

14. 立坑を用いた雲の酸性化の実規模実験

REAL SCALE EXPERIMENT OF CLOUD ACIDIFICATION IN A MINE SHAFT

山形 定*、馬場 理*、村尾直人*、太田幸雄*、福山 力**、内山政弘**、
山田 正***、藤吉康志****、播磨屋敏生*****、稲毛正昭*****

YAMAGATA Sadamu, BABA Satoru, MURAO Naoto, OHTA Sachio, FUKUYAMA Tsutomu, UTIYAMA Masahiro,

YAMADA Tadasu, FUJIYOSHI Yasushi, HARIMAYA Toshio, INAGE Masaaki

ABSTRACT; The processes of sulfur dioxide dissolution into cloud droplets and its successive oxidation to sulfate were studied in a real scale cloud facility prepared in a vertical shaft of a mine. Sulfur compounds in droplets, aerosols and gas were collected by serial samplers, a droplet impactor, a teflon filter for aerosol particles and a Na_2CO_3 -impregnated filters for SO_2 gas. Samplers are installed at several height including the bottom, a level below the cloud base, and levels in the cloud. Sampling by an autosampler loaded on an elevator which goes up and down in the vertical shaft was also carried out. The concentrations of sulfur compounds at each height indicates that the released SO_2 at the bottom of the shaft was absorbed by cloud droplets but the oxidation rate of sulfite to sulfate was slow. It may be due to the absence of light in the shaft which produces oxidation reagents such as ozone and so on.

KEYWORDS; shaft, cloud, sulfur dioxide

1. はじめに

洪水など大雨によってもたらされる災害は、きわめて短期的に甚大な被害をもたらすため、人々の関心を引く。逆に雨が降らず飲料水にも事欠くという状況が日常的に起きている都市部もある。このような雨に関わる災害はその量的側面が主たるものであった。しかし、人間活動によってさまざまな物質が大気中に放出され、その一部が雨に溶解し地上に戻ってくるようになると、雨の質的な側面も災害をもたらすこととなる。たとえば、雨が酸性化するのは、大気中に放出された二酸化硫黄(SO_2)や窒素酸化物(NO , NO_2)が大気中で徐々に酸化され硫酸や硝酸になり、これらが雨に含まれるためである。現在、温暖化ガスによる地球温暖化とならび環境問題となっている「酸性雨」問題は、大気の酸性化が降雨に反映されたものである。したがって雨ばかりでなく大気全体がどの程度酸性化しているかを把握することが必要である。このためには大気中に放出されている酸性化物質の総量を知ること、そして放出された物質がどのようなプロセスを経てどの程度のスピードで大気から除去されるかについて見積もる必要がある。このような視点で捉えると、人間生活を含む生態系に悪影響を及ぼす酸性雨を克服するためには人間の放出した酸性化物質に対して自然がとっている応答を理解することが不可欠となる。

酸性化物質の放出量については、各国の産業活動などからその値を推算することが可能であり、もう一つの因子である大気中でのプロセスについてもさまざまな観測や実験がなされている。しかし、これまで研究の進んでいる大気化学プロセスは主に気相での反応であり、大気中に存在する雲や霧などの液相でのプロセスは十分検討されていないのが現状である。そこで本研究では、鉱山立坑に発生する雲を利用し、大気中で進行している雲による二酸化硫黄ガスの雲への取り込み、雲内での二酸化硫黄の酸化プロセスの実規模実験を行なった。

*北海道大学大学院工学研究科、 **国立環境研究所、 ***中央大学理工学部、
****北海道大学低温科学研究所、 *****北海道大学大学院理学研究科、 *****三井建設

2. 実験方法

2.1 実験施設

本実験に用いた立坑は、岩手県遠野市上郷町にある釜石鉱山日峰中央立坑である。この立坑は海拔250~680 mで空気が流通可能で、180~250 mは水没している。立坑の断面は、図1に示したようにほぼ5.5×2.8 mで約1/3がはしご部、1/3が観測機器を乗せたケージが昇降するケージ部、そして残りの1/3が障害物のない吹き抜け部になっている。実験を行なったのは1996年9月4、5、6日の3日間で合計5回のサンプリングを行なった。

