



海洋大気エアロゾルの沈着・生成とその気候影響に関する研究

岩本 洋子*

1. はじめに

このたび海洋化学会奨励賞の受賞にあたり、これまで在籍した研究室の皆様、お世話になった共同研究者の方々、大気海洋観測を支えていただいた学術研究船白鳳丸、学術研究船淡青丸、海洋地球研究船みらい、広島大学生物生産学部附属練習船豊潮丸の船長をはじめ船員の皆さまに感謝します。特に、学生時代の指導教員であった東京理科大学の三浦和彦教授、東京大学大気海洋研究所の植松光夫名誉教授、ポスドク時代の受入教員であった名古屋大学宇宙地球環境研究所の持田陸宏教授、金沢大学の松木篤准教授、広島大学に配属された当初にメンター教員であった広島大学の佐久川弘名誉教授、竹田一彦教授からは、大変多くの事を吸収させていただきました。この受賞を励みに、研究成果を一報でも多くの論文として公表し、海洋化学分野に貢献したいと思います。

大気と海洋の間で起こる物質やエネルギーの交換は、地球の気候に大きな影響を及ぼします。著者は特に大気エアロゾル粒子を介した大気海洋間の物質循環の解明を目的にこれまで研究を行ってきました。具体的には、植物プランクトンの栄養塩となる窒素や鉄を含むエアロゾルの沈着や、海洋を起源とするエアロゾル粒子の海洋境界層内における動態についてです。本稿では、それぞれについて、これまでわかってきたこと、これから取り組みたいことについて述べます。

2. 海の植物プランクトンを支える栄養塩

産業革命以降、化石燃料の燃焼や土地利用の変化により、元来の地球表層の炭素循環は乱され、炭素、特に二酸化炭素の大気への放出量が増加しています。放出された炭素のおよそ半分程度は大気に蓄積され、地球温暖化の主な原因となっています。一方で、残りの半分は、海洋や陸上植生により吸収されます (Le Quère et al., 2016)。したがって、海洋は大気中に増加しつつある二酸化炭素の吸収源として重要です。海洋による炭素の吸収は、物理的な海水の循環と生物地球化学的な物質循環によるものがあり、両者は相互に密接に関わっています。生物地球化学的な物質循環として「生物ポンプ」があり、その主役である植物プランクトンは、海洋表層に溶け込んだ二酸化炭素を光合成によって有機炭素として固定します。固定された有機炭素の一部は、植物プランクトンの死後に深層まで輸送され、大気海洋間で起こる気体交換過程とは暫くのあいだ切り離されます。海洋の二酸化炭素吸収能を見積もる上で、植物プランクトンの消長を支える栄養塩の海洋表層への供給量を把握することが重要です。

一般的に、植物プランクトンは海洋表層の栄養塩を使い尽くすまで増殖すると考えられています。しかし、海洋表層の栄養塩分布をみると、窒素やリンが余っている海域が存在します。これは、植物プランクトンが栄養塩として窒素、リン、微量元素元素をある決まった比率 (レッドフィールド比) で取り込むために、余剰な栄養塩が生じるこ

*広島大学大学院統合生命科学研究科准教授

とが原因です。言い換えると、余剰な栄養塩が存在する海域では、植物プランクトンの増殖を律速する栄養塩が存在します。例えば、北太平洋亜寒帯域では鉄、西部北太平洋亜熱帯域では窒素が植物プランクトンの増殖を律速すると考えられています (e.g., Moore et al., 2013)。このような海域に栄養塩を供給する過程として、大気からの栄養塩沈着が重要と考えられます。

