HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	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
Author(s)	宮崎，雄三；河村，公隆；澤野，真規
Relation	大気圏と生物圏の相互利用．北海道大学低温科学研究所編
Citation	低温科学，68，53-59
Issue Date	2010-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/45164
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS68_010.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 68 （2010） 53-59

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

宮﨑　雄三[1)]，河村　公隆[1)]，澤野　真規[1)]

2009 年 11 月 30 日受付，2010 年 2 月 5 日受理

海洋生物生産の活発な時期における海洋大気エアロゾル中の有機物組成と生物起源の寄与を明らかにすることを目的として，外洋域における有機炭素および有機態窒素の質量粒径分布測定を行った．本稿では，その結果について解説する．夏季の西部北太平洋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．安定炭素同位体比の分析から，本研究海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．

Size distributions of marine biological organic aerosols over the western North Pacific in summer

Yuzo Miyazaki[1], Kimitaka Kawamura[1], Maki Sawano[1]

Size-segregated aerosol samples were collected over the western North Pacific in the summer of 2008 for the measurements of organic nitrogen (ON) and organic carbon (OC). ON and OC showed bimodal size distributions and their concentrations showed positive correlation with those of biogenic tracers, methanesulfonic acid and azelaic acid. We found that average ON and OC concentrations were twice greater in aerosols obtained in the oceanic region with higher biological productivity than with lower biological productivity. The average ON/OC ratios are higher (0.49±0.11) in more biologically influenced aerosols than those (0.35±0.10) in less biologically influenced aerosols. Stable carbon isotopic analysis indicates that marine-derived carbon accounted for ～46-72% of total carbon in more biologically influenced aerosols. These results provide evidence that organic aerosols in this region are enriched in ON that is linked to oceanic biological activity and the subsequent emissions to the atmosphere.

1．はじめに

海洋大気エアロゾルは地球の放射収支や炭素・窒素循環など生物地球化学的な諸過程に重要な役割を果たす．海洋大気エアロゾル中には陸域起源物質のほかに，植物プランクトンなど海洋生物に由来する有機物が多く存在する．しかしながら海洋生物起源の有機エアロゾルの組成や生成過程については，観測データの少なさからこれまで十分には理解されていない．海洋大気中における有機炭素（Organic Carbon；以後 OC と略記）濃度の観測結果から，海洋起源の OC エアロゾルの重要性がこれまで指摘されてきた（O'Dowd et al., 2004）．植物プランクトンが海洋上の雲の化学的・物理的性質を変化させるメカニズムの一つとして，海洋表面で海水中の泡の破裂による海洋生物起源有機物の一次放出が提案されている（O'Dowd and de Leeuw, 2007）．しかしながら海洋大気における二次有機エアロゾル（Secondary Organic Aerosol；以後 SOA と略記）の組成や生成過程についての理解は十分ではなく，全球規模での海洋からの OC 放出量については大きな不確定性がある．

有機化合物の中でも，有機態窒素（Organic Nitrogen；以後 ON と略記）は対流圏大気中において化学的変質を受け，大気エアロゾルの化学的・物理的性質を変化させる化合物を生成すると考えられている（Zhang et al., 2002）．放射影響のみならず，海洋における生物地球化学的な窒素循環等において重要であるにもかかわらず，これまで観測データの不十分さから，海洋エアロゾルを含めエアロゾル中の ON の起源や化学組成については未知の部分が多い（Duce et al., 2008）．加えて ON の直接放出と二次生成の相対的な重要性についてもよくわかっていない．Facchini ら（2008）は北大西洋での海洋エアロゾルの微小粒子中に高濃度のジメチルアミンやジエチルアミンを検出し，海洋生物起源の二次有機エアロゾルとしてアルキルアミンの重要性を指摘している．

1）北海道大学低温科学研究所
[1] Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan

海洋生物活動の活発な時期における海洋大気エアロゾル中の有機物の組成や生成過程を明らかにするため，夏季の西部北太平洋上での船舶観測において粒径別の海洋エアロゾルサンプルを採取し有機物について化学分析を行った．本稿では観測された ON と OC の質量濃度および粒径分布を示し，起源と化学組成の対応や生成過程についての考察を行う．また，同じく測定した海洋大気エアロゾル中の窒素・炭素の同位体比を示し，有機エアロゾルへの海洋生物起源の寄与について議論する．

