

B-8 有機エアロゾルの地域規模・地球規模の気候影響に関する研究

(2) 有機エアロゾルのキャラクタリゼーションに関する研究

④ 東アジアから輸送される有機エアロゾルの化学成分に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

EF フェロー

大気圏環境研究領域 大気反応研究室

李 紅 (LI Hong)

畠山史郎・佐藤 圭

平成 15～16 年度予算額 3, 0 4 4 千円  
(うち、平成 16 年度予算額 1, 4 5 5 千円)

[要旨] 東アジア地域から日本へ輸送される有機エアロゾルの影響を明らかにするため、沖縄辺土岬において捕集したエアロゾルの有機化学組成を、フィルター捕集、分子レベル化学分析、及び後方流跡線解析を組み合わせて研究した。2004 年 3 月 6 日から 3 月 15 日の間に沖縄でエアロゾルを捕集した。捕集されたエアロゾルに含まれる 19 種之多環芳香族炭化水素 (PAH) 類及び 20 種のモノカルボン酸 (MCA) 類を、それぞれ高速液体クロマトグラフ-紫外吸収法及び新たに確立された高速液体クロマトグラフ-電子スプレーイオン化質量分析法を用いて分析した。特定の PAH 類の分析結果から、検出された PAH 類は、燃焼によって大気へ放出された後に長距離輸送を経て観測されたものであることが明らかになった。MCA 類の炭素数に対する濃度の分布から、検出された MCA 類が海洋微生物叢及び陸生植物からの有機物に由来し、なかでも前者を主な発生源とすることが明らかになった。後方流跡線解析の結果から、観測された有機エアロゾルの発生源は東アジア地域であると予想された。春季に東アジアから沖縄に輸送された有機エアロゾル中の化学組成には、PAH 類及び分子量が比較的大きな MCA 類(炭素数 20～31)が含まれると考えられる。

[キーワード] 有機エアロゾル、化学組成分析、高速液体クロマトグラフ法、質量分析法、東アジア

1. はじめに

近年の東アジア地域における人間活動の活発化のため、この地域で発生する大気汚染はアジア大陸のみならず広範囲な太平洋地域にも影響を及ぼしつつあることが知られている<sup>1)</sup>。しかし、特に有機エアロゾルの東アジアから太平洋地域への輸送過程については、無機エアロゾルの場合<sup>2)</sup>に比べてよく分かっていない。有機エアロゾルは環境システム、気候、及び人間の健康に影響を及ぼすことが懸念されている<sup>3)</sup>。有機エアロゾルによる大気汚染をコントロールするには、東アジアからの有機エアロゾルの発生源を同定し、その輸送過程を明らかにする必要がある。

沖縄本島は、日本の南西端に位置しており、島の東側で太平洋に、西側で東シナ海に面している。このような地理的配置は、東アジアから太平洋地域への有機エアロゾルの輸送を研究するのに適している。本研究の目的は、フィルター捕集および分子レベルの化学分析によって得られる季節ごとの有機エアロゾル組成の分析結果を基に、沖縄で観測される有機エアロゾルの発生源を同定すること、そして特に、東アジアから輸送される大気汚染物質の影響を調べることである。

この報告書では、東アジアからの輸送による有機エアロゾル化学組成への影響を調べるために沖縄

で行われた観測結果の一部について述べる。春季に沖縄で捕集された有機エアロゾルの成分分析を高速液体クロマトグラフ-紫外吸収 (HPLC-UV) 法及び新たに確立された高速液体クロマトグラフ-電子スプレーイオン化質量分析 (HPLC-ESIMS) 法を用いて行い、それぞれの方法によって 19 種の多環芳香族炭化水素 (PAH) 類及び 20 種のモノカルボン酸 (MCA) 類の分析に成功した。分析結果を基に、春季の沖縄における有機エアロゾルの発生源について検討し、東アジアから輸送される大気汚染物質の有機エアロゾルの化学組成への影響が評価された。

## 2. 研究目的

エアロゾルは地球・地域の気候を支配する放射収支に大きな影響を持っていることが知られているにも関わらず、温室効果ガスの観測等に比べて、その実態の解明が遅れている。この B-8(2)①ではエアロゾル質量分析計が導入され、高い時間分解能で有機エアロゾル濃度の変動を捉えることができる。しかし有機エアロゾル成分は多岐にわたっており、その化学成分を明らかにするにはエアロゾル質量分析計で得られるフラグメントピークの親分子が何であるかを確定しておくことが重要である。このため本サブ課題では、既に手法の確立されているハイボリュームサンプラーによるエアロゾルのフィルター捕集を用い、エアロゾルの有機化学成分の同定と定量を行うことを目的とする。特に、酸性成分について、従来の GC-MS 方では誘導体化しなければならなかったため、その操作の間にロスが見られる場合があったが、本研究では誘導体化を必要としない新しい分析法である LC-MS 方を有効に活用する。

## 3. 実験方法

### (1) エアロゾルの捕集方法

エアロゾルの捕集は辺土岬酸性雨局 (国立環境研究所、1991 年設立) において行われた。辺土岬 (北緯  $26^{\circ} 52'$ 、東経  $128^{\circ} 15'$ ) は沖縄本島の北端に位置しており、ローカルな人間活動の影響はほとんどない。

有機エアロゾル試料は、2004 年 3 月 6 日から 3 月 15 日の間、標準的なハイボリュームエアサンプラー (柴田科学, HV-1000F) を用いて外気を石英繊維フィルター (ADVANTEC, QR-100, 寸法  $203 \times 254$  mm) で吸引ろ過することによって捕集された。石英繊維フィルターは使用前に、有機物の不純物を除去するため、 $500^{\circ}\text{C}$  で 4 時間焼き出しされた。一つの有機エアロゾル試料を得るために、 $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  の吸引流量で 12 時間の捕集を行った。1 日に、昼間 ( $8:00 \sim 20:00$ ) と夜間 ( $20:00 \sim 8:00$ ) の 2 回の観測を行い、合わせて 19 の試料を得た。試料捕集後のフィルターは、アルミ箔で包まれた上、個別にテフロン製の瓶につめられた。テフロン瓶は観測サイトに設置された  $-18^{\circ}\text{C}$  以下の冷凍庫に保管された。試料フィルターを沖縄から実験室まで輸送する際は、冷凍庫と保冷剤を併用してフィルターの冷凍を維持した。実験室に運ばれた試料フィルターは、抽出を行うまでの間、 $-7^{\circ}\text{C}$  以下の冷凍庫内に保管された。フィルターに捕集された全エアロゾルの質量は、捕集前と捕集後のフィルターの質量を、温度  $25^{\circ}\text{C}$  及び湿度 50% に制御された無塵チャンバー (HORIBA, CHAM-1000) 内で電子天秤により秤量して計算された。

### (2) 分析の前処理方法

フィルター上の試料は、20 分間の超音波処理を 5 回行うことによって抽出された。最初の 3 回の抽

出については抽出溶媒としてジクロロメタン (DCM) が用いられ、次の2回についてはメタノールが用いられた。抽出液は、真空排気型ロータリーエバポレータを用いて約 3 mL になるまで濃縮された。濃縮液を石英繊維ウールでろ過することによって、石英繊維や粒子性の破片が除去された。乾燥窒素ガスをゆっくりと流通して、抽出液をほぼ乾燥するまで再濃縮した。最終的な試料の体積が 1 mL になるように、*n*-ヘキサン溶媒を再濃縮された抽出液に加えた。

