

東アジアにおける水溶性有機エアロゾルの化学組成と 排出源に関する観測研究

—2009年度山本・正野論文賞受賞記念講演—

宮 崎 雄 三*

1. はじめに

大変榮譽ある賞をいただき、共同研究者の方々をはじめ、研究を行うにあたって様々なご協力をいただいた多くの関係者の皆様、学会関係者の方々に心から感謝申し上げます。私が有機エアロゾルの研究を始めて7年以上が経過しましたが、日々新たに知ることや新たな謎が多く、研鑽の毎日であります。受賞対象となった論文 (Miyazaki *et al.*, 2007) は、私の前の所属先である東京大学先端科学技術研究センターで行った仕事を執筆したもので、有機エアロゾルの組成を水溶性・揮発性という切り口から明らかにした論文です。

大気エアロゾルは太陽放射や赤外放射を散乱・吸収する効果に加えて、雲凝結核として雲粒の形成に寄与することにより地球の放射収支や降水過程に大きな影響を与えます。本論文の研究対象である有機エアロゾルは大気中の微小エアロゾルに占める質量割合 (20–90%) が大きいことが知られています (Kanakidou *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2007)。有機エアロゾルは粒子として大気中に直接放出されるもの (一次生成) に加え、大気中で揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) 等の反応性気体が光化学反応を経て、より揮発性の低い物質へと変化し二次的に生成されるもの (二次生成) があります。二次生成された有機エアロゾルはいくつかの極性官能基を有し、これまでの研究で無機塩 (主に硫酸塩) と同程度に高い雲

凝結核能を持つことが示唆されています (Novakov and Penner 1993; Facchini *et al.* 1999)。この二次有機エアロゾルが、どのような発生源から如何に生成されるかは有機エアロゾル研究の主要なテーマです。

発生源の中でも都市域における化石燃料の燃焼等、人為起源の有機エアロゾルについて、その化学組成や生成過程を正しく理解することは、より広域のエアロゾル分布や放射強制による気候影響を正確に理解する上で重要です。この10年ほどの間に、新たな計測手法の開発・進捗や野外観測・室内実験による研究の進展により、有機エアロゾルについての理解は大きく深まりました。しかしながら、世界的に見ても人為起源エアロゾルの生成量が多い東アジアにおいては、有機成分の大部分の化学組成や生成過程等の理解は不十分です。本研究を始めた時点では、二次有機エアロゾル生成への人為起源の寄与が大きく、半日から数日という時間スケールで大部分が生成されることが実大気観測から明らかになってきていました (de Gouw *et al.* 2005)。それと同時に都市域でも清浄地域においても、モデルによる有機エアロゾル濃度のシミュレーション結果は観測値を大幅に過小評価するなどの問題が明らかになっていました (Heald *et al.* 2005; Volkamer *et al.* 2006)。

個々の有機化合物の種類・数の多さや測定の実験的困難さなどの理由から、これまで実大気中で同定された有機エアロゾルの組成は質量比にして全体の約10–30%に過ぎません (Simoneit *et al.* 2004)。多数の化合物で構成される有機エアロゾルを包括的に理解する手段として、その水溶性、揮発性、酸化の度合いなどエアロゾルの化学的性質に応じてより少ない数のグループに分類するという考え方があります。中でも二次有機エ

* 北海道大学低温科学研究所。

—2011年9月26日受領—

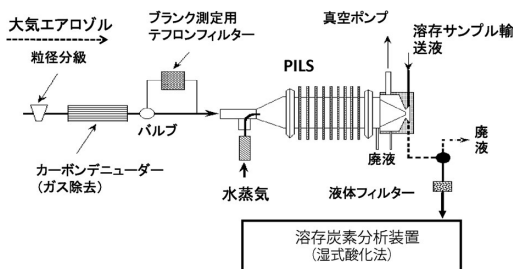
—2011年11月6日受理—

エアロゾルは極性官能基を有することから、私は主に有機エアロゾルの「水への溶けやすさ」という観点から、その化学組成の情報をもとに起源や生成過程を理解するための研究を進めてきました。

大気エアロゾル中の水溶性有機炭素 (Water-Soluble Organic Carbon : WSOC) はエアロゾルの吸湿特性に影響を与え雲凝結核として寄与するなどエアロゾルによる放射影響・気候変動を評価する上で重要な因子です (Roesler and Penner 2010)。また、WSOC は大気中で二次的に生成される有機エアロゾル量を反映していると考えられています。大気中の有機エアロゾルは化学組成が多様であり濃度の時間・空間変動が大きいため、その化学組成等の理解を進展させる上で、高い時間分解能での測定が鍵となっています。本論文では、野外観測での高時間分解能測定による WSOC と、同時測定した有機成分の揮発性情報を室内実験の結果と併せて解析することで、揮発性に基づく WSOC の組成を明らかにする研究に取り組みました。

2. WSOC 測定装置と先行研究

本論文において主要なツールとなった WSOC 測定装置の概略図を第 1 図に示します。まず、大気中のエアロゾルを粒子液化捕集装置 (Particle-into-Liquid Sampler : PILS) (Weber *et al.* 2001) という捕集部に連続的に導入します。次に PILS 内部において、過飽和の水蒸気と混合させることでエアロゾルを液滴に成長させます。液滴となったエアロゾルは石英ガラス製の壁に衝突後、全有機炭素計 (Total Organic Car-



