

る。だが酸性の雨や雪や霧の存在は、それ以前からすでに知られていた。

石炭の消費量やソーダの生産量が飛躍的に増加した19世紀のヨーロッパは、現代と同じように環境汚染が質的・量的に大きく変化した時代であった。深刻な大気汚染に音を上げたイギリスでは、1863年にアルカリ法が制定され、アルカリ監視官のポストが新設された。その初代に就任したのは、王立協会会員の化学者 Robert Angus Smith (1817~1884) である。1872年に上梓された大冊『AIR AND RAIN, The Beginnings of a Chemical Climatology』のなかで彼は acid rain の術語を初めて用い、大気中や降水中の酸性物質の濃度とその分布、酸性のガスや降水による環境影響の実態を明らかにした。

Angus Smith の時代の酸性雨の前駆物質は、塩化水素と二酸化硫黄であった。塩化水素の環境汚染を解決に導いたのは、William Gossage (1799~1877) の発明に代表される当時の先端科学技術である。だが二酸化硫黄の排出削減の本格的な達成は、その後100年以上をまたねばならなかった。そしてこの100年の間に生産活動は飛躍的に増大し、窒素酸化物が新たな汚染物質として登場する。あわせて大気汚染の様態は「複合化」

と「広域化」の道をたどることになる。

このようにヨーロッパ、ついで北アメリカの環境問題というイメージが強かった酸性雨が、いまわが国で注目を集めている。東アジア地域における生産活動の拡大と、これにともなう二酸化硫黄や窒素酸化物の排出量の増加が、引き金の一つになっていることは確かだろう。だが酸性雨と従来の局地的な大気汚染の異同はどこにあるのか？環境影響はほんとうに顕在化しつつあるのか？海を越えた酸性物質の輸送はどのようにして検証するのか？そもそも日常から漠然と使っている酸性雨の定義は何であり、その生成メカニズムはどうなのか？

残念ながら一部の研究は、緒についたばかりの段階にある。大気系、土壌・陸水系、生物系の分野にまたがる学際的な酸性雨の研究は、これまで環境科学の分野を中心に進められてきた。だが酸性物質の輸送や変質や沈着はまさに大気現象なのであって、気象学の分野からの貢献はもっとあってよいのではなかろうか。本シンポジウムでは、こうした背景を念頭に置きながら、最近の第一線の研究の紹介と、今後の課題の抽出を中心に進めてみたい。

201:402 (酸性雨；硫酸；硝酸)

2. 酸性雨とは？：定義とその生成機構*

原

宏**

1. はじめに

科学的な現象としての「酸性雨」とは、硫酸や硝酸など酸性物質が大気中で生成して大気が酸性化することである。そして、これらの酸が地上に沈着して生活環境を含む生態系が酸性化することである。

こうして大気中で生成した硫酸や硝酸が降水に取り込まれると、降水も酸性化してその pH が 4~5、あるいはそれ以下になり、強い酸性を示すことが多い。これが「酸性雨」という名の起こりである。しかし、

「pH 5.6 以下の雨」など pH だけに気をとられると問題点の大部分を切り捨てることになる。酸性雨は「酸性」の「雨」のことで「雨が酸性化すること」でもない。雨の酸性化は問題のほんの一部であり、「酸性雨」の名は目に見える一部の問題を強調した象徴的な表現なのである。

2. 酸性雨の全体像

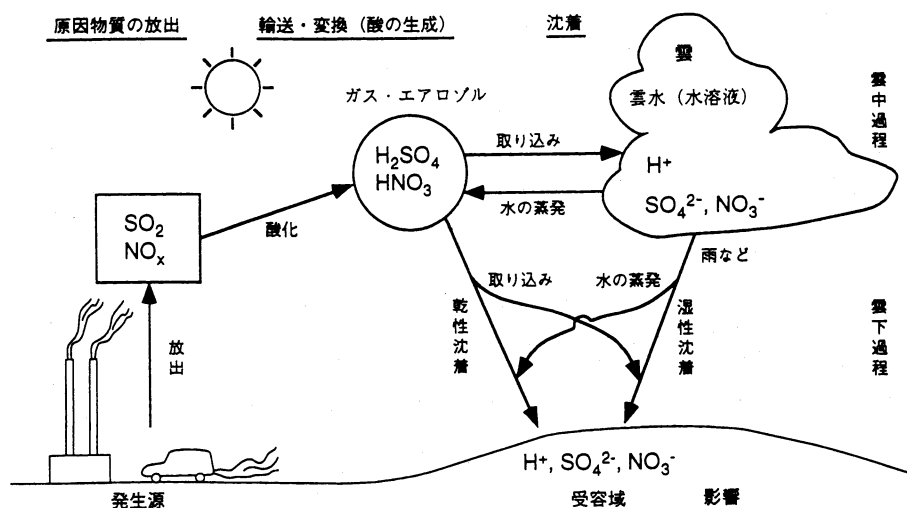
「酸性雨」を順を追って説明しよう (第1図)。

化石燃料の燃焼に伴って、二酸化硫黄や窒素酸化物のガスが大気中に放出される(放出)。これらは風に乗って発生源から輸送される(輸送)。これらのガスは輸送されている間に酸化され、硫酸や硝酸に変換される(変換)。こうして、大気は酸性化する。これらの酸

