

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（２）

——1995 年度 観測結果——

中 村 圭 三

1. まえがき

千葉県北部地域の南西側には京葉工業地帯、北東側には鹿島臨海工業地帯が接し、また中央部には成田国際空港が位置する。京葉工業地帯と成田国際空港との中間地点に位置する本学においては、1993年4月に酸性雨に関する観測を開始した。1994年5月からは、千葉県北部地域に11名の環境モニター（本学を除く）を配置し、一降水毎の酸性雨観測を継続してきた。その結果、当地域における酸性雨の地域的特性についての概要が明らかになってきた（中村、1993、1994、1995、1996）。その後、1995年10月からは、観測地点数の少ない当地域内東部の地域に11名の環境モニターを増員し、さらに詳細なデータの収集解析が可能になった。今回は、1995年度の観測結果について報告する。

2. 観測方法

上述のように、1994年5月より12地点において、さらに1995年10月からは、観測地点の密度の低い佐倉以東の地域に、芝山、八日市場などの11観測地点を追加し、合計23地点（図1）において、酸性雨観測を展開してきた。各観測地点においては、毎日一定の時刻または降雨直前に、

ポリプロピレン製5リットルビーカーを設置し、酸性雨を一降水ごとに採水した。採水した酸性雨は、50ml ポリビンに詰めて直ちに本研究所に郵送してもらい、東亜電波工業製フローユニット (FAR-201A) 付ガラス電極型 pH メーター (HM-30V) および電気伝導度計 (CM-60S) で、pH、EC について測定した。また、その成分については、島津製作所製イオンクロマトグラフ (LC-10A) によって陽イオン (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) およ

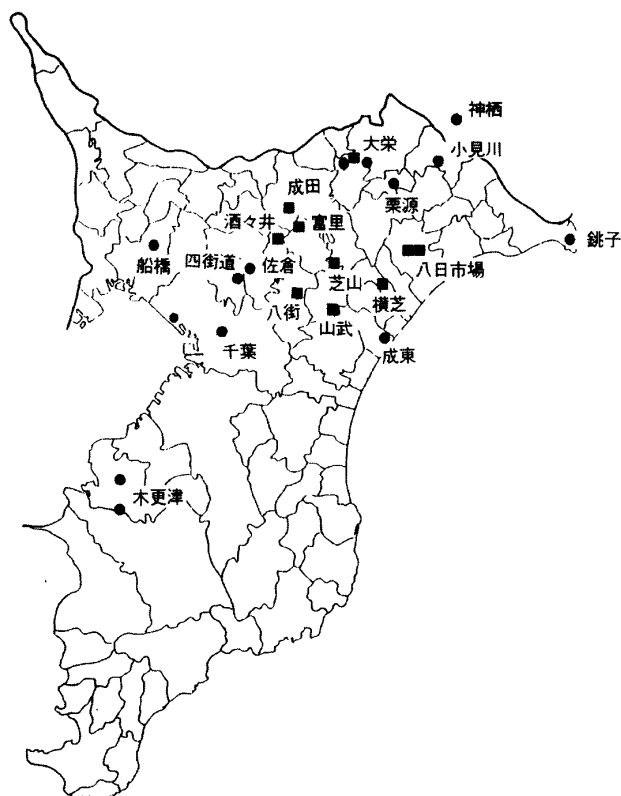


図1 酸性雨観測地点

●：暖侯期観測地点 ■：寒侯期追加観測地点

び陰イオン (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) の 11 成分について分析した。本研究では、酸性雨の成分に関しては、イオンバランスのとれたサンプルのみを、研究対象とした。

3. 酸性雨の観測結果

3.1 氣象概況

1995年4月から1996年3月までの1年間における関東地方の天候の特徴としては、梅雨時期の低温・多雨・日照不足、盛夏の記録的な高温・少雨、9年連続した暖冬に終止符を打つ平年並みの冬などがあげられる。図2に、1995年度の佐倉における降水採水日の降水量分布の時間的推移を示す。一降水で30mm以上を観測した事例は年間に8回あった。5月中旬の降水は、前線を伴う低

気圧の南岸通過によるものであった。6月・7月の降水は梅雨前線の活動によるものであり、7月上旬には特に活発であった。9月中旬の185mmに達する降水は、戦後最大級 (932.4hPa) といわれた台風12号の通過によるものである。また、10月上旬の降水は低気圧の通過と南海上に停滞した前線によるものであった。

3.2 PH

3.2.1 PHの時間的推移

本研究所は、佐倉市と四街道市との境界付近に位置する。本研究所から2km程離れた所に四街道の観測地点が位置する。前報では、1994年度の本研究所におけるpHの時間的推移について示したが、1995年度分については全降水をほぼ完全に採水できた、四街道の例を示すことにする（図

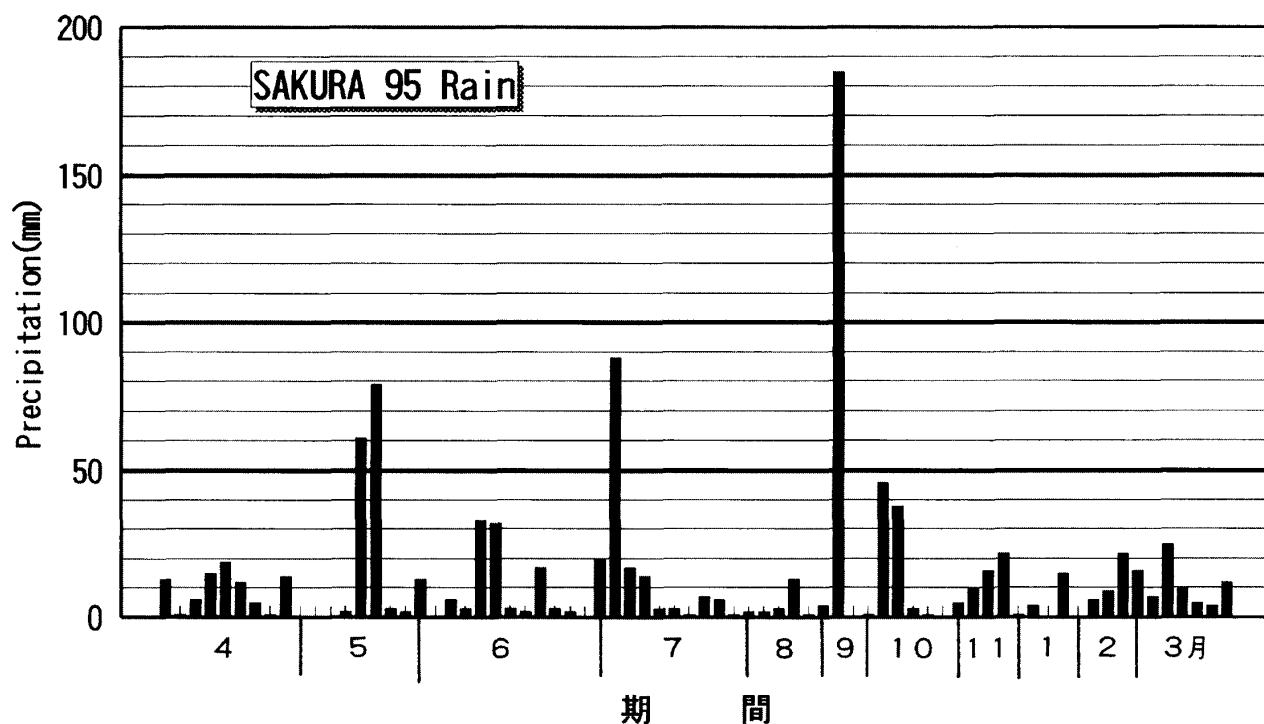


図2 1995年度の佐倉における降水量の時間的推移

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（２）

3)。1995年4月から1996年3月までの間に四街道では72回の降水を採水した。pHの値は、6月から8月にかけて相対的に低い値となり、pH4.0以下の強い酸性雨もこの時期に集中していて、最低値は6月初旬に観測されたpH3.72、平均値は、5.01であった。

3.2.2 PHの分布

千葉県北部地域におけるpH分布の場所的特性を知るために、暖候期平均値および寒候期平均値についてのそれぞれの分布図（図4）を作成した。本報では、4月から9月までを暖候期、10月から3月までを寒候期とした。暖候期平均値分布では四街道と銚子、および銚子と小見川を結ぶ線に挟まれた大栄付近を除く地域にpH5.0以下の値が分布する。10月以降の寒候期には観測地点数が2倍近く増加し、さらに詳細な分布がわかる

ようになった。pHの値は寒候期には暖候期と比べて、全体的に増加傾向にあり、pH5.0以下の地域は大栄と銚子付近だけとなった。しかし、千葉県北部地域がpH値の相対的に低い地域である点に関しては、暖候期と同様である。

