

54. 広島市における酸性雨の生成機構に関する研究

Investigation of the formation process of acid rain in Hiroshima city

中村 剛志*・澤村雄介*・陸田秀実*・土井康明*

Tsuyoshi NAKAMURA, Yusuke SAWAMURA, Hidemi MUTSUDA, Yasuaki DOI

Abstract; NO_3^- , SO_4^{2-} , and NO_2^- concentrations in rainwater were measured at several points in the central area of Hiroshima city. From the concentration ratio of NO_3^- and SO_4^{2-} and the wind-rose diagram in Hiroshima city during the experimental period, these acid materials in rainwater were supposed to be formed within the area of Hiroshima city.

A significant positive correlation between NO_3^- and SO_4^{2-} ($r=0.77$, $p<0.01$) was found in their concentrations. The cluster analysis revealed the high similarity between NO_3^- and SO_4^{2-} . These results suggest that the two ions share some similar regional properties in their sources. NO_2^- showed no correlation in its concentration with the other ions. Moreover, the cluster pattern of NO_2^- was different from those of other ions, which suggests that the below - cloud scavenging of NO_x is not a major formation process of NO_3^- in rain water.

KEYWORDS; NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , emission source, cluster analysis

1 はじめに

近年、植物の立ち枯れなど、酸性雨が主要原因とされている公害問題が全国規模で深刻化している。被害対策を効果的に打ち出すためには、各地における降雨中の酸性物質（主に硝酸イオン、硫酸イオン）の計測データを踏まえて酸性雨の生成機構を精査し、酸性沈着量推定シミュレーションモデルを開発することが本質的に重要であると考えられる。

従来報告されている酸性沈着量推定シミュレーションモデルは、中国などの大陸地域を含む広領域を対象としたものが殆どである¹⁾²⁾。それは、わが国の酸性沈着物は主に、大陸からの越境汚染の影響を強くうけていることを示唆する結果が幾つか報告されていることに起因していると考えられる。例えば北村らは³⁾、北西の季節風が卓越する冬季において日本海側および西日本地域の降雨を分析した結果、硫酸イオン含有量の著しい増加と pH が低下することを報告した。さらに藤田らは⁴⁾、寒冷期（10-3月）において九州の北西海域で観測地点を包括する半径 100 km の領域の硫黄化合物の収支を調査した結果、硫酸イオンの沈着量が領域内の硫黄化合物の発生量を大きく上回ることを見出した。彼らはこれらの原因を、北西の季節風により大陸から運ばれた硫酸イオンによるものと推定している。

一方、大陸からの輸送のみならず、各都市で発生した汚染物質に由来する酸性雨の寄与が支配的になるケースがあることを示唆する研究も報告されている。Fujita, et. al.⁵⁾は中国地方の多点で降雨の採取し降雨中の酸性物質の分析を行った結果、硝酸イオン濃度は、それぞれの地点の窒素酸化物濃度に比例した分布を示すことを明らかにした。したがって各地の酸性沈着量を正確に推定するためには、都市部を対象とした酸性沈着量推定モデルの開発が必要不可欠であり、モデル構築の基盤となる都市内部における降雨中の酸性物質の生

広島大学大学院工学研究科社会環境システム専攻 Dept. of Social and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University. 1-4-1 Kagamiyama Higashi-Hiroshima City, Hiroshima

成機構を精査することが重要であると考えられる。そこで本論文においては、広島市内を対象とした降雨中の硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度の多点観測結果を解析することで得られた、対象地域における降雨中の酸性物質の生成機構に関する幾つかの知見について後述する。

2 方法

2.1 降雨採取

広島市の近隣には大竹などの工業都市が存在する。本研究ではこれら他都市からの移流の影響を可能な限り防ぎ、広島市内で生成された酸性沈着物に着目した観測および解析を行うため、北風が卓越する冬季(2003年11-12月)を降雨採取時期として選んだ。降雨採取はFig.1に示された広島市内の4地点(南区宇品町(Ujina)、中区千田町(Senda)、安佐南区西原町(Nishihara)、東区山根町(Yamane))で行い、各採取ポイントで観測期間内において少なくとも5回以上の降雨を採取した。採取された降雨は市販のプラスチック容器に密封し、測定に供するまで暗低温室(約4℃)内に保存した。また測定前には、0.2μmのフィルターで濾過し試料として用いた。