2．海洋エアロゾル観測および化学分析手法

エアロゾル試料は 2008 年 7 月 29 日から 8 月 19 日まで JAMSTEC 学術研究船白鳳丸航海観測（KH08-2）にて採取した．図 1 に西部北太平洋上における観測航路図を期間前半と後半（後述）に分け，各々の期間における典型的な 5 日間の後方流跡線の計算結果と併せて示す．図には人工衛星から導出された 2008 年 8 月の月平均クロロフィル a 濃度（NASA 提供：http://reason.gsfc.nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml）も示した．

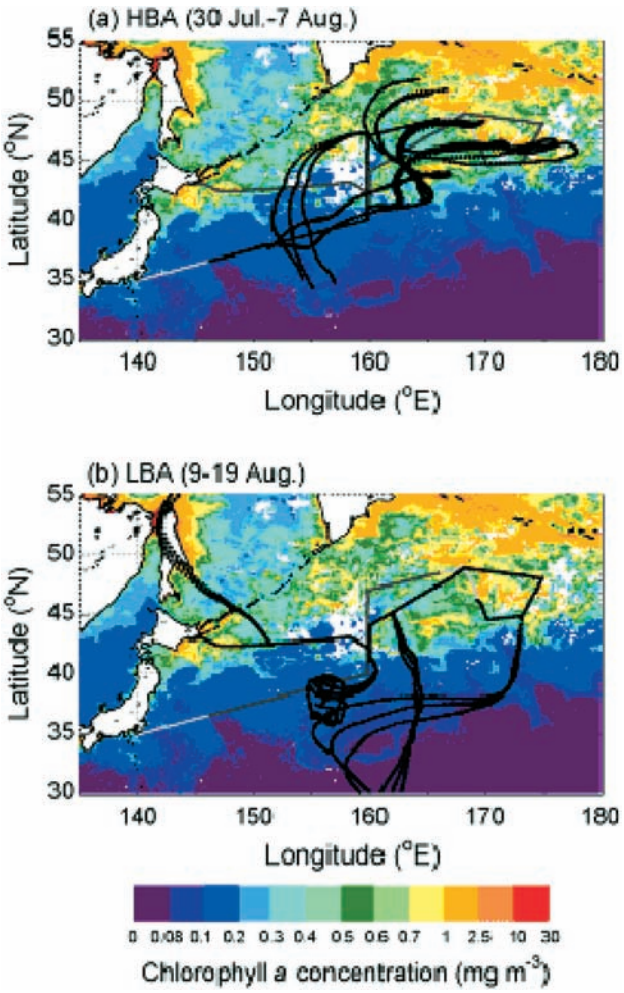

図 1：2008 年の西部北太平洋上における白鳳丸航海観測の航路図．(a)7 月 29 日–8 月 7 日，(b)8 月 9 日–8 月 19 日の各期間における航路および典型的な後方流跡線（5 日間）を黒線で示す．SeaWiFS から導出された 2008 年 8 月の月平均クロロフィル a 濃度（NASA 提供）も示した．

夏季の西部北太平洋は太平洋高気圧の影響により広範囲において南及び南東からの空気塊が頻繁に流入する．実際，流跡線の計算結果にも見られように観測された空気塊は陸域よりも主に海洋上を輸送されてきたことを示唆している．したがって本研究での観測海域は海洋からの放出の影響を調べる上で適していると考えられる．

粒径別エアロゾルサンプルを取得するため，アンダーセンタイプのカスケードインパクターを観測船の最上甲板に設置し，観測期間を通して計 8 セットのサンプルを流量～7.2 $m^3\ h^{-1}$ で捕集した．エアロゾルサンプルは 9 つの粒径範囲で捕集し，有効粒径分級 50%の空力学的粒径は 0.39，0.58，1.0，1.9，3.0，4.3，6.4，10.0 μm である．事前に 450°C で 3 時間加熱した直径 80 mm の石英フィルター上にエアロゾルを捕集した．エアロゾルサンプルは気温・湿度の制御なしに 1 サンプルあたり 48–72 時間吸引した．サンプルに対する船舶の排気等の影響を避けるために，風向が進行方向に対して±60°以外もしくは風速が 5 $m\ s^{-1}$ 以下の場合はサンプリングのポンプを自動停止している．結果としてサンプル計画時間に占めるポンプの実質稼働時間の割合は 82%であった．得られたサンプルは分析を行うまで−20°C の温度条件下で保存した．本稿ではバックアップフィルターを含むインパクターの各ステージでの成分濃度によって得られた粒径分布を示す．なお，粒径 1 μm 以下を微小モード，粒径 1 μm 以上を粗大モードと定義する．

