

北海道網走地域上空のエアロゾル 中鉄濃度の 2008 年から 2015 年の年変動

朝隈康司*[†]・江島達郎**・土屋沙菜恵*・田邊かりん*

(平成 29 年 11 月 15 日受付/平成 30 年 1 月 26 日受理)

要約: 大気エアロゾルは地球規模の放射伝達に影響を与えるだけでなく、海洋への微量元素の供給の意味で、海洋生態系の出発点である植物プランクトンに直接影響を与える。北太平洋亜寒帯は海洋生物生産の高い海域として知られているが、その一部は鉄不足によって植物プランクトンによる基礎生産が制限される HNLC 海域である。この海域への鉄の供給源としては、アムール川からオホーツク海を介し北太平洋に流れ込む海洋経路と、大陸から季節風によって大気から運搬される経路がある。近年、黄砂の増大が報告されており、大陸から季節風によって運搬される鉄の北太平洋への供給を見積もることは今後の海洋生物生産を推定するために有意義なことである。本研究は、その一部を担うため、網走上空のエアロゾル中の全鉄濃度を 2008 年から 2014 年までの 7 年間、水溶性鉄濃度を 2015 年までの 8 年間、それぞれ粗大粒子 ($\geq 2.1 \mu\text{m}$) と微細粒子 ($< 2.1 \mu\text{m}$) に分けて観測した。その結果、粗大粒子中の全鉄濃度は 7 年間平均が $210.5 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、最も平均濃度が高かった年は 2010 年で $336.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、平均濃度が低かった年は 2014 年で $52.1 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ だった。粗大粒子中の水溶性鉄濃度は 8 年間平均が $1.30 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、最も平均濃度が高かった年は 2012 年の $2.01 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、平均濃度が低かったのは 2013 年の $0.68 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ だった。微細粒子中の 7 年間平均全鉄濃度は $99.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、平均濃度が高かった年は 2010 年で $153.0 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、平均濃度が低かった年は 2014 年で $21.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ だった。微細粒子中の水溶性鉄濃度は 8 年間平均が $2.93 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、最も平均濃度が高かった年は 2012 年の $4.02 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、平均濃度が低かったのは 2013 年の $2.17 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ だった。全観測期間を通して全鉄濃度は減少傾向にあるが、水溶性鉄濃度は粗大粒子は増加傾向にあり、微細粒子では横ばいだった。大気エアロゾルから北太平洋へ供給される水溶性鉄は、植物プランクトンの成長に直接影響を与えるものであり、この研究により増加傾向にあることが判明した。

キーワード: エアロゾル, 鉄供給, HNLC 海域, オホーツク海, 北太平洋亜寒帯

1. はじめに

大気エアロゾルは地球の放射平衡に大きな影響を与えることで知られている^{1,2)}。しかし、それだけではなく、大気から海へ沈降するエアロゾルは、その成分、とくに鉄によって海洋の生物生産にも大きく影響を与える³⁾。海洋における生物基礎生産は、植物プランクトンによって行われており、植物プランクトンの増殖には、窒素やリン酸などの主要な栄養塩はもとより、海水中の微量元素である鉄が欠かせない^{3,4)}。とくに栄養塩を十分含むが、鉄が不足している海域を HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) 海域と呼ぶ⁵⁾。北太平洋亜寒帯は生物生産の高い海域として知られているが、その一部は鉄不足によって生物生産が制限される HNLC 海域である^{6,7)}。この北太平洋 HNLC 海域に鉄を供給するプロセスとしては海洋経由と、大気経由の 2 系統ある。海洋経由は、アムール川を起源として大陸棚、オホーツク海を経由した後⁸⁻¹⁰⁾、千島列島付近における活

発な潮汐混合によってもたらされる¹¹⁾。大気経由での鉄供給は主に、黄砂などのアジア大陸の乾燥地帯を起源とするが、このダストの飛来は一年中発生しているわけではなく、季節風による移送であり、春先に限定される¹²⁻¹⁴⁾。北太平洋に隣接するオホーツク海南部においては、冬季の大気ダストは海水上に沈着、蓄積されて輸送されるが、海水中に含まれる大気由来の鉄の寄与は 1.7-3.4% 程度であり、残りは結氷時に取り込まれた大陸棚由来の鉄と言われている¹⁵⁾。つまり、現状での北太平洋への鉄供給は、大陸棚由来の鉄が支配的である。一方、最近の気候変動により、アムール川の上流域の湿地減少や、海氷減少に伴う鉄輸送量の減少が懸念されはじめた¹⁶⁾。このため、大気経由による鉄の長距離輸送が再注目されるに至った。

大気エアロゾル経由による北太平洋への鉄移送はさらに 2 系統あり、一つは、中国中央部のゴビ砂漠や黄土高原などを発生源とする黄砂で、中国沿岸部で人為起源のエアロゾルと混合し^{17,18)}、山東半島や朝鮮半島を経由し、東シナ海

* 東京農薬大学生物産業学部アクアバイオ学科

** 東京農薬大学大学院生物産業学研究科アクアバイオ専攻

[†] Corresponding author (E-mail: k-asakum@bioindustry.nodai.ac.jp)

から西日本、東北地方、北海道南部を通過して北太平洋に到達する南回りのルートと^{19,20)}、シベリア森林火災などモンゴル中央部、中国北部、ロシア沿海州、サハリン、北海道北部を通り北太平洋に到達する北回りのルートがある²¹⁾。これまで北日本では釧路など南回りの黄砂はよく観測されていたが、最近になって札幌などで北回りダストの観測頻度が高くなってきている²²⁾。そこで、北太平洋へ抜けるダストの通過地点であり、北太平洋からの距離も近い北海道東部の網走地域上空でのダストの鉄含有量を調査するに至った。本研究は、2008年から2015年の8年間の網走上空のエアロゾル中の鉄の年変動をまとめたものである。

