

9516 海塩成分の大気中における挙動とその環境影響

助成研究者：井川 学 (神奈川県大学 工学部)

共同研究者：大河内 博 (神奈川県大学)

【研究目的】海塩成分元素は、その主成分である塩素とナトリウムを始めとして、大気環境中に多く存在し、その起源には自然起源のものとは人為起源のものがある。われわれはこれまで、酸性雨の化学に関する研究の一環として、霧、露、雨、エアロゾル、ガス等の降下物の分析を行ってきた。これらの降下物中にも海塩成分は多く含まれているが、海塩成分の塩素が様々な過程によって塩化水素ガスとなって水に溶解、降下物の酸性化に大きく寄与することがある。そこで本研究では、大気環境中における海塩成分の挙動を解明するとともに、有効な資源としての海塩の利用にともなう環境影響評価の検討を行った。

【実験方法】丹沢大山と横浜の神奈川県大学キャンパスを対象フィールドとし、雨、霧、露、エアロゾル、ガスの採取、分析を行った。

【結果と考察】海塩成分は大気中で(1)海塩として粗大粒子中に存在する場合と、(2)大気汚染物質が海塩成分と反応することにより海塩成分と一部置き換わり、海塩成分を含んだ化合物の形で粗大粒子中のナトリウムの硝酸塩あるいは硫酸塩と微小粒子中の塩化アンモニウムあるいは塩化水素ガスとなる場合と、(3)工業的に用いられた塩素が塩化水素ガスあるいは主には塩化アンモニウムの微小粒子となる場合がある。これらの物質は乾性あるいは湿性降下物として地表に降下するが、それによって様々な環境影響を生じさせる。(1)の環境影響は塩害として昔から知られているところであり、酸性雨により酸性化した土壌に海塩を多く含んだ雨が降ると、土壌中の水素イオンとのイオン交換のため、この土壌と接している陸水(河川水、湖沼水)が一気に酸性化することも知られている。海塩の特定成分のみの降下の場合、例えば塩化水素ガスに見られるように、その環境影響はさらに大きい。降下物の酸性化においては、塩化水素が大きく寄与することがある。この発生源としては、海塩中の塩化ナトリウムと硝酸、硫酸が反応する場合とポリ塩化ビニル等の焼却により発生する場合がある。現時点では塩化水素が降水の酸性化を引き起こす大きな要因とはなっていないが、丹沢大山では塩酸を主成分とするpH1.95の霧が観測された。塩化水素は局地的かつ一時的な汚染として、ガスあるいは霧の形で既に影響が現れている。今後さらに、塩化水素の降下量を把握するとともに、他の酸性物質降下量との比較により、塩化水素の降下物の酸性化に寄与している割合を明らかにする必要がある。また、大気中の塩化水素の発生源についても明らかにし、発生源での排出規制を強化していかねばならない。

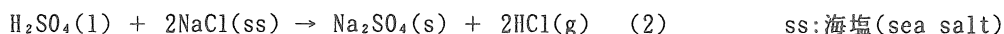
9516 海塩成分の大気中における挙動とその環境影響

助成研究者：井川 学 (神奈川大学 工学部)

共同研究者：大河内 博 (神奈川大学)

1. 研究目的

海塩成分は大気環境中に多く存在しているが、その中には自然起源のものと、海塩が工業的に利用された後に環境中に排出されたことによる人為起源のものがある。自然起源の大気中の海塩は、海水中に巻き込まれた空気の気泡が海面で破裂し、生じた粒子(質量比で90%以上が直径 $2\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子)が風で運ばれたものである。このような海塩粒子は海塩のままの組成で存在する場合と、次のような大気中の酸性物質との反応により存在形態を変える場合とがある。



一方、海塩成分は工業的に様々に使われており¹⁾、主成分だけではなくウラン等の微量成分についてもその有効利用が検討されている。海塩成分のうち特に多く利用されているのは、食塩電解で製造される水酸化ナトリウムと塩素である。中でも塩素は環境化学的に重要である。塩素はわが国では1年間に約340万t生産されて有機溶媒や高分子材料として利用され、これらの工業的な価値は極めて高い。しかし、塩素を含む工業製品がひとたび廃棄物となると、海水中の塩化物イオンは無害であるにもかかわらず、その環境影響は極めて大きい。近年では大気中あるいは水に溶けた有機塩素化合物の環境影響が大問題となっている。また、ゴミ処理場等から排出される塩化水素についても排ガスの規制値は470ppmと極めて高いことから、多量に排出されていると考えられる。しかし塩化水素には(1)、(2)式に示したような自然起源の海塩と酸性物質との反応により生じたものもあり、いずれの発生源によるものかは明らかではない。

