

フミン様物質の大気動態とエアロゾル間接効果に関わる特性評価

大河内博（早稲田大学）・三浦和彦（東京理科大学）・皆已幸也（石川県立大学）・
小林拓（山梨大学）・永野勝裕（東京理科大学）・片山葉子（東京農工大学）

1. はじめに

大気中には、水圏や土壌圏のフミン物質に類似した高分子有機物が存在することが報告されており、フミン様物質(HUmic-Like Substances, HULIS)と呼ばれている。フミン様物質はエアロゾルの吸湿特性、界面活性特性、光学特性の変化を引き起こし、雲粒形成過程や揮発性有機化合物(VOCs)や多環芳香族炭化水素(PAHs)などの疎水性有機化合物の大気水相への促進吸収などに関与することが指摘されている(図1)。また、フミン物質は微生物培地としても利用されることから、エアロゾル中のHULISは微生物の生息場所となっている可能性がある。しかしながら、HULISの大気中での存在量とその起源、大気環境に及ぼす影響など未解明な点が多い。そこで、本研究では、大気中HULISの大気動態、VOCsおよびPAHsの雲内および雲底下洗浄に及ぼす影響、雲粒生成に関わる諸特性、バイオエアロゾルとしての機能の解明などを目的に、早稲田大学、東京理科大学、東京農工大学、山梨大学、石川県立大学の共同観測として行った。

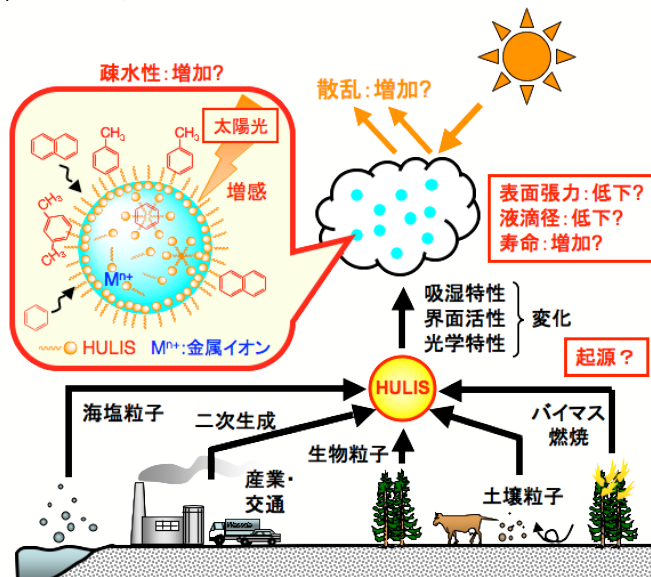


図1 想定される大気中 HULIS の起源・動態・機能

2. 観測期間・観測地点・観測項目

観測期間は2008年7月19日～8月25日であり、7月23日～30日までは泊まり込みでの集中観測を行った。観測地点は、富士山頂（富士山測候所, 3776 m）、富士山南東麓（太郎坊, 1300 m）、富士山北西麓（名大太陽研, 1000 m）である。観測項目は、エアロゾル物理特性（粒径分布、光学特性、吸湿特性）、エアロゾル化学特性（水溶性主要無機成分、水溶性有機物(WSOC)、HULIS、PAHs）、エアロゾル生物特性（細菌株の同定と細菌数、）、ガス状物質（VOCs、酸性ガス、アンモニア）、霧水・雨水・露水中化学成分（主要無機成分、溶存有機炭素(DOC)、HULIS、VOCs）である。

3. 観測結果

1) 早稲田大学と石川県立大学の共同観測

富士山頂のように比較的清浄と考えられる地点で、大気中に酸性物質、有害有機化合物、フミン様物質がどれくらい存在するのか、それらの物質がどこから輸送されてくるのか、さらに、雲水や雨水によって大気中からどれくらい洗浄されるのかを明らかにするために、ガス、エアロゾル、降水の観測を行った。また、比較のために、都市部の新宿（早稲田大学大久保キャンパス）、郊外の多摩（東京農工大学FM多摩）で同時観測を行った。7月23日～30日の集中観測期間中に、大気中の酸性ガス・アンモニアガス（富士山南東麓）、塩素化炭化水素・単環芳香族炭化水素・二環芳香族炭化水素・カルボニル類（富士山頂、富士山麓、新宿）を6時間毎に採取し、富士山麓で霧水が3試料、富士山南東麓で雨水が1試料、露水が8試料、霧水が2試料得られた。また、富士山南東麓・新宿・多摩ではエアロゾルを24時間毎に、富士山頂ではエアロゾルを約1週間毎に採取した。

雲水中HULISの分析を行ったところ、富士山麓に比べて、富士山頂ではHULIS濃度が約1/2であることが分かった。図2には、富士山南東麓の太郎坊での大気エアロゾル中水溶性HULISの経時変化を示す。エアロゾル中の水溶性HULIS濃度は日中に高く、夜間低いという明瞭な日変動を示している。日によってバラツキはあるものの、水溶性HULISではフルボ酸が主成分であるが（約75%）、夜間にフミン酸の割合が増加傾向にあることが分かる。このような大気エアロゾル中HULISの濃度変動、フミン酸とフルボ酸の割合は世界的に本研究によって初めて明らかになった。現在、富士山頂で採取した大気エアロゾル中HULISの分析を進めている。図3には、有害有機化合物の一例として大気中VOCs濃度の富士山頂における経時変化を示す。有機塩素化合物(CH₂)ではクロロホルムのみが検出された。単環芳香族化合物(MAHs)ではトルエンとキシレンが主成分であり、二環芳香族炭化水素(DAHs)ではナフタレンが主成分であった。VOCs濃度の日変動は明瞭ではなく、O₃およびCO濃度とも明瞭な相関が認められなかった。図には示していないが、富士山頂のカルボニル類濃度は、アセトン（平均濃度：16.8 ppbv）＞アクロレイン（7.47 ppbv）＞ホルムアルデヒド（6.38 ppbv）＞アセトアルデヒド（5.68 ppbv）という結果が得られている。

