

韓国濟州島ハルラ山における 燃焼起源分子マーカーの季節変動

熊田英峰^{*†}・兼保直樹^{**}・Chang-Hee Kang^{***}
後藤優^{*}・内田達也^{*}・都筑幹夫^{*}・藤原祺多夫^{*}

(2007年5月15日受付, 2007年10月22日受理)

Seasonal variations of PAH and molecular markers for biomass burning in fine particulate aerosol at Mt. Halla, Jeju Island, Korea

Hidetoshi KUMATA^{*†}, Naoki KANEYASU^{**}, Chang-Hee KANG^{***},
Yu GOTO^{*}, Tatsuya UCHIDA^{*}, Mikio TSUZUKI^{*} and Kitao FUJIWARA^{*}

* Faculty of Life Sciences, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences
1432-1 Horinouchi, Hachioji, Tokyo 192-0392, Japan

** National Institute of Industrial Science and Technology
16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

*** Department of Chemistry, Cheju National University
66 Jejudaehakno, Jeju 690-756, Korea

In an attempt to elucidate sources of combustion to EC and other incomplete combustion products, we investigated seasonal variations of PAHs and molecular markers for biomass burning (levoglucosan: LG, dehydroabietic acid: DH and retene) in fine particulate mountain aerosols at the 1100 m declive of Mt. Halla, Jeju Island, Korea. PAHs observed at the site (sum of 3-6 ring parental PAHs: 0.05-7.8 ng/m³) were mostly of combustion origin and showed an intense signal in winter and several minor maxima in summer. Observations of LG (0.3-840 ng/m³) and resin diterpenoid markers (DHA: 0.1-127 ng/m³, retene: 2-80 pg/m³) throughout the year evidenced biomass to be a significant source of combustion to the study site. Combination of PAHs isomer pair ratios and biomass-burning tracers revealed that biomass-burning contributions intermittently overwhelmed that from fossil fuel combustion. The backward trajectory analyses showed that the intense signals of LG/PAHs ratio in fall-winter were dominated by air mass from inland areas while those in summer were ascribed to selective loss of PAHs by photochemical process. On the other hand, DHA and retene spikes in summer were judged to be from local *Pinaceae* combustion sources. Strong influence of westerly for samples with intense signal of biomass burning (i.e., LG, LG/PAH ratio and PAHs isomer pair ratios) indicates that biomass is an important source of combustions in the inland of East Asia and its pyrolytic products are available for long-range transport in winter.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbon, levoglucosan, dehydroabietic acid, biomass burning, East Asia, combustion source discrimination

* 東京薬科大学生命科学部
〒192-0392 東京都八王子市堀之内1432-1
** 産業技術総合研究所
〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

*** Cheju National University
Jeju, Koera, Jejudaehakno, Jeju 690-756, Korea

1. はじめに

有機物の燃焼過程では、燃料が脱水素を伴う熱分解反応によって低分子有機物が生成し、その一部が芳香族化して多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon: PAH) が、PAH がさらに高分子化してナノサイズの炭素質粒子すなわち煤が形成される。煤 (元素状炭素) は、広い波長領域の光を吸収し、地球温暖化に寄与することが報告されている (Martins *et al.*, 1998)。

PAH は燃料の種類によらず普遍的に生成されるため、燃焼生成粒子の指標として利用されることが多い。また燃料有機物によって PAH の異性体比や分子組成が僅かに変化したり、特異的な化合物が生成することが指摘されており、これを利用した燃焼起源の識別が数多く試みられている (例えば Daisey *et al.*, 1986; Yunker *et al.*, 2002)。

燃料を構成する高分子有機物の熱分解生成物の一部は、燃焼せずに燃焼生成粒子中に取り込まれて大気中へ放出されるので、燃焼生成粒子に含まれる有機化合物は、燃料の組成情報を有する分子マーカーとして利用できる。バイオマス燃焼では多くの場合、樹木や草本類が燃料となる。植物体を構成するセルロースやリグニンの熱分解によって生成するレボグルコサン、リグニンフェノール類、マツ科針葉樹樹脂の熱変性物であるレジン酸類などは燃料の識別に役立つバイオマス燃焼由来分子マーカーと位置づけられる (Simoneit, 2002)。

東アジア地域はその燃料消費量の多さから、燃焼生成粒子の主要な発生源の一つと目されている。さらに現在世界で最も経済活動が発展しつつある地域でもあり、燃焼生成粒子の量は今後さらに増加していくことが予想される。したがって、東アジア地域で発生する燃焼生成粒子の燃焼起源や発生源地域の識別、輸送過程の解明は重要な課題である。

日本を含む東アジア地域の燃焼生成粒子の発生源として、これまで石油や石炭等の化石燃料燃焼の影響を指摘する例が多く (Feng *et al.*, 2005; 森永ほか, 2000; Okuda *et al.*, 2002; Okuda *et al.*, 2004), バイオマス燃焼の影響については燃料消費量の比率が低いことや起源識別の困難さからあまり取り上げられてこなかった。最近、日本の都市域で環境中の PAH に対するバイオマス燃焼の寄与が従来考えられていたよりも大きく (Kanke *et al.*, 2004; Kumata *et al.*, 2006), そ

