

—報告—
Report

春季～夏季の北極対流圏中の大気エアロゾル —組成と混合状態の空間分布—

原圭一郎^{1,4*}・松木 篤²・山形 定³・岩坂泰信²・
山内 恭^{4,5}・Andreas Herber⁶

Aerosols in Arctic troposphere in spring and summer: spatial features of
aerosol constituents and their mixing states

Keiichiro Hara^{1,4*}, Atsushi Matsuki², Sadamu Yamagata³, Yasunobu Iwasaka²,
Takashi Yamanouchi^{4,5} and Andreas Herber⁶

(2010年2月19日受付; 2010年4月12日受理)

Abstract: Airborne aerosol measurements around the Svalbard Archipelago were carried out in March–April, 2000 (ASTAR 2000) and in May–June, 2004 (ASTAR 2004) for better understanding of the spatial distribution of aerosol constituents and their mixing states. Major aerosol particles were sulfate particles in both campaigns. In ASTAR 2000 (spring), acidic sulfate particles (mostly H₂SO₄ droplets) were dominant, whereas the relative abundance of neutralized sulfate particles (probably (NH₄)₂SO₄) increased in the transition period (ASTAR 2004). Under Arctic haze conditions, higher relative abundance of aerosol particles containing soot was observed. Most of the soot collected during the haze was present as “external mixing states”. In contrast, soot dominantly existed as “internal mixture” with sulfate particles under the background (non-haze) conditions. In the transition period (June in ASTAR

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 金沢大学フロンティアサイエンス機構, Frontier Science Organization, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192.

³ 北海道大学大学院工学研究院, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628.

⁴ 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.

⁵ 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.

⁶ Alfred-Wegener-Institute für Polar- und Meeresforschung (AWI), Bussestrasse 24, D-27570 Bremerhaven (Building Nordseevilla-001), Germany.

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

2004), the relative abundance of aerosol particles containing soot decreased clearly. Vertical features of sea-salt modification and spatial distribution of mineral particles are also reported.

要旨: 北極ヘイズが頻繁に出現する春季(3-4月), 清浄な大気へ変化する時期(5-6月)の北極対流圏内のエアロゾル粒子の組成とその混合状態の空間分布に関して知見を得るため, 日本-ドイツ共同で航空機を用いたエアロゾル観測を2000年3-4月(ASTAR 2000)と2004年5-6月(ASTAR 2004)にスバル諸島周辺で実施した。春季には酸性状態の硫酸粒子が主要だったのに対し, 夏季に移行する時期(6月)には中性の硫酸塩粒子(おそらく $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)の割合が増加していた。北極ヘイズ現象下ではススを含む粒子の割合が増加し, その多くは外部混合状態で存在していた。一方, バックグラウンド時(非北極ヘイズ時)には, スス粒子の割合は減少し, 多くが硫酸(塩)粒子と内部混合した状態だった。ここでは, 海塩粒子変質の鉛直変化や土壌粒子の空間分布についても報告を行う。

1. はじめに

これまでの観測から, 北極域でも気温の上昇傾向や海水面積・海水厚の減少傾向が報告され, 地球温暖化の影響が懸念されている(Rothrock *et al.*, 1999; Serreze *et al.*, 2000; Parkinson, 2000; Morison *et al.*, 2000)。春季北極対流圏では, ロシア・ヨーロッパ・アジアなどの工業地域起源物質の長距離輸送により, 北極ヘイズ現象が頻繁に観測される(Heintzenberg and Leck, 1994; Worthy *et al.*, 1994; Polissar *et al.*, 1999; Sirois and Barrie, 1999)。冬季~春季の北極大気中のエアロゾル主成分は, SO_4^{2-} , NO_3^- や黒色炭素(Black carbon: BC)のような人為起源物質であり, 春季に濃度が極大となる(e.g. Quinn *et al.*, 2007; Law and Stohl, 2007)。春季にしばしば出現する北極ヘイズ現象ではエアロゾル数濃度が高いため, 大気放射収支に大きな影響を与える。北極域で行われた航空機を用いたエアロゾル観測からヘイズ現象の出現による気温の昇温率が0.1-0.2 K/dayになることが推定されていた(Valero *et al.*, 1989; Treffeisen *et al.*, 2005)。また, 北極圏へ輸送されたBCが降水過程などを経て最終的に積雪表面に沈着することで, 積雪表面のアルベドが変化し, 融雪を加速させる(Aoki *et al.*, 1998; Hansen and Nazarenko, 2004)。

春季北極では, 北極ヘイズによる放射収支への影響だけではなく, 汚染物質(酸性物質)と不均一反応による大気化学過程への影響も重要である。極夜明けの春季北極対流圏では, 海塩粒子や海水上の海塩成分上で起こる不均一反応により高反応性ハロゲン化合物が大気に放出され, Polar sunrise 期に光化学反応を経て, O_3 消失現象をもたらすことが知られている(Barrie *et al.*, 1988; Simpson *et al.*, 2007)。大気エアロゾルによる放射収支やエアロゾル粒子上での反応過程を議論する際には, 数濃度などの物理特性だけでなく, エアロゾル組成やその混合状態を把握する事が必須となる。

北極ヘイズが出現する春季(3-4月)には人為起源物質やエアロゾル数濃度が高いが, 6月以降, 夏季への移行期には湿性沈着などによりエアロゾルや汚染物質が徐々に大気中か

ら除去されていくため、夏季になるとエアロゾル成分濃度が減少し、清浄な大気になることが観測から明らかとなっている (e.g., Law and Stohl, 2007; Quinn *et al.*, 2007; Engvall *et al.*, 2008). 人間活動による北極域の大気環境や気候変動への影響をより理解するためには、北極ヘイズが出現する春季だけではなく、北極圏へ輸送されてきた人為起源物質の除去が進行している移行期のエアロゾルの性状や、除去過程を理解することも重要である。北極ヘイズ現象が出現する春季 (3-4月)、清浄な大気へ移行する時期 (5-6月) の北極対流圏に存在するエアロゾルの物理・化学特性とその空間分布に関して知見を得るために、日本-ドイツ共同航空機エアロゾル観測 (Arctic Study of Tropospheric Aerosol and Radiation: ASTAR) を 2000 年 3-4 月 (ASTAR 2000)、2004 年 5-6 月 (ASTAR 2004) にスバル諸島周辺で実施した。ここでは、(1) ASTAR 2000 で得られたエアロゾル成分の混合状態とその空間分布、(2) ASTAR 2000 で得られた海塩粒子の変質の鉛直変化、(3) ASTAR 2004 で得られたエアロゾル成分の混合状態とその空間分布についてまとめる。

2. 航空機観測と分析・解析

日本-ドイツ共同航空機エアロゾル観測は、2000 年、2004 年にスピッツベルゲン島周辺で実施された。観測には AWI (Alfred Wegener Institute) 所有の航空機 (Polar-4, Dornier 228 型) を使用した。ニーオルスン (Ny-Ålesund) で航空機観測と並行して、OPC による粒子数濃度の計測やネフェロメータやスカイラジオメータなどを使用したエアロゾル光学特性の計測、化学分析用のエアロゾルサンプリングなどの連続観測が行われているため、ニーオルスンとの同期観測も実施した。エアロゾル観測は海上(あるいは海水上) < 50 m から高度約 7500 m を観測範囲とし、異なる高度でレベルフライトをした (図 1)。

エアロゾル観測に使用した観測測器は、Polar-4 のキャビン内に設置した。機外の空気はエアロゾルインレットを使用し、機体上部から機内へ取り込んだ(山形ほか, 2010)。観測に使用した配管の長さは 3-4 m のため、 $D_p > 2 \mu\text{m}$ の粒子はインレットや配管でほとんどが損失してしまうが、微小粒子 ($D_p: 0.2-2 \mu\text{m}$) についてはロスの影響は非常に小さい。エアロゾル観測の詳細は、Yamanouchi *et al.* (2005), Hara *et al.* (2002, 2003), 山形ほか (2010) で述べられている。

大気エアロゾル粒子の捕集は、ASTAR 2000 では名古屋大学で開発した大気球用のエアロゾルインパクターゾンデ (AIS Type-III) を航空機観測用に一部を改造して用い、ASTAR 2004 では AIS Type-III を航空機観測用に仕様を変更したエアロゾルインパクター (AIS Type-V) を用いた。使用したインパクターの仕様とエアロゾルサンプリングに使用した捕集面を表 1 にまとめた。AIS Type-III, AIS Type-V のいずれも 30 個の試料まで捕集できる仕様になっているため、表 1 に示した捕集面を交互に取り付け、エアロゾル粒子捕集を実施した。捕集した試料は飛行終了後直ちにインパクターより取り出し、試料を 1 個ずつビー

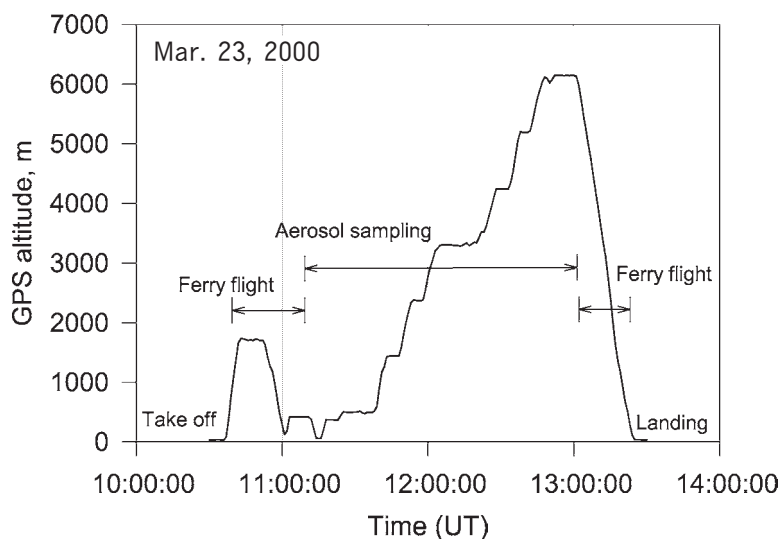


図1 ASTAR キャンペーンでの飛行パターンの一例

Fig. 1. Typical example of flight trajectory in airborne aerosol measurements in the ASTAR campaigns.

