

みずほ高原の大気，表面積雪中の化学成分の挙動

金森 悟¹・金森 暢子¹・渡辺 興亜²・
西川 雅高³・神山 孝吉²・本山 秀明²The Behavior of Chemical Components in the Snow and
Atmosphere on the Mizuho PlateauSatoru KANAMORI¹, Nobuko KANAMORI¹, Okitsugu WATANABE²,
Masataka NISHIKAWA³, Kokichi KAMIYAMA² and Hideaki MOTOYAMA²

Abstract: Atmospheric aerosols were studied at Syowa Station, Antarctica for 3 years from 1988 to 1990. Some chemical species, such as exSO_4^{2-} , MSA and NH_4^+ , showed an annual trend, high in summer and low in winter. The seasonal variations of gaseous HCl, SO_2 , HNO_2 , HNO_3 were also studied and the occurrence of very high HCl gas in summer and the comparable concentrations of others gases to those of aerosols were found. The size distribution of aerosol particles over inland area and marine water were measured. The particle radius at the concentration maximum of exSO_4^{2-} as well as MSA were found at $0.35 \mu\text{m}$, indicating secondary particles production from gases. In most case, atmospheric aerosols had negative exCl^- value showing Cl^- defect as compared to Na^+ .

From the observation at 5 snow pits on the Mizuho Plateau, apparent seasonal variations in $\delta^{18}\text{O}$, Cl^- and Na^+ were found only at the 2 inland points. From the drifting snow studies, Cl^- , Na^+ , exSO_4^{2-} , NO_3^- and MSA showed the distribution of high in sea-side and low in inland and then re-increase in the inner area indicating supply from inland. Most snow samples showed positive exCl^- values.

A rough linear relationship among concentrations in chemical species was found between atmospheric aerosols and corresponding snow on the Mizuho Plateau and, therefore, the concentration in the aerosol is roughly reflected in the snow composition. However, the supply of chemical substances to snow from other sources than ground-level aerosols would be needed to account for the fact that some chemical items such as exCl^- , Ca^{2+} and K^+ apparently do not satisfy the above linear relation.

要旨: 南極昭和基地の大気エアロゾルを1988, 1989, 1990年の3年間にわたり連続観測した。エアロゾル粒子に含まれる化学成分の内、 exSO_4^{2-} 、MSA、 NH_4^+ 等の成分が夏に高く冬に低い季節変化をする事を明らかにした。またガス状のHCl、 SO_2 、 HNO_2 、 HNO_3 の季節変化を明らかにし、非常に高濃度のHCl

¹ 名古屋大学大気水圏科学研究所。Water Research Institute, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01.

² 国立極地研究所。National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173.

³ 国立環境研究所。National Institute for Environment Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba 305.

ガスが夏期に出現し、他の成分もエアロゾルに近い濃度になる事を示した。みずほ高原内陸および海上の大気エアロゾルの粒径分布を明らかにした。exSO₄²⁻とMSAは共に0.35 μmに極大粒径を持ち、ガス体から生じた2次粒子であると思われる。ほとんどの大気エアロゾルは海塩に比較して負のexCl⁻を示し、Cl⁻がNa⁺に対して欠損していることが認められた。

みずほ高原内の5点における積雪ピットの観測から、化学成分の季節変化は内陸の観測点でδ¹⁸O、Cl⁻およびNa⁺につき見いだされた。飛雪では、Cl⁻、Na⁺、exSO₄²⁻、NO₃⁻、MSA等の成分が海側で高く、内陸に向かって減少し、更に内陸で反転上昇し、内陸に別の供給源があることを示唆した。ほとんどの雪は正のexCl⁻を示した。

みずほ高原の大気エアロゾルと対応する雪の間には、化学成分濃度の比例関係がほぼ認められ、積雪は大気エアロゾル中の濃度を大まかに反映している。しかしexCl⁻、Ca²⁺、K⁺などはこの関係を満足しない場合が多いので、地表の大気エアロゾル以外に高層大気からの寄与も考慮する必要がある。

1. はじめに

1.1. 南極の大気・雪氷中の化学成分の研究の意義

南極には種々の面白さがあり、その研究には種々の観点がある。それらの中でも南極大陸を覆っている雪氷の研究はもっとも歴史が古い。氷そのものの研究はもちろん重要であり興味深いものであるが、化学者の立場から見ると、数十万年間の雪の化石として残っている氷床に含まれる微量の化学成分が特別の興味をそそる。実際先に報告されたVostok等の深層コアの研究(LEGRAND *et al.*, 1988)から明らかにされた情報は素晴らしいものであった。これらのコア・サンプルが含んでいる化学成分は、特殊な場合を除けばすべて大気エアロゾルを取り込んだものに違いないと考えられるが、どのようなエアロゾルをどのように取り込んだのかについては、必ずしも十分明らかになっている訳ではない。これらには南極大陸の地球物理学的及び気象学的な特徴が深く絡んでいて、大気と雪氷の関連をよく理解するために重要な意味を持つと考えられる。

以下に示すように、みずほ高原では大気エアロゾルも雪氷も海岸から内陸に向かって大幅に変化する。それは南極圏の内部に向かって進むことが原因であるかも知れないし、また高度が段々高くなる事が重要なのかも知れない。そのあたりを解明するのが、逆に本研究の目的であるとも言えるが、現在はまだ不明な点が多く便宜的にデータを昭和基地からの距離に対比して示した。

1.2. 昭和基地での従来の研究

従来、昭和基地での大気エアロゾルの調査研究は、主として気象学または大気物理学の立場から行われてきた。昭和基地でエイトケン粒子(0.001-0.1 μm)の数が、夏に高く冬に低い季節変化をする事は岩井(1979)によって報告されたが、同様なことは南極大陸上の他の多くの基地でも観測されている。Ito *et al.*(1982)はこのエイトケン粒子濃度が太陽天頂角の余弦と強

い正の相関を示すことを指摘し，大気中での光化学的二次粒子生成によることを強く示唆した。他方，電子顕微鏡や X 線回折法による，エイトケン粒子や大粒子 (0.1-1 μm) の観察によれば (PARUNGO *et al.*, 1979; OKADA *et al.*, 1990)，南極点においても，昭和基地においても，夏期に高濃度になる大粒子のほとんどはアンモニウムを含む硫酸塩であり，更に塩化バリウム薄膜法により，夏期には硫酸 (H_2SO_4) の液滴粒子が存在することが見いだされた。以上の報告を総合すれば，夏期に昭和基地で増加する大粒子は，主としてアンモニウムを含む硫酸塩であり，特にエイトケン粒子の領域に近づくとほとんどが硫酸の液滴であると思われる。

これに対して，昭和基地周辺の大気エアロゾルや積雪の化学分析の報告は決して多くない。KOIDE *et al.* (1981) は冬季及び夏期の昭和基地の大気エアロゾル中の Na, Cl, Br, Mg, Cu, Al, K につき粒径分布を測定した。また，中谷 (1982) は昭和基地の大気エアロゾルの中の重金属 (Fe, Al, Zn, Cu, Mn) 濃度を 1 年間にわたって測定した。また MUROZUMI *et al.* (1978) は，みずほ高原内の 5 地点で表面積雪を Na, K, Mg, Ca, Ti, Si 等につき分析し，NISHIKAWA *et al.* (1986) はとっつき岬及び S16 地点の表面積雪につき 20 成分の分析を行った。これらの観測はいずれも断片的であり，主として重金属元素の挙動に焦点を合わせたものであった。

2. 観測結果

2.1. 昭和基地の大気エアロゾル

本研究に用いた試料は，第 29 次 (1988 年) -31 次 (1990 年) 日本南極地域観測隊によって採取されたものであり，それらの大要を表 1 に示す。大変微量の化学分析が絡む研究であったが，不注意による試料汚染はほとんどなかった。みずほ高原の海岸線から，500 km 以上内陸の A 点に至る地域で，試料採取を行った位置を図 1 に示し，また観測点の高度との関係を図 2 に示す。

昭和基地は南極の基地ではあるけれども，南極大陸から離れたオングル島にあり，夏は海洋

表 1 試料の採取年月日，採取位置および種類
Table 1. Sampling date, sampling point and type.

