

西部北太平洋域の大気硫黄循環に関わる
輸送と光化学変化の特性

永尾一平

名古屋大学図書



11349614

要 旨

大気中では多くの物質が水とともに循環し、ある一定の大気環境を維持している。それらの中で硫黄化合物は、循環の過程で非海塩硫酸塩(NSS)を生成し太陽光を散乱する。また、NSS は吸湿性であるため大気中の水蒸気過飽和度が 1%に満たない低い過飽和度で活性化して水蒸気を凝結させ、雲核(CCN)として雲粒の形成にも関与する。

西部北太平洋上は、日本、韓国、中国などの産業活動の盛んな東アジア諸国の偏西風の風下に位置し、気団によって大気組成が大きく異なることが予想される。このような気団が入れ替わる条件において、海洋上の硫黄循環への海洋起源の硫黄化合物および人為起源の硫黄化合物の寄与、および各気団の大気光化学過程が硫黄循環に与える影響を明らかにすることを目的として、小笠原諸島に観測拠点を設置し長期にわたる観測を実施した。また、観測結果を輸送経路と併せて解析し、西部北太平洋上の硫黄化合物の循環と、収支に及ぼす海洋植物プランクトンの生産する硫化ジメチル(DMS)の寄与、アジア大陸から輸送される人為起源、陸起源物質の影響などを大気光化学過程と輸送過程を中心に調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) 西部北太平洋上において、エアロゾル中の NSS、気相の二酸化硫黄(SO_2)、および CCN 数濃度は冬から春にかけて多く存在し、夏から秋にかけて少ないという季節変化を示す。これは大陸性気団で濃度が高く、海洋性気団で濃度が低いことに対応し、その差は 4、5 倍に達する。しかし、大気中の DMS 濃度はこれとは逆に春から夏にかけて濃度が高く、秋から冬にかけて濃度が低い。
- (2) MSA は DMS の酸化が唯一のソースであるため、MSA と DMS のモル比($[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比)を DMS の酸化の指標として用い、NSS や SO_2 の季節変化との関係を調べた。その結果、冬から春にかけて観測される高濃度の SO_2 や NSS は DMS の酸化では説明できず、大陸から輸送された人為起源の SO_2 と NSS によると推測される。

- (3) 夏から秋にかけて西部北太平洋域で支配的な海洋性気団では、NSS と SO_2 の濃度、および CCN 数濃度は低く、太平洋の清浄大気で測定された値に近い。北太平洋中央部から到来する気塊であり、大気は安定成層をなし、海洋上の大気境界層(AMBL: Atmospheric Marine Boundary Layer)内と自由大気間の物質交換が起こりにくい。このような条件で[MSA]/[NSS]比から NSS 形成における DMS の寄与を調べた結果、DMS 起源の NSS が少なくとも 54% を占め、DMS から生成された NSS のこの海域における大気中の硫黄循環に対する寄与は大きい。
- (4) 大陸性気団と海洋性気団の SO_2 と NSS の濃度およびエアロゾルと CCN の数濃度を比較すると、大陸性気団では粒径の小さいエアロゾルほど増加する傾向にある。この傾向は CCN にも当てはまり、0.5% CCN より 1.0% CCN の増加が卓越する。これは粒径が大きいエアロゾルほど輸送途中に除去され易いためであると推測される。また、NSS の増加に比べ SO_2 の増加が少ない。これは輸送過程で SO_2 から NSS への変化が生じたためであると考えられる。NSS は微小粒子に多く存在するため、輸送途中で微小粒子の生成が生じているとすれば、エアロゾル数濃度の粒径依存性が説明できる。
- (5) 大陸性気団に覆われているとき、 SO_2 や NSS が外洋に輸送されエアロゾル数濃度を増加させるとともに、窒素酸化物(NO_x)や一酸化炭素(CO)などの輸送によるオゾンの光化学生成、およびオゾンと NO_x から生成されるナイトレートラジカル(NO_3)による DMS の酸化も予想される。各気団における大気光化学過程の特性を調べるため、連続的に取得した大気 DMS とオゾンの濃度の日変化を気団別、季節別に調べた。その結果、DMS の酸化は主に OH ラジカルによる日中の酸化であり、 NO_3 ラジカルによる夜間の酸化は大陸性気団においても小さく、DMS の酸化における NO_x の効果は小笠原諸島母島ではほとんど無視できると考えられる。

(6) オゾンの日変化において、日中の減少の他に日の出直後の減少が新しく見出された。

この原因として、海塩粒子起源のハロゲンが日の出とともにオゾンを破壊する可能性が示唆される。これまで認識されていなかったが、最近、タスマニア島でもハロゲンによる日の出後のオゾン破壊を示唆する結果が報告され、海洋上のオゾン収支の見直しを迫られている。また、日の出直後のオゾン減少を起こすのに必要なハロゲンの計算による見積もりが現実ならば、ハロゲンによる DMS の酸化効果は OH ラジカルによる酸化に匹敵する。その結果として、硫黄化合物や炭化水素の酸化が促進され、これらの循環速度を変えている可能性が大きい。これは新しく提起されかつ将来に残された重要な研究テーマである。

これらの結果をもとに西部北太平洋上の大気中の硫黄循環、オゾンを中心とした大気光化学過程について考察を加えた結果を総合すると次のような結論を得ることができる。

まず、DMS の硫黄化合物への寄与は、西部北太平洋上の夏から秋にかけて支配的な海洋性気団において大きい。また、DMS から生成される NSS などの硫黄化合物が CCN の主要な構成要素となると考えられる。

次に、大気中の酸化過程は物質循環を駆動する重要なプロセスである。還元されたかたちで大気中に放出される生物起源の硫黄化合物や人為起源の硫黄化合物が大気中の酸化反応により水溶性の物質に変化し、一部は CCN として雲の形成に関わるほか、降水によって大気から除かれる。西部北太平洋においては硫黄化合物の酸化反応にオゾンと OH ラジカル(および HO_x サイクル)が重要な役割を果たす。特に大陸性気団においては水蒸気混合比は小さいが、オゾン濃度が高いだけでなく、 NO_x 濃度も高いことが十分に予想されるため、OH ラジカルの再生反応が活性化するものと考えられる。

しかし、西部北太平洋において、酸化反応に関わる物質はオゾンや OH ラジカル以外に海洋起源のハロゲンラジカルも関与する可能性が示された。特に、大陸から酸性物質を多く含んだ汚染空気塊が海洋上に輸送されると、海塩粒子内での不均質液相反応により、ハロゲンガスを放出されやすいことが実験により示されている。

また、物質循環の速度に関わる大陸性気団の影響として、この気団では CCN となる硫酸塩エアロゾルが多いため、海洋上で形成される雲粒の数濃度を増加させることにより降水効率を低下させる可能性がある。降水効率の低下によって硫酸エアロゾルなどの除去が低下し、その濃度を増加させるほか、滞留時間を延ばすことにより、先に述べた海塩粒子との反応によるハロゲン放出反応に関与する機会を増やすことになる。

このように、汚染気塊が海洋上へ輸送されることによりこれまで十分解明されていない反応が滞留時間の増加と複合的に起こる可能性があり、海洋大気中の物質循環を解明するうえで重要なテーマになり得ると考えられる。

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 大気中の水循環と硫黄循環	1
1.2 気候と硫黄循環の相互作用	1
1.3 増加する人為起源硫黄化合物	2
1.4 偏在する硫黄化合物	4
1.5 大気中での硫黄化合物の酸化、除去	5
1.6 西部北太平洋上での観測の必要性	7
1.7 本研究の目的	9
第 2 章 観測方法	13
2.1 観測場所	13
2.2 観測方法	13
2.2.1 大気と海水中の DMS 濃度測定	13
2.2.2 地上オゾン濃度測定	19
2.2.3 エアロゾルの採取と分析	23
2.2.4 エアロゾルと CCN 数濃度の測定	23
第 3 章 輸送過程の解析	25
3.1 小笠原諸島への気塊の経路の解析	25
3.1.1 解析方法	25
第 4 章 観測結果	30
4.1 西部北太平洋上の硫黄化合物の挙動	30
4.1.1 硫黄化合物の季節変化	30
4.1.2 気団別の大気 DMS 濃度の季節変化	40

4.1.3 大気 DMS 濃度を決める要因	43
4.2 DMS と硫黄化合物との関係	55
4.2.1 MSA と DMS の関係	55
4.2.2 海洋性気団における DMS と SO ₂ 、NSS の関係	60
4.2.3 硫黄循環の事例解析	69
4.2.4 気団間の硫黄化合物、エアロゾル濃度の比較	71
4.3 CCN の過飽和度スペクトルおよび DMS との関係	73
4.3.1 各気団の過飽和度スペクトル	74
4.3.2 CCN と DMS の関係	74
4.4 オゾンの日変化と大気光化学過程	79
4.4.1 オゾン濃度の季節別の日変化	79
4.4.2 オゾンの日の出後の減少	81
 第5章 考察	 86
5.1 大陸性気団による西部北太平洋上の雲形成への影響	86
5.1.1 対流性の雲への影響	87
5.1.2 層状性の雲への影響	88
5.2 SOD のメカニズムと硫黄循環への影響	89
5.2.1 ハロゲンの放出メカニズム	91
5.2.2 SOD に必要なハロゲンの見積もり	93
5.2.3 ハロゲンによる硫黄循環への影響	97
 第6章 結論	 102
謝辞	106
Appendix	107
引用文献	117

第1章 序 論

1. 1 大気中の水循環と硫黄循環

大気中では多くの物質が水とともに循環し、ある一定の大気環境を維持している。それらの中で硫黄化合物は、その循環の過程で硫酸塩エアロゾルを生成し、粒子化して太陽光を散乱する。また、硫酸塩エアロゾルは吸湿性であるため、大気中の水蒸気過飽和度が1%以下の低い過飽和度で活性化して水蒸気を凝結させ、雲核(CCN: Cloud Condensation Nuclei)として雲粒の形成にも関与する。CCNが存在しなければ水蒸気過飽和が生じてても水蒸気分子の均質核形成により水滴(雲粒)を形成するには1気圧20℃で約300%という不可能に近い過飽和度が必要で、水の循環が起こらず、大気中に水蒸気が蓄積され暴走温室効果をもたらす。

海洋上ではCCNとなる吸湿性エアロゾルには海塩粒子や非海塩硫酸塩(NSS: Non Sea-salt Sulfate)エアロゾルが重要と考えられており[e.g. Blanchard, 1969; 1971; Junge, 1972]、粗大粒子領域に海塩粒子が存在し、微小粒子領域にはNSS粒子が多く存在する[Fitzgerald, 1991]。また、最近では微小粒子として有機エアロゾルの存在も報告されている[e.g., Novakov and Penner, 1993; Matsumoto et al., 1997]。その結果、CCNとなるエアロゾルが粒径分布を持ち、これらを核として形成される雲粒はCCNの粒径分布を反映した粒径分布をもつ。その結果、雲粒同士の運動の終端速度差が生じ、衝突併合により効率良く降水粒子の大きさにまで成長できる。

このように硫黄化合物の循環はエアロゾルやCCN生成を通して雲形成、降水過程に関与するとともに、太陽光の散乱を通して放射過程にも関与している。

1. 2 気候と硫黄循環

水循環と放射過程はともに地球のエネルギー収支を通して気候形成に寄与する。特に、硫黄が生物起源であるとき、気候や大気環境の変化が生物起源の硫黄化合物の放出量に影響され、生物圏と大気圏の間で物質の相互作用が存在する。

生物と気候との相互作用の考え方に最初に言及したのは Watson and Lovelock [1983]による「ひなぎくの世界(daisy world)」においてである。生物が最適環境を保つために白と黒のひなぎくの面積を変えてアルベードを変化させることにより気温を調節する(ある一定値に安定させる)メカニズムを提唱したもので、実際に地球で生物がエアロゾルや雲形成に関与してアルベードを変化させ、相互作用を通じて daisy world と同じ効果を発揮すると考えられる。

たとえば、Nguyen et al.[1983]、Shaw [1983]は大西洋上でエアロゾル数濃度と硫黄化合物濃度に相関関係があることに基づき、硫黄化合物が太陽光の散乱を通して気候形成に関与する可能性を示唆した。また、海洋植物プランクトンの生産する硫化ジメチル(DMS, dimethylsulfide)は自然起源の硫黄化合物のなかで放出量をもっとも多く(表 1.1)、Charlson et al.[1987]は太陽放射や気温の変化が、海洋植物プランクトンの生産の変化を通して DMS の放出量を変化させ、大気中のエアロゾル、特に CCN の数濃度に影響すると考えた。その結果、雲のアルベードが変化し、地上に届く太陽放射を調節するフィードバックループを構成する仮説を提唱した。画期的な仮説であったが、各プロセス間の関係を裏付けるデータ、特に気候変化に対する海洋の DMS 生産過程の応答についての知見が乏しいこと、また、人為起源の二酸化硫黄(SO₂: Sulfur Dioxide)の影響の差が南北両半球間で検出されないことにより、フィードバックループを否定する考えも出されている[Schwartz, 1988]。

1. 3 増加する人為起源硫黄化合物

硫黄化合物と気候との関係を明らかにするうえでの新たな問題として、化石燃料の燃焼による SO₂ の放出量が自然起源からの放出量を上回り、年々増加傾向にあって、その効果が正確に把握できていないことがある。特に、東アジア、北米、欧州からは大量の人為起源の硫黄化合物が大気中に放出されており、自然起源の硫黄化合物の占める割合は北半球で約 16% 程度、南半球で 50% 程度と見積もられ[Hameed et al., 1991; Bates et al., 1992]、北半球での DMS の寄与が相対的に低下した。

人為起源の硫黄化合物の増加は、太陽放射に対して「直接効果」と「間接効果」をもたら

表 1.1 硫黄化合物の全球の放出量(単位は TgS/yr)[Berresheim et al., 1995]。

Source	H ₂ S	DMS	CS ₂	OCS ^d	SO ₂	SO ₄	Total ^a
Fossil-fuel combustion + industry		Total reduced S: 2.2			70	2.2	71–77 (mid-1980s) (68/6)
Biomass burning	<0.01?	—	<0.01?	0.075	2.8	0.1	2.2–3.0 (1.4/1.1)
Oceans	<0.3	15–25	0.08	0.08	—	40–320	15–25 (8.4/11.6) ^b
Wetlands	0.006–1.1	0.003–0.68	0.0003–0.06	—	—	—	0.01–2 (0.8/0.2)
Plants + soils	0.17–0.53	0.05–0.16	0.02–0.05	—	—	2–4	0.25–0.78 (0.3/0.2) ^c
Volcanoes	0.5–1.5	—	—	0.01	7–8	2–4	9.3–11.8 (7.6/3.0)
Anthropogenic (total)							73–80
Natural (total, without sea salt and soil dust)							25–40
Total							98–120

^aNumbers in parentheses are fluxes from Northern Hemisphere/Southern Hemisphere.

^bExcluding sea-salt contributions.

^cExcluding soil dust contributions.

^dAndreae and Crutzen (1997)

Source: Berresheim et al. (1995).

している。直接効果として、産業革命以降の人間活動で放出された SO_2 起源の NSS 粒子による太陽光の散乱の増加で、約 -0.5 W m^{-2} の負の放射強制力がかかり[e.g., IPCC, 1995]、メタン(CH_4)や対流圏オゾンの増加による正の放射強制力(約 $+0.5 \text{ W m}^{-2}$)を相殺する大きさである。また、間接効果として、CCN の増加を通して雲粒の増加が雲のアルベード増加をもたらす Twomey 効果[Twomey, 1991]が考えられている。雲粒数濃度の増加に対するアルベードの増加は次の式で表される：

$$\frac{\Delta A}{\Delta N} = \frac{A(1-A)}{3N} \quad (1.1)$$

ここで、 N は雲粒数濃度(個 cm^{-3})、 ΔN は雲粒数濃度の増分、 A は雲のアルベード、そして ΔA はアルベードの増分である。この式から雲粒の増加に対するアルベードの増加は、雲粒の少ないときに顕著になるため、特に海洋上で雲粒が増加するとアルベード増加の効果が大きく現れる。この効果は地球温暖化を抑制する負の放射強制力をもつことが定性的に知られているが、IPCC[1995]の報告でもその大きさは極めて不確定である。

このように人間活動に伴う硫黄化合物の放出の増加が太陽光の散乱を通して直接的に、あるいは間接的に地球温暖化を抑制する働きをもつことが定性的に知られているが、その実態には不明な点が多い。

1. 4 偏在する硫黄化合物

人為起源の硫黄化合物の放射過程、および水循環へのインパクトを正しく評価することが、地球温暖化を含めた気候変動予測に不可欠であるが、その影響の及ぶ空間スケールは北半球全体ではない。硫黄化合物の大気中での滞留時間は DMS が 1~3 日[e.g., Bates et al., 1993]、 SO_2 は海面や海塩粒子への吸収、大気中での気相、液相酸化を通じて 1 日以下[e.g., Bonsang et al., 1987]、また、NSS は数日以下である[Huebert et al., 1993]。したがって、人為起源の硫黄化合物が卓越する空間スケールは輸送条件に大きく依存する。たとえば、偏西風の強い冬から春にかけて、東アジア諸国から放出された物質(黄砂など)はいったん上空に輸送されると、数日以内に北太平洋を通過し北米大陸西岸に到達することが観測されている[e.g., Bates et al., 1990; Jaffe et al., 1999]。一方、夏から秋に勢力を強める北太平洋上の

高気圧循環の中では数日の間に大気から除去される[e.g., Gregory et al., 1996]。このように輸送過程は硫黄化合物が卓越する空間スケールを規定する。

また、大陸から輸送される物質の濃度は、その輸送距離と輸送時間によってしだいに減少することが小笠原諸島父島や船上観測により示されている[Misaki and Takeuti, 1970; Morita, 1973; Tsunogai et al., 1985; Ito et al., 1986]。このように人為起源物質の硫黄化合物の放出量が自然起源より全体として多いとはいえ、硫黄化合物の濃度は輸送に要する時間などに依存する。

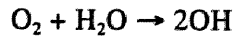
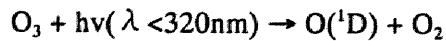
硫黄化合物の大気中での寿命の短さは、他の気候気体である CO_2 (約 50 年) や CH_4 (約 8 年)、フロンガス(約 5~20 年)などの温室効果気体と比べると大きく異なる点であり、むしろ対流圏下層のオゾンの寿命(対流圏下層で約 3~5 日[e.g., Liu et al., 1987])に近い。 CO_2 などが全球での分布が比較的一様であるのに比べ、硫黄化合物の分布は放出源周辺に偏在し、人為起源硫黄化合物の影響が必ずしも北半球全体の硫黄循環を支配しているとはいえず、Schwartz[1988]が指摘したように、人為起源の SO_2 や NSS の及ぶ範囲は北太平洋の中央まで達していない[Savoie and Prospero, 1989]。

1. 5 大気中での硫黄化合物の酸化、除去

硫黄化合物は大気中での光化学酸化過程により、最終的には水溶性の NSS に変換され、さらに rain-out、wash-out などによる除去を受けるため大気中の滞留時間は短くなる。

大気中での硫黄化合物の光化学酸化過程にはオゾンが重要な役割を担っている。地球の大気中にはオゾンが気柱積分量で約 3 matm-cm (0°C 、1 気圧で約 3mm の厚さ)存在する。そのうちの約 90% は成層圏にあり、対流圏にはわずか 10% 程度しか存在しない。しかし、成層圏オゾンが紫外線を吸収し、生体に有害な紫外線が地上に到達するのを防いでいるのに対して、対流圏オゾンは温室効果ガスとして地球温暖化に寄与するほか、以下に示すように Hydroxyl radical(OH ラジカル)や Nitrate radical(NO_3 ラジカル)を生成し、大気微量成分を酸化する働きをもつ。

①紫外線と水蒸気の存在下で



②汚染大気では



自然起源の硫黄化合物(DMS、 H_2S)は還元状態(酸化数が-2)で放出されるため、OH ラジカルや NO_3 ラジカルによって酸化され、 SO_2 、メタンスルホン酸(MSA: Methane Sulfonic Acid)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、ジメチルスルホン(DMSO₂)を生成するとともに、最終的には硫酸(H_2SO_4)を生成する[Hynes et al., 1986; Atkinson et al., 1989; Yin et al., 1990a, 1990b]。

SO_2 から硫酸が生成される酸化反応は、気相酸化の他に雲粒やエアロゾルの液相中で二つの酸化過程が存在する。特に、 SO_2 などの IV 価の硫黄化合物が硫酸などの VI 価の硫黄化合物に酸化されるには、気相酸化に比べて液相反応が極めて効率的であることが知られている。たとえば、 SO_2 の気相での酸化は数日程度を要するが、 SO_2 が雲粒に取り込まれた後に 4 価の硫黄 S(IV)($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-})から 6 価の硫黄 S(VI)(SO_4^{2-} 、 HSO_4^-)への酸化速度は極めて速く(0.2~0.7 日程度)、硫黄循環の滞留時間を決める上で重要な要因となる。この液相での S(IV)の酸化速度は液滴の pH に強く依存し、特に、汚染大気中などで雲水の pH が低く酸性の強い条件ではオゾンや OH ラジカルによる酸化速度が極端に小さくなり、これらに代わり酸化速度が pH によらずほぼ一定値をとる過酸化水素(H_2O_2)による酸化が卓越してくる。この H_2O_2 もまた、オゾンと HO_x の反応($\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$)により生成される。

気相酸化されるのか、あるいは液相酸化されるのかは SO_2 の滞留時間を大きく左右する。CCN の主成分が硫黄化合物であるとき、形成された雲粒は逆に SO_2 を速く酸化することで硫黄化合物の循環に重要な役割を果たしている。

このように、DMS や硫黄化合物の大気中の循環に要する時間、およびその影響の及ぶ

空間スケールは大気中での酸化過程に大きく影響されるが、その酸化過程は気団による大気組成、特にオゾンとその前駆物質である窒素酸化物(NO_x)や一酸化炭素(CO)、非メタン炭化水素(NMHC_s)の濃度に依存する。

また、ハロゲンによる DMS の酸化の重要性も指摘されている。海塩粒子内での S(IV) から S(VI) への酸化の過程でハロゲン分子(ガス)の生成が起こり[e.g., Mozurkewicz, 1995]、 Br_2 、 BrCl などのハロゲンガスを放出するための重要なソースとなる。放出されたハロゲンガスはオゾン、炭化水素、DMS との反応の後に HBr 、 HOBr などの不活性な水溶性物質に変換される。その後、海塩粒子などに取りこまれると、海塩粒子内にある Cl^- 、 Br^- と反応して Br_2 や BrCl などのハロゲン分子となり、自己触媒的サイクルを通して大気中にハロゲンガスの放出を増加させ続ける。この自己触媒的サイクルに DMS の酸化等により生成された SO_2 の海塩粒子内での S(IV) から S(VI) への酸化がトリガーとして関与する。

このハロゲンガスは大気中の可視光で容易に光解離され、ハロゲンラジカルとしてオゾンを触媒的に破壊する能力を獲得するとともに、炭化水素や DMS から水素原子を引き抜く酸化反応に加わるなど[DeMore et al., 1997; Singh et al., 1996]、硫黄化合物の酸化やオゾン消滅への影響が報告されている[Sander and Crutzen, 1996; Vogt et al., 1996; Nagao et al., 1999a; Galbally et al., 2000]。

1. 6 西部北太平洋上での観測の必要性

硫黄化合物の大気中での滞留時間は高々数日であるため、アジア大陸や日本からの硫黄化合物が北太平洋上の硫黄循環に及ぼす効果は輸送過程に大きく依存すると考えられる。人為起源の硫黄化合物の放出量が多い北半球においても、人為起源の硫黄化合物が、海洋上を含めた大気中の硫黄循環をすべて支配しているわけではない。

これまで、海洋上での DMS、 SO_2 、NSS などの硫黄化合物についての年間を通じた観測は、南半球のタスマニア島やアムステルダム島などの清浄な海洋大気に限られており[Ayers and Gras, 1991; Nguyen et al., 1992]、人為起源の硫黄化合物の放出源である東アジア、北米の影響を受ける北太平洋や北大西洋での硫黄化合物の循環についての知見は限られて

いる[Bates et al., 1990; Huebert et al., 1993; Andrea et al., 1995]。

大陸からの輸送される物質の濃度は陸からの輸送距離と輸送時間によって減少することが小笠原諸島父島や船上観測により示されている[Misaki and Takeuti, 1970; Morita, 1973; Tsunogai et al., 1985; Ito et al., 1986]。また、春から初夏にアジア大陸の乾燥域から飛来する黄砂の観測においても、アルミニウムなどの陸起源物質の濃度が陸からの距離により指数関数的に減少することが報告されている[Uematsu et al., 1983]。

このように陸上では人為起源の硫黄化合物の放出量が自然起源のそれより圧倒的に多いにもかかわらず、外洋におけるその効果は輸送に要する時間が長いため減少し、海洋起源の硫黄化合物である DMS などの寄与が相対的に増加すると考えられる。

硫黄化合物の酸化に関わる大気光化学過程について北太平洋上で航空機を用いた観測 (PEM-West) が 1991 年 9、10 月と 1993 年 2、3 月の 2 回行われた。前者は海洋性気団の条件下で、後者は汚染された大陸性気団の条件下での観測である。西部北太平洋上の自由大気中では、大陸からの気塊中ではオゾンが光化学的に生成され、逆に海洋性気団ではオゾンは光化学的に破壊されていること示す結果が報告されている[Kondo et al., 1996; Davis et al., 1996; Crawford et al., 1997]。この理由として、大陸性気団の NO_x 濃度が正味のオゾン生成をもたらすのに必要なレベルに達していること、一方、海洋性気団では NO_x がそのレベルに達していないことが挙げられる。このような気団による NO_x 濃度の違いは OH ラジカル濃度を変え、DMS などの硫黄化合物の酸化にも関与する。

また、人為起源や自然起源の硫黄化合物の影響を放射過程を含めて明らかにするため、化学過程と輸送過程を計算するための化学輸送モデル (CTM: Chemical Transport Model) を用いた研究が行われているが[e.g., Langner and Rohde, 1991; Boucher and Lohman, 1995; Van Dorland et al., 1997]、モデルを構築する各過程の知見が完全ではなく、計算結果を検証する長期観測データが特に海洋上で不足している。この他、ハロゲンなどの新たな酸化過程の可能性を示す結果がモデルや室内実験などから報告されるようになり[Sander and Crutzen, 1996; Vogt et al., 1996, 1999; Hirokawa et al., 1998]、CTM に組み込むためのデータ整備が観測と室内実験の両面から望まれている。

1. 7 本研究の目的

これまで南半球の清浄な海洋大気においては、DMS の寄与を示す結果が数多く報告されているが、大きな汚染源を控えた西部北太平洋での DMS の寄与を含めた硫黄化合物の循環を調べた例は見られない。人為起源の硫黄化合物の放出源である東アジアから放出された硫黄化合物の影響の及ぶ範囲は輸送過程に依存すると考えられ、北太平洋上の硫黄化合物の循環が常に人為起源の硫黄化合物の影響を受けているとは考え難い。

西部北太平洋はこれらの影響を明らかにする上で重要な位置にある。したがって、本研究では、西部北太平洋上の小笠原諸島(北緯 29 度、東経 141 度)に観測拠点を設置し、長期的な観測を実施した。小笠原諸島は日本列島から南に約 1,000km 離れた西部北太平洋上の中央やや北に位置する。日本、韓国、中国などの産業活動の盛んな東アジア諸国の偏西風の風下に位置し、気団によって大気組成が大きく異なることが予想される。

本研究の目的は、このような気団が入れ替わる条件において、図 1.1(a)に示されるように海洋上の硫黄循環において海洋起源の硫黄化合物(DMS)がどの程度寄与しているかを明らかにすること、および大陸性気団下で輸送される人為起源あるいは陸起源の硫黄化合物が西部北太平洋上の大気中の硫黄化合物をどの程度増加させ、硫黄化合物の循環および雲形成過程にどのような影響を及ぼすかを明らかにすることである。また、図 1.1(b)に示されるように、オゾンを中心とした各気団の大気光化学過程が硫黄循環に与える影響を明らかにすることである。したがって、本研究では次の 4 つの項目を中心に観測を実施した。

- (1) 継続的な観測を実施し、硫黄化合物やエアロゾルなどの季節変化を明らかにする。
- (2) 輸送過程を解析し、小笠原諸島母島に到達する気塊の経路から大陸経由の気塊と海洋の気塊を識別する。西部北太平洋上の硫黄化合物の循環を調べるためには輸送過程あるいは気団に分ける必要がある。小笠原諸島に到達する気塊が大陸や日本の影響を受けた気塊であるか、あるいは海洋上を経由した気塊であるかを判別するため、等温位

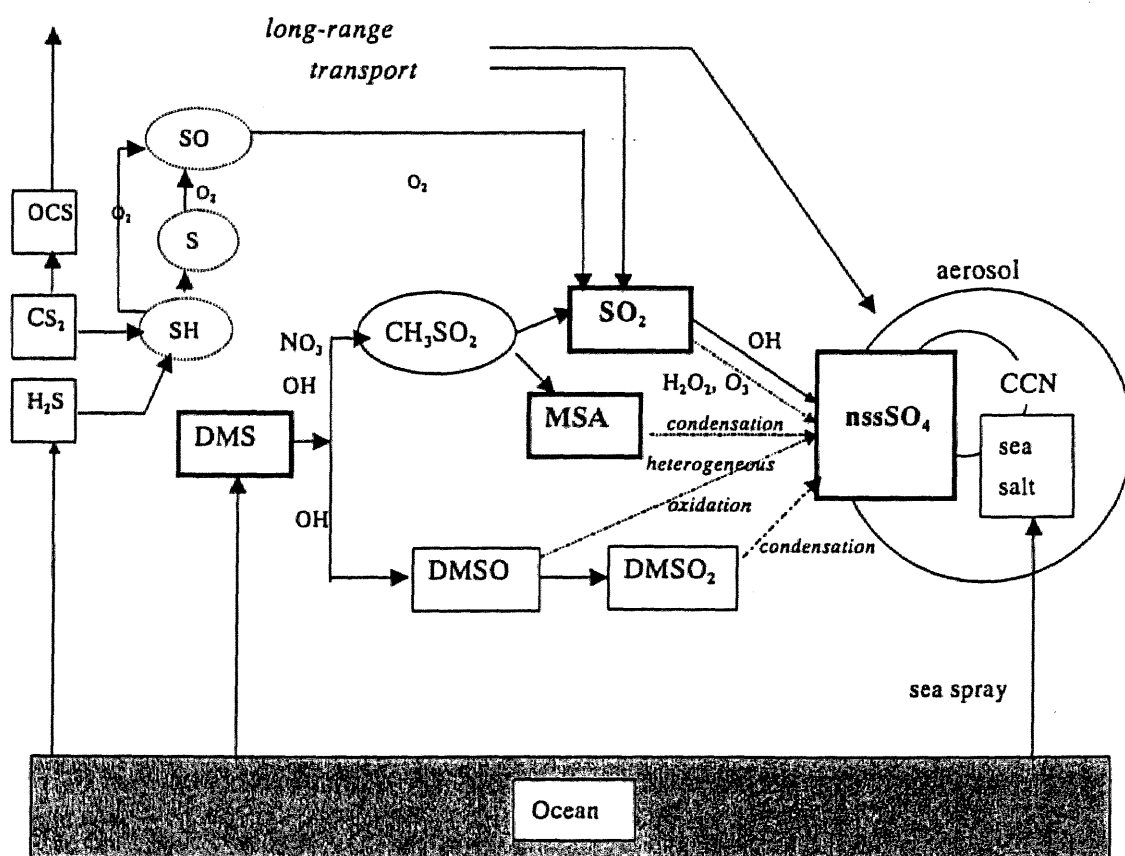


図 1.1(a) 海洋上の硫黄化合物の循環の概略図。太枠は本研究の観測項目

面上の後方流跡線解析により観測期間の毎日午前 9 時から最大 7 日前までその経路を解析する。

- (3) 海洋上の硫黄化合物への DMS の寄与、および大陸からの影響を評価する。輸送経路によりデータを分類し、各気団別に硫黄循環に対する DMS の寄与、大陸から輸送される硫黄化合物の影響を明らかにする。特に硫黄化合物の相互間の関係を調べるため、DMS の酸化以外に生成反応が確認されていない MSA を DMS の酸化の指標として用い、 SO_2 や NSS への DMS の寄与を調べる。
- (4) DMS やオゾンの日変化を調べることにより、硫黄化合物の循環を駆動する光化学過程を明らかにする。すなわち、硫黄循環を駆動する大気中の光化学過程が気団や季節によってどのように変化しているかを明らかにする。気団や季節などが同一条件下では、DMS やオゾンの日変化は主として光化学過程を反映するはずである。そのため、日変化を検出できる時間間隔で諸物質の連続的な観測を計画した。オゾンやエアロゾル数濃度(直径 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上)を 1 分毎にデータを取得するばかりでなく、大気 DMS 濃度を 3 時間毎に自動的に大気濃縮、分析、定量するシステムを構築することにより、遠隔地での無人観測による連続的なデータの取得を可能にする。その結果、季節変化や季節内変化、あるいは日変化などの時間スケールの現象を調べる。

また、この研究をもとに今後期待される研究テーマとして、西部北太平洋上の AMBL で DMS が硫黄循環、エアロゾルや CCN 形成に十分に寄与していることが示されれば、大気-海洋間の相互作用の解明に貢献できる。

本研究では不十分ではあるが、今後の重要な課題として海水中の DMS 生産過程の解明と気候変化に対する応答を明らかにするとともに、ハロゲンによる DMS の酸化過程を明確にする必要がある。本研究はこれらの課題を提起する意味でも意義がある。

第2章 観測方法

2. 1 観測場所

観測点はアジア大陸や日本列島から約 1000km 離れた北太平洋西部の北緯 26 度 37 分、東経 142 度 10 分に位置する小笠原諸島母島に設けた(図 2.1)。観測点は、同島南部にある東京都防災行政無線母島中継局舎（東経 142 度 10 分、北緯 26 度 37 分、海拔 128m）内の一部を借用したものであり、室内に観測機器を設置した。この中継局舎は、居住区域から南東に約 3km 離れた母島の南部に位置し居住区域からの汚染の影響は風向データなどで除くことが可能である。

2. 2 観測方法

本研究では季節変化をとらえるため長期にわたり連続的な観測が継続できるシステムを必要とする。特に、無人で連続的な観測を実施するための観測システムを構築することに成功した。このステーションで実施した観測項目を表 2.1 に示し、以下にその内容を紹介する。

2. 2. 1 大気と海水中の DMS 濃度測定

大気中の DMS 濃度を無人で自動的に連続測定するための自動分析システムを構築した(図 2.2)。観測点の室外、地上約 5m に設置した空気取入れ口からテフロンチューブ(外径 12mm、内径 10mm、長さ 6m)で外気を毎分 70ml の流量で 50 分間、計 3.5l 吸引した。テフロンフィルターでエアロゾルを除去した後、試料大気から水蒸気を除くために窒素ガスを流したパーマピュアドライヤーを通し、さらにエタノールで-45~-50℃に冷却した水蒸気トラップを通過させた。この水蒸気トラップは巻線ヒータを巻いた U 字型ガラス管でできしており、エタノールに直接触れないようにアルミ容器に入れてデュワー瓶内のエタノールに浸したものである。その後大気中の SO_2 やオキシダントを除去するために炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)を詰めた SO_2 トラップ[e.g., Berresheim et al., 1987]、およびヨウ化カリウムを詰

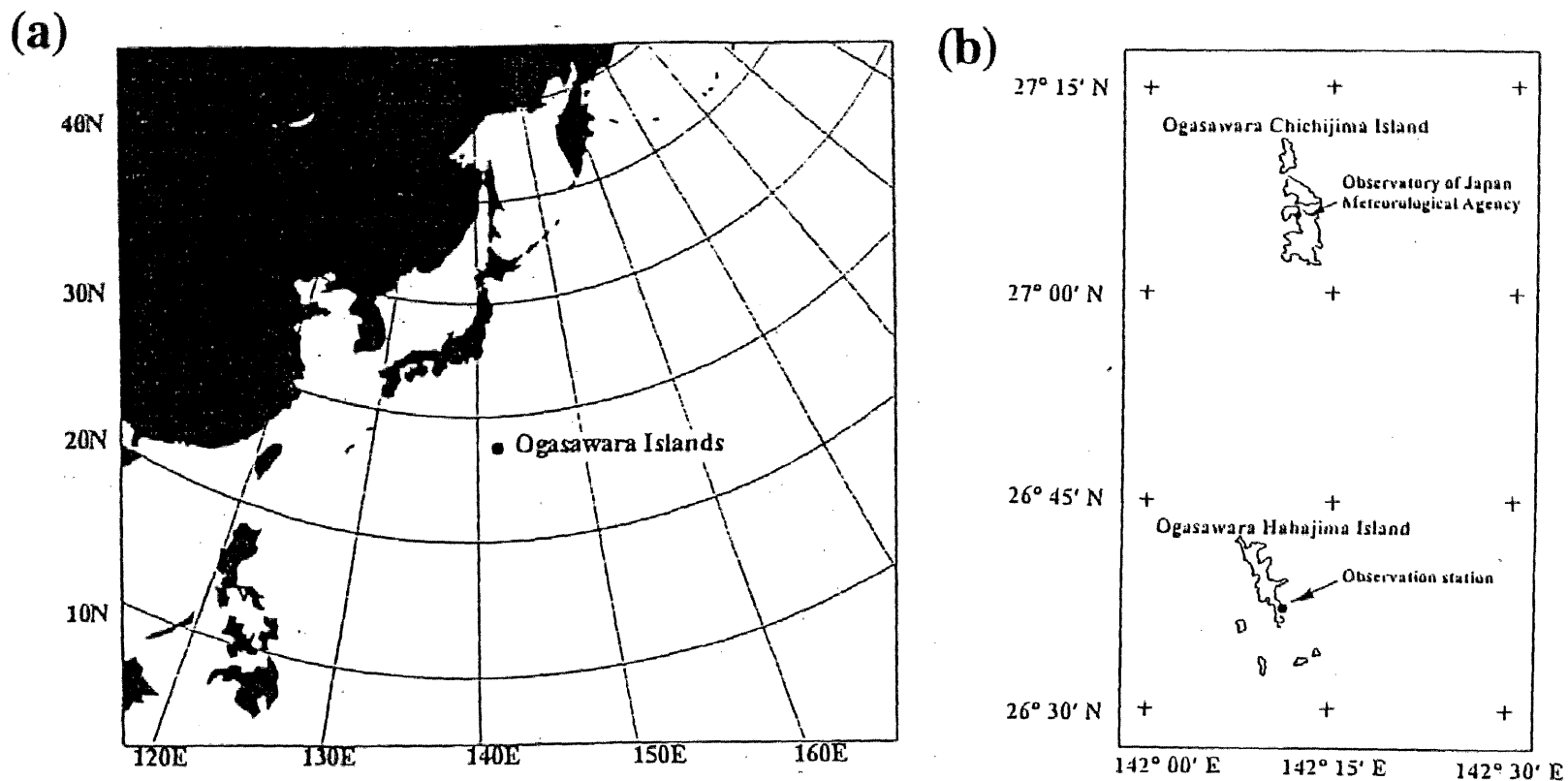


図 2.1(a)小笠原諸島の位置(北緯 26 度 37 分、東経 142 度 10 分)。(b)小笠原諸島母島の観測点の位置。

表 2.1 小笠原諸島母島において実施した観測項目

	観測方法	データ取得間隔	観測実施期間
大気 DMS 濃度	Cryogenic Sampling 炎光光度計付ガスクロマトグラフ(GC/FPD)(島津 GC-14B)	3 時間毎連続測定	1994 年 12 月～1996 年 9 月
海水 DMS 濃度	窒素ガスによる追い出し後、cryogenic sampling GC/FPD	不定期	1996 年 2、4、6、9 月
オゾン濃度	紫外吸光法(Dylec Co. Ltd., Model-1150)	1 分毎連続測定	1994 年 12 月～1997 年 9 月
エアロゾルの化学組成	ハイボリュームアンダーセンサンプラー($d < 1.1 \mu\text{m}$, $1.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$, $2.0 \sim 3.3 \mu\text{m}$, $3.3 \sim 7.0 \mu\text{m}$, $d > 7 \mu\text{m}$) イオンクロマトグラフ(Dionex Co. Ltd., DX-300) [Matsumoto et al., 1997]	1 試料あたり半日～1 日間 サンプリング (約 1 週間/月)	1994 年 12 月～1997 年 1 月
エアロゾル数濃度(粗大粒子)	レーザー光散乱法(Kanomax Co. Ltd. TF-500) $d > 0.3 \mu\text{m}$, $d > 0.5 \mu\text{m}$, $d > 1.0 \mu\text{m}$, $d > 3.0 \mu\text{m}$, $d > 5.0 \mu\text{m}$	1 分毎連続測定	1995 年 11 月～1996 年 9 月
CCN 数濃度	熱拡散チャンバー法(Mie Inc. Co. Ltd., Model-130)	1 分毎連続測定 (約 1 週間/月)	1994 年 12 月～1996 年 9 月
SO ₂ 濃度	Na ₂ CO ₃ 含浸濾紙法、イオンクロマトグラフ(Dionex Co. Ltd., DX-300) [Matsumoto et al., 1997]	1 試料あたり半日～1 日間 サンプリング(約 1 週間/月)	1994 年 12 月～1996 年 9 月

