

# 2B01

(Invited)

レーザー分光計を用いた陸域生態系におけるメタンフラックスの連続測定

○植山雅仁<sup>1</sup>、義川滉太<sup>1</sup>、二口雄介<sup>1</sup>、高橋善幸<sup>2</sup>、高木健太郎<sup>3</sup>、小南裕志<sup>4</sup>、平野高司<sup>3</sup>、矢崎友嗣<sup>3</sup>、岩田拓記<sup>5</sup>、原菌芳信<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>大阪府大、<sup>2</sup>国環研、<sup>3</sup>北大、<sup>4</sup>森林総研、<sup>5</sup>信州大)

## はじめに

レーザー分光法に基づくメタン (CH<sub>4</sub>) 分析計の登場により CH<sub>4</sub> 濃度計測の精度と安定性が飛躍的に高まった。これにより陸域生態系の CH<sub>4</sub> 交換量を連続観測することが可能となってきた。群落スケールの評価には渦相関法や簡易渦集積法などの微気象学的手法、プロットスケールについては自動開閉式チャンバー法が利用可能であり、さまざまな生態系について異なる時間・空間スケールでの CH<sub>4</sub> 交換量の観測データが蓄積されつつある。本研究では、筆者らが実施中の CH<sub>4</sub> フラックスの計測原理の概説、複数手法による CH<sub>4</sub> 交換量の比較から明らかになったこと、そして生態系間の CH<sub>4</sub> 交換量の違いについて紹介する。

## 観測

森林の CH<sub>4</sub> フラックスを評価するために、2011 年 8 月から山梨県の富士北麓のカラマツ人工林 (FHK; Ueyama et al., 2013, 2014, 2015)、2013 年 9 月から北海道の天塩研究林内のカラマツ幼齢林 (TSE)、2014 年 11 月から京都府の山城水文試験地内の広葉樹二次林 (YMS) において観測を行った。双曲線簡易渦集積法によって群落スケールの CH<sub>4</sub> 交換量、閉鎖型自動開閉式チャンバー法を用いてプロットスケールの交換量、群落内外の CH<sub>4</sub> 濃度の鉛直プロファイルを連続測定した。いずれのサイトについても CH<sub>4</sub> 濃度の計測には、CH<sub>4</sub> 分析計 (FGGA-24r-EP, Los Gatos Research Inc.) を用いた。

湿原については、2011 年 4 月からアラスカの永久凍土上のクロトウヒ林 (UAF; Iwata et al., 2015) と 2015 年 4 月から北海道の美唄湿原 (BBY) において渦相関法を用いた観測を行った。クロトウヒ林の観測にはクローズドパス型分析計 (RMT-200, Los Gatos Research Inc.)、美唄湿原にはオープンパス型分析計 (LI-7700, Li-Cor Inc.) を用いた。

## 結果および考察

CH<sub>4</sub> フラックスはそれぞれのサイトで異なる季節変化を示した (Fig. 1)。湿地生態系である BBY と UAF は季節を通して CH<sub>4</sub> を放出しており、生育期の後半に高い放出を示した。BBY で観測された CH<sub>4</sub> 放出量は、他の 4 サイトで観測されたフラックスに比べて 1 桁以上大きなフラックスであった。森林については、空隙が多い様な火山灰土である FHK では 1 年を通して CH<sub>4</sub> が吸収され、その吸収量は梅雨時期に低下するものの、概ね無積雪期に高かった。TSE、YMS については、吸収・放出が周期的に繰り返される不明確な季節変化を取ったが、いずれも 7~8 月に放出傾向を示した。

高層湿原である BBY で大きな年間放出源であったが、その他の生態系では  $\text{CH}_4$  収支の絶対値は小さかった (Fig. 2)。UAF は BBY と同様に高層湿原であるが、永久凍土が存在するため土壌が低温であり、水位が低いことが原因して大きな  $\text{CH}_4$  放出源とならなかったと考えられる。群落スケールの  $\text{CH}_4$  収支の年次間差は、サイト間差よりも小さかった。

森林は  $\text{CH}_4$  吸収源と考えられてきたが、TSE では年間放出源、YMS でも吸収量は無視できる程度であった (Fig. 2)。一方、TSE、YMS 共にチャンバー法では年間吸収であった。このことは、森林土壌の多くは  $\text{CH}_4$  吸収源であるが群落スケールではその吸収が相殺されていることを表す。1つの可能性として、森林内の溪流や点在する沼からの放出である。この仮説は、溪流が存在しない FHK で両手法による収支が一致していることと矛盾しない。

チャンバー法と微気象学的手法による  $\text{CH}_4$  フラックスの比較から、 $\text{CH}_4$  フラックスは空間的に不均一であり、微気象学的手法による群落スケールでの観測が有効であると考えられる。一方、微気象学的手法のみでは、時間変動の要因を理解することが困難であり、両手法の併用や、操作実験によりプロセスを解明する必要がある。森林は必ずしも  $\text{CH}_4$  を吸収しているわけではなく、さまざま生態系における観測から  $\text{CH}_4$  フラックスのレンジを再検討する必要がある。

## 引用文献

Iwata et al., 2015: Agric. Forest Meteorol., 214-215, 157-168. Ueyama et al., 2013: Agric. Forest Meteorol., 178-179, 183-193. Ueyama et al., 2014: J. Geophys. Res. Biogeosci., 119, 2018-2031. Ueyama et al., 2015: Agric. Forest Meteorol., 213, 1-9.