試料採取年月日	採取位置	試料の種類 (数)
1988 年 11 月 8 日-1988 年 11 月 11 日	G6-A	飛雪 (14)
1988 年 11 月 16 日-1988 年 12 月 4 日	A-B-C-みずほ基地-S20 A, A', B, C, H270, H50 A, B, C, 白瀬	飛雪 (51) 積雪ピット (約 2 m, 30-50 層) 大気エアロゾル粒径分布観測 (12 段)
1988 年 12 月 13 日-1988 年 12 月 22 日	NY153-NY16	飛雪 (14)
1988 年 2 月 21 日-1988 年 12 月 15 日	昭和基地	大気エアロゾル (18)
1989 年 2 月 25 日-1990 年 1 月 15 日	昭和基地	大気エアロゾル (21)
1990 年 5 月 1 日-1991 年 1 月 18 日	昭和基地	大気中酸性ガス～大気エアロゾル (15)

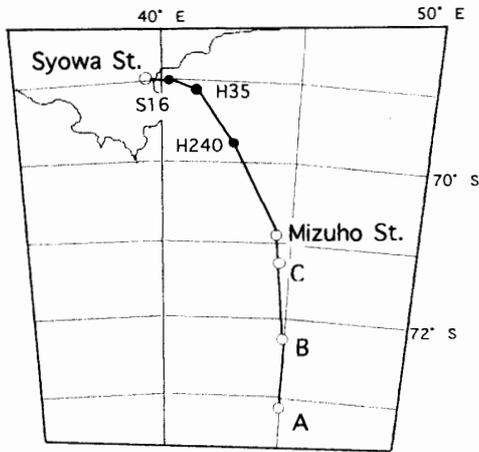


図1 試料採取点の位置
Fig. 1. Locations of sampling points.

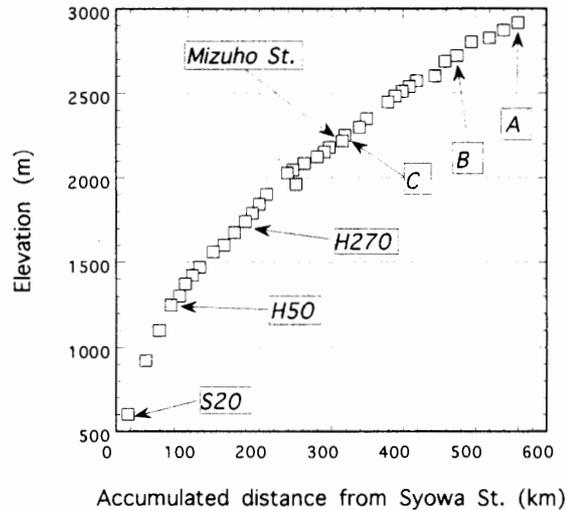


図2 試料採取点の高度と昭和基地からの距離
Fig. 2. Elevation and accumulated distance from Syowa Station to sampling points.

性の気候に、また冬は内陸性の気候に影響されて季節変化が激しい。その意味で年間の連続観測を行うことが望ましかったが、1988, 1989, 1990年の3年間にわたり、初めて南極地域観測隊によって、また国立環境研究所の活動ともタイアップして、昭和基地で大気エアロゾルの連続観測を行った。

昭和基地の大気エアロゾル中の主な化学成分 (Na^+ , exSO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- および MSA) 濃度の季節変化を図3に示す。代表的な海塩成分であるナトリウム (Na^+) が冬期に高い値を示すのは、海側からの低気圧の進入に伴い海塩粒子として北風によって運ばれるためと考えられる。 Cl^- も Na^+ と共に代表的な海塩成分であるが、大気エアロゾル中では両者は必ずしも海水中の比を保っていない。不揮発性の Na^+ を基準として海水由来の Cl^- 量を求め、これを測定値から差し引いて、海水中の値からの外れを表し、これを exCl^- (過剰塩素量) と称する。図3中に昭和基地における exCl^- の季節変化を示すが、冬季に一部が小さい正の値を示す以外は、大部分が負の値すなわち Cl^- の欠損を示している。大気エアロゾル中の Na^+ に対する Cl^- の欠損は広く海洋性大気、遠隔地や都市大気中のエアロゾル粒子に見られ、これを負の過剰塩化物 (exCl^-) として示し、大気エアロゾル粒子の酸性・アルカリ性に大きな影響を与える事を後に示す。

全体の結果を通じて最も象徴的なことは、図3中に示すように、過剰硫酸塩 (exSO_4^{2-}) およびアンモニウム (NH_4^+) が共に夏に高く冬に低い季節変化をしていることである。ただし両者の変化のパターンは似ているが、酸・塩基の当量関係では exSO_4^{2-} は NH_4^+ のほぼ2倍 (当量比) である。本観測では、孔径 0.4 または $0.2 \mu\text{m}$ の濾過膜を用いて大気エアロゾルを捕集したので、必ずしもエイトケン粒子に対応しているわけではないが、従来の観測で見出されたエ

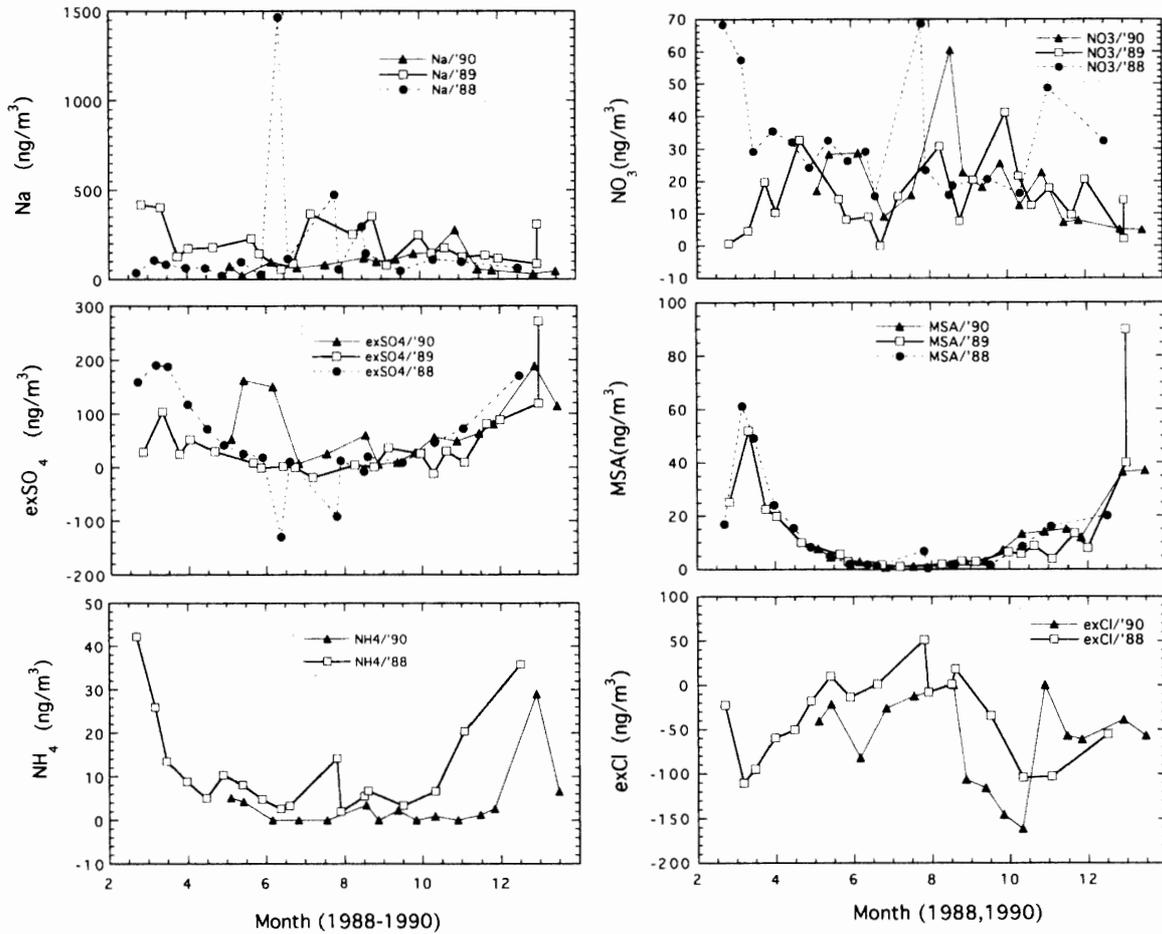


図3 昭和基地の大気エアロゾル中の化学成分濃度の季節変化

Fig. 3. Seasonal variation of chemical species concentration in atmospheric aerosol at Syowa Station.