これらのことから、当地域では、季節を問わず相対的にpH値が低いことが明らかになった。

3.3 成分分析結果

3.3.1 イオン濃度組成

観測地域内の各地点におけるイオン組成の年間を通しての時間的な推移を知るために、おもな通年観測地点における酸性雨のイオン濃度組成について検討した。

1) 四街道 pH：年平均値4.79

EC：年平均値51.1 μ S/cm

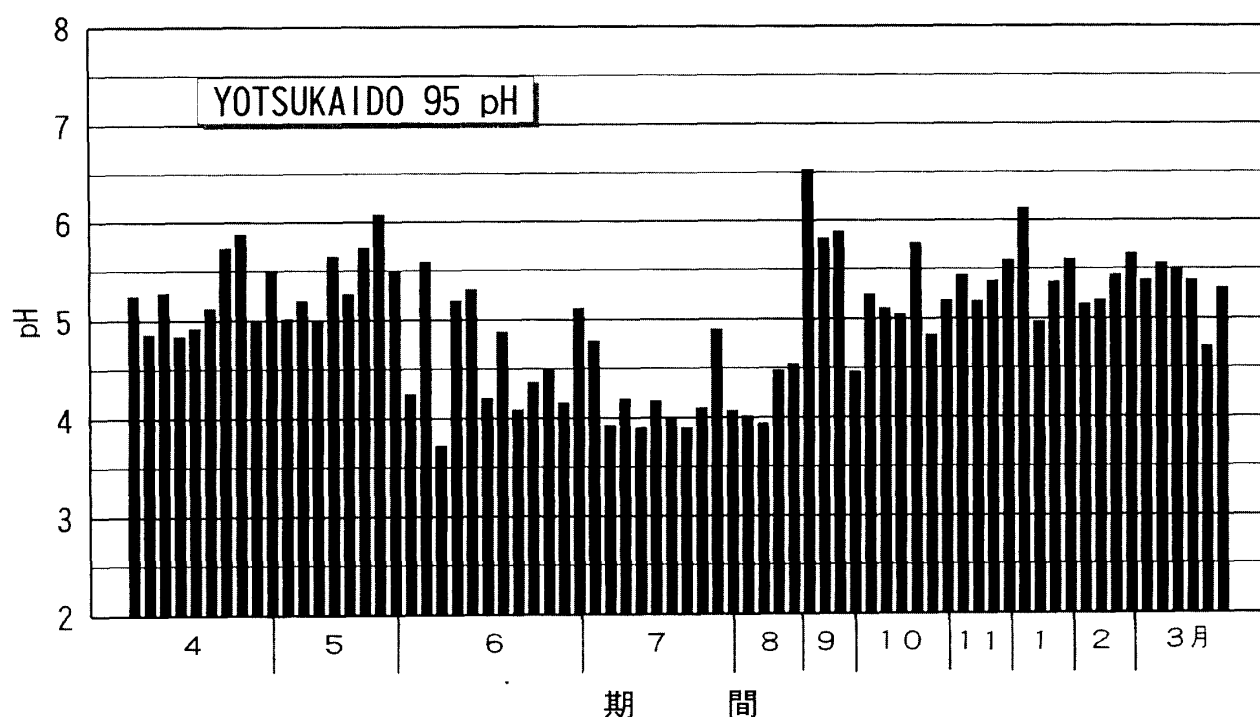


図3 1995年度の四街道における降水のpHの時間的推移

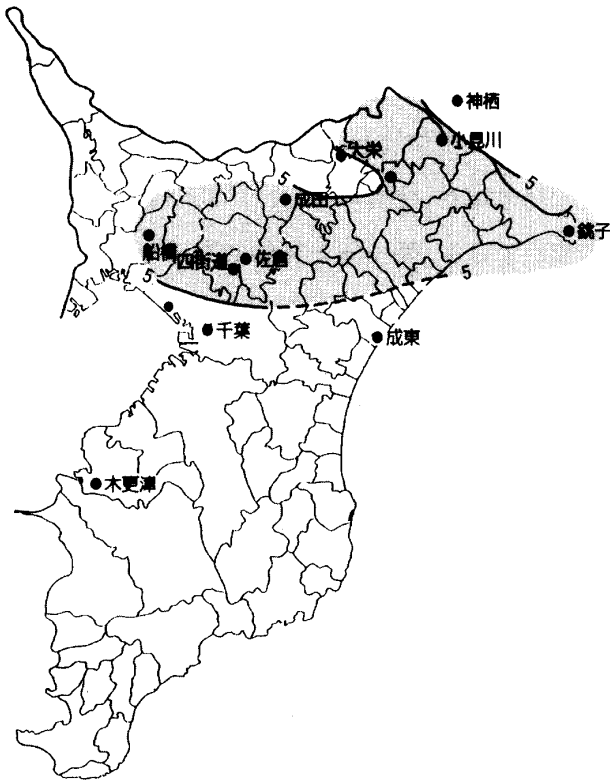


図 4.1 1995 年度暖侯期における降水の pH 平均値分布
アミ掛けの部分は、pH5.0 以下の領域を示す

8 月中旬までは、4 月初めの 1meq/l を超えるイオン濃度を除けば、その他は 0.5meq/l 以下である（図 5.1）。4 月初めの高濃度は、低気圧の通過による降水 1mm の時に発生している。8 月下旬以降には、0.5meq/l 以上の濃度の出現する頻度が高まる。これらのほとんどは、降水量 1mm 程度の日に発生している。

2) 船 橋 pH：年平均値 5.10

EC：年平均値 38.2 μ S/cm

8 月初めまでは 0.3meq/l を超えることは少なかったが、その後 0.3meq/l を超える頻度が増加する。8 月以降高濃度になる傾向は、四街道と類似している（図 5.2）。

3) 千 葉 pH：年平均値 5.35

EC：年平均値 42.8 μ S/cm

4 月初めの降水 1mm 時に 1meq/l を超える値を

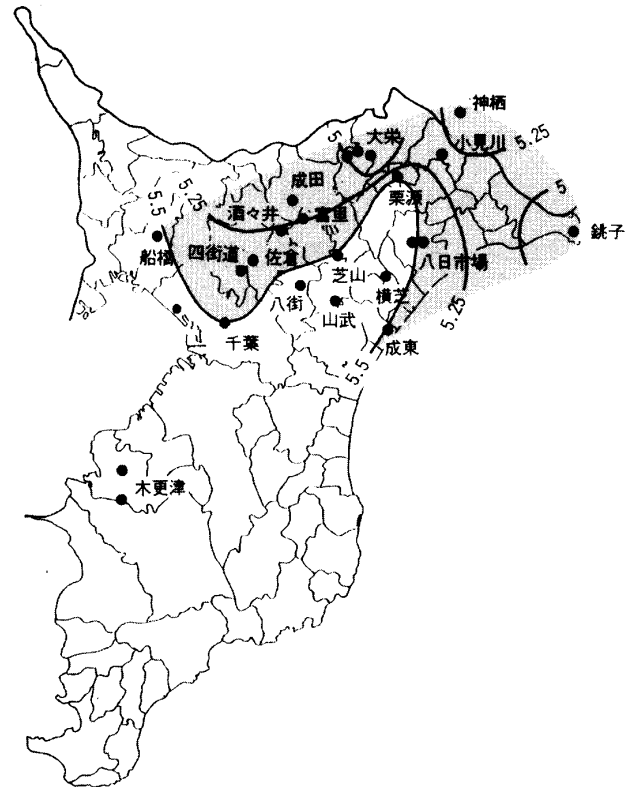


図 4.2 1995 年度寒侯期における降水の pH 平均値分布
アミ掛けの部分は、pH5.5 以下の領域を示す

記録した以外は、ほとんどが 0.5meq/l 以下で比較的ばらつきが少なく、しかも 6 月から 7 月頃にピークを持つ山形の形状を示している（図 5.3）。

4) 木更津 pH：年平均値 5.82

EC：年平均値 60.7 μ S/cm

千葉と同様、京葉工業地帯に位置するが、イオン濃度は全般的に千葉よりも 2 倍程度高くなっている。特に陽イオンでは Mg^{2+} イオンに高濃度が目立つ（図 5.4）。

5) 成 東 pH：年平均値 5.32

EC：年平均値 47.2 μ S/cm

太平洋沿岸に位置する成東では、海塩の影響により Na^+ 、 Cl^- の割合が相対的に高くなっている。月別に見ると、6 月下旬から 7 月にかけての梅雨期および 1 月下旬以降の時期は、他の時期と比較して相対的に低濃度となっている（図 5.5）。

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（２）

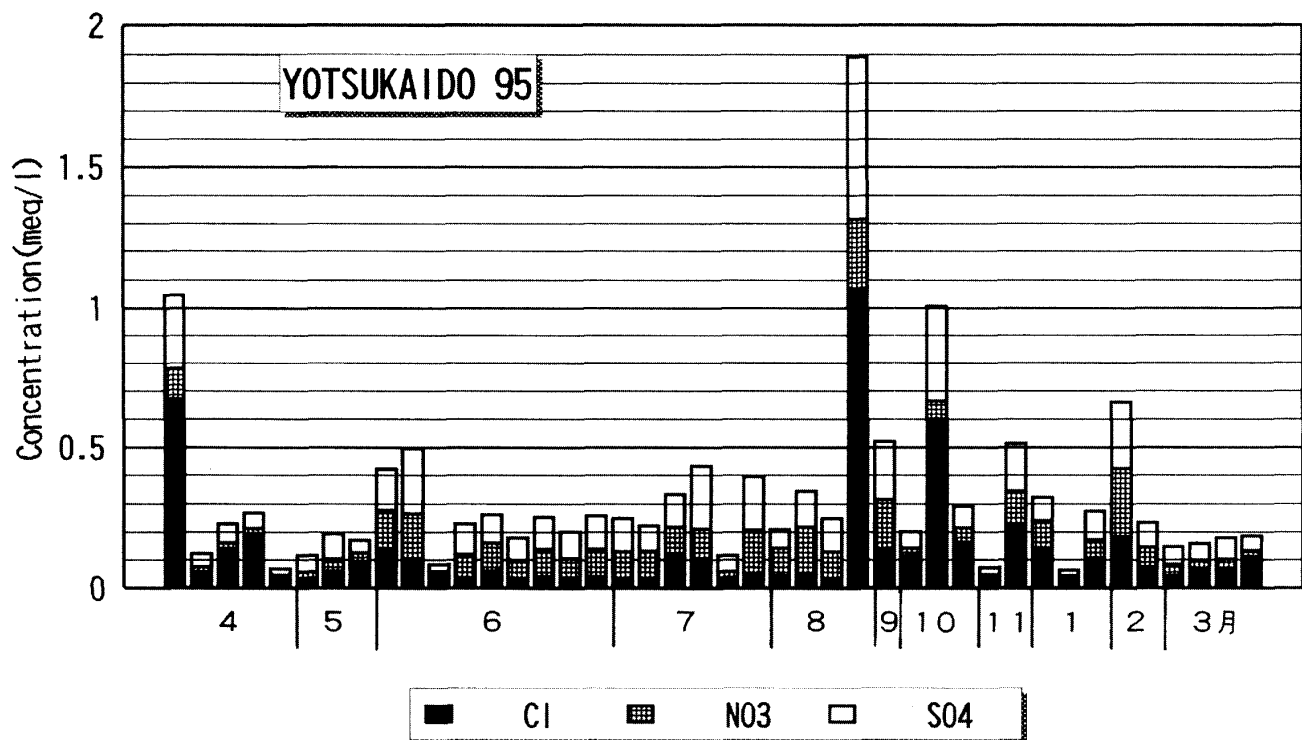
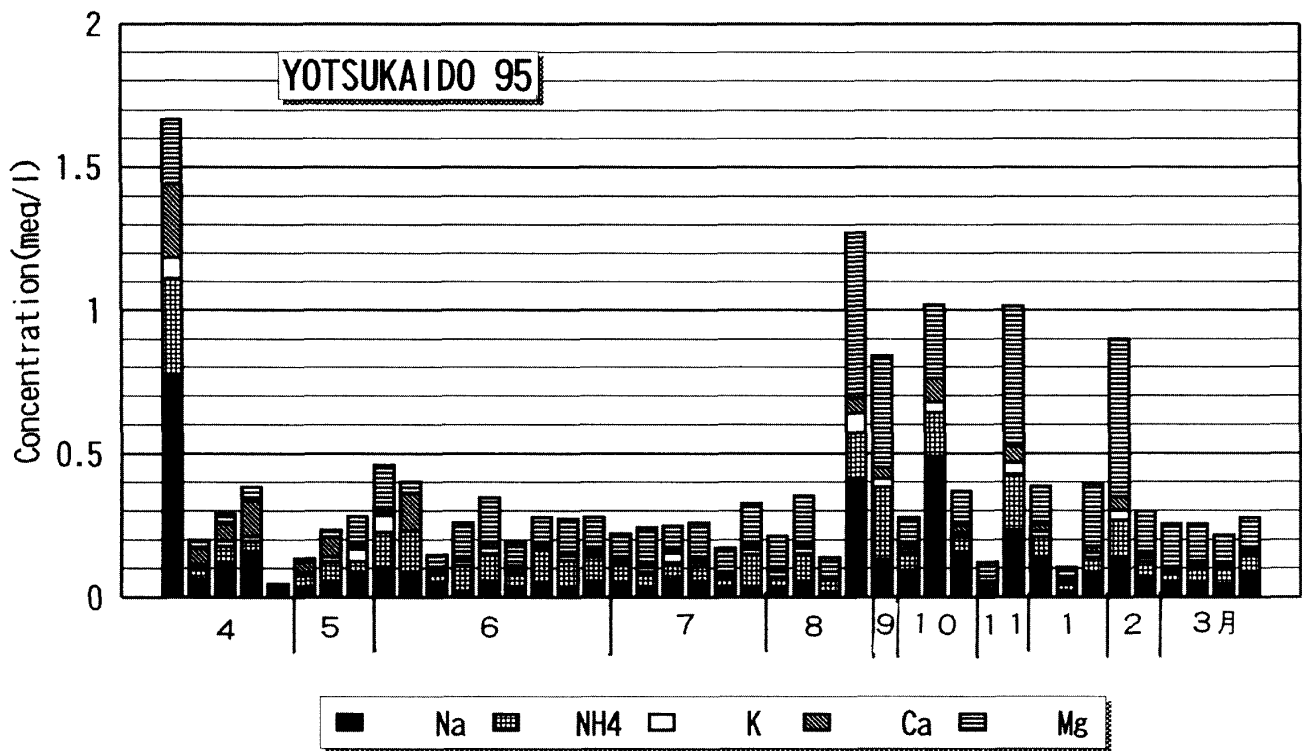


