



Title	高時間分解能アイスコアに記録された海洋生物活動由来の硫黄化合物に関する研究
Author(s)	黒崎, 豊
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15715号
Issue Date	2024-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15715
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91778
Type	doctoral thesis
File Information	Yutaka_Kurosaki.pdf



高時間分解能アイスコアに記録された
海洋生物活動由来の硫黄化合物に関する研究
(Studies on the sulfur compounds derived from the
ocean biological activity recorded in the high-time-
resolution ice core)

黒崎 豊

(KUROSAKI Yutaka)

北海道大学大学院環境科学院

博士論文

令和6年3月

要旨

温暖化の影響が顕著に表れている北極域では、近年、季節を問わず海氷が減少していることが人工衛星から明らかになっている。海氷に覆われていない開水面積の拡大は、そこから放出される水蒸気、熱、エアロゾルの増加を経て、雲量を増加させることが指摘されている。エアロゾルは種類によって雲凝結核 (Cloud condensation nuclei; CCN) や氷晶核に成長し雲粒子特性に作用する。海洋上においてCCNとなるエアロゾルで最も自然発生量が多いのは、海洋生物活動を起源として生成される硫化ジメチル (Dimethyl sulfide; DMS) が酸化されて生じた粒子である。DMSは、大気に放出された後、二酸化硫黄 (SO_2) とメタンスルホン酸 (Methanesulfonic acid; MSA) に酸化され、CCNとして働き、雲による負の放射強制力を増加させる効果を持つ。

過去の研究より、衛星観測により得られた海洋表層のクロロフィル a (Chl- a) 濃度と風速等の気象要素からDMS放出量の時空間変動が推定されている。しかし、衛星によるChl- a 濃度の推定は、観測データが外洋の晴天域に限ることによるバイアスや、海洋中の生物組成によるDMSの生成効率の違い、海洋中のDMSの大気への放出量を見積もるときに使用するガス交換速度定数の不確かさなどに起因する誤差が大きく、雲形成に対する影響を定量的に議論するには精度が不十分である。一方で、DMSから生成されるMSAは、DMS以外の起源がないことから大気中のMSA濃度はDMS放出量の指標として利用できる。しかし、北極域におけるMSAの長期観測は、Ny-Ålesundなど5地点でしか行われておらず、その内20年以上継続して観測している施設はカナダ北東部エルズミア島のAlertのみである。

アイスコアは、過去に氷床上に堆積したエアロゾルを保存しており、過去から現代の大気中のエアロゾル濃度を連続に復元し得る唯一のアーカイブである。グリーンランド南東部で掘削されたSE-Domeアイスコアは、涵養量がグリーンランドの他のアイスコアと比べて約4倍高く (1.02 m yr^{-1})、高時間分解能で環境復元が可能であり、化学成分の大気への再放出など堆積後の変化が極めて少ない。また、季節毎に降水量が偏っておらず、エアロゾル沈着量を復元する際の降雪量のバイアス効果がほとんどない。また、アイスコア解析で重要な要素である深度と年代の関係は、SE-Domeアイスコア中の水同位体比と水同位体大気大循環モデルの降水の酸素安定同位体比が良く一致しているのを利用し、約2カ月の誤差で決定されている。以上のことから、SE-Domeアイスコアはこれまで掘削されたどのアイスコアよりも高時間分解能でエアロゾル沈着量が正確に復元できる。本研究では、SE-Domeアイスコアを使用してグリーンランド南東部の季節海氷域における DMS放出量の変遷とそのメカニズム、および、上空の雲粒子特性

に海洋生物活動起源の硫黄化合物が与える効果を明らかにした。

SE-Domeアイスコア中の年間のMSA堆積フラックス (MSA_{flux}) は、1960年から2001年にかけて有意に減少し、2002年以降に急激に増加した。 MSA_{flux} の季節変動は、1960年–2001年は、春(4月–6月)のみにピークが現れたが、2002年–2014年は、春と夏(7月–9月)にピークが現れた。春の MSA_{flux} は、有意な経年変化を示さなかったが、イルミンガー海のChl-*a*濃度と高い正相関を示した($r=0.69$, $p<0.01$)。海洋観測データによれば、DMSのガス交換速度のピークは海上10 mにおいて風速 $8-11\text{ m s}^{-1}$ であるが、春のイルミンガー海における $8-11\text{ m s}^{-1}$ の風速の頻度と MSA_{flux} は有意な相関を示さなかった。つまり、SE-Domeアイスコア中の春の MSA_{flux} の経年変化は、イルミンガー海の生物生産量に大きく影響されていることが分かった。この関係を過去に外挿すると、1960年から2014年にかけて、春のイルミンガー海表層の海洋生物生産量は有意に変化していなかったことが考えられる。2002年–2014年の夏の MSA_{flux} は、1972年–2001年に対して3–6倍増加した($p<0.01$)。気象再解析データから、2002年–2014年のグリーンランド南東沿岸海域の海氷は、1972年–2001年と比べると約1カ月早く消失することが示された。また、同海域において2002年–2014年の開水面のChl-*a*濃度は1998年–2001年に対して有意に増加したことが示された。つまり、2002年–2014年の MSA_{flux} の増加は、グリーンランド南東沿岸海域の海氷が、光合成有効放射量が大きくなる7月に消失し、開水面表層への光環境が改善され、植物プランクトンのブルームが活発化したことに起因すると考えられる。

2002年以降にグリーンランド南東沿岸海域においてDMS放出量が夏に増加したことによる同海域上空の雲粒子特性と雲アルベドへの影響を衛星による雲観測データを用いて考察した。2002年–2014年の水雲の雲粒有効半径 (CER_{Liquid}) の平均値は、1982年–2001年の平均値に対して $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 小さくなり($p<0.01$)、水雲の雲粒個数濃度 ($N_{d,Liquid}$) の平均値は 8.8 cm^{-3} 増加した($p<0.01$)。雲粒の成長に寄与する雲水量や水雲の光学的厚さは有意な変化を示さず、 $N_{d,Liquid}$ の増加と CER_{Liquid} の減少に作用しなかった。次に、雲アルベドに影響を与えるDMS以外のエアロゾルとして、強風時の海水飛沫により大気に放出される微小粒径の海塩と有機物が夏の $N_{d,Liquid}$ を増やし、 CER_{Liquid} を小さくした可能性を考察した。SE-Domeアイスコア中の海塩成分である Na^+ の堆積フラックスは、1982年–2001年と2002年–2014年において有意な変化がなかった。グリーンランド南東沿岸海域の海上10 mにおいて、1982年–2014年における 6.0 m s^{-1} 未満と 12 m s^{-1} 以上の風が吹く頻度は、それぞれ36%と3%であった。また、風速 12 m s^{-1} 以上の強風頻度は、1982年–2001年と2002年–2014年において変化がなかった。これら結果から、2002年以降の夏の $N_{d,Liquid}$ の増加と CER_{Liquid} の減少には、海水飛沫による海塩や有機物の放出よりもガス交換によるDMS放出量の増加が影響したことが考え

られる。最後に、2002年以降の夏のDMS放出量の増加が個々の雲のアルベドに与えた効果を考察した。雲粒粒径の影響を受ける近赤外波長の個々の雲のアルベドの夏の平均値は1982年–2001年と2002年–2014年において有意に変化しなかった。以上より、2002年以降の夏のグリーンランド南東沿岸海域では、DMS起源のエアロゾルが増加したため $N_{d,Liquid}$ が増加し CER_{Liquid} が減少したことが考えられるが、 CER_{Liquid} の減少は近赤外域の個々の雲のアルベドの変化に作用しなかったことが考えられる。

本研究より、夏の北極域の季節海氷域では、近年の地球温暖化による海氷後退日の早期化に起因して、植物プランクトンのブルームが強化され、海洋から大気へのDMS放出量が増加し、 $N_{d,Liquid}$ の増加や CER_{Liquid} の減少に作用していることが示唆された。

目次

要旨.....	i
表と図の一覧.....	vi
第1章. 序論.....	1
1.1 雲アルベドに対する海洋生物活動の重要性.....	1
1.2 海洋から大気への DMS 放出量の推定.....	3
1.3 大気観測による DMS 放出量の推定.....	7
1.4 アイスコア中のエアロゾル・MSA に関する研究.....	8
1.5 グリーンランド南東ドーム (SE-Dome) アイスコア.....	12
1.6 研究目的.....	13
第2章. 試料分析と解析手法.....	14
2.1 SE-Dome アイスコアの年代決定.....	14
2.2 アイスコア処理と化学分析.....	16
2.3 乱数生成プログラム.....	16
2.4 後方流跡線解析.....	16
2.5 気象再解析データ.....	17
2.6 衛星観測クロロフィル a データ.....	18
2.7 衛星観測雲データ.....	18
第3章. 1960 年から 2014 年の MSA 堆積フラックスとその変動要因.....	21
3.1 はじめに.....	21
3.2 年間および季節毎の MSA 堆積フラックスの年々変化.....	21
3.3 年代決定誤差による MSA 堆積フラックスの誤差.....	23
3.4 SE-Dome に到達する空気塊の起源推定.....	24
3.5 春の MSA 堆積フラックスの変動要因.....	24
3.6 夏の MSA 堆積フラックスの変動要因.....	27
3.7 他地域の海氷減少に駆動される DMS 放出量の変化.....	31

第4章. 季節海氷域のDMS放出量の変化が雲に与える効果.....	52
4.1 はじめに.....	52
4.2 近年の雲粒子特性と雲量の変化.....	52
4.3 各種エアロゾルと雲粒子特性の関係.....	54
4.4 雲アルベドへの間接効果.....	56
第5章. 結論.....	68
謝辞.....	73
参考文献.....	75

表と図の一覧

第2章. 試料分析と解析手法

Fig. 2-1 The schematics of the fitting method between $\delta^{18}\text{O}_{\text{core}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{model}}$.

第3章. 1960年から2014年のMSA堆積フラックスとその変動要因

Table 3-1 Mean annual MSA_{flux} for each period and their differences from the entire period.

σ is the standard deviation of MSA_{flux} for each period. p -value is significancy of the differences by Student's t -test.

Fig. 3-1 MSA concentrations for each samples. Error bars denote 95% confidence intervals (Furukawa et al., 2017).

Fig. 3-2 Interannual variations in MSA_{flux} . (a–e) denote the interannual variations in MSA_{flux} of annual and each season (a: January–December, b: January–March, c: April–June, d: July–September, e: October–December). Gray dotted lines are regression lines.

Fig. 3-3 Monthly MSA_{flux} . The bar graphs colored denote the monthly MSA_{flux} from 1960–2014. The MSA_{flux} is the mean value of the period in a month. The error bars denote the ± 1 standard error.

Fig. 3-4 Monthly MSA_{flux} for each period. The bar graphs colored by purple, green, and orange denote the monthly MSA_{flux} from 1960–1971, 1972–2001, and 2002–2014, respectively. The MSA_{flux} is the mean value for each period in a month. The error bars denote the ± 1 standard error.

Fig. 3-5 The method of the random error calibration.

Fig. 3-6 Uncertainty of interannual MSA_{flux} variation for each season. The black circles and error bars are the mean value and the standard deviation for 1000 simulated MSA_{flux} considering the age determination error in each MSA sample. The grey bar graphs are the mean value of original MSA_{flux} dataset, which do not consider the age determination error.

Fig. 3-7 Uncertainty of monthly MSA_{flux} variation from 1960–1971 (top), 1972–2001 (center), and 2002–2014 (bottom). The black circles and error bars are the mean value and the standard deviation for 1000 simulated MSA_{flux} considering the age determination error in each MSA sample. The grey bar graphs are the mean value of original MSA_{flux} dataset, which do not consider the age determination error.

Fig. 3-8 The cumulative frequency of the existence probability that indicates a frequency of

an air mass occurring in a target area during the past 7 days. (a)–(c) denote the winter (January–March), spring (April–June), summer (July–September) and winter (October–December) from 1960–2014, respectively. Black circles show the position of the SE-Dome site.

Fig. 3-9 The CDF40 (green), CDF60 (purple) and CDF80 (blue) region during each season from 1960–2014. The land area is hidden on the white. The inside of CDF40 line is the higher contribution area as the source of MSA deposited on the SE-Dome site. Black circles show the position of the SE-Dome site.

Fig. 3-10 The relationship between the spring MSA_{flux} and each factor. (a) Correlation coefficient between MSA_{flux} and Chl-*a* during spring from 1998–2014. (b) Scatter plot of MSA_{flux} and Chl-*a* during spring. (c) Correlation coefficient between MSA_{flux} and the frequency of intermediate wind during spring from 1998–2014. (d) Scatter plot of MSA_{flux} and frequency of intermediate wind during spring. Colored regions in (a) and (c) denote $p < 0.05$ with Student's *t*-test. Green, purple, and blue contours in (a) and (c) denote the cumulative density function 40%, 60%, and 80% region, respectively, of air mass probability revealed by the backward trajectory analysis during spring from 1960–2014. Gray dashed boxes in a and c denote the area of 55°N–62°N and 22°W–38°W. The values of the Chl-*a* in (b) and the frequency of intermediate wind in (d) are the spatial means in gray dashed boxes in (a) and (c). Black circles in a and c show the position of the SE-Dome site. Gray line in (b) is the regression line.

Fig. 3-11 The number of days that air parcels passing below 1000 m above sea level in the Irminger sea (55°N–62°N, 22°W–38°W) reached the SE-Dome and brought snowfall. (a) The interannual variations of the number of that days. The dotted line is regression line. The significance of the slope denotes a *p* value with a bootstrap test. (b) The relationship between the number of that days and the spring MSA_{flux} . The correlation coefficient between the number of that days and the spring MSA_{flux} is denoted by *r* and the significance of the correlation coefficient is denoted by *p*.

Fig. 3-12 The existence probability of an air mass occurring during the past 7 days reaching the SE-Dome in spring. We estimated the existence probability for 5 layers (0–200, 200–400, 400–600, and 800–1000 m a.g.l.). These maps only display values on the sea and do not display those on the ground. However, the calculation considered the contribution of

air mass on the ground. Black circles show the position of the SE-Dome site.

Fig. 3-13 Distributions of the correlation coefficient between the MSA_{flux} and (a) Chl-*a*, (b) the frequency of intermediate wind, and (c) sea ice concentration during summer from 2002–2014. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's *t*-test. Green, purple and blue contours in (a) and (c) denote the cumulative density function 40%, 60%, and 80% region, respectively, of air mass probability revealed by the backward trajectory analysis during summer from 1960–2014. Black circles show the position of the SE-Dome site.

Fig. 3-14 The existence probability of an air mass occurring during the past 7 days reaching the SE-Dome in summer. We estimated the existence probability for 5 layers (0–200, 200–400, 400–600, and 800–1000 m a.g.l.). These maps only display values on the sea and do not display those on the ground. However, the calculation considered the contribution of air mass on the ground. Black circles show the position of the SE-Dome site.

Fig. 3-15 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1998–2001 for Chl-*a* (a) and the frequency of intermediate wind (FIW) (b). Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's *t*-test. Green, purple and blue contours in (a) and (c) denote the cumulative density function 40%, 60%, and 80% region, respectively, of air mass probability revealed by the backward trajectory analysis during summer from 1960–2014.

Fig. 3-16 Relative frequency of Chl-*a* concentrations. Light gray and dark gray bar graphs denote the relative frequency of the Chl-*a* concentrations from 1998–2001 and 2002–2014, respectively. This is the ratio from all grid cells with sea ice concentrations below 10% within the region of CDF40 during summer from 1960–2014.

Fig. 3-17 Sea ice retreat day. (a–c) denote the sea ice retreat day of the year around Greenland (40°N–85°N, 0°W–80°W) for each period. Green, purple and blue contours denote the regions greater than 40%, 60%, and 80% in the cumulative density function, respectively, of air mass probability revealed by the backward trajectory analysis during summer from 1960–2014. Black circles are the position of the SE-Dome site.

Fig. 3-18 Open water extent in the CDF40 region at the end of individual months from 1960–2014. Slopes of the regression lines of open water extent from 1960–2014 are denoted by α for individual months. The significance of these slopes denotes a p value with a bootstrap test.

Fig. 3-19 Monthly photosynthetically active radiation (PAR) in the CDF40 region for each period. This is the mean of all grid cells with sea ice concentrations below 10% within the region of CDF40 during summer from 1960–2014. The error bars denote the ± 1 standard error.

第 4 章. 季節海水域の DMS 放出量の変化が雲に与える効果

Fig. 4-1 Relative frequency of the cloud effective radius (CER) for low cloud (1000–680 hPa) (Light gray) and middle cloud (680–440 hPa) (dark gray) from 1982–2014. This is the ratio from all grid cells with sea ice concentrations below 10% within the region of CDF40 during summer from 1960–2014.

Fig. 4-2 Cloud properties in the CDF40 region during summer from 1982–2014. Slopes of the regression lines (grey dotted lines) of each properties from 1960–2014 are denoted by α . The significance of these slopes denotes a p value with a bootstrap test.

Fig. 4-3 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for CER_{Liquid} (a) and N_{d,Liquid} (b) in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles in a and b show the position of the SE-Dome site.

Fig. 4-4 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for LWP (a) and COT_{Liquid} (b) in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles show the position of the SE-Dome site.

Fig. 4-5 Cloud fractions in the CDF40 region during summer from 1982–2014. (a) denotes the total cloud fraction targeted during 1000 hPa–50 hPa. (b) denotes the low cloud fraction targeted during 1000 hPa–680 hPa. (c) denotes the middle cloud fraction targeted during 680 hPa–440 hPa. (d) denotes the high cloud fraction targeted during 440 hPa–50 hPa. Slopes of the regression lines (grey dotted lines) of each properties from 1960–2014 are denoted by α . The significance of these slopes denotes a p value with a bootstrap test.

Fig. 4-6 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for the total cloud fraction (a), the low cloud fraction (b), the middle cloud fraction (a), and the high cloud fraction (b) in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles show the position of the SE-Dome site.

Fig. 4-7 Interannual variations in summer Na⁺ flux.

Fig. 4-8 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for the frequency of strong wind greater than 12 m s^{-1} (a) and 16 m s^{-1} (b) in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles show the position of the SE-Dome site.

Fig. 4-9 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for the cloud albedo at $0.8 \mu\text{m}$ in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles show the position of the SE-Dome site.

第 1 章. 序論

1.1 雲アルベドに対する海洋生物活動の重要性

北極の地上気温は、全球平均の 2–3 倍の速さで上昇している。1910 年–1940 年にかけて上昇し、1940 年–1970 年にかけて低下し、1970 年–2000 年代にかけて再び上昇した結果、1900 年から 2000 年の間に約 2.0° 上昇している (e.g. IPCC AR6, 2021; Aizawa et al., 2022)。1940 年–1970 年の地上気温の低下は、自然の内部変動に加え人間活動に起因する大気中のエアロゾルの増加が大きく影響していることが複数の気候モデルにより明らかになっている (Aizawa et al., 2022)。ブラックカーボン等のエアロゾルは太陽光を吸収する作用を持つが、多くのエアロゾルは太陽光を直接散乱させる効果を持つ。また、エアロゾルは、種類によって雲凝結核 (Cloud Condensation Nuclei; CCN) や氷晶核 (Ice Nucleation Particle; INP) として作用し、雲を生成し、地球表面のアルベドを高める間接的な効果も持つ。硫酸および硫酸塩や有機物、微小海塩粒子などの微小粒径のエアロゾルは CCN の生成を、粗大海塩粒子や鉱物ダストなどの粗大粒径のエアロゾルは INP の生成を促し、雲アルベドは CCN 由来の水雲で高く、INP 由来の氷雲で低い。その内、二酸化硫黄 (SO₂) を起源とする硫酸および硫酸塩は、最も雲アルベドを高めるエアロゾルとして認識されている (IPCC AR6, 2021)。

全球の大気中に放出される SO₂ は、2017 年時点では人間活動起源が約 79 (TgS yr⁻¹) と最も多い (McDuffie et al., 2020)。海洋上における自然由来の SO₂ の主要な発生源は、海洋生物活動により生成されるジメチルスルホニオプロピオナート (Dimethylsulfoniopropionate; DMSP) を起源とする硫化ジメチル (Dimethyl sulfide; DMS) である。DMS の海洋から大気への放出量は、1972 年–2009 年の気候値において 17.6–34.4 (TgS yr⁻¹) と推測されている (Lana et al., 2011)。北極圏の大気に含まれるエアロゾルの内、人間活動起源の SO₂ 放出量は 1970 年代が最も多く、1980 年以降はヨーロッパや北米による排出規制により減少傾向にある (e.g. Smith et al., 2011; Zhong et al., 2020)。

グリーンランド内陸部の Summit 基地にて掘削されたアイスコア中の硫酸イオンの硫黄同位体比の解析からは、1996 年–2016 年の人間活動により放出された SO_2 を起源とする硫酸イオン濃度の割合が 1962 年–1990 年よりも $45 \pm 11\%$ 減少したことが推定され、北極圏の大気中における人間活動起源の硫酸塩が減少していることが示唆された (Jongeblod et al., 2023). このまま人間活動による SO_2 放出量が減少し続ければ、相対的に DMS 起源の SO_2 の雲アルベドへの貢献度が高まることが推測される. しかし、現在の多くの化学気候モデル (Chemical-Climate-models; CCMs) では、DMS 起源の SO_2 が変動成分として与えられていない (Hoffmann et al., 2021). その理由は、モデルに組み込まれている海洋生物起源の DMS 放出量は、全球の DMS 濃度の月別の気候値を基に推測されており、定量的な経年変動が与えられていないためである. ゆえに、 SO_2 の前駆体である DMS 放出量の経年変動を定量化することが課題である. 特に北極圏は、DMS 濃度の観測が他の海域と比べて不足しているため (Lana et al., 2011), DMS 放出量の絶対値とその変動、および DMS が雲アルベドに与える効果を評価できていない. また、過去数十年間の北極圏の急速な温暖化は、海氷況や海洋表面の生物生産量を変化させ、海洋から大気への DMS 放出量を急速に増加させている可能性が示唆されている (Galí et al., 2019).

DMS は H_2SO_4 に酸化し、アンモニア (NH_3) やアミン等と反応し硫酸塩 (新粒子; 数 nm–数十 nm) を形成し、CCN 活性粒子 (> 300 nm) を増やし、雲アルベドを増加させ、地球表面を寒冷化させる効果を持つことが従来から指摘されていた (e.g. Charlson et al., 1987). 硫酸塩は、分子同士が衝突・合体し、分子の集合体である核粒子 (クラスター) になり、核粒子同士が凝集し微粒子になり、更に、凝縮成長することにより CCN になる (e.g., Kulmala 2000). また、 H_2SO_4 ガスが既存の有機物粒子に取り込まれても CCN が生成される (e.g. Quinn and Bates., 2011). 近年、人間活動起源のエアロゾルの影響が少ない海域の船舶や航空機観測において、エアロゾル質量分析計を用いて CCN 活性す

るエアロゾル粒子の化学組成の分析が行われ、CCN 活性粒子に対する DMS 由来の H_2SO_4 ガスの割合が高いことが報告されている。2014 年–2016 年に実施された北大西洋北西部の船舶観測では、植物プランクトンブルームが活発化する 5 月–6 月に、水蒸気過飽和度 0.1% で CCN 活性するエアロゾル粒子の個数濃度が 11 月と比べて 3 倍大きいことが示された (Sanchez et al., 2018)。特に、 H_2SO_4 ガスの新粒子生成とそれに続く凝集成長によるエアロゾル粒子は、5 月–6 月にのみ観測されており、この季節の水蒸気過飽和度 0.1% で CCN 活性するエアロゾル粒子の個数濃度の 32% を占めていた (Sanchez et al., 2018)。また、海塩が豊富な海洋大気境界層においては、 SO_2 の多くが海塩に取り込まれるが、粒子個数濃度の小さい自由対流圏では、DMS の酸化による持続的な新粒子生成が観測されており (Williamson et al., 2019)、生成した新粒子が海洋大気境界層に落下する時に、粒子が凝縮成長し CCN として活性化することも考えられている (Sanchez et al., 2018; Williamson et al., 2019)。化学気候モデルの DMS の酸化過程と CCN 生成過程を詳細に考慮したモデル研究からは、北極圏のエアロゾルと雲による負の放射強制力が有意に高まることが推測された (Hoffmann et al., 2021)。このように、近年の観測や数値モデル研究は、海洋大気中の雲アルベドの変化に対して、DMS 起源の硫黄化合物の変化が有意に影響していることを示していると言える。

1.2 海洋から大気への DMS 放出量の推定

DMS が海洋から大気に放出され雲アルベドに与える効果を定量的に見積もるために、化学気候モデルに入力させる全球の DMS 放出量分布の作成が行われている。大気中における DMS 濃度は、海水との気相–液相間の平衡濃度に比べてはるかに低いため、DMS は海洋表面から大気に放出される。DMS 放出量を推定するためのモデルには、DMS の海洋から大気への放出フラックス (F) が、大気と海洋における DMS 濃度 (海水 C_w ; 大気 C_a)、海洋における DMS の溶解度 (α)、ガス交換速度 (k) を用いた以下の関係式

で推定されている (Wanninkhof, 1992; Woolf, 1997; Nightingale et al., 2000; Huebert et al., 2010; Wanninkhof, 2014).

$$F = k(C_w - C_a/\alpha) \quad (1-1)$$

C_w は、 C_a/α に比べて2-3桁大きいいため、DMSの放出フラックスには、海水中のDMS濃度とガス交換速度が大きく影響する。

海水中においてDMSは、植物プランクトンが体内の浸透圧調節や抗酸化などのために生成するDMSPが、植物プランクトンの自死や動物プランクトンによる植物プランクトンの捕食などによって植物プランクトン細胞が分解された際に海水中に放出され、それが細菌により分解され、生成される。植物プランクトンの体内のDMSP濃度は、種によって異なり、ハプト藻類や渦鞭毛藻類が高濃度で生産する (Keller 1989, McParland and Levine, 2019)。DMSは細菌のDMSPリアーゼ酵素によりDMSPが分解されることにより生成される (Curson et al., 2011; Alcolombri et al., 2015; Cui et al., 2020)。DMSPからDMSに変換される量は、細菌の硫黄要求度や日射、水温などの影響により、最大でも30%程度であることが報告されている (Kiene and Linn, 2000; Galí and Simó, 2015)。また、海洋表層ではDMSの多くが細菌による消費や光分解によって不揮発性硫黄化合物に変換される (Kieber et al., 1996; Galí et al., 2016)。その結果、海洋表層で生成されるDMSの15%程度が大気に放出されることが指摘されている (Galí and Simó, 2015)。以上より、海洋中におけるDMS濃度は、植物プランクトンの濃度や種組成、細菌によるDMSPの分解効率やDMSの消費、海洋表層におけるDMSの光分解によって作用される。

海水中のDMS濃度分布は、全球の15000点の観測データを用いて作成され (Kettle et al., 1999)。現在では、DMS-Global Ocean (GO) initiative と Surface Ocean Lower Atmosphere Studies (SOLAS) 関連のプロジェクトで観測データが蓄積されている。Lana et al. (2011) では、これらの観測データを含めて未観測領域を内挿補間することで、DMS濃度の月