3. 大気から海洋に沈着した鉍物粒子

いわゆる HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) 海域と呼ばれる鉄律速海域への鉄の供給源として、砂漠の砂に起源を持ち、鉄を豊富に含む鉍物ダストが注目されてきました。北太平洋亜寒帯域へは、タクラマカン砂漠やゴビ砂漠などのアジア大陸の乾燥地域から、鉍物ダストが偏西風によって風送され、その現象は黄砂現象として広く知られています。黄砂現象には季節性があり、特に発生源地域で強風の発生しやすい春に観測されます (Kurosaki and Mikami, 2003)。ちょうど本稿を執筆している最中の 2021 年 3 月末は、ここ数年では珍しい大規模な黄砂現象が日本国内で観測され、北は札幌から南は鹿児島まで、黄砂現象による視程の低下が観測されました (気象庁, 2021)。

気象分野では黄砂を対象とした研究成果が蓄積され体系的な研究として発展している一方で、海洋に沈着した後の鉍物ダストの動態に関する研究はほとんどありませんでした。そこで、博士過程のときに取り組んでいた、電子プローブ X 線マイクロアナライザによる海水中懸濁粒子の個別粒子分析の一環として、表面海水中に懸濁する鉍物粒子の数濃度や粒径分布を調べました。河川から海洋へ流入する鉍物粒子は主に沿岸域で底質に移行するため、外洋域の表面水に存在する鉍物粒子は大気輸送された鉍物ダストが起源であると考えました。幸い、学生時代には複数の観測航海で試料採取の機会があり、北太平洋とその縁辺海の広い範囲に渡る試料を得ることができました (Fig. 1)。また、これらの観測航海は、黄砂現象の発生

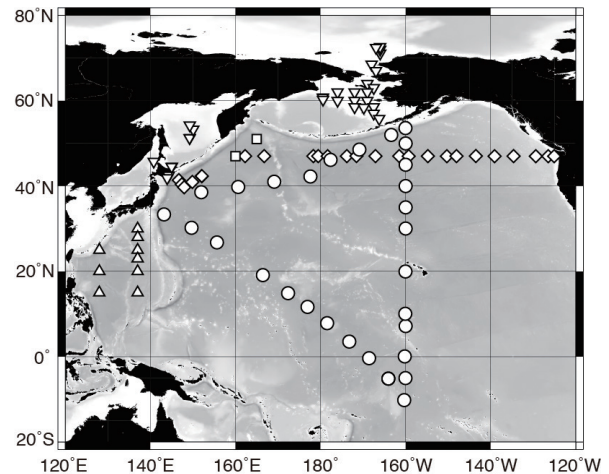


Fig. 1. 表面水中懸濁粒子の採取を行った観測点。シンボルの形状は観測航海毎に異なる。逆三角形で示した採取点で得られた粒子は縁辺海の粒子として扱った。

頻度が年間で最も少ない夏季に実施されたもので、表面海水中の鉍物粒子に関するバックグラウンド濃度を取得することができました。

個別粒子分析の結果、縁辺海を除く北太平洋域において、懸濁粒子の個数濃度に占める割合が最も大きかったのは有機物粒子、炭酸カルシウムやケイ酸塩の殻を起源とする生物起源粒子であり、鉍物粒子の占める割合は 8% ほどでした (Iwamoto and Uematsu, 2014)。海域別の大きな差は認められなかったものの、黄砂現象の少ない夏でも鉍物粒子が海洋表面に不偏的に存在することが確かめられました。また、個別粒子分析から得られた鉍物粒子の粒径分布から、北太平洋表面水中の鉍物粒子のモード径は $1.4 \mu\text{m}$ とも定められました (Fig. 2)。粒径が分かれば、ストークスの式によって沈降速度を求めることができるため、鉍物粒子の混合層内の滞留時間やバラスト効果の評価につながることを期待できます。一方、縁辺海では、表面水中の鉍物粒子の個数割合、モード径共に北太平洋より大きく、陸棚域であることから大陸河川から流入する鉍物粒子の影響を受けていることが示唆されました。

2007 年春季に実施された BLOCKS (BLOOm Caused by Kosa Study) と名付けられた航海では、幸運にも北西部北太平洋上で黄砂現象を観測し、