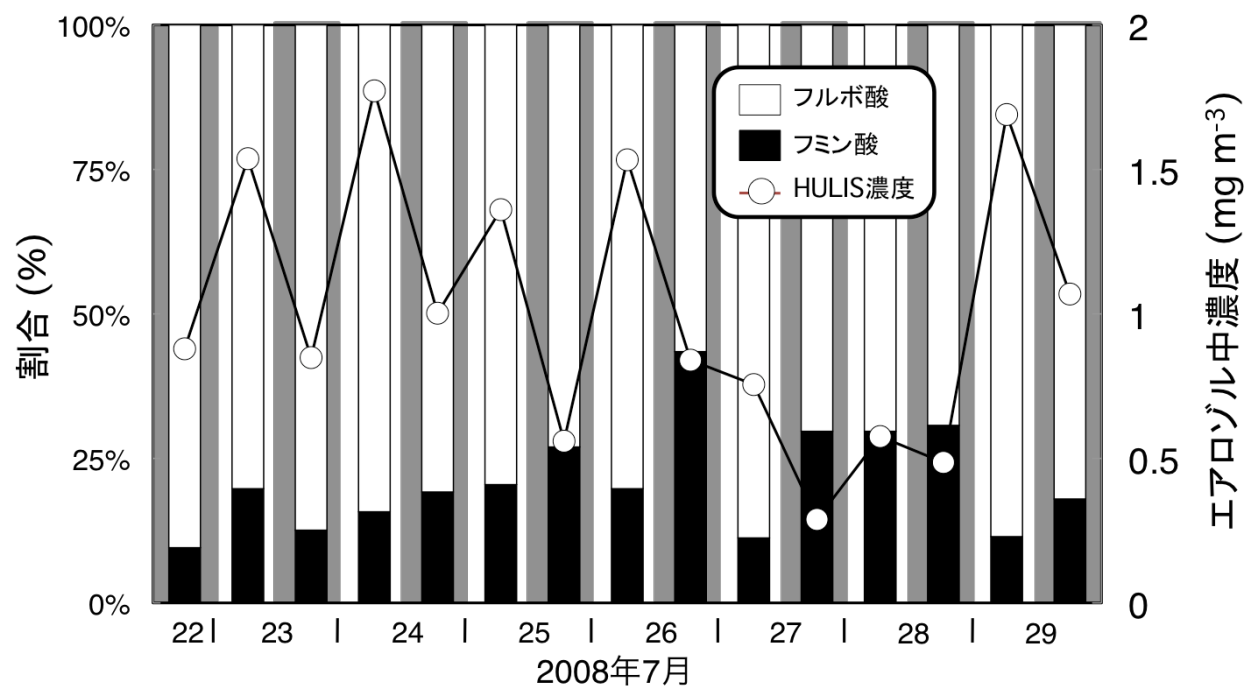


図2 富士山南東麓における大気エアロゾル中 HULIS 濃度の経時変化
(背景色が白：日中，背景色が灰色：夜間)