別気候値の全球グリッドデータセットを整備した。更に、1990年代後半以降、人工衛星による海色観測が開始され、海洋表層における植物プランクトンのバイオマスの目安となるクロロフィル *a* (Chl-*a*) 濃度が推定されるようになり、これと光合成有効放射量を用いて DMS を推定するアルゴリズムが開発された (Galí et al., 2015; 2018)。これにより、全球の DMS 濃度の年々変化を見積もり、気候変動との対比ができるようになった。しかし、地域的に衛星観測の Chl-*a* 濃度の推定が困難な場所では DMS 濃度の推定の誤差が大きい。その代表的な地域が北極の季節海氷域である。季節海氷域では、海氷融解初期のブラインチャンネル内の微細藻類に光が当たることによるブルームや、海氷融解後期の海洋への淡水供給量の増加による成層化によって引き起こされる海氷縁辺部でのブルーム、海洋表層の栄養塩が枯渇した後の亜表層でのブルームにより、海洋表層・亜表層で DMS 濃度が高まることが報告されている (Arrigo et al., 2012)。衛星観測では、海洋表面での太陽光の反射率を基に Chl-*a* 濃度を推定しているため、海氷密接度が 10% 以上の海域では検出誤差が大きくなり、衛星観測により見積もられた季節海氷域周辺の Chl-*a* 濃度や DMS 濃度は、過小評価していることが指摘されている (Levasseur, 2013)。

もう一つの重要なパラメータであるガス交換速度の推定には、海上 10 m 風速 (u) と海水面温度 (T) を用いた経験的関数 (e.g. Liss and Merlivat, 1986; Wanninkhof, 1992; Woolf, 1997; Nightingale et al., 2000) や大気・海洋間の運動量フラックスを考慮した関数 (e.g. Deacon, 1977; 1981; Csanady, 1990; Soloviev and Schlüssel, 1994; Huebert et al., 2010) が提案されている。例として式 1-2 に Wanninkhof (1992) の経験的関数を、式 1-3 に Csanady (1990) の運動量フラックスを考慮した関数を記す。

$$k = au^2(S_c/660)^{-0.5} \quad (1-2)$$

$$k = \gamma S_c^{-0.5} u_* \quad (1-3)$$

a および γ は無次元定数、 S_c はシュミット数、 u_* は海上 10 m 風速に影響される摩擦速度である。これらの関数では海上 10 m 風速が強くなるほどガス交換速度が大きくなる。

S_c は、DMSの分子拡散係数 (D) に対する海水の動粘性係数 (ν) の比である (Csanady, 1990) (式 1-4). 分子拡散係数は海水面温度 (T) と気体定数 (R) によって表される (Saltzman et al., 1993) (式 1-5).

$$S_c = \frac{\nu}{D} \quad (1-4)$$

$$D = 0.031e^{-\frac{18.1}{RT}} \quad (1-5)$$

これらの式より海水面温度が高いほど分子拡散係数が大きく、 S_c が小さくなり、ガス交換速度は大きくなる。Wanninkhof (1992; 2014) では各化学成分に対するシュミット数を海水面温度の4次式で近似した。式 1-6 に、Wanninkhof (2014) で記されているDMSのシュミット数と海水面温度の式を記す。

$$S_c = 2855.7 - 177.63T + 6.0438T^2 - 0.11645T^3 + 0.00094743T^4 \quad (1-6)$$

式 1-2 と式 1-6 より、ガス交換速度は海水面温度 1°C の上昇に対して約3%増加する。

ガス交換速度の風速依存性には、使用する関数によって大きなばらつきが存在していることが指摘されている (Nagao, 2014). 2000年代以降、海洋観測において、大気と海水中のDMS濃度を大気圧イオン化質量分析計 (例えば Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer; API-MS) を用いて高感度・高時間分解能で測定し、その結果に超音波風速温度計による鉛直風データを加え、乱流により鉛直方向に輸送されるDMSの輸送量を推定する手法 (渦相関法) が確立された (Huebert et al., 2010; Bell et al., 2013). また、Tanimoto et al. (2014) では、海洋上における複数高度のDMS濃度をプロトン移動反応質量分析計 (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry; PTR-MS) により測定し、その鉛直勾配からDMS放出量を推定する手法 (Gradient Flux method; 傾度法) を構築し、海洋上におけるガス交換速度が見積もられた。渦相関法や傾度法によるガス交換速度の風速依存性は、Liss and Merlivat (1986) や Wanninkhof (1992) の推定の中間的な値となり、Woolf (1997) や Nightingale et al. (2000) の推定範囲内の結果を示したことが報告されている (Tanimoto et al., 2014; Bell et al., 2017). しかし、風速 11 m s^{-1} 以上において

は、ガス交換速度は海上風速の増加と共に増加しないことが観測されており、強風域では Woolf (1997) や Nightingale et al. (2000) による風速とガス交換速度の関係式が適用できないことが指摘されている (Bell et al., 2013; 2015).

衛星観測により推定された海水中の DMS 濃度と、風速とガス交換速度の関係を組み合わせたモデルにより、北極圏の DMS 大気放出量の年々変化がシミュレーションされた (Galí et al., 2018; 2019). その結果、北緯 70°以北の開水面からの DMS の放出量が、1998 年–2016 年の間に~33% decade⁻¹ 増加し、もし夏の北極海の海水を完全に無くした場合、DMS 放出量は 2.4 倍増えることが試算された (Galí et al., 2019). しかし、海氷域においては、衛星観測による Chl-*a* 濃度の検出誤差が大きいことや (Levasseur, 2013)、海氷下や海氷縁の植物プランクトンの増殖のメカニズム (Cherkasheva, et al., 2014)、植物プランクトンの種組成とそれらの DMSP 生成量 (Jarníková et al., 2015) が定量的に明らかになっていない. 更に、風速 11 m s⁻¹ 以上の強風域におけるガス交換速度は海上 10 m 風速の増加と共に増加しないことが観測されており、ガス交換速度の風速依存性に対してモデルと観測の差が大きいことが指摘されている (Bell et al., 2013; 2015). これらの理由により、北極圏の海洋から大気への DMS 放出量の実態は解明されていない.

1.3 大気観測による DMS 放出量の推定

DMS は海洋から大気に放出された後、1–2 日以内に速やかに二酸化硫黄 (SO₂) とメタンスルホン酸 (Methanesulfonic acid; MSA) に酸化してしまうため捕集が難しく、長期的かつ連続的な観測データは存在しない. そこで、DMS の酸化生成物である MSA の測定により、海洋から大気への DMS 放出量の変動が議論されている (e.g. Sharma et al., 2012; Park et al., 2017). 大気中の MSA は、海洋から大気に放出された DMS の時系列変動の約 70%を説明していることが報告されている (Park et al., 2017). ゆえに、MSA は海洋から大気への DMS 放出量の指標となる. 北極圏では、フィンランドの Sevettijarvi,

スヴァールバル諸島の Ny-Ålesund, グリーンランド北西部の Thule, カナダ北東多島の北極海に面した Alert, アラスカの北極海に面した Barrow において大気エアロゾル中の MSA 濃度の観測が行われている (Pei et al., 2021). 北極圏における複数地点の大気観測による MSA 濃度は, 4 月–6 月に極大値を示した (Pei et al., 2021; Sharma et al., 2012). また, 北極海に面した Alert や Barrow の MSA 濃度は, 4 月–6 月と 7 月–8 月に極大値を示した (Sharma et al., 2012). 多くの地点で見られた 4 月–6 月の MSA の極大値は, 中高緯度における植物プランクトンの春季ブルームを起源とする DMS の北方輸送を反映していると推測されているが, Alert の 4 月–6 月の MSA 濃度は, 近傍の海氷密接度と有意な正の相関を示しており, 海氷融解前の海氷縁辺部における DMS 放出量を反映していることが示唆されている (Sharma et al., 2012). また, 7 月–8 月の極大値は近傍の海氷が融解した後のブルームと解釈されている (Sharma et al., 2012). 大気中の MSA の観測データは, 海洋から大気への DMS 放出量を良く反映しており, DMS 放出量の指標として有用である. しかし, 数十年以上継続して大気エアロゾル中の MSA 濃度を観測している地点は, Alert の観測サイトのみである (Pei et al., 2021). ゆえに, 数十年以上の時間規模で変動する北極の海氷とそれが DMS 放出量に与える影響を明らかにするには, エアロゾルの有人観測以前の MSA データが必要になる. そこで注目されるのが, 過去に堆積したエアロゾルが保存されている氷床上のアイスコアである.

1.4 アイスコア中のエアロゾル・MSA に関する研究

グリーンランドや南極氷床上には, 過去に堆積した降雪やエアロゾルが保存されており, アイスコアを掘削して, アイスコアに含まれる溶存イオン種濃度, 有機物濃度やダストを分析することにより, 過去から現代にかけて大気中に存在したエアロゾルの変化を復元することができる. これまで, 陸域起源ダストや海洋・海氷由来の海塩物質等の一次粒子や, 大気中における化学反応により生成される硫酸塩や硝酸塩等の二次粒子の

濃度と組成の変化が復元されてきた (e.g. Legrand, 1997; Curran et al., 2003; Wolff et al., 2006; Iizuka et al., 2012; Iizuka et al., 2018; Nagatsuka et al., 2021; Hattori et al., 2021). アイスコアから得られるエアロゾルの濃度やフラックスは、発生源での放出過程や大気中の輸送・化学反応過程、降水過程、沈着後の変質過程を経た結果であり、過去の大気中のエアロゾル濃度を復元するには降水過程と沈着後のエアロゾルの変質過程を考慮する必要がある。エアロゾル粒子は、降水粒子に溶解または付着して沈着 (washout) するか CCN 活性または雲粒と凝集体として沈着 (rainout) する湿性沈着と、エアロゾル粒子のまま沈着する乾性沈着により氷床上に堆積する (Junge, 1977). アイスコア中のエアロゾル濃度 (C_i) と大気中のエアロゾル濃度 (C_a) の関係は、湿性・乾性沈着を考慮して以下の式で簡略化して示される (Junge, 1977).

$$\dot{b}C_i = k_d C_a + k_w \dot{b}C_a \quad (1-7)$$

\dot{b} はアイスコア掘削地点の積雪の水当量で示す涵養量、 k_w 、 k_d はエアロゾルの湿性・乾性沈着による除去効率である。この式によると、注目するエアロゾルが全て乾性沈着により氷床上に堆積したとすると、涵養量が多いほどアイスコア中のエアロゾル濃度が希釈され、小さくなる。乾性沈着の場合は、アイスコア中のエアロゾル濃度に涵養量を乗してエアロゾル堆積フラックスとして議論することが妥当である。注目するエアロゾルが全て湿性沈着により氷床上に堆積したとすると、アイスコア中のエアロゾル濃度と大気中のエアロゾル濃度が正の比例関係になる。この関係はエアロゾル粒子が全て rainout により湿性沈着した時に限り成り立つ。この仮定の上で雲粒中に取りこまれたエアロゾル粒子の濃度 (C_c) は、以下の式により示される (Junge, 1963; Hidy, 1982).

$$C_c = \varphi C_a \varepsilon / L \quad (1-8)$$

φ は水の密度、 ε は化学成分毎の rainout 効率、 L は雲水量である。雲水量の内、降水として除去される分 (降水量 : \dot{b}) を式 1-8 の両辺に乗すると、

$$\dot{b}C_c = \varphi\varepsilon \frac{\dot{b}}{L} C_a \quad (1-9)$$

$\dot{b}C_c$ は、降水として氷床上に沈着するエアロゾル堆積フラックスなので $\dot{b}C_c = \dot{b}C_i$ となり、 $\frac{\varphi\varepsilon}{L} = k_w$ とすると式 1-7 が成り立ち、アイスコア中のエアロゾル濃度と大気中のエアロゾル濃度の傾き k_w の正の比例関係の説明ができる。ゆえに、大気中のエアロゾル濃度をアイスコア中のエアロゾル濃度から復元できる。しかし、現実には washout により大気中から除去され、氷床上に沈着するエアロゾル粒子も多い。季節・年間の降水量が多く、大気中のエアロゾル粒子を途中で洗浄し尽くした後も降水が続くような場所では、降水量の増加と共にアイスコアのエアロゾル濃度は希釈され、小さくなる。その場合は、エアロゾル堆積フラックスとした方が大気中のエアロゾル濃度の季節・年々変化を良く再現していると言える。しかし、季節・年間の降水量が少なく、降水によって大気中のエアロゾルを洗浄し尽くせない場所では、エアロゾル堆積フラックスとして議論すると実際の大气中のエアロゾル濃度の季節・年々変化に対して降水量のバイアスをかけてしまうことになる。ゆえに、降水量が多い場所で掘削されたアイスコアにおいては、エアロゾル堆積フラックスとして大気中のエアロゾル濃度の変化を復元することが妥当であり、その場合は、季節・年々の降水量に経年変化や大きなばらつきが無いことが理想的である。

MSA は水によく溶け、大半が湿性沈着により氷床上に堆積する (Chen et al., 2018)。低涵養量地域では、MSA は堆積後に再放出し、アイスコア中の MSA 濃度が小さくなることが報告されている (Weller et al., 2004)。南極大陸の複数の浅層コアによると、年間涵養量が $0.1 \text{ m w.eq. yr}^{-1}$ 以上であれば、堆積後の再放出による MSA 損失量が有意でなくなることが示されている (Weller et al., 2004)。また、低涵養量地域で掘削されたアイスコアは、積雪中の MSA 濃度の極大値が夏層から冬層に移動することが指摘されている (Curran et al., 2002; Delmas et al., 2003; Hoshina et al., 2014)。南極氷床の Law Dome 周辺で採取された複数のアイスコアからは、涵養量が $170 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 以

下で、MSA の移動が起きることが示されている (Curran et al., 2002). また、夏に極大を示す酸素安定同位体比と MSA の比較結果からは、年間涵養量が $306 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-2}$ の南極氷床の H72 コアでは正相関を示し、 $35 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-2}$ より小さい南極氷床の DK や DF サイトの積雪試料では逆相関を示したことが報告されている (Hoshina et al., 2014). この低涵養量域での MSA の極大値の移動は、積雪内部で再放出されガス状となった MSA が空隙内を移動したためであると考えられている (Delmas et al., 2003).

アイスコア中の MSA を用いた過去の海氷や海洋生物生産の復元が行われている (e.g. Abram et al., 2013; Osman et al., 2019). アイスコア中の年間の MSA 濃度と海氷面積との関係については、アイスコア掘削地点によって正相関や逆相関を示し、統一的な見解が得られていない (Abram et al., 2013). 正相関を示す理由としては、冬の海氷極大期の海氷面積が大きいとアイスアルジーの生産可能な面積が大きくなると考えられている (Abram et al., 2013). 一方、逆相関を示す理由としては、夏の海氷極小期の海氷面積が小さいと、アイスアルジーを起源として生成された DMS の大気放出が可能な面積が大きくなると考えられている (Criscitiello et al., 2013). グリーンランド氷床内陸部の複数のアイスコア中の年間の MSA の第一主成分 (PC1) 濃度は、産業革命以降から 1990 年代にかけて減少していることが示された (Osman et al., 2019). 1958 年–2016 年の観測による北部大西洋の DMS 濃度の春–秋の推定値は減少しており、これと MSA の PC1 濃度の経年トレンドが定性的に一致したことから、近年の北部北大西洋の生物生産量が減少していることが示唆された (Osman et al., 2019). 以上より、アイスコア中の MSA と海洋生物生産量の関係は、海氷面積を介した間接的な議論か、複数のアイスコアの MSA 濃度を用いた経年トレンドの定性的な議論に留まっている. その理由は、大気中の MSA 濃度を定量的に復元できるほど、涵養量が多く、季節・年々の涵養量が変化しないアイスコア掘削サイトが、グリーンランドや南極氷床上にはほとんどないためである.

1.5 グリーンランド南東ドーム (SE-Dome) アイスコア

グリーンランド南東部は、グリーンランド氷床の中で最も涵養量が大きい地域であり、この地域の涵養量はグリーンランド氷床全体の涵養量の約 30%を占める (Bales et al., 2009; Burgess et al., 2010). グリーンランド氷床南東部のドーム上のサイト (SE-Dome ; 67.18° N, 36.37° W, 3170 m above sea level) において、2015 年 5 月に 90.45 m のアイスコアが掘削された (Iizuka et al., 2016). 詳細は 2.1 章に記すが、SE-Dome アイスコアはアイスコア中の酸素安定同位体比と水安定同位体大気大循環モデルによる酸素安定同位体比のフィッティングにより年代決定が施され、エアロゾル試料毎の日付が付与された。(Furukawa et al., 2017). 全試料の日付の誤差の平均値は ± 2 カ月であり、年層の誤差は無い (Furukawa et al., 2017). この年代決定により、SE-Dome アイスコアの年間平均涵養量は、 1.02 ± 0.20 m water equivalent (w.e.) yr^{-1} であり、グリーンランドの他のアイスコア掘削サイトと比べて、3–4 倍大きいことが示された (Furukawa et al., 2017). 更に、季節毎の平均涵養量のばらつきがほとんどなく (3 月–5 月 : 0.25 ± 0.07 m w.e. yr^{-1} , 6 月–8 月 : 0.25 ± 0.09 m w.e. yr^{-1} , 9 月–11 月 : 0.27 ± 0.09 m w.e. yr^{-1} , 12 月–1 月 : 0.25 ± 0.07 m w.e. yr^{-1}), 秋 (9 月–11 月) のみ 1960 年から 2014 年にかけて涵養量の有意な増加傾向が示されている (Furukawa et al., 2017). 年間および季節毎の涵養量は 0.1 m w.e. yr^{-1} よりも大きいため、積雪表層から大気への MSA の再放出や、積雪中の MSA が移動することによるアイスコア中の MSA の変化は極めて小さい。また、アイスコアの掘削孔からの気温から推定された年平均気温は -20.9 °C であり、夏季の融解再凍結による物質の移動が少ない (Iizuka et al., 2016; 2018). 以上より、SE-Dome アイスコア中の MSA 堆積フラックスは、降水量の経年変化によるバイアスや堆積後の再放出、積雪中の移動の影響がほとんど無く、大気中の MSA 濃度を定量的に復元することができる。更に、高時間分解能での年代決定により季節単位で大気中の MSA 濃度の復元が可能になり、北

部北大西洋の春季ブルームや季節海氷域の退氷後のブルームと MSA の関係を、大気エアロゾル観測と同様に直接的に比較することができる。

1.6 研究目的

本研究では、SE-Dome アイスコアの 1960 年から 2014 年までの季節毎の MSA 堆積フラックスから、過去数十年の急速な温暖化による北極圏の DMS 放出量の変化を明らかにし、それが雲粒子特性と雲アルベドに与える影響を追求することを目的とした。最初に、SE-Dome アイスコア中の季節毎の MSA 堆積フラックスの経年変化を復元し、復元した MSA 堆積フラックスと衛星観測 Chl-*a* 濃度および気象再解析データの風・海氷密接度の比較から、1960 年から 2014 年までの DMS 放出量の変遷とその要因を明らかにした。続いて、復元された DMS 放出量の経年変化と雲粒個数濃度および雲量の比較により、DMS 放出量の変化が雲に与える間接効果について考察した。

第2章. 試料分析と解析手法

2.1 SE-Dome アイスコアの年代決定

極域において降水中の酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は、降水地点における気温の指標となる (e.g. NEEM, 2013; Alley et al., 1997; Furukawa et al., 2017). この性質を利用し、アイスコア研究では氷期・間氷期スケールや数十年スケールの気温の変動の推定に $\delta^{18}\text{O}$ の変動を利用してきた (e.g. Dansgaard et al., 1984; Oeschger et al., 1984; Johnsen et al., 1992). SE-Dome は、グリーンランド氷床において最も年間涵養量が高い場所にあり、また降雪量の季節配分が均一である。そのため、SE-Dome では細かい時間分解能で過去の降雪中の $\delta^{18}\text{O}$ を保存しており、SE-Dome アイスコアは降雪イベント毎の $\delta^{18}\text{O}$ の変動を記録している (Furukawa et al., 2017). その性質により、アイスコアの $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{core}}$) の深度プロフィールと、水安定同位体過程を統合した領域気候モデルと大気大循環モデル (それぞれ REMO-iso (Sturm et al., 2005), iso-GSM (Yoshimura et al., 2015)) から推定された降水の $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{model}}$) の時系列プロフィールのフィッティングにより溶液試料毎の日付の付与が可能になった (Furukawa et al., 2017). 以下に、Furukawa et al. (2017) の年代決定の方法を詳細に記す。まず、アイスコアの深度 0.8 m から 86.5 m までの 1551 個の $\delta^{18}\text{O}$ の測定値の中から水安定同位体モデルの $\delta^{18}\text{O}$ の時系列プロフィールと同定が可能な 170 箇所のタイポイントを指定し、それらの試料の深度に対して水安定同位体モデルの日付を対応付けた (Fig. 2-1). 次に、隣り合うタイポイント間の試料の日付を線形内挿により推定した。

SE-Dome アイスコアの年代決定は、年代が既知の示準層を用いて検証が行われた (Furukawa et al., 2017). グリーンランド氷床では、部分的核開発禁止条約が締結された 1963 年に先立ち頻繁に行われた水爆実験によって、1963 年にトリチウムの濃度のピークが現れる (Koide et al., 1982; Fujii et al., 1990). SE-Dome アイスコアのトリチウムのピークも 1963 年に検出された (Furukawa et al., 2017). グリーンランドの Summit アイス

コアでは、1991年6月15日のピナツボ火山の噴火による SO_4^{2-} のピークが1992年に検出されることが報告されている (Abdalati and Steffen, 1997). SE-Dome アイスコアの SO_4^{2-} も1992年にコア内最大のピークが検出された (Furukawa et al., 2017). 以上より、示準層と SE-Dome アイスコアの年代決定には、1年のずれも示されなかった (Furukawa et al., 2017). また、SE-Dome アイスコアの1カ月単位の日付の推定は、海塩起源物質である Na^+ 濃度と Cl^- 濃度を用いて検証が行われた (Furukawa et al., 2017). 冬季は低気圧により海洋気象が荒れ、海塩粒子が大気中に放出され、アイスコア中の Cl^- と Na^+ の濃度が高くなる。 Na^+ は、大気中の硝酸や硫酸と反応し、塩の粒子を形成し大気中から除去される。したがって、 Cl^- と Na^+ の濃度が小さくなる夏にこの差が明瞭になり、 Cl^-/Na^+ がピークになる (Geng et al., 2014). 前述した年代決定による SE-Dome アイスコアの Na^+ と Cl^-/Na^+ の1959年–2015年の月別平均値は、それぞれ冬と夏にピークを示した (Furukawa et al., 2017). また、各年において Na^+ と Cl^-/Na^+ が最大値を示す月の頻度分布は、 Na^+ と Cl^-/Na^+ 共に正規分布の形を示しており、それぞれの正規分布の中心は1.3月 (標準偏差: 2.1月) と6.7月 (標準偏差: 1.7月) であり、これらの標準偏差から SE-Dome アイスコアの季節単位での誤差は約2カ月と推定された (古川, 2017).

Furukawa et al. (2017) では、鍾乳石などの年代決定に利用されている stalage アルゴリズムにより、SE-Dome アイスコアの溶液試料毎の誤差 (95%信頼区間) が決定された。Stalage アルゴリズムの概要は以下である (Scholz and Hoffman, 2011). 各試料に対して、分析誤差などに起因する日付の誤差を与え、深さ方向に連続する3試料の外側2試料の日付をそれぞれの試料の誤差範囲の中からランダムに選択し、外側2試料を直線で結んで中央の試料の日付を決定する。同じことを複数回行い、中央の試料の日付の正規分布を作成し、95%信頼区間を決定する。SE-Dome アイスコアには、以上の作業が深度方向の全ての試料に対して行われ、各試料の95%信頼区間が推定された (Furukawa et al., 2017).

2.2 アイスコア処理と化学分析

2015年にSE-Domeで掘削された90.45 mのアイスコア (Iizuka et al., 2016) を鉛直約100 mm毎に分割し、セラミックナイフを用いて試料表面に付着した汚染を除去した後、清浄なポリプロピレン容器内で融解し、溶液試料を調製した。試料中の溶存イオン種濃度はイオンクロマトグラフィー (Thermo Scientific 社; ICS-2100) を用いて定量した。陽イオンの測定 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) には、分離カラムにCS-12A (Thermo Scientific 社; ICS-2100) を用い、溶離液には20 mMのメタンスルホン酸を用いた。陰イオン (MS^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) の測定には、分離カラムにAS-14A (Thermo Scientific 社) を用い、溶離液には23 mMの水酸化カリウム溶液を用いた。試料はオートサンプラーで1 mL注入した。これらの条件において測定精度は10%以下である。

2.3 乱数生成プログラム

SE-Dome アイスコアの各溶液試料には、年代決定の誤差が95%信頼区間として与えられている (Furukawa et al., 2017)。この年代決定誤差が、各種溶存イオン濃度の年間および季節統計量に伝搬することが想定される。そこで、各溶液試料の95%信頼区間に基づいた正規分布からランダムに誤差の値を抽出し、その誤差の値を用いて当初の年代からのずれを与え、新たな年代を設定し、その年代に基づいた年間および季節毎の平均値 ± 1 標準偏差を誤差範囲とした。その際、各溶液試料に与えるランダムな誤差は、標準正規分布に従って乱数生成を行うBox Muller法 (Box and Muller, 1958) が搭載された統計解析ソフトRのrnorm関数を使用した。

2.4 後方流跡線解析

過去にSE-Domeに降雪と共に沈着したMSAの起源を推定するための後方流跡線解

析には、National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) が提供している Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPPLIT) model を使用した (Stein et al., 2015). HYSPPLIT モデルの入力データとして最小限必要な気象要素は、東西風速、南北風速、気温、高度または気圧と地表面付近の気圧である (Draxler and Hess, 1998). 本研究では、これらの気象要素に NCEP/NCAR Reanalysis (Kalnay et al., 1996) を使用した. HYSPPLIT モデル内の基本的な空気塊の移流の計算は、以下のようにして行われている、まず、空気塊の初期位置 ($\mathbf{P}(t)$) における 3 次元風速ベクトル ($\mathbf{V}(\mathbf{P}, t)$) を用いて、 Δt 時間後の空気塊の第一推定位置 ($\mathbf{P}'(t + \Delta t)$) を定め (式 2-1), 次に、空気塊の初期位置と第一推定位置における 3 次元風速ベクトルの平均値を用いて、空気塊の初期位置から Δt 時間後の位置 $\mathbf{P}(t + \Delta t)$ を確定している (式 2-2) (Draxler and Hess, 1998).

$$\mathbf{P}'(t + \Delta t) = \mathbf{P}(t) + \mathbf{V}(\mathbf{P}, t)\Delta t \quad (2-1)$$

$$\mathbf{P}(t + \Delta t) = \mathbf{P}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{V}(\mathbf{P}, t) + \mathbf{V}(\mathbf{P}', t + \Delta t)]\Delta t \quad (2-2)$$

この基本的な空気塊の移流の式を基にして、大気境界層内部における空気塊の乱流輸送の効果などが加わり HYSPPLIT モデルが構成されている (Stein et al., 2015).

