

弘前市における降水の化学成分*

中 谷 周・山 口 猛・田 中 玲・北 林 雅 洋**

要 旨

日本海側に位置する青森県弘前市において降水（含むドライフォールアウト）および一連の降水を採取し、年間を通じての一連の降水中での化学成分の濃度，組成変化を観測した。冬季日本海側の各地においては北西の強い季節風により日本海からの物質供給が主となり，化学成分組成は海水組成を示した。年間を通しての降水による Cl 量で見た降下塩量はきわめて多く，冬季4カ月間（11～2月）では太平洋側の各地の2～3倍に相当する量であった。

一連の降水での観測では台風に伴う降水，西高東低の気圧配置下での降雪では降水の pH と $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 濃度間に良い相関関係がみられた。

1. はじめに

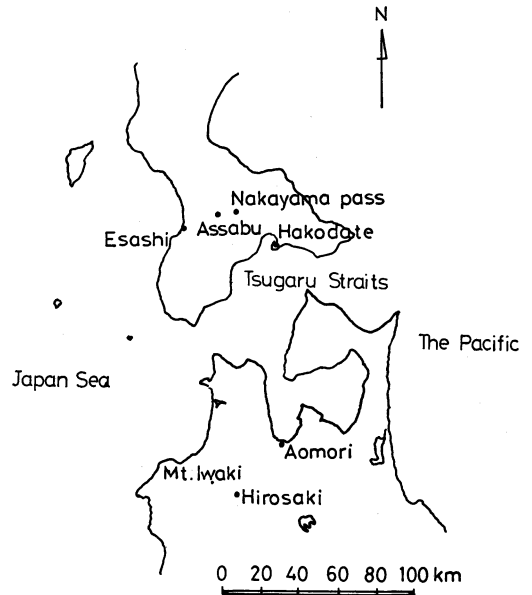
日本海側の各地は太平洋側の各地とは気象条件が異なることは良く知られている。従って，気象条件に大きく影響される降水の化学成分，大気を通しての物質供給量についても日本海側と太平洋側とは大きく異なることが予想される。しかし，両者の違いを比較するには日本海側の各地における降水についての観測例が太平洋側の各地に比べ少ないのが現状であり（角皆・品川，1977），観測例を増すことが必要である。

著者らは日本海側に位置する弘前市で降水を採取し，一連の降水における化学成分の変化およびその季節的な変化を観測した。

2. 降水試料と分析法

第1図に示すように，弘前市は市の中心部で日本海から約31 km，津軽平野の南端に位置し，西方に岩木山を有する人口17万の市である。弘前市周辺の産業の中心はりんごと米作の人類，工業活動による汚染はほとんどないと考えられる地域である。この弘前市のほぼ中心の弘前大学理学部屋上（海拔50 m，地上15 m）に第2図に

示す径19.7 cm，高さ112 cmの塩化ビニル製採水器を設置，一定期間放置して降水を採取した。従ってこの試料にはドライフォールアウトも含まれる。また，一連の降水は1 m×1 mの採水器により分画採取した。採取後0.4 μmのヌクレポフィルターで吸引ろ過しポリエチ



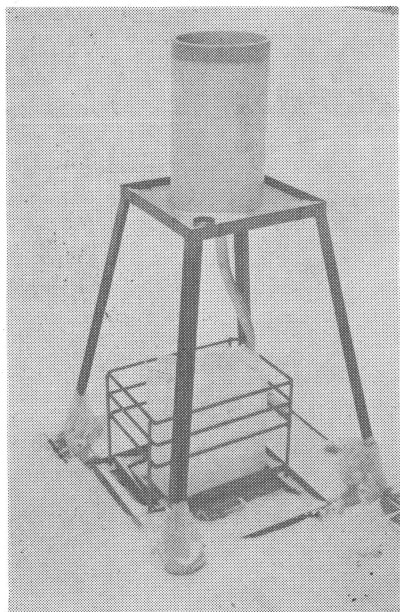
第1図 降水試料採取地。

* Chemical composition of precipitation collected at Hirosaki.

