

# つくばでのひと雨中における化学成分の時間変化について

Temporal Variations of Chemical Components in a Rainfall at Tsukuba

倉橋 佳伸\*・川村 隆一\*\*・谷口 真人\*\*\*・河村 武\*\*\*\*  
Yoshinobu KURAHASHI, Ryuichi KAWAMURA, Makoto TANIGUCHI  
and Takeshi KAWAMURA

## I はじめに

ある地点で採水された降水の水質は、水蒸気から雲粒へ成長していったときの凝結核、更に雲粒から雨粒となり落下して来るまでに取り込んだエアロゾルや気体によって決定される。そのため、降水の水質に関する従来の研究は、降水現象の物理、化学的研究を含め幅広く数多い。その中で、実際に、屋外で雨水を採水し、その水質について論じたものとして、例えば、三宅（1939）は、東京、神戸、浜松の降水の水質の違いについて考察し、東京の雨水が強い酸性になっていると指摘している。この原因として硫酸を挙げ、工業の盛んな都市程、降水中に含まれる硫酸は多くなると述べている。さらに、ひと雨中における降り始めから降り終わりまでの  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の時間変化についても考察し、どれも降り始めの濃度が高くなっていることを雨の洗浄作用によるものと言及している。

降雨時の気象状況が水質に与える影響に関する研究としては、松平、川本ら（1953）は神戸での降水の水質について、前線の位置が  $\text{Cl}^-$  濃度の変動に影響を与えており、また  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  の濃度の変化が停滞前線の消長に関係しているらしいと述べている。竹内（1973）は、東京都武蔵野市で採水した降水についてやはりひと雨中における溶存イオン濃度の変

化について論じ、採水地点の地上から上空400mbまでの風向との対応から、 $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  の源は主として海洋に、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  は陸地からのものであると推定している。更に降雨強度が小さいとき溶存イオンの濃度が高くなるとも述べている。このように、降水の水質に関する研究は、観測地の地理的要因や降雨時の気象状況が水質に与える影響についてなされている。

また、降水の水質にかかわる最近の重要な問題として、近年人工起源の汚染質が大気中に大量に放出されることによって起こった酸性雨が、地球的規模の環境破壊問題の一つとして挙げられている。酸性雨の現象は、すでに19世紀の半ばに報告されているが、ヨーロッパや北アメリカにおける森林破壊や湖の魚を死滅させる原因として問題となったのは1950年代以降のことである（河村、1987）。降水の酸性化に直接寄与するものとしては  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  が挙げられ、それらは主として、化石燃料の燃焼に伴う窒素酸化物や硫黄酸化物からつくられるものであることもわかっている。

欧米の酸性雨の研究では、Cikens ほか（1981）が、1956年～1976年までのアメリカ合衆国とカナダで行われていた降水調査についての研究成果をまとめ、アメリカ合衆国北東部の降水の酸性化はこの期間においては、西部、南部に拡大し、北東部の酸性の度

\*筑波大学自然科学類（現：名古屋大学・院） \*\*筑波大学水理実験センター（現：科学技術庁防災科学技術研究所）

\*\*\*筑波大学水理実験センター（現：奈良教育大学） \*\*\*\*筑波大学地球科学系

合も増していると報告している。

Ezcurra ほか(1988)は、スペインのバスク地方ビトリアで1986年の一年間にわたって、ひと雨ごとの一括採水を52例の雨について行い、それらの水質について述べている。52例のうち、pH6.0以上のものは25%、pH5.0以下の強い酸性のものは23%で、pHの範囲は、4.0～7.1まであった。また、降雨時の気圧配置と流入する大気の違いによる降水の水質の違いを説明し、海起源の溶存イオンとして  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  陸起源の溶存イオンとして  $\text{Ca}^{2+}$  を挙げている。また酸性度や強い雨のときは、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  の濃度が高く、この降水の酸性化には、南フランス、北スペインの工業地域の寄与が大きいと指摘している。

一方、日本における酸性雨の問題は、欧米とは異なり、1970年代始めに、霧雨が目にしみる等の人体への被害として問題となった。古明地(1983)は、関東地方で酸性雨による人体被害があったときの地上風向、前線面の位置、上空の気温分布などを調べ、被害時のメソスケールでの気象モデルについて考察している。つくばでの観測例として、Dokiya ほか(1985)は、1983年1年間にわたって、つくばと本州内陸部の小諸での降水中の溶存物質を調べ、両地点の降水による降下物の違いについて考察している。その結果では、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  の降下量は、つくばの方が小諸よりも多く、 $\text{Ca}^{2+}$  は逆に小諸の方がつくばよりも多い。pHの平均は、つくばで4.5、小諸で5.3で、つくばの方は人工起源の物質が多く、小諸では土壤など自然起源の物質が多く含まれているとしている。これらの酸性雨の現状把握のための各地での観測に加え、この他にも酸性雨の原因となる大気汚染物質の輸送や変質について、実験や観測を通して様々な方面から研究がなされている。

