

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—原圭一郎^{1,5*}・長田和雄²・林 政彦³・矢吹正教^{4,5}・
橋田 元^{5,6}・山内 恭^{5,6}

Chemistry of sea-salt particles and sea-salt fractionation in Antarctic region

Keiichiro Hara^{1,5*}, Kazuo Osada², Masahiko Hayashi³, Masanori Yabuki^{4,5},
Gen Hashida^{5,6} and Takashi Yamanouchi^{5,6}

(2010年2月2日受付; 2010年4月14日受理)

Abstract: Observations of aerosol constituents and acidic gases were carried out at Syowa Station (1997–1998 and 2003–2006; JARE-38~39, and JARE-44~47) and Dome Fuji Station (1997, JARE-38). Seasonal variations and size distribution of sea-salt particles were compared between coastal and inland stations. Seasonal variations of the concentrations of sea-salt particles showed a minimum in the austral summer and higher during the winter at both stations due to strong winds and long-range transport. Sea-salt particles were mostly distributed in fine (D_p : 0.2–2.0 μm) and ultra-fine ($D_p < 0.2 \mu\text{m}$) modes at Syowa Station. Particulate Cl^- and Br^- are liberated preferentially from sea-salt particles through the heterogeneous reactions at Syowa and Dome Fuji Stations in the summer. The molar ratio of Cl^-/Na^+ and Br^-/Na^+ at Syowa Station decreased to ca. 0.5 and ≈ 0 , respectively, in summer. Fewer sea-salt particles were modified at Syowa Station during the winter, whereas sea-salt particles were modified through the year at Dome Fuji Station. In particular,

¹ (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.

² 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.

³ 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.

⁴ (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.

⁵ 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.

⁶ 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

sea-salt particles were modified with NO_3^- and its precursors at Dome Fuji Station during the winter. The concentrations of gaseous inorganic chlorine species (mostly HCl) and bromine species at Syowa Station were 0.2–9.4 nmol m^{-3} and below the detection limit (BDL)–1.5 nmol m^{-3} , respectively. Sea-salt fractionation (SO_4^{2-} depletion) due to Mirabilite formation was identified not only at Syowa Station but also at Dome Fuji Station. Seasonal variation of molar ratio of $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ showed higher ratios at lower temperature. The range and temperature dependence of $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ strongly suggested that other sea-salt fractionation (e.g., formation of gypsum and hydrohalite) occurred in the Antarctic coasts in addition to Mirabilite formation. Because of different seasonal variation and range of $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ between Dome Fuji and Syowa Stations, sea-salt fractionation may proceed even in the inland area.

要旨: 昭和基地 (1997–1998, 2003–2006; JARE-38–39, JARE-44–47) とドームふじ基地 (1997, JARE-38) で、エアロゾル成分と酸性ガスの連続観測を実施した。海塩粒子濃度の季節変化はいずれの基地でも夏季に極小を示し、冬季に濃度が高くなる変化を示した。冬季に海塩粒子濃度が高いのは、低気圧接近に伴う強風による海塩粒子の発生と長距離輸送に起因しているのだろう。昭和基地では、海塩粒子のほとんどが微小粒子域 (D_p : 0.2–2.0 μm)、超微小粒子域 ($D_p < 0.2 \mu\text{m}$) に分布していた。海塩粒子中の Cl^- と Br^- は不均一反応により損失しやすく、夏季に Cl^- と Br^- の損失が顕著だった。昭和基地で観測された Cl^-/Na^+ と Br^-/Na^+ の各濃度比は、夏季にはそれぞれ約 0.5, 0 まで減少していた。昭和基地では、冬季に海塩粒子はほとんど変質 (Cl^- ロス) していなかったが、ドームふじ基地では年間を通じて海塩粒子からの Cl^- 損失が確認された。冬季のドームふじ基地では、 NO_3^- とその前駆物質により海塩粒子の変質が進行していた。昭和基地でのガス状の無機塩素化合物 (主成分は HCl) と臭素化合物 (主成分は HBr) の濃度は、それぞれ 0.2–9.4 nmol m^{-3} 、検出下限以下 $\sim 1.5 \text{ nmol m}^{-3}$ だった。海塩組成別による SO_4^{2-} 損失は昭和基地だけでなく、内陸のドームふじ基地でも確認された。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ の濃度比の季節変化は、低温で濃度比が高くなる傾向を示した。濃度比の値とその温度依存性から、Mirabilite 形成以外の海塩組成別過程 (例えば Gypsum, Hydrohalite の形成) も南極沿岸域で起きていることが示唆される。ドームふじ基地と昭和基地での $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の季節変化や値が大きく異なっていたことから、内陸部でも積雪表面で海塩組成別が進行し、風により大気中へ海塩粒子が再飛散している可能性が考えられる。

1. はじめに

対流圏下部では海塩粒子は主要なエアロゾル成分の一つである。海塩粒子上での不均一反応により反応性ハロゲン化合物を放出するため (Platt and Hönninger, 2003)、海塩粒子は大気化学過程と密接に関係している。また、海塩粒子はその雲凝結核としての機能や日射の散乱体としての機能を介して、地球の放射収支にも影響を与える。特に海塩粒子上での不均一反応と高反応性ハロゲン化合物の生成は、極域の大気化学過程と非常に密接に関わっており、極夜明け (Polar sunrise) の時期に、海塩成分由来のハロゲン化合物による光化学反応過程が地上 O_3 消失現象を誘発することが知られている (e.g., Barrie *et al.*, 1988; Langendörfer *et al.*, 1999; Michalowski *et al.*, 2000; Simpson *et al.*, 2007)。さらに、海塩粒子の起源は海水 (海洋・海氷) のため、大気中の物質輸送・循環過程を理解するためのト

レーサーとして活用されることもある (Hara *et al.*, 2004)。特にアイスコア記録の解釈では、海塩成分が海水の張り出し面積の指標として用いられることもある (Wolff *et al.*, 2003, 2006)。

南極沿岸域での海塩粒子濃度の季節変化は、1980年代後半頃から昭和基地 (Osada *et al.*, 1998)、Mawson 基地 (Savoie *et al.*, 1992, 1993)、Neumayer 基地 (Wagenbach *et al.*, 1998)、Halley 基地 (Hall and Wolff, 1998)、Dumont d'Uville 基地 (以下、DDU 基地; Jourdain and Legrand, 2002) で観測が行われてきた。また、最近では南極大陸の内陸部での海塩粒子の観測も、ドームふじ基地 (Hara *et al.*, 2004)、Kohnen 基地 (Weller and Wagenbach, 2007)、Concordia 基地 (ドーム C) (Jourdain *et al.*, 2008) で行われるようになっており、海塩粒子の沿岸部～内陸部の空間分布や、その輸送過程に関する知見が徐々に得られている。これらの観測から、海塩粒子は DDU 基地を除いて夏季に濃度の極小を示し、冬季に濃度が高くなる傾向があった。南極域の大気中に存在する海塩粒子は、海洋表面やポリニア等の開水面での発生 (Hall and Wolff, 1998; Wagenbach *et al.*, 1998)、海水表面からの飛散 (Rankin *et al.*, 2002; Wolff *et al.*, 2003) が起源として指摘されている。各基地で観測が継続されているが、南極域、特に内陸部での観測例は少なく、海塩粒子が関連する過程をより理解するためには、沿岸域や内陸部での観測を地道に継続して得られた結果を比較し、知見を蓄積していく必要がある。

これまでの観測から、人為起源物質濃度が極めて低い南極域でも、輸送中の酸性ガスや反応性ガス成分との不均一反応により海塩粒子が変質することが示唆されている (Mouri *et al.*, 1997, 1999; Hara *et al.*, 1996, 2005; Kerminen *et al.*, 2000; Teinilä *et al.*, 2000; Jourdain and Legrand, 2002)。エアロゾル粒子の個別粒子分析から、海塩粒子が SO_4^{2-} 、 CH_3SO_3^- 、 NO_3^- や、それらの前駆物質との不均一反応により変質する直接的な証拠も得られている (Mouri *et al.*, 1997, 1999; Hara *et al.*, 1996, 2005)。南極域での海塩粒子の変質は、主に Cl ロスに注目されることが多く (Mouri *et al.*, 1997, 1999; Hara *et al.*, 1996, 2005; Kerminen *et al.*, 2000; Teinilä *et al.*, 2000; Jourdain and Legrand, 2002)、Br ロスについては極めて観測例が少ない (Hara *et al.*, 2004)。

海塩粒子上での不均一反応により Br_2 、 Br 、 BrO 、 HOBr のような高反応性臭素化合物が大気中へ放出される。これらの成分は、Polar sunrise 期に地上 O_3 消失 (SOD) をもたらす光化学反応サイクルを活性化させる (Barrie *et al.*, 1988; Langendörfer *et al.*, 1999; Michalowski *et al.*, 2000; Simpson *et al.*, 2007)。SOD 過程と直接関連している成分である BrO は、人工衛星による観測から海水域で濃度が高くなる分布を示すことが確認されており (Richter *et al.*, 2002)、海水・積雪表層に分布する海塩成分や、フロストフラワーの寄与が指摘されている (Rankin *et al.*, 2002; Sander *et al.*, 2006; Saiz-Lopez *et al.*, 2007)。しかしながら、海水上の海塩成分やフロストフラワー上での不均一反応だけでは、大気中に存在

する BrO レベルを説明できないため、強風により海水表面から大気へ放出された海塩粒子上での不均一反応の寄与も指摘され始めている (Jones *et al.*, 2009; Hara *et al.*, 2010a)。海塩粒子の Cl ロスが主要なソースである HCl も、DDU 基地 (Jourdain and Legrand, 2002) や昭和基地 (Hara *et al.*, 2004) で季節変化が観測されている。海塩粒子の Br ロスなどから放出される HBr などのガス状無機臭素化合物は、昭和基地でのみ観測例があり、SOD 時に濃度が高くなることが指摘されていた (Hara *et al.*, 2004)。

不均一反応による海塩粒子の変質に加え、高緯度域では海水凍結などの低温過程により海塩組成分別が進行することも指摘されている (e.g., Richardson, 1976; Marion *et al.*, 1999)。海塩成分の組成分別は、海水が凍結する時や海水の温度変化が起きた時に周囲の温度に応じて特定の塩が析出 (あるいは沈殿) するために進行し (e.g., Richardson, 1976; Marion *et al.*, 1999)、その結果、海水表面や海水上の海水が浸みた積雪表面中の海塩成分比は、海水組成比から徐々に変化していく。荒天時には強風により、海水表面や海水上積雪表面から海塩成分が大気へ再飛散されるため、沿岸域では、組成分別をした海塩粒子が海氷起源の海塩粒子の指標とされることも多い (Rankin *et al.*, 2002; Wolff *et al.*, 2003; Hara *et al.*, 2010a; 原ほか, 2010b)。気温が約 -8°C 以下になると海水域で Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の形成が進行し、大気中の海塩粒子組成が海水組成比と異なる例が、南極沿岸部の Neumayer 基地 (Wagenbach *et al.*, 1998)、Halley 基地 (Hall and Wolff, 1998)、DDU 基地 (Jourdain and Legrand, 2002)、昭和基地 (Osada *et al.*, 2001; Hara *et al.*, 2004) で観測されている。内陸部での海塩粒子の観測は、ドームふじ基地 (Hara *et al.*, 2004)、Kohnen 基地 (Weller and Wagenbach, 2007)、Concordia 基地 (Jourdain *et al.*, 2008) で行われているが、ドームふじ基地のみで SO_4^{2-} 損失した海塩粒子の存在が確認された。各基地での海塩粒子濃度や海洋生物活動起源の SO_4^{2-} の寄与が異なるため、Kohnen 基地と Concordia 基地の観測結果では、組成分別した海塩粒子が存在するか否かについて結論するには至らなかった。海水凍結に関する室内実験結果では、 -20°C 以下で Mirabilite 形成以外の海塩組成分別も起こり得ることが示唆された (Marion *et al.*, 1999)。南極沿岸域で、海塩組成分別と関連していると考えられるエアロゾル粒子 (Ca-rich の粒子) が観測された例がある (Artaxo *et al.*, 1992)。また、海氷上での塩分濃度の高い積雪中の海塩成分も、Mirabilite 形成による組成分別が起きていたことが指摘されてはいるが (Osada *et al.*, 2001)、Mirabilite 形成以外の組成分別過程の直接的な証拠はまだ得られていない。