第 1 図 粒子液化捕集法 (PILS) を用いた実時間 WSOC 測定装置の構成図。PILS で過飽和の水蒸気と混合させることで、エアロゾルを液滴に成長させる。液滴は有機炭素測定装置 (TOC 計) に連続的に導入され、エアロゾル中の水溶性有機炭素が検出される。

bon Analyzer : TOC 計) に連続的に導入されます。TOC 計では、測定対象となるエアロゾル中の有機化合物を紫外酸化させることにより水溶液中で二酸化炭素 (CO_2) を生成し、導電率により有機炭素濃度として検出します。この測定装置により、6 分の時間分解能で大気エアロゾル中の WSOC 濃度を定量することが可能です (Sullivan *et al.* 2004 ; Miyazaki *et al.* 2006)。なお、ここでの WSOC とは測定上の定義であり、「PILS において過飽和条件下で捕集され、TOC 計によって検出されたエアロゾル中の有機炭素」とします。

本論文に先立ち、東京都市部で行ったエアロゾル観測において、直接測定した WSOC 値と有機炭素 (Organic Carbon : OC) 濃度などから算出した二次有機エアロゾル推定値とは誤差の範囲内で定量的に良い一致を示しました (Miyazaki *et al.* 2006)。二次有機エアロゾルは全量の直接測定が難しいのですが、この結果から都市域では WSOC が二次有機エアロゾルの良い指標となることを示しました。本論文ではさらに、二次生成される WSOC の化学組成を明らかにするため、組成と密接に関係する WSOC の揮発特性に着目したのです。

3. 熱・光学分離法を用いた有機エアロゾルの揮発特性実験

ここで WSOC の化学組成を理解する上でもう一つの鍵となった揮発特性の測定について説明します。本研究で用いた炭素分析計 (Birch and Cary 1996) は熱・光学分離法と呼ばれる手法により、エアロゾル中の OC 及び元素炭素 (Elemental Carbon : EC) を揮発特性の違いを利用することで測定します。まず、エアロゾルを捕集した石英繊維フィルターをヘリウムで満たされた環境条件下で段階的に昇温させ、OC を CO_2 に酸化・気化分離します。ここで気化せずに残った炭素成分を EC とします。続いて酸素を加えることで同様に EC を CO_2 に酸化・気化させます。OC も EC も各々 CO_2 に酸化させたのち、この CO_2 量を非分散型赤外線 (Non-Dispersive Infrared : NDIR) 吸収法で検出することで OC 及び EC 濃度として定量します。ここで注意が必要なのは昇温過程で OC の一部が炭化 (EC 化) し、その後の酸素を加えた環境条件下で EC として検出されてしまうことです。この測定装置では OC と EC の分離過程におけるエアロゾル試料の炭化 (黒化度) をレーザー透過光によりモニタリ

ングし、この炭化による EC 増加量の補正を行います。このように CO₂等の出力を装置温度の関数（ここでは酸化・検出の進行時間の関数）として表した図をサーモグラムと呼びます。

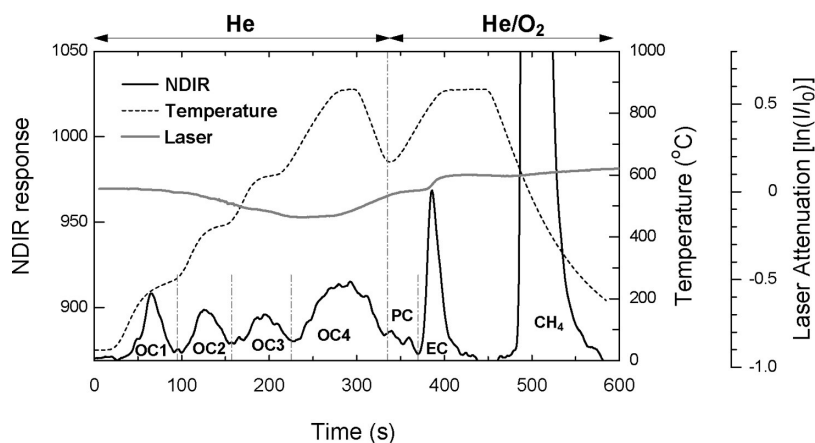
第2図に実際の大気エアロゾルを分析したサーモグラムの一例を示します。ヘリウムで満たされた環境条件下において、各温度段階で出現するピーク（NDIRによるCO₂出力）を低温側から順にOC1, OC2, OC3と定義し、最も高い温度段階（870°C）で出現するピークをOC4と定義しました。サーモグラムにおけるピークの出現位置（時間）は主としてOCの化学組成と加熱温度によって制御されると考えられています（例えばGelencsér *et al.* 2000）。これを室内実験により検証した上で、実大気観測で得たエアロゾルのOCサーモグラムとWSOCの時間変動の対応関係を調べることで、WSOC組成を明らかにすることを考案しました。

WSOCの組成を分類する上で鍵となるのはWSOCを構成する成分の官能基と分子量です。なぜならこれらはエアロゾルの揮発性や水溶性などを特徴づける重要な要素だからです（Jimenez *et al.* 2009）。そこで上記の炭素分析計を用いて、異なる官能基、分子量を