の寄与率が冬期に増大すること等が指摘されている (Kumata *et al.*, 2006)。中国の都市域でも Wang and Kawamura (2005) などによって発生源地域での大気観測からバイオマス燃焼の重要性が指摘されるようになってきた。これまでに済州島 Gosan や周辺洋上大気からレボグルコサンやデヒドロアピエチン酸が検出され、春期の短期的ダストイベントに伴うバイオマス燃焼に由来するエアロゾルの長距離輸送が示されたが (Simoneit *et al.*, 2004), 季節変動までは明らかにされていない。

本研究では韓国済州島のハルラ山でエアロゾルの通年観測を行った。済州島上空に飛来する燃焼由来分子マーカーの化学的特徴を明らかにするとともに、その燃焼起源物質や発生源地域の1年間の変動を解明することを研究の目的とした。

2. 試料及び方法

2.1 試料採取

韓国済州島ハルラ山 (標高1950 m) の西側中腹にある海拔1100 m の高地 (北緯36度06分, 東経126度08分) で、ローボリュウムエアサンプラを用いて粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下のエアロゾルを石英繊維フィルターに捕集した。石英繊維フィルターは予め 850°C で90分間加熱して有機物や元素状炭素を除去したものをを用いた。採取期間は1999年1月~2003年1月で10~30日間かけて $24\ \text{L}/\text{min}$ の流速で採取し、回収したフィルター試料は抽出時まで冷凍保存した。本研究では、2002年4月~2003年1月にかけて採取された23試料について分析した。本研究では1試料あたりの採取期間が10~30日間と長いため、以下で示す PAH やバイオマス燃焼分子マーカーの濃度、組成は試料採取期間中のフィルター上での分解、変質の影響をある程度含むので注意が必要である。ただし、3章で議論されているように化合物の分解は、PAH や分子マーカーの組成変動の支配要因ではなかったと考えられる。

2.2 分析方法

エアロゾル試料にサロゲート (ナフタレン- d_8 , アントラセン- d_{10} , *p*-ターフェニル- d_{14} , ベンズ[a]アントラセン- d_{12} , オクタデカン酸- d_{36} , *p-n*-ノニルフェノール- d_4) を添加し、一晩置いて平衡状態にした。ジクロロメタン/メタノール (95:5) で30分×3回超音波抽出後、さらにメタノールで30分×3回超音波抽出した。

PAH: PAH の分析は Kumata *et al.* (2006) の方法

を一部変更して行った。ジクロロメタン/メタノール抽出液の約7~8割を分取, クリーンアップ補正のD-PAH (フルオランテン-d₁₀, ペリレン-d₁₂) を添加した。濃縮して溶媒を *n*-ペンタンに置換した。ペンタン/*N,N*-ジメチルホルムアミド液-液分配 (Mandalakis *et al.*, 2004) の後10%不活性化シリカゲルカラムで夾雑物を除き, 濃縮後試料導入用内部標準物質 (アセナフテン-d₁₀, クリセン-d₁₂) を含むイソオクタン溶液で希釈しガスクロマトグラフ質量分析計で分析した。サロゲートの回収率は25~129%で, 変動係数は5~27%であった。再現性は東京都郊外で採取した試料を用いて確認した。この試料を濟州島の山岳大気エアロゾル試料に含まれる化合物量 (~数 ng) と同程度になるように分取し, 試料と同じ方法で分析した。PAH の繰り返し分析 (n=3) における変動係数は4~14%だった。

バイオマス燃焼分子マーカー: 抽出液の2~3割を分取し, 窒素気流下で乾固させた。これを5酸化リンデシケーターにて一晚乾燥させた後, ピリジンと *N,O*-ビス (トリメチル) トリフルオロアセトアミドを1:1の割合で添加し, 70°C で1時間加熱反応させてレボグルコサンやデヒドロアビエチン酸をトリメチルシリル誘導体化した。反応液を室温に戻し窒素気流下で乾固後, *n*-ヘキサンに溶解させ, ガスクロマトグラフ質量分析計で分析した。上述の東京郊外のエアロゾル試料を用いて確認した繰り返し分析における再現性 (n=4) はレボグルコサンで11%, デヒドロアビエチン酸で15%であった。

3. 結果および考察

3.1 PAH の季節変動

濟州島ハルラ山のPM2.5エアロゾルからは, 3~6環式まで広範囲のPAHが検出された。その組成はアルキル置換されていない, いわゆるペアレントルな化合物が卓越し, 燃焼由来のPAHに特徴的な組成であった (Fig. 1)。Fig. 2に3~6環式PAHの合計濃度の季節変動を示す。PAH濃度は11~3月 (冬期) の平均で2.47±1.98 ng/m³, 最大濃度となったHC010803を除いて1.88±0.65 ng/m³であり, 4~10月 (春~秋: 0.65±0.56 ng/m³) に比べて高濃度であった。2001年4~5月に行われたACE-ASIA観測では, 濟州島のGosanや周辺洋上大気での0.05~7.8, 0.34~2.4 ng/m³というPAH濃度が報告されている (Simoneit *et al.*, 2004)。ハルラ山のエアロゾル中のPAH濃度はGo-