* What is Acid Rain?: Definition and Generation Mechanism.

** Hiroshi Hara, 国立公衆衛生院.

© 1995 日本気象学会



第1図 酸性雨の全体像.

は乱流拡散により、いわば風に乗ったまま、地上に直接沈着するか(乾性沈着)、雨、雪などに溶け込んだ形で沈着する(湿性沈着)。乾性沈着をモニタリングする適当な方法はまだ存在しないので、長期、広域的な観測データはない。しかし、ガスの濃度等の測定からの見積りや、モデル計算からの評価では湿性沈着と同程度の沈着量があるとされている。「酸性雨」を考えると、この名前に引っぱられて湿性沈着だけが酸性雨と考えがちであるが、乾性沈着にも同等な注意を払う必要がある。沈着した酸は生活環境を含む地上の生態系を酸性化する。こうして、森林、土壌、湖沼、器物・建造物、あるいは人体に酸性化の影響が及ぶ(影響)。

この放出から影響までの一連の過程が現象としての「酸性雨」であり、これらに対する対策まで含めた全体が環境問題としての「酸性雨」である。これが「酸性雨」の定義といってもいいだろう。しかし、この環境問題は「酸性化」あるいは「環境の酸性化」と呼ぶのが本質を的確に表わすと考え、「酸性雨」ではなく「酸性化」：そこからは問題の全体が自然に見えて来るような気がする。英語での「酸性雨」はこれらのことを反映し、Acid Rain(酸性雨)から、Acid Precipitation(酸性降水)、Acid Deposition(酸性沈着)、Acidification(酸性化)と少しずつ変わった表現が出されている。

3. 大気中での硫酸と硝酸の生成

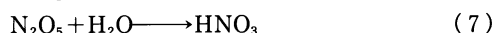
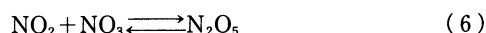
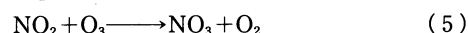
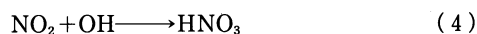
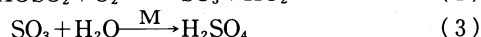
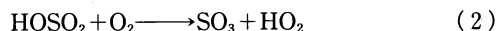
硫酸は雲の水滴の外でも内でも生成し、硝酸は雲水

の外だけで生成する。雲水の外でできた酸は雲が生成するときの核として働いたり、拡散して雲水に溶解する。雲水の外と内での反応は化学でいう「気相反応」、「液相反応」に対応する。

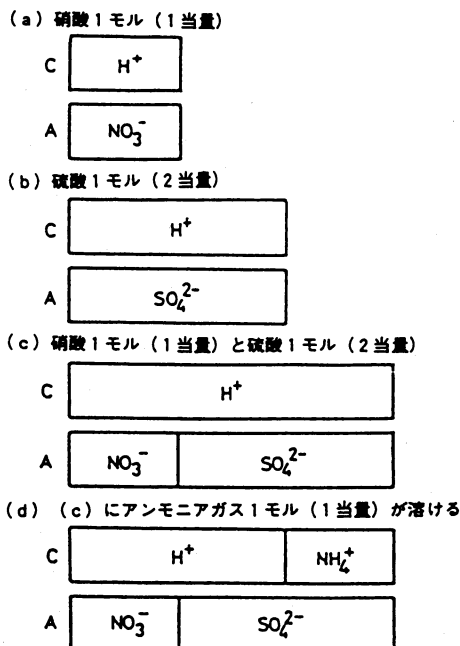
3.1 気相反応(雲水滴の外での酸の生成)

SO₂ や NO₂ を酸化して硫酸、硝酸を生成するのはヒドロキシルラジカル、OH である。このラジカルは水、H₂O から水素原子、H を1つ取り去ったものに相当し、反応性は極めて高い。光化学大気汚染での生成が有名であるが、バックグランド大気にも存在し、大気化学で重用な役割を果たしている化学種である。