異なる官能基を持つ有機化合物同士は、シリカカラム (Argonaut, ISOLUTE SI) を用いたフラッシュクロマトグラフ装置 (Argonaut, VacMaster-10) で溶離された。溶離には、以下の溶媒系<sup>4)</sup>を用いた。

- ① アルカン類用：*n*-ヘキサン 15mL
- ② PAH 類用：トルエン/*n*-ヘキサン混合液 15mL (5.6/9.4, v/v)
- ③ カルボニル類用：*n*-ヘキサン/DCM 混合液 15mL (7.5/7.5, v/v)
- ④ アルコール類用：酢酸エチル/*n*-ヘキサン混合液 20mL (8/12, v/v)
- ⑤ 脂肪酸類用：ギ酸のメタノール溶液 20mL (4%, v/v)

第二溶出液及び第五溶出液をほぼ乾燥するまで濃縮し、それぞれアセトニトリル及メタノールを加えて 1 mL にした。これらを HPLC への注入試料とした。

### (3) PAH 類の分析

高速液体クロマトグラフ測定装置 (Shimadzu, VP シリーズ) が PAH 類の HPLC-UV 分析に用いられた。CLASS-8000 ソフトウェアを利用して HPLC-UV 装置を制御した。PAH 類の分離カラムには PAH 類分析用のオクタデシルシリカゲルカラム (Spelco, Hypersil Green PAH, 粒子径 5  $\mu$  m, 長さ 150 mm, 内径 4.6 mm) が選ばれた。紫外分光器の波長は 254 および 290 nm に固定された。移動相としてアセトニトリル及び脱イオン蒸留水 (DDW) を用いた。移動相は 1 mL min<sup>-1</sup> の流量で流通され、カラムオーブンの温度は 35°C に維持された。HPLC 分離には濃度勾配溶出法を採用した。溶出曲線のプロフィールは以下の通りだった。

- ① 0~30 分：アセトニトリル濃度 50~100% の直線勾配
- ② 30~45 分：アセトニトリル濃度 100% で一定

各分析の前に、初期移動相 (アセトニトリル/DDW, 50%/50%) を用いて 10 分間カラムの再平衡化を行った。再平衡化時の移動相の流量は分析時と同じに設定された。試料の注入体積を 20  $\mu$  L とした。

19 種の PAH 類の定量分析には、外部標準法が用いられた。19 種の PAH 類は、US EPA Method 610 (米国環境保護庁, 1977) で規定された 16 種の PAH 類とその他の 3 種の PAH 類 (ベンゾ[e]ピレン、コロネン、及びレテン) である。標準試料は、調合済みで販売されている 18 種の PAH 類の混合溶液 (Aldrich) と前もって粉末のレテン (Aldrich, 99%) から調製した貯蔵溶液とを測定前に混合して得られた。濃度 2.5, 1.25, 0.5, 0.25, 及び 0.1 ng  $\mu$  L<sup>-1</sup> の 5 種類の標準試料が準備された。上で述べた測定システムを用いて、19 種の PAH 類の分離及び検出に成功した。保持時間及びピーク面積のいずれに関しても、全ての標準試料測定で 5% 以内の再現性があった。

沖縄で捕集された試料に含まれる 19 種の PAH 類のクロマトピークは、測定された保持時間を基に

して同定された。試料中の PAH 類の濃度は、測定されたピーク面積を既知濃度の標準試料の場合と比較して決定された。19 種全ての PAH 類に関して PAH 濃度とピーク面積との直線相関を調べた。その相関係数 ( $R^2$ ) は、0.99~1.00 だった。

#### (4) MCA 類の分析

MCA 類は有機エアロゾルの主成分として知られている<sup>5),6)</sup>ため、これまでに比較的多くの研究結果が報告されている。しかし、従来行われてきた有機エアロゾル中の MCA 類の分析は、誘導体化法とガスクロマトグラフ-質量分析 (GC-MS) 法を組み合わせたものであり、この分析方法による定量結果の信頼性は低いことが指摘されている<sup>3)</sup>。本研究では、ドデカン酸 (炭素数 12) からヘントリアコンタン酸 (炭素数 31) までの 20 種のモノカルボン酸について、HPLC-ESIMS 法を用いた分析方法を確立し、その分析方法を有機エアロゾル中の MCA 類の分析に応用した。

MCA 類の HPLC-ESIMS 分析には、PAH 類の分析に用いたのと同じ HPLC システムを用いた。検出装置として電子スプレーイオン化質量分析計 (島津製作所, LCMS-QP8000 $\alpha$ ) が使用された。MCA 類の分離カラムとして、オクチルシリカゲルカラム (GL サイエンス, Inertsil C8, 粒子径 3 $\mu$ m, 長さ 100 mm, 内径 4 mm) にガードカラムを取り付けたものを選んだ。移動相として、酢酸の DDW 溶液 (0.02%) 及び酢酸のメタノール溶液 (0.02%) を用いた。濃度勾配溶出法を採用し、メタノール溶液濃度を 40 分間で 85% から 100% まで直線勾配で増加させた。移動相の流量は 0.8 mL min<sup>-1</sup> に設定された。カラムオープン温度は 35°C に維持された。試料の注入体積は 50 $\mu$ L とした。

質量分析は、ESI 法により試料液滴を負イオンにイオン化して行われた。ESI プローブには -3 kV の電圧がかけられた。ESI プローブから噴出される荷電液滴を脱溶媒してから質量分析部に導入するため、湾曲型の脱溶媒管 (CDL) が ESI プローブの下流に設置された。CDL は 250°C に加熱された。CDL の出口側には、脱溶媒されたイオンビームの収束のために 4 枚のデフレクター (DEF) 極板が取り付けられた。CDL 及び DEF 極板の電圧は、それぞれ 30 V 及び -40 V に最適化された。液滴を粉碎するための霧化ガスとして高純度窒素が用いられた。霧化ガスは 2.5 L min<sup>-1</sup> の流量で流通された。

ESI 負イオンイオン化で測定される MCA 類の質量スペクトルは、上記のように最適化された条件下では非常に単純なものになり、それぞれの分子からプロトンが一つ脱離した擬分子イオン (例えば、ヘキサデカン酸については  $m/z = 255$ 、オクタデカン酸については  $m/z = 283$  等) だけが検出された。MCA 類からの擬分子イオンの検出には、選択イオンモニター (SIM) 法が用いられた。検出信号の積分時間は 2 s に設定された。

20 種の MCA 類の外部標準試料を作成するため、純度 98% 以上の個別の MCA 類を Aldrich あるいは Wako から購入した。それらを用いて濃度 2.5 ng  $\mu$ L<sup>-1</sup> の貯蔵溶液を調製した。各分析の前に、貯蔵溶液から、濃度 2.5, 1.25, 0.5, 0.25, 及び 0.1 ng  $\mu$ L<sup>-1</sup> の 5 種類の外部標準試料を調製した。外部標準試料は分析までの間 4°C 以下の冷暗所に保管した。上記の分析条件で 20 種の MCA 類の分離及び検出に成功した。

