

—研究論文—
Scientific Papers

昭和基地におけるエアロゾルの化学成分

中 谷 周*

Chemical Composition of Atmospheric Aerosol Collected at Syowa Station

Shyu NAKAYA*

Abstract: Atmospheric aerosol samples were collected at Syowa Station, Antarctica, on a 47 mm millipore filter with 0.45 μm pore size, using an air-pump. Air sampling volumes ranged from 10 m³ to 30 m³, which were collected about 30 m windward of the Laboratory of Environmental Science at Syowa Station. After that, all samples were stored for the analysis in laboratory.

The trace elements such as Al, Fe, Mn, Zn and Cu in these samples were determined by the atomic absorption spectrophotometric method with a graphite furnace atomizer.

Enrichment factor, E_{crust} , is calculated for the trace elements in atmospheric aerosol samples. Enrichment factor is defined as the element/Al ratio in atmospheric aerosol samples divided by the element/Al ratio in crustal rocks based on the table of MIYAKE (Elements of Geochemistry, Maruzen, 290 p, 1965). For the trace elements such as Mn, Fe, Zn and Cu, enrichment factors at Syowa Station are the same order of magnitude as the value at the South Pole in the southern hemisphere and over the North Atlantic Ocean in the northern hemisphere reported by ZOLLER *et al.* (Science, **183**, 199, 1974) and DUCE *et al.* (Science, **187**, 59, 1975).

From the results, enrichment factors suggest that Fe and Mn are likely to be associated with a source largely derived from crustal rocks. But, Zn and Cu have such high values for enrichment factors that a normal crustal weathering source for these elements must be ruled out. Oxides of these elements have a high volatility, as measured by the elemental boiling point. During the dispersion process, a certain fraction of the original source material escapes into atmosphere as particles. If, however, this dispersion process occurs at elevated temperatures, these volatile elements of the original source material may be emitted as gases or vapor. If this volatilization is anywhere near upon quantitatively, a significant enrichment will have occurred. And then, one possible source for these elements in the atmosphere may be either volcanic activity or the combustion of fossil fuel. The

* 弘前大学理学部. Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Hirosaki University, Hirosaki-shi, Aomori 036.

results suggest that the high enrichment factors may be due to anthropogenic rather than natural sources.

要旨：南極昭和基地，環境科学棟の北東 30m でミリポアフィルター（径 47mm，孔径 0.45 μm ）上にエアロゾル試料をエアポンプで 10~30 m³ の大気を吸引し採取した．これらのエアロゾル試料について，フレイムレス原子吸光法により Al, Fe, Mn, Zn, Cu の微量元素を測定した．これら各元素濃度の Al 濃度に対する比を，MIYAKE (Elements of Geochemistry, Maruzen, 290 p, 1965) の平均地殻組成のデータを基に，地殻の各元素濃度の Al 濃度比で割って濃縮係数 (E_{crust}) を求め，ZOLLER *et al.* (Science, 183, 199, 1974), DUCE *et al.* (Science, 187, 59, 1975) の南極点，北大西洋上での測定値と比較した．Fe, Mn, Zn, Cu の濃縮係数は南半球の昭和基地，南極点，北半球の北大西洋上で同オーダの興味ある結果を得た．濃縮係数が 10 以下の Fe, Mn については，エアロゾル中のこれら元素の起源は地殻物質であると考えられる．しかし，濃縮係数が $10^2 \sim 10^3$ の Zn, Cu については地殻物質起源では説明困難である．1 つの可能な起源として，化石燃料の燃焼によるものではないかと考えられる．

1. は し が き

大気中には海水面で生成し供給された海塩粒子，火山活動による火山放出物，地表面からの土壌，岩石粒子，人間活動により大気中へ放出された微粒子等がエアロゾルとして存在する．近年，人間活動の活発化に伴い，これらエアロゾル中の化学成分は，人間活動による大気汚染物の少なからぬ影響を受けており，その影響の程度がどの程度であるか，都市，工業地帯等からの汚染物質が大気中でどのように拡散，混合するのか多くの研究者の注目を集めている．特に，エアロゾル中の微量金属成分については，その起源を求めて多くの研究者が研究を進めている（たとえば，CHESTER and STONER, 1974; DUCE *et al.*, 1976; GOLDBERG, 1976; RAHN, 1976).