本研究は、南極沿岸と内陸部での海塩粒子の関係する各化学過程を明らかにすることを目的とした。ここでは、東南極での大気中の海塩粒子とハロゲンサイクルについて考察する。特に海塩粒子の輸送、変質過程とその反応生成物であるガス成分の変化、低温環境下での海塩組成分別過程について注目した。

2. 観測と分析/解析

2.1. 試料と分析

化学分析用のエアロゾル試料の採取を、昭和基地(39.58°E, 69.00°S)で1997年2月~1998年10月(JARE-38~39)と2003年2月~2006年12月(JARE-44~47)に、ドームふじ基地(当時の名称:ドームふじ観測拠点)で1997年2月~1998年1月(JARE-38)に行った。JARE-38~39でのエアロゾルサンプリングは粒径別に分級せず、PTFEフィルター(1.0 μm pore size, 47 mm ϕ , Advantec)を用いてエアロゾル粒子を捕集した。サンプリング時間は2-3日で、流量は約12 L/分である。JARE-44~47でのエアロゾルサンプリングでは、MVI (Mid-volume impactor)とバックアップフィルターを使用し、3段分級サンプリングをした。流量は約21 L/分であり、カットオフ直径は、約2 μm , 0.2 μm である。JARE-38~39とJARE-44でのエアロゾルサンプリングは観測棟北側で実施し、JARE-45~47では基地主要部から風上側に離れた清浄大気観測室でサンプリングを実施した。エアロゾルサンプリングのための大気取り込み方法については、Hara *et al.* (2004, 2008)に詳細をまとめた。観測棟での大気取り込みに使用した配管の内径が清浄大気観測室の配管と比べると小さいため、観測棟でのサンプリングでは粗大粒子域で損失の影響を受けやすく、質量濃度を若干過小評価している可能性がある。エアロゾルサンプリングに使用したフィルターホルダーとMVIは室内に設置しているため、乾燥した条件(低相対湿度下)でエアロゾル粒子を捕集している。サンプル回収後、直ちにポリプロピレン製の容器にフィルターを入れ、分析まで-20°C以下で冷凍保存した。観測期間中は月に2-3回の頻度でブランクサンプルも採取した。帰国後、イオンクロマトグラフ(DX-300, DX-120, Dionex)によりエアロゾル水溶性成分の定量分析を行った。各成分濃度は、ブランクサンプルの分析値を使用して補正を行った。分析条件や分析手順については、Hara *et al.* (2004)に示したとおりである。

2.2. 気象データと流跡線解析

本研究で使用した気象データは、気象庁により気象棟周辺で行われている定常気象観測データである(気象庁, 1998-1999, 2005-2008)。気象棟は基地主要部に位置し、清浄大気観測室からおよそ500 m離れている。空気塊の履歴を検討するために、HYSPLIT model (Draxler and Rolph, 2003)を用いて流跡線解析を行った。120時間の後方流跡線の計算には、NCEP再解析データ(Reanalysis)を使用し、Vertical motionモードで計算を行った。

3. 結果と考察

3.1. 昭和基地での海塩粒子の濃度変化と粒径分布

図1に、海塩粒子の主成分であるNa⁺濃度変化を示す。Na⁺濃度は夏季に<5 nmol m⁻³まで減少し、冬季~春季には海水が張り出した海水縁から距離が離れるにもかかわらず、頻

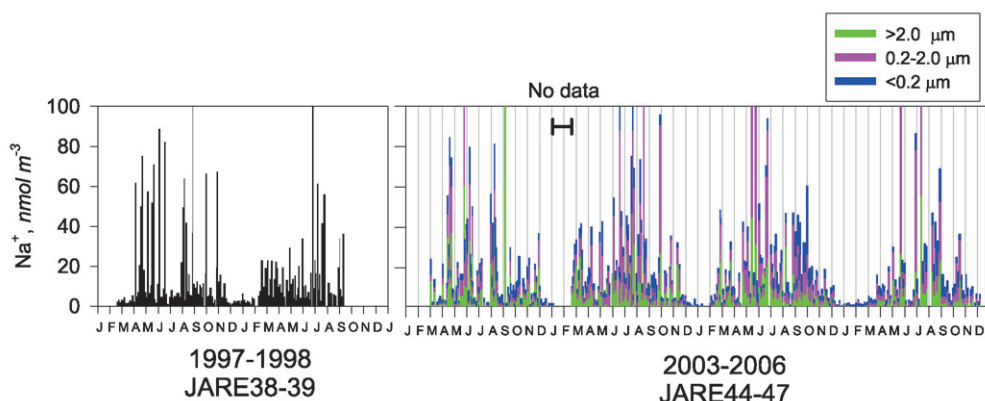


図1 1997-1998年, 2003-2006年に昭和基地で観測された Na^+ 濃度の季節変化
 Fig. 1. Seasonal variations of Na^+ concentration at Syowa Station in 1997-1998 and 2003-2006.

繁に Na^+ 濃度が高くなっていた。観測期間中の冬季に $255.5 \text{ nmol m}^{-3}$ まで Na^+ 濃度が増加することがあった。詳細は後述するが、冬季～春季の海塩粒子の増加は、低気圧接近・通過に伴う海塩粒子の発生と輸送に関係している。今回得られた海塩粒子の季節変化は、昭和基地 (Osada *et al.*, 1998), Halley 基地 (Hall and Wolff, 1998), Mawson 基地 (Savoie *et al.*, 1992, 1993), Neumayer 基地 (Wagenbach *et al.*, 1998) で得られた観測結果と良く似ていた。しかしながら、夏季に開水域が基地の目前まで達する DDU 基地では、夏に極大を示す季節変化となっていた (Jourdain and Legrand, 2002)。

図2に、エアロゾルサンプリング時の粒子ロスの影響の少ない、JARE-45~47期間中に得られた Na^+ 濃度のヒストグラムを示す。夏季(11-2月)の Na^+ 濃度は主に $<10 \text{ nmol m}^{-3}$ に分布し、 Na^+ 濃度中間値は 3.0 nmol m^{-3} だった。冬～春(3-10月)には、図1に示したように Na^+ 濃度が増加することが多くなるため、3-6月の Na^+ 濃度中間値は 11.8 nmol m^{-3} 、7-10月の Na^+ 濃度中間値は 17.9 nmol m^{-3} に増加していた。夏季とは異なり、冬季～春季に Na^+ 濃度が $<5 \text{ nmol m}^{-3}$ となることはほとんどなかった。荒天時に Na^+ 濃度が増加する傾向があるが、冬季～春季には非荒天時(バックグラウンド時)の海塩粒子濃度(Na^+ 濃度)も増加していることがうかがえる。

図1に示したように、 Na^+ のピークは冬季～春季(4-10月)に頻繁に観測されていた。 Na^+ 濃度の急増のほとんどは風が強い時期に対応しており、気温、水蒸気圧も増加していた(図3)。冬～春の強風は低気圧の接近と密接に関係があるため、海塩粒子濃度変化は、温暖・湿潤な大気の輸送によることが示唆される。昭和基地では、夏季にブリザード回数が少なく、比較的穏やかな天候となることが多いため (Sato and Hirasawa, 2007), 海塩粒子の発生・輸送が抑制され、昭和基地で観測される海塩粒子(Na^+)濃度が低くなっていると

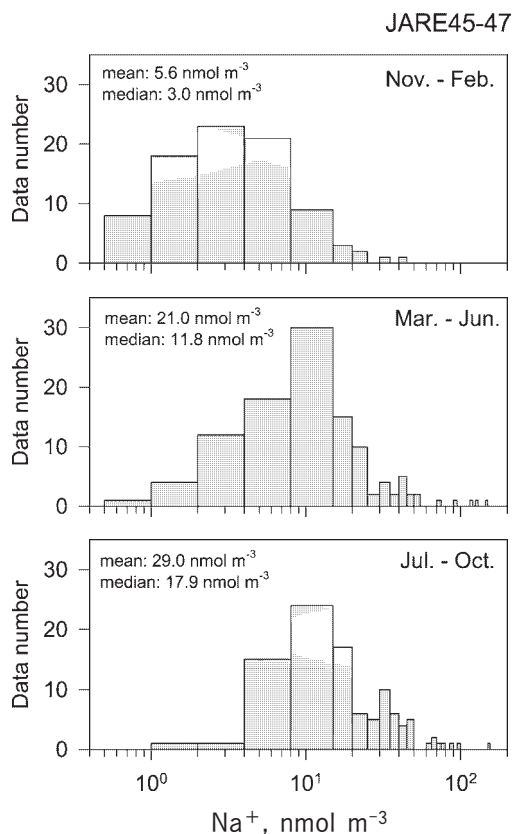


図2 Na⁺濃度のヒストグラム: (a) 11-2月(夏), (b) 3-6月(冬), (c) 7-10月(春).
 Fig. 2. Histogram of total Na⁺ concentration in (a) November-February (summer), (b) March-June (winter), and (c) July-October (spring) at Syowa Station from 2004 to 2006.

考えられる。Hara *et al.* (2004), 原ほか (2010b) に示したように, 荒天時の空気塊は大陸沿岸海水域~海洋域 (インド洋~大西洋) から輸送されることが多い。Na⁺の主な起源は海水であるため, 開水域からの海塩粒子が発生し, 昭和基地まで輸送されていると考えられる。また, 海氷上にもブラインやクラックを通して海水がしみ上がり, 海水にまみれた積雪が存在するため, 海氷上からの海塩粒子の発生の可能性も考慮する必要がある。オングル海峡 (Ongulsundet) 周辺にはポリニア (開水域) が出現することもある (Ishikawa *et al.*, 1996; Ushio *et al.*, 1999; 牛尾, 2003)。本研究の観測期間中にも, 冬季にオングル海峡の海氷が流れ, 開水域が出現する事例が JARE-44, 45 で見られており, 昭和基地近傍で開水域がある時には, 近傍での海塩粒子発生も重要となるだろう。

図4に, JARE-44~47の観測から得られた Na⁺濃度の粒径分布変化を示す。海洋境界層では海塩粒子は主に粗大粒子に分布すると考えられているが, 昭和基地では海塩粒子

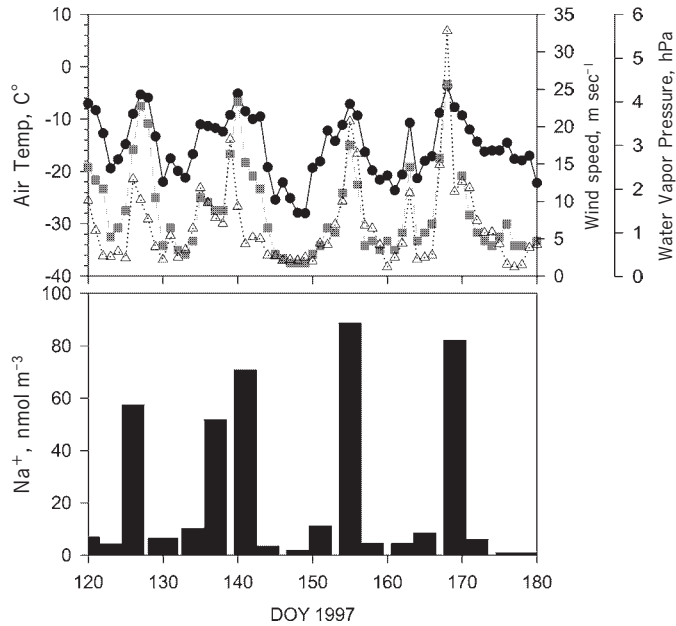


図3 1997年5-6月に観測された気温、風速、水蒸気分圧、Na⁺濃度の変化。黒線と丸は気温、灰色線と四角は水蒸気分圧、破線と三角は風速の変化を示す (Hara *et al.*, JGR, 2004).

