

<特集：酸性雨／酸性雨及び光化学反応物質討論会>

## 降水の汚染機構に関する調査研究

横浜市公害研究所 鶴田治雄

わが国の降水中に含まれる汚染物質の特徴やその汚染機構はどのようなものか、また酸化反応として何が主要なものかということに関して、大気中の光化学反応及び液相反応との関係を含めて考察してみようと思います。地上で測定されております降水中の化学成分は、図1に示しますように自然起源や人為起源の物質として大気中に放出されてから輸送され、変質しながら雲粒や雨滴に取りこまれ地上に沈着したものであります。したがって、降水の汚染機構を明らかにするに

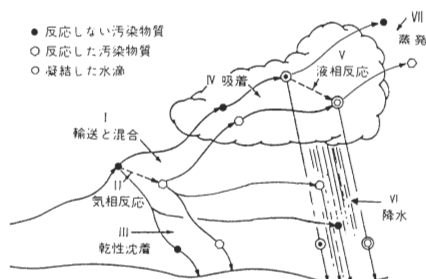


図1 地表への沈着に至るまでの汚染物質の大気中での径路  
(文献1の図を筆者がさらに加筆した)

は、どの発生源からどんな物質がどの程度排出され、それがどのような輸送過程を経て雲粒や雨滴にどこで取りこまれるか、またどのような酸化反応がおこるのかを明らかにせねばならないと思われま

す。これまで全国で降水中の化学成分に関する調査が行われ、その実態が明らかにされてまいりました。しかし、日本の降水の汚染機構の特徴について考察したものはなかったように考えられます。そこで、ここではまず発生源と降水成分との関係を中心にこの問題を考察し、さらに降水の酸性化を引きおこす酸化反応について特に光化学反応との関連で考察し、今後の酸性雨生成機構の調査研究にすこしでも役に立つ話題を提供しようと思います。

まずこれからの議論の背景となる気相と液相での酸

表1 SO<sub>2</sub> と NO<sub>x</sub> の酸化反応

SO <sub>2</sub>	+ OH (+M)	→ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(1)
SO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(2)
S(IV)	+ O <sub>3</sub>	→ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(3)
S(IV)	----- (Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ) -----	→ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(4)
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ radicals (OH, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HO <sub>2</sub> )	→ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(5)
NO <sub>2</sub>	+ OH (+M)	→ HNO <sub>3</sub>	(6)
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub> O	→ HNO <sub>3</sub>	(7)
NO <sub>3</sub>	+ HCHO	→ HNO <sub>3</sub>	(8)
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+ H <sub>2</sub> O (aq.)	→ HNO <sub>3</sub>	(9)
NO <sub>x</sub> (g.)	----- (aq.) -----	→ HNO <sub>3</sub>	(10)

化反応について考えてみましょう。表1は、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>の主要な酸化反応を示したものでございまして、気相反応では主に(1)と(6)に示すOHとの反応で、ガス状のHNO<sub>3</sub>とエアロゾル状のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とが生成されることがわかります。それらの変換速度は、冬期よりも日射の強い夏期の方が大きく、またHNO<sub>3</sub>の方がH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>よりも大きいといわれております。

一方、液相中では、S(IV)からS(VI)への酸化反応は、(2)~(5)の中で特にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>との反応(2)が主要なものであります。なお、pHが5以上の場合においてはO<sub>3</sub>との反応(3)の方がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>との反応より速いのであります。

液相中でのHNO<sub>3</sub>の生成は、大気中のO<sub>3</sub>濃度が数十ppb以上であれば、NOやNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>との反応で生成されます。NO<sub>3</sub>やN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が液滴中に溶けこむ反応(9)や(10)によると考えられますが、まだその速度定数は室内実験で得られていないようであります。なお、(7)や(8)の気相反応でのガス状のHNO<sub>3</sub>の生成は、反応速度が遅いため、全体のHNO<sub>3</sub>の生成には余り寄与していないと推測されます。

現在、汚染地域周辺での降水の酸性化には、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は液相反応(2)~(5)、HNO<sub>3</sub>は気相反応(6)で生成され液滴中に取りこまれるものの寄与が大きいとされております。しかし、HNO<sub>3</sub>の生成に関してはまだ検討すべ

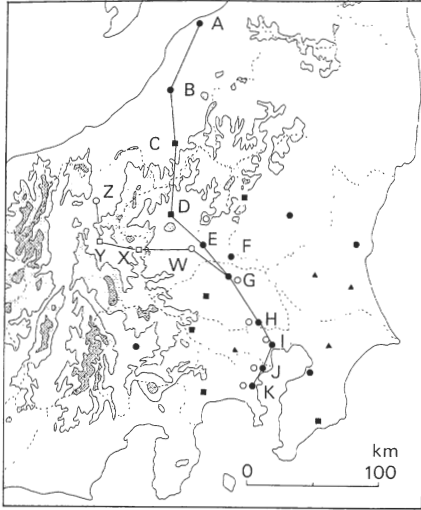


図2 関東甲越地方の降水物調査地点(●, ■, ▲)および1983年7月下旬に実施されたエアロゾルとガスの採取地点(○, □).  
A—新潟, B—長岡, C—六日町, D—中之条,  
E—前橋, F—太田, G—熊谷, H—浦和,  
I—東京, J—川崎, K—横浜, W—高崎,  
X—軽井沢, Y—上田, Z—長野

