報文

# 沖縄辺戸岬における有機エアロゾルの組成と季節変化: 2005~2006年に観測された多環芳香族炭化水素

佐藤 圭\*·田 中 友里愛\*\*<sup>,†</sup>·李 紅<sup>\*,‡</sup>

小川志保\*\*・畠山史郎\*<sup>\*,\*\*,§</sup> (2006年5月10日受付, 2007年9月11日受理)

## Distributions and seasonal changes of organic aerosols at Cape Hedo, Okinawa: polycyclic aromatic hydrocarbons observed during 2005-2006

Kei SATO<sup>\*</sup>, Yurie TANAKA<sup>\*\*,†</sup>, Hong LI<sup>\*,‡</sup>, Shiho Ogawa<sup>\*\*</sup> and Shiro HATAKEYAMA<sup>\*,\*\*,§</sup>

- \* National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba 305-8506, Japan
- \*\* University of Tsukuba,
  - 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8577, Japan
- Present address: Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.,
  3-1-135 Kasugade, Konohana-ku, Osaka 554-0022, Japan
- <sup>‡</sup> Present address: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Lishuiqiao, Anwai, Beijing 100012, China
- § Present address: Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

To study long-range transport of organic aerosols from East Asian countries to the East China Sea, 3- to 7-ring parental polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aerosols collected at Cape Hedo, Okinawa, Japan (128.3°E, 26.9°N) during 2005-2006 were analyzed by high performance liquid chromatography. The total PAH concentrations were 0.00-16.0 (av. 1.22) ng m<sup>-3</sup> during the entire period. The seasonal average of total PAH concentration increased between winter and spring and decreased in summer. It is interpreted that the pollutants are transported to Cape Hedo by the monsoons from the Asian Continent between winter and spring, whereas oceanic air mass is transported by the monsoons from the Pacific in summer. The benzo [a]pyrene to benzo[e]pyrene ratios were 0.23-0.98 (av. 0.48) in winter and were lower than that measured in East Asian cities, showing that PAHs observed at Cape Hedo are aged by the photochemical reactions proceeding during long-range transport. The average total PAH level measured at Cape Hedo was only 1/10-1/20 of those measured in Japanese cities, but a total PAH level comparable with the average levels in Japanese cities was recorded during a long-range transport event in March, 2006.

Key words: East Asia, organic aerosol, long-range transport, photochemical reaction

- \* 国立環境研究所アジア自然共生研究グループ 〒305-8506 つくば市小野川16-2
- \*\* 筑波大学大学院環境科学研究科 〒305-8577 つくば市天王台1-1-1
- <sup>↑</sup> 現在,住化分析センター医薬事業本部 〒554-0022 大阪市此花区春日出3-1-135
- \* 現在,中国環境科学研究院大気環境研究所 中国100012 北京市安外立水橋
- § 現在,東京農工大学大学院共生科学技術研究院 〒183-8509 府中市幸町3-5-8

## 1. はじめに

有機エアロゾルは気候・健康および視程に影響する と考えられており、その排出源・組成および輸送過程 の解明が望まれている (Houghton et al., 2001; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。特にアジア地域に ついては, 褐色雲 (ABC: atmospheric brown cloud) と呼ばれる有機物に富む粒子状汚染物質が注目を集め ており (Ramanathan et al., 2007), 周辺地域への影 響が懸念される。我々の研究室では,東アジアにおけ る汚染物質の輸送や輸送中の組成変性を調べるため に, エアロダインリサーチ社のエアロゾル質量分析計 (AMS) およびライダー (LIDAR: light detection and ranging)等の計測器を用いて、沖縄辺戸岬にお けるガスや粒子状の汚染物質の地上連続観測を2003 年から開始した(畠山ほか, 2006; Sugimoto et al., 2006; 高見ほか, 2006a)。沖縄は, 東シナ海と太平洋 に挟まれている。冬季および春季にはアジア大陸から の季節風の影響を受け、夏季には太平洋からの季節風 の影響を受ける。気候的な特徴から、特に冬や春にア ジア大陸からの汚染物質の輸送が頻繁になると予想さ れる。AMS を用いるとエアロゾルの化学成分濃度が 10分程度の高い時間分解能で測定されるため、輸送 イベントの詳細な解析が進むものと期待されるが、組 成の分子レベルの情報が得られないことや観測結果を 検証するためのデータの蓄積が少ないことが問題であ る。

