北海道網走地域上空のエアロゾル中の アルミニウム・マンガン濃度の 2012 年から 2014 年の変動

朝隈康司*[†]・江島達郎**・土屋沙菜恵*・田邊かりん*

(平成 29年11月28日受付/平成 30年3月9日受理)

要約:北太平洋への大気からの鉄(Fe)の影響を見積もるためには、その近隣である北海道東部に飛来す るエアロゾル中のFe 濃度を計測することに意味がある。これまでにFe 濃度を計測してきた結果、エアロ ゾル中の総 Fe に対する水溶性 Fe の比が増加していることがわかってきた。この変化の原因を明らかにす ることを目的として、本研究はエアロゾル中のマンガン(Mn)とアルミニウム(Al)濃度を測定した。そ の結果、エアロゾル中の Mn 濃度が、2012 年から 2014 年の3年間で増加していることがわかった。このた めエアロゾル中の鉄とマンガンの比(Fe/Mn)は低下していた。また、季節変化をみると厳冬期に Fe/Mn が低下していた。このことから、冬季の化石燃料燃焼の増加が短距離輸送、長距離輸送共にエアロゾル中の Mn の増加に関係していると考えられる。Mnと水溶性 Fe の直接相関をとると、微小粒子のみに相関(r= 0.403)がみられた。このことから、長距離輸送による化石燃料などの増加による Mnの増加が水溶性 Fe の 増加と関係していたことがみられた。また、短距離輸送の粗大粒子中の Alと水溶性 Fe の間にも弱い相関(r =0.239)がみられた。粗大粒子は土壌の巻き上がりである可能性があるため、地域的な Al の増加は総 Fe の増加につながり、その結果水溶性 Fe も増加したと考えられる。一方、網走地域は農耕地であり土壌改良 のため Al が人為的に施肥されることがあるが、これと水溶性 Fe に直接の関わりは見られなかった。以上 のことから、エアロゾル中の水溶性 Fe 増加は、長距離輸送の Mn の増加と起源を等しくするため、化石燃 料燃焼に一因があると考えられる。

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 だけではなく^{1,2)}, エアロゾル中に含まれる鉄 (Fe) が海洋 生物の基礎生産にも大きく影響を与えることが知られてい る^{3.4)}。北太平洋亜寒帯は我が国の水産業にとって重要な海 域の1つであり古くから資源管理が行われてきているが⁵⁾. その環境は Fe 不足によって生物生産が制限される HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) 海域である^{6.7)}。この北 太平洋に Fe を供給するプロセスには、アムール河を起源 とする海洋経由と^{8.9.10)},大陸から発生する黄砂などの大気 経由がある^{11,12,13)}。現状での北太平洋のFe供給は海洋経 由が支配的ではあるが¹⁴⁾、最近、アムール川の上流域の湖 沼減少や海氷減少に伴う Fe 輸送量の減少が懸念されてお り¹⁵⁾, 大気経由による Fe の長距離輸送が再注目されてい る。とくに北海道周辺は北太平洋へ抜けるエアロゾルの通 過地点であり、特に水溶性 Fe の観測が重視されている¹⁶⁾。 著者らはこれまでに、北海道でも北太平洋側の道東に位置

する網走地域上空のエアロゾルの Fe 含有量を調査してき た¹⁷⁾。その結果,2008 年からの7 年間で網走上空を通過す るダスト中の Fe 総量は減少傾向にあるが,海洋生物に影 響のある水溶性 Fe は増加傾向にあり,Fe の化学形態が 年々変化してきていることがわかった¹⁷⁾。この Fe 化学形 態の変化の要因をつきとめるには,エアロゾルの起源を知 ることが重要である。

網走上空を通過するエアロゾルの起源は,道内網走近隣 土壌による短距離輸送によるものと,アジア大陸などから 季節風によって長距離輸送される黄砂や人為起源粒子など が複合したものと考えられる。短距離輸送もしくは長距離 輸送されたものかどうかは,エアロゾルの粒径だけではな く,エアロゾル中の Al, Fe, Mn の成分比からも知ること ができる。

わが国の農耕地の土壌の平均的な成分比は、Mnを1と した場合、Al:Fe:Mn=97:51:1であり、最大はAl:Fe: Mn=1064:973:1である¹⁸⁾。対象地域である網走地域は 農耕地であるが厳寒地でもあり、3月から5月の春季耕作

