

## 南極ドライバレー地域におけるエアロゾルの化学成分濃度

中谷 周<sup>1</sup>・増田宣泰<sup>2</sup>・鳥居信也<sup>3</sup>・鳥居鉄也<sup>4</sup>

### Chemical Element Concentration of Aerosol in the Dry Valleys Area, South Victoria Land, Antarctica

Shyu NAKAYA<sup>1</sup>, Noriyasu MASUDA<sup>2</sup>, Nobuya TORII<sup>3</sup> and Tetsuya TORII<sup>4</sup>

**Abstract:** Atmospheric aerosols were collected at Vanda Station and the Lower Wright Hut in the Dry Valleys area, South Victoria Land, Antarctica, on a 110 mm diameter Whatman No. 41 filter paper using a high volume air sampler with a handy type generator. Air sampling volumes ranged from 40-150 m<sup>3</sup>. Concentrations of chemical elements were determined with a neutron activation method.

Atmospheric mineral dust flux is estimated at 16  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  based on Al concentration of aerosol. This atmospheric flux to the Dry Valleys area is comparable to the downward flux of aluminosilicate materials in the water column of the North Pacific Ocean as measured by sediment traps.

**要旨:** 南極ドライバレー地域ライト谷のバンダ基地、ローライトハットでエアロゾル試料をワットマン No. 41 ろ紙 (径=110 mm) にハイボリュームエアサンプラーを用い約 40-150 m<sup>3</sup> の大気を吸引採取し、中性子放射化分析法により化学成分濃度を測定した。

エアロゾル中 Al 濃度を指標として土壌起源粒子濃度を求め、土壌起源粒子の降下フラックスを求めた。降下フラックス 16  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  は北太平洋でのセジメントトラップ実験による大気除去土壌粒子フラックスに相当するものであった。

### 1. はじめに

大気中のエアロゾルは海水面で生成した海塩粒子、火山活動や燃焼過程に伴って放出された粒子、地表面からの土壌、岩石粒子等の一次粒子と微量気体の粒子化によって大気中で生じた二次粒子がある。一次粒子、二次粒子ともに自然現象として大気中に放出されるが、これらの発生量は人間活動の量的、質的变化に伴い、その放出量が影響を受けるとともに、人間活動そのものにより放出されるものもある。

南極大陸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ず、大陸のほとんどが雪や氷で覆われているため陸起源物質の寄与も少

<sup>1</sup> 弘前大学理学部地球科学科。 Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Hirosaki University, Bunkyocho 3-chome, Hirosaki 036.

<sup>2</sup> 北海道大学水産学部。 Department of Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, 1-1, Minatocho 3-chome, Hakodate 041.

Present address: 遺愛女子高等学校。 Iai Girl's High School, Hakodate 040.

<sup>3</sup> 学習院大学経済学部。 Department of Economy, Gakushuin University, Toshima-ku, Tokyo 171. Present address: コスモ石油株式会社。 Cosmo Oil Company Ltd. Minato-ku, Tokyo 105.

<sup>4</sup> 千葉工業大学。 Chiba Institute of Technology, 17-1, Tsudanuma 2-chome, Narashino 275.

なく、これらエアロゾル中の化学成分の各起源からの供給量を知る観測の場として注目され多くの研究が行われている(例えば, ZOLLER *et al.*, 1974; CUNNINGHAM and ZOLLER, 1981; 中谷, 1982; 伊藤, 1988).

南極大陸は、そのほとんどが雪と氷に覆われてはいるが、大陸全体の面積のわずか 2.4% (DREWRY *et al.*, 1982) ではあるが、沿岸地域に点在する露岩地帯は陸起源物質の供給源として無視出来ないものと考えられる。

本論文では南極大陸最大の露岩地帯であるマクマードオアシスの中央部に広がるドライバレー地域で、夏にエアロゾルの化学成分を測定し、この地域のエアロゾルの Al 濃度から求めた大気中の起源物質濃度について、観測報告の多い中緯度地域の測定結果と比較、検討した。

## 2. 試料の採取, 分析

エアロゾル試料はドライバレー地域のライト谷で、ハイボリウムエアースンプラー (流速 500 l/min) を用いワットマン No. 41 ろ紙 (径=110 mm) 上に、1982 年 12 月から 1983 年 1 月に大気を 40-150 m<sup>3</sup> 吸引、採取した。ハイボリウムエアースンプラーは排気ガスからの汚染を防ぐために、携帯用発電機の風上約 50 m に設置した。