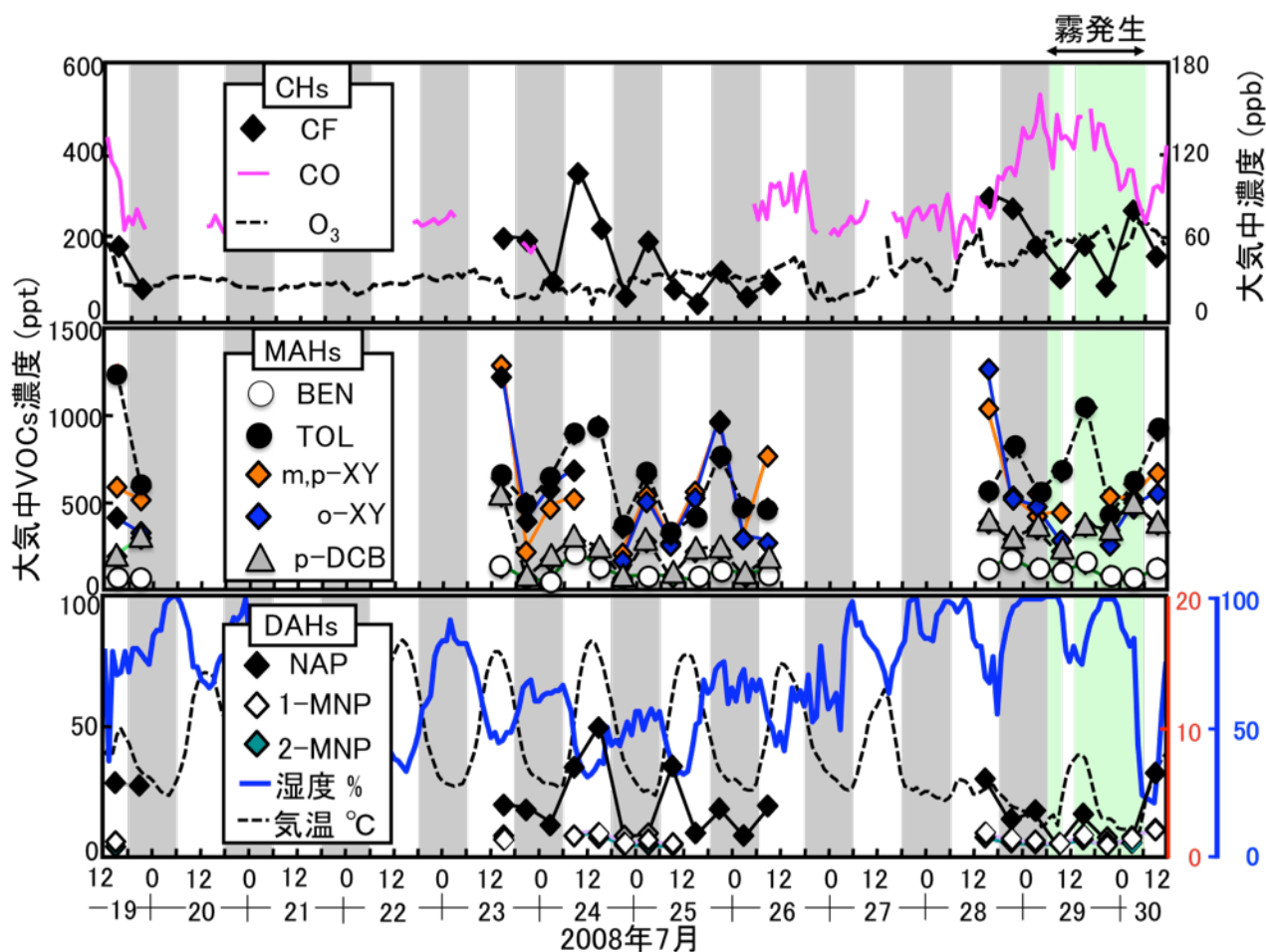


図3 富士山頂における大気中 VOCs 濃度の経時変化

集中観測期間中の7月29日には、富士山南東麓の太郎坊および富士山北西麓の名大太陽研・富士観測所で、種々の大気微量成分濃度が急激に上昇することが観測された。図4には、名大太陽研・富士観測所で得られた粒子数濃度の推移を示す。7月29日の午前7時を過ぎた頃から、 $>0.3\mu\text{m}$ 、 $>0.5\mu\text{m}$ 、 $>0.7\mu\text{m}$ 、 $>1.0\mu\text{m}$ 、 $>2.0\mu\text{m}$ の領域で粒子数濃度が急激に増加した。7月31日と8月1日の急な濃度減少は降水洗浄によるものである。

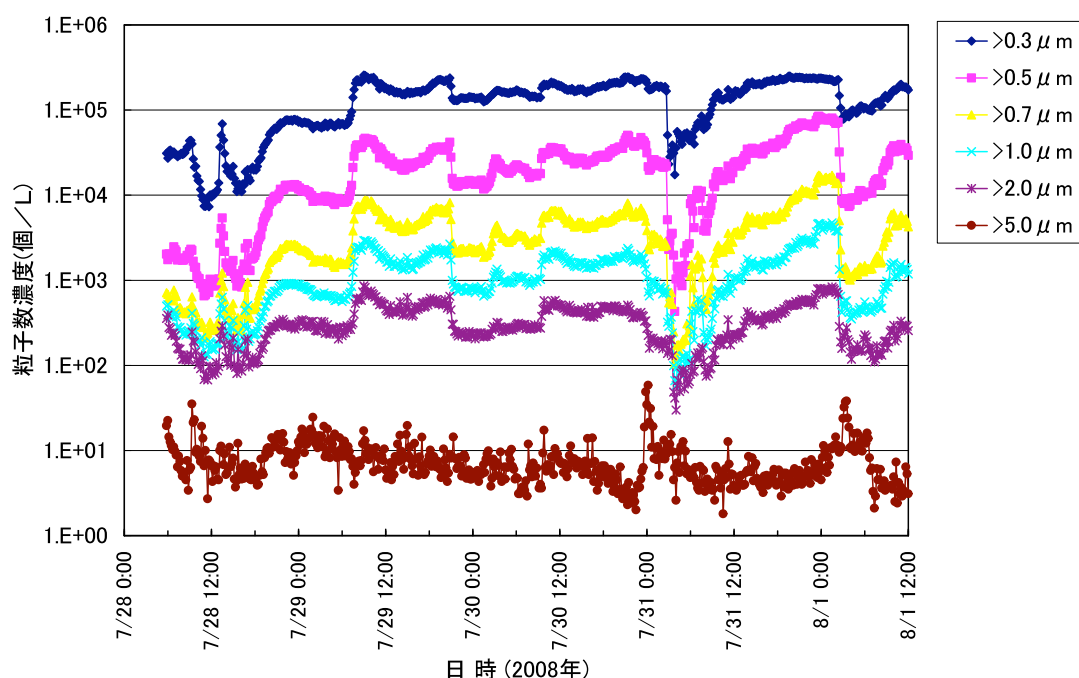


図4 富士観測所における大気エアロゾルの数濃度の推移 (2008. 7. 28～8. 1.)