2.5 気象再解析データ

SE-Dome アイスコア中の MSA の変動要因として、DMS の各種放出因子と海氷密接度を解析に用いた. DMS を海洋から大気に放出させる要素の一つであるガス交換速度は、海上 10 m 風速と海水面温度を用いた関数が提案されており、その内、海上 10 m 風速に強く依存する (e.g. Huebert et al., 2010). また、海氷は融解すると海洋の成層化に寄与するため、植物プランクトンのブルームや海洋中の DMS 濃度の変動に大きく影響する. 本研究では、これらの解析に ERA5 気象再解析データセット (Hersbach et al., 2020) を使用した. 海上 10 m 風速と海水面温度には時間解像度が 1 時間、空間解像度が $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ のプロダクトを使用した. 海氷には、海氷密接度の時間解像度が 1 時間と 1 カ月、

空間解像度が $0.25^{\circ} \times 0.25^{\circ}$ のプロダクトを使用した。

2.6 衛星観測クロロフィル a データ

海水中の DMS 濃度は、植物プランクトンが体内の浸透圧調節や抗酸化のために生成する DMSP が細菌により分解されることにより生成される。植物プランクトンのバイオマスの目安となるクロロフィル a (以下, Chl-*a*) 濃度は、European Space Agency (ESA) が Glob Colour にて提供している Chl-*a* 濃度データセットを使用した (<http://www.globcolour.info/>)。本研究で使用した Chl-*a* 濃度は、bio-optical モデルに複数センサ (SeaWiFS, MODIS (Aqua), MERIS, VIIRS) の Normalized water-leaving radiance (NWLR) を入力させて見積もられたものである (Maritorena et al., 2002; Maritorena and Siegel, 2005)。複数の衛星観測 Chl-*a* 濃度をコンポジットしているため、単体衛星による Chl-*a* 濃度データセットよりも、時空間解像度が細かく、提供しているデータの期間も長く、1998 年から現在まで存在する (Maritorena et al., 2010)。本研究では、時間解像度が 1 カ月、空間解像度が $4 \text{ km} \times 4 \text{ km}$ のプロダクトを解析に使用した。

2.7 衛星観測雲データ

グリーンランド南東部沿岸部の DMS 由来のエアロゾルの経年変化と雲粒有効半径および雲粒個数濃度の関係を解析した。雲データセットには、European Space Agency (ESA) が提供している Cloud-cci AVHRR-PMv3 データセットを使用した (Stengel et al, 2020)。本データセットに使用されている衛星は、改良型高分解能放射計 (Advanced Very High Resolution Radiometer; AVHRR) を搭載した NOAA の 7, 9, 11, 14, 16, 18, 19 号機であり、これらは各地方の上空を約 13 時から 15 時の間に通過する極軌道衛星である。解析には、本データセットの高次処理プロダクト (Level-3C) を使用した。Level-3C プロダクトは、1982 年から現在まで存在し、時間分解能は 1 月毎、空

間分解能は $0.05^\circ \times 0.05^\circ$ である。雲の解析には、雲量（全層，低層，中層，高層），水雲の雲粒有効半径（ CER_{liquid} ），水雲雲水量（LWP），雲頂温度（CTT），水雲の光学的厚さ（ COT_{Liquid} ）， $0.8 \mu m$ の雲アルベドを使用した。雲の分類は International Satellite Cloud Climatology Project（ISCCP）の規格に準拠して，低層雲が 1000–680 hPa，中層雲が 680–440 hPa，高層雲が 440–50 hPa と定義されている。Cloud-cci AVHRR-PMv3 データセットの雲の光学的厚さや雲粒有効半径などの雲粒子特性は，放射伝達の計算と観測データを比較することにより推定するアルゴリズム（Nakajima and King., 1990）が利用されている。水雲の雲粒個数濃度（ $N_{d,Liquid}$ ）は，Gryspeerdt et al. (2016) の以下の式を用いて導出した。

$$N_{d,Liquid} = \gamma f(T) COT_{Liquid}^{\frac{1}{2}} CER_{Liquid}^{-\frac{5}{2}} \quad [cm^{-3}] \quad (2-3)$$

$$\gamma = 1.37 \times 10^{-5} \quad [m^{-\frac{1}{2}}] \quad (2-4)$$

$$f(T) = 0.0192CTT - 4.293 \quad (2-5)$$

$f(T)$ は凝結速度であり，雲頂温度によって定められている関数（Bennartz, 2007）を使用した。

Cloud-cci AVHRR-PMv3 データセットでは，海洋表層の植物プランクトンが利用可能な日射量の指標として光合成有効放射量の推定が行われている。光合成有効放射量には，期間が 1982 年–現在まで存在し，時間解像度が 1 ヶ月毎，空間解像度が $0.05^\circ \times 0.05^\circ$ の Level-3C プロダクトを解析に使用した。

海氷域においては，雲と海氷の誤検知により誤差が大きいことが指摘されている（Stengel et al, 2020）。本研究で使用する全ての雲プロダクトにおいて，ERA5 気象再解析データの海氷密接度が 10% 以上の海域における雲は解析から除外した。

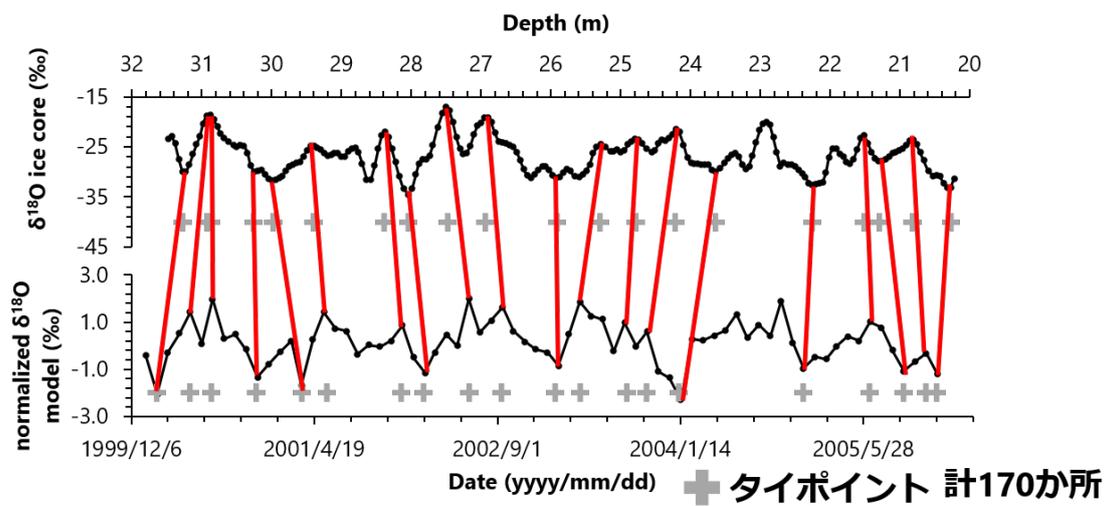


Fig. 2-1. The schematics of the fitting method between $\delta^{18}\text{O}_{\text{core}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{model}}$.

第3章. 1960年から2014年のMSA堆積フラックスとその変動要因

3.1 はじめに

北極圏では、フィンランドの Sevetijarvi では 1995 年、スヴァールバル諸島の Ny-Ålesund では 1998 年から 2009 年、グリーンランド北西部の Thule では 2010 年から 2012 年、カナダ北東多島の北極海に面した Alert では 1980 年から 2009 年、アラスカの北極海に面した Barrow では 1991 年から 2004 年に大気エアロゾル中の MSA 濃度の観測が行われた (Pei et al., 2021). この内、10 年以上連続して MSA 濃度を測定している観測所は、カナダ北東部 Alert の 30 年間とスヴァールバル諸島 Ny-Ålesund の 11 年間のみであり (Pei et al., 2021; Sharma et al., 2012), 大気中の年間および季節毎の MSA 濃度の数十年以上の長期変化は明らかになっていない. アイスコアは過去に堆積した降雪中の各種溶存イオン濃度を保存しているが、涵養量が小さいと、それらの堆積後の揮発による損失と再配分の影響が大きくなり、大気中のエアロゾル濃度の復元が不可能になる (Curran et al., 2002; Delmas et al., 2003; Weller et al., 2004; Hoshina et al., 2014). また、降雪量の年々および季節毎のばらつきが大きいと、濃度に降雪水量を乗じて求める各種イオン堆積フラックスに降雪量のバイアスが生じる. 本研究では、年間平均涵養量がグリーンランド氷床の他のアイスコア掘削地点と比べて 3-4 倍大きく、年々および季節毎の涵養量のばらつきが小さい SE-Dome アイスコアを使用し、上述したアイスコアに起因する不確定性を最小化し、大気エアロゾル観測と同等の時間分解能と精度で大気中の MSA 濃度の変化を復元した.

3.2 年間および季節毎の MSA 堆積フラックスの年々変化

1960 年から 2014 年に相当する SE-Dome アイスコア全層中の合計 395 試料において MSA が検出された. これは、1 年間あたり約 7 試料において MSA が検出されたことに相当する (Fig. 3-1). 溶液試料毎に対して MSA 濃度に水当量厚さを乗じ、各年につい

て年間（1月～12月）および季節毎（冬:1月～3月, 春:4月～6月, 夏:7月～9月, 秋:10月～12月）に積算し, MSA 堆積フラックス（以下, MSA_{flux} ）を見積もった. SE-Dome アイスコアの2002年～2014年の年間の MSA_{flux} の平均値は, 全期間(1960年～2014年)の平均値に対して有意に高かった (Fig. 3-2a, Table 3-1). 一方, 1972年～2001年の年間の MSA_{flux} の平均値は, 全期間の平均値に対して有意に低かった (Table 3-1). 1960年から2001年にかけて, 年間の MSA_{flux} は, 有意な減少傾向を示し ($-0.0061 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, $p < 0.05$), グリーンランド内陸部の複数のアイスコア中の MSA 濃度の19世紀後半から20世紀にかけての減少傾向 (Legrand et al., 1997; Maselli et al., 2017; Osman et al., 2019) と整合した結果が得られた. 一方, 2002年以降の MSA_{flux} の増加に関しては, グリーンランド内陸部のアイスコアや大気エアロゾル観測による報告事例が無く, 本研究により初めて示された.

SE-Dome アイスコア中の各月の MSA_{flux} の1960年～2014年の平均値は, 4月から増加し, 7月に最大値に達し (Fig. 3-3), その後, 減少傾向を示した. 一方, 年代毎の MSA_{flux} には, 以下に示すような季節変動の違いが見られた. Fig. 3-4 に, 年間の MSA_{flux} が高い期間 (2002年～2014年) と低い期間 (1972年～2001年), 中程度の期間 (1960年～1971年) の月別の MSA_{flux} の平均値を示す. 1960年～1971年の MSA_{flux} は, 3月から増加し, 6月に最大値に達し, 11月に向けて減少した. 1972年～2001年の MSA_{flux} は, 2月から増加し, 7月に最大値に達し, 9月に向けて急速に減少した. 2002年～2014年の MSA_{flux} は, 1年を通して常に検出されたが, 3月から増加し, 7月に最大値に達し, 9月まで高い MSA_{flux} を保ち続けた. 2002年～2014年の7月～9月の MSA_{flux} の平均値は, 1972年～2001年に対して3～6倍増加した. 第3.5章と第3.6章では, 北部北大西洋の北緯45度以北の遠洋における植物プランクトンのブルームの期間である4月～6月を春, グリーンランド海の季節海氷域のブルームの期間である7月～9月を夏と定義し, それぞれの季節における MSA_{flux} の年々変化とその要因を議論する.

3.3 年代決定誤差による MSA 堆積フラックスの誤差

MSA 分析を行ったアイスコア試料の年代推定誤差（95%信頼区間）の幅が年や季節を跨いでいる場合、年間および季節毎の MSA_{flux} の推定（オリジナルの日付）に年代推定誤差が伝搬していることが想定される。そこで、年代推定誤差に起因する MSA_{flux} の誤差をモンテカルロ法に基づいて以下のように評価した。各試料の年代の 95%信頼区間（Fig. 3-1）に基づいた正規分布に従ってランダムにオリジナルの日付からのずれを与え、新たな年代を設定し、その年代に基づいて年間および季節毎の MSA_{flux} を再計算した（ランダム推定された日付）。尚、新たな日付を与えた際、隣り合う試料の日付方向の順番が逆転し、アイスコアの深度方向の順番と矛盾する可能性がある。この時は、オリジナルの日付からランダム推定された日付への変化の幅が隣の試料の日付を跨がないように誤差の与え方に制限を設けた（Fig. 3-5）。以上の作業を 1000 回繰り返して行い、1000 通りの年間 MSA_{flux} および季節毎の MSA_{flux} を求め、それらの平均値と標準偏差を求め、年代および季節毎の MSA_{flux} の平均値 \pm 1 標準偏差をアイスコアの年代決定誤差に起因する MSA_{flux} の誤差範囲とした。

以上に示す SE-Dome アイスコアの年代決定誤差を考慮した MSA_{flux} の値 ($MSA_{flux,simulated}$) と、Furukawa et al. (2017) の年代決定に基づくオリジナルの MSA_{flux} の値 ($MSA_{flux,original}$) の比較を行った。年間および季節毎の $MSA_{flux,simulated}$ の年々変化は、 $MSA_{flux,original}$ と同じ変化傾向を示し、 $MSA_{flux,original}$ の値はすべての年において $MSA_{flux,simulated}$ の誤差範囲内であった（Fig. 3-6）。また、年代毎の月別の $MSA_{flux,simulated}$ の変化傾向も $MSA_{flux,original}$ と変わらず、 $MSA_{flux,original}$ の値は 1960 年–1971 年の 8 月を除くすべての月において $MSA_{flux,simulated}$ の誤差範囲内であった（Fig. 3-7）。以上から、SE-Dome アイスコアの MSA_{flux} の年々および季節変化とその要因を考察する際に、年代決定誤差の伝搬による MSA_{flux} の変化は無視できると判断した。

3.4 SE-Dome に到達する空気塊の起源推定

SE-Dome アイスコアに含まれる各種溶存イオン濃度の変動に影響を与える地域とその貢献度を推定するために、SE-Dome に到達する空気塊の存在確率の空間分布を求めた。1960年から2014年の6時間毎（UTC 00h, 06h, 12h, 18h）にSE-Dome上空の対地高度10, 200, 400, 600, 800, 1000 mに到達する空気塊について、過去7日以内の1時間毎の1.0×1.0度平面内における位置情報（緯度、経度、高度）をHYSPLIT modelより計算した。対象とする期間において、各グリッドに空気塊が存在した（プロットされた）回数の積算値を、すべてのプロット数で除した値を、各グリッドの空気塊の存在確率（Existence Probability）として算出した。その際、空気塊が存在した高度が1000 m a.g.l.より高い場合は計算から除外した。また、MSAは液相に取り込まれやすく湿性沈着する割合が大きいため、すべての流跡線のプロットに対してERA5気象再解析データのSE-Domeの降水量を乗じて重み付けを行った。各季節における空気塊の存在確率の累積度数をFig. 3-8に示す。また、累積度数が100–60, 100–40, 100–20となる海域をそれぞれCDF40, CDF60, CDF80として地図上に記す（Fig. 3-9）。1960年–2014年を対象とした累積度数の空間的な広がり、冬よりも夏の方が小さかった（Fig. 3-8, Fig. 3-9）。これは、夏の方がSE-Domeに近い海域から空気塊が輸送されやすいことを意味する。

3.5 春のMSA堆積フラックスの変動要因

1960年から2014年にかけて春の MSA_{flux} は、有意な変化傾向を示さなかった（ $+0.0002 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, $p = 0.89$ ）（Fig. 3-2b）。海洋中のDMSを大気に放出させるには、海洋中のDMS濃度とガス交換速度が重要である（Liss and Merlivat, 1986; Huebert et al., 2010）。海洋中のDMSは、主に植物プランクトンが浸透圧調節や抗酸化のために生成するDMSPが細菌により分解されることにより生成される。植物プランクトン内のDMSP濃

度は、植物プランクトンの種毎に異なり、DMSP から DMS への変換効率もバクテリアの硫黄要求度や日射、水温等の環境因子によって変化する。北大西洋の北緯 45° – 64° 、西経 25° – 45° における連続プランクトン採取器を用いた観測から、珪藻と渦鞭毛藻の存在割合は 1957 年から 2006 年にかけて変化していなかったことが示されている (Head et al., 2010)。海水中のバクテリアによる DMSP から DMS への変換効率が有意に経年変化しないと仮定すると、植物プランクトンの春季ブルームの強度によって海水中の DMS 濃度が変化することが想定される。このような仮定の基で、植物プランクトンのバイオマスの目安となる Chl-*a* 濃度と SE-Dome アイスコアの春の MSA_{flux} の年々変化の比較を行った。1998 年から 2014 年において、SE-Dome アイスコア中の春の MSA_{flux} の年々変化と衛星観測による春の Chl-*a* 濃度の年々変化は、グリーンランド南東沖のイルミンガー海において有意な正相関が示された (Fig. 3-10a)。春の MSA_{flux} とイルミンガー海 (北緯 55° – 62° 、西経 22° – 38°) の Chl-*a* 濃度の領域平均値の相関係数は 0.69 ($p < 0.01$) であった (Fig. 3-10b)。

ガス交換速度は、海上風速の増加に伴って大きくなることが複数の実験結果により示されている (Liss and Merlivat, 1986; Wanninkhof, 1992; Woolf, 1997; Nightingale et al., 2000)。海洋上の大気圧イオン化質量分析計による大気と海洋の DMS 濃度の測定と渦相関法を組み合わせてガス交換速度が推定された結果、 4 – 12 m s^{-1} 程度の中間風においてはガス交換速度の変動の 87% を海上 10 m 風速で説明できることが示されている (Huebert et al., 2010)。一方、同様の観測手法において、海上 10 m 風速が約 11 m s^{-1} を超える強風になるとガス交換速度が弱まることも報告されている (Bell et al., 2013)。本研究では、Bell et al. (2013) の観測データから、風速 8 – 11 m s^{-1} (Intermediate Wind; IW) においてガス交換速度が最も大きくなることを読み取り、ERA5 気象再解析データの海上 10 m 風速を用いて IW の頻度 (Frequency of Intermediate Wind; FIW) を推定し、春の MSA_{flux} との関係性を解析した。その際、FIW はグリッド毎の IW の発生回数の積算値を総時間数で除

した値とした。また、海氷面と海面上では、摩擦抵抗が大きく異なり、ERA5の気象再解析データの海上10 m風速にバイアスがかかるため、海氷密接度が10%以上の海域は解析から除外した。SE-Domeの春の MSA_{flux} の年々変化と春のFIWの年々変化には、グリーンランド周辺の他の海域と同様に、イルミンガー海において有意な相関はなかった ($r = -0.04, p = 0.87$) (Fig. 3-10c, d)。

以上より、SE-Dome アイスコア中の春の MSA_{flux} の変動は、風速ではなくイルミンガー海の春季ブルームの強度に大きく作用されることが示唆された。ここで、イルミンガー海の春(4月-6月)に大気中にもたらされたMSAがSE-Domeの降雪日に輸送されていることを、MSAが空気塊と共に運ばれると仮定して、後方流跡線解析により検証した。Fig. 3-11にイルミンガー海の対地高度1000 m以下を通過した空気塊がSE-Domeに到達し、降雪をもたらした日数を示す。イルミンガー海を通過した空気塊がSE-Domeに到達し降雪をもたらした日数は、1998年-2014年を平均して27日であり、4月-6月の全日数の30%に相当した (Fig. 3-11a)。また、春にイルミンガー海を通過してSE-Domeに到達した空気塊の降雪日数の年々変化は、1998年-2014年にかけて有意な減少傾向を示したが ($-1.1 \text{ days yr}^{-1}, p < 0.01$) (Fig. 3-11a)、春の MSA_{flux} の年々変化と有意な相関関係を示さなかった (Fig. 3-11b)。また、年代毎(1960年-1971年, 1972年-2001年, 2002年-2014年)の春にSE-Dome上空に到達した空気塊の存在確率を対地高度1000 m以下における鉛直5層に切り分けて推定した (Fig. 3-12)。すべての年代において、春にSE-Dome上空に到達した空気塊の存在確率は、イルミンガー海において対地高度が低くなるほど大きくなることが示された (Fig. 3-12)。以上より、春にSE-Domeに到達するMSAは、イルミンガー海の海水面付近から比較的多く輸送されており、SE-Domeに到達する空気塊の輸送経路の変化やSE-Domeにおける春の降雪日数の変化は春の MSA_{flux} の年々変化に作用していなかったことが考えられる。

以上より、SE-Dome アイスコアの春の MSA_{flux} は、1960年から2014年にかけて有意

な変化傾向を示さず、1998年から2014年の年々変化がイルミンガー海の春のChl-*a*濃度に大きく影響されていることが分かった。1998年–2014年のSE-Domeアイスコアの春のMSA_{flux}とイルミンガー海の春のChl-*a*濃度の正の相関関係を過去に外挿すると、1960年から2014年にかけて、春のイルミンガー海表層の海洋生物生産量は有意に変化していなかったことが考えられる。

3.6 夏のMSA堆積フラックスの変動要因

夏のMSA_{flux}は、1960年から2014年にかけて有意な増加傾向を示した (+0.0037 mg m⁻² yr⁻¹, $p < 0.05$) (Fig. 3-2c)。また、2002年–2014年のMSA_{flux}の平均値は、1972年–2001年の平均値と比べて3–6倍増加した (Fig. 3-4)。夏のMSA_{flux}の変動要因を明らかにするために、春のMSA_{flux}の変動要因を解析したときと同様に夏のMSA_{flux}とChl-*a*濃度、FIW、海氷密接度の相関係数を求めた。北部北大西洋やグリーンランド海、グリーンランド南東沿岸海域において、夏のMSA_{flux}の年々変化と夏のChl-*a*濃度、FIW、海氷密接度の年々変化の間には、有意な相関関係は見られなかった (Fig. 3-13)。そこで、2002年–2014年の夏のMSA_{flux}の3–6倍の増加が、SE-Domeの周辺海域における大きな環境の変化によると考え、年代毎のChl-*a*濃度、FIW、海水面温度、海氷の変化に着目した。

SE-Domeアイスコアに含まれる夏のMSA_{flux}の変動に最も影響を与える地域を推定するために、SE-Dome上空に到達した空気塊の存在確率を求めた (Fig. 3-14)。いずれの期間 (1960年–1971年、1972年–2001年、2002年–2014年) も、SE-Domeに到達した空気塊が存在した海域は、北部北大西洋とグリーンランド海に広がっていた (Fig. 3-14)。特に、グリーンランド南東部沿岸海域の大気下層ほど、空気塊の存在確率が高かった (Fig. 3-14)。

次に、Chl-*a*濃度とFIWについて、MSA_{flux}が高い年代 (2002年–2014年) と低い年

代（1972年–2001年の）の平均値の差を求めた（Fig. 3-15）。2002年–2014年のChl-*a*濃度は1998年–2001年に対して、グリーンランド南東部に沿った沿岸海域で有意に高く（Fig. 3-15a）、1960年–2014年の夏季にSE-Domeに到達した空気塊の過去7日間の存在確率の累積度数が100–60となるCDF40海域（以下、夏のCDF40海域と記す。）（Fig. 3-9）において 0.20 mg m^{-3} 増加した（ $p < 0.01$ ）。一方、2002年–2014年のFIWは1998年–2001年に対して、MSA_{flux}とChl-*a*濃度に有意差が見られたグリーンランド南東沿岸海域において有意差は見られず（Fig. 3-15b）、夏のCDF40海域においても同様に有意差が見られなかった（+1.1%, $p = 0.53$ ）。夏のCDF40海域における夏のChl-*a*濃度の相対頻度をFig. 3-16に示す。1998年–2001年は、 $0.2\text{--}0.4 \text{ mg m}^{-3}$ に相対頻度の最大値が見られたのに対し、2002年–2014年は、 $0.4\text{--}0.6 \text{ mg m}^{-3}$ に相対頻度の最大値が見られた（Fig. 3-16）。つまり、2002年–2014年の方が、植物プランクトンの生産量が大きく、グリーンランド南東沿岸海域から放出されるDMS濃度が大きかったことが考えられる。

海水面温度の増加は、分子拡散係数を増加させ、ガス交換速度を大きくし、DMS放出量を増加させる（e.g. Wanninkhof, 1992; 2014）。夏のCDF40海域における2002年–2014年の海水面温度の平均値は1998年–2001年の平均値に対して 1.1°C 上昇した（ $p < 0.01$ ）。式1-2と式1-6より、海水面温度の 1.1°C の上昇は、ガス交換速度の4%の増加に寄与する。この増加割合は、夏のMSA_{flux}の3–6倍の増加に対して著しく小さいため、海水面温度の増加がDMSの放出に与える物理的作用は夏のMSA_{flux}の増加にほとんど影響していないことが考えられる。

季節海氷域では、海氷融解により海洋に供給された淡水が海洋表層の成層を促し、同時に日射が当たることで、海洋表層で植物プランクトンブルームが起き、DMS濃度が高まることが示されている（Wu et al., 2007; Galí and Simó., 2010）。つまり、季節海氷域においては、海氷後退日が海洋表層への日射の供給量と淡水供給のタイミングを制御し、

ブルームの強度やタイミングを変え、海洋中の DMS 濃度に影響を与えることが想定される。本研究では、ERA5 気象再解析データの各グリッドにおいて 4 月から 9 月の間に 1 時間間隔のデータセットの海水密接度の日平均が最後に 10%を下回った日をその年の海水後退日とした。1960 年–2014 年の夏の CDF40 海域における月別の海水面積 (SIE_{CDF40}) の経年変化を、地球の回転楕円体形状を考慮して算出した各グリッドの面積に、海水密接度の月平均値を乗じ、CDF40 海域において積算することにより見積もった。本研究では、DMS が海洋から大気に放出可能な海域の面積を、CDF40 海域の総面積 (SE_{CDF40}) に対する開水面面積 ($SE_{CDF40} - SIE_{CDF40}$) の割合とした。グリーンランド周辺の季節海水域における、各年代の海水後退日の平均値を Fig. 3-17 に、1960 年–2014 年の通年の CDF40 海域における各月の開水面面積割合の年々変化を Fig. 3-18 に示す。2002 年–2014 年は、海水の後退がグリーンランド南東部のほとんどの海域で 7 月中に生じたことが示された (Fig. 3-17c)。1972 年–2001 年のグリーンランド南東部における海水は 8 月まで残っており (Fig. 3-17b)、1960 年–1971 年が最も遅く、9 月になっても後退しない領域が多く見られた (Fig. 3-17a)。CDF40 海域の開水面面積割合は、どの月も 2014 年に向かって増加傾向を示しており、7 月に CDF40 海域の海水が完全に開く年が、2002 年以降に頻発するようになった (Fig. 3-18)。

海水融解後の海洋表層におけるブルームは、淡水供給による成層化や海水下のアイスアルジーの放出、海洋表層への日射の供給により引き起こされる (Wu et al., 2007; Galí and Simó, 2010)。これらの要素の内、海洋表層への日射の供給量は 8 月から 7 月に海水後退が早期化することで大きく変化することが推測される。そこで、グリーンランド南東沿岸部の CDF40 海域における 2002 年–2014 年の海水後退日が 7 月になり、1972 年–2001 年と比べて 1 カ月早期化したことで、海洋表層に供給される日射量の変化を衛星観測による光合成有効放射量を用いて推定した。Fig. 3-19 は、衛星観測データが存在している 1982 年–2014 年の光合成有効放射量の CDF40 海域における月別の平均値を

