

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K12136

研究課題名(和文) 大気エアロゾル中で光化学的に生成・消失する界面活性剤の挙動解明

研究課題名(英文) Photochemical formation and destruction of surfactants present in the atmospheric aerosols

研究代表者

新垣 雄光 (ARAKAKI, TAKEMITSU)

琉球大学・理学部・教授

研究者番号：80343375

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：大気エアロゾル中の界面活性剤は、エアロゾル粒子の吸湿性に影響を与えうる部分的な親水性によって、水溶液の表面張力を低下させ空気中の水分を取り込み、雲の形成を容易にする。台風時についても影響が示唆されるものの、その過酷な気象条件によりサンプリングが難しく、エアロゾルの量や性状についてのデータは少なく、台風の勢力との関係も未解明のままである。そこで、本研究では、沖縄島に位置する琉球大学にて通常時と台風時のエアロゾルのサンプリングを実施し、主に水溶性有機炭素と陰イオン性界面活性剤に着目し、その化学的特徴を明らかにすることを目的とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の結果、東アジアにおいて雲形成に大きく影響するエアロゾル中の界面活性剤の特徴が明らかとなった。中国大陸で発生した黄砂が北西から到来する春季において、全エアロゾル濃度や溶存有機炭素濃度(WSOC)は大きくなっていった。また、WSOC当たりの界面活性剤(MBAS)濃度は、中国大陸から気団が到来したときに高く、他の方向から気団が到来したときに小さくなる傾向であった。台風時には、海塩の寄与が大きく(最大92%)、WSOC濃度に対する寄与は小さい(最大3.2%)ことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Surfactants in atmospheric aerosols, due to their partially hydrophilic nature that can influence the hygroscopicity of aerosol particles, reduce the surface tension of aqueous solutions, allowing them to absorb moisture from the air and facilitate cloud formation. Although their impact during typhoons is speculated, the harsh meteorological conditions make sampling challenging, resulting in limited data on aerosol quantity and characteristics. Additionally, the relationship between surfactants and typhoon intensity remains unclear. Therefore, this study tried to chemically elucidate the characteristics of aerosols by focusing on water-soluble organic carbon and anionic surfactants through sampling during both normal and typhoon conditions at the University of the Ryukyus on Okinawa Island.

研究分野：環境化学

キーワード：大気エアロゾル 界面活性剤 海塩 MBAS

1. 研究開始当初の背景

雲の形成過程において、表面張力が重要な因子であるとの認識は、1930年代からあったにも関わらず、表面張力を下げる界面活性剤については、ほとんど研究されてこなかった。よって、成長過程にある液滴の表面張力は、純水のそれと同等と仮定され、モデル計算などで用いられてきた。しかし、近年、バイオマス燃焼起源の有機物による大気エアロゾルの表面張力低下に関する研究が報告（例えば、Giordano et al., *ES&T*, 2013）されはじめ、界面活性剤に注目が集まりつつある。雲凝結核の数について、モデル計算による結果と実際の大気で観測された雲凝結核数において 30-50%も異なることが報告され、その差の原因は界面活性剤であることも指摘されている。界面活性剤の挙動を把握することは、雲形成を理解する上でも重要となりつつある。

また、最近、Ovadnevaite ら (*Nature*, 2017) は、大気エアロゾル中の界面活性剤分子による表面張力の低下により、雲粒数が大きく増大することを示した。界面活性剤による表面張力の低下は、これまで考えられていた溶質の濃度効果など（ラウール効果）よりも大きいとする結論である。つまり、雲粒が多くなることで、雲中で蓄えることができる水分量が増すことを意味し、それは一端雨が降りだすと、激しい雨になる可能性が高くなることを意味している。

