

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成24年度採択分
平成27年3月10日現在

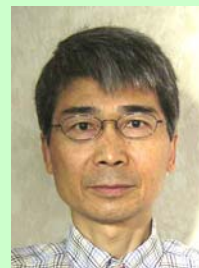
東アジア・北太平洋における有機エアロゾルの組成・起源・変質
と吸湿特性の解明

Composition, origin, transformation and hygroscopic properties of organic aerosols in East Asia and the North Pacific

課題番号：24221001

河村 公隆 (KAWAMURA KIMITAKA)

北海道大学・低温科学研究所・教授



研究の概要

本研究では、人間活動の影響を強く受ける東アジアとその風下域である西部北太平洋の大気エアロゾルに着目し、その組成を分子・放射性/安定炭素同位体・イオンレベルで明らかにした。特に、有機エアロゾルに焦点をあて、その生成・起源・変質を評価した。また、エアロゾル粒子が持つ吸湿特性に着目し、その吸湿成長能力の特徴を父島エアロゾル試料で評価した。

研究分野：大気化学、地球化学

キーワード：有機エアロゾル、極性有機物、低分子ジカルボン酸、光化学的変質

1. 研究開始当初の背景

エアロゾルは、太陽光を吸収・反射するとともに、凝結核(CCN)として雲形成に関与する。大気中には揮発性有機物(VOC)とともに粒子状有機物が広く存在する。直径1 μm以下の微小粒子には有機物が濃集し、そのエアロゾル質量に占める割合は最大で70%にも達する。これらの一部は化石燃料の燃焼などから直接放出されるが、大部分は人為・自然起源のVOCが大気酸化反応を受けることにより生成する。有機エアロゾルは吸湿性に富むことから高いCCN活性を示し、雲の形成に重要な役割を果たしている可能性が高い。

2. 研究の目的

本研究では、人間活動の影響を強く受ける東アジアとその風下域である西部北太平洋の大気エアロゾルに着目し、その組成を分子・放射性/安定炭素同位体・イオンレベルで明らかにする。特に有機エアロゾルに焦点をあて、その生成・起源・変質を評価する。また、エアロゾル粒子が持つ吸湿特性に着目し、その吸湿成長・CCN能の変遷を、父島で取得した20年分のエアロゾル試料の分析から評価する。

3. 研究の方法

中国の内陸および沿岸域、東京・札幌、海洋などでエアロゾル試料の採取を行い、その無機・有機物組成の解析からエアロゾル化学組成の空間分布を明らかにする。済州島・父島でのエアロゾル組成の長期変動から、西部北太平洋エアロゾルの10年スケールの組成変

動解析をおこなう。GC, GC/MS法により低分子ジカルボン酸、イソプレン・モノテルペン酸化生成物などを測定する。また、光化学反応、バイオマス燃焼などのトレーサーとして有機分子を使い、様々な発生源からの有機エアロゾルへの寄与を評価する。バルクおよびバイオマーカーの安定炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)を測定することにより、C3, C4植物からの寄与を推定する。シュウ酸の $\delta^{13}\text{C}$ を測定し、大気酸化能力やエアロゾルのエイジングを評価する。

4. これまでの成果

GC, GC/MSを用いた有機化合物トレーサーの解析を中心に、エアロゾル炭素・窒素の安定同位体比測定を行った。また、シュウ酸など低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比の測定を行った。特に、父島で14年間にわたり採取した海洋エアロゾル中のシュウ酸について $\delta^{13}\text{C}$ 測定を行い、その長期変動を明らかにした。

また、バイオマス燃焼のトレーサーであるレボグルコサンなどをGC/MSで測定し、陸上のみならず海洋エアロゾルにも広く分布することを明らかにした。また、バイオマス燃焼の影響は北極海大気中でも確認され、バイオマス燃焼の影響が地球的規模で進行していることが明らかとなった。

札幌市郊外の森林総合研究所の実験林および富士山麓のカラマツ林にて、エアロゾルの観測を行い生物起源VOC(BVOC)の有機エアロゾル(低分子ジカルボン酸など)への変換を議論した。また、同時に採取するエア

ロゾル試料の化学分析（イソプレン酸化生成物など）を行い、BVOCの酸化によるナノサイズ新粒子形成と凝結核生成過程を分子レベルで解明した。また、BVOCの光化学的酸化によるシュウ酸など低分子ジカルボン酸の生成を室内実験により検証した。

