大気化学研究

Archives of Atmospheric Chemistry Research

第 38 号

日本大気化学会

Japan Society of Atmospheric Chemistry

総説

| ―トピックス:南極の大気化学― | Article No. |
|--|-------------|
| 南極域での DMS 及び関連物質観測古賀聖治 | 038A01 |
| 南極における大気微量成分の FTIR による観測 中島英彰, 武田真憲 | 038A02 |
| 海氷の生成・融解現象が大気-海洋間の二酸化炭素交換に与える影響野村大樹 | 038A03 |
| 南極大気中の海塩・ハロゲンサイクル | 038A04 |
| 第13回日本大気化学会奨励賞受賞記念論文 | |
| ISS 搭載 SMILES データを用いた独自の物理量導出最適化アルゴリズムによる | |
| 新たな中間圏化学の開拓 | 038A05 |
| 会員からのお知らせ | |
| ICDC10(第10回二酸化炭素国際会議)参加報告 保科優 | 038N01 |
| The 8th International DOAS workshop Yokohama, 2017 参加報告 Syedul Hoque | 038N02 |
| 3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics | |
| Related to Atmospheric Aerosols 参加報告 石塚紳之介 | 038N03 |
| The Third Sino-European School for Atmospheric Chemistry 参加報告 | |
| ······ Sathiyamurthi Ramasamy | 038N04 |
| 大気化学若手研究者ショートコース 2017 開催報告 | |
| 谷本浩志,竹川暢之,岡本祥子,池田恒平,坂田昂平 | 038N05 |
| 女性活躍推進ワーキンググループ(WG)の発足と第1回女性会員の集い開催報告 | |
| | 038N06 |

学会からのお知らせ

| 038N07 |
|--------|
| |
| 038N08 |
| 038N09 |
| 038N10 |
| 038N11 |
| |

記事のご投稿について

論文や記事のご投稿をご検討されている方は,事前に本誌編集委員または日本大気化学会運営委員まで ご相談下さい。

大気化学研究編集委員:江波進一(共同編集長)、森本真司(共同編集長)、関山剛、山地一代

日本大気化学会運営委員(第10期,平成29年7月1日から):

谷本浩志(国立環境研究所),入江仁士(千葉大学),岩本洋子(広島大学),江口菜穂(九州大学),江波 進一(国立環境研究所),金谷有剛(海洋研究開発機構),豊田栄(東京工業大学),中山智喜(名古屋大 学),永島達也(国立環境研究所),廣川淳(北海道大学),町田敏暢(国立環境研究所),持田陸宏(名古 屋大学),森本真司(東北大学)

南極域での DMS 及び関連物質観測

Measurements of dimethyl sulfide and its oxidation products in the

atmospheric boundary layer around the Antarctic

古賀聖治1*

エアロゾル粒子が太陽放射や雲とどのように相互作用しているのかは、粒子における個数粒径分布と 粒径毎の化学組成に依存する.エアロゾル粒子のこれら基本要素の時空間変動を理解するためには、 粒子の発生源と発生過程、および粒子形成に関わる不確実性を低減させなければならない.人為起 源エアロゾル粒子による環境影響を評価するには、前提としてエアロゾル粒子の自然状態を把握する 必要がある. 南極域はその好適地であることから、エアロゾル粒子の先駆物質である硫化ジメチルとそ の酸化生成物に関する観測が行われてきた.ここでは、これらの観測結果の概要を述べる.

1. はじめに

南極域では, エアロゾル粒子中の硫黄の 84%が生 物起源である[Uemura et al., 2016]. 硫化ジメチル (DMS)はエアロゾル粒子中の硫黄化合物の先駆物 質であり, 雲の凝結核の個数濃度変動は DMS 放出 量に依存する[e.g. Vallina et al., 2006].

そこで,まず第2章で遠隔地におけるエアロゾル粒子の特徴を述べ,次に第3章で自然起源硫黄化合物の大気への放出量において DMS が最大であることを示す.南大洋での大気 DMS 濃度の観測が,日本南極地域観測隊(JARE)により,砕氷艦「しらせ」で行われてきた.これまでの観測結果を第4章で紹介し,第5章で大気 DMS からの酸化生成物の濃度変動と DMS の酸化過程の季節変化を解説する.

2. 遠隔地におけるエアロゾル粒子

海洋大気中のエアロゾル粒子は,主要成分として 硫酸塩(X₂SO₄:XはH⁺, Na⁺, NH4⁺など)を含んでい る.海水中のナトリウムイオン(Na⁺)に対する硫酸イオ ン(SO4²⁻)の質量比は0.252であるが,特に直径1μm 以下のエアロゾル粒子ではこの質量比が 0.252 よりも 大きい. これは, エアロゾル粒子中に海水飛沫を起 源としない硫酸塩 (non-sea-salt SO₄²⁻, nss-SO₄²⁻)が存 在することを示している.

人間の産業活動に伴い,大気中には年間約40 Tg の二酸化硫黄(SO₂)が排出されている(2014 年現在) [*OECD. Stat,* 2017; *世界の統計* 2017, 2017]. 二酸 化硫黄は,気相と液相での反応を経て硫酸(H₂SO₄) に変換される.陸域およびその周辺では,H₂SO₄ は 主に NH₃ により中和されている.下層対流圏では, 直径 0.1 - 1 μm のエアロゾル粒子の滞留時間は 1 週 間程度[*Jaenicke*, 1993], SO₂ のそれは 1 日程度 [*Seinfeld and Pandis*, 1998]である.そのため,陸域で の産業活動の影響が及ばない遠隔外洋域,南極大 陸とその周辺海域,さらに成層圏において,エアロゾ ル粒子中の nss-SO₄²⁻は,H₂SO₄として存在する.

例として,写真1 に南極みずほ基地で採取された 硫酸エアロゾル粒子の電子顕微鏡写真を示す. 試料 表面に Au/Pd 合金を蒸着して,粒子の存在を強調し てある. 中心部に大きな粒子があり,その周辺を小さ



写真1 1987年1月12日に南極みずほ基地にて 採取されたエアロゾル粒子の電子顕微鏡写真.

な粒子が取り囲んでいる.これは,観察用の薄膜上 に H₂SO₄の様な液滴の酸性物質が衝突したときにで きる特有な構造(サテライト構造)である.成層圏起源 のエアロゾル粒子にも,同様の構造を確認することが できる[e.g. Yamato and Ono, 1989].

遠隔地に硫酸粒子が存在することは,自然起源硫 黄化合物が大気に放出されていることを示している.

3. 自然源からの硫黄化合物の放出

自然起源の硫黄化合物として、硫化カルボニル (carbonyl sulfide, OCS),二硫化炭素(carbon disulfide, CS₂),二硫化ジメチル(dimethyl disulfide, DMDS),硫化ジメチル(dimethyl sulfide, DMS),メタ ンチオール(methanethiol, MeSH),硫化水素 (hydrogen sulfide, H₂S)を挙げることができる.この他, 火山からの噴気・噴煙は SO₂を含んでいる(図 1).

ここでは,成層圏エアロゾル粒子の先駆物質として 重要な OCS と CS₂,並びに放出量が最大で対流圏 エアロゾル粒子の先駆物質であるDMSについて,大 気への放出量と消滅過程を概観する.

3.1 硫化カルボニル

主な放出源は海洋であり、放出量は 0.9 TgS yr⁻¹で ある. 産業活動による放出量は 0.6 TgS yr⁻¹であり、自 然源からの放出量に匹敵する[*Lee and Brimblecombe*, 2016]. 二硫化炭素の酸化による OCS と SO₂ の収率 は、それぞれ 0.83±0.08 と 1.15±0.10 である[*Stickel et al.*, 1993]. また、DMS の酸化によっても、NOx 濃度 に依存して、< 0.7%の収率で OCS が生成する [*Barnes et al.*, 1994; *Patroescu et al.*, 1998]. 自然起源 の CS₂と DMS の酸化から、OCS が 0.2 TgS yr⁻¹で生 成すると推定される[*Lee and Brimblecombe*, 2016].

主な消滅過程として,陸上植生による取り込みや土 壌への沈着[Kato et al., 2012; Berry et al., 2013]があ る.海洋への吸収も考慮すると, OCS の対流圏内で の滞留時間は 5.7 年と推定される[Ulshöfer and Andreae, 1997]. Inomata et al. [2006]は,昭和基地 (南緯 69.01 度,東経 39.59 度)に向かう砕氷艦「しら せ」で洋上の OCS 濃度を計測し,北緯 40 度から南 緯 66 度まで 461±25 pptv で一様であったと報告して いる.硫化カルボニルは長寿命のため,成層圏に達 し,O 原子および OH との反応,並びに光解離を経 て H₂SO₄を生成する [Sheng et al., 2015].

3.2 二硫化炭素

二硫化炭素は海洋,陸上植生,土壌から放出され ていて,自然起源の放出量の合計は 0.3 TgS yr⁻¹で ある.しかし,人為起源からは 0.7 TgS yr⁻¹の放出が ある[*Lee and Brimblecombe*, 2016].

二硫化炭素と OH との反応速度定数は, 大気圧





1atm, 気温 298 K で 1.2×10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹であ る[*Burkholder et al.*, 2015]. ここで OH 濃度を 2×10⁶ molecules cm⁻³ と仮定すると, CS₂ の滞留時間は 4.8 日となる. 比較的短い滞留時間のため, CS₂ の大気 濃度は, *Inomata et al.* [2006]によると, 13 pptv よりも 低い値であった.

3.3 硫化ジメチル

多くの藻類や細菌の一部は,周囲の環境から硫酸 塩を取り込み,ジメチルスルホニオプロピオナート (DMSP)を生成する.特に主要なDMSPの生産者は, ハプト藻綱や渦鞭毛藻綱に属する一部の藻類である. そのため,藻類量の指標となるクロロフィル a(Chl a) 濃度と藻類内のDMSP 濃度との間には,明瞭な相関 関係は無い[Stefels et al., 2007].硫化ジメチルの生成 は,主に溶存 DMSP の酵素切断に由来する.

硫化ジメチルの大気への放出量は,海洋から 28.2 TgS yr⁻¹,植生と土壌から 3.5 TgS yr⁻¹と推定される. 人為起源からの放出量は 2.2 TgS yr⁻¹程度と推定さ れるので,自然起源からの放出が圧倒的に大きい [Lee and Brimblecombe, 2016].海面からの DMS 放 出量は,表面海水中の DMS と海面付近の大気 DMS との濃度差,および DMS の交換速度から推定 できる.また, DMS の交換速度は,水温と海面上の 風速に強く依存すると考えられている[Huebert et al., 2004; 2010].



図 2 2009 年 12 月のクロロフィル a 濃度 (SeaWiFS).

0.1 0.3

0.01 0.03

1 3

10 30 60

南緯 40 度から 50 度にかけての海域は、"吠える 40 度"と呼ばれ、強い偏西風が吹いている.また、南緯 50 度から 60 度では"狂う 50 度"、さらに南緯 60 度か ら 70 度は"絶叫する 60 度"と呼ばれている.これらの 海域では、Chl a 濃度が高い(図 2).局所的あるいは 短期的には、海水中の Chl a 濃度と DMSP あるいは DMS 濃度は必ずしも相関しない.しかし、風速が速 いために、同海域では大気への DMS 放出量が大き いことが予想される. Lana et al. [2011]は、南半球全 体での DMS 放出量が 17.3 TgS yr⁻¹であり、全球から の放出量の 60%を占めると見積もっている.

3.4 硫化ジメチルの大気中での酸化

大気中でのDMSの酸化反応は、メチル基からの水 素引き抜き、および硫黄原子へのO原子やOHの付 加により進行する(図 3). 引き抜き反応からの後続反 応により, SO2 が生成する. OH 付加反応およびその 付加生成物とO2との一連の反応の反応速度定数は, 気圧と気温に強く依存し、大気圧 1atm では気温 273 K で 5.9×10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹, 298 K で 1.8×10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹である[Burkholder et al., 2015]. こ の付加反応を通して DMSO (dimethyl sulfoxide, CH₃S(O)CH₃)が生成し,DMSO からは DMSO₂ (dimethyl sulfone, CH₃S(O)₂CH₃) & MSIA (methanesulfinic acid, CH₃S(O)OH)が生成する. MSIA はさらに OH と反応して CH₃S(O)₂ をつくる [González-García et al., 2007]. CH3S(O)2は分解して SO₂を生成するとともに, OH, O₃, NO₂ とも反応して MSA (methanesulfonic acid, CH₃SO₃H)を生成すると 考えられる[Hoffmann et al., 2016].

4. 大気中の DMS 濃度分布

昭和基地に物資と日本南極地域観測隊(JARE)の 隊員を輸送する砕氷艦「しらせ」は,毎年ほぼ同一航 路を同一時期に航海する.そのため,「しらせ」の利 用は広域洋上観測に適している.また,観測データ の蓄積により,海洋と大気の経年の環境変化を捉え



図 3 大気 DMS の気相での酸化過程 Atkinson et al. [2004], Burkholder et al. [2015], Hoffmann et al. [2016]を参考に作成.

ることができる. 「しらせ」艦上での大気 DMS 濃度の 観測については, これまで不定期に実施されてきた.

JARE32 と JARE38 では炎光光度計付きガスクロ マトグラフ(FPD-GC), JARE39 では GC 質量分析計 (GC-MS)が DMS 濃度の計測に用いられた. 試料空 気中の DMS を濃縮捕集するために, マイナス数十 度に冷却した Tenax TA などの吸着剤が使われた. 試料空気を吸着剤に通して DMS を捕集の後, 吸着 剤を数十度に加熱して DMS を脱着させ, GC に導入 して DMS 濃度が計測された. JARE51 では, 陽子移 動反応質量分析計(PTR-MS)により, 濃縮作業が不 要になり, 実時間での DMS 濃度の計測が行われた.

ここからは, DMS とその関連物質に関する南極域 での観測の結果を紹介する.

4.1 JARE32 での観測

1990 年 12 月の観測は、オーストラリアのフリマント ルを出港後、南緯 61 度、東経 71 度まで行われた. 東経 110 度に沿って南緯 50 度付近までの DMS 濃 度は,40から 70 pptv で推移した.「しらせ」は南緯 55 度からは南緯 61 度,東経 85 度まで進み,その後南 緯 61 度線に沿って航海を行った.その間,DMS 濃 度は増加し,南緯 55 度から 60 度まで 120 から 140 pptv であった.そして,南緯 61 度,東経 71 度で 460 pptv を観測した[Koga et al., 1993].

4.2 JARE38 での観測

1996年12月の観測では, 南緯 60 度線に沿う東経 61 度から 84 度にかけて, DMS 濃度は同航海の他海 域での観測値より比較的高く, 特に東経 75 度の海氷 縁では 755 pptv であった. その後の経路である南緯 65 度以南の東経 40 度から 60 度の海氷域で, 濃度 は低下した[Inomata et al., 2006].

4.3 JARE39 での観測

1997 年 12 月の観測は Yokouchi et al. [1999]によっ て行われた. 観測された DMS 濃度は変動が大きく, その範囲は n.d. (< 0.2 pptv)から 370 pptv であった. 南緯 35 度から 45 度までと南緯 55 度付近では,濃 度は 2 pptv よりも低下した. 同年 1 月の「白鳳丸」に よる KH-96-5 航海において,南緯 35 度から 45 度に かけての海域では,逆に 240 から 640 pptv の高濃度 が観測されていた. 12 月の「しらせ」での観測では, 南緯 55 度以南の海氷縁で再び DMS 濃度の増加が 観測された. その後, Inomata et al. [2006]と同じく, 昭和基地に近づくにつれて濃度は減少した.

4.4 JARE51 での観測

4.4.1 往路での観測結果

図 4 は 2009 年 12 月から 2010 年 3 月までの「しら せ」の航路を示している. JARE51 では, 一般貨物輸 送用の 20ft コンテナが改造され, コンテナラボとして 観測甲板で使用された[*和田ら*, 2011b]. このラボ内 に PTR-MS が設置され, 大気 DMS 濃度の観測が行 われた[*Koga et al.*, 2014].



図 4 2009 年 12 月から 2010 年 3 月までの「しら せ」の航路. 白丸は時刻 0:00UTC での位置.

昭和基地接岸までの海氷が無い開水域での大気 DMS 濃度は, 南緯 55 度付近まで 400 から 800 pptv (12月1日から3日)であった(図5). これは,「白鳳 丸」KH-96-5 航海による同海域での値に匹敵する.

開水域での最低値は、南緯 58 度、東経 64 から 74 度の海域を航行した 12 月 9 日に観測されたが、 JARE38 では同海域で比較的高い値を観測している [*Inomata et al.*, 2006]. 12 月 11 日から 13 日にかけて は海氷縁に相当する南緯 60 度の海域であり、ここで 1410 pptv が観測された. JARE38 では海氷縁で Chl a 濃度並びに海水と大気中の DMS 濃度が共に高い ことが観測されている[*Inomata et al.*, 2006]. しかし、 JARE51 では Chl a 濃度に顕著な増加は認められな い[*Koga et al.*, 2014]. これらの相違は、 DMSP を生成 する藻類の優占種が、 JARE38 の場合と異なってい



図5 フリマントルから昭和基地間(図4の往路) で計測した大気 DMS 濃度および海況状況.

たのが原因かも知れない.

この後の海氷域の航行中,大気 DMS 濃度は一般 に低濃度で推移した.激しい濃度変動が頻繁に生じ ているが,これらは砕氷航行によって海氷に作られた 亀裂から,海水中あるいは氷底における高濃度の DMS が大気に放出されたことを示している.図5右 下の2010年1月10日の写真は,「しらせ」が昭和基 地に接岸する直前の左舷側の海氷面を示している. 左舷に接する海氷面が茶色に濁っているのは,藻類 などの有機物質を含んだ海水が砕氷航行によって噴 出したためである.このとき,3280 pptv の大気 DMS 濃度が観測された.海氷に亀裂が生じなければ,大 気への DMS 放出は無く,大気 DMS 濃度は低いまま であったことが想像できる.実際に,昭和基地周辺は 厚さ数 m の海氷に覆われていたため,「しらせ」接岸 期間中の大気 DMS 濃度はゼロであった.

4.4.2 復路での観測結果

先述のように, Chl a 濃度と大気 DMS 濃度とのあい だに必ずしも相関があるとは限らない. JARE51 の復 路では, 流氷域の海面は海氷で完全に閉ざされてい なかった. そのため, 海水中に DMS があれば, 大気 に DMS が放出されていたであろう. しかし, Chl a 濃



図 6 昭和基地からシドニー間(図 4 の復路)で計 測した気温,海水温,風速,大気 DMS 濃度, Chl a 濃度. Chl a データは *lida and Shinagawa* [2011]か ら引用.

度が最大値となる海氷縁付近でさえ、大気 DMS 濃度は開水域と比較して低濃度であった(図 6).

海面から大気への DMS 放出量に影響を与える海 水温と風速は, 流氷域と開水域で顕著な違いはなか った. 流氷域で大気 DMS 濃度が低かった理由につ いては, 今のところ不明である. 海水中あるいは大気 中で DMS が急速に破壊されるような何らかの反応過 程が働いていた可能性もある.

4.5 海氷縁での高濃度,海氷域での低濃度

これまでの JARE による往路観測で共通しているの は、大気 DMS 濃度が南緯 60 度付近の海氷縁で比 較的高いことである. 2009 年 1 月、東京海洋大学の 「海鷹丸」での PTR-MS を使用した観測においても、 昭和基地沖およびケープダンレー沖の海氷縁で高 濃度の大気 DMS が計測された[*和田ら*, 2011a].

南緯 60 度以南の海氷域で,大気 DMS 濃度が低く なることも共通している.海氷底面の氷中の DMSP+DMS の濃度は,直下の海水中のそれよりも 高い[Nomura et al., 2011]にも関わらず,海氷上の積 雪と雪の再凍結でできた氷層が,大気への DMS 放 出を妨げていると考えられる[Nomura et al., 2012].

海氷の存在は、大気への DMS 放出だけでなく、海 塩粒子の発生も妨げている. その結果, 往路の航海 中, 海氷上のエアロゾル粒子の個数濃度は、それま での値と比較して 10 分の 1 程度に減少する(図 7). しかし、復路では海域によって個数濃度が大きく異な ることはない. 流氷域では海面の露出により、海塩粒 子の発生があるためと思われる. 個数濃度に関して は、同様な傾向が往復路で毎年観測されている.



図7 直径 0.3 µm 以上の粒子の個数濃度.

5. 大気 DMS からの酸化生成物

「しらせ」の航路を利用した大気 DMS 濃度の観測 は、南半球が夏季のあいだに限られている.これに 対し、例えば Halley Station (南緯 75.58 度,西経 26.32 度) [*Read et al.*, 2008]や Dumont d'Urville (南 緯 66.67 度,東経 140.02 度) [*Preunkert et al.*, 2007] では通年の連続観測が行われた.いずれの場合も, 大気 DMS 濃度は夏季に高く、冬季に低くなる明瞭な 季節変動を示している.この変動は、毎年繰り返され る Chl a 濃度の変動と同期している[*Preunkert et al.*, 2007].「しらせ」で得られた大気 DMS 濃度の観測年 による分布の違いは、「しらせ」の航路における局所 的な Chl a 濃度の変動に引っれば、大気 DMS 濃度 は Chl a 濃度の変動に伴って変動する.