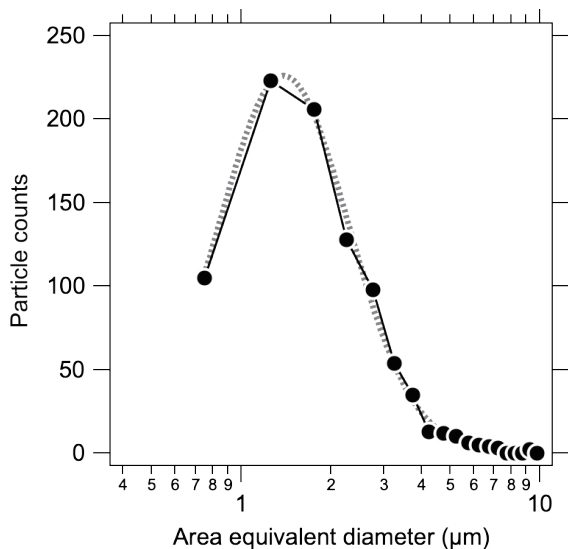


Fig. 2. 北太平洋の表面水中に存在する鉍物粒子の粒径分布. 黒色の丸と実線は個別粒子分析から得られた面積相当径, 灰色の波線は対数正規分布で近似した粒径分布を示す.

黄砂粒子の海霧による海表面への沈着と、混合層内における鉍物粒子濃度の上昇を捉えることができました (Iwamoto et al., 2011). 黄砂粒子の沈着イベント時には、懸濁粒子に占める鉍物粒子の割合は 23% にまで上昇しました. BLOCKS 観測では、乗船研究者数や航海日数が限られたため、海水中の溶存鉄濃度や、鉍物ダスト沈着イベント後の植物プランクトン応答を観測することは叶いませんでした. 海外では、鉍物ダストを海洋中に人為的に散布するメソコスム実験が行われており、鉍物粒子散布後に、溶存鉄濃度が低下する現象が報告されています (Guieu, et al., 2014). これは、溶存鉄が鉍物粒子や凝集粒子にスキャベンジされるためと考えられています. 鉍物ダストの沈着が海洋生態系に及ぼす複雑な影響をより理解するためには、沈着イベント前後でのバルクの溶存鉄濃度、粒子状鉄濃度を計測することに加えて、鉍物粒子の粒径や他の生物起源粒子との相互作用についても知見を蓄積する必要があります. 個別粒子分析はその手法として有用と考えています.

4. 人為起源窒素のインド洋への沈着

最近取り組んでいる研究として、インド洋への窒素化合物の沈着について触れたいと思います.



Fig. 3. ベンガル湾において大気汚染物質により霞んで見える学術研究船白鳳丸 (2018年11月撮影)

現在、急激な経済成長に伴い、南アジアからの人為起源窒素の大気への放出量が増加しています. このことは、インド洋への窒素沈着の量や地理分布を変化させ、海洋生態系に影響を及ぼす可能性があります. 2018年11月、東インド洋を対象にした白鳳丸航海に参画し、大気観測を実施しました. 南アジアでは11月頃から5月頃にかけて、北東季節風が卓越し、インド亜大陸からの大気汚染物質がインド洋に輸送されやすい風系になります. 特に11月はインド北部の農家が刈り残しを焼く時期でもあり、インド国内の大気汚染が深刻化します. 実際にインド洋に出てみると、大気汚染の度合いは予想を上回り、陸から遠く離れた外洋にも関わらず、作業艇から900 mほど離れた白鳳丸が霞むほどでした (Fig. 3). 東経88度線に沿った南北トランセクト観測から、大気中の窒素化合物濃度に明瞭な南北勾配があることがわかりました. 特に、東インド洋の北側にあたるベンガル湾においては、大気から海洋への窒素沈着量が世界的にみても大きいことが推算されました. 現在は、大気から沈着した窒素がベンガル湾の海洋基礎生産に及ぼす影響について解析をすすめているところです.

