

## 南極対流圏中の超微小粒子の揮発特性とその季節変化

原圭一郎<sup>1,5\*</sup>・長田和雄<sup>2</sup>・西田千春<sup>2</sup>・矢吹正教<sup>3,5</sup>・林 政彦<sup>4</sup>・  
山内 恭<sup>5,6</sup>・和田 誠<sup>5,6</sup>・塩原匡貴<sup>5</sup>

### Seasonal variation and volatility of ultra-fine particles in coastal Antarctic troposphere

Keiichiro Hara<sup>1,5\*</sup>, Kazuo Osada<sup>2</sup>, Chiharu Nishita-Hara<sup>2</sup>, Masanori Yabuki<sup>3,5</sup>,  
Masahiko Hayashi<sup>4</sup>, Takashi Yamanouchi<sup>5,6</sup>,  
Makoto Wada<sup>5,6</sup> and Masataka Shiobara<sup>5</sup>

(2009年12月28日受付; 2010年3月20日受理)

**Abstract:** The Size distribution and volatility of ultrafine aerosol particles were measured at Syowa Station during the 46–47 Japanese Antarctic Research Expeditions. During the summer, most of the ultrafine particles were volatile particles, which were composed of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  and sulfates/bi-sulfates. The abundance of non-volatile particles was ~20% during the summer, increasing to >90% in winter–spring. Non-volatile particles in winter were dominantly sea-salt particles. Some ultrafine sea-salt particles might be released from sea-ice. When air mass was transported from the free troposphere over the Antarctic continent, the abundance of non-volatile particles dropped to <30% even in winter.

**要旨:** 第46–47次日本南極地域観測隊で、超微小粒子の粒径分布とその揮発特性の連続観測を実施した。夏季には超微小粒子のほとんどは揮発性粒子で、硫酸、メタンスルホン酸、硫酸塩で構成されていた。夏には超微小粒子

<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> (現所属 present affiliation): 京都大学生存圏研究所, Research Institute for Sustainable Humanosphere (RISH), Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011.

<sup>4</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.

<sup>5</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>6</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.

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

域の非揮発性粒子の割合は 20% だったが、冬季には 90% を超すこともあった。冬季の超微小粒子のほとんどは海塩粒子であり、海氷上で組成分別をした海塩粒子も含まれていた。南極大陸内陸部上空から昭和基地（沿岸部）に空気塊が輸送される時には、冬季にも揮発性粒子の割合が減少していた。

## 1. はじめに

数でみれば大気エアロゾル粒子のほとんどは、超微小粒子域 ( $D_p < 100$  nm) に分布している。超微小粒子数濃度は CN (Condensation Nuclei) 濃度を計測する方法で、昭和基地（林ほか, 2010）に加え、Neumayer 基地（Jaenicke *et al.*, 1992）や Amundsen-Scott 基地（Bodhaine, 1995）などでモニタリング観測が行われている。いずれの基地の観測結果でも夏季に数濃度が極大となり、冬季に極小となる季節変化を示していた（*e.g.*, Bodhaine, 1995; 林ほか, 2010）。

夏季南極域の超微小粒子の多くは、前駆ガス（*e.g.*,  $H_2SO_4$ ）からの新粒子生成により、大気中に供給されていると考えられている。これまでの観測から、南極域でのエアロゾル前駆物質は、南極大陸周辺海域での海洋生物活動起源のジメチルサルファイド（DMS）から酸化生成した  $H_2SO_4$  や有機物であることが示唆されている（Gras, 1993; Ito, 1993; Meskhidze and Nenes, 2006）。南極域では粒子数濃度が低く、日射の散乱・吸収による直接的な気候への影響は無視できる程度である（Bodhaine, 1995）。しかし、大気中に存在する超微小粒子は吸湿することで活性化し、雲凝結核（Cloud condensation nucleus; 以下、CCN）として機能する能力を有するため、Shaw（1983, 1988）や Charlson *et al.*（1987）が示したように、間接的に気候影響をしている可能性もある。海洋生物活動—エアロゾル—雲—気候影響の関係については、現在でも注目され、夏季南極周辺海域で観測が行われている（*e.g.*, Meskhidze and Nenes, 2006）。

超微小粒子の数濃度以外の物理特性として、粒径分布の計測も実施されることがある。最近では、夏の新粒子生成現象を捉えるために Aboa 基地（Koponen *et al.*, 2003）、Amundsen-Scott 基地（Park *et al.*, 2004）で超微小粒子の粒径分布が観測されている。南極での、超微小粒子の粒径分布の季節変化計測例は極めて少ない（*e.g.*, Ito, 1993; 長田ほか, 2010）。CN 濃度の季節変化は冬季に極小となるが、冬季でも数百  $cm^{-3}$  を超すまで増加する例がしばしば観測される。Ito（1993）により、冬季の CN 濃度の増加は海洋性気塊の輸送時に観測されることが示唆されているが、冬季の超微小粒子のソースについてはよく考察されていなかった。

