

C-1 東アジアにおける酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究

(3) 大陸からの大気汚染物質の移流解明のための酸性、酸化性物質の発生、移流、変質、沈着モデルの作成

② 大気中における酸性、酸化性物質生成の物理的、化学的過程に関する研究

研究代表者 国立公衆衛生院 地域環境衛生学部 原 宏

厚生省国立公衆衛生院

地域環境衛生学部

原 宏 久松由東 溝口次夫

(依頼先) 北海道大学工学部

太田幸雄 山形 定

平成5-7年度合計予算額 13,817千円

(平成7年度予算額 4,169千円)

[要旨] 雲水中における亜硫酸から硫酸への光化学的酸化反応を検討し、大気化学的な評価を行った。数 μM レベルの鉄(III)イオンの水溶液中で光触媒酸化反応が認められ、その反応速度は、速度 = $k [\text{S(IV)}]^{0.5} [\text{Fe(III)}]^{0.7} [\text{H}^+]^{0.2}$ で表された。また、黄砂、関東ロームなど合計8種の土壌試料の懸濁液中での光触媒反応を検討した。効率的な光触媒酸化は、関東ロームなどの試料の懸濁液中で認められた。太陽光照射などの実験結果から、雲水中の鉄(III)イオンは東アジアの酸性雨を考えると非常に重要であると結論される。

[キーワード] 硫酸、過酸化水素、土壌粒子、鉄イオン、液相光化学

1 はじめに

大気中の硫酸は気相反応と液相反応で生成される。気相反応はほぼ全貌が明らかにされている。液相反応は、気相で生成した過酸化水素が溶解して亜硫酸を酸化すると理解されている。しかし、東アジアの大気における酸性物質の生成を考えると、鉄を含むエアロゾルや黄砂などの土壌粒子の存在は重要である。これらは大気中の雲水中にも相当存在していると思われる。また、雲の中は太陽光の強度が十分大きい。したがって、鉄などの金属イオンや土壌粒子が光触媒として作用し、溶解した二酸化硫黄を光酸化して硫酸を生成する可能性が非常に大きい。これまで雲水中の酸化反応は過酸化水素やオゾンによるものが考慮されているが、雲水中での光化学の実験的報告は無く、緊急に評価する必要がある。

本研究では、動態モデルの変質の部分を改良するための基礎資料として、前記の光化学反応を実験的に検討し、定量的評価を提出した。

2 実験方法

過塩素酸鉄(III) (以下 Fe(III)) の水溶液と、実際の黄砂試料や、わが国の土壌試料の懸濁液の2種類を雲水のモデル系として選び、それぞれのなかに亜硫酸塩 (NaHSO_3 または Na_2SO_3) を溶解した。これらの系に紫外線 (キセノンランプ、水銀ランプ) や実際の太陽光を照射し亜硫酸塩 (S(IV)) の濃度を追跡し、反応速度論的に解析した。

2.1 鉄(III)水溶液における亜硫酸の光触媒酸化反応

過塩素酸鉄, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ の水溶液は用事調製した。水はすべて Milli-QII により精製したものを用いた。亜硫酸の濃度をパラロザリニン法により定量し、反応中の濃度を追跡した。キセノンランプ、太陽光のいずれの光源の場合も反応セルの窓材には石英を用いた。

2.2 黄砂、土壌粒子懸濁液中の光化学酸化

2.2.1 土壌試料

土壌試料として用いたものは以下のとおりである。北海道大学構内で採取したもの、山形県山形市沼の辺で採取したもの、熊本県内で採取した阿蘇山火山灰を主成分とするもの (以下、阿蘇火山灰)、熊本県内で採取した桜島火山灰を主成分としたもの (以下、桜島火山灰)、関東ローム (日本粉体工業技術協会試験用ダスト)、アリゾナロードダスト (日本粉体工業技術協会試験用ダスト)、中国普中盆地で採取した黄土 (以下、黄土)。これらの土壌試料をふるいで $37\mu\text{m}$ 以下にし、実験に供した。

各土壌試料, 5 g を水 100 ml 中に分散させ、2 hr, 60°C で加熱、攪拌し、約 30 min 超音波を照射した。その後、孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて数回、吸引濾過を繰り返し、最後に乾燥器内で 100°C に保ち、一晚乾燥させた。最初の洗浄液をイオンクロマトグラフィー (横川電機 IC-100, カラム SAX2-105) で分析し、土壌から溶出する硫酸イオンを測定した。

2.2.2 水

実験に用いた水は全て、蒸留、イオン交換後、孔径 $0.2\mu\text{m}$ フィルターで濾過したものである。

2.2.3 光照射および化学分析

黄土懸濁液中での、土壌重量依存性を調べるために、試料をそれぞれ、1.0, 3.0, 5.0 1.0 mg を 1.0 mM-亜硫酸水素ナトリウム水溶液, 20ml 中に懸濁させ、試験管を反応容器として、メリーゴーラウンド型の水銀ランプ照射装置で光照射した。光源は 250W の高圧水銀ランプ (東芝 SHL-100UVQ) を用いた。メリーゴーラウンドは 16 本の試験管をのせることができ、各試験管が水銀ランプの周囲を回転し、均一な光照射が期待される。また、その回転台の下、3箇所にはマグネチックスターラーが装着してあり、試験管内にテフロン被覆した回転子を入れて攪拌し、土壌試料が分散

されるようにした。

照射試料を一定時間毎に採取し、土壌粒子を孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターで濾過除去したのち、濾液をイオンクロマトグラフで、亜硫酸イオンあるいは硫酸イオンを定量した。溶出する鉄の濃度の定量は、同じ土壌量の試験管を複数セットし、一定時間毎に反応器から外し、ただちに孔径 $1.0\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、原子吸光度計（日立170-30）で分析した。

3 結果

3.1 鉄(III)水溶液における亜硫酸の光触媒酸化反応

3.1.1 光照射の効果

キセノンランプの照射効果を確認するために、 Fe(III) 水溶液($2\mu\text{M}$)に S(IV) を添加後($145\mu\text{M}$)、 4min 経過してから光照射して挙動を比較した。照射前には Fe(III) による触媒酸化があるはずであるがこの条件下では無視することができた。光照射と共に S(IV) が急速に減少し光照射の効果が確認された(図1)。

3.1.2 反応速度式

この光化学反応の速度を、

$$\text{Rate} = -d[\text{S(IV)}]/dt = k[\text{S(IV)}]^l[\text{Fe(III)}]^m[\text{H}^+]^n \quad (1)$$