2. 方 法

エアロゾル捕集ならびにエアロゾル中の鉄の定量の手順は、基本的に有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従った^{23,24)}。大気エアロゾルサンプルの捕集は、柴田科学のアンダーセンタイプローボリュームエアサンプラ AN-200 を用い、採集は北海道網走市の東京農業大学生物産業学部 11 号館の屋上で行った。捕集期間は、全鉄に関しては 2008 年 3 月から 2014 年 12 月までの 7 年間行った。また、水溶性鉄に関しては 2008 年 3 月から 2015 年 12 月までの 8 年間行った。

捕集に利用したフィルターは、鉄汚染の少ない ADVANTEC 社製の PF040 テフロンフィルター (80mm) を使用した。さらに、鉄の汚染を最小限に防ぐため、以下の手順でテフロンフィルターを洗浄した。最初に親水性を高めるためにフィルターを和光純薬製のエタノール (99.5%:ultrapure) に浸した後、2M に調整した和光純薬製の超微量分析用硝酸に 3 日以上浸した。次に、このフィルターをメルクミリポア社製の Milli-Q 水に 1 日以上浸すことを 3 回繰り返し、脱硝酸をおこなった。最後に、このフィルターをデシケータで十分乾燥させて、AN-200 に設置した。

この AN-200 は、エアロゾルをそのサイズ別に分級して捕集することができる。分級サイズは、上段から S1 (11 μm 以上), S2 (7.0~11 μm), S3 (4.7~7.0 μm), S4 (3.3~4.7 μm), S5 (2.1~3.3 μm), S6 (1.1~2.1 μm), S7 (0.65~1.1 μm), S8 (0.43~0.65 μm), BF (0.43 μm 以下) である。ここで、Whitby の分類に従い、2.1 マイクロメートル以上の粒子を粗大粒子、2.1 マイクロメートル未満の粒子を微小粒子とした^{25,26)}。エアサンプラの吸引流量は最も捕集効率の高い分間 28.3 リットルに調整して、2 週間ごとにエアロゾルを捕集した。

二週間後、エアロゾルを捕集したフィルターを回収し、4 分割した後、粗大粒子と微小粒子に分けて、さらにそれぞれを全鉄と水溶性鉄に分けて計測した。ここで、王水によって可溶化した鉄を全鉄と定義し、水に溶かした鉄を水溶性鉄と定義した。

全鉄の測定は次の手順で行った。まず、粗大粒子の付着した 5 枚のフィルター (S1-S5) を 200 ミリリットルのテフロン製のビーカーに入れて、超微量分析用塩酸 (和光純薬製) を 5mL 滴下して浸した。次に、超微量分析用硝酸 (和光純薬製) 15mL を添加し、時計皿で蓋をしてホット

プレートで 30 分間加熱した。粗大粒子中の全鉄の溶解液の濃度を日立製原子吸光度計 Z-2710 で定量した。残った 4 枚のフィルター (S6-S8 と BF) に付着した微小粒子中の全鉄も同じように測定した。

水溶性鉄の測定は次の手順で行った。親水性を高めるためフィルターを 15mL 遠心管に入れたのち、5% エタノールを 15mL 添加した。遠心管を 90 分間超音波洗浄機にかけ、フィルターから粒子を剥離した。このとき水に溶けなかった粒子を取り除くため、チューブの中の水を millex-HV フィルターで濾過した。ろ液に 0.1M に調整した超微量分析用硝酸 2.5mL を加えて、Milli-Q 水で 25mL までメスアップした。粗大粒子と微小粒子それぞれのろ液中の水溶性鉄濃度は、全鉄の時と同様に、原子吸光度計で定量した。以上の測定で 4 パターン、粗大粒子中の全鉄濃度、微細粒子中の全鉄濃度、粗大粒子中の水溶性鉄濃度、微細粒子中の水溶性鉄濃度を定量した。

定量された 4 パターンの鉄濃度は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従って、捕集期間中の気温、サンプラの吸入流量を用いて大気 1 立法メートル中の濃度に変換した。また、捕集日数が異なる場合があるため、大気 1 立法メートル中のそれぞれの鉄濃度を一日当たりの平均的な大気 1 立法メートル中の鉄濃度とした。

3. 結 果

3.1 粒子サイズ別・形態別鉄濃度の観測結果

表 1 に、2008 年から 2015 年のエアロゾルの粒子サイズ、鉄形態別の鉄濃度を示す。ここで、粗大粒子中の全鉄濃度を TC、微小粒子中の全鉄濃度を TF、粗大粒子中の水溶性鉄濃度を WC ならびに微小粒子中の水溶性鉄濃度を WF で示す。なお、年度の区切りは 3 月から翌年 2 年とした。表 2 に各年の各鉄濃度の基本統計量：年平均値、標準誤差、最大値と最大値の観測された期間を示す。表 2 中の a) は、TC の統計量を示す。TC の 2008 年から 2014 年の 7 年間のそれぞれの平均は 2008 年が $284.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2009 年が $247.8 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2010 年が $336.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2011 年が $145.0 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2012 年が $261.0 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2013 年が $147.2 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2014 年が $52.1 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ であり、平均値が一番高かったのは 2010 年であり一番低かったのは 2014 年だった。TC の最大値は、2008 年は 4 月 14 日から 5 月 16 日の $816.0 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2009 年は 5 月 14 日から 5 月 29 日の $752.6 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2010 年は 4 月 28 日から 5 月 10 日の $715.3 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2011 年は 5 月 28 日から 6 月 10 日の $474.1 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2012 年は 6 月 12 日から 7 月 9 日の $739.7 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2013 年は 10 月 4 日から 10 月 15 日の $391.6 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、2014 年は 4 月 24 日から 5 月 8 日の $164.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ であり、晩春から初夏にかけて最大濃度となるが多かった。

