

34. Asian Dust 由来の降水中重炭酸イオンについて

Hydrogen Carbonate in precipitation derived from Asian Dust

野口 泉*・原 宏**
Izumi Noguchi*, Hiroshi Hara**¹

ABSTRACT: In an attempt to identify the ionic imbalance, hydrogen carbonate, HCO_3^- (bicarbonate), was determined together with the commonly determined nine major ions because the imbalance was frequently encountered in the chemical analysis of samples with high pHs. Titration method was applied for the determination to the samples with pH higher than 5.6. These samples amounted to 102 of the 1,536 samples collected in Hokkaido, Northern Japan, from April 1998 to December 2002. Of the 102 samples, 74 (Group A) showed an acceptable ion balance without including HCO_3^- . In the other 28 (Group B), however, inclusion of HCO_3^- successfully improved the ion balance. These results suggested that HCO_3^- was a potential candidate for explaining the imbalance. The hydrogen carbonate concentrations showed a strong correlation with the corresponding non-sea salt calcium (nss-Ca^{2+}) concentrations, which implied that HCO_3^- was derived from calcium carbonate particles incorporated into falling raindrops or cloud droplets. For Group A, the relationship between HCO_3^- and the nss-Ca^{2+} concentration was very similar to that for commonly suspended particles in Hokkaido. On the other hand, Group B exhibited a stronger but significantly different correlation. To the samples of Group B, a back trajectory analysis was applied to demonstrate that the samples were associated with aerosol travelling from Northern China or Mongolia.

KEY WORDS: bicarbonate, precipitation chemistry, alkaline aerosol, East Asia

1 はじめに

環境モニタリングにおいては、データの精度管理は極めて重要である。降水化学においても陽イオンと陰イオンのバランス（イオンバランス）がとれていることを用い、測定された成分のイオンバランスを算出し、測定結果の精度を確認している。多くの場合、降水成分のイオンバランスは 9 つの主要イオン (H^+ (pH), SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 及び K^+) のみでほぼ決定される (EANET, 2000; JME, 2001)。しかし、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET) における 1998-2001 年の結果では、西安やモンゴルのウランバートル、テレルジなどの地点におけるデータセット（これらの地点はアルカリ土壤に覆われた地域で pH も高い）では、イオンバランスの基準が満たされず、精度が低い可能性があるとして注釈（フラッグ）が付けられた (EANET, 2000; 2001; 2002)。しかし、これらの調査機関では精度管理調査による人工試料の分析では良好な結果が出ていることから、イオンバランスに対する未測定成分の影響があると考えられた。一方、北海道では高 pH (pH5.6 以上) の降水試料においては、重炭酸イオン (HCO_3^-) を加えて評価することによりイオンバランスの基準が達成される例が報告されている (Noguchi *et al.*, 1995)。しかし、環境省によるモニタリングネットワーク (JADS) におけるマニュアル及び EANET におけるマニュアルにおいても HCO_3^- はあまり重要視されず、通常の測定項目には含まれていない (JME, 2001; EANET, 2000)。

以上のことから、JADS 局及び EANET 局を含む北海道で採取された降水試料を基に、 HCO_3^- のイオンバランスへの影響を検討するとともに、その原因を考察した。

*北海道環境科学研究センター Hokkaido Institute of Environmental Sciences, Kita-19 Nishi-12, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan

**東京農工大学 Field Science Centre, Tokyo University of Agriculture and Technology Saiwaicho 3-5-8, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