と仮定し、以下の濃度条件で実験し、 S(IV) 、 Fe(III) 、 H^+ についてそれぞれの反応次数、 l 、 m 、 n を決定した： S(IV) の初期濃度； $20\sim 600\mu\text{M}$ 、 Fe(III) ； $0.1\sim 50\mu\text{M}$ 、 H^+ ； $7\sim 36 \times 10^3\mu\text{M}$ ($\text{pH}1.44\sim \text{pH}5.17$)。図2、3、4に示すように、 $l=0.5$ 、 $m=0.7$ 、 $n=0.2$ と決定された。つまり反応速度は式(2)で与えられることになる。ここで速度定数、 k は光の強度で定まる定数である。

$$-d[\text{S(IV)}]/dt = k [\text{S(IV)}]^{0.5} [\text{Fe(III)}]^{0.7} [\text{H}^+]^{0.2} \quad (2)$$

3.1.3 ラジカル捕捉剤の添加効果

この反応は OH ラジカルなど、フリーラジカルが関与していると思われるので、ラジカル捕捉剤である $t\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ や C_6H_6 を反応途中で添加し、その効果を調べた。いずれの捕捉剤の場合も反応は減速され、 S(IV) についての反応速度則も 0.5 次から 0.8 次に変化した。この 0.8 次の反応速度定数に対する捕捉剤の濃度の影響を見た。

捕捉剤を 5mM 以上のレベルにまで添加しても反応は停止せず、速度定数は一定になった(図5)。このとき、捕捉剤の濃度が同じであっても $t\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ よりも C_6H_6 の方が小さな速度定数を与えた。 C_6H_6 は SO_4^- ラジカルと OH ラジカルを共に効率よく捕捉するが、 $t\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ は OH 捕捉するが、 SO_4^- は捕捉しないとされている(Deister et al., 1990; Deister and Warneck, 1990)。したがって、この2種類のラジカルがともに反応に関与していると思われる。図5で C_6H_6 の添加の影響の見られない領域は非ラジカルメカニズムによると解釈される。 Fe(III) と S(IV) が錯体を形成 (Boyce and

Hoffmann, 1984; Kraft and van Eldik, 1989)するが、これらの錯体などが直接光分解するものと思われる。

3.1.4 鉄水溶液の光化学と過酸化水素

[Fe(III)]: 20 μ Mにキセノンランプを照射したら過酸化水素が生成した。照射直後、2 μ M程度になり、10min後に3 μ M程度となり、その後約200min照射を継続しても3 μ M程度の同一濃度レベルを保った(図6、●)。また、予め過酸化水素、22 μ M加えて照射すると急激に過酸化水素は減少し70-80minで一定になった(図6、○)。このときの濃度レベルも約3 μ Mであり、はじめに過酸化水素が存在しないときと同一濃度とみなすことができる。

これらの結果は気相の過酸化水素が雲水等の液相へ溶解しても光化学的に分解しうること、また、気相や液相に過酸化水素が無くても、液相で光化学的に生成しうることを示している。

以上の結果、大気中の硫酸生成に対する液相の光化学反応、特に過酸化水素による液相反応による寄与について定量的に考察し、大気中の硫酸の生成について全面的に検討し直す必要が認めらる。

3.1.5 太陽光による照射

実際の太陽光を照射する実験を[Fe(III)]: 2 μ M, pH4.0付近で行った。反応はキセノンランプの実験と同様に0.5次の速度則に従い、速度定数 $k_{0.5}$ は $2.2 \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}^{0.5} \text{ s}^{-1}$ が得られた(図7)。この速度定数は式(2)で $k_{0.5} = k[\text{Fe(III)}]^{0.7}[\text{H}^+]^{0.2}$ に相当する。

3. 2 黄砂、土壌粒子懸濁液中の光化学酸化

3.2.1 各土壌の特性

表1に各土壌試料の分析結果を示す。阿蘇火山灰以外では、土壌主成分のケイ素、アルミニウムの合計が30%を越えている。阿蘇火山灰でこれらの元素含有量が少ないが、その色調が暗黒色であることから、有機物の含有量が高いためのと思われる。もうひとつの特徴は、カルシウム濃度が黄土で高いことである。これは黄土についてよく知られているところであるが、かつてこの地域が海底であったことの反映である。

溶出について検討した鉄は、最も多い関東ロームで11.1%、最も少ない桜島火山灰で1.6%と約7倍の開きがあった。いずれの土壌のX線回折パターンも明瞭なピークを持つことから、結晶性であることがわかった。この土壌試料の中で、最も強い回折ピークを与えたのは石英であり、成分分析で最も割合の大きかったケイ素は石英の形で存在していることが分かった。

鉄を含む鉱物としては、阿蘇火山灰で粘土鉱物であるmuscovite((K,Na)(Al,MgFe)₂(Si_{3.1-2.9})O₁₀(OH)₂), ferrorite(Fe₄(VO₄)₄5H₂O)と考えられるピークが、また関東ロームではhematite (α Fe₂O₃)のピークがそれぞれみられた。

各土壌試料から溶出した硫酸イオンの濃度は、最も高い阿蘇火山灰でも土壌重量の0.04%以下であった。光照射実験で用いる各土壌試料量は3 mgで、これに含まれる硫酸イオンはたかだか1.2 μg 程度である。一方、亜硫酸水素ナトリウム濃度は1.0 mMであり、溶液20 ml中に硫酸で1.92 mgに相当する。したがって、土壌試料から溶出する硫酸イオンは十分少なく、測定される硫酸イオンは亜硫酸イオンの酸化によるものであると解釈される。

3.2.2 亜硫酸の光酸化反応

亜硫酸は空気中に放置すると酸素による自動酸化を受けるため、土壌存在下で光照射した場合の反応を評価するため、2種類のブランク実験を行った。まず、土壌が存在しない場合に起こる自動酸化反応の速度を測定した。試験管内に亜硫酸水溶液を入れ、メリーゴーラウンド装置により水銀ランプを照射したもの、および試験官を実験室内で氷水により0°Cに保ったもの、おなじく暗箱内で氷水により0°Cに保ったもののそれぞれについて、一定時間毎に硫酸の濃度を測定した(図8)。硫酸の生成速度は、室内光下および暗箱内で $0.7 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$ 、光照射下で $1.6 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$ であった。

亜硫酸水溶液に土壌試料を加えると、光照射しなくても酸化が起こる。黄土試料の場合を図8に示す。土壌を入れるとただちに硫酸イオン濃度が増加し、その後も増加は続く。時刻0.0 minにおける濃度変化の傾きを求めると、光照射しないときは $1.3 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}$ で、光照射したときは $1.7 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}$ であった。

3.2.3 酸化速度と土壌試料の添加量

亜硫酸の濃度の減少に対する、土壌試料の添加量の影響を図9に示す。光照射時間0.0 minでも濃度が減少しているのは、図8からもわかるように、土壌試料存在下において極めて速い過程があることを示している。照射時間10, 30, 60 minと照射時間の増加に対して酸化が進行していくが、いずれの照射時間に対しても5 mg付近からの亜硫酸の反応量が土壌の添加量に対して飽和してくることがわかる。これは、土壌量が少ない領域、すなわち光強度が十分に大きい領域では土壌試料の添加量の増加とともに酸化される亜硫酸の量も増加する。しかし、添加量が多い領域では、光のほとんどが反応に使われるため亜硫酸の酸化量は増加しなくなる。それぞれの土壌試料の単位重量あたりの活性を比較するためには、懸濁している土壌の全てが光を吸収している条件で比較する必要があるため、土壌試料を用いる以下の実験では、その試料の重量を3.0 mgとした。