20 種の MCA 類の質量クロマトピークは、保持時間と質量スペクトルに基づいて同定された。MCA 類の定量は、測定されたピーク面積を既知濃度の標準試料の場合と比較して行われた。MCA 類の定量は、データ処理ソフトウェアによる自動解析処理によって行われた。20 種の MCA 類の保持時間は、個々の MCA 類の水溶性で決まっていた。分子量の増加とともに MCA 類の極性は小さくなるので、20 種の MCA 類の保持時間はその分子量の順に長くなった。全ての MCA 類について、MCA 濃度とピーク

表 1 : 沖縄で捕集された TSP 及び有機成分の濃度 (2004 年 3 月 6 日～3 月 15 日)

エアロゾル成分	炭素数	質量濃度			
		最小値	最大値	平均値	中央値
<b>TSP 濃度, <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> (n=19)</b>		<b>11.90</b>	<b>92.24</b>	<b>32.59</b>	<b>24.57</b>
昼間(n=10)		14.18	92.24	32.02	24.57
夜間 (n=9)		11.90	74.47	33.23	30.57
<b>PAH 類, <math>\text{ng}/\text{m}^3</math> (n=19)</b>	<b>C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub></b>	<b>0.13</b>	<b>2.30</b>	<b>0.98</b>	<b>0.79</b>
<b>MCA 類, <math>\text{ng}/\text{m}^3</math> (n=16)</b>	<b>C<sub>12</sub>-C<sub>31</sub></b>	<b>0.04</b>	<b>2.94</b>	<b>0.60</b>	<b>0.28</b>
LMCA (n=16)	C <sub>12</sub> -C <sub>19</sub>	0.02	2.36	0.45	0.12
HMCA (n=16)	C <sub>20</sub> -C <sub>31</sub>	0.01	0.62	0.15	0.04

注) LMCA : 低分子量 MCA 類、HMCA : 高分子量 MCA 類

ク面積との直線相関を調べたところ、その相関係数  $R^2$  の値は 0.98～0.99 だった。検出限界は全ての MCA 類について  $10^{-5} \text{ ng } \mu\text{L}$  程度だった。

#### (5) 後方流跡線解析の計算方法

沖縄に到達するエアマスの後方流跡線解析の計算は NOAA ARL HYSPLIT モデル (米国海洋大気局, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) を用いて計算された。気象データとして北半球用の FNL データセットが用いられた。計算の始点を辺土岬灯台 (北緯  $26^{\circ} 52'$ 、東経  $128^{\circ} 15'$ ) とした。始点の高度は 500m に設定された。フィルター捕集の開始と終了の平均時刻を計算の開始時刻として、5 日前まで遡って後方流跡線解析を行った。計算された全ての流跡線が、地表に接触しなかったことを確かめた。

## 4. 結果と考察

### (1) TSP の質量濃度

2004 年 3 月 6 日から 3 月 15 日までに沖縄で観測された全浮遊粒子 (TSP) の質量濃度は  $11.90 \sim 92.24 \mu\text{g m}^{-3}$  だった (表 1 及び図 1)。分布の中央値は  $24.57 \mu\text{g m}^{-3}$  だった。

3 月 6 日から 3 月 8 日までについては、TSP の濃度が時間とともに減少した。3 月 8 日の夜間から 3 月 11 日の夜間までは、TSP 濃度が全試料の平均値  $32.59 \mu\text{g m}^{-3}$  に比べてずっと低いレベルで安定していた。3 月 12 日から 3 月 15 日の昼間までの間には、TSP 濃度は  $19.03 \sim 63.20 \mu\text{g m}^{-3}$  の範囲で揺らいだ。昼間と夜間の TSP 平均濃度は、それぞれ  $32.02$  及び  $33.23 \mu\text{g m}^{-3}$  だった。昼間と夜間の TSP 濃度の間には、両者を区別できるような特徴的な変化は見られなかった。

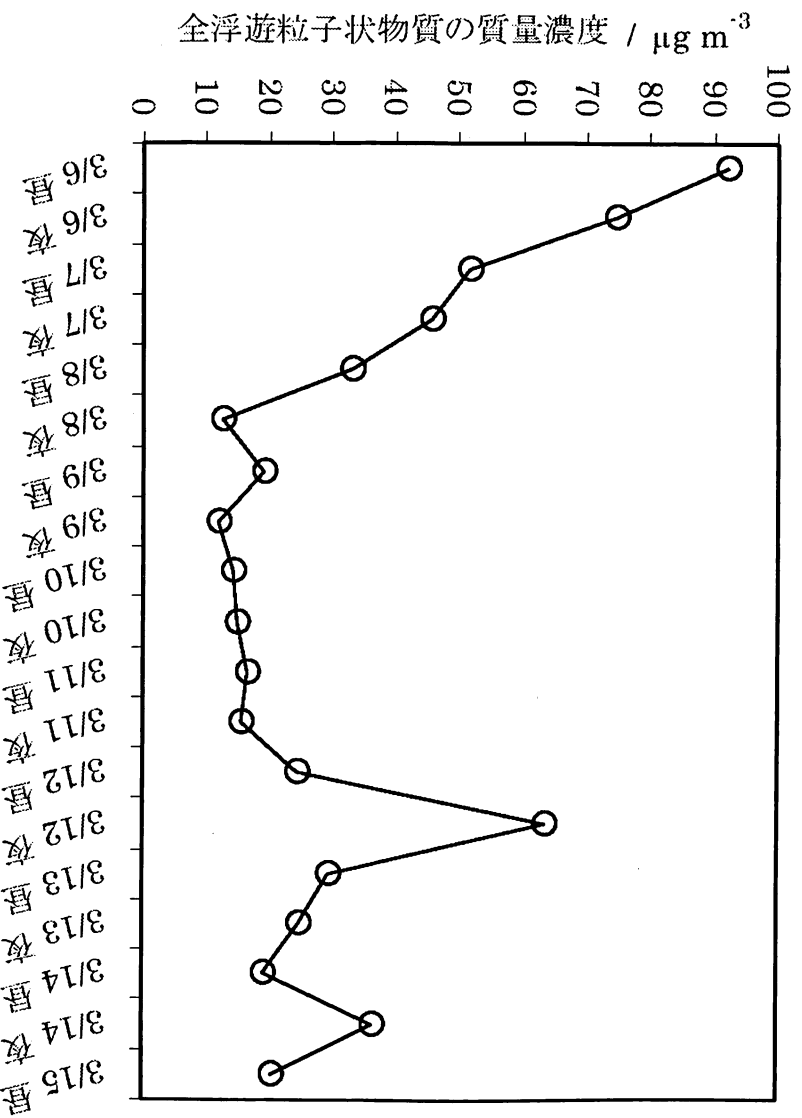


図 1：沖縄における TSP 濃度時間の変化 (昼：8:00～20:00, 夜：20:00～8:00)