一方，大気中へ放出された，大気汚染物は気象，気候へも少なからず影響を与え，その影響を通じて人間生活にも影響を及ぼす全地球的な規模のバックグラウンド大気汚染の問題も注目されてきている．その実体を把握するには，人間活動の活発な地域から遠く離れ，現在の知識から推定する限り大気汚染物の発生作用を持たない南極大陸が観測の場として好都合である．バックグラウンド大気汚染を研究するための 3 カ年の特別観測は昭和基地でも行われてきた（伊藤，1980）．エアロゾル中の微量金属成分については ZOLLER *et al.* (1974) が南極点で採取，分析し，Al を指標元素としてエアロゾル中の各元素濃度比の地殻組成に対する濃縮係数を求め，Zn, Cu, Sb, Pb, Se がきわめて大きな値を示す結果を得た．これは太平洋，大西洋上での観測で得られた結果に良く一致しており興味を持たれる（CHESTER and

STONER, 1974; PEIRSON *et al.*, 1974; DUCE *et al.*, 1975; RAHN, 1976).

本論文では、南極昭和基地で採取されたエーロゾル試料について、微量金属元素である Al, Fe, Mn, Zn, Cu を測定し、これら微量金属成分の起源について考察した。

2. 試料の採取、分析

エーロゾル試料は第 16 次南極地域観測隊員 安孫子勤氏（室蘭工業大学）により、1975-76 年の越冬観測中に採取された。基地中心部から南西に 100 m 離れた環境科学棟の北東約 30 m, 地上 3 m にミリポアフィルター（孔径 0.45 μm , 径 47 mm）をセットしたホルダーを設置し、銅パイプにより環境科学棟に設置したエアポンプにより吸引採取した。試料採取時の主風向は北東で、伊藤（1980）の考察から基地からの汚染は余り考えられない条件にあるが、各試料の採取時間が約半日から 2 日の長時間であり、その間の風向変動が考えられること、7, 8 月の極寒期には無風状態となること等基地の発電、暖房機による排気ガス等の影響も考えられる。冬季間は地表は雪で覆われるが、夏季、特に 12 月中頃から 2 月末までは乾燥した地面が露出することから、この期間の試料には昭和基地周辺で発生した土壌起源粒子の混入も考えられる。

採取した試料はフィルターごと試験管に保存持ち帰り、フィルターとともに 450°C で灰化、灰分を 0.1 mM CH_3COOH 溶液に一夜浸漬し、浸出液を 0.1 μm ミリポアフィルターでろ過し、ろ液を弱酸可溶部とした。弱酸不溶部はふたたび 450°C で灰化し、灰分を HF, HNO_3 で分解蒸発乾固し、0.01 N HCl 溶液に溶解し一定量とした後、Al, Fe, Mn, Zn, Cu を日本ジャレルアッシュ社製 AA-8200 型を本体とし、これにフレームレスアトマイザー FLA-10 型を付属させ、フレームレス原子吸光法により測定した。

エーロゾル採取に用いたミリポアフィルターは、約 60°C の温湯で洗浄しデシケーター中で乾燥したものを使用した。また、大気は約 10~30 m^3 を吸引し、大気 m^3 当たりの濃度として表した。

本研究では Al, Fe, Mn, Zn, Cu は弱酸可溶部には検出されなかった。

3. 結果と考察

昭和基地におけるエーロゾル中の微量元素濃度を表 1 に示す。

1975 年 2 月から 1976 年 1 月までの約 1 年間を通して採取された合計 17 試料の測定結果である。5, 6, 9, 10 月の 4 カ月は観測値がないが、各月ごとの平均濃度を図 1 に示す。

