学 位 論 文 題 名

Geochemical studies on the formation and transformation
of low molecular weight dicarboxylic acids
in the boundary layer of the arctic atmosphere

（北極大気境界層内における低分子ジカルボン酸の
生成と変質プロセスの地球化学的研究）

学位論文内容の要旨

北半球の人間活動によって大気中に放出される化学物質は、冬季には北極圏まで運ばれ北極霞（Arctic haze）を形成する。これまで北極エアロゾルの化学成分について硫酸・硝酸イオン、重金属など無機成分に関する報告例は多いが、有機物の研究は極めて限られていた。有機物はエアロゾル粒子の重量の数～数十%を占めており、地球化学的、大気化学的に重要な画分である。また、最近、有機物は雲凝結核として無機物と同じかそれ以上に作用し得る物質であるとの報告もあり、雲物理学の上でも注目されつつある。しかし大気中の有機エアロゾルを化合物レベルで記載する研究例は、これまで限られてきたのが実情である。

キャピラリーガスクロマトグラフを用いた都市エアロゾルの研究からシュウ酸など水に可溶性ジカルボン酸は有機エアロゾルの重要な構成成分（エアロゾル全炭素の1～5%を占める）であることが報告された。低分子ジカルボン酸はエアロゾルに広く存在する有機物であり、その極性により水蒸気を吸着しエアロゾルの雲凝結核への成長に影響を与える物質でもある。過去の観測結果より、北極エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の濃度が冬季と比較して春季に5～20倍高くなり、また、低分子ジカルボン酸と臭素との間に正の相関があることが知られている。しかしながら、ジカルボン酸の生成機構および他の化合物との関連はほとんど明らかにされていない。本研究の目的は、ジカルボン酸が生成する北極春季に高時間分解能および粒径別に採取したエアロゾル試料および積雪試料を用いて、ジカルボン酸の生成機構および他の化合物との反応機構を明らかにすることである。

本研究では、北極圏カナダ、アラート（82°30'N, 62°20'W）にて、1997年春季にハイボリュームエアサンプラーを用い24時間毎に採取された試料、及びインパクターを用い0.04 μmから14 μmまで12段階の粒径別で1週間毎に採取された試料を用いるとともに、2000年の冬季と春季にハイボリュームエアサンプラーを用い、48時間毎に採取された試料および積雪試料を用い、ジカルボン酸の生成と変質に関するプロセスを調べた。

1997年に採取されたエアロゾルの粒径別サンプルより、シュウ酸（C2）、マロン酸（C3）、コハク酸（C4）、グルタル酸（C5）が検出された。最も濃度が高かったのは、シュウ酸であり、次にマロン酸、コハク酸、グルタル酸であった。低分子ジカルボン酸（C2～C5）の粒径分布は微小粒子（0.24～1 μm）にピークを示し、粗大粒子側（2 μm以上）にはピークを示さなかった。日射量に変化するにしたがってジカルボン酸濃度の粒径分布が顕著に変動することはなかった。このことから、北極ポーラーサンライズ期にエアロゾル中の濃度が増加する低分子ジカルボン酸は、1次放出源由来でなく、大気中において揮発性炭化水素等の前駆体が酸化され二次的に生成しエアロゾルに付着したと考えられる。

24時間毎に採取されたエアロゾル試料からは、シュウ酸を始め、炭素数9のジカルボン酸であるアゼライン酸も検出された。濃度はシュウ酸が最も高く、ジカルボン酸の炭素数が増加するに従ってその濃度は減少した。ジカルボン酸は、サンプリング期間中濃度が5倍程度増加する期間があった。そのジカルボン酸濃度が増加している期間中、オゾン濃度は検出下限以下であり、エアロゾル中の臭素イオン濃度がピークを示した。北極春季では、境界層内のオゾンは不均一反応を伴う臭素原子との連鎖反応により減少する。その際、塩素原子も大気中で生成し、塩素原子が揮発性炭化水素を酸化していることが報告されている。このことから、北極春季境界層内のエアロゾル中の低分子ジカルボン酸濃度の増加は、揮発性炭化水素がハロゲン原子によって酸化されて生成することによると示唆される。オゾン減少時以外はOHラジカルが低分子ジカルボン酸の生成に効いてくると考えられる。

