

山岳大気観測による自由対流圏の大気SO₂による 酸性雲への影響評価

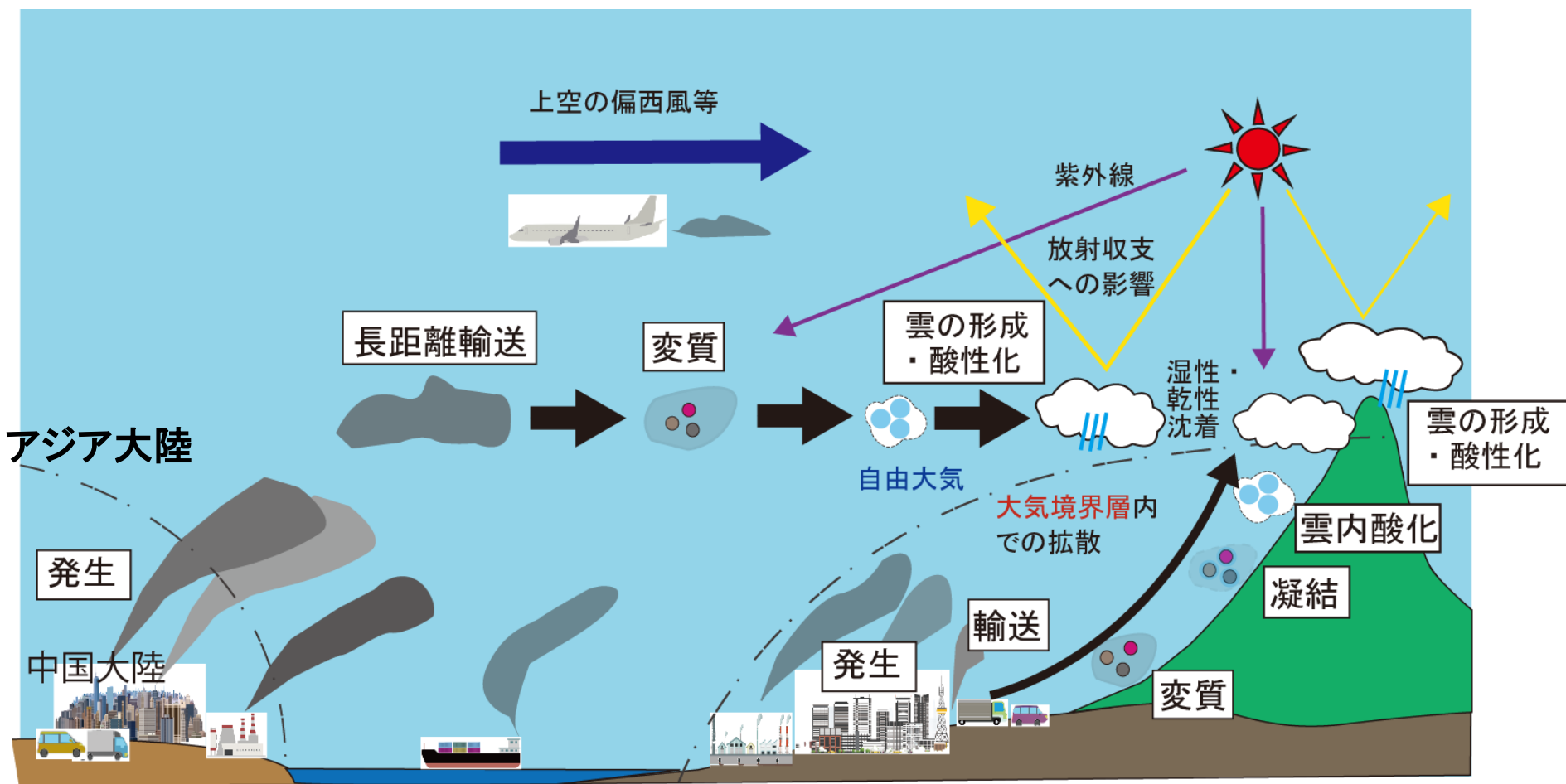
Evaluation of atmospheric SO₂ to cloud acidification
at free troposphere through atmospheric observation
at Mt. Norikura

勝田長貴¹、香川雅子¹ *、永尾一平²、渡辺幸一³
(¹岐阜大、²名古屋大、³富山県立大)

Masako KAGAWA¹ *, Nagayoshi KATSUTA¹ Ippei Nagao²,
Koichi Watanabe²,
(¹Gifu Univ, ²Nagoya Univ, ³ Univ. of Toyama Prefecture)