表1 環境省及び東アジア酸性雨モニタリングネットワークによるイオンバランス基準外の28試料

Sample	Site	Collection Start Date	Collection Finish Date	Collection days	Precipitation mm	R1 %	pH	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺ neq ml	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	H ⁺
Bulk1	Hidaka	18-Sep-98	22-Oct-98	34	291.6	13.2	5.73	30.7	ND	14.3	72.9	71.5	8.3	17.7	0.8	13.4	1.9
Bulk2	Otaru	29-Sep-98	16-Oct-98	17	53.8	24.8	6.96	97.7	10.9	30.8	76.4	64.1	15.8	1.7	6.2	108.2	0.1
Bulk3	Otaru	16-Oct-98	30-Oct-98	14	55.6	8.8	6.65	59.3	6.1	35.4	195.8	166.6	35.1	3.9	6.5	70.7	0.2
Bulk4	Otaru	30-Oct-98	12-Nov-98	13	77.3	16.4	6.54	111.0	15.5	57.7	152.0	128.4	31.9	4.4	15.0	133.3	0.3
Bulk5	Otaru	24-Apr-99	28-Apr-99	4	4.9	19.7	7.17	176.0	30.6	101.5	170.0	158.5	42.0	6.4	39.9	203.1	0.1
Bulk6	Otaru	02-May-01	09-May-01	7	7.1	41.8	7.29	236.9	41.9	90.0	13.7	11.0	12.6	3.9	44.3	283.2	0.1
Bulk7	Rishiri	22-May-01	19-Jun-01	28	120.5	9.4	6.88	94.1	28.7	142.6	210.2	176.6	65.4	12.6	31.5	174.2	0.1
Bulk8	Rishiri	19-Jun-01	17-Jul-01	28	95.6	11.4	7.12	146.8	18.9	161.8	299.5	280.2	71.6	24.0	18.8	208.8	0.1
Bulk9	Sapporo	06-Aug-01	13-Aug-01	7	2.2	11.2	6.36	32.5	14.2	32.5	25.1	16.9	7.9	2.5	3.0	59.0	0.4
Bulk10	Sapporo	18-Mar-02	25-Mar-02	7	13.5	19.1	6.52	130.2	23.7	99.1	171.0	156.8	53.5	13.6	19.5	188.6	0.3
Bulk11	Sapporo	04-Mar-02	01-Apr-02	28	34.9	14.3	6.38	110.1	38.0	124.3	173.8	148.4	50.5	9.8	51.3	188.4	0.4
Bulk12	Sapporo	22 Apr 02	30 Apr 02	8	16.7	11.5	6.00	27.2	22.8	38.3	46.4	33.0	12.5	3.2	6.5	79.2	1.0
Wet1	Sapporo	26-Apr-99	30-Apr-99	4	2.0	9.4	6.59	84.3	20.3	100.6	165.1	141.2	36.4	5.5	54.8	107.1	0.3
Wet2	Sapporo	18-Mar-02	25-Mar-02	7	18.0	24.2	6.34	108.5	14.8	54.5	99.2	87.2	34.9	7.7	14.3	131.1	0.5
Wet3	Sapporo	15 Apr 02	22 Apr 02	7	4.8	8.7	6.17	35.1	34.2	89.1	90.9	81.1	29.7	6.5	40.5	96.7	0.7
Wet4	Sapporo	06 May 02	13 May 02	7	2.7	8.1	5.86	5.9	15.1	52.7	117.0	124.6	22.4	5.2	38.2	25.6	1.4
Wet5	Sapporo	24 Jun 02	01 Jul 02	7	1.9	10.8	5.97	14.0	18.4	38.6	26.8	23.8	6.9	2.8	50.3	19.1	1.1
Wet6	Rishiri	01 Apr 02	02 Apr 02	1	2.3	9.9	6.54	192.1	91.0	413.1	305.3	475.3	89.2	27.0	134.0	261.6	0.3
Wet7	Rishiri	08 Apr 02	09 Apr 02	1	1.7	9.8	6.76	115.7	89.6	214.1	193.9	152.2	73.2	14.5	100.4	264.9	0.2
Wet8	Rishiri	16 Apr 02	17 Apr 02	1	15.2	15.9	6.65	16.9	9.7	24.8	10.8	11.2	7.2	1.2	11.5	31.0	0.2
Wet9	Tomakomai	07-Jan-02	14-Jan-02	7	6.3	8.8	5.94	14.7	12.1	19.0	16.1	19.6	4.5	3.2	3.1	24.8	1.1
Wet10	Tomakomai	25-Feb-02	04-Mar-02	7	5.1	10.0	6.15	25.0	30.9	52.1	35.0	55.8	17.4	6.2	21.4	42.8	0.7
Wet11	Tomakomai	11-Mar-02	18-Mar-02	7	16.1	10.4	6.10	26.1	23.3	52.4	67.7	69.9	22.1	4.5	26.0	53.6	0.8
Wet12	Tomakomai	15 Jul 02	22 Jul 02	7	18.6	12.9	6.20	35.2	26.9	41.6	15.9	10.8	7.4	10.7	75.7	4.1	0.6
Wet13	Moshiiri	11 Mar 02	18 Mar 02	7	15.9	8.8	5.86	46.6	42.0	94.3	132.3	135.6	33.7	8.0	66.4	75.0	1.4
Wet14	Moshiiri	18 Mar 02	25 Mar 02	7	9.6	19.1	6.58	281.2	65.4	175.7	321.2	321.3	94.0	23.9	54.5	334.2	0.3
Wet15	Moshiiri	01 Apr 02	08 Apr 02	7	8.0	11.0	6.12	45.7	48.3	111.3	20.4	35.6	21.8	5.0	74.7	86.6	0.8
Wet16	Moshiiri	08 Apr 02	15 Apr 02	7	11.1	18.5	6.13	108.0	55.8	114.7	87.9	84.4	42.8	9.7	60.2	177.5	0.7

