



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機化合物の分子レベル安定炭素・水素同位体比測定法の大気化学への応用
Author(s)	山本, 真也; 河村, 公隆
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, 121-127
Issue Date	2010-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/45171
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS68_017.pdf



有機化合物の分子レベル安定炭素・水素同位体比測定法の大気化学への応用

山本 真也¹⁾, 河村 公隆¹⁾

2009 年 12 月 22 日受付, 2010 年 2 月 5 日受理

大気エアロゾル中の陸上高等植物バイオマーカーは、有機物トレーサーとして、低-中緯度域における陸起源有機物の長距離輸送の実態解明に大きく貢献してきた。しかし、北西太平洋域など中-高緯度域に長距離輸送される陸起源有機物の起源・輸送過程の詳細を明らかにするためには、従来の起源域指標に代わる新たな指標が必要不可欠である。近年、筆者らによる有機エアロゾルの同位体地球化学的研究により、各有機分子の安定水素同位体比にその起源・輸送に関する情報が記録されていることがわかってきた。本稿では、最近の分子レベル安定同位体比の測定例について解説し、都市エアロゾルへの応用例を紹介する。

Application of compound-specific stable carbon and hydrogen isotopic measurements to the studies of atmospheric chemistry

Shinya Yamamoto¹, Kimitaka Kawamura¹

The Asian continent is the major source region of terrigenous organic matter transported to the northwestern Pacific. However, biomarker proxies, such as molecular composition and compound-specific carbon isotopic ratios of leaf wax *n*-alkanes, do not have enough resolution for the recognition of their source vegetation in mid-high latitudes. Hence, development of a novel biomarker proxy is required to reveal their detailed source area and transport pathways. Our recent studies show that the compound-specific hydrogen isotopic compositions (δD) of atmospheric *n*-alkanes could provide the key to better understanding the long-range transport in the East Asia-northwestern Pacific regions.

1. はじめに

陸起源物質の外洋への大気輸送は、19 世紀中頃から既に報告がある (Darwin, 1846)。1970~80 年代には、大気中・海洋堆積物中の陸起源ダストの観測や陸上高等植物に由来する有機物の解析が進み、陸起源物質の長距離輸送という概念が確立された。大気輸送される陸起源有機物フラックスは、 $2.6 \sim 10.1 \times 10^{14}$ g/year (Chester, 2001) と、その河川によるフラックス (4.0×10^{14} g/year; Hedges et al., 1997) に匹敵し、全球的な炭素循環において重要な役割を果たしている。しかし、大気・河川それぞれが陸起源有機物の運搬に果たす役割は地理的に異なっており、その全体像の理解には、地域レベルでの運搬メカニズムの解明が欠かせない。

大気中には、直鎖飽和脂肪酸炭化水素・直鎖飽和脂肪

族アルコール・直鎖飽和脂肪酸（以下 *n*-アルカン・アルコール・脂肪酸）をはじめとする様々な有機化合物が含まれているが、その内、奇数優位性を示す C_{25} から C_{35} の *n*-アルカンや、偶数優位性を示す C_{16} から C_{36} のアルコールや脂肪酸は、陸上高等植物の葉ワックスを構成する主要化合物であり (Eglinton et al., 1962; Eglinton and Hamilton, 1967)、陸上高等植物（陸起源）バイオマーカーとして知られる。これら葉ワックスを構成する有機化合物は、風によって葉表面から直接剥離され (Conte and Weber, 2002a, b)、また、落葉などにより土壤中に保持されていたものが、土壌と伴に舞い上げられ、大気中へ移行するため、長距離輸送される陸起源有機物の起源・輸送の重要なトレーサーとなる (Simoneit, 1997)。また、海洋に輸送された陸起源バイオマーカーの一部は、最終的に海洋堆積物中に保存され、過去の大気循環や物質輸送、供給地の植生や乾湿環境の復元を可能にする (Pancost and Boot, 2004)。