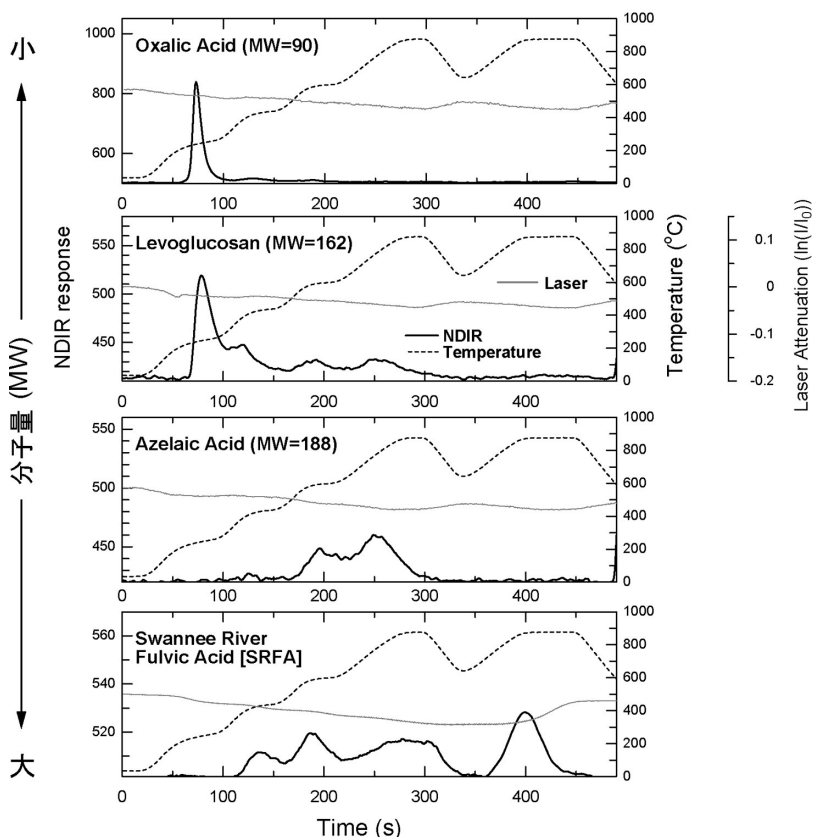
もつ代表的な水溶性有機成分（約20種類）のサーモグラムを取得しました。この結果について、第3図に分子量の大きさに応じて並べたWSOC成分のサーモグラムの例を示します。ここで実験に用いたWSOC成分は各々、実大気エアロゾル中に実際に存在する、もしくは存在形態が類似したものです。具体的な分子量は小さい有機成分で100以下、大きい成分で数百オーダーです。個々のサーモグラムの詳細な説明は省略しますが、一般にWSOC成分の分子量が大きくなるほど沸点が高くなるため、熱・光学分離測定法で検出されるには高温条件が必要であることが第3図から確認されました。

ここまではWSOC単一成分のサーモグラムについて調べましたが、実大気中のエアロゾルは多種類の有機成分および無機成分も含めた多成分で構成されています。したがって、実際に観測されたサーモグラムが各単一成分のサーモグラムの線形結合で表せることも実証しなくてはなりません。そこで次の実験ステップとして、異なる複数の水溶性有機成分の混合物についても同様にサーモグラムを取得し、上記で得られた個別のサーモグラムの線形結合と比較しました。その結果、本論文の測定条件下では、混合物のサーモグラム

と個別有機成分のサーモグラムを線形結合したものに有意な違いが認められませんでした。これにより、観測されたサーモグラムが単一成分のサーモグラムの線形結合で表現できることを確認したのです。さらに有機成分以外にエアロゾルの重要な構成要素である無機成分（例えば硫酸塩など）が上記の有機成分と混合する際に、条件によってはサーモグラムの形状を変化させるなどの影響が指摘されています（Andreae and Gelencsér 2006）。詳細は省略しますが、本論文での測定条件下では、これら主要無機成分の混合もサーモグラムに大きく影響しないことを室内実験によ



第2図 熱・光学分離法によるサーモグラムの例。実線（黒色）はCO₂量を示すNDIR出力、破線は装置内の温度、実線（灰色）は炭化したOC量の補正に用いられるレーザー透過光の強度。エアロゾルを捕集した石英繊維フィルターを炭素分析計の反応管内において、ヘリウム（He）で満たされた環境条件下で段階的に昇温させ、OCを気化分離する。続いて蒸発せずに残ったECを酸素（O₂）存在下で加熱気化させる。OCもECも全てCO₂に酸化され、このCO₂量を検出する。濃度既知のCH₄ガス出力との比較からOC/EC量を定量する。本研究では、Heで満たされた環境条件下において、各温度段階で出現するピークを低温側から順にOC1, OC2, OC3, OC4と定義した。



第3図 室内実験により、炭素分析計で得られた代表的な有機成分のサーモグラム。分子量 (Molecular Weight: MW) の小さい成分から順番に並べた。最も分子量の大きいSRFAは単一成分ではなく成分群であり、推定されている平均分子量は数百オーダーである。WSOC成分が検出されるためには、一般に分子量の増加とともに高温条件が必要であることがわかる。

