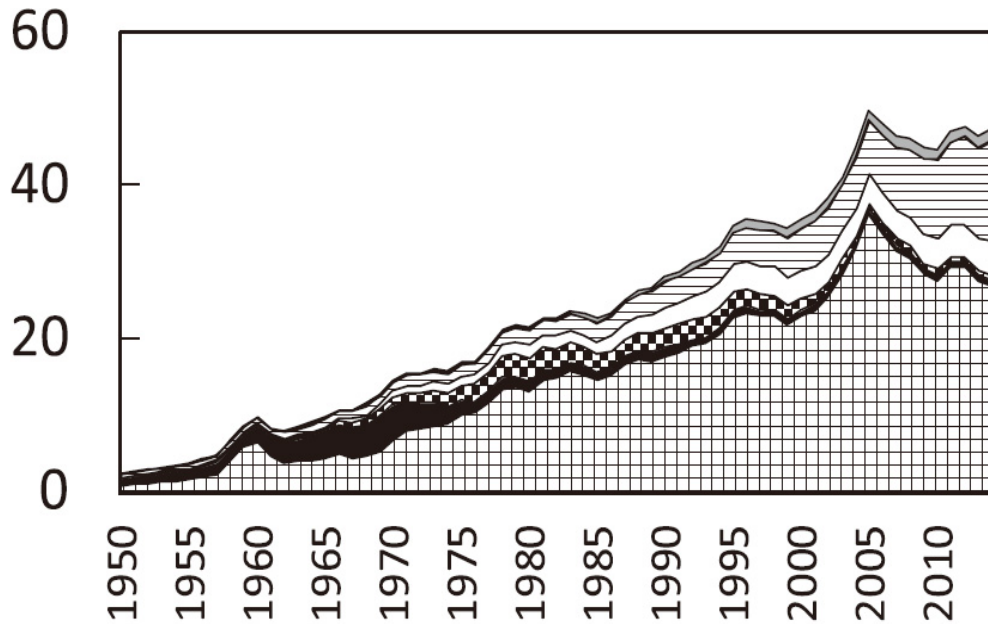


乗鞍岳大気観測による
自由対流圏の大気SO₂による
酸性雲への影響評価

岐阜大学教育学部理科教育講座 地学科
勝田長貴

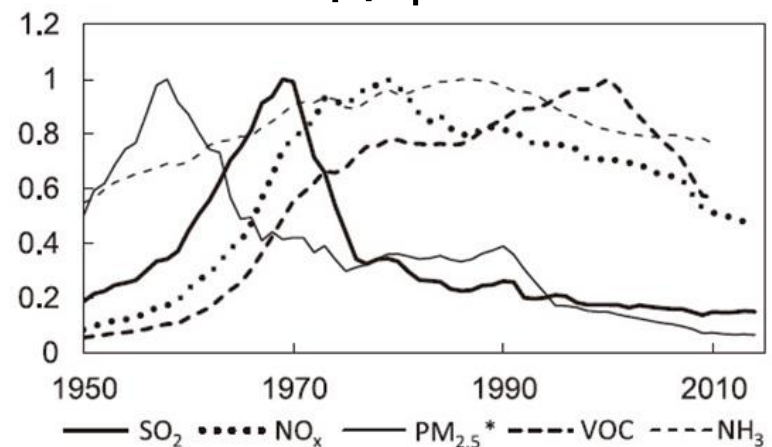
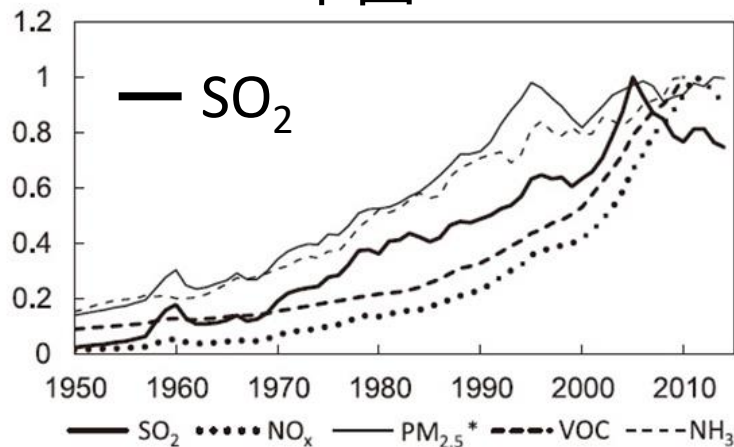
アジアにおける人為起源SO₂排出量の長期変化