超微小粒子は粒径が小さいため、その組成に関する情報を得ることは非常に困難である。一般に“Gas-to-particle conversion”で生成する粒子の成分は比較的揮発性が高く、海塩粒子のような一次粒子の揮発性は低い。超微小粒子の化学成分に関する情報を間接的に得るため、粒子の揮発特性を測定する方法がよく取られる（O'Dowd and Smith, 1993; O'Dowd

*et al.*, 1997). 本研究では超微小粒子の粒径分布とその季節変化を理解するために、粒径分布の連続観測 (長田ほか, 2010) に加え、超微小粒子の揮発特性の連続観測を第 46-47 次日本南極地域観測隊で実施した。

## 2. 観測・分析

大気エアロゾルの連続観測は、南極昭和基地 (以下、昭和基地) で実施した。エアロゾル観測に使用する測器は、清浄大気観測室に設置した。大気を取り込み方法や清浄大気観測室の詳細は、Osada *et al.* (2006), Hara *et al.* (2008) に述べられている。地上での CN ( $D_p > 10$  nm) 濃度はモニタリング観測で使用されている Condensation particle counter (CPC; TSI, 3010) データを使用した。CN データの計測時間分解能は 1 分である。

極微小粒子域 ( $D_p$ : 5-168 nm) の粒径分布を得るために、SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer; TSI, 3936-N-25) を使用した。極微小粒子域の揮発粒子成分と非揮発性粒子成分の観測のため、SMPS (TSI, 3934) の DMA (Differential mobility analyzer; TSI-3071) に大気を導入する前に昇温デニューダーを設置した。昇温デニューダーを取り付けた SMPS (以下、TSMPS) では、図 1 に示したように室温、100°C、240°C の各温度で粒径分布を計測するようにした。南極ではエアロゾル数濃度が極めて低いため、昇温プログラムでは各温度域でのデータ積算時間を 1 時間とした。TSMPS の昇温プログラム 1 サイクルにかかる時間は 280 分である。TSMPS の計測粒径範囲は、10-395 nm である。SMPS, TSMPS 共に、1 粒径分布データスキャンにかかる時間を 5 分に設定した。外気温と室温 (20°C 前後) の差が大きく、SMPS, TSMPS に導入する時点で大気は乾燥状態 (低相対湿度) となっているため、SMPS, TSMPS に導入する前にドライヤーを入れていない。

風の弱い時、基地主要部から風が吹く時、観測室の卓越風向風上側 (海水上) で雪上車

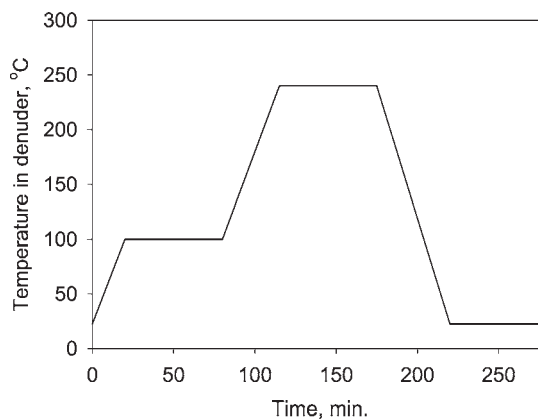


図 1 TSMPS 計測のデニューダー温度設定

Fig. 1. Variation of temperature of thermo-denuder in TSMPS measurements

が走行する時には、局所汚染データが含まれる可能性がある。汚染データを削除するため、汚染に対して感度の良い CN 濃度データと風向風速データを使用した。基地主要部からの汚染の起こりうる風向 ( $180\text{--}300^\circ$ ) 時のデータはすべて分析の対象外とした。局所汚染データでは CN 濃度が著しく増加するため、CN 濃度の 10 分平均を取った時の標準偏差の変動が 10% 以上のデータも取り除いた。荒天時には汚染源のない卓越風向側から風が吹くが、CN 濃度の標準偏差の変動が  $>1\%$  となることもあるので、卓越風向や非汚染地域側から吹く風で風速が  $15\text{ m/s}$  を超えるデータは削除せず、分析対象とした。汚染データの取り扱いについての詳細は、Hara *et al.* (2008) に述べた。

化学分析用のエアロゾル粒子試料は、2 段式 Mi-volume Impactor とバックアップフィルターを使用して捕集した。局地汚染の大気吸引を避けるため、ウィンドセクターを使用し、清浄な大気が入力している時にのみ大気吸引をするようにした。試料交換は 3 日ごとに行い、得られた試料はポリプロピレン製の密閉容器に入れ、分析まで冷凍保管をした。分析手順は Hara *et al.* (2004) に準拠した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 超微小粒子の粒径分布と揮発特性