2.2 実験方法

(A) サンプリングおよび分析方法

(1) 雲粒、エアロゾル・ガス中の硫黄化学種—雲粒・エアロゾル・ガスサンプリング装置を図2に示す。雲粒、エアロゾル、ガスを含んだ空気は、ポンプで吸引されるが、雲粒インパクターの1段目および2段目で10 μ m、2 μ m以上の粒子がインパクション面に衝突捕集される。それ以下の粒子径を持つ粒子は、その下流にあるエアロゾル捕集用フィルター上に捕集される。SO₂ガスは、さらに下流のSO₂捕集用のNa₂CO₃含浸ろ紙で捕集される。このろ紙が2段になっているのは、ガスの捕集効率を同時に求めるためである。このサンプリング装置は、空気中の各成分を捕集する雲粒インパクター、エアロゾル捕集フィルター、二酸化硫黄ガスフィルターが直列に配置されるため、それぞれのサンプラーを個別に用いた場合に生じる粒子の重複カウントによる誤差はない。ただし、粒子径によって雲粒、エアロゾルを分けているため2 μ m以上の巨大エアロゾルは「雲粒」として捕集されるというような誤差が生じる。

雲粒インパクターのインパクション面はホルムアルデヒドを含浸させた吸水パットである。含浸されたホルムアルデヒドにより、雲粒内の亜硫酸イオンなど4価の硫黄(以下S(4)と略記する)は酸化されずに保持される。したがって、S(4)とそれらが酸化して生成する硫酸イオン(以下S(6)と略記)を分離して分析することが可能となる。また、吸水パットの質量をサンプリング前後で測定し、雲水量を求めた。