図 5.1 1995 年度の四街道における酸性雨のイオン濃度組成
上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

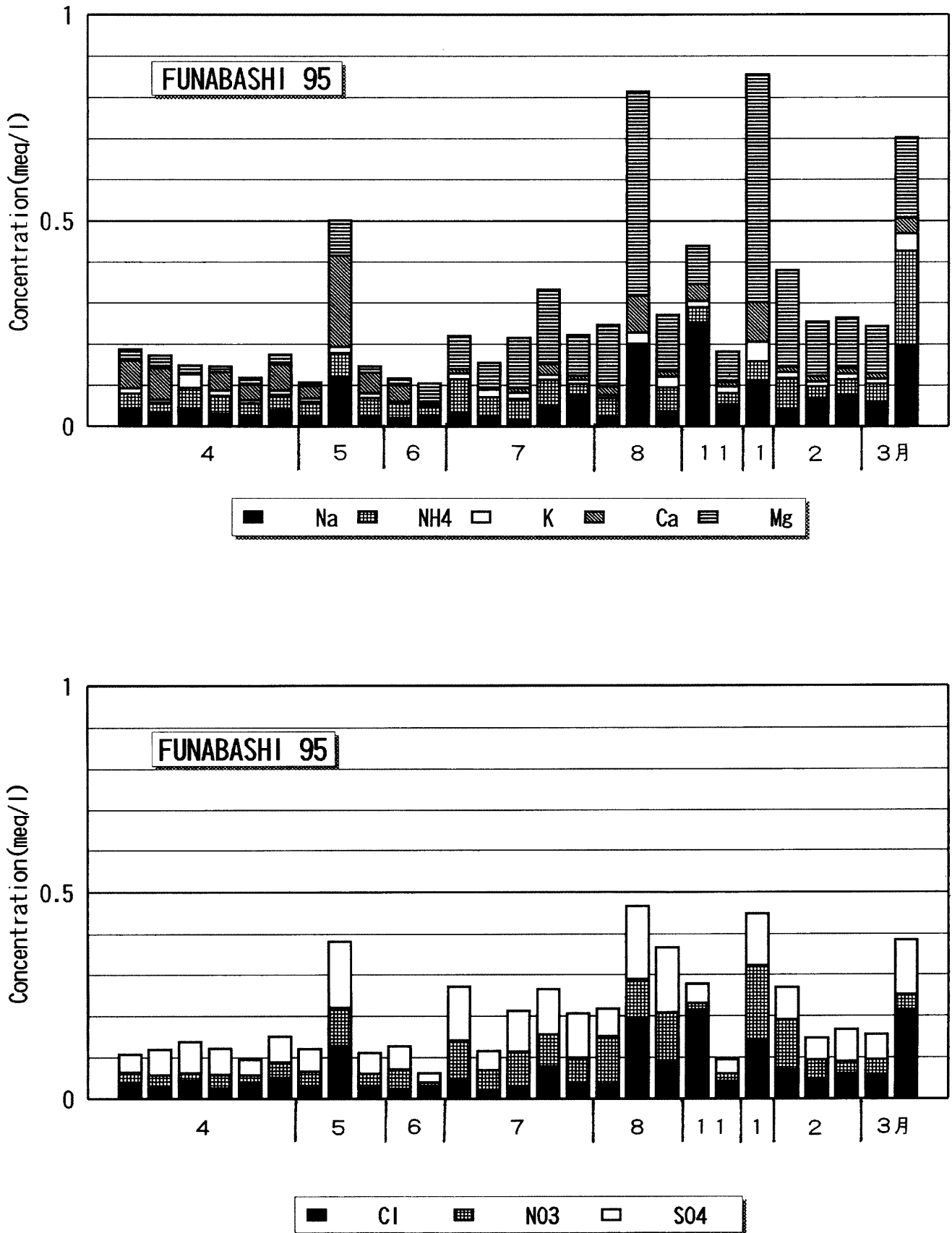


図 5.2 1995 年度の船橋における酸性雨のイオン濃度組成
上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（２）

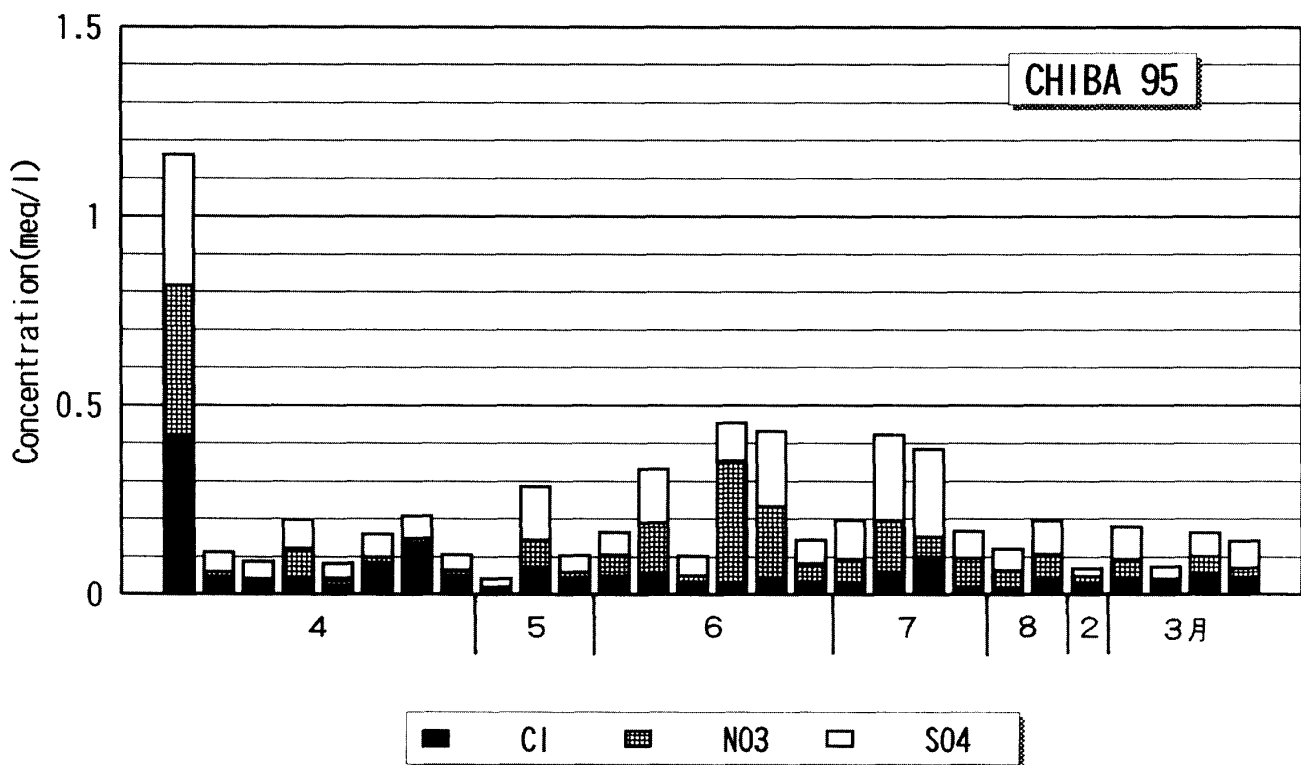
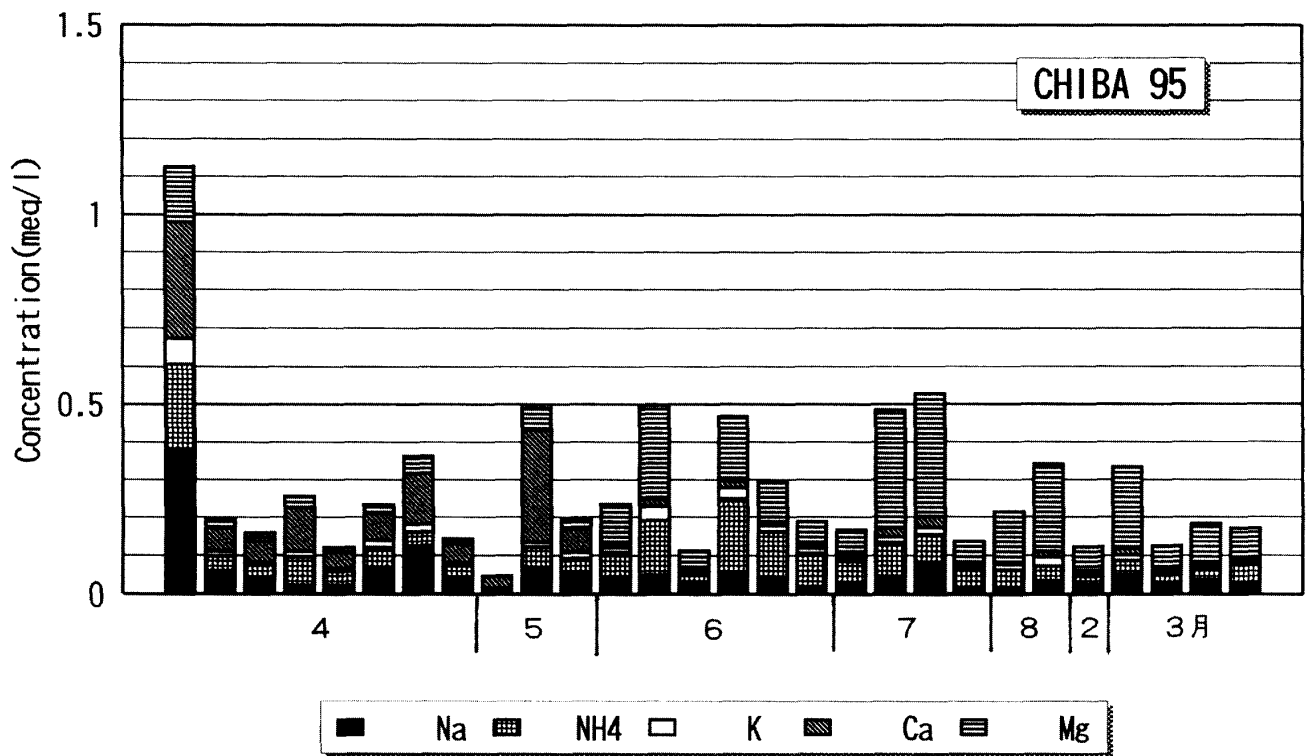