## (2) PAH 類

### ① 大気中の PAH 類濃度

2004 年 3 月 6 日から 3 月 15 日までの間に沖縄で捕集された有機エアロゾル試料中には、全部で 16 の PAH 類が検出された (図 2)。3 つの PAH 類 (ナフタレン、クリセン、及びコロネン) は全ての有機エアロゾル試料中で検出されなかった。PAH 類の全質量濃度は、測定期間中 0.13～2.30 ng m<sup>-3</sup> の間で推移していた。観測期間における全 PAH 濃度の中央値は 0.79 ng m<sup>-3</sup> だった。幾つかの以前の研究<sup>9)</sup>の結果と同様に、ベンゾ[*k*]フルオランテンの存在量が最も多く、質量濃度の平均値は 0.35 ng m<sup>-3</sup> だった (図 3)。昼間の試料中の全 PAH 濃度は夜間の場合と比べて特に変化しなかった。

### ② 大気中の PAH 類の発生源

観測された PAH 類の存在比を発生源地域のエアロゾル試料の場合<sup>9)</sup>と比較することによって、PAH 類の発生源に関する定性的な情報を得ることができると考えられる。PAH 類の濃度比から発生源を予想する方法には不確定な部分があるものの、発生源をある程度特定できること (表 2) が認められている<sup>10)</sup>。

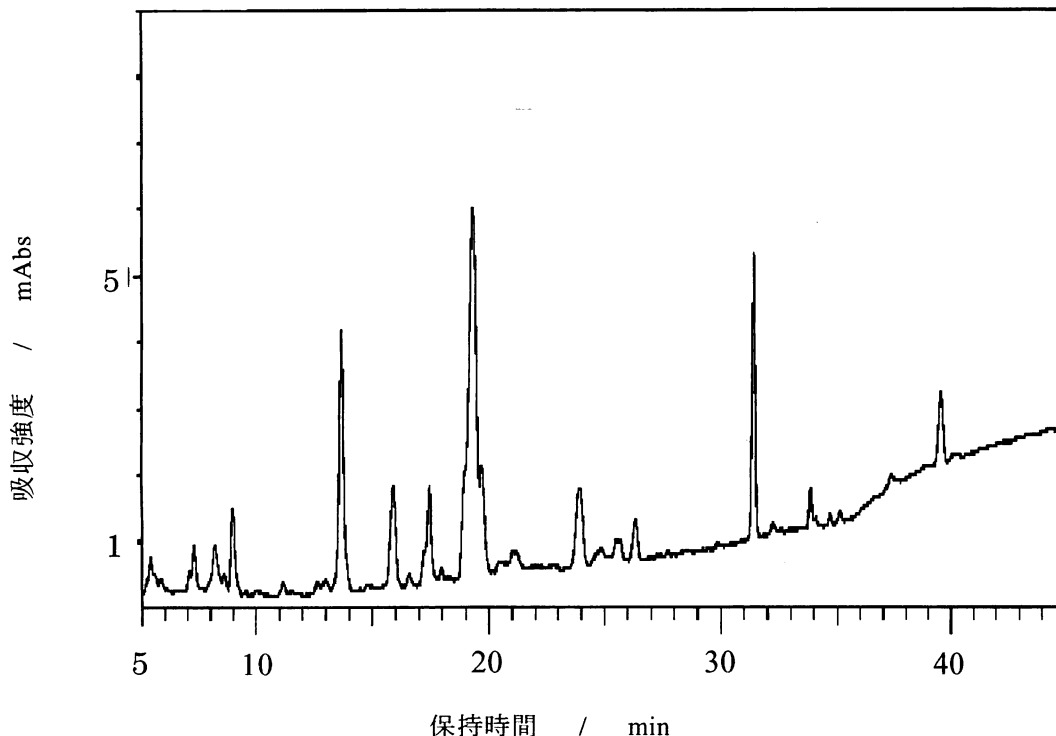


図 2：沖縄で捕集されたエアロゾル試料中に含まれた PAH 類の HPLC クロマトグラム（吸収波長 254 nm）

#### ア. PAH/TPAH 指数

アルキル化されていない 9 つの PAH 類の合計濃度を検出された全 PAH 類の濃度で割った値 (CPAH/TPAH) は、燃焼過程で発生した PAH 類に関する指標として用いられてきた<sup>4)</sup>。この比が大きければ燃焼を発生源とする PAH 類に富み、逆に小さければ石油を発生源とする PAH 類に富むと考えられている。春季の沖縄で観測された CPAH/TPAH の値は 0.23~0.88 に分布しており、平均値は 0.52、標準偏差は 0.20 だった (表 2)。この結果は、春季に沖縄で観測された有機エアロゾルには燃焼起源のものと石油起源のものがあることを意味する。一部は高温の燃焼過程の結果として生成された PAH 類であり、別の一部は不完全燃焼等によって燃焼していない化石燃料であると考えられる。

#### イ. BaPE/BaP 指数

ベンゾ[a]ピレン相当発癌性指数 (BaPE) は、ベンゾ[a]ピレン含有量だけで発癌性を議論する代わりに、全ての PAH 成分を考慮してエアロゾルの発癌性を推定するために導入された指標である。BaPE/BaP 指数は、ベンゾ[a]ピレンの化学反応性が高いことを利用して、有機エアロゾルがエイジングしているかどうかの評価に用いられる<sup>11)</sup>。ベンゾ[a]ピレンは、必ずしも全ての試料で検出されなかったため、BaPE/BaP 指数はベンゾ[a]ピレンが検出された 7 つの試料についてのみ計算された (表 2)。7 つの試料の BaPE/BaP 指数の平均値は、 $5.68 \pm 3.40$  だった。適当な文献値<sup>11)-13)</sup>比べて、これは比較