大気中の DMS は, 図 3 に示す反応過程を経て, DMSO, MSA, SO₂を生成し, SO₂は最終生成物であ る H₂SO₄ に変換される. 大気 DMS 濃度が季節変動 を示すため, DMSO, MSA, nss-SO₄²⁻の濃度も明瞭 な季節変動を示す[Koga et al., 1999; Preunkert et al., 2007; Read et al., 2008; Zhang et al., 2015]. ただし, MSA 濃度と nss-SO₄²⁻濃度の振幅が異なっているた め, nss-SO₄²⁻に対する MSA のモル(質量)比は, 一 般に冬季よりも夏季の方が高い. 例えば, 昭和基地 では冬季は平均 0.04, 夏季は平均 0.25[Koga et al., 1999]であり, Halley Station では人為起源からの nss-SO₄²⁻の影響を除くと, 夏季に平均0.65 であった[Read et al., 2008].

MSA/nss-SO₄²比の季節変動は、大気中の DMS の 反応過程が季節により異なっていることが原因である と考えられる. 図 3 に示すように DMS の付加反応に は、OH, BrO, ClO, IO が、引き抜き反応には OH, NO₃, Cl が関係している. 日射があると、OH, BrO, ClO, IO, Cl は紫外線により生成する. 特に BrO は、 OH よりも速く DMS を酸化させ、エアロゾル粒子の生 成率を高める[von Glasow and Crutzen, 2004; Saiz-Lopez et al., 2007]. NO₃ は日射によって光分解する ので、DMS との反応には無関係である. そのため、 夏季の南極域では付加反応が卓越すると考えられる. 一方、冬季には日射がないので OH, BrO, ClO, IO, Clの濃度は減少するが、NO3は日射によって光分解 をしない. そのため、冬季の南極域では NO3と DMS との水素引き抜き反応が卓越すると考えられる.

付加反応から生成した MSIA がさらに OH と反応す ることで MSA が生成すると推定される[González-García et al, 2007]. そこで,付加反応が MSA の主要 な生成経路と仮定すると,夏季に付加反応が引き抜 き反応よりも卓越して MSA 生成が促進され,冬季に は引き抜き反応が付加反応よりも卓越して, SO₂ を経 て nss-SO₄²⁻が生成する. MSA/nss-SO₄²⁻比の季節変 動は,これらの理由により生じると推定される[Koga and Tanaka, 1996, 1999; Cosme et al., 2005].

付加反応からの MSA 生成過程については、まだ 完全に解明されていない.また、MSA の生成経路は、 図 3 に示した MSIA の気相反応だけでなく、既存粒 子への凝結により、粒子内での液相反応も重要であ ることが指摘されている[von Glasow and Crutzen、 2004].硫化ジメチルの酸化経路の解明には、室内 実験により、酸化生成物である DMSO と MSIA の生 成収率を明らかにする必要がある.また、環境大気 において、気相の DMSとSO2の濃度、および DMSO、 MSIA、MSA、H2SO4では、気相と液相中の濃度につ いて、これらを同時に測定することが望ましい.

6. おわりに

エアロゾル粒子を構成する藻類起源の物質とし て, DMS 以外の有機成分の存在が明らかになって いる[e.g. Sciare et al., 2009]. また,冬季末期から春季 初期にかけての新粒子生成時に,未知物質の存在 が観測されている[Giordano et al., 2017]. さらに,気 相の水銀が新粒子生成に関与していると指摘されて いる[Humphries et al., 2015]. 南極域でのエアロゾル 粒子の生成には,硫黄化合物以外の物質も関係して いる可能性があり,興味が尽きない.

7. 参考文献

- Atkinson et al. (2004), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461-1738, doi:10.5194/acp-4-1461-2004.
- Barnes, I., K. H. Becker and I. Patroescu (1994), The tropospheric oxidation of dimethyl sulfide: A new source of carbonyl sulfide, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2389-2392, doi: 10.1029/94GL02499.
- Berry et al. (2013), A coupled model of the global cycles of carbonyl sulfide and CO₂: A possible new window on the carbon cycle, J. Geophys. Res. Biogeosci., 118, 842–852, doi:10.1002/jgrg.20068.
- Beyersdorf et al. (2010), Abundances and variability of tropospheric volatile organic compounds at the South Pole and other Antarctic locations, *Atmos. Environ.*, 44, 4565-4574, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.025.
- Burkholder et al. (2015), Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, Evaluation number 18, JPL Publication 15-10, Jet propulsion laboratory, Pasadena, http://jpldataeval.jpl.nasa.gov.
- Cosme, E., F. Hourdin, C. Genthon and P. Martinerie (2005), Origin of dimethylsulfide, non-sea-salt sulfate, and methanesulfonic acid in eastern Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 110, D03302, doi:10.1029/2004JD004881.
- Giordano et al. (2017), A missing source of aerosols in Antarctica - beyond long-range transport, phytoplankton, and photochemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 1-20, doi: 10.5194/acp-17-1-2017.
- González-García, N., À. González-Lafont and J. M. Lluch (2007), Methanesulfinic acid reaction with OH: Mechanism, rate constants, and atmospheric implications, *J. Phys. Chem. A*, 111, 7825-7832, doi:10.1021/jp0722455.
- Huebert et al. (2004), Measurement of the sea-air DMS flux and transfer velocity using eddy correlation, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L23113, doi:10.1029/2004GL021567.

- Huebert et al. (2010), Linearity of DMS transfer coefficient with both friction velocity and wind speed in the moderate wind speed range, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L01605, doi:10.1029/ 2009GL041203.
- Humphries et al. (2015), Boundary layer new particle formation over East Antarctic sea ice – possible Hg-driven nucleation ?, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 13339-13364, doi: 10.5194/acp-15-13339-2015.
- Hoffmann et al. (2016), An advanced modeling study on the impacts and atmospheric implications of multiphase dimethyl sulfide chemistry, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 113, 11776-11781, doi:10.1073/pnas.1606320113.
- Iida, T. and H. Shinagawa (2011), Chl a concentration of phytoplankton during a cruise of the 51st Japanese Antarctic Research Expedition in 2009-2010, *JARE Data Reports*, No. 319 (Marine Biology 42), September 2011, 1-6.
- Inomata, Y., M. Hayashi, K. Osada and Y. Iwasaka (2006), Spatial distributions of volatile sulfur compounds in surface seawater and overlying atmosphere in the northwestern Pacific Ocean, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB2022, doi:10.1029/ 2005GB002518.
- Jaenicke (1993), Tropospheric aerosols, *Aerosol-cloud-climate interactions*, edited by P. V. Hobbs, Academic press, p.25.
- Kato, H., Y. Igarashi, Y. Dokiya and Y. Katayama (2012), Vertical distribution of carbonyl sulfide at Mt. Fuji, Japan, *Water Air Soil Pollut.*, 223, 159-167, doi:10.1007/s11270-011-0847-0.
- Koga, S., H. Tanaka and M. Hayashi (1993), Dimethylsulfide measured in the Western Pacific and the Southern Indian Ocean, J. Meteor. Soc. Jpn., 71, 183-194, doi:10.2151/ jmsj1965.71.2_183.
- Koga, S. and H. Tanaka (1996), Simulations of seasonal variations of sulfur compounds in the remote marine atmosphere, J. Atmos. Chem., 23, 163-192, doi:10.1007/ BF00048259.

- Koga, S., I. Nagao, H. Tanaka and H. Mouri (1999), Methanesulfonate and non-sea-salt sulfate concentrations in aerosols at Syowa, Antarctica, *J. Meteor. Soc. Jpn.*, 77, 155-164, doi:10.2151/jmsj1965.77.1_155.
- Koga, S. and H. Tanaka (1999), Modeling the methansulphonate to non-sea-salt sulfate molar ratio and dimethylsulfide oxidation in the atmosphere. J. Geophys. Res., 104, 13735-13747, doi:10.1029/1999JD900069.
- Koga, S., D. Nomura and M. Wada (2014), Variation of dimethylsulfide mixing ratio over the Southern Ocean from 36°S to 70°S, *Polar Science*, 8, 306-313, doi:10.1016/ j.polar.2014.04.002.
- Lana et al. (2011), An updated climatology of surface dimethlysulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 25, GB1004, doi:10.1029/2010GB003850.
- Lee, C.-L. and P. Brimblecombe (2016), Anthropogenic contributions to global carbonyl sulfide, carbon disulfide and organosulfides fluxes, *Earth-Science Reviews*, 160, 1-18, doi:10.1016/j.earscirev.2016.06.005.
- Nomura, D., N. Kasamatsu, K. Tateyama, S. Kudoh and M. Fukuchi (2011), DMSP and DMS in coastal fast ice and under-ice water of Lützow-Holm Bay, eastern Antarctica, *Cont. Shelf Res.*, 31, 1377-1383, doi:10.1016/j.csr.2011. 05.017.
- Nomura et al. (2012), Direct measurements of DMS flux from Antarctic fast sea ice to the atmosphere by a chamber technique, *J. Geophys. Res.*, 117, C04011, doi:10.1029/ 2010JC006755.
- OECD Stat (2017), Environment, Air and Climate, http://stats. oecd.org/.
- Patroescu, I. V., I. Barnes K. H. Becker and N. Mihalopoulos (1998), FT-IR product study of the OH-initiated oxidation of DMS in the presence of NO_X, *Atmos. Environ.*, 33, 25-35, doi:10.1016/S1352-2310(98)00120-4.
- Read et al. (2008), DMS and MSA measurements in the Antarctic boundary layer: Impact of BrO on MSA

production, Atmos. Chem. Phys., 8, 2985–2997, doi: 10.5194/acp-8-2985-2008.

- Preunkert et al. (2007), Interannual variability of dimethylsulfide in air and seawater and its atmospheric oxidation byproducts (methanesulfonate and sulfate) at Dumont d'Urville, coastal Antarctica (1999–2003), J. Geophys. Res., 112, D06306, doi:10.1029/2006JD007585.
- Saiz-Lopez et al. (2007), Boundary layer halogens in coastal Antarctica, *Science*, 317, 5836, 348-351, doi:10.1126/ science.1141408.
- Sciare, J., O. Favez, R. Sarda-Estève, K. Oikonomou, H. Cachier and V. Kazan (2009), Long-term observations of carbonaceous aerosols in the Austral Ocean atmosphere: Evidence of a biogenic marine organic source, *J. Geophys. Res.*, 114, D15302, doi:10.1029/2009JD011998.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998), Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change, John Wiley & Sons, p.59, p.66.
- 世界の統計 2017 (2017),総務省統計局, http://www.stat.go.jp/data/sekai/0116.htm#c16.
- Sheng et al. (2015), Global atmospheric sulfur budget under volcanically quiescent conditions: Aerosol-chemistryclimate model predictions and validation, J. Geophys. Res. Atmos., 120, 256–276, doi:10.1002/2014JD021985.
- Stefels, J. M. Steinke, S. Turner, G. Malin and S. Belviso (2007), Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modelling, *Biogeochem.*, 83, 245-275, doi:10.1007/s10533-007-9091-5.
- Stickel et al. (1993), Mechanistic studies of the hydroxylinitiated oxidation of carbon disulfide in the presence of oxygen, J. Phys. Chem., 97 (51), 13653-13661, doi: 10.1021/j100153a038.
- Uemura et al. (2016), Sulfur isotopic composition of surface snow along a latitudinal transect in East Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 5878–5885, doi:10.1002/ 2016GL069482.

- Ulshöfer, V. and M. Andreae (1997), Carbonyl sulfide (COS) in the surface ocean and the atmospheric COS budget, *Aquat. Geochem.*, 3, 283-303, doi:10.1023/A:1009668400667.
- Vallina, S. M., R. Simó and S. Gassó (2006), What controls CCN seasonality in the Southern Ocean? A statistical analysis based on satellite-derived chlorophyll and CCN and modelestimated OH radical and rainfall, *Global Biogeochem*. *Cycles*, 20, GB1014, doi:10.1029/2005GB002597.
- von Glasow, R. and P. J. Crutzen (2004), Model study of multiphase DMS oxidation with a focus on halogens, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 589-608, doi:10.5194/acp-4-589-2004.
- Yamato, M. and A. Ono (1989), Chemical and physical properties of stratospheric aerosol particles in the vicinity of tropopause folding, *J. Meteor. Soc. Jpn.*, 67, 147-166, doi:10.2151/jmsj1965.67.1_147.
- Yokouchi, Y., H.-J. Li, T. Machida, S. Aoki and H. Akimoto (1999), Isoprene in the marine boundary layer (southeast Asian Sea, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean): Comparison with dimethyl sulfide and bromoform, J. Geophys. Res. Atmos., 104, 8067-8076, doi:10.1029/ 1998JD100013.
- 和田誠, 中岡慎一郎, 笠松伸江 (2011a), 「海鷹丸」による南 大洋の大気中硫化ジメチル濃度観測, *南極資料*, 55, 82-91.
- 和田誠, 古賀聖治, 野村大樹, 小達恒夫, 福地光男 (2011b), 「しらせ」搭載用コンテナ実験室の概要, *南極資料*, 55, 271-278.
- Zhang, M., L. Chen, G. Xu, Q. Lin and M. Liang (2015), Linking phytoplankton activity in polynyas and sulfur aerosols over Zhongshan Station, East Antarctica, J. Atmos. Sci., 72, 4629-4642, doi:10.1175/JAS-D-15-0094.1.

原稿受領日: 2017年11月21日 掲載受理日: 2017年12月18日

著者所属:

1. 産業技術総合研究所 環境管理研究部門

責任著者:

Seizi Koga <koga-s@aist.go.jp>

南極における大気微量成分の FTIR による観測

Measurements of atmospheric trace species by FTIR in Antarctica

中島英彰^{1,2,*},武田真憲²

1980 年代後半から,高分解能フーリエ変換赤外分光器(Fourier-Transform InfraRed Spectrometer: FTIR)を用いた大気微量成分の観測が世界各地で立ち上がってきた。日本では名古屋大学太陽地 球環境研究所のグループが,1995年に北海道陸別町,1996年に幌加内町母子里でFTIR地上観測 を開始させたのち,すでに20年以上が経過している。筆者は,FTIRの観測の立ち上げから現在まで, 継続的にFTIR 観測に関わってきた。本論では日本におけるFTIR地上観測の立ち上げの経緯とそ の後の発展,また南極昭和基地へのFTIR観測展開の歴史を概説する。また,最近の研究のトピック と,新たな観測対象種への展開についても述べる。

1. はじめに

マイケルソン分光計の原理を利用した高分解能分 光装置として、特に赤外領域で多く使われている分 光器にフーリエ変換赤外分光器(Fourier-Transform InfraRed Spectrometer: FTIR)がある。地球大気中の 各種大気微量成分の回転・振動遷移に伴い、赤外 領域には多くの吸収線が存在する。これらの吸収線 を、太陽や月を光源に用いて地上から高波長分解能 で分光観測することにより、上空にある大気微量成分 の気柱全量及びある程度の高度分布に関する情報 を得ることができる。本論では、FTIRを用いた大気微 量成分のモニタリングの歴史と、日本における展開、 昭和基地での観測、そして最近の世界を含めた観測 の状況に関して紹介する。

2. 日本における FTIR による大気微量成分観 測の立ち上げ

小型コンピューターの性能が飛躍的に進歩し てきた 1980 年代後半から, FTIR は天文学, 大気 化学, 分光学などの多くの分野で使われるように なってきた。その発展の背景には, FTIR によって 取得されるインターフェログラムから分光スペ クトルを導出する際に必要なフーリエ変換とい う計算が、小型コンピューターの発展のおかげで 比較的容易に行うことができるようになったこ とが挙げられる。プリズムや回折格子といった分 散型分光法が、分光スペクトルを波長ごとに分解 して得ることに対し、FTIR分光法では受光器は基 本的に単一(実際には、目的とする波長域によっ て、通常 2~3 種類の受光器を切り替えて使用す る)であり、可動鏡を動かすことによって固定鏡 と光路差の違う2つの光を干渉させることで、イ ンターフェログラムを得る。このインターフェロ グラムは、基本的に光学フィルターで選択される 範囲のすべての波長の光の情報を含んでおり、フ ーリエ変換によって波長ごとの分光強度を導出 することができる。

このことは, FTIR 分光法を大気化学の分野へ応 用する際に,大きなアドバンテージを持っている。 近赤外~中間赤外領域には,オゾンを始め多くの 大気微量成分の回転・振動遷移に伴う吸収線が存 在しており,そのスペクトル線を解析することに より,多数の大気微量成分の大気中の濃度,及び ある程度の高度分布に関する情報を同時に得る

ことができる。しかも、一度スペクトルを取得し ておくことで、後から興味の対象となった分子種 に関しても、改めて解析しなおすことができる。 このような地上 FTIR 観測の大気化学分野におけ る有効性が世界的に認識され始めたのは 1990 年 代前半であり,世界的に見ると米国の NASA/Langley 研究所, NCAR(米国国立大気研究 センター), デンバー大学, ベルギーの Liège 大学, ニュージーランドの NIWA (大気水圏研究所),ド イツの FZK/IMK (カールスルーエ気象研究所), 日本では名古屋大学と気象研究所のグループな どが相次いで初期の観測立ち上げを行った。また, FTIR を大気球に搭載して、より詳細な微量気体成 分の鉛直分布を得る試みが, NASA/JPL (ジェット 推進研究所), フランスの LPMA (大気モデル研究 所),ドイツのFZK/IMK らのグループによって行 われてきた。

筆者の一人(HN)は、東北大学で博士号を取得 後、1993年に名古屋大学・太陽地球環境研究所・ 大気環境研究部門の近藤豊教授の研究室に助手 として採用され、北海道・陸別町と母子里観測所 における地上 FTIR 観測の立ち上げに従事してき た。当時は北極オゾン破壊の影響が北海道上空で も気象庁のドブソン分光計による観測などによ って明らかにされつつあり、日本の中でもなるべ く北に位置し、なおかつ冬の晴天率の高い陸別町 を観測候補地として選定し、1995年に日本で初の 高分解能 FTIR による大気微量成分の観測を立ち 上げたのであった。

観測のメインターゲットとなる時期は,北極オ ゾン破壊の影響を受ける冬~春先である。観測を 立ち上げて最初の冬となる 1996 年 1 月~3 月の 間は,研究室の助手やポスドクなどのスタッフが 約 3 週間交代で陸別町に滞在し,FTIR 観測を行 った。その後陸別での FTIR 観測は,大学院生や 現地のスタッフによって引き継がれていった。

陸別の FTIR による初期の観測ターゲットは,

極域オゾン破壊に関連する大気成分ということ で、オゾン(O₃)、硝酸(HNO₃)、塩化水素(HCl)、フ ッ化水素(HF), 硝酸塩素(ClONO₂)などであった。 特に, 高分解能 FTIR による観測スペクトル線を 1本1本解析することにより,吸収線のドップラ 一幅・ローレンツ幅情報をもとに、微量気体成分 の高度分布に関する情報を得ることができる。こ のような解析は世界的に見ても始まったばかり であり,果たして地上分光観測によって得られた 微量気体の高度分布がまっとうなものであるの か、他の観測結果をもとに検証する必要がある。 そこで,同時期に母子里観測所で立ち上げたオゾ ンゾンデ観測によるオゾン高度分布情報を用い て、地上 FTIR 観測で得られたオゾン鉛直分布デ ータの検証を行った[Nakajima et al., 1997]。その結 果, 地上 FTIR 観測では, 高度 10~30 km のオゾ ン鉛直分布を十分な分解能で導出可能であるこ とを世界に先駆けて明らかにした。またほぼ同時 期に、同じ北海道・陸別における地上 FTIR 観測 から上空の CO の分布を得られることを示し、大 気汚染に関連した大気微量成分の観測にも有効 であることが明らかになった[Zhao et al., 1997]。 そのほかにも、これまで FTIR によって解析され てきた大気微量成分の主なものには、オゾン破壊 に関連した成層圏成分として O₃, HNO₃, HCl, HF, CIONO₂, NO₂, N₂O, CFC-11, CFC-12, CCl₄等がある。 また,大気汚染に関連した対流圏成分としては, CO, NH₃, HCN, C₂H₆, C₂H₂, HCOOH, CHOCHO 等 が挙げられる。これら成層圏の大気観測に関する 国際的なネットワークとして, NASA の研究者を 中心に世界中の関連研究者が 1991 年ごろから Network for the Detection of Stratospheric Change (NDSC)というコミュニティーを立ち上げた。 NDSC は 2006 年頃からは Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC)とし て,その研究対象に対流圏を加え活動を継続して いる (http://www.ndacc.org/)。この観測コミュニテ



写真 1 つくば国際会議場で開催された NDACC/IRWG 会議時の集合写真。

ィーは、観測手法の違いによっていくつかのサブ グループに分かれて活動しており, Dobson, Brewer, FTIR, Lidar, Microwave, Satellite, Sondes, Theory, UV/Vis, Water Vapor $triangle \mathcal{O}$ Working Group がある。FTIR 地上観測グループは InfraRed Working Group (IRWG)として 1992 年から各国の 研究者が持ち回りで研究会を開催してきている。 日本でも我々国立環境研究所の研究者が中心と なって,2006年にはつくばで,2013年には北海道 網走市で国際会議を開催した(写真 1, 写真 2)。 また 2004 年からは、地球温暖化に関連した温室 効果ガスとして、CO2やCH4の衛星観測の地上検 証として, 主に近赤外領域の吸収線の解析を主眼 とした地上 FTIR による観測ネットワーク (Total Carbon Column Observing Network: TCCON) が構築 されてきており、最近では IRWG と同じ週に同じ 場所で研究会を開催している。

