

有害大気汚染物質の動態解析と降水洗浄機構(4) ～富士山における霧水中 VOC の観測と促進吸収機構～

○三宅雄貴¹⁾, 大河内 博²⁾, 皆巳幸也³⁾, 五十嵐康人⁴⁾, 稲津晃司⁵⁾, 名古屋俊士²⁾

¹⁾ 早稲田大学大学院創造理工学研究科, ²⁾ 早稲田大学理工学術院, ³⁾ 石川県立大学生物資源環境学部, ⁴⁾ 気象研究所地球化学部, ⁵⁾ 東京工業大学フロンティア創造共同研究センター

- 揮発性有機化合物(VOCs)は発がん性を有し, 対流圏オゾンの生成や成層圏オゾンの破壊に関与する重要な大気汚染物質である。我々は, 大気中 VOCs がヘンリー則からの予測値以上に雨水および霧水中に溶解しており, 降水中フミン様物質がトルエンやキシレンなどの促進吸収に関与することを報告してきた。しかしながら, 大気中 VOCs の降水洗浄機構には未だに不明な点が多い。本研究では, 富士山における霧水中 VOCs の定量結果について報告するとともに, 大気中 VOCs の霧水への溶解特性に及ぼす霧水中フミン様物質と主要無機イオンの影響について検討した結果を報告する。
- 霧水と大気中 VOCs の同時観測を, 2006 年 7 月 24～28 日まで富士山山頂(標高 3776 m)と山麓(1300 m)で行った。山頂ではパッシブ型採取器, 山麓ではアクティブ型採取器(1.2 μm MF 装着)で霧水を採取した。霧水中 VOCs は HS SPME(head space solid phase microextraction)-GCMS 法で分析した。大気は 6 時間毎に捕集管(Supelco ORBOTM-91T)に流量 20 mL/min で吸着捕集後に, CS₂ で抽出して GCMS で定量した。霧水中主要無機イオンは 0.45 μm メンブレンフィルターで吸引ろ過後にイオンクロマトグラフにより, フミン様物質(HULIS)は 0.5 μm ガラスフィルターで吸引ろ過して溶解態と非溶解態に分け, フルボ酸およびフミン酸分画濃度を求めた。
- 観測期間中の霧水中 VOCs の主成分は富士山麓および山頂ともにトルエンであり, 体積加重平均値でそれぞれ 7.26 nM (範囲: 3.67～20.6 nM), 0.50 nM (範囲: 0.09～2.79 nM)であった。トルエン, キシレン類は富士山麓より山頂で低い傾向にあったが, ナフタレン類は両地点で明瞭な違いはなかった。霧水中 VOCs 濃度の違いの原因として, 大気中 VOCs 濃度および気温の違いを反映している可能性がある。そこで, 富士山頂と山麓における霧水中の単環芳香族炭化水素(MAHs)と二環芳香族炭化水素(DAHs)の実測値と, 次式から求めた霧水中 VOCs 濃度の計算値との関係を図 1 に示した。

$$C_{calc} = K_H(T) \cdot P_{VOCs} \quad (1)$$

$$K_H(T) = K_H(298.15) \cdot \exp\left\{\frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right\}$$

ここで, $K_H(T)$ は温度 T (K) のヘンリー一定数 ($M \text{ atm}^{-1}$), $K_H(298.15)$ は 298.15 K のヘンリー一定数, ΔH は気液平衡のエンタルピー変化, R は気体定数 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。また, BEN: Benzene, TOL: Toluene, o-XY: o-Xylene, m, p-XY: m, p-Xylenes, NAP: Naphthalene, 1-MNAP: 1-Methylnaphthalene, 2-MNAP: 2-Methylnaphthalene である。山麓, 山頂ともに霧水中 VOCs 濃度の実測値と計算値は一致せず, 山頂のトルエン, キシレンを除いて実測値の方が高い傾向にあった。この傾向は疎水的なナフタレン類で顕著であった。霧水中ナフタレン類濃度に及ぼす共存物質の影響を検討したところ, 山麓の霧水中ナフタレン類濃度は非溶解態 HULIS 濃度の増加とともに増加し, 二価金属イオン濃度の増加とともに低下することが分かった。このような傾向は, 平野部の雨水と露水では観測されていないことから, 山間部あるいは霧水に特有の現象と考えられる。図 2 には, 二価金属イオン濃度とフミン酸 HA の溶存比(溶存態フミン酸 HA_D /全フミン酸 HA_T)との関係を示す。両者には正の高い相関があることから, 二価金属イオンがフミン酸の溶解度を増加させることを示している。推測の域をでないが, 二価金属イオンがフミン様物質と錯形成を行うことによってフミン様物質の溶解度を増加させ, その結果として非溶解態フミン様物質濃度が減少して, より疎水的なナフタレン類は霧水に溶解しにくくなるものと考えられる。発表時には, ナフタレン類が霧水に高濃縮される機構についてさらに議論を行う予定である。

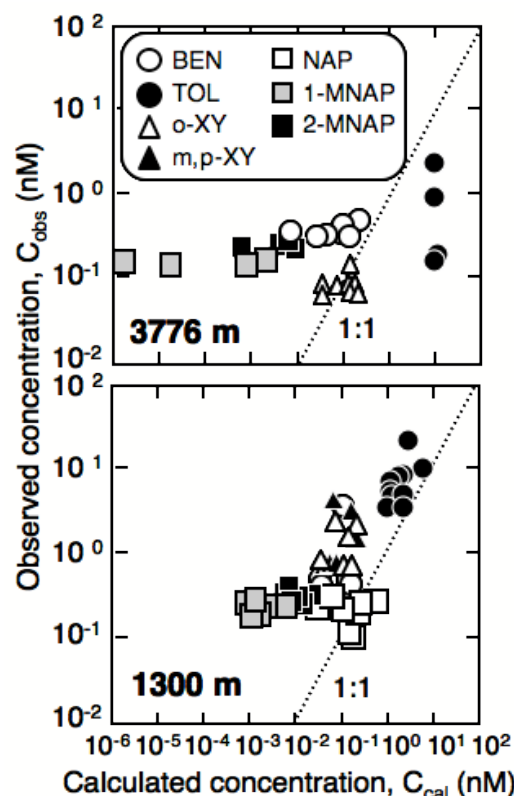


Figure 1 Relationship between the observed and the calculated concentration of MAHs and DAHs in fog water collected at the summit and in the mountainside on Mt. Fuji. A dotted line shows a one-to-one line.

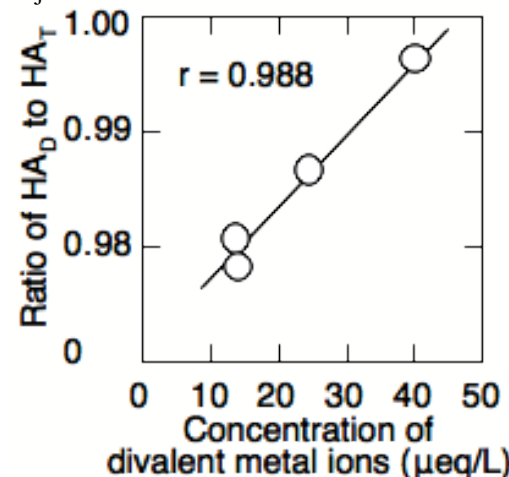


Figure 2 Relationship between the concentration of divalent metal ions and the ratio of HA_D to HA_T in fog water collected in the mountainside on Mt. Fuji.