

北西太平洋上における大気エアロゾルの化学的性状と  
その雲粒核への寄与に関する研究

松 本 潔



①

報告番号 甲第 3879 号

北西太平洋上における大気エアロゾルの化学的性状と  
その雲粒核への寄与に関する研究

1998年2月

名古屋大学大学院理学研究科大気水圏科学専攻

松本 潔



## 要旨

大気エアロゾル粒子は、太陽光を直接散乱するだけでなく、雲粒核(CCN)として機能することにより雲の微物理的構造や放射特性に大きな影響を及ぼすと考えられている。近年、産業活動により増加する大気エアロゾル粒子が、二酸化炭素などの温室効果気体による地球温暖化に対して相殺効果を持っている可能性が指摘されるに連れ、そのグローバルな分布と挙動、化学組成、そして雲との関わり合いに大きな関心が寄せられるようになってきた。

筆者は、外洋上における大気エアロゾル粒子の化学的性状とCCN形成との関わり合いを解明する目的で、海洋大気エアロゾル粒子の定点観測を行った。観測地点には、局地的な汚染の影響の無視できる離島として、北西太平洋上に位置する小笠原諸島母島を選んだ。観測は1994年12月から1997年1月までの2年間余り行い、主として大気エアロゾル粒子中の化学成分濃度、オゾン濃度、CCN個数濃度などの測定を行った。得られた知見は以下の通りである。

観測点は日本列島から1000km離れた離島であるが、冬季から春季にかけて大陸性空気塊の流入の影響に曝される。一方、太平洋高気圧の発達する夏季から秋季の間は海洋性空気塊に覆われる。空気塊の入れ替わりはオゾン及び $^{222}\text{Rn}$ 濃度に明瞭に反映されていた。どちらも海洋性気団中で低く、大陸性空気塊の影響下で高い傾向を示した。

CCN個数濃度、大気エアロゾル粒子中の非海塩起源硫酸塩( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )、硝酸塩( $\text{NO}_3^-$ )及びアンモニウム塩( $\text{NH}_4^+$ )の濃度は、空気塊の交替と明瞭に対応し、いずれも夏季及び秋季には低く、冬季及び春季には高い値を示した。この結果は、外洋域であるこの地域が、冬季から春季にかけてのおよそ半年に及ぶ期間にわたり、人為起源エアロゾルの長距離輸送の影響に曝されていることを示すものであり、産業活動による外洋大気質の擾乱を示す興味深い結果である。

なお、外洋大気中における硫黄化合物の支配的な起源と考えられている硫化ジメチル(DMS)の酸化物であるメタンスルホン酸(MSA)の濃度は、春季及び初夏の時期に高濃度を示した。季節変動の支配要因として海洋生産と光化学酸化過程が重要であることが考えられる。また本観測地域では、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の起源としては主に産業活動からなる陸上放出源の影響が重要であることが確認された。

水溶性有機炭素は、外洋大気エアロゾル粒子の主要な構成成分として検出された。



またその一画分を構成するギ酸、酢酸及びシュウ酸の低分子カルボン酸も、有為な濃度で検出された。本研究では、これまでに報告例の少ない大気エアロゾル粒子中の低分子カルボン酸について、外洋大気境界層内における濃度、その季節的変動の特性及び粒径分布に関して、知見を得ることができた。

低分子カルボン酸のうち、モノカルボン酸であるギ酸及び酢酸は、春季から初夏の時期にかけて高濃度を示した。これらの起源として海洋生物圏から放出される低分子オレフィンの気相酸化が考えられることから、季節変動の支配要因として海洋生産と光化学酸化過程が重要であることが考えられる。また、その大部分は粗大粒子として存在していた。ギ酸及び酢酸は共に高い蒸気圧を有する成分であるため、均質的核化や凝結による微小粒子の生成が難しく、気相から豊富に存在する海塩粒子へ取り込まれる経路により粒子化すると考えられる。

これらとは対照的に、ジカルボン酸であるシュウ酸は、 $nss-SO_4^{2-}$ や $NO_3^-$ などと同様に大陸性空気塊の影響を受けていた冬季及び春季に高く、海洋性気団中では低い濃度を示した。この結果は、シュウ酸の起源として産業活動などの陸上放出源が重要であることを示している。その粒径分布は、微小粒子、特にaccumulation modeに比較的豊富に含まれる特性を示した。シュウ酸がこの様な粒径分布を示したのは、蒸気圧が比較的低いため既存の微小粒子への凝結や、 $NH_3$ ガスとの反応により粒子化するためと考えられる。なお、海洋大気中では、豊富に存在する海塩粒子への取り込みのため、粗大粒子中にもシュウ酸は有為に検出された。

本研究において、CCN形成への寄与という点から重要な微小粒子水溶性画分の主成分が $nss-SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 及び有機炭素であり、他の成分は殆ど無視できることが確認された。当量比から $NH_4^+$ の殆ど全ては硫酸塩として存在していると考えられることから、 $NH_4^+$ により部分的に中和された硫酸塩と、水溶性有機炭素成分が、CCNの主体として機能している物質であると考えられることができる。

微小粒子中の硫酸塩の濃度とCCN個数濃度との間には有為な相関関係が見い出され、CCNを構成する物質として硫酸塩が重要な役割を果たしていることが確認された。しかし一方で、硫酸塩の濃度が非常に低濃度の試料においても無視できない濃度のCCNが検出され、また硫酸塩の濃度がほぼ同程度の試料群にCCN個数濃度のばらつきが認められた。これらの結果から、硫酸塩以外の成分がCCN形成に寄与している可能性が示唆された。この様な試料群について、そのCCN個数濃度と微小粒子中の水溶性有機炭素濃度との関係を見たところ、両者には有為な相関関係が認められた。更に、全ての試料群につ



いても、CCN個数濃度と微小粒子中の水溶性有機炭素濃度との間に有為な相関関係が見出され、水溶性有機炭素成分もCCN形成に重要な役割を果たしている可能性が示された。

これまでCCNの構成物質としては硫酸塩のみが殆ど独占的に考えられてきた。しかし本研究において、硫酸塩だけでなく、水溶性有機炭素成分もCCN形成に重要な役割を担っている可能性が示された。



# 目次

1. 緒言	1
1-1. 大気エアロゾルの役割とその性状	1
1-2. 大気エアロゾルの化学成分	3
1-2-1. 硫黄成分	3
1-2-2. 窒素成分	6
1-2-3. 炭素成分	7
1-2-4. 海塩成分及び土壌成分	9
1-3. 大気エアロゾル粒子と雲、そして気候	9
1-3-1. 大気エアロゾル粒子と雲	9
1-3-2. 大気エアロゾル粒子と気候	10
1-3-3. CCNの起源	11
1-4. 本研究の目的	16
2. 観測及び分析	18
2-1. 観測地点	18
2-2. 観測方法	18
2-3. 分析方法	21
3. 結果及び考察	22
3-1. 気団の交替とCCN個数濃度の変動	22
3-1-1. オゾン濃度及び <sup>222</sup> Rn濃度の季節変動と気団の交替	22
3-1-2. CCN個数濃度の季節変動	25
3-2. 大気エアロゾル粒子の化学成分組成	26
3-3. 大気エアロゾル粒子中の水溶性化学成分の濃度、その季節的変動の特性 及び粒径分布	29
3-3-1. Nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30
3-3-2. MSA	42
3-3-3. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	56



3-3-4. $\text{NH}_4^+$	62
3-3-5. 海塩成分	69
3-3-6. 水溶性有機炭素	72
3-3-7. 低分子カルボン酸	79
3-3-7-1. ギ酸及び酢酸	80
3-3-7-2. シュウ酸	88
3-4. 前線の通過に伴う大気質の短期的な変化	97
3-5. CCNへの寄与成分に関する考察	100
3-5-1. CCNへの寄与が考えられる成分	100
3-5-2. $\text{Nss-SO}_4^{2-}$ の質量濃度のCCN個数濃度との関係	102
3-5-3. 硫酸塩及び水溶性有機炭素成分のCCN形成への寄与	107
3-5-4. CCNへの寄与が期待される水溶性有機炭素成分	116
4. 結論	120
謝辞	125
引用文献	126



## 1. 緒言

地球は、その長い営みの中で現在の気候システムを構築してきた。それは46億年に及ぶ地球史の成果である。人類が地球上に文明を展開し、やがて化石燃料の大量消費に支えられた高度な経済社会を築き上げるに至り、地球の環境はその影響に曝されることとなった。人類の産業活動は、物質循環の様相を大きく変化させ、やがて大気の化学組成にも顕著な影響を及ぼし始めた。地球の進化に伴い変化を重ね現在に至った大気の化学組成は、地球環境を決定する重要な因子であり、その変動は、人類を含めた生命の生息環境に多大なる影響を齎すこととなる。

地球の大気は、実に多種多様な物質により構成されている。その中には、窒素や酸素、二酸化炭素などに代表される気体成分と、これら気体中に浮遊する大気エアロゾル粒子とがある。産業革命以降増加し続ける二酸化炭素による地球温暖化が、近年国際的な問題として注目を集めてきている。化石燃料は、地球上で展開される壮大な物質循環の中にあって、巨大な炭素の貯蔵庫である。その大量使用は、物質循環の道筋を大きく変え、大気の化学組成に変化を齎らし、地球の気候に大きな影響を与え得る。一方、大気エアロゾル粒子も、太陽光の散乱体や雲粒核としての機能を有し、地球の気候システムを決定する重要な因子である。Charlson et al.(1987)は、海洋生物圏から放出される還元態の硫黄化合物である硫化ジメチル(DMS)が雲粒核の主体である硫酸エアロゾルを生産することから、海洋生物圏が雲形成を通して地球の気候を形成している可能性があることを示唆している。今日の産業活動は、大量の人為起源エアロゾル粒子とその前駆気体を大気中に放出し続けている。我々人類は、地球が長い時間をかけて築き上げた気候システムに、今大きな改変を強いているとすることができる。そしてその影響の評価は、現在危急の課題とされている。

大気圏、水圏、地圏、生物圏を含め、複雑な要素が絡み合った絶妙なバランスの上に、現在の地球環境は維持されている。地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨など、人類は自らの生息環境を脅かされるかもしれない環境問題に直面している。これらの問題に対処する上で、地球の環境システムを形成しているメカニズムを理解することは不可欠である。

### 1-1. 大気エアロゾルの役割とその性状

地球の大気は、気体成分と、これら気体中に浮遊する固体及び液体の粒子とによって



構成されている。固相又は液相の粒子を分散相とし、分散媒は気体からなるコロイド系を、一般にエアロゾルと定義している。

大気エアロゾル粒子はそれ自体が太陽放射を散乱吸収し、一方で雲粒核として雲の形成に関わるなど、地球の放射収支、熱収支、水循環、降水過程などの大気物理過程に与える影響は大きく、地球の気候システムを決定する重要な因子と考えられている。また輸送され易く、不均質相反応の場を提供するなど、大気中における物質循環や各種化学成分の反応に深く関与している。一方地表付近、特に都市域に高濃度に存在する大気エアロゾルは、大気汚染や酸性雨の原因となり、あるいは生態系に直接的影響を及ぼす。大気エアロゾルに関する知見は、地球のシステム、そして生命を取り巻く環境を理解する上で、必要不可欠なものである。

大気エアロゾル粒子の性状や挙動を考える上で、その粒径分布と化学組成は特に重要である。大気エアロゾル粒子の粒径は、およそ $10^{-3}$ ~ $10^3$   $\mu\text{m}$ と広範囲に及んでいる。このうち、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子はエイトケン粒子(Aitken particle)、 $0.1$ ~ $1.0\mu\text{m}$ の粒径のものは大粒子(large particle)、そして $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒径のものは巨大粒子(giant particle)或いは粗大粒子(coarse particle)と定義されている。通常、エイトケン粒子と大粒子を併せて微小粒子(fine particle)と呼ぶ。各々の粒子は異なる生成過程を持っている。エイトケン粒子は、gas-to-particle conversion(GPC)による気体分子からの均質核形成過程を経て生成される。これらの粒子は気体分子の凝結や粒子同士の凝集により短時間のうちに大粒子に成長する。一方、粗大粒子は主に機械的な破碎作用により生成された粒子から成っている。通常、微小粒子と粗大粒子との間の移行は極めて小さい。エイトケン粒子、大粒子及び粗大粒子の粒径範囲は、それぞれnuclei mode、accumulation mode及び coarse modeと称されている。また微小粒子の粒径範囲はfine modeと呼ぶことが一般的である。通常の大気中では、粒子個数の単位体積中濃度の粒径分布を見ると、 $0.01\mu\text{m}$ 付近にピークが現れる。また粒子表面積の粒径分布では $0.2\mu\text{m}$ 付近にピークが現れる。一方粒子質量の粒径分布では、 $1$ ~ $2\mu\text{m}$ を境にaccumulation modeとcoarse modeの二か所にピークを持つ二山型の分布を示す(笠原、1990,1996)。

大気エアロゾル粒子の化学組成はその生成機構の影響を強く受けており、微小粒子と粗大粒子とは大きく異なっている。主として燃焼過程や気体成分の粒子化により生成される微小粒子には、元素状炭素、有機炭素、硫酸塩、アンモニウム塩、鉛及びバナジウムなどが含まれている。一方、主に機械的破碎作用により生成される粗大粒子は、海塩粒子や土壌粒子から成っており、主要成分としては塩化ナトリウム、カルシウム、ア



ルミニウム、ケイ素及び鉄などが含まれている(笠原、1990,1996)。図1.1には、Ohta and Okita(1990)によって札幌市において得られた大気エアロゾル粒子の化学分析結果を示す。エアロゾル粒子の全質量が、海塩粒子、土壌粒子、炭素粒子、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩及び水分によって、殆どすべて説明できることが分かる。

大気エアロゾル粒子の滞留時間は、その粒径に大きく依存している。エイトケン粒子は凝集や気体分子の凝結により短時間の内にaccumulation modeへ移行してしまう。一方粗大粒子はその大きさのため重力沈降し易い。大気エアロゾル粒子の中で、最も長い滞留時間が期待できるのはaccumulation modeの粒子である。この粒径の粒子は太陽光を効果的に散乱し、また雲粒核として重要なはたらきをしているのも $0.1\mu\text{m}$ 前後の粒径の粒子である(Hobbs,1993)。従って、物質循環や雲形成、あるいは放射過程への影響を考えた場合、微小粒子が最も重要であると言える。なおAccumulation modeの粒子も、降水過程や雲過程により効果的に除去されるため、その滞留時間は対流圏下層で平均的には数日から一週間以内と考えられている(Ito et al.,1986;IPCC,1995)。大気エアロゾル粒子の持つこれらの短い滞留時間は、その対流圏における分布を空間的及び時間的に非常に不均質なものとしている。

大気エアロゾルは、様々な成分が様々な大きさを浮遊する、多成分多分散の粒子集合体である。大気の物理的・化学的諸過程を理解する上で、大気エアロゾルに関する知見は非常に重要である。しかし、地理的に非常に不均質な分布を有し、また多成分多分散系を成していることは、例えば温室効果気体として注目されている二酸化炭素が滞留時間の長い単一の化学種であることと比較し、大気エアロゾル粒子の濃度分布や性状の定量的な解明をより困難なものとしている。

## 1-2. 大気エアロゾルの化学成分

図1.1に示した様に、大気エアロゾル粒子を構成する成分として重要なのは海塩粒子、土壌粒子、炭素粒子、硫酸塩、硝酸塩及びアンモニウム塩である。雲粒核としての機能や酸性雨への寄与、視程の減少や太陽光の散乱など、大気エアロゾル粒子が持つ大気中の物理的・化学的諸現象へのはたらきを考えると、特に吸湿性のエアロゾル粒子が重要であると言える。

### 1-2-1. 硫黄成分



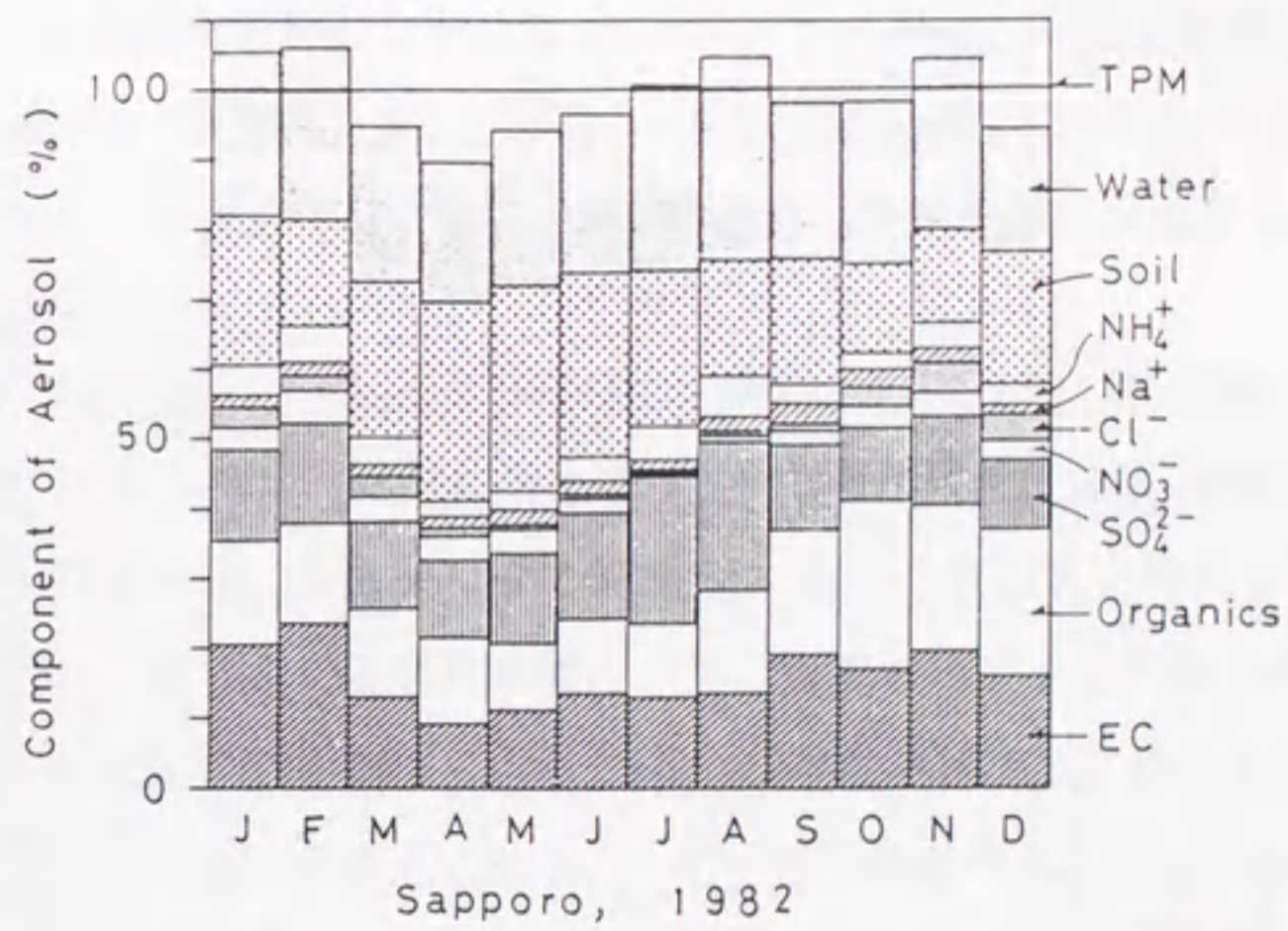


図1.1 札幌市において得られた粒径 $8\mu\text{m}$ 以下のエアロゾル粒子中の全質量(TPM)に占める各化学成分の比率(Ohta and Okita,1990).



人間活動の影響の小さい「バックグラウンド大気」における大気エアロゾル粒子の主要成分が硫酸塩であることは、かなり古くから確認されている(例えばJunge,1957)。Junge (1954)は粒径特性を考慮した化学分析を行い、硫酸塩が主として微小粒子に含まれていることを報告している。海水中には硫酸塩が含まれているが、通常、大気エアロゾル粒子中には海水組成に比較し過剰の硫酸塩が存在する。この非海塩起源硫酸塩( $nss-SO_4^{2-}$ )の起源には、化石燃料やバイオマスの燃焼などの人為放出源と、主に生物圏からの自然放出源とがある。

大気中の硫黄化合物の自然起源としては、初期には海洋などの生物圏から発生する硫化水素( $H_2S$ )が考えられてきた。しかし実際の硫黄の収支に見合うだけの $H_2S$ 濃度を安定的に維持できるほど海洋は還元的でないなど疑問点が多かった。主に海洋植物プランクトンによって生成される硫化ジメチル(DMS)が大気圏における硫黄の循環に重要な役割を果たしていることが指摘されるようになったのは、Lovelock et al.(1972)によってである。DMSは、海水中で比較的安定して存在し、常に有意量が測定されていた。以降DMSは、バックグラウンド大気エアロゾル粒子の供給源として気象学的見地から大きな注目を浴びることとなる。

硫黄化合物の自然放出源には海洋及び陸域の生物圏があり、主に還元態の有機硫黄化合物が放出される。これには、DMSに加えて $H_2S$ や二硫化炭素( $CS_2$ )、硫化カルボニル(COS)などが含まれている。また、二酸化硫黄( $SO_2$ )などを含む火山噴気も硫黄化合物の自然放出源である。これらの硫黄化合物のうち、海洋植物プランクトン起源のDMSはその大きな部分を占めており(角皆・山本、1990)、特に外洋大気に限って言えばDMSの果たす寄与は非常に大きいと考えられる。一方、化石燃料やバイオマスの燃焼などの人為放出源からは、主に $SO_2$ として放出される。近年、人為起源による硫黄の放出量は、自然起源によるそれを大きく上回ったと見積もられている(IPCC,1995)。人為放出源は地理的に偏った分布をしているが、放出された硫黄化合物は大気中を輸送されて地球全体に拡がり、グローバルな物質循環や気候に大きな影響を与えると予想されている。

大気中に放出された $SO_2$ は酸化され、最終的には安定な硫酸(塩)エアロゾル粒子を形成する。生物圏から放出された還元態有機硫黄化合物もまた、大気中で酸化され、多くは $SO_2$ を経て硫酸(塩)エアロゾル粒子となる。硫酸(塩)エアロゾル粒子は、化学的にも熱力学的にも非常に安定であり、またその殆どが微小粒子を構成する。幅広い放出源を持ち微小粒子中に安定して存在する硫酸塩は、外洋上や上層大気を含めた対流圏全体におけるバックグラウンド大気エアロゾル粒子を構成している。



硫酸塩エアロゾル粒子の起源にはこの他に、海塩粒子や土壌粒子としての直接的放出がある。いずれも主として粗大粒子を構成し、その大部分は境界層内に留まっている。なお、DMSの酸化により発生するメタンスルホン酸(MSA)粒子は、その濃度こそ微量であるが、他に有為な起源が確認されていないことから、海洋大気におけるDMSの酸化過程を議論する上で特に注目されている。

### 1-2-2. 窒素成分

大気エアロゾル粒子を構成する水溶性の成分で、硫酸塩と並んで長く研究の対象とされてきた成分としては、硝酸塩とアンモニウム塩がある。それぞれ主に気相中の硝酸( $\text{HNO}_3$ )及びアンモニア( $\text{NH}_3$ )が粒子化して生成されたものである。

硝酸は主として窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の酸化により光化学的に生成された気体成分である。大気中の $\text{NO}_x$ の主な起源としては、化石燃料の燃焼、バイオマスの燃焼及び土壌からの放出が挙げられる。中でも化石燃料の燃焼の寄与が大きく、特に都市域では大部分が自動車の排気ガスによるものである。かつて日本の都市大気汚染の主役であった $\text{SO}_2$ と降下媒塵は、発生源対策など各種の規制や脱硫装置などの技術開発により、この30年間に急速に減少した。しかし $\text{NO}_x$ 濃度は改善されておらず、むしろ微増の傾向にあり(環境庁、1996)、自動車の増加に対策が追い付かない状況にあると考えられる。一方、土壌中では微生物による脱窒・硝化作用の中間産物として $\text{NO}_x$ が生成・放出される。またバイオマスの燃焼に伴い放出される $\text{NO}_x$ もあり、その寄与は熱帯域では小さくない。バイオマスの燃焼及び土壌からの $\text{NO}_x$ の放出量は、全球的にみると化石燃料起源のそれに匹敵する(小川、1991)。

このように $\text{NO}_x$ の起源としては陸域が重要であるが、この他にも、成層圏や上部対流圏の空気塊の沈降や雷放電による生成(小川、1991)、また海洋生物圏からの窒素化合物の放出(Zafirou et al.,1980)も有為な起源と考えられている。しかしこれらの起源に関する定量的評価は、なお不十分である。

大気中のアンモニアの発生源は地表面にある。主な起源としては家畜排泄物及び農地への施肥が挙げられる(Buijsman et al.,1987;Dianwu and Anpu,1994)。また、工場操業や燃焼過程、人間生活も重要な起源と考えられる。

気相中の硝酸は、海塩粒子や土壌粒子などとの不均質反応や、アンモニアとの反応に続く均質的な核化によりエアロゾル粒子となる。前者は粗大粒子中の、後者は微小粒子中の硝酸塩を構成する。また、 $\text{NO}_x$ と海塩及び土壌粒子との不均質反応により生成され



る硝酸塩もある。アンモニアが地表面起源であることや、アンモニアとの反応により生じる硝酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )粒子が熱力学的に不安定であることから、微小粒子中の硝酸塩は都市域を中心とする陸上で主に検出され、海洋上では硝酸塩の大部分は粗大粒子として存在している。また、窒素酸化物の起源も主に陸面であるため、硝酸塩の濃度は海洋上や上部対流圏では低く、硫酸塩と比較すると対流圏全体での大気エアロゾル粒子への量的寄与は大きくないと言える。しかし都市地域では、自動車排ガスなどの影響やアンモニアの存在により、硝酸塩粒子の濃度は硫酸塩粒子に匹敵するか、或いはそれ以上である場合がしばしば報告されている(Komeiji et al.,1990;松本・小倉,1992)。

アンモニアは硫酸及び硝酸などの酸性成分との反応により微小粒子を作る。硝酸アンモニウム粒子が不安定であり解離し易いのに対して、硫酸との反応により生じた硫酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )あるいは硫酸水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ )などのアンモニウム塩粒子は熱力学的に非常に安定である。また、accumulation modeを中心に微小粒子を構成するため長距離輸送され易い。このためアンモニアの放出源が地表面であるにもかかわらず、海洋上や上層大気においてもアンモニウム塩は大気エアロゾル粒子の主要な構成成分として検出されている(例えばJunge,1957)。

### 1-2-3. 炭素成分

大気エアロゾル粒子中には炭素成分が豊富に含まれており、その中には有機物を構成する有機炭素と、煤の主成分である元素状炭素がある。

大気エアロゾル粒子には、実に様々な種類の有機化合物が含まれており、発生源から直接的に放出された成分もあれば、大気中での反応を経て二次的に生成されたものもある。前者には工場や自動車から漏出或いは排出された炭化水素粒子や、可塑剤として使用され漏出したフタル酸塩粒子、陸上の主に高等植物から放出された炭化水素粒子、更には土壌粒子、海塩粒子、或いは花粉や孢子などの生物粒子が考えられる。一方、後者としては、人為起源及び植生などから放出された炭化水素類が光化学反応により酸化されて生じた有機酸粒子やアルデヒド粒子などが挙げられる。

これらの有機化合物は、その一つ一つは微量成分であるが、大気エアロゾル粒子の起源や光化学反応過程に関する情報を豊富に持っている。例えば、大気エアロゾル粒子中に検出される直鎖アルカンや脂肪酸の炭素数が起源によって異なる特徴的な値を持つことを利用し、外洋大気質へ与える海洋生物及び陸上植生の影響を評価する試みが行われてきた(Schneider et al.,1983;Gagosian et al.,1981)。また、低分子のジカルボン酸やオキソ酸が不飽和炭化水素や不飽和脂肪酸の酸化により生成されることから、これらの化



化合物の濃度分布や挙動は、大気エアロゾル粒子の光化学的変質を解明する上で重要な情報となる(Kawamura and Gagosian,1987;Satumabayashi et al.,1990)。

しかし、有機エアロゾルの化合物レベルでの成分同定とその定量はこれまであまり行われておらず、その組成に関する知見は乏しい。またその分析においては、これまで主に有機溶媒抽出による分析が行なわれてきた。しかし、大気エアロゾルが雲形成や降雨過程などに及ぼす影響を考察する上では、特に親水性の画分の化学組成が重要である。Sempéré and Kawamura(1994)は都市域において採集した大気エアロゾル粒子の水抽出画分の分析を行い、シュウ酸をはじめとするジカルボン酸類を検出している。同様の報告は海洋大気についてもなされている(Kawamura and Usukura,1993)。しかし、水溶性画分中の有機化合物の組成を明らかにした研究例は非常に少ない。

エアロゾル粒子中の有機炭素は、多くの場合微小粒子優位の粒径分布を示すことが報告されている(Hoffman and Duce,1977;Marty and Saliot,1982)。これは、有機炭素成分の多くが前駆気体のGPCや既存の微小粒子への凝結などにより生成されているためと考えられる。しかし、有機炭素成分の起源としては生物粒子や海水、土壌粒子なども考えられ、粒径分布も条件に応じて異なる可能性が高い。もちろん起源や化学的性質の異なる成分では、粒径分布にも違いが見られることが予想される。

エアロゾル粒子中の有機成分の測定は、硫酸塩や硝酸塩などの無機イオン成分と比較して少ない。特に、それぞれの化合物の粒径分布特性に関する知見は乏しい。しかし、有機成分が微小粒子中に相対的に豊富に含まれていることや多様な起源を持っていることから、硫酸塩と同様に、バックグラウンド大気エアロゾル粒子の構成成分として雲形成や降雨過程、或いは物質循環に大きな影響を及ぼしている可能性が考えられる。上述した様に、有機化合物は大気エアロゾルの起源や光化学反応過程に関する情報を豊富に持っており、このことから、有機成分の性状や挙動に関する知見の持つ重要性が認められる。

なお、大気エアロゾル粒子を構成する炭素成分には、有機炭素だけでなく、元素状炭素も含まれている。これは燃焼過程において発生する煤である。煤粒子は粒径が小さく、主に微小粒子として存在している。従って長距離輸送され易く、また起源が燃焼過程に限られており反応性も低いいため、人為起源エアロゾル粒子のトレーサーとして有用である(Hansen et al.,1990;Parungo et al.,1994)。煤粒子は、通常その表面に、水溶性の物質を吸着している場合が多い(Okada et al.,1992)。この場合、粒子は吸湿性を持ち、雲凝結核としての機能を有するなど、雲形成や降水現象に重要な影響を及ぼす可能性が考えられる。また、雲粒に取り込まれた煤粒子は、雲の光学的特性に大きく影響すると考えら



れている。

#### 1-2-4. 海塩成分及び土壌成分

海洋大気中には、海水に起因するNaClを主成分とする海塩粒子が豊富に含まれている。海塩粒子は、海水中を上昇してきた気泡の海表面での破裂により発生する。その生成は海面上の風速に大きく左右されており、海塩粒子濃度と風速との間に相関関係があることが報告されている(Fitzgerald,1991)。海塩粒子が主として粗大粒子を形成することは早くから報告されてきた(Junge,1957)。その粒径分布特性のため、海塩粒子は海洋境界層付近の大気中に留まり、上層や内陸へは運ばれにくい。

地表面からの舞い上がりにより大気中に浮遊する土壌粒子は、主として粗大粒子として存在する。従って海塩粒子と同様、陸上境界層付近の大気中に留まり、上層や洋上へは運ばれにくい。しかし、乾燥地帯から大量に舞い上げられた土壌粒子が、かなりの遠方まで輸送されていることが確認されている。中国西北地域から北太平洋全域に輸送される黄砂や、サハラ砂漠から大西洋に輸送されるサハラダストは特に有名である。これらの土壌粒子は、大気中の氷晶核や海底堆積物の主要な供給源と考えられている。また、土壌粒子を構成する粘土鉱物は、その化学的性質から荷電を帯びており、水や硫酸塩、硝酸塩などを吸着していることが多く(岩坂、1996)、雲粒核としての機能を有している可能性も考えられる。

### 1-3. 大気エアロゾル粒子と雲、そして気候

大気エアロゾル粒子の持つ最も重要なはたらきの一つに、雲の形成が挙げられる。大気エアロゾル粒子が雲形成に及ぼす効果に関する研究は、初期には主に雲物理学的興味から行われてきた。これが気候変動への影響という視点から捕えられるようになってきたのは、近年になってからである。特に、大気圏における硫黄の循環に与えるDMSの重要性が指摘されて以来、DMSは海洋大気における雲粒核の起源として、また雲形成を通して気候を左右する因子として注目されてきた(Charlson et al.,1987)。産業活動により増加する人為起源エアロゾル粒子の雲及び気候への影響も興味ある問題であり、改めて大気エアロゾル粒子の雲形成及び気候に対するはたらきが注目されている。

#### 1-3-1. 大気エアロゾル粒子と雲



雲の形成には、大気エアロゾル粒子の存在が不可欠である。気相中で水蒸気分子が均質的に核化して水滴を形成するには、数百%に達する極めて高い水蒸気過飽和度が必要である。しかし実際の大气中で出現する過飽和度は1%前後或いはそれ以下であり、大気エアロゾル粒子、特に吸湿性エアロゾル粒子を核として水蒸気分子が凝結することにより雲粒子が形成されている。この核として機能するエアロゾル粒子が、雲粒核(cloud condensation nuclei,CCN)と定義されている。

CCNの個数濃度は、雲の微物理的構造と放射特性に影響を及ぼす。雲水量が一定であると仮定するならば、CCN個数濃度の増加は雲粒個数濃度の増加となり、雲粒の半径は小さくなる。その結果、太陽光に対する雲のアルベドは増加する(Twomey,1977a;Hobbs,1993)。エアロゾル粒子の増加が雲の微物理的構造と放射特性に影響を及ぼすことは、現実の雲の観測からも、ship tracksとして確認されている(Coakley et al.,1987; Radke et al.,1989)。また雲粒半径の減少は、雲の降水効率を低下させ、雲の寿命を長期化させる可能性も考えられる(Albrecht,1989)。これらの変化は、地表に到達する太陽放射量の減衰を招き、地表の気温低下を齎すと考えられている。

### 1-3-2. 大気エアロゾル粒子と気候

対流圏大気エアロゾル粒子は、直接太陽光を散乱させる直接的放射強制力(direct radiative forcing)と同時に、上述した様に雲の形成を通して太陽光を散乱させる間接的放射強制力(indirect radiative forcing)を持つ。いずれも地球表面を寒冷化させる方向にはたらくと考えられている。近年、二酸化炭素やメタン、亜酸化窒素などの温室効果気体の増加が地球温暖化を引き起こすものとして、その定量的な評価が試みられている。IPCC(1995)によると、1850年から現在までの期間において、温室効果気体の増加に起因する放射強制力は、全球年平均で $2.5\text{Wm}^{-2}$ 前後と見積もられている。これに対して、対流圏大気エアロゾル粒子の増加による負の放射強制力の定量的な見積もりに関する報告例は少なく、また不正確な点が多い。これは多成分多分散系を成す大気エアロゾル粒子の物理的・化学的性状の複雑さと、地理的分布の不均質さに起因していると考えられる。

これまでの報告では、産業活動によって齎された対流圏大気エアロゾル粒子の増加に起因する直接的放射強制力に関しては、全球年平均で、硫酸塩エアロゾル粒子によるもので $-0.3\text{Wm}^{-2}$ (Kiehl and Briegleb,1993)、 $-0.6\text{Wm}^{-2}$ (Charlson et al.,1991)、または $-0.9\text{Wm}^{-2}$ (Taylor and Penner,1994)などの値が発表されている。いずれも、北米や欧州、東アジアといった放出源に近い地域では、特に強い放射強制力が得られている。一方、



バイオマス燃焼起源の粒子によるもので $-0.12\text{Wm}^{-2}$ (Hansen et al.,1993)あるいは $-0.8\text{Wm}^{-2}$ (Penner et al.,1992)などの値が報告されている。これに対して間接的放射強制力に関しては、CCNを構成する物質をはじめとして、雲とエアロゾル粒子との関係に関する知見が不十分であるため、雲形成過程の取り扱いが難しく、報告例が非常に少ない。これまでに報告されている見積りでは、 $-1.26\text{Wm}^{-2}$ (Jones et al.,1994)、 $-0.65\sim-1.35\text{Wm}^{-2}$ (Boucher and Rodhe, 1994)及び $-0.4\sim-1.5\text{Wm}^{-2}$ (Boucher and Lohmann,1995)などの値が得られている。なおこれらの報告は、いずれもCCNを構成する物質として硫酸塩だけを扱った場合である。

以上の報告値から、対流圏大気エアロゾル粒子の増加による放射強制力が、直接的及び間接的なプロセスを合わせると、温室効果気体の増加による地球温暖化に対してかなりの相殺効果を持っていることが示唆される(IPCC,1995)(図1.2)。従って、人間活動が地球の気候システムに及ぼす影響を議論する上で、対流圏大気エアロゾル粒子による放射強制力に関して、より定量性の高い評価が必要といえる。そのためには、対流圏大気エアロゾル粒子の地理的分布と性状及び挙動、そして雲との関わり合いに関する知見が不可欠である。

### 1-3-3. CCNの起源

どのような種類のエアロゾル粒子がCCNとして機能しているのか？ これは、大気エアロゾル粒子と雲との関わり合いを議論する上で、最も本質的な問題の一つである。CCNは親水性の物質から構成されていると考えられる。海洋大気においては、豊富に存在している海塩粒子がCCNとしての機能を持っていると期待されるが、その殆どが粗大粒子として存在しているため、個数濃度が低くまた混合層内に留まり易い。このため、対流圏全体では海塩粒子のCCNへの寄与は大きくないと考えられる。一方、微小粒子の主成分であり、バックグラウンド大気中に広く存在する硫酸(塩)エアロゾル粒子は、水溶性であり高い個数濃度を有するため、CCNへの寄与が大きいことが予想できる。ある物質がどの程度の水蒸気過飽和度においてCCNとして活性化するかを記述したものとして、Köhlerの理論がある。これは、溶液滴の水蒸気との平衡半径を、液滴の表面張力に起因する平衡蒸気圧の増加(Kelvin effect)と溶液に対する平衡蒸気圧の降下(Raoult effect)との兼ね合いとして示したものである。この理論から、純粋な硫酸塩粒子が大気中で実現する0.5%前後或いはそれ以下の過飽和度でCCNとしての活性を有することが証明されている(Twomey,1977b)。また、現実の大気中の硫酸塩エアロゾル粒子が0.5%前後の過飽



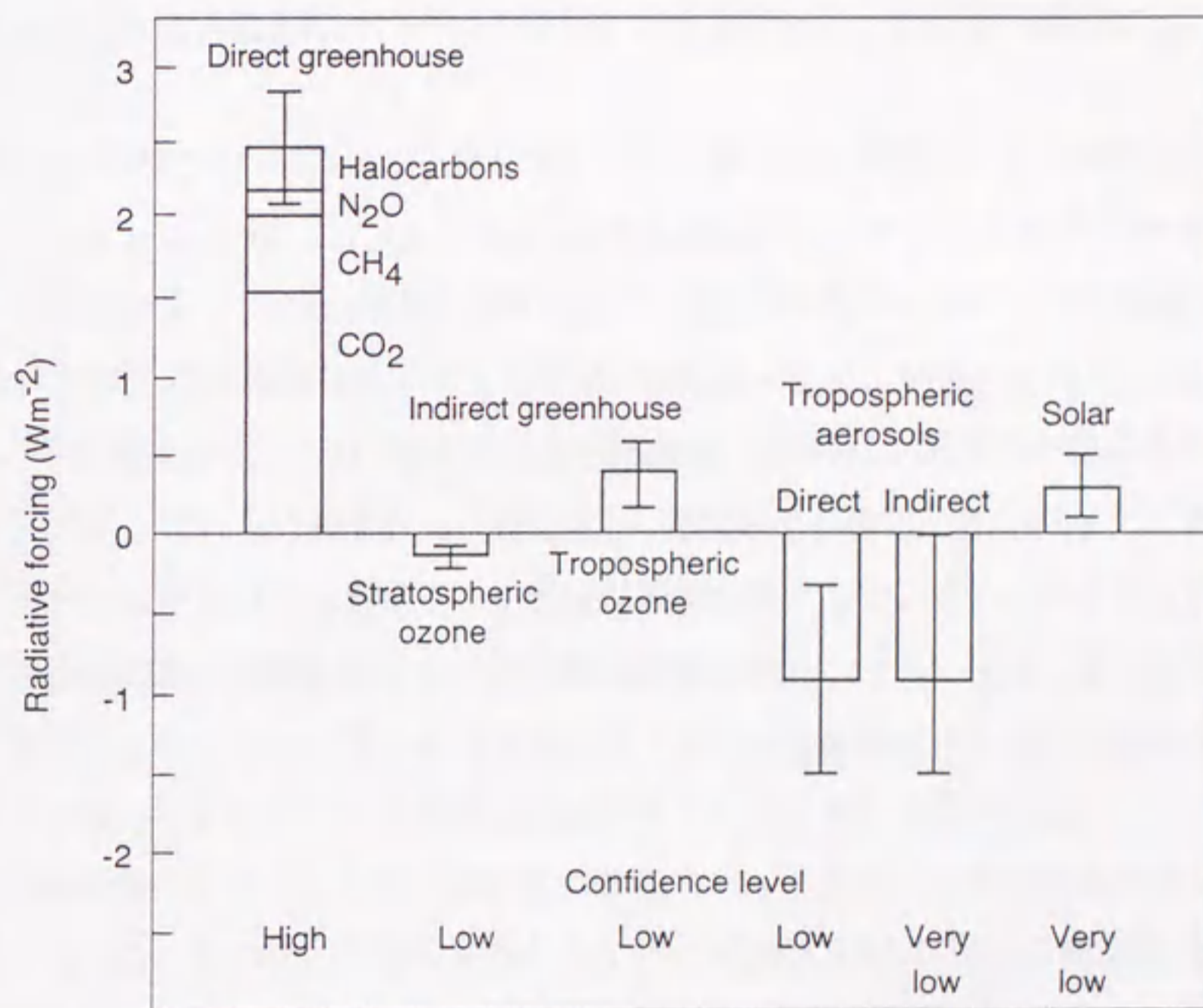


図1.2 1850年から1990年の間における各要素の変動に起因した全球年平均の放射強制力に関する見積り(IPCC,1995).



和度でCCNとして活性化していることは、実験からも確かめられている(Ono and Ohtani, 1980)。

CCNの起源としてはこれまで、硫酸塩粒子のみが殆ど独占的に考えられてきた。Charlson et al.(1987)は、海洋大気エアロゾル中の $nss-SO_4^{2-}$ の起源がDMSにあることから、海洋大気における雲形成にDMSが大きく関与していることを指摘した。更に彼らは、DMSが海洋生物圏から放出されることから、仮に地球が寒冷化してもDMS放出が減少し雲形成が抑制され結果的に地球が温暖化へ向かうことにより気候が保持されるという、「フィードバックループ」の存在の可能性を示唆した。これは海洋生物圏が極めて能動的に地球の気候の形成に携わっていることを意味する興味深い議論であるが、ループを構成する因果関係の一つ一つの検証が不十分であり、その妥当性には大いに疑問が残っている。

しかし、DMSからのCCNの生産に関しては、幾つかの研究からその検証がなされている。Ayers et al.(1991)はCape GrimにおけるDMS及びエアロゾル粒子中のMSAと $nss-SO_4^{2-}$ の観測から、これら3種類の硫黄化合物の濃度が同地点におけるCCN個数濃度(Gras, 1990)と同調した季節変化を示すことを見出した。また、Hegg et al.(1991a)は北東太平洋上での観測から、DMS濃度とCCN個数濃度との間に相関関係が得られたことを報告している。これらの研究から、DMSは人間活動の影響の小さいバックグラウンド海洋大気中におけるCCNの起源として重要な役割を果たしていることが示唆される。一方で産業活動起源の硫酸塩粒子も、放出源の周囲を中心にCCNに大きく寄与していると考えられる。これらは主に微小粒子を形成するため長距離輸送され易く、陸地から離れた外洋上においてもCCNとして重要な役割を果たしていると予想される。

硫酸塩が微小粒子として対流圏に広く存在しバックグラウンド大気エアロゾルを構成していること、その物理化学的性質から0.5%前後或いはそれ以下の過飽和度でCCN活性を示すことなどから、硫酸塩粒子がCCNの主体として機能していることは確かであると考えられる。大気エアロゾル粒子中の $nss-SO_4^{2-}$ とCCNの濃度の間に、有為な相関関係があることも幾つかの観測から確かめられている(Hegg et al.,1991b,1993;Berresheim et al.,1993;Quinn et al.,1993;Novakov et al.,1994)。彼等の報告した $nss-SO_4^{2-}$ の質量濃度とCCN個数濃度との関係を、図1.3に示す。

しかし近年、 $nss-SO_4^{2-}$ 以外に有機エアロゾル粒子がCCNとして重要な役割を担っている可能性が指摘されて始めた。 $nss-SO_4^{2-}$ とCCNの濃度との間に相関関係を見出し



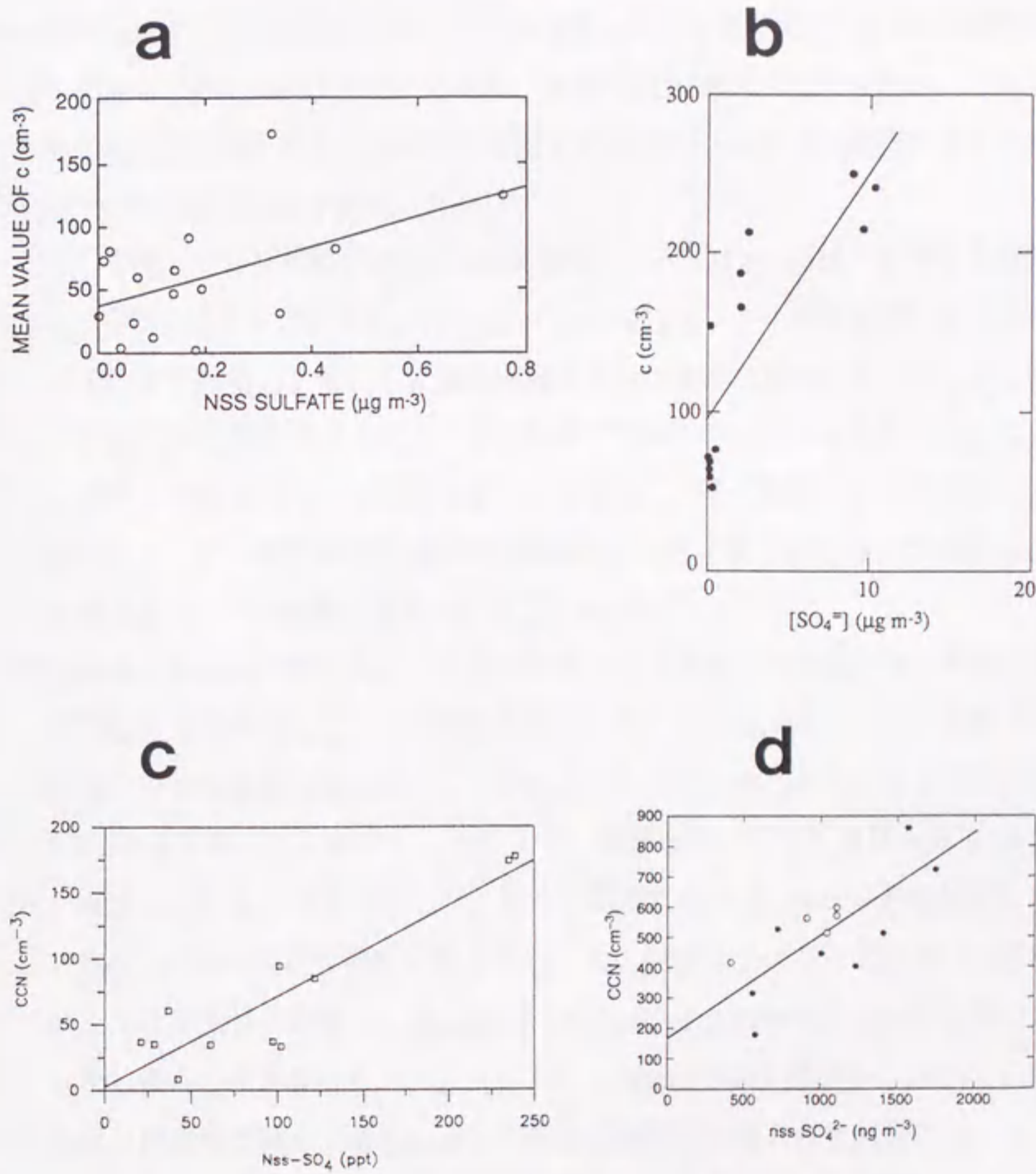


図1.3 観測より得られた大気エアロゾル粒子中のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の質量濃度とCCN  
 個数濃度との関係. (a)Hegg et al.(1991b)、(b)Hegg et al.(1993)、  
 (c)Berresheim et al. (1993)及び(d)Novakov et al. (1994).



たこれまでの観測においても、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度がゼロの条件下でも有為な濃度のCCNが検出されており(Hegg et al.,1991b,1993;Novakov et al.,1994)(図1.3参照)、CCNの起源として $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 以外の物質を議論する必要性が考えられてきた。有機炭素は、微小粒子中に豊富に含まれ、外洋上にも広く存在していると考えられる。また、エアロゾル粒子中の硫酸塩の多くは液相酸化反応により $\text{SO}_2$ から生成されるが、これは雲粒など既存の水滴への取り込みを前提としているため、新たなCCN形成とはならない。この点からも、液相過程に拠らない生成経路を持つ有機エアロゾル粒子がCCN形成に対して重要な役割を果たしている可能性が考えられる。

しかし、有機エアロゾル粒子の測定自体が少なく、そのCCN形成への寄与を支持する研究は殆ど報告されてこなかった。Rogers et al.(1991)はバイオマス燃焼により発生したエアロゾル粒子を採集し、それらに極性有機化合物が豊富に含まれていること、そしてそれらの中にCCN活性を有する粒子が高い比率で含まれていることを見出した。有機エアロゾル粒子がCCNとしての機能を潜在的に有している可能性は示されてきたが、実際の大気中において、粒子状有機成分が他の無機成分と比較して有為にCCN形成に寄与しているのかについての解答は報告されてこなかった。

Novakov and Penner(1993)は、大気中でのエアロゾル粒子の観測から、有機炭素粒子がCCN濃度に大きく寄与している可能性を提示した。彼らは大気エアロゾル粒子中の硫酸塩と有機炭素の質量濃度を測定し、その粒径分布からこれらの成分粒子の個数濃度を算出してCCN個数濃度と比較することにより、硫酸塩だけでなく有機炭素もCCN形成に大きく寄与していることを立証した。彼らの試算によると、0.5%過飽和度において活性化するCCNの約6割が有機炭素粒子であった。同様のアプローチに基づく有機炭素のCCNとしての重要性の評価は、後にRivera-Carpio et al.(1996)によっても報告されている。しかし彼らの報告を除くと、大気エアロゾル粒子中の有機成分とCCNとの関係性を評価した研究例は殆ど無い。また、彼らの報告は短期間の限られた試料についての解析を基にしており、長期的に、また様々な条件下において有機エアロゾルとCCNとの関係を見た研究例はこれまでに報告されていない。大気エアロゾル粒子による間接的放射強制力に関する見積りを行う上でも、硫酸塩及び有機エアロゾルの、様々な濃度の条件下におけるCCN濃度との関係についてのデータが必要である。また有機エアロゾルの中でも、CCNへの寄与という点では水溶性成分が重要であるが、水溶性の有機炭素に的を絞ってCCNとの関係を見た研究例もこれまでに報告されていない。近年の研究から、大気エ



エアロゾル粒子中に低分子ジカルボン酸類が存在し、外洋大気にも遍く存在していることが確認されてきた(Kawamura and Usukura,1993;河村、1995)。水溶性で高い極性を有するこれらの有機酸がCCNとして機能している可能性は十分考えられる。近年の報告では、ジカルボン酸であるグルタル酸とアジピン酸の単成分粒子に硫酸塩粒子などの無機水溶性成分と同様のCCN活性が有ることが実験により確認されている(Cruz and Pandis, 1997)。

大気エアロゾル粒子中の有機化合物の起源や生成過程に関する知見は、硫酸塩や硝酸塩などの無機成分と比較して、極めて不十分である。大気エアロゾル粒子の雲形成、そして気候への影響を考える上で、有機炭素粒子の濃度や性状に関する、更なる研究が必要である。

#### 1-4. 本研究の目的

地球の気候システム、そして生命を取り巻く環境を理解する上で、大気エアロゾル粒子の性状及び挙動に関する知見は不可欠である。特に近年、大気エアロゾル粒子の気候に及ぼす影響に注目が集まり、直接的及び間接的放射強制力の定量的な見積りに関するモデルを用いた数値実験がなされてきている。しかし、大気エアロゾル粒子の持つ多成分多分散系を成す物理的・化学的性状の複雑さと比較的短い滞留時間のため、その化学組成や濃度の空間的・時間的分布の把握さえも不十分である。特に、地球表面の7割を占める海洋上におけるこれらの知見は、地球規模の気候システムや環境システムを理解する上で非常に重要である。

これまで外洋上における大気エアロゾル粒子中の化学成分に関する観測は、船舶を用いた航海観測や島嶼における観測によって行われてきた。しかし長期的な定点観測による研究はこれまで不十分であった。近年、太平洋両半球の離島における大気エアロゾル中の化学成分に関する通年観測が幾つか報告されてきているが、より多くの地点における長期的な観測結果の蓄積が必要である。また、その多くは硫酸塩や硝酸塩などの無機イオン成分について行われており、これらと比較して有機炭素成分の性状や挙動に関する報告例は非常に少ない。特に、雲形成に与える影響が大きいと考えられる水溶性画分を構成する有機成分に関する知見は極めて乏しい。また、大気エアロゾル粒子の雲形成との関わりを解明する上で、エアロゾル粒子中の化学成分とCCNとの同時観測は重要であるにも関わらず、その報告例は非常に少ない。わずかに報告されている研究例でも、



殆どが硫酸塩に注目しており、水溶性有機炭素とCCNとを同時に観測し、その長期的な測定結果から両者の関係性を評価した研究例は、これまでに報告されていない。

筆者らは、外洋上における大気エアロゾル粒子の化学的性状とその雲形成への影響を考察する目的で、島嶼における定点観測により海洋大気エアロゾル粒子の採取及び分析を行った。観測地点には、局地的な汚染の影響の無視できる離島として、北西太平洋上に位置する小笠原諸島母島を選んだ。観測は1994年12月から1997年1月までの2年間余り行い、主として大気エアロゾル粒子中の化学成分、オゾン、ラドン及びCCNなどの測定を行った。

本研究では、北西太平洋上における大気エアロゾル粒子中の、特に雲形成への関与の深い水溶性画分について、主要イオン成分、有機酸類(MSA及び低分子カルボン酸類)及び有機炭素の定量を行い、これらの成分の濃度及びその季節的変動の特性を考察した。また各成分の粒径分布を明らかにし、その粒子化経路について議論した。更に、外洋上においてCCNを形成する物質について考察した。

水溶性有機炭素、特に低分子カルボン酸類に関しては測定例が少なく、中でもこれらの粒径分布特性は殆ど報告されていない。また外洋上における濃度変動の季節的な特性についても十分理解されていない。本研究ではこれまでに報告例の殆ど無い、外洋大気境界層内におけるエアロゾル粒子中の低分子カルボン酸の挙動と粒径分布、及び起源について解明を試みた。また、有機エアロゾル粒子とCCNとの関係性を評価した研究は極めて少なく、有機エアロゾルの中でも特に重要な水溶性有機炭素のCCNとの関係を、長期間の観測から評価した研究例はこれまでに報告されていない。本研究では硫酸塩も含めてこれらを同時に測定しており、CCN形成に対する硫黄成分及び水溶性有機炭素成分の寄与についての評価を試みた。

北西太平洋海域は東アジアの大規模汚染源地域の風下に位置し、北西風の卓越する冬季から春季にかけては汚染空気塊の影響に晒されていることが予想される。しかし、大気化学成分に関する観測例は乏しく、過去にこれらの項目に関する長期的な定点観測例は殆ど報告されていない。太平洋外洋域でのエアロゾルとその関連物質の濃度及びその季節的な変動の特性を解明し、更に産業活動がバックグラウンド大気質に及ぼす擾乱の影響を評価することも、大変興味深い問題である。



## 2. 観測及び分析

### 2-1. 観測地点

観測点の位置を図2.1に示す。小笠原諸島母島は、日本列島から1000km離れた北西太平洋上に浮かぶ離島である(北緯26度37分, 東経142度10分)。母島は400人程の人口を有しているが、そのすべてが唯一の居住区域である沖村集落にある。本研究では、沖村集落から東南東方向に約3km離れた、海拔200m弱の丘に既設されている東京都防災行政無線母島中継所を観測地点として選び、ここに観測機器を設置した。沖村集落は住居の他、集落内及びその周囲に若干の小規模な産業施設を有している。本研究ではこれらの影響を排除するため、観測点が集落の風下になった時に得られた試料及びデータはすべて破棄した。観測点の周囲には局地的な汚染源は殆ど無く、従って以下の議論に関しては、島内からの汚染の影響は殆ど無視できると考えられる。

### 2-2. 観測方法

観測項目は、粒径別に採取した大気エアロゾル粒子中の水溶性化学成分濃度、CCN個数濃度、大気エアロゾル粒子個数濃度、 $\text{SO}_2$ 濃度及びオゾン濃度である。観測は1994年12月から1997年1月までのおよそ2年間行った。各観測項目の測定方法及び測定期間を以下に記す。

化学成分分析用の大気エアロゾル粒子は、アンダーセンハイポリウムサンプラー(Kanomax, Model-3361)を用いて、5段階の粒径毎に分級採取した。50%分離有効空気力学的粒径はそれぞれ、7.0、3.3、2.0及び $1.1\mu\text{m}$ であり、 $1.1\mu\text{m}$ 以下の粒子はバックアップフィルターに捕集される。吸引流速は $566\text{L}/\text{min}$ である。試料は、1994年12月から1997年1月の間、平均して3カ月に2回程度の間隔で、1回につき平均3~4試料を採取した。1試料の採取時間は24時間前後とした。また、より詳細な粒径分布を測定するため、13段階の粒径分級が可能なアンダーセンロープレッシャーインパクター(Dylec, LP-20)による大気エアロゾル粒子の採取も行った。50%分離有効空気力学的粒径はそれぞれ、11、7.8、5.2、3.5、2.1、1.2、0.69、0.49、0.30、0.20、0.12及び $0.06\mu\text{m}$ であり、 $0.06\mu\text{m}$ 以下の粒子はバックアップフィルターに捕集される。吸引流速は $23.3\text{L}/\text{min}$ である。試料は、1996年10月に1試料、1997年1月に3試料、採取した。1試料の採取時間は2~4日



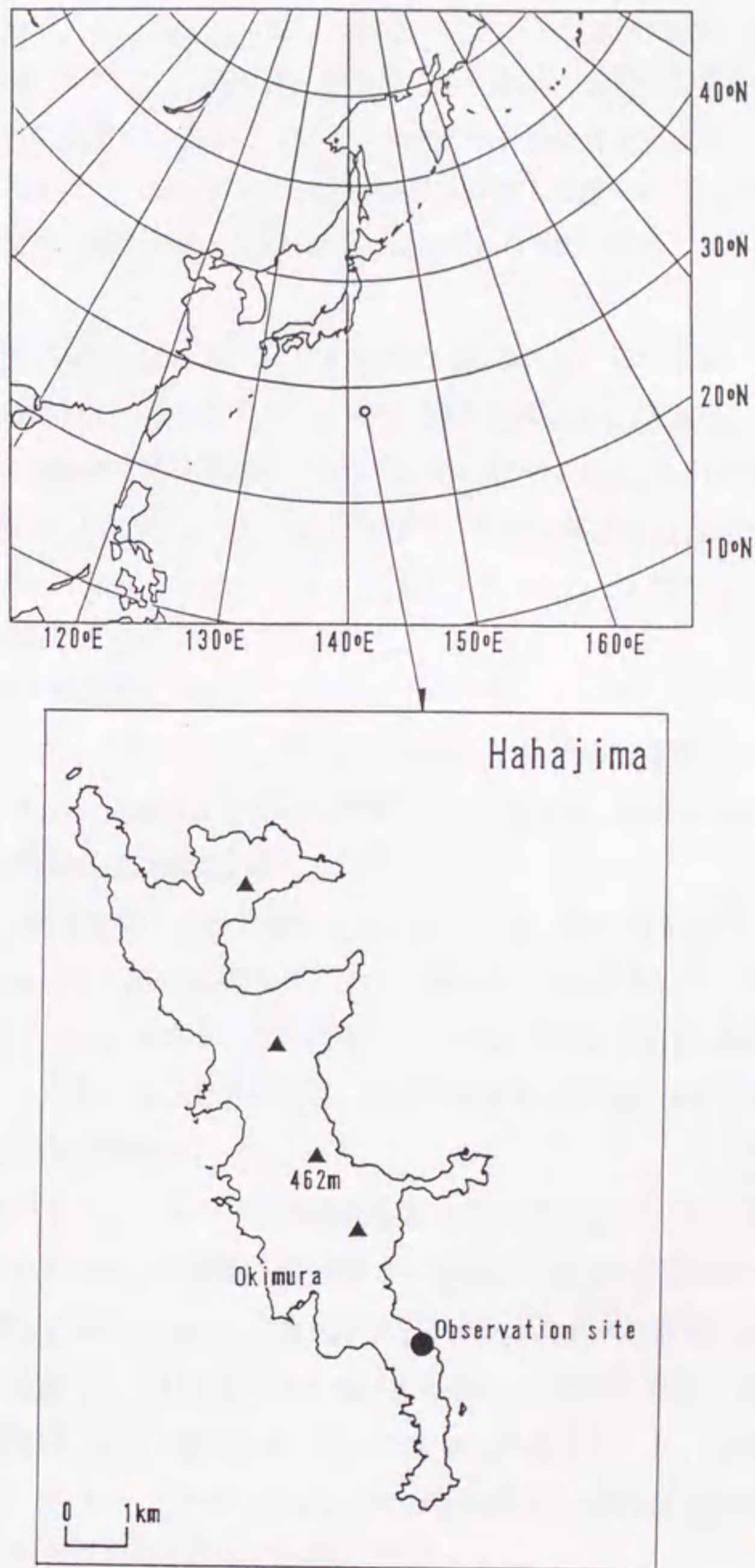


図2.1 観測地点の位置.