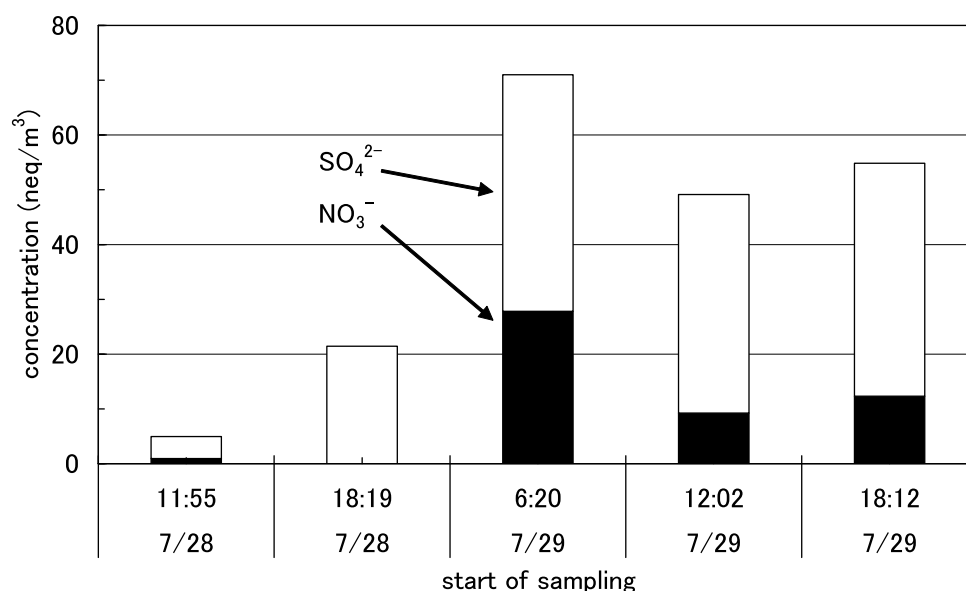


図5 富士観測所における微小粒子 ($0.43\sim0.65\mu\text{m}$) 中の成分濃度の推移 (2008. 7. 28～29.)

図4で示した粒子数濃度の急増に対応して、 NO_3^- 濃度（それまで検出限界に近かった）及び SO_4^{2-} 濃度も増加した。この傾向は、 $0.65\sim1.1\mu\text{m}$ 、 $1.1\sim2.1\mu\text{m}$ の分画でも同様であった。

2) 東京理科大学の観測

エアロゾル粒子数が増えると雲の放射特性が増すため、地球の温度を下げる効果がある。どのような時に新しい粒子が生成されるか、また下層からの輸送の影響はどうかを調べるため、富士山頂(3776m)と太郎坊(1300m)で同時に、2008年7月19日～8月25日に走査型移動度分析器(SMPS)と光散乱式粒子計数器(OPC)を用いて直径4.4～5000nmにわたる粒径分布を連続測定した。また、電頭用メッシュにインパクターで粒子を捕集し、透過型電子顕微鏡(TEM)で形態を観察し、エネルギー分散型X線分析器(EDX)により個々の粒子の元素分析を行った。

図6にSMPSで測定した直径100nm以下の粒子の粒径分布を示す。山頂では雷による停電のため、20日間しかできなかったが、そのうち14回、数時間にわたって10nm以下にピークを持つ濃度の増加があった(図6上段)。このイベントは、2006年、2007年夏の観測結果と合わせると、75日間中52回観測されたが、日中(図6赤丸)より夜間(図6青丸)に多かった。そのほとんどが太郎坊では観測されず(図6下段)、下層から輸送されたというより、自由対流圏を長距離輸送されたものか、ローカルな発生と思われる。また、2008年8月1日は、 O_3/CO の値(首都大学東京加藤氏測定)が大きく相対湿度が低いことから、成層圏大気の影響を受けていることが予想される。この時のイベントは上層で生成された粒子が輸送された可能性がある。

