

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：18001

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12191

研究課題名(和文) オゾン破壊に影響する海洋由来の臭化物イオンの大気エアロゾル中での挙動解明

研究課題名(英文) Behavior of marine originated bromine species in authentic aerosols collected in Okinawa, Japan

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：大気中のオゾンは活性なBr化合物と反応することで激減する。そのため、活性なBr化合物の起源と生成機構を解明することは、大気環境を理解する上で重要である。本研究では、Br化合物の主要な起源と考えられる海塩由来Brの大気エアロゾル中での存在形態を解明し、Brの大気中での挙動を明らかにすることを旨とした。研究の結果、大気エアロゾルに存在するBrは、化学反応により、約半分がエアロゾルから大気へガス状物質として拡散し、残りは、水溶性成分としてBr<sup>-</sup>が主として存在し、水不溶性Br成分も約5%存在することが明らかとなった。今後、化学形態の変化に影響する因子を明らかにする必要がある。

研究成果の概要(英文)：Ozone in the atmosphere can be drastically destroyed by reaction with active bromine species. Origin and formation mechanisms of active bromine species are of special interest since ozone affects atmospheric oxidation capacity. We have investigated chemical forms of bromine in atmospheric aerosols collected in Okinawa, Japan. We found that nearly half of marine originated bromine was vaporized from the aerosols to gas phase by forming gaseous species. The rest was ca. 40% water-soluble Br species, mainly Br<sup>-</sup>, and 5% water-insoluble Br species. Further study is needed to better understand transformation mechanisms of Br in aerosols.

研究分野：大気化学

キーワード：大気エアロゾル 臭素 光化学反応 活性酸素 有機物

### 1. 研究開始当初の背景

沖縄のように海に囲まれた場所で大気エアロゾルを採取すると、海塩の影響を強く受け、海水中の化学物質はその組成比のままエアロゾルに取り込まれることが期待される。実際、粒径を分けずに大気エアロゾルを採取すると約 50% の質量は、海塩由来化学物質で占められていることが、10 年に渡る申請者のこれまでの研究で明らかとなっている。しかし、イオンクロマトグラフィーを用いてエアロゾル中の水溶性臭化物イオン ( $\text{Br}^-$ ) を測定すると、海水に多く存在するはずの  $\text{Br}^-$  (陰イオンでは、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  について 4 番目に多い) はほとんど検出されない。そこで、未検出となった  $\text{Br}^-$  の挙動を解明、さらに大気中オゾンの分解に与える海塩由来臭素の役割を理解する研究を立案した。特に、申請者が専門としている光化学反応による  $\text{Br}^-$  の化学種変化や活性酸素種 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  や  $\text{OH}$  ラジカル) との反応に焦点を絞った、大気エアロゾル中での臭素の反応メカニズムを解明する研究提案である。

光化学反応を考慮した先行研究としては、Oldridge & Abbatt (*J. Phys. Chem.*, 2011) や Ingrid & Anastasio (*Atmos. Environ.*, 2007) があるが、有機物を含まない無機イオンだけを含んだモデル水溶液中での  $\text{Br}^-$  の挙動に関する研究成果であった。その結果、光化学反応により、 $\text{Br}^-$  は、活性な臭素分子 ( $\text{BrOH}$  や  $\text{Br}_2$  等) となり、気相中へ拡散すると提案している。気相中の活性臭素分子は、太陽光により光分解し、 $\text{Br}$  ラジカルとなることで周辺オゾンを破壊する。これが特に北極や南極などの極域で春季に見られるオゾン激減のメカニズムであると提案している。

しかし、実際のエアロゾルには、重量で約 50% の有機物が含まれているため、有機物と活性な  $\text{Br}$  化合物の反応は無視することはできないはずである。そこで、申請者は、海塩粒子エアロゾル中の  $\text{Br}^-$  イオンは、大気中で以下のような化学変化 (光化学反応を含む) を起こしていると仮定した。

- (1) 海塩由来の  $\text{Br}^-$  は、光化学的に生成した活性酸素種と反応し、 $\text{Br}^-$  以外の活性 (例えば、 $\text{BrOH}$ ) および不活性な無機性イオン (例えば、 $\text{BrO}_3^-$  など) へ変化している
- (2) 活性な  $\text{Br}$  化合物は、有機物と反応し、一部は、ハロゲン化有機物へ変化している
- (3) 活性な  $\text{Br}$  化合物の一部は、揮発性の  $\text{Br}$  化学種へ変化しエアロゾルから気相へ拡散する“プロミンロス”が行っている。

本研究では、まず、実大気エアロゾルを用いて(1)から(3)の各割合 (画分) を実験的に明らかにする。その後、有機物 (例えば、フルボ酸) を含むモデル溶液を調製し、光照射実験を行うことで、光化学的に生成する臭素化合物の割合変化を調べる。本研究では、先に仮定した化学変化の中でどの反応が優勢か、さらに、反応条件 (例えば、有機物量、pH など) 等の影響についてモデル溶液を使った