前後とした。いずれも、捕集材には石英繊維フィルターを使用した。石英繊維フィルターは、使用前に純水で十分洗浄後、電気炉により500°Cで4時間加熱処理したものをを用いた。採取された試料は、現地で二分し、それぞれを分析まで冷蔵保存及び冷凍保存した。なお本研究では、フィルターの前処理及び後述する化学分析において用いた純水は、イオン交換蒸留水を超純水製造装置(Millipore, Milli-Q SP)に通して比抵抗18M $\Omega$ 以上としたものである。

CCN個数濃度の測定にはCCNカウンター(Mee Inc., Model-130)を用いた。この測器は、任意の水蒸気過飽和度を保ったチャンバー内に外気を導入し、CCNとして活性化し得るエアロゾル粒子の個数濃度を測定するもので、その原理はTwomey(1971)に詳述された装置と殆ど同様のものである。測定は1分間隔で、外気の導入は1L/minで行った。測定はアンダーセンハイボリウムサンプラー及びアンダーセンロープレッシャーインパクターによる試料採取とほぼ並行して行われた。

エアロゾル粒子個数濃度の測定は、レーザーパーティクルカウンター(Kanomax, TF-500)により行った。この装置は、粒径0.3 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数濃度を、粒径別(0.3<、0.5<、1.0<、3.0<、5.0 $\mu\text{m}$ <d)に分級して計測するものである。測定は1995年7月及び1996年3月に、CCN個数濃度の測定と並行して行った。

オゾン濃度は観測期間中連続で測定した。測定には、紫外吸光法デジタルオゾン計(Thermo Electron Inc., Model-49S及びDylec, Model-1150)を用いた。1994年12月から1996年4月まではModel-49Sを、1996年4月から1997年1月まではModel-1150をそれぞれ使用した。1カ月間の並行測定の結果、両者の機器誤差は殆ど無視できる程度であった。なお、測定は1分間隔で行った。

SO<sub>2</sub>濃度の測定には、アルカリ含浸濾紙を用いた。これはセルロース繊維濾紙を純水で十分洗浄後、0.5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を含浸させ、窒素ガス流の中で赤外線ランプ照射により風乾させ作製したものである。二段式のフィルターホルダーの前段にnuclepore filter(孔径0.2 $\mu\text{m}$ )を装着してこれによりエアロゾルを除去し、後段に装着したNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>含浸濾紙によりSO<sub>2</sub>を捕集した。吸引流量は10~20L/min程度であった。試料採取は、アンダーセンハイボリウムサンプラーによるエアロゾル採取とほぼ同じ時間間隔で、並行して行った。得られた試料は分析まで冷蔵保存した。

この他、風向風速などの気象要素も観測期間中ほぼ連続で測定した。



### 2-3. 分析方法

本研究では、エアロゾル粒子中の化学成分のうち、水溶性画分中の主要イオン成分及び有機炭素を定量の対象とした。エアロゾルを採取したフィルターを純水中で30分間超音波抽出後、得られた抽出液を硝子繊維濾紙で濾過し、試料液とした。なお、硝子繊維濾紙は純水で十分洗浄後450°Cで4時間加熱処理したものを用いた。以下、これらの操作によって得られた水抽出画分を水溶性画分として扱う。なお、イオン成分分析には冷蔵保存した試料を、有機炭素分析には冷凍保存した試料を用いた。

イオン成分の分析にはイオンクロマトグラフ(Dionex,DX-300)法を用いた。陰イオン成分の分析には、AG4Aガードカラム、AS4A分析カラム及びASRS-Iオートサプレッサーを使用した。溶離液として1.8mMNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.7mMNaHCO<sub>3</sub>溶液を用いることによりCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びシュウ酸を、1.0mMNaHCO<sub>3</sub>溶液を用いることによりギ酸、酢酸及びCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を定量した。一方、CG12ガードカラム、CS12分析カラム及びCSRS-Iオートサプレッサーを用いることにより、陽イオン成分(Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>及びCa<sup>2+</sup>)を定量した。溶離液には20mMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H溶液を用いた。

有機炭素の定量にはTOC計(Shimazu,TOC-500)を使用した。酸化触媒には白金触媒を用いた。試料液は、1.2NHClを試料液体積に対して1%添加し、CO<sub>2</sub>-freeの窒素ガスで数分間バブリングすることにより無機態炭素成分を除去した後、分析に用いた。

SO<sub>2</sub>を採取した含浸濾紙は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を体積濃度で0.3%となるように添加した10mL純水中で、6時間静置させることにより抽出した。抽出液中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を上と同様にイオンクロマトグラフ法により定量した。



## 1. 結果及び考察

### 3-1. 気団の交替とCCN個数濃度の変動

観測地点である小笠原諸島母島は、季節によって気圧配置が変化し、出所の異なる空気塊の影響を受けていると予想される。すなわち、シベリア高気圧の発達により西高東低の気圧配置が展開する冬季から春季にかけて、観測地点は大陸性空気塊の影響を受ける。これに対して夏季から秋季にかけては、太平洋高気圧の発達により現地は海洋性空気塊に覆われる。夏季及び冬季における典型的な地上気圧配置を図3.1に示す。

以下に、オゾン濃度及び本観測と並行して行われた $^{222}\text{Rn}$ 濃度の通年測定の結果から、観測地点における大気質の季節変動の特性について議論する。また、雲の微物理構造や放射特性、ライフタイムを左右すると考えられているCCN個数濃度の、測定結果とその季節的変動の特性について議論する。

#### 3-1-1. オゾン濃度及び $^{222}\text{Rn}$ 濃度の季節変動と気団の交替

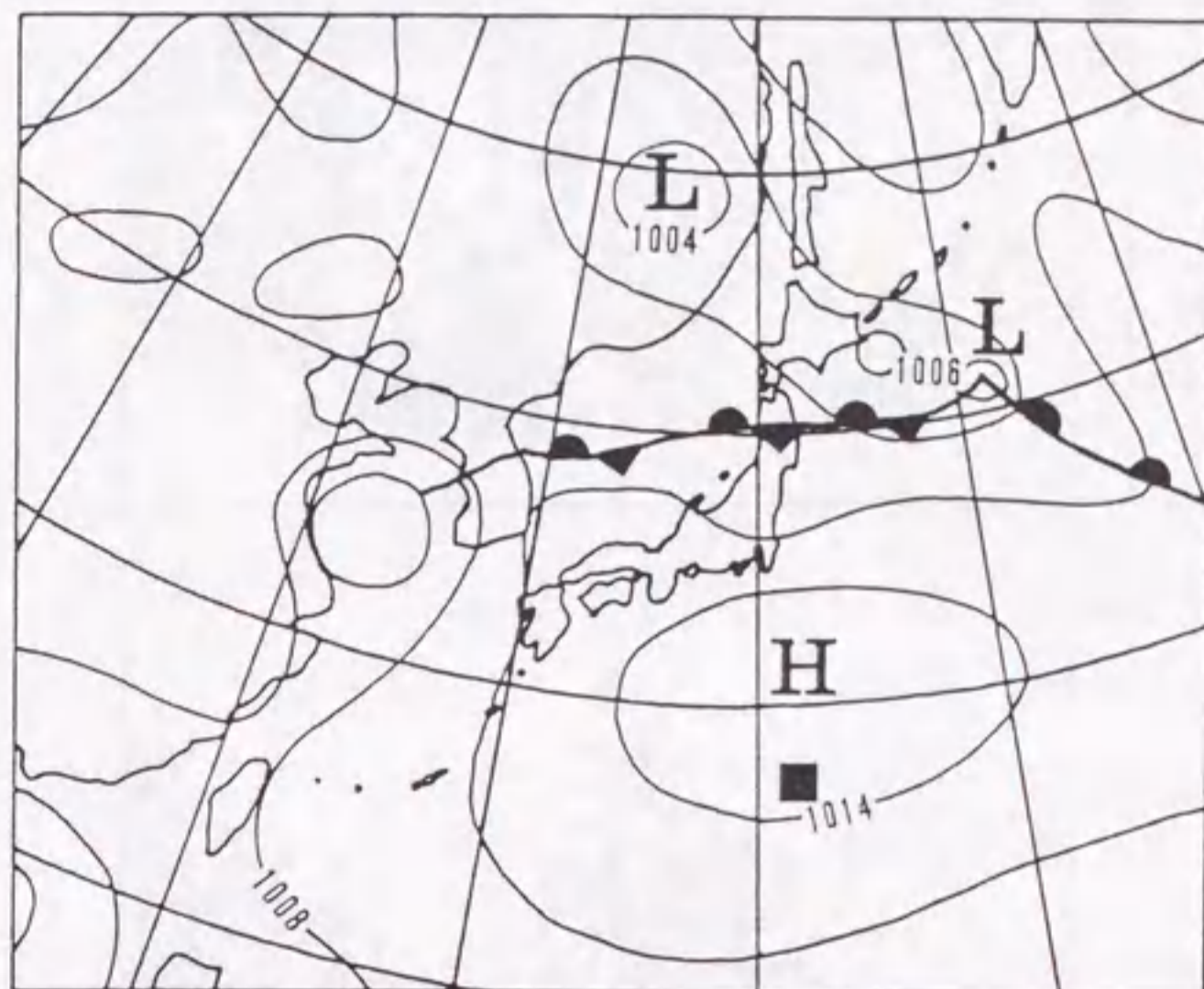
観測地点における気団の入れ替わりは、露点、オゾン濃度及び本観測と並行して測定された $^{222}\text{Rn}$ 濃度に明瞭に反映されている。

図3.2aに露点の季節変動を示す。露点は母島の50km北に位置する父島の測候所で観測された値である。一般に海洋性気団は水蒸気を豊富に含んでいるために高い露点を示すのに対して、陸上気団の露点は相対的に低い。図3.2aに示した様に、露点は夏季から秋季にかけて高いのに対して冬季から春季にかけて低く、この海域における気団の入れ替わりを反映している。

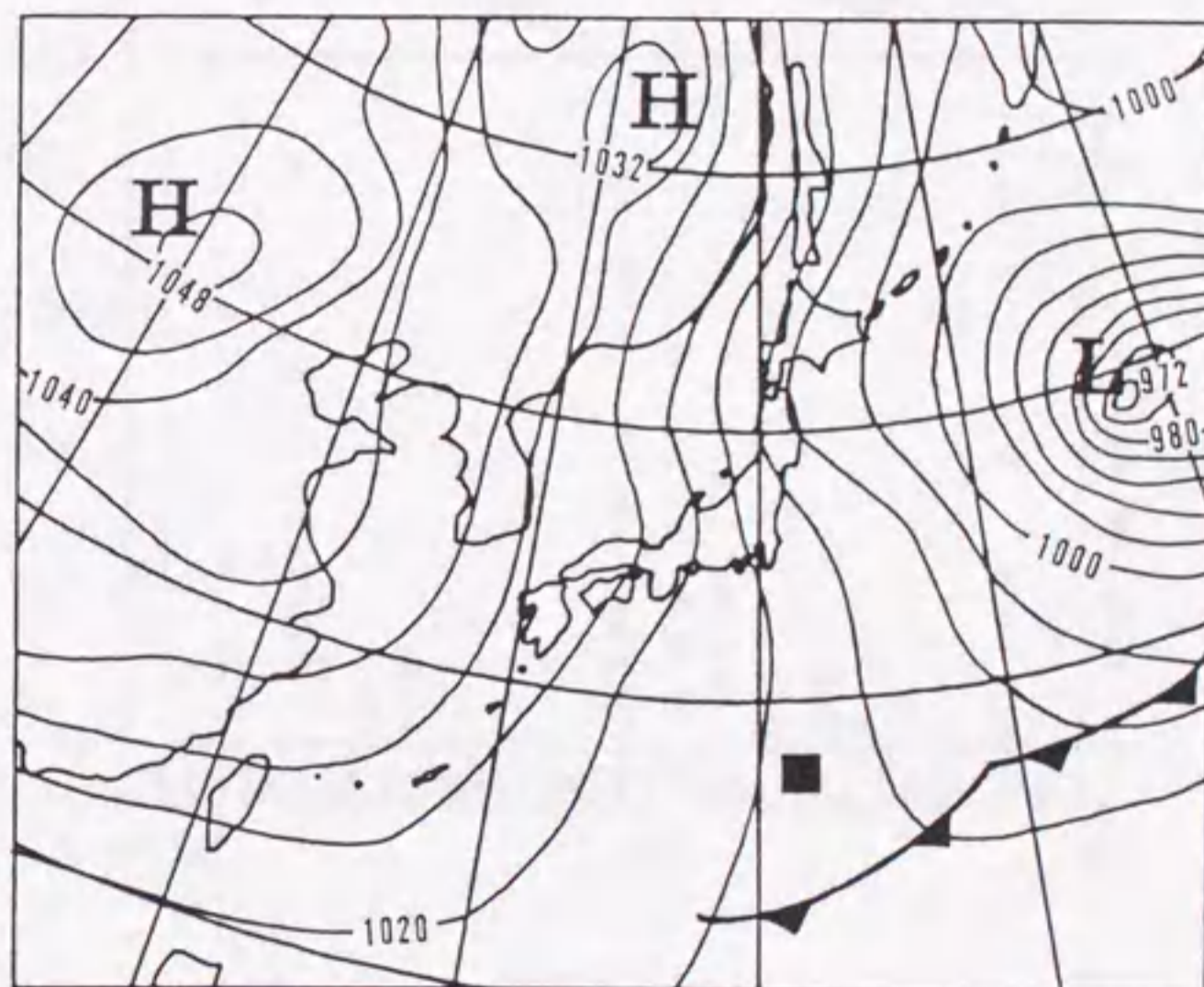
オゾン濃度の季節変動を図3.2aに重ねる。オゾン濃度は露点と明瞭な逆相関を示し、現地が大陸性空気塊の影響を受けた時期には40~60pptvと高く、海洋性空気塊に覆われた時期は10~20pptvの低い濃度を示した。これらの結果から、オゾン濃度が空気塊の入れ替わりを反映し、大陸性空気塊の流入により高濃度を示すことが確認された。大陸性空気塊が高いオゾン濃度と低い露点を示すことは、Tsutsumi et al.(1996)によっても報告されている。

$^{222}\text{Rn}$ は、岩石や鉱物中に含まれる $^{226}\text{Ra}$ の $\alpha$ 壊変により生じ大気中に放出された半減期3.82日の放射性元素であり、大陸性空気塊のトレーサーとして有用であると考えられている(Hansen et al.,1990;池辺ら、1996)。図3.2bに $^{222}\text{Rn}$ 濃度の季節変動を示す。この





a



b

図3.1 (a)夏季(0000UTC,26/8/1995)及び(b)冬季(0000UTC/1/1/1995)における典型的な地上気圧配置図. 黒印は母島の位置.



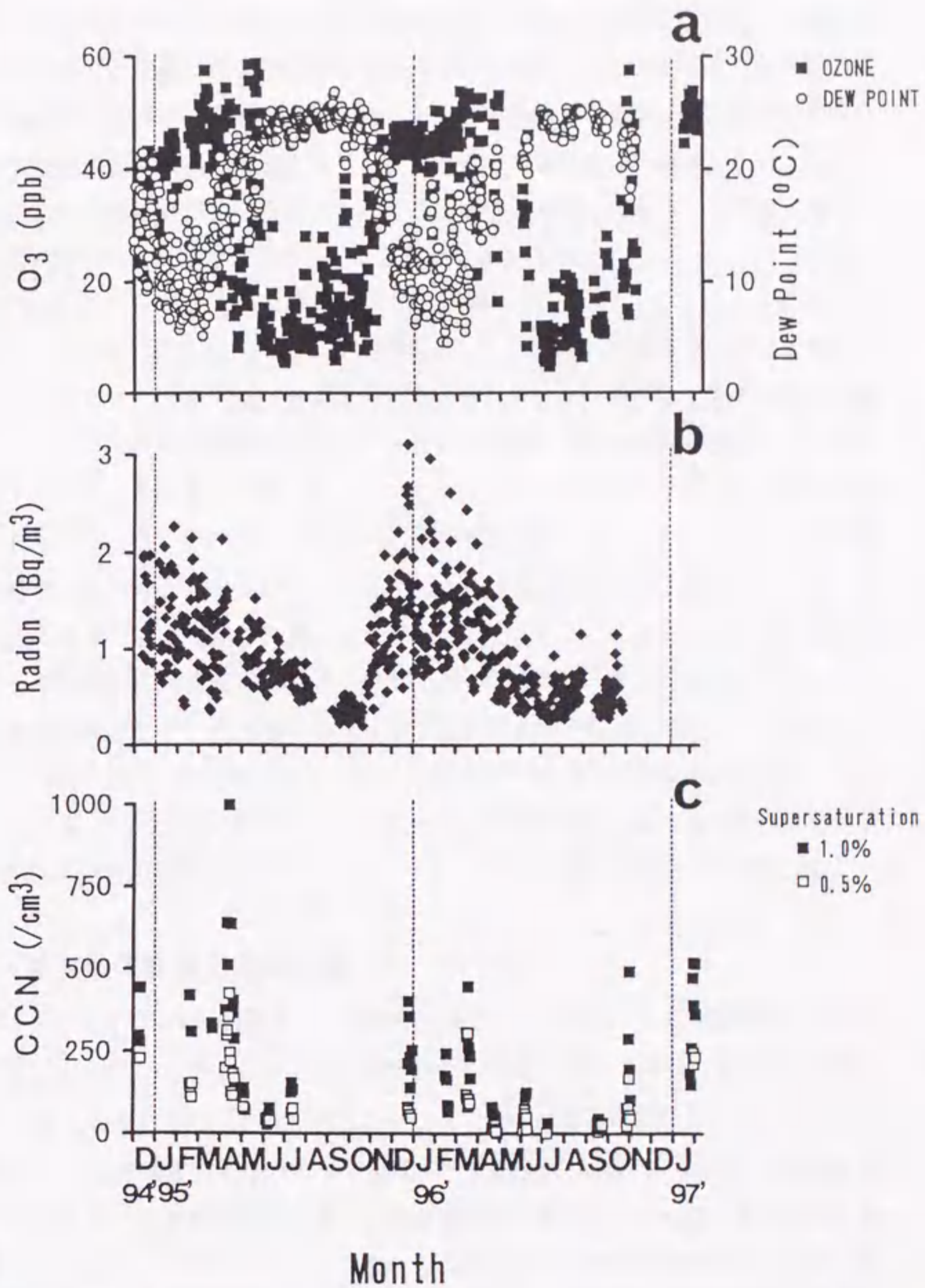


図3.2 (a)露点及びオゾン濃度、(b) $^{222}\text{Rn}$ 濃度、(c)過飽和度1.0%及び0.5%において活性化するCCN個数濃度の季節変動。値はいずれも日平均値。

露点は小笠原諸島父島における観測値。



データは、本観測と並行して行われた静電捕集型ラドン濃度連続測定装置による測定結果であり、測定方法や測定結果の詳細な考察については池辺ら(1996)により報告されている。 $^{222}\text{Rn}$ 濃度は夏季から秋季にかけて低く、一方で冬季から春季にかけて高い値を示し、オゾン濃度と同様の季節変動を呈した。また露点の変動と逆相関を示した。以上の結果から、この海域は夏季から秋季にかけては海洋性空気塊に覆われ、冬季から春季にかけては大陸性空気塊の影響を受けていることが追認された。

なお海洋上のオゾン濃度は、低緯度側で低く高緯度側で高いことが報告されており(Johnson et al.,1990;田中ら、1996)、本観測において確認された高濃度のオゾンが陸上起源であるとは必ずしも言えないと考えられる。また、オゾン濃度は上部対流圏や成層圏で高く、これらの気塊の沈降が地表オゾン濃度の変動に少なからぬ影響を与えていることが予想される。本観測においても、オゾン濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度は非常に良い相関を示しているが完全には一致しておらず、オゾン濃度が春季に最も高くなるのに対して $^{222}\text{Rn}$ 濃度はこの時期に顕著なピークを有していない。これは成層圏空気塊の対流圏中下層への沈降が、この地域で春季に起こり易いことと一致している。この場合、沈降空気塊は高緯度側から観測地域に到達すると考えられる(田中ら、1996)。オゾン濃度が春先に特に高くなる他の原因として、対流圏での光化学反応が冬季から春季に向かって活発化していくことも考えられる。いずれにせよ、オゾン濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度の変動がほぼ対応していることから、仮に上層気塊の沈降があったにせよ、高緯度側から観測地域に到達した空気塊が大陸性空気塊の影響を受けていたという考え方は、十分妥当なものと言える。

### 3-1-2. CCN個数濃度の季節変動

本観測より得られたCCN個数濃度の測定結果を図3.2cに示す。CCN個数濃度の測定は過飽和度1.0%及び0.5%において活性化するものを対象としており、値は1分間値の24時間平均値である。なお、1995年8月から11月の期間は測器の故障によりデータが得られていない。CCN個数濃度は、オゾン濃度や $^{222}\text{Rn}$ 濃度と同様に、陸上空気塊の影響を受けていた冬季から春季にかけて高く、海洋性気団に覆われていた夏季及び秋季に低くなる傾向を示した。この結果から、冬季から春季にかけてのおよそ半年に及ぶ間、高濃度のCCNが外洋へ長距離輸送されていることが確認された。なお、大陸性空気塊の流入の程度は冬型の気圧配置の消長に応じて変化するため、この期間のCCN個数濃度は大きなばらつきを示した。この点、太平洋高気圧にほぼ完全に覆われる夏季から秋季にかけて一様に低濃度が維持されることと対照的である。



本観測において得られたCCN個数濃度は、大陸性空気塊の影響下において、過飽和度1.0%で活性化するもので150~1000/cm<sup>3</sup>、過飽和度0.5%で100~500/cm<sup>3</sup>、海洋性空気塊中において過飽和度1.0%で30~150/cm<sup>3</sup>、過飽和度0.5%で10~100/cm<sup>3</sup>の範囲であった。これまでの研究では、海洋大気でのCCN個数濃度は一般的に過飽和度1.0%で50~150/cm<sup>3</sup>程度と報告されている(Twomey and Wojciechowski, 1969; Gras, 1990)。本観測地域も、海洋性気団に覆われていた期間においては、上と同じ程度の海洋気団中での典型的な濃度を示した。そして大陸性空気塊の流入により、CCN個数濃度が顕著に増加することが確認された。大陸性空気塊中でCCN個数濃度が高い値を示すことは、これまでも報告されている(Squires and Twomey, 1966; Jiusto, 1966; Twomey and Wojciechowski, 1969; Twomey, 1977b)。

北西太平洋海域においては、CCN個数濃度の測定はこれまで殆ど行われておらず、特にその季節的変動の特性に関する知見は乏しい。過去における報告例としては、Ishizaka et al. (1995)の南西諸島海域の境界層内での冬季における測定がある。南西諸島は中国大陸に近く、過飽和度0.5%で250~1500/cm<sup>3</sup>と非常に高い値が得られている。

緒言で述べた様に、CCN個数濃度の増加は、雲粒個数濃度を増加させ、雲水量が一定ならば雲粒半径を減少させる。この結果雲のアルベドが高まり、またその降水効率が減少するなどの変化があると考えられている。本観測より確認された、アジア大陸から北西太平洋上へのCCNの供給は、この海域における雲の微物理構造や放射特性に影響を及ぼす可能性があるものとして大変興味深い。

### 3-2. 大気エアロゾル粒子の化学成分組成

本研究においてアンダーセンハイボリウムサンプラーにより得られた、エアロゾル粒子水溶性画分の化学成分組成を図3.3に示す。また図3.4には、イオン成分の当量組成を示した。エアロゾル粒子は5段階に分級捕集したが、粒径1.1 $\mu$ mを境にその成分組成は明瞭な差異を示した。このため図中には、粒径1.1 $\mu$ m以上(coarse mode)及び1.1 $\mu$ m以下(fine mode)のエアロゾル粒子中の組成もそれぞれ併記した。本研究で定量した成分は、主要陽・陰イオン(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>及びCa<sup>2+</sup>)、低分子カルボン酸(ギ酸、酢酸及びシュウ酸)、及び有機炭素である。もちろん、これらの成分がエアロゾル粒子水溶性画分の構成成分の全てではない。しかし図1.1にも示した様に、



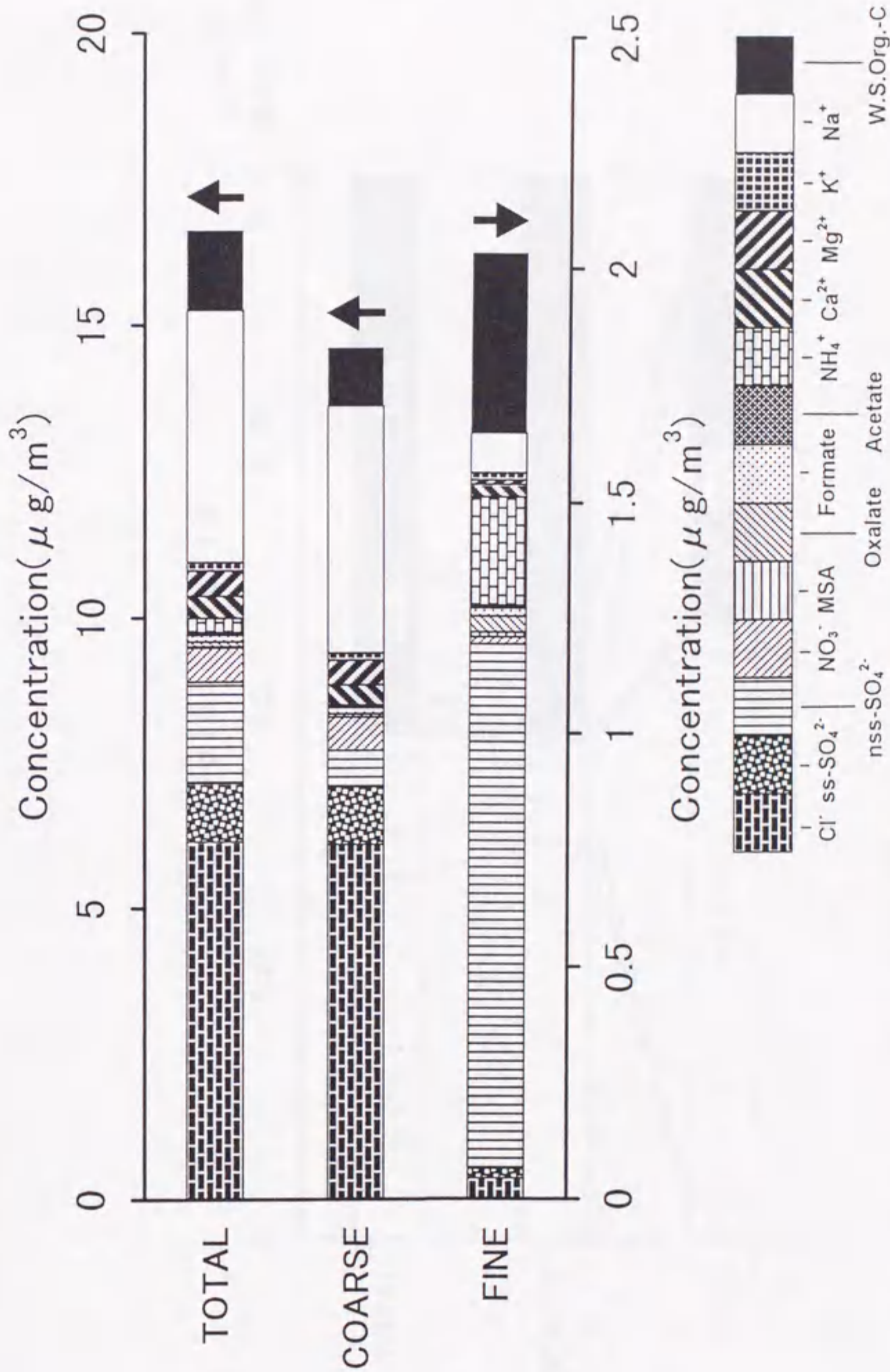


図3.3 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子水溶性画分の化学成分の平均的質量組成.



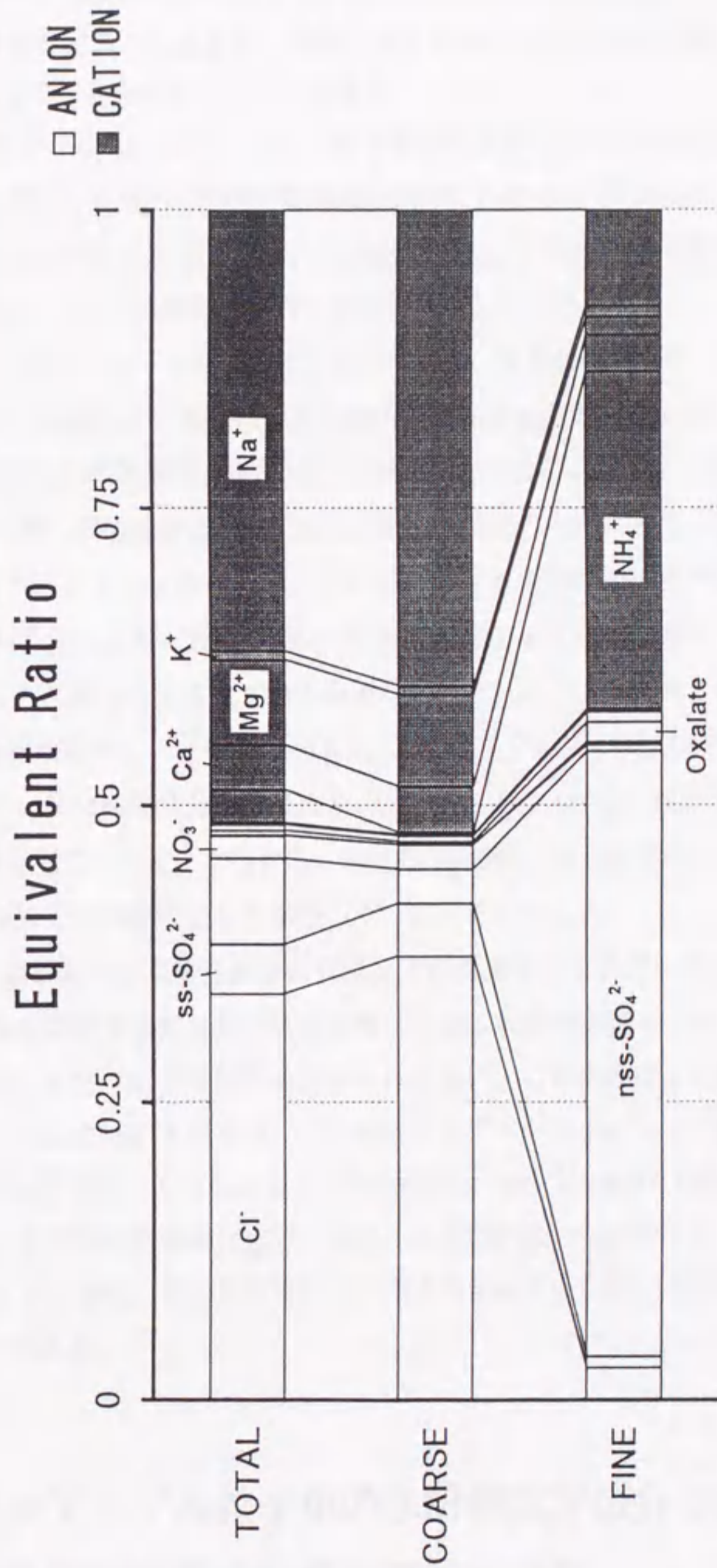


図3.4 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子水溶性画分のイオン成分の平均的当量組成。



これまでに行われてきた研究から大気エアロゾル粒子の主たる構成成分はある程度限られており、本研究で定量した成分は、外洋大気エアロゾル粒子水溶性画分の主要な構成成分を概ね網羅していると考えられる。

図3.3から明らかな様に、全エアロゾル粒子水溶性画分の大部分は海塩粒子により構成されていた。定量した成分中の7割強は海塩成分で占められていた。これは観測点が外洋の島嶼であることから当然予想された結果である。この他では有機炭素、非海塩起源硫酸塩( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )及び硝酸塩( $\text{NO}_3^-$ )も比較的豊富に検出された。

粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以上のエアロゾル粒子では、その大部分、すなわち8割以上が海塩成分で占められていた。この他には、有機炭素が比較的豊富に含まれていた。また、非海塩起源硫酸塩( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )及び硝酸塩( $\text{NO}_3^-$ )も有為に検出された。これらの酸性成分は3-3において述べる様に海塩成分との反応により取り込まれたものと考えられる。

粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下のエアロゾル粒子は、大気中における滞留時間が粗大粒子に比較して長く、またCCN形成や太陽光散乱の担い手である。緒言でも述べた様に、物質循環や雲形成及び放射への影響を考える上で最も重要な画分である。この大きさの粒子は粗大粒子と全く異なる組成を示し、主に $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、アンモニウム塩( $\text{NH}_4^+$ )及び有機炭素から構成されていた。また海塩成分も有為に検出された。図3.4から、粗大粒子と異なり微小粒子は酸性を示していたことが分かる。 $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ の当量比は1に達しておらず、 $\text{NH}_4^+$ はその殆ど全てが硫酸塩として存在していると考えられる。

図3.3から、微小粒子の水溶性画分に有機炭素が豊富に含まれていることが確認できる。これは、物質循環や雲形成及び放射過程に与える水溶性有機エアロゾルの重要性を示すものである。またこれらの図から認められる様に、この画分にシュウ酸が比較的有為に含まれていたことは大変興味深い。外洋大気エアロゾル中にシュウ酸を代表とするジカルボン酸が広く存在していることは、Kawamura and Usukura(1993)によっても報告されている。多官能性の有機化合物は蒸気圧が比較的低いためエアロゾル粒子を形成し易く(Duce et al.,1983)、加えて極性が高く親水性を有するため、大気中で果たす役割も大きいと考えられる。

### 3-3. 大気エアロゾル粒子中の水溶性化学成分の濃度、 その季節的変動の特性及び粒径分布



ここでは、本研究において得られた各化学成分の濃度とその季節的な変動の特性について報告し、それらの起源と外洋大気境界層中における挙動について考察する。また、粒径分布特性についても報告し、各成分の粒子化機構について議論する。

表3.1には、アンダーセンハイボリウムサンプラーにより得られた各化学成分の質量濃度の平均値を、全粒子中、粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以上及び粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の粒子中に分けて纏めた。

また表3.2には、空気塊の入れ替わりに伴い質量濃度に明瞭な差異の確認された成分について、大陸性空気塊の影響を受けた試料群と海洋性空気塊に覆われた試料群の、それぞれの質量濃度の平均値を、表3.1と同様に全粒子中、微小粒子中及び粗大粒子中の別に示した。本論文ではオゾン濃度を空気塊の起源の判別に用い、 $30\text{ppbv}$ 以上の濃度の時を大陸性空気塊の影響を受けた時、 $30\text{ppbv}$ 以下の濃度の時を海洋性空気塊に覆われていた時と判断する。本来、大陸性空気塊のトレーサーとしては $^{222}\text{Rn}$ が最も適当であるが、本観測と並行して行われた $^{222}\text{Rn}$ の測定には、エアロゾル粒子採取時のデータに欠測が多く見られるため、ここではオゾン濃度を空気塊の起源の判別に用いた。

### 3-3-1. $\text{Nss-SO}_4^{2-}$

外洋大気をはじめとするバックグラウンド大気エアロゾルの主成分である $\text{nss-SO}_4^{2-}$ は、エアロゾル粒子を構成する単独の物質としては最も重要な成分として、その濃度の地理的分布及び季節的変動に大きな関心が寄せられてきた。

表3.1に示した様に、全粒子中 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の平均濃度は $1.75\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。なお $\text{nss-SO}_4^{2-}$ は、エアロゾル粒子中の $\text{Na}^+$ をすべて海塩起源と仮定し海水中の $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ の比率を $0.2536$  (西村、1983)として算出した。

図3.5にアンダーセンハイボリウムサンプラーにより得られた、全粒子中の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の質量濃度の季節変動を示す。大陸性空気塊の影響を受けた冬季から春季にかけて濃度が高く、海洋性空気塊に覆われた夏季から秋季にかけて低い傾向が得られた。冬季から春季にかけての高濃度は、人為起源エアロゾルの外洋への長距離輸送によるものと考えられる。図3.6には、全粒子中 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の質量濃度と同時に測定された $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関を示す。両者には非常に良い相関関係が成立しており、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の起源として陸上からの人為起源エアロゾルの長距離輸送の寄与が大きいことを示している。しかしこの相関は後述する $\text{NO}_3^-$ のケースほどは高くない。これは、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の起源として海洋生物圏から放出されるDMSの酸化の寄与が無視できない影響を与えているためと考えられる。なお、図3.5から1995年7月に異常に高い濃度を示した2つの試料を確認できる。



表3.1 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより得られたエアロゾル全粒子、粗大粒子(粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以上)及び微小粒子(粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下)中の各化学成分の質量濃度の平均値( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

	total	fine-mode ( $d < 1.1\mu\text{m}$ )	coarse-mode ( $d > 1.1\mu\text{m}$ )
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	1.75	1.13	0.626
MSA	0.0156	0.00984	0.00580
$\text{NO}_3^-$	0.592	0.0157	0.576
$\text{NH}_4^+$	0.251	0.236	0.0157
$\text{Cl}^-$	6.13	0.0442	6.09
$\text{Na}^+$	4.31	0.0855	4.22
$\text{K}^+$	0.142	0.0164	0.125
$\text{Mg}^{2+}$	0.434	0.00851	0.425
$\text{Ca}^{2+}$	0.375	0.0283	0.347
Oxalate	0.0894	0.0354	0.0540
Formate	0.117	0.0175	0.0991
Acetate	0.0427	0.00586	0.0369
WSOC	1.39	0.383	1.00



表3.2 空気塊の入れ替わりに伴い質量濃度に明瞭な差異の確認された成分について、陸上空気塊の影響を受けていた期間(オゾン濃度30ppbv以上)及び海洋空気塊に覆われていた期間(オゾン濃度30ppbv以下)の各々の質量濃度の平均値( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

	Continental( $\text{O}_3 > 30\text{ppbv}$ )			Marine background( $\text{O}_3 < 30\text{ppbv}$ )		
	total	fine-mode ( $d < 1.1\mu\text{m}$ )	coarse-mode ( $d > 1.1\mu\text{m}$ )	total	fine-mode ( $d < 1.1\mu\text{m}$ )	coarse-mode ( $d > 1.1\mu\text{m}$ )
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	2.44	1.58	0.865	0.552	0.303	0.249
$\text{NO}_3^-$	0.865	0.0222	0.843	0.181	0.00502	0.176
$\text{NH}_4^+$	0.369	0.345	0.0238	0.0429	0.0408	0.00213
Oxalate	0.128	0.0536	0.0747	0.0245	0.00480	0.0197
WSOC	1.36	0.466	0.895	1.44	0.234	1.20



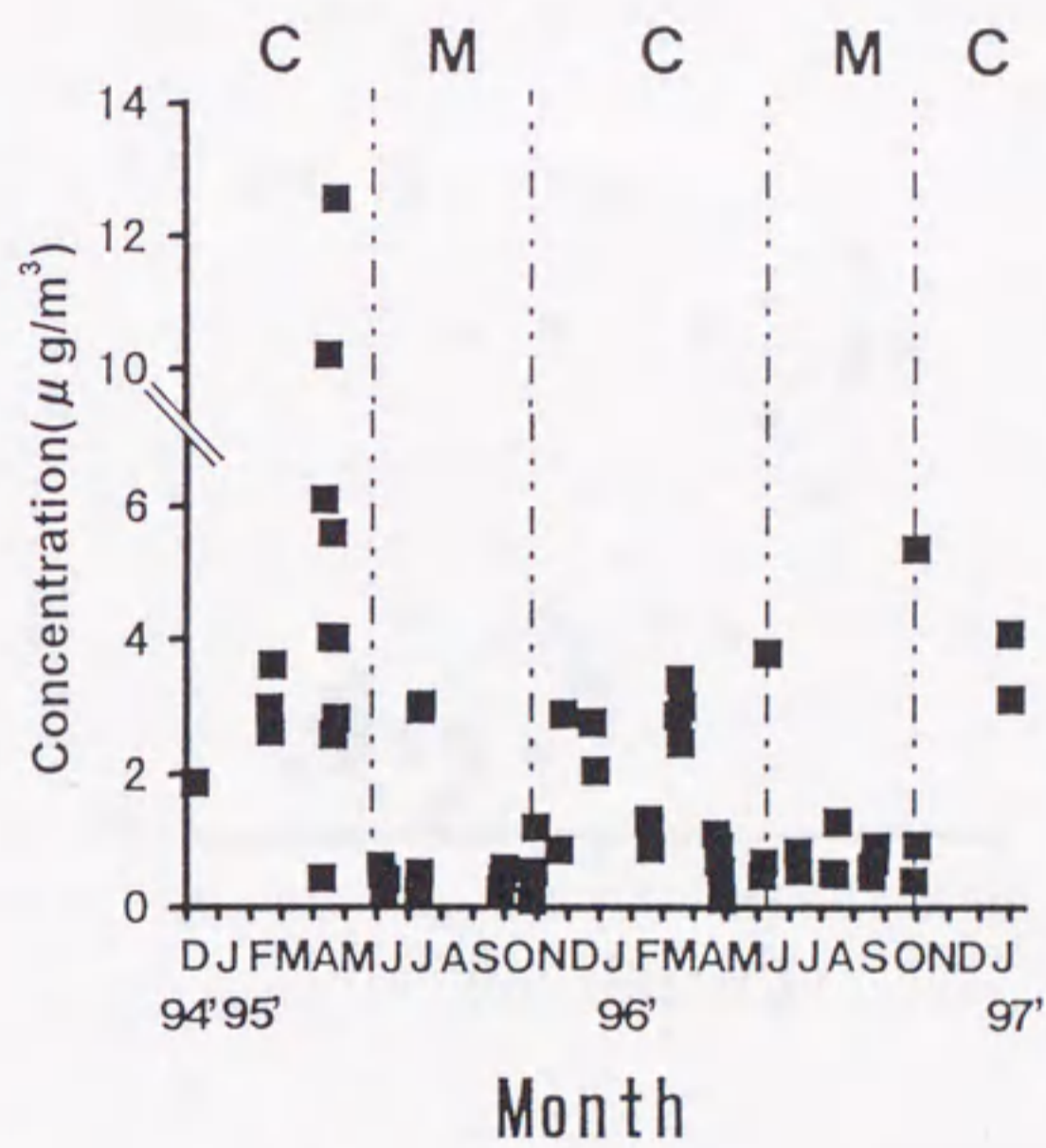


図3.5 アンダーセンハイポリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル全粒子中の  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の質量濃度の季節変動(C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間, M;海洋性空気塊に覆われていた期間).



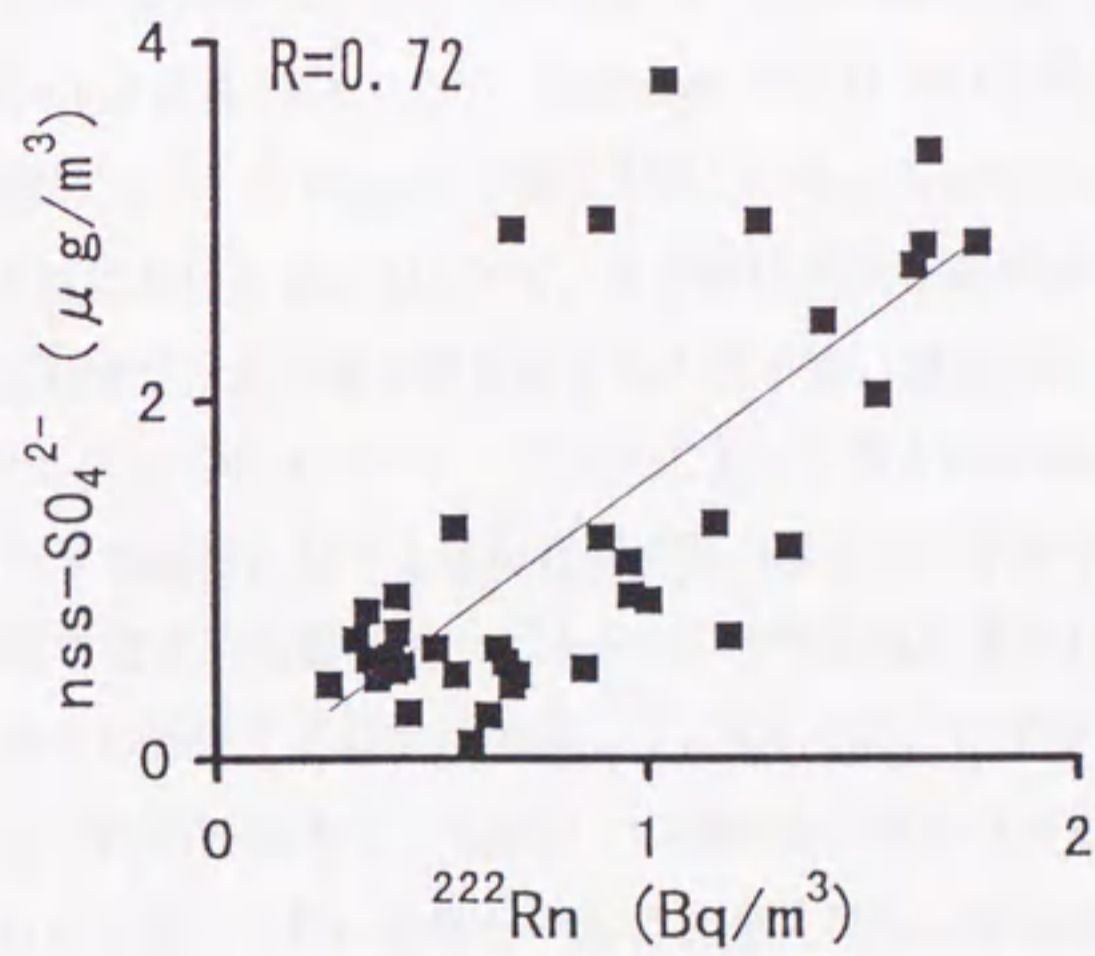


図3.6 エアロゾル全粒子中のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の質量濃度と<sup>222</sup>Rn濃度との相関.



この期間、オゾン濃度(13~19ppbv)や $^{222}\text{Rn}$ 濃度( $0.6\sim 0.9\text{Bq/m}^3$ )、CCN個数濃度( $50\sim 70/\text{cm}^3$ )、更に等温位面上での流跡線解析(永尾、私信)などから、観測点は海洋性空気塊に覆われていたと判断される。局地的な汚染の影響も考えにくく、この高濃度の原因を明らかにすることはできなかった。しかし、海洋空気塊中での試料としては特異なものであったと判断し、ここでの解析から省いた。

海洋性空気塊に覆われていた期間の全粒子中nss- $\text{SO}_4^{2-}$ の質量濃度平均値は $0.552\mu\text{g/m}^3$ であった。一方大陸性空気塊の流入により、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度は $2.44\mu\text{g/m}^3$ に増加した。海洋性気団中での値は、北太平洋外洋域におけるこれまでの報告値とほぼ同じレベルにある。Prospero et al.(1985)は北太平洋上に点在するMidway島やOahu島などの幾つかの離島における観測から、 $0.37\sim 0.64\mu\text{g/m}^3$ の測定値を得ている。同じ範囲の濃度は北太平洋外洋域における他の観測者によっても報告されている(Saltzman et al.,1983,1986; Koga et al.,1991; Huebert et al.,1993)。一方、Saltzman et al.(1986)は南半球のAmerican Samoaにおける通年観測により、 $0.39\mu\text{g/m}^3$ の濃度を得ている。Savoie et al.(1989b)によると、太平洋中緯度外洋域におけるnss- $\text{SO}_4^{2-}$ は、北半球に比較し南半球の方が30%程度濃度が低く、また赤道海域では北半球中緯度域よりも若干高い傾向にある。

図3.7に、アンダーセンハイボリウムサンプラーによって得られたnss- $\text{SO}_4^{2-}$ の質量濃度の粒径分布を、全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値として示した。粒径分布は大陸性空気塊の影響を受けた時と海洋性空気塊に覆われていた時とで差異が見られたため、各々の条件下での平均を示した。Nss- $\text{SO}_4^{2-}$ はその大部分(大陸性空気塊の影響を受けた時で約70%)が粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子域に検出された。これは多くの研究者によりこれまで報告された結果と一致する(例えばSavoie and Prospero,1982; Saltzman et al.,1983)。図3.8には、ロープレッシャーインパクターによって得られたnss- $\text{SO}_4^{2-}$ の質量濃度の粒径分布を、各ステージに採取された粒子の分級幅を考慮して示した。ロープレッシャーインパクターによる試料採取期間のオゾン濃度を、表3.3に示す。得られた4試料はいずれもオゾン濃度が50ppbv以上の期間に採取されたものであり、大陸性空気塊流入時の気団の性質を反映していると考えられる。4試料の粒径分布はほぼ同様の形状であったため、結果は得られた4試料の平均値として示した。なお、海洋性空気塊に覆われていた期間にロープレッシャーインパクターによる試料採取を行うことができなかったが、この点は今後の課題としたい。図から明らかのように、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ はその大部分がaccumulation mode( $0.3\sim 1.2\mu\text{m}$ )に検出された。



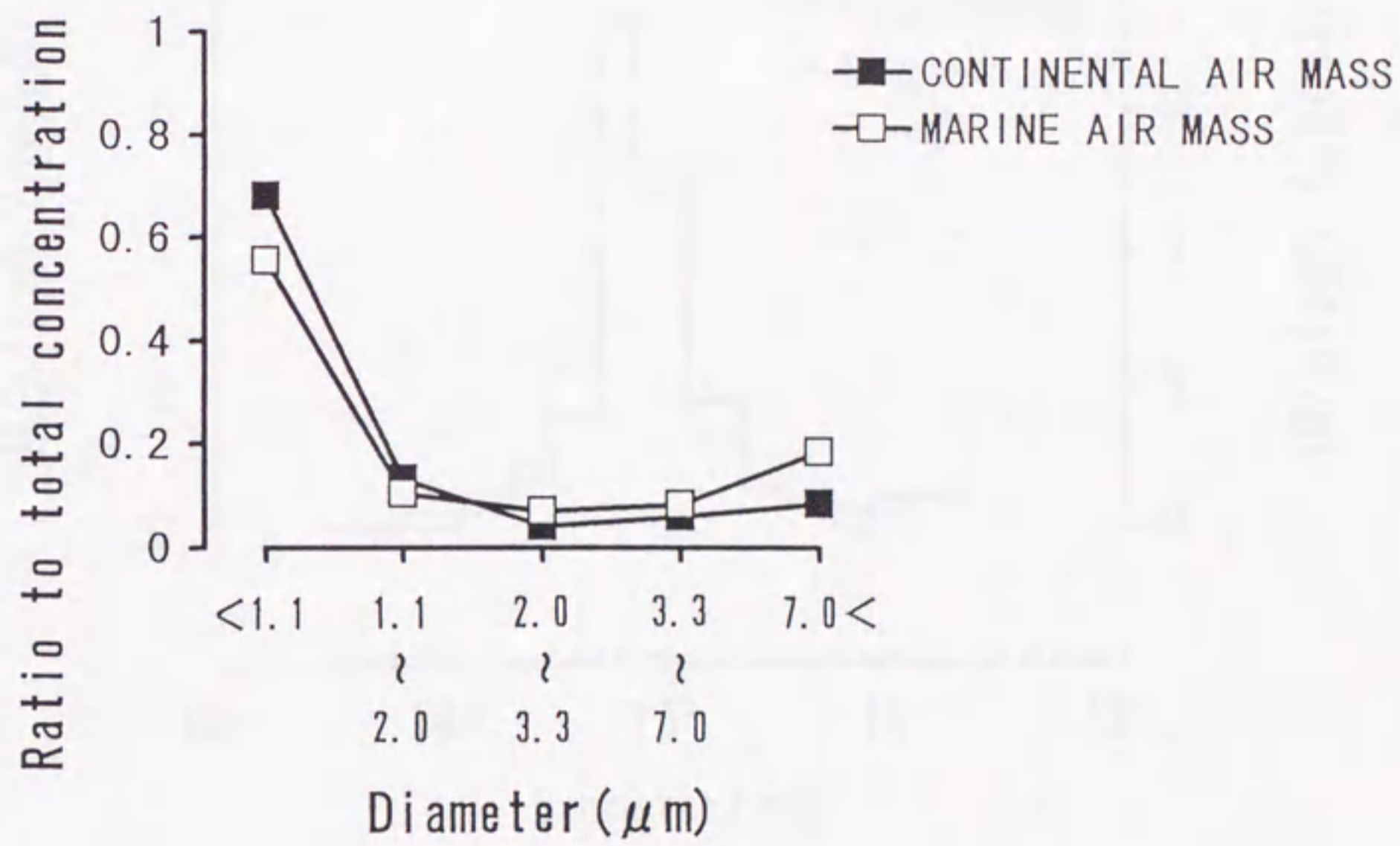


図3.7 アンダーセンハイポリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中の  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



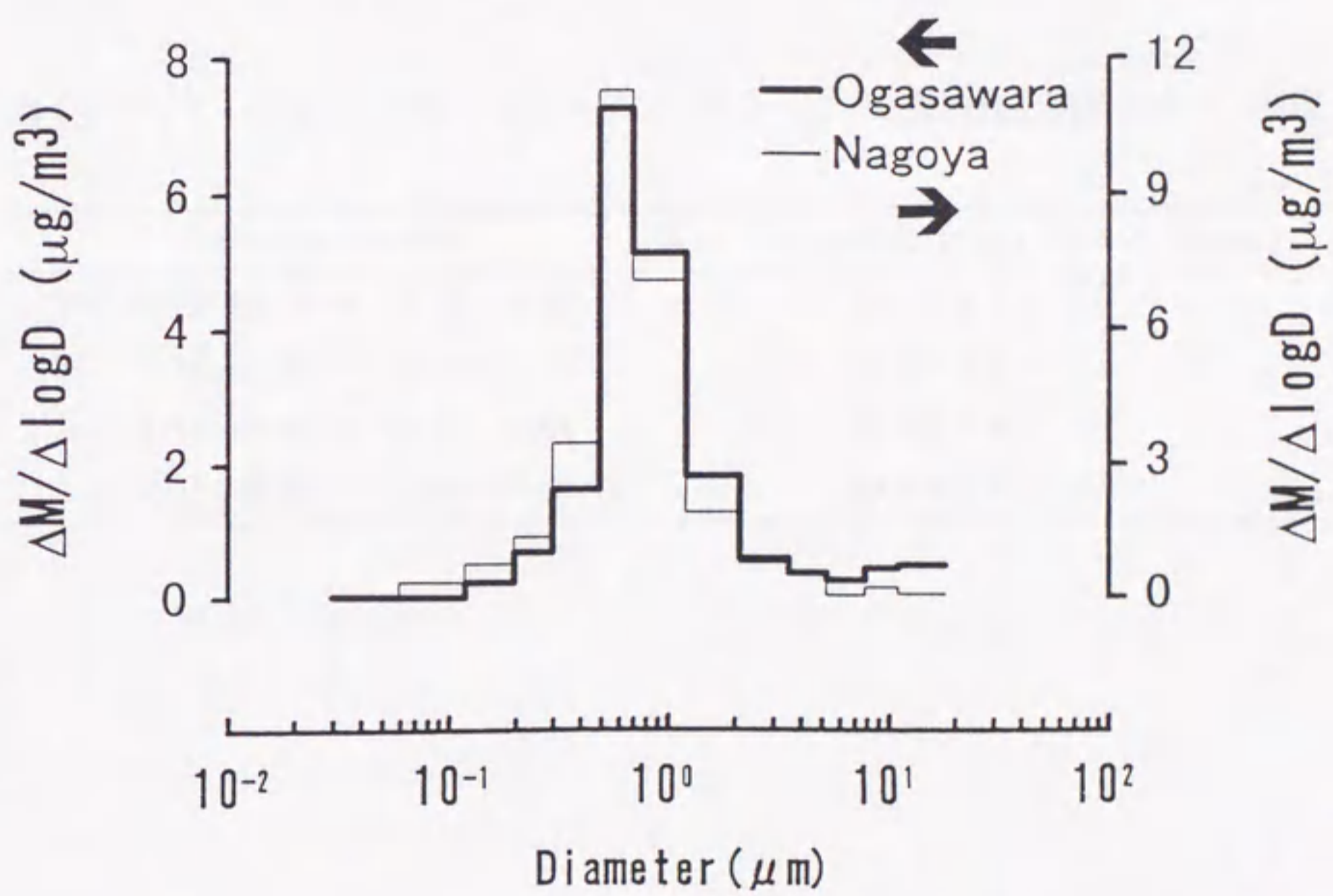


図3.8 アンダーセンロープレッシャーインパクターにより採取されたエアロゾル粒子中の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の質量濃度の粒径分布.



