

富士山頂における有機エアロゾルの組成に関する研究

藤原真太郎^{1,2}、河村公隆²、宮崎雄三²

1. 北海道大学大学院環境科学院、2. 北海道大学低温科学研究所

1. はじめに

大気中に浮遊するエアロゾルは、人間活動や森林、海洋表層等様々なソースから放出され、気候に影響を与えることが指摘されている。特に水溶性有機エアロゾルは高い吸湿特性から雲凝結核(CCN)活性を大きく左右すると考えられており、大気中での分布、生成・分解過程の解明が必要とされている。既存の研究によって、シュウ酸(Oxalic acid)をはじめとする低分子ジカルボン酸類は、大気中での存在量が多い化合物群の一つであることが明らかにされている(Sempéré and Kawamura, 1994)が、詳細な生成過程は依然として不明な点が多い。また、汚染源近傍の影響を受けずに長距離輸送された気塊を捉えることで、実大気中でのエアロゾル変質に関する議論を行う事が可能であるが、そのような研究例は稀である。

本研究の目的は、自由対流圏内に位置する富士山頂において光化学活性の高い夏季に、有機エアロゾルを捕集し、カルボン酸類を始めとする水溶性有機化合物の分析を行うことで、東アジア・北太平洋域の有機エアロゾルの分布に新しい知見を加えるとともに、有機エアロゾルの大気中での変質に関する議論を行う事である。

2. 方法

有機エアロゾル試料は富士山測候所(3776.m.s.l.)において、2009年7月14日から8月26日の夏季観測期間中に捕集した。粒子の捕集にはハイボリュウムエアサンプラーと石英フィルターを用い、フィールドブランクを含めて合計15試料を得た。尚、観測期間前半(7/14~8/13)には日中の山風の影響を避けるために夜間のみ、後半(8/13~8/26)は終日サンプリングを実施した。フィルターのサンプリング時間は2-5日間であった。ジカルボン酸類の同定・定量は、フィルター試料からミリQ水を用いて水溶性成分を水抽出した後、カルボキシル基をブチルエステルに誘導体化し、ガスクロマトグラフ(GC)を用いて行った。本要旨では観測期間後半に得られたフィルター(MF012-MF015)から検出された低分子ジカルボン酸類の分析結果についてのみ記載するが、発表時には前半の分析結果や、検出された他の化合物類についても発表し、考察を行う予定である。

3. 結果と考察

Table 1とFigure 1に8月13日から8月26日にかけて捕集したエアロゾル(MF012-MF015)中の低分子ジカルボン酸(C2-C12)の濃度・組成と経時変化を示す。これより、山頂に到達した空気塊に含まれる化合物の濃度や組成が大きく変動していることが読み取れる。後方流跡線解析を実施した結果、観測期間後半では、アジア大陸由来の気塊、特に山頂よりも高い高度の自由対流圏から降下したと考えられる気塊が卓越していたことが示唆された。

Narukawa et al. (2003)によるとオーストラリアから日本上空の自由対流圏内(高度4000m以上)でのシュウ酸濃度は0.1-14.3 ng/m³の範囲で変動しており、今回の結果に比べて極めて低い。一方、Kawamura et al. (2003)によって東アジア上空で実施された航空機観測では、高度7000mまでの空間においてシュウ酸濃度は26.1-656 ng/m³の範囲で変動しており、これらはアジア大陸表面から排出された汚染物質の強い影響と大気中での光化学的生成の影響を受けていると考察されている。そのため、今回富士山頂において観測された気塊も、大陸起源の汚染物質の影響を強く受けている事が示唆される。特に、MF012試料でジカルボン酸濃度が最も高く、シュウ酸(C2)に次いで、コハク酸(C4)の濃度が高いことが分かる(Figure 1)。エアロゾルの一次、二次生成の指標であるマロン酸(C3)とコハク酸(C4)の濃度比(C3/C4)は、MF012試料では他の3試料と比較して低く(MF012: 0.42, MF013-015: 1.1-1.9)、自動車の排気ガス等一次生成物質の影響を強く受けている事が考えられる。後方流跡線解析の結果、MF012のサンプリング期間中には、南シナ海、中国南東沿岸部、日本列島上空を通過した気塊が山頂に到達しており、この濃度と組成を支持して