^{*}東京農業大学生物産業学部アクアバイオ学科

^{**} 東京農業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)

準備には、塩化アルミニウムを含む籾殻燻炭を融雪剤とし て散布したり、ジャガイモそうか病予防のため硫酸アルミ ニウムを土壌改良剤として施肥している^{19,20)}。一方、大陸 から長距離輸送された黄砂の成分比は、Al:Fe:Mn=89: 43:1である²¹⁾。ここで、各々を Al/Mn、Fe/Mn、Al/Fn の 比に分けて考えると、Al/Mn が 89、Fe/Mn が 43 に近け れば長距離直利輸送による黄砂などで、それより大きけれ ば、網走の地域的な土壌の巻き上がりによる短距離輸送の エアロゾルであるといえる。同様に、Al/Fe=89/43≒2.1 より高ければ短距離輸送によるエアロゾルと言える。

これらとは逆に,森林火災や化石燃料の燃焼などなんら かの燃焼により発生するエアロゾルや,火山噴火による火 山灰などには Mn が多く含まれる²²⁾。このため,Al/Mn が 89, Fe/Mn が 43 より低い場合には天然起源,人為起源か は単純には特定できないが,何らかの燃焼によるエアロゾ ルが含まれると考えられる。近年,網走周辺では森林火災 や火山噴火は報告されておらず,石炭を燃焼させるような 大規模な火力発電所なども存在しないため,これらのエア ロゾルが存在する場合は長距離輸送によるものと言える。

以上のことを踏まえて,本研究は網走上空のエアロゾル 中の Fe, Al ならびに Mn 濃度の 2012 年から 2014 年まで の季節変化をまとめたものである。

2. 方 法

エアロゾルの採集は,著者らのFe採集で用いたフィル タを用いた¹⁷⁾。このフィルタを4分割し,Fe測定に用い たものとは別のものを用いた。フィルタ中のAl,Mnの定 量の手順は,有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従っ た^{23,24)}。エアロゾルの粒子サイズは、Whitbyの分類に従い、 2.1 μm 以上の粒子を粗大粒子(Coarse), 2.1 μm 未満の粒 子を微小粒子(Fine)とした^{25,26)}。

Al の前処理ならびに定量は Fe の場合と同様に王水分解 を行った¹⁷⁾。Mn に関しても Fe に準じたが,他の金属元素 との共存が指摘されているためマトリクスモディファイア として和光純薬製の硝酸マグネシウムを分解液に適量添加 した。Al ならびに Mn の分解液の濃度を日立製原子吸光 光度計 Z-2710 で定量した。

以上の手順で得られた Al ならびに Mn の濃度を Fe 濃 度と比較するため、一日当たりの平均的な大気1立法メー トル中の濃度とした。

3. 結 果

表1に2012年から2014年の網走上空のエアロゾル中の Al ならびに Mn 濃度を示す。以後簡単のため、粗大粒子中 の Al 濃度を Al-C, 微小粒子中の Al 濃度を Al-F, 粗大粒 子中の Mn 濃度を Mn-C, 微小粒子中の Mn 濃度を Mn-F と記す。

2012 年の Al-C の平均は 700.9 µg m⁻³ day⁻¹, AL-F の平 均は 242.4 µg m⁻³ day⁻¹, Mn-C の平均は 2.9 µg m⁻³ day⁻¹, Mn-F の平均は 1.0 µg m⁻³ day⁻¹ だった。2013 年の AL-C の平均は 382.3 µg m⁻³ day⁻¹, AL-F の平均は 209.2 µg m⁻³ day⁻¹, Mn-C の平均は 3.4 µg m⁻³ day⁻¹, Mn-F の平均は 1.9 µg m⁻³ day⁻¹ だった。2012 年の AL-C の平均は 176.6 µg m⁻³ day⁻¹, AL-F の平均は 167.4 µg m⁻³ day⁻¹, Mn-C の平 均は 3.7 µg m⁻³ day⁻¹, Mn-F の平均は 2.7 µg m⁻³ day⁻¹ だっ た。3 年間を比較してみると, AL-C と AL-F は共に平均濃