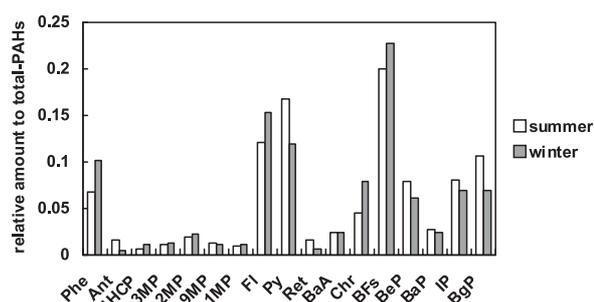


Fig. 1 Molecular composition of PAH in the mountain aerosols from Jeju Island, Korea, averaged for summer (119-304th day of the year) and winter samples (11-93rd and 304-387th day of the year). Data are expressed as relative amount of each component to the sum of all PAH species quantified in each sample. Abbreviations are as follows: phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), 4 H-cyclopenta [def] phenanthrene (4 HCP), methylphenanthrene (MP), fluoranthene (Fl), pyrene (Py), retene (Ret), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo [b+j+k] fluoranthenes (BFs), benzo[e]pyrene (BeP), benzo[a]pyrene (BaP), indeno [1, 2, 3-cd] pyrene (IP), benzo [ghi] perylene (BgP).

sanよりも低く, 周辺洋上大気と同等であると言える。春~秋にも冬期と同レベル (>1 ng/m³) の濃度極大が複数回観測された。後述するようにこれらの濃度変動は, 発生源地域や燃料の種類の変化に対応していると考えられる。

3.2 バイオマス燃焼分子マーカーの季節変動

Fig. 2にバイオマス燃焼由来の分子マーカーの季節変動を示す。セルロースの熱分解生成物であるレボグルコサンは分析した2002年4月以降の全試料から検出され, その濃度は0.3~840 ng/m³だった。2002年9月以降から冬期にかけて特に高濃度となった3試料 (HC 091202, HC111702, HC010803) を除いた平均値は39±55 ng/m³であり, ACE-ASIA観測において報告された濟州島Gosan (8~74 ng/m³) や周辺洋上大気中の濃度 (15~40 ng/m³) と一致した (Mochida *et al.*, 2003; Simoneit *et al.*, 2004)。この結果から濟州島上空に飛来するエアロゾルが継続的に植物バイオマス燃焼の影響を受けており, 秋から冬にかけて特にその影響が強まることが示された。

レボグルコサンとは異なるバイオマス燃焼由来分子マーカーとして一部の試料からデヒドロアビエチン酸

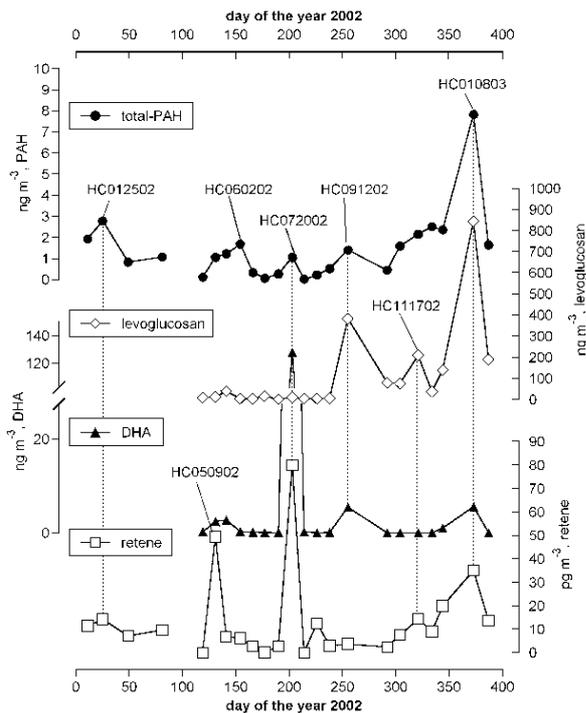
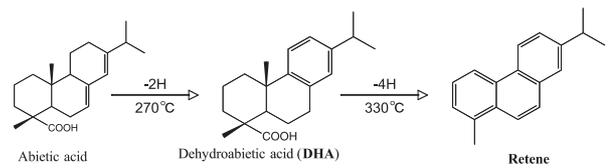


Fig. 2 Seasonal variations of Σ PAHs, levoglucosan, dehydroabietic acid (DHA), and retene concentrations in fine particulate mountain aerosols at the western declive of Mt. Halla in Jeju Island, Korea (a.s.l., 1100 m). #IDs for selected samples that have intense signals characterizing the seasonal variation are indicated.