大気エアロゾル中の陸上高等植物バイオマーカーの研究は、1970 年代後半以降、大西洋や太平洋の各海域で

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

精力的に行われてきた（例えば Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981; Schneider et al., 1983; Gagosian and Peltzer, 1986; Gagosian et al., 1987）。これら研究の概要は、河村（1995）の解説に詳しい。更に、この十年では、大気中の主要な陸起源バイオマーカーである *n*-アルカン・アルコール・脂肪酸の各濃度組成やそれら分子レベル安定炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）、*n*-アルカンの平均鎖長（ACL）を起源域指標とした研究により、陸起源有機物の長距離輸送の理解は飛躍的に進展した（Huang et al., 2000; Kawamura et al., 2003; Schefuß et al., 2003; Bendle et al., 2006, 2007）。本稿では、これら起源域指標を用いた、陸起源有機物の長距離輸送に関する近年の研究例を紹介するとともに、現在筆者らが、新たな起源域指標として注目し研究を進めている大気エアロゾル中有機化合物の分子レベル水素同位体組成（ δD ）についても紹介・解説を行う。なお、本稿は2009年の北海道大学低温科学研究所研究集会（大気圏と生物圏の相互作用）の講演内容の内、未公表部分を除いて詳述したものである。

2. 大気エアロゾル中の陸起源有機物の起源域指標

陸上高等植物はその生育環境により、分子組成・安定同位体組成が異なる葉ワックスを生合成することが知られており、大気エアロゾル中の陸上高等植物ワックスに由来する有機化合物（陸起源バイオマーカー）から、その起源域の情報を読み取ることができる。こうした陸起源バイオマーカーを用いた起源域指標の代表例として、まず、*n*-アルカンの平均鎖長（ACL; Poynter et al., 1989）が挙げられる。ACLとは、 C_{23} から C_{33} の *n*-アルカン炭素鎖長の加重平均であり、以下の式で表される。

$$\text{ACL} = (\sum [\text{C}_i] \times i) / \sum [\text{C}_i]$$

($i=23\sim33$, C_i は炭素数 i の *n*-アルカン濃度)

一般に、植物ワックスの ACL の違いは、その生育地の気温や湿度を反映すると考えられており、例えば、北西太平洋や大西洋では、大気エアロゾルや堆積物中の ACL が、緯度や季節に連動して変化することから、その起源・輸送過程の違いが議論されてきた（Gagosian and Peltzer, 1986; Poynter et al., 1989; Kawamura et al., 2003; Schefuß et al., 2003; Bendle et al., 2007）。しかし、葉ワックス中の *n*-アルカンの ACL は、その起源となる植物種によっても異なっており（Chikaraishi and Naraoka, 2003）、その解釈には注意が必要である。最近では、植物の葉ワックスを構成する *n*-アルカンの炭素数の変化が、温度や乾湿状態など生育環境の変化に伴う葉からの蒸散を最小限にするための生理学的反応であるとの指摘もある（Sachse et al., 2006）。

また、葉ワックスに由来する3種のバイオマーカー（*n*-アルカン・アルコール・脂肪酸）の濃度組成もよく知られた起源域指標である。例えば、中央太平洋の表層堆積物（175°E）に含まれる陸起源バイオマーカー組成は、低緯度域（15°N-15°S）で脂肪酸が相対的に多いのに対し、中-高緯度域（19°N-48°N）では *n*-アルカンが卓越する（Ohkouchi et al., 1997）。こうした緯度によるバイオマーカー組成の違いは、前者が貿易風により運搬される中央及び南アメリカのバイオマーカー組成を、後者が偏西風により運搬されるアジア大陸のバイオマーカー組成をそれぞれ記録しているためであると考えられている（Ohkouchi et al., 1997）。実際、北西太平洋の海洋エアロゾルからは、貿易風の卓越する7月から10月に脂肪酸濃度が相対的に増加し、偏西風の卓越する11月から6月にはその濃度が減少するという季節変動パターンが報告されており（Kawamura et al., 2003）、このことを裏付けている。一方、西部太平洋～南大洋域では、オセアニア起源のエアロゾルから高い脂肪酸及びアルコール濃度が報告されている（Bendle et al., 2007）。このように大気エアロゾルの起源域によってそれに含まれる陸起源バイオマーカー組成が大きく異なる要因は、地域間での植生の違いにあるのかもしれない（Kawamura et al., 2003）。しかし、こうしたバイオマーカー組成の違いがそれぞれどのような植生を反映しているのかについては未だ明らかにされていない。