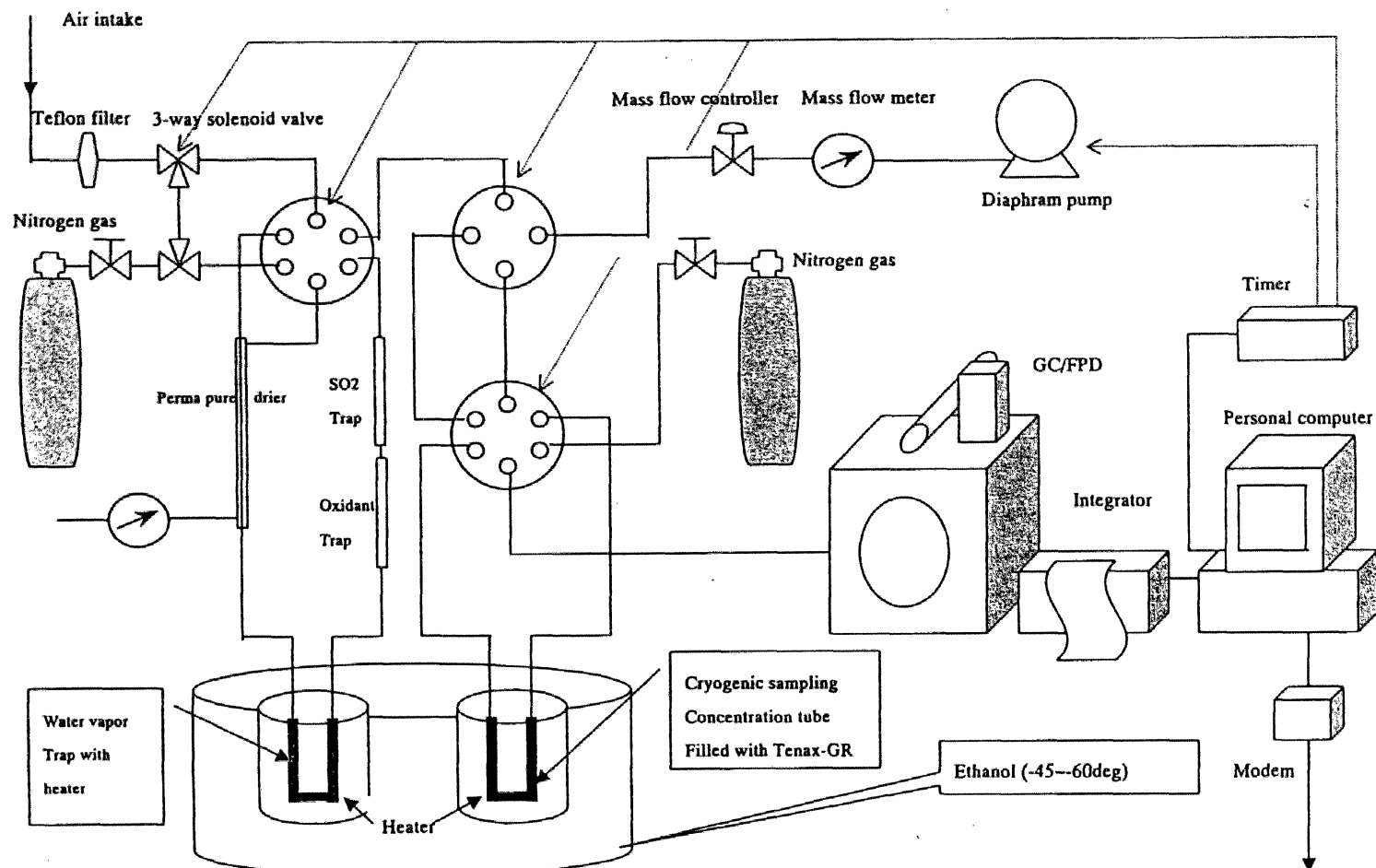


図 2.2 大気中の DMS 濃度の自動連続観測システム。タイマーにバルブ、ヒーター、電磁弁の切換、ポンプの作動をプログラムし、自動観測を実施した。

めたオキシダントスクラバー[Davison and Allen, 1994]を通し、大気中の DMS をエタノールで-45~-50℃に冷却した濃縮管で濃縮した。

濃縮管は先に述べた水蒸気トラップと同様に、U 字型ガラス管に巻線ヒータを巻いて TenaxGR を詰めたもので、エタノールに直接触れないようにアルミ容器に入れてデュワー瓶内のエタノールに浸した。その後、巻線ヒータに電流を流して U 字管を 1 分間で+165℃にまで急速に加熱し、窒素ガスを流して DMS を追い出し、炎光光度検出器(Flame Photometric Detector, FPD)付きガスクロマトフィー(Gas Chromatography, GC)(島津 GC-14B)により分離、定量した。

FPD は水素過剰の炎(還元炎)中での硫黄化合物の発光を検出するものであり、硫黄化合物の濃度のほぼ二乗に比例した応答が得られる。カラムの充填材は β - β' -ODPN(Uniport HP60/80 メッシュ)、キャリアガスに 99.9999%の純度の窒素ガス(名古屋興酸製)を用い、カラムオープン を 55℃に保った。DMS 濃度の定量は、メンテナンスのために 1、2 ヶ月に一回小笠原諸島母島に向かったときに DMS の標準ガス(名古屋興酸製、目標濃度 0.5ppmv)を使って検量曲線を作成して求めた。したがって、精度(accuracy)は標準ガスの精度に依存する。また、同量の標準ガスを繰り返し分析したときの出力の変動からシステムの再現性(precision)を調べた結果、13%以下であった。したがって、このシステムで求められた DMS 濃度の最大誤差は $\pm 13\%$ である。連続測定のためサンプリングの配管が長くなり、配管内での損失が影響していると考えられる。また、このシステムによる DMS の検出限界は 3.5l の大気試料で 11pptv であった。また、DMS の保持時間は表 2.2 に示した分析条件で 2 年間の観測期間中は約 3.6~3.9 分であり、変動幅は約 0.3 分であった。GC/FPD の分析結果はインテグレータ(島津製作所製クロマトパック CR-6A)で処理し、各ピークの保持時間、高さ、面積のデータは RS232-C ケーブルを介してデータ管理用のパーソナルコンピュータに保存した。

このシステムでは大気の吸引、DMS の濃縮、脱着、流路のエージングや水蒸気の除去などの一連の動作を自動的に繰り返すために、3 方電磁弁、6 方コック、4 方コックの切り換え、ヒーターの電源、外気吸引ポンプの動作はすべて自動的に繰り返し行われるようにタイマー(GL サイエンス社製 RT-730)にタイムシーケンスをプログラムした。また、パー

表 2.2 DMS 濃度測定システムの仕様。

sample flow rate	70 ml min ⁻¹ (50min.)
column oven temperature	50°C
carrier gas flow rate	40 ml min ⁻¹ (nitrogen)
Hydrogen gas	20 ml min ⁻¹
concentration temperature	-45°C by Tenax-GR
desorption temperature	165°C
column	β-β' ODPN
detection limit	11 pptv of DMS for 3.5 liters of air
oxidant scrubber	KI [<i>Davidson and Allen, 1994</i>]
SO ₂ scrubber	Na ₂ CO ₃ [e.g., <i>Berresheim et al., 1987</i>]

ソナルコンピューターから採集・分析開始の信号を 3 時間毎に RT-730 に送り、3 時間で 1 サイクルの自動観測を繰り返した。システムが正常に動作していることを確認するために、大気の吸引流量、水蒸気トラップの冷却・加熱温度、濃縮管の冷却・加熱温度、冷却用エタノール温度、室内の上部に設置した可燃ガスモニター計(水素ガス漏れの検知)のデータ、後で述べるオゾン計の測定データ、エアロゾル数濃度の測定データを 1 台のパーソナルコンピューターに 1 分毎に保存し、これを名古屋大学大気水圏科学研究所に設置したパーソナルコンピューターと公衆電話回線で接続し、データを監視できる体制を構築した。また、短時間の停電に対処するため、無停電電源を使用し、停電の有無の情報もパーソナルコンピューターに記録した。この分析システムのブロック図を図 2.3 に示し、これらの温度や流量をモニターした結果を図 2.4 に示す。

また、この海域から大気に供給される DMS のフラックスを計算するため、東京から小笠原諸島父島に向かう「おがさわら丸」の機関室に汲み上げている海面下約 4m の海水を、八丈島沖と小笠原諸島父島周辺の数カ所で 100ml ガラス容器（パイレックス製）に採水し、海水中的の DMS 濃度の測定に用いた。採水後はブチルゴム栓を施し、約 0℃で冷蔵保存し、採水後半日から 1 日以内に分析した。小笠原諸島母島到着後、大気分析流路に海水分析用流路を追加し、30ml の海水を毎分 50ml の流量の窒素ガスで 30 分間追い出し、大気中の DMS 分析と同じ手法（水蒸気除去、冷却濃縮、加熱脱着後に GC/FPD で定量）で分析した。さらに同サンプルを繰り返し分析し DMS が残っていないことを確認した。

2. 2. 2 地上オゾン濃度測定

オゾンは 254nm 付近を中心にシューマン・ルンゲ帯、ハートレー帯、ハギンス帯などの吸収帯を持ち、紫外線を吸収する。また、この波長帯に干渉する他のガス成分の影響が小さいため、オゾン濃度の測定はこの波長帯を利用する。濃度の定量は Beer-Lambert の法則で示されるように紫外線の透過量がオゾン濃度に応じて減少することを利用した紫外吸光法を利用したオゾン濃度計により測定した。この方法を用いたオゾン濃度計は、両端に窓のある円筒状の吸収セル(試料セル)と、それらの窓の外部に光源ランプと検出器が対にな

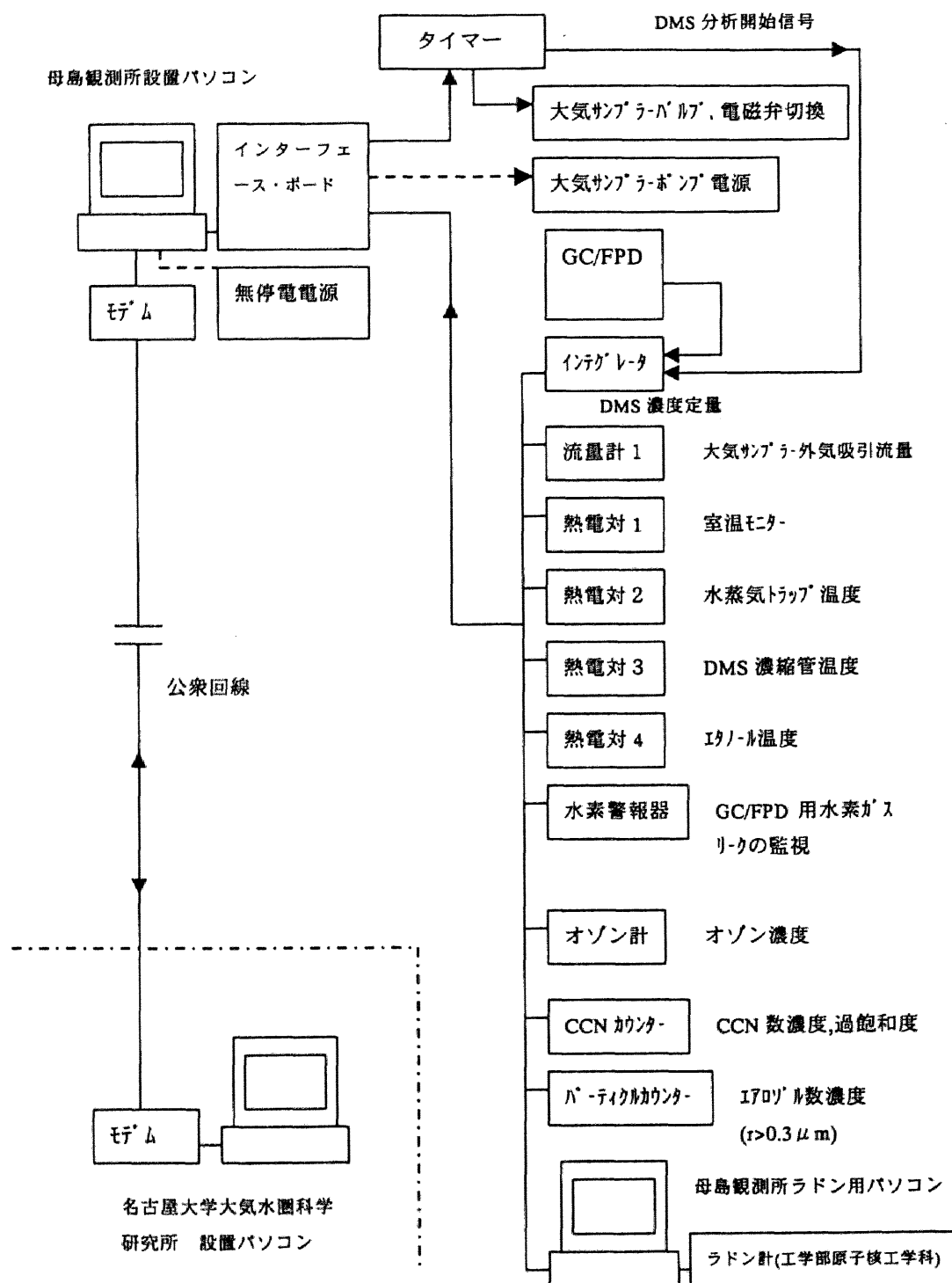


図 2.3 データ収集システムの構成図。小笠原諸島母島と名古屋大学大気水圏科学研究所間を公衆回線で接続し、観測の状況を監視した。

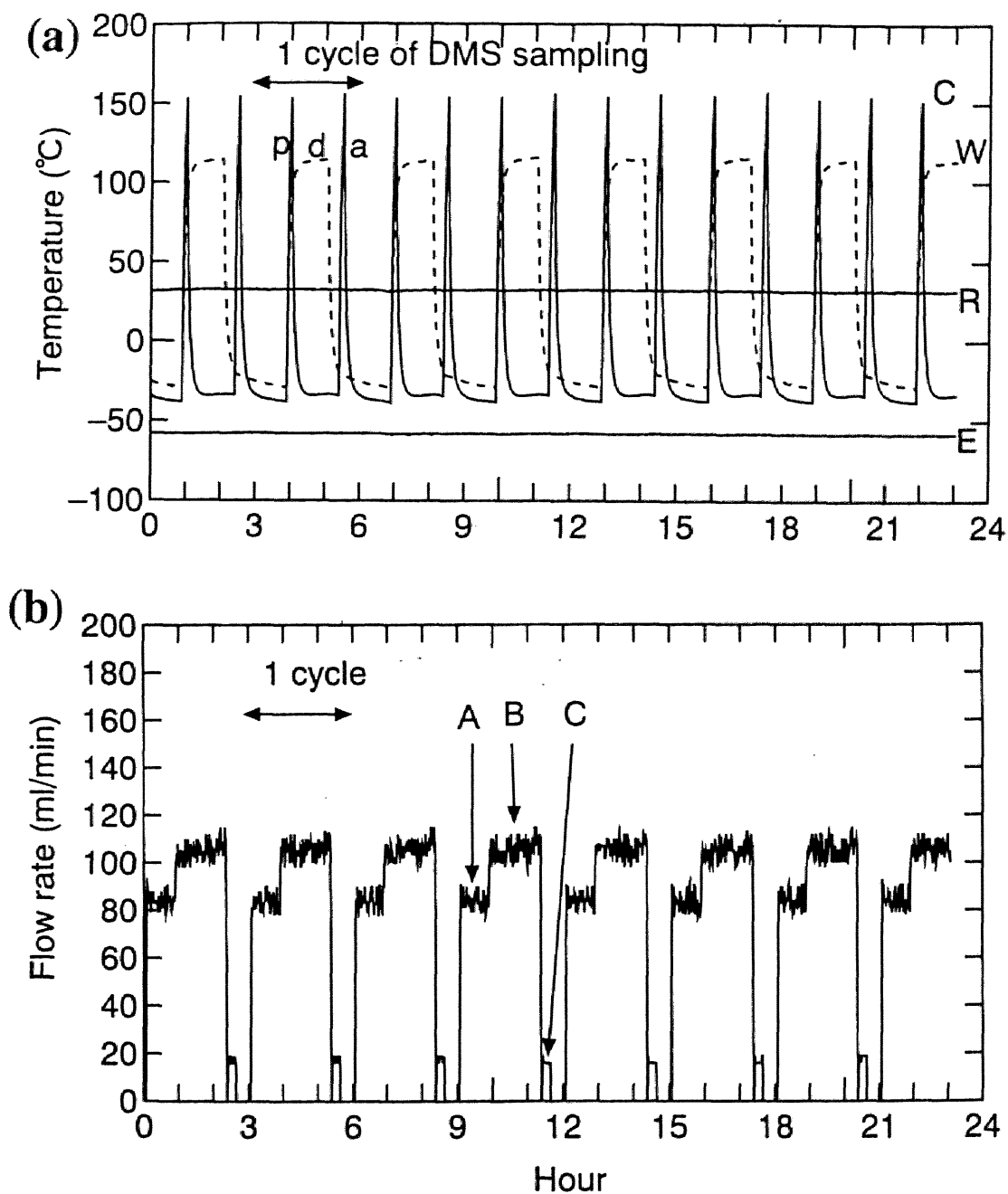


図 2.4 大気 DMS 連続測定システムの温度と流量のモニター結果。3 時間で大気の採取、分析、エージングの 1 サイクルが繰り返される。(a)温度モニターの結果。W は水蒸気トラップ温度、C は濃縮管温度、E は冷却用エタノール温度、R は室温であり、p は濃縮管から DMS を GC へ送るための加熱、d は水蒸気トラップから凍結除去した水蒸気を追い出すための加熱、a は次のサンプリングに備えた濃縮管のエージング。(b)流量のモニターの結果。A は大気の採取、B は水蒸気トラップから水蒸気の追い出し、C は濃縮管のエージング。

って配置された構造になっている。光源には低圧水銀ランプ、検出器には光電管を用いている。試料セル中のオゾン濃度に応じた紫外線が吸収され、光量が減衰するので、これを検出することによりオゾン濃度を次の式によって測定することができる。

$$I = I_0 \exp(-aLC) \quad (2.1)$$

ここで、 I は試料セル内のオゾン濃度が C のときの検出器側の光電流、 I_0 は試料セルがオゾンフリーの時の光電流である。また、 a は紫外線のオゾンによる吸収係数、 L は吸収セルの長さである。 a と L は一定であるので、 I と I_0 を検出器側の光電子増幅管で検出することによりオゾン濃度 C を決定できる。観測に使用したオゾン濃度計は日本サーモエレクトロン社製 Model 49S(1994 年 12 月～1996 年 3 月)、日本ダイレック社製 Model 1150(1996 年 4 月～1997 年 9 月)である。これらのオゾン濃度計は、電磁弁の切り替えによりオゾン分解器を通したゼロガスと試料ガスが、6 秒のインターバルで交互に吸収セル内に導入され、それぞれに対応した光電流を計測し、マイクロプロセッサにより I と I_0 を比較演算してオゾン濃度を出力する。この方法はシングルセル・シングルディテクター方式(Model 1150)と呼ばれ、光源ランプの劣化や吸収セル内の汚れなどから経時変化による測定誤差やドリフトを補正する点で優れている。また、水銀ランプの発光強度の安定化をはかるとともに、比較用の検出器を設けてその補正を行っている。また、光電流 I_0 を決定する際にゼロガス発生用オゾン分解器の性能が極めて重要であり、約 1 年半毎に交換した。

オゾン計の検定は、1996 年 3 月まで使用した Model 49S については、観測開始前に国立環境研究所にある絶対検定システムを使って検定を行った。この検定システムは気相滴定(gas phase titration)法を利用したもので、検定の総合精度は 2ppbv と評価されている。また、1996 年 4 月に Model 1150 へ交換する時に両オゾン計を使った並行測定により器差補正を行った。観測終了後は日本ダイレック社において Model 1150 の検定を行った。これらのオゾン計の検出限界は 1ppbv である。外気は毎分 1l の流量で吸引し、直径 47mm のテフロンフィルターを用いてオゾン計の光学セル内へのエアロゾルの侵入を防ぎ、1 ヶ月毎に交換した。また、同じ間隔でオゾン計内で使用されているものと同じオゾン分解器をオゾン計のインレット手前に挿入し、これを通したオゾンフリーガスを測定して、オゾン計の

ゼロレベルを確認した。データは1分毎に記録し、10分間平均値で議論する。

2. 2. 3 エアロゾルの採取と分析

エアロゾルの化学組成の分析については松本[1998]に詳細に記述されている。アンダーセンハイボリウムサンプラー(Kanomax Co. Ltd., Model-3361)を使用し、5段階の粒径に分級して採集した。松本[1998]によると50%分離有効空気力学粒径はそれぞれ、7.0、3.3、2.0、1.1 μm であり、1.1 μm 以下はの粒子はバックアップフィルターに捕集される。吸引流量は 566 l min^{-1} で半日から1日外気を吸引し、捕集材となる石英繊維フィルター上に捕集した。この石英繊維フィルターは使用前に純水で洗浄後、電気炉により 500℃で4時間加熱処理した。採集された試料は現地で冷蔵保存し、名古屋大学大気水圏科学研究所において純水(ミリQ水)により抽出した後、イオンクロマトグラフ(ダイオネック社製 DX-300)により化学組成の定量分析を行った。

また、 SO_2 濃度の測定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した後、0.5% Na_2CO_3 溶液に含浸させ、窒素ガス流の中で赤外線ランプ照射により乾燥させたものである。二段式のフィルターホルダーの前段に nuclepore filter(孔径 0.2 μm)を装着してエアロゾルを除去し、後段に装着した Na_2CO_3 含浸濾紙により SO_2 を捕集した。吸引流量は 10~20 l min^{-1} でアンダーセンハイボリウムサンプラーとほぼ同じ時間間隔で採集した。試料採集後は分析まで冷蔵保存した。

2. 2. 4 エアロゾルとCCN数濃度の測定

0.3 μm 以上のエアロゾルの数濃度の測定は、レーザーパーティクルカウンター(Kanomax 社、TF-500)を用いた。粒子数濃度を5段階(直径 0.3 μm 以上、0.5 μm 以上、1.0 μm 以上、3.0 μm 以上、5.0 μm 以上)のサイズに分けて測定し、1分毎にパーソナルコンピュータに記録した。測定期間は1995年11月から1996年9月までであるが、装置のトラブルにより欠測期間がある。また、空気取入れ口から測定器までの間にチューブを使用することにより、チューブ内での吸着などの損失が起こる。この測定器でチューブの有無

によるエアロゾル数濃度を粒径別に比較したところ、チューブの使用により直径 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ では損失はないが、直径 $3.0\ \mu\text{m}$ 以上で 50%、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上で 80% の損失があった。

CCN は、水蒸気が 1% 程度以下の低い過飽和状態で活性化して凝結成長を続けるエアロゾルであり、その数濃度を測定するために Mee Inc. 社製 Model-130 を使用した。この装置は、チャンバー内で対流が生じないように上端温度が常に下端温度より高い状態で両端の温度が一定に保たれている。同時に水で湿らせて飽和状態を保つことによりチャンバー内の温度分布、水蒸気分布を一定の勾配で分布させる。このとき、飽和水蒸気圧は両端の温度により指数関数的に変化するため、チャンバー内中央部に過飽和状態が形成される。 $1\ \text{l min}^{-1}$ の割合で吸引した大気中に含まれるエアロゾルのうち、チャンバー内の過飽和状態の層で凝結成長した粒子からの散乱光を、光電子倍增管を使った検出器でカウントする。しかし、この装置のチャンバーの大きさでは、過飽和度が 0.3% 以下ではチャンバー内を通過する間にエアロゾルが十分に成長できず光学的に検出されない。したがって、本研究では 0.5~1.0% の過飽和度について、各月 1 週間ほどの滞在時に 2.2.3 項のエアロゾル採取と同期させて 1 分毎に CCN 数濃度の測定を行った。海洋上の層状性の雲内で達成される過飽和度は 0.1~0.3% 程度であり [Albrecht et al., 1988]、最大でも約 100cm sec^{-1} の上昇気流中で 0.6%~1.0% 程度 [Fletcher, 1962] であるため、本研究で使用した過飽和度は積雲などの対流性の雲の場合に達成される過飽和度である。

第3章 輸送過程の解析

3. 1 小笠原諸島への気塊の経路の解析

小笠原諸島母島が大陸性気団に覆われるときは人間活動による汚染物質がアジア大陸や日本列島から輸送されてくることが考えられ、一方、海洋性気団に覆われるときは汚染物質の少ない気塊であると考えられる[Matsumoto et al., 1998; Nagao et al., 1999b]。したがって、大気化学過程もこれらの気団で大きく異なることが予想され、大陸からの影響や大気中の化学過程を議論する場合に、予め気団によってデータを分類する必要がある。気団の分類方法は天気図を利用する方法、観測点での露点温度、風向を使う方法の他、後方流跡線解析(以下、バックトラジェクトリー解析)を用いる方法がある。天気図を使った識別に際しては、気圧配置が変化しない場合は大陸性気団や海洋性気団の識別が可能であるが、特に、春や秋の移動性高低気圧の変動が激しい場合は1日前、2日前と遡る時間が長くなるにつれて遡追が困難になる。また、観測点の風のデータから判断する場合、風は局所データであるため大きなスケールでの識別ができない。また、露点温度を用いると、海洋性気団と大陸性気団を識別する境界値となる露点温度を試行錯誤で決めることは困難である。本研究では以上の問題点を解決し、さらに気塊の起源やその経路を推定できるバックトラジェクトリー解析を用いて気団の識別を行なった。

3. 1. 1 解析方法

気塊の辿った経路を3次元で追跡できる等温位面上でのバックトラジェクトリー解析を行なうため、格子点上で再解析された気象庁の客観解析データを用いた。等温位面上でのバックトラジェクトリー解析は、水蒸気の凝結や蒸発、放射過程などによる非断熱加熱や摩擦の影響を受けない限り、気塊は等温位面上を移動することを利用した解析である。

使用した客観解析データは、アジア域の客観解析データ(1994年12月から1996年2月)、領域解析の客観解析データ(1996年3月から1997年9月)である。格子点の間隔は北緯30度、東経140度において、アジア域解析データが約120km、領域解析データが約40km

である(図 3.1)。これらの客観解析データには、日本時間の午前 9 時と午後 9 時の 1 日 2 回、鉛直方向には地上、1000hPa、850hPa、700hPa、600hPa などの指定気圧面の気温、ジオポテンシャル高度、相対湿度、風速（東西、南北成分）データが計算されている。

解析のスタート地点を小笠原諸島上空の 850hPa 面とし、客観解析データの各気圧高度の風速データからこの温位面での風速データを線形内挿により求め、12 時間毎の客観解析の風データから内挿して求めた 3 時間毎の風データを使って 3 時間毎の気塊の位置を Pickering et al.[1994]の方法に従って溯った。位置の求め方は、今の地点 $X(t)$ の風のデータ $V[X(t)]$ を用いて dt 時間遡り、仮の位置 X^* を推定する。

$$X^*(t + dt) = X(t) + V[X(t)]dt \quad (3.1)$$

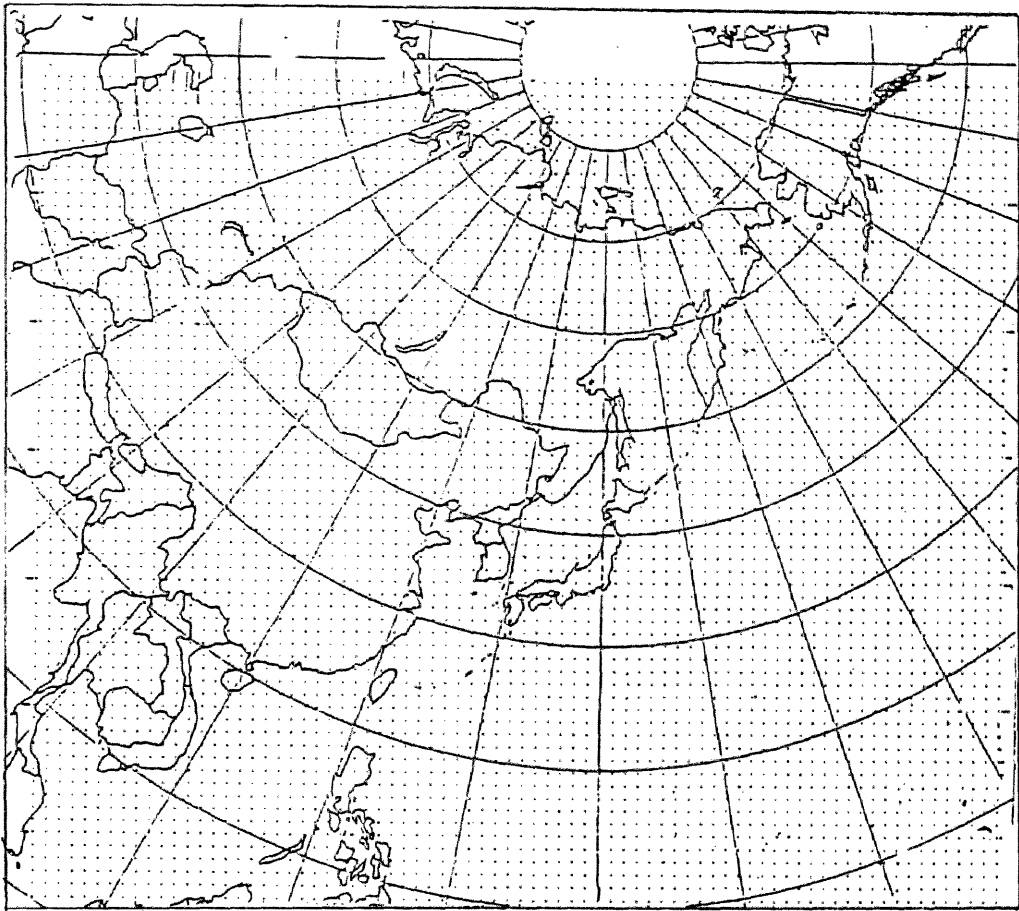
dt 時間遡った仮の位置 $X^*(t+dt)$ での風 $V[X^*(t+dt)]$ と現時点 $X(t)$ の風 $V[X(t)]$ の平均風で現在の位置から遡って 3 時間前の気塊の確定位置を求める。

$$X(t + dt) = X(t) + \{V[X(t)] + V[X^*(t + dt)]\}dt / 2 \quad (3.2)$$

この計算をトラジェクトリーが客観解析データの解析領域の外に出るか、あるいは地上に衝突する場合はその時点で追跡を打ち切り、そうでない場合は最大 7 日前まで遡った。

気団の分類は主な 4 つの主要な型 (Type I~Type IV) と 3 つの補助的な型 (Type V~Type VII) に分類した(図 3.2)。主要気団(Type I から Type IV)は、小笠原諸島を通る緯度線と子午線で 4 つに分割し、Type I は第 1 象限にあたる高緯度の太平洋からの海洋性気団、Type II は第 2 象限の日本列島、中国、朝鮮半島を経由する大陸性気団、Type III は第 3 象限の南シナ海やフィリピン方面からの海洋性気団、Type IV は第 4 象限の低緯度太平洋の海洋性気団と分類した。しかし、トラジェクトリーの分類の過程で、大陸起源でありながら小笠原諸島より低緯度に南下した後に小笠原諸島に到達するなどの複雑な経路を辿るトラジェクトリーも存在するため、Type I から Type IV の主要分類の他に補助的な 3 つの型 (Type V、VI、VII)を設けた。Type V は起源が第 2 象限にあるが、小笠原諸島の南まで南下した後北に転向して北上し、小笠原に到達するトラジェクトリーであり、小笠原諸島には南から到来するように見えるが、その気塊の起源を遡ると反対の大陸方向に遡ることができるケースである。一方、Type VI は Type V の逆のケースで、起源は低緯度の太平洋であ

(a)



(b)

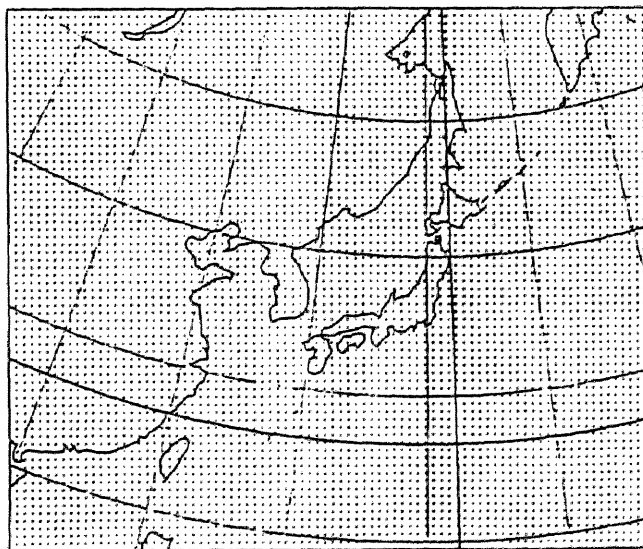


図 3.1 輸送過程の解析に用いた気象庁客観解析データの格子点の分布。

(a)アジア域客観解析データの格子点。格子点間隔は東経 140 度、北緯 60 度で 150km。

(b)領域解析客観解析データの格子点。格子点間隔は東経 140 度、北緯 60 度で 40km。

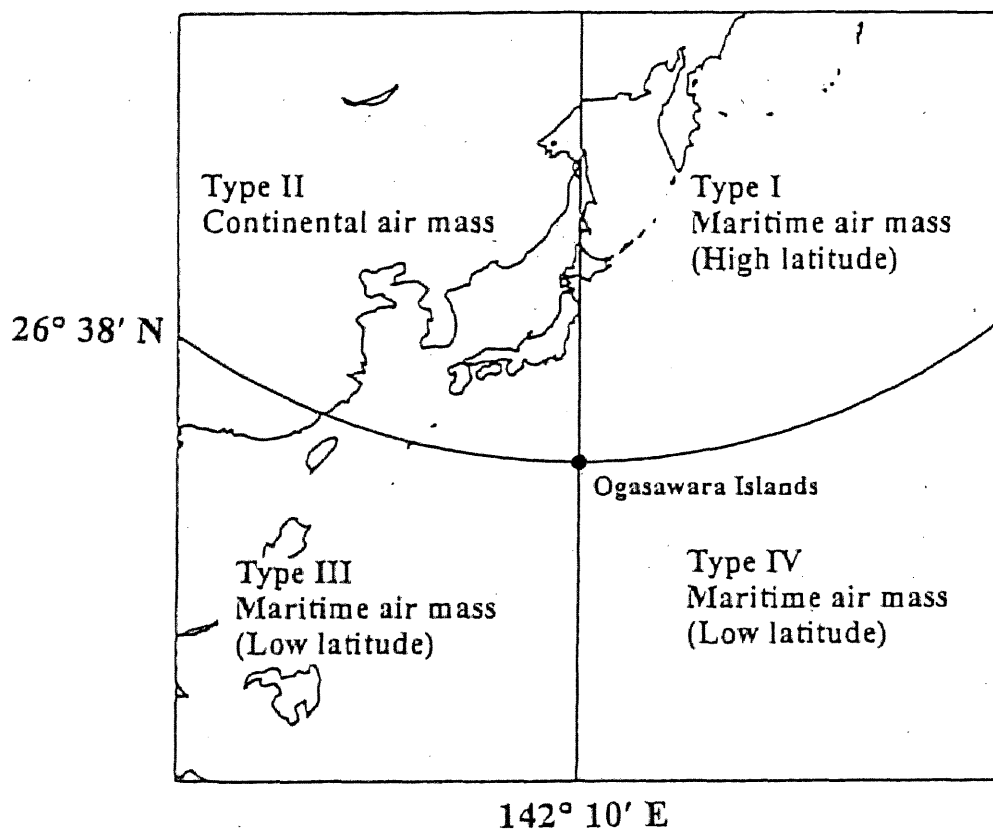


図 3.2 トラジェクトリー解析による気団分類の基準。　トラジェクトリーが辿る経路により、主要な 4 つの型(Type I~Type IV)に分類。この他に補助的な型として、大陸に起源を持ち、小笠原諸島より南下した後に小笠原諸島に辿りつく経路を Type V、低緯度に起源を持ち、小笠原諸島より北上した後に小笠原諸島に辿りつく経路を Type VI、台風の影響を受けた経路を Type VII に分類した。

るが、一度小笠原諸島より北を經由し(場合によっては日本列島にかかるケースもある)、小笠原諸島に到達する。また、Type VII はトラジェクトリーの計算期間中に台風の影響を受けたケースで、この場合は明らかに潜熱の解放による非断熱加熱の影響を受けており、物質が等温位面上を移動するという仮定が成り立たないケースである。

気団の識別は、バックトラジェクトリー解析の精度を考慮し、小笠原諸島を囲む 9 個の客観解析データの格子点からそれぞれ独立に 9 本のトラジェクトリーを計算した。9 本のトラジェクトリーすべてが同一方向に遡ることができたケースについてのみ気団の識別を行ない、判別が困難な事例は判別不可(undef.)と定義した。

また、陸上にソースをもつ人為起源、あるいは自然起源の陸起源物質は、海洋上を輸送される過程で化学変化や大気からの除去を受けるため、気塊が陸を離れて小笠原諸島に到達するまでの輸送時間に依存することが予想される。本研究では、トラジェクトリーが海岸線を離れて小笠原諸島に到達するまでに要した時間(小笠原諸島母島までの輸送時間)も計算した。

第4章 観測結果

小笠原諸島母島における NSS と CCN の関係については松本[1998]によって解析され、CCN 形成に NSS が寄与していることが示された。また、NSS の少ないときには水溶性有機炭素(WSOC)の寄与も重要であることが明らかになった。ここでは小笠原諸島母島における観測から得た結果をもとに、DMS が NSS をはじめとする硫黄化合物生成にどの程度寄与するか、また、陸起源あるいは人為起源の硫黄化合物の影響がどの程度小笠原諸島まで及んでいるかを明らかにする。連続観測を目指したが停電などのトラブルにより取得率 100%は達成されなかった。また、エアロゾル採取は人手を介して行うこともあり、本研究で取得したデータ数を月別の日数として表 4.1 に示した。

4. 1 西部北太平洋上の硫黄化合物の挙動

4. 1. 1 硫黄化合物の季節変化

硫黄サイクルの中で主要な物質である SO_2 から最終生成物である NSS が生成され、その一部は CCN として活性化し、雲形成を通して水循環に関与する他、放射過程にも影響を及ぼす。小笠原諸島母島に限らず CCN 数濃度と NSS 濃度の間に統計的に有意な正の相関関係があることが報告されているが[e.g., Quinn et al., 1990]、NSS は DMS を起源とするもの以外に、大陸から輸送されてきた人為起源の SO_2 が考えられる(図 1.1)。

図 4.1 には大気中の硫黄化合物(DMS、MSA、 SO_2 、NSS)の濃度の季節変化、および 0.5% と 1.0% の過飽和度で活性化する CCN(以下、それぞれ 0.5% CCN、1.0% CCN)の数濃度の季節変化が月別に Whisker-box diagram で表されている。縦棒で示された範囲にデータ数の 90%が分布し、箱で示された範囲にデータ数の 50%が分布する。また、箱内の横棒が中位数を示し、箱内の(・)が算術平均値を示す。

全粒径のエアロゾル中の NSS 濃度は冬から春に濃度が高く($10 \sim 30 \text{ nmol m}^{-3}$)、夏から秋に低濃度である(10 nmol m^{-3} 以下)。また、 SO_2 濃度の季節変化は、NSS に比べて変化は小さいが、NSS と同様に冬から春に高濃度($\sim 5 \text{ nmol m}^{-3}$)、夏から秋に低濃度(1 nmol m^{-3} 以下)

表 4.1 月別のデータ取得状況。1994 年 12 月から 1996 年 10 月までの日数で表示。
 オゾン は 1997 年 9 月まで、エアロゾル粒子数濃度(A.P.0.3~5.0 μm)の測定は 1995 年
 11 月から 1996 年 9 月。

Month	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	Total
DMS	10	18	31	30	53	30	36	48	46	20	14	19	355
O ₃	59	42	61	60	61	49	62	53	60	31	30	50	618
MSA	3	8	6	12	0	5	11	7	13	7	5	8	85
SO ₂	0	9	6	17	0	6	6	6	13	6	4	11	84
NSS	3	8	6	13	0	7	6	7	13	6	4	11	84
0.5% CCN	0	4	0	15	5	8	5	0	2	0	0	3	42
1.0% CCN	1	9	2	15	9	14	5	0	3	0	0	7	65
A.P. 0.3~5.0 μm	31	29	31	30	31	30	4	28	14	0	7	25	260

(a)

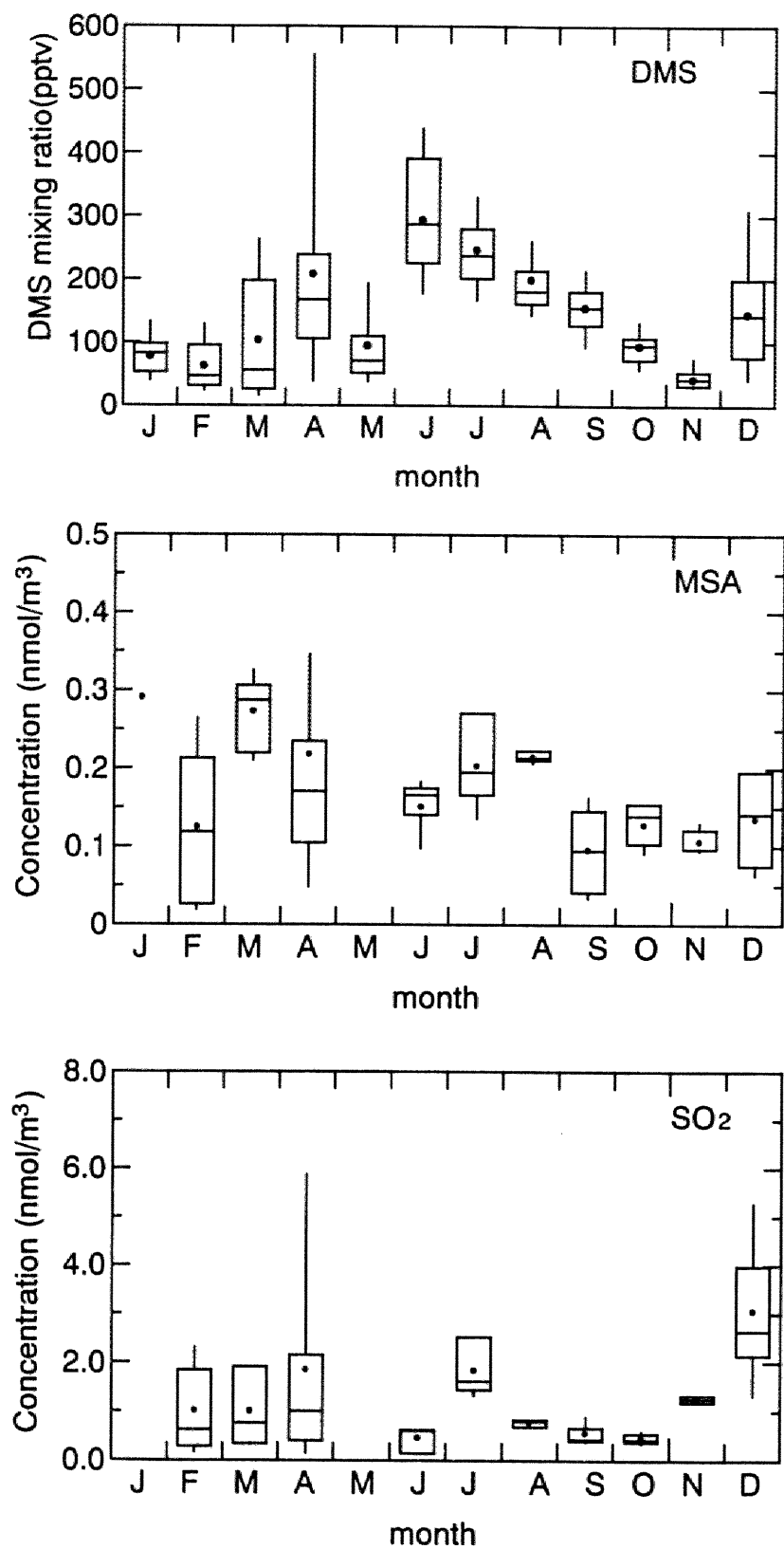


図 4.1(a) 小笠原諸島母島で観測された DMS、MSA、SO₂ 濃度の季節変化。1994 年 12 月から 1996 年 9 月のデータを月毎に Whisker-box diagram で表示したもの。縦棒に 90%、箱内に 50% のデータが分布。箱内の横棒は中位数、(・) は算術平均値。