3. 南極における地上 FTIR 観測

3.1 昭和基地におけるオゾン観測の歴史

1957~58 年に行われた国際地球観測年 (International Geophysical Year: IGY)に対応して始 まった日本南極地域観測隊(Japanese Antarctic Research Expedition: JARE)による南極昭和基地で の観測では、その初期の頃から基本観測項目の一 つとして気象観測が行われてきた。1956年出発の第



写真2 北海道網走市で開催された NDACC/TCCON 合同会 議時の集合写真(雌阿寒岳の麓オンネトー湖畔にて)。

1 次観測隊の越冬時にすでに地上気象観測が行わ れ,その後 1958 年出発の第3 次観測隊からはレー ウィンゾンデによる高層気象観測が加わった。その後 1965 年出発の第7次観測隊からはオゾンゾンデなど の特殊ゾンデ観測とドブソンオゾン分光光度計による オゾン鉛直カラム量観測が加わった。1990 年出発の 第32 次観測隊からは,日射をはじめとする各種可 視・紫外放射観測が加わり,1996 年出発の第38 次 観測隊からは地上オゾン濃度観測が加わった。

3.2 MAP 期間中の大気観測とオゾンホールの 発見

これら各種気象観測が充実していく中,1982年か ら1985年末までの期間,国際学術連合会議(ICSU) の主唱で国際協力観測計画として,中層大気に関す る集中観測(Middle Atmosphere Program: MAP)が 50か国,約1,500名の参加者のもと実施された。日 本学術会議はこれに対応して約150名が参加し,中 層大気の集中的な観測が行われた。日本の計画は 人工衛星やレーダー観測などと並び,南極における 中層大気総合観測が計画・実施された。その中で, 1981年出発の第23次観測隊では,極夜期間中を含 めた通年のドブソン分光光度計によるオゾン鉛直カラ ム観測と,オゾンゾンデによるオゾン鉛直分布観測が 気象研究所の忠鉢繁隊員によって行われた。翌年 1982年出発の第24次観測隊から25次,26次観測

隊の3年間にわたり、そのころから実用化されてきた ライダーによる上空のエアロゾルやオゾンホールの原 因となる PSC(極成層圏雲), Na 層などの観測が,名 古屋大学の岩坂泰信隊員,国立極地研究所の小野 高幸隊員,信州大学の野村彰夫隊員の3名によって 行われた。また第24次観測隊では気象研究所の牧 野行雄隊員が、日本分光製の FTIR 分光器による観 測も行った。残念ながら,その時の FTIR 観測の結果 は,現在論文などの形で参照することはできないの で、その内容に関して詳細は不明である。また MAP 期間中の 1982 年の忠鉢隊員によるオゾンの集中観 測から、イギリスの Farman らのグループとは独立に 「南極オゾンホール」が発見されることになる [Chubachi, 1984]。その時の詳しい経緯については, 例えば忠鉢氏の記事[忠鉢, 2016]などを参照された い。

3.3 南極における FTIR によるオゾンホールの 観測

南極域(南緯 60°以南)に位置する基地で FTIR 観 測を始めたのは、ロス島に位置する南極最大の基地 である米国マクマード基地の近くに位置する,ニュー ジーランドのスコット基地の中の Arrival Heights (77.8°S)が最初である。ニュージーランド NIWA のグ ループにより, 1991 年から Bomen DA2 による観測が, その後 1996 年からは Bruker IFS-120M による観測が 開始された。2014年にはこの基地のFTIRは最新型 の Bruker IFS-125HR に upgrade され, これまでに 1993 年を除く毎年の赤外観測データが取得されてき ている[Wood et al., 2004]。ただしこの基地は緯度が 高いため, 晩春の10月以降にならないと基地に太陽 光が戻って来ないので,月を光源に用いるといった 手法を取らない限り、オゾンホールの最盛期である9 月のデータを取得することが出来ないという問題があ った。

そこで,若干低緯度にある昭和基地 (69.0°S)に FTIR を持ち込み,オゾンホール期間の観測も太陽 光を光源に用いて高精度に行おうという試みが,国 立環境研究所や東北大学のグループを中心に持ち 上がり、2007年越冬の第48次南極地域観測隊によ って Bruker IFS-120M FTIR による観測が開始された。 その後,これまでに 2011 年越冬の第 52 次隊, 2016 年越冬の第57次隊によってFTIR 観測が行われた。 特に 2007 年には国際極年 IPY 2007-2008 に対応し た観測として, 南極にある 9 箇所の基地(Belgrano, Davis, Dome-C, Dumont dul Bille, Marambio, McMurdo, Neumayer, South Pole, Syowa)が共同でオ ゾンゾンデマッチ観測を実施し, 南極上空における 化学的オゾン破壊量の定量化を行った。オゾンゾン デ観測とFTIR 観測, さらに人工衛星 CALIPSO によ る PSC 観測や, Aura/MLS, Envisat/MIPAS といった 人工衛星による大気化学成分の観測により,南極上 空でのオゾン破壊に関連する詳細なメカニズムの解 明が最近進んできている。その結果,南極上空と北 極上空での冬~春先にかけてのオゾン破壊の描像 の違いが徐々に明らかとなってきた。

図1に,2007年南極昭和基地上空でのオゾン,硝 酸,各種塩素化合物の変動の様子を示す。HCl, HNO3 に関しては FTIR による観測のほかに人工衛 星 Aura/MLS によるデータも併せて解析した。また, O3に関しては、FTIRによる観測のほかに、昭和基地 におけるオゾンゾンデによる観測結果も併せてプロッ トしてある。また、CIO、CIONO2に関しては、それぞれ Aura/MLS, Envisat/MIPAS による観測結果を示して ある。また Clv*というのは, 航空機観測による N2O-Clv の相関を基に, Aura/MLS 観測による N₂O 観測値か ら導出した Cl_v(総反応性塩素化合物)の値を示して いる。この図から、2007年6月頃に昭和基地上空で PSC が出現するのと同時に塩素リザボアである HCl や CIONO2の値が減少し、8月の太陽光の到来ととも にオゾンを破壊する CIO の増大が見て取れる。また 硝酸は6月末にはほぼゼロとなり、オゾンは8月ごろ から徐々に減り始め、9月にはほぼゼロになることが 判る。また,春先の9月~10月にかけて,CIOの減



図 1 2007 年南極昭和基地上空 18 km でのオゾン(O₃), 硝酸(HNO₃), 各種塩素化合物(CIONO₂, CIO, Cl_y*)の変動。縦棒は 1σ RMS エラーの値を示す。グレーでハッチした日は、昭和基地が極渦のエッジや外に位置していた期間を示す。

少と HCl の増加が見られるが, 北極成層圏で同様の 春先の活性塩素から塩素リザボアへの回復は, 主に HCl ではなく CIONO₂に選択的に回復することがこれ までの観測で判っている[*Webster et al.*, 1993]。この 南北の違いは, 南極での低オゾンと, それに伴う低 NO_xに由来するものと考えられる。

4. FTIR によるフロン・代替フロンの観測

1982年の南極での日・英の研究者によるオゾン 観測によってオゾンホールが発見されたのち, 1985年には「オゾン層の保護のためのウィーン条 約」,1987年には「オゾン層を破壊する物質に関 するモントリオール議定書」が締結され,オゾン 破壊の防止への道筋がつけられた。最近では,オ ゾンホール前半の9月に限っては南極上空でのオ
 ゾンの回復傾向も報告されており[Solomon, et al.,
 2016],今世紀半ばにはオゾンホールは回復するの
 ではないかと期待されている。

一方, 化石燃料の燃焼や森林伐採に由来する温 室効果ガスの増加に伴う地球温暖化問題は一層 重要性を増してきており, 今後の世界各国の対応 が喫緊の課題となってきている。その中で, 最近 重要な問題と認識され始めてきたのが, 強力な温 室効果ガスである代替フロンによる地球温暖化 問題である。

オゾン層を破壊する原因としてモントリオー ル議定書で規制されたフロン(Chloro-Fluoro Carbons: CFCs)は強力な温室効果ガスでもあり,



図 2 昭和基地での 3 年間(2007, 2011, 2016 年)の観測による CFC-12 の経年変化。

例えば100年間の地球温暖化係数(Global Warming Potential: GWP) は IPCC 第4次報告書 (AR4)の 値でいうと、CFC-11 が 4,750、CFC-12 が 10,900 と なっている。モントリオール議定書によってこれ ら CFC の生産と消費が規制されたことは、オゾン 層破壊を防止するとともに,結果的には地球温暖 化の防止にも大変大きく寄与したといわれてい る。モントリオール議定書の次のステップとして CFC から代替フロンの一種である HCFCs (Hydro-Chloro-Fluoro Carbons) への切り替えが進んできて おり, その代表である HCFC-22 の GWP は 1,810 と CFC に比べるとかなり低い値となっている。と ころが,モントリオール議定書では HCFC も早晩 塩素をまったく含まないさらなる代替物質であ る HFCs (Hydr-Fluoro Carbons) への切り替えが義 務付けられている。これが今後新たな問題となる 可能性があり、HFC-23 は 14,800, HFC-32 は 675, HFC-134a は 1,430, HFC-143a は 4,470, R-404A は 3,920の GWP を持っている。これらの HFC の切 り替えに伴い, HCFC もやがては回収破壊されな い限り空気中に漏えいすることとなり、将来的に はこれら代替フロンの HCFC や HFC による温室 効果が、CO2の数分の1の地球温暖化への寄与と なることが懸念されている。

これら CFC や HCFC, HFC は中間赤外領域に特 徴的な吸収帯を持っており, FTIR によって測定す



図 3 昭和基地での 3 年間(2007, 2011, 2016 年)の観測による HCFC-22 の経年変化。

ることが可能である。そこで,筆者らは今後 FTIR を用いたフロンや代替フロンの地上からのモニ タリングを計画している。

図 2 に,昭和基地での 3 年間(2007,2011,2016 年)の地上 FTIR 観測による,CFC-12 の気柱全量 の解析結果を示す。Fitting 直線からは,統計的に 有意ではないものの-0.52 %/year の減少トレンド が導出されており,NOAA のサンプリングによる -0.5 %/year のトレンドと整合的である。

また図3に、同様に昭和基地におけるHCFC-22 の気柱全量の解析結果を示す。Fitting 直線からは、 +4.0 %/year の統計的に有意な増加トレンドが見 受けられる。これは、NOAA のサンプリングによ る+2.5 %/year と比べてかなり大きな値となって おり、その原因については現在解析中である。

このほか,地上 FTIR 観測によって HCFC-142b や HFC-23, HFC-134a などの導出が出来ると見込 まれており,今後解析を進めていきたいと考えて いる。

5. まとめ

以上述べてきたとおり,筆者(HN)はたまたま世 界中で大気微量成分の測定に FTIR が使われ始め た時期に日本における FTIR 観測の立ち上げを経 験することが出来,その後ずっと継続的に FTIR 観測に関わってきた。そのおかげで,この分野に 国内・海外に多くの研究者仲間を作ることが出来, 日本でも2回の国際会議開催を経験することが出 来た。これは、大変ありがたいことだと考えてい る。

その後, FTIR を用いた大気研究の中心が, オゾ ン破壊問題から大気汚染などの空気質の問題や, 地球温暖化に関わる温室効果ガスの測定に徐々 にシフトしてきたとはいえ,基本的な観測手法や 解析手法には共通点があり,私の研究キャリアを 通して FTIR にはこれからも関わっていきたいと 考えている。

さらに最近では世界各国の FTIR 研究者がデー タを持ち寄り,ある化学種に着目してグローバル な視点で解析する流れが増えてきつつある [Kohlhepp et al., 2012; Dammers et al., 2016; Bader et al., 2017]。その中でとうとう 2014 年には,世界各 国の FTIR による HCl 観測データをあつめて解析 した論文が Nature に掲載された[Mahieu et al., 2014]。今後は,日本の研究者が主導的に世界中の FTIR 研究者に呼びかけて新たな大気化学種に関 する解析を行い,論文化を行っていきたいと考え ている。

6. 参考文献

- Bader, W. et al. (2017), The recent increase of atmospheric methane from 10 years of ground-based NDACC FTIR observations since 2005, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 2255-2277, doi:10.5194/acp-17-2255-2017.
- Chubachi, S. (1984), Preliminary result of ozone observations at Syowa Station from February 1982 to January 1983, Mem. Natl. Inst. Polar Res., 34, 13-19.
- 忠鉢繁 (2016), 南極オゾンホールの発見―最初の出会い, (財)日本極地研究振興会 メールマガジン第 6 号 (2016.7.10), 4.シリーズ「南極観測隊〜未知への挑戦」第 4回 (<u>http://kyokuchi.or.jp/?page id=3732</u>)
- Dammers, E. et al. (2016), An evaluation of IASI-NH₃ with ground-based FTIR measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 16,

10,351-10,368, doi:10.5194/acp-16-10351-2016.

- Kohlhepp, R. et al. (2012), Observed and simulated time evolution of HCl, ClONO₂, and HF total column abundances, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3527-3557, doi:10.5194/acp-12-3527-2012.
- Mahieu, E. et al. (2014), Recent Northern Hemisphere stratospheric HCl increase due to atmospheric circulation changes, *Nature*, 515, 104-107, doi:10.1038/nature13857.
- Nakajima, H., et al. (1997), Retrieval of vertical profiles of ozone from high-resolution infrared solar spectra at Rikubetsu, Japan, J. Geophys. Res., 102, 29981-29990.
- Solomon, S., D. J. Jvy, D. Kinnison, M. J. Mills, R. R. Neely III, and A. Schmidt (2016), Emergence of healing in the Antarctic ozone layer, *Science*, 10.1126/science.aae0061.
- Webster, C. R., et al. (1993), Chlorine chemistry on polar stratospheric cloud particles in the Arctic winter, *Science*, 261, 1130-1134.
- Wood, S. W., et al. (2004), Ground-based nitric acid measurements at Arrival Heights, Antarctica, using solar and lunar Fourier transform infrared observations, *J. Geophys. Res.*, 109, D18307, doi:10.1029/2004JD004665.
- Zhao, Y., et al. (1997), Carbon monoxide column abundances and tropospheric concentrations retrieved from high resolution ground-based infrared solar spectra at 43.5°N over Japan, *J. Geophys. Res.*, 102, 23403-23411.

原稿受領日: 2017 年 11 月 16 日 掲載受理日: 2017 年 12 月 8 日

著者所属:

- 1. 国立環境研究所 地球環境研究センター
- 2. 東北大学 大学院環境科学研究科

* 責任著者:

Hideaki Nakajima <nakajima@nies.go.jp>

海氷の生成・融解現象が大気-海洋間の二酸化炭素 交換に与える影響

Effects of sea ice freezing and melting on air-sea CO₂ exchange

野村大樹1*

極域海洋の大部分を覆う海氷は単なる大気-海洋間の物質交換の"障壁"として認識されてきた. しかし,近年の研究で,海氷は,炭素循環や大気-海洋間の二酸化炭素交換に重要な役割を 果たしていることが明らかになりつつある.ここでは,海氷の生成および海氷や氷床などの融解に 伴う物理場の変化が極域海洋の物質循環過程に与える影響について紹介する.

1. はじめに

海洋は,地球温暖化の主な要因である二酸化炭 素(CO2)を大気から吸収し、海洋の中に蓄えることで、 温暖化の進行を抑制しており,特に南極海は以下の 理由でその役割が大きいと言われている[Takahashi et al., 2012]. まず南極海などの冷たい海は, 溶解度 が大きい(気体を海水中に溶かす能力は、水温が低 いほど大きくなる).また、栄養塩が豊富にあり植物プ ランクトンが光合成活動を活発に行うため、海洋の CO2 濃度が低下しやすい(海水中の CO2を使って有 機物を作るため). その結果, 大気よりも海洋表層の CO2の濃度が低くなりやすく,濃度差が拡大すること で大気から海洋に CO2 が輸送(吸収)されるのである. ただし,これらの知見は海洋観測などが比較的容易 な海氷の無い夏季のデータをもとに得られたもので あり,極域海洋特有の結氷現象や雪氷・海氷の融解 過程が大気-海洋間炭素交換に与える影響などに ついての知見は極めて限られている.本稿では、冬 季極域の海域を占める海氷(図 1)の生成や雪氷の 融解現象が海洋の物質交換過程および大気との気 体交換過程に及ぼす影響について紹介する.

2. 海氷の役割

高緯度海域に分布する"海氷"は,海洋の約 1 割 の面積を占めており[Comiso, 2010],以下のように地 球規模の気候変動を制御する大きな役割を担ってい る.まず海氷は,大気-海洋間で断熱材として働き, 海洋からの熱放射を軽減させる効果があるとされて いる[Maykut, 1978].また,海氷表面で太陽光を反射 する効果(アルベド)により,地球温暖化を抑制してい



図 1 南極海厳冬期航海(AWECS: Antarctic Winter Ecosystem Climate Study)でのはす葉氷(新しく出来た ばかりの海氷がお互いにぶつかり合い縁がまくれ上が ったほぼ円形の氷塊)の下の光環境測定の様子(野村 撮影). る[Shine and Henderson-Sellers, 1985]. さらに海氷内 では、アイスアルジが繁茂し、動物プランクトンや魚 類に続く海氷生態系を作り出している[Thomas et al., 2010].

近年では、地球温暖化の影響による極域での急激な環境変動が懸念されている.例えば南極海では 一年氷(冬季に海氷が生成し、夏季に全て融けてし まう海氷)が多くを占めるために、地球温暖化によっ て海氷の生成・融解過程に影響が顕著に現れること が予想される.また北極海では海氷面積は激減する とともに、多年氷(夏にも融けない海氷)から一年氷 へのシフトが報告されており[Stroeve et al., 2012]、海 氷が果たす役割が時間の経過とともに変化すること が考えられる.

3. 海水の結氷現象と炭素循環

極域海洋においては以下に示す特有の結氷現象 によって,海洋表層では高密度水(重い水)が作られ る.まず海水が結氷する場合,海水中の純水部分か ら凍結する.その際,海水に含まれる塩などの含有 物の一部は海氷の中にブラインと呼ばれる液体とし て取り残される.ブラインはブライン・チャネルと呼ば れるチューブ状の空間に満たされている(図 2).ブラ



図 2 海氷内のブライン・チャネルの模式図. ブライン・チャネル内はブラインで満たされている. ブライン・チャネルの周りには海水の純水部分から凍結した純氷が存在する. Lake and Lewis (1970)を参考にして作成.

インは、海水に対して低温であること、また、純水部 分から凍結し、ブラインの含有物が濃縮するため、塩 分が高くなる.そのため、もともとの海水に対して密度 が高くなる.そして、海氷生成時には、海氷内に存在 する高塩分水であるブラインが、海氷から海氷下に 排出される[Wakatsuchi and Ono, 1983].その結果生 成する高密度水が、海洋深層に沈み込み、海洋大 循環の駆動力となっている[Schmitz, 1995].この過程 は、海氷が風や海流によって次々と沖へ運ばれ、常 に新しい海氷が多く生産される沿岸ポリニヤ(海氷域 の開水面)で最も効率良く起きると考えられる.

近年衛星観測により,海氷が南極海のどこでどれ くらい出来ているのか?という見積もりが日本の研究 グループによってなされた[Tamura et al., 2008]. その 結果,これまで注目されてこなかった東南極ケープダ ンレー沖のポリニヤで海氷生産量が非常に多いこと を突き止めた.そして,実際に現場観測での海洋観 測や係留計での長期観測を実施し,高密度水の生 成量や輸送量について研究がなされた[Ohshima et al., 2013].

そこで、ポリニヤにおける炭素輸送について考え てみる.海氷成長にともなう高密度水が生成した場合、 この高密度水に含まれる物質(炭素など)は、海洋表 層から底層に輸送される.沿岸ポリニヤは早春から活 発な一次生産が起こり、大気から海洋へ CO₂ が吸収 されることも重なって、海洋表層から深層への炭素輸 送に重要な役割を果たしているだろう.しかしながら、 ポリニヤにおける炭素輸送の定量評価には至ってい ない.そこで現在、ケープダンレー・ポリニヤで採取し た炭酸系成分(CO₂ に関わる化学成分:例えば溶存 無機炭素濃度やアルカリ度)の測定を行っており、高 密度水の生成が海洋表層から底層に輸送される炭 素に与える影響を定量的に評価することが今後期待 される.