一方、起源域以外にも大気中の陸起源バイオマーカー組成に影響を与える要因が存在する。例えば、北西大西洋の大気エアロゾル中のアルコール濃度は、初夏に相対的に増加する傾向にあるが、その変動パターンは気塊の起源域の季節変動と一致しない（Conte and Weber, 2002b）。一般的に、植物の若葉にはアルコールが豊富に含まれていることが知られており、バイオマーカー組成のこうした変動は、植物の生育期である初夏に若葉が増加し、植物から放出されるワックス組成が変化するためであると解釈されている（Conte and Weber, 2002b）。

また、近年、新たに注目されるようになった起源域指標としては、陸起源バイオマーカーの分子レベル安定炭素同位体組成（ $\delta^{13}\text{C}$ ）が挙げられる。一般に、陸上高等植物のうち、 C_3 植物は、炭素固定時の同位体分別効果の違いから、 C_4 植物に比べ低い $\delta^{13}\text{C}$ 値（ $\sim 20\text{‰}$ ）を示す（Collister et al., 1994）。このため、陸起源バイオマーカーの $\delta^{13}\text{C}$ 値から大気エアロゾルへの C_3/C_4 植物の寄与を見積もることができる。例えば、アフリカ西岸（Schefuß et al., 2003）や西部太平洋-南大洋（Bendle et al., 2007）では、大気エアロゾル中の *n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の緯度分布から、それらが気塊の起源域及び輸送経路に沿った現世の植物タイプ（ C_3/C_4 植物比）を反映していることが明らかにされた。また、北西太平洋（父島：27°04'N, 142°13'E）の海洋エアロゾル中の *n*-アルカンの

$\delta^{13}\text{C}$ 値は、エアロゾルへの C_4 植物の寄与が夏期に増加することを示唆しており、これはエアロゾル起源域が季節によって異なるためであると解釈されている (Bendle et al., 2006). これら研究例は、大気エアロゾル中に含まれる n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ がその起源域の植生の違いを識別するのに非常に有用であることを示しているが、 C_4 植物の卓越する植生の分布は、全球的には主に熱帯・亜熱帯の乾燥域に限られており (Sage, 2001), また、 C_3 植物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、陸上植物の季節的な生産性サイクルによっても変動するため (Conte and Weber, 2002a), C_3/C_4 植物比が大きく変化することのない中-高緯度域において、 $\delta^{13}\text{C}$ 値のみからその起源域を区別することは極めて困難である. また、図1に示したように、化石燃料中に含まれる n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 範囲は、高等植物に比べ狭いため、都市大気など化石燃料の寄与を著しく受けている試料の場合、その影響を正確に見積もることができず (Bendle et al., 2006), $\delta^{13}\text{C}$ 値から起源域情報を得ることができない.

3. 北西太平洋域への陸起源有機物の長距離輸送

北西太平洋域には大量の陸起源有機物がアジア大陸から長距離大気輸送されているが (Kawamura, 1995), 近年の陸起源バイオマーカーの研究により、その詳細な季節変動パターンが明らかとなってきた. Kawamura et al. (2003) は、北西太平洋の父島で採取された海洋エアロゾル中の陸起源バイオマーカーを調べ、その濃度や組成の季節変動パターンから、北西太平洋域に堆積するア

ジア大陸由来の陸起源有機物が偏西風によって冬から春に輸送されることを明らかにした. 同様の季節変動パターンは、 n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値にも見られ、陸起源有機物の起源域が季節により異なることを示唆している (Bendle et al., 2006). また Fu et al. (2008) は、中国東部で夏期 (5~6月) に採取された山岳エアロゾルの陸起源バイオマーカー組成から、これらが北西太平洋域に輸送される陸起源バイオマーカーの起源のひとつである可能性について言及している.