(2002年4月以降の19試料中12試料)とレテン(全23試料中20試料)が検出された。デヒドロアビエチン酸は7月(HC072002; 127 ng/m³)に、レテンは5月(HC050902; 50 pg/m³)と7月(HC072002; 80 pg/m³)に特異的に高濃度となったほかはそれぞれ0.1~5.6 ng/m³, 2~35 pg/m³の間で推移し、PAHと同様夏期に低く冬期に高濃度となった。デヒドロアビエチン酸については上述のACE-ASIA観測において済州島Gosanや札幌、父島で同等の濃度(0.1~10.5 ng/m³)が報告されている(Simoneit *et al.*, 2004)。デヒドロアビエチン酸とレテンは、ともにマツ科植物樹脂に含まれるアビエチン酸の熱変成によって生成される化合物であるが(Scheme Iを参照)、それらの濃度変動は必ずしも一致しなかった。これは試料によって発生源となったマツ科針葉樹バイオマスの燃焼の形態や温度が異なったことによると考えられる。



Scheme I Pyrolytic transformation of abietic acid, a major component of resin diterpenoids from pine trees (*Pinaceae*).

3.3 PAH分子組成およびバイオマス燃焼分子マーカーの解析による起源推定

PAHには多くの種類がありそれぞれ特性が異なっているため、発生源におけるPAH組成は、環境中へ放出されてからの時間の経過と共に変化する。しかし、同じ質量の異性体同士は熱力学的特性が似ており、揮発や吸脱着などの環境中で起こる物理的プロセスによる分別はあまり起こらないと考えられる。そのため、いくつかのPAHの異性体比が発生源識別のための指標として提唱されている(例えばLima *et al.*, 2005; Yunker *et al.*, 2002)。例えば分子量202の異性体比(FI/Py)は<0.6で石油由来、0.6~1で自動車排ガスなど石油燃焼由来、>1で樹木燃焼由来、石炭燃焼由来で1.4と報告されている(Lima *et al.*, 2005)。また分子量276の異性体比(IP/IP+BgP)は、<0.2で石油由来、0.2~0.5で石油燃焼由来、>0.5で植物および石炭燃焼由来であるとされている(Yunker *et al.*, 2002)。ただし、同じ分子量の異性体同士でも光化学反応による寿命が必ずしも一致しないので、これらの異性体比を大気中PAHの起源識別に適用する場合は光化学過程の影響を考慮する必要がある。例えばMasclat *et al.* (1986)は、都市大気エアロゾルに含まれるフルオランテン(FI)とインデノピレン(IP)がそれぞれ対になる異性体と同等か、やや長い半減期を示すことを報告した。またBehymer and Hites (1988)は、焼却飛灰への紫外線照射で同様の結果を得ている。これらは、夏期に光化学過程の影響が強まると、FI/Py比やIP/IP+BgP比が上昇することを意味する。Fig. 3に分子量202および276の異性体比の季節変動を示す。どちらの異性体比も11~3月の期間に高い値で推移し、4~10月の期間には値が低下した。これらの変動は、上述した光化学過程の影響とは逆の変動パターンであることから、夏期におけるFI/Py比やIP/IP+BgP比の低下は光化学過程以外の要因、おそらく燃焼起源の違いによってもたらされたのだと考えることができる。したがって、FI/Py比や

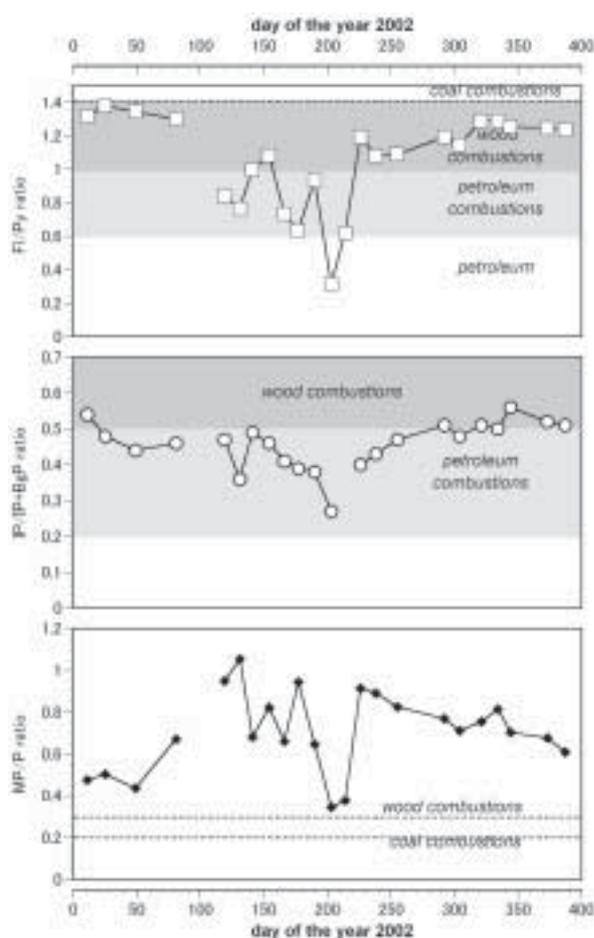


Fig. 3 Seasonal variations of (top) fluoranthene to pyrene (Fl/Py), (middle) indeno [1, 2, 3-cd] pyrene to indeno [1, 2, 3-cd] pyrene + benzo [ghi]perylene (InP/InP + BgP), and (bottom) the sum of methylphenanthrenes to phenanthrene (MP/P) ratios in fine particulate mountain aerosols from Jeju Island, Korea. Gray hatched areas and dotted lines indicate ranges for typical emission sources and source boundary thresholds compiled by Lima *et al.* (2005) and Yunker *et al.* (2002).

