

露・霜に含まれる窒素の形態について

第2報 二酸化窒素の空気中における変化

永 井 恭 三

On Nitrogen Forms in Dew or Frost Water

II. On the changes of nitrogen dioxide in the air

KYOZO NAGAI

1. 緒 言

著者らは先に露・霜を1年間継続して採取し、これに含まれる硝酸態窒素量を測定した¹⁾。その結果、露・霜の月別平均含量は2月を最高とし、1月、3月とこれより隔たるほど、しだいに減少し7、8、9、10月の夏期の月で最低を示した。また各月の硝酸態窒素の平均含量の亜硝酸態窒素のそれに対する比を求めてみると、上記とだいたい同様な順位を示し、2月、3月で最高となり、亜硝酸の含有割合は厳寒期で少なく、夏期では多い結果が得られた。

これについて、露・霜中の、したがってまた大気中の硝酸態窒素が2月に多いのは、各家庭における暖房のための燃焼と関係があり、これによって生ずる二酸化窒素量が多量で、しかもその大気中における化学変化の速度が、夏期に比べて活発なためであろうと推測した²⁾。

本報ではこの点について、室内実験を行ない、二酸化窒素を、溶液中でなく空気中に放置しておいた場合に、空気の温度や湿度の相違が、このガスの化学的变化にどのような違いをもたらすかについて、検討してみた。

2. 実験方法

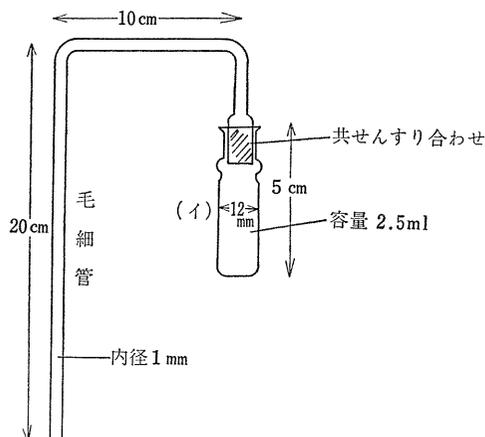
緒言に述べたように、冬季の露・霜中の硝酸態窒素の割合の多いのは、冬季のほうが、夏期よりも大気において、放出された二酸化窒素が早く硝酸態窒素に変化するためであるか否かを知る目的で、この反応に空気の温度・湿度がどのように相互に影響するか、次のような方法を用いて検討してみた。

大型3角フラスコをせんをあけたまま、温度および湿度を異にした実験室内または定温器内に、二、三日放置後、二酸化窒素をこの中に微量導入する。密せん後、引き続き同一温度の、または異なった定温器内に数日間静置する。ついでアルカリ液をフラスコに加えてこれに吸収された $\text{NO}_2\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ を定量して、その比を算出し、二酸化窒素の各条件下における硝酸化成への多少を比較した。

(1) 二酸化窒素の発生方法

第1図に示すようなガラス管(イ)の中に、試薬1級硝酸鉛を1/2g以下採取し、管をピンセットではさみ、アルコールランプ上で注意して全体を加熱し、あらかじめ吸湿水を、じゅうぶんに取り除く。水分を除去したならば、毛細管をすり合わせにより、発生管にそう入し、褐色のガスを、徐々に加熱して発生させる。

第1図 二酸化窒素発生装置



水分の除去が不十分なときは、毛細管の端近くに水蒸気が凝縮する。このような場合には、さらに発生管だけを加熱し、水分を完全に除いてからガスの発生を行なう。

(2) 一定容積内における二酸化窒素の気相中の変化の比較

厳寒期の1月、2月頃より実験を始めた。晴天の日を選んで洗浄乾燥した、共せん付きガラス製 2l 容 3角フラスコを、一般に使用されていない(暖房のない)大きな実験室の実験台上に、または、15°Cより5°Cごとに区切って、30°Cまで段階的に上昇させた木製定温器(55 cm×55 cm×50 cm この内に、蒸留水をいれたホロー引きの鉄製の浅いバット(34 cm×29 cm×5 cm)をあらかじめいれておいた)内に、せんを取ったままで置いておく。定温器内の湿度は、それぞれの温度の飽和水蒸気圧に達しているものとして、2、3日間の放置で、フラスコ内の湿度も、その温度の100%関係湿度を示すとみなした。低室温の湿度は次のようにして決めた。二酸化窒素を吹き込む1、2時間前に、乾湿寒暖計の湿球の下部にとり付けてある水入れを取り除き(これに水をいれて、乾湿度計の差をみると、布からの水分の揮発が少ないためか、その差は常に小さい)、木綿布で球を覆ってから、蒸留水でしめらし、実験台上の3角フラスコのそばに置く。乾湿度計の目盛りの差が最大となるまで、しばらくそのまま放置して、その差を読み、表²⁾によってフラスコ内の関係湿度を求めた。