酸性雨の問題に関しては、従来ひと雨の降り始めに着目し、初期降雨というように議論されることはあるが、ひと雨全体にわたる化学成分の時間変化についての議論は少ない。特に、降雨の終了時の降雨強度とイオン濃度の関係を示した観測例は少ない。そこで、本研究ではひと雨全体にわたってのpHや、溶存イオン、特に  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の時間変化を調べ、水質の指標としてのpHや、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度

の時間変化と気象状況との関係について明らかにすることを目的とする。実際の観測は、茨城県つくば市で行い、地域気象観測システム(アメダス)による降水量および風向・風速のデータから、特に関東スケールの気象現象との対応を試みた。

## II 観測地の概要と観測方法

降雨の採水は、1989年5月～10月にかけて茨城県つくば市にある筑波大学構内の水理実験センター屋上で行った。つくば市は、東京都の中心部から北東約60kmの関東平野内に位置する。観測地周辺には、農用地、森林が多く、窒素酸化物や硫黄酸化物の大規模な固定排出源は存在しない。県内の大規模排出源とみられる鹿島臨海工業地域は、つくば市の東南東約60kmである。また、海岸線までの距離は45kmである。

一方、自動車などの移動排出源に加え、茨城県は東京湾地域と称される1都6県(日本の大気汚染状況、1988)のひとつであることからも、東京湾岸に存在する大気汚染物質の大規模排出源の影響は無視できないと考えられる。群馬県や長野県での大気汚染物質の高濃度の出現について東京湾沿岸部からの輸送が影響していることなど、東京湾岸の大気汚染物質が内陸に向けて長距離輸送されること、実際の観測においても確かめられている(木村、1984)。

降水の採水方法は、ひと雨を分割して降り始めから降り終わりまで取ることとした。採水の間隔は、降水量2mm分ずつを目安にしていたが、場合によっては、2mm分より少くなったり、多くなったりしている。これは、総降水量が必ずしも2mmの整倍数にならないことや、降雨が長く続いたり、降雨強度が強いときは作業の困難さから2mm分より多く取ることがあったためである。採水装置は直径30cmのポリプロピレン性ロートにゴムを間にはさんで250ccのポリビンをつないだもので、降雨に合わせて屋外に出すようにした。降雨期間中は、2mm分雨が貯ったところで、下の250ccのポリビンを取り換えて続けて採水を行なった。

ひと雨は、雨の降り始めから降り終わりまでであるが、一端雨が降りやんだ場合でも、曇天が続いて

いる場合には、続けて採水装置を放置し、時間を経て再び降り始めた場合でも、同一の降水原因とみなし、完全に雨が上がって空が晴れるまでのものをひと雨とした。このため、採水の時間間隔は、短い場合は数十分、長い場合には、一日以上にもなっている。

採水した雨水は、その場でpHと電気伝導度(以後E.C.)を測定した。その後、密閉した容器に、室内で一ヶ月～二ヶ月間保管した後、以下6項目の溶存イオン濃度の測定を行った。陰イオンは、イオンクロマトグラフ法で $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、陽イオンについては、炎光分析法で $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 、原子吸光法で $\text{Ca}^{2+}$ の分析を行った。

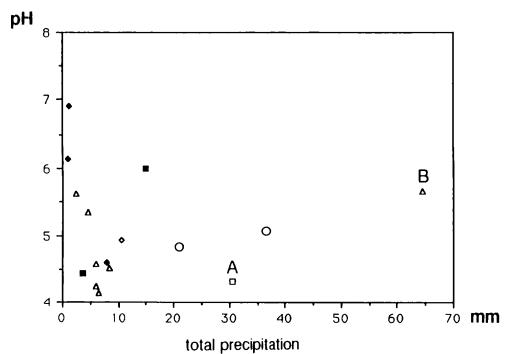
### III 結果及び考察

#### 3.1 観測を行なった16例の降雨についての考察

##### a. 気圧配置とpHとの関係

1989年5月～10月にかけて、16例の降雨について、IIで述べた方法で雨水の採水を行った。観測対象は、この期間のものを任意に選んだものであるが、降雨時の気圧配置による分類では、局地的な擾乱4例(うち途中欠測があるもの1例)、低気圧の通過2例、停滞前線7例、寒冷前線の通過、台風、停滞前線と低気圧の通過の複合型、各1例ずつとなった。気圧配置による分類の作業は、主に新聞天気図、気象衛星ひまわりの赤外画像を見て、つくばでの降水をもたらした気象現象を判断した。分類に際しては、停滞前線による場合には、前線上に低気圧の発生があつても停滞前線によるものとした。低気圧の通過は、低気圧の中心がつくば付近を通過しているもので、寒冷前線の通過は、前線のみの通過である。局地的な擾乱は、synoptic scaleの前線ではあきらかにされないmeso scaleの擾乱である。5月～10月にかけてのつくばでの総降水量は約980mmで、採水した16例の全部をあわせると約285mm分になり、全体の29%になる。