(b)

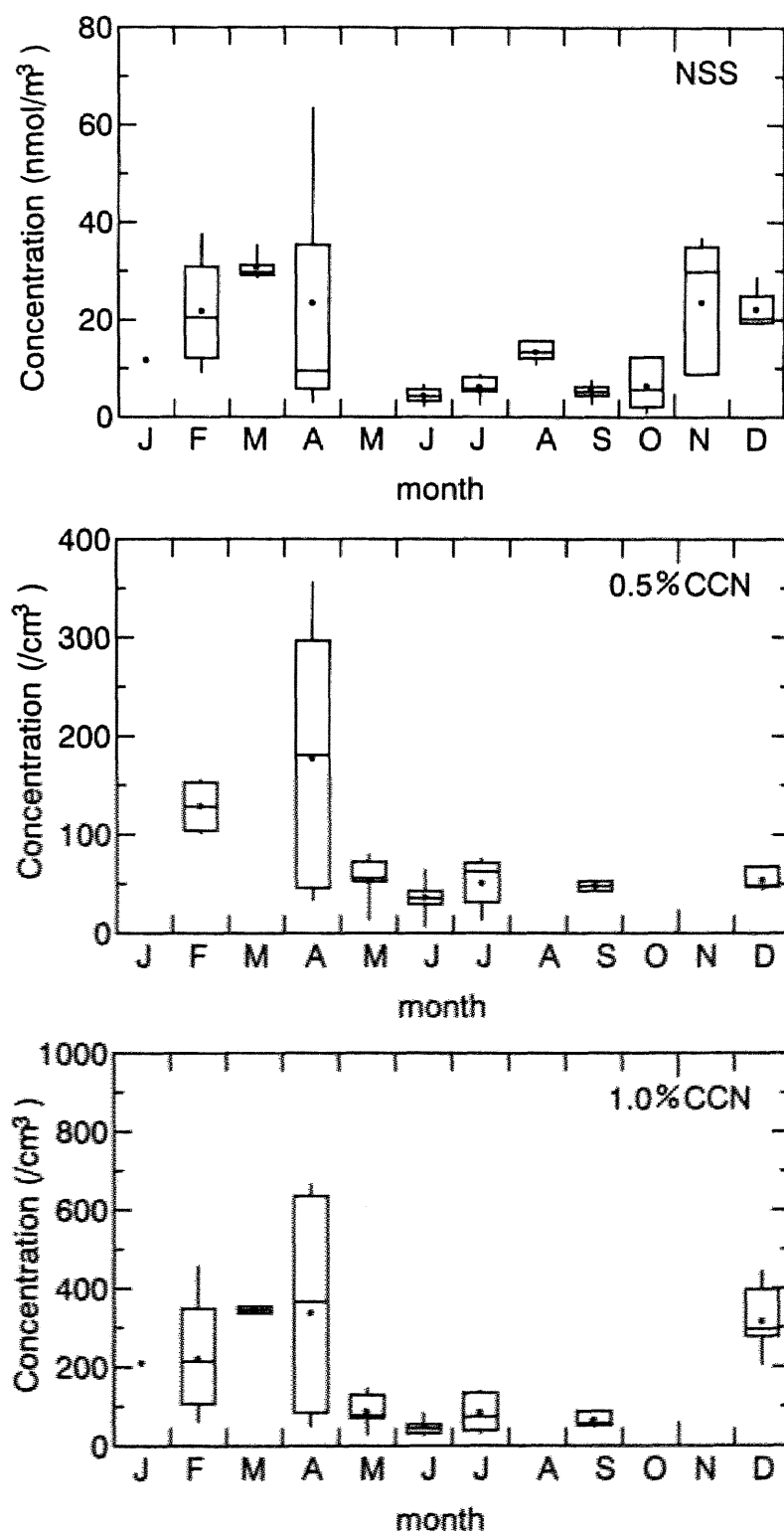


図 4.1(b) 小笠原諸島母島で観測されたエアロゾル全粒径中の NSS 濃度と、0.5%CCN、1.0%CCN 数濃度の季節変化。測定期間と Whisker-box diagram の表示内容は図 4.1(a) と同じ。

である。

大気中の DMS 濃度は 11 月から 3 月に低く(40~50pptv 程度)、4 月から 8 月にかけて高い(300~400pptv)という明瞭な季節変化を示す。これは NSS や SO_2 の季節変化とはむしろ逆である。MSA 濃度の季節変化は不明瞭であるが春に濃度が高い傾向を示す。

大気 DMS 濃度が、冬に低く春から夏にかけて高いという季節変化は世界各地の海洋上の観測で報告されている。たとえば、インド洋南部のアムステルダム島における 1984 年から 1990 年の大気中 DMS 濃度は夏(12、1 月)に最大(150~350pptv)、冬(7、8 月)に最小(約 50pptv)という季節変化を示し、海水中の DMS 濃度もこれと同じ季節変化を示す[Nguyen et al., 1992]。また、タスマニア島における約 4 年間の DMS 濃度も夏に高く冬に低い季節変化を示し、特に、夏と冬の DMS 濃度の比は 10 倍にも達することが報告されている[Gillett et al., 1993]。また、これまでの南北両半球で行われた海洋上での MSA や DMS の観測をまとめた結果においても両半球ともに春から夏に最大となる季節変化を示す[Saltzman et al., 1986; Watts et al., 1987, 1990; Davison and Hewitt, 1992; Ayers et al., 1986, 1991; Leck and Rohde, 1991; Putaud et al., 1993; Prospero et al., 1991; Li et al., 1993]。

また、0.5%CCN の数濃度は 12 月から 2 月にかけては平均 100 個 cm^{-3} 、4 月は変動幅も大きくなり平均値で 160 個 cm^{-3} 、最大で 350 個 cm^{-3} に達する。一方、6 月から 9 月にかけては 100 個 cm^{-3} 以下に下がり変動幅も小さい。また、1.0%CCN の数濃度は 12 月から 4 月の平均が 200~400 個 cm^{-3} で、4 月になると変動が大きくなり、最大で 600 個 cm^{-3} を超える値が観測された。5 月から 9 月にかけて濃度は低く、100 個 cm^{-3} 前後の値を保つ。CCN 数濃度は NSS 濃度と同様に冬から春にかけて高く、夏から秋にかけて低いという季節変化を示し、CCN 数濃度と NSS 濃度は正の相関関係にある。したがって、西部北太平洋上のエアロゾル生成過程および雲形成過程を理解するためにはまず SO_2 と NSS の濃度の季節変化を説明する必要がある。

大気中の SO_2 や NSS の濃度は大陸などからの輸送、DMS の酸化による生成、乾燥沈着あるいは湿性沈着による消失のバランスで決まり、 SO_2 の場合には OH ラジカルによる気相酸化および雲粒内での液相酸化、さらに海塩粒子への取り込みによる消失も加わる。

大陸性気団が支配的な冬から春に濃度が高く、海洋性気団の出現頻度が高い夏から秋に濃度が低い原因として次の3つが考えられる：

- ①大陸からの人為起源(あるいは陸起源)の SO_2 や NSS の輸送の増加
- ②季節による消失過程の変化
- ③大陸性気団における光化学過程による DMS の酸化の促進

まず①について、小笠原諸島母島に到達する気塊を観測期間中の毎日解析し、その経路にしたがって、図 3.2 に示される4つの気団に分類した。各気団の出現頻度を月別にまとめた結果(図 4.2)を見ると、NSS や SO_2 の濃度が高い冬から春にかけて大陸や日本列島を経由する気塊が70～80%を占めており、低濃度を示す6月から10月にかけては50%が北太平洋起源の海洋性気団である。したがって、これらの気団別に MSA、 SO_2 、NSS の濃度、また、0.5%CCN、1.0%CCN の数濃度、直径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のエアロゾル数濃度を分類して図 4.3 に示した。大陸性気団である Type II において NSS と SO_2 濃度、および CCN 数濃度が高く、海洋性気団の Type I、Type IV で低いことがわかる。特に、北太平洋中央部から輸送される海洋性気団 Type IV における SO_2 と NSS の濃度は太平洋上の清浄大気レベルに近い値をとる。

②については、NSS は主にエアロゾル中に存在し、その大気からの消失はほとんど降水による湿性沈着である。小笠原諸島父島における降水量と降水間隔を調べた結果(図 4.4)から、冬季の降水量は5、6月の梅雨期、夏季の台風、9月の秋雨前線による降水に比べて量的には少ないが、月別の降水日数の割合が約50%を占め、他の季節に比べて降水頻度が高い傾向にある。これは寒気の移流による不安定性が降水を起こり易くさせるためと考えられる。エアロゾルの除去は主に降水開始時に集中するため、降水量の違いよりはむしろ降水間隔の違いの方が除去効果を左右する[Huebert et al., 1993]。すなわち、冬季はエアロゾル中の NSS が他の季節に比べてむしろ降水による除去を受け易いと考えられ、冬から春に高濃度を示す季節変化は②の除去過程の違いでは説明できない。

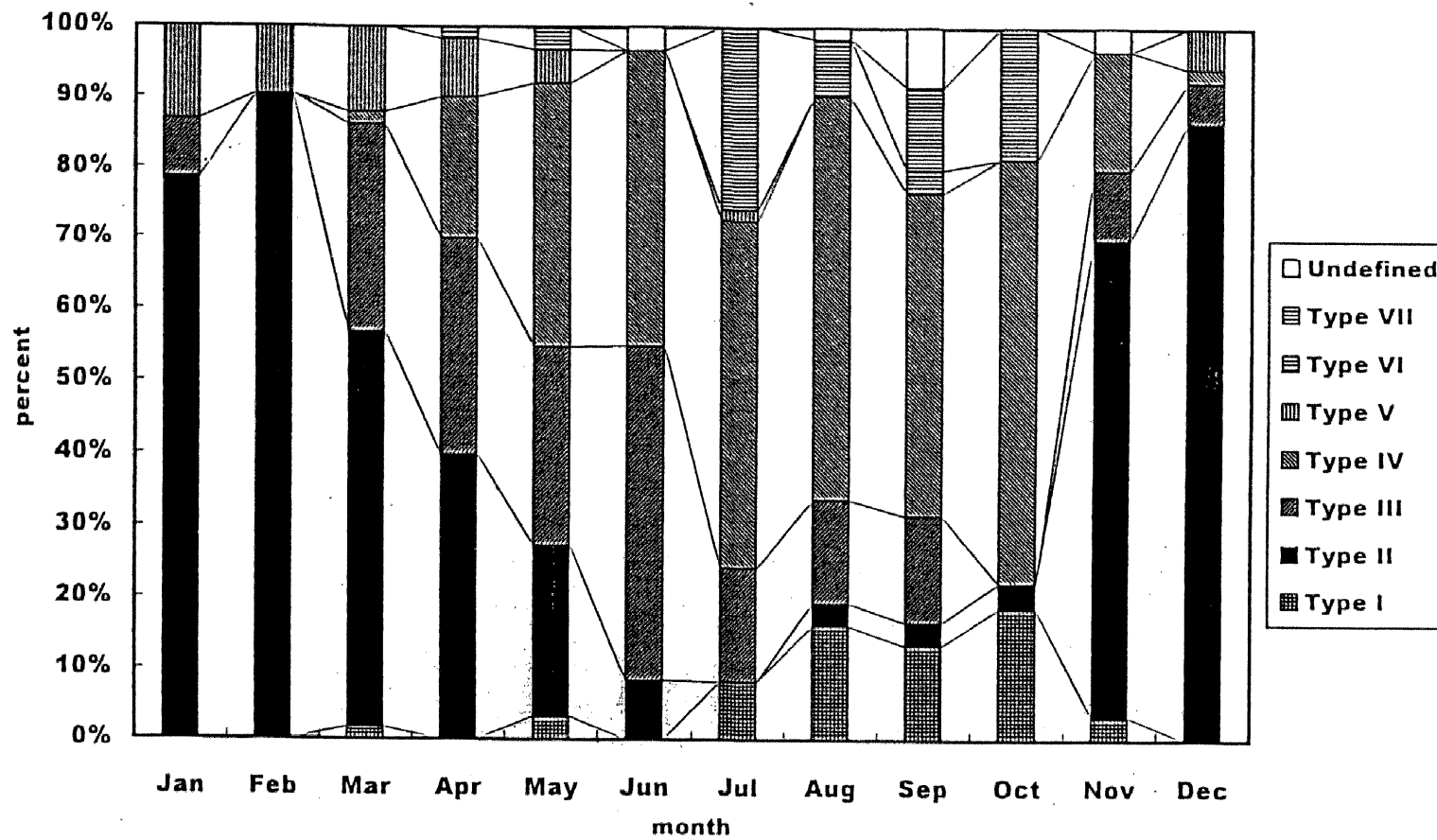


図 4.2 トラジェクトリー解析により分類した各気団の出現頻度の季節変化。

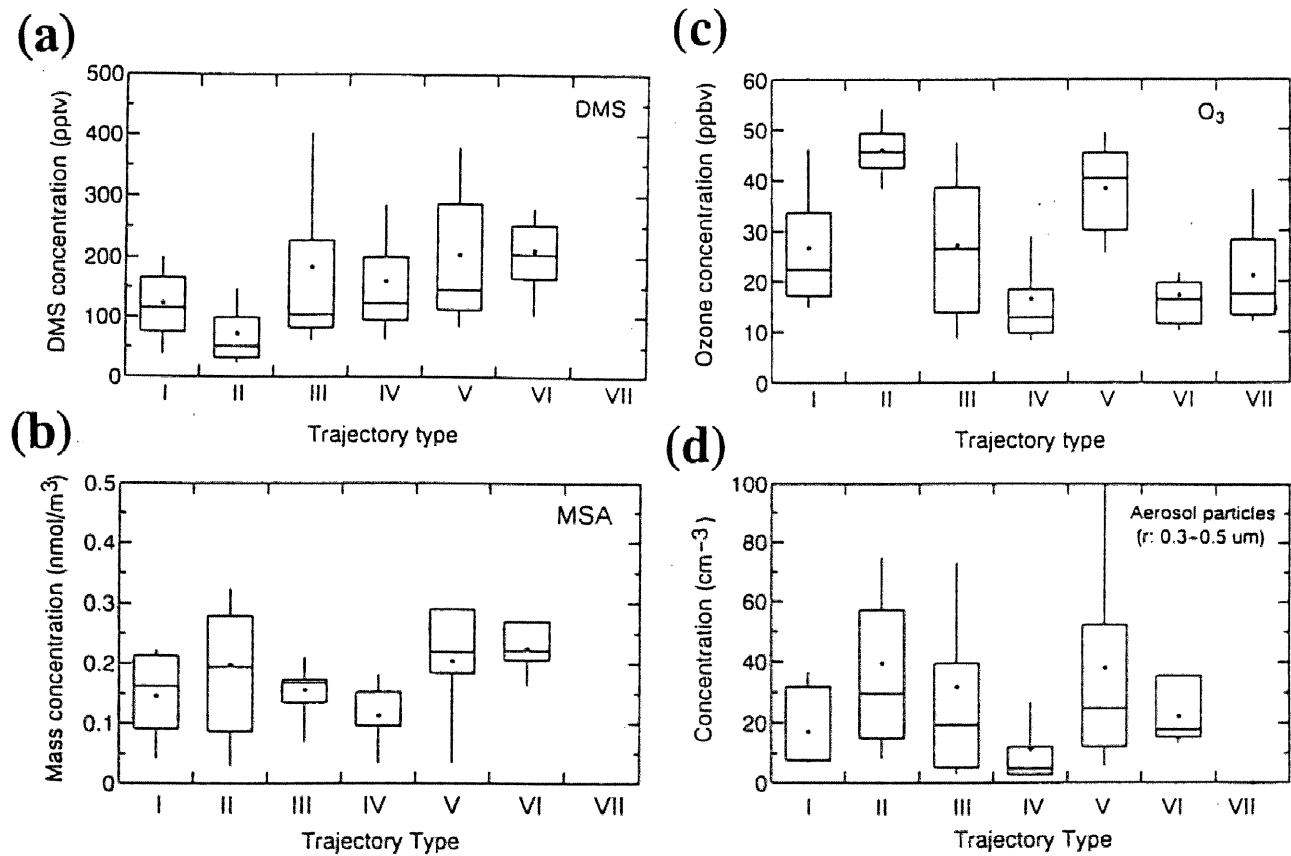


図 4.3 トラジェクトリー解析により分類した各気団のエアロゾル、ガス濃度。

(a) DMS、(b)MSA、(c)オゾン、(d)エアロゾル数濃度(直径 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$)。

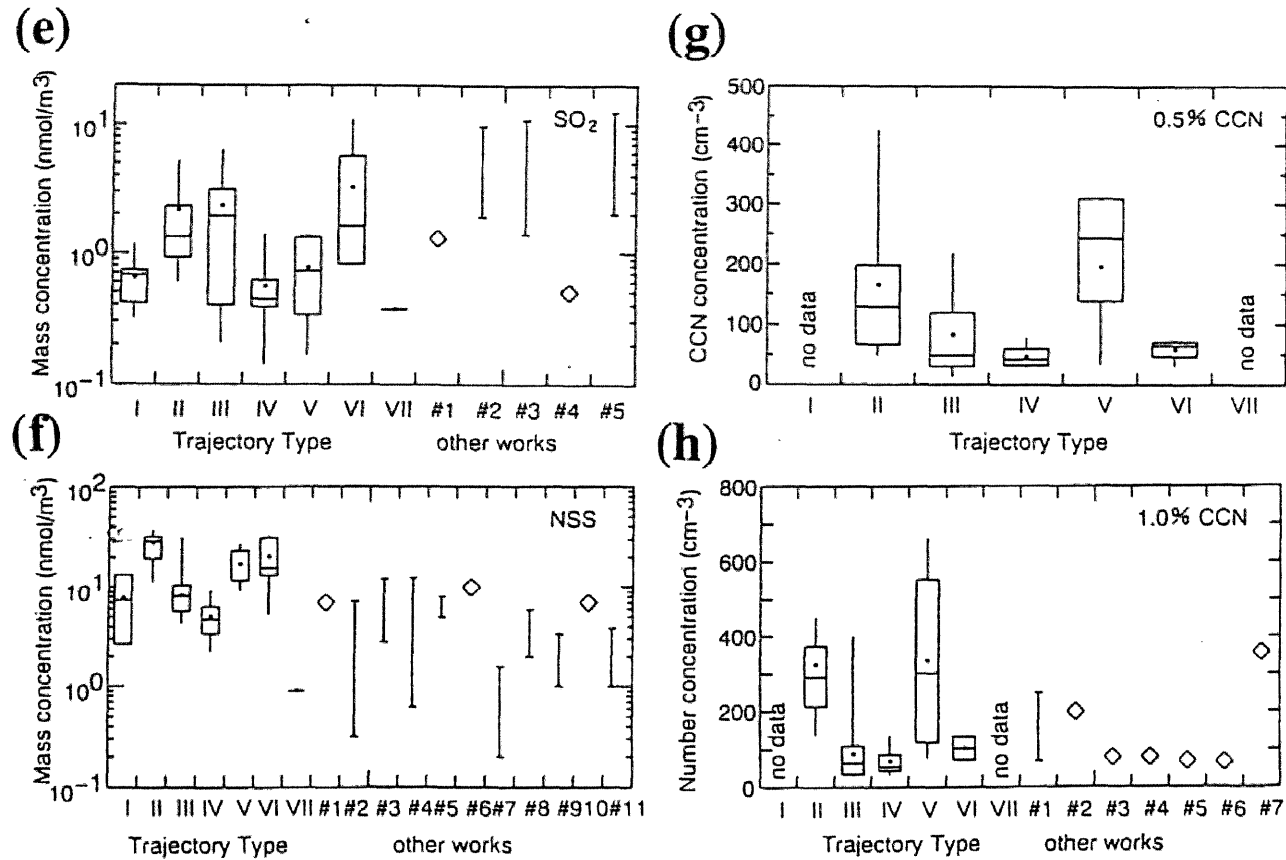


図 4.3 トラジェクトリー解析により分類した各気団のエアロゾル、ガス濃度。(e) SO₂ (#1, *Bonsang et al.* [1980] over the Pacific Ocean; #2, *Quinn et al.* [1990] over the Equatorial Pacific; #3, *Thornton and Bandy* [1993] over the Equatorial Pacific; #4, *Thornton and Bandy* [1993] over the Northeast Pacific; #5, *Huebert et al.* [1993] over the Equatorial Pacific, (f) NSS (#1, *Bonsang et al.* [1980] over the Pacific Ocean; #2, *Prospero et al.* [1985] over the North Pacific; #3, *Prospero et al.* [1985] at Guam Island; #4, *Prospero et al.* [1985] at Belau Island; #5, *Prospero et al.* [1985] at Fanning Island; #6, *Quinn et al.* [1990] over the Equatorial Pacific; #7, *Koga et al.* [1991] over the North Pacific (40~70°N); #8, *Bandy et al.* [1992] over the Northeast Pacific; #9, *Huebert et al.* [1993] over the Equatorial Pacific; #10, *Thornton and Bandy* [1993] over the Equatorial Pacific; #11, *Harrison et al.* [1996] over the North Atlantic, (g) 0.5% CCN, and (h) 1.0% CCN (#1, *Gras et al.* [1990] at Cape Grim; #2, *Hoppel et al.* [1973] over the central Pacific; #3, *Hoppel et al.* [1973] over the South Pacific; #4, *Hoppel et al.* [1973] over the South Atlantic; #5, *Hoppel et al.* [1973] over the North Pacific; #6, *Twomey and Wojciechowski* [1969] for maritime air mass; #7, *Harrison et al.* [1996] over the North Atlantic).

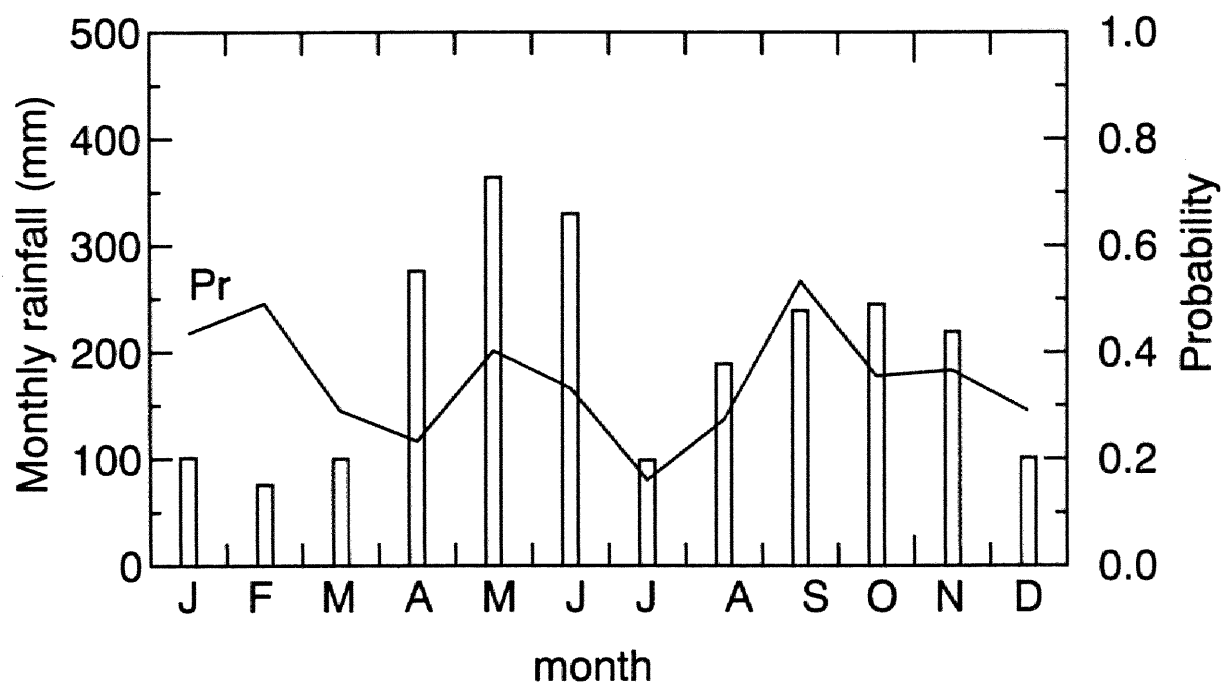


図 4.4 小笠原諸島父島の月降水量データ(棒グラフ)と月別の 1mm 以上の降水日数の割合(Pr)。

最後に、NSS や SO_2 の濃度が DMS 濃度とは逆の季節変化パターンを示したことについては、NSS や SO_2 の濃度が高い冬から春にかけて DMS の酸化が促進された可能性が考えられる。オゾンは冬から春に高く(図 4.5)、この季節に大気光化学過程を通して硫黄化合物の酸化が促進すれば DMS 濃度が低く、 SO_2 や NSS 濃度が高くなることが説明できる。

また、冬から春にかけて卓越する Type II の経路では、気塊が東シナ海や日本沿岸を経由し小笠原諸島母島に到達する。沿岸域は外洋に比べ海洋生産が高く[Berger et al., 1987; Berger, 1989; Hama et al., 1997]、植物プランクトンが多量に DMS を生産することが予想される。このような条件下で、DMS の酸化が促進されれば SO_2 や NSS の濃度の増加が容易に起こり得る。これらについては海洋からの DMS 供給や大気中の酸化過程を調べ、以下にその可能性について議論する。

4. 1. 2 気団別の大気 DMS 濃度の季節変化

小笠原諸島では、図 3.2 に示したように気団によって輸送経路や気象条件が異なり、また、気団は季節によって出現する頻度が変わる。一方、大気中の DMS 濃度は海洋からの供給量の他に大気の混合層の厚さ、大気中の酸化過程などの影響を受ける。これらは気団や季節によって変化するため、気団別に DMS 濃度の季節変化を調べることは有意義であり、その結果が図 4.6 に示されている。

各気団の出現する季節は限られているが、興味ある結果として北太平洋の中央部から輸送されてくる Type IV の DMS 濃度の季節変化は 6、7 月頃に最大を示す。大気の混合層高度や酸化速度などの条件が同じであると仮定すると、この季節変化は海洋からの DMS の供給が 6、7 月頃に最大となる結果である。この傾向は Type I においても見られるが、Type III では少し早まって 3 月から 6 月に多い傾向を示す。

大陸性気団である Type II では全体的に DMS 濃度は低く 100pptv 以下である。この気団の出現する期間は 11 月から 4 月の間であるが、とりわけ 3、4 月に高濃度を示す傾向にある。春季のアジア大陸沿岸域は植物プランクトンのブルームによる海洋生産の増大が報告されており[e.g., Hama et al., 1997]、また、年によって異なるが 1 月から 5 月にかけてア

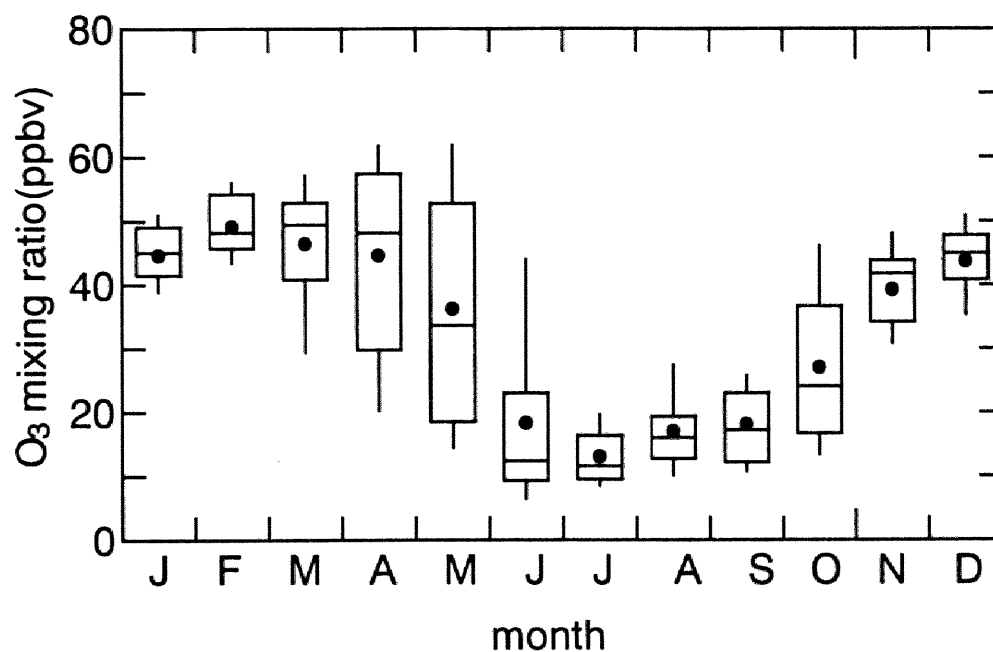


図 4.5 小笠原諸島母島で観測したオゾン濃度の季節変化。1994 年 12 月～1996 年 9 月のデータを月毎に Whisker-box diagram で表示したもので、縦棒の下端は 10% 値、箱の下端は 25% 値、箱の中の横棒は 50% 値(中位数)、箱の上端は 75% 値、縦棒の上端は 90% 値を示す。また、点は算術平均値である。

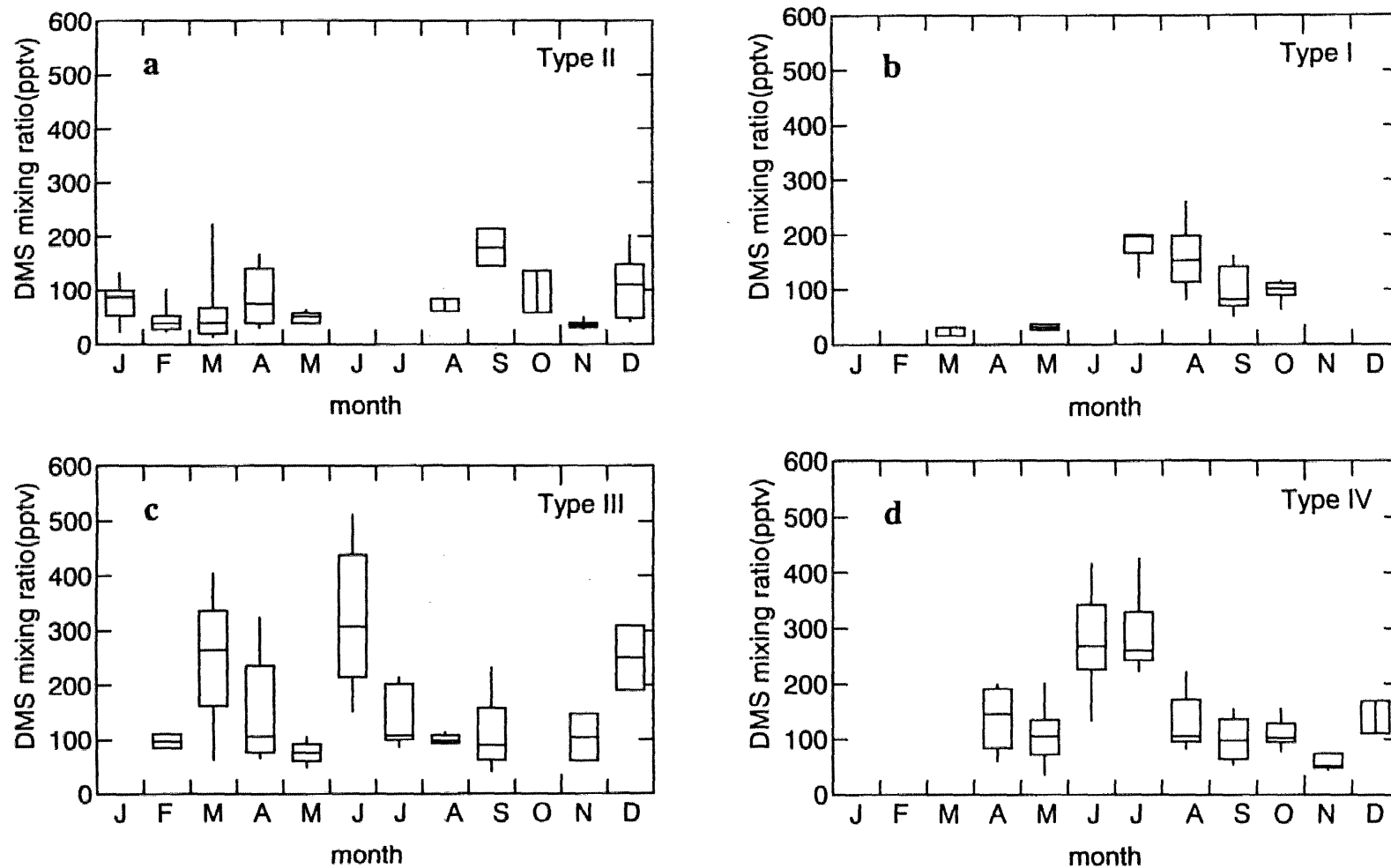


図 4.6 トrajekトリー解析により分類した各気団における大気中の DMS 濃度の季節変化。(a)TypeII、(b)TypeI、(c)TypeIII、(d)TypeIV。

アジア大陸から黄砂が北太平洋上に輸送される季節にあたり、海洋への黄砂の供給による海洋生産および DMS 生成の増大による大気 DMS 濃度の増加の可能性が考えられる。

Type III の気団は南西セクターからの気塊で、海洋性気団であるがアジア大陸の沿岸域の影響あるいは台湾などの影響を受けた気塊も含まれる。この気団も Type IV と同じ季節に出現し、大気 DMS 濃度も Type IV と同様に 6 月頃に最大を示すが、3、4 月にも高濃度を示す。Type II と同様にアジア大陸沿岸域の植物プランクトンのブルーム、あるいは黄砂の供給による海洋生産増大の影響が考えられる。

4. 1. 3 大気 DMS 濃度を決める要因

小笠原諸島における大気中の DMS 濃度の時間変化は、移流、大気への供給量、および混合層高度の発達による希釈効果、そして大気中での酸化速度に依存し、式(4.1)で表される：

$$\frac{d[\text{DMS}]}{dt} = \frac{(F_{\text{SEA}} - F_{\text{FT}})}{Z_{\text{MBL}}} - (k_{\text{OH}}[\text{OH}] + k_{\text{NO}_3}[\text{NO}_3] + k_{\text{X}}[\text{X}])([\text{DMS}]) \quad (4.1)$$

ここで、 Z_{MBL} は大気の混合層上端高度、 F_{SEA} は海面から大気への DMS フラックス、 F_{FT} は混合層から自由対流圏への流失フラックス、そして $k_{\text{OH}}[\text{OH}][\text{DMS}]$ 、 $k_{\text{NO}_3}[\text{NO}_3][\text{DMS}]$ 、 $k_{\text{X}}[\text{X}][\text{DMS}]$ はそれぞれ DMS が OH ラジカル、 NO_3 ラジカル、そして OH ラジカル以外に DMS を酸化する Br や Cl などのハロゲンラジカルによる酸化にともなう DMS 消失を表す。

このなかで DMS 濃度の季節変化を生じさせるのは、 Z_{MBL} 、 F_{SEA} 、そして大気中での DMS の酸化であり、次にそれらの季節変化を生じさせる要因を議論する。

◆海洋上の混合層上端高度

大気混合層の厚さの増加は、海面から放出される DMS を希釈し、その濃度を下げる働きをする。自由対流圏と下層の大気境界層間の物質交換速度を求めるのは困難であるため、ここでは小笠原諸島父島の高層気象観測データから大気の混合層上端高度を解析した。混合層内では仮温位などの熱力学的物理量の鉛直分布が一様であるため、混合層上端は仮温位の鉛直勾配から推定できる。本研究では仮温位を 50m 毎の高さでスプライン補間し、

その勾配が $0.5^{\circ}\text{C}/50\text{m}$ を越えるところを混合層上端高度とした。図 4.7(a)に混合層上端高度の季節変化、小笠原諸島周辺海域の表面海水温(SST)、地上気温の季節変化が示されている。SST は海上保安庁発行の海況速報から小笠原諸島周辺の値を読み取ったものである。これは 10~15 日間の平均値であるが、10 月から 3、4 月にかけて SST が地上気温より $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ ほど高くなり、5 月から 9 月にかけて地上気温と海水温の差はない。混合層上端高度は SST が気温より高くなる 12 月から 3 月にかけて 2000m 近くにまで発達する。これは下層大気の成層が不安定となり混合が高まったことによるものである。その結果、水蒸気混合比の鉛直分布が混合層内でほぼ一定値を示す(図 4.7(b))。一方、混合上端高度は 6 月から 9 月にかけてかなり分散するが、1000m 以下にまで下がることが多い。分散の原因としてハドレー循環の下降流による沈降性逆転層が 1000~3000m に形成されるためである。その下層では水蒸気混合比が下層から緩やかに減少し、成層が極めて安定していることを示している(図 4.7(b))。

◆海洋からの DMS 供給

海水中の DMS 濃度の測定のため、東京から小笠原諸島父島に向かう定期航路の船上で 1996 年 2、4、6、9 月に八丈島沖 1 ヶ所($140^{\circ} 17' \text{E}$, $33^{\circ} 10' \text{N}$)、父島沖 2 ヶ所($141^{\circ} 37' \text{E}$, $28^{\circ} 39' \text{N}$, $142^{\circ} 01' \text{E}$, $27^{\circ} 27' \text{N}$)の計 3 ヶ所で採水し、小笠原諸島母島の観測ステーションで分析した。表 4.2 にその結果が示されている。

小笠原諸島周辺($141^{\circ} 37' \text{E}$, $28^{\circ} 39' \text{N}$, $142^{\circ} 01' \text{E}$, $27^{\circ} 27' \text{N}$)の海水中の DMS 濃度は 1996 年 2 月が $1.60\sim 1.93\text{nmol l}^{-1}$ 、4 月が $3.38\sim 5.47\text{nmol l}^{-1}$ 、6 月末は高濃度を示し $10.65\sim 12.22\text{nmol l}^{-1}$ 、9 月は $2.25\sim 3.28\text{nmol l}^{-1}$ であった。海水中の DMS 濃度は、その生成に関わる植物プランクトンの分布などによって時間的、空間的な変動が大きく、サンプリング回数が少ないため、データの代表性の問題は残るが、季節変化の傾向として夏季に濃度が高く、秋から冬季に濃度が低いことがわかる。

海水中の DMS 濃度は、DMS のソースである表層海水中の植物プランクトンの生産活

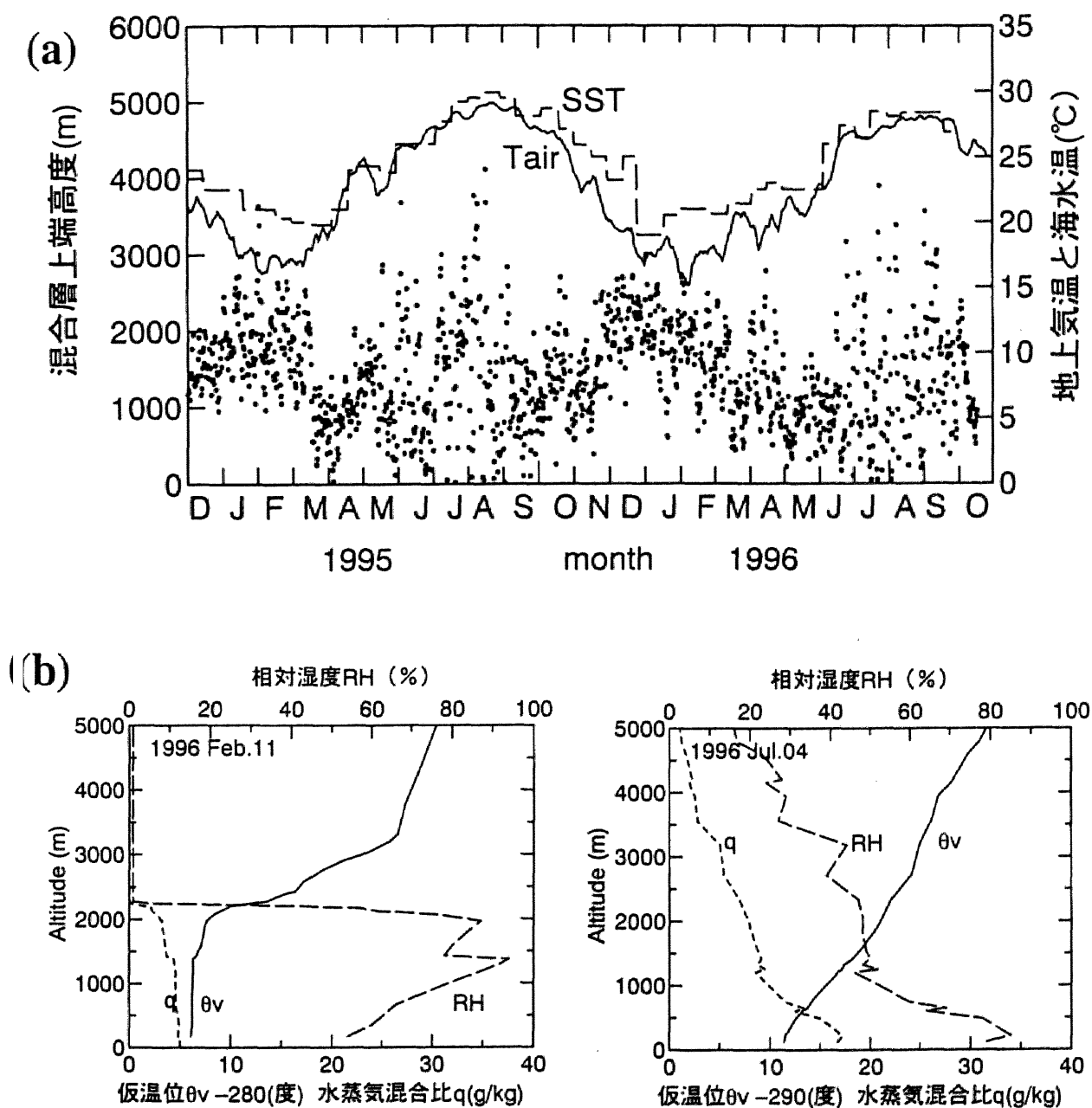


図 4.7 (a)小笠原諸島父島上空の混合層上端高度、小笠原諸島周辺海域の表面海水温(SST)、地上気温(Tair)の季節変化。(b)冬と夏の典型的な大気の鉛直構造(冬のケースとして1996年2月11日午前9時、夏のケースとして1996年7月4日午前9時の水蒸気混合比 q 、仮温位 θ_v 、相対湿度RHの鉛直分布)。

表 4.2 東京から小笠原諸島父島に向かう航路上で測定した表層海水中の
DMS 濃度(nmol l^{-1})。期間は全て 1996 年。

Sampling period	Feb. 7~8	Apr.13~14	Jun 25~26	Sep. 5~6
Location				
Offshore of Hachijojima ^{*1}	1.60	5.12	10.94	2.86
North of Ogasawara ^{*2}	1.93	5.47	12.22	2.25
Offshore of Chichijima ^{*3}	1.90	3.38	10.65	3.28

*1: (140° 17'E, 33° 10'N) *2:(141° 37'E, 28° 39'N) *3: (142° 01'E, 27° 27'N)