Fig. 3. Variations of air temperature, wind speed, water vapor pressure and Na⁺ concentration at Syowa Station from May to June 1997. Black lines with filled circles, gray lines with filled squares and dotted lines with open triangles indicate variations of air temperature, water vapor pressure and wind speed, respectively. (Hara *et al.*, JGR, 2004)

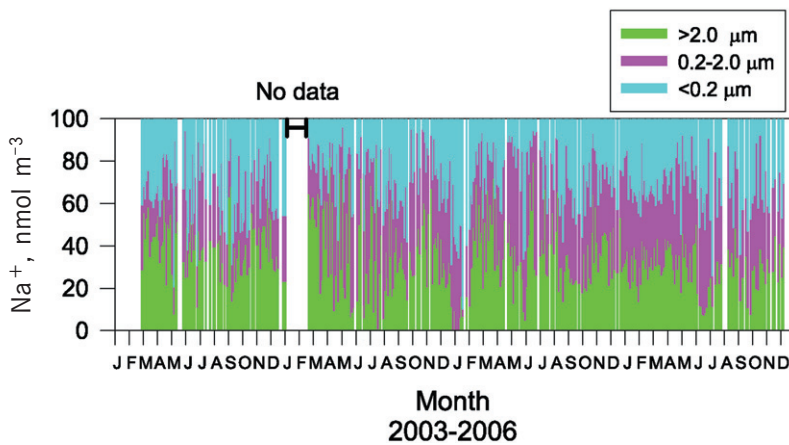


図4 2003-2006年に観測されたNa⁺の粒径分布と季節変化

Fig. 4. Seasonal variations of mass fraction of Na⁺ concentration in each size range at Syowa Station in 2003-2006.

(Na^+) の約 64% (JARE-44-47 の平均値) が $D_p < 2.0 \mu\text{m}$ に分布していた。昭和基地では海水縁からの距離が夏に 100 km 程度、冬季には 1000 km 程度となるため、重力沈降の影響を強く受ける粗大粒子は輸送中に徐々に大気中から除去され、その結果、粗大海塩粒子の割合が 35% 前後と低くなるのだろう。さらに驚くべきことに、海塩粒子 (Na^+) の約 31% が超微小粒子域 ($D_p < 0.2 \mu\text{m}$) に分布していた。最近の観測 (Clarke *et al.*, 2006) やモデル (Mårtensson *et al.*, 2003) から、海洋表面での波や気泡の破碎によって超微小海塩粒子が発生することが示唆されており、海洋表面での海塩粒子の発生が、超微小海塩粒子のソースの 1 つと考えられる。

3.2. ドームふじ基地での海塩粒子の濃度変化

図 5 に、ドームふじ基地で観測された Na^+ 濃度季節変化を示す。ドームふじ基地は大陸沿岸から 1000 km 以上離れており標高も高いため、 Na^+ 濃度は昭和基地の濃度レベルの 1 割~数割程度だった。昭和基地での季節変化と同様に、ドームふじ基地での Na^+ 濃度季節

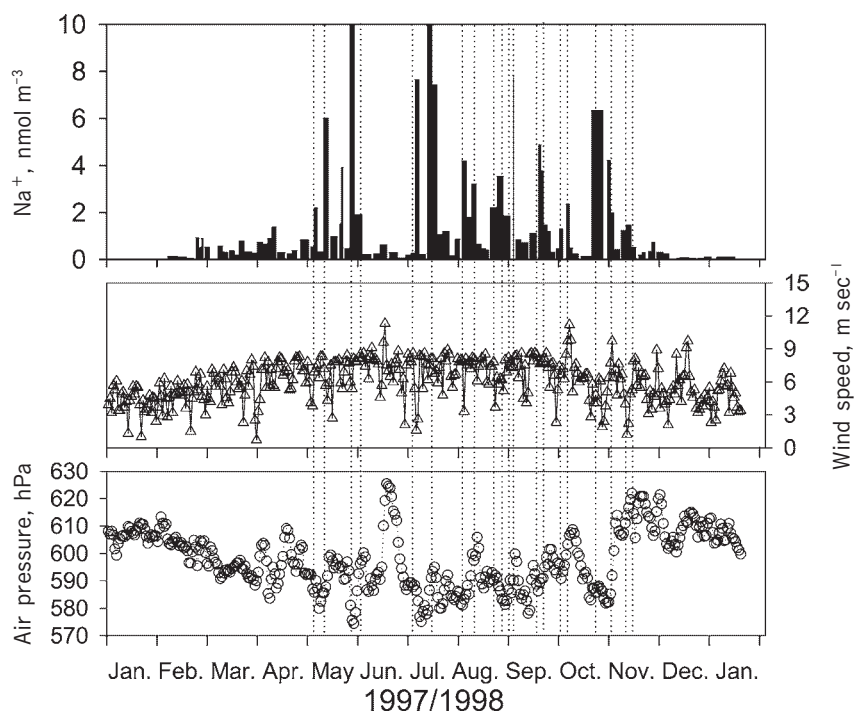


図 5 1997 年にドームふじ基地で観測された Na^+ 濃度、気圧、風速の季節変化 (Hara *et al.*, JGR, 2004)。

Fig. 5. Seasonal variations of Na^+ concentration, air pressure and wind speed at Dome Fuji Station in 1997. Dotted lines indicate higher Na^+ concentration. (Hara *et al.*, JGR, 2004)

変化も夏季に濃度が低く (平均 0.44 nmol m^{-3}), 冬季に高め (平均 2.7 nmol m^{-3}) になる傾向があった。昭和基地の Na^+ 濃度変化は強風時に増加することが多かったが, ドームふじ基地では風速と Na^+ 濃度の対応は確認されず, Na^+ 濃度の増加は気圧が下がる時に対応していた。地上風速と対応していないため, ドームふじ基地の大気中に存在していた海塩粒子は, 基地近傍での海塩粒子発生よりも長距離輸送される海塩粒子が多いことが示唆される。

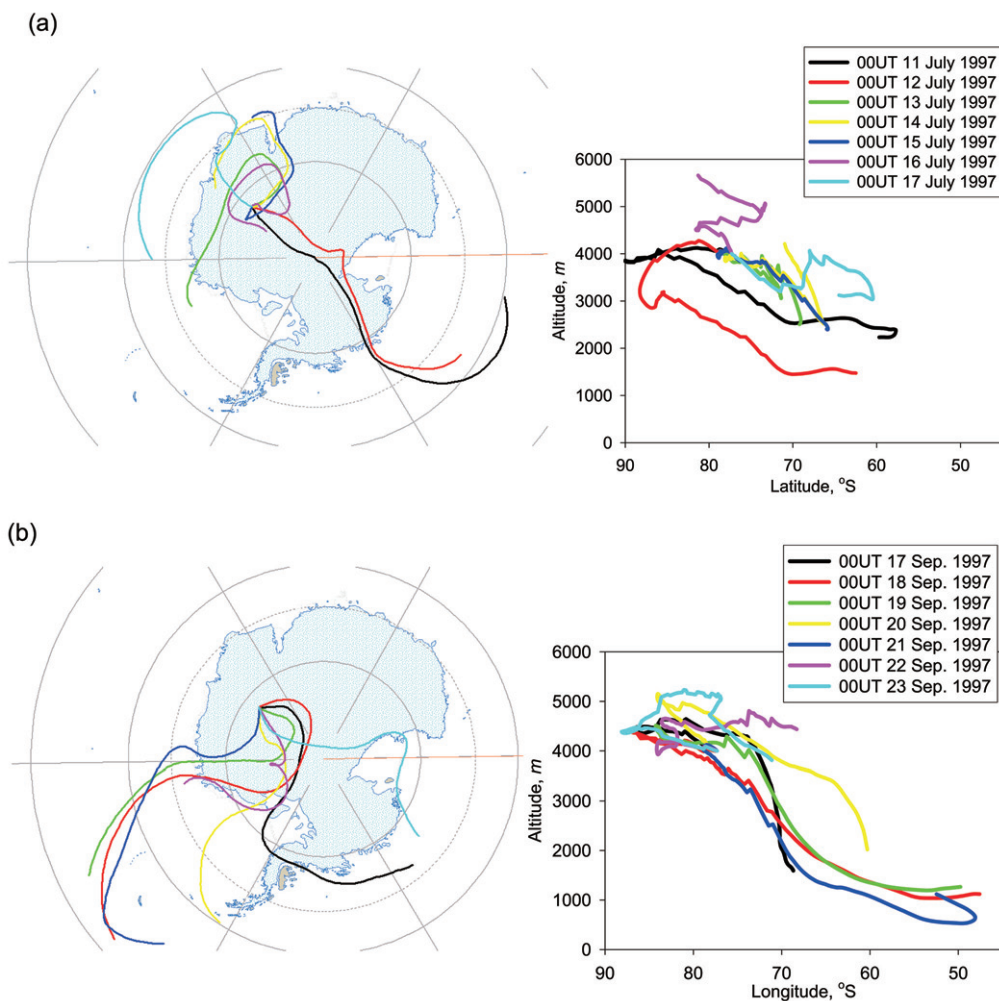


図6 ドームふじ基地で高 Na^+ 濃度が観測された時の5日間の後方流跡線:

(a) 1997年7月11-17日, (b) 9月17-23日 (Hara *et al.*, JGR, 2004).

Fig. 6. Typical examples of 5-day backward trajectory during the higher Na^+ concentration in (a) 11-17 July 1997 and (b) 17-23 September 1997 at Dome Fuji Station (Hara *et al.*, JGR, 2004).

ドームふじ基地への海塩粒子輸送過程を検討するために、 Na^+ 濃度が $>2 \text{ nmol m}^{-3}$ となる事例について 5 日間の後方流跡線を計算した。図 6 に、得られた後方流跡線の一例を示した。7 月 11-17 日の例 (図 6a) では、空気塊は太平洋セクターの海域上自由対流圏 (3000-5800 m) や対流圏下層 ($\leq 3000 \text{ m a.s.l.}$) から輸送されていた。昭和基地と異なり、ドームふじ基地近傍では風が弱く、積雪表面からの海塩粒子の再飛散は少ないため、海塩粒子は主に大陸沿岸域~開水域から輸送されていると仮定する。ここでは海洋境界層あるいは自由対流圏下層 ($\leq 1000 \text{ m a.s.l.}$) を空気塊が通過した時が海塩粒子の発生源と判定した。1997 年 7 月 11-12 日の後方流跡線は太平洋セクターの海洋域から輸送されていたため、7 月 11 日~17 日に得られた高 Na^+ 濃度は沿岸域の低気圧活動に伴い、海塩粒子が太平洋域から輸送されてきたことが期待される。実際、沿岸部 (昭和基地~みずほ基地) での航空機によるエアロゾル観測でも、境界層だけでなく自由対流圏にも海塩粒子が分布し (Hara *et al.*, 2006), 荒天後には自由対流圏中のエアロゾル数濃度が増加していた例も観測されていた (Yamanocuchi *et al.*, 1999; 原ほか, 2010c)。

一方、1997 年 9 月 17-23 日の事例 (図 6b) では、空気塊は大西洋セクターの対流圏下層 ($\leq 2000 \text{ m a.s.l.}$) や太平洋セクターの自由対流圏 (4000-5300 m a.s.l.) から輸送されていた。大西洋セクターの対流圏下層からの鉛直輸送が確認されており、9 月 17 日~23 日に高 Na^+ 濃度をもたらした海塩粒子は、主に大西洋域から輸送されていたようである。他の高 Na^+ 濃度イベント時のトラジェクトリーも、自由対流圏下層~境界層 ($< 2000 \text{ m}$) からの輸送が確認されていた。中緯度~南極沿岸域から内陸部への長距離輸送が、ドームふじ基地での海塩粒子濃度変化に大きく影響しているのだろう。Hara *et al.* (2004) に示したように、高 Na^+ 濃度となる空気塊は気象条件に応じて、インド洋, 太平洋, 大西洋の各海域からドームふじ基地まで輸送されていた。