り確認しました。ここで得られた一連の室内実験結果は、以下に述べる実大気観測で取得したWSOC揮発特性の解釈に用いることになります。

4. 済州島での水溶性有機エアロゾルの観測

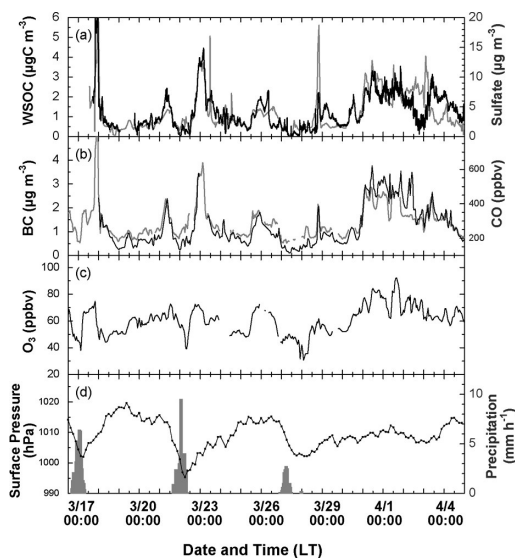
大気エアロゾル・気体成分の様々な物理・化学パラメータを測定することで、東アジアにおけるエアロゾルの放射影響を明らかにすることを目的としたEast Asian Regional Experiment (EAREX) 2005が2005年3-4月に韓国・済州島をはじめとする東アジアの複数の観測点で行われました (Nakajima *et al.* 2007)。EAREX2005は国連環境計画 (UNEP)/Asian Brown Cloud (ABC) プロジェクトの一環として行われた集中観測です。このプロジェクトにおいて、微

小エアロゾル中のWSOCの短時間変動 (数時間から数日スケール) から、その起源と化学組成を明らかにするという目的で、上記の測定装置を用いたWSOC観測を行いました。観測は済州島のGosanサイトにて2005年3月17日-4月4日までの約3週間にわたって行いました。本論文で主に用いたデータはWSOC以外に上に述べたOC、エアロゾル無機成分、ブラックカーボン (BC)、オゾン (O_3)、一酸化炭素 (CO) であり、これらの測定については各論文に詳細が述べられています (Miyazaki *et al.* 2007; Sawa *et al.* 2007; Tanimoto *et al.* 2007)。

第4図にGosanで観測された約20日間にわたる主要なエアロゾル・気体成分濃度と地上気圧・降水量の時系列を示します。WSOCは数時間から数日スケールの周期で濃度が増大し、その変動は硫酸塩

(SO_4^{2-}) や燃焼起源のトレーサーであるBC、COとも非常によく似た変動を示しています。さらに、4-5日周期で観測された、これらエアロゾル・気体成分の濃度変動と地上気圧・降水量の時間変動との対応から、WSOCをはじめとするエアロゾル濃度の増大は、移動性低気圧の通過に伴う汚染物質の輸送に起因することが示唆されました。

一方、WSOCの変動には遠隔地起源からの長距離輸送の寄与の他に、局地的な光化学生成も寄与することが考えられます。しかしながらWSOCおよび SO_4^{2-} や O_3 について、光化学活性の活発な日中に最大値を示すといった都市域などで見られる有意な日内変動 (Miyazaki *et al.* 2006) は、本観測では見られませんでした。したがって、観測されたWSOC濃度

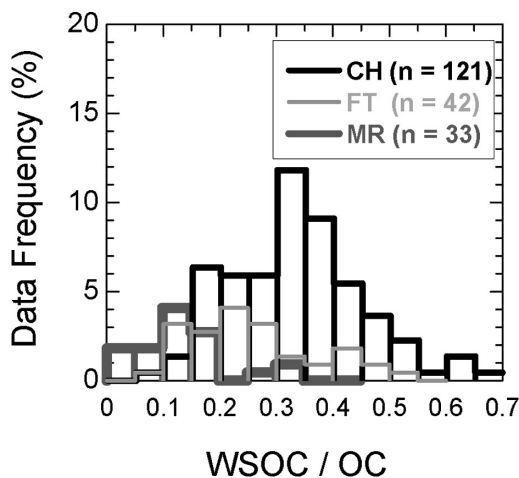


第4図 観測期間中の(a)WSOC (黒色)と硫酸塩 (灰色), (b)ブラックカーボン (BC) (黒色)と一酸化炭素 (CO) (灰色), (c)オゾン (O₃), 及び(d)観測地点での地上気圧 (黒色)と降水量 (灰色)の時系列.

の増大要因として局地的な光化学生成の影響よりも、遠隔地からの長距離輸送の寄与が支配的であることが示唆されました。

観測期間中に捉えた空気塊は異なる起源の影響を受けていることが考えられるため、観測データを推定される起源に応じて分類した上で、WSOCの組成を明らかにする必要があります。そこで各々の空気塊を特徴付けるため、3日間の後方流跡線(トラジェクトリ)を計算しました。この結果を用いて、空気塊を発生源別に3つの大きなカテゴリー(海洋性気塊、自由対流圏性気塊、中国起源気塊)に分類しました。最も多く観測されたのは中国起源気塊(全体の62%)で、自由対流圏性気塊(21%)、海洋性気塊(17%)の順となりました。発生源推定のためにいくつかの化学トレーサーを用いた解析も行い、トラジェクトリの計算結果と整合性があることも検証しましたが、ここでは詳細は省略します。

推定発生源別に分類した空気塊ごとにWSOC組成を特徴づける上での最初のステップとして、OC全体でどれだけ水溶性かを示す割合(WSOC/OC比)に着目しました。WSOC/OC比は非常にシンプルなパラメータですが、有機エアロゾルの生成過程や吸湿特



第5図 トラジェクトリで分類した各空気塊におけるWSOC/OC比の観測頻度を示すヒストグラム。推定した発生源別にCHは中国起源気塊、FTは自由対流圏性気塊、MRは海洋性気塊を示す。

