

酸性雨の化学*

土器屋 由紀子**

最近、酸性雨という言葉がマスコミにも再三登場する。「レモンジュースの雨」などと言われると、何か酸っぱいものが空から降って来るような印象を受ける。実際の降水は、なめてみても酸っぱくない。「酸の強さの指標であるpHはレモンジュースと同じ程度でも、実は薄い硫酸や硝酸のようなもの」と言う、それは大変だと言うことになり、濃硫酸を浴びて醜くケロイド状になった皮膚を思いだしてしまふ。「ケロイド-放射能」の連想で、雨に長く濡れていると髪の毛が抜けるのではないかと、あらぬ疑いを持つ向きもある。では、酸性雨とはどんなものだろうか。その歴史と、化学的性質について少し解説してみたい。

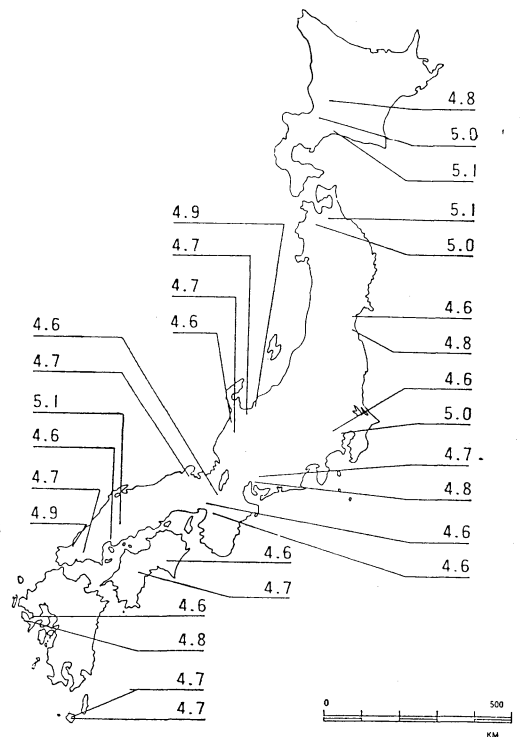
1. 酸性雨の歴史

1872年に英国で出版された R.A. Smith の「大気及び雨」に“Acid Rain”という言葉が初めて使われたとされる (J. McCormick, 1985)。当時英国は産業革命の中心であり、特に首都ロンドンの冬は、大気汚染がひどかった。その後、多少の対策が講じられたが、今世紀になっても汚染は続き、1952年12月のスモッグは最悪で3,500~4,000人が死亡したという記録もある (石弘之, 1990)。石炭燃焼によって放出される二酸化硫黄などがそのまま、または一部酸化されて霧粒に溶け込み、大気が拡散しにくい冬に被害を大きくした。このように、酸性雨は、はじめは地域的な大気汚染の一つと考えられていた。日本でも、古くは栃木県足尾鉾山の排出する二酸化硫黄ガスで裏山の木が枯れ、はげ山になった例がある。1960年代の四日市や川崎の状態はロンドンと似たようなものであった。

酸性雨が世界的な、「国境を越える」問題として注目

* Chemistry of Acid Rain.

** Yukiko Dokiya, 気象大学校.



第1図 日本各地の降水の pH (酸性雨対策調査報告書, 1991より) 昭59~61年または61~62年の平均値

され始めたのは、1960年代になってスウェーデンのOdenらによって、スカンジナビア半島の森林が枯れる原因が、西ヨーロッパの工業都市から排出される硫黄酸化物であることが証明されたことにはじまる。地域的な大気汚染対策として煙突を高くした結果、汚染は国境を越えていった。初期には、雨に含まれる硝酸イオンのため、

植物の生育がやや促進されたこともあったが、その後、森林が枯れ始め、湖沼が被害を受けているのが現状である。北米大陸東部のアメリカとカナダの国境地帯でも同じことが起こっている。