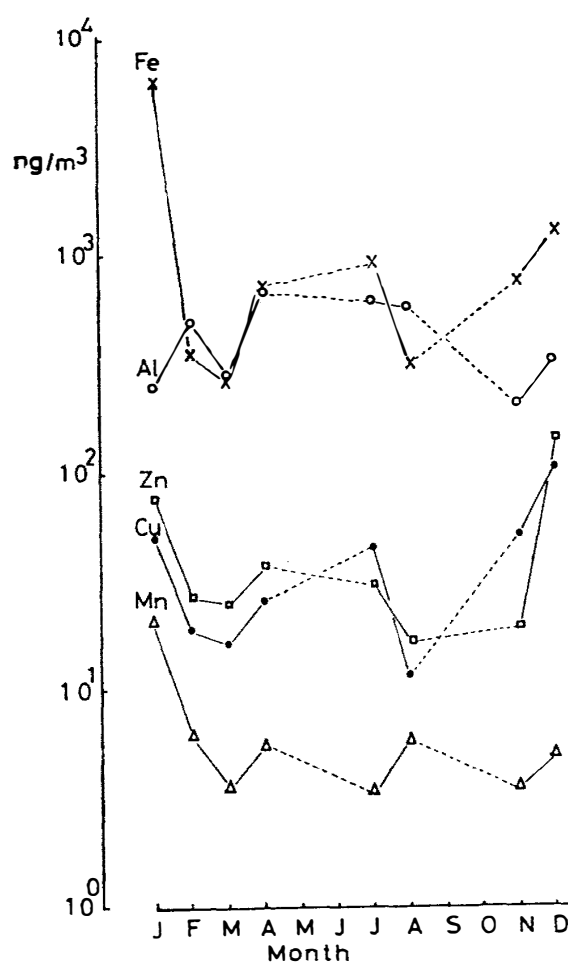
表 1 昭和基地におけるエアロゾル中の微量元素濃度
 Table 1. Concentrations of trace elements in atmospheric aerosols
 collected at Syowa Station.

Sample No.	Sampling date	Concentration				
		Al	Mn	Fe (ng/m ³)	Cu	Zn
	in 1975					
1	1100h 21-1400h 23 Feb.	73.8	4.65	87.2	11.3	5.88
2	1445h 26-0900h 28 Feb.	910	7.79	620	26.2	47.0
3	0920h 3-1625h 4 Mar.	218	4.69	66.7	12.4	69.7
4	0930h 6-1615h 8 Mar.	143	1.56	33.1	7.65	16.8
5	0900h 12-1930h 13 Mar.	392	4.25	465	36.9	2.60
6	1100h 16-0900h 18 Mar.	275	4.01	460	9.36	10.4
7	1030h 9-0630h 10 Apr.	1580	11.1	137	9.04	9.23
8	0910h 16-1720h 17 Apr.	114	9.49	554	7.39	61.8
9	1400h 26-1000h 27 Apr.	380	6.12	1430	60.3	41.6
10	1500h 6-1700h 7 July	1450	3.30	1280	70.7	21.0
11	1720h 8-1700h 9 July	213	5.31	737	30.9	28.4
12	1200h 19-1500h 20 July	203	1.65	860	35.5	42.8
13	1010h 6-1030h 7 Aug.	171	2.87	368	11.7	18.9
14	1630h 16-0820h 18 Aug.	1000	8.98	277	11.5	14.8
15	1755h 23-1750h 24 Nov.	215	3.65	794	53.9	19.9
16	2038h 2-1506h 3 Dec.	332	5.06	1360	108	146
	in 1976					
17	0930h 13-0830h 14 Jan.	242	21.8	6550	49.3	74.9
	Mean	465	5.66	946	32.5	37.2

ng=10⁻⁹ g

各月ごとに各元素は濃度変動を示すが、特に、12, 1月が高濃度であることが注目される。そこで季節的な変化を考察するため、昭和基地における気象条件から4~10月, 11~3月に分けて平均濃度を求め表2に示す。Alを除き Mn, Fe, Cu, Zn共に夏季が冬季よりも多少高濃度である。季節的な差異は明確には表れていないが、夏季は冬季に比較して個々の試料ごとの濃度変化が大きい。これは、昭和基地のある東オングル島は岩石年代数億年以上といわれる古い花崗片麻岩を主体とする地質で全島の大部分が風化土壌で覆われており、夏季の12月中頃から2月末までの期間は、乾燥した地面が露出するため、島で発生した土壌起源粒子の混入する恐れがある（伊藤, 1980）とされているが、本研究の試料はその影響を受けているのではないかと考えられる。

