

# 富士山で雲水化学を調べる:雲は大気環境を知るリトマス紙

王一澤<sup>1</sup>, 大河内博<sup>1</sup>, 遠藤美由<sup>1</sup>, 皆巳幸也<sup>2</sup>, 三浦和彦<sup>3</sup>, 戸田敬<sup>4</sup>, 竹内政樹<sup>5</sup>, 加藤俊吾<sup>6</sup>, 和田龍一<sup>7</sup>

1.早稲田大学, 2.石川県立大学, 3.東京理科大学, 4.熊本大学, 5.徳島大学, 6.東京都立大学, 7.帝京科学大学

## 1. はじめに

雲は液滴が小さいので重力による落下速度が小さく、空気中に長時間にわたって浮遊しています。そのため、大気汚染物質との接触時間が長くなります。また、ガス状の大気汚染物質は小さい液滴ほど接近しやすく、小さい液滴ほど単位体積当たりの表面積(球の半径を  $r$  とすると、 $4\pi r^2/(4/3\pi r^3) = 3/r$ )が大きいため大気汚染物質との接触面積が大きくなり、大気汚染物質を取り込みやすくなります。小さい液滴は体積も小さいので、同じ量の大気汚染物質を取り込むと大きな液滴より高濃度になります。雲粒は雨粒に比べて小さいので pH が低く、イオン強度(主要無機イオン濃度)も高くなります(表 1)。雲粒に大気汚染物質が溶け込むと雲粒の成長を促したり、あるいは、抑制したりします。雲粒径分布の変化は太陽光の反射率に影響を及ぼし、降雨量分布を変化させるので地球環境に影響を及ぼします。雲は地球表面の約6割を占めるため、その影響は計り知れません。

雲は高度が高いところに浮遊しているので採取が難しく、化学研究は世界的にも遅れています。1990年代まで森林立ち枯れの要因として酸性霧が注目され、大部分は高度 2000 m までの森林域で観測されており、自由対流圏高度での雲水化学研究は限られています<sup>2)</sup>。高所での雲観測は2つ手段があります。一つは航空機<sup>3,4)</sup>、もう一つは山体<sup>5,6)</sup>を用いたものです。しかし、航空機観測は費用が高額であり、気象条件の制約があります。山体観測は山体の影響を受ける可能性はあるものの常時観測ができます。

富士山は日本列島の中央部に位置しており、日本の最高峰であり、日本国内の地上大気汚染の影響を受けにくく、山頂は自由対流圏高度に位置しています。観測地点の地形は孤立峰(標高 3776m)であり、裾野の広がりによって標高が高いことから山体の影響を受けにくいのです。また、標高 2500m 以上は森林限界にあり、植生の影響も受けにくいことから、自然的な巨大観測タワーとして自由対流圏大気観測に適しています。ここでは、富士山山頂で私たちが行ってきた雲水化学の長期観測結果をご紹介します。

表1 大気水滴の特徴(Seinfeld, 1986. Table 5.8 一部修正)<sup>1)</sup>

	半径 μm	大気中水分量 m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	pH	イオン強度
靄	0.03~0.3	10 <sup>-11</sup> ~10 <sup>-10</sup>	1~8	約1
雲	10	5×10 <sup>-8</sup> ~3×10 <sup>-6</sup>	3~6	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-2</sup>
霧	10	2×10 <sup>-8</sup> ~5×10 <sup>-7</sup>	2~6	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-2</sup>
雨	200~2000	-	4~5	10 <sup>-4</sup>

## 2. 雲は大気環境を知るリトマス紙:pH の変化を知る

図1の1段目に雲水の pH と N/S 比(硝酸イオン当量濃度と非海塩性硫酸イオン濃度の比)、2段目に主要無機イオン総濃度と化学組成の割合を示しています。2020年には、新型コロナウイルス感染拡大のため、富士山頂での研究活動はできませんでした。

雲水 pH と N/S 比はばらつきがあるものの、2006年から経年的に上昇傾向にあります。過去には pH 3 を下回る強酸性でしたが、近年は pH 5 付近まで回復してきています。N/S 比が上昇していますので、硫酸濃度減少が pH の回復の要因であるといえます。

主要無機イオンは、2007年、2008年には試料数が少なく高濃度ですが、10試料以上採取できた2009年以降は低濃度を推移しており、2021年には最低濃度を示しました(0.048 μeq/L)。化学組成をみると、硫酸イオンの割合が減少しています。これは N/S 比の増加と一致しています。

新型コロナウイルス感染拡大に伴うロックダウン前の2019年までに比べて、2021年には pH、N/S 比ともに上昇し、過去最大値を示しました(pH:5.25, N/S 比:1.34)。

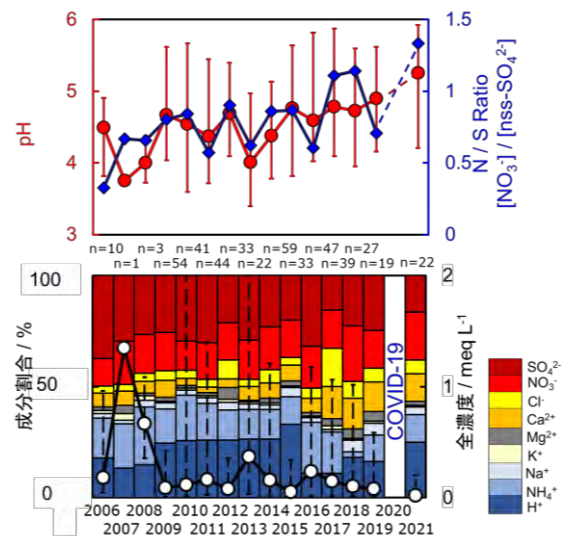


図1. 夏季富士山山頂における雲水 pH と N/S 比, 総主要無機イオン濃度の経年変化

## 3. 富士山頂の雲水 pH に及ぼす越境汚染の影響

富士山頂には色々な空気が運ばれてきます。どこから空気が運ばれてくるのかはアメリカ海洋大気局 NOAA が開発した HYSPLIT model で調べることができます。富士山頂の空気の履歴を、図2のように、大陸北部(赤色)、大陸南部(橙