示している。1982年–2014年の光合成有効放射量の平均値より、CDF40海域の7月の光合成有効放射量は8月と比べて 19.1 W m^{-2} ($p < 0.01$) 高いことが示された (Fig. 3-19a)。したがって、CDF40海域において夏の海氷後退日が8月から7月に早まったことは、海洋表層に供給される日射量を増やし、ブルームの強化に貢献したことが考えられる。一方、夏の MSA_{flux} が高い2002年–2014年と低い1982年–2001年の年代間において、雲量の変化が地表面に到達する日射量を変化させている可能性がある。2002年–2014年と1982年–2001年の夏(7月–9月)の各月における光合成有効放射量の差は、それぞれ 5.8 W m^{-1} ($p < 0.01$)、 4.8 W m^{-1} ($p < 0.01$)、 -1.7 W m^{-1} ($p = 0.11$) であった (Fig. 3-19b)。7月と8月の年代間の光合成有効放射量には有意差が認められたが、上述した8月に対する7月の光合成有効放射量の増加量 (19.1 W m^{-2}) と比べてはるかに小さい。したがって、年代間において雲量の減少により地表面に到達する日射量が増加したことよりも、海氷後退日が8月から7月に早期化して海洋表層に供給される日射量が増えたことの方がブルームの強化に貢献したことが考えられる。

以上の結果から、SE-Dome アイスコアの2002年–2014年の夏の MSA_{flux} を3–6倍大きくした要因は、以下のメカニズムであると考えられる。2002年–2014年のグリーンランド南東沿岸部の海氷後退は7月に起こり、1972年–2001年の海氷後退よりも約1カ月程度早くなることで、海洋表層に供給される光合成有効放射量が増加した (Fig. 3-17, Fig. 3-18, Fig. 3-19)。2002年–2014年には、CDF40海域における早期の海氷後退と同時に Chl-a 濃度が増加した (Fig. 3-15a, Fig. 3-16)。以上より、グリーンランド南東沿岸海域では、海氷の早期後退と海洋表層への日射供給量の増加が植物プランクトンのブルームを強化し、DMS 濃度が高まり、海洋から大気へのDMS放出量が増加し、大気中のMSA濃度が増加したことが考えられる。

3.7 他地域の海水減少に駆動される DMS 放出量の変化

本研究では、海水後退日の早期化が海洋表層の生物生産量と DMS 濃度の増加を引き起こし、海洋から大気への DMS 放出量の増加させたことを示唆した。グリーンランド中西部のイルリサットの沖合に位置するバフィン湾中部においても、2002 年以降に海水後退日が早期化し、Chl-*a* 濃度の増加が見られた (Fig. 3-14, Fig. 3-16)。このようなグリーンランド南東沿岸海域と同様の現象が、北極圏の他の地域でも見られていることから、近年進行する北極温暖化の中で、夏の海水は急速に減少しており、北極圏の多くの海域で夏の海洋から大気への DMS 放出量が既に増加していることが推測される。

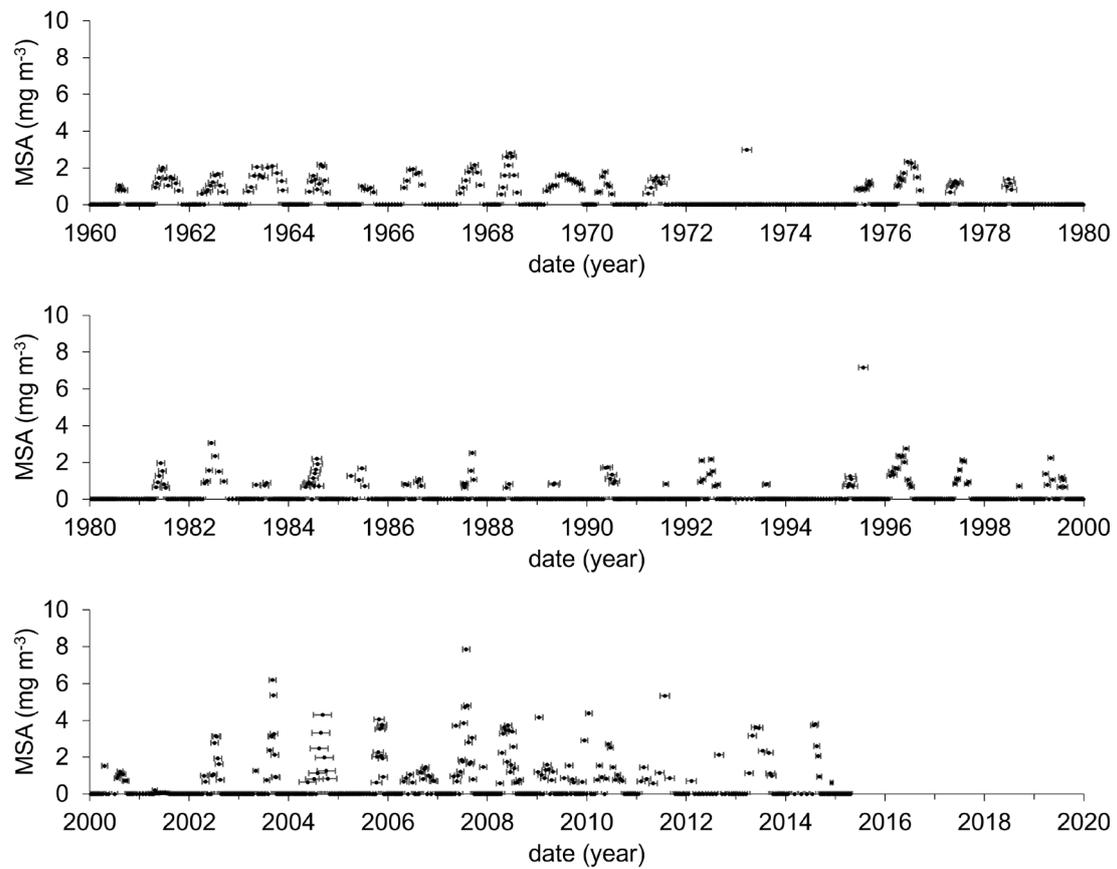


Fig. 3-1 MSA concentrations for each samples. Error bars denote 95% confidence intervals (Furukawa et al., 2017).

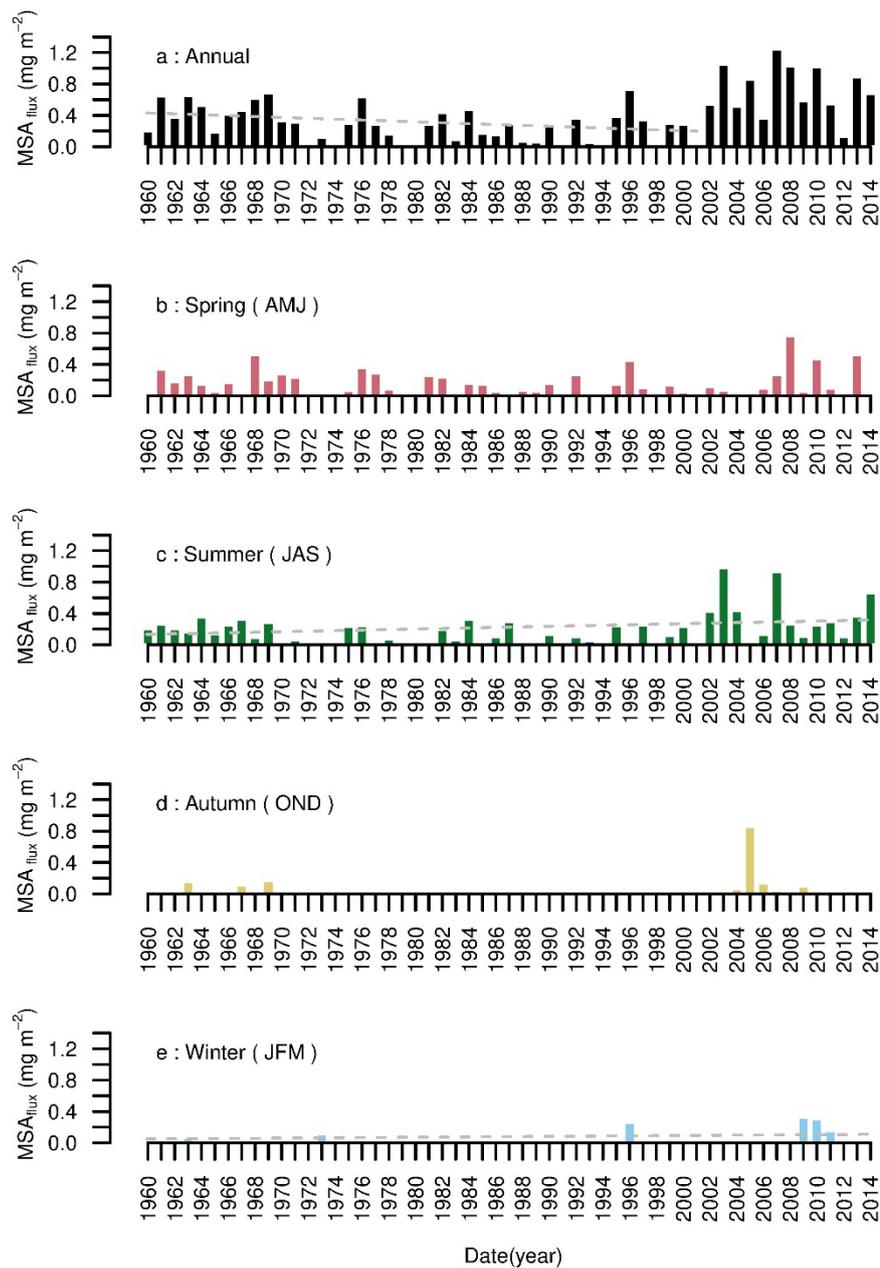


Fig. 3-2 Interannual variations in MSA_{flux} . (a–e) denote the interannual variations in MSA_{flux} of annual and each season (a: January–December, b: January–March, c: April–June, d: July–September, e: October–December). Gray dotted lines are regression lines.

Table 3-1 Mean annual MSA_{flux} for each period and their differences from the entire period. σ is the standard deviation of MSA_{flux} for each period. p -value is significancy of the differences by Student's t -test.

Period	Mean \pm σ ($mg\ m^{-2}\ yr^{-1}$)	Difference ($mg\ m^{-2}\ yr^{-1}$)	p-value
1960–2014	0.39 ± 0.31	—	—
1960–1971	0.45 ± 0.18	0.06	0.23
1972–2001	0.21 ± 0.20	-0.18	< 0.01
2002–2014	0.73 ± 0.32	0.34	< 0.01

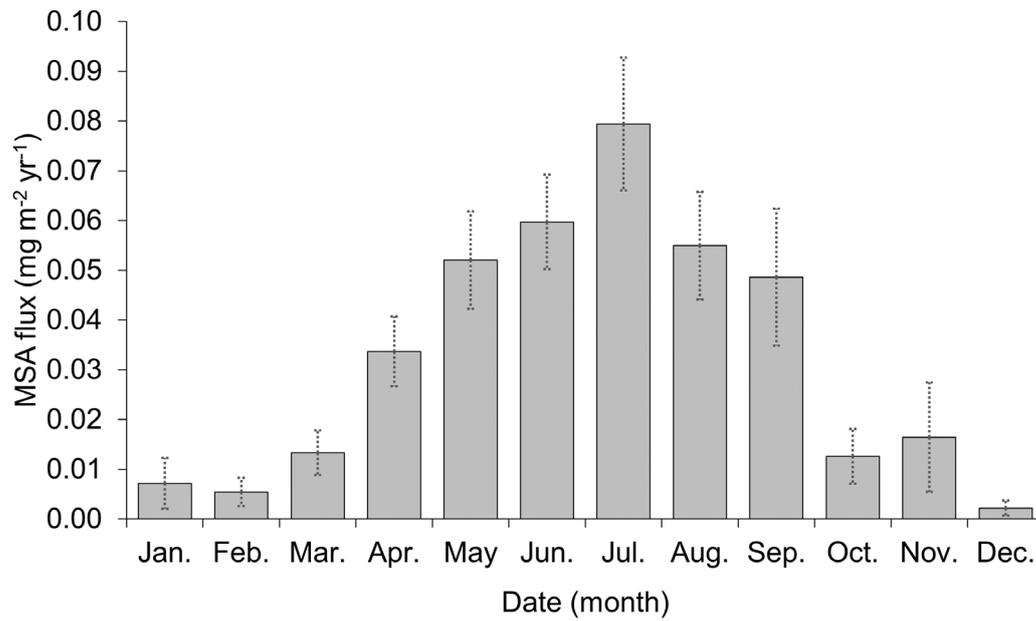


Fig. 3-3 Monthly MSA_{flux}. The bar graphs colored denote the monthly MSA_{flux} from 1960–2014. The MSA_{flux} is the mean value the period in a month. The error bars denote the ±1 standard error.

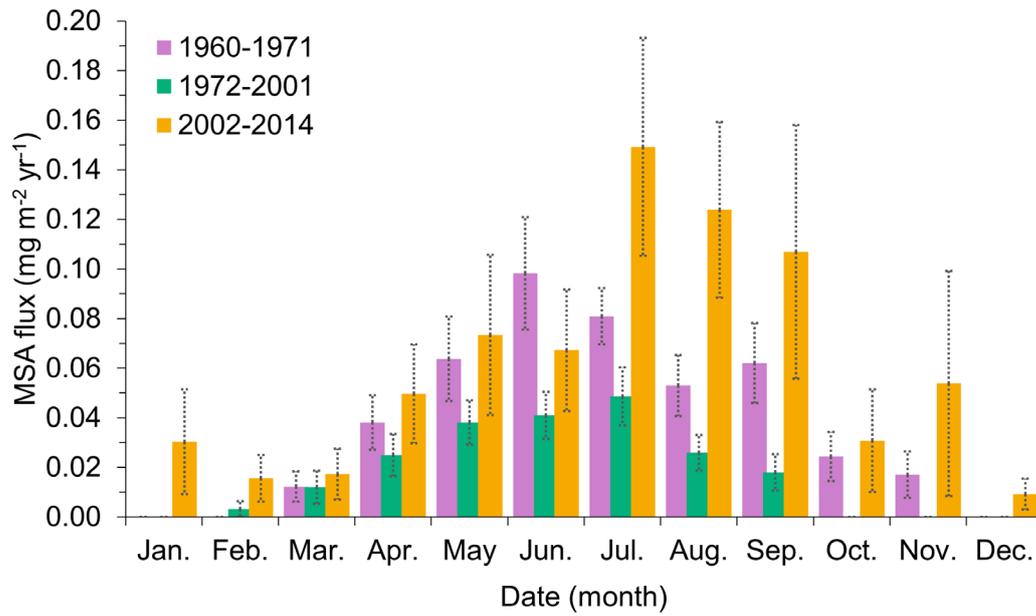
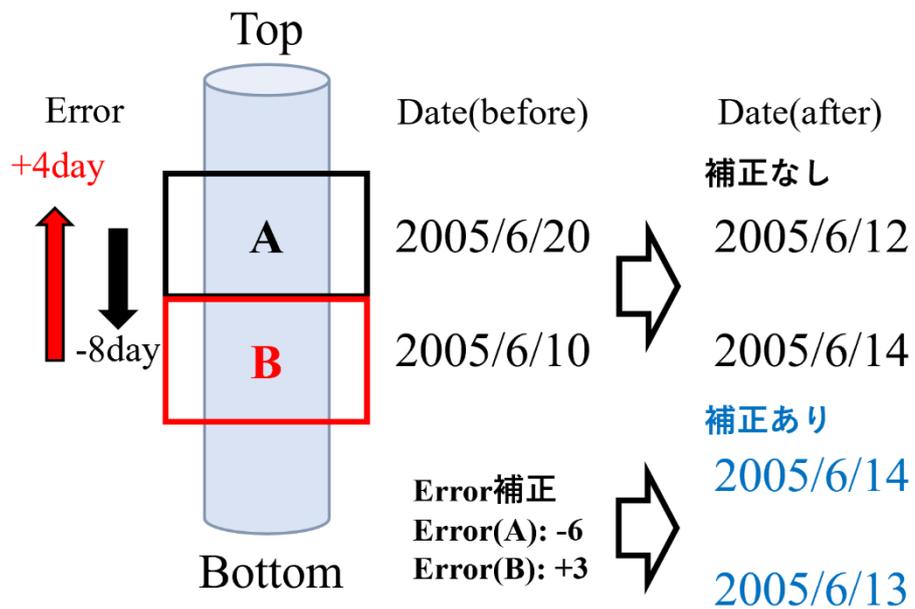


Fig. 3-4 Monthly MSA_{flux} for each period. The bar graphs colored by purple, green, and orange denote the monthly MSA_{flux} from 1960–1971, 1972–2001, and 2002–2014, respectively. The MSA_{flux} is the mean value for each period in a month. The error bars denote the ± 1 standard error.



Error(日付誤差)の補正

$$\text{Date(diff)} = \text{Date(A)} - \text{Date(B)}$$

$$\text{Error(A)} = \text{int} \left(\text{Date(diff)} \times \frac{\text{Error(A)}}{|\text{Error(A)}| + |\text{Error(B)}|} \right)$$

$$\text{Error(B)} = \text{int} \left(\text{Date(diff)} \times \frac{\text{Error(B)}}{|\text{Error(A)}| + |\text{Error(B)}|} \right)$$

(int: 切り捨て)

Fig. 3-5 The method of the random error calibration.

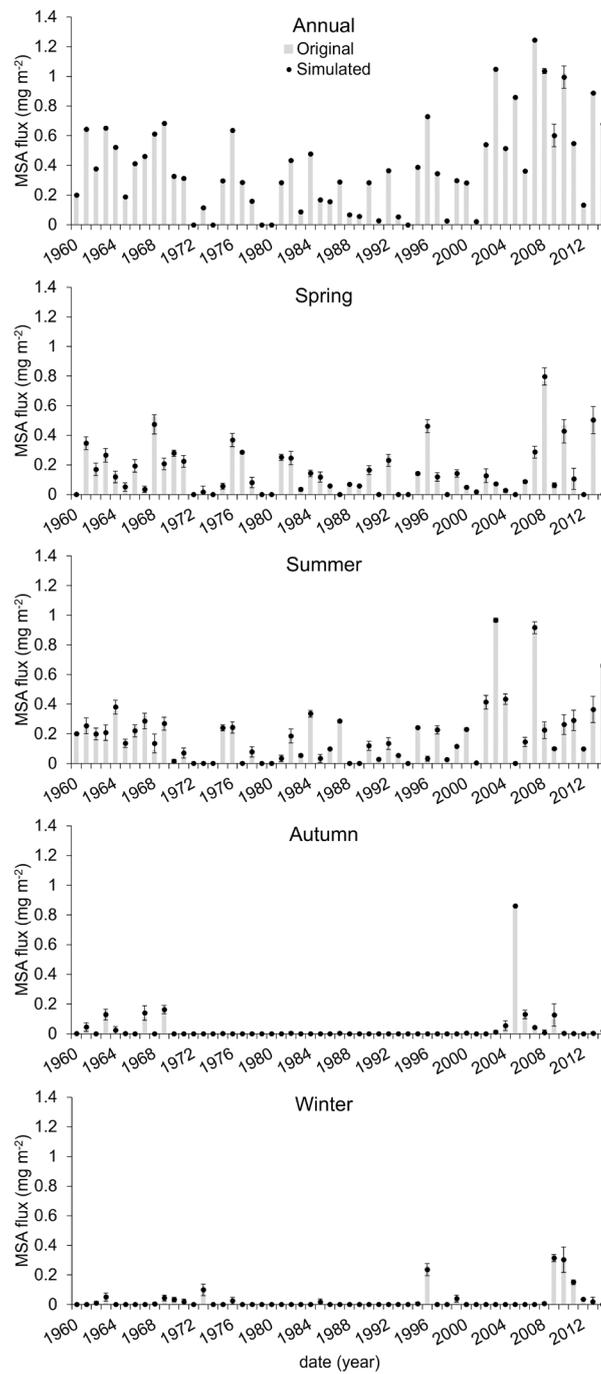


Fig. 3-6 Uncertainty of interannual MSA_{flux} variation for each season. The black circles and error bars are the mean value and the standard deviation for 1000 simulated MSA_{flux} considering the age determination error in each MSA sample. The grey bar graphs are the mean value of original MSA_{flux} dataset, which do not consider the age determination error.

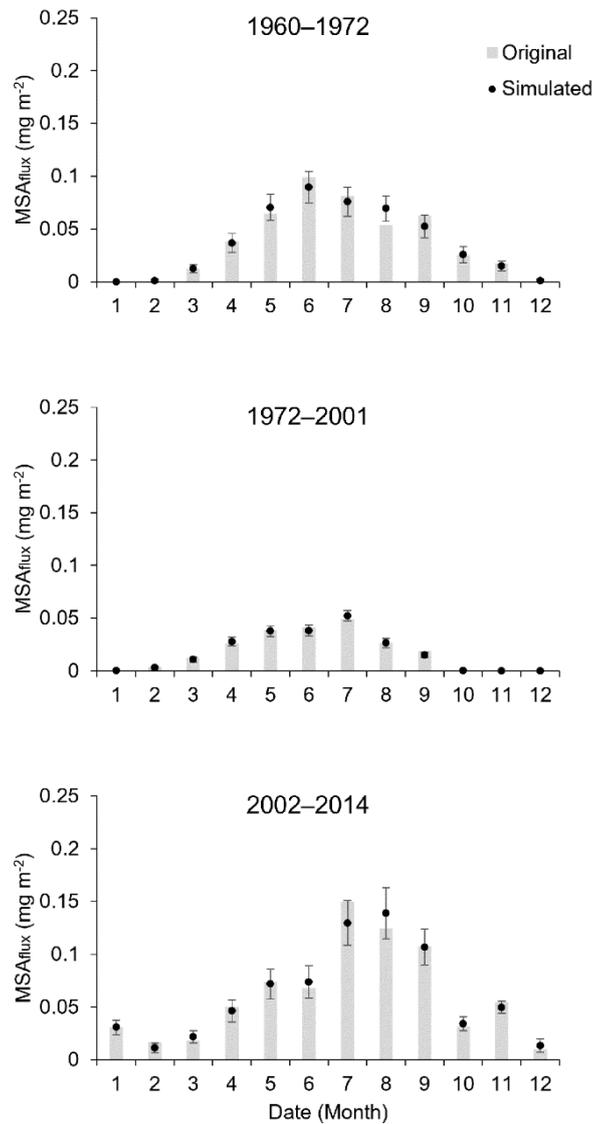


Fig. 3-7 Uncertainty of monthly MSA_{flux} variation from 1960–1971 (top), 1972–2001 (center), and 2002–2014 (bottom). The black circles and error bars are the mean value and the standard deviation for 1000 simulated MSA_{flux} considering the age determination error in each MSA sample. The grey bar graphs are the mean value of original MSA_{flux} dataset, which do not consider the age determination error.

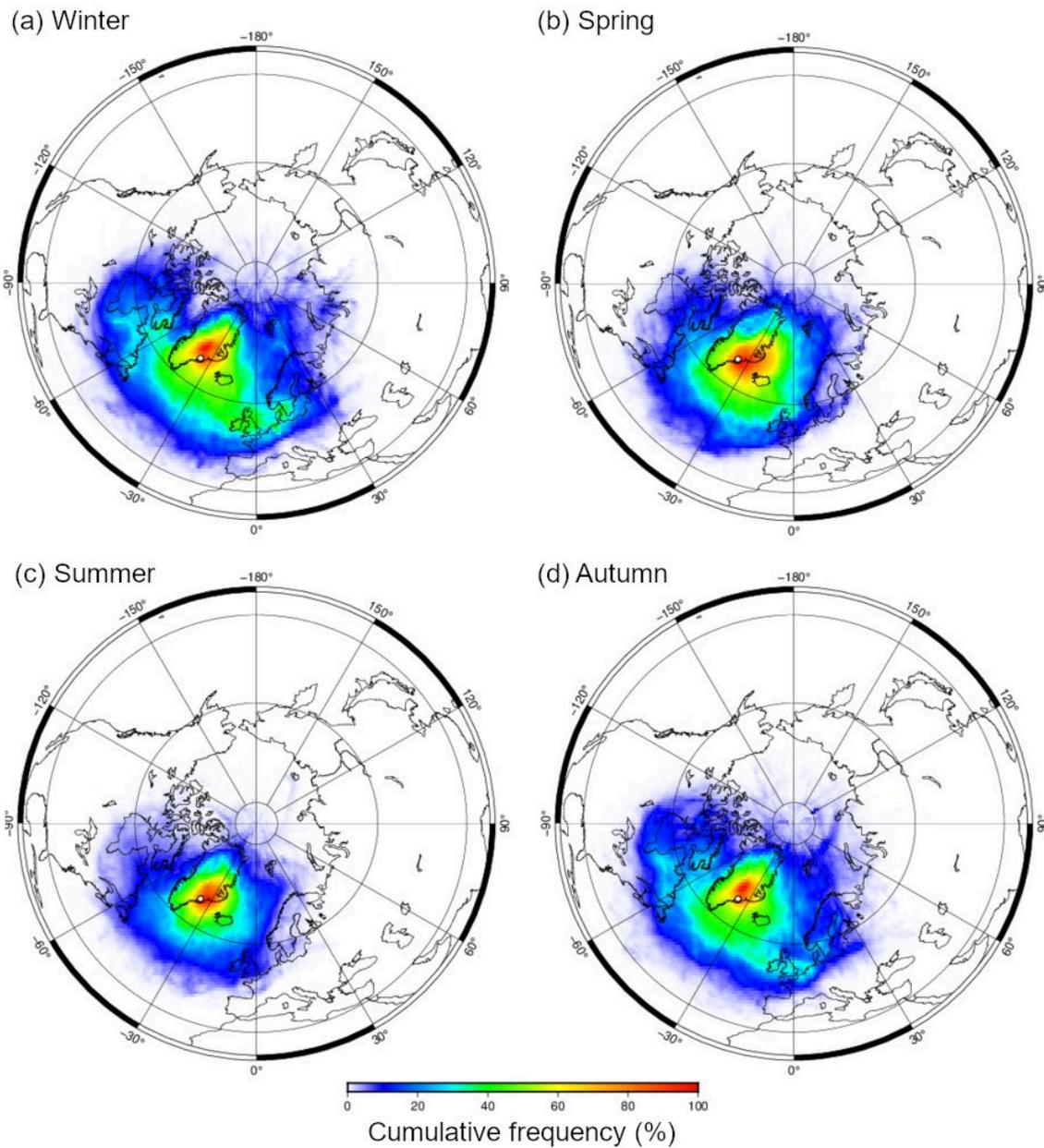


Fig. 3-8 The cumulative frequency of the existence probability that indicates a frequency of an air mass occurring in a target area during the past 7 days. (a)–(c) denote the winter (January–March), spring (April–June), summer (July–September) and winter (October–December) from 1960–2014, respectively. Black circles show the position of the SE-Dome site.

