

課題名 B-0903 東アジアと北太平洋における有機エアロゾルの起源、長距離大気輸送と変質に関する研究

課題代表者名 河村 公隆（北海道大学低温科学研究所 水・物質循環部門大気環境分野）

研究実施期間 平成21～23年度

累計予算額 117,000千円（うち23年度 33,345千円）

予算額は、間接経費を含む。

#### 研究体制

- (1) 中国、札幌、沖縄、濟州島、父島における有機エアロゾルの分子レベル解析によるソース・起源域の特定、および、水溶性有機物(WSOC)、無機イオンの測定とエアロゾルの雲凝結核特性の解明(北海道大学)
- (2) エアロゾル炭素の放射性炭素( $^{14}\text{C}$ )の起源解析および個別有機物の $^{14}\text{C}$ 測定と有機物年齢の評価(独立行政法人国立環境研究所)
- (3) 沖縄辺戸岬におけるエアロゾルのサンプリングと無機成分の分析(琉球大学)

#### 研究概要

##### 1. はじめに(研究背景等)

大気中の微粒子(エアロゾル)は、太陽光を反射・吸収するとともに、雲凝結核(CCN)として雲の形成に関与することにより間接的に地表を冷却する。また、エアロゾルは水蒸気との相互作用を通して降水現象と地球の水循環に深く関与する。中国など東アジア域から排出されるエアロゾルとその前駆物質の増加は、大気質を悪化させる。また、 $\text{NO}_x$ と揮発性有機物の排出の増大は、オゾン濃度を増加させる。こうした状況は、大気微粒子の濃度と組成を大きく変え、地球温暖化の中で東アジアの気候に重大な影響を及ぼしている可能性が高い。これらのエアロゾルとその前駆体は、長距離大気輸送され、我が国を含む西部北太平洋域のエアロゾル濃度と組成の変化に大きく寄与していると考えられる。しかし、これまでのエアロゾル研究では無機物が中心であり、有機物の研究は限られていた。微小エアロゾル粒子には有機物が濃集し(最大で70%が有機物)、アジア太平洋域での有機エアロゾルの本格的な研究が望まれていた。特に、有機エアロゾルの分子レベルの解析は著しく遅れた分野であり、この研究分野の発展が大気エアロゾル研究の発展やそうした観測結果をモデルに反映させる研究にとって不可欠な状況となっている。

河村らは、これまで外洋大気や極域大気中のエアロゾルの有機物研究から、人間活動によって排出される汚染有機物を含めて陸から輸送される有機物の重要性を指摘してきた。また、その中でシュウ酸など低分子ジカルボン酸が重要な有機成分であることを明らかにしてきた。本研究では、これまで河村らが開発してきた有機物解析の方法論を東アジアとその下流域である西部北太平洋で採取するエアロゾルに応用することにより、東アジアにおける有機エアロゾルの起源、長距離大気輸送、輸送中の光化学的変質(エイジング)を解明するものである。また、海洋大気中の有機エアロゾル研究に加えて、都市大気中および森林大気中のエアロゾルの組成・有機エアロゾルの生成についても観測実験を行う必要が出てきている。

##### 2. 研究開発目的

本研究では、有機エアロゾルの組成解析を行うことにより東アジア域と西部北太平洋における有機物の分布の特徴から起源・変質の過程を明らかにし、過去10年間における大気質の変化を解明することを目的とした。また、有機物の放射性炭素( $^{14}\text{C}$ )測定から、生物起源・汚染起源の寄与率を評価することにより、人間活動の有機エアロゾル生成への寄与を評価した。更に、無機エアロゾルの組成解析から中国からの大気輸送の季節的変動の特徴を明らかにすることを目的として研究を実施した。特に、微細粒子に高濃度で存在するシュウ酸などジカルボン酸の濃度と組成解析に焦点を絞り、東シナ海(濟州島)と西部北太平洋(小笠原諸島・父島)で長期にわたって採取した海洋エアロゾルの有機物組成を解明することにより、東アジア域の大気質の特徴と長期変動の実態を明らかにすることを目的とした。また、それと比較するために、中国を含む東アジア(一部はインドの試料も分析した)、富士山頂、北海道の森林サイト、利尻島、札幌でもエアロゾル試料を採取し、有機物の解析を行った。更に、沖縄辺戸岬におけるエアロゾルの長期観測から、中国大陸からの汚染物質の越境輸送の実態を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究開発の方法

(1) 中国、札幌、沖縄、濟州島、父島における有機エアロゾルの分子レベル解析によるソース・起源域の特定、および、水溶性有機物 (WSOC)、無機イオンの測定とエアロゾルの雲凝結核特性の解明  
 研究対象のエアロゾル粒子は、ハイボリウムエアサンプラーと石英フィルターを用いて採取し、大気エアロゾル試料とした。一部の地域では、インパクターサンプラーを用いてエアロゾルを粒径別に採取した。エアロゾル全炭素 (TC)・窒素 (TN) 濃度およびそれらの安定炭素・窒素同位体比の測定を、元素分析計 (EA)、EA/質量分析計 (MS) を用いて行った。低分子ジカルボン酸などの測定は、エアロゾル試料を純水により超音波抽出し、水溶性有機物画分を分離する。次に、低分子ジカルボン酸などはブタノールを用いてカルボキシル基をブチルエステルに、アルデヒド基をジブトキシアセタールに誘導体化する。エステルなどは、ガスクロマトグラフィー (GC) および GC/MS を用いることにより定量した。また、水溶性有機炭素 (WSOC) の濃度は、エアロゾル試料を純水で抽出した後、炭素計 (TOC 計) によって測定した。有機炭素 (OC) は、Sunset Lab の炭素計によって測定した。イオン濃度は、イオンクロマトグラフィーにより測定した。分析に用いたエアロゾル試料は、濟州島 (2001-2008年に採取)、父島 (2001-2012年に採取)、中国内陸部 (北京、西安など)、沖縄辺戸岬、利尻島、札幌、および、富士山頂にて採取した。

(2) エアロゾル炭素の放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) 測定と起源解析および個別有機物の  $^{14}\text{C}$  測定と有機物年齢の評価

エアロゾル中に存在する安定炭素と放射性炭素を加速器質量分析計 (AMS) にて測定した。本研究で得られる試料が、通常の AMS 分析で必要とされる試料量 (炭素にして約 1mg) に比べ極微量なため、国立環境研での AMS 測定の高感度化、微量炭素量での高精度測定のため、現有の AMS システムにおいて、以下の改良を行った。人為的な作業によるバラツキを抑え、バックグラウンドのさらなる低減を図り自動化を進めた微量試料処理真空ラインを構築した。いくつかの改良によって、通常測定の場合の半量以下の  $400\ \mu\text{g}$  の炭素を含む試料を処理した場合に、従来法と比較して同一測定時間 (10分: 6,000 サイクル) のカウント数が約 3 倍に増加し、統計精度で 0.13% のデータクオリティの向上が認められた。また、デッドカーボンによる希釈法を併用することで、極微量の  $10\ \mu\text{g}$  あるいはそれ以下の炭素レベルの試料の  $^{14}\text{C}$  測定技術の確立にも成功した。こうした技術を背景に、石英フィルターに捕集したエアロゾル試料の全炭素、水溶性有機炭素 (WSOC)、シュウ酸画分について、それぞれの試料処理の検討と分析を開始した。

(3) 沖縄辺戸岬におけるエアロゾルのサンプリングと無機成分の分析

大気エアロゾルは、沖縄辺戸岬の観測サイト (CHAAMS) において、1週間単位でハイボリウムエアサンプラーを用い、石英フィルターにバルクエアロゾルを採取した。本研究で解析した大気エアロゾル試料の捕集期間は、2005年8月15日から2010年1月である。なお、サンプリング期間中、機器のトラブルや CHAAMS の増設工事 (2006年11月~2007年2月) 等があり、大気エアロゾルが採取できなかった期間があった。大気エアロゾルを採取した石英フィルターの  $1/4$  を超純水とともに3時間攪拌し、水溶性成分を抽出した。その抽出液をろ過 ( $\phi 0.45\ \mu\text{m}$ ) した後、主要化学成分の測定を行った。主要化学成分として、陰イオン ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) と陽イオン ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )、溶存有機体炭素 (DOC) を測定した。陰イオンはイオンクロマトグラフィーを用い、陽イオンは原子吸光光度計、DOC は、全有機体炭素計を用いて測定した。さらに、ろ紙  $1/8$  を混酸を用いて分解・ろ過後、全金属成分濃度を ICP-MS と原子吸光光度計を用いて定量した。

### 4. 結果及び考察

(1) 中国、札幌、沖縄、濟州島、父島における有機エアロゾルの分子レベル解析によるソース・起源域の特定、および、水溶性有機物 (WSOC)、無機イオンの測定とエアロゾルの雲凝結核特性の解明  
 東アジアおよび西部北太平洋における有機エアロゾルの化合物レベルでの分布、季節変化、経年変化を明らかにするために、韓国・濟州島と小笠原諸島・父島で採取した海洋エアロゾル試料を分析した。2001年から2011年に採取した父島海洋エアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸 ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{11}$ ) を測定した結果、全ジカルボン酸濃度は、 $4\text{--}740\ \text{ngm}^{-3}$  の範囲 (平均  $132\ \text{ngm}^{-3}$ ) で大きく変動した。その組成の特徴は、炭素数の最も短いシュウ酸 ( $\text{C}_2$ ) が最も高い濃度を示し、マロン酸 ( $\text{C}_3$ )、コハク酸 ( $\text{C}_4$ ) がそれに続くというものであった。それらの濃度は、冬・春に高く夏・秋に低いという明確な季節変化を示した。特に、汚染性炭化水素の光化学酸化により生成されるフタル酸、アジピン酸は冬期に最大濃度を示し、アジアからの汚染大気の輸送が冬・春の強い偏西風によってもたらされていることが明らかとなった。

一方、生物起源のアゼライン酸 ( $C_9$ ) (不飽和脂肪酸の酸化により大気中で二次的に生成される) の濃度は、夏に高い値を示し海洋の生物生産の増大と光化学的エイジングにより説明された。夏には、 $C_3/C_4$  の濃度比が増加することが明らかとなり、エアロゾルの光化学的変質は、日射・気温の高い夏の時期により進行していることがわかった。父島における特徴は夏場の  $C_3/C_4$  比が5-10という高い値を示し、外洋において光化学的エイジングがより進行していることが明らかとなった。

ジカルボン酸に占めるシュウ酸の割合 ( $C_2\%$ ) は、2001年には約70%であったが、2011年には80%近くまで増加した。 $C_2\%$  は有機エアロゾルの光化学的エイジングの指標であることから、この結果は、近年、西部北太平洋域の大気酸化能力が増大していることを示唆している。アジア域の人間活動の増大により窒素酸化物、炭化水素、オゾン濃度が増加しているが、その結果として、有機エアロゾルはよりシュウ酸に富むようになってきていると考察される。このことは、西部北太平洋のエアロゾルの物理特性(雲凝結核特性)にも影響し、雲生成能力の変化をもたしている可能性がある。

同様の有機エアロゾルの組成や季節変化は、済州島でも観測されたが、済州島で採取されたエアロゾル中のジカルボン酸の濃度は父島に比べて約5倍高いことがわかった。更に、汚染性のフタル酸が冬に高い傾向を明確に示し、冬期の化石燃料の燃焼の寄与が極めて大きいことを示した。

エアロゾル炭素・窒素の同位体比測定を行った。窒素の同位体比 ( $\delta^{15}N$ ) は、+2‰から+25‰の間で変動し、全体として高い値を示した。 $\delta^{15}N$  は、2001年から2011年にかけて増加傾向を示した。この理由は明らかでないが、中国などアジア域からの窒素肥料の使用の増大や畜産の増大に伴うアンモニアの大気への放出量の増大と大気中での硫酸塩との反応による同位体分別反応による可能性が指摘される。一方、 $\delta^{13}C$  の値は、近年増加傾向を示し、汚染物質の寄与の増大を示唆したが、2007年以降減少傾向を示した。この傾向は、 $SO_2$  の増加傾向の頭打ちとよく一致している (Itahashi et al., Atmos. Chem. Phys., 12, 2631-2640, 2012)。

## (2) エアロゾル炭素の放射性炭素 ( $^{14}C$ ) 測定と起源解析および個別有機物の $^{14}C$ 測定と有機物年齢の評価

札幌で採取されたフィルター試料(有機炭素)の  $^{14}C$  の測定結果は、56-64 pMC(%)であった。pMC (percent Modern Carbon) が100%の場合が、炭素の100%が生物起源(植物などからの二次生成有機エアロゾルもの含む)を示す。また0%に近いほど、化石燃料起源と見なすことが出来る。また水抽出により分離した水溶性有機炭素(WSOC)についても測定を行った。WSOCの値は、58-110 pMC(%)であり生物起源炭素の寄与が大きいことを示した。このことは、WSOCの発生源のほとんどが、生物起源であることを示している。また、全ての試料で全炭素に比べてWSOCがより多くのModern Carbonを含んでいることが明らかとなった。有機エアロゾルの起源として、これまで以上に植物からの寄与が大きいことが明らかとなった。

## (3) 沖縄辺戸岬におけるエアロゾルのサンプリングと無機成分の分析

沖縄島北端に位置する国立環境研究所辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション(CHAAAMS)において大気エアロゾルを採集し、含まれる水溶性化学成分を分析した。試料採取は、2005年8月に開始し、現在も続いている。これまで明らかになった特徴は次の通りである。経年変化としては、自然起源化学物質濃度が減少傾向にあるにも関わらず、人為汚染起源化学物質濃度は増加傾向であった。特に、硝酸イオンの増加は顕著であり、2005年から毎年約15%増加している。硫酸イオンの経年変化

(2005-2011)はほぼ横ばいであった。季節変動としては、11月、3月、4月に年間の約40-60%の量に相当する大気中濃度が観測され、アジア大陸方位からやってきた気塊によって強く影響されていた。アジア大陸方位気塊(北西-西間)による水溶性主要化学成分濃度への影響をサンプリング期間内における方位支配率で解析すると、支配率が26%以上では、0-25%と比べ約40%増加していた。また、水溶性有機炭素(WSOC)については、春季にKイオンと強い相関を示したことから、東アジアでのバイオマス燃焼に影響されえたことが示唆されたが、年変化率をみると2007年をピークに減少傾向が見られ、減少率は非海塩性硫酸イオンとほぼ同程度であった。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

東シナ海と西部北太平洋における低分子ジカルボン酸を中心とする有機エアロゾルの長期変動の傾向は、アジアの汚染大気の下流域である済州島と父島において観測することにより初めて得られたものである。エアロゾル炭素・窒素濃度およびそれらの同位体比の測定から、2007年以降、汚染の増加傾向から減少傾向に転じたことが示唆された。しかし、エアロゾル炭素・ジカルボン酸の濃度には、

減少傾向は認められなかった。ジカルボン酸の組成から、西部北太平洋の大気酸化能力がこの10年間に増加している可能性が明らかとなった。エアロゾル炭素のAMSによる<sup>14</sup>C測定から、都市域で採取されたエアロゾル試料でも、植生からの寄与が大きいことが示された。春から夏にかけては、有機エアロゾルへの植生からの寄与が80%にも達する事を放射性炭素の測定よりはじめて明らかにした。特に、水溶性有機炭素は大部分が生物起源VOCの酸化によって生成している可能性が指摘され、今後生物起源有機物およびその酸化生成物の測定の必要性が明らかとなった。更に、沖縄に飛来する大気エアロゾルに含まれる水溶性化学成分濃度について、経年変化および季節変動を実験的に明らかにすることができた。その結果、硫酸塩は減少傾向にあり中国での火力発電による脱硫装置の使用により汚染の影響が減少しているが、自動車の排気ガスに由来する硝酸は増加傾向にあることが明らかとなった。また、本研究のように大気エアロゾルを複数年に亘って、連続的に採取し、化学成分の挙動および傾向を明らかにしていく研究は、地道ではあるが、基礎データの蓄積および大気質のモニタリングという点で、科学的にも意義深いものであると考える。

## (2) 環境政策への貢献

本研究の成果は、東アジアからの汚染大気が東シナ海だけでなく、西部北太平洋にまで長距離輸送されている実態を複数の観測サイトでの長期変動解析から明らかにしたものである。この成果は、アジアにおける汚染有機物などの排出規制を法制化していく上での科学的根拠を提供するものであり、今後の環境政策への貢献はきわめて大きいと判断できる。エアロゾル中の有機物の<sup>14</sup>C測定は、化石燃料起源の炭素に加えて植生からのVOC由来の炭素が重要であることを示した。このことは、生物起源VOCは酸化能力が増大した大気中で酸化反応を強く受け、ガスから粒子（水溶性有機エアロゾル）に変換していることを示した。これは、汚染の影響を受けた大気中で生物起源VOCが酸化的に変質し、水溶性有機エアロゾルを生成していることを示しており、今後の環境政策立案の重要な議論材料を提供するものである。無機成分についても、今後継続し分析することでデータを蓄積し、近年、経済発展が著しい東アジアにおける大気質の変化を明らかにし、将来の環境政策を立案する際の基礎データを提供する必要性が明らかとなった。

中国など東アジアから大気中に放出された汚染性物質は、西部北太平洋の沿岸域のみならず、外洋まで大気輸送されていることがわかった。また、濟州島では低分子ジカルボン酸濃度の増加傾向は2007年までは顕著であったが、それ以降は減少傾向にあることがわかった。しかし、父島においてはその濃度には減少傾向は認められず、大気中を長距離大気輸送される間に有機エアロゾルとその前駆体は光化学酸化を受けてより水溶性のカルボン酸を生成していることが示唆された。このことは、NO<sub>x</sub>やVOCのエミッションが増加した結果、東アジアとその下流域でのオゾン濃度など大気酸化能力が増大していることを示唆しており、今後、これらの規制を更に強化する必要性が指摘される。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA and T. SWAMINATHAN: J. Geophys. Res.-Atmospheres, doi:10.1029/2009JD012661 (2010)  
“Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids and  $\alpha$ -dicarbonyls in the tropical Indian aerosols”
- 2) N. HE and K. KAWAMURA: Geochemical Journal, 44, e17-e22 (2010)  
“Distributions and diurnal changes of low molecular weight organic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls in suburban aerosols collected at Mangshan, North China”
- 3) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA, E. TACHIBANA and T. SWAMINATHAN: Atmos. Environ., 44, 3597-3604 (2010)  
“Elevated nitrogen isotopic ratios of tropical Indian 1 aerosols from Chennai: Implication for the origins of aerosol nitrogen in South and Southeast Asia”
- 4) P. Q. FU and K. KAWAMURA: Environmental Pollution, 158, 3138-3143 (2010)  
“Ubiquitous distributions of bisphenol A in the Atmosphere”
- 5) S. KUNDU, K. KAWAMURA and M. LEE: J. Geophys. Res., 115, D19307, doi:10.1029/2010JD013973 (2010)  
“Seasonal variations of diacids, ketoacids and  $\alpha$ -dicarbonyls in marine aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for their formation and degradation during long-range transport”

- 6) S. KUNDU, K. KAWAMURA and M. LEE: *J. Geophys. Res.*, 115, D20305, doi:10.1029/2009JD013323 (2010)  
“Seasonal variation of the concentrations of nitrogenous species and their nitrogen isotopic ratios in aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for atmospheric processing and source changes of aerosols”
- 7) S. YAMAMOTO and K. KAWAMURA: *Geochem. J.*, 44, 419–430 (2010)  
“Compound-specific stable carbon and hydrogen isotopic compositions of *n*-alkanes in urban atmospheric aerosols from Tokyo”
- 8) K. KAWAMURA, L. A. BARRIE and D. TOOM-SAUNTRY: *Atmos. Environ.*, 44, 5316–5319 (2010)  
“Intercomparison of the measurements of oxalic acid in aerosols by gas chromatography and ion chromatography”
- 9) K. KAWAMURA and C. M. PAVULURI: *Atmos. Environ.*, 44, 5320–5321 (2010)  
“New Directions: Need for better understanding of plastic waste burning as inferred from high abundance of terephthalic acid in South Asian aerosols”
- 10) K. KAWAMURA, H. KUSAKABE and L. A. BARRIE: *J. Geophys. Res.*, 115, D21306, doi:10.1029/2010D014299 (2010)  
“Secondary formation of water-soluble organic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls and their contributions to total carbon and water-soluble organic carbon: Photochemical aging of organic aerosols in the Arctic spring”
- 11) J. JUNG, B. TSATSRAL, Y. J. KIM and K. KAWAMURA: *J. Geophys. Res.*, 115, D22203, doi:10.1029/2010JD014339 (2010)  
“Organic and inorganic aerosol compositions in Ulaanbaatar, Mongolia, during the cold winter of 2007 to 2008: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and  $\alpha$ -dicarbonyls”
- 12) K. KAWAMURA, K. MATSUMOTO, M. UCHIDA and Y. SHIBATA: *J. Geophys. Res.*, 115, D22310, doi:10.1029/2010JD014515 (2010)  
“Contributions of modern and dead organic carbon to individual fatty acid homologues in spring aerosols collected from northern Japan”
- 13) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA and M. SAWANO: *J. Geophys. Res.*, 115, D23210, doi:10.1029/2010JD014439 (2010)  
“Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer”
- 14) T. TERAJI and T. ARAKAKI: *Chemistry Letters*, Vol. 39, No. 8, 900–901 (2010)  
“Bimolecular rate constant between levoglucosan and hydroxyl radical: Effects of pH and temperature”
- 15) 半田大士、岡田孝一郎、中島仁美、新垣雄光: *エアロゾル研究*、25(3), 269–273, 2010  
「沖縄辺戸岬で採取した大気エアロゾル中の過塩素酸イオン」
- 16) S. AGARWAL, S. G. AGGARWAL, K. OKUZAWA and K. KAWAMURA: *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5839–5858 (2010)  
“Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids,  $\alpha$ -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted aerosols”
- 17) G. WANG, M. XIE, S. HU, E. TACHIBANA and K. KAWAMURA: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 6895–6921 (2010)  
“Dicarboxylic acids, metals and isotopic compositions of C and N in atmospheric aerosols from inland China: implications for dust and coal burning emission and secondary aerosol formation”
- 18) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UEMATSU: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3037–3049, (2011)  
“Latitudinal distributions of organic nitrogen and organic carbon in marine aerosols over the western North Pacific”
- 19) M. MOCHIDA, C. NISHITA-HARA, H. FURUTANI, Y. MIYAZAKI, J. JUNG, K. KAWAMURA and M. UEMATSU: *J. Geophys. Res.*, 116, D06204, doi:10.1029/2010JD014759 (2011)  
“Hygroscopicity and cloud condensation nucleus activity of marine aerosol particles over the western North Pacific”
- 20) K. F. HO, S. S. H. HO, S. C. LEE, K. KAWAMURA, S. C. ZOU, J. J. CAO and H. M. XU: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2197–2208 (2011)

- “Summer and winter variations of dicarboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM2.5 in Pearl Delta River Region, China”
- 21) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UEMATSU: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3037–3049 (2011)  
 “Latitudinal distributions of organic nitrogen and organic carbon in marine aerosols over the western North Pacific”
- 22) G. WANG, C. CHEN, J. LI, B. ZHOU, M. XIE, S. HU, K. KAWAMURA and Y. CHEN: *Atmos. Environ.* 45, 2473–2479 (2011)  
 “Molecular composition and size distribution of sugars, sugar-alcohols and carboxylic acids in airborne particles during a severe urban haze event caused by wheat straw burning”
- 23) J. JUNG, Y. J. KIM, S. G. AGGARWAL and K. KAWAMURA: *Atmos. Environ.*, 45 2722–2729 (2011)  
 “Hygroscopic property of water-soluble organic-enriched aerosols in Ulaanbaatar, Mongolia during the cold winter of 2007”
- 24) S. YAMAMOTO, K. KAWAMURA and O. SEKI: *Atmos. Environ.*, 45, 3553–3560 (2011)  
 “Molecular distributions of terrestrial biomarkers and stable carbon and hydrogen isotope ratios of *n*-fatty acids in fresh snow from Sapporo, northern Japan: Implications for source regions and transport pathways”
- 25) G. WANG, K. KAWAMURA, M. XIE, S. HU, J. LI, B. ZHOU, J. CAO, and Z. AN: *Tellus*, 63B, 371–381 (2011)  
 “Selected water-soluble organic compounds found in sized-resolved aerosols collected from urban, mountain, and marine atmospheres over East Asia”
- 26) J. JUNG and K. KAWAMURA: *Atmos. Environ.*, 45, 5266–5272 (2011)  
 “Enhanced concentrations of citric acid in spring aerosols collected at Gosan background site in East Asia”
- 27) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA, S. G. AGGARWAL, and T. SWAMINATHAN: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8215–8230 (2011)  
 “Characteristics, seasonality and sources of carbonaceous and ionic components in the tropical Indian aerosols”
- 28) P. FU and K. KAWAMURA: *Geochemical Journal*, 45, 297–308 (2011)  
 “Diurnal variations of polar organic tracers in summer forest aerosols: A case study of a *Quercus* and *Picea* mixed forest in Hokkaido, Japan”
- 29) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA, T. SWAMINATHAN and E. TACHIBANA: *J. Geophys. Res.*, 116, D18307, doi:10.1029/2011JD015617 (2011)  
 “Stable carbon isotopic compositions of total carbon, dicarboxylic acids and glyoxylic acid in the tropical Indian aerosols: Implications for sources and photochemical processing of organic aerosols”
- 30) S. YAMAMOTO and K. KAWAMURA: *Res. Org. Geochem.*, 27, 81–89 (2011)  
 “Stable hydrogen isotopic compositions of fossil fuel-derived *n*-alkanes in the atmospheric aerosols from Okinawa, Japan”
- 31) J. JUNG and K. KAWAMURA: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10911–10928 (2011)  
 “Springtime carbon episodes at Gosan background site revealed by total carbon, stable carbon isotopic composition, and thermal characteristics of carbonaceous particles”
- 32) P. HEGDE and K. KAWAMURA: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 935–982 (2012)  
 “Seasonal variations of water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and  $\alpha$ -dicarbonyls in the Central Himalayan aerosols”
- 33) Y. MIYAZAKI, P. FU, K. KAWAMURA, Y. MIZOGUCHI and K. YAMANOI: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1367–1376 (2012)  
 “Seasonal variations of stable carbon isotopic composition and biogenic tracer compounds of water-soluble organic aerosols in a deciduous forest”

## (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 河村公隆: 日本地球惑星科学連合 2009 大会、千葉幕張(2009)「有機エアロゾルの組成、起源と動態」

- 2) K. KAWAMURA, E. TACHIBANA, T. WATANABE and N. UMEMOTO: 19<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009) “Long-term observation of organic aerosols in the western North Pacific in 2001–2009”
- 3) C. NISHITA-HARA, M. MOCHIDA and K. KAWAMURA: 19<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009) “CCN efficiency spectra of urban aerosol particles segregated by their hygroscopicities”
- 4) P. FU, K. KAWAMURA and C. M. PAVULURI: 19<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009) “Molecular characteristics and seasonal differences of urban organic aerosols from Chennai: A case study of a mega-city in tropical India”
- 5) S. G. AGGARWAL and K. KAWAMURA: 19<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009) “A simplified approach to estimate aerosol water content under near ambient humidity conditions using two SMPS systems in parallel”
- 6) 河村公隆、渡辺智美: 北海道大学低温科学研究所研究集会「大気圏と生物圏の相互作用:大気化学を中心として」、札幌 (2009)「大気エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の分布と安定同位体比」
- 7) 山本真也、河村公隆: 北海道大学低温科学研究所研究集会「大気圏と生物圏の相互作用:大気化学を中心として」、札幌 (2009)「有機化合物の分子レベル安定同位体比測定法の大気化学への応用」
- 8) P. FU, K. KAWAMURA and C. M. PAVULURI: 北海道大学低温科学研究所研究集会「大気圏と生物圏の相互作用:大気化学を中心として」、札幌 (2009)「Contributions of isoprene, monoterpene, and sesquiterpene to the formation of secondary organic aerosol in South Asia」
- 9) S. KUNDU, K. KAWAMURA, T. W. ANDREA, A. HOFFER and M. O. ANDREA: 北海道大学低温科学研究所研究集会「大気圏と生物圏の相互作用:大気化学を中心として」、札幌 (2009)「Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in biomass burning aerosols: Implications for photochemical production and degradation in smoke layer」
- 10) K. KAWAMURA, M. LAZAAR and E. TACHIBANA: MOCA-09 (IAMAS) Montreal, Canada (2009) “Size Distributions of Water-Soluble Organic Acids and Major Ions in the Marine Aerosols Collected at Cape Hedo, Okinawa, Japan, in 2008 Spring”
- 11) S. KUNDU, K. KAWAMURA and M. LEE: MOCA-09 (IAMAS) Montreal, Canada (2009) “Seasonal Variation of Nitrogen Isotopic Ratios of Bulk Nitrogen and Concentrations of Nitrogen Species in Atmospheric Aerosol at Gosan site, Jeju Island”
- 12) 河村公隆、M. LAZAAR: 日本地球化学会、広島 (2009)「海洋エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の粒径分布:沖縄辺戸岬での観測」
- 13) 山本真也・河村公隆: 日本地球化学会、広島 (2009)「東京の大気エアロゾルに含まれる n-アルカンの分子レベル水素同位体組成の季節変化」
- 14) (依頼講演)河村公隆: 日本分析化学会・ガスクロマトグラフィー研究懇談会特別講演、札幌 (2009)「有機エアロゾルの組成、起源、変質と地球環境への影響」
- 15) 河村公隆: 低温研研究集会(氷河グループ)、北大低温研交流ラウンジ (2009)「北極・南極アイスコアの有機化学研究と今後の展望」
- 16) 河村公隆、渡辺智美: 第 15 回大気化学討論会、つくば (2009)「大気エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の分子分布と安定炭素同位体比」
- 17) 宮崎雄三、河村公隆、澤野真規: 第 15 回大気化学討論会、つくば (2009)「夏季の西部北太平洋上における海洋生物起源の有機エアロゾル」
- 18) 澤野真規、河村公隆、宮崎雄三: 第 15 回大気化学討論会、つくば (2009)「海洋大気中における低分子モノカルボン酸:気相・エアロゾル相における分布の特徴」
- 19) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA and M. SAWANO: Interface, and Impact/IGAC-SPARC Joint Workshop in Kyoto, Kyoto, Japan (2009) “Marine biogenic sources of organic nitrogen and water-soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer, The One Atmosphere: Integration”
- 20) 河村公隆: 極地研究所大気雪氷間の物質循環に関する研究小集会 (2009)「南極の雪・アイスコア中の有機物」
- 21) (依頼講演)河村公隆: 豊田理化学研究所 2009 年度特別課題研究「核形成の学理と応用」第四回研究会、札幌、北大理学部 (2010)「大気環境中の有機エアロゾルの組成、起源、変質と吸湿特性」
- 22) K. KAWAMURA, E. TACHIBANA, T. WATANABE and N. UMEMOTO: IGAC-ICACGP Joint Conference, Halifax, Canada (2010) “Molecular compositions and transformations of dicarboxylic acids, ketoacids,  $\alpha$ -dicarbonyls in marine aerosols over the western North Pacific during long-range transport”
- 23) (Invited) K. KAWAMURA: 8<sup>th</sup> Intern. Symposium on Advanced Environmental Monitoring, Sapporo (2010)

- “Long-term variations of molecular compositions of dicarboxylic acids, ketoacids and  $\alpha$ -dicarbonyls in marine aerosols over the western North Pacific”
- 24) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA and M. SAWANO: IGAC-ICACGP Joint Conference, Halifax, Canada (2010) “Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols from marine biological sources over the remote western North Pacific”
  - 25) N. HE and K. KAWAMURA: CACGP/IGAC2010 meeting, Halifax, Canada (2010) “Distributions and diurnal variations of dicarboxylic acids and related compounds in suburban aerosols collected at Mangshan, northern China”
  - 26) P. FU and K. KAWAMURA: CACGP/IGAC2010 meeting, Halifax, Canada (2010) “Aircraft measurement of polar organic compounds in PM10 aerosols over Central China: Contributions of primary emissions and secondary photooxidation”
  - 27) M. MIYAZAKI, M. SAWANO and K. KAWAMURA: CACGP/IGAC2010 meeting, Halifax, Canada (2010) “Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols from marine biological sources over the remote western North Pacific”
  - 28) 河村公隆、立花英里: 日本地球化学会年会、熊谷・立正大学 (2010) 「小笠原諸島・父島における海洋エアロゾルの長期観測: 2001-2009 年における低分子ジカルボン酸」
  - 29) 何楠楠・河村公隆: 日本地球化学会年会、熊谷・立正大学 (2010) 「北京北部マンジャンの大気エアロゾル中ジカルボン酸類の濃度と組成変化」
  - 30) 山本真也、河村公隆、Lee Meehye: 日本地球化学会年会、熊谷・立正大学 (2010) 「韓国・済州島の大気エアロゾル中の陸源バイオマーカーの分子組成・安定同位体組成により明らかにされた東アジアの長距離大気輸送パターンの季節性」
  - 31) 藤原真太郎、河村公隆、宮崎雄三: 日本地球化学会年会、熊谷・立正大学 (2010) 「2009 年度夏期富士山頂における低分子ジカルボン酸の組成と起源に関する研究」
  - 32) 宮崎雄三、河村公隆、鄭進永、古谷浩志、植松光夫: 大気化学討論会、首都大学東京 (2010) 「西太平洋域における海洋生物起源有機態窒素エアロゾルの緯度分布」
  - 33) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UMEMOTO: American Geophysical Union, Fall Meeting, San Francisco, USA (2010) “Latitudinal Distributions of Organic Nitrogen and Organic Carbon in Marine Biologically Influenced Aerosols over the Western North Pacific in Summer”
  - 34) N. KANEYASU, Y. IGARASHI, M. UCHIDA and M. KONDO: Symposium on Atmospheric Chemistry and Physics at Mountain Sites, Switzerland (2010) “Carbonaceous aerosols at the summit of Mt. Fuji, Japan, Symposium on Atmospheric Chemistry and Physics at Mountain Sites”
  - 35) S. AZECHI, Y. SOMADA, M. IJYU, F. NAKAEMA, D. HANDA, T. ARAKAKI and A. TANAHARA: European Geosciences Union 2010, Vienna, Austria (2010) “Impacts of long-range transport of metals from East Asia in bulk aerosols collected at the Okinawa archipelago, Japan”
  - 36) D. HANDA, Y. SOMADA, M. IJYU, S. AZECHI, F. NAKAEMA, T. ARAKAKI and A. TANAHARA: European Geosciences Union 2010, Vienna, Austria (2010) “Long-term observation of water-soluble chemical components in the bulk atmospheric aerosols collected at Okinawa, Japan”
  - 37) 新垣雄光、齊藤究、岡田孝一郎、中島仁美: 光化学討論会、千葉大学 (2010) 「Fe(II)光生成に対するフルボ酸の寄与」
  - 38) Y. SOMADA, S. AZECHI, M. IJYU, F. NAKAEMA, D. HANDA, T. ARAKAKI, A. TANAHARA and M. FURUKAWA: PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010) “Analysis of Spatial and Temporal Distribution of Water-Soluble Anions and Organic Carbons Transported from East Asia in Bulk Aerosols Collected at the Okinawa Islands, Japan”
  - 39) S. AZECHI, Y. SOMADA, M. IJYU, F. NAKAEMA, D. HANDA, T. ARAKAKI, A. TANAHARA and A. ITOH: PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010) “Analysis of Spatial and Temporal Distribution of Acid-Digested Metals Transported from East Asia in Bulk Aerosols Collected at the Okinawa Archipelago, Japan”
  - 40) D. HANDA, K. OKADA, Y. KUROKI, Y. NAKAMA, H. NAKAJIMA, Y. SOMADA, M. IJYU, S. AZECHI, F. NAKAEMA, T. ARAKAKI and A. TANAHARA: PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010) “Long-term observation of water-soluble chemical components in the total suspended particles collected at Okinawa, Japan”
  - 41) T. TERAJI and T. ARAKAKI: PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010) “Determination of the Bimolecular Rate Constants between Levoglucosan and Hydroxyl Radical - Effects of pH and

Temperature”

- 42) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UMEMOTO: 10<sup>th</sup> International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Vienna, Austria (2011) “Temporal variations of water-soluble organic aerosols at a broadleaf deciduous forest site in Sapporo, Japan”
- 43) 河村公隆、C. M. Pavuluri, 内田昌男:地球惑星科学連合大会 2011、千葉幕張 (2011)「札幌で採取したエアロゾル中の全炭素・水溶性炭素の  $^{14}\text{C}$  測定:春・夏における Modern Carbon の増加」
- 44) 河村公隆、藤原真太郎、宮崎雄三:地球惑星科学連合大会 2011、千葉幕張 (2011)「富士山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」
- 45) 河村公隆、L. A. Barrie:地球惑星科学連合大会 2011、千葉幕張 (2011)「北極エアロゾル中のジカルボン酸類の分布と安定炭素同位体比:光化学的生成・分解と組成変化」
- 46) (Invited) K. KAWAMURA: IUGG (International Union of Geodesy and Geophysics) 2011 General Assembly, Melbourne (2011) “Low molecular weight dicarboxylic acids, glyoxal and glyoxylic acid in the North Pacific aerosols and their stable carbon isotopic composition: Source and atmospheric processing”
- 47) K. KAWAMURA and L. A. BARRIE: 21th Goldschmidt Conference 2011, Prague (2011) “Increased stable carbon isotopic ratios of oxalic, malonic, and glyoxylic acids in the Arctic aerosols during polar sunrise and after”
- 48) 河村公隆, 立花英里: 有機地球化学シンポジウム、福岡 (2011)「海洋大気中におけるシュウ酸、マロン酸の安定炭素同位体比の夏季における増加」
- 49) (Invited) K. KAWAMURA: The 6th International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology-2011 (isCEBT-2011), National Tsing Hua University (国立精華大学)、Hsinchu, Taiwan (2011) “Seasonal and decadal distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the remote marine aerosols and their stable carbon isotopic composition”
- 50) 宮崎雄三、河村公隆、澤野真規、鄭進永、古谷浩志、植松光夫:W-PASS 最終シンポジウム—、札幌 (2011)「大気・海洋間の生物地球化学的循環過程のリンケージ」
- 51) 河村公隆、立花英里: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011)「海洋大気中のシュウ酸、マロン酸の安定炭素同位体比:夏季における $\delta^{13}\text{C}$  の増加と有機エアロゾルの光化学的エイジング」
- 52) 野坂 圭、河村公隆、持田陸宏、岩本洋子: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011)「森林における低分子ジカルボン酸・脂肪酸の組成と日変化」
- 53) 中村進之 C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA and M. UCHIDA: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) “Radiocarbon and Stable Carbon Isotopic Ratios in Total Carbon and Water-soluble Organic Carbon in Suburban Aerosols from Northern Japan: Implication for Enhanced Contribution of Organics from Biogenic Sources in Spring”
- 54) F. YANG and K. KAWAMURA: 日本地球化学会年会、札幌、介、河村公隆: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011)「中国泰山大気中における低分子モノカルボン酸のガス-エアロゾル相の分配」
- 55) 山本真也、中村進之介、関宰、河村公隆: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011)「立山・室堂平の積雪層中の陸上植物バイオマーカー組成とその安定水素同位体比」
- 56) Y. MIYAZAKI, P. FU, J. JUNG, K. KAWAMURA, Y. MIZOGUCHI and K. YAMANOI: 10th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Vienna, Austria (2011) “Temporal variations of water-soluble organic aerosols at a broadleaf deciduous forest site in Sapporo, Japan”
- 57) 宮崎雄三、PingQing Fu、河村公隆、山野井克己: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011)「北方森林における水溶性有機エアロゾルの季節変動」
- 58) 関宰、河村公隆、石渡良志: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011)「過去15万年間の琵琶湖堆積物コア中の植物起源脂肪酸の水素同位体比記録」
- 59) J. JUNG and K. KAWAMURA: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011) “Enhanced concentrations of citric acid in spring aerosols collected at the Gosan background site in East Asia”
- 60) P. HEGDE and K. KAWAMURA: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011) “Seasonal variation of water soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and  $\alpha$ -dicarbonyls in aerosol from the Central Himalayas”
- 61) 北海道大学(2011) “Organic molecular compositions and source apportionments of suburban aerosols collected at Mangshan, north China”
- 62) B. KUNWAR and K. KAWAMURA: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学(2011) “Chemical composition and seasonal variation of low molecular weight dicarboxylic acids and related compounds

in the marine aerosols from Cape Hedo, Okinawa Island, Japan”

- 63) 宮崎雄三、Pingqing Fu、河村公隆、溝口康子、山野井克己:2011年度 大気化学討論会(2011)「北方森林における水溶性有機エアロゾルの季節変動」
- 64) (Invited) K. KAWAMURA: AGU Fall Meeting, San Francisco (2011) “Seasonal distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the remote marine aerosols and their stable carbon isotopic composition”
- 65) O. SEKI, M. IKEHARA, M. YAMAMOTO, K. KAWAMURA and K. TAKAHASHI: AGU Fall Meeting, San Francisco (2011) “Biomarker records in Bering Sea sediment core (IODP site 1341) over the past 4.3 Myrs.”
- 66) Y. MIYAZAKI, P. Q. FU, K. KAWAMURA, Y. MIZOGUCHI and K. YAMAMOTO: AGU Fall Meeting, San Francisco (2011) “Seasonal Variations of  $\delta^{13}C$  and Biogenic Tracer Compounds in Water-Soluble Organic Aerosols in a Broadleaf Deciduous Forest”
- 67) K. KAWAMURA, C. M. PAVULURI, M. UCHIDA and P. FU: The 4<sup>th</sup> East Asia AMS Symposium, Tokyo, Japan (2011) “Enhanced biogenic organic aerosols in spring and summer over Northeast Asia: Evidence from radiocarbon and organic tracer analyses”
- 68) A. FUSHIMI, R. WAGAI, M. UCHIDA, S. HASEGAWA, K. TAKAHASHI, M. KONDO, M. HIRABAYASHI, Y. MORINO, Y. SHIBATA, T. OHARA, S. KOBAYASHI and K. TANABE: The 4th East Asia Accelerator Mass Spectrometry Symposium, Tokyo, Japan (2011) “Radiocarbon Diurnal Variations in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer”
- 69) 杉田有加、畦地総太郎、伊集盛昭、仲栄真史哉、半田大士、新垣雄光、棚原朗、古川雅英:第28回日本エアロゾル科学・技術討論会(2011)「東アジアから琉球諸島に長距離輸送された大気エアロゾルに含まれる水溶性陰イオンおよび水溶性有機炭素の時・空間分布分析」
- 70) D. HANDA, K. OKADA, Y. KUROKI, Y. NAKAMA, H. NAKAJIMA, Y. SOMADA, M. IJYU, S. AZECHI, Y. OSHIRO, F. NAKAEMA, Y. MIYAGI, T. ARAKAKI and A. TANAHARA: AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, USA (2011) “Long-term observation of water-soluble chemical components and acid-digested metals in the total suspended particles collected at Okinawa, Japan”
- 71) 河村公隆、藤原真太郎、関宰、宮崎雄三: NPO 法人富士山測候所を活用する会 第5回成果報告会, 東京 (2012)「富士山における有機エアロゾルの研究」(ポスター発表)
- 72) 河村公隆:(招待講演)東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクト」シンポジウム, 京都 (2012)「生物起源 VOC(BVOC)由来の二次有機エアロゾル(SOA)トレーサーと大気中での SOA の分布・動態」

## 7. 研究者略歴

課題代表者:河村 公隆

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了、理学博士、現在、北海道大学低温科学研究所教授

研究参画者

(1)1):河村公隆 (同上)

2):宮崎雄三

1975年生まれ、東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻博士課程修了、博士(理学)、現在、北海道大学低温科学研究所助教

(2):内田昌男

1967年生まれ。1998年東京農工大学大学院博士課程終了。博士(農学)、現在、(独)国立環境研究所化学環境研究領域主任研究員。

(3):新垣雄光

1966年生まれ、米国Duke大学大学院修了、Ph.D.、現在琉球大学理学部准教授

## B-0903 東アジアと北太平洋における有機エアロゾルの起源、長距離大気輸送と変質に関する研究

### (1) 中国、札幌、沖縄、済州島、父島における有機エアロゾルの分子レベル解析によるソース・起源域の特定、および、水溶性有機物（WSOC）、無機イオンの測定とエアロゾルの雲凝結核特性の解明

北海道大学低温科学研究所                      河村公隆  
北海道大学低温科学研究所                      宮崎雄三

平成21～23年度累計予算額：83,385千円

（うち、平成23年度予算額：27,705千円）

予算額は、間接経費を含む。

**[要旨]** 本サブテーマでは、東アジアからの汚染大気の下流域である東シナ海の済州島、西部北太平洋の小笠原諸島・父島、および、汚染の影響の少ない北部北太平洋上で採取した海洋エアロゾル試料を分析し、低分子ジカルボン酸など有機エアロゾルの組成解析を行った。父島では2001年より2011年までの変動を解析した。その結果、エアロゾル炭素の濃度には増加傾向は認められなかったものの、安定炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) の測定から、有機エアロゾルの質的变化が起こっていることがわかった。すなわち、2001年から2007年まではエアロゾル炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値は-24パーミル程度からわずかに増加傾向を示した後、減少傾向に転じた。この増加は、陸上植物起源に対する石油起源の有機物の寄与の増加を示しているのに対し、それ以降の $\delta^{13}\text{C}$ の減少は、化石燃料の寄与が相対的に小さくなっていることを意味している。この結果は、中国本土からの硫酸塩のエミッションの傾向とも一致しており、化石燃料の燃焼による大気汚染が頭打ちになったか、あるいは、陸上植物起源の有機物の寄与が増加している可能性を示している。一方、父島における季節変化の解析から、海洋植物プランクトン起源不飽和脂肪酸の酸化生成物であるアゼライン酸などは、夏に最大濃度を示すことがわかった。一方、父島に比較して済州島での全ジカルボン酸濃度は5倍程度高いことが明らかとなり、アジア大陸近傍では人間活動の影響を強く反映することを示した。また、父島エアロゾルの全窒素同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) は、2001年から2008年まで増加したが、それ以降2012まで減少傾向であった。この傾向は、中国における硫酸のエミッションの傾向と一致しており、アンモニアと硫酸エアロゾルとの間の平衡反応における同位体分別の大きさが硫酸塩濃度によって規定されることを示している。本研究を通して、アジア域の人間活動が西部北太平洋の大気質を大きく変えていることが明らかとなった。また、ジカルボン酸の分子組成の変化より、近年、西部北太平洋の大気酸化能力が増大していることが示唆された。