き課題が多いのであります。なお土壌粒子やフライアッシュのような固体粒子上での  $\text{SO}_2$  との反応も重要ですがここでは省略したいと思ひます。

次に日本の降水中の化学成分の特徴と発生源との関係について申し上げたいと思ひます。

わが国の気候は、大別しますと太平洋沿岸のように夏期に降水量の多い地域と日本海沿岸のように冬期に降水量の多い地域とに分けられまして、これら両地域では降水中の化学成分の季節変化等が異なっていると推測されます。

そこで、まず両地域を含む関東甲越地方で1984年9月から1985年8月までの1年間、図2に示す24地点で行われた降水物調査の結果についてご紹介いたします。図3、図4を参照していただきたいと思ひます。

まず降水量で重みづけいたしました pH の年間平均値は、関東地方においては東京湾沿岸の工業地域よりも東京都市域の北側に位置している埼玉県付近で最も低く、日本海側の新潟県では長岡を除くと関東平野より pH の値は高くなってあります。次に pH の季節変化は、関東地方では夏に低く、冬に高くなってあります。夏期においては梅雨期だけでなく梅雨明けの盛夏の時期においても pH は低い値を示してあります。一方、日本海側では秋から冬にかけて pH は低い値を示してあります。

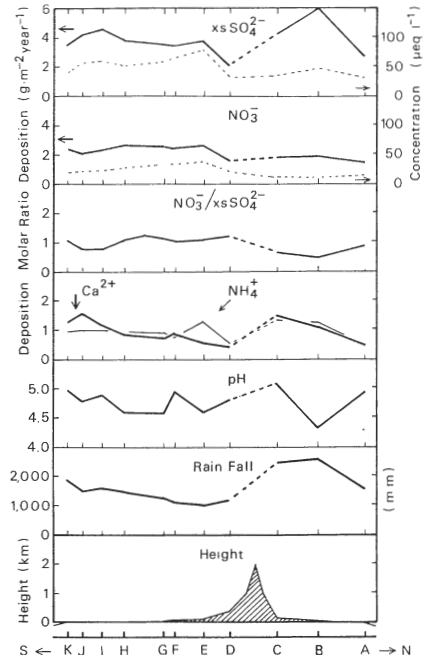


図3 関東甲越地方の南北方向での主要な水溶性成分の年間降水量や pH の平均値(最下部の英字は図2の地点を示す)。

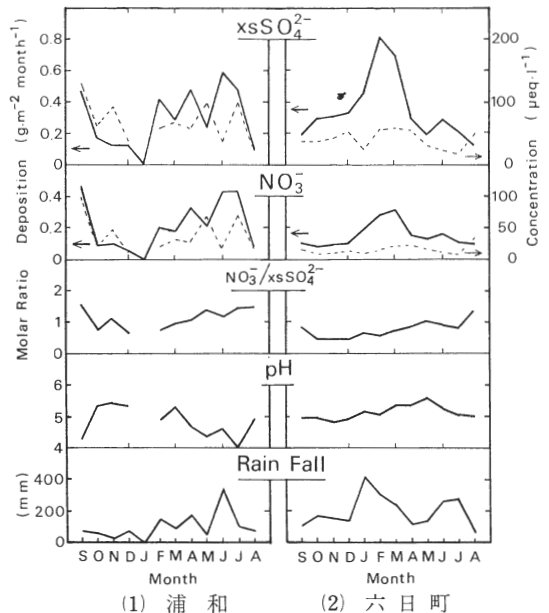


図4 2地点(H—浦和, C—六日町)における月別の  $\text{xsSO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , pH, 降水量などの年変化

また  $\text{SO}_4^{2-}$  (降水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  は、すべて非海塩起源の  $\text{SO}_4^{2-}$  を示す),  $\text{NO}_3^-$  などの降水量は、降水量と対応してありまして夏期に降水量の多い関東地方では夏に、冬期に降水量の多い日本海側では冬に最も多くなって

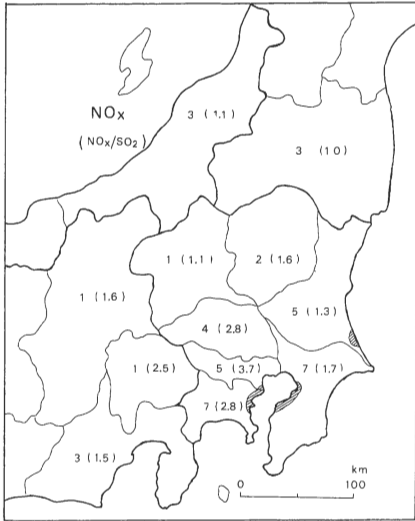


図5 関東甲信越静地方のNO<sub>x</sub>排出量(単位は10<sup>4</sup>ton・m<sup>-2</sup>・year<sup>-1</sup>). ( )の中の数字は排出量中のNO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub>のモル比。(斜線部分は臨海工業地帯)

おります。

さて、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の年平均値は、モル比で関東地方の都市部では1.0-1.2でしたが、日本海側においては0.5-0.9と小さくなっております。また、季節変化は両地域とも冬小さく春から夏にかけて大きくなりpHの季節変化と対応いたしているようであります。

