

学位論文要旨

学位論文題目：

富山の降水における塩化水素と硝酸の起源に関する研究

- 塩素および窒素同位体からみた酸性物質形成メカニズム -

**Origin of hydrochloric and nitric acids in precipitation at Toyama, Japan:
Mechanism of acid materials formation based on chlorine and nitrogen
isotopes**

申請者名： 呉 佳紅

世話専攻： 地球生命環境科学専攻

世話教官： 佐竹 洋

学位論文要旨：

降水は大気中の種々の化学成分を取り込むため、その組成は大気中で発生する環境問題を知る重要な指標となり得る。環境問題のうち、人間生活に大きな影響を与えているのが酸性雨である。日本の酸性雨の主要な原因物質は硫酸であり、従来から数多くの研究が行われてきた。しかし、酸性雨の原因物質は硫酸ばかりではなく、硝酸もまたその1つである。実際に富山のような日本海側の地域でも硝酸は硫酸の半分程度であり、第二の酸性雨原因物質となっている。しかしわが国の場合、特にその日本海側の地域では、硝酸についての研究はそれほど行われていないのが実情であるが、酸性雨を研究するにあたっては、硝酸の発生源や生成機構などの解明を避けて通ることは出来ない。また、酸性雨の第三の原因物質として、最近塩酸が注目されている。従来、塩化物イオンは海塩に由来するものと考えられてきた。近年、大都市圏では降水の塩化物イオンとナトリウムイオンの比 (Cl/Na 比) が海塩比よりも高く、塩化物イオンの一部が塩酸に由来する事が示唆された。さらに富山においても、Cl/Na 比が海塩

より大きい場合と小さい場合の、両方がある事がわかってきた。このように、富山においても過剰塩素の存在の可能性があり、その挙動を検討する事が必要になってきた。

以上のような研究の必要性から、本研究では、降水の塩素同位体比と窒素同位体比を測定し、大気中における塩化水素や硝酸の形成メカニズムやその挙動を明らかにすることを目的とした。また降水の塩素同位体比を測定するため、塩素同位体比測定法の検討を行った。

塩素同位体比の測定を実現するために、塩化メチルを測定試料とした安定同位体比質量分析計による方法を検討した。この方法では、塩化物イオンを塩化銀として回収し、塩化銀とヨウ化メチルを反応させて塩化メチルを作成する。その後、真空ラインを用いて塩化メチルをヨウ化メチルから分離・精製し、質量分析計で同位体比を測定する。この測定の過程について一連の検討を行った結果、塩化物イオンから作成した塩化銀の形状が、塩化メチルの収率や $\delta^{37}\text{Cl}$ 値に大きな影響を及ぼすことが判明した。小さい粒径の塩化銀を得るため、試料溶液に1N硝酸を加えてイオン強度を高くし、高濃度(0.1 N)の硝酸銀溶液を用いて塩化物イオンを沈殿させた。その結果、塩化物イオンの回収率は98~100%であり、塩素同位体比は $-5.30 \pm 0.09\text{‰}$ ($n = 3$)とわけて均一であった。また2,2,4-トリメチルペンタンを寒剤とした、二重管式封入型トラップで2回分離操作を行うことにより、塩化メチルをほぼ100%ヨウ化メチルから分離回収できた。分離操作前後での $\delta^{37}\text{Cl}$ の差は $0.0 \pm 0.04\text{‰}$ 以下であり、こうして分離操作法を確立することができた。また測定に必要な塩素の最低量は $13 \mu\text{mol}$ であり、全過程での精度は $\pm 0.09\text{‰}$ (1σ)であることを確認した。

降水の塩化物イオンの挙動を研究するために、2003年6月から2004年6月の1年1ヶ月間、富山で降水の採集を行った。その塩化物イオン濃度は冬に高く、夏に低い季節変化を示した。 Cl/Na 比はCl濃度の高い冬季には海塩の1.8に近いが、濃度の低い夏季には0.6~3.7と海塩比より大きい場合と小さい場合があった。一方、降水の $\delta^{37}\text{Cl}$ 値は $+0.12 \sim +2.35\text{‰}$ であり、海塩の0‰より大きかつ

