

夏季富士山頂における有機エアロゾルの組成と生成過程に関する研究

藤原真太郎^{1,2}、河村公隆²、関宰²、宮崎雄三²、Pingqing Fu²、竹谷文一³、兼保直樹⁴

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、

3. 独立行政法人海洋研究開発機構、4. 独立行政法人産業技術総合研究所

1. はじめに

大気中に浮遊する微粒子(エアロゾル)は人間活動や植物体など様々なソースから放出され、大気の放射収支に関わる事で気候に大きな影響を与えられていると考えられている。しかし、エアロゾル中に含まれる有機成分は組成が複雑であり、特に自由対流圏(Free Troposphere : FT)においては、生成過程に関する知見の不足によって有機エアロゾル濃度のモデル計算結果が実観測結果を過小評価していると指摘されている(Heald et al., 2005)。

有機エアロゾル中でも低分子ジカルボン酸類(Fig. 1)に代表される水溶性有機成分は、大気中で雲の生成に大きく寄与すると考えられており、これまで地表付近を中心する観測が行われてきた(e.g., Kawamura and Sakaguchi, 1999)。FT内においても、Narukawa et al.(2003)などによって東アジア・北太平洋域上空で航空機による観測が行われたが、詳細な化合物組成や生成過程は報告されていない。

本研究の目的は、2009 年度に引き続いて、光化学活性の盛んな夏季に富士山頂でエアロゾルの定点観測を行うことで、FTにおける低分子ジカルボン酸をはじめとした有機エアロゾルの組成と生成過程を明らかにすることである。

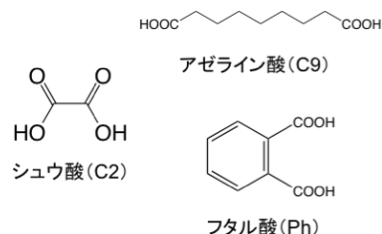


Fig.1 代表的な低分子ジカルボン酸

2. 方法

エアロゾル試料は2010年7月20日～8月25日にかけて、旧気象庁富士山測候所3号庁舎西側屋外にて捕集した。観測には全浮遊粒子の捕集を目的としたハイボリュームエアサンプラー(HV)と、粒径別粒子($0.5\mu\text{m}$ 以下～ $12.3\mu\text{m}$ 以上:9段階)の捕集を目的としたミドルボリュームインパクター(MVI)を使用した。試料の捕集は24時間連続して行い、HVはおよそ4日毎、MVIは1週間毎にフィルターの交換を行った。低分子ジカルボン酸の分析にはGC法(e.g. Kawamura and Sakaguchi, 1999)を用い、フィルターから純水抽出した化合物を14%BF₃/n-ブタノールによってジブチルエステル化した後、GC/MS、GC/FIDによって同定・定量を行った。本要旨では、低分子ジカルボン酸の結果について記載するが、発表時には別途分析を行った無機イオン成分との関係や、JAMSTEC/AISTによって捕集された昼夜別フィルターの分析結果、また、昨年度の観測で明らかにされた自由対流圏におけるイソプレン酸化生成物等の分析結果に関しても紹介する予定である。

3. 結果と考察

本研究では、FT内において炭素数が2から12の直鎖不飽和と低分子ジカルボン酸を始めとした23種類のジカルボン酸と、7種類のケト酸、2種類のジカルボニルを検出した。検出された化合物の中では、シュウ酸(C2)が最も高い濃度を示し、コハク酸(C4)、マロン酸(C3)がそれに次いだ。