表 2 中の b) に a) 同様に TF の統計量を示す。7 年を通じた TF の平均値は $99.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ で、平均濃度が最も高かった年は 2010 年で $153.0 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、最も低かった年は 2014 年で $21.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ だった。TF の最大値は、2008 年は 5 月 16 日から 5 月 26 日の $217.6 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ 、

表 1 2008年から2015年のエアロゾルの粒子サイズ、鉄形態別の鉄濃度

a) Iron concentration in 2008 ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$)						b) in 2009 ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$)						c) in 2010 ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$)						d) 2011 ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$)						
Start date	End date	TC	TF	WC	WF	Start date	End date	TC	TF	WC	WF	Start date	End date	TC	TF	WC	WF	Start date	End date	TC	TF	WC	WF	
3/18	3/24	529.4	192.7	3.19	5.99	3/6	3/18	629.4	121.0	0.44	4.09	3/17	4/5	621.6	202.4	1.33	4.30	3/8	3/25	137.5	4.78	1.60	1.8	
3/24	3/31	173.9	104.7	0.22	1.45	3/18	4/3	267.4	96.6	0.40	0.50	4/5	4/16	617.3	148.1	0.88	2.28	3/29	4/13	272.1	46.5	1.99	7.49	
3/31	4/14	262.6	29.1	1.36	6.02	4/3	4/17	471.1	69.8	0.97	1.67	4/16	4/28	391.7	63.9	0.70	2.37	4/13	4/27	217.7	6.61	1.66	3.4	
4/14	5/16	816.0	66.9	2.11	5.47	4/17	4/29	247.4	95.8	0.73	1.89	4/28	5/10	715.3	237.5	1.17	3.80	4/27	5/11	42.9	21.5	0.82	1.06	
5/16	5/26	658.4	217.6	1.73	8.62	4/29	5/14	26.5	526.0	1.56	5.75	5/10	5/21	317.7	151.0	0.33	0.56	5/11	5/28	209.8	---	1.05	---	
5/26	6/5	359.9	---	1.73	3.74	5/14	5/29	752.6	92.6	0.82	3.32	5/21	6/1	402.3	145.0	0.35	0.83	5/28	6/10	474.1	25.9	3.00	4.51	
6/5	6/24	212.5	56.4	0.81	5.12	5/29	6/16	191.8	19.0	1.59	2.58	6/1	6/14	384.2	177.1	0.95	2.10	6/10	6/24	110.2	57.6	1.98	3.35	
6/24	7/4	332.0	80.7	7.74	2.26	6/16	6/26	364.4	109.9	1.06	4.20	6/14	6/29	59.8	153.9	0.93	2.47	6/24	7/15	7.2	208.4	1.59	5.51	
7/4	7/31	338.5	65.5	1.85	5.37	6/26	7/6	299.0	120.2	0.69	3.62	6/29	7/13	17.0	192.6	1.61	0.47	7/15	8/1	15.4	201.7	1.63	2.68	
7/31	8/11	117.6	---	0.83	4.13	7/6	7/17	249.1	101.2	0.42	2.50	7/13	7/26	61.9	260.7	0.54	1.56	8/1	8/17	469.3	17.3	1.12	4.46	
8/11	8/20	32.5	---	0.27	0.55	7/17	7/29	143.0	77.0	0.42	2.36	7/26	8/9	371.8	127.8	0.79	5.04	8/17	9/1	103.9	61.8	0.83	1.89	
8/20	8/28	187.1	102.5	0.33	0.09	7/29	8/8	212.2	95.4	0.14	2.57	8/9	8/24	322.6	119.1	0.52	4.38	9/1	9/18	136.5	---	0.68	1.65	
8/28	9/29	568.2	124.8	2.08	8.67	8/8	8/19	336.9	65.9	0.79	2.55	8/24	9/3	541.7	212.8	1.16	6.02	9/18	10/4	148.1	89.8	0.69	1.18	
9/29	10/15	405.9	16.4	0.85	3.86	8/19	8/28	187.1	68.5	0.26	0.76	9/3	9/15	477.2	267.2	0.82	4.05	10/5	10/19	171.3	44.7	0.87	3.25	
10/15	10/28	356.5	38.7	2.16	8.30	8/28	9/9	150.5	59.7	0.21	1.85	9/15	9/29	337.4	134.0	0.52	1.19	10/19	10/31	196.7	---	0.93	2.36	
10/28	11/7	217.9	85.9	0.95	4.72	9/9	9/18	134.5	97.4	0.52	5.19	9/29	10/15	215.0	223.9	0.62	2.00	10/31	11/11	194.2	65.8	0.22	0.73	
11/7	11/26	239.0	118.4	0.57	3.85	9/18	9/28	213.6	71.4	0.95	2.29	10/15	11/1	226.8	113.1	0.83	3.09	11/11	11/21	80.1	48.5	0.19	0.51	
11/26	12/9	179.2	60.5	0.01	0.86	9/28	10/9	218.9	71.0	0.39	2.40	11/1	11/26	403.9	135.5	0.30	1.45	11/21	12/2	10.4	5.0	0.19	1.56	
12/9	12/19	219.3	70.9	0.72	0.39	10/9	10/20	108.3	140.6	0.25	2.76	11/26	12/24	252.5	91.2	0.45	1.82	12/2	12/12	---	1.5	0.02	0.32	
12/19	12/26	123.2	31.3	1.59	0.29	10/20	11/2	203.9	77.5	0.58	4.18	1/17	2/1	---	46.5	0.68	1.63	12/12	12/22	---	---	0.06	0.65	
1/9	1/23	71.1	39.6	0.13	1.00	11/2	11/17	123.5	12.8	0.86	4.41	2/1	2/18	254.6	---	1.28	6.41	12/22	1/3	---	---	0.07	0.19	
1/23	2/6	141.4	90.8	0.28	2.51	11/17	12/7	87.2	18.3	0.50	4.79	2/18	3/8	73.2	9.7	1.16	5.18	1/3	1/13	14.4	244.0	2.50	3.20	
2/6	2/20	51.3	2.7	0.04	0.62	12/7	12/24	74.4	16.1	0.46	4.25							1/13	2/17	47.5	59.6	0.07	0.07	
2/20	3/6	230.9	63.2	0.17	1.96	1/26	2/11	53.6	127.8	2.12	5.16							2/17	2/27	43.5	247.4	0.98	0.95	
						2/11	2/26	439.4	494.5	1.43	4.20							2/27	3/8	86.1	150.8	0.98	0.95	
						2/26	3/17	255.9	942.8	0.55	3.35													