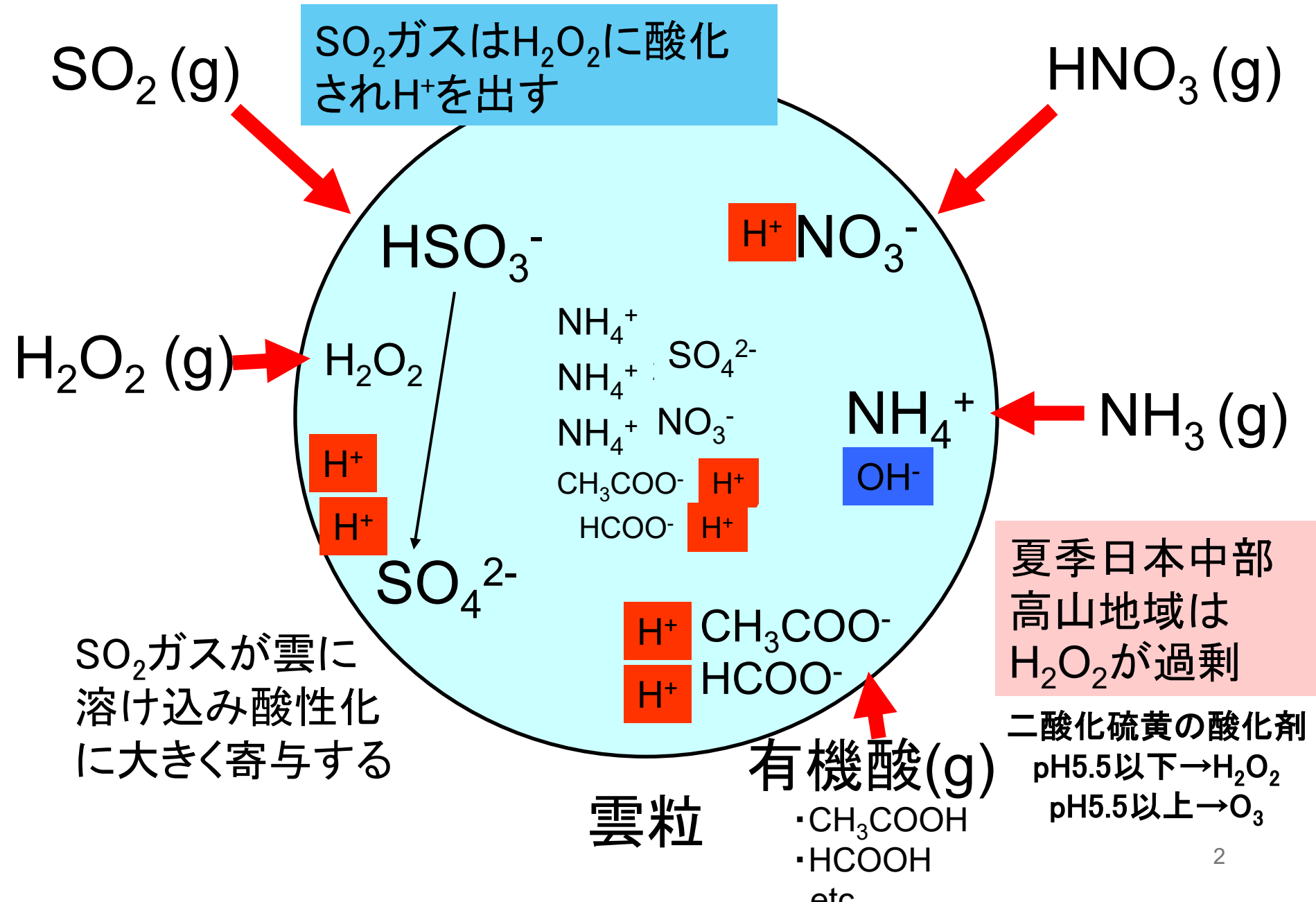
査定 0円

研究の背景



硫黄化合物の発生・輸送・変質・雲形成の模式図

雲の酸性化についての概念図



雲の酸性化を評価をするときの問題点と先行研究

●問題点→酸性化に寄与する酸性ガスの量を評価する方法が必要

1. 複数の化学種が溶けている

→どの物質がどのくらい酸性化に寄与しているか分からない

(HNO_3 SO_2 有機酸 etc)

→ $\text{NH}_3(\text{g})$ の溶け込みによってpHが高くなっている可能性もある

2. 同じ化学種でも、エアロゾルとガスからの寄与がある

→雲水を分析しただけでは酸性ガスからの寄与が

どの程度か分からない

(例: $\text{SO}_2(\text{g})$ と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$)

●化学種をトレーサーとして使った先行研究

1. Liu et al.(1993) →トレーサー: アンモニア(NH_4^+)

アンモニアガスからの寄与もあり、見積もりを過小評価

2. Husain (1989) →トレーサー: セレン

ガスからの寄与がなく、エアロゾルのみを見積もる

先行研究 (Harris et al., 2012 ACP)

SO₂がSO₄へ酸化されるときに $\delta^{34}\text{S}$ が変化する (Harris et al, 2012)

室内実験で、SO₂の気相酸化、液相酸化時の酸化剤による $\delta^{34}\text{S}$ の分別係数の違いについて調べている。

生成物の同位体比 (SO₄)

$$\text{同位体分別係数 } (\alpha_{34} = \frac{R_{\text{products}}}{R_{\text{reactants}}} \quad R = \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}})$$

反応物の同位体比 (SO₂)

酸化剤によって、Sの同位体分別係数が異なる。

Fe(遷移金属TMI)を触媒としたO₂による酸化: 分別係数 $\alpha_{\text{Fe}}=0.9894$

H₂O₂による酸化: 分別係数 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2}=1.0151$

O₃による酸化: 分別係数 $\alpha_{\text{O}_3}=1.0151$

(pH>5.5では酸化速度が速い)

本研究の新規性・目的

雲水中の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ を測定したデータがほとんどない

→フィールド観測により、雲内での SO_2 の液相酸化による $\delta^{34}\text{S}$ 値の変化についての知見を増やす必要がある。

乗鞍岳は、 H_2O_2 が過剰な環境であり、ほとんどの SO_2 は H_2O_2 によって酸化されていると考えられる。

〈研究目的〉

1. 雲、雨、エアロゾル、 SO_2 中の硫黄同位体比の比較
2. 雲の形成過程での $\delta^{34}\text{S}$ の経時変化
3. 雲水中の SO_2 液相酸化の寄与割合の見積もりの検討