われわれはこれまで酸性雨の化学に関する研究を進め、エアロゾル、ガス、雨、霧、露等の降下物中の酸性成分の分析を行ってきたが、これらの降下物中にも海塩成分は多く含まれている。海塩成分の塩素は様々な過程によって塩化水素ガスとなって水に溶け、降下物の酸性化に大きく寄与することがある。そこで本研究では、大気環境中における海塩成分の挙動を解明するとともに、資源としての海塩の利用にともなう環境影響について検討した。なお、酸性降下物の成分中、海塩を主な起源とするのは塩素(海水中濃度:0.560M)、ナトリウム(0.480M)、マグネシウム(0.0546M)、硫黄(主な溶存種は硫酸イオン、0.0289M)、カリウム(0.0106M)、カルシウム(0.0105M)²⁾等であるが、塩素とナトリウムが他に比して

圧倒的に多いことから、今回の研究では海塩成分としてこの二つの元素のみを議論する。

2. 研究方法

2. 1 試料採取地点

試料は、関東平野南西部に位置する丹沢山塊の東端、大山(標高1252m)の大山阿夫利神社下社(標高約700m、伊勢原市街地の北6.7km、相模湾の北15km)、および横浜市神奈川区に位置する神奈川大学の研究棟屋上にて採取した。丹沢大山においては霧水の採取と、一週間毎のエアロゾル、ガスの採取を行った。一方、横浜では露水、降水量1mm毎の雨水の採取と、エアロゾルおよびガスの採取を毎日行うとともに、二週間毎に粒径別のエアロゾルの採取を行った。また、横浜では年に2回、エアロゾル、ガス、雨、露の3時間毎の連続採取を行った。さらに、神奈川県全域約20ヶ所で酸性ガスおよびアンモニアガスの採取を1ヶ月毎に行い、その地域分布を調べた。

2. 2 試料採取法

2.2.1 エアロゾルの採取と分析

本研究では直径 $7.07\mu\text{m}$ 以下の粒子をローボリュームエアサンプラーを用いて採取した。また、粒径別の採取には、アンダーセンローボリュームエアサンプラーを用い、経時変化のデータを取るときは採取量を増やすためにハイボリュームエアサンプラーを用いて直径 $30\mu\text{m}$ 以下の粒子を採取した。試料採取後のフィルターは超純水中で1時間超音波照射することにより水溶性成分を抽出し、抽出溶液を孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで吸引濾過して分析に供した。

得られた試料は、電導度を導電率計(京都電子工業社製、CM-177)、pHをpHメーター(東亜電波工業社製、HM-60S)、陽イオン(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})をイオンクロマトグラフ(Dionex社製、DX-100; カラムはDionex Ion Pac CS-12)、陰イオン(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})をイオンクロマトグラフ(Dionex社製、2000i/SP; カラム: Dionex Ion Pac AS4A)、全有機炭素量を全有機炭素計(島津製作所製、TOC-5000)により分析した。

2.2.2 ガス成分の採取と分析

試料のガス成分(アンモニアガスと酸性ガスとして塩化水素ガス、硝酸ガス、二酸化硫黄)の採取は薬液含浸フィルター法によったが、このフィルターはろ紙に薬液(アンモニアガス捕集用には $5\%\text{H}_3\text{PO}_4$ - 5% グリセリン水溶液、酸性ガス捕集用には $1\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ - 1% グリセリン水溶液)を浸し、シリカゲルの入ったデシケーター中で24時間以上乾燥させて調製した。ガスの採取時にはマルチ・フィルターホルダー(NUCLEOPORE社製、 $47\text{mm}\phi$)と吸引ポンプを用い、第1段目の石英繊維フィルターで大気中のエアロゾルを除去し、通過したガスを第2および第3段目の酸性ガス用薬液含浸フィルターで、ついで第4および第5段目のアンモニアガス用フィルターでそれぞれのガス成分を捕集した。また、受動型ガス採取器には自作の分子拡散型採取器に先の薬液含浸フィルターを装着して用いた。

各フィルターは超純水中で約15分間超音波照射することにより水溶性成分を抽出し、抽出溶液は孔径 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターで吸引ろ過し、このろ液を分析試料とした。捕集されたガス成分は、試料溶液中では NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} として存在しており、これをエアロゾルの場合と同様にイオンクロマトグラフィーにより定量した。

2.2.3 雨水成分の採取と分析

降水試料は、採取後に重量測定を行うことにより試料液量を把握し、ついで孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過した後、ろ液の電導度、pH、主要溶存成分を上記のエアロゾル、ガスの場合と同様な方法により分析した。