全窒素（TN）及び全炭素（TC）の分析はフィルターの一部（面積 3.14 cm^2）を錫カップに入れた後，元素分析計（NA 1500, Carlo Erba）を用いて行った．窒素同位体比（$\delta^{15}N$）及び安定炭素同位体比（$\delta^{13}C$）の測定には元素分析計に接続した同位体質量分析計（Delta Plus, Finnigan MAT）（Kawamura et al., 2004）を用いた．TN，TC 濃度及びそれらの同位体比はブランク値に対する補正を行っている．繰り返し測定による測定誤差は TN 及び TC で 9 %以下，$\delta^{15}N$ 及び $\delta^{13}C$ でおよそ 0.5 ‰であった．また，有機炭素（OC）および元素状炭素（EC）の質量濃度は Sunset Lab. の炭素分析装置（Birch and Cary, 1996）を用いて測定した．フィールドブランクの値は観測された平均 OC 濃度値の約 18%であり，全ての OC データについてブランクの補正を行った．なお，炭素分析装置で測定した TC 値（TC＝OC＋EC）と元素分析計で測定した TC 値は 7 %以内で良い一致を示し，これは各装置の測定誤差範囲内であることを確認した．

フィルターの別の一部（1.54 cm^2）について純水（Milli-Q）で超音波抽出した（10 分× 3 回）．水抽出した溶液（10 ml）はディスクフィルターで濾過後，メトローム社のイオンクロマトグラフ（Model 761 compact IC）を用いて主要イオンの測定を行った．本研究では主要陽

イオンとは別に，異なるカラム（Metrosep C2 250）及び溶離液を用いてジエチルアンモニウム（DEA^+）も検出した．ここでのON濃度はTNと無機態窒素（IN）の差として定義する（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^+）とする．さらにフィルターの他の一部（12.56 cm^2）について同様に純水（Milli-Q）で超音波抽出し，キャピラリーGC（Hewlett-Packard GC6890N）およびGC/MSにより，アゼライン酸（C_9）及びその他のジカルボン酸の測定（Kawamura and Ikushima, 1993）を行った．

3．海洋生物起源トレーサーとその粒径分布

ここでは海洋生物に由来するトレーサーとして，メタンスルホン酸（MSA）とアゼライン酸（C_9）の濃度を用いる．観測されたこれら化合物の質量粒径分布を図2に示す．MSAは海洋生物から大気中へ放出されるジメチルサルファイド（DMS）の酸化によって生成される．したがって海洋生物起源の二次生成エアロゾルの指標として用いられる．C_9は，植物プランクトンによって生成され海洋表層から大気中へ放出される不飽和脂肪酸の光化学酸化反応によって生成されると考えられており（Kawamura and Gagosian, 1987；Stephanou and Stratigakis, 1993），MSAと同様に生物起源トレーサーとして用いることができる．

観測期間前半（7月30日–8月7日）に得られたサンプルはMSAおよびC_9濃度の増大が見られた．MSAに対する非海塩性硫酸塩（nss-SO_4^{2-}）の平均比（MSA/nss-SO_4^{2-}）は0.35であった．この値は高緯度において過去に観測された海洋生物起源の値（～0.33）（Savoie et al., 2002）に近く，清浄な中高緯度で観測されている海洋エアロゾル中の典型比（～0.1–0.2）（Saltzman et al., 1986；Ayers and Gras, 1991）より高い．また，全粒径範囲におけるC_9の積算濃度（平均1.30 ng m^{-3}）は過去に西部北太平洋及び熱帯太平洋（35°N–15°S）において観測された値（0.57 ng m^{-3}）（Kawamura and Sakaguchi, 1999）より約2倍高い値である．このようにMSA/nss-SO_4^{2-}比およびC_9濃度の比較から，これらのエアロゾルサンプルは海洋生物活動の影響をより強く受けていると考えられる．これに対して観測期間後半（8月9–19日）に得られたエアロゾルサンプル中のMSA及びC_9濃度は期間前半に得られた濃度と比べて約3–4倍低い値であった．このことから期間後半のエアロゾルは前半に比べ相対的に海洋生物の影響が少ないことを示唆する．実際，海水中のクロロフィル*a*濃度の最大値及び深度積算した生物基礎生産量の増大は前半の期間内，すなわち8月1–4日に40–45°N，160°Eの領域で観測されている（鈴木他，私信）．さらに期間前半の後方流跡線は，空気塊の多くが主にクロロフィル*a*濃度が高い海域を通過してきていることを示唆する（図1a）．一方，期間後半の後方流跡線は，空気塊がクロロフィル*a*濃度の低い海域を通過していることを示している（図1b）．これら海水中の基礎生産データと後方流跡線が示す観測期間前半と後半の違いは，前半におけるエアロゾル中のMSAとC_9濃度が相対的に高いという観測事実と整合的である．

