

## 論文内容の要旨

論文題目 西部北太平洋域における大気エアロソルの化学的特徴

氏名 大木淳之

大気境界層下部と海洋表層部では気体やエアロソルなどの物質移動を介した生物地球化学的物質循環によって様々な現象が生じている。近年、海洋生物生産が増大すると大気中の海洋生物起源硫黄化合物の生成量が増えること、一方、大気から海洋へ降下する窒素化合物や鉱物粒子の量が増えると、植物プランクトンが利用する栄養塩が増えるので海洋生物生産性が活発化することがいわれている。海洋生物生産量が増えると海洋に固定されるCO<sub>2</sub>量が増えることや、大気中の海洋生物起源SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>エアロソルの濃度が上昇すると地球放射収支に対して直接的、間接的な影響を及ぼすことが考えられる。近年、この一連の仮説が地球気候を決める要因の一つとして注目されている。

本研究では、海洋大気中の微小粒子が陸上の人為起源物質の長距離輸送によりどの程度影響を受けているのか、また、高海洋生物生産域(高生産域)において大気中の生物起源SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と粒子個数の関係を調べそれが凝結核として働く過程を明らかにし、さらに、大気中における鉱物粒子の変質過程を明らかにすることを目的とした。大気エアロソルは発生から除去に至るまで各エアロソル成分同士で相互作用を持つので、主要成分の挙動を同時に解析

する必要がある。そこで、1997～2002年に大都市(東京)及び海洋上(西部北太平洋)で大気エアロソルの観測を行った。エアロソルの粒子個数濃度と主要水溶性イオン成分の粒径特性を解析して、(1) 微小粒子中の人為起源  $\text{Na}^+$  の寄与を定量評価し、(2) 高生産域における生物起源  $\text{SO}_4^{2-}$  の雲核形成への重要性を考察し、(3) 鉱物粒子と酸性ガスの反応特性を自然現象の観測や屋外実験から明らかにした。以下に結果と考察の概要を示す。

### (1) 微小粒子 $\text{Na}^+$ の起源

海塩粒子は酸性ガスを吸着除去することから、大気化学過程を知る上で海塩粒子の挙動を把握することが不可欠である。これまで微小粒子中の海塩の指標として  $\text{Na}^+$  が暗黙に用いられてきたが、 $\text{Na}^+$  の起源について言及した研究はなかった。微小粒子  $\text{Na}^+$  の挙動を明らかにするため、1997-1998年に海洋大気観測と都市大気観測を行った。都市大気では  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  は累積領域と粗大領域に二山の濃度ピークを示し、累積領域(0.1-1.0 $\mu\text{m}$ )の  $\text{Na}^+$  濃度は海洋大気よりも都市大気のほうが高かった。人為起源エアロソルの多くは均質反応によって生成されるため累積領域に濃度ピークを持つことが知られている。累積領域に見られた  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の濃度ピークは人為起源に由来することが示唆された。都市大気中では微小粒子の  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の濃度には高い相関関係が見られたことから、同一の人為排出源を持ち、大気中で同じ輸送過程を経ていることが考えられた。都市大気中の  $\text{K}^+$  はごみ焼却に由来する物質の指標として用いられており、都市大気で観測された微小粒子の  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  比(1.1)は、ゴミ焼却工場から排出される粒子中の  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  比(0.7 - 1.0)に近い値であった。海水中の  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  比は 0.02 なので、海洋大気で人為起源の影響を受ければ、エアロソル中の  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  比は上昇することが推測された。そこで、海洋上で観測された粒径別の  $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{K}^+$  濃度の文献値をまとめ、 $\text{K}^+/\text{Na}^+$  比の粒径分布を求めた。北太平洋中緯度域では微小粒子エアロソルの  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  比(0.11)が海水比よりも高いことから人為起源の影響が示唆された。人為起源エアロソルの  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  比を 0.7 - 1.1 と決めて各海域における人為起源の  $\text{Na}^+$  濃度を算出したところ、北太平洋の中緯度域では微小粒子  $\text{Na}^+$  に対して人為起源が 8～13%を占めた。これまで人為起源エアロソルの主成分である  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  や  $\text{NO}_3^-$  が海洋上を長距離輸送されることは報告されているが、本研究によって初めて人為起源  $\text{Na}^+$  の輸送を定量的に明らかにした。人為起源  $\text{Na}^+$  の存在が重要になるのは微小粒子海塩の議論をするときであって、全粒径の  $\text{Na}^+$  に対しては人為起源が占める割合は 0.3%以下と少ないので無視できる程度である。 $\text{Na}^+$  の主な人為排出源であ

るゴミ焼却からは、主として微小粒子の NaCl が排出されているが、フィルター法で捕集したエアロソルの化学分析では海塩起源の NaCl と人為起源の NaCl を区別することはできない。両起源の NaCl は大気中で酸性ガスと反応することが考えられるので、人為起源の影響を受けた大気中で微小粒子の塩素損失量を算出するときは、両起源の NaCl による塩素損失量の合計であることを認識する必要がある。(Atmospheric Environment, 35 (2002) 4367-4374 に掲載された)