2.2.4 霧水成分の採取と分析

霧水試料は、自動霧水採取装置を用いて採取した。この装置は霧が発生するとセンサーが感知し、ファンが作動して空気を吸引し、大気中の霧小滴をテフロン線と衝突させる。やがてテフロン線の霧小滴どうしが集まって大きな液滴となり線を伝わって流れ、冷蔵庫内のテフロンボトルに集められる。ボトル内に一定体積(約55mL)の試料が溜るとターンテーブルが回転して次のボトルに移る。なお、霧の発生、消滅時刻、およびターンテーブルが回転して次のボトルに移る時刻はコンピューターに記録される。

集められた霧水試料はその重量測定により液量を把握した後に、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、そのろ液を分析に供した。分析はエアロゾルと同様に、伝導度、pH、溶存成分(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、TOC)について行った。

2.2.5 露水の採取と分析

露水の採取には高さ10cm、縦横90cmの発泡スチロール板に 0.1mm のテフロンシートを貼ったものを用い、この採取器を夜間設置して翌朝テフロンシート上に生成した露水を採取した。採取後直ちに露水量を知るために重量測定し、ついで孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで吸引ろ過し、伝導度、pH、および主要溶存無機イオン種と溶存有機炭素を定量した。

3. 研究結果と考察

3.1 エアロゾルに含まれる海塩成分

図1に横浜と丹沢大山のエアロゾルの分析結果を示す。大山のSPM(エアロ

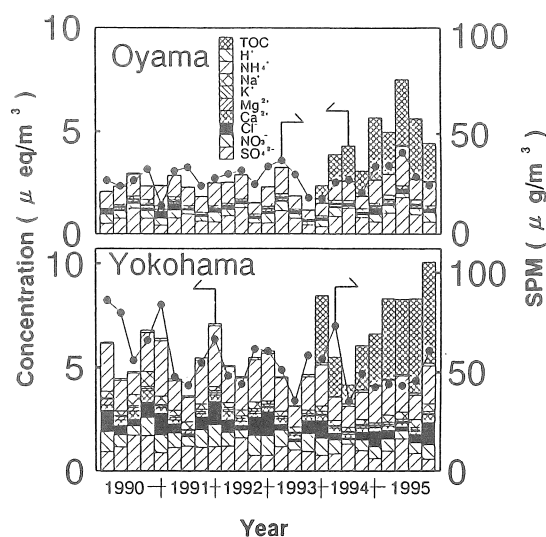
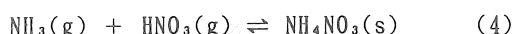
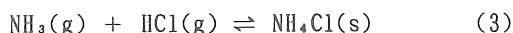


Fig. 1 Suspended particulate matter (SPM) and water soluble components in aerosol.

ゾルの総重量濃度)、総溶存イオン濃度は横浜に比べて半分以下である。これは都市部の横浜では汚染源がまわりに多いことと、大山においては樹木の葉の表面にエーロゾルが沈着し、樹冠(樹木の葉の茂ったところ)が汚染物質の移流を減少させるフィルターの役割を果たしたことが原因として考えられる。水溶性成分、SPMとも、横浜では冬に濃度が高くなるが、大山では夏の方が高い。横浜で冬に濃度が高くなるのは、次の式で表される化学反応により生じた塩化アンモニウムと硝酸アンモニウムのためである³⁾。これらの反応の平衡定数は温度依存性が強く、温度が低くなるとエーロゾルの生成量が増加し、いったん生成したエーロゾルは冬に生成しやすい逆転層のために滞留し、濃度が高く保たれる。



一方、大山ではガス濃度が低いために(3)、(4)式に基づくエーロゾル生成は起こりにくく、二酸化硫黄から硫酸への酸化反応が起こりやすい夏にエーロゾル濃度が高くなった。

このような組成の特徴は化学種ごとの粒径分布にも現れる。図2に主な成分の冬季および夏季における分布を示すが、 Cl^- 、 NO_3^- が冬季にのみ微小粒子領域で高濃度となるのは、冬季は低温のためガス態から NH_4Cl 、 NH_4NO_3 への粒子化が進行し、これらがこの時期の卓越風である北風によって都市部から輸送されるが、夏季には高温になり粒子化されないことによるものと思われる。 SO_4^{2-} は季節を問わず微小粒子領域で高濃度となっているが、これは大気中の二酸化硫黄が酸化されて硫酸となり、さらに NH_3 と反応して生じた $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ によるものである。夏季において粗大粒子側でより高濃度となったのは Na^+ 、 NO_3^- およびここには示していないが Mg^{2+} であった。 NO_3^- は粗大粒子の海塩や土壌中のアルカリ成分と反応したものと考えられる。夏季は南風が卓越し、このために海塩粒子が多く輸送され、 Na^+ 、 Mg^{2+} が高濃度に