エアロゾル試料はろ紙を 2 分し、ポリエチレン袋に封入し、それぞれ短寿命核種、長寿命核種測定用とし、中性子放射化分析法により化学成分を測定した。

短寿命核種、長寿命核種はそれぞれ中性子束密度  $4.0 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  の立教大学原子力研究所 TRIGA-2 型原子炉で 5 分、18 時間照射し、それぞれ 5 分、1 カ月間冷却後、Ge(Li) 半導体検出器、マルチチャンネル波高分析器を用い 300, 4000 秒測定し、同時に標準物質として Fly ash (NBS SRM-1633a), Orchard leaves (NBS SRM-1571) 等を照射、測定して各元素濃度を求めた。

## 3. 結果と考察

ドライバレー地域におけるエアロゾル採取時の風向、風速と測定結果を表 1、加重平均濃度を表 2 に示す。

各元素濃度は試料ごとに変動し、その濃度は同じ南極大陸の昭和基地、極点での値と比較すると、昭和基地とは同オーダー濃度であるが、極点での夏の観測値よりも 2 ないし 3 オーダー高い濃度である。これはドライバレー地域が昭和基地と同様、比較的海岸に近く、また、露岩地域であるためと考えられる。このことは、土壌起源元素である Al 濃度に示されている。極点での CUNNINGHAM and ZOLLER (1981) の報告値  $0.83 \pm 0.41 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  に比較して 3 オーダー高い値である。また、主成分であり、海洋起源元素である Na, Mg, Ca, Cl が高濃度である。

表 1 ドライバレー地域におけるエアロゾルの化学成分  
 Table 1. Chemical composition of aerosol in the Dry Valleys area, Antarctica.

Sam- ple No.	Location & sampling period	Wind direc- tion	Air volume speed (m/s) (m <sup>3</sup> )	Na	Cl	Mg	Ca	Al	Ti	V	Mn	Cr	Fe	Co	Cu	Zn	Br
(ng/m <sup>3</sup> )																	
Vanda Station (77°35'S, 161°40'E)																	
1.	Dec. 11, 1982																
	1200-1455	westerly	0- 5 80.3	263 ±68	519 ±47	<225	430 ±141	692 ±11	3.7 ±1.8	1.0 ±0.19	9.3 ±1.4	85 ±6.8	2300 ±160	1.1 ±0.19	42 ±27	160 ±19	—
Lower Wright Hut (77°27'S, 162°45'E)																	
2.	Dec. 15, 1982																
	1134-1630	westerly	0- 5 149	244 ±48	493 ±30	155 ±110	73.8 ±73.2	157 ±4	—	0.26 ±0.07	1.8 ±0.8	9.9 ±2.0	130 ±46	0.11 ±0.08	78 ±39	42 ±11	7.4 ±2.0
3.	Dec. 15, 1982																
	1844-2310	westerly	0- 5 106	—	—	—	—	155 ±7	4.0 ±1.8	0.33 ±0.09	2.6 ±1.0	13 ±2.7	420 ±70	0.18 ±0.11	470 ±220	<5.7	9.4 ±2.8
Vanda Station																	
4.	Jan. 03, 1983																
	1105-1600	easterly	5-10 121	148 ±44	354 ±42	<235	<101	120 ±7	<1.8	0.26 ±0.08	2.3 ±1.0	4.6 ±2.4	110 ±39	0.13 ±0.08	170 ±80	<26	12 ±2.5
5.	Jan. 03, 1983																
	1925-2055	easterly	5-10 36.5	284 ±58	674 ±40	153 ±143	91.7 ±88.0	99 ±8	—	0.30 ±0.20	—	28 ±7.4	490 ±120	0.26 ±0.26	<33	6.2 ±4.1	8.2 ±5.5
6.	Jan. 05, 1983																
	1420-1800	easterly	0- 5 99.0	227 ±44	348 ±88	<474	71.2 ±25.0	180 ±8	1.8 ±1.8	0.46 ±0.10	2.7 ±1.1	8.6 ±3.8	380 ±84	0.21 ±0.11	770 ±360	20 ±4.6	—
7.	Jan. 05, 1983																
	1900-2300	easterly	10-15 86.1	196 ±52	334 ±36	<49.5	<101	45 ±3	<1.5	0.15 ±0.09	1.0 ±0.9	19 ±4.3	280 ±85	—	<9	<4.4	3.5 ±2.3
8.	Jan. 06, 1983																
	1120-1620	easterly	10-15 126	139 ±50	200 ±38	<83.9	<106	110 ±3	—	0.21 ±0.07	—	—	—	0.25 ±0.10	<10	—	—

Standard deviation of errors derived from counting statics. —: not determined.