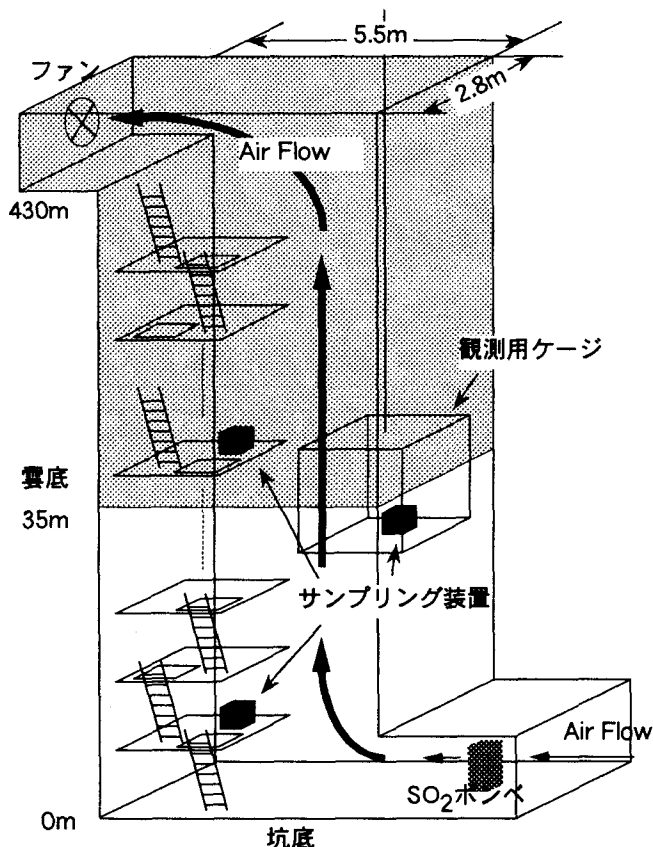


図1 実験施設(釜石鉱山日峰中央立坑)概略図

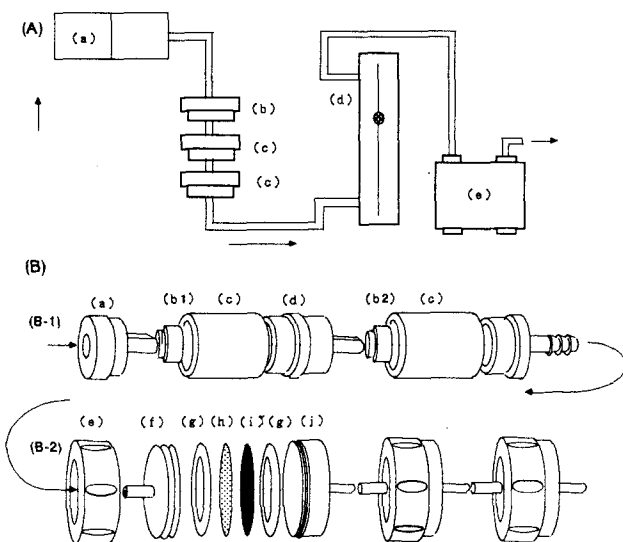


図2 雲粒・エアロゾル・ガスサンプリング装置

(A)サンプリング装置構成(a)雲粒インパクター、(b)エアロゾルフィルターホルダー、(c)ガスフィルターホルダー、(d)流量計、(e)ポンプ

(B-1)雲粒インパクター；(a)10 μ mジェット部、(b)インパクション面、(c)胴体部、(d)2 μ mジェット部

(B-2)エアロゾル・ガスフィルター；(e)フィルターホルダー本体上部、(f)ガス導入部、(g)シリコンパッキン、(h)フィルター、(i)フィルター保持用金網、(j)フィルターホルダー本体下部

サンプリングは2つ方法をとった。1つ目はケージに自動サンプリング装置を搭載するもので、もう1つは立坑のはしご部の踊り場に同じサンプラーを設置し、定点観測する方法である。両方とも同じサンプラーを用いているため、サンプリングはいずれか一方しか行なえない。ケージによる方法は、坑底から立坑上端までサンプリングできるという利点があるが、各高度で十分なサンプリング時間をとれない、サンプラーのタイマーとの関係から、必ずしも一定高度での観測にならないなどの欠点もある。一方、定点観測は同時に複数高度でのサンプリング可能である。サンプリング時間も自由に設定できるという利点がある。唯一の問題点は安全面で、はしご部を昇り降りしなくてはならない点、そして足場の悪い箇所では細かな作業をせざるを得ないことである。

(2) 雲粒・エアロゾル内イオン成分および二酸化硫黄ガスの分析－雲粒内の硫酸、亜硫酸イオン濃度は、吸水パットをイオン交換水で抽出後イオンクロマトグラフィーで分析した。エアロゾル中の硫酸イオン濃度も同様にテフロンフィルターをイオン交換水で超音波抽出後イオンクロマトグラフィーで分析した。ガスフィルターに吸収された二酸化硫黄は過酸化水素水で抽出、酸化させ硫酸とした後イオンクロマトグラフィーで分析した。

(B) 硫黄以外化学種の分析

(1) 雲粒、エアロゾル内の金属成分－雲粒サンプラーの吸水パットおよびエアロゾル用テフロンフィルター抽出液内の溶解金属濃度分析には、陽イオンクロマトグラフィーおよび ICP-MS を用いた。また、エアロゾルについては難溶性金属成分についても硝酸、フッ酸溶解し、ICP-MSで分析した。

(2) オゾン、アンモニアおよび過酸化水素濃度測定法－オゾン濃度はオゾン濃度計を用いて、坑底のアンモニアガスは塩酸含浸ろ紙でサンプリングし、陽イオンクロマトグラフィーで分析した。大気中の過酸化水素サンプリングは、イオン交換水に大気を吹き込み溶解させる方法をとった。この方法はオゾンが存在する場合にはオゾンから過酸化水素が生成するため正しい値を与えないことが知られているが、立坑底部でのオゾン濃度は 1ppbV 以下であり、この問題は無視しうると考えられる。サンプリングした試料は捕集終了と同時に立坑底部で試薬と反応させた後に蛍光光度計を用いて定量した。

(C) ウォーターブルー法による個々の雲粒サンプリングおよび観察法

雲粒の粒子径分布を調べるために、OHP シート上にウォーターブルー色素を塗布したものをスライドガラスに貼り付け、雲の生成している地点でスライドガラスを手で振り、雲粒を衝突させ捕集した。この試料を光学顕微鏡で観察し、雲粒径分布を求めた。