イトケン粒子の挙動と大変よく似ている。また硫酸 (H_2SO_4) の液滴粒子が特に微小粒子に多いとの観察についても、この程度の NH_4^+ が共存しても、外見からは H_2SO_4 の液滴と区別するのは困難であると思われる。硝酸塩 (NO_3^-) は過剰硫酸塩 ($exSO_4^{2-}$) と同様な季節変化を示すかのような年もあるが、年による違いが激しい。濃度は NH_4^+ のほぼ 1/2 (当量比) である。

エアロゾル粒子が酸性であるかアルカリ性であるかは、粒子と大気間の化学反応を考える際の重要な因子である。海水飛沫から生成する海塩粒子は、本来そのバルクの化学組成は海水とほとんど変わらないと考えられるから、ほとんど中性の粒子である (わずかにアルカリが 0.4% 過剰)。しかし現実の大気エアロゾルでは、海水の主成分である Na^+ を基準として考えれば、硫酸 (特に過剰硫酸塩; $exSO_4^{2-}$) が増え、 Cl^- が減少しており、エアロゾル粒子の酸性・アルカリ性を変化させる最も大きな因子となっている。これは海塩粒子に不揮発性の H_2SO_4 が付着して、揮発性の HCl を蒸発させる反応が起こった結果と考えられている (LEGRAND and

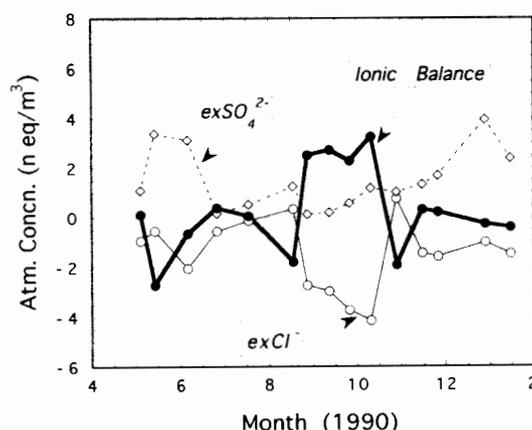


図4 昭和基地の大気エアロゾル中の主な化学成分の酸・塩基当量バランス

Fig. 4. Acid-base balance of main components in atmospheric aerosol at Syowa Station.

DELMAS, 1988). エロゾル粒子の酸性・アルカリ性は、水に溶かして pH を測定するか、陰イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} など) の全当量数と陽イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ など) の全当量数の差として見積もることができる。図4に、1990年の昭和基地での観測に基づいて、陽イオンと陰イオンの全当量数の差、及び主要な酸・塩基成分 (exSO_4^{2-} および exCl^-) の季節変化を示す。全体的には exSO_4^{2-} と exCl^- が負の相関を示し、先の LEGRAND 達の説が成り立つように見える。しかし冬から春にかけて exSO_4^{2-} がほとんどゼロに近い時期に、 exCl^- が大きな負の値となるほどまで上記の HCl の放出が起こったとするには無理がある。HCl の放出が起こるためには、まず酸性であることが必要であり、それ故なにか他の機構によって海塩粒子から塩素が分離している可能性もある。KEENE (1990) は光化学反応によって海塩粒子から塩素 (Cl_2) が分離し、その後塩化水素 (HCl) に還元される反応を提案した。しかしこの反応は太陽輻射のない所では起り得ないから、太陽輻射のある場所でこの反応が進行し、残された粒子が昭和基地に運ばれることが必要である。ただし以上は均一な相を仮定しての議論であり、各粒子内で不均一性を仮定するなら、局部的に酸性となり HCl を放出しうる粒子が常に存在しうることになる。

昭和基地の大気エアロゾルのもう一つの特徴は、図3中に示すように、メタンスルホン酸 (MSA) が、 exSO_4^{2-} や NH_4^+ と同様に、夏に高く冬に低い季節変化をすることである。MSA の同様な季節変化は、タスマニア島の Cape Grim でも報告されている (AYERS *et al.*, 1986)。MSA と exSO_4^{2-} が同様な季節変化を示すことは太平洋の多くの島でも報告されており、北半球では6カ月ずれることも見いだされた (SALTZMAN *et al.*, 1985, 1986)。先に ITO *et al.* (1982) が示した光化学的二次粒子生成に依るエイトケン粒子の生成と考え併せて、これらが DMS などの生物起源のイオウ化合物から生じたであろうことは、多分間違いないと思われる。具体的にどの有機イオウ化合物から生成したかは興味深いことであり、硫化カルボニル (COS) の関与も軽視できないと思われる。

2.2. 昭和基地の大気中の酸性ガス

昭和基地の大気エアロゾルでは，夏に高く冬に低い季節変化を示す成分が多い。それがどのような機構で起こっているのか，また内陸に対する大気エアロゾル供給のメカニズム等を明らかにするために，大気エアロゾルに関係があると思われる酸性のガス状化学成分を，アルカリ含浸濾紙を用いて捕集することを試みた。エアロゾル捕集用の0.2 μm ニュウクリポア・フィルターの後に3%炭酸ナトリウム水溶液(3%グリセリンをも含む)を含浸させた定量濾紙(セルローズ)3段をセットし，捕集されたCl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻及びSO₄²⁻をイオン・クロマトグラフで測定した。これらはそれぞれ気体のHCl、HNO₂、HNO₃、SO₂が捕集され，SO₂は濾紙上でSO₄²⁻に酸化されたと考えられる。

図5にこれらのガス成分および対応するエアロゾルの季節変化を示す。HClガスは春から夏にかけて急激に増加し，1月にはエアロゾル態のCl⁻の数百倍に達する。1990年には1-4月の観測を欠測したので明瞭ではないが，HClガスも夏高く冬低い季節変化をしていると思わ

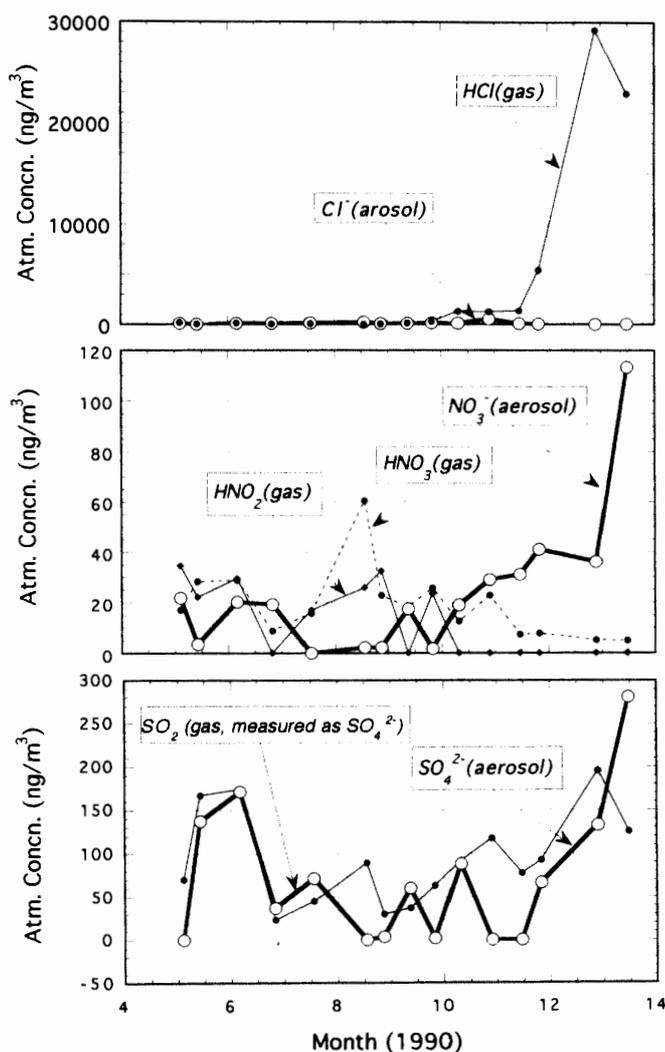


図5 昭和基地の大気中酸性化学成分のガス及びエアロゾル濃度の季節変化

Fig. 5. Seasonal variation of atmospheric acid species concentration in gaseous and aerosol form at Syowa Station.

れる。HCl ガスがこのような高濃度に達する事は共存するエアロゾルからの放出では到底説明出来ないから、他の場所で生成した HCl が運ばれて来る事などが考えられ、先のエアロゾルの負の exCl^- に関連して興味がある。図 5 中にはまた HNO_2 ガス、 HNO_3 ガスおよび NO_3^- エアロゾルの季節変化を示す。この年 (1990 年) にはエアロゾル態の NO_3^- は夏高く冬低い変化を示し、これに対して HNO_2 ガスと HNO_3 ガスは逆に夏低く冬に高い季節変化をしている。これは (1) HNO_2 ガスの HNO_3 ガスへの酸化と (2) HNO_3 ガスのエアロゾル化が、冬季に遅く夏期に速いことを示唆しているのであろうか。また SO_2 ガスと SO_4^{2-} エアロゾルは共に夏高く冬低い季節変化をしており、この SO_2 ガスは主として DMS の光化学酸化によって生じたものであろう。しかも両者がほぼ並行しているので、年間を通じて SO_4^{2-} エアロゾルとほぼ同量の SO_2 ガスが存在することになる。以上の様に昭和基地の大気中の酸性ガスは夏高く冬低い季節変化をしているものが多く、これらに対して光化学反応や生物による生産がどのように関与しているかに興味がある。これらに関連して同様にガス状のアンモニア (NH_3) の観測が望ましい。

2.3. 大気エアロゾルの粒径分布

1988 年 11 月-12 月に、内陸から昭和基地に引き返しながらい雪のサンプリングを行うと同時に、アンダーセン型低圧インパクターを用いて、大気エアロゾルの粒径分布の調査を行った。これは合計 12 段のインパクターで、表 2 に示すように $12.1 \mu\text{m}$ から $0.06 \mu\text{m}$ までの粒子を 12 段に分級し、それ以下をバックアップ・フィルターで捕集するものであるが、本観測では大気

表 2 Andersen 型低圧インパクターの粒径分離特性
Table 2. Size separation characteristic of Andersen type low pressure impactor.

