

## 平成 30 年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	H30-R4
研究課題名	海洋大気における鉄と有機物の大気不均一反応： エアロゾル中の鉄の海水への溶解挙動の解明を目指して
研究代表者	坂田 昂平
所属・職 (または学年)	国立環境研究所

### 1. はじめに

海洋表層への鉄の供給は生物一次生産を活性化に伴う海洋への二酸化炭素の吸収は全球的な気候に影響を及ぼす<sup>1)</sup>。エアロゾルは表層海水中の溶存鉄の重要な供給源として認識されているが、エアロゾル中の鉄の溶解性の制御要因に関しては依然として不明点が多い。近年、燃焼起源の鉄など排出源に焦点を当てた観測が多くなされている。その一方で、室内実験系や化学輸送モデルなどから酸性の液滴やシュウ酸により鉄の溶解性が增大することが示唆されているが、フィールド観測からこれらの大気化学反応過程に焦点を当てた研究がほとんどないのが現状である<sup>2)</sup>。本申請では鉄と高い親和性を持つ海水中の有機物が海塩粒子として大気に放出された際に鉄の溶解性に影響を与えるという新たな仮説を立て、太平洋上で採取した粒径分画エアロゾル中の鉄化学種解析から鉄の溶解性の制御要因を明らかにすることを目的とした研究を行った。

### 2. 試料採取および分析手法

粒径を 7 分画したエアロゾル試料は白鳳丸 KH-14-6 次航海（西部太平洋縦断航海, GEOTRACES）にて、エアロゾル中の微量元素用に最適化したクリーンサンプリング法を用いて採取した<sup>3)</sup>。試料中の鉄化学種は X 線吸収微細構造 (XAFS) 法および走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いて行った。また、溶液平衡化学モデル (Geochemists' WorkBench および Visual MINTEQ) を用いて、鉄化学種の生成過程の理

論的な理解にも努めた。

### 3. 結果・考察

海洋エアロゾル中の鉄濃度は海域を問わず粗大粒子 (> 1.3 μm) が微細粒子より高かったが、水溶性鉄の濃度は微細粒子の方が高かった。また、粗大粒子、微細粒子ともに濃縮係数 (EF:  $(\text{Fe}/\text{Al})_{\text{aerosol}}/(\text{Fe}/\text{Al})_{\text{crust}}$ ) は 1 に極めて近い値を持ち、本航海で採取したエアロゾル中の鉄は土壌などの地殻物質が主な供給源であった。

粗大粒子中の鉄化学種は黒雲母、鉄(水)酸化物で構成されており、土壌中の鉄の化学種が強く反映されていた。一方で、微細粒子中の鉄の化学種は黒雲母、鉄(水)酸化物に加えて、シデロフォア様の有機物の鉄(III)錯体 (Fe(III)-sidero) が含まれていた。この Fe(III)-sidero は陸域のエアロゾルで検出例がなく、海洋エアロゾルの微細粒子特有の化学種であり、北半球、南半球問わず太平洋の広域で Fe(III)-sidero が検出されることが明らかとなった (Fig. 1)。また、鉄粒子の表面で有機物とナトリウムが混合していることが STXM の分析から明らかになっており (Fig. 2a, b)、海塩粒子として放出された有機物が Fe 粒子と混合した際に Fe(III)-sidero が二次生成したことが予想される。実際、エアロゾル中の液滴成分を模擬して鉄の最安定化学種を溶液平衡化学モデルで計算すると、シデロフォアの模擬物質であるクエン酸やデフェロキサミンの鉄錯体が安定して存在することを示唆した。さらに、抽出実験で決定した鉄の抽出率と XAFS 法で求めた Fe(III)-sidero の

因として重要であることが明らかとなった。

#### 4. 今後の展望

本研究では鉄に関して研究を行ったが、GEOTRACES キーパラメータとして挙げられている他の元素（亜鉛や銅、鉛など）にも同様の手法を応用し、より詳細に海水由来の有機物が微量元素に与える影響を評価することが今後の課題である。大気に供給量される有機物には限りがあり、海水由来の有機物と錯形成する元素とそうでない元素に大別できると予想され、鉄を含めたこれら元素の化学種に関するフィールド観測データを溶液平衡化学モデルで理論的に説明することにより、大気沈着による微量元素の海洋表層への供給過程の理解に大きく貢献できると期待している。

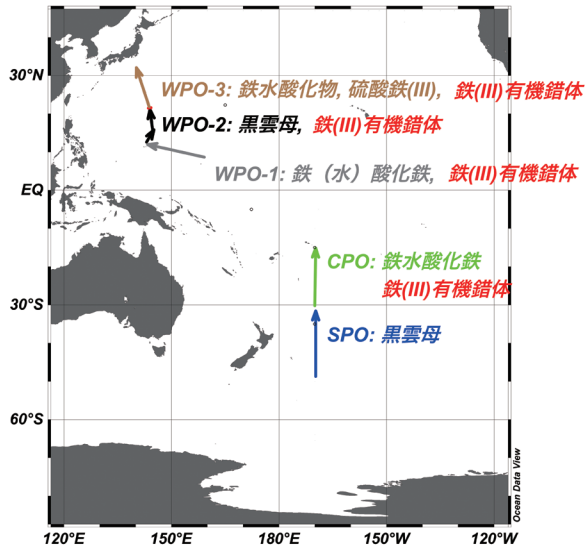


Fig. 1 微細粒子中の鉄化学種の空間分布

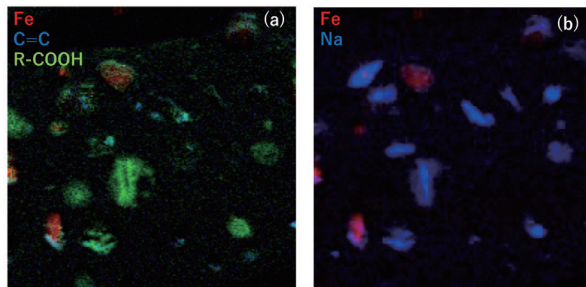


Fig. 2 単一粒子中における元素の混合状態：(a) 鉄と有機炭素, (b) 鉄とナトリウム

割合がよく一致しており、Fe(III)-sidero の二次生成が海洋エアロゾル中の鉄の溶解性を制御する要

#### 参考文献

- 1) Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., et al. (2005). *Science*, **308**, 67–71.
- 2) Baker, A.R., Landing, W.M., Bucciarelli, E., et al. (2016). *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **374**, 20160190.
- 3) Sakata, K., Kurisu, M., Tanimoto, H., et al. (2018). *Mar. Chem.*, **206**, 100–108.