e) in 2012 ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$)						f) in 2013 ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$)						g) in 2014 ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$)						h) in 2015 ($\mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$)							
Start date	End date	TC	TF	WC	WF	Start date	End date	TC	TF	WC	WF	Start date	End date	TC	TF	WC	WF	Start date	End date	TC	TF	WC	WF		
3/8	3/18	48.4	115.5	0.98	0.95	3/10	3/20	113.9	35.5	1.13	3.15	4/10	4/24	27.7	99.5	3.05	2.92	4/1	4/15	---	---	1.01	4.54		
3/18	4/1	136.2	257.4	2.95	2.86	3/20	3/30	69.4	27.8	1.09	3.97	4/24	5/8	164.4	---	6.14	5.46	4/15	4/29	---	---	3.44	8.18		
4/1	4/11	159.9	181.8	0.14	0.79	3/30	4/9	63.9	53.6	1.10	4.17	5/8	5/21	33.4	4.4	2.46	1.26	4/29	5/13	---	---	5.14	13.13		
4/11	4/19	129.1	127.0	3.39	2.17	4/9	4/19	110.7	53.0	0.92	3.89	5/21	6/5	142.3	70.1	3.32	1.92	5/13	5/27	---	---	1.31	4.65		
4/19	4/26	150.3	166.8	1.32	3.47	4/19	5/4	123.4	57.9	1.13	3.75	6/5	6/19	89.5	13.6	0.59	2.45	5/27	6/10	---	---	0.93	6.09		
4/26	5/8	615.3	171.5	1.37	3.83	5/4	5/17	115.9	49.3	0.80	0.93	6/19	7/3	48.7	15.4	0.84	2.50	6/10	6/24	---	---	1.60	2.52		
5/8	5/18	39.9	182.0	2.13	1.24	5/17	6/3	219.4	74.6	0.76	2.14	7/3	7/17	68.9	26.4	3.02	2.75	6/24	7/8	---	---	1.09	1.26		
5/18	5/28	196.2	182.5	1.80	1.88	6/3	6/17	181.2	28.3	0.81	1.92	7/17	7/31	48.8	3.11	0.75	2.2	7/8	7/22	---	---	2.75	5.73		
5/28	6/7	328.6	155.5	1.45	5.90	6/17	6/27	126.8	40.7	1.47	1.49	7/31	8/14	47.7	7.0	0.91	4.45	7/22	8/5	---	---	1.26	4.40		
6/7	6/18	499.8	197.0	1.14	2.73	6/27	7/8	192.8	36.9	0.92	2.78	8/14	9/11	15.3	9.0	0.91	1.72	8/5	8/19	---	---	2.49	7.42		
6/18	6/28	335.4	266.9	3.26	2.23	7/8	7/22	207.2	43.2	0.84	---	9/11	9/25	5.0	25.3	0.62	1.35	8/19	9/2	---	---	1.35	1.19		
6/28	7/9	739.7	188.1	1.23	4.09	7/22	8/12	233.0	108.4	0.56	1.68	9/25	10/9	15.2	8.5	1.03	1.18	9/2	9/16	---	---	0.40	0.67		
7/9	7/19	352.7	187.7	1.59	5.88	8/12	8/30	107.5	48.7	0.16	1.34	10/9	10/23	43.8	8.9	1.53	1.63	9/16	9/30	---	---	1.76	1.22		
7/19	7/30	490.1	125.1	2.74	2.61	8/30	9/24	128.9	47.3	0.04	0.89	10/23	11/6	31.7	15.5	2.41	1.93	9/30	10/14	---	---	0.65	0.54		
7/30	8/10	240.3	160.1	2.69	4.36	9/24	10/4	180.5	49.8	0.25	0.25	11/6	11/20	20.0	---	1.24	1.17	10/14	10/28	---	---	2.83	4.46		
8/10	8/21	363.3	142.2	5.63	5.39	10/4	10/15	391.6	139.2	0.15	1.02	11/20	12/4	20.0	7.6	1.68	2.32	10/28	11/11	---	---	5.14	6.81		
8/21	9/3	511.4	166.3	3.36	2.49	10/15	10/28	225.8	88.1	0.11	0.67	12/4	12/19	44.4	7.3	1.28	2.04	11/11	11/25	---	---	0.58	2.49		
9/3	9/15	412.8	165.2	5.20	5.65	10/28	11/8	266.1	136.6	0.39	0.74							11/25	12/9	---	---	2.65	0.14		
9/15	9/25	355.1	283.1	1.39	3.53	11/8	11/22	251.0	204.5	0.00	1.67							12/9	12/23	---	---	2.92	5.95		
9/25	10/6	157.2	187.7	1.87	1.75	11/22	12/17	175.2	60.6	0.07	0.20							12/23	1/13	---	---	2.43	2.01		
10/6	10/16	208.6	202.4	2.48	2.85	12/17	12/27	176.6	44.5	0.21	3.02							1/13	1/27	---	---	0.13	0.98		
10/16	10/30	209.3	130.2	1.99	1.80	1/16	1/27	2.26	21.7	0.7	1.27														
10/30	11/12	118.7	91.8	1.89	1.04	1/27	4/3	17.3	48.2	1.48	3.11														
11/12	11/30	170.7	123.3	1.92	3.02																				
12/1	12/11	158.9	166.6	1.59	3.18																				
12/11	12/26	227.1	278.8	2.65	4.73																				
1/8	1/18	78.0	49.1	1.11	3.44																				
1/18	1/28	62.9	41.3	0.91	2.13																				
1/28	2/7	74.5	31.7	1.06	1.96																				
2/8	2/18	44.8	27.1	0.92	2.61																				
2/18	2/28	48.3	43.3	1.01	3.02																				
2/28	3/10	53.0	35.8	1.16	4.34																				