表1 北極航空機観測でのエアロゾルインパクターの仕様とサンプリング詳細

Table 1. Specification of aerosol impactor and sampling conduction during ASTAR campaigns.

	ASTAR 2000	ASTAR 2004
インパクター	AIS Type-III	AIS Type-V
ノズル径, mm	2	2
流量, LPM	22	25-26
カットオフ径, μm	0.23	0.17
エアロゾル捕集面 ¹⁾	カーボン蒸着コロジオン薄膜 Ca 蒸着コロジオン薄膜 ²⁾ BaCl ₂ 蒸着コロジオン薄膜 ²⁾ ニトロン蒸着コロジオン薄膜	カーボン蒸着コロジオン薄膜 Ca 蒸着コロジオン薄膜
捕集時間, min	5 or 3 ³⁾	5

- 1) カーボン薄膜は元素分析用試料, Ca 薄膜は酸性状態の硫酸を同定するための試料, BaCl₂ は硫酸イオン同定のための試料, ニトロンは硝酸イオン検出のための試料
- 2) 1回の飛行観測では, Ca 薄膜あるいは BaCl₂ 薄膜のいずれかを選択 (同時には使用していない)
- 3) 通常は5分サンプリング. 4月17, 19日のみ3分に変更.

ムカプセルに移し変えてチャック付ポリ袋へまとめ, 乾燥剤(ニッソードライ製, MgCl₂)を入れた密閉容器中に保管した. 得られた試料は帰国後, 透過型電子顕微鏡(TEM: H-800, Hitachi; JEM-2010, JEOL)で形態観察やススの同定を行い, 組成分析および同定は, 走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX: S-3000N, Hitachi; EMAX-

500, Horiba) と、試薬薄膜法 (BaCl_2 , Ca, ニトロン) にて行った。分析手順・条件は, Hara *et al.* (2002, 2003) に示したとおりである。分析を行った粒子の数は, 1 試料につき, 228-2935 個である。分析した粒子数の違いは, 薄膜状の粒子数密度による。

空気塊の履歴を知るために, ECMWF の客観解析データ ($2.5^\circ \times 2.5^\circ$ メッシュ) を使用して, 鉛直流を考慮した後方流跡を計算した。流跡線は航空機観測を行った高度域 (温位 280-340 K) の内, 5 つのレベルで計算した。ASTAR 2000 における航空機観測の航路と, 各観測時の後方流跡線を付図に示す。

3. 結果と考察

3.1. ASTAR 2000 の観測結果

3.1.1. 個々のエアロゾル粒子組成と混合状態

図 2 に, ASTAR 2000 で得られたエアロゾル粒子の TEM 像の一例を示す。図 2 の試料が採取された 2000 年 3 月 23 日は, 観測期間中で最大の北極ヘイズが観測された日にあたる。図 2a では鎖状の特徴的な形態を有するスス粒子が多数確認されていた。また, 一部のエアロゾル粒子は, 捕集面の BaCl_2 と陽性反応を示していたため, SO_4^{2-} を含む粒子と同定される。図 2a に矢印で示した粒子は, BaCl_2 と陽性反応を示してはおらず, またその鎖状の形態から, 外部混合しているスス粒子と判定できるだろう。また, 一部のスス粒子は硫酸 (塩) 粒子と内部混合した状態だった。

図 2b の硫酸 (塩) 粒子は, 捕集面の Ca と陽性反応をしていた。Ca 薄膜は酸性の SO_4^{2-} (H_2SO_4 や NH_4HSO_4 など) と選択的に反応し, H_2SO_4 と反応した際には図 2b のような CaSO_4 の反応環が出現する (Yamato and Tanaka, 1994)。ASTAR 2000 では, 他の日でも Ca と反応する粒子が多く確認されていたため, 春季対流圏中の硫酸 (塩) 粒子は, H_2SO_4 に近いことが示唆される。さらに, 図 2b の粒子では, 硫酸粒子内部に非水溶性の鎖状の固体物質が確認されており, ススと硫酸が混合した粒子と考えられる。ススと硫酸が内部混合した粒子は, 春季北極対流圏 (Ishizaka *et al.*, 1989), 都市大気 (Okada *et al.*, 1983), 人間活動の影響がある海洋境界層内 (Pósfai *et al.*, 1999) で観測されている。

ススや硫酸粒子以外には, 海塩粒子, 土壌粒子, 金属成分を含有する人為起源粒子が確認された。海塩粒子は, 対流圏下層 (≤ 2 km a.s.l.) では潮解した状態で存在していたが, 自由対流圏中層~上層 (> 3 km a.s.l.) では低相対湿度のため, ほとんどが乾燥した状態で存在していた。さらに一部の海塩粒子では, 粒子中の S (恐らく SO_4^{2-}) の成分比が海水中の組成比 ($\text{S}/\text{Na} \approx 0.25$ in weight ratio; Wilson, 1975) と比べて大きくなっており, Cl と置換していく傾向が確認された (3.1.3. 項で詳述する)。土壌粒子は, 不定形粒子や球状粒子が確認された。土壌粒子からは, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, が検出され, Fe や Mn を含む粒子も存在していた。球状粒子は石炭燃焼などの高温過程を経ている粒子に頻繁に確

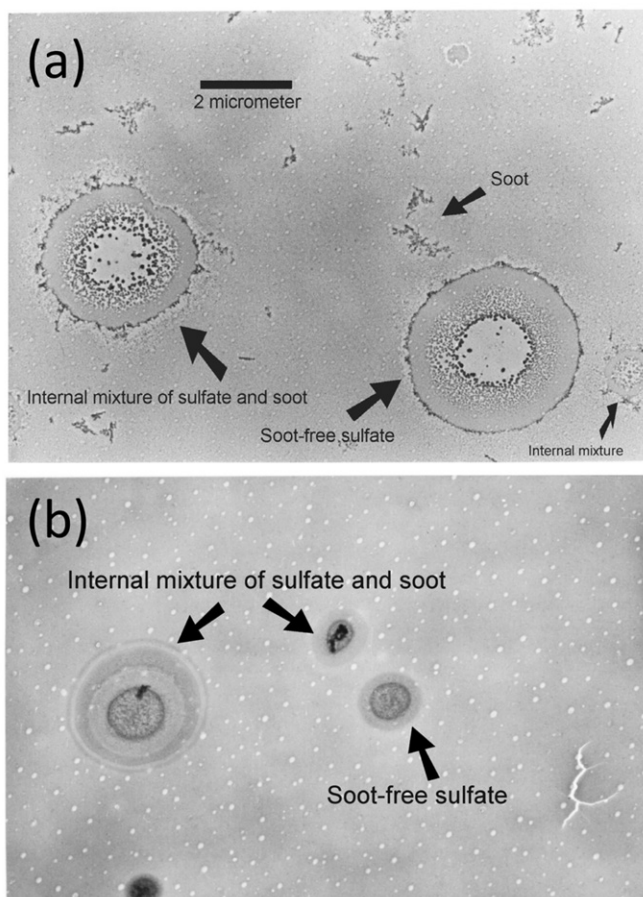


図2 ASTAR 2000で捕集されたエアロゾル粒子のTEM像: (a) 2000年3月23日にBaCl₂を蒸着した面に捕集したエアロゾル粒子, (b) 2000年4月12日にCaを蒸着した面に捕集したエアロゾル粒子 (Hara *et al.*, JGR, 2003).