4. 海氷存在下での大気-海洋間の CO₂ 交換 これまで、全球規模での炭素循環研究において大

気ー海洋間のCO2交換に関する研究がなされてきた が, 両極海洋において広大なデータ空白域が目立っ ていた.これは,海氷存在域での炭素循環過程が不 明確であったことが一因だと考えられる.一方,海氷 物理分野での先行研究によると,海氷内には海氷成 長に伴うブラインの排出経路となるブライン・チャネル が存在し、その微細構造は多孔質である[Gosink et al., 1976]. そこで, 海氷を"無数の穴の開いた蓋"とし て捉えることから始め,2000年初めごろから室内実験 や海氷域での氷上観測が実施され,物質循環・気体 交換過程についての研究がなされてきた. 例えば, 大気-海氷間の CO2 交換量を実測するため, 北極 海および南極海の氷上でチャンバー法を用いた野 外観測が実施された(図3). その結果,開水域(海氷 がない海域)と同様に、海氷域においても CO2 交換 が起きることが分かった[Nomura et al., 2013; Delille et al., 2014]. これらの研究を通して, 大気-海氷間 のCO₂交換量は, a) 海氷内部でのCO₂ 濃度(大気中) 濃度は一定), b)海氷面の物理的形態, c) 海氷-大 気間の温度差による対流などの外的要因に依存する ことが明らかになってきた.ここで a)の変化要因として, a-1) 生物活動による光合成・呼吸, a-2) 海氷の生成・ 融解による海水の濃縮・希釈が挙げられる. 海氷融 解時の炭酸系成分と海水希釈率を調べたところ,海 氷内部の CO2 濃度の変化をもたらすのは, a-2)が支



図 3 北極海長期漂流観測(N-ICE2015: Norwegian Young Sea Ice Cruise 2015)における大気-海氷間 の CO,交換量測定の様子(野村撮影).

配的であった. ただし, 時期や海域(海氷の種類:例 えば一年氷か?多年氷か?)の違いによって, a-1)が 支配的になる場合もあった.

次に b)の変化要因として,海水の表面に降り積も った雪の影響を考える.海氷表面の状態と CO_2 交換 の関係を調べたところ,積雪量が増加すると大気– 海氷間の CO_2 交換効率(積雪上と積雪除去後に測 定した CO_2 交換量の比)が著しく減少することが分か った[Nomura et al., 2013].また, CO_2 以外のガス成 分(硫化ジメチル等)についても同様な結果が得られ ている[Nomura et al., 2012].

最後に c)の変化要因について述べる. b)にも関連 するが,海氷の上に存在する積雪は断熱材として働 く. 厳冬期の気温はマイナス 30 度になるにもかかわ らず,積雪底部の温度は積雪の存在によりマイナス8 度と比較的暖かい場合があった.海氷の温度は、海 氷内のブラインの塩分を決定する重要なパラメータ である. ブラインの塩分が温度によって左右されると いうことは,つまり溶存成分の濃縮具合も温度によって 変わることを意味する. さらに, ブライン・チャネルの 形状も温度は大きく影響する.温度が低いとブライン の体積は小さくなり(純水部分が凍り,体積が小さくな る), ブライン・チャネル内での物質の動きが鈍くなる. するとCO2などのガス成分の海氷内での気体透過度 も低くなる. ブラインの体積比が 5 パーセント以下に なると気体透過性がなくなるという報告もある[Golden et al., 1998]. よって, 積雪の効果によって海氷上部 (積雪底部)の温度が大気に対して高く保たれること は、大気-海氷間の CO2 交換過程にも大きく影響す る.特に厳冬期は,積雪の密度が低い(パウダースノ ーをイメージすると良い)ので,雪を通して CO2 の交 換なども起きる.

積雪の影響による大気と海氷表面の温度差は,対流を引き起こす原因となる.温度の高い空気は上に行こうとするため混ぜられる.この時 CO2 も同時に上方へと輸送される.その際,大気と海氷内ブラインのCO2 の濃度差に加えて,この対流現象によって,CO2

交換が促進される可能性がある.近年,海氷上の積 雪が増加する傾向が報告されている[Tison et al., 2017]ことから,対流現象が大気-海氷間の CO₂交換 過程に与える影響が今後より大きくなることが期待さ れる.しかし一方で,積雪量が増加すると前述のよう に大気-海氷間の CO₂交換効率が著しく減少するこ とがあるため,CO₂ 交換が促進されるか阻害されるか を予想することは難しい.このように海氷を介した大 気との気体交換過程は単純ではなく,今後も詳細に 検討する必要がある.

5. 融解による海洋への淡水流入が海洋炭素 循環に与える影響

極域では、雪氷の融解が急速に進行している.この 融解現象は、固体から液体への相変化を通じて、体 積変化、温度上昇、淡水・含有物の輸送など、極域 の環境に劇的な変化を招く.グリーンランドの大陸氷 床・氷河が年々後退している[Stokes et al., 2016].ま た南極域では、海洋からの熱供給により棚氷の底面 融解が進行している[Rignot et al., 2013].これら雪氷 の融解現象は、海面上昇、大気海洋循環、生物生産 等、地球規模の環境変動に影響し、結果として農業 や水産業など、我々の生活に直接関わるため、早急 な理解が必要である.

海洋側に注目して雪氷の融解現象を捉えた場合, まず膨大な融解水が海洋表層に供給される.もし,こ の融解水を単に「真水」と考えるならば海水成分は希 釈によって薄められるだけである.しかし,雪氷には 多くの不純物が含まれるため,単純ではない.雪氷 には,陸源物質や生物の遺骸などの不純物が含ま れる[Fransson et al., 2015]. つまり融解の際には,大 量の不純物が,真水とともに海洋表層に供給される. この不純物の供給が海洋環境にどのような影響を与 えるのかについては,観測が限られるため不明な点 が多い(図 4).

融解水を単に「真水」と考えるならば海水成分は希 釈によって薄められるだけである、と述べたが、この



図4 雪氷の融解現象に関わる海洋での炭素循環過程.

影響だけでも海洋環境に与える影響は大きい. 例え ば、真水と海水が1対1(体積比)で混ざった場合、 海水の塩分と溶存成分の濃度は半分になる.海洋表 層に生息する植物プランクトンは光合成により海水中 の栄養塩を利用する.そして,時期や栄養塩の成分 によっては枯渇する場合もある.よって,真水の負荷 は海洋中栄養塩の現存量を減らしてしまう.また、海 洋表層の CO2 濃度にも大きく関わる. 真水の影響に よる希釈効果によって, CO2 濃度は減少する. その結 果, 大気-海洋間の CO2 の濃度差が大きくなり(大気 より濃度が小さくなる),大気から海洋表層への CO2 輸送が増す. つまり大気から海洋への CO2 吸収能が 増すため、この希釈効果は決して無視することは出来 ない.このような海洋表層での急激な CO2 濃度減少 は,海氷融解直後や南極や北極の沿岸域で真水が 大量に海洋表層に流れ込む場所で観測されている [Meire et al., 2015].

現在,著者の研究グループは,北極グリーンランド や南極沿岸において雪氷融解が海洋に与える影響 を評価するための海洋調査を実施している.特に南 極沿岸の調査では,海洋からの熱供給による棚氷 (氷床が海洋に張り出したもの)の底面融解により水 深 200 m 付近で塩分や炭酸系成分が低下している 様子が捉えられた.このような海洋表層での雪氷・海 氷融解や融解水の供給に加え,海洋の内部で直接 淡水が供給される過程などは,今後も注視して解析す べき事柄であると考えている.

海氷物質循環研究に関する世界的な動き

国際科学会議(ICSU: International Council for Science)によって設置された海洋研究科学委員会 (SCOR: Scientific Committee on Oceanic Research) において,海氷の物質循環研究に向けたワーキング グループ(WG152: ECV-Ice: Measuring Essential Climate Variables in Sea Ice)が2016年より新たに発 足した (http://www.scor-int.org/SCOR WGs.htm). 本ワーキンググループでは,海氷生物地球化学研究 に関わる観測およびサンプルの処理手法についての 確立を目指している.これまで国内外の各研究グル ープが独自の海氷サンプルの処理を実施していたた め、結果の比較などが難しい状況にある[Miller et al., 2015]. 例えば, 海氷中の成分を分析する際には, 海 氷を融かして液体にした上で実施する.しかし,融解 時には,塩分が急激に低下する.この塩分低下によ って,サンプル中の植物プランクトンは浸透圧の調整 ができなくなり細胞が破裂する.これによって、植物 プランクトン量を正確に測定できないなどの問題が生 じる. そのため, 濾過海水などを入れ融解し塩分低 下を緩和するなどの処置が取られている.しかし,濾 過海水を加えると溶存気体成分や微量金属成分な ど汚染のリスクが増えるだけでなく、濾過海水中の栄 養塩などが供給されることで植物プランクトンが融解 中に増えてしまうなどの恐れもある. そのため, 本ワ ーキンググループでは、多くの成分にとってベストな 方法を探るべく協同観測を実施することを計画してい る. 具体的には, 2018 年 3 月には北海道沿岸サロマ 湖で,2019年3月にはカナダのケンブリッジベイで氷 上での国際協同観測が予定されており, 観測を通し て海氷生物地球化学研究のための観測方法および サンプルの処理手法の確立が期待される.

7. 参考文献

- Comiso, J. C. (2010), Variability and trends of the global sea ice cover, In *Sea Ice*, edited by D. N. Thomas and G. S. Dieckmann, 2nd ed., 205–246, Wiley-Blackwell, Oxford.
- Delille, B., et al. (2014), Southern Ocean CO₂ sink: The contribution of the sea ice, J. Geophys. Res., 119, 9, 6340– 6355, doi:10.1002/2014JC009941.
- Fransson, A, et al. (2015), Effect of glacial drainage water on the CO₂ system and ocean acidification state in an Arctic tidewater-glacier fjord during two contrasting years. J. Geophys. Res., doi:10.1002/2014JC010320.
- Golden, K. M., S. F. Ackley and V. I. Lytle (1998), The percolation phase transition in sea ice, *Science*, 282, 2238– 2241.
- Gosink, T. A., J. G. Pearson and J. J. Kelly (1976), Gas movement thorough sea-ice, *Nature*, 263, 41–42.
- Lake, R. A. and E. L. Lewis (1970), Salt rejection by sea ice during growth, J. Geophys. Res., 75, 583–597.
- Maykut, G. A. (1978), Energy exchange over young sea ice in the central Arctic, *J. Geophys. Res.*, 83, C7, 3646–3658.
- Meire, L., et al. (2015), Glacial meltwater and primary production are drivers of strong CO₂ uptake in fjord and coastal waters adjacent to the Greenland Ice Sheet, *Biogeosciences*, 12(8), 2347–2363, doi:10.5194/bg-12-2347-2015.
- Miller, L. A., et al. (2015), Methods for biogeochemical studies of sea ice: The state of the art, caveats, and recommendations, *Elementa-Science of the Anthropocene*, 3, 000038, doi:10.12952/journal.elementa.000038.
- Nomura, D., et al. (2012), Direct measurements of DMS flux from Antarctic fast sea ice to the atmosphere by a chamber technique. J. Geophys. Res., 117, C04011, doi: 10.1029/2010JC006755.
- Nomura, D., M. A. Granskog, P. Assmy, D. Simizu and G. Hashida (2013), Arctic and Antarctic sea ice acts as a sink for atmospheric CO₂ during periods of snow melt and surface flooding, *J. Geophys. Res.*, 118, 6511–6524.

- Ohshima, K. I., et al. (2013), Antarctic Bottom Water production by intense sea-ice formation in the Cape Darnley Polynya, *Nature Geoscience*, 6(3), 235–240, doi:10.1038/ngeo1738.
- Rignot, E, S. Jacobs, J. Mouginot and B. Scheuch (2013), Ice-Shelf Melting Around Antarctica, *Science*, 341, 6143, 266–270, doi:10.1126/science.1235798.
- Schmitz, W. J. (1995), On the interbasin-scale thermohaline circulation. *Rev. Geophys.*, 33, 151–173.
- Shine, K. P. and A. Henderson-Sellers (1985), The sensitivity of a thermodynamic sea ice model to changes in surface albedo parameterization, *J. Geophys. Res.*, 90, D1, 2243– 2250.
- Stokes, C. R., M. Margold, C. D. Clark and L. Tarasov (2016), Ice stream activity scaled to ice sheet volume during Laurentide Ice Sheet deglaciation, *Nature*, 530, 322–326, doi:10.1038/nature16947.
- Tamura, T., K. I. Ohshima and S. Nihashi (2008), Mapping of sea ice production for Antarctic coastal polynyas. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07606, doi:10.1029/2007GL032903.
- Takahashi, T., et al. (2012), The changing carbon cycle in the Southern Ocean, Oceanography, 25(3): 26–37, http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2012.71.
- Thomas, D. N., S. Papadimitriou and C. Michel (2010), Biogeochemistry of sea ice, In *Sea Ice*, edited by D. N. Thomas and G. S. Dieckmann, 2nd ed., 425–467, Wiley-Blackwell, Oxford.
- Tison, J. -L, et al. (2017), Biogeochemical impact of snow cover and cyclonic intrusions on the winter Weddell Sea ice pack, J. Geophys. Res., 112, https://doi.org/10.1002/2017JC013288.
- Wakatsuchi, M. and N. Ono (1983), Measurements of salinity and volume of brine excluded from growing sea ice, J. Geophys. Res., 88(C5), 2943–2951.

原稿受領日: 2017 年 11 月 10 日 掲載受理日: 2017 年 11 月 29 日

著者所属:

1. 北海道大学 大学院水産科学研究院

* 責任著者:

Daiki Nomura <daiki.nomura@fish.hokudai.ac.jp>

南極大気中の海塩・ハロゲンサイクル

Atmospheric sea-salt and halogen cycles in the Antarctica

原 圭一郎 1*

南極大気中の微量成分(ガス・エアロゾル)の観測は,1970 年代頃から実施されている.日本の南極 地域観測隊においても,エアロゾルモニタリング観測は 1997 年に開始され,現在でも続けられている. 近年では,南極域での研究観測に参加する国が増えるのに伴い、エアロゾル観測を実施する基地・ 拠点も増えつつある.また,観測技術の向上により,清浄な南極大気中においても観測できる項目も 増えてきた.ここでは,南極大気中に存在するエアロゾル,特に海塩粒子の循環過程、海塩とハロゲ ン成分が関係する大気化学過程に注目し,著者らや海外の観測グループにより進められた研究で得 られた知見を紹介する.

1. はじめに

人間活動から隔離された空間である南極域は,地 球上で最も清浄な地域であるため,大気微量成分の バックグラウンドの監視をするために観測が継続され ている. 大気質のモニタリングの観点以外に, 気候影 響や古環境復元のための参照データ・知見として活 用されることもある.ここでは、大気微量成分の中でも エアロゾルから見た"南極の大気化学"過程を中心に まとめるようにしたい. 概して, 大気エアロゾルは, 不 均一反応の場としての役割,ガス状の高反応性物質 のソース・シンクとしての役割, 雲核・氷晶核としての 機能, 雲を介した放射収支の変化などと関係し, そ れらの影響は多岐にわたる.また、これらの影響は、 エアロゾルの組成によって大きく異なる。本稿では, 分量の制約から、すべての成分についてまとめること が厳しいため, 南極対流圏エアロゾルの主成分の一 つである海塩粒子,海塩と密接に関係するハロゲン 成分の南極大気中での動態・化学過程について紹 介する.なお,南極大気エアロゾルについては, Shaw [1979, 1988], 伊藤[1985], 岩坂[1985], Ito [1989], 原 [2003, 2017] によりレビューや解説として まとめられている. また, 2010 年には南極資料で「極 域大気・物質循環研究」の特集号が組まれ, 南極大 気中のエアロゾル関連の報告が多数発表されている. また, 南極対流圏の雲と関連するエアロゾル, CCN (Cloud condensation nuclei), IN (Ice nuclei)について は, Bromwich et al. [2012]によってまとめられている. 本稿で示せなかった点については, これらを参照さ



図1 本稿に出てくる観測基地の位置(1. Syowa, 2. Dome F, 3. Concordia (Dome C), 4. Dumont d'Urville, 5. Halley, 6. Neumayer, 7. Kohnen).



れたい. 図 1 に本稿に出てくる観測基地の位置を示 す.

2. 海塩粒子濃度と粒径分布

図 2 に示すように, エアロゾル中の海塩粒子(Na⁺) 濃度は, 海氷縁から距離のある南極沿岸部に位置 する観測基地(Syowa, Halley, Neumayer)では, 夏季 に極小(数 nmol m⁻³以下)を示し, 冬季~春季には 数~数十 nmol m⁻³の範囲で変化し, 時折, 100 nmol m⁻³を超過することもある[Rankin and Wolff, 2003;



図 3 2005 年 6 月 3 日に計測された南極昭和基地におけ るエアロゾル粒径分布:黒丸・線は非加熱(室温:20°C)時 の乾燥粒径分布,赤丸・線は 240°C 昇温時の非揮発性粒 子の粒径分布を示す [Hara et al., 2011を改変].

Hara et al., 2004; Weller and Lampert, 2008]. Dumont d'Urville 基地では、冬季の海塩粒子濃度は他の沿 岸基地と同程度だが、夏季には、基地の目前まで 海洋表面が広がるため,海塩粒子濃度は夏季に極 大(25-70 nmol m⁻³)を示す[Jourdain and Legrand, 2002]. 内陸部に位置する観測基地・拠点(Dome F, Kohnen, Concordia)の海塩粒子の季節変化は沿岸 部と同様に夏季に低く、冬季に濃度が高くなる傾 向を示すが,海塩粒子濃度は沿岸域と比べると-桁ほど低い[Hara et al., 2004; Weller and Wagenbach, 2007; Jourdain et al., 2008; Udisti et al., 2012]. 海洋 表面から直接放出される海塩粒子を観測できる 南極周辺海域や夏季の Dumont d'Urville 基地では, 海塩粒子の質量粒径分布は粗大粒子域(3~7 µm) にモードを有する[Jourdain et al., 2008; Xu et al., 2013]. 海氷縁から離れた沿岸部(Aboa, Halley: Teinilä et al. [2000]; Rankin and Wolff [2003])や内陸 部(Concordia: Jourdain et al. [2008]; Udisti et al. [2012]) では,海塩粒子は主に微小粒子域(直径: D<1µm) に分布する. 図3に示すように, Syowa 基地で観測されたエアロゾル数濃度の粒径分布 で見ると、冬~春に海氷域から輸送された海塩粒 子は粗大粒子 (D>2.0 µm) ~超微小粒子域 (D <0.1 µm) に広く分布することが確認されている [Hara et al., 2011, 2013].



図4 南極昭和基地における気温, エアロゾル中の海塩成 分のモル濃度比(SO4²⁻/Na⁺, Mg²⁺/Na⁺)の季節変化:赤線 は Mirabilite の析出温度(-8.8°C), 青線は海水比を示す [Hara et al., 2012を改変].

3. 海塩粒子の起源と海塩組成分別

一般に、大気中に存在する海塩粒子は、波の破 砕や泡の破裂によって,海洋表面から大気へ放出さ れると考えられることが多い[Lewis and Schwartz, 2013]. 南極域では, 夏季に海氷面積が最小, 春季 に最大となる季節変化を示す. 例えば, 昭和基地近 傍では,夏には昭和基地から海氷縁までの距離は約 100 km, 春季には約 1000 km にも達する. 冬季には 低気圧活動に伴う荒天(ブリザード)が頻繁に起こる ため[Sato and Hirasawa, 2007], かつては, 荒天・強 風により開水域から海塩粒子が長距離輸送されると 考えられていた. 確かに, 冬~春季の高 Na⁺濃度は 荒天と対応することが多い[Hara et al., 2004]. しかし ながら,海塩粒子が卓越する時期(4-11月)の海塩成 分組成比(SO42-/Na+, Mg2+/Na+)は, 海水組成比と大 きく異なっていることが観測的に明らかとなった(図 4). 夏季の SO4²⁻/Na⁺比は, 非海塩性(nss-)SO4²⁻の寄与 のため,海水比より高くなっているが,4-11 月頃は, 海水組成比を大きく下回っている.この変化は、海氷 上での海塩組成分別過程と密接に関係している

[Wagenbach et al., 1998a; Hara et al., 2012, 2013, 2017]. 海氷形成時には, 海水中の水が約-2°C で, 凍結をはじめる. その結果, 塩分が濃縮した海水 (Brine)が形成される. Brine は密度が大きくなるた め,その多くは海洋中に沈降していくが,一部は 海氷上や海氷中に残る.温度の低下に伴い,海氷 上や海氷中に存在する Brine の中で, 溶解度の低 い塩から徐々に析出を始める. 室内実験, モデル 計算,観測から,低温下での海氷凍結時には, Ikaite (CaCO₃ 6H₂O,約-2.2°C),Mirabilite (Na₂SO₄ 10H₂O, 約-9°C), Hydrohalite (NaCl 2H2O,約-23°C), Gypsum (CaSO₄,約-23°C), NaBr 5H₂O (約-28°C), Sylvite (KCl,約-37°C),MgCl2 12H2O(約-37°C),Antarcticite (CaCl₂ 6H₂O, 約-54°C) などの塩が析出しうるこ とが指摘されている[Assur, 1960; Marion et al., 1999; Koop et al., 2000; Dieckmann et al., 2008; Geilfus et al., 2013]. Mirabilite は、約-9℃で析出を 始めるため、気温が-9℃を下回ることが多くなる 時期(4-11 月)にエアロゾル中の SO42-/Na+比が海 水比を下回る季節変化は, Mirabilite 析出に伴う海 塩組成分別過程(SO4²⁻ depletion)が,大気中に存 在する海塩粒子と密接に関係していることを強 く示唆する. エアロゾル中の SO4²⁻/Na⁺比は, 海 氷上のフロストフラワーと組成比に近い[例: Rankin et al., 2000, 2002; Hara et al., 2012]. つまり, 冬~春季に南極沿岸域に分散している海塩粒子 の起源は海洋表面(開水域)ではなく、海氷上の 海塩成分由来であることを意味する[Wagenbach et al., 1998a; Rankin et al., 2002; Hara et al., 2004, 2012]. Mirabilite の析出に伴い、海塩の主成分の一つであ る Na 塩が選択的に海氷上(中)に析出していく ため, Brine 中に残る他の成分は, その組成比が 徐々に変化していく. その結果,図4cに示した様 に、エアロゾル中の Mg²⁺/Na⁺比は、SO₄²⁻ depletion が確認される時期に海水比より高くなる傾向が 確認されている[Hara et al., 2012]. Mg²⁺/Na⁺比は,



図 5 2012 年 9 月 4~7 日に南極昭和基地で観測された上空のエアロゾル後方散乱比, 地上におけるエアロゾル数濃度, 気 温, 相対湿度の変化 [Hara et al., 2014bを改変].