#### [キーワード]

有機エアロゾル、ジカルボン酸、光化学的エイジング、脂質成分、黄砂粒子

## 1. 研究開発背景

大気中の微粒子（エアロゾル）は、太陽光を反射・吸収するとともに、雲凝結核（CCN）として雲の形成に関与し地表を間接的に冷却する。また、エアロゾルは降水現象と地球の水循環に深く関与する。近年の急激な産業活動の発展の結果、アジア域の大気汚染は世界でも最も深刻なものとなっている。中国など東アジア域から排出されるエアロゾルとその前駆物質の増加は、オゾン濃度を増加させ大気質を悪化させるのみならず、大気微粒子の濃度と組成を大きく変え、地球温暖化の中で東アジアの気候に重大な影響を及ぼしている可能性が高い。これらのエアロゾルとその前駆体は、長距離大気輸送され、西部北太平洋域のエアロゾル濃度と組成の変化に大きく寄与していると考えられる。本研究の代表者らは、中国をはじめとしてアジアの主要都市でのエアロゾルの採取と有機物の解析を行ってきた<sup>1), 2), 3), 4), 5), 6)</sup>。

大気中の有機物は直径1 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子に濃集し、その微粒子質量に占める割合は最大で70%にも達する<sup>7)</sup>。しかし、ジカルボン酸や脂質など有機エアロゾルの組成解析を分子レベルで解明する研究は進んでいるとは言い難く、有機物の組成解析は重要な課題である。また、エアロゾル試料中の全炭素・窒素、有機炭素・元素状炭素の研究は比較的多いものの、炭素・窒素同位体比の研究はきわめて限られており炭素・窒素の安定同位体を用いることにより有機エアロゾルの起源や大気化学プロセスに関する情報を入手することが可能である。

汚染物質の発生源である中国大陸の下流域に位置する韓国・済州島および小笠原諸島・父島での長期観測から、人為起源物質の長距離大気輸送とその季節的特徴、発生源からの寄与の変遷などの情報を入手することが期待出来る。また、離島での長期観測から、大気の酸化能力の変化など大気化学プロセスの変遷に関する情報も解析可能と考えられる。海洋大気中の有機エアロゾルには陸域起源の影響を受けたものの他に、植物プランクトンなど海洋生物に由来する有機物が多く存在する。しかしながら観測データの少なさから、リモートな海洋大気における有機エアロゾルの化学組成や生成過程（直接放出及び二次生成の寄与）、人為起源・自然起源の相対的な重要性についての理解は十分ではないのが現状である。

一方、有機エアロゾルの重要な生成源である森林生態系では、植生による光合成と揮発性有機化合物（VOC）の放出、及び有機エアロゾル生成が密接に関連している。森林生態系を起源とする有機エアロゾルについては、二次生成物（Biogenic secondary organic aerosol, BSOA）以外に植生から直接放出されるエアロゾル（Primary biological aerosol particles, PBAPs）が寄与すると考えられている。しかしながら、森林生態系における有機エアロゾルの放出源や生成に至る過程（例えば一次生成と二次生成の寄与割合）や生成制御要因については観測研究例が少なく、理解が不十分である。北半球中高緯度で陸域に占める面積が大きい森林域（特に東アジア域）での有機エアロゾルの起源や生成プロセスの理解は極めて不十分であり、気候変動予測の最も大きい不確定要因の一つとなっている。

地球環境問題の深刻化に伴い、大気汚染物質の排出規制の強化が計られている。これにより、欧米では硫黄酸化物の排出量は減少し大気中の硫酸塩の濃度が減少しているが、アジア域においても同様な展開が起りつつある。その結果、大気エアロゾルの組成は、硫酸エアロゾルから有機エアロゾルへとシフトすることが近未来においてグローバルな規模で起こると予想される。大気組成の変化が既に起こっている可能性があることから、有機エアロゾルの森林域での動態解析や陸から遠く離れた北太平洋での海洋エアロゾルの長期観測が必要とされている。また、このよ

うな研究を遂行する上で、放射性炭素の測定はエアロゾルの植物・人為起源に関する重要な情報を提供してくれるであろう。

## 2. 研究開発目的

本研究の目的は、東アジアおよび西部北太平洋における有機エアロゾルの元素・化合物レベルでの分布、季節変化、経年変化を明らかにすることである。そのために、韓国・済州島と小笠原諸島・父島で採取した海洋エアロゾル試料を分析し、2001年から現在にかけての長期的変動の解析から、東アジア・西部北太平洋域における大気質の特徴と経年変化を明らかにすることをめざした。また、西部北太平洋における清浄な海洋大気エアロゾル中の有機物の組成や生成過程、および大陸起源・海洋起源の寄与を定量的に明らかにすることを目的とし、夏季の西部北太平洋上で船舶観測に参加し、採取した粒径別エアロゾルサンプルについて、水溶性有機物、主要イオンの測定を実施した。

汚染物質の発生源であるアジア大陸の下流に位置する韓国・済州島、沖縄・辺戸岬、小笠原諸島・父島の観測サイトで採取した海洋エアロゾルの無機・有機化学組成を解析し、有機エアロゾルの起源を解明することを目的とした。また、長期観測の結果から、近年の汚染物質の輸送が強化されているか、または、弱まっているかを評価することを試みた。有機エアロゾルの放出源として重要な森林において、雲凝結核として機能する水溶性有機炭素（WSOC）に着目し、森林キャノピー層内におけるWSOC生成への植生起源別の寄与と生成制御要因を明らかにすることを目的とした。

海洋からの有機エアロゾルへの寄与を評価するために、海洋生物活動が活発な時期の西部北太平洋において、海洋大気エアロゾル中の有機物の組成や生成過程、および大陸起源・海洋生物起源の寄与を定量的に明らかにすることを目的とした。夏季の西部北太平洋上で船舶観測において採取した粒径別エアロゾルサンプルを用いて、水溶性有機物及び有機態窒素の濃度分布の研究を実施した。

都市における有機エアロゾルの起源を評価するために、年間を通して採取したエアロゾル試料中の<sup>14</sup>Cの測定を行い、化石燃料の燃焼と生物起源有機物からの有機エアロゾルへの寄与を評価した。また、生物からの寄与を発生源毎に評価するために、有機物トレーサー（バイオマーカー）および生物起源VOCの大気化学酸化によって生成される二次有機エアロゾル（SOA）のトレーサーをGC/MSによって解析した。

森林が有機エアロゾルの発生源としてどのくらい重要な役割を果たすのかを評価するために、札幌市に位置する森林総合研究所の実験林にてエアロゾルの観測を行った。この研究では、雲凝結核として機能する水溶性有機炭素（WSOC）に着目し、有機エアロゾルの放出源として重要な森林のキャノピー層内において、WSOC生成への植生起源別の寄与と生成制御要因を評価した。

## 3. 研究開発方法

中国北京の郊外（マンジャン）、沖縄・辺戸岬、韓国・済州島、小笠原諸島・父島、札幌（北海道大学キャンパス）および札幌市郊外の森林にて、ハイボリュームエアサンプラーと石英フィルターを用いて、大気エアロゾル試料を採取した。エアロゾル全炭素（TC）・窒素（TN）濃度を元素分析計（EA）にて行った。また、それらの安定炭素・窒素同位体比の測定をEA/質量分析計（MS）

を用いて行った。水溶性有機炭素（WSOC）の濃度は、エアロゾル試料を純水で抽出した後、炭素計（TOC計）によって測定した。有機炭素（OC）は、Sunset Labの炭素計によって測定した。イオン濃度は、イオンクロマトグラフィーにより測定した。

有機エアロゾルを分子レベルで解析するために、エアロゾル試料から純水を用いて水溶性有機物画分を抽出した。低分子ジカルボン酸・ケトカルボン酸などをブチルエステルなどに誘導体化した後に、ガスクロマトグラフィー（GC）、GC/質量分析計（GC/MS）を用いることにより測定した。また、各種のバイオマーカー、バイオマス燃焼トレーサー（レボグルコサン）、SOAトレーサーを解析するために、エアロゾル試料を塩化メチレンとメタノールの混合溶媒で抽出し、濃縮後誘導体化試薬（BSTFA）を用いて水酸基をTMSエーテルに、カルボキシル基をTMSエステルに誘導体化した。誘導体をGC/MSに注入し、有機物トレーサーを定量した。

中国・マンシャン（Mangshan）観測サイトでは、2007年9月15日から10月5日にかけてハイボリュームエアサンプラーと石英フィルターを用いてエアロゾル試料を3-12時間の間隔で採取した。サンプリングの頻度は、昼と夜に区別して行った。昼間の試料は、9時間（9h-18h）、夜間は15時間（18h-9h）であったが、9月18日から25日までの間には昼間の試料については3時間毎に採取した。マンシャンサイトは北京の北西約40kmに位置するが、昼間は南西からの風が卓越し都市からの汚染大気が輸送される。一方、夜間には北東の風が卓越し、森林からの大気が輸送される（図(1)-1を参照）。

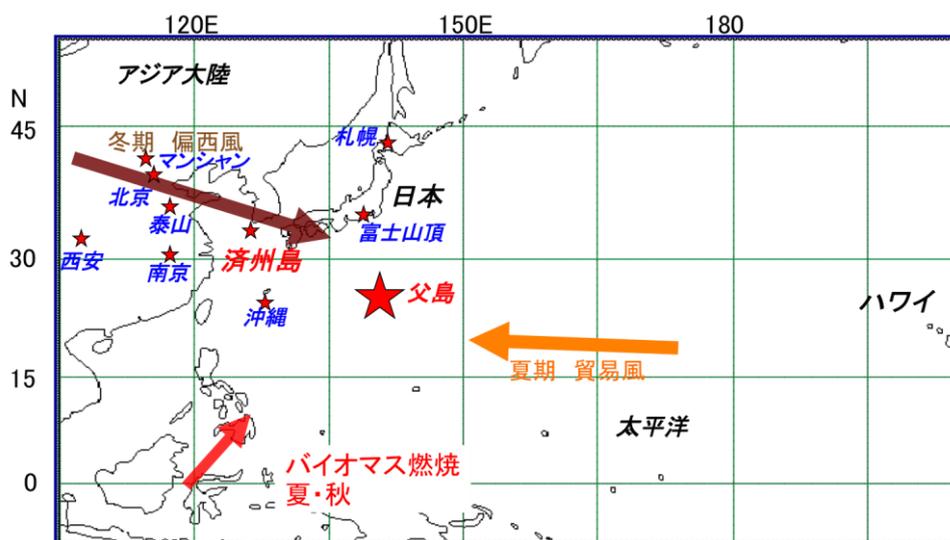


図(1)-1 北京郊外のマンシャンの地図と風向

済州島・Gosanサイトにて2001年から2008年まで一週間に一回または2回の頻度で採取した海洋エアロゾル試料中の水溶性有機物をガスクロマトグラフ法により解析し、低分子ジカルボン酸の濃度・組成を明らかにした。また、その組成の季節変化を解析し、アジア大陸からの汚染物質の大気輸送の季節的特徴を議論した。

沖縄・辺戸岬で採取した大気エアロゾル試料中のノルマルアルカンをGCにて分析した。また、その起源域を推定するためにノルマルアルカンの安定水素同位体比をGC/IRMSにて測定した。

父島で採取した海洋エアロゾル試料中に低分子ジカルボン酸などをGC、GC/MSを用いて検索した。また、エアロゾル炭素の安定炭素同位体比を元素分析計・同位体比質量分析計を用いて解析した。その結果を基に、アジア大陸からの人為起源物質の大気輸送の経年変化の特徴を議論した。図(1)-2に、これらの観測サイトの位置を地図上に示した。



図(1)-2 小笠原諸島・父島、韓国・済州島、沖縄を含むアジア・北太平洋におけるサンプリング地点

札幌市の北海道大学低温科学研究所屋上でエアロゾル試料（2009年9月から2010年10月まで21試料）をハイボリュームエアサンプラーと石英フィルターを用いて採取した。 $^{14}\text{C}$ 測定に充分量の試料を得るために、大気の吸引時間は約2週間であった。試料の全炭素と水溶性炭素を、加速器質量分析計を用いて $^{14}\text{C}$ 測定を行った。また、試料の一部を塩化メチレンとメタノールで抽出し、BSTFA試薬で誘導体化の後、GC/MSを用いて約100種類の有機物トレーサーの解析を行った。

海洋エアロゾル試料は、2008年7月から9月に西部北太平洋外洋域（東経145-175度、北緯10-48度）にて行われた学術研究船白鳳丸航海観測（KH08-2）にて採取したものをを用いた。試料はハイボリュームエアサンプラー及びアンダーセンタイプのカスケードインパクターを用いて、エアロゾル全量および粒径別に石英フィルターに採取した。カスケードインパクターによって取得したエアロゾル試料は9つの粒径範囲で捕集し、有効粒径分級50%の空力学的粒径は0.39, 0.58, 1.0, 1.9, 3.0, 4.3, 6.4, 10.0  $\mu\text{m}$ である。得られた試料を用いて有機炭素 (OC) /元素炭素 (EC) 及び安定炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ )・窒素同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) の質量粒径分布を測定した。また、フィルターの一部 (1.54  $\text{cm}^2$ ) を用いて純水 (Milli-Q) で超音波抽出 (10分×3回) し、抽出した溶液 (10 ml) をディスクフィルターで濾過後、メトローム社のイオンクロマトグラフ (Model 761 compact IC) を用いて主要イオンの測定を行った。さらにフィルターの別の一部 (12.56  $\text{cm}^2$ ) についても同様に純水 (Milli-Q) で超音波抽出し、キャピラリーGC (Hewlett-Packard GC6890N) およびGC/MSにより、シュウ酸 ( $\text{C}_2$ )、アゼライン酸 ( $\text{C}_9$ ) をはじめとするジカルボン酸の測定を

行った。測定したEC及び硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) イオン濃度を陸域からの人為起源のトレーサーとして用い、メタンスルホン酸 (MSA) とアゼライン酸 ( $\text{C}_9$ ) 及びジエチルアミンを海洋生物起源のトレーサーとして用いた。また、エアロゾルを採取した大気塊の起源を推定するために、後方流跡線解析を実施した。

さらに上記のエアロゾル試料について、元素分析計等を用いて有機態窒素 (ON) の濃度を測定した。ここでのON濃度は元素分析計で測定した全窒素 (Total Nitrogen: TN) と無機態窒素 (Inorganic Nitrogen: IN) の差として定義する (すなわち  $\text{ON} = \text{TN} - \text{IN}$ )。なおINは硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) 由来と亜硝酸 ( $\text{NO}_2^-$ ) 由来およびアンモニウム ( $\text{NH}_4^+$ ) 由来の窒素の和 ( $\text{IN} = \text{NO}_3^- \text{-N} + \text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NH}_4^+ \text{-N}$ ) とした。さらに溶存全炭素/全窒素 (TOC/TN) 計で水溶性有機炭素 (WSOC)、水溶性全窒素 (WSTN) を測定し、水溶性有機態窒素 ( $\text{WSON} = \text{WSTN} - \text{IN}$ ) および非水溶性有機態窒素 ( $\text{WION} = \text{TN} - \text{WSTN}$ ) を導出した。誤差伝播の計算により、WSON濃度とWION濃度測定の不確定性はそれぞれ18%と16%と見積もられた。

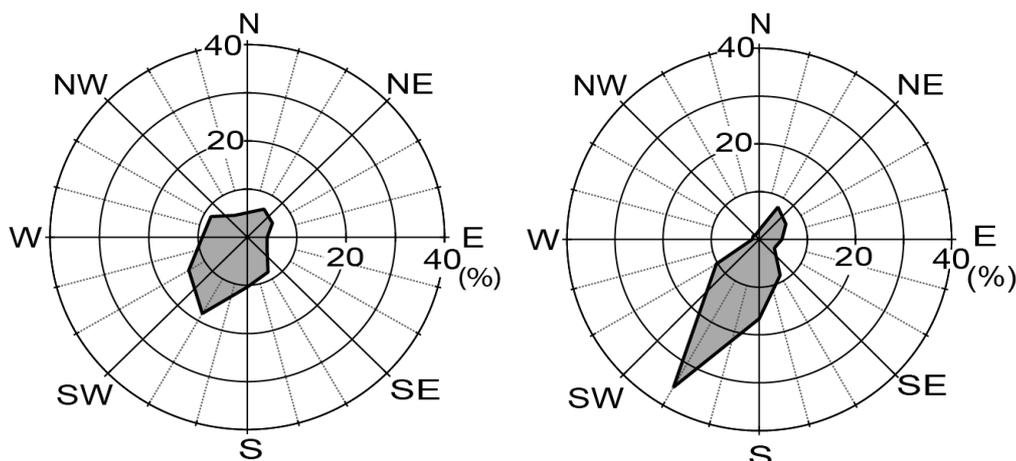
本研究で用いたTN分析装置では対象化合物を一酸化窒素に変換後、オゾンケミルミネッセンス法により溶存窒素濃度を定量する。WSONとWION濃度のデータを解釈する際に、分析装置で検出されるWSONとWIONの具体的な成分を定義することは重要である。そこでON成分を特徴づけるため、TOC/TN分析装置において溶存有機態窒素が一酸化窒素に変換されて検出される効率を数種類の標準物質について調べた。水溶性有機体窒素化合物を純水に溶かし、TOC/TN分析装置に導入した。ここで用いた標準物質として、異なる官能基グループや分子構造において窒素付加の位置が異なる代表的な化合物を選択した。また実験で用いた窒素の濃度レベルは、実際のエアロゾル試料から純水抽出して測定したWSONの窒素濃度と同程度になるよう設定した。

測定法の検討の結果、L-アラニン、ジエチルアミン、2-アミノベンズアミド、フルボ酸の変換効率はどれも~100%であることを確認した。同様に4-イミダゾールカルボン酸とイミダゾール-2-カルボアルデヒドもほぼ100%の変換効率で検出された。これらの実験結果から、上記化合物中の窒素はほぼ全て一酸化窒素に変換され検出されることが確認された。一方、4-ピラゾールカルボン酸やアセトヒドラジドの変換効率は各々  $43 \pm 14\%$  と  $11 \pm 2\%$  と低いことが明らかになった。これら化合物の検出効率が低い原因は明確ではないが、いずれの化合物も窒素原子が隣接した化学構造をもち、このことが一酸化窒素への変換効率が低いことに関係していると考えられる。なお、TOC/TN分析装置における上記化合物の炭素への変換効率は全て~100%であることを確認した。さらに元素分析計においては、これら標準物質は全て100%の効率で窒素・炭素ともに検出されることを確認した。まとめると、室内実験から、TOC/TN分析装置ではいくつかの有機体窒素化合物グループは、定量的に検出されないことを確認した。これは、もしWSTNが窒素原子の隣接した化学構造を有する場合、WSONを過小評価し、WIONを過大評価する可能性を示唆している。

森林エアロゾル試料の取得は札幌市内の森林総合研究所・北海道支所演習林 (落葉広葉樹林、 $42^\circ 59' \text{N}$ ,  $141^\circ 23' \text{E}$ , 海拔高度182 m) 内の観測タワーにて行った。試料は2009年6月から週に1回の頻度で採取した。本演習林の主要構成種はシラカンバ、ミズナラなどの落葉広葉樹であるが、周囲には常緑針葉樹も存在する。林床植生はササで、林床を広く覆っている。森林内のキャノピー平均高度は約20mである。

ハイボリュームエアサンプラーを用いて (流量: 約  $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) エアロゾル全量を事前に加熱した石英繊維フィルター上に取得した。各エアロゾル試料はタワーの2高度 [2 m (2009年6月 - 2010

年12月)及び15 m (2010年6月 - 2010年12月) ]において、約1週間ごとに取得した。図(1)-3に観測サイトでの風向(風速 $0.5 \text{ m s}^{-1}$ 以上)を示す。夏季から秋季(5月-10月)での支配的な風向は、南から南西より(森林地帯からの観測点へ向かう風向)を示し、風速データの68%は $0.5 \text{ m s}^{-1}$ より小さかった。したがって、この時期のエアロゾルの大半は森林地帯の影響を受けていると考えられる。対照的に冬季から春季(11月-4月)にかけては、北西より(海洋や都市域方面から観測点に向かう)の風も多く観測され、風速データの64%は $0.5 \text{ m s}^{-1}$ より大きかった。したがって、この時期は森林以外にも海洋や都市域の影響もを受けていると考えられる。



図(1)-3 森林観測サイト(森林総合研究所・北海道支所)における冬-春(左図:11月-4月)と夏-秋(右図:5月-10月)の風向頻度分布(風速が $0.5 \text{ m s}^{-1}$ より大きいデータのみ)。北側は主に都市部と海洋、南側には森林が広く存在する。

取得したフィルター試料の一部をMilli-Q水で抽出し、液体用ディスクフィルターで不溶成分を除去した後、溶存炭素量を全有機炭素計(TOC-Vcsh, 島津)で測定することでWSOC濃度を決定した<sup>8)</sup>。また本研究ではWSOCの起源情報を調べる手段として、WSOCの安定炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ )を測定した。まず、無機炭素を除去するためにフィルターの一部をpH 2に調整し、純窒素気流で約2時間乾燥させた後、WSOC濃度決定のプロセスと同様に純水抽出した。抽出した溶存サンプルをロータリーエバポレーターで濃縮後、10 mgの吸湿剤(クロモソープ、高温加熱により炭素を除去)に吸着させ、洗浄済みの錫カップに封入した。これを元素分析計(NA 1500, Carlo Erba)オンライン同位体質量分析計(Finnigan MAT Delta Plus, Thermo Finnigan)に導入し、エアロゾル試料中の $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ を測定した。この分析過程におけるWSOCの損失を検討するため、WSOCの回収率を標準物質(シュウ酸とフルボ酸)を用いて求めた。その結果、82-90%と比較的高い回収率を確認した。さらに、 $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネン由来のBSOAトレーサーとして3-メチル-1,2,3-ブタントリカルボン酸(3-MBTCA)、3-ヒドロキシグルタル酸(3-HGA)、ピン酸、ピノン酸を、イソブレンBSOAトレーサーとして2-メチルエリスリトール及び2-メチルスレイトールを測定した。さらにPBAPsのトレーサーとしてスクロース及びトレハロース(グルコースの結合による二糖類)を測定した。上記の化合物はトリメチルシリル(TMS)化した後、ガスクロマトグラフ(HP GC6890N, Hewlett-Packard)

/質量分析計 (5973 MSD, Agilent) を用いて測定した<sup>2)</sup>。無機イオンについては Milli-Q水で抽出後、イオンクロマトグラフを用いて測定した。WSOC濃度とトレーサー化合物濃度を入力情報として、因子分析の一つであるPositive Matrix Factorization (PMF)法を用いた統計解析を行い、WSOC濃度への各起源寄与を算出した。

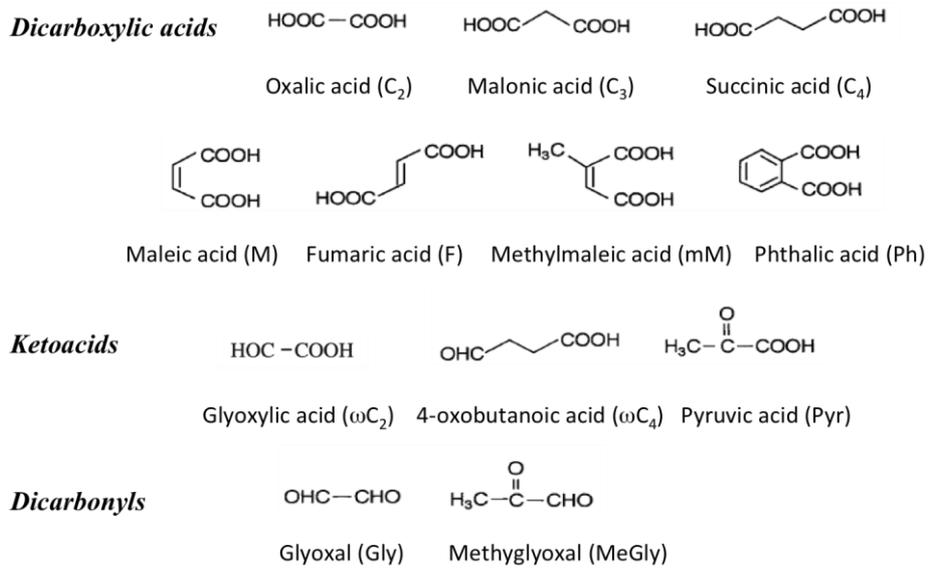
さらに、森林生態系における植生活動とエアロゾル炭素との関係を調べるため、同じサイトで算出された純生態系CO<sub>2</sub>交換量 (NEE) のデータを用いた。NEEは森林総合研究所・北海道支所にて測定・提供されたデータを用いた<sup>8)</sup>。NEE は、林床高度28.5 mにおける渦相関フラックスと、地表から渦相関フラックスを測定した高度までの単位時間あたりのCO<sub>2</sub>増加量の和で定義されている。渦相関フラックスはフラックスタワーにおいて、3次元(3-D)超音波風速温度計と非分散赤外吸収法を用いたCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O分析計(Li-6262; LiCor, Lincoln, NE, USA)<sup>9)</sup>を用いることで取得された。渦相関フラックスを測定した高度から下の単位時間あたりのCO<sub>2</sub>増加量を定量するために、観測タワーに設置した大気採取口により、5高度(森林内地表面高度2.7, 10.5, 16.3, 20.1, 29.6m)でのCO<sub>2</sub>濃度の高度分布を測定した。各高度で採取した試料空気は、自動制御された電磁バルブ付きマニフォールドを用いて、タワー下の観測シェルター内に設置したCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O分析計に順番に導入した。本研究では、上向きのCO<sub>2</sub>フラックスを正とする。これは負のNEE値が、森林生態系による上層大気からの正味のCO<sub>2</sub>取り込みを示すという意味である。

#### 4. 結果及び考察

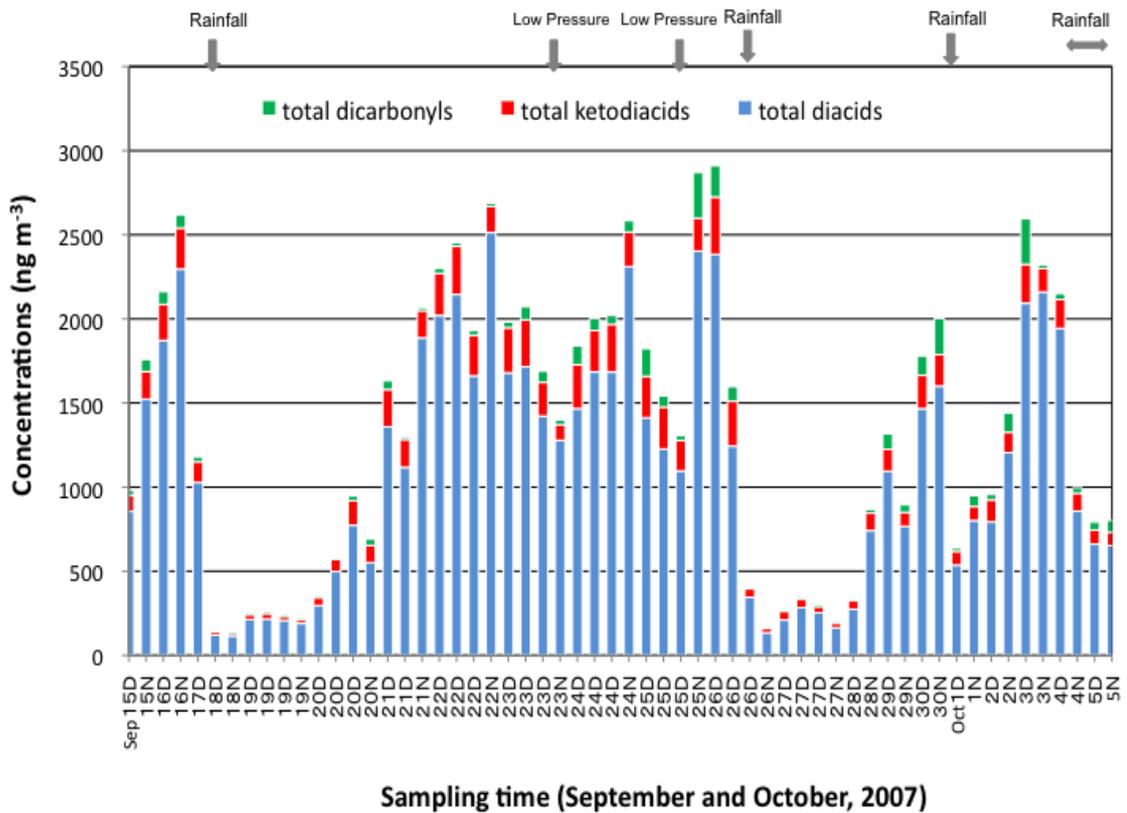
これまでの試料の分析の結果から、以下のことが明らかとなった。

(1) 中国北部マンシャンで採取した大気エアロゾル中のジカルボン酸類の分子組成と濃度変動  
中国は、化石燃料の大量消費により大規模な大気汚染に直面している。特に、首都北京での大気汚染は深刻であり、汚染物質の起源やその輸送過程の解明のため、これまで北京市中心部やその南部で大気エアロゾルの観測が行われてきた。しかし、北京市の影響を強く受ける北部での大気エアロゾル観測の報告例はほとんどなく、都市からの汚染が北京郊外の大気質に与える影響についてはわかっていない。とりわけ、有機エアロゾルの研究は皆無であった。有機物は微粒子中で30-70%を占め、その半分以上が水溶性であることから、有機エアロゾルは凝結核として雲の生成、太陽光の反射など放射強制力に重要な役割を果たすなど、大気科学的に重要な物質として知られている。

本研究では、北京市の北40kmに位置するマンシャンにて夏に採取した大気エアロゾル試料(n=58)を分析し、水溶性の低分子ジカルボン酸、ケトカルボン酸、 $\alpha$ -ジカルボニルの濃度と分子組成を明らかにした。その結果、シュウ酸(HOOC-COOH; C<sub>2</sub>)が主成分であり、コハク酸(C<sub>4</sub>)、マロン酸(C<sub>3</sub>)、フタル酸がこれに続くことがわかった。図(1)-4に、これらの有機物成分の全ての試料中の濃度の変動を示す。濃度変動の特徴は、雨が降ると濃度が急激に減少することから、水溶性の有機物は降水によって効率的に大気から除去されていることがわかる(図(1)-5を参照)。また、数日経つと、一旦減少した濃度は回復することがわかった。日射により、汚染域からの輸送があること、また、大気中での二次的生成が考えられる。本研究で得られた全ジカルボン酸濃度は、105-3056 ng m<sup>-3</sup>であった。昼間の試料の平均が1088 ng m<sup>-3</sup>、夜間の平均が1208 ng m<sup>-3</sup>であった。これらの濃度は、北京市内で報告されている値<sup>10)</sup>に比べて、2割から4割高いことがわかった。郊外であるにもかかわらず得られた高いジカルボン酸の濃度は、これらの有機物が都市域から大気輸送されている間に光化学反応により二次的に生成されていることを意味している。また、C<sub>2</sub>などいくつかの成分を除き、ほとんどの化合物の濃度が昼間に高い濃度を示した。この結果は、ジカルボン酸類が北京で化石燃料燃焼など人為発生源から放出された有機前駆体の光化学酸化で生成され、昼間の南風によってマンシャンまで大気輸送されることを示唆している。自動車の排気ガスに多く含まれるフタル酸が昼夜ともに高濃度で検出されたことは、北京北部のエアロゾルは人間活動の強い影響を受けていることを示した。



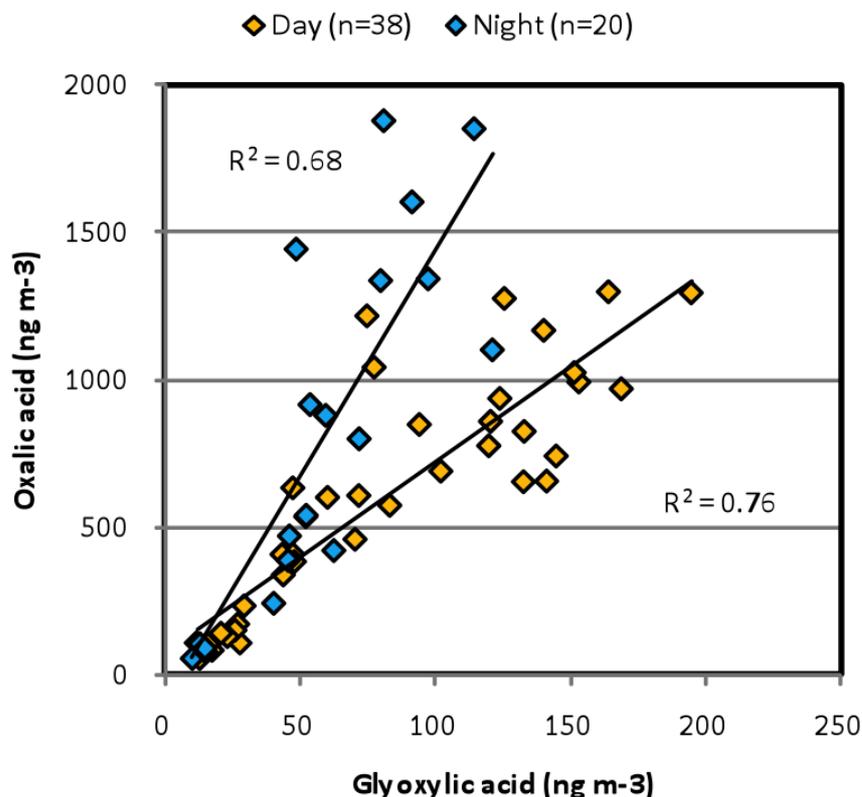
図(1)-4 マンションで採取したエアロゾル試料中に検出された主要ジカルボン酸、ケトカルボン酸、α-ジカルボニルの化学式



図(1)-5 中国・マンション（北京の北40 km）で採取したエアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)、ケトカルボン酸(C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>)、ジカルボニル(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)の濃度変化

一方、夜間にはシュウ酸の高い濃度が得られた。汚染性炭化水素（シクロヘキセン）の酸化生成物であるアジピン酸（ $C_6$ ）と植物起源不飽和脂肪酸の酸化生成物であるアゼライン酸（ $C_9$ ）の濃度比（ $C_6/C_9$ ）が夜間に低くなることから、夜間には北京北部（マンシャンよりも更に北）に位置する広大な森林からの生物起源有機物の放出が夜間のシュウ酸濃度の増加に寄与している可能性が指摘された。シュウ酸/全ジカルボン酸の濃度比が夜間により高いことから夜間に化学的エイジングがより進行していると考えられた。おそらく、森林から放出されたイソプレンなど生物起源揮発性有機物（VOC）が昼間に光化学反応（気相）によりグリオギザール（ $HCO-CHO$ ）などに酸化され、それらが夜間の北風によってマンシャンに輸送される間にエアロゾル中での液相反応によってグリオギザール酸（ $HCO-COOH$ ）やシュウ酸にまで酸化されたものと考えられる。実際に、相対湿度が100%近くまで増加する夜間には、グリオギザール酸はシュウ酸に対して相対的に減少しており、グリオギザール酸のエアロゾル（液相）中での酸化がシュウ酸の増加に寄与していることが支持された。これらの推論は、シュウ酸とグリオギザール酸との相関関係からも支持された（図（1）- 6を参照）。

本研究の結果、北京北部郊外の大気中におけるジカルボン酸など二次有機エアロゾルの生成には昼夜の変動があり、昼間には人為起源有機物の酸化が、夜間には植物起源VOCの酸化が寄与していることが示された。



図（1）- 6 シュウ酸とその前駆体であるグリオギザール酸との相関関係

## (2) 済州島・Gosan サイトにおける脂質成分の組成と季節変化の研究

東シナ海に位置する済州島にて 2001-2002 年に採取した海洋エアロゾル試料 (n=48) を、ASE-200 高速抽出機と有機溶媒を用いて抽出した後、液・液抽出法により中性成分と酸成分に分画した。中性画分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて、4 つの画分に分けた後、ガスクロマトグラフ (GC) により炭化水素、多環芳香族炭化水素 (PAH)、脂肪族アルコールなどを測定した。酸性成分はメチルエステルに誘導体化した後、シリカゲルカラムにより脂肪酸、ジカルボン酸、ヒドロキシ酸に分画した。それぞれを GC により測定した。

## (2-1) ノルマルアルカン

済州島でのエアロゾル試料中からの脂肪族炭化水素 (N-1) 画分からは n-アルカン ( $C_{12}-C_{46}$ )、UCM (Unresolved Complex Mixture) 炭化水素が検出された。図 (1) - 7 に、済州島で採取された海洋エアロゾル試料中の n-アルカンの GC クロマトグラムを示す。n-アルカンは奇数炭素数の優位性を持ち、特に  $C_{27}$ 、 $C_{29}$ 、 $C_{31}$  に強いピークを示した。最大濃度を示す炭素数 ( $C_{max}$ ) は  $C_{29}$  または  $C_{31}$  であった。これは、植物からの影響が強いことを意味している。この傾向は、春に特に強く表れており、花粉を含めて高等植物からの寄与が大きいことを示している。UCM 炭化水素はベースライン上に山 (Hump) として検出された。これは UCM 炭化水素が分子状炭化水素や環状炭化水素の異性体からなる複雑な混合物であるためピークとして分離できないためである。

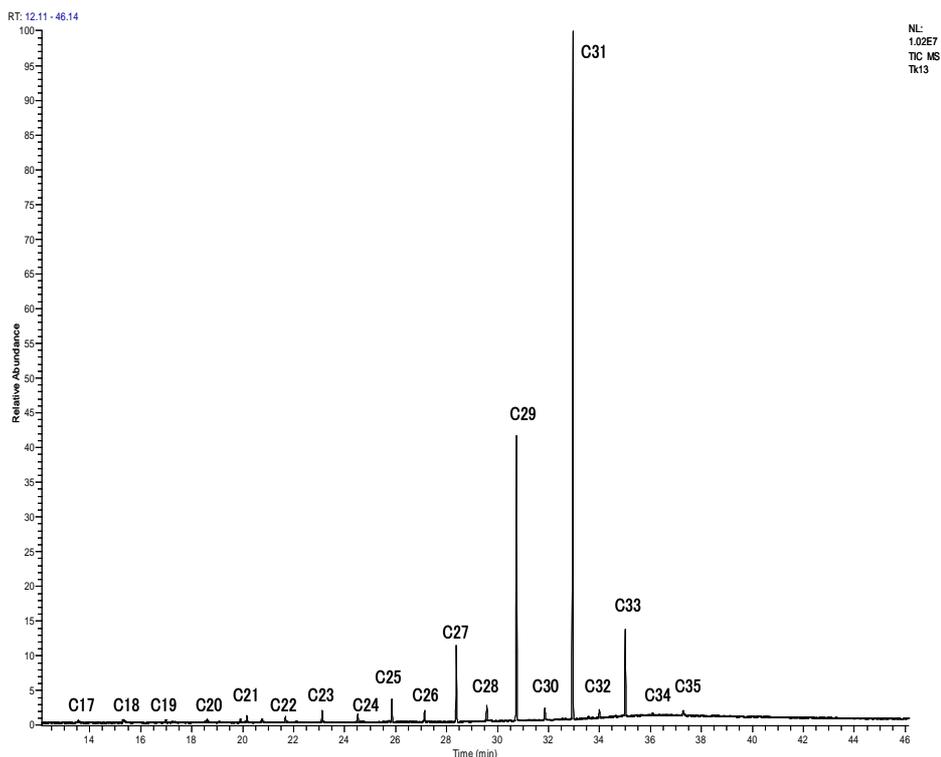


図 (1) - 7 済州島で採取したエアロゾル試料中の n-アルカン画分 (N-1) の代表的な分布 (TIC クロマトグラム、KOS111: 2002/3/21-23)

n-アルカンは $C_{12} \sim C_{46}$ で検出され、総濃度は $1.1 \sim 58.4 \text{ ng m}^{-3}$  (av.  $18.4 \text{ ng m}^{-3}$ )であった。これは西部北太平洋に位置する父島での $0.17 \sim 14.1 \text{ ng m}^{-3}$  (av.  $1.8 \text{ ng m}^{-3}$ )の約10倍にあたる。陸上植物ワックスに由来する高分子量( $C_{25} \sim C_{37}$ )アルカンの変動は明瞭ではないが冬から春にかけて高く、夏から秋にかけて低いという季節変化の傾向が得られた。 $C_{12} \sim C_{24}$ の低分子量アルカンの季節変化も高分子量アルカンの変化と似ており、冬から春に高い濃度を示すが、もっとも大きなピークは冬に見られた。n-アルカンのCPI (Carbon preference index)は1.5から4.7の範囲で変動を見せた(図(1)–8を参照)。CPIは偶数炭素濃度/奇数炭素濃度比で表される。

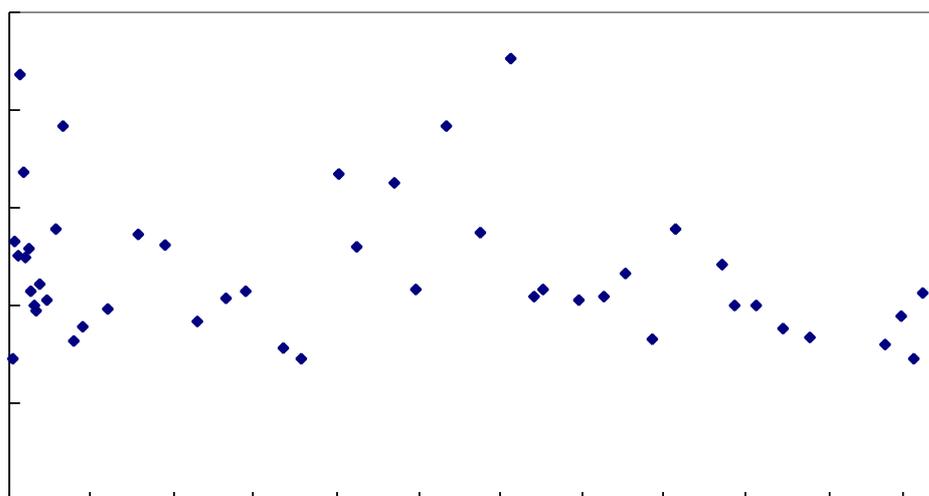


図 ( 1 ) - 8 n-アルカンのCPIの季節変化

またアルカンの炭素鎖を比較するために平均炭素鎖 (ACL: Average Chain Length) を求めた。計算式は下に示す。

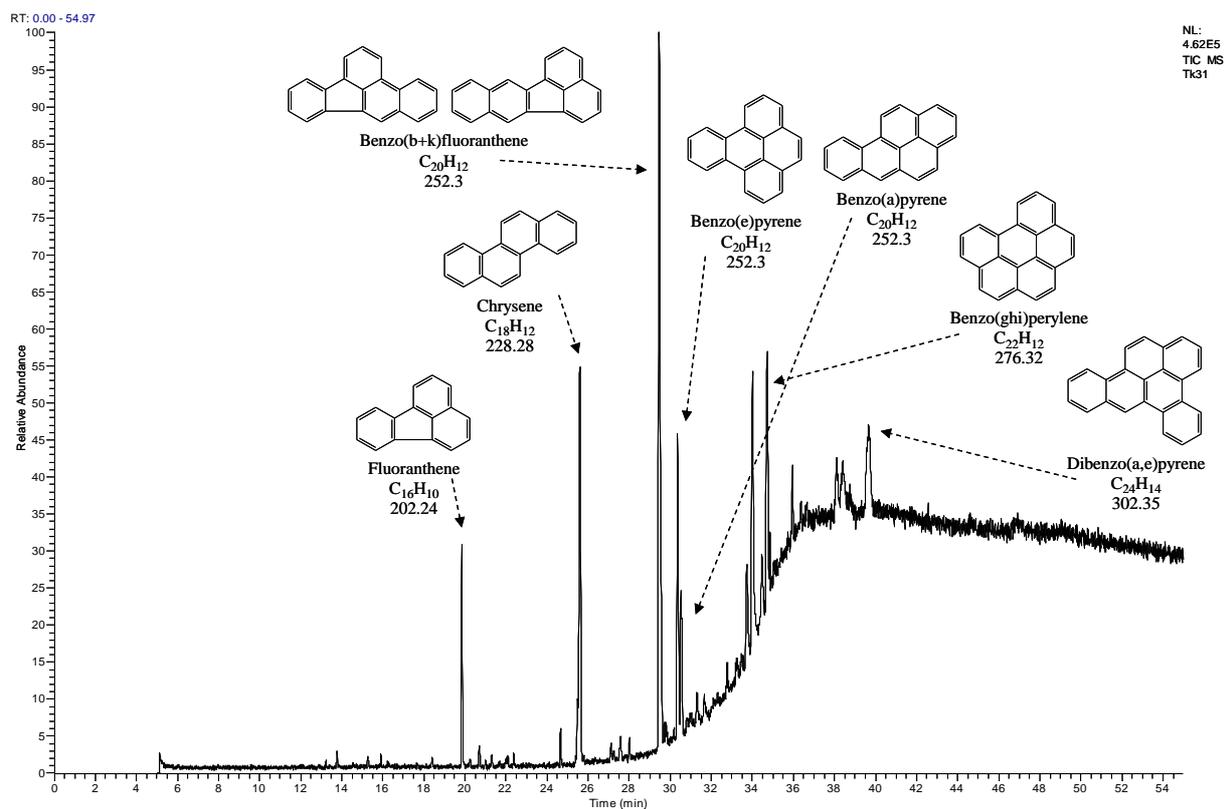
$$ACL = \{ \sum (\text{炭素数}n \text{の濃度} \times n) \} / \{ (\sum \text{炭素}n \text{の濃度}) \}$$

この値が大きいほど炭素鎖の長い化合物が多く含まれていることを示す。高分子量( $C_{27} \sim C_{35}$ )アルカンのACLは春には低い値(29-30)を示すが、7月、8月にかけて30-31と1以上高い値を示しその後秋から冬になるにつれて徐々に下がっていった。ノルマルアルカンのACL値は低緯度ほど高いことから、この結果は、夏には東南アジアからの植物起源有機物が済州島まで大気輸送されていることを示唆した。後方流跡線の結果はこれを支持した。