段	50% カットオフ粒径 (μm)
0	12.1
1	8.5
2	5.7
3	3.9
4	2.5
5	1.25
6	0.76
7	0.52
L1	0.33
L2	0.22
L3	0.13
L4	0.06
バックアップフィルター	<0.06

圧が低かったのでバックアップ・フィルターは除いて使用した。各段の 50% カットオフ粒径は表 2 に示す通りで，大粒子まで分級出来るので，微細粒子に特別の興味がある本研究に適している。粒径分布曲線の計算は，各段の捕集量の全量に対する百分率 (%) を常法に従って処理し，3 次のスプライン補間法によって曲線を求めた。

観測船「しらせ」上で捕集した海上の大気エアロゾルの内，海塩の主成分 (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+}) の粒径分布を図 6 中に示す。これらの成分のピーク径はすべて約 $2.5\text{--}3\ \mu\text{m}$ に集中し，またこれらの濃度比も海水中の値に近いので，これらの成分は海塩粒子中に含まれていると思われる。これに対し非海塩成分の exSO_4^{2-} と MSA のピークは粒径 $0.35\ \mu\text{m}$ によく一致してい

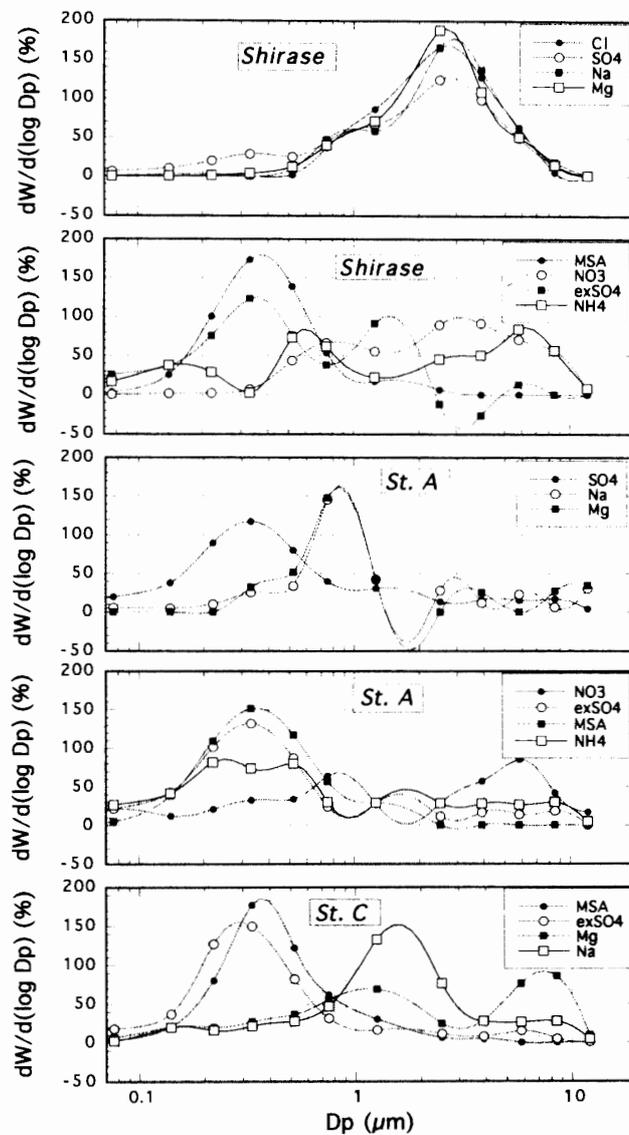


図 6 海上，A 点及び C 点の大気エアロゾル中の化学成分の粒径分布

Fig. 6. Size distribution of chemical species contained in atmospheric aerosol collected on board SHIRASE, at points A and C.

る。これらはその粒径から、大気中で生成した2次粒子と考えられ、また共に生物の生産したDMS等のガス状イオウ化合物を先駆体として生じるとされている事と矛盾しない。また、 exSO_4^{2-} は更に大粒子側にも存在するらしいが、解析がうまく行われていないので明瞭ではない。 NO_3^- と NH_4^+ は非常に複雑な粒径分布をしており、 exSO_4^{2-} や MSA とは違った起源、挙動を持つのであろう。

粒径分布を観測した最も内陸のA点(海岸より約500 km)での結果を同図中に示す。 Na^+ と Mg^{2+} は主なピークの位置が一致し、またそれらの濃度比も海水中の値を維持しているため、このピークが海塩粒子であることを示している。しかし図中には示さないが、 Ca^{2+} ではピークの位置は一致するけれども、 Na^+ や Mg^{2+} に対する濃度比は数倍に上昇し、また K^+ ではピークの位置も移動して海塩成分としての特徴を失っている。これは南極大陸に限ったことではなく、一般に認められることである。海塩の巨大粒子が脱落して、残った微小な粒子の特徴が現れていると考えられる。 SO_4^{2-} についても同様であり、このような内陸では exSO_4^{2-} が全 SO_4^{2-} の99%以上を占めるので、図6中に示すように、約 $0.32 \mu\text{m}$ のピークは exSO_4^{2-} のピークと一致する。

A点のMSAと exSO_4^{2-} のピークは良く一致しているが、より海岸に近いC点では同図中に示すように一致せず、またピーク粒径が移動している。これは海岸から内陸に向かって起こる大きい粒子の除去と、微少粒子の併合の兼ね合いによると考えられる。そういう意味ではA点における各成分の粒径分布はむしろ海洋大気に近く、内陸地帯に大気エアロゾルを供給する経路の複雑さを示唆している。

2.4. みずほ高原の雪と大気エアロゾル

2.4.1. みずほ高原の飛雪中の化学成分の関係

1988年11月16日-12月4日の約20日間に、最も内陸のA点からB点、C点、みずほ基地を経て海岸に近いS20地点まで北上しながら新鮮な飛雪51試料を採取した。試料は現地で融解し、ポリエチレン瓶に保存して持ち帰った。これらの $\delta^{18}\text{O}$ 、 Cl^- 、 exCl^- 、 SO_4^{2-} 、 exSO_4^{2-} 、 NO_3^- 、MSA、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などの化学成分のみずほ高原における分布を図7に示す。

$\delta^{18}\text{O}$ は最も海に近いS20地点(昭和基地から約17 km)の -20‰ から内陸のA点(昭和基地から約560 km)の約 -45‰ までほとんど直線的に低下し、途中海側から低気圧が進入した時に(内陸の空気が引き出されるために)低下している。

代表的な海塩成分の Na^+ および Cl^- は海側から内陸に向かって減少し、海岸から約100 kmで海側の高い値から内陸の低い値に移る。この点ではほとんどの成分が多少とも似た挙動を示し、この領域までは海洋起源の化学成分が直接多量に運び込まれている事を示す。その後更に徐々に低下し、約380 kmで最低値に達し、その後わずかに増加する。同じ領域で他の成分も

