

平成 23 年 5 月 16 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710001

研究課題名（和文） 大気中における含窒素有機エアロゾルの化学的挙動の解明

研究課題名（英文） Chemical Characterization of Organic Nitrogen Aerosols

研究代表者

宮崎 雄三 (MIYAZAKI YUZO)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：60376655

研究成果の概要（和文）：本研究では元素分析/同位体質量分析計及びイオンクロマトグラフ等を用いることで、エアロゾル中の有機態窒素化合物の分析手法を確立した。これら手法を用いて海洋エアロゾル中に生物起源トレーサーとなるジエチルアミン等を検出し、微小粒子に多く存在することや高緯度帯で高濃度を示すなどの特徴を明らかにした。さらに夏季西太平洋亜寒帯の海洋エアロゾルは有機態窒素に富み、その化学組成の多くはこれまで見過ごされてきた海洋生物由来の非水溶性成分であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：An analytical method was established to investigate chemical characteristics of aerosol organic nitrogen (ON). By using the method, diethylamine which is a biogenic tracer was detected in marine aerosol and was found to be more abundant in the sub- μm range of the aerosols in the western North Pacific. The result shows that organic aerosols over the region in summer are enriched in ON that is linked to oceanic biological activity and indicates a preferential transfer of nitrogen-containing organic compounds (mostly water-insoluble) from the sea surface to the marine atmosphere.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：大気化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：有機エアロゾル, 有機態窒素, 極性有機化合物, 海洋エアロゾル

1. 研究開始当初の背景

対流圏エアロゾル（大気中の浮遊微粒子）は地球温暖化等の気候変動や大気質変動に

おいて極めて重要な役割を果たす。特に太陽光を散乱・吸収する効果（直接効果）に加えて、雲凝結核として雲粒の形成に寄与する効

果（間接効果）により地球の放射収支や降水過程に大きな影響を与えると考えられている。エアロゾルによる放射強制力は局所的な影響が強く、二酸化炭素による温暖化に匹敵する場合もあると考えられる。なかでも有機成分は質量比で全エアロゾル中の重要な割合を占める。有機エアロゾルは大気中に直接放出されるものに加え、大気中で光化学反応により極性の官能基を持つ、より不揮発性の物質へと変化し二次的に生成されるものがある。二次生成される有機エアロゾルはいくつかの極性官能基をもち、最近の実験的研究で無機塩と同程度に高い雲凝結能を持つことが示唆されている。これまでの実大気における観測研究から、エアロゾルの発生源として重要な都市域において、二次有機エアロゾル総量は水溶性有機エアロゾル総量とほぼ等価であることが明らかになってきた（Miyazaki et al., 2006; 2007）。

エアロゾル中の水溶性有機物に含まれる官能基として、 $-COOH$, $-CHO$, $-C=O$, $-CNO_2$, $-NH_2$ などが挙げられる。その中で大気中には窒素化合物が普遍的に存在するが、限られた成分しか同定されておらず、大気中での発生源や二次生成過程については未知のままである。総量でみてもエアロゾル中の炭素/窒素比は領域によっては1に近い比で存在し、無機態窒素（窒素酸化物、アンモニア）以外に含窒素有機化合物も無視できないほど多く存在していることが示唆されている。これまでの研究で、含窒素有機化合物は都市域においては人間の健康影響の観点から主にニトロ芳香族など極めて限られた大気汚染物質のみが報告されてきた。また、海洋域では海洋生態系への影響の観点から主に海洋へ沈着する降水や霧水中の含窒素有機物総量（Duce et al., 2008）もしくはアミノ酸の分析による研究が中心であった。しかしながら特に海洋域での含窒素有機エアロゾルの生成と輸送過程、沈着等消失に至る過程は理解されていない。大気化学や気候変動における観点から、大気エアロゾル中の含窒素有機化合物は以下に挙げる点において重要である。

- (1) 有機エアロゾルの極性を高め、水溶性が増すことで雲凝結核能に寄与することが予想される。
- (2) 世界的に見てもアジア域は人為起源・土壌起源の無機態窒素の大気中への放出量が多く、大気中での有機物との相互作用が二次有機エアロゾルの生成過程に役割を果たすことが予想される。
- (3) エアロゾルの酸性度を支配する要因となり、大気中の酸・塩基反応過程に重要である。特にアミンはその構造により、エアロゾルの親水性・疎水性、酸・塩基性といった化学特性を変化させることが予想される。

(4) ニトロ化した有機エアロゾルは、その吸収特性を変化（主に紫外光の吸収を増加）させることが示唆されており（Jacobson, 1999）、エアロゾルの直接効果にとって重要であると考えられる。

実大気エアロゾル中における含窒素有機化合物は組成比、その排出源、分子量分布、生成反応経路についてなど、その量・物性ともにほとんどが未解明である。それゆえ吸湿特性や雲凝結核能、窒素循環に与える役割は明らかでない。したがって、実大気中の有機エアロゾルを溶解度（親水性・疎水性）に応じて分類して含窒素有機化合物を選択的に抽出・分析し、その化学組成情報を高い精度で得ることは、有機エアロゾルとその気候影響を理解する上で必要不可欠である。