Continuous measurements of methane flux at various terrestrial ecosystems using laser-based analyzers

\*M. Ueyama<sup>1</sup>, K. Yoshikawa<sup>1</sup>, Y. Futakuchi<sup>1</sup>, Y. Takahashi<sup>2</sup>, K. Takagi<sup>3</sup>, Y. Kominami<sup>4</sup>, T. Hirano<sup>3</sup>, T. Yazaki<sup>3</sup>, H. Iwata<sup>5</sup> and Y. Harazono<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Osaka Prefecture Univ., <sup>2</sup>Natl. Inst. Envi. Studies, <sup>3</sup>Hokkaido Univ., <sup>3</sup>Forestry and Forest Products Res. Inst., <sup>5</sup>Shinshu Univ.,)

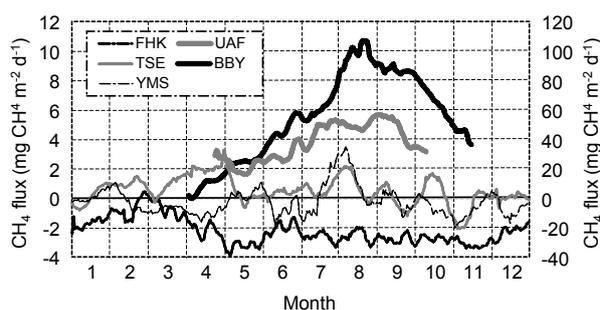


Fig. 1 Mean seasonality in  $\text{CH}_4$  flux by the micrometeorological methods. The right axis is shown for BBY.

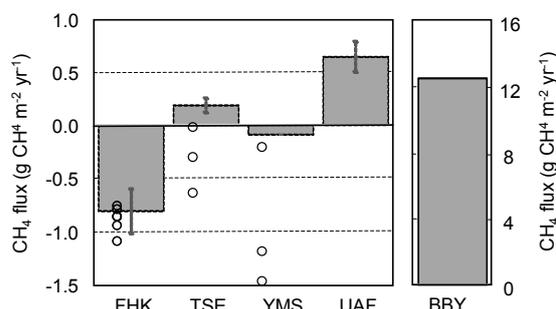


Fig. 2 Annual  $\text{CH}_4$  budget. Bars and error bars are mean and standard deviation of  $\text{CH}_4$  fluxes measured by the micrometeorological methods in different years, respectively. Circles are fluxes by chambers.

## 2B02

### 大気中のガス状及び半揮発性有機態窒素

○松本 潔<sup>1</sup>、大和 昂貴<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>山梨大院生命環境、<sup>2</sup>名大院環境)

【はじめに】 新粒子生成や窒素沈着の議論においてエアロゾル中に検出される有機態窒素の重要性が指摘されているが、その化学組成や起源についての理解は不十分である。演者らはデニューダ・フィルターパック法を用いたエアロゾル中窒素成分の観測において、エアロゾル及びガス相中の有機態窒素成分に関する知見を得たので紹介する。

【方法】 大気試料の採取は、山梨大学甲府キャンパス S1 号館屋上にて、2014 年 7～2015 年 12 月の間に行なった。りん酸及び炭酸ナトリウム溶液を塗布した環状デニューダに、石英繊維フィルターとりん酸及び炭酸ナトリウム溶液含浸フィルターを装填したフィルターパックを接続したデニューダ・フィルターパック法と、通常のフィルター法による試料採取を、1～2 週間間隔で行なった。得られた試料の水抽出画分について、主要イオン成分をイオンクロマトグラフ法、全窒素を TOC/TN 計で定量し、無機態窒素と全窒素の濃度の差分から有機態窒素濃度を見積もった。

【結果と考察】 デニューダ・フィルターパック法で得られたエアロゾル中の有機態窒素濃度は、従来のフィルター法で得られたエアロゾル中有機態窒素濃度に比べて、平均でおよそ 1.48 倍高く、従来法ではエアロゾル中有機態窒素濃度をおよそ 33%程度過小評価していた可能性が考えられる。この結果は、エアロゾル中有機態窒素画分にこのような半揮発性の成分が多く含まれていることを示唆している。一方、エアロゾル中有機態窒素に比しておよそ 25%程度の濃度レベルでガス状有機態窒素が存在していることが確認された。その大部分は塩基性成分であり、乾性過程による窒素沈着へのその潜在的重要性が示唆された。

【謝辞】本研究は科学研究費助成事業基盤研究 B(25281002)及び基盤研究 C(16K05620)により実施された。

Gaseous and semi-volatile organic nitrogen compounds in the atmosphere

\*K. Matsumoto (University of Yamanashi), K. Yamato (Nagoya University)

# 2B03

## 大気中におけるガス状および粒子状ホウ素の濃度と同位体比の変動

○ 坂田昌弘<sup>1</sup>, Phan Hang Giang<sup>1</sup>, 光延 聖<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>静岡県大院・環境科学専攻, <sup>2</sup>愛媛大院・生物環境学専攻)

### 1. 背景および目的

中国での一次エネルギー消費に占める石炭の割合は約70%となっており、石炭燃焼に由来する各種有害化学物質の越境輸送による日本への影響が懸念されている。石炭中には比較的多量のホウ素 (B) が含まれており、その燃焼により大気中にBが放出される。大気中のBの大部分はガス状ホウ酸 ( $B(OH)_3$ ) であるとの報告があるが、一部はエアロゾルに吸着し、粒子状の形態に変化する可能性がある。すでにSakata et al. (*Atmos. Environ.* **67**, 296–303, 2013) は、石炭の $\delta^{11}B$ が特異的な負の値 (-70 ~ -1%) を示すことから、大気エアロゾルの $\delta^{11}B$ が中国からの石炭燃焼起源物質のトレーサーとして有効であることを報告した。しかし、ガス状および粒子状Bの濃度や同位体比に関する測定値は非常に少なく、またガス-粒子間におけるBの分配や同位体分別に関する知見もほとんどないのが現状である。 $\delta^{11}B$ を上記のトレーサーとして利用するためには、これらの点について明らかにする必要がある。