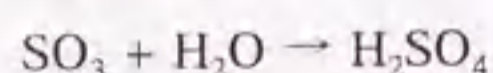
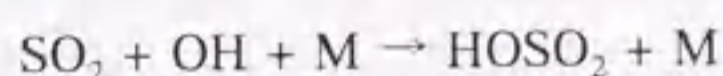
表3.3 アンダーセンロープレッシャーインパクトによる試料採取期間のオゾン濃度.

Sampling period	Mean O <sub>3</sub> concentration (±std.)(ppbv)
1996/10/20 19:15 ~ 10/24 8:35	50.4±6.3
1997/ 1/14 11:57 ~ 1/16 16:57	50.1±1.4
1/16 17:30 ~ 1/19 9:00	53.3±0.9
1/19 9:45 ~ 1/21 17:00	50.2±2.5

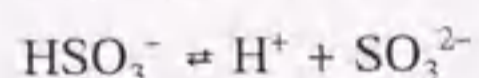
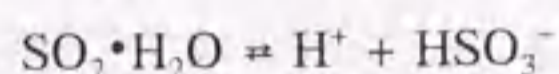
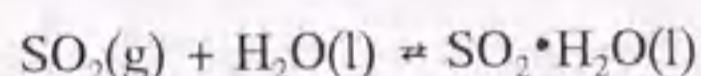


本研究では、粒径分布特性の比較のため、都市大気としての特徴を有している名古屋市において、ロープレッシャーインパクターによる大気エアロゾル試料の採取を行った。名古屋市は人口約200万人の商業都市であり、測定点は大規模放出源からの直接的な影響を受けていない市郊外の住宅地に位置する名古屋大学大気水圏科学研究所の、地上20mの建物の屋上に設けた。試料は1996年9月18～22日の間に48時間間隔で2試料採取した。なお、この様な短期間の観測から得られた結果をもって都市大気の全般的傾向を論じることは慎重さを欠くものであるが、以下の議論からも判る様に、各成分とも都市大気エアロゾルの粒径分布として理に適った特性を有していたため、以下本論文では海洋性気団との比較に用いた。図3.8にはnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>についての結果を重ねた。小笠原諸島で得られた試料と同様に、accumulation modeにピークを持つ粒径分布が得られた。

大気エアロゾル粒子中のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、主にSO<sub>2</sub>ガスの酸化により生成される。この酸化経路としては二つ考えられている。一つは以下に示す気相酸化過程である：



生成されたH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は飽和蒸気圧が非常に低く(2.5×10<sup>-5</sup>Torr(23°C),Roedel(1979))、H<sub>2</sub>Oとの二成分均質核形成により容易にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ミストを形成する。生成されたH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ミストは更に気相中のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を凝結させ成長する。一方、SO<sub>2</sub>は水滴に溶解し、その中で以下に示す平衡状態にある：



生成されたHSO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>は、水滴中に溶存しているオゾンまたは過酸化水素による酸化、あるいはFeなどの金属成分を触媒とした溶存酸素による酸化を経てSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>となる。この経路による酸化が液相酸化過程である。水滴の蒸発によりSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はエアロゾル粒子を形成する。通常気相酸化過程に比較し液相酸化過程は非常に速く進行するため、SO<sub>2</sub>の酸化は液相酸化過程に大きく依存していると考えられている(小川、1991)。生成された硫酸エアロゾル粒子は、更にNH<sub>3</sub>ガスにより中和されNH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>または(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などのアンモニウム塩粒子を形成する。

これらの経路により生成されたnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、主にaccumulation modeを形成すると考



えられる。本観測の結果もこれを追認するものとなった。一方で図3.7から明らかな様に、粒径 $3.3\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子も比較的多くの $\text{nss-SO}_4^{2-}$ を含んでいた(30~40%)。おそらくこれらは、酸性ガスである $\text{SO}_2$ あるいは $\text{H}_2\text{SO}_4$ が、豊富に存在する海塩粒子と反応して粗大粒子に取り込まれたものと考えられる。例えば $\text{H}_2\text{SO}_4$ ガスは以下に示す海塩粒子との反応により粗大粒子を形成すると考えられる:



また潮解した海塩粒子へのこれらのガスの溶解込みも考えられる。海洋性気団中において $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が粗大粒子域にも含まれていることは、Quinn et al.(1993)の観測結果にも見出すことができる。これらの経路による $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の生成は、滞留時間の短い粗大粒子が大気中の硫黄化合物のシンクとして機能していることを意味しており、外洋大気境界層内における硫黄の収支に大きな影響を及ぼしていると考えられる(Sievering et al., 1992; Chameides and Stelson, 1992)。また、DMSからのCCNの生産とその気候への影響の見積りをも左右する可能性がある。

なお、図3.7から、海洋性空気塊に覆われていた時に得られた試料の方が、粗大粒子により多くの割合で $\text{nss-SO}_4^{2-}$ を含んでいることが認められる。陸上、特に都市域において $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 粒子が生成される場合、海塩粒子が比較的少ないことや前駆ガスである $\text{SO}_2$ が豊富に存在すること、また $\text{NH}_3$ ガスが豊富に存在することから、粗大粒子への取り込みは洋上大気に比較して少ないと考えられる。更に、陸域からの長距離輸送過程において、粗大粒子は除去され易く微小粒子の方が外洋上に到達し易いと考えられる。このため、人為起源エアロゾル粒子の輸送の影響を受けていた大陸空気塊の流入時に、微小粒子優位の傾向が高まったものと考えられる。 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が粗大粒子域に比較的豊富に含まれていることは、海洋大気エアロゾルの特徴の一つと考えられる。また、図3.8に示した試料において粗大粒子中に $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が殆ど含まれていないのは、これらの試料がいずれも大陸空気塊の流入時に採取されたものであるためと考えられる。

本研究では、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の前駆気体である $\text{SO}_2$ についても測定を行ったので、その結果をここで述べる。図3.9に $\text{SO}_2$ 濃度の季節変動を示す。本観測で得られた濃度の平均値は $0.0888\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。Quinn et al.(1990)は中央太平洋上において $0.0250\sim 0.16\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の濃度を得ており、本観測で得られた値はこの範囲内にあった。 $\text{SO}_2$ の濃度は大陸性空気塊の影響を受けた期間に高くなることが予想されたが、図3.9からも明らかな様に、その濃度は空気塊の入れ替わりによる変化を示さなかった。大陸性空気塊の影響



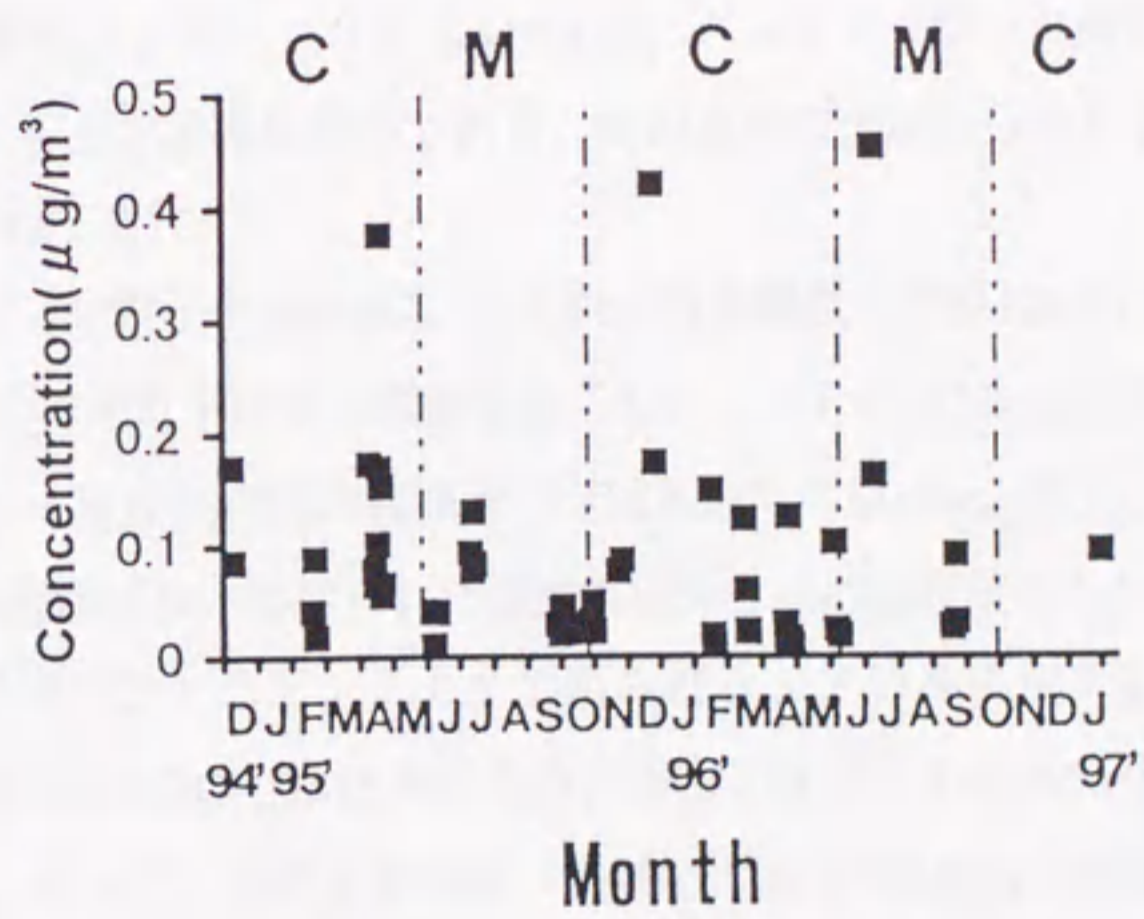


図3.9 SO<sub>2</sub>濃度の季節変動(C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間, M;海洋性空気塊に覆われていた期間).



を受けていた期間及び海洋性空気塊に覆われていた期間における $\text{SO}_2$ の濃度はそれぞれ0.0969及び0.0806 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、前者において若干高いが、大気エアロゾル粒子中のnss- $\text{SO}_4^{2-}$ に比べ、その濃度差は極めて小さい。図3.10には $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関を示すが、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ の場合とは対照的に両者に相関は殆ど認められない。主に微小粒子を形成するnss- $\text{SO}_4^{2-}$ が効果的に輸送されることと比較し、 $\text{SO}_2$ は大気中で速やかに酸化され粒子態のnss- $\text{SO}_4^{2-}$ に変化する。また粒子態のnss- $\text{SO}_4^{2-}$ に比べその乾性沈着速度も大きいと見積られている。このため、 $\text{SO}_2$ としての長距離輸送はされにくく、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ の結果に見られた様な気団の交替による濃度の劇的な変動が確認されなかったものと考えられる。更に、外洋域においてもDMSからの酸化による供給の影響を受けていることも、気団による濃度差を不明瞭にしたと考えられる。

### 3-3-2. MSA

DMSの光化学的酸化により生成されるMSAは、バックグラウンド海洋大気における硫黄の循環を議論する上で重要な物質であり、その濃度の地理的分布と季節的変動には大きな関心が寄せられてきた。

表3.1に示した様に、全粒子中MSAの、全試料の質量濃度平均値は0.0156 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。Koga et al.(1991)は北太平洋での航海観測において、0~0.028 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の濃度を得ている。Saltzman et al.(1986)は本観測点とほぼ同緯度のMidway島で、0.029 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の結果を得ている。本観測において得られた濃度も彼等とほぼ同程度のものではあった。

DMSは主に海洋植物プランクトンにより生産されるジメチルスルフォニオプロピオネート( $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ;DMSP)から海洋表層で生成され、大気中に放出されることが考えられている。従って、海洋生産の高い海域で大気中のMSAの濃度も高くなることが予想される。Saltzman et al.(1986)は、海洋生産の非常に高いベーリング海のShemya島において、年平均0.097 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季平均で0.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の非常に高い濃度のMSAを検出している。また彼らは赤道湧昇域のFanning島で、年平均0.044 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と中緯度海域よりも高い値を得ている。本観測において得られた値がこれらの値よりも低かったことは、小笠原諸島周辺の海域が貧栄養であることと合致する。

アンダーセンハイボリウムサンプラーにより得られた全粒子中MSAの質量濃度の季節変動を図3.11に示す。この図から明らかな様に、MSA濃度の季節変動は気団の交替と関係を持たない。このことは、図3.12に示した様に $^{222}\text{Rn}$ 濃度と全く相関がないことから



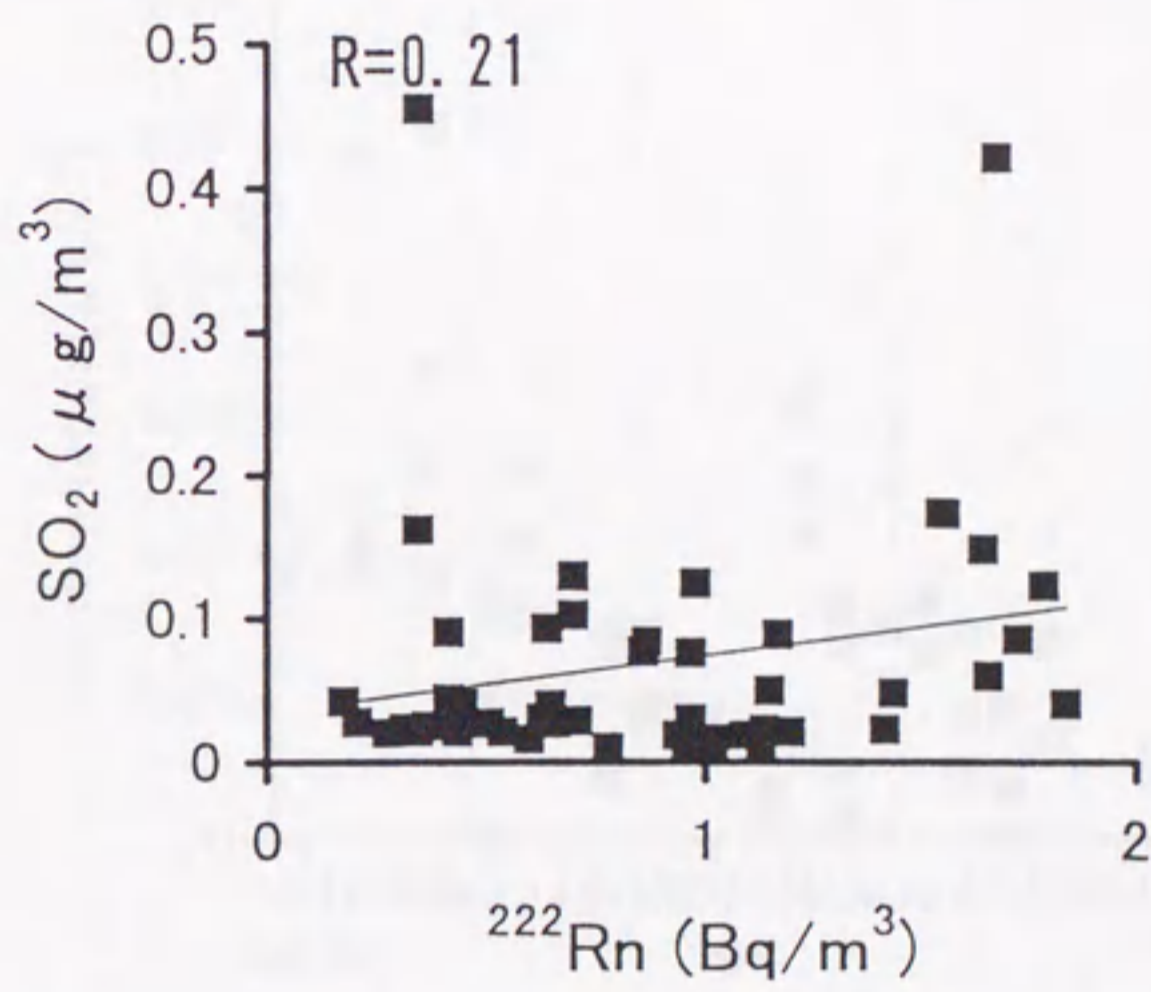


図3.10  $\text{SO}_2$ 濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関.



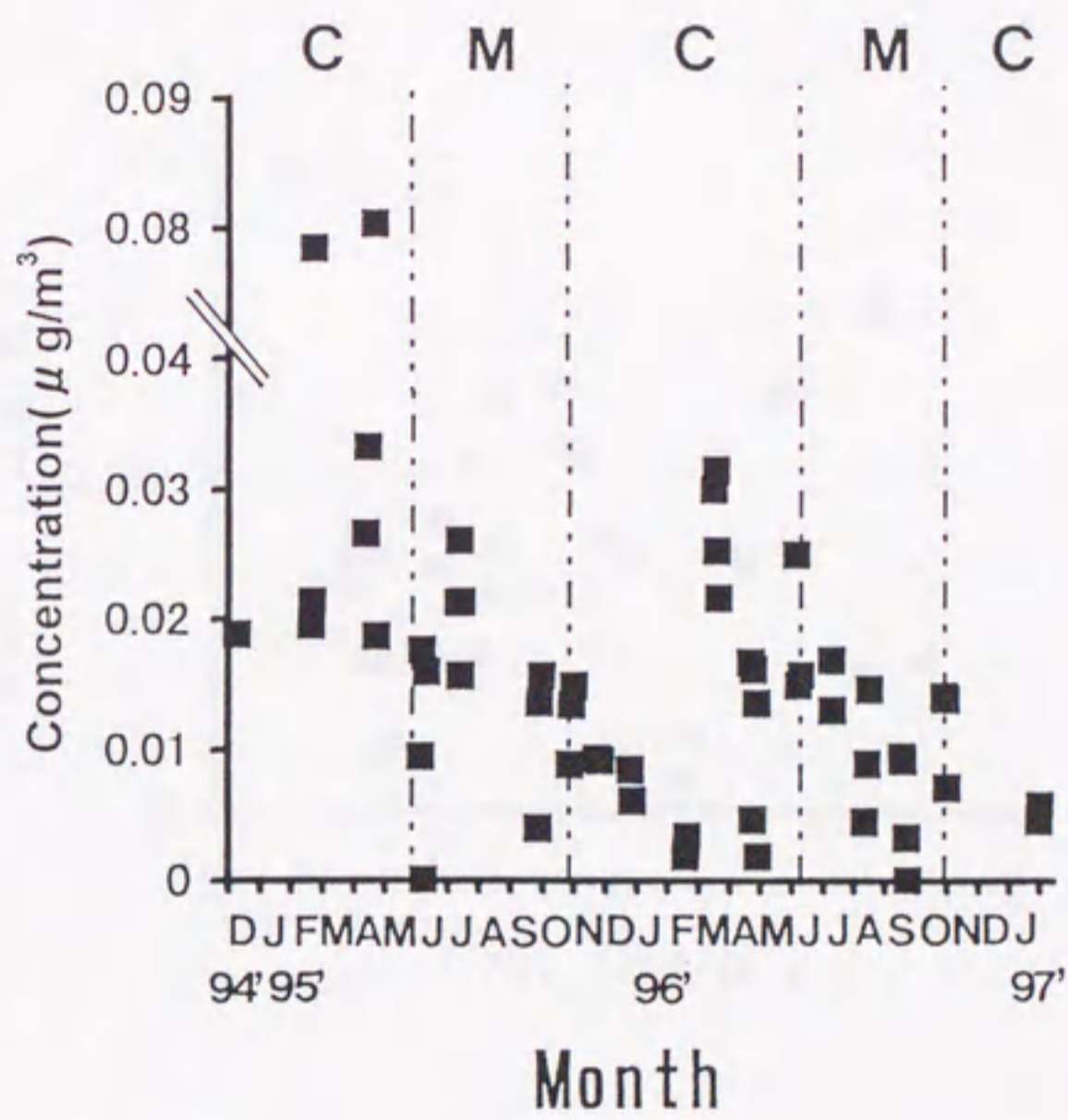


図3.11 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル全粒子中のMSAの質量濃度の季節変動. (C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間, M;海洋性空気塊に覆われていた期間).







も確認される。その濃度は、3月から7月の、春から初夏にかけての時期に高い傾向を示した。これまでに観測されたMSA濃度は、いずれも海洋生産とリンクした季節変動を示すことが報告されている。Saltzman et al.(1986)はMidway島で4月～9月、Shemya島で5月～9月の期間に濃度が高くなっていることを報告している。MSA濃度が春から夏にかけての期間に高濃度を示すことは、南北両半球での観測からほぼ一致した見解として得られている(Mukai et al.,1995)。本研究で得られた季節変動もほぼこれらと一致している。

本研究と同じ期間に行った永尾ら(1997)の海水中のDMS濃度の測定によると、この海域の海水中DMS濃度及びその大気へのフラックスの見積値は、いずれも4～6月の時期に高くなっていた(図3.13)。また大気中のDMS濃度も6、7月をピークに春から夏の間濃度が高かった(図3.14)。これらの結果から、春季から夏季の時期にかけて海洋生物圏の活動が活発化し、DMSの放出が高まり、これがMSA濃度の季節変動になって現われたと考えられる。3-3-7-1において後述する様に、海洋生物圏から放出される低分子オレフィンの気相酸化により生成されることが考えられる低分子モノカルボン酸の濃度が、MSAと同様にこの時期に高い傾向を示す結果も得られている。

なお、海洋生産の高まりはDMS生産の増加に必ずしも直接的には結び付かないと考えられている。これはDMSの生産がプランクトン種によって異なっているためである。一般にDMSの生産は、珪藻類よりも鞭毛藻類などの方が活発であると考えられている(角皆・山本、1990)。Turner et al.(1988)は海水中のDMS濃度の測定から、その濃度がクロロフィル濃度や珪藻の繁殖と相関を示さず、渦鞭毛藻類や円石藻類などの特定の種類のプランクトンの繁殖と関係が有ることを確認している。本研究では観測点周辺海域の海洋生産やプランクトン種に関する調査を行わなかったため、これらに関する情報は得られていない。しかし、DMSの生産、そしてMSAの生成が海洋生産の活発な時期に相対的に増加した可能性は十分考えられる。角皆・山本(1990)によると、北海道噴火湾での観測から、海水中のDMS濃度が生物生産活動の活発な時期に高くなることが確認されている。これまでに報告されたMSA濃度の季節変化が海洋生産のそれとリンクしていることから、MSA濃度の季節変動の支配要因として海洋生産が重要であるとの考え方は妥当であると考えられる。

本観測で得られたMSA濃度のピークは3、4月に現われており、これは図3.13及び14に示したDMS濃度の変動や他の海域での濃度変動と比較して若干早い。この理由として以下のことが考えられる。エアロゾル粒子中のMSAの濃度は、前駆ガスであるDMS



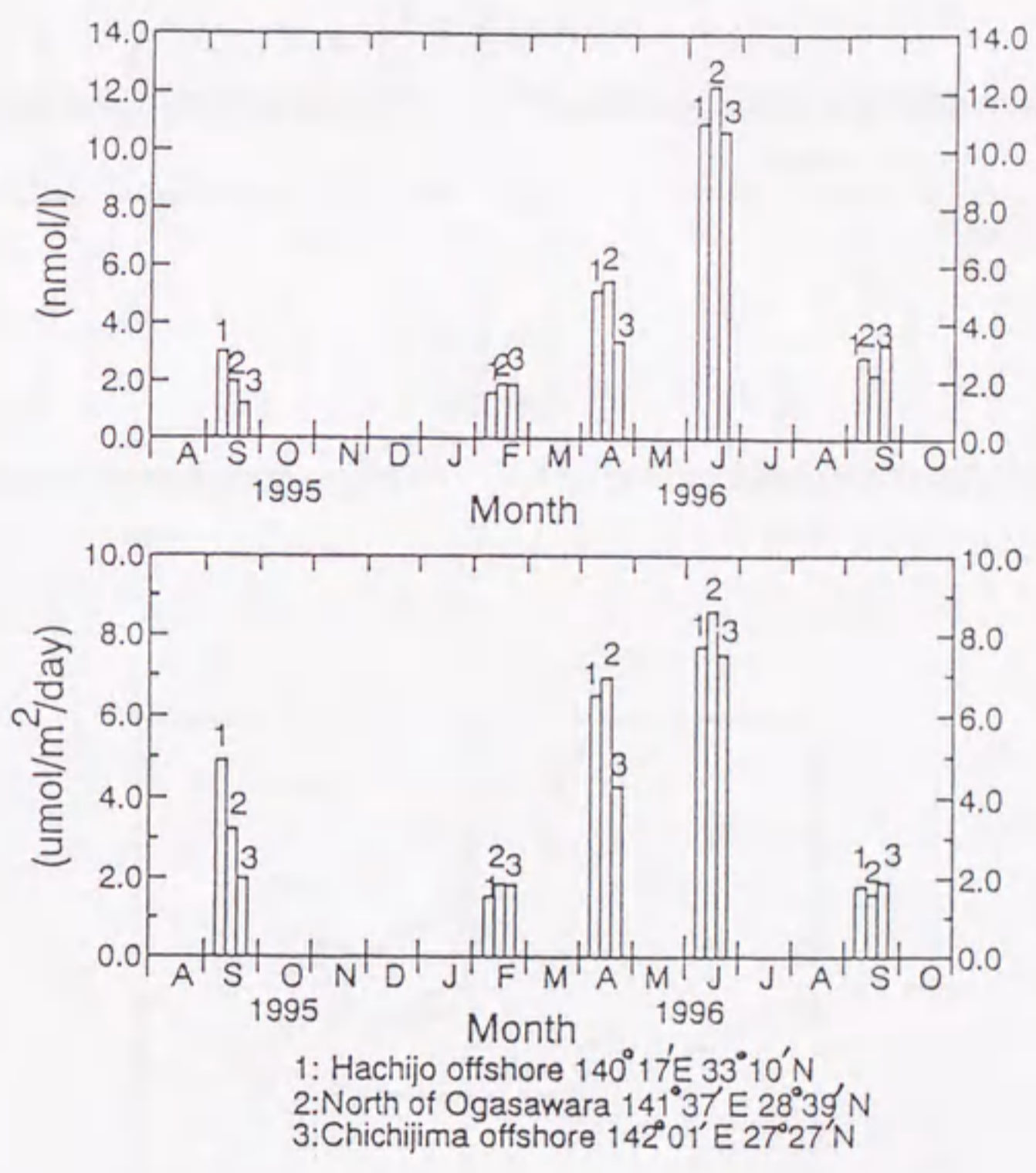


図3.13 八丈島～父島間で得られた海水中のDMS濃度(上)及び海から大気へのDMSフラックスの見積値(下)(1995年9月～1996年9月)(永尾ら,1997).



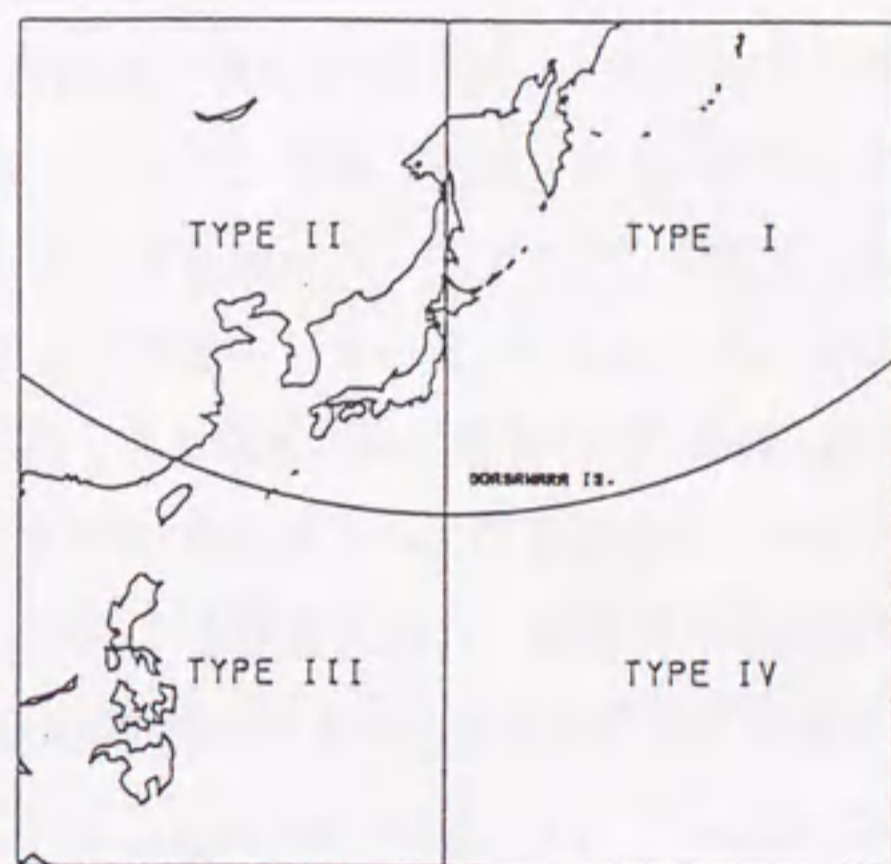
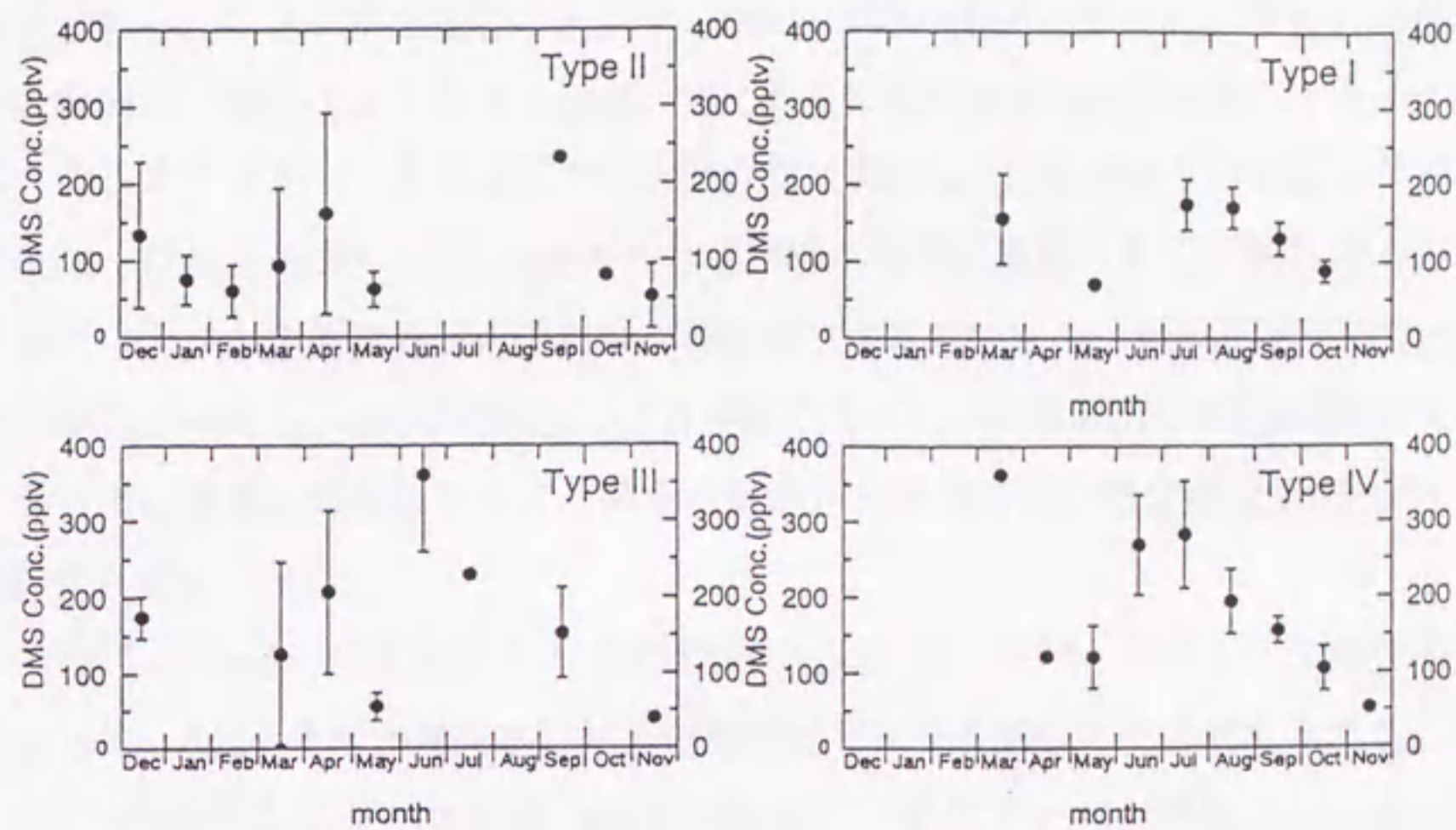


図3.14 空気塊の輸送経路別の大気中のDMS濃度の季節変化(1994年12月～1995年11月)  
 (上). 輸送経路TYPE I～IVの分類(下)(永尾ら,1997).



の生産だけでなく、大気中における光化学酸化過程にも支配されていると考えられる。DMSの酸化はOHラジカル及びNO<sub>3</sub>ラジカルとの反応によって進行する(Koga and Tanaka, 1993,1996)。春から初夏の時期にかけては水蒸気量や紫外線強度が大きく、OHラジカルの生成が活発であると考えられる。田中ら(1996)はオゾン濃度、水蒸気量及び全日射量などから、小笠原諸島周辺の大気中のOHラジカル濃度を算出し、春から初夏の時期に比較的高い濃度となる結果を得た。特に春先は太平洋高気圧の発達はまだ不十分であるため、オゾンやNO<sub>x</sub>を豊富に含む大陸性空気塊の流入の影響を受けNO<sub>3</sub>ラジカルの濃度も高くなると推測できる。MSAの生成が特に春季に促進される可能性は十分考えられる。一方、小笠原諸島周辺の海域が貧栄養であるのに比べ、大陸近海は非常に海洋生産が高い。Mukai et al.(1995)によると日本海では3月にはMSA濃度の増加が始まっている。従って、春先に輸送されてくる陸上空気塊が相対的に高い濃度のMSAを含んでいる可能性も考えられる。

この様に、DMSの生産及びその光化学酸化反応、更に気団の履歴などの複合的な過程によって、MSA濃度が春先から初夏の時期にピークを形成したと考えられる。本研究では、DMSの生産及びその酸化過程の評価に必要なデータや情報が不十分であり、海洋大気エアロゾル中のMSAの挙動を考察する上で、今後より詳細な観測と解析が必要であると言える。

エアロゾル粒子中のMSA/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の比率は、産業活動などの陸上起源の硫黄化合物の影響の無視できるバックグラウンド海洋大気中においては、DMSの酸化反応によってのみ決定される。従ってこの比率がバックグラウンド大気における硫黄の循環を考察する上で重要な因子であると考えられている。これまでの研究から、この比率が気温の低い高緯度海域において高くなる傾向が見い出されている(Koga et al.,1991)。DMSの酸化経路には、OHラジカルのDMS分子への付加反応と、OHラジカル及びNO<sub>3</sub>ラジカルによるDMS分子からのHの引き抜き反応の二経路がある。MSA/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の比率の高緯度域での上昇は、MSAを導出する付加反応が低温下で速くなる気温依存性を有しているためと解釈されている(Koga,1993;Koga and Tanaka,1993)。図3.15に本観測より得られたMSA/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の比率の季節変動を示す。大陸性空気塊の流入の影響を受けていた冬季から春季にかけて低く(平均で0.01)、海洋性空気塊に覆われていた夏季から秋季にかけては高い値(平均で0.03)が得られた。Saltzman et al.(1986)は本観測地点とほぼ同緯度に位置する離島のMidway島での観測から、通年平均値として0.04を得ている。



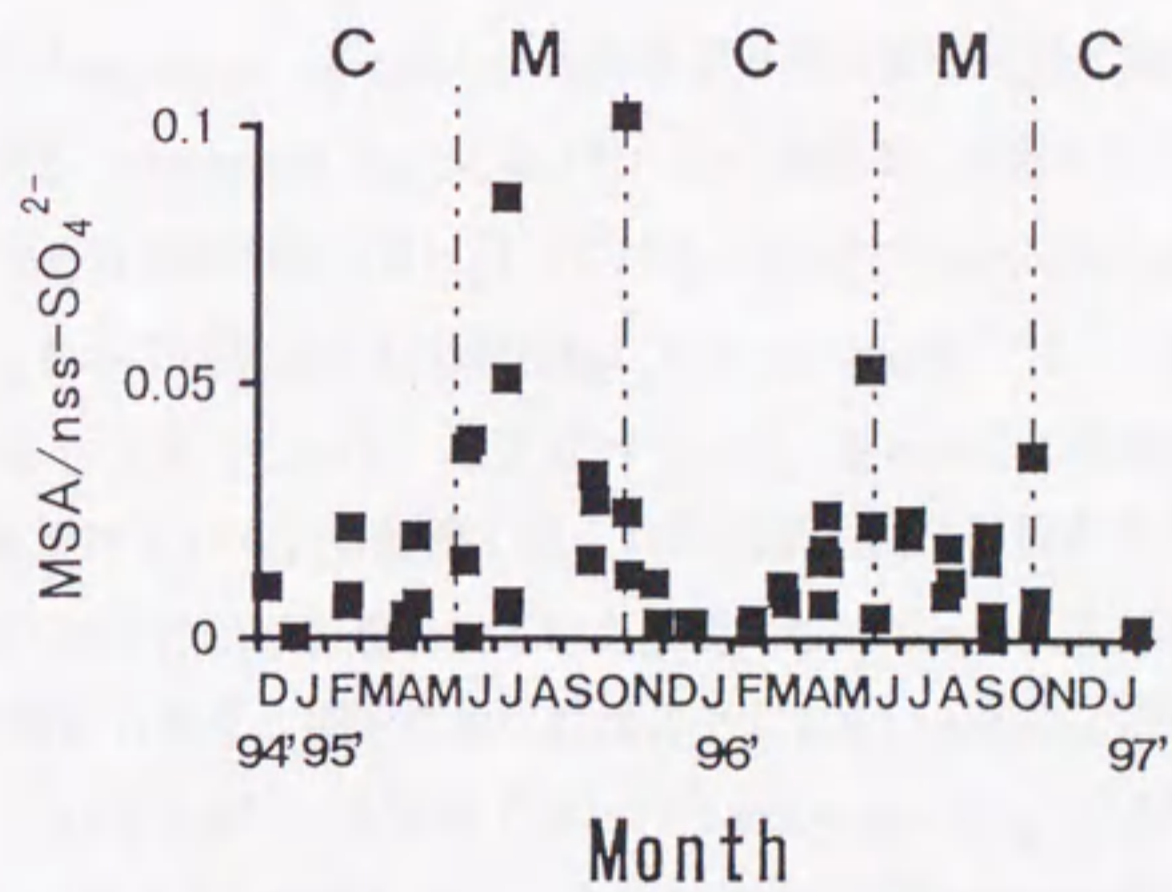


図3.15 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中の MSA/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の比率の季節変動. (C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間, M;海洋性空気塊に覆われていた期間).



本観測において海洋性気団中で得られた比率0.03は、彼らの値に比べ若干低い、北太平洋中緯度外洋域における典型的な値と考えることができる。気温が比較的低い冬季から春季の時期にこの比率が低下したのは、人為起源の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が流入したためと考えられる。

バックグラウンド海洋大気境界層内では、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の起源の殆どすべてをDMSに求めることができる。従って、MSA濃度との間に相関が得られると予想される。図3.16aに、海洋空気塊に覆われていた期間に採取された試料について、両者の相関を示した。これらはオゾン濃度20ppbv以下、露点20°C以上及び $^{222}\text{Rn}$ 濃度0.7Bq/m<sup>3</sup>以下の条件を満たす、明らかに海洋性気団の性質を持っていた気塊中で得られた試料のみを対象とした。両者には殆ど相関は得られなかった。条件を多少変えてみても結果は同じであった。上述した様にMSA/ $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の比率は気温依存性があると考えられている。従って、このばらつきが気温の変化に依っている可能性も考えられる。しかし、これらの試料群についてMSA/ $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の比率と気温との関係を調べてみたが(図3.16b)、両者に相関は認められなかった。Saltzman et al.(1986)は大陸性空気塊の影響の殆ど無視できる南太平洋低緯度海域に位置するAmerican Samoa及びその北の赤道域に位置するFanning島における観測で、両者に良好な相関関係を見い出している。得られたMSA/ $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の値は0.07であった。一方、これらの地域よりも高緯度側にあるMidway島では、この比率は0.04となり、またばらつきが大きくなっていると述べている。彼らはこの原因として大陸起源 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の影響を挙げている。本観測で得られた結果も同様に解釈できる。すなわち北西太平洋海域は、海洋性気団に覆われていた期間においても、人為起源エアロゾルの輸送の影響を、冬季から春季の期間に比べれば遥かに小さいものの、断続的に受けていたと考えられる。この考え方は、本観測で得られたMSA/ $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の比率が、より低緯度に位置するFanning島よりも顕著に低く、また太平洋中央のMidway島よりもわずかに低かったことと整合する。

北太平洋海域は、偏西風帯の風上に位置するアジア大陸の影響をわずかながら慢性的に受けている可能性を拭いきれない。これに対して、南太平洋低緯度海域は大陸性空気塊の影響が殆ど無視できると考えられている(Savoie et al.,1989a)。3-3-1において述べた様に、Saltzman et al.(1986)はこの海域に位置するAmerican Samoaにおける通年観測により、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度の平均値として0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を得ている。この値は北太平洋上での測定値の下限に相当する。本観測で得られた海洋気団中での $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度は、0.552 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とこの値よりも若干高かった。非人為起源 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の起源としては海洋生物圏起



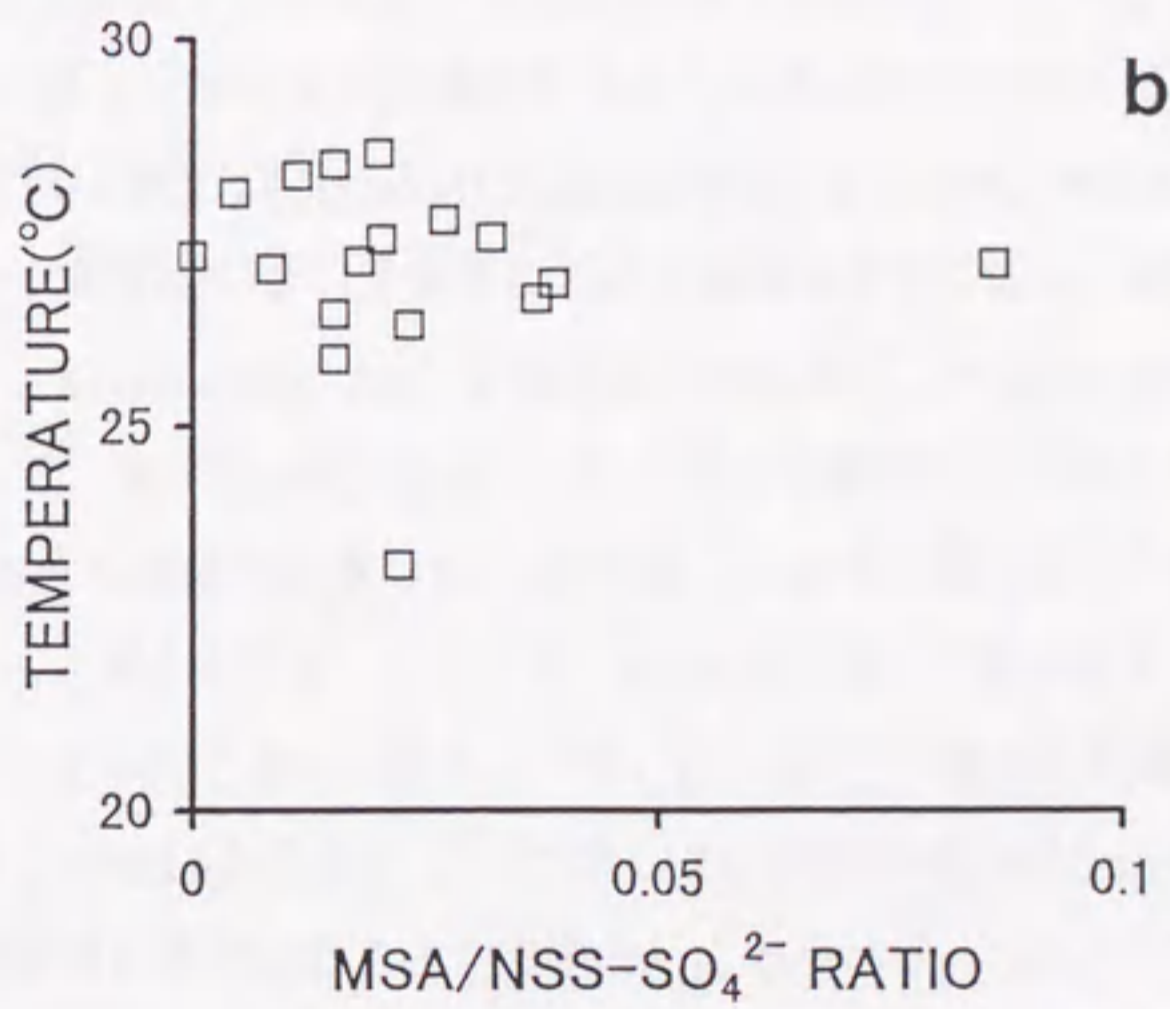
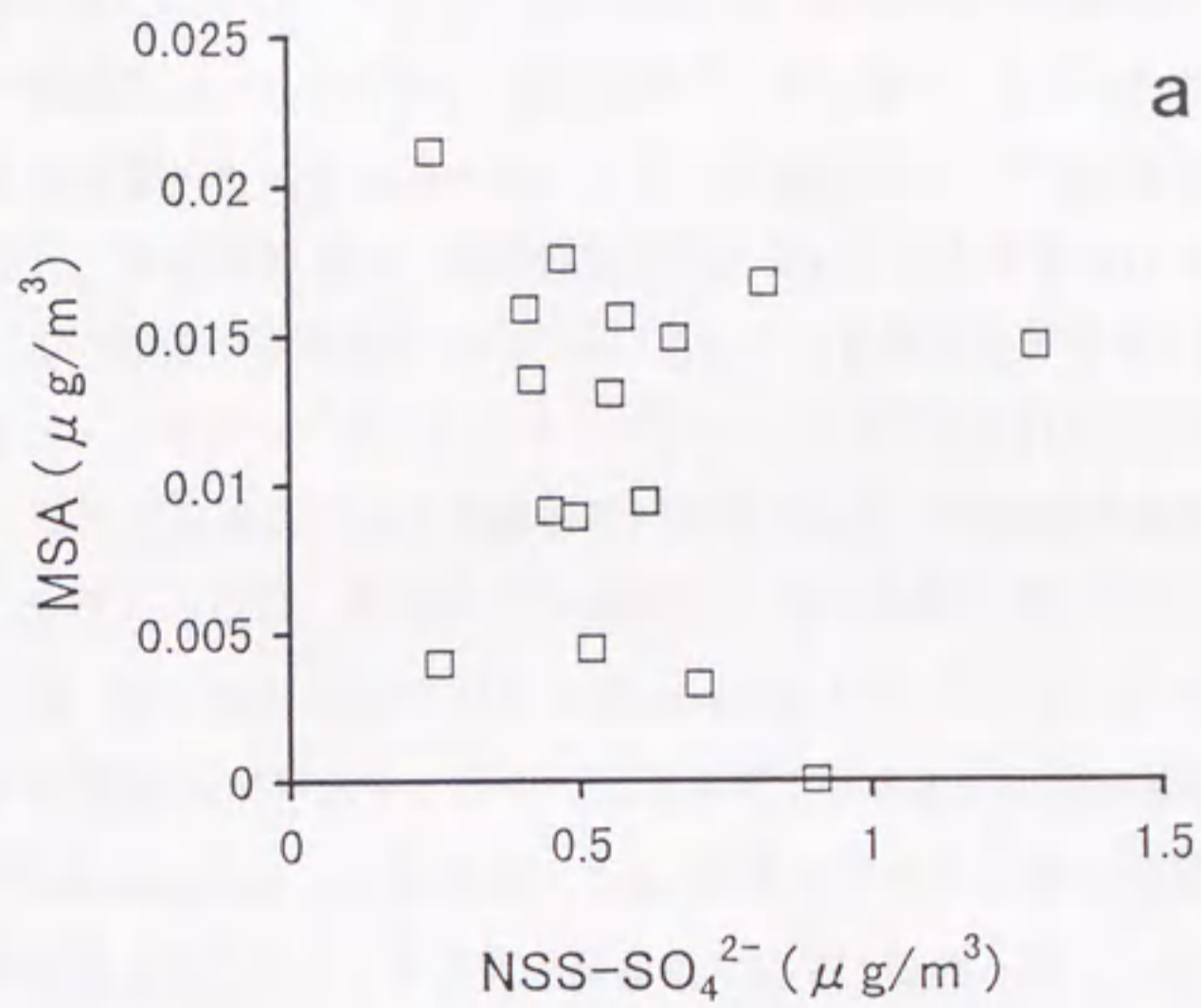


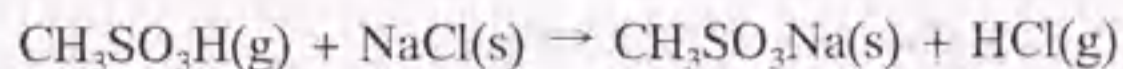
図3.16 海洋性空気塊に覆われていた期間に採取された試料(オゾン濃度20ppbv以下、露点20°C以上及び<sup>222</sup>Rn濃度0.7Bq/m<sup>3</sup>以下の条件を満たしていた試料)についての、(a) MSAとnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>との質量濃度の相関、(b)MSA/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の比率と気温との関係。



源のDMSが重要であるが、小笠原諸島周辺の海域は貧栄養であるため特にDMSの放出が高かったとは考えにくい。もちろんSaltzman et al.(1986)の結果も、そして本研究の結果も、通年観測とはいえずか1~2年間のデータに基づくものであり、各々の海域の大気質に関する普遍的な性質を述べるにはより長期間のデータの蓄積を待たなければならない。しかし、本観測地域が、海洋性気団中においてもわずかながらではあるが人為起源エアロゾルの輸送の影響を断続的に受けていた可能性は十分考えられる。

図3.17にアンダーセンハイボリウムサンプラーによって得られたMSAの質量濃度の粒径分布を、大陸性気塊の流入の影響を受けた時の試料と海洋性気塊に覆われていた時の試料とに分けて示した。その多く(大陸性気塊の影響を受けた時で約80%)が粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子域に検出された。図3.18にはロープレッシャーインパクトによって得られた粒径分布を示す。図中には名古屋で得られた結果も併記した。MSAはその大部分がaccumulation mode( $0.3\sim 1.2\mu\text{m}$ )に検出された。MSAの粒径分布に関する報告は幾つか発表されており、本研究で得られた結果と概ね一致する(Saltzman et al., 1983;1986;Pszenny et al.,1989)。

DMSの酸化により生成された気相中のMSAの粒子化経路としては、以下の過程が考えられる。MSAの粒子化が均質的に進行することは現実の大気中においては考えにくい。MSAの飽和蒸気圧濃度は約1ppmv(Clegg and Brimblecombe,1985;Kreidenweis and Seinfeld,1988a)と比較的低いが、大気中における濃度は非常に低く、均質的な粒子形成には不十分である。Kreidenweis and Seinfeld,(1988a;b)は、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MSA-H}_2\text{O}$ との気相三成分系において、まず $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ により二成分均質核形成が起こり、その後この粒子にMSAが凝結する経路を提案した。MSAは、この様な微小粒子への凝結という過程により粒子化すると考えられる。このため、MSAの大部分が微小粒子、特にaccumulation modeに存在していたと考えられる。なお、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の場合と同様に $3.3\mu\text{m}$ 以上の粒径にも比較的多くのMSAが含まれていた(図3.17)。同様の傾向はQuinn et al.(1993)の海洋大気での観測結果にも認めることができる。これらは $\text{nss-SO}_4^{2-}$ のケースと同様に、以下に示す気相中のMSAの海塩粒子との反応や、あるいは潮解した海塩粒子への溶入に起因すると考えられる:



特に海洋性気塊に覆われていた時期に採取された試料では、粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子域にはおよそ50%しか存在せず、粗大粒子に含まれる傾向が強かった。これは、MSA



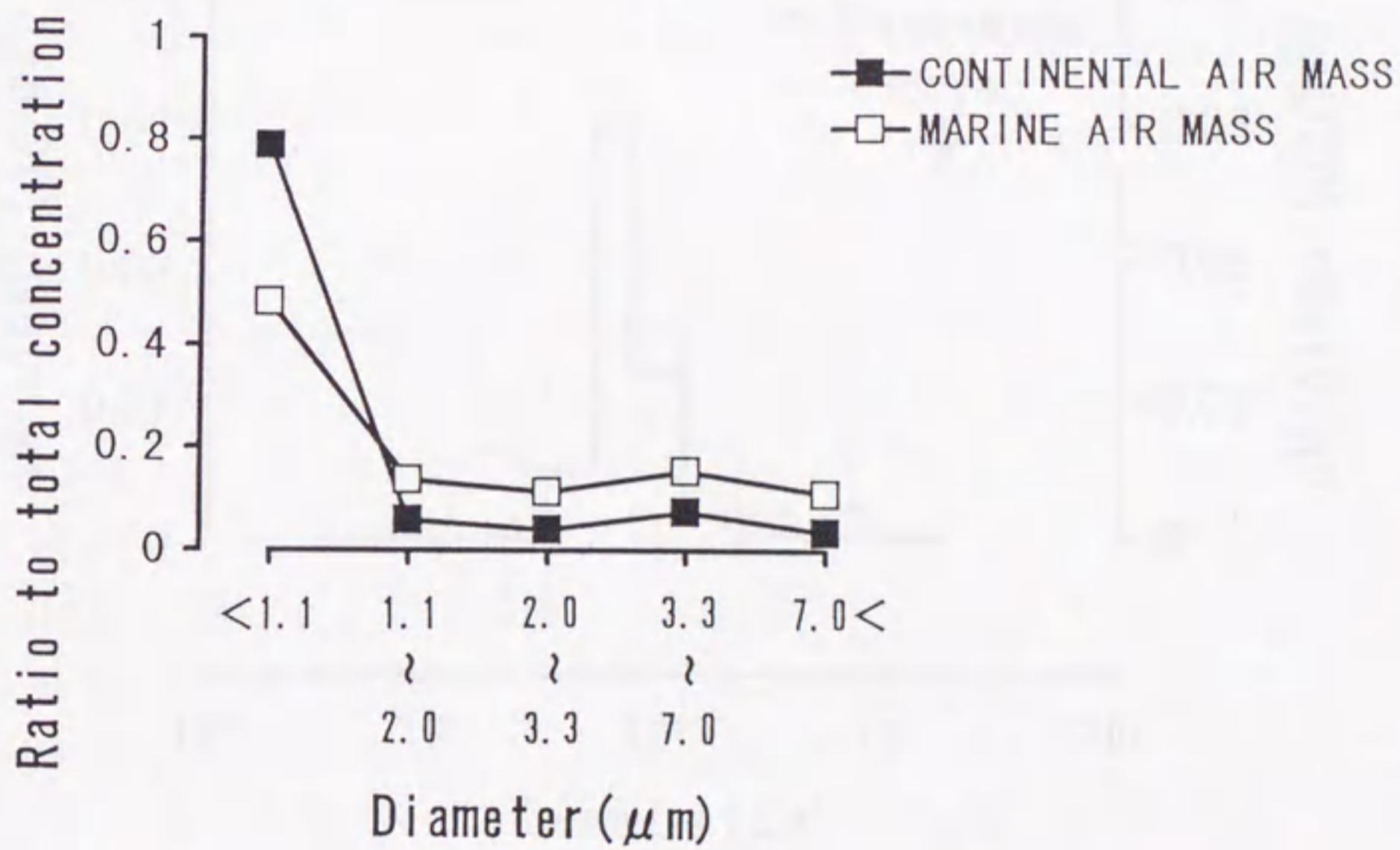


図3.17 アンダーセンハイポリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中のMSAの質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



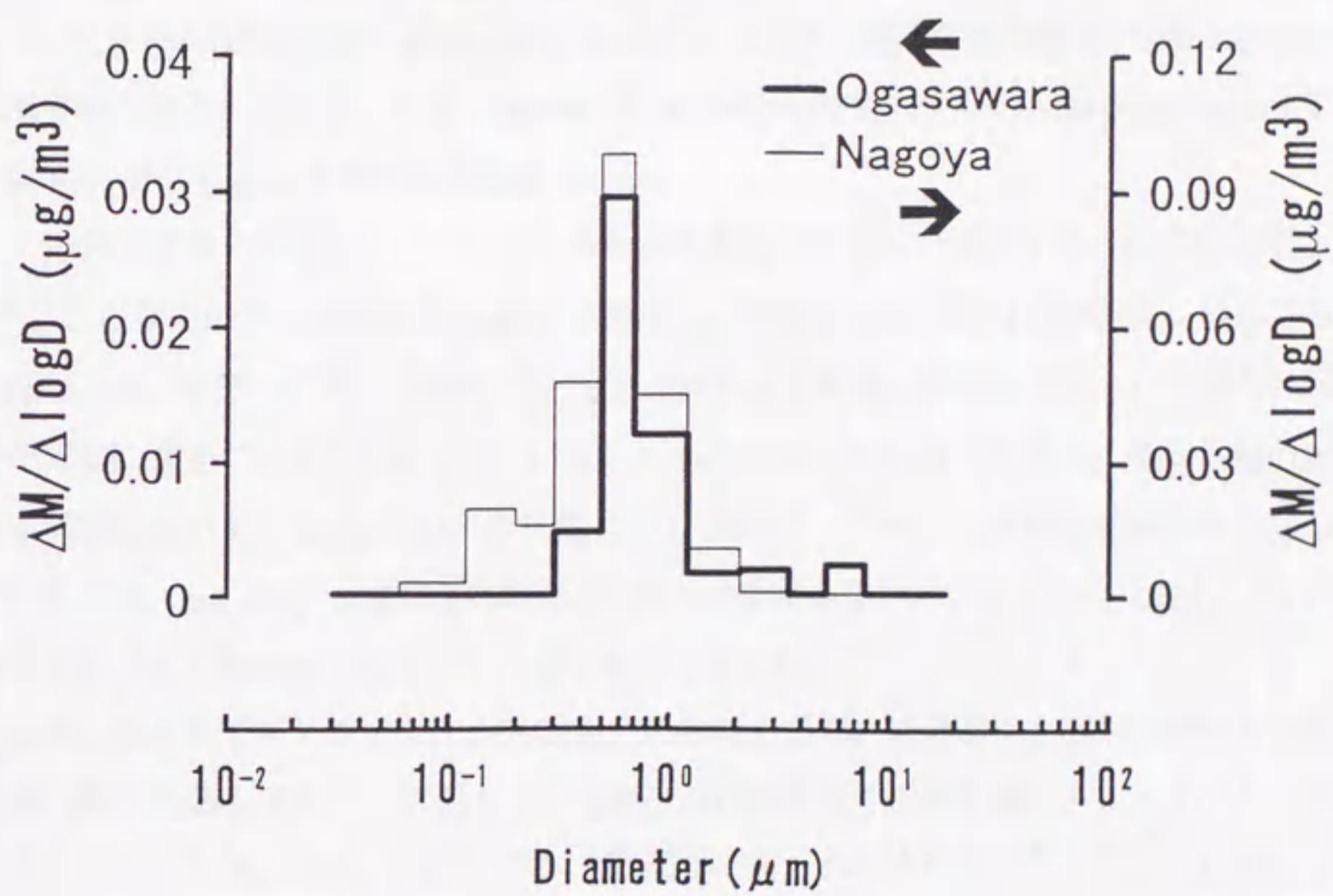


図3.18 アンダーセンロープレッシャーインパクトにより採取されたエアロゾル粒子中のMSAの質量濃度の粒径分布.