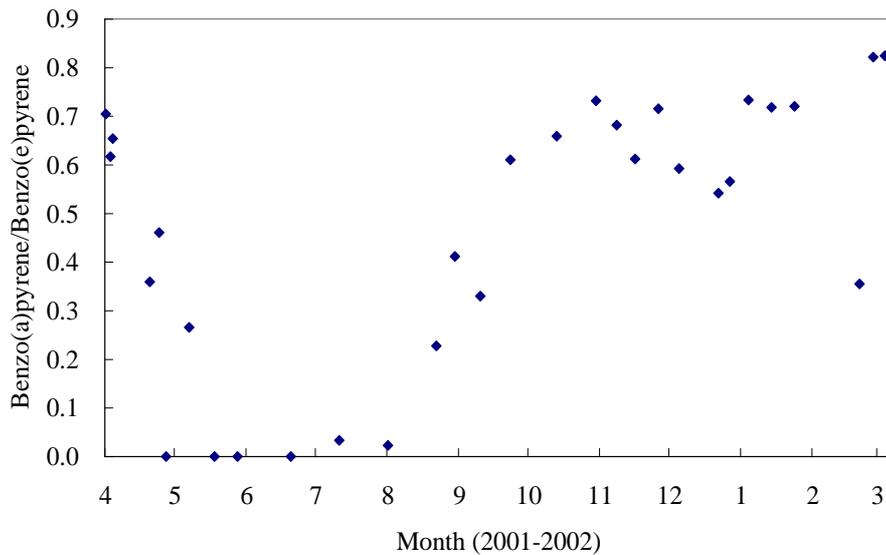
## (2-2) 多環芳香族炭化水素

濟州島エアロゾル試料中の代表的な多環芳香族炭化水素 (PAH) 画分のTICクロマトグラムとマスペクトルに基づいて、14種類のPAHが検出された。検出されたPAHの化学構造を図(1) - 9のクロマトグラム上に示す。主要なPAHはFluoranthene、Pyrene、Chrysene、Benzo(b+k)fluoranthene、Benzo(e)pyrene、Benzo(ghi)peryleneであり特にFluoranthene、Benzo(b+k)fluoranthene、benz(ghi)peryleneが優勢であった。PAHsの総濃度は $0.0\text{--}23.6\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $2.3\text{ ng m}^{-3}$ )であり、父島で観測された $0\text{--}0.72\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $0.12\text{ ng m}^{-3}$ )の約15倍にあたる。また東京では $1.2\text{--}72\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $20\text{ ng m}^{-3}$ )であった(河村他、未発表)。総濃度は夏には低いが秋にかけて増加し冬に最大値を示す変化を見せた。各PAH濃度の相対的な割合は一年を通してほぼ同じ変動を示した。KOS024からKOS060においてはBenzo(a)pyrene (BaP)とBenzo(e)pyrene (BeP)をGC/MSを使い、定量を行った。

PAHの組成を詳細に調べた結果、BaPとBePの比は、図(1) - 10に示すように夏場に大きく減少することがわかった。BaPとBePは燃焼によって生成される構造異性体であるが、その比は自動車の排気ガスで約1である。OHラジカルに対する反応性がBaPの方が高いためにBaP/BePの比が大気中の反応によって減少することが知られている<sup>11)</sup>。本研究の結果は、冬には燃焼起源のPAHが大きな分解を受けないままに中国から濟州島まで輸送されること、一方、夏にはPAHの光化学的分解反応がよりすすむことを意味している。また、夏場の気塊は南方から来るためにより光化学的変質を受けている可能性もある。



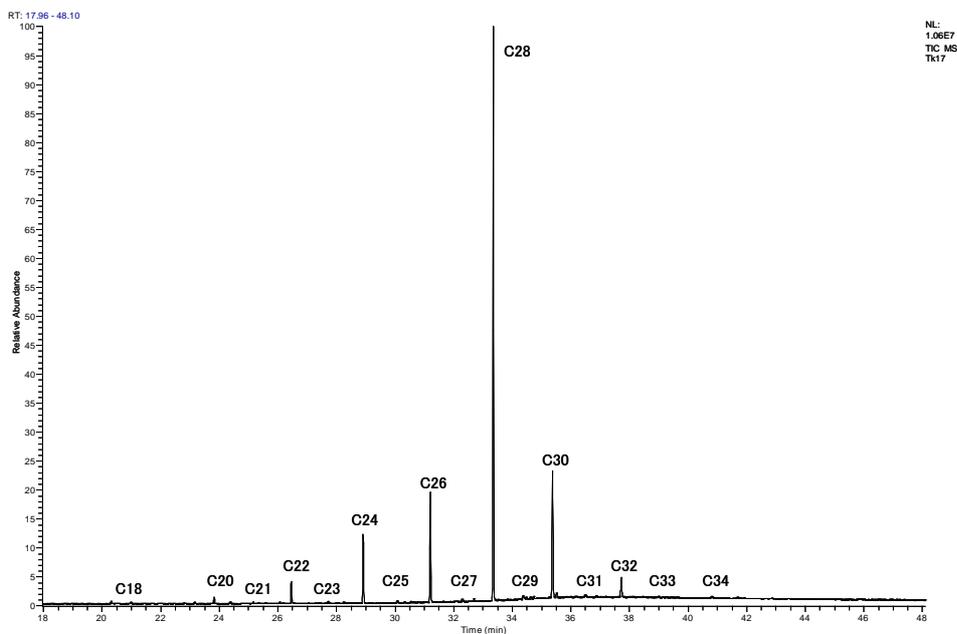
図(1) - 9 濟州島で採取したエアロゾル試料中の多環芳香族炭化水素(N-2)のTICクロマトグラム(KOS060:2001/10/11-13)



図(1)-10 濟州島で採取したエアロゾル試料中の Benzo(a)pyrene/Benzo(e)pyrene濃度比の季節変化

### (2-3) アルコール

図(1)-11に濟州島エアロゾル試料中の代表的なアルコール画分のTICクロマトグラムとマススペクトルを示す。n-アルコールはC<sub>10</sub>-C<sub>34</sub>の範囲で検出された。n-アルコールの分布の特徴はすべての試料で偶数炭素数が優位であり、C<sub>26</sub>、C<sub>28</sub>あるいはC<sub>30</sub>に極大を持つ分布を示した。C<sub>max</sub>はほとんどがC<sub>28</sub>、C<sub>30</sub>であるがC<sub>14</sub>、C<sub>26</sub>にC<sub>max</sub>を持つ試料も少数ながら存在した。高分子量アルコール(C<sub>20</sub>-C<sub>34</sub>)の濃度は低分子量アルコール(C<sub>10</sub>-C<sub>19</sub>)に比べ高い値を示した。



図(1)-11 n-アルコール画分(N-4)の代表的なTICクロマトグラム(kos111:2002/3/21-23)

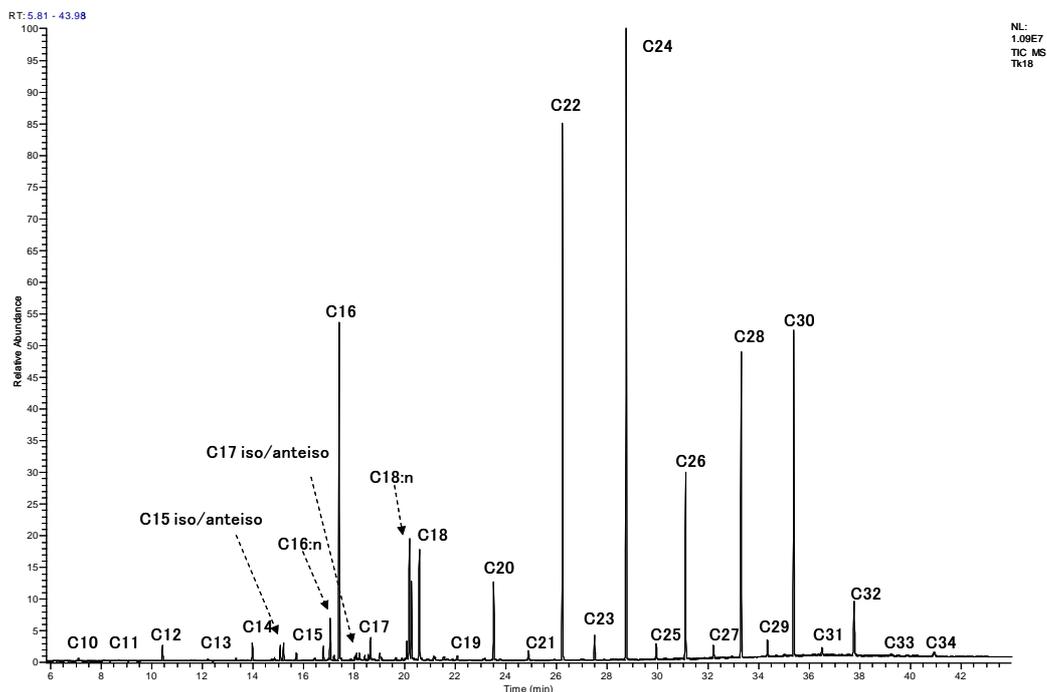
全アルコール濃度は $3.5\text{--}186.2\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $43.1\text{ ng m}^{-3}$ )であった。この結果は父島で得られた $0.17\text{--}19.74\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $2.38\text{ ng m}^{-3}$ )の約20倍に相当した。濟州島は、より陸に近いことから、この結果は整合的である。 $C_{10}\text{--}C_{19}$ の低分子量アルコールの濃度は $0\text{--}12.3\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $3.0\text{ ng m}^{-3}$ )であるのに対し、 $C_{20}\text{--}C_{34}$ 高分子量アルコール濃度は $3.0\text{--}181.0\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $40.2\text{ ng m}^{-3}$ )であり、全アルコールのなかで高分子量アルコールが93 %を占めた。

高分子量アルコールの濃度は高分子量アルカンと同様に秋の終わりから冬、春に高く、夏に低いという季節変化を示した。低分子量アルコールの季節変化は高分子量アルコールと類似している。

$C_{24}\text{--}C_{32}$ の高分子量アルコールのACLの値は、夏に増加する季節変化を示した。アルコールのACLはアルカン同様、春(27程度)から夏(28.5)にかけてのACLの増加は1以上であった。この結果は、ノルマルアルカンと同様に、冬には中国・ロシアなど東アジアが起源域であるのに対し、夏には、南アジア東南アジアから輸送されてきたことを示唆している。

#### (2-4) 脂肪酸

濟州島エアロゾル試料中に、 $C_8\text{--}C_{36}$ の飽和脂肪酸、 $C_{16}$ 、 $C_{18}$ の不飽和脂肪酸、 $C_{15}$ 、 $C_{17}$ の分枝状脂肪酸が検出された。図(1)–12に脂肪酸メチルエステルのGCクロマトグラフのひとつを示す。飽和脂肪酸の分布の特徴は偶数炭素数が優位であり、多くの試料で、 $C_{16}$ 、 $C_{18}$ に極大を持つ分布が得られた。また $C_{18}$ の不飽和脂肪酸(オレイン酸など)も非常に高い濃度を示した。一方、高分子量脂肪酸( $C_{20}\text{--}C_{36}$ )における $C_{max}$ は多くの試料で $C_{24}$ であったが、試料によっては、 $C_{30}$ や $C_{20}$ でも認められた。



図(1)–12 脂肪酸画分(A-1)の代表的なTICクロマトグラム(kos111:2002/3/21-23)

全飽和脂肪酸の濃度は $17.6\text{--}358.2\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $100.3\text{ ng m}^{-3}$ )であり、 $n$ -アルカンや $n$ -アルコールよりも高い値を示し脂質化合物全体の大部分を占めた。西部北太平洋に位置する父島で観測された脂肪酸の濃度は $2.4\text{--}44.8\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $14.1\text{ ng m}^{-3}$ )であり、濟州島の約7分の1であった。 $C_{12}\text{--}C_{19}$

までの低分子量脂肪酸の濃度は $12.7\text{--}319.9\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $52.5\text{ ng m}^{-3}$ )であるのに対し、 $C_{20}\text{--}C_{36}$ までの高分子量脂肪酸は $4.7\text{--}197.1\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $39.8\text{ ng m}^{-3}$ )であり、低分子量脂肪酸のほうがより多く存在している。しかし高分子量脂肪酸の濃度が低分子量脂肪酸の濃度を上回っているサンプルも少なからず見られた。父島の観測では低分子量脂肪酸の濃度は $2.0\text{--}55.0\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $10\text{ ng m}^{-3}$ )、高分子量脂肪酸の濃度は $0.5\text{--}24\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $2.0\text{ ng m}^{-3}$ )であり、低分子量脂肪酸は高分子量脂肪酸に対して5倍以上存在していたと報告されている。

高分子量脂肪酸( $C_{20}\text{--}C_{36}$ )の濃度は秋の終わりから冬にかけて増加し、春に最も高い変動を示した。それに対し低分子量脂肪酸( $C_8\text{--}C_{19}$ )の濃度は高分子量脂肪酸のような季節変化を示さなかったが春に大きなピークを示した。また $C_{16}$ 、 $C_{18}$ 不飽和脂肪酸は春に非常に高い値を示した。

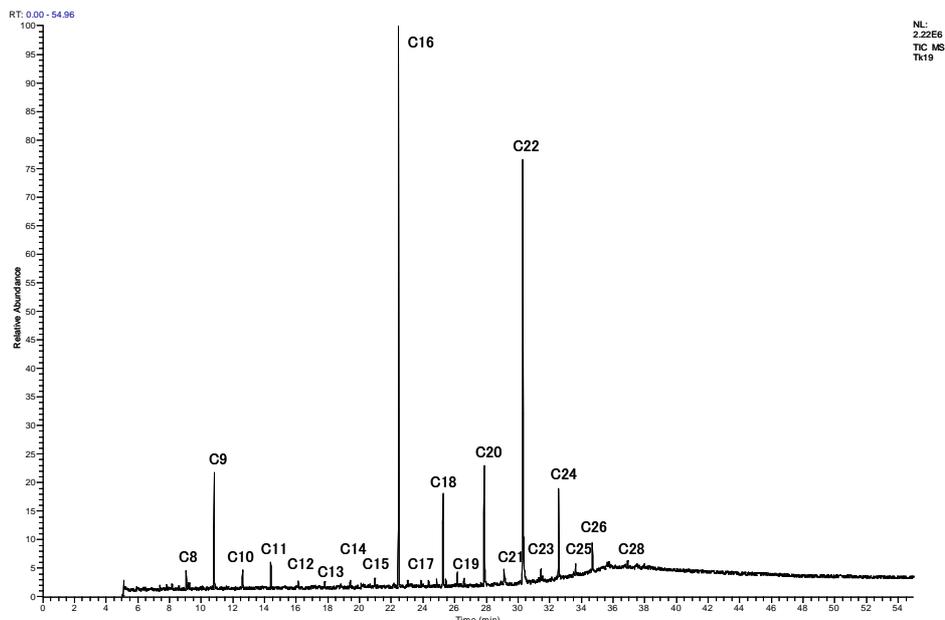
脂肪酸のACL( $C_{22}\text{--}C_{32}$ )はアルカン同様、春には低い値を示したが夏から秋にかけて増加しその後冬に向かって減少する変化を見せた。しかし6月終わりにACLが大きく減少し、アルカンやアルコールとは一部異なる変動傾向を示した。

### (2-5) 長鎖ジカルボン酸

濟州島エアロゾル試料中に検出されたジカルボン酸は $C_8\text{--}C_{30}$ の範囲であった(図(1)-13参照)。ジカルボン酸の分布の特徴はほぼすべてのサンプルで $C_9$ に $C_{max}$ を持つことである。高分子量ジカルボン酸( $C_{20}\text{--}C_{28}$ )においては偶数炭素数が優位を示した。一般に $C_{22}$ が極大を示すことが多かったが、いくつかのサンプルは $C_{20}$ 、 $C_{24}$ 、 $C_{26}$ などに極大が見られた。

ジカルボン酸の濃度は $4.1\text{--}116.8\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $24.8\text{ ng m}^{-3}$ )であった。父島で観測された値 $0.54\text{--}11.73\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $3.8\text{ ng m}^{-3}$ )よりも約6倍高かった。

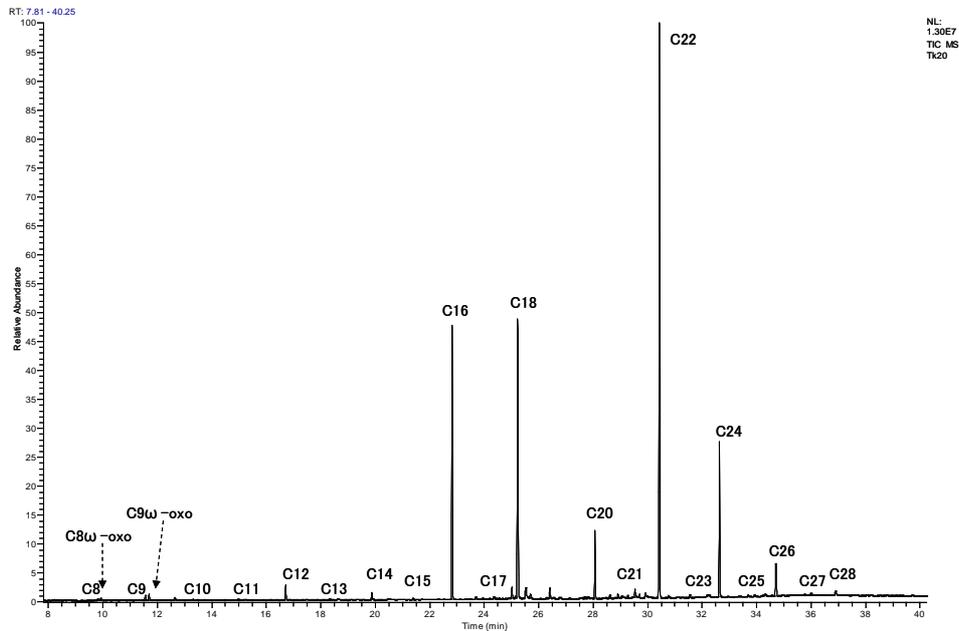
高分子量ジカルボン酸の濃度は冬から春にかけて高く、夏から秋にかけて低いという変動を示した。特に4月初旬に非常に大きなピークを示した。 $C_8\text{--}C_{19}$ の低分子量ジカルボン酸は春に高い濃度を示した。高分子量ジカルボン酸のCPIは $0.75\text{--}12.0$  (av.  $3.1$ )であり、冬から春にかけて高く、夏から秋に小さい変動を示した。



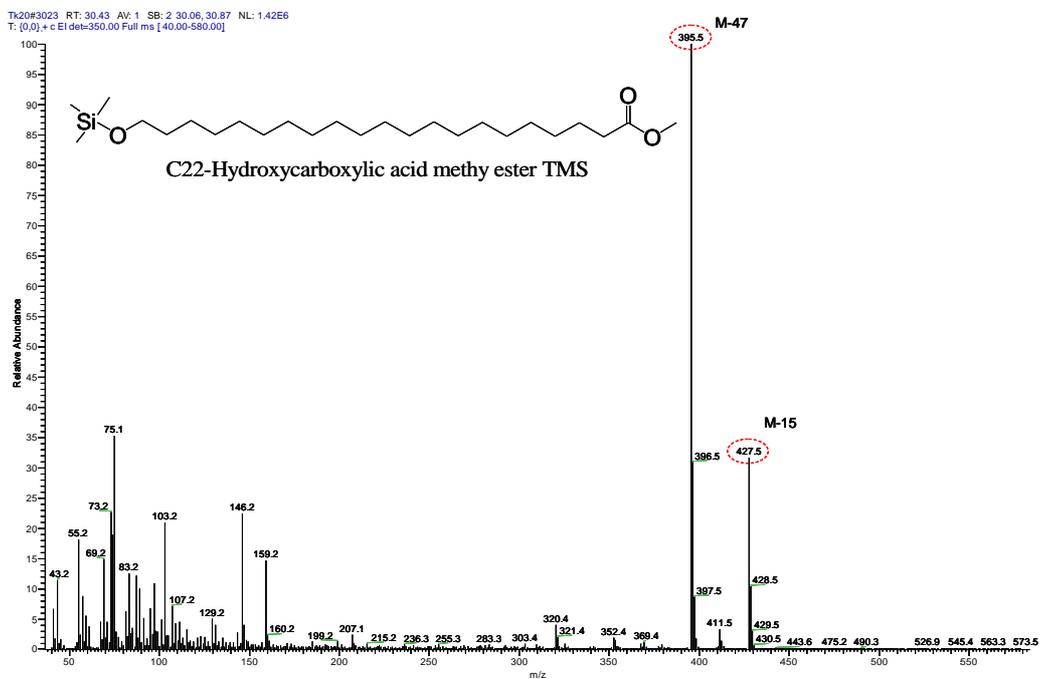
図(1)-13 ジカルボン酸画分(A-2)の代表的なTICクロマトグラム(kos111:2002/3/21-23)

(2-6)  $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸、 $\omega$ -オキソ酸

済州島エアロゾル試料中に、 $C_8$ - $C_{30}$ の $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸と $C_8$ 、 $C_9$ の $\omega$ -オキソ酸が検出された(図(1)-14参照)。 $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分布の特徴は $C_{16}$ と $C_{22}$ 、 $C_{24}$ に極大を持つbimodalな分布であり、 $C_{20}$ 以上では偶数炭素数が優位を示した。 $C_{max}$ は多くの試料で $C_{16}$ 、 $C_{22}$ であった。図(1)-15に、 $C_{22}$ のマススペクトルを示す。



図(1)-14  $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸画分(A-3)の代表的なTICクロマトグラム(kos111:2002/3/21-23)



図(1)-15  $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸( $C_{22}$ )メチルエステルTMSエーテルのマススペクトル

$\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の濃度は $0.7\text{--}200.4\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $21.5\text{ ng m}^{-3}$ )であった。西部北太平洋における船上での夏季の観測では $0.94\text{ ng m}^{-3}$ と報告されている<sup>12)</sup>。 $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸は、土壌粒子に多く含まれており、済州島はアジア大陸により近いことから、その影響をより受けやすい。 $\omega$ -オキソ酸の濃度は $0\text{--}3.1\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $0.67\text{ ng m}^{-3}$ )であった。これは父島で観測された値 $0.05\text{--}6.4\text{ ng m}^{-3}$  (av.  $0.65\text{ ng m}^{-3}$ )とほぼ同じ濃度である。

高分子量( $C_{20}\text{--}C_{30}$ )  $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸は高分子量ジカルボン酸同様、春に高い濃度を示した。低分子量 $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸も冬から春にかけて高い濃度を示した。 $\omega$ -オキソ酸は低分子量ジカルボン酸同様、春に高い濃度を示した。高分子量 $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸のCPIは春に高い値を示し、高分子量ジカルボン酸のCPIと似た変動を示した。

#### (2-7) 中国の黄土粒子と札幌で採取した黄砂粒子の脂質分析

済州島で測定されたエアロゾル中の脂質成分の起源を理解するために、中国の黄土高原で採取された土壌試料(CJ-1, CJ-2)および札幌の南区で黄砂期間中に採取された大気降下物を分析し、脂質の組成を調べた。その結果、土壌試料中には、済州島の春のエアロゾル試料の分布とよく似た脂質の分布を示した。特に、2001年4月13-14日試料中の高分子量ジカルボン酸およびオメガヒドロキシ酸の分子分布は、 $C_{22}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{26}$ の優位性を示し、これらは土壌試料(CJ-2,  $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子)の分布と極めて良い一致を示した。このことは、済州島への黄土高原からの黄砂粒子の大気輸送が重要であることを意味している。また、札幌における目視観測で黄砂現象が強く見られた時期に札幌市南区で採取された大気降下物試料中のジカルボン酸、オメガヒドロキシ酸の分布も黄土高原の土壌粒子の分布に酷似していた(結果は、本報告暑中には示していない)。これらの結果は、黄砂と共に中国の土壌有機物が東シナ海、北海道まで輸送されていることを意味する。

## (3) 済州島・Gosanサイトにおける低分子ジカルボン酸類の長期変動の研究

済州島で採取した海洋エアロゾル中に低分子ジカルボン酸 ( $C_2-C_{12}$ ), ケトカルボン酸 ( $C_2-C_9$ ),  $\alpha$ -ジカルボニル ( $C_2-C_3$ ) を検出した。全ての試料で、シュウ酸が最も高い濃度を示した。全ジカルボン酸濃度は、 $2.3-3580 \text{ ng m}^{-3}$  (平均  $596 \text{ ng m}^{-3}$ ) の範囲で変動することがわかった (図 (1) -16 を参照)。その濃度は、一般に、冬から春に高く夏に低い傾向を示した。この結果は、アジア大陸起源の汚染性の有機物が偏西風によって西部北太平洋に大気輸送されていることを示唆している。しかし、外洋に位置する父島で得られたジカルボン酸の濃度に比べると、およそ6倍程度高い値であり、アジア大陸近傍における有機エアロゾル濃度は高いことがわかった。

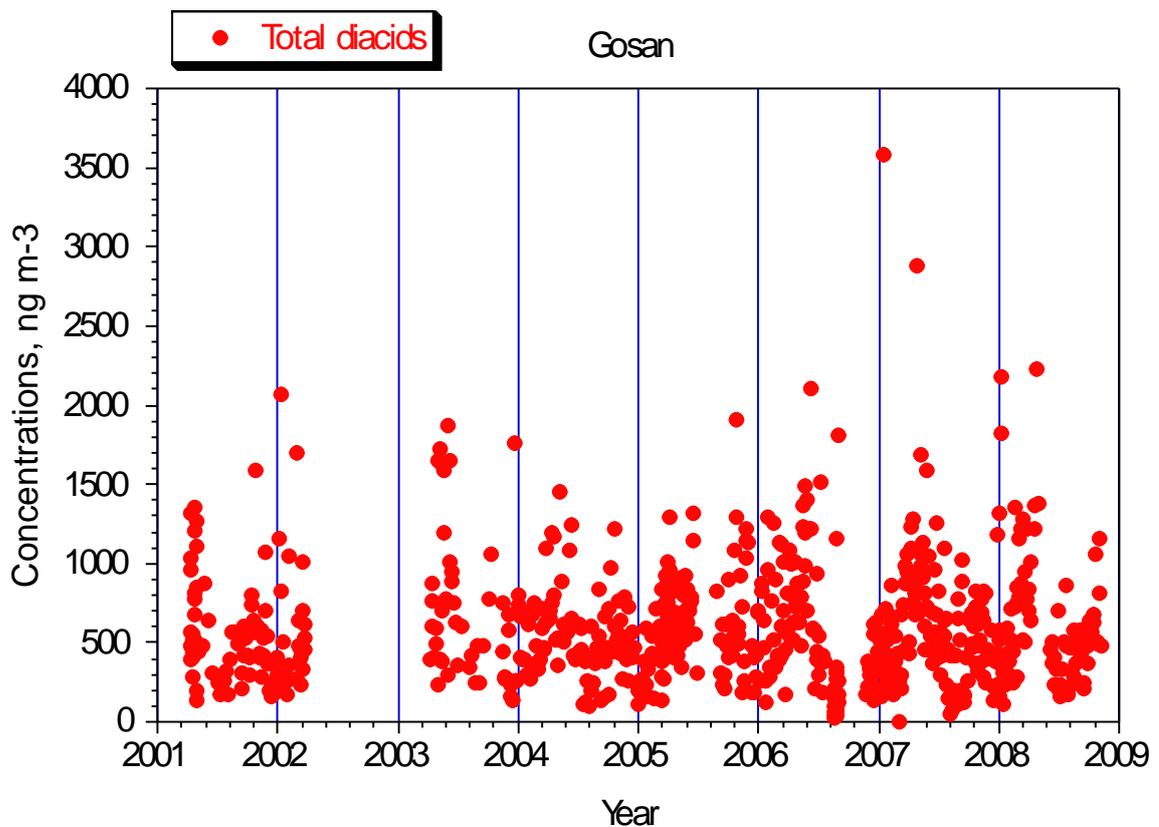


図 (1) -16 済州島における低分子ジカルボン酸の経年変化

また、汚染性のトレーサーであるフタル酸 (Ph) と植物起源の不飽和脂肪酸の酸化によって生成するアゼライン酸 ( $C_9$ ) の濃度を比較した所、その比は冬に高く夏に低くなることがわかった (図 (1)-17 を参照)。この結果は、汚染性の有機物が偏西風によって冬に外洋まで大気輸送されるのに対して、夏には、植物性、特に、海洋生物由来の有機物の大気への寄与が増加することを示している。また、汚染物質の輸送量は2001年から2006年までは2倍程度に増加する傾向にあることがわかったが、2007年以降はむしろ減少傾向に転じたように見える。

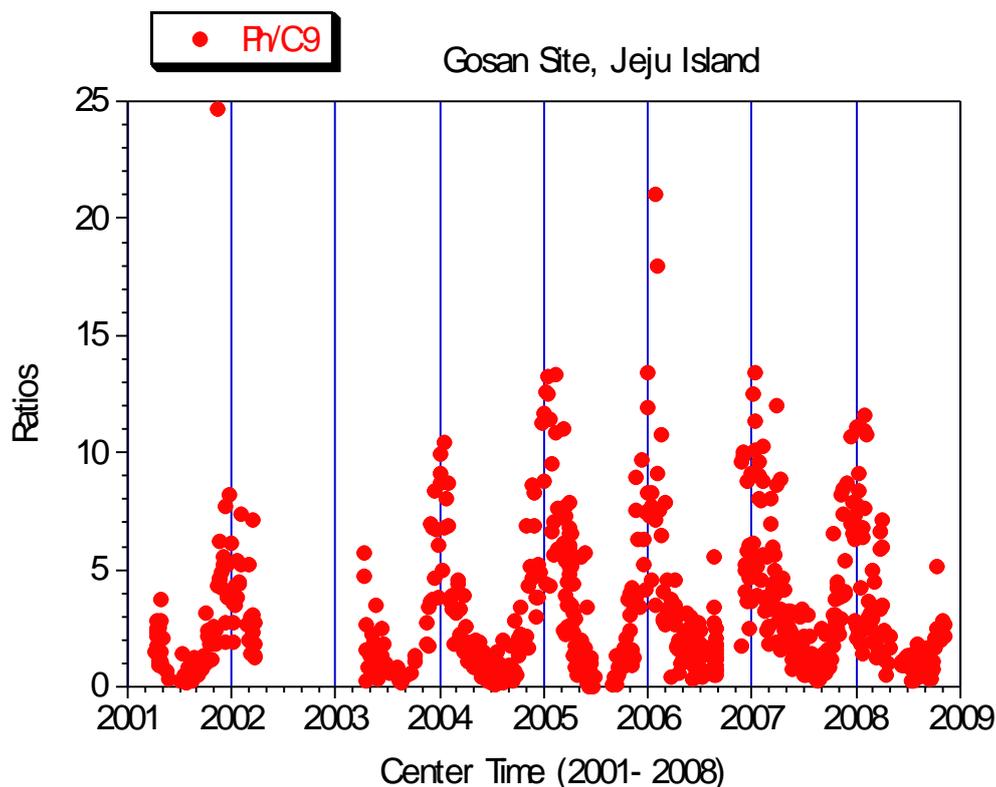


図 (1)-17 済州島におけるフタル酸／アゼライン酸の濃度比の季節・経年変化

#### (4) 小笠原諸島・父島における長期観測：低分子ジカルボン酸などの研究

2001年から2010年に採取した父島海洋エアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸( $C_2$ - $C_{11}$ )を測定した結果、全ジカルボン酸濃度は、 $2.9$ - $555 \text{ ngm}^{-3}$ の範囲(平均  $94 \text{ ngm}^{-3}$ )で大きく変動した

(図 (1)-18)。その組成は、炭素数の最も短いシュウ酸( $C_2$ )が最も高い濃度を示し、マロン酸( $C_3$ )、コハク酸( $C_4$ )がそれに続くという特徴を示した。また、それらの濃度は、冬・春に高く夏・秋に低いという明確な季節変化を示した。特に、汚染性炭化水素の光化学酸化により生成されるフタル酸、アジピン酸は冬期に最大濃度を示した。この結果は、アジアからの汚染大気の輸送が冬・春の強い偏西風によってもたらされていることを示している。

全ジカルボン酸濃度は、冬から春に高い濃度を示した。この傾向は済州島のGosan-Siteの結果と同じであることがわかった。しかし、父島における全ジカルボン酸濃度は、済州島のそれに比べて約6分の1であった。父島におけるジカルボン酸の低い濃度は、偏西風によってアジア大陸から輸送されたジカルボン酸とその前駆体はアジア大陸近傍から約2000 km離れた小笠原諸島まで輸送される間に重力沈降によるDry deposition や降水によるWet depositionにより大気から除去されること、また、海洋大気との混合・拡散によって有機エアロゾルが希釈されていることを意味している。

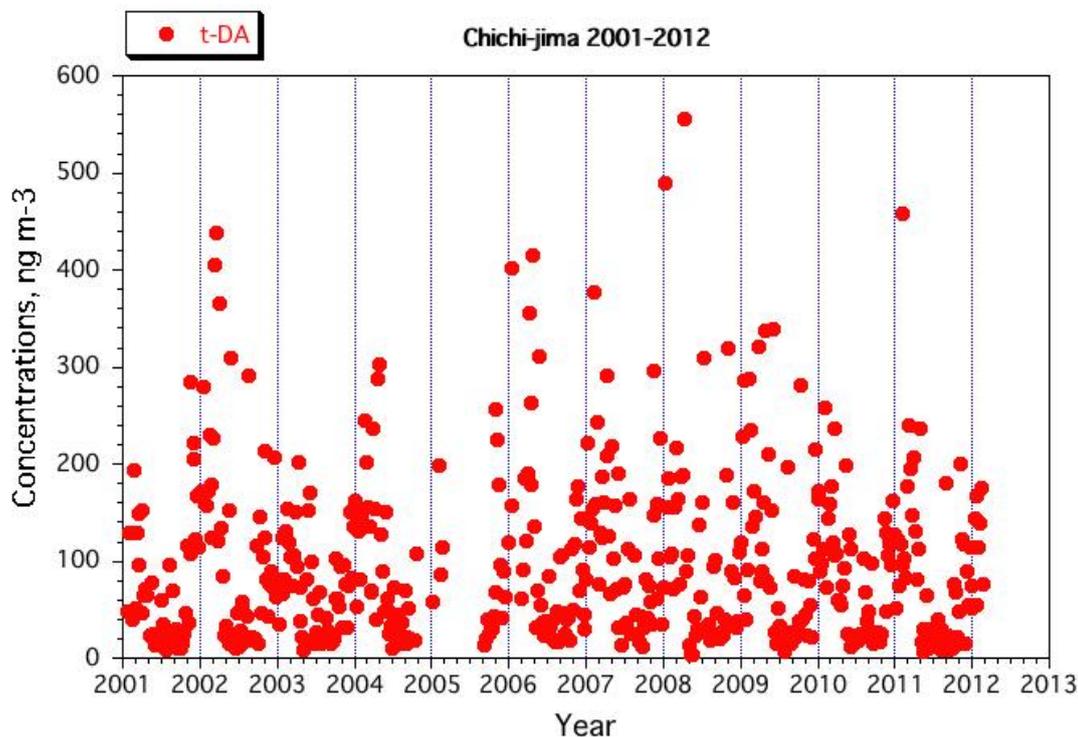
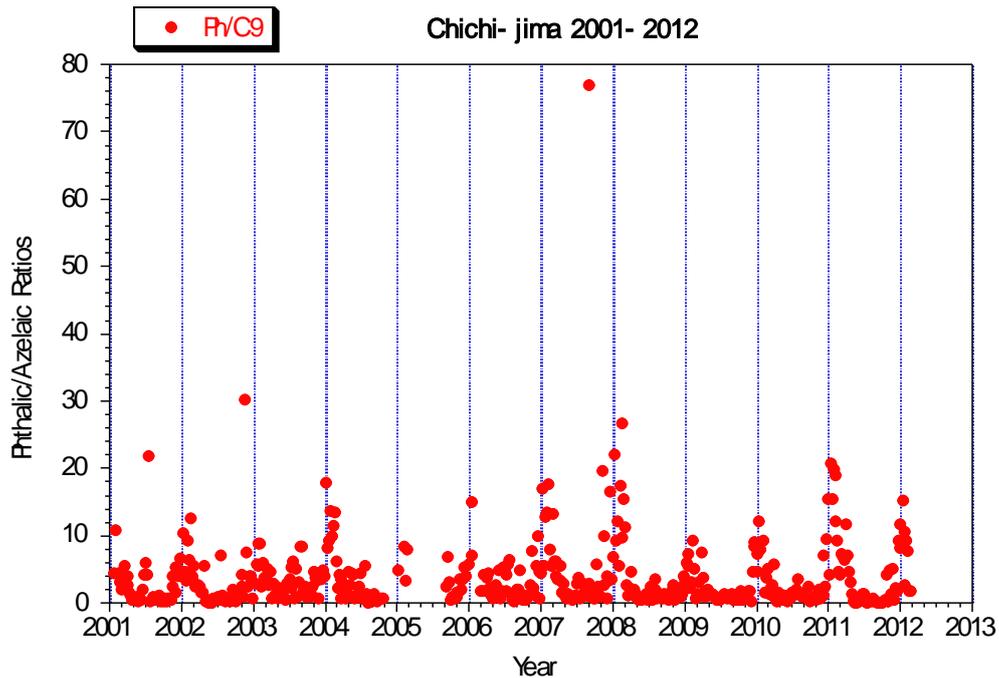


図 (1)-18 父島における全低分子ジカルボン酸 (t-DA) の濃度の経年変化

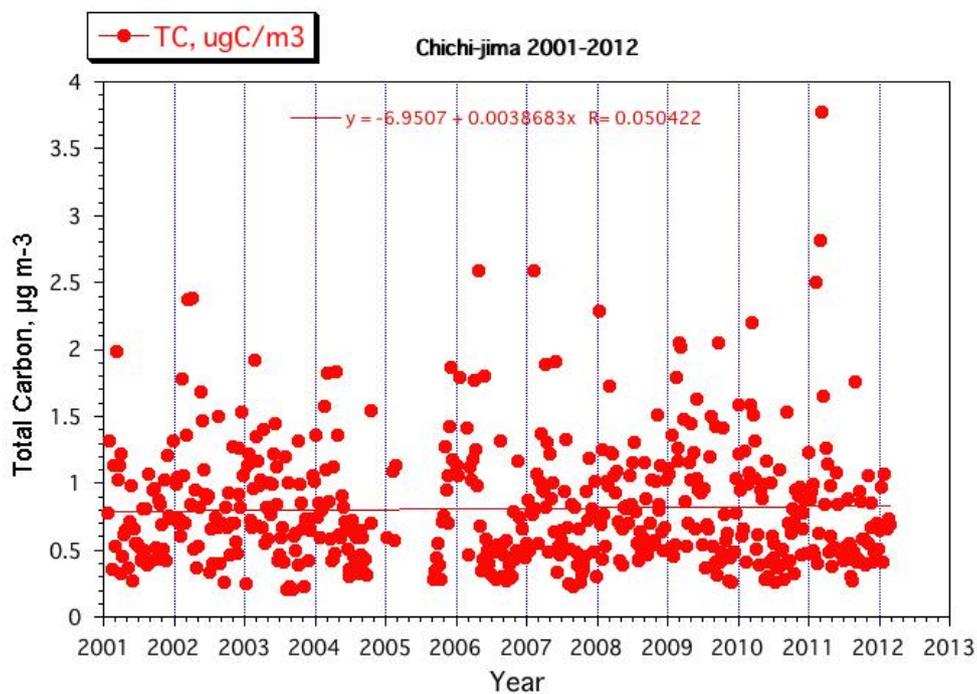
図 (1) -18に、2001年から2012年冬までの期間における低分子ジカルボン酸濃度の経年変化を示す。2001年から2008年まではジカルボン酸濃度の増加傾向が見られたが、それ以降はやや減少する傾向にあるようにみえる。濃度減少が実際に起こっているのであれば、これはアジア域からの汚染物質の輸送の減少を父島で観測したことを意味している可能性がある。

汚染性のトレーサーであるフタル酸 (Ph) とアゼライン酸 ( $C_9$ ) の濃度比を図(1)-19に示す。済州島で得られた結果と同様に、その比は冬に高く夏に低くなる傾向にあることがわかった。この結果は、冬には汚染性の有機物が偏西風によって西部北太平洋まで大気輸送されること、夏には、海洋生物由来の不飽和脂肪酸の大気へのエミッションと大気中での酸化によるアゼライン酸の生成が増加することを示している。冬期におけるPh/ $C_9$ 比は、年によって変動するが、済州島で見られた様に2007年以降減少する傾向は父島では認められなかった。

父島における、フタル酸/アゼライン酸の濃度比は、2001年から2008年まで増加傾向にあるように見えるが、それ以降はやや減少する傾向を見せた。しかし、2011年、2012年の冬には高い濃度比が観測された。過去12年間を通して、2001年以降に増加したフタル酸/アゼライン酸の濃度比が近年減少傾向にあるようにも見えるが、現時点ではこれが汚染物質の減少傾向によるものであるかどうかは判断がつかない。更なる観測を継続する必要がある。一方、済州島で得られた傾向 (図 (1) -17) と父島での傾向が一致している様には見えない。

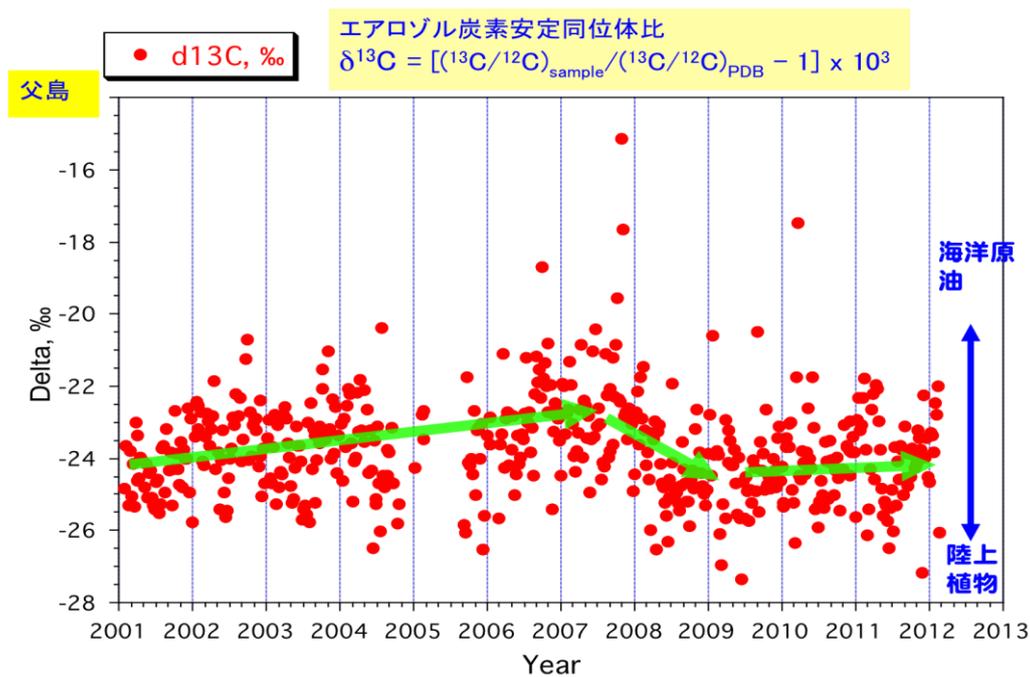


図(1)-19 父島におけるフタル酸／アゼライン酸濃度比の季節変化・経年変化



図(1)-20 小笠原諸島・父島における海洋エアロゾル中の全炭素 (TC) 濃度の季節変化・経年変化

図(1)-20に、父島における全炭素 (TC) の経年変化を示す。TC濃度は、一般に冬に高い傾向を示しアジア大陸からの大気輸送を示唆したが、特徴的な経年変化の傾向は認められなかった。

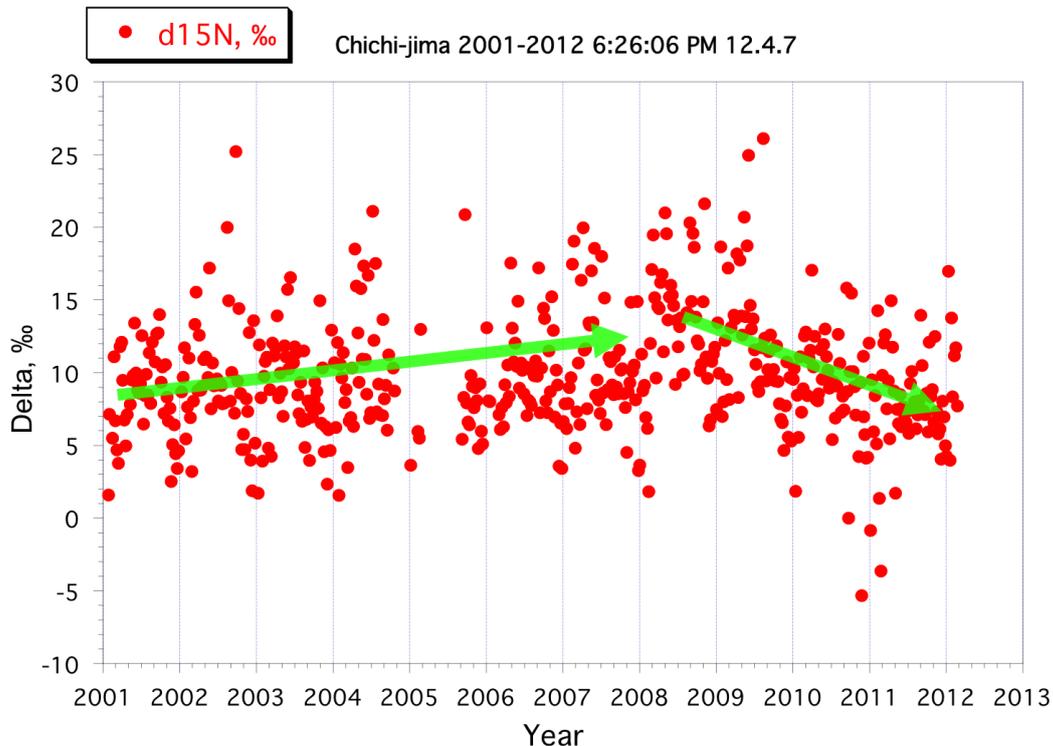


図（１）－ ２１ 小笠原諸島・父島における海洋エアロゾル中の全炭素の安定炭素同位体比の経年変化

図（１）－ ２１に、父島で採取されたエアロゾル試料中の全炭素の安定炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）の経年変化を示す（ $\delta^{13}\text{C}$ の定義については、上の図中の定義式を参照、式中のPDBは標準物質を意味する）。 $\delta^{13}\text{C}$ の値は、 $-27\text{‰}$ から $-15\text{‰}$ の範囲で変動した。一般に $\delta^{13}\text{C}$ は冬に高い値、夏に低い値を示す傾向が認められた。この結果は、冬期に石油・石炭など化石燃料の燃焼生成物が偏西風によって大気輸送されることによって説明できる。また、夏の低い値は、貿易風によって東南アジアやアメリカ大陸の低緯度より輸送された陸起源物質の寄与の可能性がある。 $\delta^{13}\text{C}$ の経年変化に認められた特徴は、2001年から2007年まで増加傾向を示したことである。この傾向は、父島エアロゾルがより海洋生物の影響を受けている、または、石油など化石燃料の燃焼の影響を受けていることを示唆しているが、後者の可能性がより高いと考えられる。しかし、 $\delta^{13}\text{C}$ の増加傾向は、2008年以降減少に転じた。この減少は、汚染物質の相対的減少、または、陸上植物の炭素の寄与が相対的に増加したことを示している。2008年には北京オリンピックが開催され、それに併せて、汚染物質の排出規制が中国国内で強化された。実際、近年の中国における二酸化硫黄の排出量は横ばいまたは減少傾向にあると報告されている。実際、新垣らが沖縄辺戸岬で観測した硫酸塩の濃度は、2008年以降減少傾向に転じている（本研究報告の項目（3）を参照）。父島でのエアロゾル炭素の $\delta^{13}\text{C}$ の長期観測から、東アジアでの汚染物質の排出量の増加傾向が頭打ちとなり、減少傾向に転じたことが示唆された。西部北太平洋では、汚染物質の増加傾向が鈍ってきている可能性が指摘される。しかし、今後の動向については更なる観測を続けることにより監視をしていく必要がある。