ら4月9日の $4.17 \mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$, 2014年は4月24日から5月8日の $5.46 \mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$, 2015年は4月29日から5月13日の $13.13 \mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ だった。WCと異なりWFの最大濃度は、TC, TF同様春先に多く観測されていた。

3.2 エアロゾル中の鉄濃度の年変動

図1に全鉄の2008年から2015年の変動を示す。図中の傾向直線を見るとTCは7年間を通して減少傾向にあり、TFはほぼ横ばいである。またこの図から、大粒子のほうが小粒子に比べて鉄の含有量が多いことがわかった。

図2に水溶性鉄の2008年から2016年の変動を示す。この図から水溶性鉄粒子はサイズに関わらず8年間通してほぼ横ばいであった。また、この図から、小粒子のほうが大粒子に比べて水溶性鉄の含有量が多いことがわかった。

図1ならびに図2から言えることは、2008年からの7年間でエアロゾルによって運搬される鉄の総量は減少しているにもかかわらず、水溶性鉄の量はほぼ変わっていない。全鉄に対する水溶性鉄の割合はむしろ増加しているように見えるので、3.3でこの割合を比較する。

3.3 全鉄中に対する水溶性鉄の比の年変動

図3に、全鉄に対する水溶性鉄の比の2008年から2015年の変動を示す。なお、以後簡単のため水溶性鉄比と呼ぶ。図中の回帰直線を見ると粗大粒子、微小粒子共に、水溶性鉄の割合は緩やかな上昇傾向にある。また図を見ると、一見2013年以降微小粒子の割合が、2014年には粗大粒子の割合が増加しているように見えるため4.で考察する。

4. 考 察

まず、年によって全鉄濃度に差があるかどうかを確認するため分散分析を行った。その結果、P値は0.001未満であり、少なくとも1つは有意差のある年が存在するため、シェッフェの多重比較検定を用いて分類を行った。1%の有意水準の検定結果から、各年を平均より少ない‘l’、平均的‘a’、平均より多い‘h’の3つのグループに分類した。図4に、全鉄の平均濃度による年別分類を示す。TCの濃度は、2011年と2013年は平均的であり、2008年、2009年、2010年と2012年が平均より高く、2014年だけが平均より低いグループだった。TFの濃度は、2008年と2013年に平均的で、2009年、2010年、2012年に高く、2011年、2014年に低かったTCとTFが共に高かったのは2009年、2013年で、共に低かったのは、2014年だけだった。

水溶性鉄濃度も年による差があるかを全鉄同様に1%の有意水準でシェッフェの多重比較検定を用いて分析した。図5に、図4同様の分類記号を付与した水溶性鉄の平均濃度による年別分類を示す。WCの濃度は、2008年と2010年、2011年、2014年が平均的であり、2009年、2013年が平均より低く、2012年、2015年が平均より高いグループだった。WFに関しては、シェッフェの多重比較検定では年ごとの有意差が見られなかった。しかしながら、図5からWFの年変動には周期的な順位変化が見えるため、シャリーウィリアムズの多重比較検定をおこない、2.5%の有意水

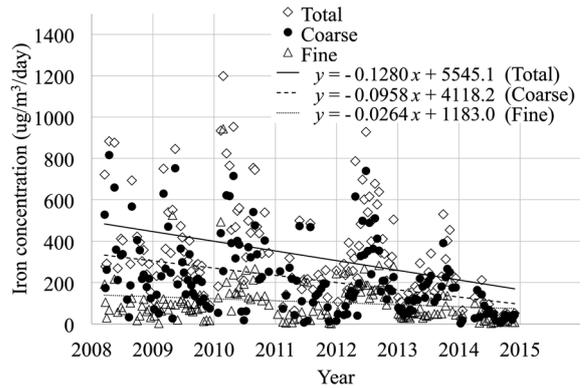


図1 エアロゾル中の全鉄の2008年から2015年の変動。図中の◇はTCとTFの合計を示し、●はTC、△はTFそれぞれの観測値を示す。同様に実線 ($y = -0.1280x + 5545.1$, $r = -0.3879$) はTCとTFの和、破線 ($y = -0.0958x + 4118.2$, $r = -0.3876$) はTC、点線 ($y = -0.0264x + 1183.0$, $r = 0.1702$) はTFの傾向直線を示す。

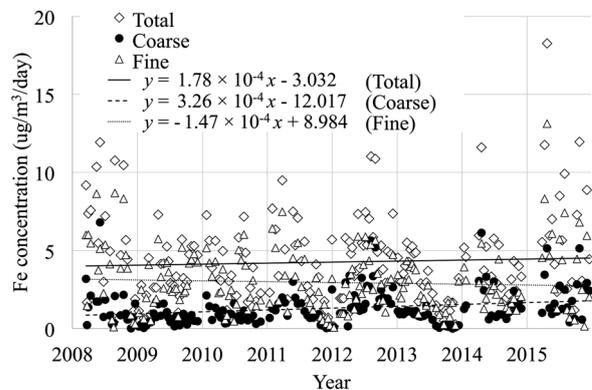


図2 エアロゾル中の水溶性鉄の2008年から2016年の変動。図中の◇はWCとWFの和を示し、●はWC、△はWFそれぞれの観測値を示す。図中の実線 ($y = 1.78 \times 10^{-4}x - 3.032$, $r = 0.0521$) はWCとWFの合計、破線 ($y = 3.26 \times 10^{-4}x - 12.017$, $r = 0.2298$) はWC、点線 ($y = -1.47 \times 10^{-4}x + 8.984$, $r = -0.0595$) はWFの傾向直線を示す。