表 2 南極, ドライバレー地域, 昭和基地, 極点におけるエアロゾルの化学成分濃度 (ng/m<sup>3</sup>)  
 Table 2. Chemical composition of aerosol in the Dry Valleys area, at Syowa Station and the South Pole (ng/m<sup>3</sup>).

	Dry Valleys area			Syowa Station <sup>1)</sup>		South Pole <sup>2)</sup>	
	Weighted mean	Range		Mean	Range	Mean	
Na	207 ±19	(139 - 285 )				5.1	±1.7
Mg	149 ±87	(153 - 155 )				0.93	±0.28
Al	121 ± 2	( 45 - 692 )		465 ± 470	(73.8-1550)	0.83	±0.42
Cl	417 ±55	(200 - 674 )				6.6	±5.4
Ca	82.0 ±22.6	( 71.2 - 430 )				0.55	±0.07
Ti	3.2 ± 1.0	( 1.8 - 4.0)				0.11	±0.01
V	0.29± 0.03	( 0.15- 1.0)				0.0016	±0.0006
Cr	24 ±28	( 4.6 - 28 )				0.013	±0.007
Mn	2.6 ± 0.4	( 1.8 - 9.3)		5.7± 4.8	( 1.1- 11)	0.014	±0.006
Fe	253 ±24	(110 -2300 )		950 ±1500	(33 -6600)	0.68	±0.25
Co	0.21± 0.04	( 0.11- 1.1)				0.00060	±0.00021
Cu	388 ±24	( 42 - 770 )		33 ± 28	( 7.7- 110)	0.059	±0.047
Zn	18 ± 3	( 6.2 - 770 )		37 ± 36	( 2.6- 150)	0.035	±0.005
Br	7.8 ± 1.1	( 3.5 - 12 )				0.80	±0.38

<sup>1)</sup> 中谷 (1982). <sup>2)</sup> CUNNINGHAM and ZOLLER (1981).

表 1 を基に, 各試料ごとに求めた Na と Cl の濃度比, Cl/Na は加重平均値で  $1.60 \pm 0.17$  である. 海水比 1.81 より低い値を示す原因としては Al 濃度に示されるように, 陸起源粒子の寄与による Na の供給と南極の夏に多い硫酸との反応による HCl の放出による Cl 損出が考えられる (例えば, LEGRAND and DELMAS, 1988). これを検証するため各試料ごとに Al 濃度を指標に, 地殻の Na/Al 濃度比を用いエアロゾル中の Na 濃度から陸起源濃度を差し引き (Na)<sub>corrected</sub> 濃度を下式により求めた.

$$(\text{Na})_{\text{corrected}} = (\text{Na})_{\text{aerosol}} - (\text{Na}/\text{Al})_{\text{crust}} \times (\text{Al})_{\text{aerosol}}$$

ここで, (Na/Al)<sub>crust</sub> は, MIYAKE (1965) を用いた.

その結果を基に Cl/(Na)<sub>corrected</sub> の濃度比を求め加重平均で  $1.97 \pm 0.27$  を得た. これは海水比よりもわずかに高いがより近い値になった. 従って, もとの試料の Cl/Na が海水比より小さいのは, 土壌起源の Na が多いことによる可能性が強い.

エアロゾル中の各元素の Al 濃度を指標としての地殻組成に対する濃縮係数を求め表 3 に示す.

CUNNINGHAM and ZOLLER (1981) の極点での観測値と比較すると, Cr, Cu の高い値と Br の十数分の一の低い値以外は良く一致する結果である.

これらの結果は, 各元素濃度は極点での観測値に比較して高濃度であるが, 化学成分組成は類似したものであることを示している.

エアロゾル中の Al の平均濃度  $121 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  と地殻の Al 濃度 8% から土壌起源粒子濃度に換算すると, 大気中  $1.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  の土壌起源粒子濃度を得る. この土壌起源粒子濃度を基に, 大気中の土壌起源粒子の大気からの降下フラックス ( $F$ ) を次式により求める,

表 3 エーロゾル中の各元素の地殻組成に対する濃縮係数  
 Table 3. *Enrichment factors of atmospheric aerosols relative to crustal values of MIYAKE (1965).*

