

## 総説

エアロゾル質量分析法またはプロトン核磁気共鳴法を用いた  
大気エアロゾル中のフミン様物質 (HULIS) の特性解析

岩本 洋子

広島大学 大学院生物圏科学研究科  
〒739-8521 東広島市鏡山1-7-1

## Abstract

Atmospheric aerosols play an important role on controlling Earth's climate through scattering sunlight directly and/or acting as cloud condensation nuclei. Organics are one of the main components of the aerosols, however, since their sources are diverse, chemical characteristics and production processes of organic aerosols are not fully understood. This is due to the fact that the organic aerosol is a complex mixture composed of various organic compounds having different properties and there are analytic problems. In this paper, analytical methods for organic aerosols using aerosol mass spectrometry (AMS) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) are described and examples of studies for measuring humic-like substances (HULIS) which is the main component of organic aerosol are introduced. Understanding the characteristics of HULIS is thought to be indispensable for refining future climate change prediction, since it has light-absorbing property and surface activity. Although many studies are elucidating the characteristics of HULIS, since there is no unified method in the analysis of HULIS in the aerosol, attention must be paid to the interpretation of the result. It is considered that a simple and standardized analysis method is required for HULIS measurement in the future.

**Keywords:** Aerosol, Humic-like substances (HULIS), proton NMR, Aerosol mass spectrometry, Factor analysis

## エアロゾルとは何か

大気中にはエアロゾル (aerosol) と呼ばれる目に見えない大きさの微粒子が存在する。エアロゾルは、波の破碎、土埃の巻き上げ、火山噴火、森林火災、生物活動などの自然現象や、化石燃料燃焼などの人為活動によって大気中に放出される。また、その生成過程により、大気中に粒子として放出される一次粒子 (Primary aerosol) と、気体の凝縮により二次的に生成される二次粒子 (Secondary aerosol) とに分けられる。エアロゾルは数nmから数10 $\mu$ mの大きさを持ち、その化学組成は様々である。近年よく耳にする「PM<sub>2.5</sub>」(PMはParticulate matterの略) は粒径が概ね2.5 $\mu$ m以下のエアロゾルを総称する言葉で、特に粒径が小さいために呼吸器系の深部まで到達し易く健康への悪影響が懸念されている。PM<sub>2.5</sub>が社会問題となったことで悪者にされがちなエアロゾルであるが、地球の気候

を調節する重要な役割を担っている。大気中に増加しつつある温室効果気体の影響で、気温や海水面が上昇するなど地球温暖化が進行している。一方で、大部分のエアロゾルは太陽光を直接散乱したり、雲核として働き雲を形成したりすることで地球を冷却する効果がある (IPCC, 2013)。しかし、エアロゾルの気候影響に関する化学的理解度は低く、将来の気候予測に不確定性を与える原因のひとつとなっている。

雲の光学特性や寿命は雲核の個数濃度 (単位はcm<sup>-3</sup>) によって変化する。従って、雲核として重要なエアロゾルは、大気中のエアロゾル個数濃度に占める割合の大きい直径1 $\mu$ m以下のサブミクロン粒子である。サブミクロン粒子の化学組成は、観測地点による差はあるものの、概ね有機物の占める割合が最も大きく(20~90%)、硫酸塩、アンモニウム塩、硝酸塩がこれに次ぐ (Zhang et al., 2007)。有機物で構成されるエアロゾル (以下、有機エアロゾルと呼ぶ) の発生源は

多岐に渡り、その他のエアロゾル（無機塩、スス、金属など）と比べて化学種や生成過程の理解は十分ではない。これは、有機エアロゾルが特性の異なる様々な有機化合物から構成される複合混合物であり、分析上の課題があることに起因している。

## 有機エアロゾルの測定

分析技術の進歩は目覚ましいものの、エアロゾルに含まれる有機物の全量を化合物レベルで測定する分析手法はまだ存在しない (Hallquist et al., 2009)。例えば、エアロゾルに含まれる炭素成分を元素炭素と有機炭素に分ける熱分離・光学補正式の炭素分析計では、有機炭素の全量を計測することができるが、有機物の化学種に関する情報は得られない。一方で、ガスクロマトグラフィー／質量分析法 (Gas chromatography / Mass spectrometry) では、有機物を化合物レベルで定量できるが、同定・定量できるのは有機物総量の30%以下と報告されている (Nozière et al., 2015)。エアロゾルに含まれる有機物のほぼ全量を分析可能で、有機物をいくつかの化学種または官能基グループに分類できる分析手法として、エアロゾル質量分析法 (Aerosol mass spectrometry; AMS)、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectrometry; FT-IR)、核磁気共鳴分光法 (Nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR) がある。本稿では、特にAMSとNMRを用いた有機エアロゾル分析について解説する。

