

## 東広島における大気エアロゾル抽出水中の ヒドロキシルラジカルの光化学的生成および消失機構

近藤 宏 壮\*・智 和 正 明\*・\*\*・佐久川 弘\*

(2008年6月30日受付, 2009年1月12日受理)

### Photochemical formation and scavenging mechanisms of hydroxyl radical in water-extracts of atmospheric aerosol collected in Higashi-Hiroshima, Japan

Hiroaki KONDO\*, Masaaki CHIWA\*・\*\* and Hiroshi SAKUGAWA\*

- \* Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University,  
1-7-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8521, Japan  
\*\* Department of Forest and Forest products Sciences, Faculty of Agriculture,  
Kyushu University, 394 Tsubakuro, Sasaguri, Fukuoka 811-2415, Japan

In order to identify sources and sinks of hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) existing in atmospheric aerosols, we measured photochemical formation rates, scavenging rate constants and steady-state concentrations of  $\cdot\text{OH}$  in water-extracts of atmospheric aerosols collected during August 2003 to May 2007 in Higashi-Hiroshima, Hiroshima Prefecture, Japan. Aerosol samples ( $n = 41$ ) were collected using a low volume air sampler and extracted with pure water.  $\cdot\text{OH}$  photoformation rates normalized by air-volume were in range of 0.02 to 1.91  $\text{nmol h}^{-1} \text{m}^{-3}$  (mean = 0.33  $\text{nmol h}^{-1} \text{m}^{-3}$ ). The photo-Fenton reaction was a dominant source of  $\cdot\text{OH}$ , which accounted for 49% (mean) of total  $\cdot\text{OH}$  photoformation. Unidentified sources that were accounted for 33% (mean) could be organic compounds, such as humic-like substances, estimated by analysis of absorbance and 3D-excitation and emission matrix of the water-extract. Ranges of scavenging rate constants and steady-state concentrations of  $\cdot\text{OH}$  determined were  $(0.89\text{-}4.5) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  and  $(2.6\text{-}13) \times 10^{-16} \text{ M}$ , respectively, in the water-extracts. Inorganic compounds such as chloride were minor scavengers (mean = 1%) and organic compounds would be major sinks. These results suggested that photoformed  $\cdot\text{OH}$  could play a major role in aqueous phase oxidation of organic matter occurring in atmospheric aerosol.

**Key words:** Aerosol, Hydroxyl radical, Photo-Fenton reaction, Photochemical formation, Scavenging

### 1. はじめに

大気中においてヒドロキシルラジカル (以下 $\cdot\text{OH}$ ) は最も強力な酸化剤の一つであり, 様々な物質の寿命

を決定している (Thompson, 1992)。これまでの多くの関心が $\cdot\text{OH}$ の気相反応に集中していたが, 近年大気液相 (雲水, 露水, 雨水) 中においても $\cdot\text{OH}$ が光化学的に生成し, 様々な物質の酸化に関与していることが報告されている (Arakaki and Faust, 1998; 新垣ほか, 1998; Faust and Allen, 1993)。大気エアロゾルは凝結核として大気中の水蒸気を取り込むため, 水溶性成分の溶解した微小な水溶液と考えることもで

\* 広島大学大学院生物圏科学研究科  
〒739-8521 広島県東広島市鏡山1-7-1  
\*\* 九州大学大学院農学研究院  
〒811-2415 福岡県糟屋郡篠栗町津波黒394

きる。例えば, Oum *et al.* (1998) はチェンバー実験において相対湿度86%の空气中で潮解した塩化ナトリウム粒子を用い, 液相中での $\cdot\text{OH}$ と $\text{Cl}^-$ の反応による $\text{Cl}_2$ ガス生成を示した。

野外における大気エアロゾルを微小な水溶液と仮定し, 推定された液相中 $\cdot\text{OH}$ 光化学的生成速度は, 北極圏や中緯度沿岸海洋域において $10^2$ - $10^3 \mu\text{M h}^{-1}$  (大気体積で規格化した $\cdot\text{OH}$ 生成速度に換算すると $0.008 \sim 0.092 \text{ nmol h}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ) であったと報告されている (Anastasio and Newberg, 2007; Anastasio and Jordan, 2004)。これらの値はこれまでに報告されている中緯度地域の雲水, 露水および雨水中における液相中 $\cdot\text{OH}$ 光化学的生成速度の最大値 (それぞれ $3.0, 5.18, 1.31 \mu\text{M h}^{-1}$ ) (Nakatani *et al.*, 2001; 新垣ほか, 1998; Faust and Allen, 1993) より数百倍大きい。

これまでにエアロゾル中における光化学的 $\cdot\text{OH}$ 生成源として硝酸イオンが数十%を占めることが報告されており, それ以外に亜硝酸, 光フェントン反応および有機化合物の寄与が示唆されている (Anastasio and Newberg, 2007; Arakaki *et al.*, 2006; Anastasio and Jordan, 2004)。なかでも光フェントン反応は他の大気液相と同様にエアロゾル中における重要な生成源の一つであると考えられるが, 我々が知る限り定量的な評価は行われていない。

一方, 大気エアロゾル中において $\cdot\text{OH}$ は臭化物イオン, 塩化物イオン, 有機化合物などと反応し $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , 揮発性有機物を生成し, 大気中に放出することが示唆されている (Matthew *et al.*, 2003)。 $\cdot\text{OH}$ とこれらの化合物との反応速度は,  $\cdot\text{OH}$ の定常状態濃度 ( $[\cdot\text{OH}]_{ss}$ ) に比例する。雨水, 露水中の $[\cdot\text{OH}]_{ss}$ についてはいくつかの報告例がある (たとえば, 雨水:  $7.9 \times 10^{-16} \text{ M}$ , 露水:  $10.2 \times 10^{-16} \text{ M}$ , 新垣ほか, 1999a)。しかしながら, 今日まで大気エアロゾル中での $[\cdot\text{OH}]_{ss}$ の実験的測定は限られており, 中緯度沿岸海洋地域における値 ( $(3.8 \pm 2.8) \times 10^{-16} \text{ M}$ ) のみが報告されている (Anastasio and Newberg, 2007)。

本研究では, 広島県東広島市において約4年間大気エアロゾルを採取し, その抽出水の $\cdot\text{OH}$ 生成速度および消失速度定数の測定を行い, その生成・消失機構について検討を行ったので報告する。なお, 本研究では光フェントン反応に由来する $\cdot\text{OH}$ 生成寄与率を推定するために Nakatani *et al.* (2007) の方法を適用し, デフェロキサミンメシル酸塩 (DFOM) を反応

試薬として用いた。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

試薬の調製には超純水 ( $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ , 日本ミリポア, Milli-Q Plus) を用いた。イオンクロマトグラフ用標準試料として, 塩化ナトリウム, 亜硝酸ナトリウム, 硫酸カリウム, シュウ酸ナトリウムはナカライテスクから販売されている特級試薬を, 硝酸カリウムと塩化アンモニウムは片山化学工業から販売されている特級試薬を用いた。誘導結合型プラズマ原子発光分析計 (ICP-AES) 用の鉄, ナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウム標準溶液 (1000 ppm) は片山化学工業から販売されている原子吸光分析用標準試薬を用いた。デフェロキサミンメシル酸塩 (以後DFOM,  $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_8 \cdot \text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$ ) ( $\sim 95\%$ ) はシグマアルドリッチジャパンを用いた。その他本文に特に記載していないものは特級以上の品質の試薬を使用した。