IP/IP + BgP 比の変動は11~3月の時期に植物あるいは石炭燃焼の影響が卓越し、4~10月の期間には石油燃焼の影響が強くなったことを示していると言える。

異性体ではないがメチルフェナントレンとフェナントレンの存在比 (MP/P) も PAH の起源識別に広く用いられている。PAH は生成時の温度が高いほどアルキル置換体の割合が少なくなり、燃焼由来の PAH は一般的に1前後よりも低い MP/P 比を示す (Lima *et al.*, 2005)。濟州島の山岳大気エアロゾル中 PAH の

MP/P 比は0.3~1.1の範囲で燃焼由来の PAH に特徴的な値を示している (Fig. 3)。またほとんどの値が東京や北京で観測されたエアロゾル中 PAH の MP/P 比の値の範囲 (0.37~1.2; 熊田ほか, 2000; Kumata *et al.*, 2006; 森永ほか, 2000; Okuda *et al.*, 2002) にあり、都市域と同じ種類の発生源からの影響を示す結果であると言える。石炭燃焼や樹木燃焼に由来する PAH の MP/P 比はそれぞれ~0.2, ~0.3であるとされている (Lima *et al.*, 2005)。濟州島の MP/P 比は7月下旬の試料をのぞくと冬期にやや低下し、石炭燃焼や樹木燃焼の影響が強まったことを示唆した。これは上述の Fl/Py や IP/IP + BgP 異性体比の季節変動と調和的である。ただし、夏期における MP/P 比の上昇の一部は、メチルフェナントレンとフェナントレンの気相分配の差によってもたらされた可能性もあるので注意が必要である。

Fig. 4にレボグルコサンとレテンの比の変動を示す。レボグルコサンがセルロースを含む植物バイオマス全般の燃焼で生成されるのに対しレテンはマツ科針葉樹植物の燃焼によって特異的に生成する (Simoneit, 2002) ので、この比の値が低いほどマツ科植物の燃焼の影響が強いことを示す。濟州島ハルラ山では5~8月の4試料 (HC50902, HC070702, HC072002, HC081302) でレボグルコサン/レテン比が115~300と最も低くなった。これはマツ科の樹木や針葉を用いた燃焼実験で求められたレボグルコサンとレテンの排出係数比 (約50~200; Hays *et al.*, 2002; Schauer *et al.*, 2001) とほぼ同等であることから、これらの試料へのバイオマス燃焼起源としてマツ科針葉樹が重要であったと言える。その他の試料でレボグルコサン/レテン比が高いのはマツ科以外の樹木や草本類が主要なバイオマス燃焼起源であったためだと考えられる。レボグルコサン/レテン比も気相分配や光化学過程の影響を受けるが、夏期に比が高くなる方向に作用するため、Fig. 4に示したような夏期<冬期という季節変化の要因とはなり得ない。逆に、燃焼実験で得られた排出係数比と同等のレボグルコサン/レテン比が観測されたことから、これら4試料は光化学過程の影響をほとんど受けない、局地的な燃焼のシグナルを反映していると考えられる。

同様の解析をレボグルコサン/PAH 比についても行うことができる。レボグルコサンは石油や石炭の燃焼では生成されない (Oros and Simoneit, 2000) ので、この比の値が低いと化石燃料燃焼の影響が強いこ