この OH は以下のように、SO₂ や NO₂ と1:1で反応する。



SO₂ の酸化反応は反応(1)が律速であるが、NO₂ と OH との反応(4)と速度定数で比べると、 $k_1 = 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mole} \cdot \text{s}$ 、 $k_4 = 1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{mole} \cdot \text{s}$ と、 k_4 は k_1 より10倍大きい。つまり SO₂ と NO₂ が1:1の割合で存在すれば、H₂SO₄ より HNO₃ の方が10倍速く生成する。HNO₃ は水に非常に溶けやすく、乾性沈着速度も大きい。また、SO₂ は主として発電所や工場

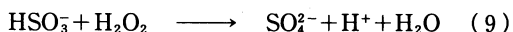
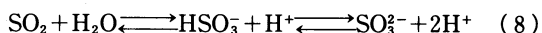


第 2 図 酸とその中和.

などの固定発生源の煙突から放出されるが、 NO_2 は主として自動車など移動発生源から放出される。したがって発生源の高さは NO_2 の方が SO_2 よりも相当低い。したがって、輸送距離の点からも NO_2 の方が輸送されにくいことになる。

3.2 液相反応

NO_2 は水に対する溶解度は SO_2 のその 1/100 程度と低く、液相でも速い反応はないので、液相反応は SO_2 の反応だけを考えればよい。このときの酸化剤は H_2O_2 と O_3 である (反応 (8) ~ (10)). これらも光化学大気汚染のときに生成する酸化性の物質であるが、やはりバックグランド大気にも存在している。 H_2O_2 は HNO_3 に次いで最も溶けやすいガスである。



H_2O_2 は 2 個の HO_2 から生成し、 HNO_3 とならんで大気中の化学種のうち最も溶けやすいガスである。このほか鉄やマンガンなどの金属イオンを触媒とする酸素による酸化反応も発生源の近傍などでは重要である。

また、雲の下は「曇って」いるが雲の中には太陽光の強度があるので液相光化学反応も十分考えられる。著者は鉄イオンによる光触媒酸化反応を検討している

が大気中でも重要であると思われる種々の結果を得ている。特に過酸化水素が消費された後、この反応が主要になる可能性が高い。

生成した酸は一部あるいは全部が大気中のアンモニアなどの塩基性物質により中和される。つまり沈着する物質には、二酸化硫黄や窒素酸化物など酸の前駆物質、これらを酸に変換する酸化性物質、硫酸や硝酸などの酸、そして酸を中和する塩基性物質がある。

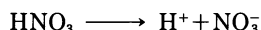
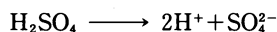
4. 酸性雨と pH

マスメディアはもちろん、しばしば準拠されることで知られている辞書、さらに「環境問題の専門書」の多くでさえ、酸性雨を「pH 5.6 以下の雨」としている。しかし、この「pH 5.6 以下の雨」説は問題が多く、受け入れるには問題が多すぎる。以下、この「pH 5.6 以下の雨」説をくわしく検証したい。

4.1 pH とは

まずこの pH というものを、酸性雨との関連で説明したい。これは酸性の程度を示す指標であり、酸性の強さは水素イオンの濃度で決まる。

酸を酸性雨の関係から定義すると、水に溶けて水素イオン、 H^+ を放出する物質である。硫酸 (H_2SO_4) や硝酸 (HNO_3) が代表的な物質である。なお、大気中で硫酸はミスト (微小液滴) であるのでエアロゾルとして、また硝酸はガスとして存在する。硝酸のミストは存在しない。これらの酸の場合、水素イオンを放出した残りは硫酸イオン (SO_4^{2-})、硝酸イオン (NO_3^-) として存在する。



こうしてできた水素イオンの濃度が高いとき、その溶液は酸性であるという。この酸性の程度を表わす方法はいくつかあるが、pH はその代表的なものである。雨水の酸性の程度も pH を用いて表わされている。

一般に、化学で出て来る水素イオンの濃度は 10^{-14} eq/l 以下から 10 eq/l 以上の広い範囲にわたる。このような桁違いの値を扱うときに便利なのが対数である。pH は水素イオン濃度を対数を利用して表わしたものである： $pH = -\log [H^+]$ 。pH で表わすと $[H^+]$ が 10^{-14} eq/l のときは pH 14, 10 eq/l ときは pH 1 となり、極めて広い範囲の数値を簡単に扱うことができる。ここで注意が必要なのは pH の大小と、酸性の強弱が逆になることである。pH の値が高くなると、水素イオンの濃度は減少、つまり酸性は弱くなる。pH が低