日本ではどうであろうか。最近、首都圏の汚染大気が移流し停滞しやすい群馬県を中心に杉枯れなどの被害が報告されているが、欧米のような激しい被害はまだ報告されていない。しかし、降水の酸性度(pH)や硫酸イオン、硝酸イオン濃度は欧米とほとんど変わらないことが、最近環境庁を中心に行われた調査(酸性雨対策調査報告書、酸性雨対策検討会大気分科会編、1991)でわかった(第1図)。三陸町稜里の気象ロケット測候所ではWMOのバックグラウンド測定点として降水の化学成分を1979年より測定しているが、やはり、pH 4.5 付近の値を示している。それにもかかわらず森林や湖沼に被害が顕在化しない理由としては、降水量が多いこと、土壌の緩衝能が高いことなどが挙げられている。降水量が多いことは希釈効果の他に植物の生育にプラスに働く。また火山灰起源で金属に富みアロフェン(無定型の粘土鉱物で陽イオンの他に陰イオンも吸着する)の多い土壌は中和能、硫酸吸着能が強いことが知られている。しかし、これらの効果も欧米に比べて比較的良好という程度のことでは何時までも安全であると言う訳ではない。窒素酸化物(NOx)を発生し続けるディーゼル車が増え、アジア大陸の工業化に伴って酸性物質の排出量が増える将来は、その風下の日本も欧米と同じような被害が起ると危惧されている。

2. 酸性雨の化学

一般に、酸性雨とは「主として人間活動によって放出

(註1) 蒸留水の pH

純粋の水は二酸化炭素の含まれない大気の下では pH 7 のはずである。しかし大気中の微量の二酸化炭素が水にとけ込むと解離して炭酸イオンになるため弱い酸性を示す。二酸化炭素濃度 350 ppm では次のように計算される：

25°C, 1 気圧の水に対する CO₂ の溶解度：

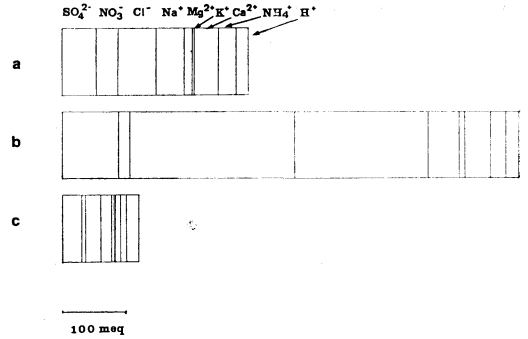
$$0.029 \text{ mol/dm}^3$$

CO₂ の解離定数：K=4.3×10⁻⁷([H⁺][HCO₃⁻]/[H₂CO₃])

$$[H^+] = [HCO_3^-] = \{(3.5 \times 10^{-4})(0.029 \text{ mol/dm}^3 \times 4.3 \times 10^{-7})\}^{1/2} = 2.09 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$pH = -\log[H^+] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 5.68$$

この他に清浄大気中にも微量存在する二酸化硫黄ガスやアンモニウムガスも考慮にいるべきだと言う説もあるが概算値としてこの計算がよく用いられる。



第2図 降水の化学成分濃度

- (a) 全国平均 1984-7, pH 4.7, 降水量 1,147 mm
- (b) 京都府弥栄町 1986-7, pH 4.7, 降水量 1,841 mm
- (c) 高知県香北町 1986-7, pH 4.7, 降水量 2,224 mm

meq: ミリ等量 (ミリモル濃度をイオンの荷電数で割ったもの)

された硫黄酸化物や窒素酸化物によって、蒸留水の pH (約5.7) より(註1)低い値を示す降水」と便宜的に理解されている。しかし、普通の雨と別に「酸性雨」というものがあるわけではない。酸性物質が降水にとけ込むと水素イオン濃度が増加して酸性になるが、アンモニウムイオンやカルシウムイオンのようなアルカリ性の物質がとけ込むと中和される。人為的な汚染の少ない清浄な地域では、時には蒸留水に近いような降水も降るが、ほとんどの降水は多少の陰イオンと陽イオンを含んでいる。大気汚染の激しい地域ではその濃度が高い。それでは実際の降水にはどのようなイオンがとけ込んでいるのだろうか。また、どの程度変動するものなのだろうか。降水の化学組成の一例を第2図aに示す。これは、前述の酸性雨対策検討会大気分科会の報告書の昭和59年~62年の日本の14地点の平均値である。

まず、陰イオンとしては、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが主なものである。塩化物イオンは主として海塩起源のもので、降水中の濃度は一般に、海岸から内陸に行くほど小さくなる。都市などでは塩化ビニル製品の焼却などによって生じる塩酸が降水に吸収されるものもあるが、それ以外は降水の酸性化にはほとんど関与していない。陽イオンのナトリウムイオンなどで中和されていることが多いためである。硫酸イオンの起源は、前述のように人間の工業活動による硫黄酸化物が主なものであるが、日本では火山噴火によるものも無視で