AMS装置はリアルタイムかつ高時間分解能で大気エアロゾルの化学組成を定量可能であり、Aerodyne製の装置 (Jayne et al., 2000) が広く普及している。AMSでは空気力学レンズ (Liu et al., 2007) を通して空気力学径 (その粒子と同じ沈降速度を持つ単位密度の球の直径) が1  $\mu\text{m}$ 以下の大気中のエアロゾルを真空チャンバ中に直接導入する。真空チャンバ内に粒子ビームとして導入されたエアロゾルは、600°Cに過熱された抵抗過熱炉に衝突した後に電子衝撃により蒸発・フラグメントイオン化し質量分析計に到達する。得られた質量スペクトルを解析することで、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、有機物の質量濃度を定量できる。有機物は、後述する統計的手法により、いくつかの化学種グループに分けることができる。

NMR、特にプロトンNMR ( $^1\text{H}$  NMR) は、共存する無機イオンの影響を受けにくいことや、少量の試料 (1試料当たりの有機炭素が1 mg以下) で分析可能であることから、有機エアロゾル分析に適用されている (Decesari et al., 2000; Suzuki et al., 2001)。ただし、

NMRはAMSとは異なりオフラインの分析手法であることから、高い時間分解能で分析値を得ることは困難である。通常、濾紙上に採取した大気エアロゾル試料に含まれる水溶性成分を超音波により純水中に抽出し、抽出液をロータリーエバポレータにて濃縮した後、重水に再溶解させたものを分析試料とする。また、内部標準としてはトリメチルシリルプロピオン酸が用いられる。Figure 1にポー平原 (イタリア) で採取されたエアロゾル水溶性成分と霧水の $^1\text{H}$  NMRスペクトル例を示す (Decesari et al., 2000)。霧水はエアロゾル中の水溶性成分を天然水中に抽出したものと捉えることができる。 $^1\text{H}$  NMRスペクトルから、化学シフトの領域により、脂肪族 (0.7-4.2 ppm) や芳香族 (6.7-8.3 ppm) といった官能基グループに分類することが可能である。脂肪族はさらにアルキル基を持つグループ (H-C; 0.9-1.9 ppm)、不飽和炭素に隣接したアルキルプロトンを持つグループ (H-C-C=; 1.9-3.2 ppm)、アルコールやエーテルの炭素に結合したプロトンを持つグループ (H-C-O; 3.2-4.2 ppm) に分けられる (Decesari et al., 2000; Cavalli et al., 2006)。また、ベンジル基を持つグループ (H-C-Ar) が芳香族グループと比例関係にあると仮定した上で、H-C-C=グループからH-C-Arグループを差し引くことでカルボニル基を持つグループ (H-C-C=O) を推定できる (Decesari et al., 2007)。Decesari et al. (2007) は、発生源や人為汚染の程度の異なる様々な場所で採取されたエアロゾル中の水溶性有機エアロゾルについて $^1\text{H}$  NMRを用

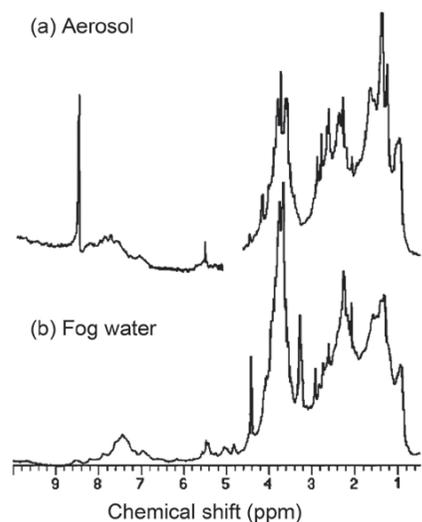


Figure 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) aerosol extract and (b) fog water collected in the Po valley, Italy. Reprinted from Decesari et al., (2000) with permission.

いた分析を行い、横軸に脂肪族に対するH-C-Oグループの比率、縦軸に脂肪族に対するカルボニル基を持つグループ (H-C-C=O) の比率をとった座標に分析結果を示した (Figure 2)。その結果、バイオマス燃焼由来、揮発性有機炭素からの二次生成、海洋由来の3つの発生源が区別され、 $^1\text{H}$  NMR分析が有機エアロゾルの起源推定に適用できることが示された。 $^1\text{H}$  NMRは有機エアロゾルのうち主に水抽出可能な画分の分析に用いられているが、溶媒としてトリフルオロ酢酸を用い、 $^1\text{H}$  NMRを非水溶性の有機エアロゾル分析に応用した例がある (Facchini et al., 2006)。