動が春から夏に高く、秋から冬に低くなることを反映したためであると考えられる[e.g., Gillett et al., 1993]。インド洋、タスマニア島周辺海域などの海域の観測においても、春から夏に最大となる季節変化を示すことが報告されている[Bates et al., 1987; Turner et al., 1988; Gibson et al., 1990; Ngyuen et al., 1992]。また、Mukai et al.[1995]は、日本海で測定した大気中の MSA が海水中の植物プランクトンの色素量と同様に 5、6 月に最大となる季節変化を報告している。

海水中の DMS 濃度が $1\sim 10\text{ nmol l}^{-1}$ であり、大気中の DMS 濃度が $50\sim 400\text{ pptv}$ である。海水中の濃度 1 nmol l^{-1} の DMS と平衡を保つ大気中の DMS 濃度は DMS のヘンリー定数 $0.56\text{ mol l}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ (298K)[Seinfeld and Pandis, 1997]を使って求めると約 1.8 ppbv 必要であるが、大気中には DMS が最大でも数 100 pptv であるため、DMS は海洋から大気へ放出される。

表 4.2 に示された小笠原諸島周辺の海水中の DMS 濃度を使って海から大気への DMS のフラックスを見積もった。DMS フラックスは、Liss and Slater[1974]によって提案された「薄膜モデル」(stagnant film layer model)を用いて計算される[Andreae et al., 1986; Bates et al., 1987]。これは大気と海水の境界にある薄膜(stagnant film layer)を横切る分子拡散の速さによってフラックスを求める方法である。この層では分子拡散によってのみ物質が移動し、化学反応の影響は無視できる[Aneja and Overton, 1990]として次の式で表される：

$$F_{SEA} = -K_w (C_A/H - C_w) \quad (4.2)$$

ここで、 K_w は交換係数(あるいは速さの次元をもつためピストン速度とも呼ばれる)、 C_A 、 C_w はそれぞれ大気中、海水中の DMS 濃度を表し、 H はヘンリー定数で海水温の関数として $H = [\exp(12.64 - 3547/T)]/RT$ (ただし、 $R = 0.082\text{ atm l ml}^{-1}\text{ K}^{-1}$)を用いる[Dacey et al. 1984]。また、海水中の DMS 濃度は大気中の DMS 濃度に比べて遥かに大きいため($C_w \gg C_A$)、海から大気への DMS フラックスは K_w と C_w の積($F = K_w C_w$)で近似できる[Liss and Merlivat, 1986; Putaud and Nguyen, 1996]。また、 K_w は海面約 10m の風速とシュミット数(Sc)の関数で表される[Liss and Slater, 1974]。シュミット数は水の動粘性係数 ν と分子拡散係数 D の比で表され($Sc = \nu/D$)、海水温(SST)の関数である[Saltzman et al., 1993]。 K_w のパラメータリゼーションは、SST と海上 10m の風速を用い、Smethie et al.[1985](以下、SMT)と Liss and

Merilivat[1986] (以下、L&M)の2通りの方法が提案されている(Appendix A)。SMTはラドンの K_w と風速の関係をもとにパラメータリゼーションしたものであり、L&Mは海洋から大気への CO_2 フラックスの観測データと風洞実験データに基づいてパラメータリゼーションしたものである。SSTは海上保安庁の海況速報データから読み取り、風データは小笠原諸島父島の気象庁気象観測所で観測された日平均風速データを用いた。

これらのデータをもとに父島付近の海洋から大気へのDMSフラックスを見積もった結果を表4.3に示す。6月下旬は $2.60(\text{L\&M}) \sim 3.79(\text{SMT}) \mu\text{mol m}^{-2}\text{day}^{-1}$ であり、測定したデータの中では最大のフラックスが計算された。4月は風は強いが(約 3.4m sec^{-1})、海水中のDMS濃度が6月に比べて少なかったため $2.01(\text{L\&M}) \sim 3.02(\text{SMT}) \mu\text{mol m}^{-2}\text{day}^{-1}$ であった。また、2月は海水中のDMS濃度が低いため、これらのデータの中では最低のフラックス($0.52(\text{L\&M}) \sim 0.84(\text{SMT}) \mu\text{mol m}^{-2}\text{day}^{-1}$)であった。この結果は一時的なサンプルに基づいて計算された値であるため季節の代表性に問題が残るが、海洋から大気へのDMSの供給は冬に小さく、春から夏にかけて大きい季節変化傾向を示すものと考えられる。また、L&Mのパラメータリゼーションで計算したフラックスの値は、表4.3の ΔF に示されているようにSMTのパラメータリゼーションで計算した値に比べて35~47%ほど低い値となる。

小笠原諸島母島においては海水中のDMS濃度の測定は限られていたため、これを補う意味で日本近海から四国海盆で実施した船上観測において短期間のほぼ同じ条件で海水と大気中のDMS濃度を測定した。図4.8は勢水丸による伊勢湾から四国海盆に至る航路で測定した海水DMS濃度から計算したDMSフラックスと大気中のDMS濃度の関係を示したもので、このとき梅雨前線の北側と南側で測定したため、気団に分けて示してある。

大気DMS濃度は海面からのフラックスと良い相関関係にあることがわかる。さらに、梅雨前線の南側の海洋性気団では北側の気団に比べてDMSフラックスが同じでも大気DMS濃度は高い傾向にある。オゾン濃度は梅雨前線の北側で $60 \sim 80\text{ppbv}$ の高濃度を示すのに対し、南側では $10 \sim 20\text{ppbv}$ に下がる。このような傾向は小笠原諸島母島における観測結果でもあてはまる。図4.3に気団別のDMS濃度とオゾン濃度が示されるが、DMS濃度が低い大陸性気団でオゾン濃度が高く、DMS濃度が高い海洋性気団でオゾン濃度が低いこ

表 4.3 小笠原諸島周辺の表面海水温(SST)、DMS のシュミット数(S_c)、地上風速(W_s)、海面と大気間の DMS の交換係数(K_w)、及びこれらを用いて計算した海面から大気への DMS のフラックス。 K_w のパラメータリゼーションは Liss and Merlivat[1986](L&M)、Smethie et al.[1985](SMT)の 2 つの方法を採用して比較した(ΔF はこれら 2 つの方法により計算した DMS フラックスの差を比で示したもの)。

	SST ℃	S_c	W_s m s^{-1}	K_w		DMS flux		$\Delta F(\%)$
				L&M cm h^{-1}	SMT cm h^{-1}	L&M $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	SMT $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	
1996 Feb. 7~ 8	21.0	1084.9	3.0	1.20	1.92	0.52	0.84	47.1
1996 Apr.13~14	22.7	954.9	3.4	1.80	2.70	2.01	3.02	40.2
1996 Jun.25~26	26.1	742.3	2.4	0.96	1.40	2.60	3.79	37.2
1996 Sep. 5~ 6	27.8	640.2	3.3	2.50	3.54	1.68	2.38	34.5

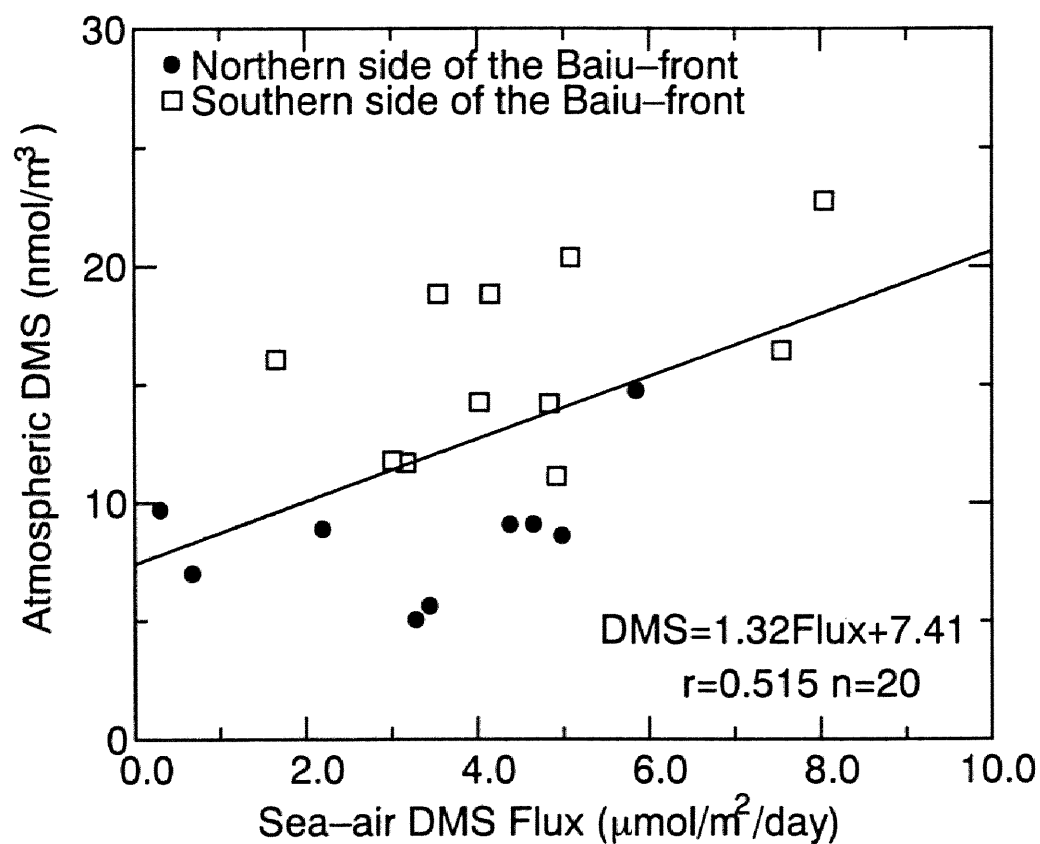


図 4.8 伊勢湾から四国海盆の黒潮を挟んだ海域で測定した海洋から大気への DMS フラックスと大気 DMS 濃度との関係(2000 年 6 月)。 \bullet は梅雨前線の北側で測定した結果であり、 \square は梅雨前線の南側で測定した結果。回帰直線は DMS のフラックスと大気 DMS 濃度の関係。

がわかる。

◆大気中の DMS の酸化

DMS の酸化は日中の OH ラジカルと夜間の NO_3 ラジカルより起こされる。これらのラジカル濃度を直接測定することは困難であるため、これらを生成するオゾン濃度の季節変化をもとに議論する。図 4.5 に示されるようにオゾン濃度は冬から春にかけて濃度が 40～50ppbv にまで増加、夏から秋にかけては 10ppbv 程度にまで低下する。このような季節変化は DMS とは逆のパターンを示し、むしろ NSS や SO_2 の濃度に類似している。

オゾン濃度を気団に分類すると NSS と同じく大陸性気団で高く、海洋性気団で低いことがわかる(図 4.3.)。また、オゾン濃度が高い大陸性気団は乾燥しており水蒸気混合比が低く、オゾン濃度が低い海洋性気団で水蒸気混合比が高くなることから、オゾン濃度と露点温度の逆相関関係で示される(図 4.9)。オゾンを経光解離する紫外線は 6、7 月頃が最大となり、12 月頃が最小となる。OH ラジカルはオゾンの紫外線による光解離と水蒸気存在が不可欠であるため、オゾン濃度だけではなく日射が強く水蒸気の豊富な条件で OH ラジカル生成が増加する。このような条件の違い OH ラジカル生成に影響を与えられ。また、OH ラジカル濃度は HO_2 と NO の反応によって再生されるため、OH ラジカル濃度は NO_x 濃度の影響も受けることが知られている[Poppe et al., 1993]。大陸性気団において NO_x 濃度が高くなることから考えられるため OH ラジカル濃度を決める要因は複雑である。ここでは関連する物質の化学反応を時間積分することなしに短寿命の OH ラジカル濃度を計算する SSEs(Steady State Expressions)法[Penkett et al., 1997; Carslaw et al., 1999]を用いて気団別の大気組成や季節別の気象条件を取り入れて冬至の大陸性気団と夏至の海洋性気団における OH ラジカル濃度の違いを比較した(Appendix B)。その結果、冬至の大陸性気団を想定した条件の OH ラジカル濃度は日中の平均値で $7.6 \times 10^5 \text{ molec.cm}^{-3}$ 、夏至の海洋性気団の条件で計算した OH ラジカル濃度は日中の平均値で $6.8 \times 10^5 \text{ molec.cm}^{-3}$ であり、想定した誤差を考慮すれば、小笠原諸島付近の OH ラジカル濃度は冬と夏では大きな差は生じないと考えられる。冬季の大陸性気団では夏季に比べ日射が弱いためオゾンの光解離が弱く、さらに

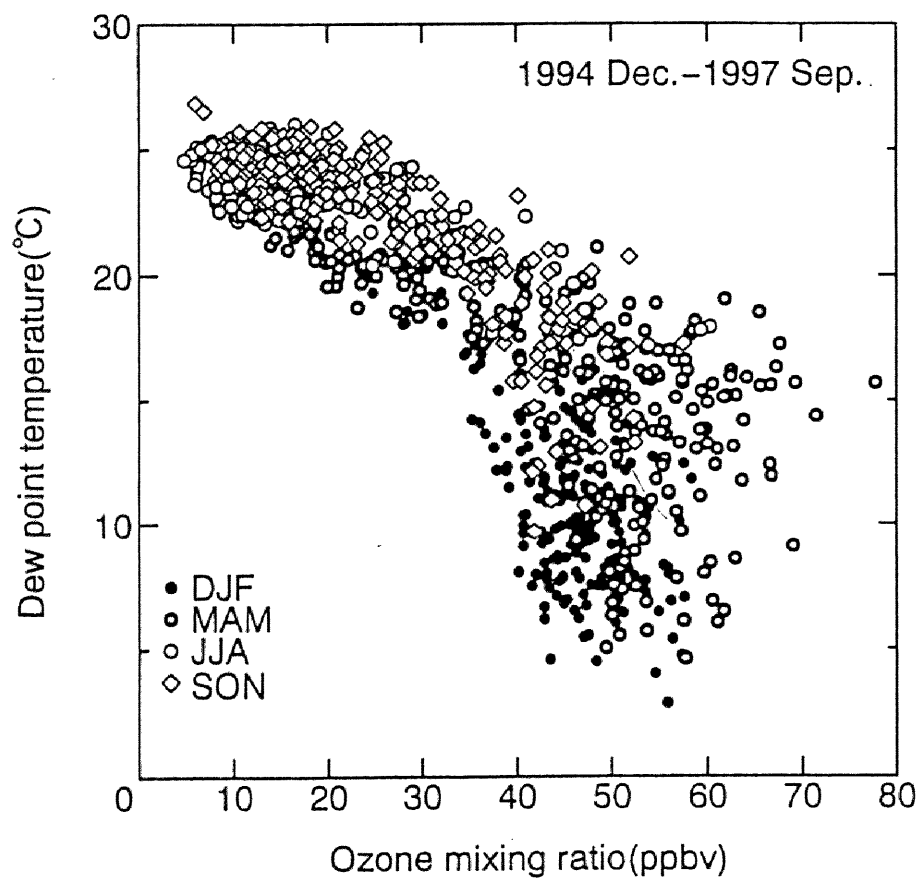


図 4.9 地上オゾン濃度(日平均値)と露点温度(父島気象観測所で観測した日平均値)の相関図。

水蒸気も少なく、オゾン濃度が夏季の海洋性気団の 4、5 倍に達する。また、PEM-West の観測データ[Kondo et al., 1996]から、大陸性気団の NO_x 濃度を海洋性気団のその 10 倍の値を用いたため、 NO_x による OH ラジカルの再生が冬に活発であることが影響したものと考えられる。

清浄な海洋上では DMS は日中に OH ラジカルによって酸化されるため、日中に減少する日変化を示す[Andreae et al., 1985; Bandy et al., 1992; Suhre et al., 1995]。一方、 NO_x が豊富な汚染大気中では、夜間にオゾンと NO_2 の反応により NO_3 ラジカルが生成される。 NO_3 ラジカルは波長が 500~600nm に大きな吸収断面積をもつため可視光線で素早く光解離する(光解離の時定数は数分[Finlayson-Pitts and Pitts, 1986])。したがって、日の出後の太陽光ですぐに $\text{NO} + \text{O}_2$ ($\text{NO}_2 + \text{O}$) に分解されるため、夜間のみ存在し DMS を酸化する[Wiener et al., 1984; Andreae et al., 1985; Chatfield and Crutzen, 1990; Yvon and Saltzman, 1996]。その結果、DMS の酸化が日中ばかりでなく夜間にも起きるため日変化の傾向が不明瞭になると考えられている。このように、DMS の日変化パターンを調べることで、 NO_3 ラジカルによる酸化の効果をj知ることができる。

DMS の酸化過程に与える大陸性気団の影響、特に NO_3 ラジカルの効果を調べるために、DMS の日変化を主要な 4 つの気団について調べた(図 4.10)。なお、日平均濃度は同じ気団においても条件によってその濃度が大きく変化するため、日平均値からの偏差を日平均濃度に対する割合で示した。図 4.10 に示すように小笠原諸島母島における DMS の日変化は NO_x が多いと予想される大陸性気団 (Type II) においても DMS の日変化は日中に減少するパターンを示しており、日中の OH ラジカルによる酸化が卓越していることを示唆している。

陸上での高濃度の NO_3 ラジカルが小笠原諸島周辺の DMS の夜間の酸化に寄与するためには、 NO_3 ラジカルが夜間に NO_x の放出源から補給されなければならない。しかし、大陸性気団の沿岸から小笠原諸島母島までの輸送時間は 1.5~3 日程度を要するため、一夜の間に小笠原諸島母島には届かず NO_3 ラジカルによる DMS の酸化は不可能であろう。また、 NO_x の形で輸送され、小笠原諸島周辺で夜間に NO_3 ラジカルが生成されるとしても、 NO_x

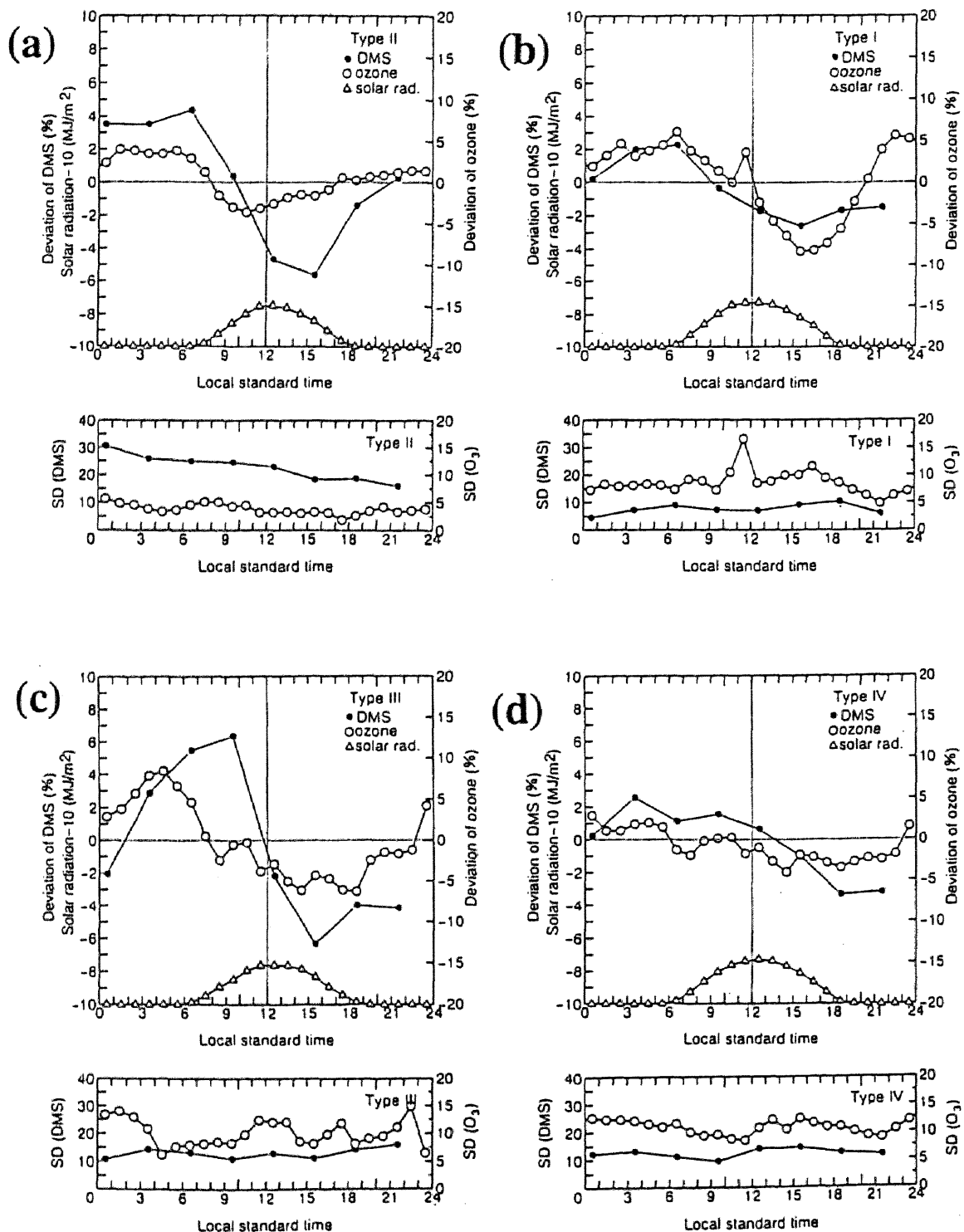


図 4.10 トラジェクトリー解析により分類した各気団別の大気 DMS 濃度とオゾン濃度の日変化。● ; DMS 濃度、○ ; オゾン、△ ; 全天日射量。 日変化の下図は標準偏差を示す。(a)Type II、(b)Type I、(c)Type III、(d)Type IV。

の寿命はおおよそ 1 日未満であり[Chameides and Walker, 1976]、輸送の間に $\text{OH} + \text{NO}_2$ の反応で硝酸 HNO_3 に変わり、エアロゾルなどに取り込まれ大気中から除かれ、DMS の酸化に影響を与えるほどの NO_3 ラジカルの生成が期待できないことを示している。その結果、小笠原諸島母島周辺では DMS の夜間の酸化が日中の OH ラジカルなどによる酸化に比べてかなり弱いと考えられる。

4. 2 DMS と硫黄化合物との関係

大気 DMS 濃度の季節変化は春から初夏にかけて高く、 NSS や SO_2 の季節変化とは逆であることはすでに述べた。観測された NSS 、 SO_2 濃度と DMS 濃度の関係を調べ、 SO_2 および NSS 生成への DMS の寄与を明らかにしたい。

4. 2. 1 MSA と DMS の関係

冬から春にかけて観測された SO_2 と NSS の高濃度が、この時期に DMS の酸化が促進された結果であるとすれば、DMS に対する MSA 濃度も同時に増加すると予想される。MSA の大気中の濃度は $0.1 \sim 0.3 \text{ nmol m}^{-3}$ であり SO_2 や NSS に比べて遥かに少ない。しかし、DMS の酸化反応以外にはソースが確認されておらず[e.g., Saltzman et al., 1983]、DMS 以外のソースは存在しないと考えられるため、MSA の挙動は DMS の酸化過程を知るうえで重要である。図 4.11 に MSA 濃度と DMS 濃度の関係を調べた結果が示されている。データ数は 60 個で両者は相関係数 0.46 であり、信頼係数 0.98 で母集団の相関係数が $0.18 \sim 0.68$ の正の相関関係にある。MSA と DMS の濃度の関係を示した報告として、Ayers and Gras[1991] によるタスマニア島のグリム岬で観測した例があり、本研究の結果と同様に正の相関関係にあることが示されている。

本研究では、DMS の酸化の指標として DMS と MSA の関係を用い、 NSS や SO_2 の季節変化との関係を調べる。MSA は DMS の OH ラジカル、 NO_3 ラジカルあるいはハロゲンラジカルによる酸化で生成される。DMS の酸化速度を $k[\text{O}_x](\text{sec}^{-1})$ で表すとする。ここで、 k はこれらの酸化による平均の反応速度定数で、 $[\text{O}_x]$ は OH ラジカル、 NO_3 ラジカル、ハロゲンの濃度の一般表示である。MSA は酸化や沈着などに起因して除去されることを考慮し

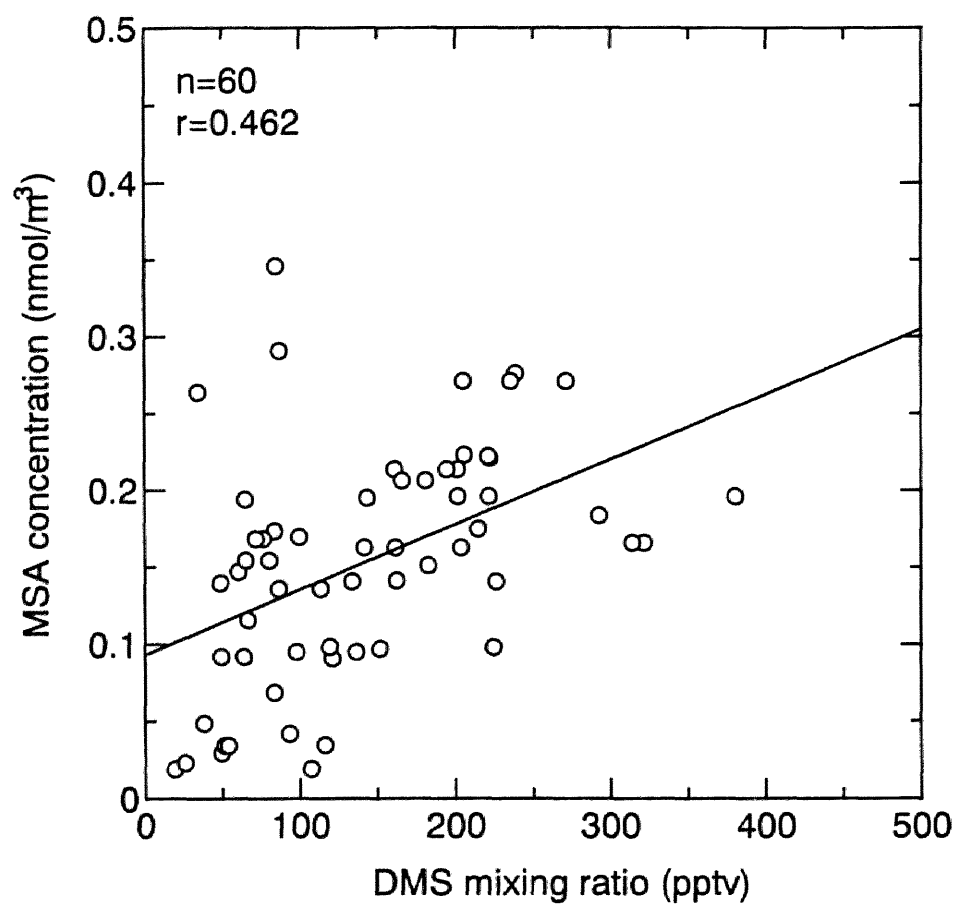


図 4.11 エアロゾル全粒径中の MSA 濃度と大気 DMS 濃度の関係。

その消失速度を $L_x(\text{sec}^{-1})$ とすると、MSA 濃度の時間変化は次のように表すことができる：

$$\frac{d[\text{MSA}]}{dt} = k[\text{O}_x][\text{DMS}] - L_{\text{MSA}}[\text{MSA}] \quad (4.3)$$

同一気団で濃度分布が一様と仮定できるとき、移流による濃度変化は無視でき、さらに観測点における濃度が定常状態であると仮定すると、(4.3)式から MSA 濃度と DMS 濃度の関係は次のように表すことができる：

$$[\text{MSA}] = \frac{k[\text{O}_x]}{L_{\text{MSA}}}[\text{DMS}] \quad (4.4)$$

すなわち、DMS と MSA のモル比 ($[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比) は、酸化による生成速度 $k[\text{O}_x](\text{sec}^{-1})$ と消失速度 $L_{\text{MSA}}(\text{sec}^{-1})$ の比と等しくなる。 L_{MSA} が季節によらず一定であると仮定すると、NSS や SO_2 の濃度が高い冬季から春季に DMS の酸化が促進されれば、 $[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比は NSS や SO_2 濃度と同様に増加すると考えられる。

図 4.12 に $[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比、および NSS と DMS のモル比 ($[\text{NSS}]/[\text{DMS}]$ 比) の季節変化が示されている。 $[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比も NSS 濃度と同様に冬から春に高い値を示し、夏季の 2～3 倍に増加することがわかる。図 4.4 に示したように除去過程に影響する降水頻度は冬に多い傾向があるため、 $[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比がこの季節に高い値を示すことは、MSA の生成反応が冬から春に促進されることを示している。室内実験により NO_x の多い汚染大気で DMS から MSA 生成が進むことが報告されているが[e.g., Jensen et al., 1990]、これは MSA の生成反応は DMS の反応経路において、H 引き抜き反応による中間生成物の CH_3SO_2 からオゾン、 NO_x との反応により生成されるためである[Seinfeld and Pandis, 1997]。 $[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比をオゾンと比較すると(図 4.13)、両者には相関関係が認められ、MSA の生成は大陸性気団で進むことを示している。しかし、 $[\text{NSS}]/[\text{DMS}]$ 比は冬から春にかけて夏の数倍に達し、 $[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比に比べてはるかに大きい。

この結果から、 SO_2 や NSS の濃度が冬から春に高いのは DMS の酸化が進んだのではなく、この季節に卓越する大陸や日本から陸起源あるいは人為起源の硫黄化合物が大量に輸送されてきた結果であると考えられる。

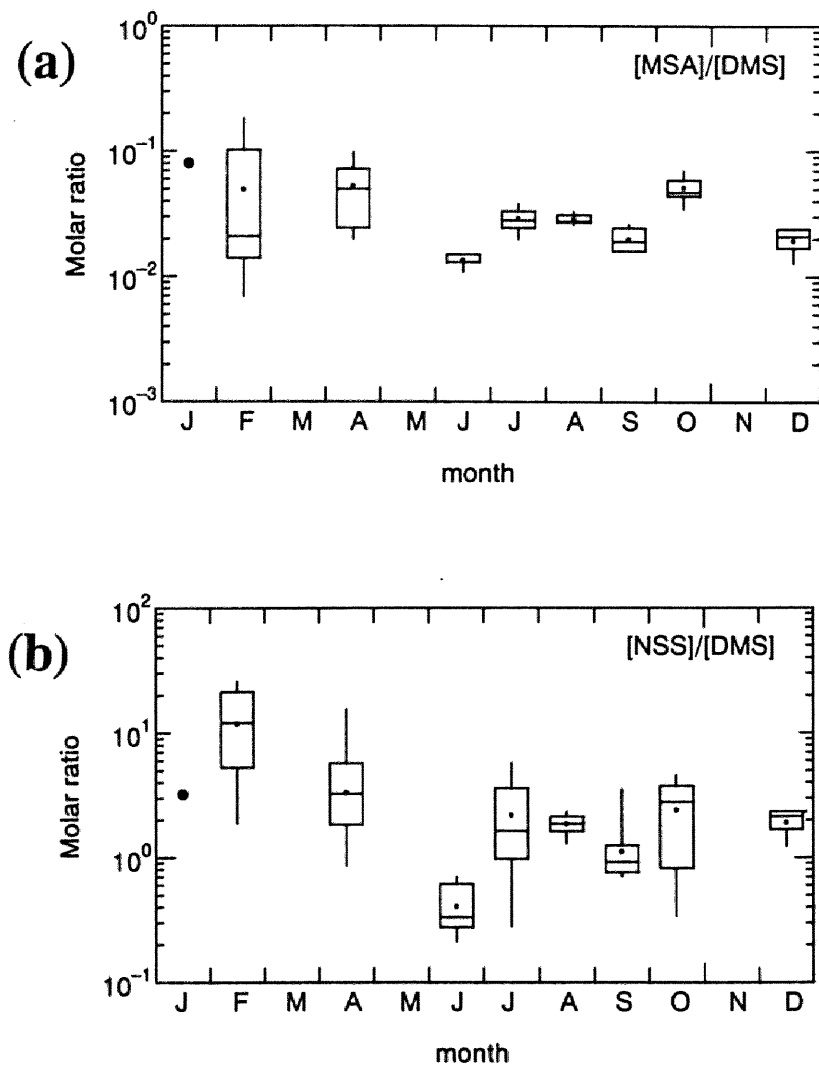


図 4.12 Whisker-box diagram で表示した(a)[MSA/DMS]比、および(b)[NSS]/[DMS]比の季節変化。

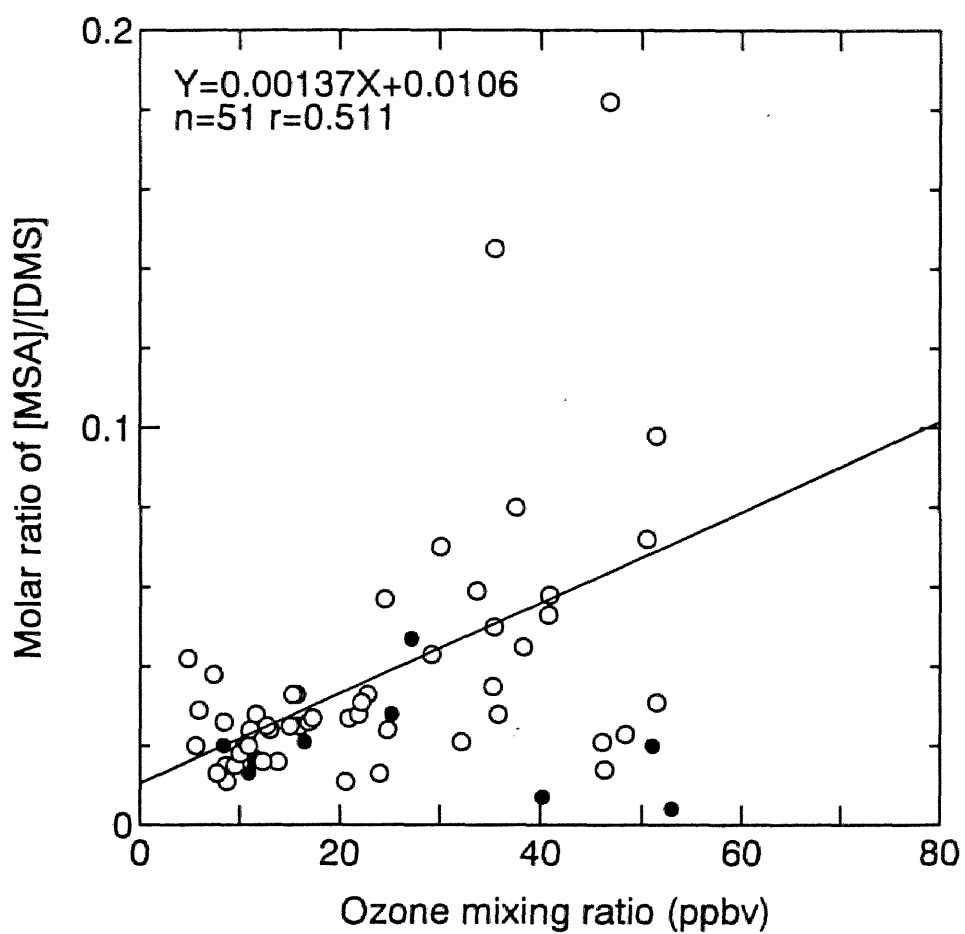


図 4.13 [MSA]/[DMS]比とオゾン濃度の関係。●は降水日を示す。

4. 2. 2 海洋性気団における DMS と SO₂、NSS の関係

大陸性気団では大陸からの輸送の影響を受けて、SO₂、NSS 濃度が増加すると考えられる。したがって、バックトラジェクトリー解析により輸送経路によってデータを Type I から Type VII に選別し、このうち Type IV の海洋性気団のケースについて SO₂、NSS の生成への DMS の寄与を調べた。

X(SO₂あるいはNSS)が DMS と OH ラジカルの反応によって酸化速度 $k[\text{OH}](\text{sec}^{-1})$ で酸化されて生成される他、ある割合で他のソース $\text{other sources}(\text{molec. cm}^{-3} \text{sec}^{-1})$ から供給を受け、また、ある速さ $L_x(\text{sec}^{-1})$ で除去されるとき、X の濃度の時間変化を表す式は次のとおりである：

$$\frac{d[X]}{dt} = k[\text{OH}][\text{DMS}] - L_x[X] + \text{other sources} \quad (4.5)$$

同一気団で濃度分布が一様と仮定できるとき、移流による濃度変化は無視でき、さらに観測点における濃度も定常状態を仮定すると、X の濃度と DMS 濃度の関係は次のように表すことができる：

$$[X] = \frac{k[\text{OH}]}{L_x} [\text{DMS}] + \frac{\text{other sources}}{L_x} \quad (4.6)$$

両者の濃度の間に有意な相関関係があるとき、その勾配は定常状態を仮定したときの DMS の酸化による X の生成速度と X の消失速度の比、すなわち $k[\text{OH}]/L_x$ である。X が MSA のように DMS 起源であれば、他のソースの寄与を表す右辺第 2 項(other sources)はゼロであるため、X と DMS の濃度はゼロ点を通る相関関係を示し、その勾配は $k[\text{OH}]/L_x$ である。しかし、DMS 以外のソースが付加されている場合には右辺第 2 項がゼロではないため、DMS と X の相関関係における y 切片の値から他のソースの大きさが推定できる。

◆SO₂ と DMS の関係

SO₂ のソースは、図 1.1 に示されるように DMS の酸化反応(H 引き抜き反応)の後、中間体 CH₃SO₂ を通して熱分解により生成される他[e.g., Hynes et al., 1986]、火山の噴煙や人間活動による化石燃料の燃焼による大気への放出がある。一方、SO₂ のシンクは OH ラジカルによる気相酸化反応と、雲粒やエアロゾル内での液相酸化反応による S(VI)への酸化

がある。気相酸化反応は OH ラジカル濃度が $10^6 \text{ molec. cm}^{-3}$ 程度では数日を要するのに対し、液相酸化反応は pH に依存するとはいえほぼ数時間程度で達成されるため、液相酸化反応が主なシンクである。特に、海洋上では海水への溶けこみの他、海塩粒子への取り込み(その後の酸化)が SO_2 の消失に重要であることが明らかになっている[Sievering et al., 1992; Chameides and Stelson, 1992; Pandis et al., 1994; Yvon and Saltzman, 1996]。したがって、DMS と SO_2 の関係は、MSA と違って DMS 以外のソースを考慮し、海塩粒子の効果も含めて調べる必要がある。

SO_2 濃度と DMS 濃度との相関関係を調べるため、人為起源あるいは陸起源の SO_2 が輸送されにくい海洋性気団である Type I と Type IV について調べた(図 4.14)。また、 SO_2 の降水粒子や雲粒への取りこみを考慮するため降水があるデータには×印を示した。しかし、両者の関係にはばらつきがあり、有意な相関関係が得られない。これは SO_2 の消失過程の複雑さに由来すると考えられる。AMBL 内での降水以外の SO_2 のシンクとして重要な海塩粒子への取り込みによる消失を考慮するため、図 4.14 に SO_2 の採取と同じタイミングで採取し分析された Na イオン濃度を示した。しかし、海塩粒子の影響を明確に示すことはできず、海塩粒子への取りこみを含めた多くの消失過程が DMS 濃度と SO_2 濃度の関係に影響し、 SO_2 の濃度分布の決定は容易ではない。

◆ $[\text{SO}_2]/[\text{DMS}]$ 比

DMS と SO_2 のモル比($[\text{SO}_2]/[\text{DMS}]$ 比)は、これらの相関の勾配として求められるが、海洋性気団である Type IV における $[\text{SO}_2]/[\text{DMS}]$ 比は平均値で 0.15、また、Whisker-box diagram で示される中位数の前後 50% のデータが分布する範囲は 0.08~0.2(80% のデータが分布する幅は 0.08~0.6)である(図 4.15)。赤道太平洋における SAGA3 において観測された $[\text{SO}_2]/[\text{DMS}]$ 比は平均が 0.03(0.01~0.25)であった[Huebert et al., 1993]。小笠原諸島母島におけるこの比はやや高い値を示している。

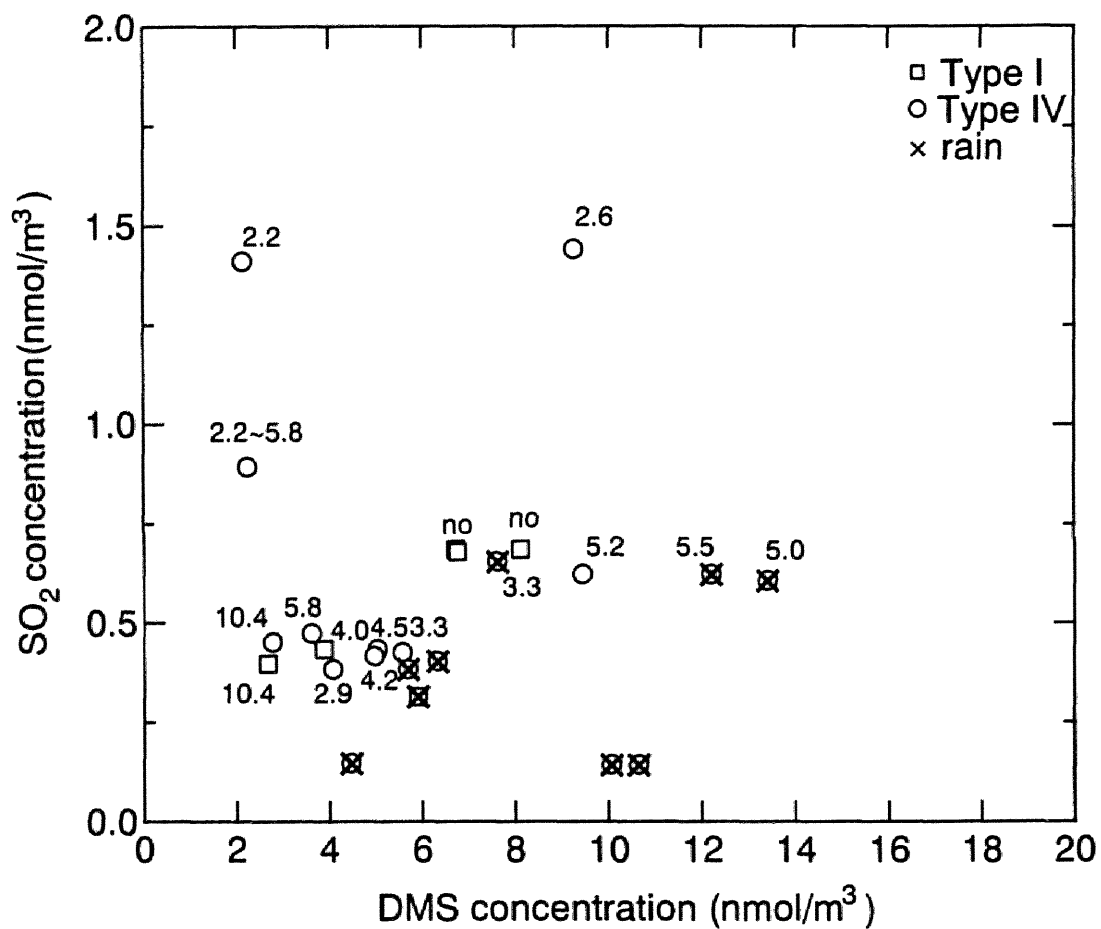


図 4.14 SO_2 濃度と DMS 濃度の関係。海洋性気団(Type I と Type IV)について作成。海塩粒子の影響をみるため、Na イオン濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)を数字で示し、no は Na 濃度データがないことを示す。また、×印は 1mm 以上の降水があった日を示す。

