HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	大気エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の分布と安定炭素同位体比
Author(s)	河村, 公隆
Relation	大気圏と生物圏の相互利用. 北海道大学低温科学研究所編
Citation	低温科学, 68, 101-106
Issue Date	2010-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/45169
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS68_015.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 68 （2010） 101-106

大気エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の分布と安定炭素同位体比

河村　公隆[1)]

2010 年 2 月 13 日受付，2010 年 2 月 17 日受理

低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比（δ^{13}C）の測定法について説明し，海洋エアロゾル試料中のジカルボン酸の δ^{13}C 値の特徴とそれから得られる大気化学情報解読の可能性について解説する．本研究では赤道域を含む外洋大気中でシュウ酸など低分子ジカルボン酸が生物起源有機物の安定炭素同位体比にくらべ極めて高い δ^{13}C 値を示すことを見つけた．本稿では，その結果について概説するとともに，低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比を有機エアロゾルの光化学的変質（エイジング）のトレーサーとして使える可能性についても考察する．

Distributions and stable carbon isotope ratios of low molecular weight dicarboxylic acids in the atmospheric aerosols

Kimitaka Kawamura[1]

Stable carbon isotopic composition (δ^{13}C) has been studied for C_2-C_9 diacids in the remote marine aerosols (n＝32) collected from the Pacific Ocean including tropics (34°N-14°S, 140°E-150°W). Their isotopic compositions showed a diverse variation with the highest values in oxalic (C_2) acid (range: ＋4.1 to ＋15.3 ‰, av. ＋10.3 ‰), followed by malonic (C_3) acid (－11.2 to －3.1 ‰, av. －7.3 ‰) and succinic (C_4) acid (－29.9 to －11.2 ‰, av. －17.6 ‰). The isotope ratios generally decrease with an increase in their carbon chain length, showing the lowest value of azelaic (C_9) acid (av. －22.4 ‰). Although a significant enrichment of ^{13}C in oxalic acid was found in all the remote marine aerosol samples, highest δ^{13}C values were observed in the samples collected in the equatorial Pacific. We found that the δ^{13}C values sharply increased as a function of ambient temperature and relative abundance of diacid-carbon in TC at a latitudinal transect in the western (0-35°N) and central equatorial Pacific (18°S to 20°N). This study suggests that photochemically induced degradation may be responsible to the enrichment of ^{13}C in the C_2-C_4 diacids in the remote marine atmosphere. We propose that δ^{13}C values of small diacids can be used as potential tracer of photochemical aging of organic aerosols.

1. はじめに

低分子ジカルボン酸は有機エアロゾルの主成分の一つとして陸上•海洋•極域大気中に広く分布する．また，降水・降雪中にも高い濃度で検出されている．ジカルボン酸は極性が高く水溶性であることから，エアロゾル中でのジカルボン酸の存在は微粒子の凝結核能力を高める効果を持つと考えられる（河村，2006）．また，それらは雲凝結核・氷晶核として水蒸気の凝結とその後の挙動を決定し，雲による太陽光の反射に深く関与する．これまで，シュウ酸を主成分とするジカルボン酸の起源については化石燃焼の燃焼過程などからの一次生成に加えて，汚染性の芳香族炭化水素，生物起源の揮発性有機物，植物起源の不飽和脂肪酸などの光化学的酸化反応による二次的生成が提案されている（Kawamura et al., 1996；河村，2006）．しかし，その起源，生成機構•経路については依然として不明な点が多い．

Kawamura and Watanabe（2004）は，低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比（δ^{13}C）を測定する方法論をガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計（GC/IRMS）を用いて開発し，大気エアロゾルおよび降雪試料に応用した．その結果，札幌で採取したエアロゾル・降雪試料中のシュウ酸（C_2）の δ^{13}C 値は，－17.0 ‰から－28.4 ‰の広い範囲で変動することを明らかにした．また，シュウ酸の同位体比は，マロン酸（C_3）やコハク酸（C_4）に比べて高い値を示すことを報告した．Aggarwal and Kawamura（2008）は，札幌にて 5 月から 7 月に採取したエアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸の分子分布を