大気エアロゾルに含まれる成分の中で有機物は 20~70%の割合を占めている（Kanakidou et al., *ACP*, 2005）。その中には界面活性剤も含まれているが、関連する研究例は少ない。大気エアロゾル中の界面活性剤の起源についても、未解明な点が多く残されている。これまでは海水表面を覆う Sea Surface Microlayer (SML) に含まれる有機物が、波が砕ける際に海塩粒子エアロゾルとなり、大気へ拡散することや比較的大きな有機物の酸化・分解により生成すると考えられてきた。しかし、界面活性剤の生成および分解に関する詳細なメカニズムについては、未解明な点が多く、よって、これまでの雲形成モデルでは、界面活性剤による表面張力低下の影響が十分評価されていないのが現状である。

日本に大きな影響を与える気象現象の一つとして台風がある。台風による被害を抑えるためには、台風の強度や発達などの正確な解析と迅速な予報が重要となる。しかし、これまでは主に気象学の分野で研究が進められてきており、台風時の化学特性などについては影響が示唆されるものの、その過酷な気象条件によりサンプリングが難しく、エアロゾルの量や性状についてのデータは少なく、台風の勢力との関係も未解明のままである。

2. 研究の目的

本研究では、沖縄島に位置する琉球大にて通常時と台風時のエアロゾルのサンプリングを行い、主に有機物と界面活性剤に着目して、その量や性状の季節・経年変化だけでなく台風時および台風通過前後の特徴を化学的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

大気エアロゾルは、琉球大学で採取したものをを用いた。大気エアロゾルは、ハイボリュームエアースンプラー（500 L/min, HV-500F 型）を用いて、石英ろ紙上に捕集した。ろ紙の交換は台風時以外、1週間単位で行った。採取期間は、2018/09/25 から 2021/11/21 までのものとした。サンプル数は、 $n = 172$ であった。

サンプルの水溶性成分の抽出は、秤量したろ紙 1/4 片と超純水 150 ml をコニカルピーカーに入れ攪拌し、水溶性成分を抽出した。これをメンブレンフィルター（ $\phi = 0.45 \mu\text{m}$ ）でろ過した

ものをエアロゾル水溶性抽出液とした。

水溶性有機炭素 (Water Soluble Organic Carbon: WSOC) は, TOC 計を用いて測定した。本研究では陰イオン界面活性剤をメチレンブルー活性物質 (MBAS) として測定した。

気団の履歴の推定には National Oceanic and Atmospheric Administration Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (NOAA HYSPLIT4 モデル) を用いて後方流跡線を計算した (<http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>)。各サンプルについて, 1 日毎に 3 日前からの気団到来経路を解析した。

4. 研究成果

全エアロゾル, WSOC, MBAS の経年変化や台風時の特徴について考察を行った。経年変化を見る際の季節区分は, 春季 3-5 月, 夏季 6-8 月, 秋季 9-11 月, 冬季 12-2 月とした。ただし, 台風時のサンプルや 2020 年 8 月に西之島の火山噴火が起こった際のサンプルは季節平均から省いた。また, 本研究においては, 西之島の火山噴火時のサンプル数は少ないため考察を行わなかった。

(1) エアロゾル濃度の特徴

Fig. 1 にエアロゾル濃度の変動を示した。春季のエアロゾル濃度の平均が最も高く, 秋季, 冬季, 夏季の順に濃度が低くなった。また, エアロゾルの成分割合を見てみると, すべての季節において海塩の割合が大きく (35 - 50%), 全有機炭素 (Total Organic Carbon : TOC) の割合は小さい (5 - 6%) ことが分かった。

春季は各季節の中で, 最も海塩の割合が低かった (35%)。また, 春季の中でも特にエアロゾル濃度が高かったサンプル (2019/5/21-28) の採取期間の Back trajectory 解析を行うと, 主に中国大陸から気団が到来していることが分かった。よって, 春季は中国大陸で発生した黄砂が北西からの気団とともに到来することで, エアロゾル濃度が高くなったと考えられる。