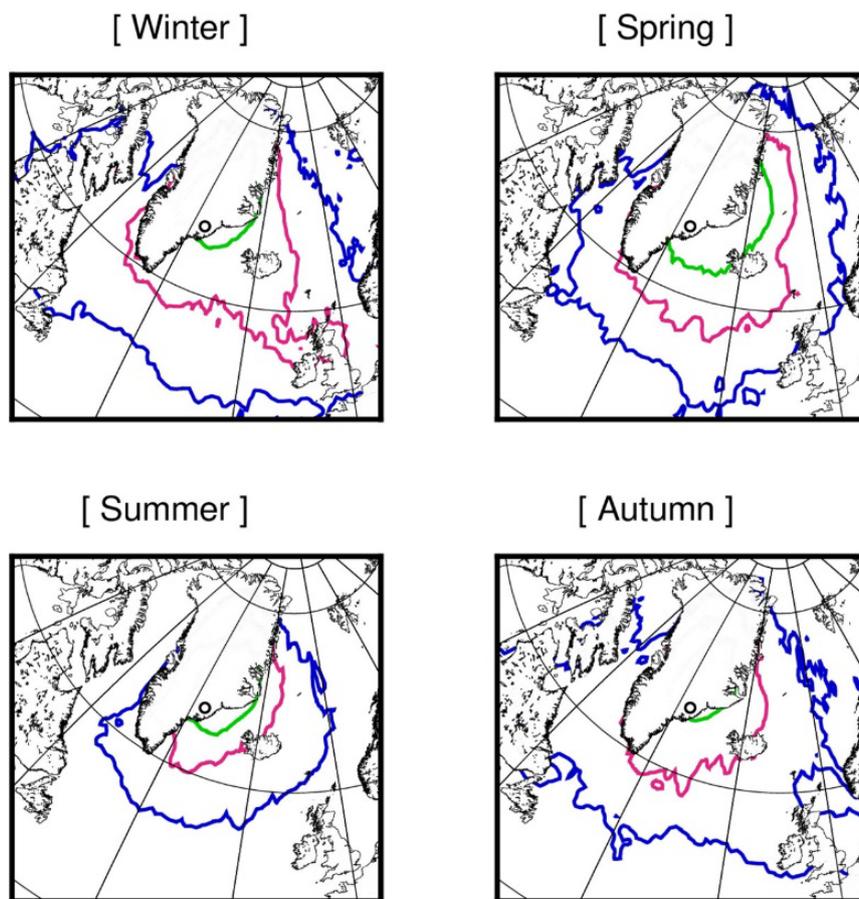


Fig. 3-9 The CDF40 (green), CDF60 (purple) and CDF80 (blue) region during each season from 1960–2014. The land area is hidden on the white. The inside of CDF40 line is the higher contribution area as the source of MSA deposited on the SE-Dome site. Black circles show the position of the SE-Dome site.

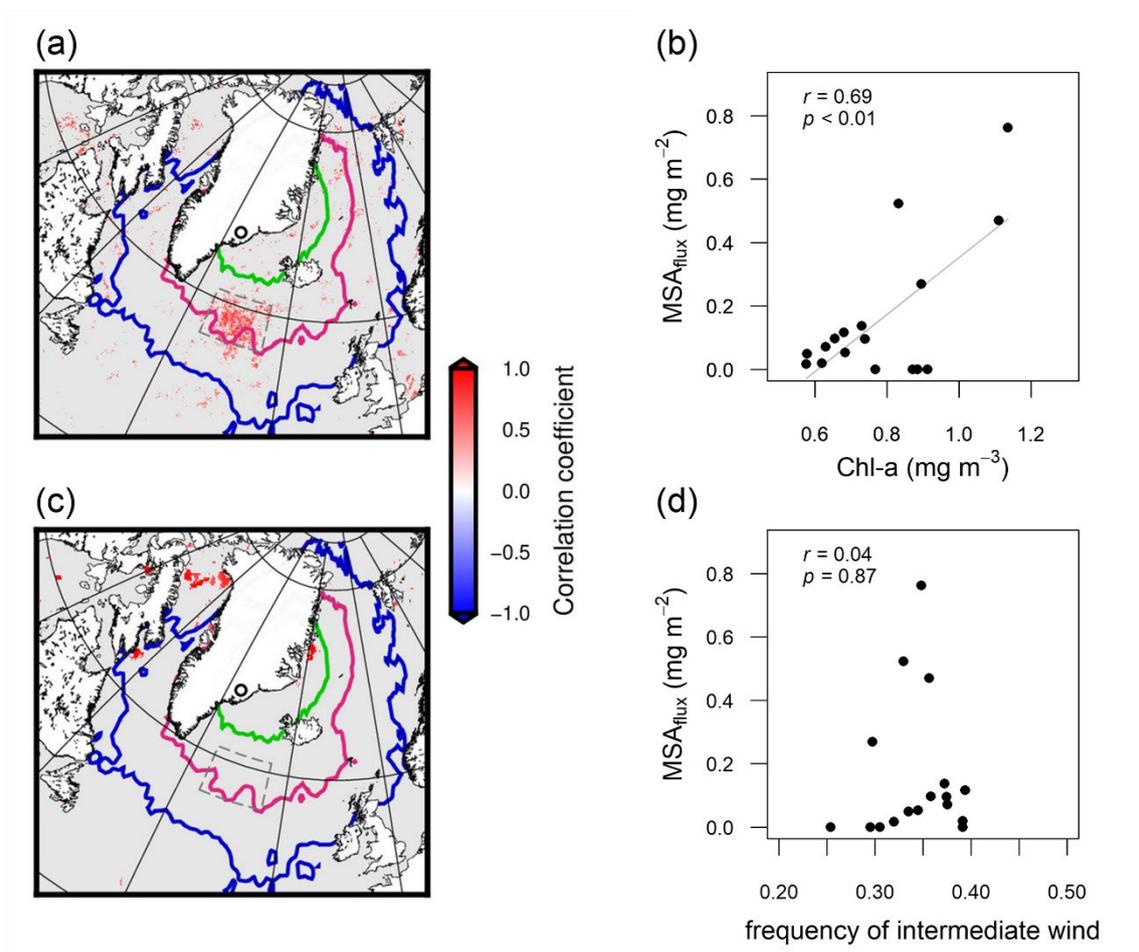


Fig. 3-10 The relationship between the spring MSA_{flux} and each factor. (a) Correlation coefficient between MSA_{flux} and Chl-*a* during spring from 1998–2014. (b) Scatter plot of MSA_{flux} and Chl-*a* during spring. (c) Correlation coefficient between MSA_{flux} and the frequency of intermediate wind during spring from 1998–2014. (d) Scatter plot of MSA_{flux} and frequency of intermediate wind during spring. Colored regions in (a) and (c) denote $p < 0.05$ with Student's *t*-test. Green, purple, and blue contours in (a) and (c) denote the cumulative density function 40%, 60%, and 80% region, respectively, of air mass probability revealed by the backward trajectory analysis during spring from 1960–2014. Gray dashed boxes in a and c denote the area of 55°N–62°N and 22°W–38°W. The values of the Chl-*a* in (b) and the frequency of intermediate wind in (d) are the spatial means in gray dashed boxes in (a) and (c). Black circles in a and c show the position of the SE-Dome site. Gray line in (b) is the regression line.

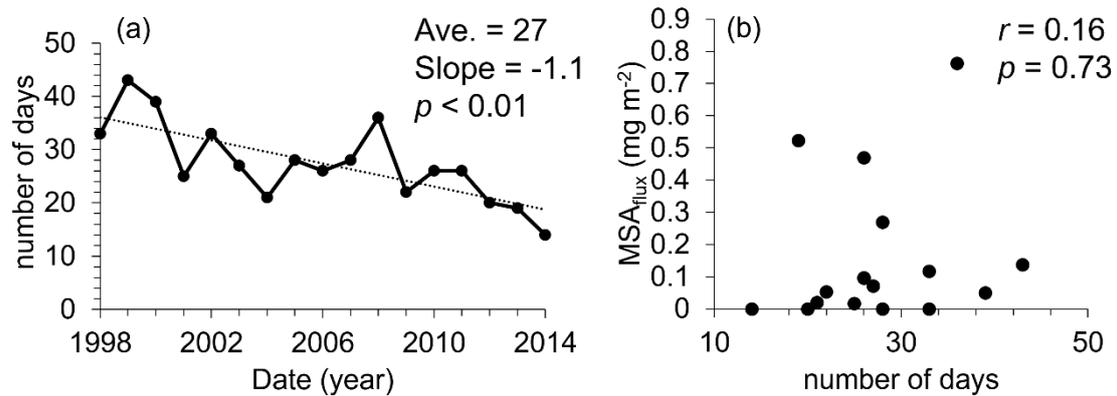


Fig. 3-11 The number of days that air parcels passing below 1000 m above sea level in the Irminger sea (55°N – 62°N , 22°W – 38°W) reached the SE-Dome and brought snowfall. (a) The interannual variations of the number of that days. The dotted line is regression line. The significance of the slope denotes a p value with a bootstrap test. (b) The relationship between the number of that days and the spring MSA_{flux} . The correlation coefficient between the number of that days and the spring MSA_{flux} is denoted by r and the significance of the correlation coefficient is denoted by p .

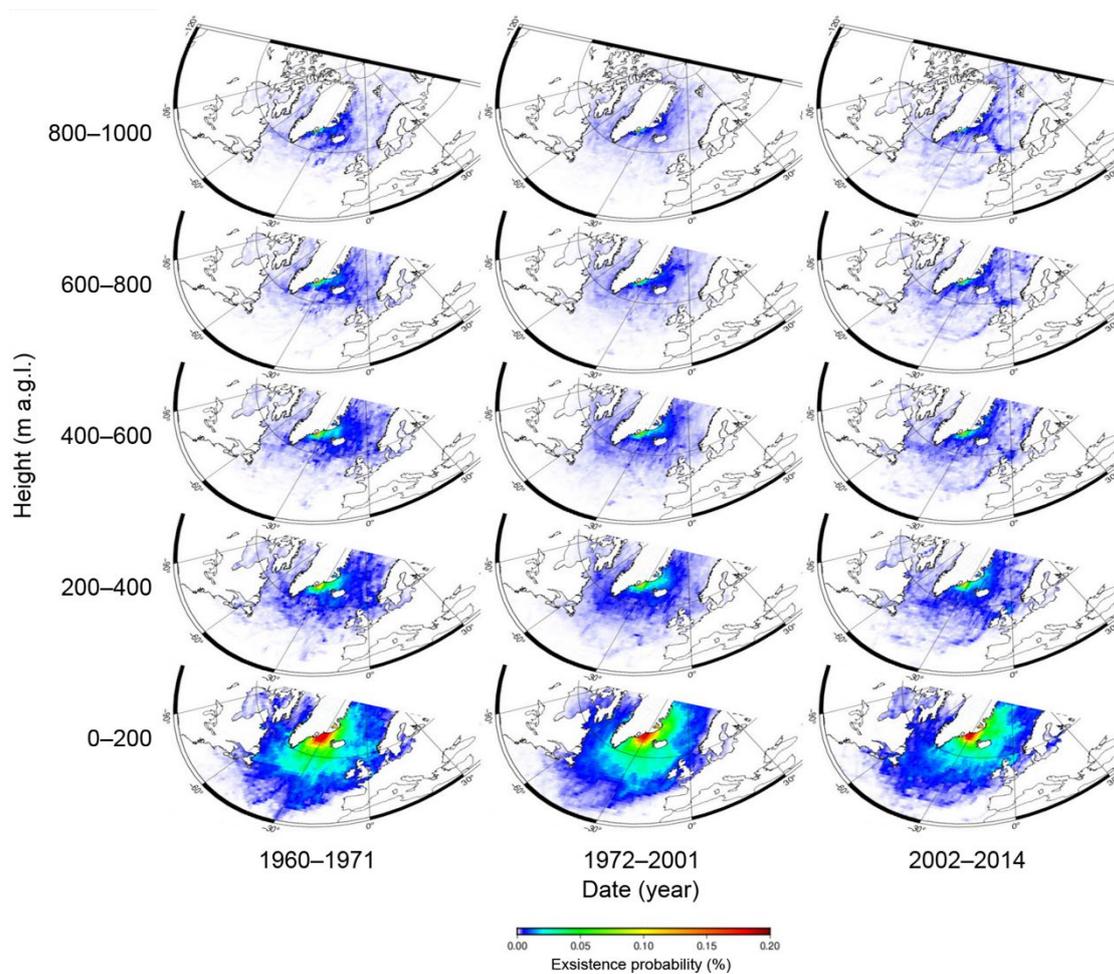


Fig. 3-12 The existence probability of an air mass occurring during the past 7 days reaching the SE-Dome in spring. We estimated the existence probability for 5 layers (0–200, 200–400, 400–600, and 800–1000 m a.g.l.). These maps only display values on the sea and do not display those on the ground. However, the calculation considered the contribution of air mass on the ground. Black circles show the position of the SE-Dome site.

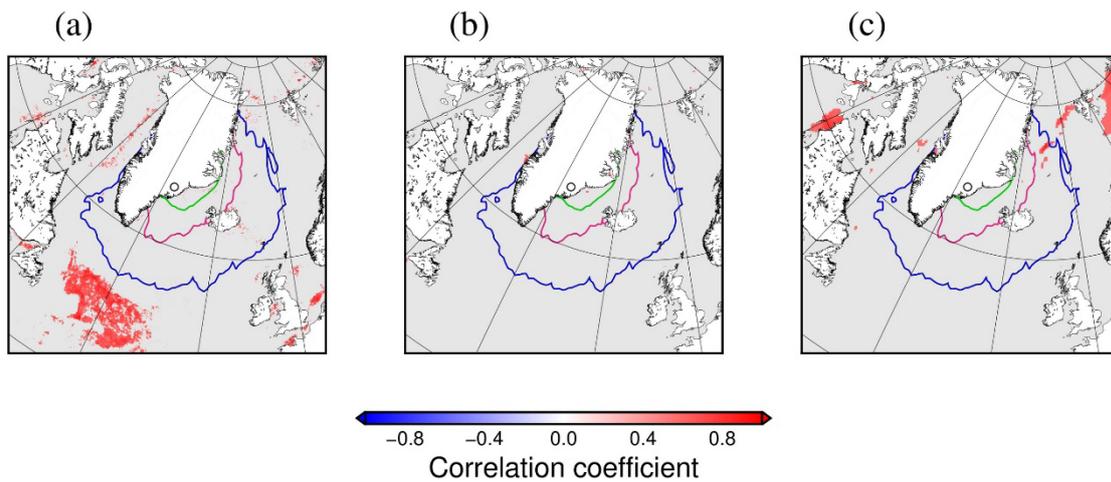


Fig. 3-13 Distributions of the correlation coefficient between the MSA_{flux} and (a) Chl-*a*, (b) the frequency of intermediate wind, and (c) sea ice concentration during summer from 2002–2014. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's *t*-test. Green, purple and blue contours in (a) and (c) denote the cumulative density function 40%, 60%, and 80% region, respectively, of air mass probability revealed by the backward trajectory analysis during summer from 1960–2014. Black circles show the position of the SE-Dome site.

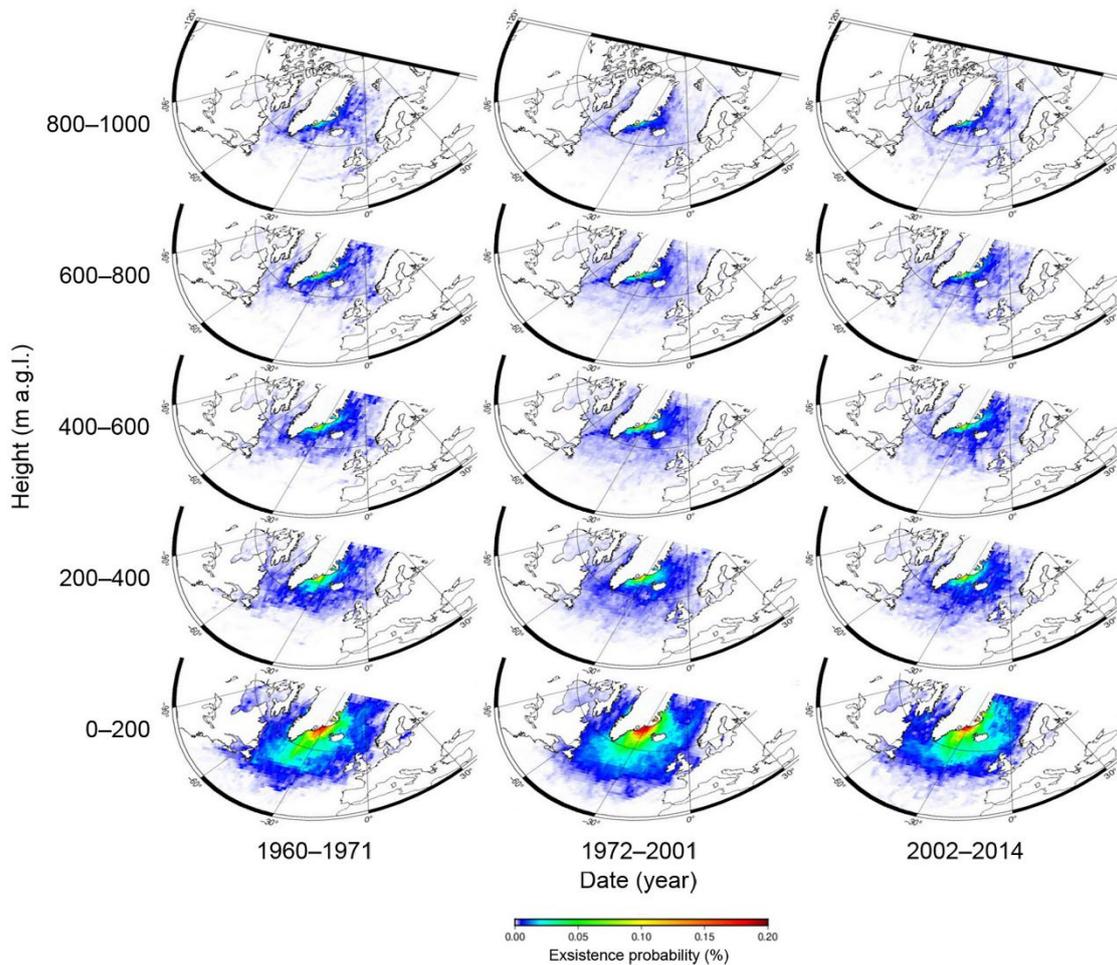


Fig. 3-14 The existence probability of an air mass occurring during the past 7 days reaching the SE-Dome in summer. We estimated the existence probability for 5 layers (0–200, 200–400, 400–600, and 800–1000 m a.g.l.). These maps only display values on the sea and do not display those on the ground. However, the calculation considered the contribution of air mass on the ground. Black circles show the position of the SE-Dome site.

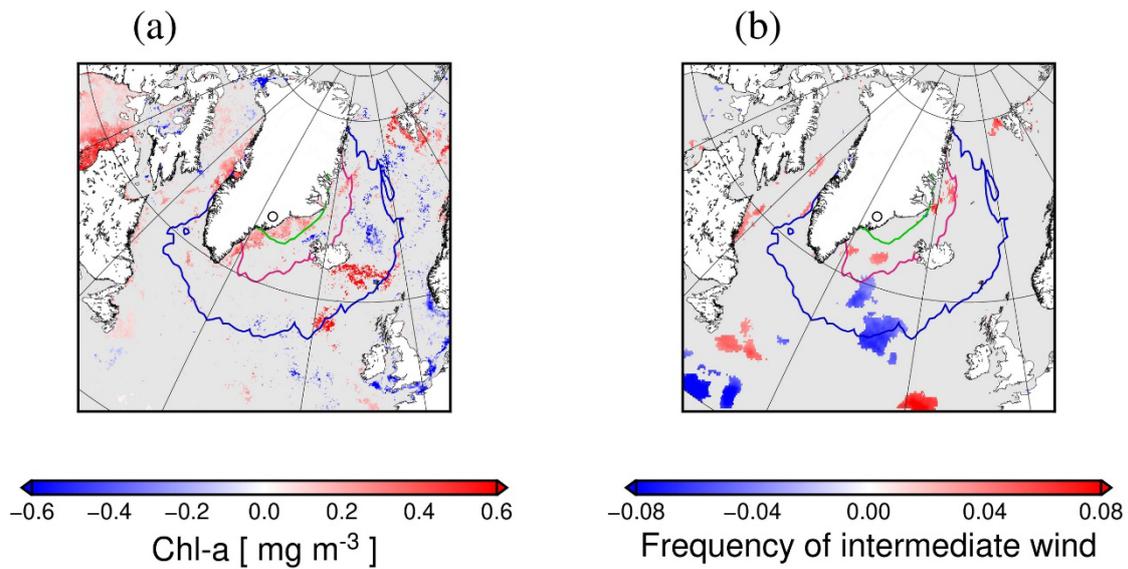


Fig. 3-15 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1998–2001 for Chl-*a* (a) and the frequency of intermediate wind (FIW) (b). Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's *t*-test. Green, purple and blue contours in (a) and (c) denote the cumulative density function 40%, 60%, and 80% region, respectively, of air mass probability revealed by the backward trajectory analysis during summer from 1960–2014.

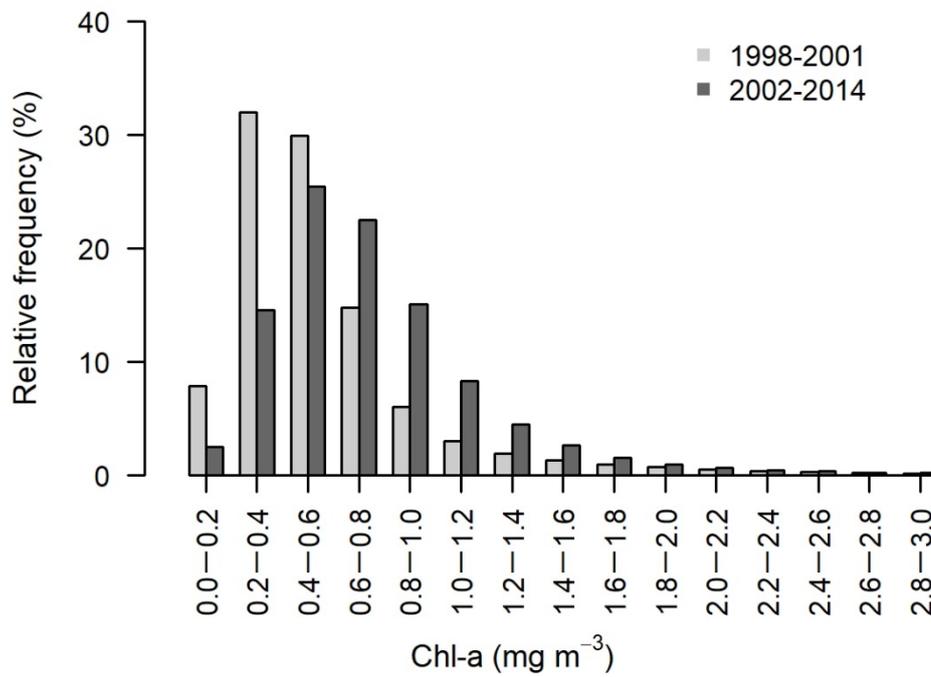


Fig. 3-16 Relative frequency of Chl-*a* concentrations. Light gray and dark gray bar graphs denote the relative frequency of the Chl-*a* concentrations from 1998–2001 and 2002–2014, respectively. This is the ratio from all grid cells with sea ice concentrations below 10% within the region of CDF40 during summer from 1960–2014.

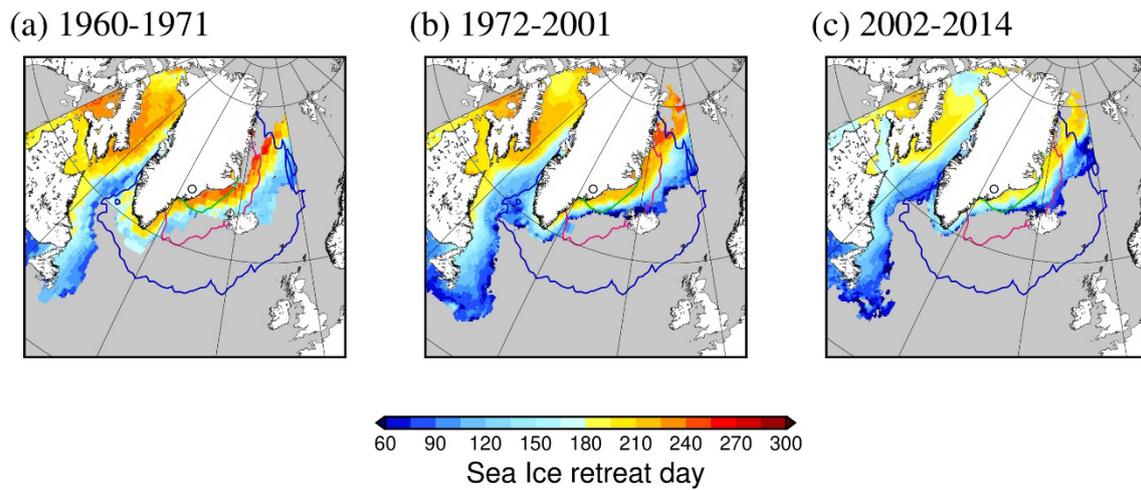


Fig. 3-17 Sea ice retreat day. (a–c) denote the sea ice retreat day of the year around Greenland (40°N – 85°N , 0°W – 80°W) for each period. Green, purple and blue contours denote the regions greater than 40%, 60%, and 80% in the cumulative density function, respectively, of air mass probability revealed by the backward trajectory analysis during summer from 1960–2014. Black circles are the position of the SE-Dome site.

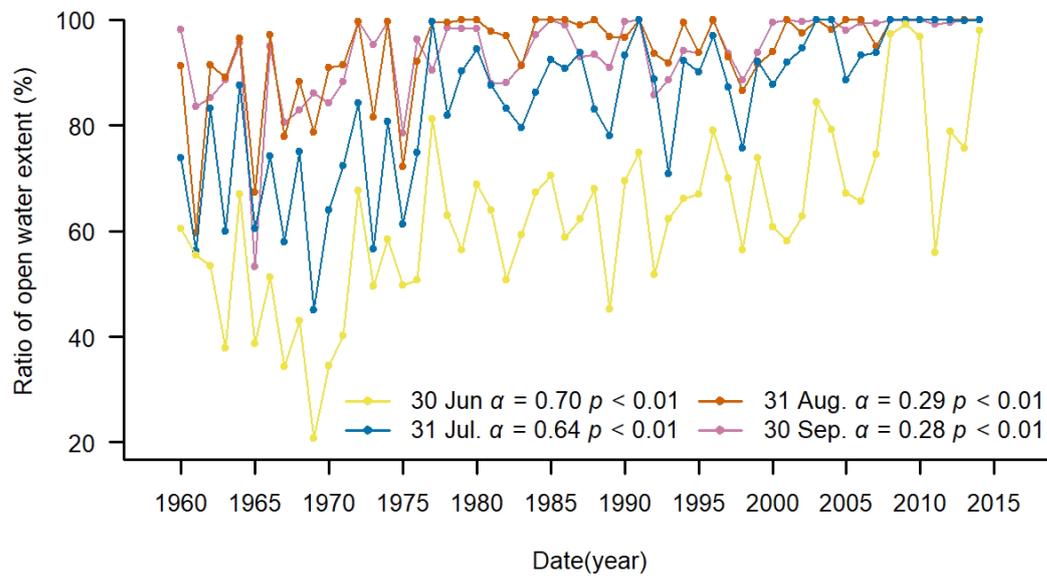


Fig. 3-18 Open water extent in the CDF40 region at the end of individual months from 1960–2014. Slopes of the regression lines of open water extent from 1960–2014 are denoted by α for individual months. The significance of these slopes denotes a p value with a bootstrap test.