LUDWIG *et al.* (1971) の都市大気の測定結果と比較すると Fe, Cu, Mn は 0.6~0.07 倍の



1 昭和基地におけるエアロゾル中の微量元素の月平均濃度
 Fig. 1. The monthly mean concentrations of trace elements in atmospheric aerosols collected at Syowa Station.

表 2 昭和基地におけるエアロゾル中の微量元素の夏季および冬季の平均濃度
 Table 2. Mean concentrations of trace elements during summer and winter in atmospheric aerosols collected at Syowa Station.

	Al	Mn	Fe (ng/m ³)	Cu	Zn
Winter (Apr.-Oct.)	639±610	4.85±3.18	705±467	29.6±24.6	29.8±17.6
Summer (Nov.-Mar.)	311±243	6.38±6.00	1160±2065	35.0±32.5	43.7±47.0
Mean of all samples	465±470	5.66±4.80	946±1510	32.5±28.3	37.2±35.9

ng=10⁻⁹ g

表 3 南極点におけるエアロゾル中の微量元素濃度
 Table 3. Concentrations and concentration ranges of trace elements at the South Pole.

Element	Concentration	
	Mean (ng/SCM)	Range
Al	0.57	0.32 -0.81
Mn	0.010	0.0044-0.019
Fe	0.84	0.51 -1.20
Cu	0.036	0.025 -0.064
Zn	0.030	0.018 -0.051

After ZOLLER *et al.* (1974). ng=10⁻⁹ g. SCM: Standard cubic meter.

濃度であるが、表 3 に示す ZOLLER *et al.* (1974) の南極点での測定結果と比較すると、著者の測定結果は数百倍から千倍の高濃度である。また、KOIDE *et al.* (1981) は 1978-79 年の 1 年間、昭和基地で気象条件等を十分考慮し汚染のない時間帯だけ試料を採取、分析を行った。その結果、Cu は冬季には検出されず、夏季にのみ検出されることを報告している。その濃度を比較すると Al が数十倍、Cu が約 2 倍著者の測定結果が高濃度である。ただし、KOIDE *et al.* (1981) の結果は Cu が Al の約 2 倍の濃度であり、これまでの多くの研究者による報告には見られない結果であり興味を持たれる。本研究のエアロゾル試料は 0.45 μm のミリポアフィルター上に捕集、分析している。粒径が 0.45 μm 以上のエアロゾルを考えると砂漠から飛来する砂塵の粒径が 0.1 μm < r < 20 μm であり、これに相当する。そこで、陸起源物質の寄与率を次式により求めた。

$$(E_{\text{crust}})^{-1}(\%) = \frac{(\text{Al})_{\text{エアロゾル}} \times (\text{X}/\text{Al})_{\text{地殻}}}{(\text{X})_{\text{エアロゾル}}} \times 10^2.$$

ここで、(Al), (X) はエアロゾル、地殻中の Al と元素 X のそれぞれの濃度である。Mn, Fe の寄与率は試料ごとに大きく変化するが季節的な変化はなく、Cu, Zn は季節的な変化も、年間を通しての変化も余りない。年間を通して各元素の陸起源物質の平均寄与率は Mn 52.3%, Fe 52.5%, Cu 0.611%, Zn 1.46% である。したがって、この結果から著者の測定結果の高濃度の原因は、昭和基地周辺の地表面からの土壌起源物質の混入によるものと、基地での活動による汚染物質の混入とによるものではないかと考えられる。しかし、地表面が雪で覆われている冬季については十分な説明ができない。これらの結果は、南極大陸においてはエアロゾルの発生作用を持たないから、大陸の大気中に広がる粒子状物質はほとんど大陸以外に起源を持つと考えられるが、それは極点のような内陸のことであり、昭和基地のような一時的