1）北海道大学低温科学研究所
[1] Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan

ガスクロマトグラフィー（GC）にて調べると共に，シュウ酸，マロン酸，コハク酸など低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比をGC/IRMSにて測定した．その結果，シュウ酸が最も高いδ^{13}C値（平均 −18.8‰）を示すことを明らかにし，ジカルボン酸のδ^{13}Cは炭素数の増加と共に減少し，アゼライン酸（C_9）で最も低い値（平均 −28.1‰）を示すことを見いだした．また，シュウ酸の前駆体であるグリオキサール（平均 −19.1‰），グリオキサール酸（−19.6‰）およびピルビン酸（−20.3‰）も高い同位体比を示した．更に，C_2，C_3，C_4のδ^{13}Cは，水溶性有機炭素（WSOC）と有機炭素（OC）の濃度比（WSOC/OC）が増加すると共に増大することを示した．WSOC/OC比の増加は光化学的酸化によって有機エアロゾルがより水溶性になることを意味している．この結果からAggarwal and Kawamura（2008）は，低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比は光化学的変質の進行とともに増加することを提案し，δ^{13}Cが有機物のエイジングのトレーサーに使えると考えた．

Wang and Kawamura（2006）は，日本から南極大陸までの西部太平洋・南大洋上で採取した海洋エアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸，ケトカルボン酸などを測定した．同時に，その安定炭素同位体比をGC/IRMSにより測定した．すべての試料中でシュウ酸が最も高い濃度を示し，マロン酸，コハク酸がそれに続いた．低分子ジカルボン酸の濃度はアジア大陸・ニュージーランド・オーストラリアに近い海域で高い値を示した．ジカルボン酸などの安定炭素同位体比の分布は緯度的な特徴を示すことがわかった．すなわち，シュウ酸の安定炭素同位体比は赤道を含む低緯度でより高くなる傾向を，中緯度ではより低くなる傾向を示した．C_2，C_3，C_4のδ^{13}C値は，日射強度と正の相関を示したことから，ジカルボン酸の光化学的変質がそのδ^{13}C変動を支配する因子であると考えた．これらの研究は，ジカルボン酸の光化学的変質の結果，水溶性有機物は同位体的により重くなることを示すとともに，ジカルボン酸の安定炭素同位体比が大気中での光化学的変質のトレーサーとして使える可能性を示している．

本研究では，赤道域中部太平洋を含む外洋大気中で採取した海洋エアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸のδ^{13}Cを測定することにより，太平洋大気中のジカルボン酸の起源および反応機構に関する新たな情報を入手することを目的にする．本稿では，個別ジカルボン酸のδ^{13}C測定法について解説し，海洋エアロゾル試料中のジカルボン酸のδ^{13}C値の分布の特徴を報告する．更に，ジカルボン酸の安定炭素同位体比から光化学的変質に関する新たな大気化学的情報の解読の可能性について考察する．

2．測定法の原理と方法

ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計（GC/IRMS）を用いた，低分子ジカルボン酸の測定原理について以下に述べる．まず，エアロゾル試料から純水を用いてジカルボン酸を抽出し，14% BF_3/n-ブタノールによりブチルエステル誘導体を生成する（Kawamura and Ikushima, 1993）．ブチルエステルをGCに注入し，GCカラム上で相互に分離したエステル類を，オンラインで燃焼管に導入し二酸化炭素に変換する．更に，生成したCO2をIRMSに導入して個別ジカルボン酸ブチルエステルの安定炭素同位体比（δ^{13}C）を測定する（Kawamura and Watanabe, 2004）．図1に装置の概念図を示す．

測定したエステルの同位体比（$\delta^{13}C_{DiBE}$）と誘導体化試薬であるn-ブタノールの同位体比（$\delta^{13}C_{BuOH}$）から，以下の同位体マスバランス式を用いて，目的とするジカルボン酸の同位体比（$\delta^{13}C_{Diacid}$）を計算した．用いたn-ブタノールの同位体比（$\delta^{13}C_{BuOH}$）は，−29.70±0.19‰である．

$$\delta^{13}C(‰)=[(^{13}C/^{12}C)_{sample}/(^{13}C/^{12}C)_{PDB\ std}-1]\times10^3$$

$$HOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH + 2C_4H_9OH \rightarrow H_9C_4OOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOC_4H_9$$