Fig. 2. Typical examples of TEM image of aerosol particles collected in the ASTAR 2000 campaign: (a) aerosol particles collected on BaCl₂-coated substrate on 23 March, 2000 and (b) aerosol particles collected on Ca-coated substrate on 12 April, 2000 (Hara *et al.*, JGR, 2003)

認められるため (Furuya *et al.*, 1987, Mukai *et al.*, 1988; Sheridan, 1989a, 1989b), フライアッシュ粒子あるいは人為起源粒子と同定される。一部の粒子では、土壌粒子の主成分であるAl, Siは検出されずに、Ca, Ti, Vで構成される粒子が確認されることがあった。Ti-Vを含む粒子は北極ヘイズ時に確認されることが多かったため、後方流跡線解析の結果が示すように、ロシアやヨーロッパなどの工業地域起源の粒子である可能性がある。

3.1.2. 各エアロゾル成分の混合状態と鉛直分布

図2で得られた混合状態を定量的に評価するために、各成分および混合状態の存在率

(Relative abundance) を求めた。図 3 に、ASTAR 2000 で得られた各成分の混合状態の鉛直分布を示す。ASTAR 2000 期間中の主要なエアロゾル粒子は硫酸粒子だったが、北極ヘイズ層中や、ライダー (AWI, Koldwey Station で観測) でエアロゾル層が明瞭に確認された高度で捕集された試料では、スス粒子やスス・硫酸の内部混合粒子の割合が高かった。特に、ASTAR 2000 期間中で最大の北極ヘイズが観測された 3 月 23 日には、ススを含む粒子の割合が 80% を超えることもあった。また、発生源が主に地上・海洋表面である土壌性粒子や海塩粒子は境界層内だけでなく、自由対流圏においても数%~約 25% まで増加することがあった。特に土壌性粒子は北緯 73 度付近まで南下した 2000 年 4 月 17, 19 日に割合が増加していた。高層天気図や飛行機で取得していた気象データ (風向, 風速, 気温, 相対湿度など) から、4 月 17, 19 日ともにジェット気流の境界部分に突入して、エアロゾル粒子をサンプリングしていたことが示唆される。この結果は、北極圏内の大気とジェット気流内の大気では、土壌性粒子数濃度 (あるいは割合) に大きな違いがあることを示唆している。ニーオルスン付近上空で観測を行っていた 3 月 20 日にも、6 km 付近や 4 km 以下にやや高い頻度で土壌性粒子が確認されていたが、後方流跡線解析の結果と比較すると、6 km 付近はジェット気流の影響を受けた空気、4 km 付近より低い高度では 4 月 17, 19 日と同様に、低気圧の北上に伴う上下方向の混合により増加していたことが考えられる。

図 4 に、ススを含む粒子の混合状態の鉛直分布を示す。汚染大気の輸送による北極ヘイズ発生時では、ススは外部混合状態が卓越していたのに対し、バックグラウンド状態 (非ヘイズ時) ではスス・硫酸の内部混合状態が主要となっていた。北極ヘイズ時やエアロゾル数濃度が高い時は、ユーラシア~ヨーロッパ域からの空気塊の輸送と対応しており、エアロゾル数濃度の低いバックグラウンド時は、北極海から輸送されることが多かった。2000 年 3 月 23 日の例のように、ヘイズ時には比較的短時間で工業域から輸送されていたのに対し、冬季~春季に大規模な人為発生源のない北極海上空に存在したススは、長距離・長時間輸送をされていたと考えられる (詳細は Hara *et al.*, 2003 を参照)。ヘイズ時とバックグラウンド時のススの混合状態の違いは、長距離・長時間輸送中にススの混合状態が外部混合状態から内部混合状態へ徐々に変化していたことを示唆する。硫酸などの液相で覆われたスス粒子は見かけ上、吸収特性が増加するレンズ効果を示すため (Chýlek *et al.*, 1995)、スス粒子の混合状態の変化は、北極域で大気エアロゾルによる気候影響を見積もる上では非常に重要である。

さらに、大気中に浮遊するスス粒子は最終的に湿性沈着などを経て大気から除去され、海氷・雪氷表面に沈着する。積雪表面へのススの沈着は、積雪表面のアルベド低下と日射吸収による融雪を促進させるだけでなく、極域大気の放射収支を議論する際の基礎データである海氷・雪氷表面のアルベドの値に大きな誤差を生む要因となる可能性がある。

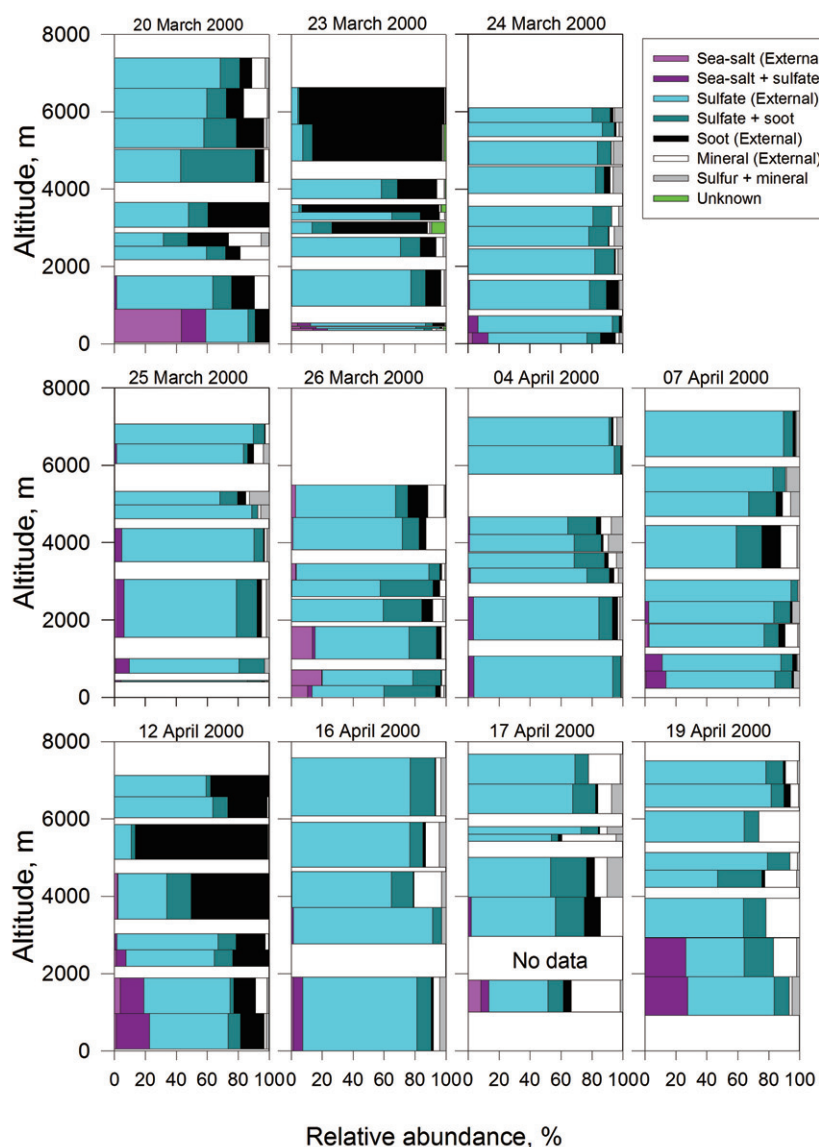


図3 ASTAR 2000 でのエアロゾル成分・混合状態の鉛直分布

Fig. 3. Vertical features of relative abundance of aerosol constituents and their mixing states in the ASTAR 2000 campaign.

3.1.3. 対流圏下部での海塩粒子変質の鉛直分布

海塩粒子が大気中での不均一反応によって変質し、 Cl^- や Br^- が SO_4^{2-} や NO_3^- に置換され、 Cl/Na 比や Br/Na 比が減少することが知られている (e.g., Hara *et al.*, 2002). このような海塩粒子の変質, すなわち, Cl ロスや Br ロスは反応性ハロゲンの発生源となるため, 非常に重要な過程である. 反応性ハロゲン化合物生成に関わる海塩粒子上の不均一反

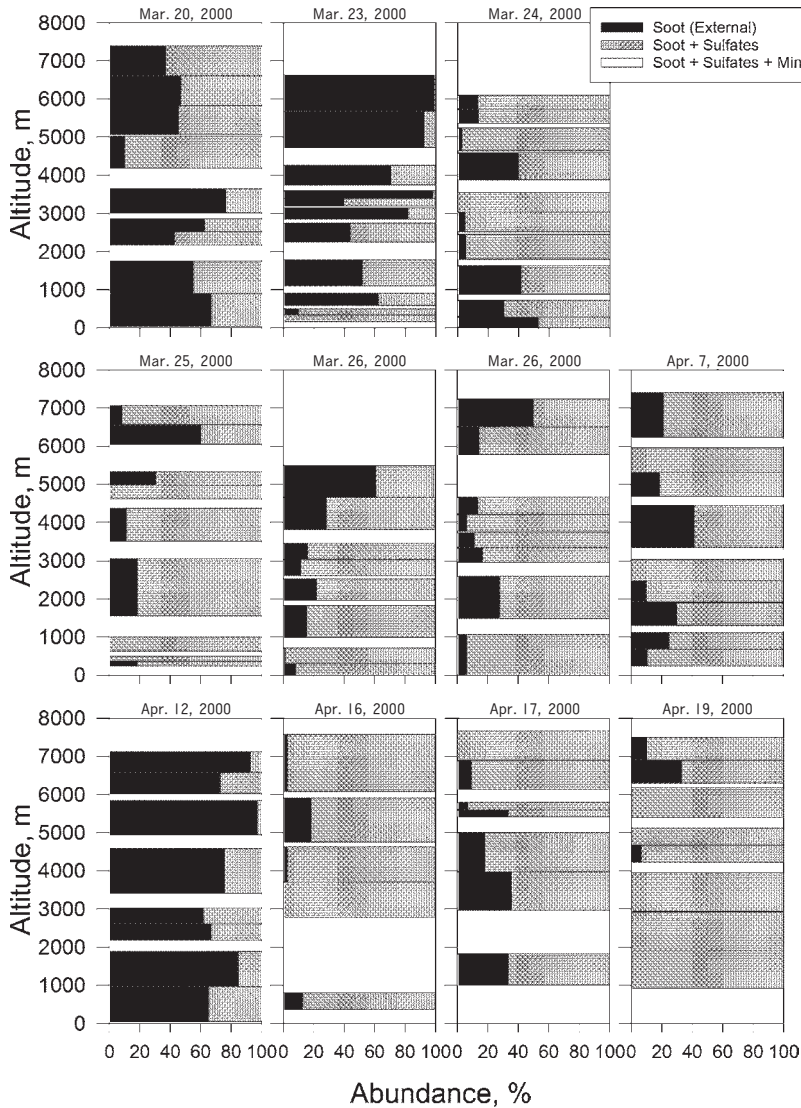


図4 ASTAR 2000 でのスス粒子の混合状態の鉛直分布

Fig. 4. Vertical features of abundance of mixing states of aerosol particles containing soot in the ASTAR 2000 campaign.