な期間にしる露岩地域が存在するところでは、露岩地域から広範囲に土壌起源の粒子状物質が供給されることを示すものと考えられる。

土壌、岩石風化物の寄与を知るため南極の土壌の平均組成を用いた方が良いが、平均地殻組成の 8% 以上を占める Al を指標元素として、エアロゾル中の各元素の地殻組成比に対する濃縮係数 (E_{crust}) を次式により求めた。

$$E_{\text{crust}} = (\text{X/Al})_{\text{エアロゾル}} / (\text{X/Al})_{\text{地殻}}$$

ここで $(\text{X/Al})_{\text{エアロゾル}}$, $(\text{X/Al})_{\text{地殻}}$ はエアロゾル、地殻中の元素 X と Al のそれぞれの濃度比である。 E_{crust} 値が 1, 測定誤差を考慮すると 10 以下であれば、その元素は地殻物質起源であると考えられる。MIYAKE (1965) の平均地殻組成を基に昭和基地でのエアロゾル中の Mn, Zn, Fe, Cu の E_{crust} 値を求め表 4 に示す。

各試料ごとに濃縮係数は変動する。そこで各月ごとに平均値を求め図 2 に示す。この結果は Al, Mn, Fe と Zn, Cu の 2 グループに分けられる。Al, Mn, Fe は平均地殻組成を基に濃

表 4 昭和基地におけるエアロゾル中の各元素の地殻組成に対する濃縮係数
Table 4. Enrichment factors of atmospheric aerosols at Syowa Station relative to crustal values of MIYAKE (1965).

Sample No.	Enrichment factors (E_{crust})			
	Mn	Zn	Fe	Cu
1	11.0	186	3.92	680
2	1.50	120	2.26	128
3	3.77	746	1.02	253
4	1.91	273	0.767	238
5	1.89	15.5	3.95	418
6	2.56	88.1	5.55	151
7	1.23	13.6	0.288	25.4
8	14.6	1260	16.1	288
9	2.82	254	12.5	707
10	0.399	473	2.93	217
11	4.36	310	11.5	644
12	1.42	492	14.1	778
13	2.94	258	7.15	304
14	1.57	34.5	0.920	51.1
15	2.98	216	12.3	1120
16	2.66	1030	13.6	1440
17	15.8	723	90.0	907
Mean	4.32	382	11.7	491
Range	0.399~15.8	0.288~90.0	13.6~1260	25.4~1440