（Unknown $\delta^{13}C_{Diacid}$）（Known $\delta^{13}C_{BuOH}$）（Measured $\delta^{13}C_{DiBE}$）

$$\delta^{13}C_{DiBE}=f_{Diacid}\times\delta^{13}C_{Diacid}+f_{BuOH}\times\delta^{13}C_{BuOH}$$

ここで，f_{Diacid}とf_{BuOH}は，ブチルエステル分子におけるジカルボン酸炭素とブタノール炭素の割合（分率）を意味する．GC/IRMS測定の直前に，n-C_{13}アルカン（−27.24±0.04‰）を内部標準としてエステル試料に添加した．標準物質（C_2-C_6ジカルボン酸）を用いた測定の誤差は0.8‰以下であった．GC/IRMS測定は各試料につき2回おこない，平均値を求めた．

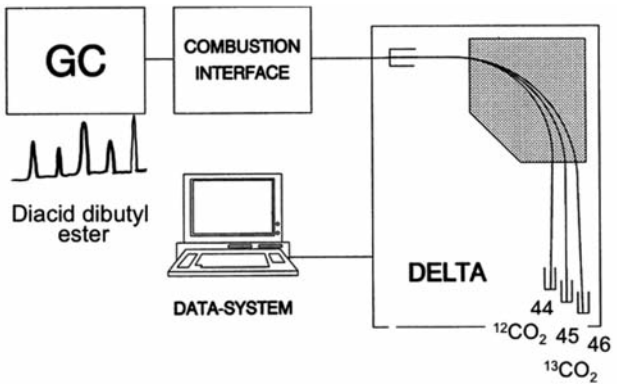

図1：ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計（GC/IRMS）装置の概念図．

3．海洋エアロゾルの採取と試料の分析

海洋エアロゾル試料は，白鳳丸の航海（1990 年 9 月から 12 月）により北緯 34 度から南緯 14 度，東経 140 度から西経 150 度の海域で採取された．航跡図を図 2 に示す．エアロゾル粒子は，ハイボリュームエアサンプラーと石英フィルター（500°Cで加熱し有機物を除去したもの）を用いて 2 日毎に採取された．フィルター試料は，テフロンライナーを埋め込んだスクリューキャップ付きのガラス瓶に密閉され冷凍保存された（Kawamura and Sakaguchi, 1999）．

石英フィルターの一部を切り取り，有機物を除去した純水で 3 回抽出した後，ロータリーエバポレーターにて濃縮し，窒素気流下で乾燥した．ジカルボン酸を含む画分に BF_3/n-ブタノールを加えて，100°C，1 時間エステル化を行った．生成したブチルエステル類を n-ヘキサンで抽出し，GC/FID にてジカルボン酸類の定量を行った．全ての試料でシュウ酸（C_2）が最高濃度を示し（6.5–161 ng m^{-3}），マロン酸（C_3），コハク酸（C_4）がそれに続いた（Kawamura and Sakaguchi, 1999）．ジカルボン酸の濃度は炭素数の増加と共に減少した．しかし，アゼライン酸（C_9）は，相対的に高い濃度を示した．シュウ酸の全ジカルボン酸濃度（10–248 ng m^{-3}）に占める割合は 45–75%（平均 65%）であり，アジア大陸近傍から中部太平洋に行くに従いその割合は増加傾向を示した．ジカルボン酸濃度は，大陸近傍で最大を示し赤道太平洋で大きく減少したが，エアロゾル全炭素に占めるジカルボン酸の割合は逆に赤道太平洋で最大値 16%を示した（Kawamura and Sakaguchi, 1999）．