R1: (Cation sum-Anion sum)/Ion sum (Ion balance of 9 major ions)

: Short term sampling (<weekly sampling)

2 調査方法

HCO₃⁻の測定対象試料は、北海道において1998年4月～2002年12月に採取された1536試料中の102試料(pH5.6以上で、通常の分析後、30ml以上の試料が残ったもの)である。降水試料は降水時開放型採取装置あるいは常時開放型採取装置を用い、日単位、週単位あるいは月単位で採取された。採取後は可能な限り速やかに分析を行っているが、止むを得ない場合は冷蔵庫あるいはクーラーボックス内に試料を保存している。pHはpHメーター(実験室型HS-30S, DKK TOA Co.)で、電気伝導率は電気伝導率計(実験室型CM-30V, DKK TOA Co.)で測定し、主な陰イオン(SO₄²⁻, NO₃⁻及びCl⁻)及び陽イオン(NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺及びK⁺)は、ろ過後、イオンクロマトグラフ法(model DX-500, Dionex Co.)により測定を行った。なお、この後はH⁺を含む6種陽イオンの和を(C: Cation sum)と、3種陰イオンの和を(A: Anion sum)と示すこととする。

HCO₃⁻の測定に当たってはpH4.8アルカリ度の測定に用いられる滴定法(硫酸0.005 mol l⁻¹使用)を用いた。この他にもHCO₃⁻の測定方法は、グラジエントイオンクロマト法、塩化カリウム滴定法(Granat, 2001)、燃焼酸化-赤外吸収法(Noguchi *et al.*, 1995)及び特殊カラムによる液体クロマトグラフによる方法(Fukuzaki, 2003)などがあるが、本研究ではグラジエントイオンクロマト法との比較検討結果から、水質調査で一般的に用いられ、EANETにおける水質調査マニュアルにも示されているアルカリ度法を用いた(EANET, 2000)。本方法は極めて簡易であるが、30ml以上の試料量が必要とする(Noguchi and Hara, 2001)。アルカリ度法によるHCO₃⁻の測定に際しては自動滴定装置(HIRANUMA Reporting Titrator COMTITE-101)を用いている。

HCO₃⁻濃度は以下の式から求められる(Noguchi and Hara, 2001; 2002)。

$$[\text{HCO}_3^-] = f \cdot a / V + [\text{H}^+] - 15.85(V + a) / V$$

[HCO₃⁻] : HCO₃⁻濃度(neq ml⁻¹), f : 硫酸濃度(neq ml⁻¹), a : 硫酸滴定量(ml), V : 降水試料量(ml), [H⁺] : 降水試料の初期H⁺濃度(neq ml⁻¹)

3 結果

HCO_3^- 濃度を測定した 102 試料の内、 HCO_3^- を含まない主要 9 イオン成分のみでイオンバランスが JADS 及び EANET の基準内を示した 74 試料（グループ A）と HCO_3^- を含まなければ基準内にならなかった 28 試料（グループ B）に分けられた（表 1 参照）。これら 28 試料は図 1 に示すように数 10～数 100km 離れた道内各地でみられ、個別の地域的特徴に起因するものではないと考えられた。

JADS 及び EANET においてはイオンバランスが基準外となった場合に大気中の CO_2 の溶解込みを考慮した評価方法が以下のようにマニュアルに示されている。

$[\text{HCO}_3^-] (\text{neq/ml}) = 1.24 \times 10^{-(\text{pH}-5.35)}$ (JME, 2001; EANET, 2000).