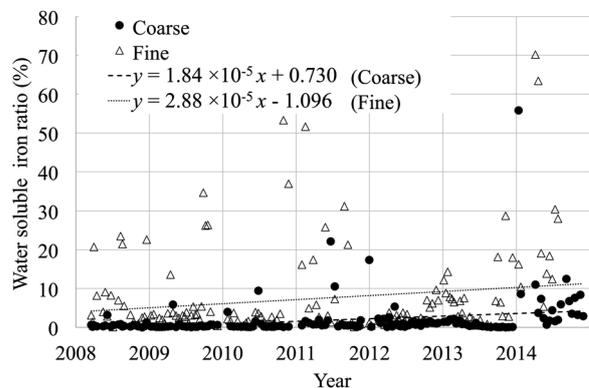


図3 エアロゾル中の全鉄に対する水溶性鉄の比の2008年から2015年の変動。図中の●は粗大粒子中の全鉄に対する水溶性鉄の比、△は微小粒子の水溶性鉄比を示す。破線 ($y = 1.84 \times 10^{-5}x + 0.730$, $r = 0.2521$) は粗大粒子中の水溶性鉄比、点線 ($y = 2.81 \times 10^{-5}x - 1.096$, $r = 0.1732$) は微小粒子中の水溶性鉄比の傾向直線を示す。

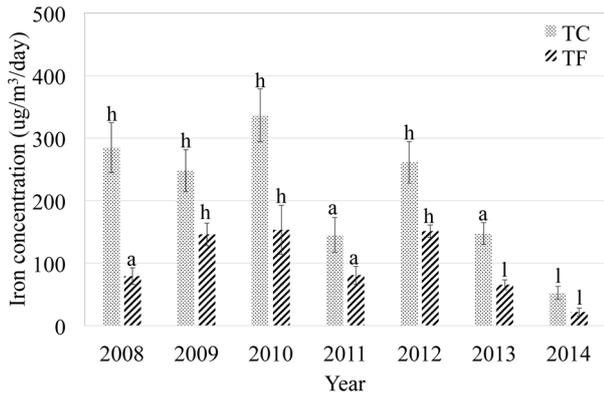


図4 エアロゾル中の全鉄の平均濃度による年別分類. 分類記号 'l' は低い, 'a' は平均的, 'h' は高いを示す. 図中の灰色の棒は各年の TC の平均値を示し, 斜線の棒は TF の平均値を示す. 細い縦棒は, 標準誤差を示す.

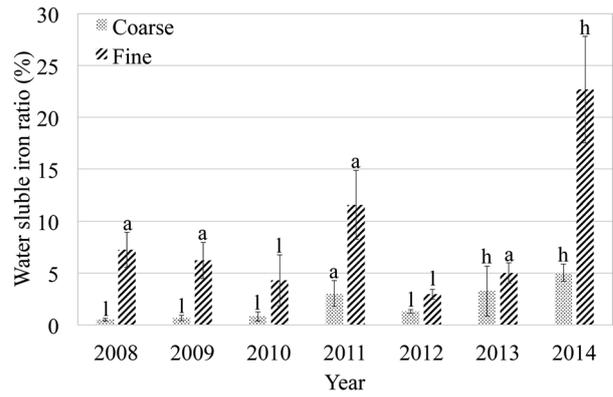


図6 エアロゾル中の全鉄に対する水溶性鉄比の年別分類. 図中の灰色の棒は各年の粗大粒子中の水溶性鉄比の平均値を示し, 斜線の棒は微小粒子中の水溶性鉄比の平均値を示す. 細い縦棒は, 標準誤差を示す.

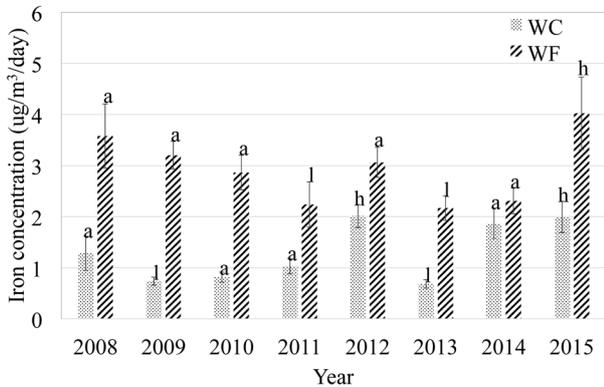


図5 水溶性鉄の平均濃度による年別分類. 分類記号 'l' は低い, 'a' は平均的, 'h' は高いを示す. 図中の灰色の棒は各年の WC の平均値を示し, 斜線の棒は WF の平均値を示す. 細い縦棒は, 標準誤差を示す.