ガスの凝結の受け皿となるべき $\text{nss-SO}_4^{2-}$ などから成る微小粒子が少ないため、その分MSAが粗大粒子へ取り込まれたためと考えられる。

### 3-3-3. $\text{NO}_3^-$

$\text{NO}_3^-$ の結果について、これまでと同様に表3.1,2及び図3.19,20,21,22に示した。全粒子中 $\text{NO}_3^-$ の質量濃度平均値は $0.592\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。海洋性空気塊に覆われていた期間の平均値は $0.181\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、この値は北太平洋外洋域におけるこれまでの報告値とほぼ同様の値である。Prospero et al.(1985)はMidway島やOahu島などの北太平洋上の離島において $0.18\sim 0.35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Uematsu et al.(1995)は北太平洋での航海観測から $0.20\mu\text{g}/\text{m}^3$ の測定値を報告している。一方、Savoie et al.(1989a)は南太平洋のAmerican Samoaでの観測から $0.11\mu\text{g}/\text{m}^3$ の測定結果を得ている。

大陸性空気塊の影響を受けていた冬季から春季にかけて高い濃度が得られており(図3.19)、この期間の平均値は $0.865\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。 $^{222}\text{Rn}$ と大変良好な相関関係を呈しており(図3.20)、外洋上における $\text{NO}_3^-$ にとって、主に化石燃料の燃焼などからなる陸上の起源が非常に重要であることを示している。3-3-1においても述べた様に、産業活動の影響を同様に受けている $\text{nss-SO}_4^{2-}$ と比較し $\text{NO}_3^-$ が際だって $^{222}\text{Rn}$ と良好な相関関係を呈しているのは、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が海洋生物圏からの寄与の影響を受けていることと比較し、 $\text{NO}_3^-$ はその殆どが人為起源に依存しているためと考えられる。

なお、外洋大気エアロゾル粒子中の $\text{NO}_3^-$ の起源として、成層圏や上部対流圏からの窒素酸化物の沈降も考えられており、宇宙線生成核種であり上層気塊のトレーサーとして利用されている $^7\text{Be}$ と $\text{NO}_3^-$ の濃度の間に相関関係が得られた例も報告されている(Uematsu et al.,1994)。これに対して、両者に相関関係を認め得ない結果も報告されている(Savoie et al.,1989a)。一方、海洋表層において $\text{NO}_2^-$ の光分解により生成されたNO(Zafiriou et al.,1980;Zafiriou and McFarland,1981)や、海洋生物圏起源の有機窒素化合物の気相酸化(Savoie et al.1989a)による $\text{NO}_3^-$ の生成も示唆されている。Parungo et al.(1986)は赤道湧昇域での観測から、大気エアロゾル中に比較的高濃度の $\text{NO}_3^-$ を検出しており、その起源を海洋生物圏に求めている。本観測地点は陸上空気塊の影響に長期間曝されるため陸上起源の影響が強く検出されたが、将来的にはこれらの起源の寄与の評価も大変興味深い。

$\text{NO}_3^-$ は粗大粒子域にピークを持つ粒径分布を示した(図3.21,22)。同様の結果はSavoie



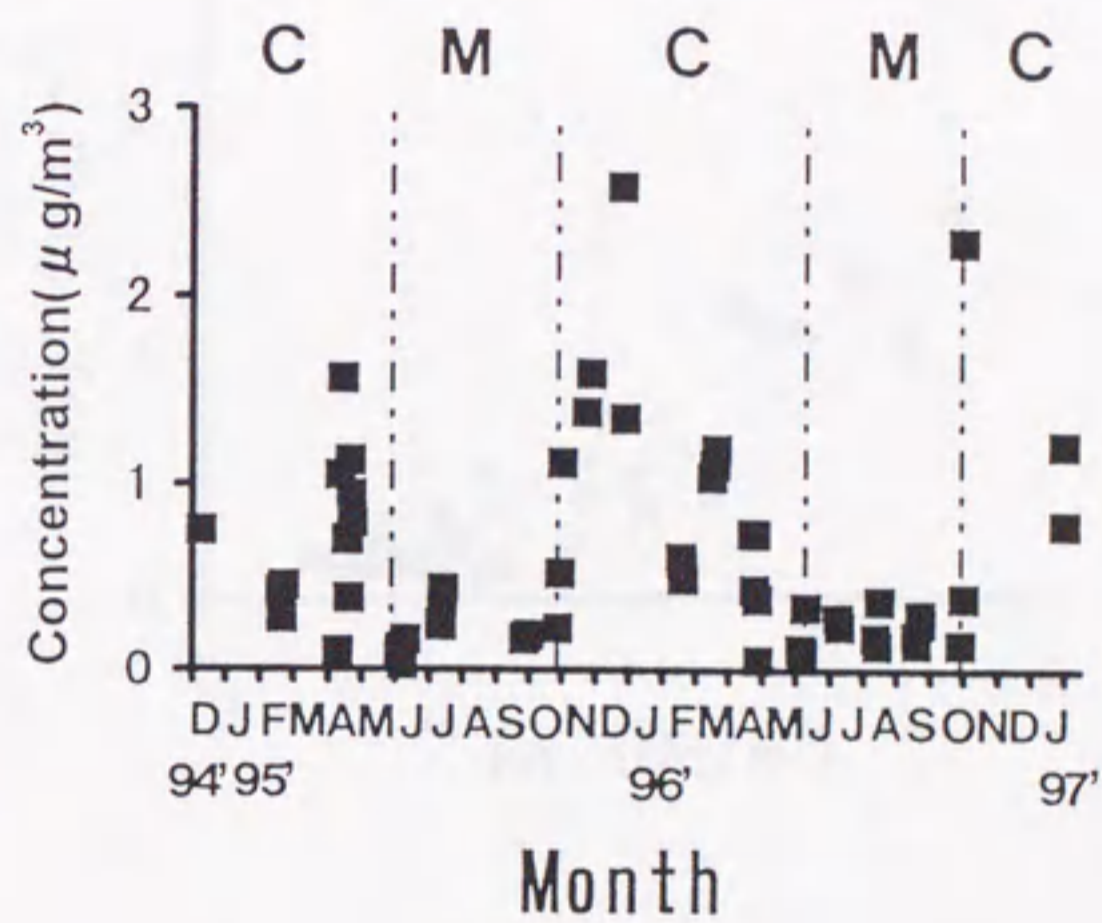


図3.19 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル全粒子中の  $\text{NO}_3^-$  の質量濃度の季節変動. (C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間, M;海洋性空気塊に覆われていた期間).



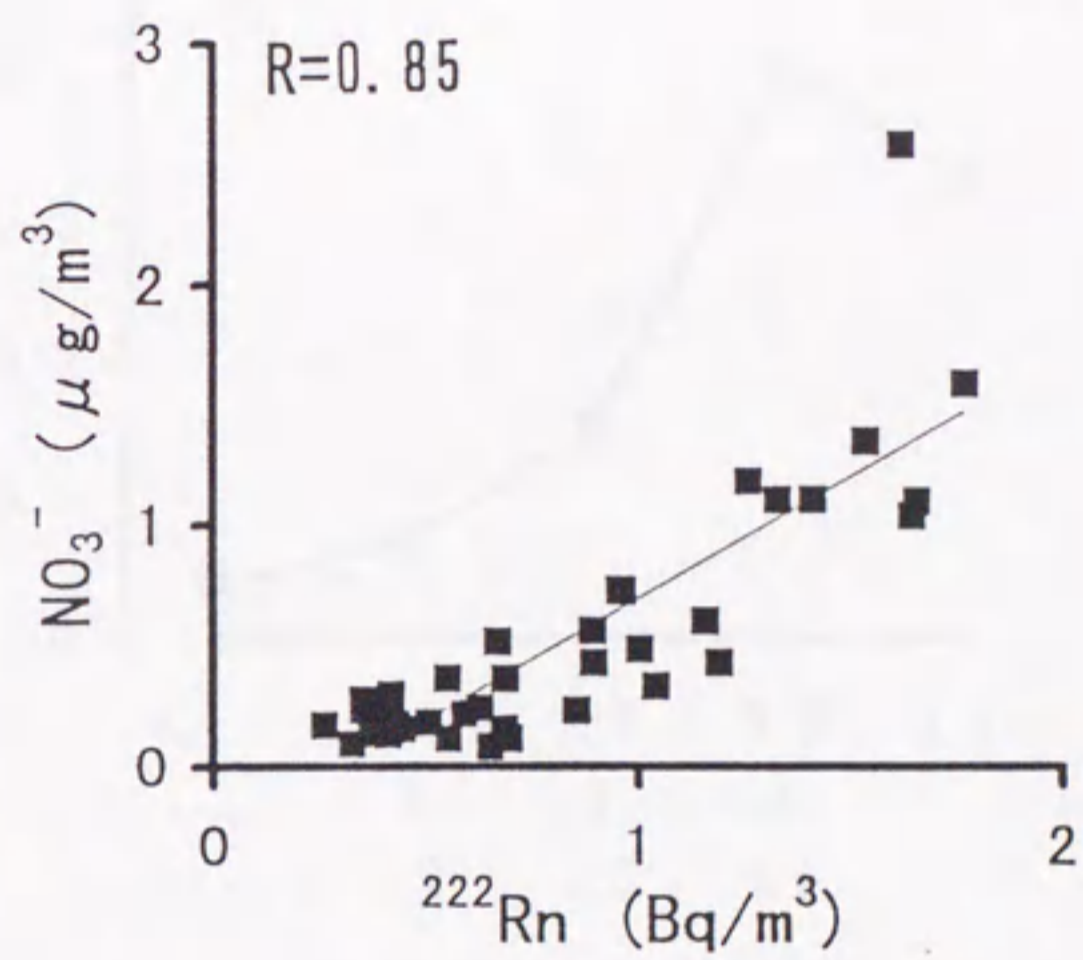


図3.20 エアロゾル全粒子中の $\text{NO}_3^-$ の質量濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関.



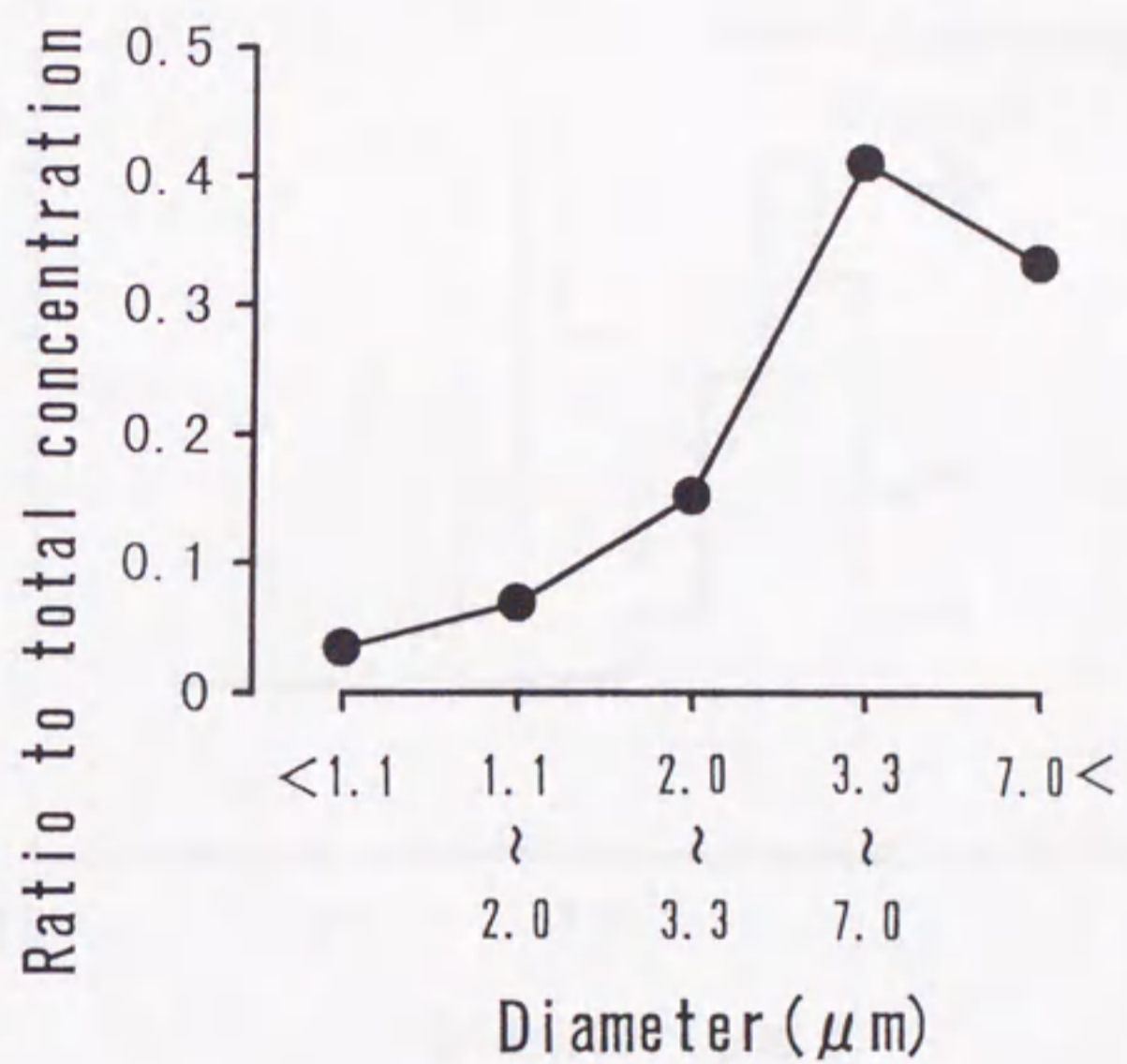


図3.21 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中の  $\text{NO}_3^-$  の質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



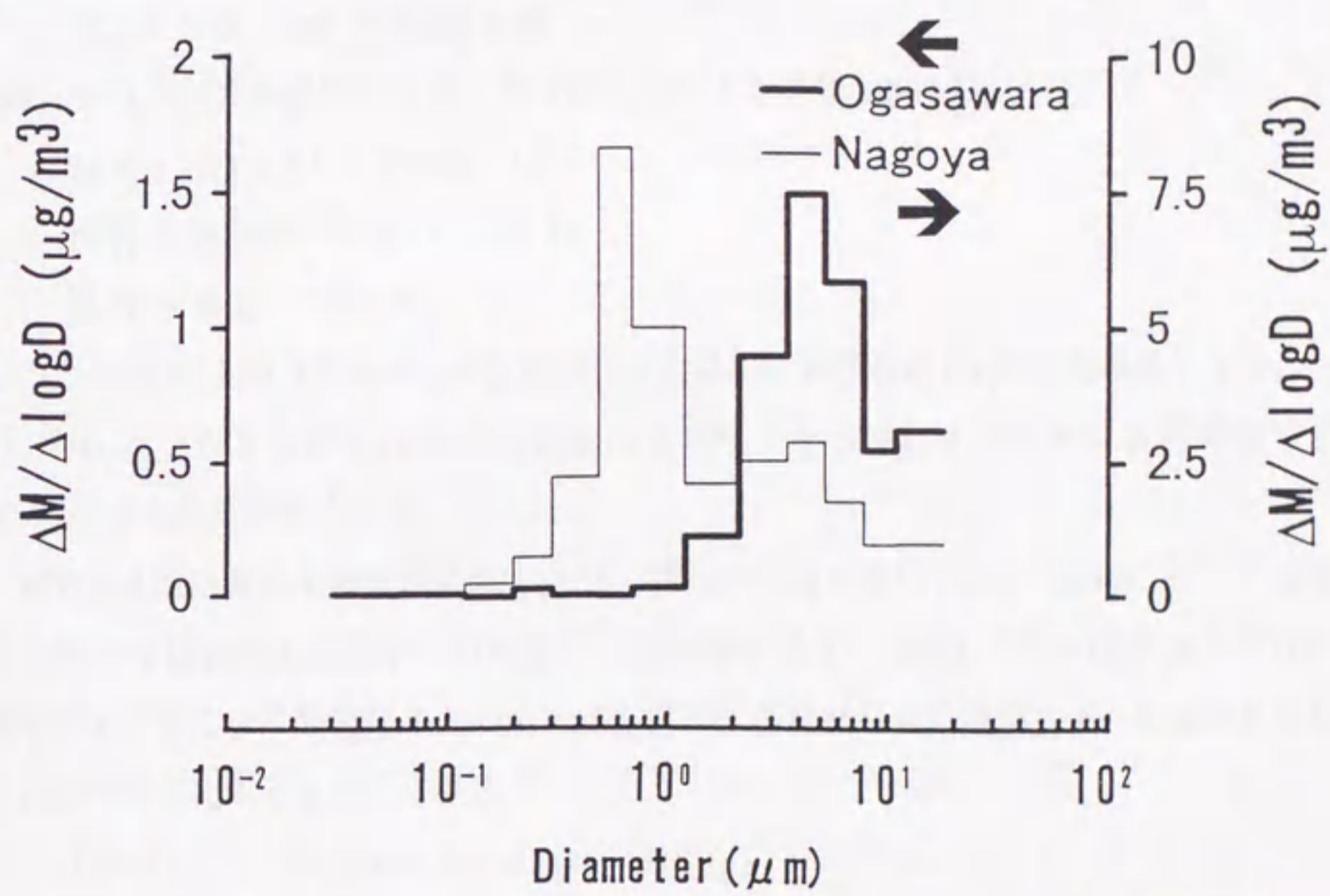
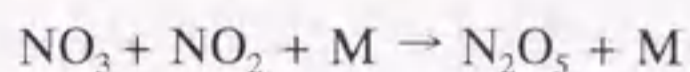
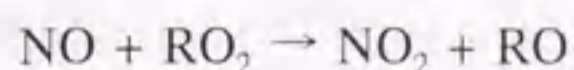
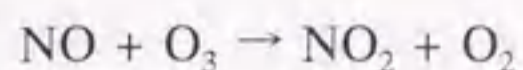


図3.22 アンダーセンロープレッシャーインパクターにより採取されたエアロゾル粒子中の $\text{NO}_3^-$ の質量濃度の粒径分布.

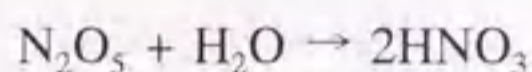
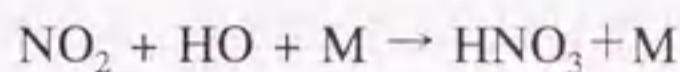


and Prospero(1982)によっても報告されている。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の粒径分布には空気塊の起源による差異は見られなかった。

大気エアロゾル粒子中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は前駆気体である窒素酸化物から下記の経路により生成される。大気中に放出されたNO<sub>x</sub>は、以下の気相反応により酸化される:

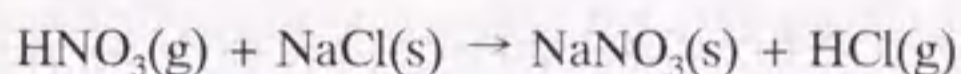


NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>ラジカル及びN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、以下の反応により硝酸(HNO<sub>3</sub>)となる:

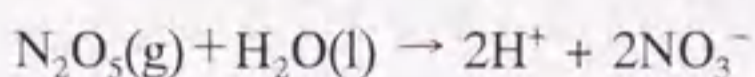
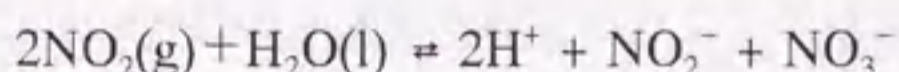
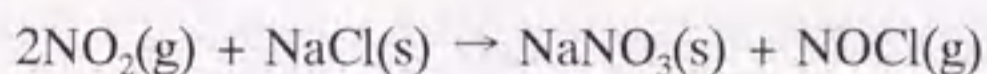


このうちNO<sub>2</sub>とOHラジカルとの反応は、主に日中におけるHNO<sub>3</sub>の生成経路となる。一方、NO<sub>3</sub>ラジカル及びN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からの経路は光がなくとも進行するため、夜間におけるHNO<sub>3</sub>の主な生成経路となる。

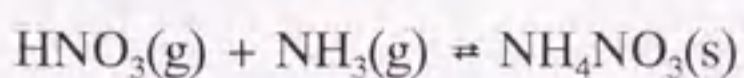
HNO<sub>3</sub>は飽和蒸気圧が非常に高く(25°Cで約63Torr(日本化学会、1984))、従って通常の大気中ではHNO<sub>3</sub>蒸気からの均質核形成は進行せず、HNO<sub>3</sub>ミストは生成されない。HNO<sub>3</sub>は以下に示す海塩粒子との不均質反応や水を凝結させた液滴粒子への溶け込みなどにより粒子化すると考えられる:



NO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>も以下の不均質反応や液滴への溶入を通してNO<sub>3</sub><sup>-</sup>になると考えられている:



これらの経路により生成されたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は主に粗大粒子中に含まれる。一方、NH<sub>3</sub>ガスの存在下においては、HNO<sub>3</sub>は蒸気圧の低いNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>粒子を均質的に生成する:



生成されたNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>粒子は微小粒子を構成する。

海洋大気におけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の生成経路としては、NO<sub>x</sub>やHNO<sub>3</sub>の海塩粒子との不均質反応



や液滴粒子への溶入が最も重要な経路として考えられている。このため $\text{NO}_3^-$ が粗大粒子域に多く含まれる粒径分布が得られたと考えられる。

図3.22には、比較のため名古屋で行った $\text{NO}_3^-$ の粒径分布の測定結果を併記した。 $\text{NO}_3^-$ は陸域、特に都市大気では $\text{NH}_4\text{NO}_3$ として微小粒子に豊富に存在していると考えられ、その粒径分布は二山型の形状を示している。同様の結果はこれまでも報告されている(Kadowaki,1977)。しかし小笠原諸島で得られた試料では、陸上空気塊の影響を受けていた時期に得られた試料においても、微小粒子中に $\text{NO}_3^-$ を殆ど検出しなかった。

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ は熱力学的に不安定であり、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 粒子が生成・維持されるには、低い気温と $\text{SO}_4^{2-}$ を中和して余りある豊富な $\text{NH}_4^+$ が必要である(Matsumoto and Tanaka,1996)。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 粒子は気温の上昇に伴い $\text{HNO}_3$ 及び $\text{NH}_3$ ガスに可逆的に解離する。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ の中和が不完全な大気中では以下の反応によって $\text{NH}_4^+$ が非常に安定な硫酸塩粒子を形成し、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 粒子は消失すると考えられる:

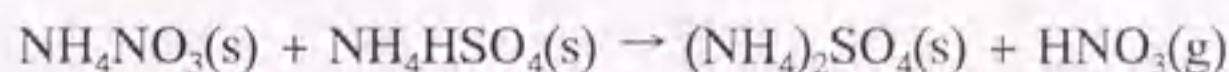
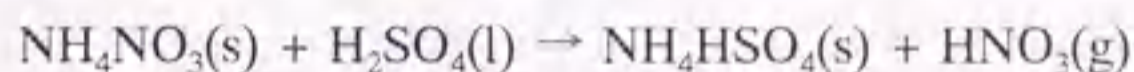


表3.1及び2から明らかのように、微小粒子中における $\text{NH}_4^+/\text{nss}-\text{SO}_4^{2-}$ のモル当量比の平均値は0.56、大陸性空気塊の影響を受けていた期間においても0.58と、 $\text{NH}_4^+$ は $\text{SO}_4^{2-}$ を中和しきれておらず、粒子は酸性の組成を保っている。これは図3.5からも明らかである。更に観測点は気温が比較的高く(試料採取期間の平均値で $22.9^\circ\text{C}$ )、これらの要因から $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 粒子の生成・維持には非常に不向きであったと考えられる。陸域において生成・放出された $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 粒子は、外洋への輸送過程において解離し、生成された $\text{HNO}_3$ ガスは海塩粒子との反応により粗大粒子に取り込まれたと考えられる。このため $\text{NO}_3^-$ が微小粒子に殆ど含まれなかったと考えられる。またこのことは、陸上において生成された大気エアロゾルが外洋への長距離輸送過程において変質し、同時に海洋性大気エアロゾルの組成を変質させていることを意味している。この様な、海洋性大気エアロゾルと、輸送されてくる陸上大気エアロゾルとの相互作用による変質は、次に述べる様に硫酸塩粒子についても確認できる。

### 3-3-4. $\text{NH}_4^+$

$\text{NH}_4^+$ の結果について、表3.1,2及び図3.23,24,25,26に示した。図3.25から殆どすべての $\text{NH}_4^+$ が粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子中に偏って存在していることが、更に図3.26からは



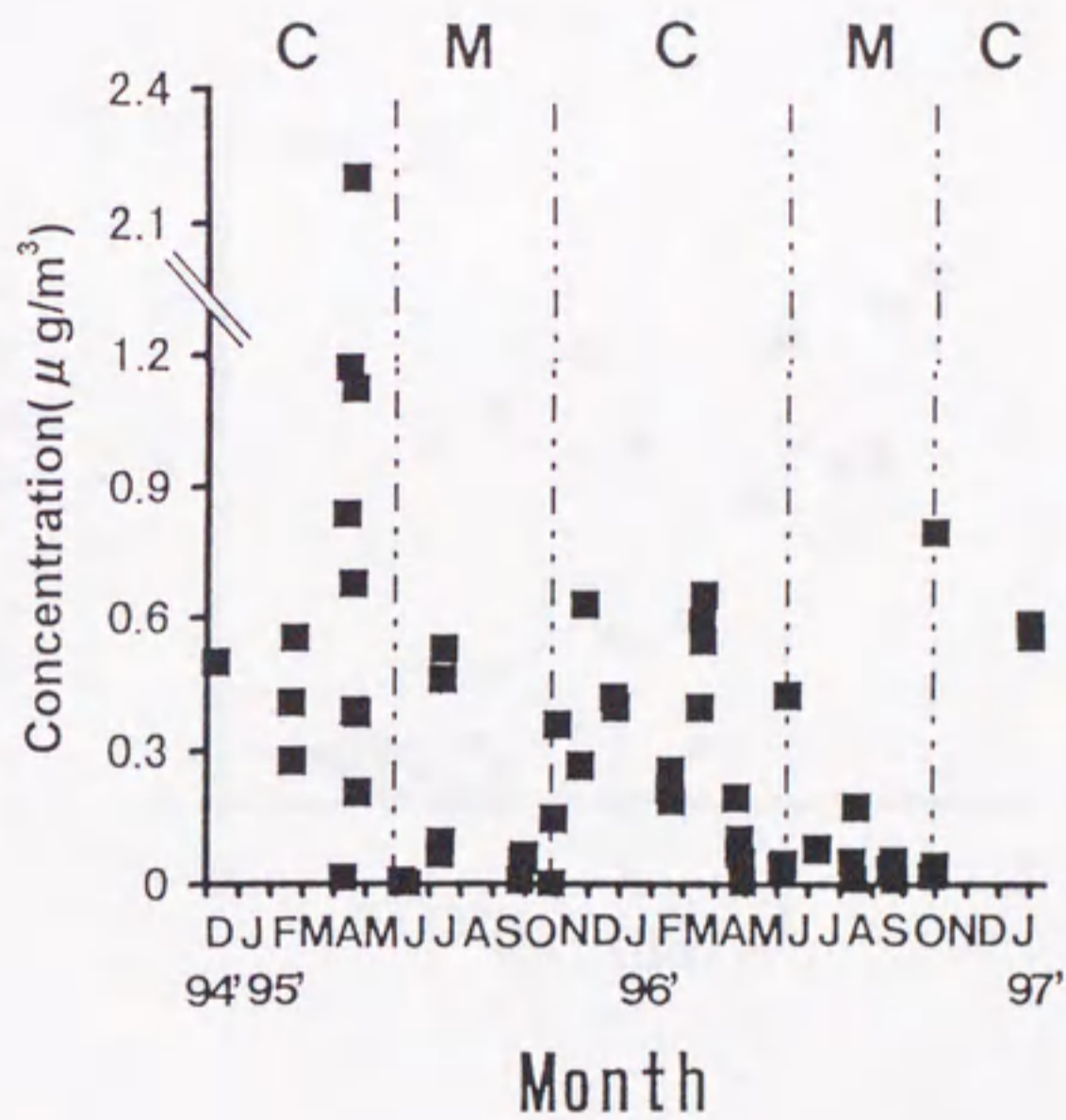


図3.23 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取された全エアロゾル粒子中の  $\text{NH}_4^+$  の質量濃度の季節変動. (C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間, M;海洋性空気塊に覆われていた期間).



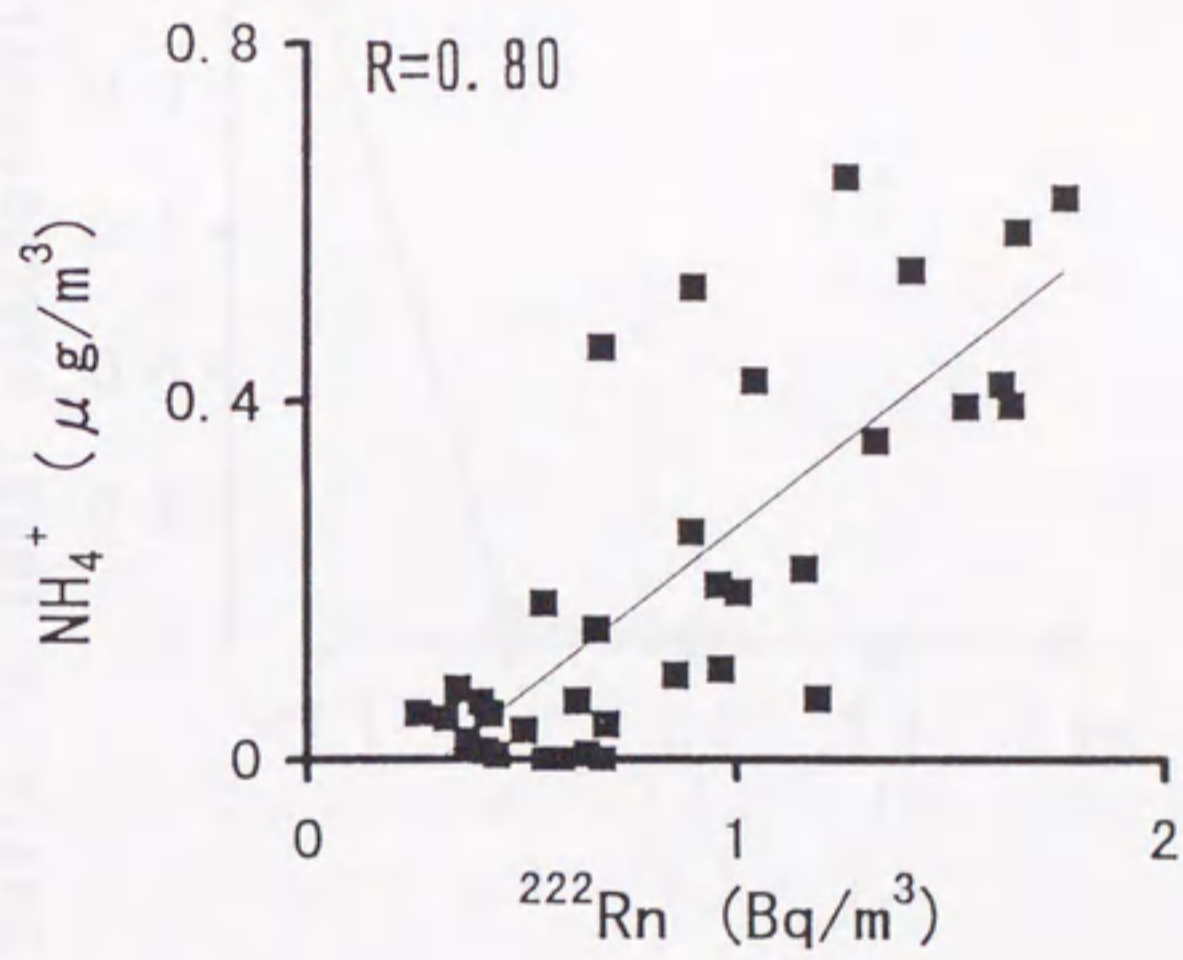


図3.24 エアロゾル全粒子中の $\text{NH}_4^+$ の質量濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関.



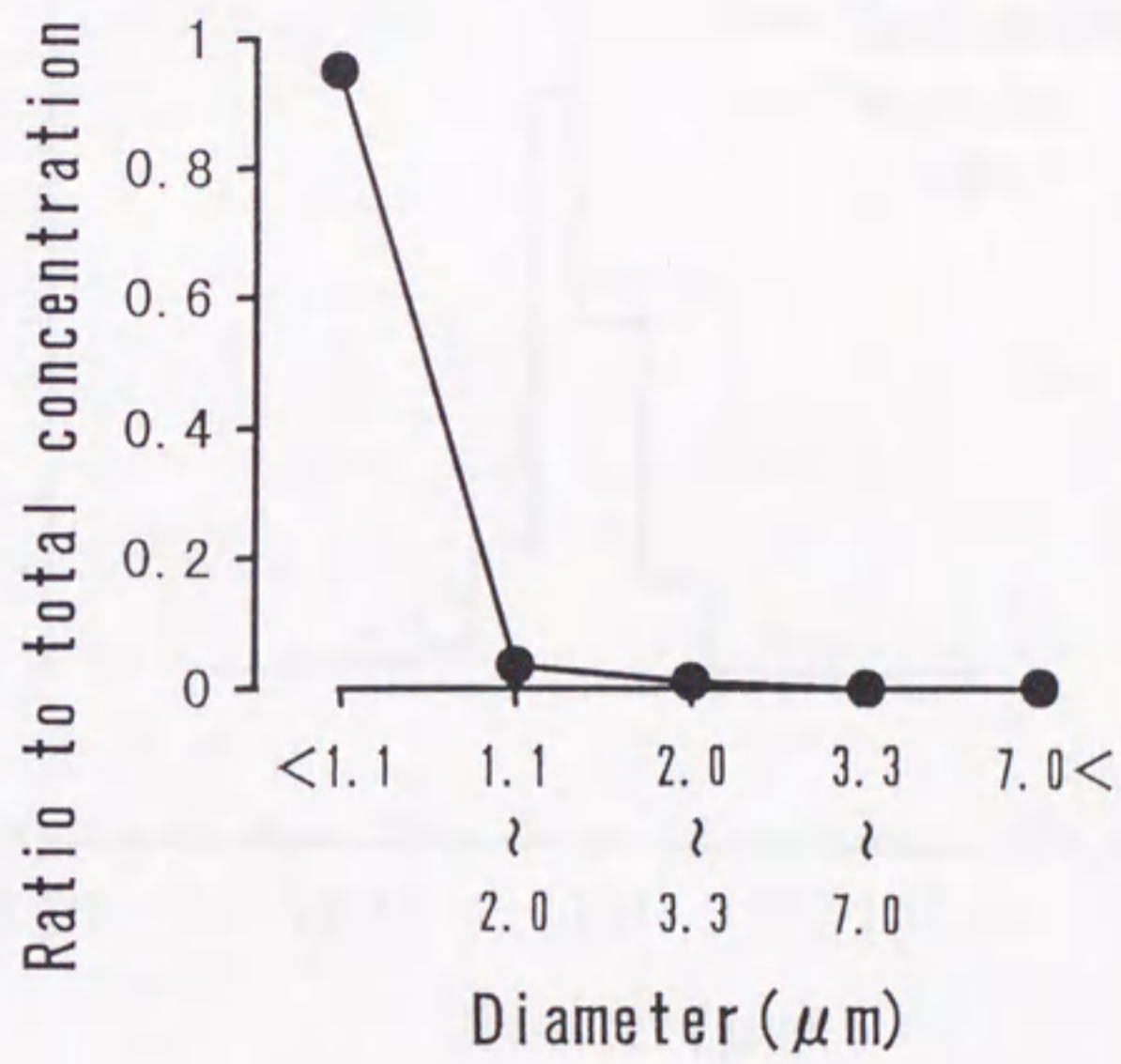


図3.25 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中の  $\text{NH}_4^+$  の質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



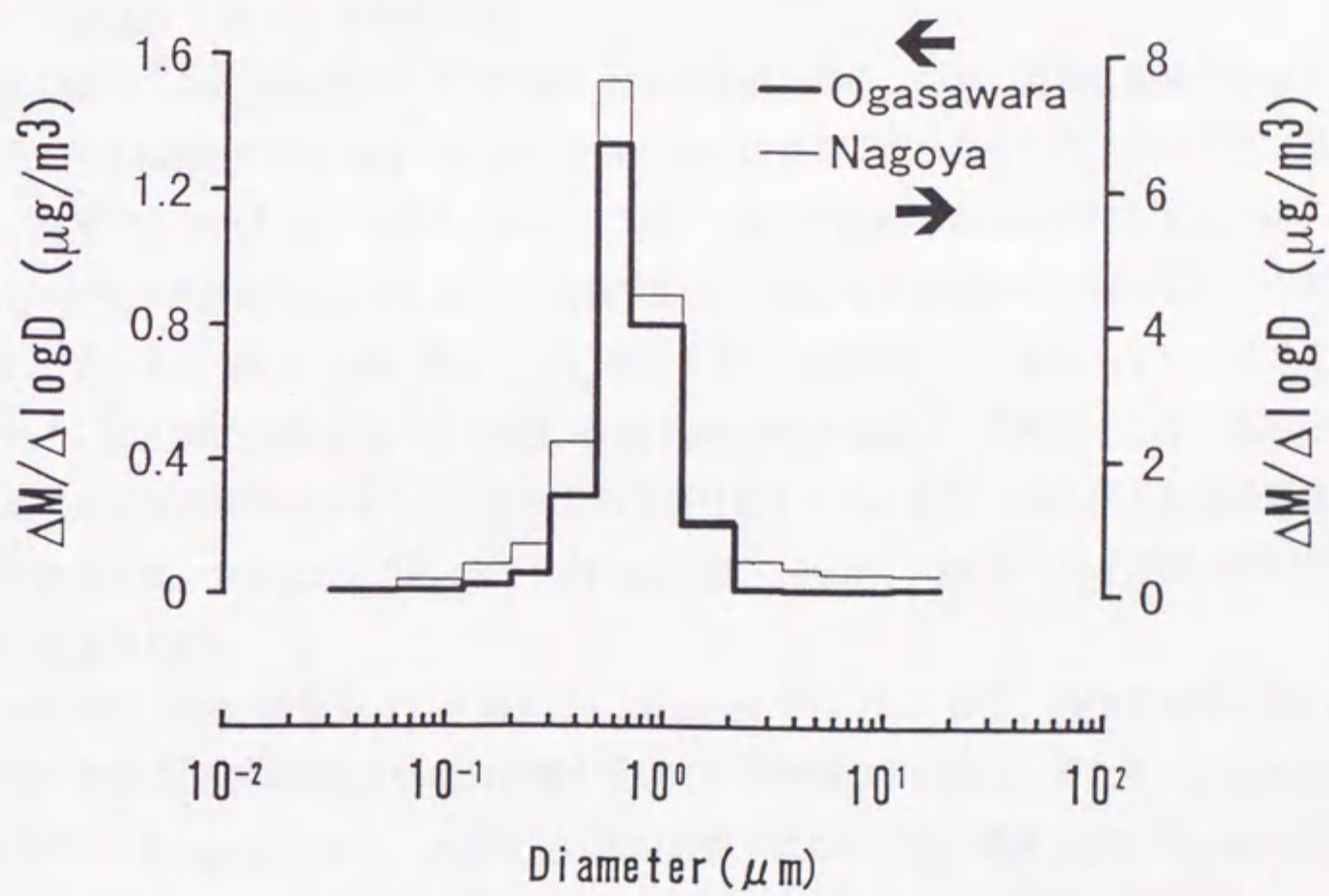
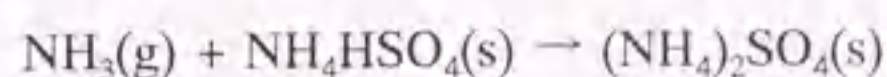
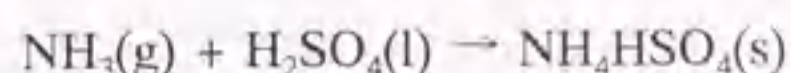


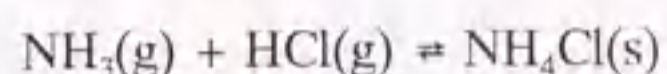
図3.26 アンダーセンロープレッシャーインパクターにより採取されたエアロゾル粒子中の $\text{NH}_4^+$ の質量濃度の粒径分布.



特にaccumulation modeに集積していることが確認される。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は主に以下に示す硫酸(塩)エアロゾルとの反応によりNH<sub>3</sub>ガスから粒子化する:



得られた粒径分布はこれらの経路による粒子化を反映している。NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>や(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などの硫酸塩粒子は熱力学的に非常に安定であり、大気中に安定的に存在し得る。この他3-3-3において述べたHNO<sub>3</sub>ガスとの反応や、以下に示すHClガスとの反応なども、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の粒子化経路として考えられる:



NH<sub>4</sub>Cl粒子もNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>粒子と同様に微小粒子を形成し得る。しかしどちらも熱力学的不安性を有し(Matsumoto and Tanaka, 1996)、NH<sub>3</sub>の豊富でない海洋大気においては安定的に存在できないと考えられる。3-3-3において述べた様に、微小粒子中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のモル当量比は1よりも低く(平均値で0.56)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は硝酸塩や塩化物としては存在しにくかったと考えられる。従ってNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の殆ど全ては硫酸塩として存在していたと考えられる。図3.27には微小粒子中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度とnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度との対応を示した。両者は極めて良好な相関関係を呈しており、これを裏付けている。なお、NH<sub>3</sub>ガスも飽和蒸気圧が非常に高いため(20°Cで約3.8×10<sup>4</sup>Torr(太田、1990))、均質的な核化は現実の大気中では望めない。

全粒子中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の質量濃度平均値は0.251μg/m<sup>3</sup>であった。また、海洋空気塊に覆われていた期間及び大陸性空気塊の影響を受けていた期間の平均値は、それぞれ0.0429μg/m<sup>3</sup>及び0.369μg/m<sup>3</sup>であり、大陸性空気塊の影響下において高い濃度を示した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の前駆気体であるNH<sub>3</sub>ガスの起源は殆ど陸面に存在しており、陸面より放出されたNH<sub>3</sub>ガスが粒子化し外洋上へ輸送されたと考えられる。従って<sup>222</sup>Rn濃度との間に良好な相関関係が得られている(図3.24)。外洋域におけるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度の報告は、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に比較し少ない。Parungo et al.(1986)は中央太平洋上での観測から、0.02~0.28μg/m<sup>3</sup>の範囲の測定値を得ている。Wolff et al.(1986)は大陸性空気塊の影響の見られるBermuda島における観測から、平均0.33μg/m<sup>3</sup>の測定値を得ている。

バックグラウンド大気中に広く存在する微小粒径の硫酸(塩)粒子は雲形成や放射に大きな役割を果たしているため、その組成に関する情報は重要である。外洋大気では通常、NH<sub>3</sub>が少ないため硫酸(塩)粒子は完全には中和されていないと考えられている。上述し



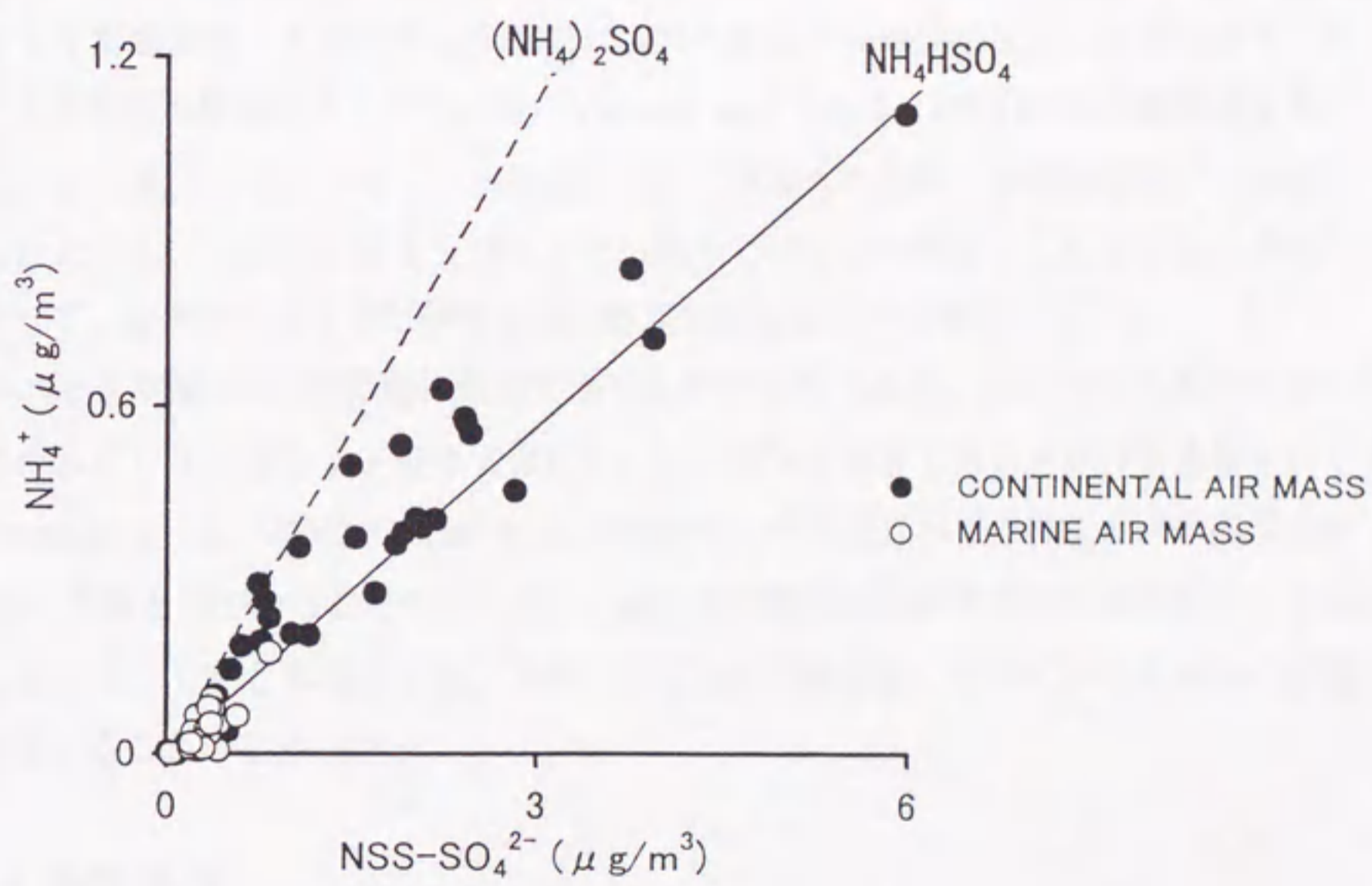


図3.27 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取された微小粒子中の  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  の質量濃度の関係.