##### 3.1.1. 夏季の粒径分布と粒子の揮発特性

図 2 に、夏季に得られた超微小粒子の粒径分布の一例を示す。室温での粒径分布は、TSMPS の粒径分布を若干過小評価していたが、SMPS と TSMPS の粒径分布のパターンに大きな差は得られなかった。 $100^\circ\text{C}$  スキャンの TSMPS の粒径分布では、 $D_p > 100\text{ nm}$  (微小モード) で粒子数が著しく減少し、超微小粒子モード ( $D_p: 20\text{--}100\text{ nm}$ ) では分布が粒径

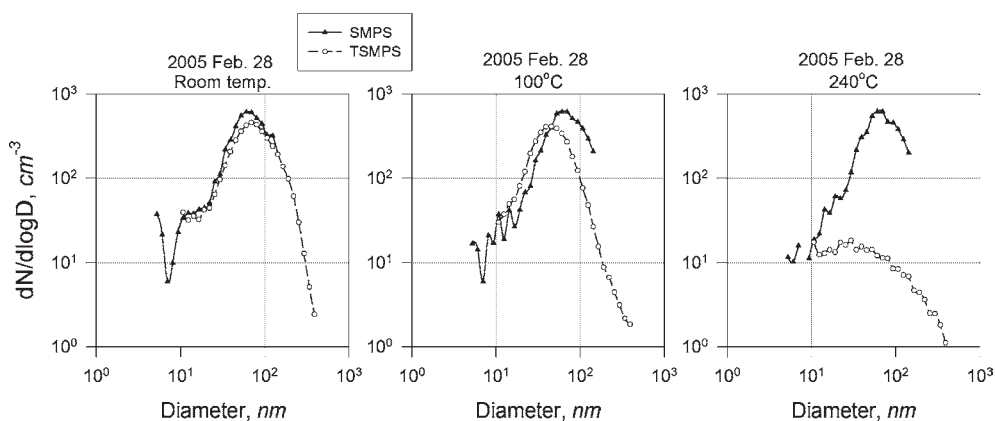


図 2 2005 年 2 月 28 日に室温、 $100^\circ\text{C}$ 、 $240^\circ\text{C}$  で計測された粒径分布の一例  
Fig. 2. Typical examples of aerosol size distribution measured on 28 February, 2005 at Syowa Station, Antarctica at room temperature,  $100^\circ\text{C}$  and  $240^\circ\text{C}$ .

の小さな方へずれていた。超微小粒子モードの変化は、夏季によく観測されていた。この粒径分布の変化は、100°C の昇温で揮発性物質が揮発することにより起きているのだろう。240°C スキャンでは、ほとんどの粒子が揮発していた。本研究では、240°C 昇温でも残存する粒子を「非揮発性粒子」と定義する。

図 3 に、SMPS と TSMPS 計測から得られた積算粒子数濃度比と昇温温度の関係を示す。室温 150°C までは濃度比がわずかに減少する変化を示していたが、150–210°C で大きく減少していた。240°C での濃度比はいずれも <0.2 となっていたため、揮発性粒子と非揮発性粒子を分けるには 240°C で充分だろう。150–210°C で著しく揮発する特性は、昭和基地 (Ito and Iwai, 1981)、南極沿岸海洋域 (O'Dowd *et al.*, 1997)、海洋境界層 (O'Dowd and Smith, 1993) で観測された揮発特性と類似していた。

夏季には  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  の濃度が超微小粒子域でも増加していた (Hara *et al.*, unpublished data)。 $\text{NH}_4^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  のモル濃度比は、夏季に 1 より大きくなるが多かった (図 4)。そのため、夏季の超微小粒子の平均的な組成としては、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  粒子や  $\text{H}_2\text{SO}_4$  粒子ではなく、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  や  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  に近い粒子が多く存在していることが考えられる。

$\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  は、100°C 以下でほとんどが揮発する特性を示す (O'Dowd *et al.*, 1997)。一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  や  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  は、180–220°C あたりで大きく揮発する特性を示す (O'Dowd and Smith, 1993; O'Dowd *et al.*, 1997)。図 3 で得られた揮発特性、 $\text{NH}_4^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  のモル濃度比 (図 4) から、200°C 前後での大きな変化は  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  や  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  の揮発に