2.2 降雨の分析

(A) 硝酸イオン濃度の分析

硝酸イオンの分析には、TC-NO_x アナライザー(東和化学)を用いた。測定原理は、吸光光度法による代表的な硝酸イオン測定法である銅カドミウム還元法を自動化したものであり、硝酸イオンのみならず亜硝酸イオンに関しても、検出限界が約0.01ppmと高感度の分析が可能である。さらに1検体あたりに必要な測定時間も数分程度であり、測定感度および測定の敏速性の両面で現在主流法のイオンクロマト法よりも優れている。

(B) 硫酸イオンの分析

代表的な降雨中の硫酸イオン分析法として、グリセリンアルコール法とイオンクロマトグラフ法の二種類が挙げられる。イオンクロマトグラフ法はグリセリンアルコール法よりも測定感度に優れ、現在は主流となっているが、検体の測定に長時間を要することが難点である。本研究では測定の敏速性を重視し、比色定量法であるグリセリンアルコール法を採用し、測定に用いる3種類の試薬(グリセリン-アルコール、5N塩酸、塩化バリウム溶液)を予め混合して使用することや、測定波長を400nmにするなどの改良を行い、測定精度や感度の向上を図って測定を行った。

(C) その他

試薬は総て超純水(18MΩ.cm以上)を用いて調製した。また硝酸イオン、硫酸イオン、亜硝酸イオン測定の対象とした標準液は、市販の和光純薬標準溶液(1000ppm)を使用した。その他の使用した試薬は、塩化バリウム二水和物(硫黄酸化物測定用)を除いて、総て特級試薬を用いた。

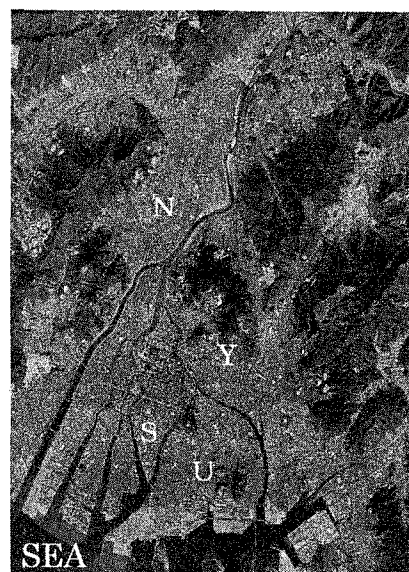


Fig.1 Location of sampling points in the central area of Hiroshima city. U:Ujina, S:Senda, Y:Yamane, N:Nishihara.

3 結果

3.1 各イオンの濃度相関

Fig.2(a)~(c) は4地点で測定された硝酸イオン、亜硝酸イオンおよび硫酸イオンについて、濃度間の関係を示したものである。北村らは³⁾ 広島市を含む全国 29 地点で行われた酸性雨調査結果のデータをもとに、春季(3-5 月)、夏季(6-8 月)、秋季(9-11 月) 冬季(12,1-2 月)に分け、各地の硝酸イオンと硫酸イオンの沈着量を合計し、その比(硝酸イオン/硫酸イオン)を調べたところ、広島市では春季: 0.36、夏季: 0.26、秋季: 0.29、冬季: 0.23 という結果が得られた。しかしながら、広島市内の 11-12 月にかけて行った我々の観測データでは、Fig.2(a)に示されたように、全体的に硝酸イオン濃度が硫酸イオン濃度を上回る結果が得られた。また Fig.2(b)、(c)に見られるように降雨中の亜硝酸イオン濃度は硝酸イオン濃度及び硫酸イオン濃度と比較し、著しく濃度が低いことが明らかとなった。

さらにこれら 3 種類のイオン濃度間の相関性を検討した結果、硫酸イオンと硝酸イオンとの間に $R=0.77(p<0.01)$ の有意な正の相関が認められた (Fig.2(a))。一方、亜硝酸イオンに関しては硝酸イオン、硫酸イオンとも有意な相関は認められなかった。