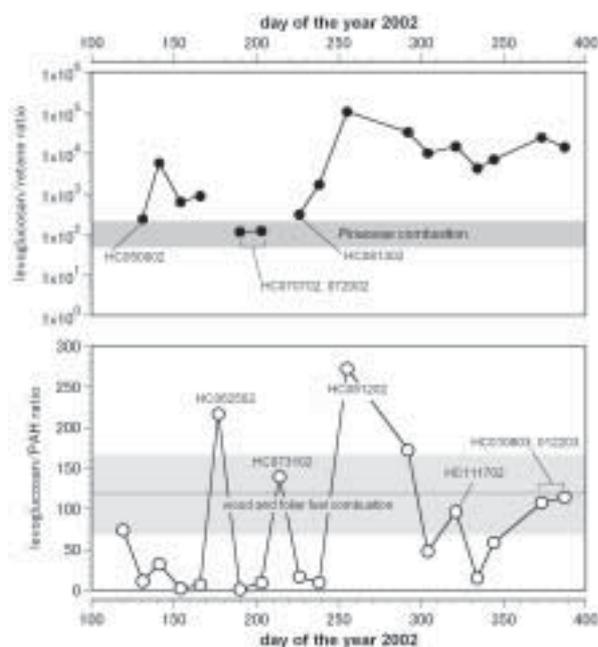


Fig. 4 Seasonal variations of (top) levoglucosan to retene and (bottom) levoglucosan to Σ PAH ratios in aerosol samples. The ranges of levoglucosan/retene ratios (gray hatched area) and averaged levoglucosan/PAH ratios with $\pm 1\sigma$ (the gray line and the light gray hatched area) observed in test burning of various types of wood and foliar fuels (Hays *et al.*, 2002; Schauer *et al.*, 2001) are also indicated in the respective panels.

とを示す。上述の燃焼実験ではレボグルコサンと3～6環式 PAH の排出係数比は約 120 ± 47 と報告されている (Hays *et al.*, 2002; Schauer *et al.*, 2001)。Fig. 4 に示すように夏期の試料の多くと一部の冬期試料 (HC103002, HC112902) は、このエンドメンバーに比べて十分に低いレボグルコサン/PAH 比をとっており化石燃料が主要な燃焼起源であったと言える。レボグルコサン/PAH 比が高かった秋～冬期 (HC 091202, HC101802, HC111702, HC010803, HC 012203) の試料は、PAH の Fl/Py 比や IP/IP+BgP 比の変動 (Fig. 3) もあわせると植物バイオマスの燃焼の影響を強く受けていたと判断される。夏期の試料 (HC062502, HC073102) でもレボグルコサン/PAH 比が高かったが (Fig. 4), Fl/Py 比や IP/IP+BgP 比 (Fig. 3) が石油燃焼の影響を示したことで矛盾する。レボグルコサンは PAH よりも大気中で安定な (Fraser and Lakshmanan, 2000) ため、日射や

光化学オキシダントの影響によって PAH が選択的に除去されてレボグルコサン/PAH 比が高くなった可能性がある。このことは、これらの2試料でレテンが検出されなかったこととも調和的である。

3.4 エアロゾルの輸送経路と燃焼生成分子マーカーの起源情報との関連

燃焼生成物質の発生源地域を推定するため、調査地上空に到達する空気塊の輸送経路を後方流跡線解析によって考察した。解析には国立環境研究所地球環境研究センターの CGER METEX (http://cgermetex.nies.go.jp/metex/index_jp.html, 2007年4月) を用いた。時間方向は後方、開始地点は試料採取地点とし、開始時間から12時間毎に3日間遡った地点まで等温位法で計算した。各試料の採取期間に相当する分の流跡線を重ね書きして発生源地域の推定に用いた。

PAH, バイオマス燃焼分子マーカー, あるいはそれらの組成に特徴的な変動が認められた試料の後方流跡線を Fig. 5 に示す。レテン濃度が急増した HC 050902 や、レテンに加えてデヒドロアビエチン酸も最大濃度となった HC072002 では、朝鮮半島～黄海沿岸あるいは済州島以南の東シナ海沿岸といった比較的狭い範囲からの空気塊が卓越し、かつ海上での滞留時間が長かった (Fig. 5c, e)。レボグルコサン/PAH 比がバイオマス燃焼の影響を示した夏～秋 (HC 091202～HC101802) には、モンゴル～朝鮮半島上空や河北～山東省上空を通る空気塊の影響が示された (Fig. 5g)。PAH やレボグルコサン, デヒドロアビエチン酸の濃度が上昇し、その組成が石炭やバイオマス燃焼の影響を示唆した冬期 (HC012502, HC 111702, HC010803) には偏西風の影響が強まり、中国内陸から河北, 山東省, 黄海を経る輸送経路が卓越していた (Fig. 5a, h, i)。また、夏期におけるレボグルコサン/PAH 比の極大時 (HC062502, HC 073102) には東シナ海沿岸部や東南アジア方面から輸送されてくる海洋性空気塊が卓越した (Fig. 5f)。このことは、HC062502, HC073102 の2試料において PAH の分解が特に進んだためにレボグルコサン/PAH 比が上昇したという3.3節の推論を支持している。

