

—研究論文 (原著論文)—

富士山体を用いた夏季自由対流圏における雲水中揮発性有機化合物の観測

山脇 拓実^{1*}, 大河内 博¹, 山本 修司¹, 山之越 恵理¹, 島田 幸治郎¹,
緒方 裕子^{1,2}, 勝見 尚也³, 皆巳 幸也³, 加藤 俊吾⁴, 三浦 和彦⁵, 戸田 敬⁶,
和田 龍一⁷, 竹内 政樹⁸, 小林 拓⁹, 土器屋 由紀子¹⁰, 畠山 史郎¹¹

Controlling Factors of Volatile Organic Compounds in Cloud Water at the Summit of Mt. Fuji in the Free Troposphere during the Summer

Takumi Yamawaki^{1*}, Hiroshi Okochi¹, Shuji Yamamoto¹, Eri Yamanokoshi¹, Kojiro Shimada¹,
Hiroko Ogata^{1,2}, Naoya Katsumi³, Yukiya Minami³, Shungo Kato⁴, Kazuhiko Miura⁵, Kei Toda⁶,
Ryuichi Wada⁷, Masaki Takeuchi⁸, Hiroshi Kobayashi⁹, Yukiko Dokiya¹⁰, Shiro Hatakeyama¹¹

1 Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan

2 Shibata Scientific Technology Ltd., 1-1-62 Nakane, Soka-shi, Saitama 340-0005, Japan

3 Ishikawa Prefectural University, 1-308 Suematsu, Nonoi-shi, Ishikawa 921-8836, Japan

4 Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minamiosawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397, Japan

5 Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

6 Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555, Japan

7 Teikyo University of Science, Yatsusawa 2525, Uenohara-shi, Yamanashi 409-0193, Japan

8 Tokushima University Graduated School, 1-78-1 Shomachi, Tokushima-shi, Tokushima 770-8505, Japan

9 University of Yamanashi, 4-4-37 Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8510, Japan

10 Laboratory for Environmental Research at Mount Fuji (LERMF), 901 DIK Kojimachi Building, 1-6-9 Kojimachi, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0083, Japan

11 Asia Center for Air Pollution Research (ACAP), Sowa, Nishi-ku, Niigata-shi, Niigata 950-2144, Japan

* Corresponding author: (E-mail) takumi_yamawaki@ruri.waseda.jp

At the summit of Mt. Fuji in July and August from 2012 to 2018, 27 kinds of anthropogenic volatile organic compounds (AVOCs) and 6 types of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in the air and in cloud water were determined. AVOCs occupied about 90% of the VOCs in the cloud water (volume-weighted mean VOCs concentration: 2.07 nM, $n=159$) and the main component was toluene, reflecting its high concentration in the ambient air. The concentration of the AVOCs in the cloud water was high when the airmass was transported from the southern continent and was about 1.5 times higher than that when it came from the ocean. The concentration of toluene in the cloud water decreased exponentially with the increase in the total ion concentration. The concentrations of some VOCs such as chloroform, *o*-xylene, and limonen in the cloud water were several times higher than their Henry's law predicted values. Among the chlorinated hydrocarbons, highly hydrophobic chloroform was more concentrated than dichloromethane in the cloud water. Atmospheric surfactants such as HULIS (Humic-like Substances) could affect the enrichment of the VOCs in the cloud water even in the free troposphere.

Key words : humic like substances, atmospheric surfactants, transboundary air pollution, Henry's law, enrichment factor

1. はじめに

エアロゾルの化学組成は、エアロゾル数濃度とともに雲粒の成長速度や粒径分布に多大な影響を及ぼす(e.g. Kasper and Puxbaum, 1994; Meskhidze et al., 2019)。エアロゾル中水溶性物質は溶質効果(ラウール効果)により雲粒成長を促進するが、無機イオン濃度の増加は雲粒の表面張力を増加させてケルビン効果を高める。一方、有機化合物は表面張力を

低下させ、ケルビン効果を弱めるため液滴成長を促す(Tuckermann, 2007)。界面活性能が高い有機化合物(界面活性物質)が低濃度の場合にはケルビン効果を弱める効果は小さいが、無機イオン濃度が高濃度時に界面活性物質濃度が増加すると表面張力は著しく低下する(Kiss et al., 2005; Salma et al., 2006; Tuckermann, 2007)。主要な大気中界面活性物質としてフミン様物質(HULIS)が指摘されている(e.g. Kiss et al., 2005; Salma et al., 2006; Raja et al., 2009)。

HULISは大気エアロゾル中水溶性有機炭素の9–72%を占め (Zheng et al., 2013)、バイオマス燃焼、石炭燃焼等の一次放出 (Mayol-Bracero et al., 2002; Graber and Rudich, 2006; Salma et al., 2010) 以外に、大気水相での二次生成反応も指摘されている (Gelencsér et al., 2002)。

エアロゾル化学特性に比べると、雲水化学特性に関する研究は限られている。雲(霧)が頻繁に発生する山間部生態系において、雲は重要な水分や無機栄養塩類の供給源であるが、大気汚染物質の重要な沈着過程でもある (Okochi and Katata, 2010)。1980年代から2000年代にかけて、酸性雨問題の観点から国内外で雲/霧中酸性物質に関する観測が盛んに行われた (e.g. Dollard et al., 1983; Schmenauer et al., 1995; Igawa et al., 2002)。ただし、ほとんどの観測は大気境界層内で行われており、自由対流圏における雲水化学に関する研究は限られている。

一方、ベンゼン、トルエン、キシレン、*p*-ジクロロベンゼン等の人為起源揮発性有機化合物 (Anthropogenic Volatile Organic Compounds: AVOCs) は疎水性であり、水溶性が低いことからSOA (Secondary Organic Aerosol: 二次有機エアロゾル) 生成量は水相反応より気相反応が重要であると考えられてきた (Ervens et al., 2011)。しかしながら、雲/霧を含む大気水相に揮発性および半揮発性有機化合物がヘンリー則からの予測値以上に溶解していることが報告されている (e.g. Capel et al., 1991; Valsaraj et al., 1993; Okochi et al., 2008; Šoštarića et al., 2017)。したがって、既往研究ではAVOCsによる水相SOA生成量を過小評価している可能性がある。疎水性有機化合物が大気水相に高濃縮する要因として界面活性物質の存在が指摘されている (Vane and Giroux, 2000; Helburn et al., 2008; Gérard et al., 2019)。界面活性物質による疎水性有機化合物の濃縮機構として、気液界面に有機薄膜を形成することに伴う疎水性相互作用が指摘されている (Raja and Valsaraj, 2004; Chen and Valsaraj, 2007; Okochi et al., 2008)。地球温暖化予測モデルの精度向上のためには、エアロゾル化学特性とともに雲化学特性を考慮したモデル開発や検証が必要である。特に、地上から放出された大気汚染物質の影響を直接的に受けない、高高度における雲水化学特性に関する情報が求められている。

本研究では、中緯度地域における夏季自由対流圏の雲水中揮発性有機化合物の存在量とその濃度支配要因を明らかにすることを目的としている。中緯度地域の夏季に対流性雲が大気境界層から自由対流圏まで発達するが、これまで夏季自由対流圏大気中の揮発性有機化合物に関する報告はなく、雲水中揮発性有機化合物に関する報告は皆無に等しい。このため、自由対流圏高度に位置する富士山頂で雲水を夏季に採取して、AVOCsと生物起源VOCs (BVOCs) を測定した。本研究では、AVOCsとして塩素化炭化水素 (Chlorinated Hydrocarbons: CHs) 16種、単環芳香族炭化水素 (Monocyclic Aromatic Hydrocarbons: MAHs) 8種、二環芳香族炭化水素 (Dicyclic Aromatic Hydrocarbons: DAHs) 3種を測定対象とした。また、

BVOCsとしてイソプレンおよびモノテルペン6種を測定した。

2. 実験方法

2.1 試料採取の場所と時期

試料採取は、富士山頂剣が峰 (標高3,776 m) に位置する富士山特別地域気象観測所 (旧富士山測候所、以下、測候所) で行った。富士山頂は孤立峰であることから山体の影響を受けにくく、西に面した剣が峰では自由大気とほぼ等しい風向・風速を示す (Hatakeyama et al., 2004; Igarashi, 2009)。Fig. 1に測候所の外観を示すが、大気中VOCsおよび雲水の採取は測候所の影響を受けない3号庁舎西側で行った (Kobayashi et al., 2012)。大気中VOCsの採取は2007年から毎年7月中旬から後半にかけて集中観測を行い、2014年から2017年まではさらに8月中旬から下旬にも集中観測を行った。雲水採取は毎年7月中旬から8月下旬にかけて行い、夏季集中観測期間中は経時採取を行った。ただし、2015年と2016年については大気中および雲水中VOCsの測定を行わなかった。