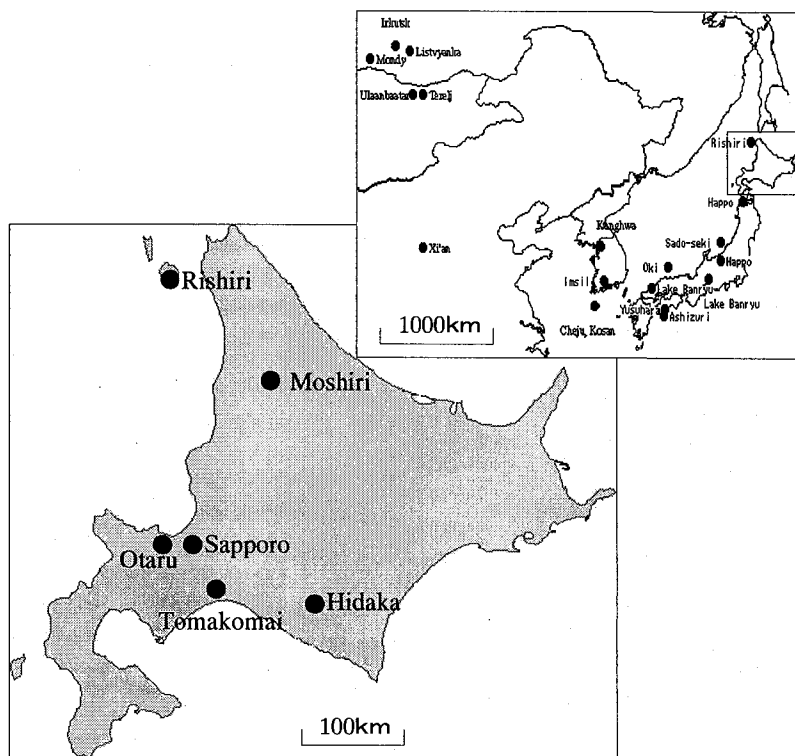


図 1 調査地点

しかしながら、この評価方法による HCO_3^- 濃度は、図 2 に示すように、イオンバランスの不一致 (C-A) を十分説明することは出来なかった。一方、本研究において測定された HCO_3^- 濃度を用いた場