なったものと考えられる。 Cl^-/Na^+ 比を見ると、冬季の横浜では粒径2.1から11 μm の粗大粒子側の範囲で海塩組成比にほぼ一致しているが、春季は海塩組成比よりも低く、夏季においては一段と低下した。こ

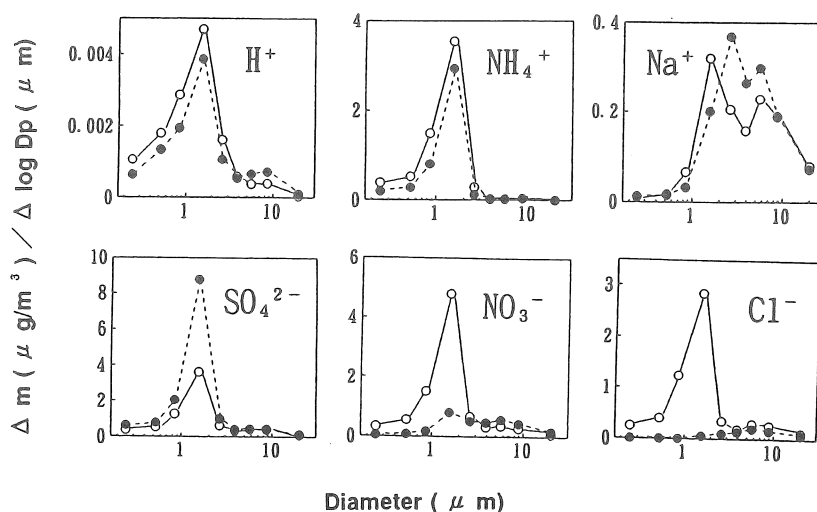


Fig. 2 Size distribution of aerosol components.
(○:Winter、●:Summer)

れは粗大な海塩粒子と酸性成分の反応の寄与が考えられる⁴⁾。図3は大山と横浜におけるCl⁻/Na⁺比を示した。大山、横浜ともに冬に高く夏に低いという類似した季節変化を示したが、大山の方が全体に低い値を示した。

降雨時におけるエアロゾルの挙動について検討したところ、降雨期間にエアロゾル中Na⁺、Mg²⁺濃度は減少した。これは、海塩粒子に由来するこれらのイオンは主に粗大粒子領域

に存在しており、微小粒子に比べ雨滴の洗浄効果(washout)を受けやすいためと考えられる。

3.2 塩化水素ガスの濃度変動と地域分布

近年、プラスチック類が使い捨てされるようになったが、プラスチック製品には塩素を多量に含んだ物が多い。ポリ塩化ビニルは57%、ポリ塩化ビニリデンは73%が塩素である。これが燃やされた時多量の塩素や塩化水素が発生する。また、紙の中の漂白剤や厨芥の中の食塩も焼却すると塩化水素が発生する。石油、石炭にも塩素は含まれ(石炭中に0.07~0.2%、石油中に0.1~0.2%)、その燃焼時に大気中へ放出される⁵⁾。さらにフロンガスに替わって成層圏に達してオゾン層を破壊する前に分解する代替フロンの開発が進められているが、それが分解するときに含まれている塩素が放出されることも考えられる。

表1に横浜と大山阿夫利神社下社でガス濃度を測定した結果を示す。都市部の横浜では山間部の大山に比べてガス濃度は高くなる。大山の全体に低いガス濃度の中で、霧の酸性化に大きく寄与しているHNO₃濃度は横浜とあまり変わらないが、HNO₃濃度が相対的に高いのは横浜に比べオキシダント濃度が高く気相酸化が起こりやすいためである。

Table 1 Concentration of atmospheric acid gas and ammonia (ppb).

Location		NH ₃	HCl	HNO ₃	SO ₂
Yokohama	Range	0.52-32.13	0-8.41	0.03-3.42	0.21-18.73
	Mean value	5.72	1.42	0.49	2.93
Mt. Oyama	Range	0.18-11.83	0-2.83	0.03-0.89	0.10-2.03
	Mean value	1.23	0.27	0.30	0.44

図4に横浜における各ガス成分(NH₃、HCl、HNO₃、SO₂)、気温、相対湿度、風速、NO_x濃度、オキシダント濃度、降水量の季節変化を示した。SO₂は冬季に高濃度となっているが、

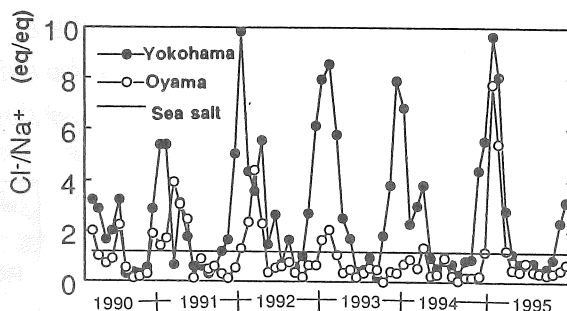


Fig. 3 Concentration ratio of chloride to sodium in aerosol.