3.3. 昭和基地での海塩粒子変質

図 7 に、昭和基地で観測されたエアロゾル粒子中の Cl^-/Na^+ 比と、 Br^-/Na^+ 比の季節変化を示す。 Cl^-/Na^+ 比は夏季に 0.5 以下まで減少し、冬季には海水比~1.4 で変化していた。冬季~春季には低温により、海水凍結時 (海水形成時) に海塩組成分別 (例えば、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の形成) が起こるが、夏季の昭和基地周辺では、海塩組成分別が進行するほど気温が低下しない。そのため、夏季の Cl^-/Na^+ 比の減少は、不均一反応による海塩粒子からの Cl ロスに起因していると考えられる。他の沿岸基地でも夏季に Cl ロスが進行する傾向が観測されていた (Kerminen *et al.*, 2000; Teinilä *et al.*, 2000; Jourdain and Legrand, 2002)。また、海塩粒子の個別粒子分析から、夏季の Cl ロスは SO_4^{2-} や CH_3SO_3^- との不均一反応により進んでいることが示唆される (Hara *et al.*, 2005)。夏季南極沿岸部では海洋生物活動の活性が高く、 H_2SO_4 や $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ の前駆物質である DMS などの揮発性硫黄化合物が

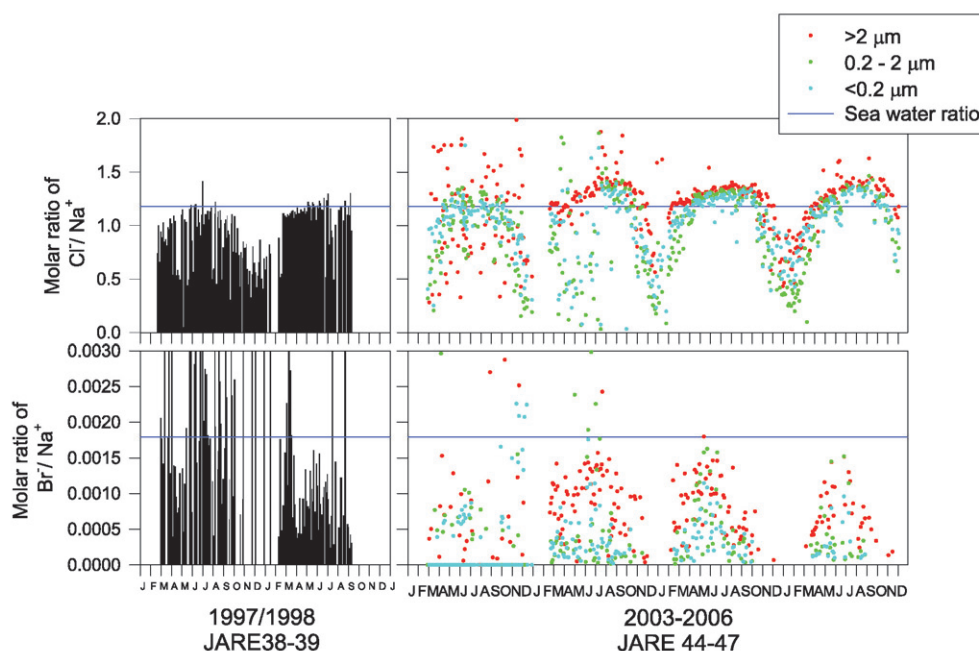


図7 昭和基地で観測されたエアロゾル中の海塩成分の濃度比(Cl^-/Na^+ と Br^-/Na^+)の季節変化
 Fig. 7. Seasonal variations of the molar ratio of Cl^-/Na^+ and Br^-/Na^+ in aerosol particles at Syowa Station.

大気へ放出されるため、海塩粒子と酸性成分 (H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) やその前駆物質との不均一反応により Cl ロスが進行していると考えられる。

Br^-/Na^+ 比の季節変化は、10-2 月には 0 近くまで減少していた。 Cl^-/Na^+ 比と異なり、冬季の Br^-/Na^+ 比も海水比より低くなるが多かった。年間を通じて Br^-/Na^+ 比が海水比を下回っていた結果は、Cl ロスと比べると Br ロスが進行しやすいことを示唆している。Cl ロスは粒子が酸性状態になることが条件となるが (Keene *et al.*, 1998; Fridlind *et al.*, 2000), Br ロスは以下に示すような不均一反応により、酸性状態でなくても反応が進行することが可能である (Sander *et al.*, 1999)。



R1, R2, R4 は Br ロスだけではなく、エアロゾル粒子上での NO_3^- 生成とも関連している。昭和基地で採取された海塩粒子の個別粒子分析では (Mouri *et al.*, 1999; Hara *et al.*, 2005), 冬季~春季に変質した海塩粒子には NO_3^- が混合していることが示されていた。海塩粒子上での NO_y の不均一反応は Br ロスを進行させ、上記のような不均一反応により反応性臭

素化合物の発生源として寄与していることが期待される。

3.4. ドームふじ基地での海塩粒子変質

図8に、ドームふじ基地で観測された Cl^-/Na^+ のモル濃度比の季節変化を示す。ドームふじ基地では、 Br^- は定量下限以下だった。また、ドームふじ基地でも Cl^-/Na^+ 比は夏季に減少し、冬季に高い値を取る季節変化を示していた。昭和基地での Cl^-/Na^+ 比の季節変化と異なり、ドームふじ基地での Cl^-/Na^+ 比は、年間を通じて海水比より低い値(年平均: 0.48)に分布し、 Na^+ 濃度が増加する時に Cl^-/Na^+ 比が高くなっていった。高 Na^+ 濃度は低気圧活動により沿岸部から内陸部まで比較的迅速に輸送された時に対応していることから、高 Na^+ 濃度時に Cl^-/Na^+ 比が高くなり、内陸域を比較的長い時間輸送されている間に Cl ロスが進行していることが示唆される。

ドームふじ基地では、 Na^+ 濃度が高い時に NO_3^- 濃度も高めになる傾向があった。ドームふじでの Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- の関係を図9に示す。海塩粒子から損失した Cl^- 量は $\sim 4 \text{ nmol m}^{-3}$ だった。 Na^+ 濃度が 7 nmol m^{-3} 以下の時は、 Na^+ 濃度と NO_3^- 濃度は比較的相関が良く、下記の様な関係が得られた。

$$(\text{NO}_3^-) = 0.252 \times (\text{Na}^+) + 0.0097 (R^2 = 0.68).$$

一方、 Na^+ 濃度が 7 nmol m^{-3} 以上の時には、 NO_3^- 濃度は 0.5 nmol m^{-3} 以下となっていた。 Na^+ 濃度が 7 nmol m^{-3} 以上の時に NO_3^- 濃度が低くなる要因として、中緯度～南極大陸沿岸域から比較的短時間(数日以内)で輸送されてきていることが考えられる。

Na^+ 濃度と NO_3^- の相関関係から、内陸部では海塩粒子の変質に NO_3^- が関係していることが期待される。海塩粒子から Cl^- が損失した量 (lib_Cl^-) と NO_3^- 濃度を比較するため、 lib_Cl^- 量を海水比 (Wilson, 1975) と Na^+ 濃度を用いて以下の式から算出した。

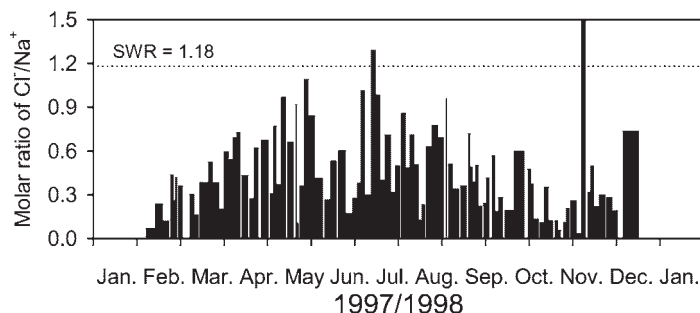


図8 ドームふじ基地で観測されたエアロゾル中の海塩成分の濃度比 (Cl^-/Na^+) の季節変化 (Hara *et al.*, JGR, 2004).

Fig. 8. Seasonal variations of the molar ratio of Cl^-/Na^+ in aerosol particles at Dome Fuji Station (Hara *et al.*, JGR, 2004).

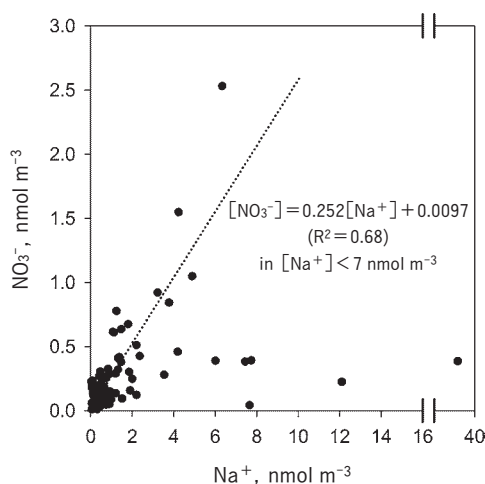


図9 ドームふじ基地で観測された NO_3^- と Na^+ の関係 (Hara *et al.*, JGR, 2004).
 Fig. 9. Relationship of NO_3^- and Na^+ at Dome Fuji Station (Hara *et al.*, JGR, 2004).

$$(\text{lib_Cl}^-) = \text{SWR} \times (\text{Na}^+)_{\text{aerosol}} - (\text{Cl}^-)_{\text{aerosol}}$$

上記の SWR は海水比を意味する。ドームふじ基地での NO_3^- 濃度と lib_Cl^- の関係は以下のように良い相関がみられた。

$$(\text{lib_Cl}^-) = 1.60 \times (\text{NO}_3^-) + 0.248 \quad (R^2 = 0.74).$$

Cl^-/Na^+ 比は海塩組成分別でも変化し得るが、海塩組成分別過程のみでは海塩粒子中の NO_3^- 濃度は増加しないため、 lib_Cl^- の相関関係の要因とはなりえない。以上から、ドームふじ基地での Cl^-/Na^+ 比の変化には、 HNO_3 、 N_2O_5 、 NO_3 のような反応性窒素酸化物による Cl ロスが寄与していると考えられる。

3.5. 昭和基地での無機ハロゲンガスの季節変化

図 10 に、ガス状無機塩素化合物 (g_Cl) とガス状無機臭素化合物 (g_Br) の季節変化を示す。 g_Cl と g_Br の主成分は HCl と HBr だと考えられるが、本研究ではアルカリ含浸ろ紙法を使用しているため、超純水で抽出した時に Cl^- 、 Br^- として溶解し得る気体成分 (HX 、 HOX 、 XNO_2 、 XY 、 X_2 、 XONO_2 and XNO ; X or $\text{Y} = \text{Cl}$ or Br) も、微量だが含まれている。

g_Cl 濃度は、検出下限 $\sim 9.4 \text{ nmol m}^{-3}$ (年平均 1.12 nmol m^{-3} 、中間 0.88 nmol m^{-3}) で変動していた。この濃度範囲は、DDU 基地の 3-12 月に観測された濃度レベルと良く一致していた (Jourdain and Legrand, 2002)。前述のように (図 7)、昭和基地では夏季に顕著な Cl ロスが見られていたが、DDU 基地で観測されたような濃度レベル ($> 10 \text{ nmol m}^{-3}$ 、Jourdain and Legrand, 2002) には達していなかった。夏季に見られる g_Cl 濃度の違いは、

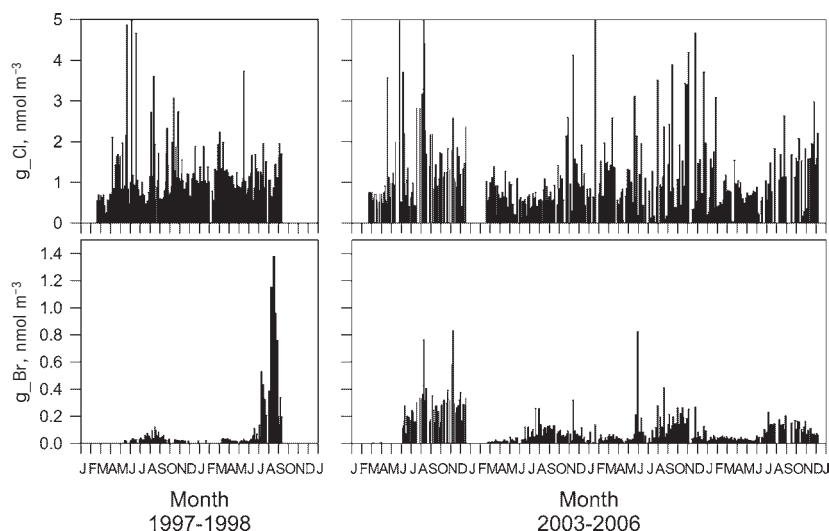


図 10 昭和基地で観測されたガス状無機塩素化合物 (g_Cl) とガス状無機臭素化合物 (g_Br) の季節変化

Fig. 10. Seasonal variations of gaseous inorganic chlorine species (g_Cl) and gaseous inorganic bromine species (g_Br) at Syowa Station.