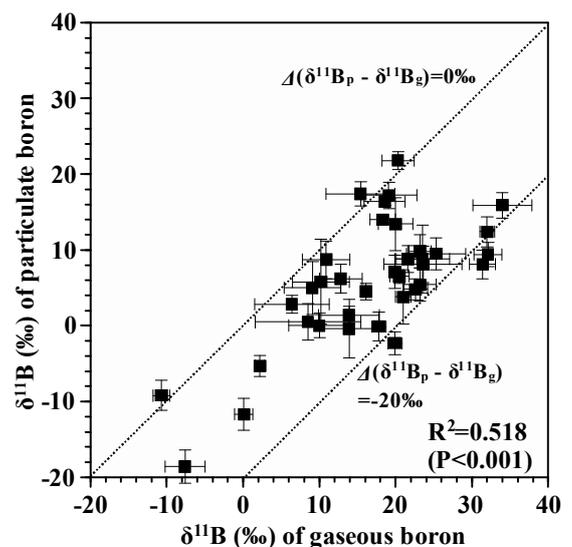
そこで本研究では、人為的汚染の影響による現象の複雑化を避けるため、近隣にBの主要な発生源 (石炭火力発電所や製鉄所等) がなく、また中国からの越境輸送の影響が小さい静岡市において、大気中のガス状および粒子状Bの濃度と同位体比の変動を調べた。

### 2. 結果および考察

ガス状 B 濃度は暖候期に増加し、寒候期に低下する季節変化を示した。この理由として、暖候期には太平洋側からの風向が卓越し、かつ気温の上昇により海水から大気への  $B(OH)_3$  の蒸発量が増大したことが考えられる。一方、粒子状 B 濃度は冬季に増加する変化を示し、これに対応して、大気中の総 B 濃度 (ガス状 B + 粒子状 B) に対する比率も 1~2% のレベルから最大 49% まで上昇した。このことから、ガス-粒子間において気温に依存した B の形態変化が起こっていることが示唆される。

右図から明らかなように、大気中のガス状および粒子状 B の  $\delta^{11}B$  との間には、正の相関関係 ( $R^2=0.518$ ) が認められた。この結果は、粒子状 B の  $\delta^{11}B$  はガス状 B の  $\delta^{11}B$  に規定されていることを意味する。また、粒子状 B は、ガス状 B に比べて 0~20% 程度低い  $\delta^{11}B$  を示したことから、両者の分配過程でそのようなレベルの同位体分別が起こっていることが考えられる。水溶液中の  $B(OH)_3$  は  $B(OH)_4^-$  に解離する過程で、-20% 程度の同位体分別 ( $\Delta_{B(OH)_4^- - B(OH)_3} \sim -20\%$ ) が起こることが報告されている。エアロゾル表面に吸着または凝縮した  $B(OH)_3$  の化学種については現在不明であるが、 $B(OH)_3$  に比べて軽い  $^{10}B$  に富む  $B(OH)_4^-$  が関与していることを仮定すると、上記の観測結果を説明することが可能である。おそらく、エアロゾル表面にホウ酸塩を形成してガス状 B の多くが粒子状 B に変換されたと推測される。

Variations in atmospheric concentrations and isotope ratios of gaseous and particulate boron. ○ Sakata, M.<sup>1</sup>, Phan, H. G.<sup>1</sup> and Mitsunobu, S.<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Graduate Program in Environmental Health Sciences, University of Shizuoka and <sup>2</sup> Graduate School of Agriculture, Ehime University)



## 2B04

### ヘリコプターを利用した北陸地方上空の過酸化水素の測定

○渡辺幸一<sup>1</sup>、宋笑晶<sup>1</sup>、角山沙織<sup>1</sup>、矢地千奈津<sup>1</sup>、西部美雪<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>富山県立大学)

大気中の過酸化物(過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、有機過酸化物( $\text{ROOH}$ ))は、主にオゾン( $\text{O}_3$ )介した光化学反応によって生成される。また、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )の液相酸化を促進させることや、気候システムに大きな影響をあたえている( $\text{PM}_{2.5}$ の主成分でもある)硫酸塩粒子の生成に大きく寄与していることから、過酸化物は大気中で非常に重要な役割を果たしている。近年、国内のバックグラウンド大気中の $\text{O}_3$ 濃度が大きく変化していることが報告されており、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成に影響を与えているものと考えられる。そのため、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の測定データの蓄積が重要となる。特に上空大気中の過酸化物濃度の測定は、雲粒内での硫酸の生成過程を考察するために重要であるが、国内での鉛直プロファイルのデータは非常に少ない。本研究では、ヘリコプターを利用して、富山県射水市上空の $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$ などの測定を行った結果について報告する。