本研究では、AMSの観測とは別に、辺戸岬で観測 される有機エアロゾルの中でも代表的な燃焼のトレー ス物質として知られる多環芳香族炭化水素 (PAH) 類に着目して分子レベルの分析を行う。これまでにア ジア太平洋地域で PAH 類を観測した例として,発生 源地域と仮定される東アジア諸都市 (Hayakawa et al., 2002; 河村, 2002; 2006; 熊田ほか, 2000; Okuda et al., 2006; Park et al., 2002; Simoneit et al., 2004; Tang et al., 2005; Wang et al., 2006; Zheng et al., 1997) や北太平洋地域 (兼保ほか, 2005; 河村, 2006) での観測がある。東アジアと北太平洋の中間領域で ある東シナ海の奄美大島・宮古島 (Kaneyasu and Takada, 2004) および済州島 (Lee et al., 2006; Simoneit et al., 2004) でも観測が行われている。従 来の結果と本研究の結果の比較は、辺戸岬で観測され る有機エアロゾルの排出源や発生源地域の推定に役立 つはずである。本研究では、辺戸岬における PAH 類

の組成と季節変化の観測・他の計測器の結果の活用お よび他地点における従来の PAH 類の結果との比較を 通じて,東アジア諸国から東シナ海への人為起源の有 機エアロゾル輸送を分子レベルの分析の立場から調べ ることを目的とする。

## 2.実 験

## 2.1 エアロゾル試料の採取

エアロゾルの採取は、国立環境研究所辺戸岬大気・ エアロゾル観測ステーション(高見ほか, 2006a)で 行われた。Fig. 1に示すように、観測場所は128.3°E 及び26.9°Nに位置し、上海から約850km、台北から 約650 km 離れている。2005年12月から2006年6月の 間に計4回の集中観測を行った。詳細な観測期間と平 均気温を Table 1に示す。エアロゾル粒子は、ハイボ リュームエアサンプラー(柴田科学製, HV-1000F) を用いて、あらかじめ500°Cで4時間加熱して有機物 を除去した石英繊維フィルター(アドバンテック製, QR-100) 上に捕集された。吸引速度は毎分1 m<sup>3</sup>だっ た。吸引時間は約12時間であり、昼間と夜間の観測 を交互に行った。エアロゾル採集後のフィルター試料 は実験室に運ばれ,前処理までの間-18°Cで保存さ れた。採集の前後にフィルターを秤量し、重量差と空 気の捕集体積から全浮遊粒子(TSP)濃度を決定し た。TSP 濃度は14~195  $\mu$  gm<sup>-3</sup>だった(Table 1)。



Fig. 1 Regional map showing sampling location (Cape Hedo) in the East China Sea and the source areas of four major air-mass trajectoes.

## Table 1 Summarized data of temperature, concentration of total suspended particles (TSP) and total PAH concentration ( $\Sigma$ PAH).

Period	Number of	Temperature <sup>a</sup>	TSP <sup>a,b</sup>	$\Sigma PAH^{a,b}$
(UTC)	samples	(°C)	$(\mu g \ m^{-3})$	(ng m <sup>-3</sup> )
12/6/05-12/15/05	18	16.5 ± 2.4	63 ± 27 (27–117)	$1.06 \pm 1.06$ (0.02-4.33)
3/16/06-3/21/06	11	17.9 ± 2.2	119 ± 55 (34–195)	3.44 ± 4.65 (0.38–16.02)
4/4/06-4/13/06	19	21.6 ± 2.0	61 ± 26 (25–110)	$0.45 \pm 0.28$ (0.09-1.15)
6/19/06-6/22/06	6	28.7 ± 1.9	15 ± 1 (14–17)	0.03 ± 0.06 (0.00-0.15)
Entire period	54	20.1 ± 4.5	68 ± 44 (14–195)	1.22 ± 2.42 (0.00–16.02)

<sup>a</sup>Value represents av. ± SD. <sup>b</sup>Values in parenthesis are minimum and maximum

#### 2.2 抽出と分離

フィルター試料を小片に切り刻み、超音波による抽 出を塩化メチレン (50~70 mL) にて3回 (各20 min), メタノール (60 mL) にて2回 (各20 min) 行った。 これを300 mLのナス型フラスコに移し、ロータリー エバポレーターで約3 mL に濃縮した。濃縮液を、石 英ウールを詰めた漏斗に通過させ, フィルターの断片 および不溶粒子を取り除いた。抽出液を20 mLのガ ラスバイアルに移し,窒素気流下で溶媒を蒸発した 後,1mLのヘキサンに溶かした。