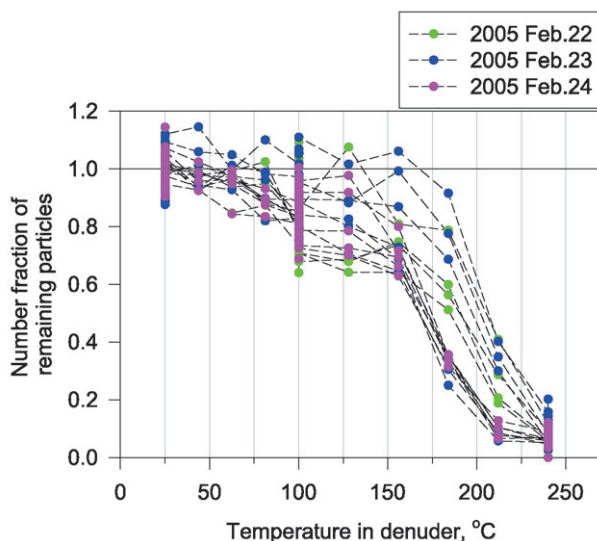


図 3 各温度における非揮発性粒子の割合

Fig. 3. Relationship between temperature and volatility of aerosol particles at Syowa Station during 22–24 February, 2005.

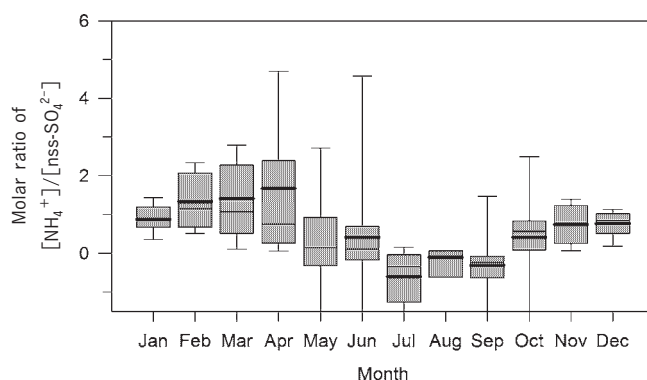


図4 エアロゾル ( $D_p < 0.2 \mu\text{m}$ ) 中の  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の濃度比の季節変化  
 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度は  $\text{Na}^+$  濃度を指標として標準海水組成比 (Wilson, 1975) を用いて計算した。  
 Fig. 4. Seasonal variation of molar ratio of  $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$  in aerosol particles of size  $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  at Syowa Station. Concentration of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  was estimated using  $\text{Na}^+$  concentration and bulk seawater ratio [Wilson, 1975].

よる変化であることが示唆される。

### 3.1.2. 冬季の粒径分布と粒子の揮発特性

図5に、冬季に得られた粒径分布を示す。室温では夏季の粒径分布と同様に、SMPSとTSMPSの粒径分布のパターンは類似していた。夏季に得られた粒径分布(図2)とは異なり、 $100^\circ\text{C}$ のスキャンでは超微小粒子モード( $D_p$ : 20–100 nm)の粒径変化は大きくなかった。 $240^\circ\text{C}$ スキャンでは、 $25^\circ\text{C}$ での粒径分布と比べるとわずかに数濃度が下がっていたが、ほとんどの粒子が残存していた。本研究では、 $240^\circ\text{C}$ の環境下でも残存する粒子を「非揮発性粒子」としているため、海塩粒子、スス粒子、土壌粒子は非揮発性粒子として分類される。人間活動や陸域に起源のあるスス粒子や土壌粒子が、超微小粒子の大半を占めている

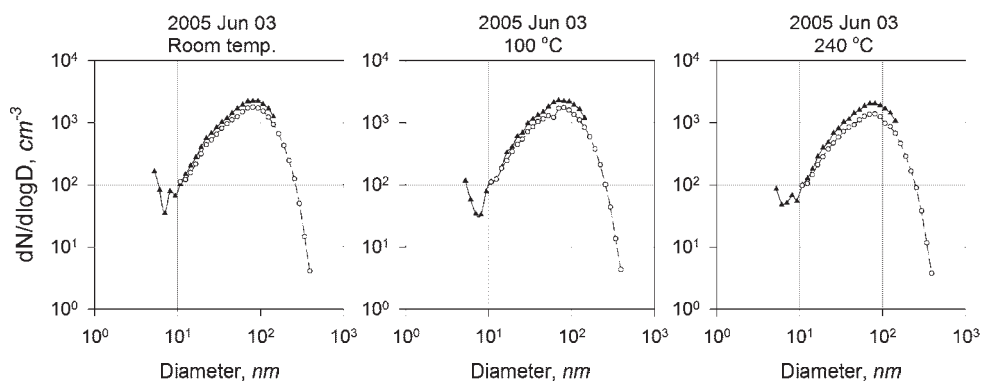


図5 2005年6月3日に、室温、 $100^\circ\text{C}$ 、 $240^\circ\text{C}$ で計測された粒径分布の一例。  
 Fig. 5. Typical examples of aerosol size distribution measured in 3 June, 2005 at Syowa Station, Antarctica at room temperature,  $100^\circ\text{C}$  and  $240^\circ\text{C}$ .