ついで、定温器内に置いたフラスコも取り出し、全部のフラスコ内に、上述の(1)により、二酸化窒素を発生させて、手早く導入する。その適量は毛細管外に出るガスの褐色の程度から判断して決めるが、どれにもなるべく等量を入れるように心がけたが、必ずしもそのようにはならなかった。

ガスを導入後すぐ密せんで、低温の室内に置いたものも、一定温度の定温器内においてあったものも、ともに恒温に保ってある定温器内と、電気の通じてない室温と同じ温度の定温器内の両方に分けていれ、4日間そのままに静置しておく。

室温処理のものも定温器内に入れたわけは、光に対する影響をおもなばかって、ともに暗室状態にするためである。なおこの場合、最高最低寒暖計も定温器の中に置いて、4日後にそれらの温度を記録した。

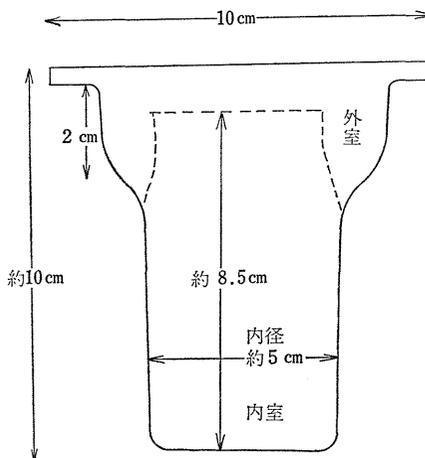
この実験は温度については、低い室温の場合とより高温の場合の2組の温度の影響の比較の繰り返しで、同時に3組以上の温度の場合の比較は行なわなかった。最初

は最も高温の30°Cと低温の比較で、以後17°C、20°C、25°Cの場合との比較という順に行なった。

なお一定高温の飽和蒸気圧のものを、低温処理にした場合は、水蒸気が凝縮するわけで、厳密に言えば、このような処理のものは、気相反応といえないかも知れないが、ここではこのようなものも、ほかのものといっしょに取り扱った。

上記各処理の3角フラスコをいずれも4日後に、0.5%水酸化ナトリウム10mlを、ピペットでせんをなるべく少しだけ、もちあげたわずかなすきまから、フラスコ内に入れ、よく振りまわして一夜そのままにして、硝酸、亜硝酸、二酸化窒素ガスをこれに吸収させる。次の日の朝、3角フラスコをいったんよく振りまわして、凝縮水を取り均一の溶液としてから、1mlピペットを用いて、1mlを亜硝酸の比色定量のために、100mlメスフラスコに、またNO₃-N、NO₂-N両形態の窒素定量のために、3mlを第2図に示すような変形コンウェイユニット(胴長ユニットと略称する。以下も同様)の室内にそれぞれ採取する。

第2図 変形コンウェイユニット(身)
(胴長ユニット)



NO₂-Nの比色定量は今までののべてきた方法によつたが³⁾、ただ次に述べる経緯から、発色試薬中にエチルアルコールを添加したものを用いた。このものの定量操作中に気付いたことであるが、上記の試薬調製の場合に、 α -ナフチルアミンは塩酸になかなかとけない。このときエタノールだけを初めに用いると、容易に溶解してくる。しかも試薬2l中に約60mlのエタノールが含まれる場合は、NO₂-N定量において、この試薬5mlを採り、検液量を100mlとして比色するのに、ランベルト・

ペールの法則の適用濃度の上限が、窒素として $15 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ 以上にまで拡大されるということを知った。

胴長ユニットによる $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ の定量は、普通のコンウェイユニット使用の場合に準じて行なう。すなわち外室に 2% ホウ酸 3 ml を採り、あらかじめ混合指示薬を 2 滴添加しておく。内室には濃厚アルカリを 3 ml いれて混和後、デバルダ合金粉末を普通の場合と同量、ミクロスパチュラで液面全体にふりかける。大型コンウェイユニットのふたをバネでしめ、発泡しはじめたら、手でまわしよく反応させる。一夜放置後、常法のように $\text{N}/200\text{H}_2\text{SO}_4$ で揮散アンモニア量を滴定する。