2010年から2014年の夏期(通常8月、2014年については9月初旬)および2014年から2016年の3月に、ヘリコプターを利用して富山県射水市上空の大気観測を行った。また、比較のため2015年10月にも観測を実施した。高度2000 ft (600 m) 毎および4000 ft (1200 m)毎に10分間巡回水平飛行し、ミストチャンバーを用いて大気中の過酸化物を採取した。試料採取終了後、直ちに富山県立大学内へ下降し、過酸化物を採取した捕集液を超低空で構内に投下・運搬し、速やかにHPLC・ポストカラム・酵素式蛍光法により分析を行った。学内へサンプルを輸送後、ヘリコプターは直ちに次の高度へ上昇し、試料採取を行った。この方法により、試料採取後10分以内に分析することができ、精度の良い過酸化物の測定を行うことが可能となった。 $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$ については、自動計測を行った。

2014年9月については、 $\text{SO}_2$ は地表付近よりも上空で濃度が高かった。 $\text{H}_2\text{O}_2$ も上空で高濃度であり、 $\text{SO}_2$ 濃度よりも高かった。上空では十分な酸化能力があると考えられる。一方、2015年3月の観測時は、 $\text{SO}_2$ 濃度に対して $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度が低い状態(Oxidant limitation)であった。このとき、雲が発生しても雲粒内での $\text{SO}_2$ の酸化が抑制されるものと考えられる。これまで3月に実施した観測では、いずれも $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度は夏期と比べて非常に低く、寒候期ではアジア大陸から高濃度の $\text{SO}_2$ が輸送されてもきても酸化剤が不足するため、雲水や降雪の酸性化が抑えられている可能性が考えられる。酸化剤となる過酸化物濃度の増加が冬期の降雪の酸性化を促進させるものと考えられる。

Measurements of hydrogen peroxide over Hokuriku district using a helicopter

\* K. Watanabe<sup>1</sup>, X. Song<sup>1</sup>, S. Kakuyama<sup>1</sup>, C. Yachi<sup>1</sup>, and M. Nishibe<sup>1</sup> (<sup>1</sup> Toyama Prefectural University)

## 2B05

### 化学種同定に基づく大気中での反応による カルシウム鉱物粒子の雲凝結核特性の変化の理解

○宮本千尋<sup>1</sup>、坂田昂平<sup>2</sup>、山川庸芝明<sup>1</sup>、高橋嘉夫<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>東京大・院理、<sup>2</sup>広島大・院理)

【はじめに】水溶性のエアロゾルは、大気中で雲凝結核 (CCN) としてはたらき、形成された雲は太陽光を散乱することで間接的に地球を冷却し、気候変動にも影響を及ぼす (IPCC, 2013)。CCN 活性は気相の水蒸気の過飽和度、粒子の乾燥粒径、粒子の吸湿性によって左右される。また、黄砂などの鉱物粒子は様々な鉱物種を含むが、その主成分の1つであるカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) は反応性が高く (Rubasinghege and Grassian, 2013)、長距離輸送中に大気中の酸性物質と反応することで、より水溶性の高い化学種を形成し、CCN 特性が変化すると考えられる (Kelly et al., 2007)。そこで本研究では、エアロゾル中の Ca 化学種の同定を行い、鉱物粒子の大気中での反応による CCN 特性の変化について考察を行った。

【試料・方法】試料は東広島市で粒径を7分画してフィルター上に採取した。水溶性の主要イオン濃度は超純水に抽出した後、イオンクロマトグラフィーにより測定した。また、Ca 化学種は X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いて同定した。試料採取期間に採取地に到達した空気塊の後方流跡線解析 (NOAA HYSPLIT Model) を行った。

【結果・考察】2012年3月5日～9日に採取した試料は、粗大粒子で  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が他の試料に比べ著しく高く、アジア内陸部の乾燥地帯 (ゴビ砂漠など) から空気塊が輸送されていたことから、同時期に黄砂が多く飛来していたと考えられる。XAFS 解析の結果、同試料に含まれる Ca の化学種は、 $\text{CaCO}_3$ 、石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、シュウ酸カルシウム ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) であり、すべての粒径において  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が全 Ca 化学種の約 70～90% を占めた。発生源付近では、黄砂時に  $\text{CaCO}_3$  が Ca 化学種の 85% 以上を占めることから (Takahashi et al., 2009)、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は大気輸送中に  $\text{CaCO}_3$  が反応して形成されたと考えられる。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の吸湿性パラメータは、 $\text{CaCO}_3$  よりも大きいことから (Sullivan et al., 2007)、わずかに CCN 特性が高くなることが予想され、大気中での反応に伴う鉱物粒子の CCN 特性の増加が示唆された。一方、硫酸が Ca 鉱物種と反応することで吸湿性の高い硫酸アンモニウムの形成が抑制されることや、錯体形成によるシュウ酸の吸湿パラメータ吸湿性低下も考えられるため、これらを複合的に考慮して反応生成物の CCN 特性を評価していく必要がある。

Change of cloud condensation nucleation properties of calcium mineral dust particles by reactions in the atmosphere based on the identification of Ca chemical species

\*C. Miyamoto<sup>1</sup>, K. Sakata<sup>2</sup>, Y. Yamakawa<sup>1</sup>, Y. Takahashi<sup>1</sup> (<sup>1</sup>The Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>Hiroshima Univ.)