表 1 網走上空のエアロゾル中の Al ならびに Mn 濃度(2012 年から 2014 年)

с	oncentration	col	concentration in 2013 ($\mu g m^{-3} day^{-1}$)						concentration in 2014 ($\mu g m^{-3} day^{-1}$)								
Start date	End date	Al-C	Al-F	Mn-C	Mn-F	Start date	End date	Al-C	Al-F	Mn-C	Mn-F	Start date	End date	Al-C	Al-F	Mn-C	Mn-F
1/3	1/13	270.9	583.3	0.8	0.7	1/8	1/18	257.5	68.9	1.6	2.0	1/27	4/3	48.0	82.0	1.9	2.9
1/13	2/17	53.2	191.6	0.3	0.2	1/18	1/28	431.4	80.8	1.6	0.6	4/10	4/24	127.0	308.0	7.3	4.3
2/17	2/27	357.9	430.5	0.6	1.1	1/28	2/7	343.2	81.1	1.5	0.8	4/24	5/8	324.0	215.0	1.0	7.2
2/27	3/8	599.2	312.0	1.5	2.1	2/8	2/18	163.3	164.7	1.7	1.6	5/8	5/21	117.0	269.0	2.9	4.6
3/8	3/18	822.4	344.3	1.3	1.0	2/18	2/28	92.9	89.9	0.8	1.3	5/21	6/5	464.0	305.0	1.8	1.1
3/18	4/1	894.6	201.2	2.5	2.0	2/28	3/10	264.5	153.7	3.3	2.3	6/5	6/19	273.0	93.0	1.4	0.3
4/1	4/11	107.0	362.2	5.2	0.3	3/10	3/20	1212.6	835.7	4.6	3.2	6/19	7/3	251.0	149.0	6.2	0.5
4/11	4/19	1503.6	454.2	4.2	1.5	3/20	3/30	1054.5	789.6	4.0	1.7	7/3	7/17	189.0	390.0	1.3	0.9
4/19	4/26	1784.9	425.5	3.1	1.1	3/30	4/9	995.8	791.6	2.9	2.5	7/17	7/31	194.0	200.0	6.6	3.5
4/26	5/8	529.1	435.4	9.9	2.8	4/9	4/19	1096.1	194.2	4.6	2.0	7/31	8/14	169.0	90.0	5.7	2.7
5/8	5/18	714.6	201.0	2.4	0.7	4/19	5/4	88.9	301.9	4.4	1.2	8/14	9/11	217.0	84.0	3.8	2.0
5/18	5/28	838.5	38.1	2.5	1.0	5/4	5/17	108.1	147.4	3.6	0.8	9/11	9/25	134.0	202.0	3.6	3.4
5/28	6/7	171.7	316.0	3.9	0.5	5/17	6/3	669.3	141.5	4.9	2.3	9/25	10/9	77.0	109.0	4.6	2.8
6/7	6/18	1112.1	189.6	4.4	0.6	6/3	6/17	356.2	104.0	4.2	1.6	10/9	10/23	55.0	24.0	4.1	0.8
6/18	6/28	367.3	134.5	1.5	0.7	6/17	6/27	179.7	201.9	2.5	0.9	10/23	11/6	198.0	174.0	4.2	1.7
6/28	7/9	668.6	106.1	6.7	0.9	6/27	7/8	406.7	127.2	3.6	2.5	11/6	11/20	92.0	71.0	3.4	1.5
7/9	7/19	661.6	438.2	1.9	0.5	7/8	7/22	222.3	106.5	3.9	2.0	11/20	12/4	40.0	84.0	3.9	3.7
7/19	7/30	1513.2	97.6	4.1	1.0	7/22	8/12	476.9	64.5	5.5	2.0	12/4	12/19	209.0	165.0	3.1	4.0
7/30	8/10	410.5	293.5	2.4	0.8	8/12	8/30	61.2	13.8	2.6	1.3		Average	176.6	167.4	3.7	2.7
8/10	8/21	974.6	218.4	4.1	1.4	8/30	9/24	68.3	74.0	2.9	1.3		Maxmum	464.0	390.0	7.3	7.2
8/21	9/3	1418.6	95.5	5.7	1.0	9/24	10/4	38.2	285.5	3.6	2.7		Minimum	40.0	24.0	1.0	0.3
9/3	9/15	1354.1	71.0	4.6	0.9	10/4	10/15	151.9	40.1	6.5	3.5						
9/15	9/25	803.7	95.2	2.8	0.7	10/18	10/28	1060.8	110.1	3.0	1.5						
9/26	10/6	426.0	29.7	1.4	0.6	10/28	11/8	93.9	22.0	2.5	2.6						
10/6	10/16	423.8	37.5	2.2	0.7	11/12	11/22	24.4	234.4	5.1	3.5						
10/16	10/30	443.9	42.3	2.4	1.3	11/28	12/17	168.9	28.3	3.5	1.2						
10/30	11/12	91.8	33.3	0.5	0.1	12/17	12/27	235.4	394.4	4.1	2.5						
11/12	11/30	567.2	79.4	2.3	1.4		Average	382.3	209.2	3.4	1.9						
12/1	12/11	428.4	282.3	1.3	0.7		Maxmum	1212.6	835.7	6.5	3.5						
12/11	12/26	715.2	733.5	2.0	3.2		Minimum	24.4	13.8	0.8	0.6						
	Average	700.9	242.4	2.9	1.0												
	Maxmum	1784.9	733.5	9.9	3.2												
	Minimum	53.2	29.7	0.3	0.1												