2.2 試料採取の間隔

雲水試料の経時採取間隔は雲水量 (liquid water content; LWC) や風速に依存するが、通常は2時間程度とした。大気試料は6時間ごと (6–12時、12–18時、18–0時、0–翌6時)

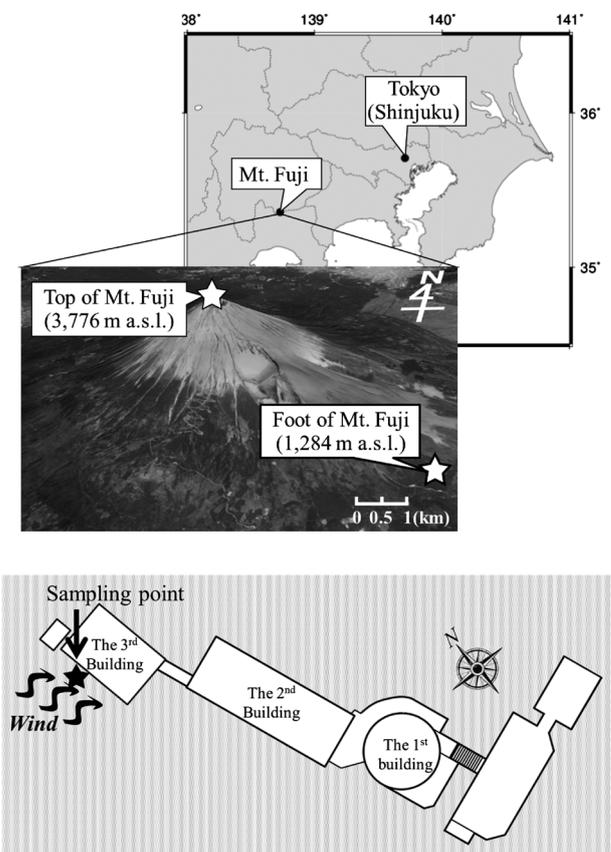


Fig. 1 Sampling site in this study (upper) and NPO Mount Fuji Research Station located at the top of Mt. Fuji, Kengamine (lower).

に採取した。

2.3 大気中および雲水中 VOCs の採取

測定対象とした VOCs の種類とその略号を Table 1 に示す。CHs が 16 種類、MAHs が 8 種類、DAHs が 3 種類、BVOCs が 6 種類である。富士山頂における大気中 VOCs の観測は 2010 年から 2018 年の夏季 (7 月と 8 月) に行ったが、BVOCs の観測は 2013 年、トリメチルおよびテトラメチルベンゼン類の観測は 2017 年から開始した。

大気中 VOCs の捕集は固相吸着法 (捕集管: SUPELCO 社製 Air Toxics) を用い、吸引流速 60 mL/min で行った (Yamamoto et al., 2014)。捕集管はあらかじめ 280°C で 30 分

間焼き出しを行い、採取時には捕集管前段に水蒸気除去のために脱水管、オゾン除去のためにオゾンスクラバーを接続した。

富士山頂における雲水の採取は受動型細線式パッシブサンプラー (白井工業、FWP-500) を用いた (Kobayashi et al., 2012)。500 mL テフロンボトルに捕集された雲水は、VOCs 測定用に 22 mL 褐色バイアルに摺り切りまで入れ、主要無機イオン測定用に 100 mL ポリプロピレン (PP) 製ボトル、HULIS 測定用に 100 mL 褐色ガラス瓶にそれぞれ分取し分析まで冷蔵保存した。

2.4 分析方法

2.4.1 大気中および雲水中 VOCs

大気中 VOCs を捕集した捕集管は密閉後、測候所内の冷蔵庫に直ちに保存した。可能な限り早く (3 日以内程度)、冷蔵保存を行いながら研究室に持ち帰り、直ちに加熱脱着-GC/MS (TD-GC/MS) 法で分析を行った (Yamamoto et al., 2014)。

雲水中 VOCs の分析はヘッドスペース-固相マイクロ抽出/ガスクロマトグラフ質量分析 (HS-SPME/GC/MS) 法により行った (Sato et al., 2010; Kobayashi et al., 2012)。検出限界は検量線から算出した (James and Jane, 2004)。

2.4.2 雲水中の主要無機イオン

雲水試料はセルロースメンブレンフィルター (孔径 0.45 μm, Advantec A045A047A) で吸引ろ過を行い、pH の測定は pH メーター (MA325, Mettler Toledo 社製)、電気伝導度の測定は電気伝導率計 (CM25R, TOA DKK 社製) をそれぞれ用いた。主要陽イオン (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) と主要陰イオン (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) の濃度はイオンクロマトグラフィーで測定した。陽イオン測定は Dionex 社製 ICS-1000 (分離カラム: CG12A RFIC、ガードカラム: CG12A RFIC、サプレッサー: CERS)、陰イオン測定は Dionex 社製 DX-320 (分離カラム: AG4A-SC RFIC、ガードカラム: AG4A-SC RFICTM、サプレッサー: ASRS) を用いた。

2.4.3 雲水中 HULIS

雲水中 HULIS 濃度の測定は DEAE-UV (ジエチルアミノエチルセルロース-紫外吸光) 法で行った (Okochi et al., 2008; Yamanokoshi et al., 2014)。この方法は HULIS をフルボ酸分画とフミン酸分画に分けて定量している。本研究では、2010 年から 2014 年の雲水試料について分析を行った。

2.5 後方流跡線解析による富士山頂に流入する空気塊の種類

後方流跡線解析により富士山頂に流入する気塊の由来を推定した。本研究では、National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) の Air Research Laboratory (ARL) が提供している HYSPLIT Model を用いた (Stein et al., 2015; Rolph et al., 2017)。気象データは Global Data Assimilation System (GDAS) (1 degree) を用いて、終点を富士

Table 1 Types and abbreviations of the measured VOCs.

	abbreviation
CHs	
Dichloromethane	C ₁ Cl ₂
Chloroform	C ₁ Cl ₃
Carbon tetrachloride	C ₁ Cl ₄
1,2-Dichloroethane	1,2-C ₂ Cl ₂
1,1,1-Trichloroethane	1,1,1-C ₂ Cl ₃
1,1,2-Trichloroethane	1,1,2-C ₂ Cl ₃
1,2-Dichloropropane	1,2-C ₃ Cl ₂
1,1-Dichloroethylene	1,1-C _{2D} Cl ₂
cis-1,2-Dichloroethylene	c-1,2-C _{2D} Cl ₂
Trichloroethylene	C _{2D} Cl ₃
Tetrachloroethylene	C _{2D} Cl ₄
cis-1,3-Dichloropropene	c-1,3-C _{3D} Cl ₂
trans-1,3-Dichloropropene	t-1,3-C _{3D} Cl ₂
Dibromochloromethane	CBr ₂ Cl
Bromodichloromethane	CBrCl ₂
Bromoform	CBr ₃
MAHs	
Benzene	C _{6A} C ₀
Toluene	C _{6A} C ₁
m,p-Xylene	C _{6A} C _{2mp}
o-Xylene	C _{6A} C _{2o}
1,3,5-Trimethylbenzene	1,3,5-C _{6A} C ₃
1,2,4-Trimethylbenzene	1,2,4-C _{6A} C ₃
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1,2,4,5-C _{6A} C ₄
p-Dichlorobenzene	C _{6A} Cl _{2p}
DAHs	
Naphthalene	C _{10A}
1-Methylnaphthalene	C _{10A} C ₁₋₁
2-Methylnaphthalene	C _{10A} C ₁₋₂
BVOCs	
Isoprene	Isoprene
α-Pinene	α-Pinene
β-Pinene	β-Pinene
Myrcene	Myrcene
Δ ³ -Carene	Δ ³ -Carene
Limonene	Limonene

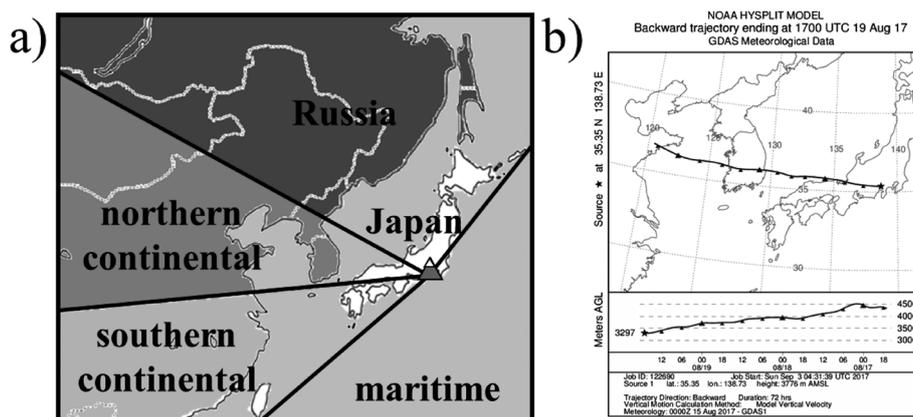


Fig. 2 Classification of air mass based on the backward trajectory. (a) Category of air mass, (b) one example of northern continental “NC.”