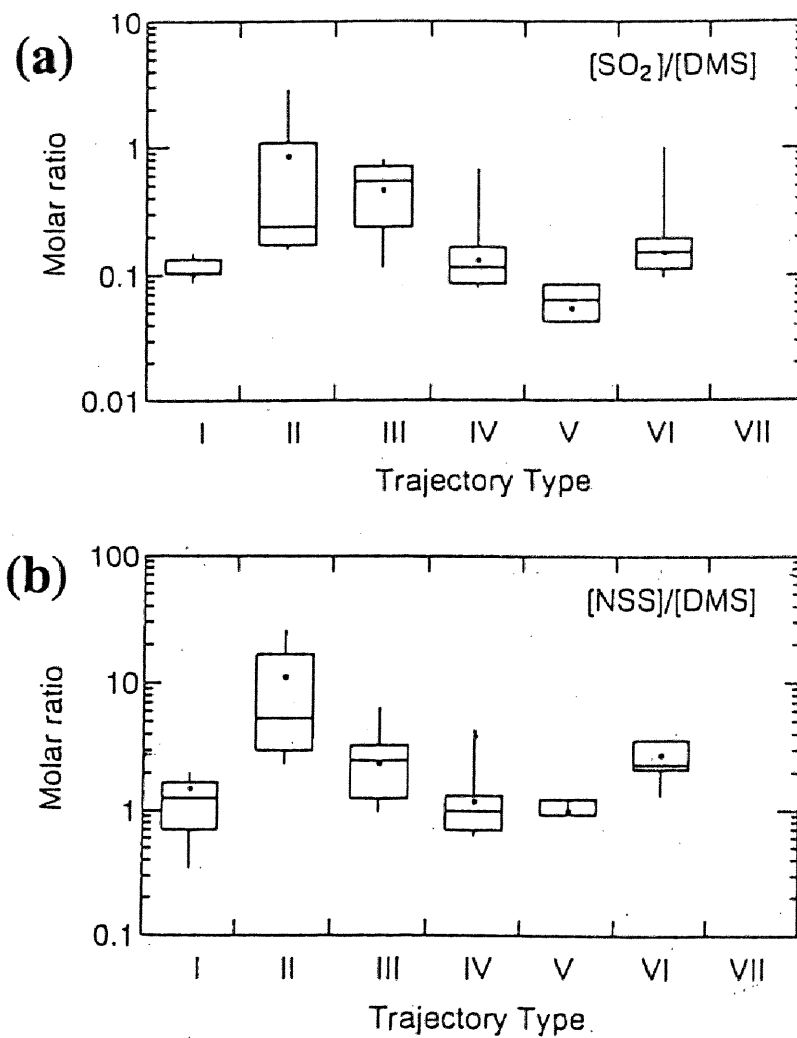


図 4.15 バックトラジェクトリー解析により分類した気団別の DMS とのモル比。
(a) $[\text{SO}_2]/[\text{DMS}]$ 比、(b) $[\text{NSS}]/[\text{DMS}]$ 比。

◆NSS と DMS の関係

NSS は SO_2 の OH ラジカルによる気相酸化、あるいは SO_2 が海塩粒子などのエアロゾルや雲粒に取りこまれて OH ラジカル、オゾン、 H_2O_2 による液相酸化により生成され、微小粒子に最も多く存在する[松本、1998]。また、アンモニアが存在すれば硫酸アンモニウム塩となる。

NSS は硫黄化合物の酸化の最終生成物であり、エアロゾル中に安定に存在するため NSS と CCN の相関関係が各地の観測で報告されており[e.g., Matsumoto et al., 1997]、NSS は CCN として雲形成に寄与することがわかる。しかし、NSS は DMS 起源の他に火山の噴煙や土壌粒子などの自然起源あるいは人為起源(主に SO_2 の酸化)が存在する。したがって、西部北太平洋上において DMS の NSS への寄与について明らかにする必要がある。

NSS 濃度と DMS 濃度の関係を微小粒子($d < 1.0 \mu\text{m}$)に関するすべての気団のデータと海洋性気団(Type IV)のデータに分けて調べた(図 4.16(a))。Type IV のデータに限れば DMS 濃度と NSS 濃度の相関係数が 0.748 である。これはデータ数 14 個の場合、信頼係数 0.98 で母集団の相関係数が 0.26~0.92 にあり、正の相関関係にあることを示している。しかし、データ数がわずか 14 個であり、y 軸の切片は $+2.0 \text{ nmol m}^{-3}$ を示し他のソースの影響を示唆する他、相関係数の計算において DMS 濃度が約 27 nmol m^{-3} のデータが影響している可能性もある。

図 4.16(b)には採取されたエアロゾルの全粒径中の NSS 濃度と DMS 濃度の関係が示されている。 SO_2 から NSS への酸化過程は、気相酸化以外に海塩粒子などの既存のエアロゾル内に取りこまれた後に NSS に酸化される反応も考えられる。特に、AMBL 内では海塩粒子などの粗大粒子のエアロゾル中にも NSS が存在する可能性があるため、全ての粒径の NSS 濃度と DMS 濃度の関係を調べた。微小粒子中の NSS 濃度と DMS 濃度の関係と異なるのは、y 切片が負の値を示すこと、相関係数が改善されたことである。しかし、図 4.16(a)の結果と同様にデータ数が少ないため、明確な結論を得るためにはデータのいっそうの蓄積が必要であり、本研究においては DMS の NSS への寄与について他の方法で調べる。

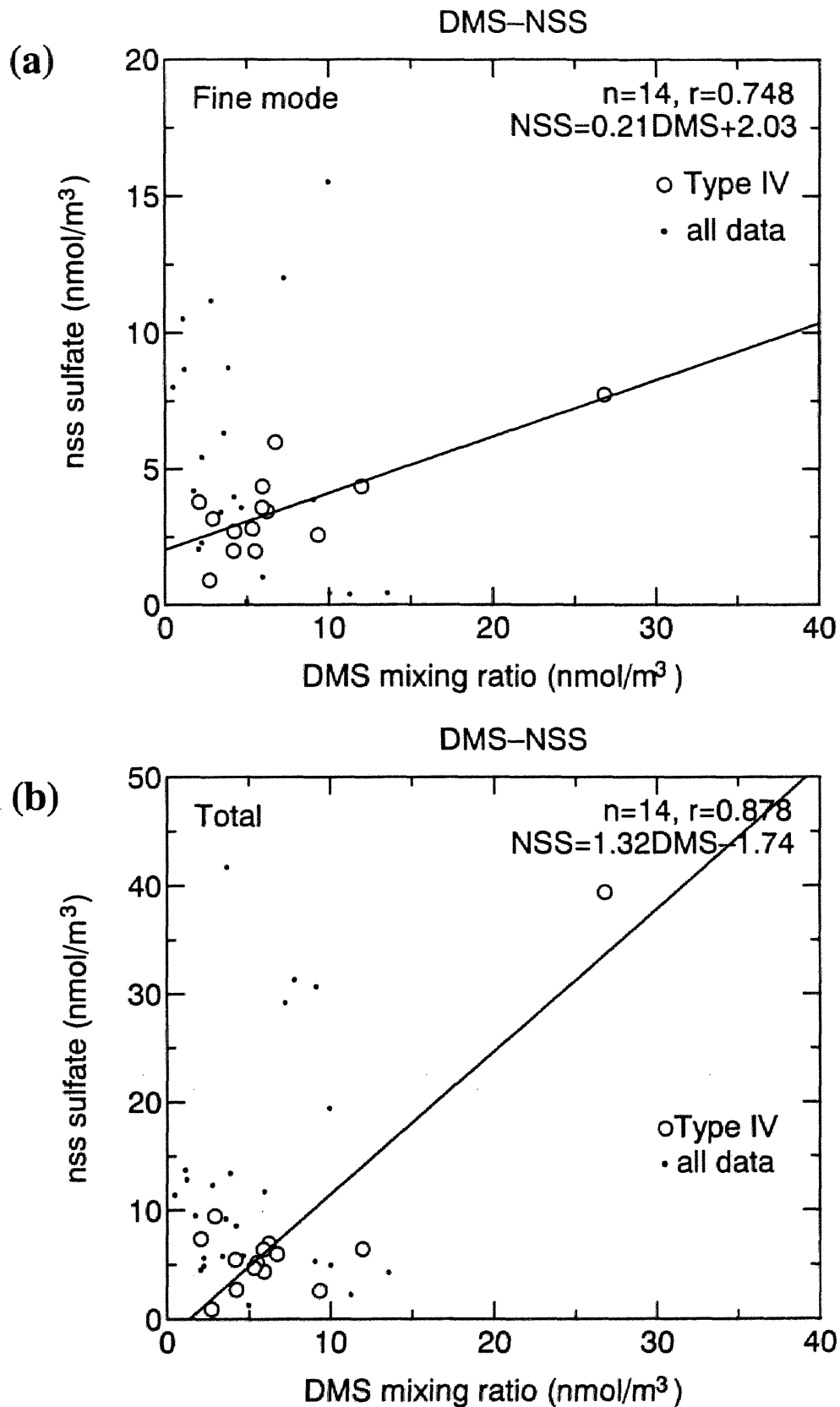


図 4.16 降水が無い日の DMS 濃度とエアロゾル中の NSS 濃度の関係。(a)DMS 濃度と微小領域のエアロゾル中の NSS 濃度の関係。信頼係数 0.98 で母集団の相関係数は 0.26~0.92 にある。(b) DMS 濃度と全粒径のエアロゾル中の NSS 濃度の関係。信頼係数 0.98 で母集団の相関係数は 0.58~0.95 にある。

◆[NSS]/[DMS]比

エアロゾルの全粒径中の[NSS]/[DMS]比が図 4.15(b)に示される。小笠原諸島母島では気団によって異なるが最も清浄な海洋大気と考えられる Type IV では平均で 1.2(50%のデータが分布する範囲は 0.7~1.2、最小 0.6~最大 4.0)であった。赤道周辺で測定された SAGA3 で得られた比は 0.3~0.9 で分布し平均が 0.5 であった[Huebert et al., 1993]。これらの結果と比較するとやや高い値となっているが、考えられる要因として、①赤道周辺と比べて西部北太平洋では夏季は下層大気の成層が安定しているため降水が少ないため除去され難いこと、②西部北太平洋では赤道に比べれば DMS 起源以外の NSS の生成、の 2 点が考えられる。NSS の除去過程は湿性沈着が全消失のうち 73~89%を占め、この湿性沈着により滞留時間が決まると考えられている[Warneck, 1999]。Huebert et al.[1993]は赤道太平洋での観測で降水間隔から NSS の滞留時間を約 1 日とした。小笠原諸島における降水間隔を父島の気象観測所における降水間隔から調べた結果、季節によってその間隔は異なるが冬では 3~5 日、夏では 5~12 日となる。つまり、降水などの除去プロセスの頻度により粒子の滞留時間は大きく影響される可能性がある。

◆[MSA]/[NSS]比

NSS は DMS の酸化によって生成される他に人為起源の SO_2 の酸化により生成される。MSA と NSS はともに S(VI)で化学的に安定であり、そのほとんどがエアロゾル中に存在する。また、既に述べたように MSA は DMS の酸化によって生成され、現在ではそれ以外のソースは見つかっていないため、[MSA]と[NSS]のモル比([MSA]/[NSS]比)が一定の値を示す場合に限り、この比は DMS の酸化により生成された NSS が全体の NSS に占める寄与を知る指標となる。

小笠原諸島母島で観測された[MSA]/[NSS]比を気団に分類した結果、Type IV の海洋性気団では中位数の前後 90%が 0.02~0.09、50%が 0.03~0.04 であった(図 4.17)。DMS 以外の硫黄化合物の影響が小さい Tasmania 島(#1)、赤道太平洋の American Samoa 島(#2)、赤道太平洋上の船上観測(#3)、Faninng 島(#4)あるいは Midway 島(#5)で観測された値は 0.022~

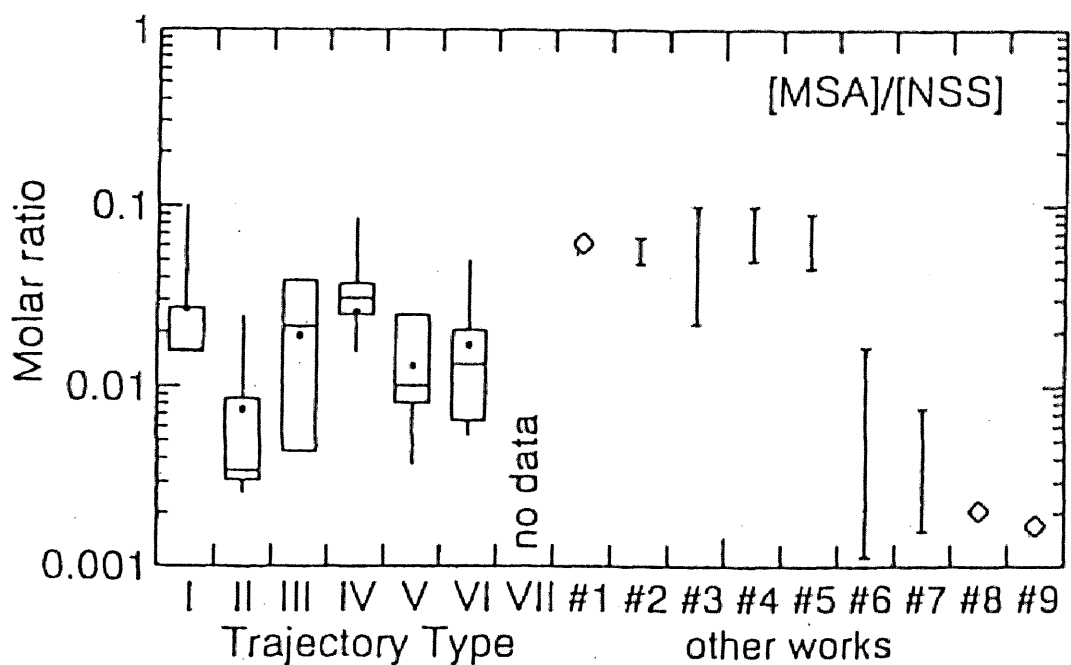


図 4.17 バックトラジェクトリー解析により分類した気団別の $[MSA]/[NSS]$ 比。これまで報告されている清浄な海洋上、および汚染の影響を受けた海域での観測と比較するため、他の研究者の報告(#1～#9)を併せて示した。

(#1, Ayers et al.[1986] at Cape Grim; #2, Savoie et al.[1994] at American Samoa; #3, Hubert et al.[1993] at Equatorial Pacific; #4, Saltzman et al. [1983] at Fanning Island; #5, Saltzman et al.[1983] at Midway; #6, Gao et al.[1996] at Qingdao; #7, Gao et al.[1996] at Xiamen; #8, Arimoto et al.[1996] at Hongkong; #9, Arimoto et al.[1996] at Taiwan.)

0.10 である[Saltzman et al., 1983; Ayers et al., 1986; Hubert et al., 1993; Savoie et al., 1994]。これらの値と小笠原諸島母島で得られた値と比較した結果、小笠原諸島母島において得られた値は#1 から#5 の値の分布する範囲に含まれ、NSS の生成において DMS の寄与が高いことを示している。DMS の寄与を定量的に求めるため、小笠原諸島母島における[MSA]/[NSS]比の平均値(0.03)を#1 から#5 の平均値(0.055)と比較すると、小笠原諸島母島における NSS の少なくとも 54% は DMS 起源であると推定される。

一方、大陸性気団(Type II)における[MSA]/[NSS]比の値は中位数の前後 50% の値が 0.01 を下回り、清浄な海洋で観測された値に比べ 10 分の 1 にまで低下する。[MSA]/[NSS]比は負の温度依存性を示すことが Bates et al.[1990]によって報告されており、清浄大気では低温でこの比が高くなる。しかし、低温である大陸性気団でこの比が小さくなることは DMS の酸化によって生成される以外に、人為起源の SO_2 や NSS が輸送され付加された結果である。小笠原諸島よりもさらにソースに近く人為起源の硫黄化合物の影響を強く受けている中国の東シナ海沿岸では[MSA]/[NSS]比は 0.01 を遥かに下回る値が報告されている[Arimoto et al., 1996; Gao et al., 1996]。

小笠原諸島母島における北太平洋の中央部からの気団(Type IV)における NSS は主に DMS から生成されたものであると考えられる。この結果は Type IV においては陸や人為起源の NSS の影響が十分除かれたことを示しており、特に Type IV のトラジェクトリーは北太平洋の中央からの気塊として分類されたものであり、最低 7 日は陸との接触がない。また、この気団の出現頻度が高い 6 月から 10 月の偏西風帯は北緯 40 度付近にまで北上しており、小笠原諸島のある亜熱帯域はハドレーセルの下降域となる。したがって、大陸から直接、偏西風により小笠原諸島母島に輸送される可能性は小さいものと考えられる。さらに、 SO_2 や NSS の滞留時間は数日程度以下であるため[e.g., Bonsang et al., 1987]、陸からの輸送途中で十分に除去されていると考えられ、DMS が NSS 生成においても卓越したソースであると考えられる。

4. 2. 3 硫黄循環の事例解析

SO₂とNSSの各濃度についてDMSとの関係を気団別に調べた結果、Type IIでは他のソースの影響が大きく、Type IVではDMSの寄与が大きい可能性を示した。しかし、Type IVについてDMSとの関係を調べるにはデータ数が十分ではないため、DMS、SO₂、NSS間の硫黄の循環を海水中のDMS濃度を測定した期間について解析した。また、滞留時間は硫黄の循環の速さを示すため、これまで清浄な海洋大気で報告されている値と比較することによりその妥当性を調べた。対象となるのは気団がType IVであり、海水中のDMS濃度を測定した1996年9月6日の後に小笠原諸島母島で測定した9月8日の大気中のDMS、SO₂、NSS濃度である(図4.18)。

◆DMSからSO₂、NSSへの分配

海水中のDMS濃度の測定と大気DMS濃度の測定の時期が少しずれているが、この期間の大気の状態が安定していることからその時間差は問題とはならない。海面からのフラックスは表4.3の値から1.7~2.4 μmol m⁻² day⁻¹の範囲にある。大気混合層の厚さは1500mであり、大気中のDMS濃度が混合層内で一様であると仮定した場合、カラム量は5.8 μmol m⁻²となる。このカラム量が海からのDMSのフラックスで入れ替わる時間を大気DMSの滞留時間とすると2.4~3.4日となる。

DMSの酸化のパスは、OH付加反応によるDMSO生成パスとOHラジカルによるH引き抜き反応によりCH₃SO₂を経由するSO₂とMSAの生成パスがある[e.g., Seinfeld and Pandis, 1997]。OH付加反応の速度定数は温度依存性が強く、低温ほど反応が進む($k_{DMS+OH \rightarrow SO_2} = 4.4 \times 10^{-12} \exp(-234(1/T-1/298))$, $k_{DMS+OH \rightarrow DMSO} = 1.7 \times 10^{-12} \exp(7810(1/T-1/298))$)[Hynes et al., 1986; Atkinson et al., 1992]。9月8日の気温29℃では、OHラジカルによるDMSの酸化の約75%がH引き抜き反応であり、残りの約25%がDMSO生成反応である。上空へのDMSの散逸が無視できるような安定成層を仮定すると、海面からのDMSフラックスのうち1.3~1.8 μmol m⁻² day⁻¹がSO₂の生成に使われる。SO₂濃度は約0.4 nmol m⁻³であり、DMSと同様に混合層内で鉛直方向に一様な鉛直分布を仮定するとSO₂のカラム量は0.5 μmol

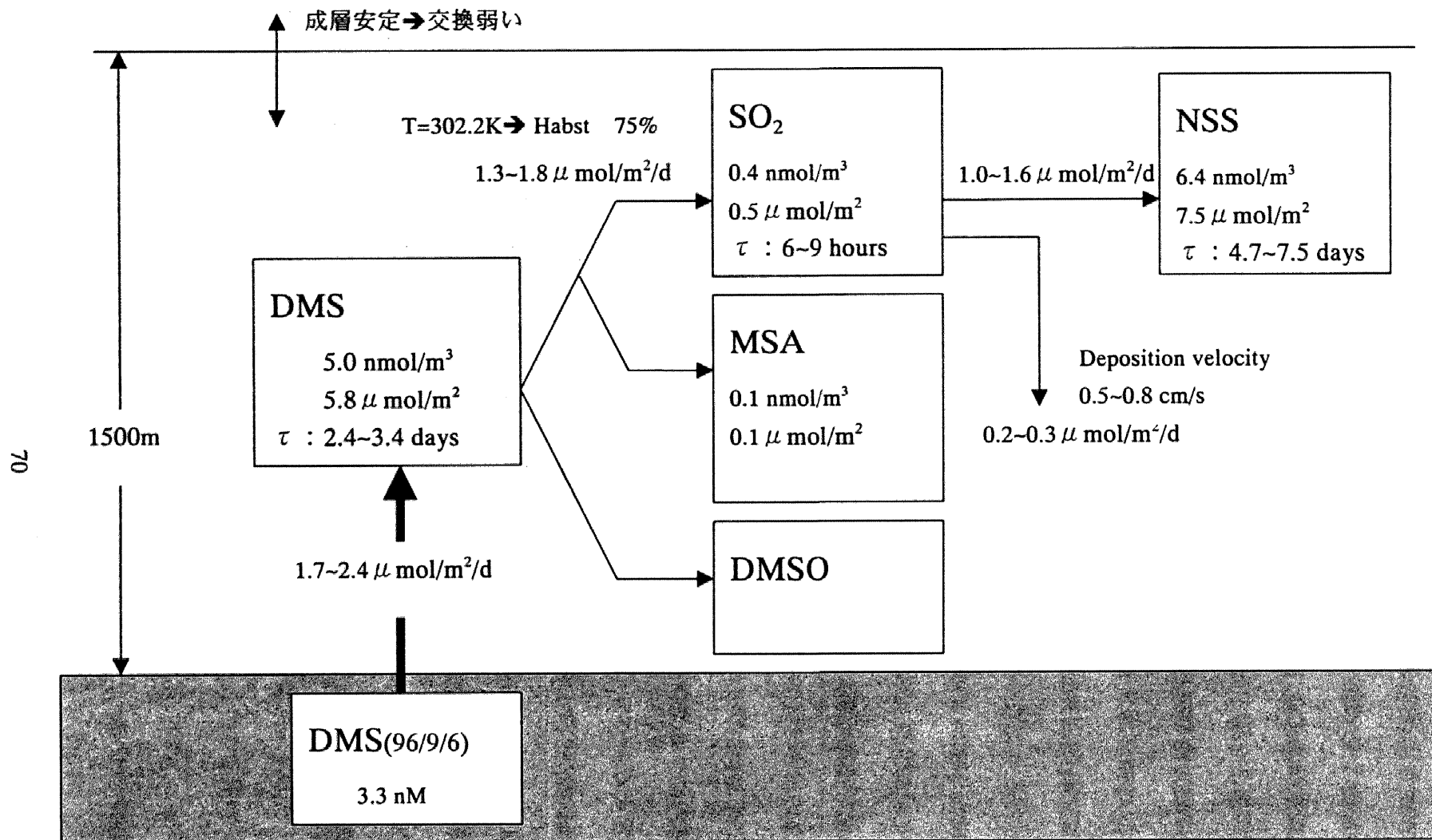


図 4.18 大気中の硫黄循環の事例解析。1996 年 9 月 8 日の海洋性気団の事例。DMS、SO₂、NSS、MSA の箱内は上から濃度、カラム量、滞留時間を示す。

m^2 である。 SO_2 の生成フラックスで割った値を滞留時間とすると約 6~9 時間となる。この値はこれまで報告されている値である 7~15 時間[Bonsang et al., 1987]に近い。

また、海面への乾燥沈着速度を $0.5\sim 0.8 \text{ cm sec}^{-1}$ [Yvon et al., 1996]とすると、乾燥沈着による SO_2 の除去フラックスは $0.2\sim 0.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ である。 SO_2 の海面への乾燥沈着以外が海塩粒子や雲粒、既存粒子あるいは気相酸化によって硫酸塩になるとすると、その生成フラックスは $1.0\sim 1.6 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ となる。

NSS は Type IV では 6.4 nmol m^{-3} であり、カラム量を計算すると $7.5 \mu\text{mol m}^{-2}$ となる。同様に滞留時間を計算すると約 4.7~7.5 days となる。このような解析の結果、妥当な滞留時間が計算され、1996 年 9 月の海洋性気団の事例については SO_2 や NSS が DMS 由来であると言える。

4. 2. 4 気団間の硫黄化合物、エアロゾル濃度の比較

図 4.3 に気団別の DMS、MSA、 SO_2 、NSS などの硫黄化合物濃度、CCN やエアロゾル数濃度が示されている。この結果をもとに気団間の比較を行うため、表 4.4 に気団別の硫黄化合物濃度および粒径別のエアロゾルと CCN の数濃度の算術平均値を示した。さらに大陸性気団の Type II と北太平洋の中央からの海洋性気団 Type IV の濃度比[II]/[IV]を示した。この結果から、大陸性気団で NSS と SO_2 の濃度が高く、海洋性気団で濃度が低いことがわかる。季節の違いはあるが、この Type IV の濃度と大陸から輸送される Type II の濃度と比較するとその比は SO_2 で 3.5 倍、NSS で 4.7 倍に達し、大陸性気団で濃度が増加する。

しかしながら、NSS の増加に比べ SO_2 の増加は少なく、これも輸送過程で SO_2 から NSS への化学変化が生じたためであると考えられる。NSS は微小粒子に多く含まれるため、輸送途中で微小粒子の生成が生じている可能性がある。

直径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上のエアロゾル数濃度(個 cm^{-3})を気団別に分類した結果、直径が $0.3\sim 0.5 \mu\text{m}$ では Type I が 17.1、Type II が 39.6、Type III が 31.8、Type IV が 11.3 であり、 $0.5\sim 1.0 \mu\text{m}$ ではそれぞれ 4.5、4.3、4.1、2.6、また、 $1.0\sim 3.0 \mu\text{m}$ では 2.5、1.8、1.7、1.5 である(図 4.3)。[II]/[IV]比は粒径の小さいエアロゾルで大きく、粒径が大きくなるほど小さ

表 4.4 本研究で測定された各物質の濃度の各気団における算術平均値の比較。
括弧内はデータ数。また、[II]/[IV]は大陸性気団(Type II)における濃度と海洋性気団 Type IV)に
おける濃度の比。

Air mass type Substances	Type I	Type II	Type III	Type IV	ratio [II] / [IV]
DMS (pptv)	122.8 (27)	72.7 (93)	184.0 (77)	159.9 (122)	0.5
O ₃ (ppbv)	26.7 (33)	45.9 (222)	27.3 (110)	16.7 (167)	2.8
0.5% CCN (cm ⁻³)	no data	165.4 (10)	82.9 (16)	47.3 (9)	3.5
1.0% CCN (cm ⁻³)	no data	326.3 (18)	145.5 (24)	70.2 (15)	4.7
Aerosol 0.3~0.5 μm (cm ⁻³)	17.1 (5)	39.6 (106)	31.8 (71)	11.3 (50)	3.5
Aerosol 0.5~1.0 μm (cm ⁻³)	4.5 (5)	4.3 (106)	4.1 (71)	2.6 (50)	1.6
Aerosol 1.0~3.0 μm (cm ⁻³)	2.5 (5)	1.8 (106)	1.7 (71)	1.5 (50)	1.2
MSA (ng m ⁻³)	14.0 (10)	19.0 (24)	15.0 (13)	10.9 (17)	1.7
SO ₂ (ng m ⁻³)	41.3 (8)	138.2 (26)	149.8 (17)	35.7 (18)	3.9
NSS (μg m ⁻³)	0.75 (10)	2.69 (25)	1.28 (13)	0.49 (19)	5.5

くなることがわかる。大陸性気団で数濃度が増加するのは直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、これ以上の大きさでは海洋性気団との差は小さい。

この傾向は CCN 数濃度(個 cm^{-3})にも当てはまり、0.5%CCN より 1.0%CCN で増加が大きい。0.5%CCN が Type II で 165、Type IV で 47、1.0%CCN が Type II で 326、Type IV で 70 であり、[II]/[IV]比は 0.5%CCN の 3.5 倍から 1.0%CCN の 4.7 倍に増加する。これは粒径による輸送過程の影響を受けた結果、および途中で SO_2 から NSS への変換が生じた結果である。

また、海洋性気団の CCN 数濃度と他の研究において太平洋などの海洋上で測定された CCN 数濃度と比較した結果、Type IV における CCN 数濃度は清浄な海域で測定された CCN 数濃度と同程度であり、この値は太平洋上の清浄な海洋大気中の代表的な CCN 数濃度であるといえる。このように清浄な海洋大気では豊富な水蒸気と少ない CCN により降水が効率良く起こり、海面から蒸発した水蒸気を早く海洋に戻すうえで都合のよい条件である。

また、図 4.1 に示した SO_2 の季節変化が NSS に比べて不明瞭であるのは、 SO_2 と NSS の寿命の違いによるものであろう。陸から小笠原諸島までの輸送に要する時間はバックトラジェクトリー解析から求めると最速でも 1.5 日~2 日を要し、 SO_2 が雲粒やエアロゾルに取りこまれて液相酸化される場合には寿命が 1 日以下となる。一方、NSS は降水間隔に依存するが数日程度であること、また、輸送途中に SO_2 から NSS に変化する結果であると考えられる。

4. 3 CCN の過飽和度スペクトルおよび DMS との関係

大気中に放出された硫黄化合物は最終的にエアロゾルとなり大気から除去されるため、エアロゾル形成過程は大気中の硫黄循環のいわば最終段階である。また、雲粒の数を決めるのは CCN の数濃度であるため[Hegg et al., 1991]、その数濃度は雲粒数濃度を通して降水形成過程を変質させる。ここでは、西部北太平洋上のエアロゾル、CCN 数濃度の気団別の特徴を形成される雲粒の粒径分布に変化を与える過飽和度スペクトルについて述べる。

4. 3. 1 各気団の過飽和度スペクトル

気団によって CCN の過飽和度スペクトルが異なることが示されており[Twomey, 1959; Jiusto, 1967; Twomey and Wojciechowski, 1969; Dnger et al., 1970; Hoppel et al., 1973; Hudson and Frisbie, 1991; Hegg et al., 1991]、海洋上や陸上での CCN の観測から、過飽和度スペクトル $N=CS^k$ とそのパラメーター C と k の値が報告されている(表 4.5)。 C は過飽和度 1% での CCN の個数、 k はスロープを表すパラメーターである。これは CCN の数を過飽和度でパラメータリゼーションした分布であるため、正確性に問題は残るが、この形を使うと Twomey[1959]などの解析にある雲粒数濃度の推定に便利である。観測期間中に過飽和度 0.5%、1.0%の他に 0.7%と 1.3%で測定した CCN 数濃度を用いて、この方法の妥当性を調べた(図 4.19)。

この表の結果と本観測の結果を比較すると Type IV の過飽和度スペクトルのパラメーター C と k は Hawaii における値に近いこと、それに対し Type II における値はこれらの太平洋上での値に比べ特に C の値が大きく陸の影響を受けていることがわかる。

4. 3. 2 CCN と DMS の関係

Type IV の気団では DMS が NSS に寄与している可能性が[MSA]/[NSS]比などから示され、また、松本[1998]によって NSS と CCN の相関関係から、NSS 質量濃度が CCN 数濃度に寄与することを示した。これらの結果は、Type IV に限れば DMS が CCN の形成に圧倒的に寄与することを示している。本観測で得られた大気中の DMS 濃度と 0.5%、1.0%の CCN 数濃度との対応関係を Type IV について調べた結果を図 4.20 に示す。DMS 濃度と CCN 数濃度には相関関係が認められるが、データ数が十分でなく、また、1995 年と 1996 年では両者の勾配が異なる様子が認められる。

Hegg et al.[1991]や Ayers and Gras [1991]は 1.0%CCN と DMS 濃度の相関関係を得て、DMS が CCN の形成に寄与していると結論した。しかし、DMS から CCN が形成される過程は複雑である。大気中の DMS の酸化により生成される硫酸蒸気と水分子から均質核形成によりエンブリオが形成され、このエンブリオの数が硫酸エアロゾルの数を決める。し

表 4.5 北太平洋上で観測された過飽和度スペクトルのパラメーター C と k の比較。
Hegg and Hobbs [1992]の表に本研究の結果を追加。

C (cm ⁻³)	k	Location	Contributor
125	0.3	Australian Coast	<i>Twomey</i> [1959]
53-105	0.5-0.6	Hawaii	<i>Jiusto</i> [1967]
100	0.5	North & South Pacific Ocean	<i>Twomey and Wojciechowski</i> [1969]
190	0.8	North & South Pacific Ocean	<i>Dinger et al.</i> [1970]
250	1.3	North & South Pacific Ocean	<i>Hoppel et al.</i> [1973]
25-128	0.4-0.6	North Pacific Ocean	<i>Hudson and Frisbie</i> [1991]
27~111	1.0	North Pacific Ocean	<i>Hegg et al.</i> [1991]
326	1.0	Northwestern Pacific Ocean(Type II)	本研究
146	0.8	Northwestern Pacific Ocean(Type III)	本研究
70	0.6	Northwestern Pacific Ocean(Type IV)	本研究

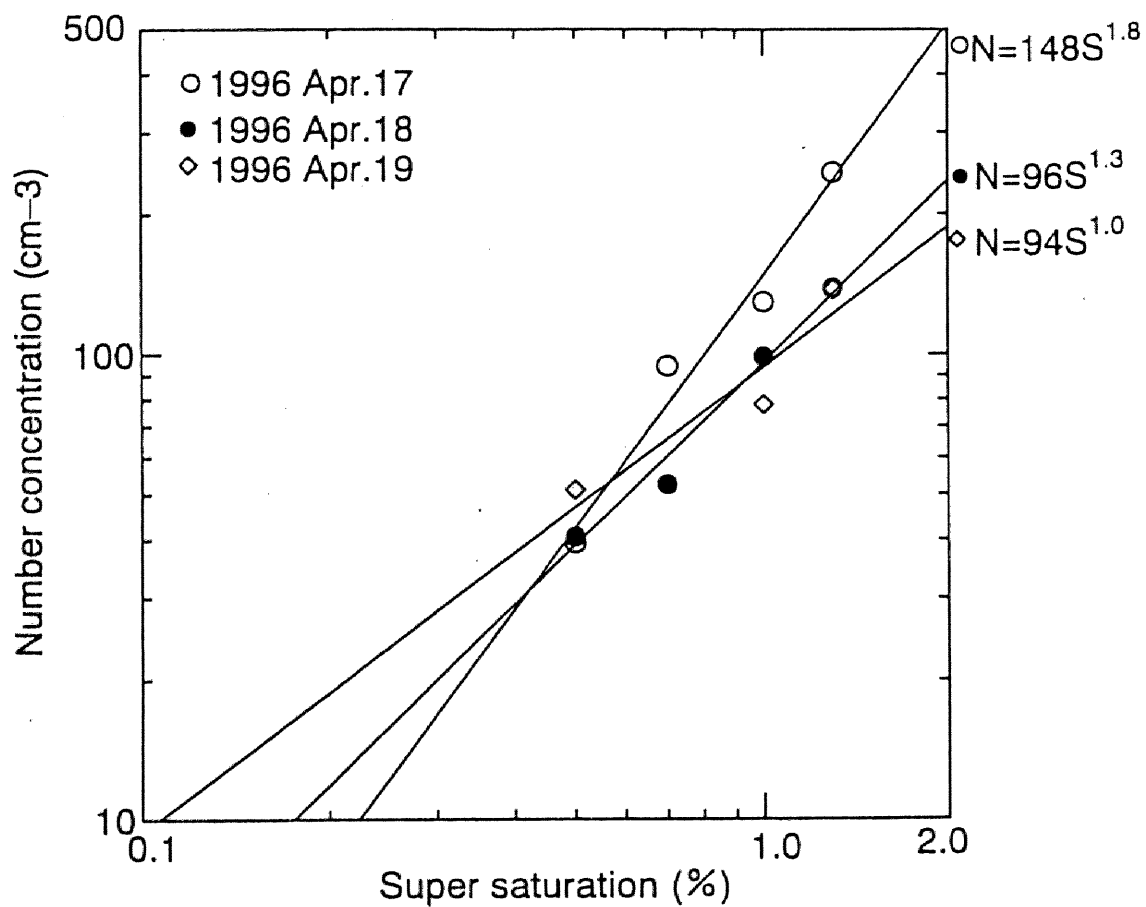


図 4.19 CCN 数濃度と過飽和度の関係を示す過飽和度スペクトル。1996 年 4 月 17 日～19 日にかけて 0.5、0.7、1.0、1.3%の過飽和度で測定したときの結果。過飽和度スペクトルのパラメーター k を一定値を用いることの検証に使用。

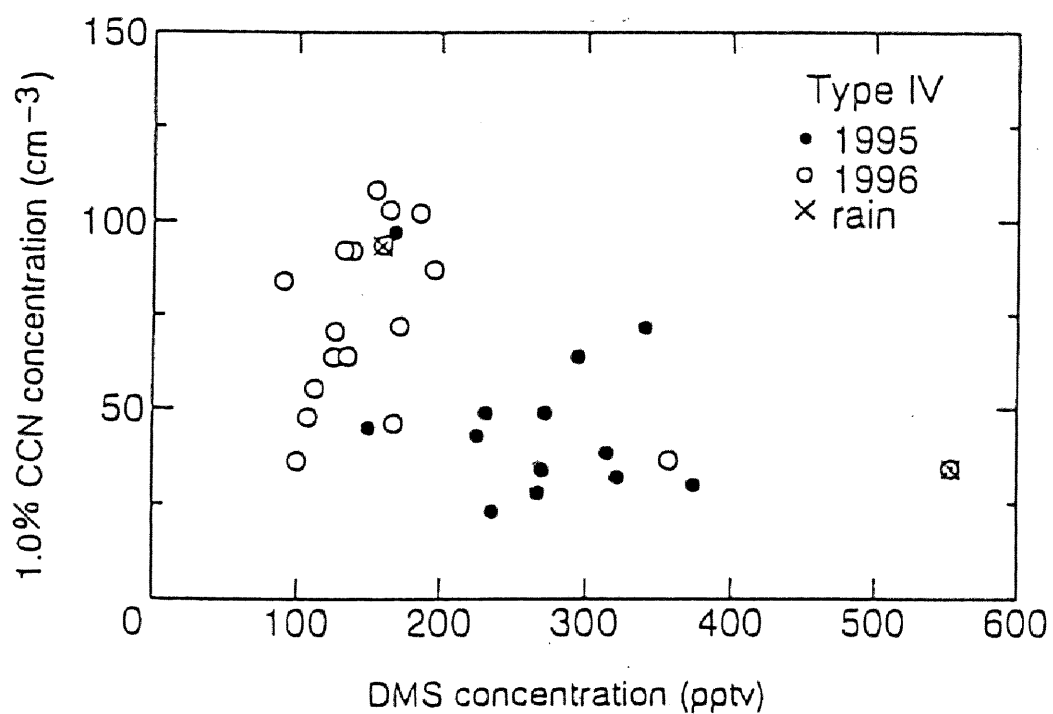


図 4.20 DMS 濃度と過飽和度 1.0%で活性化する CCN 数濃度の相関。データは清浄な海洋性気団の Type IV のデータのみを 1995 年と 1996 年に分けて表示(●は 1995 年、○は 1996 年)。

かし、海洋大気中の DMS 濃度は数百 pptv 以下であり、これにより形成されるエンブリオは大きさが $0.001\ \mu\text{m}$ 程度である[McMury and Friedlander, 1979]。一方、エンブリオが成長して硫酸エアロゾルとなり、たとえば過飽和度 1.0%程度で活性化して CCN として働くには 20°C で $0.07\ \mu\text{m}$ 程度の大きさが必要である。すなわちエンブリオがその数 10 倍の大きさに成長する必要がある、そのためには硫黄化合物ばかりでなく、硝酸蒸気などの凝結による成長や既存のエアロゾルとの凝集、あるいは雲粒に取り込まれて雲粒内で成長後、蒸発により成長したエアロゾルが放出されるなどの過程が必要である。

また、DMS から CCN に至る過程で SO_2 が海塩粒子に吸収され、非海塩性硫酸粒子の生成が抑制されることが報告されている。たとえば、Pandis et al.[1994]、Russell et al.[1994] は、DMS の供給量と形成される CCN 数濃度の関係をボックスモデルにより計算し、DMS の海洋からのフラックス、DMS の酸化、 SO_2 の海塩粒子への取り込み、硫酸蒸気から核形成過程、エアロゾルの成長を見積もった。CCN は硫酸エアロゾルや海塩粒子のうち蓄積 (accumulation mode) にまで成長したものと定義した。

その結果、CCN 数濃度は DMS フラックスが $2.5\ \mu\text{mol m}^{-2}\text{day}^{-1}$ 以上になってから DMS フラックスに比例して増加することを示し、DMS フラックスがこれより小さい時は CCN 数濃度が海塩粒子の数濃度で決まり、このケースでは $20\ \text{個 cm}^{-3}$ 程度で一定値を示すという興味深い結果を示している。これは DMS フラックスが小さい時は、DMS の酸化で生成された SO_2 が海塩粒子に取り込まれ、新たな NSS のエアロゾルが形成されないためである[Pandis et al., 1994; Russell et al., 1994]。一方、DMS フラックスがこの値を越えると、海塩粒子に捉えられる割合が小さくなり、海塩粒子に取り込まれなかった残りの SO_2 が硫酸の生成を経て新たなエアロゾルを形成し、CCN の増加させる。海塩粒子への SO_2 の取り込み過程と SO_2 から硫酸を経てエアロゾルを形成する過程が競合し、DMS の供給量に閾値をもつことは海洋大気中の CCN 数濃度を決める要因として示唆的である。

本研究で観測した海水中の DMS 濃度から計算した DMS フラックスはこの閾値に近い値であり、DMS 濃度あるいは海面からの DMS フラックスと CCN の関係を明らかにするには、エアロゾル形成過程と海塩粒子の影響を考慮したモデルによる研究が必要である。

4. 4 オゾンの日変化と大気光化学過程

オゾン濃度の日変化は光化学過程、鉛直混合、水平移流、海洋からの供給(あるいは海面でのオゾンなどの破壊)、上空との交換の日変化の総合として生じる。特に、気団が安定しているケースでは水平移流が日変化に与える影響は小さいと考えられる。また、海洋上では混合層の発達の日変化も小さいと考えられ、鉛直混合の日変化による影響も小さい。このような状況のもと、オゾン濃度の日変化から OH ラジカルやハロゲンラジカルによる日中の酸化、NO₃ ラジカルによる夜間の酸化を調べることができる。また、図 4.10 で気団毎に DMS 濃度の日変化とあわせてオゾン濃度の日変化を示したが、光化学過程は太陽放射の季節変化とも密接に関係しているため、季節別にオゾンの日変化を調べることは有意義である。