### 2.2 大気エアロゾル試料採取

大気エアロゾル試料採取は広島県東広島市広島大学東広島キャンパス総合科学部屋上 (地上高30 m, 北緯34度24分, 東経132度42分) にて, 2003年8月から2007年5月にかけて行った (春3~5月9試料, 夏6~8月10試料, 秋9~11月12試料, 冬12~2月10試料の計41試料)。東広島市は人口約18万人の中規模都市であり, 同キャンパスは市街地および主要幹線道路 (国道2号線) より数 km 離れた場所に位置している。大気エアロゾルバルク試料の採取はロウボリウムエアサンブラを用いたフィルターパック法により行った (Chiwa *et al.*, 2008)。ロウボリウムエアサンブラ (流量約 $16 \text{ L min}^{-1}$ ) は, エアポンプ (イワキ, APN-215) およびフィルターホルダー (Nilu, NL-20) で構成されており, 石英繊維フィルター (アドバンテック東洋, QR-100,  $\phi 47 \text{ mm}$ ) 上にバルクエアロゾルを採取する。フィルターホルダーはアルミホイルで遮光した。試料採取期間は1試料につき3~8日間である。流量は積算流量計 (堀場エステック, SEF-21A) を用いて測定した。フィルターパック法によるエアロゾルの採取には, サンプル期間や試料採取後においてフィルター上におけるガス-粒子変換反応などによるエアロゾルの変質 (アーティファクト) が知られており,  $\cdot\text{OH}$ 生成・消失源物質もまた変質する可能性がある。しかしながら, エアロゾル採取の際のアー

ティファクトは気象条件や観測方法（例えばサンプリング流量など）に大きく影響を受けるため、定量的に評価することは難しい（Chiwa *et al.*, 2008）。また、フィルターパック法はアーティファクトの影響が小さいといわれる拡散デニューダー法との比較において、線形回帰分析の結果、硫酸イオン ( $r^2=0.98$ ) や硝酸イオン ( $r^2=0.79$ ) 濃度においてよい相関を示しており（Sickles *et al.*, 1999）、取り扱いが簡便でもあるため、本実験においてこの方法を採用した。

### 2.3 抽出

エアロゾル試料を採取したフィルター一枚をふた付のポリエチレン製容器に入れ60 mLの超純水を加えた後、暗所で振とう機を用いて3時間振とう抽出を行った。振とう後、エアロゾル抽出水を保留粒径0.45  $\mu\text{m}$ のシリンジフィルター（日本ボール、エキクロディスク25）を用いてろ過した後、アルミホイルで遮光したポリエチレン製の容器に入れ冷蔵庫（4°C）にて保存した。 $\cdot\text{OH}$ 生成速度および消失速度定数の測定はエアロゾル抽出水を超純水で1~4倍に希釈し、抽出後直ちに行った。また、ブランク試料も試料採取毎に同様の手順で作成した。

### 2.4 エアロゾル抽出水の化学分析

エアロゾル抽出水中の陰イオン濃度の定量は、陰イオン交換カラム（Dionex, Ionpack AS11）を装着したDionex製イオンクロマトグラフ（DX-500）を用いた。測定は2 mL  $\text{min}^{-1}$ の流量で溶離液に水酸化ナトリウム水溶液を用いたグラジエント分析で行った。アンモニウムイオンの測定には横河アナリティカルシステムズ製イオンクロマトグラフ（IC-7000）を用いた。測定は陽イオン交換カラム（横河アナリティカルシステムズ, ISC-C15）、溶離液1 mM 硝酸、流量1 mL  $\text{min}^{-1}$ で行った。アンモニウムイオン以外のナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンおよびマグネシウムイオン濃度および可溶性鉄濃度は誘導結合プラズマ原子発光分析計（ICP-AES, Perkin Elmer, Optima 3000）を用いて定量した。pHの測定はガラス電極（堀場製作所, 6366-10c）を用い、pH標準溶液（pH 6.86および4.01）で校正した。過酸化水素の測定には

-ヒドロキシフェニル酢酸二量法法を利用したポストカラム-高速液体クロマトグラフ（HPLC）法（佐久川ほか, 2006）を用いた。過酸化水素の検出限界値は20 nMであった。溶存有機炭素（DOC）濃度は全有機炭素計（島津製作所, TOC-5000A）を用いて測定した。エアロゾル抽出水中の有

機物の吸光特性を調べるため、紫外可視吸光スペクトルおよび波長313 nmでの吸光度（Abs<sub>313</sub>）を紫外可視分光光度計（島津製作所, UV-2400PC）に光路長1 cmの石英製角セルを用い、超純水を対照として測定を行った。エアロゾル抽出水中の蛍光性有機物を調べるため、3次元励起蛍光マトリクス（3D-EEM）を蛍光光度計（日立製作所, F-4500）を用いて測定した。測定はスリット幅10 nm、励起/蛍光波長間隔5 nmで行い、キニーネ硫酸溶液（2.8  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 硫酸酸性, pH 2）の励起蛍光波長350/450 (nm) 付近の最大蛍光強度を25 fluorescence unit（以下 flu と記述）として標準化した。

### 2.5 光照射装置

光照射には太陽光シミュレーター（Oriol, model 81160-1000）を用いた。この装置は300 W Xe ランプを光源とし、光学フィルター（Oriol, AM 0およびAM 1.0）により300 nm以下の波長をカットしている。実験毎に化学光量計である2-ニトロベンズアルデヒド（2NB）の光分解速度定数（ $J_{2\text{NB}}$ ）を用いて光強度を測定した（Anastasio and Newberg, 2007; Arakaki and Faust, 1998; 新垣ほか, 1998）。2NBは紫外可視吸光検出器（島津製作所, SPD-10A, 波長260 nm）を用いたHPLC法により測定した。測定は溶離液が60%, アセトニトリル/40%, 超純水 (v/v), 流量1.0 mL  $\text{min}^{-1}$ （島津製作所, 送液ポンプ, LC-10Ai）で分離はオクタデシルカラム（Supelco, SUPELCOSIL LC-18）で行った。

### 2.6 $\cdot\text{OH}$ 生成速度

$\cdot\text{OH}$ 生成速度の測定は、ベンゼントラップ-HPLC法を用いて行った（新垣ほか, 1998）。これは試料に濃度が1.2 mMになるようにベンゼンを加え、 $\cdot\text{OH}$ との反応生成物であるフェノールをHPLC法にて定量する方法である（式1）。



フェノール濃度は、2NBの測定と同条件のHPLCに蛍光検出器（島津製作所, RF-10A<sub>XL</sub>, Ex 270/Em 298 (nm))を用いて定量した。Fig. 1に示したように、試料への光照射時間に対するフェノール濃度の変化量（ $R_{\text{phenol}}$ ）から次式を用いてエアロゾル抽出水中の $\cdot\text{OH}$ 生成速度（ $R_{\text{OH, EXT}}$ ,  $\mu\text{M h}^{-1}$ ）を求めた。

$$R_{\text{OH, EXT}} = \left( \frac{R_{\text{phenol}}}{Y_{\text{phenol}} \times F_{\text{benzene, OH}}} \right) \times \left( \frac{J_{2\text{NB, SUN}}}{J_{2\text{NB, EXP}}} \right) \quad (2)$$