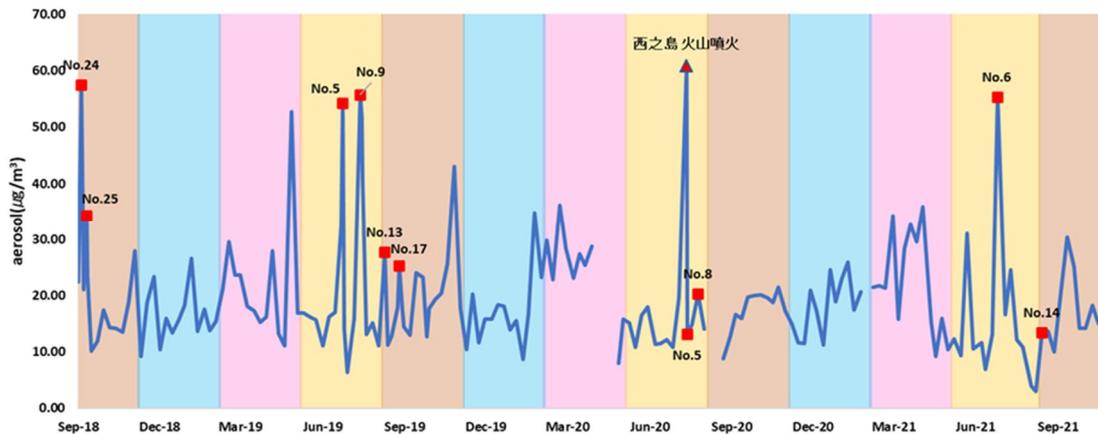


Fig. 1. Seasonal change of aerosol concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); brown is fall, blue is winter, pink is spring, and orange is summer, respectively.

(2) 台風時の全エアロゾルの特徴

台風時のエアロゾル濃度は夏季の 2.3 倍, 秋季の 2.0 倍増加した。海塩成分 (sea salt) を比較すると夏季の 46%, 秋季の 50% に対して, 台風時は平均 58% と増加しており, 台風時のエアロゾル濃度の増加は海塩の寄与が大きいことが分かった。また, TOC に関しては台風時に増加はするものの, エアロゾル全体の割合で見ると減少しており, エアロゾルの増加にはほぼ寄与していないことが分かった。

台風前後のサンプルの海塩成分は、それぞれ 54%、56% で、秋季平均の 50% とほぼ変わらなかったが、台風到来時のサンプルの海塩成分は 92% と大きく増加した。また、台風前後のサンプルの WSOC は 6% で、秋季平均 (3%) の 2 倍増加していたが、原因は不明である。

(3) 台風時の WSOC の特徴

台風時の WSOC 濃度は夏季の 1.3 倍増加し、有意差が見られたが、秋季とは有意差が見られなかった。台風時の WSOC は Na との相関がみられたため、海洋起源と考えられる。しかし、非海塩性 (nss) である nss-Ca と相関がみられたが原因は分からなかった。

(4) 陰イオン界面活性剤 (MBAS)

Fig. 2 に MBAS 濃度の変動を示した。冬季に濃度が高く、春季、秋季、夏季の順に濃度が低くなった。季節ごとの MBAS の起源を推定するために無機イオンとの相関を調べた。すべての季節において特徴的な相関はみられず、起源は特定できなかった。Becaglia et al. (*Atmos. Env.*, 2011) によれば、地中海沿岸で採取されたエアロゾル中の MBAS 濃度は、夏と冬で異なる季節パターンと発生源をもつことが報告されている。夏には、MBAS 濃度はかなり穏やかな海の状態 (海風レジーム) でもエアロゾル化のプロセスから発生しており、海洋生物起源の活動により、生物起源高分子が豊富な海面マイクロレイヤーから発生する可能性が示唆され、対照的に、冬は人為的前駆体の酸化プロセスからの MBAS の二次供給源が MBAS 濃度に寄与する可能性のある部分的に官能化された有機親水性基につながることを示唆されている。

また、MBAS 濃度は夏にピークに達したと報告されており、本研究とは真逆の結果となった。本研究では中国大陸からの気団の影響が大きいために、冬季・春季に人為由来の MBAS が増大している可能性がある。