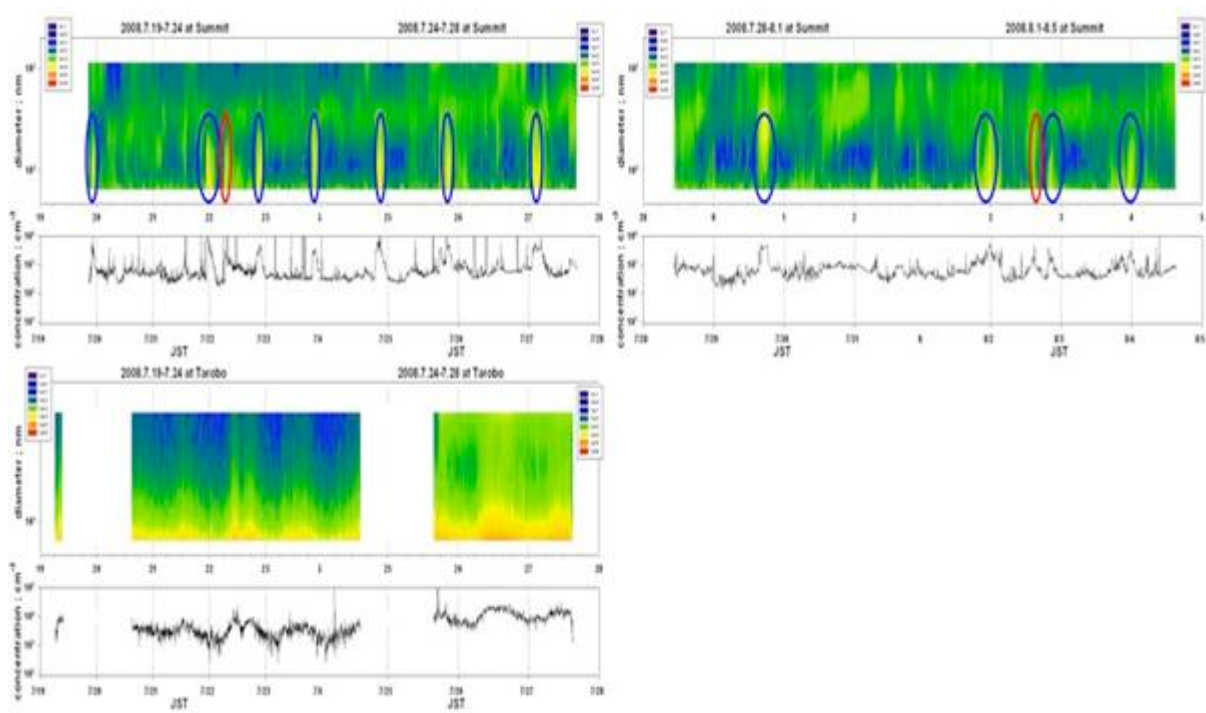


図6 SMPSによる直径100nm以下の粒子の粒径分布(上段:富士山頂、下段:太郎坊)

個々の粒子の形態から、山頂では結晶状の硫酸塩と思われる粒子が多いのに対し、太郎坊では液滴状の硫酸塩と思われる粒子が多いことが示された。また元素分析の結果、山頂ではS, Si, Al, Caを含む粒子が多いのに対し、太郎坊ではS, Na, K, Cを含む粒子が多いことが示された。これらの構成元素から推定した化学組成の割合を図7に示す。山頂では硫酸塩・鉱物粒子が多く、太郎坊では硫酸塩・海塩・炭素を含む粒子が多いことが分かる。

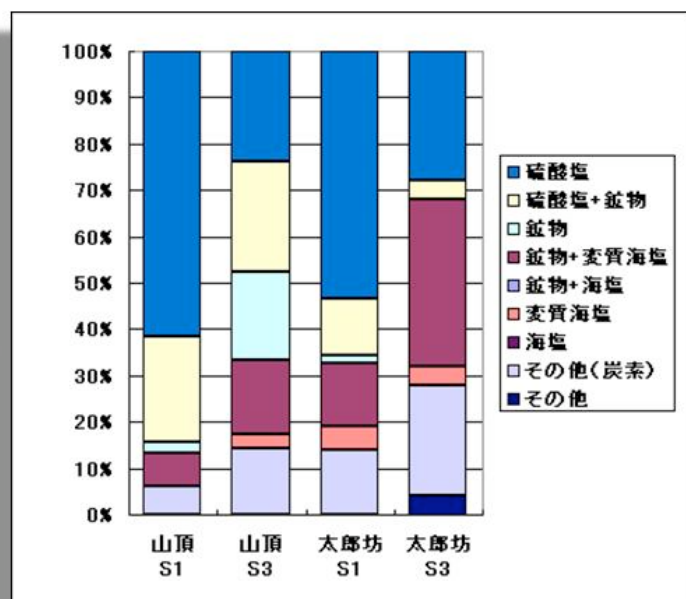


図7 個々の粒子の元素分析から推定した化学組成の割合

谷風により、下層の粒子が山頂へ輸送される割合を定量的に評価する可能性を検討した。2007年の観測結果によると、OPCで測定した粒径300nm以上の粒子濃度は、谷風に伴い7.8合、次いで山頂で上昇するという日が数日見られた。387nmの粒子に対し、山頂の濃度に対する下層からの輸送粒子の割合を計算すると約85%となった。そこで、山頂において昼に捕集した粒子をバックグラウンドと下層粒子が混合したものと考え、無作為に選んだ粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の粒子30個のうち、ある元素が何個の粒子から検出されたかを計数した(図8左上)。山頂で夜に、太郎坊で昼に捕集した粒子についても同様に計数し、それぞれのカウント数に15%、85%の重みをかけて和をとったところ、山頂の昼のカウント数に比べ、Si、Kは多く、C、Sは少なかった(図8左下)。このことから輸送中に拡散による希釈や山肌から巻き上げられた粒子の混入が示唆される(図8右)。