第1図は観測した16例のうち、途中欠測のなかつたものの15例についてのpH(各サンプルのpHと採水量を掛けたものをひと雨全部で足し合わせその雨の総降水量で割ったもの)と降水量の関係である。清



第1図 採水した15例の雨についての降水量とpH  
◆：局地的な擾乱 ○：低気圧の通過 △：停滞前線 ▲：寒冷前線 ■：台風 □：停滞前線と低気圧の通過の複合型  
図中のA, Bは今回事例解析を行った2例

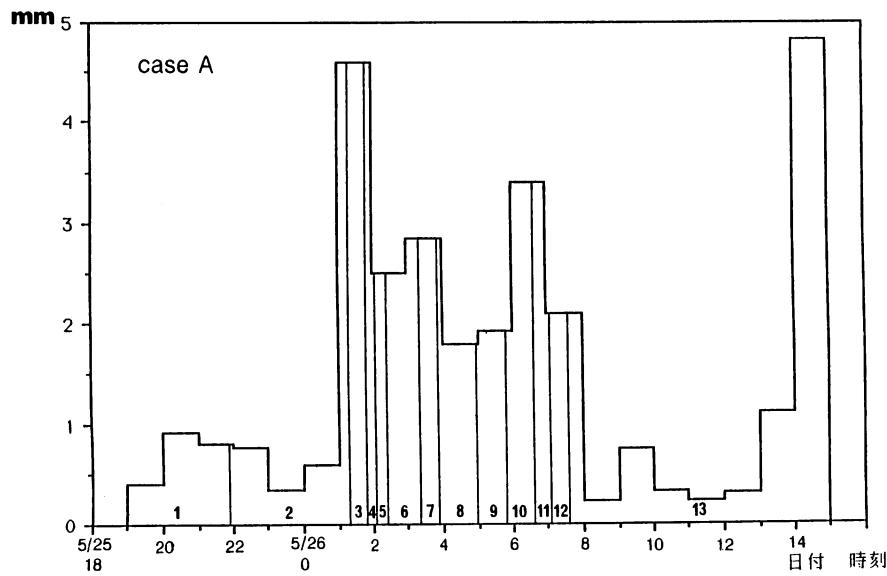
淨な雨水のpHは、大気中の $\text{CO}_2$ 濃度との平衡から5.6付近になるといわれ、それ以下のものが酸性雨と定義されているが、この図からは、つくばにおける降水は酸性のものばかりではないことがわかる。観測例は少ないのだが、複数の観測例があった局地的な擾乱、停滞前線ともに5.6より小さい値と大きい値の両方の事例を得ている。15例のpHの範囲は4.1～6.9であった。先に引用したスペイン・バスク地方の例や、東京においても1973年の観測では、雨水のpHは4.0～4.9の範囲のものが多いもののpH7.0に達するものもあったと報告されている(中井, 1984)のと同様に、つくばにおいても、強い酸性になっているものと、pH 6～7程度のものの両方の雨が降っていることがわかる。

佐々木ら(1989)は、千葉県八千代市での雨の観測から、停滞前線の時には低pHの雨が出現しやすいことを述べている。本観測でも停滞前線による降雨のpHは、4.1～5.7の範囲であり、低pH寄りであるといえる。

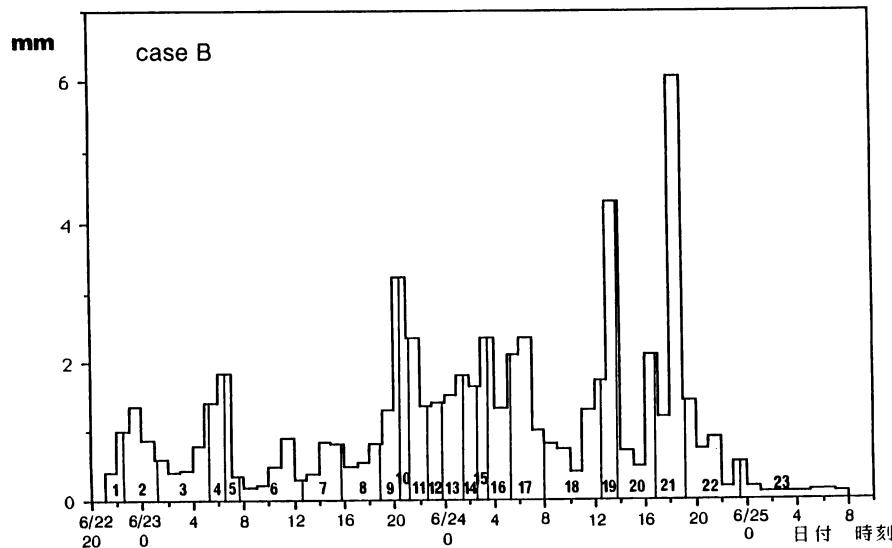
また、降水量が少ない程、5.6付近から離れた極端な値のpHが現れている。このことについては、次節で考察する。