観測地点

< 観測地点 >

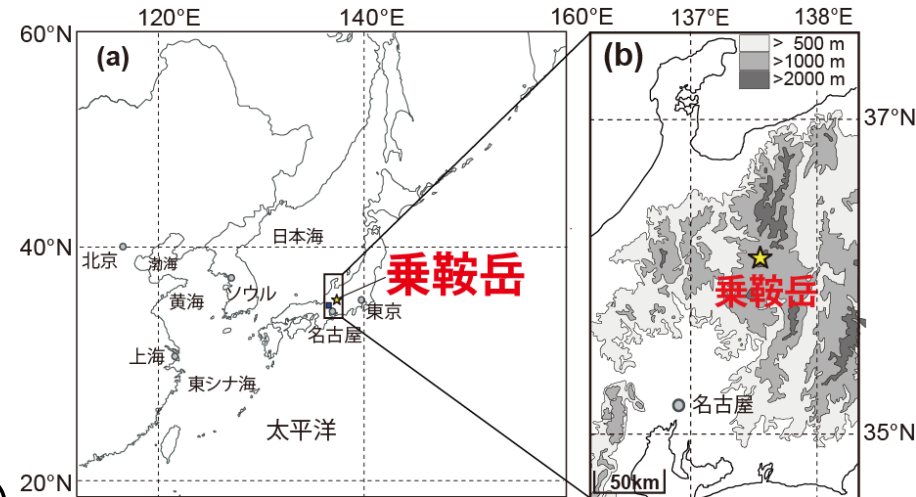
東京大学宇宙線研究所乗鞍観測所
岐阜県高山市丹生川町

標高2770 m

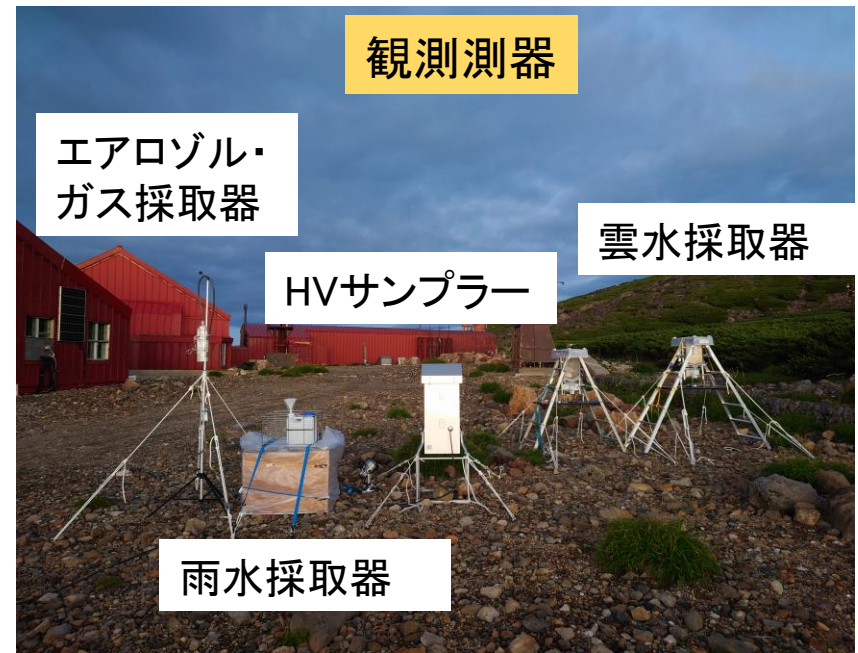
北緯 $36^{\circ} 6'$ 東 $137^{\circ} 33'$

< 観測期間 >

2021年～2024年 7月～9月(夏季)

