

## 学位論文要旨

### The biogeochemical study of urban and marine aerosols based on chemical speciation

(化学種解析に基づく都市・海洋エアロゾルに関する生物地球化学的研究)

氏名 坂田 昂平

【序論】 大気-海洋相互作用は大気進化（オゾン層の形成など）や氷期-間氷期および現在における二酸化炭素濃度（CO<sub>2</sub>）の吸収（Martinの鉄仮説、Martin, 1990）、海洋微生物由来である硫化ジメチル（DMS）とその酸化生成物による雲形成を起因とする地球冷却効果（CLAW仮説、Charlson et al., 1987）など、過去から現在に亘る気候を制御する要因の1つである。特にMartinの鉄仮説やCLAW仮説は現在においても気候変動の要因だけでなく、炭素および硫黄の循環の観点からも着目されている。この2つの仮説の共通点は海洋表層に微量金属が溶存態として供給されることにより、生物一次生産を促進し、炭素や硫黄の循環を加速する点にある（Martin et al., 1994; Turner et al., 1996）。陸域から輸送されるエアロゾルは表層海水中の溶存金属の供給源の1つであるため、多くの研究が成されたが（Baker, 2006; Buck et al., 2013）、微量金属の溶解性を決定する要因は不明瞭である。また、CLAW仮説は微量金属の沈着後に生じるDMS→硫酸までの酸化反応やそれら化学種と海塩粒子との相互作用が雲形成に影響を及ぼす（Barnes et al., 2006; Quinn and Bates, 2011）。これらに関して、エアロゾルが関与した大気化学反応が重要な役割を担うことが示唆されているが（von Glasow and Crutzen, 2004; Takahashi et al., 2011）、微量金属の化学反応過程や海塩粒子とDMSなどの相互作用には不明瞭な点が多く存在する。本研究ではエアロゾル中の化学種解析に基づき都市、海洋エアロゾル中の微量金属元素の溶解性やDMSなどと海塩粒子の相互作用の理解に努め、Martinの鉄仮説やCLAW仮説を紐解くための基盤形成を目的とした。

【結果1: 都市・海洋エアロゾル中の微量金属の挙動】 アルミニウム、マンガン、鉄は低い濃縮係数（ $EF = (X/A1)_{\text{エアロゾル}} / (X/A1)_{\text{地殻}} < 10$ ）かつ粗大粒子に濃集しているのに対して、銅、ニッケル、亜鉛、鉛などは高いEF（100以上）かつ微細粒子に濃集しており、これらは地殻物質および人為的活動由来からの寄与が大きいことが示唆された。

粗大粒子中の鉛化学種は、塩基性炭酸鉛、シュウ酸鉛、硝酸鉛であるのに対し、微細粒子ではシュウ酸鉛、硝酸鉛、硫酸鉛であった。これら化学種のうち、粗大粒子中の硝酸鉛および微細粒子中の全ての化学種が大気中での二次生成であることが排出源試料の化学種との比較から示された。特に高溶解性の硝酸鉛の二次生成は水への溶解挙動を決める重要な要因であることが分かった。また、微細粒子の粒子成長過程であるin-cloud process（溶液化学と関連）と化学種の間関係を明確にするため、鉛に加えて鉄、ニッケル、亜鉛、銅の化学種を溶液平衡化学モデルから計算した。その結果、多くの元素で整合的な結果が得られ、微量金属化学種形成における溶液化学の重要性を示した。

外洋における金属元素の粒径分布は陸域と類似しており、その濃度は沿岸部で高く、外洋では低く、陸域の影響が大きいことが明らかとなった。一方で、金属の溶解率は陸域より低く、これは輸送中の潮解性が高い硝酸塩などの化学種がより液相で安定かつ溶解度の低い化学種を形成することによるものだと予想される。このように都市、海洋エアロゾルともに大気化学反応が金属の溶解度を変えることが明らかとなった。

【結果 2: 海塩粒子中の有機物とそれらが化学反応に与える影響、7-9 章】 海塩粒子中に濃集する有機物は水との親和性や物質輸送の速度、化学反応性に影響を与えるが (Smodyzin and von Glasow, 2007; Vaishya et al., 2013)、その効果に影響を与える化学種や混合状態は依然として不明瞭である。そこで本研究では走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) による単一粒子中の有機物の化学種および混合状態解析を行い、ナトリウムの脂肪酸塩による被膜の存在を明らかにした。これら被膜が活性塩素および有機硫黄の反応性に与える影響を議論した。

**活性塩素:** 活性塩素は DMS の酸化に関与する強力な酸化剤であるが、海洋における活性塩素の放出過程には不明瞭な点が多い (Simpson et al., 2015)。そこで本研究ではナトリウム、マグネシウムの化学種解析および主要イオン濃度測定から活性塩素の放出過程を明らかにした。その結果、粗大粒子、微細粒子ともに活性塩素を放出しており、その量は太陽放射強度と正の相関を持つことが分かった。この際に重要となる塩素の放出過程はオゾンの光分解由来である OH ラジカルと塩素の反応であり、これまでモデル計算などで再現できていない海洋大気活性塩素濃度の日内変動を説明できる可能性を示唆した。また、微細粒子上の有機被膜による OH ラジカルの消費が活性塩素の放出を抑制する結果も得られた。

**有機硫黄:** DMS などの揮発性有機硫黄 (VOS) は雲凝結核として働く硫酸エアロゾルの起源であるが、それらの海塩粒子との相互作用 (VOS の除去や反応の促進) に関しては不明瞭な点が多い。また、海水中に大量の溶存有機硫黄の存在が確認されたが (Ksionzek et al., 2016)、大気-海洋間での物質収支に関する研究はまだ存在しない。そこで本研究では硫黄の化学種解析を基に有機硫黄の存在状態解析を行った。その結果、南極海において有機硫黄が硫黄の主成分として含まれることが分かった。また、赤道域や西部太平洋においても局所的に有機硫黄の存在が確認された。これらの有機硫黄は粒子の内部に濃集しており、表面部においては酸化されていることが明らかとなった。粒子表面の有機硫黄の酸化反応は大気中に VOS を放出し、硫酸エアロゾルの供給源となりうる重要な反応である。また、粒子上に存在する有機被膜を併せて考慮すると、粒子内部の有機硫黄の酸化反応が被膜により抑制されることにより、このような粒子内での分布を形成すると予想される。また、有機被膜は大気-粒子間の物質輸送の効率を低下させるため、これら有機硫黄は VOS の海塩粒子の取り込みではなく、海水由来であると考えられる。このような有機硫黄の循環はこれまで考慮されておらず、新たな有機硫黄の循環経路を示すことに成功した。

【結論】 このように本研究ではエアロゾル中の微量金属および有機物の化学種解析に基づく大気化学反応過程の理解に努めた。その結果、微量金属元素の海水への溶解性や海塩粒子からの活性塩素の放出、還元型硫黄化学種の酸化反応の防止などに大気化学反応が密接に関与していることが明らかとなった。これらの大気化学反応過程の理解から、海洋大気における元素循環と大気化学反応過程に密接な関係があることが明らかとなった。また、気候変動の点から考えると、生物一次生産が鉄などの微量金属元素に制限される北太平洋及び南極海での化学反応過程の理解がとくに重要であると考えられる。南極海および北太平洋の特徴は人為起源物質 (微量金属や酸化剤) の有無であり、これらの海域での大気化学反応過程や大気-海洋相互作用の理解は過去-現在-未来における気候変動モデルを構築するうえで重要となるが、また未知の祖過程が多いのも事実で、さらなる研究が必要である。