3.2.4 それぞれの土壌懸濁液における光酸化反応

阿蘇火山灰と関東ロームの土壌試料を用いたときの硫酸イオンの濃度の時間変化をそれぞれ、図10、11に示す。いずれの土壌試料の場合でも、土壌試料の添加だけで硫酸の生成は促進され、その速度を反応開始時の傾きで評価すると表2に示すような結果が得られた。このように定義した反応速度と表1に示した土壌の特定の化学成分との間には明確な関係が認められなかった。

土壌やフライアッシュが溶液中で亜硫酸の酸化を促進することはこれまでも報告されている。Cohen et al. (1981)はフライアッシュを、Rani et al. (1992)は砂嵐のときの降下煤塵を亜硫酸の水溶液に分散させ、その酸化反応を検討している。Cohen et al. (1981)がフライアッシュについて得た速度は $5.5 - 6.2 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}$ であり、Rani et al. (1992)が降下煤塵について得た速度は、降下煤塵濃度 0.5 g l^{-1} 、亜硫酸濃度 2 mM に対して $3.36 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$ であり、本研究の土壌に対する値と同程度である。反応速度と土壌組成との間に明瞭な関連が認められないことは、Cohen et al. (1981)がフライアッシュの亜硫酸酸化に対する活性について述べているように、この効果は、土壌中の溶出しやすい成分や表面に存在する成分などが大きく関与していることを示唆する。

土壌懸濁液中の暗反応では、いずれの土壌試料も亜硫酸の酸化に対して活性を示したが、光照射の場合は土壌の種類によって大きな違いが認められた。すなわち、アリゾナロードダストのように、光照射しても反応速度に影響をあたえないもの、黄土や関東ロームのように土壌暗反応よりも反応が遅いもの、阿蘇火山灰のように土壌暗反応の速度の2倍以上になるものなどがあった。この光照射効果についても土壌の組成との間にはっきりとした関係は認められなかった。これも、土壌からの溶出成分、表面成分などが反応に大きく関与していることを示唆する。さらに、光照射効果では、各土壌試料の結晶形も関係していると思われる。光照射効果が大きかった阿蘇火山灰と、小さかった関東ロームと比べると、阿蘇火山灰ではX線パターンから土壌中の鉄成分は muscovite-3T あるいは ferverite であることが推定されるが、関東ロームでは hematite の存在が推定される。hematite による亜硫酸の酸化については Faust et al. (1989)が詳細に検討している。hematite が光を吸収すると電子-正孔対を生成するが、その正孔が hematite 表面に吸着した亜硫酸種を酸化すると説明している。muscovite-3T や ferverite のような鉱物については光化学が検討されていないが、これらによる光化学反応が hematite とは異なった機構や速度で進行することは十分考えられる。たとえば、Lehland et al. 1987)は、種々の酸化鉄による亜硫酸の光酸化反応を検討し、その反応速度の大きさは、 $\gamma\text{-FeOOH} > \delta\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \beta\text{-FeOOH} > \alpha\text{-FeOOH}$ とし、結晶構造や表面構造の違いによると説明している。また、Pehkonen et al. (1993)は、さまざまな鉄酸化物の光還元速度が結晶構造によりことなることを報告している。

3.2.5 土壌からの鉄の溶出

先に述べた Cohen et al. (1981)、Rani et al. (1992)、いずれの報告でも、フライアッシュ、土壌から溶出する鉄が亜硫酸の酸化に関与することが示唆されている。そこで、亜硫酸の酸化活性が高かった阿蘇火山灰からの鉄の溶出と関東ロームからのそれを比較した。溶液中の鉄の濃度の変化を図10、11に示す。溶液中の鉄濃度は、100 minの光照射で数 μM 程度であった。鉄の濃度変化を硫酸イオン濃度と同

時にプロットすると鉄の溶出が硫酸イオンの生成と同一の経時変化を示した。これは、関東ロームの場合、光照射がなくても硫酸の生成速度は十分速かったが、鉄の溶出も暗反応で進んでいることがわかる。

一方、阿蘇火山灰では光照射がない場合には、硫酸イオン、鉄、いずれの濃度も関東ロームや黄土の場合に比べて低いが、光照射するとこれらの濃度が急増する。これらの結果に対して二つの解釈が可能である。ひとつは、土壌からの鉄の溶出は亜硫酸の酸化によるpHの低下のため、土壌中の鉄が溶出したというもので、もうひとつは、光照射により土壌中の鉄がII価になったため溶出しやすくなったというものである。

これらの点を明らかにするため、亜硫酸の水溶液に阿蘇火山灰試料を添加して光照射したものと、同じ亜硫酸の水溶液を放置して徐々に酸化させたのちに土壌試料を添加して鉄の溶出を行わせたものと比較した。その結果、鉄の溶出量が二つの場合でほぼ同じであった。これから、土壌粒子からの鉄の溶出は硫酸生成によるpHの低下が直接の原因であると結論される。反応試料である 1.0 mMの亜硫酸水素ナトリウムの水溶液はpH4 で反応が進行し硫酸の濃度が高くなるとpH3程度になる。水酸化鉄、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積は 3.8×10^{-38} であり、pH3.0, 4.0 それぞれのときの鉄の濃度は 3.8×10^{-8} M、 3.8×10^{-5} Mとなる。溶出してくる鉄の濃度は、数 μM (10^{-5} M) 程度であることから、鉄の溶出は土壌中の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ からpHの低下によるためであると考えられる。ただし、大気中に存在する鉄の酸化物、水酸化物から光照射によって鉄が還元されることが報告されており、詳しい溶出機構についてはさらに検討する必要がある。

今回の実験結果は、土壌によってその光酸化活性が異なり、その活性の程度は土壌粒子のバルク組成よりも、結晶構造、表面構造、結晶形などに依存することが示された。大気中にはさまざまな鉱物粒子が存在しているので、大気化学との関係を考察するには実際の粒子を捕集して、化学分析と今回のような化学反応の実験が必要である。また、大気中の雲粒などの水溶液系にどのような土壌粒子がどの程度含まれているか実測することも重要である。

4. 考 察

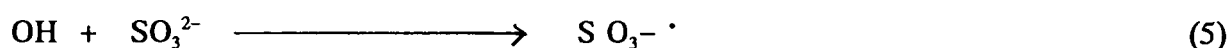
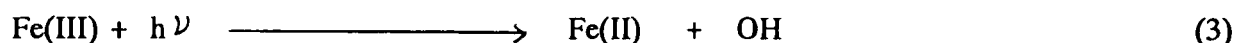
4. 1 反応メカニズム