図 5.3 1995 年度の千葉における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

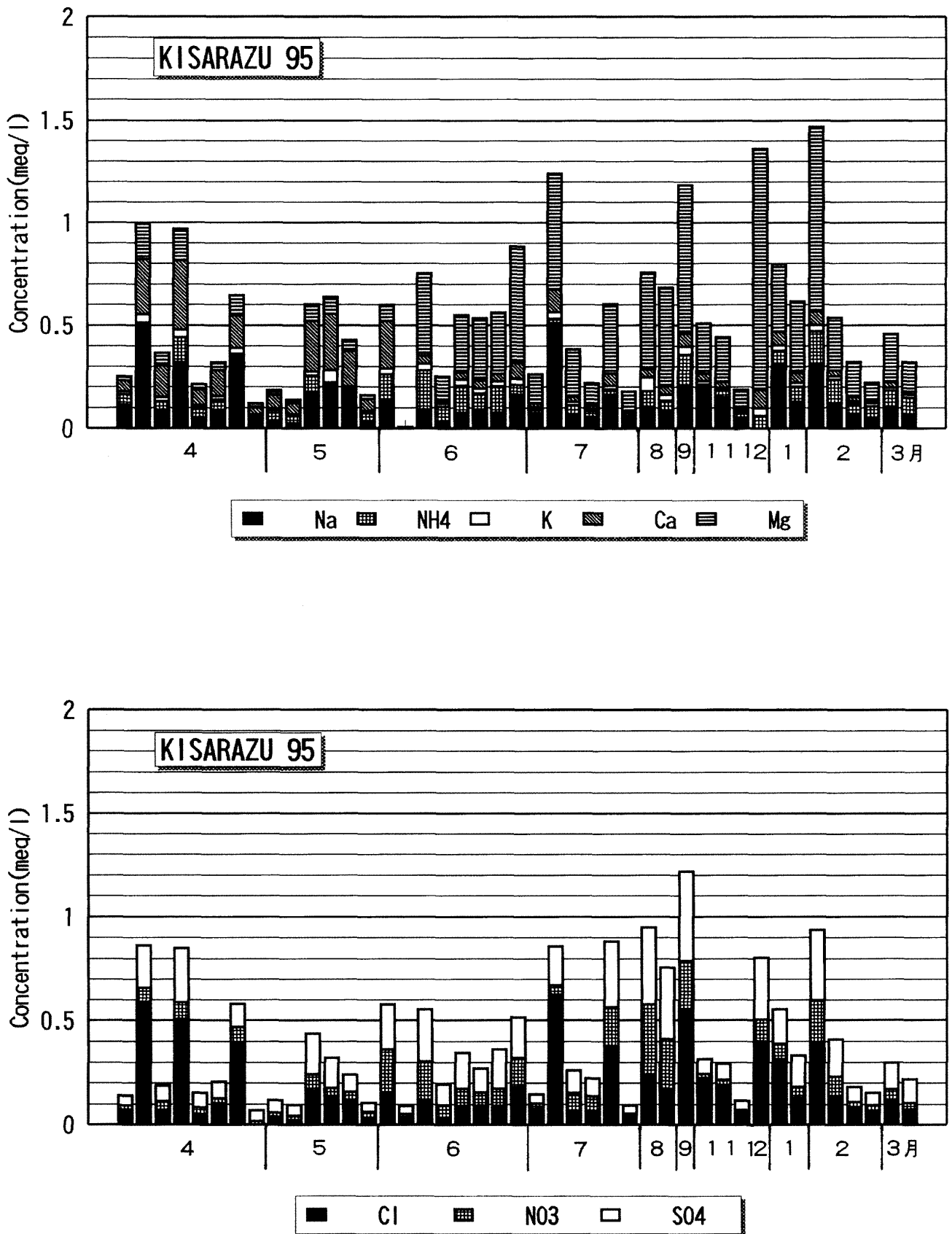


図 5.4 1995 年度の木更津における酸性雨のイオン濃度組成
上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（２）

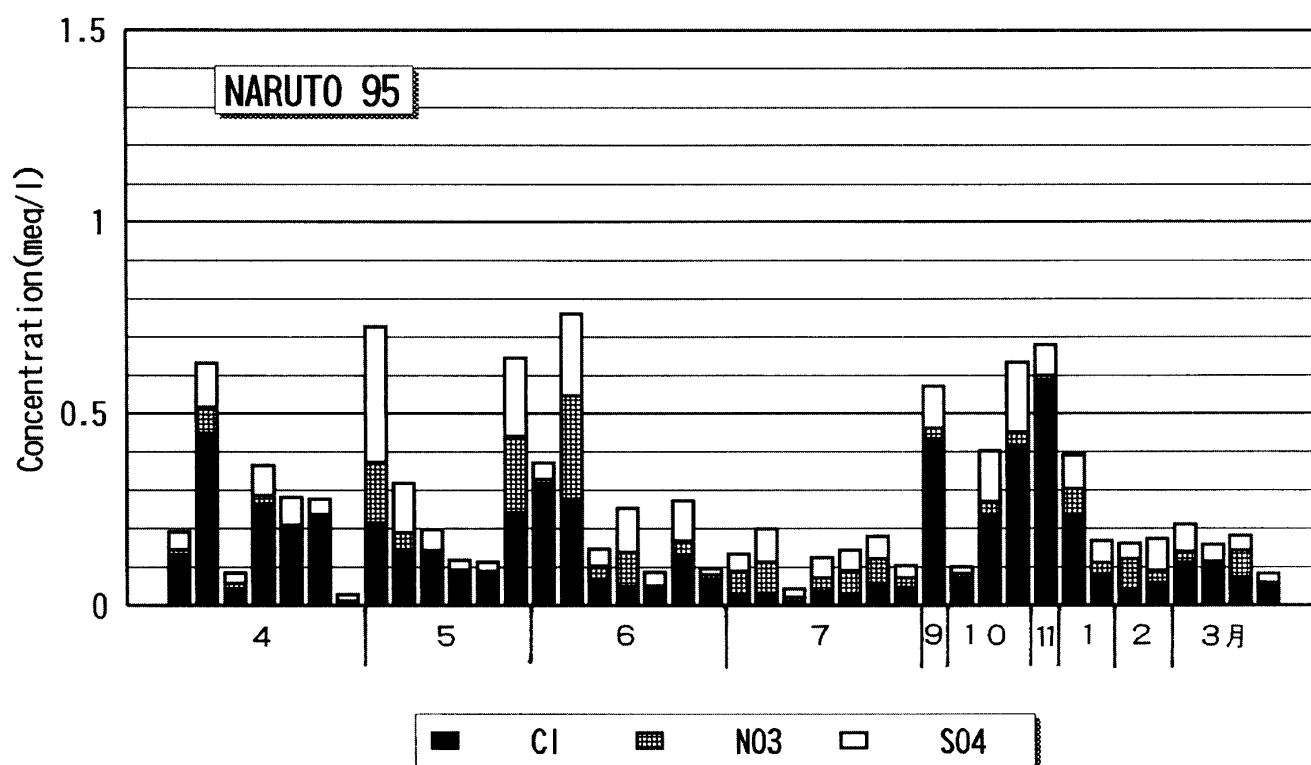
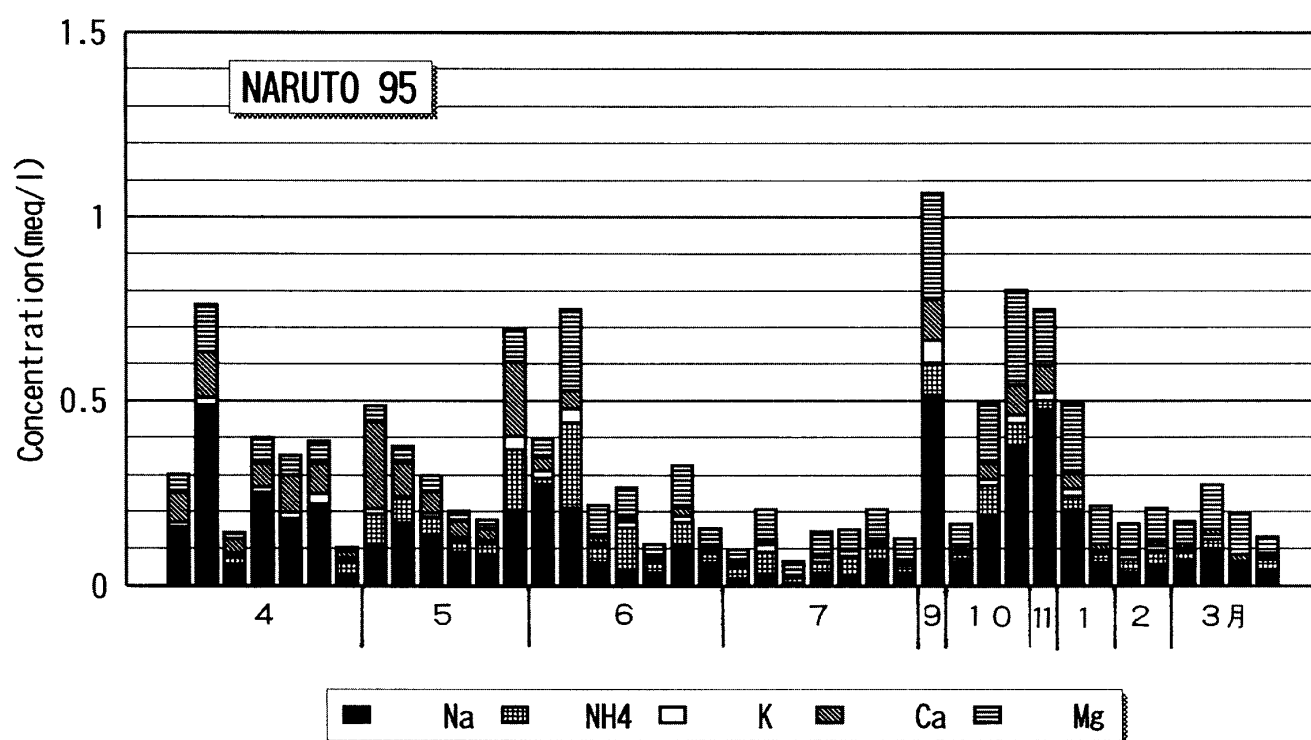