##### b. 溶存イオン濃度とpHとの関係

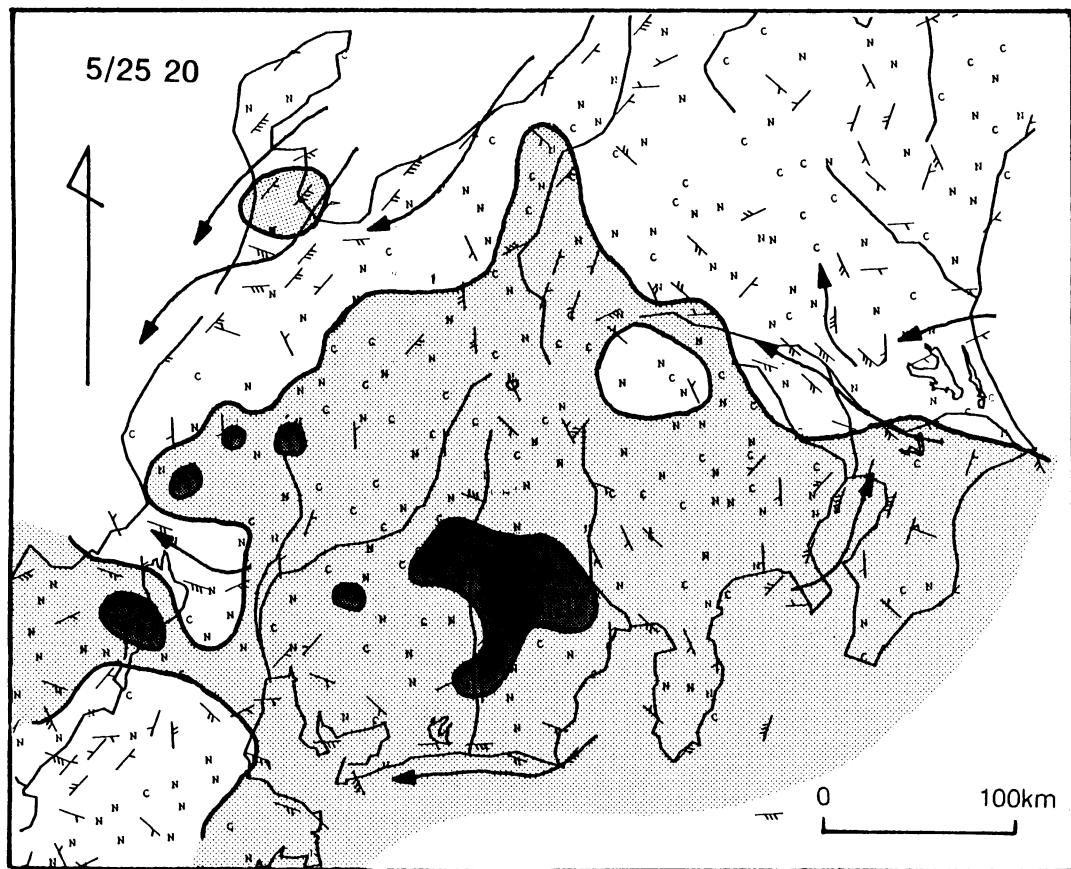
降水の水質の指標として、pHは注目される要素であるが、ここではpHと測定した6種類の溶存イオン



