

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K17886

研究課題名(和文)鉄安定同位体比・化学種に基づく海洋大気エアロゾル中の鉄溶解性の支配要因の解明

研究課題名(英文) Investigation of controlling factors of fractional Fe solubility in marine aerosol particles based on Fe stable isotope ratio and speciation analysis

研究代表者

栗栖 美菜子 (Kurisu, Minako)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋機能利用部門(海底資源センター)・研究員

研究者番号：80880864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、海洋大気中の微小粒子(エアロゾル)中の鉄に着目し、エアロゾル中の鉄溶解性の支配要因を探った。研究助成期間を通して、抽出実験と同位体分析、化学種解析を併せた結果から、(1)陸上や、海上の沿岸域(陸から3000km程度)では、高い鉄溶解性を持つ人為起源エアロゾルが選択的に水溶性鉄として溶け出すことで、エアロゾル全体の溶解率の増加に寄与していること、(2)外洋域ではエアロゾル中の鉄に占める人為起源の割合が少なく、エアロゾル全体の溶解性には大気輸送中に酸などと反応することによる溶解性の増加がより大きく寄与していることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶存鉄の不足は海洋の植物プランクトンによる生産性を制限するため、鉄の供給過程の理解は重要な課題である。大気エアロゾルは供給源の一つであるが、その鉄の溶解性を支配する要因は詳しく分かっていなかった。本研究では鉄安定同位体比によってエアロゾルの起源を見分けた上で、化学種解析も併せて溶解性の変動要因を探り、沿岸域における燃焼起源鉄の存在の重要性と、外洋域や夏における大気輸送中の溶解反応の重要性を示した。本研究は、観測的に溶解性を左右する要因として「起源」と「反応」を区別して評価した初めての例であり、この結果はモデルによるグローバルな鉄供給過程の評価や、その炭素循環や気候変動への影響評価にもつながる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on iron (Fe) in aerosol particles in marine atmosphere and investigated the controlling factors of Fe solubility in aerosols. Combined results of extraction experiments, stable isotope ratios, and speciation showed that (1) in coastal areas on land and at sea (around 3000 km from land), highly soluble combustion Fe selectively dissolve, contributing to an increase in the overall high fractional Fe solubility in aerosols, and that (2) in the open ocean, the contribution of combustion Fe was small, and reactions with acids during atmospheric transport contributes more significantly to the Fe solubility of aerosol particles.

研究分野：地球化学

キーワード：鉄安定同位体 化学種分析 エアロゾル 溶解性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

北太平洋亜寒帯域は、植物プランクトンにとって必要な主要栄養塩であるリンや窒素が豊富にあるにも関わらず、その生産性が可溶性の鉄の不足によって制限される海域である。鉄の供給量の不足は植物プランクトンの増殖を律速し、生物ポンプを介した炭素循環、さらには気候変動にも影響を与える。

海洋表層への主要な鉄供給源のひとつとしてエアロゾルが挙げられるが、特に外洋域において「エアロゾル中の鉄の溶解性が何によって決まるか」は未だに議論が残る点である。可溶性鉄は生物利用性が高いと考えられるため、可溶性鉄の供給量を定量的に明らかにすることは、エアロゾルが海洋に到達した後一次生産にどの程度影響を与えるのかを解明する上でも非常に重要である。

エアロゾル中の鉄の溶解率を左右する要因として考えられているのは、大気輸送中の化学反応、エアロゾルの起源(主に鉱物粒子、人為的な燃焼起源)による違いである。これらを区別するため、本研究では、鉄安定同位体比と鉄化学種に着目する。鉄安定同位体比( $\delta^{56}\text{Fe}(\text{‰})$ )は、起源の違いを反映する。研究代表者らはこれまでの研究で、エアロゾル中の燃焼起源鉄が自然起源鉄に対して4%程度低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すことを明らかにし、鉄安定同位体比が起源推定の指標となり得ることを発見した(Kurisu et al., 2016a, 2016b, 2019a)。この違いは天然の $\delta^{56}\text{Fe}$ の範囲と比較しても大きいため、洋上のエアロゾルでも $\delta^{56}\text{Fe}$ から鉄の起源を見分けられる。一方、鉄化学種は、大気輸送中の反応の結果を反映し、大気中で反応する酸の種類やpHによって変化する(例えば硫酸鉄やシュウ酸鉄, Takahashi et al., 2013)。両者と溶解率との関連性を同時に明らかにすることで、何がどのように鉄の溶解率を決めるのか解明できると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、洋上のエアロゾル中の鉄の粒径別の化学種・安定同位体比と溶解率の関係性から、鉄の溶解率を決める主な要因を観測的に解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、粒径別の海洋エアロゾル試料に対して、全鉄(可溶性+難溶性鉄)と可溶性鉄の濃度、鉄安定同位体比や鉄化学種をそれぞれ比較して、溶解率との関連性を明らかにした。試料は北太平洋において異なる季節に採取を行った。白鳳丸 KH-17-3 次航海(2017 年夏)のほか、みらい MR-21-01 次航海(2021 年冬)、研究期間中に行われた MR-22-03(2022 年春)、KH-22-7(2022 年夏)、KH-23-3(2023 年夏)次航海などで採取されたものを用いた。試料はハイボリウムエアサンプラーにカスケードインパクターを装着し、粒径を分けてフィルター上に採取した。海洋上ではエアロゾルの大気中の鉄濃度は非常に低いいため、汚染に細心の注意を払う必要がある。そのためフィルターは事前に酸洗浄を行い、操作はクリーンブース内で行った。