Table 2 The concentration of selected VOCs in cloud water at the summit of Mt. Fuji during summer (unit: nM).

	abbreviation	average	min.	max.
Chlorinated Hydrocarbons	CHs			
Dichloromethane	C ₁ Cl ₂	0.487	<0.318	6.63
Chloroform	C ₁ Cl ₃	0.392	<0.132	10.9
1,2-Dichloroethane	1,2-C ₂ Cl ₂	0.0594	<0.304	2.70
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	<i>c</i> -1,3-C _{3D} Cl ₂	0.0432	<0.109	0.838
Monocyclic Aromatic Hydrocarbons	MAHs			
Benzene	C _{6A} C ₀	0.215	<0.0416	6.07
Toluene	C _{6A} C ₁	1.31	<0.0796	11.1
11.1 <i>m,p</i> -Xylene	C _{6A} C _{2mp}	0.107	<0.0198	5.26
<i>o</i> -Xylene	C _{6A} C _{2o}	0.118	<0.0195	5.26
<i>p</i> -Dichlorobenzene	C _{6A} Cl _{2p}	0.105	<0.0082	8.80
Dicyclic Aromatic Hydrocarbons	DAHs			
Naphthalene	C _{10A}	0.0282	<0.0116	0.385
1-Methylnaphthalene	C _{10A} C ₁₋₁	0.0325	<0.0082	0.478
2-Methylnaphthalene	C _{10A} C ₁₋₂	0.0216	<0.0063	0.359
Biogenic VOCs	BVOCs			
Isoprene	Isoprene	0.302	<0.336	7.67
α -Pinene	α -Pinene	0.0167	<0.0291	0.221

山頂（高度：3,776 m、緯度：35.35°N、経度：138.73°E）として72時間遡って計算した。後方流跡線は雲発生期間中1時間ごとに取得した。

空気塊は「大陸南部 (SC)」、「大陸北部 (NC)」、「ロシア (R)」、「海洋 (M)」、「日本 (J)」の5種類に分類した (Fig. 2(a))。空気塊が1日以上、日本上空を滞留したものを「日本」とした。空気塊が二つ以上にまたがる等、一つの区分に分類できない、雲発生期間の半分以上を占めていない場合は、「その他 (O)」に分類した (Fig. 2(b))。

3. 結果と考察

3.1 富士山頂における雲水中VOCsの特徴

2010年から2018年（2015年と2016年を除く）の夏季（7月と8月）に採取した富士山頂における雲水中VOCs濃度の各物質群における主要成分をTable 2に示す。なお、雲水中VOCsの平均濃度は体積加重平均であり、検出限界以下の場合にはゼロとした。富士山頂における雲水中総VOCs平均濃度は2.07 nM ($n=159$)であり、そのうちAVOCs濃度は1.84 nM（総VOCsの88.8%）、BVOCs濃度（総VOCsの11.2%）は0.231 nMであった。AVOCsの中では単環芳香族炭化水素 (MAHs: 0.986 nM)、塩素化炭素 (CHs: 0.812 nM)、二環芳

香族炭化水素(DAHs: 38.2 pM)の順であった。

MAHsの主成分はトルエン (0.602 nM) であり、総VOCs濃度の約3割を占めていた。CHsの主成分はジクロロメタン (0.418 nM) であり、次いでクロロホルム (0.238 nM) であった。DAHsの主成分は1-メチルナフタレン (20.7 pM) であり、BVOCsの主成分はイソプレン (0.204 nM) であった。ジクロロメタンやクロロホルムはOHラジカル等により分解されにくいことから、大気寿命が長い(産業技術総合研究所, 2005; 化学物質評価研究機構, 2006)。そのため雲水に溶け込んだ際にも分解されにくかったものと考えられる。

雲水中VOCs濃度は様々な要因の影響を受けるが、次節以降は雲水中VOCs濃度の支配要因として、空気塊依存性、大気中VOCs濃度、雲水内共存物質濃度、各VOCsの物性(ヘンリー定数、オクタノール水分分配係数)について検討した結果を述べる。

3.2 富士山頂における雲水中VOCs濃度の空気塊依存性

Fig. 3に、2010–2018年の富士山頂における空気塊由来別の雲水中VOCs濃度の体積加重平均濃度を示す。ここで、日本に分類した空気塊で雲水は採取されておらず、ロシア(R)由来では1試料であったため解析から除外した。また、トリメチルベンゼンおよびテトラメチルベンゼンの測定を開始した2017年以降、大陸南部(以降SC)由来の試料がなかった

ため、これらのデータは除外した。

総VOCs (AVOCs+BVOCs) 濃度は大陸北部(以降、NC)由来で最も高く(2.84±2.66 nM, n=20)、大陸南部(以降、SC)由来(2.44±2.76 nM, n=38)、海洋(以降、M)由来(1.70±1.74 nM, n=59)の順であった。VOCs組成はSC由来とM由来で類似しており、単環芳香族炭化水素(MAHs)の割合が高かったが、NC由来では塩素化炭素(CHs)の割合が最も高く、単環芳香族炭化水素(MAHs)、BVOCsが同程度であった。

総AVOCs濃度はSC由来で最も高く(2.24 nM)、NC由来(2.23 nM)、M由来(1.60 nM)の順であった。AVOCsのうち、CHs濃度はNC由来で高く(1.29 nM)、SC由来(0.776 nM)とM由来(0.680 nM)で同程度であった。M由来ではジクロロメタンとクロロホルムでCHsをほぼ占めていた。MAHs濃度はSC由来(1.44 nM)、NC由来(0.889 nM)、M由来(0.876 nM)の順であった。どの空気塊由来であってもトルエンが主成分であったが、NCではベンゼンの割合が高かった。また、SCではキシレン類の占める割合も高かった。DAHs濃度はM由来(48.3 pM) NC由来(49.5 pM)で同程度であり、SC由来(24.0 pM)はこれらの半分程度であった。M由来とSC由来では組成が類似していたが、NC由来では2-メチルナフタレンが検出されなかった。BVOCs濃度はNC由来(0.610 nM)で最も高く、ほぼイソプレンであった。

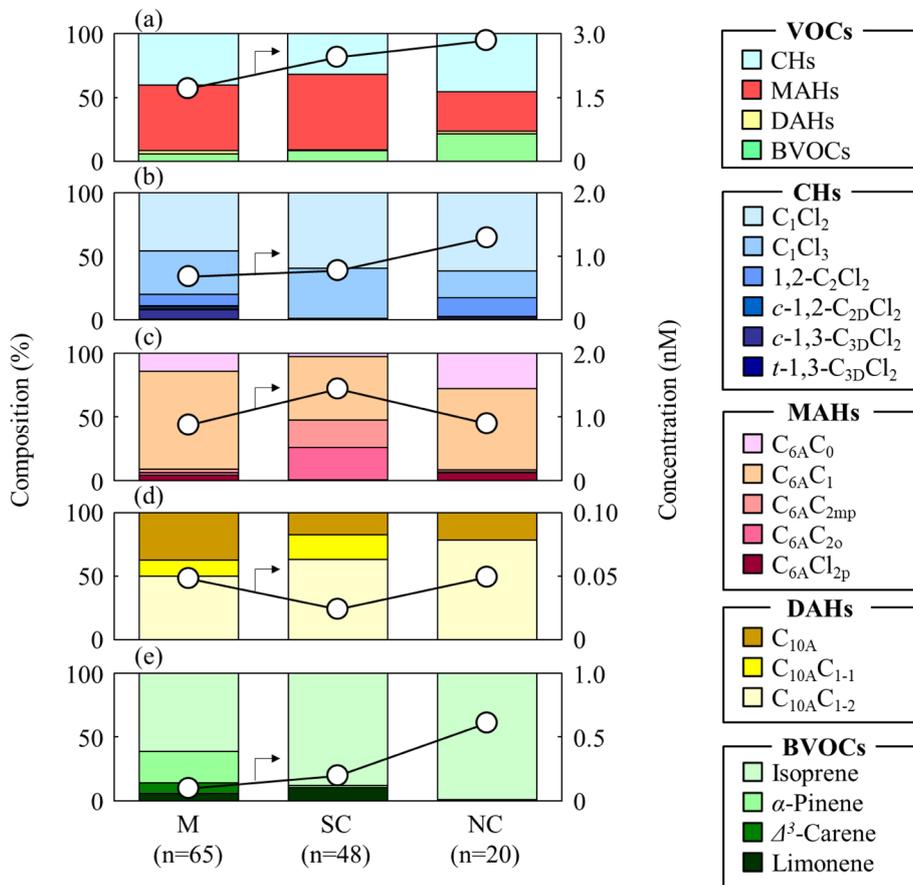


Fig. 3 Comparison of the volume-weighted mean concentration and its composition of total VOCs (a), CHs (b), MAHs (c), DAHs (d), and BVOCs (e) for each air mass origin at the summit of Mt. Fuji. M: Maritime, SC: southern part of the Continent, NC: northern part of the Continent.