NH_3 、 HCl 、 HNO_3 は夏季に高濃度となった。 HCl が夏季に高濃度となるのは、酸性物質濃度が高いために海塩から塩化水素が生じやすいことと、このようにして発生した塩化水素と人為起源の塩化水素とが高温のためにエアロゾルとならず大気中に高濃度で存在しうることが原因として考えられる。この塩化アンモニウムの生成に関する化学平衡について調べるために、塩化水素ガスとアンモニアガスの濃度積と温度との関係を図5に示した。実線は理論値であるが、温度が低くなるこの線に接近し、これらのガスは固体

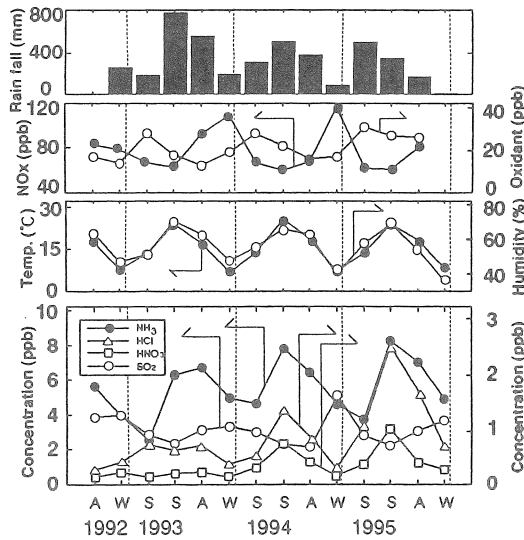


Fig. 4 Concentration of atmospheric acidic gas and ammonia in Yokohama.

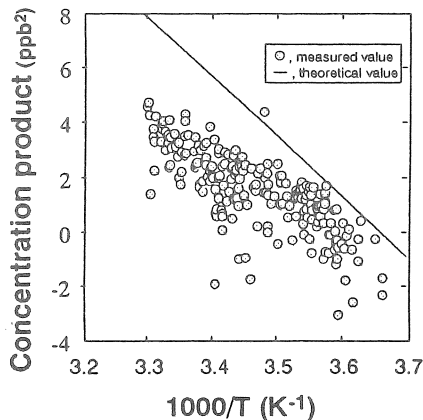


Fig. 5 Concentration product of atmospheric ammonia and hydrogen chloride vs. temperature.

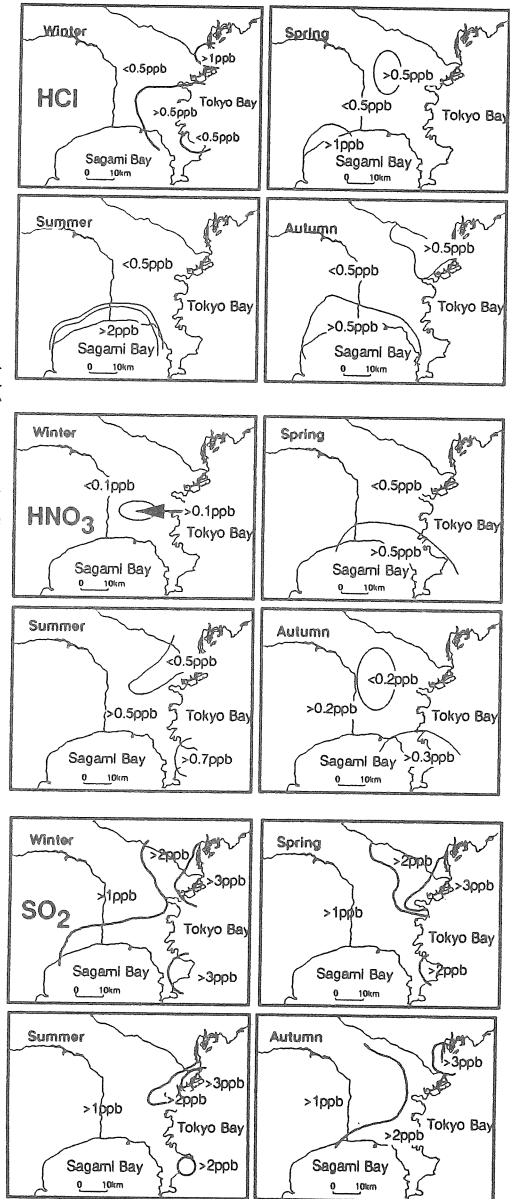


Fig. 6 Regional distribution of acidic gas concentration.