温度依存性も確認され、気温低下による Hydrohalite などの塩の析出に伴い, Mg²⁺/Na⁺比が さらに増加することも明らかとなっている[Hara et al., 2012]. 同様の濃縮過程は K⁺/Na⁺比でも確認 されているが、Ca²⁺/Na⁺比では、Ikaite、Gypsumの 析出やCaを含む鉱物粒子の混合の可能性もあり, 図 4c のような季節変化は確認されていない[Hara et al., 2012]. 室内実験[Koop et al. 2000]では, Br-濃縮も指摘されているものの, 南極域や北極域で 観測されたフロストフラワー中の Br⁻/Na⁺比は, 海水比と同等あるいは Br⁻がロスした状態が多か った[Rankin and Wolff, 2002; Alvarez-Aviles et al., 2008; Obbard et al., 2009; Douglas et al., 2012]. いず れの観測も日射のある条件で, サンプリングを行 っているため、大気中へ分散される前にフロスト フラワー上で、光化学的に Br⁻がロスしている可 能性もある. 北極域の観測となるが, 極夜時期に 採取されたフロストフラワーではBr⁻/Na⁺やI/Na⁺ 比は海水比よりも高いことが確認されている

[Hara et al., 2017]. 海氷形成時の海塩組成分別以外 に,南極大陸内陸部の積雪表面でも海塩組成分別 (Mg塩の分離,海塩の硫酸塩化など)が進行するこ とが,大気エアロゾル[Hara et al., 2014a],積雪内 の塩微粒子[Iizuka et al., 2012]の個別粒子分析から 示唆されている.

組成分別した海塩粒子は,超微小域〜粗大域ま で広く分散している(図 3, 4).海氷域から大気 への海塩粒子の放出・分散過程として,(1)海氷上 に形成するフロストフラワーの破砕[Hall and Wolff, 1998; Rankin et al., 2000, 2003],(2)海氷上に 存在する Brine の飛散[Hall and Wolff, 1998],(3) Brine 混じりの積雪の削剥による飛散[Yang et al., 2008],(4) Brine・フロストフラワー混じり積雪の 削剥[Hara et al., 2017]などが挙げられている.低温 チャンバーを使用した室内実験では,風(12 m s⁻¹ 以下)が吹いた状態でもフロストフラワー破砕に よるエアロゾルの発生は確認されなかった [Roscoe et al., 2011]. そのため,最近では海氷上の 積雪の削剥による飛雪が海塩粒子の分散過程に おいて重要であると指摘されている.その結果, 大気中へ分散した海塩成分を含む微細氷片は,大 気中を分散している間に,昇華が進み,粒形が変 化する(小さくなる)ことも指摘されている[Osada et al., 2001; Rhodes et al., 2017].海氷域からの海塩 粒子放出過程については,定性的な理解は進んで いるものの,モデルへ組み入れられるような定量 的な評価(数式化)には,至っておらず,観測, 室内実験により評価・検証を進めることが求めら れている.

4. 海氷由来海塩粒子の拡散・輸送

冬~春季には、強風・荒天時に大気中のエアロ ゾル・海塩粒子濃度が顕著に増加する[Hara et al., 2004]. 南極沿岸部に接近した低気圧の勢力が急激 に衰退した際には、風が著しく弱まることがある. このような場合、大気中に海塩粒子が大量に分散 された状態が維持されるため、清浄な南極域でも "ヘイズ"のような状態になることがある[Hara et al.,2010,2014b]. 図5 に示すように、海氷域から 放出された海塩粒子が、大気の擾乱により、境界 層内だけではなく、自由対流圏中層(約4km)ま で拡散していることが明らかとなった[Hara et al., 2014b]. 南極域の自由対流圏中のエアロゾル数濃 度は、地上と比べると低いため、海塩粒子の自由 対流圏への輸送・拡散は、上空の CCN, IN の供給 過程の一つとして機能しているはずである.

南極大陸内陸域にも海塩粒子は輸送される [Hara et al., 2004]. Dome F 基地や Dome C 基地で 採取されたエアロゾルは, 沿岸域同様に Mirabilite 析出による SO_4^{2-} depletion が確認されており, 冬 ~春季の内陸部に存在する海塩粒子も海氷由来 であることが確認されている [Hara et al., 2004; Udisti et al., 2012]. Kohnen 基地では, nss- SO_4^{2-} の 寄与が大きく, Dome F で得られた様な SO_4^{2-} depletion の痕跡は確認されていない [Weller and Wagenbach, 2007]. 海氷起源の海塩粒子が, アイス コア深層掘削が行われるような内陸部まで輸送 されていることが明らかとなったことから, アイ スコア中の海塩成分 (Na⁺など) 濃度を海氷の張り 出し規模の指標とする試みも行われている[Wolff et al., 2003, 2006, 2007, 2010].

5. 海塩粒子上の反応とハロゲンサイクル

大気中に分散した海塩粒子は,酸性成分との不 均一反応により徐々に組成が変化する(以下、"変 質"と示す). 南極沿岸部 (Syowa)の対流圏下層に 分布する海塩粒子の多くは,夏季では SO42-, CH₃SO₃⁻及びこれらの前駆物質により, 8-9 月頃 は NO₃-により海塩粒子の変質が進行するが、冬 季の海塩粒子はほとんど変質していない[Hara et al., 2004, 2005, 2013]. 内陸部(Dome F)では, 通年 で海塩粒子が NO3-により変質している傾向があ った[Hara et al., 2004]. 夏季の大陸氷床上では,沿 岸部付近から内陸部にかけての海塩変質は、沿岸 域では SO4²⁻の寄与が大きく,内陸域では NO3⁻ の寄与が大きくなる傾向があった[Hara et al., 2014a]. この違いは、大気中に存在する酸性成分 の空間分布や循環過程が、沿岸部と内陸部で大き く異なっていることを示唆する. 夏季のエアロゾ ル中の nss-SO4²⁻は海洋生物活動の影響が主であ るが,エアロゾル中の NO3⁻は,積雪中の NO3⁻が 光解離し、NOxが大気へ放出され、大気中でのNOx 酸化(HNO3生成)を経て、最終的にエアロゾルへ 取り込まれていると考えられる[原, 2017]. 8-9月 頃のエアロゾル中に存在する NO₃-は, PSCs の寄 与が高いことが示唆されている [Wagenbach et al., 1998b; Savarino et al., 2007, 2016 Weller et al., 2011, Lee et al., 2014].

大気中に存在する海塩粒子や海塩成分を含ん だ飛雪上での不均一反応により, HCl や HBr だけ ではなく,反応性の高いハロゲン化合物も大気へ 放出される(R1-R4). R1, R2の反応は酸性条件下で 進みやすい[Simpson et al., 2007 に詳細].

| $HOBr + Br^{-} + H^{+} \rightarrow Br_{2} + H_{2}O$ | (R1) |
|---|------|
| $HOBr + Cl^- + H^+ \rightarrow BrCl + H_2O$ | (R2) |
| $BrCl + Br^- \rightarrow Br_2Cl^-$ | (R3) |
| $Br_2Cl^- \rightarrow Br_2 + Cl^-$ | (R4) |

大気中の Br₂や BrCl などは日射条件下で, Br ラ ジカルへ変換され, その後, Br は O₃ と反応し, BrO を生成する(R5).

$$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2 \tag{R5}$$

この BrO_x サイクルと関連する反応は, O₃ 消失 [Simpson et al., 2007 に詳細], DMS の酸化[Cosme et al., 2005; Read et al., 2008], Hg 消失[Ebinghaus et al., 2002; Dommergue et al., 2010]など多くの大気化 学反応と関係しており, 極域大気中の化学過程で 重要な役割を担っている. 特に, Hg 消失は, 大気 中に存在するガス態の元素 Hg がハロゲン (Br ラ ジカルなど) と反応することにより[Toyota et al., 2014], 効率よく大気から除去されやすい化学状態 に変換される(R6-10).

| (R6) |
|-------|
| (R7) |
| (R8) |
| (R9) |
| (R10) |
| |

R6-10の反応の結果,低~中緯度から長距離輸送
 された Hg が極域で沈着することになり,極域での Hg 汚染や生態系への影響も懸念されている
 [Munthe et al., 2010; Douglas et al., 2010].

南極沿岸に位置する Halley 基地では,BrO 濃度 は検出下限~20 pptv であり,春季(10月前後)に

極大となる季節変化を示す[Saiz-Lopez et al., 2007; Read et al., 2008]. また, BrO 濃度は, 海氷域から 輸送された空気塊で高くなる傾向が確認されて いる[Freiß et al., 2004; Saiz-Lopez et al., 2007; Jones et al., 2009; Buys et al., 2013]. また, BrO と同様に Br2, BrCl も海氷から輸送される大気中で濃度が高 く、大陸から輸送される空気塊では、低濃度(検 出下限以下)となることが多かった[Buys et al., 2013]. 船舶[Wagner et al., 2007]や人工衛星(GOME: Richter et al. [2002]; Kaleschke et al. [2004]; SCIAMACHY: Jones et al. [2009]; Schönhardt et al. [2012]; Roscoe et al. [2014]) を使用した観測から, BrO は南極沿岸部~季節海氷域に分布しているこ とが明らかとなった. さらに、フロストフラワー が出現した季節海氷域で BrO 濃度が高いことか ら、BrOx サイクルにはフロストフラワー上の不均 一反応が関係している可能性も指摘されている [Kaleschke et al., 2004]. しかしながら, フロストフ ラワーの塩分濃度は非常に高いものの、pH が高 いため, R1-2の反応による Br2, BrCl は進みにく い. モデルによる検証から, 海塩組成分別 (CaCO3 析出)が Brine 中の緩衝作用を抑制し, pH の低下 をもたらすことにより、Br2の大気への放出を促 進させることも指摘されている[Sander et al., 2006]. さらに, 荒天による飛雪と高 BrO 濃度の関 係から, 強風によりフロストフラワーや Brine 混 じりの雪の大気への分散が BrO 分布や BrOx サイ クルに関係し、海塩粒子の寄与は小さいと指摘さ れている [Yang et al., 2008; Jones et al., 2009; Lieb-Lappen and Obbard, 2015]. しかしながら、こ れらはモデルによる結果であり、推定された海氷 からの海塩粒子発生量は不確かさが大きく、海塩 粒子中の成分濃度比や変質過程については十分 に取り扱われておらず、更なる観測・検証が必要 である.

BrO_xサイクルに加え,最近では,南極大気中の ヨウ素(IO_x)サイクルも注目されている[Simson et al., 2007; Abbatt et al., 2012]. 大気中の IO_x サイク ルは、大気化学過程に加え、大気中での新粒子生 成を起こさせる過程の一つとして機能している ことが、観測やモデルによる研究から指摘されて いる[Mäkelä et al., 2002; Pechtl et al., 2006; Roscoe et al., 2015; Saiz-Lopez et al., 2015]. 南極沿岸部 (Halley 基地)の大気中の IO は, 春季(10 月前後) に極大を持つ季節変化を示し, IO は BrO と同程 度の濃度レベルだった [Saiz-Lopez et al., 2007]. BrO と同様に、IO も海氷域からの輸送される空気 塊で濃度が増加する傾向がある [Saiz-Lopez et al., 2007]. 標準海水組成比では、Br⁻と比べると無機 ヨウ素成分(I⁻, IO₃⁻)濃度は 4 桁程度低く[Lide, 2005; Błażewicz, 2015], 南極大気中に存在する IO などのヨウ素化合物は,海塩性ヨウ素化合物以外 の寄与も考えられている. 南極の海氷下部の海洋 生物活動とその後の反応過程により生成した有 機ヨウ素化合物(CH₃I, C₂H₅I, CH₂ICl, 2-C₃H₇I, CH₂IBr, 1-C₃H₇I など)や無機ヨウ素化合物(I⁻, HOI, IO₃⁻など)が IO_x サイクルと関係していることが 指摘されている [Yokouchi et al., 2008; Atkinson et al., 2012; Saiz-Lopez et al., 2015]. 大気へのヨウ素 化合物の放出・拡散過程として,海氷下近傍に存 在する無機・有機ヨウ素化合物を含む海水が、海 氷中の Brine channel(クラック・孔)を通じて海氷 内や海氷上に拡散輸送された後,徐々に大気へ放 出される過程も考えられている[Atkinson et al., 2012; Saiz-Lopez et al., 2015]. さらに, 無機ヨウ素 化合物は有機ヨウ素化合物よりも2桁ほど濃度が 高く、大気中の IO_x サイクルには、無機ヨウ素化 合物の寄与が重要であると考えられている [Atkinson et al., 2012; Saiz-Lopez et al., 2015]. 衛星 (SCIAMACHY)観測から, IO は南極沿岸部(海氷 域)だけではなく,春季には内陸部でも高くなる 傾向が観測されているため、大気中の IOx サイク ルには、上記の海洋生物活動に加え、雪氷面に沈 着した無機ヨウ素化合物のリサイクル過程の寄

与も考慮しなければならない[Schönhardt et al., 2012]. また,地上近傍の大気中では,IOの寿命は 非常に短く(<0.01 秒),日中に極大を示し,積雪 表面上の不均一反応や大気へ放出された I_2 の光解 離で生成していることが示唆されている[Saiz-Lopez et al., 2008; Freiß et al., 2010]. さらに,ヨウ 素が雪氷面から大気へ揮発する際に,一部は,IBr として放出される可能性もあり,IO_xサイクルが BrO_xサイクルの活性化に寄与する可能性も指摘 されている[Saiz-Lopez et al., 2015].

6. 今後の課題

国内外の研究者による地道な観測により、南極 域の海塩・ハロゲンサイクルについて, 重要な知 見が蓄積されてきている.近年では、モデルによ る極域の海塩・ハロゲンの動態解析も行われてい る.しかし、本稿でも示した様に、極域大気中の ハロゲンサイクルは、大気中に分散した"海塩" が寄与しているが,飛雪は粒径が大きく,乾性沈 着により大気から除去されやすいため、大気中の 反応性ハロゲンを放出させる不均一反応は、主に 飛雪上なのか?海塩粒子(エアロゾル)上なの か?を明らかにする必要がある.そのためには, 海塩の大気への分散過程を定量的に議論するこ とが必須となる.この知見を得るためには,強風・ 荒天時の海氷上で観測を行わなければならず、非 常に危険な活動が伴うため,現状でも著しく知見 が不足している. また, IO_x サイクルのように, 海 塩だけではなく,海洋生物活動,雪氷面に沈着後 の不均一反応による放出過程も関係している可 能性もあり、関連する過程は多岐にわたる. 今後 の季節海氷域や大陸氷床上における大気雪氷間 の物質交換を対象とした観測的研究に期待した い.

南極大気の微量成分の研究は,観測的に行うこ とが多いが,今後はモデル研究,室内実験研究と も併せて行うことで,南極大気中の化学過程につ いて,理解が深まると期待される.本稿が,大学 院生,若手研究者(シニア研究者も)にとって「南 極エアロゾルに興味を持つ」,「南極エアロゾルの 研究を始める」,「南極へ観測に行く」きっかけに なれば,幸いである.

謝辞:本稿に使用した一部には、南極昭和基地で 得られた既発表・未発表のデータが含まれている. これらは、著者だけで得られるものではなく、日 本南極地域観測隊 (JARE) に参加し, 現地でエア ロゾル観測を担当していただいた隊員の尽力と 現地の越冬隊員の協力・支援の下得られたデータ である.ここに示し,深く感謝いたします. さら に、本稿の図表で示した JARE のエアロゾル観測 結果は, 第V期(96-2000)「南極大気・物質循環 観測」, 第VI期 (2001-2005) 「南極域における地球 規模大気変化観測」,第Ⅶ期(2006-2009)重点プ ロジェクト「極域大気―大気―海洋の相互作用か らとらえる地球環境システムの研究」及び同期間 に遂行された「大気微量成分モニタリング」の一 部として実施され、科研費(No. 16253001, No. 15310012, No. 22310013, No. 15H02806)の支援も 受けた.

7. 参考文献

- Abbatt J. P. D. et al. (2012), Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar lower troposphere and other regions, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, doi:10.5194/acp-12-6237-2012.
- Alvarez-Aviles, L. et al. (2008) Frost flower chemical composition during growth and its implications for aerosol production and bromine activation, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2008JD010277.
- Assur, A. (1960), Composition of sea ice and its tensile strength, SIPRE Res. Rep. 44.
- Atkinson, H. M. et al. (2012), Iodine emissions from the sea ice of the Weddell Sea, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(22), 11229-

11244, doi:10.5194/acp-12-11229-2012.

- Błażewicz, A (2015), Chapter 4: Ion chromatography, in "Iodine chemistry and applications'ed. by T. Kaiho, John Wiley & Sons, Inc.
- Bromwich, D. et al. (2012), Tropospheric clouds in Antarctica, *Rev. Geophys.*, 50(1), doi:10.1029/2011RG000363.
- Buys, Z. et al. (2013), High temporal resolution Br₂, BrCl and BrO observations in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1329–1343, doi:10.5194/acp-13-1329-2013.
- Cosme, E., F. Hourdin, C. Genthon, and P. Martinerie (2005), Origin of dimethylsulfide, non-sea-salt sulfate, and methanesulfonic acid in eastern Antarctica, *J. Geophys. Res.* 110(D3), doi:10.1029/2004JD004881.
- Dieckmann, G. S. et al. (2008), Calcium carbonate as ikaite crystals in Antarctic sea ice, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L08501, doi:10.1029/2008GL033540.
- Dommergue, A. et al. (2010), Overview of mercury measurements in the Antarctic troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3309–3319.
- Douglas, T. et al. (2010), What is the Fate of Mercury Entering the Arctic Environment?, in "AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic", 45-65.
- Douglas T. et al. (2012), Frost flowers growing in the Arctic ocean-atmosphere–sea ice–snow interface: 1. Chemical composition, J. Geophys. Res., 117, doi:10.1029/ 2011JD016460.
- Ebinghaus, R. et al. (2002), Antarctic Springtime Depletion of Atmospheric Mercury, *Environ. Sci. and Technol.*, 36(6), 1238–1244, doi:10.1021/es015710z.
- Frieß, U, J. Hollwedel, G, König Langlo, T, Wagner, and U, Platt (2004), Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal region, J. Geophys. Res., 109(D6), doi:10.1029/2003JD004133.
- Frieß, U., T. Deutschmann, B. S. Gilfedder, R. Weller, and U. Platt (2010), Iodine monoxide in the Antarctic snowpack, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(5), 2439 - 2456, doi:10.5194/acp-10-2439-2010.

- Geilfus, N. X.et al. (2013), First estimates of the contribution of CaCO₃ precipitation to the release of CO₂ to the atmosphere during young sea ice growth, *J. Geophys. Res.* Oceans, 118(1), 244-255, doi:10.1029/2012JC007980.
- Hall, J. S. and E. Wolff (1998), Causes of seasonal and daily variations in aerosol sea-salt concentrations at a coastal Antarctic station, *Atmos. Environ.*, 32(21), 3669–3677, doi:10.1016/S1352-2310(98)00090-9.
- 原圭一郎 (2003), 南極対流圏のエアロゾル, *エアロゾル* 研究, 18, 200-213.
- Hara, K. et al. (2004), Chemistry of sea-salt particles and inorganic halogen species in Antarctic regions: Compositional differences between coastal and inland stations, J. Geophys. Res., 109(D20), doi:10.1029/ 2004JD004713.
- Hara, K. et al. (2005), Variations of sea-salt constituents and seasalt modification at Syowa station, Antarctica, *Tellus*, 57B, 230-246.
- Hara, K. et al. (2010), Haze episodes at Syowa Station, coastal Antarctica: Where did they come from?, J. Geophy. Res., 115(D14), doi:10.1029/2009JD012582.
- Hara, K. et al. (2011), Seasonal features of ultrafine particle volatility in the coastal Antarctic troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, doi:10.5194/acp-11-9803-2011.
- Hara, K., K. Osada, M. Yabuki and T. Yamanouchi (2012), Seasonal variation of fractionated sea - salt particles on the Antarctic coast, *Geophys. Res. Lett.*, 39(18), doi:10.1029/2012GL052761.
- Hara, K., K. Osada and T. Yamanouchi (2013), Tethered balloonborne aerosol measurements: seasonal and vertical variations of aerosol constituents over Syowa Station, Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(17), 9119 - 9139, doi:10.5194/acp-13-9119-2013.
- Hara, K. et al. (2014a), Horizontal distributions of aerosol constituents and their mixing states in Antarctica during the JASE traverse, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(18), 10211-10230, doi:10.5194/ acp-14-10211-2014.

