

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：18001

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651013

研究課題名(和文)海塩粒子エアロゾル中のジカルボン酸と海水表面を覆う薄い有機膜との関係

研究課題名(英文) Relationship between sea surface microlayer and dicarboxylic acids in sea-salt aerosol

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、海水表面を覆う薄い有機物の膜(以下SMLと略す)に関して、SMLとそれ直下のバルク海水中の吸光度および有機炭素濃度を測定した結果から、SML中でそれぞれ約1.3から2倍高いことを明らかにした。次に、SMLおよびバルク海水ジカルボン酸を高速液体クロマトグラフィーを用いて、検出する方法について諸条件を変えながら検討したが、海水に多く含まれる塩分によって、大きな妨害を受けるため、前処理が必要であることが明らかとなった。さらに、ジカルボン酸の生成に重要なOHラジカルの生成では、Fe(II)と過酸化水素の反応であるフェントン反応から生成されるOHラジカルがほとんどないことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：This research tried to find out chemical characteristics of sea surface microlayer (SML), which can become sea-salt aerosols in the atmosphere. Total organic carbon concentration and UV-VIS absorbance were about 1.3-fold and twice of the underlying bulk seawater. Then, several methods were tested to detect dicarboxylic acids, in particular oxalate, using a high performance liquid chromatography (HPLC) while changing conditions, but it became clear that sea salt hindered the detection and additional chemical treatment was necessary. Furthermore, we studied formation of hydroxyl radical (OH) which plays a key role in oxidizing organics and forming oxalate. However, it became clear that formation of OH in SML and seawater were about the same and almost no OH was formed from a reaction between Fe(II) + H₂O₂, known as Fenton's reaction.

研究分野：環境化学

キーワード：海水表面 大気エアロゾル ジカルボン酸 活性酸素 光化学反応

1. 研究開始当初の背景

海塩粒子エアロゾル中の化学成分は、バルク海水の化学組成が保存されていると考えるのが一般的である。しかし、最近の研究では、特に有機物に関しては、海水中の Na イオンをもとに算出される溶存有機炭素濃度の 100~1000 倍の有機炭素量が海塩粒子エアロゾルに含まれていることが明らかになってきた。個々の有機物に関しても、海塩粒子エアロゾル中で高濃度になっていることが十分考えられるが、それを調べた研究例はない。

大気エアロゾル中のジカルボン酸は、エアロゾルを構成する全有機物の中でも、最大 35% を占める主要な有機化合物である。ジカルボン酸の中でもシュウ酸は、最も濃度が高く、大気エアロゾル中で鉄の光還元反応 ($\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$) を促進し、さらに、活性酸素種の一つである過酸化水素 (H_2O_2) を発生させ、大気中の物質循環に大きく影響するため、極めて重要な役割を果たすことが知られている。しかし、SML に含まれるジカルボン酸、さらに SML から海塩粒子エアロゾルとなって大気へ拡散していくジカルボン酸についての知見は欠如している。

大気エアロゾル中のジカルボン酸の起源についても、未解明な点が多く残されている。これまでは比較的大きな有機物が大気中で分解され、生成すると考えられてきた。しかし、ジカルボン酸の発生源となる高分子有機化合物の特定及び詳細な生成メカニズムは、未解明である。

2. 研究の目的

本研究では、以下の 3 つの目的を達成することを目指した。

(1) 海水表面を覆う Sea Surface Microlayer (SML) および同時に採取する表層海水 (深さ数十 cm 程度) 中に含まれる有機物の特徴を明らかにし、さらに、ジカルボン酸 (シュウ酸、マロン酸、コハク酸) の定量を試みる。

(2) 波が砕ける際に、SML 中の化学成分が大気へ海塩エアロゾル粒子として拡散する過程に関して、海塩エアロゾルを採取・分析することで、SML が海塩粒子エアロゾルの化学組成に与える影響を有機物の観点から明らかにする。

(3) さらに、実験室内において、SML を含む海水に光を照射し、光化学反応によって SML 成分から生成するヒドロキシルラジカルを計測し、海水表面での有機物の分解およびジカルボン酸の挙動を探索し、化学反応メカニズムを解明する。

3. 研究の方法

(1) SML および海水のサンプリング

沖縄県総合運動公園横の海岸 (2012 年~2014 年) と、南城市安座真漁港近くの海岸 (2014 年) で海水試料の採取を行った。本研究では、サンプリング方法にガラスプレート法

