

1. 7. 大気化学

地表付近の大気の主成分は、窒素が78%、酸素が21%である。この2成分が地球大気の99%を占めるが、それ以外に、アルゴン0.93%、二酸化炭素0.04%が存在する (Brasseur et al., 1999)。近年、二酸化炭素の濃度は、人間活動による化石燃料の消費によって増加傾向にある。一般に地球大気の組成は「乾燥大気」として表され、上の数字には水蒸気は考慮されていない。大気中の水蒸気は最大で4%にもなるが、場所・時間・気温によって大きく変動する。大気の主成分に関する研究は、二酸化炭素濃度の変動や酸素濃度の減少など、地球温暖化・気候変動研究の一環として取り組まれているが、近年の大気化学研究では、それ以外の微量成分が研究対象になっていることが多い。

第一に重要なのは、揮発性（気体として存在する）微量成分である。それには、窒素酸化物、亜硫酸ガス、アンモニア、オゾンなどの無機成分が含まれるが、窒素酸化物の主要なソースは自動車排ガスなど化石燃料の燃焼やバイオマス燃焼である。亜硫酸ガスのソースは、石炭燃焼や火山である。それらは、大気中の酸化反応によって硫酸エアロゾルに変換される。大気中には、メタン、エタン、プロパンなどの揮発性有機物 (VOC) も存在する。これらは、水田などの湿地、ガス田・油田などから放出される。さらに、ギ酸・酢酸などのモノカルボン酸は、重要なガス成分として報告されている (Kawamura et al., 2000; Razavi et al., 2011; Stavrakou et al., 2012)。一方、植物からはイソプレン、 α -ピネンなどのモノテルペン、セスキテルペンなどのVOC

(BVOC) が大量に放出されるが（メタンの放出量の数倍から10倍）、それらテルペン類は二重結合の存在により高い反応性をもつ。そのためにBVOCの濃度自体はpptレベルと低い。しかし、これらVOCは光化学酸化によって微粒子を生成するので有機エアロゾルの先駆体として重要である (Claeys et al., 2004a)。

第二に重要な微量成分は微粒子（エアロゾル）である。エアロゾルは太陽光を反射・吸収する。また、雲凝結核として雲の生成に関与し、太陽放射のエネルギーバランスに深く関与する。また、降水など地球上の水循環にも関わる重要な物質である (Andreae and Crutzen, 1997)。エアロゾルは無機および有機エアロゾルに大別できるが、微細粒子（例えば、直径1 μm 以下）には有機物が濃集しその割合は30%から70%と高い (Kanakidou et al., 2005)。アマゾンなど熱帯林では有機物が微粒子に占める割合が90%に達することがある。有機エアロゾルは、その重要な画分が低分子ジカルボン酸など水溶性成分であることから、吸湿特性が高く雲の形成など気象現象に深く関わり地球温暖化を抑制する役割もある。

大気中に存在する数多くの有機成分の測定には、ガスクロマトグラフ (GC)、GC/MSが広く使用されている。大気中の有機物の研究の初期（1970–80年代）には、堆積物中

の有機物の測定に用いられてきた試料の処理法やGC/MS法が応用されてきたが (Simoneit, 1984; Simoneit et al., 1977), 1990年代以降には大気試料に特有な有機成分が発見され, それに対応したサンプリング法, 試料処理, 抽出法, および, 誘導体化法が開発されてきた. ここでは, エアロゾル中の有機物の研究で開発されてきた測定法をいくつか紹介する.

大気中に蟻酸や酢酸が高い濃度で存在することが初めて報告されたのは, アマゾンの降水試料であった. これらの有機酸は降水の酸性度に対して80%も寄与していることが示された (Keene and Galloway, 1984). この時に使われた分析法は, イオンクロマトグラフィー (IC) 法であった. しかし, IC法で検出できる有機酸は濃度の高いギ酸・酢酸に限られ, プロピオン酸以上の有機酸の測定は難しかった. これに対して, 有機酸をp-ブロモフィナシルエステルに誘導体化した後, キャピラリーGCで測定することにより有機酸の微量分析が可能になった (Kawamura and Kaplan, 1984). この方法は, ギ酸から炭素数 C_{10} の有機酸をガス, エアロゾル, 降水, 雪試料に応用することができ, 更に, Isobutyric acidなど分枝のカルボン酸, 安息香酸など芳香族有機酸も検出できる. 大気中の有機酸の大部分は気体として存在するが, アンモニアなど塩基濃度が高い場合には粒子相にも存在する (Kawamura et al., 1996b). また, GC/MSに導入することにより未知ピークの同定も可能である. これまで, この方法を改良することによって, グリコール酸, 乳酸などのヒドロキシカルボン酸も降雪 (Kawamura et al., 2012), 海洋大気エアロゾル中 (Miyazaki et al., 2014) に検出されている.

