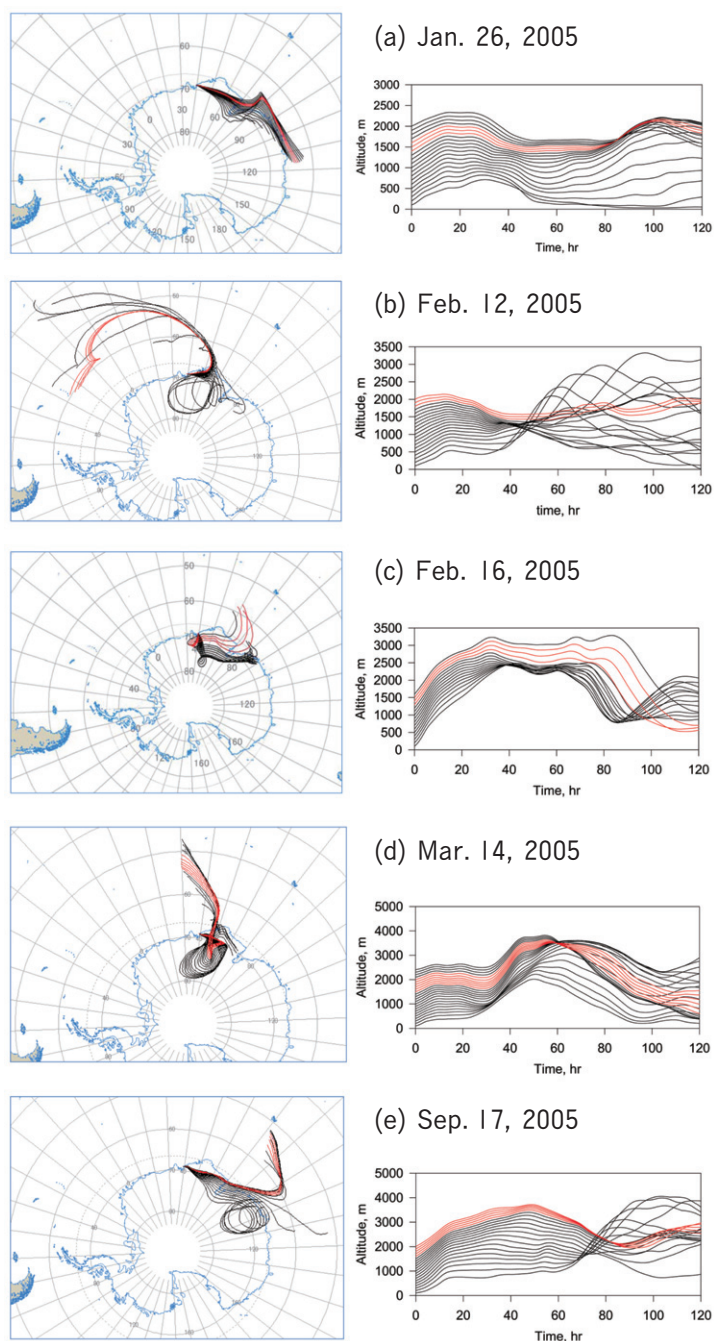


図6 高CN濃度層が確認された時の後方流跡線: (a) 2005年1月26日, (b) 2月12日, (c) 2月16日, (d) 3月14日, (e) 9月17日。  
赤線は高CN濃度層の流跡線を示す。

Fig. 6. 5day backward trajectory in appearance of CN-enhanced layer: (a) 26 January 2005, (b) 12 February, (c) 16 February, (d) 14 March, and (e) 17 September. Red lines indicate trajectory from CN-enhanced layer.



ス（以下、MSA）（Eisele and Tanner, 1993; Jefferson *et al.*, 1998b; Eisele *et al.*, 2008）が  
高濃度となっていることがこれまでの観測で得られていた。エアロゾル前駆物質が上空へ  
輸送・拡散され、昭和基地上空に輸送されるまでに新粒子生成が起き、CPC の計測可能粒  
径 ( $D_p > 10$  nm) まで成長していることが期待される。本研究で使用している CPC の計測  
可能粒径は  $D_p > 10$  nm であるため、CN 濃度として計測されるには、均一核形成による新  
粒子生成直後の粒径 ( $D_p < 2$  nm) から  $D_p > 10$  nm まで成長をしていなければならない。南  
極沿岸周辺海域での新粒子生成が、昭和基地上空の高 CN 濃度層の要因であるためには、  
計測可能粒径 ( $D_p > 10$  nm) まで成長する時間が数日～1 週間以内はあることが条件となる。

南極沿岸域での新粒子生成の可能性を考察するため、新粒子 ( $D_p = 1$  nm) が  $D_p > 10$  nm  
となるための所要時間の見積もりを試みる。Kulmala *et al.* (2001) によると、粒子の成長  
速度は(2)式で示すことができる。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{m_v \beta_m D C}{r \rho} \quad (2)$$

ここで、 $r$  は粒子半径、 $m_v$  は粒子に凝縮し得るガスの質量、 $\beta_m$  は補正係数、 $D$  は拡散係数、  
 $\rho$  は粒子の密度である。 $\beta_m$  は(3)式で与えられる。

$$\beta_m = \frac{K_n + 1}{0.377 K_n + 1 + \frac{4}{3} \alpha^{-1} K_n^2 + \frac{4}{3} \alpha^{-1} K_n} \quad (3)$$

$K_n$  はクヌッセン数で、

$$K_n = \frac{\lambda}{r} \quad (4)$$

と示される。 $\lambda$  は平均自由行程である。粒子半径が  $r_0$  から  $r$  へ変化するとして、(2)式を積  
分すると、(5)式ようになる（詳細は、Kulmala *et al.* (2001) を参照）。

$$C = \frac{\rho \left\{ \frac{r^2 - r_0^2}{2} + \left( \frac{4}{3\alpha} - 0.623 \right) \lambda (r - r_0) + 0.623 \lambda^2 \ln \left( \frac{\lambda + r}{\lambda + r_0} \right) \right\}}{\Delta t D m_v} \quad (5)$$

ここで、 $C$  は粒子へ凝縮し得る前駆体ガス濃度を、 $\alpha$  は衝突確率 (Mass accommodation  
coefficient) を示す。ここでは新粒子の粒径は  $r_0 = 1$  nm と仮定した。夏季南極域で粒子成長  
に重要となるガス (Condensable vapor) としては、 $H_2SO_4$ 、MSA に加え (Eisele and Tanner,  
1993; Jefferson *et al.*, 1998b; Eisele *et al.*, 2008)、有機物も指摘されている (Meskhidze and  
Nenes, 2006)。しかし、有機ガスについては濃度レベルなどはっきりしない点が多いため、  
粒子成長に寄与し得る気体成分 (Condensable vapor) は、 $H_2SO_4(g)$  と MSA(g) のみと仮  
定した。 $H_2SO_4(g)$  や MSA(g) の  $\alpha$  は正確な値は不明であり、 $\alpha = 1$  とする例や、大気中の  
 $H_2SO_4(g)$  の観測結果との対応から、 $\alpha$  は 0.5 程度と仮定している例 (Eisele and Turner,