TCの安定炭素同位体比は2001年より一旦増加傾向を示した後、減少しここ数年は横ばい傾向にあることがわかった。この結果は、化石燃料の影響が弱まり（図（１）－ ２１参照）、陸上植物の影響が相対的に増大していることを意味しているかもしれない。このことは、人為起源のフ

タル酸（Ph）と植物起源の不飽和脂肪酸の光化学酸化生成物であるアゼライン酸（C<sub>9</sub>）の濃度比を見るとそれを支持する結果が得られる。図には示すように、Ph/C<sub>9</sub>比は、2007-2008年にかけて増加したが、2009-2010年は減少傾向にある。



図（1）- 22 父島における大気エアロゾル中の全窒素の窒素同位体比（ $\delta^{15}\text{N}$ ）の経年変化

元素分析計により、エアロゾル中の全窒素の測定を行った結果、父島における海洋エアロゾル中の窒素濃度はこの10年間に顕著な傾向は示さなかった。しかし、冬に高く夏に低いと言った顕著な季節変化を示した。また、質量分析計により窒素の同位体比（ $\delta^{15}\text{N}$ ）を測定したところ、 $\delta^{15}\text{N}$ は、+2‰から+25‰の間で変動し、全体として高い値を示した。 $\delta^{15}\text{N}$ は下記の式で定義する。 $\delta^{15}\text{N}$ は、2001年から2008年にかけて増加傾向を示した（図（1）- 22を参照）。この理由は明らかでないが、中国などアジア域からの窒素肥料の使用の増大に伴うアンモニアの土壌から大気への放出量の増大と大気中での硫酸塩との反応による同位体分別反応によるエアロゾル窒素同位体比の増加の可能性が指摘される。

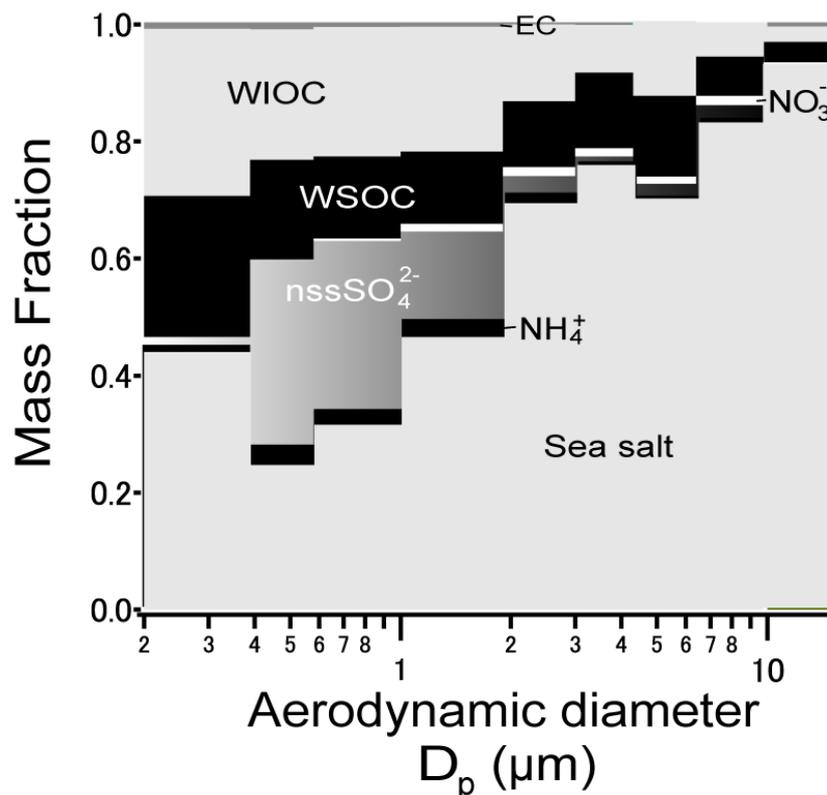
$$\text{窒素同位体比 } (\delta^{15}\text{N}) \text{ の定義 : } \delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \left[ \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{sample}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{air}}} - 1 \right] \times 10^3$$

一方、2008年以降、窒素同位体比は減少傾向を示した（図（1）-22参照）。この減少傾向は、硫酸塩の減少によってアンモニアガスと硫酸塩との間の同位体分別反応が弱くなっている可能性を示唆している。もし、汚染の影響が西部北太平洋で弱くなっているとすると、この結果は、2008年から2009年に減少した安定炭素同位体比の傾向と一致している様にも見える。

## (5) 西部北太平洋における海洋エアロゾル中の水溶性有機物、窒素化合物の研究

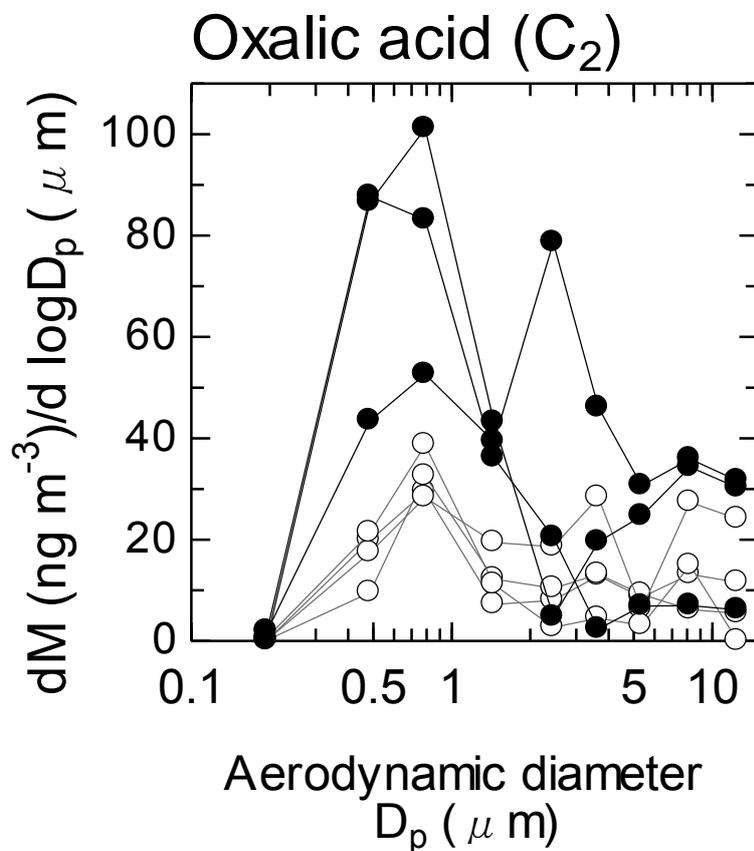
図(1)-23に、分析したエアロゾル全質量に占める各組成の平均質量割合を粒径の関数として示す。外洋において得られたエアロゾルについて、微小モード（粒径 $1\mu\text{m}$ 以下）におけるWSOCの平均割合は約20%にもおよび、硫酸塩に匹敵する割合であることがわかった。さらに全有機炭素に占める水溶性成分の平均割合は約50%であること、水溶性有機炭素(WSOC)は微小モード（粒径 $1\mu\text{m}$ 以下）及び粗大モード（粒径 $1\mu\text{m}$ 以上）の両方に極大をもつ二山分布であることが明らかになった。これらの結果から陸域から輸送される人為起源の影響が少ない外洋域においてもエアロゾルへの有機物の寄与が大きく、特に二次生成された有機エアロゾルの寄与が大きいことが示唆された。

海洋生物の影響をより強く受けた微小エアロゾル中では、影響の小さいエアロゾルと比べてシュウ酸( $\text{C}_2$ )濃度が約2倍高く、粒径分布は微小モードに強いピークを持つことがわかった（図(1)-24）。シュウ酸とMSA、WSOCとMSAとの間に強い相関関係があることが明らかになり、海洋大気における生物起源二次有機エアロゾルの重要性が指摘された。また、メチルグリオキサールなどの化合物を同定することで、二次有機エアロゾルの生成過程についての考察も行ったところ、従来考えられてきた海洋由来のイソプレンのシュウ酸生成への寄与は小さいことが示唆された。さらに、安定炭素同位体比の分析結果を用いることで、観測されたOCについて海洋起源と陸域起源の相対寄与を推定するために、質量バランスの式を用いて計算を行った。その結果、夏季外洋域でのエアロゾル全炭素に占める陸域起源の割合は28-54%、海洋起源の割合は46-72%と見積もられた。



図(1)-23 西部北太平洋域において取得されたエアロゾル試料について、分析したエアロゾル全質量に占める各組成の平均割合の粒径分布。 $D_p$ : 粒子の直径、WIOC: 非水溶性有機炭素、EC: 元素状炭素、WSOC: 水溶性有機炭素、nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 非海塩性硫酸、Sea salt: 海塩。

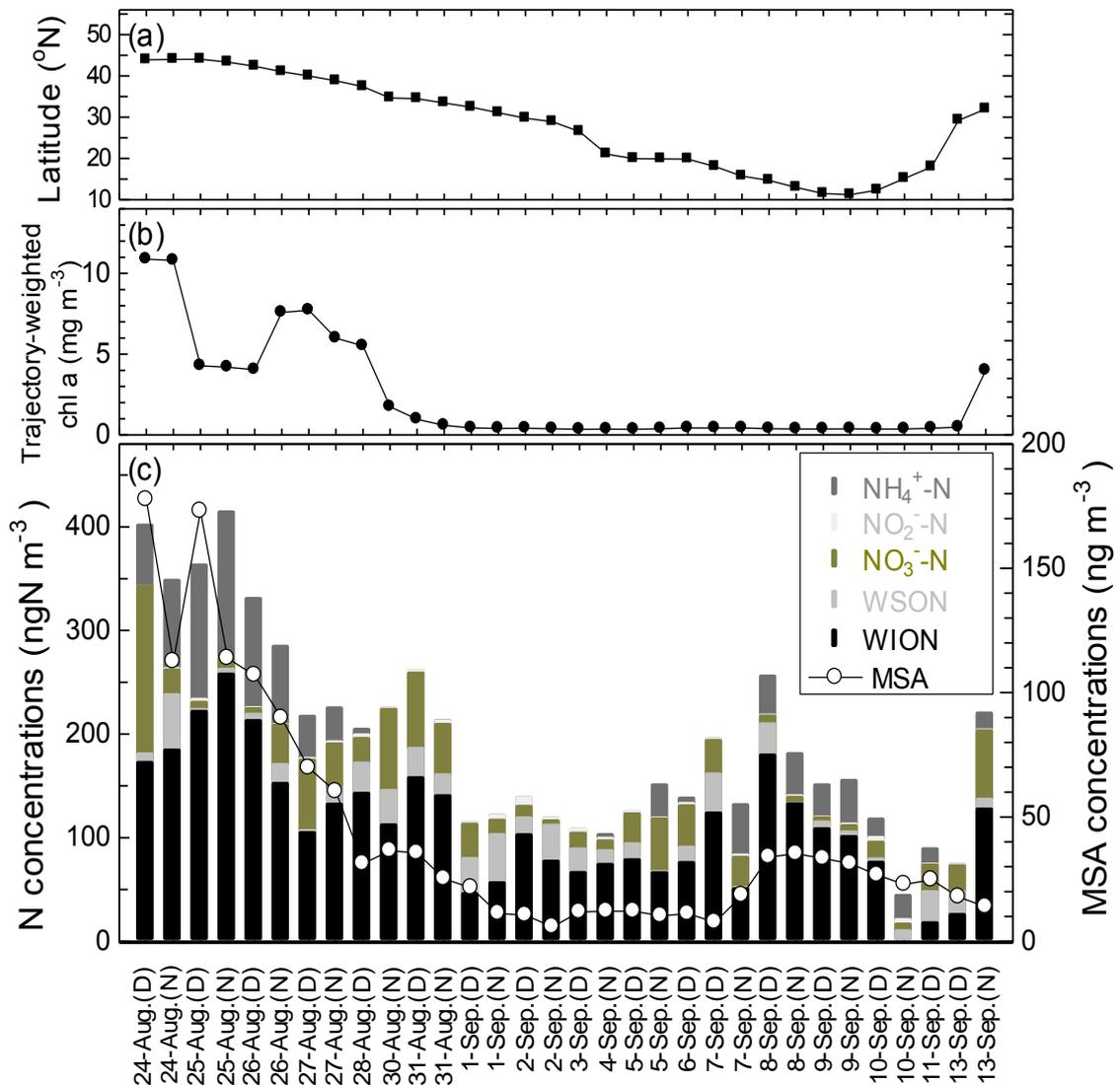
外洋域でのエアロゾルにおいて、ONの質量粒径分布についても微小モード、粗大モード各々にピークをもつ二山分布であることが明らかになった。海洋生物の影響をより強く受けたエアロゾルではON濃度は影響の小さいエアロゾルの値と比べて約2倍高いという結果が得られた。海洋生物の影響をより強く受けたエアロゾルにおいてONの全窒素に占める割合は微小モードで73%、粗大モードで84%であった。このエアロゾルでのON/OC比は $0.49 \pm 0.11$ にも達し、海洋生物の影響が小さいエアロゾル中の比 ( $0.35 \pm 0.10$ ) に比べて有意に高かった。これらの結果をと大気塊の起源域を推定するための後方流跡線の解析結果から、夏季の西部北太平洋域での有機エアロゾルの放出源として海洋生物の影響が大きく、その組成は有機態窒素に富むことが明らかになった。



図(1)-24 西部北太平洋域において取得されたエアロゾル試料中のシュウ酸の質量粒径分布。海洋生物の影響の大きい試料のデータを黒丸、それ以外を白丸で示した。

海洋生物起源トレーサーとしてMSAに加え、ジエチルアミン (DEA) も同定した。亜寒帯 (北緯40-44度) と亜熱帯 (北緯10-20度) の海域でDEAとMSAが高濃度を示し、衛星観測 (SeaWiFS) によるクロロフィル<sub>a</sub>データと後方流跡線を併せて解析した結果、この海域で観測されたエアロゾルへの海洋生物活動が大きいことが示唆された。特に上記に述べたように、亜寒帯においては海洋生

物活動の影響を強く受けたエアロゾル中ではシュウ酸などジカルボン酸を含む水溶性有機エアロゾルの濃度が高いことが明らかになっている<sup>13)</sup>。海洋生物の影響を受けたエアロゾル中でON濃度は最大で260ngN m<sup>-3</sup>にも及んだ。無機物を含むエアロゾル窒素の構成成分の中で非水溶性有機態



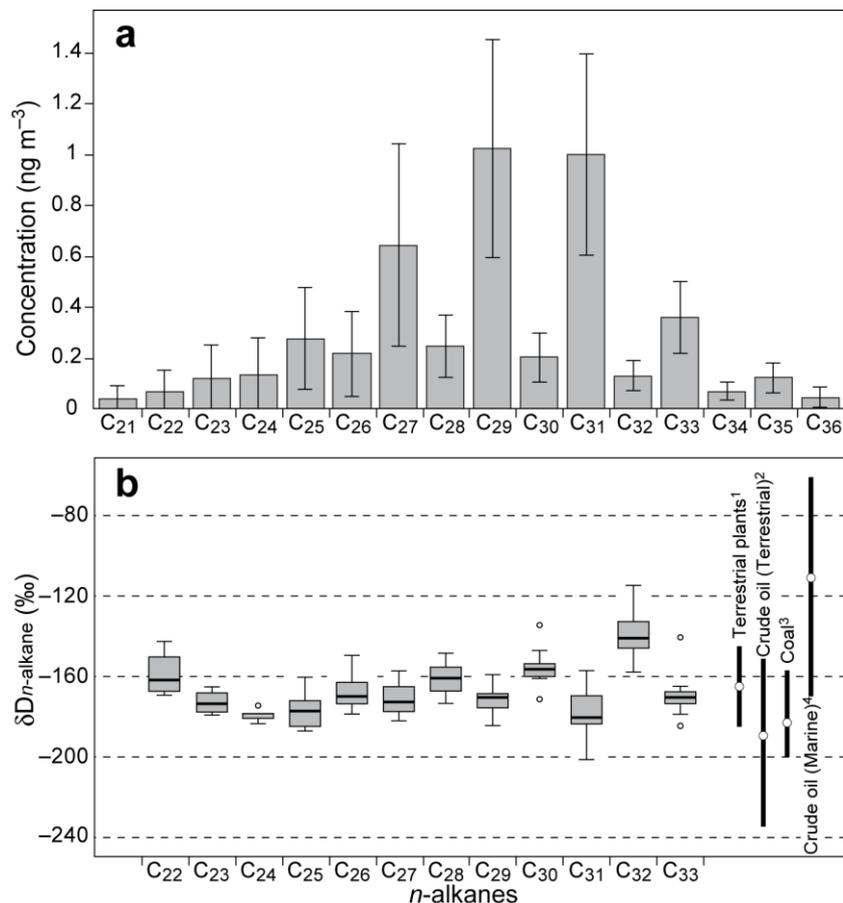
図(1)-25 西部北太平洋域における (a) 観測船の緯度、(b) 後方流跡線上のクロロフィルa濃度平均値、および(c) 有機態窒素(WSONとWION)・無機態窒素の濃度割合とMSA濃度の時系列図。横軸の”D”は昼間、”N”は夜間に各々採取したデータを示す。

窒素(WION)が支配的な成分であることが明らかになり(図(1)-25)、平均するとWIONはエアロゾル全窒素濃度の55±16%を占めた。特に海洋生物活動の影響が大きい北緯40-44度で濃度・割合ともに値は大きく、WION/ONの平均比は0.93±0.07にも及んだ。海洋生物の影響についてはエアロゾルの安定炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )の値とも整合的であり、 $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いてエアロゾル全炭素への

海洋生物起源の寄与は平均で約88%と見積られた。また  $\delta^{13}\text{C}$  値が  $-22\text{‰}$  から  $-20\text{‰}$  へと増加する（海洋起源の影響が大きくなる）につれ、ON/OC比が0.15から0.35への増加する傾向を見出した。これらの測定結果から、観測領域での有機エアロゾルは海洋生物（植物プランクトン、バクテリア）由来の有機態窒素を多く含み、その組成の多くはこれまで見過ごされてきた有機態窒素の非水溶性成分であることが明らかになった<sup>14)</sup>。さらにWION濃度と非水溶性画分中のON/OC比は海面風速と正の相関（ $r^2 = 0.55$ ）を示したことから、海面から海洋大気中への一次放出がWIONの生成に大きく寄与していることが示唆された。従来、汚染物質を中心とする大気から海洋への供給という観点でのみ考えられてきた窒素・炭素循環に対して、海洋生態系からの有機エアロゾルの供給が及ぼす影響の重要性を指摘した。

(6) 沖縄・辺戸岬におけるエアロゾル中のノルマルアルカンの水素同位体比から得られる起源情報

アジア大陸からの有機エアロゾルの長距離大気輸送の理解を深めるため、沖縄辺戸岬で採取された大気エアロゾル中に含まれるノルマルアルカンの分子組成及び安定水素同位体比の測定を行った。測定された炭素数22から33のノルマルアルカンの安定水素同位体比は、 $-201\text{‰}$ から $-115\text{‰}$ であり、これは極東地域における現生の陸上高等植物の葉ワックスや化石燃料中の値と調和的であった(図(1)-26を参照)。炭素数22と24及び31と33のノルマルアルカンについては、その水素同位体比が、炭素数優位性指標(CPI)と有意な相関を示さず、それぞれ化石燃料及び陸上植物ワックスにその起源を持つことが示唆された。人為起源ノルマルアルカンの濃度は、2009年11月中旬から2010年2月にかけて、増加しており、中国での石炭燃焼に伴うエアロゾル放出の強化がその要因として挙げられる。一方、沖縄の大気エアロゾル中の人為起源ノルマルアルカンの水素同位体比は、東京や札幌に比べ最大95‰も低く、こうした都市間での水素同位体比の顕著な違いは、安定水素同位体比が、東アジアにおける人為起源ノルマルアルカンの起源を明らかにする上で重要なトレーサーとして使える可能性が高いことを示している。



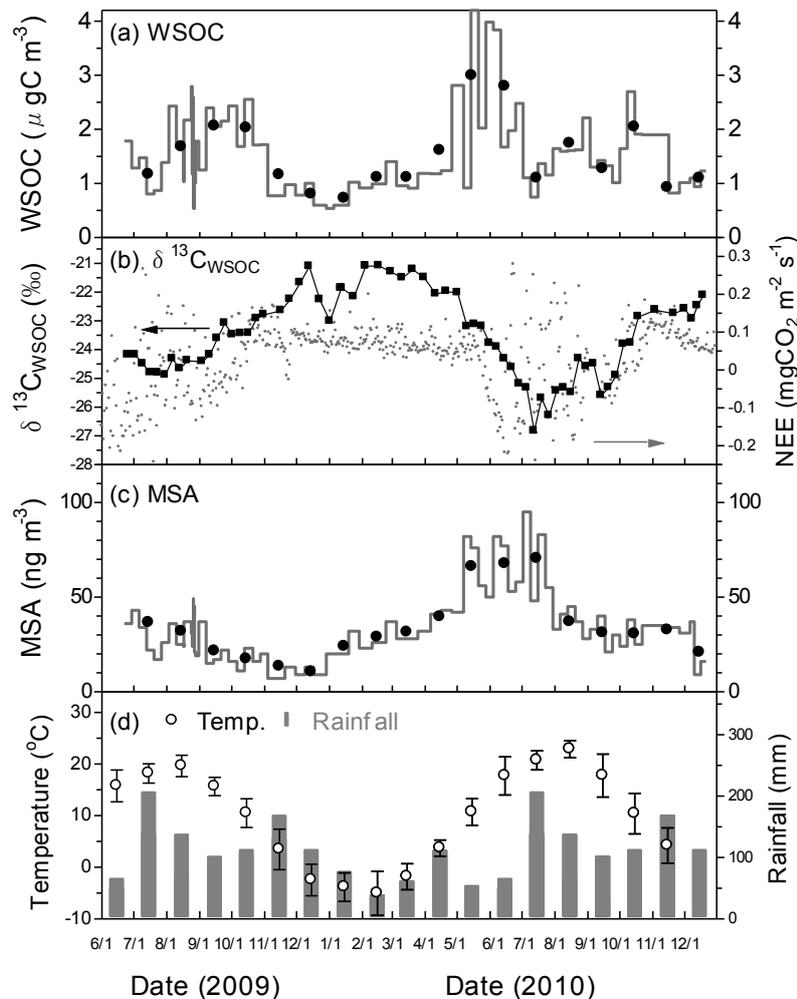
図(1)-26 沖縄・辺戸岬で採取した海洋エアロゾル試料中のノルマルアルカンの分子分布(a)とその安定水素同位体比(b)。図bには、陸上植物<sup>15)</sup>、陸生の原油<sup>16)</sup>、石炭<sup>17)</sup>、海洋性の原油<sup>18)</sup>の水素同位体比を示してある。

## (7) 森林観測における有機エアロゾルの研究

(7-1) 森林総研演習林におけるWSOC濃度と $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ の時間変動

図(1)-27に主要なパラメータの時系列を示す。WSOC濃度は初夏（5月-6月： $2.9 \pm 1.5 \mu\text{gC m}^{-3}$ ）と秋（9月-10月： $1.7 \pm 0.6 \mu\text{gC m}^{-3}$ ）にピークを示した。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ は12月-4月に高い比を示し6月-9月に低い比を示す明瞭な季節変化を示した。夏季の $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ の平均比は $-25.6 \pm 0.7\text{‰}$ であり、これは生物起源トレーサの標準化合物（ピノン酸やスクロース）の値や、C3植物起源の値（ $-25\text{‰}$ から $-27\text{‰}$ ）<sup>19)</sup>と類似した値であった。この結果から、初夏から秋においてC3植物の寄与がWSOCの支配的な起源であることが示唆された。上に述べた $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ の季節変化の特徴から、WSOCが最も高濃度を示した時期は本観測サイトにおける森林植生の成長期に相当することを確認した。

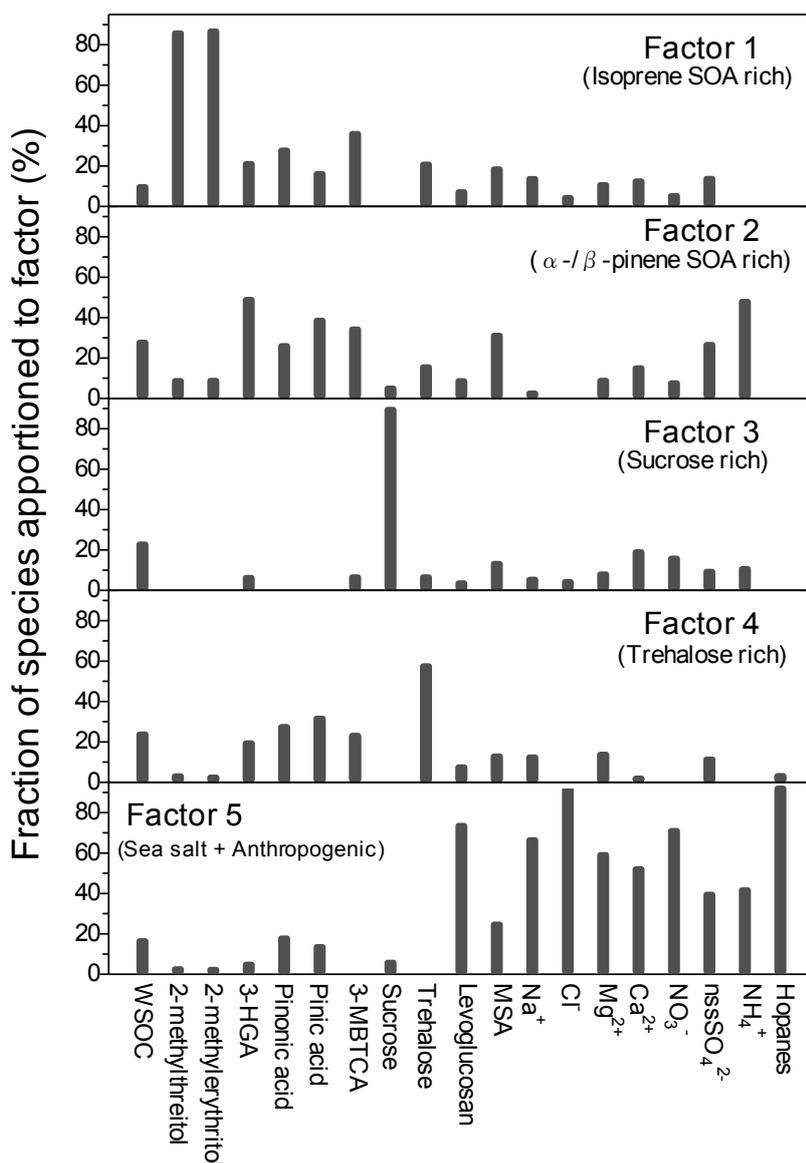
光合成に伴う森林生態系による上層大気からの $\text{CO}_2$ の取り込みは5月に大きくなり（負のNEE値に対応）、6月下旬から7月にかけて最大となった。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ の季節変化はこのようなNEEの変動と類似していることが明らかになった（ $r^2 = 0.44$ ）。この時系列の類似性は、本観測点において $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ が森林生態活動に伴う $\text{CO}_2$ の取り込みと密接に関係していることを意味する。このことから本研究で観測されたエアロゾルは群落レベルでの空間代表性を示していると考えられる。



図(1)-27 (a) WSOC、(b)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ とNEE、(c) MSA、及び(d) 気温と降水量の時系列。負のNEE値は森林生態系による上層大気からの $\text{CO}_2$ の取り込みを示す。

## (7-2) Positive matrix factorization (PMF) 法によるWSOC放出源の推定

観測されたWSOCへの起源寄与とその季節変動を明らかにするため、トレーサー化合物の測定結果を用いて、因子分析の一つであるpositive matrix factorization (PMF) 法<sup>20)</sup> による計算を行った。PMFによる計算結果として、5つの最適解となる因子を抽出した (図(1)-28)。



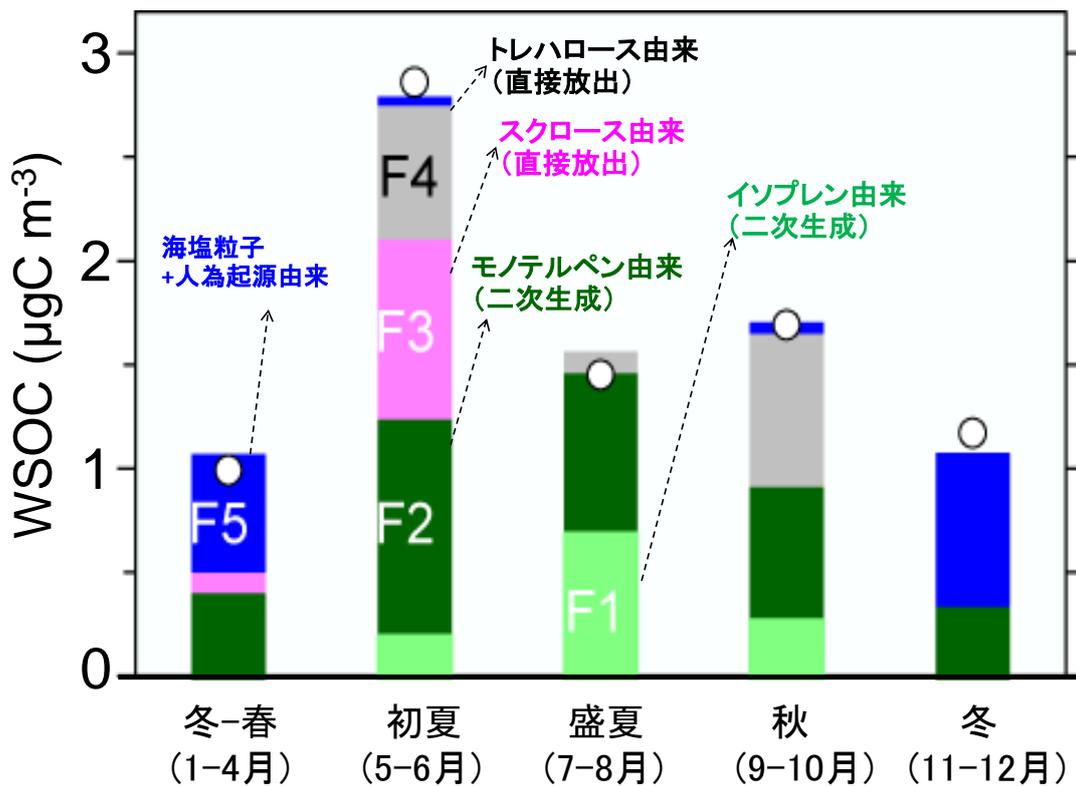
図(1)-28 PMF法によって計算したWSOCの放出源に関する5つの因子。

各因子の解釈として、まず因子1は2-メチルエリスリトール (86%) と2-メチルスレイトール (87%) が支配的であるため、イソプレンSOA-WSOCと定義した。同様に因子2は 3-HGA (49%)、ピン酸 (38%)、3-MBTCA (34%) の寄与が大きいいため、 $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネン SOA-WSOCと定義した。因子3 はスクロース (89%) が支配的で、因子4 はトレハロース (57%) が支配的であった。近年、糖類は孢子や花粉、菌類のようなPBAPsのトレーサーとして有用であることが提案されている<sup>21)</sup>。この中でスクロース

は一次放出された花粉由来のトレーサーとなる糖類である<sup>22)</sup>。また、トレハロースは真菌代謝物や土壤微生物に対する菌類のストレス防疫関連物質として知られ、生物が活性な土壤表面からの放出物のトレーサーとして提案されている<sup>23)</sup>。因子3と因子4については、放出源を特定することは困難だが、これらの糖類がPBAPsからの寄与であると仮定し<sup>24)</sup>、2つの因子を各々“スクロース-WSOC”と“トレハロース-WSOC”と定義した。因子5はNa<sup>+</sup>と人為起源トレーサー（例えばホパン）の寄与が大きく、観測点の風上から輸送された海塩粒子と人為起源エアロゾルの混合によると解釈できる。

図(1)-29にPMF法で計算した各季節における各因子のWSOCへの寄与を示す。初夏には因子2 ( $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネンSOA) がWSOCの36%を占める一方、因子1 (イソプレンSOA) は4%の寄与であった。因子2は秋にもWSOCへの主要な寄与 (35%) を示した。因子3 (スクロースWSOC) は初夏にWSOCの35%を占めるが、秋には顕著ではなかった。因子3はスクロースが支配的な割合を占めることから、花粉がこの時期のWSOC濃度に大きく寄与することを示唆した。トレハロースが支配的な因子4は、初夏と秋に各々WSOCの24%と50%を占めた。これは初夏から秋において土壤等がWSOCに寄与していることを示している。特に秋のWSOC濃度増大は、落葉等<sup>10)</sup>に伴う微生物等の起源がWSOC濃度に寄与していることを示唆している。因子3と因子4が共にPBAPsに起因しているとする、PBAPsは2つの時期におけるWSOCピーク濃度のそれぞれ57%と50%を占める。以上をまとめると本観測サイトにおいて、植生の成長期にあたる初夏のWSOCピークには、主に $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネンの酸化に伴うSOA生成と森林生態系からの一次放出が同程度寄与していることが示された。

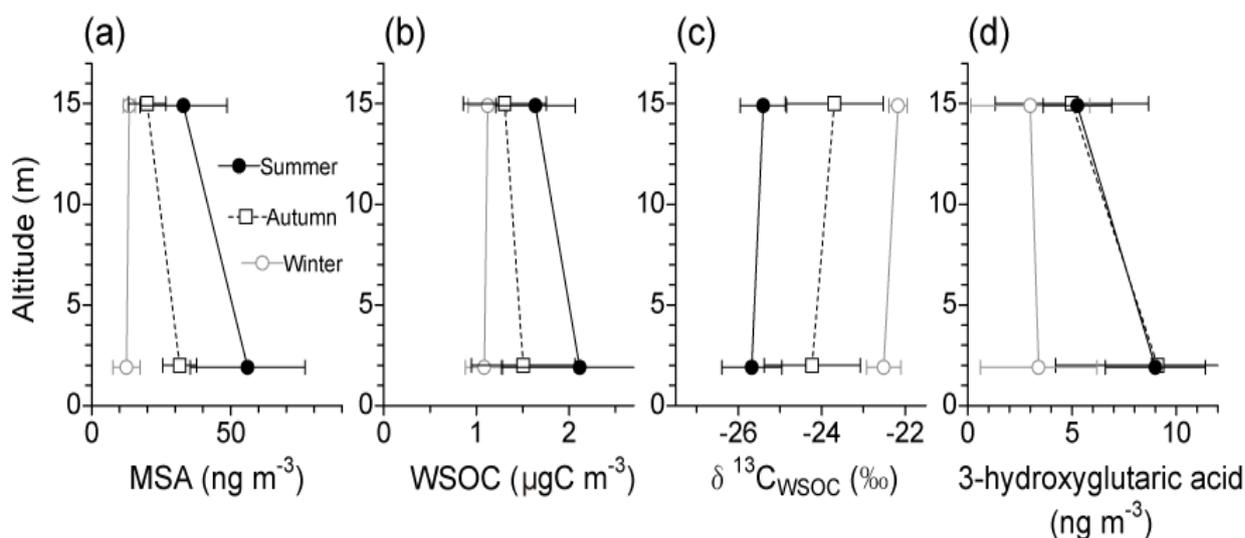
一方、イソプレン-SOA (因子1) は盛夏 (7月-8月) にピークを示すなど、 $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネンSOAとは異なる季節性を示し、この時期のWSOCの40%を占めた。この季節性は主に光合成が最も活発になる盛夏にイソプレン放出が最大となることに起因すると考えられる。PMF解析から、盛夏のWSOCには生物起源SOA生成 (46%がイソプレンSOA、54%が $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネンSOA) が支配的に寄与することが示唆された。7月の $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ 比はC3植物の寄与が大きいことを示唆し、光化学場も活性であるにもかかわらず、WSOC濃度は相対的に低い。これは7月の降水量 (>200 mm month<sup>-1</sup>) が比較的多かったため (図(1)-27d)、湿性沈着によるエアロゾルの除去量が大きかったことに起因すると考えられる。



図(1)-29 森林における季節毎の水溶性有機炭素 (WSOC) 濃度の実測平均値 (白丸) と化学分析・PMF解析によって推定された各起源の寄与。

### (7-3) 森林内におけるメタンスルホン酸 (MSA) の起源についての考察

時系列に関する注目すべき上記以外の特徴的な結果として、MSA濃度が5月から7月にかけて最大となる明瞭な季節変動を示したことが挙げられる (図(1)-27c)。観測されたMSA濃度 ( $9-95 \text{ ng m}^{-3}$ ) は過去の研究で報告されている海洋エアロゾル中の濃度範囲 ( $\sim 10-100 \text{ ng m}^{-3}$ )<sup>25)</sup>と同程度である。MSAは硫化ジメチル (DMS) 等の酸化により生成されるが、これまで主に海洋大気において観測されてきた。しかしながら陸上におけるMSAの測定例は少ない。本研究で観測された夏季におけるMSA濃度増大の原因として、海洋からの輸送の寄与か、陸上生態に由来するDMS等の酸化<sup>26)</sup>によるものが考えられる。後者については実際にキャノピー内の落葉樹や針葉樹、及び軟土壌などから硫黄ガス (DMS、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ ) が放出されることが過去の研究で報告されている<sup>27)</sup>。本研究では、夏季と秋季においてMSAは有意な鉛直勾配を示し (図(1)-30a)、下層でより高濃度を示した。この鉛直濃度勾配はMSAの上向きフラックスを示唆し、同様の鉛直勾配は夏季と秋季のWSOC濃度にも見られた (図(1)-27b)。MSAは海洋起源のトレーサーである $\text{Na}^+$ とは負の相関を示したことから、森林大気中のMSAには海洋起源の寄与が小さいことが示唆される。一方、林床付近でのMSA濃度増大は森林植生の寄与を示す $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  (相対的に低い比) と良く対応した (図(1)-30c)。さらに風向のデータ (図(1)-3) から、夏季と秋季のエアロゾルの大半は森林地帯の影響を受けていることを示唆している。これらの結果から、夏季のMSA濃度増大には林床付近に由来するDMSの酸化生成による寄与が大きいと考えられる。MSAの起源としては、土壌中の微生物によるDMSの生成が考えられる。



図(1)-30 夏季（2010年6月 - 8月）、秋季（2010年9月 - 11月）、及び冬季（2010年12月）における（a）MSA、（b）WSOC、（c） $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ 及び（d）3-ヒドロキシグルタル酸（HGA）の鉛直分布。

#### （7-4） 林床付近におけるWSOC 生成

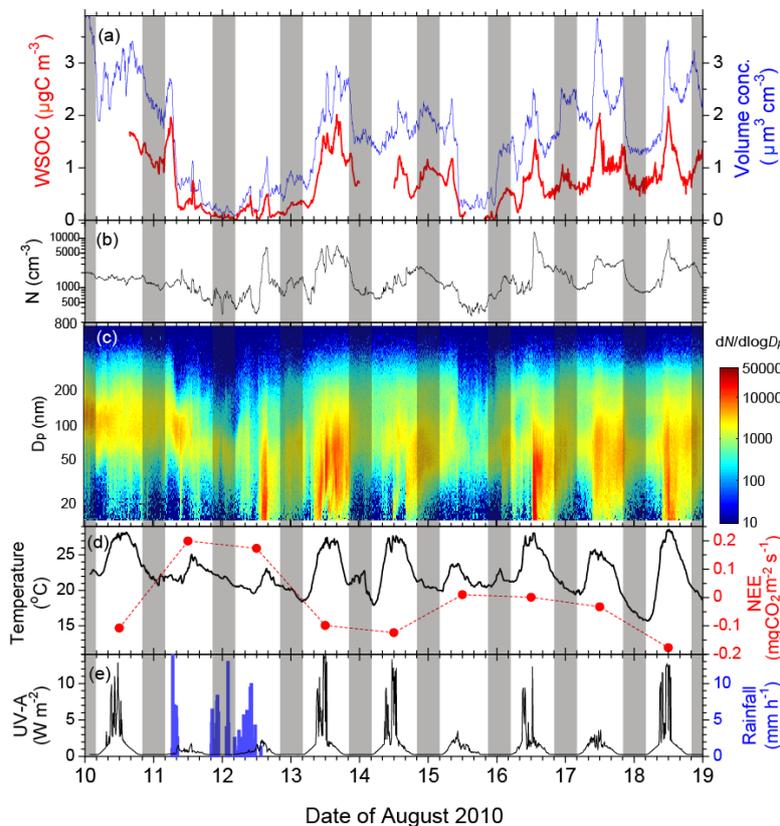
上で述べた負の鉛直濃度勾配は、夏季と秋季の $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネンSOAトレーサー（例えば図(1)-Hdの3-HGA）にも同様に見られた。最近、Aaltonenら<sup>28)</sup>は、が北方林での林床付近において、生物由来VOC（主としてモノテルペン類）放出も初夏と秋にピークを示すことを報告している。彼らは、この生物由来VOC放出の季節変化は落葉の種類や量、土壌微生物活動などに起因するとして、林床がVOCの重要な放出源であると指摘している。さらに本研究でMSAは $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネンSOAトレーサーである3-HGA ( $r^2 = 0.50$ )や3-MBTCA ( $r^2 = 0.55$ )と有意な相関を示した。これらの結果から、夏季と秋季における林床付近はWSOCの重要な発生源であることを示唆している。ここで、森林内とその上層大気との交換によっても同様の鉛直濃度勾配が形成されることが考えられる。しかしながら $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$ の鉛直勾配は有意ではなく（図(1)-30c）、また森林内と上層大気との鉛直混合がほとんど起こらない夜間のみを取得したデータについても、WSOCは有意な鉛直勾配を示した。これらの観測事実は、林床付近の発生源がWSOC生成に重要であることを支持している。

#### （7-5） 冬季におけるWSOCの起源についての考察

PMFの結果から、冬季のWSOCには海塩粒子と人為起源の混合因子が主に寄与（ $\sim 56$ - $83\%$ ）した。12月から4月にかけての $\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$  ( $-21.9 \pm 0.7\%$ )は海洋起源エアロゾルにおける $\delta^{13}\text{C}$  ( $-20\%$ から $-22\%$ )とほぼ同程度の比であり<sup>14)</sup>、PMFの結果と整合的である。さらにこの時期は風向データからも空気塊の多くは風上の海上の影響を受けていることを支持している（図(1)-3）。これらの結果から、本研究で観測された冬季のWSOCには海洋起源の寄与が大きく作用していると考えられる。

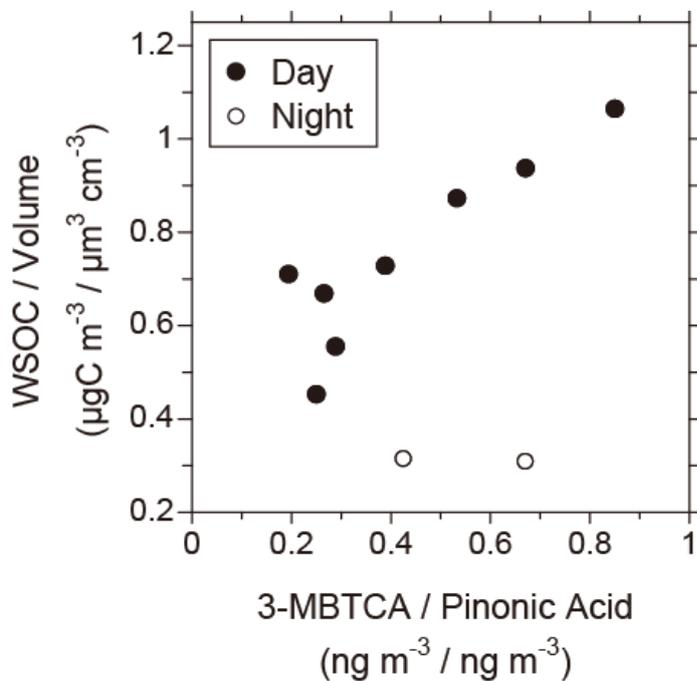
## (7-6) 夏季における微小粒子中のWSOC生成

微小粒子中のWSOC生成について、2010年の8月に実施した約2週間の集中観測で得られたデータの時系列を図(1)-31に示す。主に正午前後から午後にかけて、粒径20-200nmでエアロゾル数濃度の増大 (>2000  $\text{cm}^{-3}$ ) が観測された。これらの増大は、主に新粒子生成とそれに伴う粒子成長の様子を捉えたものであり、粒子成長は日中において常にWSOC濃度の増大を伴った。この結果は森林が微小粒子WSOCの重要な生成源であることを示唆している。微小粒子中のWSOC濃度は日平均の森林生態系による大気CO<sub>2</sub>の取り込み量 (NEEの絶対値) 及び光合成の総量である総一次生産量と正の相関を示した。さらに日中において、気温の上昇とともにWSOC濃度は増加した (図(1)-31参照)。このことは微小粒子中のWSOC生成が、気温と光強度に依存する森林植生の光合成と呼吸量に密接に関係していることを示唆する結果である。2日間にわたって行ったフィルターサンプリングと粒径分布の測定結果から、正午前後に観測された微小粒子中のWSOC濃度の増大は、 $\alpha$ -/ $\beta$ -ピネンSOAとイソプレンSOAの光化学エイジングに起因することが示唆された。PBAPトレーサーの濃度も、正午前後に最大となる明瞭な日変動を示した。このことは森林観測サイトにおいて、日射強度と気温によって引き起こされる微小粒子のPBAP放出を示唆している。しかしながら、粒子成長が起きていることと上記のTSP解析の結果から、PBAPの微小粒子WSOCへの質量の寄与は大きくないと考えられる。