Gogou et al. (1998) の方法に従って、シリカゲル カラムを用いたフラッシュクロマトグラフ (アルゴ ノート製, VacMaster-10) で試料の分離を行った。 ヘキサンに溶かした抽出物をシリカゲルカラムの上端 に移した。溶離液として(1)ヘキサン (15 mL)・(2)へ キサン/トルエン (5:3) (15 mL) · (3)ヘキサン/塩 化メチレン (1:1) (15 mL) · (4)ヘキサン/酢酸エチ ル (2:3) (20 mL) および(5)ギ酸/メタノール (4: 96) (20 mL) を流し、サンプル中の分子を極性ごと に第1~5画分に分離した。第1および第2画分の溶媒 を窒素気流下で蒸発させ、それぞれを1mLのアセト ニトリルに溶かし、PAH 類用分析試料とした。第3 ~5画分については,それぞれ20 mL のバイアルに移 し、アーカイブ試料として-18°Cで保存した。

#### 2.3 液体クロマトグラフ法による PAH の検出

第1および第2画分を、オートインジェクター付高 速液体クロマトグラフ(島津製作所製, LC-VP)で

Table 2 Molecular distributions and seasonal changes of PAHs in aerosols.

		Averaged co	ncentration (S	SD) (pg m <sup>-3</sup> )	
Compound	Dec., 2005	Mar., 2006	Apr., 2006	Jun., 2006	Entire
	<i>n</i> = 18	<i>n</i> = 11	<i>n</i> = 19	<i>n</i> = 6	n = 54
Phenanthrene (PHE)	80 (291)	590 (1369)	-	-	147 (658)
Anthracene (ANT)	1.8 (7.8)	36 (114)	-	-	8.0 (51.7)
Fluoranthene (FLT)	165 (174)	600 (846)	77 (56)	10 (25)	205 (435)
Pyrene (PYR)	211 (219)	581 (660)	141 (124)	14 (34)	240 (370)
Benz[a]anthracene (BaA)	38 (37)	75 (102)	3.8 (6.0)	-	29 (57)
Chrysene (CHR)	111 (87)	305 (326)	55 (36)	1.3 (3.3)	119 (182)
Benzo[e]pyrene (BeP)	81 (67)	243 (288)	34 (36)	-	88 (157)
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	151 (122)	386 (426)	51 (51)	-	147 (240)
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	53 (42)	128 (139)	18 (19)	-	50 (79)
Benzo[a]pyrene (BaP)	38 (39)	77 (77)	14 (15)	-	33 (48)
Dibenz[a,h]anthracene (DBA)	-	3.2 (10.7)	-	-	0.7 (4.8)
Benzo[g,h,i]perylene (BPE)	40 (40)	130 (152)	16 (29)	-	45 (85)
Indeno[1,2,3,c,d]pyrene (IND)	76 (63)	200 (224)	26 (24)	-	75 (125)
Coronene (COR)	-	51 (136)	6.4 (28.0)	-	12 (65)

分析した。分離カラムには, Hypersil Green PAH オ クタデシルシリカゲルカラム (スペルコ製, 4mm I.D.×15 cm×3 µm) を用いた。カラムオーブンの温 度は35℃に保たれた。移動相として蒸留水およびア セトニトリルを用いた。移動相の全流量を1 mL min<sup>-1</sup> にした。分析開始後の5分間にはアセトニトリル濃度 を50%に保ち、5~30分の間にはアセトニトリル濃度 を50%から100%まで直線勾配で増加させ、その後の 15分間にはアセトニトリル濃度を100%で保持した。 Sun et al. (1998) の手法に従い, 254および270 nm における吸収測定を紫外可視検出器(島津製作所製, SPD-10Avp) で行い, 分離した PAH 類を検出した。

Table 2に示した14種の PAH 類を分析対象に選ん だ。PAH 類の標準物質を用いて検量線を測定した。 全ての分子について吸光度と濃度との相関係数は0.98 以上だった。254 nm の場合, PAH 類の検出下限は 注入量ベースで2~102 pg だった。ブランクテストの 結果,クロマトグラム上に PAH 類のピークは検出さ れなかった。本研究における PAH 類の回収率を求め るために、有機物を除去した石英フィルターに14種 のPAH 類の等濃度混合アセトニトリル溶液(0.25 μg mL<sup>-1</sup>) をスパイクしてフィルターを分析した。第 1画分を分析したときの回収率は、3~5環の PAH 類 で26~89%, 6環以上の PAH 類についてはほぼ100% であった。PAH 類の大部分は第1画分に溶離した。