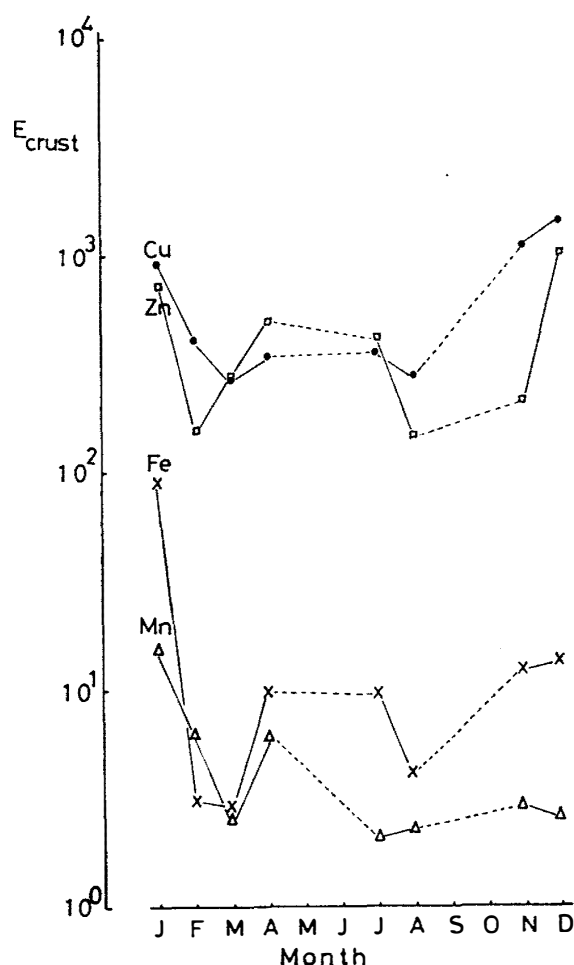


図 2 昭和基地におけるエアロゾル中の月平均の濃縮係数
 Fig. 2. The monthly mean enrichment factors for atmospheric aerosols collected at Syowa Station.

縮係数を求めているため、エアロゾル中の各元素の起源となる岩石組成、風化速度の違いなどにより平均地殻組成との相違が生じ数値の変動はあるものの地表からの岩石、土壌粒子等に起源を持つものと考えられる。しかし、Zn, Cu の大きな濃縮係数は、陸起源物質の寄与率が1% 前後であり地表上からの岩石、土壌粒子等地殻物質だけでは説明困難である。1 月の Fe については基地での活動が活発になり基地建物の建築、改修等により供給されるものではないかと思われる。

昭和基地の測定結果とともに ZOLLER *et al.* (1974) の南極点、DUCE *et al.* (1975) の北大西洋上での濃縮係数を図 3 に示す。昭和基地、南極点、北大西洋上と同オーダーの高い濃縮係数が Zn, Cu で得られている。これは、Zn, Cu が地殻物質起源以外の起源から全地球的な

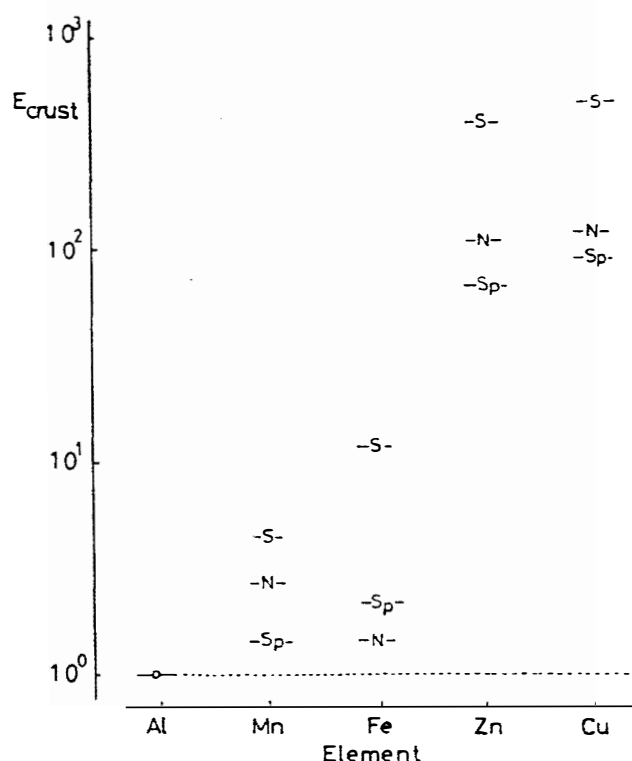


図 3 昭和基地, ZOLLER *et al.* (1974) の南極点, DUCE *et al.* (1975) の北大西洋上でのエアロゾル中の平均濃縮係数

Fig. 3. The mean enrichment factors (E_{crust}) for atmospheric aerosols collected at Syowa Station (S), at the South Pole (S_p) by ZOLLER *et al.* (1974) and over the North Atlantic Ocean (N) by DUCE *et al.* (1975).

規模で大気中へ供給, 拡散していることを示す結果であると考えられる. しかし, Zn, Cu 両元素濃度の相関係数は 0.60 であり, 両元素の起源, 挙動を同一にあつかうのは困難であると思われる.