** Shyu Nakaya, Takeshi Yamaguchi, Akira Tanaka and Masahiro Kitabayashi, 弘前大学理学部。

—1982年3月24日受領—

—1982年6月28日受理—



第2図 降水採取器.

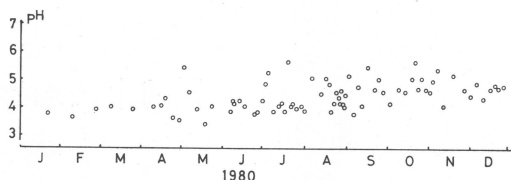
レン瓶に保存, 降水試料とした. これら試料のうち窒素化合物測定用は 500 ml に対し飽和塩化第 2 水銀溶液 0.5 ml を添加保存した. これら降水試料について, 化学成分, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ を定量した.

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} はフレイム原子吸光光度法で測定し, Cl^- はチオシアン酸第 2 水銀比色法, SO_4^{2-} はクロム酸バリウム酸懸濁法, NO_2^- , NO_3^- は Strickland, Parsons (1972) 法, NH_4^+ は品川, 角皆 (1978) 法により測定した.

3. 結果と考察

3.1. 降水の pH

降水の pH は大気中の二酸化炭素と平衡にあれば, pH 5.6~5.7 である. しかし, 近年は都市や工業地帯でこの pH 以下の, いわゆる酸性雨が観測されている. この酸性の降水については既に三宅 (1939) が 1936~1937 年ごろ降水の年平均 pH は東京丸の内では 4.1, 神戸で 5.2 であったという報告にみられる. このような酸性の降水の原因については, 竹内 (1971) は降水中の SO_4^{2-} 濃度変化と降水をもたらした気団の流跡線を観測し, 気団が工業地帯上空を通過して来ると高濃度の SO_4^{2-} を測定することを観測した. この原因は工業地帯



第3図 降水の pH 変化.

からの化石燃料の燃焼により大気中へ放出される硫黄化合物によるものであったと報告している. 中井・竹内 (1974) は降水中の SO_4^{2-} の硫黄同位体比から都市, 工業地帯では化石燃料起源の硫黄化合物によるものが 65~75 % にも達し, 1960 年から 1973 年までの測定で年々増加の傾向にあることを報告している. Ohta ら (1981) は降水の起源となる雲水の酸性化機構について, 雲粒は粒子状硫酸, 硫酸塩, 硝酸塩を凝結核として形成されるものとして, 大気中のガス成分の実測値をもとに数値計算し, pH 3 の雲水が得られることを報告している. このように降水の酸性化の原因は酸性物質の増加により降水中の土壌起源物質等の溶解がすすみ単純ではないが人間活動により大気中へ放出される主として硫黄化合物が重要であると考えられる.

著者らは, 1979 年に弘前市での降水で酸性の降水を観測したことから 1980 年の 1 年間, 降水ごとに降水を採取, 直ちに pH を測定した. その結果を第 3 図に示す. いずれも pH 5.6 以下であり, 4 月下旬から 11 月下旬の降水では降水ごとに大きく変動している. 弘前市周辺は前述のように農業中心の地域であり, 大きな工業地帯もなく, この酸性降水の原因物質が何によるものか興味を持たれる. この pH 変化は降水の化学成分とも当然関連するものであり, 改めて後に考察する.

3.2. 降水の化学成分

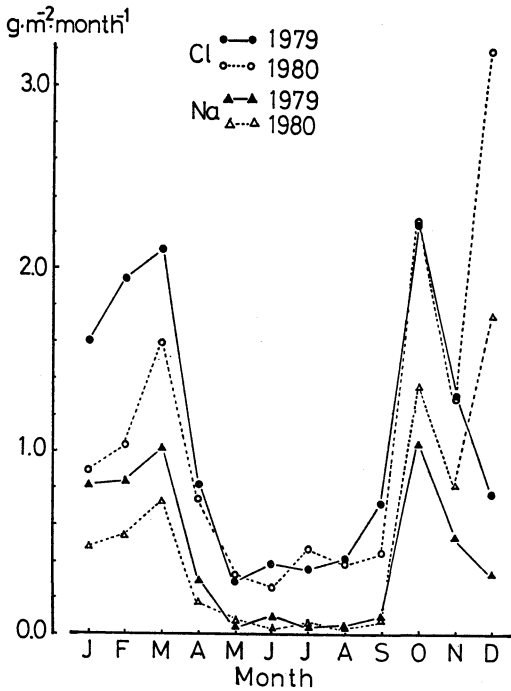
1979~1980 年, 2 年間の各月ごとの各化学成分の月平均降水量を降水量と化学成分濃度から求め第 4 (a), (b), (c) 図に示す.