の塩化アンモニウムへと変化したことを示している。

経時変化の結果では、各ガス成分とも日中の方が夜間よりも高くなった。しかし、一日の気温差が小さいときはその変化は小さかった。また、降水による洗浄効果のために降水時には塩化水素や硝酸ガス濃度が時間とともに減少する傾向が見られた。

図6には受動型ガス採取器による季節毎の酸性ガス成分の濃度分布を示す。HClガス濃度は相模湾沿いで春季から秋季にかけて高く、秋季から冬季にかけては北東部で濃度が高くなった。秋季から冬季にかけて北東部で濃度が高くなる傾向はSO₂の分布とおおよそ一致し、HClガスの直接的な排出の可能性がある。一方、相模湾沿いで高いのはHNO₃の分布に類似しているがより極端に現れている。このような春季から秋季にかけてのHClの分布は、関東平野の汚染物質が陸風により相模湾上空に移動しそこで滞留し、その間に海塩粒子と酸性成分が反応してHClを生じ、海風時に陸に戻ったことによるものと思われる。

3.3 雨水中の海塩成分

1995年1月～12月に降水量1mmごとに採取した試料のpH範囲は3.50～7.12、体積加重平均はpH4.63であった。降水の成分濃度は降水量が少ない月に増加し、降水量が多い月は降水の希釈作用の影響により減少した。またNO₃⁻濃度、NO₃⁻/nssSO₄²⁻比およびNH₄⁺/nssCa²⁺比の上昇に伴ってpHは低下した。このような特徴的なpHの減少は特に夏期(6月～8月)に顕著にみられている。図7にpH3.98以下およびpH5.96以上の降水試料(それぞれ低pHおよび高pHの各30試料)の陰イオン成分組成を示した。Cl⁻とSO₄²⁻はpHによらず広範囲に分布しているが、pHが低い降水ではNO₃⁻の割合が増加した。このことから全体としては硝酸が降水の酸性化に大きく寄与することが示唆された。Cl⁻の起源は塩化水素と海塩とがあるのでこれを区別するために、非海塩起源の塩化物イオン、nss-Clが次式のように定義される。

$$[\text{nss-Cl}] = [\text{Cl}^-]_{\text{obs}} - 1.17 \times [\text{Na}^+]_{\text{obs}} \quad (5) \quad (\text{nss: non sea salt})$$

この式で[Na⁺]_{obs}、[Cl⁻]_{obs}はNa⁺、Cl⁻の分析値であり、1.17は海水中のCl⁻とNa⁺のモル濃度比である。この濃度を硝酸イオンや硫酸イオンの濃度と比較した結果、pH3.98の30試料中で、nss-Clの割合は高いものでも20%台、平均して4.2%であり、酸性雨の酸性化に対する塩化水素の寄与は小さかった。

3.4 塩酸を主成分とする酸性霧

都市近郊山間部で発生する酸性霧は欧米を中心に数多く報告されている⁶⁾。わが国においても大山⁷⁾、赤城山⁸⁾、筑波山⁹⁾等、各地で酸性度の高い霧が発生しているとの報告がされている。この霧水の酸性化には、関東平野のまわりの山岳部では主にHNO₃の寄与が大きいことが明らかとなっている。しかしながら放射霧の発生する三次盆地で

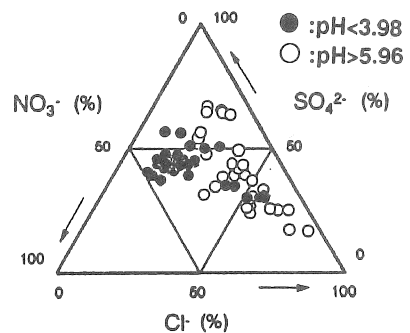


Fig. 7 Components in rain water.

は、都市霧のため近傍から排出された塩化水素によりpHの低下がみられたと報告されている¹⁰⁾。われわれは1988年より丹沢大山で霧の観測を行ない、酸性の霧の頻繁な発生を確認してきた。表2には1994年と1995年までの霧水組成を示している。

Table 2 Components of fog water in Mt. Oyama. (Concentration: $\mu\text{eq/L}$)

Year	pH	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
1994	Concn. range	1.95-6.25	1-11132	16-4071	2-6260	1-350	0-1481	1- 912	11-13809	12-2698	12-1960
	Mean value	3.86	139	444	242	30	69	81	392	286	276
1995	Concn. range	2.59-5.72	2- 2568	48-6130	0-5881	0-201	0- 698	0-1587	18- 5805	50-4264	29-3081
	Mean value	3.48	330	911	161	34	46	98	339	745	369