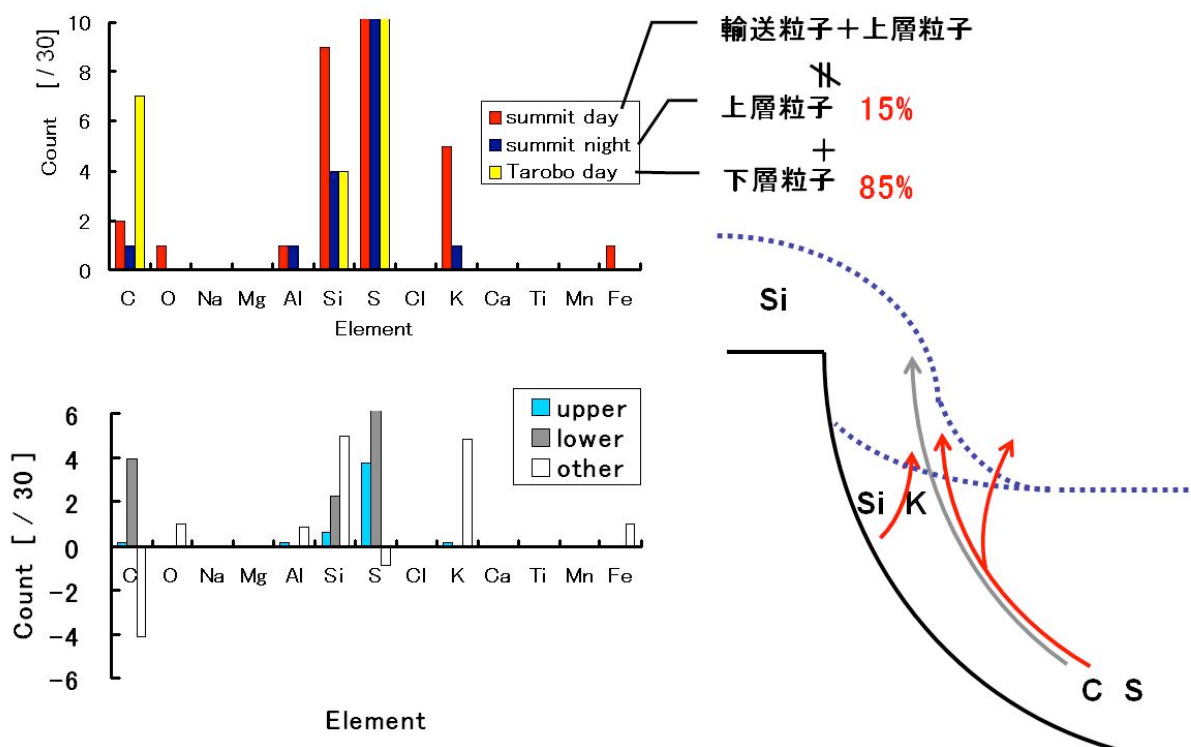


図8 ある元素を含む粒子の個数から下層の粒子が山頂へ輸送される割合を評価する方法

東京理科大で独自に作成した大気中のラドン(^{222}Rn)輸送をシミュレートする簡易型のラドン輸送モデルの上層における有効性を検証するため、また、下層から上層へのラドンの鉛直輸送を検討するために、富士山頂および太郎坊においてラドン濃度の観測を行った。観測は自動的にフィルターに大気を吸引して大気中のラドン壊変生成物を捕集し、その α 線を計数することにより行った。山頂については2008年7月19日～8月25日、太郎坊については2008年7月19日～8月9日(8月4～6日に欠測あり)の期間の結果が得られた。その結果を図9に示す。同図にはモデルシミュレーションの結果も示している。山頂および太郎坊における濃度変動には、日変動と濃度の極小値の変動に見られる数日にわたる変動が観測された。この観測された数日にわたる変動はラドンの長距離輸送のような総観規模の現象による影響と考えられ、総観規模の現象による輸送をシミュレートしている我々の輸送モデルによるラドン濃度の変動とよく一致している。このことから、我々のモデルの上層における有効性が検証され、さらに、極小値の変動は長距離輸送のような総観規模の現象による影響であることもわかる。山頂の日変動の多くは日中増加し夜間減少しており、この変動の様子から山谷風による影響と推測できる。2007年度の観測では、山頂のラドン濃度の変動にこのような顕著な日変動は観測されず、山谷風の顕著な影響は見られなかった。