各化学成分とも降水量は夏季に少なく, 冬季に多い. 特に, Na^+ , Cl^- の降水量は他成分に比較して高く, しかもその傾向は顕著である. これは日本海側の気象条件を示す 1 つの結果で, 日本海からの物質供給が夏季に少なく, 冬季に多いことを表わすものと考えられる.

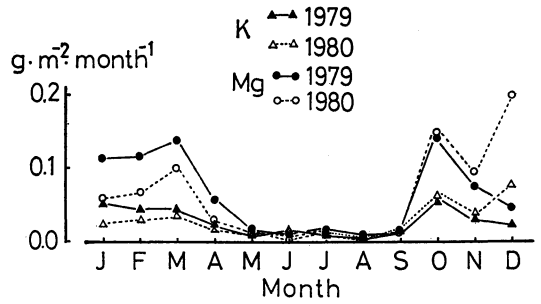
著者らは Na^+ を基準として下式により濃縮係数 (Ef) を求め考察した.

$$Ef \text{ 濃縮係数} = (M/\text{Na}^+)_{\text{降水}} / (M/\text{Na}^+)_{\text{海水}}$$

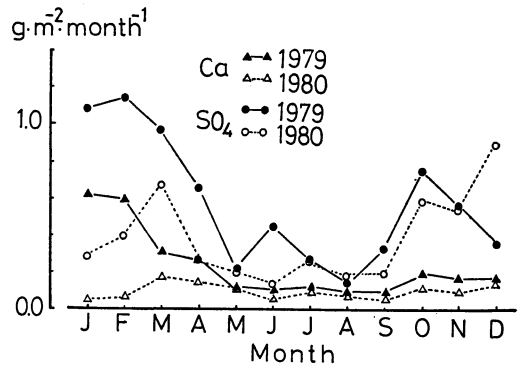
ここで M は降水および海水中の各元素濃度, Na^+ は



第4(a)図 ナトリウムイオンと塩素イオン降下量の月変化.



第4(b)図 カリウムイオンとマグネシウムイオン降下量の月変化.



第4(c)図 カルシウムイオンと硫酸イオン降下量の月変化.

降水および海水中の Na^+ 濃度を示す.

各降水についての Cl^- の濃縮係数を第5(a)図に示す.

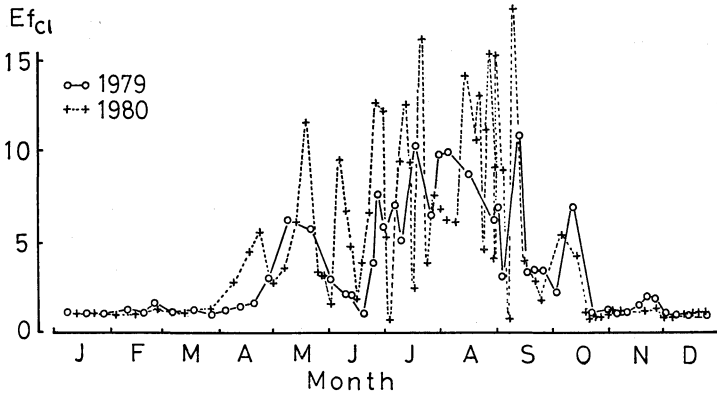
1月から3月, 10月下旬から12月の期間の濃縮係数は1である. 一方, 4月から10月中旬までの濃縮係数は降水ごとに大きく変動し, 1よりも大きな値を示した. これは冬季, 地表が雪でおおわれるため地表からの陸起源物質の供給がなくなり, しかも西高東低の気圧配置下で強い季節風により日本海からの物質供給が主となるためと考えられる. 4月から10月中旬の期間については海水に比べ降水中に Na^+ よりも Cl^- が濃縮していることを示すものであり, それが降水ごとに大きく変動しており, この Cl^- の供給源に興味を持たれる.

