

# 地域酸性雨の研究(8)

(小倉高校SS環境科学研究会・九大院理・福岡女大人間環境・九大基幹教育院)

○高田祥生・園田拓希・村上裕紀・山田侑加子・井上悠・池田好夫・川本大祐・増永幸・佐々木彩子・大橋弘範・池田直弘・岡上古広・横山拓史

## [緒言]

2005年度より行っている小倉における酸性雨の観測研究では、雨水のpHや溶存成分が、酸性雨による銅製屋根からの銅イオンの溶出量の季節変化と深く関係していることを確認した。その結果を基に行った人工酸性雨を用いた銅製屋根の溶解モデル実験においても、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ の及ぼす影響がそれぞれ異なっているという結果を得た。そこで本研究では、銅製屋根からの銅イオンの溶解量が多い時期に、雨水や乾性降下物が、銅板の表面状態の変化に及ぼす影響について検討した。

## [実験]

小倉高校屋上に、銅製モデル屋根(純度99.90%、大きさ108cm×112.5cm)を設置した。銅製屋根を伝った雨水を採取、ろ過し、原子吸光分析法により溶け出した銅イオン濃度を測定した。また、銅製屋根を通過していない雨水を直接採取、ろ過し、pHを測定した。また、銅板の通過前後の陽イオン・陰イオンの濃度をイオンクロマトグラフィーで測定した。

銅板の表面状態を検討するため、銅製屋根に見立てた銅板(純度99.90%、長さ25mm、幅10mm)を用いて、上記と同様に雨水が銅板に接触する条件下に設置したwet試料と、非接触条件で大気曝したdry試料を作成した。これらの試料について、銅板の酸化状態を調べるため、SAGA-LSのBL-06にて転換電子収量法によるX線吸収スペクトルを測定した。

## [結果と考察]

Fig.1に2012年度の雨水のpHと雨水による銅の溶解量を示す。銅の溶解量は、過去8年間で、最大であった。Fig.2に銅板を通過する前、Fig.3に銅板を通過した後の雨水のそれぞれの $Cl^-$ の濃度を示す。南風が吹きやすい夏は、海塩の影響が小さく、銅の溶解量は少ない。北西風が吹きやすい冬は、雨水中の海塩の溶存量が多く、晴れの日に蓄積される量も多いため、銅が溶解する。特に、12月から1月にかけて、銅製屋根通過後の $Cl^-$ が急激に高くなる。これは、秋に降雨量が少なく晴れた日が続く(Fig.4)、銅製屋根の表面に蓄積した海塩の影響も加わり、銅の溶解量が多くなったと考えられる。