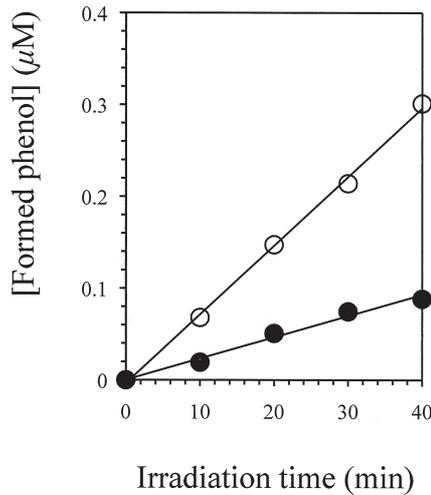


Fig. 1 An example of  $\cdot\text{OH}$  photoformation in water-extract of aerosol. Symbols indicate photoformed phenol concentrations with (closed circle) or without (open circle)  $10\ \mu\text{M}$  DFOM in water-extract of aerosol sample #051101-07.

ここで、 $Y_{\text{phenol}}$ はこの反応におけるフェノールの反応収率 ( $75 \pm 7\%$ ; Arakaki and Faust, 1998)を示す。 $F_{\text{benzene, OH}}$ は生成した $\cdot\text{OH}$ が試料中のベンゼンと反応する割合を示す。式3によって各々の試料の消失速度定数から求めた $F_{\text{benzene, OH}}$ は平均 $0.98 \pm 0.012$  (範囲  $0.95 \sim 0.99$ ,  $n=13$ )であったが、本研究では $F_{\text{benzene, OH}}=1$ として計算した。

$$F_{\text{benzene, OH}} = \frac{k_{\text{OH, benzene}} \times [\text{benzene}]}{k_{\text{OH, benzene}} \times [\text{benzene}] + \Sigma k'_{\text{OH}}} \quad (3)$$

ここで、試料に加えたベンゼン濃度  $[\text{benzene}]$  は  $1.2 \times 10^{-3}\ \text{M}$ 、ベンゼンと $\cdot\text{OH}$ の反応速度  $k_{\text{OH, benzene}}$  は  $7.8 \times 10^9\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}$  (Buxton *et al.*, 1988)。 $\Sigma k'_{\text{OH}}(\text{s}^{-1})$ は試料における見かけ上の $\cdot\text{OH}$ 消失速度定数である。太陽光シミュレーターの光強度  $J_{2\text{NB, EXP}}$ は実験毎に測定を行い、広島県東広島市 (北緯34度)における5月1日正午 (快晴)の自然太陽光強度である  $J_{2\text{NB, SUN}} = 0.00929\ \text{s}^{-1}$ に規格化した (新垣ほか, 1998)。 $R_{\text{OH, EXT}}$ の測定誤差はエアロゾル抽出水試料#060127-02 (サンプリング年月日)の測定から求めたところ、約  $\pm 10\%$  ( $n=4$ )であった。また、各試料について測定は1回しか行っていない。

$R_{\text{OH, EXT}}$ は次式により大気体積で規格化した。

$$R_{\text{OH, air}} = \frac{R_{\text{OH, EXT}} \times v \times a}{V} \quad (4)$$

ここで、 $v(\text{L})$ は抽出に用いた超純水の容量 ( $0.06\ \text{L}$ )、 $a$ は希釈率 ( $1 \sim 4$ )、 $V(\text{m}^3)$ は大気体積を示す。 $R_{\text{OH, air}}(\text{nmol h}^{-1}\ \text{m}^{-3})$ は単位大気体積中のエアロゾル水溶性成分がすべて液相に溶解した場合の $\cdot\text{OH}$ 生成速度である。

大気液相中での光化学的 $\cdot\text{OH}$ 生成反応として、硝酸イオン、亜硝酸および亜硝酸イオン (以下、N(III))、過酸化水素の光解離 (式5~8)が知られている (Zellner and Herrmann, 1995)。

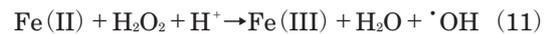


これらの硝酸イオン、N(III)および過酸化水素の光解離に由来する $\cdot\text{OH}$ 生成速度は次式を用いて算出することができる (新垣ほか, 1998)。

$$R_{\text{OH, }i, \text{EXT}} = J_i \times [i] \quad (9)$$

ここで、 $R_{\text{OH, }i, \text{EXT}}$ はエアロゾル抽出水中において生成源*i*により生成する $\cdot\text{OH}$ 生成速度、 $J_i$ は成分*i*の $\cdot\text{OH}$ 生成速度定数 ( $\text{s}^{-1}$ )、 $[i]$ は成分濃度 (M)を表す。 $J_i$ は新垣ほか (1998)に報告されている値を用いた： $J_{\text{NO}_3^-} = 2.43 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$ 、 $J_{\text{NO}_2^-} = 2.81 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ 、 $J_{\text{HNO}_2} = 3.30 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ 、 $J_{\text{HOOH}} = 3.52 \times 10^{-6}\ \text{s}^{-1}$ 。溶液中においてN(III)の存在状態はpHに依存し $\cdot\text{OH}$ 生成速度が変化する (新垣ほか, 1998; Arakaki *et al.*, 1999b)ため、試料のpHおよび酸解離定数 ( $\text{p}K_a = 3.27$ ; Nair and Peters, 1989)を用いて $\text{HNO}_2$ と $\text{NO}_2^-$ の比率を算出し、N(III)に由来する $\cdot\text{OH}$ 生成速度 ( $R_{\text{OH, N(III), EXT}}$ )を算出した。

上記の反応に加えて、光還元により生成された二価鉄と過酸化水素の反応である光フェントン反応 (式10~11)もまた、液相中での重要な $\cdot\text{OH}$ 生成源である (Zellner and Herrmann, 1995)。



ここで、Lは有機配位子 (たとえば、シュウ酸など)を示す。光フェントン反応に由来する $\cdot\text{OH}$ 生成寄与率の推定にはDFOMを用いた。DFOMは鉄と安定な錯体を生成する (安定度定数  $K=30.60$ ; Martell, 1964)ことにより鉄の光還元 (式10)を阻害し、結果として光フェントン反応に由来する $\cdot\text{OH}$ 生成を抑

制する (Nakatani *et al.*, 2007; White *et al.*, 2003)。Nakatani *et al.* (2007) の方法に従い DFOM 溶液を最終濃度が  $10 \mu\text{M}$  となるように試料に加え、暗所で1時間以上静置した後、 $\cdot\text{OH}$  生成速度を求めた。Fig. 1 に示した例のように、DFOM を加えることによりフェノールの生成速度が減少し、その差分を光フェントン反応に由来するものとみなした。なお、試料に添加した  $10 \mu\text{M}$  DFOM は  $\cdot\text{OH}$  生成速度の測定に影響を与えないことが報告されている (Nakatani *et al.*, 2007)。