## PMF法による有機エアロゾルの分類

AMSやNMRで得られる質量または化学シフトのスペクトルデータを統計的に処理することで、発生源や生成過程に関する情報を得る手法のひとつに、PMF (Positive matrix factorization) 法がある (Paatero and Tapper, 1994)。PMF法はレセプターモデルの一種で、ある観測点 (レセプター) におけるエアロゾル成分データを基に、その成分データに影響を及ぼしたであろう因子の寄与を統計的に推定するモデルである (Viana et al., 2009)。因子は必ずしも発生源と対応せず、化学種や大気過程に起因する場合がある。PMF法では、各因子を特徴付ける化学成分データを予め必要としないが、大気エアロゾルの比較的長期間または高時間分解の化学成分データを必要とする。解析者は、分解する因子数を事前に決定し、時間変動が

共通する因子を抽出し、各因子の相対的な寄与度を推定する。観測された化学成分データは、次式に示す因子寄与、因子プロファイルおよび残差に分解される。

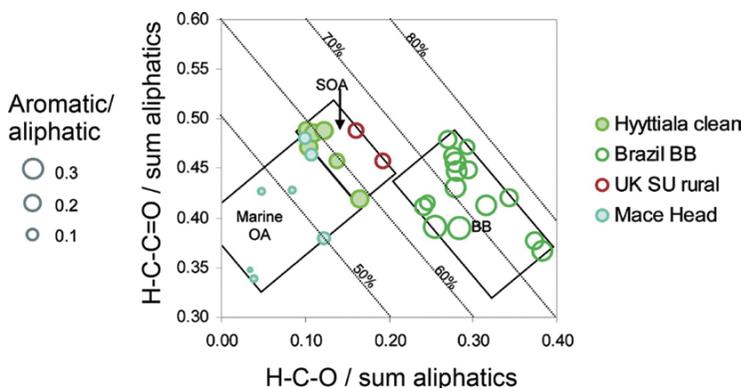
$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

ここで、 $x_{ij}$  は試料  $i$  中の成分  $j$  の濃度 (AMS または NMR のスペクトルの場合はある質量電荷比または化学シフトの点におけるシグナル強度)、 $f_{kj}$  は因子  $k$  のプロファイルにおける成分  $j$  の濃度、 $g_{ik}$  は因子  $k$  の試料  $i$  への相対寄与を表す。 $e_{ij}$  は試料  $i$  中の成分  $j$  の観測値とモデル化された計算値の残差を示す。PMF法では、 $x_{ij}$  を再現できる  $f_{kj}$ 、 $g_{ik}$  および因子数  $p$  を見出すため、(2)式で定義される  $Q$  値を最小にする解を繰り返し計算によってもとめる。このとき、 $f_{kj}$  と  $g_{ik}$  は共に負の値にならないように制約を受ける。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

ここで、 $u_{ij}$  は観測点における試料  $i$  中の成分  $j$  の測定に伴う不確かさである。米国環境保護庁 (Environmental Protection Agency; EPA) では、PMF 解析に用いるソフトウェアをオープンソースとしてウェブサイト (<https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>) 上で公開している。

PMF法は特に時間分解能の高い連続データを解析対象とするため、これまでAMSから得られる観測デー



**Figure 2.** Functional group distribution of water soluble organic carbons characteristic of specific aerosol sources reprinted from Decesari et al. (2007) with permission. Copyright (2007) American Chemical Society. Diagonal lines represent the percentage fraction of sum of H-C-O and H-C-C=O groups. The four sets of samples are indicated in the diagram; biogenic (Hyttiala clean), biomass-burning (Brazil BB), anthropogenic (UK SU rural), and marine (Mace Head) aerosols. Three areas in the diagram are comprised the samples of marine aerosols (Marine OA), secondary organic aerosols (SOA), and biomass-burning aerosols (BB).

タの解釈によく用いられてきた (Ulbrich et al., 2009; Zhang et al., 2011) (Figure 3)。AMSで測定される有機エアロゾルデータは、PMF法を適用することで、酸化された有機エアロゾル (Oxygenated organic aerosol; OOA) 因子、炭化水素系の有機エアロゾル (Hydrocarbon-like organic aerosol; HOA) 因子などに分けることができる。OOAはより酸化された低揮発性のOOA (Low-volatility OOA; LV-OOA) と酸化の程度の小さい半揮発性のOOA (Semi-volatile OOA; SV-OOA) に分けられる (Ng et al., 2010)。また、観測地点によっては、バイオマス燃焼由来 (Biomass burning OA; BBOA) や調理由来 (Cooking OA; COA) の因子が抽出される場合がある。有機エアロゾル全体に占める割合が大きいOOAの濃度は、光化学活性と強い正の相関を示すことから、その起源は光化学反応などの二次生成と考えられる (Volkamer et al., 2006)。Jimenez et al. (2009) は、メキシコシティでの大気エアロゾルの観測から、発生して間もない有機エアロゾルが大気過程を経ることで酸化され、より揮発性の低いOOA (LV-OOA) に変化することを明らかにした。つまり、LV-OOAは有機エアロゾルの老化 (エイジング) によって得られる最終生成物であると言える。また、Alfarra et al. (2006) は、様々な場所で採取されたエアロゾルと実験的に生成させたモデル物質の質量スペクトルの比較から、人為発生源から離れ、よりエイジングの影響を受けたと考えられる山岳域や森林で採取された有機エアロゾルは、フルボ酸と似た質量スペクトルを持つという興味深い結果を示している (Figure 4)。