1993) もある。ここでは、 $\alpha=0.5$  と  $\alpha=1$  の両方の場合について所用時間を計算した。夏季の昭和基地上空の下部対流圏での粒子成長を見積もるため、温度範囲は実際の温度範囲 (253–273 K) とした。

前駆体ガス濃度と、粒子成長の所用時間の関係を図 7 に示す。図 7 (上) に示すように、気温は粒子の成長時間にほとんど影響していなかった。気圧の低い上空では平均自由行程が長くなるため、粒子成長時間が若干長くなっていた (図 7 下)。 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$  や  $\text{MSA}(\text{g})$  の濃度観測は、Palmer 基地 (Jefferson *et al.*, 1998a, 1998b), South Pole 基地 (Mauldin III *et al.*, 2001, 2004; Eisele *et al.*, 2008) で行われており、 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$  と  $\text{MSA}(\text{g})$  を合計した濃度範囲は  $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^7 \text{ mole cm}^{-3}$  だった。前駆体ガス ( $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$  と  $\text{MSA}(\text{g})$ ) 濃度が  $10^4 \text{ mole cm}^{-3}$  台の時には、10 nm までの粒子成長に 100 日以上要するという現実的ではない数字になってしまう。一方、南極沿岸域での平均濃度 ( $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$ ,  $1.61 \times 10^6 \text{ mole cm}^{-3}$ ;

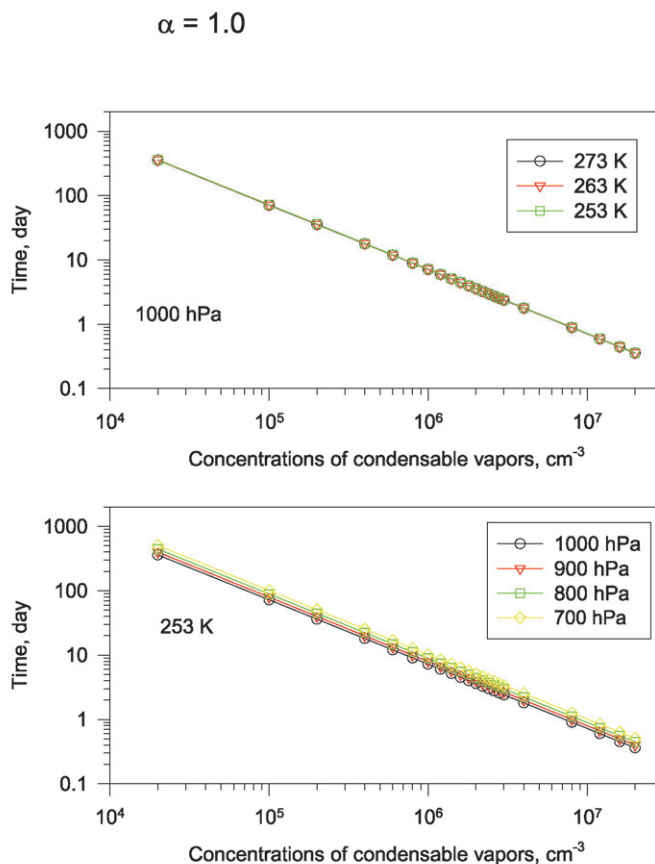


図 7 新粒子 ( $D_p=1 \text{ nm}$ ) が粒径 10 nm 以上に成長するために必要な時間とガス濃度の関係  
 Fig. 7. Relationship between time to grow to  $D_p > 10 \text{ nm}$  and concentration of condensable vapors.

MSA(g),  $9.5 \times 10^5 \text{ mole cm}^{-3}$ ) (Jefferson *et al.*, 1998a, 1998b) では,  $\alpha=1$  の場合, 1000 hPa で 2 日程度, 700 hPa では 4 日程度,  $\alpha=0.5$  の場合, 1000 hPa で 4 日程度, 700 hPa では 7 日程度の所用時間となり, いずれの場合でも後方流跡線から推定される輸送時間範囲に収まっていた。もし, Meskhidze and Nenes (2006) が示唆したように, 有機化合物が粒子生成や成長に寄与しているのであれば, より早く新粒子生成が成長することが可能となる。以上から, 昭和基地上空で観測された CN 層は, 南極沿岸域での新粒子生成により形成されていた可能性が非常に強いことが示唆される。

第 46 次隊観測期間中に, 地上で明瞭な新粒子生成による  $D_p < 3 \text{ nm}$  からの粒子成長(しばしば, バナナ構造と形容される)が確認されたのはわずか 2 例であった。また, 夏季南極周辺海域での船上エアロゾル観測(「しらせ」, 「タンガロア」, 「白鳳丸」, 「海鷹丸」)でも, 海洋表面付近で新粒子生成現象が得られた例はほとんどなかった(Nishita-Hara *et al.*, private communication)。図 3e で示したように, 上空で観測される CN 層の出現頻度を考慮すると, 地上近傍より自由対流圏下部で盛んに新粒子生成が起こっていることがうかがえる。また, 9 月 17 日の観測では上空 1600–1700 m 付近で高 CN 濃度層が得られていたため, 気象場(海洋からの輸送)が整えば, 前駆物質が光化学酸化をするのに十分な日射のある 9 月中旬には, 南極沿岸域上空でも新粒子生成が起き始めるだろう。地上での CN 観測でも, 濃度が増加し始めるのは 9 月頃からだった。上空で生成した新粒子が成長を続けながら南極域に拡散していき, 夏季に極大となる CN の季節変化をもたらしていると考えられる。

本研究は, 昭和基地での定点観測だったが, 海洋生物活動, 新粒子生成, 関連成分の循環過程や生物活動と, エアロゾルを介した気候影響をさらに理解するためには, 海洋上や海水縁付近, 氷床上でのエアロゾルの鉛直・空間分布観測を実施し, 詳細をつかんでいくことが重要となる。

### 3.4. 冬季対流圏下部に存在する大気エアロゾルの吸湿特性

図 8 に, 2005 年 9 月 4 日の観測で得られた気温, 相対湿度, エアロゾル数濃度の鉛直分布を示す。地上付近の接地逆転層や, その名残が地上~200 m に見られ, 200–1100 m の高度までの気温は上空へ行くほど下がり, 相対湿度は増加する傾向があった。1100 m 以下の高度での水蒸気混合比は約  $0.3 \text{ g kg}^{-1}$  でほぼ一定であり, 大気は非常によく混合されていたと考えられる。境界層上部(850–1050 m)には雲が出現していた。地上から 1000 m の高度での微小・粗大粒子数濃度は, 上空に行くほど徐々に増加する傾向を示していた。

図 9 に, 各高度での粒径分布を示す。特に粗大粒子域のエアロゾル数濃度が増加し, 相対湿度の増加によるエアロゾル粒子の吸湿成長と関係していることがうかがえる。冬季南極沿岸域の下層対流圏エアロゾル粒子の吸湿特性を理解するために, 粒子形状を球形と仮