一般に降水中の Cl^- の人類, 工業活動による汚染物の寄与の程度は同時に放出される SO_4^{2-} の5~15% (Tsunogai, 1966), 28% (中谷, 1977) と報告されている. 第5(b)図に示す SO_4^{2-} の濃縮係数の変動パターンは Cl^- と良く一致しており, Cl^- の人類, 工業活動による汚染物の寄与を示す結果である. しかし, 著者らが SO_4^{2-} を指標に求めた人類, 工業活動により放出される汚染物起源 Cl^- の量を越えており, 現段階でその

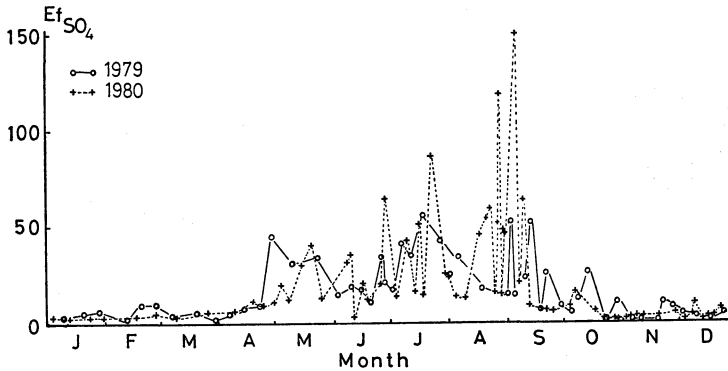
起源を説明することは困難である. 一方, 第5(c), (d), (e)図に示す K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の濃縮係数の変動パターンも Cl^- , SO_4^{2-} に良く似ており, 各成分の濃縮係数が1より大となり大きく変動する期間は第3図に示す降水のpH変動が大きくなる時期とも一致している. 4月から10月中旬の降水の化学成分変化は, これらの結果から, この地域の地域的な起源から供給されるものによるのではないかと考えられる. しかし, 弘前市周辺には大きな工業地帯もなく, 工業活動による汚染もほとんどないと考えられるところであり, 著者らは各化学成分の相関等種々考察した結果, 濃縮係数が1より大となり, かつ大きく変動する4月から10月中旬の期間に弘前市周辺の果樹園(主としてりんご園)で種々の農薬が散布されることから, その影響ではないかと考えている.

3.3. 一連の降水の化学成分

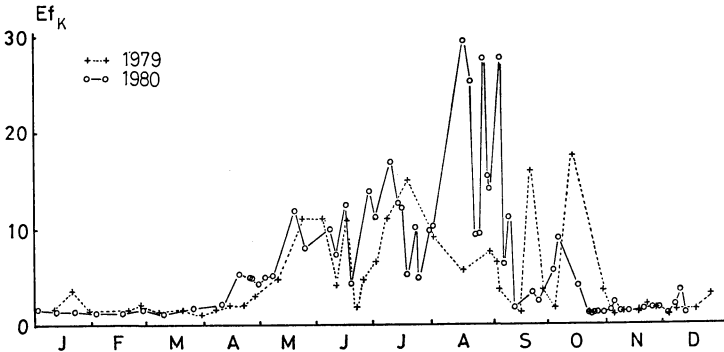
一連の降水の化学成分変化について, 1981年に, それぞれ, i) 7月5~6日の梅雨期の降水, ii) 8月22~23日の台風15号通過に伴う降水, iii) 12月1~3日の低