4.1.1 鉄(III)水溶液における亜硫酸の光触媒酸化反応

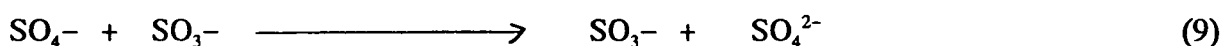
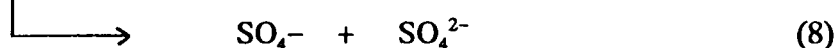
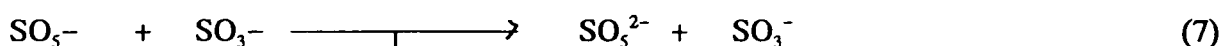
亜硫酸についての0.5次の速度則を説明するため、以下の連鎖反応メカニズムを考える。光化学初期過程で鉄(III)からOHラジカルが生成する。これが亜硫酸イオンと反応して、亜硫酸イオンラジカル、 $\text{S O}_3^{\cdot-}$ を生成する。このイオンラジカルは酸素と反応して、過硫酸イオンラジカル、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ を生成する。この亜硫酸イオンラジカルと過硫酸イオンラジカルの不均等化反応で

硫酸イオンラジカル、 SO_4^- とともにここで硫酸イオンを生じる。また、硫酸イオンラジカルと亜硫酸イオンラジカルとの不均等化反応で亜硫酸イオンラジカルとともにここでも硫酸イオンを生じる。さらに過硫酸イオン、 SO_5^{2-} と亜硫酸イオンとから2個の硫酸イオンが生成される。これらの反応と並行して亜硫酸イオンラジカルなど、ラジカル再結合反応により連鎖反応の停止がある。

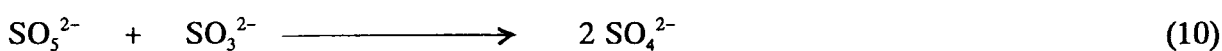
開始反応



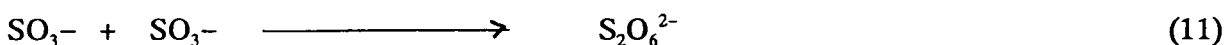
伝播反応



酸化反応



停止反応



ここで、 $\text{Fe(III)} + h\nu \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{OH}$ は次の光化学反応を簡単に表したものである (Graedel et al., 1985)。



以上のメカニズムのラジカル種に対して定常状態近似を適用すると、最終的に亜硫酸の減少速度は次のようになる。

$$-d[\text{SO}_3^{2-}]/dt = k [\text{Fe(III)}]^{1/2} [\text{O}_2] [\text{SO}_3^{2-}]^{1/2} \quad (14)$$

これで、反応速度が亜硫酸濃度の0.5次に依存することは説明できる。しかし、ラジカルメカニズムで説明できない部分や、過酸化水素の生成メカニズムなどさらに検討する必要がある。

4.2.2 黄砂、土壌懸濁液中での亜硫酸の光化学酸化

懸濁液は水溶液に比べ系が複雑であるが、メカニズムについても簡単に検討した。

土壌懸濁液中で亜硫酸は光化学的に硫酸に酸化されることを見いだしたが、酸化反応に寄与するのは少なくとも以下の3つの因子が考えられる：(1)土壌粒子上に

存在する触媒の光励起、(2)鉄の光溶出に伴う物理化学的な過程と亜硫酸の相互作用、(3)土壌粒子から溶出した鉄の均一光化学反応。これらの寄与を定量的に評価するため、まず、土壌懸濁液中で亜硫酸の光化学酸化を行わせた後、孔径 $0.1\mu\text{m}$ および $5.0\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで土壌粒子と溶液を分離する。分離したそれぞれの試料溶液に一定量の亜硫酸を添加して光化学酸化を行わせ、硫酸の生成量、 ΔSO_4^{2-} から反応の活性を評価した。

図12にそれぞれの孔径のフィルターで濾過した濾液および土壌粒子を含む系で、光照射を60min行ったときの結果を示す。いずれのフィルターで濾過してもブランクと同じ ΔSO_4^{2-} とみなせるので、土壌から溶出した鉄成分のうち $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒径を持つものの寄与は小さいと思われる。また、濾過後の土壌を含む系の ΔSO_4^{2-} は濾過前の反応における ΔSO_4^{2-} とほぼ同一であった。したがって、因子(3)の寄与ではないと思われる。以上の結果と、一回の光照射で水溶性の鉄の4%程度が溶出することを併せて考えると、因子(1)および(2)の寄与によると結論される。塩酸で土壌中の水溶性の鉄をほとんど溶出させた後に実験しても ΔSO_4^{2-} は未処理の場合の30%程度であった。これは土壌表面に存在する触媒の寄与が一定程度あることを意味している。以上のことを考慮すると因子(1),(2),(3)の寄与率はそれぞれ、32, 64, 4%程度であると思われる。

4. 3 大気化学的意義

本研究で求められた反応速度を用いて、大気中における SO_2 の変換速度を見積った。

大気中の SO_2 のうち気相にある濃度を $P_{\text{gas}}(\text{SO}_2)$ 、液相(雲水中)にある絶対量を気相濃度換算したものを $P_{\text{aq}}(\text{SO}_2)$ とすると大気中に存在する SO_2 の全濃度は $P_{\text{total}}(\text{SO}_2) = P_{\text{gas}}(\text{SO}_2) + P_{\text{aq}}(\text{SO}_2)$ で表される。変換速度は式(15)で定義される。

$$dP_{\text{total}}(\text{SO}_2)/dt = dP_{\text{gas}}(\text{SO}_2)/dt + dP_{\text{aq}}(\text{SO}_2)/dt \quad (15)$$

いま、液相の酸化だけ考えると式(15)の第2項だけ考えればよい。

4.3.1 Fe(III)の水溶液中の光化学酸化

$$dP_{\text{aq}}(\text{SO}_2)/dt = -WRT k_p \{H^+/(1 + H^+WRT)\}^{0.5} P_{\text{total}}(\text{SO}_2)^{-0.5} \quad (16)$$

ここで、W: 雲水量, R: 気体定数, T: 絶対温度, k_p : 太陽光照射のときの0.5次の速度定数, H^+ : ヘンリー定数である。式(16)でわかるようにFe(III)の水溶液の光化学酸化は二酸化硫黄濃度が低いほど変換速度が大きくなる。

いま、W: 0.5 g m^{-3} , $P_{\text{total}}(\text{SO}_2)$: 1 ppbのとき、実験で求めた k_p を用いると、変換速度、 $dP_{\text{total}}(\text{SO}_2)/dt$ ($= dP_{\text{aq}}(\text{SO}_2)/dt$)、は $24\sim 7\% \text{ h}^{-1}$ と算出される。この反応は過酸化水素の有無にかかわらず進行することを併せると、重要な反応過程であると判断される。