3. 実験結果および考察

5回行なった観測の条件を表1に示す。いずれの観測でも気温は坑底で12~15℃、湿度はほぼ95%以上と安定している。また、気圧は坑底で980 hPa、立坑上端で940 hPa である。

表1 立坑観測の条件

観測番号	観測日時		温度(℃)		風速(上昇)*		SO ₂ 放出	サンプリング方法
	日付	時間(時:分)	坑底	上端	センサー1	センサー2		
#1	9/4	11:16-12:55	12.3-14.0	9.7-12.0	0.1-0.3	—**	有り	ケージ
#2	9/4	14:28-17:40	12.9-13.4***	11.0-11.5	0.2	0.5-0.6	有り	ケージ
#3	9/5	11:34-13:04	13.4-15.2	10.9-13.3	—	—	無し	定点
#4	9/5	14:17-17:11	13.5-14.2	10.8-11.5	—	—	有り	定点
#5	9/6	10:37-14:11	12.1-12.7***	10.9-12.0	0.2-0.3	0.6-0.9	無し	定点

* 風速は観測用ケージに搭載しているが、センサー位置によって風速が異なるためそれぞれの値を示す。

「—」はデータなしを表す。 * 測器のトラブルにより高度 100m(#2)、230m(#5)での値

3. 1立坑内の硫黄化学種

図3に、各観測時の各高度における硫黄化学種の濃度をモル表示で示す。硫黄化学種は、分析によって雲粒内のS(4)およびS(6)、エアロゾル内の硫酸イオン、二酸化硫黄ガスに分類される。いずれの観測、高度においても硫黄のほとんどは二酸化硫黄として存在していることがわかる。また、いずれの観測においても全硫黄濃度は坑底で最も高く、上昇するにつれ低くなる。立坑では外部との空気の交換がないため、全硫黄濃度は保存されると考えられる。しかし、このように全硫黄濃度が減少しており、ぬれた坑内の壁への二酸化硫黄ガスの沈着が起きていると考えられる。

図3の右側は二酸化硫黄ガス以外の硫黄化学種濃度を示す。この図より雲の生成が目視で確認された30m付近より高い高度では雲水中のS(4)濃度が高くなっており、雲粒への二酸化硫黄ガスの吸収が起きていることがわかる。ただし、目視の雲底より低い高度24.5mにおいてすでに雲水中のS(4)が存在している。このことは目視による「雲底」よりも低い高度ですでに雲粒が生成していることを示唆している。

次に注目すべき点は、雲粒内の全硫黄濃度が高度によって大きな変化をしていない点である。高度45.5m地点での二酸化硫黄ガス濃度は600 [nmol-S/m³air]で、それと共存する雲粒内のS(4)濃度は20 [nmol-S/m³air]であった。雲水量は24 [mg/m³air]であり、その正確なpHは不明であるが、以前の観測時の結果より6~7と仮定すると、雲粒内のS(4)は大気中の二酸化硫黄と平衡状態にあることになる。このことより雲粒が生成した地点で、大気中の二酸化硫黄の雲粒内への溶解はほぼ終了していると考えられる。

雲粒中の全硫黄濃度が変化しないことはS(4)からS(6)への酸化が起きていないことを意味する。すなわち、雲粒へ溶け込んだS(4)が雲粒内で酸化されS(6)になれば、大気中に存在している二酸化硫黄との間の平衡を維持するために大気中の二酸化硫黄がさらに雲粒に溶け込んでくるからである。しかし、雲粒内のS(4)、S(6)の濃度は、高度がさらに上がっても大きな変化は見せず、雲粒内でのS(4)からS(6)への酸化過程が上昇速度に比較して遅いことがわかる。これまで実験室内雲チャンバーを用いた