くなると、酸性は強くなる。

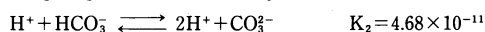
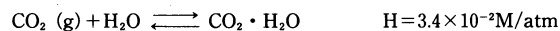
酸性の程度を pH で表わしたとき、pH 7 未満を酸性、pH 7 を中性、pH 7 を超えるとアルカリ性あるいは塩基性という。pH は酸と塩基（アルカリ）それぞれの種類と濃度のバランスで決まる。なお、「pH は陽イオンと陰イオンのバランスで決まる」などというのは誤りであるので注意していただきたい。電気的中性の原理から、陽イオンと陰イオンは常にバランスする。

酸とアルカリのバランスで pH が決まるということは、強い酸性の雨滴があっても、アンモニアなど大気中のアルカリが溶け込めば、また別のところでバランスすることになる。この一種の緩和作用を中和といい、さきの雨の酸性の程度は弱められ（第 2 図）、低かった pH は高くなる。

4.2 「pH 5.6」とは

「pH 5.6」説はどこから出て来たのであろうか。大気中には 350 ppm 程度の二酸化炭素（炭酸ガス）があり、このガスと平衡にある水は第 3 図のような平衡にある。このとき水素イオンが存在するのでその pH は 5.6 程度になる。この値は大気中に酸やアルカリが、自然起源、人工起源とも、存在しない条件下で予測される pH の値である。

ここで参考までにこの pH の算出方法を示しておく。考える化学平衡はつぎの 3 式である。



平衡定数を用いて平衡濃度を表わし、水のイオン積を考慮する。

$$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = H P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \frac{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]} = \frac{H K_1 P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{H K_1 K_2 P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

また、電気的中性の原理から、

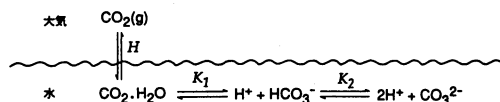
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

以上の式からつぎの 3 次方程式が求まる。

$$[\text{H}^+]^3 - (K_w + H K_1 P_{\text{CO}_2}) [\text{H}^+] - 2 H K_1 K_2 P_{\text{CO}_2} = 0$$

$P_{\text{CO}_2} = 350 \text{ ppm} = 350 \times 10^{-6} \text{ atm}$ を入れ、適当な方法で解くと、 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 5.64$ 、つまり pH 5.64 となる。

なお、pH はその物理量を表わす記号（時間なら t）とその単位（時間なら s）が同一である例外的な量で



第 3 図 大気中の二酸化炭素と平衡にある水。

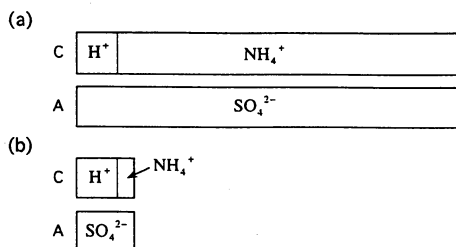
ある。したがって pH を単位として用いるときは pH 5.64 などとし、 $\text{pH} = 5.64$ のように等号は入れない。

4.3 酸性雨の「基準」になる pH は？

この「pH 5.6」という pH を酸性雨の「基準」とする人もある。しかし、酸性雨は大陸規模での「大気汚染」と考えられるので、自然の雨の pH を基準とすべきである。火山や海洋からも硫黄化合物が放出され硫酸に変換されるので、これらの酸だけ考えても自然の降水の pH が 4.0～5.0 程度の値を示すこともある。また、自然には NH_3 などのアルカリの発生もあり、降水の pH に影響をあたえる。したがって、自然の雨の pH は、5.6 をはさむある幅をもつことになる。

しかし、降水の酸性化をある特定の pH を境にして、どうしても機械的に判断しなければならないのであれば、独自の基準を決めざるをえない。米国の国家酸性雨評価計画 (NAPAP; National Acid Precipitation Assessment Program) の報告書では (NAPAP, 1988)、「この評価では『酸性雨』を年平均値の pH が 5.0 未満であると定義」した。米国のミシシッピ川の東側のような、中緯度にある大森林地帯であって、乾燥地域から十分離れた地点での、1500 年以前の天然の雨の pH を 5.0 と見積もり、この値未満としたものである。なお、米国西部の半乾燥帯では、アルカリダストの舞い上がりにより酸の一部が中和され、天然でも pH 5.3～6.0 の雨になると見積もられている。NAPAP のこの定義では、個々の降水の pH には触れないで、年平均値の pH を問題にしていることに注意していただきたい。また、中国では「酸雨とは pH 5.6 未満の天然降水」とされ、マレーシアの報告書では pH 5.2 で、インドの論文では pH 5.5 未満でそれぞれ酸性化の進行を論じており、共通の「基準」が用いられているわけではない。