ことは考えにくい。超微小粒子域の非揮発性の成分については、3.2. 節で詳細を考察する。

### 3.2. 非揮発性粒子の季節変化

非揮発性粒子の割合を求めるため、TSMPS (240°C) データと同時刻に得られた SMPS (室温) データから得られた積算粒子数濃度の比を求めた。図 2 で示したように TSMPS の計測を若干過小評価していたため、SMPS データを基準にして TSMPS データの補正をした。非揮発性粒子の割合を求める積算粒子数濃度は、TSMPS と SMPS データの両方がある  $D_p$ : 10–168 nm の積算値である。

図 6 に、非揮発性粒子の割合と、 $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  のエアロゾル粒子成分の割合の季節変化を示す。図 2 で示したように、夏季は非揮発性粒子の割合が低く、揮発性粒子が多くを占めていた。揮発性粒子が卓越する状況は 10 月中旬～4 月上旬まで続いた。4 月中旬～10 月上旬までは非揮発性粒子が卓越しており、非揮発性粒子の割合が 90% を超えることもあった。また、冬季でも夏季同様に非揮発性粒子の割合が 20% まで減少することがあった。冬季の揮発性粒子の割合が増加する減少については、3.3. 節で詳細を考察する。

図 6b に示すように、夏季は  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  の割合が増加していた。冬季には、 $\text{Cl}^-$  の割合が 90% 前後まで増加していた。夏季の  $\text{SO}_4^{2-}$  は主に  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  であり、冬季の  $\text{SO}_4^{2-}$  は主に  $\text{ss-SO}_4^{2-}$  に相当していた。前述のように、夏季の揮発性粒子は主に硫酸塩粒子 ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  や  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) で構成されている。揮発性粒子の割合が高くなる 10 月中旬～4

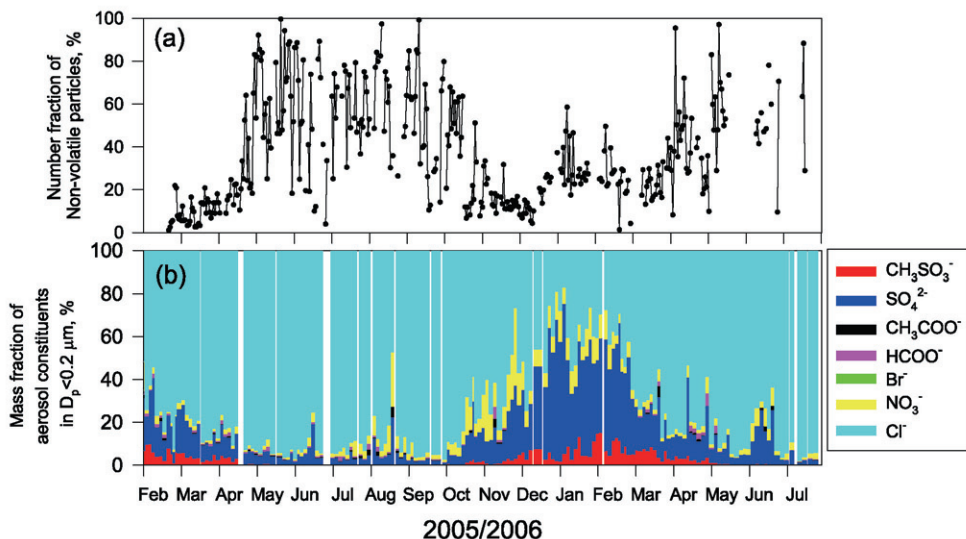


図 6 昭和基地で観測された非揮発性粒子の割合と、 $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  の水溶性エアロゾル成分の割合の季節変化。

Fig. 6. Seasonal variations of number fraction of non-volatile particles and mass fraction of water-soluble aerosol constituents for  $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  at Syowa Station.

月上旬には、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  の割合も増加していた。 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  は海洋性生物活動起源の DMS の光酸化で生成するため、海洋生物活動起源物質が揮発性粒子あるいはその前駆物質の主な発生源であると考えられる。

冬季には  $\text{Cl}^-$  の割合が増加していた。また、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の相関関係も良く、

$$(\text{Cl}^-) = 1.3344(\text{Na}^+) - 0.4589 \quad (R(0.4589)),$$

の関係が得られた。そのため、 $\text{Cl}^-$  は海塩成分であると考えられる。海塩粒子は約  $700^\circ\text{C}$  で揮発するため (O'Dowd and Smith, 1993)、本研究では海塩粒子を非揮発性粒子に分類した。以上から、冬季に存在する非揮発性粒子のほとんどは海塩粒子で構成されていると考えられる。最近の海洋境界層の観測 (Clarke *et al.*, 2006) やモデル (Mårtensson *et al.*, 2003) から、海洋表面起源の超微小海塩粒子が存在することが示唆されているため、海洋表面からの海塩粒子放出が、冬季に観測される超微小海塩粒子のソースの 1 つと言えるだろう。

