

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12181

研究課題名(和文) 海洋表面への落雷に伴う物質循環の検討

研究課題名(英文) Geochemical cycling induced by lightning to ocean surface

研究代表者

亀山 宗彦 (Kameyama, Sohiko)

北海道大学・地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：70510543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では海表面への落雷に伴う物質循環が起きる可能性を検証した。実際の海水、河川水、純水に純空気及びアルゴン雰囲気下で放電を行うことで実際の落雷を模擬した。本研究では特に窒素酸化物の生成がみられ、放電に伴い硝酸・亜硝酸塩及び亜酸化窒素が生成されていることがわかった。硝酸・亜硝酸は気相中での生成が知られており、本研究でも主な生成は気相中で起こっていたが、液相中でもその生成が起きていることがわかった。また、溶存態・粒子態有機物の生成・分解も確認された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigate possibilities that lightning to ocean surface induces geochemical cycles. Pulse discharge was used to simulate natural lightning. Seawater, river water and pure water were discharged under pure air or argon atmosphere. We found significant production of nitrogen oxides such as nitrate, nitrite and nitrous oxide. Both production and consumption were occurred for dissolved organic matters.

研究分野：化学海洋学

キーワード：窒素循環 雷放電 炭素循環 溶存有機物 栄養塩

### 1. 研究開始当初の背景

雷放電は大気中では窒素の酸化を促し、自然起源のNO<sub>x</sub>の主要な生成要因となるため、大気化学における重要な現象の一つである (Wang et al., 1998)。近年では大気中のNO<sub>x</sub>生成を定量的に見積もるために衛星を使って雷放電の頻度や分布を評価する研究も進められている (Williams and Stanfill, 2002)。雷放電のうち落雷となるものは全体の10%程度といわれており、積乱雲を形成しやすい陸域で比較的多く発生するが、海面への落雷も頻繁に見られることが分かっている。本研究はこの海面への落雷に伴う海水中の化学物質の変質の有無について検証した。

研究代表者の亀山は本研究に先立って沿岸海水に人工的にインパルス放電を起こすことで、栄養塩と溶存有機物の変化について検証する予備実験を行った。その結果、特に栄養塩の一種である亜硝酸、硝酸イオン濃度が放電回数に比例し増加する結果を得た (図1)。本研究の結果は大気中の放電で起こるN<sub>2</sub>態窒素からのNO<sub>x</sub>生成と同様な窒素固定が海水中で起きている可能性を示している。しかしこの予備実験では海水試料は室内空気にさらされており、気相中で生成したNO<sub>x</sub>が沈着した可能性も否定できない。また、溶存有機物は放電によって変化が見られず、試料海水バッチの容量が大きすぎた可能性が考えられる。本研究は、上記の予備実験で得られた結果を基に実験系の見直しを行い、予備実験で得られた結果の検証を行うと共に、新たに溶存微量気体成分の発生の有無についても検証を行った。

### 2. 研究の目的

人工的に発生させるプラズマ放電を海水に当てることで、自然界における落雷を模擬し、海水中に存在する化学物質の変質の有無について検証する。本研究では海洋の一次生産に必須である栄養塩 (亜硝酸、硝酸、アンモニア、リン酸、ケイ酸)、炭素リザーバーとして重要である溶存有機物、さらに海洋表面で生成した際に大気環境への影響が大きい溶存微量気体成分を研究対象とする。

### 3. 研究の方法

人工的に発生させたプラズマ放電によって海水に印加し、それに伴う海水での亜硝酸・硝酸イオンを含む栄養塩、溶存有機物、微量気体成分の変化を検出した。具体的には以下の方法で研究を進めた。

- (1) 微量気体成分の研究にも利用可能な高気密性のプラズマ放電システムの作成を行った
- (2) 沿岸及び外洋で採取した海水試料に強度を変えたプラズマ放電を行い、亜硝酸・硝酸イオンを含む栄養塩、溶存有機物、溶存微量気体成分の濃度を測定し、変化の有無を確かめた
- (3) 溶存有機物は濃度変化だけでなく質の