1950年から2014年までのアジアの人為起源SO₂の排出量



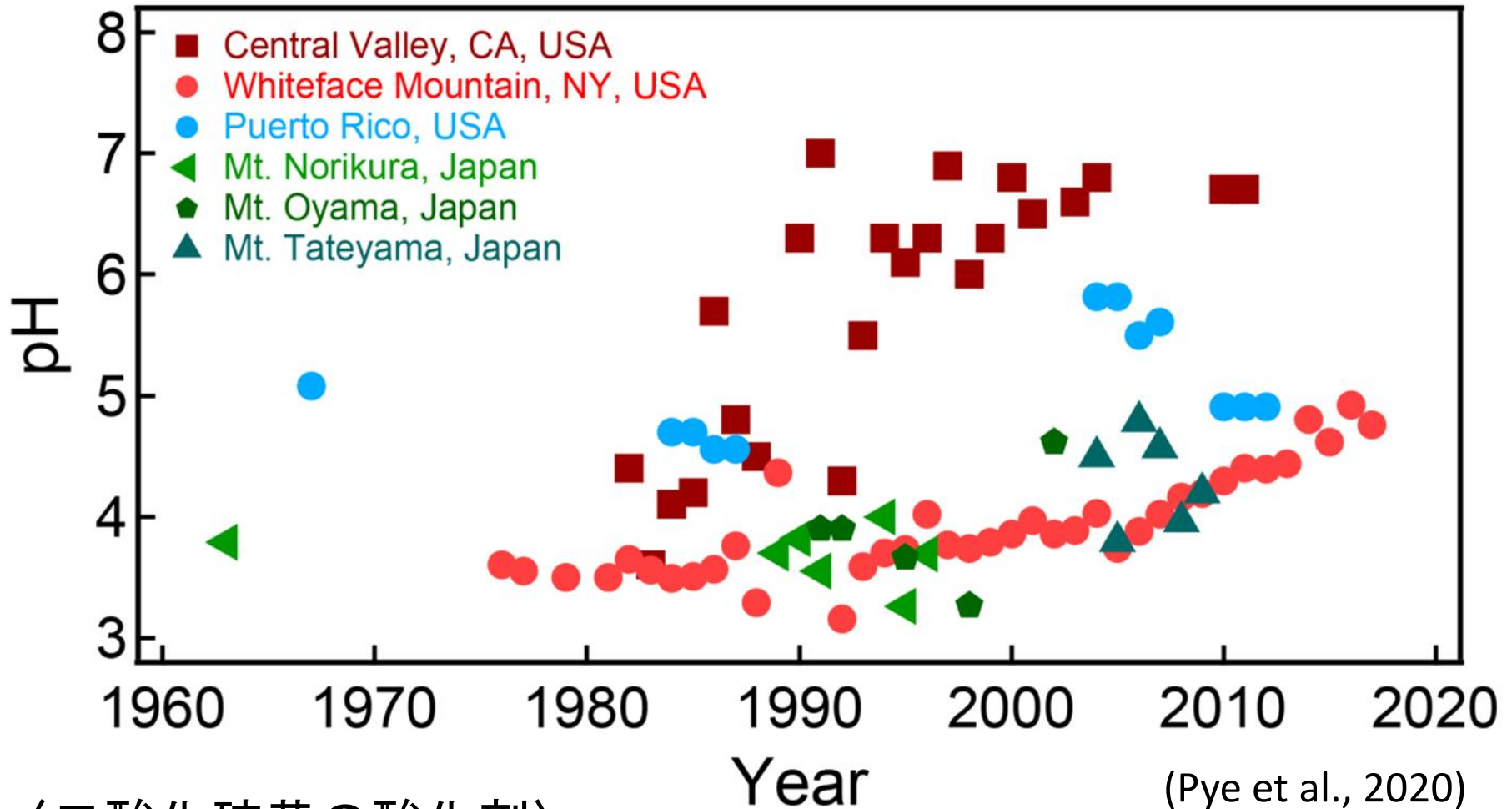
中国

日本



(Kurokawa et al., 2017)