を用いた。ガラスプレートを海面に垂直に浸してから引き揚げ、20 秒間静止した。その後、ガラス板の両面に付着した海水をシリコン製のへらでガラス表面から褐色ポリ瓶に集めた。また、SML を採取した地点で海面から約 20 cm 下の海水を採取し、バルク海水のサンプルとした。

(2) 化学分析

メンブレンフィルター ($\phi = 0.45 \mu\text{m}$) でろ過した海水をサンプルとした。溶存有機炭素 (DOC) 濃度・吸光度・蛍光強度・ Fe(II) 、 Fe(III) 濃度について測定を行った。

(3) 光照射実験

モノクロメーターで 313 nm に調整された光を照射し、照射時間ごとの過酸化水素・ Fe() ・ヒドロキシルラジカル (OH) 濃度を定量することで生成速度を求めた。OH の生成に関しては、初濃度が $50 \mu\text{M}$ になるように過酸化水素を添加し、実験値から過酸化水素の光分解による OH 生成を差し引くことで、フェントン反応 ($\text{Fe()} + \text{HOOH} \rightarrow \text{Fe()} + \text{OH} + \text{OH}$) の寄与を求めた。

4. 研究成果

(1) SML および海水中に含まれる有機物に関する特徴

溶存有機炭素 (DOC) 濃度は、泡瀬で 1.7 倍、安座真で 2.6 倍、全体で 2.0 倍 SML が高い値を示し、SML に DOC が濃縮していることが分かった。

波長 313 nm における吸光度は最大で SML が 5 倍高い値を示した。しかし、炭素 1 ppm 当たりの吸光度で比較すると、バルク海水の方が最大で 2 倍高い結果となった (Fig. 1)。このことは、SML に含まれる有機物は、太陽光を受け、分解等が進行した結果、地球に到達する紫外線を吸収しない有機物が直下のバルク海水に比べて濃縮していることを示している。

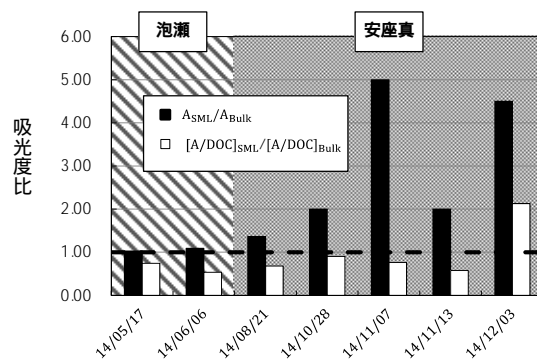


Fig. 1. 313nm における吸光度

蛍光強度は、SML の方が励起波長・発光波長ともに短波長側に大きな値を示すことが明らかとなった。

また、最大値を示した波長が (E_x/E_m) = 375~380/470~500 nm であることから、カルボキシル基 (-COOH) を持つ有機化合物の存在及び腐植物質と関連の強い物質の存在が示

唆された。

SML およびバルク海水ジカルボン酸を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて、検出する方法について諸条件を変えながら検討したが、海水に多く含まれる塩分によって、大きな妨害を受けるため、前処理法の検討が必要であることが明らかとなった。(2) 海塩粒子エアロゾルにおける有機物の特徴

沖縄で採取した大気エアロゾルの約 50% は、海塩由来であることが先の研究で明らかとなっている。特に夏季の試料については、太平洋からの気団に覆われる日が多いため、中国大陸由来の越境汚染物質の影響をほとんど受けない。よって、夏季のエアロゾル試料を用いて、海塩粒子エアロゾル中の有機物の特徴を明らかにした。

超純水でエアロゾル成分を抽出したエアロゾル抽出液を用いて蛍光強度 (Ex300 nm/Em400 nm) を求め、さらに WSOC 濃度で割ることで水溶性有機炭素濃度あたりの蛍光強度値を求めた。その結果、大陸からの越境汚染の影響のある冬季に比較的高い蛍光強度を示したが、夏季の試料では、ほとんどゼロに近い値であった。これは、SML に含まれる有機物の炭素濃度あたりの蛍光強度が小さい結果と一致する。

(3) 活性酸素に関する特徴

泡瀬のサンプルにおいて、OH 生成のフェントン反応の寄与は SML で 25.9%、バルク海水で 37.5% となり、SML とバルク海水間で有意差は見られなかった。また、安座真のサンプルにおいて、OH 生成のフェントン反応の寄与は SML で 75.8%、バルク海水で 70.7% となり、SML とバルク海水間で有意差は見られなかった。SML とバルク海水間で有意差は見られなかったものの、泡瀬と安座真のサンプル間で有意差が見られたため、2 地点間で有機物の種類や組成が異なることが示唆された。