## エアロゾル中のフミン様物質 (HULIS)

エアロゾル中には、フミン様物質 (Humic-like substances; HULIS) と呼ばれる比較的分子量の大きい (-数百Da) 有機化合物が存在し (Graber and Rudich, 2006)、水抽出可能な有機エアロゾルの大部分 (10~70%) を占める (Stone et al., 2009; Lin et al., 2010)。HULISは海洋 (Chen et al., 2016; Miyazaki et al., 2018)、山岳 (Feng and Möller, 2004; Salma et al., 2008)、森林 (Chen et al., 2016)、都市 (Badauel et al., 2010; 山之越ら, 2014)、バイオマス燃焼の影響を受ける地域 (Hoffer et al., 2006; Mayol-Bracero et al., 2002) などあらゆる大気環境のエアロゾルや雲水中に存在する。HULISは、その名前の通り腐植物質と類似した特徴を持っているが、吸光スペクトルや質量スペクトルは土壌や河川に存在する腐植物質と完全には一致しないことから、土壌や河川からの直接的な放出以外の生成過程が存在すると考えられる (Feng and Möller, 2004; Salma et al., 2008)。HULISは光吸収性や界面活性を持つことから、太陽光吸収 (Hoffer et al., 2006; 中山, 2012) や雲核形成 (Diner et al., 2007) などの気候に関わるエアロゾルの大気過程に影響を及ぼす。また、OHラジカルの生成源として、大気中のガスやエアロゾルの酸化に深く関わる可能性がある (近藤ら, 2009)。従って、HULISの発生源や化学的特徴を理解することは、将来の地球の気候変化を予測するために不可欠である。

山之越ら (2014) は、東京都心部で採取したエアロ

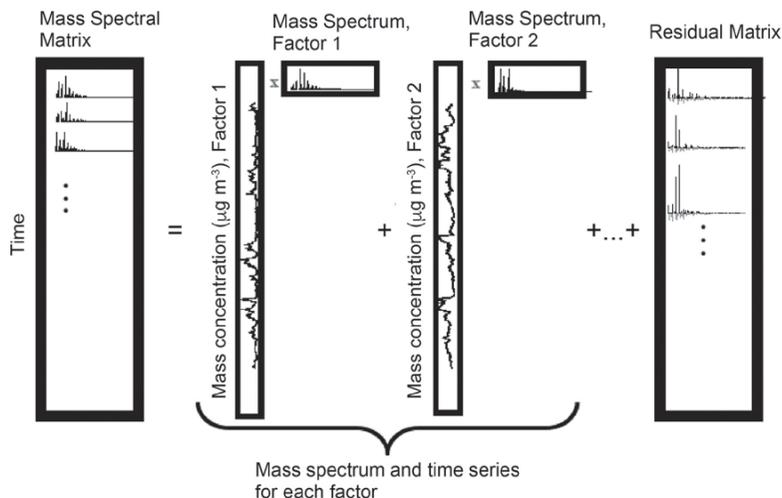
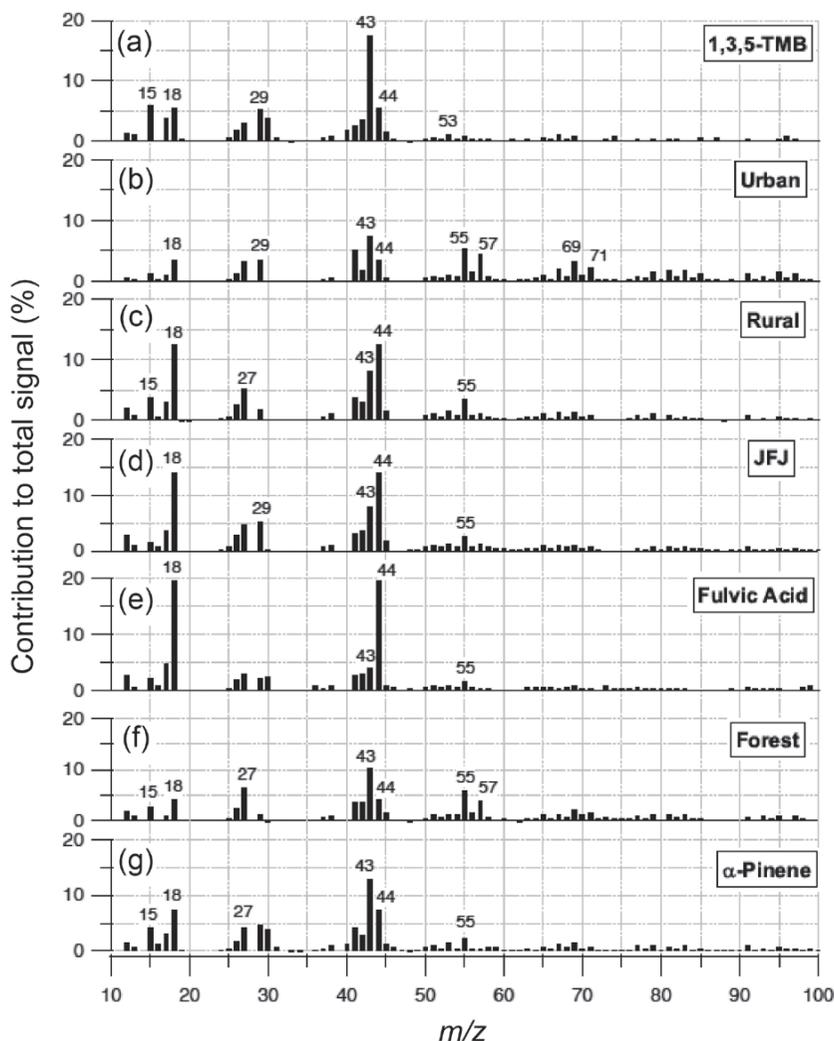