胴長ユニットによる硝酸態窒素の定量は、内室の高さが 8.5 cm もあるので、還元剤を添加したとき、水素ガスとともに、アルカリの微滴が飛散して、外室の吸収液を汚染するようなことはなく、濾紙の共用は必要としない。しかし被検液の温度が 30°C よりも高い場合や、添加合金が多すぎるときなど、飛散が著しい場合には、これに対する注意は怠ってはならない。被検液が 10 ml よりも多量の場合には、普通のユニットでは定量ができないが、この胴長ユニットによれば、窒素定量の可能性がある。検液量が 5 ml 以下の場合は一晩（約 15 時間） 30°C 放置で窒素の拡散は完全であることは第 1 表に示すとおりである。

第 1 表 両ユニットによる拡散窒素量の
測定値 (μg)

ユニット別	N 別 供 試 量	
	$\text{NH}_4\text{-N}$ (450)	$\text{NO}_3\text{-N}$ (583)
大型コンウェイ ユニット (濾紙使用)	その 1 450	その 1 583
	その 2 445	その 2 585
胴長ユニット (濾紙用いず)	その 1 448	その 1 583
	その 2 445	その 2 585
	その 3 452	その 3 583

- 注) 1. 検液 5 ml
 2. 濃厚アルカリ液⁴⁾添加量 4 ml
 3. 30°C に一夜 (15 時間) 放置
 4. 滴定液は $6\text{N}/1000 \text{ H}_2\text{SO}_4$

(3) 過剰水の存在する容器内の二酸化窒素の変化と温度と容積の影響

(2) においては、空気中で通常の温度・湿度の下で二酸化窒素が、どのような変化をするかを検討した。空气中に水滴の存在するような場合、たとえば雨天の日や、霧・もやの発生しているとき、地上に水のあるときなど

液中の反応も考慮される場合の二酸化窒素の変化についての考察の一助としてこのような実験も試みた。

共せん付きガラス 1 l 容 3 角フラスコまたは同じく 50 ml 容ナス型フラスコに、それぞれ水 15 ml を加えてから、約 2 時間、 25°C 定温器内、または 16°C 実験室内におく。ついで、フラスコ内に (1) の方法で二酸化窒素ガスを導入してから、すぐ密せん後、フラスコを数回はげしく振って、ともに 25°C 定温器、室温定温器内に 4 日間、または 6 日間静置する。4 日または 6 日後に 0.5% NaOH 5 ml をいれ、よく振ってから一夜放置後、各形態の窒素を吸収固定してから、(2) のように液中の $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ を求めた。

3. 実験結果と考察

実験方法 (2), (3) により得られた結果を、それぞれ第 2 表その 1, その 2, 第 3 表に示した。

(1) 二酸化窒素の気相中の変化

第 2 表その 1 によると、最も湿潤で高温な 30°C 飽和水蒸気圧下の二酸化窒素の変化は、低温乾燥の場合と比較して不活発という結果が得られた。もっとも 2 回にわたって行なわれた、 30°C 飽和圧下における $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比は相当バラツキがあり、一定値を示さない。この数値は初めの二酸化窒素導入量と関係があると考えられ、なるべく等量を吹き込むようにつとめたが、実際は必ずしもそのようにはいかなかった。その 1 における最初の実験において、低温・高温の両場合の導入量が著しく異なるので、この場合の $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比を比較することは適当でないと思われる。第 1 回の高温多湿の吹き込み量とだいたい等量の $110 \mu\text{gN}$ 前後を導入した場合のこの比の値を、第 1 表全体を通じてしらべてみると、第 3, 4, 5, 6 回の低温乾燥のものはいずれも明らかに、 30°C 多湿のものよりはるかに高い。ただ 25°C 多湿の場合は、導入量は $120 \mu\text{gN}$ であるが、異常に高い値を示す。

第 2 表その 2 において 25°C 以下の恒温の場合と低温の場合の比較であるが、温度が低下するほど、また湿度が上昇するほど、硝酸化分割が増大することはその 1 と同様である。低温乾燥状態とこれよりも高温湿潤の場合の比較は 30°C 高湿状態との比較に反し不めいりようとなる。 25°C の場合を除き、両者間の差はないというべきであろう。上表において、低温に保持した場合、湿気の増加するとともに、しだいに $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比が増し、 30°C 飽和水蒸気圧下の水分で最高となること