第3図 a つくばにおける5/25～5/26にかけての時間雨量  
図中の数字はサンプリングナンバー、縦線は採水の区切りを表す



第3図 b つくばにおける6/22～6/25にかけての時間雨量



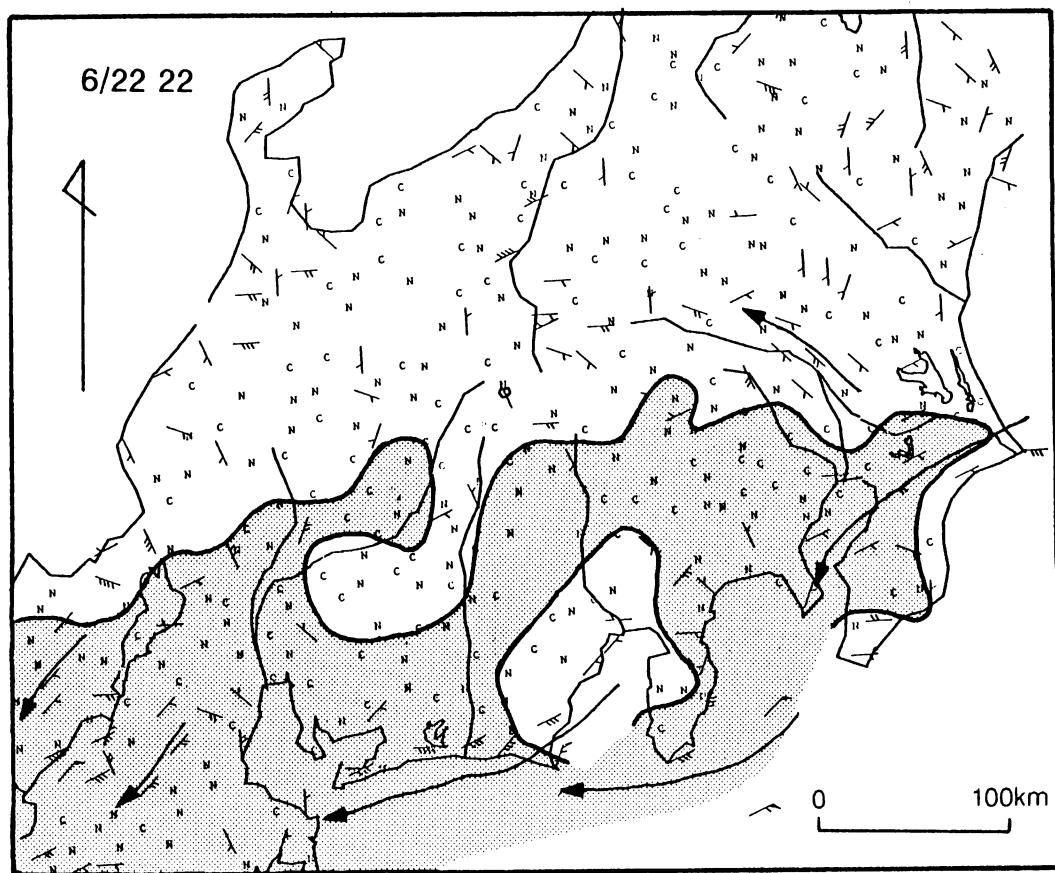
第4図 a 事例Aのつくばに雨が降り始めた頃の雨域と風の流れ  
 陰影部分は表示時刻前1時間の雨量 薄：1～4mm 濃：5mm以上 図左上は  
 日付と時刻  
 $\overrightarrow{\text{---}}$ : 1m/s  $\overrightarrow{\text{—}}$ : 5m/s C: 静穏 N: 欠測

ており、その後、低気圧の通過とともに太平洋沖・東北、北陸方面からの流入に変化していた。一方の事例Bの方は、降り始めに太平洋沖からの流入が見られ、その後は序々に太平洋沿岸を通っての流入になっていた。全体としては事例Aの方が太平洋沖からの流入は少なく、人工起源の汚染物質の影響は大きいと考えられるが、上層データの時間間隔が長いこともあり、次節での化学成分の時間変化と気象状況との対応では、アメダスのデータのみで対応関係の考察を行なった。

#### b. 化学成分の時間変化について

第5図 a は事例Aの方の降雨強度とpHの時間変

化を示す。この図を見ると、位相がよくそろった変動をしている。特に、降り始め、降り終わりには降雨強度が弱く、pHは4以下の低い値になっている。先にも述べたように、降雨途中の溶存イオンは、このときバックグラウンドとして雲中に存在していたエアロゾルなどが主となると考えられるが、降雨強度とpHが位相のそろった変動をしているのは、人工起源の汚染物質の影響を強く受けていることの表れであると考えられる。降雨強度が弱いとき、雨粒が小さいとすれば、雲粒の成長過程での凝結核の影響は、雨粒が小さい程大きくなる。また、一端大きい雨粒にまで成長したものが、落下してくる間に蒸発



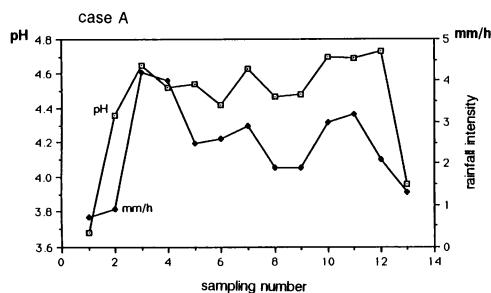
第4図 b 事例Bのつくばに雨が降り始めた頃の雨域と風の流れ

して小さい雨粒になったとすれば、濃縮されたことになり、やはり濃度は高くなる。更に、小さい雨粒ほど体積に対する表面積の割合は大きいので、取り込まれる大気中のエアロゾルや気体の影響が大きくなるなど、一般的に雨粒が小さいほど、多くの物質を取り込むことになる。実際に筑波山の山頂での雲水の観測では pH2.8を記録している(Ohta ほか, 1981)。