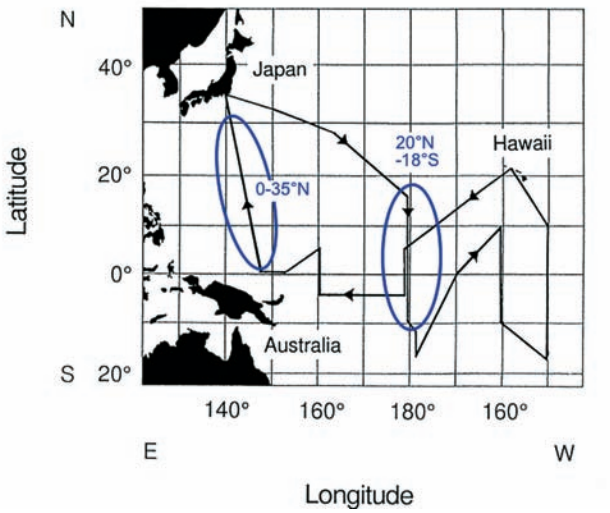

図 2：太平洋上での海洋エアロゾルの採取経路（KH90–2&3）（Kawamura and Sakaguchi, 1999）．

4．ジカルボン酸の安定炭素同位体比の測定結果と考察

図 3 に赤道域を含む北太平洋上で採取した大気エアロゾル試料中のジカルボン酸類の同位体比の平均値を示す．海洋エアロゾル中の個々のジカルボン酸の $\delta^{13}C$ 値は，−30 ‰以下から＋15 ‰まで大きく変動したが，同位体比には特徴的な傾向が存在することがわかった．すなわち，ジカルボン酸の $\delta^{13}C$ 値はシュウ酸（C_2）で極めて高い値を示し，炭素数の増加と共に低くなることである．特に，シュウ酸の $\delta^{13}C$ 値は，＋4.1 から＋15.3 ‰（平均＋10.3 ‰）と非常に高い値を示した．このように高い値はこれまで研究されてきた陸上エアロゾルや沿岸域の海洋エアロゾル試料中では測定されていない．また，マロン酸（C_3）（平均−7.2 ‰）もこれまでに報告された結果に比較して高い値を示した．これらの $\delta^{13}C$ 値は，C3 植物（−22 ‰から−33 ‰，平均−28 ‰）および C4 植物（− 9 ‰から−16 ‰，平均−12 ‰）で報告されてきたバルク有機物の $\delta^{13}C$ 値と比べて著しく高く（Deines, 1980），これら低分子ジカルボン酸の起源は生物由来の有機物そのものでは説明できない（Cachier et al., 1986；Sackett, 1987；Coffin et al., 1994）．一方，アゼライン酸（C_9）は，海洋または陸上植物起源のオレイン酸など C-9 位に二重結合を持つ不飽和脂肪酸の光化学的酸化により大気中で生成されるが（Kawamura and Gagosian, 1987），その $\delta^{13}C$ 値は−22.43 ‰（平均）を示した．この値は，陸起源有機物よりもむしろ海洋有機物の $\delta^{13}C$ 値に近い（Sackett, 1987；Hoefs, 1997）．おそらく，アゼライン酸の前駆体は陸上起源ではなく，海洋起源の不飽和脂肪酸であろう．シュウ酸，マロン酸など低分子ジカルボン酸の高い $\delta^{13}C$ 値は，これらジカルボン酸が生物から直接放出されたものではなく，むしろ大気中での光化学的プロセスにより同位体分別が起こったことを示唆している（Wang and Kawamura, 2006）．一方，炭素鎖のより長いアゼライン酸の $\delta^{13}C$ は，前駆体

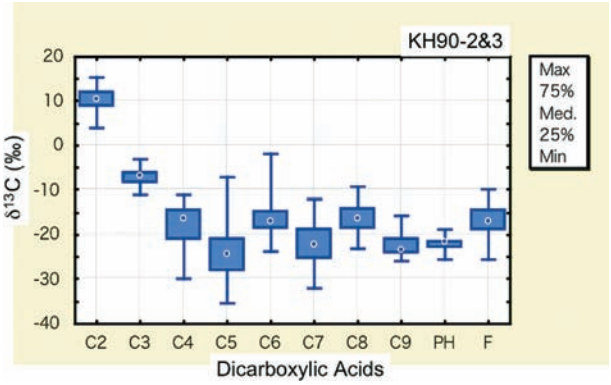

図 3：北太平洋で採取した海洋エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比（$\delta^{13}C$）の箱ひげプロット（最大，最小および中央値）．Cn は炭素数 n の直鎖飽和ジカルボン酸，PH はフタル酸，F はフマル酸を示す．