4. 4. 1 オゾン濃度の季節別の日変化

月別のオゾン濃度の日変化を図 4.21 に示す。この結果から、オゾン濃度はどの月においても日中に減少し夜間に回復する日変化を示す。日中に減少する日変化は清浄な海洋上で観測される日変化であり、オゾンの光化学的な前駆物質である NO_x の濃度が低いため日中のオゾン光化学生成が弱く、日中の紫外光によるオゾンの光解離($O_3+h\nu \rightarrow O(^1D)+O_2$)とその後の OH ラジカル生成反応($O(^1D)+H_2O \rightarrow OH$)、さらにオゾンと OH と HO₂ ラジカルの触媒反応によるオゾン破壊($O_3+OH \rightarrow HO_2+O_2$, $O_3+HO_2 \rightarrow OH+2O_2$)が光化学生成や自由大気からの供給を上回った結果と考えられる。一方、夜間は光解離が起こらず、海面でのオゾンのロスも小さいためオゾンの減少は止まり、自由大気からのオゾン補給がオゾン濃度を回復させる [Oltmans, 1981; Piotrowicz et al., 1989; Johnson et al., 1990, 1993; Ayers et al., 1997]。この様な日変化を光化学モデルで再現するとオゾン濃度の最大値はオゾンの光解離による濃度減少が上空からのオゾンの補給を上回る日の出から 1、2 時間後に最大値を示し、逆に上空からの補給がオゾンの光化学破壊を上回る午後に最低値が現れる [Donahue and Prinn, 1990, Ayers et al., 1997]。

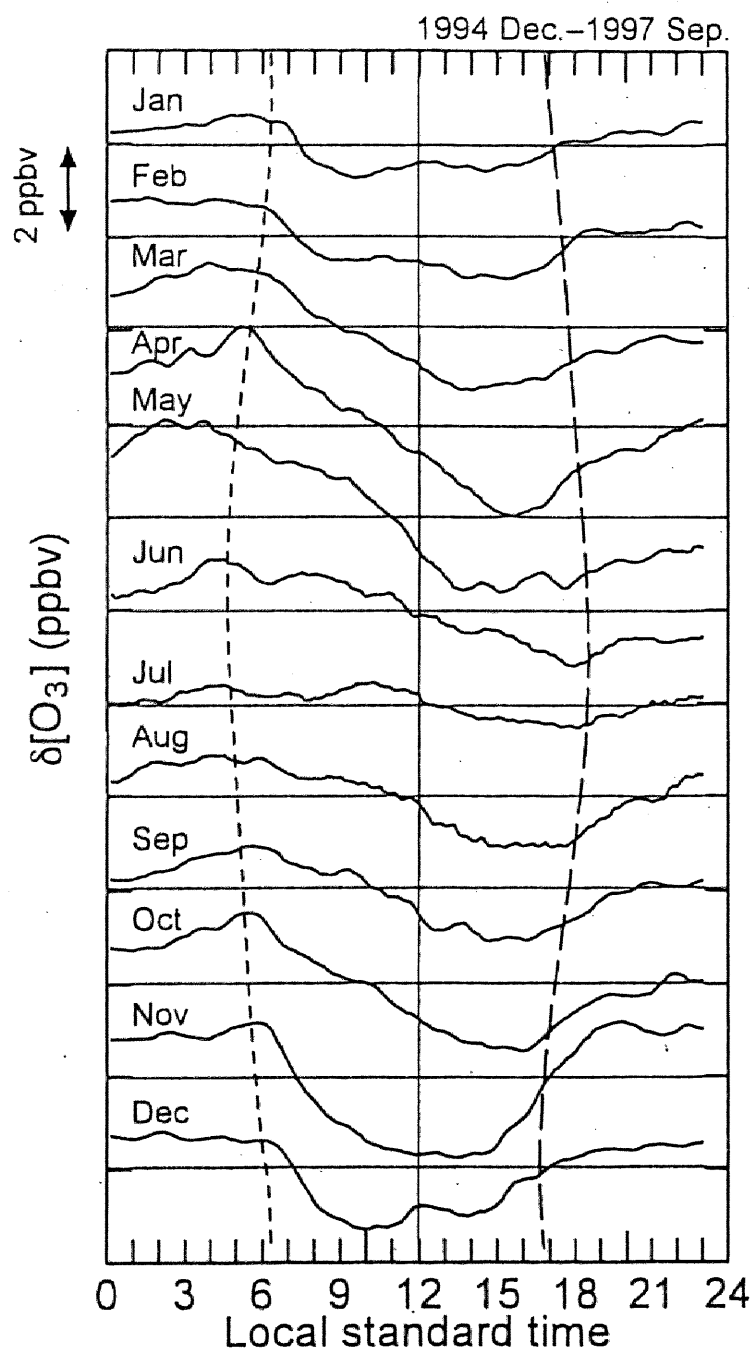


図 4.21 月別のオゾン濃度の日変化(1994 年 12 月から 1997 年 9 月)。日平均値からの偏差を月別に表示したもの。中央の縦線は正午、左側の破線は小笠原諸島における日の出時刻、右側の破線は日没時刻を示す。また、縦軸の一目盛は 2ppbv。

4. 4. 2 オゾンの日の出後の減少

しかし、本研究で観測したオゾンの日変化を詳しく調べると、オゾン濃度の日変化は、日中に減少する以外に日の出後にも減少することが発見された。この日の出後の減少をより明確に示すため、10 分平均オゾン濃度データからオゾン濃度の時間変化率の日変化を月別に計算し、50 分の移動平均操作を施して平滑化した(図 4.22)。この図において、陰影部で示した負の時間変化率を示す時間帯でオゾンが減少しており、破線で示した小笠原諸島における日の出時刻と比べるとオゾン濃度が日の出とともに減少し、2、3 時間持続する。図 4.22 の▲印は日の出直後にオゾン減少率が最大となる時間帯である。このときの減少率は季節によって異なり、11 月から 4 月にかけて $-0.4\text{ppbv h}^{-1}\sim-0.8\text{ppbv h}^{-1}$ と大きな減少率を示すのに対し、6 月から 9 月は -0.2ppbv h^{-1} 以下の小さな減少率である。

また、日中を中心としたオゾン濃度の減少も見られる。この日の出直後のオゾン濃度の減少(Sunrise Ozone Depletion、SOD)と、日中を中心に見られるオゾン濃度の減少(Daytime Ozone Depletion、DOD)の区別は必ずしも明確ではないが、オゾン濃度の時間変化率の微分値(すなわちオゾン濃度の 2 階の時間変化率)の符号が逆転する時刻で区別すると DOD によるオゾンの損失量は紫外線強度の季節変化に対応し、冬に小さく夏に大きいに対し、SOD によるオゾンの損失量は冬から春にかけて大きく、夏に小さい(図 4.23)。DOD は日中に生じるオゾン濃度の減少であり、紫外線強度との関係を考慮すれば紫外光による光解離と HO_x サイクルとの反応によるオゾンの破壊であると考えられる。

一方、SOD については、これまで研究報告には日の出後のオゾン減少がほとんど言及されていない。わずかに、Stallard and Edmond[1975]、Piotrowicz et al.[1989]は大西洋のオゾン濃度の日変化で日の出後のオゾンの減少についてアフリカ大陸上の地表面で夜間に壊れたオゾンの少ない空気が日の出と共に海洋上に輸送されてきた影響と説明している。しかし、海陸の熱容量の相違による大気の循環は日の出以降は海から陸に向かう循環となり、陸からの低濃度オゾンの輸送による減少とは考え難い。この他、大西洋のオゾン濃度の日変化に日の出後の減少が見えるが十分認識されていない[Dickerson et al., 1999]。

本研究において見出された SOD は紫外線が弱く従来の紫外線によるオゾン破壊ある

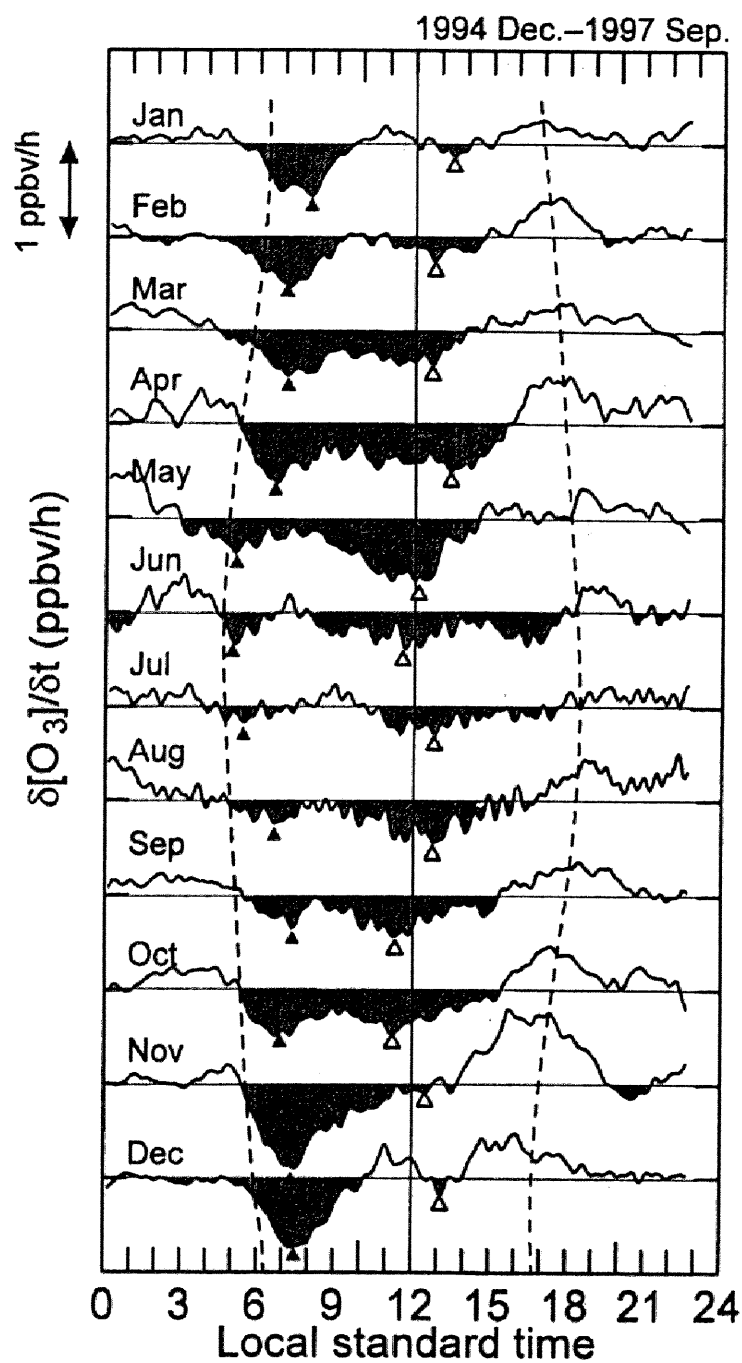


図 4.22 図 4.21 と同じ期間のオゾン濃度の時間変化率。陰影部がオゾンが正味減少する時間帯。一目の盛は 1 ppbv h^{-1} 。▲は日の出直後のオゾン減少が最大を示す時間帯、△は日中のオゾン減少が最大を示す時間帯。

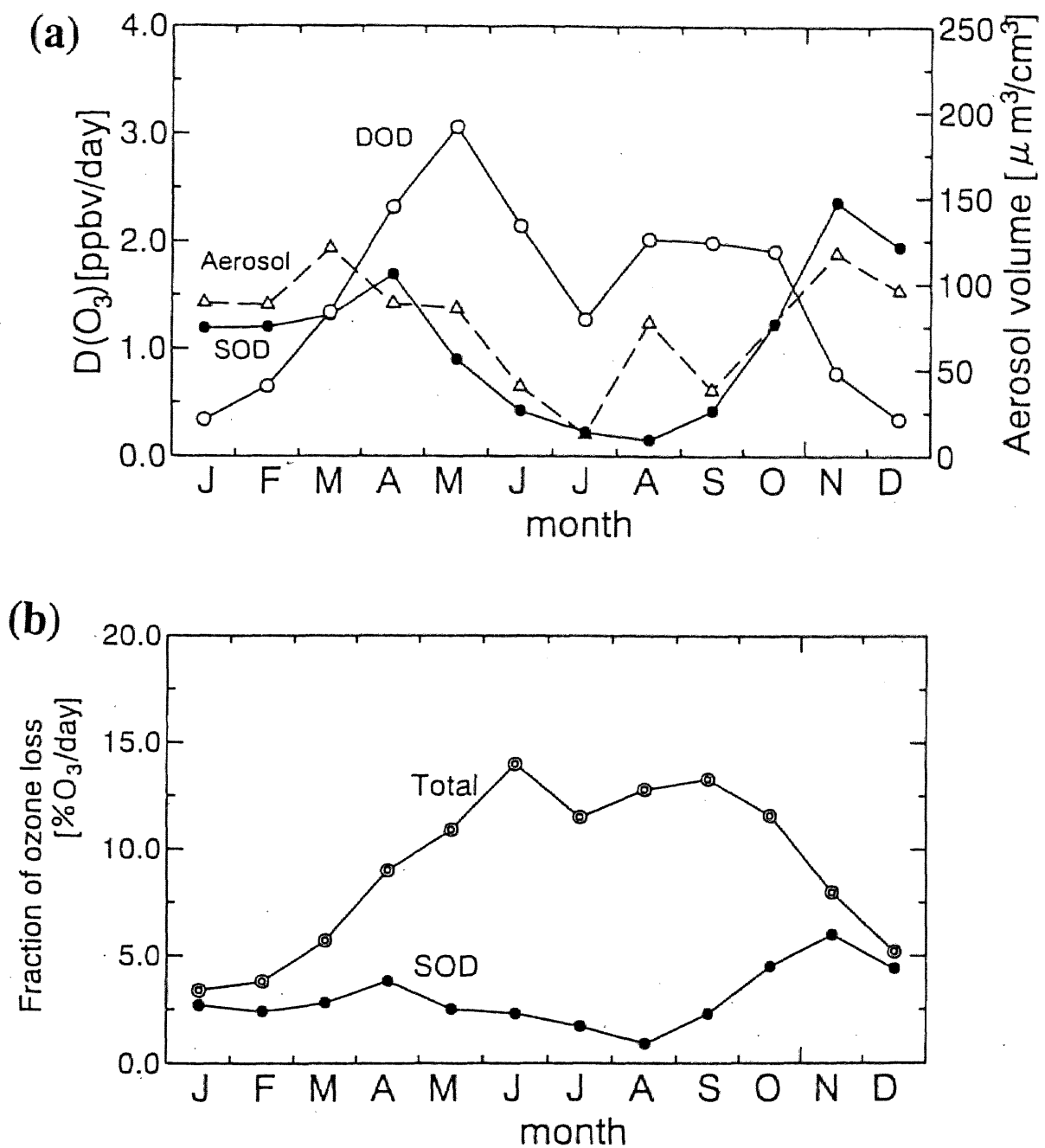


図 4.23(a)SOD による 1 日あたりのオゾン損失量(SOD)、および DOD による 1 日あたりのオゾン損失量(DOD)の季節変化。また、エアロゾルの体積の季節変化(Aerosol)もあわせて示した。(b)SOD による 1 日あたりのオゾン損失率(SOD)、および SOD と DOD をあわせた 1 日あたりのオゾン損失率(Total)の季節変化。

いは HO_x との反応では説明できないため、日の出が引き金となる別の光化学反応が存在するか、あるいは輸送過程の影響について検討しなければならない。小笠原諸島母島は北北西から南南東に長さ約 10km、幅が約 1km であり、最高点が 460m であり、同規模の小笠原諸島父島の地上風の日変化を調べた結果、夏季を除き風向・風速に大きな日変化は見られない。

日の出後にオゾン濃度が減少する現象はこれまで北極や南極の極夜明けに起こるオゾン破壊現象がある。これは極夜に海塩粒子などから放出されたハロゲンが蓄積し、春の日の出によって光解離しラジカルとしてオゾンを触媒的に破壊した結果である[e.g., Barrie and Platt, 1997]。小笠原諸島母島においても海塩粒子と考えられるサイズのエアロゾルとの関係(図 4.24)が示され、オゾンの減少が日の出後に起こることから、一つの仮説として日の出が引き金となって起こる海塩粒子起源のハロゲンによるオゾン破壊現象が考えられる。

これまで中緯度の海洋大気中でのハロゲンによるオゾン破壊現象は報告されていなかったが、Sander and Crutzen [1996], Vogt et al.[1996; 1999]は海洋大気の状態のモデル計算により海塩粒子からハロゲンの放出によるオゾン破壊の可能性を示した。また、Dickerson et al.[1999]はインド洋の境界層内でオゾンの日変化を観測した結果、紫外線による光解離と HO_x サイクルによる破壊では説明できない振幅の日変化を観測した。海塩粒子起源のハロゲンによるオゾン破壊を加えることで日変化の大きさを説明できることを数値実験で示した。また、Galbally et al.[2000]はタスマニア島のグリム岬で観測された 13 年間のオゾン観測の解析結果から、日の出後にオゾンが減少することを示した。彼らは輸送過程や地表面での沈着による破壊は無視できることを示し、臭素とヨウ素によるオゾン破壊の可能性を示唆している。

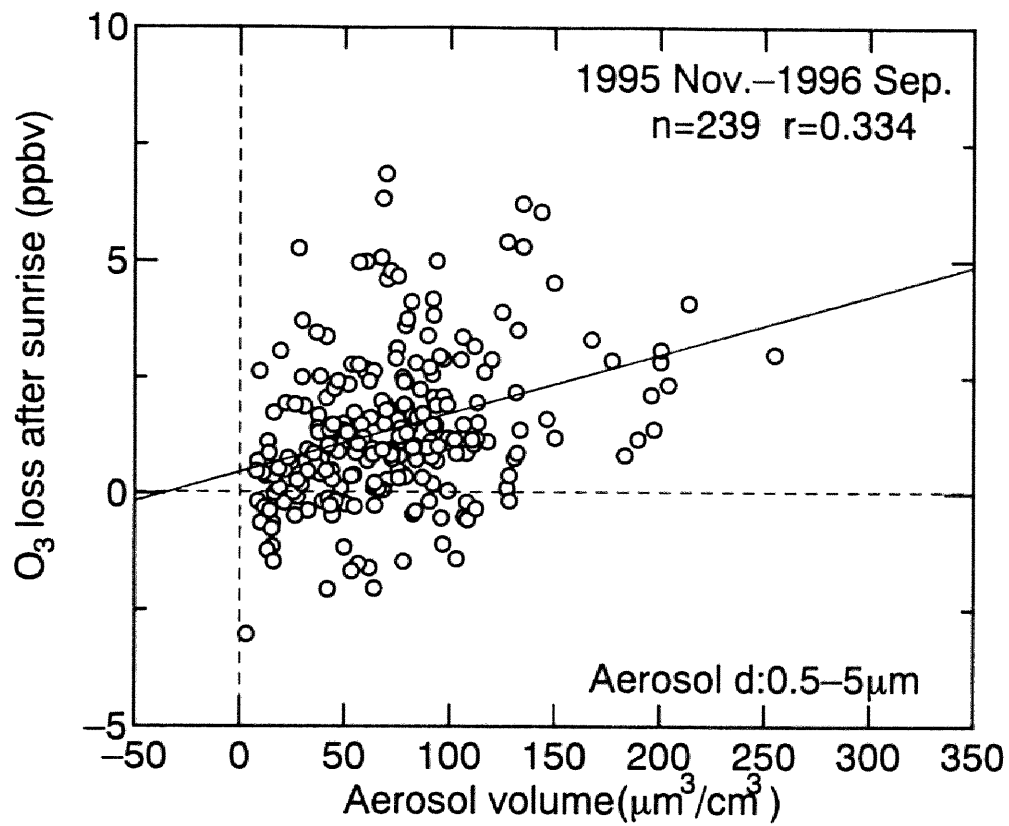


図 4.24 SOD による日の出後の最大減少率と前日のエアロゾル(粒径 $0.25 \sim 2.5 \mu m$ の)の体積との関係(1995 年 11 月～1996 年 9 月)。

第5章 考 察

以上の結果を整理すると、西部北太平洋上では季節によって硫黄化合物の輸送経路が変わり、夏から秋にかけて北太平洋中央からの清浄な海洋性気団に小笠原諸島周辺は覆われる、このような条件では人為起源物質の影響はかなり減少し、海洋生物起源の DMS の寄与が増加する。また、この季節は海洋の DMS 濃度も高いため、潜在的に DMS の供給量を増加させる。一方、大陸からの輸送は冬から春にかけて卓越し、西部北太平洋上では大陸から輸送されてきた硫黄化合物が支配的である。その結果、エアロゾルや CCN 数濃度も 4 から 5 倍程度に増加し、DMS の酸化による生成では説明できない。また、大陸からの輸送が卓越する冬から春にかけて SOD によるオゾンの損失が大きいことが明らかになった。

ここでは、大陸性気団によるエアロゾルや CCN の増加がもたらす西部北太平洋上の雲形成過程への影響についてまず考察する。次に連続観測から得られたオゾンの日変化に見られた SOD について、そのメカニズムを考察する。

5. 1 大陸性気団による西部北太平洋上の雲形成への影響

海洋性気団(特に、Type IV)においては DMS が硫黄化合物、および CCN の形成に大きく寄与している。Type IV の気団を人為起源物質の影響の小さい条件であると見なし、この気団と比較して大陸性気団(Type II)におけるエアロゾルや CCN の増加が、西部北太平洋域で形成される雲の雲粒数濃度をどの程度増加させるかについて、水循環に重要な対流性の雲、および広域に分布しかつ寿命が長いことにより放射収支に影響する層状性の雲について考察する。

雲粒の粒径分布を決める要因は凝結成長、雲粒同士の衝突併合成長、さらに乾燥空気の混合による蒸発など複雑であるため、ここでの議論は雲底付近の雲粒形成にかぎる。雲底付近の雲粒の粒径分布は CCN の化学組成とその粒径分布(過飽和度スペクトル)、および上昇速度によって一義的に決まることが観測[Twomey and Squires, 1967; Twomey and Warner, 1967]や数値実験[Lee et al., 1980; Chuang et al., 1992]により示されている。これは雲

底付近で過飽和度が最大値を示し、ここでは主に CCN から形成された雲粒の凝結成長によって雲粒の粒径分布が決まるからである。

大陸性気団の Type II におけるエアロゾルや CCN の数濃度を清浄な海洋大気とみなすことができる Type IV における値と比較した結果(表 4.4)、大陸からのエアロゾルの数濃度の増加には粒径依存性があり、粒径の小さいエアロゾル、すなわち CCN として活性化する過飽和度の高いエアロゾルほど大陸の痕跡を残している。これは 0.5%CCN の数濃度よりも 1.0%CCN の数濃度で比が大きいことから支持される。このような大陸の痕跡の粒径依存性が、最大到達過飽和度が大きい対流性の雲と最大到達過飽和度が低い層状性の雲の雲粒数濃度に与える影響を考察する。

5. 1. 1 対流性の雲への影響

対流性の雲では強い上昇気流のため、最大到達過飽和度がかなり高くなり得る。海洋性エアロゾルの条件で上昇速度 1 m sec^{-1} の場合、最大到達過飽和度は約 0.3~0.8%程度である[Fletcher, 1962; Pruppacher and Klett, 1980]。また、強い上昇気流の積乱雲内では 1%を超える場合もある。

表 4.4 に示されるように 0.5%CCN の数濃度は大陸性気団では海洋性気団に比べて約 3.5 倍に増加するため、対流性の雲においては 3.5 倍程度の雲粒の数濃度が増加し、さらに最大到達過飽和度が大きくなる条件では形成される雲粒数濃度は増加する(たとえば、過飽和度 1.0%では約 4.7 倍に増加する)。

その結果、一つの雲粒の凝結成長に消費される水蒸気が少なくなり、凝結成長が抑制され、同じ気象条件であれば海洋性気団における雲粒に比べて平均粒径が減少する。平均粒径の減少は雲粒から降水粒子に効率よく成長する衝突併合過程を変え、降水粒子を形成する効率が低下する可能性がある。Hocking [1959]の計算によると併合成長するためには $18\mu\text{m}$ の大きさの雲粒が少数ながら存在することが必要であり、この大きさに達するまで雲粒は水蒸気の凝結により成長しなければならない。凝結成長速度は粒径に反比例し、過飽和度に強く依存する。したがって、対流性の雲の寿命の間(数時間程度)に降水粒子が形

成されるためには、雲粒の成長による成長速度の減少を上回る大きな過飽和度が維持される必要がある。しかし、大陸からの輸送による CCN 数濃度の増加は水蒸気の消費により過飽和度を下げる効果を及ぼし、雲粒の成長を抑制する。その結果、降水効率を低下させ、対流性の雲の寿命を延ばすことにより大気中の水のターンオーバーに要する時間を延ばす可能性がある。

対流性の雲は、その空間スケールも数十キロ以内であるため放射収支への影響は大きくはないが、降水を集中化させることにより水循環にとって重要であると同時に、大気中の物質を降水とともに除去し、物質循環にも関与している。しかし、大陸から人為起源物質などの輸送によるエアロゾルの増加は CCN 数濃度の増加をとおして、西部北太平洋上に形成される雲の降水効率を低下させ、エアロゾルの大気からの除去効率も低下させる可能性がある。

5. 1. 2 層状性の雲への影響

層状性の雲では上昇気流が弱く、層状性の雲内での最大到達過飽和度は 0.05% [Pruppacher and Klett, 1980]から 0.1% [Albrechet et al., 1988]程度である。このような雲からの降水量は小さいため水循環への寄与は小さいと考えられる。しかし、空間スケールが数百キロから数千キロにおよび、寿命が数日程度にも達する雲の場合には放射収支への影響は無視できない。人為起源の硫黄化合物の増加による日射の「間接効果」を明らかにするためには、層状性の雲の微物理構造が人為起源物質によりどのように変質するかを調べる必要がある。

大陸からの輸送によるエアロゾル数濃度の増加率には粒径依存性があり、粒径が大きくなるほど大陸からの輸送の影響は減少する。本研究では過飽和度 0.5%以下の CCN 数濃度の測定を行っていないため、最大到達過飽和度が 0.1%の場合に雲粒にまで成長できる最小のエアロゾルの粒径を求め、大陸から輸送されたエアロゾルが雲粒数濃度に及ぼす影響を調べる。まず、エアロゾルの組成を硫酸エアロゾルと仮定すると、気温 20℃で過飽和度 0.1%で活性化する最小のエアロゾルは半径(臨界半径)が約 $0.7\mu\text{m}$ (乾燥半径は約 $0.065\mu\text{m}$

である(図 5.1)。また、このエアロゾルは海洋大気中の平均的な相対湿度 80%では気温 20℃で約 $0.1\mu\text{m}$ の大きさであり、これより大きい硫酸エアロゾルなどが雲粒にまで成長できる。これは硫酸エアロゾルが他の物質、特に不水溶性エアロゾルとの混合していない純粋な液滴である場合である。大陸性気団におけるこの大きさのエアロゾルの増加率は、表 4.4 に示されるように、半径 $0.15\mu\text{m}$ から $0.25\mu\text{m}$ のエアロゾル数濃度は大陸性気団では海洋性気団に比べて約 3.5 倍であり、0.5%CCN とほぼ同じ増加率である。しかし、実際の大气中では他の物質と混合した状態にあると考えられ、硫酸エアロゾルが $0.1\mu\text{m}$ であっても混合したエアロゾルの大きさは $0.1\mu\text{m}$ より大きなエアロゾルとして観測される。

次に、不水溶性成分が混合した状態を考慮し、水溶性成分の割合が ε の場合に CCN となる硫酸塩エアロゾルの乾燥半径を求める方法が Fitzgerald[1973]により示されている：

$$r_d = 1.53 \times 10^{-6} \varepsilon^{-0.31} S_A^{-2/3} \quad (5.1)$$

ここで、 S_A は過飽和度(%)、 r_d は活性化するエアロゾルのなかで最も小さいエアロゾルの乾燥半径(cm)、 ε はエアロゾル中の水溶性物質の割合である。 ε を 0.1、層状性の雲の過飽和度として 0.1%を代入すると、 r_d は $0.145\mu\text{m}$ である。小笠原諸島の春の平均的な相対湿度 80%で平衡を保つ硫酸塩エアロゾル($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の場合)の直径は約 $0.4\mu\text{m}$ である。しかし、この粒径では表 4.4 の結果から 1.6~3 倍近く数濃度が増加することになる。

この結果は、ソースから 1,000km も離れた海洋上で大陸から輸送されるエアロゾルが、低い過飽和度で形成される層状雲の雲粒数濃度を増加させる可能性を示したものである。これまで、船の煙突から放出されたエアロゾルや SO_2 などによりその航跡上のアルベードが増加するなどソース近傍の海洋上でソースの影響が明確に現れることが知られている [Coakley et al., 1987]。しかし、

ここでは水溶性成分の割合を 10%としたが、定量的な議論のためにはエアロゾル中の水溶性成分と不水溶性成分の存在割合や、混合状態を観測から明らかにする必要がある。

5. 2 SOD のメカニズムと硫黄循環への影響

SOD の原因として気象条件や輸送の影響は考えにくいことを先に示した。むしろ海塩

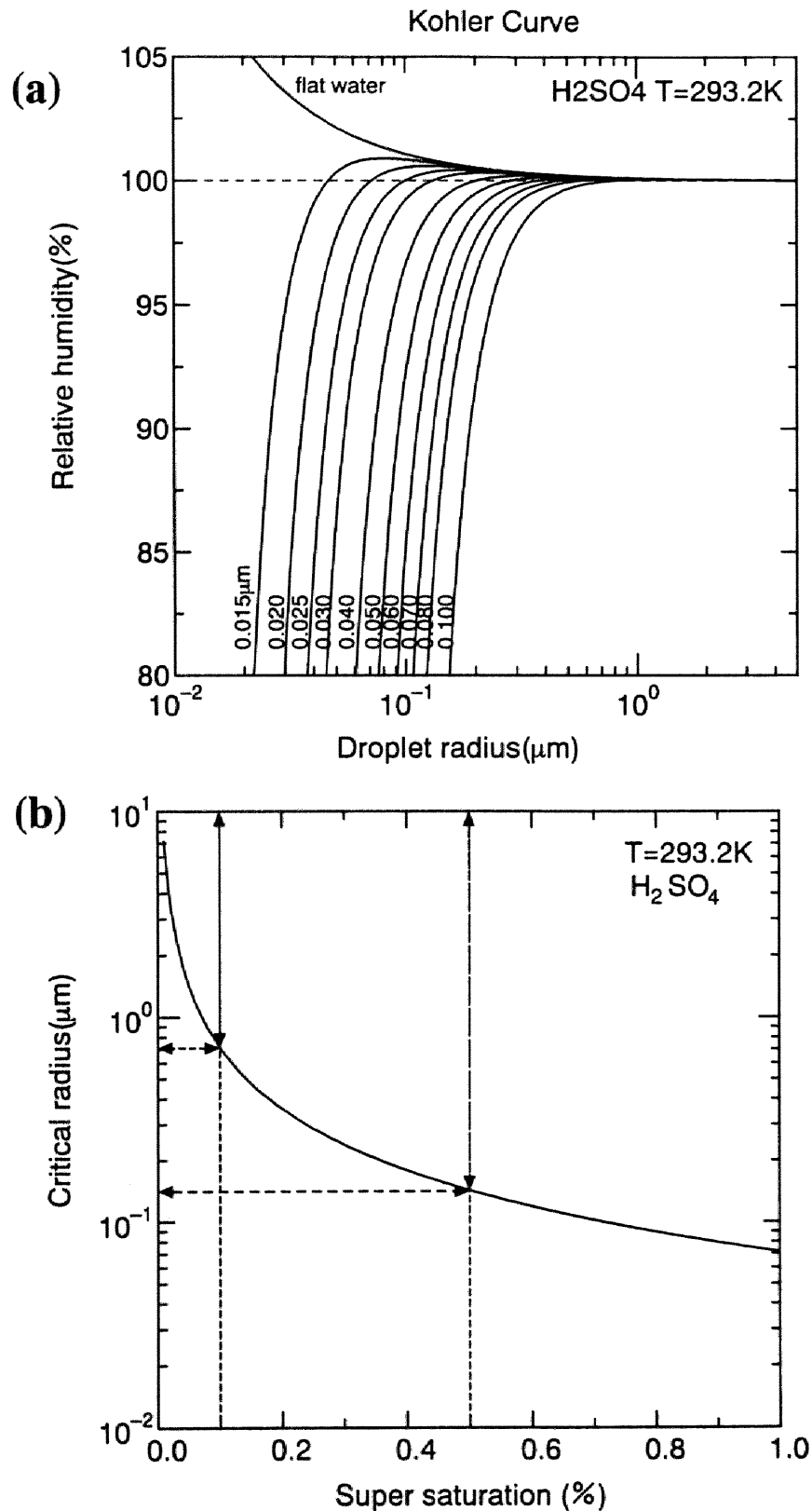


図 5.1(a)硫酸エアロゾルのケーラー曲線。各曲線の数字は溶質の乾燥粒径。(b) CCN として活性化するエアロゾルの臨界半径と過飽和度の関係。最大到達過飽和度が層状性の雲でよく観測される 0.1% の場合、臨界半径が $0.7\mu\text{m}$ であり、最大到達過飽和度が対流性の雲でよく観測される 0.5% の場合、臨界半径は $0.13\mu\text{m}$ である。

粒子起源のハロゲンによるオゾン破壊現象が中緯度の海洋大気で起こる可能性が高いと考えられている[Sander and Crutzen, 1996; Vogt et al., 1996, 1999; Dickerson et al., 1999; Galbally et al., 2000]。

5. 2. 1 ハロゲンの放出メカニズム

これまでの室内実験で得られた海塩粒子からハロゲンの生成反応が表 5.1 に示される。海塩粒子からのハロゲンの放出にオゾン、 NO_x 、 SO_2 などが重要な役割を果たすことがわかる。R1 から R3 は NO_x と海塩粒子の反応、R5 から R7 はオゾンと海塩粒子の反応、そして R8 は海塩粒子に取り込まれた SO_2 の酸化の過程で生成されるカロ酸(HSO_3)が関係したハロゲンガスの生成である。これは低温で進み易い反応であり、北極の極夜明けの地上オゾン破壊現象を引き起こす臭素を海塩粒子から放出する反応として重要な反応であると考えられている[Mozurkewicz, 1995]。

このようにハロゲン分子の海塩粒子からの放出は汚染気塊中で起こり易いと考えられる。たとえば、 SO_2 と NSS の濃度は大陸性気団で高く、清浄な海洋性気団に比べ 4~5 倍に達し(表 4.4)、海塩粒子内でハロゲンガスの生成反応が促進される傾向にあると考えられる。また、オゾン濃度も Type II の気団では 40~60ppbv と高濃度であり、Type IV の気団のオゾン濃度(10~20ppbv)に比べ 2~3 倍高く、 NO_x 濃度も PEM-West A、B において測定された気団別の NO_x 濃度を参考にすると、大陸性気団では海洋性気団に比べて 1 桁以上高い。これらの条件は大陸性気団において海塩粒子からハロゲンガスを生成する上で好都合な条件を提供していると考えられる。

また、これらの反応は乾燥した状態では反応確率が数オーダー低下しハロゲンガスの放出が抑制されるため、ハロゲンガスが有効に放出されるには相対湿度が高く海塩粒子が潮解していることが不可欠である[e.g., Hirokawa et al., 1998]。海塩粒子の潮解湿度(Deliquescence Relative Humidity, 以下 DRH)は海塩粒子の化学組成によって異なるが、海塩粒子の主な組成である NaCl の潮解湿度は 75.3%(298K)である[e. g., Tang, 1980; Tang and Munkelwitz, 1993]。小笠原諸島付近の相対湿度の日変化を月別に調べた結果、6 月から 10

表 5.1 室内実験で報告されている海塩粒子からのハロゲン放出反応。

	Reaction path	Experiment	Ref.	Required conditions	Atmospheric
R1	$2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NaBr}(\text{s}) \rightarrow \text{BrNO}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{ClNO}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$	KnudsenCell Reactor	S&U	Polluted marine	
R2	$\text{NO}_3(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ $\text{NO}_3(\text{g}) + \text{KBr}(\text{s}) \rightarrow \text{Br}(\text{g}) + \text{KNO}_3(\text{s})$ $2\text{NO}_3(\text{g}) + 2\text{KBr}(\text{s}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{KNO}_3(\text{s})$	Knudsen Cell reactor	Se	Polluted marine Nighttime	
R3	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{ClNO}_2(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$		Be	Polluted marine Nighttime	
R4	$\text{OH}(\text{g}) + \text{sea-salt} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ClOH}^-$ $\text{ClOH}^- \leftrightarrow \text{Cl} + \text{OH}^-$, $\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$ $\text{Cl}_2^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Cl}^-$		Ou, Ke	Polluted or clean marine Daytime	
R5	$\text{O}_3(\text{g}) + \text{NaBr}(\text{s}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$ $2(\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{NaOH} + 2\text{HBr}$ $\text{O}_3 + 2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Knudsen Cell reactor	Hi	Polluted or clean marine Daytime or nighttime	
R6	$\text{O}_3(\text{g}) + \text{synthetic sea-salt}(\text{s}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$	Knudsen cell reactor	Hi, Mc	Polluted or clean marine Daytime or nighttime	
R7	$\text{O}_3(\text{g}) + \text{MgBr}_2(\text{s}), \text{CaBr}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$	Knudsen cell reactor	Mc	Polluted or clean marine Daytime or nighttime	
R8	$\text{HSO}_5^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HOBr}$ $\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$		Mz	Lower temp., and SO_2 rich (Polluted marine air)	
R9	$\text{Br}_2^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{HO}_2^-$		Mz	Moderate pH marine air	

Be; Behnke et al.[1994], Hi; Hirokawa et al.,[1998], Ke; Keene et al., [1990], Mc; Mochida et al., [1998], Mz; Mozurkewicz [1995], Ou; Oum et al., [1998], Se; Seisel et al. [1997], S&U; Schroeder and Urone [1974]

月の相対湿度は夜間が 85～90%、日中は 75～80%以上を示し、海塩粒子の DRH を上回ることが(図 5.2)、汚染物質が多い 11 月から 5 月の相対湿度は、相対湿度の高い夜間においても 75%以下であり、海塩粒子の主たる組成である NaCl の DRH を下回る。しかし、海面から液滴として大気へ供給された海塩粒子は、相対湿度の低下による結晶化の場合は履歴現象を示すため、結晶化する相対湿度は DRH より低く、NaCl の場合 42～45% [Wells et al., 1977; Hansson et al., 1998]、NaBr は 58% (293～298K) (実験では 44.5～45.5%) である [Weast, 1975]。以上の結果から海塩粒子は一年を通して潮解した状態にあると考えられる。

5. 2. 2 SOD に必要なハロゲンの見積もり

観測された SOD のオゾン減少率は月によって異なり、月平均値で 11 月～4 月は -0.4 ppbv h^{-1} ～ -0.8 ppbv h^{-1} と大きなオゾン減少率を示し、夏は -0.2 ppbv h^{-1} 以下の小さな値を示す。このオゾン減少率をハロゲンによるオゾン破壊反応に帰する場合に必要な Br、Cl を見積もり、その妥当性を検討する必要がある。冬から春にかけて大きな減少率を示すのは大陸性気団で海塩粒子からのハロゲン放出反応が促進される可能性がある。ここでは観測されたオゾン減少率を説明するのに必要な Br 濃度を気団別 (TypeII と TypeIV) に推定するため、北極域の地上オゾン破壊についてハロゲンラジカルを見積もりを行った Le Bras and Platt [1995] の方法に従い、必要なハロゲンの量をオゾン減少率と Cl ラジカル濃度から計算した (Appendix D)。

Cl 濃度の観測は限られているがその範囲は、熱帯太平洋で炭化水素の減少率から推定した $10^5 \text{ molec. cm}^{-3}$ [Singh et al., 1996] から北米の大西洋岸では 20～200pptv の $\text{Cl}^*(=\text{Cl}+\text{HOCl})$ [Pszenny et al., 1993; Spicer et al., 1998] に及ぶと考えられる。また、NO 濃度は PEM-West のデータ [Kondo et al., 1996] から TypeIV の清浄気団では 10pptv ($\sim 2.5 \times 10^8 \text{ 個 cm}^{-3}$) とし、大陸性気団 (TypeII) では 50pptv とした。また、本研究のオゾン濃度の時間変化率は $0 \sim -1 \text{ ppbv h}^{-1}$ の範囲で観測されているため、この範囲のオゾン減少率を説明する Br を計算した (図 5.3)。