4. ま と め

韓国済州島ハルラ山西側の1100 m 高地における大気エアロゾル中燃焼生成有機分子を2002年1月～2003年1月にかけて観測した。燃焼過程全般の分子マー

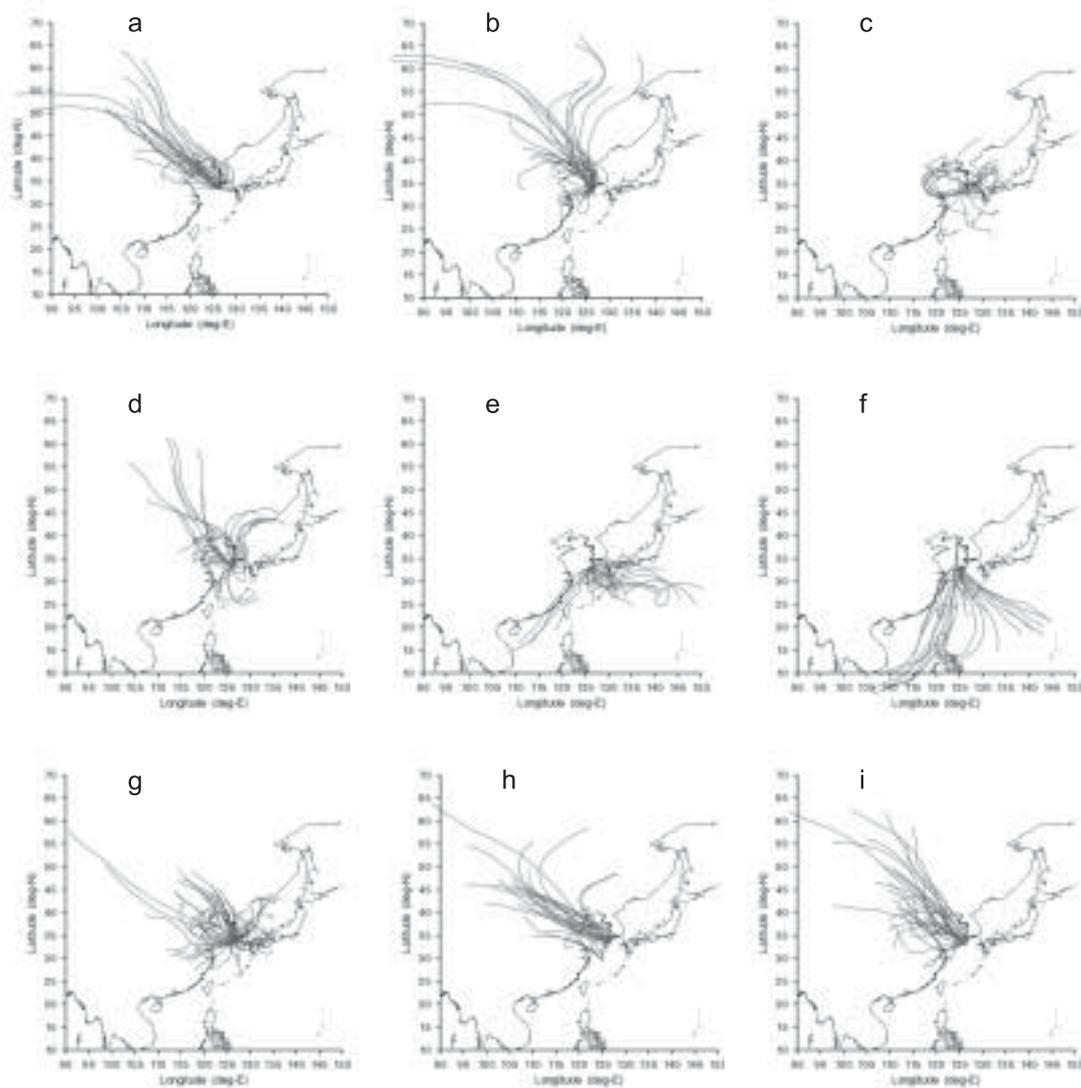


Fig. 5 Overlay of 3-days backward trajectory for the air arrived at the study site during collection of selected PM_{2.5} samples (a: HC012502, b: HC021802, c: HC050902, d: HC051902, e: HC072002, f: HC073102, g: HC091202, h: HC111702, i: HC010803). For the calculation, the METEX developed by the Centre for Global Environmental Research (CGER) and meteorological datasets from NCEP were used and isentropic model was adopted.

カーである PAH, 植物バイオマス全般の燃焼の分子マーカーであるレボグルコサンの濃度変動や組成比の変動から, 植物バイオマス燃焼に由来するエアロゾルが年間を通して濟州島上空に飛来しており, その濃度が秋~冬期に特に増大することが示された。5月と7月には針葉樹燃焼分子マーカーの特異的なシグナルが観測されたが, 光化学過程の影響が強まる時期であるにも関わらずマツ科植物燃焼のエンドメンバーと同等

のレボグルコサン/レテン比が観測されたこと, 後方流跡線が海上を通過する空気塊の影響を示したことなどを合わせると, 局地的な燃焼の影響を受けていると考えられた。一方, PAH 濃度が高く, 且つバイオマス燃焼の影響が強いと判断された9月と11月以降のエアロゾル中燃焼生成粒子の発生源地域は, 後方流跡線解析からモンゴル~朝鮮半島上空と河北~山東省上空を通る空気塊の影響が卓越していた。これらは光化学

過程の影響が弱まる時期であることから、後方流跡線が示す発生源地域からの燃焼のシグナルをある程度正確に反映していると判断される。以上の結果は、中国内陸での植物バイオマスの燃焼から発生するエアロゾルが少なくとも冬期の間には越境輸送され、済州島上空のエアロゾルの化学組成の変動に影響を与えている可能性を強く示唆している。