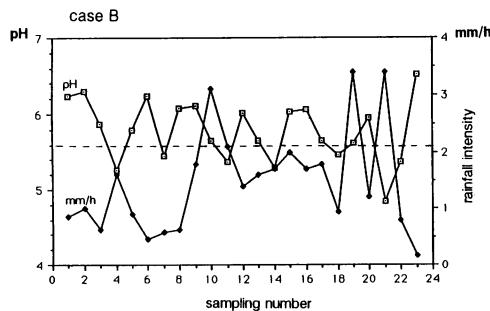
一方、第5図 b の事例Bの方は、降雨強度とpHの時間変化は事例Aほど明確ではないが、逆位相の変動を示している所がある。この場合も、バックグラウンドとしての成分の影響が大きいとすると、特に、降雨途中において事例A, Bの大気中の雲、雨に取り込まれる物質の違いがはっきりと表われていると

いえる。事例Bの方では、人工起源の汚染物質の影響が少ないと考えられる。第2図では、清浄な雨のpH5.6付近から離れるほど溶存物質濃度は増加する傾向があったが、ひと雨中においても、降雨強度が強いときは、pHは5.6付近に近づくように、弱いときは、5.6付近から離れる方向に変動している。そして、その方向は、つくばでの降雨の場合、人工起源の影響が大きければpHは低下するように、影響が小さければpHは高くなる方向にいくと考えられる。

個々のイオン濃度の変動と地上風向等の気象状況との詳しい対応は、発生源についての考察まで本研究では及ばないため解析が困難であるが、測定した溶存イオンのうちの陰イオンの時間変化を第6図aと第6図bに示した。ここでは、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度



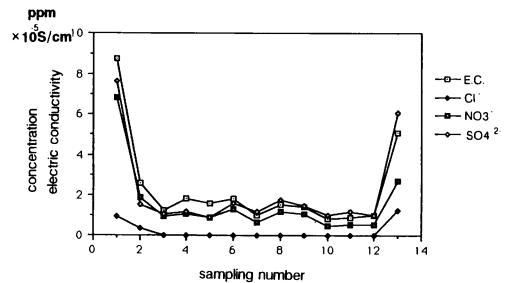
第5図 a 事例AのpHと降雨強度の変動



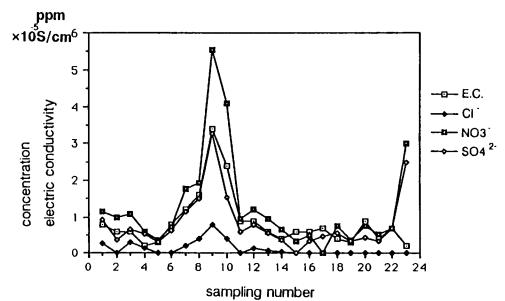
第5図 b 事例BのpHと降雨強度の変動

の極大の出現と地上風向との関係について考察する。第6図aを見ると、事例Aの方は降り始め、降り終わりに  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の極大が出現しているが、第4図aを見るとこのときの地上風向が降り始めて、つくばでは東風であったが、それ以前の東京地方の風向をみると、南西～南寄りの風になっており、この地方の影響は無視できないと考えられる。降り終わりは採水量が多く、採水時間も5/25 7時半ごろ～15時ころまでと長くなっているが、採水期間のつくばでの地上風向は東～北西と変化しているが、卓越風向が北西になっていることから、内陸域からの汚染物質の影響も無視できないと思われる。降り終わり頃の雨域と風の流線の様子は第7図aに示した。

一方の第6図bの事例Bの方の  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の変動では、極大は降雨途中と降り終わりに出現しており、降り始めには見られない。降り始めの濃度が、事例Aのように極大になっていないのは、第4図bからこのときつくばで東～北東風である上に、