応は、粒子の相（液相か固相か）と密接に関連し、粒子を取り巻く空気の相対湿度に大きく依存する。境界層と自由対流圏の間で相対湿度は大きく変化するが、境界層内においても地表付近と境界層上端（1000-1500 m）では数度の温度差があるために、水蒸気がよく混合されている状態では、図 5c のように境界層上端で相対湿度が増加する傾向を示すことがある。この相対湿度の鉛直勾配が海塩粒子変質に寄与し、境界層上端でより変質が起きて

いる可能性がある。von Glasow and Sander (2001) によるモデル計算では、海塩粒子周辺の相対湿度に伴い、海塩粒子内の pH が低下し、反応性ハロゲン種の大気への放出が促進される事が示唆されていた。

図 6 に、EDX (エネルギー分散型 X 線分析装置) 分析で確認された海塩粒子と、変質した海塩粒子の一例を示す。ほとんどの海塩粒子で、海塩成分の主成分である Na, Mg, Cl, S が検出されていた。Na に対する Cl のピークの高さは、S のピークが高くなるにつれ、徐々に小さくなっていった。この変化は、海塩粒子中の Cl⁻ が S を含む化合物と置換していることを示唆する。

図 7 に、EDX による個別粒子分析で得られた海塩粒子中の Na-S-Cl の組成比を示す。図 7 には、高度 1500 m 以下で捕集された海塩粒子の組成の原子数比を示している。図 7 中の線 (化学量論線) は、NaCl と Na₂SO₄ の組成比間で引いた線であり、以下の不均一反応が化学量論的に進行する時の組成変化を示している。



3月15日(87-349 m, 323-473 m) や 3月20日には、Cl 比が海水比に近い海塩粒子も存在していたが、多くの海塩粒子では海水比よりも Cl 比が減少していた。さらに、S 比が増加するにつれ、Cl 比が減少を示し、図 7 に示した化学量論線に沿って組成が変化する例や、S 比の増加は見られずに Cl 比が減少する例が確認された。H₂SO₄ や HNO₃ などの酸性成分が海塩粒子からの Cl ロスを引き起こしていることが示唆される。

図 7 の分布より、海塩粒子からの Cl ロスには、S を含む酸性成分と含まない酸性成分が寄与していることが予想される。3月23日~26日の海塩粒子の組成は化学量論線付近に分布していたため、主に SO₂ や H₂SO₄ により変質 (Cl ロス) が進行していたことがうかがえる。後方流跡線解析の結果では、3月23日~26日にかけて、ロシアの工業域の影響を強く受けた空気塊の輸送が確認されていた。特に、観測期間中最大のヘイズ現象だった3月23日では、ほとんどの海塩粒子から Cl が損失していた。SO₂ 濃度や nss-SO₄²⁻ 濃度の高い北極ヘイズ時には、SO₂ や H₂SO₄ により海塩粒子変質が進行していることがうかがえる。一方、4月20日において Cl ロスは進行していたが、化学量論線から大きく離れた分布をしており、SO₂ や H₂SO₄ 以外の酸が主に寄与していることが考えられる。4月20日は3月23日~26日とは異なり、北極海から空気塊が輸送され、80時間以上工業域などの直接的な影響は確認されなかった。

ASTAR 2000 観測時のエアロゾル成分や酸性ガス分析の観測では、4月20日には、エアロゾル粒子中の NO₃⁻ 濃度や HNO₃ ガス濃度が高く、SO₂ 濃度は減少していたため (Hara *et al.*, 2002), Hara *et al.* (1999) が示唆するように、HNO₃ や反応性窒素酸化物により海塩粒子の変質が進行しているのだろう (例えば以下の反応過程)。



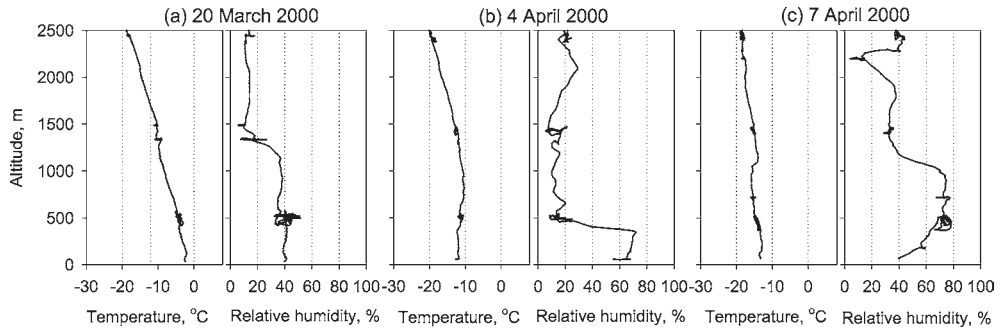


図5 ASTAR 2000 で観測された対流圏下層の気温・相対湿度の鉛直分布の一例 (Hara *et al.*, *Tellus*, 2002)

Fig. 5. Typical examples of vertical profiles of air temperature and relative humidity in the lower troposphere in the ASTAR 2000 campaign (Hara *et al.*, *Tellus*, 2002).

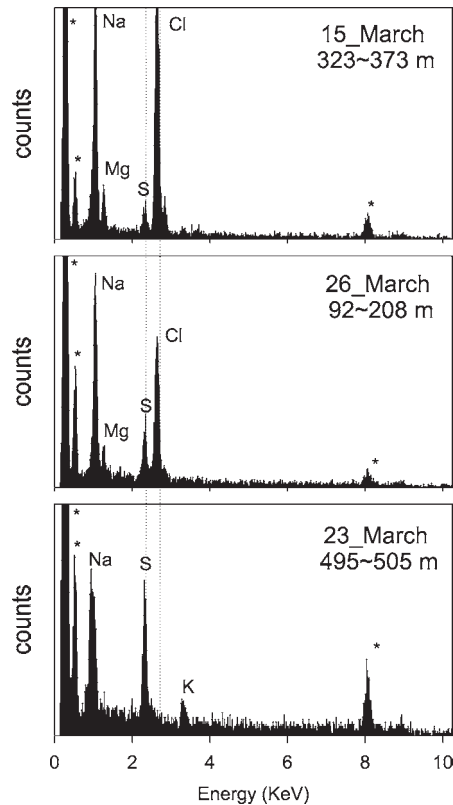


図6 ASTAR 2000 で観測された海塩粒子組成の一例

*は捕集面に起因するバックグラウンドピークを示す (Hara *et al.*, *Tellus*, 2002).

Fig. 6. Typical examples of EDX spectra of sea-salt particles collected in the ASTAR 2000 campaign. Asterisks indicate background peaks from sample substrates (Hara *et al.*, *Tellus*, 2002).