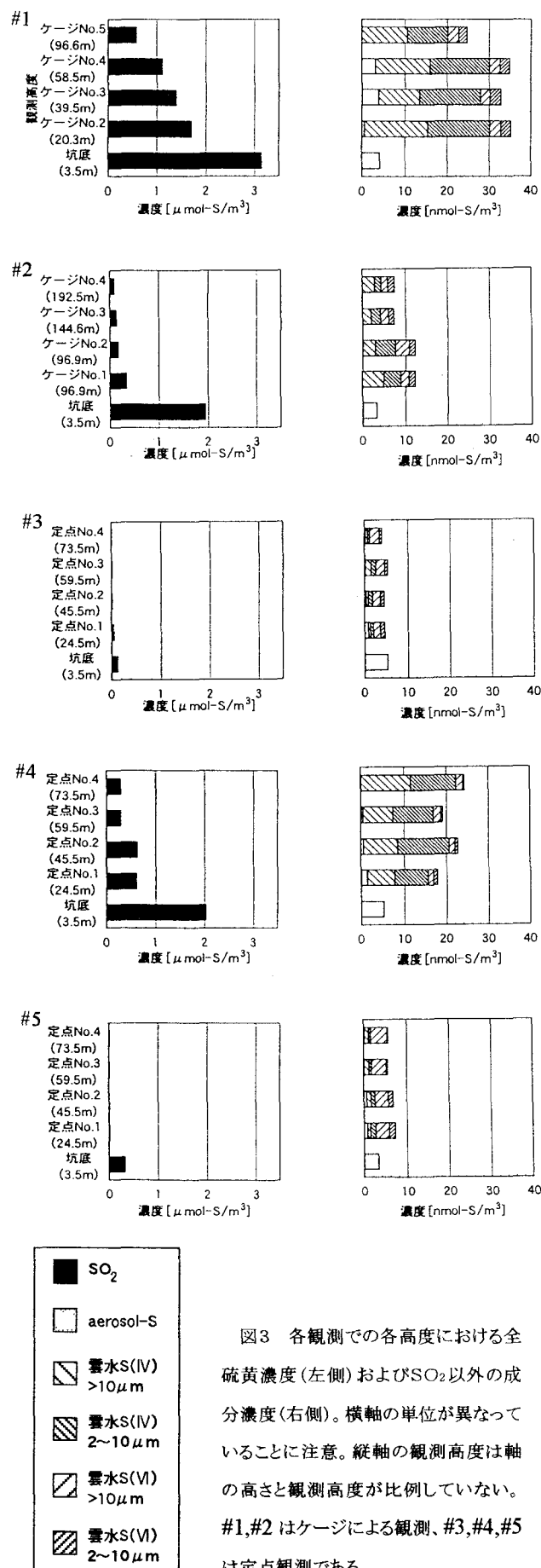


図3 各観測での各高度における全硫黄濃度(左側)およびSO₂以外の成分濃度(右側)。横軸の単位が異なっていることに注意。縦軸の観測高度は軸の高さと観測高度が比例していない。#1,#2はケージによる観測、#3,#4,#5は定点観測である。

二酸化硫黄ガスの取り込み、酸化実験ではS(4)からS(6)への酸化が瞬時に起きるという報告がある。また、航空機を用いて実際の雲の風上、風下で硫酸濃度を測った例でも雲内での硫酸生成を支持するデータも得られている。今回立坑で得られた観測結果はこれらの実験や観測と矛盾するものである。その原因として立坑という特殊環境、たとえば光が全く存在しない、それに伴い大気中の酸化剤濃度が低いことが挙げられる。このことは、立坑内大気と一般大気との違いを示しているが、逆に立坑内に光源を持ち込むことによりS(4)からS(6)への酸化過程が促進されれば、大気中での雲粒内における光化学反応の重要性を証明することになる。つまり、立坑内は大気中光化学反応のブランク実験が可能なことを意味している。