光照射実験により明らかにすることで臭素の詳細な反応メカニズムを解明することを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $\text{Br}$  化合物の主要な起源と考えられる海塩由来  $\text{Br}$  の大気エアロゾル中での存在形態およびその反応機構を解明することで、 $\text{Br}$  の大気中での挙動を明らかにすることを研究の目的とした。本研究では、実大気エアロゾル中の  $\text{Br}$  化合物の存在形態や化学種の構成に影響する光化学反応及び活性酸素種の役割を追求する実験とモデル溶液を用いた実験を組み合わせることで反応機構を探った。本研究の成果により、大気の酸化容量に影響するオゾンと大気エアロゾル中に含まれる  $\text{Br}$  化学種の関連性に関する新たな知見を得ることを目指して研究に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

大気エアロゾルのサンプリングは、国立環境研究所辺戸岬大気エアロゾル観測ステーション (CHAAMS) で 2010 年 9 月 ~ 2013 年 8 月までの 3 年間に採取した試料として用いた。エアロゾルの捕集にはハイボリュームエアサンプラー (HV-500 型, SIBATA) を用い、吸引流量を毎分 500 L に設定し、石英フィルター上にバルクエアロゾルを 1 週間単位で採取した。採取したサンプルフィルターの 1/8 をコニカルビーカーに入れ、超純水を加え、ロータリーシェイカー ( $\text{rpm} = 122$ ) で 3 時間攪拌し、水溶性成分を抽出した。その抽出液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。また、水不溶性成分については別の 1/8 サンプルフィルターに還元剤を添加し、マイクロウェーブを用いて分解した。

水溶性のハロゲンイオン ( $\text{X}^-$ ) の測定はイオンクロマトグラフィー (IC) を用いて測定した。水溶性全ハロゲン化学種の測定は誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いて測定した。(ICP のプラズマにより有機物と結合しているハロゲンは原子状となる。) イオンクロマトグラフィーの結果を ICP-MS の結果から差し引くことで、ハロゲンイオン以外の化学形態をとる水溶性ハロゲン化合物を算出した。 $\text{BrO}_3^-$  の測定は沖縄県環境科学センターに依頼した。還元剤と共に分解したエアロゾルについては、ICP-MS を用いてハロゲンを測定した (エアロゾル  $\text{X}_{\text{total}}$ )。ここで、エアロゾル中のハロゲンは以下のように大別した。

$$\text{エアロゾル } \text{X}_{\text{total}} = (\text{水溶性 } \text{X}^-) + (\text{水溶性 } \text{X} \text{ 化学種}) + (\text{水不溶性 } \text{X} \text{ 化学種})$$

ハロゲンは海水中に含まれるため、エアロゾルに含まれる  $\text{Na}$  がほぼ 100% 海塩由来であると仮定することで、測定した  $\text{Na}$  濃度から

海塩由来の各ハロゲンの総濃度を算出した。

$$[\text{海塩由来の X の総濃度}] = [\text{Na}]_{\text{aerosol}} \times \frac{[\text{X/Na}]_{\text{seawater}}}{[\text{X/Na}]_{\text{seawater}}}$$

ここで、 $[\text{Na}]_{\text{aerosol}}$  は、各エアロゾル中の Na の濃度、 $[\text{X/Na}]_{\text{seawater}}$  は、標準海水に含まれるハロゲン成分と Na の濃度比とした。Cl と Br については以下の式を用いて気相へ拡散したハロゲン化学種の濃度を算出した。

$$[\text{気相へ拡散した X 化学種}] = [\text{海塩由来の X の総濃度}] - \text{エアロゾル } X_{\text{total}}$$

#### 4. 研究成果

エアロゾル中の塩素については、ほぼ水溶性で、水溶性塩素の過半数が  $\text{Cl}^-$  として存在している結果が得られた。季節変化としては夏に低く、秋・冬に高い傾向を示した。この要因としては、大気エアロゾルを採取した CHAAMS の採取地点の地形と風速が考えられる。海洋起源として見積もられた Cl はエアロゾル中に 65-75% 存在しており、残りの 15-35% 程度は大気へガスとなって拡散したことが示唆された。これは、Cl 濃度と非海塩性硫酸イオン ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) の間に比較的強い相関を示したことから、大気エアロゾル中で  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$  の反応が起こり、エアロゾルから気相へ拡散するクロリンロスの反応機構と矛盾しない結果からも示唆される。

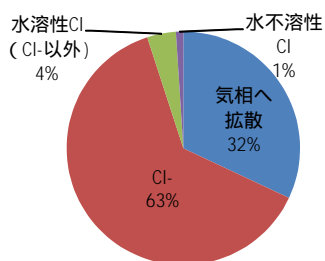


Fig. 1. 塩素化学種の割合 (年平均)