変化がないか、蛍光・吸光の変化の有無を確かめた

### 4. 研究成果

初年度は「高気密性のプラズマ放電システムの構築及び最適条件の導出」、「沿岸・外洋海水の放電による栄養塩、溶存有機物、溶存微量気体成分変化の検証」の二つを課題としていた。プラズマ放電システムの構築の課題では研究分担者の佐藤が所有していたプラズマ放電システムを転用し本研究の目的を達成する最適条件を導き出した (図1)。当初放電セルを新調する予定であったが、研究費の採択額の都合により既存のものを使用した。試料海水を放電セル内に設置した後、セル内の気相部分を実験毎に純空気及び純アルゴンを2 L/minの流量で2分間置換し、放電開始後も気相部分のガスを入れ替えることによって起こる反応が、気相と液相のどちらで起こるものなのかを確かめた。

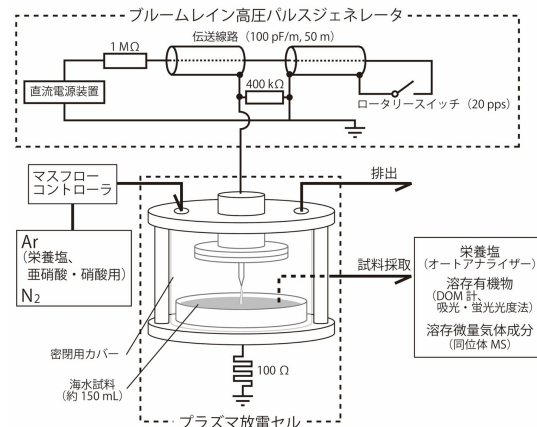


図1 プラズマ放電システム概要

放電の結果、栄養塩では硝酸・亜硝酸塩で顕著な増加がみられた (図2)。アルゴン雰囲気下の条件では、純空気雰囲気下の条件で得られた硝酸・亜硝酸塩よりも変化が小さかったが、明らかな濃度の増加がみられた。このことは、従来報告されている気相中での窒素固定によって生成した硝酸・亜硝酸塩の液相への速やかな沈着が起きること、また液相中でも気相中と同様な窒素固定が起きうることを示している。対象微量気体ではメタンの濃度及び同位体組成に顕著な変化はみられなかったものの、亜酸化窒素の濃度が増加し、酸素安定同位体組成が低くなる傾向にあった (図3)。以上の結果は、海面への雷放電が海水中の窒素酸化物の生成・消失源となっている可能性を示している。

溶存有機物は三次元蛍光スペクトルのパターンに変化はないものの、吸収スペクトルには変化があり、生成と消費の両方が起きていることがわかった。つまり、放電によって傾向を發さない発色団が生成・変質していると考えられる (図4)。

また、放電時間が長くなると、黄色の粒子が生成されることもわかった。本研究期間内

では当粒子がどのような化学組成を持つものであるかの同定はすることはできなかったが、この結果は溶解態ではなく粒子態の有機物の生成にも雷放電が影響する可能性を暗示している。