第2表 空気中の二酸化窒素の変化に及ぼす温度・湿度の影響(その1) 30°C恒温と低室温の場合

実験 順位	存 在 状 態		4 日 後 の 生 成 窒 素 (μg)			
	NO ₂ の 4 日 間 静置の温度(°C)	NO ₂ 吹き込み時の 温度と湿度	NO ₂ -N	NO ₃ -N	合 量	$\frac{NO_3-N}{NO_2-N}$
1	6.5~17	10°C, 65%	112	285	397	2.5
	"	"	99	229	328	2.3
	30 一 定	30°C, 100%	38	69.5	108	1.85
	"	"	41	72	113	1.75
2	3~16	30°C, 100%	20	1185	1205	59.3
	"	"	5.5	385.5	390	70
	30 一 定	"	46	158	204	3.4
	"	"	134	353	487	2.65
3	6~13	6°C, 72%	48	99	147	2.1
	"	"	67	177	144	2.6
	30 一 定	"	60	76	136	1.3
	"	"	53	94	147	1.8

第2表 空気中の二酸化窒素の変化に及ぼす温度・湿度の影響(その2) 25°C以下恒温と低室温の場合

実験 順位	存 在 状 態		4 日 後 の 生 成 窒 素 (μg)			
	NO ₂ の 4 日 間 静置の温度(°C)	NO ₂ 吹き込み時の 温度と湿度	NO ₂ -N	NO ₃ -N	合 量	$\frac{NO_3-N}{NO_2-N}$
1	9~13.5	9.5°C, 65%	52	115	167	2.2
	"	"	32	80	112	2.5
	"	17°C, 100%	14.5	125	140	8.75
	"	"	12.5	102.5	115	8.2
	17 一 定	9.5°C, 65%	53	93.5	146	1.75
	"	"	44	95.5	140	2.2
	"	17°C, 100%	30	48	78	1.6
	"	"	39	93.5	132	2.4
2	8~9	7.5°C, 57.5%	24	72.5	97	3.0
	"	"	16	29.5	45	1.85
	"	20°C, 100%	6	141	147	23.5
	"	"	31	451	482	14.5
	20 一 定	7.5°C, 57.5%	22	46	68	2.0
	"	"	28	37	65	1.35
	"	20°C, 100%	114	232	346	2.2
3	10.5~17	13.5°C, 67.5%	25.5	90	115	3.5
	"	"	15.5	73	88	4.8
	"	25°C, 100%	6	164	170	27.3
	"	"	6	198	204	33.0
	25 一 定	13.5°C, 67.5%	48	64	110	1.3
	"	"	118	178	296	1.5
	"	25°C, 100%	19	103.5	122	5.5
"	"	38.5	141.5	180	3.7	

第3表 過剰水の存在する容器内の二酸化窒素の変化に及ぼす温度と容積の影響

処理別	容器別 (水含 15ml有)	NO ₂ の 静置温度	放置後の生成窒素 (μg)		
			NO ₂ -N	NO ₃ -N	$\frac{NO_3-N}{NO_2-N}$
4日間 放置	1 l 3角フラスコ	15~18.5°C	8	96	12.0
		25°C 一定	3.5	199	56.8
	50 ml フラスコ	15~18.5°C	9	27	3.0
		25°C 一定	13	47	3.6
6日間 放置	1 l 3角フラスコ	18~22°C	3	163.5	54.5
		25°C 一定	2.5	269.5	107.8
	50 ml フラスコ	18~22°C	9.5	81	8.5
		25°C 一定	7	69	9.9

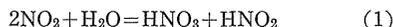
は明らかである。しかしこれらの場合は、フラスコ内面に露の凝縮するのみならず、厳密には気相反応といえないこともある。第2表における温度・湿度の硝酸生成反応に対する影響の考察については、最後に述べる。

(2) 過剰水の存在する場合の二酸化窒素の変化

二酸化窒素の気相・液相両系における変化に対する温度・気相容積の影響を示したのが、第3表の成績である。これは恒温 25°C と 20°C 付近の室温の場合について行った、2回の比較実験である。上述の気相反応の場合と異なり、過剰水のある場合は、高温処理のほうが気相容積が大きいときは硝酸化の割合が著しく増加している。気相容積の小さいときは、同様に温度の高いものが増しているが、その程度はわずかである。これらのことは第2表の気相反応の場合に常にみられた現象と、全く正反対のことである。