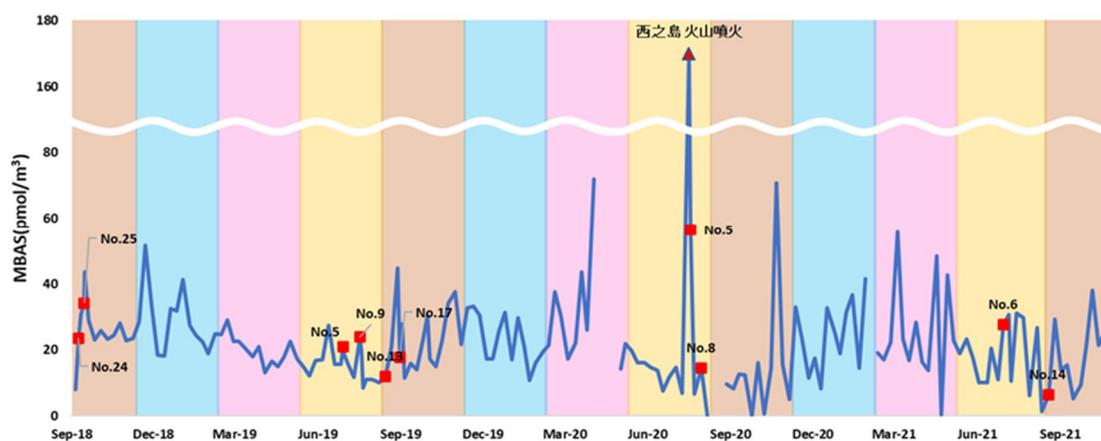


Fig. 2. Seasonal change of MBAS concentration (pmol/m³)

台風時の MBAS 濃度は夏季・秋季のどちらとも有意差が見られなかった。また、台風時の MBAS と Na との間に相関がみられた。前述したように、夏には、MBAS 濃度は、生物起源高分子が豊富な海面マイクロレイヤーから発生する可能性が示唆されているが、台風時は海水がかき混ぜられ、比較的界面活性剤の少ない海水表面からエアロゾルが発生し、海塩成分の濃縮に比べ、MBAS 濃度の濃縮度は穏やかだったと考えられる。

(5) MBAS / WSOC 比

WSOC 1 μg 当たりの MBAS として MBAS/WSOC 比を算出した。MBAS/WSOC 比を基に WSOC

の観点から、界面活性剤の特徴を明らかにすることができる。その変動を Fig. 3 に示す。

冬季は MBAS/WSOC 比が夏季・秋季に比べて増加した(有意差あり)。つまり、冬季の WSOC は夏季・秋季に比べて MBAS の割合が増加していた。台風時は夏季・秋季に比べて MBAS/WSOC 比が減少しているように見えたが、有意差は見られなかった。台風時や西之島の火山噴火時を除くサンプルの中で、MBAS/WSOC 比が大きかったものと小さかったものについて、上位 5 サンプルずつ Back Trajectory 解析を行った。MBAS/WSOC 比が大きかったサンプルの Back Trajectory 解析より、1 つのサンプルを除いて、中国大陸から気団が到来していたことが分かった。また、MBAS/WSOC 比が小さかったサンプルの Back Trajectory 解析より、1 つのサンプルを除いて、方角はばらばらだが、中国大陸以外から気団が到来していたことが分かった。

先述した通り、MBAS と海塩性・非海塩性の無機イオンとの間に相関はみられなかったが、中国大陸から気団が到来する際に、MBAS/WSOC 比は増加しやすく、中国大陸以外から気団が到来する際に、MBAS/WSOC 比は減少しやすいことが示唆された。

