

黄砂粒子上への低濃度 SO₂ 及び HF の沈着

○石原日出一¹⁾、大塚壮一¹⁾、西川雅高²⁾、坂本和彦¹⁾

¹⁾ 埼玉大学大学院理工学研究科、²⁾ 国立環境研究所

【目的】

中国内陸部の乾燥地域では、特に春先に大気の大擾乱によって砂れきが巻き上げられ、偏西風によって、東アジアにまでその土壌粒子が輸送されることが知られている。一方、中国では年間約2千万トンの SO₂ が排出され問題となっている。大気中を輸送される黄砂粒子の輸送経路上に中国沿岸部の活発な工業地域があり、輸送過程において SO₂ の沈着、酸化が起きていると考えられる。一方の HF はフッ化物を含む鉱物を強熱すると排出される気体で、石炭を多用する中国では特に懸念されている。HF は極めて反応性が高く、塩基性土壌である黄砂粒子と容易に反応してフッ化物となり長距離輸送される可能性が考えられる。

本報では、円筒型流通反応器を用いて低濃度の SO₂ ガス、HF ガスそれぞれに黄砂を曝露させ、沈着量を算出し、SO₂ ガスの黄砂粒子への沈着、或いは酸化した量に対する HF ガスの共存影響について報告する。

【実験方法】

本研究では、中国の蘭州で採取した土壌を調製して粒径を 32 μm 以下とし、105°C で 4 時間乾燥させたものを黄砂試料として使用した。これを円筒型流通反応器内のスリの入ったガラスシリンダー5 個にそれぞれ 20mg(±5mg) ずつ塗布した。実験条件は、温度 25±1°C、湿度は HF ガス導入時で R.H.<20%、SO₂ ガス導入時で R.H.<10%、暗条件で行った。反応器内の実験ガス流速は 1.0L/min に設定した。HF ガスは既報^{*)} の HF 発生装置から得て、さらに精製空気希釈した。実験ガスの濃度の測定は、SO₂ 単独通気の場合は紫外蛍光パルス SO₂ 計を用いた。HF、および HF と SO₂ の同時通気の場合は、インピンジャーにてイオンクロマトグラフ(IC)溶離液(8.0mM Na₂CO₃ / 1.0mM NaHCO₃)20mL に吸引捕集して IC で分析した。また、シリンダーは暴露実験後に 10mM トリエタノールアミンを含む溶離液で 15 分間超音波抽出して、沈着した SO₂、HF を SO₄²⁻、SO₃²⁻、F⁻ として定量した。得られた結果と(1)式を用いて硫黄酸化率(ORS:oxidation ratio of sulfur)を算出した。

$$ORS (\%) = \frac{[S(VI)]}{[S(IV)] + [S(VI)]} \times 100 \quad (1)$$

[S(VI)], [S(IV)]: IC により定量された抽出液中中の SO₄²⁻、SO₃²⁻ の濃度

【結果と考察】

黄砂粒子上への SO₂、HF それぞれの沈着量 暴露実験時の反応器通過後の実験ガス濃度を C、反応器をバイパスして流れる時の濃度の平均値を Co とし、SO₂ と HF それぞれの濃度比 C/Co と流通時間の関係を求めた。SO₂ の乾燥条件(R.H. < 10%)において、暴露実験開始直後に濃度比が約 0.3 まで減少し、その後は徐々に上昇し 3 時間後に約 0.5 となった。一方、HF は R.H. < 20% で行われ、実験開始直後から濃度比が約 0.4 のまま大きな変化が見られなかった。これより、黄砂粒子に対する反応性は HF が SO₂ よりも高いと考えられた。

黄砂粒子上への SO₂ の沈着に対する HF の共存影響 SO₂ の沈着に対する HF の共存影響を見積もるために、SO₂ と HF を同時に流した場合の暴露実験を行った。HF ガスの共存によって SO₂ の濃度比 C/Co は約 0.5 となり実験が終了するまで大きな変化が見られなかった。これより、SO₂ の濃度比の下がり具合が SO₂ 単独の場合よりも減少したことから、HF ガスが共存することで SO₂ の沈着が抑制されると推測できた。

黄砂粒子上に沈着した SO₂ の酸化に対する HF の影響 沈着した SO₂ の酸化に対する実験ガスの影響を調べるため、黄砂粒子を塗布したシリンダー 1 個を SO₂ に 1 時間暴露させたあと、引き続き精製空気、あるいは HF に 1 時間暴露させた。なお、この実験における HF と SO₂ の濃度は、それぞれ 140 ± 10(ppb)、100 ± 3(ppb) であった。表 1 に ORS について比較した結果を示す。SO₂ と SO₂ → purified air (R.H. < 10%) の ORS を比較すると精製空気への暴露により 7% 分上昇した。また、HF を共存させると ORS は 83% に達した。更に、SO₂ → HF の順に暴露させると、ORS が最も上昇した。この結果から、黄砂粒子の表面上に沈着した SO₂ に対して HF が沈着することで、SO₂ の酸化が促進されると考えられた。

*)坂本ら、大気汚染学会誌、29、278-285(1994)。

表 1 沈着した硫黄化合物の酸化率、ORS

Conditions	R.H. (%)	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻ + SO ₃ ²⁻	ORS (%)
		μmol / g-sample			
SO ₂	<10	1.53±0.04	4.75±0.43	6.28±0.39	24±1
SO ₂ → Purified Air	<10	1.32±0.11	2.87±0.32	4.19±0.15	31±1
SO ₂ + HF	<20	6.38±1.67	1.28±0.56	7.66±2.23	83±2
SO ₂ → HF	<20	2.64±0.06	0.18±0.07	2.82±0.13	94±2