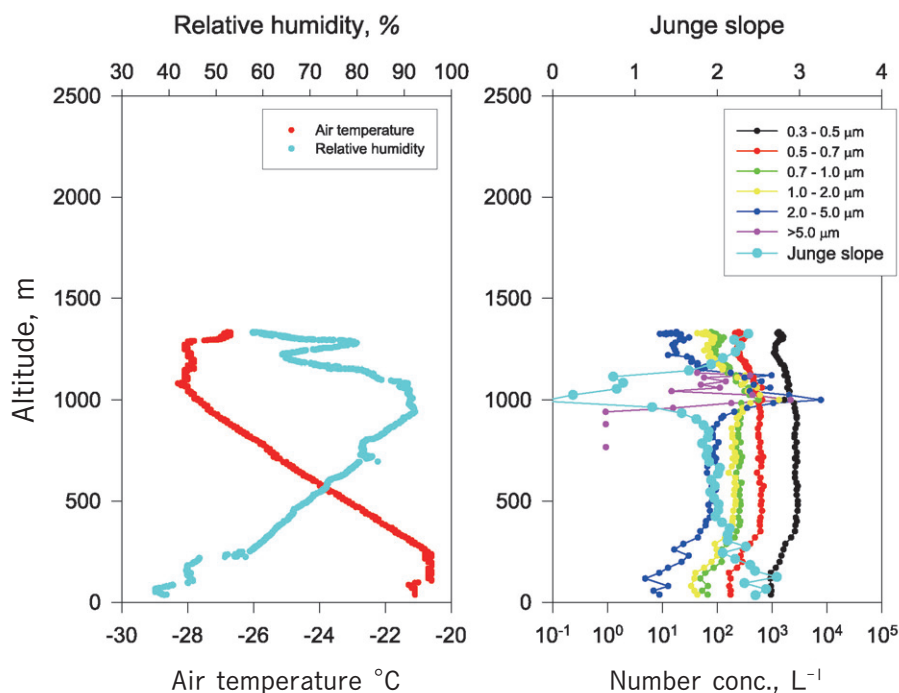


図8 9月4日の気温、相対湿度、エアロゾル数濃度、Junge スロープの鉛直分布。

Fig. 8. Vertical profiles of air temperature, relative humidity, the number concentration of aerosol articles and Junge slope on 4 September.

定し、エアロゾル粒子数濃度データを使用してエアロゾル体積濃度を算出した。最低相対湿度（37%）での体積濃度を基準として、エアロゾル粒子体積濃度の比を求めた。

図10に、得られた体積濃度比と相対湿度の関係を示す。本研究で使用する体積濃度比は、単分散粒子や同一粒子の体積比ではないため、吸湿特性の議論によく使用される“Growth Factor”と数値は異なるが、多分散状態の大気エアロゾルの平均的な吸湿特性を反映すると見なせるだろう。相対湿度が50%以下では、体積濃度比は1.4以下でほとんど変化が見られなかった。相対湿度が55-60%で体積濃度比が徐々に増加を始め、相対湿度65-80%では体積濃度比が8前後にまで達していた。明瞭な体積変化が見られていることから、9月4日のエアロゾル粒子の潮解点（DRH: Deliquesce relative humidity, 以下、DRH）は55-60%程度と推定される。雲内では、相対湿度が90%を超え、粒子成長により体積濃度比が1236にまで達していた。

これまでのエアロゾル組成観測から、冬季の昭和基地でのエアロゾル成分は主に海塩成分（例:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ）であることが示されている（Hara *et al.*, 2004, 2010a; 原ほか, 2010c）。しかし、海塩粒子の主成分であるNaClや海水から人工的に調整した海塩粒子のDRHは75%前後であり（Tang and Munkelwitz, 1993; Wise *et al.*, 2009）、今回得られたDRH（55

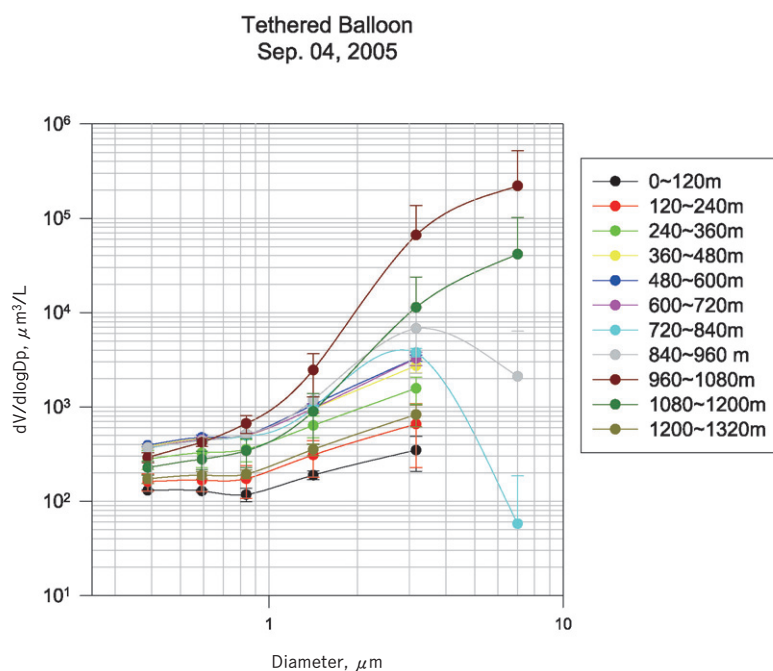


図9 9月4日の各高度で得られたエアロゾル粒径分布 ( $dV/d\log D$ )

Fig. 9. Size distributions ( $dV/d\log D$ ) of aerosols at each altitude on 4 September.

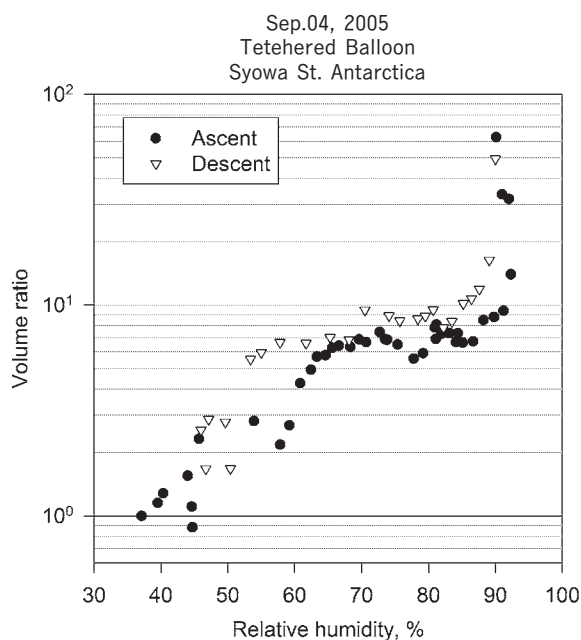


図10 9月4日に得られた相対湿度とエアロゾル体積濃度比の関係

エアロゾル体積濃度比は、最低相対湿度で得られた体積濃度を基準にして求めた。

Fig. 10. Relationship between relative humidity and ratio of volume concentration to that at the lowest relative humidity on 4 September.



