

称号及び氏名 博士（工学） 野呂 和嗣

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 31 日

論文名 「Exchange of Nitrogen Oxides between Air and Snow in Antarctica」

論文審査委員 主査 竹中 規訓  
副査 久本 秀明  
副査 松岡 雅也

## 論文要旨

本研究は南極氷床上での窒素酸化物循環へ新たな知見を加えることを目的とし、特に南極積雪中で起こる硝酸の光分解反応に着目した。具体的には、南極大陸での積雪中の硝酸同位体の解析、沿岸地域での雪氷から発生する  $\text{NO}_y$  の測定、日本隊としては初めてとなる南極大陸を実験室として用いた研究の結果をまとめたものである。本研究から得られた知見は、南極窒素酸化物循環モデルの精度向上、南極アイスコア中の硝酸を用いた研究の発展に寄与する。

南極は 21 世紀現在でも到達困難な地域であり、南極地域での科学的なフィールド観測の絶対数は少ない。しかし、南極地域はその特異な位置、環境などの観点から自然科学研究上欠かすことのできない観測フィールドである。また、硝酸の光分解で生成する一酸化窒素 ( $\text{NO}$ )、二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) 他の反応性窒素酸化物 ( $\text{NO}_y$ ) は、大気化学的に重要な役割を果たしており、窒素酸化物の発生源のない南極大気酸化能を大きく支配すると考えられている。以上のような背景から、大気化学的に重要な窒素酸化物の南極上での挙動に深く関係する硝酸が次の 2 つの理由から注目されている。1) 窒素酸化物の最終生成物と言われている硝酸が南極内陸部の積雪中から消失していること、2) 南極アイスコアの硝酸を用いた過去大気質・古気候復元のためには、積雪内での硝酸の挙動の解明が必須であることである。

南極積雪中窒素酸化物の主な起源は成層圏であると言われている。成層圏中での亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) の光分解によって生成した一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) は大気中で酸化され、粒子状・ガス状硝酸として標高が高く成層圏に近い南極内陸部に沈着する。積雪上に沈着した硝酸は、光分解反応によって  $\text{NO}_y$  となって再び大気に放出される。南極大陸の形状は、海岸から急激に高さが増し、内陸に行くに従って緩やかになる。大陸氷床上では地表面は著しく冷却し、地表近くの大気も上空

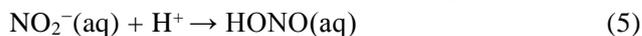
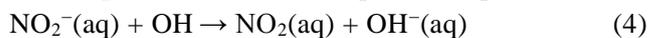
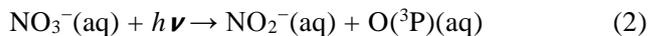
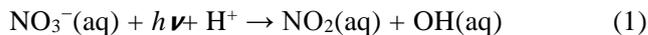
に比べ著しく低温となり逆転層を形成する。このように冷えた重い大気塊が斜面の上に横たわると、重力により斜面に沿う形で引っ張られ、斜面を下る風（カタバ風）となる。この南極内陸部から沿岸部に向かって一定方向に吹き続けるカタバ風によって、大気中に再放出された  $\text{NO}_y$  は沿岸方向へ運ばれる。再放出された  $\text{NO}_y$  は大気中で再び酸化され、硝酸となって再沈着する。このサイクルを繰り返しながら、内陸部に沈着した硝酸は沿岸へ移送される。本研究は、南極大陸での積雪中の硝酸同位体の解析、沿岸地域での雪氷から発生する  $\text{NO}_y$  の測定、日本隊としては初めてとなる南極大陸を実験室として行った研究結果をまとめたものであり、次の 5 章からなる。