きない。火山の寄与については、硫黄酸化物で全体の三分の一程度という見積りもあるが、噴火による放出は変動が大きい。また、海岸に近いところでは海塩起源のものも含まれているから、これを次のような計算で差し引き非海塩硫酸イオンを求める。

非海塩硫酸イオン＝

$$\frac{\text{硫酸イオン}-\text{ナトリウムイオン}}{(\text{測定値})} \times \frac{\text{硫酸イオン}(\text{海水})}{\text{ナトリウムイオン}(\text{海水})}$$

(海水中の硫酸イオンとナトリウムイオンの比は定数である。)

硝酸イオンは、前述のように、主としてディーゼルエンジンの燃焼などによって排出される大気中の NO_x 起源である。日本の降水中の硝酸イオン濃度と硫酸イオン濃度の比 (NO₃⁻/SO₄²⁻ 等量比) は欧米のものより大きいことが知られている。

一方、陽イオンとしては、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンが主なものである。陰イオンの総量とこれらの陽イオンの総量の差がおよそ水素イオンの量になる。雲水の硫酸イオンは降水の過程でアンモニウムイオンを取り込むことにより、全体として水素イオン濃度が減少し pH が上がることが知られている。このアンモニウムイオンは土壤微生物や家畜の排泄物など地表から発生するものが多い。ナトリウムイオンとマグネシウムイオンは海塩起源のものが大半を占める。しかし、内陸では土壌や岩石などの鉱物起源のものも含まれる。カルシウムイオンは鉱物起源のものがほとんどで、都会ではセメントなどの細かい粒子が大気浮遊塵として降水に取り込まれるもの、また工場から脱硫処理の過程で発生するものもある。カリウムイオンは植物に多く含まれるため森林内の降水等で高い濃度を示すことがある。陽イオンの合計(等量値)と陰イオンの合計の比はほぼ1に近い。これがいわゆるイオンバランスで間接的に測定の確かさの目安になる。

ところで、同じ pH 4.7 を示す降水でも、水素イオン濃度以外の化学成分濃度は同じではない。前述の同じ報告書から京都市弥生町と高知県香北町のを第2図 b, c に示すが、各イオン濃度は数倍から十倍近い変動を示す。降水量の違いもあるが、環境に与える影響は当然異なる。一般に、降水の酸性度の指標として pH が用いられているが、環境に対する影響を評価するためにはこのように、降水に含まれる化学成分濃度を同時に知ることが大切である。生態系に対する影響を持つのは水素

イオンと同時に溶存している硫酸イオンや硝酸イオンの濃度と沈着量である。また、同じ地点でもいつも同じ化学成分の降水が降っているわけではない。降水毎の化学成分濃度は10倍以上の幅がある。季節や降水条件、降水量で異なり、降水の過程でも異なる。

化学成分は降り初めに高い濃度で、降水量が多くなると低くなるものが多いが、降水をもたらず気団が変わると、再び濃度が高くなる場合もある。pH は降り初め高く、しばらくして低くなることがある。晴天が続く、土壌に由来する粉塵が多い状態で雨が降った場合などに良くみられる現象である。これは、カルシウムイオンなど、土壌由来の成分が、降り始めの降水に多くとけ込むためであるが、粉塵の少ない場合は、硫酸イオンや硝酸イオンなど陰イオンの濃度が初期の降水で相対的に高くなり、そのため降り始めに低い pH を示すこともある。ここで、注目して欲しいのは、降水は河川水や湖沼水などと比べて溶けているイオン濃度は非常に小さいことである。汚染のひどい地域で、晴天が続いた後降るような、イオン濃度の高い降水でも、河川水などと比べるとはるかに希薄な溶液である。