### 2.7 $\cdot\text{OH}$ 消失速度定数および $\cdot\text{OH}$ 定常状態濃度

試料における見かけ上の  $\cdot\text{OH}$  消失速度定数  $\Sigma k'_{\text{OH}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) は式12~13で示すように、物質  $j$  と  $\cdot\text{OH}$  の反応速度定数である  $k_{\text{OH},j}$  ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) と消失源  $j$  の濃度  $[j]$  ( $\text{M}$ ) の積により算出される  $\cdot\text{OH}$  の擬一次反応速度定数  $k'_{\text{OH},j}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) の総和として表わされる (Arakaki and Faust, 1998)。

$$k'_{\text{OH},j} = k_{\text{OH},j} \times [j] \quad (j = \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{etc.}) \quad (12)$$

$$\Sigma k'_{\text{OH}} = k'_{\text{OH},\text{Cl}^-} + k'_{\text{OH},\text{NO}_2^-} + k'_{\text{OH},\text{NO}_3^-} + k'_{\text{OH},\text{SO}_4^{2-}} + k'_{\text{OH},\text{unknown}} \quad (13)$$

ここで、消失源として例示した無機イオンの他に、ほとんどの有機化合物が主要な  $\cdot\text{OH}$  消失源と考えられる。

$\Sigma k'_{\text{OH}}$  は Arakaki and Faust (1998) の方法を用いて求めた。これは、エアロゾル抽出水試料中の全ての  $\cdot\text{OH}$  消失源と添加したベンゼンとの競争反応を利用した方法である。具体的には、同一試料に添加するベンゼン量を変え、異なるベンゼン濃度 ( $25 \sim 250 \mu\text{M}$ ) における  $R_{\text{phenol}}$  を測定した。この  $R_{\text{phenol}}$  の逆数に対してベンゼン濃度の逆数をプロットし、最小二乗法により近似直線を求めた。この回帰直線の傾きと切片の値を用いて  $\Sigma k'_{\text{OH}}$  を算出した (式14)。

$$\Sigma k'_{\text{OH}} = \text{傾き/切片} \times k_{\text{OH},\text{benzene}} \quad (14)$$

なお、 $\Sigma k'_{\text{OH}}$  を求める際に  $\cdot\text{OH}$  生成を促進するため  $50 \mu\text{M}$  の過酸化水素を加えたが、その過酸化水素と  $\cdot\text{OH}$  の反応による消失速度定数 ( $k'_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} = 1.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ) は測定値から差し引いた。

$[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  は、 $\cdot\text{OH}$  生成速度 ( $R_{\text{OH},\text{EXT}}$ ) を消失速度定数 ( $\Sigma k'_{\text{OH}}$ ) で割ることにより算出された (新垣ほか, 1999a)。

$$[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} = R_{\text{OH},\text{EXT}} / \Sigma k'_{\text{OH}} \quad (15)$$

## 3. 結果および考察

### 3.1 大気エアロゾル抽出水の化学組成

2003年8月~2007年5月に広島大学東広島キャンパスにおいて採取された大気エアロゾル化学組成を Table 1 に示した。測定を行った陰イオンと陽イオンの当量比はほぼ1:1であった。主要成分は硫酸イオン、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンであり、大気体積  $1 \text{ m}^3$  当たりのエアロゾル中水溶性イオン濃度 ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) はそれぞれ  $53 \pm 36$  (平均  $\pm$  標準偏差, 以下同様),  $28 \pm 23$ ,  $109 \pm 74 \text{ nmol m}^{-3}$  であった (Table 1)。N(III) は  $0.18 \pm 0.18 \text{ nmol m}^{-3}$  と硝酸イオンに比べ約100分の1の低濃度であった。なお、低温、暗所で保管されたエアロゾル抽出水中の N(III) 濃度を含むイオン成分濃度には、数日間変化はみられなかった。また、エアロゾル抽出水の pH は平均  $4.96 \pm 0.31$  (範囲  $4.25 \sim 5.79$ ) であった。硝酸イオンは夏に低く冬に高い傾向を示し、硫酸イオンおよび鉄濃度は夏に高い濃度を示した。

エアロゾル中にみられた過酸化水素濃度は平均  $0.15 \pm 0.14 \text{ nmol m}^{-3}$  であった (Table 1)。また、過酸化水素濃度は統計的に有意な季節的差異を示さなかった。エアロゾル抽出水に光照射を行うと、過酸化水素

Table 1 Chemical composition of water-soluble fraction of aerosols collected in Higashi-Hiroshima, Japan.

	n	Range	Mean	SD
Cl <sup>-</sup>	41	<0.06-30	7.5	8.4
N(III) <sup>a</sup>	41	<0.06-0.86	0.18	0.18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	41	2.9-88	28	23
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41	8.0-148	53	36
oxalate	41	<0.11-4.3	1.4	1.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	39	17-288	109	74
Na <sup>+</sup>	40	2.7-39	19	9.1
K <sup>+</sup>	40	1.7-12	5.3	2.7
Ca <sup>2+</sup>	40	1.2-16	6.6	3.5
Mg <sup>2+</sup>	40	0.75-7.0	3.3	1.5
Fe	39	0.004-2.2	0.49	0.50
DOC	13	34-309	158	84
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	41	<0.02-0.69	0.15	0.14

Unit:  $\text{nmol m}^{-3}$

SD indicates "standard deviation".

<sup>a</sup>N(III) is nitrous acid and nitrite ion.

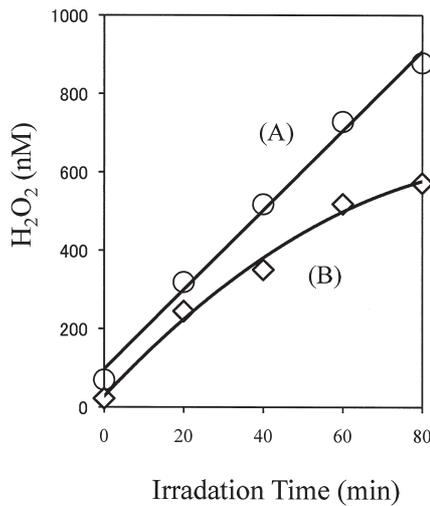


Fig. 2 Examples of hydrogen peroxide photoformation in water-extracts of aerosol samples # 041015-18 (open circle) and #041123-26 (open diamond).

が溶存有機物などから二次的に発生するので、その濃度は増加した (Fig. 2)。光照射下において過酸化水素は (A) 直線的に増加する場合および (B) 濃度増加が頭打ちになる場合があった (Fig. 2)。(B) のような過酸化水素濃度変化はエアロゾル抽出水 (Anastasio and Jordan, 2004) や雲水 (Anastasio *et al.*, 1994) においても観測されている。これは、過酸化水素生成物質濃度の減少による過酸化水素生成速度の減少、あるいは過酸化水素と反応する物質 (例えば二価鉄など) による消失速度の増加等が主な原因と考えられる (Anastasio *et al.*, 1994)。

大気エアロゾル中 DOC 濃度は平均  $158 \pm 84 \text{ nmol m}^{-3}$  (範囲  $34 \sim 309 \text{ nmol m}^{-3}$ ) であった。これは都市域における濃度  $158 \pm 108 \text{ nmol m}^{-3}$  (Takeuchi *et al.*, 2004) と同程度であり、沖縄のような離島における濃度  $58 \pm 25 \text{ nmol m}^{-3}$  (Arakaki *et al.*, 2006) の約3倍であった。DOC 濃度の季節的傾向としては冬に高い濃度を示した。