一方、発生源について申しますと、人為発生源から排出されますNO<sub>x</sub>とSO<sub>2</sub>とのモル比は、図5に示しますように、関東地方の首都圏では、1.7-3.7でNO<sub>x</sub>の排出量の方がSO<sub>2</sub>よりも多くなっております。しかし、日本海側の新潟では1.1でありまして、関東地方よりも相対的にSO<sub>2</sub>排出量が多いのであります。NO<sub>x</sub>の絶対的排出量が関東地方の首都圏よりも非常に少ないことが特徴であります。またこれら発生源の特徴は、降水成分のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>にある程度反映されていることがわかっております。

さらに、これらの特徴を日本全体の中で検討いたしました。まずpHは、夏期に降水量の多くなる主として関東以西の太平洋沿岸地域では、おおむね夏に低く冬高くなっております。また、冬期に大量の降雪で降水量が多くなる日本海沿岸地域では、秋から冬にかけてpHは低くなっておりまして、春から初夏にかけて低くなる地域においても、秋から冬にかけて低くなるのが特徴的であります。ただし、関東地方の夏のような低いpHとはならないようであります。

また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、首都圏の大都市域では1前後

であります。他の地域では1よりも小さく、特にNO<sub>x</sub>の排出量の小さい地域、たとえば、日本海沿岸地域や九州地域では0.5以下になる地点もございます。

次にわれわれは、火山からの排出物質の影響を強く受けている地域のあることは念頭に置くべきと思います。その代表的な例として桜島火山のある鹿児島地方を中心とした南九州地域があげられると思います。

さてそこで、このような日本の特徴と北米及び欧州との比較について述べたいと思います。まずこれらの特徴を北米東部や欧州と比べると次のようなことがわかってまいります。

すなわち、pHの季節変化は、北米東部でも夏に低くなっているが、冬に低くなる地域は見あたりません。なお中国の重慶では冬低くなっております。さらに梅雨期は中国東部を除いて他国には見られない気象現象であり、その時期にpHが低くなるということは日本の特徴であるといえましょう。

さて降水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はオハイオ川沿いの大発源地帯においては、モル比で約1.0であります。その地域から遠ざかるにつれて1.0より小さくなってまいります。なおカリフォルニア州の一部の地点では2.0前後とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の方が大きいようでございます。欧州では1.0よりも小さく特に北欧においては0.5以下という地域もございます。わが国の首都圏での値は、北米東部の汚染の中心地域における値よりもやや低いだけであります。

さて北米のオハイオ川沿いでは、大気中への排出汚染物質中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のモル比は1程度であり、その周辺地域では1より小さくなってまいります。東部の沿岸地域では、2.0と大きい地域もあり、そこではNO<sub>x</sub>が多くなっており、この値は日本の首都圏同じであります。しかし、降水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は1.0前後で首都圏よりもやや高いだけであります。このことからわが国の首都圏は、北米東部のオハイオ川沿いと比較して大気中への排出汚染物質についてはNO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub>が、約2倍以上であるのに、降水中におけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は1-2割大きいだけで、発生源での比との対応はあまりよくないことが理解できます。

次に降水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の季節変化については、北米では夏低く冬高くなっておりましてpHの季節的变化と同じであり、pHの低下にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が大きく寄与していることが推測されます。

しかし、カリフォルニアのロスアンゼルス地域ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は夏に高く冬低くpHとは逆の季節変化を示しておりまして、わが国の首都圏の状況と同様の変

化であります。

さて、これら地域では夏の pH の低下に対して  $\text{HNO}_3$  の方が  $\text{H}_2\text{SO}_4$  よりも相対的に寄与が大きいことが推測されております。

また日本では火山が多いのでその影響、特に  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{Cl}^-$  (あるいは  $\text{F}^-$ ) は北米や欧州より大きいと考えられます。

さらに日本は海に囲まれておりますので、海塩粒子の影響は季節によっては大きいと思われま

す。以上簡単に外国と比較してわが国の特徴を述べたのでありますが、これらがどのようにして起こるのか説明してまいるのが今後の大きな課題だと考えるのであります。

そこで関東地域での夏期の降水成分の特徴に関して申したいと思ひます。

日本の夏期は気象学的に二つの異なった時期、すなわち梅雨期と盛夏期とからなっておりまして、盛夏期は梅雨明けの後の時期ともいえます。したがいまして、これら二つの時期の降水の汚染機構は質的に異なっていると推測されます。

まず梅雨期におきましては、すでに関東地域の地上での詳細な調査がなされ、毎年報告書が提出されておりますが、これらの成果は次のようにまとめられると思われま

す。すなわち、広域的に pH の低い降水が見られ、特に霧雨の時に 4.0 以下の pH がしばしば出現いたします。そして pH の低下と  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  の増加とは対応がよく、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  より  $\text{HNO}_3$  の方が相対的に pH の低下に寄与している割合が高いことを示しております。

そして pH の特に低い地域の中心は、埼玉付近の関東平野西部であります。個々の降水ではいろいろな地点で低い pH を記録いたしております。

また日本海側の新潟県では  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  は関東地域よりも小さくなっております。

さらに関東地域ではさきほど申したように  $\text{NO}_x$  の排出量が多いので  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  は大きいのでありますが、東京湾沿岸地域では他の地域に比して小さく、 $\text{SO}_4^{2-}$  が高いことがわかっております。