た。 $\delta^{37}\text{Cl}$ 値と $(\text{Cl}/\text{Na})_{\text{降水}} / (\text{Cl}/\text{Na})_{\text{海塩}}$ 比 (降水/海塩比) の関係を見たところ、降水/海塩比が 1 より小さい降水では負の相関を示した。この事から Cl/Na 比が海塩より小さくなる理由は土壌からの Na 付加ではなく、海塩からの Cl 欠損による事が判明した。塩素の欠損は NaCl と H_2SO_4 や NO_2 が反応して HCl や NOCl が生じる事で起きる。Volpe (1994) は NaCl と H_2SO_4 を反応させて HCl を発生させる室内実験を行い、塩素欠損が進むと NaCl の $\delta^{37}\text{Cl}$ が高くなることを見出した。また酸性物質の量が多いほど、すなわち $(\text{SO}_4+\text{NO}_3)/\text{Cl}$ 比が高いほど塩素欠損反応が促進されることが考えられる。これらのことから、降水の降水/海塩比と $(\text{SO}_4+\text{NO}_3)/\text{Cl}$ 比および $\delta^{37}\text{Cl}$ 値の 3 者の間には相関があると予想されるが、実際の降水試料にも 3 者の間には相関が認められた。また降水の降水/海塩比と $\delta^{37}\text{Cl}$ 値の関係は、Volpe の実験室の結果とよく一致しており、富山の降水では塩素欠損が最大で 60%ほど起きている事も判明した。

一方、降水/海塩比が 1 より大きい降水では、その $\delta^{37}\text{Cl}$ 値は海塩の 0‰ よりも大きく、 $\delta^{37}\text{Cl}$ が正の値である塩素の付加が起きていることが示唆された。降水に付加した塩素の $\delta^{37}\text{Cl}$ 値を計算した所、いくつかの降水では付加塩素の $\delta^{37}\text{Cl}$ 値が日本で使用量の多い有機塩素化合物の $\delta^{37}\text{Cl}$ 値の範囲内 (+0.1~+3.8‰) にあった。これらにはそのような起源の塩素の付加があったと思われる。しかし、付加 $\delta^{37}\text{Cl}$ 値がその範囲から外れる降水も多く存在した。これらの付加 $\delta^{37}\text{Cl}$ 値は +7~+15‰ と高いが、このような高 $\delta^{37}\text{Cl}$ 値の物質の存在は知られていない。またこれらの降水の $(\text{SO}_4+\text{NO}_3)/\text{Cl}$ 比は、付加 $\delta^{37}\text{Cl}$ 値が 0.1~3.8‰ の降水が 0.7~3.5 であるのに対して、5.9~21.4 と高い値を示した。これらのことから、塩素欠損が生じた海塩に人為起源の塩素が付加したために、+7~+15‰ の塩素が付加したように見えたものと考えられた。

大気中の硝酸の挙動を研究するために、富山 (2003 年 6 月~2005 年 12 月) および名古屋 (2005 年 3 月~12 月) において降水採取を行った。富山の硝酸イオン濃度は特定の月や季節に高いあるいは低いという傾向は認められなかったが、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は秋冬に $-1.8 \pm 2.0\%$ と高く、春夏に $-4.3 \pm 2.0\%$ と低い季節変動を

示した。この $\delta^{15}\text{N}$ 値と大陸起源物質の指標となる $\text{nssSO}_4/\text{NO}_3$ 比との相関はまったく認められず、冬季における $\delta^{15}\text{N}$ 値の上昇が、高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を持つ窒素酸化物が大陸から飛来するためとは考え難い。

大気中の硝酸は窒素酸化物の酸化によって生成されるため、その $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化が硝酸の生成過程に関連している可能性が考えられる。降水の $\delta^{15}\text{N}$ 値は日射量と負の相関があり、また大気オキシダント濃度は日射量と正の相関を示した。これらの事から、日射量の多い夏には、大気中の酸化剤となるオキシダント量が多く、その結果、窒素酸化物から硝酸が生成する割合が高い。逆に日射量の少ない冬には、その生成する割合が低い。この違いによって、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の季節変化が起きているのではないかと考えられた。そこで同位体のレイリー分別モデルに基づいて硝酸の生成割合と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係式を求めた所、富山では大気中に放出された窒素酸化物の $90 \pm 5\%$ が硝酸に変換されたと見積られた。

一方、名古屋においても $\delta^{15}\text{N}$ 値は冬に高く夏に低い、富山と同様の季節変化を示したが、富山より常に $0.5 \sim 6.3\%$ 系統的に高い。両地点の各月の日射量はほぼ同じであるが、富山では大気中の NO_x 濃度が 0.01 ppm に対して、名古屋では 0.02 ppm と高い。そのため、名古屋では全窒素酸化物に対して硝酸となる割合が富山より小さく、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は高いと考えられた。実際 $\delta^{15}\text{N}$ 値から計算すると、名古屋では NO_x の $85 \pm 6\%$ が硝酸に変換されたことになる。

本研究で行った、化学組成と同位体比に基づく降水中の塩化物イオンと硝酸イオンの挙動に関する研究の結果、大気中で起きている塩化水素や硝酸の形成メカニズムや挙動を明らかにすることが出来た。この研究結果は、大気の問題を解明する上で、極めて貴重なものである。