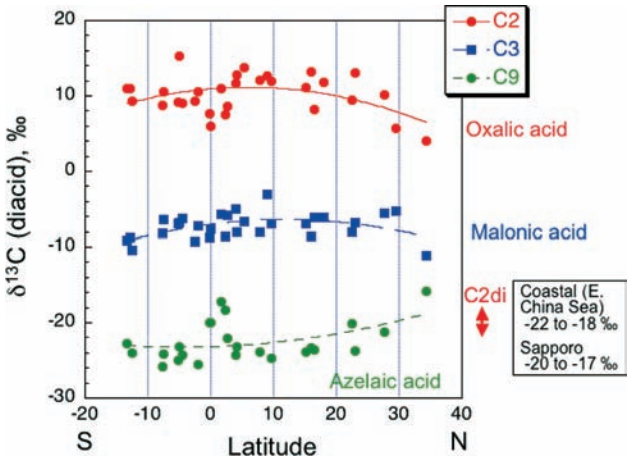

図 4：太平洋上で採取した海洋エアロゾル中のシュウ酸，マロン酸，アゼライン酸の安定炭素同位体比（$\delta^{13}C$）の緯度分布．沿岸域（E. China Sea）のデータは，韓国・チェジュ島 Gosan サイトで採取したエアロゾル試料，Sapporo のデータは北海道大学低温科学研究所の屋上で採取したエアロゾル試料の結果である．

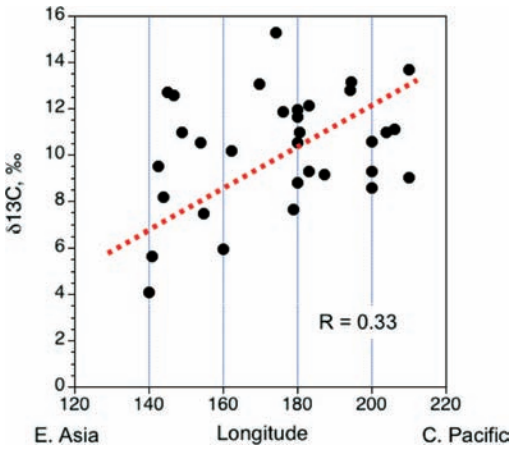

図 5：太平洋上で採取した海洋エアロゾル中のシュウ酸の安定炭素同位体比（$\delta^{13}C$）の経度分布．

である起源有機物の同位体比をより反映すると考えられる．

図 4 に，主要なジカルボン酸の $\delta^{13}C$ 値の太平洋上における緯度分布を示す．シュウ酸の $\delta^{13}C$ 値は，中緯度よりも低緯度で高い傾向にある．同様の傾向は，マロン酸でも認められる．比較のために，図 4 に韓国・チェジュ島で採取した海洋エアロゾルと札幌で採取したエアロゾル試料中のシュウ酸の $\delta^{13}C$ 値の範囲を示した．外洋大気中のシュウ酸の安定炭素同位体比が沿岸域の値に比べて如何に高いかが理解できる．今回得られた緯度分布は，西部太平洋で観測されたジカルボン酸の $\delta^{13}C$ の緯度分布の傾向（シュウ酸で最大−6.7 ‰）と一致するが（Wang and Kawamura, 2006），同位体比の値は今回研究された海域ではるかに高いことが特徴的である．C_2，C_3 の高い同位体比が観測された場所が，日射が強くかつ陸から遠く離れた赤道中央太平洋であることから（図 2），本研究の結果は，外洋大気中ではジカルボン酸が光化学的プロセスをより強く受けている可能性を示している．一方，アゼライン酸の $\delta^{13}C$ 値は，赤道付近でやや高い値が見られたが，シュウ酸やマロン酸で見られた様な緯度分布の傾向は認められなかった．むしろ，高緯度側で高くなる様にも見える（図 4）．しかし，その理由については現在のところよくわからない．

図 5 にシュウ酸の $\delta^{13}C$ を経度に対してプロットした．興味あることに，シュウ酸の同位体比はアジア大陸に近い西部北太平洋から中部太平洋に向かって増加しているのが観察された．この結果は，海洋大気中のシュウ酸の安定炭素同位体比は外洋域でより高くなることを意味している．おそらく，陸上に起源を持つエアロゾル中のシュウ酸が大気中を長距離輸送される間に光化学的変質を受け，同位体的に重くなる反応が起こっていると思われる．これらのエアロゾル試料の多くは，低緯度で採取されていることから，大気塊の起源域としてアジア域だけでなく貿易風による中米からの大気輸送も関係していると思われる．一方，海洋に起源を持つエアロゾル中のシュウ酸も同様の光化学プロセスを受けることにより同位体的に重くなっていると考えられる．