次に盛夏期の状態ですが、これまで梅雨明けの降水については、あまり注目されておりました。しかし池で飼っている錦鯉が俄雨で動けなくなるという話を以前から聞いておりましたので、横浜市公害研究所で測定したデータを解析して次ぎのようなことを明らかにいたしました。

図 6 に示したように、盛夏期の降水は大別して三つ

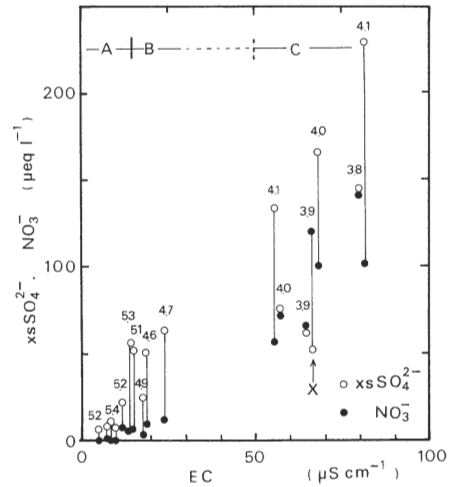


図 6 横浜市磯子における盛夏期(1984, 1985年)の1降水全量の EC と、 $\text{xS SO}_4^{2-}$  および  $\text{NO}_3^-$  濃度の散布図。数字は pH の値。X は 1986 年 6 月 26 日の降水。A, B, C は本文参照。

のグループに分けられます。

まず一つは図 6 の A グループで台風によりもたらされた降水であり、しかも南寄りの風の時の降水であります。なお北寄りの風では大発生源の影響を受けておりますので除外いたしました。

この降水の特徴は、EC 及び水溶性成分の濃度がすべて低く pH が 5.0~5.6 といわゆるバックグラウンドの降水に近いことであります。台風が運んでまいります大気は、海洋性の熱帯あるいは赤道気団でありまして、大気中の汚染物質濃度が低いことが私達の観測で結論づけられております。

この降水では  $\text{NO}_3^-$  は検出限界以下と非常に低いこと、 $\text{SO}_4^{2-}$  が僅かではあります存在していたことがわかりました。これは海洋性熱帯気団中では大気中の  $\text{NO}_x$  濃度はほとんどないが、生物起源からと考えられる硫黄化合物は存在していることとよい対応を示しております。

もう一つのグループは図 6 の C で俄雨による降水であり、EC が大きく pH は 4.0 前後と低く、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  は 1.0~2.0 でありました。一般に一地点での降水量の増加と pH の増加とはよい対応がございまして、このグループ C では降水量と pH の対応はほとんどみとめられませんでした。

これは積乱雲の発生時にはその前面で下層大気が収束し上層に持ち上げられて、比較的那周辺の局地的な大気だけが雲の中に取り込まれるためと考えられます。

また俄雨が降る時は強い日射を伴い光化学反応の進

行にとっては好都合であります。特に注目されますのは図6のXと表示した降水で、この日、すなわち1986年6月26日は梅雨の中休みで横浜ではオキシダント濃度が0.12 ppmを超えており、光化学反応による二次汚染物質の濃度が高かったと推測されます。また $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ は約2.3で $\text{NO}_3^-$ 濃度が非常に高くなっております。

これは東寄りの風が吹き続け、風上側の工業地帯での排出ガスが上昇流により雲粒に取り込まれたためと考えられ、現在詳細な解析を行っているところであります。

さて第三番目のグループBは、南寄りの風が卓越している場合で大気は不安定であり、pHは4.5以上でありました。BはAとCとの中間の気象条件であり、汚染物質の影響が見られますが、どちらかといいますとAに近い気象状態のものであります。

以上により、夏期の俄雨の時には局地的に汚染物質が集中して雲の中に取り込まれること、強い日射により光化学反応が進むためグループCのような降水が

得られ、盛夏においてもpHは低くなると考えられるのであります。もちろん梅雨期でもその中休みで日射が強くなれば、光化学スモッグが発生するような条件に近づき、同様な現象が起こるでございましょう。

それでは次に光化学汚染気塊中の二次汚染物質の挙動について現実の汚染大気に関して申し上げたいと思います。

私達は1980年から1983年に相模湾で、1983年から1985年に関東甲信越地域で、局地風に伴う大気汚染物質の輸送過程と変質過程さらには沈着過程に関する調査研究を実施いたしました。

その成果はすでに報告書にまとめられておりますが、ここでは後者の調査研究で実施した $\text{O}_3$ や他の二次汚染物質の動態に関する研究をご紹介しますと思います。

図7は、1983年7月下旬における $\text{O}_3$ 、 $\text{HNO}_3$ 、エアロゾル中の $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度のいくつかの地点での日変化を示したものであります。