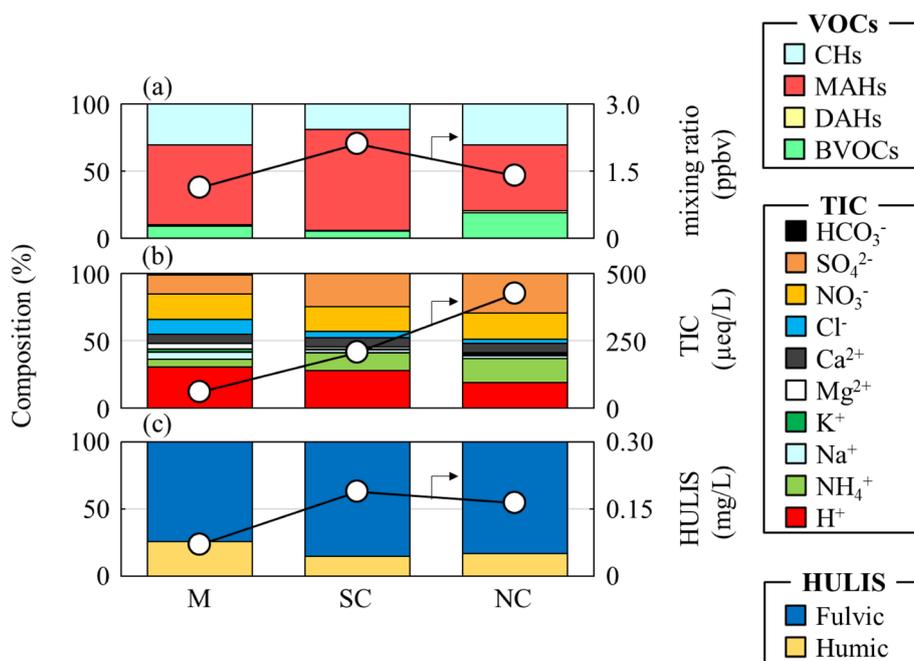


Fig. 4 Comparison of atmospheric VOC concentration (a) and the concentration of TIC(b) and HULIS (c) in cloud water for each air mass origin at the summit of Mt. Fuji. M: Maritime, SC: southern part of the Continent, NC: northern part of the Continent.

そこで、Fig. 4に2010–2018年の富士山頂における大気中総VOCs濃度とともに、雲水内の重要な共存物質である総主要無機イオンとHULISの体積加重平均濃度を空気塊由来別に示す。ただし、HULIS濃度は、測定を行った2010年から2014年までの平均濃度である。Fig. 3より雲水中VOCs濃度はNC由来で最も高かったが、大気中VOCs濃度はSC由来のときに最も濃度が高いことがわかる (SC: 2.11 ppbv ($n=37$), NC: 1.39 ppbv ($n=35$), M: 1.14 ppbv ($n=62$))。雲水中VOCsの組成は大気中VOCs組成と類似していた。したがって、雲水中VOCs濃度は大気中VOCs濃度を反映していると言えるものの、濃度レベルはSC由来とNC由来の空気塊で異なっていた。大気中VOCs、特にBTEX (ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン類) 濃度は中国北部よりも中国南部で高いが (e.g. Duan and Li, 2017)、富士山頂における大気中および雲水中VOCsの主成分はともにBTEXであることから、中国大陸から輸送されて雲水に溶解したことが要因の一つであると考えられる。

一方、雲水中総主要無機イオン (Total Inorganic Compounds、以下、TIC) 濃度はNCで最も高く (424 $\mu\text{eq/L}$)、次いでSC (206 $\mu\text{eq/L}$)、M (59.8 $\mu\text{eq/L}$) の順であった。雲水中HULIS濃度はSCとNCで同程度であり (SC: 0.188 mg/L, NC: 0.163 mg/L)、次いでM (0.0701 mg/L) の順であった。雲水中HULIS濃度の空気塊依存性は主要無機イオン濃度に比べると小さかった。空気塊の輸送方向にかかわらず、主要無機イオンの主成分は H^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} であるが、M由来の空気塊に比べて大陸由来の空気塊では NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の割合が高い。中国北部に石炭火力発電所が多く存在することから、 SO_2 は中国北部で高濃度である (Lang et al.,

2017)。また、 NO_2 および NH_3 排出量 (Liu et al., 2016; Zhou et al., 2016)、 $\text{PM}_{2.5}$ 中HULIS濃度 (Liu et al., 2013; Tan et al., 2016; Zhao et al., 2016; Ma et al., 2018; Song et al., 2019) は中国南部に比べて中国北部で高い。このことから、雲水内主要無機イオン濃度は、NC由来の空気塊で最高濃度を示したものと考えられるが、HULIS濃度は南部と北部による発生量の違いを一概に反映しているわけではなかった。

以上のことから、雲水中VOCs濃度に最も影響を及ぼすのは大気中VOCs濃度であり、越境大気汚染の影響を受けて富士山頂における大気中VOCs濃度が増加すると、雲水中VOCs濃度も高くなると考えることができる。

3.3 富士山頂における雲水中VOCs濃度の経時変化

Fig. 5に、一例として2014年夏季の富士山頂における雲水中CHsおよびMAHs濃度とともに、気温、湿度、VOCsの雲水への溶解性に影響を及ぼす共存物質として主要無機イオンとHULIS濃度の経時変化を示す。なお、試料が液量不足のため、一部の雲水試料のHULIS濃度は測定できなかった。このときの空気塊は観測期間の前半がSC由来であったのに対し、後半になるにつれて同じSCでも陸域を通過せず、高高度 (2,500 m以上) を通過するという特徴がみられた。

Fig. 5の赤枠で示した2014年7月14日18時から15日6時にかけて雲水中MAHs濃度とHULIS濃度、2014年7月18日0時から19日18時にかけて雲水中CHs濃度とHULIS濃度が類似した挙動を示した。後者の時間帯では雲水中CHs濃度とTIC濃度も同様の濃度変動を示した。後方流跡線による解析結果から、Fig. 5の赤枠で囲った前半部分は中国SCとその沿岸部を通過してきた。このときは大気中MAHsも高濃