Element	Dry Valleys area	Syowa Station <sup>1)</sup>	South Pole <sup>2)</sup>
Na	4.93 ± 0.46		18 ± 11
Mg	4.82 ± 2.82		4.4 ± 2.5
Cl	136 ± 18		310 ± 300
Ca	1.51 ± 0.41		1.5 ± 0.8
Ti	0.115 ± 0.036		0.58 ± 0.29
V	1.22 ± 0.10		0.99 ± 0.49
Cr	75.6 ± 88.2		0.60 ± 0.44
Mn	1.85 ± 0.29	4.32	1.5 ± 0.7
Fe	3.35 ± 0.32	11.7	1.3 ± 0.8
Co	3.28 ± 0.63		14.0 ± 6.8
Cu	6060 ± 396	491	130 ± 120
Zn	143 ± 24	382	41 ± 21
Br	813 ± 116		12000 ± 8300

<sup>1)</sup> 中谷 (1982). <sup>2)</sup> CUNNINGHAM and ZOLLER (1981).

$$F=C \cdot H / R,$$

ここで、 $C$  は大気中の土壌起源粒子の濃度、 $H$  は大気高度、 $R$  は土壌起源粒子の大気中での滞留時間を示す。大気高度は、粒子状物質の均一に分布する高度は 5 km (BRULAND *et al.*, 1974) とされているが、本研究ではドライバレー地域の極めて局地的な地域での観測であり、陸起源物質はこの高度までは達していないものと考え 2 km とし、滞留時間は粒子状物の滞留時間として 5-10 日であるとする PROSPERO *et al.* (1983) の報告から 7 日とした。これから  $16 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  のフラックスとなる。

南極大陸での土壌起源粒子の供給地として、SHAW (1979) は、観測値は無いものの南極大陸の露岩地帯の 0.03% を占める、マクマードオアシスに注目、中近東の乾燥地の土壌粒子供給量の半分が供給されるものとしている。しかし、本研究は非常に限られた短期間のしかも局地的な結果であり、彼の見積もりと比較検討することは難しいと考え、報告値の多い中緯度での観測値と比較した。

土壌起源粒子濃度について、他地域、海域と比較し表 4 に示す。ドライバレー地域の土壌起源粒子濃度は、PROSPERO (1979), TSUNOGAI and KONDO (1982) 等による北太平洋での 4-6 月の測定値に相当する濃度である。北太平洋の 2-6 月は UEMATSU *et al.* (1983) の報告にも見られるように、アジア大陸からの黄砂現象による土壌起源粒子濃度の高い時期であり、他地域に比較して高濃度であると言える。

北太平洋での土壌起源粒子フラックスの測定値を見ると、HONJO *et al.* (1982) はハワイの東でセジメントトラップによる測定で、 $50 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 、アリューシャン列島近くで、同じく TSUNOGAI *et al.* (1982) は  $100-200 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  を得ている。一方、UEMATSU *et al.* (1983) はエーロゾルの測定値から北緯 25-40°N で  $19-45 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  を得ている。

表 4 エーロゾルの土壌起源粒子濃度  
Table 4 Mineral concentration of aerosol.

Location	Concentration range ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Collection period	Source
Eastern Equatorial Pacific 8°-17°S	0.04- 1.2	Feb.-April	PROSPERO and BONATTI (1969)
North Pacific 32°-45°N	0.5 - 1.0	April	FERGUSON <i>et al.</i> (1970)
Equatorial Mid-Pacific 20°N-20°S	0.44- 0.50	Nov.-Dec.	PROSPERO (1979)
Equatorial South Pacific North Pacific 26°-28°N	0.10- 0.57 0.73- 2.34	Jan. May	PROSPERO (1979) PROSPERO (1979)
West and Central North Pacific 28°-40°N	0.21- 8.4	May-June	TSUNOGAI and KONDO (1982)
Enuwetak 11°20'N, 162°20'E	0.02- 2.3	April-Aug.	DUCE <i>et al.</i> (1980)
South Pole 90°S	0.010±0.05	summer season	CUNNINGHAM and ZOLLER (1981)
Syowa Station 69°00'S, 39°35'E	0.92 -20	Feb.-Dec.	中谷 (1982)
Dry Valleys area	0.56 - 8.7	Dec.-Jan.	this study

TSUNOGAI *et al.* (1972) は 1966 年 2 月に北海道で黄砂現象の観測された時の降雪 (red snow) で、 $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  の陸起源物質降下量を観測している。SHENG *et al.* (1980) は、1980 年 4 月に 1 つの砂嵐で、供給地である砂漠地帯から 1500 km 離れた北京で  $2.4 \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  の降下量になる結果を得ている。このように、砂漠のような乾燥地帯からの土壌起源粒子の供給は、定常的に供給されているのではなく、突発的に起こる砂嵐により供給されるものが大きな供給源となると考えられる。