4.3.2 黄砂、土壤粒子懸濁液中の光化学酸化

雲粒内で土壤粒子がS(IV)の酸化をどの程度進めているかを見積るためには、雲粒内の土壤粒子濃度、S(IV)濃度を明らかにする必要がある。

土壤をサンプリングし、含まれる鉱物由来の物質濃度を測定した例はないので、地上に接した雲である霧の試料を基に考える。Jacob et al. (1985)がカリフォルニア州で測定した結果を表3に示す。

各金属成分は下限値と考えられる。雲粒中の各元素濃度を地殻中での各元素濃度の割合で除して、土壤濃度とした。サンフランシスコのエアロゾル中の各元素のAlに対する濃縮度を考慮にいと、雲粒中の土壤濃度は雲水中の土壤濃度をおよそ1~10 mg L⁻¹と見積った。実験で用いた土壤濃度は3 mg/20ml 溶液 (150 mg L⁻¹)である。これは、雲水中の土壤濃度の10~100倍になっている。

これを考慮して本研究での速度を用いると大気中の二酸化硫黄の濃度を1 ppbとすると、変換速度は 0.6~6 % h⁻¹ と見積られる。この見積はすでに生成した霧に対して測定された金属イオン濃度をもとにしたものである。雲が生成する過程で、土壤粒子が雲核として働くならば、初期の雲水中の土壤濃度は非常に高いものになると思われる。従って、このような条件においてはこの過程による二酸化硫黄の変換は重要になると考えられる。

5. まとめ

5.1 Fe(III)の水溶液中の光化学酸化

鉄(III)による光触媒反応は、少なくとも過酸化水素が消費された後の雲水中では、最も重要な反応である可能性が明らかになった。また、Kitada and Lee (1993)の最近のモデル計算では、冬期の日本海側の雪の化学では液相反応が重要であり、過酸化水素による寄与が77.4%、FeとMnによる熱的触媒反応のそれが21.1%、オゾンの寄与が1.5%と見積られている。本研究で示されたように、この濃度レベルの鉄(III)水溶液中の亜硫酸の酸化反応は紫外線の照射により10倍程度加速される。

また、液相の酸化過程で重要な過酸化水素は鉄の水溶液の光化学により生成、あるいは分解することが見いだされた。これらは、従来の雲水など液相における硫酸の生成においてまったく新しいメカニズムである。雲の中でも紫外線の強度は低下しないことを考えると、これらの光化学過程が大気中での硫酸生成に対し少なからぬ寄与をしている可能性が考えられる。

5.2 黄砂、土壤粒子懸濁液中の光化学酸化

各地の土壤試料が亜硫酸の酸化を促進させること、さらに光照射によって多くの試料がさらに酸化が加速されることが明らかになった。亜硫酸の酸化速度は暗反応でも 0.3~1.5 x 10⁻⁵ M min⁻¹であり、光照射すると 1.0~2.3 x 10⁻⁵ M min⁻¹ であっ

た。亜硫酸の酸化に伴って、土壌から鉄の溶出が見られた。亜硫酸の酸化により硫酸が生成するので反応系のpHが低下する。このpHの低下により鉄が溶出すると考えられる。しかし、酸化反応に対するこの鉄イオンの寄与は小さく、固体としての土壌粒子が重要であることが明らかになった。

5.3 総括

本研究から鉄(III)による光触媒反応は東アジアの酸性雨生成に対して重要な役割を演じている可能性が示唆された。今後、太陽光による実験データを増やすとともに、雲水や雨水中の鉄の濃度の実測や、モデル計算への組み込みなどにより、もう一步研究を深めていくことが必要である。

6 文献

- Cohen, S., Chang, S. G., Markowitz, S. S., Novakov, T. (1981) Role of fly ash in catalytic oxidation of S(IV) slurries. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1498–1502.
- Deister, U., and Warneck, P. (1990) Photooxidation of SO_3^{2-} in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 94, 2191–2198.
- Deister, U. Warneck, P., and Wurzinger, C. (1990) OH radicals generated by NO_2^- photolysis in aqueous solution: competition kinetics and a study of the reaction $\text{OH} + \text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^-$. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 594–599.
- Faust, B. C., Hoffmann, M. R., and Bahnemann, D. W. (1989) Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *J. Phys. Chem.*, 93, 6371–6381.
- Graedel, T. E., Wescheler, C. J., and Mandich, M. L. (1985) Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity. *Nature*, 317, 240–242.
- Jacob, D. J., Waldman, J. M., Munger, J. W., Hoffmann, M. R. (1985) *Environ. Sci. Technol.*, 19, 730–736.
- Kitada, T., Lee, P. C. S. (1993) Numerical modeling of long-range transport of acidic species in association with meso- β -convective clouds across the Japan Sea resulting in acid snow over coastal Japan. II. Results and discussion. *Atmos. Environ.*, 27A, 1077–1090.
- Leland, J. K., and Bard, A. J. (1987) Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. *J. Phys. Chem.*, 91, 5076–5083.
- Pehkonen, S. O., Siefert, R., Erel, Y., Webb, S., Hoffmann, M. R. (1993) Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2056–2062.

Rahn, K. A. (1976) *Atmos. Environ.*, 10, 597–601.

Rani, A., Prasad, D. S. N., Madnawat, P. V. S., Gupta, K. S. (1992) The role of free fall atmospheric dust in catalyzing autoxidation of aqueous sulfur dioxide. *Atmos. Environ.*, 26A, 667.

Taylor, S. R. (1971) *Geochim. Cosmochim Acta*, 28, 1273.