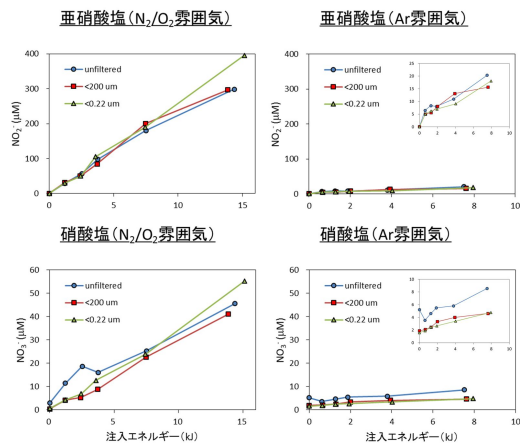


図2 放電による硝酸・亜硝酸塩濃度変化

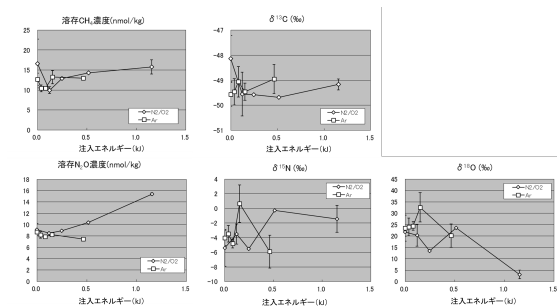


図3 放電によるメタン・亜酸化窒素濃度及び安定同位体組成変化

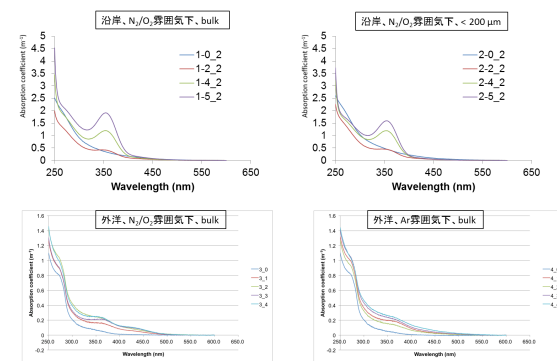


図4 放電による溶解有機物の吸収スペクトル変化

平成28年度は前年に行った放電実験を進展させ、特に放電による窒素酸化物の生成・消費について焦点を絞った研究を行った。前年度までの放電実験の結果から、放電による大部分の硝酸・亜硝酸塩の生成が気相中で起きている一方で、海中でもわずかながら生成していることが示唆された。そこで、放電の水中への貫入が硝酸・亜硝酸を作っている可能性を、放電が水中へ貫入しない河川水を用いることで検証を行った。本研究期間中では分析が間に合わず、分析用の放電試料の準備

まで完了しているため、今後分析及び解析を進めていく予定である。

また、大気中でオゾンと反応した気体は質量非依存同位体分別(MIF)が起きることが知られており、放電による硝酸・亜硝酸や亜酸化窒素の生成におけるMIFが起きているかについても検証を行った。硝酸・亜硝酸では顕著ではなかったが僅かにMIFと思われる同位体比を示すことがわかった。これは硝酸・亜硝酸が生成される際に放電によって生成したMIFを持つ周囲のオゾンの酸素原子がその生成に関わっていることを示している。また、亜酸化窒素は捕集トラップが生成した亜酸化窒素を十分に保持することができず、予想された濃度よりもはるかに低濃度となってしまう、十分な精度での測定をすることができなかった。

本研究で得られた成果はまだ発展性が高いものであり、ターゲットを絞った継続的な研究が進められることが望ましいと考える。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 2 件)

亀山宗彦・佐藤孝紀・山下洋平・小川浩史・角皆潤・谷本浩志、室内放電実験に基づく海洋表面への落雷に伴う物質循環の検討、日本海洋学会 2016 年度春季大会、2016 年 3 月 15 日 - 17 日、東京

脇坂尚吾・高橋一弘・佐藤孝紀・伊藤秀範・亀山宗彦、水上放電により生成される種の液相輸送過程の可視化、第 52 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2017 年 1 月 7 日 - 8 日、北見

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

亀山 宗彦 (KAMEYAMA, Sohiko)  
北海道大学・地球環境科学研究院・准教授  
研究者番号：70510543

### (2) 研究分担者

佐藤 孝紀 (SATO, Kohki)  
室蘭工業大学・工学研究科・教授  
研究者番号：50235339

### (3) 連携研究者

谷本 浩志 (TANIMOTO, Hiroshi)  
独立行政法人国立環境研究所・地球環境研究センター・室長  
研究者番号：30342736

小川 浩史 (OGAWA, Hiroshi)  
東京大学・大気海洋研究所・准教授  
研究者番号：50260518

角皆 潤 (TSUNOGAI, Urumu)  
名古屋大学・環境学研究科・教授  
研究者番号：50313367

山下 洋平 (YAMASHITA, Youhei)  
北海道大学・地球環境科学研究所・准教授  
研究者番号：50432224