

平成21年5月26日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007年度～2008年度

課題番号：19540514

研究課題名（和文） 大気エアロゾル中の糖類濃度とその雲核への寄与

研究課題名（英文） Sugars in the aerosols; their concentrations and contributions to cloud condensation nuclei

研究代表者

氏名：松本 潔（MATSUMOTO KIYOSHI）

所属機関・部局・職名：山梨大学・教育人間科学部・准教授

研究者番号：60373049

研究成果の概要：

大気中に浮遊する微粒子（大気エアロゾル）を構成する有機化合物の化学組成の解明を目指して、都市部及び山間部で採取されたエアロゾル中の糖類の分析を行った。その結果、糖類は水溶性有機炭素の数%～10%程度を占める濃度で存在していること、粒径 2 $\mu\text{m}$  以下の微小エアロゾルに多く含まれていること、起源として植物片やリターなどの飛散・再飛散が重要であること、などが明らかになり、糖類、更にこれを含む生物エアロゾルが雲核として雲形成に関わっていることが示唆された。

交付額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 3,100,000 | 930,000   | 4,030,000 |
| 2008年度 | 500,000   | 150,000   | 650,000   |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：大気化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：エアロゾル、有機エアロゾル、生物エアロゾル、雲、雲核、気候変動、大気圏生物圏相互作用

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) 気候変動へのエアロゾルの影響

大気エアロゾルは太陽光を散乱・吸収することにより地球大気の放射収支に大きな影響を及ぼしている。エアロゾルが太陽光を散乱するか吸収するかは含まれる化学成分によって決まり、硫酸塩などは太陽光の散乱に、ブラックカーボンなどは吸収に寄与する。太陽光の散乱に寄与するエアロゾルの増加は気候

の寒冷化を促し、温室効果気体による地球温暖化に対して相殺効果を持つことになる。また、吸湿性エアロゾルは水蒸気を凝結させ、雲核として雲粒を生成し雲の発生に寄与する。雲核となるエアロゾルの増加は、雲粒数密度の増加や雲粒径の減少を招き、雲の光学的厚さと雲量の増加を引き起こし、結果的に雲のアルベドを高め気候の寒冷化を引き起こすこととなる。

温室効果気体による地球温暖化の予測精度

を高める上で、短寿命温暖化関連物質としてのエアロゾルの役割の理解は重要である。近年、エアロゾルの全球分布やその放射特性、即ち太陽光の散乱・吸収への影響に関して、観測などから多くの知見が得られてきた。また、これら観測データを用いた数値シミュレーションによるエアロゾルの気候変動への影響評価に関する研究も活発に行なわれ、その定量的な理解も進んできた。しかし、エアロゾルが雲核として雲を形成することによる放射収支への影響、いわゆる「間接的放射強制力」に関しては、今なお定量的な理解に乏しいのが現状である。これにはいくつかの理由が挙げられるが、その一つに、雲核の化学組成に関する問題がある。雲核として作用するエアロゾルの化学組成の解明なしには、その発生源、発生量、粒径分布、雲核として活性化する臨界水蒸気過飽和度など、間接的放射強制力の定量的評価に必要なパラメータを決定することができない。

## (2) 雲核機能をもつエアロゾルの化学組成

雲核として作用するエアロゾルの化学組成としては、古くは硫酸塩や海塩などの無機塩類が注目されてきたが、近年の研究から、水溶性の有機化合物がこれら無機塩類に匹敵する高い雲核活性を有していることが明らかとされてきた。しかし、雲核として作用している水溶性有機成分の化合物レベルでの把握は今なお不十分であり、このことが、例えば数値シミュレーションによるエアロゾルの間接的放射強制力への影響評価を不確かにしている要因の一つである。化合物レベルでの把握がなされることにより、その起源、生成機構、臨界水蒸気過飽和度に関する知見が得られ、発生量や粒径分布、そして雲核としての活性化特性を記述することができ、水溶性有機化合物を含むエアロゾルによる雲形成への寄与と雲の放射特性への影響の定量的理解が深まると期待される。

エアロゾル中の水溶性有機化合物を構成する成分としてこれまでに注目されてきた物質に、カルボン酸類が挙げられる。特にシュウ酸を代表成分とするジカルボン酸は、都市大気、海洋大気を問わず多くの大気エアロゾルから高い濃度で検出され、高い雲核活性を持っていることから雲形成を議論する上で重要な有機化合物として認識されている。しかし、ジカルボン酸の濃度は水溶性有機化合物の一部を占めるに過ぎず、例えば都市大気では2割前後である。従って、水溶性有機化合物を構成する他の成分の解明が必要である。