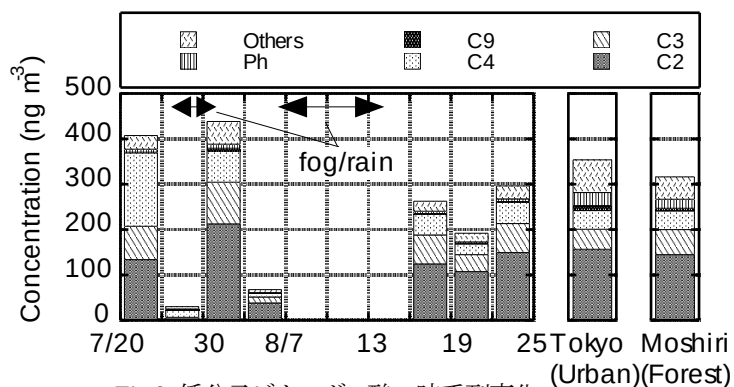


Fig.2 低分子ジカルボン酸の時系列変化

2010 年度に観測された全低分子ジカルボン酸濃度は $188 \pm 163 \text{ ng m}^{-3}$ であり、気象条件によって大きく濃度変動するものの、昨年度同様、都市や森林など地表のエアロゾル放出源付近で観測された値と同程度まで増加する傾向がみられた (Fig. 2)。シュウ酸に対するフタル酸 (Ph: 人為起源汚染物質由来) とアゼライン酸 (C9: 植物起源の脂肪酸由来) の相関を比較したところ、相関係数はそれぞれ $R^2=0.97$ と $R^2=0.61$ であり、シュウ酸は境界層内の汚染大気の影響を強く受けて生成している可能性が示唆された。また、観測された低分子ジカルボン酸が長距離を輸送されていた場合には、光化学的な変質を受けている事が予想される。マロン酸 (C3)/コハク酸 (C4) 比を光化学的変質の度合いの指標として用いた結果、本研究の結果 (0.86 ± 0.68) は、強い変質を受けていた海洋表層での値 (3.9 : Kawamura and Sakaguchi, 1999) よりも、自動車の排気等から一次放出された低分子ジカルボン酸が示す値 (0.35 : Kawamura and Kaplan, 1987) に近く、本研究では放出されてから数日以内の比較的新しい気塊を多く観測していたことが推測された。

粒径別試料の分析結果からは、シュウ酸をはじめとする低分子ジカルボン酸は質量濃度でおよそ 70% 以上の粒子が $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒径に濃集している事が明らかとなった (Fig.3)。これは観測された低分子ジカルボン酸の大半が、山頂付近に輸送されたガス状前駆体物質が酸化される事によって、大気中で二次的に生成していた事を示唆している。一方で、粗大粒子側 (粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以上) においても大きなピークを持つ試料も存在した事から、気象条件によっては、境界層内で生成した低分子ジカルボン酸が海塩や土壌などの粗大粒子に付着して山頂へ輸送されていたと考えられる。また、Ph の粒径分布はシュウ酸の粒径分布と同様に $1 \mu\text{m}$ 付近にピークを持つ形状であったが、C9 の粒径分布は粗大粒径に大きなピークを示した (Fig.3)。この結果は HV 試料から得られた、シュウ酸は汚染大気の影響を強く受けている、との考察を支持している。

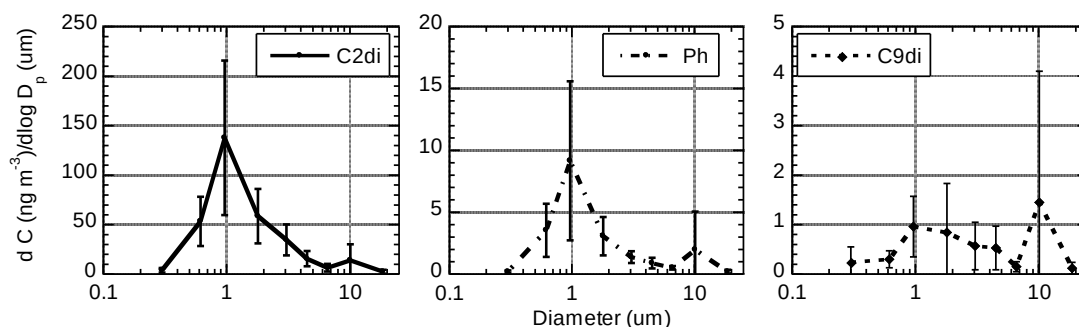


Fig.3 シュウ酸(C2)、フタル酸(Ph)、アゼライン酸(C9)の粒径分布

以上の結果より、本研究で観測された自由対流圏内に存在する低分子ジカルボン酸は、比較的変質されていない汚染大気の影響を受けており、大半が汚染大気由来のガス状前駆体物質から二次的に生成していることが明らかとなった。

参考文献

- Kawamura, K., and Sakaguchi F.: Molecular distributions of water-soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res.*, 104, 3501-3509, 1999.
- Heald, C. L., Jacob, D. J., Park, R. J., Russell, L. M., Huebert, B. J., Seinfeld, J. H., Liao, H., Weber, R. J.: A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L18809, doi:10.1029/2005GL023831, 2005.
- Narukawa, M., Kawamura, K., Okada, K., Zaizen, Y., Makino, Y.: Aircraft measurement of dicarboxylic acids in the free tropospheric aerosols over the western to central North Pacific, *Tellus B*, vol. 55, issue 3, 777-786, doi: 10.1034/j. 1600-0889, 2003.
- Kawamura, K. and Kaplan, I. R.: Motor Exhaust Emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105-110, 1987.

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