- Hara, K., M. Hayashi, M. Yabuki, M. Shiobara and C. Nishita-Hara (2014b), Simultaneous aerosol measurements of unusual aerosol enhancement in the troposphere over Syowa Station, Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4169– 4183, doi:10.5194/ acp-14-4169-2014.
- Hara, K., S. Matoba, M. Hirabayashi, and T. Yamasaki (2017), Frost flowers and sea-salt aerosols over seasonal sea-ice areas in northwestern Greenland during winter–spring, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 8577-8598.
- 原圭一郎 (2017), 南極対流圏大気中のエアロゾル:空間分 布と循環・輸送過程, *気象研究ノート*, 233, 77-111.
- Iizuka, Y.et al. (2012), The rates of sea salt sulfatization in the atmosphere and surface snow of inland Antarctica, J. Geophys. Res., 117(D4), doi:10.1029/2011JD016378.
- 伊藤朋之 (1985),対流圏エーロゾル, *南極の科学3 気象*, pp221-255, 古今書院.
- Ito, T. (1989), Antarctic submicron aerosols and long-range transport of pollutants, *Ambio*, 18, 34-41.
- 岩坂泰信 (1985), エーロゾル, *南極の科学 3 気象*, 159-181, 古今書院.
- Jones, A. E. et al. (2009), BrO, blizzards, and drivers of polar tropospheric ozone depletion events, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 4639-4652, doi:10.5194/ acp-9-4639-2009.
- Jourdain, B. and M. Legrand (2002), Year round records of bulk and size - segregated aerosol composition and HCl and HNO₃ levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere: Implications for sea - salt aerosol fractionation in the winter and summer, *J. Geophys. Res.*, 107(D22), ACH 20–1–ACH 20–13, doi:10.1029/ 2002JD002471.
- Jourdain, B. et al. (2008), Year-round record of size-segregated aerosol composition in central Antarctica (Concordia station): Implications for the degree of fractionation of seasalt particles, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2007JD009584.
- Kaleschke, L. et al. (2004), Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 31(16), doi:10.1029/

2004GL020655.

- Koop, T., A. Kapilashrami, L. Molina, and M. Molina (2000), Phase transitions of sea-salt/water mixtures at low temperatures: Implications for ozone chemistry in the polar marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 105(D21), 26393, doi:10.1029/2000JD900413.
- Lee, H. M., D. Henze, B. Alexander, and L. Murray (2014), Investigating the sensitivity of surface-level nitrate seasonality in Antarctica to primary sources using a global model, *Atmos. Environ.*, 89, 757-767, doi:10.1016/ j.atmosenv.2014.03.003.
- Lewis, E. R. and S. E. Schwartz (2013), Sea Salt Aerosol Production Fluxes: Estimates and Critical Analysis in "Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements and Models—A Critical Review", Geophysical Monograph Series, Vol. 152, American Geophysical Union, 299-344.
- Lide, D. R. (2005), *Handbook of Chemistry & Physics 86th edition* 2005-2006, Taylor and Francis.
- Lieb-Lappen R. M. and R. W. Obbard (2015), The role of blowing snow in the activation of bromine over first-year Antarctic sea ice, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7337-7545, doi:10.5194/acp-15-7537-2015.
- Mäkelä, J. M. et al. (2002), Biogenic iodine emissions and identification of end-products in coastal ultrafine particles during nucleation bursts, *J. Geophys. Res.*, 107(D19), 8110, doi:10.1029/2001JD000580.
- Marion, G. M., R. E. Farren, and A. J. Komrowski (1999), Alternative pathways for seawater freezing, *Cold Regions Sci. Technol.*, 29(3), 259-266, doi:10.1016/S0165-232X(99)00033-6.
- Munthe, J. et al. (2010), Where Does Mercury in the Arctic Environment Come From, and How Does it Get There? in *AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic*,"9-44.
- Obbard, R., H. Roscoe, E. W. Wolff, and H. Atkinson (2009), Frost flower surface area and chemistry as a function of salinity and temperature, *J. Geophys. Res.*,

doi:10.1029/2009JD012481.

- Osada, K. et al. (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.
- Pechtl, S., E. R. Lovejoy, J. B. Burkholder, and R. von Glasow (2006), Modeling the possible role of iodine oxides in atmospheric new particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 6(2), 505–523, doi:10.5194/ acp-6-505-2006.
- Rankin, A., V. Auld, and E. W. Wolff (2000), Frost flowers as a source of fractionated sea salt aerosol in the polar regions, *Geophys. Res. Lett.*, doi:10.1029/2000GL011771.
- Rankin, A., E. W. Wolff, and S. Martin (2002), Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation, *J. Geophys. Res.*, 107(D23), doi:10.1029/ 2002JD002492.
- Rankin, A. M., and E. W. Wolff (2003), A year-long record of size-segregated aerosol composition at Halley, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4775, doi:10.1029/ 2003JD003993.
- Read, K. A. et al. (2008), DMS and MSA measurements in the Antarctic Boundary Layer: impact of BrO on MSA production, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2985-2997, doi: 10.5194/acp-8-2985-2008.
- Richter, A., F. Wittrock, A. Ladstätter-Weißenmayer, and J. P. Burrows (2002), GOME measurements of stratospheric and tropospheric BrO, *Advan. Space Res.*, 29(11), 1667-1672, doi:10.1016/S0273-1177 (02) 00123-0.
- Rhodes, R., X. Yang, E. Wolff, J. McConnell, and M. Frey (2017), Sea ice as a source of sea salt aerosol to Greenland ice cores: a model-based study, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(15), 9417–9433, doi:10.5194/acp-17-9417-2017.
- Roscoe, H. K. et al. (2011), Frost flowers in the laboratory: Growth, characteristics, aerosol, and the underlying sea ice, J. Geophys. Res., doi:10.1029/2010JD015144.
- Roscoe, H. K. et al. (2014), Characterisation of vertical BrO distribution during events of enhanced tropospheric BrO in

Antarctica, from combined remote and in-situ measurements, *J. Quant. Spectro. Rad. Trans.*, 138, 70–81, doi:10.1016/j.jqsrt.2014.01.026.

- Roscoe, H., et al. (2015), Particles and iodine compounds in coastal Antarctica, J. Geophys. Res., 120(14), 7144–7156, doi:10.1002/2015JD023301.
- Saiz-Lopez, A.et al. (2007), Boundary layer halogens in coastal Antarctica, *Science*, 317(5836), 348–351, doi: 10.1126/science.1141408.
- Saiz-Lopez, A. et al. (2008), On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica: implications for O₃, HO_x, NO_x and the Hg lifetime, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(4), 887–900, doi:10.5194/ acp-8-887-2008.
- Saiz-Lopez, A., C. S. Blaszczak-Boxe, and L. J. Carpenter (2015), A mechanism for biologically induced iodine emissions from sea ice, *Atmos. Chem. Phys.*, doi:10.5194/acp-15-9731-2015.
- Sander, R., J. Burrows and L. Kaleschke (2006), Carbonate precipitation in brine – a potential trigger for tropospheric ozone depletion events, *Atmos. Chem. Phys.*, 6(12), 4653-4658, doi:10.5194/acp-6-4653-2006.
- Savarino, J., J. Kaiser, S. Morin, D. Sigman and M. Thiemens (2007), Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1925–1945, doi:10.5194/acp-7-1925-2007.
- Savarino, J. et al. (2016), Oxygen isotope mass balance of atmospheric nitrate at Dome C, East Antarctica, during the OPALE campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(4), 2659–2673, doi:10.5194/acp-16-2659-2016.
- Sato, K. and N. Hirasawa (2007), Statistics of Antarctic surface meteorology based on hourly data in 1957–2007 at Syowa Station, *Polar Science*, 1(1), 115, doi:10.1016/ j.polar.2007.05.001.
- Schönhardt, A. et al. (2012), Simultaneous satellite observations of IO and BrO over Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(14), 6565-6580, doi:10.5194/acp-12-6565-2012.
- Shaw, G. E. (1979), Considerations on the origin anDroperties

of the Antarctic aerosol, *Rev. Geophys.*, 17(8), 1983–1998, doi:10.1029/RG017i008p01983.

- Shaw, G. E. (1988), Antarctic aerosols: A review, *Rev. Geophys.*, 26(1), 89–112, doi:10.1029/ RG026i001p00089.
- Simpson, W. R. et al. (2007), Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(16), 4375-4418, doi:10.5194/acp-7-4375-2007.
- Teinila, K., V.-M. Kerminen, and R. Hillamo, R. (2000), A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 105(D3), 3893, doi:10.1029/ 1999JD901033.
- Toyota, K., A. P. Dastoor, and A. Ryzhkov (2014), Air–snowpack exchange of bromine, ozone and mercury in the springtime Arctic simulated by the 1-D model PHANTAS – Part 2: Mercury and its speciation, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4135– 4167.
- Udisti, R. et al. (2012), Sea spray aerosol in central Antarctica. Present atmospheric behaviour and implications for paleoclimatic reconstructions, *Atmos. Environ.*, 52, 109-120, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.10.018.
- Wagenbach, D. et al. (1998a), Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions, J. Geophys. Res., 103(D9), 10961–10974, doi:10.1029/97JD01804.
- Wagenbach, D., M. Legrand, H. Fischer, F. Pichlmayer, and E.
 W. Wolff (1998b), Atmospheric near surface nitrate at coastal Antarctic sites, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 11007–11020, doi:10.1029/97JD03364.
- Wagner, T. et al. (2007), Enhanced tropospheric BrO over Antarctic sea ice in mid winter observed by MAX-DOAS on board the research vessel Polarstern, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3129-3142, doi:10.5194/acp-7-3129-2007.
- Weller, R. and D. Wagenbach (2007), Year-round chemical aerosol records in continental Antarctica obtained by automatic samplings, *Tellus*, 59B, 755-765, doi: 10.1111/j.1600-0889.2007.00293.x.
- Weller, R. and A. Lampert (2008), Optical properties and sulfate scattering efficiency of boundary layer aerosol at coastal

Neumayer Station, Antarctica, J. Geophys. Res., doi:10.1029/2008JD009962.

- Weller, R. et al. (2011), Continuous 25-yr aerosol records at coastal Antarctica - I: inter-annual variability of ionic compounds and links to climate indices, Tellus, 63B, 901– 919, doi:10.1111/j.1600-0889.2011.00542.x.
- Wolff, E., A. Rankin, and R. Rothlisberger (2003), An ice core indicator of Antarctic sea ice production?, *Geophys. Res. Lett.*, 30(22), doi:10.1029/2003GL018454.
- Wolff, E. W. et al. (2006), Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, 440, 491-496.
- Wolff, E.W. et al. (2007), Correction to Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles, *Nature*, 449, 748.
- Wolff, E. W. et al. (2010), Changes in environment over the last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core, *Quat. Sci. Rev.*, 29, 285-295, doi:10.1016/j.quascirev.2009.06.013.
- Xu, G., Gao, Y., Lin, Q., Li, W. and Chen, L. (2013), Characteristics of water - soluble inorganic and organic ions in aerosols over the Southern Ocean and coastal East Antarctica during austral summer, J. Geophys. Res., 118(23), 13,303-13,318, doi:10.1002/2013JD019496.
- Yang, X., J. Pyle, and R. Cox (2008) Sea salt aerosol production and bromine release: Role of snow on sea ice, *Geophys. Res. Lett.*, doi:10.1029/2008GL034536.
- Yokouchi, Y. et al. (2008), Global distribution and seasonal concentration change of methyl iodide in the atmosphere, J. Geophys. Res., doi:10.1029/2008JD009861.

原稿受領日: 2017年10月30日 掲載受理日: 2017年11月14日

著者所属:

1. 福岡大学 理学部 地球圈科学科

* 責任著者:

Keiichiro Hara <harakei@fukuoka-u.ac.jp>

ISS 搭載 SMILES データを用いた独自の物理量導出最適 化アルゴリズムによる新たな中間圏化学の開拓

佐藤知紘1*

本稿では、2017 年度日本大気化学会奨励賞受賞対象研究について、関連する先行研究も踏まえてご紹介致します。本研究では、これまでは観測が困難とされていた中間圏における塩素系ラジカルの振る舞い、中層大気におけるオゾン同位体比の光化学による変動について、SMILESの観測データと独自に開発した解析アルゴリズムによる目的に最適化した物理量導出により明らかにしたものです。本研究が、脈々と受け継がれてきた大気化学という学問の長い歴史の上で、その未来を形成する一つのピースになれば幸いです。

1. はじめに

この度は、2017年度日本大気化学会奨励賞を頂き、大変光栄に存じます。この受賞の対象となった研究は、国際宇宙ステーション(ISS、International Space Station)搭載超伝導サブミリ波リム放射サウンダ(SMILES、Superconducting subMIllimeter-wave Limb-Emission Sounder)[e.g., *Kikuchi et al.*, 2010]の観測データに基づくものであり、私は学部の卒業研究からSMILESに関する研究を行ってきました。初めて取り組んだ研究ということもあり、私としては大変想い入れが深く、それが大気化学会の皆様に認めて頂けたことを大変嬉しく思っております。本稿では、まずはSMILES観測の概要についてまとめ、その後SMILES観測データから見出された成層圏と中間圏で異なる塩素系ラジカルの日変化、オゾン光解離同位体比分別の定量化の二つをご紹介します。

2. 超 伝 導 サブミリ波リム 放 射 サウンダ (SMILES)による地球大気観測

現在問題となっている気候変動の影響は、対流圏 だけでなく成層圏や中間圏、熱圏といった上空でも 起こっており、CO₂や H₂O、CH₄、N₂O 等の温室効果 ガスの増加が指摘されています[e.g., *Angelbratt et al.*, 2011; *Hegglin et al.*, 2014]。これらの物質の中には、 光解離により新たに酸化剤(O(¹D)や OH)を増加させ るものもあり,上層大気の化学反応のバランスが変化 する可能性が考えられます。その影響の推定や予測 のためには,バックグラウンドとなる化学反応素過程 を理解する必要があります。しかし圧力が成層圏より も2~3桁小さい中間圏では,存在量が少ないために 十分な感度での分光観測が困難であること,気球到 達高度限界を超えており, in-situ 観測ができないこと 等の理由から,中間圏化学の観測による実態把握は 十分になされていないのが現状です。

そこで私が着目した観測器が SMILES です。 SMILES は、宇宙航空研究開発機構と情報通信研 究機構により共同開発され、打ち上げは 2009 年 9 月、 ISS 日本実験棟暴露部に搭載され、約 7 か月間観測 が行われました。SMILES は、地球の周縁に沿って 大気中のオゾンや ClO, HO₂, HOCl, HCl, BrO 等の 分子種から放出されるサブミリ波を観測します。受信 システムに超伝導ミキサーを使用することで、Aura 衛 星 搭載 MLS (Microwave Limb Sounder) [e.g., *Waters et al.*, 2006] や Odin 衛星 搭載 SMR (Sub-Millimetre Radiometer) [e.g., *Murtagh et al.*, 2002]等の従来の同種測器よりも 1/10~1/20 低ノイズ のスペクトルを測定します。さらに、ISS は太陽非同期 軌道を周回するため、SMILES は観測ローカルタイム に対する制限がなく,日変化観測が可能です。これ は光化学反応により一日の中で存在量が大きく変化 する分子種の振る舞いを理解する上で重要な利点と なります。

SMILES 等の衛星リモートセンシング(リモセン)で は、大気分子種の存在量を直接観測するのではなく、 観測スペクトルから分子種の存在量を数学的に推定 (リトリーバル)します。SMILES のリトリーバル解析で は、衛星リモセンのデータ解析で広く用いられている 最大事後確率推定法(MAP 法, Maximum A Posteriori estimation method) [e.g., Rodgers, 2000]が 使用されています。 MAP 法による存在量等の大気物 理量xの導出では、放射伝達理論と装置関数が組み 込まれたフォワードモデル F によるシミュレーションス ペクトル F(x,b)と観測スペクトル yobs の比較だけでは なく,そこに先験値 x_aを事前確率として導入します。 ただしbは、フォワード計算に必要となるモデルパラメ ータです。ここではxの事前確率として、xaを中心、Sa を分散・共分散とする正規分布を与え,その上で yobs を中心,S_eを分散・共分散とする正規分布に F(x,b)が 従うとして事後確率を与えます。式(1)のようにχ²を定 義すると,事後確率は exp(-χ²)に比例します。

 $\chi^2 = (F(x,b) - y_{obs})^T S_{\epsilon}^{-1} (F(x,b) - y_{obs}) + (x - x_a)^T S_a^{-1} (x - x_a)$ (1) この事後確率を最大 (χ^2 を最小)にする x を数学的に 求めることになります。

3. 成層圏・中間圏における CIO 日変化観測

リトリーバル解析による推定結果には、原理上、ス ペクトルノイズ以外の要因に由来する誤差が生じま す。SMILES 観測の場合は、スペクトルノイズが小さく、 モデルパラメータの不確実性による誤差が支配的と なるため、各モデルパラメータ由来の誤差をそれぞ れ見積もる必要があります。そこで私は、SMILES 観 測におけるモデルパラメータ由来の誤差を見積もる アルゴリズムの開発に着手しました。解析対象には、 オゾン破壊塩素系サイクルの中で最も重要なラジカ ルの一つである CIO を選びました。CIO の吸収線 (649.445 GHz, 649.451 GHz)は, S/N 比が成層圏高 度において 50 と高く、また強度の強い他の吸収線と も周波数が離れて孤立しているため, SMILES の代 表的な観測誤差を評価するという意味でも最適でし た。本誤差解析では、分光パラメータ(スペクトル線 強度や圧力幅係数)や装置関数(アンテナパターン や分光器のチャンネル応答関数,放射輝度補正)等 の全 16 のモデルパラメータによる誤差を計算しまし た。さらにスペクトルノイズ誤差とスムージング誤差を 合わせ, 成層圏から中間圏までの CIO 観測のランダ ム誤差を約5 ppt(100 プロファイル積算時), 系統誤 差を約 5~35 ppt と見積もりました[Sato et al., 2012]。 この誤差推定アルゴリズムは他の SMILES 観測研究 にも広く応用され, SMILES 観測誤差解析の標準と なっています[Kasai et al., 2013; Kuribayashi et al., 2017; Sagawa et al., 2013].