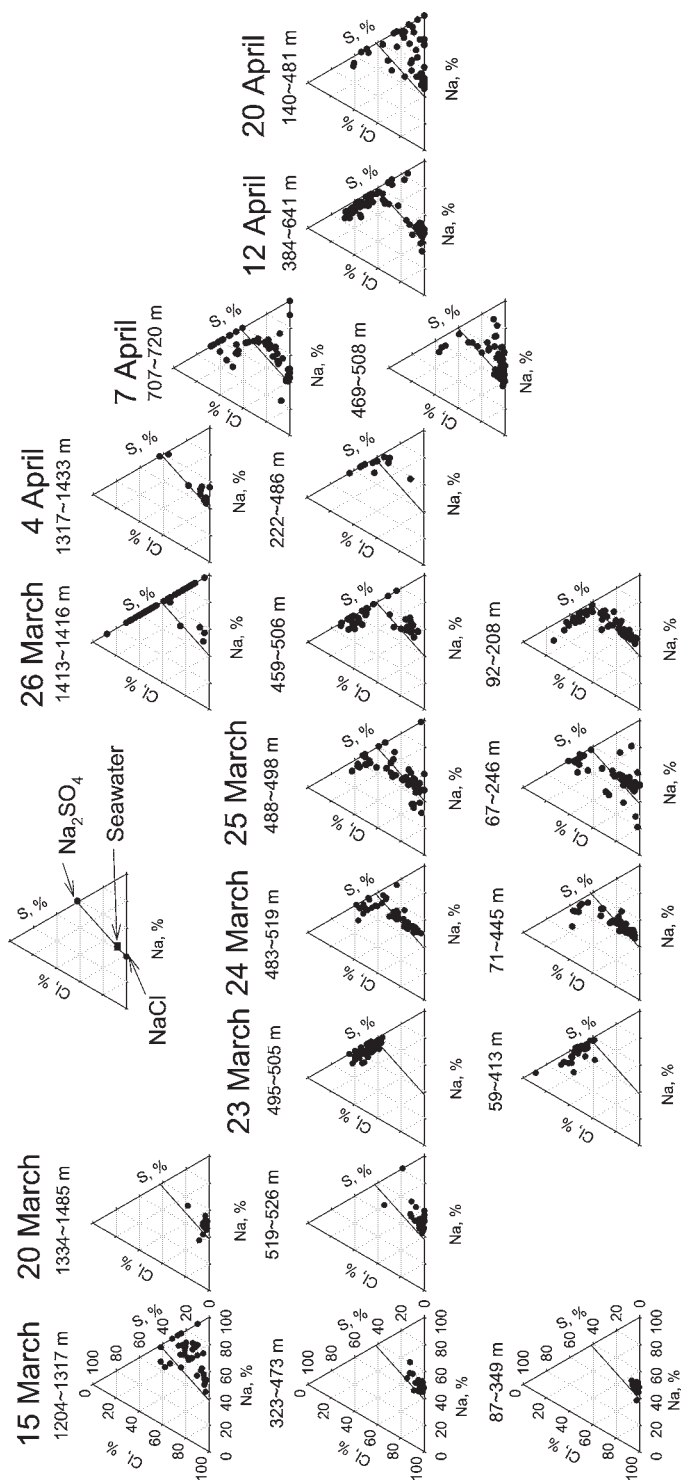


図7 ASTAR 2000 期間中に対流圏下層 (<1500 m) で得られた、個々の海塩粒子の原子数比の分布。海塩粒子が SO_2 や H_2SO_4 により変質を受けている場合には、 $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ の化学量論線上に分布する (Hara et al., Tellus, 2002)。

Fig. 7. Relative atomic ratios of Na, S, and Cl in individual sea-salt particles during the ASTAR 2000 campaign; The thick line traces the stoichiometrical change of chemical composition from NaCl to Na_2SO_4 . When NaCl in sea-salt particles is gradually modified with H_2SO_4 and SO_2 , aerosol constituents plot along the thick line (Hara et al., Tellus, 2002).

以上から、人為汚染の影響を強く受けた北極ヘイズ時には、主に SO_2 や H_2SO_4 との不均一反応で海塩粒子の変質が進み、バックグラウンド時（非ヘイズ時）には、 HNO_3 や反応性窒素酸化物の寄与が増加することが示唆される。変質に寄与する酸性成分が変わる要因としては、Hara *et al.* (2002) で考察したように、ガス成分の粒子への取り込まれやすさや溶解度が関連していると考えられる。

図7で示したように、変質した海塩粒子の数は上空に行くほど多くなる傾向が得られていた。この海塩粒子の変質の鉛直方向の変化は、特に3月15, 24, 26日に顕著に確認された。海塩粒子変質の鉛直分布は、中緯度海洋境界層内でも確認されていた (Miura *et al.*, 2000)。海塩粒子変質が鉛直分布を持つことの可能性のある要因として、(1) 海洋表面からの海塩粒子発生、(2) 上空の高相対湿度状態での酸性ガスの取り込み・溶解による、エアロゾル pH の低下と不均一反応の促進 (von Glasow and Sander, 2001)、(3) 雲過程による不均一反応の促進 (Caffrey *et al.*, 2001) が考えられる。

海塩粒子は開水域での波の破碎により海洋表面から大気へ放出される (e.g., Blanchard, 1983)。また、極域では荒天時に海水表面から海塩粒子が発生する過程も指摘されている (e.g., Wolff *et al.*, 2003)。しかしながら、観測をした海域は海水で覆われていることが多く (Hara *et al.*, 2002)、天候の穏やかな条件を中心に航空機観測を実施していたため、開水域からの海塩粒子発生や海水面からの海塩粒子発生の寄与は非常に小さい。

図5, 図7に示したように、境界層上層で相対湿度が高い時には、変質した海塩粒子の割合が高くなる傾向が確認された。上空の相対湿度が $\leq 20\%$ となっていた3月20日や4月4日は、変質した海塩粒子は少なかった。海塩粒子は低湿度下では乾燥した状態で存在することが多いため、不均一反応による変質が抑制されていたのだろう。この結果は、春季北極域の海塩粒子の変質が、粒子を取り巻く空気の相対湿度と密接に関係していることを示唆する。von Glasow and Sander (2001) が示唆したように、高相対湿度下では海塩粒子が保持する水分量が増加し、酸性ガスの溶解や取り込みが進み、最終的に海塩粒子中の pH が減少し、Cl ロスが促進されていることが考えられる。

また、Caffrey *et al.* (2001) が示唆したように、雲過程が海塩粒子上の不均一反応 (Cl ロス) を促進させることもある。対流圏下層の雲は、境界層上部~自由対流圏下部に出現することが多いが、ASTAR 2000 の観測飛行はサンフォトメータによるエアロゾル光学特性観測の制約のため、晴天日のみ観測を実施していた。少なくとも観測時には雲の影響はない状態だった。観測した空気塊の過去の雲の履歴については、後方流跡線解析では困難なため、過去の雲過程の影響までは本研究で判定できない。そのため、雲過程を経た海塩粒子が混合している可能性は否定できない。雲過程によるエアロゾル粒子変質が促進される過程は、極域に限らず低中緯度域でも起こりうる過程のため、境界層上部~自由対流圏下部での海塩粒子変質過程と高反応性ハロゲン種の循環過程の詳細を議論することが必要とな

る。

3.2. ASTAR 2004 観測結果

ASTAR 2000 では、北極ヘイズの影響の強い 3-4 月に観測が行われ、ASTAR 2004 では春から夏への移行期に相当する 5-6 月に観測が行われた。ASTAR 2004 でもスス粒子、硫酸（塩）粒子、海塩粒子、土壌粒子などが確認された。以下では、主にススと硫酸（塩）の混合状態と硫酸（塩）粒子の変質に関して考察する。

3.2.1. 各エアロゾル成分の混合状態と鉛直分布

図 8 に、ASTAR 2004 で観測された各エアロゾル成分の混合状態とその鉛直分布を示す。ASTAR 2004 でも主要なエアロゾル粒子は硫酸（塩）粒子だった。硫酸（塩）を含む粒子の存在率 (Relative abundance) は、ASTAR 2000 の清浄な時に近かった。しかしながら、春季 (3-4 月: ASTAR 2000) と比較すると、全体的にススや土壌 (あるいは鉱物) 粒子を含む粒子の割合が非常に少なくなっていた。

ASTAR 2004 でも図 2 のような、ススと硫酸(塩)の内部混合粒子が確認された。ASTAR 2000 では空気塊の輸送経路や履歴に応じて、外部混合状態のスス粒子の割合が大きく変動していたが、ASTAR 2004 観測期間中に確認されたスス粒子のほとんどは、硫酸塩と内部混合した状態にあり、外部混合状態のスス粒子は 5 月 22 日の境界層内で観測されただけだった。ASTAR 2004 で得られた、ススと硫酸塩の内部混合した粒子 (Sulfate+soot) の割合は <1-15% 程度だった。一方、ASTAR 2000 で得られたススと硫酸塩の内部混合粒子の割合は 10-50% だった (Hara *et al.*, 2003)。これは、北極自由対流圏におけるスス粒子の混合状態とその数濃度が、3-4 月 (ASTAR 2000) と 5-6 月 (ASTAR 2004) で大きく変化していることを示している。地上観測でも湿性沈着の影響などにより、6 月には大きく濃度が減少しており (*e.g.*, Law and Stohl, 2007; Quinn *et al.*, 2007), ASTAR 2000 と ASTAR 2004 で得られた結果の違いは、汚染の影響がある春季対流圏の大気が清浄になる変化を捉えていたことによると考えられる。北大西洋上空自由対流圏 (ACE-1)、南大洋域 (ACE-2)、北大西洋海洋境界層内 (ASTEX/MAGE) で観測されたススと硫酸塩の内部混合粒子の割合 (10-45%) (Pósfai *et al.*, 1998, 1999) と比べると ASTAR 2004 で得られた割合は非常に低く、かなり清浄な状態だったことがうかがえる。しかしながら、夏季南極で行われた航空機観測 (ANTSYO-II: AGAMES) では外部混合状態のスス粒子は観測されず、ススと硫酸が内部混合した粒子の存在割合は <0.5-7.7% だったことを考慮すると (原ほか, 2010), ASTAR 2004 で観測された大気は春季北極 (ASTAR 2000) や中緯度域と比べると清浄ではあるが、依然として人間活動やバイオマス燃焼の影響を受けた状態であることが示唆される。