一方, Kawamura et al. (2003) は、大規模なエルニーニョ現象が観測された1991年の夏~秋に、北西太平洋域に輸送される陸起源有機物濃度が著しく増加するイベントを報告している. また Bendle et al. (2006) は、 n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値から、同イベントで増加した陸起源有機物がインドネシア/オーストラリアの C_4 植物であった可能性を指摘している. 一般に、エルニーニョ現象が起ると西赤道太平洋域は高温・乾燥となり、東南アジアでは森林火災が頻発するようになる (Kita et al., 2000). そのため、エルニーニョ現象に伴う北西太平洋域の高い陸起源有機物濃度は、森林火災によって放出された大量の陸起源有機物が長距離輸送されたことに起因するのかもしれない (Kawamura et al., 2003).

陸起源有機物の長距離輸送は、全球的な炭素循環において重要な役割を果たしており、その変動は、フィードバック機構を通じて地球システムの応答を左右するため重要である. しかし、ENSOなどの気象イベントや気候強制力の変化が、北西太平洋域に長距離輸送される陸起源有機物の起源や輸送過程に与える影響については、未だ詳細な検討がなされていない. これは、アジア大陸

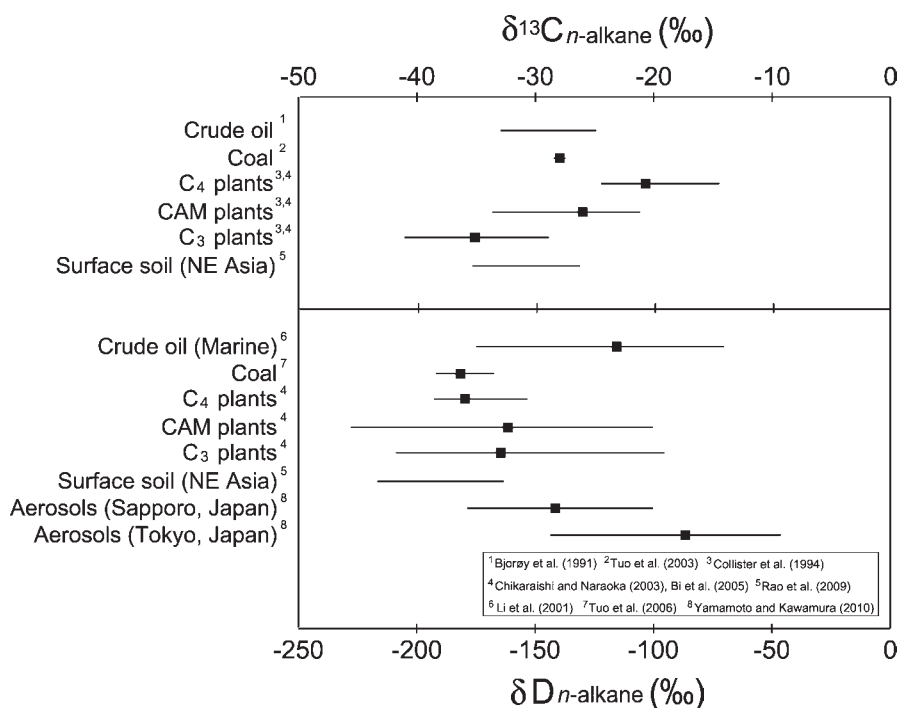


図1: 様々な環境試料中に含まれる n -アルカンの安定炭素 ($\delta^{13}\text{C}$) 及び水素 (δD) 同位体比の範囲とその平均値.

には、内陸部の乾燥地帯を除き広く植生が分布しているものの、その C_3/C_4 植物の割合が大陸内 (18°N – 50°N) では大きく変化せず、陸起源有機物の起源域 (植物) の違いを $\delta^{13}\text{C}$ 値から区別するのが困難であるためである (Rao et al., 2009). また、北太平洋では、東アジアから放出される人為起源有機物の影響が外洋域にまで及んでおり (河村, 2001), たとえその発生源から離れたとしても、化石燃料由来 n -アルカンの混入が $\delta^{13}\text{C}$ 値に与える影響は無視できない (Bendle et al., 2006). そのため、北西太平洋域における陸起源有機物の長距離輸送の更なる理解のためには、従来の起源域指標に代わり、東アジアで解像度を持つ新たな指標が必要不可欠なのである.