5. エアロゾル—雲相互作用による地球の冷却効果

海洋に沈着する大気エアロゾルが海洋生態系に影響を及ぼす一方で、海洋生態系は海洋大気エア

ロゾルの濃度や化学組成を変化させます。ここからは、海洋を起源とするエアロゾル粒子の気候影響について述べます。エアロゾル粒子は雲粒子の核として働き、雲の放射特性や寿命を変えることで地球の気候に影響を与えます。エアロゾルと雲の相互作用による地球の冷却効果は、温室効果気体の温室効果に比べ、不確実性が大きいことが知られています。その原因のひとつとして、雲粒子の核として働くエアロゾル粒子の数濃度の時空間変動が大きいことが挙げられます。例えば、水雲粒子の核である雲凝結核 (Cloud condensation nuclei; CCN) の数濃度に関しては、都市域 (数 1000 cm^{-3}) と遠隔域 (数 $10 \sim 100 \text{ cm}^{-3}$) とで1~2桁程度の違いがあることや、同じ地点でも季節変動が大きいことが認められています (Schmale et al., 2018)。海洋大気中では、計測プラットフォームが船舶に限られるため、CCN 数濃度の通年での観測例はありませんが、陸上の遠隔域と同程度かそれ以下の範囲で推移すると考えられます。

6. 海塩粒子による硫黄含有粒子のスキヤベンジ

海洋境界層内で雲凝結核として働くエアロゾル粒子としては、硫酸塩などの硫黄含有粒子が長い間注目されてきました。1987年に提唱されたCLAW仮説では、植物プランクトン起源気体の硫化ジメチル (Dimethyl sulfide; DMS) が、大気中での酸化を経て硫酸塩などの硫黄含有エアロゾル粒子を生成し、それらがCCNとして働くことで地球の温度調節に関わってきた可能性が示されました (Charlson et al., 1987)。CLAW仮説以降、関連する多くの研究の蓄積により、海洋-大気間の硫黄循環が気候と密接に関わっている事が裏付けられた一方で、その過程は非常に複雑であることがわかってきました。

例えば、DMSは大気に放出された後に気体の凝縮・酸化により硫黄含有エアロゾル粒子を生成すると考えられますが、予想とは裏腹に海洋境界層内で粒子生成を観測した例は極めて稀です。こ

れは、海洋境界層内には豊富に海塩粒子が存在するため、気体が既存の海塩粒子と反応し、新たな粒子生成につながらない事が理由として挙げられます。しかし、対流性の雲が存在する場合には、DMSが雲中の上昇気流によって既存粒子の少ない自由対流圏にまで持ち上げられ、雲の外出流域で粒子生成が起こることがわかってきました (Williamson et al., 2019)。自由対流圏で生成した粒子は、成長しながら下降し、海洋境界層のCCNとして機能すると示唆されています (Fig. 4)。

対流性の雲が無い海域では、粗大な海塩粒子が生物起源硫黄化合物をスキヤベンジしていると考えられます。2013~2014年に南北太平洋、ベーリング海、チュクチ海を縦断する南北トランセクト観測に参画し、採取したエアロゾル粒子について透過型電子顕微鏡による個別粒子分析を行いました。この研究は、助教として在籍していた東京理科大学で当時学部4年生だった吉末百花博士の卒業研究として取り組みました。分析の結果、ほとんどの海域で海水組成と同等の組成を持つ海塩粒子が観察されました。しかし、海洋生物生産の高い北太平洋の亜寒帯海域やベーリング海においては、硫黄により変質し、ナトリウムに対する塩素の割合が海水組成よりも小さい海塩粒子が観察されました。硫黄の起源としては、生物の他に人為起源や火山起源があるため、一概に海塩粒子と反応した硫黄が生物起源とは言い切れません。そ