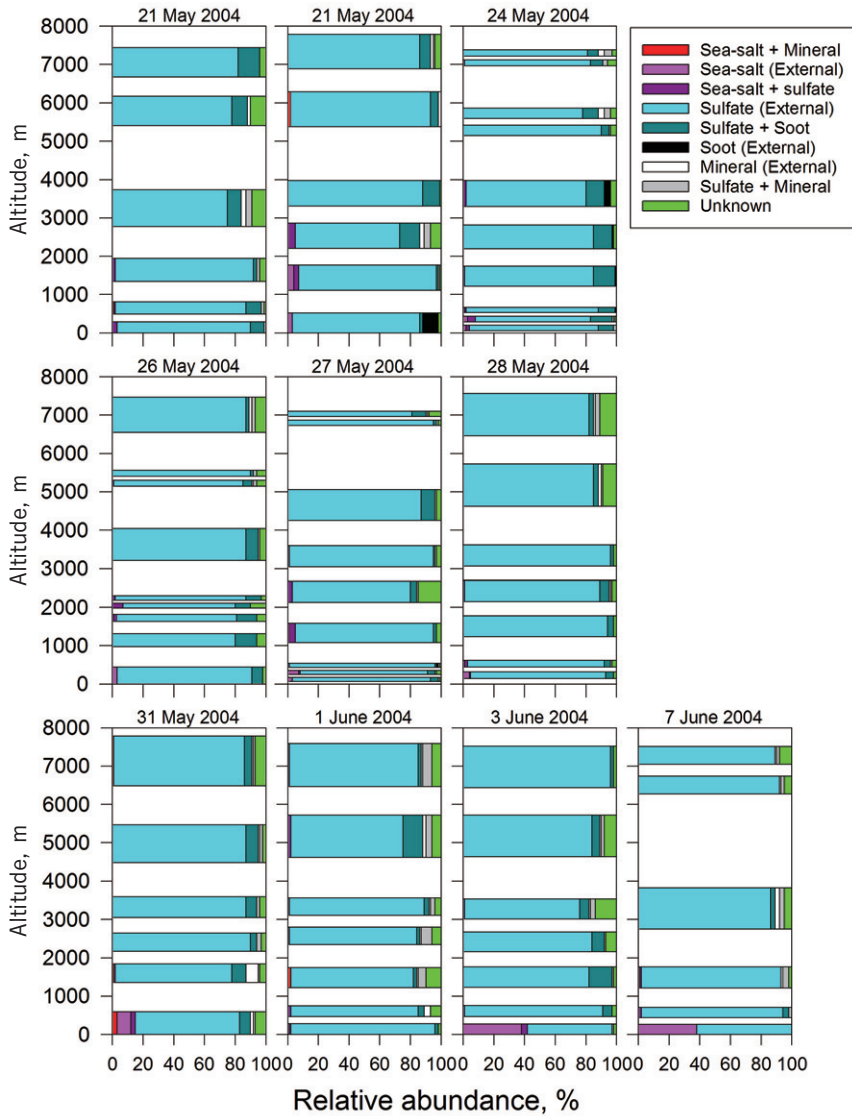


図8 ASTAR 2004 でのエアロゾル成分・混合状態の鉛直分布

Fig. 8. Vertical features of relative abundance of aerosol constituents and their mixing states in the ASTAR 2004 campaign.

3.2.2. 硫酸（塩）粒子の化学状態

上記に示したように、Ca 薄膜は酸性の SO_4^{2-} と選択的に反応をし、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ とは反応することはない。ASTAR 2000 では酸性状態の SO_4^{2-} を含む粒子（恐らく H_2SO_4 粒子）を中心に確認された。一方、ASTAR 2004 では、Ca 薄膜と反応していない S を含む粒子が支配的だった。Na が検出される場合は海塩粒子が変質した Na_2SO_4 を含有する粒子と考えら

れるが、Ca 薄膜に対して陰性の S 含有粒子からは Na が検出されていなかったため、主成分は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と考えられる。ASTAR 2000 と ASTAR 2004 で得られた結果は、硫酸 (塩) 粒子組成が春から夏に変わるにつれ、大きく変化していることを示唆している。

図 9 に、EDX 分析や Ca 薄膜から同定された硫酸 (塩) を含む粒子の酸性状態の鉛直分布を示す。ここでは、Ca 薄膜に反応した痕跡がある硫酸塩粒子を酸性 (Acidic) 硫酸 (塩) 粒子、反応痕が確認されなかった粒子を中性 (neutralized) 硫酸塩粒子と判定した。5 月 21 日~24 日、特に 4 km 以下の高度では酸性粒子が 90% を超えることもあったが、5 月 26 日以降は酸性粒子の割合が 50% 以下となることが多かった。後方流跡線解析の結果では、5 月 21 日~24 日にはスカンジナビア半島からコーラ (Kola) 半島の下層大気 (<1 km) が観測空域まで輸送されていた。この輸送経路は ASTAR 2000 で観測されたように、人間活動の影響を受けた空気塊の輸送と非常によく類似していた。一方、5 月 26 日以降はグリーンランド~北極海からの輸送が支配的であり、観測した空気塊はロシア~ヨーロッパの人間活動からの直接的な影響を受けていなかった。この空気塊の履歴の変化は、5 月 21-24 日に酸性状態の硫酸塩粒子の割合が高く、5 月 26 日以降には中性硫酸塩粒子が支配的だった結果とよく一致していた。ニーオルスンでの地上エアロゾル観測結果 (Engvall *et al.*, 2008) でも、航空機観測を開始した直後の時期 (5 月 21-24 日) は、春から夏にかけて大気環境が大きく変化した時期に対応していた。

また、中性硫酸塩粒子の割合は自由対流圏中層~上層 (>4000 m) で高くなることが多く、90% 以上となる例も確認された。硫酸粒子に取り込まれる NH_3 の発生源は、生物活動、農業、燃焼過程など様々であるが、いずれも地上や地表に存在する (Galloway *et al.*, 2004)。また、 NH_3 濃度は主に低中緯度域で高く、高緯度域では低いため (Clarisse *et al.*, 2009)、北極対流圏大気中に中性硫酸塩粒子が存在するには、低中緯度域からの輸送や北極圏内を長時間かけて滞留することが条件となる。Engvall *et al.* (2008) は、春から夏への移行期にあたる ASTAR 2004 時期では、自由対流圏上層の方が古い空気塊であり、長距離輸送の影響を受けている可能性を指摘しており、上空で中性硫酸塩の割合が高った傾向を支持していた。

航空機観測を行った空域に近いニーオルスンで観測された雲の高度分布観測では (Shiobara *et al.*, 2003)、夏に下層雲が出現する頻度が高くなっていった。また、ASTAR 2004 期間中、降水により海塩粒子や硫酸 (塩) 粒子が効率よく除去されており (Yamagata *et al.*, 2009)、対流圏下層に存在する硫酸 (塩) 粒子の寿命は対流圏中層~上層と比べると比較的短く、新しい硫酸塩粒子で構成されていると考えられる。さらに夏季には海洋生物活動由来の DMS や SO_2 の寄与が増加し、対流圏下層での酸性硫酸塩粒子の供給は継続されるため (e.g., Li *et al.*, 1993; Ferek *et al.*, 1995)、図 9 のように対流圏下層には酸性硫酸 (塩) 粒子が分布していたことが示唆される。



図9 ASTAR 2004 期間中に捕集された硫酸(塩)粒子組成の鉛直分布
酸性硫酸塩粒子 (H_2SO_4 , NH_4HSO_4) と中和された硫酸塩粒子 ($(NH_4)_2SO_4$) の存在比で示している。

Fig. 9. Vertical features of abundance of acidic sulfate particles (H_2SO_4 , NH_4HSO_4) and neutralized sulfate particles ($(NH_4)_2SO_4$) in ASTAR 2004

4. ま と め

ASTAR 2000 の観測から北極ヘイズ現象が頻繁に起きる春季の北極対流圏内のエアロゾルの性状を、ASTAR 2004 の観測から、春から夏に移行する時期のエアロゾルの性状を捉えることに成功した。ASTAR 2000, ASTAR 2004 から得られた知見は以下のとおりである。

- 1) 春季、夏季への移行期ともに、主要なエアロゾル粒子は硫酸（塩）粒子だった。人為起源物質の輸送の影響を強く受ける春季は、酸性硫酸（塩）粒子（多くは H_2SO_4 液滴）で存在していたが、移行期には中性硫酸塩粒子 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) の割合が増加していた。移行期の下層では酸性硫酸（塩）粒子の割合が高く、上部対流圏で中性硫酸塩粒子の割合が高くなっていった。
- 2) 北極ヘイズ下では、ススを含むエアロゾル粒子の数濃度が増加するだけでなく、多くが外部混合状態で存在していた。一方、バックグラウンド（非北極ヘイズ）状態では、スス・硫酸の内部混合状態が卓越しており、スス粒子の長距離（長時間）輸送・滞留中に混合状態が外部混合から内部混合状態へ徐々に変化していた。夏季には、ススを含む粒子は硫酸塩粒子と内部混合した状態で存在し、存在割合は減少していた。
- 3) 土壌性粒子は、北極対流圏とジェット気流内とでは濃度差が見られ、ジェット気流による土壌性粒子の輸送・拡散が北半球で大きく寄与している可能性がある。また、対流圏中・下層では、低気圧北上に伴う空気の下上混合の影響を受けていた。
- 4) 春季北極境界層内では、海塩粒子の変質は上空に行くほど変質が進み、より多くのハロゲン（Cl）が揮発しており、海塩粒子変質には鉛直勾配のあることが示された。