## 2B06

### 低い安定同位体比を持つエアロゾル中人為起源鉄の生成過程の解明とその海洋表層への寄与の推定

○栗栖美菜子<sup>1</sup>、坂田昂平<sup>2</sup>、飯塚毅<sup>1</sup>、植松光夫<sup>3</sup>、高橋嘉夫<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>東京大・院理、<sup>2</sup>広島大・院理、<sup>3</sup>東京大・大気海洋研)

**【はじめに】**高栄養塩・低クロロフィル(HNLC)海域における生物一次生産の制限要因の一つとして溶存鉄(Fe)の不足が挙げられる(Martin and Fitzwater, 1988)。海洋への Fe 供給源のうち、エアロゾル中の人為起源 Fe は自然起源 Fe よりも水への溶解度が高いと報告されているが(Sedwick et al., 2007; Takahashi et al., 2013)、表層海水中の溶存鉄に対するそれらの寄与の程度は明らかでない。起源別の寄与を推定する際、試料間の Fe 安定同位体比( $\delta^{56}\text{Fe}$  (‰)) =  $(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / (^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}} - 1$ )を比較することは有効な手段である(Mead et al., 2013; Conway and John, 2014)。筆者らはこれまでに、粒径を7分画して採取したエアロゾルの Fe 安定同位体比の分析を行い、人為起源 Fe は微小粒子中に多く含まれ、粗大粒子中の自然起源 Fe に比べて3%以上低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つことを示した。これは、Fe が難揮発性であり、燃焼における気化の際に同位体分別したためと考えられる。本研究では気化の同位体分別の検証をするため、人為起源 Fe の発生源付近(トンネル、焼却場、バイオマス燃焼等)で採取したエアロゾル、焼却灰・飛灰に対して $\delta^{56}\text{Fe}$ と化学種の観点から分析を行った。

**【手法】**Fe 同位体比は、陰イオン交換樹脂で Fe を単離した後、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析計(MC-ICPMS; Neptune)で測定した。また X 線吸収微細構造(XAFS)法により各試料の平均的な Fe 化学種の割合を求めた。

**【結果・考察】**トンネル内のエアロゾル、焼却場で採取した焼却灰・飛灰の Fe 化学種はいずれも水酸化鉄の割合が高く、燃焼後の反応により水酸化鉄が生成することが示唆された。トンネル内のエアロゾル中の $\delta^{56}\text{Fe}$ は、微小粒子( $\delta^{56}\text{Fe} = -3.16 \pm 0.32\%$ )で粗大粒子( $\delta^{56}\text{Fe} = +0.25 \pm 0.21\%$ )よりも非常に低い値を示し、燃焼前物質のひとつであるガソリンは $\delta^{56}\text{Fe} = +0.28 \pm 0.13\%$ を示した。焼却場の焼却灰(燃焼炉下部に堆積)と飛灰(煙突下部で採取)はいずれも地殻(0‰)に近い値を示したが、溶解性の成分を抽出した場合、飛灰は焼却灰よりも2%程低い値を示し、飛灰中の溶解性成分が低い鉄安定同位体比を持つことが分かった。トンネル内エアロゾル、飛灰とも燃焼前や燃焼残渣から同位体比が変化することから、燃焼の際の気化により低い同位体比を持つ鉄が生成することが示唆された(Kurisu et al., 2016, in press)。バイオマス燃焼の際に採取したエアロゾル中の微小粒子( $\delta^{56}\text{Fe} = -0.61 \pm 0.14\%$ )は、同地点の通常の大気中エアロゾルの微小粒子( $\delta^{56}\text{Fe} = -1.06 \pm 0.10\%$ )よりも高い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示した。これは巻き上がった土壌とバイオマスの混合した結果だと考えられ、都市域において低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つ主要な排出源とは考えにくい。

燃焼起源物質中の $\delta^{56}\text{Fe}$ は、他の天然の物質と比べても低い値であった。これを人為起源 Fe のトレーサーとして用いることで、海洋大気におけるそれらの寄与を評価することが可能になると考えられる。

Investigation of source and formation process of iron in aerosols with low isotope ratio and its contribution to the surface ocean

\*M. Kurisu<sup>1</sup>, K. Sakata<sup>2</sup>, T. Iizuka<sup>1</sup>, M. Uematsu<sup>3</sup>, and Y. Takahashi<sup>1</sup> (<sup>1</sup>The Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>Hiroshima Univ., <sup>3</sup>AORI, The Univ. of Tokyo)

## 2B07

(Keynote)

### 大気海洋境界層における微量気体動態の把握

#### —新規実験系を用いたアプローチ—

○亀山宗彦<sup>1</sup>、谷本浩志<sup>2</sup>、猪俣 敏<sup>2</sup>、大森裕子<sup>3</sup>

笹野大輔<sup>4</sup>、石井雅男<sup>4</sup>、Bui Thi Ngoc Oanh<sup>1</sup>、吉川久幸<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>北海道大、<sup>2</sup>国立環境研、<sup>3</sup>筑波大、<sup>4</sup>気象研)

大気微量気体成分の動態を考える上で、海洋表層は大気-海洋間気体交換により重要な放出源・吸収源となりうる。様々な微量気体（例えば硫化ジメチル（DMS）、軽炭化水素等）は海洋表層水中での生物地球化学過程を通して生成され大気へと放出される一方で、人為活動によって放出された二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）は海洋に吸収されることでその大気中濃度の増加が緩和されている。気体交換をはじめとした大気-海洋相互作用は海域によって特徴が異なるだけでなく、地球環境変化に対してその挙動が変化することが知られている。例えば、全球的にはその影響が低いとされながらも DMS は雲凝結核形成に寄与することから局所的な温暖化に対する負のフィードバックをもたらす可能性が指摘されたり、海水温上昇による溶解度の減少等による大気中 CO<sub>2</sub> 濃度の増加が予測されたりしている。