性を知る上で重要な手掛かりを提供します(例えば Miyazaki *et al.* 2006)。第5図に発生源別に分類した空気塊ごとのWSOC/OC比について、観測頻度分布を示します。この図からは空気塊の起源によってWSOC/OC比の違いが明確であり、人為起源物質が支配的な中国起源気塊で最も高い比(0.34±0.13)を示すことがわかります。直接放出されたWSOCの寄与が小さいとすると、これは中国起源気塊でWSOCの生成がより進んでいることを示唆します。空気塊の輸送に伴うWSOCの生成について、より詳細に調べるために、バックグラウンド濃度(全データの5パーセンタイル値で定義)からの濃度増分 Δ を考えます。ここで輸送に伴う空気塊の希釈効果を除くため、数日スケールでは光化学反応を受けないCOで規格化することで Δ WSOC/ Δ COという比を考えます。この Δ WSOC/ Δ CO及びWSOC/OC比が、光化学反応を受けた度合いの指標となるO₃(第4図)と有意な正の相関を示したことから、WSOCが光化学過程により生成されたことが示唆されました。人為起源の寄与が大きい有機エアロゾルで最も水溶性の割合が大きい、というこの結果をふまえ、WSOC組成の情報を引き出すために、同時測定したOCの揮発特性を利用した解析を行いました。

5. OC揮発特性によるWSOC組成の特徴づけ

先に述べたように、OCの揮発特性（サーモグラムのピーク位置など）はWSOC成分の分子量と密接に関係していることが室内実験により示されました。観測された実大気エアロゾル中のWSOC組成を知るためには、揮発温度の関数として測定した有機成分サーモグラムとWSOCの各時間変動を対応させ、それを定量的に解釈する必要があります。そこで因子分析の一種であるPositive Matrix Factorization (PMF)法 (Paatero and Tapper 1994) を用いることによる統計解析法を考案しました。

PMF法は最小二乗法に基づく因子分析の一つで、先見情報を必要としません。観測されたエアロゾル中の対象成分濃度（ここではWSOCなど）を x とすると、PMF法では x に対する p 個の変数 g の寄与は以下の式で表されます。

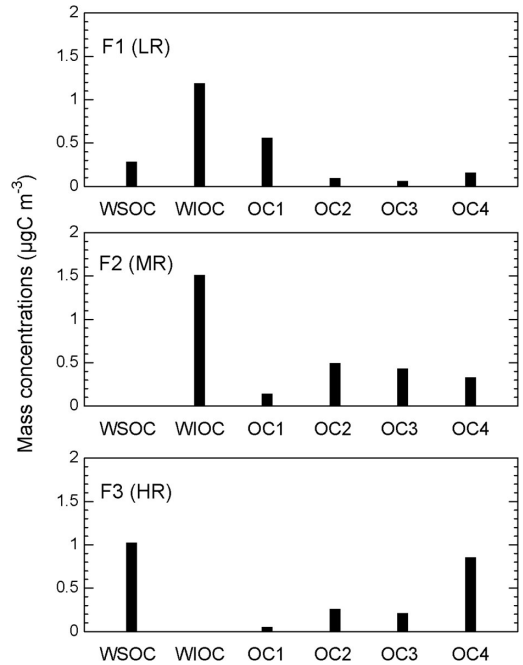
$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

ここで g_{ik} は x_{ij} に寄与する成分の質量濃度（ここではOC1, OC2など）、 f_{kj} は質量割合、 e_{ij} は残差を示します。PMF法は各測定値 x_{ij} の不確定性を考慮した関数 Q が最小となるように最適解を計算します。

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[\left(x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \right) / u_{ij} \right]^2 \quad (2)$$

ここで u_{ij} は測定の不確定性を表します。従来の因子分析と異なる点としては、(1)で推定する濃度($g \cdot f$)が負の値にならないよう計算上の強制をかけることで、より現実的な物理量（ここでは質量濃度）を得ることができる点などです。大気化学の研究において、PMF法は観測された空気塊の排出源推定を目的とする研究で幅広く用いられています。本論文では、有機エアロゾル成分の水溶性・揮発性という特性を定量的に対応させるために、PMF法をWSOCや有機揮発成分の観測データに適用することを考案しました。本論文においては高時間分解能により得られた測定データ数の多さという利点も有効に活用できると考えたのです。

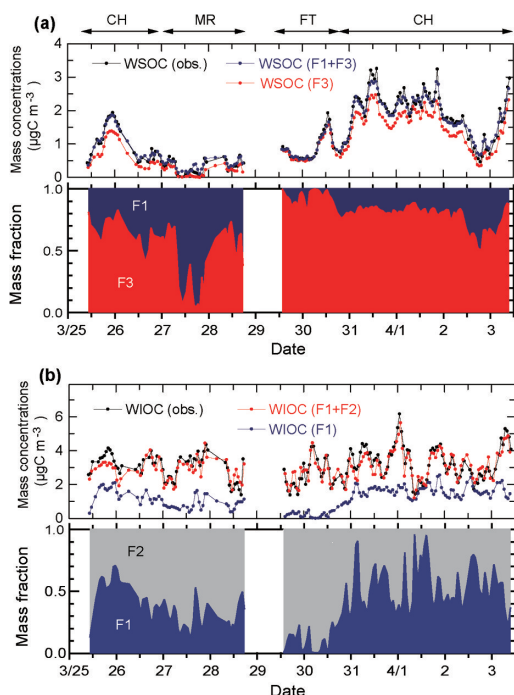
揮発温度によって定義したOC1, OC2, OC3, OC4が各々WSOCに対してどの程度寄与しているかを定量化するため、これらの変数を1セットとし、計196セットのデータを用いてPMFモデルによる計算を行いました。また、OC全体での揮発特性を計