た様に、微小粒子中における $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ のモル当量比の平均値は0.56であった。図3.27から微小粒子中の硫酸塩粒子の平均的な化学組成が $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ に近いことが確認される。この中でも海洋性空気塊に覆われていた期間の試料は、 $\text{NH}_3$ の不足のため、より酸性の組成を示している。Quinn et al.(1990)は中央太平洋上での観測において、この値が0.65であったと報告している。通常都市地域など陸上気中では、微小粒子中の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ は $\text{NH}_4^+$ によりほぼ完全に近く中和されている場合が多い(Matsumoto and Tanaka,1996)。しかし本研究では、大陸性空気塊の流入時に採取された試料においても、微小粒子は酸性の組成を呈していた。このことから、陸上から外洋へ輸送される硫酸塩粒子が、その過程において $\text{H}_2\text{SO}_4$ の凝結や $\text{SO}_2$ ガスとの反応を受け、より酸性の組成を持つ粒子へと変質していることが考えられる。なお本研究で用いた、フィルター上に捕集したエアロゾル粒子を溶媒抽出して分析する手法では、個々の粒子の組成を見ることができず、あくまでも平均的な組成を提示している。Yamato and Tanaka(1994)は電子顕微鏡を用いた方法により北西太平洋上の自由対流圏において採取された個々の硫酸塩粒子の組成を分析したところ、大陸の影響を受けていた気塊中ではほぼ中和された粒子が確認されたのに対して、海洋性気塊中では酸性に近い組成の硫酸塩粒子を検出している。

なお、海洋表層には生物活動に起因する $\text{NH}_3$ が含まれており、大陸性空気塊の影響の無視できるバックグラウンド海洋気中においては有為な起源である可能性も示唆されている(Parungo et al.,1986)。Quinn et al.(1990)は太平洋上における $\text{NH}_3$ ガスの緯度分布がDMSのそれと似ていることを見出し、海洋生物圏が $\text{NH}_3$ の重要な起源であることを報告している。しかし本観測では、大陸性空気塊の影響を強く受けていたためその影響は殆ど認められることはできなかった。

### 3-3-5.海塩成分

海洋気中エアロゾルの質量濃度の大部分が海塩成分により占められていることは、多くの観測から確認されている。本研究においても、図3.4に示した様に海塩の主成分である $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ が他の成分と比較して非常に高い濃度で検出された。またその殆どすべてが $1.1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子中に存在していた。海塩成分である $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ の質量濃度の粒径分布について、アンダーセンハイボリウムサンプラーによって得られた結果を図3.28に示した。いずれの成分も殆ど全てがcoarse modeに含まれる粒径分布を示した。なお $\text{Cl}^-$ に関しては、ロープレッシャーインパクトにより得られた粒径分布を、比較のため名古屋市において採取された試料と併せて、図3.29に示した。名古屋市で得



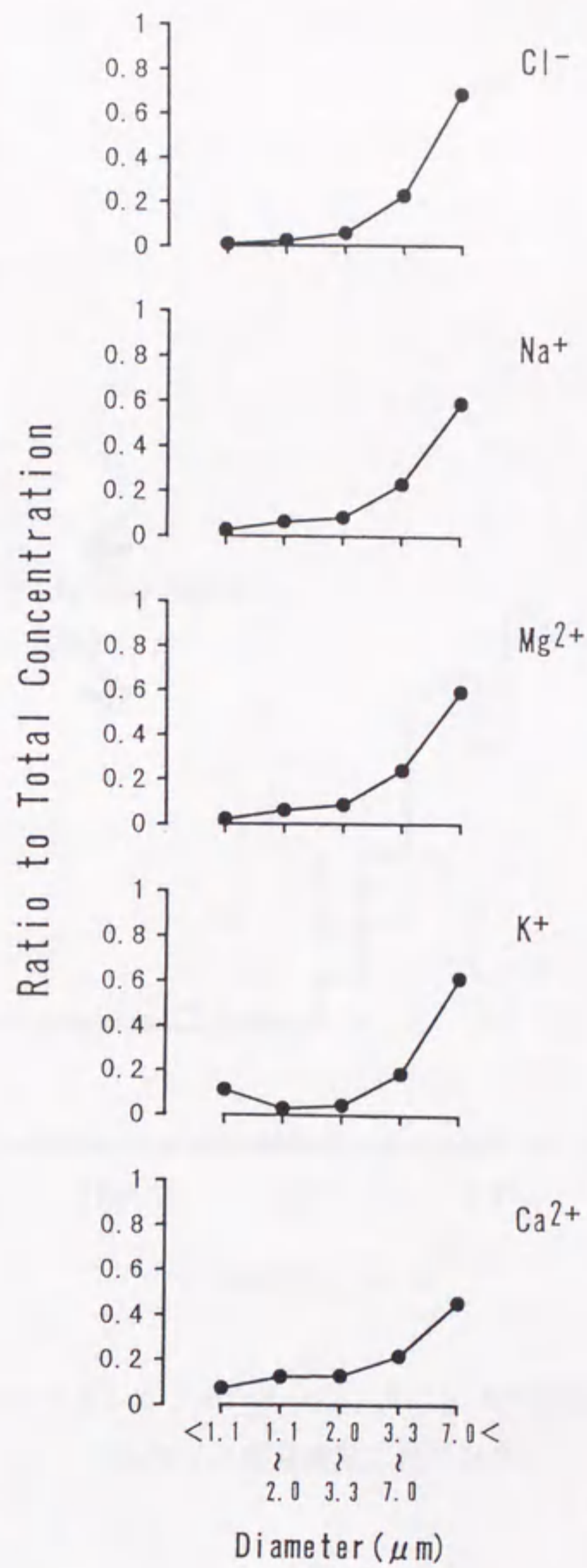


図3.28 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中の Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 及び Ca<sup>2+</sup> の質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



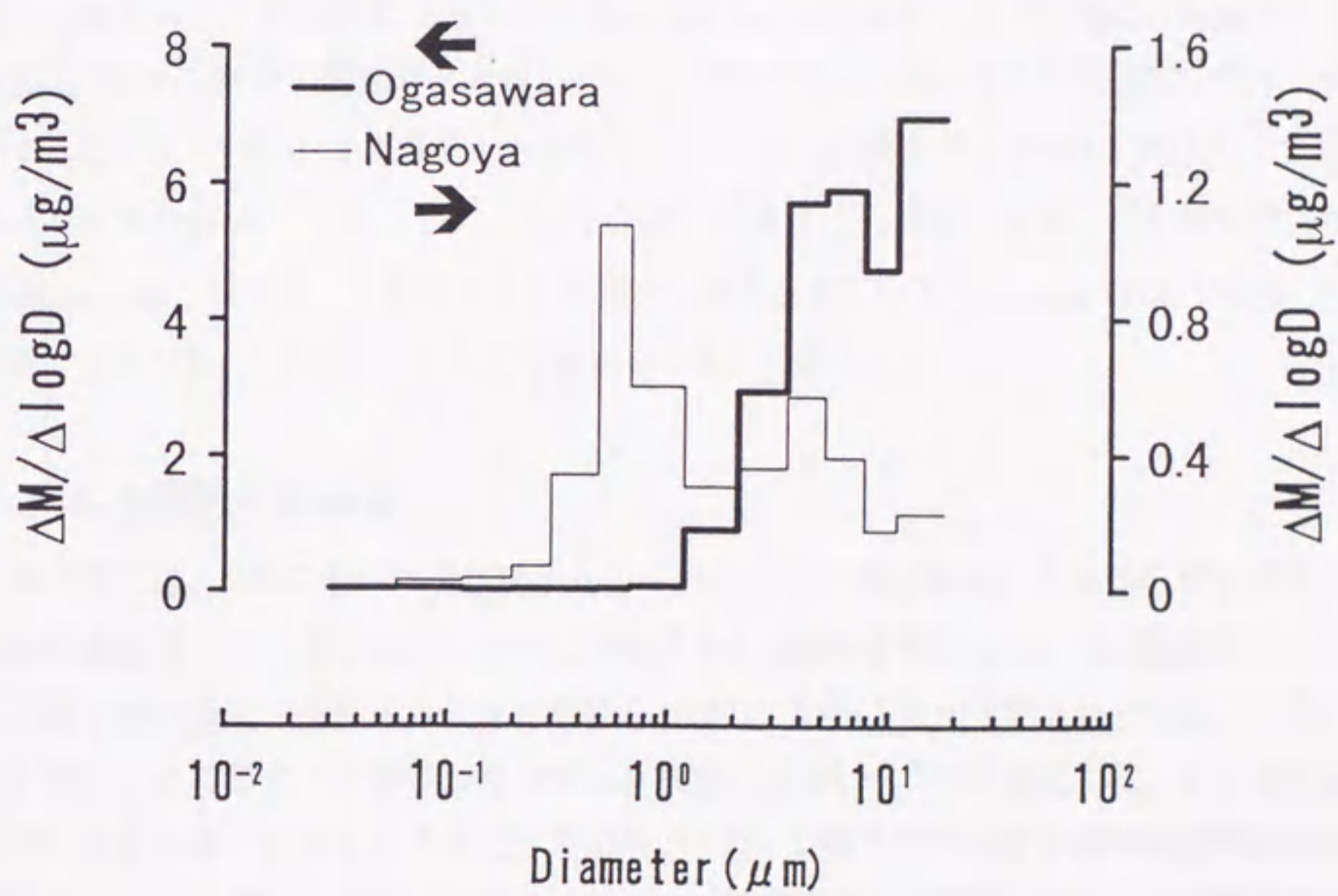


図3.29 アンダーセンロープレッシャーインパクターにより採取されたエアロゾル粒子中の $\text{Cl}^-$ の質量濃度の粒径分布



られた粒径分布は二山型を呈している。3-3-4においても述べた様に、都市域などの陸上大気においては、HClガスが豊富に存在するNH<sub>3</sub>ガスと反応し、fine modeにNH<sub>4</sub>Cl粒子を生成すると考えられる。同様の結果は他の都市大気においても見いだされている(Hara et al.,1989)。しかしNH<sub>4</sub>Cl粒子は熱力学的に不安定なため、NH<sub>3</sub>が少なく比較的気温の高い外洋域においては生成・維持が難しいと考えられる。このためNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の場合と同様、小笠原諸島で採取された試料では微小粒子中にCl<sup>-</sup>は検出されなかったと考えられる。

本観測において得られた全粒子中のCl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>の質量濃度比の平均は1.42であり、平均的な海水組成の値である1.82(西村、1983)と比較して、Cl<sup>-</sup>を損失していた。これは、海塩粒子と酸性ガスとの反応によるものと考えられる。これまでに述べた様に、海塩粒子はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やHNO<sub>3</sub>などの酸性ガスと反応し、この際Cl<sup>-</sup>はHClガスとして海塩粒子中から揮発すると考えられる。また潮解した海塩粒子にこれらの酸性ガスやSO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>などが溶け込み液滴のpHが下がることによりCl<sup>-</sup>が失われることも考えられる。このような変質はchlorine lossと呼ばれ、これまでも観測から確認されている(Uematsu et al.,1995)。本研究で見られたCl<sup>-</sup>の損失もこれに起因すると考えられる。

### 3-3-6.水溶性有機炭素

本研究では、2章に述べた操作により得られた水抽出画分中に含まれる有機炭素を水溶性有機炭素として扱った。エアロゾル粒子中の水溶性有機炭素は、その吸湿性のために太陽放射の散乱や雲形成に大きな影響を及ぼしていることが予想されている。これまでに報告されてきたエアロゾル粒子中の有機物の炭素レベルでの測定では、全有機炭素濃度に関する報告が主になされてきており、これに比較して水溶性有機炭素濃度の報告例は少ない。中でも外洋域における研究例は、無機成分や全有機炭素などと比較してとりわけ少なく、特に粒径分布に関する知見は極めて乏しい。

表3.1に本研究により得られた全粒子中の水溶性有機炭素濃度を示す。図3.4から明らかな様に、有機炭素は外洋大気エアロゾル粒子の水溶性画分の有為な部分を占めている成分であり、特に大気水象に及ぼす影響の大きい微小粒子における主要な構成成分である。水溶性有機炭素濃度の報告は非常に少ないが、河村(1995)は西部北太平洋上での船舶観測で0.088~2.3μgC/m<sup>3</sup>、平均で0.33μgC/m<sup>3</sup>の測定値を報告している。本研究で得た平均質量濃度は1.39μgC/m<sup>3</sup>であり、河村(1995)の測定値と比較して若干高いが範囲内にあった。水溶性有機炭素と比べ、全有機炭素濃度の測定は外洋域においてもこれまで



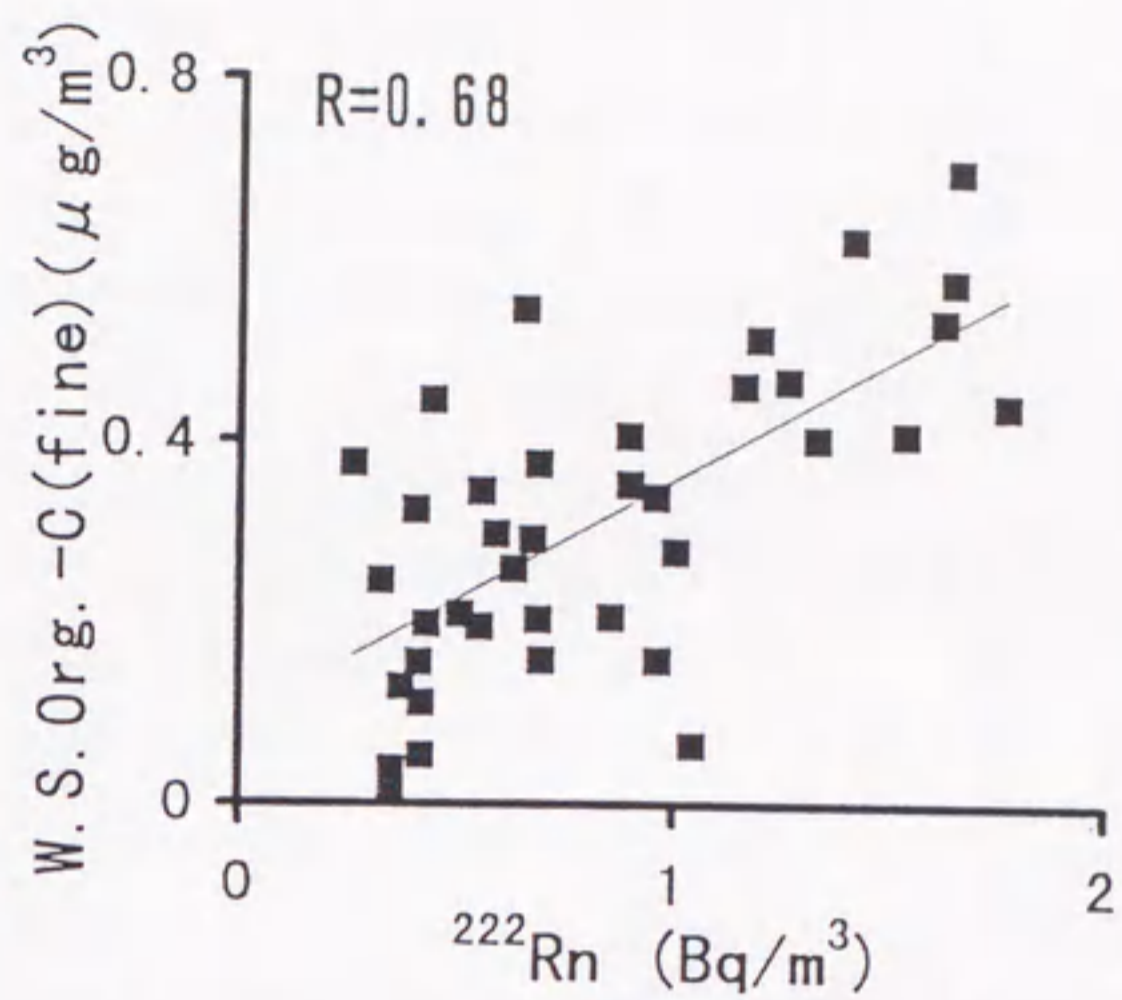
比較的行われてきている。Ohta and Handa(1985)は本観測地点周辺の北西太平洋上での冬季及び早春季における観測から、エアロゾル粒子中の全有機炭素質濃度が $1.2\sim 2.0\ \mu\text{gC}/\text{m}^3$ の範囲内にあったと報告している。なお、大気エアロゾル粒子中の有機炭素のうち、水溶性有機炭素が占める割合についての情報は非常に乏しい。これまでのところ、主に都市大気を中心とした陸上大気中において、 $20\sim 70\%$ の範囲の値が得られている(Saxena and Hildemann,1996)。洋上大気エアロゾルは、一次放出源の影響の強い都市大気エアロゾルよりも、光化学反応に曝された、酸化の進んだ官能性有機化合物が相対的に豊富に含まれている可能性が高い。従ってこの割合も、洋上大気エアロゾルに関してはより高くなることが推察される。

水溶性有機炭素には多種多様な化合物が含まれており、それぞれの起源もまた様々である。海洋大気エアロゾル中の水溶性有機炭素成分の主な起源としては以下のものが考えられる。海洋生物圏から放出された有機態前駆ガスのGPCによる粒子化。陸上における化石燃料やバイオマスの燃焼及び植生などから一次的に生じた粒子状有機成分や、放出された有機態前駆ガスのGPCから二次的に粒子化した成分の長距離輸送。これらの起源はいずれも微小粒子の形成に寄与すると考えられる。一方、海塩粒子からなる粗大粒子への有機態前駆ガスの取り込みや、海水中に含まれていた有機物の海塩粒子としての大気への直接的な注入は、主に粗大粒子中の水溶性有機炭素成分の起源と考えられる。

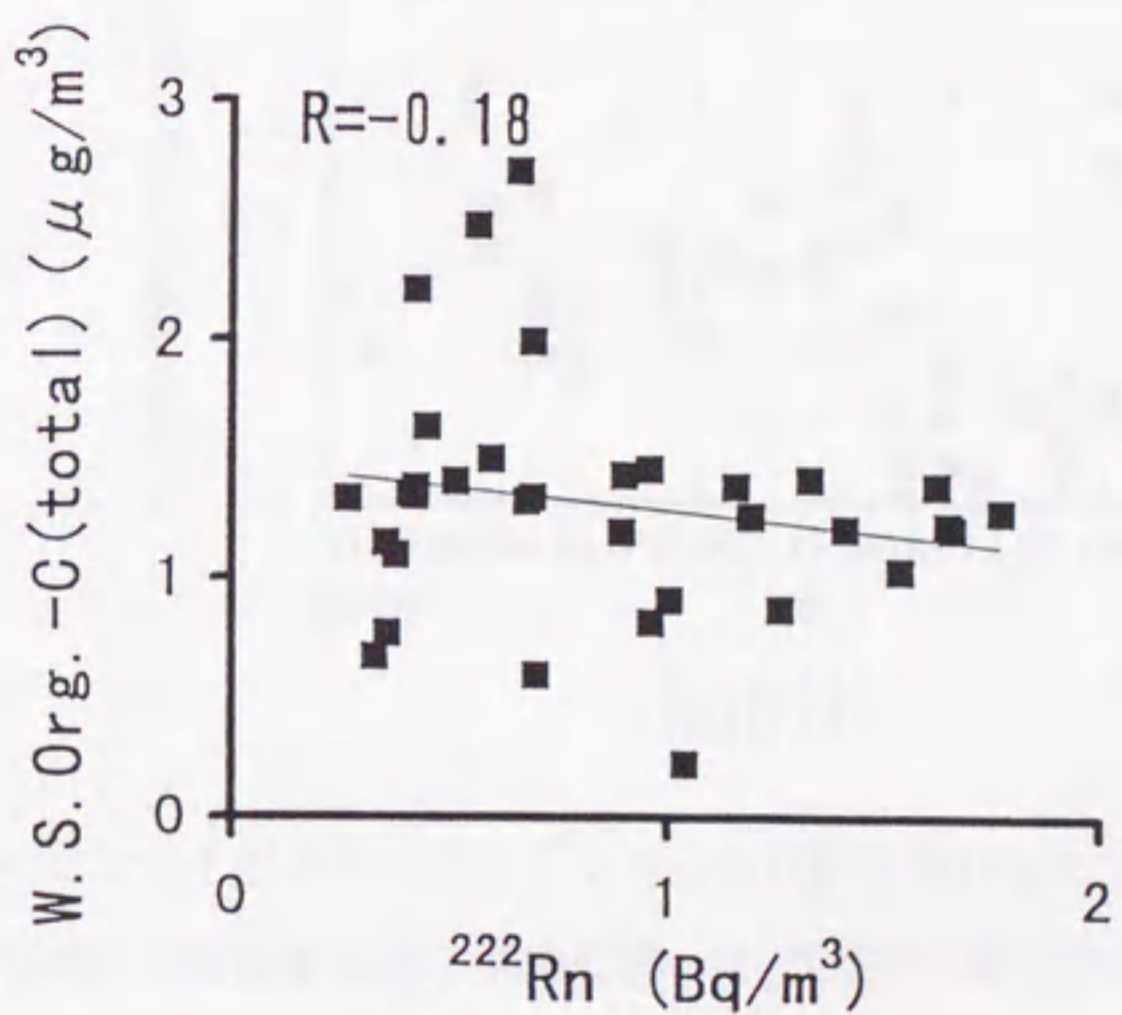
これまでに、海水の中でも海塩粒子生成の材料となる可能性の高い海表面のmicrolayerに、平均的な海水組成と比較し有機成分が濃縮して存在していることが確認されており(Williams,1967;Barker and Zeitlin,1972)、海塩粒子中に一次的な有機成分が有為に含まれている可能性は十分考えられる。また、Middlebrook et al.(1997)は個々粒子の成分同定から、海洋大気エアロゾル粒子中の有機物が海塩粒子と混合粒子を形成していること、その粒子化経路として気相からの取り込みと海水中からの直接的な放出が考えられることを報告している。

表3.2に空気塊別の質量濃度の平均値を示した。微小粒子中の濃度が空気塊による差異を示し、陸上空気塊の影響により倍増している。図3.30aは微小粒子中水溶性有機炭素濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関を示したものである。両者には良好な相関関係が得られている。これらの結果は、植生や産業活動により陸域において放出・生成された粒子状水溶性有機成分の外洋域への長距離輸送が、外洋上の微小粒子中の水溶性有機炭素の重要な起源であることを示している。図3.31に微小粒子中水溶性有機炭素の質量濃度の季節的変動の特性を示す。大陸性空気塊の影響を受けていた時期に相対的に高い濃度が検出さ





a



b

図3.30 エアロゾル粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関.

(a)微小粒子中. (b)全粒子中.



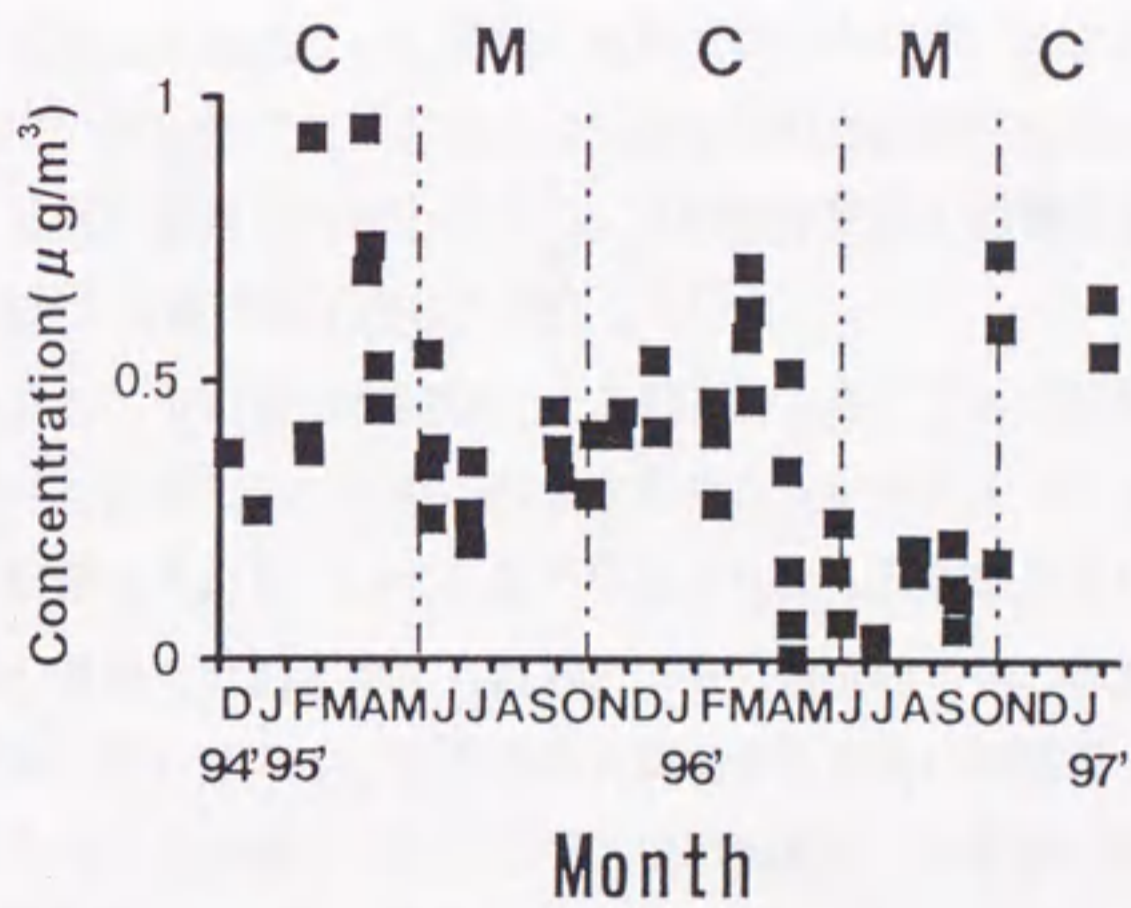


図3.31 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル微小粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度の季節変動。(C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間,M;海洋性空気塊に覆われていた期間).



れている。

一方、粗大粒子中の水溶性有機炭素濃度は空気塊による差異は殆ど確認されなかった。図3.30bには全粒子中水溶性有機炭素濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関を示したが、両者には相関が全く見られなかった。また全粒子中水溶性有機炭素の質量濃度には季節変化が確認されなかった。これまでに報告された都市域での全粒子中水溶性有機炭素濃度の測定値は $3\sim 60\mu\text{gC}/\text{m}^3$ の範囲にあり(大久保・小倉、1985; Sempéré and Kawamura, 1994)、外洋上に比べその濃度は高い。しかし本研究では、空気塊の起源による濃度差が、微小粒子中では確認されたが全粒子中においては認められなかった。これは、粗大粒子中の水溶性有機炭素成分が、海水や海洋生物圏などの起源の影響を強く受けていることや陸から長距離輸送されにくいためと解釈できる。

図3.32に、アンダーセンハイポリウムサンプラーによって得られた水溶性有機炭素の質量濃度の粒径分布を、大陸性空気塊の流入の影響を受けた時の試料と海洋性空気塊に覆われていた時の試料とに分けて示した。無機成分と比較し明瞭な粒径特性が示されなかったが、海洋性空気塊に覆われていた期間には粗大粒子中に多く含まれる粒径分布を有していたのに対して、大陸性空気塊の流入の影響を受けた試料では微小粒子中の存在比率が相対的に高まる傾向が得られたと言える。大陸性空気塊の影響を受けた試料では、水溶性有機炭素の4割近くは微小粒子として存在していた。

粒径分布の測定結果も、上に述べた粒径による起源の差異によって説明できる。大陸性空気塊の影響を受けた試料において微小粒子中の存在比率が高まったのは、燃焼過程からの直接的放出や前駆ガスからのGPCにより生成された人為起源エアロゾルの外洋への長距離輸送の影響を受けたためと考えられる。一方、粗大粒子中の水溶性有機炭素は、海塩粒子への前駆ガスの取り込みや、海水中の有機物が直接的に海塩粒子中に含まれていたことによるものと考えられる。このため空気塊の起源によらず高い比率で水溶性有機炭素が粗大粒子中に含まれていたと考えられる。

図3.33には、ロープレッシャーインパクトによって得られた水溶性有機炭素の粒径分布を示した。試料は大陸性空気塊の影響を受けていた時期に採取されたものであるため、微小粒子域、特にaccumulation modeにピークを持つ分布を示した。一方で粗大粒子域にも小さいピークを有しており、これらの結果は上述した結果と矛盾していない。ここで、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の非常に小さい粒径範囲においても水溶性有機炭素が有為に検出されたことは非常に興味深い。この結果は他の成分では見いだされておらず、微小粒子の主成分である $\text{nss-SO}_4^{2-}$ と比較しても、水溶性有機炭素成分がエアロゾル粒子の個数濃度に大きな寄与を及ぼしていることを意味していると考えられる。同様の結果はNovakov



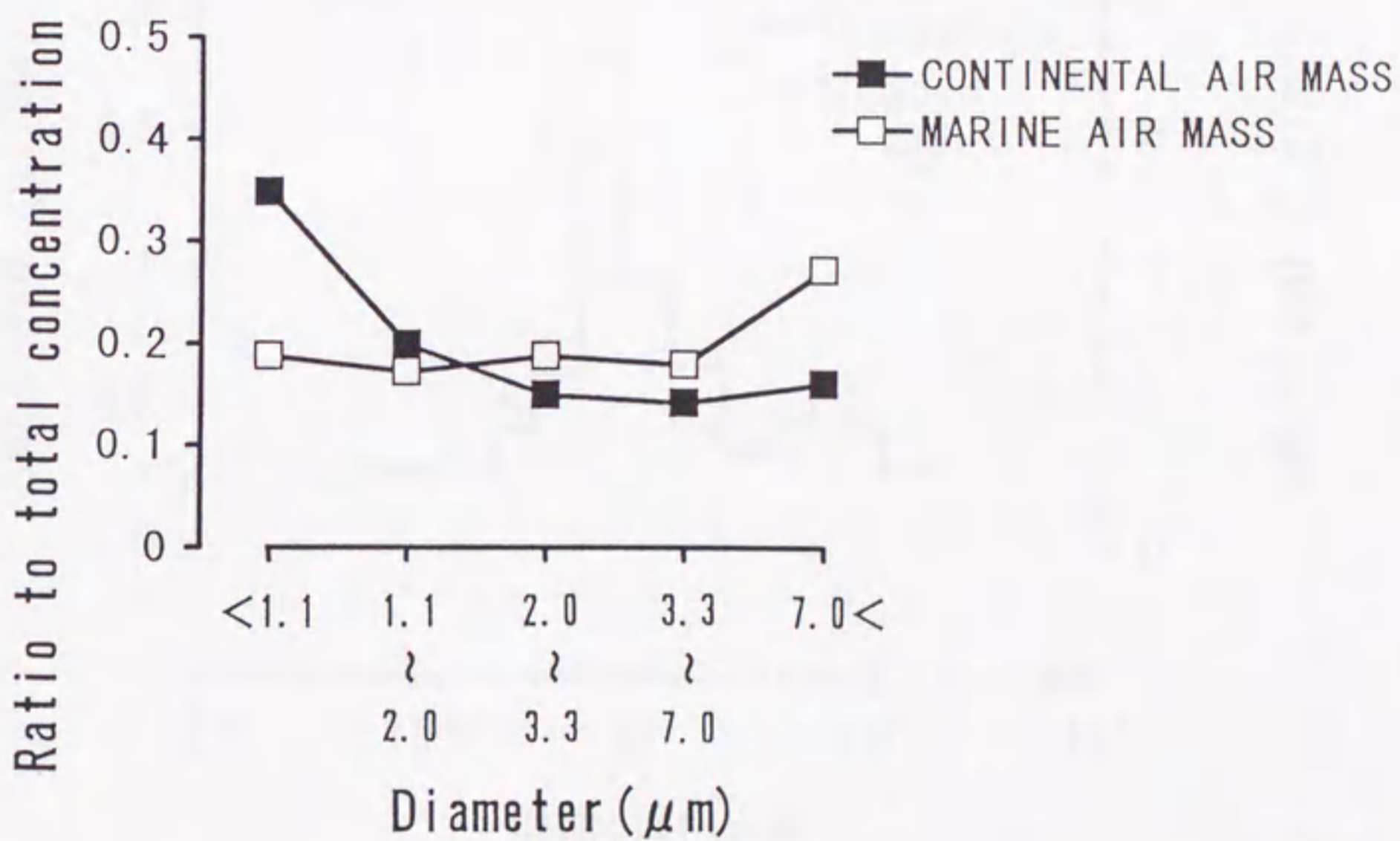


図3.32 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



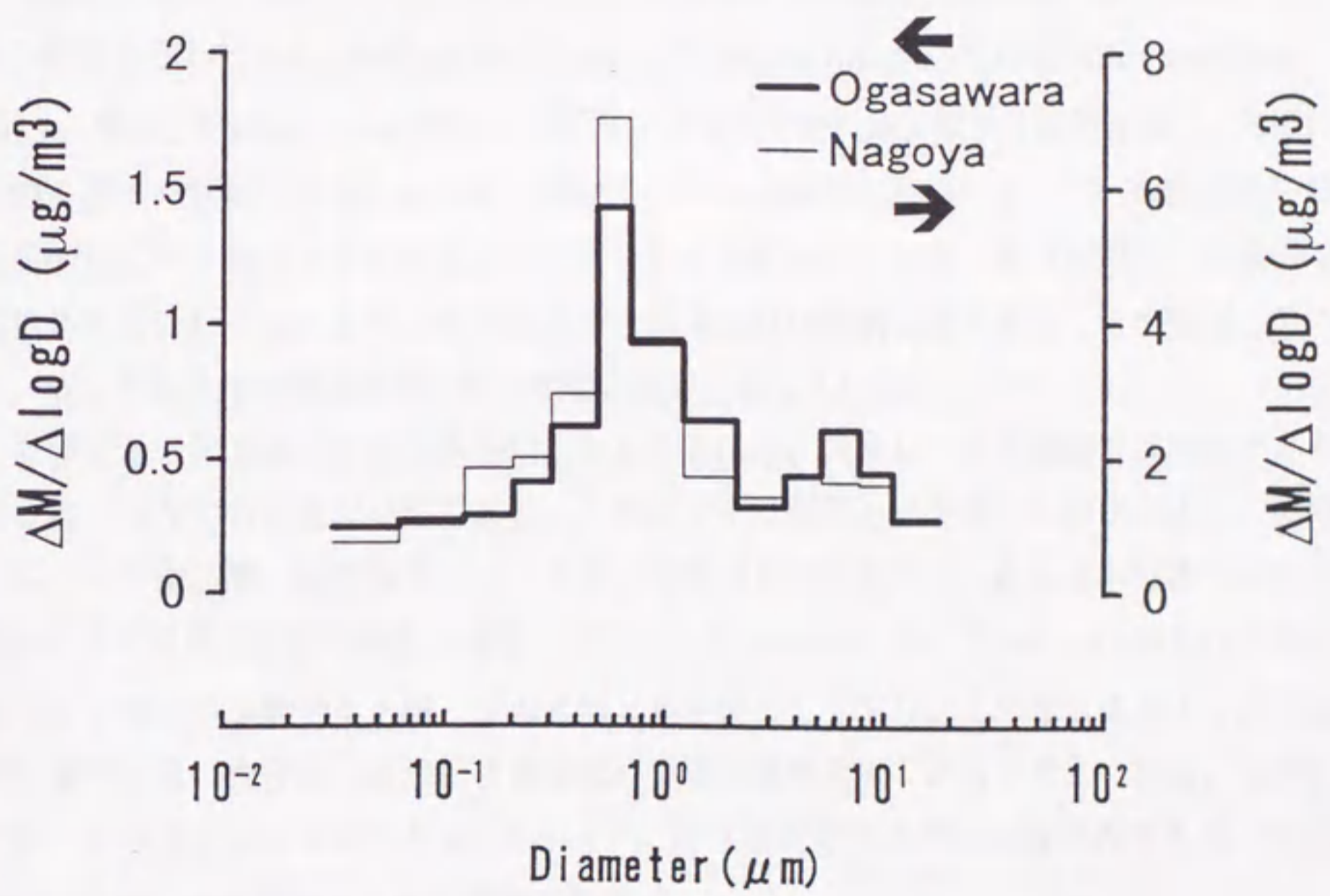


図3.33 アンダーセンロープレッシャーインパクターにより採取されたエアロゾル粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度の粒径分布.



and Penner (1993)及びRivera-Carpio et al.(1996)によっても報告されている。彼らは nuclei modeに有機炭素が相対的に豊富に含まれていることから、有機炭素がCCN個数濃度に大きく寄与している可能性を述べている。

図3.33には、比較のため名古屋で得られた粒径分布を示した。Accumulation modeに大きなピークを持つ分布を示し、これに比較し粗大粒子域にピークは認められなかった。これは都市大気などの陸域では、燃焼過程からの一次的な放出や、有機態前駆ガスのGPCからの二次的な生成の寄与が非常に大きいと考えられる。

水溶性有機炭素の粒径分布に関する報告はこれまでなされていないが、全有機炭素の粒径分布に関する知見はいくつか報告されてきた。その多くは微小粒子域に豊富に含まれる結果を示している(Hoffman and Duce,1977;Marty and Saliot,1982;Ohta and Handa, 1985)。他方、Cachier et al.(1986)は太平洋上の各地で全炭素の粒径分布を測定し、大陸の影響を受けた試料では微小粒子側に明瞭なピークを確認したのに対して、海洋気団中では明瞭なピークを示さない粒径分布が得られたと報告している。彼らは更に、炭素安定同位体を用いた手法により、粗大粒子中の炭素成分が海水起源であることを確認している。彼らの結果は本研究で得られた知見と殆ど一致している。

有機炭素の起源及び生成経路を明らかにするには、炭素レベルの議論では限界があり、化合物レベルでの定量が必要である。これまで主に有機溶媒を用いた抽出により、直鎖アルカンや脂肪酸、脂肪族アルコールなどが検出されてきた。しかし水溶性画分の化合物レベルでの成分定量の報告は非常に少ない。Kawamura and Usukura(1993)は水抽出画分にジカルボン酸やケト酸、ジカルボニルを検出しており、この様な低分子で多官能性の極性の高い物質が、水溶性有機炭素の重要な構成物質であると考えられる。本研究では、定量の対象は前述したMSAと以下に述べる低分子カルボン酸のみであり、今後他の化合物の成分解明と定量が課題である。

### 3-3-7.低分子カルボン酸

本研究において定量したカルボン酸は、モノカルボン酸であるギ酸( $\text{HCOOH}$ )及び酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )とジカルボン酸であるシュウ酸( $\text{HOOC-COOH}$ )である。低分子カルボン酸類は水溶性有機炭素成分の有為な画分を占め、大気中での炭化水素類の光化学反応過程やCCN形成への有機成分の寄与を議論する上で大変重要な情報を有していると考えられる。しかしこれまで、これらの成分の測定は非常に少なく、特に外洋域での濃度分布やその季節的な変動の特性、及び起源に関しては十分に解明されていない。中でも、粒



子化機構を議論する上で重要な、その粒径分布特性に関する報告は殆どなされていない。

### 3-3-7-1.ギ酸及び酢酸

本研究ではエアロゾル粒子中にギ酸及び酢酸を有為に検出した。これらの成分は通常気相中に豊富に存在しており、これと比較するとエアロゾル粒子中の濃度は非常に低い。Kawamura et al.(1985)はLos Angelesでの観測より、これらの成分の大部分がガスとして存在していることを確認している。このため、ガス態のものに比べ、エアロゾル粒子中のギ酸及び酢酸はあまり注目されてこなかった。

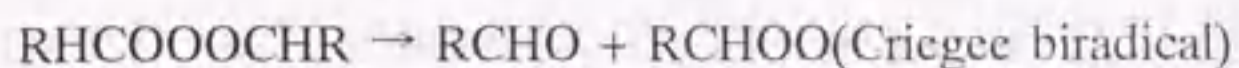
エアロゾル粒子中のギ酸及び酢酸の濃度の測定結果を表3.1に示す。それぞれの全粒子中平均濃度は $0.117\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び $0.0427\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この結果は、ギ酸及び酢酸が海洋大気エアロゾル粒子の有為な画分を構成していることを示している。粒子態のギ酸及び酢酸の濃度の測定例は非常に少ない。Kawamura et al.(1985)は、大気汚染の顕著なLos Angelesにおける観測で、ギ酸が $0\sim 0.304\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、酢酸が $0\sim 0.361\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の濃度を検出している。一方、汚染源の直接的影響の小さいVirginia州HamptonにおけるTalbot et al.(1988)の観測では、それぞれ $0.01\sim 0.05$ 及び $0.01\sim 0.04\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の範囲の濃度が報告されている。大気中のギ酸及び酢酸の起源及び挙動に関しては今なお不明な点が多いが、近年の観測から以下の知見が得られてきた。

大気中のギ酸及び酢酸の起源はあまり解明されていない。これまで、バイオマスの燃焼(Talbot et al.,1988)、自動車排ガス(Kawamura et al.,1985;Talbot et al.,1988)及び陸上植生(Talbot et al.,1990)からの直接的な放出などの一次的放出源と、気相中におけるアルデヒドやオレフィンからの光化学酸化反応という二次的な経路が考えられている。また、この他にも蟻(Graedel and Eisner,1988)や土壌(Sanhueza and Andreae,1991)が一次的な放出源として寄与している可能性を示唆する報告もある。これらの起源の大きさは当然地理的にも大きく異なると予想され、バイオマスの燃焼や植生からの放出は熱帯・亜熱帯地域及び森林地帯で重要であり、自動車排ガスの寄与は都市域で大きいと推測できる。また二次的な生成経路は、陸上大気、海洋大気を問わず重要な起源であると考えられている。しかし、これらの起源の大きさに関する定量的な把握は、殆どなされていない。

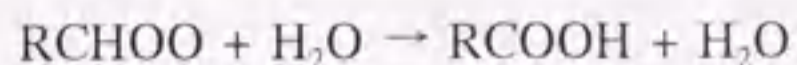
現在、ギ酸及び酢酸の生成経路として最も重要であると考えられているのが、オレフィン化合物のオゾンによる酸化反応である(Calvert and Mandronich,1987;Arlander et al.,1990)。オレフィンとオゾンとの反応によりオゾニドを形成し、更に反応性の高い



Criegee中間体と呼ばれるバイラジカルとカルボニル化合物を生成する:

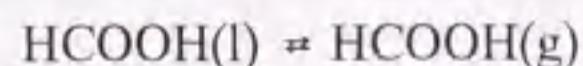
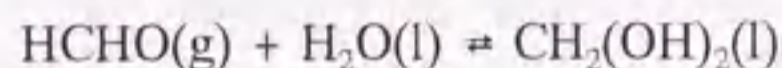


生成されたCriegee中間体は以下の経路によりカルボン酸分子を形成すると考えられている:



オレフィンのオゾンとの反応は、ギ酸及び酢酸だけでなく、大気中に検出されているその他のカルボン酸の起源としても重要であると考えられる。

ホルムアルデヒド(HCHO)やアセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)といったアルデヒド類の酸化も、ギ酸及び酢酸の重要な起源と考えられる。例えば、気相中のホルムアルデヒドは雲粒などの液滴への溶け込みにより水和物を形成し、溶存するOHラジカル及びO<sub>2</sub>により酸化されギ酸を生成すると考えられている(Chameides and Davis,1983)。液相中のギ酸は蒸発により気相中に移行する:



しかし、アセトアルデヒドから酢酸を生成する反応が無視できるほど遅いこと、更にアセトアルデヒドの水への溶解度が低いため、この経路はギ酸の生成には有効であるが、酢酸にはあまり重要でないと考えられている(Arlander et al.,1990)。

また、アセチルペルオキシラジカル(CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>)と過酸化メチル(CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)との反応など、有機ラジカル類の反応も酢酸の生成経路として挙げられている(Moortgat et al.,1989)。

ギ酸及び酢酸の前駆物質として重要なオレフィン、化石燃料やバイオマスなどの燃焼過程や、陸上及び海洋生物圏において生産される。主に陸上植生から放出されるイソプレン(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)及びこれを構成単位とするテルペン類も、同様の反応機構により酸化されカルボン酸及びその前駆物質であるアルデヒドを生じるため、陸上特に森林地帯での重要な前駆物質として注目されている(Duce et al.,1983)。また、ギ酸及び酢酸の前駆物質であるアルデヒドは、アルカンであるエタンやプロパンなど、或いはオレフィン類の酸化の過程において生成されると考えられている(Calvert and Mandronich,1987)。従って、



大気中のギ酸及び酢酸はこれら多岐にわたる放出源に支配されていると考えられる。

大気中のギ酸及び酢酸は、これまで主として降水を中心に測定されてきた。Keene and Galloway(1986)はVirginia州で降水中のこれらの成分濃度を測定し、春季から夏季の時期に高い傾向を得ている。この結果は陸上植生が直接的な起源として、あるいは前駆物質の起源として重要であることを示すものと考えられる。Talbot et al.(1988)は同州において、ガス態のギ酸及び酢酸の濃度も同様の季節変化を示すことを見い出している。しかし外洋大気中におけるギ酸及び酢酸の挙動は、観測値が乏しいため殆ど理解されていない。特にガス態及び粒子態のこれらの成分の測定が必要である。

図3.34に、本観測において得られたエアロゾル粒子中のギ酸及び酢酸の濃度の季節変動を示す。両者は極めて良く似た変化傾向を呈しており、これらが同じ起源を持つことを示唆している。その変動は、空気塊の交替と関係を示していない。図3.35に、ギ酸及び酢酸の濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関を示す。共に相関は殆ど無く、陸上の起源の寄与が小さいことを示している。

エアロゾル粒子中のギ酸及び酢酸の濃度は、3~4月をピークに春季から初夏にかけて高かった。この期間は3-3-2において述べた様にMSAの濃度が高かった時期であり、両者の季節変動の様相は良く似ている。この結果から、これらの成分の起源として海洋生物圏からの放出が重要であることが示唆される。

海洋表層水にはエチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )やプロピレン( $\text{C}_3\text{H}_6$ )といった低分子のオレフィンが広く存在している(Lamontagne et al.,1974;Swinnerton and Lamontagne,1974)。Swinnerton and Lamontagne(1974)によると、その濃度の地理的及び鉛直分布は、海洋生物活動との相関を示している。生物活動によるこれら低分子オレフィンの生産は、Wilson et al.(1970)により実験的に確認されている。また、海水中の溶存有機物の光化学的分解によってもオレフィンは生成される(大田ら、1996)。Arlander et al.(1990)は太平洋上での航海観測において、外洋域の大気中に比較的濃度の高いエチレン及びプロピレンを検出、同じ地域でガス態のギ酸及び酢酸の濃度も高かったことから、海洋生物圏からの低分子オレフィンの放出とその酸化によるカルボン酸の生成を推測している。

本観測では前駆物質であるオレフィンの測定は行っていないが、ギ酸及び酢酸の濃度がMSAと類似の季節変動を示した結果は、海洋生物圏からの前駆ガスの放出がギ酸及び酢酸の濃度変動を大きく支配している可能性を示すものと考えられる。また、この期間に大気中での光化学反応が活発であったことも重要な要因である。特に春先の3、4月は、小笠原高気圧の発達はまだ不十分であったため高濃度のオゾンが小笠原諸島



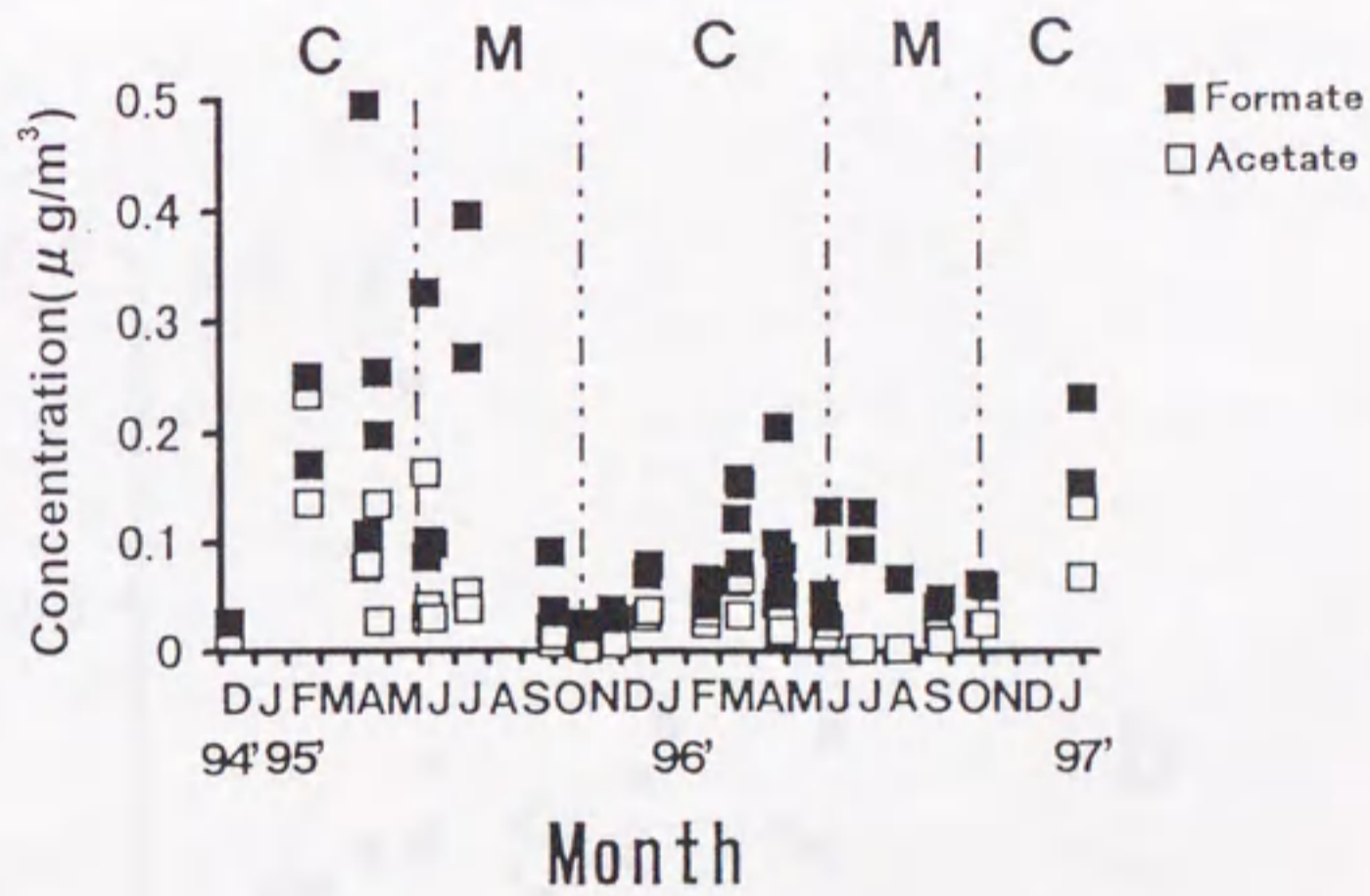


図3.34 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル全粒子中のギ酸及び酢酸の質量濃度の季節変動. (C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間, M;海洋性空気塊に覆われていた期間).



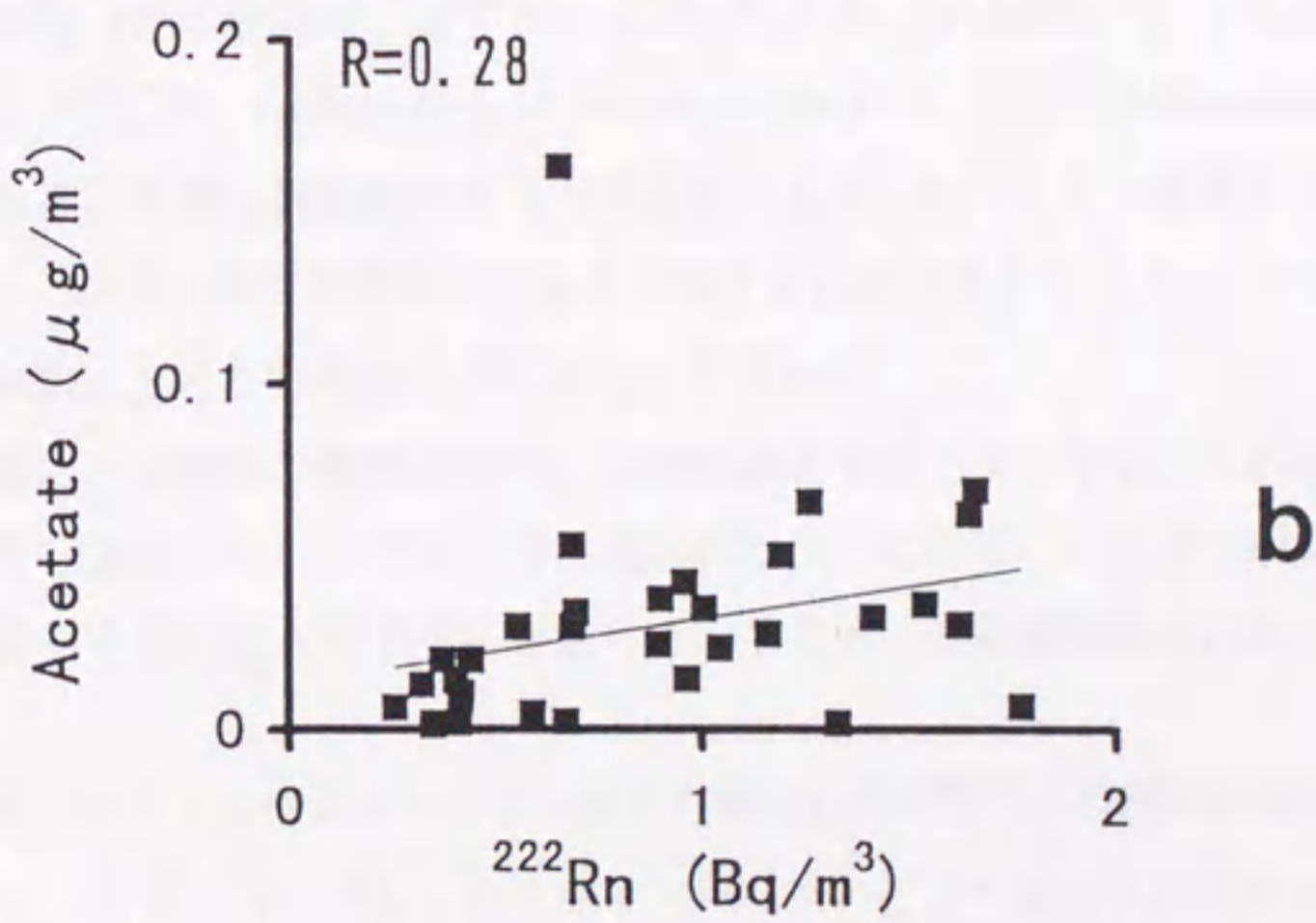
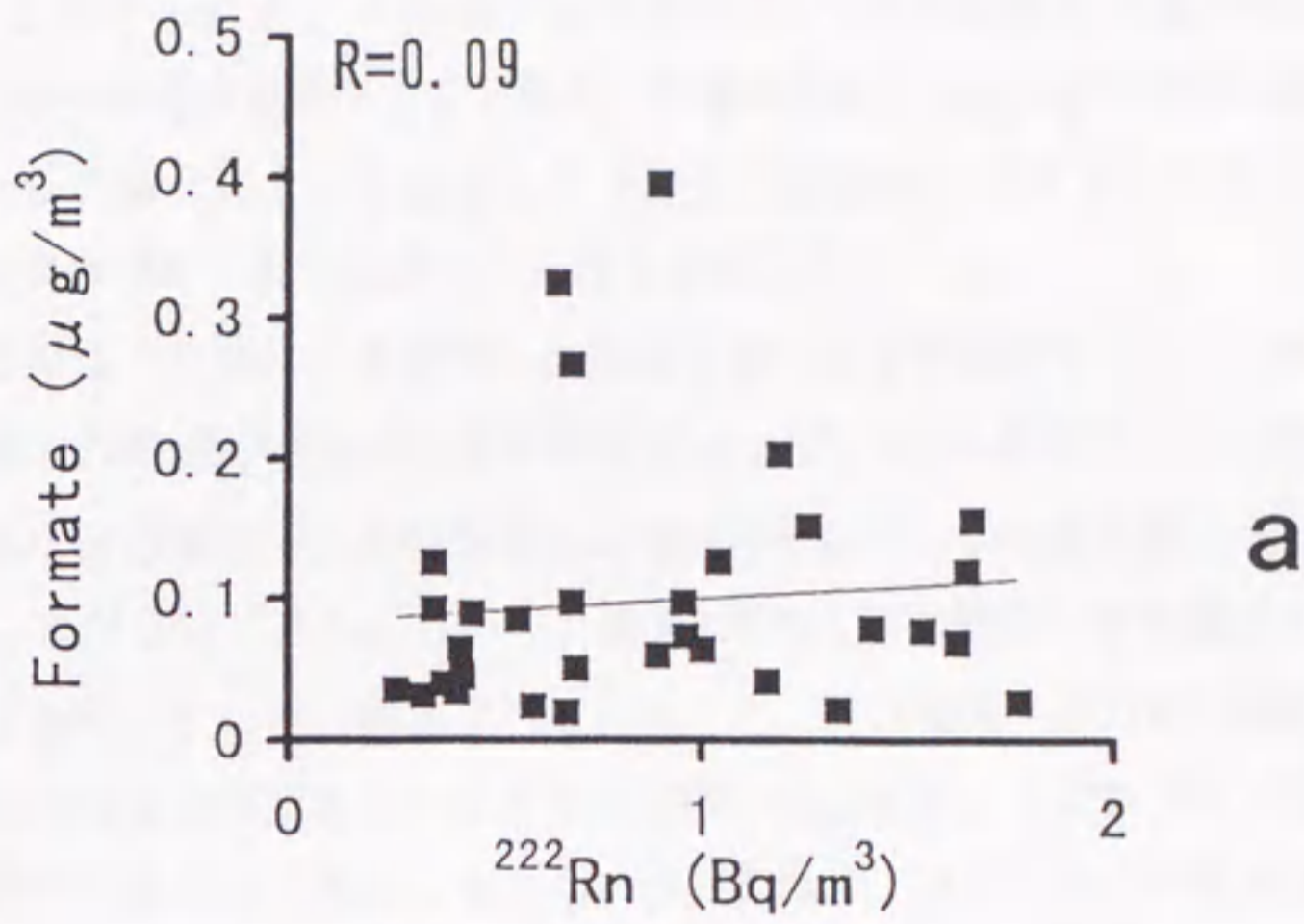


図3.35 エアロゾル全粒子中のギ酸(a)及び酢酸(b)の質量濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関.