MSAおよびC_9濃度に基づいて，観測されたエアロゾルサンプルを2つのグループに分けた．観測前半（7月30日–8月7日）に得られた3セットのサンプルで海洋生物影響の大きいエアロゾル：HBA（Highly Biologically Influenced Aerosols）と定義し，もう一つは観測後半（8月9日–8月19日）に得られた海洋生物影響の小さい4セットのエアロゾルサンプル：LBA（Low Biologically Influenced Aerosols）とした．なお，8月7日–9日には46–48°N，166–169°Eにおいて後方流跡線解析と高濃度の硫酸塩濃度（2.64 μg m^{-3}）から，火

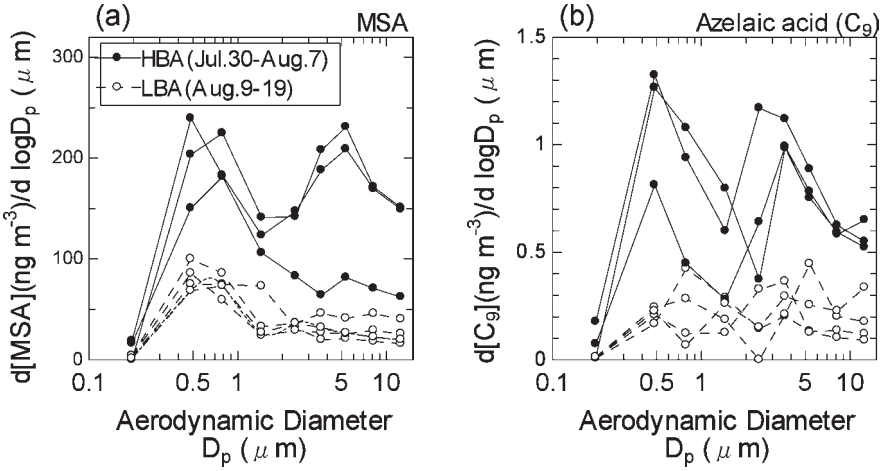

図2：各サンプルにおける(a)メタンスルホン酸（MSA）と(b)アゼライン酸（C_9）の質量粒径分布．黒丸は7月29日–8月7日，白丸は8月9日–8月19日の期間に得られたサンプルであることを示す．

山噴火の影響を受けたと考えられる空気塊を観測した．この空気塊はカムチャツカ半島の火山であるKaryms-ky付近から輸送されてきたことを示唆したが，次節以降ではこれら火山の影響を受けた空気塊についてのデータは除外して議論する．

4．エアロゾル有機態窒素・有機炭素の粒径分布

図3にHBA，LBAにおけるONとOCの粒径分布を示す．平均するとONは粒径範囲3.0–6.4 μm及び0.39–0.58 μmにピークを示す二山分布を示した．HBAのON平均濃度はLBAの平均濃度より約2倍高かった．OCの粒径分布も粒径範囲0.39–1.0 μmと3.0–4.3 μmにピークを持つ二山分布を示した．HBAのOC濃度もまたLBAのOC濃度より約2倍高かった．ONについて同様の二山粒径分布は過去にハワイにおいても観測されているが（Cornell et al., 2001），主に局所的な人為起源がONの排出源として寄与していると解釈されている．本研究で観測されたHBAのONは後方流跡線の結果が示すように（図1），陸域人為起源の影響は小さく主に海洋生物起源の影響を強く受けていると考えられる．人為起源の影響が小さいことは，HBAのEC濃度（14 ngC m^{-3}）が北大西洋上の清浄な海洋エアロゾル中の値（Cooke et al., 1997）と同程度に低いこととも整合的である．また，HBAの平均ON/OC比（0.49±0.11）はLBAの比（0.35±0.10）より高く，これらの比は海水中の溶存ON/OC比の典型値（～0.06–0.11）（Hansell and Carlson, 2002）より有意に高いことがわかる．これらの結果から，本研究の対象海域における海洋有機エアロゾルは有機態窒素に富み，海洋生物活動に由来することが示唆された．

HBA中においてONがTNに占める割合は微小モードで73%，粗大モードで84%であった．これらの割合はLBAにおけるON/TN比（67–80%）より高いことがわかった．また，HBA，LBAともにONの割合は粗大モードで大きかった．微小モードではTNに占めるNH_4^+の割合がHBAで24%，LBAで25%であった．NO_3^-はほとんどが粗大モードに存在し，TNに占める割合はLBA（11%）においての方がHBA（6%）よりも高かった．これらの結果から，本研究での対象海域においてONがTN組成の主要な割合を占めることが明らかになった．