第6図 PMFモデルで計算した3つのファクターの濃度プロファイル。ファクター1 (F1)、ファクター2 (F2)、ファクター3 (F3)をそれぞれ揮発性(LR)・中間揮発性(MR)・難揮発性(HR)有機成分群と定義した。

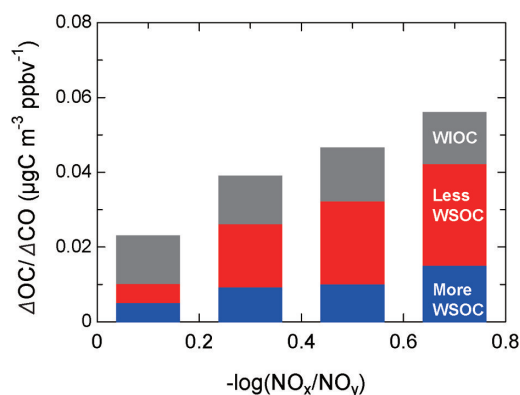
算するため、WSOCと対になる非水溶性有機炭素 (Water-Insoluble Organic Carbon: WIOC=OC-WSOC)も考慮に入れました。なお、PMFモデルはこれらの変数をランダムな物理量としては扱わないため、PMFモデルでの変数は必ずしも独立した値である必要はありません (Paatero 1997)。第6図にその計算結果を示します。最適条件下で3つのファクター (有機成分群) を抽出しました。解釈として、まずファクター1 (F1)はOC1の質量濃度が卓越しており、揮発性が高いという特徴をもつといえます。同様にファクター2 (F2)は、OC2とOC3の順に濃度が高いことがわかります。一方、ファクター3 (F3)はOC4の寄与が支配的、すなわち揮発性の低い特徴を持つ成分群であると解釈できます。これらの特徴に基づいてF1を揮発性成分群、F2を中間揮発性成分群、F3を難揮発性成分群と定義しました。

第7図にPMFによって計算された各ファクターのWSOC, WIOC濃度への寄与と、その時系列図を示します。平均すると、揮発性成分群はWSOC濃度の



第7図 (a) WSOC及び(b) WIOCについて、観測された濃度 (obs.) とPMFにより計算された各ファクターの寄与の時系列。推定発生源別の空気塊が各々観測された期間も矢印で示した。

約20%を占めることが明らかになりました。前述の室内実験の結果(第3図)で示されたように、熱・光学分離法での低温側(300°C以下)で検出される揮発性成分群は一般的に低分子有機成分と対応しています。したがって、ここでは低分子有機成分のWSOCへの寄与が約20%程度であることを示唆しています。これは東アジアにおける過去の研究(Kawamura *et al.* 2003; Simoneit *et al.* 2004)で報告されている低分子WSOC(分子量がおおよそ180以下)の積算割合と整合的です。ここでの最も重要な結果は、難揮発性成分群がWSOC質量濃度の平均約80%を占めたことです。室内実験の結果と併せて解釈すると、観測されたWSOCの大部分は分子量の大きい(数百オーダー)有機成分であることが示唆されました。さらに、この難揮発性成分群は中国から輸送された人為起源の空気塊のみならず、海洋性の清浄な空気塊においても寄与が大きい(37%)など、空気塊の起源によらずWSOCへの寄与が大きいことも明らかになりました。特に海洋起源の水溶性有機エアロゾルについて



第8図 都市近郊大気における半日スケールでのOC質量割合の時間変化(Miyazaki *et al.* 2009a)。縦軸は規格化した濃度、横軸は右に進むにつれ光化学反応を伴う時間進行の程度を示す。横軸は窒素酸化物を用いた時間の指標であり、フルスケールは約12時間に対応する。Less-WSOC、More-WSOCはそれぞれ本稿での難揮発性成分群、揮発性成分群に対応する。光化学過程に伴って、分子量のより大きい水溶性有機エアロゾル(Less-WSOC)が多く生成されていることがわかる。

は、この後の研究展開へと繋がる結果でした(Miyazaki *et al.* 2010a, b 2011)。

本論文のその後の展開として、WSOCをさらに極性・分子量に応じて自動分類し直接測定するシステムを製作し、都市近郊(中国)で観測を行いました。その結果、上記の難揮発性成分群に対応する、水溶性の高分子有機物が排出源から放出された後、光化学過程により約半日で質量濃度がおおよそ5倍も増大することが明らかになりました(第8図)(Miyazaki *et al.* 2009a)。前述のPMF解析の結果は、統計学的に得られた数値であるため、各因子を定義する過程で注意が必要でした。しかしながら、各有機成分群の直接測定を含めたその後の研究により、本論文における統計解析の定量的解釈をより確かなものにする結果が得られたのです。

本研究で明らかになったWSOCの難揮発性成分について、その気象学的な意義と重要性について述べます。まず、分子量の大小はエアロゾルの水溶性や表面張力に影響を及ぼすなど、有機エアロゾルの雲凝結核能を評価する上で重要な因子です。実際、本研究で得られたデータから、有機物を中心とするエアロゾル水

溶性成分が雲凝結核能の重要な制御要因であることが明らかになりました (Kuwata *et al.* 2008). さらに、難揮発性成分は一般に褐色-黒色に近いことが知られており (Pöschl 2003), エアロゾルの放射特性 (特に吸収) にも影響を及ぼすことが考えられます (Alexander *et al.* 2008). 本論文で示唆されたように難揮発性成分が WSOC に普遍的に存在するならば、有機エアロゾルの放射影響を評価する上で重要であると考えられます. この難揮発性成分を含む有機エアロゾルの具体的な放射影響については、今後の重要な研究課題と云えるでしょう.