第 1 章では、南極での窒素酸化物循環について、先行研究をまとめてその概観を紹介し、本研究の意義についてまとめた。

第 2 章では、東南極地域の表面雪を分析して得られた硝酸の窒素および酸素同位体比について報告する。アイスコアに保存された硝酸の濃度及び安定同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) ( $\delta^{15}\text{N} = \{(^{15}\text{N} / ^{14}\text{N})_{\text{試料}} / (^{15}\text{N} / ^{14}\text{N})_{\text{標準}} - 1\} \times 1000 (\text{‰})$ ) は、古気候解析において有力な情報であると考えられる。しかし、硝酸は積雪として沈着した後、揮散もしくは紫外線による光分解反応によって消失することが知られており、このときに同位体分別を伴うことから、残留した硝酸には  $^{15}\text{N}$  が濃縮し大気中硝酸の  $\delta^{15}\text{N}$  値に比べて極めて高い  $\delta^{15}\text{N}$  が観測される。この沈着後の硝酸分解過程は清浄な南極大気において貴重なガス状窒素酸化物生成源であり、南極における大気化学反応 ( $\text{OH}$  ラジカルとオゾンの相対寄与割合) を変化させる重要な要因でもある。このように、南極における硝酸の積雪後の変化を解明するため、本研究では第 54 次及び第 57 次南極地域観測隊 (JARE54 および JARE57) において東南極ドローニングモードランドの沿岸部から内陸部にかけての採取された雪中の  $\delta^{15}\text{N}$  を分析し、積雪中の硝酸光分解反応の地域間差異を推定した。

JARE54 のサンプルの分析結果は、 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$  は沿岸部から内陸部にかけて最大約 180 ‰程度まで上昇していくことを示した。一方、沿岸部 100 km 以内の狭い範囲で採取された JARE57 の表面雪サンプルは硝酸の濃度が大きくばらついており、且つ  $\delta^{15}\text{N}$  は南極沿岸部で測定された大気中の硝酸と近い値を持っていた。これらの結果から、沿岸部に沈着する硝酸の起源は同一であるが、その沈着量は狭い範囲内で異なっていると考えられる。また、 $\delta^{15}\text{N}$  の空間分布は、先行研究のトラバースで得られた空間分布とよく一致していた。先行研究で言及されているとおり、 $\delta^{15}\text{N}$  は雪の涵養量と強い相関を示した。これらの結果は、南極での硝酸沈着・再分配プロセスは東南極全体で均一に起こっていることを示す。この結果、先行研究提案された DomeC アイスコアを用いた過去大気質復元モデルが、東南極全域に適用可能であることが示唆された。

第 3 章では、夏季南極沿岸部で観測された  $\text{NO}_y$  フラックスおよび積雪内  $\text{NO}_y$  の鉛直分布について報告する。第二章でも述べたように、清浄な南極大気への数少ない  $\text{NO}_y$  生成源として、積雪内に存在する硝酸の光分解反応がある。積雪内の硝酸は夏期間に光分解し (Eq. (1)-(5))、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{HONO}$  などとなって大気へ放出される。



さらに、カタバ風は大気中へ放出されたこれら  $\text{NO}_y$  を沿岸へ押し流す。 $\text{NO}_y$  は、沿岸部への移流中に  $\text{OH}$  ラジカルや  $\text{O}_3$  に酸化され、再び硝酸となって積雪上に沈着する。これが、南極環境中での窒素酸化物循環である。先行研究によってこのような南極窒素酸化物循環が解明されてきたが、未解明な部分も多い。例えば、①  $\text{HONO}$  の寄与や、② 積雪からの  $\text{NO}_y$  放出に寄与するファクター、③ 積雪内の  $\text{NO}_y$  生成場である。  $\text{HONO}$  は  $\text{OH}$  の貴重な生成源として大気化学において重要な役割を果たすが、一般的に  $\text{HONO}$  よりも濃度の高い  $\text{NO}_2$  と化学的性質が近く、 $\text{NO}_2$  の干渉によってその濃度測定は難しい。そのため、南極大気での  $\text{HONO}$  観測データは不足している。また、積雪からの  $\text{NO}_y$  flux の連続データも限られているため、その支配要因への知見が不足している。一方、アクティブサンプラーによる積雪内大気観測はポンプによる気流が生じ、場に影響するため困難である。本観測では、CAPS- $\text{NO}_2$  計、 $\text{HONO}$  計と雪上チャンバーを用いて大気中  $\text{NO}_y$  濃度、積雪