試料に対して、混酸分解もしくは超純水での抽出を行い、ICPMS による濃度分析を行った。その後、陰イオン交換樹脂を用いて鉄の分離をした上でマルチコレクター型の ICPMS で同位体分析を行った。鉄の化学種解析は、X 線吸収微細構造(XAFS)法を用いた。フィルター上の粒子をカプトンテープに移し、X 線を当てて得られるスペクトルを標準試料のスペクトルでフィッティングして、平均的な化学種の割合を求めた。

### 4. 研究成果

#### (1) 夏季に採取されたエアロゾル試料の粒径別の濃度、同位体比、化学種と溶解率の関係

エアロゾル中の鉄濃度は、日本付近を通った空気塊を含む 150 °E 以西では高いが(20-60 ng/m<sup>3</sup>)、150 °E 以東では 1-2 桁程度低い濃度を示した。 $\delta^{56}\text{Fe}$  は日本沿岸の高濃度域と、北アメリカ西海岸付近の微小粒子(約 1.5  $\mu\text{m}$  以下)において、最小-2.8‰の低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示した。これらの $\delta^{56}\text{Fe}$ は鉛や亜鉛などの人為起源の指標となる元素の濃縮係数((M/Al)<sub>試料</sub>/(M/Al)<sub>地殻</sub>, M は目的元素)と相関しており、燃焼起源エアロゾルの存在により低い $\delta^{56}\text{Fe}$ がもたらされることが分かった。一方で、その他の外洋域においては粒径に関わらず地殻平均値(0‰)に近い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示し、自然起源鉄の存在が支配的であり、燃焼起源鉄の寄与は見られなかった。

鉄溶解性は、陸のエアロゾルよりも平均的に高く、微小粒子

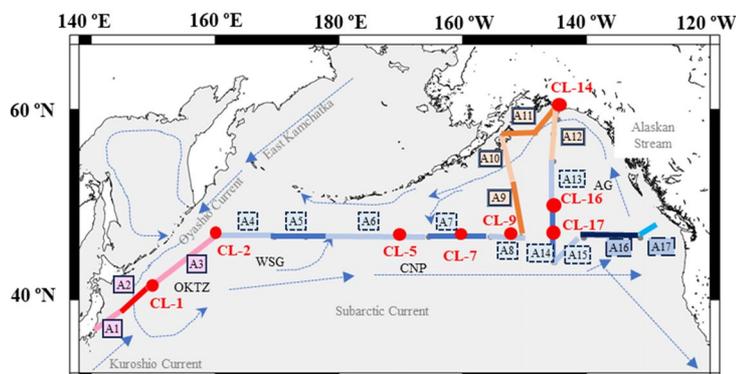


図1. KH-17-3 次航海の航路と試料採取地点.