近年の研究から、グルコースなどの糖類が

エアロゾル中に有意な濃度で検出された報告がある。糖類は親水性であるため、雲核活性を有すると予想されるが、その濃度レベルや粒径分布に関する研究例は非常に少なく、雲形成に関わる水溶性有機化合物としての重要性について理解が不十分である。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、大気エアロゾル中の糖類について以下の点を明らかにすることを目的とした。

第一に、都市部及び都市郊外の山間部における大気エアロゾル中の糖類の濃度レベルと粒径分布である。エアロゾル中の糖類の観測データ自体が乏しいため、通年観測を行なうことによりその濃度レベルや粒径分布といった基礎情報を得ることは重要である。雲核としての役割を考えた場合、大気中の濃度が高いことが重要である。また、高い数密度を持つことが必要であり、その一方で、大気中で出現し得る水蒸気過飽和度での活性化が必要なため、その粒径は大きすぎても小さすぎても適当ではなく、このためサブミクロン領域の濃度レベルと粒径分布が重要となる。糖類の雲核への寄与を議論する上で、濃度レベルと粒径分布の解明こそが、最も重要な情報といえる。

第二に、水溶性有機炭素画分に占める糖類の割合についての知見を得る。このことは、水溶性有機化合物の雲核への寄与を議論する上で重要であり、もしこの割合が無視できるほど小さいのであれば、糖類は無視できるということになる。また、化合物組成の理解が遅れているのは水溶性画分に限ったことでなく、エアロゾル中有機成分全体に当てはまることでもある。有機炭素全体に占める糖類の割合に関する情報も、有機エアロゾルのキャラクタリゼーションとしては興味深い問題である。

第三に、季節変動などの濃度変動についての知見を得、その支配要因について考察する中で発生源の推定を行なうことである。バイオマス燃焼のトレーサーとして利用されているレボグルコサンなどと異なり、本研究で対象とするグルコースなどの中性糖類は、その発生源についてはほとんど解明されていない。濃度変動は発生源を示唆する重要なデータであり、季節変動に加え都市部と山間部での地理的差異、更に気象条件との対比や他成分との関係などを解析する中で、エアロゾル中糖類の発生源について考察を深める。

### 3. 研究の方法

#### (1) 大気エアロゾル試料の採取

##### ①採取地点

本研究では、都市部及び都市郊外の山間部において大気エアロゾル試料の採取を行なった。都市部の採取地点は、横浜市神奈川区の神奈川大学横浜キャンパス校舎屋上(地上約20m)に設置した。周囲を住宅地に囲まれており、人為起源エアロゾルの大規模発生源である京浜工業地帯からは約3km、国道1号線及び首都高速道路神奈川線からは約1km離れている。山間部の採取地点は、神奈川県伊勢原市大山の阿夫利神社(標高約680m、地上約5m)に設置した。周囲は杉とモミの森林に囲まれているが、関東平野に面する谷部に位置しており、谷風により横浜方面からの大気汚染物質が輸送されてくるのがこれまでの研究から確認されている。

##### ②採取方法

試料の採取は、1週間間隔で通年(2007年1月～12月)行なった。大気エアロゾルは、多段インパクターにより分級し、石英繊維フィルター(QR100, 東洋濾紙、及び2500QAT, Pallflex)上に採取した。石英繊維フィルターは予め加熱処理を施し炭素分を除いた後採取に供した。

#### (2) 化学分析

採取されたエアロゾル試料は、以下に記す方法により、糖類、炭素成分、水溶性炭素成分、及び主要イオン成分について分析した。

##### ①エアロゾル中糖類の分析

フィルターを超純水50mlにて1時間超音波抽出した後、孔径0.50 $\mu$ mの親水性PTFEメンブレンフィルターでろ過し、ろ液40mlをロータリーエバポレーターで1mlに濃縮した。以下に詳述するアルジトールアセテート法で、ラムノース、フコース、アラビノース、キシロース、マンノース、ガラクトース、及びグルコースの7種の中性糖類について分析した。