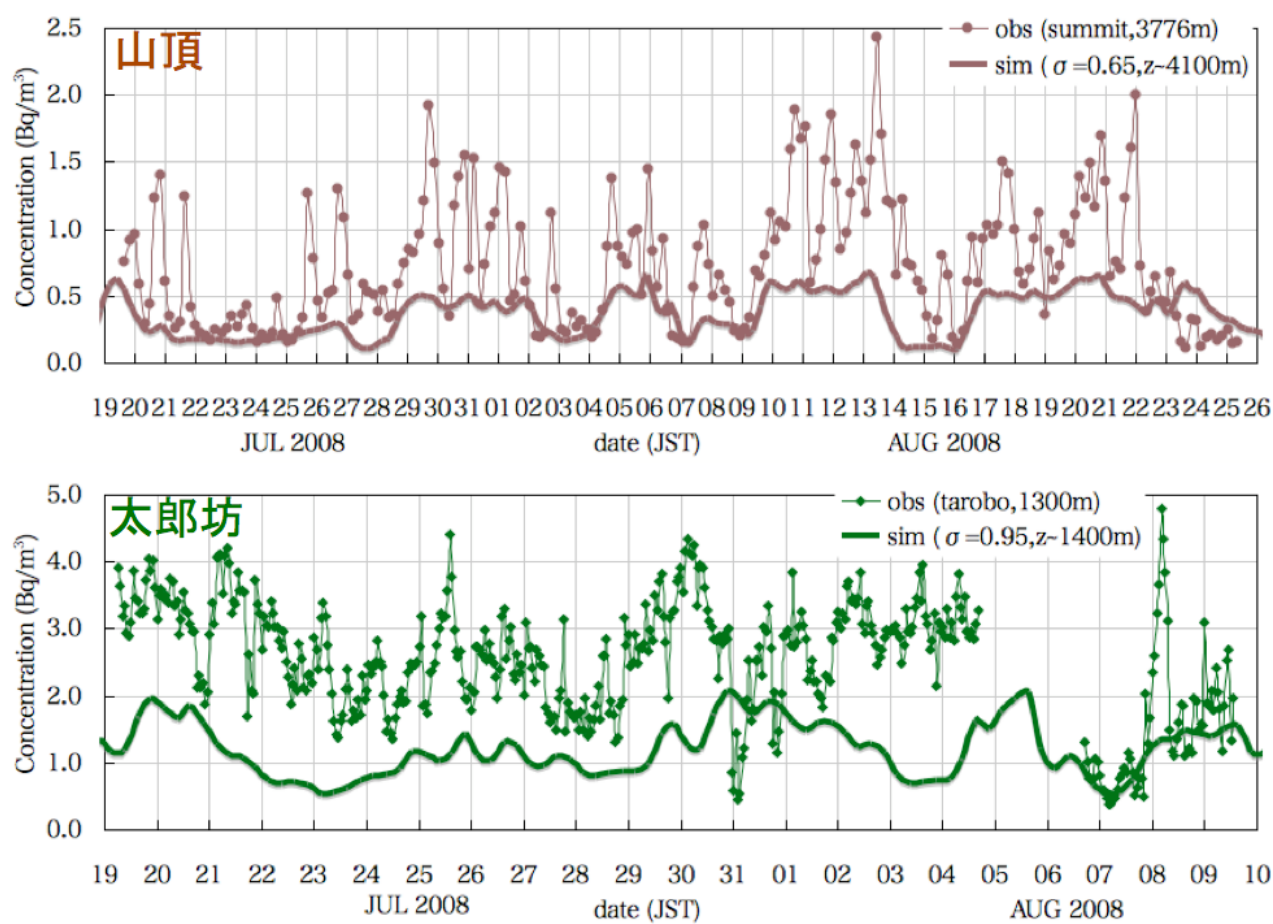


図9 富士山頂と太郎坊でのラドン濃度の観測結果と計算結果

3) 山梨大学の観測：大気エアロゾル個数濃度変動の周波数解析

自由対流圏中のエアロゾルの特性やその変動を明らかにすることは、大気環境やエアロゾルの気候影響を評価するうえで重要である。そこで自由対流圏中のエアロゾルを直接かつ連続的に観測することが可能であると考えられる富士山頂において、エアロゾルの個数濃度の連続観測を実施した。しかし、夏季は対流が活発であり、富士山周辺地域など境界層内のローカルな発生源のエアロゾルが山頂へ到達している可能性が指摘されている。そこで連続観測の時系列データを基に変動の周波数解析を実施し、変動の由来について検討を行った。

富士山測候所に OPC (リオン, KR-12A) を設置し、エアロゾルの粒子数濃度を測定した。外気は導電性チューブを用いて吸引し、途中、シリカゲルを充填した拡散ドライヤーを通過させることにより除湿した。図 10 に OPC によるエアロゾル個数濃度の測定結果を FFT 解析して得られた各周波数成分のパワースペクトルを横軸を周期として示す。2008 年夏季は停電等によるデータ欠損がなかったため、長周期の成分まで解析可能であった。D > 0.3 μm の結果では、24 時間、175 時間 (7.3 日)、そして 292 時間 (12 日) にピークが見られた。一方、D > 5 μm の結果では 24 時間、109 時間 (4.5 日) と 175 時間 (7.3 日) にピークが見られた。周期 24 時間の成分は対流活動による日変動が主な要因と考えられる。D > 0.3 μm のレンジは人為起源の粒子から主に構成され、7~12 日の周期で人間活動の影響を受けた気塊が飛来していたことが示唆される。D > 5 μm のレンジは土壌粒子や海塩粒子などが含まれ、周期 24 時間の成分のスペクトルが高いことから、これらの粒子は対流活動に強く影響を受けていることが示唆される。