図(1)-31 夏季 (2010年8月10-19日) の森林における (a) 微小粒子のWSOC濃度と体積濃度、(b) 数濃度、(c) 粒径分布 (d) 気温とNEE、(e) UV-Aと降水量の時系列。灰色部分は夜間のデータを示す。

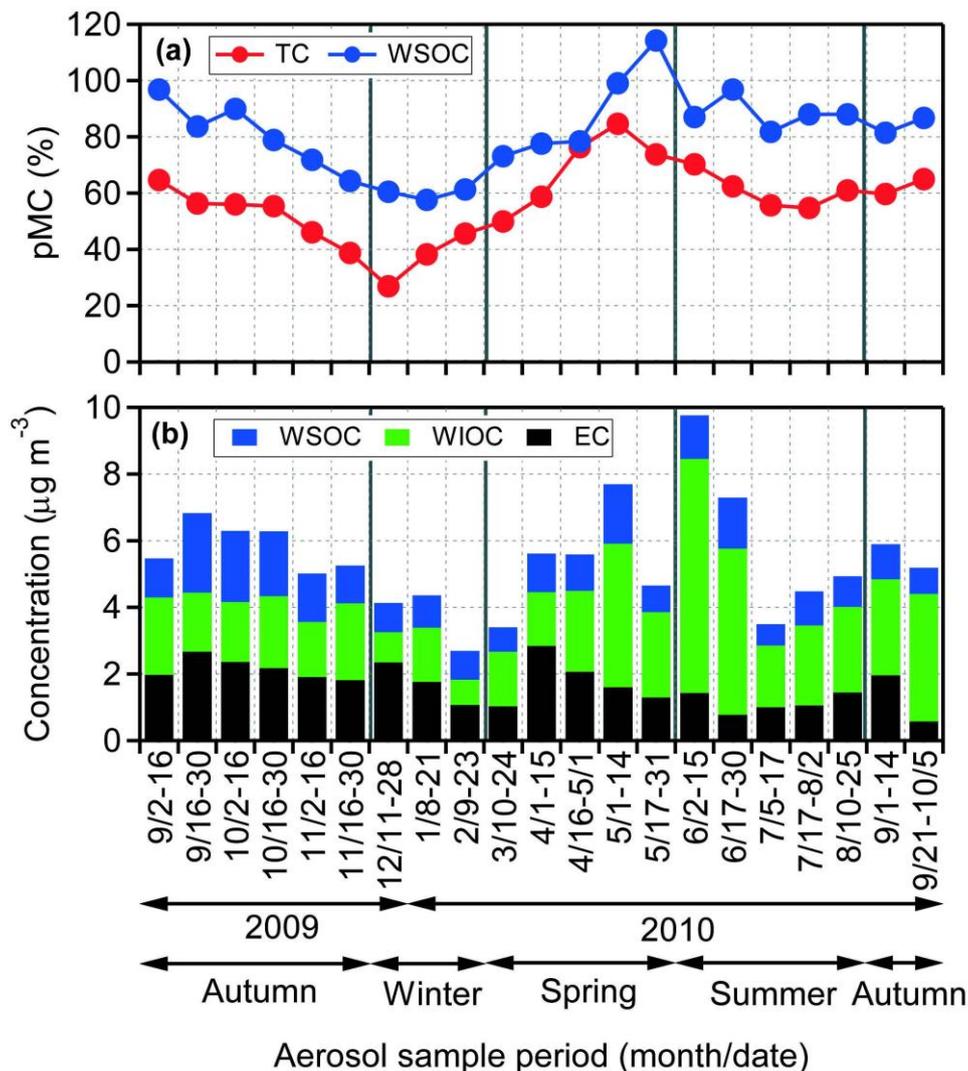
日中の3-MBTCA濃度と気温は、アレニウス式で近似可能な正の相関を示した( $r^2 = 0.85$ )。一方、この相関は夜間のデータには見られなかった。また、日中の微小粒子WSOCと粒子の体積濃度比は3-MBTCA/ピノン酸濃度比と正の相関を示した(図(1)-32参照)。これらの結果から日中における微小粒子WSOCの大部分は植生起源SOAの光化学エイジングによって生成され、気温と日射強度が重要な制御要因であることを示唆した。



図(1)-32 夏季の森林で日中(黒丸)と夜間(白丸)における、微小粒子WSOCと粒子体積の濃度比を3-MBTCA/ピノン酸濃度比の関数として示した散布図。

(8) 札幌におけるエアロゾル試料中の<sup>14</sup>C測定と有機物トレーサーの分析

平成21、22年度に確立した分析法を用いて、札幌、中国のPM2.5、PM3.0エアロゾル中の有機成分を含む炭素成分 (TC、WSOC、シュウ酸) の<sup>14</sup>C測定に基づく解析をおこなった。また、水溶性有機物 (WSOC) 画分の<sup>14</sup>Cを測定し、化石燃料燃焼からの寄与を評価した。加えて、SOAトレーサーの解析結果を加えることにより、植生からの有機エアロゾルへの寄与も評価した。図(1)-33に得られた結果をまとめる。しかし、父島の<sup>14</sup>C測定の結果は現時点で得られていない。

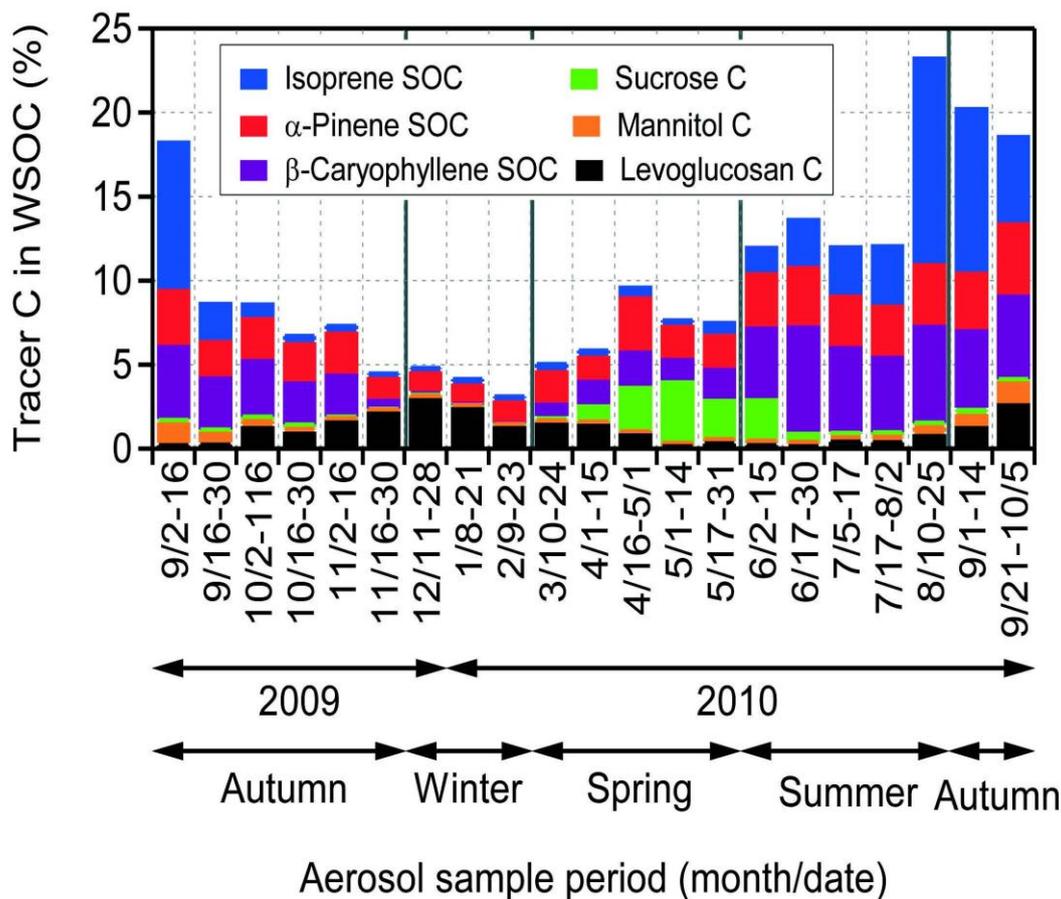


図(1)-33 札幌で採取した大気エアロゾル試料中の<sup>14</sup>C測定から得られたModern Carbonの割合 (pMC) とWSOC, WIOC, EC濃度の季節変化。WIOC=OC-WSOC。

札幌エアロゾルの<sup>14</sup>C測定から得られたModern Carbonの割合 (pMC) の計算結果を解釈するために、同一の試料中に有機炭素 (OC), 元素炭素 (EC), 水溶性有機炭素 (WSOC) の濃度測定を行った。更に、有機物トレーサーの詳細な分析を行った。以下にその結果を述べる。

pMC (%) は、冬に低い値を示し、春に最大を示した (図(1)-33参照)。また、春から夏にかけて高い値を示した。これらの結果は、化石燃料の寄与は冬に最大となること、植物などModern Carbonからの寄与は春に最大となり夏の間その値は高い事を示している。全炭素 (TC) とWSOCは、同様

の季節変化を示したが、その絶対値はWSOCの方が常にTCの値を20%程度上回った。このことは、植物からのModern Carbonのエアロゾル炭素への寄与は、水溶性画分の方が非水溶性画分よりはるかに大きい事を意味しており、植物は水溶性有機エアロゾルの生成に大きく影響していることが明らかとなった。実際に、ECの全炭素に占める割合は冬に高いことが観測されており、この結果と調和的である。春から夏にかけては、ECは減少し、WIOCが増加することがわかった。この原因は、後に議論するように花粉など植物からの影響によると考えられる。

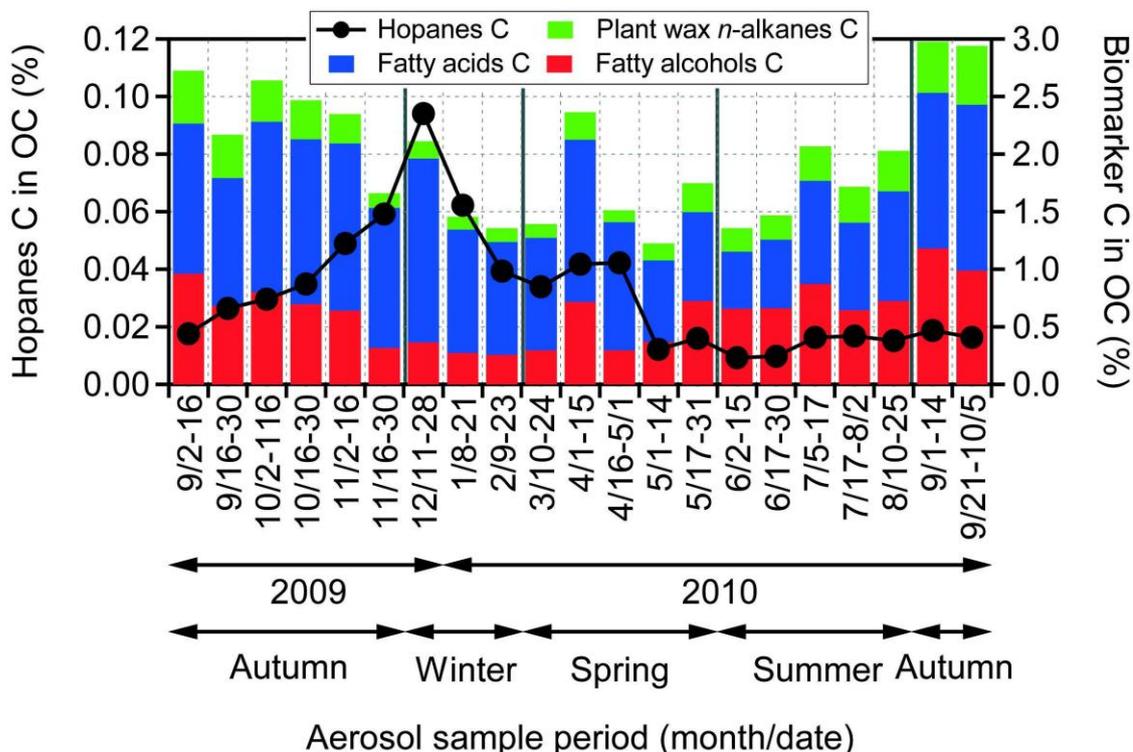


図(1)-34 札幌エアロゾル試料中のWSOCに占めるイソプレン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -カリオフィレンの酸化生成物の寄与(%)およびスクロース、マンニトール、レボグルコサンの寄与。前者の3つの化合物に寄与は、測定した酸化生成物の濃度にエアロゾル生成率を考慮して計算した<sup>29)</sup>。

高いpMCの値(生物からの寄与が大きい)を示したTC, WSOCの起源を評価するために、イソプレン酸化生成物(2-methyltetrolsなど)、 $\alpha$ -ピネン酸化生成物(ピノン酸など)、 $\beta$ -カリオフィレンの酸化生成物(カリオフィレン酸)をGC/MSにて測定した。また、花粉に多く含まれる糖であるスクロース、菌類の胞子に多く含まれる糖であるマンニトール、セルロースの燃焼によって生成するレボグルコサン(バイオマス燃焼のトレーサー)についても測定した。その結果をWSOCに占める割合として図(1)-34に示す。冬期には、イソプレン、 $\alpha$ -ピネンからの寄与は少ないが、バイオマス燃焼からの寄与は大きいことがわかった。レボグルコサンは、一部が札幌から放出されると思われるが大部分は偏西風によって中国・モンゴルなど東アジアから大気輸送されたもの

であると考えられる。春になると、スクロースの割合が大きくなるのがわかった。これは、札幌およびその周辺での植物の花粉の寄与によると考えられる。しかし、6月になるとその寄与は少なくなる。一方、春から夏にかけて $\alpha$ -ピネンからの寄与が大きくなるのが観測からわかった。植物の芽吹きに伴い新しい葉による活発な光合成とそれに伴うモノテルペン類の大気中への放出とその光化学的酸化による有機エアロゾルの生成が大きく寄与していることがわかる。夏の後半から秋にかけてはイソプレンの酸化生成物のWSOCへの寄与が大きいことがわかった。イソプレンは植物が高い気温に対してそれを放出することにより葉の温度を低下する効果を持っている。本研究の結果は、植生から放出された揮発性有機物が大気中で光化学的酸化を受けることによって水溶性の有機エアロゾルを生成していることを明らかにした。

図(1)-35に、非水溶性の有機物トレーサの分析結果を示す。化石燃料起源のホパンの濃度は冬にピークを示す。ホパンは原油・石炭中に広く存在し、また、車の潤滑油の主成分であることから、冬期のホパンの増加は札幌のローカルな汚染、および、偏西風による中国大陸からの汚染物質の寄与によって説明される。脂肪酸はそのほとんどが生物起源であるが、そのOCへの寄与は年間を通して大きい事がわかった。また、脂肪族アルコールの割合は冬に小さいが春、夏、秋には大きくなる。これは、ローカルおよび東アジア全体の植物活動の活発化によって説明される。これらの化合物は現世の植物から大気中に供給されたものであり、TCのpMCの増加に寄与するものである。これらの結果は、植物からの有機物がModern Carbonに寄与していることを明らかにした。



図(1)-35 札幌エアロゾル試料中の有機炭素(OC)に占めるホパン、脂肪酸、植物ワックスノルマルアルカン、脂肪族アルコールの割合の季節変化。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

本研究の成果は、アジアの汚染大気の下流域である東シナ海（済州島）と西部北太平洋（父島）において、有機エアロゾルを構成する主要成分である低分子ジカルボン酸および脂質化合物の分布・季節変化の実態を観測したことにより得られたものである。エアロゾル炭素・窒素濃度がこの地域で増大していることを初めて明らかにし、アジア域の人間活動が海洋大気環境に影響を及ぼしている事を明確に示したものである。これらの成果は、大気化学的・環境科学的に意義が大きく分野への貢献は極めて大きいと考えられる。また、本研究の成果は、東アジア-西太平洋域において大陸から放出・輸送される有機エアロゾル（人為起源、陸上生物起源）に加えて、海洋から放出・生成される有機エアロゾルのフラックスや化学組成も同時に考慮する必要性を提示している。

済州島と父島での長期観測は、汚染物質の増加傾向は2007年を境に減少傾向に転じた可能性を指摘した。この結果は、硫酸塩の長期変動とも調和的であり、発生源における経済活動の停滞、環境浄化技術の進歩やその実施が本格化するなど、様々な原因によって汚染性有機エアロゾルの排出量が減少してきた可能性がある。本研究は、済州島や父島での観測を長期に行うことによって人間活動の環境への影響を評価できることを明らかにしているが、今後、長期観測を継続することでこの動向を見極めていく必要がある。

森林観測の成果は、東アジア-西太平洋域において人為起源の有機エアロゾルに加えて、陸上植生（森林）を起源とする有機エアロゾル生成の重要性を示唆した。放射気候モデルで最も不確定要素の多い植生起源エアロゾルの生成や、それに伴う雲の生成等の変化を高い精度で予測し評価する上での貴重なデータを提供する。将来的な森林植生の変化が、エアロゾルの生成を通して領域的な気候（気温変化・降水過程）へ与える影響をより正確に理解・予測する上で基礎となる知見をもたらすことが期待される。

$^{14}\text{C}$ を用いたアジア広域における大気中有機エアロゾルの起源解析に関する研究は、スナップショット的な若干の先行研究はあるものの、 $^{14}\text{C}$ 測定と有機物トレーサーの分析を融合させた四季を通じた研究は、本研究が初めての試みである。 $^{14}\text{C}$ を用いることの大きな長所は、様々な炭素系物質の起源解析が可能な点である。すなわち、生物起源vs化石燃料の比率を求めることが可能な点である。本研究は、炭素濃度、分子レベルでの有機物組成、流跡線解析など、他のデータと総合的に結合することにより、発生源の規模やその大気中での動態を明らかにすることが可能であることを明らかにした。

本研究の成果は、東アジア-西太平洋域において人為起源の有機エアロゾルに加えて、海洋生物及び陸上植生（森林）を起源とする有機エアロゾル生成の重要性を観測から示した。放射気候モデルで最も不確定要素の多い海洋・陸上植生起源エアロゾルの生成や、それに伴う雲の生成等の変化を高い精度で予測し、評価する上での貴重なデータと知見を提供する。特に将来的な海洋生物・森林植生の変化が、エアロゾルの生成を通して領域的な気候（気温変化・降水過程）へ与える影響をより正確に理解・予測する上で基礎となる知見となることが期待される。

## (2) 環境政策への貢献

本研究の成果は、東アジアからの汚染大気が東シナ海だけでなく、西部北太平洋にまで輸送されている実態を複数の観測サイトでの長期変動解析から明らかにしたものである。この成果は、アジアにおける汚染有機物などの排出規制を法制化していく上での科学的根拠を提供するものであり、今後の環境政策への貢献はきわめて大きいと判断できる。

中国大陸における産業活動の結果、西部北太平洋の大気質は大きく変化してきたが、本研究の長期観測によって、その状況に変化が表れてきたことがわかった。このような長期観測の成果は環境政策の策定の際の基礎データを提供することに貢献できると思われる。

現在、東アジアでは新興国（中国等）の経済発展が著しく、その中で様々な環境汚染が進んでいる。日本は、地理的にそれらの新興国の下流域にあることから、越境大気汚染などの影響を受けることが懸念される。しかしながら、その実態把握に関しては、まだ十分ではなく、本研究の実施で得られる結果は、将来の対策等の基礎データとして重要な知見を提供することになるものと考えられる。<sup>14</sup>Cの測定と有機物トレーサーの分析から、生物活動の影響が有機エアロゾルの組成に大きく寄与していることが解明されたが、今後、地球温暖化が進行するにつれて植物からの揮発性有機物のエミッションが増大し、その結果、水溶性有機エアロゾルの生成が活発化されると予想される。その結果、気候へのフィードバックがどうなるのかが新たな問題として提起されるであろう。本研究の成果は、将来の環境政策に新たな課題を提供するものとなった。

今後、さらに無機化学成分について、継続し分析することで、さらにデータを蓄積し、近年、経済発展が著しい東アジアにおける大気質の変化を明らかにしていく。そのことで、将来の環境政策を立案する際の基礎データが提供できると考えている。

これまでCO<sub>2</sub>固定を中心に議論されてきた、将来的な植生の変化による大気の冷却効果を見積もる際に、有機エアロゾルの役割・影響を考慮する上で基礎となる新たな知見を提供する。今後、さらなる学術誌上発表や学会発表、プレスリリースを通じ、成果の広報・普及に努める。

## 6. 国際共同研究等の状況

G. Wang教授(中国科学院地球環境科学研究所)、S. C. Lee教授(香港理工大学)、M. Lee(韓国コリア大学)、Z. Wang教授(中国大気物理学研究所)、S. Aggarwal助教授(インド・国立物理研究所)、L. A. Barrie博士(WMO)との間で国際共同研究を行っている。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA and T. SWAMINATHAN: *J. Geophys. Res.-Atmospheres*, doi:10.1029/2009JD012661 (2010)

“Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids and  $\alpha$ -dicarbonyls in the tropical Indian aerosols”

- 2) N. HE and K. KAWAMURA: *Geochemical Journal*, 44, e17-e22 (2010)

- “Distributions and diurnal changes of low molecular weight organic acids and  $\alpha$  -dicarbonyls in suburban aerosols collected at Mangshan, North China”
- 3) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA, E. TACHIBANA and T. SWAMINATHAN: Atmos. Environ., 44, 3597-3604 (2010)  
“Elevated nitrogen isotopic ratios of tropical Indian 1 aerosols from Chennai: Implication for the origins of aerosol nitrogen in South and Southeast Asia”
- 4) P. Q. FU and K. KAWAMURA: Environmental Pollution, 158, 3138-3143 (2010)  
“Ubiquitous distributions of bisphenol A in the Atmosphere”
- 5) S. KUNDU, K. KAWAMURA, and M. LEE: J. Geophys. Res., 115, D19307, doi:10.1029/2010JD013973 (2010)  
“Seasonal variations of diacids, ketoacids and  $\alpha$  -dicarbonyls in marine aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for their formation and degradation during long-range transport”
- 6) S. KUNDU, K. KAWAMURA, and M. LEE: J. Geophys. Res., 115, D20305, doi:10.1029/2009JD013323 (2010)  
“Seasonal variation of the concentrations of nitrogenous species and their nitrogen isotopic ratios in aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for atmospheric processing and source changes of aerosols”
- 7) S. YAMAMOTO and K. KAWAMURA: Geochem. J., 44, 419-430 (2010)  
“Compound-specific stable carbon and hydrogen isotopic compositions of *n*-alkanes in urban atmospheric aerosols from Tokyo”
- 8) K. KAWAMURA, L. A. BARRIE, and D. TOOM-SAUNTRY: Atmos. Environ., 44, 5316-5319 (2010)  
“Intercomparison of the measurements of oxalic acid in aerosols by gas chromatography and ion chromatography”
- 9) K. KAWAMURA and C. M. PAVULURI: Atmos. Environ., 44, 5320-5321 (2010)  
“New Directions: Need for better understanding of plastic waste burning as inferred from high abundance of terephthalic acid in South Asian aerosols”
- 10) K. KAWAMURA, H. KUSAKABE and L. A. BARRIE: J. Geophys. Res., 115, D21306, doi: 10.1029/2010D014299 (2010)  
“Secondary formation of water-soluble organic acids and  $\alpha$  -dicarbonyls and their contributions to total carbon and water-soluble organic carbon: Photochemical aging of organic aerosols in the Arctic spring”
- 11) J. JUNG, B. TSATSRAL, Y. J. KIM and K. KAWAMURA: J. Geophys. Res., 115, D22203, doi:10.1029/2010JD014339 (2010)  
“Organic and inorganic aerosol compositions in Ulaanbaatar, Mongolia, during the cold winter of 2007 to 2008: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and  $\alpha$ -dicarbonyls”
- 12) K. KAWAMURA, K. MATSUMOTO, M. UCHIDA and Y. SHIBATA: J. Geophys. Res., 115, D22310, doi:10.1029/2010JD014515 (2010)  
“Contributions of modern and dead organic carbon to individual fatty acid homologues in spring aerosols collected from northern Japan”

- 13) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA and M. SAWANO: *J. Geophys. Res.*, 115, D23210, doi:10.1029/2010JD014439 (2010)  
“Size distributions and chemical characterization of water soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer”
- 14) S. AGARWAL, S. G. AGGARWAL, K. OKUZAWA and K. KAWAMURA: *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5839-5858 (2010)  
“Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids,  $\alpha$ -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted aerosols”
- 15) G. WANG, M. XIE, S. HU, E. TACHIBANA and K. KAWAMURA: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 6895-6921 (2010)  
“Dicarboxylic acids, metals and isotopic compositions of C and N in atmospheric aerosols from inland China: implications for dust and coal burning emission and secondary aerosol formation”
- 16) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UEMATSU: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3037-3049, (2011)  
“Latitudinal distributions of organic nitrogen and organic carbon in marine aerosols over the western North Pacific”
- 17) M. MOCHIDA, C. NISHITA-HARA, H. FURUTANI, Y. MIYAZAKI, J. JUNG, K. KAWAMURA and M. UEMATSU: *J. Geophys. Res.*, 116, D06204, doi:10.1029/2010JD014759 (2011)  
“Hygroscopicity and cloud condensation nucleus activity of marine aerosol particles over the western North Pacific”
- 18) K. F. HO, S. S. H. HO, S. C. LEE, K. KAWAMURA, S. C. ZOU, J. J. CAO and H. M. XU: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2197-2208 (2011)  
“Summer and winter variations of dicarboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM<sub>2.5</sub> in Pearl Delta River Region, China”
- 19) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UEMATSU: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3037-3049 (2011)  
“Latitudinal distributions of organic nitrogen and organic carbon in marine aerosols over the western North Pacific”
- 20) G. WANG, C. CHEN, J. LI, B. ZHOU, M. XIE, S. HU, K. KAWAMURA and Y. CHEN: *Atmos. Environ.* 45, 2473-2479 (2011)  
“Molecular composition and size distribution of sugars, sugar-alcohols and carboxylic acids in airborne particles during a severe urban haze event caused by wheat straw burning”
- 21) J. JUNG, Y. J. KIM, S. G. AGGARWAL and K. KAWAMURA: *Atmos. Environ.*, 45 2722-2729 (2011)  
“Hygroscopic property of water-soluble organic-enriched aerosols in Ulaanbaatar, Mongolia during the cold winter of 2007”
- 22) S. YAMAMOTO, K. KAWAMURA and O. SEKI: *Atmos. Environ.*, 45, 3553-3560 (2011)

- “Molecular distributions of terrestrial biomarkers and stable carbon and hydrogen isotope ratios of *n*-fatty acids in fresh snow from Sapporo, northern Japan: Implications for source regions and transport pathways”
- 23) G. WANG, K. KAWAMURA, M. XIE, S. HU, J. LI, B. ZHOU, J. CAO and Z. AN: *Tellus*, 63B, 371-381 (2011)  
“Selected water-soluble organic compounds found in sized-resolved aerosols collected from urban, mountain, and marine atmospheres over East Asia”
- 24) J. JUNG and K. KAWAMURA: *Atmos. Environ.*, 45, 5266-5272 (2011)  
“Enhanced concentrations of citric acid in spring aerosols collected at Gosan background site in East Asia”
- 25) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA, S. G. AGGARWAL and T. SWAMINATHAN: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8215-8230 (2011)  
“Characteristics, seasonality and sources of carbonaceous and ionic components in the tropical Indian aerosols”
- 26) P. FU and K. KAWAMURA: *Geochemical Journal*, 45, 297-308 (2011)  
“Diurnal variations of polar organic tracers in summer forest aerosols: A case study of a *Quercus* and *Picea* mixed forest in Hokkaido, Japan”
- 27) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA, T. SWAMINATHAN and E. TACHIBANA: *J. Geophys. Res.*, 116, D18307, doi:10.1029/2011JD015617 (2011)  
“Stable carbon isotopic compositions of total carbon, dicarboxylic acids and glyoxylic acid in the tropical Indian aerosols: Implications for sources and photochemical processing of organic aerosols”
- 28) S. YAMAMOTO and K. KAWAMURA: *Res. Org. Geochem.*, 27, 81-89 (2011)  
“Stable hydrogen isotopic compositions of fossil fuel-derived *n*-alkanes in the atmospheric aerosols from Okinawa, Japan”
- 29) J. JUNG and K. KAWAMURA: *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10911-10928 (2011)  
“Springtime carbon episodes at Gosan background site revealed by total carbon, stable carbon isotopic composition, and thermal characteristics of carbonaceous particles”
- 30) P. HEGDE and K. KAWAMURA: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 935-982 (2012)  
“Seasonal variations of water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and  $\alpha$ -dicarbonyls in the Central Himalayan aerosols”
- 31) Y. MIYAZAKI, P. FU, K. KAWAMURA, Y. MIZOGUCHI and K. YAMANOI: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1367-1376 (2012)  
“Seasonal variations of stable carbon isotopic composition and biogenic tracer compounds of water-soluble organic aerosols in a deciduous forest”
- 32) C. M. PAVULURI and K. KAWAMURA: *Geophys. Res. Lett.*, 39, L03802, doi:10.1029/2011GL050398 (2012)  
“Evidence for  $^{13}\text{C}$ -carbon enrichment in oxalic acid via iron catalyzed photolysis in aqueous phase”
- 33) S. YAMAMOTO and K. KAWAMURA: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 92, 302-312 (2012)  
“Application of urea adduction technique to polluted urban aerosols for the determination of hydrogen

isotopic composition of *n*-alkanes”

- 34) P.FU, K. KAWAMURA, M. KOBAYASHI and B. R. T. SIMONEIT: Atmos. Environ. 55, 234-239, (2012)

“Seasonal variations of sugars in atmospheric particulate matter from Gosan, Jeju Island: Significant contributions of airborne pollen and Asian dust in spring”

- 35) G. WANG, K. KAWAMURA, C. CHENG, J. LI, J. CAO, R. ZHANG, T. ZHANG, S. LIU and Z. ZHAO: Environ. Sci. & Technol., 46, 4783-4791 (2012)

“Molecular distribution and stable carbon isotopic composition of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls in size-resolved atmospheric particles from Xi'an city, China”

<その他誌上発表（査読なし）>

1. 低温研ニュース, 12, 6-7 (2010)

「海洋生物・森林植生が有機エアロゾル生成に与える影響の観測研究（宮崎雄三）」

## （２）口頭発表（学会等）

- 1) 河村公隆：日本地球惑星科学連合 2009 大会、千葉幕張（2009）「有機エアロゾルの組成、起源と動態」
- 2) K. KAWAMURA, E. TACHIBANA, T. WATANABE and N. UMEMOTO: 19<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009) “Long-term observation of organic aerosols in the western North Pacific in 2001-2009”
- 3) C. NISHITA-HARA, M. MOCHIDA and K. KAWAMURA: 19<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009) “CCN efficiency spectra of urban aerosol particles segregated by their hygroscopicities”
- 4) P. FU, K. KAWAMURA and C. M. PAVULURI: 19<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009) “Molecular characteristics and seasonal differences of urban organic aerosols from Chennai: A case study of a mega-city in tropical India”
- 5) S. G. AGGARWAL and K. KAWAMURA: 19<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009) “A simplified approach to estimate aerosol water content under near ambient humidity conditions using two SMPS systems in parallel”
- 6) 河村公隆、渡辺智美：北海道大学低温科学研究所研究集会「大気圏と生物圏の相互作用：大気化学を中心として」、札幌（2009）「大気エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の分布と安定同位体比」
- 7) 山本真也、河村公隆：北海道大学低温科学研究所研究集会「大気圏と生物圏の相互作用：大気化学を中心として」、札幌（2009）「有機化合物の分子レベル安定同位体比測定法の大気化学への応用」
- 8) P. FU, K. KAWAMURA and C. M. PAVULURI: 北海道大学低温科学研究所研究集会「大気圏と生物圏の相互作用：大気化学を中心として」、札幌（2009）「Contributions of isoprene, monoterpene, and sesquiterpene to the formation of secondary organic aerosol in South Asia」
- 9) S. KUNDU, K. KAWAMURA, T. W. ANDREAE, A. HOFFER and M. O. ANDREA: 北海道大学低温

- 科学研究所研究集会「大気圏と生物圏の相互作用：大気化学を中心として」、札幌 (2009)  
「Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in biomass burning aerosols: Implications for photochemical production and degradation in smoke layer」
- 10) K. KAWAMURA, M. LAZAAR and E. TACHIBANA: MOCA-09 (IAMAS) Montreal, Canada (2009) “Size Distributions of Water-Soluble Organic Acids and Major Ions in the Marine Aerosols Collected at Cape Hedo, Okinawa, Japan, in 2008 Spring”
  - 11) S. KUNDU, K. KAWAMURA and M. LEE: MOCA-09 (IAMAS) Montreal, Canada (2009)  
“Seasonal Variation of Nitrogen Isotopic Ratios of Bulk Nitrogen and Concentrations of Nitrogen Species in Atmospheric Aerosol at Gosan site, Jeju Island”
  - 12) 河村公隆、M. LAZAAR: 日本地球化学会、広島 (2009) 「海洋エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の粒径分布：沖縄辺戸岬での観測」
  - 13) 山本真也・河村公隆: 日本地球化学会、広島 (2009) 「東京の大気エアロゾルに含まれる n-アルカンの分子レベル水素同位体組成の季節変化」
  - 14) (依頼講演) 河村公隆: 日本分析化学会・ガスクロマトグラフィー研究懇談会特別講演、札幌 (2009) 「有機エアロゾルの組成、起源、変質と地球環境への影響」
  - 15) 河村公隆: 低温研研究集会 (氷河グループ)、北大低温研交流ラウンジ (2009) 「北極・南極アイスコアの有機化学研究と今後の展望」
  - 16) 河村公隆、渡辺智美: 第 15 回大気化学討論会、つくば (2009) 「大気エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の分子分布と安定炭素同位体比」
  - 17) 宮崎雄三、河村公隆、澤野真規: 第 15 回大気化学討論会、つくば (2009) 「夏季の西部北太平洋上における海洋生物起源の有機エアロゾル」
  - 18) 澤野真規、河村公隆、宮崎雄三: 第 15 回大気化学討論会、つくば (2009) 「海洋大気中における低分子モノカルボン酸：気相・エアロゾル相における分布の特徴」
  - 19) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA and M. SAWANO: Interface, and Impact/IGAC-SPARC Joint Workshop in Kyoto, Kyoto, Japan (2009) “Marine biogenic sources of organic nitrogen and water-soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer, The One Atmosphere: Integration”
  - 20) 河村公隆: 極地研究所大気雪氷間の物質循環に関する研究小集会 (2009) 「南極の雪・アイスコア中の有機物」
  - 21) (依頼講演) 河村公隆: 豊田理化学研究所 2009 年度特別課題研究「核形成の学理と応用」第四回研究会、札幌、北大理学部 (2010) 「大気環境中の有機エアロゾルの組成、起源、変質と吸湿特性」
  - 22) K. KAWAMURA, E. TACHIBANA, T. WATANABE and N. UMEMOTO: IGAC-ICACGP Joint Conference, Halifax, Canada (2010) “Molecular compositions and transformations of dicarboxylic acids, ketoacids,  $\alpha$ -dicarbonyls in marine aerosols over the western North Pacific during long-range transport”
  - 23) (Invited) K. KAWAMURA: 8<sup>th</sup> Intern. Symposium on Advanced Environmental Monitoring, Sapporo (2010) “Long-term variations of molecular compositions of dicarboxylic acids, ketoacids and  $\alpha$ -dicarbonyls in marine aerosols over the western North Pacific”

- 24) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA and M. SAWANO: IGAC-ICACGP Joint Conference, Halifax, Canada (2010) "Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols from marine biological sources over the remote western North Pacific"
- 25) N. HE and K. KAWAMURA: CACGP/IGAC2010 meeting, Halifax, Canada (2010) "Distributions and diurnal variations of dicarboxylic acids and related compounds in suburban aerosols collected at Mangshan, northern China"
- 26) P. FU and K. KAWAMURA: CACGP/IGAC2010 meeting, Halifax, Canada (2010) "Aircraft measurement of polar organic compounds in PM10 aerosols over Central China: Contributions of primary emissions and secondary photooxidation"
- 27) M. MIYAZAKI, M. SAWANO and K. KAWAMURA: CACGP/IGAC2010 meeting, Halifax, Canada (2010) "Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols from marine biological sources over the remote western North Pacific"
- 28) 河村公隆、立花英里: 日本地球化学会年会、熊谷・立正大学 (2010) 「小笠原諸島・父島における海洋エアロゾルの長期観測: 2001-2009 年における低分子ジカルボン酸」
- 29) 何楠楠・河村公隆: 日本地球化学会年会、熊谷・立正大学 (2010) 「北京北部マンジャンの大気エアロゾル中ジカルボン酸類の濃度と組成変化」
- 30) 山本真也、河村公隆、Lee Meehye: 日本地球化学会年会、熊谷・立正大学 (2010) 「韓国・済州島の大气エアロゾル中の陸源バイオマーカーの分子組成・安定同位体組成により明らかにされた東アジアの長距離大気輸送パターンの季節性」
- 31) 藤原真太郎、河村公隆、宮崎雄三: 日本地球化学会年会、熊谷・立正大学 (2010) 「2009 年度夏期富士山頂における低分子ジカルボン酸の組成と起源に関する研究」
- 32) 宮崎雄三、河村公隆、鄭進永、古谷浩志、植松光夫: 大気化学討論会、首都大学東京 (2010) 「西太平洋域における海洋生物起源有機態窒素エアロゾルの緯度分布」
- 33) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UMEMOTO: American Geophysical Union, Fall Meeting, San Francisco, USA (2010) "Latitudinal Distributions of Organic Nitrogen and Organic Carbon in Marine Biologically Influenced Aerosols over the Western North Pacific in Summer"
- 34) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UMEMOTO: 10<sup>th</sup> International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Vienna, Austria (2011) "Temporal variations of water-soluble organic aerosols at a broadleaf deciduous forest site in Sapporo, Japan"
- 35) 河村公隆、C. M. Pavuluri, 内田昌男: 地球惑星科学連合大会 2011、千葉幕張 (2011) 「札幌で採取したエアロゾル中の全炭素・水溶性炭素の <sup>14</sup>C 測定: 春・夏における Modern Carbon の増加」
- 36) 河村公隆、藤原真太郎、宮崎雄三: 地球惑星科学連合大会 2011、千葉幕張 (2011) 「富士山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」
- 37) 河村公隆、L. A. Barrie: 地球惑星科学連合大会 2011、千葉幕張 (2011) 「北極エアロゾル中のジカルボン酸類の分布と安定炭素同位体比: 光化学的生成・分解と組成変化」
- 38) (Invited) K. KAWAMURA: IUGG (International Union of Geodesy and Geophysics) 2011 General Assembly, Melbourne (2011) "Low molecular weight dicarboxylic acids, glyoxal and glyoxylic acid

- in the North Pacific aerosols and their stable carbon isotopic composition: Source and atmospheric processing”
- 39) K. KAWAMURA and L. A. BARRIE: 21th Goldschmidt Conference 2011, Prague (2011)  
“Increased stable carbon isotopic ratios of oxalic, malonic, and glyoxylic acids in the Arctic aerosols during polar sunrise and after”
  - 40) 河村公隆, 立花英里: 有機地球化学シンポジウム、福岡 (2011) 「海洋大気中におけるシュウ酸、マロン酸の安定炭素同位体比の夏季における増加」
  - 41) (Invited) K. KAWAMURA: The 6th International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology-2011 (isCEBT-2011), National Tsing Hua University (国立精華大学)、Hsinchu, Taiwan (2011) “Seasonal and decadal distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the remote marine aerosols and their stable carbon isotopic composition”
  - 42) 宮崎雄三、河村公隆、澤野真規、鄭進永、古谷浩志、植松光夫: W-PASS 最終シンポジウム一、札幌 (2011) 「大気・海洋間の生物地球化学的循環過程のリンケージ」
  - 43) 河村公隆、立花英里: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) 「海洋大気中のシュウ酸、マロン酸の安定炭素同位体比: 夏季における $\delta^{13}\text{C}$ の増加と有機エアロゾルの光化学的エイジング」
  - 44) 野坂 圭、河村公隆、持田陸宏、岩本洋子: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) 「森林における低分子ジカルボン酸・脂肪酸の組成と日変化」
  - 45) 中村進之介、河村公隆: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) 「中国泰山大気中における低分子モノカルボン酸のガス-エアロゾル相の分配」
  - 46) 山本真也、中村進之介、関幸、河村公隆: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) 「立山・室堂平の積雪層中の陸上植物バイオマーカー組成とその安定水素同位体比」
  - 47) Y. MIYAZAKI, P. FU, J. JUNG, K. KAWAMURA, Y. MIZOGUCHI and K. YAMANOI : 10th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Vienna, Austria (2011)  
“Temporal variations of water-soluble organic aerosols at a broadleaf deciduous forest site in Sapporo, Japan”
  - 48) 宮崎雄三、PingQing Fu、河村公隆、山野井克己: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) 「北方森林における水溶性有機エアロゾルの季節変動」
  - 49) 関幸、河村公隆、石渡良志: 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) 「過去 15 万年間の琵琶湖堆積物コア中の植物起源脂肪酸の水素同位体比記録」
  - 50) J. JUNG and K. KAWAMURA : 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) “Enhanced concentrations of citric acid in spring aerosols collected at the Gosan background site in East Asia”
  - 51) P. HEGDE and K. KAWAMURA : 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) “Seasonal variation of water soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and  $\alpha$ -dicarbonyls in aerosol from the Central Himalayas”
  - 52) C. M. PAVULURI, K. KAWAMURA and M. UCHIDA : 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) “Radiocarbon and Stable Carbon Isotopic Ratios in Total Carbon and Water-soluble Organic Carbon in Suburban Aerosols from Northern Japan: Implication for Enhanced Contribution

of Organics from Biogenic Sources in Spring”

- 53) F. YANG and K. KAWAMURA : 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) “Organic molecular compositions and source apportionments of suburban aerosols collected at Mangshan, north China”
- 54) B. KUNWAR and K. KAWAMURA : 日本地球化学会年会、札幌、北海道大学 (2011) “Chemical composition and seasonal variation of low molecular weight dicarboxylic acids and related compounds in the marine aerosols from Cape Hedo, Okinawa Island, Japan”
- 55) 宮崎雄三、Pingqing Fu、河村公隆、溝口康子、山野井克己 : 2011 年度 大気化学討論会 (2011) 「北方森林における水溶性有機エアロゾルの季節変動」
- 56) (Invited) K. KAWAMURA: AGU Fall Meeting, San Francisco (2011) “Seasonal distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the remote marine aerosols and their stable carbon isotopic composition”
- 57) O. SEKI, M. IKEHARA, M. YAMAMOTO, K. KAWAMURA and K. TAKAHSHI: AGU Fall Meeting, San Francisco (2011) “Biomarker records in Bering Sea sediment core (IODP site 1341) over the past 4.3 Myrs.”
- 58) Y. MIYAZAKI, P. Q. FU, K. KAWAMURA, Y. MIZOGUCHI and K. YAMAMOI: AGU Fall Meeting, San Francisco (2011) “Seasonal Variations of  $\delta^{13}\text{C}$  and Biogenic Tracer Compounds in Water-Soluble Organic Aerosols in a Broadleaf Deciduous Forest”
- 59) K. KAWAMURA, C. M. PAVULURI, M. UCHIDA and P. FU: The 4<sup>th</sup> East Asia AMS Symposium, Tokyo, Japan (2011) “Enhanced biogenic organic aerosols in spring and summer over Northeast Asia: Evidence from radiocarbon and organic tracer analyses”
- 60) A. FUSHIMI, R. WAGAI, M. UCHIDA, S. HASEGAWA, K. TAKAHASHI, M. KONDO, M. HIRABAYASHI, Y. MORINO, Y. SHIBATA, T. OHARA, S. KOBAYASHI and K. TANABE: The 4th East Asia Accelerator Mass Spectrometry Symposium, Tokyo, Japan (2011) “Radiocarbon Diurnal Variations in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer”
- 61) 河村公隆、藤原真太郎、関宰、宮崎雄三: NPO 法人富士山測候所を活用する会 第 5 回成果報告会, 東京 (2012) 「富士山における有機エアロゾルの研究」 (ポスター発表)
- 62) (招待講演) 河村公隆: 東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクト」シンポジウム, 京都 (2012) 「生物起源 VOC (BVOC) 由来の二次有機エアロゾル (SOA) トレーサーと大気中での SOA の分布・動態」

### (3) 出願特許

「特に記載すべき事項はない」

### (4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

- 1) Session Convener (K. Kawamura) of Atmospheric Composition Change: Air Pollution in the Global Environment (M15); THE JOINT IAMAS-IAPSO-IACS JOINT ASSEMBLY 2009 (MOCA-09), Montreal, Canada, 19 – 29 July, 2009.
- 2) Session Convener (K. Kawamura), Pollutant transformation and loss: Enhancing prognostic capability,

CACGP/IGAC Joint Conference, Halifax, Canada, July 11-16, 2010.

- 3) Session Co-convenor (K. Kawamura), Tropospheric processes and processing: Pollution and biogeochemical cycling, 2011 International Union of Geodesy and Geophysics (IUGG) General Assembly, Melbourne, Australia, 28 June - 7 July, 2011.
- 4) 河村公隆、平成21年度北海道大学低温科学研究所・研究集会「大気圏と生物圏の相互作用：大気化学を中心として」（平成21年7月9日-10日、北海道大学低温科学研究所講堂、聴衆100名）
- 5) 河村公隆、課題セッションコンベンナー「大気水圏地球化学（全般）」、日本地球化学会、札幌、北海道大学、9月14-16、2011.