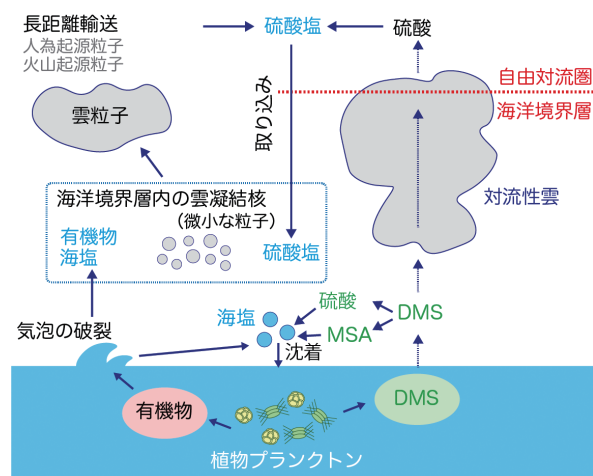


Fig. 4. 海洋境界層内で雲凝結核として働くエアロゾル粒子とそれらの生成・輸送に関わる過程

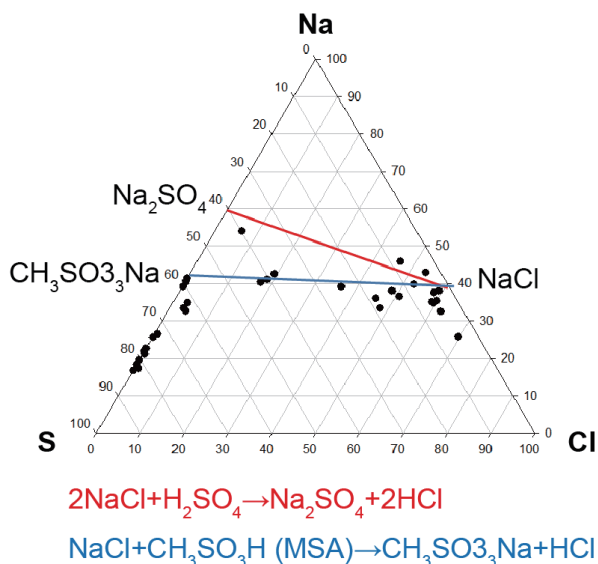


Fig. 5. アリューシャン列島南方で採取した海塩粒子に含まれる Na, Cl, S の三成分プロット. 海塩粒子が硫酸によって変質を受ける場合は赤色の線, 海塩粒子が MSA によって変質を受ける場合は青色の線上にプロットされる.

ここで、分析した海塩粒子の化学組成から、Na, Cl, S の三成分について三角ダイアグラムを描く事で、硫黄の起源を探りました。その結果、海塩粒子の変質の原因として、硫酸よりもメタンサルホン酸 (Methane sulfonic acid; MSA) の寄与が大きい事がわかりました (Yoshizue et al., 2019; Fig. 5)。MSA は DMS の酸化生成物であり、海洋生物起源の硫黄化合物といえます。この結果は、生物起源硫黄化合物が、海塩粒子と反応した証拠として捉える事ができます。

一般に、力学過程により生成する海塩粒子はスーパーミクロンサイズの粗大粒子として、気体の凝縮により生成する硫酸塩粒子はサブミクロンサイズの微小粒子として大気中に存在します。また、CCN として機能する粒子は、エアロゾル粒子全体の粒子数濃度に大きく寄与し、大気寿命の長い微小粒子です。したがって、硫酸やメタンサルホン酸などの硫黄含有化合物が粗大で沈着速度の大きい海塩粒子と反応することは、硫黄含有化合物の気体凝縮による粒子生成の機会を奪い、それらの大気寿命が縮めることを意味します。南北トランセクト観測で採取した海塩粒子と硫酸塩粒子の粒径分布の比較から、硫黄含有化合物の大気

寿命は、海塩粒子との反応でおよそ 1/5 に縮まる事が示されました (Yoshizue et al., 2019)。今後、粗大な海塩粒子のスクャベンジャーとしての役割が、もっと注目されることを期待しています。