度は 2012 年が最も高かった。Mn-C と Mn-F も共に 2014 年が高かった。いずれの年にも共通して言えることは, Al も Mn も微小粒子より粗大粒子で濃度が高かったこと である。次に年によって全 Fe 濃度に差があるかどうかを, シェフェの多重比較検定法を用いて 1%の有意水準で分類 した結果, AL-C は 2012 年が他の年より高く, AL-F に関 しては年ごとの相違が無かった。同様に, Mn-C は年ごと の相違は無く, Mn-F は 2012 年が他の年より低かった。

図1にエアロゾル中の Mn 濃度の 2012 年から 2014 年の 変動を示す。図中の傾向直線から, Mn-F は3年間で増加 傾向 (r=0.498), Mn-C は緩やかな増加傾向 (r=0.210) に あった。図2 に図1 同様に Al の変動を示す。図中の傾向 直線から, AL-C は3年間で減少傾向 (r=-0.503), AL-F は緩やかな減少傾向 (r=-0.237) にあった。

4. 考 察

4.1 Mn, Fe, Al の濃度比の年変化

図 3 に 2012 年から 2014 年の Fe/Mn を示す。Fe 濃度 に関しては,著者らによる前報の Fe 濃度を用いて比較し た¹⁷⁾。図中の傾向直線から粗大粒子と微小粒子を合わせた



図1 2012年から2014年のエアロゾル中のMn濃度の変動。 図中のMn-Cは粗大粒子中の濃度,Mn-Fは微小粒子中 の濃度を示す。図中の点線および実践は観測日に対する 濃度のそれぞれの傾向直線を示す。



図 2 2012年から2014年のエアロゾル中のAI濃度の変動。 図中のAL-Cは粗大粒子中の濃度,AL-Fは微小粒子中 の濃度を示す。図中の点線および実践は観測日に対する 濃度のそれぞれの傾向直線を示す。

総 Fe/Mn, 粗大粒子中の Fe/Mn, 微小粒子中の Fe/Mn の いずれも減少傾向であった。図中の傾向直線の傾きから, 微小粒子による減少が顕著であった。多重比較検定を行う と, エアロゾルの粒子サイズに関わらず, 1%の有意水準 で 2012 年が 2013 年 2014 年より高かった。微小粒子中の Fe 濃度は 2012 年から 2014 年で変化が無いので¹⁷⁾, Fe/ Mn の低下は Mn 濃度の増加によるものと考えられる。微 小粒子は長距離輸送による影響が大きいことと, 2013 年 以降の Fe/Mn が 43 を下回る日が多いことから, 長距離 輸送によるエアロゾルが増加していることがわかる。