エアロゾル抽出水の紫外可視吸光スペクトル (波長  $250 \sim 500 \text{ nm}$ ) は、これまでに報告されているエアロゾル抽出水や雲水、露水、雨水中において観察されているものと同様にピークは見られず、低波長域に向けて増加した (Anastasio and Jordan, 2004; 新垣ほか, 1998; Faust and Allen, 1993)。波長  $313 \text{ nm}$  における吸光度 ( $\text{Abs}_{313}$ ) は平均  $0.023 \pm 0.015 \text{ cm}^{-1}$  であった。DOC 濃度当りの  $\text{Abs}_{313}$  は  $119 \pm 40 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$  であ

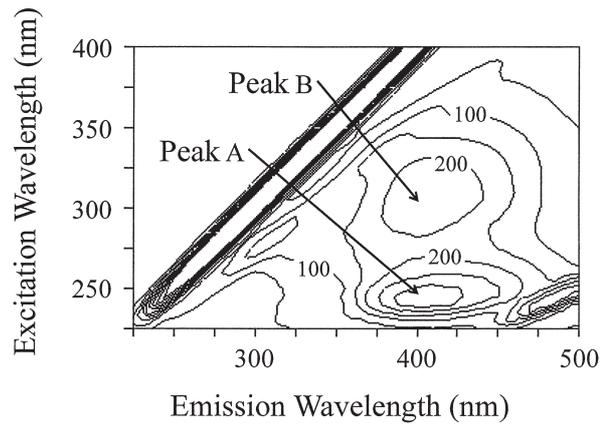


Fig. 3 An example of 3-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM) spectrum of water-extract of aerosol sample #060908-14; contour interval 50 fluorescence unit (flu). The spectrum was not corrected for Raman and second order light peaks.

り、沖縄におけるエアロゾル ( $89 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ) と同程度であった (Arakaki *et al.*, 2006)。

Fig. 3 にエアロゾル抽出水の典型的な 3D-EEM スペクトルを示す。測定を行った13試料すべてにおいて、励起波長 (Ex)/蛍光波長 (Em) =  $240 \sim 250/395 \sim 415 \text{ nm}$  (peak A) および  $295 \sim 315/395 \sim 410 \text{ nm}$  (peak B) に二つのピークを示した (Fig. 3)。これらのピークは天然水中のフミン物質の示すピークより低波長域に位置しており、最近の研究に報告されている大気エアロゾル中フミン様物質の特徴と一致する (Graber and Rudich, 2006)。エアロゾル抽出水中の peak A および peak B の蛍光強度は、平均でそれぞれ  $661 \pm 603$  および  $461 \pm 445 \text{ flu}$  であった。

### 3.2 ヒドロキシルラジカル ( $\cdot\text{OH}$ )

**3.2.1  $\cdot\text{OH}$  生成速度** エアロゾル抽出水への光照射により、すべての試料において  $\cdot\text{OH}$  の生成がみられた。Fig. 1 にその一例を示した。光照射時間に対するフェノール濃度のプロットから最小二乗法により相関係数を求めると  $r \geq 0.99$  であった。また、ブランクフィルターの抽出水においても若干の  $\cdot\text{OH}$  生成がみられた ( $0.018 \pm 0.016 \mu\text{M h}^{-1}$ ,  $n=38$ ) ため、試料の  $\cdot\text{OH}$  生成速度からブランク値を差し引いた。エアロゾル抽出水中の  $\cdot\text{OH}$  生成速度 ( $R_{\text{OH,EXT}}$ ) は  $0.38 \pm 0.41 \mu\text{M}$  であった (Table 2)。

Table 3 には、これまでに報告されている大気体積で規格化した  $\cdot\text{OH}$  生成速度 ( $R_{\text{OH,air}}$ ) をまとめた。

Table 2 ·OH sources and sinks in water-extracts of aerosols collected in Higahi-Hiroshima, Japan.

	Sources						Sinks						[·OH] <sub>ss</sub> 10 <sup>-16</sup> M
	R <sub>OH,EXT</sub> μM h <sup>-1</sup>	f <sub>OH,NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	f <sub>OH,N(III)</sub>	f <sub>OH,HOOH</sub>	f <sub>OH,photo-Fenton</sub>	f <sub>OH,unknown</sub>	Σk' <sub>OH</sub> 10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	f <sub>SINK,Cl<sup>-</sup></sub>	f <sub>SINK,NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub>	f <sub>SINK,NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>	f <sub>SINK,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>	f <sub>SINK,unknown</sub>	
				%						%			
n	41	41	41	41	23	23	13	13	13	13	13	13	13
Mean	0.38	12	10	0.4	49	33	2.3	0.10	0.81	0.01	0.05	99	5.4
SD	0.41	10	11	0.6	26	20	1.2	0.12	0.35	0.01	0.02	0.39	3.0
Range	0.02-2.2	0.0-46	0.0-39	0.0-2.8	2.0-94	-9.4-73	0.89-4.5	0.00-0.38	0.38-1.34	0.00-0.03	0.03-0.09	98.3-99.5	2.6-13

SD indicate "standard deviation".

$$f_{OH,unknown} = 100 - (f_{OH,NO_3^-} + f_{OH,N(III)} + f_{OH,HOOH} + f_{OH,photo-Fenton})$$

$$f_{SINK,unknown} = 100 - (f_{SINK,Cl^-} + f_{SINK,NO_2^-} + f_{SINK,NO_3^-} + f_{SINK,SO_4^{2-}})$$

<sup>a</sup>OH scavenging rate constants used for Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 2×10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 5×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 5×10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, and 1.5×10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, respectively (Arakaki *et al.*, 1999a).

Table 3 Air volume-normalized ·OH photoformation rates in water-extracts of aerosols.

Site	Light <sup>a</sup>	n	R <sub>OH,air</sub> <sup>b</sup> (nmol h <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> )		References	
			Mean	Range		
Higashi-Hiroshima, Japan	Solar	41	0.33	0.02-1.91	This study	
Bodega Bay, California, USA	Solar	1	0.092	-	Anastasio and Newberg, 2007	
Alert, Canada <sup>c</sup>	Solar	2	0.010	0.008-0.013	Anastasio and Jordan, 2004	
Okinawa, Japan		313	14	0.11	ND-0.21	Arakaki <i>et al.</i> , 2006

<sup>a</sup>Light used to irradiate sample: Solar = simulated sunlight; 313 = 313 nm monochromatic light.

<sup>b</sup>R<sub>OH,air</sub> was not corrected for light intensity.

<sup>c</sup>Irradiation was performed at -25 °C.