周辺に流れ込んでいた。オレフィンからのカルボン酸の生成が促進される条件は整っていたと考えられる。これまでの研究から、ギ酸及び酢酸はその大部分がガス態として存在していると考えられる。外洋域での気相中のこれらの成分の測定例は少ないが、Arlander et al.(1990)は太平洋上でギ酸及び酢酸共に $0.2\sim 2\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の濃度を得ている。オレフィンの酸化により生成されたギ酸及び酢酸は、ガスとして気相中に存在し、その一部がエアロゾルに取り込まれたと考えられる。

既に3-3-2で述べた様に、本研究では海洋生産に関する調査を行っていない。外洋上におけるギ酸及び酢酸の挙動や起源を解明する上で、MSA濃度だけでは情報不足であり、今後海洋生産の調査や前駆物質である低分子オレフィンの海水及び大気中の濃度の測定を行うことが必要である。しかし、過去のMSAの観測からその濃度が海洋生産とリンクした変動を示すことが確認されていること、及び海洋生産の高い時期に相対的に海洋表層における生物活動あるいは溶存有機物の光分解によるオレフィンの生成が促進された可能性が十分考えられることから、外洋大気エアロゾル中のギ酸及び酢酸の濃度の季節変動が、海洋生物圏からのオレフィンなどの前駆気体の放出とその光化学酸化反応に大きく支配されているという考え方は十分妥当であると考えられる。外洋域におけるギ酸及び酢酸の通年観測は、エアロゾルはもちろん、ガス態についても報告されていない。降水については、Galloway and Gaudry(1984)のインド洋のAmsterdam島での観測の報告がある。ギ酸及び酢酸がやはり春季から夏季にかけて高い濃度を示す結果が得られている。これは、海洋生物圏の寄与を示唆する結果と考えることができ(Keene and Galloway,1988)、上述した議論を支持するものである。

前述した様に、ギ酸及び酢酸の起源には燃焼過程や陸上植生が挙げられる。その影響が小笠原諸島で採取されたエアロゾルに見られなかったのは、これらの成分が気相もしくは以下に述べる様に粗大粒子中に存在しているため、長距離輸送されにくいためと解釈できる。

アンダーセンハイポリウムサンプラーにより得られたギ酸及び酢酸の粒径分布を図3.36及び37に示す。なお、ロープレッシャーインパクトにより採取された試料中に、ギ酸及び酢酸は殆ど検出できなかった。分級段数が多いのに対して試料採取時間が短かったためと考えられ、今後の課題としたい。大部分が粗大粒子域に存在しており、微小粒子中の存在率は低かった。ギ酸及び酢酸の粒子化の経路は十分には理解されていない。ギ酸及び酢酸は、 $25^\circ\text{C}$ で各々42.8Torr及び15.5Torr(日本化学会、1984)と高い蒸気圧を有し、これに比較し実際の大气中での濃度は非常に低い。このため大气中ではその多くが粒子態ではなくガス態として存在している。従ってこれらの成分の粒子化経路として均



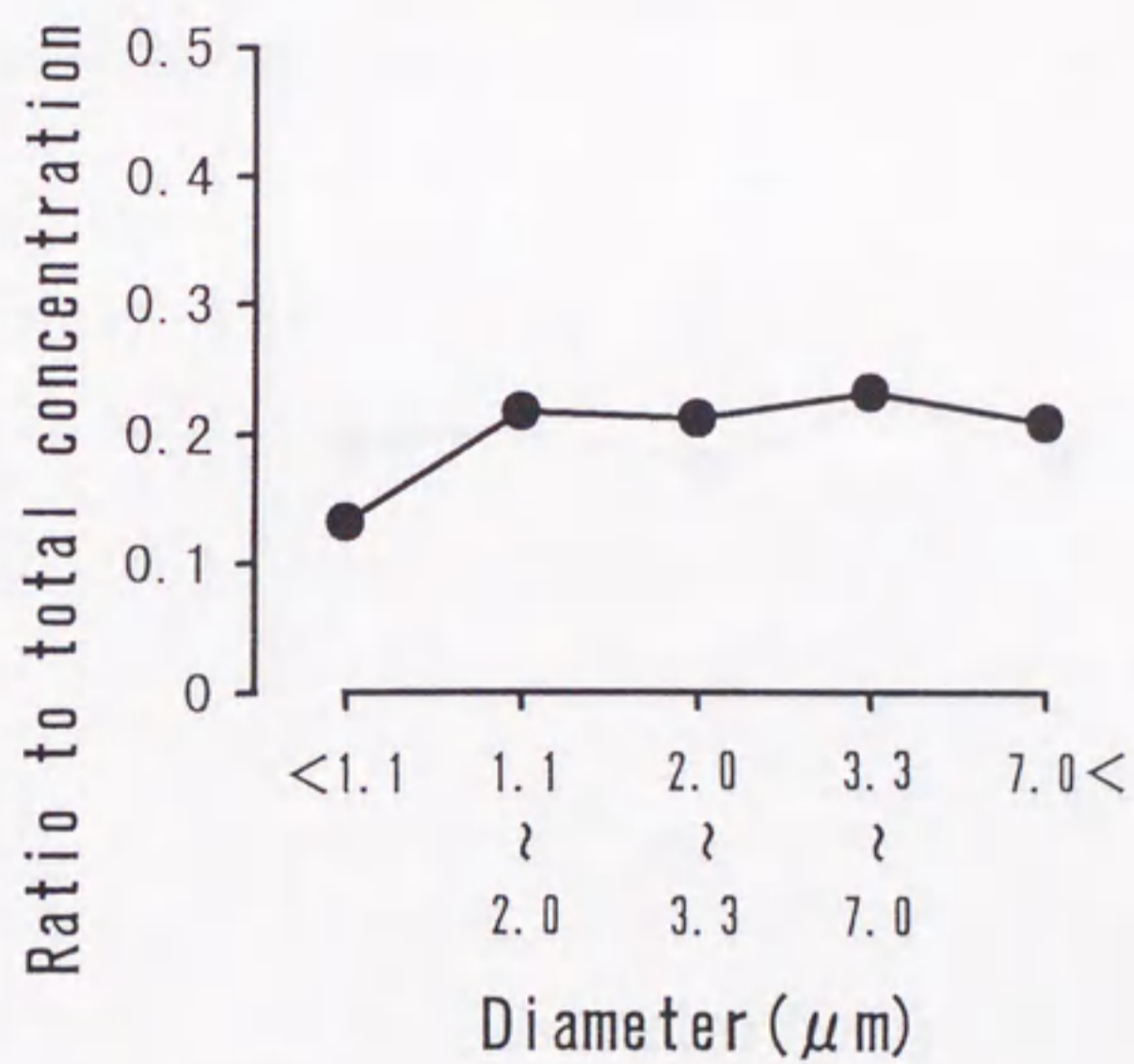


図3.36 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中の  
 ギ酸の質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する  
 各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



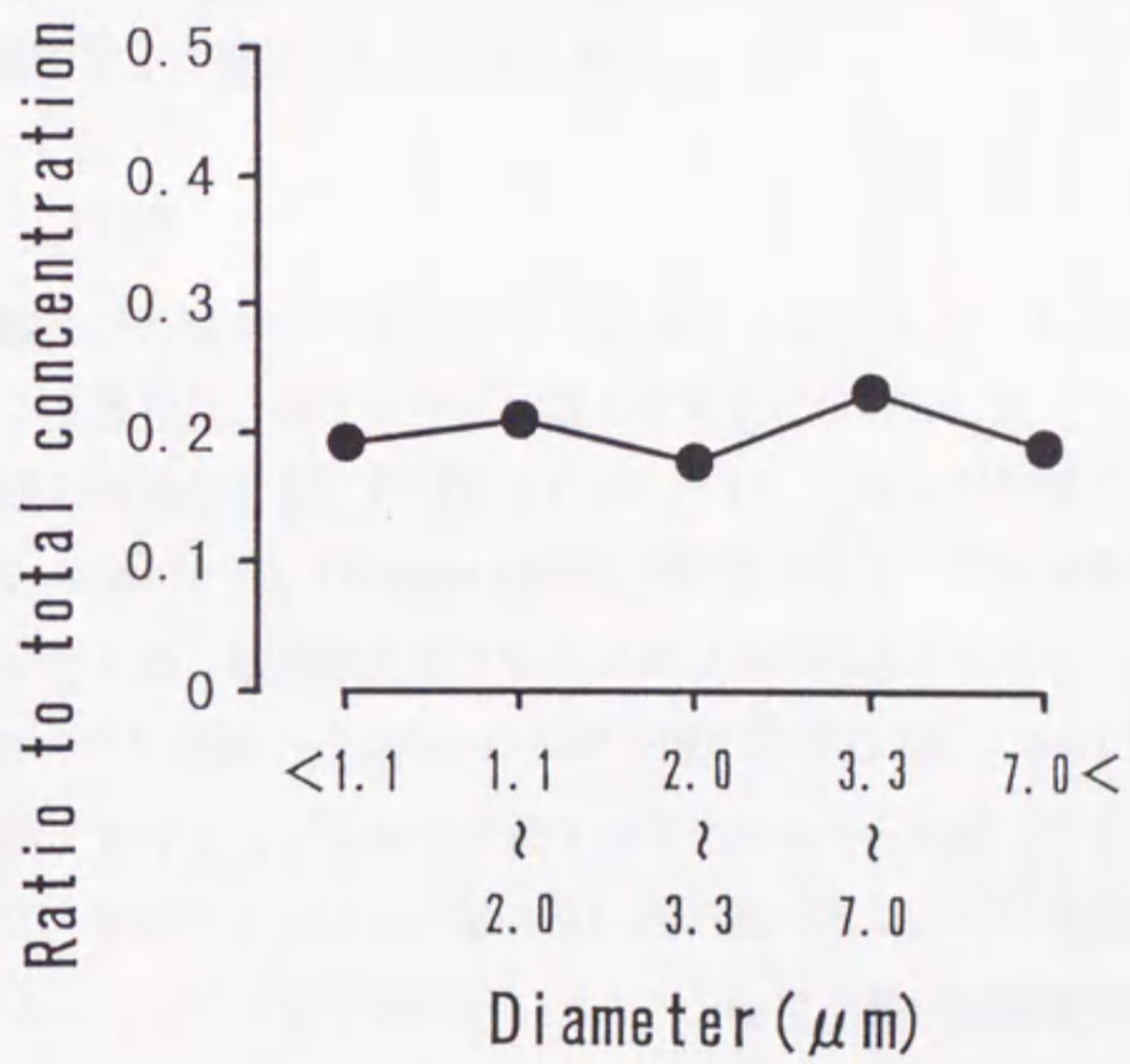


図3.37 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中の酢酸の質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



質的核形成や微小粒子への凝結は考えにくい。本観測で得られた粒径分布から、塩基性である海塩粒子との反応あるいは海塩粒子への溶け込みによる粗大粒子への取り込みが重要であると考えられる。揮発性が高いためエアロゾル粒子を形成しにくいと考えられるこれらの酸が(Saxena and Hildemann,1996)、本観測においてエアロゾル粒子中に有為に検出されたのは、豊富に存在していた海塩粒子に負うところが大きいと推察される。なおその粒径分布は、海洋性空気塊中と陸上性空気塊の影響下とでは殆ど差が無かった。

粒子態のギ酸及び酢酸の測定があまり行われてこなかったため、特にそれらの粒径分布特性に関する知見は殆ど得られていない。Talbot et al.(1988)はVirginia州Hamptonにおける観測においてこれらの成分の粒径分布を測定し、本研究と同様に粗大粒子中に豊富に含まれる粒径分布を得ている。彼等の観測点は海から離れており、これらの成分の受け皿として鉱物粒子が機能したと考えられる。

### 3-3-7-2. シュウ酸

大気中のギ酸及び酢酸が主に降水を中心に測定されてきたことと比較し、大気中のシュウ酸に関する報告は、エアロゾルに限らず非常に少ない。従って、その外洋域における挙動や濃度の地理的分布、及び起源に関しては、ギ酸及び酢酸と同様あまり理解されていない。Kawamura and Usukura (1993)は北太平洋上での航海観測から、シュウ酸を代表とするジカルボン酸類が外洋大気エアロゾル中に遍く存在していることを確認している。検出された炭素数2~10のジカルボン酸の濃度は合計で $0.017\sim 1.04\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり、直鎖アルカンなどの他の有機化合物グループと比較しても、非常に高い濃度で存在していた。その中でもシュウ酸は常に優占種であり、その濃度範囲は $0.00873\sim 0.667\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。エアロゾル中のジカルボン酸は一般に炭素数が増えるほどその濃度が減少する傾向にあり、最も炭素数の少ないシュウ酸でジカルボン酸全体の41~67%、マロン酸( $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ )及びコハク酸( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ )を加えた3成分で全体の80%を占めていると報告されている(Kawamura and Usukura,1993)。

本研究で得られたシュウ酸の全粒子中平均濃度は $0.0894\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった(表3.1)。図3.4に示した様に、シュウ酸は微小粒子の有為な画分を構成している。濃度の季節変化を図3.38に示した。Nss- $\text{SO}_4^{2-}$ や $\text{NO}_3^-$ と同様に、大陸性空気塊の影響を受けていた期間に濃度の顕著な上昇が認められた。これは同じカルボン酸であるギ酸及び酢酸と明らかに異なる結果である。表3.2に空気塊の起源毎に分けた質量濃度の測定結果を示す。海洋性気団中では $0.0245\mu\text{g}/\text{m}^3$ の低濃度であったのに対して、大陸性空気塊の影響を受けてい



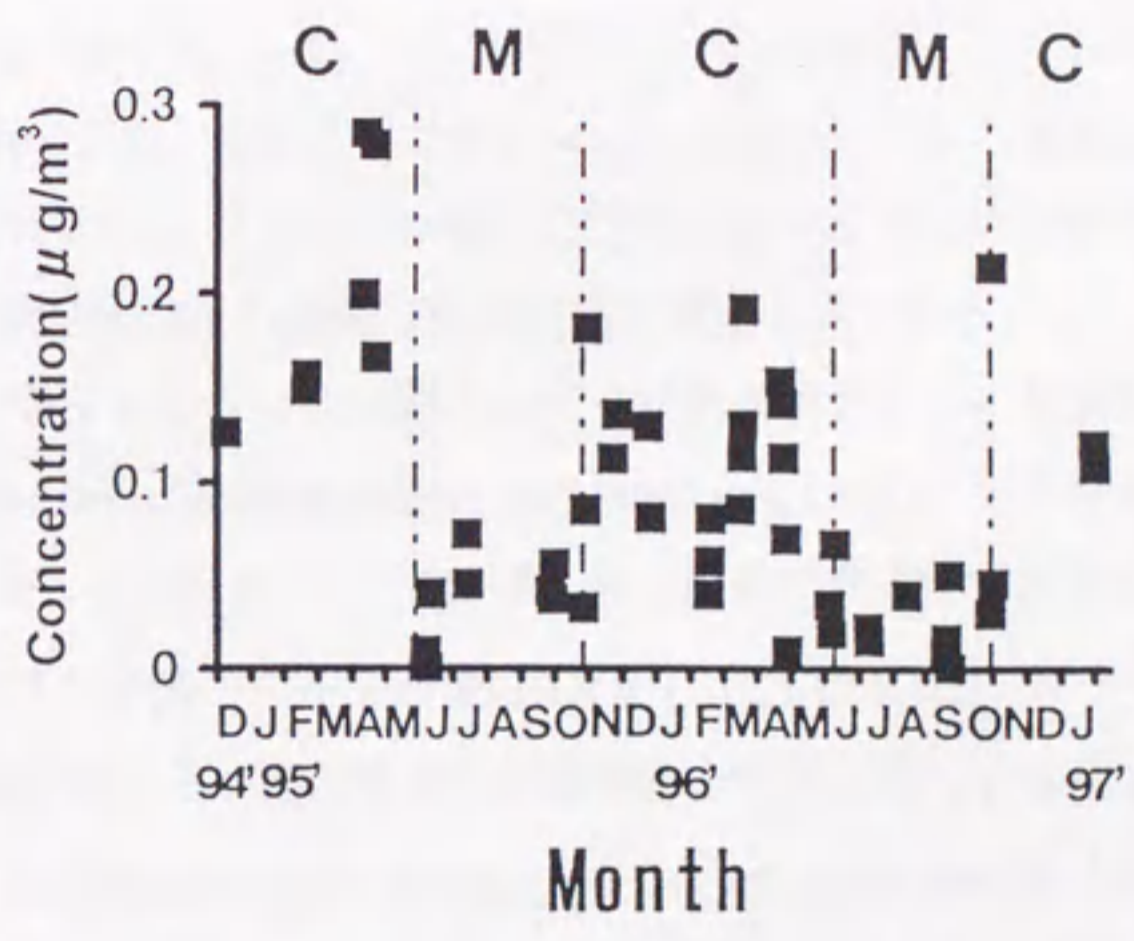
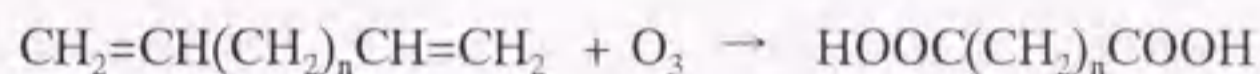
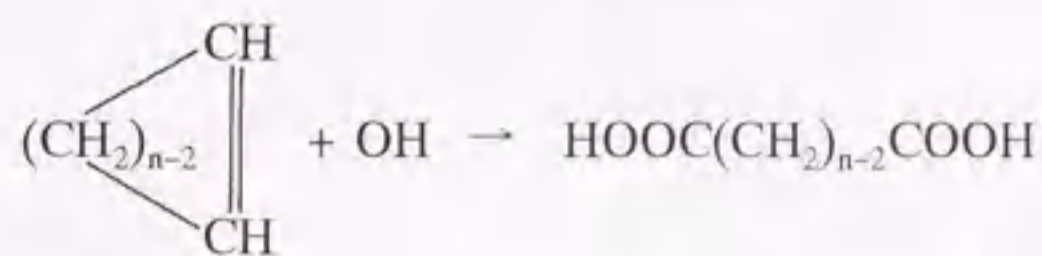
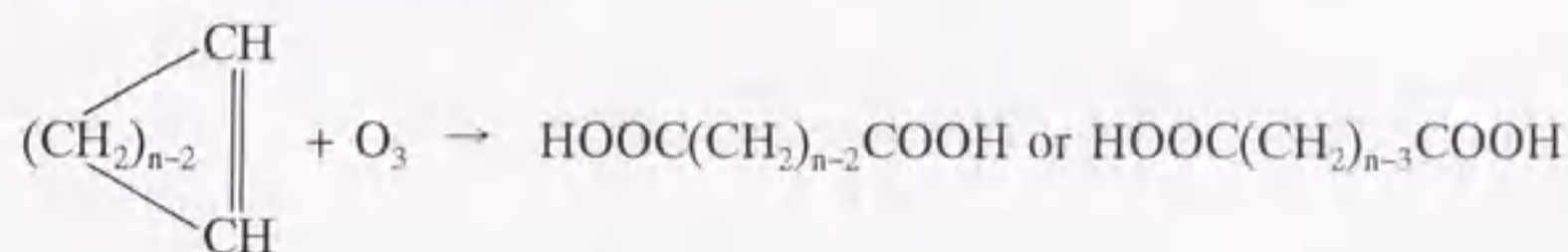


図3.38 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル全粒子中のシュウ酸の質量濃度の季節変動. (C;大陸性空気塊の流入の影響を受けていた期間, M;海洋性空気塊に覆われていた期間).



た期間では $0.128\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、明瞭な差異が見られる。

大気エアロゾル中のジカルボン酸の起源としては、以下の生成経路が考えられている。都市大気に豊富に存在するシクロオレフィン及びジオレフィン、以下に略記する様にオゾンやOHラジカルなどとの反応によりジカルボン酸を生成すると考えられている (Grosjean et al.,1978;Grosjean and Friedlander,1980;Hatakeyama et al.,1985;1987; Satsumabayashi et al.,1989):



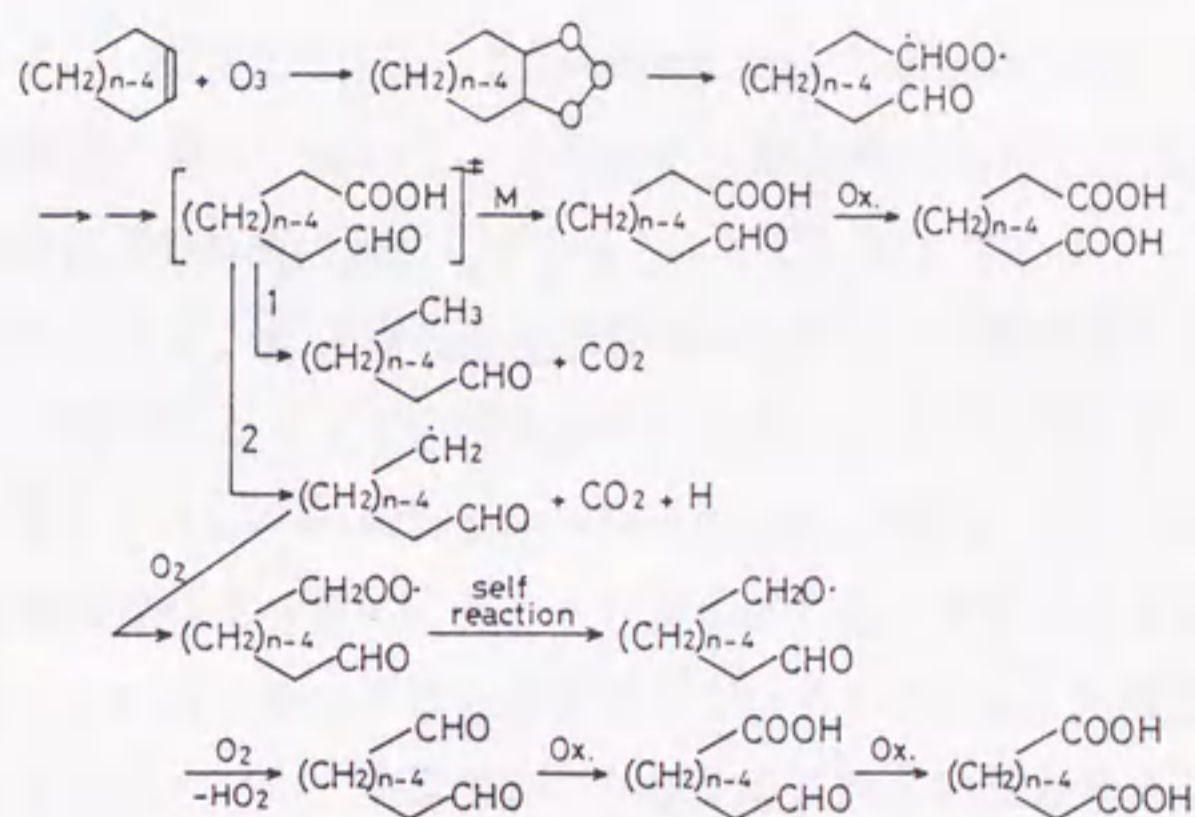
オゾンとの反応については、先に述べたオレフィンのオゾンによる酸化と同様の反応機構である。これらの反応は、ジカルボン酸だけでなくオキソカルボン酸やジアルデヒドなどの二官能性有機化合物粒子の重要な生成経路と考えられている。

シクロオレフィンやジオレフィンは都市大気や自動車排ガス中に豊富に存在することが確認されている (McEwen,1966;Stephens and Burleson,1967)。中でもシクロペンタン ( $\text{C}_5\text{H}_8$ )やシクロヘキセン ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ )は、エアロゾル中に比較的豊富に存在する炭素数4~6のジカルボン酸であるコハク酸やグルタル酸 ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ )、アジピン酸 ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ )などのジカルボン酸の重要な前駆物質と考えられている (Grosjean et al., 1978;Grosjean and Friedlander,1980;Hatakeyama et al.,1985;1987)。図3.39aにはシクロオレフィンのオゾンによる酸化からのジカルボン酸粒子の生成経路について示す (Hatakeyama et al.,1987)。

海洋大気エアロゾル粒子中には、炭素数9のジカルボン酸であるアゼライン酸 ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ )が目立って検出されてきた (Kawamura and Gagosian,1987)。その起源として、海洋生物圏及び陸上植生から放出される、9番目の炭素に二重結合を有する不飽和脂肪酸であるオレイン酸 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ )やリノール酸 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ )の酸化が考えられている (Yokouchi and Ambe,1986)(図3.39b)。海洋上にはシクロオレフィン類は少なく、以下に略記する不飽和脂肪酸のオゾンによる酸化は、外洋上におけるジカルボン酸



**a**



**b**

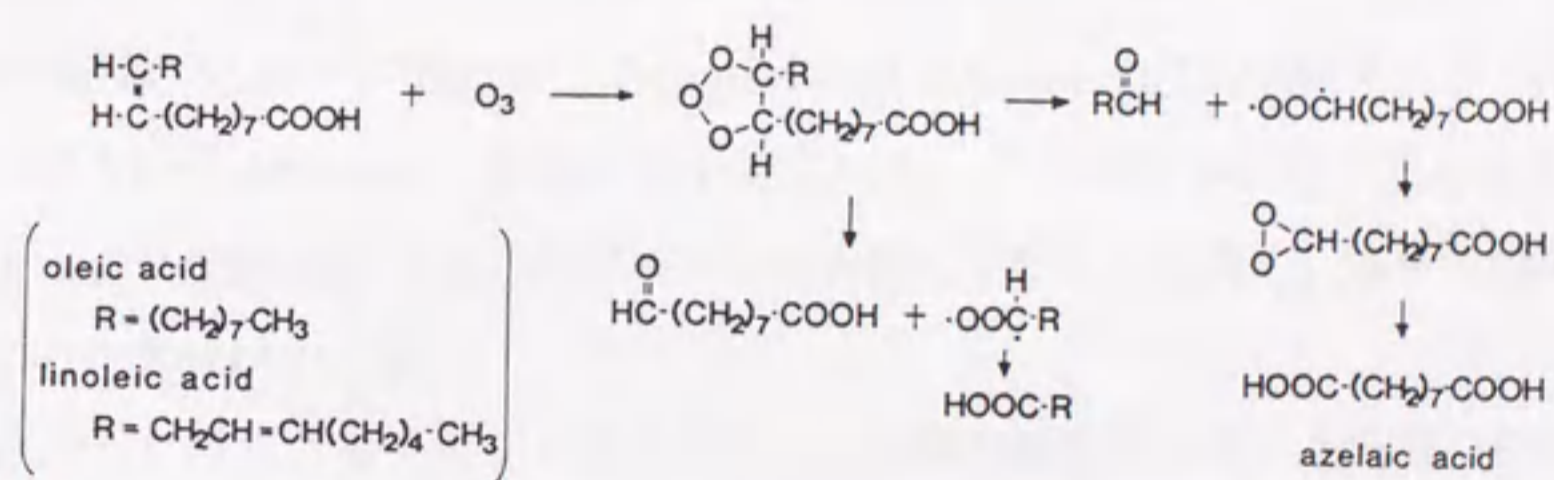
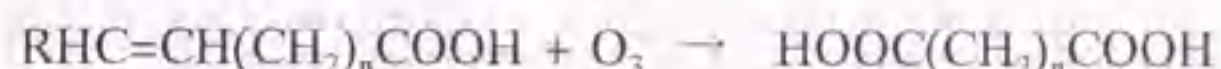


図3.39 (a)シクロオレフィンのオゾンによる酸化からのジカルボン酸粒子の生成経路 (Hatakeyama et al.,1987). (b)不飽和脂肪酸のオゾンによる酸化からのアゼライン酸の生成経路(Yokouchi and Ambe,1986).



粒子の重要な起源と考えられている:



河村(1995)によると、これらの反応により生成されたジカルボン酸は、大気中において更に酸化され、より低分子のジカルボン酸を生成すると考えられている。例えばコハク酸は、光酸化によりヒドロキシコハク酸であるリンゴ酸( $\text{HOOC}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{COOH}$ )を経てシュウ酸あるいはマロン酸を生成する。Kawamura and Usukura(1993)は、エアロゾルの外洋への長距離輸送の過程において、ジカルボン酸全体に占める炭素数4以下の低分子ジカルボン酸の割合が相対的に増加していることを見い出している。

この様に大気中でのオレフィン化合物の光化学酸化反応がシュウ酸の重要な生成経路と考えられているが、自動車排ガスなどの燃焼過程からのジカルボン酸粒子の直接的な放出も、有為な起源と考えられている(Kawamura and Kaplan,1987)。また大田ら(1996)は、海水中の溶存有機物の光化学分解によりシュウ酸をはじめとするジカルボン酸が生成されることを見い出している。海水が塩基性を呈していることから、生成されたシュウ酸が揮発することは考えにくい。海洋表層に存在するこれらのジカルボン酸が海塩粒子の生成に伴い大気中に放出され粗大粒子を形成する可能性は考えられる。しかしその定量的評価は殆どなされていない。

エアロゾル粒子中のシュウ酸はこれらの経路により生成されたものと考えられる。シュウ酸の前駆ガスは海洋生物圏や陸上植物からの有為な寄与を受けると考えられるが、産業活動起源の寄与が非常に大きく、このためエアロゾル中のシュウ酸の濃度は産業活動の影響を受けている地域で高いと考えられる。Kawamura and Kaplan(1987)はLos Angelesでの観測で $0.19\sim 0.78\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Sempéré and Kawamura(1994)は東京都八王子市での観測で $0.52\sim 1.68\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の値を得ている。この値は本研究で得られた値やKawamura and Usukura(1993)の外洋域での報告値に比較し十分高く、産業活動の影響が大きいことを裏付けている。

図3.38に示した様に、エアロゾル粒子中のシュウ酸の濃度は大陸性空気塊の影響を受けていた期間に高かった。図3.40には $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関を示した。両者には良好な相関関係が得られている。これらの結果は、外洋大気においても産業活動などの陸上起源の寄与が非常に大きいことを示している。後述する様に、シュウ酸は微小粒子に比較的多く含まれており、従って長距離輸送され易い。このことも陸上からの寄与が大きかった一因と考えられる。 $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関が、全粒子中のシュウ酸(図3.40a)よりも、微小粒子中のシュウ酸(図3.40b)の方が高かったことも、微小粒子中のシュウ酸が陸上起源の



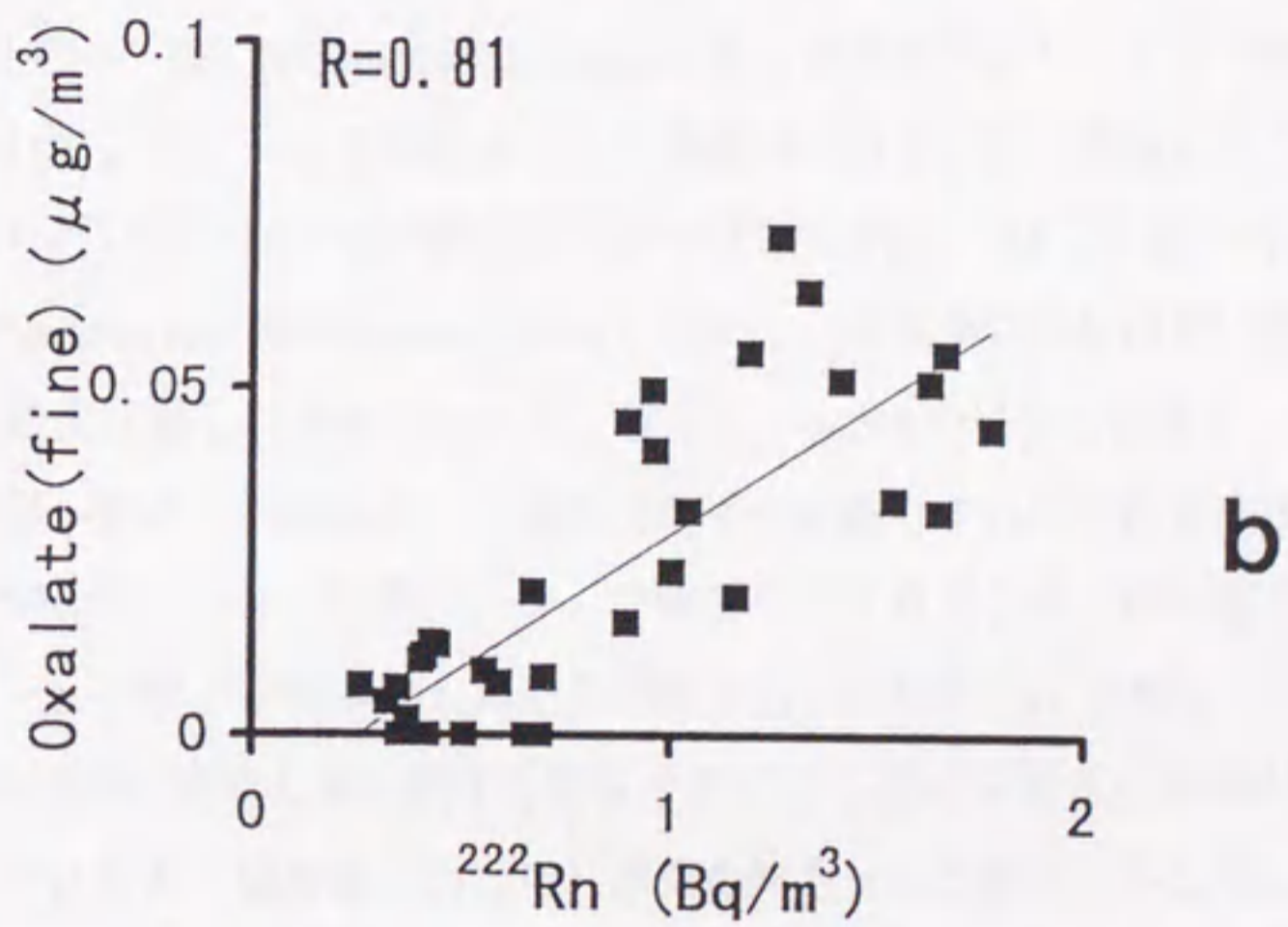
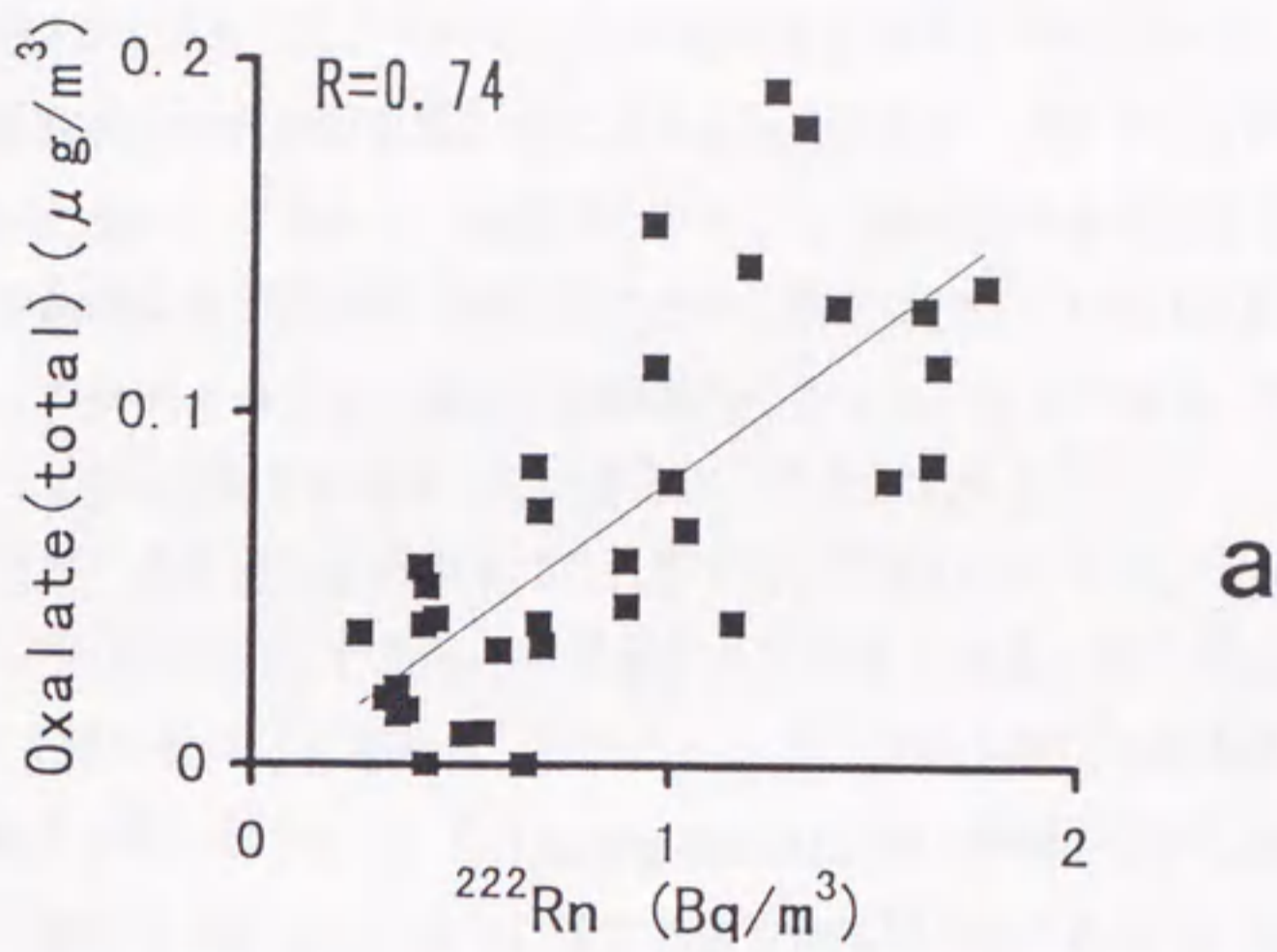


図3.40 エアロゾル全粒子中(a)及び微小粒子中(b)のシュウ酸の質量濃度と $^{222}\text{Rn}$ 濃度との相関.



寄与を大きく受けていた結果と解釈できる。

水溶性有機炭素のうちシュウ酸態炭素が占める割合は、全粒子中で平均1.8%、微小粒子中では平均2.5%であった。河村(1995)は西部北太平洋での観測から、全粒子中でのジカルボン酸態炭素の水溶性有機炭素に占める割合が2.1~15%であったと報告している。先に述べた様に、ジカルボン酸濃度のうちシュウ酸が約半分程度を占めていることから、シュウ酸態炭素の水溶性有機炭素に占める割合はおよそ1~7.5%程度と見積ることができる。本研究で得られた値はこの範囲内にあった。シュウ酸は、粒子状水溶性有機炭素の量的に有為な画分を構成していると言うことができる。

ジカルボン酸粒子の粒径分布の測定はこれまで殆ど行われていない。シュウ酸に関しては、わずかに内山(1996)の千葉市での測定がある程度である。彼らはaccumulation modeにピークを持つ粒径分布を報告している。一方、コハク酸及びグルタル酸に関しても、同様の粒径分布が得られている(Ludwig and Klemm,1988)。しかし彼等を除いては、ジカルボン酸粒子の粒径分布特性に関する研究例は殆ど報告されていない。特に外洋大気エアロゾルに関する知見は得られていない。

本研究で得られたシュウ酸の粒径分布を、図3.41及び42に示す。大陸性空気塊中では、シュウ酸は微小粒子、特にaccumulation modeに多く含まれていた。一方で粗大粒子中にも同程度含まれていた。シュウ酸粒子の生成機構はこれまで殆ど議論されておらず、十分には理解されていない。シュウ酸の蒸気圧は非常に低く、25°Cで $8.3 \times 10^{-5}$  Torrとの報告値がある(Saxena and Hildemann,1996)。しかし、大気中の濃度は更に低く、シュウ酸の均質的な核化は難しいと考えられる。従って、MSAの場合と同様に、硫酸塩粒子などの既存の微小粒子への凝結という経路で粒子化が進行する可能性が推察できる。一方、大気中に $\text{NH}_3$ ガスがあった場合、シュウ酸は中和されアンモニウム塩を生成すると考えられる。シュウ酸アンモニウムは不揮発性であるため(内山、1996)、シュウ酸がこの反応を経て均質的に核化し微小粒子を形成することも考えられる。外洋大気では $\text{NH}_3$ ガスは不足しているが、硫酸塩と同様に、不揮発性のシュウ酸アンモニウムは一度生成されれば解離しにくく、安定して微小粒子に存在し得ると考えられる。陸上大気中で生成されたシュウ酸アンモニウム粒子が長距離輸送され、外洋上の微小粒子中のシュウ酸を構成していた可能性も十分考えられる。前駆気体からの光化学酸化反応により生成されたシュウ酸は、おそらくこれらの経路により粒子化したと考えられる。その結果、微小粒子中に比較的豊富に含まれていたと考えられる。また、前述した燃焼過程からの一次的な放出とその外洋への長距離輸送も、微小粒子中シュウ酸塩の起源の一つと考えら



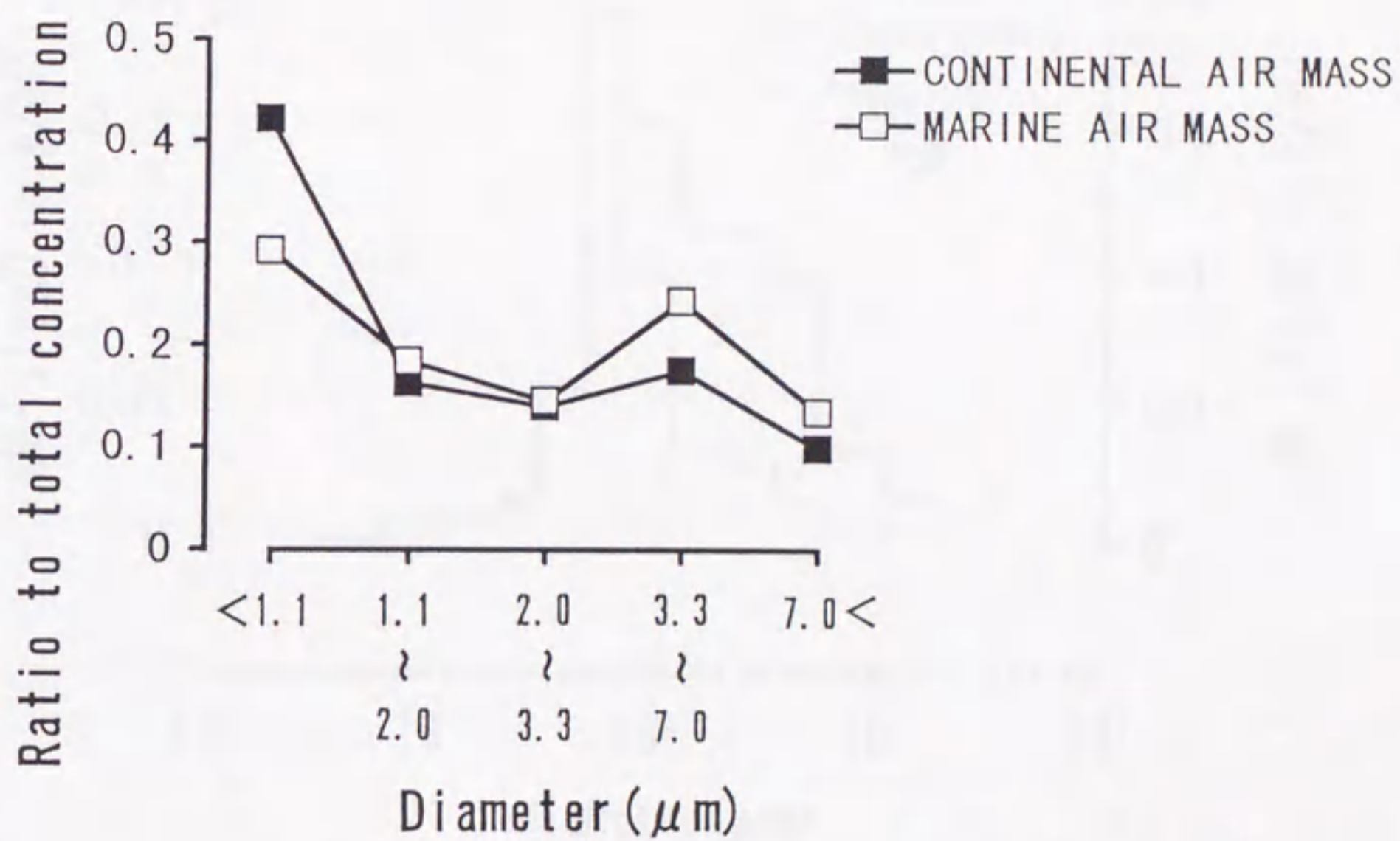


図3.41 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより採取されたエアロゾル粒子中のシュウ酸の質量濃度の粒径分布. 値は全粒子中濃度に対する各粒径範囲毎の濃度の比率の平均値.



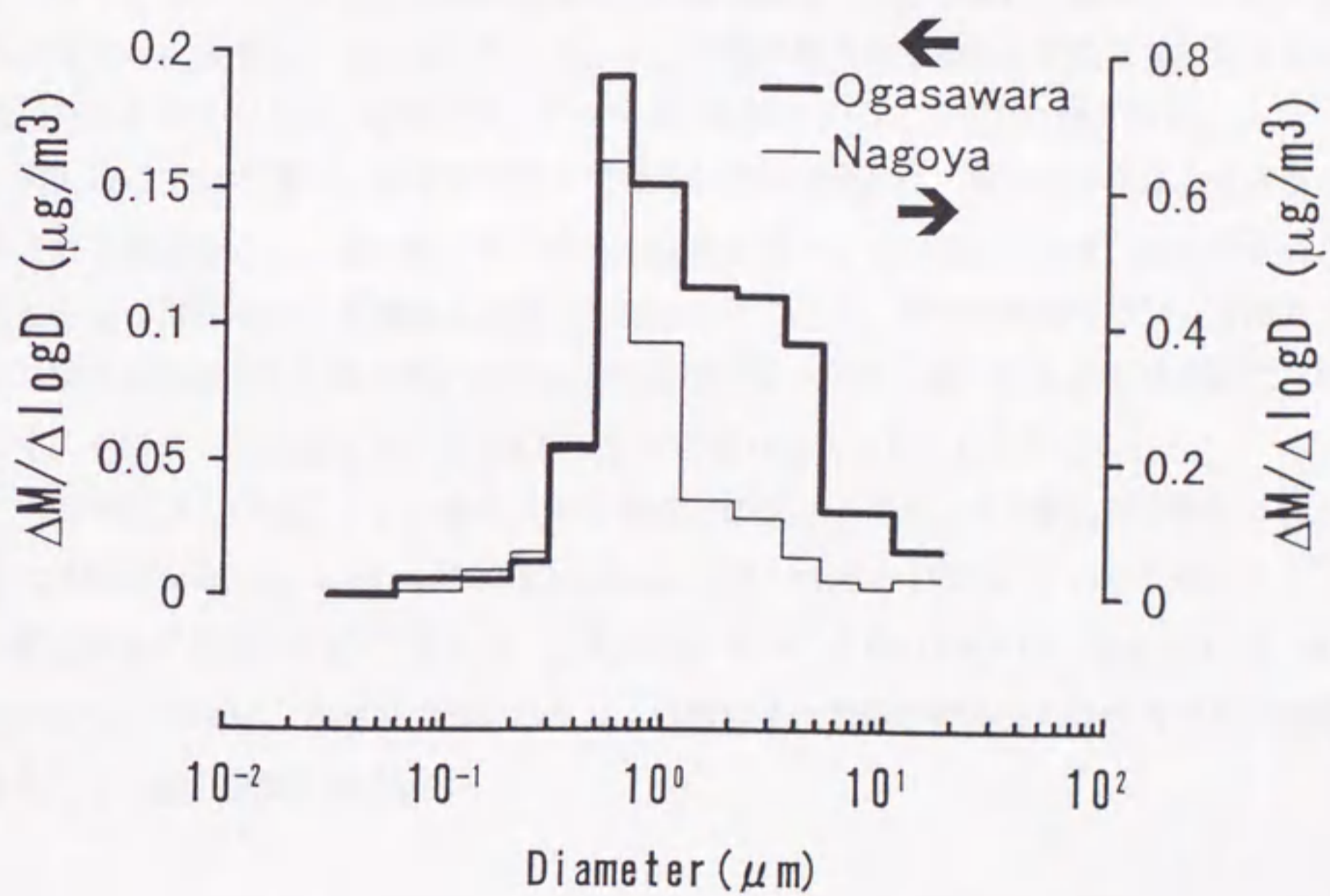


図3.42 アンダーセンロープレッシャーインパクターにより採取されたエアロゾル粒子中のシュウ酸の質量濃度の粒径分布.



れる。

一方、豊富に存在する海塩粒子もシュウ酸ガスの反応あるいは溶解込みを受けると考えられる。また、前述した様に海塩粒子中にシュウ酸が一次的に含まれていた可能性も考えられる。図3.42には、比較のため名古屋で採取したシュウ酸の粒径分布を併記してある。Accumulation modeのピークが顕著であり、粗大粒子中の存在率は低い。これは、シュウ酸の殆どすべてが、豊富に存在する微小粒子への凝結や $\text{NH}_3$ ガスとの反応による粒子化及び一次的な放出により生成されたことを意味している。小笠原諸島母島で得られた結果は大陸性空気塊の影響下でのものだが、それでも粗大粒子中に豊富にシュウ酸を含んでいる。このことは、海洋大気では、海塩粒子への取り込みや海水の一次的な寄与が相対的に大きいことを示している。シュウ酸が粗大粒子域に比較的豊富に含まれる粒径分布を示すことは、海洋大気エアロゾルの特徴の一つとすることができる。

図3.41に示した様に、海洋性気団中で得られた粒径分布は、粗大粒子中により豊富に含まれる傾向を示し、微小粒子中の存在率は更に減少している。これは、陸上で生成されたシュウ酸粒子の長距離輸送の寄与が減少したことと、海洋性気団中でシュウ酸ガスの凝結の受け皿となる微小粒子及び $\text{NH}_3$ ガスが少ないため、微小粒子の生成が起こりにくく、その多くが海塩粒子からなる粗大粒子に取り込まれたためと考えられる。

大気中にはこの他、マロン酸やコハク酸などの低分子ジカルボン酸粒子が検出されてきた(Kawamura and Kaplan, 1987; Kawamura and Usukura, 1993)。これらの成分もシュウ酸と同様に蒸気圧が低く(例えば、 $25^\circ\text{C}$ においてコハク酸は $7.9 \times 10^{-6}$  Torr (Saxena and Hildemann, 1996))、本研究で得られたシュウ酸粒子と類似の粒径分布特性及び生成機構を有していると推測できる。

### 3-4. 前線の通過に伴う大気質の短期的な変化

1995年4月9日～23日にかけての期間、寒冷前線を伴った低気圧が日本列島の南岸を連続的に通過したため、空気塊の周期的な入れ替わりが確認された。これに伴い、大気質の短期的かつ劇的な変化が認められたので、以下に報告する。

図3.43aにはこの期間に得られた露点及びオゾン濃度の変化を示す。図3.44にはこの期間の地上天気図を示す。図3.43aの矢印で示した時に、小笠原諸島母島を寒冷前線が通過していることが分かる。露点及びオゾン濃度の変化から明らかな様に、前線の通過に伴い高濃度のオゾンを含んだ大陸性空気塊の侵入が認められる。なお、この期間<sup>222</sup>Rn



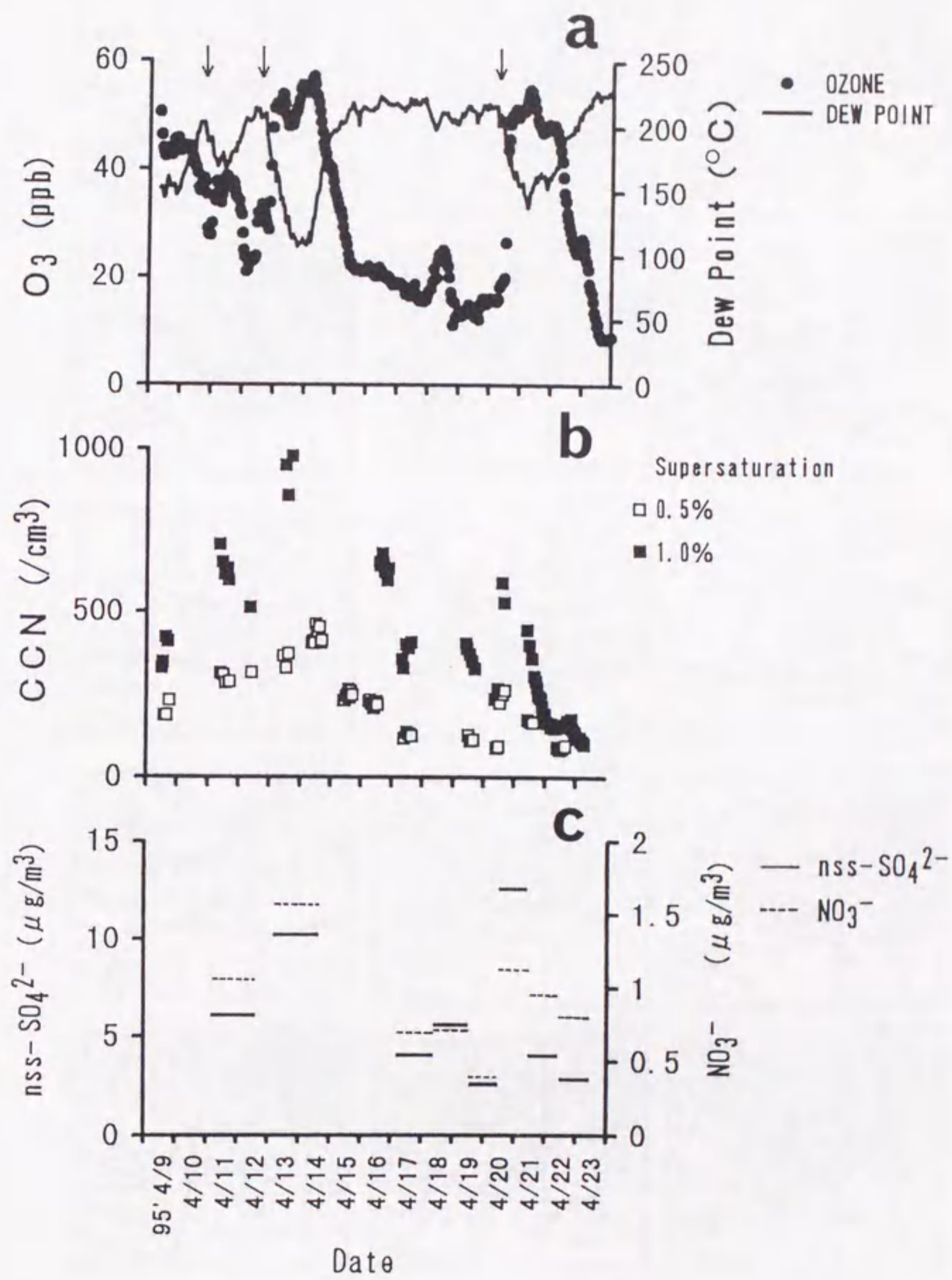


図3.43 1995年4月9日～23日の期間の大気質の変動。(a)露点及びオゾン濃度、  
 (b)過飽和度1.0%及び0.5%で活性化するCCN個数濃度、  
 (c)エアロゾル全粒子中のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の質量濃度。



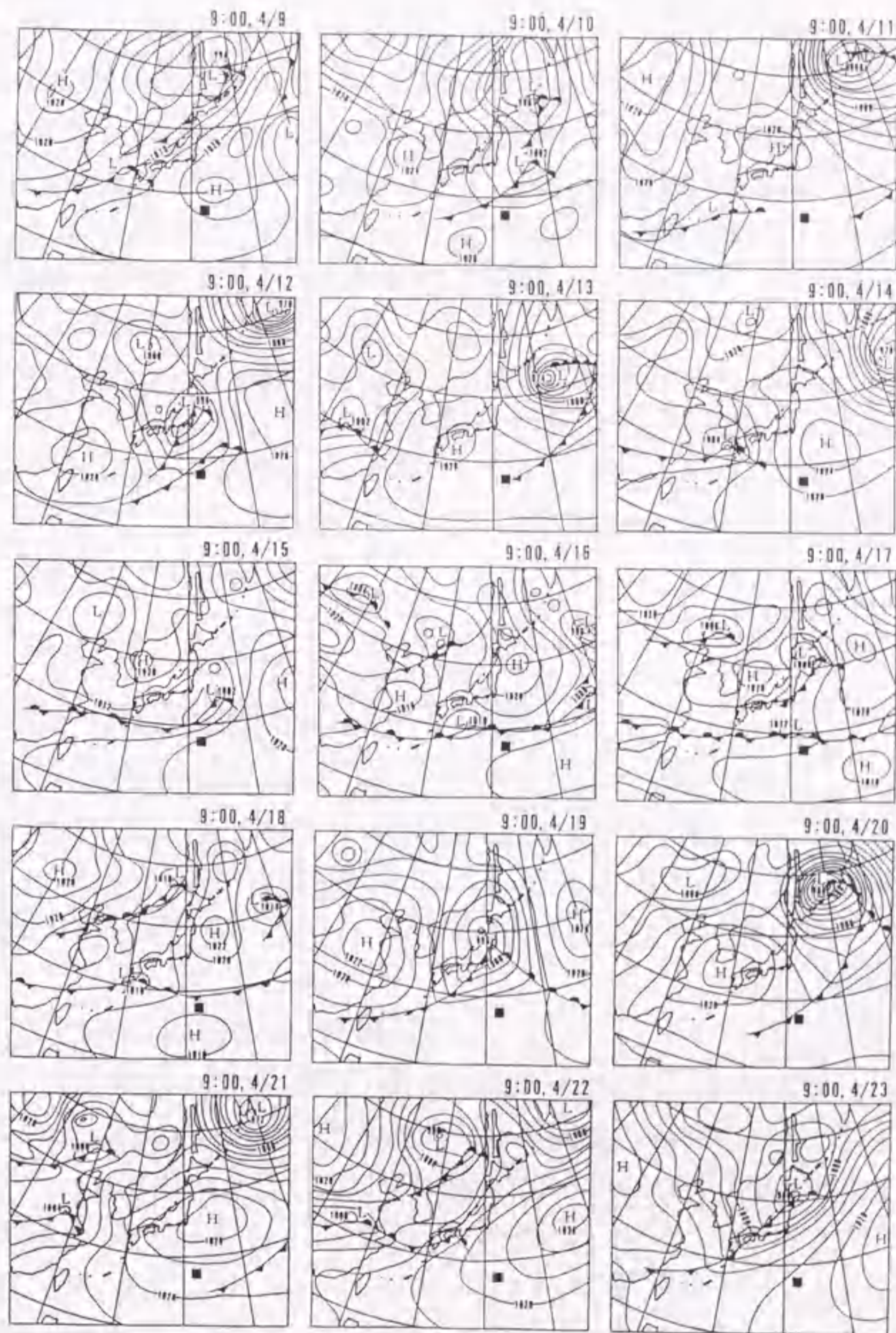


図3.44 1995年4月9日～23日の期間の地上天気図.