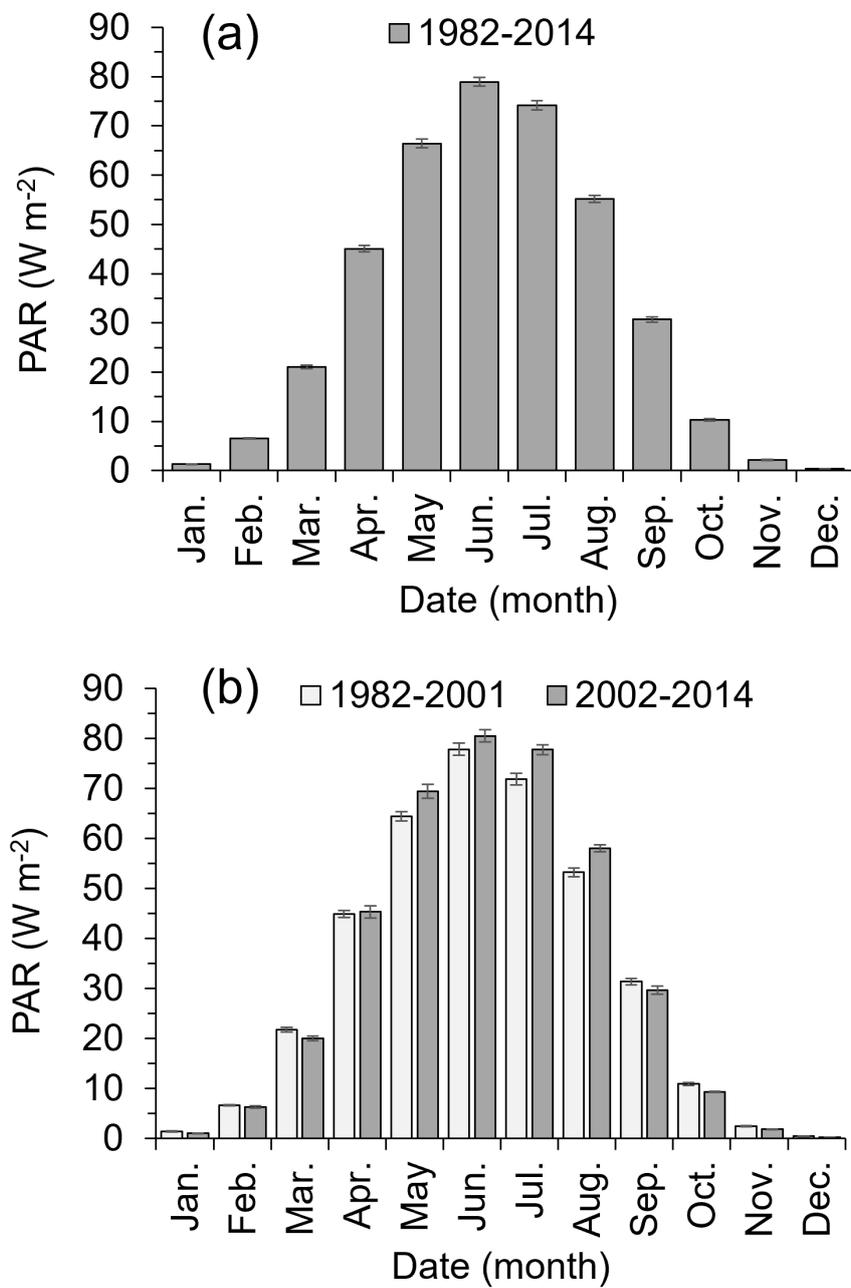


Fig. 3-19 Monthly photosynthetically active radiation (PAR) in the CDF40 region for each period. This is the mean of all grid cells with sea ice concentrations below 10% within the region of CDF40 during summer from 1960–2014. The error bars denote the ± 1 standard error.

第4章. 季節海氷域のDMS放出量の変化が雲に与える効果

4.1 はじめに

DMSは海洋から大気に放出された後、1–2日以内に SO_2 とMSAに酸化される。 SO_2 は H_2SO_4 に酸化され、アンモニアやアミンと反応し硫酸塩を形成し、更に凝縮成長して、CCN活性粒子に成長して雲粒形成に寄与する。第3章より、SE-Domeアイスコア中の2002年–2014年の夏の MSA_{flux} は、1972年–2001年と比べて3–6倍増加しており、グリーンランド南東沿岸海域においてDMS放出量が増加していることが明らかになった。グリーンランド南東沿岸海域から放出されるDMSを起源とするMSAの増加が見られたことから、DMS起源の H_2SO_4 も増加していることが考えられる。本章では、グリーンランド南東沿岸海域のDMS放出量の増加が、MSAや H_2SO_4 の増加を通して、同海域周辺の雲粒子特性に与える効果について定性的に議論する。まず、1982年から現在まで存在する衛星による雲観測データを用いて、雲粒子特性の1982年–2001年と2002年–2014年の違いを解析する。次に、DMSとその他の海洋由来の大気成分が雲粒子特性に変化を与える可能性を議論する。最後に、DMSが雲粒子特性および雲アルベドに与える効果とそのメカニズムを考察する。

4.2 近年の雲粒子特性と雲量の変化

大気中における雲水量と雲の光学的厚さが変化しない場合、雲凝結核となるエアロゾルの増加は、雲粒個数濃度を増やし、雲粒を小さくし、一つ一つの雲に覆われた領域だけのアルベド（以下、個々の雲のアルベドと記す。）を高めることが指摘されている（Twomey, 1974）。このプロセスは、エアロゾル–雲の第一種間接効果と呼ばれている。雲頂において、雲粒が小さいほど近赤外域の太陽光の吸収係数が小さくなるため、個々の雲のアルベドが高まる。まず、グリーンランド南東沿岸海域において、この効果を説明する要素の1982年–2001年と2002年–2014年の年代間の違いに着目した。尚、本

研究では、特に断りがない限り全層の雲を対象として解析した。グリーンランド南東沿岸部の夏の CDF40 海域における 1982 年–2014 年の全層における雲頂高度の平均値 \pm 1 標準偏差は 680 ± 21.8 hPa であり、これは、おおよそ中低層の雲に相当する。雲粒有効半径は水雲が 14 ± 1 μm 、氷雲が 25 ± 2 μm と推定されている (Hayasaka, 2014)。1982 年–2014 年の夏の CDF40 海域における低層雲 (1000 hPa–680 hPa) と中層雲 (680 hPa–440 hPa) の雲粒有効半径の相対頻度を Fig. 4-1 に示す。低層雲と中層雲の雲粒有効半径の相対頻度は水雲に相当する 14 μm 以下において高かったため (Fig. 4-1), 本研究では Cloud-cci AVHRR-PMv3 データセットの水雲プロダクトを使用する。夏の CDF40 海域における水雲の雲粒有効半径 ($\text{CER}_{\text{Liquid}}$) の領域平均値は、1982 年から 2014 年にかけて有意な減少傾向を示し (Fig.4-2a), 2002 年–2014 年の $\text{CER}_{\text{Liquid}}$ の平均値は、1982 年–2001 年の平均値に対して 1.7 μm 小さくなった ($p < 0.01$)。一方、同海域の水雲の雲粒個数濃度 ($\text{Nd}_{\text{Liquid}}$) の平均値は、1982 年から 2014 年にかけて有意な増加傾向を示し (Fig.4-2b), 2002 年–2014 年の $\text{Nd}_{\text{Liquid}}$ の平均値は 1982 年–2001 年の平均値に対して 8.8 cm^{-3} 増加した ($p < 0.01$)。 $\text{Nd}_{\text{Liquid}}$ と $\text{CER}_{\text{Liquid}}$ が 2002 年–2014 年と 1982–2001 年に有意差を示した海域は、夏の CDF40 海域と CDF40 海域から北東の海域であった (Fig. 4-3)。夏の CDF40 海域における水雲の光学的厚さ ($\text{COT}_{\text{Liquid}}$) と雲水量 (LWP) は有意な経年変化を示さず (Fig. 4-2c, d), 2002 年–2014 年と 1982 年–2001 年の年代間の差についても同海域とその北東海域では有意差を示さなかった (Fig. 4-4)。以上のことから、DMS 放出量が増加した 2002 年以降に雲粒個数濃度が増加し、雲粒有効半径が減少したことに対して、水雲の光学的厚さと雲水量は影響していなかったことが考えられる。

エアロゾル–雲の第一種間接効果の他にも、エアロゾルの変化は以下のプロセスを経て雲量に影響を与えることが従来から指摘されている。ある期間においてエアロゾルが増加し発生する雲の雲粒粒径が減少すると、雲粒の衝突・併合成長が起こりにくくなり、降水が抑制され、雲が長寿命化し雲量が大きくなることにより、地球表面のアルベドが

高まることが指摘されている (Albrecht, 1989). このプロセスは, エアロゾル-雲の第二種間接効果と呼ばれている. そこで, グリーンランド南東沿岸海域における雲量の 2002 年-2014 年と 1982 年-2001 年の年代間の差に着目した. 1982 年から 2014 年にかけて夏の CDF40 海域の全層雲量と低層雲量は有意な減少傾向を示したが, 中層雲量と高層雲量は有意な変化傾向を示さなかった (Fig. 4-5). 2002 年-2014 年と 1982 年-2001 年の年代間の差について, 全層雲量はグリーンランド東部の海氷縁に沿って有意に減少し, 低層雲量はグリーンランド南東沿岸部において有意に減少し, 中層雲量と高層雲量はグリーンランド周辺の海域において有意差を示さなかった (Fig. 4-6).

4.3 各種エアロゾルと雲粒子特性の関係

人為的な汚染が少ない海洋大気中で CCN になるエアロゾルとして, DMS を起源とする二次粒子の他にも, 海水飛沫から一次生成する微小粒径のエアロゾル (Sea Spray Aerosol; 以下, SSA と記す.) も注目されている (Quinn and Bates, 2011). 海水飛沫による気泡の破裂により生じる SSA は, 粗大粒子として存在すると考えられてきたが, 近年では, 微小粒径の SSA が粒子個数濃度に寄与することが室内実験や観測により報告されている (Mårtensson et al., 2003; Twohy and Anderson, 2008). SSA は, サブミクロンサイズ of 海塩や有機物で構成されている. 海水中の有機物には, 海水分析の際に孔径 0.2-0.7 μm の液体フィルターに保持される動物プランクトンや植物プランクトン, バクテリア等の粒子状有機炭素 (Particulate Organic Carbon; POC) や, 液体フィルターを透過する小胞, ゲル状粒子, コロイド粒子, ウイルスや海水中に溶解している有機化合物等の溶存有機炭素 (Dissolved Organic Carbon; DOC) が存在する. 植物プランクトンは CO_2 を固定し有機物を生成する, 海洋大気 of 有機エアロゾルの起源である. 植物プランクトンから滲出するエクスポリマーゲルにより凝集されるウイルスやデトリタスなどの有機物は, 表層海水中に存在し, 海水飛沫により大気に放出され非水溶性有機エアロゾル

になる (Facchini et al., 2008). これらの有機物は雲水中に観測されており, 大気中の CCN 活性粒子の組成に寄与していることが考えられている (Orellana et al., 2011). このようなプロセスにより, 海洋中の植物プランクトンのブルーム期間には, 大気中の有機エアロゾル量が増加することが想定されているが, ブルーム期間中の大気エアロゾルと海水中の有機物組成には明瞭な関係性が観測されていない (Quinn and Bates, 2011). その理由として, 有機エアロゾルは海洋から放出された後, 速やかに変質することが挙げられている (Miyazaki et al., 2018). また, 衛星観測 Chl-*a* 濃度および純一次生産量と海水飛沫中の有機物量は, 1 日単位よりも 1 カ月単位で高い正相関を示しており, 植物プランクトンが死滅後に放出した大量の有機物が海水飛沫中の有機物に多く含まれていることが示唆されている (O'Dowd et al., 2015). この関係が季節海水域でも成り立つとすると, 本研究で示されたグリーンランド南東沿岸海域における 2002 年–2014 年の Chl-*a* 濃度の有意な増加は, 海水中の DMS 濃度の増加と共に, ブルーム後の海水中の有機物量の増加も引き起こす可能性がある. 他方で, DMS と有機物は海洋から大気への放出過程が異なる. DMS はガス交換により大気に放出されるが, 有機物は海水飛沫により物理的に放出される. Bell et al. (2013) の観測データによれば DMS のガス交換速度のピークは風速 $8-11 \text{ m s}^{-1}$ であるが, それより弱い風速でもガス交換は生じる. 一方で, 海水飛沫による SSA は風速がある程度強まり海洋表面で砕波が起こらない限り大量に放出されない. このことから, 風速が弱い時はガス交換によって大気に放出される DMS を起源とする H_2SO_4 の CCN への寄与が卓越することが考えられる. モデル研究では, ガス交換により放出される DMS を起源とする H_2SO_4 と海水飛沫による SSA の CCN への寄与をシュミレーションした結果, 海上風速が 6 m s^{-1} 未満では DMS の寄与率が 70% になり, 12 m s^{-1} より大きければ SSA の寄与率が 80% になることが推測されている (Yoon and Brimblecombe, 2002).

本研究では雲粒子特性や個々の雲および地球表面のアルベドに影響を与える要素と

して、DMS 放出量の増加以外に、海塩や有機物の物理的拡散の年代間の変化について議論する。まず、SE-Dome アイスコアに記録されている海塩成分である、 Na^+ の夏（7月－9月）の堆積フラックス（ $\text{Na}^+_{\text{flux}}$ ）を Fig. 4-7 に示す。夏の $\text{Na}^+_{\text{flux}}$ は、1972 年や 1984 年、2003 年に正のピークが見られるものの、1960 年から 2014 年にかけて有意な変化傾向を示さなかった。また、2002 年－2014 年と 1982 年－2001 年の平均値は有意差を示さなかった（ 0.16 mg m^{-2} , $p = 0.74$ ）。

次に、気象データから海水飛沫の放出量について考察する。海洋上に強風が吹く時に海水飛沫が卓越することを想定して、海水飛沫が卓越する頻度を示す指標として強風頻度を定義した。強風頻度は、Yoon and Brimblecombe (2002) を参考にして ERA5 気象再解析データの海上 10 m 風速が 12 m s^{-1} と 16 m s^{-1} を超えた時刻の頻度とした。グリーンランド南東沿岸海域の雲粒個数濃度が有意に増加した海域において、風速 12 m s^{-1} と 16 m s^{-1} を閾値とした強風頻度は有意に変化しなかった (Fig. 4-8)。つまり、2002 年以降に海水飛沫が卓越する頻度は変化していなかったことが考えられる。また、グリーンランド南東沿岸部の夏の CDF40 海域の海上 10 m において、1982 年－2014 年における 6.0 m s^{-1} 未満と 12 m s^{-1} 以上の風が吹く頻度は、それぞれ 36% と 3% であった。つまり、この海域は強風により砕波が卓越する頻度が比較的少ない海域であることが考えられる。

以上の結果より、グリーンランド南東沿岸海域における海塩物質や有機物などの海水飛沫による海洋から大気への放出量は、1982 年－2001 年と 2002 年－2014 年において有意に変化していなかったことが考えられる。

4.4 雲アルベドへの間接効果

これまでの結果より、夏のグリーンランド南東沿岸海域において、2002 年以降に DMS 放出量が増加したことで、同海域上空とその北東領域において、雲水量は変化せず、雲粒個数濃度が有意に増加し、雲粒有効半径が小さくなったことを示した。一方、全層お

よび低層雲量は 2002 年以降に減少していた。また、雲粒個数濃度および雲粒有効半径の変化に、海水面からの海水飛沫による SSA の影響は小さいことが示唆された。そこで、DMS 放出量の変化がグリーンランド南東沿岸海域の個々の雲のアルベドに与えた効果を議論する。雲による太陽光の吸収係数は、可視光よりも近赤外光の方が雲粒粒径に依存して変化する (Nakajima and King., 1990)。Cloud-cci AVHRR-PMv3 データセットでは近赤外域の $0.8 \mu\text{m}$ の波長の個々の雲のアルベドが高次処理されている。この波長における夏の個々の雲のアルベドの 2002 年–2014 年と 1982 年–2001 年の平均値の差を Fig. 4-9 に示した。グリーンランド南東沿岸海域において、夏の近赤外域の個々の雲のアルベドは有意に変化していなかった (Fig. 4-9)。

夏のグリーンランド南東沿岸海域の 2002 年以降の DMS 放出量の増加が、個々の雲のアルベドと地球表面のアルベドへ与える影響を考察する。DMS が CCN 活性するエアロゾルに影響を与えていることは、従来の観測によっても示されている。北大西洋北西部の船舶観測では、植物プランクトンブルームが活発化する 5 月–6 月に、水蒸気過飽和度 0.1% で CCN 活性するエアロゾル粒子の個数濃度は 11 月と比べて 3 倍大きく、 H_2SO_4 由来のエアロゾル粒子が 5 月–6 月のエアロゾル粒子の個数濃度の増加に大きく寄与していたことが報告されている (Sanchez et al., 2018)。本研究では、夏のグリーンランド南東沿岸海域の 2002 年–2014 年の DMS 放出量が 1982 年–2001 年に対して増加したことが示唆され、水雲の雲粒有効半径は $1.7 \mu\text{m}$ 小さくなり ($p < 0.01$)、水雲の雲粒個数濃度は 8.8 cm^{-3} 増加した ($p < 0.01$) ことが示された。以上より、2002 年以降の水雲の雲粒個数濃度の増加および雲粒有効半径の減少は DMS 放出量の増加の影響を受けたことが考えられる。しかし、雲粒粒径に影響される近赤外域の個々の雲のアルベドは有意に変化しなかった。つまり、2002 年以降の DMS 放出量の増加がもたらした水雲の雲粒個数濃度の増加および雲粒有効半径の減少は、近赤外域の個々の雲のアルベドの変化に作用しなかったことが考えられる。

DMS 放出量の増加が地球表面のアルベドへ与える影響については、以下のように考察した。本研究では、グリーンランド南東沿岸海域の 2002 年–2014 年の夏の雲粒有効半径は 1982 年–2001 年に対して減少し、同海域における雲量も減少したことを示した。近年の衛星による雲観測や数値モデル実験では、エアロゾルが増加した時に、雲が減少する可能性が指摘されている (Seifert et al., 2015)。全球規模で雲を解像した全球雲解像モデル (Nonhydrostatic Icosahedral Atmosphere Model; NICAM) を用いた数値実験では、エアロゾルの増加により雲が減少するメカニズムについて以下のような説明がされている (Sato et al., 2018)。エアロゾルが増えて雲粒個数濃度が増えて、雲粒粒径が小さくなることで衝突・併合成長が遅くなり、雲が増える効果が働くが、同時に雲粒サイズが小さくなり雲頂付近で蒸発が促進され、雲が減少する効果も働いている。そのため、上空付近で蒸発の効果が大きい領域では、エアロゾルの増加によって雲が減少する可能性が示唆されている (Sato et al., 2018)。他方で、DMS 由来の H_2SO_4 は、海洋大気境界層より上空の自由対流圏において新粒子生成し、雲頂付近の CCN 形成に寄与することが考えられている (Williamson et al., 2019)。仮に、大気中における水蒸気量に変化が無く、本研究で示された DMS 放出量の増加が雲頂付近で蒸発しやすい小粒径の雲粒の形成に寄与しているとしたら、個々に観測される雲の雲粒が小さく、それが長く維持されないため、夏の雲量は減少し、地球表面のアルベドは低下する可能性がある。

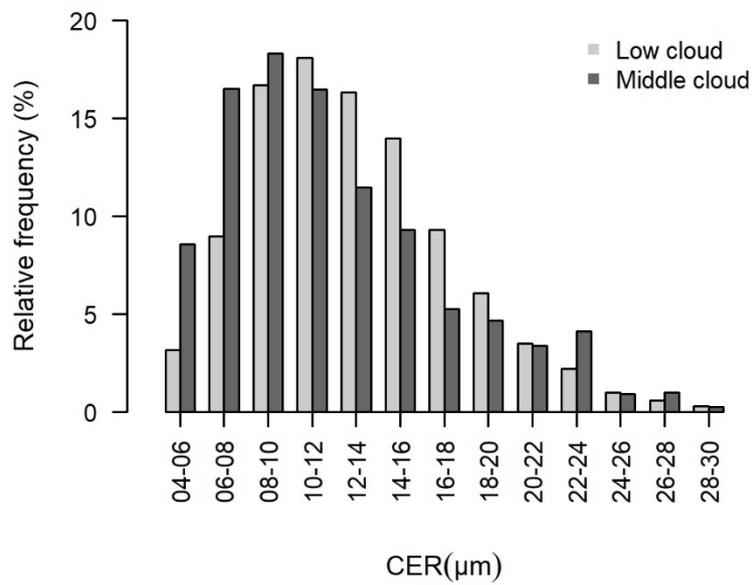


Fig. 4-1 Relative frequency of the cloud effective radius (CER) for low cloud (1000–680 hPa) (Light gray) and middle cloud (680–440 hPa) (dark gray) from 1982–2014. This is the ratio from all grid cells with sea ice concentrations below 10% within the region of CDF40 during summer from 1960–2014.

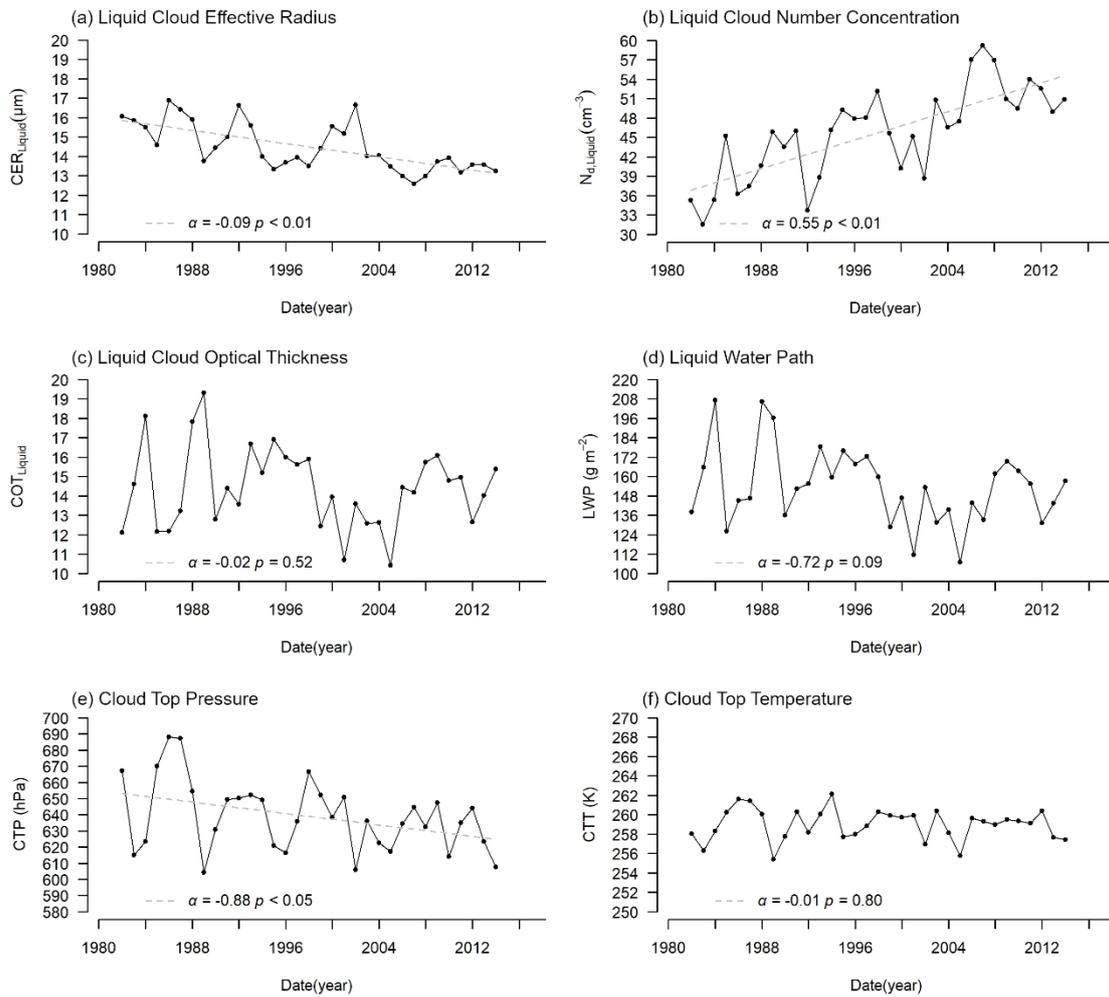


Fig. 4-2 Cloud properties in the CDF40 region during summer from 1982–2014. Slopes of the regression lines (grey dotted lines) of each properties from 1960–2014 are denoted by α . The significance of these slopes denotes a p value with a bootstrap test.

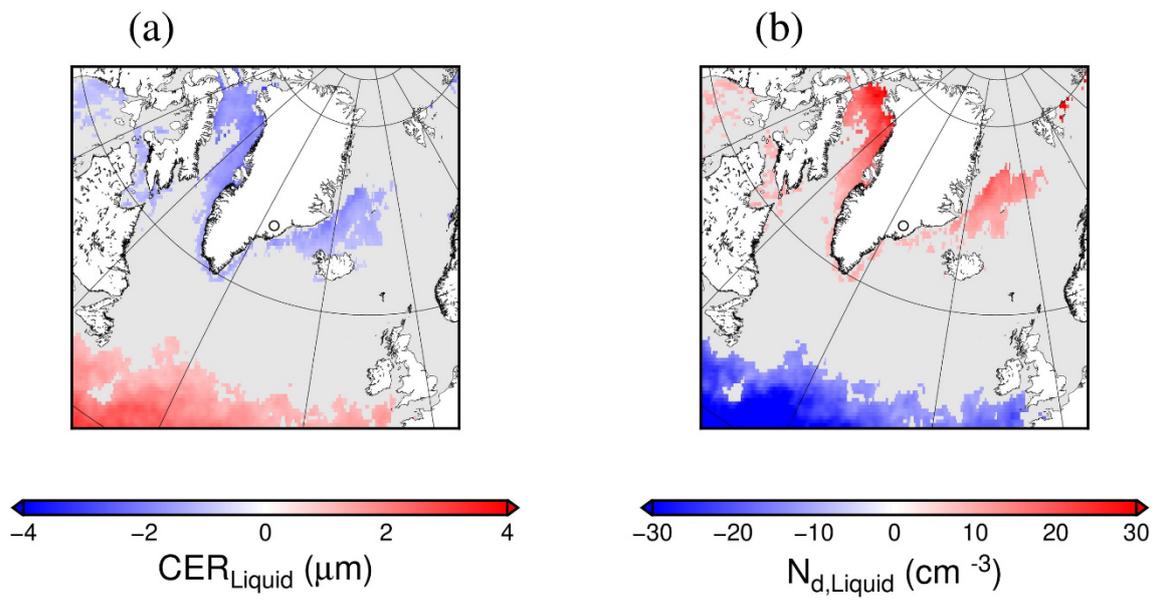


Fig. 4-3 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for $\text{CER}_{\text{Liquid}}$ (a) and $N_{\text{d,Liquid}}$ (b) in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles in a and b show the position of the SE-Dome site.