辺戸岬で採取したサンプル中の PAH 類濃度は,第1 画分の測定結果を回収率にて補正することによって求 めた。

#### 2.4 試薬

塩化メチレン・メタノール・ヘキサン・トルエン・ 酢酸エチル・ギ酸・アセトニトリルおよび蒸留水(和 光純薬製, HPLC グレード)を精製せずに用いた。 PAH 類の標準試料として,米環境保護庁(EPA)の 特定汚染物質(Priority pollutants)に指定された16 種の PAH 類の混合溶液(スペルコ製,>97%)・ベ ンゾ[e]ピレン(アルドリッチ製,99%)・コロネン (アルドリッチ製,99%)およびレテン(アルドリッ チ製,テクニカルグレード)を精製せずに用いた。

#### 結果と考察

#### 3.1 辺戸岬での PAH 類の分布と排出源

254および270 nm でモニターされた典型的なクロ マトグラムを Fig. 2に示す。化合物名として Table 2 に示された略号を以下の文中で用いる。PHE・FLT・ CHR および BbF のピークが特に強かった。サンプル ごとに外部標準法で14種の PAH 類を定量し,254お よび270 nm の定量結果は大差ないことを確認した。



Fig. 2 Chromatograms measured for aerosols collected on March 17, 2006 (UTC) : (a) monitor at 254 nm and (b) monitor at 270 nm. Peaks of phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), pyrene (PYR), chrysene (CHR), benzo[e]pyrene (BeP), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a] pyrene (BaP), indeno [1,2,3,c,d] pyrene (IND) and coronene (COR) are shown in figures.

14種の PAH 類全てに対して比較的感度が高い254 nmの定量結果を採用して大気中の PAH 類の濃度を 計算した。14種の PAH 類には3~4環のものが含まれ る。3~4環のPAH 類については、Table 1に示すよ うな通常の外気温では気相/粒子相の平衡が気相側に シフトしていることが知られる(Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。3~4環の PAH 類の定量結果には,気 相からフィルターに吸着される成分の寄与があるこ と、また同時に一旦フィルター上に捕集された PAH 類が揮発散逸してしまう可能性があることに注意が必 要である。以下ではこの点に留意しながら他のデータ との比較や議論を進めることにする。本研究では、14 種の PAH 類以外に、微量のアセナフテン・アセナフ チレンおよびフルオレン(いずれも3環の EPA 特定 汚染物質)も第2画分に検出された。しかし、これま でに東アジア地域で PAH 類を測定したほとんどの研 究では、主に気相に存在するこれら3種類の PAH 類 を定量していない。本研究では、以前の研究との総 PAH 濃度の比較のため、これらの PAH 類を定量の 対象から除外した。

14種類の PAH 類の濃度を期間毎に平均した結果と 全期間について平均した結果を示す(Table 2)。6月 の観測で測定された PAH 類の濃度は他の期間に比べ て低かったが、PAH 類の分布のパターンに系統的な 季節変化は見られなかった。全期間の平均は、観測し た PAH 類 が PHE・FLT・PYR・CHR お よ び BbF に富むことを示していた。観測された分布の特徴は, 都市域で一般的に観測されるような、主に燃焼に由来 する PAH 類の場合(河村, 2002)と一致する。大気 エアロゾル中には、燃焼由来の PAH 類の他に石油中 の PAH 成分がそのまま排出されることに由来する成 分もあることが知られる。石油の揮発によって排出さ れた成分には、本研究で検出したアルキル鎖を持たな い PAH (非アルキル PAH) 類だけでなくアルキル基 を持つ PAH (アルキル PAH) 類も含まれる。もし, アルキル PAH 類が辺戸岬のエアロゾル中に存在すれ ば、非アルキル PAH 類と同じ画分・保持時間領域に 同程度の感度で検出されるはずである。例えば3環の アルキル PAH 類の一つであるレテンは26.8分の保持 時間に溶出し,245 nm の吸収測定では構造が類似す る PHE の約1/2の感度で検出されることを確かめ た。しかし、沖縄で採集されたいずれのサンプルにつ いても、Fig. 2に示したのと同様に、非アルキル PAH 類以外の強いピークは見られなかった。辺戸岬で冬季