のほうが粗大粒子よりも高い値を示した。この溶解率は、沿岸から約 3000 km 程度の範囲では、 $\delta^{56}\text{Fe}$  と負の相関を示しており、高い鉄溶解性を持つ人為起源エアロゾルが選択的に水溶性鉄として溶け出すことで、エアロゾル全体の溶解率の増加に寄与していることが示された(図 1, 2)。一方で、外洋域においては相関は見られず、起源による違いでなく、大気輸送中に酸などと反応することによる溶解性の増加がより大きく寄与していることが明らかとなった。このことは、化学種解析から得られた溶解性の高い化学種(硫酸鉄やシウ酸鉄など)の割合と溶解率が相関していることから支持される。エアロゾル中の水溶性鉄の  $\delta^{56}\text{Fe}$  と、燃焼起源・自然起源鉄の  $\delta^{56}\text{Fe}$  を用いたマスバランス計算からは、水溶性鉄に占める燃焼起源鉄の割合は最大で 45%程度と見積もられた。上記の結果は各種学会で発表を行った他、論文投稿済である。

## (2) 季節変化

エアロゾル中の Fe の大気中濃度は冬季から春季に高く、夏季には 1 桁程度低くなる傾向が見られた。これは東アジア由来のダストが春季に卓越する傾向と一致している。一方で、Fe の水溶性は冬季・春季よりも夏季に高くなる傾向が見られた(図 3)。 $\delta^{56}\text{Fe}$  は、粗大粒子では季節に関わらず鉱物粒子に近い 0‰ を示した一方、微小粒子では冬季は最小 -1‰ 程度、夏季はさらに低く最小 -2.2‰ を示した。これらの負の  $\delta^{56}\text{Fe}$  は人為的に排出された燃焼起源 Fe の存在を示唆し、夏季は冬季と比べて大気中の Fe の総量に対する燃焼起源 Fe の割合が大きいのを示唆している。鉄溶解率と  $\delta^{56}\text{Fe}$  の関係性を見ると(図 4)、図 2 の夏季の試料と同様に  $\delta^{56}\text{Fe}$  が低いほど高い溶解率を示し、燃焼起源鉄の存在の重要性が示唆されるが、夏季のほうが、同じ  $\delta^{56}\text{Fe}$  に対してより高い溶解率を示しており、大気輸送中の反応は夏季のほうがより大きいことが示唆された。海洋性エアロゾルでもこのような濃度や水溶性の季節変化がはっきりと見られたことは、定点観測が難しい海洋上のデータとしては特に大きな成果と言える。本研究結果の一部は論文受理済みであり(Kurisu et al., 2021)、他の部分についても論文執筆中であり、学会発表も行った。