微量気体のうち CO<sub>2</sub> は気候変動に対する重要性とその測定における非分散赤外線吸収法（NDIR）の有効性から、海洋表層における濃度分布把握が早くからなされてきた。NDIR と海水中の CO<sub>2</sub> を連続的に気液平衡とすることが出来る平衡器を組み合わせることで、時空間的に密な濃度分布が得られており、現在では海域による差だけでなく、季節差や年々変動の議論に耐えうるデータベースが出来上がっている。その他の微量気体でも近年海洋における微量気体のデータベース化が始まっており、例えばメタン・亜酸化窒素は GEOMAR（MarinE MethanE and NiTrous Oxide: MEMENTO、<https://memento.geomar.de/>）、DMS は NOAA/PMEL（<http://saga.pmel.noaa.gov/dms/>）でデータベースが構築されている。しかしながら、CO<sub>2</sub> 以外の微量気体のデータ量は時空間的にまだ十分であるとはいえない。これは上記の通り表面海水の pCO<sub>2</sub> は連続的な測定技術が確立されているのに対し、その他の溶存微量気体はガスクロマトグラフ法を主とした不連続の測定で得られたデータに限られるからである。

近年、大気化学の分野で気相中の微量気体を連続的に測定する技術を海洋表層水中の微量気体の連続測定に応用する試みが始まっている（Tortell, 2005、Marandino et al., 2009、Zou et al., 2016）。我々は対象化学種のイオン化に化学イオン化の一つである陽子移動反応を用いた、気相中の揮発性有機化合物（VOC）のリアルタイム計測が可能な技術である陽子移動反応質量分析計（proton transfer reaction-mass spectrometer、PTR-MS）を大気海洋境界層の VOC 測定に応用した研究を行っている。また、最近では赤外吸収を行う気体種に高い感度を持つキャビティリングダウン分光法（CRDS）を用いた溶存メタンの高分解能測定にも取り組んでいる。本発表ではこれらの新規実験系を用いた研究の概要と近年の具体的な研究例を紹介する。

## PTR-MS を用いた大気海洋境界層における VOC 動態把握

PTR-MS を用いた VOC 動態の把握のために、我々はまず海洋表層水中における VOC の連続測定を行うことができる測定法 (Equilibrator inlet-PTR-MS, EI-PTR-MS) を開発し、複数の研究航海において運用した。2008 年の白鳳丸 KH-08-2 航海を皮切りに、太平洋を中心として 9 度の研究航海で運用し、海洋表層水中の VOC の高分解能測定に成功した。これらの航海で現在では太平洋の広域を網羅するデータセットを得ることができている。これらのデータセットから、VOC の広域における放出・吸収の特徴を把握することができるようになり、特にアセトンは緯度によって海洋が放出源・吸収源の両方の役割を果たすことが明らかになった。また、高頻度測定により、これまで見出すことができなかった生物活動に起因する VOC (特に DMS) の局所的な濃度増大等の特徴があることも明らかになった。

我々の PTR-MS を用いたその他の海洋の VOC 研究では、プロファイリングブイを用いて洋上大気中の DMS 及びアセトンの高度別濃度を高頻度に測定することによって、大気中の濃度勾配を得ることにより大気-海洋間のフラックス測定を行っている。亜熱帯で行われた観測では DMS 及びアセトンのフラックスはそれぞれ 5.5、2.7  $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$  であり、これはこれまでに別の手法を用いて行われたいくつかのフラックスの見積もりと同程度のフラックスであった。また、海水試料の室内培養実験において連続的に VOC 放出をモニタリングすることによってその生成機構の研究も行っている。例えば、珪藻 *Thalassiosira pseudonana* の培養実験では DMS、イソプレン、メタンチオールが有意に放出しており、明暗周期に合わせてその放出速度が変化することを明らかにした。

## CRDS を用いた溶存メタンの高分解能測定

我々は CRDS と従来表面海水の  $\text{pCO}_2$  測定で用いられてきた平衡器を組み合わせることで、従来行われてきた  $\text{pCO}_2$  だけでなく同時に溶存メタンの連続測定に取り組んでいる。本装置は特に極域での研究航海で運用が進められており、北極海では 2012 年から 4 年連続で「みらい」に搭載することで夏季の表層メタン濃度分布が得られている。また、2012 年には南大洋でも「みらい」による観測を行っており、南大洋に特徴的な海洋のフロントに沿ってその表層水中の分布が異なることが明らかになった。特に、通常の海洋ではメタンが生成され放出源となっているが、高緯度域の Southern Boundary (SBDY) 以南では海洋がメタンの吸収源となっていることが分かった。これは低温によるメタン生成菌の活性の低下と鉛直混合の卓越によって海洋表層に大気平衡濃度よりも低濃度でメタンが存在するためだと考えられる。

Behavior of trace gases in air-sea boundary ~approach using novel experiment systems~

\*S. Kameyama<sup>1</sup>, H. Tanimoto<sup>2</sup>, S. Inomata<sup>2</sup>, Y. Omori<sup>3</sup>, D. Sasano<sup>4</sup>, M. Ishii<sup>4</sup>, O. Bui<sup>1</sup> and H. Yoshikawa<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Hokkaido Univ., <sup>2</sup>NIES, <sup>3</sup>Univ. of Tsukuba, <sup>4</sup>MRI)