3. サンプルの採取と測定法

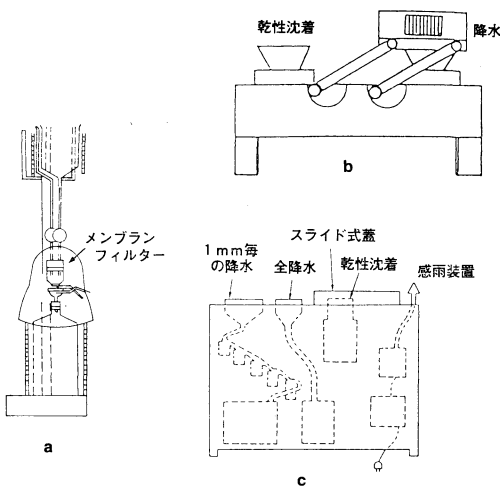
そこで次に、降水の採取法と化学成分の測定法が問題になる。よく用いられる採取法としては、(1) 降り初めから、0.5 mm ずつ採取する、(2) 一雨毎に採取する、(3) ある一定期間(1週間、1カ月など)の全降水を採取するなどの方法がある。なお(3)については、降水を感知して蓋が開閉する自動採水装置を用いない場合は、非降水時の乾性沈着が含まれる。また、自動採水装置を使っても、ガス状物質の吸着(二酸化硫黄、アンモニアなど)は無視できない。

採水器の種類としては次のようなものが用いられている。

デポジットゲージ：ロート型の受け口の下に容器が接続されている。一定期間の降水が採取される。

ろ過式サンプラー：上記のロートと容器の間にろ紙などのろ過装置が付いているもの(第3図 a)。最近、この装置を用いて環境庁が中心になって共同観測を行っている。ちなみに第1、2図の値はこのサンプラーによるものである。

wet/dry サンプラー：感雨センサーの付いたスイッチの on/off によって、降水時と非降水時で異なる容器の蓋が開くようになっている装置(第3図 b)。



第3図 採水装置の例

(a) ろ過式採水器 (b) wet/dry サンプラー
(c) 雨水自動採取装置

自動分取装置つき(フラクションコレクター) サンプラー:一定時間または一定重量毎に試料が採取できるようになっているサンプラー. 重量または電気伝導度による on/off の切り替えを行っている(第3図c).

水盤:一定表面積の円筒容器に蒸留水を一定量加え一定期間放置してその期間の湿性及び乾性沈着を採取する. 核実験による放射性物質のフォールアウト観測以来, 広く用いられているが, 気体状の二酸化硫黄やアンモニアの吸収も無視できない場合がある.

採水器の保守と材質に関する注意も必要である. 前述のように降水は天然水の中で最も蒸留水に近い. 化学成分濃度は ppm ないしそれ以下の場合が多い. 採水器は水道水で洗ったりすると誤差の原因になる. 蒸留水で丁寧に洗浄する必要がある. 洗剤や酸を使用する場合は十分に時間をかけて蒸留水に漬けて溶出するものを除く. また, 直射日光に長くあたっている場合が多いので, プラスチック容器の変質も注意する必要がある.(塩化ビニル, 特に着色したものは塩化物イオンが溶け出す心配がある) ガラス製のデポジションゲージ, ステンレスの水盤などの洗浄も同様である. 貯水型雨量計は銅製なので使わない方がよい(銅イオンが溶出して異常に高い pH が観測されたことがある).

試料水はまた保存中に変質する. 降水に含まれる微量の窒素成分(硝酸イオン, 亜硝酸イオン, アンモニウムイオンなど)は空気中から混入した微生物の栄養塩にな

るため, 濃度の変動が激しい. なるべく迅速に測定するか, メンブランフィルター(アセチルセルロースなどを原料とした粒径が小さく, 汚染の少ないろ紙)等でも過して, 微生物の影響を除き, 冷暗所に保存する必要がある. 成分によっては, 極微量のクロロホルムなどを添加して変質を防ぐ方法もある.

採水中に予測される事故も無視できない. 採水器に四六時中付いているわけには行かないのでどうしても無人運転になる. 特に人里はなれた所などでよく遭遇する事故には下記のようなものがある. 1) 子供のいたずら, 観光地などでは大人のいたずら, 2) 鳥のふん, 鳥の水浴び, 小動物に飲まれる, 3) 電気系統の断線, 停電, 雷, 4) 降水量が異常に多い場合はあふれる.

さて, こうした苦勞の末, 手にいれた試料の化学成分の測定法としては現在次のようなものが主に用いられている.

a. 主要な化学成分

pH(水素イオン濃度): ガラス電極法が主流である. 指示薬を使ったり, 試験紙による簡易測定もできるが精度が悪い. ガラス電極は, ガラスの薄膜の両側での電位差が水素イオン濃度に比例することを利用したものであるが, 必ず標準溶液(pH 6.9, と 4.0 がよく用いられ, JIS 規格のものが市販されている)と温度の校正を行い, 測定する. 一般に降水のような希薄溶液の pH 測定は誤差が大きいことに留意する必要がある.