DDU 基地では開水域が基地近くに位置することや、海塩粒子濃度が昭和基地より高いことと関係しているのだろう。昭和基地での g_Cl 濃度は主に $<1 \text{ nmol m}^{-3}$ に分布していたが、明瞭な季節変化は見られなかった。Hara *et al.* (2004) で示したように、 g_Cl 濃度は海塩粒子からの Cl ロス量と同程度だったため、海塩粒子上での不均一反応による Cl ロスが、 g_Cl の主なソースであると考えられる。

一方、 g_Br 濃度は検出下限 $\sim 1.38 \text{ nmol m}^{-3}$ (年平均 0.12 nmol m^{-3} 、中間 0.06 nmol m^{-3}) で変動していた。図 10 に示したように、 g_Br 濃度は年により変動幅が大きく変わるが、7 月頃 \sim 11 月頃まで濃度が高くなり、8 月 \sim 10 月にかけて極大を示す季節変化となっていた。昭和基地では、7 月中旬頃に極夜が明けるとを考慮すると、 g_Br 濃度が高くなるのは Polar sunrise 期に対応していると言えよう。大気中に存在する海塩粒子は Br ロスを起こしていたが (図 7)、海塩粒子からの Br ロス量だけでは、観測された g_Br 濃度を維持することはできない。海塩粒子の Br ロスと同様な不均一反応は、海氷上での海塩成分でも同様に起こるため (Simpson *et al.*, 2007)、海氷上の海塩成分からの g_Br も重要であろう。特に BrO は海氷上に高濃度が観測されることが多い (Richter *et al.*, 2002)。図 10 に示したように、1998 年には g_Br 濃度が 1.38 nmol m^{-3} まで達し、2003 年にも約 0.8 nmol m^{-3} まで増加した。牛尾 (2003) によると、1998 年 7 月下旬に昭和基地沖の海氷が割れて開水域が出現し、2003 年ころまでポリニアが出現していた。また、2003 年 8 月にもオングル海峡の海氷が割れ、開水域が出現していた。海氷上の海塩成分は g_Br の発生源として重要であり

(Tang *et al.*, 1996; Oum *et al.*, 1998; McConnell *et al.*, 1993; Osada *et al.*, 2001), Br^- を多く含んだ海塩成分を海氷上へ供給するポリニアが g_Br 発生源に寄与している指摘もあるため (McConnell *et al.*, 1993), 昭和基地近傍での開水域の出現による海塩成分 (Br^-) の供給と不均一反応により, g_Br が気相へ放出していることが示唆される。また, Hara *et al.* (2004) に示したように, g_Cl や g_Br 濃度は地上 O_3 消失時にも増加していた。Polar sunrise 期に海塩成分の不均一反応により大気中へ放出された高反応性ハロゲン種が, O_3 消失をもたらしている可能性がある。高 BrO 濃度は主に海水域で観測されているが (Richter *et al.*, 2002), Hara *et al.* (2010a) が指摘したように, 海氷上の海塩成分だけでなく, 大気中へ分散した大量の海塩粒子上での不均一反応も, 高反応性臭素化合物を放出し, O_3 消失を引き起こす可能性がある。また, O_3 消失現象時の高 BrO 濃度は, 大気中の Hg の除去過程と密接に関係しているため (Steffen *et al.*, 2008), 今後は大気中の物質循環過程からの観点からだけではなく, 生物圏への影響も検討していく必要があるだろう。

3.6. 昭和基地での海塩組成分別過程

図 11 に Na^+ 濃度と nss-SO_4^{2-} 濃度の関係を示す。図 11a, b 共に海塩粒子 (Na^+) 濃度が増加すると nss-SO_4^{2-} が減少する関係が確認された。 nss-SO_4^{2-} 濃度が負となる時の Na^+ 濃度の相関関係は, 以下のよう求められる。

1997-1998 年

$$(\text{nss-SO}_4^{2-}) = -0.055 \times (\text{Na}^+) + 0.052 (R^2 = 0.84),$$

2003-2006 年

$$D_p > 2.0 \mu\text{m}$$

$$(\text{nss-SO}_4^{2-}) = -0.054 \times (\text{Na}^+) + 0.1768 (R^2 = 0.91),$$

$$2.0 \mu\text{m} > D_p > 0.2 \mu\text{m}$$

$$(\text{nss-SO}_4^{2-}) = -0.044 \times (\text{Na}^+) + 0.1589 (R^2 = 0.91),$$

$$D_p < 0.2 \mu\text{m}$$

$$(\text{nss-SO}_4^{2-}) = -0.051 \times (\text{Na}^+) + 0.151 (R^2 = 0.95).$$

Na^+ 濃度と nss-SO_4^{2-} 濃度の相関関係の傾きは, $-0.44 \sim -0.55$ の範囲だった。同様の関係は, 他の沿岸基地でも観測されていた (Halley 基地, Hall and Wolff (1998); Neumayer 基地, Wagenbach *et al.* (1998))。過去の観測結果 (Wagenbach *et al.*, 1998, Hall and Wolff, 1998; Osada *et al.*, 2001) から示唆されているように, この Na^+ 濃度と nss-SO_4^{2-} 濃度の相関関係は, -8°C 以下で海氷上での低温過程により起こる Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 形成に起因していると考えられる。また, 図 11b で示したように, $D_p < 0.2 \mu\text{m}$ の画分でも明瞭な相関が得られており, 海氷起源の海塩粒子が $D_p < 0.2 \mu\text{m}$ にも分布していることを強く示唆している。

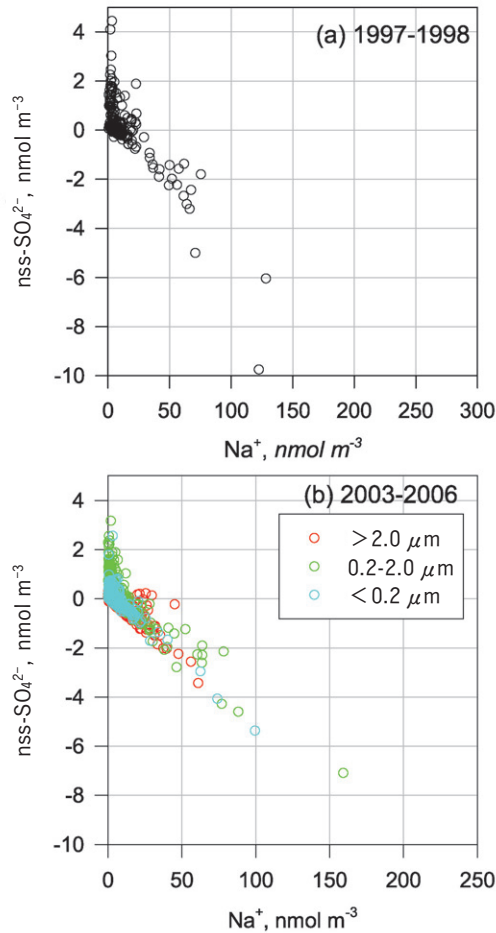


図 11 昭和基地で観測された Na^+ と nss-SO_4^{2-} の関係

nss-SO_4^{2-} は Na^+ を指標として、海水組成比 (Wilson, 1975) を用いて計算した。

Fig. 11. Relationship of the concentrations of Na^+ and nss-SO_4^{2-} at Syowa Station. Concentration of nss-SO_4^{2-} was calculated using bulk seawater ratio (Wilson, 1975) and Na^+ concentration.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 形成以外の海塩組成分別過程を検討するために、図 12 に、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 K^+/Na^+ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ の季節変化を示す。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ の季節変化は夏季に減少し、冬季~春季に徐々に増加する傾向が確認された。12-2 月には海水比前後 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ \approx 0.11$: 図 12 の青線) まで減少し、3 月中旬頃から海水比より大きくなり、7 月下旬~9 月には比が 0.15 以上まで達していた。同様の季節変化は K^+/Na^+ でも確認された。 Ca^{2+} は Na^+ や K^+ と比べると土壌粒子成分の影響を強く受けてしまうため、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ や K^+/Na^+ の変化ほど明瞭ではないものの、冬季~春季に海水比より高くなるが多かった。各成分の比が海水比より高くなり始める時期は、平均気温が -8.6°C 以下に達する時に対応しており、海水・積雪表

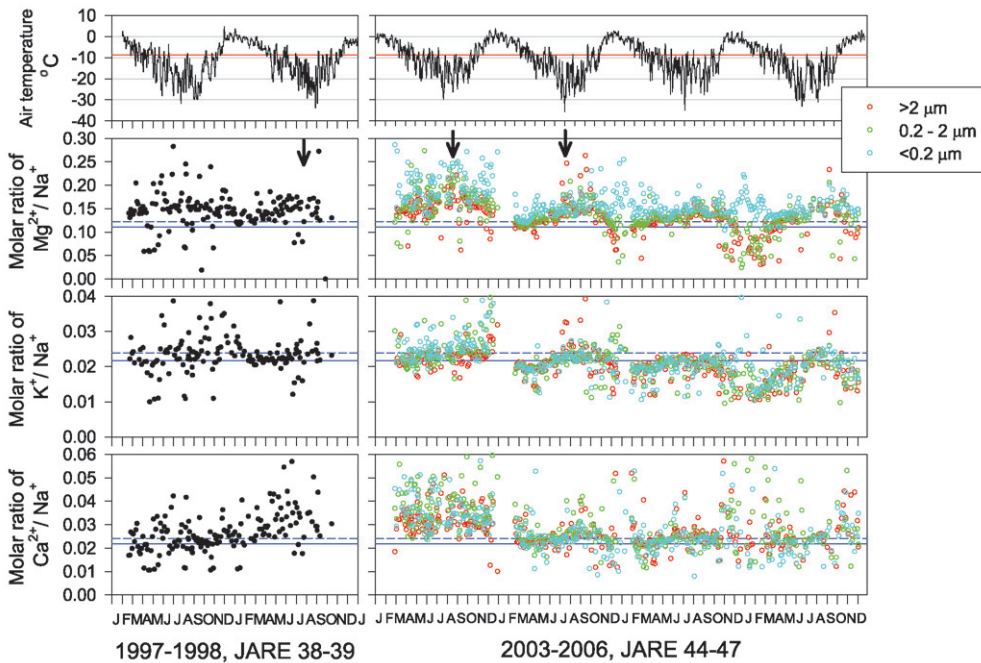


図 12 昭和基地で得られた海塩成分濃度比 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, K^+/Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) の季節変化。
 Fig. 12. Seasonal variations of molar ratio of $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, K^+/Na^+ , and $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ at Syowa Station in 1997-1998 and 2003-2006.