謝 辞

本研究は、科研費特定領域北極研究 A01 (No. 11208201) ならびに基盤研究 A(2)「北極エアロゾル」(No. 10144103, 代表者: 山内 恭), German Research Council (DFG) and BMBF/BEO-Bereich Polar- und Meeresforschung により行われた。北極での航空機観測の実施にあたり、Luftfartsverket, Lufttransport, NPI Longyerabyen, Kings Bay AS Ny-Ålesund の支援を受けた。本論文は、学術論文誌 (J. Geophys. Res. と Tellus) に掲載された論文 “Hara, K., Osada, K., Nishita, C., Yamagata, S., Yamanocuchi, T., Herber, A., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Nagatani, M. and Nakada H. (2002): Vertical variations of sea-salt modification in the boundary layer of spring Arctic during the ASTAR 2000 campaign. *Tellus*, **54**, 361–376.”, “Hara, K., Yamagata, S., Yamanocuchi, T., Sato, K., Herber, A., Iwasaka, Y., Nagatani, Y. and Nakada, H. (2003): Mixing states of individual aerosol particles in spring Arctic troposphere during ASTAR 2000 campaign. *J. Geophys. Res.*, **108** (D7), 4209, doi:10.1029/2002JD002513, 2003.” を翻訳・要約し、一部加筆したものである。

文 献

- Aoki, T., Aoki, T., Fukabori, M., Tachibana, Y., Zaizen, Y., Nishio, F. and Oishi, T. (1998): Spectral albedo observation on the snow field at Barrow, Alaska. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **12**, 1-9.
- 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.
- Blanchard, D.C. (1983): The production, distribution, and bacterial enrichment of the sea-salt aerosol. Air-sea exchange of gases and particles, edited by P.S. Liss and W.G.N. Slinn. Dordrecht, D. Reidel, 407-454 (NATO ASI series; ser. C; **108**).
- Caffrey, P., Hoppel, W., Frick, G., Fitzgerald, J., Shantz, N., Leaitch, W.R., Pasternack, L., Albrecht, T. and Ambrusko, J. (2001): Chamber measurements of Cl depletion in cloud-processed sea-salt particles. *J. Geophys. Res.*, **106** (D21), 27635-27645.
- Chýlek, P., Videen, G., Ngo, D., Pinnick, R.G. and Klett, J.D. (1995): Effect of black carbon on the optical properties and climate forcing of sulfate aerosols. *J. Geophys. Res.*, **100** (D8), 16325-16332.
- Clarisse, L., Clerbaux, C., Dentener, F., Hurtmans, D. and Coheur, P.-F. (2009): Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations. *Nature Geosci.*, **2**, 479-483, doi: 10.1038/NGEO551.
- Engvall, A.-C., Krejci, R., Ström, J., Minikin, A., Treffeisen, R., Stohl, A. and Herber, A. (2008): In-situ airborne observations of the microphysical properties of the Arctic tropospheric aerosol during late spring and summer. *Tellus*, **60B**, 392-404.
- Ferek, R.J., Hobbs, P.V., Radke, L.F., Herring, J.A., Sturges, W.T. and Cota, G.F. (1995): Dimethyl sulfide in the arctic atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **100** (D12), 26093-26104.
- Furuya, K., Miyajima, Y., Chiba, T. and Kikuchi, T. (1987): Elemental characterization of particle size-density separated coal fly ash by spectrophotometry, ICP (inductively coupled plasma emission spectrometry), and scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray analysis. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 898-903.
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R. and Vörösmarty, C.J. (2004): Nitrogen cycles: past, present and future. *Biogeochemistry*, **70**, 153-226.
- von Glasow, R. and Sander, R. (2001): Variation of sea salt aerosol pH with relative humidity. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 247-250.
- Hansen, J. and Nazarenko, L. (2004): Soot climate forcing via snow and ice albedos. *Proc. Natl Acad. Sci.*, **101**, 423-428.
- Hara, K., Osada, K., Hayashi, M., Matsunaga, K., Shibata, T., Iwasaka, Y. and Furuya, K. (1999): Fractionation of inorganic nitrates in winter Arctic troposphere: coarse aerosol particles containing inorganic nitrates. *J. Geophys. Res.*, **104** (D19), 23671-23679.
- Hara, K., Osada, K., Nishita, C., Yamagata, S., Yamanocuchi, T., Herber, A., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Nagatani, M. and Nakada, H. (2002): Vertical variations of sea-salt modification in the boundary layer of spring Arctic during the ASTAR 2000 campaign. *Tellus*, **54B**, 361-376.
- Hara, K., Yamagata, S., Yamanocuchi, T., Sato, K., Herber, A., Iwasaka, Y., Nagatani, M. and Nakada, H. (2003): Mixing states of individual aerosol particles in spring Arctic troposphere during ASTAR 2000 campaign. *J. Geophys. Res.*, **108** (D7), 4209, doi:10.1029/2002JD002513.
- 原圭一郎・平沢尚彦・山内 恭・和田 誠・Andreas Herber (2010): 夏季南極対流圏中のエアロゾル粒子の分布と混合状態—ANTSYO-II (AGAMES) 観測—. *南極資料*, **54**, 704-730.
- Heintzenberg, J. and Leck, C. (1994): Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitsbergen related to the Arctic sulphur cycle. *Tellus*, **46B**, 52-67.
- Ishizaka, Y., Hobbs, P.V. and Radke, L.F. (1989): Arctic hazes in summer over Greenland and the