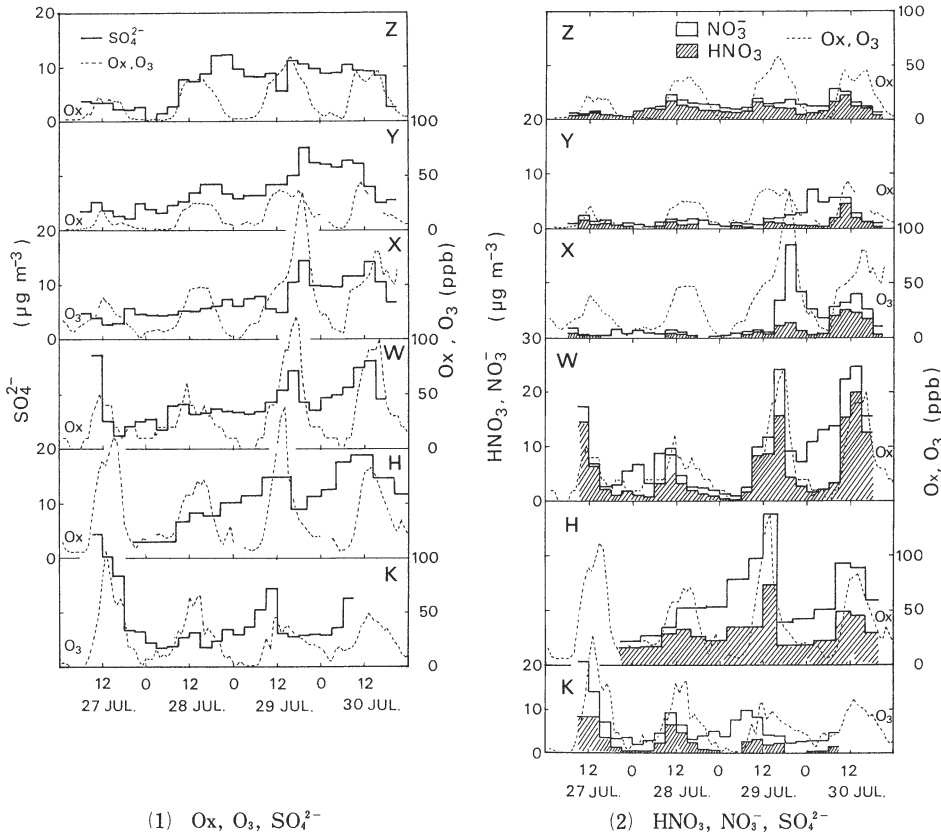


図7 6地点におけるOx,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ とエアロゾル中の $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の日変化(1983年7月27日~7月30日)。  
Z—長野, Y—上田, X—軽井沢, W—高崎, H—浦和, K—横浜。

この期間中の7月29日には光化学汚染気塊が東京を中心とする都市域で生成され、夜に軽井沢方面に輸送されたことがわかっておりますが、この汚染気塊中では  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  が同時に生成され、 $\text{O}_3$  とともに内陸域に輸送されていることがみとめられます。また  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$  について日中は気相の  $\text{HNO}_3$  としての存在の方がエアロゾル中の  $\text{NO}_3^-$  としての存在よりも多いのでありますが、夜になりますと主に  $\text{NO}_3^-$  として存在するようになることがわかりました。

これは  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$  .....(11) という化学反応の平衡が気温低下、相対湿度の増加とともに左側へ移行するためであります。

また汚染気塊中では  $\text{O}_3$  濃度が高く、(9)あるいは(10)の反応で液滴中に  $\text{NO}_3^-$  が生成されることも、夜間の  $\text{NO}_3^-$  増加に寄与していると考えられます。

一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  は、 $\text{NH}_4^+$  の濃度とよく対応いたしておりまして、そのほとんどは  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  として存在していると推測されます。なお  $\text{SO}_4^{2-}$  は、汚染気塊が内陸部に輸送されて夜間になりまして  $\text{O}_3$  や  $\text{HNO}_3$  と異なってほとんど減少いたしません。これは  $\text{SO}_4^{2-}$  は  $2\mu\text{m}$  以下の微小粒子として主に存在しておりますので、乾燥沈着の速度が  $\text{O}_3$  や  $\text{HNO}_3$  より小さいことに起因すると判断されます。

次に、調査期間中の各地点の平均濃度の  $\text{SO}_4^{2-}$  に対する  $\text{NO}_3^-$  及び  $(\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)$  を図8に示しました。後者については、モル比では高崎や浦和が約1.5と最も大きく、横浜や川崎、赤城山では0.9-1.1であり、長

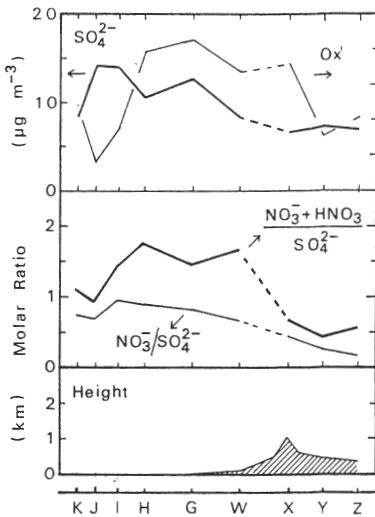


図8 関東および信州地方での大気中の  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{O}_x$  濃度、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 、 $(\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)/\text{SO}_4^{2-}$ 。なお各地点の値は、調査期間(1983年7月27日～7月30日)の平均値。(最下部の英字は、図2の地点を参照)。

野の三地点では0.5~0.7と小さかったのであります。

これから関東平野の西部の都市域では  $\text{SO}_4^{2-}$  に対する  $(\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)$  の濃度が相対的に最も高いことがわかりました。そしてその地域は  $\text{O}_x$  濃度の高い地域と一致いたしていることが認められます。