3.2 クラスタ分析を用いた各イオン濃度の地域相関性

4 地点における硝酸イオン、亜硝酸イオンおよび硫酸イオン測定結果に対しクラスタ分析を行い、各イオンにおける地域相関性を検討した (Fig.3)。Fig.3 に示されるように、硝酸イオン濃度と硫酸イオン濃度のいずれの場合も千田町(S)、宇品町(U)においては降雨中の濃度変化に共通性が高く近接したグループと位置づけられた。さらに山根町(Y)がこれらの 2 地域と高い相関を示す一方で、西原町(N)は他の地域と最も低い相関を示した。このように硝酸イオンと硫酸イオンに関しては、対象地域内の降雨中に共通した地域特性のパターンが得られた。一方、亜硝酸イオン濃度に関しては、これら二種のイオンとは異なるクラスタ分布を示し、硝酸イオンや硫酸イオンとは異なる地域特性を示すことが明らかになった。

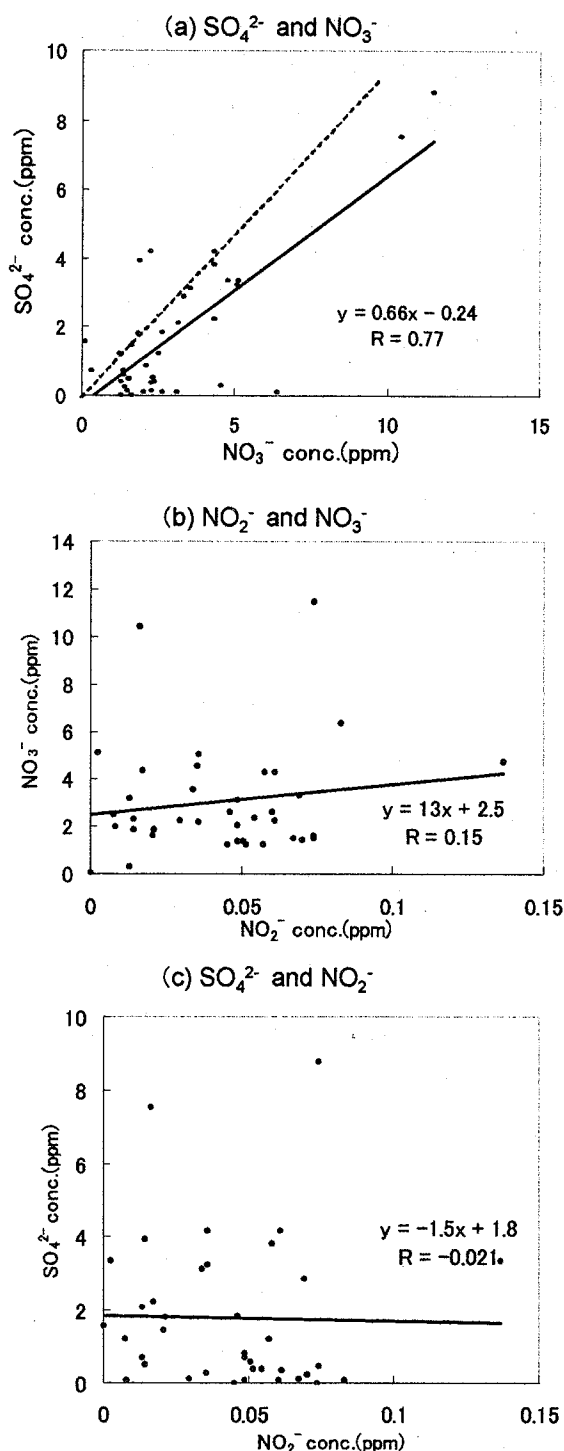


Fig.2 The correlation of acid anion concentration in rainwater.