図4に2012年から2014年のAl/Mnを示す。図3同様に, 図中の傾向直線から粒子サイズに関わらずに減少傾向に あった。2012年は粗大粒子, 微小粒子共に89より大きい ため, 天然起源のものと考えられる。2013年4月以降粗 大粒子, 微小粒子共に89を下回る観測日が増えている。 2014年は粗大粒子, 微小粒子共に89を下回る観測日が増 とんどであった。このことから,長距離輸送,短距離輸送 共に人為起源による Mnの上昇が考えられる。Fe/Mnと 同様に多重比較検定を行うと1%の有意水準で2012年が 2013年2014年より高かったため, 2013年以降 Mnが上昇



図3 2012 年から 2014 年の Fe/Mn。図中の Total は粗大粒 子と微小粒子を合わせた濃度の比を示す。Corse は粗大 粒子中の濃度の比, Fine は微小粒子中の濃度比を示す。 それぞれの直線は傾向直線を示す。



図 4 2012 年から 2014 年の Al/Mn。図中の Total は粗大粒子 と微小粒子を合わせた濃度の比を示す。Corse は粗大粒 子中の濃度の比, Fine は微小粒子中の濃度比を示す。 それぞれの直線は傾向直線を示す。



図 5 2012 年から 2014 年の Al/Fe。図中の Total は粗大粒子 と微小粒子を合わせた濃度の比を示す。Corse は粗大粒 子中の濃度の比, Fine は微小粒子中の濃度比を示す。そ れぞれの直線は傾向直線を示す。

していると考えられる。

図5に2012年から2014年のAL/Fe示す。3年間の傾向としては、微小粒子で緩やかな比の増加がみられる。これは、AlまたはFeいずれかの増減に関わるものではなく、2014年5月8日ならびに7月17日のとくに高いAl/Feの影響によるものである。また、図3ならびに図4とは異なり、Al/Feには周期性があるように見えるため4.2で季節変化について考察する。

4.2 Mn, Fe, Al の濃度比の季節変化

各年の季節変化を調べるため次のように季節を定義した。化石燃料による影響を検討するため1月から3月を厳 冬期(Hard season),畑作による土壌の巻き上げなどの地 域的な短距離輸送と黄砂による影響を検討するため4月か ら6月を耕作期(Cultivation period),同様に収穫による 土壌の巻き上げなどの影響を検討するため7月から9月を 収穫期(Harvest period),10月から12月を初冬期(Chilly season)とした。

図6にFe/Mnの年別季節変化を示す。2012年は、厳冬 期と耕作期の粗大粒子中に43より低い値が何日か見られ たが、その他の季節には低い日はみられなかった。2013年 は総 Fe/Mn が初冬期以外の季節中の多くの日が43より 低かった。粗大粒子も初冬期は43より高かったが、厳冬 期の殆どが43より低く、耕作期と収穫期の半数が43より 低かった。微小粒子は、厳冬期の43より低かった日は1日 だったが、ほかの季節の殆どが43より低かった。2014年 は全ての粒子サイズ,全ての季節で43より低い日が多かっ た。年別に多重比較検定を行った結果,総 Fe/Mn に関し ては、2012年と2014年には季節による有意差は見られな かったが、2013年は厳冬期が低く、初冬期に高かった。 粗大粒子の場合も、2012年と2014年は季節による有意差 は見られなかったが平均値は厳冬期が一番低かった。2013 年は厳冬期が低く初冬期に高かった。微小粒子に関しては 季節による差は無かったが、2012年と2013年の厳冬期の 平均が、2014年は初冬期の平均 Fe/Mn は他の季節より低 かった。以上のことから、2013年以降 Mn の割合は増加



図 6 Fe/Mnの年別季節変化。a)総Fe/Mn,b)粗大粒子中の Fe/Mn,c)微小粒子中のFe/Mn。濃灰色は厳寒期,濃点 柄は耕作期,薄灰色は収穫期,薄点柄は初冬期を示す。



図7 Al/Mnの年別季節変化。a)総Al/Mn, b) 粗大粒子の Al/Mn, c) 微小粒子のAlMn。濃灰色は厳寒期, 濃点柄 は耕作期, 薄灰色は収穫期, 薄点柄は初冬期を示す。