中緯度から高緯度にかけて夏季に頻発する海霧は、下層雲の一種であるため地球表層のアルベドを増やし、その持続的な発生は地表の放射収支を変化させることが知られている(IPCC, 2013)。しかしながら、海霧の研究は北太平洋上での観測に代表されるように (e.g., Sasakawa and Uematsu, JGR, 2002; Sasakawa et al., JGR, 2003; 吉田ら, 地球化学, 2007)、海洋上で発生する時期に船舶観測を行う必要があるため、その発生のメカニズムを十分に把握するまでには至っていない。先行研究においては、海霧の凝結核は光学的計測による粒径の変化によって粗大粒子であることが示唆されている。また、その凝結核の主要化学成分は酸性雨同様に  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , nss-(非海塩性) $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ , nss- $SO_4^{2-}$  であり、これらのイオンバランスによって pH が決定されていた。霧水中に取り込まれた化学成分は主に時間とともに濃度が減衰する傾向にある。霧内部で海表面からジェット粒子やフィルム粒子として供給され続ける海塩粒子は、 $Na^+$ 濃度を不規則に変化させることもある。このように、海霧発生時に霧水中化学成分が変化しているが、それが霧外部に由来するものかどうかは不明瞭である。本研究において霧水・大気エアロゾル中化学成分の観測から、海霧の凝結核に直接有効な大気エアロゾルを再検証し、また、海霧中イオン成分であり重要でないと言われていた Cl loss 反応由来の  $Na^+$  を元に、海霧の発生のメカニズムや海霧の凝結核の挙動を再検討した。

本研究では白鳳丸 KH-04-3 次航海 (SEEDS II) において海霧を観測した (2004 年 7-8 月)。同時に 12 時間毎にフィルターを交換し、大気エアロゾル (微小 (<2.5 $\mu m$ ), 粗大 (>2.5 $\mu m$ ) の 2 画分) を採取した。海霧は、採取後に霧水量と pH を測定して、ろ液を研究室に持ち帰り、大気エアロゾル試料の各分画から水抽出した試料と共にイオンクロマト分析 ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , MSA) を行った (吉田ら, 2007)。

大気エアロゾルと霧水中イオンの 2 成分の濃度比率の変動の比較から、大気エアロゾル中粗大粒子が凝結核になることが示された。また、霧水中  $NO_3^-$  と nss-  $SO_4^{2-}$  や  $NO_3^-$  と  $Na^+$  の濃度比率から  $NO_3^-$  が粗大粒子とは別の挙動を示すことがわかった。通常、海洋大気中では  $NO_3^-$  は  $Na^+$  と共存し、濃度関係は正の相関を持つが、本研究においては粗大粒子に吸着してから凝結核として働くよりも、霧内部で霧凝結核に直接吸着している可能性が高いことを見出した。さらに、霧水の pH は先行研究の通り 4 つのイオン成分 ( $NH_4^+$ , nss- $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ , nss- $SO_4^{2-}$ ) でほぼ決定されるが、Cl loss 反応由来の  $Na^+$  を加えることで、pH 決定の確度が 90% 以上となった。これは反応由来の  $Na^+$  が  $NH_4^+$  や nss- $Ca^{2+}$  以外の中和成分であることも意味する。nss-  $SO_4^{2-}$  は霧水の  $H^+$  の 9 割程度を占め、また、 $NO_3^-$  は主として霧内部で吸着している。同時に Cl loss 反応が時間とともに弱まっていくことから、霧外部において硫酸塩で引き起こされて、その反応した海塩粒子が霧内部に移流されて凝結核になったと推測された。

Characteristic of chemical composition in sea fog and contribution of coarse aerosol particles to sea fog formation as fog nuclei over the ocean

Y. Narita and \*M. Uematsu (Atmos. Ocean Res. Inst., Univ. Tokyo)

## 2B09

### 海塩粒子中の炭素および共存元素の存在状態解析

○坂田昂平<sup>1</sup>、坂口綾<sup>2</sup>、為則雄祐<sup>3</sup>、武市泰男<sup>4</sup>、Mary K. Gilles<sup>5</sup>、菅大暉<sup>1</sup>、高橋嘉夫<sup>4,6</sup>

(<sup>1</sup>広島大院理、<sup>2</sup>筑波大数理、<sup>3</sup>JASRI、<sup>4</sup>KEK、<sup>5</sup>LBL、<sup>6</sup>東京大院理)

**【はじめに】** 近年、サブミクロンの海塩粒子に不溶性の炭素が濃集しており、それらが海塩粒子の吸湿特性や化学反応性に影響を与えることが示唆されている (Vaishya et al., 2013; Quinn et al., 2014)。海塩粒子中の主な炭素の官能基はカルボキシル基 (-COOH) と炭酸(CO<sub>3</sub>)であることが走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いた研究から報告されている (Moffet et al., 2010; Laskin et al., 2012; Wilson et al., 2015)。この手法では炭素の官能基の同定は可能だが、他元素と炭素の結合状態までは分からない。特に有機物の場合、錯体を形成した際に金属イオンの溶解度などの化学的特性を大きく変化させる。しかし、炭素と共に他元素の化学種解析を行い、錯体としての存在を確認した例はない。本研究では、海塩粒子中の炭素の化学種解析と共に海水の主成分であるナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca) および硫黄 (S) の分析を行い、海塩粒子中での炭素の存在状態の解明およびそれらが吸湿特性や化学反応性に与える影響を評価する。

**【試料採取・分析手法】** 南極海および赤道太平洋にて粒径を 7 分画した海塩粒子を採取した (白鳳丸研究航海、KH-14-6、GEOTRACES)。個別粒子中の炭素および共存元素の化学種解析は STXM/NEXAFS を用いて行った。また、各粒径の平均的な Na、Mg、Ca および S の化学種は X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いて同定した。