から春季に観測された PAH 類は,一般の都市大気で 観測される PAH 類と同じく,化石燃料やバイオマス の燃焼によって排出されたものに富むと考えられる。

#### 3.2 総 PAH 濃度と他地点との比較

14種類の PAH 類の濃度を合計して総 PAH 類濃度 を計算した。全期間を通じた総 PAH 濃度は,0.00~ 16.02 (平均1.22) ng m<sup>-3</sup>だった (Table 1)。昼間に 観測された総 PAH 濃度の平均 (1.38±3.02 ng m<sup>-3</sup>: 誤差は標準偏差)は,夜の場合 (1.07±1.61 ng m<sup>-3</sup>) と大差なかった。

Table 3に示すように、辺戸岬で測定された総 PAH 濃度を,アジア太平洋地域の別の場所で以前に測定さ れた結果と比較した。測定された PAH 類は研究ごと に異なるので、表には10種以上の主要な PAH 類を測 定した研究の結果だけを載せた。辺戸岬の平均値 (1.22 ng m<sup>-3</sup>) は、太平洋の父島の観測結果(0.07 ~0.11 ng m<sup>-3</sup>) よりも高く, 東シナ海の宮古島の結果 (0.44 ng m<sup>-3</sup>)・奄美大島の結果(0.45 ng m<sup>-3</sup>) およ び済州島の結果(3.7~4.0 ng m<sup>-3</sup>)と同じオーダー だった。東アジア諸都市で観測された総 PAH 濃度の 平均値(6.7~178 ng m<sup>-3</sup>)は済州島の結果よりもさ らに高かった。即ち、中緯度の東アジア都市域からの 距離の増加とともに観測される平均総 PAH 濃度が減 少していることが分かる。このことから、東アジア諸 都市を発生源とする PAH 類が東シナ海および太平洋 に長距離輸送され、光化学反応や気塊の混合の影響に よって発生源から離れるほど PAH 類の濃度が減少す ると予想される。しかし、中緯度の東アジア都市域に 近い観測所ほどたまたま観測所周辺からの PAH 類の

Table 3Total PAH concentrations measured in<br/>Asia Pacific region.

Site	Period	BaP/BeP <sup>a</sup>	Reference		
East China Sea					
Okinawa, Japan	Dec., 2005	0.23-0.98 (0.48)	This work		
Miyako, Japan	Winter, 1993-1994	0.49-0.59 (0.54)	Kaneyasu and Takada, 2004		
Amami, Japan	Winter, 1993-1994	0.32-0.73 (0.49)	Kaneyasu and Takada, 2004		
Gosan, Korea	Cold season, 2001-2004	0.34–2.36 (0.71)	Lee et al., 2006		
North Pacific					
Chichi-Jima, Japan	Winter, 2002-2003	0.04-0.16 (0.09)	Kaneyasu et al., 2005		
East Asian cities					
Tokyo	Winter, 1988-1989	0.86-1.23 (1.05)	Kawamura, 2002		
Sapporo, Japan	Winter, 2001-2002	0.50-0.80 (0.58)	Simoneit et al., 2004		
14 Chinese cities	Jan., 2003	0.42-1.33 (0.85)	Wang et al., 2006		
Beijing	Heating season, 2003-2005	- (0.86)	Okuda et al., 2006		
Hong Kong	Dec., 1993	0.28-0.63 (0.46)	Zheng et al., 1997		

<sup>a</sup>Value in parenthesis is average.

排出量が高い可能性もある。

3.3 BaP/BeP 指数と輸送中の光化学反応

もしも長距離輸送を経た PAH 類が辺戸岬で観測さ れているなら,輸送の間に PAH 類の光化学反応が進 んでいるはずである。BaPと BeP は自動車の排気ガ ス中におよそ1:1の比で存在する(Rogge *et al.*, 1993)。BaP の光酸化反応による大気寿命は BeP の 場合の約1/10と推定されている(Kalberer *et al.*, 2004)。大気寿命の違いに着目して,BaP/BeP 比が 光化学反応の進行の指標としてよく用いられる。BaP /BeP 比は発生源でほぼ1であり,光化学反応が進むと 0に近づく。Table 4に示すように,大陸からの季節風 の影響が強まる冬の辺戸岬の結果から求めた BaP/ BeP 比の平均は0.48だった。辺戸岬の結果は,太平 洋の父島の結果(0.09)に比べて高く,宮古島の結果