以下、この問題について考察を試みる前に、まずここに得られた実験結果を基にして、先の報告における露中

の酸化態窒素成分比のちがう理由について検討してみよう。すなわち寒い季節の露・霜の NO₃-N/NO₂-N 比は、暑い時期のその値よりも大きいことについては、第1に大気中の両窒素成分割合を露・霜の両成分が反映するだろうということ、第2にこの2成分はともに燃焼によって生成した二酸化窒素に由来するものであろうという2つの条件から、前報に少しく考察を行なった。ここに再び二酸化窒素を起源とする反応式を記す。



大気中においては、これらの反復によって安定な硝酸がしだいに蓄積されてくるであろうことは前に述べた。上記(1)に得られた実験結果から、湿度の等しい場合は低温のほうに、また温度が等しいときは、湿潤な空気中のほうに、ともに硝酸生成量の増加のみられる事実は説明することができる。しかしながら一般に冬季の低温乾燥と、夏季の高温湿潤という互に逆効果を持つ気象条件の組み合わせ結果については、本実験結果は必ずしもその動向を明らかにしたとはいえない。真夏はともかく、それ以外の高温多湿状態と低温乾燥状態の NO₃-N/NO₂-N は一般に差のみとめられないことは前に述べた。

ただここで注意すべきことは、実際の気象条件で大気中の湿度が常に100%を保つことは、全くありえないことで、このほうの検討は今までに全然行なわなかったが、平均的には夏季の湿度は70~80%程度とみるべきであろう。大気温度に落差のあることはいうまでもないが、露の採取場所の、大気に開放された屋根下で、2,3年前にしらべた3年間の、月別平均最高・最低温度を第4表に示した。これによると6~10月の夏期の最高・最低の相違は約5°Cを示すにすぎず、気温のちがいは案外少ないといえよう。

第4表 露霜採取場所¹⁾近くの屋外の最高最低温度(3か年月別平均°C)

年	月		温度											
	最	高	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
昭和38年	最	高						24.4	28.9	29.2	24.8	21.4	17.5	13.6
	最	低						20.8	23.8	25.7	19.9	15.1	9.5	4.7
昭和39年	最	高	12.1	11	14.2	20.0	23.6	25.4	28.9	31.1	25.9	20.8	17.0	12.9
	最	低	3.5	2.7	3.9	12.7	16.0	19.7	23.4	25.8	21.6	15.0	8.8	5.0
昭和40年	最	高	11.3	12.1	13.9	16.9	21.7	25.7	27.3	30.6	26.0	21.9	17.8	12.6
	最	低	2.3	2.7	4.4	8.3	15.5	19.9	23.0	25.0	21.6	15.4	10.8	4.6

この2点を考慮すれば、上記の実験結果より、露中の夏季における $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比の低下の説明の可能性が導かれるとしても、それほど無理ではないように思われる。ただ実際の $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比が示すように、夏季には冬季の $1/2\sim 1/3$ の値の大差がみられることは、別になんらかの他の原因の存在も考慮される。

このことに関連して、大気中に存在する硝酸の安定性が問題となるが、川村⁶⁾、鈴木⁶⁾によれば、汚染の程度は明らかにしていないが、大気中ではガス態として存在する硝酸は、太陽の光によって容易に分解されて二酸化窒素となり、その存在は問題にならないとして、川村はこれに言及していない。しかし硝酸が露の中に、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 量の十倍以上に含まれていることはまちがいないのであるから、この形態の窒素はどのようにして露に多量にもたらされるのか、検討を要するが、これは後日の問題としたい。上述の $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比の問題に関係づけてみると、夏の季節の太陽光線により分解される硝酸量は、冬よりも多く、このため大気中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量が少なくなるとすれば、露中の前述の比が夏季に顕著に小さくなることは当然のこととなろう。

さらに川村らは、清浄な人為的に汚染されない地表に近い大気中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量は、日中は夏季に多く冬に少ないことから、人為的に汚染されない空気中の亜硝酸は土壌に由来するものであろう⁷⁾と述べている。露・霜中の $\text{NO}_2\text{-N}$ の平均含量は、7~10月の夏期は、それ以外の冬季よりも少ないことは報告したが、これについては大気含量と露含量の間の検討も残されており、川村らの報告と一致しないと速断するのは正しくない。著者らの露の採取場所付近の空気が、相当に汚染されており、その影響が土壌よりの揮散亜硝酸量をはるかに上回ると考えるのが普通であろう。