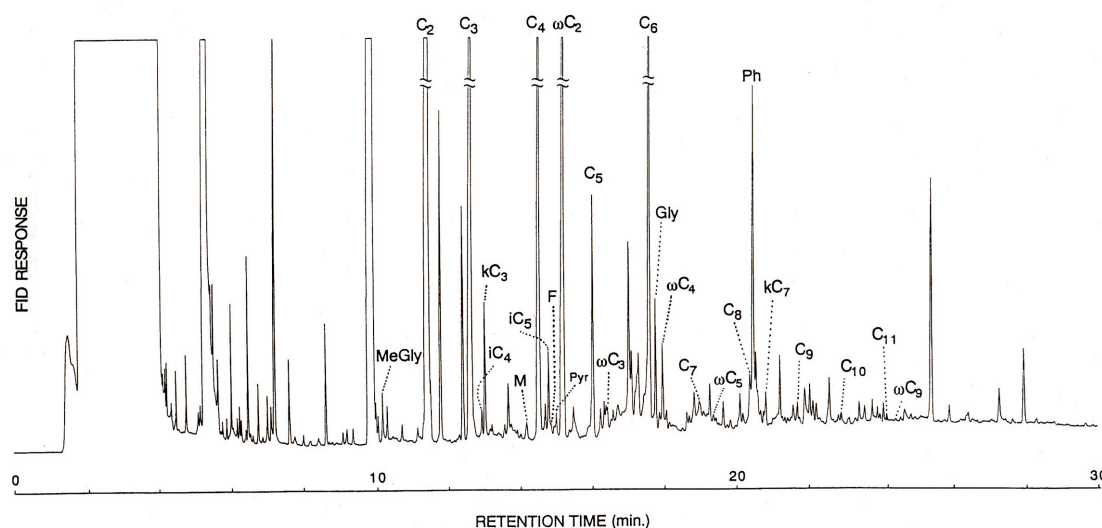


図 1. 北極 Alert で採取されたエアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸類のガスクロマトグラフ (Kawamura et al., 1996a) .

これに対して, シュウ酸など低分子ジカルボン酸はエアロゾル中の主要な有機成分である. これらは蒸気圧が比較的低いこと, アンモニアや金属と塩を形成することにより, 大部分は微粒子として存在しガス相での存在量は大きくはない. 図 1 に, 北極

大気エアロゾル中に検出された低分子ジカルボン酸，ケトカルボン酸，および， α -ジカルボニル（グリオキサール，メチルグリオキサール）のブチルエステルまたはジブトキシアセタール誘導体の GC クロマトグラムを示す．シュウ酸が優位であり，マロン酸，コハク酸がそれに続く．このようなジカルボン酸類の分布は，都市，海洋，極域に大気中で広く見られる (Fu et al., 2013; Kawamura et al., 2005; Kawamura et al., 1996a; Kawamura et al., 2013)．ジカルボン酸がエアロゾル炭素に占める割合は都市域での 1%程度から，外洋大気中で 20%程度まで増加するが，その理由は光化学酸化によって，これらのジカルボン酸が大気中で生成するためである．

大気エアロゾル試料を有機溶媒（メタノール／塩化メチレン）で抽出し BSTFA 試薬で TMS 誘導体化し GC/MS で分析する方法は，バイオマス燃焼のトレーサーであるレボグルコサンの測定に使われている (Simoneit, 2002)．また，この方法により糖類の分析も可能である (Fu et al., 2008)．更に，最近では，イソプレンやモノテルペンの酸化生成物の測定にも応用され (Claeys et al., 2004a; Fu et al., 2009)，有機エアロゾルの起源，生成プロセスの研究でよく使われている．図 2 に，イソプレンなど BVOC の代表的な酸化生成物である 2-メチルテトラール，ピノン酸などの化学式を示す．これらの化合物は，イソプレンやモノテルペンの二次有機エアロゾル (SOA) トレーサーとして大気化学の分野で使われるようになってきている (Claeys et al., 2004b; Fu et al., 2009)．