ONの二山分布の要因については主に2つの生成プロセスが考えられる．(1)海洋表層からの一次放出，および(2)粗大モードの粒子への気体の取り込みを含む，海洋生物起源のガス状ONからの二次生成である．ONはNH_4^+やnss-SO_4^{2-}と同様に微小モードに濃集していることから，これらはONガス成分から粒子への変換により生成（Cornell et al., 2001）されたか微小モードの海塩粒子がONを含んでいることが示唆される．また，エアロゾル中の液相での光化学反応や生物反応による，その場でのON生成も可能性として挙げられる．ON組成の一つとして，本研究で検出されたDEA^+の粒径分布を図4に示す．DEA^+はHBAで相対的に高い濃度で検出され，ほとんどが微小モードで観測された．本研究で検出した微小モードのDEA^+濃度はFacchiniら（2008）が過去に東部北大西洋で報告している値に近い．FacchiniらはDEA^+は海洋生物起源であり，ガス状のアミンと硫酸もしくは酸性の硫酸塩との反応により生成されると提案している．本研究では粗大モードでのDEA^+はほとんどが検出下限値以下であった（図4）．ONはHBAの微小モードにおいてMSAと有意な正の相関（r^2=0.65）を示す一方，粗大モードでは有意な相関は示さなかった．DMSからのMSAの生成は光化学反応に強く関係しているため，この相関関係はONの大部分が同様の二次生成プロセスにより生成されていることを示唆する．

HBAとLBAの粗大モードでともにNa^+が支配的な組成であることから，粗大モードにおけるONの大部分は海塩粒子に関係して生成されたことを示唆する．しかしながら，ONのピーク粒径（4.3–6.4 μm）はNa^+のピーク粒径（6.4–10 μm）より小さいことから，粗大モードにおいて海塩粒子とともにONが直接放出された可能性は低いと考えられる．さらにONはMSAとは正

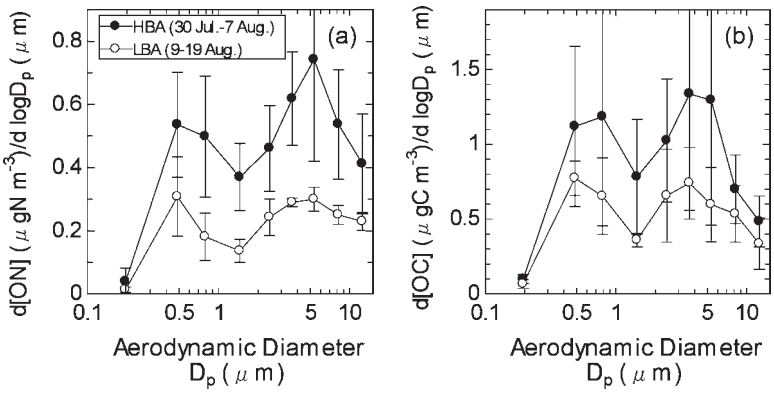

図3：各観測期間における(a)有機態窒素（ON）および(b)有機炭素（OC）の平均粒径分布．

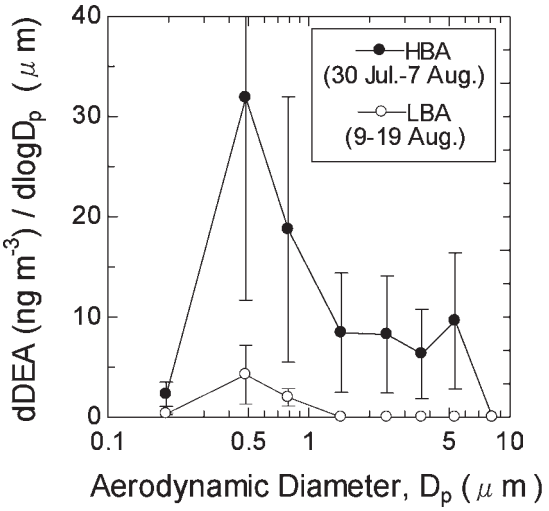

図4：各観測期間におけるジエチルアンモニウムの平均粒径分布．

の相関を示したが，Na^+ とは有意な相関を示さなかった．ここではONの水溶性成分の割合は分析していないが，上記の結果より粗大モードでのONの存在はONの大部分は二次生成物であることを示唆する．ガス状での反応後もしくは微小粒子の揮発後に粗大粒子へ吸着することでこれらのONが生成されることが考えられる．また，微小粒子の粗大粒子への凝集，もしくは観測期間中は海霧が頻繁に発生していたことから雲粒や霧粒内での光化学生成も可能性として挙げられる．一方，微小モードにおいても粗大モードにおいてもカルシウム（Ca^{2+}）濃度は極めて低かったため，ダスト粒子へのガス状ONの取り込みによる生成の可能性は低いと考えられる．ここではONの組成として DEA^+ のみを分析したが，ONはアミノ酸（Kuznetsova et al., 2005）や尿素（Cornell et al., 1998; Simoneit et al., 2004），より揮発性の低い化合物(例えばフミン状物質など)（Cornell et al., 2003）など，他の生物由来の化合物を含むと考えられる．