霧のpHは雨よりも低く、各イオンの濃度も極めて高くなることがある。pHが低い霧の多くは硝酸ガスによるものであるが、ときとして塩化水素によってpHが低下した霧の発生が確認されている。特に1994年4月には、わが国の観測史上最も高い酸性度であるpH1.95の霧が観測された。そこで、塩化水素の影響を大きく受け非常に高い酸性度を示した大山の霧水中の溶存無機成分の分析を行い、その化学的特徴、挙動について検討した。

1994年は霧水中Cl⁻濃度が極端に高く霧水pH値が非常に低い霧が数回観測された。4月25日には5:08~12:19と16:20~19:25の2度にわたって霧の発生が観測されたが、この日の夕方に発生した霧の酸性度は非常に高く、得られた2本の霧水試料のpHはpH2.33、1.95であり、この霧水試料中のCl⁻とH⁺の濃度は非常に高かった。図8には、このときの霧の経時変化を示すが、5:08~12:19の間に

発生した一連の霧についてはpH値3.94~3.12、陰イオンにおいてNO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻であり、大山においてよく観測される平均的な酸性霧であった。しかし、この霧が消滅して約4時間が経過した後再び発生した霧水においてはイオン種濃度が極めて高く、成分組成も大きく異なった。この日の2回の霧で、NO₃⁻、SO₄²⁻の大気負荷量の比較から、HNO₃ガス、SO₂ガスによる大気汚染度は大きな変化はない。しかし、最初の霧が消滅した後高濃度のHClガスが大気

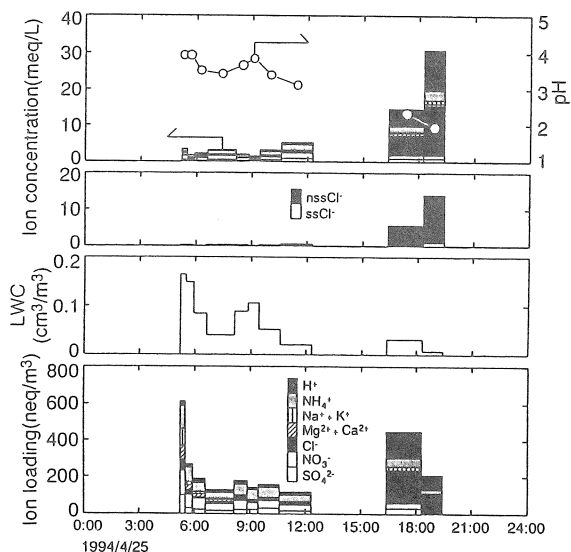


Fig. 8 Ion loading and liquid water content (LWC) of fog water in Mt. Oyama as a function of time.

中に流入し始めたもの考えられる。霧水による大気負荷量をみても nss-Cl^- 濃度は NH_4^+ 濃度の3.4～5.3倍もあり、大気を中和させる NH_3 ガス量をはるかに越えた HCl ガスが滞留していたことを示している。この2試料中には金属イオンがかなり低い割合となっており、組成のほとんどを H^+ と Cl^- が占め、 nssCl^- で36.1%、41.9%の割合であった。このような HCl 濃度の割合の非常に高い霧は、非常に短時間における急激な濃度変化がみられるところに特徴がある。また、1994年に得られた霧水試料の組成とその試料の採取時間とを対応させたところ、 nss-Cl^- が全陰イオン中で30%を越え、海塩起源以外からの影響を強く受けた霧の発生は15:00～20:00に集中しており、人為的な汚染の影響が示唆された。pHが2以下になったときの霧水中の塩酸の大気負荷量から塩化水素濃度を計算すると4～5ppbに相当する。このような濃度の塩化水素濃度は表1からも予想されるように都市部では短時間にはかなりの頻度で起こりうることである。従って、都市近郊山間部で塩化水素によって強酸性化した霧の発生は今後も充分起こりうることであろう。

3.5 霧水中の海塩成分

露は風が弱く晴れた夜間に生成するが、このような気象条件下では大気汚染物質の濃度が高く、さらに露は存在時間が長いためにこれらの汚染物質を高濃度に含んでいる。露水には土壤粒子等の粗大粒子の沈着の影響を大きく受けるため、そのpHは高いことが多いが、二酸化硫黄の吸収とこれに続く液相酸化が起こりやすい条件では酸性露の発生が見られる。露水組成を雨水組成と比較すると、露水は雨水よりpHが高く、総イオン濃度は約6倍高い。また、露水中には、陽イオンとしては NH_4^+ と Ca^{2+} 濃度が高く、陰イオンでは亜硫酸イオン、亜硝酸イオンなどの弱酸の濃度が高いことが特徴である。また、ナトリウムイオンと塩化物イオンの濃度比は海塩組成に近い値である。全ての露試料についてのナトリウムイオン降下量と塩化物イオン降下量との間の相関係数は0.82であった。露は地表近くの大気の状態を反映しており、粗大粒子は沈降しやすく一方で塩化水素と類似した挙動を取ると予想される硝酸ガスの沈降による酸性化も見られない。従って、露水の構成成分としての塩化水素の寄与は小さいと言える。