4. 大気エアロゾル中の有機化合物の分子レベル水素同位体比

近年、ガスクロマトグラフ/熱分解/質量分析計 (GC/TC/IRMS) が普及し、これを用いた有機化合物の分子レベル水素同位体比 (δD) の研究が盛んに行われるようになった. その対象は、生体試料から、環境・地質試料と多岐にわたる. 例えば、原油中の炭化水素の δD 値は、その起源となる有機物や堆積環境、堆積後の続成過程を反映し、約 100 % もの変動を示すことから石油・根源岩対比や古環境復元の新たなツールとして注目されている. また、陸上高等植物の δD 値は、降水の δD 値とその生育環境 (蒸発散や相対湿度、土壌水分) をよく反映しており (Sachse et al., 2006), 過去の水文環境復元のための新たなプロキシとして注目されている. 大気エアロゾル中の有機化合物の分子レベル δD は、最近、筆者らにより初めて報告された (Yamamoto and Kawamura, 2010).

一般的に δD 値は、ウィーン標準平均海水 (VSMOW) に対する千分率として以下の式で表される.

$$\delta\text{D}(\text{‰}) = [(\text{D}/\text{H})_{\text{sample}}/(\text{D}/\text{H})_{\text{VSMOW}} - 1] \times 1000$$

IAEA による最近の観測に基づく、全球的な降水の δD 値は、高緯度に向かうほど低下し、低-高緯度間で 100 % 以上の緯度勾配を示す (IAEA, 2001). 前述したように、陸上高等植物の δD 値は、大局的には降水の δD 値を反映するため、陸上植物にはその生育地の緯度によって異なる δD 値が記録されているはずである. そのため、大気中の陸起源バイオマーカーの δD から、その起源域の情報が得られる可能性が高い. また、低-高緯度間に見られる降水の δD 値の緯度勾配は、高緯度ほど高くなる傾向にあるため、特に中-高緯度で、高い分解能が得られることが期待される.

図 1 には、様々な環境試料中に含まれる n -アルカンの典型的な δD 値の範囲を示したが、陸上高等植物由来

の n -アルカンの δD 値の平均値は、 -162 から -180 ‰ と化石燃料 (-116 ‰) に比べ 50 % 以上低い. そのため、都市大気など陸上高等植物・化石燃料両者からの寄与が推定される試料でも、その起源の違いを δD 値から明瞭に区別することができる. 更に、化石燃料のうち、石炭に含まれる n -アルカンは、海成原油に比べ約 70 % 低い δD 値を持つことが知られており (図 1), 従来分子組成や $\delta^{13}\text{C}$ 値からは識別することの出来なかった人為起源炭化水素の起源についても新たな知見が得られる可能性がある.

しかしながら、都市大気など、産業活動が盛んな地域の大気エアロゾル中には、化石燃料に由来する UCM と呼ばれる GC クロマトグラム上で個々のピークとして分離できない分岐及び環状炭化水素の異性体の混合物が大量に含まれており (図 2), 分子レベル同位体比測定のためにはこれを取り除く必要がある. そのため筆者らは、尿素アダクト法 (Murphy, 1969) を用い、都市大気エアロゾル中の n -アルカンの分子レベル同位体比測定法を確立した (Yamamoto and Kawamura, 2010). その測定精度は $\pm 10 \text{ ‰}$ である.