Figure 3. Schematic of PMF of an AMS dataset reprinted from Ulbrich et al. (2009) with permission.



**Figure 4.** A compilation of AMS mass spectra of (a) SOA produced from 1,3,5-Trimethylbenzene (1,3,5-TMB; as an anthropogenic precursor), (g) SOA produced from  $\alpha$ -pinene (as a biogenic precursor), (e) laboratory generated fulvic acid particles, and organic aerosols measured in (b) urban (British Columbia, Canada), (c) rural (British Columbia, Canada), (d) high-alpine (Jungfrauoch (JFJ), Switzerland), and (f) forest (Hyttiälä, Finland) sites, from Arlfarra et al. (2006) with permission

ゾル中のHULISをフルボ酸画分とフミン酸画分に分けて炭素濃度を見積もった結果、年間を通してフルボ酸画分がHULISの90%以上を占めたと報告した。また、Baduel et al. (2010) は、ヨーロッパで観測されたHULISの季節変動から、夏季に比べ冬季のHULISの吸光特性がフルボ酸 (Suwannee River fulvic acid; SRFA) と類似していることを示している。現在では、バイオマス燃焼が最も重要なHULISの発生源と考えられているが (Mayol-Bracero et al., 2002)、HULISの特性の季節変化から、夏季は二次生成の寄与が大きいことが示唆されている (Baduel et al.,