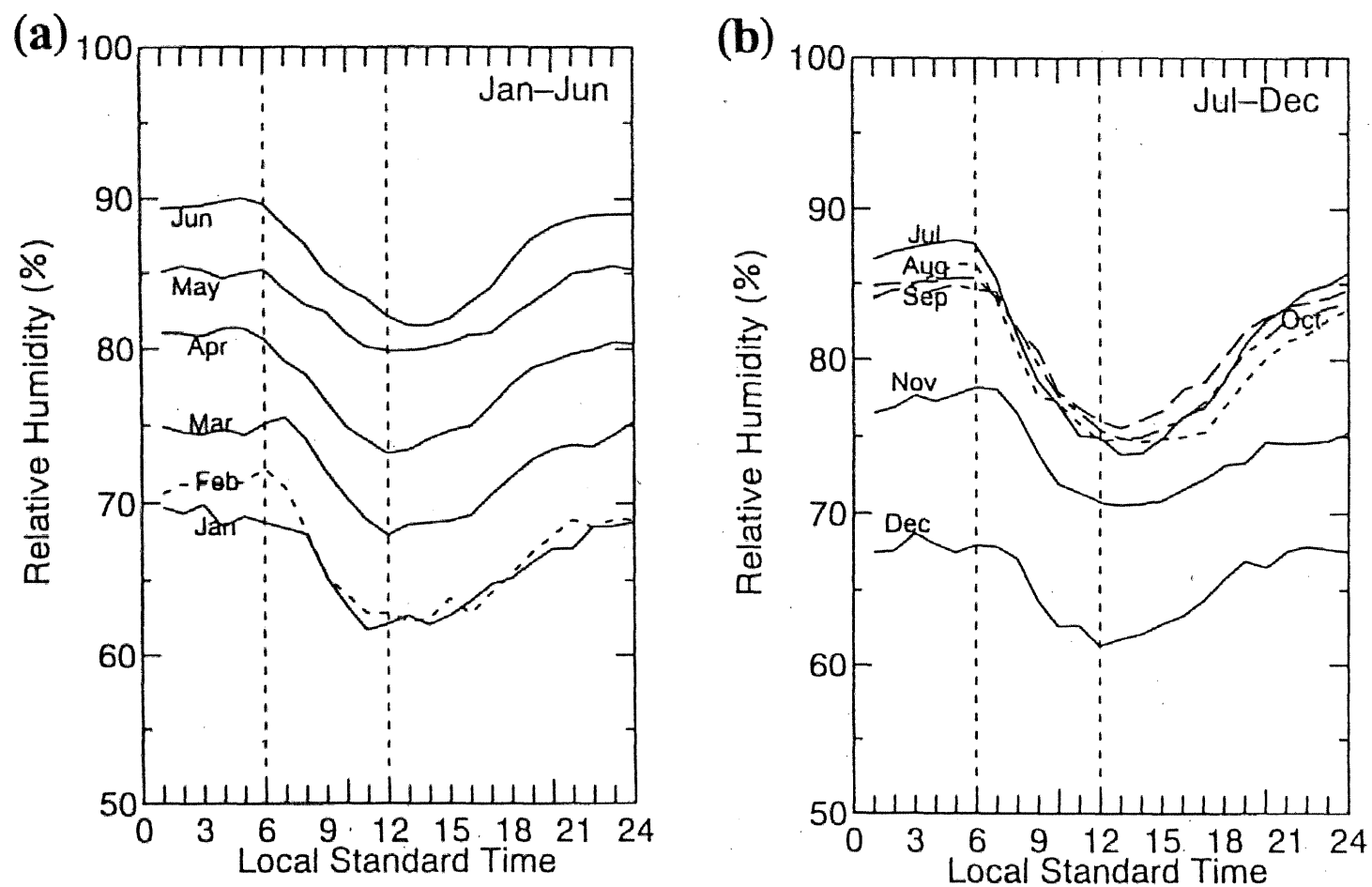


図 5.2 小笠原諸島父島における月別の相対湿度の日変化。(a)1月～6月、(b)7月～12月。

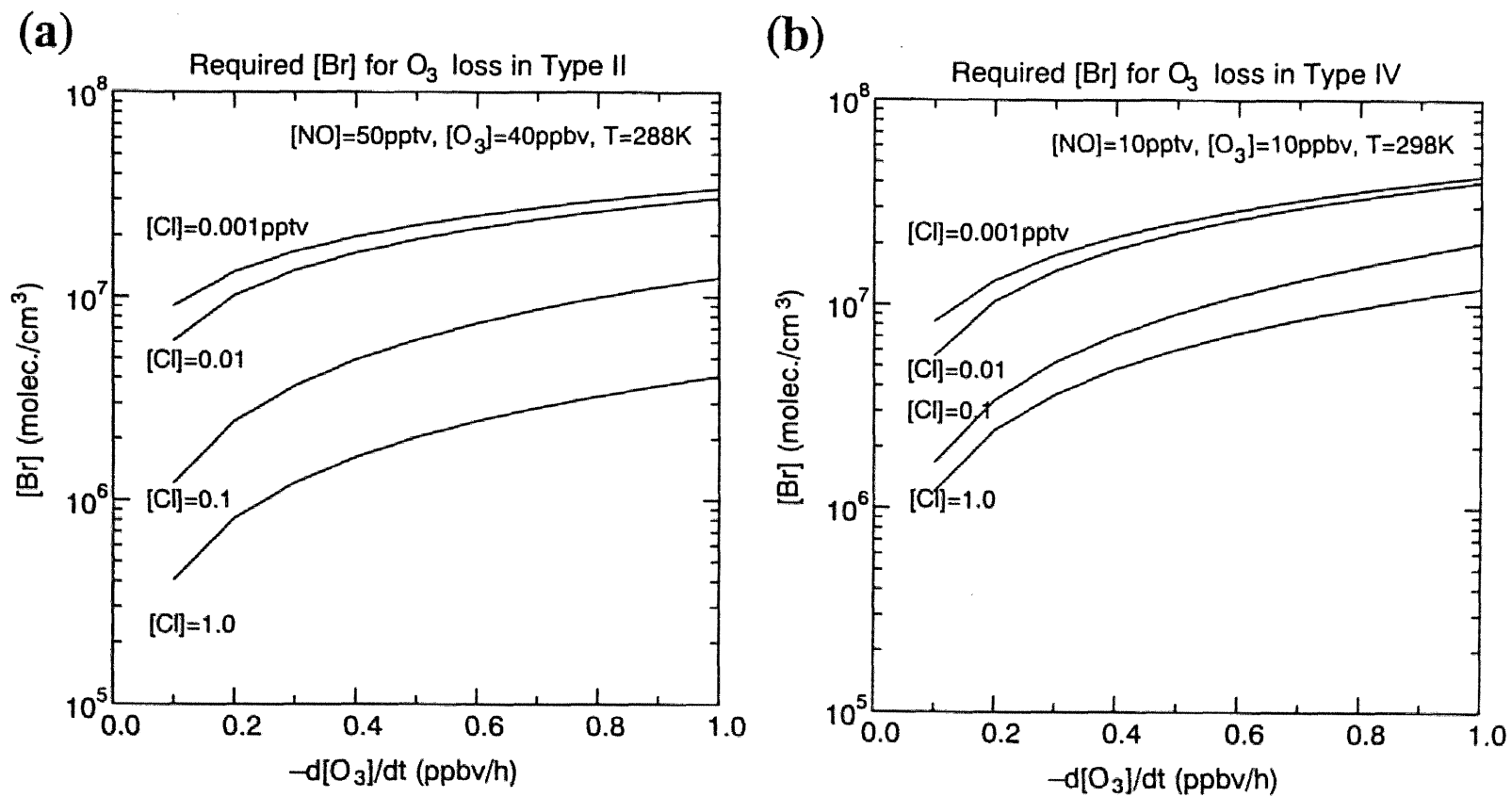


図 5.3 SOD を説明するために必要な Br 濃度を Cl 濃度、およびオゾンの時間変化率の関数として求めた。気団により NO やオゾン濃度、気温が異なるため、それぞれの気団の代表的な値で計算した。(a)が Type II の条件、(b)が Type IV の条件で計算した結果である。

TypeII のケースについて Cl を 0.1pptv とするとオゾン減少率 -0.5 ppbv h^{-1} に必要な Br は 0.2~0.3pptv、このときの BrO は約 10pptv である。また、Type IV でオゾン減少率が -0.2 ppbv h^{-1} のときは Cl が 0.01pptv で Br が 1pptv、BrO が 10~20pptv 必要である。Hawaii で Moyers and Duce [1972]によって報告されているガス態 Br 濃度の約 15pptv ($=3.8 \times 10^8 \text{ molec. cm}^{-3}$) に近い濃度であり存在し得る濃度であると考えられる。この他にガス態ハロゲンの観測は、それが反応性の高いガスであるため観測例は多くないが、臭素以外のハロゲンについてこれまでの観測結果を示す。

◆塩素

先に述べた北米東海岸の大西洋岸での夜間で 50~250pptv のガス態の Cl_2^* (可視光線で容易に光解離する光活性な Cl_2 と HOCl) が観測されている[Pszenny et al., 1993; Spicer et al., 1998]。また、低緯度北太平洋 (熱帯太平洋) において、Cl が $10^5 \text{ molec. cm}^{-3}$ 程度存在すると見積もられているが[Singh et al., 1996]、 $10^4 \text{ molec. cm}^{-3}$ 程度という報告[Rudolph et al., 1997]もある。これは清浄な海洋大気においてはハロゲンガスの生成反応 (R1~R9) が汚染大気に比べて制限されていることが関係していると考えられる。

成層圏のオゾン破壊の触媒反応では Cl が重要であるが、対流圏の下層では炭化水素が多く、Cl はオゾンとの反応以外に炭化水素や DMS と反応し不活性な HCl に変わる。したがって、Br が触媒反応により再生されるためには Cl の他にヨウ素との再生反応も重要であると考えられている[e.g., Vogt et al., 1999]。ヨウ素が海洋上でどの程度存在するかについてこれまでの観測例を示す。

◆ヨウ素

海洋上の大気境界層内での臭素や塩素は海塩粒子起源であるが、ヨウ素は主に幾つかの海洋生物圏起源の有機ヨウ素化合物から光化学的に生成されて大気中に供給される。たとえば、ヨウ化メチル(CH_3I)は海洋上の大気境界層内では最も量の多い有機ヨウ素化合物と考えられており[Cicerone, 1981]、西部太平洋で 0.1~5pptv [Yokouchi et al., 1997]、富栄養

な沿岸域では 10~20pptv、あるいは 43pptv の値が報告されている[Oram and Penkett, 1994]。しかし、 CH_3I は対流圏下層では光解離しにくいため海洋上の境界層内での化学過程には CH_2I_2 、 CH_2ClI 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ などが重要であると考えられている[Roehl et al., 1997; Vogt et al., 1999]。これらは藻類や植物プランクトンによって生成され[Fenical, 1981]、揮発性(低溶解度)であるため海洋から大気へ放出される[Singh et al., 1983]。 CH_3I 以外では、1、2 月の南シナ海で $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ が 0.1pptv と報告されているが[Yokouchi et al., 1997]、その濃度の測定は限られており、海洋の生物生産に依存し季節により変化することが考えられる。

以上の報告はオーダーとしては SOD を起こすためのハロゲンガスの濃度が十分に存在可能であると考えられる。しかし、どのような条件でハロゲンが放出されるかについて、海塩粒子起源と海洋生物起源のハロゲンの寄与についての研究が必要である(図 5.4)。

5. 2. 3 ハロゲンによる硫黄循環への影響

本研究において、早朝に現れた SOD をハロゲンによる光化学反応によるオゾン破壊と仮定すると、SOD を起こすために必要なハロゲンガスが 10~100pptv のレベルである。この程度のハロゲンガスが実際に西部北太平洋上の大気中で確認されたわけではなく、ハロゲンガスの観測は今後の課題であるが、室内実験によるとハロゲンラジカルと DMS や炭化水素の反応速度定数は OH ラジカルや NO_3 ラジカルのそれに比べて数十倍大きいことが示されている[Barnes et al., 1991; DeMore et al., 1992]。DMS と Cl や Br あるいは I のラジカルとの反応は DMS から H を引き抜く反応であり、ハロゲンは HCl、HBr などの不活性で水溶性のガスに変化し、DMS から SO_2 を生成する反応に入る。

DMS ばかりでなく炭化水素の酸化反応においてもハロゲンラジカルは無視できず、表 5.2 に示されるように、Cl ラジカル($10^5 \text{ molec. cm}^{-3}$ あった場合)と炭化水素類(たとえば、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_2 など)および DMS の反応速度を OH ラジカル濃度が $10^6 \text{ molec. cm}^{-3}$ の場合と炭化水素や DMS との反応速度と比較すると、298K では Cl ラジカルによる酸化速度が炭化水素類で 60~200 倍、DMS で約 67 倍速い[Stickel et al., 1992; Wine et al., 1993; Singh et al., 1996]。これは Cl 濃度が $10^4 \sim 10^5 \text{ molec. cm}^{-3}$ 存在すれば OH ラジカルによる酸化と対

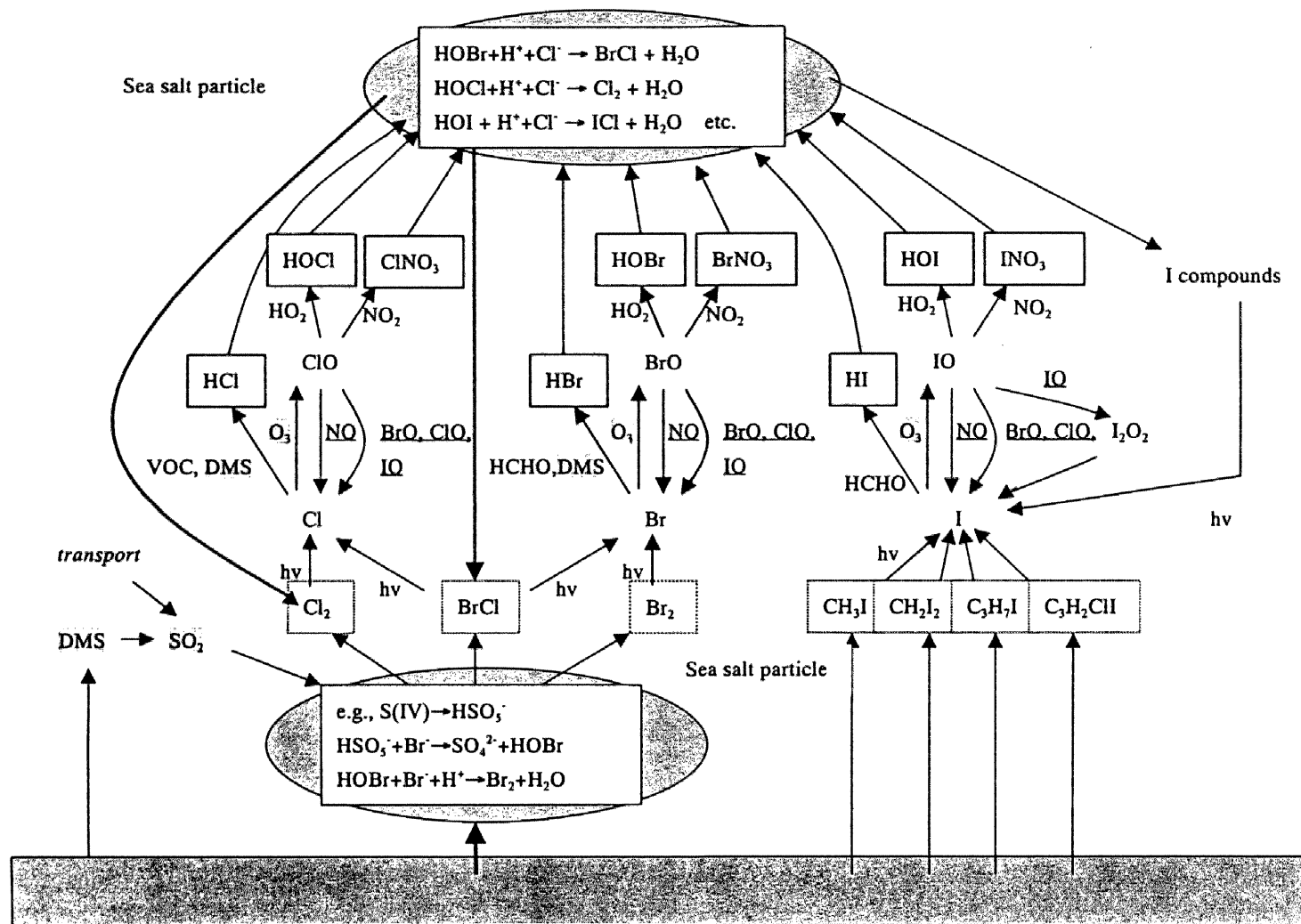


図 5.4 海洋大気中のハロゲン循環の概念図。Mozurkewicz[1995]、Vogt et al.[1999]を参考に作成。
このなかで網掛けをした DMS、およびオゾン本研究の中心テーマである。

表 5.2 DMS および炭化水素と OH ラジカルあるいはハロゲンの反応速度定数.
反応速度定数が定数のものは 298K における値。

Reaction	Reaction rate constant	Reference
DMS+OH→SO ₂	$4.4 \times 10^{-12} \exp(-234(1/T-1/298))$	Atkinson et al.[1989]
DMS+OH→DMSO	$1.7 \times 10^{-12} \exp(7810(1/T-1/298))$	Atkinson et al.[1989]
DMS+NO ₃ →SO ₂	$1.0 \times 10^{-12} \exp(500(1/T-1/298))$	Atkinson et al.[1989]
DMS+Cl→SO ₂	3.3×10^{-10}	Singh and Zimmerman [1992]
DMS+Br→SO ₂	$9.3 \times 10^{-11} \exp(1300(1/T-1/298))$	Wine et al.[1993]
DMS+IO→SO ₂	1.2×10^{-14}	
CH ₄ +Cl	$1.0 \times 10^{-13} \exp(-1400(1/T-1/298))$	DeMore et al. [1992]
CH ₄ +OH	$6.5 \times 10^{-15} \exp(-1820(1/T-1/298))$	DeMore et al.[1992]
Alkanes+Cl	1.0×10^{-10}	Singh and Zimmerman [1992]
Alkanes+OH	1.0×10^{-12}	Singh and Zimmerman [1992]
Alkanes+NO ₃	2.0×10^{-17}	Mallard et al. [1993]
Alkenes +Cl	1.0×10^{-10}	Mallard et al. [1993]
Alkenes+OH	1.0×10^{-11}	Singh and Zimmerman [1992]
Alkenes +Br	5.0×10^{-14}	Mallard et al. [1993]
HCHO +Cl	$7.3 \times 10^{-11} \exp(-30(1/T-1/298))$	DeMore et al. [1992]

等になり、これまで OH ラジカルが大気中の微量成分の酸化を通して物質循環に関与してきたという考え方に修正が必要となる。

DMS と OH ラジカルの反応には OH ラジカルが付加し DMSO、DMSO₂ を生成する反応と、H を引き抜き、MSA や SO₂ を経て H₂SO₄ を生成する反応が競合する。DMS から生成される硫黄化合物はこの競合する反応の分岐率に依存する。OH ラジカルが付加する反応は低温で進む傾向が強く、高緯度地域や、あるいは DMS が対流圏上部に輸送されてそこで酸化される場合に重要となる。しかし、小笠原諸島母島のような亜熱帯域の海洋上では気温は最低でも 15℃ 以下に下がらず、反応速度定数の温度依存性を考慮してこれらの競合する反応の分岐を調べた結果、夏季では DMS の水素引き抜きによる酸化(H 引き抜き反応)が DMS の酸化の 80% 近くを占め、また、低温時の 12 月から 2 月でも H 引き抜き反応が 60% から 70% を占める(図 5.5)。

ハロゲンラジカルによる DMS の酸化は H 引き抜き反応であり、Cl ラジカルは DMS から H を引き抜いて HCl に変わる。したがって、ハロゲンラジカルによる DMS の酸化が加わると、この競合反応においてますます H 引き抜き反応が卓越し、OH 付加反応の重要性が低下する。この効果を調べるため、OH 濃度を 10⁶ molec. cm⁻³ と仮定し、Cl 濃度を変えて DMS の酸化反応の分岐率を調べた。Cl 濃度が 10⁵ molec. cm⁻³ 存在するときは DMS の約 95% は H 引き抜き反応により SO₂ および MSA の生成反応になり、DMSO および DMSO₂ の生成反応は 5% 程度に低下することになる。今のところ西部北太平洋上でのハロゲンラジカルの測定は存在しないが、Singh et al.[1996]が赤道太平洋で炭化水素の日変化から推定した Cl 濃度は約 10⁵ molec. cm⁻³ である。この濃度が存在すると DMS の酸化の約 95% は H 引き抜き反応になり、Rudolph et al.[1997]の指摘するように Cl 濃度が 10⁴ molec. cm⁻³ のレベルであっても、低温の冬季でも 75% 以上、夏には 85% 近くが H 引き抜き反応となる。

特に早朝に限れば、OH ラジカルは紫外光が弱いため殆ど存在しないのに対し、Cl ラジカルは早朝の可視光で容易に Cl₂ などから生成されるため、日中に OH ラジカルによって酸化されるのとは別に日の出直後に Cl ラジカルによって炭化水素類が酸化される可能性が極めて濃厚である。

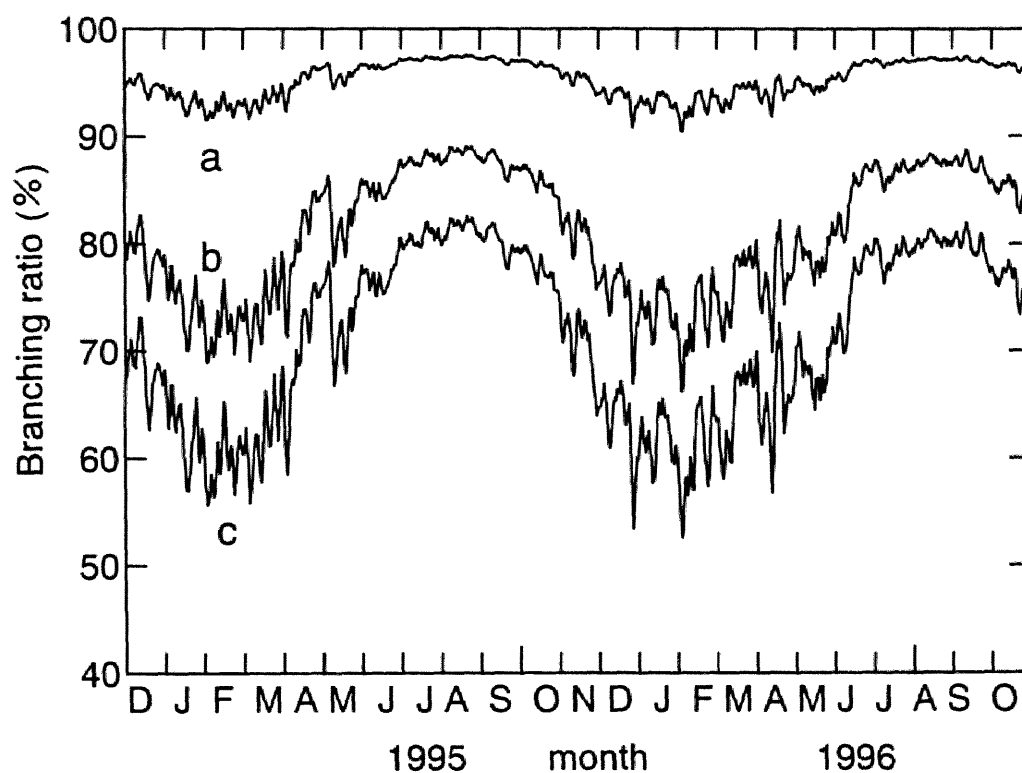


図 5.5 DMS の H 引き抜き反応への分岐率の季節変化。OH ラジカル濃度を 10^6 molec./cm^3 とした時の OH ラジカルと Cl ラジカルによる DMS から H を引き抜く反応への分岐率を小笠原諸島の地上気温の季節変化から計算したもの。Cl ラジカル濃度が (a) 10^5 molec./cm^3 、(b) 10^4 molec./cm^3 、(c) 0 molec./cm^3 の場合について比較した。

第6章 結 論

硫黄化合物は、循環の過程で NSS 粒子を生成し太陽光を散乱する。また、NSS は吸湿性であるため大気中の水蒸気過飽和度が 1% 程度以下の低い過飽和度で活性化して水蒸気を凝結させ、CCN として雲粒の形成にも関与する。

西部北太平洋上は、日本、韓国、中国などの産業活動の盛んな東アジア諸国の偏西風の風下に位置し、気団によって大気組成が大きく異なることが予想される。本研究は、季節により気団が入れ替わる西部北太平洋上において、硫黄循環とその収支に及ぼす海洋植物プランクトンの生産する DMS の寄与、およびアジア大陸から輸送される人為起源、陸起源物質の影響、さらに各気団の大気光化学過程が硫黄循環に与える影響を明らかにすることを目的とした。小笠原諸島に観測拠点を設置し、1994 年 12 月から 1996 年 10 月まで DMS、 SO_2 、オゾンなどの微量ガス成分、エアロゾルの化学組成、および CCN 数濃度について長期にわたる観測を実施した。また、この観測で得られた結果を輸送経路と併せて解析し、大気光化学過程と輸送過程を中心に調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) 西部北太平洋上において、エアロゾル中の NSS、気相の SO_2 、および CCN 数濃度は冬から春にかけて多く存在し、夏から秋にかけて少ないという季節変化を示す。これは大陸性気団で濃度が高く、海洋性気団で濃度が低いことに対応し、その差は 4、5 倍に達する。しかし、大気中の DMS 濃度はこれとは逆に春から夏にかけて濃度が高く、秋から冬にかけて濃度が低い。
- (2) MSA は DMS の酸化が唯一のソースであるため、 $[\text{MSA}]/[\text{DMS}]$ 比を DMS の酸化の指標として用い、NSS や SO_2 の季節変化との関係を調べた。その結果、冬から春にかけて観測される高濃度の SO_2 や NSS は DMS の酸化では説明できず、大陸から輸送された人為起源の SO_2 と NSS によると推測される。

- (3) 夏から秋にかけて西部北太平洋域で支配的な海洋性気団では、NSS と SO_2 の濃度、および CCN 数濃度は低く、太平洋の清浄大気で測定された値に近い。北太平洋中央部から到来する気塊であり、大気は安定成層をなし、海洋上の AMBL 内と自由大気間の物質交換が起こりにくい。このような条件で $[\text{MSA}]/[\text{NSS}]$ 比から NSS 形成における DMS の寄与を調べた結果、DMS 起源の NSS が少なくとも 54% を占め、DMS から生成された NSS のこの海域における大気中の硫黄循環に対する寄与は大きい。
- (4) 大陸性気団と海洋性気団の SO_2 と NSS の濃度およびエアロゾルと CCN の数濃度を比較すると、大陸性気団では粒径の小さいエアロゾルほど増加する傾向にある。この傾向は CCN にも当てはまり、0.5%CCN より 1.0%CCN の増加が卓越する。これは粒径が大きいエアロゾルほど輸送途中に除去され易いためであると推測される。また、NSS の増加に比べ SO_2 の増加が少ない。これは、輸送過程で SO_2 から NSS への変化が生じたためであると考えられる。NSS は微小粒子に多く存在するため、輸送途中で微小粒子の生成が生じているとすれば、エアロゾル数濃度の粒径依存性が説明できる。
- (5) 大陸性気団に覆われているとき、 SO_2 や NSS が外洋に輸送されエアロゾル数濃度を増加させるとともに、 NO_x や CO などの輸送によるオゾンの光化学生成、およびオゾンと NO_x から生成される NO_3 ラジカルによる DMS の酸化も予想される。各気団における大気光化学過程の特性を調べるため、連続的に取得した大気 DMS とオゾンの濃度の日変化を気団別、季節別に調べた。その結果、DMS の酸化は主に OH ラジカルによる日中の酸化であり、 NO_3 ラジカルによる夜間の酸化は大陸性気団においても小さく、DMS の酸化における NO_x の効果は小笠原諸島母島ではほとんど無視できると考えられる。
- (6) オゾンの日変化において、日中の減少の他に日の出直後の減少が新しく見出された。この原因として、海塩粒子起源のハロゲンが日の出とともにオゾンを破壊する可能性

が示唆される。これまで認識されていなかったが、最近、タスマニア島でもハロゲンによる日の出後のオゾン破壊を示唆する結果が報告され、海洋上のオゾン収支の見直しを迫られている。また、日の出直後のオゾン減少を起こすのに必要なハロゲンの計算による見積もりが現実ならば、ハロゲンによる DMS の酸化効果は OH ラジカルによる酸化に匹敵する。その結果として、硫黄化合物や炭化水素の酸化が促進され、これらの循環速度を変えている可能性が大きい。これは新しく提起されかつ将来に残された重要な研究テーマである。

これらの結果をもとに西部北太平洋上の大気中の硫黄循環、オゾンを中心とした大気光化学過程について考察を加えた結果を総合すると次のような結論を得ることができる。

まず、DMS の硫黄化合物への寄与は、西部北太平洋上の夏から秋にかけて支配的な海洋性気団において大きい。また、DMS から生成される NSS などの硫黄化合物が CCN の主要な構成要素となると考えられる。したがってこの気団においては、Watson and Lovelock [1983]によって論じられた daisy world や、Charlson et al.[1987]の考えた DMS と海洋植物プランクトン間のリンクが西部北太平洋においても成り立つ可能性がある。地球表層の生物圏と大気圏との物質循環解明の一つの大きな手掛かりとなることが期待できる。

次に、大気中の酸化過程は物質循環を駆動する重要なプロセスである。還元されたかたちで大気中に放出される生物起源の硫黄化合物や人為起源の硫黄化合物が大気中の酸化反応により水溶性の物質に変化し、一部は CCN として雲の形成に関わるほか、降水によって大気から除かれる。西部北太平洋においては硫黄化合物の酸化反応にオゾンと OH ラジカル(および HO_x サイクル)が重要な役割を果たす。特に大陸性気団においては水蒸気混合比は小さいが、オゾン濃度が高いだけでなく、 NO_x 濃度も高いことが十分に予想されるため、OH ラジカルの再生反応が活性化するものと考えられる。

しかし、西部北太平洋において、酸化反応に関わる物質はオゾンや OH ラジカル以外に海洋起源のハロゲンラジカルも関与する可能性が示された。特に、大陸から酸性物質を多く含んだ汚染空気塊が海洋上に輸送されると、海塩粒子内での不均質液相反応により、

ハロゲンガスを放出されやすいことが実験により示されている。また海塩粒子のほか、海洋生物起源のヨウ化メチルなどのアルキルハライドもハロゲンラジカルソースになり得る。塩素ラジカルは主に DMS や炭化水素の酸化反応に関わるが、このほかに臭素やヨウ素が放出される場合にはオゾンに触媒的に破壊するため、海洋生物起源物質は DMS 以外にも海洋大気中の化学過程、物質循環過程に重要な役割を果たす。

また、物質循環の速度に関わる大陸性気団の影響として、この気団では CCN となる硫酸塩エアロゾルが多いため、海洋上で形成される雲粒の数濃度を増加させることにより降水効率を低下させる可能性がある。降水効率の低下によって硫酸塩エアロゾルなどの除去が低下し、その濃度を増加させるほか、滞留時間を延ばすことにより、先に述べた海塩粒子との反応によるハロゲン放出反応にも関与する機会を増やすことになる。

このように、汚染気塊が海洋上へ輸送されることによりこれまで十分解明されていない反応が滞留時間の増加と複合的に起こる可能性があり、海洋大気中の物質循環を解明するうえで重要なテーマになり得ると考えられる。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、研究計画の立案から結果の考察、論文作成に至るまで御指導を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、現地での観測ならびに試料の分析および結果の考察において科学技術振興事業団研究員(東京大学海洋研究所)の松本潔博士に多大な支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。また、同大学大気水圏科学研究所の石坂隆助教授には、測定器の使用において御指導頂きました厚く御礼申し上げます。

また、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、桑原徹也氏にご助力頂きました。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頂きました。御礼申し上げます。また、東京都財務局庁舎管理部通信課の皆様には東京都防災行政無線母島中継局舎の使用においては観測の目的を理解していただき施設の使用を許可して頂きましたことを感謝致します。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。感謝致します。

Appendix A

海洋から大気への DMS のフラックスの交換係数

海洋から大気への DMS のフラックスを計算する際、交換係数について2つのパラメータリゼーションが提案されている。本研究ではこの2つのパラメータリゼーションにより交換係数 K_w を求めた。

◆Liss and Merilivat [1986]の方法(以下、L&M)

L&M による DMS の海洋から大気へのフラックスの K_w のパラメータリゼーションは、海洋から大気への CO_2 のフラックスの野外観測データ[Wannikhof et al., 1985]と風洞実験データ[Broecker and Siems, 1984]に基づいたもので、 K_w を DMS と CO_2 のシュミット数 Sc_{DMS} と Sc_{CO_2} の比 $A(T)$ を使って風速の関数で表したものである。シュミット数は絶対温度を $T(K)$ とすると次のように表せる：

$$K_w = 0.17A(T)^{-2/3}u \quad 0 \leq u \leq 3.6 \text{ ms}^{-1} \quad (\text{A.1})$$

$$K_w = 0.17A(T)^{-2/3}u + 2.68A(T)^{-1/2}(u - 3.6) \quad 3.6 \leq u \leq 13 \text{ ms}^{-1} \quad (\text{A.2})$$

$$K_w = 0.17A(T)^{-2/3}u + 2.68A(T)^{-1/2}(u - 3.6) + 3.05A(T)^{-1/2}(u - 13) \quad u \geq 13 \text{ ms}^{-1} \quad (\text{A.3})$$

ここで $A(T)$ は、 $A(T) = Sc_{DMS}(T) / Sc_{\text{CO}_2}(293)$ と表される。ここで、 $Sc_{\text{CO}_2}(293) = 595.0$ で、DMS のシュミット数 Sc_{DMS} は Saltzman et al.[1993]の式(t は摂氏で表した海水温)を使って計算した。

$$Sc_{DMS} = 2674.0 - 147.12t + 3.726t^2 - 0.038t^3 \quad (\text{A.4})$$

◆Smethie et al.[1985]の方法(以下、SMT)

Smethie の K_w のパラメータリゼーションの方法は、ラドンのピストン速度と風速の関係を調べた Smethie et al.[1985]の観測結果に基づいたもので、風速 3 m sec^{-1} 以上について以下の式で計算する。

$$K_w = 2.75(u - 3)(Sc_{DMS})^{-1/2} / (1.12 \times 10^{-2} / 1.14 \times 10^{-5})^{-1/2} \quad (\text{A.5})$$

また、風速 3 m sec^{-1} 以下では 0 とする。

Appendix B

OH ラジカル濃度の計算

OH ラジカル等の寿命の極めて短い物質の濃度の計算には 2 つの方法があり、一つは関連する物質の濃度を時間積分する方法、もう一つは簡便で正確な方法として Steady State Expressions(SSEs)法が用いられる[Logan, 1981; Sillman, 1995; Penkett et al., 1997; Carslaw et al., 1999]。この SSEs 法を用いて計算された OH 濃度は、光化学過程を詳細に計算して求めた OH 濃度と比較した結果、清浄大気においてよい一致を得ている[Carslaw et al., 1999]。

◆清浄大気の OH 濃度

清浄大気での OH 濃度は光化学平衡にあると仮定することができ、生成項(分子)と消失項(分母)から次の式で表される：

$$[\text{OH}] = \frac{\text{生成項}}{\text{消失項}} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{生成項} = 2\alpha j_{\text{O}_3} [\text{O}_3] + [\text{HO}_2] (k_{\text{HO}_2+\text{NO}} [\text{NO}] + k_{\text{O}_3+\text{HO}_2} [\text{O}_3])$$

$$\begin{aligned} \text{消失項} = & k_{\text{CO}+\text{OH}} [\text{CO}] + k_{\text{H}_2+\text{OH}} [\text{H}_2] + k_{\text{HCHO}+\text{OH}} [\text{HCHO}] + k_{\text{CH}_4+\text{OH}} [\text{CH}_4] \\ & + k_{\text{NO}_2+\text{OH}} [\text{NO}_2] + k_{\text{O}_3+\text{OH}} [\text{O}_3] \end{aligned}$$

ここで、 α はオゾンが光解離して生成された $\text{O}(^1\text{D})$ のうち、水蒸気と反応し OH を生成する分子の割合であり、(B.2)式で表される：

$$\alpha = \frac{k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]}{k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{M}} [\text{M}]}$$

$$k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ at } 298\text{K} \quad (\text{B.2})$$

$$k_{\text{O}(^1\text{D})+\text{M}} = 2.9 \times 10^{-11} \text{ at } 298\text{K}$$

また、 CH_3O_2 濃度も光化学平衡の仮定から次のように表される：

$$[\text{CH}_3\text{O}_2] = \frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}} [\text{CH}_4] [\text{OH}]}{k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2} [\text{HO}_2] + k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} [\text{NO}]} \quad (\text{B.3})$$

(B.1)式、(B.2)式、(B.3)式から OH と CH_3O_2 を消去すれば HO_2 についての 3 次方程式が得られる：

$$\beta[\text{HO}_2]^3 + \gamma[\text{HO}_2]^2 + \delta[\text{HO}_2] + \varepsilon = 0 \quad (\text{B.4})$$

ここで、 β 、 γ 、 δ は

$$\begin{aligned} \beta &= 2k_{T2}(k_{T3}B + k_{T1}A) \\ \gamma &= 2k_{T3}k_{T2}J_1 + 2k_{T3}k_{P5}[\text{NO}]B + 2k_{T2}k_{P4}[\text{CH}_4]B \\ &\quad + k_T[\text{NO}_2]k_{T2}B + 2Ak_{T1}k_{P5}[\text{NO}] \\ \delta &= 2k_{T3}k_{P5}J_1[\text{NO}] + 2k_{T2}k_{P4}J_1[\text{CH}_4] + k_TJ_1[\text{NO}_2]k_{T2} \\ &\quad + k_TB[\text{NO}_2]k_{P5}[\text{NO}] - (J_1 + J_2)Ak_{T2} \\ \varepsilon &= J_1k_T[\text{NO}_2]k_{P5}[\text{NO}] - (J_1 + J_2)Ak_{P5}[\text{NO}] \end{aligned}$$

と書ける。また、各項の詳細は以下の通りであり、反応速度定数は DeMore et al.[1997]を使用した：

$$\begin{aligned} J_1 &= 2j_{O_3}\alpha[\text{O}_3] \\ J_2 &= 2j_{\text{HCHO}}[\text{HCHO}] \\ A &= k_{\text{CO}+\text{OH}}[\text{CO}] + k_{\text{H}_2+\text{OH}}[\text{H}_2] + k_{\text{HCHO}+\text{OH}}[\text{HCHO}] + k_{\text{CH}_4+\text{OH}}[\text{CH}_4] \\ &\quad + k_{\text{NO}_2+\text{OH}}[\text{NO}_2] - k_{\text{O}_3+\text{OH}}[\text{O}_3] \\ B &= k_{\text{HO}_2+\text{NO}}[\text{NO}] + k_{\text{HO}_2+\text{O}_3}[\text{O}_3] \\ k_T &= k_{\text{OH}+\text{NO}_2} \\ k_{T1} &= k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} \\ k_{T2} &= k_{\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{O}_2} \\ k_{T3} &= k_{\text{OH}+\text{HO}_2} \\ k_{P4} &= k_{\text{CH}_4+\text{OH}} \\ k_{P5} &= k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} \end{aligned}$$

この3次方程式(B.4)から得られた HO_2 濃度を(B.1)式に代入すれば OH 濃度が計算できる。この計算において、一酸化炭素(CO)、 CH_4 、一酸化窒素(NO)、ホルムアルデヒド(HCHO)、オゾン、水蒸気混合比の濃度が必要であるが、オゾンは小笠原諸島母島で観測された値を用い、水蒸気混合比は小笠原諸島父島の気象観測所の値を用いて計算する。また、 CO 、 CH_4 、 NO 濃度は気団別に PEM-West A[Kondo et al., 1996]で測定された値を使って計算する。しかし、 HCHO についての気団別の濃度の情報が無いため、ここでは一定値 1ppbv とした。

この SSEs 法を用いて、12月の大陸性気団時と6月の海洋性気団時の OH 濃度を比較し、気団による大気組成や気象条件の違いが DMS などの硫黄化合物の酸化に与える影響を調べた。気団や季節の違いは表 B.1 に示す条件を与えて考慮した。この表においてオゾ

ンの光解離定数 J_{O_3} は、Appendix C に記述した SBDART を使って計算した O_3 光解離定数である。日中の平均値は冬至で $1.1 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$ 、夏至で $4.2 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$ である。また、 $\text{HCHO} \rightarrow 2\text{HO}_2$ の光解離定数 J_{HCHO} も同様に SBDART を使って計算した結果、日中の平均値は冬至で $2.3 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$ 、夏至で $5.5 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$ であった。

表 B.1 OH 濃度の計算に使用した気団別の大気微量成分の濃度、水蒸気混合比、気温。

	Type II (12 月)	Type IV (6 月)	Reference
CH_4	1.81 ppmv	1.75 ppmv	Kondo et al.[1996] PEM-West A
CO	130 ppbv	90 ppbv	Kondo et al.[1996] PEM-West A
NO_2	200 pptv	10 pptv	(注 1)
NO	40 pptv	5 pptv	Kondo et al.[1996] PEM-West A
HCHO	1.0 ppbv	1.0 ppbv	(注 2)
H_2O	7.5 g kg^{-1}	20.0 g/kg	父島気象データ(気象庁)
O_3	45 ppbv	15 ppbv	This work
Temperature	288 K	298 K	父島気象データ(気象庁)

(注 1) NO_2 濃度は Kondo et al.[1996] の NO_x の計算値から NO の観測値を引いたものを NO_2 とした。

(注 2)HCHO 濃度は気団によらず一定とした。

Appendix C

大気微量成分の光解離定数の計算

Appendix B で OH ラジカル濃度を季節別に計算するため、オゾンと HCHO の光解離定数を求める必要がある。また、Appendix D では Br₂、BrCl などのハロゲン分子の光解離定数が必要である。光解離定数 J は次の式により求められる：

$$J(s^{-1}) = \int_0^{\infty} [\sigma(\lambda, T)\phi(\lambda, T)I(\lambda)]d\lambda \quad (C.1)$$

ここで $I(\lambda)$ は太陽放射のスペクトル、 $\sigma(\lambda, T)$ は吸収断面積、 $\phi(\lambda, T)$ は量子収率である。

太陽放射スペクトルを計算するツールとして SBDART(Santa Barbara DISORT Atmospheric Radiative Transfer) program [Ricchiazzi et al., 1998]を使用した。SBDART は LOWTRAN、MODTRAN などの放射伝達計算プログラムを改良し、Web ページ上で計算可能にしたツールである。計算に用いる大気のプロファイルは、6 つの大気モデル(熱帯、中緯度夏、中緯度冬、亜寒帯夏、亜寒帯冬と US62)を選択し、地表面は 5 つのタイプ(海水、湖水、草地、雪氷面、そして砂地)が選べる。また、これらの条件のもとで雲とエアロゾルの散乱の効果、空気分子によるレイリー散乱等を計算し、上向き、下向きのスペクトルを計算する。本研究では、アルベドに海洋の値、エアロゾルは海洋性エアロゾルを選択し雲の無い晴天のケースについて、12 月 21 日(冬至)、3 月 21 日(春分)、6 月 21 日(夏至)の北緯 26 度の地上 100m における太陽放射の日変化を 1nm 毎、1 分毎に計算した。

また、この計算結果を検証するため、SBDART で計算した太陽放射スペクトルを波長で積分し全天日射量を計算した。これを気象庁の父島気象観測所で測定している冬至、春分、夏至の前後計 20 日分の全天日射量(1994 年～1997 年)と比較し、SBDART で計算した晴天時の全天日射量の妥当性を確認した。

オゾン、NO_x、ハロゲンなどのガスの吸収断面積 $\sigma(\lambda, T)(\text{cm}^2 \text{ molec.}^{-1})$ 、および量子収率 $\phi(\lambda, T)$ は Finlayson-Pitts and Pitts, [1986]、DeMore et al. [1997]を用い、表 C.1 に挙げた 21 個の大気微量成分の光解離定数を式(C.1)に基づいて計算した(表 C.1)。