2000年に採取されたエアロゾルおよび積雪試料中の低分子ジカルボン酸を分析すると、明らかに冬季と春季ではジカルボン酸の濃度変動がジカルボン酸の炭素数で異なっていた。シュウ酸を除く炭素数5以下のジカルボン酸は春季の方が濃度が高く、逆に炭素数6以上のジカルボン酸は冬季に濃度が高い傾向を示した。これはジカルボン酸の起源の相違を示していると考えられる。炭素数の短いジカルボン酸は、春季の日射下で大気中において揮発性炭化水素から二次的に生成すると考えられる。炭素数の長いジカルボン酸は、人間活動由来の化学物質が大量に北極圏へ運ばれる冬季に、同様にして中緯度から高緯度に運ばれてきたものであることが考えられる。シュウ酸は、冬季と春季とで濃度の違いは確認されなかった。シュウ酸は臭素分子が存在すると分解することが室内実験により明らかとなっている。北極春季ではエアロゾル中の臭素の濃度が増加することから、シュウ酸は日射下で生成しているだけでなく分解もしており、そのため冬季と春季では濃度に違いが確認されなかったと考えられる。

さらに、2000年春季ではエアロゾル試料中にハロゲン化ジカルボン酸(クロロコハク酸、プロモコハク酸、プロモマロン酸)が極域で初めて検出された。ハロゲン化ジカルボン酸が検出されたエアロゾル試料は、境界層中のオゾン濃度が減少している期間に採取された。後方流跡線からオゾンが減少した大気塊は、北極海上を通過して、サンプリング地点に達したことがわかった。極域ではハロゲン化有機物は藻類などによって生成されることが報告されている。エアロゾル試料中のプロモマロン酸はメタンスルホン酸と良い相関を示した。メタンスルホン酸は海洋生物起源の有機物であるので、エアロゾル試料中の臭化ジカルボン酸の起源は、北極海の海水の周辺に存在する藻類などによって生成されたハロゲン化有機物、またはそれが分解したものであると考えられる。また、エアロゾル試料中のクロロコハク酸は、塩化物イオンと良い相関を示した。このことから、塩化ジカルボン酸は臭化ジカルボン酸の臭素を塩素で置換して生成したものであると考えられる。このようなハロゲン化ジカルボン酸は、極域の生物活動の大気へ与える影響を評価するのに重要なトレーサーとして期待される。

学位論文審査の要旨

主査	教授	河村公隆
副査	教授	吉川久幸
副査	教授	山崎孝治
副査	教授	太田幸雄 (北海道大学大学院工学研究科)
副査	助教授	中塚武

学位論文題名

Geochemical studies on the formation and transformation of low molecular weight dicarboxylic acids in the boundary layer of the arctic atmosphere

(北極大気境界層内における低分子ジカルボン酸の
生成と変質プロセスの地球化学的研究)

北半球の人間活動によって大気中に放出される化学物質は、冬季には北極圏まで運ばれ北極霞 (Arctic haze) を形成する。これまで北極エアロゾルの化学成分について硫酸・硝酸イオン、重金属など無機成分に関する報告例は多いが、有機物の研究は極めて限られていた。有機物はエアロゾル粒子の重量の数~数十%を占めており、地球化学的、大気化学的に重要な画分である。また、最近、有機物は雲凝結核として無機物と同じかそれ以上に作用し得る物質であるとの報告もあり、雲物理学の上でも注目されている。

低分子ジカルボン酸はエアロゾルに広く存在する有機物であり、その極性により水蒸気を吸着しエアロゾルの雲凝結核への成長に影響を与える物質でもある。過去の観測結果より、北極エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の濃度が冬季と比較して春季に5~20倍高くなり、また、低分子ジカルボン酸と臭素との間に正の相関があることが知られている。本論文では、ジカルボン酸が生成する北極春季に高時間分解能および粒径別に採取したエアロゾル試料および積雪試料を用いて、ジカルボン酸の生成機構および他の化合物との反応機構を明らかにすることを目的とした。