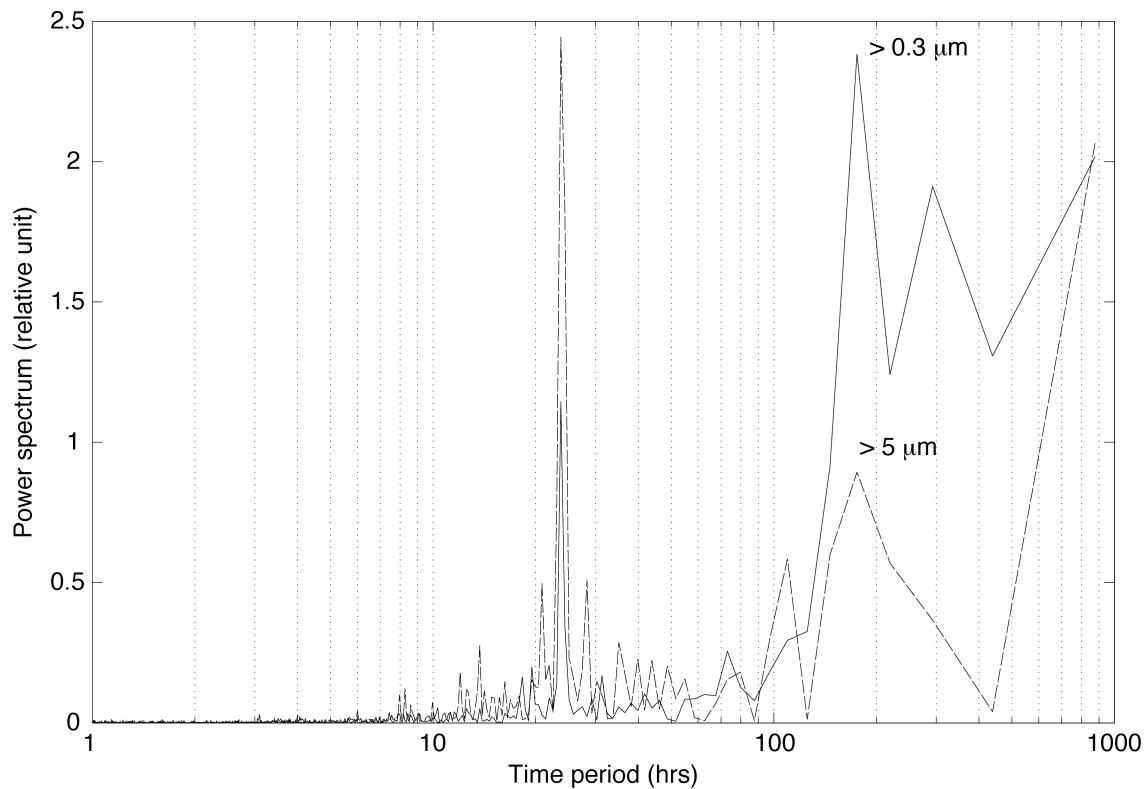


図 10 エアロゾル個数濃度変動の FFT 解析結果

4) 東京農工大学の観測：富士山頂のバイオエアロゾルの微生物

微生物は氷の成長を助けることから雲の光学特性を変えたり、水の表面張力など様々な物理的特性を変える働きがある。さらに、微生物は自分を取り巻く環境の化学物質を変化させ、その酸化還元反応を制御する働きがある。エアロゾルに含まれる微生物についての情報を得ることを目的として、滅菌済みの孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルター上にエアポンプを用いてバイオエアロゾルを採取した。また、富士山の標高の違いによるバイオエアロゾルの特徴を把握するために、富士山頂ならびに太郎坊において、表 1 に示す期間ごとにバイオエアロゾルの採取を行なった。

バイオエアロゾル採取後のフィルターは無菌的に分割を行い、すみやかに研究室に持ち帰った後に、フィルターに捕捉された微生物細胞について、顕微鏡観察に基づく計数、寒天平板培地上での培養、DNA の回収および PCR による 16S rRNA 遺伝子の増幅を行った。

①顕微鏡観察に基づく計数

DAPI 染色を行い、蛍光顕微鏡下で観察された細胞を計数した。その結果、山頂および太郎坊共に 10^3 – 10^4 のオーダーで、両者で大きな差は見られなかった (表 1)。しかしながら、太郎坊ではフリーで存在する細胞の他に複数の細胞が塊を形成している像が多く観察されたのに対し、山頂ではフリーの状態の細胞が多いという傾向がみられた。今後はエアロゾルの採取方法について、滅菌方法、採取する大気の種類ならびにそのときの流量などについてさらに検討を加えることが必要であると考えられる。

②寒天平板培地上での培養

1/100 濃度 NBY 寒天平板培地にフィルター上の細胞を接種し培養を行ったところ、山頂・太郎坊共に似たような形状のカビの生育が確認された。今後はこれらの生育がみられた菌について分離を行うことで、バイオエアロゾルに見られる微生物についての生理学的特徴を知ることが可能となる。

③DNA の回収および PCR による 16S rRNA 遺伝子の増幅

土壌から DNA 回収を行うためのキットを用いて、フィルター上のバイオエアロゾルから DNA を抽出した。その DNA で 16S rRNA 遺伝子をターゲットとする PCR を行ったところ DNA の増幅が確認された。②においては用いた培地で生育が可能な菌についての情報は得られるが、生育が不可能な種類についてはその性質を知ることが不可能である。しかし、ここで増幅された DNA 断片について塩基配列の決定を行い、データベースとの比較を行うことにより、フィルターに捕捉された微生物の群集構造解析を行うことが可能となる。

表 1 富士山頂と太郎坊で採取したバイオエアロゾルの菌密度

Sampling site	Date	Total air (m^3)	Cell density (cells/ m^3)
太郎坊	7/20–7/25	36	$4.0 \pm 3.7 \times 10^3$
	7/25–8/7	80	$2.5 \pm 0.1 \times 10^3$
	8/7–8/15	28	$9.4 \pm 1.4 \times 10^4$
	8/15–8/22	50	$9.9 \pm 6.5 \times 10^3$
山頂	7/25–7/30	28	$1.0 \pm 0.6 \times 10^4$
	7/30–8/7	69	$1.6 \pm 0.8 \times 10^4$
	8/7–8/15	84	$1.7 \pm 0.5 \times 10^4$
	8/15–8/22	79	$2.6 \pm 1.9 \times 10^3$

謝辞 本研究の一部は東京理科大学特定研究助成金共同研究助成（代表三浦和彦）の助成により行われた。