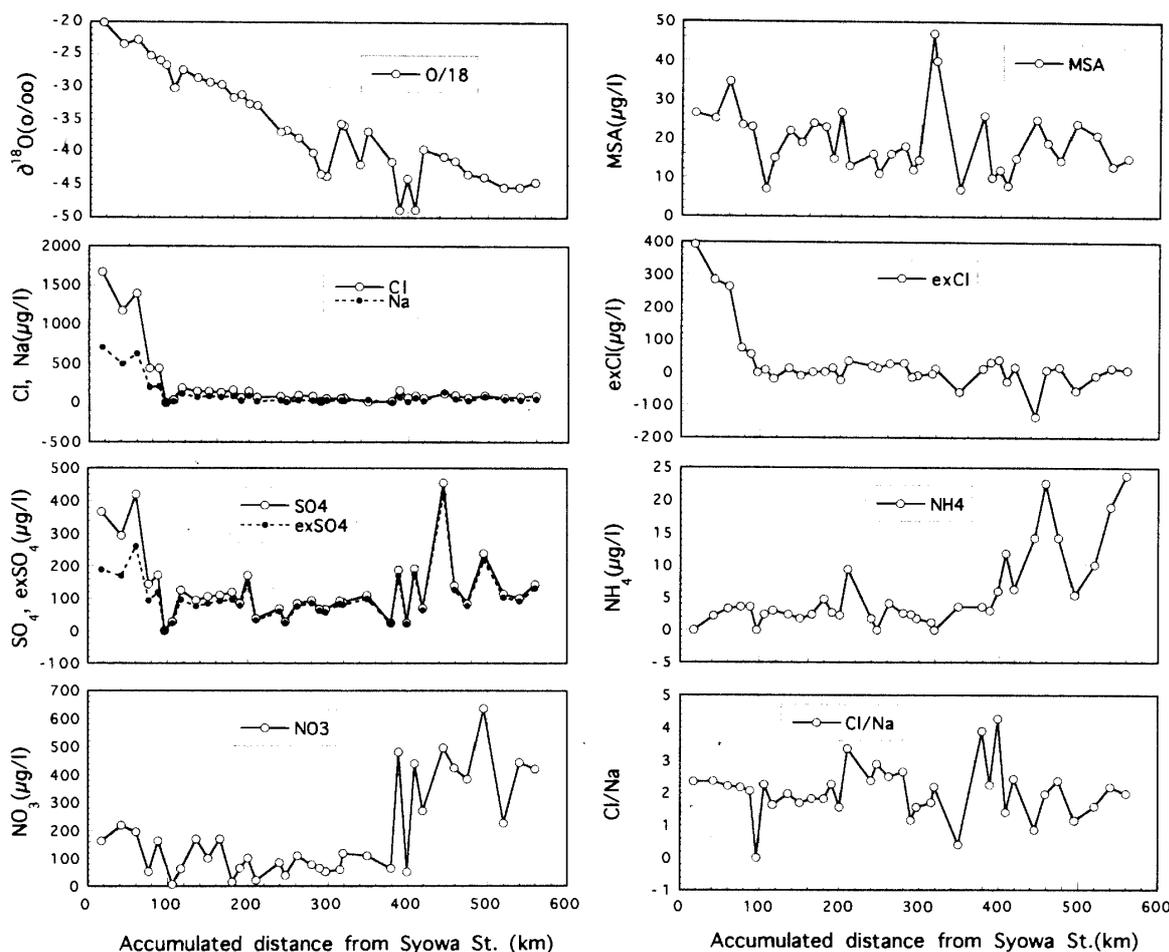


図7 飛雪中の化学成分のみずほ高原における分布
 Fig. 7. Distribution of chemical species contained in drifting snow on the Mizuho Plateau.

不連続に大きい変動を始め、約 380 km で本格的に南極高気圧の圏内に入るとされる。海塩成分の Na^+ および Cl^- が内陸でわずかながら増加することは、この領域の他の成分の挙動とも考え併せて、海に近い領域とは違った化学成分の輸送経路があることを示唆している。

exSO_4^{2-} と MSA は、共に海洋プランクトンが放出した DMS 等を前駆体として、大気中で光化学反応によって生成するとされており (特に遠隔地では工業汚染起源のイオウ酸化物がないので)、海側の高濃度から内陸に向かって低下する。しかし exSO_4^{2-} は内陸で再び明瞭な増加を示し、また MSA もわずかに増加するので、内陸に他の源または他の経路からの供給があることを示している。 NO_3^- も同様に内陸で著しい高濃度を示し、同様な供給があることを示す。 NH_4^+ も同様な分布を示しており、内陸からの供給が全体に大きく影響を与えている。

exCl^- は海寄りの高い値から、内陸に向かってほとんどゼロに低下し、海寄りでは海塩に比べて Cl^- が過剰である事を示している。飛雪の中の Na^+ はほとんどすべて海塩粒子エアロゾルとして取り込まれると考えられるが、そのエアロゾルはほとんどの場合前記の様に負の

exCl⁻ 値を示す。それでは飛雪中の過剰の Cl⁻ はどのように取り込まれたのであろうか。先に昭和基地で見いだされたガス態の HCl を雪が捕捉したものであろうか。それは以下に述べる様に、ガス態の HCl 濃度が低い冬季の積雪の exCl⁻ に関係がある。

同様の事は Cl⁻/Na⁺ 比の分布からもうかがうことが出来る。海水中の重量比の値は 1.8 であり、海寄りでそれより高い値が続いている。この Cl⁻/Na⁺ 比は通常の状態では大きく変化するものではない。しかし内陸では変動が激しく、これらの成分がこの場所に供給される前に

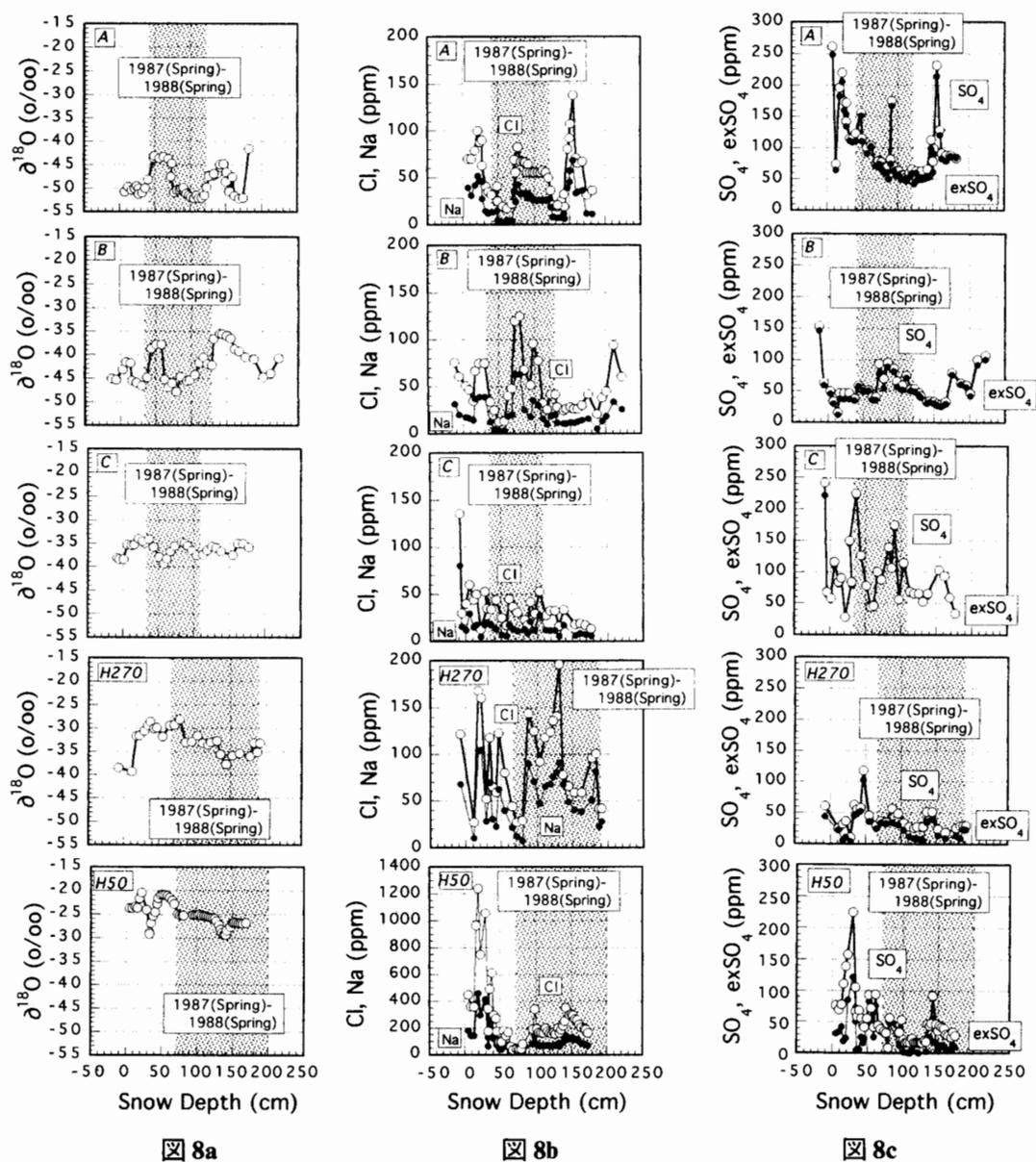


図 8 みずほ高原の積雪ピットにおける化学成分の分布

a; $\delta^{18}\text{O}$, b; Cl および Na, c; SO_4 および exSO_4 , d; NO_3 , e; MSA, f; exCl, g; exSO_4/Na .

Fig. 8. Distribution of chemical species in the snow pit

a; $\delta^{18}\text{O}$, b; Cl and Na, c; SO_4 and exSO_4 , d; NO_3 , e; MSA, f; exCl, g; exSO_4/Na .

