

機関番号：18001
 研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2008 ～ 2010
 課題番号：20310013
 研究課題名 (和文) 沖縄における大気エアロゾル由来の鉄の供給量及びその光化学反応に関する研究
 研究課題名 (英文) IRON SUPPLY AND ITS PHOTOCHEMICAL REACTIONS IN 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

研究成果の概要 (和文)：本研究では、沖縄近海のサンゴ礁生態系に大きな影響を与える大気エアロゾルに含まれる微量必須元素の鉄の供給量および酸化数状態、さらにその光化学反応について注目し、その詳細を探索した。大気エアロゾルは、沖縄島北端の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) 及び久米島 (那覇から西に 100 km)、南大東島 (那覇から東に 360 km) でも採取しアジア大陸との距離による影響を調べた。

研究成果の概要 (英文)：This study was initiated to better elucidate behavior of iron in aerosols around Ryukyu archipelago, coral reef rich environment. Iron is a micronutrient that affects marine ecology. We investigated chemical compositions and transformation and photochemical characteristics of iron species (Fe(II) and Fe(III)) in aerosols collected at Cape Hedo Aerosol and Atmosphere Monitoring Station (CHAAMS), Kume Island (ca. 100 km west of Naha city) and Minami-Daitou Island (ca. 360 km east of Naha city).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：物質循環、光化学反応、沖縄、エアロゾル

1. 研究開始当初の背景

(1) 1980年代に行われた鉄散布実験により、富栄養-低クロロフィル (HNLC) な海洋での植物プランクトンの成長は、生物にとって有効な鉄の量に強く制御されていることが報告された。この鉄散布実験以来、海水中の鉄に関する研究は盛んに行われてきた。外洋における鉄供給源は、主に大気エアロゾルとされている。しかし、大気から海洋へ供給される鉄について、その供給量や酸化数状態 (Fe(II)、Fe(III))、光化学反応特性 (Fe(III)

→Fe(II)) など、未解明な点は多く残されている。

(2) 鉄は環境中において様々な酸化還元反応に関与していることが知られている。活性酸素種の一つである過酸化水素 (H_2O_2) は、雲水や霧水中有機物の光化学反応および Fe(III)-シュウ酸錯体の光分解により生成する。また、活性酸素種の中で最強の酸化力とされている OH ラジカルは、Fe(III)-シュウ酸錯体や $Fe(OH)^{2+}$ の光分解、フェントン反応と呼ばれる Fe(II) と過酸化水素の反応で生成

することが知られている。この過酸化水素やOHラジカルは酸性雨の形成や様々な有機物を分解することから環境中で重要な役割を果たす。

(3) このように環境中で重要な鉄について、大気水や外洋水中での溶存全鉄濃度の報告は多いが、多様な生物が生息するサンゴ礁海域に供給される大気エアロゾル由来の鉄の供給量、酸化数状態、光化学反応特性に関する研究例はほとんどない。特に、光化学反応によって生成するFe(II)に関する波長依存性などの詳細な研究例は本研究者が報告しているのみである。そこで、本研究は沖縄島沿岸のサンゴ礁海域に大気から供給される鉄について、長期連続的に採取し計測することで環境中での鉄の挙動に関する新たな知見を得、地球化学研究分野へ貢献するものである。

2. 研究の目的

本研究は、沖縄近海のサンゴ礁生態系に大きな影響を与える大気エアロゾルに含まれる微量必須元素の鉄に注目し、その供給量および酸化数状態、さらにその光化学反応について詳細に探求することを目的とした。特に、光化学反応については、Fe(II)を効率よく生成するFe(III)-シュウ酸錯体を探求することで、環境におけるFe(II)生成の詳細な反応メカニズムの解明を目指した。

本研究の具体的な目的は、

- (1) 沖縄本島北部の辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (CHAAMS) において大気エアロゾルを長期連続的に採取・分析することで、大気エアロゾル由来の鉄の時空間的挙動を明らかにすること。さらに、エアロゾル中の化学成分の変化を理解するために、久米島および南大東島でもエアロゾルの採取を行い、アジア大陸との距離による影響を評価すること。
- (2) 大気エアロゾル中の金属イオンに関して、ICP-MSを使って、プロファイリングを明らかにし、特徴づけをすること。
- (3) Fe(III)-シュウ酸錯体 (Fe(oxalate)⁺、Fe(oxalate)₂⁻、Fe(oxalate)₃³⁻) の各スペシエーションの光還元反応を探求し、詳細な反応メカニズムを解明することである。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために以下の研究項目を研究期間内 (平成20~22年度) に実施した。