降水の pH の測定値を問題にするときは試料の測定法、特に捕集法を明確にしておかねばならない。雨の pH は一粒一粒で著しく違う。古明地ら (1982) は平均 pH が 3.80 であった 1981 年 7 月 4 日の東京 (有楽町) の雨の pH を雨粒単位で測定した。粒径の小さいものほど pH が低くなる傾向があり、0.8～1.0 mm の雨粒の



第4図 pH が同じでも元の酸の量が違う。

50%以上が pH 4.8 以上であったのに対し、0.2 mm 以下の雨粒の60%は pH 1.2~1.8 と推定された。一般に、降水の捕集方法が違っていると観測される pH は違ってくる。

また、酸とアルカリの中和という現象があるので、降水がある pH、たとえば pH 5.6 を示したとしても、降水中の酸とアルカリの濃度がともに非常に低いので pH 5.6 を示す場合と、それぞれの濃度は低くはないが互いに中和した結果 pH 5.6 になった場合とは同一に扱うことはできない(第4図)。また、硝酸や硫酸、あるいはアンモニアなどの濃度の情報がなければ pH が低くなった原因を明らかにできないし、対策を立てることもできない。

4.4 影響と pH

酸性雨の生態系などへの影響を論じるとき、各イオンを濃度、沈着量、累積沈着量の3種の量で見なければならぬ(第1表)。濃度は単位体積あたりのイオンの量、沈着量は単位面積、単位時間あたりに沈着したイオンの量、累積沈着量はある時点からの沈着量の合計である。

pH は水素イオンの濃度に対応するが、沈着量は濃度とその単位時間(月、年などをとることが多い)の降水量との積になる。つまり、水素イオンの沈着量ないし累積沈着量でみると、降水量が直接関係するので pH の値だけ考えてはいけないことになる。pH が高くても降水量が多ければ H^+ の沈着量は小さいものにはならない。そもそも、沈着量を問題にすると、湿性沈着だけでなく乾性沈着も評価しなければ片手落ちである。

大気中で酸を中和したアンモニアガス(NH_3)はアンモニウム(NH_4^+)となって沈着する。しかし、土壤中ではこの NH_4^+ は微生物の作用で硝酸(HNO_3)に変換され、水素イオン、 H^+ を放出する。つまり、大気中で酸を中和した NH_3 も土壤中では最終的に酸に変

第1表 酸性雨のデータを整理するときの基本量。

基本量	定義	説明
濃度	$A_i = C_i(t)$	成分 i の、時間 t における濃度である。
沈着量 (沈着フラックス)	$B_i = \sum C_i(t) \times r(t)$	単位面積、単位時間当たりの沈着量である。個々の測定期間ごとの濃度と降水量をかけたものを、年、月などの単位期間について和をとる。
累積沈着量	$C_i = \sum B_i$	年、月などの単位期間について求めた B_i をある時点から累積していく。これは10年間、20年間などの期間にどれだけ沈着したかなどをみるものである。

わるのである。降水の酸がアンモニアで中和され pH が高くなっても、土壌にとってはもとの酸と中和にあなかったアンモニアの量が重要であることになる。これらを考えると pH の値だけに着目してはいけないうは自ずから明らかであろう。

4.5 「pH」でなく「水素イオン濃度」で考えよう

欧米などの国際会議では、硫酸イオンなど他のイオンと直接比較できるようにするため、「酸性度」を pH ではなく水素イオン濃度で表わす傾向にある。WMO の酸性雨評価計画(Acid Deposition Assessment Program)では全球規模で湿性沈着、乾性沈着の観測データを整理しているが、硫酸イオンと硝酸イオンの2種が第一優先順位にある。pH の項目はそもそも存在せず、水素イオンとして第二優先順位に入れている。しかし、アルカリであるアンモニウムイオン、カルシウムイオンの次に重要な項目とされている。「pH は酸とアルカリのバランスで決まる」という基本に立ち返ると、このような順位づけになることがうなずける。

中和滴定など化学でしばしば出て来る pH の範囲は広いが、酸性雨問題に出て来るそれはもっと狭い。よく出て来る pH はせいぜい pH 3~6 としてもいいだろう。すると、水素イオン濃度では、 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ eq/l}$ である。酸性雨に関する専門論文では、現在、イオン濃度は当量基準で表わし、 $\mu\text{eq/l}$ の単位が用いられている。先の範囲の水素イオン濃度も $\mu\text{eq/l}$ で表わすと、 $1 \sim 1000 \mu\text{eq/l}$ となる。数字の桁数も適当であり、なによりも「酸性度」の大小と水素イオン濃度のそれと一致し、わかりやすいことこの上無い。水素イオン濃度で表わすと、硫酸イオンや硝酸イオンなど関連す