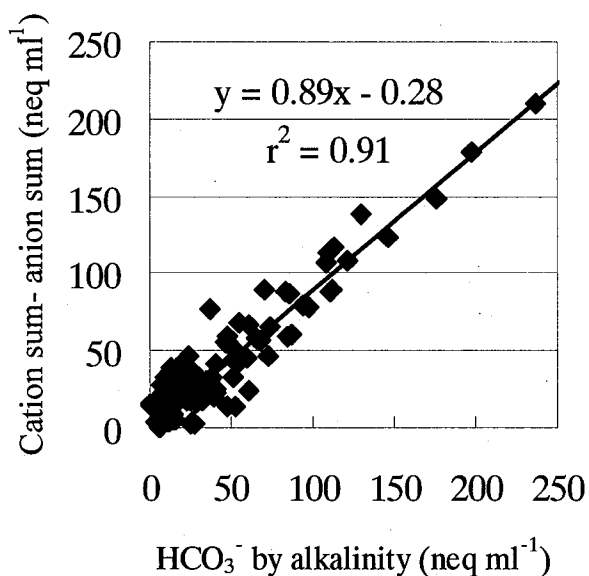


図 2 大気中二酸化炭素の溶解込みによる重炭酸イオン濃度と陽イオン和、陰イオン和の濃度差 (C-A) との関係

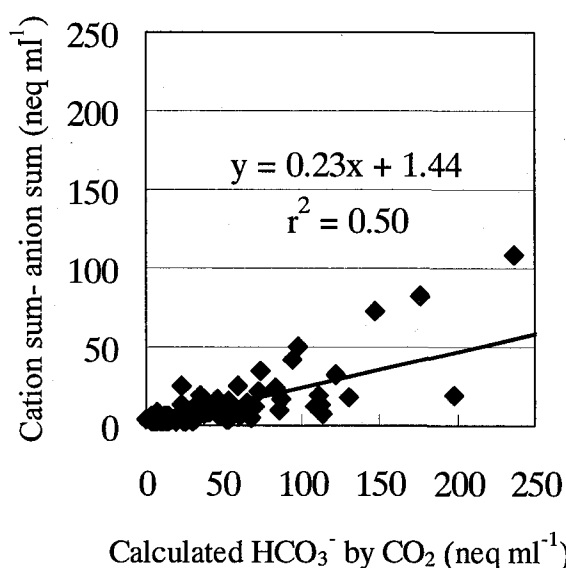


図 3 アルカリ度法により測定された重炭酸イオン濃度と陽イオン和、陰イオン和の濃度差 (C-A) との関係

合、図 3 に示すように、 HCO_3^- 濃度によりイオンバランスの不一致 (C-A) を十分説明することが可能となった。

4. 考察

測定した HCO_3^- と nss-Ca^{2+} 濃度との関係を図 4 に示す。ここで、前述したグループ A とグループ B において、それぞれ正の高い相関が認められた ($r^2=0.65$ 及び 0.88)。また、 $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ 比に相当する回帰直線の傾きはグループ A で 0.20 であるのに対し、グループ B では 0.75 と大きかった。

1990 年代に北海道内で得られたエアロゾル試料における同様の散布図を図 5 に示す。ここでは (C-A) 濃度差を HCO_3^- 濃度の代わりに用いている。これは土壤あるいは道路ダストなどのアルカリダストに多く含まれる CaCO_3 の影響により、

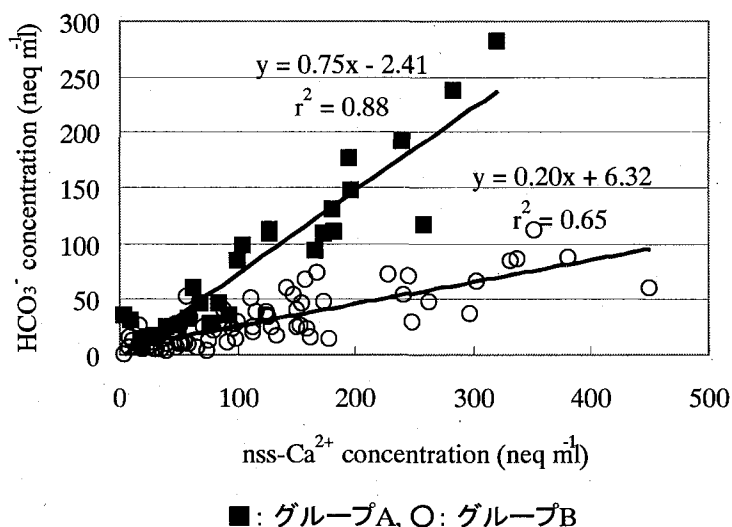
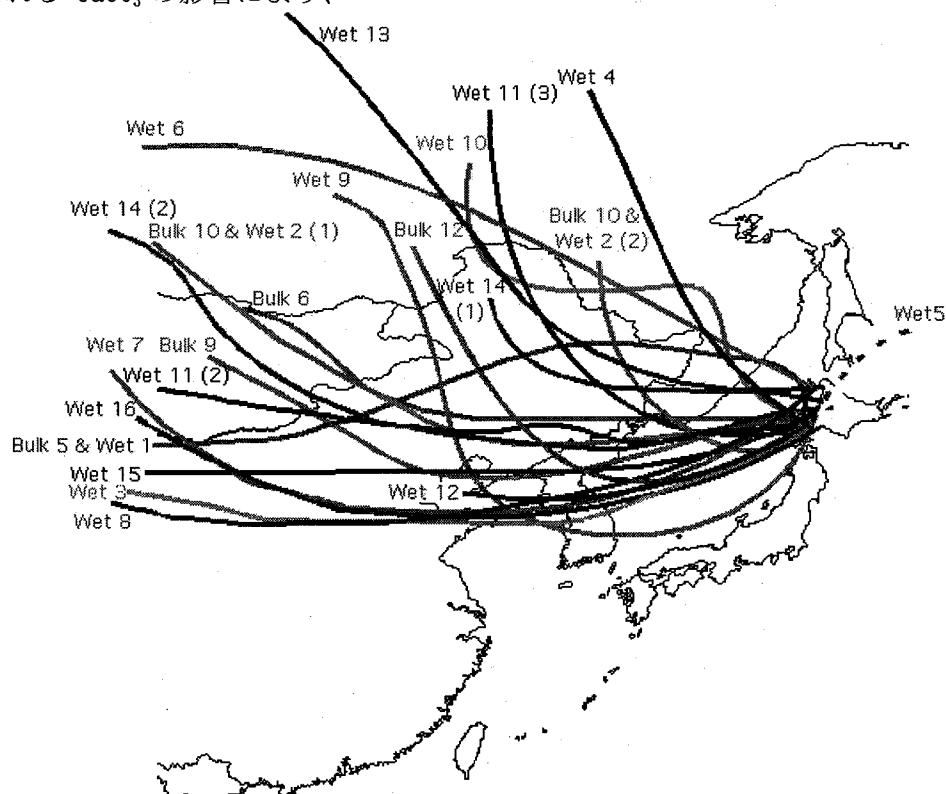