しており、とくに初冬期から厳冬期に増加していると考え られる。またこの期間にシベリアの大規模森林火災は春季 から夏季にのみ発生していることから²⁷⁾、厳冬期の Mn の 増加は、化石燃料燃焼による人為起源によるものと考えら れる。化石燃料の燃焼に関係して日本近辺では冬季に硫酸 濃度が高くなる傾向があるという報告があり^{28,29)}、本結果 と矛盾しない。エアロゾル中の硫酸イオンは化石燃料燃焼 による人為起源によるエアロゾルの特徴であり^{30,31)}、しか も、これら硫酸イオンを含むエアロゾルは東アジア起源で あることが指摘されている³²⁾。

図7にAl/Mnの年別季節変化を示す。年別に多重比較 検定を行った結果,総Al/Mnと大粒子中のAl/Mnに関 しては、2013年に厳冬期が高く収穫期が低かった。微小 粒子に関しては季節による差は無かった。この原因につい ては、図8と共に考察する。図8にAl/Feの年別季節変



 図8 Al/Feの年別季節変化。a) 総Al/Fe, b) 粗大粒子の Al/Fe, c) 微小粒子の Al/Fe。濃灰色は厳寒期, 濃点柄 は耕作期, 薄灰色は収穫期, 薄点柄は初冬期を示す。

化を示す。年別に多重比較検定を行った結果,総 Al/Fe に関しては、2012年と2013年に厳冬期が高く収穫期に低 かった。2014年は収穫期に多く、厳冬期は少なかった。 大粒子に関しては2012年と2014年には季節による差は無 かったが、2013年に厳冬期が高かった。微小粒子に関し ても2012年と2014年には季節による差は無かったが、 2013年に厳冬期が高かった。図中のc)を見ると耕作期と 収穫期の平均値が高くなっているが、これは、2014年5 月8日(平均値から2.38σ大きい)ならびに7月17日(平 均値から2.54σ大きい)の高い Al/Fe によるものである。

ここで、Al/Fe が平均値から2σ以上離れている月日を ピックアップした。2012年は、総 Al/Fe が 3 月 8 日、4 月 11日,4月19日,粗大粒子が1月3日,3月8日,5月8日, 微小粒子が4月11日と、いずれも3月から5月に集中し ていた。2013年は、総 Al/Fe が 3 月 10 日、3 月 20 日、3 月 30日、粗大粒子が3月20日、3月30日、微小粒子が3月 10日,3月20日と3月に集中していた。2014年は、総 Al/Fe が極端に平均値から外れた観測日は無かったが、粗 大粒子は9月11日、微小粒子は5月8日と7月17日に高 かった。Al/Feの値は平均1.9で最大10.0程度の幅広い値 をとるが、短期間で通常状態からこれほど極端に高くなる ことは天然起源では考えにくく、融雪剤の散布もしくは施 肥などの人為起源が考えられる。とくに3月から5月は網 走周辺を含む北海道道東地域は耕作準備期であり、Al が 施肥された土壌の巻き上がりによる短距離輸送によるもの と考えられる。逆に言えば、単発的な Al の増加は、Al そ のものが散布される北海道道東地域の特徴であると考えら れ,Feの増減に関係があるとは考えられない。

4.3 Mn, Al の濃度と水溶性 Fe の関係

図9にエアロゾル中の Mn 濃度と全 Fe に対する水溶性 Fe 比の関係を示す。図中の点線で示す回帰直線で示すよ うに、粗大粒子中の Mn 濃度と全 Fe に対する水溶性 Fe の比(以後簡単のため単に水溶性 Fe 比と呼ぶ)の相関は



図 9 Mn 濃度と全 Fe に対する水溶性 Fe 比の関係。□は粗大 粒子,●は微小粒子を示す。点線は粗大粒子の回帰直線, 実線は微小粒子の回帰直線を示す。



図 10 Al 濃度と全 Fe に対する水溶性 Fe 比の関係。□は粗大粒 子,●は微小粒子を示す。点線は粗大粒子の回帰直線, 実線は微小粒子の回帰直線を示す。

なかった(r = -0.078)が、図中の実線で示す微小粒子中のMn 濃度と水溶性 Fe 比には相関が見られた(r = 0.403)。このことから、長距離輸送の人為起源のエアロゾルが増加すると水溶性 Fe が増加することがわかる。