図 7 に、 $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  の  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度の関係を示す。 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度は、 $\text{Na}^+$  濃度を指標として海水組成比 (Wilson, 1975) を用いて計算した。 $\text{Na}^+$  濃度が増加するに従い、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度が負の値をとる傾向があった。Wagenbach *et al.* (1998) や Hara *et al.* (2004) が示したように、この  $\text{Na}^+$  と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の関係は、海氷上での Sulfate depletion ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  形成) と密接な関わりがある。そのため、図 7 で得られた関係は、海氷起源の海塩粒子が超微小粒子域に分布していることを強く示唆している。海氷上からの海塩粒子の発生は、Wind-blowing のような物理過程で起こると思われるが、超微小域の海塩粒子の発生過程や発生量については、まだよくわかっていない。

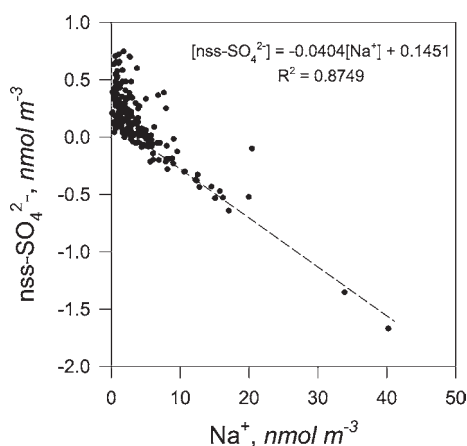


図 7  $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  で得られた  $\text{Na}^+$  と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の関係

Fig. 7. Relationship between  $\text{Na}^+$  and  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  for  $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  at Syowa Station.



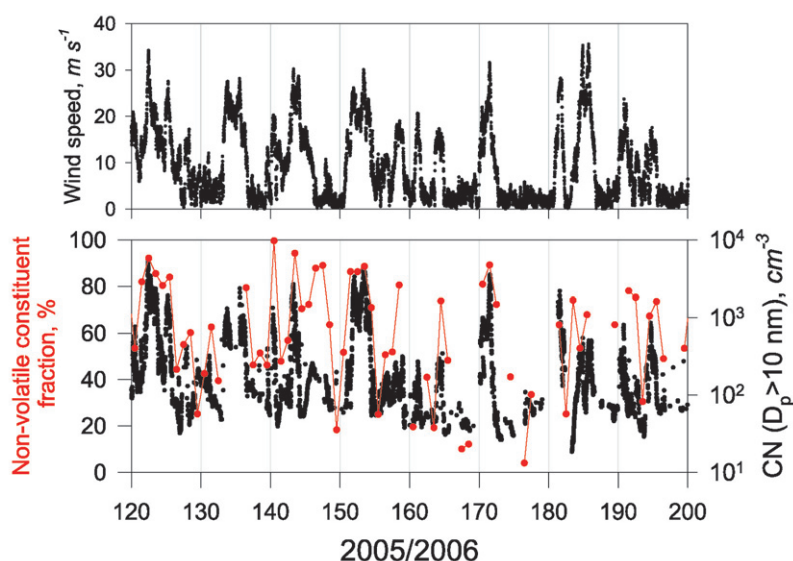


図8 風速, CN 濃度, 非揮発性粒子の割合の時間変化

Fig. 8. Variations of wind speed, CN concentration and number fraction of non-volatile particles at Syowa Station.

### 3.3. 冬季の非揮発性粒子の割合減少

図8に, 冬季の非揮発性の割合, CN 濃度 ( $D_p > 10$  nm), 風速の変化を示す. 冬季に風が強くなる荒天時には, CN 濃度が増加していた. 非揮発性粒子の割合は CN 濃度が増加する時や風が強くなる時に増加していた. 一方, 非揮発性粒子の割合が減少する時は風が弱く, CN 濃度が減少している時に対応していた. 非揮発性粒子の割合が高い時と低い時の空気塊の履歴を比較するため, 5日間の後方流跡線解析を実施した. 流跡線解析には, NOAA HYSPLIT モデル (Draxler and Rolph, 2003) で NCEP 再解析データを用いて Vertical motion mode で計算した.

図9に, 非揮発性粒子の割合が高い時と低い時の典型的な流跡線解析結果を示す. 非揮発性粒子の割合が高い時 (6月3日, 21日) には, 空気塊は海洋~海水域や沿岸域から昭和基地に輸送されていた. この荒天時の空気塊の輸送や海塩粒子の増加は, Hara *et al.* (2004) の結果とよく一致していた. 一方, 図9に示したように, 非揮発性粒子の割合が減少する時 (5月11日, 6月17日) には内陸上空から空気塊が沈降してきていた. 冬季の南極自由対流圏中の CN 濃度は  $< 10$   $\text{cm}^{-3}$  まで減少することがあるが (原ほか, 2010a), 上空では硫酸粒子のような揮発性粒子の割合が高いことが予想される.