濃度の測定は行われなかった。

図3.43bにはこの期間に得られたCCN個数濃度の変化を示す。大陸性空気塊の流入によりCCN個数濃度が劇的に増加していることが確認される。図3.43cにはこの期間に採取されたエアロゾル全粒子中の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ の濃度を示す。CCN個数濃度と同様に、陸上空気塊の流入による増加が顕著に見られた。前線の通過後再び海洋気団が張り出すと、これらの成分の濃度は急激に低下した。以上の結果は、前線の通過に伴う短時間での空気塊の入れ替わりに対応して、CCNや人為起源エアロゾル粒子が、効果的に外洋域に輸送されていることを示している。

なお、寒冷前線の背面では上層空気塊の沈降が起きている可能性があり、前線の通過による露点の低下とオゾン濃度の上昇がその影響を受けた可能性も考えられる。しかしCCNや $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ の濃度の増加が確認されていることから、仮に上層空気塊の沈降があったとしても、高緯度側から侵入するこの気塊が大陸性空気塊の影響を強く受けていたことは確かであると考えられる。

### 3-5. CCNへの寄与成分に関する考察

CCNを構成する物質が何であるかは、雲とエアロゾルとの関わり合いを議論する上で、更にエアロゾルが雲形成を経て気候に及ぼす影響を評価する上で、本質的であり最も重要な問題の一つである。以下に、本観測で行った大気エアロゾル粒子中の化学成分濃度とCCN個数濃度の同時観測の結果を基に、CCNへの寄与成分に関する考察を行う。

#### 3-5-1. CCNへの寄与が考えられる成分

CCN活性への寄与が期待できる成分は、親水性の物質であると考えられる。Cruz and Pandis(1997)は、疎水性の物質にCCN活性が無いことを実験的に確認している。図3.4に示した様に、本観測で得られたエアロゾル粒子水溶性画分の大部分は海塩成分によって占められていた。図3.45に、1995年7月及び1996年3月にレーザーパーティクルカウンターによって測定された粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の大気エアロゾル粒子の個数濃度を、同時に測定したCCN個数濃度と併せて示す。この図から、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の大気エアロゾル粒子の個数濃度が $10^3/\text{L}$ 前後であるのに対して、CCNはその2桁以上の個数濃度を有していることが確認される。これまでも、海洋大気エアロゾル粒子の主成分が海塩成分である



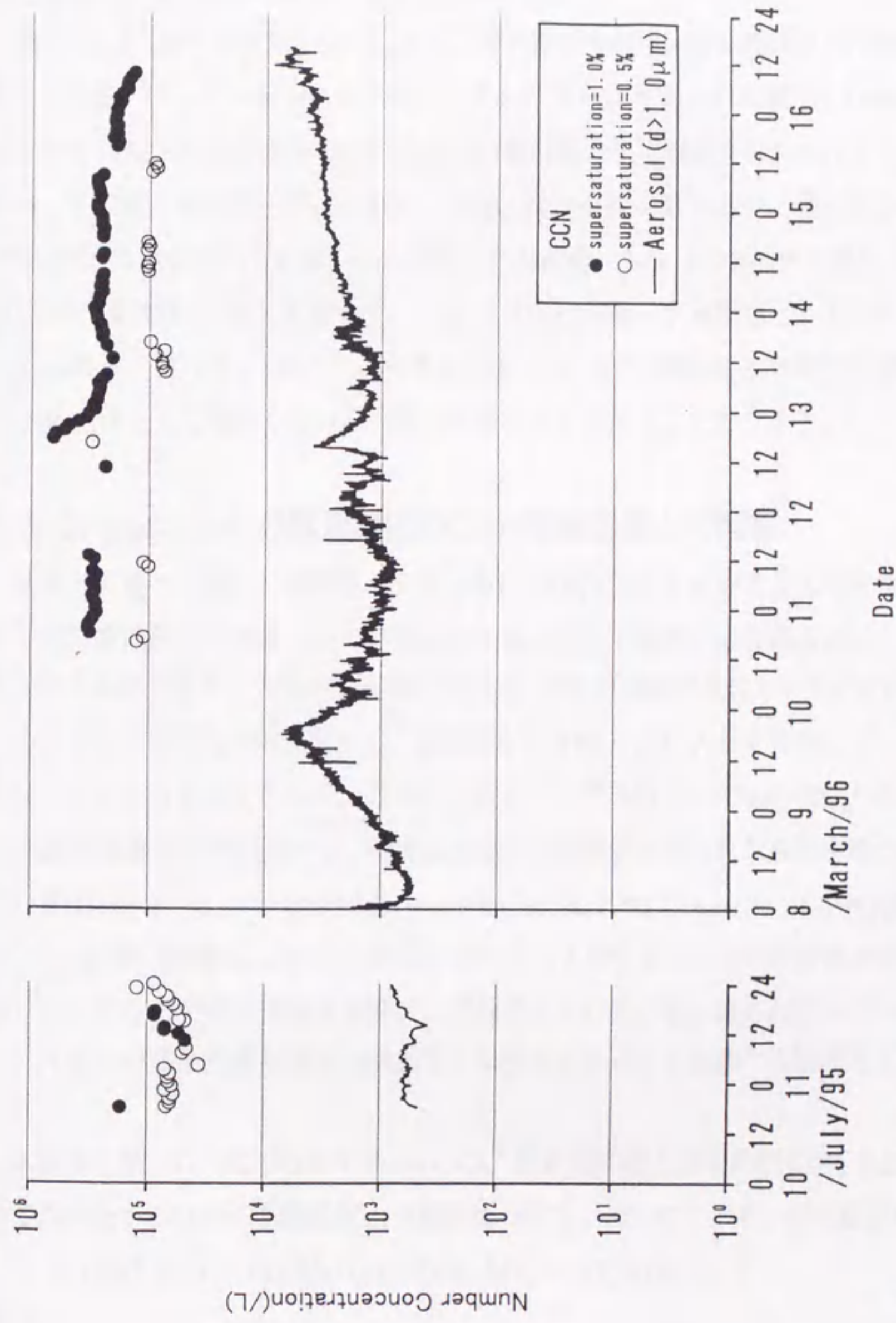


図3.45 レーザーパーティクルカウンターにより測定された粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の大気エアロゾル粒子の個数濃度及び同時に観測されたCCN個数濃度. 測定は1995年7月及び1996年3月に行った.



ことから、海塩成分がCCNの起源として無視できない存在である可能性が度々指摘されてきた。しかしこの結果から、CCN個数濃度に対する海塩成分から成る粗大粒子の寄与は、非常に小さいものであるとすることができる。

従って、CCNへの寄与成分としては、微小粒子水溶性画分の構成成分が重要であると考えられる。アンダーセンハイボリウムサンプラーより得られた粒径 $1.1\mu\text{m}$ 以下の大気エアロゾル粒子水溶性画分の化学成分の質量濃度の平均組成を図3.46に示した。この図から、この画分の主成分が $\text{nss-SO}_4^{2-}$ と $\text{NH}_4^+$ 及び有機炭素であり、他の成分は殆ど無視できる程度しか含まれていないことが明らかである。3-3-4でも述べた様に、 $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ の当量比は1に達しておらず、 $\text{NH}_4^+$ はその殆ど全てが硫酸塩として存在していたと考えられる。従って、 $\text{NH}_4^+$ によりある程度中和された硫酸塩と水溶性有機炭素成分がCCNの主体として機能している物質の候補であると言える。

### 3-5-2. $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の質量濃度のCCN個数濃度との関係

緒言でも述べた様に、硫酸塩エアロゾル粒子がCCNの主成分である可能性に関しては、多くの先駆的研究の対象とされ、理論や実験、そして観測により検証されてきた。微小粒子の主成分であり、大気中で実現する0.5%前後の過飽和度においてCCNとしての活性を示すその物理化学的性質から、硫酸塩がCCNの形成に大きく寄与していることは確かなことであると考えられる。近年、大気エアロゾル粒子中の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の質量濃度とCCN個数濃度の同時観測から、両者に有為な相関関係が得られた結果も幾つか報告されている(Hegg et al.,1991b;1993;Berresheim et al.,1993;Quinn et al.,1993;Novakov et al.,1994)(図1.3参照)。これらの結果は、エアロゾル粒子の間接的放射強制力の定量的見積りに関するモデルを構築する際に、理論的な法則性の見い出されていない硫酸塩エアロゾル粒子の質量濃度とCCN個数濃度との関係を記述する重要な経験則として扱われている。

本研究で得られた微小粒子中の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の質量濃度と過飽和度1.0%及び0.5%において活性化するCCNの個数濃度との相関について、図3.47に示す。回帰直線は各々

$$[\text{CCN}(1.0\%)] = 142.0(\pm 10.4) \times [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 24.9(\pm 87.2)$$

及び

$$[\text{CCN}(0.5\%)] = 54.1(\pm 6.5) \times [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 18.4(\pm 51.1)$$

であった。ここで、 $[\text{CCN}(1.0\%)]$ 及び $[\text{CCN}(0.5\%)]$ は各々過飽和度1.0%及び0.5%に



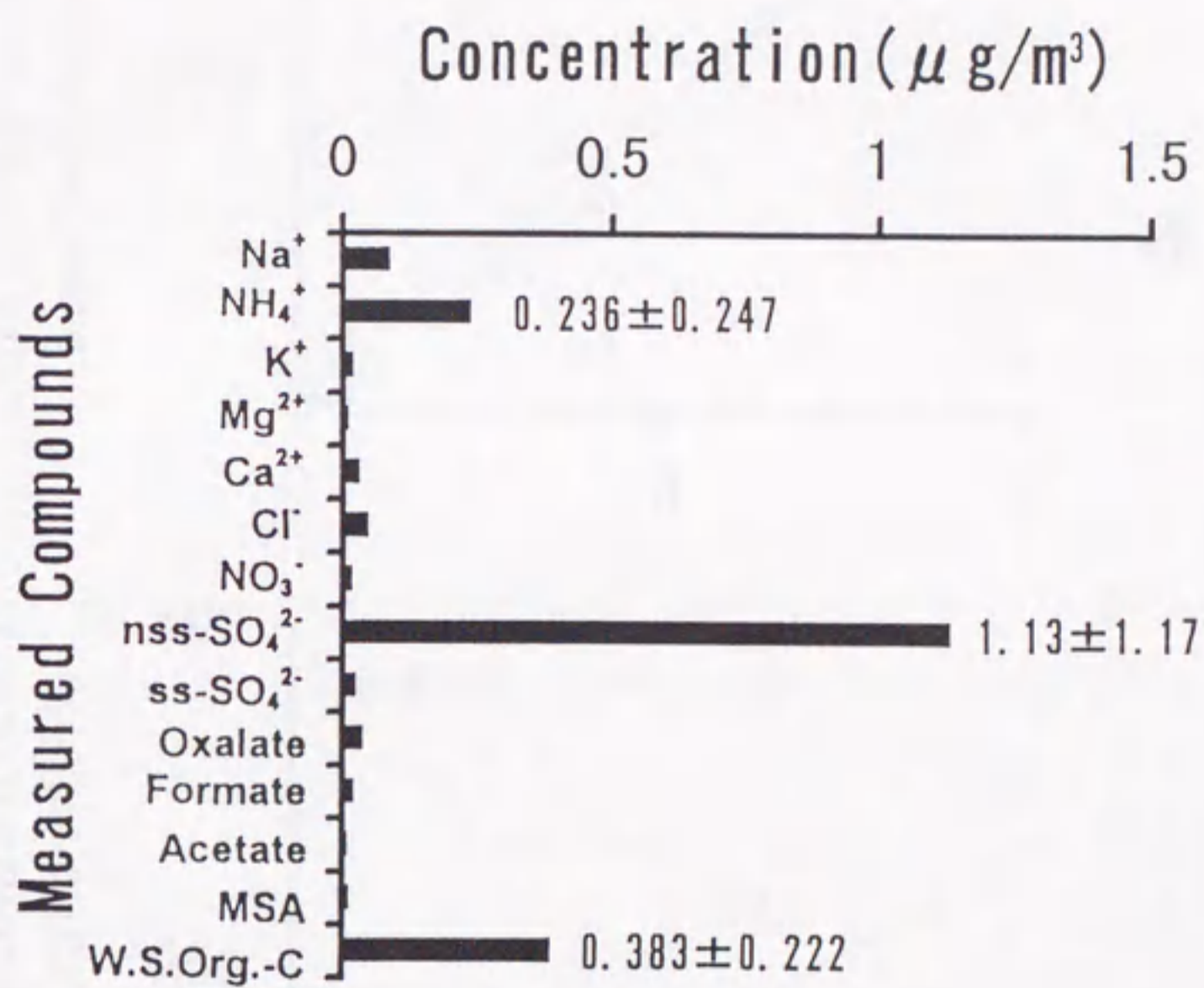
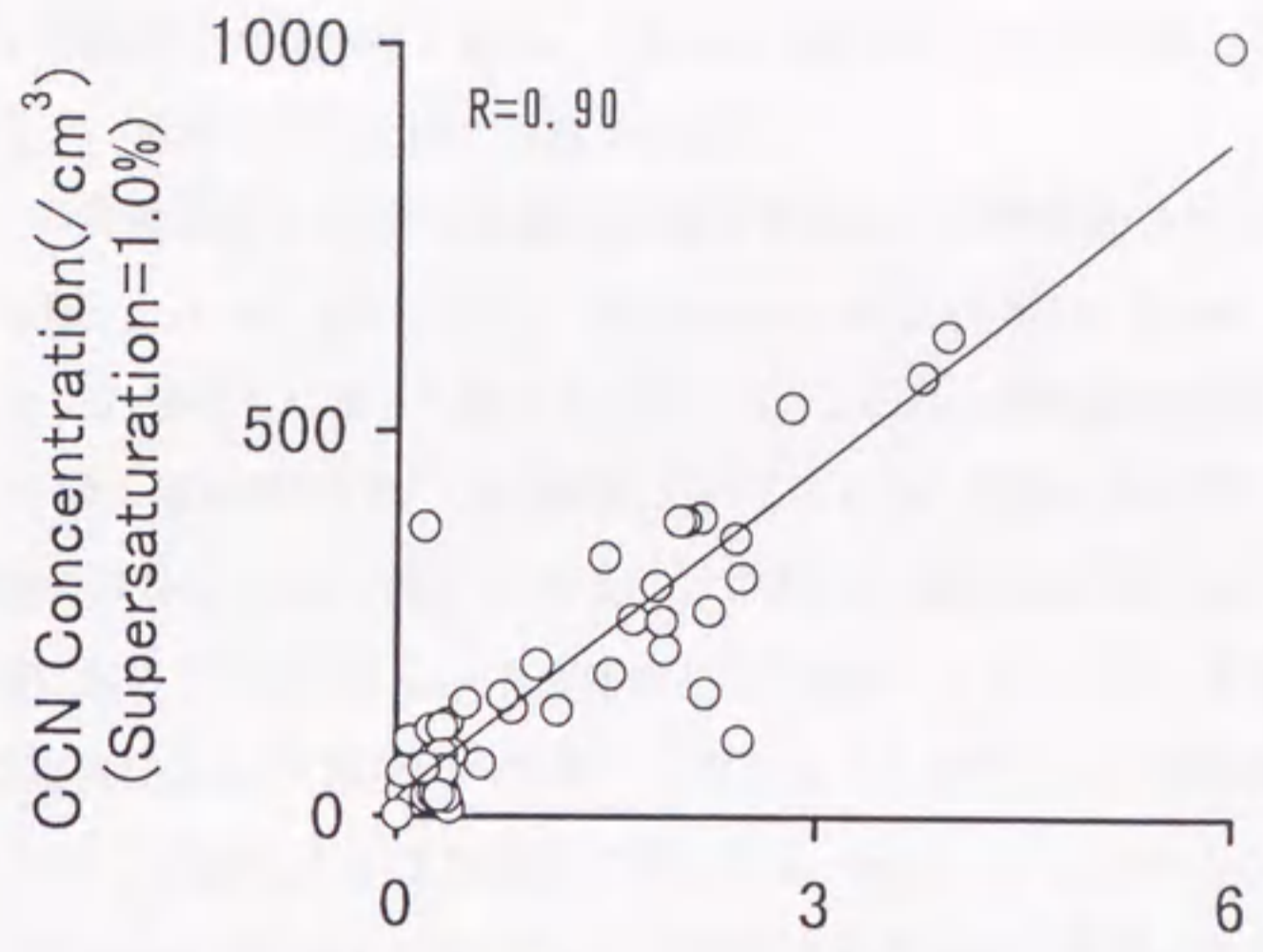
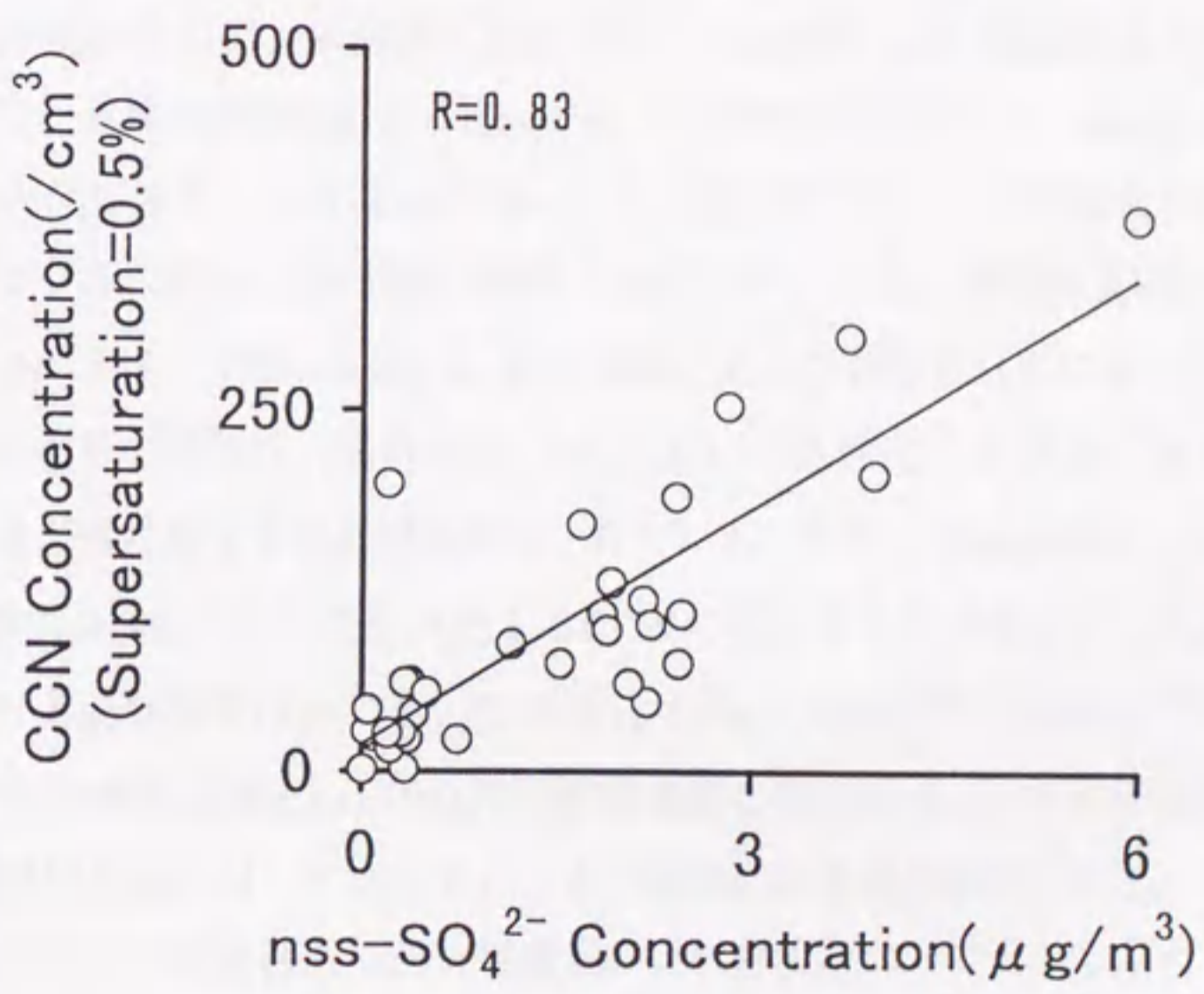


図3.46 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより得られた微小粒子水溶性画分の化学成分の平均的質量濃度組成.





**a**



**b**

図3.47 微小粒子中のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の質量濃度とCCN個数濃度との関係。(a)過飽和度1.0%において活性化するCCN、(b)過飽和度0.5%において活性化するCCN.



において活性化するCCN個数濃度、 $[nss-SO_4^{2-}]$ は微小粒子中の $nss-SO_4^{2-}$ の質量濃度である。また括弧内は標準誤差を表している。直線回帰の相関係数はそれぞれ0.90及び0.83であり、相関の有為性は共に99%以上の信頼性で認められる。これまでの報告と同様に、両者には高い相関関係が見い出された。これは、硫酸塩がCCNの主体として機能している物質であるという考え方を支持する結果である。

$nss-SO_4^{2-}$ の質量濃度とCCN個数濃度の同時観測から両者の関係を解析した研究は、これまでもHegg et al.(1991b;1993)、Berresheim et al.(1993)、Quinn et al.(1993)及びNovakov et al.(1994)らによって報告されている。このうち試料数の極端に少ないQuinn et al.(1993)を除く報告について、本観測において得られた結果と合わせて図3.48に示す。ここで直線回帰の傾きは $nss-SO_4^{2-}$ の増加に対するCCN濃度の応答と捉えることができ、高い過飽和度において活性化するCCN濃度ほどこの傾きも大きくなる。また切片は、 $nss-SO_4^{2-}$ 以外の物質によるCCN形成への寄与と考えることができる。本観測と同様の過飽和度1.0%において活性化するCCN濃度に関しては、Hegg et al.(1991b;1993)の研究がある。このうちHegg et al.(1991b)によって報告された北東太平洋上での観測では、その濃度範囲が低いものの、本観測において得られた結果に近い直線関係が得られている。これに対して、北東大西洋におけるHegg et al.(1993)の結果では、Hegg et al.(1991b)に比較し大きな切片と小さな傾きが得られた。彼らはこれを、汚染物質の負荷による非硫酸塩エアロゾルのCCNへの影響に帰着させている。一方、過飽和度0.5%において活性化するCCNに関してはNovakov et al.(1994)によって報告されている。Puerto Ricoにおいて行った彼等の観測は、過飽和度0.5%において活性化するCCNであるが、非常に大きな傾き及び切片を示す直線関係が得られている。また、Berresheim et al.(1993)の測定は過飽和度0.3%において活性化するCCNに関するものであるが、得られた関係は本観測における過飽和度1.0%において活性化するCCNの結果に近いものであった。

この様にCCN個数濃度と $nss-SO_4^{2-}$ の質量濃度との関係は、いずれの研究においても有為な相関関係を見い出してはいるが、その傾向には差異が確認される。これは、両者の関係が観測地点や試料採取時の大気質或いは気象状況などに大きく左右されるためと考えられる。上述した様に、これらの結果はエアロゾル粒子の間接的放射強制の定量的見積りに関するモデルを構築する際に、硫酸塩エアロゾル粒子の質量濃度とCCN個数濃度との関係を記述する重要な経験則として扱われている。しかしそれは、エアロゾルの持つ地理的・時間的不均質性を反映し、地点や大気質、気象状況により大きく異なるため、



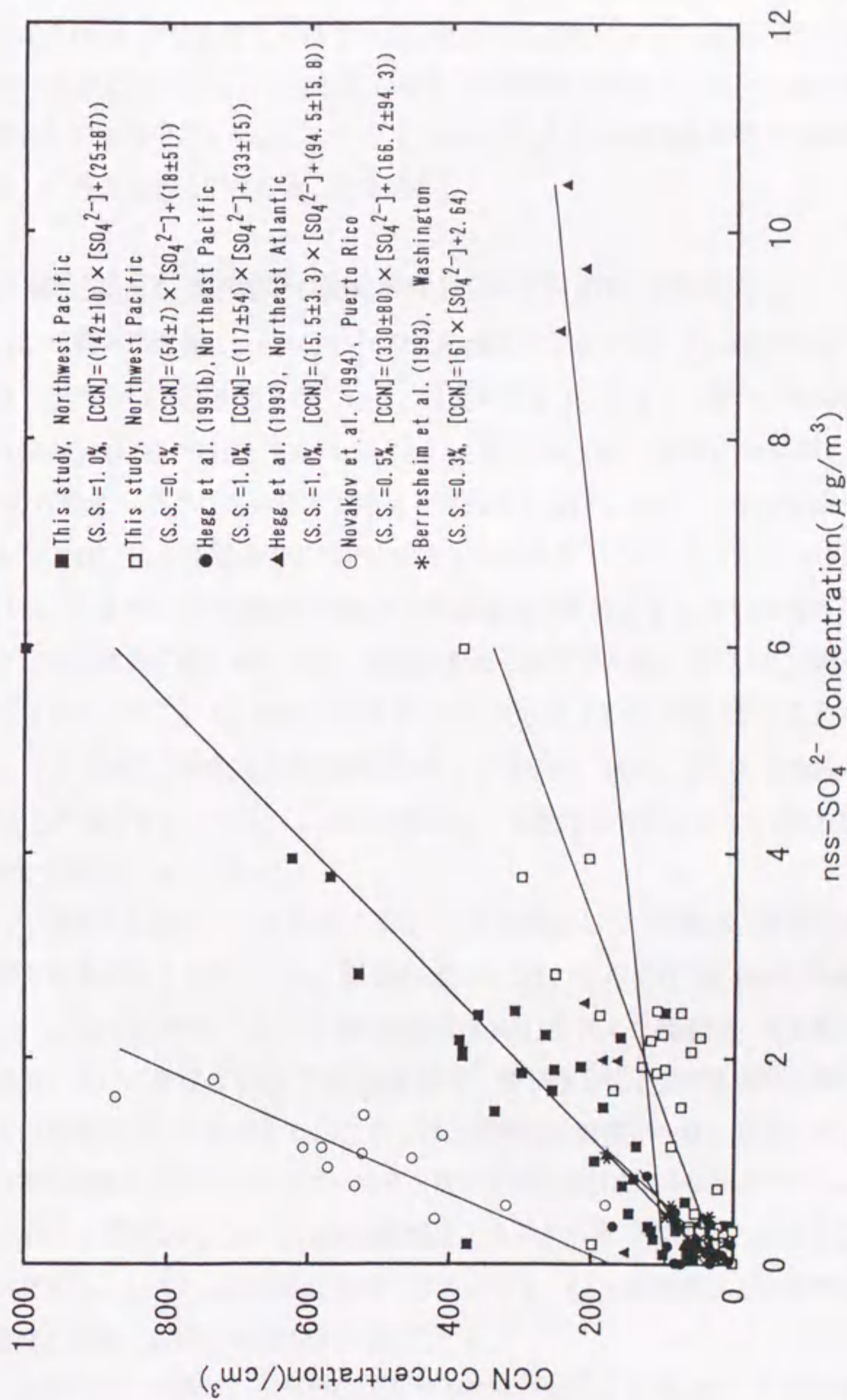


図3.48 本研究において得られたnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の質量濃度とCCN個数濃度との関係とこれまでに報告された結果との比較。



普遍的な関係を見出すことは必ずしも容易でないと考えられる。今後、より多くの地域、そしてより多くの環境において、同様の観測を行うことが必要である。

なお、海洋上の層状雲において現実に出現し得る過飽和度は通常0.3% 或いはそれ以下、最高でも0.5% 前後と考えられている。従って本研究において測定されたCCN濃度は、現実大気中におけるものと比較してやや高い過飽和度条件下において活性化するものを対象としたものであった。このことは、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ とCCN個数濃度との関係を述べたこれまでの報告にも当てはまることである。

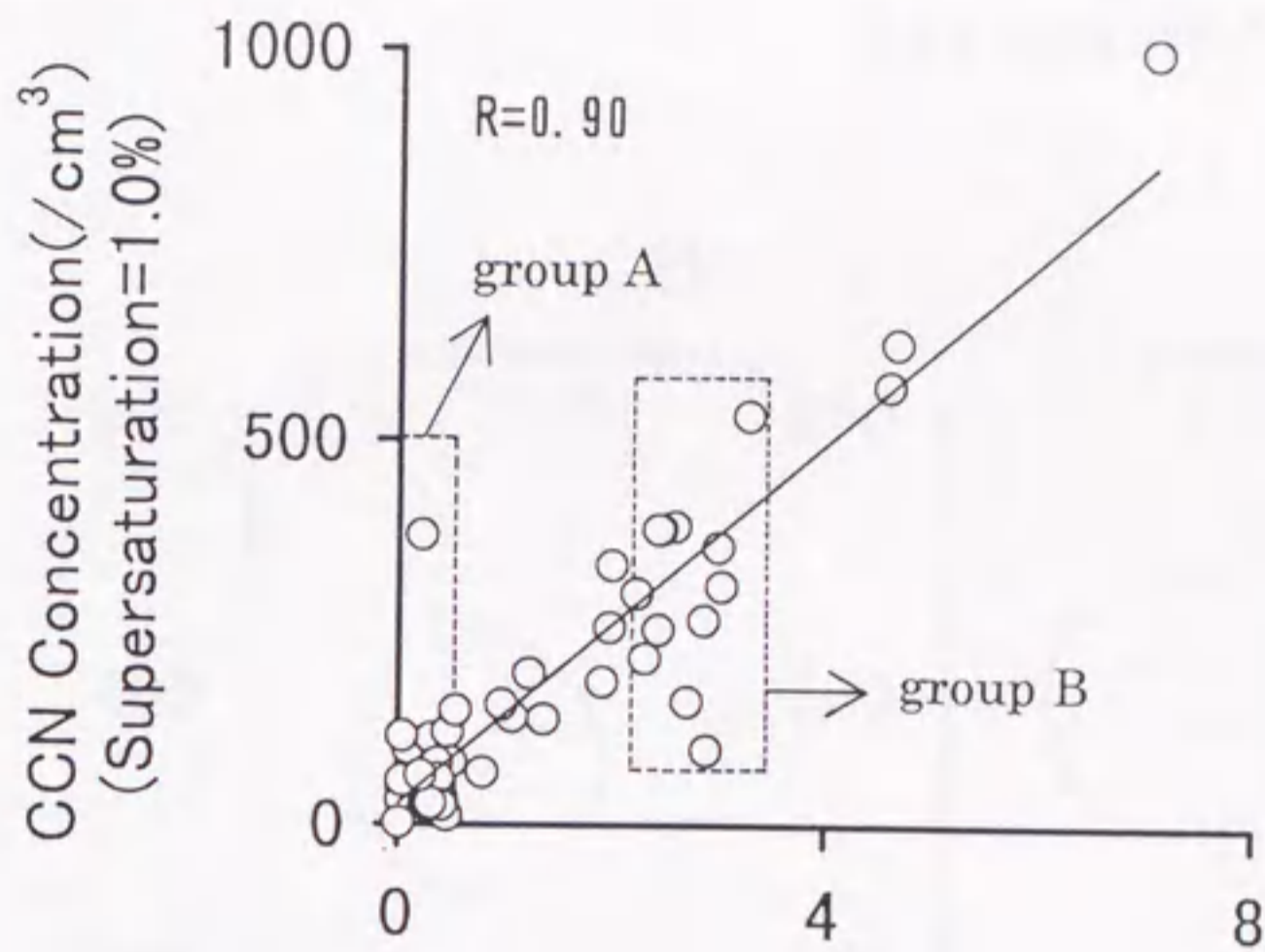
### 3-5-3. 硫酸塩及び水溶性有機炭素成分のCCN形成への寄与

図3.47から明らかな様に、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の質量濃度が殆どゼロに近い試料においても無視できない濃度のCCNが検出されている。同様の結果はこれまでに報告された結果にも認められ(Hegg et al.,1991b;1993;Novakov et al.,1994)(図1.3参照)、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 以外の成分のCCN形成への寄与を示唆する結果と考えることができる。3-5-1で述べた様に、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ は $\text{NH}_4^+$ により部分的に中和されている。そこでこの $\text{NH}_4^+$ を $\text{nss-SO}_4^{2-}$ に加えて得られた、 $\text{NH}_4^+$ により部分的に中和された硫酸塩の質量濃度とCCN個数濃度との関係を見た。その結果を図3.49に示す。相関係数はそれぞれ0.90及び0.83と、両者には高い相関関係が得られている。相関の有為性は共に99%以上の信頼性で認められる。しかし、図3.47と同様に、硫酸塩の質量濃度が殆どゼロに近い試料においても無視できない濃度のCCNが検出されている。これらの結果は、硫酸塩以外の成分のCCN形成への寄与を示唆する結果と考えられる。

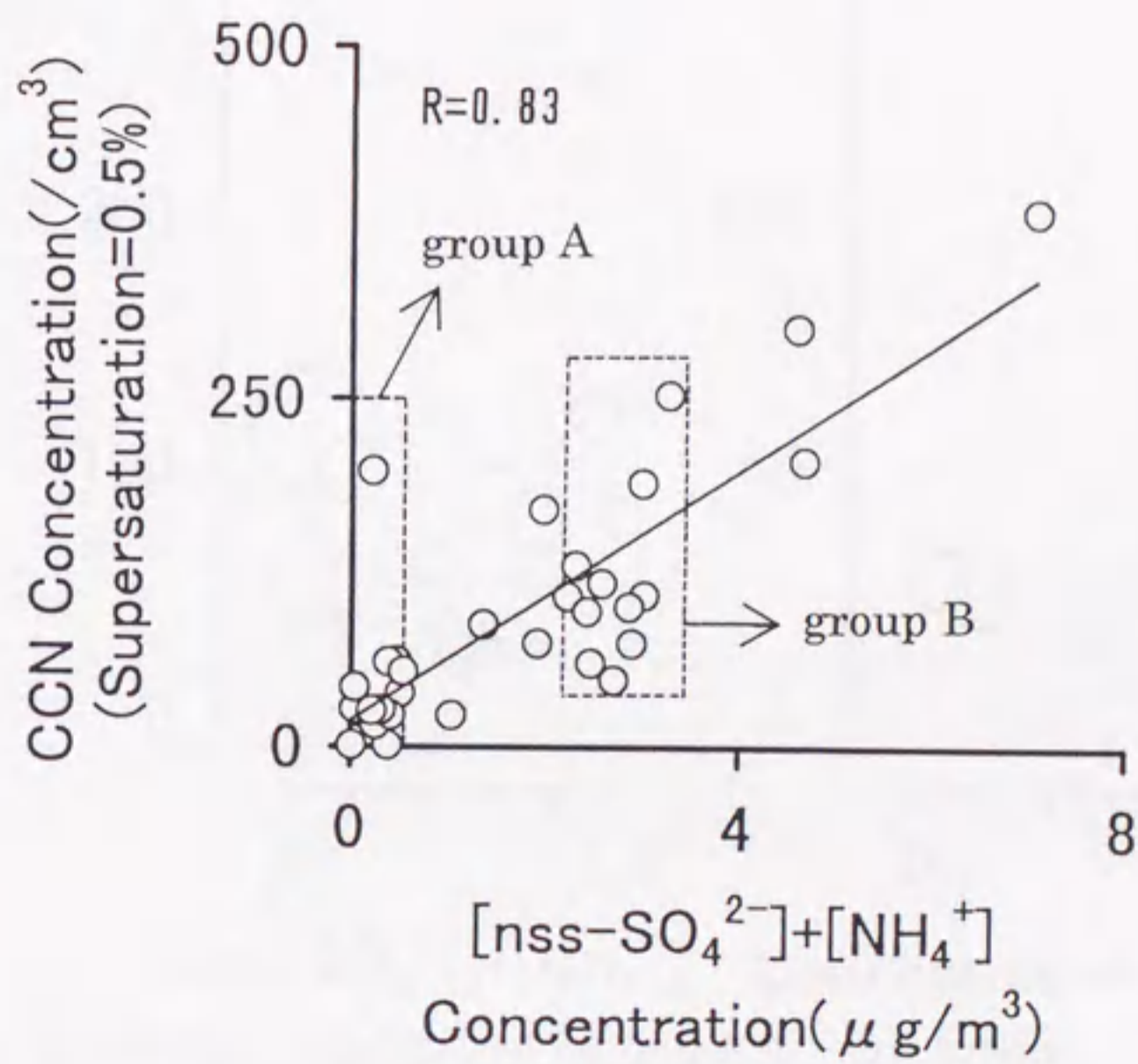
3-5-1で議論した様に、CCN形成に寄与し得る物質として、硫酸塩と同様に水溶性有機炭素成分を考えることができる。図3.50a及びbには、それぞれ図3.49a及びbにおいてgroup Aとして示した試料について、微小粒子中の $\text{NH}_4^+$ を加えた硫酸塩の質量濃度と各々の過飽和度において活性化するCCNの個数濃度、及び微小粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度との関係について示した。これらは、硫酸塩の濃度が一様に非常に低いのに対して、有為な濃度のCCNが大きなばらつきを持って検出されている試料群である。図3.51には、これらの試料群についてCCN個数濃度と水溶性有機炭素濃度との対応を示した。これらの図から、いずれの過飽和度条件下においても、CCN個数濃度と水溶性有機炭素の質量濃度との間に良好な相関関係が認められる。

これらの試料群と同様に、硫酸塩の濃度がほぼ同程度であるのに対してCCN個数濃度





**a**



**b**

図3.49 微小粒子中の[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]+[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]の質量濃度とCCN個数濃度との関係。(a)過飽和度1.0%において活性化するCCN、(b)過飽和度0.5%において活性化するCCN.



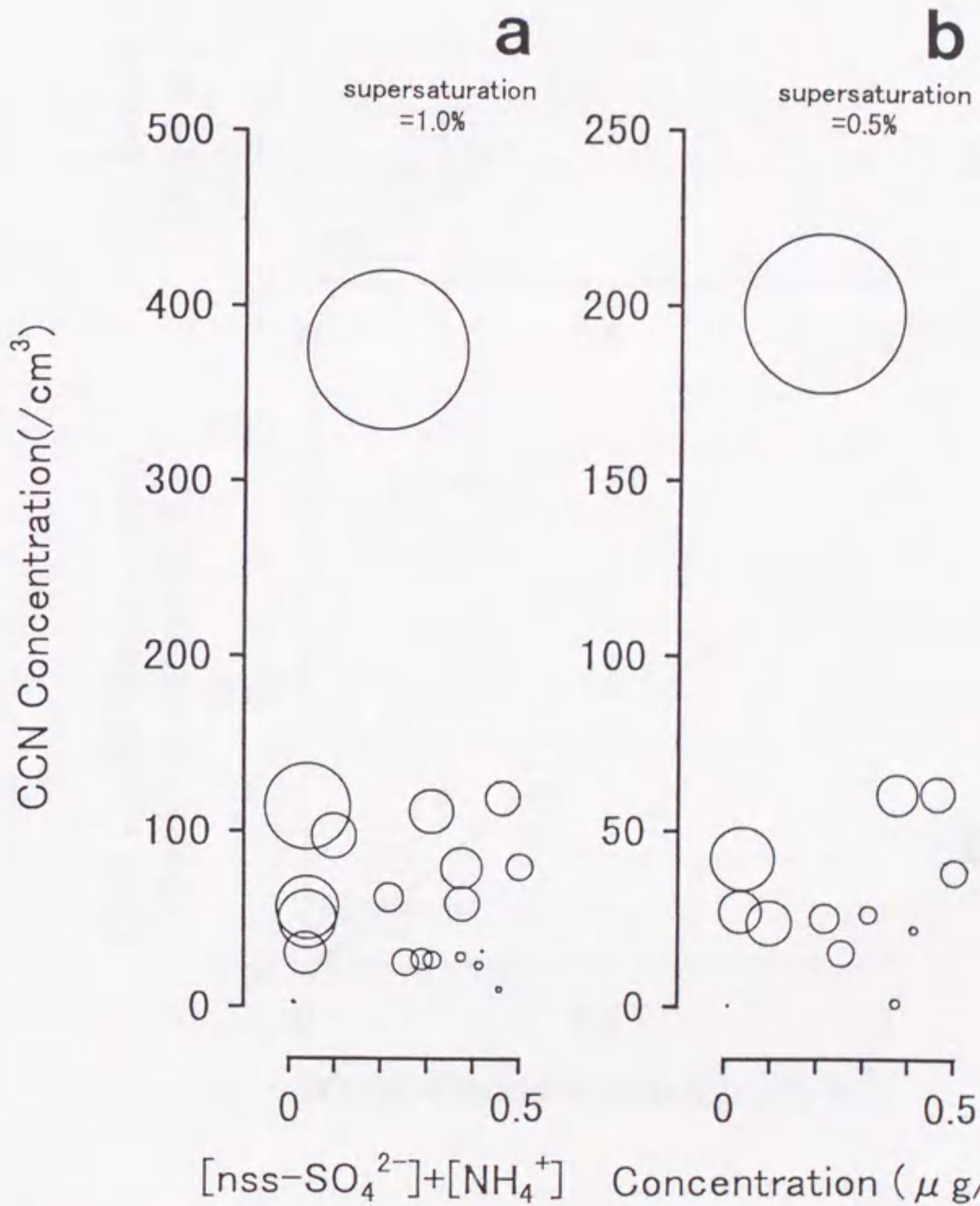
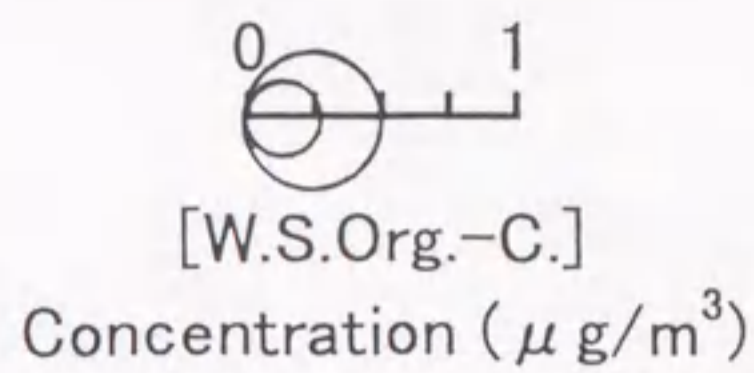
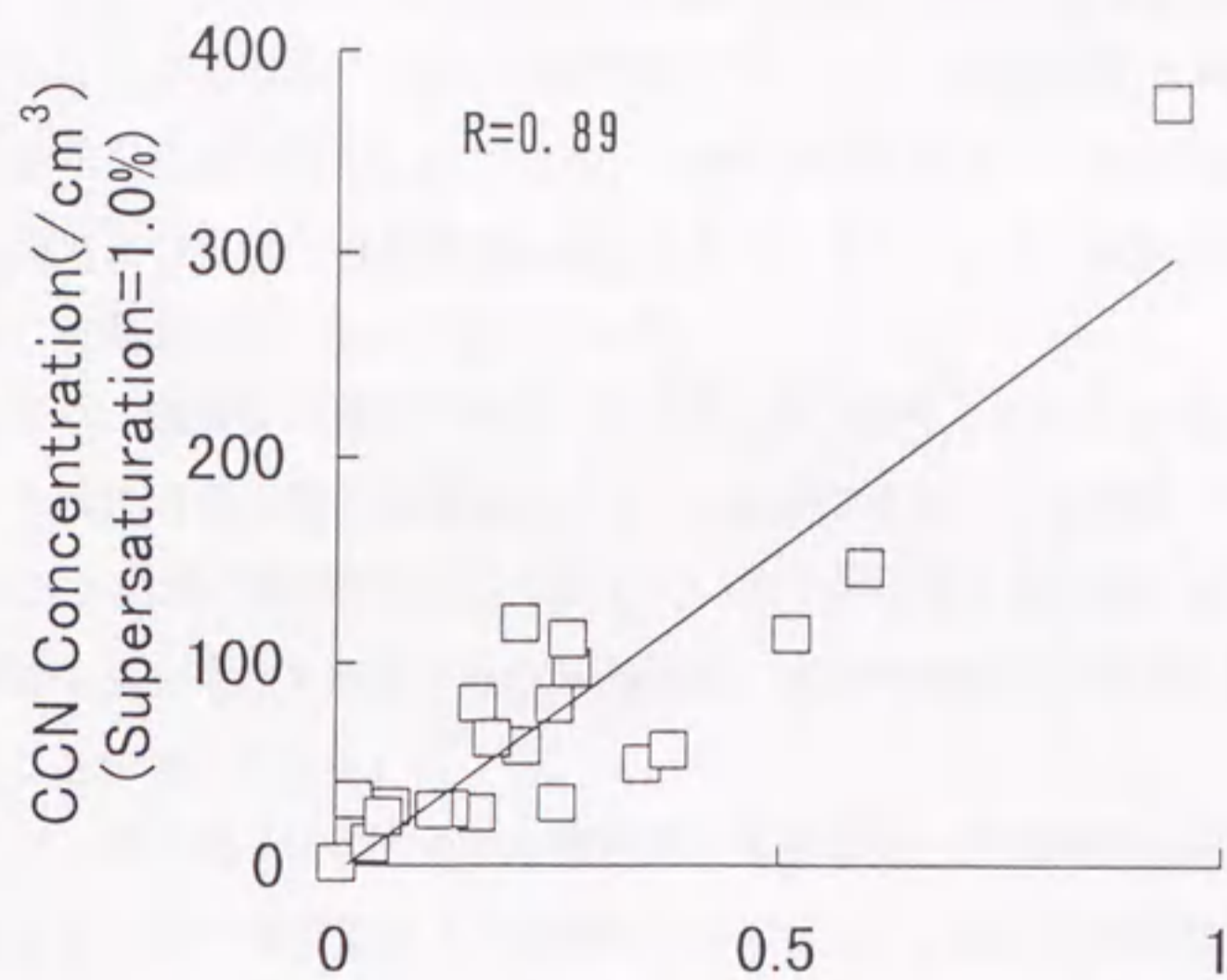
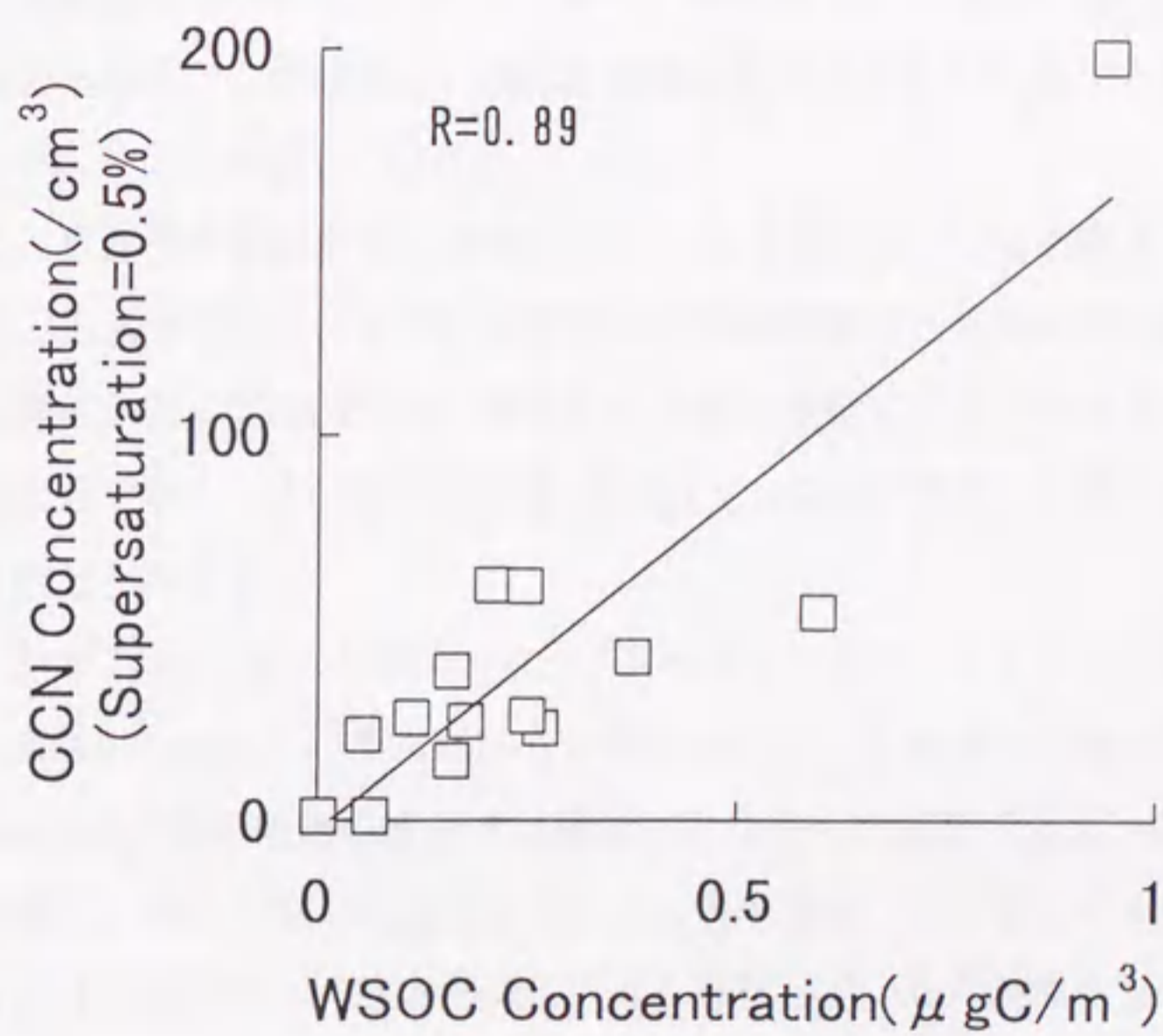


図3.50 微小粒子中の[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]+[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]の質量濃度とCCN個数濃度及び水溶性有機炭素の質量濃度との関係。(a)過飽和度1.0%において活性化するCCN、(b)過飽和度0.5%において活性化するCCN。それぞれ図3.48(a)及び(b)のgroup Aの試料群に関する解析。





**a**



**b**

図3.51 微小粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度とCCN個数濃度との関係。(a)過飽和度1.0%において活性化するCCN、(b)過飽和度0.5%において活性化するCCN。それぞれ図3.48(a)及び(b)のgroup Aの試料群に関する解析。



がばらつきを持って検出された試料群としては、図3.49a及びbにgroup Bとして示した試料群を挙げることができる。これらの試料群についてCCN個数濃度と水溶性有機炭素濃度との対応を示した結果が図3.52である。一つの試料を除き、いずれの過飽和度条件下においても両者には良好な相関関係が認められる。なお、この一試料だけが大きく異なる性質を示した理由は明らかにできなかった。

以上の結果は、硫酸塩の濃度がほぼ一様で低濃度の条件下におけるCCN個数濃度のばらつきが、水溶性有機炭素の質量濃度によって説明できることを意味しており、水溶性有機炭素がCCN形成に重要な役割を果たしていることが考えられる。また特に、硫酸塩の濃度が極めて低い条件下におけるCCN形成に、水溶性有機炭素成分が重要な役割を果たしていることが考えられる。

図3.53には、微小粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度と過飽和度1.0%及び0.5%において活性化するCCNの個数濃度との相関について示した。両者には良好な相関関係が得られた。相関係数は各々0.75及び0.74であり、99%以上の信頼性において両者の相関の有為性が認められる。この結果は、水溶性有機炭素成分もまたCCNの主体として機能しているという考え方と矛盾していない。

この様に、水溶性有機炭素は、CCNの主体として機能していると考えられる微小粒子水溶性画分の主成分であり、その質量濃度がCCN個数濃度と有為な相関関係を示し、特に硫酸塩の濃度が同程度の試料群におけるCCN個数濃度のばらつきを説明できることから、硫酸塩だけでなく、水溶性有機炭素成分もCCN形成に重要な役割を果たしている可能性が示されたと言える。

また、3-3-6において述べた様に、ロープレッシャーインパクターによる観測から、水溶性有機炭素は $0.2\mu\text{m}$ 以下の非常に小さい粒径域においても有為に検出された(図3.31)。これは、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ などの他の成分では確認されなかった結果であり、水溶性有機炭素成分が個数濃度に大きな寄与を及ぼしていることを意味していると考えられる。この結果も、水溶性有機炭素成分がCCN形成に大きく寄与している可能性を支持している。

緒言でも述べた様に、これまで、有機エアロゾルのCCN形成への寄与の可能性について言及した報告は幾つかの報告がなされてきたが、観測から立証した例は殆ど無く、わずかに先に述べたNovakov and Penner(1993)及びRivera-Carpio et al.(1996)らの報告がある程度である。彼らの報告は、硫酸塩及び有機炭素エアロゾルの個数濃度を算出することによりCCN個数濃度への寄与を定量的に見積った点において大変評価できる。しかしその



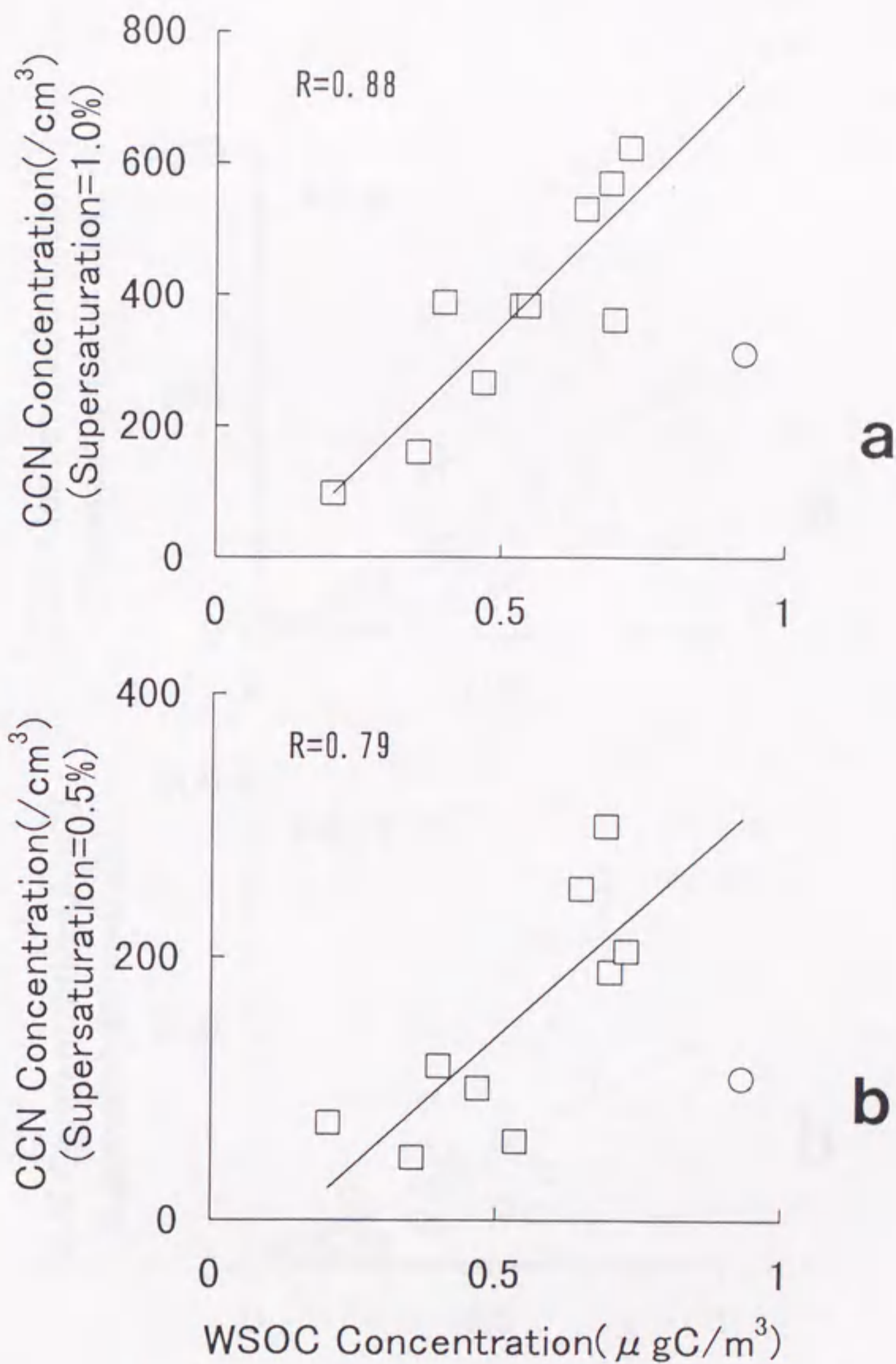


図3.52 微小粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度とCCN個数濃度との関係。(a)過飽和度1.0%において活性化するCCN、(b)過飽和度0.5%において活性化するCCN.

それぞれ図3.48(a)及び(b)のgroup Bの試料群に関する解析.

但し直線は○で示した試料を除いた結果.