るイオンの濃度と直接、比較できる。こうなれば、データの解析や解釈が容易になり、全体の見通しも付け易くなる。pH よりも水素イオン濃度を用いるほうが一般の人も、専門家も、ともども本質にもう一歩迫ることができるのではなからうか。

そもそも、「酸性度」の大小と pH のそれが逆方向であることや、中性が pH ゼロでなく pH 7 であることは、酸性雨をわかり難くしている原因の一つである。このように考えると、酸性雨で pH を使わねばならない理由は見当たらない。

4.6 「pH 5.6 以下を酸性雨」としてはいけない理由
ここで「pH 5.6 以下を酸性雨」としてはなぜいけないか、改めて整理しておく。

- 乾性沈着を完全に無視することになる。
- 沈着量の概念が欠落する。
- 汚染されていない天然の雨でも pH 5.6 未満のものはいくらでもある。
- 土壌中では微生物の作用により NH_4^+ から H^+ が生成する。
- pH はもともとあった酸の量と併せて論じるべきである。
- 同一の測定法による pH でないと、値を比較、考察することが困難である。

このようにみていくと、「酸性雨の基準」となる定数としての pH を定めることは大気化学的に不可能であり、環境問題としても無意味でもある。それぞれの地点ごとの許容量とでもいうべき「臨界負荷量 (critical loads)」の考え方に基づいた評価と併せていく段階にあると考える。したがって、pH 5.0 ないし 5.6 を酸性雨の「定義」として pH だけに焦点を絞るのはこのへんでおしまいにしてはどうだろう。

もちろん、降水の pH が低下することは重大な問題であるので、pH の測定自体は重要であることはいうまでもない。ただ、pH はそれ単独で論じるものではなく、陽イオン、陰イオン両方のイオン組成や各イオンの沈着量などと併せて、降水化学として総合的に考察すべきである。その方がはるかに豊かな情報を引き出すことができる。pH は酸性雨に関するひとつの目安に留めておくべきである。

4.7 $[\text{H}^+]$, $[\text{H}^+]/\text{Ai}$ および $\text{pAi} : \text{pH}$ と相補的なパラメータ

4.3 などで pH だけを見てはいけないことを強調して来たが、最後に降水化学を考察するとき pH と相補的な量を提出し、これらを総合的に評価することを提

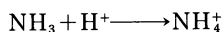
案したい。

4.7.1 中和の考え方

先に述べたように pH、つまり水素イオンの濃度は酸およびアルカリの性質とそれらのバランスで一般に定まる。酸にアルカリが溶け込むと酸が一部中和され、pH は増大する。この中和の過程を考慮して考察するため、種々の指標が提出されている。しかし、これらの指標には仮定も含まれていることと、pH は実測可能な量であることなどを再検討する必要がある。著者はこの状況を考慮し、降水化学の情報を最大限に引き出すことが可能になる一組の指標を、同時に考察することを提案する。この指標はたいへん便利であり、また本質的な概念であるのでやや詳しく説明したい。

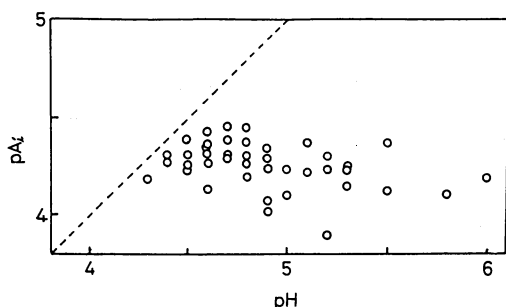
硫酸 (H_2SO_4) や硝酸 (HNO_3) が水に溶けると陽イオンと陰イオンに解離する (第2図 (a) (b))。つまり水素イオン (H^+) と、硫酸イオン (SO_4^{2-}) あるいは硝酸イオン (NO_3^-) になり H_2SO_4 や HNO_3 のかたちはなくなる。当量濃度で表わすと硫酸の場合水素イオンと硫酸イオンの濃度は等しく (第2図 (a))、硝酸の場合も同様に水素イオンと硝酸イオンの濃度は等しい (第2図 (b))。また、硫酸と硝酸の両方が水に溶けるときもちろん水素イオン、硫酸イオン、硝酸イオンに解離する。硫酸からの水素イオンと硝酸からの水素イオンは区別することができない。しかし、硫酸イオンと硝酸イオンには変化がないので、これらの濃度はすなわち硫酸からの水素イオンと硝酸からの水素イオンに対応する (第2図 (c))。

