

富士山における有機エアロゾルの研究

河村公隆¹、藤原真太郎^{1,2}、関宰¹、宮崎雄三¹

1. 北海道大学低温科学研究所、2. 北海道大学大学院環境科学院

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が実大気の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、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、自由対流圏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。

2. 方法

2009-2010 年の 7-8 月にかけて、富士山測候所 3 号庁舎西側外部にてエアロゾルのサンプリングを実施した。採取したフィルターは、水による抽出、ブチルエステル誘導体化を行った後に、ガスクロマトグラフィー(GC)、ガスクロマトグラフィー/質量分析計(GC/MS)によって低分子ジカルボン酸類の測定を行った。また、ジカルボン酸の安定炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)を、GC/C/irMS 装置を用いて測定し、ジカルボン酸の起源と光化学的変質についての情報を解析した。

3. 結果と考察

- (1) 夏季富士山頂にて採取したエアロゾル試料中(TSP & 粒径別)に、低分子ジカルボン酸を検出した。シュウ酸が主要な成分であった。夜間のみ採取した試料では、ジカルボン酸濃度は、昼夜連続採取の試料に比べて 1/3 から 1/10 に減少した。夜間は、自由対流圏の影響を強く受けるのに対して、昼間には低地のエアロゾルとその前駆体が谷風によって山頂まで輸送されると解釈された。
- (2) 低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)を測定した。シュウ酸の $\delta^{13}\text{C}$ は他の成分に比べて高い同位体比を示すことがわかった。
- (3) シュウ酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、夜間試料では、-10.6 から-25.5 permil (n=3, av. -16.8)の間で変動し、昼夜の試料では、-16.1 から-18.0 permil (n=4, av. -16.9)の範囲であった。夜間の高い値は海洋の影響を受けた気塊で、また、低い値は大陸起源の気塊が輸送されたときに得られた。シュウ酸の高い $\delta^{13}\text{C}$ の値は、海洋起源の有機物からの寄与があると共に、エアロゾルの光化学的変質が大きく寄与していることを示唆した。
- (4) 粒径別試料の分析から、低分子ジカルボン酸の多くは、粒径 $1\mu\text{m}$ 付近に濃集すること、また、シュウ酸の同位体比は、より微細な粒子で高くなることを発見した。自由対流圏で有機エアロゾルの光化学的エイジングが進行していることが明らかとなった。シュウ酸の同位体分別は、(1)シュウ酸の分解の際に ^{13}C の濃集の可能性、(2)シュウ酸の前駆体(Glyoxal, Glyoxylic Acid)のガス・粒子分配におけるエアロゾル相への ^{13}C 濃集が考えられる。(1)の可能性については、室内実験により、その重要性が指摘されている(Pavuluri and Kawamura, 2011)。

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.
- Pavuluri, M. and Kawamura, K., Evidence for ¹³-carbon enrichment in oxalic acid via iron catalyzed photolysis in aqueous phase, *Geophys. Res. Lett.* (accepted).

*連絡先 : 河村公隆 (Kimitaka KAWAMURA)、kawamura@lowtem.hokudai.ac.jp