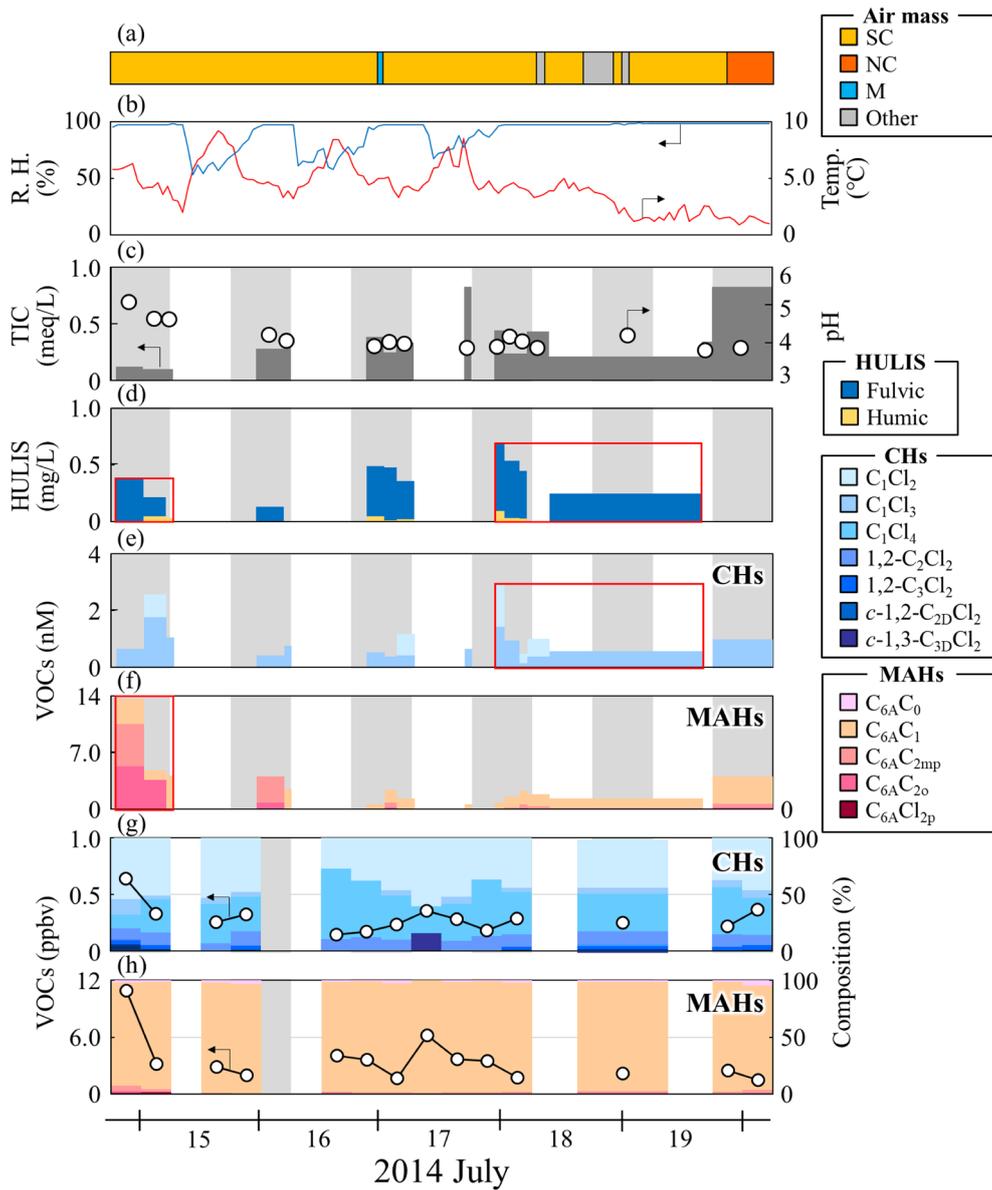


Fig. 5 Temporal change of cloud water pH, the concentration of TIC and HULIS in cloud water, and VOC concentrations in cloud water and in the ambient air along with airmass origin, air temperature, and relative humidity (R.H.) at the summit of Mt. Fuji on July 14 to 20 in 2014.

(a) Airmass origin (SC: Southern continental, NC: Northern continental, O: other), (b) temperature and R.H., (c) TIC and pH, (d) HULIS, (e) CHs, (f) MAHs, (g) CHs, (h) MAHs

度であることから、中国国内から排出されたMAHsの影響を受けたことが示唆された。一方、Fig. 5において赤枠で囲った後半部分は雲水中MAHs濃度が低い一方で、CHs濃度はそれほど大きな変動がない。このとき、空気塊は大陸から直接輸送されているというより、その付近の海洋から輸送されている。MAHsに比べてCHsは大気寿命が長いことから (McCulloch and Midgley, 1996; Atkinson, 2000; Walker et al., 2000)、CHsは空気塊による濃度差が小さい。大気中MAHs濃度も7月18日0時から19日18時にかけて低濃度である。したがって、同じSC方向から輸送されてきたものの、その過程で通過した地域が異なるため、このような違いが生じたと考えられる。

これまで述べてきたように富士山頂における雲水中VOCs

濃度は大気中VOCsと同様に空気塊の輸送方向の影響を受けることもある。ただし、これらの結果から、富士山頂における雲水中VOCs濃度は大気中VOCs濃度だけでなく、雲水内の共存物質が雲水中VOCs濃度に影響を及ぼす可能性を示している。

3.4 雲水中VOCs濃度の支配要因

自由対流圏における雲水中VOCs濃度の支配要因を検討するために、ヘンリー則に基づいて大気中VOCs濃度から予測される雲水中VOCs濃度の計算値 C_{cal} (nM) を次式に従って求めた (Okochi et al., 2005, 2008; Kobayashi et al., 2012)。

$$C_{cal} = K_H(T) \cdot P_{VOC} \quad (1)$$

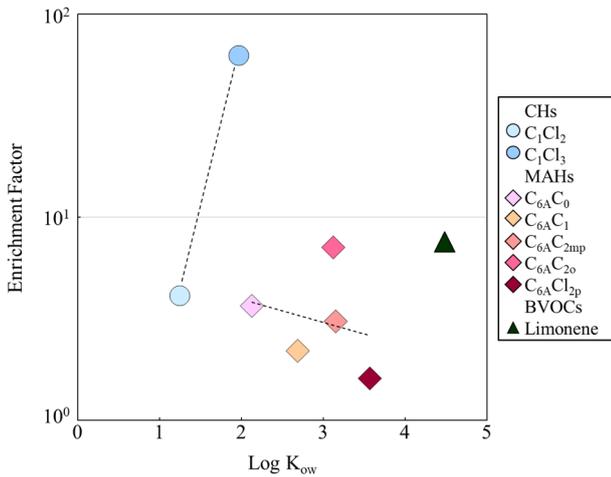


Fig. 6 The relationship between enrichment factor and octanol/water partition coefficients ($\log K_{ow}$) of each VOCs during 2010 to 2017.

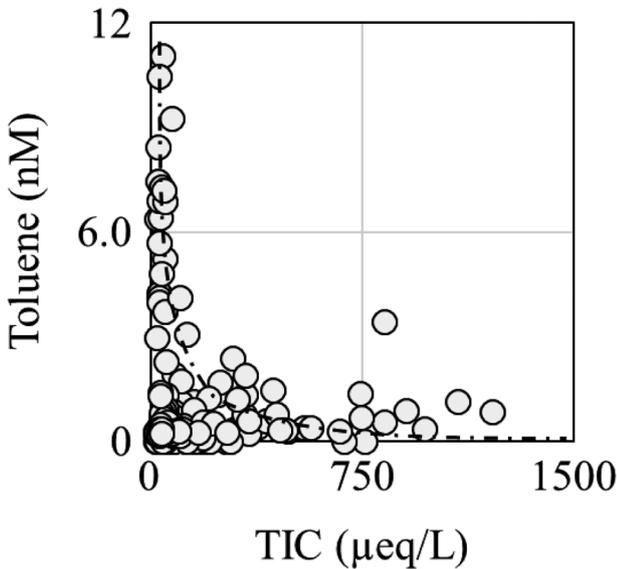


Fig. 7 Relationship between concentration of toluene in cloud water and total inorganic ion concentration (TIC) from 2010 to 2018.

$$K_H(T) = K_H(298) \cdot \exp\left\{\frac{\Delta H}{T} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad (2)$$

ここで、 P_{VOC} は大気中VOCsの分圧 (atm)、 T はケルビン温度 (K)、 $K_H(T)$ は温度 T におけるヘンリー定数 (M/atm)、 ΔH は気液平衡におけるエンタルピー変化 (J/mol)、 R は気体定数 (8.314 J/(mol·K))である。また、各VOCsの雲水への濃縮を支配する要因について検討するため、Eq. 3より濃縮係数 (Enrichment Factor: EF)を定義する。

$$EF = C_{obs}/C_{cal} \quad (3)$$

ここで、 C_{obs} (nM)は採取した雲水中VOCsの実測値である。

Fig. 6に、雲水中VOCsのうち濃縮係数 EF が1を超えたCHs、MAHs、BVOCsとしてリモネンについて、有機化合物の疎水性の指標であるオクタノール水分配係数 $\log K_{ow}$ との関係を示す。CHsの大部分を占めるクロロホルム (C_1Cl_3)

とジクロロメタン (C_1Cl_2)を比べると、疎水性の高いクロロホルムがジクロロメタンに比べて EF が高かった。一方で、MAHsの EF と $\log K_{ow}$ との間に明瞭な関係は認められなかった (相関係数 $r = -0.0911$)。Šoštarića et al. (2017)は、雨水中BTEX濃度の測定を行って物理化学特性と濃縮との関係について検討したが、明瞭な関係が認められなかったことを報告している、したがって、雲水中MAHs濃度は各MAHsの物性だけでは説明できず、共存物質の影響が重要と考えられる。

前述したように、雲水VOCs濃度に影響を及ぼす共存物質として、主要無機イオンとHULISのような界面活性物質がある。Fig. 7に、雲水中VOCsのうち最も高濃度であったトルエンについて、2010年から2018年までの雲水中主要無機イオン濃度 (TIC)とトルエン濃度との関係を示している。TIC濃度の増加に伴ってトルエン濃度は指数関数的に減少していることから、塩析効果により雲粒への大気中トルエンの溶解を妨げたものと考えられる。ただし、750 $\mu\text{eq/L}$ を超える高塩濃度でも雲水中トルエンが高濃度で存在する雲水試料があり、雲水中トルエン濃度は塩析効果だけでは説明できない。