さて、ここで大気中のアンモニアガス (NH_3) が溶解すると、このガスは水素イオンと中和反応を起こしアンモニウムイオンを生成する。このとき反応は 1:1 で起こるので中和の前にあった水素イオンは、溶解したアンモニアの量だけ減少する (第2図 (d))。もちろん中和される水素イオンは硫酸に由来するものも硝酸に由来するものも同等であるので区別されない。

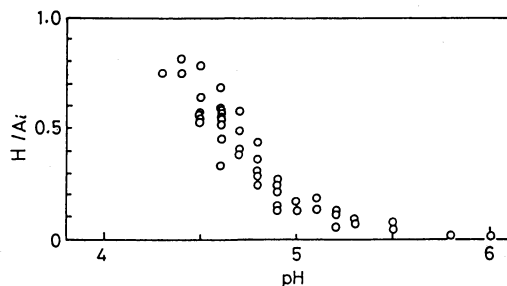


4.7.2 分率酸性度 (Fractional Acidity)

これらのことを念頭において第2図 (d) をもう一度、眺めてみよう。水素イオンは pH などでは表わされるように実測可能な量である。また、硫酸イオンと硝酸イオンの量は中和を受ける前の酸の量と解釈できる。ただし、硫酸イオンは海塩にも発生源を持つのでこれらを補正した非海塩性硫酸 (Non-seasalt sulfate, nss-sulfate) で評価する必要がある。いずれにしても水素イオン濃度と、硫酸イオンと硝酸イオンの濃



第5図 pAi と pH (環境庁酸性雨対策調査 (第2次調査) 中間結果より作成) (Hara, 1993c).



第6図 $[H^+]/Ai$ と pH (環境庁酸性雨対策調査 (第2次調査) 中間結果より作成) (Hara, 1993c).

度をみると中和の程度がわかる。Daum ら (1984) はこれを指標化して、分率酸性度 (Fractional Acidity) という量を提出した。

Fractional Acidity

$$= [H^+]/([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$$

酸とアルカリで中和するので水素イオンではなく、アルカリを分子に持ってきて同等である。このとき、炭酸カルシウムなどアンモニア以外のアルカリ性成分の寄与も考えられるが、炭酸塩以外のカルシウム塩の存在の可能性も大きく、カルシウムイオンがすべて中和に寄与するというのはさらに大きな仮定をすることになる。したがって、実測可能な水素イオンで評価するのが適当である。

4.7.3 pAi

分率酸性度の分子、分母の常用対数を取り符号を変えると、分子からは pH が出てくる。

$$pH = -\log [H^+]$$

分母からは $-\log ([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$ という量が出てくるが、中和が起こる前、あるいはもともとあった酸の pH に相当する量である。この $([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$ という量は Morgan (1982) が入力酸性度 (input acidity) または潜在酸性度 (potential acidity) と呼んだものでもあり、鶴田 (1989) が酸性度ポテンシャルとしたものでもある。そこで $([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$ を Morgan の命名、input acidity から Ai とし、これから以下のように pAi という量を定義する (Hara, 1993)。

$$pAi = -\log ([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$$

わが国の降水の非海塩性硫酸イオンには工場から硫酸カルシウム形で放出されるものがあるので (Tsurumi *et al.*, 1990), Ai の量だけを直接みるより対数を

とっていわば「オーダー」で評価する方が適当と思われる。

4.7.4 考察のための「三点セット」

これまで述べた $[H^+]/Ai$ や pAi は単独に論じるべきものでなく、pH とあわせて考察すべき量である。以下、環境庁酸性雨対策調査 (第2次調査) 中間結果のデータ (環境庁: 1992) を用いて、 $[H^+]$ と pH などの関係を加えて「三点セット」ともいべき量の応用例を紹介する (原: 1994, Hara: 1993a, 1993b)。

1. $[H^+]$ と pH など: 現在のところ水素イオン濃度、 $[H^+]$ を直接測定するのは困難であるので、pH として測定し $[H^+]$ に換算される。したがって、測定値である pH と $[H^+]$ を当量濃度で併記する。この水素イオン濃度と硫酸イオン、硝酸イオンなどの濃度を比較して考察する。
2. pAi と pH: 我が国23地点の平均 pH は4.3から6.0の範囲にあるが、pAi は3.9から4.4であり、pH に比べると pAi はずっと狭い範囲に出現していることがわかる (第5図)。また、おなじ pH でも pAi はさまざまであることもわかる。
3. $[H^+]/Ai$ と pH: 同じデータを $[H^+]/Ai$ でみると、 $[H^+]/Ai$ が大きくなるほど pH が低下していることがわかる (第6図)。第5図と第6図を併せて考えると中和を受ける前の酸の濃度の範囲は非常に大きいものではなかったが、アルカリによる中和の程度に大きな差があったため pH としてはかなり大きな差が生じたと解釈される。