2. 研究の目的

大気エアロゾル中における含窒素有機化合物は組成比、その排出源、分子量分布、生成反応経路についてなど、その量・物性ともにほとんどが未解明である。それゆえ吸湿特性、雲凝結核能に与える役割や、窒素化合物の人為排出量の増加が大気・海洋等における窒素循環に与える役割は明らかでない。実大気中の有機エアロゾルを溶解度（親水性・疎水性）に応じて分類して含窒素有機化合物を選択的に抽出・分析し、その化学組成情報を高い精度で得ることは、有機エアロゾルとその気候影響を理解する上で必要不可欠である。以下、本研究の目的を挙げる。

- (1) 元素分析/安定炭素・窒素同位体質量分析計、イオンクロマトグラフ（IC）等を用いることで、エアロゾル中の主にアミン等に着目した含窒素有機化合物の分析手法を確立し、その精度・確度について評価する。
- (2) 海洋域にて石英フィルターに採取した大気エアロゾルサンプル（エアロゾル全量および粒径別）を用い、(1)で確立した手法を用いて含窒素有機成分の分析を行う。さらに全水溶性含窒素有機エアロゾルに占める同定した含窒素有機化合物の寄与を定量化し、海洋域における粒径分布と併せて、発生源・大気中での生成過程を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 低分子アルキルアミンを検出するため、ICを用いて溶離液や液体流速などの最適条件を決定する実験を行った。
- (2) 2008年8-9月に西部北太平洋外洋域で行なわれた学術研究船白鳳丸航海観測（KH08-2）にて、ハイボリュームエアサンプラー及びカスケードインパクトを用いてエアロゾル試料を石英フィルター（全量及び粒径別）に採取した。得られたエアロゾル試料について、(1)を含むトレーサー化合物や元素分析計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 (TN) と無機態窒素 (IN) の差として定義した (すなわち $ON = TN - IN$)。なお IN は硝酸 (NO_3^-) 由来と亜硝酸 (NO_2^-) 由来およびアンモニウム (NH_4^+) 由来の窒素の和 ($IN = NO_3^- + NO_2^- + NH_4^+$) とした。

(3) (2) のサンプルについて溶存有機炭素/全窒素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 ($WSON = WSTN - IN$) および非水溶性有機態窒素 ($WION = TN - WSTN$) を導出した。なお TN 計では溶存窒素を一酸化窒素に変換し化学発光法により測定するが、水溶性有機態窒素の標準物質を用いて検出効率を調べ、測定の不確定性について検証した。

4. 研究成果

(1) 低分子アルキルアミンの検出を試みた結果、海洋エアロゾル中にジメチルアミン (DMA) およびジエチルアミン (DEA) を検出することに成功した。特に DEA は海洋生物活動の影響を強く受けた微小粒子 (粒径 $1\mu m$ 以下) 中に多く存在するなどの特徴を明らかにした (図 1)。硫酸塩等の粒径分布と類似していたことなどから、DEA はガス状前駆体から二次的に生成されたことが示唆された。

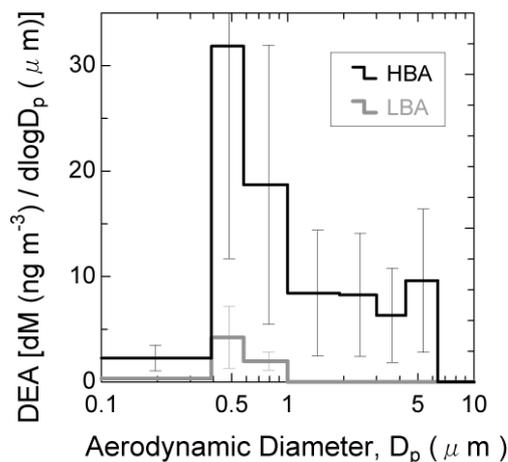


図 1. 夏季の西部北太平洋上で採取したエアロゾル試料から得られたジエチルアミン (DEA) の粒径分布。トレーサーを用いて海洋生物活動の影響が大きいサンプル (HBA) と小さいサンプル (LBA) に区分した。

(2) 外洋域でのエアロゾルにおいて、ON の質量粒径分布は微小モード、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全窒素に占める ON の割合は微小モードで 73%、粗大モードで 84%

であった。このエアロゾル中の ON/OC 比は 0.49 ± 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 ± 0.10) に比べて有意に高かった。後方流跡線解析と併せた結果から、夏季の北太平洋外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。さらに窒素同位体比・安定炭素同位体比の分析結果から、夏季外洋域でのエアロゾル全炭素に占める海洋生物起源の割合は 46-72% と見積もられた。