次に、界面活性物質であるHULISの影響を評価するために、2010年から2014年までの雲水中HULISの主成分であるフルボ酸とTICの濃度比 (フルボ酸/TIC比)とトルエンとTICの濃度比 (トルエン/TIC比)との相関分析を行った。ここで、フルボ酸/TIC比とトルエン/TIC比は、単位無機イオン濃度あたりのフルボ酸濃度とトルエン濃度の関係であり、無機イオンによる塩析効果を相殺することができる。しかしながら、2010年から2014年までのすべての雲水試料について有意な相関関係はなかった ($p > 0.05$)。一方で、Okochi et al. (2008)は東京で露水試料を分析したところ、塩析効果を相殺したHULISとTICの濃度比 (HULIS/TIC比)とVOCsの濃縮係数に正の有意な相関関係があったことを報告している。雲水と露水中で相関関係に違いがみられたことは、雲水と露水中で大気中VOCsの濃縮機構が異なることを示している。露水は地上付近で発生するが、富士山頂は自由対流圏に位置していることから、HULISの起源や構造が異なり (Katsumi et al., 2019)、化学特性は異なる。無機イオンの影響は単純な塩析効果のみでなく、HULISの種類に応じて液滴表面への集積に関連しているものと考えられる。Šoštarića et al. (2017)はBTEXの大気水相への溶解に水滴表面吸着が重要であると報告している。雲水中VOCs濃度の溶解要因の一つとして、高無機イオン濃度のときに、界面活性物質であるHULISが水滴表面に集積し、その結果として疎水性相互作用により大気中トルエンが雲粒表面に吸着した可能性がある。

さらに、雲水中VOCsに対する主要無機イオンとHULISのうち主成分であるフルボ酸分画の共影響について詳細に検討を行った (Fig. 8)。ここで、雲水中TICおよびフルボ酸濃度 (HULISの主成分)の中央値はそれぞれ74.0 $\mu\text{eq/L}$ 、0.0842 mg/Lであった ($n = 87$)。Fig. 8より、雲水中VOCs濃

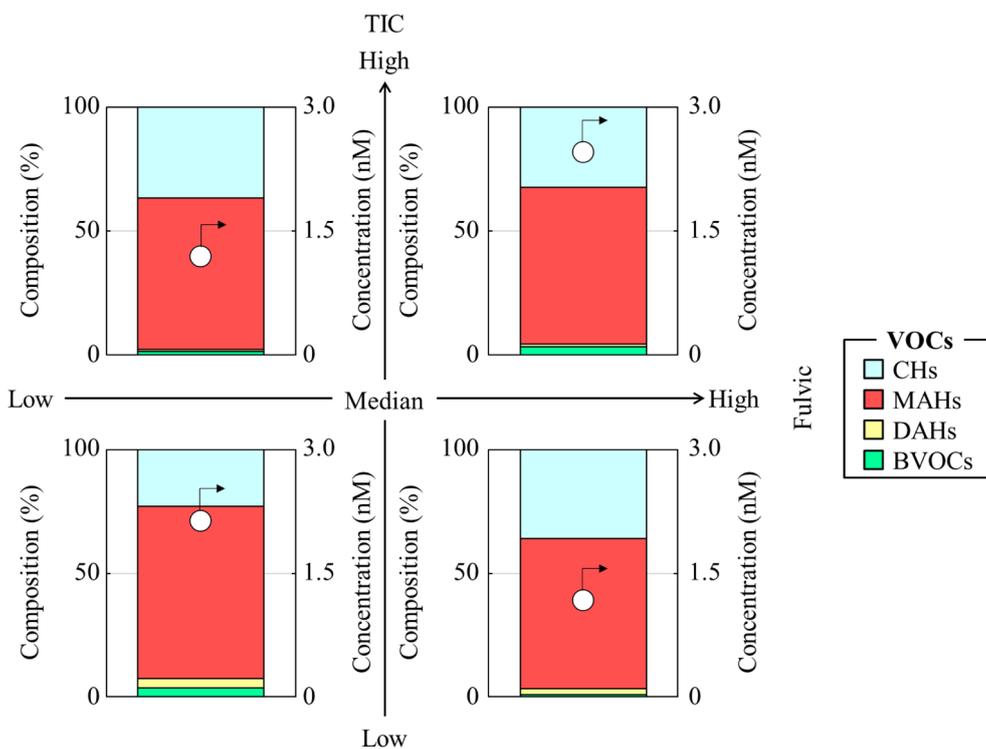


Fig. 8 Impact of fulvic acid and TIC in cloud water collected from 2010 to 2014 on VOCs concentration.

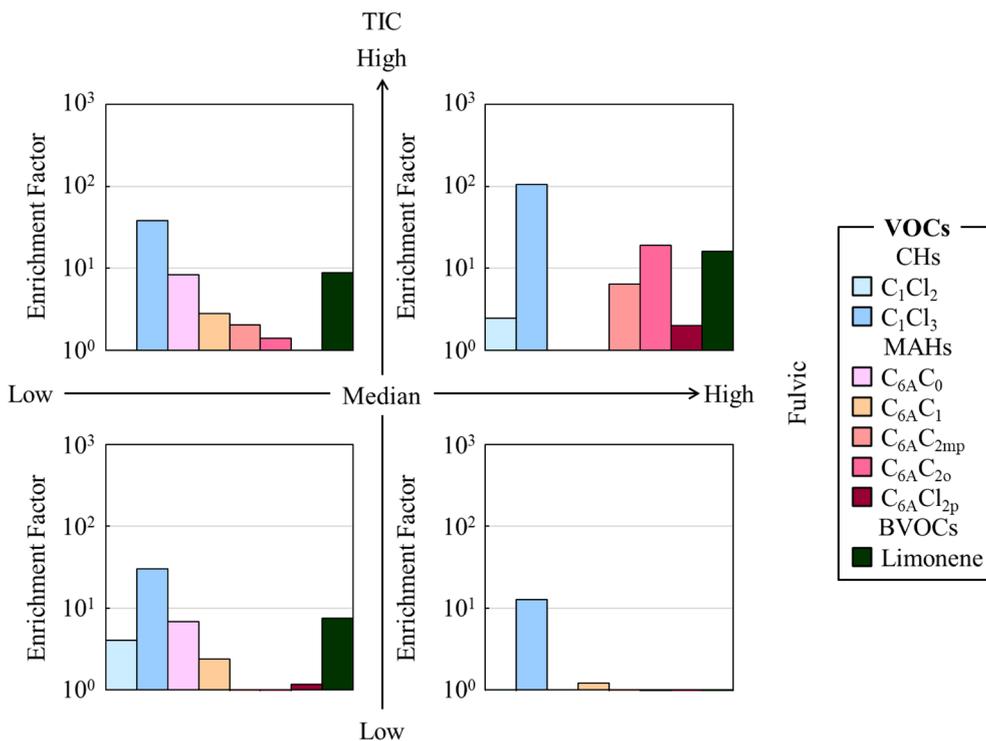


Fig. 9 Impact of fulvic acid and TIC in cloud water collected from 2010 to 2014 on the enrichment factor of each VOCs.

度はフルボ酸、TICともに高濃度である場合（第1象限）に高濃度になる傾向にあり（2.45 nM）、フルボ酸が高濃度であってもTICが低濃度の場合にVOCsは低濃度であった（1.16 nM）。このことから、フルボ酸の雲粒表面集積による疎水性相互作用により、大気中から雲粒へVOCsが取り込まれたことも雲水中VOCs濃度の変動要因の一つとして考えられる。また、雲水中VOCs濃度はフルボ酸、TICともに低濃

度（第3象限）のときに2番目に高く、DAHsとBVOCsは最高濃度を示し、CHsの割合は最も低かった。したがって、VOCsによって共存物質の影響は異なると考えられる。

そこで、Fig. 9に示すように各VOCsの濃縮係数を求め、VOCsごとに共存物質の影響について検討した。クロロホルム（CHs）、キシレン類（MAHs）、特に*o*-キシレン、リモネン（BVOCs）はフルボ酸とTIC濃度が高濃度するとき（第1象限）

に濃縮係数が高くなる傾向が顕著であり、フルボ酸が高濃度でもTICが低濃度するとき(第4象限)は濃縮係数が低かった。また、フルボ酸が低濃度するとき(第2と第3象限)は、無機イオン濃度の高低は影響しないことがわかった。クロロホルムの第1象限における濃縮係数(106±179)は、第4象限における濃縮係数(12.7±20.2)の8.35倍であった。*o*-キシレンの第1象限における濃縮係数(19.0±179)は、第4象限における濃縮係数(0.986±0.726)の19.3倍であった。リモネンの第1象限における濃縮係数(16.1±24.9)は、第4象限における濃縮係数(0.906±1.18)の17.8倍であった。

ただし、ジクロロメタン(CHs)、ベンゼンとトルエン(MAHs)では同様の傾向はみられず、クロロホルムと*o*-キシレンは界面活性物質であるフルボ酸と無機イオンとの共存効果によって雲粒表面に集積したと考えられる。リモネン(BVOCs)の濃縮機構はAVOCsと異なり、フルボ酸のような界面活性物質による疎水性相互作用による吸着に加えて他の要因がある可能性が示唆された。