白鳳丸の航海中には，南北方向にかなりの長い距離を移動する場面が 2 回あった（図 2）．図 6 に，東経 140 度から 148 度の間で赤道付近から日本近海（北緯 35 度近く）までを航海した時に採取した海洋エアロゾル試料中のシュウ酸の $\delta^{13}C$ 値をエアロゾル炭素に占めるシュウ酸の割合に対してプロットする．一般に，都市大気など大気中ではシュウ酸の光化学的生成が進行するとエアロゾル炭素に占めるシュウ酸の割合は増加することが知られている（Kawamura and Ikushima, 1993）．今回分析された海洋大気試料でも，シュウ酸のエアロゾル炭素に占める割合は中部太平洋において増加することが観察された（Kawamura and Sakaguchi, 1999）．図 6 に示した結果は，有機エアロゾルの光化学的変質が進行すると

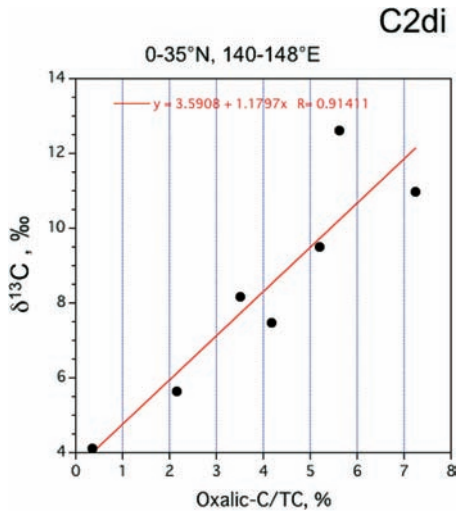

図 6：西部北太平洋（0–35°N，140–148°E）で採取した海洋エアロゾル中のシュウ酸の安定炭素同位体比（$\delta^{13}C$）とエアロゾル炭素に占めるシュウ酸態炭素の割合（Oxalic-C/TC）との関係．

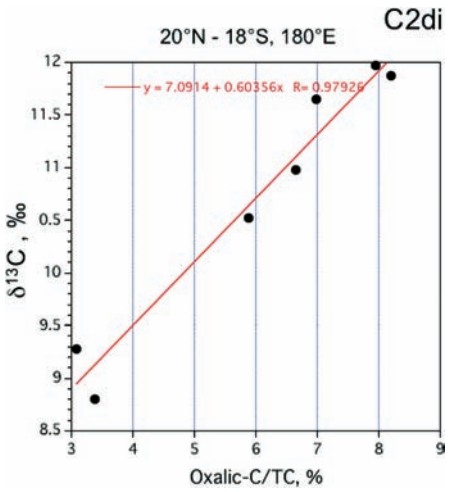

図 7：中央太平洋（20°N–18°S，180°E）で採取した海洋エアロゾル中のシュウ酸の安定炭素同位体比（$\delta^{13}C$）とエアロゾル炭素に占めるシュウ酸態炭素の割合（Oxalic-C/TC）との関係．

共にシュウ酸の $\delta^{13}C$ 値が増加することを意味している．

同様の傾向は，日付変更線に沿って赤道を横断する北緯 20 度から南緯 18 度までの航海で採取された海洋エアロゾル試料中のシュウ酸の測定結果でも認められた（図 7 参照）．この結果は，エアロゾル炭素に占めるシュウ酸の割合が増えるときに，すなわち，有機エアロゾルがより変質をうけるときに，シュウ酸の同位体比はより高い方向にシフトすることを支持している．

また，赤道から日本近海に至る西部北太平洋海域において採取したエアロゾル試料の分析結果より，気温が高いほどシュウ酸の安定炭素同位体比は高くなることがわかった（図には示していない）．一般に，気温は低緯度で高いことから，この結果は日射の強さとも関係している．おそらく，気温よりも日射の方が同位体比の変化に影響すると思われる．南北方向の海洋観測で得られたこれらの結果は，海洋有機エアロゾルの光化学的変質が起こるときにシュウ酸の安定同位体比は高くなることを示している．