4.7.5 まとめ

現在、pH だけ測定してもその測定精度を保証することはできず、他の陽イオンや陰イオンを測定しイオ

ンバランスを確かめる必要があるとされている。化学的にも pH だけで降水化学を評価するのは極めて困難である。少なくとも硫酸イオンや硝酸イオンを併せて測定することにより、上に述べたような考察がある程度可能になる。

風というものを見るとき、少なくとも風向と風速はセットになって考察されるように、pH をそれぞれで考察してはいけない。pH を「三点セット」のそれぞれの量と関わりで吟味すると、pH 5.6 だけと比べるよりはるかに豊かな情報を引き出すことができる。また、「三点セット」の考えさえあれば、硫酸イオンや硝酸イオンのデータが無く A_i や pA_i を算出できないときでも、pH の解釈を大きく誤ることはないだろう。

参考文献

- Chang, W. H., A. J. S. Tang, D. H. S. Chung, and N. W. Reid, 1987 : An analysis of precipitation chemistry measurement in Ontario, Environ. Sci. Technol., 21, 1219-1224.
- Daum, P. H., T. J. Kelly, S. E. Schwartz, and L. Newman, 1984 : Measurements of the chemical composition of stratiform clouds, Atmos. Environ., 18, 2671-2684.
- 環境庁, 1992 : 酸性雨対策調査の中間取りまとめについて。
- 古明地哲人, 小山 功, 石黒辰吉, 門井守夫, 1982 : 雨滴 pH の測定法について, 第23回大気汚染学会講演要

旨集

- 原 宏, 1991 : 入門講座 酸性雨, 大気汚染学会誌, A1-A8, A33-A40, A51-A59.
- Hara, H., 1993a : Analysis of four-year results of acid precipitation based on a wet-only sampling network in Japan, J. Agr. Met., 735-738.
- Hara, H., 1993b : Acid deposition chemistry in Japan, Bull. Inst. Public Health, 42, 426-437.
- Hara, H., 1993c : Monitoring of acid deposition in Japan, Proceedings of the Expert Meeting on Acid Precipitation Monitoring in East Asia, October 26-28, 1993, Toyama, Japan, 209-228.
- 原 宏, 1994 : 世界の酸性雨 : 日本. 気象研究ノート, 182, 2-13.
- Morgan, J. J., 1982 : Factor governing the pH, availability of H^+ , and oxidation capacity of rain, Atmospheric Chemistry, ed. Goldberg, E. D., Springer-Verlag, Berlin, 17-40.
- NAPAP, 1988 : NAPAP Interim Assessment : the causes and effects of acid deposition, NAPAP, Washington, D. C., 1, I-2, I-3.
- Tsurumi, M., A. Takahashi, and M. Ichikuni, 1990 : Origin of soluble chemical species in bulk precipitation collected in Tokyo, Japan : statistical evaluation of source materials, Atmos. Environ., 24 A, 1493-1500.
- 鶴田治雄, 1989 : 東アジアの酸性雨, 科学, 59, 305-315.

201 : 402 (酸性雨 ; 森林衰退 ; 酸性雨 ; 滑昇霧)

3. 酸性霧と森林衰退*

井 川 学**

1. はじめに

わが国では pH 4~5 の雨が降っているが、多くの植物ではこの程度の酸性溶液を当てても枯れず、かえって栄養分が供給されて成長が促進されることもある。一方、霧は雨よりも汚染物質濃度が10倍ほど高くなり pH も3以下になることがあるので、葉の表面の

ワックス層が破壊されたり有用金属イオンが溶脱する等、植物への影響は大きい。このような酸性霧は植物だけではなく人間にも影響を与える。例えば、わが国で1973~75年に報告された酸性雨の人体影響は霧雨の発生時であったし、1週間に4000人が亡くなった1952年のロンドン事件のときも pH 1.7の酸性霧が出ていたと言われている。

霧の酸性度が高くなる原因はいくつかあるが、まず第一の原因は大気中の水分量が少ないことである。霧の物理的な特性を雨と比較すると、雨の水分量は

* Acid Fog and Forest Decline.

** Manabu Igawa, 神奈川大学工学部.

© 1995 日本気象学会