元素の沸点から求めた元素の揮発度は $\text{Br} > \text{Se} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Fe}$ の順序であり, これら元素の無機化合物の揮発度も同じ順序である (BERTINE and GOLDBERG, 1971). ZOLLER *et al.* (1974) は南極点で Br 44000, Se 18000, Pb 2500 の非常に大きな濃縮係数を測定している. Br, Se は揮発性元素であり, Pb は産業革命以降大気汚染物として広く地球上に拡散されたことも観測されている (MUROZUMI *et al.*, 1969). これらのことを考慮すると, Zn は高温の過程をへて大気中へ気体あるいは微粒子の状態で供給されたのではないかと考えられる. しかし, その高温過程が自然条件での火山活動等によるものか, 人為的な人間活動等によるものかはわからない. 1 つの重要な起源として, このような揮発度の大きな元素

は、化石燃料の燃焼により大気中へ放出されることが指摘されており (BERTINE and GOLDBERG, 1971), 化石燃料の燃焼消費によるものが考えられる。しかし, Cu については揮発度の順序が Al と Fe の間であり, 化石燃料の燃焼が 1 つの起源とは考えられるが, Zn よりも大きな濃縮係数を示すことを明解に説明することは困難である。

昭和基地においての微量元素濃度, 濃縮係数が極点, 北大西洋上での値に比較し, 高濃度でかつ高い濃縮係数を示すのは, 基地からの排気ガス等化石燃料の燃焼による影響も受けていたのではないかと考えられる。

今後は, 現在エーロゾル採取に使用されている一定風向の時のみ試料を自動採取するサンプラーを用いるなど, 十分に試料採取に注意を払った研究を進めることが必要と考えている。

本報告の終わりに, 昭和基地での試料採取を実施して下さった安孫子勤氏に深謝いたします。

文 献

- BERTINE, K. K. and GOLDBERG, E. D. (1971): Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science*, **173**, 233–235.
- CHESTER, R. and STONER, J. H. (1974): The distribution of Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Ga, Cr, V, Ba, Sr, Sn, Zn and Pb in some soil-sized particulates from the lower troposphere over the World Ocean. *Mar. Chem.*, **2**, 157–188.
- DUCE, R. A., HOFFMAN, G. L. and ZOLLER, W. H. (1975): Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemispheric sites: pollution or natural? *Science*, **187**, 59–61.
- DUCE, R. A., HOFFMAN, G. L., RAY, B. J., FLETEHER, I. S., WALSH, P. R., HOFFMAN, E. J., MILLER, J. M. and HEFFTER, J. L. (1976): Trace metals in the marine atmosphere: sources and fluxes. *Marine Pollutant Transfer*, ed. by H. WINDOM and R. DUCE. D. C. Heath, 77–120.
- GOLDBERG, E. D. (1976): Rock volatility and aerosol composition. *Nature*, **260**, 128–129.
- 伊藤朋之 (1980): 南極昭和基地におけるエーロゾル観測. *天気*, **27**, 13–24.
- KOIDE, T., ITO, T., YANO, N. and KOBAYASHI, T. (1981): Chemical composition of large and giant aerosols at Syowa Station, Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **19**, 152–159.
- LUDWIG, J. H., MORGAN, G. B. and McMULLEN, T. B. (1971): Trends in urban air quality. *EOS*, **51**, 468–475.
- MIYAKE, Y. (1965): *Elements of Geochemistry*. Tokyo, Maruzen, 290 p.
- MUROZUMI, M., CHOW, T. J. and PATTERSON, C. C. (1969): Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247–1294.
- PEIRSON, D. H., CAWSE, P. A. and CAMBRAY, R. S. (1974): Chemical uniformity of air borne particulate material, and a maritime effect. *Nature*, **251**, 675–679.
- RAHN, K. A. (1976): *The chemical composition of the atmospheric aerosol*. University of Rhode Island Technical Report, Kingston, R. I.

ZOLLER, W. H., GLADNEY, E. S. and DUCE, R. A. (1974): Atmospheric concentrations and sources metals at the South Pole. *Science*, **183**, 199–201.

(1981 年 10 月 26 日受理, 1981 年 12 月 14 日改訂稿受理)