またこのことは  $\text{SO}_4^{2-}$  は  $(\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)$  よりも、内陸域と南関東沿岸地域とでの濃度比が小さい、すなわち  $\text{SO}_4^{2-}$  の方が大気中では比較的広域に存在していることを示していると思います。

さて、そこで夏期の降水中の  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  と大気中のそれと比較して見ようと思います。関東地域における1985年7月の降水中の  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  を図9に示し、図8に示した1983年7月下旬の大気中の  $(\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-)/\text{SO}_4^{2-}$  とを比較してみました。

降水中の比は、pHの低い関東平野西部の都市域で1.0-1.5と大きく、それより南北方向に遠ざかるにつれて小さくなり、越後山脈を越えると0.5-0.7と関東地域より非常に小さくなってまいります。

このような南北方向の変化は、大気中の  $(\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-)/\text{SO}_4^{2-}$  の変化によくております。

すなわち、首都圏の汚染物質から生成されたこれら二次汚染物質の一部は、関東地域で降水により地上に沈着しており、特に  $\text{NO}_3^-$  に関しては  $\text{SO}_4^{2-}$  よりもその割合が大きいことが推測されたのであります。

そしてこれらの地域はpHの低い地域であるため、夏期の盛夏期については  $\text{HNO}_3$  の寄与が関東平野で

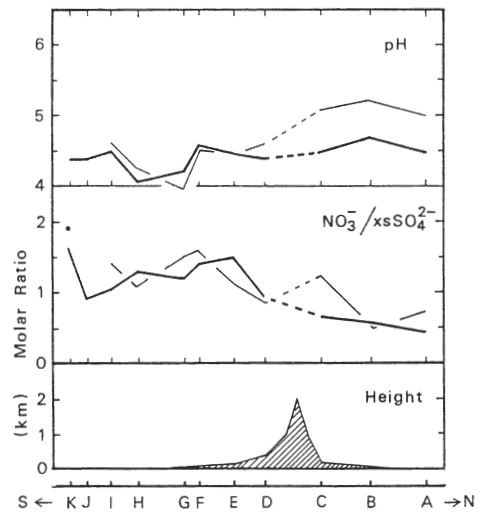


図9 関東・北陸地方の南北方向での7月における降水中のpHと  $\text{NO}_3^-/\text{xs SO}_4^{2-}$  (最下部の英字は図2の地点を参照)。——(1985年7月前半)、——(1985年7月後半)

大きいと考えられます。もちろん、期間が異なっているので正確ではありませんが、定性的には盛夏期について一般的に共通なものと推測されます。

また  $\text{SO}_2$  については ( $\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ ) として取り扱った方がよいかも知れませんが、地上の  $\text{SO}_2$  濃度は低く、ここでは二次汚染物質だけを考慮して考えました。

次に梅雨期の汚染物質の取り込み過程と酸化反応につき申しあげます。

梅雨期は梅雨前線帯が日本付近に停滞するので日射が弱く、気象条件としては光化学反応があまり進行しない時であります。それにもかかわらず、前述のように pH の低下と  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  の増加とはよい対応にあります。

このことは、 $\text{HNO}_3$  が光化学反応以外の反応で生成している、すなわち、液滴中で生成していることを示していると考えられます。そこで昭和61年と昭和62年の梅雨期に、係留気球を用いて上空の雲水や雨水を採取し、雲粒や雨滴による汚染物質の取り込み過程とその中での酸化反応に関する調査研究を行いました。ここでは昭和61年の第一次調査の主な結果をご紹介します。

まず、地上と高度200~400mの雲底部の雨水の比較から汚染物質の取り込みはほとんど雲の中で行われており、雲底部より下層の大気中ではエアロゾルあるいは  $\text{NH}_3$  ガスの取り込みにより pH の値が高くなる場合のあることがわかりました。すなわち、rainout の方が washout よりも支配的であることがわかったのであります。

さらに雲の中では、雲底部の雲水がその上層の雲水の平均的な濃度より高く、雲底部が最も汚染されておりました。すなわち、雲底部の雲粒は、汚染物質を取り込むフィルターの役割をしていることがわかったのであります。

また地上での降水中の汚染物質濃度に雲底部の雲粒中の汚染物質がどのくらい寄与しているかということは、その時の降水機構、すなわち、雲粒同士の衝突併合過程や降水粒子の落下中での雲粒の捕捉率がどの高度で最も大きいかによるものであります。霧雨は比較的下層の雲粒が大きくなって落下したものと判断され、下層大気中の汚染物質のとり込みが大きいものと考えられます。

さて、雲底部の大気中では、水溶液への溶解度の大きい  $\text{SO}_2$  や  $\text{HNO}_3$  及びエアロゾルは、検出限界以下でありましたが、溶解度の小さい  $\text{NO}_2$  や  $\text{O}_3$  は地上濃度

とほぼ等しいかやや高い値を示しました。したがって、雲底部の雲粒中ではすべてのガス、エアロゾルが同程度に取り込まれているのではなく、選択的に取り込まれていることがわかりました。

次に雲底部の雲水及びその大気中の ( $\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ ) と、それより下層の大気中でのそれらの濃度とを比較した結果、雲粒中で  $\text{NO}_3^-$  が生成されていると推定されました。その生成反応は、雲底部の大気中で  $\text{NO}_2$  と  $\text{O}_3$  とが存在することから、それらの反応により生成される  $\text{NO}_3$  や  $\text{N}_2\text{O}_5$  が液滴中に溶け込んで  $\text{HNO}_3$  が生成される反応(9)や(10)であると考えられます。