図 5.5 1995 年度の成東における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

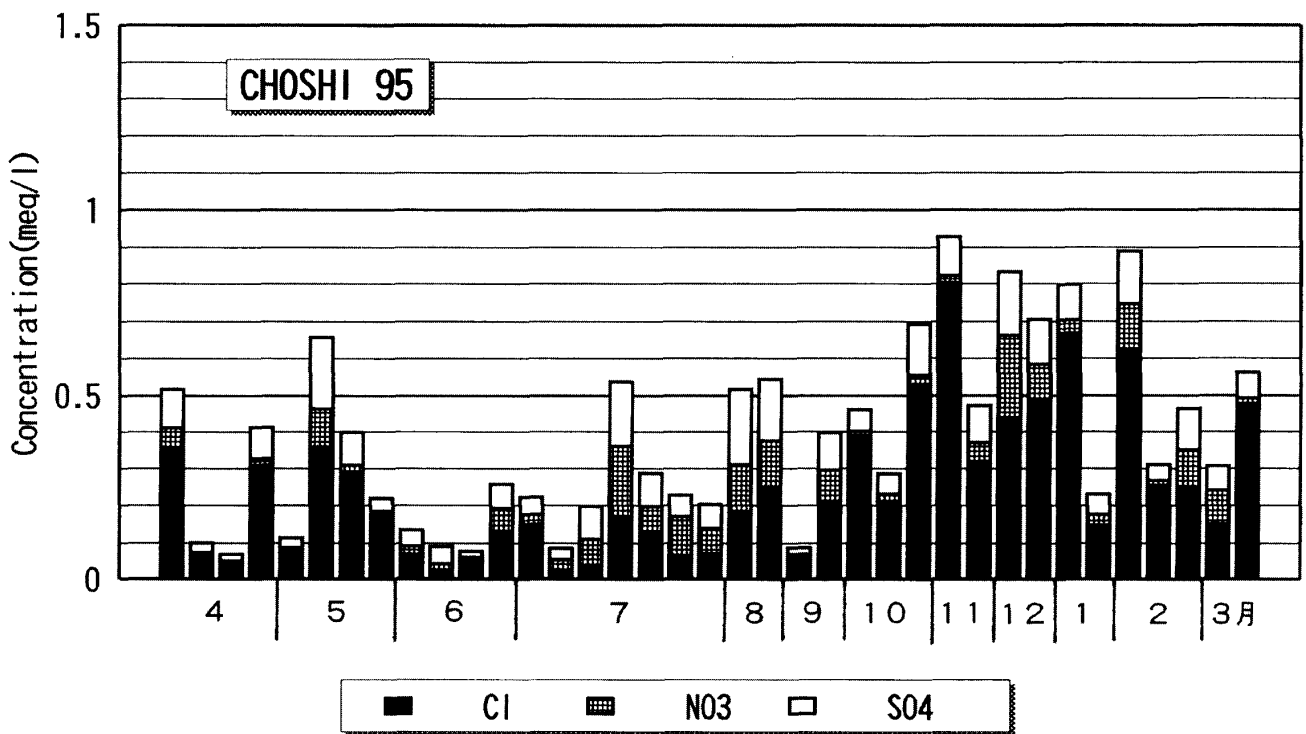
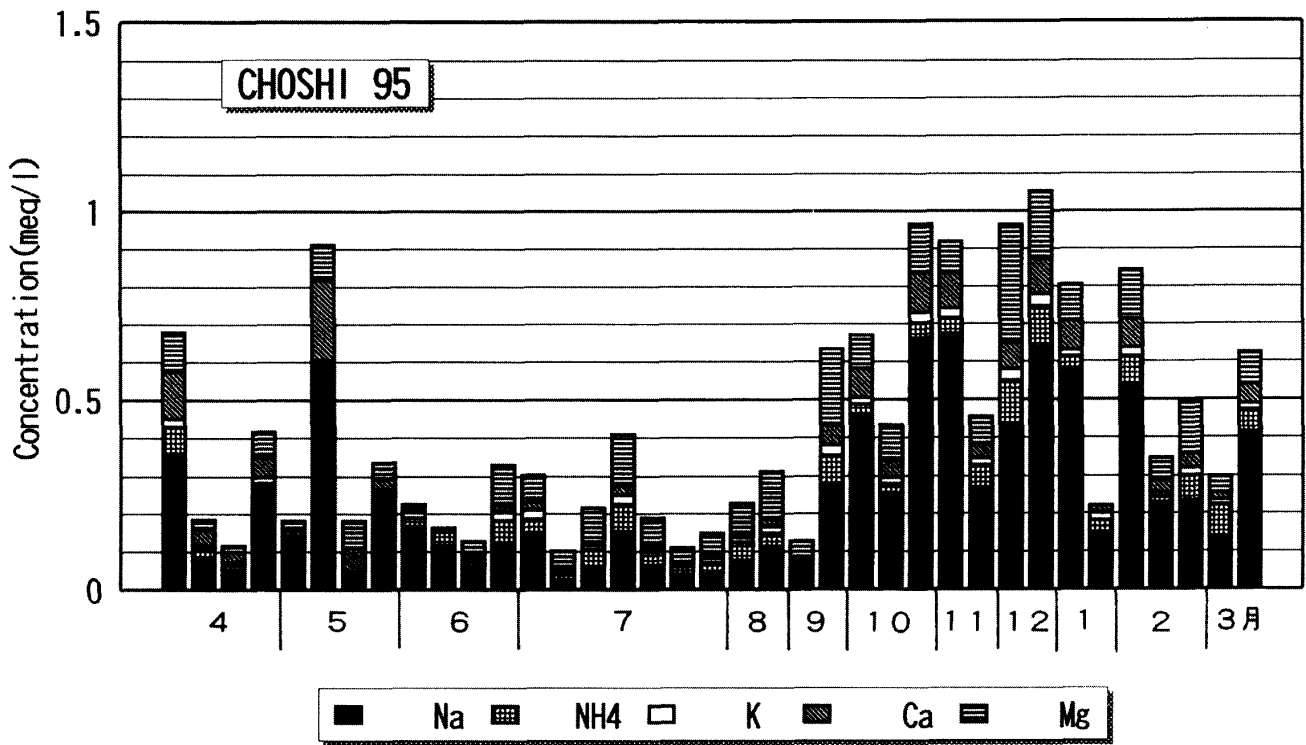


図 5.6 1995 年度の銚子における酸性雨のイオン濃度組成
上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（２）

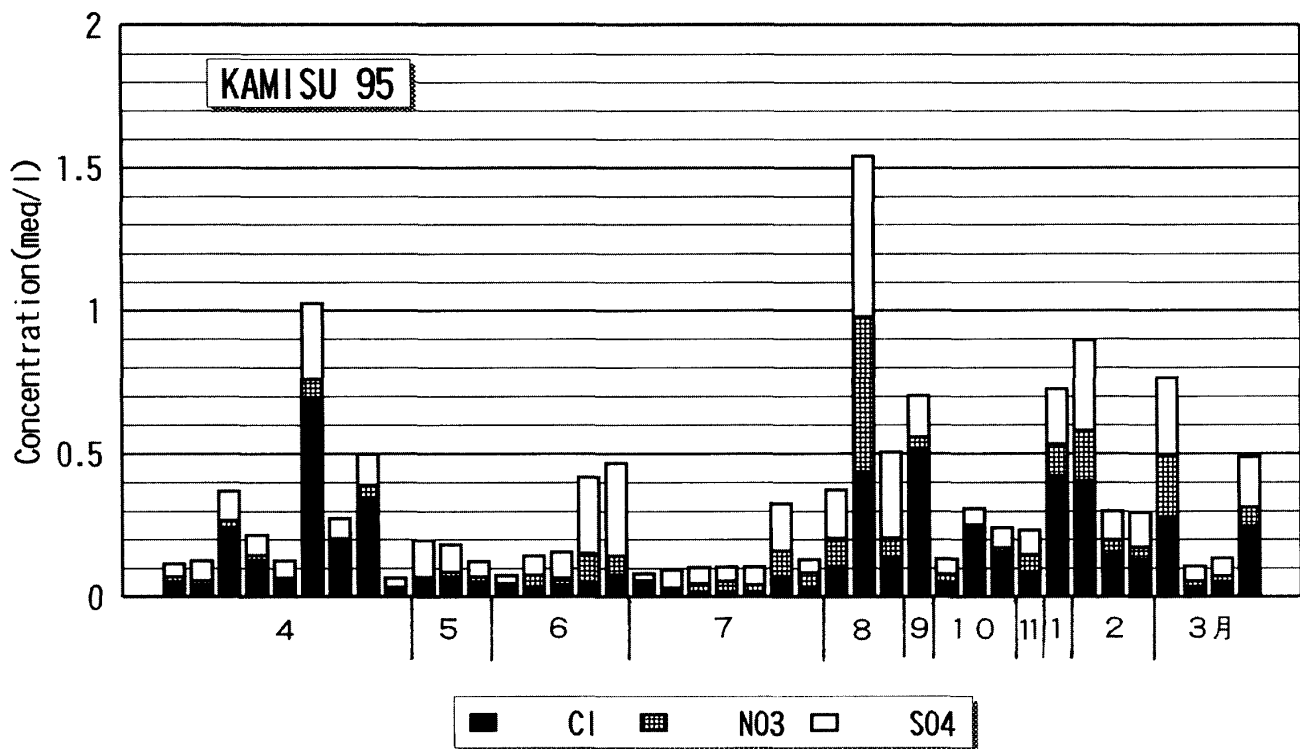
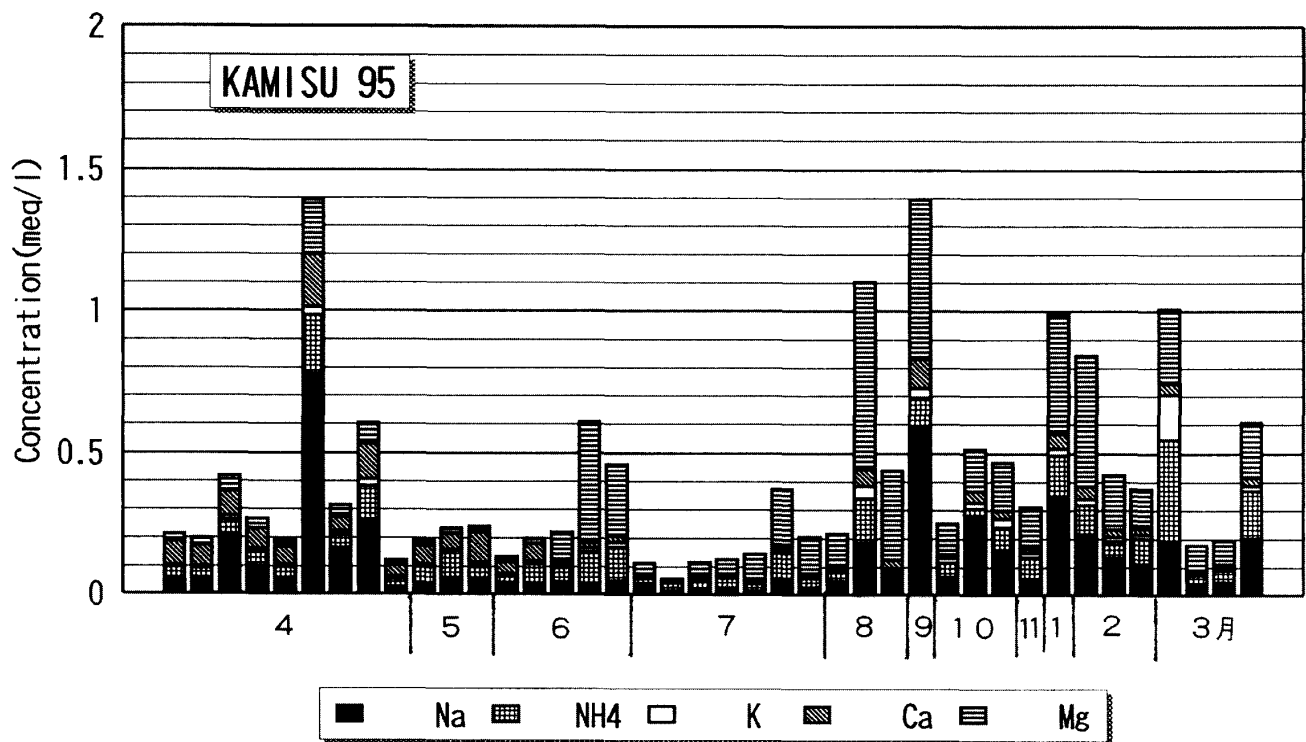