(1) 大気エアロゾルの捕集

大気エアロゾルは国立環境研究所大気・エアロゾル観測ステーション (CHAAMS) において、1週間単位でハイボリウムエアサンプラーを用い、石英フィルターにバルクエアロゾルを採取した。また、同様なサンプリング

方法を用いて、久米島と南大東島でも採取した。

(2) 水溶性化学成分の測定

大気エアロゾルを採取した石英フィルターの1/4を超純水で3時間攪拌し、水溶性成分を抽出した。その抽出液をろ過(φ0.45μm)した後、水溶性主要化学成分(WSCC)の測定を行った。WSCCとして、主陰イオン(Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)、主陽イオン(Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)、溶存有機炭素(DOC)を測定した。主陰イオンはイオンクロマトグラフィを用い、主陽イオンは原子吸光光度計を用い、DOCは全有機体炭素計を用いて測定した。全金属成分測定用の試料は、捕集した石英フィルター1/8をテフロンビーカーに入れ、混酸(HF、HNO₃、HClO₄)を用いて加熱分解したものをを用いた。Na、Mg、Ca、Al、Feは偏光ゼーマン原子吸光光度計、微量金属(Mn、Cd、Znなど)はICP-MS、ICP-AESを用いて測定した。

(3) Fe(III)-ジカルボン酸錯体の光化学反応

シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、フタル酸について添加する鉄やジカルボン酸の濃度を変化させ、Fe(III)-ジカルボン酸錯体溶液をそれぞれ調製した。吸光度は吸光光度計を用いて測定し、化学平衡計算プログラム『Visual MINTEQ』で各溶液中における各Fe(III)スペシエーションのフラクションを計算し、そのフラクションが1つではないものは重回帰分析をおこない、各Fe(III)算出した。

また、Fe(III)-ジカルボン酸錯体溶液の照射実験を行い、313nmの光を任意の時間照射し、生成されたFe(II)はFerrozine試薬を用いて固定し、HPLCシステムで測定した。得られたFe(II)の濃度よりFe(II)光生成初速度を算出し、溶液中のFe(III)スペシエーションのフラクションや光強度よりFe(III)-ジカルボン酸錯体の個々の量子収率を[Fe(II)] = 0.5 - 20 μMについて算出した。

4. 研究成果

(1) エアロゾルに含まれる海塩由来のNaは風が強い冬季に濃度が増加し、風が弱い夏季に濃度が減少する傾向がみられ、風速に強く依存することが明らかとなった。また、サンプリング地点の地理的な影響、例えばどの方向に海が開けているのか、周囲の障害物の存在なども関係していることがバックトラジェクトリー解析で判明した。

地殻由来金属(nss-Ca、nss-Mg、Fe、Al)は黄砂が観測された期間でのみ高濃度を示し、気象庁による目視観測(観測地：那覇)で黄砂が観測されなかった場合でも、辺戸岬に飛来していることが経年観測の結果判明した。しかし、諸島間では、大陸から一番遠いはずの南大東島で最も高濃度を示した。これは、サンプリング場所の中学校屋上のすぐ南

にグラウンドがあること、未舗装の道路や開発が至る所で行われていたことなど、地元の土壌の巻き上げが、大陸由来のものに上乗せされたためと考えられた。久米島—辺戸岬間では濃度の減少傾向がみられ、大陸からの距離による影響がみられた。よって、地殻由来金属濃度については、濃度が最も低かった辺戸岬における値を沖縄地域におけるバックグラウンドとみなすことができる。

人為由来金属は、黄砂期間および冬季に高濃度で観測される傾向が見られた。それは、いずれも大陸性気団(西から北西方向)の支配下になる期間であり、アジア大陸側からの越境汚染物質の影響が示唆された。重油燃焼の指標となる V/Mn 比をとると、辺戸岬、久米島で海洋性気団(東から南西方向)に支配される夏季に高くなる傾向がみられた。これは、久米島には東側に、辺戸岬には南側に火力発電所があり、その影響によるものと考えられた。ここで、燃焼由来で発生する非海塩性硫酸(nss-SO_4)については、夏季の濃度は低く、V/Mn 比との相関はほとんどなかった。また、沖縄諸島と他の地域の人為由来金属濃度を比較すると、北京市の約 1/100、日本最北地域のバックグラウンドである利尻島の約 1/2 とであった。また、アジア大陸との距離により、諸島間で濃度の減少傾向がみられた。よって、人為由来金属濃度については、南大東島での値を沖縄地域におけるバックグラウンドとみなすことができる。

