

北極大気観測によるジカルボン酸の生成機構の解明

成川 正広 [北海道大学大学院地球環境科学研究科大気海洋圏環境科学専攻/博士課程]

背景・目的

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期と比較して春期に5~20倍高くな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期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。

内容・方法

本研究では、春期の北極圏カナダ、アラート($82^{\circ}30'N$, $62^{\circ}20'W$)にて、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 $0.04\mu m$ から $14\mu m$ 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。

一般に、エアロゾル中の化合物の生成プロセスはその粒径分布に反映されるため、ジカルボン酸の生成に関する情報を入手するためには粒径分布を知る必要がある。本研究では、北極春期に12段階の粒径別に分けて採取したエアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸をガスクロマトグラフ(GC)、GC/質量分析計(GC/MS)により測定する。北極春期のエアロゾル中に存在するジカルボン酸の粒径分布はこれまで報告されていない。極夜から白夜へ日射量が変化する時の粒径分布の変動を調べることにより、個々のジカルボン酸の光化学反応による生成プロセスおよびそのソースに関する情報を得ることができる。

結果・成果

春期の北極圏カナダ、アラート($82^{\circ}30'N$, $62^{\circ}20'W$)にて、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使用し $0.04\mu m$ から $14\mu m$ 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て低分子ジカルボン酸を分析した。

エアロゾル中の化合物の生成プロセスはその粒径分布に反映されるため、ジカルボン酸の生成に関する情報を入手するためには粒径分布を知る必要がある。本研究では、北極春期に12段階の粒径別に分けて採取したエアロゾル試料中の

低分子ジカルボン酸をガスクロマトグラフ(GC)、GC/質量分析計(GC/MS)により測定した。北極春期のエアロゾル中に存在するジカルボン酸の粒径分布はこれまで報告されていない。低分子ジカルボン酸(C2~C5)の粒径分布は微小粒子($0.24\sim 1\mu m$)にピークを示し、粗大粒子側($2\mu m$ 以上)にはピークを示さなかった。日射量が変化するにしたがって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濃度が増加する低分子ジカルボン酸は、1次放出源によるものではなく、大気中において揮発性炭化水素から二次的に生成しエアロゾルに付着したと考えられる。

粒径毎に採取されたエアロゾル試料中に目的成分を検出するには、試料を一週間単位で採取しなければならない。エアロゾル成分の時間分解能をあげた情報を得るために、24時間毎に粒径別に分けないエアロゾル試料を採取した。粒径別に採取された試料と高時間分解能に採取された試料から、より詳細なエアロゾル中のジカルボン酸の挙動が明らかにできる。24時間毎に採取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、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発生し、揮発性炭化水素を酸化していることが知られている。このことから、北極春季の境界層内低分子ジカルボン酸は、揮発性炭化水素がハロゲン原子により酸化されて生成する可能性があ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効いてくると考えられる。また、オゾン減少時の低分子ジカルボン酸の粒径分布は、サンプルが1週間毎に採取されたものであったため、オゾン減少前後での低分子ジカルボン酸の顕著な粒径分布の変動は検出されなかった。

今後の展望

これまでの申請者の研究から、春期の北極大気境界層内において採取されたエアロゾル試料中に、ジカルボン酸に臭素の付加した化合物(プロモハク酸、プロモマロン酸)が同定、定量された。また、標準物質との比較はまだあるが、プロモブタナール等の低分子含臭素有機物も検出されている。このような化合物は冬期のエアロゾル試料中には存在しない。海洋中の藻類は臭素を含んだ有機物を生成する。エアロゾルの生成源として、春期の北極周辺の海域では、爆発的に発生する藻類により多量に生成される含臭素有機物が考慮されるべきかもしれない。