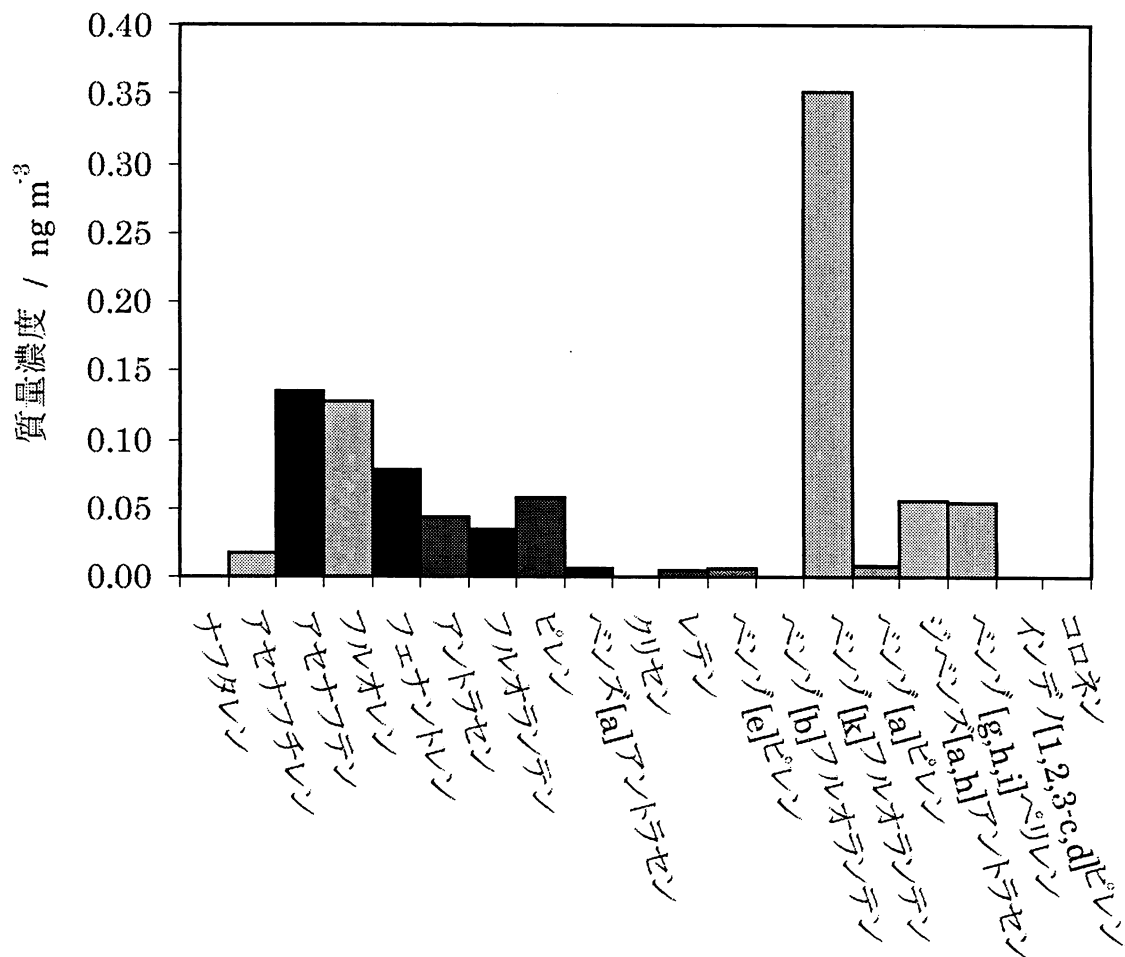


図3：春季の沖縄で捕集された有機エアロゾルに含まれる PAH 類の質量濃度の平均値

的高い値だった。この結果は、捕集された有機エアロゾルについてはエイジングが進行しており、ベンゾ[a]ピレンのような反応性が高い化学物質は化学反応によって分解していることを示唆している。沖縄で捕集された有機エアロゾルは遠くの発生源で放出されたものであり、反応性が高い成分に関しては化学反応による分解が進んでいると考えられる。

#### ウ．PHE/(PHE+ANT)指数

測定された PAH 類が人為起源であるか森林起源であるかを検討するため、PHE/(PHE+ANT)指数が調べられた。この指数が 0.7 以上であれば PAH 類が潤滑油や化石燃料などの人為起源であることが示され、0.7 よりも小さければバイオマス燃焼のような森林起源のものであることが示される<sup>14)</sup>。春季の沖縄で捕集された有機エアロゾル試料の PHE/(PHE+ANT)比の平均値は、 $0.55 \pm 0.28$  だった (表 2)。この値は、化石燃料とバイオマス燃焼両方の起源のものが含まれていることを示している。

#### エ．FL/(FL+PYR)指数

自動車排気ガス起源の PAH 類に関する FL/(FL+PYR)指数も PAH 類の発生源の指標としてよく用い



表 2：発生源同定のための PAH 存在比の指標と沖縄で 2004 年 3 月 6 日から 3 月 15 日までに捕集されたエアロゾル試料について求められた値

指標	以前の研究		本研究
	測定値	発生源や観測条件	
CPAH/TPAH <sup>a</sup>	0.85	燃焼	0.52±0.20
BaPE/BaP <sup>b</sup>	1.9-7.7	エイジングが進行中	5.68±3.40
	7.8	エイジングがかなり進行	
PHE/(PHE+ANT) <sup>c</sup>	>0.7	化石燃料	0.55±0.28
	≤0.7	バイオマス燃焼	
FL/(FL+PYR) <sup>d</sup>	0.41±0.10	自動車の排気ガス	0.25±0.15

注) CPAH：9つの PAH 類（フルオランテン、ピレン、ベンズ[a]アントラセン、クリセン、ベンゾフルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[e]ピレン、ベンゾ[g,h,i]ピレン、及びインデノ[1,2,3-c,d]ピレン）の合計濃度、TPAH：検出された全 PAH 類の合計濃度、BaPE=BaA×0.06+BFA×0.07+BAP+DBaA×0.6+IPY×0.08、BaA：ベンズ[a]アントラセン、BFA：ベンゾフルオランテン類（ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[j]フルオランテン）の合計、BaP：ベンゾ[a]ピレン、DBaA：ジベンズ[a,h]アントラセン、IPY：インデノ[1,2,3-c,d]ピレン、PHE：フェナントレン、ANT：アントラセン、FL：フルオランテン、PYR：ピレン、参考文献：<sup>a</sup>ref. 4、<sup>b</sup>ref. 13、<sup>c</sup>ref. 14、<sup>d</sup>ref. 15、ref. 16

られている<sup>15), 16)</sup>。春季の沖縄で捕集された有機エアロゾル試料の FL/(FL+PYR)比の平均値は、0.25±0.15 だった。この値は自動車排気ガスの値 0.41±0.10 と誤差範囲内で一致する。この結果は、有機エアロゾル中の PAH 類に自動車排気ガスからの成分があることを示している。

#### オ. レテン

レテンはアビエタン構造を持つ物質の不完全燃焼で生成される。この物質は、乾期の森林火災や針葉樹林の定常的な燃焼の指示物質として用いられている<sup>17), 18)</sup>。有機エアロゾル試料中には有為のレテンが検出されたので、春季の沖縄における有機エアロゾルの組成には針葉樹林のバイオマス燃焼の影響があると考えられる。

#### カ. ベンゾ[g,h,i]ピレン

ベンゾ[g,h,i]ピレンは自動車排気ガスの指示物質の一つとして用いられてきた<sup>19)</sup>。ベンゾ[g,h,i]ピレンは、春季の沖縄で捕集された 19 の有機エアロゾル試料のほとんどに検出された。この結果は、自動車の排気ガスが春季の沖縄で捕集された有機エアロゾルの発生源のひとつであるという上記の予想を支持する。