エアロゾル中の臭素については、水溶性も水不溶性も存在しており、うち水溶性臭素化学種中の過半数が  $\text{Br}^-$  として存在するが、臭化物イオン以外の臭素化学種の存在も示唆された。

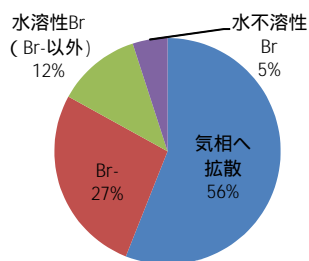


Fig. 2. 臭素化学種の割合 (年平均)

Br も Cl と同様に夏に低く、秋・冬に高い傾向を示した。海洋起源として見積もられた Br はエアロゾル中に 34-54% 存在しており、残りの 46-64% 程度は大気へガスとして拡散していることが示唆されたこの結果は塩素の大気へ拡散する割合よりも高い傾向を示すものであった。

ヨウ素 (I) についても、塩素や臭素と同様に調べた。その結果、実際のエアロゾル中の I には海水組成比から見積もられたヨウ素濃度より約 100 倍高い濃度が検出され、31-46% は水溶性ヨウ素、54-69% が水不溶性のヨウ素として存在していた。I は、Cl や Br とは異なり、春に最も高い傾向を示すことが明らかとなった。また、ヨウ素については、DOC との相関が 0.72、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  との相関が 0.74 などの比較的強い相関が見られた。

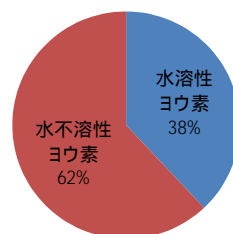


Fig. 3. ヨウ素化学種の割合 (年平均)

さらに、反応条件 (例えば、有機物量、pH など) 等の影響について、モデル水溶液を使った光照射実験により明らかにすることを目指して、研究を進めた。大気エアロゾルに存在する濃度を考慮し、初期濃度として、 $[\text{Br}^-] = 50 \mu\text{M}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{mM}$ 、有機物は、安息香酸やフルボ酸を 4 ppm 用いて光照射実験を行ったが、イオンクロマトグラフィーでの測定の結果、 $\text{Br}^-$  イオン濃度が初期濃度とほとんど変わらないことが明らかとなった。つまり、本研究においては、光化学反応の影響は確認することができなかった。今後は、モデル溶液の諸条件をさらに変えて、研究を進める。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Hamdun, A.M., Y. Higaonna, H. Uehara, and T. Arakaki, Role of the Fenton Reaction in Coastal Seawater Samples Collected in Okinawa, Japan, *Chemistry Letters* **46**, 42-44 (2017), doi:10.1246/cl.160894 査読有

Hamdun A. M. and T. Arakaki, Analysis of ground level ozone and nitrogen oxides in the city of Dar es Salaam, and Rural area Bagamoyo, Tanzania, *Open Journal of Air Pollution* **4**, 224-238 (2015),

<http://dx.doi.org/10.4236/ojap.2015.44019>  
査読有

〔学会発表〕(計 6件)

Uehara, H. and T. Arakaki, Determination of concentration and molar absorptivity of hypochlorous acid and hypobromous acid species by hydrogen peroxide titration, AGU Fall Meeting, New Orleans, USA (Dec. 11, 2017).

Kamegawa, A., T. Kasaba, W. Shimabukuro, N. Kinjo, R. Arakaki, H. Uehara, Y. Arakaki, T. Arakaki, Study on the surfactants present in atmospheric aerosols collected in Okinawa Japan, AGU Fall Meeting, New Orleans, USA (Dec. 11, 2017).

上原裕幸, 新垣雄光, 「過酸化水素による次亜塩素酸, 次亜臭素酸の濃度測定及びモル吸光係数の決定」, 日本分析化学会第66年会, 東京理科大学, 2017年9月10日.

亀川碧, 笠羽知羽, 上原裕幸, 新垣結奈, 五十嵐洋一, 金城信之, 新垣遼, 新垣雄光, 「沖縄県比謝川水中の界面活性剤様有機物質に関する研究」, 日本分析化学会第66年会, 東京理科大学, 2017年9月10日.

Kasaba, T., A. Tshako, H. Murayama and T. Arakaki, Spectroscopic characteristics and organic carbon contents in the aerosols collected in Okinawa, Japan, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA (Dec. 14, 2015).

笠羽知葉, 津波古愛, 村山仁美, 新垣雄光, 「沖縄辺戸岬で採取した大気エアロゾル中の有機物の特徴に関する研究」, 第56回大気環境学会年会, 早稲田大学, 2015年9月15日.

〔その他〕

ホームページ等

<http://ryudai-chem.sakura.ne.jp/?p=28>

6. 研究組織

(1) 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