図 10 にエアロゾル中の Al 濃度と全 Fe に対する水溶性 Fe 比の関係を示す。図中の点線の回帰直線で示すように、 粗大粒子中の Al 濃度と水溶性 Fe 比には弱い相関がみら れたが (r=-0.239)、微小粒子中の Al 濃度と水溶性 Fe 比 に相関は見られなかった (r=-0.058)。大粒子の場合土 壌起源と考えられ、Al と Fe はほぼ相関することから、水 溶性 Fe も僅かに増加したと考えられる。ただし、4.2 で 述べたように、融雪剤や施肥など人為起源の Al の増加と Fe の関係は殆ど無いと考えられる。

5. おわりに

これまでに、北太平洋への大気からの Fe の影響を見積 もるため北海道東部網走地域に飛来するエアロゾル中の Fe 濃度を計測してきた結果、エアロゾル中の総 Fe に対 する水溶性 Fe の比が増加していることがわかってきた。 この変化の原因を明らかにすることを目的として、本研究 はエアロゾル中の Mn と Al を測定した。その結果、エア

ロゾル中の Mn 濃度が、2012 年から 2014 年の3 年間で増 加していることがわかった。このためエアロゾル中の Fe/ Mn は低下していた。また、季節変化をみると厳冬期に Fe/Mn が低下していた。このことから、冬季の化石燃料 の燃焼の増加が短距離輸送、長距離輸送共にエアロゾル中 の Mn の増加に関係していると考えられる。 Mn と水溶性 Feの直接相関をとると、微小粒子のみに相関(r=0.403) がみられた。このことから、長距離輸送による化石燃料な どの増加による Mnの増加が水溶性 Feの増加と関係して いたことがわかった。また、短距離輸送の粗大粒子中の Al と水溶性 Fe の間にも弱い相関(r=0.239)があった。 粗大粒子は土壌の巻き上がりである可能性があるため、地 域的な Alの増加は総 Feの増加につながり、その結果水 溶性 Fe も増加したと考えられる。一方, 網走地域は農耕 地であり土壌改良のため Al が人為的に施肥されることが あるが、これと水溶性 Fe に直接の関わりは見られなかっ た。以上のことから、エアロゾル中の水溶性 Fe 増加は、 長距離輸送の Mn の増加と起源を等しくするため、化石燃 料燃焼に一因があると考えられる。化石燃料の燃焼の増加 は、良くも悪くも将来の北西太平洋の Fe 供給という面で、 海洋環境へのインパクトが無視できないであろう。今後. 継続的なモニタリングが必要である。

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

- CHARLSON R J, SCHWARTS S E, HALLES J M and CESS R D (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255 : 423-430.
- TAYLOR K E and PENNER J E (1994) Climate system, response to aerosol and greenhouse gases : A model study. *Nature* 369 : 734–737.
- 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 F M and PRICE N M (2003) The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science* **300** : 944–947.
- 田永 軍,赤嶺達郎,須田真木 (2002) 北西太平洋におけるサンマ資源の長期変動特性と気候変化.水産海洋研究 66 (1):16-25.
- 6) BOYD P W, JICKELLS T, LAW C S, BLAIN S, BOYLE E A, BUESSELER K O, COALE K H, CULLEN J J, DE BAAR H J, FOLLOWS M, HAEVEY M, LANCELOT C, LEVASSEUR M, OWENS N P, POLLAED R, RIVKIN R B, SARMIENTO J, SCHOEMANN V, SMETACEK V, TAKEDA S, TSUDA A, TURNER S, WATSON A J (2007) MESOSCALE iron enrichment experiments 1993-2005 : Synthesis and future directions. *Science* 315 : 612-617.
- MOORE J K, SCOTT C D, DAVID M G, INEZ Y F (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 V I, SHESTERKIN P V and MAKHINOV A N (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 supply to the western subarctic Pacific : Importance of iron export from the Sea of Okhotsk, J. Geophys. Res. 112 : C10012/1-15.
- 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.
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) 的場澄人,中村一樹,佐藤和秀(2010)黄砂から降水中に 溶出する鉄濃度一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.
- 15) NAKANOWATARI T, OHSHIMA K I, WAKATSUCH M (2007) Warming and oxygen decrease of intermediate water in the northwestern North Pacific, originating from the Sea of Okhotsk, 1955-2004. *Geophysical Res. Let.* 34 : L04602/ 1-4.
- 16) 三木祐介,上田紗也子,三浦和彦,古谷浩志,植松光夫 (2014) 北太平洋における海洋大気中の鉄含有粒子:水溶 性物質との混合状態.エアロゾル研究 29 (2):104-111.
- 朝隈康司,江島達郎,土屋沙菜恵,田邊かりん(2018)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.東京農業大学農学集報 63(1):35-41.
- 18) 矢内純太、岡田達朗、山田秀和(2012)日本の農耕地土壌の元素組成と土壌型・土地利用・地域との関係.日本土壌肥料学雑誌 83 No.6:673-680.
- 19) 吉田穂積、山田武志、水野直治(1994). ジャガイモそう か病の発生における土壌の交換性アルミニウムと可溶性ケ イ酸の影響. 日植病報 60:630-635.
- 20) 吉田穂積,水野直治,松浦秀和(1997).施肥法の改良に よるジャガイモそうか病の発生抑制効果.日植病報 63: 57-63.
- 21) 環境省地球環境局(2007),黄砂実態解明調査中間報告書 (平成19年3月版).
- 22) IPCS, Concise International Chemical Assessment Document 63, MANGANESE AND ITS COMPOUNDS: ENVIRONMENTAL ASPECTS, <http://www.inchem. org/documents/cicads/cicad63.htm> (最終アクセ ス 2017 年 11 月 20 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 K T and SVERDRUP G M (1980) The character and origins of smog aerosols. A digest of results from the California aerosol characterization experiment. John Wiley & Sons Inc., pp. 477–517.