### (3) MCA 類

#### ① 大気中の MCA 濃度

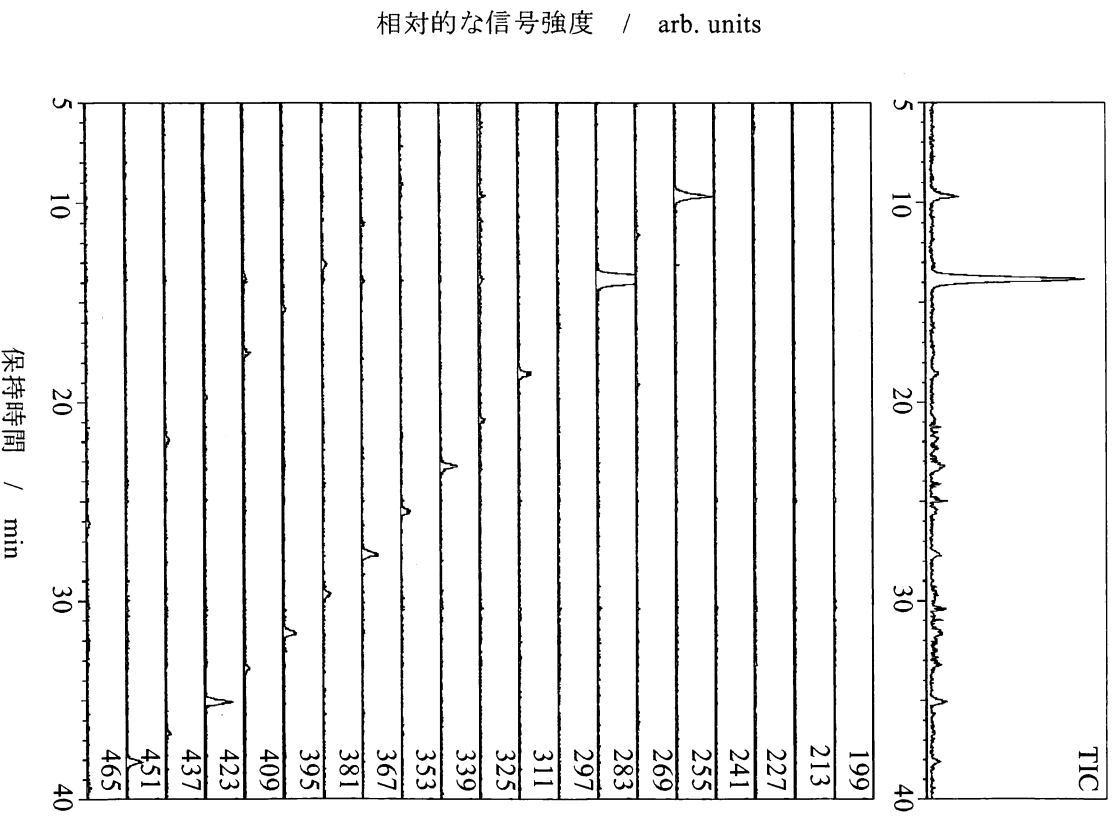


図 4：HPLC-ESIMS 法で測定された沖縄の有機エアロゾル試料に含まれる MCA 類の全イオンクロマトグラム (TIC) 及び選択的イオンモニターによるクロマトグラム ( $m/z=199\sim 465$ )

春季の沖縄で捕集された有機エアロゾル試料には MCA 類( $C_{12}\sim C_{31}$ )が検出された (図 4)。20 種の MCA 類の合計濃度は、測定期間中  $0.04\sim 2.94\text{ ng m}^{-3}$  の間で推移した (表 1)。MCA 類の炭素数に対して調べられた濃度分布には、炭素数 18 及び 28 に二つのピークがあった (図 5)。MCA 類の全質量濃度は、北大西洋で報告された値 ( $80\sim 230\text{ ng m}^{-3}$ ) よりもずっと小さかったが<sup>20)</sup>、南太平洋上で得られた値 ( $0.3\sim 2.6\text{ ng m}^{-3}$ ) と同程度だった<sup>21)</sup>。香港において有機エアロゾルに含まれる MCA 類の質量濃度の季節変化を調べた研究では、春季にその質量濃度が最小になると報告されている<sup>9)</sup>。春季の沖縄における大気エアロゾル中の MCA 類濃度も他の季節の結果と比較する予定である。

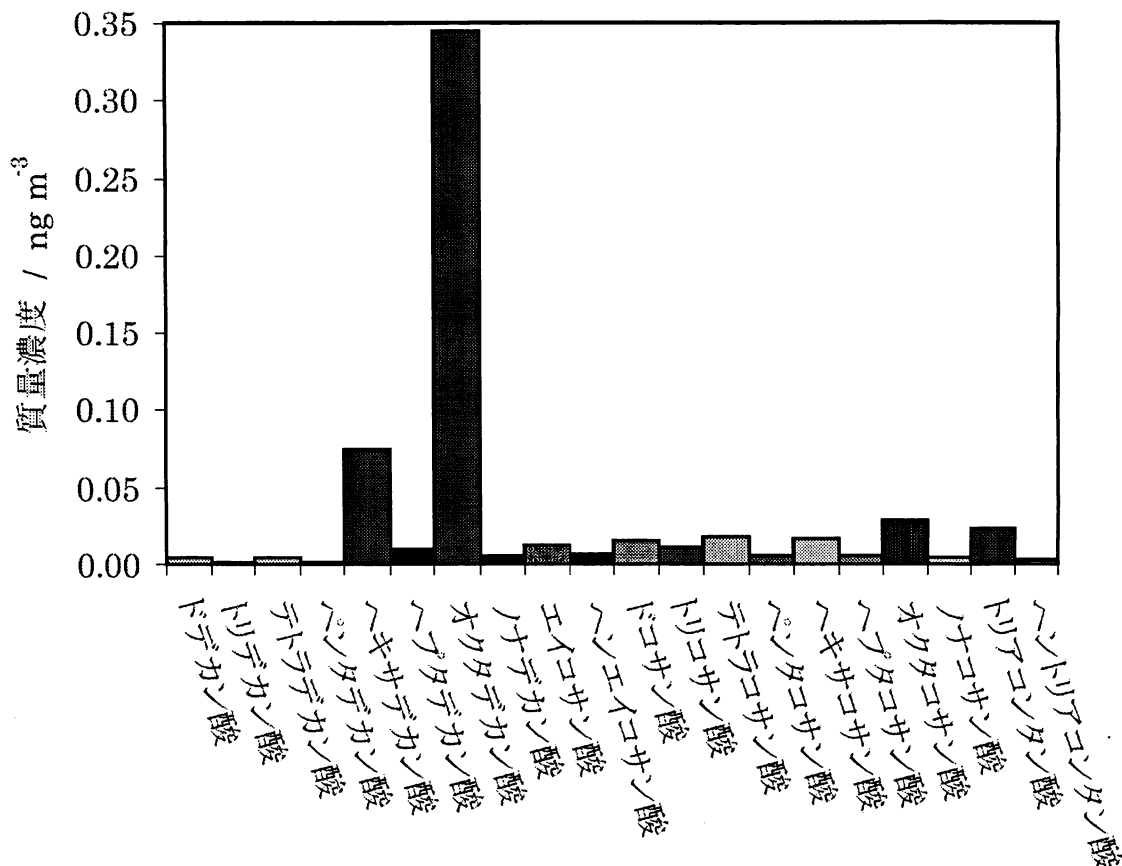


図 5：春季の沖縄で捕集されたエアロゾルに含まれる MCA 類の炭素数に対する濃度分布

## ② MCA 類の発生源

有機エアロゾル中の MCA 類には人為起源及び生物起源のものがある。人為起源のものには、化石燃料の燃焼、森林やその他のバイオマス燃焼、及び食肉調理等がある<sup>15), 22)</sup>。生物起源のものには、維管束植物のワックス、大気中に浮遊する微生物、及び海面油膜の細菌を原因とするものなどが考えられている<sup>17)</sup>。植物起源の MCA 類は含炭素数の偶奇によって濃度交替があることが知られるが、人為起源の MCA 類にはそのような濃度交替はない。春季の沖縄で捕集された有機エアロゾル中の MCA 類の質量濃度分布には、強い濃度交替が見られた (図 5)。春季の沖縄における有機エアロゾル中の MCA 類は、植物起源のものであると考えられる。