各VOCsでフルボ酸濃度やTICに異なる依存性を示した理由として、各VOCsの疎水性の影響が考えられる。CHsではジクロロメタン(log K_{ow} : 1.25)に比べてクロロホルム(log K_{ow} : 1.97)の疎水性が高い。MAHsについても、ベンゼン(log K_{ow} : 2.13)やトルエン(log K_{ow} : 2.69)に比べて、*o*-キシレン(log K_{ow} : 3.12)や*p*-ジクロロベンゼン(log K_{ow} : 3.57)は疎水性が高い。また、フルボ酸はフミン酸に比べて疎水性有機物質との吸着係数が大きい(福嶋ら, 2011)。以上のことから、フルボ酸やTIC濃度が高濃度(第1象限)のときに濃縮係数が高いVOCsは表面における吸着による影響が大きいと考えられる。ただし、リモネンは疎水性が高いにもかかわらず(log K_{ow} : 4.57)、疎水性吸着の影響を受けない理由は不明であった。

引き続き雲水および大気中VOCsの同時サンプリングを行って試料数を増やすとともに、実際に表面張力測定を行い、HULIS以外の大気中界面活性物質の計測を行ってVOCsが雲水へ高濃縮するメカニズムを解明する必要がある。

4. ま と め

- (1) 富士山頂における雲水中VOCsの主成分は単環芳香族炭化水素(MAHs)であり、その中でもトルエンが総VOCsの約3割を占めていた。これは、富士山頂における大気中VOCsの傾向と一致していた。
- (2) 富士山頂における雲水中VOCsは空気塊が大陸北部から輸送される際に最も高濃度であり、次いで大陸北部、海洋由来の順であった。大陸南部由来のAVOCs濃度は海洋由来の濃度の約1.5倍であった。
- (3) 雲水中総無機イオン濃度は大陸北部由来の際に最も高く、次いで大陸南部、海洋由来の順であった。一方、雲水中HULIS濃度は大陸南部由来の際に最も高く、次いで大陸北部、海洋由来の順であった。これらは中国における地域ごとの排出量の違いを反映しているものと考え

られた。

- (4) 富士山頂における雲水中VOCsで最も主要なトルエンは、総無機イオン濃度によってその溶解性が減少したものの、界面活性作用を有するHULIS(特にフルボ酸画分)濃度の増加によって明瞭な溶解性の増加は認められなかった。
- (5) 富士山頂における雲水中VOCsのうち、クロロホルム、*o*-キシレン、リモネンは総無機イオンやHULIS(特にフルボ酸画分)が高濃度時に高濃縮した。高濃縮の傾向は、同じ物質群でも疎水性が高いほど顕著であった。高濃縮の要因として、疎水性相互作用による表面吸着の可能性が示唆された。

謝 辞

この研究の一部は、アカデミスト・クラウドファンディング(グリーンブルー株式会社、栗井英朗環境財団・代表栗井昌子様、土器屋由紀子様、福田宏樹様、堀内秀一様、Koh Inwon様、小泉昌美様、名古屋俊士様、根本進様、崎村礼子様、島本さやか様、高野きくみ様、戸部亘様、山本修二様、横山忠敏様他、個人寄付者の皆様)にご支援をいただきました。加えて、タカハタプレジジョンジャパン株式会社様、早稲田大学総長室社会連携課を通じた個人寄付者の皆様、早稲田大学特定課題研究助成金(研究課題番号: 2006A-861、2007A-602、2009B-096、2009A-044、2010B-122、2011A-608、2013B-105、2013B-104、2014B-197)および文部科学省科学研究費・基盤研究(A)「山間部における夏季豪雨形成と大気汚染の相乗環境影響の解明」(研究代表者: 大河内博、研究課題番号: 19H00955)により行われました。深謝申し上げます。

試料採取に協力いただいた早稲田大学創造理工学部環境資源工学科大気・水圏環境化学研究室学生諸氏に感謝申し上げます。また、富士山頂における観測にあたり、認定NPO法人富士山測候所を活用する会に多大なご支援を賜りました。後方流跡線のHYSPLIT modelを提供していただいた、NOAA Air Resources Laboratory (ARL)に感謝申し上げます。

引用文献

- Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, **34**, 2063–2101 (2000).
- Capel, P. D., Leuenberger, C., Giger, W.: Hydrophobic organic chemicals in urban fog, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1335–1346 (1991).
- Chen, J., Valsaraj, K. T.: Uptake and UV-photooxidation of gas-phase polyaromatic hydrocarbons on the surface of atmospheric water films. 2. Effects of dissolved surfactants on naphthalene photooxidation, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4289–4296 (2007).
- Dollard, G. J., Unsworth, M. H., Harve, M. J.: Pollutant transfer in upland regions by occult precipitation,

- Nature*, **302**, 241–243 (1983).
- Duan, X., Li, Y.: Sources and fates of BTEX in the general environment and its distribution in coastal cities of China, *J. Environ. Sci. Publ. Health*, **01**, 86–106 (2017).
- Ervens, B., Turpin, B. J., Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): A review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 11069–11102 (2011).
- 福嶋正巳, 寺島元基, 藪田ひかる: 腐植物質と疎水性有害有機物質との相互作用とその土壤浄化への活用, *分析化学*, **60**, 895–909 (2011).
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Kiss, G., Molnár, A., Mészáros, E.: On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **107**, 4137 (2002).
- Gérard, V., Nozière, B., Fine, L., Ferronato, C., Singh, D. K., Frossard, A. A., Cohen, R. C., Asmi, E., Lihavainen, H., Kivekäs, N., Aurela, M., Brus, D., Frka, D., Kušan, A. C.: Concentrations and adsorption isotherms for amphiphilic surfactants in PM₁ aerosols from different regions of Europe, *Environ. Sci. Technol.*, **53**, 12379–12388 (2019).
- Graber, E. R., Rudich, Y.: Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 729–753 (2006).
- Hatakeyama, S., Katahira, K., Takami, A., Sugata, S., Liu, F., Kita, K.: Variation of concentration of ozone in summer and autumn in Oku-Nikko mountainous area, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **39**, 158–170 (2004) [in Japanese].
- Helburn, R., Albritton, J., Howe, G., Michael, L., Franke, D.: Henry's law constants for fragrance and organic solvent compounds in aqueous industrial surfactants, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1071–1079 (2008).
- Igarashi, Y.: Aerosol research using Mt. Fuji and its challenges, *Eaorozoru Kenkyu*, **24**, 90–96 (2009) [in Japanese].
- Igawa, M., Matsumura, K., Okochi, H.: High frequency and large deposition of acid fog on high elevation forest, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1–6 (2002).
- James, N. M., Jane, C. M.: データのとり方まとめ方 第2版, pp. 144–148, 共立出版, 東京 (2004).
- 化学物質評価研究機構: CERI有害性評価書 クロロホルム (2006), https://www.cerij.or.jp/evaluation_document/yugai/67_66_3.pdf (2019. 12. 11 アクセス)
- Kasper, A., Puxbaum, H.: Determination of SO₂, HNO₃, NH₃ and aerosol components at a high alpine background site with a filter pack method, *Anal. Chim. Acta*, **291**, 297–304 (1994).
- Katsumi, N., Miyake, S., Okochi, H., Minami, Y., Kobayashi, H., Kato, S., Wada, R., Takeuchi, M., Toda, K., Miura, K.: Humic-like substances global levels and extraction methods in aerosols, *Environ. Chem. Lett.*, **17**, 1023–1029 (2019).
- Kiss, G., Tombácz, E., Hansson, H.: Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of tropospheric fine aerosol, *J. Atmos. Chem.*, **50**, 270–294 (2005).
- Kobayashi, Y., Okochi, H., Ogata, H., Tamechika, K., Minami, Y., Nagoya, T.: Consideration on the concentration of volatile organic compounds in the ambient air and in atmospheric water based on the observation in Mt. Fuji, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **47**, 33–44 (2012) [in Japanese].
- Lang, J., Zhang, Y., Zhou, Y., Cheng, S., Chen, D., Guo, X., Chen, S., Li, X., Xing, X., Wang, H.: Trends of PM_{2.5} and chemical composition in Beijing, 2000–2015, *Aerosol Air Qual. Res.*, **17**, 412–425 (2017).
- Liu, D., Li, J., Zhang, Y., Xu, Y., Liu, X., Ding, P., Shen, C., Chen, Y., Tian, C., Zhang, G.: The use of levoglucosan and radiocarbon for source apportionment of PM_{2.5} carbonaceous aerosols at a background site in East China, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 10454–10461 (2013).
- Liu, F., Zhang, Q., J van der A, R., Zheng, B., Tong, D., Yan, L., Zheng, Y., He, K.: Recent reduction in NO_x emissions over China: Synthesis of satellite observations and emission inventories, *Environ. Res. Lett.*, **11**, 11402 (2016).
- Ma, Y., Cheng, Y., Qiu, X., Cao, G., Fang, Y., Wang, J., Zhu, T., Yu, J., Hu, D.: Sources and oxidative potential of water-soluble humic-like substances (HULIS_{WS}) in fine particulate matter (PM_{2.5}) in Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 5607–5617 (2018).
- Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M. O., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Artaxo, P.: Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **107**, LBA59–1–LBA59–15 (2002).
- McCulloch, A., Midgley, P. M.: The production and global distribution of emissions of trichloroethene, tetrachloroethene and dichloromethane over the period 1988–1992, *Atmos. Environ.*, **30**, 601–608 (1996).
- Meskhidze, N., Salter, M., Sellegri, K., Elliott, S.: Ocean contributions to the marine boundary layer aerosol budget, *Atmosphere*, **10**, 98 (2019).
- Okochi, H., Kataniwa, M., Sugimoto, D., Igawa, M.: Enhanced dissolution of volatile organic compounds