5．エアロゾル窒素同位体比及び安定炭素同位体比と粒径依存性

TNとTCへの海洋起源および陸域起源の相対的寄与を明らかにするためにHBA，LBA各々における窒素同位体比と安定炭素同位体比を粒径の関数として測定した結果を図5に示す．HBAにおけるTNの $\delta^{15}N$ 値は1.2‰から4.6‰の範囲で，LBAにおける値は5.2‰から9.9‰の範囲であった．加重平均したHBAの $\delta^{15}N$ の値（3.1±0.2‰）はLBAの値（8.3±0.7‰）より低いことがわかった．これら $\delta^{15}N$ 値はこれまで測定された海洋植物プランクトンの値の範囲（+3 to +12‰）（Owens, 1987）内にある．一方でLBAにおける値は石炭燃焼により排出される NO_x の $\delta^{15}N$ 値（+6‰から+13‰）（Heaton, 1990）とも重なる．窒素同位体比のみからは大気エアロゾル中のONの排出源を特定することは困難であるが（Kelly et al., 2005），少なくともHBAとLBAにおける $\delta^{15}N$ 値の明瞭な違いは，HBAとLBAでは支配的な排出源と生成過程に違いがあることを示唆する．

HBAにおける $\delta^{15}N$ 値は有意な粒径依存性を示さなかったが，LBAにおいては粒径が大きくなるとともに，同位体比も高くなった．LBAでの平均 NO_3^- 濃度（139 ng m^{-3}）およびEC濃度（27 ngC m^{-3}）がHBAでの平均濃度（NO_3^-：74 ng m^{-3}，EC：14 ngC m^{-3}）より有意に高いことと併せて，相対的に高い $\delta^{15}N$ 値はLBA中の窒素が少なくともHBAより人為起源の影響を受けていることを示唆する．このことはLBAの一部は陸域から輸送されてきたことを示唆する後方流跡線の結果と整合的である．過去の研究ではONエアロゾルに対する人為起源の寄与が重要であると報告されてきた（Cornell et al., 2003）．しかしながら，本研究での対象海域では海霧が頻繁に発生することから（Wang, 1985），陸域からの長距離輸送中に人為起源エアロゾル・気体成分の多くは霧粒への取り込み等により大気中から除去されてい

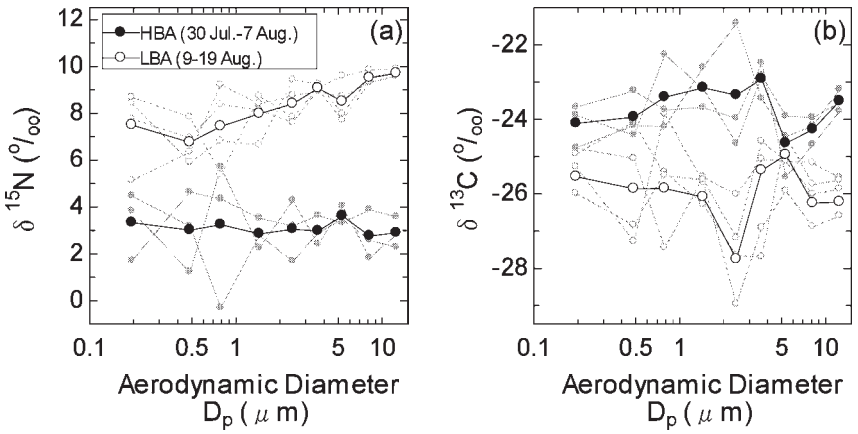

図5：(a)全窒素（TN）の窒素同位体比および(b)全炭素（TC）の安定炭素同位体比を粒径の関数として示した．各サンプルごとの値（灰色）およびHBA，LBAにおける各々の平均値（黒色）を併せて示した．

