

## 大気液相中有機酸の濃度、沈着量および発生源に関する研究

三宅 隆之

広島大学大学院生物圏科学研究科環境計画科学専攻

## Concentrations, Deposition Rates and Sources of Aqueous-Phase Organic Acids in the Atmosphere

Takayuki MIYAKE

*Graduate school of Biosphere Sciences, Hiroshima University,  
Higashi-Hiroshima 739-8521, Japan*

## 要 旨

## 第1章 序論

低分子量のカルボン酸は有機酸と呼ばれ、大気中の存在量も比較的多い有機化合物である。これら有機酸は、世界規模での降水の酸性化に大きいところでは数十%も寄与し、さらには陸水の酸性化にも寄与しているなど、大気化学的、地球化学的にその役割が大きいことが知られている。大気中有機酸は、自然起源または人為起源の炭化水素、アルデヒド類が大気中で光化学反応により生成するか、またはこれらの発生源から直接有機酸が放出され生成すると考えられている。しかしこれらの収支およびその詳細については、未だ明らかになっていない。また露は大気液相の中でも研究が進んでいない分野の一つである。露の化学組成の研究は1960年代後半に始まったとされるが、今日までの報告は20編程度であり、その挙動の解明にはほど遠いのが現状である。本博士論文では、降水や世界的に測定例の少ない露といった、大気液相中有機酸の測定を行い、その濃度、沈着量および発生源について考察を行った。また有機酸の人為発生源の一種である、自動車排ガス中有機酸濃度の測定を行い、発生量の見積りを行った。

## 第2章 降水中有機酸の濃度、沈着量および発生源

広島県東広島市において降水試料を採取し、イオンクロマトグラフィーにより有機酸濃度の測定を行った。降水中有機酸濃度は体積加重平均で、ギ酸 $3.4 \mu\text{M}$  ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ )、酢酸 $2.4 \mu\text{M}$ 、シュウ酸 $0.24 \mu\text{M}$ であった。これらは他の文献にある都市近郊地域での降水中有機酸濃度とおおむね同様の値であり、大都市地域での値と比較するとやや低い値だった。また降水による有機酸の年間沈着

量(1996年から1998年の平均値)は、ギ酸 $4.8 \text{ mmol m}^{-2}$ 、酢酸 $3.3 \text{ mmol m}^{-2}$ 、シュウ酸 $0.32 \text{ mmol m}^{-2}$ であった。この数値は、日本国内でも世界的に見ても標準的な値であると推察された。

降水中全酸性物質に占める割合は、有機酸全体で平均7.9%であり、有機酸は降水の酸性化の原因物質として無視できない物質であることが確認された。有機酸の濃度、沈着量および全酸性物質に占める割合は季節変化を示し、春季、夏季に高いことがわかった。また回帰分析、主成分分析といった統計解析の結果から、有機酸は人為活動を主な発生源とする、水素イオン、非海塩性硫酸イオン、硝酸イオンと相関が良いこと、また有機酸の中でもギ酸、酢酸に比較して、シュウ酸は起源および挙動がやや異なることが推察された。以上の結果から、東広島における降水中有機酸は、主に人為活動起源の有機酸が直接放出されるか、前駆物質の光化学反応を発生源としていることが示唆された。

ギ酸と酢酸について気相/液相の平衡濃度について試算を行った結果、気相平衡濃度は東広島での実測平均値ギ酸  $0.86 \text{ ppbv}$ 、酢酸  $2.6 \text{ ppbv}$ と比較的よい一致を見た。さらに有機酸の年間沈着量を計算したところ、乾性沈着速度を $1 \text{ cm s}^{-1}$ と仮定した場合、いずれも乾性沈着量が湿性沈着量より卓越し、乾性沈着量は全沈着量のそれぞれ71%および92%を占め、降水以外の沈着量が大きいことが分かった。

### 第3章 露中化学成分の濃度、沈着量および発生源

広島県東広島市と極楽寺山の南側斜面、北側斜面の計3地点で露の採取を行い、有機酸を含む化学成分濃度の測定を行った。3地点とも露のpHの平均値は5.0~6.0の間だった。また露中化学成分の体積加重平均濃度は、おおむね東広島が極楽寺山の2地点よりも高かった。有機酸の露中体積加重平均濃度は、東広島でギ酸 $9.0 \mu\text{M}$ 、酢酸 $11.8 \mu\text{M}$ 、シュウ酸 $0.23 \mu\text{M}$ であり、同地点での降水中濃度と比較してギ酸、酢酸は数倍高く、シュウ酸は同程度であった。またこれらの化学成分濃度を他の露の測定例と比較すると、本研究での東広島は報告されている範囲内であるのに対し、極楽寺山は特に濃度が低く、清浄であると判断できた。露の酸性物質の割合については、有機酸や亜硝酸イオンといった弱酸の寄与が大きく、東広島ではそれぞれ15.9%を占めていた。