第5(a)図 塩素イオン濃縮係数の降水による変化。



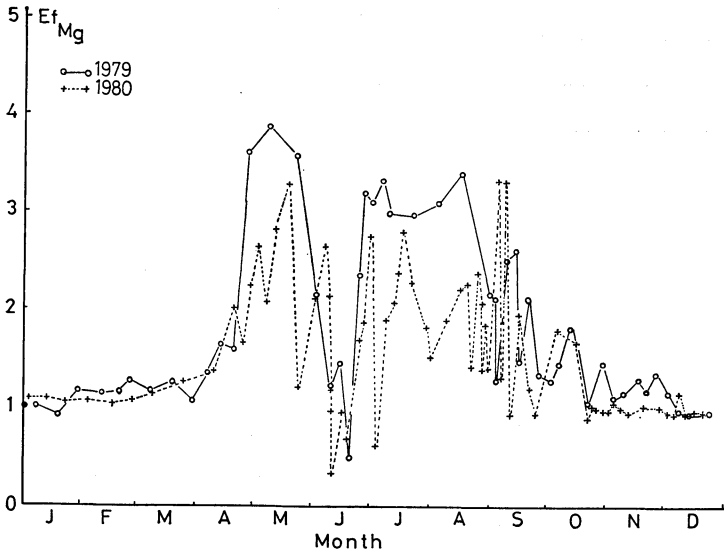
第5(b)図 硫酸イオン濃縮係数の降水による変化。



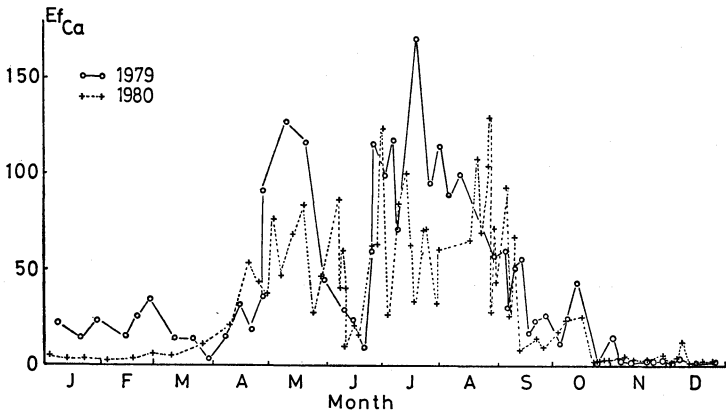
第5(c)図 カリウムイオン濃縮係数の降水による変化。

気圧通過後の西高東低気圧配置下での降雪と代表的な気象条件下での観測結果を第1表に示す。一連の降水の化学成分濃度は常に変化する。i), ii) の降水では濃度変化はそれ程大きくはなかった。しかし、Cl/Na 比は海水

比よりも大きく、降水をもたらした気団の流跡線から陸起源物質の影響が大きく寄与していると考えられる。iii) の降雪では降り始め、降り終わりでの濃度変化は大きく、特に西高東低の気圧配置となり、北西の季節風の吹



第5(d)図 マグネシウムイオン濃縮係数の降水による変化.



第5(e)図 カルシウムイオン濃縮係数の降水による変化.

き出しが強くなるにつれ高濃度となり、その化学成分組成は Cl/Na 比でみると海水組成を示す。これは日本海からの海塩起源成分の供給量の増加によることを示すものであると考えられる。この i), ii), iii) の分類に相当する他の降水でも同様の観測結果を得た。これらの結果は一連の降水での化学成分濃度は常に変化し、それは降水をもたらす気団の流跡線に大きく影響されることを示すものと考えられ、竹内 (1979) の一連の降水での化学成分変化について気象条件等詳細に観測した結果と良く一致するものであった。

降水の pH も常に変化する。一般に酸性降水の原因

物質は大気中へ放出された SO_2 , NO_x に起因する H_2SO_4 , HNO_3 であり、弘前でも酸性の降水が観測されており、これらの濃度と pH との関係を見ると、台風に伴う降水、西高東低気圧配置下での降雪では第6図に示すように $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 濃度と H^+ 濃度間に良い相関が存在する。しかし、梅雨期 (第6図) およびその他の降水ではこのような相関関係はみられなかった。降水の pH は溶存化学成分の濃度、組成比等が影響し単純ではないが (猿橋・金沢, 1978), 弘前の降水では気象条件により $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 濃度、主として NO_3^- 濃度が降水の pH を支配するものと考えられる。降水の pH と

第1表 一連の降水中の化学成分濃度.