7. 雲凝結核として働く波しぶき起源のエアロゾル粒子

2000 年代以降は、海洋境界層内の CCN として、DMS を起源とする硫酸塩粒子に加えて、海面上の気泡の破裂によって生じる Sea spray aerosol (SSA) が着目されています (岩本, 2020)。SSA の代表格としては海塩粒子があります。海塩粒子はスーパーミクロンサイズのものがほとんど考えられてきましたが、計測技術の発展に伴い、100 nm を下回るような微小な海塩粒子が存在することがわかってきました。また、海水中には有機物が存在するため、気泡の破裂によって有機物も大気中にエアロゾルとして輸送されます。また、微小粒径範囲の SSA に有機物の寄与が大きいことが知られています。最近では、観測船をプラットフォームとした海洋大気中の雲凝結核数濃度の測定を通して、海洋境界層内で雲凝結核として働く粒子の数濃度や組成を調べることに取り組んでいます。

8. おわりに

著者のこれまでの 10 年を振り返ると、名古屋 → ボローニャ (イタリア) → 金沢 → 東京 → 広島と勤務地が変わり、研究成果のアウトプットが思うようにいかず、情けない思いをすることが多くありました。しかし、様々な場所で研究や教育を経験できた事で、自分の「引き出し」は確実に増えた実感しています。

2021 年は「国連海洋科学の 10 年 (UN Ocean Decade)」がスタートする年でもあり、今後 10 年は社会的にも「海」への注目度が増すことが予想されます。私の故郷でもある広島が安住の地になるのかは分かりませんが、今後 10 年は「引き出し」から海洋化学の成果を学界や社会にアウト

プットすることに勤しみたいと思います。

参考文献

- Charlson, R., Lovelock, J., Andreae, M. and Warren, S. G. (1987), Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* 326, 655–661, doi:10.1038/326655a0.
- Guieu, C., Dulac, F., Ridame, C., and Pondaven, P. (2014), Introduction to project DUNE, a DUst experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem, *Biogeosciences*, 11, 425–442, <https://doi.org/10.5194/bg-11-425-2014>.
- Iwamoto, Y., Yumimoto, K., Toratani, M., Tsuda, A., Miura, K., Uno, I., and Uematsu, M. (2011), Biogeochemical implications of increased mineral particle concentrations in surface waters of the northwestern North Pacific during an Asian dust event, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L01604, doi:10.1029/2010GL045906.
- Iwamoto, Y. and Uematsu, M. Spatial variation of biogenic and crustal elements in suspended particulate matter from surface waters of the North Pacific and its marginal seas, *Prog. Oceanogr.*, 126, 211–223, 2014.
- 岩本洋子 (2020) 海洋起源エアロゾルの粒子の雲凝結核への寄与, *エアロゾル研究*, 35, 192–198.
- Jickells, T. D., Buitenhuis, E. T., Altieri, K., Baker, A. R., Capone, D., Duce, R. A., Dentener, F., Fennel, K., Kanakidou, M., LaRoche, J., Lee, K., Liss, P. S., Middelburg, J. J., Moore, J. K., Okin, G., Oschlies, A., Sarin, M., Seitzinger, S., Sharples, J., Singh, A., Suntharalingam, P., Uematsu, M., and Zamora, L. M. (2017) A re-evaluation of the magnitude and impacts of anthropogenic atmospheric nitrogen inputs on the ocean, *Global Biogeochem. Cy.*, 31, 289–305, <https://doi.org/10.1002/2016GB005586>, 2017.
- 気象庁 (2021) “2021 年黄砂観測日および観測地点の表” http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_table_2021.html, (最終アクセス 2021/3/31)
- Kurosaki, Y. and Mikami, M. (2003) Resent frequent dust event and their relation to surface wind in East Asia, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1736. doi:10.1029/2002GL015656l.
- Le Quéré, C., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Sitch, S., Korsbakken, J. I., Peters, G. P., Manning, A. C., Boden, T. A., Tans, P. P., Houghton, R. A., Keeling, R. F., Alin, S., Andrews, O. D., Anthoni, P., Barbero, L., Bopp, L., Chevallier, F., Chini, L. P., Ciais, P., Currie, K., Delire, C., Doney, S. C., Friedlingstein, P., Gkritzalis, T., Harris, I., Hauck, J., Haverd, V., Hoppema, M., Klein Goldewijk, K., Jain, A. K., Kato, E., Körtzinger, A., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lenton, A., Lienert, S., Lombardozzi, D., Melton, J. R., Metz, N., Millero, F., Monteiro, P. M. S., Munro, D. R., Nabel, J. E. M. S., Nakaoka, S., O'Brien, K., Olsen, A., Omar, A. M., Ono, T., Pierrot, D., Poulter, B., Rödenbeck, C., Salisbury, J., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Skjelvan, I., Stocker, B. D., Sutton, A. J., Takahashi, T., Tian, H., Tilbrook, B., van der Laan-Luijkx, I. T., van der Werf, G. R., Viovy, N., Walker, A. P., Wiltshire, A. J., and Zaehle, S. (2016) Global Carbon Budget 2016, *Earth Syst. Sci. Data*, 8, 605–649, <https://doi.org/10.5194/essd-8-605-2016>.
- Moore, C. M., Mills, M M., Arrigo, K. R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P. W., Galbraith, E. D., Geider, R. J., Guieu, C., Jaccard, S. L., Jickells, T. D., La Roche, J., Lenton, T. M.,