- into dew water collected in Yokohama, Japan, *Atmos. Environ.*, **39**, 6027–6036 (2005).
- Okochi, H., Katata, G.: Atmospheric deposition -3. Cloud water and fog deposition, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **45**, A1–A12 (2010).
- Okochi, H., Sato, E., Matsubayashi, Y., Igawa, M.: Effect of atmospheric humic-like substances on the enhanced dissolution of volatile organic compounds into dew water, *Atmos. Res.*, **87**, 213–223 (2008).
- Raja, S., Raghunathan, R., Kommalapati, R. R., Shen, X., Collett Jr., J. L., Valsaraj, K. T.: Organic composition of fogwater in the Texas-Louisiana gulf coast corridor, *Atmos. Environ.*, **43**, 4214–4222 (2009).
- Raja, S., Valsaraj, K. T.: Adsorption and transport of gas-phase naphthalene on micron-size fog droplets in air, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 763–768 (2004).
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B., Real-time environmental applications and display system: READY, *Environ. Modell. Software*, **95**, 210–228 (2017).
- Salma, I., Mészáros, T., Maenhaut, W., Vass, E., Majer, Z.: Chirality and the origin of atmospheric humic-like substances, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 1315–1327 (2010).
- Salma, I., Ocskay, R., Varga, I., Maenhaut, W.: Surface tension of atmospheric humic-like substances in connection with relaxation, dilution, and solution pH, *J. Geophys. Res.*, **111**, D23205 (2006).
- 産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター: ジクロロメタンのリスク評価報告書 (2005). https://unit.aist.go.jp/riss/crm/mainmenu/zantei_0.4/dichloromethane_0.4.pdf (2019. 12. 11 アクセス)
- Sato, E., Okochi, H., Igawa, M.: Determination of volatile organic compounds in rainwater and dew water by head space solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry, *Bunseki Kagaku*, **59**, 551–557 (2010) [in Japanese].
- Schmenauer, R. S., Banic, C. M., Urquizo, N.: High elevation for and precipitation chemistry in Southern Quebec, Canada, *Atmos. Environ.*, **29**, 2235–2252 (1995).
- Song, J., Zhu, M., Wei, S., Peng, P., Ren, M.: Abundance and ¹⁴C-based source assessment of carbonaceous materials in PM_{2.5} aerosols in Guangzhou, South China, *Atmos. Pollut. Res.*, **10**, 313–320 (2019).
- Šoštarić, A., Stanišić Stojić, S., Vuković, G., Mijić, Z., Stojić, A., Gržetić, I.: Rainwater capacities for BTEX scavenging from ambient air, *Atmos. Environ.*, **168**, 46–54 (2017).
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **96**, 2059–2077 (2015).
- Tan, J., Xiang, P., Zhou, X., Duan, J., Ma, Y., He, K., Cheng, Y., Yu, J., Querol, X.: Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) in PM_{2.5} in Lanzhou, China, *Sci. Total Environ.*, **573**, 1481–1490 (2016).
- Tuckermann, R.: Surface tension of aqueous solutions of water-soluble organic and inorganic compounds, *Atmos. Environ.*, **41**, 6265–6275 (2007).
- Valsaraj, K. T., Thoma, G. J., Reible, D. D., Thibodeaux, L. J.: On the enrichment of hydrophobic organic compounds in fog droplets, *Atmos. Environ.*, **27A**, 203–210 (1993).
- Vane, L. M., Giroux, E. L.: Henry's law constants and micellar partitioning of volatile organic compounds in surfactant solutions, *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 38–47 (2000).
- Walker, S. J., Weiss, R. F., Salameh, P. K.: Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113, and carbon tetrachloride, *J. Geophys. Res. Oceans*, **105**, 14285–14296 (2000).
- Yamamoto, S., Okochi, H., Ogata, H., Nagoya, S., Minami, Y., Kobayashi, H., Kato, S.: Behavior of volatile organic compounds in the ambient air at the top and foot of Mt. Fuji during summer, 2012, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **49**, 34–42 (2014) [in Japanese].
- Yamanokoshi, E., Okochi, H., Ogata, H., Kobayashi, Y.: Behavior and origin of water-soluble humic-like substances in particulate matter in central Tokyo, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **49**, 43–51 (2014) [in Japanese].
- Zhao, M., Qiao, T., Li, Y., Tang, X., Xiu, G., Zhen Yu, J.: Temporal variations and source apportionment of Hulis-C in PM_{2.5} in urban Shanghai, *Sci. Total Environ.*, **571**, 18–26 (2016).
- Zheng, G., He, K., Duan, F., Cheng, Y., Ma, Y.: Measurement of humic-like substances in aerosols: A review, *Environ. Pollut.*, **181**, 301–314 (2013).
- Zhou, F., Ciais, P., Hayashi, K., Galloway, J., Kim, D., Yang, C., Li, S., Liu, B., Shang, Z., Gao, S.: Re-estimating NH₃ emissions from Chinese cropland by a new nonlinear model, *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 564–572 (2016).

(受稿日2020. 1. 15) (掲載決定日2020. 7. 10)

富士山体を用いた夏季自由対流圏における雲水中揮発性有機化合物の観測

山脇 拓実¹, 大河内 博¹, 山本 修司¹, 山之越 恵理¹, 島田 幸治郎¹,
緒方 裕子^{1,2}, 勝見 尚也³, 皆巳 幸也³, 加藤 俊吾⁴, 三浦 和彦⁵, 戸田 敬⁶,
和田 龍一⁷, 竹内 政樹⁸, 小林 拓⁹, 土器屋 由紀子¹⁰, 畠山 史郎¹¹

1 早稲田大学: 169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

2 柴田科学株式会社: 340-0005 埼玉県草加市中根1-1-62

3 石川県立大学: 921-8836 石川県野々市市末松1-398

4 首都大学東京: 192-0397 東京都八王子市南大沢1-1

5 東京理科大学: 162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3

6 熊本大学: 860-8555 熊本県中央区黒髪2-39-1

7 帝京科学大学: 409-0193 山梨県上野原市八ツ沢2525

8 徳島大学: 770-8505 徳島県徳島市庄町1-78-1

9 山梨大学: 400-8510 山梨県甲府市武田4-4-37

10 富士山環境研究センター: 102-0083 東京都千代田区麹町1-6-9 DIK麹町ビル901

11 アジア大気汚染研究センター: 950-2144 新潟県新潟市西区曾和1182

2010年から2018年までの7月と8月に富士山頂(標高3,776 m)で大気および雲水を採取して、27種類の人為起源揮発性有機化合物(AVOCs)(塩素化炭化水素16種、単環芳香族炭化水素8種、二環芳香族炭化水素3種)と6種類の生物起源揮発性有機化合物を分析した。雲水中VOCs(体積加重平均VOCs濃度: 2.07 nM, $n=159$)の約9割はAVOCsであり、主成分はトルエンであった。これは富士山頂における大気中トルエン濃度が高いことを反映していた。雲水中AVOCs濃度は空気塊が大陸南部から輸送されたときに高く、最低濃度を示した海洋由来時の約1.5倍であった。雲水中トルエン濃度は総無機イオンの低下とともに指数関数的に減少した。雲水中クロロホルム、*o*-キシレン、リモネン濃度は大気中濃度とヘンリー定数から求めた計算値に比べて実測値は数倍高く、ヘンリー則からの予測値以上に濃縮されていた。疎水性が高いVOCsほど雲水に高濃縮されており、自由対流圏における雲水でもHULIS(フミン様物質)のような界面活性物質がVOCsの高濃縮に関与していることが示唆された。