図 4 非海塩由来カルシウムイオン濃度とアルカリ度法により測定された重炭酸イオン濃度との関係



Backward trajectories (72h) using FNL Meteorological Data at NOAA web site

図 6 グループ B における後方流跡線解析

(NOAA の Hybrid Single-Particle Lagrangian-Integrated Trajectory Model 及び FNL meteorological data による) [<http://www.arl.noaa.gov/ss/models/hysplit.html>]

(C-A) 濃度差が HCO_3^- 濃度に相当することが報告されていることによる (Noguchi *et al.*, 1995)。この回帰直線の傾きは前述のグループ A における傾きに近く、グループ A の試料は、道内のローカルなアルカリダストの影響を主に受けたものと考えられた。

一方、グループ B は異なる発生源の影響を受けたことが考えられた。そこで、採取期間が比較的短く、採取された主な降水の採取開始日時が特定できる試料 (表 1 参照) について後方流跡線解析を行った。後方流跡線解析においては、NOAA で提供している Hybrid Single-Particle Lagrangian-Integrated Trajectory Model 及び FNL meteorological data を用いた (NOAA, 2002)。流跡線は採取地点上空の 1500m を開始高度とし、3 日前まで遡った。その結果、図 6 に示すように、流跡線のほとんどは、中国北東部及びモンゴルなどを通過してきたことを示した。これらの地域は、黄砂などの CaCO_3 を豊富に含む Asian dust の起源として知られている。

さらに、図 5 に示すように、顕著な黄砂現象が観測された時期に北海道内のバックランド地域 (母子里) で採取されたエアロゾル成分の nss-Ca^{2+} 濃度と (C-A) 濃度差における回帰直線の傾きは 1.12 と一般的な北海道のエアロゾル成分の場合の傾き (0.21) と比べてかなり大きかった。すなわち、後方流跡線解析の結果、及び前述のグループ B における HCO_3^- 濃度と nss-Ca^{2+} 濃度の回帰直線の傾き (0.75) が大きかったことから、グループ B の降水成分は Asian dust の影響を受けた可能性が高いと考えられる。

5. 結論

北海道において 1998 年 4 月～2003 年 12 月に得られた 1536 試料中、pH5.6 以上である 102 試料において、滴定法により HCO_3^- を測定し、その挙動について検討した結果、降水成分におけるイオンバランスが基準外となる場合は、 HCO_3^- が原因となることがアルカリ度法による HCO_3^- の測定により認められた。また HCO_3^- は nss-Ca^{2+} と強い相関が認められ、その比の解析及び後方流跡線解析の結果から、イオンバランスが基準外となる場合の HCO_3^- の起源は CaCO_3 を豊富に含む Asian dust に由来する可能性が高いことが示された。