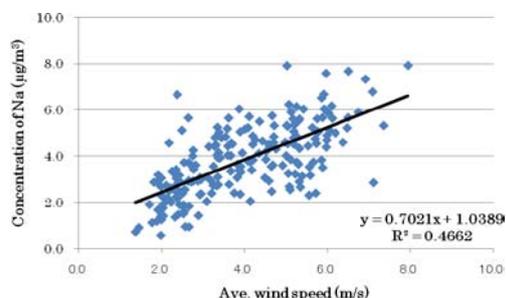


Fig. 1. Na concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) vs average wind speed (m/s) at CH

(2) 各 Fe(III)-ジカルボン酸溶液の Fe(III) スペシエーションを『Visual MINTEQ』で計算したところ、シュウ酸、マロン酸、フタル酸についてはその Fe(III) スペシエーションが 3 種類(Fe-L^+ 、 Fe-L_2^- 、 Fe-L_3^{3-})存在し、コハク酸とリンゴ酸については Fe-L^+ のみであった。実験で得られた吸光度と算出された各 Fe(III) スペシエーションのフラクションからモル吸光係数を算出した。

光照射実験について、フタル酸については HPLC のカラムとの相性が悪く、ベースラインが安定せず、Fe(II) の測定ができなかったため量子収率が算出できなかったが、その他の

Fe(III)-ジカルボン酸錯体については、量子収率が算出できた。

Fe(III)-シュウ酸錯体について各 Fe(III) スペシエーションにおいて [Fe(III)] が減少するにつれて量子収率も減少した (Fig. 2)。この得られた各 [Fe(III)] における量子収率を溶液中の Fe(III) スペシエーションが同じフラクションで存在していると仮定し、溶液全体の量子収率として計算した値と [Fe(II)] を対数表示してプロットしたグラフは直線性を示した。これは、[Fe(II)] が $0.5 - 10 \mu\text{M}$ の範囲では [Fe(II)] が減少するにつれて量子収率が指数関数的に減少していくことを示している。また、Fe(III)-コハク酸錯体や Fe(III)-リンゴ酸錯体についても [Fe(II)] が $1 - 10 \mu\text{M}$ の範囲で同じ様な傾向が見られ、量子収率と [Fe(II)] の対数をプロットしたグラフは直線性を示した。

Fe(III)-マロン酸錯体については他の Fe(III)-ジカルボン酸錯体と異なり、[Fe(II)] が $5 - 20 \mu\text{M}$ の範囲ではその濃度依存性は見られなかった。

Fe(III)-ジカルボン酸錯体はその光反応で生成される dicarboxylate $^{2-}$ がまだ反応していない Fe(III)-ジカルボン酸錯体と反応し、Fe(III) を還元してしまうことで Fe(II) が生成され、見かけの量子収率が高く見積もられてしまっていると考えられる。また、逆に、溶液を希薄にしていくと、dicarboxylate $^{2-}$ と Fe(III) の反応する確率が減少し、Fe(III) が Fe(II) に還元される反応が阻害されるため、量子収率が減少し、Fe(III)-ジカルボン酸錯体の Fe(II) 光生成における量子収率の濃度依存性が見られたと考えられる。

今回の Fe(III) 濃度と量子収率の関係から環境水試料中で光化学的に生成する Fe(II) を計算的に見積もる際には、試料中に溶存している Fe(III) 濃度に対応した Fe(II) 生成量子収率を用いる必要があることが明らかとなった。

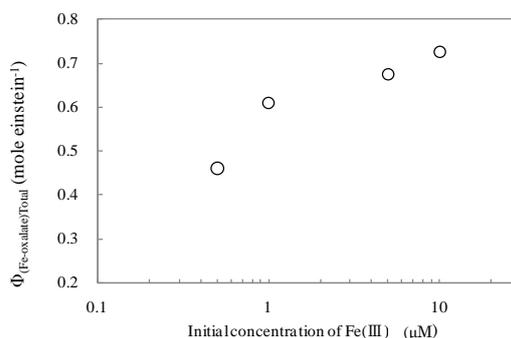


Fig. 2. Quantum yields vs initial Fe(III) concentration for Fe(III)-oxalate complexes