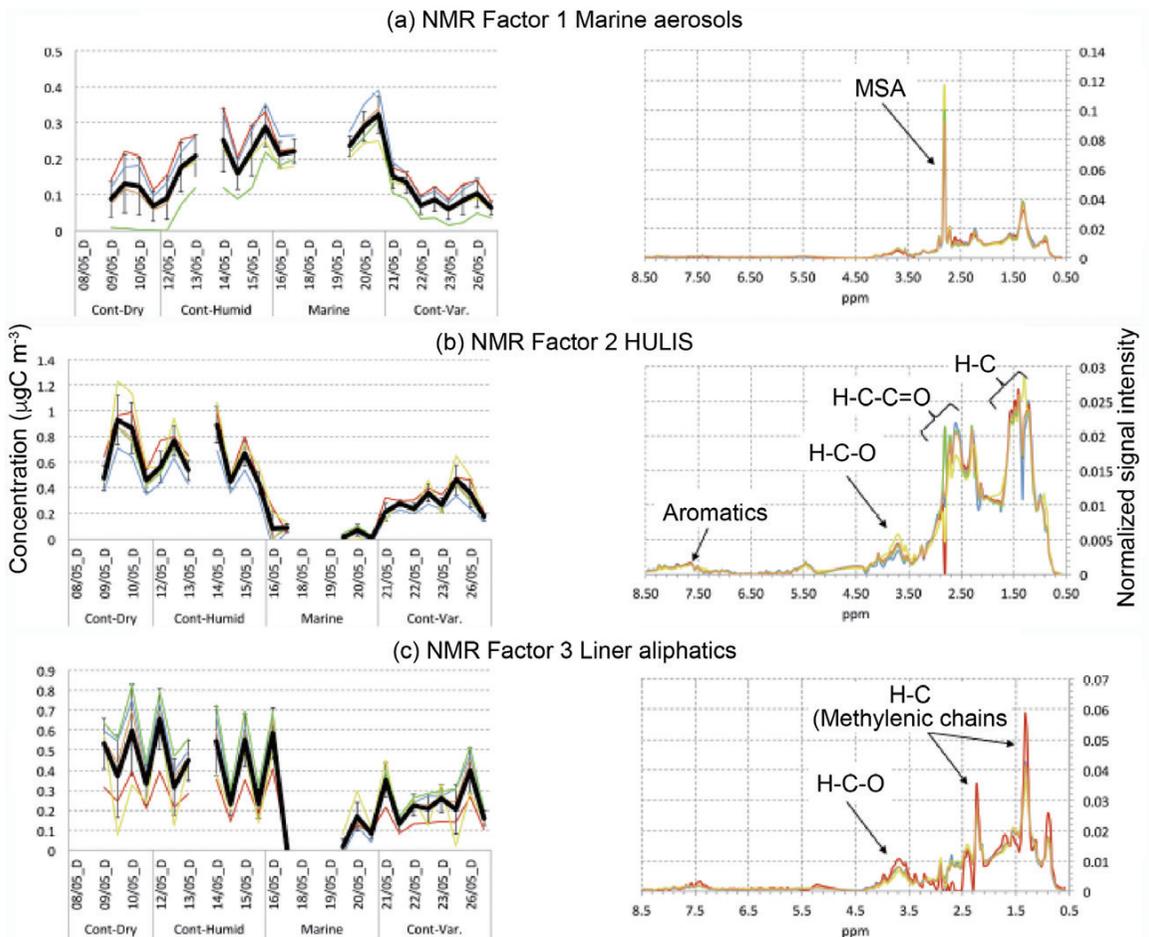
2010)。HULISの二次生成過程に関しては、雲水中での光化学生成 (Nozière et al., 2009) や、エアロゾル中での不均一反応 (Limbeck et al., 2003) などが提案されているが、未解明な部分が多く今後の研究成果が待たれる。

### AMSまたはNMRを用いたHULISの特性解析

AMS観測データの因子解析により酸化の進んだLV-OOA因子が認識されて以来、HULISとLV-OOAはしばしば同義語のように扱われている。しかしながら、

AMS装置の構造上、有機エアロゾルは電子衝撃によりフラグメント化してしまうため、元の化学構造を類推することは困難である。また、河川水中の腐植物質の分析に広く用いられる固相抽出法をエアロゾルの分析に適用した場合に抽出されるHULIS (HULIS<sub>SPE</sub>)とLV-OOAの濃度変動の傾向は一致するが、濃度そのものは一致しないことが知られている。El Haddad et al. (2013) は都市大気エアロゾルの観測結果から、有機エアロゾル全体に対するLV-OOAの寄与はHULIS<sub>SPE</sub>の寄与の3倍を超えると報告し、HULIS<sub>SPE</sub>に加えてジカルボン酸やアルコールがLV-OOAを構成すると示唆している。Paglione et al. (2014) はヨーロッパの郊外の大気エアロゾルについて、オンラインのAMSで得られた質量スペクトルとオフラインの<sup>1</sup>H NMRで得られた化学シフトスペ

クトルについてそれぞれPMF解析を施し、さらに高速液体クロマトグラフによるHULIS<sub>HPLC</sub>画分(多価酸画分)の炭素量の定量を行った上で、結果を相互に比較した。<sup>1</sup>H NMRスペクトルに対してPMF解析を行った結果、水溶性有機エアロゾルは、1) 植物プランクトン起源の揮発性気体の酸化により生成されるメタン sulfon 酸の鋭いピークが特徴的な海洋性成分、2) SRFAと類似したスペクトルを有するHULIS成分(HULIS<sub>NMR</sub>)、3) 直鎖の脂肪族成分に帰属した因子に分類された (Figure 5)。一方、AMSから得られた有機エアロゾルの(非水溶性画分を含む)質量スペクトルは、PMF解析の結果、HOA、SV-OOA、LV-OOAに加え、LV-OOAよりさらに酸化の進んだFulvic Acid-OOA (FA-OOA)の4つのグループに分類され



**Figure 5.** Profiles and contributions of 3-factors solution from <sup>1</sup>H NMR spectra factor analysis, from Paglione et al. (2014) with permission. Results from five different algorithms are shown as color lines (PMF from EPA free software: light blue) and average value for contribution is shown as thick black line with standard deviation bars.