面上で起こる組成分別過程の関与が示唆される。

図 12 に示したように、各成分比は夏季に海水比以下にまで減少していた。「しらせ」や「海鷹丸」による南極周辺海域でのエアロゾル観測から得られた比は、海水比に近い値を取っていたため、沿岸海洋域からの海塩粒子の輸送ではこの変化を説明できない。昭和基地では、11月中旬以降~2月上旬頃まで夜から午前中にかけて風が強く、日中に風がおさまる日変化をする傾向がある (Sato and Hirasawa, 2007; Hara *et al.*, 2008; 原ほか, 2010d)。本研究でのサンプリングでは局所汚染の影響を避けるため、卓越風向から風が吹き続ける時のみ大気吸引をする設定としており、夏季はカタバ風の影響を強く受けている「夜から午前中」にのみ大気吸引が行われていた。カタバ風は大陸内陸部から大陸斜面に沿って沿岸域へ下降してくるため、南極大陸内陸部に存在する海塩粒子の組成比が海水比と大きくずれることが考えられる。

温度が約 -8°C 以下となった時に Mirabilite の形成が始まるが (Richardson, 1976; Marion *et al.*, 1999), Mirabilite の損失に伴い、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, K^+/Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ の成分比は徐々に変化していく。図 11 で確認した Mirabilite 形成に伴う硫酸塩損失の関係から見積もると、Mirabilite 形成により各成分の比 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, K^+/Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) は、 $0.1225(\text{Mg}^{2+}$

$/\text{Na}^+$), 0.0239 (K^+/Na^+), 0.0242 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) まで増加するだけである (図 12, 青破線). 冬季~春季に確認された K^+/Na^+ や $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の値は, Mirabilite 形成に伴う比の変化内におおむね収まっていたものの, 冬季~春季の $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は, Mirabilite 形成に伴う比の変化範囲を大きく超えた値となっていた. エアロゾル粒子の個別粒子分析結果では, Mg を含有する粒子は海塩粒子であり, 冬季~春季に捕集された個々の海塩粒子中の Mg と Na の原子数比は海水組成比より高くなっていた (Hara *et al.*, 2005, 2010a; 原ほか, 2010c). 以

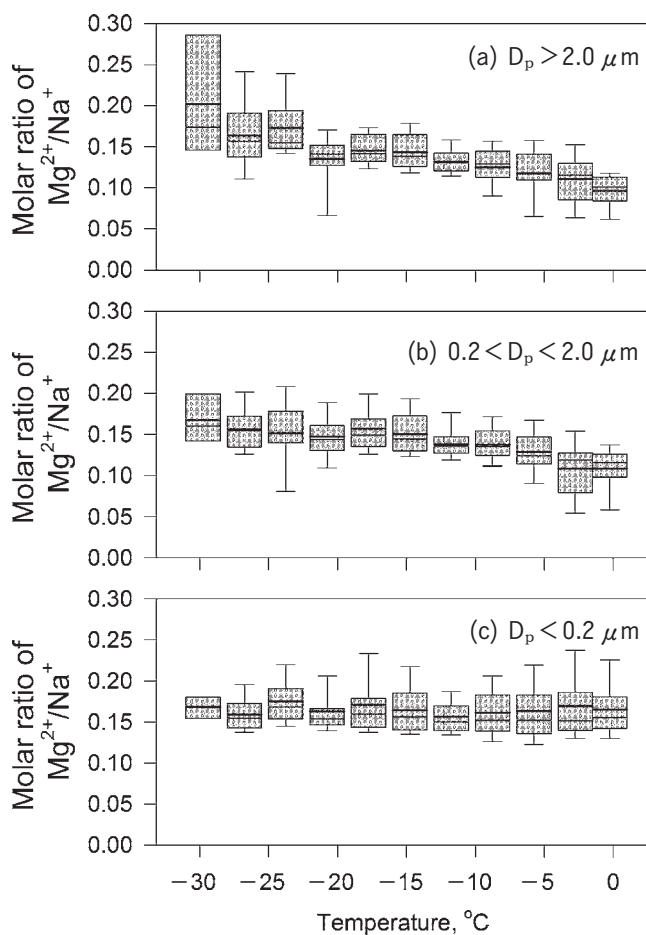


図 13 2003-2006 年に観測されたエアロゾル中の $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の温度依存性
 バーの上端は 95% 値, 下端は 5% 値を示し, 箱の上部は 75% 値, 中央は 50% 値(中間値),
 下部は 25% 値を示す. 太線は平均値を示す.

Fig. 13. Temperature dependence of molar ratio of $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ in aerosol particles at Syowa Station in 2003-2006.

Top and bottom of bar in box plots indicate 95 and 5% values.

Top, middle and bottom of the box indicate 75, 50 (median), and 25% values.

Thick lines indicate mean values.

上から、 Mg^{2+}/Na^+ 比の変化は、海氷上で起こる海塩組成分別過程では、Mirabilite 形成だけでなく、他の海塩組成分別過程も進行していることを示唆している。

図 13 に、各粒径域での Mg^{2+}/Na^+ 比と気温の関係を示す。 $D_p > 2.0 \mu m$, $2.0 > D_p > 0.2 \mu m$ の Mg^{2+}/Na^+ 比の中間値は、 $-8^\circ C$ 以上では海水比前後 (0.11) で分布していたが、 $-10^\circ C$ 以下では気温が下がるほど Mg^{2+}/Na^+ 比が増加する傾向が確認された。 $D_p < 0.2 \mu m$ の粒径域の Mg^{2+}/Na^+ 比は、0.15-0.16 で海水比より高い値となっていたが、温度依存性は確認されなかった。 $D_p < 0.2 \mu m$ の粒径域では、他の粒径域と比べると海氷起源の海塩粒子の寄与が少なく、 Mg^{2+}/Na^+ 比の温度依存が確認されていない可能性もある。 $D_p > 2.0 \mu m$, $2.0 > D_p > 0.2 \mu m$ の Mg^{2+}/Na^+ 比は、 $> -10^\circ C$ では中間値が Mirabilite 形成に伴う Mg^{2+}/Na^+ 比の変化 (~0.123) に近い値を取っていたが、 $< -20^\circ C$ では Mg^{2+}/Na^+ 比がさらに増加する傾向を取っていた。 Mg が濃縮された海塩粒子は、冬季~春季に採取された海塩粒子の個別粒子分析でも明瞭に確認されていた (Hara *et al.*, 2004, 2010a)。海水が約 $-2^\circ C$ で凍結した後、約 $-8^\circ C$ で Mirabilite 形成が始まり、 $-22.2^\circ C$ で Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) が、 $-23^\circ C$ で Hydrohalite ($NaCl \cdot 2H_2O$) が形成し、析出することが室内実験で確認されている (Marion *et al.*, 1999)。Mirabilite や hydrohalite のような Na 塩が徐々に析出し、損失していくことにより、 Mg^{2+}/Na^+ 比が低温状態で徐々に増加する傾向を示していたのだろう。室内実験とモデル計算より得られた結果では (Marion *et al.*, 1999)、約 $-25^\circ C$ で Cl^-/Na^+ 比がおおよそ 1.6 となっており、冬季~春季の昭和基地で得られていた Cl^-/Na^+ 比と非常に良く一致する値となっていた (図 7)。以上から、南極沿岸の海氷域では Mirabilite 形成だけでなく、Gypsum や Hydrohalite の形成も起き、海水組成比と異なる組成分別をした海塩粒子が強風により海氷・積雪表面から放出されていることが示唆される。

3.7. ドームふじ基地での海塩組成分別過程

3.6. 節で示したように、海塩組成分別過程は主に南極沿岸域を中心に議論がなされ、内陸部での海塩組成分別過程の可能性についてはほとんど議論されていなかった。図 14 に、ドームふじ基地で得られた Na^+ と $nss-SO_4^{2-}$ 濃度の関係を示す。昭和基地で得られたように、ドームふじ基地でも Na^+ 濃度が増加するにつれ、 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が負の値を取る傾向が確認された。 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が負となる時の Na^+ との相関は、以下の式で示される。

$$(nss-SO_4^{2-}) = -0.045 \times (Na^+) + 0.087 (R^2 = 0.97).$$

ドームふじ基地で得られた傾き (-0.045) は、 Na^+ 濃度が 10 nmol m^{-3} のデータの影響を強く受けているが、昭和基地で得られた傾き (約 -0.05 , 図 11 参照) に近い値となっていた。この結果は、大陸内陸部でも組成分別をした海塩粒子が存在していることを強く示唆する。内陸部にある他の基地 (Neumayer 基地, Concordia 基地) の観測例では海塩成分濃度が低く、海洋生物起源の SO_4^{2-} の混合があり (Weller, *et al.*, 2007; Jourdain *et al.*, 2008),

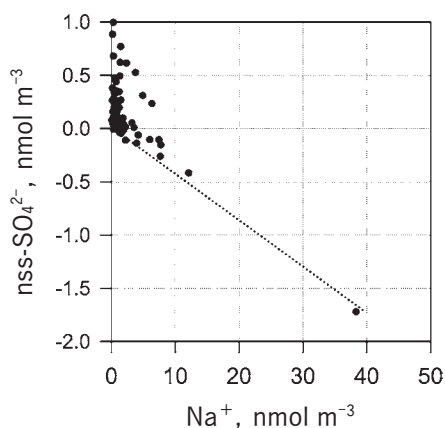


図 14 ドームふじ基地で得られた Na^+ と nss-SO_4^{2-} の関係

Fig. 14. Relationship of the concentrations of Na^+ and nss-SO_4^{2-} at Dome Fuji Station.

組成分別をした海塩粒子の存在について結論できていなかった。内陸部でも組成分別をした海塩粒子が存在する可能性のある要因としては(図 14), (1) 沿岸域で組成分別をした海塩粒子の内陸域への長距離輸送, (2) 内陸積雪表面での組成分別過程が考えられる。以下, 前述の可能性について考察を行う。

図 6 に示したように, 海塩粒子濃度が高い時には, 海塩粒子は中緯度海洋境界層や大陸沿岸域から内陸部まで輸送されていた。組成分別をした海塩粒子が大陸沿岸域や中緯度域の境界層内に存在している時には, ドームふじ基地まで輸送されることは可能だろう。しかしながら, 図 6 では自由対流圏に相当する高度経由で, 中緯度海洋境界層から輸送されていた。中緯度域では組成分別が進行するには気温が高すぎるため, 中緯度域からの海塩粒子の輸送の寄与が大きい場合には, 内陸への海塩粒子輸送から図 14 の関係を説明できない。しかしながら, Hara *et al.* (2010a), 原ほか (2010b) で指摘しているように, 荒天後には沿岸部 (昭和基地) の上空でも海水起源の海塩粒子が境界層上部~自由対流圏下部 (2000 m) 付近まで分散し, 中緯度の海洋起源の海塩粒子と海水起源の海塩粒子が混合しているため, 上空に拡散した海水起源の海塩粒子が内陸部まで輸送されている可能性もある。現時点では, 内陸部に輸送される海水由来の海塩粒子の寄与ははっきりしていない。

内陸部へ輸送された海塩粒子は, 主に降水過程を経て積雪表面へ沈着する。大陸上で海塩成分の組成分別が進行しない時には, 組成分別をした海塩粒子は沿岸域から内陸部へ輸送され沈着するのみであり, 内陸部で存在する海塩粒子の組成は沿岸部で観測される組成比に近い値をとるはずである。しかし, 表面積雪の組成分析から, 表面積雪中の nss-SO_4^{2-} 濃度が海水比と比べて低めになっている例が報告されている (Mulvaney *et al.*, 1993; Suzuki *et al.*, 2002)。また, 夏期には積雪面からの水蒸気の昇華過程による水蒸気移動と低温

過程により、 SO_4^{2-} が関連した組成分別過程も指摘されている (Iizuka *et al.*, 2004). 以上から、大陸沿岸域からの輸送だけではなく、内陸部の積雪表面での海塩組成分別の寄与も検討する必要がある。