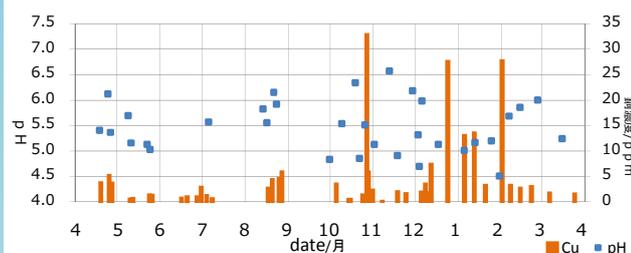


Fig.1 2012年度の降雨によるCuの溶解量とpHの変化

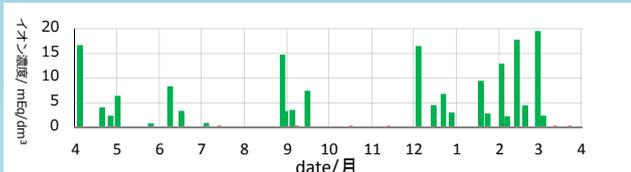


Fig.2 銅板を通過する前の $Cl^-$ 濃度

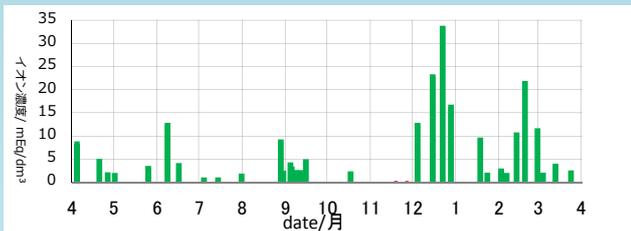


Fig.3 銅板を通過した後の $Cl^-$ 濃度

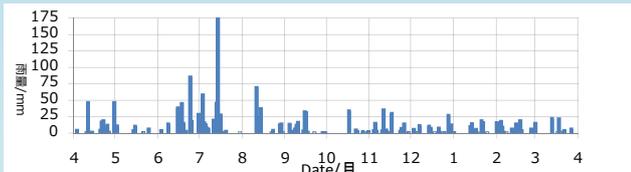


Fig.4 2012年度の北九州の降雨量(気象庁)

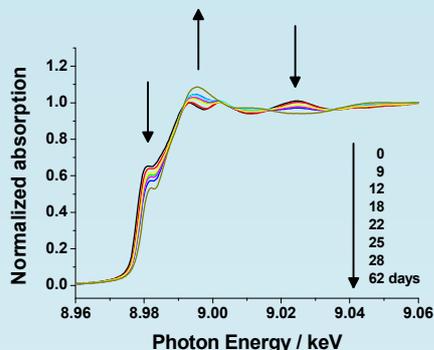


Fig.5 Dry サンプルのCEY-XANES

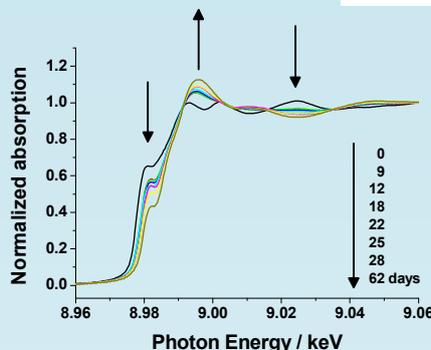


Fig.6 Wet サンプルのCEY-XANES

一方で、銅板の表面の酸化状態を、表面敏感な測定で知られる転換電子収量法のXAFSで測定した。Dry試料とWet試料では、酸化していく速度が明らかに異なることがわかった(Figs.5-6)。

## <転換電子収量法(CEY法)>

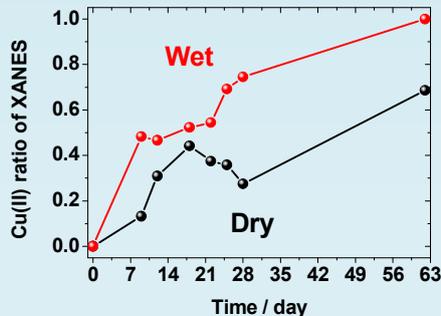
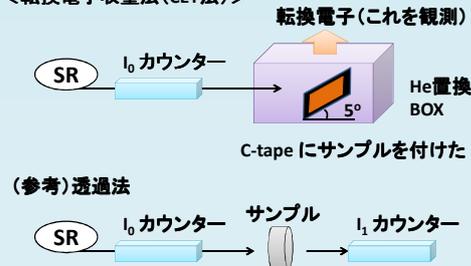


Fig.7 銅板の表面酸化の時間変化

Figs.5-6のXANES領域について、パターンフィッティングを行なって表面酸化度を見積もった図をFig.7に示す。試料によって多少ばらつきはあるものの、トレンドとして銅板表面が酸化していくこと、雨水が接触していないにも関わらずDry試料で酸化していくこと、Wet試料の方がDry試料よりも酸化速度が速いことが示された。

## [結論]

銅の溶解には、北西からの季節風により、雨水中だけでなく、銅板の表面に蓄積した塩化物イオンが影響することが示唆された。

一方で転換電子収量法のXAFSより、銅板の表面の酸化は雨水の有無に関わらず進行すること、雨水が酸化を促進していることが、あらためて示唆された。