図 5.7 1995 年度の神栖における酸性雨のイオン濃度組成
上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

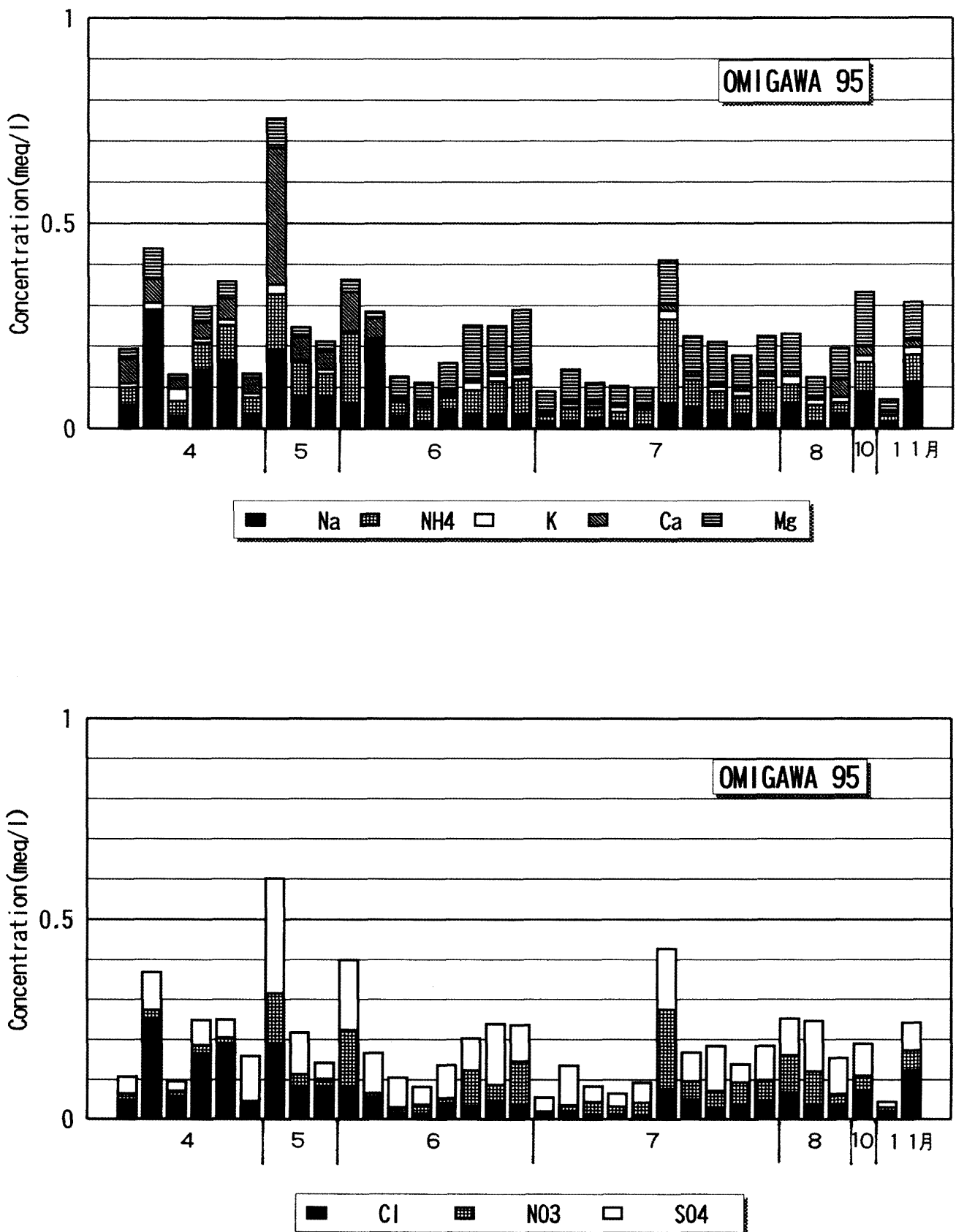


図 5.8 1995 年度の小見川における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（２）

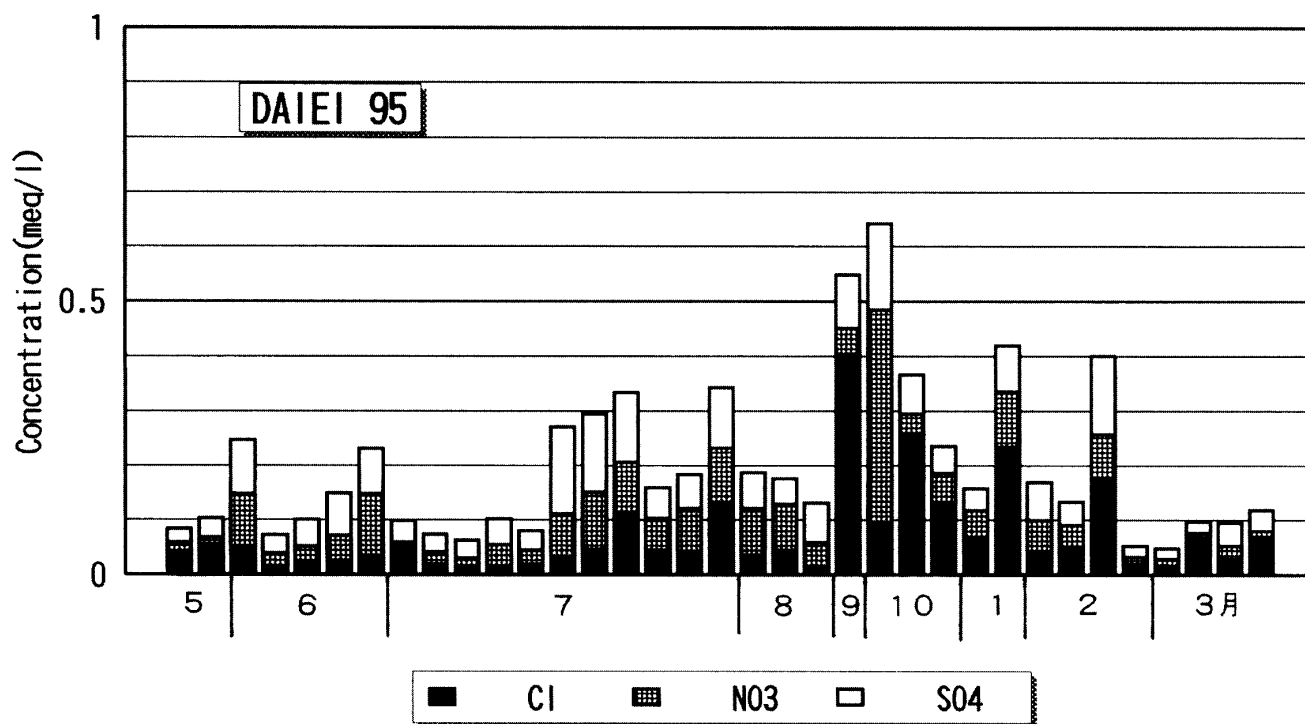
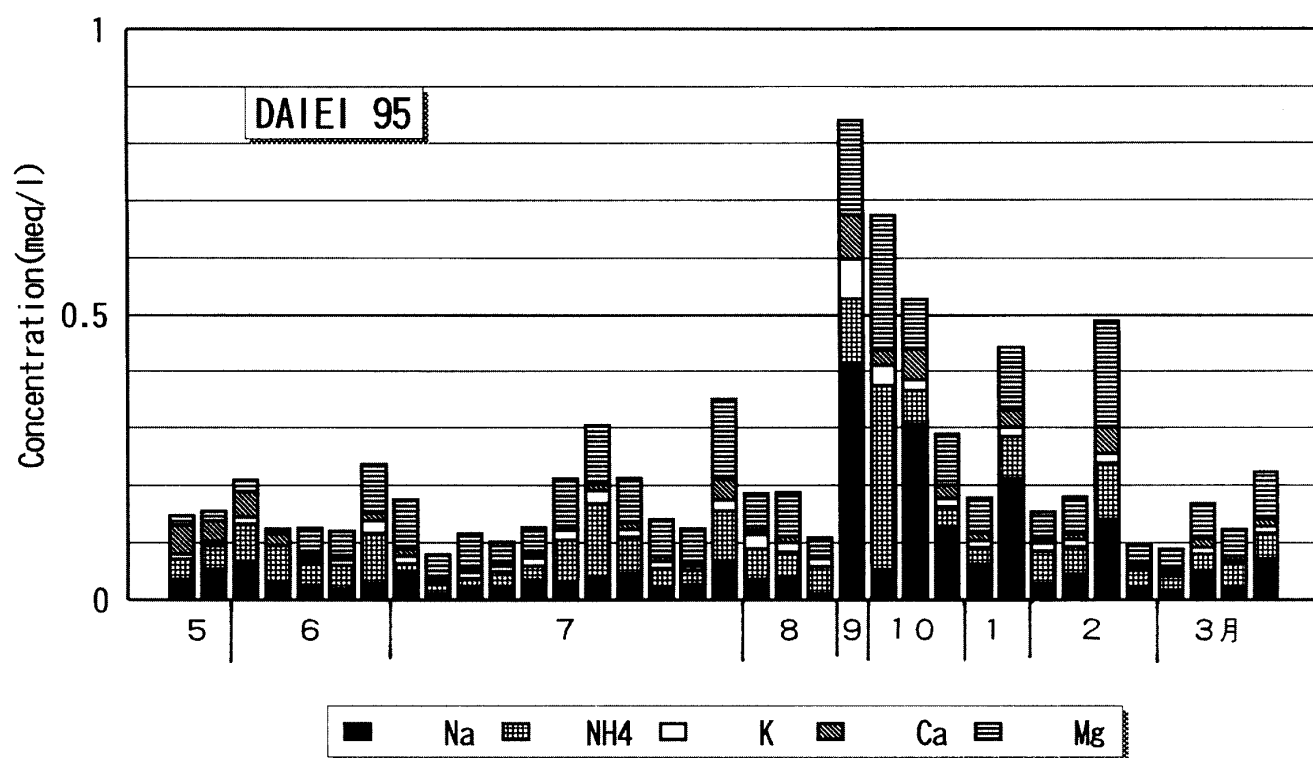