塩化物イオン: チオシアン酸第二水銀を用いる比色法またはイオンクロマトグラフィー

硝酸イオン: 亜硝酸イオンに還元して GR 試薬を用いてアゾ化合物として比色する. またはイオンクロマトグラフィー

硫酸イオン: クロム酸バリウムを用いる比濁法, またはイオンクロマトグラフィー

アンモニウムイオン: インドフェノールを用いる比色法, イオンクロマトグラフィーまたはイオン電極法

ナトリウムイオン: イオンクロマトグラフィーまたは原子発光分光法

カルシウムイオン: 原子吸光分光法

マグネシウムイオン: 原子吸光分光法

カリウムイオン: 原子発光法

b. 微量化学成分

亜硝酸イオン: イオンクロマトグラフィーまたは比色法

亜硫酸イオン: イオンクロマトグラフィーまたは比色

法

有機酸：イオンクロマトグラフィー

測定精度を向上させるため、また測定機関ごとの系統誤差を除くため、濃度が既知の標準物質の利用も行われている。米国の商務省標準局 (NIST, 1日 NBS) の作成したもの (註2) が現在広く用いられているが、溶存成分の濃度範囲など必ずしも日本の降水に適していない。日本でも環境庁国立環境研で検討されている。

(註2) NBS (NIST)-SRM, 2694, Simulated Rain-water

米国 EPA (環境保護庁) の酸性雨測定のために、各測定地点の評価用として作られたもので次のような組成のもの2本が組になっている。日本でも市販されているが高価であり、日本の酸性雨の実態とは少し異なる。

NBS-SRM, 2694, Simulated Acidrain

	2694-I	2694-II
pH (25°C)	4.27±0.03	3.59±0.02
EC (μs/cm, 25°C)	26±2	130±2
酸性度 (meq/l)	0.050±0.02	0.284±0.005
フッ化物イオン mg/l	0.054±0.002	0.098±0.007
塩化物イオン	(0.24)	(1.0)
硝酸イオン	—	7.06±0.15
硫酸イオン	2.75±0.05	10.9±0.2
ナトリウム	0.205±0.009	0.419±0.015
カリウム	0.052±0.007	0.106±0.008
アンモニウム	—	(1.0)
カルシウム	0.014±0.003	0.049±0.011
マグネシウム	0.024±0.012	0.051±0.003

以上酸性雨の歴史と化学分析について簡単に述べたが、酸性雨の生成機構、環境に対する影響とその機構などについてはここでは省略した。雨に濡れたからと言ってすぐ髪の毛が抜けたり人体に障害がでるとは考えにくい。植物や建造物は少しずつ影響を受けている。世界中の湖沼や森林の被害がはっきりするのも時間の問題かも知れない。詳しくは市販の参考書など (J. McCormick, 1985, 石 弘之, 1992, 広瀬弘忠, 1991, 大喜多敏一, 1990, 気象研究ノート, 1987, 環境庁水質保全局土壌農薬課, 1990) を参照されたい。なお、この酸性雨が環境にどのような影響を与えるかという問題は、日本では最近になって、改めて取り上げられたもので、まだ今後解決すべき問題が多い。

参考文献

- J. McCormick, 1985, Acid Earth-the global threat of acid pollution, Earthscan Publication Ltd., London, 225 pp.
 石 弘之, 1990, 酸性雨の時代, 公害と対策, 26, 1371-4.
 ———, 1992, 「酸性雨」, 岩波新書, 242 pp.
 気象研究ノート, 1987, 168 pp.
 環境庁水質保全局土壌農薬課, 1990, 酸性雨—土壌植生への影響, 198 pp.
 酸性雨対策検討会大気分科会, 1991, 「酸性雨対策調査報告書」
 広瀬弘忠, 1990, 「酸性化する地球」, NHK ブックス, 214 pp.
 大喜多敏一, 1990, わが国の酸性雨及びその調査上の問題点, 測候時報, 57, 293-324.

1992年度日本気象学会中部研究会のお知らせ

日 時：1992年11月25日 13時より17時 (18時より懇親会)
 26日 9時より12時 大会参加費無料

場 所：静岡県職員会館 (もくせい会館) 第1会議室

JR 静岡駅北口から約 1.3 km
 〒420 静岡市鷹匠 3-6-1 TEL 054-245-1595
 連絡先：名古屋大学水圏科学研究所 加藤 内蔵進
 TEL 052-781-5111 内線5742