た (Figure 6)。Paglione et al. (2014)は、 $HULIS_{NMR}$ の有機エアロゾル全体に対する寄与度を推定した結果、 $HULIS_{NMR}$ とFA-OOAの有機エアロゾル全体に対する寄与度はほぼ同じ、つまり、 $HULIS_{NMR}$ とFA-OOAは量的に同等と考えられるが、 $HULIS_{HPLC}$ が $HULIS_{NMR}$ に占める割合は30%程度と報告している。有機化合物のフラグメント化が抑制的なエレクトロスプレーイオン化質量分析法によるHULISの分析結果では、芳香族などの水抽出されにくい化合物も含まれることが分かっており (Nozière et al., 2015)、HULISの全容を理解するためには、非水溶性画分を含めたHULISの組成や構造解析手法の確立が必要と考えられる。

## おわりに

HULISは大気エアロゾル中の有機炭素の主成分のひとつであり、光吸収性や界面活性を有するために太陽光の散乱や雲形成を通して地球の気候に影響を及ぼすことが考えられる。HULISの発生源や大気中での変質過程については未解明な部分が多く、将来の気候変化予測の精緻化のためにはHULISの特性理解が不可欠である。しかしながら、現状では大気エアロゾル中のHULISの分析に統一された方法は無く、分析に

用いる装置により抽出方法や定量化手順が異なるため結果の解釈には注意を要する。今後は、HULIS測定に簡便で標準化された分析方法が必要と考えられる。

## 謝辞

本総説を執筆する機会を与えて頂いた柳由貴子助教 (山口大学) に感謝いたします。また本稿を執筆するにあたり、有意義な指摘を頂きました二名の査読者に感謝いたします。

## 引用文献

- Alfarra, M. R., Paulsen, D., Gysel, M., Garforth, A. A., Dommen, J., Prévôt, A. S. H., Worsnop, D. R., Baltensperger, U. and Coe, H. (2006) A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 5279–5293.
- Baduel, C., Voisin, D. and Jaffrezo, J.-L. (2010) Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 4085–4095.
- Cavalli, F., Facchini, M. C., Decesari, S., Emblico, L., Mircea, M., Jensen, N. R. and Fuzzi, S. (2006) Size-segregated aerosol chemical composition at a boreal site in southern Finland, during the QUEST project. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 993–1002.
- Chen, Q., Miyazaki, Y., Kawamura, K., Matsumoto, K., Coburn, S., Volkamer, R., Iwamoto, Y., Kagami, S., Deng, Y., Ogawa, S., Ramasamy, S., Kato, S., Ida, A., Kajii, Y. and Mochida, M. (2016) Characterization of chromophoric water-soluble organic matter in urban, forest, and marine aerosols by HR-ToF-AMS analysis and Excitation-Emission Matrix Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 10351–10360.
- Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S. and Tagliavini, E. (2000) Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *J. Geophys. Res.* **105**,

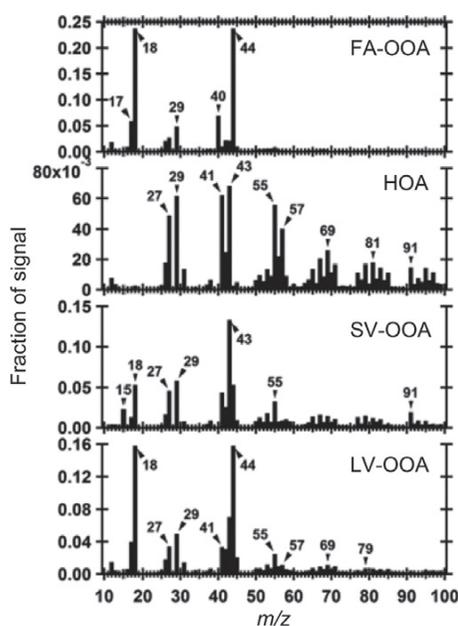


Figure 6. Normalized mass spectra of the four factors, LV-OOA, SV-OOA, HOA and FA-OOA determined by PMF analysis of the organic fraction of ambient aerosols collected at Cabauw, Netherlands, from Paglione et al. (2014) with permission.