相当激しい環境変化を経験してきたと考えざるをえない。

2.4.2. みずほ高原の積雪と大气エアロゾル

1988年にみずほ高原内の5点(A, B, C, H270, H50)で深さ約2mまでのピット試料を採取した。これらの5点のピット断面における $\delta^{18}\text{O}$, Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , exSO_4^{2-} , NO_3^- , MSA及び $\text{exSO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比の分布を図8a-8gに示す。図中ハッチで示した部分は、ピット断面の層序から判断した、1987年春から1988年春までのほぼ1年間にあたる部分である。

a) みずほ高原における積雪中の化学成分の分布の季節変化

表層の積雪についてまず興味があるのは、年々の季節変化がどのように化学成分の分布に表れているかの点である。最も信頼できる温度の指標になると期待されるのは $\delta^{18}\text{O}$ (図8a)の

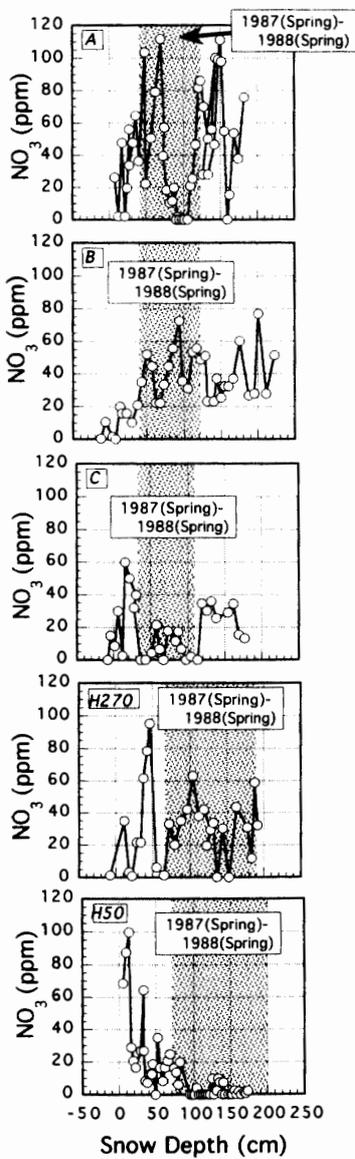


図 8d

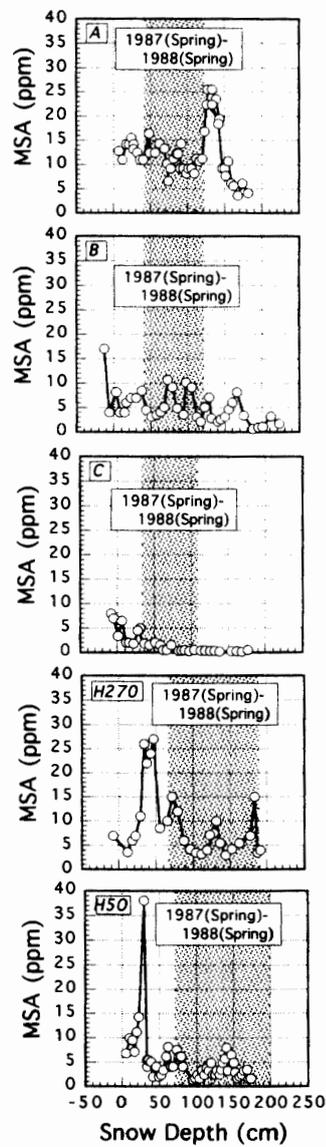


図 8e

分布であるが、それらしい分布は最も内陸の A 点と B 点に見られるだけで、他の点ではあまり明瞭ではない。代表的な海塩成分である Na^+ および Cl^- (図 8b) の分布もほぼ同様である。 $\delta^{18}\text{O}$ は南極大陸上空の気温の季節変化を、また Na^+ および Cl^- は冬季に激しい海洋大気の吹き込みを反映していると考えられるが、海に近い C, H270, H50 では積雪中ではあまり規則的ではない。

SO_4^{2-} , exSO_4^{2-} (図 8c), NO_3^- (図 8d), MSA (図 8e) 等は季節変化をかなりよく示すと期待されるが、時にそれらしい分布を示すが年々の再現性がない。また図 8f に exCl^- の分布を示すが、H270 地点を除けば一年を通じてほとんどが正の値を示し、冬季に低いとは必ずしも言えない。これは、先に触れた、飛雪が大気中の HCl ガスを取り込むかどうかについての明確な答

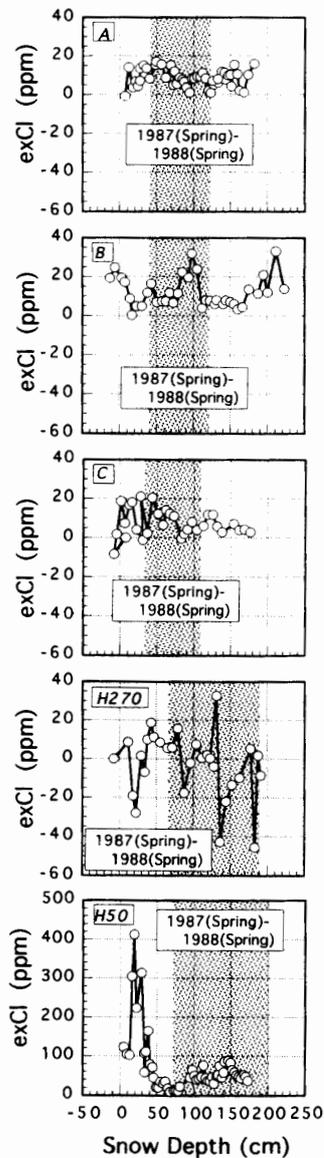


図 8f

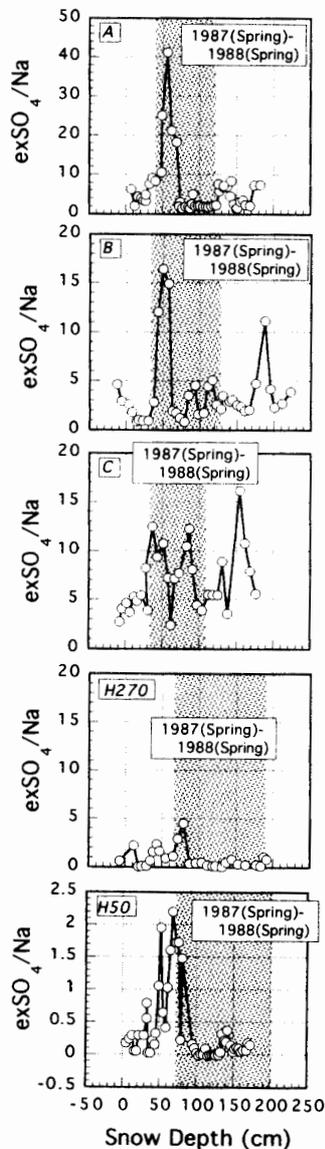


図 8g

えにはならないようである。

雪は常に継続して降っているわけではない事，降雪後の風により移動しうる事，ドライ・フォールアウトの添加，昇華により水蒸気だけでなく一部の化学成分も移動する可能性がある事など，化学成分が規則的な季節変化を示さない原因は種々考えられる。

以上に対して，図 8g に示すように $\text{exSO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比の分布は比較的規則的に春先にピークを示し，年々の区切りを知るのに役立つ。この比は非海塩成分の exSO_4^{2-} と海塩成分の SO_4^{2-} の比とも考えられるし，また非海塩成分と海塩成分の比を代表するものの一つとも考えられる。春先に太陽放射が回復し，それと共に H_2SO_4 エーロゾルが生成する事は南極における重要な季節変化であり，これと海塩成分の季節変化が逆のセンスで起こることを反映していると思われる。

表 3 に最も内陸の A 点と最も海岸に近い H50 地点の積雪ピット断面における種々の化学成分の分布の相関係数を比較した。みずほ高原では，冬季に海洋性の大気が内陸に向かって進入し，夏期には内陸性の大気が海岸に向かって逆におし返すという季節変動がくりかえされているが，その海洋性大気の指標である Na^+ と他の成分との相関を比較してみよう。

この表中で主な海塩成分である Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ 等の中に強い正の相関があることは当然である。他方海洋で生産された生物性有機イオウ化合物が大気中で酸化生成するとされている MSA と海塩成分とは，(海岸近くの) H50 地点では期待通りに強い正の相関を示すが，(内陸の) A 点では負の相関に転じる。みずほ高原全体における MSA と Na^+ との関係は図 9 に示す通りであり，H50 ではこれらは比例関係にある。しかし H270 より内陸では Na^+ を伴わな

表 3 みずほ高原の積雪ピットにおける種々の化学成分の分布の相関

Table 3. Correlation among chemical species in the snow pits on the Mizuho Plateau.