#### (5) マスコミ等への公表・報道等

「特に記載すべき事項はない」

#### (6) その他

「特に記載すべき事項はない」

### 8. 引用文献

- 1) P. Q. FU, K. KAWAMURA, K. OKUZAWA, S. G. AGGARWAL, G. WANG, Y. KANAYA and Z. WANG : J. Geophys. Res., [Atmos] 113, D19107, doi:10.1029/2008JD009900 (2008) “Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain”
- 2) P. Q. FU, K. KAWAMURA, J. CHEN and L. A. BARRIE : Environ. Sci. Technol. 43, 4022-4028 (2009) “Isoprene, monoterpene, and sesquiterpene oxidation products in the high Arctic aerosols during late winter to early summer”
- 3) P. Q. FU, K. KAWAMURA, C. M. PAVULURI, T. SWAMINATHAN and J. CHEN : Atmos. Chem. Phys. 10, 2663-2689 (2010) “Molecular characterization of urban organic aerosol in tropical India: contributions of primary emissions and secondary photooxidation”
- 4) K. KAWAURA and O. YASUI: Atmos. Environ., 39, 1945-1960 (2005) “Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere”
- 5) G. WANG, K. KAWAMURA, S. C. LEE, K. F. HO and J. J. CAO: Environ. Sci. Technol., 40, 4619-4625 (2006a) “Wang, G., Kawamura, K., Lee, S.C., Ho, K.F. and Cao, J.J., Molecular, Seasonal and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities”
- 6) G. WANG, K. KAWAMURA, T. WATANABE, S. C. LEE, K. F. HO and J. J. CAO: Geophys. Res. Lett., Vol. 33, L22801, doi:10.1029/2006GL027624 (2006b) “Heavy loadings and source strengths of organic aerosols in China”
- 7) M. KANAKIDOU, et al.: Atmos.Chem. Phys., 5, 1053-1123 (2005) “Organic aerosol and global climate modelling: A review”
- 8) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA, J. JUNG, H. FURUTANI and M. UEMATSU: Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 3037-3049 (2011) “Latitudinal distributions of organic nitrogen and organic carbon in marine aerosols over the western North Pacific”

- 9) K. KITAMURA, Y. NAKAI, S. SUZUKI, Y. OHTANI, K. YAMANOI and T. SAKAMOTO: *J. Forest Res.*, doi:10.1007/s10310-012-0335-4 (2012) “Interannual variability of net ecosystem production for a broadleaf deciduous forest in Sapporo, northern Japan”
- 10) Y. NAKAI, K. KITAMURA, S. SUZUKI and S. ABE: *Tellus*, 55B, 305–312 (2003) “Year-long carbon dioxide exchange above a broadleaf deciduous forest in Sapporo, Northern Japan”
- 11) 柳瀬彩子、河村公隆、L. A. BARRIE: *Res. Organic Geochemistry* 10, 7–10 (1995) ”北極エアロゾルの有機地球化学：多環芳香族炭化水素の分布とアークテイクサンライズにおける分解”
- 12) K. F. HO, J. J. CAO, S. C. LEE, K. KAWAMURA, R. J. ZHANG, J. C. CHOW and J. G. WATSON: *J. Geophys. Res.*, 112, D22S27, doi:10.1029/2006JD008011 (2006) “Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban atmosphere of China”
- 13) K. KAWAMURA: *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*, (eds. H. Sakai and Y. Nozaki), Terra Scientific Publishing Co., Tokyo, 31-51 (1995) “Land-derived lipid class compounds in the deep-sea sediments and marine aerosols from North Pacific”
- 14) Y. MIYAZAKI, K. KAWAMURA and M. SAWANO: *J. Geophys. Res.*, 115, D23210, doi:10.1029/2010JD014439 (2010) “Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer”
- 15) Y. CHIKARAISHI and H. NARAOKA: *Org. Geochem.* 38, 198-215 (2007) “ $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  relationships among three n-alkyl compound classes (n-alkanoic acid, n-alkane and n-alkanol) of terrestrial higher plants”
- 16) Y. XION, A. GEN, C. PAN, D. LIU and P. PENG: *Appl. Geochem.* 20, 455-464 (2005) “Characterization of the hydrogen isotopic composition of individual n-alkanes in terrestrial source rocks”
- 17) J. TUO, M. ZHANG, X. WANG and C. ZHANG: *Org. Geochem.* 37, 165-176 (2006) “Hydrogen isotope ratios of aliphatic and diterpenoid hydrocarbons in coals and carbonaceous mudstones from the Liaohe Basin, China”
- 18) M. LI, Y. HUANG, M. OGERMAJER, C. JIANG, L. R. SNOWDON and M. G. FOWLER: *Org. Geochem.* 32, 1387-1399 (2001) “Hydrogen isotopic compositions of individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: case studies from the Western Canada Sedimentary Basin”
- 19) E. N. KIRILLOVA, R. J. SHEESLEY, A. ANDERSON and Ö. GUSTAFSSON: *Anal. Chem.*, 82, 7973–7978 (2010) “Natural abundance  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  analysis of water-soluble organic carbon in atmospheric aerosols”
- 20) P. PAATERO and U. TAPPER: *Environmetrics*, 5, 111–126 (1994) “Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values”
- 21) P. M. MEDEIROS, M. H. CONTE, J. C. WEBER and B. R. T. SIMONEIT: *Atmos. Environ.*, 40, 1694–1705 (2006) “Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine”
- 22) E. PACINI: *Plant Systematics and Evolution*, 222, 19-43 (2000) “From anther and pollen ripening to pollen presentation”

- 23) W. F. ROGGE, P. M. MEDEIROS and B. R. T. SIMONEIT: *Atmos. Environ.*, 41, 8183–8204 (2007) “Organic marker compounds in surface soils of crop fields from the San Joaquin Valley fugitive dust characterization study”
- 24) B. GRAHAM, P. GUYON, P. E. TAYLOR, P. ARTAXO, W. MAENHAUT, M. M. GLOVSKY, R. C. FLAGAN and M. O. ANDREAE: *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4766, doi:10.1029/2003JD003990 (2003) “Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography–mass spectrometry”
- 25) G. P. AYERS and J. L. GRAS: *Nature*, 353, 834–835 (1991) “Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulphonate in marine air”
- 26) B. LAMB, H. WESTBERG, G. ALLWINE, L. BAMESBERGER and A. GUENTER: *J. Atmos. Chem.*, 5, 469-491 (1987) “Measurement of biogenic sulfur emissions from soils and vegetation: application of dynamic enclosure methods with natusch filter and GC/FPD analysis”
- 27) M. O. ANDREAE, H. BERRESHEIM, H. BINGEMER, D. J. JACOB, B. L. LEWIS, S.-M. LI, R. W. and TALBOT: *J. Geophys. Res.*, 95, 16,813–16,824 (1990) “The atmospheric sulfur cycle over the Amazon Basin: 2. Wet season”
- 28) H. AALTONEN, J. PUMPANEN, M. PIHLATIE, H. HAKOLA, H. HELLEN, L. KULMALA, T. VESALA, J. BACK: *Agr. Forest Meteorol.*, 151, 682–691 (2011) “Boreal pine forest floor biogenic volatile organic compound emissions peak in early summer and autumn”
- 29) T. E. KLEINDIENST, M. JAQUI, M. LEWANDOWSKI, et al.: *Atmos. Environ.* 41, 8288-8300 (2007) “Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location”

## (2) エアロゾル炭素の放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) の起源解析および個別有機物の $^{14}\text{C}$ 測定と有機物年齢の評価

(独) 国立環境研究所

環境計測研究センター      同位体・無機計測研究室      内田昌男

平成21(開始年度)～23年度累計予算額：17,045千円

(うち、平成23年度予算額：3,745千円)

予算額は、間接経費を含む。

**[要旨]** 平成21、22年度に確立した分析法を用いて、札幌、中国のTSP(Total Suspended Particular)エアロゾル中の有機成分を含む炭素成分(TC、WSOC、シュウ酸)の $^{14}\text{C}$ を測定し、それらの有機エアロゾルについて人為起源・生物起源の相対的寄与を明らかにした。また、北海道大学で分離したシュウ酸、水溶性有機物(WSOC)画分などの有機物の $^{14}\text{C}$ を測定し、有機物毎の $^{14}\text{C}$ 年代を求め、化石燃料燃焼からの寄与を評価した。加えて、植生からの有機エアロゾルへの寄与も評価した。

東アジア(中国等)から輸送される越境有機エアロゾルについて放射性炭素測定を実施し、それらの起源(生物起源vs化石燃料)を明らかにするための検討実験を行った。平成23年度では、エアロゾル中有機炭素、シュウ酸等有機エアロゾル分子の水溶性有機炭素について高精度放射性炭素測定をするため、試料前処理法の検討並びに加速器質量分析計の高感度・高精度化に向けた様々な改良を行った。さらに実試料(エアロゾル、全炭素(TC)、エアロゾル中の水溶性有機炭素(WSOC)、分離したシュウ酸)による前処理の検討、測定を行った。さらに、札幌、中国、沖縄のPM<sub>2.5</sub>、PM<sub>3.0</sub>エアロゾル中の有機成分を含む炭素成分(TC、WSOC)の $^{14}\text{C}$ 測定に基づく解析に続き、アジア太平洋地域の南限に位置する小笠原諸島父島における試料の分析に着手した。

### [キーワード]

分子レベル放射性炭素測定、水溶性有機エアロゾル、加速器質量分析法、起源解析(化石燃料・バイオマス)

### 1. はじめに

放射性炭素は、成層圏上部で宇宙線によって生成され、約5730年の半減期をもつ核種である。加速器質量分析計(AMS)による $^{14}\text{C}$ 測定技術は、近年飛躍的に進歩し、環境中に存在する極微量の有機分子や炭素粒子の $^{14}\text{C}$ 測定が可能となっている。サブテーマ2では、このような最新の測定技術により有機エアロゾルの起源識別(生物起源vs化石燃料)を行う。化石燃料の燃焼に由来する炭素系化学物質には放射性炭素が含まれないのに対し、現世の生物由来の炭素系物質はバイオマスが炭素固定した際の大気中 $^{14}\text{C}$ 濃度を反映するため、有機エアロゾル、水溶性有機分子、黒色炭素に含まれる放射性炭素を測定することによって、すなわち化石燃料と生物起源の相対的な寄与率

を識別可能なことから化石燃料燃焼や植生からの有機エアロゾルへの寄与の割合を議論することが可能であり、 $^{14}\text{C}$ の季節変動を説明することができる。StuiverとPolach<sup>1)</sup>は、バイオマス起源炭素の寄与割合を報告する方法として、Percent Modern Carbon (pMC)という単位を提案している。

$$\text{pMC} = \frac{\left( \frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{0.7459 \times \left( \frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{HOxII}}} \times 100$$

ここで、HOxIIは米国立標準技術研究所（NIST）が提供する標準物質SRM4900C（HoxII、シュウ酸）である。

日本国内における放射性炭素同位体比を用いた大気微小粒子の先行研究として<sup>2), 3), 4), 5), 6), 7)</sup>などがあげられる。Endoら<sup>2)</sup>は、ハイボリュームアンダーセンサンプラーにより粒径ごとに分画捕集した大気微小粒子の炭素同位体比を測定した。Shibataら<sup>3)</sup>は、春季および秋季において、粗大粒子が高いpMC値を示すことを報告しており、花粉等の生物起源粒子によるものと結論付けている。Kumataら<sup>4)</sup>は、大気微小粒子に含まれる多環芳香族類（PAHs）を成分ごとに分離し、それぞれの成分について放射性炭素同位体比を測定している。Yamamotoら<sup>5)</sup>は、東京都が2003年に施行したディーゼル車規制前後における元素状炭素（EC）と総炭素（TC）の放射性炭素同位体を分析し、規制後における化石起源炭素のEC/TC比の減少を報告している。

このように、放射性炭素同位体分析は、バイオマスおよび化石燃料起源からの大気微小粒子の寄与率を算出することが可能である。したがって、従来の金属・イオン濃度に基づくケミカル・マス・バランス（CMB）法では推定できなかった植物由来の揮発性有機化合物（VOC）（テルペン等）やそれらの二次生成粒子の寄与率についても推定できるものと思われる。特に、捕集した大気微小粒子をECと有機炭素（OC）に分離し、それらを別々に放射性炭素分析することで、これまで得ることの出来なかった粒子の発生源の情報について、より精緻な知見を得ることができるものと予想されている（表(2)-1）。

表(2)-1. 放射性炭素同位体分析により分画可能な大気微小粒子の主な発生源

|       | 生成過程 | 元素状炭素（EC）                            | 有機炭素（OC）                             |
|-------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 化石燃料  | 燃焼   | 自動車排ガス、火力発電所、<br>ごみ焼却、野焼き、<br>厨房排気 等 | 自動車排ガス、火力発電所、<br>ごみ焼却、野焼き、<br>厨房排気 等 |
|       | 揮発   | なし                                   | ガソリンスタンド、自動車等からの燃料揮発<br>工場等からの溶媒揮発   |
| バイオマス | 燃焼   | ごみ焼却、野焼き、<br>厨房排気 等                  | ごみ焼却、野焼き、<br>厨房排気 等                  |
|       | 揮発   | なし                                   | テルペン等植物由来の揮発性有機化合物（VOC）              |

注釈：OCに関しては、それらの二次生成物質も含む

## 2. 研究開発目的

本研究では、東アジアからの大気中有機エアロゾルの長距離輸送とその変質過程、並びにその影響を評価するため、中国南部の都市域（四川省西安）、またその下流域にあたる小笠原、韓国済州島、沖縄県辺戸岬等において採取された有機エアロゾルの放射性炭素・安定炭素同位体により、それらのエアロゾルの起源（生物起源vs化石燃料）について評価を行う。またこれらの結果は、他のサブテーマで実施される有機エアロゾルの組成や濃度等のデータと共に総合的に解析され、東アジア地域から日本、西部北太平洋地域へもたらされる化石燃料起源物質の割合、越境大気汚染等の影響評価を行うものである。

## 3. 研究開発方法

本研究で用いられる試料が、通常加速器質量分析計で必要とされる試料量（炭素にして約1mg）に比べ極微量である。よって、平成21年度は、本機関のAMS測定の高感度化、微量炭素量での高精度測定のため、試料前処理行程におけるバックグラウンドのさらなる低減を図るため、微量試料処理真空ラインの自動化等の改良を行った。平成22年度は、こうした試料前処理技術およびAMSによる測定の高感度化を踏まえて、有機エアロゾル試料（TSP）の全炭素（以下、TC）、水溶性有機炭素（WSOC）、シュウ酸画分について、それぞれの試料処理の検討と分析を開始した。また実試料（エアロゾル中全炭素（TC）、水溶性有機炭素（WSOC））の放射性炭素同位体比の測定を実施した。

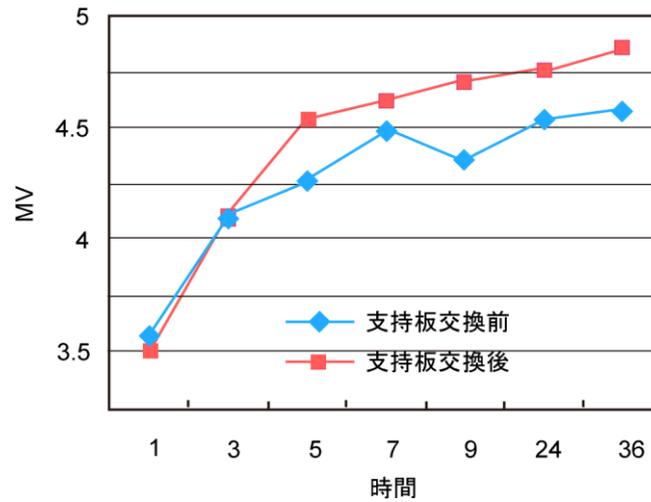
平成21、22年に確立した分析法を用いて、平成23年度では、中国、札幌、沖縄エアロゾル中のエアロゾル炭素および水溶性炭素画分の放射性炭素を測定し、人為起源・生物起源の寄与を明らかにした。札幌においては、2009年9月から2010年10月までの1年間にわたって採取された試料について実施した。また、中国四川で採取された試料についても測定を行った。

## 4. 結果及び考察

（1）有機エアロゾルの放射性炭素分析のための加速器質量分析計の高精度化

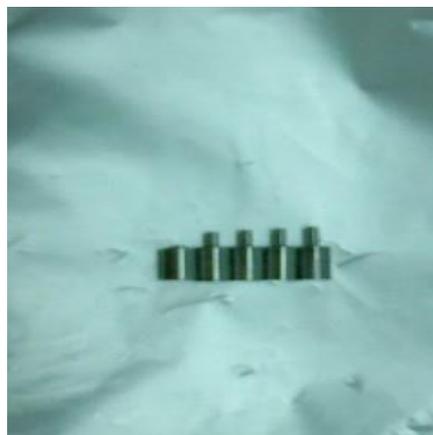
1）人為的な作業によるバラツキを抑え、バックグラウンドのさらなる低減を図り自動化を進めた微量試料処理真空ラインの改良を行った。

2）加速器 MS のイオン透過率並びにストリッピング効率の向上を図るため、定常運転における加速電圧の増加を図った。放電しやすかった加速管サポート部分を新設計のものに交換し、コンディショニングを続けた結果、定常的にこれまでより 0.3~0.5MV 高い電圧（4.8MV）での運転が可能となった（図(2)-1）。この改良により、試料（ここではグラファイト）ビームをイオン源から効率良く引き出し、荷電変換の際のトランスミッション効率を向上させることができた。加速電圧の向上は、同量の炭素量での測定においても格段に感度が上がり、超微量測定での高精度測定に有利な条件となる。これは、微量試料量での測定で特に効果を発揮することにつながることから、水溶性有機分子（シュウ酸等）の測定において重要な改良となった。

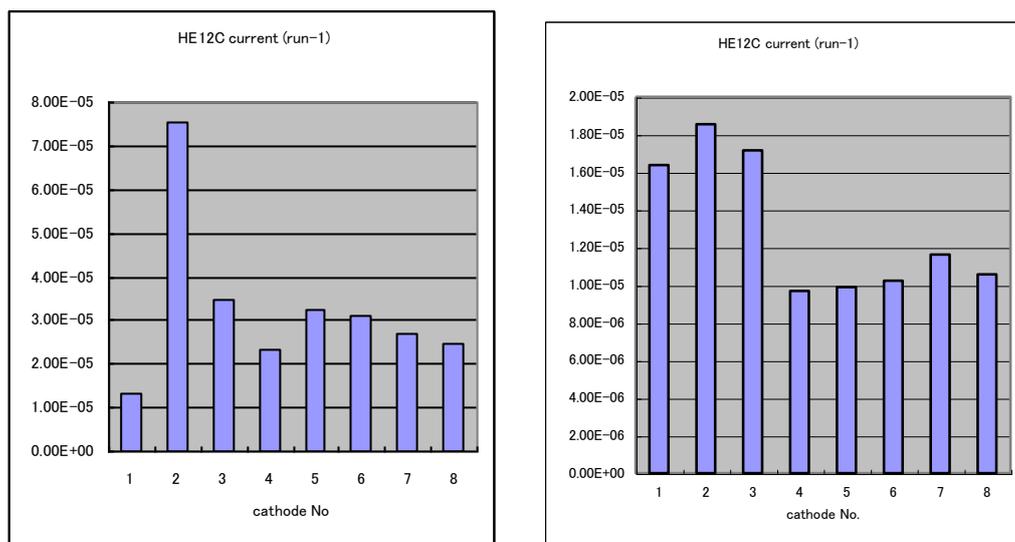


図(2)-1 加速電圧時間変化

3) イオン源セシウムスパッタリングによるビーム引き出し効率の最適化を検討する目的で、カソードに封じ込められているグラファイト表面の深さを段階的に変え、ビーム量の変動を観察する実験を行った。0.35mm>1.8mm>2.0mm>2.2mm>2.4mm と5種類のプレス位置決めピンを製作し、炭素量 400 $\mu$ g と 45 $\mu$ g の HoxII(std)で測定した (図(2)-2, 図(2)-3)。High energy<sup>12</sup>Cでのビーム量の変動を調べた。その結果、0.35mm が最もビーム量が最も多いビーム量を得た。さらにセシウム射出位置と位置 (グラファイト表面) 間の微調整により、引き出しビーム量が最大になることがわかった。HE12Cでのビーム量を以下に示す。(図(2)-4)。



図(2)-2 グラファイトプレス用カソード位置決めピンの種類  
左から、プレスピン高さ0.35mm, 1.8mm, 2.0mm, 2.2mm, 2.4mm



400mg

45mg

図(2)-3 異なるピンを用いたビーム量の比較（炭素量400 mg、45 mg）、カソードNo1 (0.35 mm) ,No2 (0.35 mm), No3 (1.8 mm), No4 (1.8 mm), No5 (2.0 mm), No6 (2.0 mm), No7 (2.2 mm), No8 (2.4 m)

完全に比例しているわけでは無いが、0.35 mmが最もビーム量が多い傾向が伺える。400 mg-Cathode No1は、プレス時の回収に問題があった為、ビーム量が少ないと考えられる。一方、微量量の45 mgでは、1.8 mmにおいて、0.35 mmと同様なレベルの電流値が得られた。この理由については、さらに検討する必要がある。

以上の改良を加えることで、通常測定の場合の半量以下の400  $\mu$ gの炭素を含む試料を処理した場合に、従来法と比較して同一測定時間（10分：6,000サイクル）のカウント数が約3倍に増加し、統計精度で0.13%のデータクオリティの向上が認められた。

## (2) 実試料の放射性炭素測定

上記の改良に続き、実試料（エアロゾル中全炭素、WSOC）を用いた測定を行った。表(2)-2に $^{14}\text{C}$ の測定結果を示す。札幌で採取されたフィルター試料（有機炭素）のQFF3430、QFF3431、QFF3432の $^{14}\text{C}$ の測定結果は、56-64pMC(%)であった。pMCが100%の場合が、炭素の100%がバイオマス起源（植物などからの二次生成有機エアロゾルもの含む）を示す。また0%に近いほど、化石燃料起源と見なすことが出来る。また水抽出により分取したWSOCについても2試料

(#1QFF3432、#2QFF3430)について測定を行った。WSOCの値は、共に90-97pMC(%)とバイオマス起源炭素の比率が高いことを示している。このことは、WSOCの発生源のほとんどが、バイオマス起源であることを示していると考えられる。一方、データが記載されていない#3QFF3431は、測定前処理途中の事故で失われた。

本測定結果は、発生源（中国など）の下流域に位置する沖縄県辺戸岬において黄砂による影響が最も強い時期に得られたPM<sub>10</sub>エアロゾルの有機炭素の結果と同様のレベルであった(1, 2)。また辺戸岬では、黄砂の影響のない時期においては、有機炭素の $^{14}\text{C}$ 値は、ほぼ90pMC(%)以上の高い

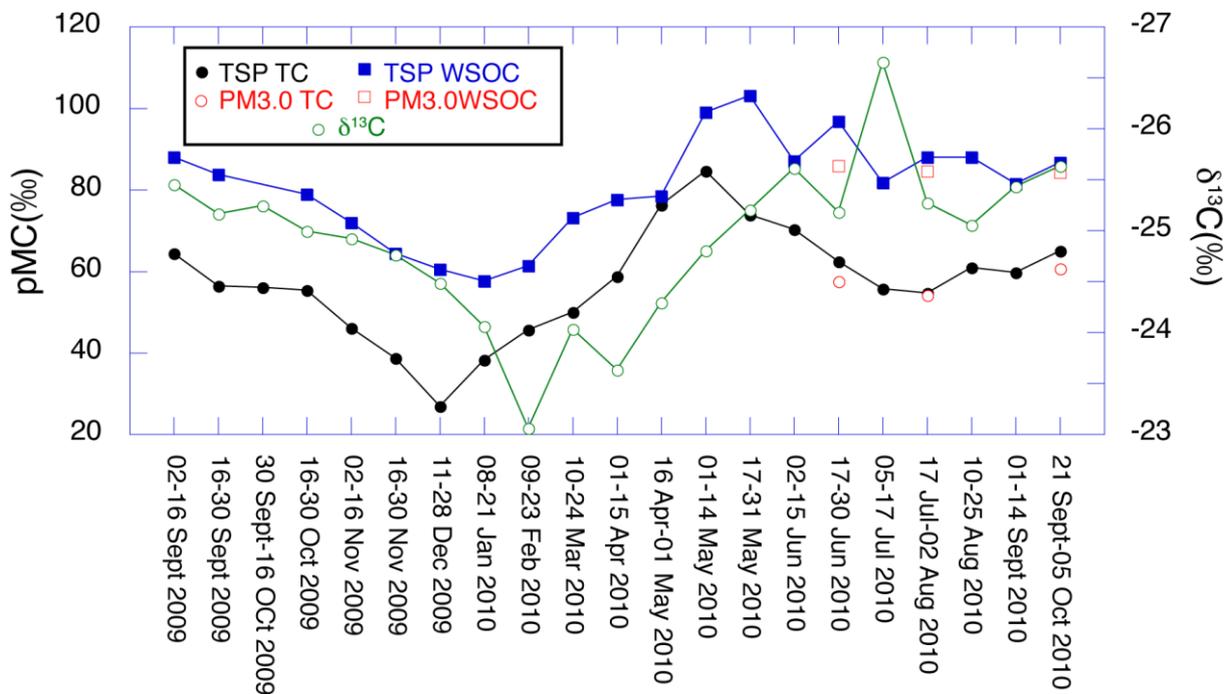
値を示していた。

表(2)-2 札幌で採取したエアロゾル試料中の放射性炭素、有機炭素、水溶性有機炭素（WSOC）の値

| Sample ID                       | Sample types | Carbon amount used for $^{14}\text{C}$ analysis ( $\mu\text{g}$ ) | $^{14}\text{C}$ content (pMC, %) | Lab. Code TERRA-# |
|---------------------------------|--------------|---|----------------------------------|-------------------|
| QFF3430 (September 2-16, 2009)  | OC           | 324   | 64.6+/-0.2                       | 020410a06         |
| QFF3431 (September 16-30, 2009) | OC           | 382   | 56.4+/-0.2                       | 020410a07         |
| QFF3432 (October 2-16, 2009)    | OC           | 394   | 56.0+/-0.2                       | 020410a08         |
| #1 QFF3432                      | WSOC         | 212   | 89.9+/-0.3                       | 020910a03         |
| #2 QFF3430                      | WSOC         | 221   | 96.8+/-0.4                       | 020910a03         |
| #3 QFF3431                      | WSOC         | ND  | ND                               | -                 |

### (3) Total Suspended Particlesエアロゾル中TCの $^{14}\text{C}$ 量の季節変化（札幌）

2009年9月～2010年10月の期間、札幌で採取されたエアロゾル中TCおよび水溶性有機炭素(WSOC)の $^{14}\text{C}$ 量（単位pMC）の結果を図(2)-4及び表(4)-3に示す。この期間におけるTCは27-84pMC、WSOCは57-114pMCであった。いずれの期間においても、TCよりWSOCのpMCが高く、WSOCの起源として、植物由来の影響を示す結果であった。



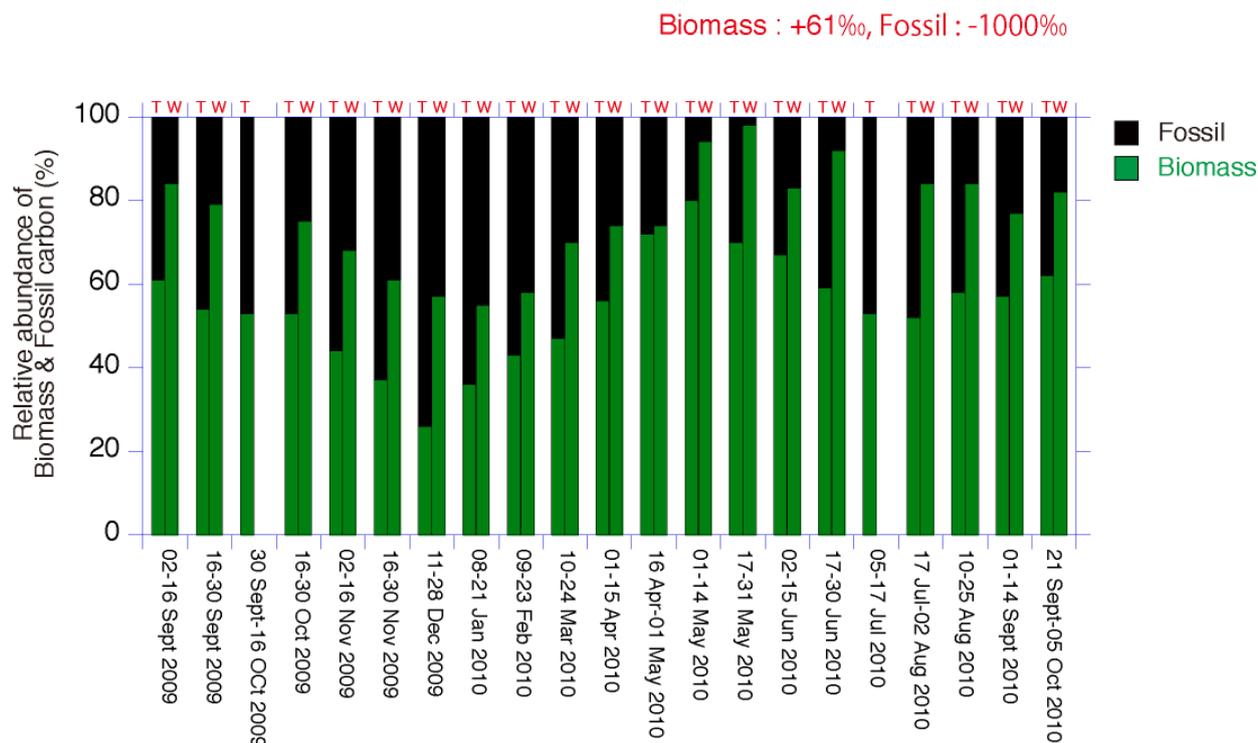
図(2)-4 札幌におけるTSPエアロゾル中TC、WSOCの $^{14}\text{C}$  (pMC)および $\delta^{13}\text{C}$ の季節変化

一方、2009年10月の西安の結果は、TCで49pMC、WSOCで70pMCとTCに比べてWSOCが高く、札

幌における結果と調和的であった。今回のデータは、植物の生育期間を全てカバーし、TSP有機エアロゾルのTC、WSOC共に春から夏期に向けて共に高くなる季節変化を有していることから、TC、WSOCにおける植物起源の寄与をより明瞭に示すことが明らかとなった。TC、WSOCのpMCの最大値が夏に見られていたのに対し、最小値は、12月に1サンプルのみ特に低い値（TC:27pMC, WSOC:60pMC）見られたが、それ以外の期間、平均してほぼ同じ値であった。TCのpMCデータを下に、バイオマス起源及び化石燃料起源の二つのエンドメンバーから構成されているとするとマスマバランスの関係が成立する。これらの関係を用いて、TCについて化石・バイオマス起源の相対的な割合を計算した。その結果を図(2)-5に示す。バイオマス、化石燃料起源炭素の割合は、総じて植物の生育期間において高い値を示している。特に展葉の時期である5月から6月にかけて最大である。一方化石燃料起源炭素の割合は、年間を通じてバイオマス起源炭素ほど大きな変動はしめていないものの、2月から5月の期間に低く、それ以外の期間では総じて比較的一定の値で推移している。化石起源がバイオマス起源を上回るのは、11月から3月までの期間に見られ、特にもっとも大きいのが12月に観察されている。厳冬期で化石燃料の利用が大きい2、3月と12月、1月と比べると、絶対量ともに少なくなっているのは、降雪による除去されているものと推定される。

表(2)-3 札幌、西安におけるTSPエアロゾル中TC、WSOCの<sup>14</sup>C 値(pMC, %)

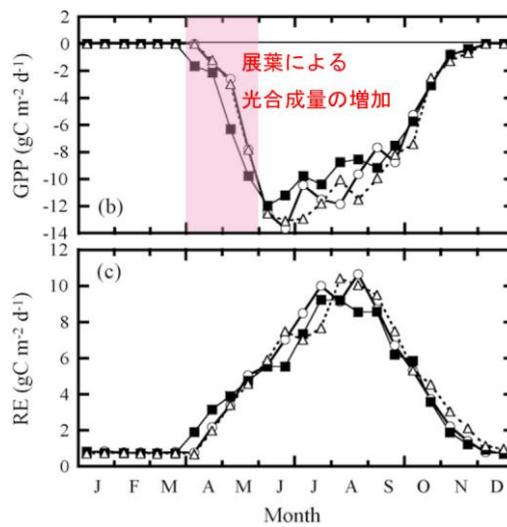
| Sampling period      | TC         | WSOC#1      | WSOC#2     | Location |
|----------------------|------------|-------------|------------|----------|
| 02-16 Sept 2009      | 64.4+/-0.4 | 88.0+/-1.0  | 96.8+/-0.4 | 札幌       |
| 16-30 Sept 2009      | 56.4+/-0.2 | 83.7+/-0.7  | -          | 札幌       |
| 30 Sept- 16 Oct 2009 | 56.0+/-0.2 |             | 89.9+/-0.3 | 札幌       |
| 16-30 Oct 2009       | 55.4+/-0.5 | -           | -          | 札幌       |
| 02-16 Nov 2009       | 46.1+/-0.5 | 71.9+/-0.7  | -          | 札幌       |
| 16-30 Nov 2009       | 38.7+/-0.4 | 64.4+/-0.3  | -          | 札幌       |
| 11-28 Dec 2009       | 26.9+/-0.3 | 60.5+/-0.7  | -          | 札幌       |
| 08-21 Jan 2010       | 38.3+/-0.4 | 57.6+/-0.6  | -          | 札幌       |
| 09-23 Feb 2010       | 45.6+/-0.7 | 61.3+/-0.3  | -          | 札幌       |
| 10-24 Mar 2010       | 49.4+/-0.5 | 73.2+/-0.7  | -          | 札幌       |
| 01-15 Apr 2010       | 58.7+/-0.6 | -           | -          | 札幌       |
| 16 Apr-01 May 2010   | 76.3+/-0.9 | 78.4+/-0.4  | -          | 札幌       |
| 01-14 May 2010       | 84.6+/-0.7 | 99.0+/-1.3  | -          | 札幌       |
| 17-31 May 2010       | 54.6+/-0.5 | 114.2+/-0.9 | -          | 札幌       |
| 30 Oct- 03 Nov 2009  | 49.3+/-0.5 | 70.3+/-0.7  | -          | 西安       |



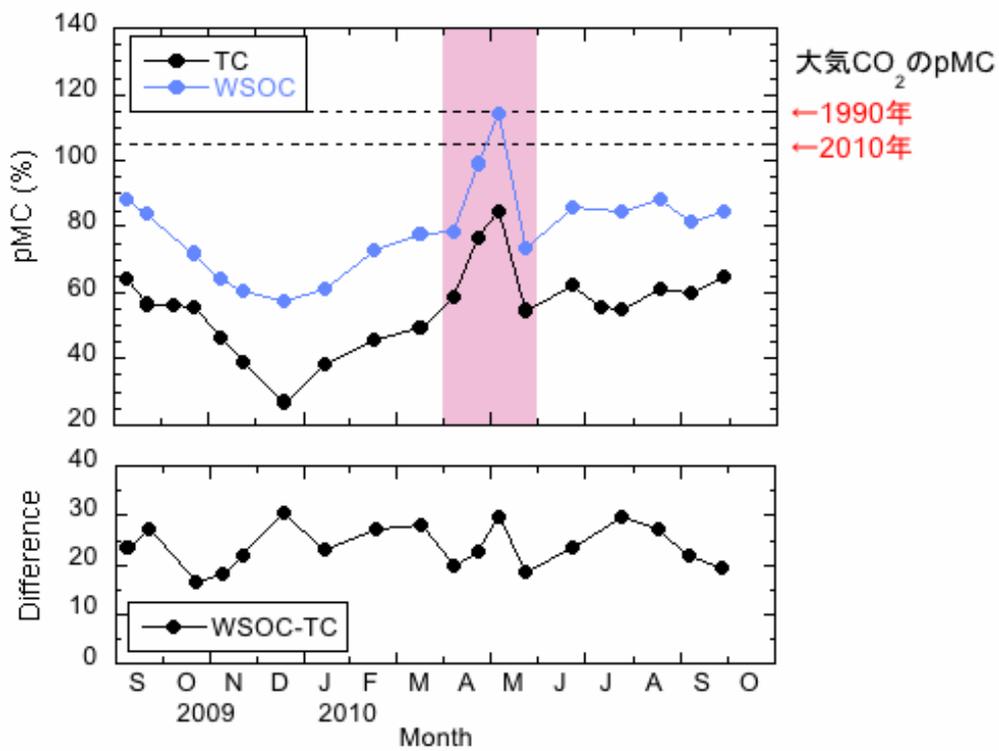
図(2)-5  $^{14}\text{C}$ を用いて計算したTSP中TCの起源（バイオマス・化石）毎の季節変化（札幌）

札幌における微量エアロゾル中のWSOC, TCについて、 $^{14}\text{C}$ の通年の結果が得られ、季節変化の議論が可能となった。pMCは、WSOC, TCの順番に高く、WSOC, TCは、調和的に変動しており、最大がともに5月、最小が12月に見られた。最小・最大値が見られた月を除くと、WSOC, TCの値は、WSOCが約80-70pMC、TCが50-60pMCの範囲内で変動していた。

WSOC, TCの $^{14}\text{C}$ に最大の変動のあった4-5月の期間について、植物活動との関連をみるため、苫小牧フラックスサイトの光合成(GPP)と呼吸量(RE)のデータとの比較を行った。その結果、最大GPPは、その年の葉がまとまって形成される時期（展葉期）と一致していることがわかった（図(2)-7を参照）。これは、展葉による植物活動に伴って放出される炭素系物質が、TC, WSOCにおけるバイオマス起源炭素の比率増加の要因の一つであることを示唆しているかもしれない。一方、RE（蒸散に伴う放出）との明確な関連性は見られなかった。



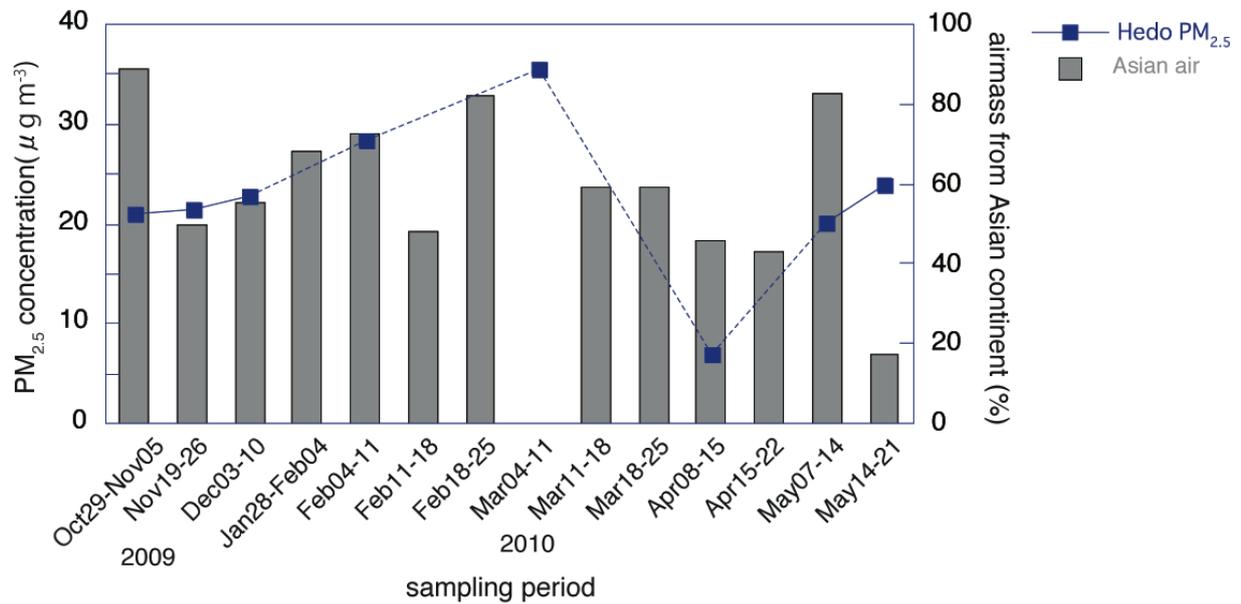
図(2)-6 苫小牧フラックスサイトにおけるGPP（光合成による炭素吸収量）とRE（呼吸量による炭素放出量）の季節変化<sup>8)</sup>



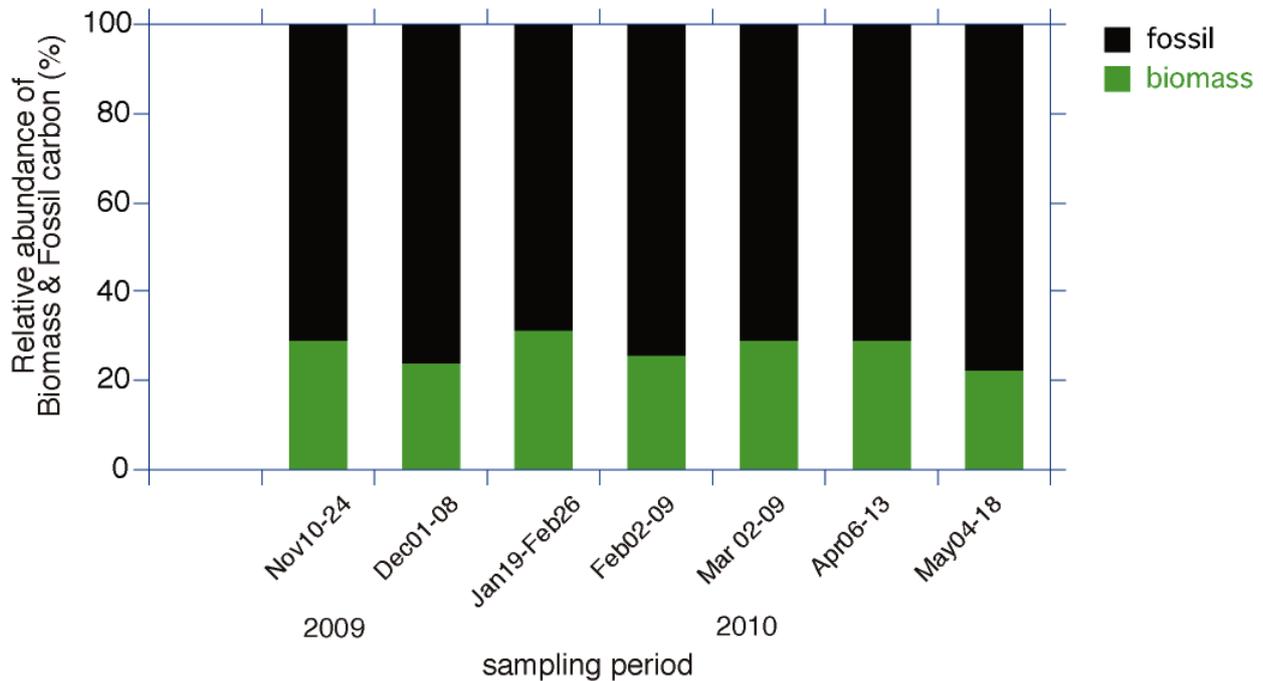
図(2)-7 札幌におけるTC, WSOCの<sup>14</sup>C-pMC（ピンク色のハッチ、苫小牧サイトでの光合成量の変動から推定される展葉時期に相当）

表(2)-4 辺戸岬におけるPM2.5-BCの14C測定の結果

| Sample name | Date of sampling     | Asian air (%) | PM2.5 ( $\mu\text{g}$ ) | BC ( $\text{ng m}^{-3}$ ) | pMC of BC      |
|-------------|----------------------|---------------|-------------------------|---------------------------|----------------|
| Hedo-3      | Oct 20-27, 2009      | 88.9          | 21.1                    | 314.6                     | -              |
| Hedo-6,7    | Nov 10-24, 2009      | 30.8          | 21.7                    | 250.5                     | 31.8 $\pm$ 0.8 |
| Hedo-9      | Dec 01-08, 2011      | 55.2          | 22.9                    | 361.7                     | 26.2 $\pm$ 1.1 |
| Hedo-16     | Jan 19- Feb 26, 2010 | 60.0          | 37.9                    | 360.8                     | 34.2 $\pm$ 1.7 |
| Hedo-18     | Feb 02-09, 2010      | 72.4          | 28.4                    | 296.6                     | 28.6 $\pm$ 1.2 |
| Hedo-22     | Mar 02-09, 2010      | 0.0           | 35.5                    | 268.0                     | 31.7 $\pm$ 1.6 |
| Hedo-27     | Apr 06-13, 2010      | 45.8          | 7.0                     | 291.5                     | 31.6 $\pm$ 2.4 |
| Hedo-31,32  | May 04-18, 2010      | 50.0          | 22.0                    | 264.4                     | 24.4 $\pm$ 0.9 |