- Mahowald, N. M., Marañón, E., Marinov, I., Moore, J. K., Nakatsuka, T., Oschlies, A., Saito, M. A., Thingstad, T. F., Tsuda, A. and Ulloa, O. (2013) Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geosci.*, 6, 701–710, doi:10.1038/ngeo1765.
- Schmale, J., Henning, S., Decesari, S., Henzing, B., Keskinen, H., Sellegri, K., Ovadnevaite, J., Pöhlker, M. L., Brito, J., Bougiatioti, A., Kristensson, A., Kalivitis, N., Stavroulas, I., Carbone, S., Jefferson, A., Park, M., Schlag, P., Iwamoto, Y., Aalto, P., Äijälä, M., Bukowiecki, N., Ehn, M., Frank, G., Fröhlich, R., Frumau, A., Herrmann, E., Herrmann, H., Holzinger, R., Kos, G., Kulmala, M., Mihalopoulos, N., Nenes, A., O'Dowd, C., Petäjä, T., Picard, D., Pöhlker, C., Pöschl, U., Poulain, L., Prévôt, A. S. H., Swietlicki, E., Andreae, M. O., Artaxo, P., Wiedensohler, A., Ogren, J., Matsuki, A., Yum, S. S., Stratmann, F., Baltensperger, U., and Gysel, M. (2018) Long-term cloud condensation nuclei number concentration, particle number size distribution and chemical composition measurements at regionally representative observatories, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 2853–2881, <https://doi.org/10.5194/acp-18-2853-2018>.
- Williamson, C. J., Kupc, A., Axisa, D., Bilsback, K. R., Bui, T. P., Campuzano-Jost, P., Dollner, M., Froyd, K. D., Hodshire, A. L., Jimenez, J. L., Kodros, J. K., Luo, G., Murphy, D. M., Nault, B. A., Ray, E. A., Weinzierl, B., Wilson, J. C., Yu, F., Yu, P., Pierce, J. R., and Brock C. A. (2019) A Large Source of Cloud Condensation Nuclei from New Particle Formation in the Tropics. *Nature* 574, 399–403.
- Yoshizue, M., Iwamoto, Y., Adachi, K., Kato, S., Sun, S., Miura, K. and Uematsu, M. (2019) Individual particle analysis of marine aerosols collected during the North–South transect cruise in the Pacific Ocean and its marginal seas. *J Oceanogr.*, 75, 513–524. <https://doi.org/10.1007/s10872-019-00519-4>.