雨 水 の 化 學 (第 二 報)*

松 居 秀 夫

1. 緒 言 最近我國で雨水の化學的研究が盛に行はれてゐるが、從來は pH, 鹽化物, 硫酸, アムモニア, 亞硝酸等の如き定量の容易な成分に就いてなされてゐたに過ぎない。これらの夾雜物混入の氣象學的意義, 原因等に関しては、既に三宅泰雄博士によつて明らかにせられた。

H. Köhler 等は海鹽が雲, 霧の凝結核となることを主張してゐるが、この説は或程度迄正しいと思はれる。然し乍ら、雨水中に含まれる鹽類を直接に完全に分析して、海鹽凝結核説を實證した譯ではない。従つて、雨水の化學を論ずるには、多量の雨水をとり、その分析によつて先づ實驗的にこの説の當否を確かめる必要がある。筆者は東京(中央氣象臺)及び前橋(前橋測候所)で採取した雨水(東京では約 32 L, 前橋では約 20 L)を蒸發してその殘滓の總分析を行つた。その結果に就いて若干の考察をなして見たいと思ふ。

東京の雨は殆ど常に多少の煤塵を夾雜物として含むから、一方に降下煤塵の總分析をも併せて行ふこととした。即ち直徑 30 cm の硝子製漏斗を屋上(地表からの高さ約 12 m)に出して置き、漏斗の脚管の下に容量 20 L の蒸溜水瓶を受けて置く。漏斗に落下した煤塵は、雨の降る度に雨水と共に下の蒸溜水瓶に集る。瓶の内容物は之を溶解性のものと不溶解性のものに分ち、不溶性の部分は濾紙と共に焼灼し、焼灼試料に就いて分析を行つた。但し、FeO の定量は焼灼しない別の試料をとり、その中に含まれるタール質をエーテルで抽出除去した後、常法により稀硫酸と弗化水素酸とで分解し、これを過マンガン酸カリの標準溶液を用ひて滴定した。溶解性のものは蒸發殘滓に就いて分析を行つた。

前橋の雨は芝生の上に蒸溜水瓶の口に大型の硝子製漏斗を取付けたものを置いて採水したのであるが、煤塵を伴ふことは殆どなかつた。そこで降水期間中の雨水を 1 L 試薬瓶に入れて東京に持ち歸り、3 箇月後蒸發殘滓に就いて分析を施行した。

2. 東京に於ける降下煤塵 前述の煤塵計によつて、昭和 16 年 7, 8 及び 9 月の 3 箇月間に得られた降下煤塵は雨水の中に懸濁してゐる部分と、瓶底に沈積してゐる部分とに劃然と分れる。粒子の大きさは一定しないが、粗大分散より膠質分散に到る階段的に異なる分散度を有するものと思はれる。沈積してゐる部分を顯微鏡で調べて見ると、無定形の炭素質と結晶質の岩石片が認められる。炭素質は極めて嵩が大きく、却つてその大きさを測定することは困難であるが、結晶質の部分の大きさは $200\mu\sim 1.5\mu$ (但し $200\mu\sim 100\mu$ は極めて少い) で、其の間に或る種の群分布がある様に思

* H. Matui: The Chemistry of Rain Water. Part II. 中央氣象臺彙報.

(1) 三宅泰雄: 本誌, II, 17 (1939), 20 頁.

はれる。更に偏光フィルターを通して覗ふと、大きい部分には礦物の結晶が見えるが、小さい部分は硝子状を呈してゐる。

次に、降下煤塵を雨水から濾別、 110°C で乾燥した後、濾紙と共に焼灼した。焼灼すると、塵は赤く變ずるのは 2 價の鐵が Fe_2O_3 に變ずるためと考へられる。此の際灼熱減量は普通 30% 内外ある。

第 1 表

第 1 表に其の總分析結果を掲げる。こゝに

I は降下塵埃。

II は中央氣象臺構内の乾燥した地表面の土壤を 100 メッシュの篩で篩ひ出したもので、主として $1\sim 3\mu$ の大きさである。

III は本邦産石炭の灰分の分析結果⁽¹⁾ (平均值) である。

此の分析表に於いて注目すべき點は、降下塵埃中に FeO が極めて多いこと、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ と

	I	II	III
SiO_2	52.27	59.56	51.46
CuO	trace	—	—
TiO_2	1.28	1.30	—
Al_2O_3	15.23	19.18	21.18
Fe_2O_3	3.83	4.86	11.14
FeO	10.78	3.83	—
MnO	0.12	0.14	—
MgO	4.43	3.26	1.39
CaO	5.11	5.13	6.75
Na_2O	2.37	0.98	3.63
K_2O	1.48	0.63	
P_2O_5	0.98	—	
SO_3	—	—	4.85
合 計	97.88	98.87	100.40