採取日 採取順	pH	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	
										ppm
1981年 7月5～6日	1	5.92	0.21	0.10	0.04	0.82	0.4	0.8	14.4	16.8
	2	5.61	0.12	0.06	0.04	1.00	0.4	1.2	16.6	16.7
	3	5.81	0.08	<0.03	<0.01	0.29	0.2	<0.3	4.04	43.8
	4	5.70	0.17	<0.03	0.02	0.46	0.3	0.7	6.83	15.3
	5	5.06	0.05	<0.03	<0.01	0.11	<0.1	0.7	3.51	9.90
	6	4.82	0.18	0.06	0.02	0.30	0.3	1.1	7.12	19.9
	7	4.92	0.07	<0.03	<0.01	0.15	0.2	0.7	3.23	18.9
	8	4.91	0.16	0.06	0.02	0.29	0.4	1.4	8.92	28.3
	9	5.60	0.21	0.06	0.02	0.21	0.3	1.4	8.04	54.3
1981年 8月22～23日	1	4.43	0.26	0.06	0.03	<0.08	0.4	1.2	13.4	11.3
	2	4.39	0.26	0.04	0.03	<0.08	0.4	1.3	13.9	9.97
	3	4.59	0.22	<0.03	0.02	<0.08	0.3	1.1	8.90	3.24
	4	4.82	<0.04	<0.03	<0.01	<0.08	<0.1	<0.3	3.70	0.58
	5	4.69	0.12	0.08	<0.01	<0.08	0.2	0.6	5.30	5.03
	6	4.99	0.12	<0.03	<0.01	<0.08	0.2	<0.3	2.75	2.64
	7	5.37	0.06	<0.03	<0.01	<0.08	<0.1	<0.3	1.30	1.30
	8	5.10	<0.04	<0.03	<0.01	<0.08	<0.1	<0.3	2.65	1.53
1981年 12月2～3日	1	4.88	0.08	<0.03	<0.01	<0.08	0.2	0.5	4.41	5.89
	2	5.31	0.82	0.09	0.10	<0.08	1.3	0.3	1.65	4.72
	3	5.15	0.90	0.07	0.11	<0.08	1.5	0.3	2.11	3.91
	4	5.31	1.58	0.09	0.19	<0.08	2.9	0.5	1.24	3.28
	5	4.80	5.12	0.19	0.59	0.21	8.8	1.9	2.14	3.28

NO₃⁻ 濃度間に相関性のあることは Likens ら (1977) も報告している。彼らは NO₃⁻ の起源として、肥料の散布などによる窒素化合物の影響によるものと報告している。弘前の降水について考察すると最も陸起源物質の影響が大となる4月から10月中旬の台風に伴う降水以外の降水では観測されず、台風に伴う降水、西高東低気圧配置下の降雪で観測されたことは、肥料等によるものよりも大気鉛直混合が活発となり、成層圏下部に安定に存在する HNO₃ エーロゾルの対流圏への移動によるものに起因するのではないかと考えられる。しかし、本研究では降水の pH 変動に NO₂⁻+NO₃⁻ 濃度が関与していることを挙げ得るのみで詳細は今後の研究で明らかにしたい。