### 3.4. 冬季に卓越する超微小海塩粒子と大気化学過程との関係

図9に示すように, 冬季でも低気圧活動による荒天により CN 濃度が一時的に数百  $\text{cm}^{-3}$

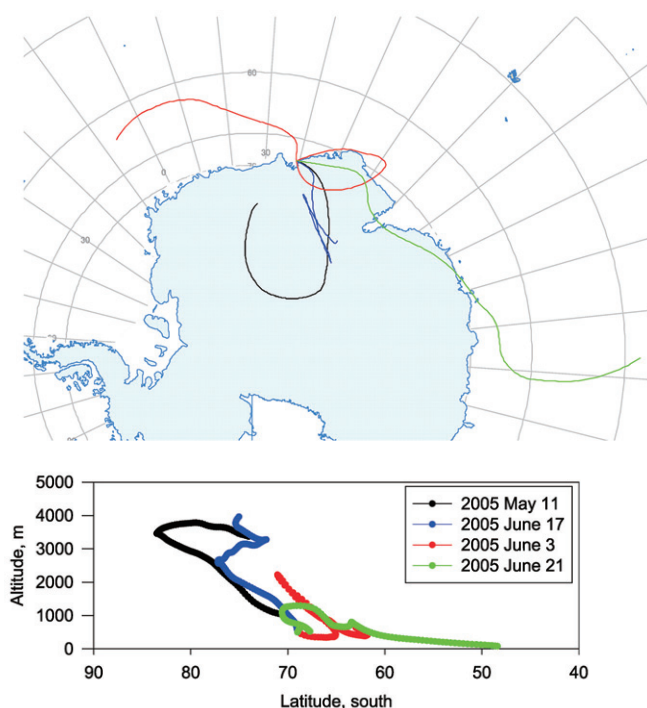


図9 冬季に非揮発性粒子の割合が下がった時の5日間の後方流跡線

Fig. 9. 5-day backward trajectory in lower number fraction of non-volatile particles during the winter at Syowa Station.

まで増加することがある (岩井, 1979; 長田ほか, 2010; Hara *et al.*, 2010b). 荒天による CN 濃度の増加は境界層内だけではなく, 自由対流圏でも起きている (Yamanouchi *et al.*, 1999; 原ほか, 2010a). 前述のように冬~春季の CN 濃度増加時には, 超微小粒子のほとんどが海塩粒子であるため, 境界層内や自由対流圏に大量の海塩粒子が分散していると言える. 超微小~粗大粒子域の海塩粒子は, 海氷上で組成分別過程の進んだ海塩粒子を多く含んでいる (Hara *et al.*, 2005, 2008; 原ほか, 2010c). Hara *et al.* (2010b), 原ほか (2010c) で示したように, 組成分別をした海塩粒子は Mg 塩が濃縮した状態であり, 吸湿特性に富む  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  が粒子表面に存在している. 組成分別をした海塩粒子は, 海洋域起源の海塩粒子と比べると吸湿特性に富む海塩粒子となっているため, CCN としての活性は非常に高くなっていることが期待される. 冬季の CN 数濃度は, 地上付近では数十  $\text{cm}^{-3}$  (長田ほか, 2010), 自由対流圏では  $<10 \text{ cm}^{-3}$  (原ほか, 2010a) まで減少することを考慮すると, 海洋域起源の海塩粒子や海氷起源の組成分別をした海塩粒子の大気への放出と分散が, 冬季~春季南極域の CCN 供給源となっていることが示唆される. 雲の存在は熱収支 (特に地表付近) に大きな影響を与えるため, 冬季の海塩粒子の分散が雲過程を介して冬季の南極域の熱収支に大きな影響を及ぼしている可能性がある.

#### 4. 結 論

SMPS, TSMPS を使用して、超微小粒子の粒径分布とその揮発特性を昭和基地で連続観測した。夏季には 100°C に昇温させると微小粒子域の粒子の多くが揮発し、超微小粒子モードは粒径が小さい方へ分布が変化することが多かった。また、240°C に昇温させると、ほとんどの粒子が揮発していた。揮発性粒子の割合が >90% に達することがあった  $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  では、 $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  の割合が増加しており、揮発性粒子は  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  を主成分としていることが示唆される。揮発性粒子は 100°C 以下と 200°C 前後で揮発する揮発特性を示していたため、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{SO}_4$  粒子、硫酸塩 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) の状態で存在していることが考えられる。