6. まとめと今後の研究展開

本研究では済州島において、エアロゾル中の WSOC と有機成分の揮発特性の観測を行い、室内実験による揮発特性の情報を基に WSOC の化学組成についての研究を行いました. 有機成分は組成に応じて揮発温度が異なることに着目し、揮発特性に基づいた化学組成を解釈するため、有機成分の官能基や分子量に応じたサーモグラムを系統的に取得しました. その結果、熱・光学分離法においても有機成分の分子量が大きいほど、揮発性が低いことを確認しました. PMF 法を用いて、観測データから揮発特性に基づく3つの成分を抽出・定義した結果、難揮発性成分群が WSOC 質量濃度の平均約80%を占めることが明らかになりました. この難揮発性成分群は、空気塊の起源によらず WSOC への寄与が大きいことを見出しました. 観測結果と室内実験の結果から、観測された難揮発性有機成分の多くには分子量が数百オーダーの極性有機成分が寄与していることが示唆されました. このような有機エアロゾルの揮発特性は、最近の三次元化学輸送モデル等において有機エアロゾル生成過程の重要なスキームとして取り入れられています (Donahue *et al.* 2009; Tsimpidi *et al.* 2010).

人為起源の WSOC 組成と生成プロセスを明らかにする過程で、同様のプロセスが陸上生態系においても存在していると確信するに至っています. とりわけ、陸上生物起源の VOC の放出量は人為起源 VOC より一桁大きいことから、陸上生態系における WSOC 生成の重要性を強く認識するようになりました. 有機エアロゾルの水溶性という特性を切り口に、今後は大気-生態系において有機エアロゾルが炭素・窒素循環に果たす役割を明らかにしていきたいと考えています. なかでも大気中に普遍的に存在する窒素など他の元素を

含む成分が、植生起源の有機エアロゾル生成にどのように関与するか、水溶性有機エアロゾルの化学的・物理的特性をいかに決定づけるかなど、新たな研究課題への興味は尽きません. その手段として、化学的性質に応じた有機組成のグループ化を「森」に例え、起源・生成の情報を多く含む分子レベルの解析を「木」に例えるならば、「森」と「木」を同時に眺めることは、有機エアロゾルの起源・生成についての全体像を明らかにしていくために重要です (Miyazaki *et al.* 2009b). これらを解き明かしていくことで、生態系での有機エアロゾルの収支が気候に与える影響およびフィードバックの解明につなげていきたいと考えています.

また、プロセス研究と併せて大気-生態系を結ぶ有機エアロゾルを長期的に捉える観測データが必要であると感じています. より大きな視点では、将来的な平均気温の変化や陸上の植生・土地利用の変化に伴って、植生から生成される有機エアロゾルがどのように変動し、気候変動に影響するかを正確に理解することが重要です. そのような点を視野に入れ、多くの方々のお力も拝借しながら、今後も有機エアロゾルの研究を展開していきたいと考えています.

謝辞

東京大学大学院理学系研究科の近藤 豊教授には観測プロジェクト全般、データ解析にわたって懇切丁寧にご指導頂きました. ジョージア工科大学 (GIT) の Dr. Rodney J. Weber とコロラド州立大学の Dr. Amy P. Sullivan には、WSOC との出会いのきっかけから実時間型エアロゾル測定法の基礎、WSOC 測定装置の製作や観測データの議論に至るまで、多大なるご協力・ご助言をいただきました. また、東京大学大学院理学系研究科の小池 真准教授、海洋研究開発機構の駒崎雄一博士、東京大学先端科学技術研究センターの竹川暢之准教授、同大学院生の皆様には観測・データ解析においてご協力・ご助言をいただきました. 国立環境研究所の谷本浩志博士、気象研究所の松枝秀和博士には高精度の O₃、CO 観測データを提供していただきました. ABC/EAREX2005 プロジェクトのリーダーである東京大学大気海洋研究所の中島映至教授、韓国・ソウル大学の Dr. Soon-Chang Yoon には Gosan サイトでの貴重な観測の機会をいただきました. 韓国・光州科学技術院 (GIST) の Dr. Young J. Kim、金沢大学の Dr. Chun-Sang Hong には観測現