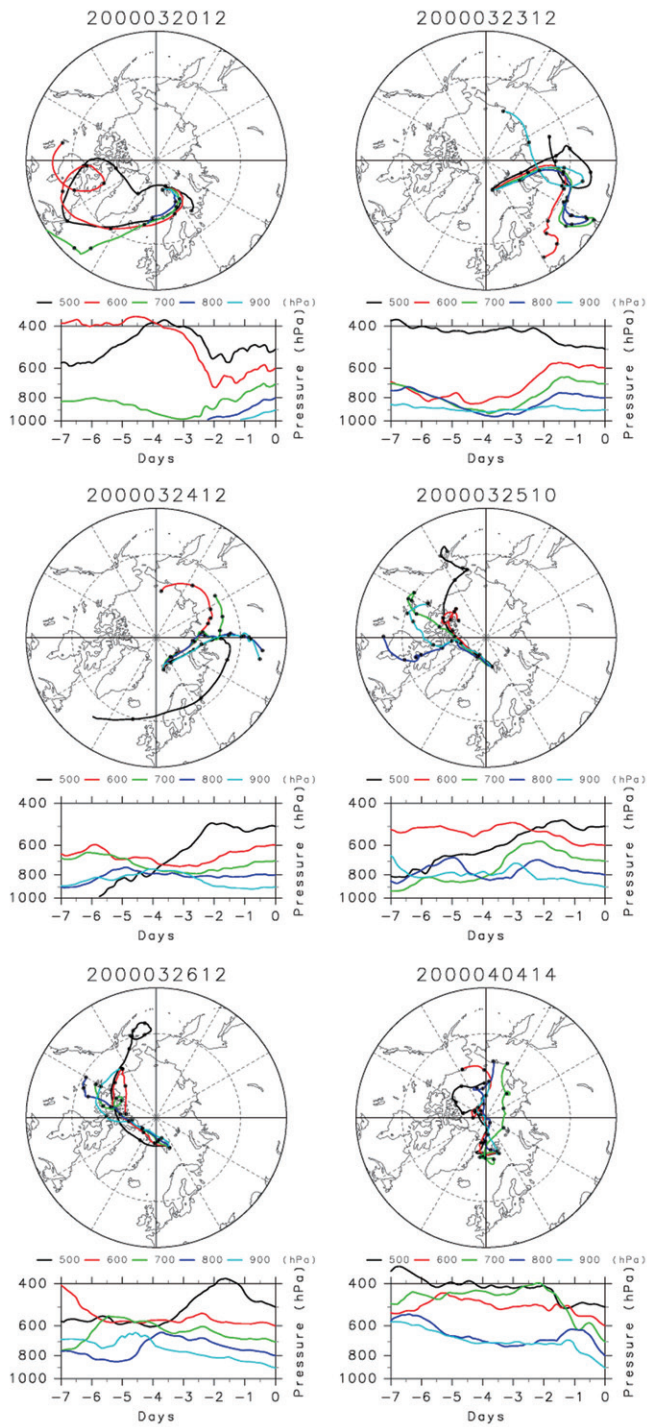
- north American Arctic II: nature and concentrations of accumulation-mode and giant particles. *J. Atmos. Chem.*, **9**, 149–159.
- Law, K.S. and Stohl, A. (2007): Arctic air pollution: origins and impacts. *Science*, **315**, 1537–1540.
- Li, S.-M., Barrie, L.A. and Sirois, A. (1993): Biogenic sulfur aerosol in the Arctic troposphere 2: trends and seasonal variations. *J. Geophys. Res.*, **98** (D11), 20623–20631.
- Miura, K., Hara, T., Sato, A., Hoshino, M., Hikata, A., Yamazaki, T., Nakane, S., Kojima, H. and Uematsu, M. (2000): Observation of aerosols in the planetary boundary layer by using Kytoon on R/V *Mirai*. *J. Aerosol Sci.*, **31**, S733–S734.
- Morison, J., Aagaard, K. and Steele, M. (2000): Recent environmental changes in the Arctic: a review. *Arctic*, **53**, 359–371.
- Mukai, K., Kikuchi, T. and Furuya, K. (1988): Chemical characterization of density separated submicrometer coal fly ash. *Mikrochim. Acta*, **3**, 41–56.
- Okada, K. (1983): Nature of individual hygroscopic particles in the urban atmosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **61**, 727–736.
- Parkinson, C.L. (2000): Variability of Arctic sea ice: the view from space, an 18-year record. *Arctic*, **53**, 341–358.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Kaufmann, Y.J., Hall, D.K., Bodhaine, B.A., Dutton, E. G. and Harris, J.M. (1999): The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations. *Atmos. Environ.*, **33**, 2441–2458.
- Pósfai, M., Xu, H., Anderson, J.R. and Buseck, P.R. (1998): Wet and dry sizes of atmospheric aerosol particles: an AFM-TEM study. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1907–1910.
- Pósfai, M., Anderson, J.R., Buseck, P.R. and Sievering, H. (1999): Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere. *J. Geophys. Res.*, **104** (D17), 21685–21693.
- Quinn, P.K., Shaw, G., Andrews, E., Dutton, E.G., Ruoho-Airola, T. and Gong, S.L. (2007): Arctic haze: current trends and knowledge gaps. *Tellus*, **59B**, 99–114.
- Rothrock, D.A., Yu, Y. and Maykut, G.A. (1999): Thinning of the Arctic sea-ice cover. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 3469–3472.
- Serreze M.C., Walsh, J.E., Chapin III, F.S., Osterkamp, T., Dyurgerov, M., Romanovsky, V., Oechel, W.C., Morison, J., Zhang, T. and Barry, R.G. (2000): Observational evidence of recent change in the northern high-latitude environment. *Climate Change*, **46**, 159–207.
- Sheridan, P.J. (1989a): Characterization of size segregated particles collected over Alaska and the Canadian high Arctic, AGASP-II flights 204–206. *Atmos. Environ.*, **23**, 2371–2386.
- Sheridan, P.J. (1989b): Analytical electron microscope studies of size-segregated particles collected during AGASP-II, flight 201–203. *J. Atmos. Chem.*, **9**, 267–282.
- Shiobara, M., Yabuki, M. and Kobayashi, H. (2003): A polar cloud analysis based on Micro-pulse Lidar measurements at Ny-Alesund, Svalbard and Syowa, Antarctica. *Phys. Chem. Earth*, **28**, 1205–1212.
- 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. Chem. Phys.*, **7**, 4375–4418.
- Sirois, A. and Barrie, L.A. (1999): Arctic lower tropospheric aerosol trends and composition at Alert, Canada: 1980–1995. *J. Geophys. Res.*, **104** (D9), 11599–11618.
- Treffelisen, R., Rinke, A., Fortmann, M., Dethloff, K., Herber, A. and Yamanouchi, T. (2005): A case study of the radiative effects of Arctic aerosols in March 2000. *Atmos. Environ.* **39**, 899–911.
- Valero, F.P.J., Ackerman, T.P. and Gore, W.J.Y. (1989): The effects of the Arctic haze as determined from airborne radiometric measurements during AGASP II. *J. Atmos. Chem.*, **9**, 225–244.
- Wilson, T.R.S. (1975): Salinity and the major elements of sea water. *Chemical Oceanography*, edited by J.P. Riley and G. Skirrow. 2nd. ed. San Diego, California, 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.
- Worthy, D.E.J., Trivett, N.B.A., Hopper, J.F., Bottenheim, J.W. and Levin, I. (1994): Analysis of long-range transport events at Alert, northwest territories, during the polar sunrise experiment. *J. Geophys. Res.*, **99** (D12), 25329–25344.
- Yamagata, S., Kobayashi, D., Ohta, S., Murao, N., Shiobara, M., Wada, M., Yabuki, M., Konishi, H. and Yamanouchi, T. (2009): Properties of aerosols and their wet deposition in the Arctic spring during ASTAR 2004 at Ny-Alesund, Svalbard. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 261–270.
- 山形 定・原圭一郎・松木 篤 (2010): ASTAR 2000/2004, AAMP 2002 キャンペーンの航空機観測で得られた北極域対流圏における春季エアロゾルの散乱係数, 粒径分布および輸送形態. *南極資料*, **54**, 868–881.
- Yamanouchi, T., Treffeisen, R., Herber, A., Shiobara, M., Yamagata, S., Hara, K., Sato, K., Yabuki, M., Tomikawa, Y., Rinke, A., Neuber, R., Schumacher, R., Kriews, M., Ström, J., Schrems, O. and Gerand, H. (2005): Arctic Study of Tropospheric Aerosol and Radiation (ASTAR) 2000: Arctic haze case study. *Tellus*, **57B**, 141–152.
- Yamato, M. and Tanaka, H. (1994): Aircraft observations of aerosols in the free marine troposphere over the North Pacific Ocean: particle chemistry in relation to air mass origin. *J. Geophys. Res.*, **99**, (D3), 5353–5377.

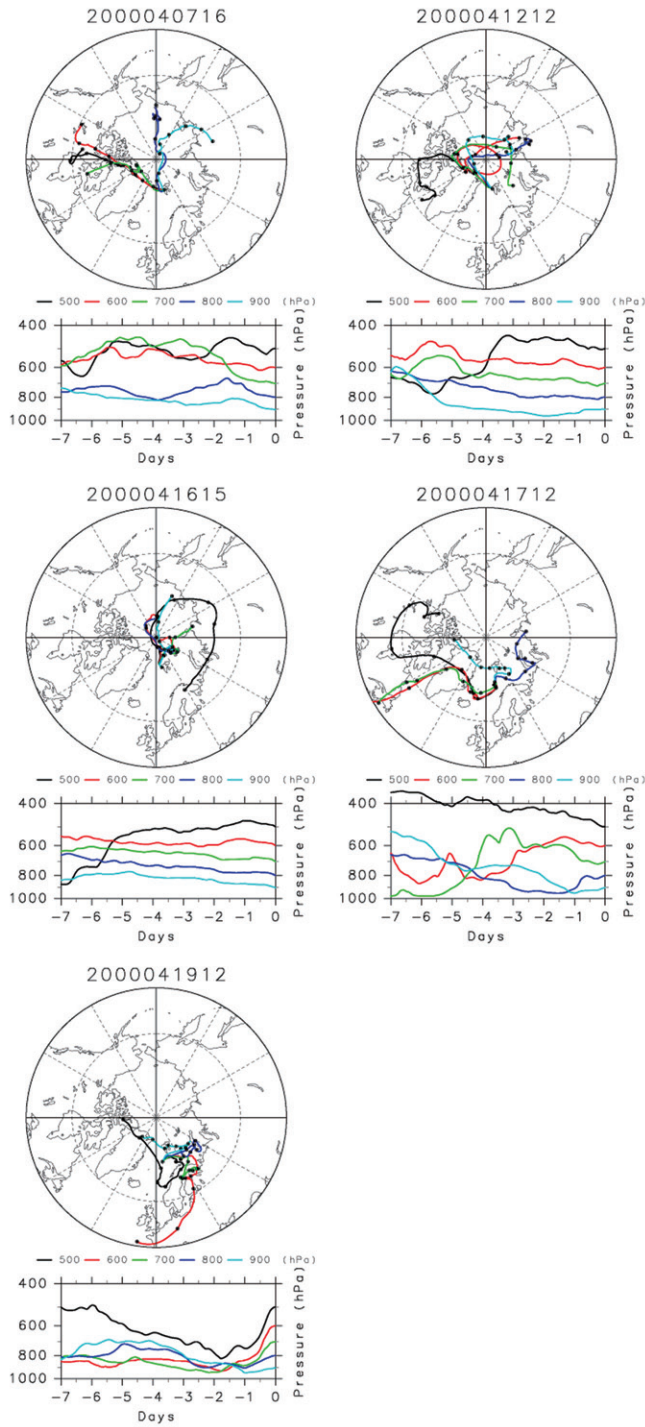


付図 1 ASTAR 2000 での飛行観測場所と航跡

Appendix 1. Observation areas and flight tracks during the ASTAR 2000 campaign.



付図2 ASTAR 2000 期間中に飛行機観測を行った大気の後方流跡線
 Appendix 2. Seven-day backward trajectory from observation areas during the ASTAR 2000 campaign.



付図2 (続き)
Appendix 2. Continued.