(0.54)・奄美大島の結果(0.49)および済州島の結 果(0.71)と同程度だった。また,辺戸岬の結果は, 発生源と考えられる東アジア諸都市の結果(0.46~ 1.05),よりも低かった。即ち,中緯度の東アジア都 市域から離れるほど観測される PAH 類の光化学反応 が進んでいた。辺戸岬で観測された PAH 類は長距離 輸送の間に光酸化されたものであると考えられる。

PAH 類の光化学反応の進行を示す別の観測結果と して,辺戸岬では ANT の濃度が低いことも挙げられ る。冬場の中国都市部では,ANT は同じ3環の PHE に対して2~48%程度存在することが知られる(熊田 ほか,2000; Okuda *et al.*,2006; Wang *et al.*,2006) が,辺戸岬の12月の結果では0~3%(平均0.8%)で あった。気相 OH ラジカル反応による ANT の大気寿

Table 4BaP to BeP ratios measured during winter<br/>season in Asia Pacific region.

Site	Period	BaP/BeP <sup>a</sup>	Reference	
	East Ch	iina Sea		
Okinawa, Japan	Dec., 2005	0.23-0.98 (0.48)	This work	
Miyako, Japan	Winter, 1993-1994	0.49-0.59 (0.54)	Kaneyasu and Takada, 200	
Amami, Japan	Winter, 1993-1994	0.32-0.73 (0.49)	Kaneyasu and Takada, 200	
Gosan, Korea	Cold season, 2001-2004	0.34-2.36 (0.71)	Lee et al., 2006	
North Pacific				
Chichi-Jima, Japan	Winter, 2002-2003	0.04-0.16 (0.09)	Kaneyasu et al., 2005	
	East Asi	an cities		
Tokyo	Winter, 1988-1989	0.86-1.23 (1.05)	Kawamura, 2002	
Sapporo, Japan	Winter, 2001-2002	0.50-0.80 (0.58)	Simoneit et al., 2004	
14 Chinese cities	Jan., 2003	0.42-1.33 (0.85)	Wang et al., 2006	
Beijing	Heating season, 2003-2005	- (0.86)	Okuda et al., 2006	
Hong Kong	Dec., 1993	0.28-0.63 (0.46)	Zheng et al., 1997	

"Value in parenthesis is average.

命(1.5 h)は PHE の場合(11 h)よりも短いことが
 室内実験から決定されており(Brubaker and Hites,
 1998),光化学反応が進行すると ANT/PHE 比が低下
 すると予想される。発生源地域の結果に比べて ANT/
 PHE 比が低いことからも,辺戸岬で観測された PAH
 類が長距離輸送の間に光酸化されたものであると考えられる。

これまでの発生源地域における PAH 類の観測 では、PAH 類の組成分布から様々な発生源(例えば、 化石燃料の燃焼・バイオマス燃焼および石油の揮 発)からの排出の寄与が詳細に検討されてきた

(Hayakawa et al., 2002; Tang et al., 2005)。しか し,辺戸岬で観測される組成分布のプロフィルは,光 化学反応の影響があるために,発生源の分布と直接比 較できないと考えられる。従って,本研究では,PAH 類の組成分布に基づく排出源の種類に関する詳細な議 論を行わなかった。

本研究の観測期間中の3~5月の間,辺戸岬と長崎 県の福江島でAMSによるエアロゾルの同期観測が行 われた(高見ほか,2006b)。東アジア諸都市から見 て季節風の下流側にある辺戸岬ではエアロゾル中の酸 化有機物/全有機物の濃度比の平均(0.16±0.08) が、上流側にある福江島の結果(0.09±0.05)と同程 度かやや高かった。彼らは、この結果と気塊の履歴推 定から、辺戸岬では長距離輸送中の光化学反応によっ て有機物から酸化有機物への変換が進んでいると示唆 した。本研究の BaP/BeP 指数の結果は、エアロゾル の有機成分に関する高見ほか(2006b)の結論を支持 している。