ると考えられ，結果として外洋域ではLBAのON濃度自体は低くなっていると考えられる．

安定炭素同位体の分析は，海洋起源と陸域起源の寄与を定量的に区別する有益な情報を提供する．HBAにおいてTCのδ^{13}C値は−26.1‰から−22.0‰の範囲で(平均．−23.6±0.8‰)，LBAにおける値は−27.9‰から−24.2‰の範囲（平均．−25.5±0.5‰）を示した．全ての粒径範囲においてHBAのδ^{13}C平均値はLBAにおける値よりも小さい，すなわち同位体として軽いという結果が得られた．観測されたTCに対するECの寄与が極めて小さい（＜5％）ことを考慮すると，HBAとLBAにおける安定炭素同位体比の違いは海洋生物起源のONとOCの寄与を支持する結果である．ここでTCに対する海洋生物起源の寄与を見積るために，以下の仮定を行う．すなわち，各粒径におけるエアロゾルの有機成分は(1)海洋から直接放出され変質を受けていない，もしくは(2)蒸気圧が低いために，気相より粒子相に形態変化した二次生成物である．

過去の研究において，中緯度において海水中の溶存有機炭素（DOC）のδ^{13}C値は−20‰から−22‰の範囲にあることが報告されている（Turekian, et al., 2003）．一方，化石燃料の燃焼やバイオマス燃焼のような陸域起源のOCについて報告されているδ^{13}C値はおよそ26.5±1‰である（Cachier et al., 1986）．観測されたOCについて海洋起源と陸域起源の相対寄与を推定するために，以下のマスバランスの式を用いて計算した．

$$\delta^{13}C = F_{marine} \times \delta^{13}C_{marine} + F_{continental} \times \delta^{13}C_{continental} \quad (1)$$

$$F_{marine} + F_{continental} = 1 \quad (2)$$

上式でF_{marine}，$F_{continental}$はそれぞれ海洋起源および陸域起源炭素の割合を表す．また，$\delta^{13}C_{marine}$，$\delta^{13}C_{continental}$はそれぞれ報告されている海洋起源および陸域起源炭素のδ^{13}C値である．ここでは$\delta^{13}C_{marine}$を−22‰〜−21‰，$\delta^{13}C_{continental}$を−27‰〜−26‰と仮定した（Turekian, et al., 2003；Narukawa et al., 2008）．

計算の結果，海洋起源のTCへの寄与（F_{marine}）はHBAで46–72％，LBAで8–36％と見積られた．HBAにおける平均割合は，バミューダにおける海洋大気中の値（平均39％）（Turekian, et al., 2003）や北極域アラートでの値（平均45％）（Narukawa et al., 2008）と比べて有意に高かった．これらの結果から，陸域からの長距離輸送による人為起源炭素の影響が少ない西部北太平洋の外洋域において，海洋生物起源OCが有機エアロゾルの構成成分として重要であることを示唆する．

6．まとめ

夏季の西部北太平洋外洋域において海洋大気エアロゾル中のONおよびOCの質量粒径分布は二山分布を示すことが明らかになった．エアロゾル中のメタンスルホン酸とアゼライン酸を海洋生物起源のトレーサーとして用いることで，海洋生物の影響をより強く受けたエアロゾルではONとOC濃度は影響の小さいエアロゾルの値と比べて約2倍高かった．これらの結果と流跡線解析の結果から，外洋域ではONとOCともに海洋生物起源の影響が大きいことが示唆された．

海洋生物の影響をより強く受けたエアロゾルにおいてONのTNに占める割合は微小モードで73％，粗大モードで84％であった．このエアロゾルでの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．これらの結果から，夏季の西部北太平洋域における有機エアロゾルは海洋生物活動に由来する有機態窒素に富みことが明らかになった．さらに安定炭素同位体比の分析結果から，海洋起源の炭素が全炭素に占める割合は46–72％と見積もられた．本研究の結果は，三次元モデル等でエアロゾルの放射影響等を評価する際，海洋から放出される有機エアロゾルの化学組成やフラックスを考える上で重要な情報を与えるものと考えられる．

謝辞

白鳳丸航海観測（KH08-2）の主席研究者であり観測を統括された東京大学海洋研究所の植松光夫教授に感謝致します．また航海観測に際して，様々なサポートをしていただいた白鳳丸乗船員および研究者の方々に感謝致します．なお，本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金（19204055）および特定領域研究〝Western Pacific Air-Sea Interaction Study (W-PASS)〞（18067005）の助成を受けて行われました．ここに感謝致します．

参考文献

Ayers, G. P., and J. L. Gras (1991), Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulphonate in marine air, *Nature*, **353**, 834–835.

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.

Cachier, H., M. P. Buat-Ménard, M. Fontugne, and R. Chesselet (1986), Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: evidence from stable carbon isotope studies, *Tellus*, *Ser. B*, **38**, 161–177.