-60%) の値と大きく異なっていた。大気エアロゾル中に存在し得る物質で相対湿度が 50-70% で潮解特性を示す物質は、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (DRH: 40% or 66-76%; Tang and Munkelwitz, 1994; Colberg *et al.*, 2004),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (DRH: 50%; Kelly and Wexler, 2005),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (DRH: 33%; Kelly and Wexler, 2005),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (DRH: 53%; Kelly and Wexler, 2005),  $\text{MgSO}_4$  (DRH: ca. 55%; Zhao *et al.*, 2006),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (DRH: 61.8%; Lightstone *et al.*, 2000) などがある。

吸湿特性とエアロゾルの組成を比較するために、上空で捕集したエアロゾル粒子の個別粒子分析を SEM-EDX を用いて行った。9 月 4 日の係留気球観測で採取されたエアロゾル試料の個別粒子分析では、表 2 に示すように、微小粒子、粗大粒子ともに海塩粒子が中心だった。図 11, 図 12 に海塩粒子中の成分比 (Na-Mg-Cl と Na-S-Cl) を示す。図 11, 図 12 の白色星印は海水組成比を示す。図 11a, b と図 12a-c の灰色星印は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の組成比を示す。図 11a, b と図 12a-c の破線は、 $\text{SO}_4^{2-}$  あるいは  $\text{SO}_2$  により Cl ロスが起きた時の化学両論線である。図 11c, d と図 12d-f の灰色星印は、海塩粒子から Cl が完全に損失した時の組成比を示す。黒星印は、 $\text{MgCl}_2$  の組成比を示す。図中の白星印-灰色星印間の破線は、酸性成分 ( $\text{NO}_3^-$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  など) により Cl ロスが進行した時の化学両論線を示し、白星印-黒星印間の破線は、海水組成比の粒子と  $\text{MgCl}_2$  の分率を変化させた時の化学量論線を示している。

図 11a, b に示すように、粗大海塩粒子は白星印周辺に分布していたため、ほとんどの海塩粒子では Cl ロスが起きていない、あるいは起きていてもごくわずかであることがうかがえる。860 m の高度 (図 11a) では、600 m (図 11b) と比べると若干、Cl の原子数比が小さくなる海塩粒子も確認された。Cl の原子数比の減少に対し、S の原子数比は大きく変化していないことから、S 以外の酸性成分 ( $\text{NO}_3^-$  など) による Cl ロスが進行していると考えられる。一方、微小粒子 (図 12a-c) では、Cl ロスが明瞭に進行しており、Cl の原子数比が低くなるにつれ、S の原子数比が増加していた。各粒子の組成比は破線で示した化学量論線周辺に成分比が分布していたことから、 $\text{SO}_4^{2-}$  あるいは  $\text{SO}_2$  により Cl ロスが進行

表 2 9 月 4 日に昭和基地上空で捕集されたエアロゾル粒子の存在割合

Table 2. Relative abundance of aerosol particles collected over Syowa Station on 4 September 2005.

Altitude Size	200 m		600 m		860 m	
	Coarse No data	Fine N=109	Coarse N=50	Fine N=104	Coarse N=53	Fine N=123
Sea-salts	No data	85.3	100	73.1	100	44.7
Wholly Cl depleted sea-salts	No data	3.7	0	5.8	0	13.8
Sulfate	No data	11.0	0	20.2	0	38.2
Sulfates containing K	No data	0.0	0	1.0	0	2.4
Sulfates containing Mg	No data	0.0	0	0.0	0	0.8

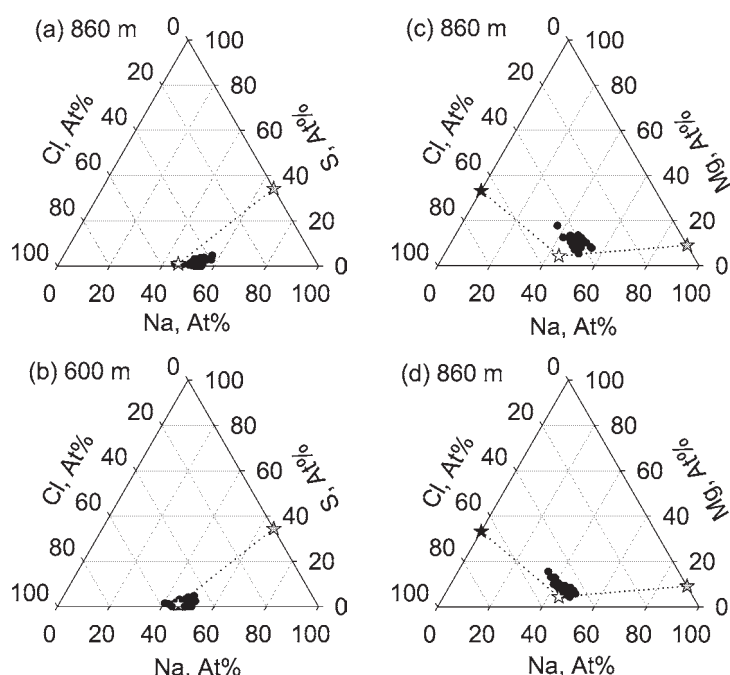


図 11 9 月 4 日に捕集された粗大粒子中の 3 成分 (Na, Cl, S と Na, Cl, Mg) の関係  
 白色星印はバルク海水組成比を, 黒星印は  $\text{MgCl}_2$  の組成比を, 灰色星印は酸性成分との反応で, 海塩粒子中から Cl が完全に損失した時の組成比を示す. 白色星印—灰色星印間の破線は化学量論的に Cl ロス反応が進行した時の組成変化を示し, 白色星印—黒色星印間の破線は, 海水組成比と  $\text{MgCl}_2$  の分率を変化した時の化学量論線を示す. 高度 200 m で捕集された試料は粗大粒子数濃度が低く, 分析できなかった.

Fig. 11. Ternary plots of atomic number ratio (At-%) of Na-S-Cl and Na-Cl-Mg in individual coarse particles collected at each altitude on 4 September. White stars represent the bulk seawater ratio. Black stars indicate the ratio of  $\text{MgCl}_2$ . Gray stars represent the ratio of aerosol particles when Cl is replaced completely by other acidic species such as  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  from sea salt particles with the same bulk seawater ratio. The dashed line between the white star and the gray star represents stoichiometric features from the sea salt particles with bulk seawater ratio to the Cl-depleted sea salt particles. The dashed line between the white star and the black star represents stoichiometric features from the sea salt particles with bulk seawater ratio to  $\text{MgCl}_2$ . Because of the lower number concentration of coarse particles, the sample of coarse particles at the 200 m level could not be analyzed.

したと考えられる. 図 11, 図 12 に示すように, 相対湿度の高い上空では Cl の割合の低い海塩粒子が多かった. この Cl ロスの鉛直分布は, Hara *et al.* (2004) で示唆されたように, 海塩粒子の変質は高湿度下の方が起こりやすいことと関係しているのだろう.  $\text{NaNO}_3$  や  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の DRH は, それぞれ 74.5%, 84% であり (Tang and Munkelwitz, 1994), 図 10 で得られていた吸湿特性とは大きく異なっている.