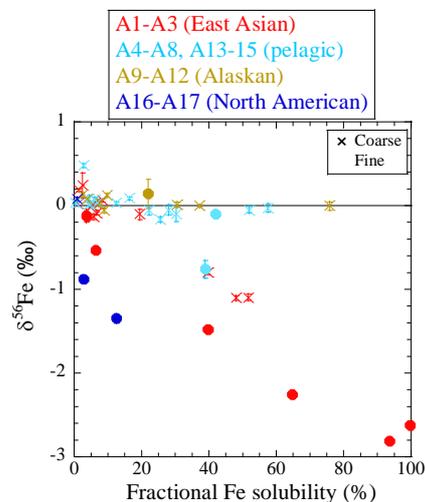


図 2. エアロゾル中の粒径別の鉄同位体比と溶解率の関係。

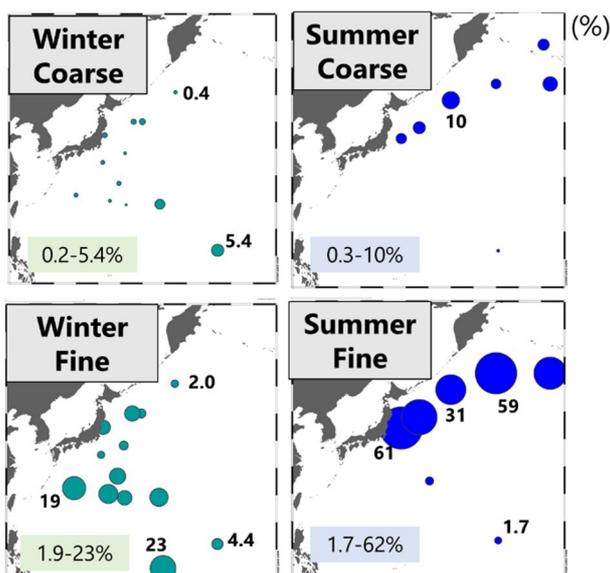


図 3. 粒径別の鉄溶解率の季節変化。

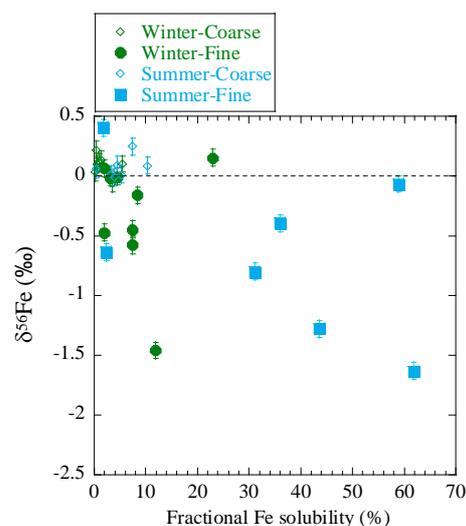


図 4. 溶解率と鉄同位体比の関係性の季節による違い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|   |                            |
|---|----------------------------|
| 1. 著者名<br>Kurusu Minako, Sakata Kohei, Uematsu Mitsuo, Ito Akinori, Takahashi Yoshio  | 4. 巻<br>21                 |
| 2. 論文標題<br>Contribution of combustion Fe in marine aerosols over the northwestern Pacific estimated by Fe stable isotope ratios | 5. 発行年<br>2021年            |
| 3. 雑誌名<br>Atmospheric chemistry and physics   | 6. 最初と最後の頁<br>16027, 16050 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.5194/acp-2021-460   | 査読の有無<br>有                 |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>-                  |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Minako Kurisu, Kohei Sakata, Jun Nishioka, Hajime Obata, Tim M. Conway, Hannah R. Hunt, Matthias Sieber, Katsuhiko Suzuki, Teruhiko Kashiwabara, and Yoshio Takahashi |
| 2. 発表標題<br>Tracing atmospheric iron supplied to the subarctic North Pacific by stable iron isotope ratios  |
| 3. 学会等名<br>2024 Goldschmidt conference（国際学会）   |
| 4. 発表年<br>2024年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>栗栖美菜子、杉江恒二、竹谷文一、宮川拓真、柏原輝彦、鈴木勝彦、坂田昂平、西岡純、小畑元、Tim M. Conway、高橋嘉夫 |
| 2. 発表標題<br>西部北太平洋亜寒帯域における起源別エアロゾル中の鉄の海洋表層へのフラックスの季節変動                     |
| 3. 学会等名<br>日本地球惑星科学連合2024年大会  |
| 4. 発表年<br>2024年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Minako Kurisu   |
| 2. 発表標題<br>Application of Fe isotope ratios for a better understanding of the Fe cycle in the surface ocean and lower atmosphere |
| 3. 学会等名<br>8th SOLAS Open Science Conference（招待講演）（国際学会）   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>栗栖美菜子, 朱春茂, 宮川拓真, 金谷有剛, 鈴木勝彦, 柏原輝彦, 高橋嘉夫, 原田尚美         |
| 2. 発表標題<br>東アジア由来の燃焼起源エアロゾルの鉄安定同位体比の推定: 福江島におけるエアロゾルの鉄安定同位体比の季節変化 |
| 3. 学会等名<br>日本地球惑星科学連合2022年大会                                      |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>栗栖美菜子, 坂田昂平, 西岡純, 小畑元, Tim M. Conway, 鈴木勝彦, 柏原輝彦, 高橋嘉夫      |
| 2. 発表標題<br>北太平洋亜寒帯域におけるエアロゾル中の鉄安定同位体比の空間分布・季節変化                        |
| 3. 学会等名<br>東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会微量元素・同位体を用いた海洋生物地球化学研究 (GEOTRACES-Japan) |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>栗栖美菜子, 坂田昂平, 小畑元, 西岡純, Tim M. Conway, 鈴木勝彦, 柏原輝彦, 高橋嘉夫 |
| 2. 発表標題<br>北太平洋亜寒帯域におけるエアロゾル・海水中の鉄安定同位体比に基づく海洋表層の鉄の起源推定           |
| 3. 学会等名<br>日本海洋学会2021年度秋季大会                                       |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>栗栖美菜子, 坂田昂平, 小畑元, 西岡純, Tim M. Conway, 鈴木勝彦, 柏原輝彦, 高橋嘉夫 |
| 2. 発表標題<br>北太平洋亜寒帯域におけるエアロゾル中の鉄化学種・安定同位体比に基づく起源別の鉄の寄与推定           |
| 3. 学会等名<br>日本地球化学会第68回年会  |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Kurusu, M., Sakata, K., Uematsu, M., and Takahashi, Y.   |
| 2. 発表標題<br>Estimation of the contribution of combustion Fe in marine aerosols over the North Pacific using Fe stable isotope ratios |
| 3. 学会等名<br>The North Pacific Marine Science Organization (PICES-2021) annual meeting (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2021年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|