図 2 には、東京及び札幌で採取された大気エアロゾル試料中の n -アルカン δD 値の炭素数に対する変動を示した. 都市大気エアロゾル中の n -アルカンは、その分子分布から、炭素数優位性のない C_{17} から C_{40} の n -アルカンと、顕著な奇数優位性を示す C_{23} から C_{33} の n -アルカンに大別され、それぞれが化石燃料 (主に石油や石炭) と陸上高等植物ワックスに由来する. 化石燃料に由来する C_{17} から C_{24} の n -アルカンの δD 値は、約 -80 ‰ と、原油中の n -アルカンの δD 値 (図 1) と調和的であったのに対し、陸上高等植物に起源を持つ C_{25} から C_{33} の奇数炭素数の n -アルカンの δD は、前者に比べ 50 % 以上も低い値を示した. こうした起源の異なる n -アルカン間での δD 値の大きな違いは、陸上高等植物の δD の平均値が化石燃料に比べて低いことから容易に説明できる (図 1). すなわち、大気エアロゾル試料中の n -アルカンの δD 値は、その人為-生物起源の変化に極めて敏感なのである. 一方、 δD 値の炭素数に対する分布パターンは、両都市間で類似性が認められたが、札幌の δD は東京に比べ 30 から 60 % も低い値を示した (図 2c, d). 札幌の大気エアロゾルはアジア大陸からの長距離輸送の影響を強く受けているため (Aggarwal and Kawamura, 2008), こうした δD 値の都市間での違いは、エアロゾルの起源域の違いを反映しているのかもしれない.

このように、大気エアロゾル中の有機化合物の δD 値は、その起源・輸送過程を解明する上で非常に有用であり、今後、有機エアロゾルの分子レベル δD 測定により、東アジア-北西太平洋域における陸起源有機物の長距離輸送の更なる理解が可能となるであろう.

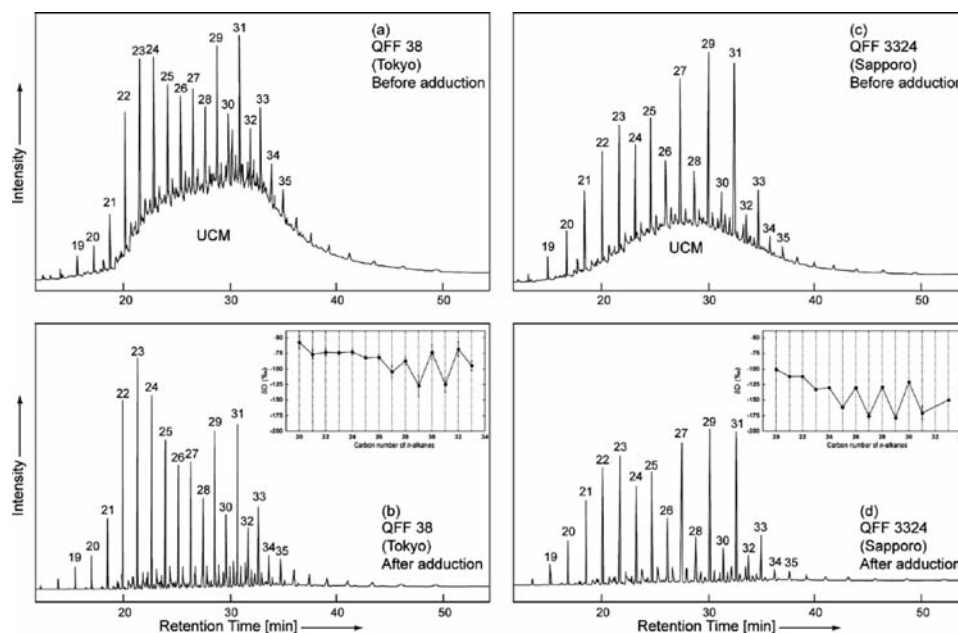


図2：東京及び札幌の都市大気エアロゾル試料中の脂肪族炭化水素画分の典型的なGCクロマトグラムと n -アルカンの安定水素同位体比の分布。(a), (c)：尿素アダクト前のクロマトグラム；(b), (d)：尿素アダクト法によりUCMを除去した後のクロマトグラム。

5. まとめ

陸起源バイオマーカーを起源域指標として用いた陸起源有機物の長距離輸送に関する最近の研究例を紹介した。北西太平洋域には、アジア大陸から多くの陸起源有機物が長距離輸送されているが、その起源・輸送過程の詳細を明らかにするためには、東アジアで高い解像度を持つ新たな指標が必要不可欠である。最近の筆者らの研究により、有機エアロゾル中の各化合物の起源・輸送に関する情報が、その分子レベル水素同位体比(δD)に記録されていることが明らかとなってきた。従来の指標に加え、大気中の陸起源バイオマーカーの δD 分析を行うことで、北西太平洋域での陸起源有機物の長距離輸送研究の新展開が期待される。