図(2)-8 沖縄辺戸岬におけるPM2.5濃度と流跡線解析から推定した大陸起源気塊の寄与率

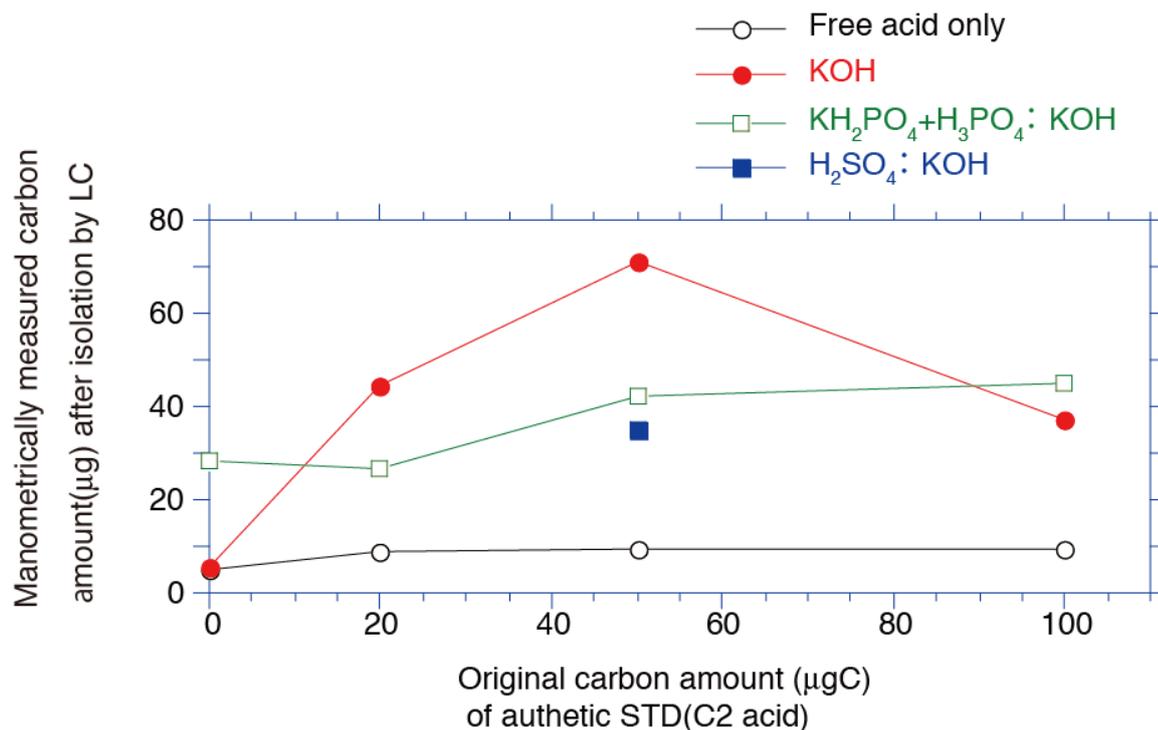


図(2)-9 沖縄辺戸岬におけるTC中の化石燃料・バイオマス起源炭素の割合

大陸気団の影響を受ける2009年11月から2010年5月までの期間について、沖縄辺戸岬におけるPM<sub>2.5</sub>-BCの<sup>14</sup>C測定の結果を表(2)-4に示す。<sup>14</sup>C測定の結果は、pMCの単位で示されており、化石燃料起源のBCは、0pMC、現在のバイオマス起源の場合、おおよそ100pMCとなることから、BCの<sup>14</sup>Cの結果は、BCに含まれる炭素の発生源に関する相対的な比率を表す。表(2)-4より、辺戸のBC-<sup>14</sup>Cは、25-30 pMCであった。すなわち、辺戸では、25-35%がバイオマス起源、65-75%が化石燃料起源であった（図(2)-9）。この期間の変動についてみると、辺戸では約10%との変動があった。大きな変動が観測された期間は、流跡線解析から7割以上大陸起源の気団の影響を受けていたが（図(2)-8）、この期間をはさんでの気団の大きな変動は見られなかったことから、これらの変動の原因は、発生域における変動であることが示唆された。

#### 4) シュウ酸のグラファイト化に関連した試料前処理法についての検討

LCによりシュウ酸を抽出（北海道大学担当）した試料は、国立環境研究所に送られ、AMS測定のためのグラファイト化を行う必要がある。グラファイト化に先立ち、石英管に、シュウ酸を酸化銅などとともに真空中で封管後、燃焼させ、CO<sub>2</sub>を得る必要がある。この燃焼作業の際、シュウ酸とともにLCにおける分取の際に混入する不純物（特に塩）が、燃焼時に石英管を劣化させてしまうことから、LCによる分離精製で使用する試薬等の検討を進めた。また同時にこれらの作業の際に混入するブランク炭素の影響についても検討実験を行った。



図(2)-10 LCによるC2 acidの回収実験：ブランクカーボン量の評価と抽出条件の検討

図(2)-10より、ブランクに使用する試薬は5 mgC以上、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+KOHは約30 mgCと高く、<sup>14</sup>C測定においては補正が必要であり、ブランクの<sup>14</sup>C値と使用量を把握しておくことが必要である。KOHのみにより分離が最も回収量が高かった。本結果より、LCによる分離精製により使用する試薬の検討が必要なることがわかった。C2acidの<sup>14</sup>C測定では、これらのブランクカーボンについて補正することにより、正確な<sup>14</sup>C値を求めることが可能であることが、本実験から確認された。

平成21、22年度に確立した分析法を用いて、札幌、中国のPM2.5、PM3.0エアロゾル中の有機成分を含む炭素成分（TC、WSOC、シュウ酸）の<sup>14</sup>C測定に基づく解析に続き、平成23年度は、アジア太平洋地域の南限に位置する小笠原諸島父島及び沖縄辺戸岬における試料の分析に着手した。また、シュウ酸、水溶性有機物(WSOC)画分などの有機物の<sup>14</sup>Cを測定し、化石燃料燃焼からの寄与を評価した。加えて、植生からの有機エアロゾルへの寄与も評価する準備を行った。しかし、父島の<sup>14</sup>C測定の結果は現時点で得られていない。以下に得られた結果をまとめる。

2008年～2010年の期間に辺戸岬、父島で採取されたバルク有機炭素試料（以下、TC）について、放射性炭素同位体測定のための試料前処理を開始した。エアロゾル試料の前処理については、燃焼過程で生じる窒素酸化物、硫黄酸化物などの妨害気体を効率的に除去し、フィルターに付着した有機炭素の燃焼を促すため、酸化銅、銀箔等の量について検討を進めた。処理した試料は、以下の期間に回収されたものを優先的に処理した。父島では、2009年1月、2月、3月上旬、3月下旬、4月、5月、6月、8月、2010年1月、2月、3月の時期に合計12試料を採取した。本研究で放射性炭素測定のために利用予定であった加速器質量分析計（国立環境研究所所有）は、現在、東日本大震災により故障が発生し、復旧作業の段階にあるため測定は完了していない。装置が回復次第、測定の予定である。

昨年度までの札幌エアロゾルの<sup>14</sup>C測定から得られたModern Carbonの割合(pMC)の計算結果を解釈するために、同一の試料中に有機炭素(OC)、元素炭素(EC)、水溶性有機炭素(WSOC)の測定を行った。更に、有機物トレーサーの詳細な分析を行った。以下にその結果を述べる。

pMC(%)は、冬に低い値を示し、春に最大を示した(図(2)-4参照)。また、春から夏にかけて高い値を示した。これらの結果は、化石燃料の寄与は冬に最大となること、植物などModern Carbonからの寄与は春に最大となり夏の間その値は高い事を示している。全炭素(TC)とWSOCは、同様の季節変化を示したが、その絶対値はWSOCの方が常にTCの値を20%程度上回った。このことは、植物からのModern Carbonのエアロゾル炭素への寄与は、水溶性画分の方が非水溶性画分よりはるかに大きい事を意味しており、植物は水溶性有機エアロゾルの生成に大きく影響していることが明らかとなった。実際に、ECの全炭素に占める割合は冬に高いことが観測されており、この結果と調和的である。春から夏にかけては、ECは減少し、WSOCが増加することがわかった。この原因は、後に議論するように花粉など植物からの影響によると考えられる。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

<sup>14</sup>Cを用いたアジア広域における大気中有機エアロゾルの起源解析に関する研究は、スナップショット的な若干の先行研究はあるものの、本研究が初めての試みである。<sup>14</sup>Cを用いることの大きな長所は、様々な炭素系物質の起源解析が可能な点である。すなわち、生物起源vs化石燃料の比率を求めることが可能な点である。これを、濃度、分子レベルでの組成、流跡線解析など、他のデータと総合的に用いることにより、発生源の規模やその大気中での動態を明らかにすることが可能となるだろう。

### (2) 環境政策への貢献

現在、東アジアでは新興国(中国等)の経済発展が著しく、その中で様々な環境汚染が進んでいる。日本は、地理的にそれらの新興国の下流域にあることから、越境大気汚染などの影響を受けることが懸念される。しかしながら、その実態把握に関しては、まだ十分ではなく、本研究の実施で得られる結果は、将来の対策等の基礎データとして重要な知見を提供することになるものと考えられる。

本研究により開発された技術は、東京都微小粒子状物質検討会において実施した環境調査において貢献した(東京都微小粒子状物質検討会報告書(2011, p16、別冊p297-306))。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない

## （２）口頭発表（学会等）

- 1) 伏見暁洋, 和穎朗太, 内田昌男, 加藤和浩, 近藤美由紀, 長谷川就一, 森野悠, 小林伸治, 柴田康行, 田邊潔 他：第 50 回大気環境学会年会(2009)「2007 年夏季関東における微小粒子広域観測とモデリング(9) 全炭素中(14)C の経時変化と由来解析」
- 2) 熊田英峰, 小池康代, 都築幹夫, 内田達也, 藤原祺多夫, 内田昌男, 柴田康行：第 18 回環境化学討論会(2009)「バイオマス燃焼指標としてのレボグルコサンの有用性の評価：放射性炭素による起源識別との相互比較」
- 3) 兼保直樹, 松本篤, 内田昌男, 近藤美由紀：第51回大気環境学会年会、大阪大学(2010)「わが国のリモート地域に置けるblack carbon濃度変動の比較」
- 4) N. KANEYASU, Y. IGARASHI, M. UCHIDA and M. KONDO: Symposium on Atmospheric Chemistry and Physics at Mountain Sites, Switzerland (2010) “Carbonaceous aerosols at the summit of Mt. Fuji, Japan, Symposium on Atmospheric Chemistry and Physics at Mountain Sites”
- 5) H. KUMATA, M. UCHIDA, M. SAHA, M. KONDO, Y. SHIBATA, H. TAKADA: The 4th East Asia Accelerator Mass Spectrometry Symposium, Tokyo, Japan (2011) “Source diagnosis of PAHs from Kolkata canal sediments by using compound class specific radiocarbon analysis (CCSRA)”
- 6) M. UCHIDA, M. KONDO, N. IIDA, T. SHINOZAKI, A. MATSUDA, Y. MINOURA, Y. SHIBATA: Accelerator Mass Spectrometry Conference 2011 (2011) “Recent advances of radiocarbon measurements at NIES TERRA”
- 7) A. FUSHIMI, M. UCHIDA, S. HASEGAWA, K. TAKAHASHI, M. KONDO, Y. MORINO, Y. SHIBATA, T. OHARA, S. KOBAYASHI, K. TANABE, et al. : The 4th East Asia AMS Symposium (2011) “Radiocarbon Diurnal Variations in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer”
- 8) M. SAHA, H. KUMATA, M. UCHIDA, H. TAKADA: Accelerator Mass Spectrometry 2011 (2011) “Compound Class Specific Radiocarbon Analysis (CCRSA) of PAHs from Highly Contaminated Kolkata Canal Sediments”
- 9) K. KAWAMURA, C. M. PAVULURI, M. UCHIDA and P. FU: The 4<sup>th</sup> East Asia AMS Symposium, Tokyo, Japan (2011) “Enhanced biogenic organic aerosols in spring and summer over Northeast Asia: Evidence from radiocarbon and organic tracer analyses”

## （３）出願特許

特に記載すべき事項はない

## （４）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

## （５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

## (6) その他

特に記載すべき事項はない

## 8. 引用文献

- 1) M. STUIVER, H. A. POLACH: Radiocarbon, 19, 355-363 (1977) “Discussion: reporting of  $^{14}\text{C}$  data”
- 2) M. ENDO, N. YAMAMOTO, J. YOSHINAGA, Y. YONAGISAWA, O. ENDO, S. GOTO, M. YONEDA, Y. SHIBATA, M. MORITA: Atmospheric Environment 38, (36) 6263-6267 (2004) “ $^{14}\text{C}$  measurement for size-fractionated airborne particulate matters”
- 3) K. SHIBATA, M. ENDO, N. YOMAMOTO, J. YOSHINAGA, Y. YANAGISAWA, O. ENDO. S. GOTO, M. YONEDA, Y. SHIBATA, M. MORITA: Radiocarbon 46, (1) 485-490 (2004) “Temporal variation of radiocarbon concentration in airborne particulate matter in Tokyo”
- 4) H. KUMATA, M. UCHIDA, E. SAKUMA, T. UCHIDA, K. FUJIWARA, M. TSUZUKI, M. YONEDA. Y. SHIBATA: Environmental Science & Technology 40, (11) 3474-3480 (2006) “Compound class specific  $^{14}\text{C}$  analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{1.1}$  aerosols from residential areas of suburban Tokyo”
- 5) N. YAMAMOTO, A. MURAMOTO, J. YOSHINAGA, K. SHIBATA, M. ENDO, O. ENDO, M. HIRABAYASHI, K. TANABE, S. GOTO, M. YONEDA, Y. SHIBATA: Environmental Science & Technology 41, (18) 6357-6362 (2007) “Comparison of carbonaceous aerosols in Tokyo before and after implementation of diesel exhaust restrictions”
- 6) M. UCHIDA, H. KUMATA, Y. KOIKE, M. TSUZUKI, T. UCHIDA, K. FUJIWARA and Y. SHIBATA: Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 1120-1124 (2010) “Radiocarbon-based source apportionment of black carbon (BC) in  $\text{PM}_{10}$  aerosols from residential area of suburban Tokyo”
- 7) D. HANDA, H. NAKAJIMA, A. ARAKAKI, H. KUMATA, Y. SHIBATA and M. UCHIDA: Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 1125-1128 (2010) “Radiocarbon analysis of BC and OC in  $\text{PM}_{10}$  aerosols at Cape Hedo, Okinawa, Japan, during long-range transport events from East Asian countries”
- 8) R. HIROTA, T. HIRANO, N. SAIGUSA, Y. FUJINUMA, K. INUKAI, Y. KITAMORI, S. YAMAMOTO: Agricultural and Forest Meteorology, Hirata et al. 2007 Agricultural and Forest Meteorology 147, 110-124 (2007) “Seasonal and interannual variations in carbon dioxide exchange of a temperate larch forest”

### (3) 沖縄辺戸岬におけるエアロゾルのサンプリングと無機成分の分析

琉球大学理学部海洋自然科学科

新垣雄光

平成21～23年度累計予算額：7,015千円

(うち、平成23年度予算額：1,895千円)

予算額は、間接経費を含む。

**[要旨]** 沖縄島北端に位置する国立環境研究所辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (CHAAMS) において大気エアロゾルを採集し、含まれる水溶性化学成分を分析した。試料採取は、2005年8月に開始し、現在も続いている。解析途中ではあるが、これまで明らかになった特徴は次の通りである。経年変化としては、自然起源化学物質濃度が減少傾向にあるにも関わらず、人為汚染起源化学物質濃度は増加傾向であった。特に、硝酸イオンの増加は顕著であり、2005年から毎年約15%増加している。硫酸イオンの経年変化 (2005-2011) はほぼ横ばいであった。季節変動としては、11月、3月、4月に年間の約40-60%の量に相当する大気中濃度が観測され、アジア大陸方位からやってきた気塊によって強く影響されていた。アジア大陸方位気塊 (北西-西間) による水溶性主要化学成分濃度への影響をサンプリング期間内における方位支配率で解析すると、支配率が26%以上では、0-25%と比べ約40%増加していた。また、水溶性有機炭素 (WSOC) については、春季にKイオンと強い相関を示したことから、東アジアでのバイオマス燃焼に影響されることが示唆されたが、年変化率をみると2007年をピークに減少傾向が見られ、減少率は非海塩性硫酸イオンとほぼ同程度であった。

**[キーワード]** 大気エアロゾル、越境汚染、東アジア、沖縄、無機成分

#### 1. はじめに

近年のアジア大陸での経済発展と人口増加に伴い、アジア大陸から放出される大気汚染物質は北米大陸やヨーロッパ大陸の放出量を上回る勢いになってきた<sup>1)</sup>。最近の日本における大気汚染物質についての研究は、ローカル由来の汚染物質以上に越境汚染物質がクローズアップされている。特に、最近、北九州地方において春先に光化学オキシダント注意報が発令されるようになったことから、一般市民の間でも大気質の変化に対する関心は高まっている。

沖縄地域は、夏季は海洋性の気塊に覆われることから、汚染物質の少ないバックグラウンドの大気質の観測ができ、冬季から春季は大陸性の気塊に支配されることからアジア大陸由来の越境汚染物質の観測ができる。そのため、2005年に国立環境研究所が沖縄本島最北端に辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (CHAAMS) を建設し、アジア地域の大気質の研究を発展させている。CHAAMSは、大気観測に適した場所として、国際的にも認知されつつある<sup>2),3)</sup>。著者らは、CHAAMSでのエアロゾル観測がスタートして以来、大気エアロゾルを捕集し続けており、無機成分については、長期的な変動を解明することを目指している。また、これまでCHAAMSで採取した大気エアロゾルを用いて、Fe(II)の光化学的特性や過酸化物の光化学生成などの研究を国際学術誌に発表し

てきた<sup>4),5)</sup>。

本推進費予算は、2009年度からスタートしたものであるが、著者らは、2005年度からCHAAMSにおいて大気エアロゾルを採取し続けているため、2005年度以降の有効なデータを用いて、水溶性化学成分の季節変動や黄砂飛来時における挙動を解析した。CHAAMSにおける大気質に関する経年変化に関する研究は、2015年までの10年分のデータを用いて実施する予定であり、現時点では、サンプリング途中・解析途中ではあるが、これまでに明らかになったことについて報告する。

## 2. 研究開発目的

本研究の目的は、1) 沖縄辺戸岬 (CHAAMS) においてエアロゾル試料を長期連続的に採取し、エアロゾルの化学組成へのアジア大陸および海洋からの寄与を明らかにする、2) 特に、目まぐるしい発展を続ける中国を含むアジア大陸からの越境大気汚染の実体を偏西風やアジアモンスーンの違いにより特徴付ける、3) また、沖縄における汚染物質の長距離大気輸送の経年変化を特徴付ける、ことである。

## 3. 研究開発方法

大気エアロゾルは、CHAAMS (北緯26.52度、東経128.15度) において、1週間単位でハイボリウムエアサンプラー (HV-500F, SIBATA) を用い、石英フィルター (2500AT-UP 110 mm, PALLEFLEX PRODUCT) にバルクエアロゾルを採取した。本研究で解析した大気エアロゾル試料の捕集期間は、2005年8月15日から2011年11月である。なお、サンプリング期間中、機器のトラブルやCHAAMSの増設工事 (2006年11月～2007年2月) 等があり、大気エアロゾルが採取できなかった期間があった。

また、化学成分の空間分布を把握するために、久米島 (北緯26.20度、東経126.48度) および南大東島 (北緯25.50度、東経131.14度) でも同様のサンプラーおよびろ紙を用いて、2008年6月から2010年6月までの2か年間採取し、CHAAMSの試料と同様の分析方法で、化学成分の分析を行った。

大気エアロゾルを採取した石英フィルターの1/4または1/8片をセラミック製のハサミで切り取り、それを超純水とともに3時間攪拌し、水溶性成分を抽出した。その抽出液をろ過 (JHWPO4700  $\phi$  0.45  $\mu$  m, NIHON Millipore) した後、主要化学成分の測定を行った。主要化学成分として、陰イオン ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) と陽イオン ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_3^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )、溶存有機体炭素 (DOC) を測定した。陰イオンはイオンクロマトグラフィー (ICS-1600, DIONEX) を用い、陽イオンは原子吸光光度計 (偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z-2000, HITACHI)、DOCは、全有機体炭素計

( $\text{TOC-V}_{\text{CSH}}/\text{TOC-V}_{\text{CSN}}$ , SHIMADZU) を用いて測定した。また、微量金属成分は、ろ紙を硝酸および過塩素酸を用いて分解後、ICP-MS (HP-4500, YOKOGAWA) または、ICP-AES (ICPE-9000, SHIMADZU) を用いて定量した。

エアロゾルに含まれるNaがほぼ100%海塩由来であると仮定することで、測定したNa濃度から海塩由来物質の総量を算出した。また、エアロゾルサンプルに含まれる海塩由来物質の占める割合を以下の式を用いて算出した。

$$\frac{W_{Na} \times (SWC / Na)_{seawater}}{W_{aerosol}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $W_{Na}$ は、エアロゾル中のNaの質量、 $(SWC/Na)_{seawater}$ は、標準海水に含まれる主要成分とNaの重量比、 $W_{aerosol}$ は、エアロゾルの質量である。

$SO_4^{2-}$ は海水中にも含まれるため、Na濃度をもとに海塩性硫酸イオン( $ss-SO_4^{2-}$ )濃度を見積もり、以下の(2)、(3)式を用いて非海塩性硫酸イオン( $nss-SO_4^{2-}$ )濃度を算出した。(0.251=標準海水中の $SO_4^{2-}/Na^+$ )

$$ss-SO_4^{2-} = [Na^+] \times 0.251 \quad (2)$$

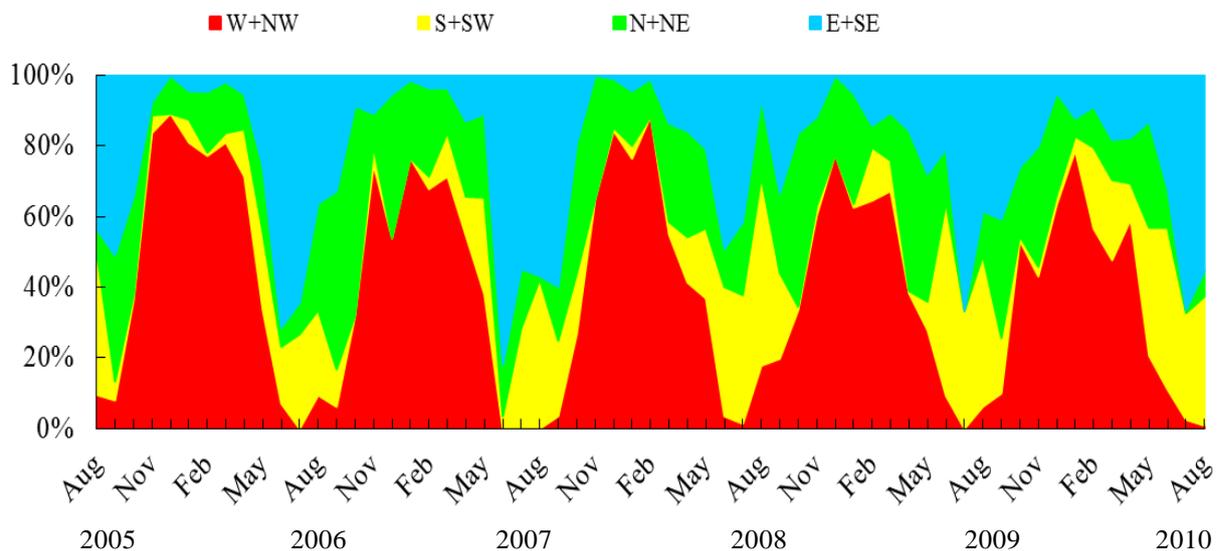
$$nss-SO_4^{2-} = \text{Total } SO_4^{2-} - ss-SO_4^{2-} \quad (3)$$

#### 4. 結果及び考察

##### (1) 沖縄に飛来する気塊の方位

CHAAMSに飛来する大気エアロゾルの方位を2005年8月から2010年9月末までの期間調べた。気塊の位置は、便宜的に気塊がCHAAMSに到達する3日前の方位と決め、米国海洋大気庁(NOAA)のHYSPLIT4モデル(<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>)を用いて6時間ごとにバックトラジェクトリー解析を行った。

図(3)-1に示すように、CHAAMSでは、到達する気塊に明瞭な季節変動がみられた。10月から5月末にかけて、東アジア由来の気塊(West + North West, W+NWと記載)が支配的であることが明らかとなった。また、6月から9月の期間は、主に太平洋(東-南東間、E+SE)の方位より気塊が到達していた。

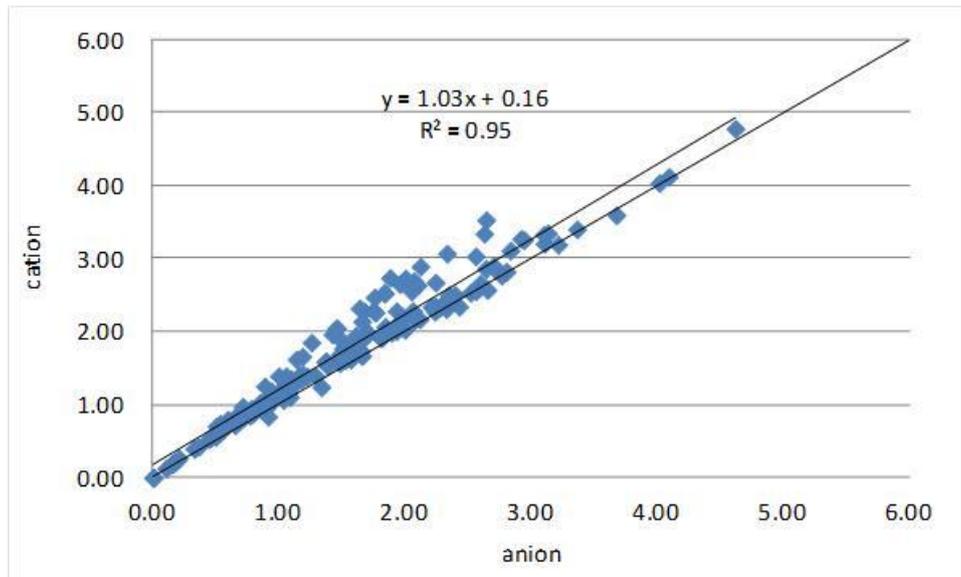


図(3)-1 辺戸に飛来する気塊の方位 (2005年8月～2010年8月)

##### (2) 水溶性化学成分のイオンバランス

次に、大気エアロゾルに含まれる水溶性化学成分 (Water-soluble chemical components、以下WSCCと略す) について、イオンバランスを調べた。図(3)-2に示すように、本研究で計測した主要

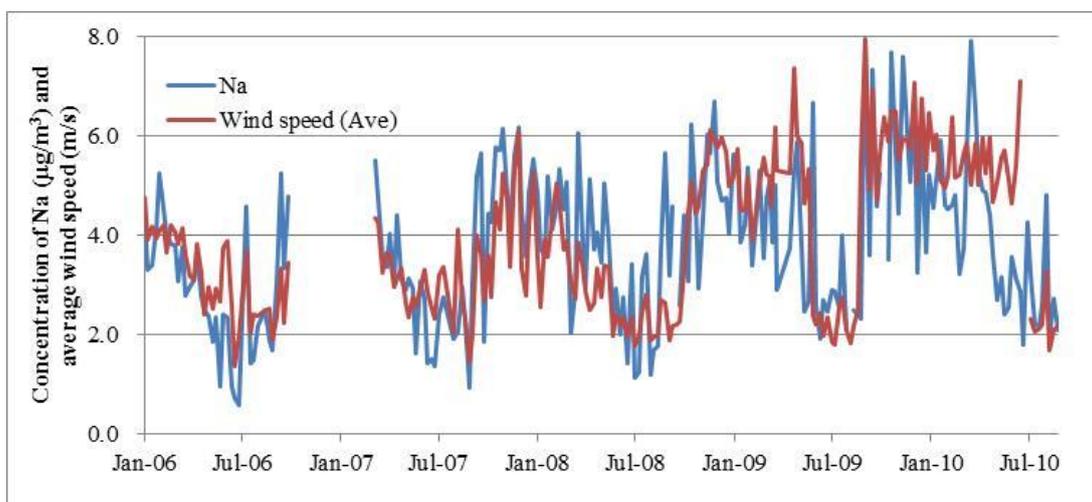
な陽イオン (cation=Na+K+Mg+Ca+NH<sub>4</sub>) と陰イオン (anion=Cl+NO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub>) の主要成分間のイオンバランスは概ね成立していた。季節ごとに解析した結果においても、グラフの傾きは、春：0.98、夏：0.97、秋：1.01、冬：0.99であり、すべての季節ではほぼ一致していた。なお、本研究で用いた未使用の石英ろ紙と蒸留水を攪拌した際に溶液のpHが4.6まで下がっていた。よって、抽出液のpH値は石英ろ紙に強く影響されるため、イオンバランスの計算において排除した。



図(3)-2 陽イオン (cation=Na+K+Mg+Ca+NH<sub>4</sub>) と陰イオン (anion=Cl+NO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub>) のイオンバランス

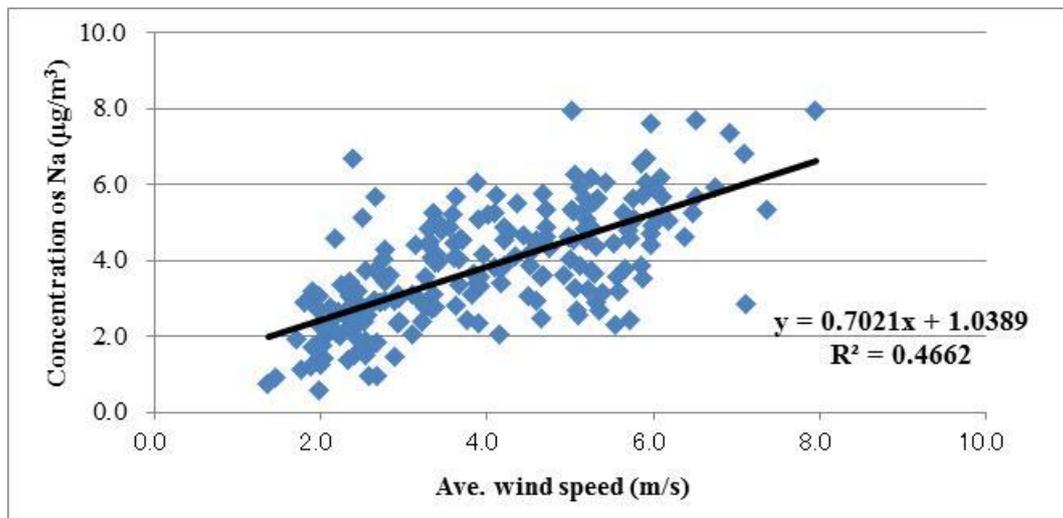
### (3) ナトリウムイオンと風速の関係

図(3)-3はNa濃度と平均風速の変動を重ねて示した図である。Na濃度と風速の変化が非常によくシンクロしていることが見て取れる。風が弱い夏季に低濃度、風が強い冬季に高濃度となった。



図(3)-3 Na濃度(µg/m<sup>3</sup>)と平均風速(m/s)の関係 (CHAAMS)

また、風速とNa濃度の相関(図(3)-4)を取ると、正の相関が得られた。よって、Na濃度は風速に依存すると考えられる。Naはほぼ海塩由来で、泡が弾けたり、海岸に打ち付けられたりすることで発生する波しぶきが大気中で乾燥し、海塩エアロゾルとなる。よって、風が強い冬季にかけて濃度が高くなり、風が弱い夏季に濃度は低くなる傾向と一致する。また、CHAAMSにおいては、観測所の南に小高い丘があること、西から東にかけて海が広がっていることも影響し、北風が強い際に海塩粒子が増えたと考えられる。



図(3)-4 Na濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )と平均風速(m/s)の相関 (CHAAMS)

#### (4) 海塩由来物質 (Sea Water Components; SWC) の寄与

各サンプリング地点のエアロゾルサンプル中に含まれる海塩由来物質の割合を表(3)-1に示した。久米島、辺戸岬 (CHAAMS)、南大東島の三地点とも年間を通して、エアロゾルサンプル中に約50%のSWCが含まれていることが明らかになった。季節的な特徴は見られなかった。

エアロゾル中に含まれるSWCは海表面からの巻きあげに起因しており、先の図(3)-3、図(3)-4で示したように風速とも正の相関を示すことが明らかとなっている。

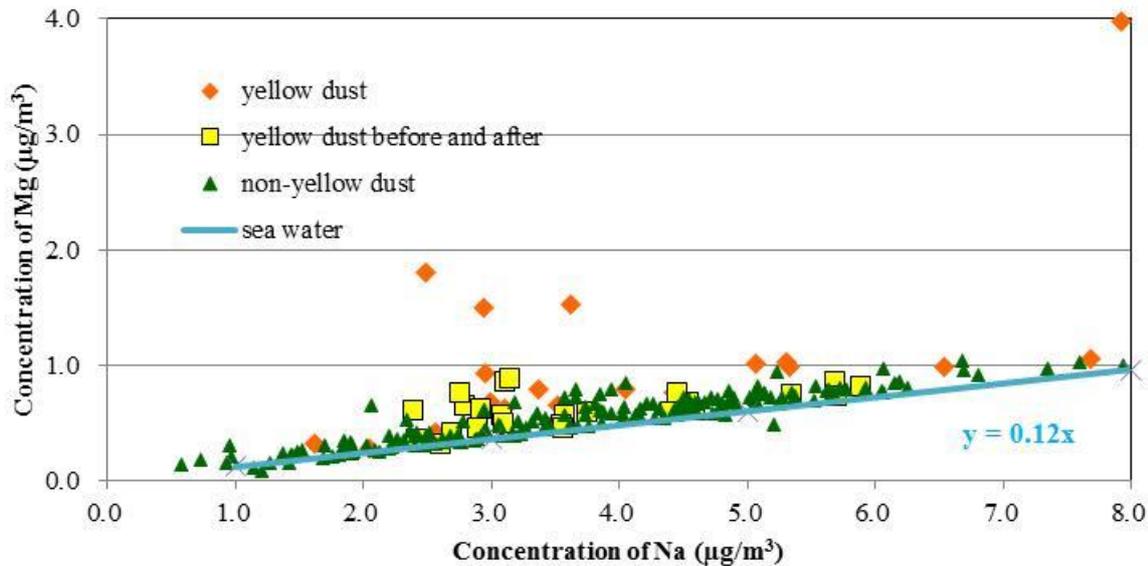
全体に占めるSWCの割合は、海塩由来物質が人為起源の物質とは異なった挙動をとるため季節によって変化しなかったと考えられる。また、風速だけでなく久米島、南大東島、CHAAMSの各サンプリング地点の地形、地質にも強く影響されると思われる。南大東島のSWCの割合が他の2地点に比べて低い値を示したのは比較的海岸から離れた場所に採集地点があったためと考えられる。

表(3)-1 エアロゾルに占める海塩成分の割合

| Sampling sites      | SWC(%) |     |     |                  |                  |                  |                  |
|---------------------|--------|-----|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                     | Mean   | Max | Min | spring (Mar-May) | summer (Jun-Aug) | autumn (Sep-Nov) | winter (Dec-Feb) |
| Kume Island         | 52     | 100 | 7   | 32               | 50               | 49               | 40               |
| CHAAMS              | 54     | 100 | 11  | 45               | 55               | 63               | 46               |
| Minami-daito Island | 43     | 70  | 5   | 38               | 76               | 54               | 39               |

### (5) NaイオンとMgイオンの関係

次に、NaイオンとMgイオンの関係を図(3)-5に示す。図(3)-5中の直線は、海水中のNaイオンとMgイオンの重量濃度比(0.12)を示す。多くの試料では、NaイオンとMgイオンの濃度比は、海水中の比に近い値を示した。しかし、黄砂発生前後や黄砂飛来時の試料では、Mgイオンが海水中の比よりも多く検出された。特に、黄砂時の試料では、その比は際立って大きくなる傾向が見られた。このことから、NaイオンとMgイオン濃度を調べるだけで、黄砂の影響を受けたかどうか診断できる指標になることがわかった。



図(3)-5 WSCC中のMgとNaイオンの相関

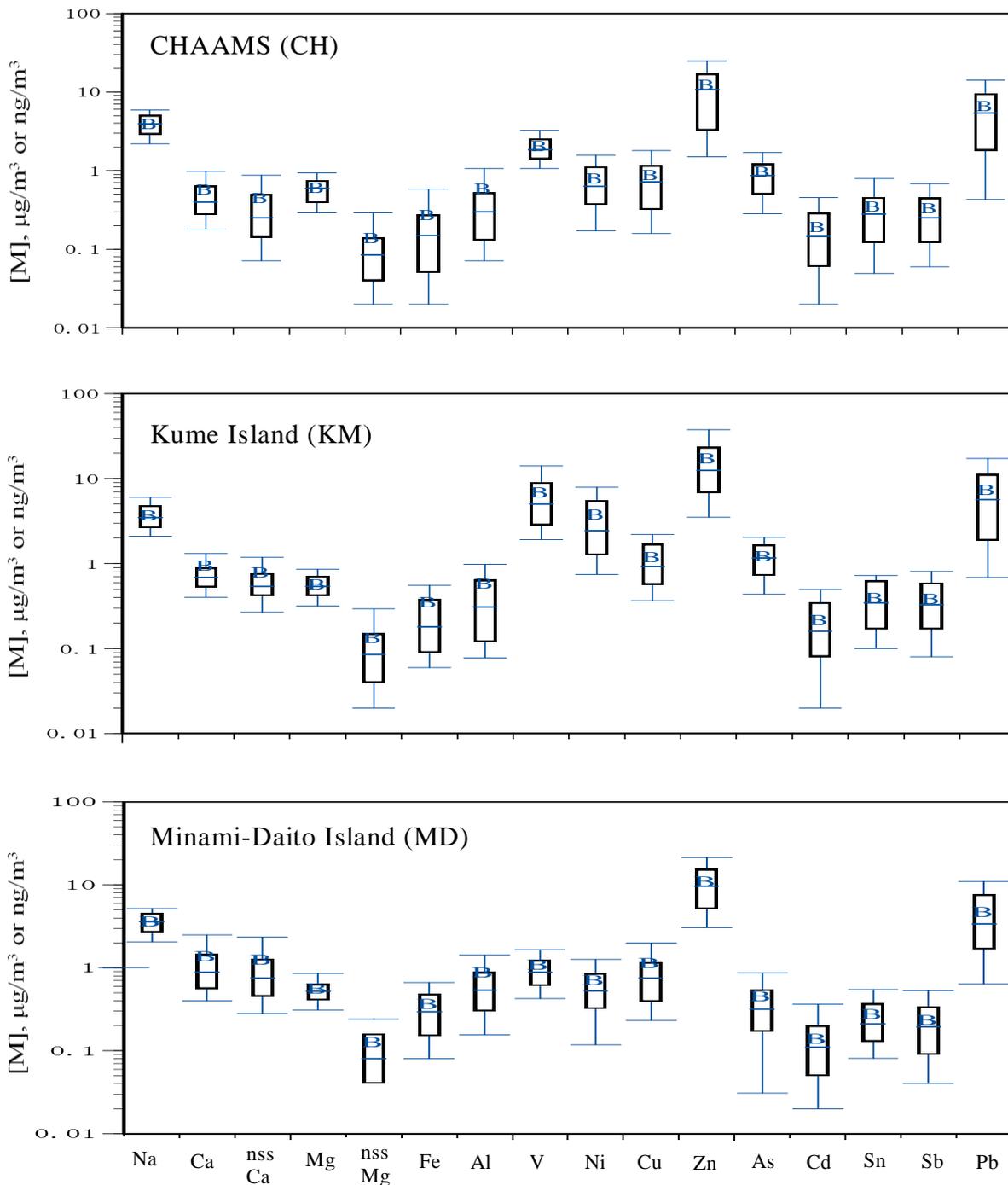
### (6) エアロゾル中の金属成分について

辺戸岬は2006年1月から2010年8月末、久米島は2008年6月から2010年6月末、南大東島は2008年7月から2010年6月末までに採取した大気エアロゾルを用いて、金属成分の特徴を調べた。

主成分金属元素であるNa, Ca, Mg, Fe, Alの5元素と微量金属元素の全体的な挙動をBox plotで、辺戸岬、久米島、南大東島をそれぞれ図(3)-6に示した。また、最大値、最小値、最大値/最小値の比を表(3)-2に示した。これらから、各地点で比較的良く似た濃度範囲であることが明らかとなった。Ca, nss-Ca, nss-Mg, Fe, Alについては平均値が中央値よりもかなり高い値となり、濃度が高いか低いかの二極化する結果となった。また、全体を通して、三地点ともNaは大きな濃度変化はなく、max/minが辺戸岬で13.7、久米島で13.7、南大東島で10.0となった。一方、Alは濃度差が大きく、久米島で1214、辺戸岬で32543、南大東島で577となり、辺戸岬が最も濃度範囲が広がった。同様に、Zn, As, Pbもそれぞれ久米島が110, 279, 141、辺戸岬が6213, 3426, 4929、南大東島が34.4, 180, 94.8となり、辺戸岬が最も濃度範囲が広い結果となった。この結果は、各地点の降水量などの気象的条件や地形などの地理的条件が影響していると考えられるが、今回用いたエアロゾル試料は、1週間単位のサンプリングで集めたものなので、刻々と変わる気象的条件を考慮するのは難しい。

経年変化については、海塩由来金属であるNa, Mgは目立った変動はなく、毎年ほぼ一定となっ

た。地殻由来金属であるCa, nss-Ca, Fe, Alは三地点共通し、増加傾向であった。これは中国大陸内陸部の砂漠化の影響と考えられる。黄砂は自然現象だが、起源である内陸部の乾燥地帯では、放牧が行われている。羊や山羊は根ごと草を食べてしまうため、その後植物は生えなくなり砂漠化が進行して行くと考えられている。また、中国沿岸部と内陸部の経済格差は大きく、貧しい内陸部では無計画な開墾が進み、砂漠化に拍車をかけている、と報告されている。



図(3)-6 辺戸岬、久米島、南大東島で採取した大気エアロゾル中の金属成分濃度 (Na~Alの単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、V~Pbの単位は $\text{ng}/\text{m}^3$ )

表(3)-2 各サンプリング地点における金属成分濃度の最大値、最小値、最大値/最小値比  
(各地点の成分濃度の単位は、上段の成分は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、下段の成分は $\text{ng}/\text{m}^3$ )

| KM      | Na    | Ca     | nss-Ca | Mg   | nss-Mg  | Fe      | Al       |         |         |       |
|---------|-------|--------|--------|------|---------|---------|----------|---------|---------|-------|
| max     | 10.30 | 11.60  | 11.38  | 1.99 | 1.29    | 7.44    | 11.40    |         |         |       |
| min     | 0.75  | 0.32   | 0.20   | 0.12 | 1.18E-3 | 2.07E-2 | 9.39E-03 |         |         |       |
| max/min | 14    | 36     | 58     | 17   | 1088    | 359     | 1214     |         |         |       |
|         | V     | Mn     | Ni     | Cu   | Zn      | As      | Cd       | Sn      | Sb      | Pb    |
| max     | 35.99 | 107.15 | 20.80  | 5.95 | 100.76  | 4.03    | 0.83     | 1.27    | 1.30    | 27.61 |
| min     | 0.45  | 0.24   | 0.30   | 0.06 | 0.92    | 1.44E-2 | 1.00E-03 | 3.39E-2 | 2.81E-2 | 0.20  |
| max/min | 81    | 448    | 70     | 96   | 110     | 279     | 826      | 38      | 46      | 141   |

| CH      | Na    | Ca     | nss-Ca | Mg   | nss-Mg  | Fe       | Al       |          |          |        |
|---------|-------|--------|--------|------|---------|----------|----------|----------|----------|--------|
| max     | 7.94  | 10.70  | 10.40  | 3.97 | 3.02    | 7.03     | 19.11    |          |          |        |
| min     | 0.58  | 0.07   | 0.01   | 0.09 | 9.06E-4 | 4.41E-3  | 5.87E-04 |          |          |        |
| max/min | 14    | 146    | 695    | 4    | 3337    | 1593     | 32543    |          |          |        |
|         | V     | Mn     | Ni     | Cu   | Zn      | As       | Cd       | Sn       | Sb       | Pb     |
| max     | 11.23 | 109.46 | 5.25   | 6.12 | 77.39   | 8.34     | 1.52     | 2.86     | 3.29     | 295.88 |
| min     | 0.17  | 0.14   | 0.06   | 0.01 | 0.01    | 2.44E-03 | 1.92E-03 | 2.45E-03 | 3.63E-03 | 0.06   |
| max/min | 66    | 793    | 89     | 1066 | 6214    | 3426     | 791      | 1167     | 907      | 4929   |

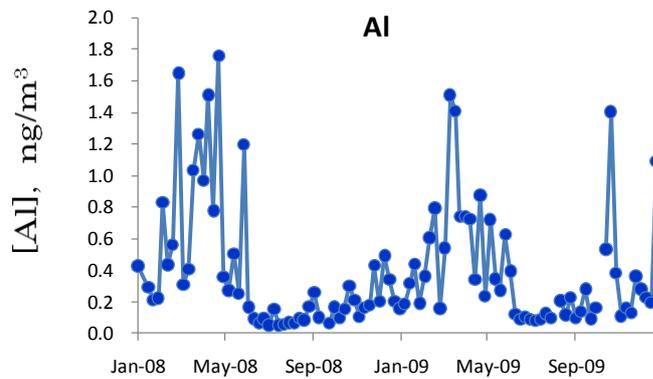
| MD      | Na    | Ca    | nss-Ca | Mg    | nss-Mg | Fe   | Al    |      |      |       |
|---------|-------|-------|--------|-------|--------|------|-------|------|------|-------|
| max     | 9.48  | 10.31 | 10.06  | 1.84  | 1.40   | 6.77 | 12.55 |      |      |       |
| min     | 0.95  | 0.19  | 0.09   | 0.17  | 0.00   | 0.02 | 0.02  |      |      |       |
| max/min | 10    | 54    | 109    | 11    | 1996   | 310  | 578   |      |      |       |
|         | V     | Mn    | Ni     | Cu    | Zn     | As   | Cd    | Sn   | Sb   | Pb    |
| max     | 10.45 | 95.65 | 4.32   | 12.20 | 39.37  | 2.67 | 0.57  | 1.00 | 0.84 | 18.17 |
| min     | 0.06  | 0.80  | 0.01   | 0.09  | 1.14   | 0.01 | 0.01  | 0.02 | 0.01 | 0.19  |
| max/min | 166   | 120   | 576    | 140   | 34     | 180  | 90    | 50   | 90   | 95    |

一方、人為由来金属であるAs, Cd, Sn, Sb, Pbは2008年から辺戸岬で減少傾向がみられた。2008年に行われた北京オリンピックの影響で、開催前は大気環境改善策のため自動車や工場の排出に規制があり、開催後は清浄な大気環境を保持する動きがみられたことが要因と考えられる。久米島、南大東島はサンプリング期間が異なり、1年間のサンプルは2009年しかないため、直接比較することはできない。ただし、2010年は3月に大規模な黄砂が飛来したため、全体的に濃度が高くなった。

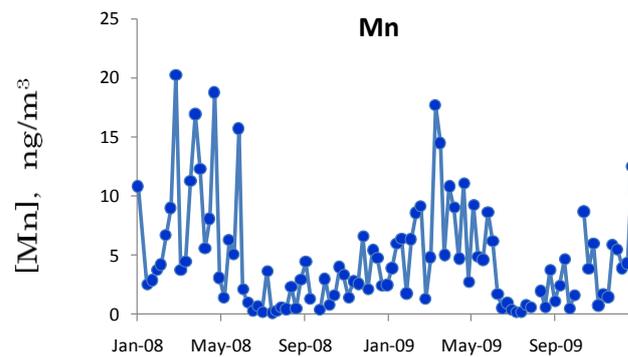
#### (6-1) 土壌起源由来の金属成分について

図(3)-7と図(3)-8は、土壌由来の金属成分として代表的なAlとMnについて、濃度変化を示したものである。両金属元素とも、高い値は、2月から5月の黄砂飛来時に観測され、最小となるのは、6月～9月の夏季であった。また、図(3)-9に示すように、AlとMnには強い相関 ( $R^2 = 0.775$ ) が見