図 5.9 1995 年度の大栄における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

6) 銚子 pH: 年平均值 4.86

EC: 年平均值 60.0 μ S/cm

海塩による影響は成東よりもさらに大きく、0.5meq/l を超える高濃度の場合には、 Na^+ 、 Cl^- の占める割合が特に高い。梅雨期に低濃度である点に関しては、成東と類似している (図 5.6)。

7) 神 栖 pH: 年平均值 5.38

EC: 年平均值 52.1 μ S/cm

鹿島臨海工業地帯に位置する神栖では、固定発生源から排出される SO_4^{2-} の高濃度が目立つ。また、 NH_4^+ が Ca^{2+} よりも多い場合が散見される (図 5.7)。

8) 小見川 pH: 年平均值 4.83

EC: 年平均值 39.9 μ S/cm

梅雨期、特に 6 月中旬と 7 月前半には、低濃度が出現している。 Ca^{2+} の濃度は、6 月中旬以降減少し、 NH_4^+ に対する割合も減少する (図 5.8)。

9) 大 栄 pH: 年平均值 4.81

EC: 年平均值 39.6 μ S/cm

8 月までは、ほぼ 0.3meq/l 以下で推移してきたが、9 月以降 0.4meq/l を超える濃度が頻発している。これらの高濃度は、少降水量によってもたらされたものである (図 5.9)。

3.3.2 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比

NO_3^- と nss-SO_4^{2-} との低 pH 化に対する寄与の実態を知るために、 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比 (以下 N/S 比と称す) の、暖候期 (4 月から 9 月) および寒候期 (10 月から 3 月) のそれぞれの平均値を計算し、分布図を作成した (図 6)。図 6.1 によると、暖候期平均値では、N/S 比 0.8 以上の値は、大栄と四街道を結ぶ線よりも東側の地域に分布し、京葉工業地帯、および北東部の鹿島臨海工業地

帯に接する地域では、0.8 以下となっている。N/S 比が最も高いのは銚子付近で、0.95 以上に達している。また大栄付近にも 0.9 以上の小さなピークが存在する。一方、N/S 比の最も低い値は、鹿島臨海工業地帯の神栖の 0.45 であり、隣接する小見川でも 0.6 を示す。京葉工業地帯では千葉から木更津方面に向かって次第に減少している。

10 月から観測地点が 11 地点追加されたため、寒候期の分布については、さらに詳細な分布が明らかになった。N/S 比 0.8 の線は四街道、芝山、八日市場、成東付近を通り、この線以南の地域と小見川以北の地域に 0.8 以下の値が分布する (図 6.2)。前者の千葉、木更津方面では暖候期よりも寒候期の N/S 比が 0.1 程度低い。逆に、後者の神栖、小見川付近では、暖候期よりも寒候期に 0.1 程度高い値になっている。一方、N/S 比 0.8 以上の地域内における値は、暖候期よりも、銚子で 0.43、大栄で 0.18 などと北縁の地域で大きく上昇しているが、四街道、成東などの南縁の地域ではほとんど変化していない。これらのことから、千葉県北部地域における寒候期の N/S 比は、暖候期と比べて、四街道、成東を通る 0.8 の線以北で上昇、以南で減少していることがわかる。

次に N/S 比の出現頻度について考察する。観測地点数の多い寒候期の N/S 比 1.0 以上の出現率 (%) 分布を図 7 に示す。この図の分布パターンは、寒候期の N/S 比分布と類似し、出現率 20% 以上の地域は、N/S 比 0.8 以上の地域とほぼ対応する。また、寒候期の N/S 比 1.0 以上の出現率は、暖候期と比較して、船橋で 27.0%、銚子で 18.0% 高いが、その他の地点では、数 % の上昇にとどまっている。

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（2）

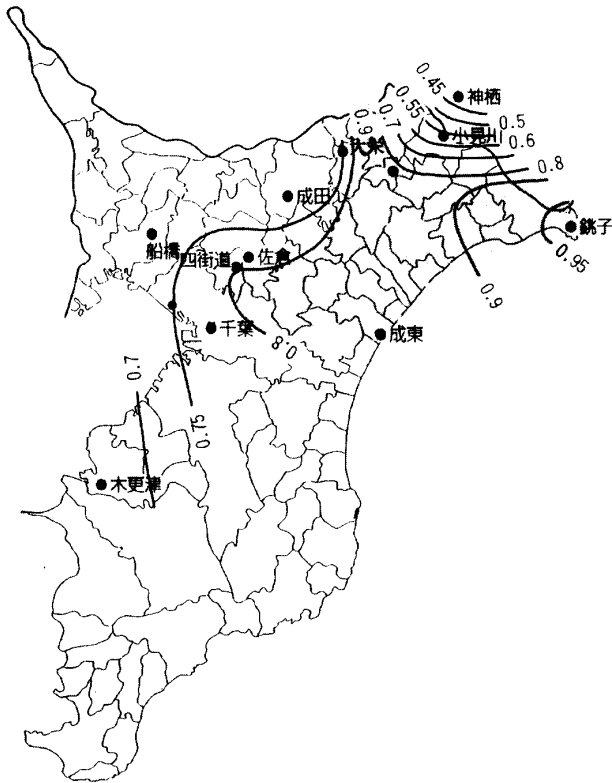


図 6.1 1995 年度暖侯期における $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比平均値分布
アミ掛けの部分は濃度比0.8以上を示す

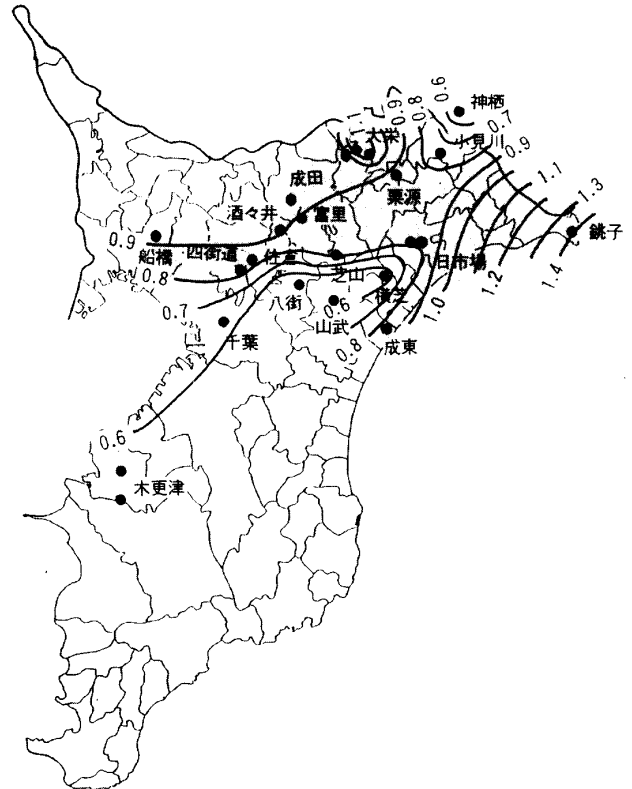


図 6.2 1995 年度寒侯期における $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比平均値分布
アミ掛けの部分は濃度比0.8以上を示す

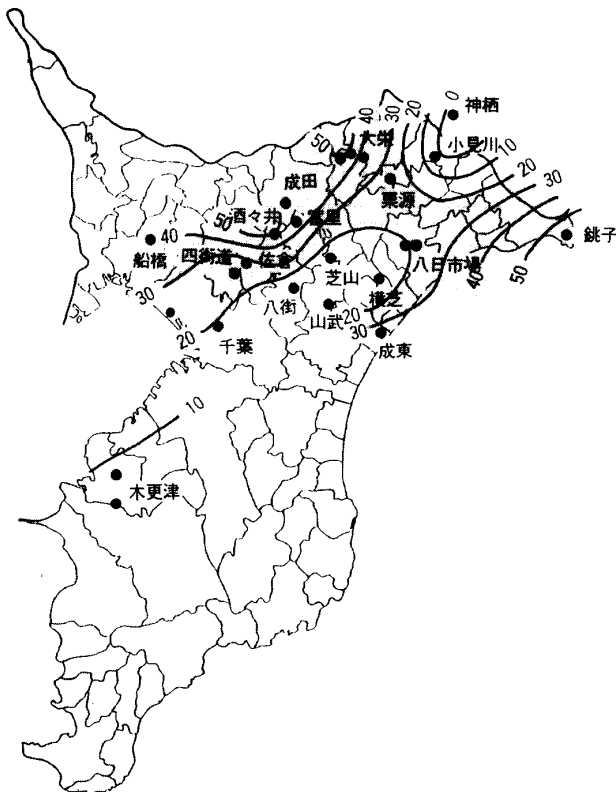


図 7 1995 年度寒侯期における $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比1.0以上の出現率（%）
アミ掛けの部分は20%以上の出現率を示す

3.3.3 分率酸性度

pH の値は、酸とアルカリのバランスによって決まる。例えば、弱い酸であってもアルカリによる中和が全くなければ酸性を示すことになる。一方、強い酸であっても中和作用が進めば酸性は弱くなる。そこで、千葉県北部地域における降水の酸性化に、アルカリによる中和がどの程度働いているのかを知るために、Daum ほか (1984) のいう分率酸性度（fractional acidity、 $[\text{H}^+]/([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 比、全く中和されていない場合が1、全て中和された場合が0を示す）を計算し、寒侯期の分布を図8に示した。分率酸性度0.1は、佐倉、栗源、成東を結ぶ線上と神栖付近にあり、これらに挟まれた地域の分率酸性度は、0.1以上（最高値は0.36）を示す。この