いるといえる。また、C2からC12までの低分子ジカルボン酸に占める各ジカルボン酸の存在割合を計算したものを Table 1 に併せて示した。富士山で観測されたエアロゾル中には長鎖のジカルボン酸の割合が少なく、外洋エアロゾルの組成により近い事が明らかとなった。このことから、山頂に輸送されたエアロゾルは光化学的変質を強く受けている事が示唆される。しかし、MF012 ではシュウ酸の存在割合が他の 3 試料に比べて低い事から、光化学的変質をそれほど受けていない気塊、すなわち、近傍の排出源からの谷風による輸送の影響が強かった可能性も考えられる。発表では、他の化合物の濃度や、観測期間前半の試料の分析結果からより詳細な議論を行う予定である。

Table 1. 低分子ジカルボン酸濃度と存在割合

	MF012 (8/13-15)		MF013 (8/15-18)		MF014 (8/18-21)		MF015 (8/21-26)	
	濃度[ng/m ³]	存在割合[%]	濃度[ng/m ³]	存在割合[%]	濃度[ng/m ³]	存在割合[%]	濃度[ng/m ³]	存在割合[%]
C2	169	45	104	61	206	61	163	61
C3	58	15	33	19	61	18	63	24
C4	137	36	24	14	57	17	33	12
C5	7.1	1.9	3.6	2.1	7.1	2.1	4.7	1.8
C6	3.1	0.83	2.2	1.3	4.0	1.2	2.5	0.92
C7	0.51	0.14	0.76	0.45	0.59	0.18	0.73	0.27
C8	0.16	0.04	0.64	0.38	0.35	0.10	0.16	0.06
C9	1.03	0.27	0.77	0.46	1.05	0.31	0.35	0.13
C10	0.12	0.03	0.38	0.22	0.05	0.02	0.05	0.02
C11	0.09	0.02	0.07	0.04	0.17	0.05	BDL	BDL
C12	BDL	BDL	BDL	BDL	0.13	0.04	0.02	0.01
小計	376	100	169	100	338	100	267	100
フタル酸(Ph)	5.1	-	4.2	-	8.7	-	5.8	-
グリオキサール酸(C2ω)	15	-	13	-	16	-	10	-
グリオキサール(Gly)	1.9	-	2.8	-	2.9	-	3.4	-

C2-C12 濃度に対してラボブランクは 5%以下。Ph, C2ω, Gly に対しては 20%以下。

BDL:below detection limit (0.01 ng/m³ 以下)。各化合物はラボブランクについて補正。

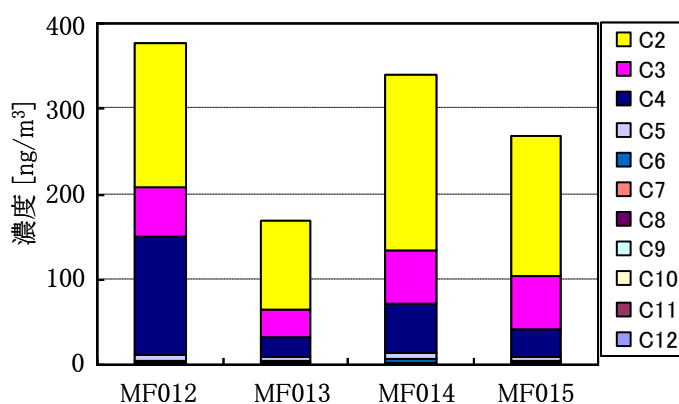


Figure 1. 低分子ジカルボン酸の濃度変化

参考文献

- Kawamura, K., Umemoto, N., Mochida, M., Bertram, T., Howell, S., and Huebert, B. J.(2003) Water-soluble dicarboxylic acids in the tropospheric aerosols collected over east Asia and western North Pacific by ACE-Asia C-130 aircraft, *J. Geophys. Res.*, *108*(D23), 8639, doi:10.1029/2002JD003256.
- Narukawa, M., Kawamura, K., Okada, K., Zaizen, Y., and Makino, Y.(2003) Aircraft measurement of dicarboxylic acids in the free tropospheric aerosols over the western to central North Pacific, *Tellus, Ser. B*, *55*, 777-786.
- Sempéré, R., and Kawamura, K.(1994) Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, *28*, 449-459.

*連絡先： 藤原真太郎 (Shintaro FUJIWARA)、 s.fujiwara@pop.lowetern.hokudai.ac.jp