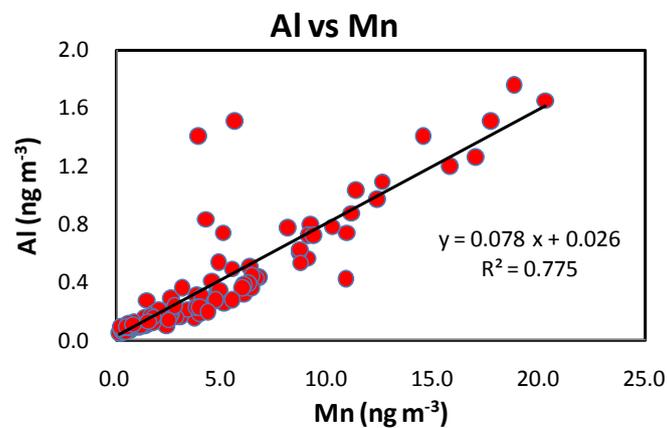
られたことから、土壌成分の挙動は似ていることが明らかとなった。ここで、Alとの間には、非海塩性Ca (nss-Ca) が、 $R^2 = 0.97$ 、非海塩性Mg (nss-Mg) が $R^2 = 0.97$ 、Feが $R^2 = 0.98$ の強い相関を示した。よって、辺戸へ飛来してくるエアロゾルにおいて、土壌起源成分は成分比が保存されていることが明らかとなり、Alの濃度をもとに他の土壌由来成分濃度を算出することが可能となった。



図(3)-7 辺戸で採取したエアロゾル中のAl濃度の経年変化



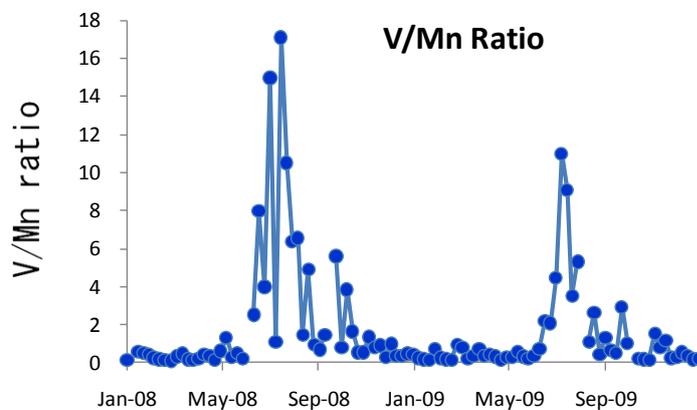
図(3)-8 辺戸で採取したエアロゾル中のMn濃度の経年変化



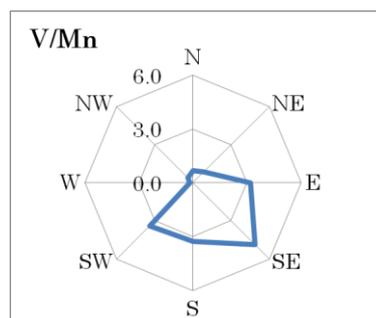
図(3)-9 辺戸で採取したエアロゾル中のAlとMn濃度の関係

## (6-2) V/Mn比について

重油燃焼の指標として用いられるV/Mn比を調べた。図(3)-10と図(3)-11にV/Mn比の時間変化およびV/Mn比と風向の関係を示す。V/Mn比は、夏季に高く、秋季から春季にかけて低くなった。また、南東方向からの気塊が輸送される際にV/Mn比が高くなる傾向があった。沖縄島には、4つの火力発電所（牧港発電所：重油・灯油、石川発電所：重油・灯油、具志川発電所：石炭、金武発電所：石炭）があり、それらは、CHAAMSの南に位置している。高いV/Mn比はおそらくそれら発電所の影響によるものと考えられる。ここで、VとMnそれぞれの濃度変化を調べてみると、Vの最小と最大の差（最大/最小）は、66倍であったのに対し、Mnのそれは、793倍であった。よって、V/Mn比に大きく影響を与えているのは、Mnの濃度である。夏場の高いV/Mn比の原因として、土壌起源であるMnが低くなったことと、CHAAMSの南に位置する火力発電所から排出されるVがCHAAMSに輸送されたためであると考えられる。



図(3)-10 辺戸で採取したエアロゾル中のV/Mn濃度比



図(3)-11 辺戸における風向別V/Mn濃度比

さらに、V/Mn比が高くなった試料における他の化学成分濃度を調べ、表(3)-3に示す。表(3)-3に示すように、V/Mn比が高くても、水溶性有機炭素（WSOC）や $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度は、全平均値よりもかなり低い値を示した。よって、CHAAMSにおいて、夏季には、V/Mn比が高く、地元の火力発電所の影響は見られるものの、他の化学成分濃度は低く、それらに対する火力発電所の影響は小さいことが明らかとなった。

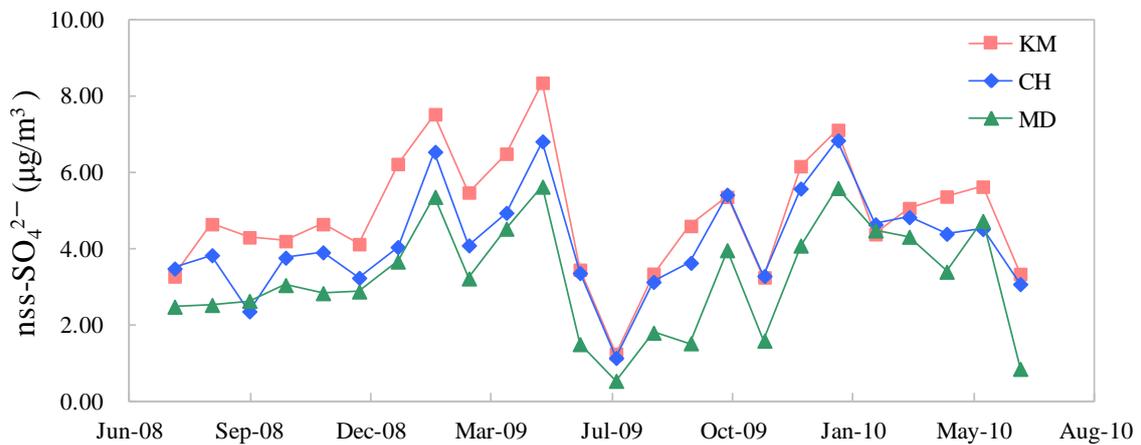
表(3)-3 V/Mn濃度比が高い際のWSOC,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  濃度

| サンプル番号    | V/Mn比 | 有機炭素<br>( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) | $\text{nss-SO}_4^{2-}$<br>( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) | $\text{NO}_3^-$<br>( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) |
|-----------|-------|----------------------------------|--|---|
| 080715-22 | 17.1  | 0.45                             | 0.93   | 0.63  |
| 080701-08 | 15.0  | 0.50                             | 1.07   | 0.73  |
| 090707-14 | 11.0  | 0.26                             | 0.54   | 0.30  |
| 090714-21 | 9.1   | 0.25                             | 0.51   | 0.45  |
| 全平均       | 1.7   | 0.73                             | 4.05   | 1.10  |

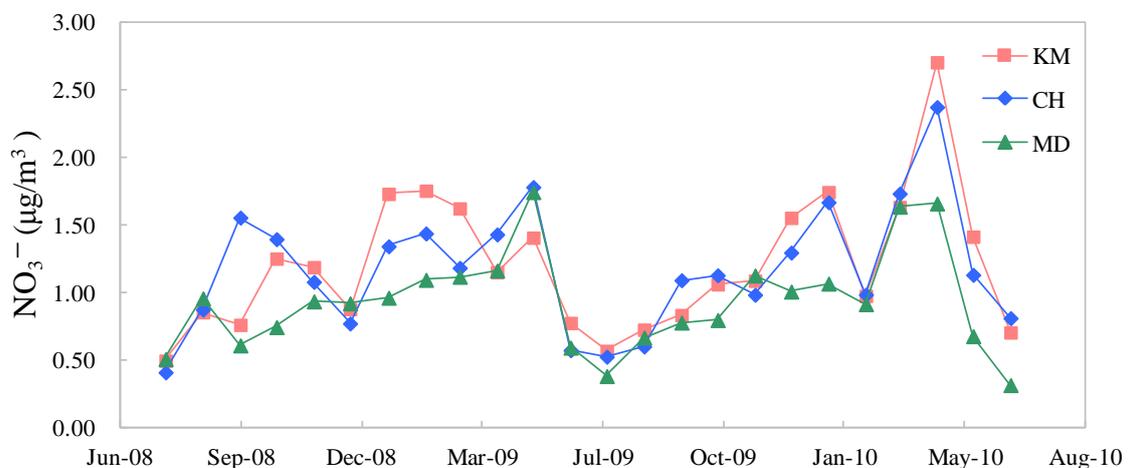
## (7) 陰イオンについて

## (7-1) 辺戸岬・久米島・南大東島における主要な陰イオンの経時変化

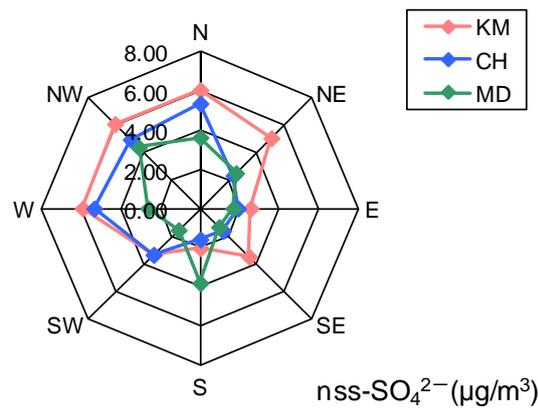
辺戸岬 (CHまたはCHAAMS)、久米島 (KM)、南大東島 (MD) における非海塩性硫酸 ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) および硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の月平均値を図(3)-12、図(3)-13に、また、それぞれのBack Trajectory解析の結果を図(3)-14と図(3)-15に示す。



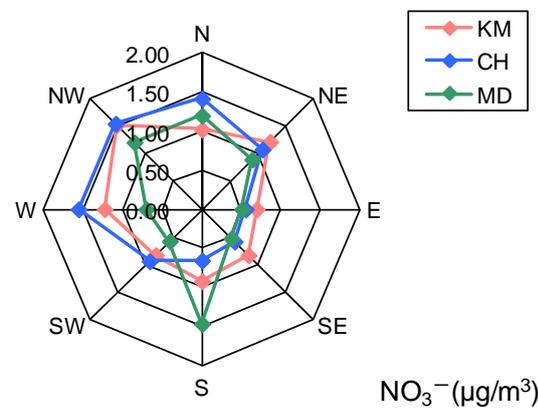
図(3)-12 非海塩性硫酸イオンの月平均濃度と空間分布



図(3)-13 硝酸イオンの月平均濃度と空間分布



図(3)-14 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (μg/m<sup>3</sup>) のバックトラジェクトリー解析



図(3)-15 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (μg/m<sup>3</sup>) のバックトラジェクトリー解析

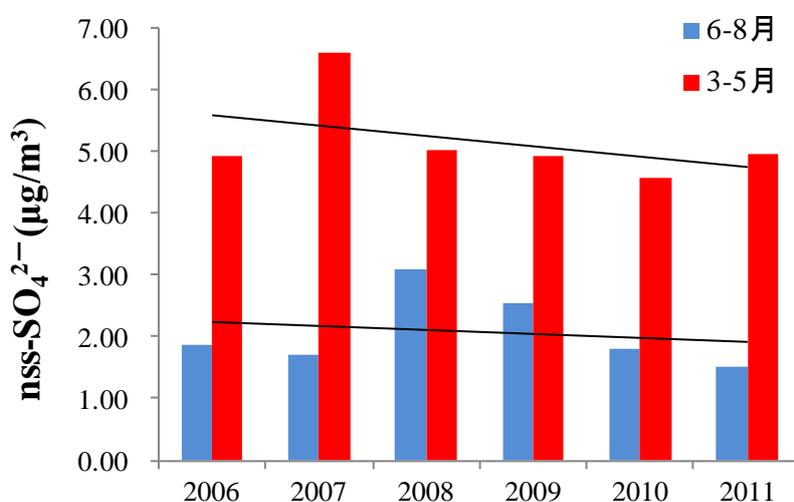
季節変動では夏に減少し、冬から春にかけて増加する傾向がNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>で見られた。加えて、Back Trajectory解析の結果からこれらの成分は北から西にかけて高濃度を示すことが確認できた。季節変動とBack Trajectoryの傾向は久米島、辺戸岬、南大東島で共通するものであり、三地点においてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がアジア大陸から長距離輸送されていることを示唆している。

また、三地点におけるnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の季節変動では大陸性気団の支配が最も強くなる春に久米島、辺戸岬、南大東島の順に濃度の減少が確認できた。それに対して、海洋性気団の支配が最も強くなる夏には三地点間の濃度差がほぼゼロになるという現象も確認できた。Back Trajectory解析においても、北から西にかけては久米島、辺戸岬、南大東島の順の濃度が減少することが確認できた。三地点間におけるこれらの明確な濃度差は各サンプリング地点とアジア大陸との距離の差に起因すると考えられる。

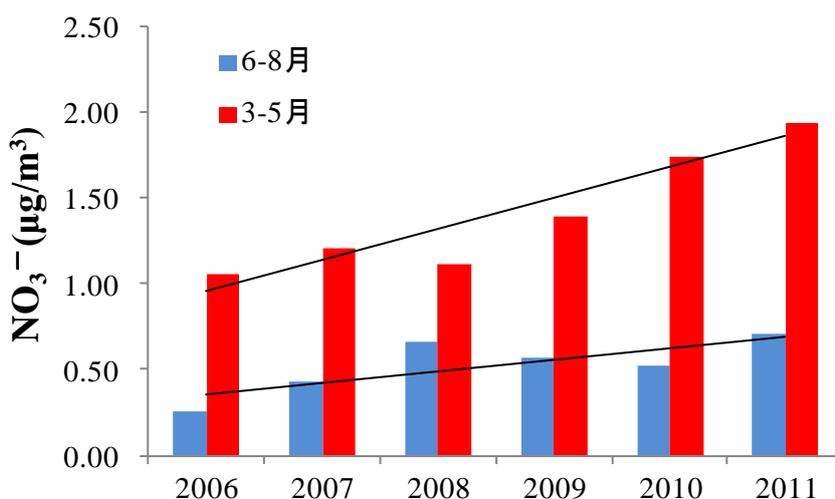
しかし、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と同じく代表的な越境汚染物質と考えられるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>ではnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のような明確な濃度差は確認できなかった。ただし、濃度差としては小さいが久米島、辺戸岬、南大東島の順に濃度が小さくなる現象はほぼすべての季節で確認できたため、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>も輸送過程においてアジア大陸との距離の影響を少なからず受けたと考えられる。

## (7-2) 非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの経年変化

2005年8月から2011年12月まで辺戸岬（CHAAMS）での観測から $\text{NO}_3^-$ と非海塩性硫酸イオン（ $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ）の年変化率を春（3-5月）と夏（6-8月）に分けて算出した。 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の年変化は春夏ともに減少傾向にある（図(3)-16）。しかし、2007年を除けば春はほぼ一定濃度で推移している。2007年は北京オリンピック開催の前年にあたり、工事が急速に進められるなどの経済活動を受けて、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が高濃度になったと考えられる。中国では急速な経済発展に伴って石炭等の化石燃料の消費は増加し、 $\text{SO}_2$ の排出量も増加していたが、近年では $\text{SO}_2$ の排出量は減少していると報告されている<sup>6)</sup>。これは脱硫装置の普及による効果が大きいと考えられており、本研究において見られた $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の減少傾向は、Luら<sup>6)</sup>やOharaら<sup>7)</sup>の排出に関するモデル計算に合致するものであった。



図(3)-16 非海塩性硫酸イオンの経年変化



図(3)-17 硝酸イオンの経年変化

$\text{NO}_3^-$ の年変化率は春夏ともに年々増加傾向にあり、それぞれの傾き(春:0.15, 夏:0.07)から大陸性気団の寄与が大きい春の増加速度は夏の約3倍であることが確認できた(図(3)-17)。特に、越境汚染と考えられる春は+17%/yearと増加傾向が顕著である。アジア全体における $\text{NO}_x$ の排出量は年々増加傾向にあると報告されおり、本研究の結果である $\text{NO}_3^-$ の増加傾向(+17%/year)はアジア大陸から越境してくる $\text{NO}_x$ が増加していることを明確に反映している。本研究では大気中における $\text{NO}_3^-$ や $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の挙動はそれぞれ異なっていることが明らかになり、 $\text{NO}_3^-$ の増加傾向は今後も沖縄において観測し続けていく必要がある。

### (7-3) 陰イオンの空間分布

異なる地域の間を空気の成分が輸送される時間スケールは様々で、その一つに対流圏下層の水平方向の流れがある。この場合、風速は一般に5 m/s程度で、風は約1日で化学種やその前駆物質を排出源から数百kmも運ぶ。より長い時間スケールでは、風により大陸横断する気塊(および排出物質)の輸送は数日間で行われる。反応性が低く難溶性の化学種はこの時間スケールと同程度、またそれ以上の期間大気中にとどまる<sup>8)</sup>。

$\text{NO}_3^-$ や $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が長距離輸送される過程でどのような空間的分布をとるのかを把握するため、経度で表したサンプリング地点ごとの季節平均を図(3)-18と図(3)-19に示す。

$\text{nss-SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ を比較すると、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ がアジア大陸との距離の影響を強く受け、久米島、辺戸岬、南大東島の順に顕著に濃度が減少しているのに対し、 $\text{NO}_3^-$ では濃度は減少しているがその濃度差が小さいことが確認できた。

最も大陸性気団の支配が強い春における $\text{nss-SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の傾きはそれぞれ $-0.48 \mu\text{g m}^{-3} \text{ degree}^{-1}$ 、 $-0.03 \mu\text{g m}^{-3} \text{ degree}^{-1}$ と $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の距離に応じた減少傾向が非常に強いことが明らかになった。

以下に、このような現象をヘンリーの法則(Henry's law)から考察する。溶液に溶けるが化学変化を起こさないという単純な化学種の場合には、(4)式のように表現される。

$$[C_{\text{aq}}] = H_c [C_{\text{g}}] \quad (4)$$

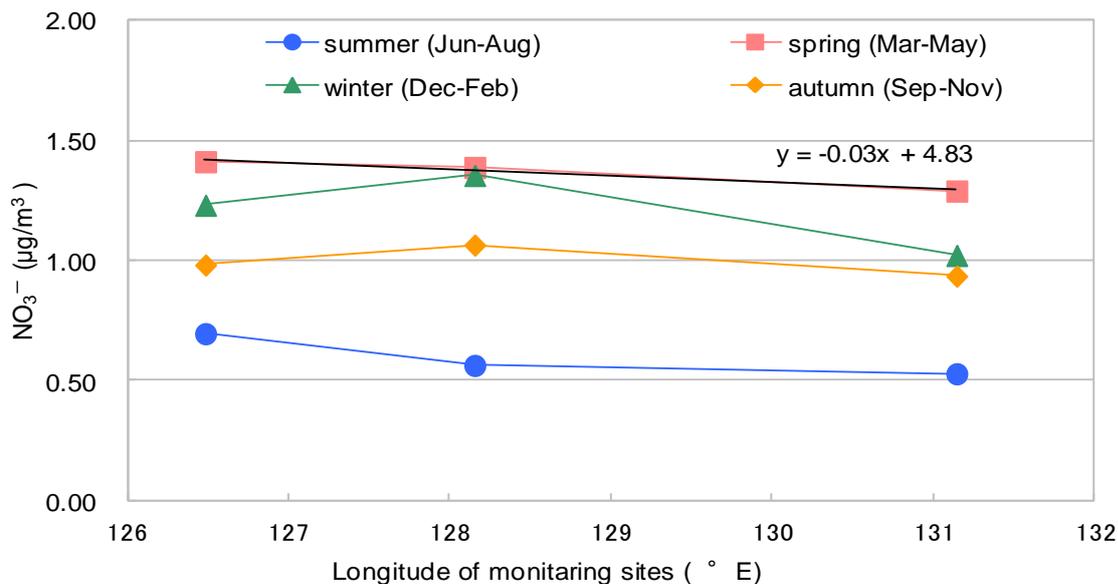
ここで、 $H_c$ はヘンリー一定数で、 $[C_{\text{g}}]$ と $[C_{\text{aq}}]$ はそれぞれ化学種Cの気相中の分圧及び液相中の濃度である。 $H_c$ は気相中の分子の液相中への溶けやすさの基準とみなせる<sup>9)</sup>。表(3)-4に代表的な化学種のヘンリー一定数を示す。

$\text{NO}_3^-$ はガス状窒素酸化物( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ )が酸化されることで生成されるが、窒素酸化物( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ )のヘンリー一定数が非常に小さいことから気相中での酸化反応のみによって生成される<sup>9)</sup>。気相中での酸化反応はヒドロキシルラジカルによるものが主であるが、濃度が低いため、反応速度は比較的遅く(約24時間)、大気中からの除去にも時間がかかると推測される。従って、発生源からの拡散範囲は比較的広くなり、本研究の三地点間の濃度差も小さくなったと考えられる。ただし、 $\text{HNO}_3$ のヘンリー一定数は非常に大きいため、一旦、 $\text{NO}$ や $\text{NO}_2$ から $\text{HNO}_3$ に酸化されれば容易にエアロゾルを含む液相に取り込まれ、乾性・湿性沈着過程を経て大気中から除去されると考えられる。

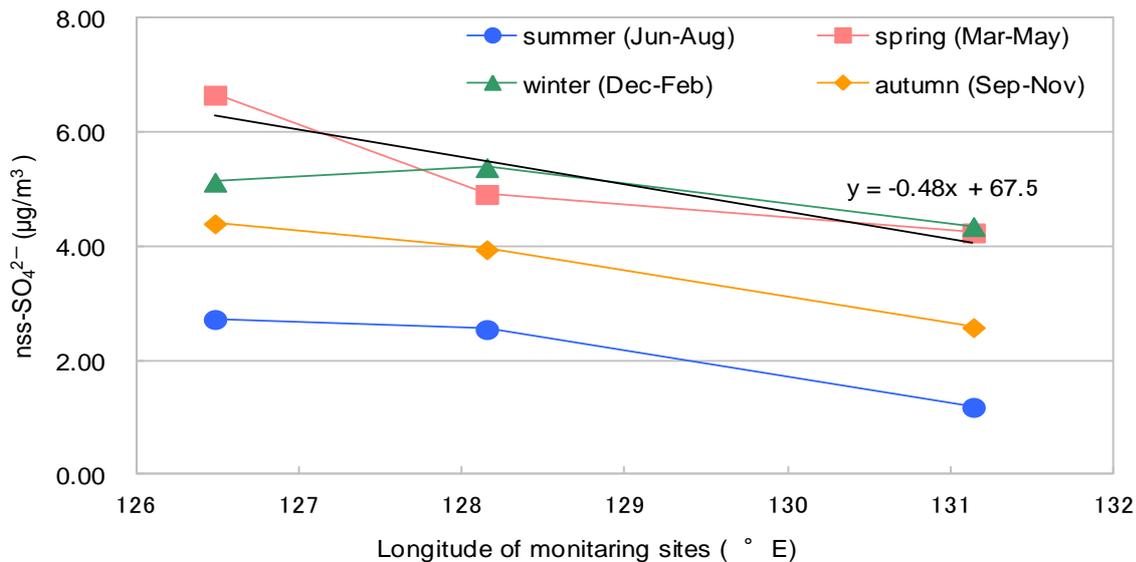
$\text{SO}_4^{2-}$ の主な前駆体である $\text{SO}_2$ のヘンリー一定数は比較的大きく、エアロゾルを含む液相中に取り込まれやすい。一旦、液相に取り込まれると、過酸化水素等の酸化剤に素早く酸化され、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ が生

成される。その後、液相中の $H_2SO_4$ は、乾性・湿性沈着により、大気中から除去される。従って、発生源がアジア大陸と仮定した長距離輸送では酸化された $SO_2$ が徐々に沈着するため、アジア大陸と最も近い久米島で最高濃度を示し、発生源との距離に応じて減少したと考えられる。また、 $NO_3^-$ に比べて $nss-SO_4^{2-}$ の三地点間の濃度差が大きかったのは $SO_2$ の酸化反応が窒素酸化物に比べて早いためと推測される。

加えて、空間分布の把握により海洋性気団の支配が強くなる夏にも久米島、辺戸岬、南大東島の順に濃度が減少していることが明らかになった。この現象は沖縄島におけるローカル汚染物質が久米島に輸送されていることを示唆している。



図(3)-18  $NO_3^-$ の季節ごとの平均濃度と緯度の関係(2009)



図(3)-19  $nss-SO_4^{2-}$ の季節ごとの平均濃度と緯度の関係(2009)

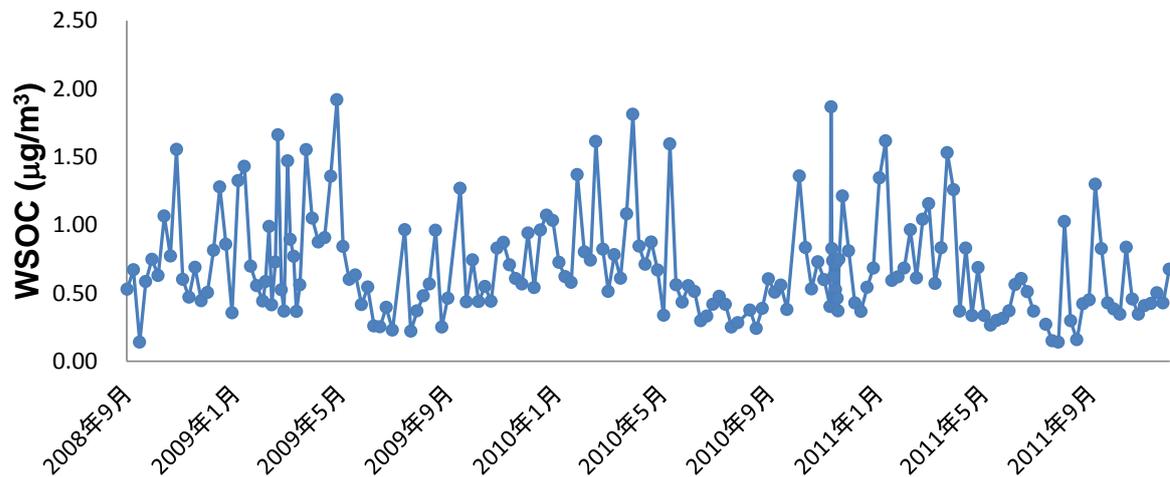
表(3)-4 ヘンリー定数

| Gas              | $H$ (mole L <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---|
| NO               | $1.9 \times 10^{-3}$                          |
| NO <sub>2</sub>  | $1 \times 10^{-2}$                            |
| N <sub>2</sub> O | $2.5 \times 10^{-2}$                          |
| HNO <sub>3</sub> | $2.1 \times 10^5$                             |
| SO <sub>2</sub>  | 1.24  |

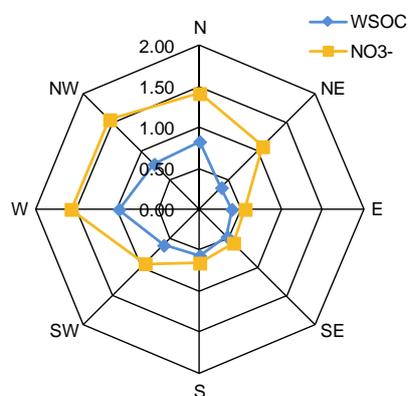
from Finlayson-Pitts and Pitts (2000)

## (7-3) 水溶性有機物 (WSOC) について

辺戸で2008年9月から2011年12月まで採取した大気エアロゾル中の水溶性有機物 (WSOC) の経年変化を図(3)-20に示す。WSOCの特徴として、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ や $\text{NO}_3^-$ と同様、夏季に低く、秋季から春季にかけて高いことがあげられる。また、図(3)-21にWSOC濃度と風向を示す。

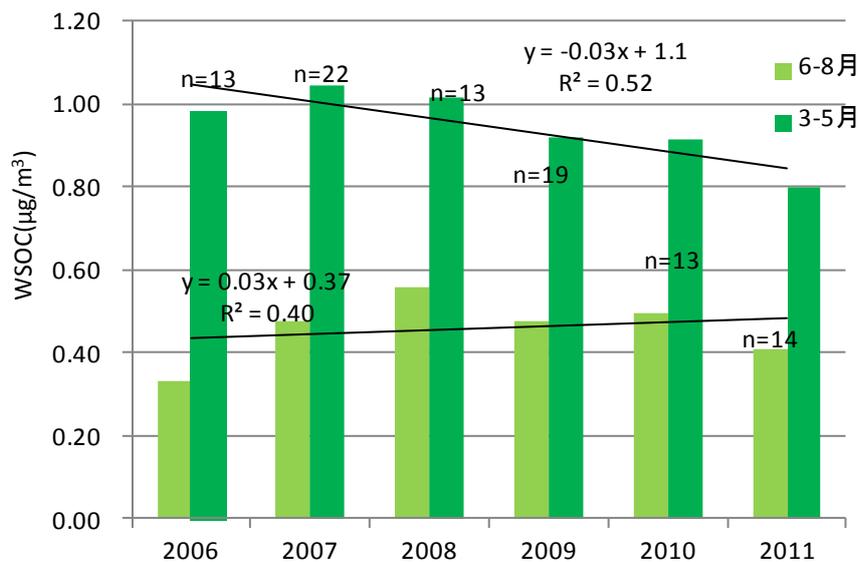


図(3)-20 水溶性有機物 (WSOC) の経年変化 (CHAAMS)

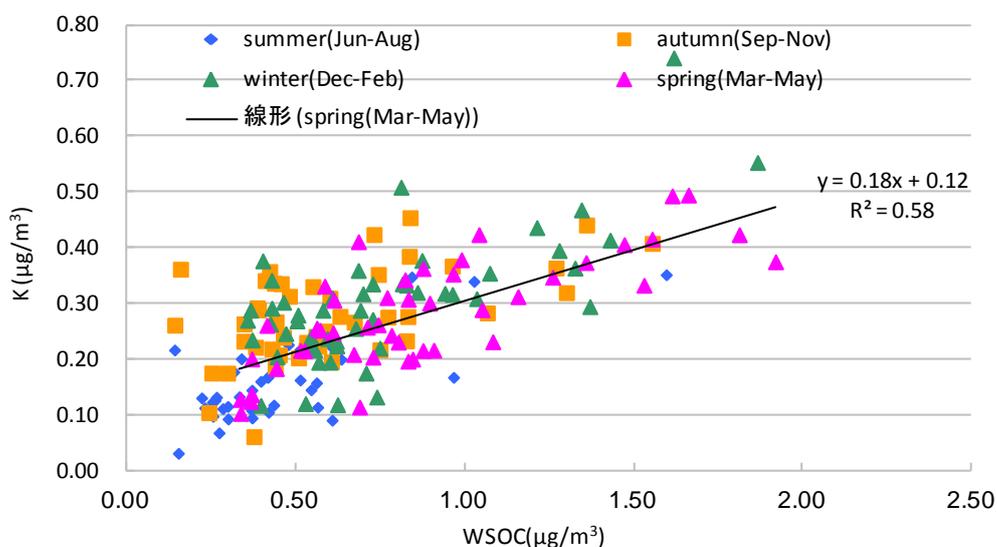
図(3)-21 WSOC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )と硝酸イオンのバックトラジェクトリー解析

WSOCの起源は海水、バイオマス燃焼、化石燃料の燃焼など多岐にわたっているが、経年変化や図(3)-21に示す硝酸イオン濃度と風向との関係に近いことから、WSOCはアジア大陸からの長距離輸送の影響を受けていると考えられる。

WSOCの年変化を2006年から2011年の試料を3-5月と6-8月に分けて図(3)-22に示す。3-5月の試料において、WSOCの平均濃度は、 $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度である。6-8月の試料の平均濃度が $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であるので、春季のエアロゾルには、夏季の約2倍有機物が多いことになる。3-5月の黄砂が沖縄に飛来する時期のWSOCは、2007年をピークに2011年にかけて減少傾向にある。年変化率は、約 $-3\%/\text{year}$ であり、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の変化率とほぼ同程度であった。



図(3)-22 WSOCの経年変化 (CHAAMS)



図(3)-23 KイオンとWSOCの関係 (CHAAMS)

さらに、WSOCの起源について考察した。図(3)-23にKイオンとWSOC濃度の関係を示す。中国農村部でのバイオマス燃焼の使用は大量のBC、OC発生をもたらすとされている<sup>10)</sup>。そこで、バイオマス燃焼の際に共に排出されると考えられるK<sup>+</sup>との季節ごとの相関を図(3)-23に示す。KイオンとWSOCは、春の試料においてより強い相関がみられた。

WSOCとK<sup>+</sup>は春に特に強い相関がみられたことから、アジア大陸におけるバイオマス燃焼起源の炭素成分の減少がWSOC年変化率の減少傾向の一因として考えられる。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

本研究により、沖縄に飛来する大気エアロゾルに含まれる水溶性化学成分濃度について、経年変化および季節変動を実験的に明らかにすることができた。また、本研究のように大気エアロゾルを複数年に渡って、連続的に採取し、化学成分の挙動および傾向を明らかにしていく研究は、地道ではあるが、基礎データの蓄積および大気質のモニタリングという点で、科学的にも意義深いものであると考える。

### (2) 環境政策への貢献

今後、さらに無機成分について、継続し分析することでデータを蓄積し、近年、経済発展が著しい東アジアにおける大気質の変化を実験データをもとに明らかにしていく。そのことで、将来の環境政策を立案する際の基礎データが提供できると考えている。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) T. TERAJI and T. ARAKAKI: Chemistry Letters, Vol. 39, No. 8, 900-901 (2010)

“Bimolecular rate constant between levoglucosan and hydroxyl radical: Effects of pH and temperature”

- 2) 半田大士、岡田孝一郎、中島仁美、新垣雄光: エアロゾル研究、25(3), 269-273, 2010

「沖縄辺戸岬で採取した大気エアロゾル中の過塩素酸イオン」

<その他誌上発表>

特に記載すべき事項はない。

### (2) 口頭発表(学会)

- 1) S. AZECHI, Y. SOMADA, M. IJYU, F. NAKAEMA, D. HANDA, T. ARAKAKI and A.

TANAHARA: European Geosciences Union 2010, Vienna, Austria (2010) “Impacts of long-range transport of metals from East Asia in bulk aerosols collected at the Okinawa archipelago, Japan”

- 2) D. HANDA, Y. SOMADA, M. IJYU, S. AZECHI, F. NAKEMA, T. ARAKAKI and A. TANAHARA:

- European Geosciences Union 2010, Vienna, Austria (2010) “Long-term observation of water-soluble chemical components in the bulk atmospheric aerosols collected at Okinawa, Japan”
- 3) 新垣雄光、齊藤究、岡田孝一郎、中島仁美: 光化学討論会、千葉大学 (2010) 「Fe(II)光生成に対するフルボ酸の寄与」
  - 4) Y. SOMADA, S. AZECHI, M. IJYU, F. NAKAEMA, D. HANDA, T. ARAKAKI, A. TANAHARA and M. FURUKAWA: PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010) “Analysis of Spatial and Temporal Distribution of Water-Soluble Anions and Organic Carbons Transported from East Asia in Bulk Aerosols Collected at the Okinawa Islands, Japan”
  - 5) S. AZECHI, Y. SOMADA, M. IJYU, F. NAKAEMA, D. HANDA, T. ARAKAKI, A. TANAHARA and A. ITOH: PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010) “Analysis of Spatial and Temporal Distribution of Acid-Digested Metals Transported from East Asia in Bulk Aerosols Collected at the Okinawa Archipelago, Japan”
  - 6) D. HANDA, K. OKADA, Y. KUROKI, Y. NAKAMA, H. NAKAJIMA, Y. SOMADA, M. IJYU, S. AZECHI, F. NAKAEMA, T. ARAKAKI and A. TANAHARA: PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010) “Long-term observation of water-soluble chemical components in the total suspended particles collected at Okinawa, Japan”
  - 7) T. TERAJI and T. ARAKAKI: PacifiChem 2010, Honolulu, Hawaii (2010) “Determination of the Bimolecular Rate Constants between Levoglucosan and Hydroxyl Radical – Effects of pH and Temperature”
  - 8) 杉田有加、畦地総太郎、伊集盛昭、仲栄真史哉、半田大士、新垣雄光、棚原朗、古川雅英: 第28回日本エアロゾル科学・技術討論会 (2011) 「東アジアから琉球諸島に長距離輸送された大気エアロゾルに含まれる水溶性陰イオンおよび水溶性有機炭素の時・空間分布分析」
  - 9) D. HANDA, K. OKADA, Y. KUROKI, Y. NAKAMA, H. NAKAJIMA, Y. SOMADA, M. IJYU, S. AZECHI, Y. OSHIRO, F. NAKAEMA, Y. MIYAGI, T. ARAKAKI, and A. TANAHARA: AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, USA (2011) “Long-term observation of water-soluble chemical components and acid-digested metals in the total suspended particles collected at Okinawa, Japan”
  - 10) Y. OSHIRO, A. ITOH, S. AZECHI, Y. SOMADA, D. HANDA, Y. MIYAGI, T. ARAKAKI, A. TANAHARA: AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, USA (2011) “Characterization of Heavy Metal Contents in the Bulk Atmospheric Aerosols Simultaneously Collected at Three Islands in Okinawa, Japan by X-ray fluorescence spectrometric method (XRF)”
  - 11) Y. SOMADA, S. AZECHI, M. IJYU, F. NAKAEMA, D. HANDA, Y. OSHIRO, Y. MIYAGI, T. ARAKAKI, A. TANAHARA and M. FURUKAWA: AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, USA (2011) “Spatial and Temporal Distribution of Water-Soluble Anions and Organic Carbons in Bulk Aerosols Collected at the Ryukyu Islands, Okinawa, Japan”

### (3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

### (4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

## 8. 引用文献

- 1) H. AKIMOTO: Science, 302, 1716-1719 (2003) “Global air quality and pollution”
- 2) D. JAFFE, E. PRESTBO, P. SWARTZENDRUEVER, P. WEISS-PENZIAS, S. KATO, A. TAKAMI, S. HATAKEYAMA, and Y. KAJII: Atmos. Environ., 39, 3029-3038 (2005) “Export of atmospheric mercury from Asia”
- 3) T. PRIMBS, S. SIMONICHI, D. SCHEDDING, G. WILSON, D. JAFFE, A. TAKAMI, S. KATO, S. HATAKEYAMA, and Y. KAJII: Environ. Sci. Technol., 41, 3551-3558 (2007) “Atmospheric outflow of anthropogenic semivolatile organic compounds from east Asia in spring 2004”
- 4) K. OKADA, Y. KUROKI, Y. NAKAMA, T. ARAKAKI, and A. TANAHARA: Environ. Sci. Technol., 40, 7790-7795 (2006) “Wavelength-dependence of photochemical formation of Fe(II) in aqueous extracts of aerosol particles collected in Okinawa, Japan”
- 5) H. NAKAJIMA, K. OKADA, Y. KUROKI, Y. NAKAMA, D. HANDA, A. ARAKAKI, and a. TANAHARA: Atmos. Environ., 42, 3046-4058 (2008) “Photochemical formation of peroxides and fluorescence characteristics of water-soluble fraction of bulk aerosols collected in Okinawa, Japan”
- 6) Z. LU, D. G. STREETS, Q. ZHANG, S. WANG, G. R. CARMICHAEL, Y. F. CHENG, C. WEI, M. CHIN, T. DIEHL and Q. TAN: Atmos. Chem. Phys., 10, 6311-6331 (2010) “Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000”
- 7) T. OHARA, H. AKIMOTO, J. KUROKAWA, N. HORII, K. YAMAJI, X. YAN and T. HAYASAKA: Atmos. Chem. Phys., 7, 4419-4444 (2007) “An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020”
- 8) T. E. GRAEDEL, and P. J. CRUTZEN, 著者, 河村公隆、和田直子 訳、: 学会出版センター (2004) 「地球システム科学の基礎 (Atmospheric Change – An Earth System Perspective)」
- 9) B. J. FINLAYSON-PITTS and J. N. PITTS, Jr.: Academic Press, San Diego (2000) “Chemistry of the upper and lower atmosphere”
- 10) 笠原三紀夫・東野達 編: 京都大学学術出版会 (2007) 「エアロゾルの大気環境影響」

## **Studies on Origin, Long-Range Atmospheric Transport and Photochemical Transformation of Organic Aerosols in East Asia and North Pacific**

**Principal Investigator:** Kimitaka KAWAMURA

**Institution:** Hokkaido University, Institute of Low Temperature Science

Nishi 8, Kita 19 Kita ku, Sapporo, 060-0819, Japan

Tel: +81-011-706-5457 Fax: +81-011-706-7142

E-mail: kawamura@lowtem.hokudai.ac.jp

**Cooperated by:** National Institute for Environmental Studies, University of the Ryukyus

[Abstract]

**Key Words:** Organic aerosols, Oxalic acid, Phthalic acid, Dicarboxylic acids, Photochemical ageing

Atmospheric aerosols, collected from China, Korea, and Japan, have been studied for organic chemical compositions and stable carbon and nitrogen isotopic compositions as well as inorganic ions. Aerosol samples collected in Sapporo for one year were also analyzed for radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) measurements. The aerosol samples collected at Manshan, 40 km north of Beijing, showed higher concentrations of dicarboxylic acids such as oxalic acid than those reported in Beijing. This result suggested secondary (photochemical) production of water-soluble organic acids during atmospheric transport. The day and nighttime concentrations of diacids also suggested nighttime aqueous phase production of oxalic acid via the oxidation of glyoxylic acid and other precursors. One-year observation of lipid class compounds including long-chain dicarboxylic acid and  $\omega$ -hydroxy fatty acids at Gosan site from Jeju Island, South Korea showed that Asian dusts derived from the desert regions in China are transported to East Asia and the western North Pacific. Long-term observation of marine aerosols collected at Chichi-jima in the western North Pacific demonstrated a seasonal increase in the concentrations of water-soluble dicarboxylic acids and total carbon during winter/spring, suggesting an enhanced transport of organic aerosols over the Pacific by a strong westerly wind in cold season. The relative abundance of oxalic acid in total diacids showed an increase for the last decade, suggesting an increased oxidizing capability of the atmosphere over the western North Pacific possibly due to the increased emission of  $\text{NO}_x$  and non-methane hydrocarbons.

We measured radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) content, a unique tracer to distinguish fossil and modern carbon, in total carbon (TC) and water-soluble organic carbon (WSOC) in atmospheric aerosols from Sapporo, northern Japan (43.07°N, 141.36°E) over a one-year period (2 September 2009 to 5 October 2010). Modern carbons are found to be more important than fossil carbon in both TC and WSOC, except for wintertime, with elevated levels in spring and summer. Further, WSOC fraction was found to contain more biogenic carbon than TC, indicating that water-soluble organic species are more contributed from plant-derived organic carbon via direct emission and photochemical production of water-soluble carbon by

the photochemical oxidation of biogenic hydrocarbons. Additional organic tracer analyses by GC/MS further revealed that fossil fuel combustion and biomass burning are the major sources of organic aerosols in winter whereas biogenic emissions followed by photochemical oxidation are significant for the production of organic aerosols during rest of the year, with enhanced contribution in spring, in northeastern Asia.

# 東アジアと北太平洋における有機エアロゾルの起源、長距離大気輸送と変質に関する研究



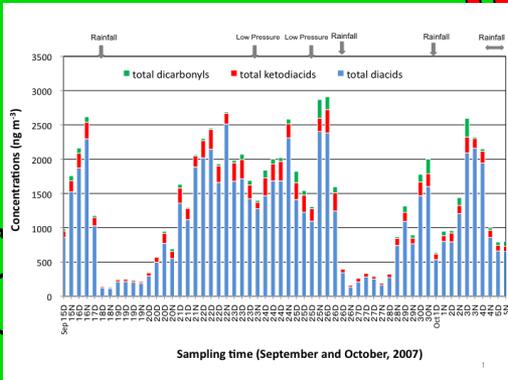
中国  
内陸

西安

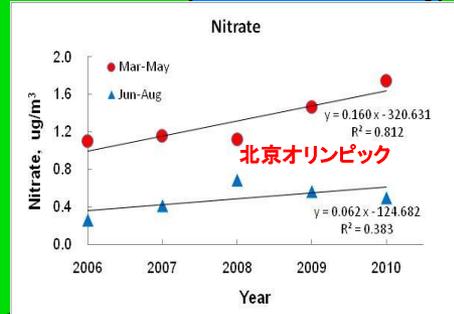
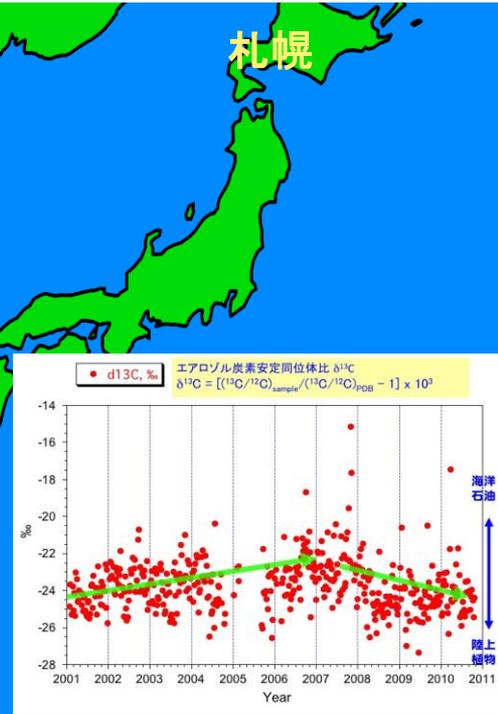
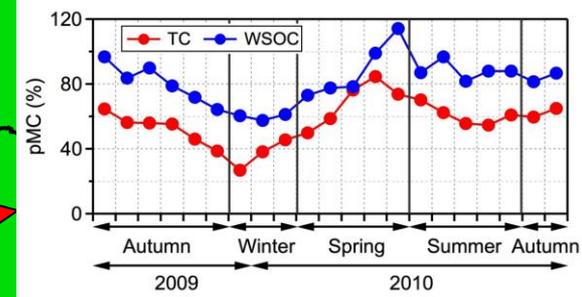
北京

濟州島

南京



北京近郊マンジャン



沖縄

父島

発生源域での観測



沿岸域での観測



リモートでの観測