図 15 に、ドームふじ基地で観測された $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の季節変化を示す。 K^+ や Ca^{2+} については、Hara *et al.* (2004) で示されているように、海塩成分以外 (例えば土壌粒子) の寄与もあり、海塩組成分別過程と関係すると考えられる明確な季節変化は得られなかった。ドームふじ基地では、1年を通じて $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は海水比よりも高く、3月~11月下旬の $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の平均値が 0.236、中間値が 0.238 だった。ドームふじ基地で観測された $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は昭和基地で得られていた $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比よりも全体的に高い値となっていた。組成分別をした海塩粒子が、大陸沿岸の海水域から内陸域への輸送により内陸部へ供給されているだけであれば、ドームふじ基地の $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は沿岸部 (昭和基地) で得られた比と同程度になるはずである。さらに昭和基地の 12月~3月下旬では、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は海水比以下~海水比前後に分布しているのに対し、ドームふじ基地では、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比が 0.2 以上の値となっており、12-1月には $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比が 1 以上の値となっていた。海塩成分以外 (例えば鉱物起源) の Mg が混入した時にも Mg/Na 比は増加し得る。しかしながら、南極内陸部や沿岸域で実施された、航空機によるエアロゾル観測で採取されたエアロゾルの個別粒子分析結果では、Mg は海塩粒子と混合している他には、 MgSO_4 粒子として存在していることが多く、土壌粒子 (Ca, Al, Si など) と混合している Mg はほとんど確認されなかった (Hara *et al.*, 2010a). そのため、夏季に見られた高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は、土壌粒子の混合の影響ではないと考えられる。昭和基地とドームふじ基地での $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の値と季節変化の違いは、内陸部の積雪表面でも海塩組成分別が起これ、強風により積雪面から組成分別した海塩粒子の大気への再飛散が起きていることを示唆している。図 13 に示したよう

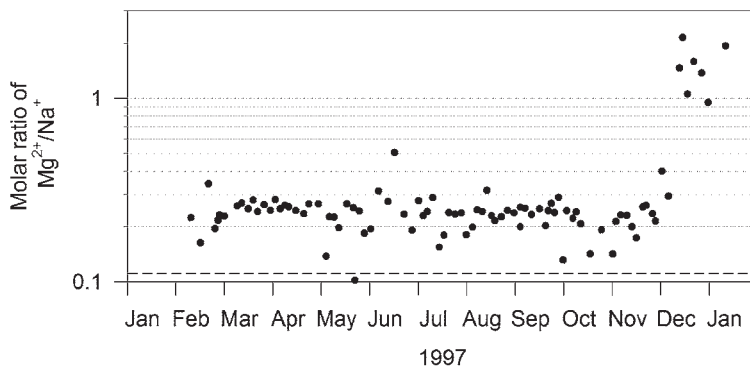


図 15 1997-1998 年にドームふじ基地で得られたエアロゾル中の $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の季節変化
 Fig. 15. Seasonal variation of molar ratio of $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ in aerosol particles at Dome Fuji Station in 1997-1998.

に、昭和基地では低温下で Mg^{2+}/Na^+ 比が増加する傾向が見られたが、ドームふじ基地の 2-11 月に観測された Mg^{2+}/Na^+ 比は 0.23 前後で、ほぼ一様だった。ドームふじ基地では冬季に $-70^{\circ}C$ まで達していたが、 Mg^{2+}/Na^+ 比が 0.23 前後で安定していたのに対し、 $-24^{\circ}C \sim -37^{\circ}C$ の範囲で変化していた 12-1 月に Mg^{2+}/Na^+ 比が 1 以上に増加していた点は、海塩組成分別過程を議論する上で非常に興味深い違いである。

Marion *et al.* (1999) が示したように、 $-2^{\circ}C$ 前後で海水が凍結した後にも温度が下がるにつれ、海塩成分の組成分別が進行し、海塩成分の比が大きく変化していく。沿岸部より気温の低い大陸上に沈着した海塩成分（海塩粒子）も同様の過程を経て、組成分別が進行していくことが期待される。また、沿岸域とは異なり、南極内陸部のほとんどの地域では年間を通して積雪が融解することはなく、大気・雪氷間の水蒸気の移動は昇華過程に限定される。内陸部では放射冷却により地上付近の気温が非常に低くなるため、気温の変化に伴い、積雪表面近傍の相対湿度も大きく変化する。周囲の相対湿度の変化により積雪中に含まれる海塩成分は (e.g., $NaCl$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$ etc.) 潮解現象を起こす条件に達する (原, 2007)。塩は潮解する相対湿度 (DRH: Deliquescence relative humidity) に達すると、内陸の低温下でも物理化学的には $nm \sim \mu m$ のスケールで、積雪表面に分布する海塩成分が潮解している可能性がある。複数の塩の混合状態の場合、DRH の低い塩 (Mg 塩など) から潮解するため (Wise *et al.*, 2009)、相対湿度の変化に伴う潮解・風解現象は、低温時の組成分別を更に促進させる過程となっているのかもしれない。特に、これまでの観測から夏のドームふじ基地では、日射により積雪表面で水の昇華現象が活発になることが示されていたことを考慮すると (Kameda *et al.*, 1997; Motoyama *et al.*, 2005)、ドームふじの 12-1 月に Mg^{2+}/Na^+ 比が急激に増加していた結果は (図 15)、大気-雪氷間の水蒸気の移動 (昇華過程) と積雪表面近傍の相対湿度変化が、DRH が低い Mg 塩の組成分別を進行させている可能性を示している。

原ほか (2010b, 2010c) で述べられているように、海塩組成分別作用はエアロゾル粒子の吸湿特性を大きく変化させるため、エアロゾルの雲核としての機能や、雲形成後の放射収支へ影響を及ぼす可能性もある。また、大陸上の積雪表面での海塩組成分別過程が進行する際には、アイスコア記録を正確に解釈するために、組成分別過程を理解することが必要不可欠となる。しかしながら、海塩組成分別過程について、現時点ではエアロゾルや積雪表面の観測や室内実験のデータが乏しい。本研究の観測結果と比較できるデータが限られているため、上記の仮説を立証するには観測や室内実験を行い、海塩組成分別の素過程を議論していくことが重要だろう。

4. ま と め

エアロゾル観測を、沿岸域に位置する昭和基地 (1997-1998, 2003-2006 年) と内陸に位

置するドームふじ基地 (1997-1998 年) で行った。海塩粒子 (Na^+) の季節変化は、夏季に $< 3 \text{ nmol m}^{-3}$ まで減少することが多く、冬季には荒天により、海洋域からの輸送や海水面からの発生による Na^+ 濃度が高く、 $> 100 \text{ nmol m}^{-3}$ に達することもあった。内陸に位置するドームふじでも同様の季節変化をしていたが、海塩粒子 (Na^+) 濃度は昭和基地の濃度レベルの 1 割~数割程度だった。昭和基地で観測される海塩粒子の多くは $D_p < 2.0 \mu\text{m}$ に分布し (2003~2006 年の平均: 約 64%)、超微小粒子域 ($D_p < 0.2 \mu\text{m}$) には約 31% が分布していた。

海塩粒子中の Cl^- 、 Br^- は、不均一反応により海塩粒子から徐々に揮発していた。昭和基地、ドームふじ基地共に Cl^-/Na^+ 比は夏季に大きく減少しており、夏季に Cl ロスが進行していることがうかがえる。冬季に昭和基地付近では Cl^-/Na^+ 比が約 1.4 まで増加していたのに対し、ドームふじ基地では年間を通じて海水比以下 (年平均: 0.48) だった。冬季の昭和基地では海洋・海氷からの海塩粒子の供給が頻繁に行われるため、 Cl ロスがほとんど進行していない海塩粒子が存在していたが、内陸に位置するドームふじ基地では長距離輸送中に Cl ロスが進行していたと考えられる。ドームふじ基地では Na^+ と NO_3^- の相関が良いため、冬季の内陸大気中で海塩粒子からの Cl ロスは、主に NO_y との不均一反応より進行していることが示唆される。昭和基地での Br^-/Na^+ 比の変化も Cl^-/Na^+ 比の変化と同様に、夏季に減少する傾向が得られていた。 Cl ロスとは異なり、 Br^-/Na^+ 比は年間を通じて海水比を下回っていた。

昭和基地での g_{Cl} と g_{Br} の濃度は、それぞれ検出下限~ 9.4 nmol m^{-3} (年平均: 1.12 nmol m^{-3} , 中間: 0.88 nmol m^{-3}), 検出下限~ 1.38 nmol m^{-3} (年平均: 0.12 nmol m^{-3} , 中間: 0.06 nmol m^{-3}) で変化していた。 g_{Cl} の季節変化は主に $< 1 \text{ nmol m}^{-3}$ に分布していたが、明瞭な季節変化は見られなかった。一方、 g_{Br} は昭和基地近傍に出現する開水面 (ポリニア) の出現に対応して濃度範囲が大きく変化していた。オングル海峡の海水が冬季~極夜明けに流出した年には非常に高い g_{Br} 濃度が観測されていた。 g_{Br} の季節変化は 7 月頃~11 月頃まで濃度が高くなり、8 月~10 月にかけて極大を示す季節変化となっていた。昭和基地では 7 月中旬頃に極夜が明けることを考慮すると、Polar sunrise 期に g_{Br} 濃度が増加していると考えられる。海塩粒子から観測される Br ロス量だけでは、 g_{Br} 濃度には不足するため、海塩粒子だけではなく海氷・性積雪表面での不均一反応による Br ロスの影響も大きいだろう。

昭和基地で観測された Mirabilite の形成による海塩組成分別 (SO_4^{2-} 損失) は、粗大粒子域 ($D_p > 2.0 \mu\text{m}$) だけでなく、微小粒子 ($D_p: 0.2\text{--}2.0 \mu\text{m}$) や超微小粒子域 ($D_p < 0.2 \mu\text{m}$) でも確認されていた。この結果は、微小粒子や超微小粒子にも海氷から飛散した海塩粒子が混合していることを示唆している。また、昭和基地で観測された $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ や K^+/Na^+ の比は Mirabilite 形成による組成比変化以上の値となっていた。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は気温が低

下するほど値が高くなる傾向が得られており、Mirabilite 形成だけではなく、Gypsum や Hydrohalite の形成による海塩組成分別過程が進んでいたようである。

昭和基地だけではなく、内陸のドームふじ基地でも Mirabilite 形成に伴う SO_4^{2-} 損失が観測された。3-11 月下旬の $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は平均値が 0.236, 中間値が 0.238 だったため、沿岸域の $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比より高い値となっていた。 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の値の違いや $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比の季節変化が昭和基地とドームふじ基地では異なっていることから、沿岸域からの組成分別をした海塩粒子の輸送だけではなく、内陸域の積雪表面での海塩組成分別過程が進行していると考えられる。

海塩粒子は海洋域からの空気塊の輸送トレーサーとしてではなく、アイスコア解釈時には海氷の張り出し面積の指標 (Wolff *et al.*, 2003, 2006) として用いられることもあるが、積雪表面で組成分別過程が進行している際には、アイスコア記録の解釈時の信頼性と密接に関係するため、海塩組成分別過程の詳細を明らかにしていくことが重要となるだろう。また、海塩組成分別過程の結果、大気に放出される粒子は相対的に Mg が濃縮した海塩粒子となるため、吸湿特性が海塩粒子と比べると高くなることが期待され (*e.g.*, Hara *et al.*, 2010b), 海塩組成分別がエアロゾルの雲形成能力を高めている可能性もある。南極域での海塩粒子の輸送過程、変質過程、変質によりより発生するガス状反応性ハロゲン種と大気化学過程との関係、組成分別過程の理解を深化させることは、物質循環、大気化学過程、アイスコア記録の解釈と様々な面で関わっており、エアロゾルの空間的な観測、大気と雪氷・海氷面の物質交換の観測を行っていくことが必要だろう。

謝 辞

大気エアロゾル観測は、昭和基地では第 38-39 次、第 44-47 次日本南極地域観測隊により行われ、ドームふじ基地では第 38 次隊により実施された。観測を行うにあたり各隊の隊員に多大な支援を受けた。本研究はプロジェクト研究「南極域における地球規模大気変化観測」の一部として行われ、科学研究費 (No. 16253001, 山内代表; No. 15310012 長田代表) の支援を受けた。トラジェクトリー計算には、NOAA の HYSPLIT モデル (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) を使用した。本論文は、Hara *et al.*, JGR (2004) を翻訳・要約した内容を大幅に加筆したものである。

文 献

- Artaxo, P., Rabello, M.C., Maenhaut, W. and van Grieken, R. (1992): Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic peninsula. *Tellus*, **44B**, 318-334.
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J. and Rasmussen, R.A. (1988): Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature*, **334**, 138-141.