SMILES による CIO 観測誤差を定量的に明らかに した上で, CIO 解析データ(Level 2 research product version 2.1.5 [Baron et al., 2011])を用いて成層圏か ら中間圏における CIO 日変化を導出しました(図 1)。 CIO は, 成層圏では昼間に増大(100 ppt 以上), 夜 間に減少し, 中間圏では逆に日没後に増大(50 ppt 以上), 昼間に減少し, いずれも誤差よりも有意に大



図 1 SMILES 観測による成層圏・中間圏 CIO 日変化 期間:2009 年 10~11 月, 緯度:20°N~20°S [改 Fig. 11 Sato et al., 2012]。

きな変動量を示しました。成層圏における CIO 日変 化は, Aura/MLS の前身である UARS/MLS により示 されていました[Ricaud et al., 2000]が, 中間圏での CIO 日変化構造が成層圏とは逆転することは、本研 究により初めて観測により示されました。この逆転構 造は,成層圏と中間圏で異なる化学素過程により CIO 存在量が決まることに起因します。成層圏では、 日の出とともに主に CIONO2や HOClの短寿命リザボ アの光解離により CIO が増加し、日没後はラジカル 同士の反応(ClO+NO₂+M→ClONO₂+MやClO + HO₂ → HOCl + O₂)により ClO が減少します[e.g., Brasseur and Solomon, (2005)]。一方中間圏では, CIO 供給源の一つである CIONO₂の減少や, O 原子 との反応 (CIO + O \rightarrow CI + O₂)の増加により,昼間の ClO量は減少します。日没後はO3の増加に伴い、O3 との反応 (Cl+O₃→ ClO+O₂)により ClO が増加しま す。さらに,これら逆転構造を示す成層圏と中間圏の 境界領域(高度 40~50 km)では、日没前に HCl と OHの反応により生成されたCl原子とO3の反応(HCl + OH \rightarrow Cl + H₂O, Cl + O₃ \rightarrow ClO + O₂) により一時 的に ClO が増加し, かつ夜間のラジカル反応の反応 速度が小さくなることで、夜間も CIO が消滅せずに存 在します[Private communication with R. Lehmann]。 これにより, 24 時間常に 100 ppt 以上の CIO が存在 することになります。この"ClO layer"の構造を観測に より明らかにしました。

4. オゾン光解離同位体分別の定量化

2 章で述べたように, 温室効果ガス増加に伴う O(¹D)や OH の生成, それによる新たな酸化剤の増 加により, 大気中の物質分配比が変化する可能性が あります。O(¹D)の同位体比は, このように新たに起こ る化学反応を追跡する強力な指標になります。しかし, 現状では大気中の O(¹D)の同位体比を観測すること は極めて困難であり, 理論的な推定方法も確立して いません。そこで私は, O(¹D)の重要な生成過程であ るオゾン光解離(O₃ + hv \rightarrow O(¹D) + O₂)の同位体 分別に着目しました。オゾン光解離の同位体分別を 定量的に理解するためには、オゾン同位体比の日変 化を明らかにすることが重要になります。大気中のオ ゾンの同位体比は 10~15%程度の酸素同位体濃縮 や質量非依存同位体分別を持つことが明らかにされ ていました [e.g., Brenninkmeijer et al., 2003; Thiemens, 2006]が、日変化の議論を可能にするよう な時間的に連続した観測例は存在しませんでした。 現存の衛星リモセンの中で最も精度が良い SMILES 観測においても、その観測誤差は 10~20%と見積も られており[Kasai et al., 2006]、衛星リモセンによるオ ゾン同位体比導出は不可能と考えられていました。

SMILES 観測データによるオゾン同位体比導出を 実現させるために、私はリトリーバルアルゴリズムに注 目しました。既存のリトリーバルアルゴリズムは、それ 一つで全ての主要な分子種の存在量を導出すること を目的として設計されたものであり、オゾン同位体比 導出のみを目的とした場合,改善の余地がまだ多く 残されていました。私は既存のアルゴリズムを拡張す る形で,オゾン同位体比導出に最適化したアルゴリ ズム TOROROS (The Optimized Retrieval algorithm for Ozone isotopic RatiO by Smiles)を開発しました [Sato et al., 2014]。ここでは, i) オゾン同位体比の知 見をxaおよびSaの非対角項に導入し、異なる同位体 分子種間の自然存在度により先験値情報を最適化 する, ii) オゾン同位体分子種間のリトリーバルグリッ ドを統一し、グリッド毎に含まれる高度情報を揃える、 等の改善を施しました。本アルゴリズムにより導出さ れたδ¹⁸000 値は,成層圏では高度と共に上昇し, 先行研究の報告[e.g., Irion et al., 1996]とSMILES 観 測の系統誤差の範囲内で一致し、本研究のδ¹⁸000 値の信頼性を確認しました。ここで, δ¹⁸000 は式(2) で定義され,基準値には標準平均海水の酸素同位 体比(¹⁸O/¹⁶O=0.002005)を用いています。

$$\delta^{18}000 = \frac{\left(\left[{^{18}000} \right] / \left[{^{48}0_3} \right] \right)_{obs}}{\left(\left[{^{18}000} \right] / \left[{^{48}0_3} \right] \right)_{std}} - 1 (\%)$$
 (2)

さらに高い高度領域では,成層圏界面で極大(約

18%)となり、下部中間圏では高度と共に減少する構造を示しました。下部中間圏における8¹⁸000の観測報告は、本研究が初めてとなります。

高度 37 km におけるδ¹⁸000の日変化を図2に示 します。δ¹⁸000の値は、夜間は約 13%で一定となり、 日の出とともに 2~3%上昇し、日没時に同程度減少 する傾向を示しました。このδ¹⁸000 日変化は,オゾ ン存在量日変化とは全く異なる振る舞いでした。この 解釈のため,先行研究のオゾン光解離による同位体 分別の計算[e.g., Ndengué et al., 2014]に則り, ¹⁶O¹⁶O¹⁶Oと¹⁸O¹⁶Oの光解離定数の比からオゾン 光解離による同位体分別を太陽天頂角ごとに計算し ました。その結果、観測されたδ¹⁸000 日変化は、太 陽天頂角依存を考慮したオゾン光解離による同位体 分別により上昇分の約 80%を説明できること、残りの 主要因は三体衝突によるオゾン生成反応(O + O₂ + M → O₃ + M)の同位体分別温度依存性による δ¹⁸000 の変化である可能性が高いことを定量的に 明らかにしました[Sato et al., 2017]。

現在, 欧州 Envisat 衛星搭載 MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) [*Jonkheid et al.*, 2016]やカナダの Scisat 衛星搭載 ACE (Atmospheric Chemistry Experiment) [Bernath et al., 2005], Odin/SMR のチームも衛星リモセンによ るオゾン同位体比研究を進めようとしています。これ らの観測データが加わることで, SMILES だけでは捉



図 2 SMILES 観測による中部成層圏 δ¹⁸OOO 日変化 高度:37 km,期間:2010年2月12日~4月16 日,緯度:20°S~40°S [改 Fig. 1 Sato et al., 2017]。

えられないオゾン同位体比の長期変動や極渦内の 分布等の新しい知見が得られることが期待されます。

5. おわりに

本稿でご紹介した研究は,多くの方々のご指導と 支えがあって初めて実現できたものです。私が SMILESの研究に本格的に関わらせて頂いたのは打 ち上げの 2009 年からですが、そこに至るまでには多 くの方々の想像を超える努力があり、それがあって初 めて私の研究が成り立っていることを忘れてはなりま せん。そして、まだ学生だった私を SMILES 研究チ ームに快く迎え入れ,その後も研究だけでなく多方 面でご指導下さいました笠井康子先生,博士課程の 指導教員であり、私の研究者としての視野を広げて 下さった吉田尚弘先生, そして SMILES 研究チーム の皆様,その他私の研究と人生に関わる全ての方々 に、この場をお借りして深く御礼申し上げます。皆様 から頂いた御恩は,研究者として今後の研究成果と いう形でお返しできればと考えております。今後とも ご指導ご鞭撻の程,よろしくお願い申し上げます。

6. 参考文献

- Angelbratt, J. et al. (2011), A new method to detect long term trends of methane (CH4) and nitrous oxide (N₂O) total columns measured within the NDACC ground-based high resolution solar FTIR network, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6167-6183, doi:10.5194/acp-11-6167-2011.
- Baron, P. et al. (2011), The Level 2 research product algorithms for the Superconducting Submillimeter-Wave Limb-Emission Sounder (SMILES), *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 2105-2124, doi:10.5194/amt-4-2105-2011.
- Bernath, P. F., et al. (2005), Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15S01, doi:10.1029/2005GL022386.
- Brasseur, G. P. and S. Solomon (2005), Aeronomy of the Middle Atmosphere 3rd edn. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 364-372.

- Brenninkmeijer, C. A. M. et al. (2003), Isotope Effects in the Chemistry of Atmospheric Trace Compounds, *Chem. Rev.*, 103, 5125-5161, doi:10.1021/cr020644k.
- Hegglin, M. I. et al. (2014), Vertical structure of stratospheric water vapour trends derived from merged satellite data, *Nat. Geosci.*, 7, 768-776, doi:10.1038/NGEO2236.
- Irion, F. W., et al. (1996), Heavy ozone enrichments from ATMOS infrared solar spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 23(17), 2377-2380, doi:10.1029/96GL01695.
- Jonkheid, B., et al. (2016), Retrievals of heavy ozone with MIPAS, *Atmos. Meas. Tech.*, 9(12), 6069–6079, doi:10.5194/amt-9-6069-2016.
- Kasai, Y., et al. (2006), Stratospheric Ozone Isotope Enrichment Studied by Submillimeter Wave Heterodyne Radiometry: The Observation Capabilities of SMILES, *IEEE, Trans. Geosci. Remote Sens.*, 44(3), 676-693.
- Kasai, Y. et al. (2013), Validation of stratospheric and mesospheric ozone observed by SMILES from International Space Station, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 2311-2338, doi:10.5194/amt-6-2311-2013.
- Kikuchi, K. et al. (2010), Overview and early results of the Superconducting Submillimeter-Wave Limb-Emission Sounder (SMILES), J. Geophys. Res., 115, D23306, doi:10.1029/2010JD014379.
- Kuribayashi, K. N. Yoshida, H. Jin, Y. J. Orsolini, and Y. Kasai (2017), Optimal retrieval method to estimate ozone vertical profile in the mesosphere and lower thermosphere (MLT) region from submillimeter-wave limb emission spectra, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 192, 42-52.
- Murtagh, D. et al. (2002), An overview of the Odin atmospheric mission, *Can. J. Phys.*, 80(4), 309-319.
- Ndengué, S., et al. (2014), Ozone photolysis: Strong isotopologue/isotopomer selectivity in the stratosphere, J. Geophys. Res. Atmos., 119, 4286-4302, doi:10.1002/2013JD020033.
- Ricaud, P., M. P. Chipperfield, J. W. Waters, J. M. Russell III, and A. E. Roche (2000), Temporal evolution of chlorine

monoxide in the middle stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 105, 4459-4470, doi:10.1029/1999JD900995.

- Rodgers, C. D. (2000), Inverse methods for atmospheric sounding: theory and practice (Vol. 2), *World Scientific*, Singapore, pp. 66-71.
- Sagawa, H. et al. (2013), Comparison of SMILES CIO profiles with satellite, balloon-borne and ground-based measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 3325-3347, doi:10.5194/amt-6-3325-2013.
- Sato, T. O. et al. (2012), Strato-mesospheric CIO observations by SMILES: error analysis and diurnal variation, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2809-2825, doi:10.5194/amt-5-2809-2012.
- Sato, T. O., H. Sagawa, N. Yoshida, and Y. Kasai (2014), Vertical profile of δ¹⁸OOO from the middle stratosphere to lower mesosphere from SMILES spectra, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 941-958, doi:10.5194/amt-7-941-2014.
- Sato, T. O., K. Kuribayashi, N. Yoshida, and Y. Kasai (2017), Diurnal variation of oxygen isotopic enrichment in asymmetric-18 ozone observed by the SMILES from space, *Geophys. Res. Lett.*, 44, 6399-6406, doi:10.1002/2016GL071924.
- Thiemens, M. H. (2006), History and applications of mass-independent isotopic effects, Anuu. Rev. Earth Planet. Sci., 34, 217-262, doi:10.1146/annurev.earth.34.031405.125026.
- Waters, J. W. et al. (2006), The earth observing system microwave limb sounder (EOS MLS) on the Aura satellite, IEEE, *Trans. Geosci. Remote Sens.*, 44(5), 1075-1092.

原稿受領日: 2017年11月30日 掲載受理日: 2017年12月18日

著者所属:

- 1. 国立研究開発法人 情報通信研究機構
- * 責任著者:

Tomohiro Sato <tosato@nict.go.jp>

ICDC10(第10回二酸化炭素国際会議)参加報告

保科優1*

2017 年 8 月 21-25 日にスイスのインターラーケン で ICDC10 (10th International Carbon Dioxide Conference) が開催された。インターラーケンは、チ ューリッヒから電車で2時間ほどの湖とアルプスの 山々に囲まれた観光地である。本会議は、1981年に スイス・ベルン大学を会場に、40人の研究者が大気 中のCO2観測を議論する会合として始まり、その後は 4年に一度世界各地で開催されている。10 回目であ る今回は 500 名を超える参加者が,大気,海洋の CO2 をはじめとする温室効果ガスについて、The contemporary Carbon Cycle / The Paleo Perspective: Patterns, Processes and Planetary Boundaries / Biogeochemical Processes / Scenarios of the Future Earth and Steps toward Long-term Earth System Stability の 4 つの大きなテーマのもと, 議論を行った (口頭発表 81 件、ポスター発表 370 件)。また, 今会 議の "Grand Challenge" のひとつとして, 昨年に施 行されたパリ協定の"1.5℃目標"をテーマにした将来 の炭素循環予測に関する発表のみならず, 温室効 果ガス削減対策として会議中に提供される食事はべ ジタリアン料理,飲料水は再利用できるボトルを配布 され各自サーバーから水を汲む, エクスカーション等 の移動は公共交通機関を使用する、といった取り組 みが行われた。

著者が発表した, 観測データに基づく化石燃料起 源の CO₂排出量の見積りに関しても, アメリカ, スイス, ニュージーランドなどの都市域で観測される化石燃 料 CO₂の見積りやモデルを用いた検証が紹介されて いた。都市の規模や地理的特徴, 使用する化石燃料 種別によって, 有用なトレーサーやその扱いも異なる ため, 日本の都市圏での見積り手法開発の必要性を 改めて感じた。



ユングフラウヨッホ観測所。建物の中に機器があ り観測が行われている。この右側にはアレッチ氷 河が広がっている。

エクスカーションでは、ユングフラウヨッホ高地研究 施設を見学することができた。1931年に創設されたこ の観測所は標高3454mのヨーロッパで最も高地にあ る観測所でありながら、インターラーケンから登山鉄 道に乗り、およそ2時間で行くことができる。ここでは 約100種類の大気成分の測定、また1986年からCO2 の放射性同位体の観測を行っており、人為起源の温 室効果ガス変動の解明にも寄与している。

本会議は、日本国内での会議に比べ、女性の参加者が圧倒的に多い印象を受けた。口頭発表者、パネルディスカッションのパネリストも男女比はほぼ1:1であった。大気化学会で女性WGが発足したこともあり、世界で存在感を示す日本の女性研究者がさらに増えることを期待したい。

著者所属:

- 1. 国立環境研究所
- * 責任著者:

Yu Hoshina <hoshina.yu@nies.go.jp>

The 8th International DOAS workshop Yokohama, 2017

Syedul Hoque^{1*}

The 8th International DOAS workshop was held from 4 to 6 September 2017, in Yokohama. The workshop venue was the Yokohama Port Opening Memorial Hall, a historical establishment celebrating its 100th year anniversary. Besides, Yokohama itself is one of the most vibrant places in Japan. Thus the mixture of history, culture, and science created an enchanting atmosphere for the workshop. The DOAS workshop is a converging platform for scientists, researchers and academicians around the globe, working with the DOAS technique. The 8th DOAS workshop was the continuation of such interactive discussion platform since the first workshop in Heidelberg in 2001.

Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) is a powerful optical remote sensing technique for measuring aerosols and trace gases in the atmosphere. The DOAS technique is a widely used technique for atmospheric observations from all type of measurement platforms (i.e., ground-base, air-borne, satellite, etc.). In the DOAS principle, the absorption spectrum of an absorber is divided into "high" and "low" frequency part and only the "high" frequency part is utilized. Thus, the requirement of the radiometric calibration is eliminated and the instrument can be employed for long term atmospheric observations. Depending on the requirement and application, there are different type of DOAS instruments such as MAX-DOAS (Multi-Axis DOAS), LP-DOAS (Long path DOAS), Cavity Enhanced DOAS, ZSL-DOAS (Zenith Scattered Light-DOAS), Imaging DOAS, Direct sunlight DOAS etc.



Group photo of participants of the 8^{th} International DOAS workshop, held at the Yokohoma Port Memorial Hall, from 4 to 6 September, 2017.

The aim of the DOAS workshop was to discuss the recent advances in the DOAS research, from instrumental and algorithmic developments to application in various fields of atmospheric research. The workshop started with the keynote speech by Professor Dr. Ulrich Platt, one of the pioneer scientists who developed the DOAS technique for atmospheric application. He covered the history and recent developments of the DOAS research and also provided a future view for the young scientists to explore the immense potential in this field. Later presenters from different universities and research institutes around the world presented their research activities and results. There were two special sessions in the workshop. First one was a special discussion session named "Towards a new sail from Yokohama". This session was specially dedicated to discuss the future of DOAS in terms of hardware, software, observation and application. This session provided a glimpse of the future DOAS research. The second one was a special discussion on the CINDI-2 inter comparison results. CINDI-2(Campaign for inter comparison of nitrogen dioxide measuring instruments) was a field campaign held at Cabauw in the Netherlands, in September 2016, where MAX-DOAS instruments from different research groups (including our group from Chiba University) conducted simultaneous observations of NO2 based on similar technical specifications. The purpose of such inter comparisons is to provide higher accuracy of validation for future satellite observations, including TROPOMI, which was ultimately launched on October 13, 2017 after CINDI-2. This discussion session provided more insight about the technical challenges in DOAS measurements and its recommended solutions. In addition to the scientific activities, the organizers also arranged a dinner party at the Yokohama Marine Tower, one of the trademark establishments of Yokohama. Therefore, there were plenty options for refreshment and entertainment. Overall, the workshop provided an excellent platform for young researchers and students to come in touch with the pioneers and great scientists of DOAS research. The participants are looking forward for the 9th DOAS workshop supposed to be held in the Netherlands in 2019.

Platt, U., and J. Stutz (2008), *Differential Optical Absorption* Spectroscopy, Springer.

著者所属:

 Centre for Environmental Remote Sensing (CEReS), Chiba University, Japan
 * 責任著者: Syedul Hoque <shoque@chiba-u.jp>

3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols 参加報告

石塚紳之介1*

2017 年 10 月 10-12 日にわたって上海にて開催 されました, 3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols (大気エアロゾルに関わる不均一反応国際 ワークショップ) に参加致しました.

(1) 無機,有機エアロゾルの生成と供給,(2) エ アロゾルと気相,液相,固相間の相互作用,(3) また これらのプロセスを経ることでエアロゾルがどのように 変質するのかを理解しなければ,エアロゾルが大気 に及ぼす影響を明らかにすることはできません.特に, エアロゾルと大気,エアロゾルとエアロゾルを連続的 に接続する「界面」では,様々な性質が「勾配」をもつ ために,バルクとは全く異なる現象が起こります [Love et al., 2005].室内実験,野外観測,モデルそ れぞれのアプローチによって得られた結果を基に, 調和的なエアロゾル動態の描像を獲得するという大 気化学の第一級の課題に対し,エアロゾル界面での 不均一過程は,今後より一層重要になると考えられま す.

本研究会はこれらの背景のもとに発足し, 第一回 が 2015 年 8 月に北京, 第二回が 2016 年 11 月につ くばで開催され, 今回が第三回目にあたります.

Weismann Institute of Science (Israel) の Yinon Rudich, University of Lyon (France) の Cristian George による基調講演をはじめ、中国、日本、スイス、 シンガポールからの参加者 88 名、28 件の講演が行 われました.中でも、界面選択的な分光法や分子モ デリングによって、凝縮相界面での分子の挙動から 界面の性質に迫る研究が日本、中国からの参加者に よって複数報告されました.大気化学的な重要性の



集合写真

みならず,物理化学的にも極めて興味深いもので, 不均一過程という未踏の領域にアプローチする本研 究会を象徴する内容でした.また,エアロゾル生成や エイジング過程において重要な役割を果たす短寿命 化学反応中間体を実験的に検出した報告もなされ, 実験レベルの高さが伺えました. その他にも相分離 や化学反応によるエアロゾルの形態変化, チャンバ ーを用いた有機エアロゾル生成のシミュレーション実 験など、様々な時空間スケールに着目した理論、実 験的研究が,モデルやフィールド観測との比較を交 えて議論されました. 特に, 中国からの参加者からは 立ち上げ段階にある実験装置に関する報告も多くあ りました. これから新しいサイエンスをやろうというエネ ルギッシュな中国の研究環境は実験科学者として, 負けてられないという気持ちと同時に、うらやましさも 感じます. 学生の熱気にも目を見張るものがあり, 今 後中国のプレゼンスは益々向上するであろうことが伺 えました.

Love, J. C., et al. (2005). Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.*, 105(4), 1103–1169.

著者所属:

1. 北海道大学 低温科学研究所

* 責任著者:

Shinnosuke Ishizuka

<sishizuka@lowtem.hokudai.ac.jp>

Report on The Third Sino-European School on Atmospheric Chemistry (SESAC)

Sathiyamurthi Ramasamy¹*

The Third Sino-European School on Atmospheric Chemistry (SESAC) was held from 21-30 November 2017 in Guangdong Hotel, Shanghai. Previously SESAC 1 and 2 were held on 2013 and 2015 in Shanghai. This program was organised by J. Chen, Fudan University, C. George, IRCELYON-CNRS, France, A. Mellouki ICARE-CNRS Orleans, France, H. Herrmann, TROPOS-Leibniz, Germany, J. Wang, and Y. Mu, Fudan University, China. 118 master, PhD students and postdocs mainly from China and Europe and also number of international students attended this school. The objective of this school is to provide essential knowledge required in Atmospheric Science and directions to the young scientists to tackle the raising air quality issues and build up the network.

Distinguished scientists in this field gave lectures. Lecture from A. R. Ravishankara was about driving forces and importance of night time chemistry in the atmosphere and the role of chemically active species (gases and aerosols) on climate change. G. Brasseur addressed the predictability of weather and climate by modelling. H. Herrmann presented multiphase and aqueous phase chemistry, J. Donaldson and M. Ammann addressed atmospheric heterogeneous processes. S. Borrmann talked about chemistry and aerosol microphysics in the upper troposphere and lower stratosphere.

Several important and current topics in this field including aerosol measurement techniques, oxygenated volatile organic compounds chemistry, radical chemistry, O₃ formation, optical properties of



Group photo of participants of The Third Sino-European School on Atmospheric Chemistry (SESAC), held at Guangdong hotel, Shanghai, China.

aerosol, photochemistry of aerosol, particle hygroscopicity, secondary organic aerosol formation, PAH chemistry, and modelling were addressed by A. Wiedensohler, A. Mellouki, A. Wahner, T. Wang, Y. Rudich, S. Nizkorodov, P. Rairoux, D. Knopf, T. Hoffmann, E. Villenave, E. Perraudin, and B. Aumont. J. Chen, Y. Mu, G. Jiang, X. Wang, T. Zhu, X. Yang, M. Hu presented air pollution in china, health effects, biomass burning and new particle formation.

Every 7-8 number of students were grouped together and assigned to one professor. Every group presented number of questions raised by professors and summary of article. Students were taken to the Fudan University Atmospheric Science labs and to the ancient city near Shanghai.