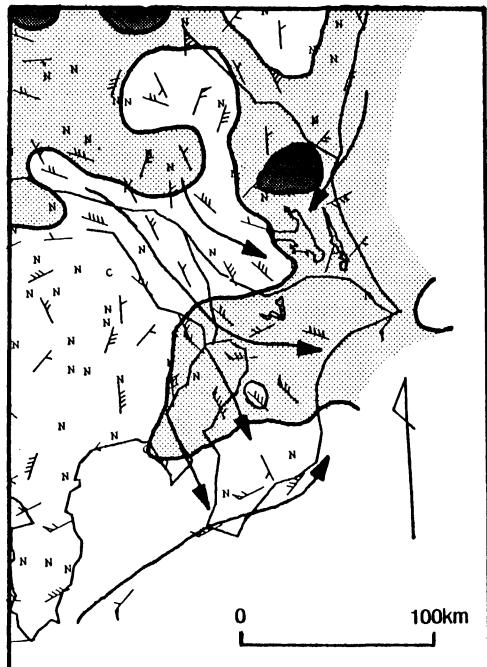
第6図 a 事例Aの  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度と電気伝導度(E.C.)の変動



第6図 b 事例Bの  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度と電気伝導度(E.C.)の変動

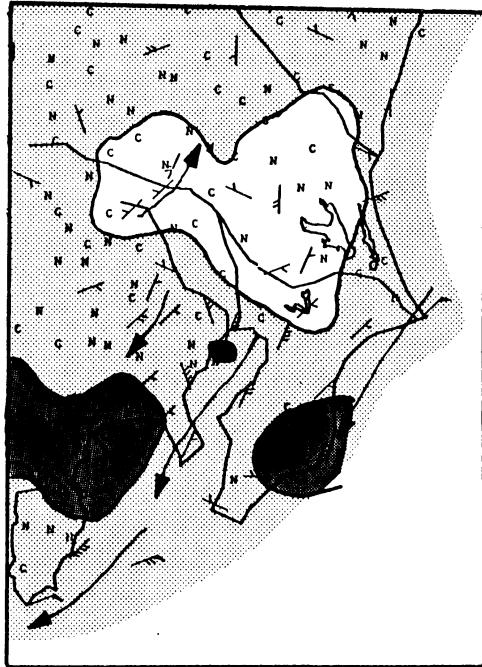
関東地方南部でも卓越風向が北東であるため、東京付近からの汚染物質の影響が少ないためと考えられる。降雨途中においての  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の極大の出現は、事例Aの方には見られない。降り始めから6/23 12時頃までは、雨域は拡大、縮少を繰り返しつつ、風は、序々に内陸寄りの風になっていた。そして  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度がピークになりつつあった18～20時頃には、つくば付近の雨はほとんど止んでおり、更に降り始めと違い風はほとんどないか、いくらか内陸からの風である(第7図b)。このため、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度がwashoutの効果とともに高くなっていると考えられ、これは、一端洗い落とされた大気中の汚染物質の濃度の回復が雨の降り止みとともににおこっていることをしめしていると思われる。その後、雨域の拡大とともに  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度は低くなり、降り終わりにまた濃度が高くなる。このときも6/23 14～22時と同じように風はほとんどないか内陸寄りの風である(第7図c)。このことから、

5/26 15



第7図 a 事例Aの降り終わり頃の雨域と風の流れ  
図左上は日付と時刻

6/23 18



第7図 b 事例Bの降雨途中でつくば付近に雨域の縮小  
がみられたときの雨域と風の流れ

事例Bでは、バックグラウンドとして、つくばを含む関東北部において、東～北東風が卓越しており、海からの風が主であるため、汚染物質は少ない。しかし、雨域の縮小と共に、風が弱まれば、その結果として、つくばを含む内陸域の汚染物質の濃度が増加すると考えられる。また、事例Aとは異なり、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の上昇がpHを下げる方向には効いていない。

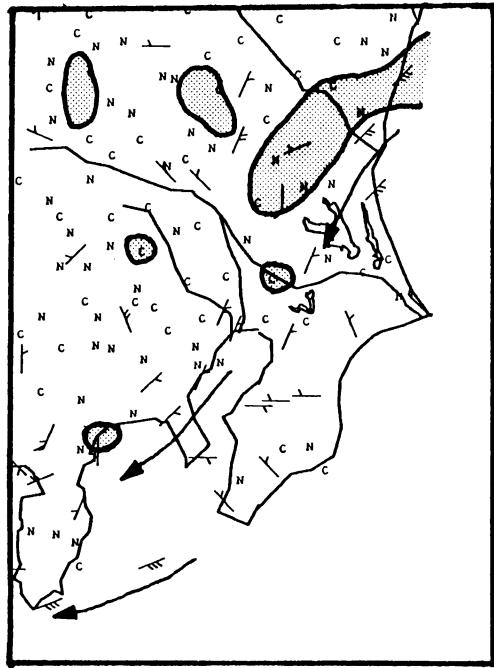
#### IV 結 論

今回の観測から以下のことが明らかになった。ひと雨におけるpHの時間変化については、降り始めに現われる極端な値のpHが降り終わりにおいても出現しうる。清浄な雨水のpH5.6付近から離れるに従って溶存イオンの濃度は高くなる傾向があり、特に低pHにおいて、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は著しく高くなる。しかし、一方でpHが5.6より大きな値になるときで