## (2) 高生産域における生物起源 $\text{SO}_4^{2-}$ の特徴

北太平洋の中～高緯度域(>42°N)は夏季に広範囲にわたって海霧が発生している。このような大気中では霧が発生している領域以外から新たな凝結核が供給されるということは期待できないので、その領域内におけるエアロソルの生成に注目する必要がある。また、この時期は海洋生物生産性が高いことから生物起源硫黄化合物の物質循環が注目されていた。この海域において生物起源  $\text{SO}_4^{2-}$  が霧の生成にどのような影響を及ぼしているのかを調べるために、1998 年の高生産時期(夏季)に西部北太平洋～オホーツク海～日本海で海洋大気観測を行った。海水中のクロロフィル a が高濃度(5.4 mg m<sup>-3</sup>)のオホーツク海では大気中の MSA も高濃度だったので、高海洋生物生産量が大気中の生物起源硫黄化合物濃度の上昇をもたらしたことがいえる。西部北太平洋からオホーツク海にかけて人為起源の指標である  $\text{NO}_3^-$  エアロソルが海洋大気バックグラウンド濃度を下回った。その大気では人為起源の影響が無視できると仮定して、測定された nss- $\text{SO}_4^{2-}$  は生物起源に由来すると考えた。高生産域のオホーツク海で観測された微小粒子の生物起源  $\text{SO}_4^{2-}$  (3.1 nmol m<sup>-3</sup>, D<0.43 μm) と粒子個数 (199 cm<sup>-3</sup>, 0.1<D<0.5 μm) は、バックグラウンド大気である西部北太平洋の 3 倍と 2 倍に上昇した。微小粒子の Na<sup>+</sup> 濃度の変化は小さかったので、粒子個数の増加に対する海塩粒子の寄与は無視できると考えられた。高生産域における粒子個数の増加は生物起源  $\text{SO}_4^{2-}$  の増加に起因するものと考えた。この観測領域は霧が頻繁に発生しており、相対湿度が高い状態では水溶性エアロソルは大気中の水蒸気を吸収して十分に希釈されている。高生産域で増加した微小粒子の生物起源  $\text{SO}_4^{2-}$  の多くは、霧が発生しても凝結核として働きにくいことが算出された。霧が頻繁に発生する大気中でも生物起源  $\text{SO}_4^{2-}$  は高濃度で存在し、それらは徐々に凝集成長をすることによって定常的に凝結核を供給していたことが考えられ、この海域における霧生成に重要な役割を果たしていた可能性がある。(Journal of Oceanography に投稿

中)

### (3) 鉱物粒子と酸性ガスの反応特性

鉱物粒子表面が吸湿性の物質( $\text{NO}_3^-$ や  $\text{SO}_4^{2-}$ )で覆われると、その光学特性や吸湿特性を変えることが推測されているが、実際に鉱物粒子と反応した  $\text{NO}_3^-$ や  $\text{SO}_4^{2-}$ の量を評価した観測例は少なかった。また、鉱物粒子と  $\text{NO}_3^-$ が反応することによって栄養塩である鉄や  $\text{NO}_3^-$ が同時に海洋へ沈着することからも、 $\text{NO}_3^-$ の反応量を調べるが必要とされている。酸性ガス( $\text{SO}_2$ や  $\text{HNO}_3$ )が鉱物粒子表面に反応して  $\text{NO}_3^-$ や  $\text{SO}_4^{2-}$ を形成することが考えられているが、その反応特性を明らかにした観測例も少なかった。そこで、鉱物粒子と酸性ガスの反応特性を調べるために、2001-2002年に西部北太平洋域(相模湾、西部北太平洋、東京)でダストイベント(黄砂現象)の観測を行った。ダストの影響を受けると粗大粒子個数濃度( $\sim 13 \text{ cm}^{-3}$ )と鉱物粒子中の主要な水溶性イオン成分である  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 濃度( $\sim 39 \text{ nmol m}^{-3}$ )が上昇した。 $\text{nss-Ca}^{2+}$ と  $\text{NO}_3^-$ が  $2.5 < D < 3.9 \mu\text{m}$ の粒径範囲に濃度ピークを持ったことから、鉱物粒子と反応(または混合)した酸性物質として  $\text{NO}_3^-$ が大きな寄与を持つことが考えられた。各イオン成分の粒径特性を解析して、 $2.5 < D < 3.9 \mu\text{m}$ の鉱物粒子と反応した酸性物質量を算出した。各観測期間中(ダスト時と非ダスト時を含めて)の全  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度に対して、ダスト時に鉱物粒子と反応した  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が占める割合を算出したところ、西部北太平洋では $< 4\%$ であった。これは従来のダスト輸送モデルで算出されていた割合よりも少ないことから、鉱物粒子と酸性ガス( $\text{SO}_2$ や  $\text{HNO}_3$ など)の反応特性を詳しく調べる必要が生じた。そこで、黄砂試料と都市大気中の酸性ガスを直接反応させる実験を行った。 $\text{SO}_2$ の反応性は  $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ や  $\text{HCl}$ よりも明らかに低く、黄砂と反応した酸性物質質量としては  $\text{NO}_3^-$ と  $\text{Cl}^-$ が合計で  $88\%$ を占め、 $\text{SO}_4^{2-}$ は  $12\%$ であった。また、相対湿度が  $43\%$ から  $94\%$ まで上昇しても酸性ガスの反応性が上昇するようなことはなかった。従来のダスト輸送モデルでは相対湿度が上昇すると  $\text{SO}_2$ の反応性が急激に上昇することを想定していたため、鉱物粒子と反応する  $\text{SO}_4^{2-}$ 量を過大評価していることが考えられる。東アジアにおいてダストの発生域周辺では  $\text{NO}_x$ の排出量が増加する傾向にあり、鉱物粒子表面上の吸湿性物質(主に  $\text{NO}_3^-$ )が増えることが推測できる。鉱物粒子と酸性ガスの反応が地球環境に対してどのような影響を与えるのかさらなる観測の必要がある。