微小海塩粒子と粗大海塩粒子のほとんどが, 海水組成比 (白色星印) と比較して Mg の割

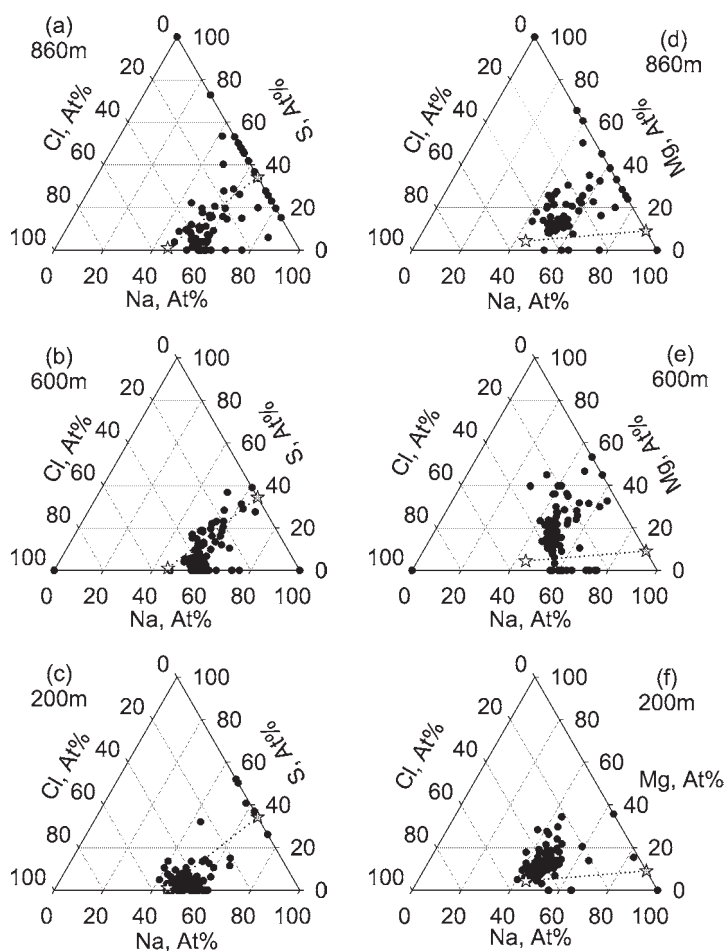


図 12 9月4日に捕集された微小粒子中の3成分 (Na, Cl, S と Na, Cl, Mg) の関係  
図中のシンボルおよび線は、図 11 と同様である。

Fig. 12. Ternary plots of atomic number ratio (At-%) of Na-S-Cl and Na-Cl-Mg in individual fine particles collected in each altitude on 4 September. Symbols and lines are the same as in Fig. 11.

合が高くなっていた(図 11c-d, 図 12d-f)。粗大海塩粒子中の Mg の原子数比は約 19%, 微小海塩粒子中の Mg の原子数比は 60% 以上となる例も確認された。昭和基地の冬季に採取された海塩粒子は、海水凍結時に  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  が損失し、組成分別が進行するため (Wagenbach *et al.*, 1998; Hara *et al.*, 2004, 2010a; 原ほか, 2010c), 海水比と比べて Mg が濃縮した状態になる。図 11 で得られた粗大海塩粒子の分布は、海塩組成比と  $\text{MgCl}_2$  の化学量論線(図 11 の黒線)に沿って分布していた。この化学量論線(黒線)は、海水組成比を持つ成分が組成分別により徐々に  $\text{MgCl}_2$  に変化していく時の成分変化を示すため、粗大海塩粒子中の Mg 塩は主に  $\text{MgCl}_2$  であることが示唆される。また、冬季に得られた海塩粒子

中の硫黄（硫酸イオン）の割合は低く（Hara *et al.*, 2005, 2010a），9月4日の例でも地上付近で海塩粒子中のSの割合が低かったことを考慮すると，海水から大気に放出された海塩粒子は， $\text{MgCl}_2$ の割合が高い海塩粒子となっていることが考えられる．しかし， $\text{MgCl}_2$ のDRHは33%であり，図10の吸湿特性を説明することはできない．

Wise *et al.* (2009) は，海水から人工発生させた海塩粒子の吸湿変化では，DRHの低いMg塩がDRHの高い海塩核（主成分はNaCl）の周囲に潮解した（液相の状態）で存在することを示した．Mg塩（ $\text{MgCl}_2$ ）が濃縮された海塩粒子では，Mg塩がまず潮解し，粒子表面に潮解した状態で存在し得る．潮解したMg塩と酸性成分（ $\text{SO}_2$ や反応性窒素酸化物）が反応して， $\text{MgSO}_4$ や $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ が形成している可能性がある． $\text{MgSO}_4$ のDRHは40–60%（Wang *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2006; Dong *et al.*, 2009）であり， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ のDRHは37–48%である（Al-Abadleh and Grassian, 2003）．微小海塩粒子の多くが $\text{SO}_4^{2-}$ で変質していたため，図10での体積濃度比変化には $\text{MgSO}_4$ の吸湿特性が大きく寄与している可能性がある．

冬季～春季南極沿岸のエアロゾルの主成分は海塩粒子であり，海塩組成分別過程の影響を強く受けている（Hara *et al.*, 2004, 2005, 2010a）．冬季～春季の海塩粒子中にはDRHの低いMg塩が濃縮しているため，海氷上の海塩組成分別がエアロゾルの吸湿特性や雲凝結核（CCN）としての能力に密接に関連していることが示唆される．また，冬季には $\text{SO}_4^{2-}$ による海塩粒子の変質はほとんど進んでいないため（Hara *et al.*, 2005, 2010a），DRHの低い $\text{MgCl}_2$ で存在していることが予想される．そのため，冬季では図10の例よりも吸湿性に富み，CCN能力が高くなっている可能性も考えられる．エアロゾル粒子の潮解現象は，CCNとしての能力だけではなく，不均一反応に大きな影響を与えるため，大気化学とも大きく関連しているといえる．

### 3.5. 冬春季対流圏下層でのエアロゾル数濃度増加とその鉛直分布

冬～春にかけて，昭和基地では時折ヘイズ現象が観測されることがある（Hara *et al.*, 2010a）．ヘイズ現象時は風が弱まるが多かったため，ヘイズ現象時から直後に係留気球を用いてエアロゾル観測を実施できた例があった（2005年5月28日，7月22日，9月30日）．ここでは，ヘイズ現象時のエアロゾル空間分布について考察する．

Hara *et al.* (2010a) は，ヘイズ判定基準の一つとして，エアロゾル粒子数濃度（ $10^4 \text{ L}^{-1}$ ， $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ）を用いた．地上でのエアロゾル数濃度連続観測結果から，5月28日，7月22日はヘイズ現象後と判断されるが，係留観測時には依然として高めの数濃度を維持していた．一方，9月30日の数濃度は $> 10^4 \text{ L}^{-1}$ となっており，ヘイズ現象下に相当していた．図13に，5月28日，7月22日，9月30日のエアロゾル数濃度，気温，相対湿度の鉛直変化を示す．5月28日（図13a）の地上付近でのエアロゾル数濃度は， $5000 \text{ L}^{-1}$ （ $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ）