4 考察

4.1 降雨中の酸性物質の発生源

北村らは既存の第一次酸性雨対策調査結果において、北西の季節風が卓越する冬季の日本海側と西日本において、降雨中の硫酸イオン濃度が硝酸イオン濃度を大きく上回る傾向をつかんだ。よって大陸由来の酸性沈着物は、硫酸イオンの含有率が硝酸イオンと比較して高いと考えられる。しかしながら本研究では Fig.2(a)から明らかなように、全体的に硝酸イオン濃度が硫酸イオン濃度を上回る結果が得られた。したがって本研究で計測された降雨中の酸性物質に対しては、少なくとも大陸からの越境汚染に由来する寄与は小さいと考えられる。さらに本研究で計測された降雨中の酸性物質の発生源のエリアを限定する目的で、千田町近くの環境測定局で一時間毎に経時測定されている風向データを用い、対象期間の風向出現頻度を調査した。Fig.4 に示された結果から明らかなように、測定期間における風向の大部分は北寄りであり、南寄りの風向の出現率は極めて低かった。また Fig.4 には示されていないが、降雨時に限定した風向出現頻度も同様に北東が卓越する傾向が得られた。広島市の南側には呉市や大竹市などの工業都市が存在するが、北側には目立った工業地域および市街地は見当たらない。したがって、本研究で計測された降雨中の酸性沈着物は大陸や近隣都市からの移流よりも、広島市内で生成された寄与が大部分を占める可能性が高いと考えられる。この結果は、局所的な都市環境内においても降雨中の酸性物質が生成され得ることを示しており、酸性雨の要因などを検討する上で重要な知見と考えられる。

Fig.2(a)および Fig.3 に示されるように、硝酸イオンと硫酸イオンは濃度間の高い相関性のみならず、地域特性のパターンにおいても類似性が高いことが示された。これらの結果をもたらしした要因の一つとして、対象地域における硝酸イオンと硫酸イオンの発生源の共通性が挙げられる。このことを検証するためには、今後、広島市における両イオンの前駆物質である窒素酸化物と硫黄酸化物等についての詳細な発生量調査を行うことが必要であると考えられる。

4.2 硝酸イオンの生成機構

一般環境中における硝酸イオンの生成機構は多数報告されているが、その中で主要となる反応を抽出することが、酸性沈着量推定シミュレーションモデルを構築する上では本質的に重要となってくる。

硝酸イオンは、窒素酸化物が降雨へ取り込まれることによって生成されることが知られている。しかしこの反応の降雨中の硝酸イオンの生成機構としての重要性に関しては、統一的な見解が存在しないのが現状

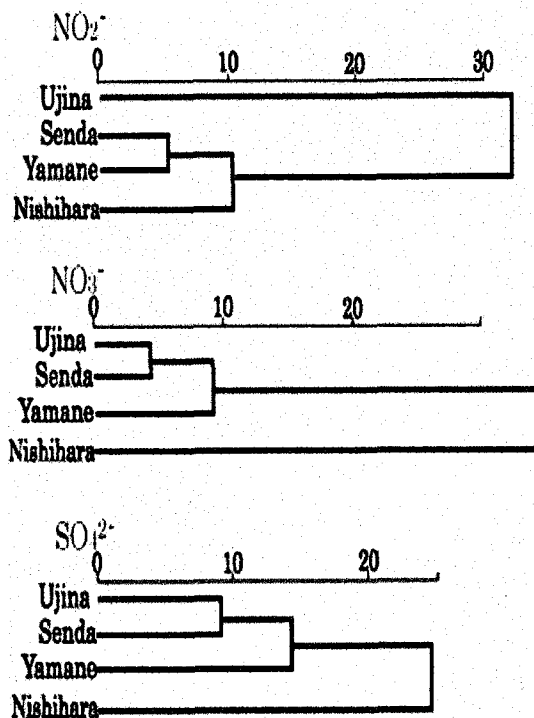


Fig.3 Cluster analysis of acid anions in rainwater

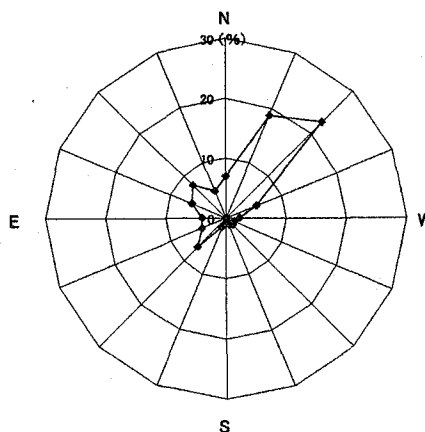
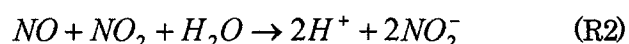
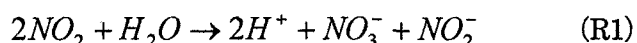