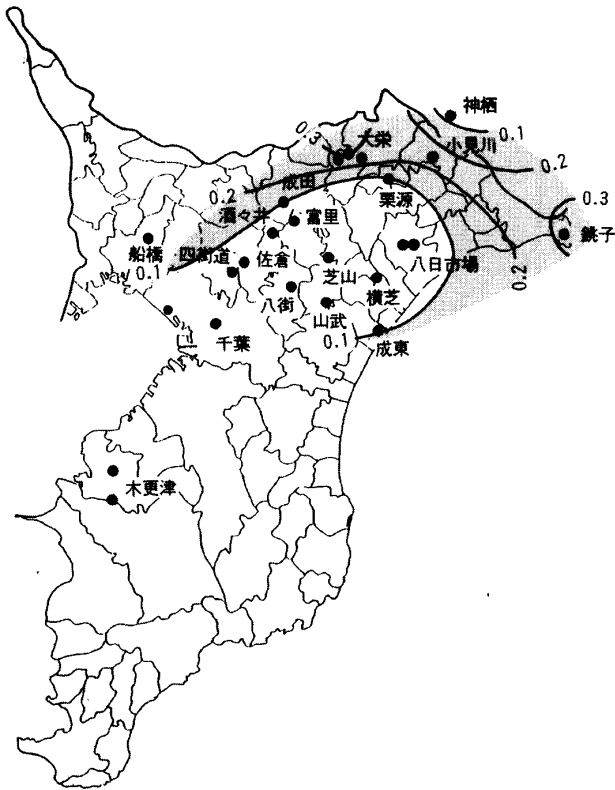


図8 1995年寒候期における分率酸性度の平均値
分布
アミ掛けの部分は0.1以上を示す

領域は、図4.2のpH5.25以下の地域にほぼ対応する。そこで、pHと分率酸性度 (A) との関係をさらに詳しく検討するために図9を作成した。図9.2によれば両者は、高い負相関（相関係数-0.83）を示し、その関係は次式で示される。

$$\text{pH} = -3.01A + 5.73$$

この式によると、分率酸性度 0.1 の時には pH5.4、同 0.3 の時には pH4.8 となり、図4の pH 分布と図8の分率酸性度分布との両者の関係がより明確に理解できる。この関係は、暖候期にはさらに明瞭（相関係数-0.90）になり、次式

$$\text{pH} = -3.42A + 5.70$$

で、示される。

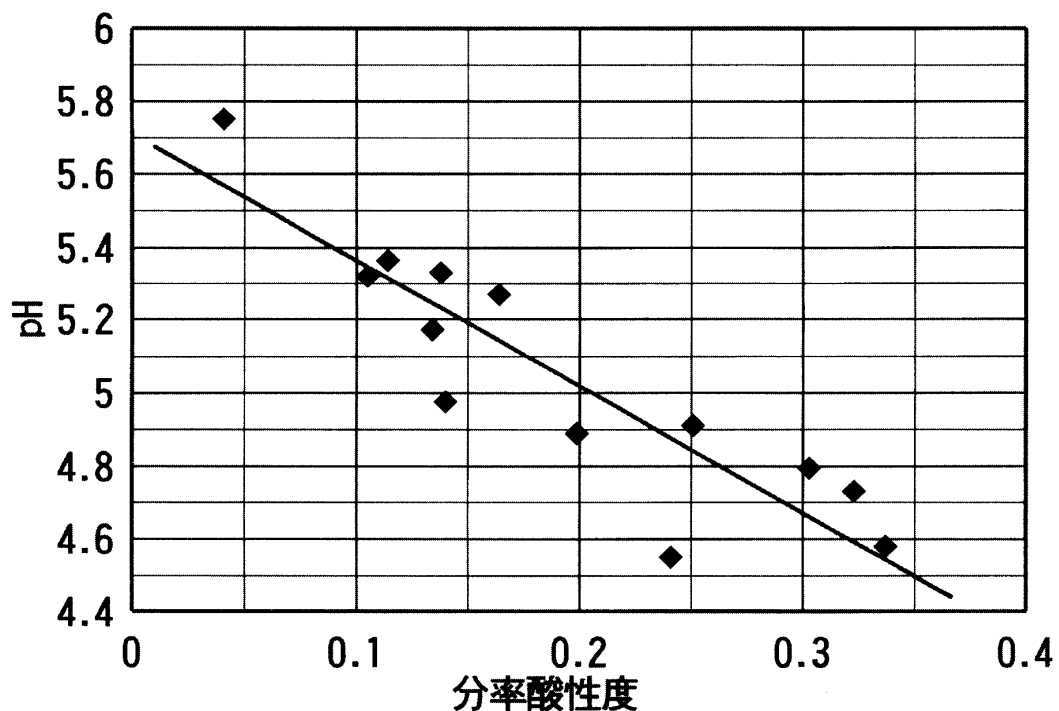


図9.1 1995年度暖候期における pH と分率酸性度との関係

千葉県北部地域における酸性雨の地域的特性について（２）

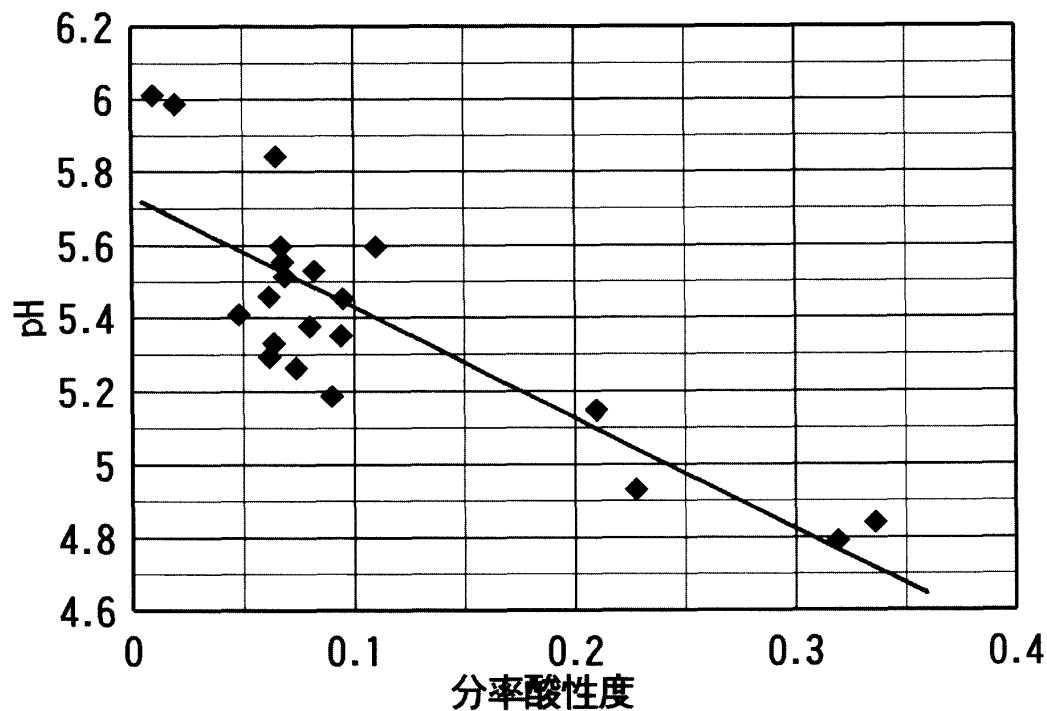


図 9.2 1995 年度寒候期における pH と分率酸性度との関係

4 まとめ

千葉県北部地域において、1995 年暖候期（４月から９月）には 13 地点、寒候期（10 月から３月）には 23 地点において、一降水毎の酸性雨観測を実施した。その結果得られた主な知見は、次の通りである。

1. 千葉県北部地域の pH は、暖候期（４月から９月）寒候期（10 月～３月）ともに、周辺地域よりも低い値を示す。
2. 千葉県北部地域の $\text{NO}_3/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比は、暖候期よりも寒候期の方が全般的に高い。これを場所別に見ると、京葉工業地帯・鹿島臨海工業地帯に近接する地域で値が小さく、両者に挟まれた地域で値が大きくなっている点は、暖候期・寒候期を問わず一致している。また、最高値は、暖候期・寒候期ともに銚子付近に現われ、大栄付近の小さなピーク

も、両季節ともに見られる。

3. N/S 比 1.0 以上の出現率（％）は、N/S 比と類似の分布型を示し、高濃度比地域で高出現率、低濃度比地域で低出現率を示す。
4. pH と分率酸性度 (A) との間には、高い負相関（相関係数、暖候期：-0.90、寒候期：-0.83）が見出され、その関係は次式で示される。

暖候期： $\text{pH} = -3.42A + 5.70$

寒候期： $\text{pH} = -3.01A + 5.73$

その結果、千葉県北部地域では、硝酸や硫酸が、アンモニアや塩基性のカルシウム塩によって、暖候期、寒候期ともに 66% 以上が中和されたと考えられる。

謝 辞

酸性雨観測に当たり、ご協力頂いた本研究所
環境モニター・地域研究員の方々、ならびに本学
学生諸君に対し、深く感謝申し上げます。

参考文献

Daum, P. H., Kelly, T. J., Schwartz, S. E. and Newman,
L. (1984) : Measurements of the chemical
composition of stratiform clouds. *Atmospheric
Environment*, 18, 2671-2684.

中村圭三 (1993) : 大学周辺の環境を題材とした
教育システムの検討. 環境情報研究, No. 1,
1~13.

中村圭三 (1994) : 1993 年暖候期における佐倉
およびその周辺の酸性雨について. 環境
情報研究, No.2, 5~24.

中村圭三 (1995) : 千葉県北部における酸性雨の
地域的特性について—1994年度観測結果—.
環境情報研究, No.3, 1~19.

中村圭三 (1996) : 千葉県北部の酸性降水に見ら
れる地域的特性について. 第 37 回大気環境
学会年会講演要旨集, pp318.

ABSTRACT

Regional Characteristics of Acid Rain in the Northern Part of Chiba Prefecture (2)

On the Results of the Observation from April 1995 to March 1996

Keizo NAKAMURA

In order to make clear the regional characteristics of acid rain in Chiba Prefecture, the data of rainfall which were obtained during the period from April 1995 to March 1996 by the environmental monitoring volunteers of the Institute of Environmental Studies of Keiai University have been analyzed. The results of the analyses are summarized as follows :

- 1) The mean pH values of rain samples collected at every rain in the northern part of Chiba Prefecture are lower than the values of the area surrounding this part in both the warm and the cool seasons.
- 2) The mean values of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ concentration ratio (N/S ratio) in the cool season are higher than the values in the warm season.
- 3) In the areas where the N/S ratio higher than 1.0 appeared with high frequency, the high concentrations of the ions are observed.
- 4) The pH value shows high negative correlation with fractional acidity ($[\text{H}^+] / ([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$) in both the warm and the cool seasons.