- 1481–1489.
- Decesari, S., Mircea, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Moretti, F., Tagliavini, E. and Facchini, M. C. (2007) Source attribution of water-soluble organic aerosol by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 2479–2484.
- Dinar, E., Taraniuk, I., Graber, E. R., Anttila, T., Mentel, T. F. and Rudich, Y. (2007), Hygroscopic growth of atmospheric and model humic-like substances, *J. Geophys. Res.*, **112**, D05211, doi:10.1029/2006JD007442.
- El Haddad, I., D'Anna, B., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Boreave, A., Favez, O., Voisin, D., Sciare, J., George, C., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H. and Marchand, N. (2013) Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille. *Atmos. Chem. Phys.* **13**, 7875–7894.
- Facchini, M. C. Rinaldi, M. Decesari, S., Carbone, C., Finessi, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Flanagan, R., Nilsson, E. D., de Leeuw, G., Martino, M., Woeltjen, J. and O'Dowd, C. D. (2008) Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates. *Geophys. Res. Lett.* **35** L17814, doi:10.1029/2008GL034210.
- Feng, J. and Möller, D. (2004) Characterization of water-soluble macromolecular substances in cloud water. *J. Atmos. Chem.* **48**, 217–233.
- Graber, E. R. and Rudich, Y. (2006) Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 729–753.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J. (2009) The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 5155–5236.
- Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G. P., Artaxo, P. and Andreae, M. O. (2006) Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 3563–3570.
- IPCC (2013) Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. and Midgley, P.M. Eds.; Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: 1535 pp.
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X. F., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E. and Worsnop, D. R. (2000) Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Sub-micron Particles. *Aerosol Sci. Technol.* **33**, 49–70.
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U. and Worsnop, D.R. (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* **326**, 1525–1529.
- 近藤宏壮, 智和正明, 佐久川弘 (2009) 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. *地球化学* **43**, 15–25.
- Limbeck, A., Kulmala, M. and Puxbaum, H. (2003) Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1996, doi:10.1029/2003GL017738.
- Lin, P., Huang, X.-F., He, L.-Y. and Zhen Yu, J. (2010) Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China. *J. Aerosol Sci.* **41**, 74–87.
- Liu, P. S. K., Deng, R., Smith, K. A., Williams, L. R., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R., Moore, K., Onasch, T. B., Worsnop, D. R. and Deshler, T. (2007) Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Sci. and Tech.* **41**, 721–733.
- Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M. O., Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S. and Artaxo, P. (2002) Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia. 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *J. Geophys. Res.* **107**, 8091, doi.org/10.1029/2001JD000336.
- Miyazaki, Y., Yamashita, Y., Kawana, K., Tachibana, E., Kagami, S., Mochida, M., Suzuki, K. and Nishioka, J. (2018) Chemical transfer of dissolved organic matter from surface seawater to sea spray water-soluble organic aerosol in the marine atmosphere. *Sci. Rep.* **8**, 14861, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32864-7>.
- 中山智喜 (2012) 有機エアロゾルの光吸収特性. *エアロゾル研究* **27**, 13–23.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, P. S., Bahreini, R., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Hildebrandt, L., Donahue, N. M., DeCarlo, P. F., Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Dinar, E., Rudich, Y. and Worsnop, D. R. (2010) Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 4625–4641.
- Nozière, B., Dziedzic, P. and Córdoba, A. (2009) Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions ( $\text{NH}_4^+$ ). *The J. Phys. Chem. A* **113**, 231–237.
- Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D’Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J. F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C. J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J. D., Szidat, S., Szmigielski, R. and Wisthaler, A. (2015) The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: state of the art and challenges. *Chem. Rev.* **115**, 3919–3983.
- Paatero P. and Tapper, U. (1994) Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* **5**, 111–126.
- Paglione, M., Kiendler-Scharr, A., Mensah, A. A., Finessi, E., Giulianelli, L., Sandrini, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Schlag, P., Piazzalunga, A., Tagliavini, E., Henzing, J. S. and Decesari, S. (2014) Identification of humic-like substances (HULIS) in oxygenated organic aerosols using NMR and AMS factor analyses and liquid chromatographic techniques. *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 25–45.
- Salma, I., Ocskay, R. and Láng, G. G. (2008) Properties of atmospheric humic-like substances – water system. *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 2243–2254.
- Stone, E. A., Hedman, C. J., Sheesley, R. J., Shafer, M. M. and Schauer, J. J. (2009) Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Atmos. Environ.* **43**, 4205–4213.
- Suzuki, Y., Kawakami, M. and Akasaka, K. (2001)  $^1\text{H}$  NMR Application for Characterizing Water-Soluble Organic Compounds in Urban Atmospheric Particles. *Environ. Sci. Tech.* **35**, 2656–2664.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R. and Jimenez, J. L. (2009)

- Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 2891–2918.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W. and Hitzenberger, R. (2008) Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* **39**, 827–849.
- Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. and Molinam, M. J. (2006) Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L17811, doi:10.1029/2006GL026899.
- 山之越恵理, 大河内博, 緒方裕子, 小林由典 (2014) 東京都心部における大気エアロゾル中水溶性フミン様物質の動態と起源の推定. *大気環境学会誌* **49**, 43–52.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. and Worsnop, D. R. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L13801, doi.org/10.1029/2007GL029979.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R. and Sun, Y. (2011) Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* **401**, 3045–3067.