次に露による化学成分の年間沈着量について、気象データから試算を行った。その結果、年間の降水に対する露による沈着量の割合は、有機酸ではギ酸5.2%、酢酸7.4%、シュウ酸1.8%と酢酸がやや高いと推察された。他の化学成分も水素イオンを除き、数%程度と推察された。

東広島において同期間に採取を行った、露と降水の化学成分の比較を行うと、pHについては、露がpH 5.91、降水がpH 4.58と露の方が高い結果となった。酸性物質についても、露では有機酸や亜硝酸といった弱酸から生じる成分の割合が大きい。これらの差は、降水と露の生成過程の違いに基づく、地表付近における大気への曝露時間の差によるものと考えられた。

また亜硝酸と硝酸イオンの濃度から、露中に光化学的に生成するOHラジカルの生成速度を計算した。OHラジカルは活性酸素種の一つであり、その反応性の高さから大気液相中化学成分の生成、消失に重要な役割を果たしていると考えられる。OHラジカルは、光化学的に亜硝酸や硝酸イオンなどから生成することが知られている。計算の結果、OHラジカルの生成速度は東広島で最も大きく(平均 $1.6 \mu\text{M h}^{-1}$ )、極楽寺山南側斜面 ( $0.21 \mu\text{M h}^{-1}$ )、北側斜面 ( $0.024 \mu\text{M h}^{-1}$ )の順であった。またこれらの地点でのOHラジカル生成の寄与は、大部分が亜硝酸から生成するとの報告と一致した。露中化学成分の分解過程について検討した結果、OHラジカルによる分解速度が大きな化学成分は、亜硝酸イオンとギ酸イオンであり、東広島において平均でそれぞれ $0.54 \mu\text{M h}^{-1}$ 、 $0.10 \mu\text{M h}^{-1}$ であ

ることが分かった。これらの成分は他の化学成分と比較して、光化学的およびその他の過程から生成したOHラジカルによる分解の寄与が著しく大きいことが示唆された。

統計解析と簡単なモデル計算から、統計的に他の化学成分と挙動が異なった露中の酢酸および亜硝酸の主な起源は、大気中のガス態で存在する成分であると考えられた。一方で露中のアンモニウムイオンも、同様に大気中のアンモニアガスの寄与が大きいものの、粒子態の寄与も無視できないことが分かった。

#### 第4章 人為起源としての自動車排ガス中有機酸の測定と発生量の見積り

自動車由来の有機酸の寄与を見積るため、自動車排ガス中有機酸濃度の測定を行った。排ガス中有機酸は、pptv-ppmvの幅広い範囲で検出された。ガソリン車の平均濃度はギ酸59.7ppbv、酢酸327ppbv、プロピオン酸12.1ppbv、シュウ酸0.76ppbvと酢酸が最大で、この傾向はどの車種でも共通に見られた。ガソリン車に比較して、ディーゼル車および二輪車の有機酸濃度は高く、特に二輪車の酢酸は測定した2車種ともppmvオーダーだった。エンジンの排気量、走行距離と有機酸濃度の相関も認められないことから、エンジン機構や排ガス浄化装置の違いが有機酸濃度に大きく左右すると考えられた。排ガスと大気液相中有機酸濃度比を比較した結果、降水よりも露の方がディーゼル車、ガソリン車と近い値を取った。これは地表付近の大気の影響を反映し、降水よりも露の方が、自動車排ガスによる有機酸の寄与がより大きいことを示唆している。

以上のデータを使用して日本国内における自動車由来の有機酸年間発生量を試算した結果、ギ酸3000トン、酢酸5300トン、プロピオン酸460トン、シュウ酸79トンとなった。さらにこれらの大気中有機酸への寄与を、一酸化炭素を指標として計算した結果、ギ酸41%、酢酸18%だった。以上の結果、本研究によって初めて、自動車起源の有機酸量の見積りを行うことができた。今後、大気、排ガス濃度のデータの積み重ね、モデル計算の検討を行い、さらに精度を高める必要があると思われる。

#### 第5章 総合考察

本博士論文を総括し、以下のようにまとめた。降水中有機酸は数 $\mu\text{M}$ 存在し、濃度および沈着量、酸性物質の割合は明瞭な季節変化を示した。年間沈着量を計算すると、ギ酸、酢酸いずれも乾性沈着量は全沈着量のそれぞれ71%および92%を占めていると計算された。

東広島における露中有機酸濃度は降水のそれと比較すると、ギ酸と酢酸は数倍程度高く、シュウ酸は同程度だった。また東広島での酸性物質の割合を比較すると、降水よりも有機酸や亜硝酸の割合が高いことが分かった。OHラジカルによる露中化学成分の分解過程を検討した結果、ギ酸イオンと亜硝酸イオンの分解速度が他の成分より大きいことが明らかとなった。

自動車排ガス中有機酸の測定の結果から、日本国内の自動車からの有機酸年間発生量は、数十～数千トンのレベルと試算された。これらの大気中有機酸への寄与は、ギ酸と酢酸でそれぞれ41%、18%と推測された。本研究により初めて、自動車からの有機酸発生量の見積りを行うことができた。