3.4. 降下海塩量

海面で生成した海水滴は海塩粒子となって大気中に浮遊、風により移送される。大部分の海塩粒子は海上で除

去されるが、一部は1～3日大気中に浮遊する間に風により運ばれ、ドライフォールアウト、降水により、または立木や建(構)築物等への衝突により大気中から除去される。

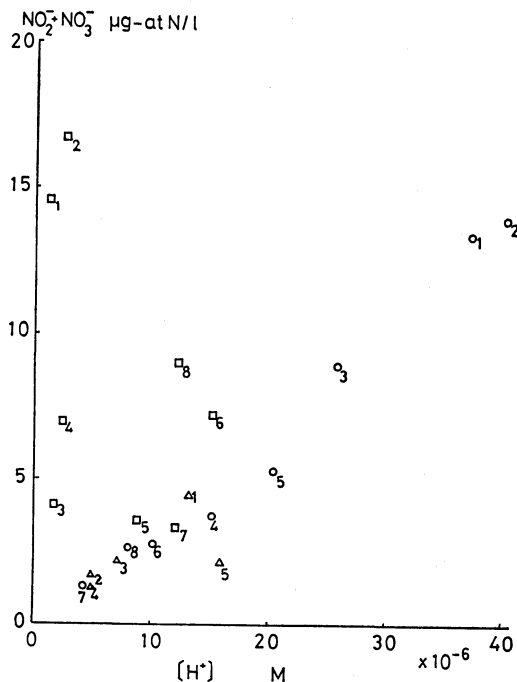
著者らはドライフォールアウトおよび降水による降下海塩量を降下 Cl 量で求めた。その結果について、北海道渡島半島での観測値および Tsunogai (1975) の観測値と比較、考察した。

第1図に示す北海道渡島半島の地理的・気象的条件は過去の気象観測データおよび日々の天気図から5～8月は東風が主となり、この期間の降水は気団の流跡線から化学成分は陸起源物質の影響が大きいと考えられる。一方、11～2月はいわゆる西高東低、冬型の気圧配置下で、北西の季節風が主となり、大陸からの乾燥した寒気団に日本海から熱と水蒸気が与えられ、日本海側各地に豪雪をもたらす降雪と同じ流跡線をたどる気団による降

雪が主となる。青森県弘前市の降水は地理的、気象的な条件は北海道渡島半島の降水と同じ区分に分けられると考えられる。但し、弘前市の降水については大気汚染物による Cl の供給が考えられることから、降下 Na 量から海水中の Cl と Na の濃度比、(Cl/Na)=1.81 を用い降下 Cl 量を求めた。その結果を第 2 表に示す。

太平洋側の各地においては年間 1~3g 程度の降下量であり、しかもその10%前後が1つの台風により供給されている。一方、日本海側の各地においては年間降下量が太平洋側の各地の約 3~5 倍に相当するきわめて多量であり、しかも冬季 4 カ月間で年間降下量の約 50%にも相当する量である。この傾向は今回新たに測定した弘前でも同じであった。しかし、5~8月の夏季の降下量は他地域での測定値より低く、この期間の海塩は気象条件から太平洋側から運ばれるものと考えられるが、地理的条件も大きく関与している。この Cl 降下量の相違は太平洋側と日本海側の気象条件の違いによるものではないかと考えられる。

Tsunogai ら(1972)は大気圏を通しての物質輸送は平均的気象下で定常的に起こるものではなく、回数は少ないが、ある特定の激しい気象条件の時に一挙に起こるものではないかとしている。また、Tsunogai (1975)は海洋起源の海塩粒子が内陸へ運ばれる気象条件として太平洋側では台風、日本海側では冬の強い季節風を挙げている。



第 6 図 降水中の NO₂⁻+NO₃⁻ 濃度と [H⁺] 濃度の関係 (□……7月5~6日, ○……8月22~23日, △……12月1~3日の降水で数字は採取順を示す)。

第 2 表 日本各地における降水 (含むドライフォールアウト) による塩素降下量。

地域	海岸からの距離 (km)	海拔高度 (m)	年	年間降下量 (g/m ² /年)	ある期間又は台風による降下量 (g/m ²)
太平洋側					
高円寺*, 東京	12	40	1964	2.14	台風20号 0.22
川根*, 静岡	25	190	1963	1.78	9月 0.38
			1964	2.80	台風20号 0.87
丹波*, 山梨	70	620	1964	0.84 ₅	9月 0.11 ₁
函館, 北海道	0.5	3	1968~1972	10.7	5~8月 2.62 11~2月 5.19
日本海側					
厚沢部*, 北海道	20	95	1970~1971	10.52 (平均)	5~8月 1.41 (平均) 11~2月 6.45 (平均)
江差, 北海道	1.0	5	1968~1972	15.7	5~8月 3.87 11~2月 7.71
厚沢部, 北海道	20.0	95	1968~1972	12.4	5~8月 2.34 11~2月 6.31
中山峠, 北海道	30.0	407	1969~1972	9.58	5~8月 1.61 11~2月 4.80
弘前, 青森	31.0	50	1979~1980	9.46	5~8月 0.31 11~2月 4.74

* Tsunogai (1975).