4. 今後の課題

海塩成分は大気中で(1)海塩として存在して粗大粒子として存在する場合と、(2)大気汚染物質が海塩成分と反応することにより海塩成分と一部置き換わり、海塩成分を含んだ化合物の形で粗大粒子(ナトリウムの硝酸塩あるいは硫酸塩)と塩化アンモニウムの微小粒子あるいは塩化水素ガスとなり酸性降下物として降下する場合と、(3)工業的に用いられた塩素が塩化水素ガスあるいは塩化アンモニウムの微小粒子として降下する場合がある。(1)の環境影響は塩害として昔から知られている。(2)および(3)により生じた塩化水素の環境影響は重要であるが、その発生源が(2)によるのか(3)によるのかを区別することは困難である。現時点では塩化水素は降水の酸性化を引き起こす大きな要因ではないが、局地的なあ

るいは一時的な汚染として、ガスあるいは霧の形で大きく現れることがある。従って、このような汚染を引き起こす排出源に対する規制を強める必要があるであろう。

今後さらに、塩化水素の乾性および湿性降水量を把握するとともに、他の酸性物質降水量との比較により、塩化水素の酸性降下物の中で占める位置を明らかにする必要がある。また、大気中の塩化水素の排出源である工業廃棄物からの直接的で一次的な排出と、海塩と酸性物質との反応により生じたいわば二次的な排出について、それぞれの全排出量への寄与の程度についても明らかにしていく必要がある。

文献

- 1) 相川洋明、日本海水学会誌、48、439 (1994)。
- 2) 半谷高久監修、日本環境図譜、P. 86、共立出版 (1978)。
- 3) J. H. Seinfeld, Air Pollution, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 377 (1986)。
- 4) 原 宏, 本多浩一, 長良健次, 後藤敦子, 日本化学会誌, (1983), 1221.
- 5) 大喜多敏一, 大気保全学, 産業図書, p. 33 (1991)。
- 6) J. W. Munger, J. Collett, Jr, B. Daube, Jr, M. R. Hoffmann, Atmos. Environ., 24, 185 (1990)。
- 7) 井川 学, 補伽栄一, 細野哲也, 岩瀬光司, 長嶋 律, 日本化学会誌, (1991), 698.
- 8) 土屋 哲, 中島穂泉, 島田好孝, 林 治稔, 秋山重太郎, 群馬県衛生環境研究所年報, 24, 91 (1992)。
- 9) S. Ohta, T. Okita, C. Kato, J. Meteor. Soc. Japan, 59, 6 (1981)。
- 10) 村野健太郎, 酸性雨と酸性霧, 裳華房, p. 132 (1993)。

**Atmospheric behavior of sea salt components
and its environmental effects.**

Manabu Igawa and Hiroshi Okochi
Faculty of Engineering, Kanagawa University

Summary

Sea salt components are abundant in the atmosphere as aerosol and gas (hydrogen chloride) and deposited as dry deposition and wet deposition. The atmospheric sea salt components are formed not only from sea water but also from the exhaust of the anthropogenic sources, which is the waste of the industrial products made from sea salt components. For example, hydrogen chloride is exhausted as the components of the combustion gases of polyvinyl chloride. Hydrogen chloride was also formed from the reaction of sea salt with acidic substances in the atmosphere as follows: $\text{NaCl} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{HCl}$ or $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

We have been studied about the acidification mechanism of rain, fog, and dew water. In 1994, we observed acid fog of pH 1.95, whose major component was hydrochloric acid. Then, we analyzed major elements of sea salt components, sodium and chlorine, in the aerosol, gas, rain water, fog water, and dew water to study the atmospheric behavior of sea salt components. Chloride ion in aerosol is abundant in winter in fine particles as ammonium chloride. Sodium chloride is present as coarse particles but changes to be sodium nitrate in summer by the reaction of sodium chloride with nitric acid gas which is abundant in summer. Hydrogen chloride gas is abundant in summer but its concentration is low in winter because it reacts with ammonia gas to be ammonium chloride. In rain and dew water, the concentration of the non sea salt chloride ion is low and its contribution to the acidification of rain and dew water is low. Hydrogen chloride sometimes contributes primarily to the acidification of fog water. The ion loading of hydrogen chloride of the very acidic fog water was corresponding to the atmospheric concentration of 4 to 5 ppb, whose concentration level was often observed in Yokohama, although the pollution of hydrogen chloride is local and just temporal. Then, the pollution of hydrogen chloride may become an important factor of the acidification of the precipitation.