

## 露水の化学組成とその酸性化機構(7)

○竹内 政樹、大河内 博、井川 学 (神奈川大・工)

1. 我々は1993年より都市部の横浜で露水を採取し、露水の酸性化はヒドロキシメタンスルホン酸(HMSA)の生成により大気中から過剰吸収された $\text{SO}_2$ の液相酸化、あるいは $\text{HNO}_3$ の吸収により起こることなどを報告してきた。本研究では、露の発生頻度、生成量を明らかにするとともに、 $\text{S(IV)}$ の液相酸化剤として重要な $\text{H}_2\text{O}_2$ を測定し、露水中の $\text{S(IV)}$ の液相酸化機構を中心に露水の酸性化機構について検討を行った。

2. 露水の採取は横浜市のほぼ中心部に位置する神奈川大学で行った。採取器には発泡スチロール板(90X90X90cm)上にテフロンシート(厚さ50 $\mu\text{m}$ )を貼り付けたものを用い、これを夜間に設置し、翌朝生成した露水を1時間毎に1台ずつ採取した。得られた試料は直ちに重量測定した後、メンブランフィルター(孔径0.45 $\mu\text{m}$ )で吸引ろ過し、電導度、pH、主要溶存成分を、それぞれ導電率計、pHメーター、イオンクロマトグラフ法により測定した。また、アルデヒド、HMSAをDNPH-HPLC法、 $\text{H}_2\text{O}_2$ をp-ヒドロキシフェニル酢酸法により測定した。さらに、露採取時には台ばかりを用いて採取器の重量変化を1分毎に自動記録することにより露の生成、消滅速度を測定した。

3. 1994年から1997年に都市部の横浜で採取した露水のpH範囲は3.06~7.82であり、体積加重平均pHは5.37であった。

1997年は355日間観測を行ったが露は100日発生し、年間総露水量は9.1mmであり、これは横浜における総降雨量(1193mm)の約1/130であった。また、露水内成分濃度は、雨水の約7倍であることから露水内成分の沈着量は雨水の約1/20となった。図1に露の発生頻度、総露水量、生成速度および消滅速度の季節変化を示した。発生頻度と総露水量は冬季に高くなる傾向にあるが、季節による明瞭な違いはあまりみられなかった。また、露の生成速度に比べて消滅速度は約2.5倍大きく、生成速度の季節的な変動は小さいことが分かる。一方、消滅速度は夏季が最も速く、冬季が最も遅くなり、日の出後の気温の上昇と湿度の低下速度の違いを反映していた。図2に露水中の全 $\text{S(IV)}$ 、全ホルムアルデヒド(FA)濃度とHMSA濃度の関係を示した。全FAとHMSA濃度の間の相関は高く、大気中より取り込まれたFAの90%以上が露水中でフリーの $\text{S(IV)}$ と反応してHMSAを生成していると思われる。また、露水中にはFA以外のアルデヒドも含まれていることからHMSA以外のヒドロキシアルカンスルホン酸(HASA)が存在する可能性がある。一方、HMSAと全 $\text{S(IV)}$ 濃度には比較的高い相関はみられるもののHMSAとして存在しているのは25%程度であり、残りの約75%はフリーの $\text{S(IV)}$ かHMSA以外のHASAであることが分かる。 $\text{S(VI)}$ の液相酸化剤として重要な $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度は、他の主要無機イオンと異なり露消滅時には濃縮効果にかかわらず減少した。このことより $\text{H}_2\text{O}_2$ による $\text{S(IV)}$ の液相酸化は主に露の消滅時に起こり、濃縮効果とともに露水のpHを低下させている可能性が示唆された。

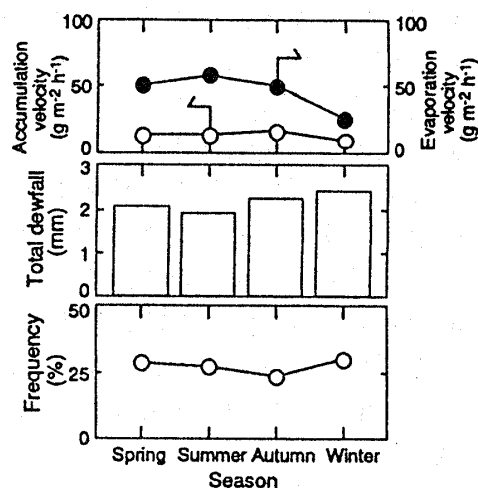


Fig.1. Seasonal variation of frequency, total dewfall, accumulation and evaporation velocity in dew.

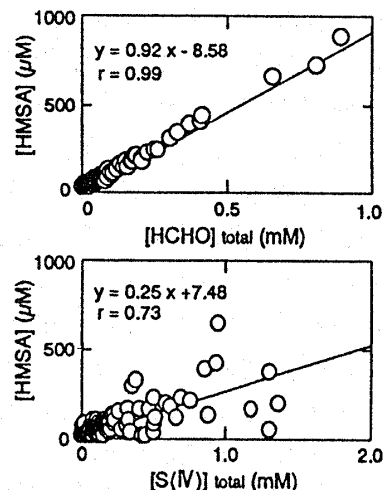


Fig.2. Relationship between concentrations of HMSA and  $[\text{S(IV)}]$  total and  $[\text{HCHO}]$  total in dew.