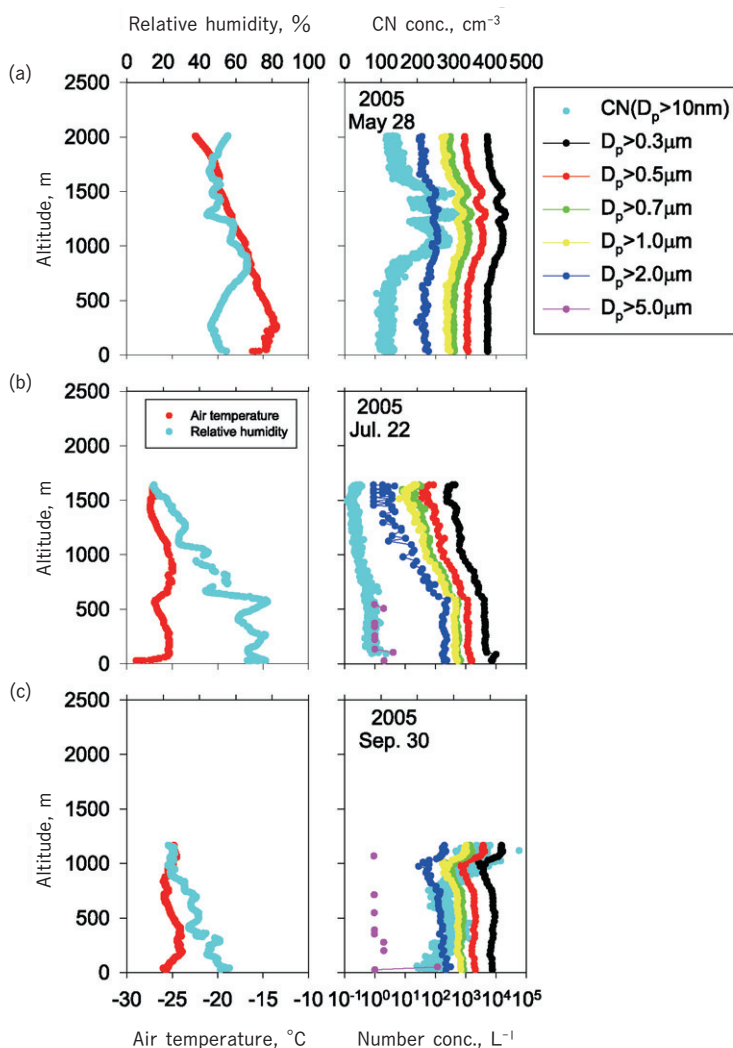


図 13 昭和基地でヘイズ現象が確認された時の気温、相対湿度、エアロゾル数濃度の鉛直分布: (a) 5月28日, (b) 7月22日, (c) 9月30日。

Fig. 13. Vertical features of air temperature, relative humidity, and aerosol number concentration in the case of Antarctic haze phenomena: (a) 28 May, (b) 22 July and (c) 30 September.

程度だったが、境界層上部～下部自由対流圏(1000–1500 m)付近では、 $18000 \text{ L}^{-1}$  となっていた。また、CN 濃度も上空で  $332 \text{ cm}^{-3}$  まで増加していた。これらの値は5月26日～28日のヘイズ現象時の数濃度レベル(CN,  $257 \text{ cm}^{-3}$ ;  $D_p > 0.3, 2.9 \times 10^4 \text{ L}^{-1}$ )と同程度であり(Hara *et al.*, 2010a), ヘイズ判定基準以上の濃度だった。この鉛直分布は、南極で観測されるヘイズ層が地上付近だけでなく、上空にも存在する可能性を強く示唆している。



図 13b に示したように、7 月 22 日は境界層内(地上から 600 m の間)で数濃度が高くなっていた。特に、 $D_p > 2.0 \mu\text{m}$  の数濃度は  $234 \text{ L}^{-1}$  と、他の係留気球観測日と比べても非常に高い濃度だった(図 3 参照)。微小粒子、粗大粒子の数濃度は高めとなっていたが、CN 濃度は  $50\text{--}100 \text{ cm}^{-3}$  と低かった。自由対流圏下部 ( $> 600 \text{ m}$ ) では、 $D_p > 0.3 \mu\text{m}$  の数濃度は  $< 10^3 \text{ L}^{-1}$  で、CN 濃度は  $< 50 \text{ cm}^{-3}$  まで減少していた。エアロゾル数濃度の高い層は、境界層内のみだった。

9 月 30 日は、800 m 以下の高度のエアロゾル数濃度は  $6230\text{--}9200 \text{ L}^{-1}$  ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ ) で、全体的に高くなっていた。さらに、自由対流圏下部 ( $> 1000 \text{ m}$ ) では、 $D_p > 0.3 \mu\text{m}$  の数濃度が  $> 10^4 \text{ L}^{-1}$  まで増加していた。9 月 30 日の観測では上空の風が強く、1250 m までの観測しか行えなかったため、自由対流圏下層にある高エアロゾル数濃度層の厚さは不明である。5 月 28 日の例と同様に、上空にもヘイズ層が存在することを示唆する結果である。

航空機 (Yamanouchi *et al.*, 1999) や気球 (林, 2001) を用いた上空でのエアロゾル観測では、高エアロゾル濃度層は地上~3000 m の厚さだった。以上から、ヘイズ層 (高エアロゾル濃度層) は、境界層内のみに出現する例 (7 月 22 日) だけでなく、境界層~自由対流圏下部に出現する例 (9 月 30 日) や、自由対流圏に出現する例 (5 月 28 日) が確認された。地上での出現頻度は、Hara *et al.* (2010a) に示された例もあるが、上空での高エアロゾル濃度 (ヘイズ) 層の出現頻度や出現高度については、まだ十分な知見が得られていない。今後は、上空のエアロゾル層に関する観測・解析が必要となるだろう。

#### 4. 結 論

第 46 次隊において、係留気球を用いたエアロゾル鉛直分布観測を昭和基地で実施した。微小 ( $D_p > 0.3 \mu\text{m}$ )~粗大 ( $D_p > 2.0 \mu\text{m}$ ) 粒子数濃度は夏季に低く、冬季に高くなっていた。冬季の粒子数濃度の増加は、海洋域や大陸沿岸部からの輸送が中心であり、内陸部から空気塊が昭和基地へ輸送される時には、粒子数濃度が減少する傾向があった。そのため、荒天による海洋域・海水域からの粒子発生が、微小~粗大粒子数濃度の変化に大きな寄与をしていることがうかがえる。

CN 数濃度は、地上付近や自由対流圏下層でも夏季に極大を示していた。CN 濃度変化の幅は、地上付近では  $30\text{--}2200 \text{ cm}^{-3}$  の範囲で変化していたが、自由対流圏 ( $> 1500 \text{ m}$ ) での変化幅は  $7\text{--}7250 \text{ cm}^{-3}$  となっていた。微小~粗大粒子と同様に、海洋域や大陸沿岸部からの輸送がある時には、CN 数濃度も増加していた。夏季の CN 濃度鉛直分布は、自由対流圏下部の方が境界層よりも高くなることがあった。上空で CN 濃度が高くなる層では、微小~粗大粒子数濃度が減少していた。モデルによる粒子成長のモデル計算から、粒子生成から計測可能な粒径に達するまでの時間は数日以内に収まるため、上空で確認された高 CN 濃度層は、南極沿岸部での新粒子生成により形成されていると考えられる。地上での新粒子生

成イベントが確認された時よりも高い頻度で、南極域の自由対流圏下部において新粒子生成が起きていることが示唆される。高 CN 濃度層は 9 月中旬にも自由対流圏下層で確認されているため、9 月中旬には自由対流圏下部で新粒子生成が始まっている可能性がある。