- 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.
- Fridlind, A.M. and Jacobson, M.Z. (2000): A study of gas-aerosol equilibrium and aerosol pH in the remote marine boundary layer during the first aerosol characterization experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res.*, **105**, 17325–17340.
- Hall, J.S. and Wolff, E.W. (1998): Causes of seasonal and daily variations in aerosol sea-salt concentrations at a coastal Antarctic station. *Atmos. Environ.*, **32**, 3669–3677.
- 原圭一郎 (2007): 大気エアロゾル観測からみた不均一反応の重要性—エアロゾル粒子組成の変化と化学的・物理的特性への影響—。エアロゾル研究, **22**, 204–216.
- Hara, K., Kikuchi, T., Furuya, K., Hayashi, M. and Fujii, Y. (1996): Characterization of Antarctic aerosol particles using laser microprobe mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 385–391.
- 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.
- Hara, K., Iwasaka, Y., Wada, M., Ihara, T., Shiba, H., Osada, K. and Yamanouchi, T. (2006): Aerosol constituents and their spatial distribution in the free troposphere of coastal Antarctic regions. *J. Geophys. Res.*, **111**, D15216, doi:10.1029/2005JD006591.
- 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・西田千春・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・矢吹正教・林 政彦・山内 恭・塩原匡貴・和田 誠 (2010c): 南極沿岸域でのブラックカーボン—季節変化と輸送過程—。南極資料, **54**, 562–592.
- 原圭一郎・長田和雄・西田千春・山内 恭・林 政彦 (2010d): 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.
- Iizuka, Y., Fujii, Y., Hirasawa, N., Suzuki, T., Motoyama, H., Furukawa, T. and Hondoh, T. (2004): SO₄²⁻ minimum in summer snow layer at Dome Fuji, Antarctica, and the probable mechanism. *J. Geophys. Res.*, **109**, D04307, doi:10.1029/2003JD004138.
- Ishikawa, T., Ukita, J., Ohsima, K.I., Wakatsuchi, M., Yamanouchi, T. and Ono, N. (1996): Coastal Polynyas off East Queen Maud Land observation from NOAA AVHRR data. *J. Oceanograph.*, **52**, 389–398.
- Jones, A.E., Anderson, P.S., Begoin, M., Brough, N., Hutterli, M.A., Marshall, G.J., Richter, A., Roscoe, H.K. and Wolff, E.W. (2009): BrO, blizzards, and drivers of polar tropospheric ozone depletion events. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 4639–4652.
- Jourdain, B. and Legrand, M. (2002): Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and HCl and HNO₃ levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere: implication for sea-salt aerosol fractionation in the winter and summer. *J. Geophys. Res.*, **107** (D22), 4645, doi:10.1029/2002JD002471.
- Jourdain, B., Preunkert, S., Cerri, O., Castebrunet, H., Udisti, R. and Legrand, M. (2008): Year-

- round record of size-segregated aerosol composition in central Antarctica (Concordia station): implications for the degree of fractionation of sea-salt particles. *J. Geophys. Res.*, **113**, D14308, doi:10.1029/2007JD009584.
- Kameda, T., Azuma, N., Furukawa, T., Ageta, Y. and Takahashi, S. (1997): Surface mass balance, sublimation and snow temperatures at Dome Fuji Station, Antarctica, in 1995. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol.*, **11**, 24–34.
- Keene, W.C., Sander, R., Pszeny, A.A.P., Vogt, R., Crutzen, P.J. and Galloway, J.N. (1998): Aerosol pH in the marine boundary layer: a review and model evaluation. *J. Aerosol Sci.*, **29**, 339–356.
- Kerminen, V.-M., Teinilä, K. and Hillamo, R. (2000): Chemistry of sea-salt particles in the summer Antarctic atmosphere. *Atmos. Environ.*, **34**, 2817–2825.
- 気象庁 (1998): 南極気象資料 1997 年—第 38 次日本南極地域観測隊 昭和基地及びドームふじ観測拠点—。東京 (CD-ROM)。
- 気象庁 (1999): 南極気象資料 1998 年—第 39 次日本南極地域観測隊 昭和基地—。東京 (CD-ROM)。
- 気象庁 (2005): 南極気象資料 2003 年—第 44 次日本南極地域観測隊 昭和基地及びドームふじ基地—。東京 (CD-ROM)。
- 気象庁 (2006): 南極気象資料 2004 年—第 45 次日本南極地域観測隊 昭和基地及びドームふじ基地—。東京 (CD-ROM)。
- 気象庁 (2007): 南極気象資料 2005 年—第 46 次日本南極地域観測隊 昭和基地及びドームふじ基地—。東京 (CD-ROM)。
- 気象庁 (2008): 南極気象資料 2006 年—第 47 次日本南極地域観測隊 昭和基地及びドームふじ基地—。東京 (CD-ROM)。
- Langendörfer, U., Lehrer, E., Wagenbach, D. and Platt, U. (1999): Observation of filterable bromine variabilities during Arctic tropospheric ozone depletion events in high (1 hour) time resolution. *J. Atmos. Chem.*, **34**, 39–54.
- Marion, G.M., Farren, R.E. and Komrowski, A.J. (1999): Alternative pathways for seawater freezing. *Cold Reg. Sci. Technol.*, **29**, 259–266.
- 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.
- McConnel, J.C. and Henderson, G.S. (1993): Ozone depletion during polar sunrise. The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions, ed. by Niki, H. and Becker, K.H. Berlin, Springer, 89–103.
- Michalowski, B.A., Francisco, J.S., Li, S.-M., Barrie, L.A., Bottenheim, J.W. and Shepson, P.B. (2000): A computer model study of multiphase chemistry in the Arctic boundary layer during polar sunrise. *J. Geophys. Res.*, **105** (D12), 15131–15145.
- Motoyama, H., Hirasawa, N., Satow, K. and Watanabe, O. (2005): Seasonal variations in oxygen isotope ratios of daily collected precipitation and wind drift samples and in the final snow cover at Dome Fuji Station, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **110**, D11106, doi:10.1029/2004JD004953.
- Mouri H., Nagao, I., Okada, K., Koga, S. and Tanaka, H. (1997): Elemental compositions of individual aerosol particles collected over the Southern Ocean: a case study. *Atmos. Res.*, **43**, 183–195.
- Mouri, H., Nagao, I., Okada, K., Koga, S. and Tanaka, H. (1999): Individual-particle analyses of coastal Antarctic aerosols. *Tellus*, **51B**, 603–611.
- Mulvaney, R., Coulson, G.F.J. and Corr, H.F.J. (1993): The fractionation of sea salt and acids during transport across an Antarctic ice shelf. *Tellus*, **45B**, 179–187.
- 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., Kido, M., Kai, H., Yamanouchi, T., Hashida, G., Matsunaga, K. and Iwasaka, Y. (2001): Sulfate depletion in snow over sea ice near Syowa Station, Antarctica, in relation to

- the origin of sulfate depleted sea salt aerosol particles in winter. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **15**, 21-31.
- Oum, K.W., Lakin, M.J. and Finlayson-Pitts, B.J. (1998): Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O₃ with seawater ice. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 3923-3926.
- Platt, U. and Hönninger, G. (2003): The role of halogen species in the troposphere. *Chemosphere*, **52**, 325-338.
- Rankin A.M., Wolff, E.W. and Martin, S. (2002): Frost flowers: implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *J. Geophys. Res.*, **107** (D23), 4683, doi:10.1029/2002JD002492.
- Richardson, C. (1976): Phase relationships in sea ice as a function of temperature. *J. Glaciol.*, **17**, 507-519.
- Richter, A., Wittrock, F., Ladstätter-Weissenmayer, A. and Burrows, J.P. (2002): GOME measurements of stratospheric and tropospheric BrO. *Adv. Space Res.*, **29**, 1667-1672.
- Saiz-Lopez, A., Mahajan, A.S., Salmon, R.A., Bauguutte, S.J.B., Jones, A.E., Roscoe, H.K. and Plane, J.M.C. (2007): Boundary layer halogens in coastal Antarctica. *Science*, **317**, 348-351, doi:10.1126/science.1141408.
- Sander, R., Rudich, Y., von Glasow, R. and Crutzen, P.J. (1999): The role of BrNO₃ in marine tropospheric chemistry: a model study. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 2857-2860.
- Sander, R., Burrows, J. and Kaleschke, L. (2006): Carbonate precipitation in brine: a potential trigger for tropospheric ozone depletion events. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 4653-4658.
- 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.
- Simpson, W.R., von Glasow, R., Riedel, K., Anderson, P., Ariya, P., Bottenheim, J., Burrows, J., Carpenter, L.J., Frieß, U., Goodsite, M.E., Heard, D., Hutterli, M., Jacobi, H.-W., Kaleschke, L., Neff, B., Plane, J., Platt, U., Richter, A., Roscoe, H., Sander, R., Shepson, P., Sodeau, J., Steffen, A., Wagner, T. and Wolff, E. (2007): Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmos. Phys. Chem.*, **7**, 4375-4418.
- Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspmo, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gardfeldt, K., Goodsite, M.E., Lean, D., Poulain, A.J., Scherz, C., Skov, H., Sommar, J. and Temme, C. (2008): A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 1445-1482.
- Suzuki, T., Iizuka, Y., Matsuoka, K., Furukawa, T., Kamiyama, K. and Watanabe, O. (2002): Distribution of sea salt components in snow cover along the traverse route from the coast to Dome Fuji station 1000 km inland at east Dronning Maud Land, Antarctica. *Tellus*, **54B**, 407-411.
- Tang, T. and McConnell, J.C. (1996): Autocatalytic release of bromine from Arctic snow pack during polar sunrise. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2633-2636.
- Teinilä, K., Kerminen, V.-M. and Hillamo, R. (2000): A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **105** (D3), 3893-3904.
- Ushio, S., Takizawa, T., Ohsima, K.I. and Kawamura, T. (1999): Ice production and deep-water entrainment in shelf break polynya off Enderby Land, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **104** (C12), 29771-29780.
- 牛尾収輝 (2003): 頻発する南極リュツォ・ホルム湾の海水流出—1980年~2003年の海水状況から—, *南極資料*, **47**, 338-348.
- 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.
- 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.
- 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., **1**, 365–413.
- Wolff, E.W., Rankin, A.M. and Röthlisberger, R. (2003): An ice core indicator of Antarctic sea ice production? *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 2158, doi:10.1029/2003GL018454.
- Wolff, E.W., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G.C., Mulvaney, R., Röthlisberger, R., de Angelis, M., Boutron, C.F., Hansson, M., Jonsell, U., Hutterli, M.A., Lambert, F., Kaufmann, P., Stauffer, B., Stocker, T.F., Steffensen, J.P., Bigler, M., Siggaard-Andersen, M.L., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Wagenbach, D., Barbante, C., Gabrielli, P. and Gaspari, V. (2006): Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, **440**, 491–496, doi:10.1038/nature04614.
- Yamanouchi, T., Wada, M., Fukatsu, T., Hayashi, M., Osada, K., Nagatani, M., Nakada, A. and Iwasaka, Y. (1999): Airborne observation of water vapor and aerosols along Mizuho route, Antarctica. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **13**, 22–37.