色), 海洋(水色)に分類しました。分類が難しいものは「その他」にしました。図 2 には平均 pH も一緒に示しています。2009 年以降, 2013 年に最低 pH を示しましたが (pH 4.01), このときには大陸南部から運ばれて空気が半分を占めていました。主要無機イオンも最高濃度でした。一方, 海洋から運ばれてくる空気が多かった 2019 年, 2021 年には雲水 pH が高く, 2021 年には最高 pH 5.25 を示しました。このように, 雲水 pH は運ばれた空気の履歴を反映しています。



図 2. 富士山頂汚染物質の由来と pH 変化

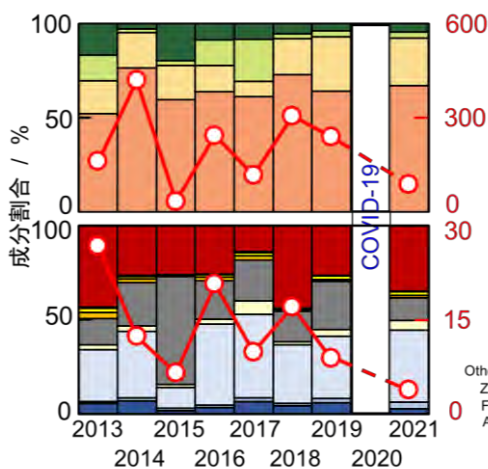


図 3. 富士山頂における雲水中微量金属元素の経年変化

#### 4. 富士山頂の雲水中微量金属の長期間変動

雲水には有害な重金属も含まれています。図 3 に, 2013 年から 2021 年における雲水中微量金属元素の経年変化を示します。1 段目に溶解微量金属元素の総濃度平均と組成, 2 段目に溶解態微量金属元素の副成分 (Al, Fe, Zn 以外の 10 元素) の総濃度平均と組成割合を示します。微量金属元素の主成分は Al, Fe, Zn であり, 副成分では Mn, Cu, Pb の割合が高いです。ばらつきは大きいですが, 有害重金属を含む副成分は減少傾向にあります。2021 年と 2013 年

を比較すると, 2021 年には総濃度, 副成分濃度ともに減少し, 副成分濃度は 2013 年以降最低でした。2021 年には 2019 年と比較して全金属元素濃度が減少しており, 特に減少率が高かったのが V (-80%), Cu (-80%), Fe (-68%) でした。石炭燃焼由来で越境汚染の指標ともなっている As (-32%), Se (-61%), Cd (-19%) も大きく減少していることが分かりました。これは, アジア大陸の発生源の汚染物質排出量の減少と, 海洋由来の空気の増加が原因と考えられます。

#### 5. おわりに

夏季富士山頂における雲水化学の長期観測により, 越境大気汚染の影響は減少し, 日本上空の空気質は改善傾向にあることが分かってきました。今後も引き続き, 監視が必要です。

#### 参考文献

- 1) Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (2006). Atmospheric Chemistry and Physics. Second edition. Wiley-Interscience, 1203.
- 2) Pye, H. O. T., Nenes, A., Alexander, B., Ault, A. P., Barth, M. C., Clegg, S. L., Collett Jr., J. L., Fahey, K. M., Hennigan, C. J., Herrmann, H., Kanakidou, M., Kelly J. T., Ku, I. T., Faye, McNeill, V., Riemer, N., Schaefer, T., Shi, G., Tilgner, A., Walker, J. T., Wang T., Weber R., Xing, J., Zaveri, R. A., Zuend, A. (2020). The acidity of atmospheric particles and clouds, *Atmos. Chem. Phys.*, **20**, 4809-4888.
- 3) Albrecht, B. A., David, A. R., Stephen, N. (1988). Observations of Marine Stratocumulus Clouds During FIRE, *Amer. Meteor. Soc.*, **69**, 618-626.
- 4) Flamant, C., Knippertz, P., Fink, A. H., Akpo, A., Brooks, B., Chiu, C. J., Coe, H., Danuor, S., Evans, M., Jegede, O., Kalthoff, N., Konare, A., Lioussé, C., Lohou, F., Mari, C., Schlager, H., Schwarzenboeck, A., Adler, B., Amekudzi, L., Aryee, J., Ayoola, M., Batenburg, A. M., Bessardon, G., Bormann, S., Brito, J., Bower, K., Bumet, F., Catoire, V., Colomb, A., Denjean, C., Fosu-Amankwah, K., Hill, P. G., Lee, J., Lathon, M., Maranan, M., Marsham, J., Meynadier, R., Ngamini, J.-B., Rosenberg, P., Sauer, D., Smith, V., Stratmann, G., Taylor, J. W., Voigt, C., Yoboue, V. (2018) The dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud interactions in west Africa field campaign, *Bull. Amer. Meteor.*, **99**, 83-104.
- 5) Mohnen, V. A., Vong, R. J. (1993) A climatology of cloud chemistry for the eastern United States derived from the mountain cloud chemistry project, *Environ. Rev.*, **1**, 38-54.
- 6) Renard, P., Bianco, A., Baray, J. L., Bridoux, M., Delort, A. M., Deguillaume, L. (2020) Classification of Clouds Sampled at the Puy de Dome Station (France) Based on Chemical Measurements and Air Mass History Matrices, *Atmosphere*, **11**, 732.