謝辞

本稿執筆にあたり、筆者のひとり山本は、北海道大学低温科学研究所からの支援を受けた。また、本稿で紹介した筆者らの研究は、日本学術振興会科学研究費補助金(課題番号19204055；研究代表者・河村公隆)によって行われた。記して感謝の意を表する。

参考文献

Aggarwal, S. G. and Kawamura, K. (2008) Molecular distributions and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from Sapporo, Japan: Implications for photochemical aging during long-range atmospheric transport. *Journal of*

Geophysical Research, **113**, D14301, doi: 10.1029/2007JD009365.

Bendle, J. A., Kawamura, K. and Yamazaki, K. (2006) Seasonal changes in stable carbon isotopic composition of n -alkanes in the marine aerosols from the western North Pacific: Implications for the source and atmospheric transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 13–26.

Bendle, J., Kawamura, K., Yamazaki, K. and Niwai, T. (2007) Latitudinal distribution of terrestrial lipid biomarkers and n -alkane compound-specific stable carbon isotope ratios in the atmosphere over the western Pacific and Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 5934–5955.

Bi, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C. and Fu, J. (2005) Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of n -alkanes in plant leaf waxes. *Organic Geochemistry*, **36**, 1405–1417.

Bjorøy, M., Hall, K., Gillyon, P. and Jumeau, J. (1991) Carbon isotope variations in n -alkanes and isoprenoids of whole oils. *Chemical Geology*, **93**, 13–20.

Chester, R. (2001) Aeolian inputs. In: *Encyclopedia of Ocean Sciences* **1** (eds. J. H. Steele, S. A. Thorpe and K. K. Turekian), Academic Press, 97–103.

Chikaraishi, Y. and Naraoka, H. (2003) Compound-specific δD - $\delta^{13}C$ analyses of n -alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry*, **63**, 361–371.

Collister, J. W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G. and Fry, B. (1994) Compound-specific $\delta^{13}C$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry*, **21**, 619–627.

Conte, M. H. and Weber, J. C. (2002a) Plant biomarkers in aerosols record isotopic discrimination of terrestrial photosynthesis. *Nature*, **417**, 639–641.