##### ②アルジトールアセテート法

濃縮試料に、内標準物質のmyo-Inositolを100 $\mu$ g含む2Mトリフルオロ酢酸を1ml加え、オートクレーブを用いて121 $^{\circ}$ Cで1時間加水分解を行った。これに、水素化ホウ素ナトリウムを10mg含む2Mアンモニア水0.5mlを加えて1時間反応させて還元した。その後、酢酸を数滴滴下して水素化ホウ素ナトリウムの水素を取り除き、メタノールを加えてホウ素を取り除くことで糖アルコールを得た。この糖アルコールに無水酢酸200 $\mu$ lと1-メチルイミダゾール40 $\mu$ lを加えて1時間アセチル化反応

させ、得られたアルジトールアセテートをガスクロマトグラフ(GC-17A Ver. 3, 島津製作所)で分析した。

##### ③エアロゾル中炭素成分の分析

熱分析法によりエアロゾル中の元素状炭素(EC)及び全炭素(TC)の分析を行なった。採取フィルターを850 $^{\circ}$ Cで加熱し気化した炭素分をメタン化後ガスクロマトグラフ(HP5980 series II, ヒューレット・パッカー)で分析することによりTCを、予め340 $^{\circ}$ Cで4時間加熱処理した後同様に分析することによりECを測定し、TCとECの差分より有機炭素(OC)濃度を求めた。

##### ④エアロゾル中水溶性有機炭素成分の分析

フィルターを超純水50mlにて1時間超音波抽出した後、孔径0.50 $\mu$ mの親水性PTFEメンブレンフィルターでろ過し、全有機体炭素計(TOC-5000, 島津製作所)にて分析した。

##### ⑤エアロゾル中主要イオン成分の分析

フィルターを超純水50mlにて1時間超音波抽出した後、孔径0.50 $\mu$ mの親水性PTFEメンブレンフィルターでろ過し、イオンクロマトグラフ(DX-120, DIONEX)にてCl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>を分析した。

### 4. 研究成果

#### (1) 大気エアロゾル中糖類濃度と粒径分布

表1に、粗大粒子(粒径2 $\mu$ m以上)と微小粒子(粒径2 $\mu$ m以下)中の糖類濃度を示す。得られた濃度は、過去に都市や郊外、遠隔地などの観測より報告された値と同レベルであり(例えばCarvalho et al., 2003; Simoneit et al., 2004a; 2004b)、エアロゾル中に糖類が遍在することを示す。また、微小粒子中に多く含まれる粒径分布をもつことも明らかになった。一方、横浜(都市部)と大山(山間部)での濃度差は小さかった。

表1 エアロゾル中糖類濃度

| Sugars (ng m <sup>-3</sup> ) | Yokohama |        | Mt. Oyama |        |
|------------------------------|----------|--------|-----------|--------|
|                              | Fine     | Coarse | Fine      | Coarse |
| Arabinose                    | 3.0      | 5.5    | 3.6       | 6.3    |
| Fucose                       | 0.1      | 0.3    | 0.7       | 0.3    |
| Galactose                    | 4.4      | 2.0    | 5.9       | 0.9    |
| Glucose                      | 57.5     | 22.3   | 76.1      | 22.8   |
| Mannose                      | 9.0      | 10.2   | 10.3      | 11.9   |
| Rhamnose                     | 2.6      | 0.9    | 3.0       | 1.7    |
| Xylose                       | 1.5      | 0.2    | 2.0       | 0.4    |
| Total                        | 78.0     | 41.4   | 101.5     | 44.2   |

#### (2) 水溶性有機炭素に占める糖類の割合

表2に、粗大粒子及び微小粒子中のEC、OC、水溶性有機炭素(WSOC)濃度、及び糖類濃度のOC及びWSOCに占める割合の季節平均値を示す。年間平均で、都市部の微小粒子中WSOC

の2.1%(季節平均で0.9~5.7%)、粗大粒子中WSOCの4.5%(2.2~10.3%)、山間部の微小粒子中WSOCの3.0%(1.6~4.5%)、粗大粒子中WSOCの7.2%(3.5~10.0%)を、本研究で分析した中性糖類で説明できる。大気エアロゾル中には、本研究で分析した中性糖類以外にも糖アルコールなどの糖類が含まれていると予想され、糖類は水溶性有機炭素の重要な構成成分であるということが出来る。このことは同時に、雲核の構成成分として糖類が重要であることも意味している。上述したように、微小粒子の主成分である水溶性有機物は雲核として重要な成分と考えられているが、糖類は其中で2~4%を占める。エアロゾル中有機物が多種多様な成分の集合であること、本研究で分析対象としていない糖類もあることを考えると、雲核の構成物質としての糖類の役割について更なる研究が必要であることが明らかになった。

表2 エアロゾル中炭素成分、非海塩起源カリウム(nss-K<sup>+</sup>)、非海塩起源カルシウム(nss-Ca<sup>2+</sup>)濃度、及び糖類の炭素成分に占める割合

|                                            | Winter | Spring | Summer | Autumn |
|--------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Yokohama</b>                            |        |        |        |        |
| <i>Fine mode</i>                           |        |        |        |        |
| EC (μgC m <sup>-3</sup> )                  | 1.78   | 1.14   | 0.96   | 1.09   |
| OC (μgC m <sup>-3</sup> )                  | 5.29   | 2.21   | 2.44   | 5.51   |
| WSOC (μgC m <sup>-3</sup> )                | 1.76   | 1.38   | 1.20   | 1.62   |
| nss-K <sup>+</sup> (μg m <sup>-3</sup> )   | 0.06   | 0.02   | 0.05   | 0.10   |
| nss-Ca <sup>2+</sup> (μg m <sup>-3</sup> ) | 0.24   | 0.19   | 0.07   | 0.05   |
| Sugars-C/OC (%)                            | 1.3    | 1.3    | 0.4    | 0.4    |
| Sugars-C/WSOC (%)                          | 3.7    | 2.1    | 0.9    | 1.4    |
| <i>Coarse mode</i>                         |        |        |        |        |
| EC (μgC m <sup>-3</sup> )                  | 0.18   | 0.14   | 0.13   | 0.19   |
| OC (μgC m <sup>-3</sup> )                  | 1.15   | 0.55   | 0.68   | 1.24   |
| WSOC (μgC m <sup>-3</sup> )                | 0.46   | 0.39   | 0.20   | 0.42   |
| nss-K <sup>+</sup> (μg m <sup>-3</sup> )   | 0.02   | 0.01   | 0.04   | 0.04   |
| nss-Ca <sup>2+</sup> (μg m <sup>-3</sup> ) | 0.22   | 0.24   | 0.06   | 0.08   |
| Sugars-C/OC (%)                            | 1.0    | 1.6    | 2.9    | 2.6    |
| Sugars-C/WSOC (%)                          | 2.2    | 2.8    | 10.3   | 10.2   |
| <b>Mt. Oyama</b>                           |        |        |        |        |
| <i>Fine mode</i>                           |        |        |        |        |
| EC (μgC m <sup>-3</sup> )                  | 0.45   | 0.37   | 0.23   | 0.50   |
| OC (μgC m <sup>-3</sup> )                  | 2.72   | 2.30   | 2.85   | 2.52   |
| WSOC (μgC m <sup>-3</sup> )                | 1.42   | 1.19   | 1.74   | 1.10   |
| nss-K <sup>+</sup> (μg m <sup>-3</sup> )   | 0.08   | 0.02   | 0.06   | 0.09   |
| nss-Ca <sup>2+</sup> (μg m <sup>-3</sup> ) | 0.11   | 0.13   | 0.07   | 0.05   |
| Sugars-C/OC (%)                            | 2.2    | 1.7    | 0.9    | 1.7    |
| Sugars-C/WSOC (%)                          | 4.5    | 3.4    | 1.6    | 3.8    |
| <i>Coarse mode</i>                         |        |        |        |        |
| EC (μgC m <sup>-3</sup> )                  | 0.05   | 0.11   | 0.04   | 0.10   |
| OC (μgC m <sup>-3</sup> )                  | 0.48   | 0.44   | 0.77   | 0.69   |
| WSOC (μgC m <sup>-3</sup> )                | 0.25   | 0.20   | 0.30   | 0.23   |
| nss-K <sup>+</sup> (μg m <sup>-3</sup> )   | 0.07   | 0.02   | 0.04   | 0.04   |
| nss-Ca <sup>2+</sup> (μg m <sup>-3</sup> ) | 0.09   | 0.14   | 0.03   | 0.05   |
| Sugars-C/OC (%)                            | 1.8    | 3.2    | 3.9    | 2.5    |
| Sugars-C/WSOC (%)                          | 3.5    | 7.6    | 10.0   | 8.8    |

### (3) エアロゾル中糖類濃度の季節変化

図1に、エアロゾル中糖類濃度の季節変化を示す。微小粒子中糖類は冬季に、粗大粒子中糖類は夏季に濃度が高くなる傾向を示し

た。表1に示したように年間平均では微小粒子優位の粒径分布が得られたが、図1からわかるように夏季には粗大粒子優位の粒径分布になった。

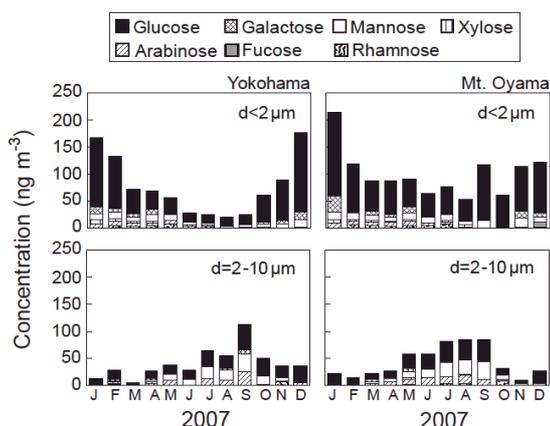


図1. エアロゾル中糖類濃度の季節変動

### (4) エアロゾル中糖類の起源

本研究より、粗大粒子中の糖類は夏季に、微小粒子中糖類は冬季に濃度が高く、起源は粒径により異なることが示唆された。粗大粒子中糖類の起源としては、これまでの報告から土壌中のリターの再飛散などが考えられている。表2には、エアロゾル中の非海塩起源カリウム(nss-K<sup>+</sup>)、及び非海塩起源カルシウム(nss-Ca<sup>2+</sup>)の濃度についても併記した。粗大粒子中糖類の濃度の季節変動は、粗大粒子中のnss-Ca<sup>2+</sup>と類似しており、土壌リターの再飛散を支持する結果である。一方、微小粒子中の糖類の起源に関しては、これまでバイオマス燃焼が示唆されていたが、本研究では都市部と山間部で糖類濃度に殆ど差がない一方、表2に示すようにEC濃度は両地点において大きな差が認められた。このことは、糖類の起源として燃焼過程は小さいことを意味している。一方、微小粒子中nss-K<sup>+</sup>濃度と類似の季節変動を示しており、バイオマス燃焼以外の生物粒子の飛散プロセスが起源として重要であることがうかがえる。例えば、花粉などの植物片粒子は加湿と乾燥を繰り返すことにより破碎され微細化することが示唆されており、そのようなプロセスが微小粒子中糖類の起源として重要である可能性が考えられる。

### (5) 結論

過去にほとんど報告例のない大気エアロゾル中の中性糖類について、都市部及び山間部における濃度レベルを測定した。その結果、糖類は水溶性有機炭素の数%~10%程度を占める濃度で存在していること、粒径2μm以下の微小粒子に多く含まれていることが確認され、雲核の構成成分として重要な成分であることが確認された。起源として植物片

やリターなどの飛散・再飛散が重要であることも示唆され、有機エアロゾルの雲化学過程への関与に関する議論において、生物エアロゾルが重要な役割を担っている可能性と、今後の研究の必要性が示された。

#### 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1件)

- ① A. Shigihara, K. Matsumoto, N. Sakurai, and M. Igawa (2008) Leaching of cell wall components caused by acid deposition on fir needles and trees, Science of the Total Environment, 398, 185-195, 査読有

[学会発表] (計7件)

- ① K. Matsumoto, R. Mizuno, K. Matsumoto, and M. Igawa, Atmospheric behaviors of anthropogenic and biogenic VOCs at urban and forest sites, 10th Scientific Conference of IGAC, 2008年9月8日, L'Imperial Palace (Annecy, France)
- ② 富永紗恵, 上遠野光市, 松本潔, 井川学, 横浜および丹沢大山における大気エアロゾルの化学組成と濃度支配要因(4), 日本化学会第88春季大会, 2008年3月28日, 立教大学
- ③ 富永紗恵, 松本潔, 井川学, 横浜および丹沢大山における大気エアロゾルの化学組成と濃度支配要因(3), 第48回大気環境学会年会, 2007年9月5日, 岡山理科大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

氏名: 松本 潔 (MATSUMOTO KIYOSHI)

所属機関・部局・職名:

山梨大学・教育人間科学部・准教授

研究者番号: 60373049

##### (2) 研究分担者

該当無し

##### (3) 連携研究者

該当無し