表面からの  $\text{NO}_y$  フラックスを観測した。また、パッシブサンプラーを用いて積雪内の  $\text{NO}_y$  鉛直分布を観測した。大気中  $\text{NO}$  (2016年1月15日) の平均濃度は 150 pptv、 $\text{HONO}$  (2016年1月8日) の平均濃度は 46.8 pptv であった。 $\text{NO}_2$  は測定期間を通して検出下限 (20 pptv) 以下であった。 $\text{HONO}$  フラックスの平均値は 25.1 pptv、最大値は 63.3 pptv であった。硝酸の光分解で生成し、大気中へ放出されている  $\text{NO}_y$  濃度・フラックスは、日射量との相関がなかった。つまり、日射量の多い日中に  $\text{HNO}_3$  の光分解が積雪内で進行しているが、生成した  $\text{NO}_y$  ガスはフィルン (雪の空隙) ガス中に滞留し、積雪からの放出は積雪内対流などに依存していると考えられる。また、 $\text{NO}_y$  フラックスの組成は、 $\text{NO}:\text{HONO}:\text{NO}_2=2:1:0$  であった。先行研究では、放出される  $\text{NO}_y$  の組成は  $\text{NO}:\text{NO}_2=1:2$  であると報告されている。本観測では  $\text{NO}_2$  は検出限界以下であり、先行研究と食い違っている。これは、測定機器の相違によって説明できる。先行研究では、 $\text{NO}_2$  の観測に化学発光式の  $\text{NO}$  分析装置を使用しており、 $\text{NO}_2$  は、モリブデンコンバータによって  $\text{NO}$  に還元され測定される。このモリブデンコンバータは、 $\text{HONO}$  などの他の窒素酸化物も  $\text{NO}$  に還元するため、 $\text{NO}_2$  を過大評価することが指摘されている。本観測では、 $\text{CAPS-NO}_2$  計を用いて  $\text{NO}_2$  濃度を直接測定し、 $\text{NO}$  は酸化ユニットで  $\text{NO}_2$  に酸化して測定された。よって本研究の  $\text{NO}_2$  測定は、先行研究の測定よりも信頼性があると考えられる。南極窒素酸化物循環モデルでは、硝酸光分解の主な生成物を  $\text{NO}_2$  として計算している。そのため、本結果はモデルの精度向上に貢献すると考えられる。パッシブサンプリングの結果では、積雪深部で  $\text{HONO}$  が高濃度で検出された。これは、積雪深部で  $\text{HONO}$  が生成し、積雪内対流によって上部に移動するまでに光分解しているためと考えられる。先行研究では、硝酸の光分解が進行する“*photic zone*”は 7 cm 程度だと考えられてきたが、本結果は光分解がより深い場で硝酸光分解が進行する可能性を示唆する。極域アイスコア研究では、“*photic zone*”を元に、硝酸の消失が無視できる雪の涵養量を見積もり、ある涵養量以上の地域では積雪内硝酸が保存されていると推定している。本研究の結果はこの“*photic zone*”の見積もりを補正し、アイスコア掘削地域の選定に貢献する。