表 C.1 SBDART を使って計算した小笠原諸島の海拔 100m における日平均の光解離定数。

単位は sec^{-1} である。

	Photolysis	Winter solstice	Spring equinox	Summer solstice
J01	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}_2$	1.1×10^{-5}	2.5×10^{-5}	4.2×10^{-5}
J02	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	1.9×10^{-4}	4.0×10^{-4}	6.1×10^{-4}
J03	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	1.8×10^{-6}	3.5×10^{-6}	4.7×10^{-6}
J04	$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	1.9×10^{-6}	3.6×10^{-6}	4.8×10^{-6}
J05	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	2.1×10^{-3}	3.8×10^{-3}	4.6×10^{-3}
J06	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	1.3×10^{-5}	2.3×10^{-5}	3.2×10^{-5}
J07	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	1.8×10^{-7}	3.8×10^{-7}	5.7×10^{-7}
J08	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$	6.1×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}
J09	$\text{BrCl} \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	2.3×10^{-3}	3.8×10^{-3}	4.6×10^{-3}
J10	$\text{HOCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	6.1×10^{-5}	1.1×10^{-4}	1.4×10^{-4}
J11	$\text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{OClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{ClO} + \text{O}$	3.6×10^{-4}	6.3×10^{-4}	8.4×10^{-4}
J12	$\text{HOBr} \rightarrow \text{Br} + \text{OH}$	4.6×10^{-4}	7.8×10^{-4}	9.7×10^{-4}
J13	$\text{HCHO} \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$	2.3×10^{-5}	4.2×10^{-5}	5.5×10^{-5}
J14	$\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	1.9×10^{-6}	3.8×10^{-6}	5.6×10^{-6}
J15	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	2.5×10^{-3}	4.2×10^{-3}	5.3×10^{-3}
J16	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	2.7×10^{-2}	4.4×10^{-2}	5.4×10^{-2}
J17	$\text{ClNO}_3 \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_3$	1.0×10^{-5}	1.8×10^{-5}	2.3×10^{-5}
J18	$\text{ClNO}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{NO}_2$	2.1×10^{-6}	4.4×10^{-6}	6.1×10^{-6}
J19	$\text{BrNO}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_2$	2.1×10^{-4}	3.8×10^{-4}	4.8×10^{-4}
J20	$\text{BrNO}_3 \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_3$	8.8×10^{-5}	1.5×10^{-4}	1.9×10^{-4}
J21	$\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$	5.9×10^{-3}	9.5×10^{-3}	1.2×10^{-2}

Appendix D

SOD を説明するハロゲンの量の見積もり

Br、Cl によるオゾン破壊の触媒反応は、まずハロゲン分子の光解離によるハロゲン原子の生成に始まる。



SBDART により計算した Br_2 、 Cl_2 の光解離の時定数(Appendix C)は冬至の北緯 26 度で日の出 1 時間後は Br_2 が 6 分、2 時間後は 2.4 分である。また、 Cl_2 は 2 時間後で 18 分、 BrCl は 5 分であり、夏至はもっと速く数分以内である。つまり日の出後の日射で十分に Br や Cl 原子に光解離することが可能である。

(1)オゾン破壊反応

次に光解離でできた Br、Cl 原子はオゾンと反応しオゾンを壊す反応が始まる。



オゾンは(R.3)、(R.4)で壊れるため減少率は(D.1)式で表される：

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -(k_3[\text{Br}] + k_4[\text{Cl}])[\text{O}_3] \quad (\text{D.1})$$

次に、Le Bras and Platt[1995]に従い $\text{BrO}_x (= \text{Br} + \text{BrO})$ 、 $\text{ClO}_x (= \text{Cl} + \text{ClO})$ と $d[\text{O}_3]/dt$ の関係を求める。

(2)Br と Cl の再生反応

オゾン破壊の触媒反応を構成するためには(R.3)、(R.4)の BrO 、 ClO から再びハロゲン原子 Br、Cl に戻る反応が必要である。 HO_2 が少ない日の出後であるため HOBr は重要性が低く、 J_{HOBr} も小さいため、次の 3 つが考えられている。

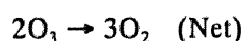
(2-1)NO が存在する場合の Br、Cl 原子再生反応



しかし、この反応は NO_2 からオゾンが再生されるので実質的なオゾン破壊反応ではない。

(2-2)Self reaction of BrO

BrO 同士の反応により Br が再生される反応が北極の地上オゾン破壊で起きていると考えられている[Barrie et al., 1988; Bottenheim et al., 1990]。



(2-3)Cross reaction of BrO-ClO

Molina[1993]が提案しているように BrO-ClO の反応も効果的に Br や Cl を再生し触媒サイクルを構成する：



このなかで(R.8b)、(R.8c)の BrCl や OClO はすぐに光解離し、Br、Cl、ClO を生成する。



同時に(R.8c)の OClO は光解離して O 原子を生成し、これがすぐに酸素原子と反応しオゾンを再生するため、(R.8c)の反応はオゾンの正味の破壊にはならない。結局、(R.8a)、(R.8b)は $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ の破壊反応となる。したがって、オゾン破壊反応をもたらすのは(R.3)、(R.4)、(R.7)、(R.8a)、(R.8b)である。

以上の反応からオゾンと Br や Cl の反応による BrO、ClO の濃度を求める式は次のよ

うになる：

$$\frac{d[\text{BrO}]}{dt} = k_3[\text{Br}][\text{O}_3] - (k_{8a} + k_{8b})[\text{ClO}][\text{BrO}] - 2k_7[\text{BrO}]^2 \quad (\text{D.2})$$

$$\frac{d[\text{ClO}]}{dt} = k_4[\text{Cl}][\text{O}_3] - (k_{8a} + k_{8b})[\text{ClO}][\text{BrO}] \quad (\text{D.3})$$

光化学平衡を仮定すると次のように表すことができる：

$$k_3[\text{Br}][\text{O}_3] = (k_{8a} + k_{8b})[\text{ClO}][\text{BrO}] + 2k_7[\text{BrO}]^2 \quad (\text{D.2})'$$

$$k_4[\text{Cl}][\text{O}_3] = (k_{8a} + k_{8b})[\text{ClO}][\text{BrO}] \quad (\text{D.3})'$$

結局、オゾンの破壊率(オゾンの減少率)は(D.1)式に(D.2)'、(D.3)'を代入して

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2(k_{8a} + k_{8b})[\text{BrO}][\text{ClO}] + 2k_7[\text{BrO}]^2 \quad (\text{D.4})$$

となる。この式を変形して、オゾン減少率 $d[\text{O}_3]/dt$ や Cl 濃度 $[\text{Cl}]$ から $[\text{BrO}]$ を求める式(D.4)'が得られる：

$$2k_7[\text{BrO}]^2 + 2k_8'[\text{ClO}][\text{BrO}] + d[\text{O}_3]/dt = 0 \quad (\text{D.4})'$$

ここで、 $[\text{ClO}]$ を式(D.5)で置きかえると $X=[\text{BrO}]$ についての 3 次方程式(D.6)が得られる：

$$[\text{ClO}] = \frac{k_4[\text{O}_3]}{(k_{8a} + k_{8b})[\text{BrO}] + k_6[\text{NO}]}[\text{Cl}] \quad (\text{D.5})$$

$$aX^3 + bX^2 + cX + d = 0 \quad (\text{D.6})$$

また、係数 a 、 b 、 c 、 d と反応速度定数 k_8' は以下の式で求められる：

$$a = 2k_7k_8'$$

$$b = 2k_6k_7[\text{NO}]$$

$$c = 2k_4k_8'[\text{O}_3][\text{Cl}] + k_8'(d[\text{O}_3]/dt)$$

$$d = k_6[\text{NO}](d[\text{O}_3]/dt)$$

$$k_8' = k_{8a} + k_{8b}$$

これらの反応における反応速度定数は DeMore et al.[1997]を用い、この 3 次方程式の解を気温、 $d[\text{O}_3]/dt$ 、Cl 濃度、NO 濃度をパラメーターとして Newton 法により求める。その結果、得られた $[\text{BrO}]$ を(D.5)式に代入して ClO を求め、さらに (D.7)式から Br 濃度を求めることができる：

$$[\text{Br}] = \frac{(k_5[\text{NO}] + 2k_7[\text{BrO}] + k_8[\text{ClO}])(\text{BrO})}{k_3[\text{O}_3]} \quad (\text{D.7})$$

引用文献

- Albrecht, B. A., D. A. Randall, and S. Nicholls, Observations of marine stratocumulus clouds during FIRE, *Bull. Am. Meteor. Soc.*, **69**, 618-626, 1988.
- Andreae, M. O., and H. Raemdonck, Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: A global view, *Science*, **221**, 744-747, 1983.
- Andreae, M. O., R. J. Ferek, F. Bermond, K. P. Byrd, R. T. Engstrom, S. Hardin, P. D. Houmère, F. LeMarrec, and H. Raemdonck, Dimethylsulfide in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **90**, 12,891-12,900, 1985.
- Andreae, M. O., The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds, edited by P. Butat Menard, *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, D. Reidel, Dordrecht, 3311-3362, 1986.
- Andreae, M. O., W. Elbert, and S. J. de Mora, Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic, 3. Atmospheric dimethylsulfide, aerosols and cloud condensation nuclei, *J. Geophys. Res.*, **100**, 11,335-11,356, 1995.
- Aneja, V. P., and J. H. Overton, The emission rate of dimethylsulfide at the atmospheric-oceanic interface, *Chem. Eng. Commun.*, **98**, 199-209, 1990.
- Arimoto, R., R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis, and B. J. Ray, Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, **101**, 2011-2023, 1996.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, and J. Troe, Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement III, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 881-1097, 1989.
- Ayers, G. P., J. P. Ivey, and H. S. Goodman, Sulfate and methanesulfonate in the marine aerosol at Cape Grim, Tasmania, *J. Atmos. Chem.*, **4**, 173-185, 1986.
- Ayers, G. P., and J. L. Gras, Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulphonate in marine air, *Nature*, **353**, 834-835, 1991.
- Ayers, G. P., J. P. Ivey, and R. W. Gillett, Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulfide, methane sulfonate and sulfate in marine air, *Nature*, **349**, 404-406, 1991.
- Ayers, G. P., H. Granek, and R. Boers, Ozone in the marine boundary layer at Cape Grim: Model simulation, *J. Atmos. Chem.*, **27**, 179-195, 1997.
- Bandy, A. R., D. L. Scott, B. W. Blomquist, S. M. Chen, and D. C. Thornton, Low yields of SO₂ from dimethyl sulfide oxidation in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 1125-1127, 1992.
- Barnes, I., V. Bastian, K. H. Becker, and R. D. Overath, Kinetic studies of the reactions of IO, BrO, and ClO with dimethylsulfide, *Int. J. Chem. Kin.*, **23**, 579-591, 1991.
- Barrie, L., and U. Platt, Arctic tropospheric chemistry: an overview, *Tellus*, **49B**, 450-454, 1997.
- Bates, T. S., J. D. Cline, R. H. Gammon, and S. R. K-Hansen, Regional and seasonal variation of the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **92**, 2930-2938, 1987.

- Bates, T. S., J. E. Johnson, P. K. Quinn, P. D. Goldan, W. C. Custer, D. C. Covert, and C. J. Hahn, The biogeochemical sulfur cycle in the marine boundary layer over the Northeast Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 59-81, 1990.
- Bates, T. S., B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, and R. E. Stoiber, Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, *J. Atmos. Chem.*, **14**, 315-337, 1992.
- Bates, T. S., K. C. Kelly, and J. E. Johnson, Concentrations and fluxes of dissolved biogenic gases (DMS, CH₄, CO, CO₂) in the equatorial Pacific during the SAGA3 experiment, *J. Geophys. Res.*, **98**, 16,969-16,977, 1993.
- Behnke, W., V. Scheer, and C. Zetzsch, Production of BrNO₂, Br₂, and ClNO₂ from the reaction between sea-spray aerosol and N₂O₅, *J. Aerosol Sci.*, **S25**, 277-278, 1994.
- Berger, W. H., K. Fischer, C. Lai, and G. Wu, Ocean productivity and carbon flux. Part I, Overview and maps of primary production and export production, *SIO Reference*. pp67, Scripps Inst. Oceanogr., Univ. California, 1987.
- Berger, W. H., Global maps of ocean productivity, in *Productivity of the Ocean: Present and Past*, edited by W. H. Berger, V. S. Smetsaek and G. Wefer, John Wiley and Sons, Chichester, 429-455, 1989.
- Berresheim, H., Biogenic sulfur emissions from the Subantarctic and Antarctic Oceans, *J. Geophys. Res.*, **92**, 13,245-13,262, 1987.
- Berresheim, H., M. O. Andreae, G. P. Ayers, and R. W. Gillett, Distribution of biogenic sulfur compounds in the remote southern hemisphere. *Biogenic Sulfur in Environment*, edited by Saltzman, E. S., and W. J. Cooper, American Chemical Society, Washington, D. C., 352-366, 1987.
- Berresheim, H., P. H. Wine, and D. D. Davis, Sulfur in the atmosphere, in *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, edited by H. B. Singh, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.251-307, 1995.
- Blanchard, D. C., The oceanic production rate of cloud nuclei, *J. Rech. Atmos.*, **4**, 1-6, 1969.
- Blanchard, D. C., The oceanic production of volatile cloud nuclei, *J. Atmos. Sci.*, **28**, 811-812, 1971.
- Bonsang, B., B. C. Nguyen, A. Gaudry, and G. Lambert, Sulfate enrichment in marine aerosols owing to biogenic gaseous sulfur compounds, *J. Geophys. Res.*, **85**, 7410-7416, 1980.
- Bonsang, B., B. C. Nguyen, and G. Lambert, Comment on 'The residence time of aerosols and SO₂ in the long-range transport over the ocean', by Ito et al., *J. Atmos. Chem.*, **5**, 367-369, 1987.
- Boucher, O., and U. Lohmann, The sulfate-CCN-cloud albedo effect, *Tellus*, **47B**, 281-300, 1995.
- Broecker, H. C., and W. Siems, The role of bubbles for gas transfer from water to air at higher wind speeds, Experiments in the wind wave facility in Hamburg, in *Gas Transfer at Water Surfaces*, edited by W. Brutsaert and G. H. Jirka, pp. 229-236, D. Reidel, Hingham, Mass., 1984.
- Carlsaw, N., P. J. Jacob, and M. J. Pilling, Modeling OH, HO₂, and RO₂ radicals in the marine boundary layer, 2. Mechanism reduction and uncertainty analysis, *J. Geophys. Res.*, **104**, 30257-30273, 1999.

- Chameides, W. L. and A. W. Stelson, 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, 1992.
- Chameides, W. L., and J. C. G. Walker, Time-dependent photochemical model for ozone near the ground, *J. Geophys. Res.*, **81**, 413-420, 1976.
- Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae, and S. G. Warren, Oceanic phyto-plankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*, **326**, 655-661, 1987.
- Chatfield, R. B., and P. J. Crutzen, Are there interactions of Iodine and Sulfur species in marine air photochemistry?, *J. Geophys. Res.*, **95**, 22,319-22,341, 1990.
- Cicerone, R. J., Halogens in the atmosphere, *Rev. Geophys.*, **19**, 123-139, 1981.
- Coakley, J. A. Jr., R. L. Bernstein, and P. A. Durkee, Effect of ship-track effluents on cloud reflectivity, *Science*, **273**, 1020-1023, 1987.
- Crawford, J., D. Davis, G. Chen, J. Bradshaw, S. Sandholm, Y. Kondo, S. Liu, E. Browell, G. Gregory, B. Anderson, G. Sachse, J. Collins, J. Barrick., D. Blake, R. Talbot, and H. B. Singh, An assessment of ozone photochemistry in the extratropical western North Pacific: Impact of continental outflow during the late winter/early spring, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28469-28487, 1997.
- Dacey, J. W. H., S. G. Wakeham, and B. L. Howes, Henry's law constant for dimethylsulfide in freshwater and seawater, *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 991-994, 1984.
- Davis, D. D., J. Crawford, G. Chen, W. Chameides, S. Liu, J. Bradshaw, S. Sandholm, G. Sachse, G. Gregory, B. Anderson, J. Barrick, A. Bachmeier, J. Collins, E. Browell, D. Blake, S. Rowland, Y. Kondo, H. Singh, R. Talbot, B. Heikes, J. Merrill, J. Rodriguez, and R. E. Newell, Assessment of ozone photochemistry in the western North Pacific as inferred from PEM-West A observations during the fall 1991, *J. Geophys. Res.*, **101**, 2111-2134, 1996.
- Davison, B. M., and A. G. Allen, A method for sampling of dimethyl sulfide in polluted and remote marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, **28**, 1721-1729, 1994.
- Davison, B. M., and C. N., Hewitt, Natural sulphur species from the North Atlantic and their contribution to the United Kingdom sulphur budget, *J. Geophys. Res.*, **97**, 2475-2488, 1992.
- DeMore, W. B., S. B. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kuryio, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, in *JPL Publ. 92-20*, Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif., 1992.
- DeMore, W. B., S. B. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kuryolo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, in *JPL Publ. 97-4*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, Calif., 1997.
- Dickerson, R. R., K. P. Rhoads, T. P. Carsey, S. J. Oltmans, and P. J. Crutzen, Ozone in the remote marine boundary layer: A possible role for halogens, *J. Geophys. Res.*, **104**, 21385-21395, 1999.
- Dinger, J. E., H. B. Howell, and T. A. Wojciechowski, On the source and composition of cloud nuclei in a subsident air mass over the North Atlantic, *J. Atmos. Sci.*, **27**, 791-797, 1970.

- Donahue, N. M., and R. G. Prinn, Nonmethane hydrocarbon chemistry in the remote marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* **95**, 18,387-18,411, 1990.
- Fenical, W., Natural halogenated organics, in *Marine Organic Chemistry* edited by E. K. Duutsma and R. Dawson, Elsevier, New York, p 375, 1981.
- Ferek, R. J., R. B. Chatfield, and M. O. Andreae, Vertical distribution of dimethylsulfide in the marine atmosphere, *Nature*, **320**, 514-516, 1986.
- Finlayson-Pitts, B. J., and J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experiment Techniques*, Wiley, New York., 1986.
- Fitzgerald, J. W., Dependence of the supersaturation spectrum of CCN on aerosol size distribution and composition, *J. Atmos. Sci.*, **30**, 628-634, 1973.
- Fitzgerald, J. W., A marine aerosols: Review. *Atmos. Environ.*, **25A**, 533-545, 1991.
- Fletcher, N. H., *The Physics of Rainclouds*, Cambridge Univ. Press, pp386, 1962.
- Galbally, I. E., S. T. Bentley, and C. P. Meyer, Mid-latitude marine boundary-layer ozone destruction at visible sunrise observed at Cape Grim, Tasmania, 41° S, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 3841-3844, 2000.
- Gao, Y., R. Arimoto, R. A. Duce, L. Q. Chen, M. Y. Zhou, and D. Y. Gu, Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, *J. Geophys. Res.*, **101**, 12,601-12,611, 1996.
- Gibson, J. A. E., H. R. Garrick, and A. R. McTaggart, The alga phaeocystis poucheti and dimethylsulfide in Antarctic coastal waters, *Marine Biol.*, **104**, 339-346, 1990.
- Gillett, R. W., G. P. Ayers, J. P. Ivey, and J. L. Gras, Measurement of dimethylsulfide, sulfur dioxide, methane sulfonic acid, and non sea salt sulfate at the Cape Grim baseline station, *Dimethylsulphide, Oceans, Atmosphere and Climate*, edited by G. Restelli and G. Angeletti, Kluwer Academic Publishers, 117-128, 1993.
- Gras, J. L., Cloud condensation nuclei over the Southern Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 1565-1567, 1990.
- Gregory, G. L., A. S. Bachmeier, D. R. Blake, B. G. Heikes, D. C. Thornton, A. R. Bandy, J. D. Bradshaw, and Y. Kondo, Chemical signatures of aged Pacific marine air: Mixed layer and free troposphere as measured during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, **101**, 1727-1742, 1996.
- Hama, T., K. H. Shin, and N. Handa, Spatial variability in the primary productivity in the East China Sea and its adjacent waters, *J. Oceanogr.*, **53**, 41-51, 1997.
- Hameed, S., and J. Dignon, Global emissions of nitrogen and sulfur oxides in fossil fuel combustion 1970-1986, *J. Air Waste Manage Assoc.*, **42**, 159-163, 1991.
- Hansson, H.-C., M. J. Rood, S. K. Vakakis, K. Hameri, D. Orsini, and A. Wiedensohler, NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds, *J. Atmos. Chem.*, **31**, 321-346, 1998.
- Harrison, R. M., J. D. Peak, and A. D. Kaye, Atmospheric aerosol major ion composition and cloud condensation nuclei over the northeast Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **101**, 4425-4434, 1996.
- Hegg, D. A., R. J. Ferek, P. V. Hobbs, and L. F. Radke, Dimethyl sulfide and cloud condensation nucleus correlations in the Northeast Pacific ocean, *J. Geophys. Res.*, **96**, 13,189-13,191, 1991.

- Hegg, D. A., and P. V. Hobbs, *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, edited by N. Fukuta and P. E. Wagner, A. Deepak, Hampton, Virginia, 181, 1992.
- Hirokawa, J., J. Onaka, Y. Kajii, and H. Akimoto, Heterogeneous processes involving sodium halide particles and ozone: Molecular bromine release in the marine boundary layer in the absence of nitrogen oxides. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2449-2452, 1998.
- Hocking, L. M., The collision efficiency of small drops, *Quat. J. Roy., Meteor. Soc.*, **85**, 44-50, 1959.
- Hoppel, W. A., J. E. Dinger, and R. E. Ruskin, Vertical profiles of CCN at various geographical locations, *J. Atmos. Sci.*, **30**, 1410-1420, 1973.
- Hudson, J. G., and P. R. Frisbie, Cloud condensation nuclei near marine stratus, *J. Geophys. Res.*, **96**, 20,795- 20,808, 1991.
- Huebert, B. J., S. Howell, P. Laj, J. E. Johnson, T. S. Bates, P. K. Quinn, V. Yegorov, A. D. Clarke, and J. N. Porter, Observations of the atmospheric sulfur cycle on SAGA 3, *J. Geophys. Res.*, **98**, 16,985-16,995, 1993.
- Hynes, A. J., P. H. Wine and D. H. Semmes, Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4148-4156, 1986.
- IPCC, *Climate Change 1994:Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, Cambridge University Press, 1995.
- Ito, T., T. Okita, M. Ikegami, and I. Kanazawa, The characterization and distribution of aerosol and gaseous species in the winter monsoon over the western Pacific Ocean: The residence time of aerosols and SO₂ in the long range transport over the ocean, *J. Atmos. Chem.*, **4**, 401-411, 1986.
- Jaffe, D., T. Anderson, D. Covert, R. Kotchenruther, B. Trost, J. Danielsen, W. Simpson, T. Berntsen, S. Karlsdottir, D. Blake, J. Harris, G. Carmichael, and, I. Uno, Transport of Asian air pollution to North America, *Geophys. Res., Lett.*, **26**, 711-714, 1999.
- Jensen, N. R., J. Hjorth, C. Lohse, H. Skov, and G. Restelli, Products and mechanism of the reaction between NO₃ and dimethylsulfide in air, *Atmos. Environ.*, **25**, 1897-1904, 1991.
- Justo, J. E., Aerosol and cloud microphysics measurements in Hawaii, *Tellus*, **19**, 359-368, 1967.
- Johnson, J. E., R. H. Gammon, J. Larsen, T. S. Bates, S. J. Oltmans and J. C. Farmer, Ozone in the marine boundary layer over the Pacific and Indian Ocean: Latitudinal gradients and diurnal cycles, *J. Geophys. Res.*, **95**, 11847-11856, 1990.
- Johnson, J. E., V. M. Koropalov, K. E. Pickering, A. M. Thompson, and N. Bond, SAGA-3 experiment: Overview and meteorological and oceanographic conditions, *J. Geophys. Res.*, **98**, 1993.
- Junge, C. E., Our knowledge of the physico-chemistry of aerosols in the undisturbed marine environment, *J. Geophys. Res.*, **77**, 5183-5200, 1972.
- Keene, W. C. et al., The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere. *Global Biogeochemical Cycles*, **4**, 407-430, 1990.
- Koga, S., H. Tanaka, M. Yamato, T. Yamanouchi, F. Nishio, and Y. Iwasaka, Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate over both hemispheric oceans, *J. Meteor. Soc. Japan*, **69**, 1-14,

1991.

- Kondo, Y., H. Ziereis, M. Koike, S. Kawakami, G. L. Gregory, G. W. Sachse, H. B. Singh, D. D. Davis, and J. T. Merrill, Reactive nitrogen over the Pacific Ocean during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, **101**, 1809-1828, 1996.
- Langner, J., and H. Rodhe, A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, **13**, 225-265, 1991.
- Le Bras, G., and U. Platt, A possible mechanism for combined chlorine and bromine catalyzed destruction of tropospheric ozone in the arctic, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 599-602, 1995.
- Leck, C., and H. Rodhe, Emissions of marine biogenic sulfur to the atmosphere of northern Europe, *J. Atmos. Chem.*, **12**, 63-87, 1991.
- Li, S.-M., L. A. Barrie, and A. Sirois, Biogenic sulfur aerosol in the Arctic troposphere: Trends and seasonal variations, *J. Geophys. Res.*, **98**, 20,623-20,631, 1993.
- Liss, P. S., and P. G. Slater, Flux of gases across the air-sea interface, *Nature*, **247**, 181-184, 1974.
- Liss, P. S., and L. Merlivat, Air-sea exchange rates: Introduction and synthesis, in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, edited by P. Buat-Menard, D. Reidel, Norwell, Mass., 113-127, 1986.
- Liu, S. C., M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Hubler, and P. C. Murphy, Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *J. Geophys. Res.*, **92**, 4191-4207, 1987.
- Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, and M. B. McElroy, Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, **86**, 7210-7254, 1981.
- Mallard, W. G., F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, and D. H. Frizzel, *NIST Chemical Kinetics Database: Version 5.0*, Nat. Inst. of Stand. and Technol., Gaithersburg, Md., 1993.
- Matsumoto, K., H. Tanaka, I. Nagao and Y. Ishizaka, Contribution of particulate sulfate and organic carbon to cloud condensation nuclei in the marine atmosphere, *Geophysical Research Letters*, **24**, 655-658, 1997.
- Matsumoto, K., I. Nagao, H. Tanaka, H. Miyaji, T. Iida, and Y. Ikebe, Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest Pacific Ocean, *Atmos. Environ.*, **32**, 1931-1946, 1998.
- 松本潔, 「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」, 名古屋大学博士論文, pp. 137, 1998.
- McMurry, P. H., and S. K. Friedlander, New particle formation in the presence of an aerosol, *Atmos. Environ.*, **13**, 1635-1651, 1979.
- Misaki, M., and T. Takeuti, The extension of air pollution from land over ocean as revealed in the variation of atmospheric electric conductivity, *J. Meteor. Soc. Japan*, **48**, 263-269, 1970.
- Mochida, M., H. Akimoto, H. van den Bergh, and M. J. Rossi, Heterogeneous kinetics of the uptake of HOBr on solid alkali metal halides at ambient temperature, *J. Phys. Chem.*, **102**, 4819-4828, 1998.
- Molina, M. J., Chemical interactions of tropospheric halogens on snow/ice, in *NATO-ASI Series*

- Subseries I "Global Environmental Change" Vol. 7, edited by H. Niki and K. H. Becker, pp 273-280, Springer-Verlag, 1993.
- Morita, Y., Studies of the temporal and spatial variations of atmospheric electric parameters and their relation to atmospheric pollution, *Proceedings of the Res. Inst. of Atmospheric, Nagoya Univ.*, **20A**, 1-152, 1973.
- Moyers, J. L., and R. A. Duce, Gaseous and particulate bromine in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **77**, 5330-5338, 1972.
- Mozurkewich, M., Mechanisms for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions, *J. Geophys. Res.*, **100**, 14199-14207, 1995.
- Mukai, H, Y. Yokouchi, and M. Suzuki, Seasonal variation of methane sulfonic acid in the atmosphere over the Oki Islands in the Sea of Japan, *Atmos. Environ.*, **29**, 1637-1648, 1995.
- Nagao, I., K. Matsumoto, and H. Tanaka, Sunrise ozone destruction found in the sub-tropical marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 3377-3380, 1999a.
- Nagao, I., K. Matsumoto, and H. Tanaka, Characteristics of dimethylsulfide, ozone, aerosols and cloud condensation nuclei in air masses over the Northwestern Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **104**, 11,675-11,693, 1999b.
- Nguyen, B. C., B. Bonsang, and A. Gaudry, The role of the ocean in the global atmospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10,903-10,914, 1983.
- Nguyen, B. C., N. Mihalopoulos, J. P. Putaud, A. Gaudry, and L. Gallet, Covariance in oceanic dimethyl-sulfide, its oxidation products and rain acidity at Amsterdam Island in the Southern Indian ocean, *J. Atmos. Chem.*, **15**, 39-53, 1992.
- Novakov, T., and J. E. Penner, Large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations, *Nature*, **365**, 823-826, 1993.
- Oltmans, S. J., Surface ozone measurements in clean air, *J. Geophys. Res.*, **86**, 11,174-11,180, 1981.
- Oram, D. E., and S. A. Penkett, Observations in Eastern England of elevated methyl iodide concentrations in air of Atlantic Ocean, *Atmos. Environ.*, **28**, 1159-1174, 1994.
- Oum, K. W., M. J. Lakin, D. O. DeHaan, T. Brauers, and B. J. Finlayson-Pitts, Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous sea-salt particles, *Science*, **279**, 74-77, 1998.
- Pandis, S. N., L. M. Russell, and J. H. Seinfeld, The relationship between DMS flux and CCN concentration in the remote marine regions, *J. Geophys. Res.*, **99**, 16945-16957, 1994.
- Penkett, S. A., P. S. Monks, L. J. Carpenter, K. C. Clemitshaw, G. P. Ayers, R. W. Gillett, I. E. Galbally, and C. P. Meyer, Relationships between ozone photolysis rates and peroxy radical concentrations in clean marine air over the Southern Ocean, *J. Geophys. Res.*, **102**, 12805-12817, 1997.
- Pickering, A. E., A. M. Thompson, D. P. McNamara, and M. R. Schoeberl, An inter comparison of isentropic trajectories over the South Atlantic, *Mon. Wea. Rev.*, **122**, 864-879, 1994.
- Piotrowicz, S. R., R. A. Rasmussen, C. J. Fischer, Ozone in the boundary layer of the equatorial

- Atlantic Ocean, *Tellus*, **41B**, 314-322, 1989.
- Poppe, D., M. Wallashc, and J. Zimmermann, The dependence of the concentration of OH on its precursors under moderately polluted conditions: A model study, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 71-78, 1993.
- Pruppacher, H. R., and J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1980.
- Prospero, J. M., D. L. Savoie, R. T. Nees, R. A. Duce, and J. Merrill, Particulate sulfate and nitrate in the boundary layer over the North Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, **90**, 10,586-10,596, 1985.
- Pszenny, A. A. P., W. C. Keene, D. J. Jacob, S. Fan, J. R. Maben, M. P. Zetwo, M. S. Young, and J. N. Galloway, Evidence of inorganic Cl gases other than hydrogen chloride in marine surface air, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 699-702, 1993.
- Putaud, J. P., S. Belviso, B. C. Nguyen, and N. Mihalopoulos, Dimethylsulfide, aerosols and condensation nuclei over the tropical northeastern Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, **98**, 14,863-14,871, 1993.
- Putaud, J. P., and B. C. Nguyen, Assessment of dimethylsulfide sea-air exchange rate, *J. Geophys. Res.*, **101**, 4403-4411, 1996.
- Quinn, P. K., T. S. Bates, J. E. Johnson, D. S. Covert, and R. J. Charlson, Interactions between the sulfur and reduced nitrogen cycles over the central Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16,405-16,416, 1990.
- Ricchiazzi, P., S. Yang, C. Gautier, and D. Sowle, SBDART: A research and teaching software tool for plane-parallel radiative transfer in the earth's atmosphere, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **79**, 2101-2114, 1998.
- Roehl, C. M., J. B. Burkholder, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, and P. J. Crutzen, Temperature dependence of UV absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides, *J. Geophys. Res.*, **102**, 12819-12829, 1997.
- Rudolph, J., G. Ramacher, C. P. Dulmer, K. P. Muller, and R. Koppmann, The indirect determination of chlorine atom concentration in the troposphere from changes in the patterns of non-metahne hydrocarbons, *Tellus*, **49B**, 592-601, 1997.
- Russell, L. M., S. N. Pandis, and J. H. Seinfeld, Aerosol production and growth in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20989-21003, 1994.
- Saltzman, E. S., D. L. Savoie, R. G. Zika, and J. M. Prospero, Methane sulfonic acid in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10,897-10,902, 1983.
- Saltzman, E. S., D. L. Savoie, J. M. Prospero, and R. G. Zika, Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: Regional and seasonal variations, *J. Atmos. Chem.*, **4**, 227-240, 1986.
- Saltzman, E. S., D. B. King, K. Holmen, and C. Leck, Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water, *J. Geophys. Res.*, **98**, 16,481-16,486, 1993.
- Sander, R. and P. J. Crutzen, Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea. *J. Geophys. Res.* **101**, 9121-9138, 1996.
- Savoie, D. L., and J. M. Prospero, Comparison of oceanic and continental sources of non-sea salt sulfate over the Pacific Ocean, *Nature*, **339**, 685-687, 1989.

- Savoie, D. L., J. M. Prospero, R. Arimoto, and R. A. Duce, Non-sea-salt sulfate and methanesulfonate at American Samoa, *J. Geophys. Res.*, **99**, 3587-3596, 1994.
- Schroeder, W. H., and P. Urone, Formation of nitrosyl chloride from sea-salt particles in air, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 756-758, 1974.
- Schwartz, S.E., Are global cloud albedo and climate controlled by marine phytoplankton?, *Nature*, **336**, 441-445, 1988.
- Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1326pp., 1997.
- Seisel, S., F. Caloz, F. F. Fenter, H. Bergh, and M. J. Rossi, The heterogeneous reaction of NO₃ with NaCl and KBr: A nonphotolytic source of halogen atoms, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2757-2760, 1997.
- Shaw, G. E., Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle, *Clim. Change*, **5**, 297-303, 1983.
- Sievering, H., J. Boatman, E. Gorman, Y. Kim, L. Anderson, G. Ennis, M. Luria, and S. Pandis, Removal of sulfur from the marine boundary layer by ozone oxidation in sea-salt aerosols, *Nature*, **360**, 571-573, 1992.
- Sillman, S., The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations, *J. Geophys. Res.*, **100**, 14175-14188, 1995.
- Singh, H. B., L. J. Salas, and R. E. Stiles, Methyl halides in and over the eastern pacific (40° N-32° S), *J. Geophys. Res.*, **88**, 3684-3690, 1983.
- Singh, H. B., and P. B. Zimmerman, Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **24**, 177-235, 1992.
- Singh, H. B., G. L. Gregory, B. Anderson, E. Browell, G. W. Sachse, D. D. Davis, J. Crawford, J. D. Bradshaw, R. Talbot, D. R. Blake, D. Thornton, R. Newell, and J. T. Merrill, Low ozone in the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atmos, and entrainment, *J. Geophys. Res.*, **101**, 1907-1917, 1996.
- Smethie, W. M., Jr., T. Takahashi, D. W. Chipman, and J. R. Ledwell, Gas exchange and CO₂ flux in the tropical Atlantic Ocean determined from ²²²Rn and pCO₂ measurements, *J. Geophys. Res.*, **90**, 7005-7022, 1985.
- Spicer, C. W., E. G. Chapman, B. J. Finlayson-Pitts, R. A. Plastridge, J. M. Hubbe, J. D. Fast, and C. M. Berkowitz, First observations of Cl₂ and Br₂ in the marine boundary layer, *Nature*, **394**, 353, 1998.
- Stallard, R. F. and J. M. Edmond, Surface ozone in the south east Atlantic between Dakar and Walvis Bay, *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 289-292, 1975.
- Stickel, R. E., J. M. Nicovich, S. Wang, Z. Zhao, and P. H. Wine, Kinetic and mechanistic study of the reaction of atmospheric chlorine with dimethyl sulfide, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9875-9883, 1992.
- Suhre, K., M. O. Andreae, and R. Rosset, Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic: 2 One-dimensional simulation of sulfur chemistry in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, **100**, 11,323-11,334, 1995.

- Tang, I. N., On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **14**, 819-828, 1980.
- Tang, I. N., and H. R. Munkelwitz, Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmos. Environ.*, **27A**, 467-473, 1993.
- Thornton, D. C., and A. R. Bandy, Sulfur dioxide and dimethyl sulfide in the central Pacific troposphere, *J. Atmos. Chem.*, **17**, 1-13, 1993.
- Tsunogai, S., T. Suzuki, T. Kurata, and M. Uematsu, Seasonal and areal variation of continental aerosol in the surface air over the western north Pacific region, *J. Oceanogr. Soc. J.*, **41**, 427-434, 1985.
- Turner, S. M., G. Malin, P. S. Liss, D. S. Harbour, and P. M. Holligan, The seasonal variation of dimethylsulfide and dimethylsulfoniumpropionate concentrations in near shore waters, *Limnol. Oceanogr.*, **33**(3), 364-375, 1988.
- Twomey, S., The nuclei of natural cloud formation II, *Geofis. Pura. Appl.*, **43**, 243-249, 1959.
- Twomey, S., and Wojciechowski, T. A., Observation of the Geographical variation of cloud nuclei, *J. Atmos. Sci.*, **26**, 684-688, 1969.
- Twomey, S., Aerosols, clouds and radiation, *Atmos. Environ.*, **25**, 2435-2442, 1991.
- Uematsu, M., R. A. Duce, J. M. Prospero, L. Chen, J. T. Merrill, and R. L. McDonald, Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, **88**, 5343-5352, 1983.
- Van Dorland, R., F. J. Dentener, and J. Lelieveld, Radiative forcing due to tropospheric ozone and sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28079-28100, 1997.
- Vogt, R., Crutzen, P. J., and R. A. Sander, A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer. *Nature*. **383**, 327-330, 1996.
- Vogt, R., R. Sander, R. Glasow, and P. J. Crutzen, Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study, *J. Atmos. Chem.*, **32**, 375-395, 1999.
- Wanninkhof, R., J. R. Ledwell, and W. S. Broecker, Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake, *Science*, **227**, 1224-1226, 1985.
- Warneck, P., The circulation of sulfur in the unperturbed marine atmosphere, *Chemistry of the natural atmosphere*, edited by Warneck, pp.650-655, Academic press, 1999.
- Watson, A. J., and J. E. Lovelock, Biological homeostasis of the global environment: the parable of Daisyworld, *Tellus*, **35B**, 284-289, 1983.
- Watts, S. F., A. J. Watson, and P. Brimblecombe, Measurements of the aerosol concentrations of methane-sulphonic acid, dimethyl sulphoxide and dimethyl sulphone in the marine atmosphere of the British Isles, *Atmos. Environ.*, **21**, 2667-2672, 1987.
- Watts, S. F., P. Brimblecombe, and A. J. Watson, Methane sulphonic acid, dimethyl sulphoxide and dimethyl sulphone in the aerosols, *Atmos. Environ.*, **24A**, 353-359, 1990.
- Weast, R. C. Handbook of Chemistry and Physics; CRC: Boca Raton, Fl., 1975.
- Wells, W. C., G. Gal, and M. W. Munn, Aerosol distributions in maritime air and predicted scattering coefficients in the infrared, *Appl. Opt.*, **16**, 654-659, 1977.

- Wiener, A. M., R. Atkinson, and J. N. Pitts, Jr., Gaseous nitrate radical: possible nighttime sinks for biogenic organic compounds, *Science*, **224**, 156-159, 1984.
- Wine, P. H., J. M. Nicovich, R. E. Stickel, Z. Zhao, C. J. Shackelford, K. D. Kreutter, E. P. Daykin, and S. Wang, Halogen and sulfur reactions relevant to polar chemistry, in *The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions, NATO ASI Ser., vol. 17*, edited by H. Niki and K. H. Becker, pp.385-395, Springer-Verlag, New York, 1993.
- Yin, F., D. Grosjean, and J. H. Seinfeld, Photooxidation of dimethylsulfide and dimethyldisulfide, I: Mechanism development, *J. Atmos. Chem.*, **11**, 309-364, 1990.
- Yin, F., D. Grosjean, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Photo oxidation of dimethylsulfide and dimethyl disulfide, II, Mechanism evaluation, *J. Atmos. Chem.*, **11**, 365-399, 1990.
- Yokouchi, Y., H. Mukai, H. Yamamoto, A. Otsuki, C. Saitoh, and Y. Nojiri, Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian seas and the western Pacific). *J. Geophys. Res.* **102**, 8805-8809, 1997.
- Yvon, S. A. and E. S. Saltzman, Atmospheric sulfur cycling in the tropical Pacific marine boundary layer (12S, 135W): A comparison of field data and model results 2. Sulfur dioxide, *J. Geophys. Res.*, **101**, 6911-6918, 1996.
- Yvon, S. A., J. M. C. Plane, C. F. Nien, D. J. Cooper, and E. S. Saltzman, Interaction between nitrogen and sulfur cycles in the polluted marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, **101**, 1379-1386, 1996.

- 1 . Characteristics of dimethylsulfide, ozone, aerosols, and cloud condensation nuclei in air masses over the northwestern Pacific Ocean.
I. Nagao, K. Matsumoto, and H. Tanaka,
Journal of Geophysical Research, **104**, 11675-11693, 1999.
(北西太平洋上の各気団における硫化ジメチル、オゾン、エアロゾル、
雲凝結核の特性)
- 2 . Sunrise ozone destruction found in the sub-tropical marine boundary layer.
I. Nagao, K. Matsumoto, and H. Tanaka,
Geophysical Research Letters, **26**, 3377-3380, 1999.
(亜熱帯の海洋上の大気境界層内で発見された日の出直後のオゾン破壊)

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およ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, **32**, 1931-1946, 1998.
(北西太平洋上における大気エアロゾル中の有機炭素および無機成分の季節的な挙動の特性とそれらの粒径分布)
3. Atmospheric hydrogen peroxide concentration measured at Ogasawara Hahajima Island in the sub-tropical Pacific Ocean.
K. Watanabe, I. Nagao, and H. Tanaka,
Journal of the Meteorological Society of Japan, **74**, 393-398, 1996.
(亜熱帯太平洋域小笠原諸島母島において測定された大気中の過酸化水素濃度)
4. Methanesulfonate and non-sea-salt sulfate concentrations in aerosols at Syowa, Antarctica.
S. Koga, I. Nagao, H. Tanaka, and H. Mouri,
Journal of the Meteorological Society of Japan, **77**, 155-164, 1999.
(南極昭和基地で採取されたエアロゾル粒子中のメタンスルホン酸と非海塩性硫酸塩の濃度)
5. Individual-particles analyses of coastal Antarctic aerosols.
H. Mouri, I. Nagao, K. Okada, S. Koga, and H. Tanaka,
Tellus, **51B**, 603-611, 1999.
(南極沿岸域の個々のエアロゾル粒子の元素組成分析)
6. Elemental compositions of individual aerosol particles collected over the Southern Ocean: A case study.
H. Mouri, I. Nagao, K. Okada, S. Koga, and H. Tanaka,
Atmospheric Research, **43**, 183-195, 1997.
(南大洋で採取された個々のエアロゾル粒子の元素組成：事例研究)

- 7 . Elemental composition of individual aerosol particles collected from the coastal marine boundary layer.

H. Mouri, I. Nagao, K. Okada, S. Koga, and H. Tanaka,

Journal of the Meteorological Society of Japan, **74**, 585-591, 1996.

(沿岸の海洋境界層において採取した個々のエアロゾル粒子の元素組成)