第3表 日本海側, 太平洋側の各地で強風の吹く日数.

観測点	冬 (11~2月)	夏 (5~8月)
函館(北海道)	34*(14)**	18 (1)
秋田(秋田)	55 (10)	12 (0)
新潟(新潟)	55 (12)	10 (1)
金沢(石川)	19 (1)	5 (0)
鳥取(鳥取)	26 (1)	4 (0)
浜田(島根)	54 (13)	23 (3)
宮古(岩手)	3 (0)	0 (0)
仙台(宮城)	10 (1)	3 (0)
東京(東京)	23 (2)	23 (0)
尾鷲(三重)	8 (0)	1 (0)
高知(高知)	2 (0)	1 (0)
宮崎(宮崎)	21 (1)	13 (1)

* 10 m/sec. 以上吹く日数

** 15 m/sec. 以上吹く日数

「理科年表」昭和54年版より.

る。著者らが太平洋側, 日本海側の各地で夏季(5~8月), 冬季(11~2月)に10 m/sec および15 m/sec以上の強風の吹く日数を調べてみると(第3表), 冬季は太平洋側の各地に比べ日本海側の各地での強風の吹く日が多い。従って, この強風下で日本海は荒海となり, 海洋での海塩粒子生成が活発となり, 強い季節風により運ばれることに起因しているのではないかと考えられる。すなわち, 太平洋側と日本海側での暴風雨(雪)出現数の差がCl降水量の差を与えているものと考えられる。

4. まとめ

弘前市における降水の化学成分の起源は年間を通してみると大きく2つに分けられる。すなわち, 4~10月中旬は陸起源物質が主となるが10月下旬から3月は日本海側からの海洋起源物質が主となる。その結果として日本海側と太平洋側との降下海塩量の差に表われている。

降水のpHは弘前では硫酸によるよりも気象条件に

よっては HNO_3 が酸性化に重要な影響を与えているようである。

文献

- Linkens, G.E., F.H. Bormann, R.S. Pierce, J.S. Eaton and N.M. Johnson, 1977: Biogeochemistry of a Forested Ecosystem, Springer-Verlag New York Inc., p. 35-44.
- 三宅泰雄, 1939: 雨水の化学, 気象集誌, 17, 20-38.
- 中井信之・竹内丑雄, 1974: 雨の化学と大気汚染, 化学, 418-426.
- 中谷 周, 1977: 海洋主成分の海塩飛沫を通しての物質循環に関する研究, 学位論文, 北海道大学, p. 47.
- Ohta, S., T. Okita and C. Kato, 1981: A numerical model of acidification of cloud water, J. Met. Soc. Japan, 59, 892-901.
- 猿橋勝子・金沢照子, 1978: 降水のpH, 天気, 25, 784-786.
- 品川高儀・角皆静男, 1978: 水中および大気中の微量アンモニアの定量法, 北大水産学部研究彙報, 29, 173-181.
- Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons, 1972: A Practical Handbook of Seawater Analysis, Second Ed., Fisheries Research Board of Canada, Bulletin No. 167, p. 71-80.
- 竹内丑雄, 1971: 降水中の SO_4 について, 天気, 18, 395-398.
- : 連続降雨中の Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 濃度の変動とその原因について, 天気, 20, 87-92.
- Tsunogai, S., 1966: Chemical study of precipitation; Concentration, fall rate and sources of chemical constituents in precipitation and airborne dust, Thesis for doctorate submitted to Tokyo Kyoiku University, p. 226.
- , O. Saito, K. Yamada and S. Nakaya, 1972: Chemical composition of oceanic aerosol, J. Geophys. Res., 77, 5283-5292.
- , 1975: Sea salt particles transported to the land, Tellus, 27, 51-58.
- 角皆静男・品川高儀, 1977: 冬季モンスーンによって輸送される化学成分, 地球化学, 11, 1-8.