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 7 件)

- ① 半田大士、岡田孝一郎、中島仁美、新垣雄光、沖繩辺戸岬で採取した大気エアロゾル中の過塩素酸イオン、エアロゾル研究、25(3)、269–273 (2010).
- ② Arakaki, T., K. Saito, and K. Okada, H. Nakajima, Y. Hitomi, Contribution of Fulvic Acid on Photochemical Formation of Fe(II) in Acidic Suwannee River Fulvic Acid Solutions, *Chemosphere*, Vol. 78, Issue 8, 1023–1027 (2010).
- ③ Handa, D., H. Nakajima, T. Arakaki, H. Kumata, Y. Shibata and M. Uchida, Radiocarbon analysis of BC and OC in PM₁₀ aerosols at Cape Hedo, Okinawa, Japan, during long-range transport events from East Asian countries, *Nuclear Instruments and Methods in Physics, B*, 268, 1125–1128 (2010).
- ④ Arakaki, T., A. M., Hamdun, M. Uehara, and K. Okada, Photochemical Formation of Hydroxyl Radical in Red-Soil-Polluted Seawater on the North of Okinawa Island, Japan, *Water, Air and Soil Pollution*, 209, 191–198 (2010).
- ⑤ Teraji, T., and T. Arakaki, Bimolecular rate constant between levoglucosan and hydroxyl radical: Effects of pH and temperature, *Chemistry Letters*, Vol. 39, No. 8, 900–901 (2010).
- ⑥ Nakajima, H., K. Okada, Y. Kuroki, Y. Nakama, D. Handa, T. Arakaki, A. Tanahara, Photochemical formation of peroxides and fluorescence characteristics of water-soluble fraction of bulk aerosols collected in Okinawa, Japan, *Atmospheric Environment*, Vol. 42, 3046–4058 (2008).
- ⑦ 伊古田博嗣、小谷有司、中島仁美、岡田孝一郎、新垣雄光、棚原朗 「沖繩の大気中過酸化物の計測と挙動に関する研究」、地球化学 42, 69–77 (2008).

[学会発表] (計 19 件)

- ① Somada Y., S. Azechi, M. Ijyu, F. Nakaema, D. Handa, T. Arakaki, A. Tanahara, and M. Furukawa, Analysis of Spatial and Temporal Distribution of Water-Soluble Anions and Organic Carbons Transported from East Asia in Bulk Aerosols Collected at the Okinawa Islands, Japan. PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010 年 12 月 19 日). (Nominated for best poster award 15%)
- ② Azechi, S., Y. Somada, M. Ijyu, F. Nakaema,

- D. Handa, T. Arakaki, A. Tanahara, A. Itoh, Analysis of Spatial and Temporal Distribution of Acid-Digested Metals Transported from East Asia in Bulk Aerosols Collected at the Okinawa Archipelago, Japan. PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010 年 12 月 19 日). (Nominated for best poster award 15%)
- ③ Handa, D., K. Okada, Y. Kuroki, Y. Nakama, H. Nakajima, Y. Somada, M. Ijyu, S. Azechi, F. Nakaema, T. Arakaki, A. Tanahara, Long-term observation of water-soluble chemical components in the total suspended particles collected at Okinawa, Japan. PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010 年 12 月 19 日).
- ④ Teraji, T., T. Arakaki, Determination of the Bimolecular Rate Constants between Levoglucosan and Hydroxyl Radical – Effects of pH and Temperature. PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010 年 12 月 17 日).
- ⑤ 新垣雄光、齊藤究、岡田孝一郎、中島仁美、「Fe(II)光生成に対するフルボ酸の寄与」、光化学討論会、ポスター発表、千葉大学 (2010 年 9 月 10 日) .
- ⑥ Itoh, A., S. Ohshiro, S. Azechi, D. Handa, and T. Arakaki, Elemental composition and Its seasonal variation of bulk aerosols collected at the Okinawa archipelago, Japan. EGU 2010, Poster Presentation, Vienna, Austria (2010 年 5 月 7 日).
- ⑦ Azechi, S., Y. Somada, M. Ijyu, F. Nakaema, D. Handa, T. Arakaki, and A. Tanahara, Impacts of long-range transport of metals from East Asia in bulk aerosols collected at the Okinawa archipelago, Japan. EGU 2010, Poster Presentation, Vienna, Austria (2010 年 5 月 7 日).
- ⑧ Handa, D., Y. Somada, M. Ijyu, S. Azechi, F. Nakaema, T. Arakaki, and A. Tanahara, Long-term observation of water-soluble chemical components in the bulk atmospheric aerosols collected at Okinawa, Japan. EGU 2010, Poster Presentation, Vienna, Austria (2010 年 5 月 7 日).
- ⑨ Hitomi, Y., T. Arakaki, Molar Absorptivity and Concentration-Dependent Quantum Yield of Fe(II) Photo-Formation for the Aqueous Solutions of Fe(III)-Dicarboxylate Complexes , AGU 2009 Fall Meeting, Poster Presentation, San Francisco, California, U.S.A. (2009 年 12 月 15 日).
- ⑩ Handa, D. Y. Somada, M. Ijyu, S. Azechi, F. Nakaema, T. Arakaki, A. Tanahara, Spatial distribution and temporal variation of chemical species in the bulk atmospheric