- Conte, M. H. and Weber, J. C. (2002b) Long-range atmospheric transport of terrestrial biomarkers to the western North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, **16**, 1142, doi: 10.1029/2002GB001922.
- Darwin, C. (1886) An account of the fine dust which often falls on vessels in the Atlantic Ocean. *Journal of Geological Society London*, **2**, 26–30.
- Eglinton, G. and Hamilton, R. J. (1967) Leaf epicuticular waxes. *Science*, **156**, 1322–1335.
- Eglinton, G., Gonzales, A. G., Hamilton, R. J. and Raphael, R. A. (1962) Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves, a taxonomic survey. *Phytochemistry*, **1**, 89–102.
- Fu, P., Kawamura, K., Okuzawa, K., Aggarwal, S. G., Wang, G., Kanaya, Y. and Wang, Z. (2008) Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D19107, doi: 10.1029/2008JD009900.
- Gagosian, R. B. and Peltzer, E. T. (1986) The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep sea sediments. *Organic Geochemistry*, **10**, 661–669.
- Gagosian, R. B., Peltzer, E. T. and Zafiriou, O. C. (1981) Atmospheric transport of continentally derived lipids to the tropical North Pacific. *Nature*, **291**, 312–314.
- Gagosian, R. B., Peltzer, E. T. and Merrill, J. T. (1987) Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the south Pacific. *Nature*, **325**, 800–803.
- Hedges, J. I., Keil, R. G. and Benner, R. (1997) What happens to terrestrial organic matter in the ocean. *Organic Geochemistry*, **27**, 195–212.
- Huang, Y., Dupont, L., Sarnthein, M., Hayes, J. M. and Eglinton, G. (2000) Mapping of C₄ plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 3505–3513.
- IAEA (2001) GNIP Maps and Animations. International Atomic Energy Agency, Vienna, Accessible at <http://isohis.iaea.org>.
- Kawamura, K. (1995) Land-derived lipid class compounds in the deep-sea sediments and marine aerosols from North Pacific. In: *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific* (eds. H. Sakai and Y. Nozaki), TERRAPUB, Tokyo, 31–51.
- 河村公隆 (1995) 陸起源有機物の海洋への大気輸送とその歴史的変遷: 深海堆積物からの復元. *月刊海洋*, **27**, 533–539.
- 河村公隆 (2001) 海洋大気中のアルカンと多環芳香族炭化水素——有機エアロゾルの長距離輸送と変質——. *月刊海洋/号外*, **25**, 22–30.
- Kawamura, K., Ishimura, Y. and Yamazaki, K. (2003) Four year's observations of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific. *Global Biogeochemical Cycles*, **17**, 1003, doi: 10.1029/2001GB001810.
- Kita, K., Fujiwara, M. and Kawakami, S. (2000) Total ozone increase associated with forest fires over the Indonesian region and its relation to the El Niño–Southern oscillation. *Atmospheric Environment*, **34**, 2681–2690.
- Li, M., Huang, Y., Obermajer, M., Jiang, C., Snowdon, L. R. and Fowler, M. G. (2001) Hydrogen isotopic compositions of individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: case studies from the Western Canada Sedimentary Basin. *Organic Geochemistry*, **32**, 1387–1399.
- Murphy, M. T. J. (1969) Analytical methods. In: *Organic Geochemistry: Methods and Results* (eds. G. Eglinton and M. T. J. Murphy), Springer, Berlin, 74–88.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kawahata, H. and Taira, A. (1997) Latitudinal distributions of terrestrial biomarkers in the sediments from the Central Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1911–1918.
- Pancost, R. D. and Boot, C. S. (2004) The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, **92**, 239–261.
- Poynter, J. G., Farrimond, P., Robinson, N. and Eglinton, G. (1989) Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In: *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport* (eds. M. Leinen and M. Sarnthein), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 435–462.
- Rao, Z., Zhu, Z., Jia, G., Henderson, A. C. G., Xue, Q. and Wang, S. (2009) Compound specific δD values of long chain *n*-alkanes derived from terrestrial higher plants are indicative of the δD of meteoric waters: Evidence from surface soils in eastern China. *Organic Geochemistry*, **40**, 922–930.
- Sachse, D., Radke, J. and Gleixner, D. (2006) δD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient - implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry*, **37**, 469–483.
- Sage, R. F. (2001) Environmental and evolutionary preconditions for the origin and diversification of the C₄ photosynthetic syndrome. *Plant Biology*, **3**, 202–213.
- Schefuß, E., Ratmeyer, V., Stuut, J.-B. W., Jansen, J. H. F. and Sinninghe Damsté, J. S. (2003) Carbon isotope analysis of *n*-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1757–1767.
- Schneider, J. K., Gagosian, R. B., Cochran, J. K. and Trull, T. W. (1983) Particle size distributions of *n*-alkanes and ²¹⁰Pb in aerosols off the coast of Peru. *Nature*, **304**, 429–432.
- Simoneit, B. R. T. (1977) Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, **5**, 443–464.
- Simoneit, B. R. T. (1997) Compound-specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanic acids in Harmattan aerosols. *Atmospheric Environment*, **31**, 2225–2233.
- Simoneit, B. R. T., Chester, R. and Eglinton, G. (1977) Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature*, **267**, 682–685.
- Tuo, J., Wang, X., Chen, J. and Simoneit, B. R. T. (2003)

- Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope compositions in coals from the Liaohe Basin, China. *Organic Geochemistry*, **34**, 1615-1625.
- Tuo, J., Zhang, M., Wang, X. and Zhang, C. (2006) Hydrogen isotope ratios of aliphatic and diterpenoid hydrocarbons in coals and carbonaceous mudstones from the Liaohe Basin, China. *Organic Geochemistry*, **37**, 165-176.
- Yamamoto, S. and Kawamura, K. (2010) Application of urea adduction technique to polluted urban aerosols for the determination of hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, in press.