1960年代～現在の世界各地の雲と霧のpH



〈二酸化硫黄の酸化剤〉

pH5以下→過酸化水素

pH5以上→オゾン

地球上の大半： $\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$

夏季日本中部高山地域： $\text{SO}_2 < \text{H}_2\text{O}_2$

山岳における酸性雲発生 の概念図

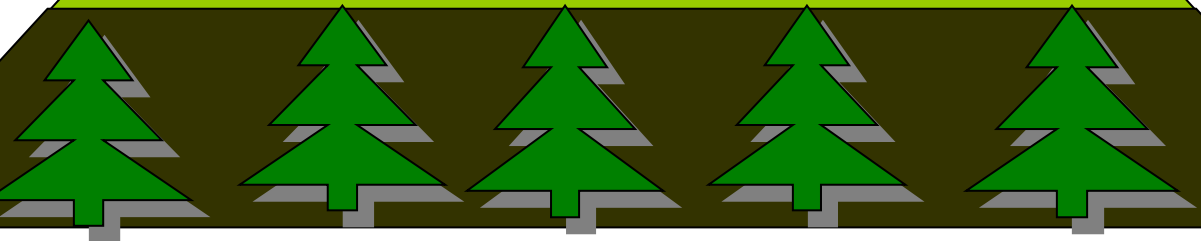
凝結→気体(水蒸気)が液体(水)になる変化
凝結高度→凝結がはじまる高度

エアロゾル→凝結
ガス→溶け込む

凝結高度

霧粒

観測地点



乗鞍岳の先行研究と環境

1963年 (Okita, 1968)

- ・ pH3.4～4.3 の強い酸性霧
- ・ $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$ は約10倍

1970年代に日本の工業団地の発電所でSO₂排出が制限

1994～1996年 (Watanabe et al., 1999)

- ・ pH4以下の強い酸性霧
- ・ $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$ は1960年代と比較して低下
→ 排出規制によるSO₄²⁻の減少

1999～2000年 (Kagawa et al., 2021)

- ・ セレントレーサー法による定量
- ・ $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$ は1990年代と比較して低下

研究目的

乗鞍岳における雲水の観測は1999年, 2000年が最後

→近年の大気質の変化を反映して, 先行研究とは異なった環境である可能性がある。

〈研究目的〉

1. 空気塊の発生源の推定
2. 雲の酸性化の要因
3. 乗鞍岳での SO_2 の液相酸化の見積もりと見積もり方法の評価

乗鞍岳観測

<観測地点>

東京大学宇宙線研究所乗鞍観測所

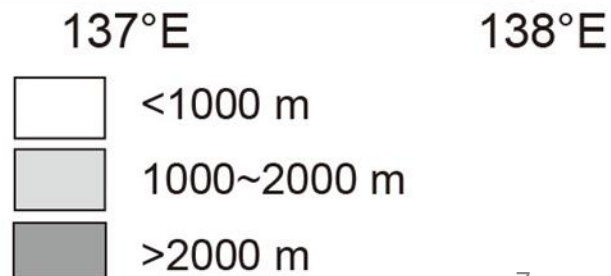
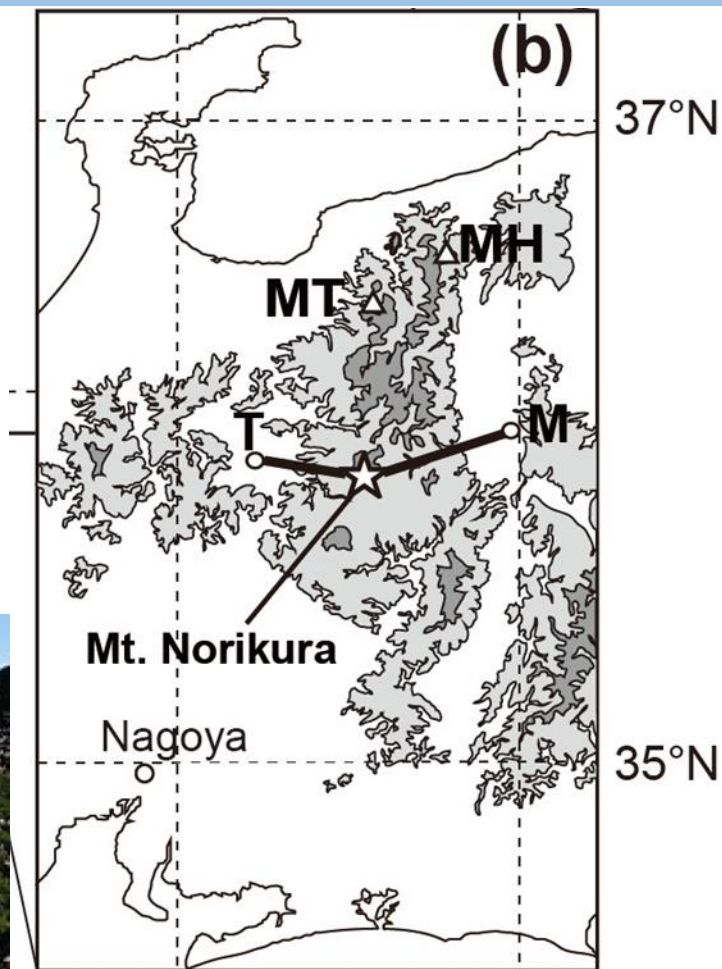
(標高2770 m 北緯 36° 6' 東経137° 33')