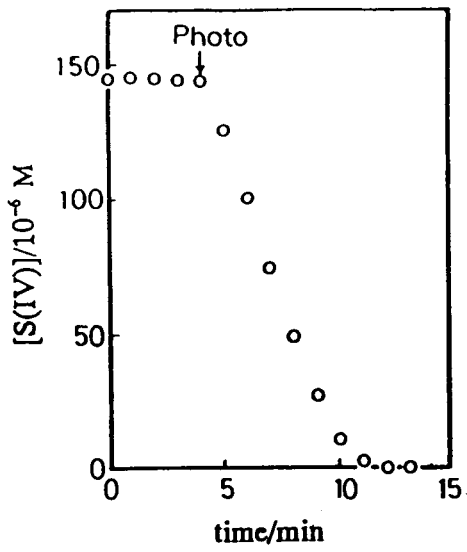


Fig. 1 キセノンランプの照射効果

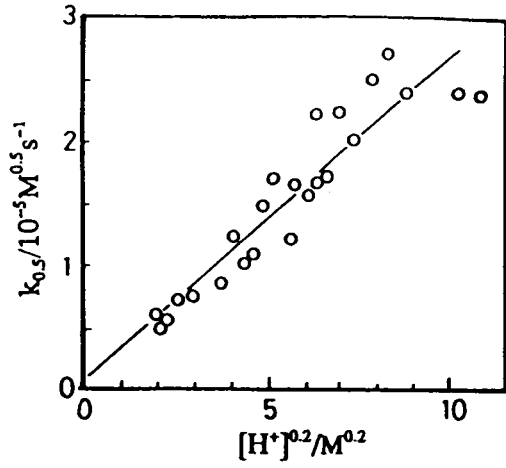


Fig. 4 H^+ の濃度の0.2乗に対する $k_{0.5}$

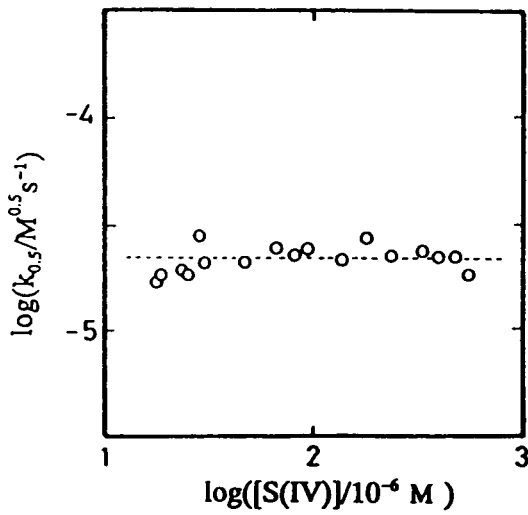


Fig. 2 種々の[S(IV)]に対する $k_{0.5}$

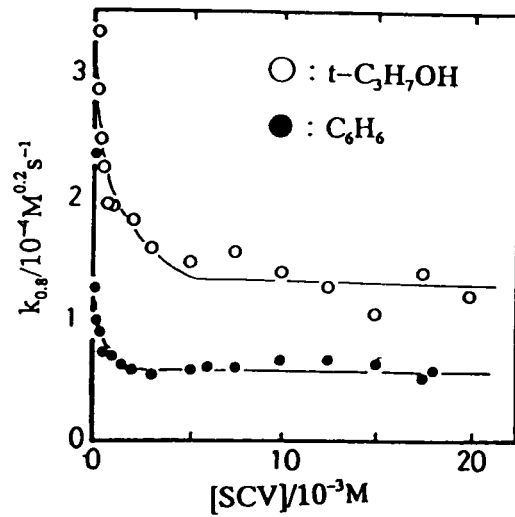


Fig. 5 $k_{0.8}$ に対するラジカル捕捉剤の効果

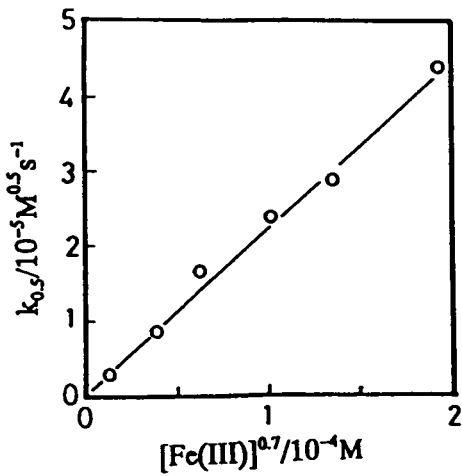


Fig. 3 Feの濃度の0.7乗に対する $k_{0.5}$

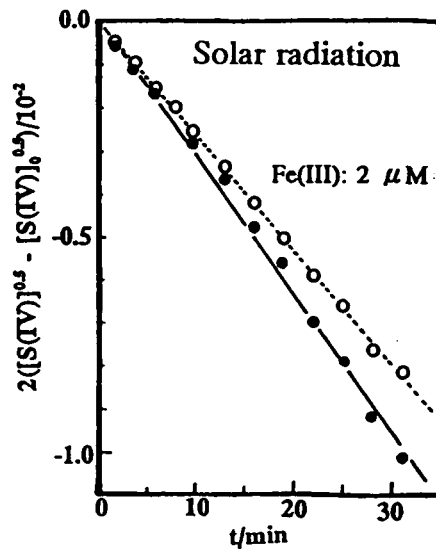


Fig. 6 太陽光の照射効果

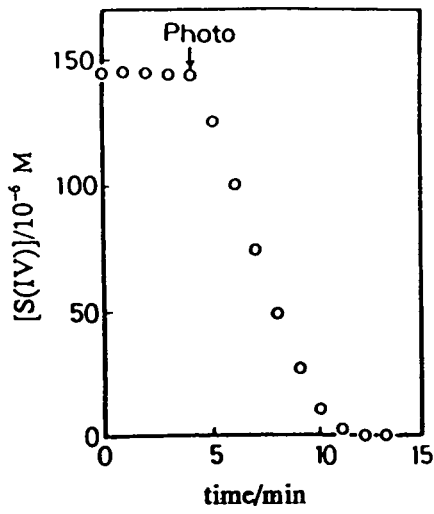


図1 キセノンランプの照射効果

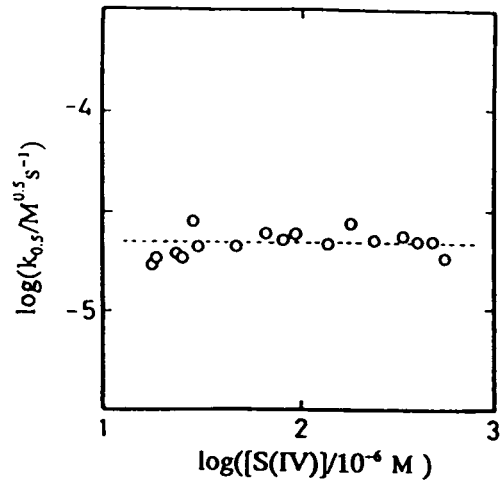


図2 種々のS(IV)濃度に対する $k_{0,s}$