313 nm における過酸化水素の生成速度は SML の方が 2.8 倍速い値を示した。また、DOC 濃度と過酸化水素の生成速度の相関は弱く、本研究における過酸化水素の光生成には DOC の光分解以外の寄与が大きいと考えられる (Fig. 2)。

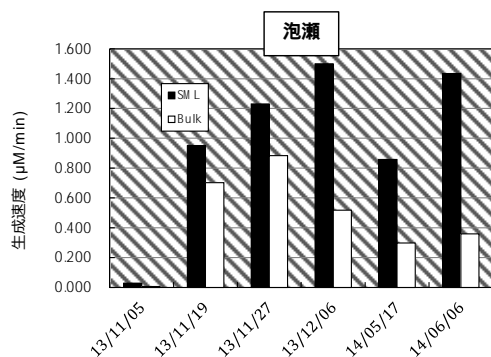


Fig. 2. 過酸化水素の光生成

海水中にシュウ酸のようなジカルボン酸が豊富に存在する場合、Fe(III)と結合し、錯イオンを形成するはずである。Fe(III)-シュウ酸錯体は、光によって、速やかに Fe(II)を生成するが、本研究では、Fe(II)の光生成は確認出来なかった。よって、SML および直下のバルク海水中のシュウ酸濃度は低いことが示唆された。

試料海水中において、Fe(II)の光生成は見られなかったものの、反応性の高い Fe(II)は全鉄の 10%程度を占めていた。SML とバルク海水間に有意差は見られなかった。そのため、Fe(II)は酸化されにくい状態で存在していることが示唆された。SML 中の Fe(II)が酸化されにくい状態で存在している場合、SML 中の過酸化水素生成の光化学反応が太陽光により活性化されたとしても、SML とバルク海水間でフェントン反応に差は無いと考えられ、本研究の結果と一致する。よって、OH の生成は、海水中の有機物の濃度や種類に大きく依存しているものの、フェントン反応の寄与は小さいことが示唆された。

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 1 件)

Arakaki, T., S. Azechi, Y. Somada, M. Ijyu, F. Nakaema, Y. Hitomi, D. Handa, Y. Oshiro, Y. Miyagi, A. Tshako, H. Murayama, Y. Higaonna, A. Tanahara, A. Itoh, S. Fukushima, K. Higashi, Y. Henza, R. Nishikawa, H. Shinjo, H. Wang, Spatial and Temporal Variations of Chemicals in the TSP Aerosols Simultaneously Collected at Three Islands in Okinawa, Japan, Atmospheric Environment, Vol. 97, 479 – 485 (2014). (査読あり)

[学会発表](計 6 件)

Higaonna Y., C. Tachibana, T. Kasaba, R. Ishikawa, T. Arakaki, Photochemical formation of hydroxyl radical, hydrogen peroxide and Fe(II) in the sea surface microlayer (SML) collected in Okinawa, Japan, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA (Dec. 19, 2014).

Irei, S., A. Takami, Y. Sadanaga, S. Nozoe, M. Hayashi, K. Hara, T. Arakaki, S. Hatakeyama, T. Miyoshi, Y. Yokouchi, H. Bandow, Field Studies for Secondary Organic Aerosol in the Transboundary Air, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA (Dec. 15, 2014).

東恩納裕美, 立花千恵子, 笠羽知葉, 新垣雄光, 「海水表面を覆う薄い有機膜 (SML) に存在する活性酸素に関する研究」, 日本海水学会第 65 年会, 那覇市, 2014 年 6 月 19 日.

Arakaki T., C. Anastasio, Y. Kuroki, H.

Nakajima, K. Okada, Y. Kotani, D. Handa, S. Azechi, T. Kimura, A. Tsuchioka, Y. Miyagi, Improving Our Understanding of Aqueous OH and Its Organic Sinks, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA (Dec. 13, 2013).

新垣雄光、沖縄辺戸岬で採取した大気エアロゾルの化学成分について(2005-2011)、第53回大気環境学会年回、神奈川大学、2012年9月12日。

Arakaki, T., S. Azechi, Y. Somada, M. Ijyu, F. Nakaema, Y. Hitomi, D. Handa, Y. Oshiro, Y. Miyagi, A. Tanahara, A. Itoh, Spatial and temporal variations of chemicals in bulk aerosols simultaneously collected at three islands in Okinawa, Japan, International Symposium on Aerosols in East Asia and Their Impacts on Plants and Human Health, Tokyo (Nov. 29, 2012).

〔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