もっとも露中の亜硝酸濃度の小さい問題に対しては、露量の多少、空気の湿度の大小にも関係はあるし、夏季の温度の比較的高い場合は、大気中の弱酸である亜硝酸が、夜になって温度がさがり、凝縮した露に溶解する際に、冬季の低温の場合に比べて、その溶解度が小さいのではないかということ、すなわち露中の含量は、大気中のそれと必ずしも相関しないではないかということをしらべる必要はあるかも知れない。事実、川村らの報告しているように、大気中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量は、夏季に多いという⁸⁾点では、他の人々の調査においても同様であるが、著者らの露・霜の $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量成績では、 $\text{NO}_3\text{-N}$ とだいたいの軌を一にして冬季に多く夏季に少ない(もっとも $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 比を求めてみると、 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比と同一の傾向を現わしており、 $\text{NO}_3\text{-N}$ に対する相対量

は夏期(7~10月)に多いことを示している)。これは夏の高温のために、揮発性のアンモニアの、露に溶け込む量が減少するためと考えるべきものであろう。

いずれにせよ、気象条件を異にする場合の、これら窒素成分の大気中の含量と露・霜中のそれら含量との相互関係や夏季における露中の $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比の低下の理由については、じゅうぶん検討を要するであろう。

最後に気相中の二酸化窒素の変化による、 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比に及ぼす温度および湿度の影響の問題を少しく分析してみよう。Mellor の本に上記の二酸化窒素の変化の方程式のうち、(3)における酸化窒素の空気酸化の反応に対する、温度と湿度の影響のことが記載されており⁹⁾、低温ほど酸化反応は進み、湿度は触媒的作用を持つという。その後の多くの人によっても、低温のその酸化作用に有効なことがたしかめられた⁹⁾。

実験方法(2)の結果は、気温の低いほど、また湿度の多いほど硝酸化成割合の大きいことを示しているが、地表に近い大気中の硝酸が、二酸化窒素に由来するとするならば、既述の3方程式の反復により、その量が決まることを今まで繰り返し述べてきたが、これらの過程によって硝酸が蓄積されていく場合に、(1),(2)のそれぞれ二酸化窒素の酸への分解、亜硝酸の酸化還元反応は、空気中の水蒸気が増加したときは、前者の反応はそれだけ増進するとしても、しょせん気相反応であるかぎり、これら両反応はともに緩慢とみるべきである。これに対して(3)の酸化窒素の空気酸化反応は、気相においては温度・湿度に最も鋭敏に対応すると考えられ、この反応の活発の良否が気相における二酸化窒素の変化程度を示す $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 比の大小に最も強く影響するものではないかと推測される。

実験方法(3)の過剰水の存在する場合の二酸化窒素の変化は、実験方法(2)の純気相反応でみられなかった特異性、すなわち高温のほうが、硝酸生成割合が多いという、全く相反する事実を示した。これに対しては次のように推察される。問題の3反応系において、(1),(2)の反応はいずれも潤沢な水の存在する場合は、そうでない、単に水蒸気としてのみの微量の水しか存在しない気相の場合と比較して、高温であるほど反応は顕著に進行する。溶液中における(2)の反応については、Mellor の supplement に平衡定数の記載があり、温度の上昇によるその激増ぶりが示されている¹⁰⁾。これに反して(3)の空気酸化反応は気相中の湿度差が認められないと考えられるこの場合、温度だけの影響が現われるわけで、高温のほうが不活発であることはいうまでもないが、温度の上昇に伴う(1),(2)における酸、酸化窒素の生成量が、

気相だけの反応のときと比べて比較にならないほど大きく大であるとみられるので、この3反応系は(1)、(2)の両反応によって支配されると考えられ、総合的には高温側に硝酸生成量の激増を招来したものと思われる。