炭素数 12~19 の MCA 類 (LMCA 類) は、一般に、海洋植物性プランクトン、海面油膜中の細菌類、及び大気中の微生物叢から放出されると考えられている。一方、炭素数 20~30 の MCA 類 (HMCA 類) は、主に陸生の高木からのワックスに由来すると考えられている。春季の沖縄で捕集された有機エアロゾル試料中の LMCA 類の全質量濃度は、測定期間中 0.02~2.36 ng m<sup>-3</sup> の範囲で変化していた。その平均濃度は 0.45 ng m<sup>-3</sup> だった。一方、HMCA 類の全質量濃度は、0.01~0.62 ng m<sup>-3</sup> の範囲で変化しており、その平均濃度は 0.15 ng m<sup>-3</sup> だった (表 1)。沖縄の春季に捕集された有機エアロゾル中の MCA 類に関して LMCA 類が支配的だったことは、海洋微生物起源の MCA 類が主成分であることを示して

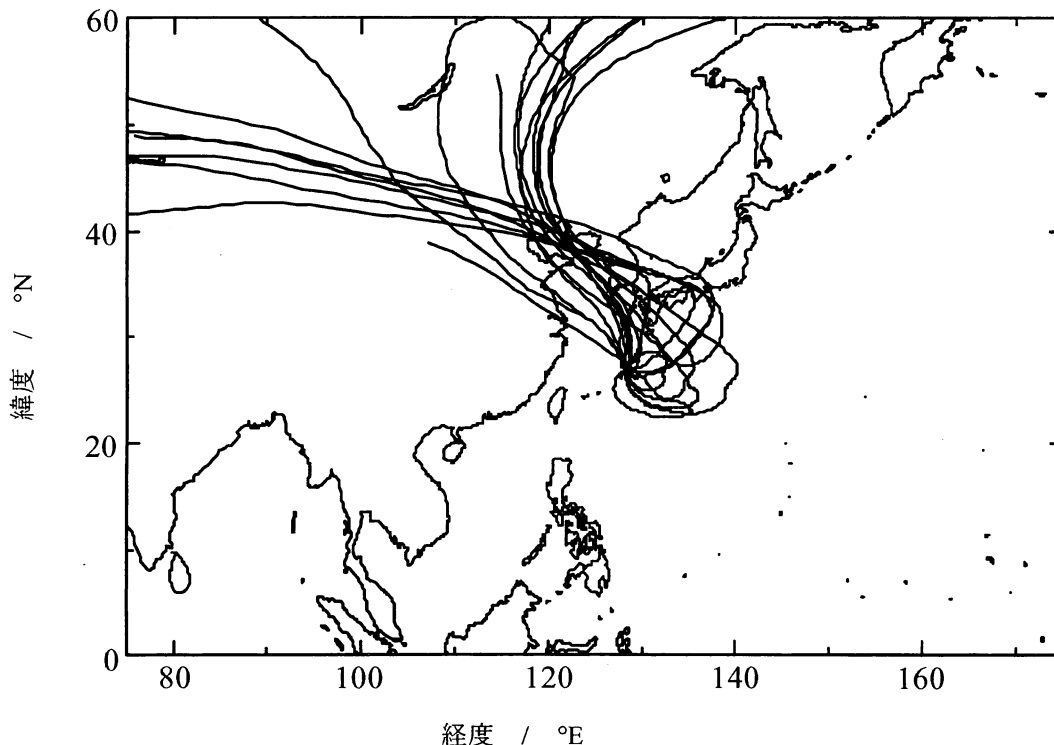


図 6：2004 年 3 月 6 日～15 日に沖縄に到達したエアマスに関する後方流跡線解析の結果（5 日間の後方流跡線を計算）

いる。その一方で、微量ながら HMCA 類も試料中に検出されたことは、有機エアロゾルに陸生植物由来のものも含まれていたことを示している。

#### (4) 考察

春季の沖縄における有機エアロゾルに含まれる PAH 類及び MCA 類に関する予備的な研究が行われた。有機エアロゾル試料中に検出された特定の PAH 類の濃度及び PAH 成分比から求められた幾つかの指標から、PAH 類は主に遠方の発生源から放出されていること、またその発生源は主に燃焼（バイオマス燃焼及び自動車の排気ガスなど）や化石燃料であることが示された。MCA 類の炭素数に対する質量濃度の分布の特徴から、MCA 類は海洋微生物及び陸生の高木による有機物などを発生源としており、主な起源は前者であることが示された。

散発的な自動車の排気ガスがある他には、捕集サイトの近くに PAH 類の排出源は見当たらない。また、沖縄本島には陸生の高木からなる豊富な森林はない。従って、春季に沖縄で観測された有機エアロゾル中の PAH 類や HMCA 類は長距離輸送を経てきたものであると考えられる。後方流跡線解析の結果は、沖縄に到達したエアマスが試料捕集の時期に特有の北西季節風の影響によって東アジアから輸送されたことを示唆していた。このことは、東アジアから輸送されたエアマスは、その特徴として、燃焼及び化石燃料起源の PAH 類と陸生植物起源の HMCA 類の有機エアロゾルを含むことを意味している。東アジア地域からのエアマス輸送が、春季の沖縄の有機エアロゾル中に PAH 類や MCA 類の HMCA 成分が観測される原因であると考えられる。

## 5. 本研究により得られた成果

2004年3月6日から3月15日までの間に沖縄辺土岬で捕集された有機エアロゾル試料中に、16種のPAH類と20種のMCA類が検出された。特定のPAH類の濃度やPAH成分の存在比から求まる幾つかの指標から、PAH類が遠方の発生源に由来するものであり、発生源は燃焼過程や化石燃料であることが明らかになった。MCA類の炭素数に対する濃度分布から、MCA類が海洋微生物及び陸生植物からの有機物に起因することが明らかになった。後方流跡線解析の結果は、有機エアロゾルの発源地域は東アジアであることを予測していた。東アジア地域からの輸送の影響によって、春季の沖縄で観測される有機エアロゾル中にPAH類やHMCA類が検出されると考えられる。