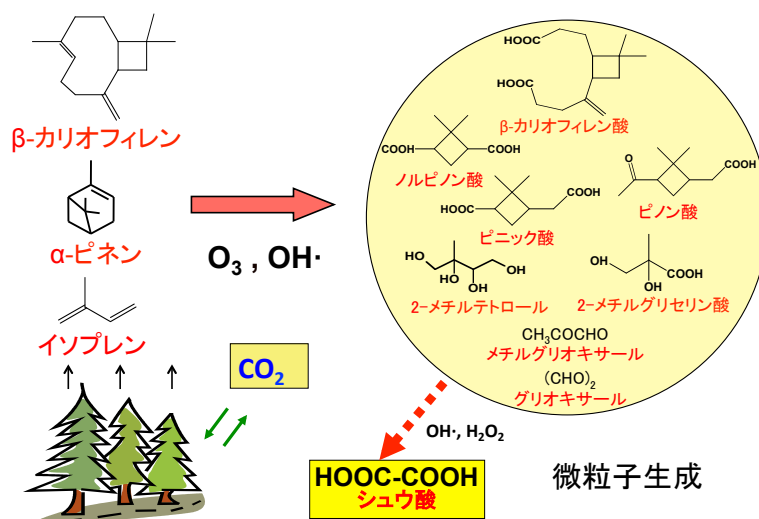


図 2．生物起源 VOC の光化学酸化によって大気中で生成する二次生成物．

文献

- Andreae, M.O., Crutzen, P.J., 1997. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276, 1052-1058.
- Brasseur G. et al. (ed.) 1999, *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford Univ. Press, pp.654.

- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W., 2004a. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science* 303, 1173-1176.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., Maenhaut, W., 2004b. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmos. Environ.* 38, 4093-4098.
- Fu, P., Kawamura, K., Usukura, K., Miura, K., 2013. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise. *Mar Chem* 148, 22-32.
- Fu, P.Q., Kawamura, K., Okuzawa, K., Aggarwal, S.G., Wang, G., Kanaya, Y., Wang, Z., 2008. Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain. *J. Geophys. Res., [Atmos]* 113, D19107, doi:10.1029/2008JD009900.
- Fu, P.Q., Kawamura, K., Chen, J., Barrie, L.A., 2009. Isoprene, monoterpene, and sesquiterpene oxidation products in the high Arctic aerosols during late winter to early summer. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4022-4028.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1053-1123.
- Kawamura, K., Kaplan, I.R., 1984. Capillary gas-chromatography determination of volatile organic-acids in rain and fog samples. *Analytical Chemistry* 56, 1616-1620.
- Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996a. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmos. Environ.* 30, 1709-1722.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I.R., 1996b. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atmos. Environ.* 30, 1035-1052.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I.R., 2000. Homologous series of C₁-C₁₀ monocarboxylic acids and C₁-C₆ carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. *Atmos. Environ.* 34, 4175-4191.
- Kawamura, K., Imai, Y., Barrie, L.A., 2005. Photochemical production and loss of organic acids in high Arctic aerosols during long-range transport and polar sunrise ozone depletion events. *Atmos. Environ.* 39, 599-614.
- Kawamura, K., Matsumoto, K., Tachibana, E., Aoki, K., 2012. Low molecular weight (C₁-C₁₀) monocarboxylic acids, dissolved organic carbon and major inorganic ions in alpine snow pit sequence from a high mountain site, central Japan. *Atmos Environ* 62, 272-280.
- Kawamura, K., Tachibana, E., Okuzawa, K., Aggarwal, S.G., Kanaya, Y., Wang, Z.F., 2013. High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and alpha-dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season. *Atmos Chem Phys* 13, 8285-8302.
- Keene, W.C., Galloway, J.N., 1984. Organic acidity in precipitation of North-America. *Atmos Environ* 18, 2491-2497.
- Miyazaki, Y., Sawano, M., Kawamura, K., 2014. Low-molecular-weight hydroxyacids in marine atmospheric aerosol: evidence of a marine microbial origin. *Biogeosciences* 11, 4407-4414.
- Razavi, A., Karagulian, F., Clarisse, L., Hurtmans, D., Coheur, P.F., Clerbaux, C., Muller, J.F., Stavrakou, T., 2011. Global distributions of methanol and formic acid retrieved for the first time from the IASI/MetOp thermal infrared sounder. *Atmos Chem Phys* 11, 857-872.
- Simoneit, B.R.T., Chester, R., Eglinton, G., 1977. Biogenic Lipids in Particulates from Lower Atmosphere over Eastern Atlantic. *Nature* 267, 682-685.
- Simoneit, B.R.T., 1984. Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and

- pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmos. Environ.* 18, 51-67.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning-a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* 17, 129-162.
- Stavrakou, T., Muller, J.F., Peeters, J., Razavi, A., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P.F., Hurtmans, D., De Maziere, M., Vigouroux, C., Deutscher, N.M., Griffith, D.W.T., Jones, N., Paton-Walsh, C., 2012. Satellite evidence for a large source of formic acid from boreal and tropical forests. *Nature Geoscience* 5, 26-30.

執筆者：河村公隆

*以下の形式で引用ください。

河村公隆（著），第1部第7章 大気化学「日本有機地球化学会監修 地球・環境有機分子質量分析マニュアル2014（暫定版）」，日本有機地球化学会，2014. <http://www.ogeochem.jp/manual.html>