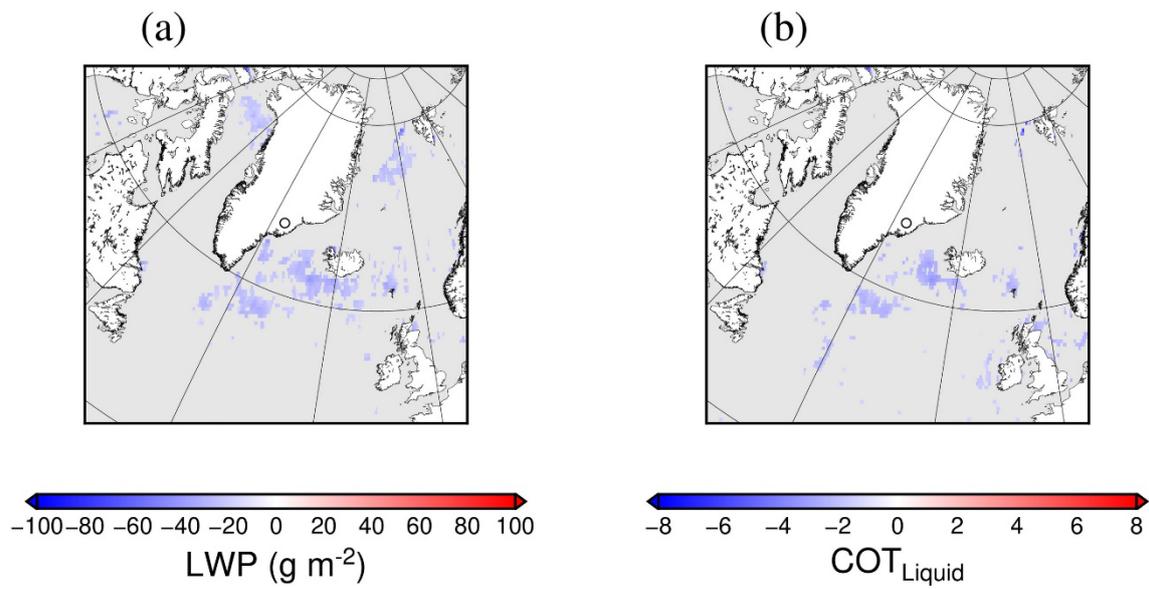


Fig. 4-4 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for LWP (a) and $\text{COT}_{\text{Liquid}}$ (b) in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles show the position of the SE-Dome site.

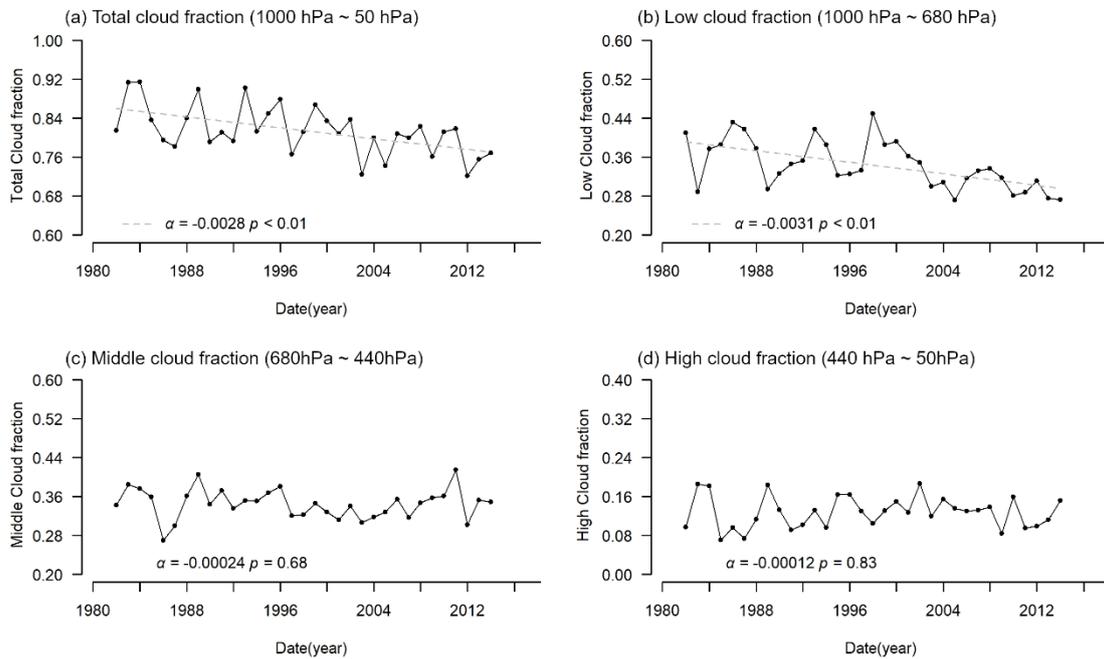


Fig. 4-5 Cloud fractions in the CDF40 region during summer from 1982–2014. (a) denotes the total cloud fraction targeted during 1000 hPa–50 hPa. (b) denotes the low cloud fraction targeted during 1000 hPa–680 hPa. (c) denotes the middle cloud fraction targeted during 680 hPa–440 hPa. (d) denotes the high cloud fraction targeted during 440 hPa–50 hPa. Slopes of the regression lines (grey dotted lines) of each properties from 1960–2014 are denoted by α . The significance of these slopes denotes a p value with a bootstrap test.

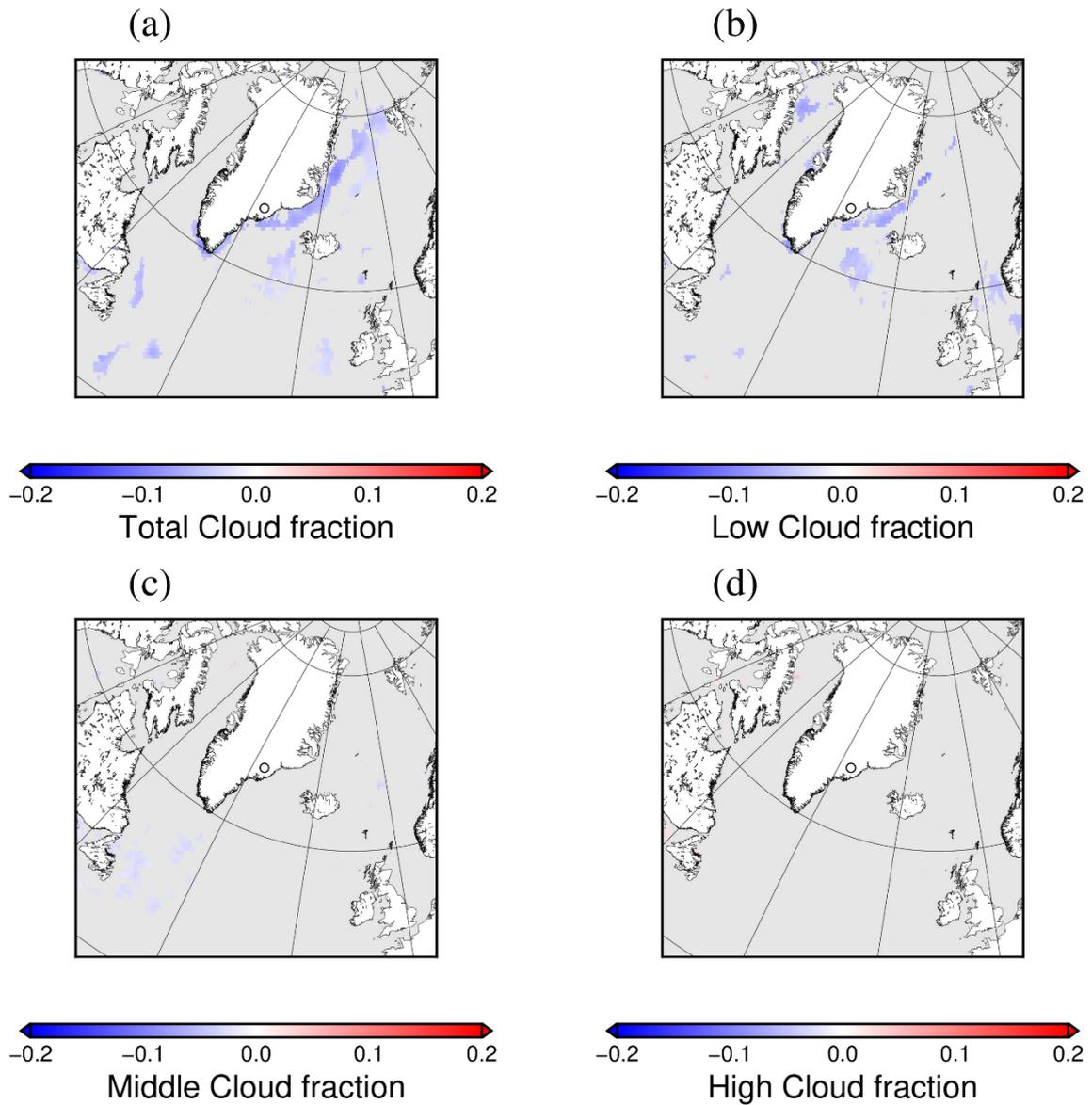


Fig. 4-6 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for the total cloud fraction (a), the low cloud fraction (b), the middle cloud fraction (a), and the high cloud fraction (b) in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles show the position of the SE-Dome site.

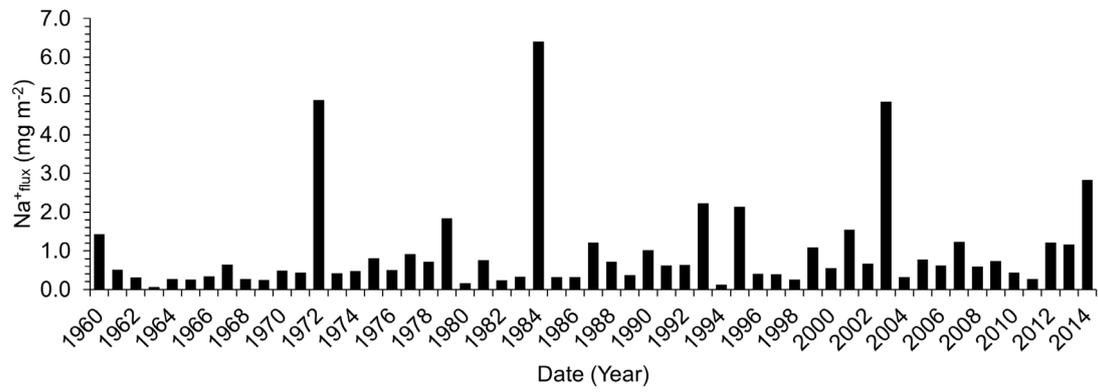


Fig. 4-7 Interannual variations in summer Na^+ flux.

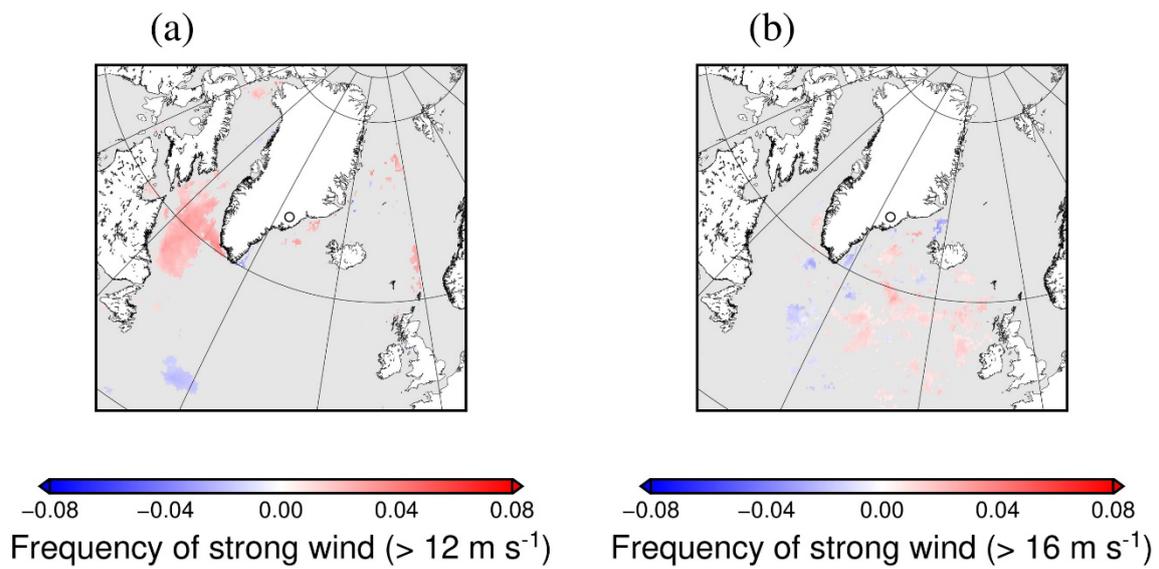


Fig. 4-8 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for the frequency of strong wind greater than 12 m s^{-1} (a) and 16 m s^{-1} (b) in summer.

Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles show the position of the SE-Dome site.

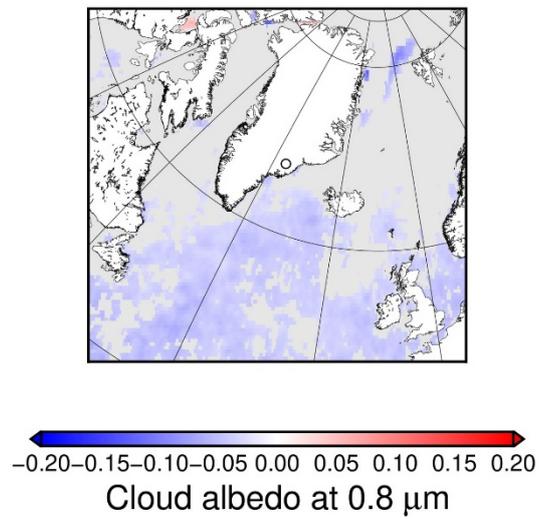


Fig. 4-9 Difference between the mean during 2002–2014 and the mean during 1982–2001 for the cloud albedo at 0.8 μm in summer. Colored regions denote $p < 0.05$ with Student's t -test. The black open circles show the position of the SE-Dome site.

第5章. 結論

海洋生物活動を起源として海洋から大気へ放出される DMS は、地球上の雲アルベドに影響を与える大気成分として従来から注目されてきた。近年、人間活動起源の SO₂ 放出量の減少により、総 SO₂ 放出量に対する DMS 起源の SO₂ の割合が増加している。また、海洋大気においては CCN 活性するエアロゾルの内、DMS の寄与が最も大きい。特に北極圏の季節海氷域では急速な温暖化の進行に伴う DMS 放出量の増加の可能性が人工衛星データを基にしたシミュレーションにより推測されている。しかし、北極圏の海氷域では、衛星観測による Chl-*a* 濃度の検出誤差が大きいことや、海氷下や海氷縁の植物プランクトンの増殖のメカニズム、植物プランクトンの種組成とそれらの DMSP 生成量、DMS 放出量を計算するためのガス交換速度などが定量的に明らかになっていない。これらの理由により、DMS 放出量の経年変化が定量的に見積もられていないため、地球上の放射収支を推定する多くの気候システムモデルには、海洋生物活動起源の SO₂ 放出量が変動成分として与えられていない。DMS がエアロゾル-雲放射強制力に与える効果を定量的に評価するためには、北極圏の季節海氷域の過去から現在の DMS 放出量の変遷とその要因を明らかにする必要がある。DMS は大気中において速やかに酸化してしまうため、観測することが難しいが、DMS の酸化生成物である MSA を観測することにより DMS 放出量の変化を明らかにすることができる。しかし、北極圏において数十年以上の長期的かつ連続的な MSA のエアロゾルの観測はほとんどない。アイスコアは過去の大気エアロゾルの変動を保存しているが、低涵養量地域ではアイスコア中のエアロゾルは揮発や積雪の削剥により損失し、フィルン内部で移動するため、降雪毎の変動が保存されず、数百年から数十万年などの長期間のエアロゾルの変動が定性的に議論されることに留まっていた。グリーンランドにおいても、季節単位で過去のエアロゾルの変動を保存しているアイスコアはほとんどないため、大気観測と同等の時間分解能と精度で過去数十年以上の大気中の MSA 濃度の変動が議論されてこなかった。

本研究では、グリーンランドの中で最も涵養量が多く、季節毎および年々の涵養量のばらつきが小さいグリーンランド南東地域で掘削された SE-Dome アイスコアを使用して、近年の急速な温暖化による、北極圏の DMS 放出量の変化とそれが雲に与える影響を明らかにすることを目的とした。まず、SE-Dome アイスコアにより、季節分解能で DMS 放出量の変化を復元し、その要因を明らかにした。次に、DMS 放出量の変化が雲粒子特性と雲アルベドに与える影響について議論した。

SE-Dome アイスコアの 1972 年–2001 年の年間の MSA_{flux} の平均値は、全期間の平均値に対して有意に低く、2002 年–2014 年の年間の MSA_{flux} は全期間に対して有意に高かった。1960 年–2014 年の月別の MSA_{flux} の平均値は 4 月から増加し、7 月に最大値に達し、その後減少し、北極圏の大気観測による MSA 濃度の季節変化と同じ傾向を示した。全期間および各年代（1960 年–1972 年、1972 年–2001 年、2002 年–2014 年）における MSA_{flux} は、年代決定の誤差を考慮しても元の季節変化を保っており、SE-Dome アイスコアは大気中の MSA 濃度の変化を季節単位で精度良く保存していることが明らかになった。

北部北大西洋の植物プランクトンの春季ブルームの期間である春（4 月–6 月）の MSA_{flux} は 1960 年から 2014 年にかけて変化傾向を示さなかった。衛星観測データが存在する 1998 年から 2014 年の春の MSA_{flux} の変動要因を DMS 放出因子に注目して解析したところ、春の MSA_{flux} はイルミンガー海の Chl-*a* 濃度と高い正相関を示した ($r = 0.69$, $p < 0.01$)。一方、中間風頻度とは同海域において有意な相関を示さなかった ($r = -0.04$, $p = 0.87$)。後方流跡線解析により、春に SE-Dome に到達する空気塊は、イルミンガー海周辺の海水面付近を他の海域よりも比較的高頻度で通過していたため、イルミンガー海の春季ブルーム期間中に大気に放出された DMS が SE-Dome アイスコアに MSA として保存されていることが考えられる。以上の結果より、SE-Dome アイスコア中の春の MSA_{flux} は、イルミンガー海周辺の海洋生物生産量の指標になることが分かっ

た。1998年–2014年の春の MSA_{flux} とイルミンガー海の $Chl-a$ 濃度の関係を過去に外挿すると、1960年から2014年までにおいてイルミンガー海の生物生産量は有意な変化傾向を示さなかったことが明らかになった。

2002年–2014年の夏（7月–9月）の MSA_{flux} は、1972年–2001年と比べて3–6倍増加した。夏の MSA_{flux} の年々変化は、 $Chl-a$ 濃度、中間風頻度、海氷密接度によって説明できなかった。2002年–2014年と1972年–2001年の年代間の比較を行うと、SE-Dome に到達した空気塊が高頻度で通過したグリーンランド南東沿岸海域において、 $Chl-a$ 濃度と海氷後退日に以下に示す変化があった。 $Chl-a$ 濃度は、グリーンランド南東沿岸海域において2002年–2014年の方が有意に高い値を示した。同海域における海氷後退日は、1972年–2001年は8月に後退していたが、2002年–2014年は7月に後退するようになった。また、海氷後退日が8月から7月に早期化したことで、同海域の開水面に供給される光合成有効放射量が有意に高くなった。海氷融解が起きると、周辺の海洋表層が成層化し、同時に日射が供給され、植物プランクトンのブルームが発生し、DMS 濃度が大きくなることが従来から報告されている。2002年以降は、海氷後退日が光環境が良好になる7月に早まることにより、海氷後退後のブルームが前の年代よりも強化し、海洋表層でDMSを大量に生成し、海洋から大気に放出されるDMSが増加したことが考えられる。

グリーンランド南東沿岸海域において2002年以降の夏にDMS放出量が増加し、大気中のDMS起源のエアロゾルが増加したことにより、雲粒子特性と雲アルベドに与えた効果を考察した。まず、グリーンランド南東沿岸海域の夏の雲粒子特性と雲量の解析を行った。1982年–2001年に対して2002年–2014年は、大気中の雲水量と水雲の光学的厚さに変化が無く、水雲の雲粒個数濃度が増加し、水雲の雲粒有効半径が減少した。したがって、雲粒個数濃度が増加し、雲粒有効半径が減少したことに対し、大気中の雲水量と雲の光学的厚さは影響していなかったことが考えられる。また、全層雲量と低層

雲量は減少した。

次に、DMS 以外のエアロゾルが夏の雲粒個数濃度を増やし、雲粒有効半径を小さくした可能性を考察した。近年、海水飛沫により大気に放出される SSA が、海洋大気境界層の CCN 形成に寄与することが指摘されている。SSA は、主に海塩と有機物から構成される。SE-Dome アイスコア中の海塩成分である Na^+ の堆積フラックスは、年代間に有意な変化がなかった。一方、グリーンランド南東沿岸海域における 2002 年以降の植物プランクトンのブルームの強化により、その死骸などから放出される有機物量が増加することが考えられる。夏のグリーンランド南東沿岸海域は、1982 年–2014 年において海水飛沫が卓越する風速 12 m s^{-1} 以上の強風の発生頻度が風速 6 m s^{-1} 未満の弱風の発生頻度よりも小さかったこと、1982 年–2001 年と 2002 年–2014 年で強風の発生頻度が有意に変化していなかったことが分かった。つまり、2002 年以降の雲粒子特性の変化には、有機物による CCN の増加ではなく、海水中の DMS 濃度が高まりガス交換による DMS 放出量が増えたことが、CCN の増加に貢献したことが考えられる。以上より、2002 年以降の夏のグリーンランド南東沿岸海域では、DMS 放出量の増加が雲粒個数濃度を増やし、雲粒有効半径を小さくした要因であることが考えられる。

最後に、2002 年以降の夏の DMS 放出量の増加が個々の雲のアルベドに与えた効果を考察した。雲粒粒径の影響を受ける近赤外波長の個々の雲のアルベドの夏の平均値は 2002 年–2014 年と 1982 年–2001 年において有意に変化しなかった。2002 年以降の夏のグリーンランド南東沿岸海域では、DMS 起源のエアロゾルが増加したため雲粒粒径が減少したが、個々の雲のアルベドの増加には作用しなかった。また、従来より指摘されてきた、雲粒粒径の減少により雲粒の衝突・併合成長が遅くなり雲が長寿命化するメカニズムに反して、2002 年以降のグリーンランド南東沿岸海域の夏の雲量は減少した。近年の全球雲解像モデルによる実験では、雲粒粒径が小さくなると、雲頂付近で蒸発が促進され、雲が減少する効果も指摘されている。2002 年以降の夏の DMS 起源のエアロ

ゾルの増加が、雲頂付近で蒸発しやすい小粒径の雲粒の形成に貢献したと仮定すると、雲量が減少したことの説明が付き、地球表面のアルベドは低下した可能性がある。以上のことから、グリーンランド南東沿岸海域における 2002 年以降の夏の DMS 放出量の増加は、雲粒粒径の減少による個々の雲のアルベドの増加には作用しなかったが、雲量の減少により地球表面のアルベドを低下させた可能性がある。

謝辞

博士研究を進めるにあたり、多くの方々にご指導、ご協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

北海道大学低温科学研究所の的場澄人助教には、指導教員として計5年間にわたりご指導いただきました。解析結果が出るたびに、親身に相談に乗っていただき、どんな研究に対しても情熱をかけて取り組むことができました。フィールド観測では、グリーンランドのシオラパルク村における観測の機会を与えていただき、様々な観測に打ち込むことができました。深く感謝申し上げます。

北海道大学低温科学研究所の西岡純教授には本論文の主査を、富山大学都市デザイン学部の堀雅裕教授、北海道大学低温科学研究所の渡辺力教授、飯塚芳徳准教授には副査を引き受けていただき、ご多忙の中、本論文のご校閲をいただきましたことに心より感謝申し上げます。本論文の作成にあたり、懇切なご指導を賜りました。

名古屋大学の藤田耕史教授、宇宙航空開発機構の島田利元研究開発員には、本論文の基となる SE-Dome アイスコアの論文を投稿するにあたり、数多くのご助言をいただきました。

グリーンランドのシオラパルク村では、博士課程の6分の1の時間を過ごさせていただき、多くの方々にお世話になりました。特に（一社）アバンナット北極プロジェクトの山崎哲秀さんには、現地における観測のサポートや生活面など、数々の場面でご支援いただきました。福岡大学の原圭一郎助教と東海大学の倉元隆之准教授には、フィールドにおける生活面や観測に対して数多くのご指導をいただきました。北海道大学低温科学研究所氷河・氷床グループの松本真依さんには、多くの観測にご協力いただきました。シオラパルク村の住民の Ilannguaq Hendriksen には、海氷および氷床上の観測の支援をしていただきました。

名古屋大学の坂井亜規子准教授，モンゴル気象・水文・環境情報研究所の Khalzan Prevdagva，千葉大学の小野誠仁博士には，モンゴルのポターニン氷河の観測にて大変お世話になりました。国立極地研究所の青木輝夫特任教授，気象庁気象研究所の大河原望室長，庭野匡思主任研究官，谷川朋範主任研究官には，研究や人生に関する沢山のご助言をいただきました。気象庁気象研究所の橋本明弘室長には，雪の結晶に関わる研究の相談に乗っていただきました。

環オホーツク観測研究センターの皆様にも大変お世話になりました。学生生活と研究生活において心の支えになりました。白岩孝行准教授には，別寒辺牛川や羊蹄山，手稲山の観測に誘っていただき多くの経験を積ませていただきました。環境科学院の松田拓郎助教には今後の研究・就職活動のことなど相談に乗っていただきました。事務補佐員の篠原琴乃さんには，出張や事務手続きなどで大変お世話になりました。