4. 要 約

著者らは先に露霜に含まれる硝酸態窒素の平均濃度の亜硝酸態窒素のそれに対する比率を求め、この値が夏季に小さく、冬季に大きいことを知った。

この原因を解明するために、大気中に放出された二酸化窒素の変化の速さの相違がこの結果をもたらすと仮定して、下記の室内実験を試み、気温の高低・湿度の大小による相互の影響について検討した。すなわち、30°C以下の数種の恒温および恒湿状態、または10°C付近の低い室温、小さい湿度の状態の空気を、ガラス製共せん2l容3角フラスコ内に密封して、これに乾燥二酸化窒素ガスをNとして約0.1mg吹き込み、暗室状態において種々な温度に4日間静置した。4日後に希アルカリをフラスコ内に加えて、これに吸収されたNO₂-NとNO₃-Nを定量してNO₃-N/NO₂-N比を求め、導入二酸化窒素の変化の速さを比較した。

別に水15mlをいれた、1lまたは50ml容の共せん密封フラスコ内に二酸化窒素をいれてから、上記に準じて、異なった温度に数日間放置して、その変化を上記と同様にして追求した。

以上2つの実験について得られた結果は、次のように要約できる。

1. 絶対湿度の等しい場合は、終始高温状態に保ったものは、低温のものより硝酸生成割合は少ない。
2. 同一温度のものは、湿気が多い場合ほど、硝酸生成割合が多い。

3. 終始高温で飽和水蒸気圧下に保持したものは、低室温乾燥の場合よりも、硝酸生成割合は少ないような傾向がみられた。

4. 過剰水の存在する場合は、共存酸素の多いとき、温度の高いほうが、硝酸生成割合は著しく大きかった。共存酸素の少ないときは、温度の影響はわずかであった。

上記の実験結果は冒頭の事実を説明するのには、満足すべきものとはいえないが、一応説明の目的は達していると思なされよう。

文 献

- 1) 永井恭三・久保田正亜：茨大農学術報告，No. 16，p. 89 (1968)
- 2) Charles D. Hodegeman, M.S.: Handbook of Chemistry and Physics, p. 1836 (1943), Chemical Rubber Publishing Co.
- 3) 永井恭三・藤田一二三：茨大農学術報告，No. 4，p. 49 (1956)
- 4) 永井恭三：土壤肥料，36，398 (1965)
- 5) 川村清：化学の領域，23，390 (1969) 南江堂
- 6) 鈴木伸：同上，23，410 (1969) 同上
- 7) Kawamura, K. and S. Sakurai: Papers Met. Geophys. 17, 200 (1966)
- 8) Mellor, J.W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VIII. p. 430 (1953), Longmans, Green & Co.
- 9) Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VIII., supp. II. N (Part II), p. 162 (1967), Longmans, Green & Co.
- 10) ibid, p. 354
- 11) Nelson, D.W. and J.M. Bremner: Soil Biology & Biochem. 2, 203 (1970)

Summary

In the previous report it was shown that the ratio of monthly mean concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ to that of $\text{NO}_2\text{-N}$ in dew or frost water was higher in winter than in summer. For the purpose of investigating the causes of the fact, the author examined the mutual effects of temperature and humidity on chemical changes of nitrogen dioxide introduced in the air.

The following two experiments were performed.

Experiment 1. A minute amount of dry nitrogen dioxide gas was introduced in 2 l Erlenmeyer flask which had been kept with its stopper opened in either a constant high temperature ($<30^\circ\text{C}$) and humidity (saturated with water vapor of that temperature) incubation box or a box of low room temperature (ca. 10°C) and humidity. The flasks were left stoppered hermetically for four days in both boxes of the two kinds. Then 10 ml of 0.5% NaOH solution was added to each flask. $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ in the solution were determined by colorimetric and microdiffusion analyses respectively.

Experiment 2. Nitrogen dioxide was introduced in 1 l or 50 ml Erlenmeyer flask both containing 15 ml water in it which had been kept at constant 25°C or low temperature ($18\sim 22^\circ\text{C}$) state. The flasks were also let alone for four or six days after the gas addition under the both conditions. $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ in water were determined as stated above.

The results obtained were as follows.

Experiment 1. 1. The ratio of $\text{NO}_3\text{-N}$ to $\text{NO}_2\text{-N}$ was found to be increased in atmosphere of low temperature as compared with that of high temperature when the air has the same quantity of water vapor.

2. Above-mentioned ratio was higher in wet air than in dry air under the same temperature condition.

3. The ratio was seemed to be a little more lowered under high temperature and saturated moisture than under low temperature and humidity conditions.

Experiment 2. $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ ratio was found to be far increased at high temperature than at low temperature, especially in large vessel in contrast with experiment 1.

These results are not recognized to be enough to explain the fact mentioned at the beginning.