Pt. A

	O-18 (o/oo)	MSA ($\mu\text{g/l}$)	Cl($\mu\text{g/l}$)	exCl($\mu\text{g/l}$)	NO3($\mu\text{g/l}$)	SO4($\mu\text{g/l}$)	exSO4($\mu\text{g/l}$)	NH4($\mu\text{g/l}$)	Na($\mu\text{g/l}$)	K($\mu\text{g/l}$)
O-18 (o/oo)	1									
MSA ($\mu\text{g/l}$)	0.260	1								
Cl($\mu\text{g/l}$)	-0.427	-0.446	1							
exCl($\mu\text{g/l}$)	0.462	-0.030	-0.201	1						
NO3($\mu\text{g/l}$)	0.533	0.170	-0.164	0.193	1					
SO4($\mu\text{g/l}$)	-0.067	-0.070	0.517	-0.029	-0.062	1				
exSO4($\mu\text{g/l}$)	-0.044	-0.057	0.474	-0.014	-0.052	0.997	1			
NH4($\mu\text{g/l}$)	-0.185	-0.248	0.285	-0.365	-0.023	-0.050	-0.056	1		
Na($\mu\text{g/l}$)	-0.482	-0.422	0.988	-0.352	-0.190	0.499	0.456	0.331	1	
K($\mu\text{g/l}$)	-0.016	-0.243	0.380	-0.249	-0.184	0.235	0.232	0.280	0.404	1

Pt. H50

	O-18(o/oo)	MSA($\mu\text{g/l}$)	Cl($\mu\text{g/l}$)	exCl($\mu\text{g/l}$)	NO3($\mu\text{g/l}$)	SO4($\mu\text{g/l}$)	ex.SO4($\mu\text{g/l}$)	NH4($\mu\text{g/l}$)	Na($\mu\text{g/l}$)	K($\mu\text{g/l}$)
O-18(o/oo)	1									
MSA($\mu\text{g/l}$)	0.192	1								
Cl($\mu\text{g/l}$)	0.187	0.630	1							
exCl($\mu\text{g/l}$)	0.214	0.630	0.988	1						
NO3($\mu\text{g/l}$)	0.266	0.319	0.233	0.262	1					
SO4($\mu\text{g/l}$)	0.349	0.777	0.779	0.769	0.432	1				
ex.SO4($\mu\text{g/l}$)	0.377	0.629	0.307	0.311	0.464	0.835	1			
NH4($\mu\text{g/l}$)	-0.202	0.118	-0.067	-0.073	-0.205	-0.127	-0.136	1		
Na($\mu\text{g/l}$)	0.173	0.626	0.998	0.975	0.218	0.777	0.330	-0.063	1	
K($\mu\text{g/l}$)	0.265	0.550	0.849	0.838	0.345	0.756	0.428	-0.165	0.855	1

いで MSA が急増加しており、内陸部や高い大気中で生成した MSA が取り込まれている可能性がある。NO₃⁻ (図 10), exSO₄²⁻ (図 11) も MSA と同様な Na⁺ との関係にあり、これらの成分は Na⁺ の低い内陸で高い値を示し、内陸側に別の源があることを示している。

δ¹⁸O と Na⁺ との相関係数も、H50 での弱い正の相関から A 点では負の相関に転じている。その関係は図 12 に示すように、両成分は共に H50, H270, C と内陸に進むに従い共に減少するが、A 点, B 点では反転して弱い増加に転じて負の相関を示している。これは先に指摘した飛雪についての結果と同様であり、内陸に海塩粒子が別の経路で供給されている事を示唆している。

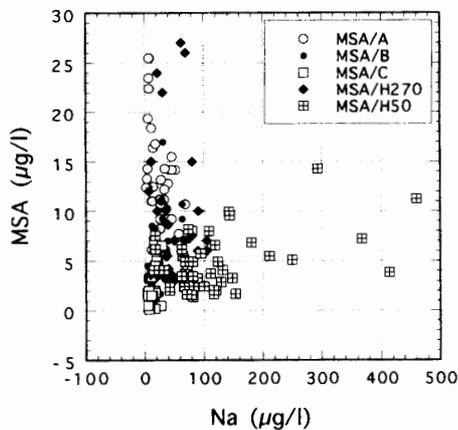


図 9 みずほ高原の積雪ピット中における Na⁺ と MSA の関係

Fig. 9. Relation of Na⁺ and MSA in the snow pits on the Mizuho Plateau.

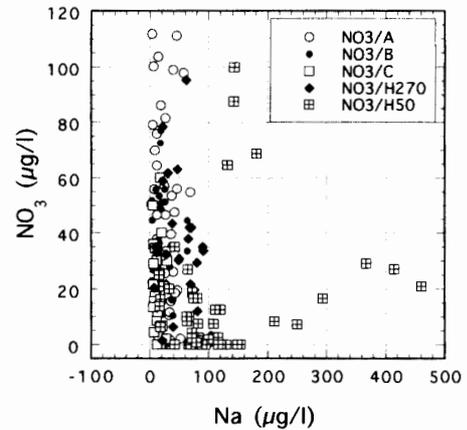


図 10 みずほ高原の積雪ピット中における Na⁺ と NO₃⁻ の関係

Fig. 10. Relation of Na⁺ and NO₃⁻ in the snow pits on the Mizuho Plateau.

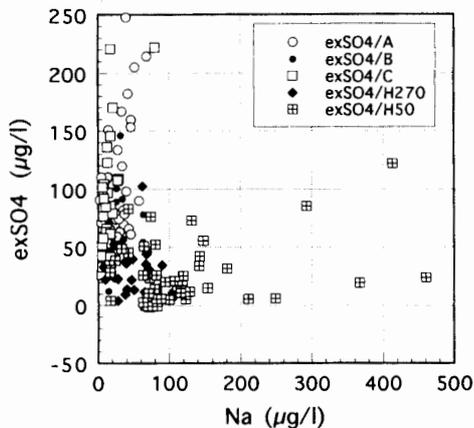


図 11 みずほ高原の積雪ピット中における Na⁺ と exSO₄²⁻ の関係

Fig. 11. Relation of Na⁺ and exSO₄²⁻ in the snow pits on the Mizuho Plateau.

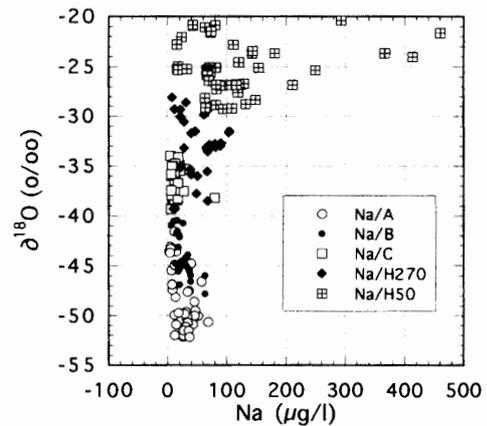


図 12 みずほ高原の積雪ピット中における Na⁺ と δ¹⁸O の関係

Fig. 12. Relation of Na⁺ and δ¹⁸O in the snow pits on the Mizuho Plateau.

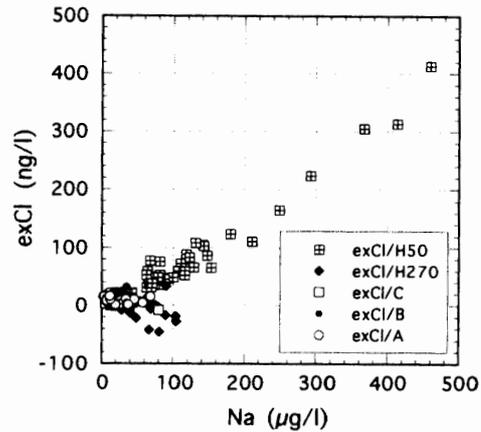


図 13 みずほ高原の積雪ピット中における Na⁺ と exCl⁻ の関係

Fig. 13. Relation of Na⁺ and exCl⁻ in the snow pits on the Mizuho Plateau.

exCl⁻ (図 13) と Na⁺ は極めて単純明快な関係を示す。みずほ高原全般 (H270 地点を除く) にわたり、年間を通じて (1) exCl⁻ と Na⁺ はほとんど直線関係を保っており、(2) しかも exCl⁻ はすべて正の値を示す。Na⁺ はほとんどすべて海塩核粒子として存在すると考えられるが、それらの粒子がすべて海水よりも高く、しかもほぼ一定の Cl⁻/Na⁺ 比を持つ事を示している。先に飛雪について、海岸寄りの領域で同様に exCl⁻ が大きな正の値を示した事はこれと矛盾しない。また更に不思議なことは、図 13 に示すように H270 地点だけが負の exCl⁻ を示すことである。他方、みずほ高原全般および付近の海上の大気エアロゾルでは、exCl⁻ はほとんど負の値を示す事が観測されており、これが更に不可解さを加える。大気エアロゾルの組成と雪の組成がこのように大幅に違うのはなぜであろうか？

b) 大気エアロゾルと積雪の化学組成

南極の雪氷に含まれている化学成分は、元来大気中にエアロゾルまたはガスとして存在していたものが取り込まれたと考えられる。MAENHAUT *et al.* (1979) は、大気中及び積雪中の濃度をそれぞれ 1 m³ および 1 l 中の量で示せば、南極点基地の大気エアロゾル中の化学成分の濃度は積雪中のその化学成分の濃度と比例し (BOUTRON and LORIUS, 1979)、その比が 0.4-1 とほぼ一定であることを報告した。そして過去約 1000 年くらいは気候が大きく変化しなかったので、この比は変わらなかったであろうと考え、南極内陸部の氷床中の微量成分の濃度分布から、過去の下部対流圏のエアロゾル濃度の変化を再現出来るであろうと述べている。南極でこの比がほぼ一定になることは PEEL and WOLFF (1982), POURCHET *et al.* (1983), DICK and PEEL (1985) によっても報告されているが、この比の値は 0.5-10 にわたり必ずしも非常に一定と言うわけではない。他方北極域では否定的な報告もあり (DAVIDSON *et al.*, 1981; RAHN and McCAFFREY, 1979)、この現象の複雑さの一端をうかがうことが出来る。ともあれ、南極で上記の比例関係が成り立つ事はコアの示す情報を解釈する上で有利なことである。今回観測された同様な関係を、図 14 に A 点および B 点につき示す。先に記したように exCl⁻ ではこの関係は成り立たない。NH₄⁺, K 等も外れることがすでに示されている。これらを除けばほとんどの場合多少とも