Table 3の R<sub>OH,air</sub> は313 nm の単色光源を用いている沖縄を除いて、各地点における太陽光強度を反映している。東広島における R<sub>OH,air</sub> は平均0.33 ± 0.35 nmol h<sup>-1</sup> m<sup>-3</sup> (範囲0.02~1.91 nmol h<sup>-1</sup> m<sup>-3</sup>) であり、統計的に有意な季節的变化を示さなかった。東広島における R<sub>OH,air</sub> は中緯度沿岸海洋域における値と同程度であり、北極圏における値に比べ10倍程高かった (Table 3)。

**3.2.2 ·OH 生成機構** 硝酸イオンおよび N(III) の光解離反応 (式5~8) に由来する ·OH 生成速度を実測値に占める割合 ·OH 生成寄与率, f<sub>OH</sub> として表すと, f<sub>OH,NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> および f<sub>OH,N(III)</sub> は平均12 ± 10 および 10 ± 11 % であった (Table 2)。N(III) 濃度 (0.18 nmol m<sup>-3</sup>) は硝酸イオン濃度 (28 nmol m<sup>-3</sup>) の約100分の1であるが, ·OH 生成速度定数は約100倍大きいため ·OH 生成源としては同程度の寄与をしていた。本研究で得られた値と文献値を比較したところ, 硝酸イオンに由来する ·OH 生成寄与率はカリフォルニア沿岸 (59%) > 沖縄 (32%) > 東広島 (12%) > 北極圏 (4%) の順序であり (Anastasio and Newberg, 2007; Arakaki *et al.*, 2006; Anastasio and Jordan, 2004), 他の地域に比較して硝酸イオンの寄与が小さいことが

わかった。N(III) は雨水や露水中においても主要な ·OH 生成源の一つであり (Arakaki *et al.*, 1999b; 新垣ほか, 1998), その起源は固体表面の不均一反応による生成 (林・野口, 2006) や大気中亜硝酸ガスの溶解 (新垣ほか, 1998) が考えられる。N(III) の寄与率は本研究では10%であったのに対し, 文献値では35%以下であった (Arakaki *et al.*, 2006; Anastasio and Jordan, 2004)。ただし, この文献値はほとんどの試料において N(III) の検出限界値 (1 μM 以下) から求められており不確実性が大きい。f<sub>OH,HOOH</sub> も同様の手法で求めたところ, 平均で0.4 ± 0.6%であり, 硝酸や N(III) に比べて過酸化水素の ·OH 生成寄与ははるかに小さいことがわかった (Table 2)。

光フェントン反応の寄与を推定するために DFOM を添加したすべての試料 (n = 23) において ·OH 生成速度の減少がみられた。f<sub>OH,photo-Fenton</sub> は平均49 ± 26% であり推定を行った生成源 (反応) の中で最も高い割合を占めていた (Table 2)。光フェントン反応に由来する ·OH 生成速度と可溶性鉄濃度に有意な相関 (r = 0.90, p < 0.01) がみられた (Fig. 4) ことから, エアロゾル抽出水中の可溶性鉄濃度が光フェントン反応に由来する ·OH 生成速度を決定する主要な因子の一

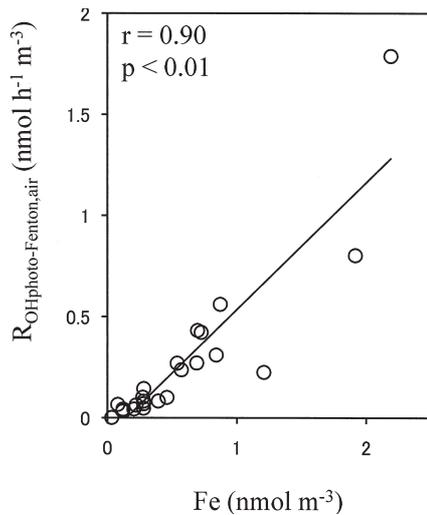


Fig. 4 Relationship between  $\cdot\text{OH}$  photoformation rates from the photo-Fenton reaction ( $R_{\text{OH,photo-Fenton,air}}$ ) and dissolved iron concentrations in water-extracts of aerosols.

つであることが示唆された。本研究においては  $\text{Fe(II)}$  の測定は行っていないため可溶性鉄の酸化還元状態等に関する情報は得られていないが、これまでの報告によると大気液相中において  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  や  $\text{Fe(III)}$  有機錯体が、鉄の光還元および  $\cdot\text{OH}$  光化学的生成に関与することが知られている (Okada *et al.*, 2006; Zuo and Hoigné, 1992; Faust and Hoigné, 1990)。Okada *et al.* (2006) によると、大気エアロゾル抽出水における主要な鉄還元反応はシュウ酸鉄 (III) 錯体の光化学反応 (式10) である。東広島におけるエアロゾル中のシュウ酸イオンは鉄に対してモル濃度比で平均2.9倍存在しており (Table 1), シュウ酸鉄の光還元反応による鉄二価の生成は十分に考えられる。

硝酸イオン,  $\text{N(III)}$ , 過酸化水素の光解離および光フェントン反応を除く生成源 (反応) に由来する  $\cdot\text{OH}$  生成 ( $f_{\text{OH,unknown}}$ ) は平均  $33 \pm 20\%$  だった。この未同定生成源に由来する  $\cdot\text{OH}$  生成速度 ( $R_{\text{OH,unknown}}$ ) と DOC 濃度に有意な相関がみられた ( $r=0.74$ ,  $p < 0.01$ , Fig. 5(a))。同様に  $R_{\text{OH,unknown}}$  と波長313 nm における吸光度 ( $\text{Abs}_{313}$ ) の間にも有意な相関がみられた ( $r=0.77$ ,  $p < 0.01$ , Fig. 5(b))。この結果は Arakaki *et al.* (2006) や Anastasio and Newberg (2007) の結果と一致しており、有機化合物からの生成が示唆された。さらに、 $R_{\text{OH,unknown}}$  と 3D-EEM スペクトルの peak A および peak B における蛍光強度

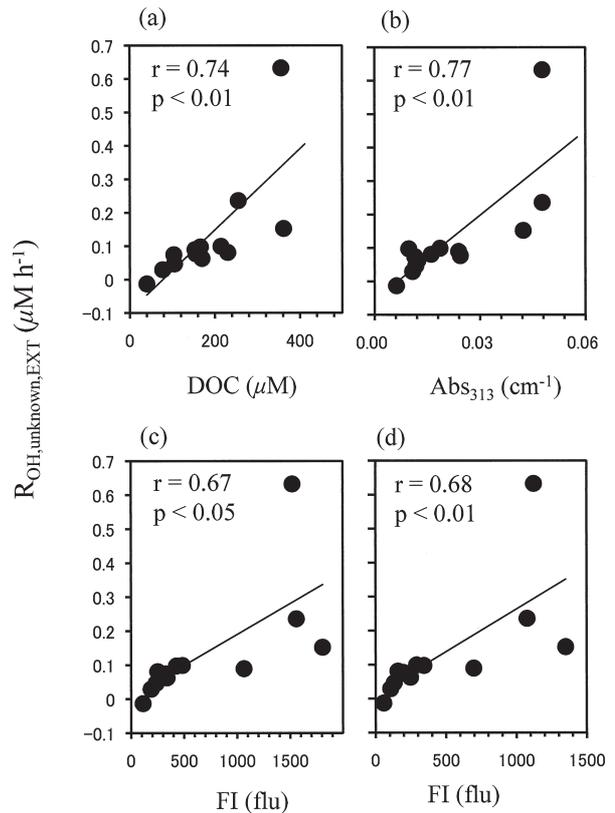


Fig. 5 Relationships between hydroxyl radical photoformation rates from unknown sources ( $R_{\text{OH,unknown,EXT}}$ ) and concentrations of (a) dissolved organic carbon (DOC), (b) absorbance at 313 nm with a 1 cm path length ( $\text{Abs}_{313}$ ) and fluorescence intensities (FI) at (c) peak A and (d) peak B in water-extracts of aerosols.