$\text{FeO}\%$ の關係である。土壤の場合は $\text{Fe}_2\text{O}_3\% > \text{FeO}\%$ であるが、降下塵埃では著しく $\text{Fe}_2\text{O}_3\% < \text{FeO}\%$ となつてゐる。これは筆者の實驗によれば、微細な降下塵埃がタール質と接觸共存する際に、 Fe_2O_3 及び $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の一部が二價の鐵に還元されたためと考へられる。一方 FeO 定量に際してタール質其の他有機物が殘存すれば過マンガン酸カリを還元するので FeO が多く出る。筆者はこの根據からして、 FeO は實際より少しく過大な値を得てゐると考へるので、この事實に就いては更に後日論じて見たいと思ふ。

H. Mrose によれば、霧水中には比較的多量の鐵が含まれてゐると云ふ。之は結局、石炭は通常硫化鐵を含有し、石炭の燃焼によつて生成される水酸化鐵はその表面に著しく吸収性に富むが故に、當然凝結核となり得るものと考へた。この考へによれば、石炭を燃焼することの多い都市では、雨水と共に鐵が落下することになる。

この考へは降下塵埃中に銅の痕跡が認められ (前掲の分析表参照)、この銅の主な源泉は石炭灰によるものと推察される⁽²⁾ ことと關聯して興味深いものである。

かゝる考察は單に想像の域を出でないが、兎に角降下塵埃中に特に鐵が多量に含まれることの可能性を指摘し得た様に思ふ。

又塵埃中のアルカリ含量が土壤のそれに比して大きいのも、石炭灰の混入によつて説明されるか

(1) “最新化學工業大系” 4, 143 頁。

(2) 筆者は石炭灰中に微量の銅を検出した。

も知れない。

以上の結果からすれば、降下塵埃は風によつて空中に捲き上げられた土壌粒子の外に、少くとも燃料から生ずる石炭灰を含むものと言ひ得る。

3. 東京の雨水 昭和16年7, 8, 9三箇月間に煤塵計中に得られた雨水から降下煤塵を濾別し、その濾液の蒸發殘滓に就いて化學的組成を調べた。この蒸發殘滓は、雨水中に於ける組成を成るべく變化せしめないために、100°C 以上に加熱することなく、鹽化カルシウム-デシケーター中で充分乾燥せしめた後分析に供した。但し、分析結果は燒灼試料に對する百分率で表はすこととした(第2表)。

この分析表から、試料中に珪酸鹽の存在することが分る。雨水そのものには勿論珪酸鹽の溶存してゐる筈がないから、

第 2 表

第 3 表

こゝに見出された珪酸鹽は降下塵埃若しくは煤塵計の硝子瓶から溶出したものであらうと推察される。

今、假に珪酸鹽の全部を降下塵埃の溶出に

SiO ₂	8.41
CuO	trace
Fe ₂ O ₃	0.90
Al ₂ O ₃	2.64
TiO ₂	0.29
MnO	0.06
Ca	13.91
Mg	2.51
Na	15.95
K	2.78
Cl	17.01
SO ₄ ⁽¹⁾	57.50
合 計	121.96

	分析 値	降下塵埃 の 組 成	殘 (雨水の組成)
SiO ₂	8.41	8.41	—
CuO	trace	trace	—
Fe ₂ O ₃	0.90	2.56	—
Al ₂ O ₃	2.64	2.45	—
TiO ₂	0.29	0.21	—
MnO	0.06	0.02	—
Ca	13.91	0.59	13.32
Mg	2.51	0.43	2.08
Na	15.95	0.28	15.67
K	2.78	0.20	2.58
Cl	17.01	—	17.01
SO ₄	57.50	—	57.50

よるものと考へて、前節の塵埃の組成を考慮に入れて、SiO₂を消去して見た所、鐵、アルミニウム、チタン等も殆ど消去することが出来た(第3表参照)。

この簡単な考へによつて、試料中の珪酸鹽は悉く降下塵埃に歸因することが確認された譯である。従つて、試料の分析値から降下塵埃に相當する成分を差引いた残りを雨水の成分と考へて、之に就いて少しく論じて見たいと思ふ。尤も、煤塵計の採水瓶は蒸溜水瓶として永く使用してゐたものを用ひたから、その溶出は比較的少ないであらうと考へられる。