も、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は高くなる。

停滞前線にかかる二例の降雨の事例解析における $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の時間変化と、地上風向、雨域の変化との対応において、事例Aは、つくばでの降雨以前の関東南部の風向が南～南西のつくば寄りであることや、前線が本州太平洋岸を通っていることなどから判断してバックグラウンドとして人工起源の汚染物質の影響が大きいと考えられるが、このとき $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の高濃度は雨の降り始めと降り終わりにみられた。降り終わりのつくばでの地上風向は、北西であり、内陸地域からの汚染物質の影響を受けていると考えられる。一方の事例Bは、前線は太平洋岸を北上していること、降雨前の関東南部の風向が東～南東であることなどから判断してバックグラウンドとして人工起源の汚染物質の影響が小さいと考えられるが、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の高濃度は降雨途中と降り終わりに見られた。降雨中の $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の

6/25 4



第7図c 事例Bの降り終わり頃の雨域と風の流れ

高濃度は、つくば付近での雨域の縮小と対応しており、また、このとき風は弱く、つくば周辺の汚染物質の影響を受けていると考えられる。また、降り始めにおいて  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  の高濃度の出現が見られなかつたが、このときの地上風向が、つくばでは北東～東風である上に、東京地方では南～南東寄りの風でつくば方面に与える影響が少なかったことが関係していると思われる。

ひと雨中における降雨強度と pH の時間変化の関係については、位相のそろった変動をするものと、逆位相の変動をするものがある。つくばにおける降水では、前者は、雨粒中に含まれる溶存物質として人工起源の汚染質の影響が強く、後者は影響が少ないと考えられる。このとき、pH の時間変化は、前者では清浄な場合の値以下でおこっており、後者においては、ほぼ清浄な場合以上でおこっていることから、ひと雨全体にわたっての水質の傾向があることが推定でき、つくばではバックグラウンドとして人工起

源の汚染物質を多く含んだ気団からの降雨とそうでないものの両方があると考えられる。また、事例Bのように、バックグラウンドによっては、人工起源の汚染物質の濃度と pH が必ずしも対応せず、pH が低くなくても人工起源の溶存物質濃度が高くなることがわかった。

### 謝 辞

本研究を進めるに当たって、筑波大学水理実験センターの職員の方々に御協力を賜わりました。その他大勢の方々の協力を得て研究を終わることができました。

皆様に心から感謝の意を表します。

### 参考文献

- 河村 武 (1987) : 『大気環境論』朝倉書店, 138p.  
木村竜治 (1984) : 「内陸域における大気汚染の動態」特別観測の概要. 1984年日本気象学会春季大会講演予稿集, 102p.  
古明地哲人 (1983) : 酸性雨はどんなときに降るか. 現代化学, 1983年12月, 28-33.  
佐々木茂, 佐藤典人, 菅掛延幸 (1989) : 雨水 pH のに関する一考察. 法政地理, 17, 39-44.  
竹内丑雄 (1973) : 連続降雨中の  $\text{Zn}^{2+}$ ・ $\text{Ca}^{2+}$ ・ $\text{Mg}^{2+}$ ・ $\text{K}^+$ ・ $\text{Na}^+$ 濃度の変動とその原因について. 天気, 20, 25-30.  
角替静男 (1972) : 『雨水の分析』講談社サイエンティフィック, 121p.  
中井信之 (1984) : 硫黄の循環と人間生活. 現代化学, 1984年12月, 39-44.  
日本の大気汚染状況 (1988) : ぎょうせい, 1897p.  
松本康男, 川本彌雄 (1953) : 気圧配置と降水の化学的性状について. 海と空, 30, 62-66.  
三宅泰雄 (1939) : 雨水の化学. 気象雑誌, II, 17, 20-37.  
三宅泰雄, 杉浦吉雄 (1957) : 『降水の化学』地人書館, 109p.  
A. Ezcurra, H. Casado, J. P. Lacaux and C. Garcia (1988) : Relationships between meteorological situation and acid rain in Spanish Basque country. *Atmospheric Environment*, 22, 2779-2785.  
Gene E. Likens and Thomas J. Butler (1981) : Recent

acidification of precipitation in North America.  
*Atmospheric Environment*, **15**, 1103—1109.  
Sachio Ohta and Toshiichi Okita (1981) : A numerical  
model of acidification of cloud water. *Journal of  
the Meteorological Society of Japan*, **59**(6), 892—  
900.

Yukiko Dokiya, Yukio Katsuragi and Sigeo Kobayashi  
(1985) : Chemical components in the precipitation  
at Komoro and Tsukuba, Japan in 1983. *Journal  
of Environmental Science and Health*, **A20**, 269—  
291.