

富山と名古屋における降水中窒素同位体比の季節変化 および起源について

西島 好美

酸性雨は、工場の煙や自動車の排気ガスに由来する硫酸や硝酸が原因である。硫酸についてはその起源の解明が進んでいるが、硝酸の研究例は極めて少ない。そこで、本研究では富山と名古屋の降水の NO_3^- イオンの窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) について、季節変化を明らかにし、その結果から硝酸の起源を解明することを目的とした。富山大学で 2005 年 3 月 23 日～12 月 9 日の期間降水を採取し、49 試料を得た。同様に名古屋でも 8 試料を得た。これらの降水について電気伝導度、pH、主要化学成分、安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{15}\text{N}$) を測定した。

富山及び名古屋の $\delta^{15}\text{N}$ は $-7.8\sim+1.7\text{‰}$ の広い範囲に分布し、冬季に高く（平均 -0.9‰ ）夏は低い値（平均 -6.0‰ ）を示す傾向が認められた。富山では冬季に大陸から硫酸が輸送されることがよく知られている。そこで硝酸についても、大陸からの輸送の有無を検討したが、冬季における大陸からの $\delta^{15}\text{N}$ 値の高い硝酸の寄与は認められなかった。そこで、 $\delta^{15}\text{N}$ の変化は、 NO_x から HNO_3 になる過程で起きているのではないかと考え、硝酸生成過程に注目した。

硝酸は OH ラジカルなど大気中の光化学反応で生成した酸化物と NO_x の反応によって生じる。この OH ラジカルは紫外線 (UV) により生成されることから、UV 量と $\delta^{15}\text{N}$ の関連を見た。その結果、UV が低いと $\delta^{15}\text{N}$ は高くなる負の相関を示した。降水採取当日～前々日の UV を用いて、様々な期間の UV 量と $\delta^{15}\text{N}$ との相関関係を検討したところ、当日の UV と $\delta^{15}\text{N}$ の相関係数が低い ($R^2=0.35$) のに対し、前日・前々日との相関係数は高い値 ($R^2=0.58$) を示した。これより硝酸は、降水当日より、前日・前々日に生産されるものが多いと示唆された。 $\delta^{15}\text{N}$ と UV 量に負の相関が見られた理由とし、 NO_2 から硝酸が出来る時、 ^{15}N は選択的に硝酸に取り込まれるが、UV 量が多くなると、OH ラジカル量も多くなり、 NO_x から HNO_3 の変換率が高くなり、それに伴い $\delta^{15}\text{N}$ も低下すると考えられる。 NO_x の HNO_3 への変化割合と $\delta^{15}\text{N}$ の関係について 2 つのモデルをたて計算した所、その結果は両モデル共に測定結果と同じ傾向が見られた。また、 $\delta^{15}\text{N}$ の値から NO_x の HNO_3 へ変化率は $70\sim90\%$ であることがわかった。

また、名古屋の $\delta^{15}\text{N}$ は富山より 2.0‰ 程度高い値を示した。両地点の NO_3^- 濃度、UV 量は同程度だが、名古屋の NO_x 濃度は約 2 倍であった。名古屋で硝酸が生成する時、同じ UV 量に対し、 NO_x が倍も多いため、名古屋では全 NO_x に対して硝酸となる割合が小さいので $\delta^{15}\text{N}$ が高い値を示したと考えられる。

これらの結果から、降水中の硝酸の起源は、地元起源であると考えられた。また季節変化は NO_x から HNO_3 の変化率に大きく結びつくことが分かった。