- 27) IKEDA K and TANIMOTO H (2015) Exceedances of air quality standard level of PM2.5 in Japan caused by Siberian wildfires. *Environ Res. Lett.* **10** : 105001/1-9.
- 28) YAMAGUCHI K, TATANO T, TANAKA F, NAKAO M and GOMYODA M (1991) An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan. *Atmos. Envi.* 2 : 285-29.
- 29) SATAKE H and YAMANE T (1992) Deposition of non-sea salt sulfate observed at Toyama facing the Sea of Japan for the period of 1981–1991. *Geochem. J.* 26: 299–305.
- OHIZUMI T, FUKUZAKI N and KUSAKABE M (1997) Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout

along the coast of the Sea of Japan. Atmos. Environ. **31**: 1339–1349

- 31) 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.
- 32) 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 No. 1: 51– 59.

Changes in Aluminum and Manganese Concentrations in Aerosol over the Abashiri Area in East Hokkaido from 2012 to 2014

By

Koji Asakuma*[†], Taturo Ejima**, Sanae Tsutiya* and Karin Tanabe*

(Received November 28, 2017/Accepted March 9, 2018)

Summary: In order to estimate the influence of iron flux from the atmospheric aerosol to the North Pacific, it is useful to measure the iron concentration in the aerosol transported over the east of Hokkaido close to the North Pacific. As a result of measuring the iron concentration in aerosol, to date, it has been found that the ratio of the water soluble iron to the total iron in the aerosol is increasing. For the purpose of elucidating the cause of this increase of water soluble iron concentration, this study measured the concentrations of manganese and aluminum in the aerosol. The result showed that the manganese concentration in the aerosol increased during the three years from 2012 to 2014, and the Fe/Mn ratio decreased. This increase in manganese seems to be related to the increase in manganese in aerosol which was transported over both long distance and short distance. Calculating the direct correlation between manganese concentration and water soluble iron, correlation (r = 0.403) was found only in the fine particles. From this manganese measurement, it was found that the increase of manganese due to the increase of fossil fuels etc. by long distance transport was related to the increase of the water soluble iron. On the other hand, there was a weak correlation (r = 0.239) between aluminum concentration in aerosol and water-soluble iron in coarse particles of short range transport. Since coarse particles are probably the winding up of the soil, increasing of aluminum concentration in local aerosol leads to be an increase in total iron concentration, resulting in an increase in water soluble iron concentration in it. Because the Abashiri area is farming land, aluminum may be artificially applied for soil improvement, but it will be not directly related to this and the water soluble iron in aerosol. To summarize the above, it is considered that the increase of water soluble iron in the aerosol is contributing to the combustion of fossil fuel in order to equalize the origin with the increase of the manganese of long distance transport.

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)