上述の如くして見出した雨水の組成を百分率で表はし、更に mol 數に換算して見る。

H. Köhler によれば、「雲や霧の凝結核をなすものは海鹽であり、海鹽は組成を變へることなく、そのまゝ雲

粒、霧粒の中に入り込む」と云はれる。然し乍ら、前報に於て三宅博士は、海鹽が組成を變へることなく凝結核を形成すると云ふ Köhler 説に反する二三の事實を指摘せられた。

果して筆者の場合にも Köhler 説を反駁すべき事實を見出すことが出来るであらうか。

(1) 燃料から來る SO₂ は試水の蒸發乾燥の際一部分失はれる様に思はれる。

第 4 表

	%	mol
Ca	12.32	0.615
Mg	1.92	0.158
Na	14.49	0.630
K	2.39	0.061
Cl	15.73	0.444
SO ₄	53.15	1.107
		1.464
		1.551

筆者は Lipp と同様の方法により、上表から雨水中の Cl/Na, Cl/K, Cl/Ca 及び Cl/S を計算した。若し Köhler 説が正しければ、これらの比は當然海水に於ける値を示すべきである。然るに、その結果は、第 5 表に見る如く、海水の場合と値を著しく異にしてゐる。

即ち、Lipp の言ふ如く、凝結核が海鹽より來ることは認容するが、その組成は海鹽そのまゝではなく著しく變化してゐると考へなければならぬ。

尙、こゝに注目すべき事實は、これらの比の變動が一樣でなく、Cl/Ca, Cl/S の變動が最も大きく、Cl/Na の變動が最も小さいことである。

かゝる變動を説明する一つの可能性として、三宅博士の指摘せられた如く、海水が空中に飛散し、空中で浮游する間に水が蒸發すると共に溶解度の低い順に鹽を析出し、こゝに析出した鹽が各々別々に凝結核になる場合を考へて見よう。

海水を靜かに蒸發すると、水が減ずるに従つて溶解度の小さいものから固態の鹽を析出する。

蒸發が進むに従つて析出する鹽について Cl/S, Cl/Mg, Cl/Ca, Cl/Na, Cl/K を計算して見ると次表の如くなる。

第 6 表

海水 cc	Cl	S	Mg	Ca	Na	K	Cl/S	Cl/Mg	Cl/Ca	Cl/Na	Cl/K
1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
190	—	—	—	0.1773	—	—	—	—	—	—	—
112	—	—	—	0.2109	—	—	(21.5)	(14.8)	(46.4)	(1.81)	(50.16)
95	1.990	0.031	0.003	0.0118	1.2830	—	63.6	663.4	168.6	1.55	—
39	10.732	0.159	0.030	0.0540	6.9026	—	67.5	361.3	198.7	1.55	—
16.2	3.883	0.440	0.158	—	2.4784	—	8.81	24.6	—	1.57	—
殘液中	3.931	1.406	1.257	—	1.0183	2.7998	2.79	3.1	—	3.86	1.40

以上は海水を靜かに蒸發した場合で、實際に海水が空氣中で蒸發する動的な過程とは必ずしも一致しないであらうが、兎に角 Cl/S, Cl/Ca が著しく小さくなつてゐるのは、溶解度の最も小さい $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が先づ析出し、之が凝結核となつて雨の中に入り込み、自然に落下するためと推定せられる。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の析出に續いて NaCl の析出が起り、NaCl も凝結核を形成するであらうが、NaCl は元來海鹽の主成分であるから、Cl/Na の變動の極めて小さいことは容易に首肯される。更に、 MgSO_4 , MgCl_2 , KCl の析出が行はれ、各々別々に凝結核をなすから、Cl/Mg, Cl/K の變動は當然生ずべきである。

以上の如く考へると、東京の雨水中の Cl/S, Cl/Ca, Cl/Na, Cl/Mg, Cl/K の變動を矛盾なく説明

(1) Lipp によれば、霧水では Cl/Mg=0.188~10.73.

(2) 昭和 16 年 1 月より同年 6 月に至る間、中央氣象臺で分析した東京の雨水中の Cl/Ca の平均値は 1:44.

することが出来る。従つて、Köhler の説の一部分を改めなければならない様に思はれる。

前橋の雨水に就いても、果してかゝる事實が見られるであらうか。これを次節に於いて論ずることとする。

4. 前橋の雨水 東京の雨水の蒸發殘滓の化學分析と共に、前橋の雨水の蒸發殘滓の化學分析を施行した結果に就いて述べる。雨水試料は昭和 16 年 7 月 15 日より同年 8 月 1 日迄の降水を前橋測候所に於て採取したものである。硬質の試薬瓶に入れて東京に持ち歸つた試料は全く浮游物を認めなかつたから、之をその儘蒸發乾涸し、東京の雨水の場合と同様に、鹽化カルシウムデシケーター中で充分乾燥せしめて分析に供した。