#### 3.4 流跡線解析と PAH 類の発生源地域

本研究で測定された季節ごとの総 PAH 濃度の平均 値(Table 1)には、3月(3.44 ng m<sup>-3</sup>)>12月(1.06 ng m<sup>-3</sup>)>4月(0.45 ng m<sup>-3</sup>)>6月(0.03 ng m<sup>-3</sup>)の 関係があった。総 PAH 濃度は冬季および春季に高く 夏季に低かった。冬から春の沖縄はアジア大陸からの 季節風による汚染物質の輸送影響を受け、夏の沖縄は 太平洋からの季節風によって海洋性の清浄な空気の影 響を受けていると考えられる。気塊の履歴推定のた め、NOAA HYSPLIT 4モデル(Draxler et al., 2007) を用いて後方流跡線を計算した。流跡線解析の結果を Fig. 3に示す。12月および3月には北西季節風の影響 でアジア大陸に起源を持つ気塊が沖縄に到達する日が 卓越した。沖縄では黄砂現象が測定されることがある が(高見ほか, 2006a),辺戸岬に設置されたライダー



Fig. 3 Results of 4-day back-trajectory analyses for observations in (a) December, (b) March, (c) April and (d) June.

で,観測期間中の3月19日(UTC)に黄砂現象が観測 された(Sugimoto et al., 2006)。ライダーの観測結 果も,3月にアジア大陸から気塊が輸送されたことを 示していた。一方,6月には太平洋に起源を持つ気塊 が沖縄に到達した。4月には移動性高気圧の影響で, 東アジア諸国および太平洋からの気塊がどちらも沖縄 に到達した。4月の総 PAH 濃度が12および3月の場合 よりも低かったのは,東アジア諸国からの気塊だけで なく太平洋からの気塊も沖縄に流入したためと解釈さ れる。以上に述べた流跡線解析の結果は典型的な沖縄 付近の気候の季節変化から理解できる。特にアジア大 陸から沖縄への輸送が卓越する12月および3月に辺戸 岬で観測された総 PAH 濃度の平均値が高かったこと から,アジア大陸が辺戸岬で測定される PAH 類の主 要な発生源地域であることが確かめられた。

辺戸岬で観測される PAH 類への発生源地域ごとの 寄与を詳しく調べるために,流跡線解析の結果に基づ いて,採集試料ごとの発生源地域を中国南部(SC)・ 中国北部(NC)・日本韓国(JK)および太平洋(PA) の4つに分類した(Fig. 1)。総 PAH 濃度の測定結果 を,分類された発生源地域ごとに統計処理した結果を Fig. 4に示す。総 PAH 濃度の平均値には,NC(2.51 ng m<sup>-3</sup>) >SC(1.69 ng m<sup>-3</sup>) >JK(0.30 ng m<sup>-3</sup>) >PA(0.21 ng m<sup>-3</sup>)の関係があり,発生源が NC に 分類された気塊の総 PAH 濃度が最も高く,PA の場 合が最も低かった。PA の総 PAH 濃度の平均値は, 海洋性のエアロゾルが支配的と考えられる父島の結果



Fig. 4 Total PAH Concentrations plotted as a function of source area. Numbers shown together with source area are numbers of used data.

(0.07~0.11 ng m<sup>-3</sup>) に近かった。他方, SC・NC および JK の東アジア諸国から沖縄へ気塊が流入する と突出して高濃度の PAH 類が観測される場合があっ た。Fig. 4には発生源ごとの総 PAH 濃度の最大値お よび最小値も示してある。NC の総 PAH 濃度の最大 値(16.0 ng m<sup>-3</sup>)は、3月17日(UTC)に観測され たものであり、全データの最大値でもある。これは、 暖房期の中国北部の大都市で東アジア諸国の他の都市 よりも一桁高い総 PAH 濃度(>~100 ng m<sup>-3</sup>)が報 告されていること(Wang et al., 2006; Okuda et al., 2006)と符合する。以上の解析から、辺戸岬で観測 される PAH 類には東アジア諸国から輸送されたもの が寄与し、中でも暖房期の中国北部地域からの寄与が 高いと考えられる。