ところで、雨が降り終わった後の雲水中で、3.0という低い pH が測定されておりますが、この雲が風下側に運ばれ、翌日日射の影響で蒸発いたしますと大気中へ  $\text{HNO}_3$  や  $\text{H}_2\text{SO}_4$  あるいは  $\text{HCl}$  が放出されることとなります。したがって、雲粒中で酸化され、蒸発により二次汚染物質として大気中に存在するようになるものも多いと考えられます。このように雲粒は広域的に酸性物質やエアロゾルを大気中に放出する役割も持っているものと推測されるものであります。

以上述べました結果は梅雨期についてですので、他の気象条件の時にはさらに調査が必要であると思えます。しかし、この調査から都市・工業地帯の近くでも rainout の影響が大きく、また、地上よりも上層の雨の pH の方が低いことなどは共通な現象ではないかと推測しております。

次に日本海沿岸地域での降水の汚染機構に関することに話題を移したいと思えます。

すでに申しましたように、日本海沿岸地域では、pH が秋から冬に低下することが新潟だけでなく他の地域でもみとめられております。これらの季節は、北西寄りの季節風がアジア大陸東部から日本海を渡って吹くので、大陸からの汚染物質の影響を無視することができない季節であります。

それとともに、 $\text{SO}_2$  あるいは  $\text{SO}_4^{2-}$  が大陸だけでなく、その測定地点周辺あるいは日本の他地域からどう輸送されてくるか慎重に検討しなければならないと思われれます。

たとえば、新潟県の  $\text{SO}_4^{2-}$  の年間総降下量と  $\text{SO}_2$  の排出量とはほぼ等しいという報告もございます。また、青森県の降下ばいじんのデータは、冬期には日本海沿岸より弘前市の方が pH が低くなっており、その地域の暖房等による汚染物質の影響の可能性も否定できない状況であります。

さらに始めに述べました関東甲越地方での降下量調

査で、新潟県内の長岡では、他の二地点、すなわち、新潟市、六日町と比べて $\text{SO}_4^{2-}$ は多くpHは低くなっております。もし、すべてが日本海以西の発生源の影響と考えると、このような局地的汚染をもたらす気象状況は起りにくいのであります。しかもこの地域では、 $\text{SO}_2$ の排出もあるので、むしろ局地的汚染が加わっていると考えた方が自然だと思われま

す。そこで、秋から冬にかけての降雪時の気象をまず把握しておかねばならないように考えられるのであります。

日本海沿岸地域での豪雪の機構解明は近年急速に進められております。

そして特に、収束雲と豪雪との関係が、北海道大学や気象庁により解析されております。带状収束雲の発生頻度が高い地域について申しますと、一つは図10に示しますように、朝鮮半島東側から北陸地域にかけてと、もう一つは北海道西方海岸であります。

前者は朝鮮半島の存在によって引き起こされ、朝鮮半島からの風と沿海州からの風の収束期にあたりま

す。この収束帯が日本海沿岸地域にぶつかった地域で豪雪がしばしば観測されております。このように、大規模な場でみま

ります。

この地域は石川県金沢の沿岸域で、ここで注目されるのは、厚さ1km以下の薄い陸から海に向かって吹く風系の存在であります。この陸風は、持続いたしまして、エコー強度からみると雪はこの陸風の上層から降っていることがわかります。陸風の先端は、北西風と衝突して上層に持ち上げられ、上層では再び陸に向かって吹いております。

もし、陸上で汚染物質が存在しておれば、下層で雪に取り込まれるとともに、上層でも雪あるいは雲粒に取り込まれて地上に落ちてくることになりま

す。したがって、その地域の汚染物質が、その地域周辺に降下して

くる可能性が十分に考えられるのであります。この陸風は北海道西岸の収束雲の時にも明確に存在いたしております。

もちろん、豪雪の時に常にこの陸風が存在するわけではありませんが、このような陸風が降雪時に存在しているということは、局地的な汚染の影響があるということ

を証明するものであります。次に、pHの低下は $\text{H}_2\text{SO}_4$ が主であることはすでに推測いたしましたが、その酸化反応はどこで起っているのか考えたいと思

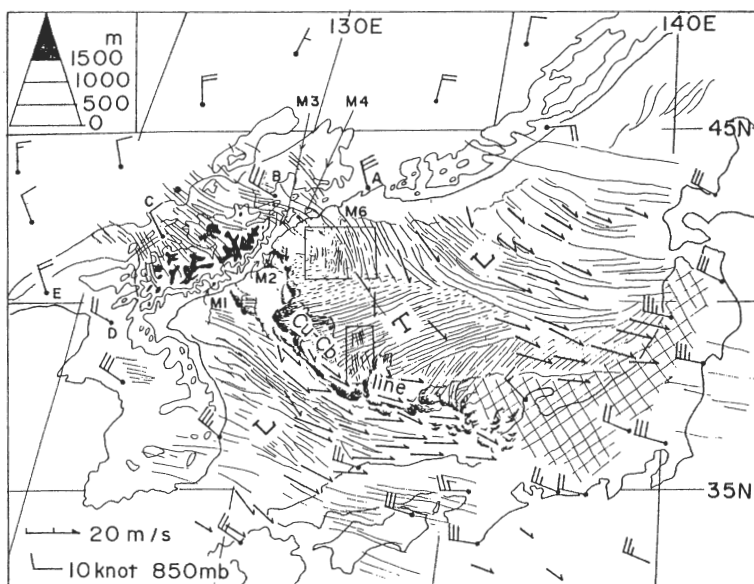


図10 GMS雲スケッチ図(1978年2月2日06Z)。図中の雲速度ベクトル(矢印)と高層風(850mb, 矢羽)は同日00Zのもの。朝鮮北部沿岸沖から北陸沿岸域へのびる雲列が带状収束雲(八木ら, 天気33より引用)。