This program gave students, insights into the many topics in atmospheric science, plenty of time for effective discussions, and platform for strong connection. It is obvious that this kind of program will help to address the air quality and climate issues globally. Acknowledgement: The author wishes to thank SESAC3 organizers for selecting him as a participant and Dr. Kei Sato for introducing this program and kind help.

著者所属:

1. Centre for Regional Environmental Research, National Institute for Environmental Studies (NIES), Japan

* 責任著者:

Sathiyamurthi Ramasamy <sathiyamurthi@nies.go.jp>

大気化学若手研究者ショートコース 2017 開催報告

谷本浩志¹*, 竹川暢之², 岡本祥子¹, 池田恒平¹, 坂田昂平¹

香川県高松市で開催された第 23 回大気化学討 論会の終了後,フェリーで小豆島に移動して,小豆 島ふるさと村において「大気化学若手研究者ショート コース 2017」を開催しました。ちょうど 1 年後に高松 で開催される iCACGP-IGAC2018 国際会議でも Early Career Program が開催されますが,今回はその 対象となる学生および学位取得後 3 年未満の研究 者を主な対象にしつつ,一般参加も 17 名あり,2017 年 10 月 4 日午後から 2 日間にわたって 27 名が合 宿を行いました。

今回が初の試みとなる大気化学ショートコースで すが,その背景と動機を少しお話しします。現在,大 気化学は日本においても学問として成熟し,さらなる 国際化はもとより世界の大気化学研究をリードしてい く役割が日本の研究者に求められています。また, 次世代を担う研究者の育成も急務です。そこで,日 本で大気化学研究に携わる若手研究者のキャリア形 成を支援することを目的に,国際的な視野を与えると ともにプレゼンテーションや文章執筆のスキル,研究 者としての人生の在り方などを考える機会を設けたか ったのが開催の動機です。日本大気化学会,名古屋 大学宇宙地球環境研究所,日本学術会議 IGAC 小 委員会,iCACGP-IGAC2018 国際会議 LOC,国立 環境研究所が共同で開催準備を行いました。

初日は、あと1年に迫った iCACGP-IGAC2018 国際会議の概要と Early Career Program を紹介し、その 主催者である IGAC および iCACGP の紹介を行いま した。2日目は、午前と午後に分けて口頭発表のプレ ゼンスキルアップセッションを行ったほか、研究者の キャリア形成における国際会議での口頭講演の重要 性をお話ししました。また、お二人に講演をして頂き ました。大気化学の先駆者であり、今も現役である秋



瀬戸内海の海をバックに、参加者の集合写真

元肇先生(国立環境研究所 客員研究員, AGU フェ ロー)には「研究者としてのフィロソフィー:50 年間の 研究者人生から」という題目で,研究者人生を振り返 って,研究者として生きる上で大事なこと,職業として の科学者のことなど,次世代を担う人が将来を切り拓 いていく上での指針となる話をして頂きました。

尾崎美恵氏(NPO 法人 四国夢中人 代表)には 「四国を EU 大統領に売り込む!資金・経験・スタッフ なしからのスタート」という題で「何もないところから何 かを作る」ことの意義, 熱意と実行力の大事さをお話 し頂きました。3 日目は, Early Career Program/Travel Grant Application: How to write CV & Statement of Interest という内容で, 履歴書の大事さや書き方の講 習を行いました。

参加者は M1 学生からポスドク研究員までと幅広く, 「自分の研究を基に活発な議論ができた」,「縦横の 交流ができた」,「研究についての重要な視点を学べ た」といった感想を多く頂きました。

著者所属:

- 1. 国立環境研究所 2. 首都大学東京
- * 責任著者:

Hiroshi Tanimoto <tanimoto@nies.go.jp>

女性活躍推進ワーキンググループ(WG)の発足と 第1回女性会員の集い開催報告

江口菜穂¹*,山地一代²,猪股弥生³,岡本祥子⁴

1. はじめに

大気化学分野での女性のキャリア形成と研究・ 職場環境の向上に向けた支援の提言や活動を担 うため、"女性活躍推進ワーキンググループ(WG)" を発足した。今後、本活動を通して、世界的にみ たジェンダーバランスの不均衡を是正し、結果的 には女性会員の増加を期待する。

2. 活動内容

以下に具体的な活動及び計画を列挙する。

- a. 女性会員数の経年変化の調査:H15-29年の
 間,女性比率は約11%であった(図1)。引き続き本調査を継続する。
- b. 女性会員の研究・職場環境の調査: H30年度 内に web にてアンケート調査を実施する。人材育 成と男女共同参画に関する内容を含む予定のた め,老若男女問わずご協力をお願いしたい。
- c. 女性会員交流会: 大気化学討論会時など,年
 1回程度の開催を予定している。今年度は,討論
 会2日目に昼食会を開催した(写真1)。
- d. ロールモデルの紹介
- e. 大会時の保育支援ガイドラインの作成
- 3. 人材育成 WG との連携

人材育成に関わる活動(上項目中 b, d, e など) は、同じく今期より発足した人材育成 WG と連携し つつ、取り組む予定である。

4. 第1回女性会員交流会開催

大気化学討論会2日目の昼食時に会場近くのレ ストランにて交流会を開催した。修士学生から大学 教授まで,また民間企業の研究員や留学生を含め 総勢15名の参加があった。まず本WGの発足の報



図1. 女性会員比率の推移(過去の名簿より)



写真1. 女性会員交流会 告と活動方針の説明を行った後に、参加者の研究 や趣味などの、簡単な自己紹介が行われた。その 後個々のテーブルでは、就職、結婚や出産等のラ イフイベントに関する女性ならではの悩みや経験談 が語られていた。

著者所属:

- 1. 九州大学 応用力学研究所
- 2. 神戸大学 大学院海事科学研究科
- 3. 金沢大学 環日本海域環境研究センター
- 4. 国立環境研究所 地球環境研究センター
- * 責任著者:

Nawo Eguchi <nawo@riam.kyushu-u.ac.jp>

日本地球惑星科学連合 2018 年大会(JpGU2018)での 大気化学セッション開催のお知らせ

日本大気化学会では、1)地球惑星科学分野全体 に開かれた形で研究集会を実施すること、2)正式な 「学会」の場での発表を可能とすること、3)他分野と の交流を促進することを目的として、日本地球惑星 科学連合大会において2007年から大気化学セッショ ンを毎年開催してきました。これまで当該セッションに は口頭・ポスター発表合わせて平均50件程度の申し 込みがあり活発な議論が行われてきました。

日本地球惑星科学連合 2018 年大会(JpGU2018) においても大気化学セッションが採択され,従来通り 開催されることとなりました。以下,重要な点を抜粋し てお知らせします。

- 日本大気化学会では従来、大気化学討論会 (秋頃)とJpGU大会における大気化学セッション(春頃)の年二回の研究集会を実施してきました。2018年は、9月25日~29日の日程で高 松において開催される大気化学に関する国際 会議iCACGP-IGAC2018を大気化学会の共催 とするため、大気化学討論会が開催されません。 JpGU2018は主に国内研究コミュニティに向け た唯一の発表の場となります。
- 2) セッション毎に発表する言語を指定しています。 大気化学セッションは「EJ」, すなわち、スライ ド・ポスター表記は英語, ロ頭発表の言語は英 語または日本語を発表者が選択可としました。 最近は外国人研究者の参加人数が増加してい るため、多様な参加者が発表内容を理解できる ことが重要です。また、学生にとっては, iCACGP-IGAC2018 をはじめ国際会議での発 表に向けて英語原稿作成の経験に繋がればと 期待しています。

3) 日程確定を早めるため、口頭コマ数は前年の 投稿数を元に仮配分され、その後、実際の投 稿数により微調整されます。2018 年大会の大 気化学セッションは 2017 年大会の実績に基づ き5コマを既に獲得しております。なお1コマは 90 分、口頭発表6件に相当します。

12月1日に JpGU2018 開催セッション/コマ割り が公開され,大気化学セッションの日程は5月23日 ~24日に確定しました。本記事が公開される頃には, 予稿原稿投稿受付が開始されていることと思います。 2018年大会における投稿数は2018年大会だけでな く2019年大会のコマ数にも影響を与えます。日本大 気化学会として,大気化学に関連する研究を盛り上 げるためにも,皆様からの積極的な発表申込みをお 願い申し上げます。

記

名称: 日本地球惑星科学連合 2018 年大会 日程: 2018 年 5 月 20 日(日)~24 日(木) (大気化学セッションは 5 月 23 日~24 日) 会場: 幕張メッセ・東京ベイ幕張ホール

(千葉県千葉市美浜区)

スケジュール:

2018年1月10日,予稿投稿·参加登録開始 2018年2月5日23:59,予稿投稿早期締切 2018年2月19日17:00,予稿投稿最終締切

(日本大気化学会 運営委員会 (プログラム担当: 岩本洋子,中山智喜,豊田栄,江口菜穂))

第23回大気化学討論会開催報告

谷本浩志1*, 永島達也1*, 猪俣敏1, 寺尾徽2, 石塚正秀2

2017年10月2日~4日、香川県高松市のサンポ ートホール高松において、第23回大気化学討論会 が開催されました。この会場では、ちょうど一年後とな る2018年9月25日~29日にThe 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium and 15th IGAC Science Conference (iCACGP-IGAC2018国際会議) が開催される予定です。そこで、今回の討論会は「プ レ大会」として、来年に向けて国内の機運を高める目 的もあり開催されました。また、素晴らしい温泉宿が 近くにあったことも、今回の高松開催の大きな動機と なりました。

今回は一般83名、学生34名の合計117名が参加され、3日間にわたって活発な発表と議論が行われました。ロ頭発表は招待講演を併せて29件で、いずれの発表においても20分の時間枠いっぱいまで活発な質疑応答が行われました。なお、招待講演として、香川大学の寺尾徹教授(アジアモンスーンと成層圏対流圏大気交換)と石塚正秀准教授(乾燥地における黄砂発生機構の解明に関する観測研究)にご講演いただきました。57件を数えたポスター発表では、3日間にわたって掲示し続けたこともあって、ポスター発表時間のみならず休憩時間においても、参加者同士が活発に議論する様子が随所で見受けられました。また、恒例となった学生優秀発表賞は、3名が受賞されました(JpSACのウェブページ参照)。



サンポートホール高松でのロ頭講演の様子



第23回大気化学討論会の集合写真

本討論会では、新しい運営委員会の活動を広く紹 介し、意見交換を促進するために「イブニングセッシ ョン」を行いました。各委員会およびワーキンググル ープからの活動報告や、iCACGP-IGAC2018 国際会 議に関する準備状況の報告が行われました。

昼の討論会に加えて、夜の討論会でも活発な交流が行われ、来年度の iCACGP-IGAC2018 国際会議に向けて、日本の大気化学研究者のアクティビティと意欲の高さを感じる討論会だったと思われます。

最後に、本討論会の開催にあたって、日本大気 化学会運営員の皆様、特にプログラム委員の皆様に 多大なるご支援とご協力を賜りました。また、名古屋 大学宇宙地球環境研究所および国立環境研究所か も開催支援を頂きました。ここに厚く御礼申し上げま す。

著者所属:

- 1. 国立環境研究所 2. 香川大学
- * 責任著者:

Hiroshi Tanimoto <tanimoto@nies.go.jp> Tatsuya Nagashima <nagashima.tatsuya@nies.go.jp>

第13回日本大気化学会奨励賞の選考結果について

受賞者氏名:佐藤知紘(情報通信研究機構 テニュ アトラック研究員)

受賞研究課題名: ISS 搭載 SMILES データを用いた 独自の物理量導出最適化アルゴリズムによる新たな 中間圏化学の開拓

受賞理由:国際宇宙ステーション(ISS) 搭載超伝導 サブミリ波リム放射サウンダ(SMILES)は、既存の欧 米の類似センサと比較して20倍以上の感度を生かし て、高度 10-100 km における O₃、HO₂、CIO、BrO など大気化学反応システムにおいて重要な活性分 子やラジカルの純回転遷移スペクトルを観測した世 界でも類を見ないミッションである。佐藤氏は SMILES データに対し、個別の科学目的に最適化し た「パーソナルアルゴリズム」を開発することで、これ までにない新たな物理量を導出し、基礎的実体把握 が得られていない中間圏におけるラジカル化学に新 たな科学的知見をもたらした。

具体的な成果として、まず、オゾン同位体比におけ る光解離効果の定量化が挙げられる。佐藤氏は、オ ゾン同位体比の知見を非対角項に導入して、自然界 相関を先験値として取り入れる独自のアルゴリズムを 開発し、オゾン同位体比の導出を最適化した。これ により同位体比導出精度を0.5%程度にまで向上させ た。その上で、観測全期間のオゾンにおける酸素同 位体比(δ¹⁸O¹⁶O¹⁶O)の日変化を導出し、昼間に約 2 -3%上昇するという挙動を世界で初めて見いだした。 この日変化を解釈するため、オゾン同位体 (¹⁶O¹⁶O¹⁶O¹⁶O¹⁶O)の吸収断面積の差を基にし た理論計算を行い、オゾン光解離の同位体分別の 起源が吸収断面積の差であることを明らかにした。さ らにその太陽天頂角依存性から、δ¹⁸O¹⁶O¹⁶O 同位体 比の昼間の増加が光解離によるものであることを定 量的に示した。この研究は、欧州やカナダの衛星研 究チームに先行するものであり、世界をリードしてい るといえる。

佐藤氏はまた、装置関数や分光パラメータによる誤 差を見積もるためのアルゴリズムを開発し、これらを 実測の CIO の存在量高度分布の推定(リトリーバル) に適用して、成層圏から中間圏までの CIO 観測のラ ンダム誤差を約5ppt、系統誤差を10-30pptと理論 的に見積もった。その上で、CIO 濃度の日変化が、 成層圏と中間圏で逆相関を示すことを世界で初めて 観測結果から明らかにし、これが、成層圏と中間圏で の異なる化学素過程に起因することを示した。さらに、 成層圏と中間圏の境界領域(高度 40-50 km)にお いて、24 時間を通して常に CIO が 100 ppt 以上存在 する「CIO layer」の構造を世界で初めて明らかにし た。

以上のように佐藤氏は、独自のアルゴリズム開発を 通して高精度かつ定量性の高い情報を導出し、そこ から中間圏化学において先駆的な成果を得てきた。 これらの成果は、Atmospheric Measurement Techniques 誌や Geophysical Research Letters 誌など に掲載されている。また、佐藤氏が開発した誤差推

定アルゴリズムは、他の SMILES 研究にも広く応用さ れ、SMILES 観測誤差解析 の標準ともなっている。佐藤 氏の業績は、大気化学の研 究分野で特筆されるべきもの であり、日本大気化学会運 営委員会は佐藤知紘会員が 同賞に値するものと認める。



佐藤会員

(日本大気化学会 運営委員会)

第 39 回日本大気化学会運営委員会議事録

第39回日本大気化学会運営委員会 日時:2017年10月2日(月)09:00-12:00 場所:サンポートホール高松5F51会議室 出席者:谷本浩志,入江仁士,岩本洋子,江口菜穂, 江波進一,金谷有剛,豊田栄,永島達也,中山智喜, 廣川淳,町田敏暢,持田陸宏,森本真司(以上,運 営委員),林田佐智子(オブザーバー(iCACCPSSC メンバー))

欠席者:なし

1) 会計·会員報告

会計担当幹事の町田委員より,会費納付がほぼ順 調に行われていること,会員数に微増の傾向がある ことが報告された。また,賛助会員募集の進捗状況 について報告があった。会計は黒字で繰越金は 年々増加の傾向にあり,一方で,別会計となっている 討論会余剰金は今年度は減少する見込みである旨 の説明があった。メダルの製作費について,メダルの 質を高いままに費用を大幅に下げることができた旨 の説明があった。

2) 各委員会・将来計画ワーキングループ

各委員会・ワーキンググループから概ね順調に進 んでいることが報告された(個別の報告は下記)。

3) 学会誌「大気化学研究」について

江波委員より,次号の大気化学研究誌の準備が 発行に向け順調に進んでいることが報告された。現 時点ではトピックを執筆者に依頼する形のみだが, 将来的には投稿を受け付ける方針であり,そのため のルールを検討していく旨の説明があった。掲載記 事の種類として,査読付き原著論文,総説論文など が挙がった。 4) 奨励賞の報告

廣川委員より, 奨励賞について報告があった。若 手からの応募を促進するための方策について意見が 出され, 今後, 検討を進めることが確認された。

5) 奨励賞メダルと学会ロゴについて

谷本会長より、今回、メダルの選定について報告 があった。学会ロゴの作成について議論され、デザイ ンを学会員からも募集するプロセスも入れて検討して いくこととなった。

6) 討論会の準備・実施状況

谷本会長より, 討論会の準備・実施状況について 報告があった。合宿形式では予算等の見通しが難し く大変な面があったが, その分, 参加者には有意義 な時間を過ごして欲しい旨, 報告があった。

7) 討論会プログラム編成に関する申し送り事項

江口委員より,今回の討論会のプログラム編成に 関して報告があった。改善点として,投稿時にテーマ を記入する,討論会開催時期(内定式へ)の配慮,締 切り後の予稿差し替えの可否,予稿締切の延長の可 否について議論があり,今後,検討を続けることにな った。

8) 学生優秀発表賞の審査について

中山委員より,学生優秀発表賞の審査要領について説明があった。

9) 来年の JpGU 大気化学セッションについて

岩本委員より, 来年の JpGU 大気化学セッションの 準備状況について報告があった。使用言語について 議論がなされ, 基本「EJ」(スライド・ポスターは英語, 口頭発表は英語または日本語)とすることになった。 日本大気化学会と共催ということにした。

10) JpGU での SOLAS セッションの共催依頼について

岩本委員より、JpGUでのSOLAS セッションの共催 依頼について説明があり、承認することとした。

11) 2018 年の討論会を開催しないことに伴う対応に ついて

谷本会長より状況の説明があり、2018 年の討論会 を開催しないことを確認した。また、会員集会の開催 をどうするかなど、討論会を開催しないことで生じる影 響について議論が行われた。

12) iCACGP-IGAC2018 について

谷本会長より, iCACGP-IGAC2018 の準備状況や ウェブの英語化について説明があった。今後, IGAC 小委員会のメンバーを中心に LOC を組織し, 準備を 進めていく旨の説明があった。

13) 学会ウェブサイトについて

岩本委員より、学会ウェブサイトのリニューアルに ついて報告があった。研究室紹介ページについては、 人材育成 WG と共に充実化を図ることとした。

14) 国際化ワーキンググループより

谷本会長より、日本大気化学会、討論会、入会情 報のウェブのコンテンツのうち、重要な項目について は英語化を進めていること、また、「大気化学討論会 (JpSAC Annual Meeting 20YY)」、「日本大気化学会 奨励賞 (JpSAC Young Scientist Award)」、「日本大気 化学会学生優秀発表賞 (JpSAC Excellent Student Presentation Award)」の英語名称を決めたことが報告 された。iCACGP-IGAC2018 では、日本の大気化学 コミュニティにどうレバレッジするか、引き続き、考える べきであることが確認された。 15) 大気環境衛星検討委員会のリフォームについて

金谷委員より説明があり,新体制で進めていくこと が承認された。

16) SMILES-2 提案に対する Endorsement Letter の 発出について

谷本会長より,説明があった。十分な情報を整理し, 判断していくこととした。

17) 女性 WG より
 江口委員より, 簡潔に報告があった。

(日本大気化学会 運営委員会)

日本大気化学会会員集会プログラム

日時:2017年10月3日(火)15:40-16:20 場所:サンポートホール高松 第一小ホール

- 1) 谷本会長より挨拶
- 2) 学会の各種問い合わせ先について
- 3) 会計報告、会員報告
- 4) 大気化学討論会の開催状況
- 5) 学生優秀発表賞について
- 6) JpGU 連合大会の大気化学セッションについ て
- 7) 大気化学研究誌について
- 8) Web ページの改訂について
- 9) 学会ロゴについて
- 10) iCACGP-IGAC2018 会議関係の報告
- 11) 大気環境衛星検討委員会のリフォームについて

(日本大気化学会 運営委員会)

編集後記

今号から新たに4人体制になって編集作業を行ってきました。新体制になって至らない点が 多々あったかと存じますが、どうかお許し頂けましたら幸いです。お忙しい合間を縫って、貴重 な原稿をご執筆下さった皆様方にあらためてお礼を申し上げます。引き続き、本誌へのご支援 をお願い申し上げます。(編集委員一同)

大気化学研究 第38号 (2018年1月11日 発行)

編集兼発行: 日本大気化学会 編集委員: 江波進一(共同編集長)、森本真司(共同編集長)、関山剛、山地一代 連絡先: 〒162-0801 東京都新宿区山吹町358-5 アカデミーセンター 日本大気化学会事務局 電話: 03-5389-6237 FAX: 03-3368-2822 電子メール: jpsac-post@bunken.co.jp ホームページ: http://www.stelab.nagoya-u.ac.jp/ste-www1/div1/taikiken/

《本誌掲載著作物の転載を希望される方へ》 本誌に掲載された著作物を転載される場合は、上記までご連絡ください。無断での二次使用や勝手 な加工はお控えください。