第 7 表

SiO ₂	32.34	Na	19.94
Fe ₂ O ₃	0.10	K	3.66
Al ₂ O ₃	2.14	Cl	28.50
MnO	trace	SO ₄	15.07
Ca	3.63		
Mg	1.61	合 計	106.99

第 7 表にその總分析結果を掲げる。但し、分析結果は、東京の雨水と同様、焼灼試料に對する百分率で表した。

上の分析表に見る如く、此の場合にも矢張り珪酸鹽の存在が認められる。然し乍ら、今回は東京の場合に於ける如く降下煤塵を含まないから、この珪酸鹽は恐らく試水の保存に用いた試薬瓶（以前に使用した事のない新しいもの）から溶出したものと考へられる⁽¹⁾。

そこで、東京の雨水の場合と同様に、硬質硝子（Jena 硝子）の組成（第 8 表）に對應する成分を上分析値から差引いて見る。

第 8 表 Jena 硝子の組成（平均）

	%
SiO ₂	64.7
Fe ₂ O ₃	0.26
Al ₂ O ₃	4.2
ZnO	10.9
MnO	0.01
CaO	0.60
MgO	0.23
Na ₂ O	7.7
K ₂ O	0.34
B ₂ O ₃	10.8

第 9 表

	分析値 ⁽²⁾	Jena 硝子の組成	殘
SiO ₂	32.34	32.34	—
Fe ₂ O ₃	2.14	2.1	—
Al ₂ O ₃	0.10	0.13	—
MnO	trace	0.01	—
CaO	5.08	0.30	4.78
MgO	2.67	0.12	2.55
Na ₂ O	26.88	3.85	23.03
K ₂ O	4.41	0.17	4.24
Cl	28.50	—	28.50
SO ₄	15.07	—	15.07

こゝに得た殘りを雨水の成分と看做し、この結果を用ひて前節と同様の方法により、Köhler の凝結心核説に對して若干の批判をなして見たい。即ち、雨水中の Cl/Na, Cl/K, Cl/Mg, Cl/Ca 及び Cl/S を計算して見る。

その結果は第 10 表に示す通りで、これらの比の値の變動は此の場合にも、前節と全く同様の方

(1) 採水用の蒸溜水瓶及び試水の蒸發濃縮用のフラスコは何れも以前に使用してゐたものを用ひたが、此の際に於ける溶出は全く無視し得る程度であることは東京の雨水の場合に既に確められてゐる。

(2) Zn は檢出されなかつた。

法で合理的に説明することが出来る。即ち、之は Köhler 説に反し、海鹽がその儘の形で雨の中に溶け込むのでないことを示してゐる。

更に、第 10 表によつて、前橋の雨水と東京の雨水中の Cl/Ca 及び Cl/S を比較して見ると、前橋の方が東京より遙かに大きくなつてゐる。之に

第 10 表

よつて、前橋の雨水は東京の雨水よりも CaSO_4

の含有率が少いと云ひ得る。海水の蒸發過程の

初期に析出する $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が凝結核となつ

て雨滴を形成し、自然に地上に落下するため、

内陸に進むに従つて、雨水中の CaSO_4 含有率は少くなるものと推定される。又、海鹽中の NaCl 量は CaSO_4 量に比して遙かに多いため、雨水中の Cl/Na は内陸に向つても著しい變動を示さないのは當然である。これらの事實も、Köhler の凝結核理論はそのまゝ直ちには信じ難いことを有力に裏書きするものである。

以上を總括すれば、雨水中の凝結核が海鹽にその源泉を有してゐることは疑ひないが、海水は風や波で空中に飛散すると、 CaSO_4 の如き溶解度の小さい鹽は、速やかに固態粒子となつて分離し、 MgCl_2 の如き溶解度の著しく大きいものが後から分れ、こゝに析出した鹽が各々別々に凝結核になるとするにある。

上の如く Köhler の説の一部分を改めて、更に各地の雨、雪、霧中の凝結核の問題も取扱つて見たいと考へてゐる。

終りに臨み、御指導を賜りし三宅泰雄博士に感謝の意を表する。

相 關 係 數 の 誤 差 に 就 い て*

小 河 原 正 己

§ 1. 緒 言

地球物理などで統計的方法を適用する際に、その資料となる觀測値が十分に多く得られない場合が多い。この様な少い資料から計算した統計値は偶然に支配されることが多く、今後同様な觀測を繰返すとき、それとは異つた値が多く現はれる可能性が多分にある。従つて、少い資料から統計的な法則を結論するに當つては、誤差の評価が重要な問題となる。

* M. Ogawara: On the Sampling Errors of Correlation Coefficients.