間にもそれぞれ有意な相関がみられた (peak A,  $r=0.67$ ,  $p < 0.05$ , Fig. 5(c); peak B,  $r=0.68$ ,  $p < 0.01$ , Fig. 5(d))。peak A および B の蛍光強度はエアロゾル抽出水中のフミン様物質濃度に対応していると考えられるため、フミン様物質からの光化学的  $\cdot\text{OH}$  生成が考えられる。これまでも河川水などの天然水中フミン物質から光化学的に  $\cdot\text{OH}$  が生成されることが知られており (Grannas *et al.*, 2006; Vaughan and Blough, 1998), それに類似する化学構造を持つ大気エアロゾル中フミン様物質 (Graber and Rudich, 2006) からの  $\cdot\text{OH}$  光化学的生成は十分考えられる。フミン様物質が DOC 濃度に占める割合は、比較的大きいことが報告されており (Okochi *et al.*, 2008),  $\cdot\text{OH}$  生成源として重要な役割を持つ可能性がある。

**3.2.3  $\cdot\text{OH}$  消失源および定常状態濃度** エアロゾル抽出水の $\Sigma k'_{\text{OH}}$ は平均  $(2.3 \pm 1.2) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (範囲  $(0.89 \sim 4.5) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $n = 13$ ) であった (Table 2)。そのうち無機イオン (塩化物イオン, 硝酸イオン, 亜硝酸イオンおよび硫酸イオン) との反応により $\cdot\text{OH}$ の消失する割合 ( $f_{\text{SINK},j}$ ;  $j = \text{Cl}^{-1}, \text{NO}_2^{-}, \text{NO}_3^{-}, \text{SO}_4^{2-}$ ) は, 合計しても平均1%に過ぎなかった。そのため, 生成した $\cdot\text{OH}$ のほとんどは,  $\cdot\text{OH}$  との反応が速い有機化合物との反応 ( $k_{\text{OH}} = 10^8 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Buxton *et al.*, 1988) により消失していると考えられる。このことは Anastasio and Newberg (2007) が調べた海塩エアロゾルの結果と一致する。大気エアロゾル中の有機化合物には, フミン様物質のほか糖類, カルボン酸, アルコール, アルデヒド, 脂肪酸, 多環芳香族炭化水素などが存在しており (e.g. Simoneit *et al.*, 2004a; Simoneit *et al.*, 2004b), これらの有機化合物が $\cdot\text{OH}$ の消失源として働いている可能性が高い。

エアロゾル抽出水中の  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  は平均  $(5.4 \pm 3.0) \times 10^{-16} \text{ M}$  (範囲  $(2.6 \sim 13) \times 10^{-16} \text{ M}$ ) であった (Table 2)。吸湿性エアロゾルは大気中の相対湿度の上昇によって水分含量が増加し, さらに雲粒になる過程でその水溶性成分は希釈されるため,  $R_{\text{OH,EXT}}$  は希釈割合に比例して減少する。これと同様に,  $\Sigma k'_{\text{OH}}$  もまた希釈割合に比例して減少する。つまり, 式15を考慮すると希釈による  $R_{\text{OH,EXT}}$  の減少は  $\Sigma k'_{\text{OH}}$  の減少により相殺されるため  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  は抽出水の体積に依存せず一定である。このことは Anastasio and Newberg (2007) の実験結果と一致する。したがって, 本研究で得られた  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  は他研究におけるエアロゾル抽出水や雨水などの液相中における  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  との比較が可能である。東広島で採取されたエアロゾルにおける  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  は海塩エアロゾルにおける  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  (平均  $3.8 \times 10^{-16} \text{ M}$ ) と同程度であった (Anastasio and Newberg, 2007)。また, 東広島で得られた雨水および露水中の  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  はそれぞれ平均  $7.9 \times 10^{-16}$  および  $10.2 \times 10^{-16} \text{ M}$  であり (新垣ほか, 1999a), エアロゾル抽出水中の  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  と同程度であった。

大気液相中の有機化合物の寿命 ( $\tau$ , s) は, その有機化合物の $\cdot\text{OH}$ との反応速度定数 ( $k_{\text{OH}}$ ,  $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) と  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  の積の逆数として定義される (新垣ほか, 1999a)。この  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  における有機化合物の寿命は, 例えば $\cdot\text{OH}$ との反応速度定数が大きい安息香酸やグリセロール ( $k_{\text{OH}} = 5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; Buxton *et al.*, 1988) では, それぞれ3.6日およ

び11日と推定される。このように, エアロゾル中で光化学的に生成した $\cdot\text{OH}$ は有機化合物の液相酸化反応に重要な役割をしていることが示唆された。

## 4. 結 論

本研究では, 2003年8月~2007年5月に東広島において採取した大気エアロゾル抽出水中における $\cdot\text{OH}$ 光化学的生成速度・消失速度定数・定常状態濃度の測定およびその生成・消失源を推定した。その結果,  $R_{\text{OH,air}}$  は  $0.33 \text{ nmol h}^{-1} \text{ m}^{-3}$  であり, これまでに報告されている中緯度沿岸海洋域における文献値と同程度であり, 北極圏における文献値より約10倍高かった。エアロゾル抽出水中において $\cdot\text{OH}$ 生成に最も寄与していたのは光フェントン反応 (49%) であった。硝酸イオン, N(III) および過酸化水素の寄与は, それぞれ12, 10および0.4%であった。従来の研究では知られていなかった, 光フェントン反応の重要性が本研究で初めて明らかにされた。さらに, エアロゾル抽出水中において可溶性鉄濃度が, 光フェントン反応に由来する $\cdot\text{OH}$ 生成速度を決定する大きな要因であることが示唆された。これら以外の $\cdot\text{OH}$ 生成源 (平均33%) として, フミン様物質が示唆されたが, これも報告例がなく新しい知見であるといえる。フミン様物質の濃度や化学構造に関しては今後の検討課題である。エアロゾル抽出水中における  $\Sigma k'_{\text{OH}}$  は, 平均  $(2.3 \pm 1.2) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (範囲  $(0.89 \sim 4.5) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) であった。 $\cdot\text{OH}$ の無機イオンへの消失は平均1%であり, ほとんどは有機化合物との反応により消失することが示唆された。 $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  は平均  $5.4 \times 10^{-16} \text{ M}$  (範囲  $(2.6 \sim 13) \times 10^{-16} \text{ M}$ ) であり, 雨水や露水中の  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  と同程度であった。これらの結果から, 大気エアロゾル液相中で光化学的に生成した $\cdot\text{OH}$ は有機化合物の酸化反応に重要な役割をしていることが示唆された。エアロゾル中には様々な有機物が存在するが, 今後 $\cdot\text{OH}$ の生成源あるいは消失源としての個々の有機化合物の役割についてさらに検討する必要がある。

## 謝 辞

広島大学の竹田一彦博士, 中谷暢丈博士ならびに匿名の査読者には本稿改訂において有益な助言を頂いた。ここに記して感謝の意を表す。(本研究の一部は日本地球化学会第51回年会 (2004年9月21日), 日本化学会西日本大会 (2005年10月22日), 第47回大気環境学会年会 (2006年9月20日) にて発表した)