#### 4.まとめ

本研究では、沖縄辺戸岬で観測されたエアロゾル中 の3~7環の非アルキル PAH 類を, 高速液体クロマト グラフ法で分析した。総 PAH 濃度は, 0.00~16.0 (平 均1.22) ng m<sup>-3</sup>だった。本研究で測定された季節ごと の総 PAH 濃度の平均値は、冬や春に高く夏に低かっ た。辺戸岬のライダーで黄砂現象が観測された3月 に、全期間中最大の総 PAH 濃度が観測された。冬か ら春の沖縄はアジア大陸からの季節風による汚染気塊 の影響を受け、夏の沖縄は太平洋からの季節風による 海洋性気塊の影響を受けていると解釈される。冬場の BaP/BeP比は0.23~0.98(平均0.48)だった。この 値は東アジア諸都市で測定された結果よりも低く、辺 戸岬で観測された PAH 類の光化学反応が輸送中に進 行していると考えられる。本研究の結果から、沖縄の 平均 PAH レベルは国内都市部の場合の1/10~1/20と 低いものの、2006年3月17日の輸送イベントでは国内 都市部の平均レベルに匹敵する総 PAH 濃度が観測さ れた。しかし、このイベントについては通常の汚染輸 送イベントに比べて特異的に濃度が高かった可能性も ある。今後,長期観測によって,長距離輸送に由来す る PAH 類の濃度や頻度を詳しく調べたいと考えてい る。

#### 謝 辞

北海道大学の河村公隆教授には分析前処理に関する 有益なご助言をいただいた。本研究所の長谷川就一博 士にはフィルター秤量へご協力いただいた。本研究所 の高見昭憲博士および猪俣敏博士には本稿をまとめる にあたり議論に加わっていただいた。以上の方々に感 謝の意を表する。本研究は環境省地球環境研究総合推 進費(C-051:平成17~19年度)の支援の下で行わ れた。

### 文 献

- Brubaker, W. W., Jr. and Hites, R. A. (1998) OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 915–921.
- Draxler, R., Stunder, B., Rolph, G. and Taylor, A. (2007) HYSPLIT4 Version 4.8. http://www.arl. noaa.gov/ready/hysplit4.html.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. Jr. (2000) Airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives: Atmospheric chemistry and toxicological implications. In: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press 436– 546.
- Gogou, A. I., Apostolaki, M. and Stephanou, E. G. (1998) Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: onestep flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* **799**, 215–231.
- 畠山史郎,高見昭憲,三好猛雄,王 偉(2006)中 国から東シナ海を経て沖縄まで輸送されるエアロ ゾル中の主要イオンの関係.エアロゾル研究, 21,147-152.
- Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R. and Toriba, A. (2002) Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan. Atmospheric Environment 36, 5535–5541.
- Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K. and Johnson, C. A. (2001) Climate Change 2001: The Scientific Basis (Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the

Intergovernmental Panel on Climate Change). Cambridge University Press, 1–881.

- Kalberer, M., Henne, S., Prevot, A. S. H. and Steinbacher, M. (2004) Vertical transport and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an Alpine Valley. *Atmospheric Environment* 38, 6447–6456.
- 兼保直樹,古賀聖治,高田秀重,熊田英峰(2005) 海洋上の有機エアロゾルに対する人間活動の影響 およびその放射強制力の評価.環境省地球環境研 究総合推進費終了研究成果報告書 有機エアロゾ ルの地球規模・地域規模の気候影響に関する研究 (B-8:平成14~16年度).環境省,19-33.
- Kaneyasu, N. and Takada H. (2004) Seasonal variations of sulfate, carbonaceous species (black carbon and polycyclic hydrocarbons), and trace elements in fine atmospheric aerosols collected at subtropical islands in the East China Sea. Journal of Geophysical Research Atmospheres 109, D06211, doi:10.1029/2003 JD004137.
- 河村公隆(2002) 有機エアロゾル.秋元肇・河村公 隆・中澤高清・鷲田信明編,対流圏大気の化学と 地球環境.学会出版センター, 183-197.
- 河村公隆(2006)大気中に存在する有機エアロゾル の組成分布と変質.地球化学,40,65-82.
- 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.
- Lee, J. Y., Kim, Y. P., Kang, C. -H., Ghim, Y. S. and Kaneyasu, N. (2006) Temporal trend and longrange transport of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons at Gosan in northeast Asia between 2002 and 2004. Journal of Geophysical Research – Atmospheres 111, D11303, doi: 10.1029/205 JD006537.
- Okuda, T., Naoi, D., Tenmoku, M., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Lei, Y., Jia, Y. and Zhang, D. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Beijing, China, measured by aminopropylsilane chemically-bonded stationary-phase column chromatography and HPLC/fluorescence detection. *Chemosphere* 65, 427-435.