冬季に観測されたエアロゾルの吸湿特性から、DRH は 55-60% と推測された。個別粒子分析の結果から、冬季に海氷上で進行する組成分別過程により Mg が濃縮されている海塩粒子と、 $\text{NO}_3^-$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  により変質した粒子が多かった。観測された DRH (55-60%) は  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  や  $\text{Mg SO}_4$  の DRH に近いことから、海塩の組成分別過程による Mg 濃縮海塩粒子とその変質過程が、冬季のエアロゾル粒子の吸湿特性に大きな影響を及ぼしていることが示唆される。

Hara *et al.* (2010a) で南極ヘイズ現象が報告された。係留気球観測により、冬季~春季のヘイズ層（高エアロゾル数濃度層）は、境界層内だけではなく、自由対流圏にも存在する例が確認された。今後、エアロゾルの関連する物質循環や気候影響を検討するためには、上空のヘイズ層の把握が重要となっていくだろう。

## 謝 辞

本計画を実施するにあたり、第 46 次隊松原廣司観測隊長、渡邊研太郎副隊長からの助言、低温下での現場作業の支援をしていただいた定常気象観測部門の諸隊員（佐藤 健、西巻英明、山本浩嗣、岩城貴信、伊藤大輔〈敬称略〉）、気水圏部門の諸隊員（田阪茂樹、古崎睦、五十嵐誠〈敬称略〉）、その他部門の諸隊員（上村剛史、奥平 毅、長谷川恭久、山崎哲秀、溝渕裕史、池田満久、江川晋子、高橋 博、岡林 功、岸本栄二〈敬称略〉）からの多数の支援、観測に関わる設営関係の調整や協力をして頂いた諸隊員（行松 彰、松本 亨、周藤美津秋、高木善信、小林正幸、濱本初美、原田輝一、藤井純一、張替一史、近江幸秀〈敬称略〉）の支援、その他隊員の協力があり、1 年間にわたる越冬係留気球観測を成し遂げることができた。また、日本出国前に係留気球国内訓練のための多大な協力と、係留気球観測に関しての貴重な助言を、国立極地研究所南極観測事務室室長（当時）の首藤康雄氏、つくば高層気象台観測第一課の木村利朗氏から賜った。係留気球観測に関して、平沢尚彦氏（極地研）、佐藤 薫氏（東京大）からも貴重な助言をいただいた。この場を借りて深謝する。

## 文 献

- Al-Abadleh, H.A. and Grassian, V.H. (2003): Phase transitions in magnesium nitrate thin films: a transmission FT-IR study of the deliquescence and efflorescence of nitric acid reacted magnesium oxide interfaces. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10829-10839.
- Ayers, G.P. and Cainey, J.M. (2007): The CLAW hypothesis: a review of the major developments, *Environ. Chem.* **4**, 366-374. doi:10.1071/EN07080.
- Bodhaine, B.A. (1995): Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the south

- pole. *J. Geophys. Res.*, **100** (D5), 8967–8975.
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O. and Warren, S.J. (1987): Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, **326**, 655–661, doi:10.1038/326655a0.
- Colberg, C.A., Krieger, U.K. and Peter, T. (2004): Morphological investigations of single levitated  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  aerosol particles during deliquescence/efflorescence experiments. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2700–2709.
- Dong, J.-L., Xiao, H.-S., Zhao, L.-J. and Zhang, Y.-H. (2009): Spatially resolved Raman investigation on phase separations of mixed  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$  droplets. *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 338–343.
- Eisele, F.L. and Tanner, D.J. (1993): Measurement of the gas phase concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and methane sulfonic acid and estimates of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  production and loss in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **98** (D5), 9001–9010.
- Eisele, F., Davis, D.D., Helmig, D., Oltmans, S.J., Neff, W., Huey, G., Tanner, D., Chen, G., Crawford, J., Arimoto, R., Buhr, M., Mauldin, L., Hutterli, M., Dibb, J., Blake, D., Brooks, S. B., Johnson, B., Roberts, J.M., Wang, Y., Tan, D. and Flocke, F. (2008): Antarctic Tropospheric Chemistry Investigation (ANTCI) 2003 overview. *Atmos. Environ.*, **42**, 2749–2761.
- Gras, J.L. (1993): Condensation nucleus size distribution at Mawson, Antarctica: seasonal cycle. *Atmos. Environ.*, **27**, 1417–1425.
- Hara, K., Osada, K., Kido, M., Hayashi, M., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Yamanouchi, T., Hashida, G. and Fukatsu, T. (2004): Chemistry of sea-salt particles and inorganic halogen species in the Antarctic regions: compositional differences between coastal and inland stations. *J. Geophys. Res.*, **109**, D20208, doi:10.1029/2004JD004713.
- Hara, K., Osada, K., Kido, M., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Hashida, G. and Yamanouchi, T. (2005): Variations of constituents of individual sea-salt particles at Syowa Station, Antarctica. *Tellus*, **57B**, 230–246.
- 原圭一郎・長田和雄・山内 恭 (2007): 南極昭和基地での係留気球を用いた下層対流圏エアロゾル観測の報告. 南極資料, **51**, 13–34.
- Hara, K., Osada, K., Yabuki, M., Hayashi, M., Yamanouchi, T., Shiobara, M. and Wada, M. (2008): Measurement of black carbon at Syowa Station, Antarctica: seasonal variation, transport processes and pathways. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **8**, 9883–9929.
- Hara, K., Osada, K., Yabuki, M., Hashida, G., Yamanouchi, T., Hayashi, M., Shiobara, M., Nishita, C. and Wada, M. (2010a): Haze episodes at Syowa Station, coastal Antarctica: Where did they come from? *J. Geophys. Res.*, **115**, D14205, doi:10.1029/2009JD012582.
- 原圭一郎・長田和雄・西田春春・矢吹正教・林 政彦・山内 恭・和田 誠・塩原匡貴 (2010b): 南極対流圏中の超微小粒子の揮発特性とその季節変化. 南極資料, **54**, 541–553.
- 原圭一郎・長田和雄・林 政彦・矢吹正教・橋田 元・山内 恭 (2010c): 南極域での海塩粒子—大気中の変質過程と海水・積雪中の組成分別過程—. 南極資料, **54**, 668–696.
- 林 政彦 (2001): Optical Particle Counter による対流圏・成層圏エアロゾルの観測. エアロゾル研究, **16**, 118–124.
- 林 政彦・長田和雄・原圭一郎・矢吹正教・小林 拓・猪原 哲・和田 誠・山内 恭・橋田 元・塩原匡貴 (2010): 昭和基地における地上エアロゾルモニタリング. 南極資料, **54**, 474–486.
- Inomata, Y., Hayashi, M., Osada, K. and Iwasaka, Y. (2006): Spatial distributions of volatile sulfur compounds in surface seawater and overlying atmosphere in the northwestern Pacific Ocean, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean. *Global Biogeochem. Cy.*, **20**, GB2022, doi:10.1029/2005GB002518.
- IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change (2007): Climate change 2007: the physical science basis. edited by S. Solomon [*et al.*], Cambridge, Cambridge Univ. Press, 996 p.
- Ito, T., Morita, Y. and Iwasaka, Y. (1986): Balloon observation of aerosols in the Antarctic troposphere and stratosphere. *Tellus*, **38B**, 214–222.
- Ito, T. (1989): Antarctic submicron aerosols and long-range transport of pollutants. *Ambio*, **18**, 34–41.
- Ito, T. (1993): Size distribution of Antarctic submicron aerosols. *Tellus*, **45B**, 145–159. doi:10.1034/j.1600-0889.1993.t01-1-00007.x.