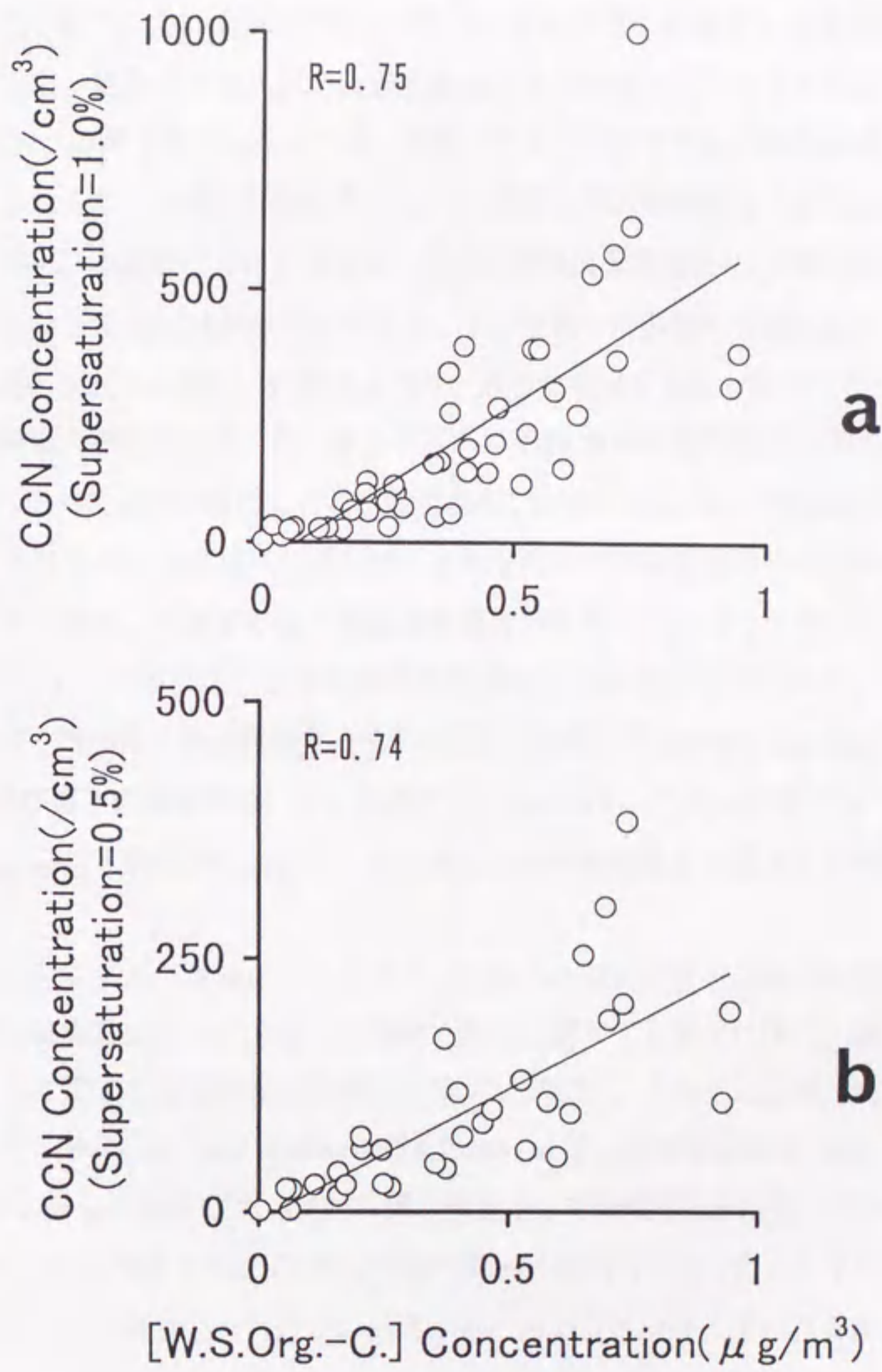


図3.53 微小粒子中の水溶性有機炭素の質量濃度とCCN個数濃度との関係。(a)過飽和度1.0%において活性化するCCN、(b)過飽和度0.5%において活性化するCCN。



解析は短期間の限られた試料を基にしている。長期的に、また様々な条件下における有機エアロゾルとCCNとの関係を見た研究例はこれまで報告されていない。大気エアロゾル粒子の間接的放射強制力の定量的見積りに関するモデルを構築する際に、理論的な法則性が見い出されていない大気エアロゾル粒子中の化学成分の濃度とCCN個数濃度との関係を表す上で、観測より得られた両者の関係は大変重要であると考えられている。また、特にCCNへの寄与を考える上では、有機エアロゾルの中でも水溶性の成分が重要であると考えられるが、水溶性有機炭素とCCNの濃度の関係を評価した研究はこれまで報告されていない。本研究において得られた水溶性有機炭素濃度とCCN個数濃度との関係は、有機エアロゾルのCCN形成への寄与や、その気候への影響を考察する上で、既報の研究により満たされていなかった情報を補う、重要な知見であると言える。

また、硫酸塩の濃度が非常に低い条件下におけるCCNの個数濃度が、水溶性有機炭素成分の濃度によって説明できたことは大変興味深い。Novakov and Penner(1993)は、有機エアロゾル粒子のCCN形成への寄与が人為的な汚染の影響を受けた気塊中において大きいと述べているが、本研究から、硫酸塩の濃度が非常に低いバックグラウンド的な条件下においても、CCN形成への水溶性有機炭素成分の重要性が示された。図3.46には、全試料に関する微小粒子水溶性画分の化学組成の平均値を示したが、 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上及び以下の試料について、同様に図3.54に示す。これらの図から、 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の試料において、相対的に水溶性有機炭素の重要性が増していることが判る。

この結果は、モデルの構築によるエアロゾル粒子の間接的放射強制力の定量的な見積りに関する数値実験に対して非常に示唆的である。緒言でも述べた様に、間接的放射強制力の見積りに関する数値実験の研究例は非常に少ない。それでも近年、幾つかの報告がなされている(Boucher and Rodhe,1994;Jones et al.,1994;Boucher and Lohmann, 1995)。しかし彼らの実験では、CCNの構成物質として硫酸塩のみを扱っている。Jones et al.(1994)は、仮に有機エアロゾル粒子のCCN形成への寄与があったとしても、Novakov and Penner(1993)が報告した様にその効果が主に汚染空気塊中に現われるならば、その影響は小さいものであると述べている。汚染空気塊中では既に硫酸塩エアロゾル粒子が豊富に存在しておりその影響は飽和に近い状態にあるため、有機エアロゾルの効果を加えてもその影響は顕著に現われないと考えられるからである。しかし、本観測において見い出された様に、硫酸塩の濃度が非常に低いバックグラウンド的な気塊中においても有機成分の影響が重要であるならば、全球表面の大きな部分を占める外洋大気での間接



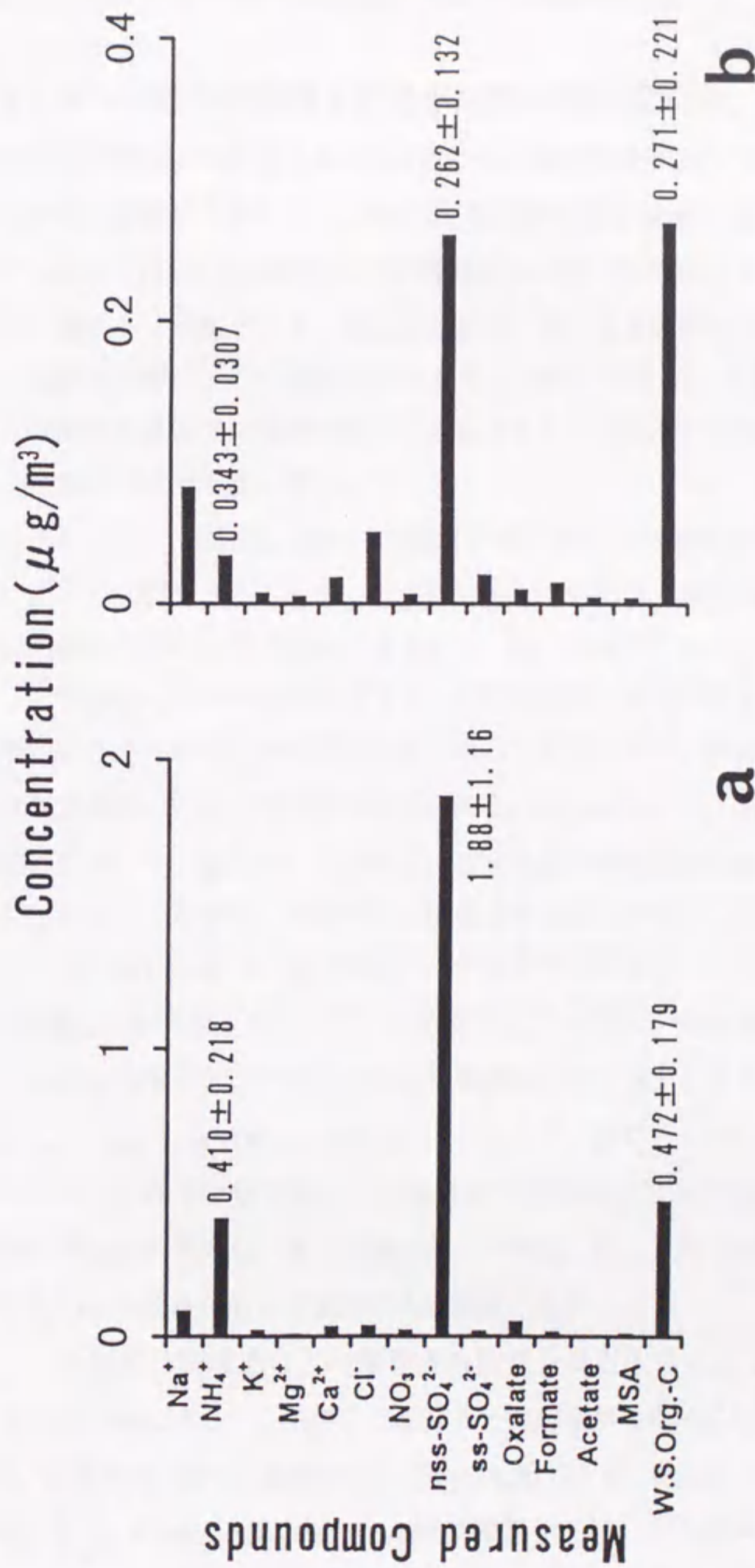


図3.54 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより得られた微粒子水溶性画分の化学成分の平均的質量濃度組成。(a)nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の質量濃度が0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の試料についての平均値、(b)nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の質量濃度が0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の試料についての平均値。



的放射強制力の見積りに少なからぬ影響を与える可能性がある。

#### 3-5-4. CCNへの寄与が期待される水溶性有機炭素成分

以上述べてきた様に、本研究において水溶性の有機炭素成分がCCN形成に重要な役割を果たしている可能性が示された。この場合、水溶性有機炭素成分は本質的にCCN活性を有しているのか、あるいは硫酸塩などの無機成分を補う形でCCN形成に寄与しているのかが非常に興味ある問題となる。後者としては、例えば水溶性有機成分が核となってその周りを硫酸塩が覆い、この硫酸塩が水蒸気を凝結させるケースなどが考えられる。この場合、水溶性有機炭素は硫酸塩粒子を成長させることにより低過飽和度での活性を容易にし、間接的にCCN形成に寄与している。

図3.50に示した様に、硫酸塩が極めて低濃度の試料群におけるCCN濃度が水溶性有機炭素濃度によって説明できることや、水溶性であることから水蒸気の凝結に関して無機成分と類似の物理化学的性質が期待できること、特に本観測において示された様にこの画分にはシュウ酸など水への溶解度の大きい官能性有機化合物が含まれており、これらに無機水溶性成分と同様のCCN活性が期待できることなどから、水溶性有機炭素成分自体にCCN活性が備わっている可能性が考えられる。Saxena et al.(1995)は大気エアロゾル粒子の観測において、粒子中に含まれている水の量が無機成分に依る吸収だけでは量的に説明がつかないことから、共存する有機成分が水蒸気を吸収している可能性が高いと報告している。Shulman et al.(1996)は、ジカルボン酸などの二官能性有機化合物が、液滴中での硫酸塩との共存下において、表面張力低下への寄与やRaoult effectへの影響を通して、Köhler曲線において記述される臨界過飽和度を減少させる効果を有することを述べている。Cruz and Pandis(1997)は、ジカルボン酸であるグルタル酸及びアジピン酸からなる単成分粒子が硫酸塩などの無機成分と同様のCCN活性機能を持つことを、Köhler曲線の理論から推定し、更に実験によって確認した。これらの報告からも有機エアロゾル自体にCCN活性がある可能性が十分期待できる。

ただし、その効果は硫酸塩などの無機水溶性成分ほど大きくはないと推測できる。Shulman et al.(1996)によると、強酸と比較すると溶解度が相対的に低いシュウ酸やコハク酸などは、成長初期の微小な液滴中では完全に溶解できず、Raoult effectへの寄与が小さいと考えられる。Cruz and Pandis(1997)の実験からは、グルタル酸及びアジピン酸粒子が任意の過飽和度においてCCNとして活性化する際に必要な粒径が、無機成分のそれよりも大きいことが見い出される。現実の大気中では、有機成分のかなりの部分が硫



酸塩との混合粒子を形成している可能性が高いと考えられることから、効率の良いCCN活性を有する硫酸塩などの無機成分との共存下では、有機成分は無機成分を補佐する形でCCN形成に寄与している可能性が高いと推測される。一方で、硫酸塩が極めて低濃度の条件下や、硫酸塩との混合粒子を形成していない水溶性有機成分が豊富に存在する条件下では、有機成分自身の持つCCN活性が重要なはたらきを示すことも期待できる。本観測において微小粒子中に見い出された有機酸類は、その生成機構が解明されてはいないが、酸性を呈する硫酸塩粒子とは内部混合せずに独立に存在している可能性も考えられる。一方、無機水溶性成分に匹敵する高い水への溶解性を有する有機成分には、本質的なCCN活性も期待できる。しかし、そのような成分が水溶性有機炭素成分の中にどの程度含まれているかに関する情報はこれまで得られていない。これらの議論を深めるには、個々の粒子の存在状態、すなわち、有機成分と硫酸塩などの無機成分がどの程度内部混合粒子を形成しているのかに関する情報と、以下に述べる有機成分に関する化合物レベルでの情報が不可欠である。

既に述べた様に、実際の気エアロゾル粒子中の水溶性有機炭素成分のCCN形成への寄与を議論する上で、その化合物レベルでの組成に関する情報は不可欠である。物質が特定できれば、そのCCN形成への関わり方を説明することが可能となる。気エアロゾル粒子中の有機成分としては、ジカルボン酸やケト酸、ジカルボニル、比較的高分子の脂肪酸、脂肪族アルコール、直鎖アルカン、あるいはPAHなどがこれまで検出されてきた。しかし多くの研究においては、極性の低い有機溶媒を抽出に用いているため、主に高極性の物質から構成されていると考えられる水溶性有機炭素の組成に関する知見はこれまであまり得られていない。

エアロゾル粒子中の水抽出画分の構成成分としては、これまでジカルボン酸、ケト酸及びジカルボニルの化合物グループが有為に検出されてきた(Kawamura and Usukura, 1993; Sempéré and Kawamura, 1994)。しかしこれらを合わせても、水溶性有機炭素の5~20%程度にしか達せず(Sempéré and Kawamura, 1994)、残りはmissing portionとして今なおその組成は十分には解明されていない。なお、MSAも水溶性有機成分であり多くの研究によって測定されてきたが、濃度が非常に低くその水溶性有機炭素への量的寄与は非常に小さい。

これまでに述べた様に、本研究では低分子カルボン酸であるギ酸、酢酸及びシュウ酸、そしてMSAの4成分が水溶性有機成分として定量された。しかしこれら4成分は、水溶性有機炭素のわずかな部分を占めるに過ぎない。図3.55には、微小粒子中におけるこれ



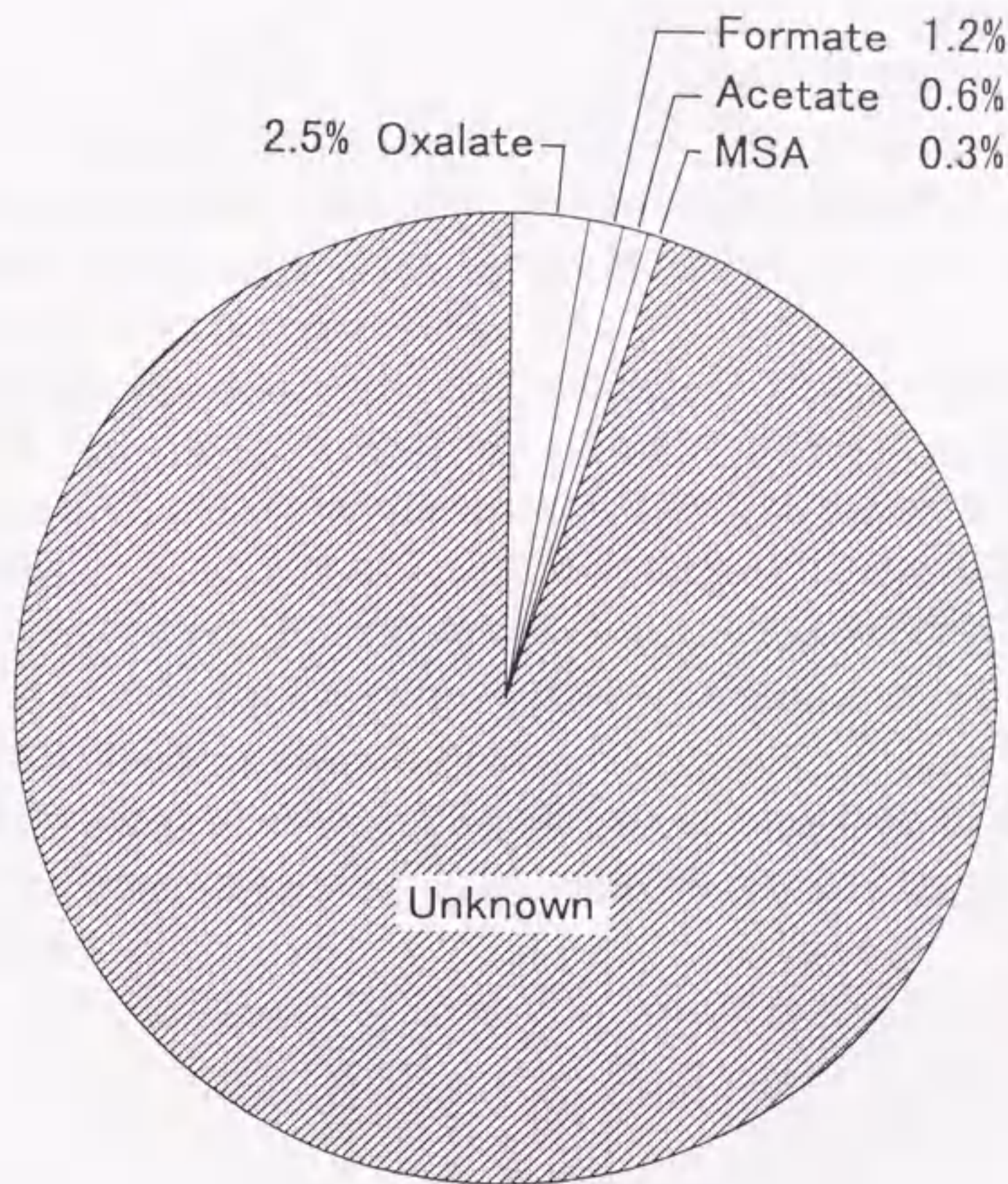


図3.55 アンダーセンハイボリウムサンプラーにより得られた微小粒子中の水溶性有機炭素に占めるギ酸、酢酸、シュウ酸及びMSA態炭素の割合の平均値.



ら4成分態炭素の水溶性有機炭素に占める割合を示したが、わずかに5%弱を構成しているに過ぎない。今後、残りの水溶性有機炭素の化合物組成の解明が必要である。

Saxena and Hildemann(1996)は、大気エアロゾル粒子中の水溶性有機炭素を構成する物質の候補を考察している。彼等は起源や反応経路から大気中で実存し得る可能性を有する物質について、揮発性と水への溶解性とを考察し、次の化合物グループを候補として挙げた。すなわち、ジカルボン酸、ジカルボニル、ケト酸、多価アルコール、アミノ酸及びヒドロキシ酸やヒドロキシカルボニル、ヒドロキシアミンなどの多官能性化合物である。このうちジカルボン酸、ジカルボニル、ケト酸及びヒドロキシ酸についてはエアロゾル粒子中における検出の報告が既に幾つかなされている(Kawamura and Usukura, 1993; Sempéré and Kawamura, 1994)。ジカルボン酸類は他の水溶性有機成分と比較すれば検出の報告例もある程度纏まっており、水溶性有機成分の重要な画分を占める物質としての位置付けは確かなものとなりつつある。

上述した候補のうち、多価アルコール、アミノ酸及びアミン類に関する測定例はこれまで殆ど報告されていない。アミノ酸及びアミン類に関しては降水を中心に僅かに測定されている(Mopper and Zika, 1987; Gorzelska et al., 1992)が、他の成分と比較するとその報告は非常に少なく、大気中における存在状態や生成経路に関する知見は非常に乏しい。なお、これらの成分によって水溶性有機炭素のmissing portionが全て説明できるかは疑問である。一方で、水抽出画分に水への溶解度の低い物質が混入している可能性も十分考えられる(Saxena and Hildemann, 1996)。

有機エアロゾル粒子のCCN形成への寄与を考察する上で、水溶性有機炭素を構成する化合物に関する情報は大変重要である。今後、水抽出画分の有機成分の同定及び定量が大きな課題である。



## 4. 結論

本研究では、外洋上における大気エアロゾル粒子中の水溶性画分について、その化学成分の性状及び挙動を解明し、更に雲粒核(CCN)を構成する成分について考察することを目的として、北西太平洋上に位置する小笠原諸島母島において大気エアロゾル粒子中の化学成分及びその関連物質の観測を行い、以下の知見を得た。

[1]小笠原諸島母島は日本列島から1000km離れた離島であるが、アジア大陸の東側に位置するため、冬季から春季にかけて大陸性空気塊の流入の影響に曝される。一方、太平洋高気圧の発達する夏季及び秋季の期間は海洋性空気塊に覆われる。空気塊の入れ替わりはオゾン及び $^{222}\text{Rn}$ 濃度に明瞭に反映され、共に海洋性気団中で低く、大陸性空気塊の影響下では高い傾向を示した。

CCN個数濃度は雲の微物理的構造や放射特性を支配する重要な因子である。本観測において得られたその濃度は、海洋性空気塊に覆われていた夏季及び秋季には一様に低く、大陸性空気塊の影響を受けていた冬季から春季にかけては非常に高い濃度が観測された。

大気エアロゾル粒子中の非海塩起源硫酸塩( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )、硝酸塩( $\text{NO}_3^-$ )及びアンモニウム塩( $\text{NH}_4^+$ )は、産業活動起源の寄与の大きい成分であると考えられる。その濃度はいずれも空気塊の交替と同調し、冬季及び春季には高い濃度を示したのに対して、夏季及び秋季にはこれまでに遠隔外洋域における観測から報告された値と同程度の低い測定値を得た。

以上の結果は、外洋域であるこの地域が、冬季から春季にかけてのおよそ半年に及ぶ期間にわたり人為起源エアロゾルの長距離輸送の影響に曝されていることを示すものである。このことは、産業活動による外洋大気質の擾乱を示す結果として大変興味深い。

一方、DMSの酸化物として注目されているMSAは、その濃度変動に気団の交替との関係は認められず、春季及び初夏の時期に高濃度を示した。その季節変動の支配要因として海洋生産と光化学酸化過程が重要であると考えられる。

[2]水溶性有機炭素は、外洋大気エアロゾル粒子の主要な構成成分として検出された。またその一画分を構成するギ酸、酢酸及びシュウ酸の低分子カルボン酸も、有為な濃度で検出された。これらの成分は過去に研究例が少なく、外洋大気境界層内におけるその性状及び挙動に関する知見は非常に乏しい。

微小粒子中の水溶性有機炭素に関しては、陸上空気塊の影響を受けた気塊中で濃度の上昇



が認められ、その起源として主に産業活動からなる陸上放出源が重要であることが示唆される。一方粗大粒子中の濃度は季節変化を示さず、海水や前駆気体の海塩粒子への取り込みの影響を受けていたものと推測される。

低分子カルボン酸のうち、モノカルボン酸であるギ酸及び酢酸は、MSAと同様に春季から初夏の時期にかけて高濃度を示した。これらの起源として海洋生物圏から放出される低分子オレフィンの気相酸化が考えられることから、その季節変動の支配要因として海洋生産と光酸化過程が重要であることが示唆される。

これらとは対照的に、ジカルボン酸であるシュウ酸は、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ や $\text{NO}_3^-$ などと同様に陸上空気塊の影響を受けていた冬季及び春季に高く、海洋気団中では低い濃度を示した。この結果は、シュウ酸の起源として産業活動などの人為放出源が重要であることを示すものと考えられる。

[3]本研究では低分子カルボン酸の粒径分布特性を解明した。モノカルボン酸であるギ酸及び酢酸は、その大部分が粗大粒子中に含まれていた。これはギ酸及び酢酸が共に高い蒸気圧を有する揮発性の高い成分であるため、均質的核化や凝結による微小粒子の生成が難しく、気相から豊富に存在する海塩粒子へ取り込まれる経路により粒子化するためと考えられる。

これに対して、ジカルボン酸であるシュウ酸は微小粒子、特にaccumulation modeに比較的豊富に含まれる傾向を示した。シュウ酸がこの様な粒径分布を示したのは、蒸気圧が比較的低いため既存の微小粒子への凝結や、 $\text{NH}_3$ ガスとの反応により粒子化するためと考えられる。海洋大気中では、豊富に存在する海塩粒子への取り込みもあって、coarse modeにも有為に検出された。

水溶性有機炭素の粒径分布は、海洋空気塊中では主に粗大粒子中に含まれる粒径分布が得られたのに対して、陸上空気塊の影響下では相対的に微小粒子中の存在比率が高まった。有機炭素成分には前駆ガスのGPC及び海塩粒子への取り込み、更に有機成分を含む海水の直接的放出など多岐にわたる起源があり、そのため明瞭なピークを示さない粒径分布が得られたと推察できる。陸上空気塊の影響下で微小粒子中の存在比率が相対的に高まったのは、人為起源からの一次粒子及び前駆ガスを経て生成された二次粒子の長距離輸送の影響を受けたためと考えられる。

この他 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及びMSAなどに関しては過去の報告と同様の結果が得られた。 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及びMSAは微小粒子に、 $\text{NO}_3^-$ は粗大粒子に豊富に含まれる粒径分布を示した。



[4]CCNを構成する物質が何であるかは、大気エアロゾルと雲との関わり合いを議論する上で、最も本質的かつ重大な問題である。

本研究において、CCN形成への寄与という点から重要な微小粒子水溶性画分の主成分が $\text{NH}_4^+$ - $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及び有機炭素であり、他の成分は殆ど無視できることが確認された。当量比から $\text{NH}_4^+$ の殆ど全ては硫酸塩として存在していると考えられることから、 $\text{NH}_4^+$ により部分的に中和された硫酸塩と、水溶性有機炭素成分が、CCNの主体として機能している物質であると考えられる。

微小粒子中の硫酸塩の濃度とCCN個数濃度との間には有為な相関関係が見い出され、CCNの構成物質として硫酸塩が重要な役割を果たしていることが確認された。しかし一方で、硫酸塩が非常に低濃度の試料においても無視できない量のCCNが検出され、硫酸塩以外の成分がCCN形成に寄与している可能性が示された。

微小粒子中の硫酸塩濃度が非常に低い試料群について、そのCCN個数濃度と微小粒子中の水溶性有機炭素濃度との関係を見た結果、両者には相関が認められた。また硫酸塩濃度が同程度の試料群に見られたCCN個数濃度のばらつきも、水溶性有機炭素濃度によって説明できた。これらは、水溶性有機炭素成分もCCN形成に重要な役割を果たしている可能性を示す結果と考えられる。更に、全ての試料群についても、微小粒子中の水溶性有機炭素濃度とCCN個数濃度との間に有為な相関関係が見い出された。

これまでCCNの構成物質としては、硫酸塩のみが殆ど独占的に考えられてきた。しかし本研究において、硫酸塩だけでなく、水溶性有機炭素成分もCCN形成に重要な役割を担っている可能性が示された。

本研究では、これまでに報告例の少ない大気エアロゾル粒子中の低分子カルボン酸類について、外洋大気境界層内における濃度、その季節的変動の特性及び起源に関して議論を行った。更に、これらの成分の粒径分布特性を解明し、その粒子化経路について考察した。また、近年その潜在的な重要性が指摘されつつも実測による検証例の乏しかった大気エアロゾル粒子中の有機成分のCCN形成への寄与の可能性に関して、長期間に及ぶ両者の同時観測からその検証を行った。これらの点は、本研究によってはじめて得られた興味深い知見であると言える。

しかし一方で本研究は、特にCCNへの寄与成分についての考察に関して、以下の問題点を残している。本研究では、CCN個数濃度と大気エアロゾル粒子中の化学成分の質量濃度との関係を材料とし、CCNへの寄与成分について議論を行った。しかし本来、CCN個数濃度への



寄与という論点からは、化学成分についても個数濃度に関する情報が必要である。過飽和度0.5%前後で活性化するCCNの粒径は約 $0.03\mu\text{m}$ と見積られる。例えば $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子の場合、乾燥粒径 $0.02\mu\text{m}$ の粒子で臨界過飽和度が約0.7%、 $0.04\mu\text{m}$ の粒子で約0.2%となる(浅井ら、1981)。一方、化学成分の質量濃度はその大部分が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の領域に分布している。従って本研究において展開した様な、化学成分の質量濃度を用いた議論では、CCN活性という点から重要な $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子に関する情報が埋没してしまうことになる。

硫酸塩と同様に、水溶性有機炭素成分が微小粒子の主要構成成分であること、CCN個数濃度との間に有為な相関関係が確認されたこと、更に硫酸塩とCCN個数濃度との相関のばらつきが水溶性有機炭素濃度の変動と対応していることは、水溶性有機成分がCCN形成に寄与している可能性を提示し、またこのことは水溶性有機炭素の中に物理化学的にCCN活性が期待できる官能性の化合物が含まれていることから十分妥当であると考えられる。しかし一方で、質量濃度に現われない個数濃度の変動があった場合、そのCCN個数濃度への影響を見落としている可能性がある。直接の因果関係を持つのは個数濃度であることから、今後、各化学成分の個数濃度に関する情報が得られる様な測定を行う必要がある。

この他、3-5-4においても述べた様に、硫酸塩と水溶性有機炭素は内部混合粒子を形成しているのか、どの程度内部混合しているのかに関する情報と、水溶性有機炭素成分を構成している化合物に関する知見は、水溶性有機炭素成分のCCN形成への関わり方を理解する上で非常に重要である。後者に関しては、本研究では低分子カルボン酸類とMSAの4成分しか分析を行っておらず、またこれまでに報告された研究においてもその一部分が同定されているに過ぎない。今後水溶性有機炭素成分の化合物レベルでの同定及び定量が課題である。また、内部混合状態に関する情報は、本研究において用いた様なフィルター上に粒子を採取し溶媒抽出するという方法では得ることができず、今後個々粒子の分析が必要である。

この様な問題点を今後の課題として残してはいるが、本研究では水溶性有機炭素成分のCCNへの寄与成分としての可能性を示すことができ、今後の研究の一つの方向性を提出することができたと考えられる。有機エアロゾル粒子の、雲形成、更に気候システムへ与える影響は、近年特に注目を集め始めている分野である。上述した問題点の解明を含め、今後の研究の進展が待たれる。

大気エアロゾル粒子は、雲形成や降水過程など大気中で起こる様々な現象に深く関わっている。その濃度、化学組成、粒径分布、それらの時間的空間的分布、及び雲との関わり合いなどに関する知見は、地球環境を理解し、更にその変動を予測する上で、特に昨今注目され



ている産業革命以降の人類の生産活動がこのシステムに及ぼす影響の評価を行う上で、不可欠なものである。不十分な情報は誤った予測を導くことになりかねない。今後もより多くの地域での、長期的な観測が必要である。

現在の地球環境は、長い地球史の営みの中で築き上げられた、絶妙なバランスの上で維持されているものである。今日の人類の産業活動は地球環境をどのように変化させていくのか、それとも地球環境はそれ程脆弱ではないのか。生命の生息環境である地球の、現在の姿をそのまま理解し、その未来像を描くことが、今日の地球科学に求められている。



## 謝辞

本論文を終わるにあたり、研究計画の立案から結果の考察、論文の作成に至るまで御指導賜りました、名古屋大学大気水圏科学研究所の田中浩教授に、厚く御礼申し上げます。また現地での観測並びにデータの処理及び解析においては、同研究所助手の永尾一平氏に御指導及び多大なる御支援をいただきました。厚く御礼申し上げます。

$^{222}\text{Rn}$ 濃度のデータは、名古屋大学工学部の池辺幸正教授、飯田孝夫助教授、宮地秀幸氏及び山田克己氏により測定及び解析されたものを使わせていただきました。同大学大気水圏科学研究所の石坂隆助教授には、CCN個数濃度の測定及び論文の作成において御指導をいただきました。有機炭素の分析及びその前処理においては同研究所の寺井久慈助教授及び吉岡崇仁博士に御指導をいただきました。また結果の考察及び論文の作成にあたっては、同研究所の武田喬男教授、田上英一郎教授及び大田啓一助教授に有為な御助言をいただきました。深く感謝致します。

現地での観測では、名古屋大学大気水圏科学研究所の渡辺幸一博士、桑原徹也氏、同大学工学部の野本悟氏及び岡崎輝雄氏に御助力いただきました。オゾン計の使用にあたっては、同大学太陽地球環境研究所の近藤豊教授に御協力いただきました。御礼申し上げます。また、気象データを提供していただいた気象庁父島測候所の皆様、東京都防災行政無線母島中継所施設の使用に便宜を図っていただいた東京都財務局庁舎管理部通信課島嶼無線係の皆様にも、感謝致します。本研究は離島での長期観測のため、観測機器の設営や試料の採取、物資の運搬などにおいて、小笠原海運の皆様、また東京都小笠原支庁母島出張所の方々をはじめ、母島の皆様方の、学術調査への御理解と御協力に助けられました。御礼申し上げます。

最後になりましたが、名古屋大学大気水圏科学研究所の皆様方、特に雲物理化学分野の皆様方には、大変お世話になりました。ここに深く謝意を表します。



## 引用文献

- Albrecht, B.A. (1989): Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness. *Science*, **245**, 1227-1230.
- Arlander, D.W., Cronn D.R., Farmer J.C., Menzia F.A. and Westberg H.H. (1990): Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16391-16403.
- 浅井富雄・武田喬男・木村竜治(1981): 雲や降水を伴う大気-大気科学講座2-. pp.76-80. 東京大学出版会
- Ayers, G.P., Ivey, J.P. and Gillett, R.W. (1991): Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate and sulphate in the marine air. *Nature*, **349**, 404-406.
- Barker, D.R. and Zeitlin, H. (1972): Metal-ion concentrations in sea-surface microlayer and size-separated atmospheric aerosol sampled in Hawaii. *J. Geophys. Res.*, **77**, 5076-5086.
- Berresheim, H., Eisele, F.L., Tanner, D.J., McInnes, L.M., Ramsey-Bell, D.C. and Covert, D. S. (1993): Atmospheric sulfur chemistry and cloud condensation nuclei (CCN) concentrations over the Northeastern Pacific coast. *J. Geophys. Res.*, **98**, 12701-12711.
- Boucher, O. and Rodhe, H. (1994): The sulfate-CCN-cloud albedo effect: A sensitivity study, *Technical Report CM-83*, 20pp., Department of Meteorology, Stockholm University, Sweden.
- Boucher, O. and Lohmann, U. (1995): The sulfate-CCN-cloud albedo effect: a sensitivity study with two general circulation models. *Tellus*, **47B**, 281-300.
- Buijsman, E., Maas, H.F.M. and Asman, W.A.H. (1987): Anthropogenic NH<sub>3</sub> emissions in Europe. *Atmos. Environ.*, **21**, 1009-1022.
- Cachier, H., Buat-Menard, P., Fontugne, M. and Chesselet, R. (1986): Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: Evidence from stable carbon isotope studies. *Tellus*, **38B**, 161-177.
- Calvert, J.G. and Mandronich, S. (1987): Theoretical study of the initial products of the atmospheric oxidation of hydrocarbons. *J. Geophys. Res.* **92**, 2211-2220.
- Chameides, W.L. and Davis, D.D. (1983): Aqueous-phase source of formic acid in clouds. *Nature*, **304**, 427-429.



- Chameides, W.L. and Stelson, A.W. (1992): Aqueous-phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: A mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea salt. *J. Geophys. Res.* **97**, 20565-20580.
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O. and Warren, S.G. (1987): Ocean phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, **326**, 655-661.
- Charlson, R.J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C.B. and Warren, S.G. (1991): Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus*, **43AB**, 152-163.
- Clegg, S.L. and Brimblecombe, P. (1985): The solubility of methanesulphonic acid and its implications for atmospheric chemistry. *Environ. Technol. Lett.*, **6**, 269-278.
- Coakley, J.A., Bernstein, R.L. and Durkee, P.A. (1987): Effect of ship-stack effluents on cloud reflectivity. *Science*, **237**, 1020-1022.
- Cruz, C.N. and Pandis, S.N. (1997): A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. *Atmos. Environ.*, **31**, 2205-2214.
- Dianwu, Z. and Anpu, W. (1994): Estimation of anthropogenic ammonia emissions in Asia. *Atmos. Environ.*, **28**, 689-694.
- Duce, R.A., Mohnen, V.A., Zimmerman, P.R., Grosjean, D., Cautreels, W., Chatfield, R., Jaenicke, R., Ogren, J.A., Pellizzari, E.D. and Wallace, G.T. (1983): Organic material in the global troposphere. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **21**, 921-952.
- Fitzgerald, J.W. (1991): Marine aerosols: A review. *Atmos. Environ.*, **25A**, 533-545.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T. and Zafiriou, O.C. (1981): Atmospheric transport of continentally derived lipids to the tropical North Pacific. *Nature*, **291**, 312-314.
- Galloway, J.N. and Gaudry, A. (1984): The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean. *Atmos. Environ.*, **18**, 2649-2656.
- Gorzelska, K., Galloway, J.N., Watterson, K. and Keene, W.C. (1992): Water-soluble primary amine compounds in rural continental precipitation. *Atmos. Environ.*, **26A**, 1005-1018.
- Gras, J.L. (1990): Cloud condensation nuclei over the southern ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 1565-1567.
- Graedel, T.E. and Eisner, T. (1988): Atmospheric formic acid from formicine ants: A preliminary assessment. *Tellus*, **40B**, 335-339.



- Grosjean, D., Cauwenberghe, K. V., Schmid, J. P., Kelley, P. E. and Pitts, J. N., Jr. (1978): Identification of C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 313-317.
- Grosjean, D. and Friedlander, S. K. (1980): Formation of organic aerosols from cyclic olefines and diolefins. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 435-473.
- Hansen, A. D. A., Artz, R. S., Pszenny, A. A. P. and Larson, R. E. (1990): Aerosol black carbon and radon as tracers for air mass origin over the North Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, **4**, 189-199.
- Hansen, J. E., Laci, A., Ruedy, R., Sato, M. and Wilson, H. (1993): How sensitive is the world's climate? *National Geographic Research and Exploration*, **9**, 142-158.
- Hara, H., Kato, T. and Matsushita, H. (1989): The mechanism of seasonal variation in the size distributions of atmospheric chloride and nitrate aerosol in Tokyo. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2643-2649.
- Hatakeyama, S., Tanonaka, T., Weng, J., Bandow, H., Takagi, H. and Akimoto, H. (1985): Ozone-cyclohexene reaction in air: Quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 935-942.
- Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H. and Akimoto, H. (1987): Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 52-57.
- Hegg, D. A., Ferek, R. J., Hobbs, P. V. and Radke, L. F. (1991a): Dimethyl sulfide and cloud condensation nucleus correlations in the Northeast Pacific ocean. *J. Geophys. Res.*, **96**, 13189-13191.
- Hegg, D. A., Radke, L. F. and Hobbs, P. V. (1991b): Measurements of aiten nuclei and cloud condensation nuclei in the marine atmosphere and their relation to the DMS-cloud-climate hypothesis. *J. Geophys. Res.*, **96**, 18727-18733.
- Hegg, D. A., Ferek, R. J. and Hobbs, P. V. (1993): Light scattering and cloud condensation nucleus activity of sulfate aerosol measured over the Northwest Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, **98**, 14887-14894.
- Hobbs, P. V. (ed.) (1993): *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*. pp.1-95. Academic Press, New York.



- Hoffman, E.J. and Duce, R.A. (1977): Organic carbon in marine atmospheric particulate matter: Concentration and particle size distribution. *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 449–452.
- Huebert, B.J., Howell, S., Laj, P., Johnson, J.E., Bates, T.S., Quinn, P.K., Yegorov, V., Clarke, A.D. and Porter, J.N. (1993): Observations of the atmospheric sulfur cycle on SAGA 3. *J. Geophys. Res.* **98**, 16985–16995.
- 池辺幸正・飯田孝夫・宮地秀幸(1996):小笠原母島におけるラドン及びピラドン・トロン嬲核種濃度連続測定と解析.海洋生物圏起源の硫黄化合物を前駆物質とする大気エアロゾル及び雲の形成過程の研究(平成7年度科学研究費補助金研究成果報告書).pp61–107.
- IPCC(1995):*Climate change 1994:Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*(edited by Houghton, J.T., Filho, L.G.M., Bruce, J., Lee, H., Callander, B.A., Haites, E., Harris, N. and Maskell, K.), pp.127–203. Cambridge University Press, U.K.
- Ito, T., Okita, T., Ikegami, M. and Kanazawa, I. (1986): The characterization and distribution of aerosol and gaseous species in the winter monsoon over the western Pacific Ocean: The residence time of aerosols and SO<sub>2</sub> in the long range transport over the ocean. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 401–411.
- Ishizaka, Y., Kurahashi, Y. and Tsuruta, H. (1995): Microphysical properties of winter stratiform clouds over the Southwest islands area in Japan. *J. Meteor. Soc. Jpn.*, **73**, 1137–1151.
- 岩坂泰信(1996):大気エアロゾル粒子の形状—地球環境への効果—*エアロゾル研究* **11**, 203–210.
- Jiusto, J.E. (1966): Maritime concentrations of condensation nuclei. *J. Rech. Atmos.*, **2**, 245–250.
- Johnson, J.E., Gammon, R.H., Larsen, J., Bates, T.S., Oltmans, S.J. and Farmer, J.C. (1990): Ozone in the marine boundary layer over the Pacific and Indian Oceans: Latitudinal gradients and diurnal cycles. *J. Geophys. Res.*, **95**, 11847–11856.
- Jones, A., Roberts, D.L. and Slingo, A. (1994): A climate model study of the indirect radiative forcing by anthropogenic sulphate aerosols. *Nature*, **370**, 450–453.
- Junge, C.E. (1954): The chemical composition of atmospheric aerosols, I: Measurements at Round Hill field station, June–July 1953. *J. Meteor.*, **11**, 323–333.
- Junge, C.E. (1957): Chemical analysis of aerosol particles and of gas traces on the island of Hawaii. *Tellus*, **9**, 528–537.
- Kadowaki, S. (1977): Size distribution and chemical composition of atmospheric particulate



- nitrate in the Nagoya area. *Atmos. Environ.* **11**, 671-675.
- 環境庁(編)(1996):環境白書 平成8年度版 総説, pp.366-388.
- 笠原三紀夫(1990):粒子状大気汚染-現状の解析と汚染度評価-. 大気汚染学会誌, **25**, 111-122.
- 笠原三紀夫(1996):大気圏エアロゾルの化学組成と発生機構、発生源. エアロゾル研究, **11**, 120-126
- Kawamura, K., Ng, L. and Kaplan, I.R. (1985): Determination of organic acids ( $C_1-C_{10}$ ) in the atmosphere, motor exhausts and engine oils. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1082-1086.
- Kawamura, K. and Gagosian, R.B. (1987): Implications of  $\omega$ -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids. *Nature*, **325**, 330-332.
- Kawamura, K. and Kaplan, I.R. (1987): Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 105-110.
- Kawamura, K. and Usukura, K. (1993): Distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the North Pacific aerosol samples. *J. Oceanogr.*, **49**, 271-283.
- 河村公隆(1995):海洋エアロゾル中の炭素濃度および水溶性有機物の分布. 月刊 海洋 号外, **No.8**, 108-113.
- Keene, W.C. and Galloway, J.N. (1986): Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **91**, 14466-14474.
- Keene, W.C. and Galloway, J.N. (1988): The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding. *Tellus*, **40B**, 322-334.
- Kiehl, J.T. and Briegleb, B.P. (1993): The relative role of sulphate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. *Science*, **260**, 311-314.
- Koga, S., Tanaka, H., Yamato, M., Yamanouchi, T., Nishio, F. and Iwasaka, Y. (1991): Methane-sulfonic acid and non-sea-salt sulfate over both hemispheric oceans. *J. Meteor. Soc. Jpn.*, **69**, 1-14.
- Koga, S. (1993): Chemical reactions of dimethylsulfide in the marine atmosphere. 名古屋大学大学院理学研究科大気水圏科学専攻博士論文. 126pp.
- Koga, S. and Tanaka, H. (1993): Numerical study of the oxidation process of dimethyl-sulfide in the marine atmosphere. *J. Atmos. Chem.*, **17**, 201-228.



- Koga, S. and Tanaka, H. (1996): Simulations of seasonal variations of sulfur compounds in the remote marine atmosphere. *J. Atmos. Chem.*, **23**, 163-192.
- Komeiji, T., Aoki, K., Koyama, I. and Okita, T. (1990): Trends of air quality and atmospheric deposition in Tokyo. *Atmos. Environ.*, **24A**, 2099-2103.
- Kreidenweis, S.M. and Seinfeld, J.H. (1988a): Nucleation of sulfuric acid-water and methanesulfonic acid-water solution particles: Implications for the atmospheric chemistry of organosulfur species. *Atmos. Environ.*, **22**, 283-296.
- Kreidenweis, S.M. and Seinfeld, J.H. (1988b): Effect of surface tension of aqueous methanesulfonic acid solutions upon nucleation and growth of aerosol. *Atmos. Environ.*, **22**, 1499-1500.
- Lamontagne, R.A., Swinnerton, J.W. and Linnenbom, V.J. (1974): C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons in the North and South Pacific. *Tellus*, **26**, 71-77.
- Lovelock, J.E., Maggs, R.J. and Rasmussen, R.A. (1972): Atmospheric dimethyl sulfide and the natural sulphur cycle. *Nature*, **237**, 452-453.
- Ludwig, J. and Klemm, O. (1988): Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material. *Tellus*, **40B**, 340-347.
- Marty, J.C. and Saliot, A. (1982): Aerosols in equatorial Atlantic air: n-alkanes as a function of particle size. *Nature*, **298**, 144-147.
- 松本潔・小倉紀雄 (1992): 府中市における大気エアロゾルの化学組成及びその挙動. 地球化学, **26**, 95-104.
- Matsumoto, K. and Tanaka, H. (1996): Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride: An approach based on phase equilibrium. *Atmos. Environ.*, **30**, 639-648.
- McEwen, D.J. (1966): Automobile exhaust hydrocarbon analysis by gas chromatography. *Anal. Chem.*, **38**, 1047-1053.
- Middlebrook, A.M., Murphy, D.M. and Thomson, D.S. (1997): Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during ACE-1. *submitted to J. Geophys. Res.*
- Moortgat, G., Veyret, B. and Lesclaux, R. (1989): Absorption spectrum and kinetics of reactions of the acetylperoxyl radical. *J. Phys. Chem.*, **93**, 2362-2368.
- Mopper, K. and Zika, R.G. (1987): Free amino acids in marine rains: Evidence for oxidation



- and potential role in nitrogen cycling. *Nature*, **325**, 246-249.
- Mukai, H., Yokouchi, Y. and Suzuki, M. (1995): Seasonal variation of methanesulfonic acid in the atmosphere over the Oki Islands in the Sea of Japan. *Atmos. Environ.*, **29**, 1637-1648.
- 永尾一平・松本潔・渡辺幸一・田中浩(1997):大気微量成分の生物圏からの発生量-小笠原諸島における大気微量成分の連続観測の成果のまとめ-。大学等における地球圏-生物圏国際協同研究計画平成8年度成果報告書. pp.37-51.
- 日本化学会(編)(1984):化学便覧 基礎編Ⅱ. pp.111-132. 丸善
- 西村雅吉(編)(1983):海洋化学-化学で海を解く-. pp.54-56. 産業図書
- Novakov, T. and Penner, J.E. (1993): Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, **365**, 823-826.
- Novakov, T., Rivera-Carpio, C., Penner, J.E. and Rogers, C.F. (1994): The effect of anthropogenic sulfate aerosols on marine cloud droplet concentrations. *Tellus*, **46B**, 132-141.
- 小川利紘(1991):大気の物理化学-新しい大気環境科学入門-. pp.59-103. 東京堂出版
- Ohta, K. and Handa, N. (1985): Organic components in size-separated aerosols from the Western North Pacific. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **41**, 25-32.
- 大田啓一・猪股弥生・佐野敦・杉村晃一(1996):海洋溶存有機物の光化学分解. 月刊 海洋号外, **No.11**, 25-29.
- 太田幸雄(1990):大気エアロゾル, 季刊化学総説 大気の化学(日本化学会編). pp.123-145. 学会出版センター
- Ohta, S. and Okita, T. (1990): A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo. *Atmos. Environ.*, **24A**, 815-822.
- Okada, K., Ikegami, M., Uchino, O., Nikaidou, Y., Zaizen, Y., Tsutsumi, Y. and Makino, Y. (1992): Extremely high proportions of soot particles in the upper troposphere over Japan. *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 921-924.
- Ono, A. and Ohtani, T. (1980): On the capability of atmospheric sulfate particles as cloud condensation nuclei. *J. Rech. Atmos.*, **14**, 235-240.
- 大久保淳子・小倉紀雄(1985):府中市における大気エアロゾル中の化学成分濃度. 地球化学, **19**, 13-20.
- Parungo, F.P., Nagamoto, C.T., Rosinski, J. and Haagenson, P.L. (1986): A study of marine



- aerosols over the Pacific Ocean. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 199–226.
- Parungo, F., Nagamoto, C., Zhou, M. Y., Hansen, A. D. A. and Harris, J. (1994): Aeolian transport of aerosol black carbon from China to the ocean. *Atmos. Environ.*, **28**, 3251–3260.
- Penner, J. E., Dickinson, R. E. and O'Neill, C. A. (1992): Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget. *Science*, **256**, 1432–1434.
- Prospero, J. M., Savoie, D. L., Nees, R. T., Duce, R. A. and Merrill, J. (1985): Particulate sulfate and nitrate in the boundary layer over the North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* **90**, 10586–10596.
- Pszenny, A. A. P., Castelle, A. J., Galloway, J. N. and Duce, R. A. (1989): A study of the sulfur cycle in the Antarctic marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, **94**, 9818–9830.
- Quinn, P. K., Bates, T. S., Johnson, J. E., Covert, D. S. and Charlson, R. J. (1990): Interactions between the sulfur and reduced nitrogen cycles over the central Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16405–16416.
- Quinn, P. K., Covert, D. S., Bates, T. S., Kapustin, V. N., Ramsey-Bell, D. C. and McInnes, L. M. (1993): Dimethylsulfide/cloud condensation nuclei/climate system: relevant size-resolved measurements of the chemical and physical properties of atmospheric aerosol particles. *J. Geophys. Res.*, **98**, 10411–10427.
- Radke, L. F., Coakley, J. A. and King, M. D. (1989): Direct and remote sensing observations of the effects of ships on clouds. *Science*, **246**, 1146–1148.
- Rivera-Carpio, C. A., Corrigan, C. E., Novakov, T., Penner, J. E., Rogers, C. F. and Chow, J. C. (1996): Derivation of contributions of sulfate and carbonaceous aerosols to cloud condensation nuclei from mass size distributions. *J. Geophys. Res.*, **101**, 19483–19493.
- Rogers, C. F., Hudson, J. G., Zielinska, B., Tanner, R. L., Hallett, J. and Watson, G. (1991): Cloud condensation nuclei from biomass burning. *Global biomass burning. — Atmospheric, climatic, and biospheric implication.* — (edited by Levine, J. S.) pp. 431–438, MIT Press, Massachusetts.
- Roedel, W. (1979): Measurement of sulfuric acid saturation vapor pressure: Implication for aerosol formation by heteromolecular nucleation. *J. Aerosol Sci.*, **10**, 375–386.
- Saltzman, E. S., Savoie, D. L., Zika, R. G. and Prospero, J. M. (1983): Methane sulfonic acid in the marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* **88**, 10897–10902.



- Saltzman, E.S., Savoie, D.L., Prospero, J.M. and Zika, R.G. (1986): Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: Regional and seasonal variations. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 227-240.
- Sanhueza, E. and Andreae, M.O. (1991): Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils. *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 1707-1710.
- Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y. and Ueda, H. (1989): Mono- and di-carboxylic acids under long-range transport of air pollution in central Japan. *Tellus*, **41B**, 219-229.
- Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y. and Ueda, H. (1990): Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long-range transport in central Japan. *Atmos. Environ.*, **24A**, 1443-1450.
- Savoie, D.L. and Prospero, J.M. (1982): Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 1207-1210.
- Savoie, D.L., Prospero, J.M., Merrill, J.T. and Uematsu, M. (1989a): Nitrate in the atmospheric boundary layer of the tropical South Pacific: Implications regarding sources and transport. *J. Atmos. Chem.*, **8**, 391-415.
- Savoie, D.L., Prospero, J.M. and Saltzman, E.S. (1989b): Nitrate, non-seasalt sulfate and methanesulfonate over the Pacific Ocean. *Chemical Oceanography*, vol. 10 (edited by Riley, J.P., Chester, R. and Duce, R.A.) pp. 219-250, Academic Press, London.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P. and Seinfeld, J.H. (1995): Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.*, **100**, 18755-18770.
- Saxena, P. and Hildemann, L.M. (1996): Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.*, **24**, 57-109.
- Schneider, J.K., Gagosian, R.B., Cochran, J.K. and Trull, T.W. (1983): Particle size distribution of *n*-alkanes and <sup>210</sup>Pb in aerosols off the coast of Peru. *Nature*, **304**, 429-432.
- Sempéré, R. and Kawamura, K. (1994): Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmospheric. *Atmos. Environ.*, **28**, 449-459.
- Shulman, M.L., Jacobson, M.C., Charlson, R.J., Synovec, R.E. and Young, T.E. (1996): Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets.



*Geophys. Res. Lett.*, **23**, 277–280.

Sievering, H., Boatman, J., Gorman, E., Kin, Y., Anderson, L., Ennis, G., Luria, M. and Pandis, S. (1992): Removal of sulphur from the marine boundary layer by ozone oxidation in sea-salt aerosols. *Nature*, **360**, 571–573.

Squires, P. and Twomey, S. (1966): A comparison of cloud nucleus measurements over Central North America and the Caribbean Sea. *J. Atmos. Sci.*, **23**, 401–404.

Stephens, E. R. and Burleson, F. R. (1967): Analysis of the atmosphere for light hydrocarbon. *J. Air Poll. Control Assoc.*, **17**, 147–153.

Swinnerton, J. W. and Lamontagne, R. A. (1974): Oceanic distribution of low-molecular-weight hydrocarbons baseline measurements. *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 657–663.

Talbot, R. W., Beecher, K. M., Harriss, R. C. and Cofer III, W. R. (1988): Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. *J. Geophys. Res.*, **93**, 1638–1652.

Talbot, R. W., Andreae, M. O., Berresheim, H., Jacob, D. J. and Beecher, K. M. (1990): Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia 2. Wet season. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16799–16811.

田中浩・永尾一平・松本潔(1996):小笠原諸島母島における硫化ジメチル(DMS)、オゾン、及び雲の凝結核(CCN)の季節変化. 海洋生物圏起源の硫黄化合物を前駆物質とする大気エアロゾル及び雲の形成過程の研究(平成7年度科学研究費補助金研究成果報告書), pp1–40.

Taylor, K. E. and Penner, J. E. (1994): Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases. *Nature*, **369**, 734–737.

角皆静男・山本宏(1990):大気中の硫黄化合物, 季刊化学総説 大気の化学(日本化学会編), pp.76–87. 学会出版センター,

Tsutsumi, Y., Makino, Y. and Jensen, J. (1996): Aircraft measurements of tropospheric ozone over the Western Pacific Ocean. *Atmos. Environ.*, **30**, 1763–1772.

Turner, S. M., Malin, G., Liss, P. S., Harbour, D. S. and Holligan, P. M. (1988): The seasonal variation of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in nearshore waters. *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 364–375.

Twomey, S. and Wojciechowski, T. A. (1969): Observations of the Geographical Variation



- of Cloud Nuclei. *J. Atmos. Sci.*, **26**, 684–688.
- Twomey, S. (1971): The composition of cloud nuclei. *J. Atmos. Sci.*, **28**, 337–381.
- Twomey, S. (1977a): The influence of pollution on the shortwave albedo of cloud. *J. Atmos. Sci.*, **34**, 1149–1152.
- Twomey, S. (1977b): *Atmospheric Aerosol*. pp. 77–190. Elsevier Scientific Publishing Company, Netherlands.
- 内山茂久 (1996): 大気エアロゾル粒子中におけるシュウ酸の挙動. *大気環境学会誌*, **31**, 141–148
- Uematsu, M., Duce, R.A. and Prospero, J.M. (1994): Atmospheric beryllium-7 concentrations over the Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 561–564.
- Uematsu, M., Kawamura, K., Ibusuki, T. and Kimoto, T. (1995): Chemical composition of marine aerosols over the Central North Pacific.—Results from the 1991 cruise of Hakurei Maru No. 2.— *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific* (Edited by Sasaki, H. and Nozaki, Y). pp. 3–14. Terra Scientific Publishing Company, Tokyo.
- Williams, P.M. (1967): Sea surface chemistry: Organic carbon and organic and inorganic nitrogen and phosphorus in surface films and subsurface waters. *Deep Sea Res.*, **14**, 791–800
- Wilson, D.W., Swinnerton, J.W. and Lamontagne, R.A. (1970): Production of carbon monoxide and gaseous hydrocarbons in seawater: Relationship to dissolved organic carbon. *Science*, **168**, 1577–1579.
- Wolff, G.T., Ruthkosky, M.S., Stroup, D.P., Korsog, P.E., Ferman, M.A., Wendel, G.J. and Stedman, D.H. (1986): Measurements of SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and aerosol species on Bermuda. *Atmos. Environ.*, **20**, 1229–1239.
- Yamato, M. and Tanaka, H. (1994): Aircraft observations of aerosols in the free marine troposphere over the North Pacific Ocean: Particle chemistry in relation to air mass origin. *J. Geophys. Res.*, **99**, 5353–5377.
- Yokouchi, Y. and Ambe, Y. (1986): Characterization of polar organics in airborne particulate matter. *Atmos. Environ.*, **20**, 1727–1734.
- Zafiriou, O.C., McFarland, M. and Bromund, R.H. (1980): Nitric Oxide in Seawater. *Science*, **207**, 637–639.
- Zafiriou, O.C. and McFarland, M. (1981): Nitric oxide from nitrite photolysis in the central



equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.*, **86**, 3173-3182.



副論文 2冊

1.

Contribution of particulate sulfate and organic carbon to cloud condensation nuclei in the marine atmosphere.

K. Matsumoto, H. Tanaka, I. Nagao and Y. Ishizaka

Geophysical Research Letters, 24, 655-658, 1997.

(海洋大気中における硫酸塩及び有機炭素粒子の雲粒核への寄与)

2.

Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest Pacific Ocean.

K. Matsumoto, I. Nagao, H. Tanaka, H. Miyaji, T. Iida and Y. Ikebe

Atmospheric Environment, in press, 1998.

(北西太平洋上における大気エアロゾル中の有機及び無機成分の季節的な挙動の特性とそれらの粒径分布)