- aerosols collected at the Okinawa archipelago, Japan, AGU 2009 Fall Meeting, Poster Presentation, San Francisco, California, U.S.A. (2009年12月14日).
- ⑪ 畦地総太郎、半田大士、中島仁美、仲栄真史哉、岡田孝一郎、新垣雄光、棚原朗、沖縄大気エアロゾルに含まれる化学成分の経年変化と季節変動 ～金属成分について～、第26回日本エアロゾル科学・技術討論会、口頭発表、岡山大学 (2009年8月19日)。
- ⑫ 半田大士、畦地総太郎、中島仁美、仲栄真史哉、岡田孝一郎、新垣雄光、棚原朗、沖縄大気エアロゾルに含まれる化学成分の経年変化と季節変動～水溶性成分について～、第26回日本エアロゾル科学・技術討論会、口頭発表、岡山大学 (2009年8月19日)。
- ⑬ Hitomi, Y., K. Okada, T. Arakaki, Photochemical Formation of Fe(II) in the Aqueous Solutions of Fe(III)-Dicarboxylates, EGU 2009, Poster Presentation, Vienna, Austria (2009年4月21日).
- ⑭ Nakaema, F., D. Handa, A. Tanahara, T. Arakaki, Seasonal Variations of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids in Atmospheric Aerosols at Okinawa Islands, Japan, EGU 2009, Poster Presentation, Vienna, Austria (2009年4月21日).
- ⑮ Arakaki, T., D. Handa, H. Nakajima, H. Kumata, Y. Shibata, M. Uchida, Radiocarbon Analysis of Elemental Carbon and Total Organic Carbon in Atmospheric Aerosols Collected at Cape Hedo, Okinawa, Japan, AGU 2008 Fall Meeting, Poster Presentation, San Francisco, California, U.S.A. (2008年12月17日).
- ⑯ Handa, D., H. Nakajima, F. Nakaema, T. Arakaki, A. Tanahara, Seasonal variation of water-soluble chemical components in the bulk atmospheric aerosols collected at Okinawa Island, Japan, AGU 2008 Fall Meeting, Poster Presentation, San Francisco, California, U.S.A. (2008年12月15日).
- ⑰ Handa, D., H. Nakajima, T. Arakaki, H. Kumata, Y. Shibata and M. Uchida, Radiocarbon analysis of elemental carbon in PM₁₀ aerosols at Cape Hedo, Okinawa, Japan, during a long range transport event from East Asian countries, AMS11, Rome, Italy (2008年9月14日).
- ⑱ 半田大士、新垣雄光、中島仁美、仲栄真史哉、棚原朗、沖縄辺戸岬で採取した大気エアロゾル中の水溶性化学成分の季節変動、第25回エアロゾル科学・技術研究討論会、金沢大学 (2008年8月21日)。

- 日)。
- ⑲ 中島仁美、新垣雄光、Cort Anastasio、フルボ酸・フミン酸とヒドロキシルラジカルの二分子反応速度定数に与える pH と温度の影響、第25回エアロゾル科学・技術研究討論会、金沢大学 (2008年8月21日)。

〔図書〕 (計1件)

1. 新垣雄光「沖縄の空気」、やわらかい南の学と思想・2, 12章, 170-179、沖縄タイムス社 (2009).

〔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

(2) 研究分担者

棚原 朗 (TANAHARA AKIRA)
琉球大学・理学部・准教授
研究者番号：00217100

伊藤 彰英 (ITO AKIHIDE)
琉球大学・教育学部・教授
研究者番号：60273265