第4章では、夏季南極沿岸部で行った、均一雪の硝酸光分解実験について報告する。多くの実験から、氷中もしくは氷表面の硝酸が光分解によって  $\text{NO}_y$  や  $\text{HONO}$  となり、大気へと放出されることが知られている。これを硝酸の *post-depositional loss* という。この反応の量子収率は、生成物である  $\text{OH}$  と  $\text{NO}_2$  の測定から計算されており、積雪表面 10 cm 以内でその 90% が起こっていると考えられている。フィールド観測による  $\text{NO}_x \cdot \text{HONO}$  の積雪からのフラックスや、残留している硝酸の窒素同位体比から硝酸の *post-depositional loss* について研究が進められてきた。一方、実験室内実験による硝酸の *post-depositional loss* への知見は不足している。特に、南極環境を模した条件を再現することは非常に困難である。そこで、硝酸の積雪内での挙動を詳細に調査するために、均一雪試料のガラス管内光分解実験を夏季南極沿岸部で行った。まず、南極沿岸部で採取した表面雪を4分法によって均一化しガラス管に詰めた。このガラス管を積雪中に埋め、1週間毎に計4週間放置し、サンプリングを行った。硝酸イオン濃度は水蒸気の移動による見かけの濃度変化を補正するために、移動しないと考えられるナトリウムイオンの濃度で標準化した。サンプルを分析した結果、表面 10 cm 以内で硝酸イオン・塩化物イオンが減少していることから、表面雪 10 cm 以内で顕著に硝酸光分解反応が進行していたことが示唆された。これらと同様の結果が、室内実験でも確認された。一方、夏季南極沿岸部で観測された積雪内の光強度観測から、80 cm 深でも光分解反応が進行する可能性が示唆された。この差異は、ガラス管実験では側面からの光をガラス管によって遮っているためと考えられる。つまり、積雪 10 cm 深よりも深い場では、雪表面で起こる光の多重散乱による横方向や下方向からの光の侵入効果が重要であると考えられる。また、塩化物イオンの減少は揮散によるものであり、光分解の寄与はないと考えられる。よって、塩化物イオンの揮散量については本実験でよく定量されていると考えられる。

第5章には、結論と将来への展望を記載した。

## 審査結果の要旨

本論文は南極大陸氷床中の硝酸イオンの動態に関する論文である。南極において大気の調査、雪のサンプリング、雪中の硝酸イオンや亜硝酸ガスの測定、雪中の温度や太陽光スペクトルの直接測定など、これまでほとんど行われていない新しいアプローチにより東南極における雪氷-大気間の窒素交換反応に関する研究をまとめたものであり、次のような興味深い新たな結果を得ている。

1) 南極の雪氷は極めて純度が高く、雪氷中の光は多重散乱・光透過を繰り返すことで溶液中よりも極めて効率よく光化学反応が進む。そのため、雪氷中の硝酸は光分解し、ガス状の窒素酸化物となって大気に放出され、カタバ風に乗り沿岸に向かう中で大気中で硝酸に再酸化されて再び雪氷に沈着する。これが繰り返され沿岸に移動するが、ガス化のたびに同位体分別が起こり、沿岸に向かうにつれ表面積雪内の硝酸の窒素同位体比は小さくなる。この傾向がドームふじ基地-昭和基地間でも同様に起こっていることを示し、この硝酸沈着・再分配機構が東南極全体で起こっている現象であることを示した。

2) 硝酸の光分解では主として  $\text{NO}_2$  が生成し、さらに  $\text{NO}_2$  が光分解して  $\text{NO}$  になると言われている。しかし、本研究で  $\text{NO}_2$  と亜硝酸ガス ( $\text{HONO}$ ) をそれぞれ直接分析できる装置を用いて観測したところ、放出されているのは  $\text{HONO}$  と  $\text{NO}$  であることを示した。これにより、雪氷中および大気中での酸化反応過程が大きく異なることを示した極めて重要な結果を報告した。

3) 雪氷中の硝酸の光強度を現地で直接測定し、雪氷中の硝酸の濃度変化を調べた。従来、南極の雪を持ち帰り光の到達深度を測定した結果では 8 cm まで光が到達すると言われていたが、実際には 100 cm の深さでも、表面下 5 cm の半分程度の光強度があり、その結果、40 cm の深さでも硝酸の光分解から  $\text{HONO}$  が放出されていること、硝酸の濃度変化は表面付近で大きいことを初めて示した。

以上の結果は従来の南極研究で報告されてきた定説を支持・確実とし、または覆す新たな結果を示したもので、南極の積雪内の光化学現象、窒素循環、大気酸化力、コア解析による古気候復元の領域で多大な貢献がある。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを示したものである。