Fig.4 Wind-rose diagram in Hiroshima city during experimental period

である。例えば、池田らが開発した酸性沈着量推定シミュレーションモデルでは、窒素酸化物の降雨への取り込みを降雨中の硝酸イオンの生成過程の一つとして考慮しているが、Lee らは⁷⁾ 反応速度論に基づいた解析により、窒素酸化物の降雨および雲水への取り込みは降雨中の硝酸イオンの重要な生成過程に成り得ないとの結論を得ている。窒素酸化物は水に溶解すると、次のような反応により硝酸イオン以外にも亜硝酸イオンが生成される。R1 の反応からは硝酸イオンと同時に亜硝酸イオンが生成される。また、一般環境中では、R1、R2 の反応により生成された亜硝酸イオンは、主に溶存しているオゾンにより硝酸イオンへ変換される。



以上のことから、降雨へ取り込まれた窒素酸化物を介した硝酸イオンの生成には、全般に亜硝酸イオンが関わっている。しかしながら、Fig.2(b)に示されるように亜硝酸イオンと硝酸イオンの濃度間には有意な相関が認められず、さらに Fig.3 のクラスター分析の結果から、両者の地域特性のパターンも異なることが示された。したがって、窒素酸化物の降雨への取り込みは、本研究で計測された降雨中の硝酸イオンの主要な生成過程ではないと考えられる。この結果は降雨中の硝酸イオンに関する数値シミュレーション作成において、極めて有用な知見となると考えられる。

5 結言

広島市中心部を対象とし、降雨中の亜硝酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの多点観測を行い計測データを解析することで、広島市内の酸性沈着物の生成機構に関する以下の知見が明らかとなった。

計測された硝酸イオン濃度は、概ね硫酸イオン濃度を上回ることや、測定期間中の風向出現頻度のデータの解析結果より、本研究で計測された酸性沈着物は主に広島市内で形成され、大陸からの越境汚染に由来する寄与は小さいものと考えられる。このことから、局所的な都市環境内においても降雨中の酸性物質が生成され得ることが示された。降雨中の各イオン間の相関性およびクラスター分析を用いて各イオンの地域相関を検討した結果、硝酸イオンと硫酸イオンは濃度間の相関および地域的類似性のいずれも高いことが示され、これは広島市内における両者の発生源に共通性があることを示唆しているものと思われる。一方、亜硝酸イオンはどのイオン種とも有意な相関が認められず、また硝酸イオン、硫酸イオンとも、異なる地域相関のパターンが示された。これらの結果より、亜硝酸イオンが係わる窒素酸化物の降雨への取り込み過程は、降雨中硝酸イオンの生成過程として重要でないことが示された。

6 謝辞

硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの分析にあたり、ご協力いただいた県立広島女子大学の石永政隆教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 山本浩平, 吉田知央他 : 東アジア地域における自然, 人為起源の硫黄化合物からの沈着量推定, 大気環境学会誌, 第 35 巻, pp.21-35 (2000)

- 2) 市川陽一, 藤田慎一, 池田有光: 東アジアを対象としたトラジェクトリー型モデルによる硫酸イオンの湿生沈着の解析, 土木学会論文集, 497/11-28, pp.127-136 (1994)
- 3) 北村守次, 加藤拓起他: わがくにの酸性雨のpHとその頻度分布パターン, 日本化学会誌, Vol.6, pp.913-919 (1990)
- 4) 藤田慎一: 九州北西海域における硫黄化合物の濃度と沈着量, 大気汚染学会誌, 第25巻, pp.155-162(1990)
- 5) Fujita, S., and Kawaratani, R.K.: Wet deposition of sulfate in the inland sea region of Japan, J. Atmos. Chem., Vol.7, pp.59-72 (1988)
- 6) 池田有光, 東野晴行他: 東アジアを対象とした酸性降下物の沈着量推定, 大気環境学会誌, 第32巻, pp.116-135 (1997)
- 7) Lee, Y.-N., and Schwartz, S.E.: Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and sulfate liquid water, J. Geophys. Res., Vol.86, pp.11971-11983 (1981)