<観測期間>

- ・2021年7月16日～8月24日
- ・2022年7月8日～9月10日



観測測器設置場所



観測測器

気象測器

Vantage Pro Ver 5.9.0

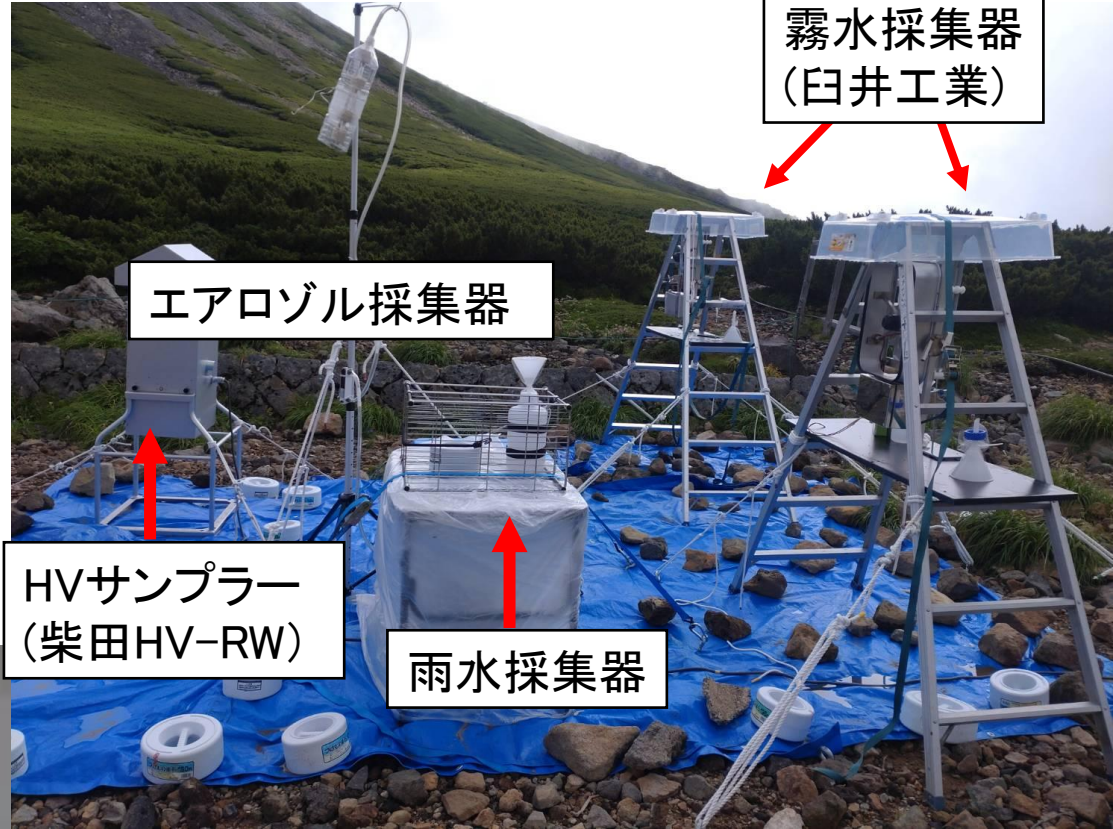


霧水採集器
(臼井工業)

エアロゾル採集器

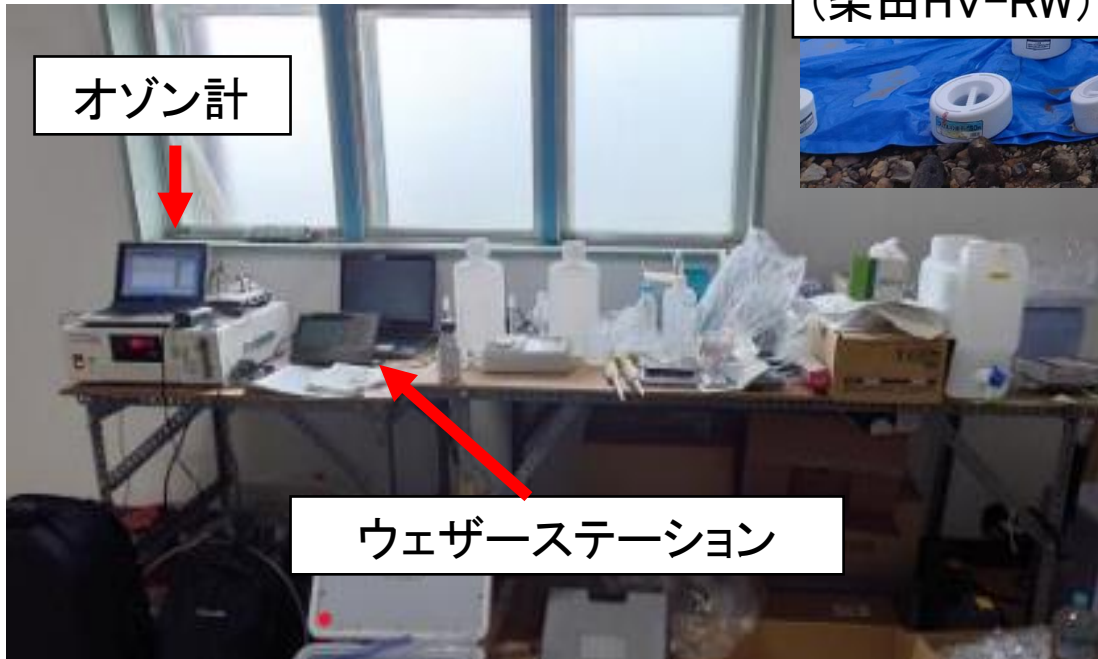
HVサンプラー
(柴田HV-RW)

雨水採集器



オゾン計

ウェザーステーション



細線式霧水量計(臼井工業)

雨水・霧水 サンプル処理

pH, ORP(酸化還元電位)測定
H₂O₂測定

0.2 μm PTFEフィルターでろ過

ろ液
イオン分析
H₂O₂測定
Se(IV+VI)分析

フィルター
Se(0)分析

HClでpH3 >に調整
BaSO₄作成

BaCl₂滴下
0.4 μm フィルターでろ過

S同位体比分析

O同位体比分析

NO₃⁻除去

ガス・エアロゾル サンプルングと処理



4段フィルターパック法(環境省)(6時間ごとに採取)

- ・エアロゾル(PTFEフィルター ポアサイズ $0.2\mu\text{m}$)
- ・ HNO_3 , SO_2 , NH_3 ガス
- ・ O_3 ガス(ダイレック Model 1150)

〈前処理方法〉

フィルター + 超純水5 mL + エタノール0.1 mL

20分間 超音波抽出

$0.2\mu\text{m}$ フィルターでシリンジろ過

イオン分析

分析方法

- **イオン分析**

総合地球環境学研究所 イオンクロマトグラフィー

(ICS-6000, Thermo Fisher Scientific)

岐阜大学 イオンクロマトグラフィー

(ICS-1100, Thermo Fisher Scientific)

岐阜大学 機器分析センター ICP-AES (ULTIMA2, HORIBA)

- **S同位体, O同位体**

総合地球環境学研究所 S-IRMS, 有機OH-IRMS

(Flash HT (Flash 2000) + ConFlo IV + Delta V plus, Thermo Fisher Scientific)

(TC/EA + ConFlo III + Delta plus XP, Thermo Fisher Scientific)

- **セレン分析**

東濃地科学センターのICP-MS (Agilent Technologies 7700 Series)

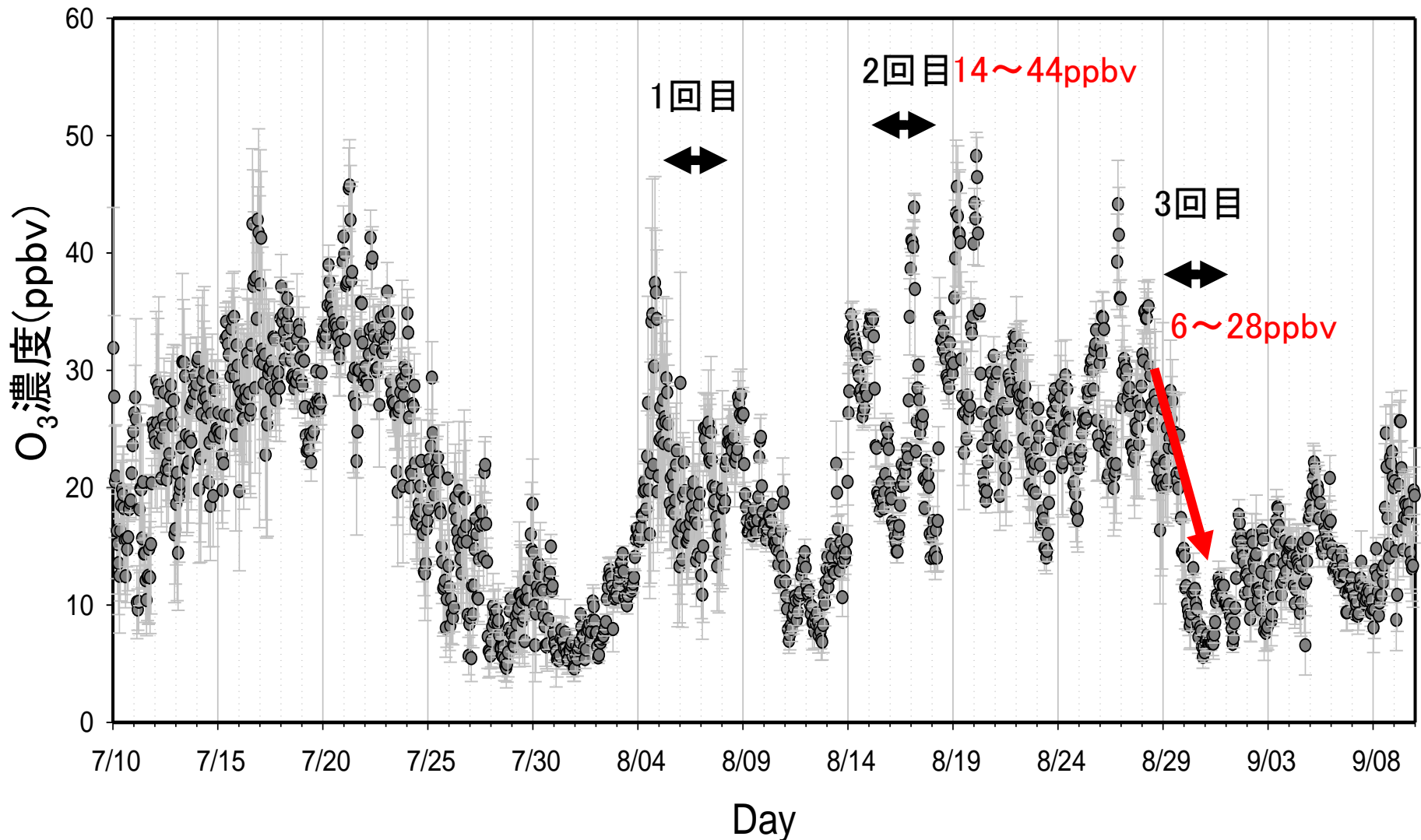
- **過酸化水素分析**

デジタルパックテスト (共立理化学研究所)

分光蛍光光度計 (FP-8600, 日本分光)

観測期間中のオゾン濃度

乗鞍山頂のO₃濃度の1時間平均値(2022年7月10日から9月9日まで)

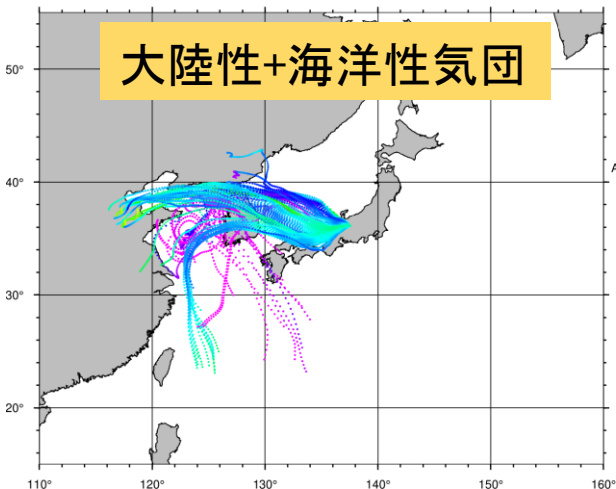


全体 Ave = 20.2 ppbv, Max = 48.3 ppbv, Min = 1.4 ppbv

集中観測期間中の空気塊の経路とO₃濃度

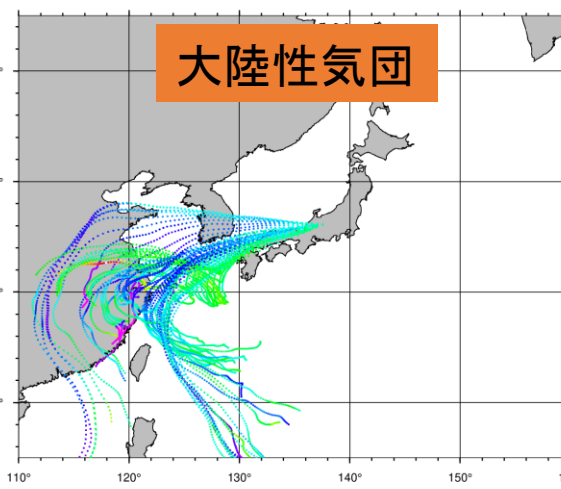
2022/8/5-8/7

Backward Trajectories 2022 Aug 05-07



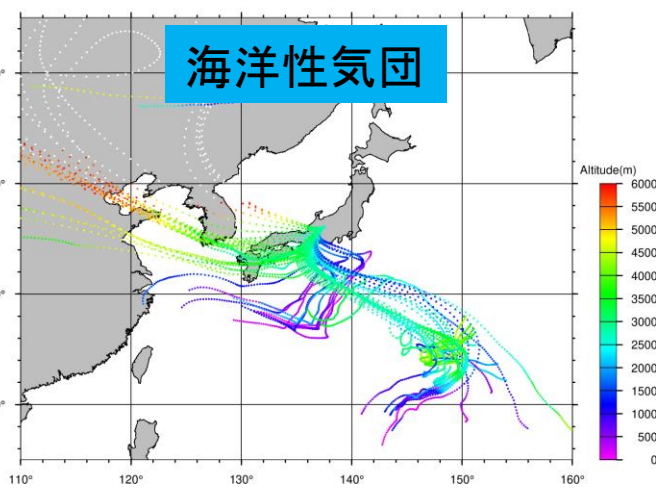
2022/8/15-8/17

Backward Trajectories 2022 Aug 15-17



2022/8/29-8/31

Backward Trajectories 2022 Aug 29-31



渤海・東シナ海を通過し
下層から山頂に到達

中国沿岸部を通過し
日本列島を横断
下層から山頂に到達

8/29: 大陸から日本海を通過
8/30以降: 太平洋上の
境界層内から山頂に到達

2022年 夏季乗鞍岳における平均O₃濃度

	7/10-9/8	8/5-8/7	8/15-8/17	8/29-8/31
Average [ppbv]	20.17	19.84	23.82	13.48
Max [ppbv]	48.26	29.31	43.87	28.22
Min [ppbv]	1.41	10.87	14.00	5.56

1999年・2000年との比較

雲水中のイオン濃度（観測期間全体）

1999年・2000年

n=24	Max	Min	Ave
pH	4.37	3.63	4.04
Na ⁺ (μeq l ⁻¹)	450.4	1.7	92.6
NH ₄ ⁺	116.6	12.4	46.8
K ⁺	67.6	0.9	6.8
Mg ²⁺	117.4	1.8	18.7
Ca ²⁺	26.0	0.7	9.6
Cl ⁻	271.8	4.9	73.2
NO ₃ ⁻	188.7	23.4	83.9
SO ₄ ²⁻	229.1	30.1	108.1
nss-SO ₄ ²⁻	206.4	8.2	97.0
H ₂ O ₂	180.0	3.0	60.0

2022年

n=50	Max	Min	Ave
pH	5.62	3.89	4.59
Na ⁺ (μeq l ⁻¹)	13.2	1.0	5.4
NH ₄ ⁺	128.8	0.4	78.2
K ⁺	5.5	1.1	1.7
Mg ²⁺	5.5	2.8	4.0
Ca ²⁺	9.8	3.0	5.6
Cl ⁻	27.9	1.3	7.0
NO ₃ ⁻	78.3	1.4	24.7
SO ₄ ²⁻	106.1	2.7	29.9
nss-SO ₄ ²⁻	104.8	2.7	29.3
H ₂ O ₂	150.0	22.0	74.0

20年前よりも、pHは上昇、NO₃⁻、nss-SO₄²⁻も減少していた

気団による雲水のイオン濃度の比較

雲水中のイオン濃度(2022年 集中観測ごと)

大陸性気団

n=22	Max	Min	Ave
pH	4.59	3.89	4.08
Na ⁺ (μeq l ⁻¹)	13.2	1.4	7.6
NH ₄ ⁺	128.8	8.1	83.0
K ⁺	5.5	1.1	2.0
Mg ²⁺	2.7	1.4	2.1
Ca ²⁺	4.8	1.5	3.3
Cl ⁻	27.9	2.6	11.5
NO ₃ ⁻	78.3	3.9	43.7
SO ₄ ²⁻	53.0	5.2	29.0
nss-SO ₄ ²⁻	52.4	5.1	28.5
H ₂ O ₂	143.0	22.0	85.0

海洋性気団

n=16	Max	Min	Ave
pH	5.62	4.87	5.28
Na ⁺ (μeq l ⁻¹)	7.4	1.0	3.7
NH ₄ ⁺	0.4	0.4	0.4
K ⁺	1.8	1.1	1.3
Mg ²⁺	2.3	1.4	1.9
Ca ²⁺	4.9	1.5	2.5
Cl ⁻	8.0	1.3	4.2
NO ₃ ⁻	8.5	1.4	3.7
SO ₄ ²⁻	4.2	2.0	2.9
nss-SO ₄ ²⁻	4.1	1.7	2.6
H ₂ O ₂	17.0	14.0	16.0

大陸性気団は、pHは低く、NO₃⁻、nss-SO₄²⁻も高かった

SO₂の雲内酸化の見積もり方法

1. セレントレーサー法 (Husain, 1989)

雲になる前のエアロゾルと雲水中のSO₄²⁻とSe濃度比の比較

$$(\text{SO}_4^{2-})_{\text{in}} = \left[\left(\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Se}} \right)_{\text{CW}} - \frac{\alpha}{\beta} \times \left(\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Se}} \right)_{\text{aa}} \right] \cdot (\text{Se})_{\text{CW}}$$

雲内酸化によるSO₄²⁻

雲水中の
SO₄²⁻/Se比

SO₄²⁻/Se
の捕集効率

エアロゾル中の
SO₄²⁻/Se比

雲水中の
Se濃度

2. 気液平衡法 (Junge, 1963)

雲の発生する前のイオン濃度 (C_{aa})と、雲水中のイオン濃度 (C_{cw})の関係式

$$C_{\text{aa}} \text{ (ng m}^{-3}\text{)} / L \text{ (g m}^{-3}\text{)} = C_{\text{cw}} \text{ (}\mu\text{g l}^{-1}\text{)}$$

大気中のSO₂ガス濃度

雲水量

雲内酸化によるSO₄²⁻濃度

3. ヘンリーの法則

温度と溶媒の量が一定であるとき、溶媒に溶ける気体の物質量は圧力に比例する霧粒のpHに応じて溶解度が変化するので、有効ヘンリー一定数を使用

見積もりの比較と評価例

見積もりに使用する項目

セレントレーサー法

- 雲水中のSe
- 雲水中の SO_4^{2-}
- エアロゾル中のSe
- エアロゾル中の SO_4^{2-}

気液平衡

- SO_2 ガス濃度
- 霧水中の SO_4^{2-}
- 霧水量

ヘンリーの法則

- 雲水のpH
- 気温
- 雲水量
- SO_2 ガス濃度

8/15 17:50~23:50の事例

セレントレーサー法

→ 53.42%

気液平衡による見積もり

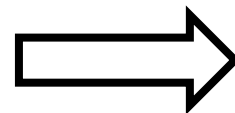
→ 0.49%, 2.74%

ヘンリーの法則による見積もり

→ 1.77%, 3.11%

見積もりにばらつきがあった理由

- 雲水量の精度
- SO_2 ガス濃度が低い(0.023 ppbv)
- 風速が大きい(平均 6.9 m/s)



SO_2 ガスが霧にすぐに吸収され、実際の SO_2 ガス濃度よりも低い濃度を測定していた可能性

今後の課題

まとめ

- 自由対流圏に位置する乗鞍岳の大気中の SO_2 は、20年前よりも減少していた。
- 雲水のpHは20年前よりも0.5程度上昇し、 NO_3^- , nss-SO_4^{2-} 濃度も減少していた。
- 酸化剤(H_2O_2 , O_3)濃度は20年前と同程度だった。
- SO_2 の雲の酸性化への影響は、20年前よりも少なくなっていた。