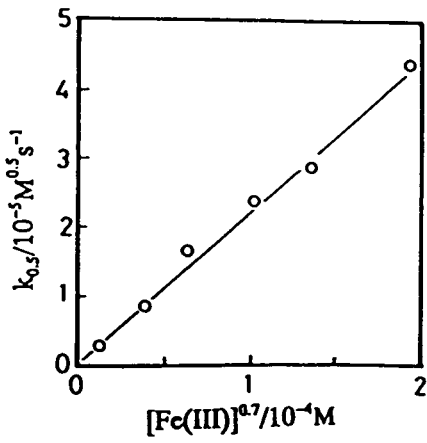


図3 Fe(III)濃度の0.7乗に対する $k_{0,s}$

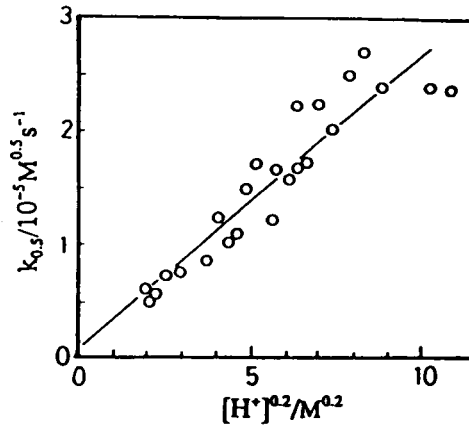


図4 H⁺濃度の0.2乗に対する $k_{0,s}$

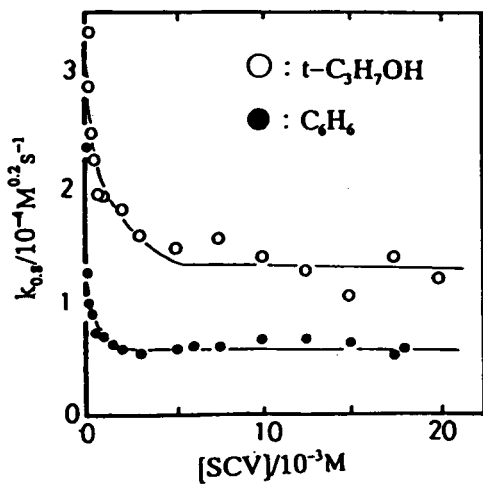


図5 $k_{0,s}$ に対するラジカル捕捉剤の効果

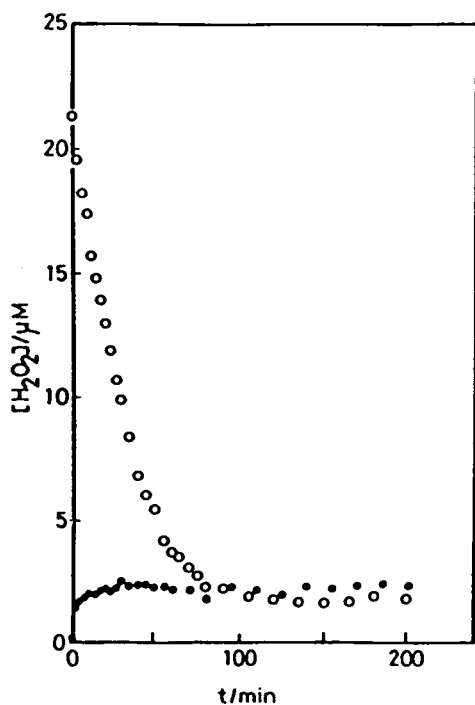


図6 光照射に対する過酸化水素の濃度変化
Fe(III): 20 μ M.

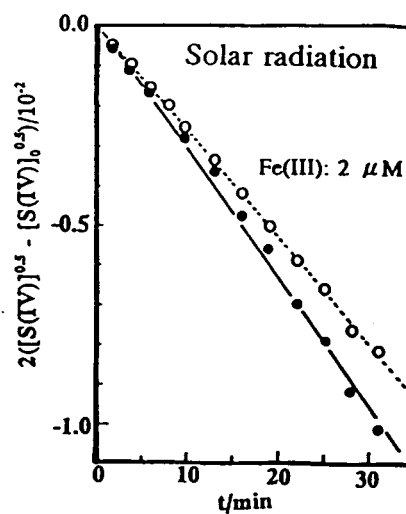


図7 太陽光の照射効果

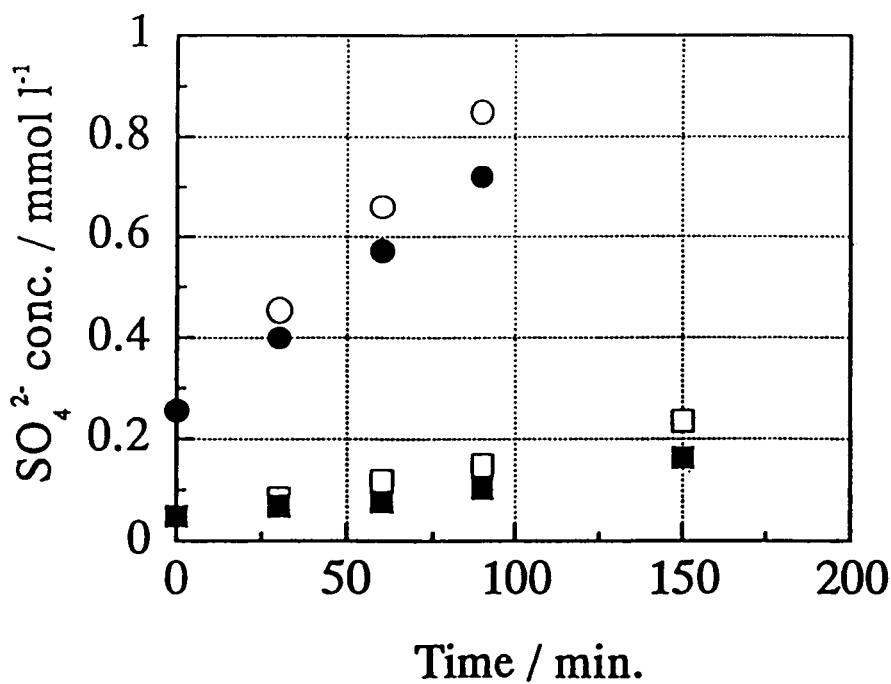


図8 黄砂懸濁液中での亜硫酸の酸化
○ : 黄砂+光照射、 ● : 黄砂+無照射
□ : 蒸留水+光照射、 ■ : 蒸留水+無照射

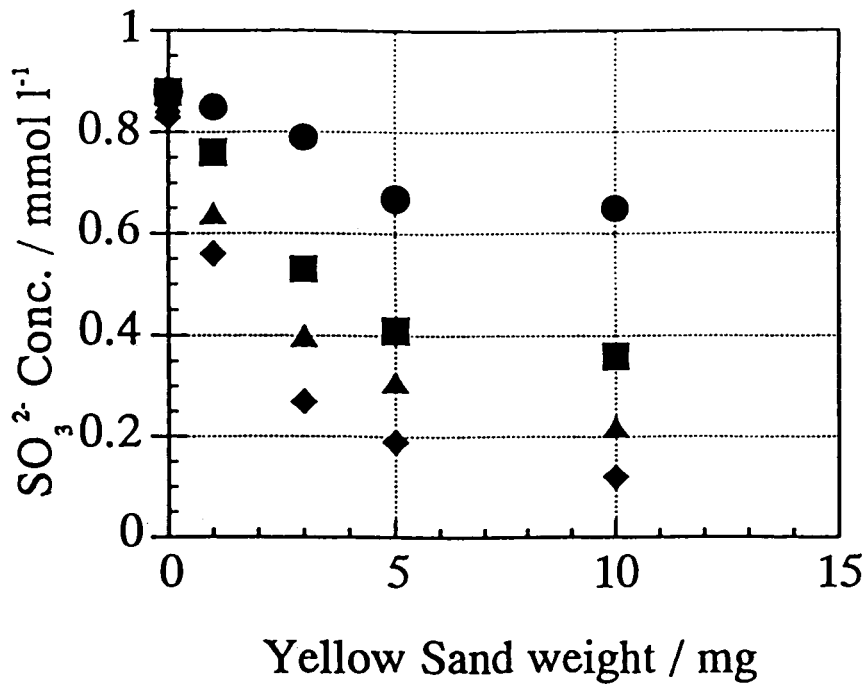


図9 亜硫酸濃度の減少に対する黄砂の添加量の効果
 ● : 0 min, ■ : 10 min, ▲ : 30 min, ◆ : 60 min.