冬季では、100°C 昇温においては夏季に見られたようなモードの変化はほとんど確認されなかった。240°C 昇温では揮発性粒子が存在していたが、ほとんどが非揮発性粒子で占められていた。冬季の非揮発性粒子の割合は、>90% となることがあった。 $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  では、 $\text{Cl}^-$  や  $\text{Na}^+$  の割合が増加しており、冬季の超微小粒子のほとんどが海塩粒子で構成されていることが示唆される。また、 $D_p < 0.2 \mu\text{m}$  の海塩粒子にも海水上で Sulfate depletion ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  形成) が確認されていたため、海洋表面起源の海塩粒子に加え、海水起源の海塩粒子も超微小海塩粒子に含まれているようである。

冬季には、非揮発性粒子の割合が夏季と同程度まで減少することがあった。冬季の非揮発性粒子の割合が増加する時は、荒天時で海洋域か大陸沿岸域から空気塊が輸送され、海塩粒子が増加する時に対応していた。一方、非揮発性粒子の割合が減少する時は、大陸内陸部上空から昭和基地へ流入する時に対応しており、内陸部上空では、数濃度は低いながらも揮発性粒子の割合が高かった。

#### 謝 辞

観測にかかる保守・設営作業に協力していただいた第 46-47 次隊の皆様に感謝いたします。データ処理に使用した気象データ (1 分値) は、気象庁定常観測データを提供していただいた。本研究は、プロジェクト観測経費 (極地研)、科学研究費 (No. 16253001, No. 15310012) により実施された。

#### 文 献

- 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.G. (1987): Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, **326**, 655-661, doi:10.1038/326655a0.  
Clarke A.D., Owens, S.R. and Zhou, J. (2006): An ultrafine sea-salt flux from breaking waves: implications for cloud condensation nuclei in the remote marine atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **111**, D06202, doi:10.1029/2005JD006565.

- Draxler, R.R., and Rolph, G.D. (2003): HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 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 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.
- 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.
- 原圭一郎・長田和雄・西田千春・山内 恭・林 政彦 (2010a): 南極対流圏のエアロゾル鉛直分布とその季節変化. *南極資料*, **54**, 731–759.
- Hara, K., Osada, K., Yabuki, M., Hashida, G., Yamanouchi, T., Hayashi, M., Shiobara, M., Nishita, C. and Wada, M. (2010b): 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・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・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.
- 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.
- Ito, T. (1993): Size distribution of Antarctic submicron aerosols. *Tellus*, **45B**, 145–159, doi:10.1034/j.1600-0889.1993.t01-1-00007.x.
- 岩井邦中 (1979): 昭和基地におけるエートケン粒子濃度について—序報—. *南極資料*, **67**, 172–179.
- Jaenicke, R., Dreiling, V., Lehmann, E., Koutsenogui, P.K. and Stiglmayr, J. (1992): Condensation nuclei at the German Antarctic Station “Georg von Neumayer”, *Tellus*, **44**, 311–317.
- Koponen, I.K., Virkkula, A., Hillamo, R., Kerminen, V. -M. and Kulmala, M. (2003): Number size distributions and concentrations of the continental summer aerosols in Queen Maud Land, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **108** (D18), 4587, doi:10.1029/2003JD003614.
- Mårtensson, E.M., Nilsson, E.D., de Leeuw, G., Cohen, L.H. and Hansson, H.-C. (2003): Laboratory simulations and parameterization of the primary marine aerosol production. *J. Geophys. Res.*, **108** (D9), 4297, doi:10.1029/2002JD002263.
- Meskhidze, N. and Nenes, A. (2006): Phytoplankton and cloudiness in the Southern Ocean. *Science*, **314**, 1419–1423.
- O’Dowd, C.D. and Smith, M.H. (1993): Physicochemical properties of aerosols over the northeast Atlantic: evidence for wind-speed-related submicron sea-salt aerosol production. *J. Geophys. Res.*, **98** (D1), 1137–1149.
- O’Dowd, C.D., Lowe, J.A., Smith, M.H., Davison, B., Hewitt, C.N. and Harrison, R.M. (1997): Biogenic sulphur emissions and inferred non-sea-salt-sulphate cloud condensation nuclei in and around Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **102** (D11), 12839–12854.
- 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.
- 長田和雄・西田千春・原圭一郎・矢吹正教・塩原匡貴・和田 誠・山内 恭・林 政彦 (2010): 南極・昭和基地におけるサブミクロン粒子粒径分布の季節変化. *南極資料*, **54**, 530–540.
- Park, J., Sakurai, H., Vollmers, K. and McMurry, P.H. (2004): Aerosol size distributions measured at the South Pole during ISCAT. *Atmos. Environ.*, **38**, 5493–5500.

- Shaw, G.E. (1983): Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle. *Climatic Change*, **5**, 297–303.
- Shaw, G.E. (1988): Antarctic aerosols: a review. *Rev. Geophys.*, **26**, 89–112.
- 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.
- Wilson, T.R.S. (1975): 6. Salinity and the major elements of sea-water. *Chemical Oceanography*, edited by J.P. Riley and G. Skirrow. 2nd ed. London, Academic Press, 365–414.
- 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.