(3) 海洋エアロゾル試料について海洋生物起源トレーサーとして検出した DEA とメタンスルホン酸 (MSA) は、亜寒帯 (北緯 40-44 度) と亜熱帯 (北緯 10-20 度) の海域で高濃度を示した。衛星観測 (SeaWiFS) によるクロロフィル a 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低分子有機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 (Miyazaki et al., 2010)。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 260 ng N m^{-3} に及んだ。エアロゾル窒素の構成成分の中で非水溶性有機態窒素 (WION) が支配的な成分であることが明らかになり (図 2)、平均すると WION はエアロゾル全窒素濃度の $55 \pm 16\%$ を占めた。特に海洋生物活動の影響が大きい亜寒帯で WION の濃度・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% と見積もられた。また $\delta^{13}\text{C}$ 値が -22‰ から -20‰ 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 (Miyazaki et al., 2011)。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を指摘した。

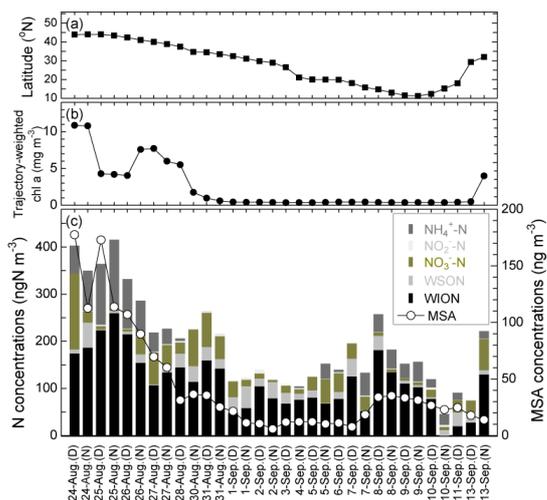


図2. 西部北太平洋域における (a) 観測船の緯度 (b) 後方流跡線上のクロロフィル a 濃度平均値 (c) 有機態窒素 (WSON と WION)・無機態窒素の濃度割合と MSA 濃度の時系列図。横軸の”D”は昼間,”N”は夜間のデータ。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- ① 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.*, 査読あり, 11, 3037-3049.
- ② Miyazaki, Y., K. Kawamura, and M. Sawano (2010), Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer, *J. Geophys. Res.*, 査読あり, 115, D23210, doi:10.1029/2010JD014439.
- ③ 宮崎 雄三, 河村 公隆, 澤野 真規 (2010), 夏季の西部北太平洋上における海洋生物起源有機エアロゾルの粒径分布, *低温科学「大気圏と生物圏の相互作用」*, 査読あり, 68, 53-59.
- ④ Miyazaki, Y., K. Kawamura, and M. Sawano (2010), Size distributions of organic nitrogen and carbon in remote marine aerosols: Evidence of marine biological origin based on their isotopic ratios, *Geophys. Res. Lett.*, 査読あり, 37, L06803, doi:10.1029/2010GL042483.
- ⑤ Miyazaki, Y., S. G. Aggarwal, K. Singh, P. K. Gupta, and K. Kawamura (2009), Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Delhi, India, in winter: Characteristics and formation processes, *J. Geophys. Res.*, 査読あり, 114, D19206, doi:10.1029/2009JD011790.

〔学会発表〕 (計 6 件)

- ① Miyazaki, Y., K. Kawamura, J. Jung, H. Furutani, and M. Uematsu, Latitudinal Distributions of Organic Nitrogen and Organic Carbon in Marine Biologically Influenced Aerosols over the Western North Pacific in Summer, American Geophysical Union / Fall Meeting, 2010年12月16日, アメリカ・サンフランシスコ・モスコーンサウス会議場
- ② 宮崎 雄三, 河村 公隆, 鄭 進永, 古谷 浩志, 植松 光夫, 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, 大気化学討論会, 2010年11月18日, 東京・首都大学東京・南大沢キャンパス
- ③ Miyazaki, Y., K. Kawamura, M. Sawano, Size distributions and chemical characterization of water-soluble organic aerosols from marine biological sources over the remote western North Pacific, 11th Science Conference of the International Global Atmosphere Chemistry (IGAC) Project, 2010年7月12日, カナダ・ハリファックス・ダルハウジー大学
- ④ Miyazaki, Y., K. Kawamura, and M. Sawano, Marine biogenic sources of organic nitrogen and water-soluble organic aerosols over the western North Pacific in summer, American Geophysical Union / Fall Meeting, 2009年12月18日, アメリカ・サンフランシスコ・モスコーンサウス会議場
- ⑤ 宮崎 雄三, 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, 日本気象学会 2009年度秋季大会 山本・正野論文賞受賞記念講演, 2009年11月26日, 福岡・アクロス福岡
- ⑥ 宮崎 雄三, 河村 公隆, 澤野 真規 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, 大気化学討論会, 2009年10月21日, つくば・つくば国際会議場

〔その他〕

ホームページ

http://environ.lowtem.hokudai.ac.jp/miyazaki/miyazaki_top.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 雄三 (MIYAZAKI YUZO)
北海道大学・低温科学研究所・助教
研究者番号: 60376655

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし