



Title	大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質
Author(s)	河村, 公隆
Citation	地球化学, 40(2), 65-82
Issue Date	2006-05-25
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/38496">http://hdl.handle.net/2115/38496</a>
Type	article (author version)
Note	2005年度日本地球化学会賞受賞記念論文
File Information	geochem40-2.pdf



[Instructions for use](#)

Submitted on 2006.2.1 Final revision on 2006.3.6

2005 年度日本地球化学会賞受賞記念論文

大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質

河村公隆\*

Composition and transformation of organic aerosols in the atmosphere

Kimitaka Kawamura\*

\*Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N19 W8, Kita-ku, Sapporo 060-0819,  
Japan

\*北海道大学低温科学研究所

〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目

## Abstract

I started a study of polar organic compounds in the atmosphere of Los Angeles and its vicinity in early 1980s, when acid rain problems became an important environmental issue. In late 1980s, another two problems were recognized to be serious; i.e., global warming due to the increased greenhouse gases and depletion of stratospheric ozone discovered over Antarctica. I have developed GC and GC/MS methods to determine various organic compounds in the atmosphere including water-soluble mono- ( $C_1$ - $C_{10}$ ) and di-carboxylic ( $C_2$ - $C_{10}$ ) acids. Using those methods, formic and acetic acids were found as major monoacids in rainwater and in gas phase, followed by propionic acid. Total monoacids were found to account for up to 12 % of total organic carbon in the Los Angeles rainwater. Their concentrations were equal to 1/4 to 1/2 of those of inorganic acids (sulfate and nitrate). Similarly, oxalic acid ( $C_2$ ) was found as the most abundant diacid species followed by malonic ( $C_3$ ) and succinic ( $C_4$ ) acids in aerosols and rainwater. Studies of diacids in the atmosphere of urban Tokyo showed a diurnal variation with daytime maximum, indicating that secondary photochemical production of small diacids is more important than the primary emission from fossil fuel combustion (motor exhausts).

Although diacids ( $C_2$ - $C_{10}$ ) account for < 2 % of total aerosol carbon in the urban atmosphere, the values increased up to 9 % in the Arctic and 26 % in the marine aerosols from the Pacific. Polar sunrise experiments conducted at Alert in the high Arctic further confirmed a significant secondary production of small diacids in early spring when sun returns on the horizon. Based on the spatial distributions of diacids over the Pacific, photochemical transformation (aging) of organic aerosols was characterized by an enrichment of oxalic acid in the marine atmosphere. Because dicarboxylic acids are water-soluble and can act as cloud condensation nuclei (CCN) in the atmosphere, they likely contribute to the formation of cloud droplets and thus affect indirectly on radiation balance of the Earth and the climate changes. Recent advances in the organic aerosol studies are also reviewed together with the studies on their hygroscopic properties (CCN activity) with a scope for the future study.

Keywords: organic aerosols, hydrocarbons, dicarboxylic acids, photochemical production and transformation, long-range atmospheric transport

## 1. はじめに

このたび日本地球化学会賞を受賞することができたいへん光栄に思います。ここに至るにあたり、恩師の先生と先輩および同僚研究者の協力・支援がありました。また、日本地球化学会の会員からの支援がなかったならば、このような榮譽に浴することはなかったと思われます。ここに感謝の意を表します。

私が地球化学の研究に携わったのは、1976年に東京都立大学大学院理学研究科の分析化学研究室（半谷・石渡研究室）に入ってからである。私の研究テーマは堆積物中の脂質化合物の有機地球化学と決まり、榛名湖や琵琶湖堆積物中の有機物の組成解析に取り組むこととなった。学位論文では、琵琶湖で採取された200メートル堆積物コアを分析し、脂肪酸、アルカン、アルコールをバイオマーカーとして使用することにより当時の生物生産および陸上環境に関する情報を解析した(Kawamura and Ishiwatari, 1981, 1982, 1984)。その研究を通して、環境中の有機分子はその構造や濃度分布に極めて豊富な環境情報（起源・輸送など）を保持することを認識し、それらが環境解析（水温など）のトレーサーとして使える可能性について思いを馳せた。当時は有機地球化学の創成期であり、地球化学研究において有機分子を如何なるバイオマーカーとして使うべきか、あるいは使えるか、というアイデア開発の時代であった。古環境への応用が現在のように実用段階となり関連分野への波及効果が大きくなるとは予想出来なかったが、それでも過去の環境情報を有機分子から解析できると考えるだけで気持ちの高揚を感じたものである。

私の大気化学研究は、1981年にカリフォルニア大学 (UCLA)の Ian R. Kaplan 教授のグループに博士研究員として加わった時から始まった。当時、欧米では湖沼の酸性化や森林破壊の実態が明らかになるにつれ、酸性雨が大きな社会問題として登場してきた。酸性雨の主な原因物質は化石燃料に含まれる硫黄であり、その燃焼生成物の二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ )が大気中で更に酸化されて生成する硫酸である(Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。もう一つは燃焼過程で生成する窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )であり、それらは大気中で硝酸へと酸化される。一方、化石燃料の主体は有機物であるにもかかわらず、都市大気中の有機物の分布やそれらが酸性雨に与える影響についてはほとんどわかっていなかった。結局、それが UCLAでの私の研究テーマとなり、ロサンゼルスでの酸性雨中の極性有機物の研究をはじめることとなった。

## 2. 降水中の有機物の測定法の開発とそこから見えてきたもの

研究はまず雨の採取器を作ることから始まった。UCLA, Geology Department の工作室に製作を依頼し、夜間でも雨を採取できるような採取器を作成した。しかし、帰宅後夜中に雨が降り始めたときにはサンプラーが正常に作動しているかどうか心配になり、雨の降る中を車で大学まで行くこともしばしばであった。雨の分析法の開発は、大学院時代に堆積物や湖水の分析で用いた脂質成分のガスクロマトグラフ(GC)測定法を元にそれを改良するところからはじめた。その結果、降水中には炭化水素・脂肪酸など脂質成分やフェノール類、種々のカルボン酸が検出された。その分布の特徴から陸上植物と石油燃焼からの寄与、更には光化学反応の影響が大きいことがわかった(Kawamura and Kaplan, 1983)。研究は順調にすべり出したかに見えた。しかし、メチルエステル誘導体として検出したカルボン酸の分布をよく見ると、炭素数 10 以下の低分子の成分が高い濃度で存在することがわかった (Fig. 1)。更に、メチルエステル化法によるモノカルボン酸の回収率を検討した結果、ヘキサノイック酸(C<sub>6</sub>)で 50%程度であり、より低分子の C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> では更に低くなり蟻酸、酢酸では 0%に近いことがわかった。この結果から、より低分子のモノカルボン酸は、それまで主要なカルボン酸として報告されていたパルミチン酸 (C<sub>16</sub>, 生物起源) よりも遙かに高い濃度で大気中に存在することが示唆された。

### 2.1. 低分子モノカルボン酸

そこで、蟻酸・酢酸を含めた低分子カルボン酸濃度を定量的に測定するために、キャピラリーGC を用いた低分子モノカルボン酸の新たな測定法の開発を思い立った。いろいろと文献を調べていく中で、試料を濃縮後イオン交換樹脂によりカルボン酸をカリウム塩にした後、クラウンエーテルを触媒に用いて p-ブロモフィナシルエステル (p-bromophynacyl esters) に誘導体化することによって、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> の低分子モノカルボン酸を GC で測定できる展望が見えてきた。これまで分析法を改良したことはあったが、新しい分析法の開発は初めての経験であった。期待する結果が得られない状況が数ヶ月続き、気持ちが滅入っていた時もあった。そんなときに、Kaplan 先生は “Research is to search again and again” といって励ましたくれたことを記憶している。このちょっとした言葉が大きな励ましになったのは言うまでもない。1年近い試行錯誤を繰り返しながらも最適条件を見つけ、Analytical Chemistry に論文を掲載できた(Kawamura and Kaplan, 1984)。この方法を降水に適用したところ、蟻酸(C<sub>1</sub>)と酢酸(C<sub>2</sub>)が最も優位のカルボン酸であり、プロピオン

酸(C<sub>3</sub>), ブタン酸(C<sub>4</sub>)がそれらに続く濃度分布を示すことが明らかとなった (Fig. 2)。降水中のアルデヒドについても最も低分子のホルムアルデヒド(C<sub>1</sub>)が最も高い濃度で存在することがわかった (Fig. 2)。

初めて結果を手にしたときは大きな驚きであったが、同時に自分が出したデータの信頼性について不安になったのも事実である。その頃 Kaplan 研究室を訪れた和田英太郎・三菱生命科学研究所室長 (現 JAMSTEC 地球フロンティア・プログラムリーダー) から、発表した同位体データが間違っていたために職に留まることが出来なかったアメリカ人研究者の例を聞いたこともその理由であった。しかし、研究を進めるにつれ自分のデータに自信を持てるようになった。この方法を大気中のガス分析に応用したところ、高い濃度の蟻酸・酢酸・プロピオン酸が存在することがわかってきた(Kawamura *et al.*, 1985a)。当時、イオンクロマトグラフが有機酸の測定に応用されはじめた頃であったが、この方法で測定できるモノカルボン酸は蟻酸・酢酸に限られており、プロピオン酸の検出は高濃度の試料を除いては不可能であった。この状況は 20 年後の現在でも変わっていない。それに対して私が開発したキャピラリーGC 法では、炭素数 10 までのモノカルボン酸をその分枝の異性体や芳香族酸を含めて測定可能であり、その優位性は現在でも健在である。

この方法を用いて、ロサンゼルスとその郊外・周辺山岳地帯・サンタカタリナ島で採取した降水・雪試料, ガス・エアロゾル試料や、カリフォルニア州の大気資源局に設置されていたダイナモメーターを使って採取した自動車排気ガス試料などを分析し、モノカルボン酸の空間分布, 時間変化および起源などを解析した。その結果、蟻酸・酢酸をはじめとした低分子モノカルボン酸は重要な大気成分であること、降水中の全有機態炭素 (TOC) に占める割合は最大で 12% であること、降水中の無機酸にくらべその濃度は 1/2 から 1/4 であること、その起源は車の排気ガスからの直接放出も無視できないが大部分は大気中で光化学反応により二次的に生成したものであること、しかし、エアロゾル相におけるそれらの濃度はガス相にくらべ 1/10 程度であることなど、たくさんの新しい知見が得られた (Kawamura *et al.*, 1996a, 2000, 2001; Kawamura and Kaplan, 1991)。

## 2.2. 低分子ジカルボン酸

低分子モノカルボン酸の測定に用いた p-ブロモフィナシルエステル誘導体化法はこの研究で大いに役立ったが、シュウ酸などジカルボン酸に対してはエステル化の収率が悪く実用的でないことがわかった。そのため低分子ジカルボン酸の測定法を新たに開発す

る必要性がでてきた。それを強く意識したのは、メチルエステル化法による解析から、降水中にはコハク酸(C<sub>4</sub>)などの低分子ジカルボン酸が高い濃度で存在することを確認した時である。その際に、シュウ酸は主要ピークとしては検出されなかった。しかし、低分子モノカルボン酸の経験から、最も分子量の小さいジカルボン酸（すなわち、シュウ酸）が最も高い濃度で存在するに違いないと直感した。GCに注入すべき低分子ジカルボン酸の誘導体としては、ブチルエステルがその沸点や取り扱い易さから最適であると判断した。幸いなことにブチルエステル誘導体化による低分子ジカルボン酸の測定法は1ヶ月程で完成し、降水中に高い濃度のシュウ酸を検出できた (Kawamura *et al.*, 1985b)。同僚のアメリカ人ポストドクもこの早さには驚いていた。この分析法の開発には低分子モノカルボン酸の時の苦しい経験が役だった。この分析法を応用することにより、降水だけでなくエアロゾル中においてもシュウ酸が最も高い濃度を示すジカルボン酸であることが明らかになった(Kawamura and Kaplan, 1987)。現在この方法は若干の改良を加えて、我々の研究室以外の大気化学研究者によっても使われている (e.g., Wang *et al.*, 2002; Li and Yu, 2005)。

私がGC法にこだわる理由は、試料中の有機物をGCカラムで分離できればそれを質量分析計(MS)に導入でき、その質量スペクトルの測定から化合物の同定が可能になるからである。大気中にはオゾン、水酸基ラジカルなど光化学的に生成した酸化剤が存在する。これらは大気中の有機物と反応することにより含酸素有機物を生成する。これら二次的に生成する極性有機物は、GC/MSによる解析によりその構造を決定することが可能となる。GC法は誘導体化というやや複雑な操作を伴うが、それを行うことにより試料の濃縮が可能となり、その結果、感度を上げることが出来るのも魅力の一つである。実際、私はGC/MS法を駆使することにより大気試料中に新しいタイプのカルボン酸（例えば、ケトモノカルボン酸、ケトジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ハロゲン化ジカルボン酸）を新たに同定することに成功した(Kawamura and Gagosian, 1987a, 1987b, 1988a, 1988b; Kawamura, 1993; Sakaguchi and Kawamura, 1994, Narukawa *et al.*, 2003)。新しい化合物が見つかり、その構造に保持されている大気化学反応過程、起源化合物（前駆体）、発生源に関する情報を読み取ることができ、その化合物に対する新たな大気化学・地球化学的意味付けが可能となる。これはしばしば新しい研究の展開に繋がる契機となった。例えば、それまでに報告例のないケトカルボン酸やヒドロキシカルボン酸を同定することにより、大気中での新しい酸化反応機構を提案することができた(Kawamura and Gagosian, 1987a,

1988a, 1988b; Kawamura and Gagosian, 1990)。大気中に検出したケトカルボン酸・ヒドロキシ酸の一連の位置異性体など含酸素有機物の多くは、大気中で二次的に生成されたものであるが、大気試料の分析をとおして、それらが更に酸化反応を受け、シュウ酸などの低分子ジカルボン酸に変化していくプロセスが見えてきた(Kawamura and Sakaguchi, 1999)。

シュウ酸など低分子ジカルボン酸の起源や光化学的履歴を明らかにする目的で、その安定炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )の測定法の開発を行った。その際に、このブチルエステル・GC法により分離した個別ジカルボン酸エステルを、オンラインで $\text{CO}_2$ に燃焼させ同位体比質量分析計(IRMS)に導入する方法を用いた(Kawamura and Watanabe, 2003)。その結果、海洋大気中のシュウ酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値は大きな変動を示すとともに、光化学的生成と分解が進む赤道域で重い同位体比を示すことが明らかとなった(Wang and Kawamura, 2006)。これまでのところ、赤道太平洋付近で最大で+15 ‰という極めて重い同位体比が得られている

(Kawamura and Watanabe, 2005)。通常、生物試料や環境試料では $\delta^{13}\text{C}$ の値は、-20 ~ -30 ‰の範囲にあり、このような重い同位体比の報告例はない。シュウ酸の光化学的生成および分解（おそらく、分解が最も効いている）の過程でカルボキシル基の $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ の間で大きな同位体分別が起こっているものと考えられる。

### 2.3. 有機酸の地球大気化学への展開

低分子のモノカルボン酸とジカルボン酸は、都市降水中の主要な有機成分であることがわかったが、同時に、ロサンゼルス酸性雨中の水素イオンに対してこれらの有機酸が最大で44%まで寄与しうること、その結果、有機酸が降水の酸性化に無視できない影響を及ぼすことが明らかとなった(Kawamura and Kaplan, 1991; Kawamura *et al.*, 2001)。都市の降水では、有機酸の酸性度に対する寄与は無機酸に比べ小さいが、アマゾンなど人間活動の直接影響がなく植生の影響が大きい森林大気では、有機酸が降水中の水素イオンに対して9割以上の寄与をするとの報告がなされている (Keene *et al.*, 1983; Keene and Galloway, 1986)。 $\text{SO}_2$ や $\text{NO}_x$ の発生源が限られた地域では、植生から放出される揮発性有機物(VOC)の光化学的酸化によって生成した有機酸が降水やエアロゾルの酸性度を支配すると思われる。

現在、化石燃料の排出規制によって硫黄の放出量は欧米を中心に減少傾向にある。しかし、有機物の排出量の削減はそれほど簡単ではないであろう。それは、化石燃料（石油・



石炭)や生物燃料(木材など)は有機物そのものであり、それらの燃焼によって大量のVOCが大気中に放出されるからである。VOCは大気中で酸化反応を受けジカルボン酸など極性有機物を主成分とする有機エアロゾルを二次的に生成する。特にアジアでの経済活動の引き続く発展によって石炭・石油の消費量は依然として増加傾向にあり、アジア太平洋域において水溶性有機エアロゾルの増加が懸念されている。この課題に関しては、日本と中国の研究者の協力で国際共同研究が進みつつある(Wang and Kawamura, 2005; Ho *et al.*, 2006, ABC Project)。

### 3. 水溶性有機エアロゾルの光化学的生成と変質

エアロゾル中の有機物は、有機溶媒に可溶な炭化水素や脂肪酸などの脂質成分と水溶性の有機成分に大別することが出来る。前者は分子量が比較的大きいのにたいして、後者は低分子でありしかも複数の含酸素官能基(カルボキシル基、水酸基、アルデヒド基など)を持つのが特徴である。Fig. 3に、大気中のエアロゾル・降水・降雪試料中で検出された代表的な有機化合物を示す。炭化水素や脂肪酸などは陸上植物・土壌・海洋生物あるいは化石燃料の燃焼など発生源から大気中に直接放出されるのに対し(e.g., Kawamura *et al.*, 2003)、水溶性有機物は大部分が大気中の反応により二次的に生成される(e.g., Kawamura and Sakaguchi, 1999)。特に、シュウ酸など低分子ジカルボン酸は大気エアロゾル粒子を構成する主要な有機化合物であり、後に詳しく見るように、その大部分が大気中で二次的に生成する。それらは極性が高く水溶性であることから凝結核として雲の形成に関与し、大気化学・気象学的に重要な役割を果たす成分である(Kawamura and Usukura, 1993)。

Table 1に、都市と海洋大気中に検出された各種有機物の濃度範囲とその平均値を示す。一般に、都市大気中の有機物濃度は海洋大気中のそれにくらべて数倍から数十倍高い。このことは有機物の重要な発生源が陸上に存在することを意味している。また、低分子ジカルボン酸類は都市および海洋大気においても主要な有機物であるが、海洋大気中ではエアロゾル質量やエアロゾル炭素に対するその濃度は都市域に比べて相対的に高くなる。Fig. 4に、ジカルボン酸の代表的ガスクロマトグラムを示す。一般に大気エアロゾル中ではシュウ酸(C<sub>2</sub>)が最も高い濃度を示すジカルボン酸であり、マロン酸(C<sub>3</sub>)、コハク酸(C<sub>4</sub>)がそれに続くという濃度分布を示す(Sempéré and Kawamura, 1994, 2003; Narukawa *et al.*,

2004; Kawamura *et al.*, 2004)。以下に、都市、北極、海洋における大気観測からジカルボン酸の分布の特徴と二次的生成について明らかになったことを述べる。

### 3.1. 都市大気

東京における低分子ジカルボン酸の季節変化や経時変化を見てみよう。低分子ジカルボン酸濃度は一般に春から夏に向かって増加し秋から冬に減少する。しかし、逆転層が形成される冬には比較的高い濃度が観測されることがある (Fig. 5, 1-2月の試料)。また、夏でも降水の直後に採取されたエアロゾル試料では雨による大気微粒子の除去 (ウォッシュアウト効果) により、ジカルボン酸濃度はいったん低くなる (Fig. 5a, Aug.4)。しかし、それらの濃度をエアロゾル質量やエアロゾル全炭素で規格化するとそうした変動は小さく、よりスムーズな季節変化の傾向が見える (Fig. 5b,c)。全炭素に占めるジカルボン酸の割合は、春から夏にかけて増加し7月から8月はじめに最大となる。

低分子ジカルボン酸がエアロゾル全炭素(TC)に占める割合は、有機物の発生源が身近にある都市域では1-2%程度であるが、長距離大気輸送された気塊では輸送中の光化学的変質によりその値は高くなる。赤道太平洋上大気中ではこの値は16%まで増加した

(Kawamura and Sakaguchi, 1999)。また、小笠原諸島・父島の長期観測では最大26%(Mochida *et al.*, 2003a)、北極大気中では9%という値が得られている。北極での最大値は太陽が昇る春 (4月はじめ) に観測されており、VOCの酸化と低分子ジカルボン酸の二次的生成が起こっていることを意味している。こうした反応は、都市におけるジカルボン酸の濃度とオキシダント (大部分がオゾン) 濃度の良い正の相関からも支持される。特に、エアロゾル全炭素(TC)で規格化されたシュウ酸、マロン酸濃度はオキシダント濃度との間に高い相関を示す (Fig. 6)。東京における3時間毎の観測では、ジカルボン酸濃度は早朝から増加し正午頃に最大値を示すことが明らかとなった (Fig. 7を参照)。このことからVOCの酸化とジカルボン酸の生成は数十分から数時間の時間スケールで起こることがわかる(Kawamura and Yasui, 2005)。

### 3.2. 北極大気

北極の冬は太陽光が到達しないことから極低温となり、子午面循環により北半球の低・中緯度からの大気塊が輸送される。低・中緯度で大気中に放出された汚染性の気体や微粒子も大気塊とともに北極圏へと輸送されそこに蓄積する (Barrie and Hoff, 1985; Barrie, 1986)。冬の北極は、汚染物質の Cold Sink として作用し長距離大気輸送の終着駅と

して重要である。特に、太陽が昇る（ポーラーサンライズ）春以降では、輸送されたガス・エアロゾルは太陽光に24時間さらされるので、北極は光化学反応を研究する上で理想的な天然の実験室となる。これまで無機成分を中心にポーラーサンライズ実験が行われてきた(例えば, *Barrie et al.*, 1994)。我々は当時カナダ環境局の Leonard Barrie らと協同して、北極圏エルズミア島の最北端に位置するアラート（北緯 82.5 度）にてエアロゾル試料を採取しそれまでほとんど行われてこなかった有機物の研究を開始した。この研究では、炭化水素からジカルボン酸まで様々な有機化合物の解析を行った結果、低分子ジカルボン酸が最も高い濃度を示す化合物群であることがわかった(*Kawamura et al.*, 1996b)。

重金属や多環芳香族炭化水素など一次汚染物質は冬から春にかけて減少するのに対して、大気中での反応によって二次的に生成する硫酸塩は春に増加することが知られている(*Barrie*, 1986)。我々の観測から、低分子ジカルボン酸の濃度はポーラーサンライズ期に最大( $150 \text{ ng m}^{-3}$ )となり、成分によって 5-20 倍に増加することが明らかとなった(*Fig. 8*)。全ジカルボン酸濃度は東京など大都市にくらべるとはるかに低いが、外洋大気での値よりはむしろ高い。冬の北極では太陽光の入射がなく（極夜）光化学反応は起こらないため、冬の北極で検出された有機物は、低・中緯度から大気輸送されたものか、あるいは、輸送中の光化学酸化によって生成したものである。また、北極大気中では粒子状ジカルボン酸類は大部分が直径  $2 \mu\text{m}$  以下の微粒子として存在し、それ以上の大型粒子に存在するものは全体の 10%未満であった。更に詳細な粒径分布の研究からシュウ酸など低分子ジカルボン酸は直径が  $0.5 \mu\text{m}$  付近の粒子に濃集していることがわかってきた(*Narukawa et al.*, in preparation)。

北極でのエアロゾル採取は1週間毎に行われてきたが、より詳細な化学成分の変動を明らかにするために、1992年の1月中旬から4月中旬にかけて24時間毎の試料採取を行った(*Kawamura et al.*, 2005)。*Fig. 9*に、粒径  $2 \mu\text{m}$  以下と以上に分けて採取したエアロゾル試料中の全ジカルボン酸の濃度の日々変化をバナジウム(V)のデータとともに示す。Vは原油・石炭中に高い濃度で存在し化石燃料の燃焼過程で大気中に放出される金属であり、これまで汚染大気の輸送トレーサーとして使われてきた。1月末から3月はじめまでは、 $2 \mu\text{m}$  以下の粒子中のジカルボン酸濃度は、およそ  $20\text{-}50 \text{ ng m}^{-3}$  の範囲で変動し、その変動はVのそれと良い傾向の一致を示した (*Fig. 9a*)。一方、太陽が昇り始める3月初旬以降では、ジカルボン酸濃度が急激に増加するのに対し、V濃度は必ずしも明確な増加を示さ

ない。しかし、Vがピークを示すときにはジカルボン酸もピークを示しておりその位相は一致することがわかる。以上の結果は、ジカルボン酸の前駆体はVと同じ地域から放出・輸送されること、それらは春の北極において光化学的酸化によってジカルボン酸を生成していることを意味している。

Vの濃度は4月後半に向かって減衰していくが、ジカルボン酸濃度はやや低くなるものの依然として高いレベルにあることがわかる(Fig. 9a)。このことは、低・中緯度の汚染域から輸送された VOC の光化学的酸化に加えて、4月以降の北極では別の発生源からの前駆体の寄与がありジカルボン酸の生成がおこっていることを示唆している。可能な発生源として、北極海など海洋からの生物起源有機物の放出と大気中での酸化が考えられる。氷で覆われた北極海では春から海氷が融け始め海面が部分的に大気に露出する（リードの出現）。植物プランクトン由来の有機物が海水面から大気へと放出されると、大気中で不飽和脂肪酸などが酸化されてジカルボン酸が生成することが知られている(Fig. 10の反応式参照, Kawamura and Gagosian, 1987a; Stephanou and Stratigakis, 1993)。実際、4月以降の北極エアロゾル中には、不飽和脂肪酸由来の C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> のジカルボン酸濃度が増加することが観測から明らかにされた(Kawamura *et al.*, 1996b)。

粗大粒子 (> 2 μm) 中のジカルボン酸の濃度も V と良い相関を示し、これらは人為起源であることが示唆される。しかし、微細粒子 (< 2 μm) の結果とは異なり、粗大粒子における良い相関は3月中旬まで見ることができる。このことは、3月はじめのポーラーサンライズ期においては気相での VOC の酸化と低分子ジカルボン酸の生成は、微細粒子にとっては重要ではあるが、その粗大粒子への影響は重要でないことを意味している。すなわち、VOC の酸化によって生成したジカルボン酸は、微細粒子の生成に寄与しているか、あるいは、もともと存在した微細粒子に取り込まれることを意味している。

北極における低分子ジカルボン酸の生成メカニズムの概略図を Fig. 11 に示す。ジカルボン酸の光化学的生成には大きく分けて2種類の前駆体がある。第一は、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、ナフタレンなど）や環状オレフィンなどの揮発性・半揮発性炭化水素であり、これらは北半球の低・中緯度から大気輸送で北極まで運ばれてくる。これらは二重結合を持っており、オゾンによって気相中で酸化を受け、ピルビン酸、グリオギザール、グリオギザール酸、マレイン酸などの中間体を経てシュウ酸を生成する。シュウ酸は気温の低い北極では大部分が微粒子として存在する。第二は、不飽和脂肪酸など陸上植

物や海洋生物に由来する有機物である。不飽和脂肪酸の酸化によって、C<sub>9</sub> (azelaic acid)や C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ジカルボン酸を生成しそれらは更にシュウ酸へと酸化を受ける (Fig. 10)。この反応は大部分が粒子表面で進行すると思われるが、気温が高い場合には気相での反応も同時に起こるであろう。

### 3.3. 海洋大気

海洋大気中には、海塩とともに陸上から輸送された様々な成分がエアロゾルとして存在する。高等植物、土壌、燃焼起源など様々な陸起源有機物や二次生成物が検出されているが(Kawamura et al., 2003; Kawamura and Sakaguchi, 1999), その中で低分子ジカルボン酸は主要な成分である。Fig. 12 に、北太平洋から赤道太平洋の海域で採取したエアロゾル試料中のジカルボン酸の分布を示す (Kawamura and Sakaguchi, 1999)。シュウ酸を優位とするジカルボン酸の濃度はアジア大陸に近い西部北太平洋で高く、中部太平洋で低い傾向を示した。同様の傾向は、その後に行われた海洋観測でも確認されている(Mochida et al., 2003b)。それに対して、エアロゾル中の全炭素(TC)で規格化したジカルボン酸濃度は逆の傾向を示し、西部太平洋では低い値を中部太平洋から赤道域太平洋で高い値を示した。低分子ジカルボン酸の TC への寄与は最大で 16%であった(Kawamura and Sakaguchi, 1999)。これらの結果は、低分子ジカルボン酸およびその前駆体の起源がアジア大陸にあり、大気輸送のあいだにジカルボン酸が新たに生成している可能性を示している。また、全ジカルボン酸に占めるシュウ酸の割合は西部から中部太平洋に向かって 50%から 75%へと増加しており、エアロゾルおよびその先駆体の長距離大気輸送の間にシュウ酸が選択的に生成していることを示唆している。

### 3.4. シュウ酸の前駆体と生成機構

海洋大気エアロゾルにおいては、シュウ酸が最も高い濃度を示すジカルボン酸でありその割合はエアロゾルの変質とともに増加する。しかしシュウ酸の生成機構についてはよくわかっていない点が多い。Warneck (2003) は我々が外洋大気中で報告した高いシュウ酸濃度を説明するために、モデル計算により雲やエアロゾルの様な液滴中(エアロゾルは水分を数十%含んでおり液滴と考えることが出来る)での不均一反応を提案した。ここでは、グリオギザールの水和反応と引き続いて起こる OH ラジカルによるアルデヒド基の酸化によってカルボキシル基が生成すると提案されている。類似した反応は我々がすでに提案してきたが(Kawamura et al., 1996b), Warneck の反応機構の特徴は、グリオギザ

ール酸( $\omega$ C2)やシュウ酸が液相にて生成される点にある。メチルグリオギザール(mGly), グリオギザール(Gly), グリオギザール酸の起源として、汚染性の芳香族炭化水素も重要である (Fig. 3 の化学構造を参照)。Graham *et al.* (2004) は、ワシントン州上空での飛行機観測によってシュウ酸濃度が雲底下よりも雲の内部で高いことを報告し、雲粒中でのシュウ酸の生成を示した。これは、Warneck (2003)が提案した反応メカニズムと調和的である。

最近の森林観測から、イソプレンの酸化生成物として知られているグリコールアルデヒドやヒドロキシアセトン (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) がエアロゾル相として高い濃度で存在することが明らかになった (Matsunaga *et al.*, 2003, 2004; Ieda *et al.*, 2006)。イソプレンは植生から放出される VOC のうちで放出量が最も大きな成分であるが、従来の研究では、エアロゾル生成にほとんど寄与しないと考えられてきた。しかし、こうした研究を契機にエアロゾル前駆体としてのイソプレンの重要性が見直されている (Limbeck *et al.*, 1996; Claeys *et al.*, 2004; Kanakidou *et al.*, 2005)。イソプレンなど植生から放出される揮発性有機物は  $O_3$ , OH 酸化によって様々な含酸素有機物を生成し、それらは更にシュウ酸にまで酸化されている可能性が高い。

水溶性有機エアロゾルの生成機構の解明については、実大気の観測実験に加えて反応チャンバーを用いた室内実験が重要な役割を果たす。これまで、環状オレフィン、芳香族炭化水素などを用いた室内実験がおこなわれてきており、前駆体と生成物の関係より反応機構が提案されてきた (Grosjean and Friedlander, 1980; Hatakeyama *et al.*, 1987)。最近の光化学反応チャンバーの研究では様々な生成物の解析がなされており、シュウ酸を含めた水溶性有機物の生成機構の解明が進みつつある (Kalberer *et al.*, 2000; Fisseha *et al.*, 2004)。一方で、実際のエアロゾル中ではカルボニル化合物の反応によるエアロゾルへの取り込み (アルデヒド基における水和反応, アルドール縮合, 重合反応) によるエアロゾルの成長も提案されている (Iinuma *et al.*, 2004; Kalberer *et al.*, 2004; Kroll *et al.*, 2005)。二次有機エアロゾルの生成・成長・進化に関しては今後さらに新しい展開が期待されるであろう。

#### 4. 今後の展望：有機エアロゾルの吸湿・雲凝結核特性と放射・気候変動

エアロゾル (微粒子) は、太陽光を反射または吸収するとともに、凝結核として雲の形

成に関与し間接的に地表を冷却する効果がある。しかし、微粒子の化学組成が十分に解明されておらず、また、それらが放射強制力に及ぼす直接的・間接的な評価について信頼性の高い見積もりは残念ながらなされていない。その最大の理由が、モデルに入れるべき炭素質エアロゾルの組成がよくわかっていないこと、その放射影響への効果についての理解が低いことにあると指摘されている (IPCC2001, 2001)。その中で有機エアロゾルの組成およびその物理特性 (吸湿特性, 凝結核特性) の解明が気候変動の科学における最大の桎梏になっていると考えられている (Fuzzi *et al.*, 2006)。直径 1 ミクロン以下の微小エアロゾルでは有機物の占める割合は 20-70%にも達することが知られており (Kanakidou *et al.*, 2005), シュウ酸など低分子ジカルボン酸は有機物に占める割合が高い。それらは、硫酸塩とともにエアロゾルの吸湿特性に対して重要な影響を及ぼすと考えられている。一次有機エアロゾルに比べ、揮発性有機物の酸化反応で生成する二次有機エアロゾルは量的にも多く、しかもその大部分が水溶性である。カルボン酸を多く含む二次有機エアロゾルは高い凝結核活性を持ち、雲の形成、地球放射、気候変動に深く関与すると考えられている (Saxena *et al.*, 1995; Cruz and Pandis, 2000; Kanakidou *et al.*, 2005)。

更に、カルボン酸など極性有機物は降水過程など地球上の水循環に関わっている可能性が指摘される。例えば、雲の形成と降水・降雪現象には凝結核としてエアロゾルの存在が不可欠であるが、汚染大気などエアロゾルの数密度が増加しすぎると、一粒子あたりの水蒸気量が限られるために雲粒はできても雨粒にまで成長できない (Fig. 13)。そうした環境では、雲の大気中での滞留時間 (寿命) が長くなる結果、地表を冷却する効果は強化される。一方、十分量のエアロゾルが存在する大気環境に大量の水蒸気が供給されると強力な降雨現象が出現する。近年、中国・韓国など東アジア諸国で急速に進んだ工業化の結果、有機エアロゾルとその前駆体 (揮発性有機物) の濃度は著しく高くなり、巨大都市とその周辺における大気汚染は深刻な状況となっている。こうした大気環境の変化は東アジアとその沿岸の全域に広がり、地域的な健康被害など環境問題だけでなく、中国北部での干ばつ傾向と南部での豪雨・洪水傾向に見られる異常気象など気候システムの変調にまで及ぶと考えられる (Menon *et al.*, 2002)。地球温暖化による海水温の上昇により大気中の水蒸気量は確実に増えている中で、エアロゾルによる水蒸気の凝結が雲の形成で終わるのか、または、降水にまで発展するのかは、凝結核として作用するエアロゾルの組成と個数濃度により大きく左右される。その中であってジカルボン酸など極性有機物が

果たす役割を解明することは極めて重要な研究課題である。

エアロゾルの吸湿特性を測定する研究は, Hygroscopicity-Tandem Differential Mobility Analyzer (H-TDMA)装置を用いて行われてきた(e.g., Cruz and Pandis, 2000)。私の研究室においても H-TDMA 装置を作成し (Mochida and Kawamura, 2004) , エアロゾルの吸湿特性を計り始めた。これまで, 人工的に作成したジカルボン酸粒子の吸湿特性が測定され, 凝結核として高い能力が報告されている (Peng *et al.*, 2001)。しかし, 実際のエアロゾルについての測定例は限られており, また, エアロゾルの吸湿特性を化学組成から説明している研究は少ない。我々は, エアロゾルの微物理過程, 特に大気中の水蒸気を凝結させ雲を作る過程においては, エアロゾルの化学成分, とりわけ, 低分子ジカルボン酸など水溶性有機成分が支配的な役割を果たしていると考えている。我々のグループでは実際のエアロゾル試料から分離した水溶性の画分からエアロゾル粒子を作成しその吸湿特性 (吸湿成長係数) を測定するとともに, エアロゾルの化学成分 (主要無機イオン, ジカルボン酸, 水溶性有機炭素など) の解析を同時に行い, それらを総合化することによってエアロゾルの持つ水蒸気吸収特性を定量的に評価する新たな研究を開始した。今後, エアロゾルの組成と濃度が大きく変化しつつあるアジア・太平洋域において, その水蒸気凝結能力がどう変化してきたのか, また今後どう変化していくのかを明らかにしていきたい。

UCLA におけるカルボン酸の分析法の開発からはじまった私自身の大気有機物の研究において, これまで測定してきた極性有機物が地球の気候システムとリンクしている像が最近ようやくはっきりと見えてきた。20 年前に雨の中のカルボン酸を測定し始めた当初には, 有機化合物の研究は起源・反応トレーサーとして重要であると考えたが, 地球化学過程において重要な役割を果たすものとは認識できず, シュウ酸など極性有機物の研究が水蒸気との相互作用の研究にまで発展していくとは予想できなかった。現在では, 微細な塵として存在する有機物が地球表層で起こる科学現象のなかで中心的役割を果たしているとの新たな認識が必要になっている。こうした展開は私にとってうれしい誤算でもあった。今になって思えば, その萌芽はすでに雨の研究自体に内在していたのであろう。

私自身の有機物の地球化学的研究を振り返るとき, 大学院時代に勉強したロシア人地球化学者 Vladimir I. Vernadsky (1863-1945) の著書「地球化学」について触れないわけにはいかない。私が石渡良志先生から勧められ半谷高久先生から拝借して読んだ「地球化学」は東北大学の高橋純一先生 (故人) が半世紀前に翻訳された版であった。この著作の中



で, Vernadsky は宇宙と地球の進化の中で果たす有機物の重要な役割についてかなりのページを割いて言及している。最近, Vernadsky のもう一つの著作である”The Biosphere”の英語版が出版された (Vernadsky, 1998)。この初版は 1926 年にロシア語で, 改訂版は 1928 年にフランス語で出版されたが, 残念なことに, この古典的文献は長い間見過ごされてきた。今回出版された英語版はフランス語版に基づいているが, 同時にロシア語版も参考にしていると言う。Vernadsky は現代地球化学の開拓者の一人として, F. W. Clark (1947-1931) や V. M. Goldschmidt (1888-1947) とともに, その名が知られている。モスクワにあるベルナドスキー地球化学・分析化学研究所は, Vernadsky にちなんでつけられた名前である。しかし, Vernadsky が Biosphere (生物圏) という言葉を初めて使った人であることはあまり知られていない。彼はこの著作の中で地球上の有機物の存在について更に深い洞察を加えており, それらは 21 世紀の時代にあって生物圏の研究に関わるすべての研究者に重要な示唆を与えてくれる内容であると言えるだろう。

## 5. 謝辞

東京都立大学の半谷高久教授 (現名誉教授) には, 有機物の地球化学を中心とした研究室を準備されたことに感謝します。その研究室がなかったならば現在の自分は存在しなかったであろうと思われまます。都立大学の石渡良志助教授 (現名誉教授) には, 堆積物中の有機物研究の指導をして頂き, 有機物の面白さに目覚めるきっかけを与えてもらいました。I. R. Kaplan 教授 (現 UCLA 名誉教授) には, 大気中の極性有機物に取り組む機会と, 分析化学の奥深さを認識する機会を提供していただきました。ウッズホール海洋研究所の R. B. Gagosian 博士 (現所長) には, 海洋エアロゾル研究に取り組む機会を与えてもらい, 同時に未知化合物の MS スペクトル解析では手ほどきを受けました。ここに感謝いたします。Leonard Barrie 博士 (現 WMO, Environment Division, Chief) には, 北極のエアロゾル研究で多大な協力をしてもらいました。有機エアロゾルの研究をすすめるにあたって東京都立大学理学部・分析化学研究室および北海道大学低温科学研究所・海洋環境研究室の学生・ポストクの皆さんには協力をしてもらいました。最後に研究室の中塚武助教授と持田陸宏助手には, 日常の議論を含めて様々な貢献をもらいました。ここに改めて感謝の意を表明します。

## 文献

- ABC project: Project Atmospheric Brown Clouds; <http://www-abc-asia.ucsd.edu/>
- Barrie, L. A. and Hoff, R. M. (1985) Five years of air chemistry observations in the Canadian Arctic. *Atmos. Environ.* **19**, 1995-2010.
- Barrie, L. A. (1986) Arctic air pollution: an overview of current knowledge. *Atmos. Environ.* **20**, 643-663.
- Barrie, L. A., Bottenheim, J. W. and Hart, W. (1994) An overview of Polar Sunrise Experiment 1992. *J. Geophys. Res.* **99**, 25313-25314.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P. and Mahenhaut, W. (2004) Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science* **303**, 1173-1176.
- Cruz, C. N. and Pandis, S. N. (2000) Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4313-4319.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. Jr. (2000) Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. *Academic Press* pp.969.
- Fisseha, R., Dommen, J., Sax, M., Paulsen, D., Kalberer, M., Maurer, R., Höfler, F., Weingartner, E. and Baltensperger, U. (2004) Identification of organic acids in secondary organic aerosol and the corresponding gas phase from chamber experiments. *Anal. Chem.* **76**, 6535-6560.
- Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Pöschl, U. and Russell, L. M. (2006) ORGANIC AEROSOL AND GLOBAL CHANGE Report from the joint IGAC – iLEAPS – SOLAS workshop, 10 – 12 May 2004, Hyytiälä, Finland.
- Grahan, K. K., Hegg, D., Covert, S. D. and Jonsson, H. (2004) An exploration of aqueous oxalic acid production in the coastal marine atmosphere. *Atmos. Environ.* **38**, 3757-3764.
- Grosjean, D. and Friedlander, S. K. (1980) Formation of organic aerosols from cyclic olefins and diolefins. *Environ. Sci. Technol.* **9**, 435-473.
- Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H. and Akimoto, H. (1987) Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 52-57.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Cao, J. J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y. and Chow, J. C. (2006) Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong. *Atmos. Environ.* in press.
- Ieda, T., Kitamori, Y., Mochida, M., Hirata, R., Hirano, T., Inukai, K., Fujinuma, Y. and Kawamura, K. (2006) Diurnal variations and vertical gradients of biogenic volatile and semi-volatile organic compounds at the Tomakomai larch forest station in Japan. *Tellus B*, in press.
- Inuma, Y., Boge, O., Gnauk, T. and Herrmann, H. (2004) Aerosol-chamber study of the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products. *Atmos. Environ.* **38**, 761-773, 2004.
- Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC) 2001, (2001) *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. edited by J. T. Houghton et al., pp. 859. Cambridge Univ. Press.
- Kalberer, M., Yu, J., Cocker, D. R., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2000) Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4896-4901.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankervich, V., Senobi, R. and Baltensperger, U. (2004) Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science* **303**, 1659-1662.
- Kanadikou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y.,

- Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J. (2005) Organic aerosol and global climate modeling: a review. *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 1053-1123.
- Kawamura, K. (1993) Identification of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ω-oxocarboxylic acids, pyruvic acid and C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> α-dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC-MS. *Anal. Chem.* **65**, 3505-3511.
- Kawamura, K. and Ishiwatari, R. (1981) Polyunsaturated fatty acids in a lacustrine sediment as a possible indicator of paleoclimate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 149-155.
- Kawamura, K. and Ishiwatari, R. (1982) Tightly bound β-hydroxy acids in a recent sediment. *Nature* **297**, 144-145.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R. (1983) Organic compounds in the rainwater of Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 497-501.
- Kawamura, K. and Ishiwatari, R. (1984) Fatty acid geochemistry of a 200-meter sediment core from Lake Biwa, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 251-266.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R. (1984) Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and fog samples. *Anal. Chem.* **56**, 1616-1620.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R. (1986) Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmos. Environ.* **20**, 114-124.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R. (1987) Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 105-110.
- Kawamura, K. and Gagosian, R. B. (1987a) Implications of ω-oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids. *Nature* **325**, 330-332.
- Kawamura, K. and Gagosian, R. B. (1987b) Identification of ω-oxocarboxylic acids as acetal esters in aerosols using capillary gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.* **390**, 371-377.
- Kawamura, K. and Gagosian, R. B. (1988a) Identification of aliphatic ketocarboxylic acids in marine aerosols using capillary gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.* **438**, 299-307.
- Kawamura, K. and Gagosian, R. B. (1988b) Identification of isomeric hydroxy fatty acids in aerosol samples by capillary gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.* **438**, 309-317.
- Kawamura, K. and Gagosian, R. B. (1990) Mid-chain ketocarboxylic acids in the remote marine atmosphere: Distribution patterns and possible formation mechanisms. *J. Atmos. Chem.* **11**, 107-122.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R. (1991) Organic compounds in rainwater. In (eds. L. D. Hansen and D. J. Eatough). *Organic Chemistry of the Atmosphere*, CRC Press Inc., Boca Raton, 233-284.
- Kawamura, K. and Usukura, K. (1993) Distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the North Pacific aerosol samples. *J. Oceanogr.* **49**, 271-283.
- Kawamura, K. and Ikushima, K. (1993) Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2227-2235.
- Kawamura, K. and Sakaguchi, F. (1999) Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *J. Geophys. Res.* **104**, 3501-3509.
- Kawamura, K. and Watanabe, T. (2004) Determination of stable carbon isotopic compositions of low molecular weight dicarboxylic acids and ketocarboxylic acids in atmospheric aerosol and snow samples. *Anal. Chem.* **76**, 5762-5768.
- Kawamura, K. and Watanabe, T. (2005) Stable carbon isotopic compositions of water-soluble dicarboxylic acids in the remote marine aerosols over the western and central Pacific. *Geochim.*

- Cosmochim. Acta* **69** (10S), Supplement, A259.
- Kawamura, K. and Yasui, O. (2005) Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.* **39**, 1945-1960.
- Kawamura, K., Ng, L. and Kaplan, I. R. (1985a) Determination of organic acids (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) in the atmosphere, motor-exhausts and engine oils. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 1082-1086.
- Kawamura, K., Steinberg, S. and Kaplan I. R. (1985b) Capillary GC determination of short-chain dicarboxylic acids in rain, fog and mist. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **19**, 175-188.
- 河村公隆, 小坂真由美, Richard Sempéré (1995) 「都市エアロゾル, 降水中の炭化水素の組成と季節変化」, *地球化学* **29**, 1-15.
- Kawamura, K., Steinberg, S. and Kaplan, I. R. (1996a) Concentrations of mono- and di-carboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: comparison of urban and non-urban samples and compositional changes during scavenging. *Atmos. Environ.* **30**, 1035-1052.
- Kawamura, K., Kasukabe, H. and Barrie, L. A. (1996b) Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmos. Environ.* **30**, 1709-1722.
- Kawamura, K., Steinberg, S. and Kaplan, I. R. (2000) Homologous series of C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> monocarboxylic acids and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. *Atmos. Environ.* **34**, 4175-4191.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Ng, L. and Kaplan, I. R. (2001) Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmos. Environ.* **35**, 3917-3926.
- Kawamura, K., Ishimura, Y. and Yamazaki K. (2003) Four years observation of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific. *Global Biogeochem. Cycles* **17** No.1, 1003, doi: 10.1029/2001/GB001810.
- Kawamura, K., Kobayashi, M., Tsubonuma, N., Mochida, M., Watanaba, T. and Lee, M. (2004) Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: Seasonal variations of water-soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition. In: *Geochemical Investigation in Earth and Space Science* (eds. R. J. Hill et al.), The Geochemical Society, Publications Series No. 9, Elsevier, 243-265.
- Kawamura, K., Imai, Y. and Barrie, L. A. (2005) Photochemical production and loss of organic acids in high Arctic aerosols during long range transport and polar sunrise ozone depletion events. *Atmos. Environ.* **39**, 599-614.
- Keene, W. C., Galloway, J. N. and Holden J. D. Jr. (1983) Measurements of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *J. Geophys. Res.* **88**, 5122-5130.
- Keene, W. C. and Galloway, J. N. (1986) Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *J. Geophys. Res.* **91**, 14466-14474.
- Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Varutbangkul, V., Flagan R. C. and Seinfeld, J. H. (2005) Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds. *J. Geophys. Res.* **110**, D23207, doi:10.1029/2005JD006004.
- Li, Y.-C. and Yu, J. Z. (2005) Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, ω-oxocarboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7616-7626.
- Limbeck, A., Kulmala, M. and Puxbaum, H. (1996) Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophys. Res. Lett.* **30**, doi:10.1029/2003GL017738.

- Matsunaga, S., Mochida, M. and Kawamura, K. (2003) Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere. *Atmos. Environ.* **37**, 2045-2050.
- Matsunaga, S., Mochida, M. and Kawamura, K. (2004) Variation on the atmospheric concentrations of biogenic carbonyl compounds and their removal processes in the northern forest at Moshiri, Hokkaido Island in Japan. *J. Geophys. Res.* **109**, D04302, doi:10.1029/2003JD004100.
- Menon, S., Hansen, J., Nazarenko, L. and Luo, Y. (2002) Climate effects of black carbon aerosols in China. *Science* **297**, 2250-2253.
- Mochida, M., Kawabata, A., Kawamura, K., Hatsushika, H. and Yamazaki, K. (2003a) The seasonal variations and the origins of dicarboxylic acids in the atmosphere over the western North Pacific. *J. Geophys. Res.* **108** (D6) 4193, doi:10.1029/2002JD002355.
- Mochida, M., Kawamura, K., Umemoto, N., Kobayashi, M., Matsunaga, S., Lim, H., Turpin, B. J., Bates, T. S. and Simoneit B. R. T. (2003b) Spatial distribution of oxygenated organic compounds (dicarboxylic acids, fatty acids and levoglucosan) in marine aerosols over the western Pacific and off coasts of East Asia: Asian outflow of organic aerosols during the ACE-Asia campaign. *J. Geophys. Res.* **108**, No. D23, 8639, doi:10.1029/2002JD003256.
- Mochida, M. and Kawamura, K. (2004) Hygroscopic properties of levoglucosan and related organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles, *J. Geophys. Res.* **109**, doi:10.1029/2004JD004962.
- Narukawa, M., Kawamura, K., Hatsushika, H., Yamazaki, K., Li, S.-M. Bottenheim, J. W. and Anlauf, K. G. (2003) Measurement of halogenated dicarboxylic acids in the spring arctic aerosols. *J. Atmos. Chem.* **44**, 323-335.
- Narukawa, M., Kawamura, K., Anlauf, K. G. and Barrie, L. A. (2004) Fine and coarse modes of dicarboxylic acids in the arctic aerosols collected during the Polar Sunrise Experiment 1997. *J. Geophys. Res.* **108**, NO. D18, 4575, doi:10.1029/2003JD00364.
- Peng, C., Chan, M. N. and Chan, C. K. (2001) The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: Measurements and UNIFAC predictions. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4495-4501.
- Sakaguchi, F. and Kawamura, K. (1994) Identification of 4-oxoheptanedioic acid in the marine atmosphere by a capillary gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.* **687**, 315-321.
- Saxena, P., Hildemann, L. M., McMurry, P. H. and Seinfeld, J. H. (1995) Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.* **100**, 18755-18770.
- Sempéré, R. and Kawamura, K. (1994) Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmos. Environ.* **28**, 449-459.
- Sempéré, R. and Kawamura, K. (2003) Trans-hemispheric contribution of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acids and related polar compounds to water soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions. *Global Biogeochem. Cycles* **17**, No.2, 1069, doi: 10.1029/2002GB001980.
- Stephanou, E. G. and Stratigakis, N. (1993) Oxocarboxylic and  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acids: Photooxidation products of biogenic unsaturated fatty acids present in urban aerosols. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1403-1407.
- Vernadsky, V. I. (1933) *Geochemie in ausgewählten Kapiteln* (地球化学：高橋純一訂訳, 内田老鶴團), 523pp.
- Vernadsky, V. I. (1998) *The Biosphere* (Annotations and Translation Revisions, translated by D. B. Langmuir), Springer-Verlag, New York, 192pp.
- Wang, G. and Kawamura, K. (2005) Molecular characteristics of urban organic aerosols from Nanjing: A case study of a mega-city in China. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7430-7438.

- Wang, G., Niu, S., Liu, C. and Wang, L. (2002) Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM10 and PM2.5 aerosols in Nanjing, China. *Atmos. Environ.* **36**, 1941-1950.
- Wang, H., and Kawamura, K. (2006) Stable carbon isotopic composition of low molecular weight dicarboxylic acids and  $\alpha$ -ketoacids in remote marine aerosols. *J. Geophys. Res.* (in press).
- Warneck, P. (2003) In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere. *Atmos. Environ.* **37**, 2423-2427.

## Figure Caption

- Figure 1. Distributions of monocarboxylic acids, benzene carboxylic acids, and phenols in Los Angeles rain sample collected on UCLA campus (26 March 1982) and snow sample collected at Mt. Pinos, north of Los Angeles (11 November 1982) (Kawamura and Kaplan, 1986).
- Figure 2. Distributions of low molecular weight monocarboxylic acids and aldehydes in Los Angeles rainwaters (Kawamura and Kaplan, 1991). Gly and mGly mean glyoxal and methylglyoxal, respectively. See Fig. 3, for their chemical structures.
- Figure 3. Chemical structures of solvent extractable (A) and water-soluble (B) organic compounds detected in the atmospheric aerosols.
- Figure 4. Capillary gas chromatogram of dicarboxylic acid dibutyl esters and related polar compounds (ketoacids and dicarbonyls) isolated from the arctic aerosol sample (4-11 April 1988) (Kawamura *et al.*, 1996b).
- Figure 5. Seasonal changes in the concentrations of dicarboxylic acids presented as (a)  $\text{ngm}^{-3}$ , (b) percentage in the aerosol mass, and (c) relative abundance of diacid carbon in the aerosol total carbon (TC) in the urban aerosols collected from Tokyo, 1988-1989 (Kawamura and Ikushima, 1993).
- Figure 6. Relationship between the concentrations of oxalic acid carbon relative to total carbon (TC) and the oxidant concentrations for the urban aerosol samples from Tokyo, 1988-1989 (Kawamura and Ikushima, 1993).
- Figure 7. Changes in the concentrations of dicarboxylic acids ( $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ) in the urban aerosols collected every 3 hours in Tokyo (22 July 1987) (data from Kawamura and Ikushima, 1993).
- Figure 8. Seasonal variation of total concentrations of dicarboxylic acids ( $\text{C}_2\text{-C}_{11}$ ) in the arctic aerosols collected at Alert ( $82.5^\circ\text{N}$ ), 1987-1988 (Kawamura *et al.*, 1996b).
- Figure 9. Temporal changes in the concentrations of total dicarboxylic acids and vanadium in the arctic aerosols: (a) fine ( $< 2\mu\text{m}$ ), and (b) coarse ( $> 2\mu\text{m}$ ) fraction (Kawamura *et al.*, 1996b).
- Figure 10. Reaction mechanisms proposed for the photochemical production of (a)  $\text{C}_4\text{-C}_9$  diacids from unsaturated fatty acids and their oxidation intermediates and (b) oxalic ( $\text{C}_2$ ) and malonic ( $\text{C}_3$ ) acids from succinic ( $\text{C}_4$ ) acid in the marine atmosphere (Kawamura and Sakaguchi, 1999).

Figure 11. Possible photochemical production of oxalic ( $C_2$ ), malonic ( $C_3$ ), succinic ( $C_4$ ) and azelaic ( $C_9$ ) acids in the atmosphere. For abbreviation and chemical structures, see Figure 3.

Figure 12. Spatial distributions of (a) concentrations ( $\text{ng m}^{-3}$ ) of low molecular weight dicarboxylic acids ( $C_2$ - $C_{10}$ ) and (b) relative abundance (in percent) of the diacid-C in the total aerosol carbon (TC) in the remote marine aerosols from the Pacific Ocean (Kawamura and Sakaguchi, 1999).

Figure 13. Aerosol particles as cloud condensation nuclei (CCN) and their behavior in the less polluted and polluted atmospheric environments. When relative humidity increases in the air, the aerosol particles absorb water vapor and grow to form cloud droplets, whose size becomes larger by further uptake of the vapors. Large droplets start to precipitate as rain. However, under polluted air in which number concentrations of fine aerosol particles are huge, aerosols can form cloud droplets. However, due to the limited amounts of the water vapor per aerosol particle, cloud droplets often cannot become large enough to precipitate leading to less chance of rain, longer residence time of clouds and more reflection of solar radiation and cooling on the ground surface.



Table 1. Concentrations of total carbon and various organic compounds in the aerosols collected from urban Tokyo and the remote marine atmosphere in the western North Pacific (Chichi-Jima).

Components	Concentrations	
	Tokyo (1988-1989) <sup>1</sup>	Chichi-Jima (1990-1993) <sup>2</sup>
Aerosol mass, $\mu\text{g m}^{-3}$	54-220 (107)	11-294 (53)
Total Carbon (TC), $\mu\text{g m}^{-3}$	10-44 (22)	0.11-1.9 (0.63)
TC/Aerosol mass, %	11-38 (20)	0.16-5.4 (1.8)
n-Alkanes (C <sub>16</sub> -C <sub>40</sub> ), $\text{ng m}^{-3}$	31-323 (95)	0.11-14 (1.8)
UCM Hydrocarbons, $\text{ng m}^{-3}$	270-3000 (880)	0.22-59 (5.4)
Polynuclear aromatic hydrocarbons, $\text{ng m}^{-3}$	2-71 (20)	0.0-0.70 (0.07)
n-Alcohols (C <sub>12</sub> -C <sub>30</sub> ), $\text{ng m}^{-3}$	-	0.14-15 (1.9)
Fatty acids (C <sub>12</sub> -C <sub>30</sub> ), $\text{ng m}^{-3}$	110-1100 (390)	2.4-60 (14)
Diacids (C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> ), $\text{ng m}^{-3}$	90-1400 (480)	6-550 (140)
Diacid-C/TC, %	0.2-1.8 (0.95)	0.3-26 (5.7)

UCM means unresolved complex mixture of branched/cyclic hydrocarbons derived from combustion of fossil fuels. UCM appears as a hump on the GC chromatogram.

All the aerosol samples were collected using pre-combusted quartz filter and high-volume air samples and were stored in clean glass at -20°C in darkness.

Marine aerosol samples were collected at Chichi-Jima Island.

<sup>1</sup>Data from Kawamura and Ikushima (1993) and 河村ら(1995).

<sup>2</sup>Data from Kawamura *et al.* (2003) and Mochida *et al.* (2003a).

Fig. 1 (Kawamura)

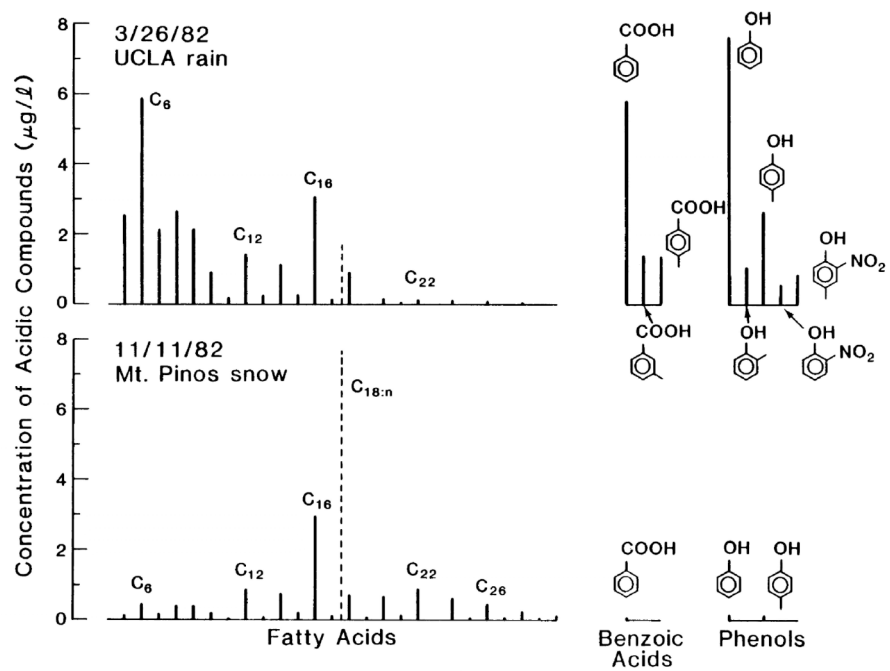


Fig. 2 (Kawamura)

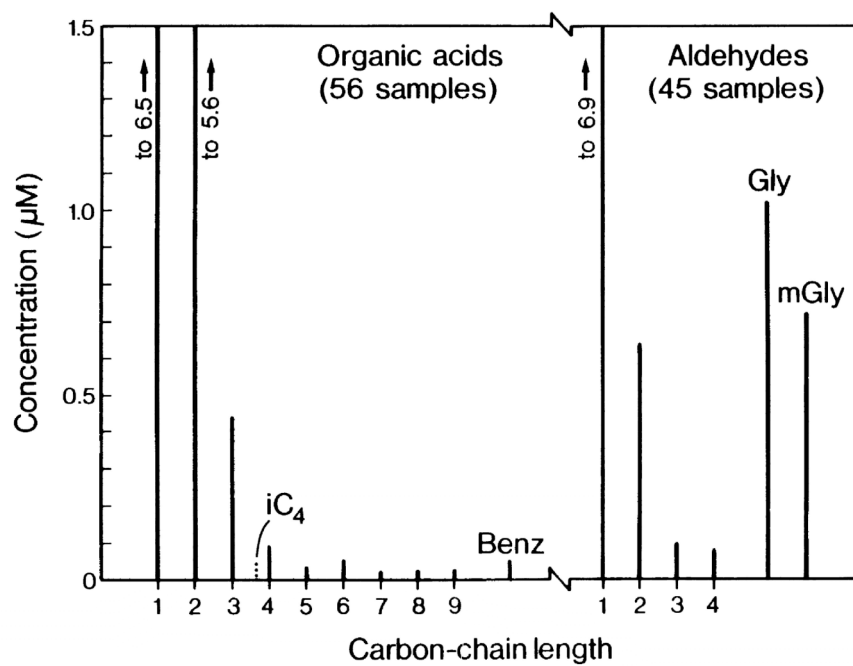
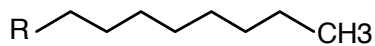
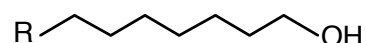


Fig. 3 (Kawamura)

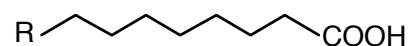
(A) Solvent Extractable Organic Compounds



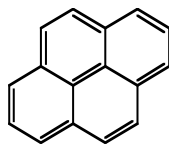
(a) n-Alkanes (C15-C40)



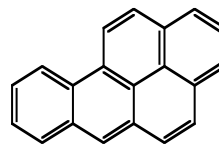
(b) Fatty acids (C12-C30)



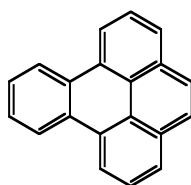
(c) n-Alcohols (C12-C30)



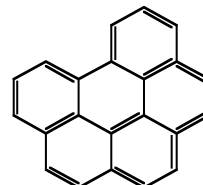
(d) Pyrene



(e) Benzo(a)pyrene

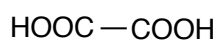


(f) Benzo(e)pyrene

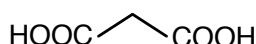


(g) Benzo(ghi)perylene

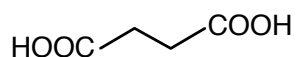
(B) Water Soluble Organic Compounds



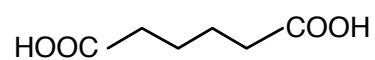
(h) Oxalic acid (C2)



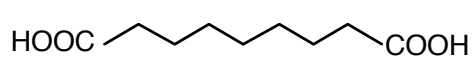
(i) Malonic acid (C3)



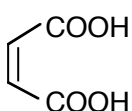
(j) Succinic acid (C4)



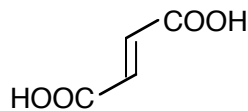
(k) Adipic acid (C6)



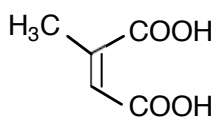
(l) Azelaic acid (C9)



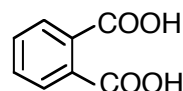
(m) Maleic acid (M)



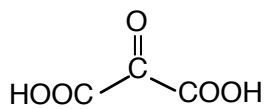
(n) Fumaric acid (F)



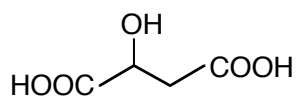
(o) Methylmaleic acid (mM)



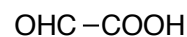
(p) Phthalic acid (Ph)



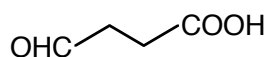
(q) Ketomalonic acid (kC3)



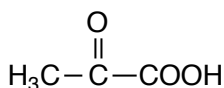
(r) Malic acid (hC4)



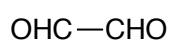
(s) Glyoxylic acid (ωC2)



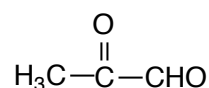
(t) 4-Oxobutanoic acid (ωC4)



(u) Pyruvic acid (Pyr)



(v) Glyoxal (Gly)



(w) Methylglyoxal (mGly)

Fig. 4 (Kawamura)

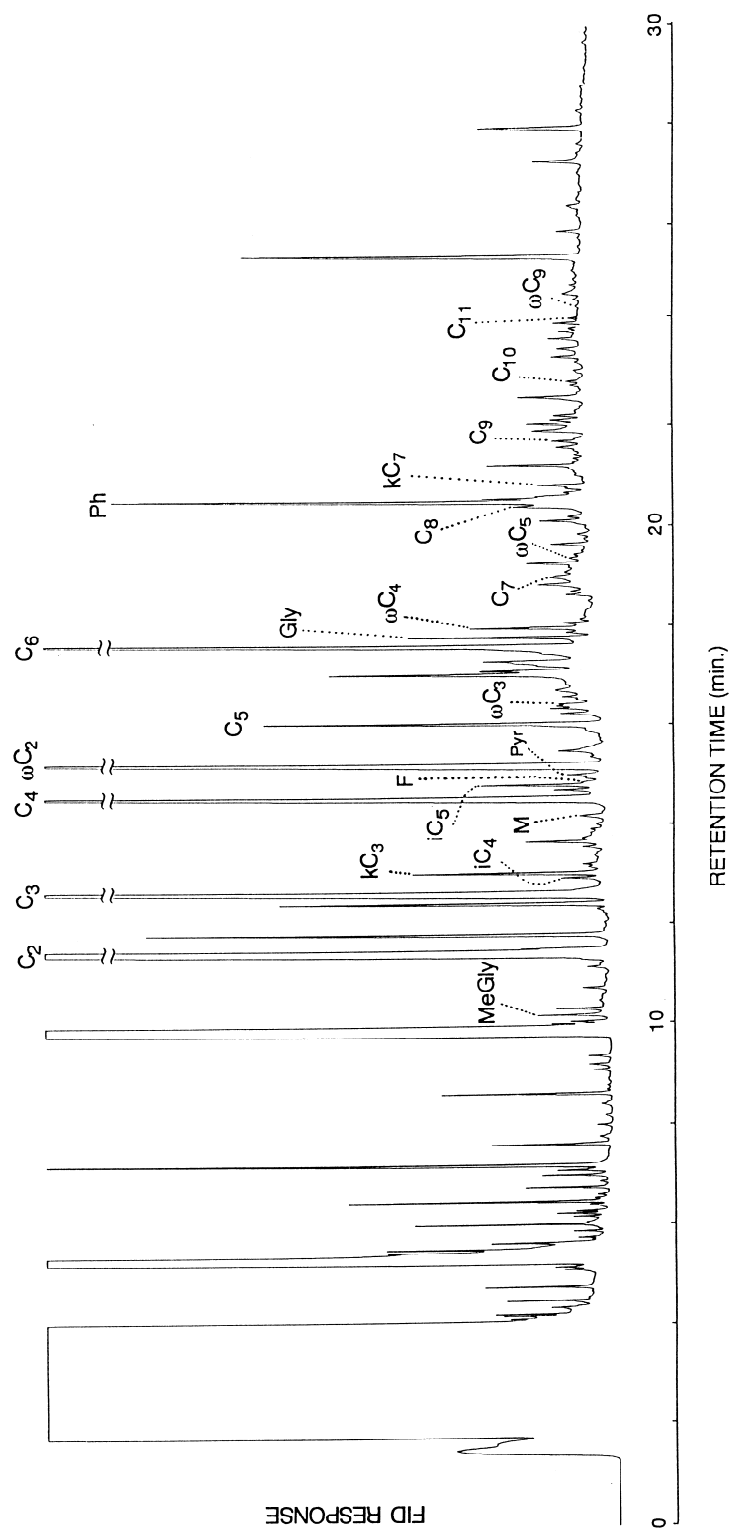


Fig. 5 (Kawamura)

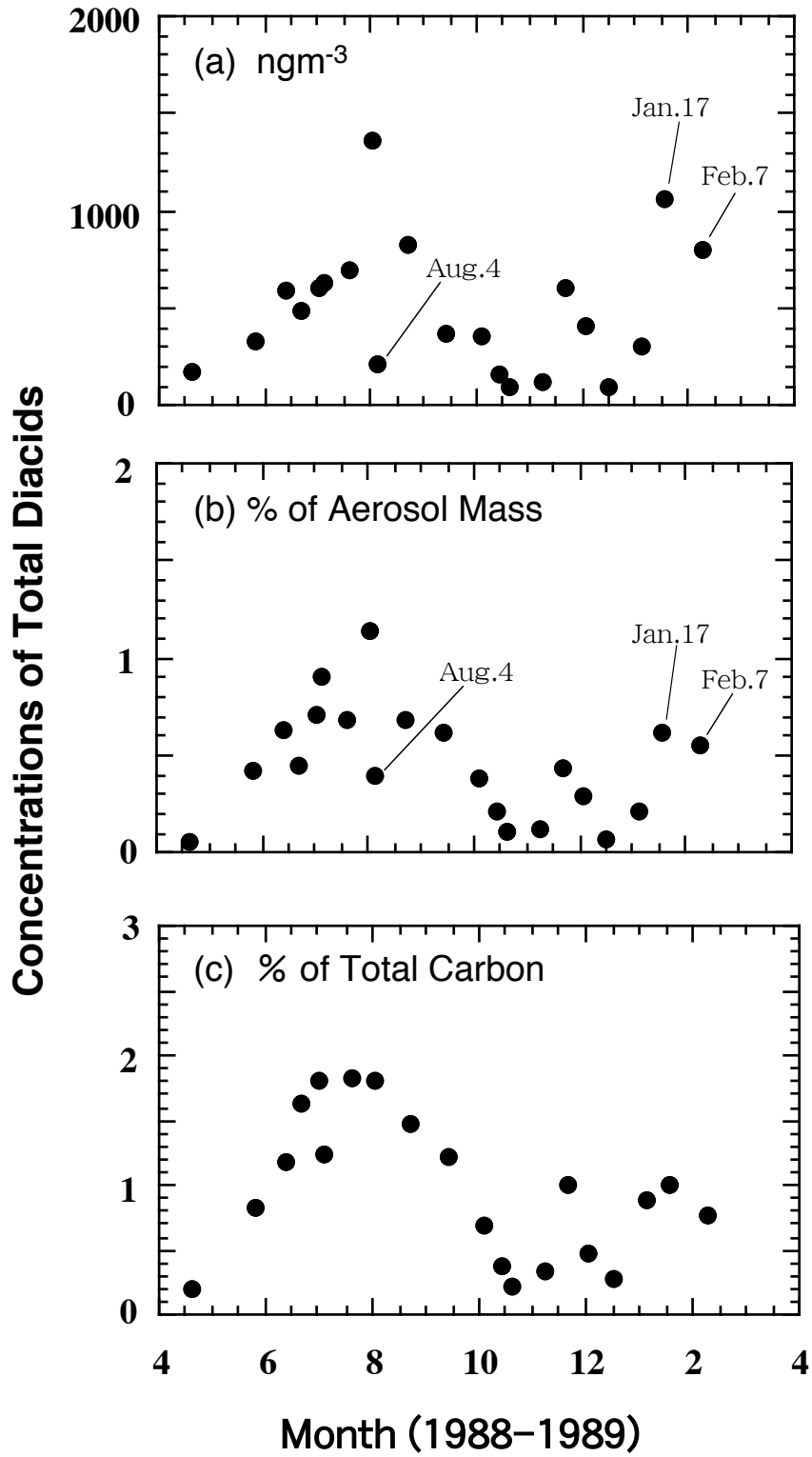


Fig. 6 (Kawamura)

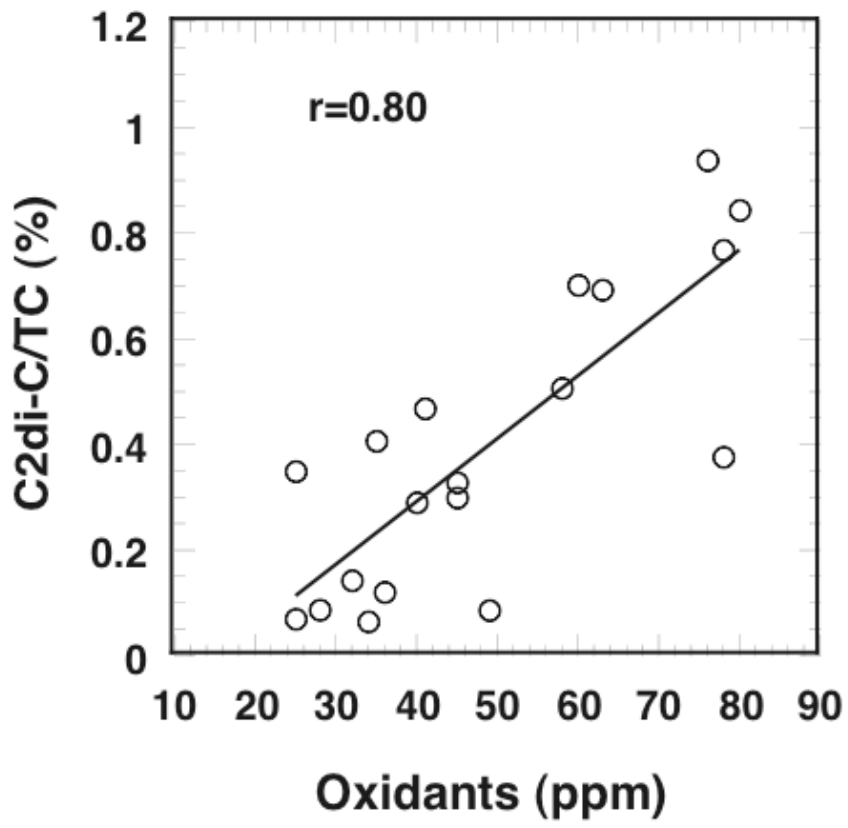


Fig. 7 (Kawamura)

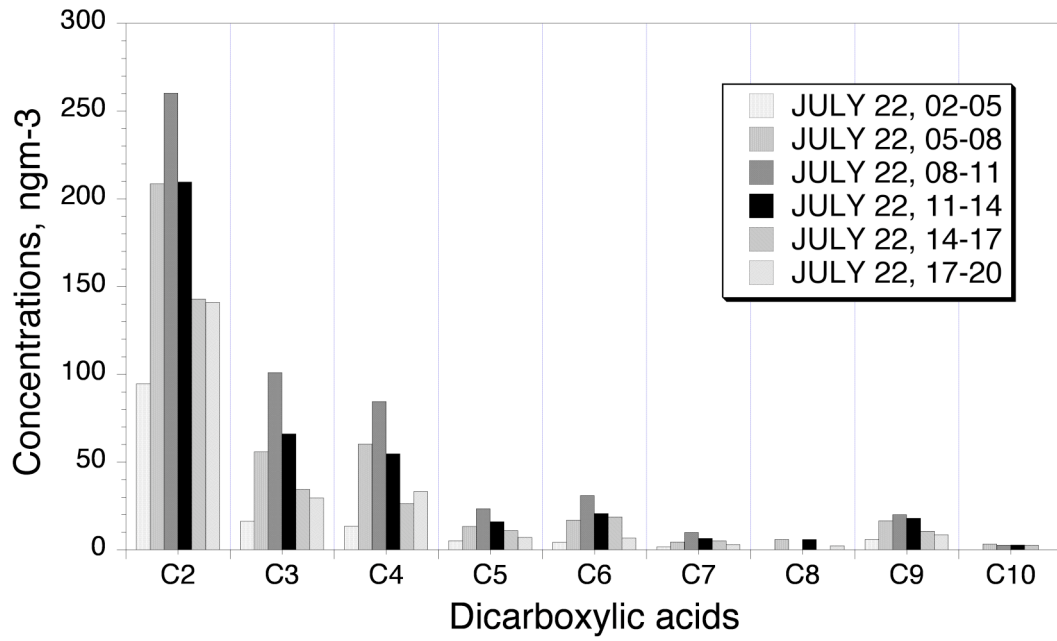




Fig. 8 (Kawamura)

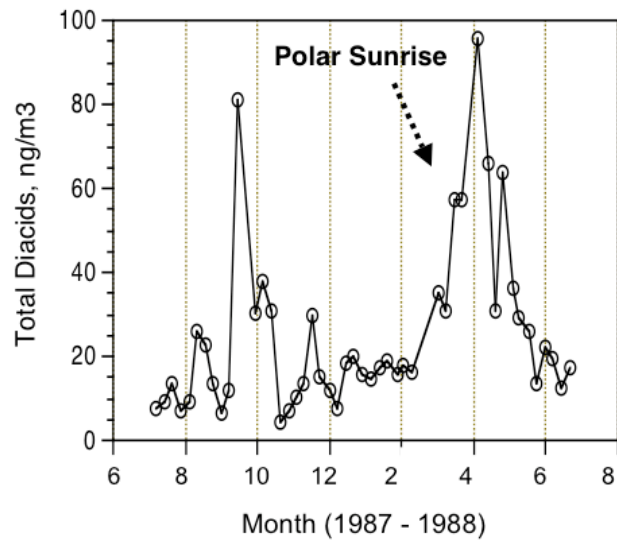


Fig. 9 (Kawamura)

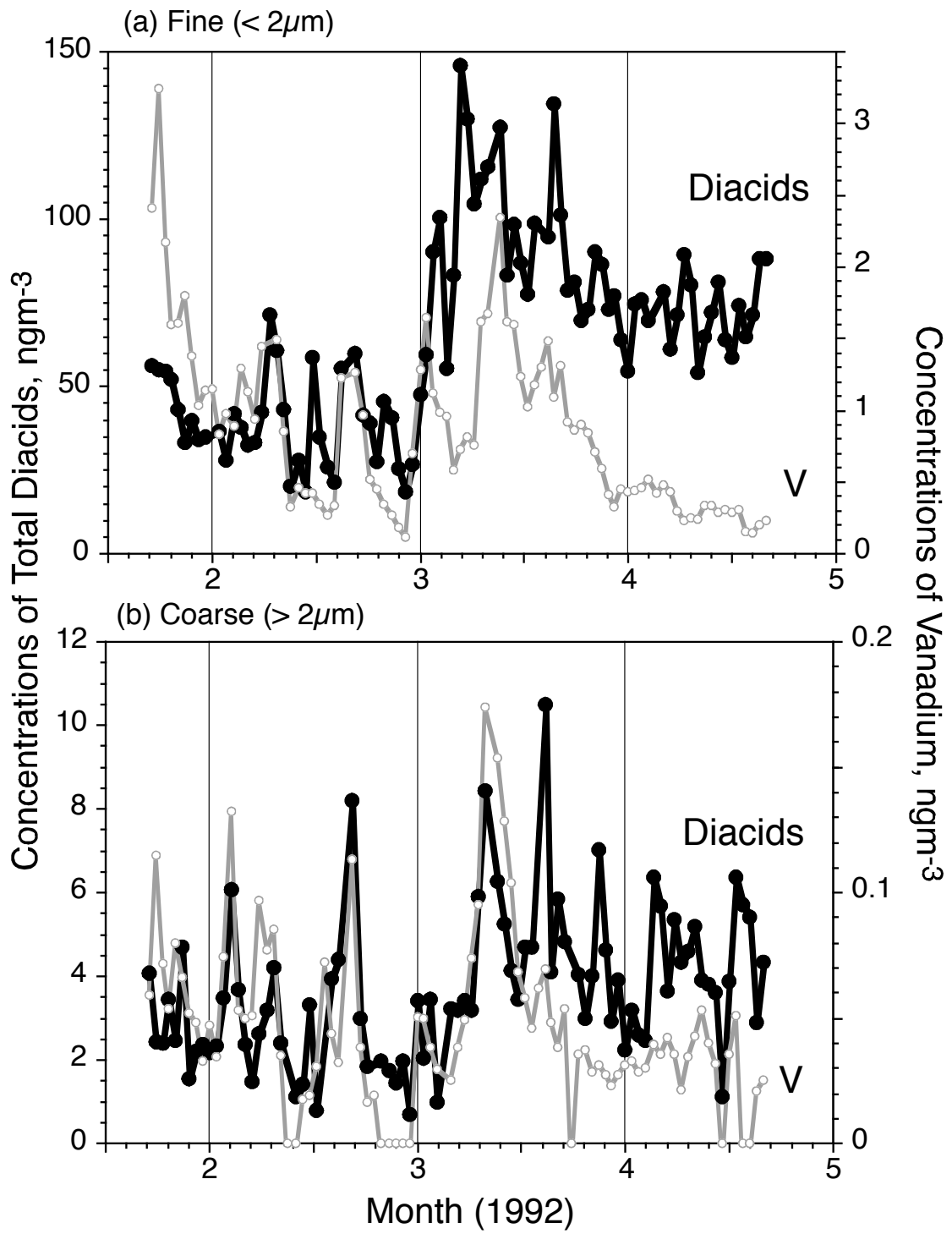


Fig. 10 (Kawamura)

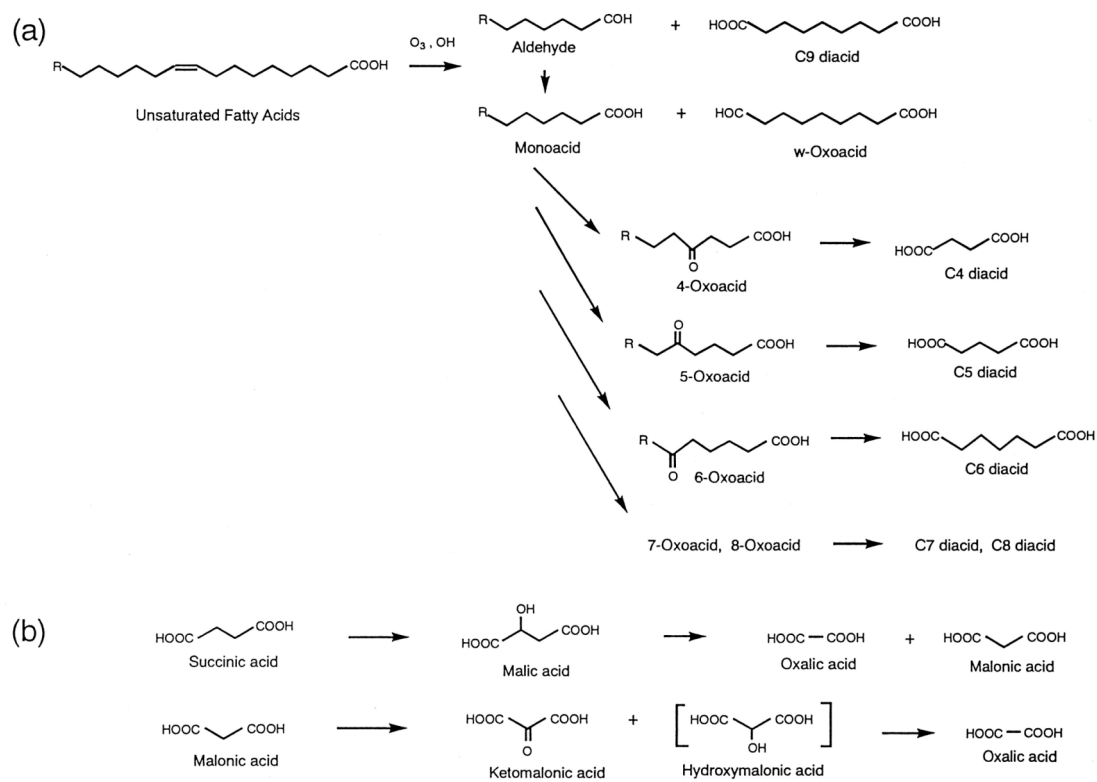


Fig. 11 (Kawamura)

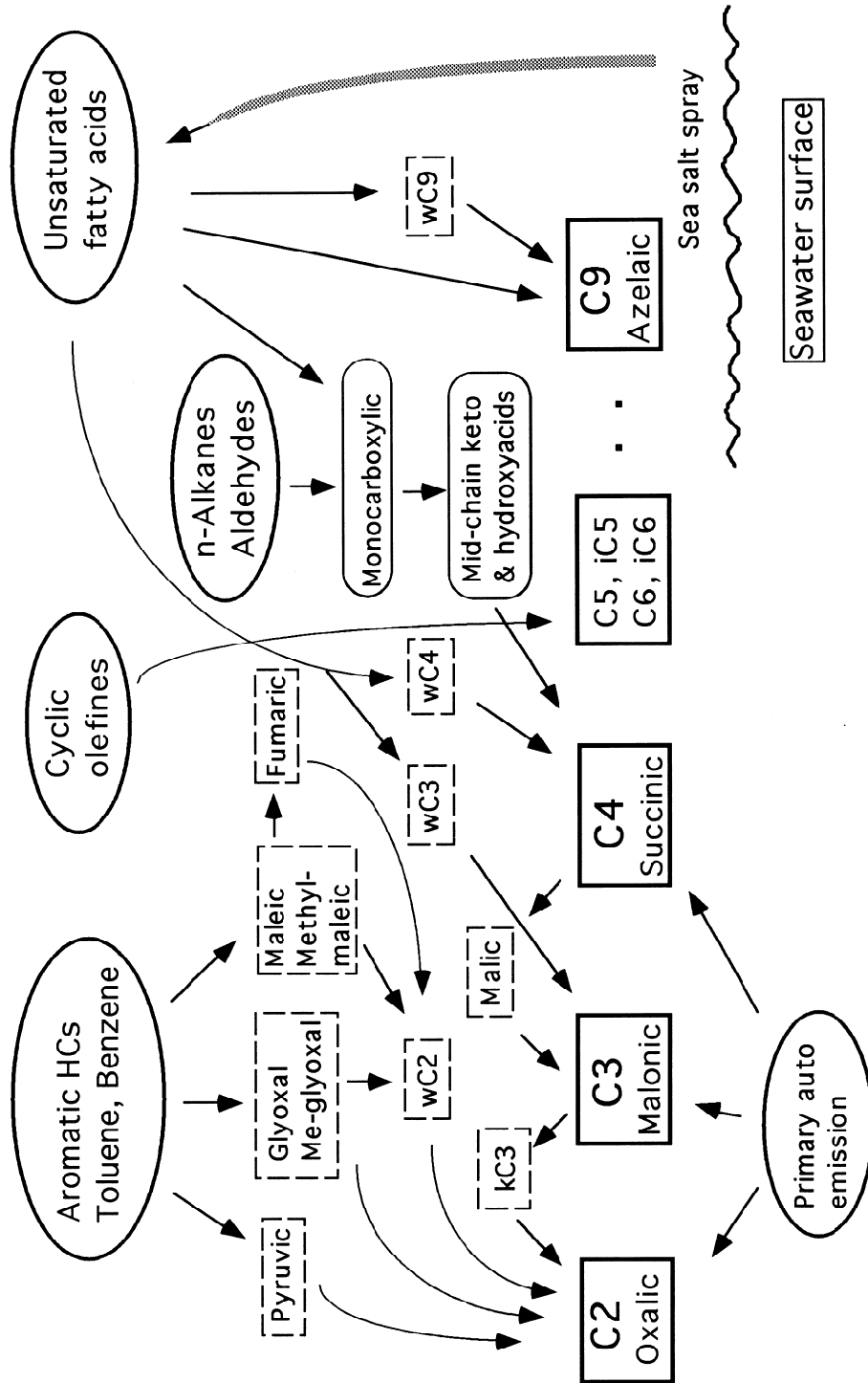


Fig. 12 (Kawamura)

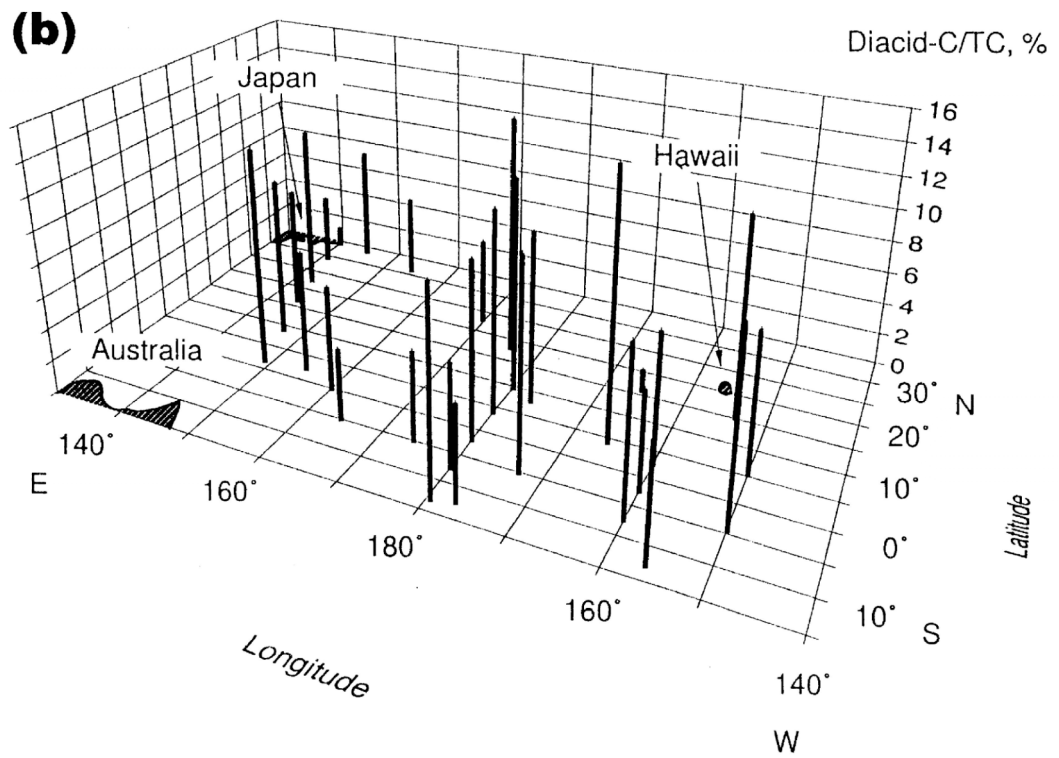
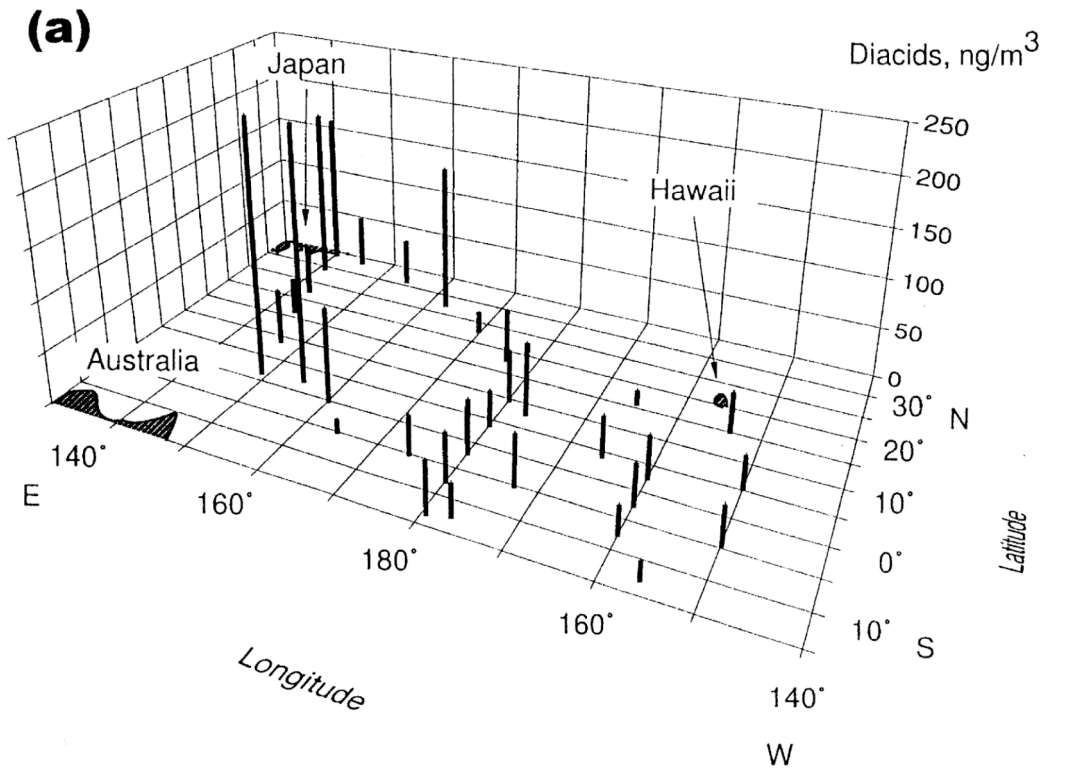


Fig. 13 (Kawamura)