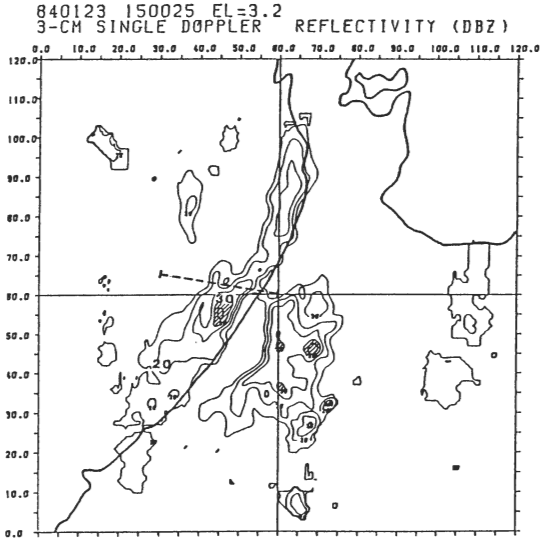


図11 昭和59年1月23日15時の金沢周辺のレーダーエコー。ドップラーレーダーは図の中心にある。破線は図9の断面の位置を示す。(気象研究所研究報告書1985より引用)

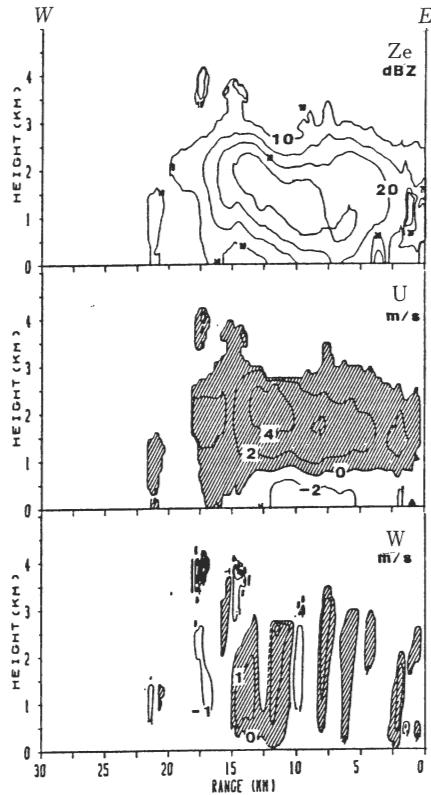
SO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>との反応で、もう一つはSO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>との反応であります。

大陸から吹き出した大気は、日本海の海上で水蒸気を補給され、高度2 km以下では急速に相対湿度が増加いたします。そして、気象衛星の画像に見られるように、筋状の雲が下層大気中で生成されるのです。したがって、その雲粒の中でこれらの反応が進むことは十分に考えられます。これらのSO<sub>2</sub>の反応は早く、日本海沿岸地域で排出されたSO<sub>2</sub>も、上層の雲粒にとりこまれ、それに溶け込んで酸化されるのであります。しかし、雲粒は水滴ではなく氷晶核からできていると考えられますので、氷粒の場合は水滴と異った反応速度であると思われまます。

このように日本海沿岸地域の降水の汚染機構は単純なようで実は複雑であることが多いのでありまして、これからの調査研究の発展が期待されていると思っております。

さて、最後に火山噴出物質と降水の酸性化の問題を考えたいと思います。

火山からの噴出物質は、その火山によりまして異なるものであります。桜島からは、SO<sub>2</sub>とHClとがガス成分としては多いとのことでございます。そして鹿児島での降水中にはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCl<sup>-</sup>とが大量にあり、降水のpHの低下に寄与していると報告されていま



1504-1518 23 JAN.  
VERTICAL CROSS-SECTION OF Ze, U AND W PERPENDICULAR TO THE LINE-ECOT

図12 図11の破線にそっての時間平均断面図。上からエコー強度、水平風(十は西風、一は東風を表わす)、鉛直流である。(気象研究所研究報告書1985より引用)

す。

そこで、この影響は空間的にはどの地域まで及んでいるのか、またSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の占める割合はどれくらいか、季節によってSO<sub>2</sub>の酸化反応や酸化率が異っているのか、ということが今後の課題だと思っております。そしてわが国は火山国なので、内陸域で火山の噴出物質が常時あるところではその影響を正確に見積る必要があるように考えております。

以上で降水の汚染機構に関する私の話題提供を終わりたいと思いますが、酸性雨の問題はその機構に関して考慮いたしましても、多くの解決いたさねばならない課題が山積みの状況にあると考えられます。

今後多くの分野の方々の協力でこの問題が解明されることを期待いたしております。