更に、ヒマラヤ・チベット高原、富士山山頂など高地での大気観測、立山室堂における雪の観測研究を実施した。中国側のヒマラヤでの観測では、インドで発生した低分子ジカルボン酸がヒマラヤ山脈を越えて中国側にも大気輸送されていることが明らかとなった。また、チベット高原の湖で採取した堆積物中にインド起源と思われる黒色炭素の濃度が1900年以降増加傾向にあることを見つけた。これらの結果は、インドの汚染大気がヒマラヤ山脈を越えて東アジアにまで輸送されることを意味している。

富士山山頂にて、大気観測を行い、低分子ジカルボン酸やSOAトレーサーを分析した。その結果、富士山頂では、昼間の谷風によって地上付近で発生した汚染物質が山頂まで輸送されること、また、富士山麓の森林地帯から放出されたイソプレン、 α -ピネンが輸送され大気中で有機エアロゾルに変換している実体を明らかにした。一方、夜間は、富士山頂は自由対流圏の清浄な気塊に覆われ、長距離大気輸送を研究する絶好の地点であることがわかった。富士山などの独立峰では、地上付近の物質が自由対流圏まで輸送する場を提供しており、西部北太平洋上空の自由対流圏のエアロゾル分布にも重要な寄与をしていると考えられる。

北アルプスの立山・室堂にて冬季に降るつもった積雪面（深さ約6m）でピットを掘り、雪の試料を3年にわたって採取した。雪中の低分子モノカルボン酸を測定したところ、高い濃度のギ酸、酢酸を検出した。更に、高い濃度の有機酸が得られた積雪面には、黄砂と思われる汚れ層が確認された。無機イオンの測定を行ったところ、有機酸とCaイオンの間には強い正の相関が得られた。また、雪のpHと有機酸の濃度の間にも指数関数的な正の相関が求められた。この結果は、アルカリ成分に富む黄砂粒子が、大気中で主にガス層に存在する低分子モノカルボン酸と反応し、エアロゾル相に移行することが示された。有機酸が黄砂表面でアルカリ金属と塩を作ることによって、エアロゾル表面はより水溶性になり、CCNや氷晶核としてより効果的に作用し、冬の豪雪につながると解釈された。

札幌で採取したエアロゾルのジカルボン酸とその関連有機物の測定を行い、研究分担者の内田が測定した放射性炭素の結果と比較し、夏季に生物起源の有機物が増加すること、また、冬季には化石燃料起源の寄与が増加することを明らかにした。しかし、冬季に

においても生物起源の炭素の寄与は50%以上であり、暖房に使われるバイオマス燃焼の寄与が比較的大きいことがわかった。この結果は、JGR-Atmospheresに掲載された。

植物起源VOC（イソプレン、モノテルペンなど）の酸化生成物トレーサー（SOAトレーサー）の解析から、有機エアロゾルへの植物起源VOCの寄与を議論した。その結果、中国、インドにおいては、バイオマス燃焼の影響が化石燃料の燃焼生成物に比較して大きいことが明らかになった。また、その影響は、西部北太平洋など外洋大気にも現れていることが海洋観測から明らかとなった。

父島で13年間にわたり採取したエアロゾル試料を分析し、森林火災・バイオマス燃焼のトレーサーであるレボグルコサン濃度が冬・春に著しく増加し、さらに、アジア大陸のバイオマス燃焼の寄与が近年増加傾向にあることを見つけた。

5. 今後の計画

27年度3月後半には、白鳳丸に吸湿特性測定用タンデムDMA(H-TDMA)、粒径別粒子濃度測定器(SMPS)、エアロゾルサンプラー等を積み込み、北太平洋上でのエアロゾル観測実験を行う。この観測から海洋エアロゾルが陸起源物質や海洋生物起源有機物の影響、光化学的変質の程度、また、採取するエアロゾルの化学組成と吸湿特性の関係を明らかにする。

最終年度(28年)に、それまでの成果を総合・最大化するために、関連研究者を招聘し「有機エアロゾルと吸湿特性に関する国際シンポジウム」を開催し、英文の教科書(Springer)を出版する予定である。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1. Kawamura et al. (2013), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8285-8302.
2. Bikina et al. (2014), *Geophys. Res. Lett.*, 41, doi: 10.1002/2014GL059913.
3. Boreddy et al. (2014), *J. Geophys. Res.*, 119, 1-12, doi:10.1002/2013JD020626.
4. Boreddy et al. (2014), *J. Geophys. Res.* 119, 12,233-12,245, doi:10.1002/2014JD021546. (他40編)

2013年11月25日 フランス Aix-Marseille University 名誉博士

2013年12月10日 Haagen-Smit 賞を受賞

2014年3月24日 平成25年度北海道大学研究総長賞受賞

ホームページ等

<http://environ.lowtem.hokudai.ac.jp/index.htm>