今回の測定が局地的な、かつ短期間のものであるが、突発的な砂嵐などの場合には、今回の測定よりもはるかに高濃度の土壌粒子が、ドライバレー地域から舞い上がることは十分予想されるため、ドライバレー地域からの陸起源粒子供給が、南極大陸での陸起源粒子降下量に少なからぬ寄与があることを示すものであり、今後の研究の必要性を示唆するものと考えている。

本報告の最後に、現地での研究活動に種々ご援助、ご協力下さいました、ニュージーランド、アメリカ科学財団南極局、国立極地研究所および(財)日本極地研究振興会の方々に感謝致します。また、本研究は立教大学原子炉共同利用研究として行われた。

#### 文 献

- BRULAND, K. W., BERTINE, K., KOIDE, M. and GOLDBERG, E. D. (1974): History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 425-431.
- CUNNINGHAM, W. C. and ZOLLER, W. H. (1981): The chemical composition of remote area aerosols. *J. Aerosol Sci.*, **4**, 368-384.
- DREWRY, D. J., JORDAN, S. R. and JANKOWSKI, E. (1982): Measured properties of the Antarctic ice sheet; Surface configuration, ice thickness, volume and bedrock characteristics. *Ann. Glaciol.*, **3**, 83-91.

- DUCE, R. A., UNNI, C. K., RAY, B. J., PROSPERO, J. M. and MERRILL, J. T. (1980): Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific; Temporal variability. *Science*, **209**, 1522-1524.
- FERGUSON, W. S., GRIFFIN, J. J. and GOLDBERG, E. D. (1970): Atmospheric dusts from the North Pacific—A short note on a long-range eolian transport. *J. Geophys. Res.*, **75**, 1137-1139.
- HONJO, S., MANGANINI, S. J. and COLE, J. J. (1982): Sedimentation of biogenic matter in the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, **29A**, 609-625.
- 伊藤朋之 (1988): 対流圏エアロゾル. 南極の科学, 3. 気象, 国立極地研究所編. 東京, 古今書院, 221-255.
- LEGRAND, M. R. and DELMAS, R. J. (1988): Formation of HCl in the Antarctic atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **93**, 7153-7168.
- MIYAKE, Y. (1965): *Elements of Geochemistry*. Tokyo, Maruzen, 290 p.
- 中谷 周 (1982): 昭和基地におけるエアロゾルの化学成分. 南極資料, **75**, 1-11.
- PROSPERO, J. M. (1979): Mineral and sea salt aerosol concentration in various ocean regions. *J. Geophys. Res.*, **84**, 725-731.
- PROSPERO, J. M. and BONATTI, E. (1969): Continental dust in the atmosphere of the eastern equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.*, **74**, 3362-3371.
- PROSPERO, J. M., MOHNEN, V., JAENICKE, R., CHARLSON, R. J., DELANEY, A. C., MOYERS, J., ZOLLER, W. H. and RAHN, R. (1983): Atmospheric aerosols system; A overview. *Rev. Geophys.*, **21**, 1607-1630.
- SHAW, G. E. (1979): Considerations on the origin and properties of the Antarctic aerosol. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **17**, 1983-1998.
- SHENG, L. T., FEI, G. X., SHENG, A. Z. and XIANG, F. T. (1980): The dust fall in Beijing, China, on April 18, 1980. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **186**, 149-158.
- TSUNOGAI, S. and KONDO, T. (1982): Sporadic transport and deposition of continental aerosols to the Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8870-8874.
- TSUNOGAI, S., SAITO, O., YAMADA, K. and NAKAYA, S. (1972): Chemical composition of oceanic aerosol. *J. Geophys. Res.*, **77**, 5283-5292.
- TSUNOGAI, S., UEMATSU, M., NORIKI, S., TANAKA, N. and YAMADA, M. (1982): Sediment trap experiment in the northern North Pacific; Undulation of settling particles. *Geochem. J.*, **16**, 129-147.
- UEMATSU, M., DUCE, R. A., PROSPERO, J. M., CHEN, L., MERRILL, J. T. and McDONALD, R. L. (1983): Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **88**, 5343-5352.
- ZOLLER, W. H., GLANDNEY, E. S. and DUCE, R. A. (1974): Atmospheric concentration and metal sources at the South Pole. *Science*, **183**, 199-201.

(1988年11月4日受付; 1988年12月19日改訂稿受理)