3. 2硫黄以外の化学種

二酸化硫黄放出時の定点観測である観測番号 # 4 (9月5日午後) の硫黄以外化学種の雲粒中濃度を表2に、エアロゾル中濃度を表3に示す。

表2 雲粒中の各化学種濃度

高度[m]			雲粒中濃度[ng/m ³]							
			Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ³⁻	Al*	Cu*	Fe*	Mn*
No.1	24.5	上**	—***	—	23	24	—	1.9	—	1.4
		下**	120	540	23	22	—	4.3	—	3.1
No.2	45.5	上	73	280	11	16	—	0.42	—	0.48
		下	—	—	10	14	—	2.8	22	4.1
No.3	59.5	上	—	—	14	16	—	2.8	—	2.4
		下	—	—	12	16	—	2.0	15	3.7
No.4	73.5	上	88	350	15	16	—	1.0	—	1.5
		下	120	400	14	14	2.1	2.6	—	3.1

*吸水パットのブランク値が高いため硝酸、フッ酸処理の分析は行っていない。 ** 「上」はカット径が 10 μm、「下」は 2 μm である。

*** 「—」は検出限界以下を示す

表3 エアロゾル中の各化学種濃度

高度[m]		エアロゾル濃度[ng/m ³]							
		SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Al	Cu	Fe	Mn
坑底	3.5	500	—*	—	—	—(—)	20(32)**	37(1700)	18(140)
No.1	24.5	100	420	360	40	—(—)	10(16)	20(1500)	15(140)
No.2	45.5	60	—	—	—	—(2.1)	22(27)	—(2500)	4.6(160)
No.3	59.5	50	—	—	38	—(—)	40(40)	14(1900)	8.6(110)
No.4	73.5	10	220	—	—	—(—)	6.4(14)	—(1100)	4.1(80)

* 「—」は検出限界以下を示す。**()外数値は雲水中の溶解性成分濃度、()内数値は硝酸、フッ酸処理で溶解する難溶性成分の濃度を示す。

今回の観測は主たる目的を硫黄化合物の分析においたため、他の化学種では検出限界以下の値しか得られていないものが多い。図4に観測番号 # 4 での雲水中、エアロゾル中のMn濃度を示す。雲が生成すると全Mn濃度が低くなっている。吸水パットのブランク値が高いため雲水中の難溶性金属成分は測定ができていないことを考慮すると、難溶性のMnは雲粒に取り込まれたか、壁に沈着したことが考えられる。

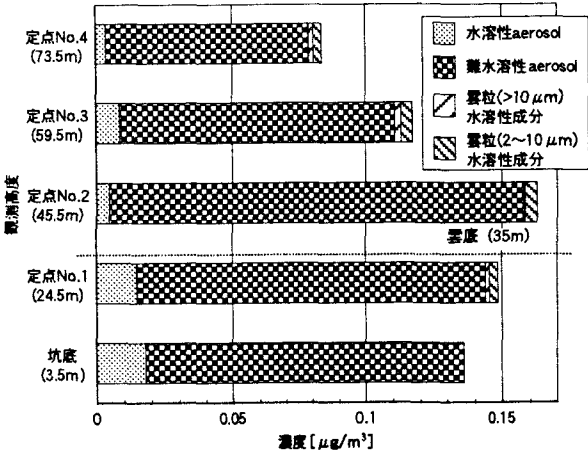


図4 立坑内におけるMn濃度の高度変化

なお、坑底のみで測定を行った過酸化水素、オゾン、アンモニアガス濃度は以下の通り(単位はppbV)だった。
過酸化水素:0.27(#1,#2);0.42(#3,#4)、オゾン:常に1以下、アンモニア:1.6ppbV(#1),1.7(#2),2.1(#3),1.8(#4),1.8(#5)

3. 3個々の雲粒の観察

図5にウォーターブルー法によって得られた雲粒の痕跡写真を示す。雲粒の粒子径は $10\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ まで広がっている。個々で注目すべきことはいくつかの雲粒の中に土壌粒子と考えられる粒子が存在していることである。一般の大気中では硫酸アンモニウムや塩化ナトリウムが主成分の海塩由来のエアロゾルなどの水溶性の塩が雲核となると考えられている。立坑内のエアロゾルはほとんどが土壌粒子でありこの土壌粒子が雲核となって雲粒の中に取り込まれている可能性が示唆される。土壌粒子は世界中の乾燥地域から大気に供給され、大気エアロゾル中でも粗大粒子領域で重要な構成要素になっている。また、大気中の酸性物質を中和する能力を持つとともに、溶液内での亜硫酸の光酸化反応を促進することが報告されている。実際の大気中で土壌粒子が雲粒とどのように関係しているかは大気の酸性化に大きな影響をもつと考えられる。