今回得られた同位体分別は生体中で起こる分別とは逆の傾向であり，生物過程ではとうてい説明できない．現在のところ直接的証拠はないものの，シュウ酸の高い同位体比は光化学的変質過程を通してもたらされたものであると考えられる．おそらく，様々な前駆体有機物の酸化過程の最終生成物としてシュウ酸が生成されるが，そのシュウ酸も光化学的に分解を受けていると思われる．その際に，^{12}C–^{12}C 結合は ^{12}C–^{13}C 結合に比べて切断されやすいのであろう．その結果，光化学的分解を逃れたシュウ酸は ^{13}C を濃集することになると考えられる．

5．まとめ

西部北太平洋から赤道中部太平洋における海域で採取された海洋エアロゾル試料中の解析から，低分子ジカルボン酸，すなわち，シュウ酸およびマロン酸の安定炭素同位体比が生物試料とは対照的に ^{13}C を濃集していることが明らかとなった．今回得られた中部赤道太平洋を含む海洋エアロゾルの同位体比の結果は，これまで西部北太平洋で報告された同位体比に比べてはるかに高い（最大で 20 ‰）ことから，中央太平洋のシュウ酸は同位体分別を強く受けていることがわかった．本研究の結果は，シュウ酸など低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比を測定することにより，エアロゾルの光化学的変質情報を入手できる可能性を示している．今後，有機エアロゾルの光化学的変質（エイジング）が起こっている場所での観測を更に行うと共に，室内実験によりシュウ酸の分解における同位体分別を明らかにする必要がある．

謝辞

ジカルボン酸の安定炭素同位体比の GC/IRMS による測定を行った渡辺智美さんに感謝します．

参考文献

Aggarwal S. G. and K. Kawamura (2008), Molecular distributions and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related compounds in the aerosols from Sapporo, Japan: Implications for the photochemical aging during long-range atmospheric transport, *J. Geophys. Res*., **113**, D14301, doi: 10.1029/2007JD009365.

Cachier, H., M. P. Buat-Ménard, M. Fontugne, and R. Chesselet (1986), Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: evidence from stable carbon isotope studies, *Tellus, Ser. B*, **38**, 161–177.

Coffin R. B., Cifuentes L. A., and Elderidge P. M. (1994), The use of stable carbon isotopes to study microbial processes in estuaries, *In (eds. K. Lajtha and R. H. Michener): Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Blackwell Sci. Pub., London, 222–240.

Deines, P. (1980), The isotopic composition of reduced organic carbon, *In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry (Eds. P. Fritz and J. Ch. Fontes)*, Elsevier, Amsterdam, 329–406.

Hoefs, J. (1997), *Stable Isotope Geochemistry*, Springer, New York.

河村公隆（2006），大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質，*地球化学*，**40**，65–82．

Kawamura, K. and Gagosian, R. B. (1987), Implications of ω-oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids, *Nature*, **325**, 330–332.

Kawamura, K. and Ikushima, K. (1993), Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol*. **27**, 2227–2235.

Kawamura, K., Kasukabe, H. and Barrie, L. A. (1996), Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, Atmos. Environ. **30**, 1709–1722.

Kawamura, K. and Sakaguchi, F. (1999), Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res.,* **104**, 3501–3509.

Kawamura, K and Watanabe, T. (2004), Determination of stable carbon isotopic compositions of low molecular weight dicarboxylic acids and ketocarboxylic acids in atmospheric aerosol and snow samples, *Anal. Chem.,* ***76***, 5762–5768.

Sackett, W. M. (1987), Stable carbon isotope studies on organic matter in the marine environment, *In (Eds. P. Fritz and, J. Ch. Fontes): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol.3, The Marine Environment, A*., Elsevier, Amsterdam, 139–169.

Wang, H., and Kawamura, K. (2006), Stable carbon isotopic composition of low-molecular-weight dicarboxylic acids and ketoacids in remote marine aerosols, *J. Geophys. Res.,* **111**, D07304, doi: 10.1029/2005JD006466.