低温科学研究所の波多俊太郎特任助教，博士研究員の川上薫博士，近藤研博士，産業総合研究所の飯塚睦博士には気兼ねなく相談や話ができ，大変お世話になりました。大気海洋相互作用分野技術補佐員の北川恵さんには，水安定同位体の分析装置の使い方についてご助言をいただきました。氷河・氷床グループ技術補佐員の後藤田京子さんには雪試料の化学分析でご支援いただきました。

弘前大学の谷田貝亜紀代教授と石田祐宣准教授には，学部生の頃に Fortran 等のプログラミングの基礎をご教授いただき，その技能が本論文の解析に大変役立ちました。

最後に，私が博士後期課程に進学することに同意してくれ，研究生活を応援し支えてくださった妻に心から感謝申し上げます。また，生活を気にかけてくれた両親，兄弟にこの場を借りてお礼申し上げます。

本論文の研究の一部は，日本学術振興会の特別研究員奨励費「氷床コアを用いた植物プランクトン由来の硫黄化合物の変遷解読と大気環境への影響解明」（課題番号：22J10351，22KJ0050）の支援を受けました。

参考文献

- Abdalati, W., & Steffen, K. (1997). The apparent effects of the Mt. Pinatubo Eruption on the Greenland Ice Sheet melt extent. *Geophysical Research Letters*, *24*(14), 1795–1797. <https://doi.org/10.1029/97GL01706>
- Abram, N. J., Wolff, E. W., & Curran, M. A. J. (2013). A review of sea ice proxy information from polar ice cores. *Quaternary Science Reviews*, *79*, 168–183. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.01.011>
- Albrecht (1989). Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness. *Science*, *245*(4923), 1227–1230. <https://doi.org/10.1126/science.245.4923.1227>
- Alcolombri, U., Ben-Dor, S., Feldmesser, E., Levin, Y., Tawfik, D. S., & Vardi, A. (2015). Identification of the algal dimethyl sulfide-releasing enzyme: A missing link in the marine sulfur cycle. *Science*, *348*(6242), 1466–1469. <https://doi.org/10.1126/science.aab1586>
- Alley, R. B., Shuman, C. A., Meese, D. A., Gow, A. J., Taylor, K. C., Cuffey, K. M., et al. (1997). Visual-stratigraphic dating of the GISP2 ice core: Basis, reproducibility, and application. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *102*(C12), 26367–26381. <https://doi.org/10.1029/96JC03837>
- Arrigo, K. R., Perovich, D. K., Pickart, R. S., Brown, Z. W., Van Dijken, G. L., Lowry, K. E., et al. (2012). Massive Phytoplankton Blooms Under Arctic Sea Ice. *Science*, *336*(6087), 1408–1408. <https://doi.org/10.1126/science.1215065>
- Bales, R. C., Guo, Q., Shen, D., McConnell, J. R., Du, G., Burkhart, J. F., et al. (2009). Annual accumulation for Greenland updated using ice core data developed during 2000–2006 and analysis of daily coastal meteorological data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *114*(D6), 2008JD011208. <https://doi.org/10.1029/2008JD011208>

- Bell, T. G., De Bruyn, W., Miller, S. D., Ward, B., Christensen, K. H., & Saltzman, E. S. (2013). Air–sea dimethylsulfide (DMS) gas transfer in the North Atlantic: evidence for limited interfacial gas exchange at high wind speed. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(21), 11073–11087. <https://doi.org/10.5194/acp-13-11073-2013>
- Bell, Thomas G., Landwehr, S., Miller, S. D., De Bruyn, W. J., Callaghan, A. H., Scanlon, B., et al. (2017). Estimation of bubble-mediated air–sea gas exchange from concurrent DMS and CO₂ transfer velocities at intermediate–high wind speeds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *17*(14), 9019–9033. <https://doi.org/10.5194/acp-17-9019-2017>
- Bennartz, R. (2007). Global assessment of marine boundary layer cloud droplet number concentration from satellite. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *112*(D2), 2006JD007547. <https://doi.org/10.1029/2006JD007547>
- Box, G. E. P. and Muller, M. E. (1958). A note on the generation of random normal deviates, *The Annals of Mathematical Statistics*, *29*, 610–611.
- Burgess, E. W., Forster, R. R., Box, J. E., Mosley-Thompson, E., Bromwich, D. H., Bales, R. C., & Smith, L. C. (2010). A spatially calibrated model of annual accumulation rate on the Greenland Ice Sheet (1958–2007). *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, *115*(F2), 2009JF001293. <https://doi.org/10.1029/2009JF001293>
- Csanady, G. T. (1990). The role of breaking wavelets in air-sea gas transfer. *Journal of Geophysical Research*, *95*, 749–759. doi:10.1029/JC095iC01p00749
- Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O., & Warren, S. G. (1987). Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, *326*(6114), 655–661. <https://doi.org/10.1038/326655a0>

- Chen, Q., Sherwen, T., Evans, M., & Alexander, B. (2018). DMS oxidation and sulfur aerosol formation in the marine troposphere: a focus on reactive halogen and multiphase chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *18*(18), 13617–13637. <https://doi.org/10.5194/acp-18-13617-2018>
- Cherkasheva, A., Bracher, A., Melsheimer, C., Köberle, C., Gerdes, R., Nöthig, E.-M., et al. (2014). Influence of the physical environment on polar phytoplankton blooms: A case study in the Fram Strait. *Journal of Marine Systems*, *132*, 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.11.008>
- Criscitello, A. S., Das, S. B., Evans, M. J., Frey, K. E., Conway, H., Joughin, I., et al. (2013). Ice sheet record of recent sea-ice behavior and polynya variability in the Amundsen Sea, West Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *118*(1), 118–130. <https://doi.org/10.1029/2012JC008077>
- Cui, Y., Wong, S.-K., Kaneko, R., Mouri, A., Tada, Y., Nagao, I., et al. (2020). Distribution of Dimethylsulfoniopropionate Degradation Genes Reflects Strong Water Current Dependencies in the Sanriku Coastal Region in Japan: From Mesocosm to Field Study. *Frontiers in Microbiology*, *11*, 1372. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.01372>
- Curran, M. A. J., Palmer, A. S., Van Ommen, T. D., Morgan, V. I., Phillips, K. L., McMorrow, A. J., & Mayewski, P. A. (2002). Post-depositional movement of methanesulphonic acid at Law Dome, Antarctica, and the influence of accumulation rate. *Annals of Glaciology*, *35*, 333–339. <https://doi.org/10.3189/172756402781816528>
- Curson, A. R. J., Todd, J. D., Sullivan, M. J., & Johnston, A. W. B. (2011). Catabolism of dimethylsulphoniopropionate: microorganisms, enzymes and genes. *Nature Reviews Microbiology*, *9*(12), 849–859. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2653>

- Dansgaard, W., S. J. Johnsen, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, C. U. Hammer, & H. Oeschger (1984), North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores, In Hansen, J. E. and Takahashi, T. eds.: *Climate processes and climate sensitivity*, Amer. Geophys. Union, Washington, D.C., 288–298, <https://doi.org/10.1029/GM029p0288>
- Deacon, E. L. (1977). Gas transfer to and across an air-water interface, *Tellus*, 29, 363–374.
- Deacon, E. L. (1981). Sea-air gas transfer: The wind speed dependence, *Boundary Layer Meteorology*, 21(1), 31–37. doi:10.1007/BF00119365
- Delmas, R. J., Wagon, P., Goto-Azuma, K., Kamiyama, K., & Watanabe, O. (2003). Evidence for the loss of snow-deposited MSA to the interstitial gaseous phase in central Antarctic firn. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 55(1), 71. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v55i1.16355>
- Draxler, R. R. and Hess, G. D. (1998). An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295–308.
- Facchini, M. C., Rinaldi, M., Decesari, S., Carbone, C., Finessi, E., Mircea, M., et al. (2008). Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates. *Geophysical Research Letters*, 35(17), 2008GL034210. <https://doi.org/10.1029/2008GL034210>
- Forster, P., T., Storelvmo, K., Armour, W., Collins, J.-L., Dufresne, D. & Frame, D. J. (2021). The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, *Cambridge University Press*, 923–1054. <http://doi:10.1017/9781009157896.009>

- Fujii, Y., Kamiyama, K., Kawamura, T., Kameda, T., Izumi, K., Satow, K., et al. (1990). 6000-Year Climate Records in an Ice Core from the Høghetta Ice Dome in Northern Spitsbergen. *Annals of Glaciology*, *14*, 85–89. <https://doi.org/10.3189/S0260305500008314>
- Furukawa, R., Uemura, R., Fujita, K., Sjolte, J., Yoshimura, K., Matoba, S., & Iizuka, Y. (2017). Seasonal-Scale Dating of a Shallow Ice Core From Greenland Using Oxygen Isotope Matching Between Data and Simulation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *122*(20). <https://doi.org/10.1002/2017JD026716>
- Galí, M., & Simó, R. (2010). Occurrence and cycling of dimethylated sulfur compounds in the Arctic during summer receding of the ice edge. *Marine Chemistry*, *122*(1–4), 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.07.003>
- Galí, M., Devred, E., Levasseur, M., Royer, S. J. & Babin, M. (2015). A remote sensing algorithm for planktonic dimethylsulfoniopropionate (DMSP) and an analysis of global patterns, *Remote Sensing of Environment*, *171*, 171–184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rse.2015.10.012>
- Galí, M. & Simó, R. (2015). A meta-analysis of oceanic DMS and DMSP cycline processes: Dosentangling the summer paradox, *Global Biogeochemical Cycles*, *29*, 496–515. <https://doi.org/10.1002/2014GB004940>
- Galí, M., Kieber, D. J., Romera-Castillo, C., Kinsey, J. D., Devred, E. & Pérez, L. G. (2016). CDOM Sources and Photobleaching Control Quantum Yields for Oceanic DMS Photolysis, *Environmental Science & Technology*, *50*, 13361–13370, <http://doi.org/10.1021/acs.est.6b04278>

- Galí, M., Levasseur, M., Devred, E., Simó, R., & Babin, M. (2018). Sea-surface dimethylsulfide (DMS) concentration from satellite data at global and regional scales. *Biogeosciences*, *15*(11), 3497–3519. <https://doi.org/10.5194/bg-15-3497-2018>
- Galí, M., Devred, E., Babin, M., & Levasseur, M. (2019). Decadal increase in Arctic dimethylsulfide emission. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *116*(39), 19311–19317. <https://doi.org/10.1073/pnas.1904378116>
- Geng, L., Cole-Dai, J., Alexander, B., Erbland, J., Savarino, J., Schauer, A. J., et al. (2014). On the origin of the occasional spring nitrate peak in Greenland snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(24), 13361–13376. <https://doi.org/10.5194/acp-14-13361-2014>
- Gryspeerd, E., Quaas, J., & Bellouin, N. (2016). Constraining the aerosol influence on cloud fraction. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *121*(7), 3566–3583. <https://doi.org/10.1002/2015JD023744>
- Hayasaka, T. (2014). Meteorology, Climate Change Science, and Satellite Remote Sensing of Clouds. *Journal of the Remote Sensing Society of Japan*, *34*(4), 266–277.
- Hattori, S., Iizuka, Y., Alexander, B., Ishino, S., Fujita, K., Zhai, S., et al. (2021). Isotopic evidence for acidity-driven enhancement of sulfate formation after SO₂ emission control. *Science Advances*, *7*(19), eabd4610. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd4610>
- Head, E. J. H., & Pepin, P. (2010). Spatial and inter-decadal variability in plankton abundance and composition in the Northwest Atlantic (1958–2006). *Journal of Plankton Research*, *32*(12), 1633–1648. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbq090>
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., et al. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *146*(730), 1999–2049. <https://doi.org/10.1002/qj.3803>

- Hidy, G. M. (1982). Bridging the gap between air quality and precipitation chemistry, *Water, Air and Soil Pollution*, 18, 191–198.
- Hoffmann, E. H., Heinold, B., Kubin, A., Tegen, I., & Herrmann, H. (2021). The Importance of the Representation of DMS Oxidation in Global Chemistry-Climate Simulations. *Geophysical Research Letters*, 48(13), e2021GL094068. <https://doi.org/10.1029/2021GL094068>
- Hoshina, Y., Fujita, K., Nakazawa, F., Iizuka, Y., Miyake, T., Hirabayashi, M., et al. (2014). Effect of accumulation rate on water stable isotopes of near-surface snow in inland Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(1), 274–283. <https://doi.org/10.1002/2013JD020771>
- Huebert, B. J., Blomquist, B. W., Yang, M. X., Archer, S. D., Nightingale, P. D., Yelland, M. J., et al. (2010). Linearity of DMS transfer coefficient with both friction velocity and wind speed in the moderate wind speed range. *Geophysical Research Letters*, 37(1), 2009GL041203. <https://doi.org/10.1029/2009GL041203>
- Iizuka, Y., Uemura, R., Motoyama, H., Suzuki, T., Miyake, T., Hirabayashi, M., & Hondoh, T. (2012). Sulphate–climate coupling over the past 300,000 years in inland Antarctica. *Nature*, 490(7418), 81–84. <https://doi.org/10.1038/nature11359>
- Iizuka, Y., Uemura, R., Fujita, K., Hattori, S., Seki, O., Miyamoto, C., et al. (2018). A 60 Year Record of Atmospheric Aerosol Depositions Preserved in a High-Accumulation Dome Ice Core, Southeast Greenland. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(1), 574–589. <https://doi.org/10.1002/2017JD026733>

- Jarníková, T., Dacey, J., Lizotte, M., Levasseur, M. & Tortell, P. (2018), The distribution of methylated sulfur compounds, DMS and DMSP, in Canadian subarctic and Arctic marine waters during summer 2015, *Biogeoscience*, *15*, 2449–2465. <https://doi.org/10.5194/bg-15-2449-2018>
- Jongebloed, U. A., Schauer, A. J., Cole-Dai, J., Larrick, C. G., Porter, W. C., Tashmim, L., et al. (2023). Industrial-era decline in Arctic methanesulfonic acid is offset by increased biogenic sulfate aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *120*(47), e2307587120. <https://doi.org/10.1073/pnas.2307587120>
- Junge, C. E. (1963). Air Chemistry and Radioactivity, *Academic Press, NY*, 291.
- Junge, C. E. (1977). Processes responsible for the trace content in precipitation, in Isotopes and Impurities in Ice and Snow, *IAHS-AISH Publ. 118, Int. Assoc. Hydrol. Sci., Grenoble*.
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., Deaven, D., Gandin, L. et al. (1996). The NCEP/NCAR 40-Year Reanalysis Project, *Bulltin of the American Meteorological Society*, 437–471.
- Kettle, A. J., & Andreae, M. O. (2000). Flux of dimethylsulfide from the oceans: A comparison of updated data sets and flux models. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *105*(D22), 26793–26808. <https://doi.org/10.1029/2000JD900252>
- Keller, M. D., Bellows, W. K., Guilard, R. L. (1989). Dimethyl Sulfide Production in Marine Phytoplankton, *Biogenic Sulfur in the Environment*, *11*, 167–182. <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0393.ch011>
- Kieber, D. J., Jiao, J., Kiene, R. P., & Bates, T. S. (1996). Impact of dimethylsulfide photochemistry on methyl sulfur cycling in the equatorial Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *101*(C2), 3715–3722. <https://doi.org/10.1029/95JC03624>

- Kiene, R. P., & Linn, L. J. (2000). Distribution and turnover of dissolved DMSP and its relationship with bacterial production and dimethylsulfide in the Gulf of Mexico. *Limnology and Oceanography*, *45*(4), 849–861. <https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.4.0849>
- Koide, M., Michel, R., Goldberg, E. D., Herron, M. M., & Langway, C. C. (1982). Characterization of radioactive fallout from pre- and post-moratorium tests to polar ice caps. *Nature*, *296*(5857), 544–547. <https://doi.org/10.1038/296544a0>
- Kulmala, M., Pirjola, L., & Mäkelä, J. M. (2000). Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature*, *404*(6773), 66–69. <https://doi.org/10.1038/35003550>
- Lana, A., Bell, T. G., Simó, R., Vallina, S. M., Ballabrera-Poy, J., Kettle, A. J., et al. (2011). An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean: UPDATED DMS CLIMATOLOGY. *Global Biogeochemical Cycles*, *25*(1), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GB003850>
- Legrand, M., Hammer, C., De Angelis, M., Savarino, J., Delmas, R., Clausen, H., & Johnsen, S. J. (1997). Sulfur-containing species (methanesulfonate and SO₄) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core Project (central Greenland) ice core. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *102*(C12), 26663–26679. <https://doi.org/10.1029/97JC01436>
- Levasseur, M. (2013). Impact of Arctic meltdown on the microbial cycling of sulphur. *Nature Geoscience*, *6*(9), 691–700. <https://doi.org/10.1038/ngeo1910>
- Liss, P. S., & Merlivat, L. (1986). Air-Sea Gas Exchange Rates: Introduction and Synthesis. In P. Buat-Ménard (Ed.), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* (pp. 113–127). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4738-2_5

- Maritorena, S., & Siegel, D. A. (2005). Consistent merging of satellite ocean color data sets using a bio-optical model. *Remote Sensing of Environment*, *94*(4), 429–440. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2004.08.014>
- Maritorena, S., Siegel, D. A., & Peterson, A. R. (2002). Optimization of a semianalytical ocean color model for global-scale applications. *Applied Optics*, *41*(15), 2705. <https://doi.org/10.1364/AO.41.002705>
- Maritorena, S., d'Andon, O. H. F., Mangin, A., & Siegel, D. A. (2010). Merged satellite ocean color data products using a bio-optical model: Characteristics, benefits and issues. *Remote Sensing of Environment*, *114*(8), 1791–1804. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2010.04.002>
- Mårtensson, E. M., Nilsson, E. D., De Leeuw, G., Cohen, L. H., & Hansson, H. -C. (2003). Laboratory simulations and parameterization of the primary marine aerosol production. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *108*(D9), 2002JD002263. <https://doi.org/10.1029/2002JD002263>
- McDuffie, E. E., Smith, S. J., O'Rourke, P., Tibrewal, K., Venkataraman, C., Marais, E. A., et al. (2020). A global anthropogenic emission inventory of atmospheric pollutants from sector- and fuel-specific sources (1970–2017): an application of the Community Emissions Data System (CEDS). *Earth System Science Data*, *12*(4), 3413–3442. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3413-2020>
- McParland, E. L., & Levine, N. M. (2019). The role of differential DMSP production and community composition in predicting variability of global surface DMSP concentrations. *Limnology and Oceanography*, *64*(2), 757–773. <https://doi.org/10.1002/lno.11076>

- Miyazaki, Y., Yamashita, Y., Kawana, K., Tachibana, E., Kagami, S., Mochida, M., et al. (2018). Chemical transfer of dissolved organic matter from surface seawater to sea spray water-soluble organic aerosol in the marine atmosphere. *Scientific Reports*, 8(1), 14861. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32864-7>
- Nagao, I. (2014). Progress and current status of research on dimethylsulfide, *Low Temperature Science*, 72, 1–14. [in Japanese with English abstract]
- Nagatsuka, N., Goto-Azuma, K., Tsushima, A., Fujita, K., Matoba, S., Onuma, Y. et al. (2021). Variations in mineralogy of dust in an ice core obtained from northwestern Greenland over the past 100 years, *Climate of the Past*, 17, 1–22. <https://doi.org/10.5194/cp-17-1-2021>
- Nakajima, T. & King, M. D. (1990). Determination of the Optical Thickness and Effective Particle Radius of Clouds from Reflected Solar Radiation Measurements. Part I: *Theory*, *Journal of the Atmospheric Science*, 47(15), 1878–1893. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1990\)047<1878:DOTOTA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1990)047<1878:DOTOTA>2.0.CO;2)
- Nightingale, P. D., Malin, G., Law, C. S., Watson, A. J., Liss, P. S., Liddicoat, M. I., et al. (2000). In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1), 373–387. <https://doi.org/10.1029/1999GB900091>
- Oeschger, H., J. Beer, U. Siegenthaler, B. Stauffer, W. Dansgaard & C. C. Langway (1984), Late glacial history from ice cores. In Hansen, J. E. and Takahashi, T. eds.: *Climate processes and climate sensitivity*. Amer. Geophys. Union, Washington, D.C., 299–306, <https://doi.org/10.1029/GM029p0299>

- O'Dowd, C., Ceburnis, D., Ovadnevaite, J., Bialek, J., Stengel, D. B., Zacharias, M., et al. (2015). Connecting marine productivity to sea-spray via nanoscale biological processes: Phytoplankton Dance or Death Disco? *Scientific Reports*, *5*(1), 14883. <https://doi.org/10.1038/srep14883>
- Orellana, M. V., Matrai, P. A., Leck, C., Rauschenberg, C. D., Lee, A. M., & Coz, E. (2011). Marine microgels as a source of cloud condensation nuclei in the high Arctic. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *108*(33), 13612–13617. <https://doi.org/10.1073/pnas.1102457108>
- Osman, M. B., Das, S. B., Trusel, L. D., Evans, M. J., Fischer, H., Grieman, M. M., et al. (2019). Industrial-era decline in subarctic Atlantic productivity. *Nature*, *569*(7757), 551–555. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1181-8>
- Park, K.-T., Jang, S., Lee, K., Yoon, Y. J., Kim, M.-S., Park, K., et al. (2017). Observational evidence for the formation of DMS-derived aerosols during Arctic phytoplankton blooms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *17*(15), 9665–9675. <https://doi.org/10.5194/acp-17-9665-2017>
- Pei, Q., Saikawa, E., Kaspari, S., Widory, D., Zhao, C., Wu, G., et al. (2021). Sulfur aerosols in the Arctic, Antarctic, and Tibetan Plateau: Current knowledge and future perspectives. *Earth-Science Reviews*, *220*, 103753. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103753>
- Quinn, P. K., & Bates, T. S. (2011). The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions. *Nature*, *480*(7375), 51–56. <https://doi.org/10.1038/nature10580>
- Saltzman, E. S., King, D. B., Holmen, K., & Leck, C. (1993). Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *98*(C9), 16481–16486. <https://doi.org/10.1029/93JC01858>

- Sanchez, K. J., Chen, C.-L., Russell, L. M., Betha, R., Liu, J., Price, D. J., et al. (2018). Substantial Seasonal Contribution of Observed Biogenic Sulfate Particles to Cloud Condensation Nuclei. *Scientific Reports*, 8(1), 3235. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21590-9>
- Sato, Y., Goto, D., Michibata, T., Suzuki, K., Takemura, T., Tomita, H., & Nakajima, T. (2018). Aerosol effects on cloud water amounts were successfully simulated by a global cloud-system resolving model. *Nature Communications*, 9(1), 985. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03379-6>
- Scholz, D., & Hoffmann, D. L. (2011). StalAge – An algorithm designed for construction of speleothem age models. *Quaternary Geochronology*, 6(3–4), 369–382. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2011.02.002>
- Seifert, A., Heus, T., Pincus, R., & Stevens, B. (2015). Large-eddy simulation of the transient and near-equilibrium behavior of precipitating shallow convection. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, 7(4), 1918–1937. <https://doi.org/10.1002/2015MS000489>
- Sharma, S., Chan, E., Ishizawa, M., Toom-Sauntry, D., Gong, S. L., Li, S. M., et al. (2012). Influence of transport and ocean ice extent on biogenic aerosol sulfur in the Arctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D12), 2011JD017074. <https://doi.org/10.1029/2011JD017074>
- Smith, S. J., Van Aardenne, J., Klimont, Z., Andres, R. J., Volke, A., & Delgado Arias, S. (2011). Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(3), 1101–1116. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1101-2011>
- Soloviev, A., & Schlüssel, P. (1994). Parameterization of the cool skin of the ocean and of the air-ocean gas transfer on the basis of modeling surface renewal, *Journal of Physical Oceanography*, 24, 1339 – 1346. doi:10.1175/1520-0485(1994)024<1339:POTCSO>2.0.CO;2

- Steffensen, J. P. (1997). The size distribution of microparticles from selected segments of the Greenland Ice Core Project ice core representing different climatic periods. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *102*(C12), 26755–26763. <https://doi.org/10.1029/97JC01490>
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., & Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bulletin of the American Meteorological Society*, *96*(12), 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>
- Stengel, M., Stapelberg, S., Sus, O., Finkensieper, S., Würzler, B., Philipp, D., et al. (2020). Cloud_cci Advanced Very High Resolution Radiometer post meridiem (AVHRR-PM) dataset version 3: 35-year climatology of global cloud and radiation properties. *Earth System Science Data*, *12*(1), 41–60. <https://doi.org/10.5194/essd-12-41-2020>
- Sturm, K., Hoffmann, G., Langmann, B., & Stichler, W. (2005). Simulation of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation by the regional circulation model REMO_{iso}. *Hydrological Processes*, *19*(17), 3425–3444. <https://doi.org/10.1002/hyp.5979>
- Twohy, C. H., & Anderson, J. R. (2008). Droplet nuclei in non-precipitating clouds: composition and size matter. *Environmental Research Letters*, *3*(4), 045002. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/3/4/045002>
- Twomey (1974). Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Environment*, *8*(12), 1251–1256. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(74\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(74)90004-3)
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *97*(C5), 7373–7382. <https://doi.org/10.1029/92JC00188>

- Wanninkhof, R. (2014). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, 12(6), 351–362.
<https://doi.org/10.4319/lom.2014.12.351>
- Weller, R., Traufetter, F., Fischer, H., Oerter, H., Piel, C., & Miller, H. (2004). Postdepositional losses of methane sulfonate, nitrate, and chloride at the European Project for Ice Coring in Antarctica deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D7), 2003JD004189.
<https://doi.org/10.1029/2003JD004189>
- Williamson, C. J., Kupc, A., Axisa, D., Bilsback, K. R., Bui, T., Campuzano-Jost, P., et al. (2019). A large source of cloud condensation nuclei from new particle formation in the tropics. *Nature*, 574(7778), 399–403. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1638-9>
- Wolff, E. W., Chappellaz, J., Blunier, T., Rasmussen, S. O. & Svensson, A. (2010). Millennial-scale variability during the last glacial: The ice core record, *Quaternary Science Reviews*, 29, 2828–2838
- Woolf, D. K. (1997). Bubbles and their role in gas exchange, Cambridge University Press, 34, 173–206.
- Wu, Y., Peterson, I. K., Tang, C. C. L., Platt, T., Sathyendranath, S., & Fuentes-Yaco, C. (2007). The impact of sea ice on the initiation of the spring bloom on the Newfoundland and Labrador Shelves. *Journal of Plankton Research*, 29(6), 509–514.
<https://doi.org/10.1093/plankt/fbm035>
- Yoon, Y. J., & Brimblecombe, P. (2002). Modelling the contribution of sea salt and dimethyl sulfide derived aerosol to marine CCN. *Atmos. Chem. Phys.*

- Yoshimura, K., Kanamitsu, M., Noone, D., & Oki, T. (2008). Historical isotope simulation using Reanalysis atmospheric data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *113*(D19), 2008JD010074. <https://doi.org/10.1029/2008JD010074>
- Zhong, Q., Shen, H., Yun, X., Chen, Y., Ren, Y., Xu, H., et al. (2020). Global Sulfur Dioxide Emissions and the Driving Forces. *Environmental Science & Technology*, *54*(11), 6508–6517. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07696>
- 古川 (2017). グリーンランド南東ドームコアの水安定同位体解析, 平成 28 年度修士論文.