申請者は、北極圏カナダ、アラート (82°30'N, 62°20'W) にて、1997年春季にハイボリュームエアサンプラーを用い24時間毎に採取された試料、及びインパクトを用い0.04 μ mから14 μ mまで12段階の粒径別で1週間毎に採取された試料を用いるとともに、2000年の冬季と春季にハイボリュームエアサンプラーを用い、48時間毎に採取された試料および積雪試料を用い、ジカルボン酸の生成と変質に関するプロセスを調べた。

1997年に採取されたエアロゾルの粒径別サンプルより、シュウ酸(C2)、マロン酸(C3)、コハク酸(C4)、グルタル酸(C5)が検出された。最も濃度が高かったのは、シュウ酸であり、次にマロン酸、コハク酸、グルタル酸であった。低分子ジカルボン酸(C2~C5)の粒径分布は微小粒子(0.24~1 μm)にピークを示し、粗大粒子側(2 μm 以上)にはピークを示さなかった。日射量が増加するにしたがってジカルボン酸濃度の粒径分布が顕著に変動することはなかった。このことから、北極ポーラーサンライズ期にエアロゾル中の濃度が増加する低分子ジカルボン酸は、1次放出源由来でなく、大気中において揮発性炭化水素等の前駆体が酸化され二次的に生成しエアロゾルに付着したと考えた。

24時間毎に採取されたエアロゾル試料からは、シュウ酸を始め、炭素数9のアゼライン酸も検出された。ジカルボン酸は、サンプリング期間中濃度が5倍程度増加する期間があった。そのジカルボン酸濃度が増加している期間中、オゾン濃度は検出下限以下であり、エアロゾル中の臭素イオン濃度がピークを示した。これらの結果から、北極春季境界層内のエアロゾル中の低分子ジカルボン酸濃度の増加は、揮発性炭化水素がハロゲン原子によって酸化されて生成することが示唆された。オゾン減少時以外はOHラジカルが低分子ジカルボン酸の生成に関与すると考えられた。

2000年に採取されたエアロゾルおよび積雪試料中の低分子ジカルボン酸を分析すると、明らかに冬季と春季ではそれらの濃度変動が炭素数により異なっていた。シュウ酸を除く炭素数5以下のジカルボン酸は春季の方が濃度が高く、逆に炭素数6以上のジカルボン酸は冬季に濃度が高い傾向を示した。これはジカルボン酸の起源の相違を示していると考えられた。短鎖のジカルボン酸は、春季の日射下で大気中において揮発性炭化水素から二次的に生成すると考えられた。長鎖のジカルボン酸は、人間活動由来の物質が大量に北極圏へ運ばれる冬季に、同様にして中緯度から高緯度に運ばれてきたものと解釈された。シュウ酸は、冬季と春季とでは濃度の大きな違いは確認されなかった。シュウ酸は臭素分子が存在すると分解することが室内実験により明らかとなっている。北極春季ではエアロゾル中の臭素の濃度が増加することから、シュウ酸は日射下で生成するだけでなく同時に分解もおこっており、これが春季に濃度の大きな増加が認められなかった理由と考えられた。

さらに、2000年春季ではエアロゾル試料中にハロゲン化ジカルボン酸(クロロコハク酸、ブロモコハク酸、ブロモマロン酸)を極域で初めて検出した。ハロゲン化ジカルボン酸が検出されたエアロゾル試料は、境界層中のオゾン濃度が減少している期間に採取された。後方流跡線からオゾンが減少した大気塊は、北極海上を通過して、サンプリング地点に達したことがわかった。極域ではハロゲン化有機物は藻類などによって生成される。エアロゾル試料中のブロモマロン酸はメタンスルホン酸と良い相関を示した。メタンスルホン酸は海洋生物起源の有機物であるので、エアロゾル試料中の臭化ジカルボン酸の起源は、北極海の海氷の周辺に存在する藻類などによって生成されたハロゲン化有機物、またはそれが分解したものであると考えられた。また、エアロゾル試料中のクロロコハク酸は、塩化物イオンと良い相関を示した。このことから、塩化ジカルボン酸は臭化ジカルボン酸の臭素を塩素で置換して生成した可能性がある。

審査員一同は、申請者の研究成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や単位取得なども併せて、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに値する十分な資格を有するものと判定した。