- Jefferson, A., Tanner, D.J., Eisele, F.L. and Berresheim, H. (1998a): Sources and sinks of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the remote Antarctic marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, **103** (D1), 1639–1645.
- Jefferson, A., Tanner, D.J., Eisele, F.L., Davis, D.D., Chen, G., Crawford, J., Huey, J.W., Torres, A.L. and Berresheim, H. (1998b): OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer. *J. Geophys. Res.*, **103** (D1), 1647–1656.
- Junge, C.E. (1963): Aerosols. Air chemistry and radioactivity. New York, Academic Press, 111–208. (International geophysics ; **4**)
- Kelly, J.T. and Wexler, A.S. (2005): Thermodynamics of carbonates and hydrates related to heterogeneous reactions involving mineral aerosol. *J. Geophys. Res.*, **110**, D11201, doi:10.1029/2004JD005583.
- Kulmala, M., Maso, M.D. Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hämeri, K. and O'Dowd, C.D. (2001): On the formation, growth and composition of nucleation mode particles, *Tellus*, **53B**, 479–490.
- Legrand, M., Sciare, J., Jourdain, B. and Genthon, C. (2001): Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during summer. *J. Geophys. Res.*, **106** (D13), 14409–14422.
- Lightstone, J.M., Onasch, T.B., Imre, D. and Oatis, S. (2000): Deliquescence, efflorescence, and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9337–9346.
- Mauldin III, R.L., Eisele, F.L., Tanner, D.J., Kosciuch, E., Shetter, R., Lefer, B., Hall, S.R., Nowak, J.B., Buhr, M., Chen, G., Wang, P. and Davis, D. (2001): Measurements of OH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and MSA at the South Pole during ISCAT. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 3629–3632.
- Mauldin III, R.L., Kosciuch, E., Henry, B., Eisele, F.L., Shetter, R., Lefer, B., Chen, G., Davis, D., Huey, G. and Tanner, D. (2004): Measurements of OH,  $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and MSA at the South Pole during ISCAT 2000. *Atmos. Environ.*, **38**, 5423–5437.
- Meskhidze, N. and Nenes, A. (2006): Phytoplankton and cloudiness in the Southern Ocean. *Science*, **314**, 1419–1423.
- Minikin, A., Legrand, M., Hall, J., Wagenbach, D., Kleefeld, C., Wolff, E., Pasteur, E.C. and Ducroz, F. (1998): Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation. *J. Geophys. Res.*, **103** (D9), 10975–10990.
- Okada, K., Wu, P.-M., Tanaka, T. and Hotta, M. (1997): A Light balloon-borne sampler collecting stratospheric aerosol particles for electron microscopy. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **75**, 753–760.
- Osada, K., Hayashi, M., Ui, H. and Iwasaka, Y. (1998): Ionic constituents in aerosol particles at Syowa Station, east Antarctica, during 1996. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **12**, 49–57.
- Osada, K., Hara, K., Wada, M., Yamanouchi, T. and Matsunaga, K. (2006): Lower tropospheric vertical distribution of aerosol particles over Syowa Station, Antarctica from spring to summer 2004. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **20**, 16–27.
- Pirjola, L., O'Dowd, C.D., Brooks, I.M. and Kulmala, M. (2000): Can new particle formation occur in the clean marine boundary layer? *J. Geophys. Res.*, **105** (D21), 26531–26546.
- Rankin, A.M. and Wolff, E.W. (2002): Aerosol profiling using a tethered balloon in coastal Antarctica. *J. Atmos. Ocean. Technol.*, **19**, 1978–1985.
- Rankin, A.M. and Wolff, E.W. (2003): A year-long record of size-segregated aerosol composition at Halley, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **108** (D24), 4775, doi:10.1029/2003JD003993.
- Sato, K. and Hirasawa, N. (2007): Statistics of Antarctic surface meteorology based on hourly data in 1957–2007 at Syowa Station. *Polar Sci.*, **1**, 1–15.
- Savoie, D.L., Prospero, J.M., Larsen, R.J. and Saltzman, E.S. (1992): Nitrogen and sulfur species in aerosols at Mawson, Antarctica, and their relationship to natural radionuclides. *J. Atmos. Chem.*, **14**, 181–204.
- Savoie, D.L., Prospero, J.M., Larsen, R.J., Huang, F., Izaguirre, M.A., Huang, T., Snowdon, T.H., Custals, L. and Sanderson, C.G. (1993): Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station, and Marsh (King George Island). *J. Atmos. Chem.*, **17**, 95–122.

- Shaw, G.E. (1983): Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle. *Climatic Change*, **5**, 297–303.
- Tang, I.N. and Munkelwitz, H.R. (1993): Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmos. Environ.*, **27A**, 467–473.
- Tang, I.N. and Munkelwitz, H.R. (1994): Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. *J. Geophys. Res.*, **99** (D9), 18801–18808.
- 和田 誠・猪原 哲・芝 治也 (2001): 第 41 次南極地域観測隊航空機大気観測報告 2000–2001. 南極資料, **45**, 257–278.
- Wagenbach, D., Ducroz, F., Mulvaney, R., Keck, L., Minikin, A., Legrand, M., Hall, J.S. and Wolff, E.W. (1998): Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions. *J. Geophys. Res.*, **103** (D9), 10961–10974.
- Wang, F., Zhang, Y.-H., Li, S.-H., Wang, L.-Y. and Zhao, L.-J. (2005): A Strategy for single supersaturated droplet analysis: confocal raman investigations on the complicated hygroscopic properties of individual  $\text{MgSO}_4$  droplets on the quartz substrate. *Anal. Chem.*, **77**, 7148–7155.
- Weller, R. and Wagenbach, D. (2007): Year-round chemical aerosol records in continental Antarctica obtained by automatic samplings. *Tellus*, **59B**, 755–765.
- Wise, M.E., Freney, E.J., Tyree, C.A., Allen, J.O., Martin, S.T., Russell, L.M. and Buseck, P.R. (2009): Hygroscopic behavior and liquid-layer composition of aerosol particles generated from natural and artificial seawater. *J. Geophys. Res.*, **114**, D03201, doi:10.1029/2008JD010449.
- Wolff, E.W. and Cachier, H. (1998): Concentrations and seasonal cycle of black carbon in aerosol at a coastal Antarctic station. *J. Geophys. Res.*, **103**, 11033–11041.
- Yamanouchi, T., Wada, M., Fukatsu, T., Hayashi, M., Osada, K., Nagatani, M., Nakata, A. and Iwasaka, Y. (1999): Airborne observation of water vapor and aerosols along Mizuho route, Antarctica. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **13**, 22–37.
- Yamazaki, K., Okada, K. and Iwasaka, Y. (1989): Where do aerosol particles in the Antarctic upper troposphere come from? –A case study in January 1983–. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **67**, 889–906.
- Zhao, L.-J., Zhang, Y.-H., Wei, Z.-F., Cheng, H. and Li, X.-H. (2006): Magnesium sulfate aerosols studied by FTIR spectroscopy: hygroscopic properties, supersaturated structures, and implications for seawater aerosols. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 951–958.