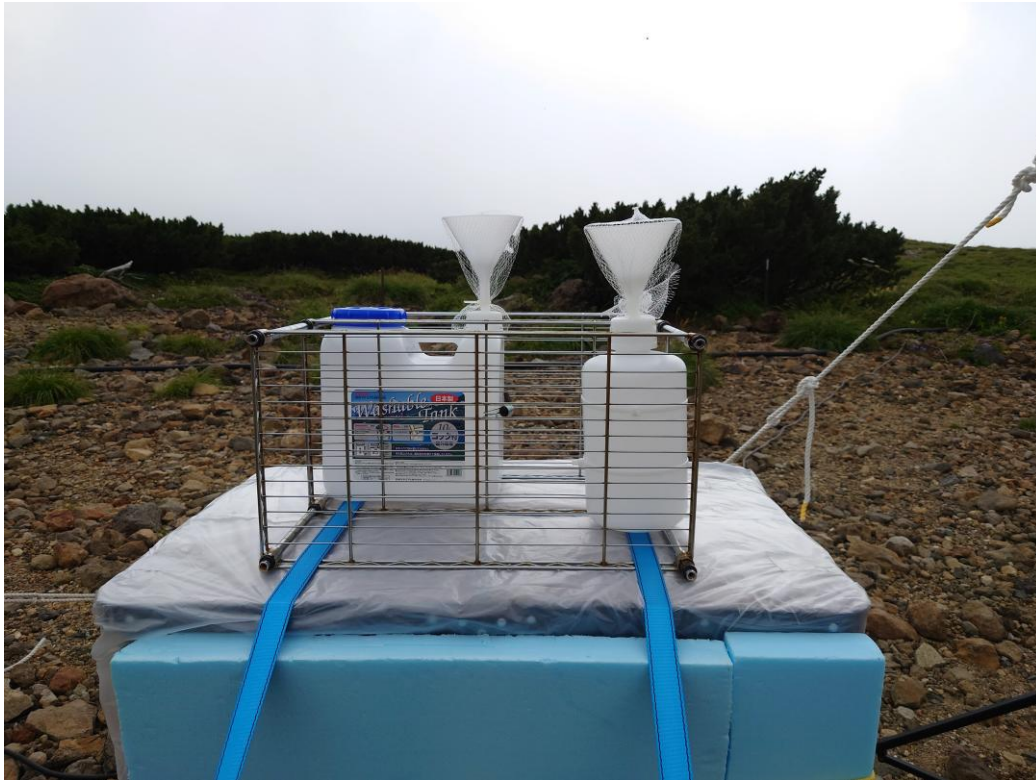


<https://www.icrr.u-tokyo.ac.jp/facility/35/>



雨水・雲水のサンプリング

雨水採集器



ピンポン玉→液面からの蒸発を防ぐ

直径12~18cmの漏斗を3Lのポリエチレン瓶、
10L ポリエチレンタンクにセットし、1~10日間採取

雲水採集器



集中観測の時は1~12時間ごと、
不在の時は1~2週間ごと

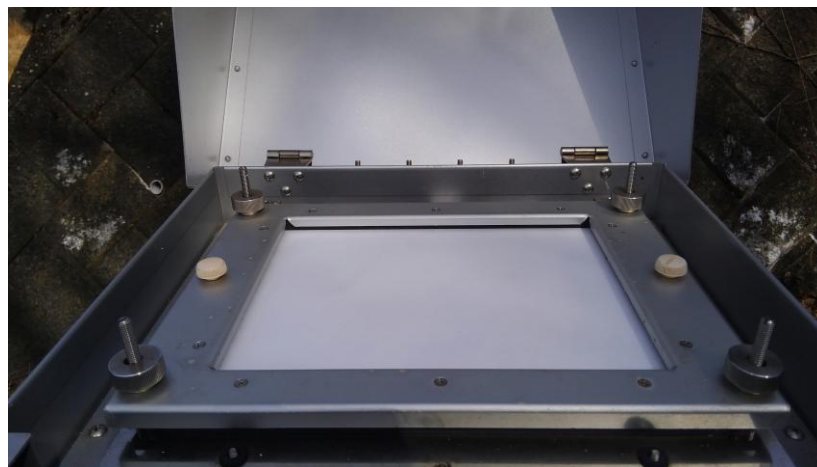
HVサンプラーによるエアロゾル・SO₂ガスの のサンプリング

HVサンプラー



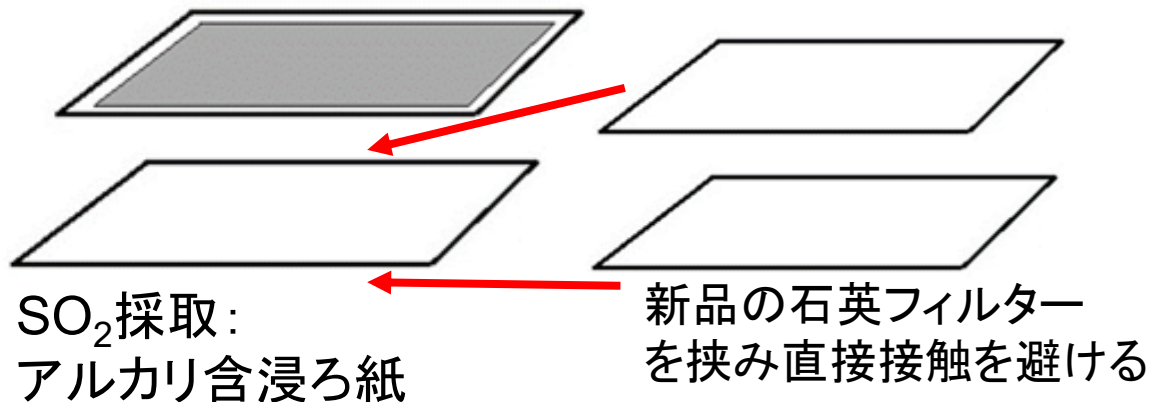
吸引流量 100~400 L/min

フィルターのセットの様子



硫酸エアロゾル採取：
テフロン or 石英フィルター

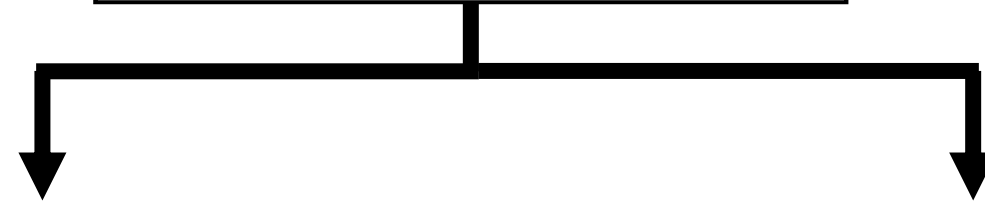
Seguin et al.(2010)
の方法を使用



雨水・雲水サンプル処理

pH, ORP(酸化還元電位)測定
H₂O₂測定

0.2 μmフィルターでろ過



ろ液

イオン分析 水同位体分析
Se(IV+VI)分析

フィルター
Se(0)分析

HClでpH1に調整
BaSO₄作製

BaCl₂滴下
0.4 μm フィルターでろ過

S同位体比分析

NO₃⁻除去

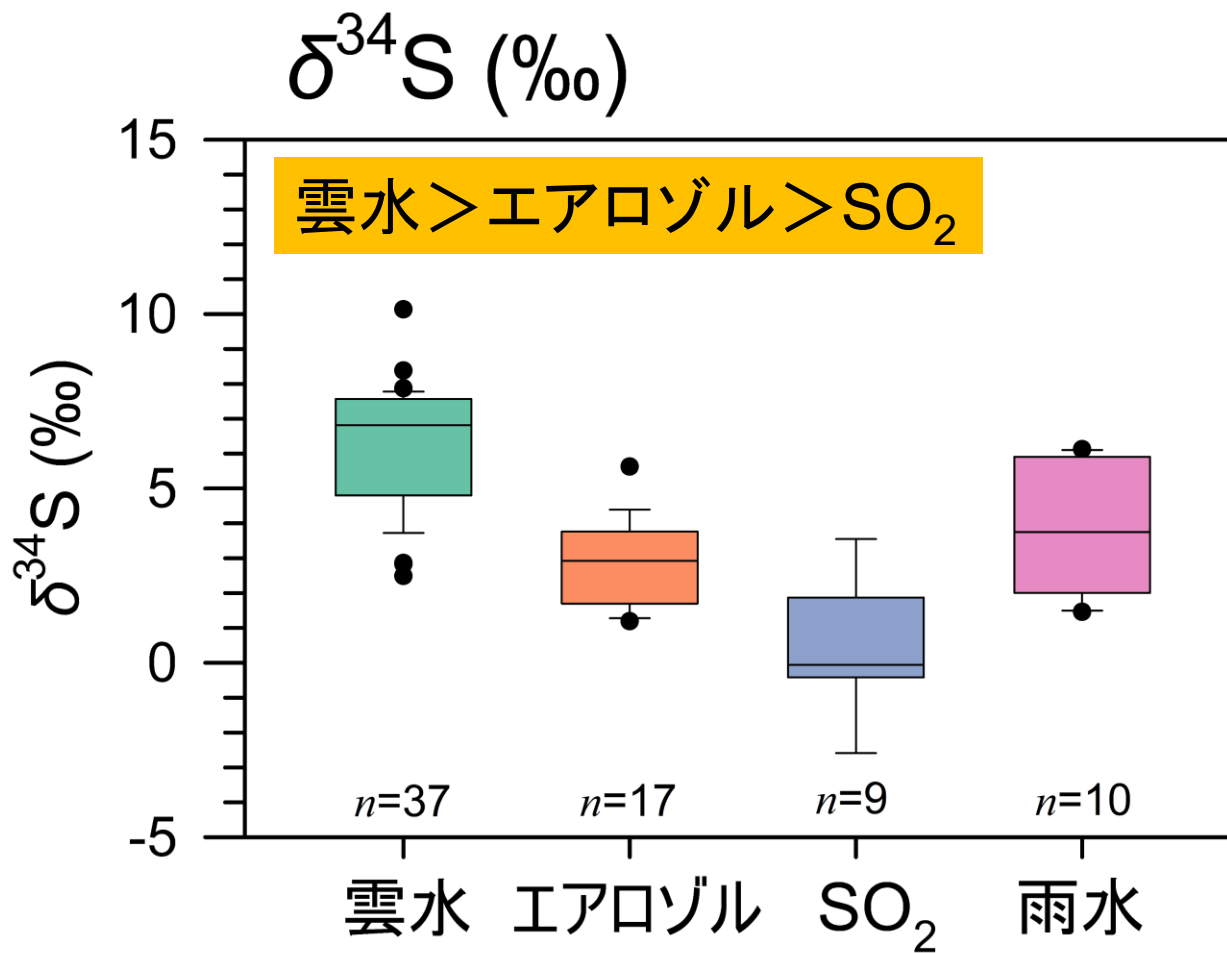
O同位体比分析

分析方法

- **主要イオン(陽イオン・陰イオン)**
イオンクロマトグラフィー(総合地球環境学研究所)
(ICS-6000, Thermo Fisher Scientific)
イオンクロマトグラフィー(地球物理学実験室)
(ICS-1100, Thermo Fisher Scientific)
ICP-AES (ULTIMA2, HORIBA)(機器分析センター)
- **S同位体比($\delta^{34}\text{S}$)測定, O同位体比($\delta^{18}\text{O}$)**
S-IRMS, 有機OH-IRMS(総合地球環境学研究所)
(Flash HT (Flash 2000) + ConFlo IV + Delta V plus, Thermo Fisher Scientific)
(TC/EA + ConFlo III + Delta plus XP, Thermo Fisher Scientific)

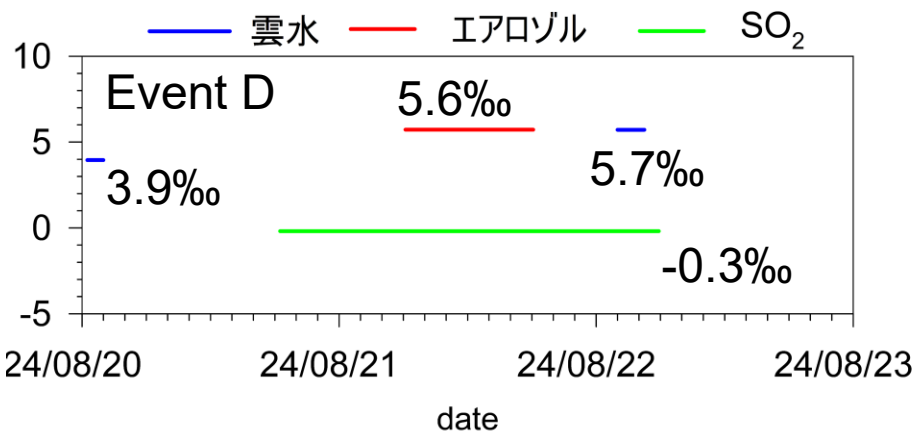
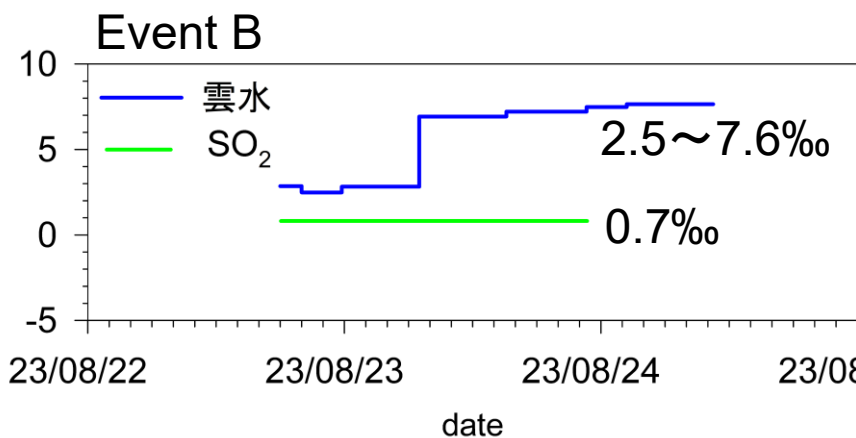
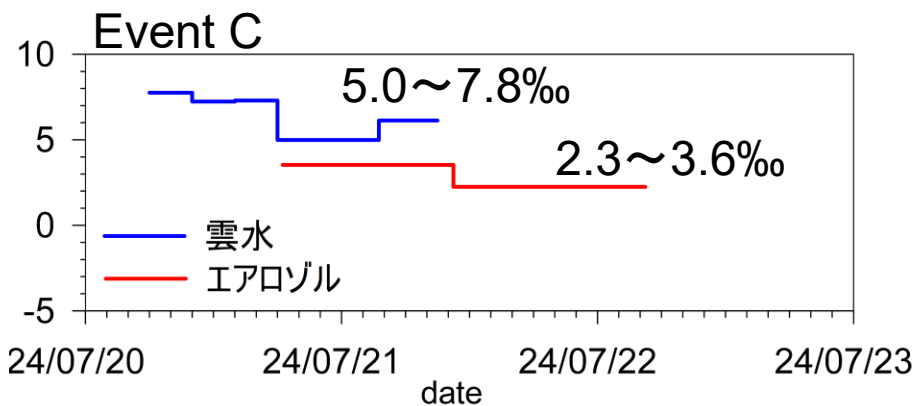
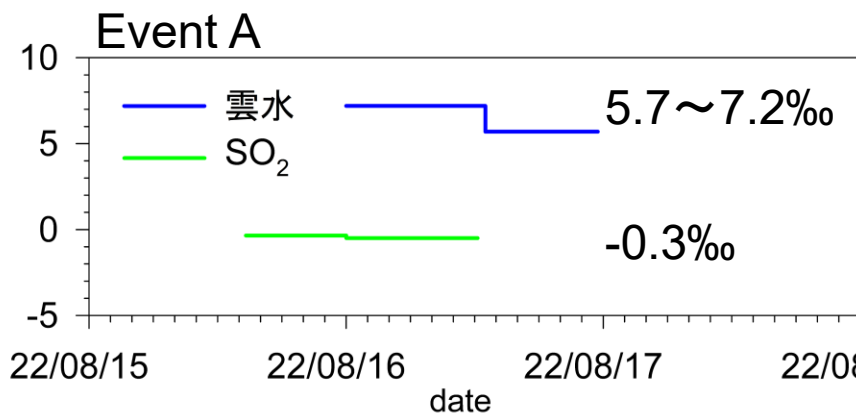
結果・考察

1. 雲、雨、エアロゾル、SO₂中の $\delta^{34}\text{S}$ の比較



Max (‰)	10.1	5.6	3.6	6.1
Min (‰)	2.5	1.2	-2.6	1.5
Ave (‰)	6.2	2.8	0.5	3.9

雲発生イベント中の $\delta^{34}\text{S}$ の経時変化



雲イベント発生中の $\delta^{34}\text{S}$ の時間変化

- Event A~C エアロゾル, SO_2 より雲水中の $\delta^{34}\text{S}$ が高い値 (2.5~7.6‰)
→雲水中の $\delta^{34}\text{S}$ は, 液相酸化によって増加している可能性
- Event D エアロゾルと雲水中の $\delta^{34}\text{S}$ が同じ値を示した (3.9~5.7‰)
→雲水中で液相酸化はあまり起こっていない可能性

3. SO₂の雲内酸化における $\delta^{34}\text{S}$ 値の変化

—SO₂の雲内酸化時の同位体分別係数と寄与割合の検討—

観測値による分別係数 α の計算

SO₂→SO₄に酸化される際に同位体分別が起こっている

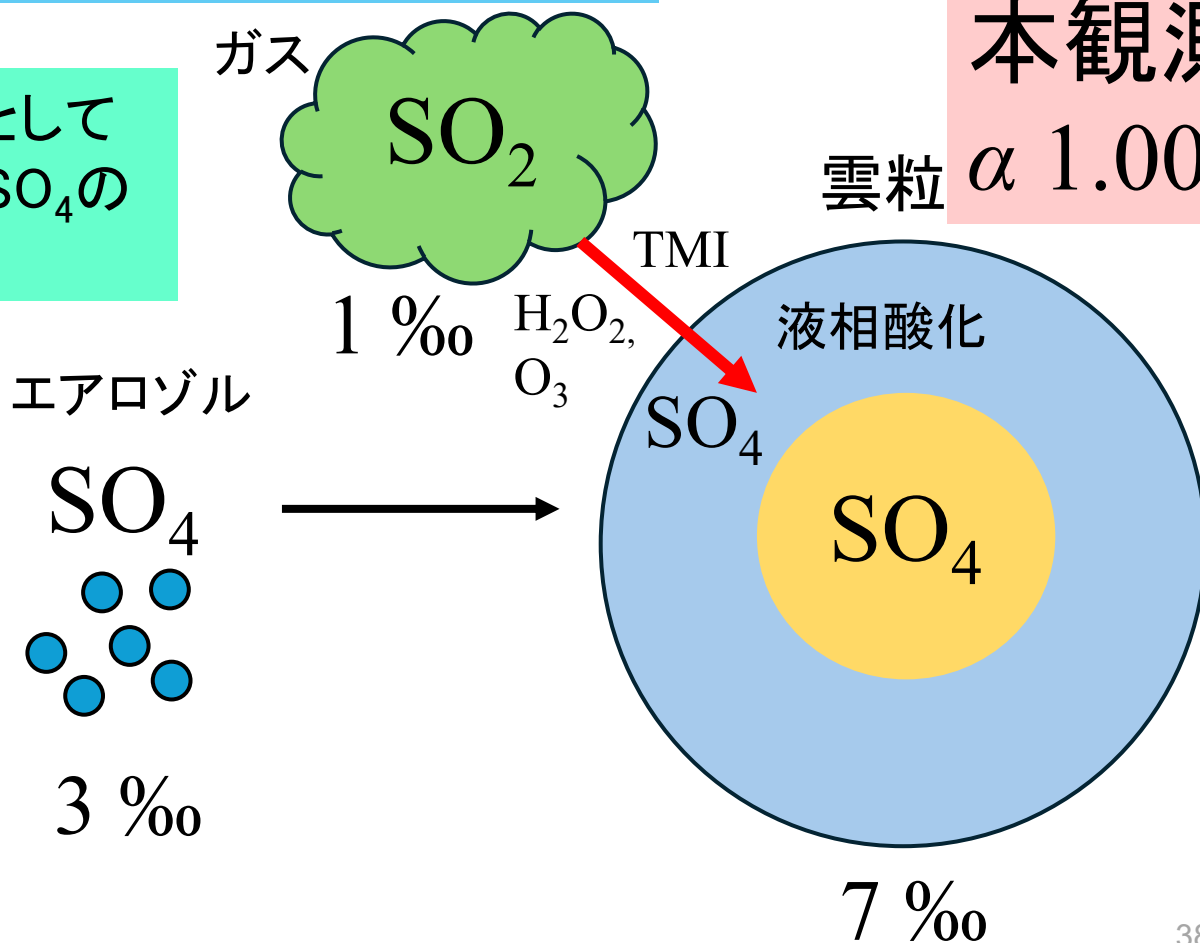
Harris et al.(2012)の室内実験の結果

H₂O₂による酸化: $\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.0151$

O₃による酸化: $\alpha_{\text{O}_3} = 1.0151$

H₂O₂が 100%酸化に関わった
たら $\alpha = 1.0151$ になるはず

理由:凝結核として
取り込まれたSO₄の
分があるため



本観測結果

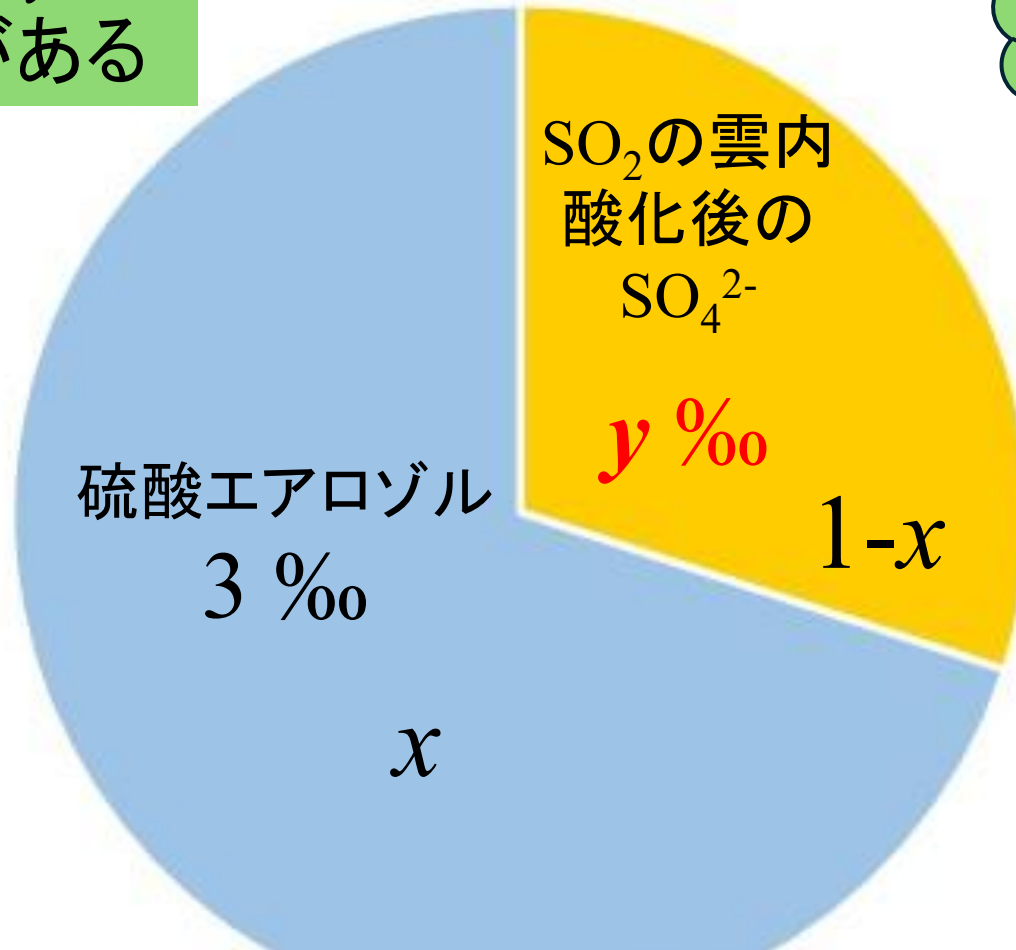
α 1.0059

観測値によるSO₂液相酸化の寄与の計算

雲水中のSO₄²⁻の $\delta^{34}\text{S}$

7 ‰

x を求めるには y を
求める必要がある



y を求めるのにHarris et al.(2012)を使用する

乗鞍岳の観測値からの同位体分別係数 α の計算方法

Harris et al.(2012)に従って, SO_2 の H_2O_2 による雲内酸化のときの α は1.0151とする.

$$\text{Harris et al.}(2012)\text{より} \quad \alpha_{\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4(\text{液相})} = \frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{SO}_4}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{SO}_2}} = 1.0151 \quad \text{式(1)}$$

観測値の SO_2 の $\delta^{34}\text{S}$ は1‰だったので

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{SO}_2}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{V-CDT}}} - 1 \right] \times 1000 = 1\text{‰} \quad \text{式(2)}$$

0.044163

$$\therefore \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{SO}_2} = \mathbf{0.044207163}$$

$$R_{\text{reactants}}(\text{SO}_2\text{ガス}) = \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}$$

反応物の同位体比 (SO_2)

観測値からのSO₂雲内酸化の寄与割合の計算方法

$$\begin{aligned} \left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{SO}_4} &= 1.0151 \times \left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}} \right)_{\text{SO}_2} && \text{式(3)} \\ &= 1.0151 \times 0.044207163 = 0.0448747 \leftarrow R_{\text{products}} \\ &&& \text{生成物の同位体比 (SO}_2\text{)} \end{aligned}$$

雲内酸化されてできたSO₄の同位体比 $\delta^{34}\text{S}$ は

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{0.0448747}{0.044163} - 1 \right) \times 1000 = 16.1153\text{‰} \rightarrow y \text{が求まる}$$

V-CDT 式(4)

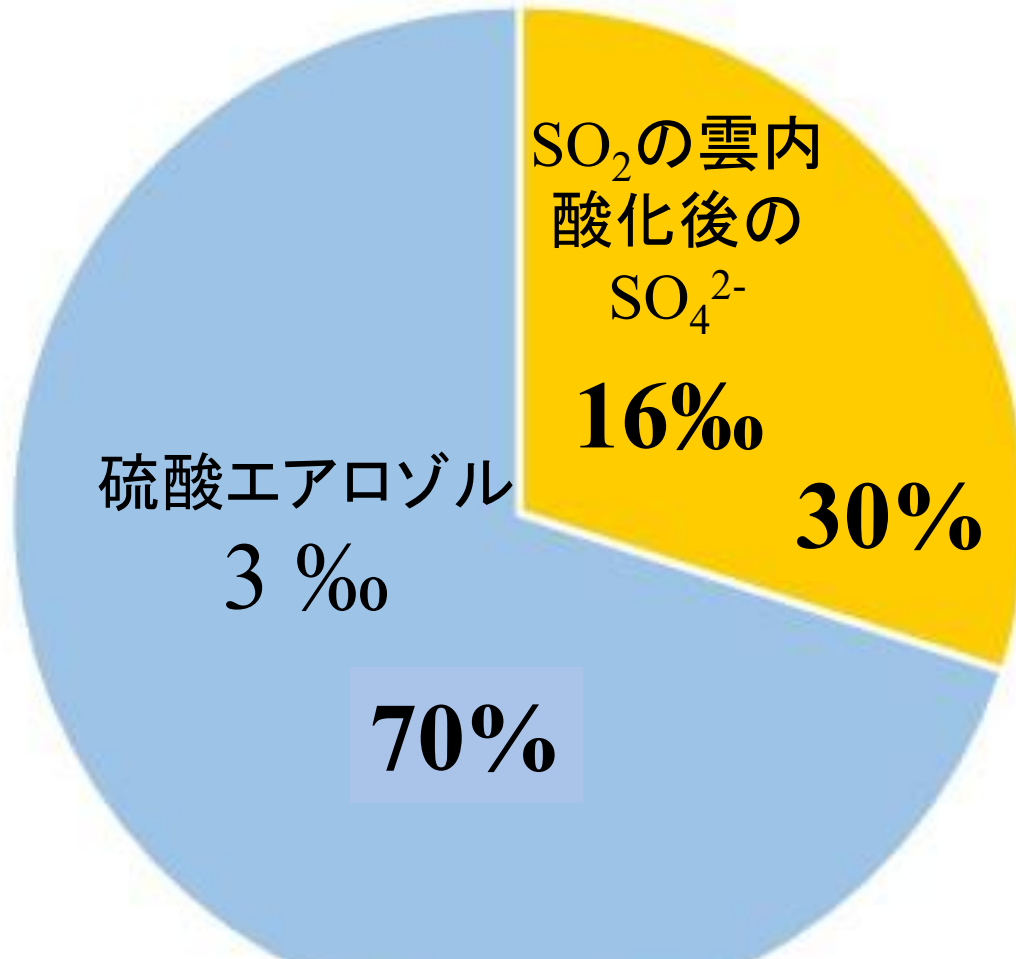
硫酸エアロゾル由来の $\delta^{34}\text{S}$ の割合を x , 雲内酸化由来の $\delta^{34}\text{S}$ の割合を $(1-x)$ とすると

$$\begin{aligned} 3\text{‰} \times x + 16.1153\text{‰} \times (1-x) &= 7\text{‰} && \text{式(5)} \\ \therefore (16.1153 - 3)x &= 16.1153 - 7 \\ \therefore x &= \frac{9.1153}{13.1153} = 0.695 \doteq 0.7 \end{aligned}$$

観測値からのSO₂雲内酸化の寄与

雲水中のSO₄²⁻の $\delta^{34}\text{S}$

7 ‰



硫酸エアロゾル由来の $\delta^{34}\text{S}$ が70%、雲内酸化由来の $\delta^{34}\text{S}$ が30%となる

まとめ

1. $\delta^{34}\text{S}$ の平均値は、高い順に、雲水 > エアロゾル > SO_2 の順だった。(雲水: 6.2‰, エアロゾル: Ave 2.8‰, SO_2 : Ave 0.5‰)

2. 雲発生イベント中に、同一場所、同一時間に観測した結果も雲水 > エアロゾル > SO_2 の順であったが、エアロゾルと雲水中の $\delta^{34}\text{S}$ が同程度のイベントもあった。
→雲内での SO_2 の液相酸化が起こっていたものと起こらなかったものの違いである可能性が考えられた。

3. SO_2 ガスの雲内での液相酸化時に、同位体分別が起こっていると考えられた。

また、同位体分別係数の結果を用いて、 SO_2 の雲内酸化の寄与の推定ができる可能性が見いだされた。