場において様々なサポートをしていただきました。ここに記した方々や、その他の関係者の皆様のご協力なくして、本研究は成り立ちませんでした。改めて心より厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- Alexander, D. T. L., P. A. Crozier and J. R. Anderson, 2008: Brown carbon spheres in East Asian outflow and their optical properties. *Science*, **321**, 833-836.
- Andreae, M. O. and A. Gelencsér, 2006: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3131-3148.
- Birch, M. E. and R. A. Cary, 1996: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Technol.*, **25**, 221-241.
- de Gouw, J. A. *et al.*, 2005: Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002. *J. Geophys. Res.*, **110**, D16305, doi:10.1029/2004JD005623.
- Donahue, N. M., A. L. Robinson and S. N. Pandis, 2009: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.*, **43**, 94-106.
- Facchini, M. C., M. Mircea, S. Fuzzi and R. J. Charlson, 1999: Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, **401**, 257-259.
- Gelencsér, A., A. Hoffer, A. Molnár, Z. Krivácsy, G. Kiss and E. Mészáros, 2000: Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site. *Atmos. Environ.*, **34**, 823-831.
- Heald, C. L., D. J. Jacob, R. J. Park, L. M. Russell, B. J. Huebert, J. H. Seinfeld, H. Liao and R. J. Weber, 2005: A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L18809, doi:10.1029/2005GL023831.
- Jimenez, J. L. *et al.*, 2009: Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, **326**, 1525-1529.
- Kanakidou, M. *et al.*, 2005: Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1053-1123.
- Kawamura, K., N. Umemoto, M. Mochida, T. Bertram, S. Howell and B. J. Huebert, 2003: Water-soluble dicarboxylic acids in the tropospheric aerosols collected over east Asia and western North Pacific by ACE-Asia C-130 aircraft. *J. Geophys. Res.*, **108**, 8639, doi:10.1029/2002JD003256.
- Kuwata, M., Y. Kondo, Y. Miyazaki, Y. Komazaki, J. H. Kim, S. S. Yum, H. Tanimoto and H. Matsueda, 2008: Cloud condensation nuclei activity at Jeju Island, Korea in spring 2005. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2933-2948.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, N. Takegawa, Y. Komazaki, M. Fukuda, K. Kawamura, M. Mochida, K. Okuzawa and R. J. Weber, 2006: Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo. *J. Geophys. Res.*, **111**, D23206, doi:10.1029/2006JD007125.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, S. Han, M. Koike, D. Kodama, Y. Komazaki, H. Tanimoto and H. Matsueda, 2007: Chemical characteristics of water-soluble organic carbon in the Asian outflow. *J. Geophys. Res.*, **112**, D22S30, doi:10.1029/2007JD009116.
- Miyazaki, Y. *et al.*, 2009a: Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in the Pearl River Delta, China, in the summer of 2006. *J. Geophys. Res.*, **114**, D14208, doi:10.1029/2009JD011736.
- Miyazaki, Y., S. G. Aggarwal, K. Singh, P. K. Gupta and K. Kawamura, 2009b: Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Delhi, India in winter: Characteristics and formation processes. *J. Geophys. Res.*, **114**, D19206, doi:10.1029/2009JD011790.
- Miyazaki, Y., K. Kawamura and M. Sawano, 2010a: Size distributions of organic nitrogen and carbon in remote marine aerosols: Evidence of marine biological origin based on their isotopic ratios. *Geophys. Res. Lett.*, **37**, L06803, doi:10.1029/2010GL042483.
- Miyazaki, Y., K. Kawamura and M. Sawano, 2010b: Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer. *J. Geophys. Res.*, **115**, D23210, doi:10.1029/2010JD014439.
- Miyazaki, Y., K. Kawamura, J. Jung, H. Furutani and M. Uematsu, 2011: Latitudinal distributions of organic nitrogen and organic carbon in marine aerosols over the western North Pacific. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 3037-3049.
- Nakajima, T. *et al.*, 2007: Overview of the Atmospheric Brown Cloud East Asian Regional Experiment 2005 and a study of the aerosol direct radiative forcing in east Asia. *J. Geophys. Res.*, **112**, D24S91, doi:10.1029/2007JD009009.
- Novakov, T. and J. E. Penner, 1993: Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, **365**, 823-826.
- Paatero, P., 1997: Least squares formulation of robust,

- non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **37**, 23-55.
- Paatero, P. and U. Tapper, 1994: Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, **5**, 111-126.
- Pöschl, U., 2003: Aerosol particle analysis: challenges and progress. *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 30-32.
- Roesler, E. L. and J. E. Penner, 2010: Can global models ignore the chemical composition of aerosols? *Geophys. Res. Lett.*, **37**, L24809, doi:10.1029/2010GL044282.
- Sawa, Y. *et al.*, 2007: Widespread pollution events of carbon monoxide observed over the western North Pacific during the East Asian Regional Experiment (EAREX) 2005 campaign. *J. Geophys. Res.*, **112**, D22S26, doi:10.1029/2006JD008055.
- Simoneit, B. R. T., M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura and B. J. Huebert, 2004: Aerosol particles collected on aircraft flights over the northwestern Pacific region during the ACE-Asia campaign: Composition and major sources of the organic compounds. *J. Geophys. Res.*, **109**, D19S09, doi:10.1029/2004JD004565.
- Sullivan, A. P., R. J. Weber, A. L. Clements, J. R. Turner, M. S. Bae and J. J. Schauer, 2004: A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L13105, doi:10.1029/2004GL019681.
- Tanimoto, H. *et al.*, 2007: Direct assessment of international consistency of standards for ground-level ozone: Strategy and implementation toward metrological traceability network in Asia. *J. Environ. Monit.*, **9**, 1183-1193.
- Tsimpidi, A. P., V. A. Karydis, M. Zavala, W. Lei, L. Molina, I. M. Ulbrich, J. L. Jimenez and S. N. Pandis, 2010: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 525-546.
- Volkamer, R. *et al.*, 2006: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L17811, doi:10.1029/2006GL026899.
- Weber, R. J., D. Orsini, Y. Daun, Y.-N. Lee, P. J. Klotz and F. Brechtel, 2001: A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition. *Aerosol Sci. Technol.*, **35**, 718-727.
- Zhang, Q. *et al.* 2007: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere mid-latitudes. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L13801; doi:10.1029/2007GL029979.

Chemical Characteristics of Water-Soluble Organic Carbon in the Asian Outflow

Yuzo MIYAZAKI*

* *Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N-19, W-8, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan.*

(Received 26 September 2011 ; Accepted 6 November 2011)