**【炭素の存在状態】** 南極海および赤道太平洋におけるサブミクロンの海塩粒子中の炭素の官能基を分析した結果、先行研究と同様に粒子の表面部にカルボキシル基と炭酸として存在していた。炭素の濃集部において、Na はカルボン酸塩として、Ca はアラゴナイト (CaCO<sub>3</sub>) として存在していた。Na と Ca の平均的な化学種は不飽和脂肪酸 Na とアラゴナイトであり、それぞれで個別粒子分析の結果と整合的であった。一方、Mg は MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O と存在しており、Mg と炭素の結合は確認できなかった。

**【吸湿特性・化学反応性に与える影響】** 海塩粒子表面に溶解度が低い不飽和脂肪酸 Na や CaCO<sub>3</sub> が濃集することで、粒子の吸湿特性を低下させる可能性がある。また、粒子表面を覆う炭素により酸化反応が抑制され、還元的な S が粒子内部に保存されていることも明らかとなった。このように、炭素と共存元素の化学種を組み合わせることで、海塩粒子中のより正確な炭素化学種の同定が可能となり、吸湿特性や化学反応性に与える影響評価に役立つことを示した。

Speciation of carbon and co-existence elements in sea spray aerosol

\*K. Sakata<sup>1</sup>, A. Sakaguchi<sup>2</sup>, Y. Tamenori<sup>3</sup>, Y. Takeichi<sup>4</sup>, M.K. Gilles<sup>5</sup>, H. Suga<sup>1</sup> and Y. Takahashi<sup>6</sup> (<sup>1</sup>Hiroshima Univ., <sup>2</sup>Univ. of Tsukuba, <sup>3</sup>JASRI, <sup>4</sup>KEK, <sup>5</sup>LBL, <sup>6</sup>Univ. of Tokyo)

## 2B10

### 海洋大気における微小有機エアロゾルへの海洋表層溶存態有機物の起源寄与

○宮崎雄三<sup>1</sup>、Sean Coburn<sup>2</sup>、Astrid Muller<sup>1</sup>、小野かおり<sup>1</sup>、David T. Ho<sup>3</sup>、R. Bradley Pierce<sup>4</sup>、河村公隆<sup>5</sup>、Rainer Volkamer<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>北大低温研、<sup>2</sup>コロラド大、<sup>3</sup>ハワイ大、<sup>4</sup>NOAA/NESDIS、<sup>5</sup>中部大)

海洋大気エアロゾルは地球大気の放射や降水過程に影響を与えるなど、気候変動に重要な役割を果たす。海洋大気エアロゾルの中でも特に微小粒子 ( $D_p < 1 \mu\text{m}$ ) の主要成分である有機物の存在量は従来、海水中のクロロフィル *a* (Chl *a*) 濃度で推定されてきた。しかし、近年の洋上観測の結果は、Chl *a* 濃度だけでは有機エアロゾル量を説明できないことを示唆している。海洋大気有機エアロゾルについて、海洋表層の起源寄与を明らかにするため、海洋基礎生産の高い海域である東部熱帯太平洋および亜寒帯西部北太平洋において研究船による有機エアロゾル観測と起源解析を行ってきた。東部熱帯太平洋域におけるエアロゾル中では、雲凝結核能に影響を及ぼす水溶性有機炭素 (WSOC) の全炭素 (TC) に占める平均質量割合が Chl *a* 濃度の低い海域で 30–35% であったのに対し、Chl *a* 濃度の高い海域では約 60% であり、生物生産の高い海域での有機エアロゾルは水溶性が高かった。WSOC の安定炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{wsoc}}$ ) は  $-19.8 \pm 2.0\text{‰}$  であり、TC の  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ :  $-21.8 \pm 1.4\text{‰}$ ) より系統的に高く、この値は Chl *a* 濃度の大小に関わらず海洋表層水中における溶存態有機炭素 (DOC) の  $\delta^{13}\text{C}$  典型値内 ( $-22\text{‰}$  から  $-18\text{‰}$ ) であることが明らかになった。特に WSOC や生物起源トレーサーとなるグルコースやフルクトースなどの単糖類濃度および  $\delta^{13}\text{C}_{\text{wsoc}}$  値の増加は湧昇流域や植物プランクトンのブルームで顕著であり、海域によらず微小粒子中の WSOC は表層海水 DOC に富むことが示唆された。同位体マスバランス式を用いた計算から、海洋表層のエアロゾル WSOC への起源寄与は平均で約 90% と見積もられ、この観測事実に基づく結果は、空気塊の履歴を示すラグランジュ輸送モデルの計算結果によっても支持された。本研究から、海域によらず DOC 濃度は微小粒子中の WSOC 濃度レベルと強く相関し、海洋大気混合層における清浄大気中の有機エアロゾル濃度を特徴付けている可能性が示唆された。講演では、亜寒帯西部北太平洋で得られた大気データと海水データとの比較、DOC 起源の海洋大気有機エアロゾルが粒子の雲粒生成能へ与える影響についても議論する。

Contribution of dissolved organic matter to submicron water-soluble organic aerosols in the marine boundary layer

\*Y. Miyazaki<sup>1</sup>, S. Coburn<sup>2</sup>, A. Muller<sup>1</sup>, K. Ono<sup>1</sup>, D. T. Ho<sup>3</sup>, R. B. Pierce<sup>4</sup>, K. Kawamura<sup>5</sup>, and R. Volkamer<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Inst. of Low Temp. Sci., Hokkaido Univ., <sup>2</sup>Univ. of Colorado, <sup>3</sup>Univ. of Hawaii, <sup>4</sup>NOAA/NESDIS, <sup>5</sup>Chubu Univ.)