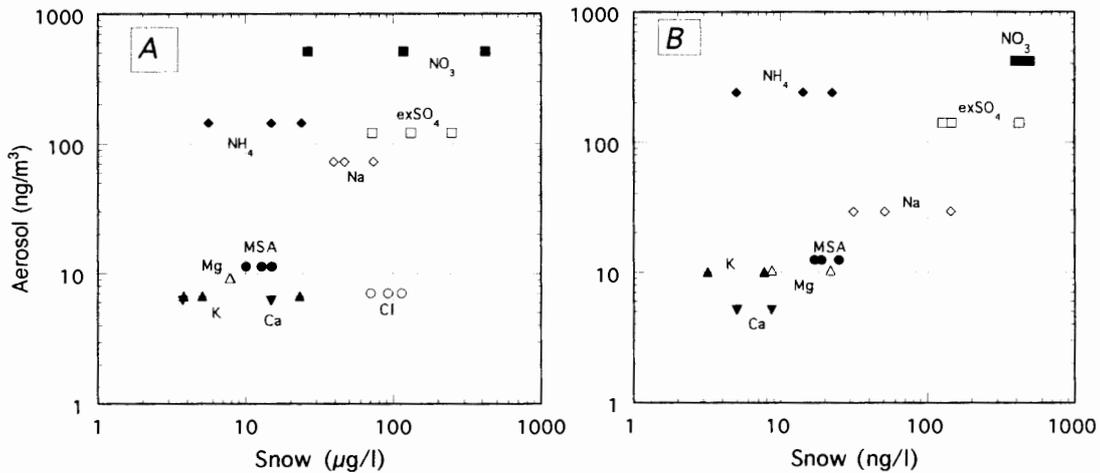


図 14 みずほ高原における大気エアロゾルと雪の間の化学成分の分配
 Fig. 14. Distribution of chemical species between atmospheric aerosol and snow at Pt. A and Pt. B on the Mizuho Plateau.

この関係が成り立つ。図 14 中の B 点の場合はこの比例関係がよく成り立つ例であり、A 点の場合は少々乱れた例である。この関係が偶然に成り立っているとは考えられず、南極氷床が過去の大気環境の歴史をよく反映していると強く印象づける。しかしこれらのプロットは“log-log プロット”であり、この直線関係はあまり厳密なものではない。前記の様にこの関係に明らかに乗らない例がある以上地表の大気エアロゾル以外の化学成分が積雪中に取り込まれる事を考慮せざるを得ないのではなかろうか。

3. 最後 に

以上の結果を総合すると、まだ不確実な点が多いが、以下に述べるようなイメージが浮かんでくる。海洋大気中では、海洋生物の活動や光化学反応等によって、 SO_2 、 HNO_2 、 HNO_3 、 NH_3 等のガスおよび MSA、 exSO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、海塩粒子等の大気エアロゾルが生成し、海側からみずほ高原に供給され、内陸に向かって減衰する。他方内陸には別の源から MSA、 exSO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等の大気エアロゾルが供給される。両者は、季節の移り変わりに伴う太陽放射の強度変化、従って大気中の光化学反応の激しさおよび生物活動の季節変化、南極大陸周辺の低気圧活動、カタバ風等の周期的な影響を受けながら、みずほ高原上で接するが、その接点は夏期は内陸に入り込み、冬季は逆に海側に押し戻されるような変化を繰り返していると思われる。内陸部に大気エアロゾルを供給するのがどのような過程であるかについては、地表のガス態の化学成分や大気エアロゾルだけでは説明できないので、南極大陸上の大気下降流や粒子の沈降等により上空から供給されることを考えざるを得ない。どれほどの高さから供給されるかは不明であるが、いずれにしても大気のもっと大きな循環に乗って供給されているのであろう。もしそうならドームふじ観測拠点のアイス・コアは、みずほ 700 m コアに比べて、もっと

グローバルな地球環境に関する情報を保持していると期待出来る。

文 献

- AYERS, G.P., IVEY, J.P. and GOODMAN, J.S. (1986): Sulfate and methane-sulfonate in the maritime aerosol at Cape Grim, Tasmania, 1986. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 173-185.
- BOUTRON, C. and LORUS, C. (1979): Trace metals in Antarctic snow since 1914. *Nature*, **277**, 551-554.
- DAVIDSON, C.I., CHU, L., GRIMM, T.C., NASTA, M.A. and QAMOOS, M.P. (1981): Wet and dry deposition of trace elements on to the Greenland ice sheet. *Atmos. Environ.*, **15**, 1429-1437.
- DICK, A.L. and PEEL, D.A. (1985): Trace elements in Antarctic air and snowfall. *Ann. Glaciol.*, **7**, 12-19.
- ITO, T., ONO, A., and IWAI, K. (1982): On the origin and nature of antarctic aerosols. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **24**, 289-296.
- 岩井邦中 (1979): 昭和基地におけるエアロゾル粒子濃度について一序報一. *南極資料*, **67**, 172-179.
- KEENE, W.C., PSZENNY, A.A.P., JACOB, D.J., DUCE, R.A., GALLOWAY, J.N., SCHYLTZ-TOKOS, J.J., SIEVERING, H. and BOATMAN, J.F. (1990): The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere. *GBC*, **4**, 407-430.
- KOIDE, T., ITO, T., YANO, N. and KOBAYASHI, T. (1981): Chemical composition of large and giant aerosols at Syowa Station, Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **19**, 152-159.
- LEGRAND, M.R. and DELMAS, R.J. (1988): Formation of HCl in the Antarctic Atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **93**, 7153-7168.
- LEGRAND, M.R., LORUS, C., BARKOV, N.I. and PETROV, V.N. (1988): Vostok (Antarctica) ice core: Atmospheric chemistry change over the last climatic cycle (160,000 years). *Atmos. Environ.*, **22**, 317-331.
- 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.
- MUROZUMI, M., NAKAMURA, S. and YOSHIDA, Y. (1978): Chemical constituents in the surface snow in Mizuho Plateau. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **7**, 255-263.
- 中谷 周 (1982): 昭和基地におけるエアロゾルの化学成分. *南極資料*, **72**, 1-11.
- NISHIKAWA, M., AMBE, Y. and CHUBACHI, S. (1986): Concentrations of trace elements in surface snow in the area near Syowa Station, Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **45**, 47-55.
- OKADA, K., AOKI, T., IKEGAMI, M., ZAIZEN, Y. and ITO, T. (1990): Aitken sulfuric-acid particles in the Antarctic atmosphere. *Aerosol*, **2**, 1132-1135.
- PARUNGO, F., ACKERMAN, E., CALDWELL, W. and WEICKMAN, H.K. (1979): Individual particle analysis of Antarctic aerosols. *Tellus*, **31**, 521-529.
- PEEL, D.A. and WOLFF, E.W. (1982): Recent variations in heavy metal concentrations in firn and air from the Antarctic Peninsula. *Ann. Glaciol.*, **3**, 255-259.
- POURCHET, M., PINGLOT, F. and LORUS, C. (1983): Some meteorological applications of radioactive fallout measurements in Antarctic snows. *J. Geophys. Res.*, **88**, 6013-6020.
- RAHN, K.A. and McCAFFREY, R.J. (1979): Compositional differences between Arctic aerosol and snow. *Nature*, **280**, 479-480.
- SALTZMAN, E.S., SAVOIE, D.L., PROSPERO, J.M. and ZIKA, R.G. (1985): Atmospheric methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate at Fanning and American Samoa. *Geophys. Res. Lett.*, **12**, 437-440.
- SALTZMAN, E.S., SAVOIE, D.L., PROSPERO, J.M. and ZIKA, R.G. (1986): Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: Regional and seasonal variations, 1986. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 227-240.

(1996年5月23日受付; 1997年1月30日受理)