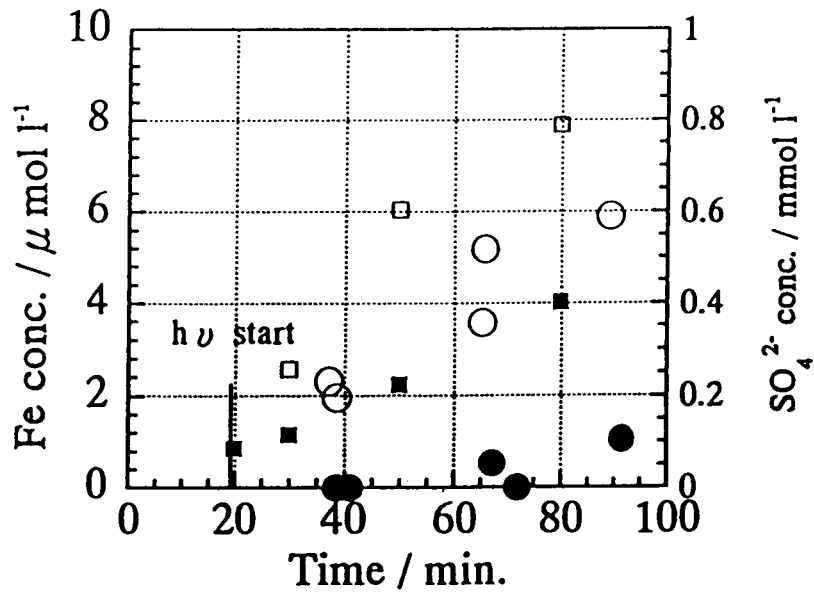


図10 亜硫酸の酸化と鉄の溶出量(1) 阿蘇火山灰.
 ○ : 鉄濃度 + 光照射, ● : 鉄濃度 + 無照射
 □ : 亜硫酸濃度 + 光照射, ■ : 亜硫酸濃度 + 無照射

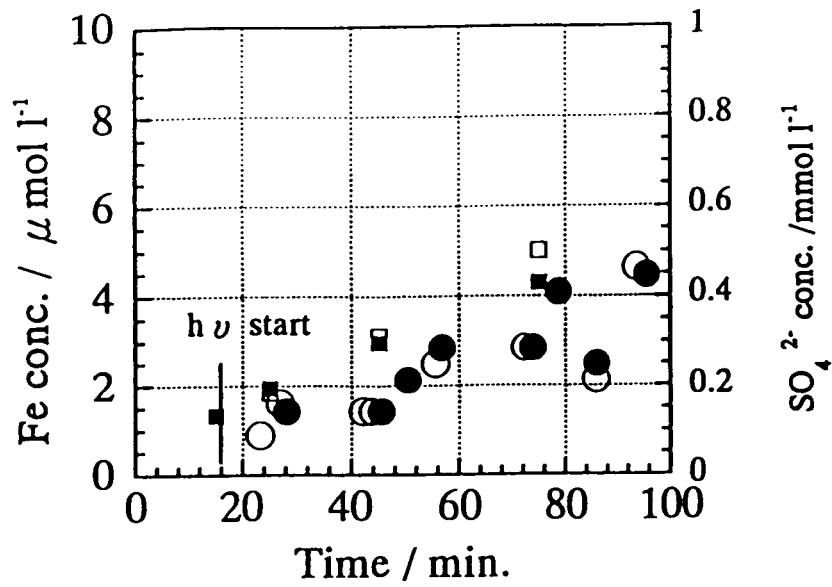


図11 亜硫酸の酸化と鉄の溶出量(2) 関東ローム.

○ : 鉄濃度 + 光照射、● : 鉄濃度 + 無照射

□ : 亜硫酸濃度 + 光照射、■ : 亜硫酸濃度 + 無照射

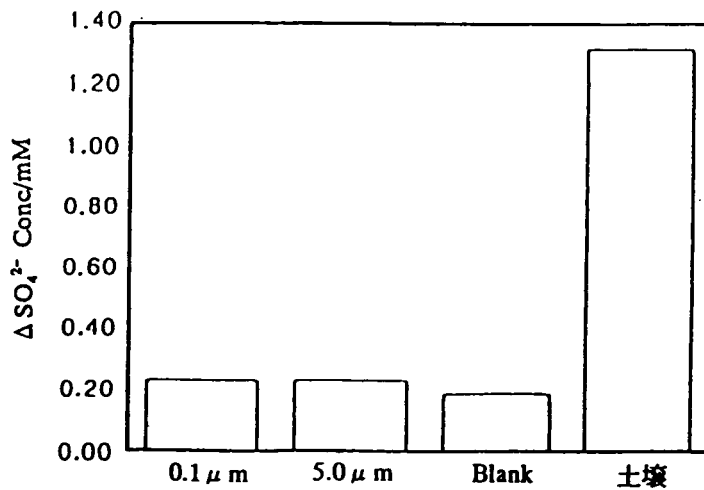


図12 関東ローム土壤懸濁液中での光照射の効果

表1 実験に用いた土壌試料の元素組成

soil	S i	N a	C a	M g	K	M n	A l	F e
Hokkaido Univ.	27.91	0.63	1.20	0.65	0.90	0.09	4.42	3.82
Yamagata	22.89	0.14	0.05	0.19	0.10	0.08	12.26	7.06
Aso	16.88	0.22	0.16	0.48	0.36	0.14	8.54	5.62
Sakurajima	33.27	1.26	0.49	0.19	1.90	0.04	4.72	1.60
Kanto	21.51	0.22	0.16	1.14	0.17	0.21	11.10	11.10
Arizona	31.91	1.17	1.01	1.05	1.80	0.07	3.82	2.90
Yellow Sand	28.10	0.39	4.69	0.92	1.39	0.06	5.26	2.90

表2 土壌懸濁液中での亜硫酸の酸化速度 (in 10^{-5} mM min⁻¹)

	Hokkaido	Yamagata	Aso	Sakurajima	Kanto	Arizona	Yellow Sand
dark	5~6	6	4~5	3	9	15	13
Illuminated	16~21	10	23~24	5	10	16	17

表3 雲粒中の各元素の濃度および土壌濃度

	Fe	Mn	Pb	Cu	Ni	V
Concentration in rain (μ g/l)	10-500	1-100	10-100	10-100	10-100	<10
Percentage in the crust (μ g/g)	56300	950	12.5	55	75	135
Calculated soil mass (mg/l)	0.2-8.9	1-100	800-8000	180-1800	133-1333	<75