謝辞

筆者らは本論文執筆に際し、コメントとアドバイスを頂いたストックホルム大学の Lennart Granat 教授に深く感謝します。また、母子里における降水、エアロゾル試料採取に協力していただいた北海道大学北方生物圏フィールド科学センター森林圏ステーションのスタッフ、道内におけるエアロゾルデータを提供して頂いた元北海道環境科学研究センターの松本寛博士に感謝申し上げます。

追記

本稿は著者の「Ionic imbalance due to hydrogen carbonate from Asian Dust, *Atmospheric Environment*, 38, 6969-6976 (2004)」の一部を補訂・改稿したものである。

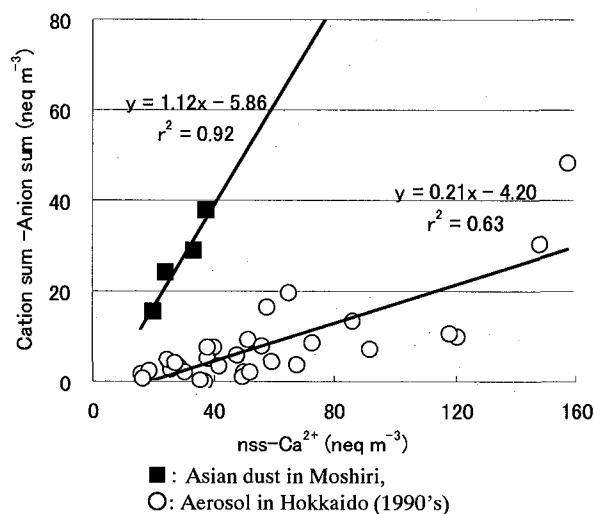


図 5 水溶性エアロゾル成分における非海塩由来カルシウムイオン濃度と陽イオン和、陰イオン和の濃度差 (C-A) との関係

参考文献

- Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET), 2000. Technical Documents for Wet deposition Monitoring in East Asia.
- Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET), 2000. Technical Documents for Monitoring on Inland Aquatic Environment in East Asia.
- Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET), 2000. Report on the Acid Deposition Monitoring of EANET during the Preparatory Phase.
- Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET), 2001. Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2000.
- Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET), 2002. Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2001.
- Fukuzaki, N., Khodzher, T., V., Hara, H., 2003. Quality Control of Chemical Analysis in Acid Deposition Monitoring Improvement in Ion Balance by the Hydrogencarbonate Determination. Proceeding of 8th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, 130.
- Granat, L., 2001. Some Notes on the Determination of HCO_3^- in Rainwater. *Private communication*.
- Granat, L., Das, S., N., Tharkur, R., S. and Rodhe, H., 2001. Atmospheric Deposition in a Rural area in India –Net and Potencial Acidity-. Water, Air, and Soil Pollution, 130, 469-474.
- NOAA website, 2002. Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model Version Updated: 04 November 2002, (URL:<http://www.arl.noaa.gov/ss/models/hysplit.html>).
- Noguchi, I., Kato, T., Akiyama, M., Otsuka, H., Matsumoto, Y., 1995. The Effect of Alkaline Dust Decline on the Precipitation Chemistry in Northern Japan. Water, Air and Soil Pollution, 85, 2357-2362.
- Noguchi, I., 1999. Acid Deposition in the Northern Far East. Oxidants/Acidic Species and Forest Decline in East Asia, 43-46.
- The Northern Forum, 2002. Environmental Research and Monitoring of the Atmosphere and Oceans Project, Report of Joint Monitoring of Acid Rain.
- 環境省(JME), 2001. 湿性沈着モニタリング手引書.
- 野口泉、原宏, 2001. 重炭酸イオンのイオンバランスに対する影響(1). 第42回大気環境学会, 362.
- 野口泉、原宏, 2002. 重炭酸イオンのイオンバランスに対する影響(2). 第43回大気環境学会, 378.