## 6. 引用文献

- 1) Hatakeyama, S., 2004. Aerial observation of aerosol and atmospheric pollutants in East Asia. *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2004*, Kyoto University Press, Kyoto, 589-598.
- 2) Murano, K., Mukai, H., Hatakeyama, S., Jang, E. S., Uno, I., 2000. Trans-boundary air pollution over remote islands in Japan: observed data and estimates from a numerical model. *Atmospheric Environment*, 34, 5139-549.
- 3) Turpin, B. J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmospheric Environment*, 34, 2983-3013.
- 4) Gogou, A. I., Apostolaki, M., Stephanou, E. G., 1998. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *J. Chromatography A*, 799, 215-231.
- 5) Cautreels, W., Van Cauwenberghe, K., 1976. Determination of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 10, 447-457
- 6) Grosjean, D., 1978. Secondary organic aerosols and their gas phase precursors. *Environmental Chemistry Preprint*, 16, 4-7
- 7) Zheng, M., Fang, M., Wang, F., To, K. L., 2000. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM<sub>2.5</sub> aerosols in Hong Kong, 34, 2691-2702.
- 8) De Martinis, B. S., Okamoto, R. A., Kado, N. Y., Gundel, L. A., Carvalho, L. R. F., 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM<sub>10</sub> collected in São Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, 36, 307-314.
- 9) Slater, J. F., Currie, L. A., Dibb, J. E., Benner, B. A., 2002. Distinguishing the relative contribution of fossil fuel and biomass combustion aerosols deposited at Summit, Greenland through isotopic and molecular characterization of insoluble carbon. *Atmospheric Environment* 36, 4463-4477.
- 10) Lunde G., Bjorseth, A., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons n long-range transported aerosols, *Nature (London)*, 268, 518-519.
- 11) Cecinato, A., Repetto, M., Guerriero, E., Allegrini, I., 1998. Levels and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in the Genoa-Cornigliano area. In: Brebbia, C.A., Ratto, C.F., Power, H. (Eds.), *Proceedings of Air Pollution VI*. WIT Press, Southampton, UK, 587-596.

- 12) Cecinato, A., 1997. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), Benz(a)pyrene (BaPY) and nitrated-PAH (NPAH) in suspended particulate matter. *Annali di Chimica* 87, 483-496.
- 13) Yassaa, N., Meklati, B. Y., Cecinato, A., Marino, F., 2001. Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area. *Atmospheric Environment*, 35, 1843-1851.
- 14) Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment* 35, 5485-5496.
- 15) Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation, *Atmospheric Environment*, 27, 1309-1330.
- 16) Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., Stephanou, E. G., 1996. Organic aerosols in eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Org. Geochem.*, 25, 79-96.
- 17) Simoneit, B. R. T., 2002. Biomass burning- a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochem.*, 17, 129-162.
- 18) Ramdahl, T., 1983. Retene-A molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature*, 306, 580-583.
- 19) Baek, S.O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P.W., Lester, J. N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, 60, 279-300.
- 20) Marty, J. C., Saliot, A., Menard, P. B., Chesselet, R., Hunter, K. A., 1979. Relationship between the lipid composition of marine aerosols, the sea surface microlayer and subsurface water. *J. Geophys. Res.*, 84, 5707-5716.
- 21) Kawamura, K., Niwai, T., 1996. A preliminary result of organic geochemical study on the marine aerosols collected from the western North Pacific to Southern Ocean. in *Preliminary Report of the R/V Hakuho Maru Cruise KH-94-4 Southern Ocean Expedition*, edited by K Kawaguchi, *Ocean Res. Inst., Univ. of Tokyo*, Tokyo, 99-105.
- 22) Simoneit, B. R. T., 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review, *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, 23, 207-237.

## 7. 国際共同研究等の状況

本研究国連環境計画の主導で進められている ABC (Atmospheric Brown Clouds-Asia) プロジェクトの一環として進められているものである。東アジアにおける ABC 研究のため、中国環境科学研究院と共同で研究を進めている。

カウンターパート：王瑋 (中国環境科学研究院)

## 8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

<学術誌 (査読あり)>

- ① Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama,: Conference proceedings of The 10<sup>th</sup> APCCHE Congress, 1K-06 (2004) (peer reviewed)

"Chemical composition of fine aerosols measured in East China Sea"

<学術誌 (査読なし) >

- ① S. Hatakeyama: Proc. 16th Int'l Conf. Nucleation and Atmospheric Aerosols, edited by M. Kasahara and M. Kulmala, Kyoto University Press, Kyoto, pp589-598 (2004).

"Aerial Observation of Aerosol and Atmospheric Pollutants in East Asia"

- ② A. Takami, W. Wang, D. Tang and S. Hatakeyama: Proc. 16th Int'l Conf. Nucleation and Atmospheric Aerosols, edited by M. Kasahara and M. Kulmala, Kyoto University Press, Kyoto, pp715-718 (2004).

"Ground Observations of Gas and Aerosols in China and East Asia"

<書籍>

- ① 畠山史郎、谷本浩志、高見昭憲 : (2004) pp896-905 ; In 梅澤喜夫、澤田嗣郎、寺部茂 監修 : 先端の分析法、NTS、東京、pp930+

「第5節 大気環境分析」

- ② 佐藤圭 : (2004) pp62-63 ; In エアロゾル学会編 : エアロゾル用語集、京都大学出版会、京都、pp269+

「有機エアロゾルの生成過程」

- ③ 畠山史郎 : (2004) pp100-101 ; In エアロゾル学会編 : エアロゾル用語集、京都大学出版会、京都、pp269+

「航空機観測」

(2) 口頭発表

- ① 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎 : 第44回大気環境学会年会 (2003)

「長崎県福江島におけるエアロゾルの大気中濃度および粒径の観測」

- ② 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎 : 第14回大気化学シンポジウム (2003)

「エアロゾル質量分析計を用いたAPEX期間中の大気エアロゾルの観測」

- ③ 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎 : 日本化学会春季年会 (2004)

「エアロゾル質量分析計を用いた大気エアロゾルの観測」

- ④ 李紅、L. Shao, T. He : 日本化学会第84春季年会 (2004)

「北京市街地における粒子状極性有機物質」

- ⑤ T. Miyoshi, A. Takami, A. Shimono, S. Hatakeyama: 16<sup>th</sup> ICNAA (International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosol) Kyoto Japan July 2004 .

"Aerosol size and composition measurements in Fukue Island using an Aerosol Mass Spectrometer"

- ⑥ A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama: American Association for Aerosol Research Atlanta Georgia USA October 2004.

"Chemical Composition of Aerosols Measured by Ams at Okinawa Japan in Winter-Spring Period"

- ⑦ A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama: APPChE2004, Kitakyushu October 2004.

"Chemical Composition of Fine Aerosols Measured in East China Sea"

- ⑧ 高見昭憲、三好猛雄、下野彰夫、畠山史郎 : 第21回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2004)

「AMS を用いた沖縄辺戸岬でのエアロゾルの観測と化学成分の分析」

⑨ 李紅、佐藤圭、畠山史郎：第 11 回大気化学討論会（2005）

「沖縄辺土岬において観測される有機エアロゾル中のカルボン酸類の HPLC/MS 分析」 Abstract  
提出済み

⑩ 李紅、佐藤圭、畠山史郎：第 22 回エアロゾル科学・技術研究討論会（2005）

「沖縄辺土岬において観測される有機エアロゾル中の多環芳香族炭化水素類の HPLC/分析」  
Abstract 提出済み

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

#### 9. 成果の政策的な寄与・貢献について

UNEP (国連環境計画) では南アジア・東南アジアの上空にかかる密度の高いエアロゾル層 (ABC) が地球規模の気候変動にも影響を与えうることから、世界的な体制でこれを監視・研究することとし、体制を整えている。我が国でもこのプロジェクトに応分の寄与が期待されており、これに対応する体制を構築しつつある。本研究は我が国における ABC 研究の一つに位置づけられるものである。