## 文 献

- Anastasio, C., Faust, B. C. and Allen, J. M. (1994) Aqueous phase photochemical formation of hydrogen peroxide in authentic cloud waters. *Journal of Geophysical Research* **99** (D4), 8231–8248.
- Anastasio, C. and Newberg, J. T. (2007) Sources and sinks of hydroxyl radical in sea-salt particles. *Journal of Geophysical Research* **112**, D10306, doi:10.1029/2006JD008061.
- Anastasio, C. and Jordan A. L. (2004) Photoformation of hydroxyl radical and hydrogen peroxide in aerosol particles from Alert, Nunavut: Implications for aerosol and snowpack chemistry in the Arctic. *Atmospheric Environment* **38**, 1153–1166.
- Arakaki, T. and Faust, B. C. (1998) Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) photoproduction and consumption in authentic acidic continental cloud waters from Whiteface Mountain, New York: The role of the Fe (r) (r = II, III) photochemical cycle. *Journal of Geophysical Research* **103** (D3), 3487–3504.
- 新垣雄光・三宅隆之・柴田美智恵・佐久川弘 (1998) 雨水・露水中に光化学的に生成するヒドロキシルラジカル量の計測. 日本化学会誌 **9**, 619–625.
- 新垣雄光・三宅隆之・柴田美智恵・佐久川弘 (1999a) 雨水・露水中における OH ラジカルの光化学的生成および消失反応機構. 日本化学会誌 **5**, 335–340.
- Arakaki, T., Miyake, T., Hirakawa, T. and Sakugawa, H. (1999b) pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N(III) ( $\text{HNO}_2$  and  $\text{NO}_2^-$ ). *Environmental Science and Technology* **33**, 2561–2565.
- Arakaki, T., Kuroki, Y., Okada, K., Nakama, Y., Ikota, H., Kinjo, M., Higuchi, T., Uehara, M. and Tanahara, A. (2006) Chemical composition and photochemical formation of hydroxyl radicals in aqueous extracts of aerosol particles collected in Okinawa, Japan. *Atmospheric Environment* **40**, 4764–4774.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ ) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **17**, 513–886.
- Chiwa, M., Kondo, H., Ebihara, N. and Sakugawa, H. (2008) Atmospheric concentrations of nitric acid, sulfur dioxide, particulate nitrate and particulate sulfate, and estimation of their dry deposition on the urban- and mountain-facing sides of Mt. Gokurakuji, Western Japan. *Environmental monitoring and Assessment* **140**, 349–360.
- Faust, B. C. and Allen, J. M. (1993) Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters. *Environmental Science and Technology* **27**, 1221–1224.
- Faust, B. C. and Hoigné, J. (1990) Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment* **24A**, 79–89.
- Graber, E. R. and Rudich, Y. (2006) Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 729–753.
- Grannas, A. M., Christopher, B. M., Chin, Y-P. and Platz, M. (2006) Hydroxyl radical production from irradiated Arctic dissolved organic matter. *Biogeochemistry* **78**, 51–66.
- 林健太郎・野口泉 (2006) 濃度勾配が示す草地からの亜硝酸ガスの間接発生. 大気環境学会誌 **41**, 279–287.
- Martell, A. E. (1964) In: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Section II: Organic ligands, Special Publication No. 17*, London, The Chemical Society, Burlington House, W. 1, 727–728.
- Matthew, B. M., George, I. and Anastasio, C. (2003) Hydroperoxyl radical ( $\text{HO}_2\cdot$ ) oxidizes dibromide radical anion ( $\cdot\text{Br}_2^-$ ) to bromine ( $\text{Br}_2$ ) in aqueous solution: Implications for the formation of  $\text{Br}_2$  in the marine boundary layer. *Geophysical Research Letters* **30** (24), Art. No. 2297, December 31.

- Nakatani, N., Miyake, T., Chiwa, M., Hashimoto, N., Arakaki, T. and Sakugawa, H. (2001) Photochemical formation of OH radicals in dew formed on the pine needles at Mt. Gokurakuji. *Water, Air, and Soil Pollution* **130**, 397–402.
- Nakatani, N., Ueda, M., Shindo, H., Takeda, K. and Sakugawa, H. (2007) Contribution of the photo-Fenton reaction to hydroxyl radical formation rates in river and rain water samples. *Analytical Sciences* **23**, 1137–1142.
- Nair, S. K. and Peters, L. K. (1989) Studies on non-precipitating cumulus cloud acidification. *Atmospheric Environment* **23**, 1399–1423.
- Okada, K., Kuroki, Y., Nakama, Y., Arakaki, T. and Tanahara, A. (2006) Wavelength dependence of Fe(II) photoformation in the water-soluble fraction of aerosols collected in Okinawa, Japan. *Environmental Science and Technology* **40**, 7790–7795.
- Okochi, H., Sato, E., Matsubayashi, Y. and Igawa, M. (2008) Effect of atmospheric humic-like substances on the enhanced dissolution of volatile organic compounds into dew water. *Atmospheric Research* **87**, 213–223.
- Oum, K. W., Lakin, M. J., DeHaan, D. O., Brauers, T. and Finlayson-Pitts, B. J. (1998) Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous sea-salt particles. *Science* **279**, 74.
- 佐久川弘・山下敏広・河井裕・増田直樹・橋本典親・牧野慎也・中谷暢丈・竹田一彦 (2006) 広島県における大気、雨水、露、河川水、飲料水中の過酸化物の測定及び生成・消失機構. 地球化学 **40**, 47–63.
- Sickles, J. E., II, Hodson, L. L. and Vorburger, L. M. (1999) Evaluation of the filter pack for long-duration sampling of ambient air. *Atmospheric Environment* **33**, 2187–2202.
- Simoneit, B. R. T., Kobayachi, M., Mochida, M., Kawamura, K. and Huebert, B. J. (2004a) Aerosol particles collected on aircraft flights over the northwestern Pacific region during the ACE-Asia campaign: Composition and major sources of the organic compounds. *Journal of Geophysical Research* **109**, D19S09.
- Simoneit, B. R. T., Kobayachi, M., Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H.-J., Turpin, B. J. and Komazaki, Y. (2004b) Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign. *Journal of Geophysical Research* **109**, D19S10.
- Takeuchi, M., Okochi, H. and Igawa, M. (2004) Characteristics of water-soluble components of atmospheric aerosols in Yokohama and Mt. Oyama, Japan from 1990 to 2001. *Atmospheric Environment* **38**, 4701–4708.
- Thompson, A. M. (1992) The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: Probable past and future changes. *Science* **256**, 1157–1165.
- Vaughan, P. P. and Blough, N. V. (1998) Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environmental Science and Technology* **32**, 2947–2953.
- White, E. M., Vaughan, P. P. and Zepp, R. G. (2003) Role of the photo-Fenton reaction in the production of hydroxyl radicals and photobleaching of colored dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States. *Aquatic Sciences* **65**, 402–414.
- Zellner, R. and Herrmann, H. (1995) Free radical chemistry of the aqueous atmospheric phase. In: *Spectroscopy in Environmental Science* (ed. Clark, R. J. H. and Hester, R. E.), John Wiley & Sons Ltd., UK, 381–451.
- Zuo, Y. and Hoigné, J. (1992) Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environmental Science and Technology* **26**, 1014–1022.