準で分類をおこなった。WF の濃度は, 2008 年と 2009 年, 2010 年 2012 年, 2014 年が平均的であり, 2011 年, 2013 年が平均より低く, 2015 年のみが, 平均より高いグループだった。以上のことから, WC と WF が共に低かったのは 2013 年のみで, 共に高かったのは 2015 年のみだった。

図6に図4同様に分類記号を付与した全鉄に対する水溶性鉄比の年別分類を示す。粗大粒子中の水溶性鉄比は 2011 年が平均的であり, 2008 年, 2009 年, 2010 年, 2012 年が平均より低く, 2013 年と 2014 年が平均より高いグループだった。微小粒子中の水溶性鉄比は, 2008 年, 2009 年, 2011 年, 2013 年が平均的であり, 2010 年と 2012 年が平均より低く, 2014 年のみが平均より高いグループだった。粗大粒子と微小粒子ともに水溶性鉄の比が低かったのは 2010 年と 2012 年だったが, 共に高かったのは 2014 年だった。また 2008 年から 2010 年にかけて微小粒子中の比は徐々に低下しているが, 2011 年を境に粗大粒子微小粒子ともにこの比は上昇傾向にある。

以上のことから, 2008 年以降エアロゾル中の全鉄は減少傾向にあるが, 2011 年以降水溶性鉄の割合が増加しているため, 2011 年を境にエアロゾルの成分が変化してい

ることを示していると考えられる。近年 PM2.5 や²¹⁾、硫酸イオンの増加が指摘されており²⁷⁾、とくに小粒子は長距離輸送が可能かつ人為由来の成分を多く含むため東アジアの化石燃料の燃焼の増加は²⁸⁾、将来の北西太平洋の鉄供給の面で, 海洋環境への影響が無視できないであろう。

5. おわりに

北太平洋への大気からの鉄供給の見積りに貢献することを目的として, 北海道東部網走地域に飛来するエアロゾル中の鉄の年変動を求めた。網走地域に飛来するエアロゾル中の鉄濃度は緩やかに減少しているが, 水溶性鉄の濃度は小粒子では概ね横ばいで, 大粒子では微増している。エアロゾル中の全鉄と水溶性鉄の割合を見ると増加していた。このことは, エアロゾルの成分が年々変化していることを示している。北海道東方網走上空でのエアロゾル中の水溶性鉄に変化があるということは, 北太平洋 HNLC 海域への影響も否めない。アムール川からの鉄の供給が減少しているということは, 植物プランクトンに対する大気エアロゾルから沈降する鉄の影響が相対的に大きくなると考えられ, 今後の継続的な観測が必要である。

今後の課題としてエアロゾル中の鉄以外の成分を調べることによりその起源を見出し, 水溶性鉄の割合が変化することを見出す必要がある。

謝辞: 本研究は, 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業により実施された成果の一部である。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) CHARLSON R.J, SCHWARTS S.E, HALLES J.M and CESS R.D (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255 : 423-430.
- 2) TAYLOR K.E and PENNER J.E (1994) Climate system, response to aerosol and greenhouse gases : A model study. *Nature* 369 : 734-737.
- 3) DUCE R.A and TINDALE N.W (1991) Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnol. Oceanogr.*

- 36 : 1,715-1,726.
- 4) MOREL FMM and PRICE NM (2003) The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science* **300** : 944-947.
 - 5) MARTIN JH, FITZWATER SE (1988) Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north east Pacific subarctic. *Nature* **331** : 341-343.
 - 6) BOYD PW, JICKELS T, LAW CS, BLAIN S, BOYLE EA, BUESSELER KO, COALE KH, CULLEN JJ, DE BAAR HJ, FOLLOWS M, HAEVEY M, LANCELOT C, LEVASSEUR M, OWENS NP, POLLARD R, RIVKIN RB, SARMIENTO J, SCHOEMANN V, SMETACEK V, TAKEDA S, TSUDA A, TURNER S, WATSON AJ (2007) Mesoscale iron enrichment experiments 1993_2005 : Synthesis and future directions. *Science*, **315** : 612-617.
 - 7) MOORE JK, SCOTT CD, DAVID MG, INEZ YF (2002) Iron cycling and nutrient-limitation patterns in surface waters of the World Ocean. *Deep-Sea Res. II* **49** : 463-507.
 - 8) NAKATSUKA T, YOSHIKAWA C, TODA M, KAWAMURA K and WAKATSUCHI M (2002) An extremely turbid intermediate water in the Sea of Okhotsk : implication for the transport of particulate organic matter in a seasonally ice-bound sea. *Geophys. Res. Lett.*, **29** (16) : 4/1-4/4.
 - 9) NAGAO S, TERASHIMA M, KODAMA H, KIM VI, SHESTERKIN PV and MAKHINOV AN (2007) Migration behavior of Fe in the Amur River basin. *Report on Amur-Okhotsk Project 4* : 37-48.
 - 10) NISHIOKA J, ONO T, SAITO H, NAKATSUKA T, TAKEDA S, YOSHIMURA T, SUZUKI K, KUMA K, NAKABAYASHI S, TSUMUNE D, MITSUDERA H, JOHNSON WK and TSUDA A (2007) Iron input into the western subarctic Pacific, importance of iron export from the Sea of Okhotsk. *J. Geophys. Res.* **112** : C10012/1-15.
 - 11) NAKAMURA T, TOYODA T, ISHIKAWA Y and AWAJI T (2004) Tidal Mixing in the Kuril Straits and Its Impact on Ventilation in the North Pacific Ocean. *J. of Oceano.* **60** : 411-423.
 - 12) KAWAMURA H, MATSUOKA N, TAWAKI S and MOMOSHIMA N (2001) Sulfur Isotope Variations in Atmospheric Sulfur Oxides, Particulate Matter and Deposits Collected at Kyushu Island, Japan. *Water, Air, and Soil Pollution* **130** : 1775-1780.
 - 13) UNO I, EGUCHI K, YUMIMOTO K, TAKEMURA T, SHIMIZU A, UEMATSU M, LIU Z, WANG Z, HARA Y and SUGIMOTO N (2009) Asian Dust Transported One Full Circuit Around the Globe. *Nature Geoscience*, **2** : 557-560.
 - 14) SHAO Y, WYRWOLL KH, CHAPPELL A, HUANG J, LIN Z, MCTAINSH GH, MIKAMI M, TANAKA TY, WANG X and YOON S (2011) Dust Cycle : An Emerging Core Theme in Earth System Science. *Aeolian Res.* **2** : 181-204.
 - 15) 的場澄人, 中村一樹, 佐藤和秀 (2010) 黄砂から降水中に溶出する鉄濃度—積雪を用いた黄砂の溶解度試験—. 雪氷学会 雪氷研究大会講演論要旨集 : 10.
 - 16) NAKANOWATARI T, OHSHIMA KI, WAKATSUCHI M (2007) Warming and oxygen decrease of intermediate water in the north-western North Pacific, originating from the Sea of Okhotsk, 1955-2004. *Geophysical Res. Let.* **34** : L04602/1-4.
 - 17) 田中泰宙, 眞木貴史, 石水尊久, 海老田綾貴, 千葉 長 (2005) 全球鉄物ダスト輸送モデルの開発と黄砂現象予測への応用. *エアロゾル研究* **20** : 297-305.
 - 18) 高見昭憲, 日暮明子, 三好猛雄, 下野彰夫, 畠山史郎 (2005) 東シナ海日本側の北部と南部におけるエアロゾル化学組成の差異. *J. Aerosol Res.* **20** (4) : 352-354.
 - 19) 高見昭憲, 今井孝典, 清水 厚, 松井一郎, 杉本信夫, 畠山史郎 (2006) 沖縄辺戸で観測された人為起源エアロゾルと黄砂の輸送. *J. Aerosol Res.* **21** (4) : 341-347.
 - 20) CREAMEAN JM, SPACKMAN JR, DAVIS SM and WHITE AB (2014) Climatology of Long-Range Transported Asian Dust Along the West Coast of the United States. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **119** : 12,171-12,185.
 - 21) IKEDA K and TANIMOTO H (2015) Exceedances of air quality standard level of PM2.5 in Japan caused by Siberian wildfires. *Envi. Res. Let.* **10** : 10501/1-9.
 - 22) 気象庁, [地球環境のデータバンク] 黄砂, <http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_data_index.html> (最終アクセス 2017 年 5 月 6 日)
 - 23) 環境庁大気保全局大気規制課 (1997), 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成 9 年 2 月初版).
 - 24) 環境省水・大気環境局大気環境課 (2011), 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成 23 年 3 月改訂版).
 - 25) WHITBY KT (1978) The physical characteristic of sulfur aerosol. *Atmos. Environ.* **12** : 135-159.
 - 26) WHITBY KT and SVERDRUP GM (1980) The character and origins of smog aerosols. A digest of results from the California aerosol characterization experiment. John Wiley & Sons Inc. P.47.
 - 27) 畠山史郎 (2015) 東アジアから輸送されるエアロゾル化学成分の 20 年間の航空機観測と地上観測. *エアロゾル研究* **30** (4) : 242-247.
 - 28) HONG Y, ZHANG H. and ZHU Y (1993) Sulfur isotopic characteristics of coal in china and sulfur isotopic fractionation during Coal-burning process. *C. J. Geochem.*, **12** : 51-59.