このような植物バイオマス燃焼由来のエアロゾルの長距離輸送と、近年、日本や中国の都市域で指摘されているバイオマス燃焼の重要性 (Kanke *et al.*, 2004; Kumata *et al.*, 2006; Wang and Kawamura, 2005) との関連や、東アジア地域全体の大気化学組成に及ぼす影響を今後明らかにしていく必要がある。

謝 辞

本研究は環境省地球環境研究総合推進費 B-02-08 「有機エアロゾルの地域規模・地球規模の気候影響に関する研究」を受けて行われ、一部科学研究費補助金基盤研究(B) (課題番号: 18310012) の助成を受けた。2名の匿名の査読者には丁寧な査読をしていただき、建設的なご指摘・ご意見を頂いた。ここに謝意を表す。なお、この論文の内容の一部は2006年地球化学会第53年会および日本地球惑星科学連合2007年大会で発表した。

文 献

- Behymer, T. D. and Hites, R. A. (1988) Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science and Technology* **22**, 1311-1319.
- Daisey, J. M., Cheney, J. L. and Liroy, P. J. (1986) Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modeling. *Journal of the Air Pollution Control Association* **36**, 17-33.
- Feng, J., Chan, C. K., Fang, M., Hu, M., He, L. and Tang, X. (2005) Impact of meteorology and energy structure on solvent extractable organic compounds of PM_{2.5} in Beijing, China. *Chemosphere* **61**, 623-632.
- Fraser, M. P. and Lakshmanan, K. (2000) Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. *Environmental Science and Technology* **34**, 4560-4564.
- Hays, M. D., Geron, C. D., Linna, K. J., Smith, N. D. and Schauer, J. J. (2002) Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. *Environmental Science and Technology* **36**, 2281-2295.
- Kanke, H., Uchida, M., Okuda, T., Yoneda, M., Takada, H., Shibata, Y. and Morita, M. (2004) Compound-specific radiocarbon analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from an urban reservoir. *Nuclear instruments and methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **223-224**, 545-554.
- 熊田英峰, 高田秀重, モハマド・パウジ・ザカリア (2000) 中国, 日本, マレーシアのエアロゾル中の多環式芳香族炭化水素組成. *Researches in Organic Geochemistry*, **15**, 13-25.
- Kumata, H., Uchida, M., Sakuma, E., Uchida, T., Fujiwara, K., Tsuzuki, M., Yoneda, M. and Shibata, Y. (2006) Compound class specific ¹⁴C analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ and PM_{1.1} aerosols from residential areas of suburban Tokyo. *Environmental Science and Technology* **40**, 3474-3480.
- Lima, A. L. C., Farrington, J. W. and Reddy, C. M. (2005) Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment - a review. *Environmental Forensics* **6**, 109-131.
- Mandalakis, M., Zebuhr, Y. and Gustafsson, O. (2004) Efficient isolation of polyaromatic fraction from aliphatic compounds in complex extracts using dimethylformamide-pentane partitionings. *Journal of Chromatography A* **1041**, 111-117.
- Martins, J. V., Artaxo, P., Lioussé, C., Reid, J. S., Hobbs, P. V. and Kaufman, Y. J. (1998) Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **103**, 32041-32050.
- Masclat, P., Mouvier, G. and Nikolaou, K. (1986) Relative decay index and sources of polycyclic

- aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment* **20**, 439–446.
- Mochida, M., Kawamura, K., Umemoto, N., Kobayashi, M., Matsunaga, S., Lim, H. -J., Turpin, B. J., Bates, T. S. and Simoneit, B. R. T. (2003) Spatial distributions of oxygenated organic compounds (dicarboxylic acids, fatty acids, and levoglucosan) in marine aerosols over the western Pacific and off the coast of East Asia: continental outflow of organic aerosols during the ACE-Asia campaign. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **108**, 3638.
- 森永茂生, 熊田英峰, 奥田知明, 高田秀重, モハマド・パウジ・ザカリヤ (2000) 東アジアのエアロゾルの有機地球化学的特徴. *エアロゾル研究*, **15**, 313–320.
- Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H. and Takada, H. (2002) Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Organic Geochemistry* **33**, 1737–1745.
- Okuda, T., Kumata, H., Naraoka, H. and Takada, H. (2004) Molecular composition and compound-specific stable carbon isotope ratio of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere in suburban areas. *Geochemical Journal* **38**, 89–100.
- Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T. (2000) Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* **7**, 515–536.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (2001) Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology* **35**, 1716–1728.
- Simoneit, B. R. T. (2002) Biomass burning -a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* **17**, 129–162.
- Simoneit, B. R. T., Kobayashi, M., Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H. -J., Turpin, B. J. and Komazaki, Y. (2004) Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]* **109**, D19S10/1.
- Wang, G. and Kawamura, K. (2005) Molecular characteristics of urban organic aerosols from Nanjing: A case study of a mega-city in China. *Environmental Science and Technology* **39**, 7430–7438.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. and Sylvestre, S. (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* **33**, 489–515.