Cooke, W. F., S. G. Jennings, and T. G. Spain (1997), Black carbon measurements at Mace Head, 1989–1996, *J. Geophys. Res.*, *102*, **25**, 339–25, 346.

Cornell, S. E., T. D. Jickells, and C. A. Thornton (1998),

Urea in rainwater and atmospheric aerosol, *Atmos. Environ*., **32**, 1903–1910.

Cornell, S., K. Mace, S. Coeppicus, R. Duce, B. Huebert, T, Jickells, and L.-Z. Zhuang (2001), Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol, *J. Geophys. Res*., *106*, 7973–7983.

Cornell, S. E., T. D. Jickells, J. N. Cape, A. P. Rowland, and R. A. Duce (2003), Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data, *Atmos. Environ*., **37**, 2173–2191.

Duce, R. A., et al. (2008), Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean, *Science*, *320*, 893–897.

Facchini, M. C., S. Decesari, M. Rinaldit, C. Carbone, E. Finessi, M. Mircea, S. Fuzzi, F. Moretti, E. Tagliavini, D. Ceburnis, and C. D. O'Dowd (2008), Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines, *Environ. Sci. Technol*., *42*, 9116–9121.

Hansell, D. A., and C. A. Carlson (2002), Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, *Academic Press*, New York, **3**, p.65.

Heaton, T. H. E. (1990), $^{15}N/^{14}N$ ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations, *Tellus* **42B**, 304–307.

Kawamura, K., and R. B. Gagosian (1987), Implications of ω-oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids, *Nature*, **325**, 330–332.

Kawamura, K., and K. Ikushima (1993), Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol*. *27*, 2227–2235.

Kawamura, K., and F. Sakaguchi (1999), Molecular distributions of water-soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res*., **104(D3)**, 3501–3509.

Kawamura, K., M. Kobayashi, N. Tsubonuma, M. Mochida, T. Watanabe, and M. Lee (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; A Tribute to Issac R. Kaplan (eds. R, J. Hill, J. Leventhal, Z. Aizenshtat, M. J. Baedecker, G. Claypool, R. Eganhouse, M. Goldhaber and K. Peters), *The Geochemical Society*, Publication Series No.9, Elsevier, 243–265.

Kelly, S. D., C. Stein, and T. D. Jickells (2005), Carbon and nitrogen isotopic analysis of atmospheric organic matter, *Atmos. Environ*., **39**, 6007–6011.

Kuznetsova, M., C. Lee, and J. Aller (2005), Characterization of the proteinaceous matter in marine aerosols, *Mar. Chem*., **96**, 359–377.

Narukawa, M., K. Kawamura, S. -M. Li, and J. W. Bottenheim (2008), Stable carbon isotopic ratios and ionic composition of the high-Arctic aerosols: An increase in $\delta^{13}C$ values from winter to spring, *J. Geophys. Res*., **113**, D02312, doi: 10.1029/2007JD008755.

O'Dowd, C. D., M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y. J. Yoon, and J. -P. Putaud (2004), Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, *431*, 676–680.

O'Dowd, C. D., and G. de Leeuw (2007), Marine aerosol production: a review of the current knowledge, *Philos. Trans. R. Soc*., *365*, 2007–2043, doi: 10.1098/rsta.

Owens, N. J. P. (1987), Natural variations in ^{15}N in the marine environment, *Advances in Marine Biology*, **24**, 389–451.

Saltzman, E. S., D. L. Savoie, J. M. Prospero, and R. G. Zika (1986), Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: Regional and seasonal variations, *J. Atmos. Chem*. **4**, 227–240.

Savoie, D. L., et al. (2002), Marine biogenic and anthropogenic contributions to non-sea-salt sulfate in the marine boundary layer over the North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res*., **107(D18)**, 4356, doi: 10.1029/2001JD000970.

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.

Stephanou, E. G., and N. Stratigakis (1993), Oxocarboxylic and α, ω-dicarboxylic acids: Photooxidation products of biogenic unsaturated fatty acids present in urban aerosols, *Environ. Sci. Technol*., **27**, 1403–1407.

Turekian, V. C., S. A. Macko, and W. C. Keene (2003), Concentrations, isotopic compositions, and sources of size-resolved, particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring, *J. Geophys. Res*., *108*(D5), 4157, doi: 10.1029/2002JD002053.

Wang, B. -H. (1985), Distributions and variations of sea fog in the world, in *Sea Fog*, pp.51–90, China Ocean Press, Beijing.

Zhang, Q., C. Anastasio, and M. Jimenez-Cruz (2002), Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles ($PM_{2.5}$) from northern California, *J. Geophys. Res*., *107*, D11, 4112, doi: 10.1029/2001JD000870.