Annual Variation of Iron Concentration in Aerosol over Abashiri Area, Hokkaido from 2008 to 2015

By

Koji ASAKUMA*[†], Taturu EJIMA**, Sanae TSUTIYA* and Karin TANABE*

(Received November 15, 2017/Accepted January 26, 2018)

Summary : Atmospheric aerosol not only affects global earth radiation balance but also the supply of trace metal to the ocean, which directly affects the phytoplankton growth, the bottom production of the marine ecosystem. The subarctic North Pacific is known as a higher productivity area of marine organisms, but a part of it is the HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) area where primary production is limited due to iron deficiency. There are two routes as a source of iron supply to the subarctic North Pacific. One of the routes is an oceanic route discharged from the Amur River through the Sea of Okhotsk to the North Pacific Ocean and the other route is the atmospheric route carried by the monsoon wind from the Asian continent. In recent years, an increase in yellow sand has been reported, and estimating the supply of iron transported by the seasonal wind from the continent to the North Pacific is valuable for estimating future marine biological production. In this research, the total iron concentration in the aerosol over the Abashiri area was measured for seven years from 2008 to 2014 and the water soluble iron concentration in the aerosol was measured during eight years from 2008 to 2015, and each iron concentration was measured separately for coarse particles ($\geq 2.1 \mu\text{m}$) and fine particles ($< 2.1 \mu\text{m}$). The result showed the total iron concentration in the coarse particles was $210.5 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ on average for seven years, $336.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ for 2010 when the average concentration was the highest and $52.1 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ for 2014 when the average concentration was lowest. The water soluble iron concentration in the coarse particles was $1.30 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ on average for eight years, $2.01 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ for 2012 when the average concentration was the highest and $0.68 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ for 2013 when the average concentration was lowest. The total iron concentration in the fine particles was $99.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ on average for seven years, $153.0 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ for 2010 when the average concentration was the highest and $21.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ for 2014 when the average concentration was lowest. The water soluble iron concentration in the fine particles was $2.93 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ on average for eight years, $4.02 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ for 2015 when the average concentration was the highest and $2.17 \mu\text{g m}^{-3} \text{day}^{-1}$ for 2013 when the average concentration was lowest. Although the total iron concentration was on a decreasing trend throughout the whole observation period, the concentration of the water-soluble iron in coarse particles was increasing and the water-soluble iron concentration in fine particles remained flat. In conclusion, the concentration of water-soluble iron in aerosol particles transported to the North Pacific via the atmosphere, which directly affects primary production, is slightly increasing.

Key words : Atmospheric aerosol, Iron supply, HNLC area, Sea of Okhotsk, Subarctic North Pacific

* Department of Aquatic Bioscience, Faculty of Bioindustry, Tokyo University of Agriculture

** Department of Aquatic Bioscience, Graduate school of Bioindustry, Tokyo University of Agriculture

[†] Corresponding author (E-mail : k-asakum@bioindustry.nodai.ac.jp)