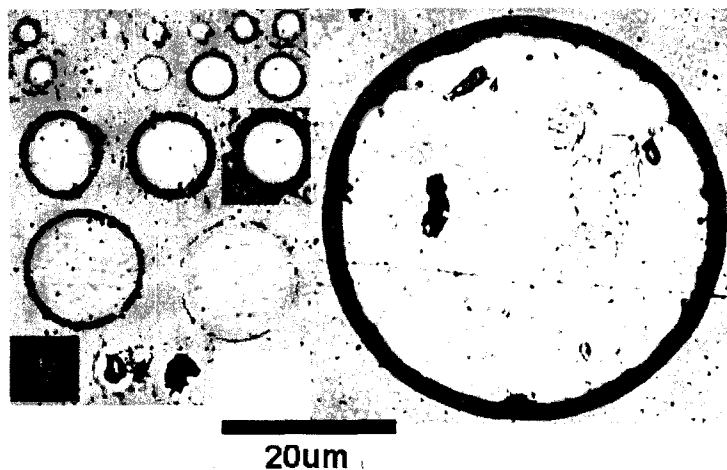


図5 観測番号#5 高度 71.5m でウォーターブルー法によって捕集された雲粒粒子の衝突痕跡。右側および下3つの痕跡内の大きな影は土壌粒子によるものと考えられる。

4. まとめ

鉱山の立坑を用い雲への二酸化硫黄ガスの取り込み、酸化の実験を行った。雲粒への二酸化硫黄取り込みにくらべ、S(4)からS(6)への酸化が遅く、雲粒内の硫黄はS(4)として存在していた。土壌粒子が雲粒内に取り込まれていることがわかった。このことから土壌粒子が実際の大気が酸性化する際のプロセスに大きく影響すると思われる。

【参考文献】原宏,大気中の水溶液における硫黄化合物と窒素化合物の酸化反応,大気汚染学会誌,25,1-29(1986); Duce,R.A., Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate, in Aerosol forcing of climate,ed.Charlson,R.J., Heintzenberg,J., John Willey & Sons, Chichester(1995),pp.43-72 ; Munger,J.W., Collett, J.Jr, Daube,B.Jr, Hoffmann,M.R., Chemical composition of coastal stratus clouds;Dependence on droplet size and distance from the coast, Atmos.Environ, 23, 2305-2320(1989); Chandler,A.S., Choularton,T.W., Dollard,G.J., Gay,M.J.,Hill,T.A.,Jones,A., Jones,B.M.R., Morse,A.P., Penkett,S.A.,Tyler,B.J., A field study of the cloud chemistry and cloud microphysics at Great Dun Fell, Atmos.Environ.,22,683-694(1988).; Hegg,D.A. and Hobbs,P.V., Measurements of sulfate production in Natural clouds, Atmos. Environ.,16,2663-2668 (1982); 銭公望,石坂隆,鶴田治雄,酸性霧発生前後における個々のエアロゾル粒子と霧粒の成分の変化に関する観測,日本化学会誌,1991,690-69 ; Hansen,A.D.A.,Benner,W.H.and Novakov, T, Sulfur dioxide oxidation in laboratory clouds, Atmos. Environ., 25, 2521-2530 (1991); Steele,R.L., Gertler,A.W., Katz, U., Lamb,D., and Miller,D.F., Cloud chamber study of dark transformations of sulfur dioxide in cloud droplets, Atmos.Environ., 15,2341-2352(1981);Hedin,L.O., and Likens, G.E., Atmospheric Dust and Acid Rain, Scientific American, December 1996, pp88-92;山形定,西尾明子,太田幸雄,原宏,7種類の土壌粒子による亜硫酸イオン光酸化の促進,大気環境学会誌,32, 68-72(1997);Okita,T.,Water-Blue film method for measurment of cloud and fog droplets., 気象集誌,36,164(1958).