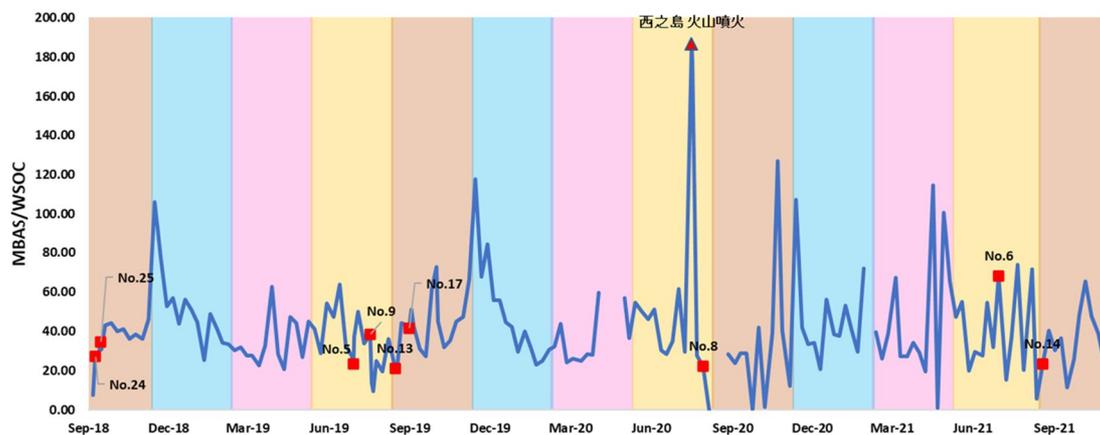


Fig. 3. Seasonal change of MBAS/WSOC ratio”

結論

本研究より、以下の特徴が明らかになった。

(1) 経年変化について

中国大陸で発生した黄砂が北西からの気団とともに到来する春季において、全エアロゾル濃度や WSOC 濃度は大きくなった。春季と冬季の WSOC は大陸起源、夏季の WSOC は海洋起源だが、秋季の WSOC の起源は特定できなかった。WSOC $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 当たりの MBAS (MBAS/WSOC 比) は、中国大陸から気団が到来したときに大きく、中国大陸以外から気団が到来したときに小さくなる傾向が見られた。

(2) 台風時について

台風時のエアロゾル濃度は夏季の 2.3 倍、秋季の 2.0 倍増加し、海塩の寄与が大きかったが(最大 92%)、WSOC への寄与は小さかった(最大 3.2%)。台風時の MBAS と Na との間に相関がみられた ($R=0.628$) が、海塩成分の増加に比べ、MBAS 濃度の増加は穏やかだった。台風時は海水がかき混ぜられ、比較的界面活性剤の少ない海水表面からエアロゾルが発生することが示唆された。台風時の WSOC $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 当たりの MBAS (MBAS/WSOC 比) は、夏季・秋季と有意差が見られなかった。

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Li, X., Y. Zhang, L. Shi, K. Kawamura, B. Kunwar, A. Takami, T. Arakaki, S. Lai	4. 巻 56
2. 論文標題 Aerosol proteinaceous matter in coastal Okinawa, Japan: influence of long-range transport and photochemical degradation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Science and Technology	6. 最初と最後の頁 5256-5265
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.est.1c08658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 知念 夢乃、新垣 雄光
2. 発表標題 界面活性剤とOHラジカルとの反応速度定数の決定
3. 学会等名 日本分析化学会第72年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鬼頭壮一郎、山城壮、新垣雄光
2. 発表標題 大気エアロゾルに含まれる成分と波高の関係について
3. 学会等名 日本分析化学会第72年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藏元里佐子、平安瞳、知念夢乃、新垣雄光
2. 発表標題 台風時における大気エアロゾル中の海塩粒子に関する研究
3. 学会等名 第63回大気環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新垣雄光
2. 発表標題 高速液体クロマトグラフを用いた環境研究
3. 学会等名 第29回クロマトグラフィ－シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平安瞳、蔵元里佐子、立津さやの、宮城風香、本村愛乃、新垣雄光
2. 発表標題 台風時における大気エアロゾルの有機物や界面活性剤に関する研究
3. 学会等名 第62回大気環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新垣雄光
2. 発表標題 台風と海塩粒子：台風発達と化学成分は関係あるの？
3. 学会等名 シンポジウム「多面的な台風のすがた」（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (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
---------	---------