

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

—— 1997年度 観測結果 ——

中 村 圭 三

1. まえがき

東京の東側に位置し、南西部の京葉工業地帯と北東部の鹿島臨海工業地帯に挟まれた千葉県北部地域における、一降水ごとの酸性雨に関して、1993年4月から観測を継続している。1993年には、佐倉市に位置する本学のみで観測していたが、1994年5月からは千葉県北部地域に11名の環境モニターを配置し、また、1995年10月からはさらに11名の環境モニターを増員して、当地域における酸性雨の地域的特性について研究してきた(中村, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998)。今回は、1997年度の観測結果について報告する。

2. 観測方法

千葉県内23地点(図1)において、毎日一定の時刻または降水直前に、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、前報(中村, 1997, 1998)と同様に、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、酸性雨の成分分析に関しては、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。

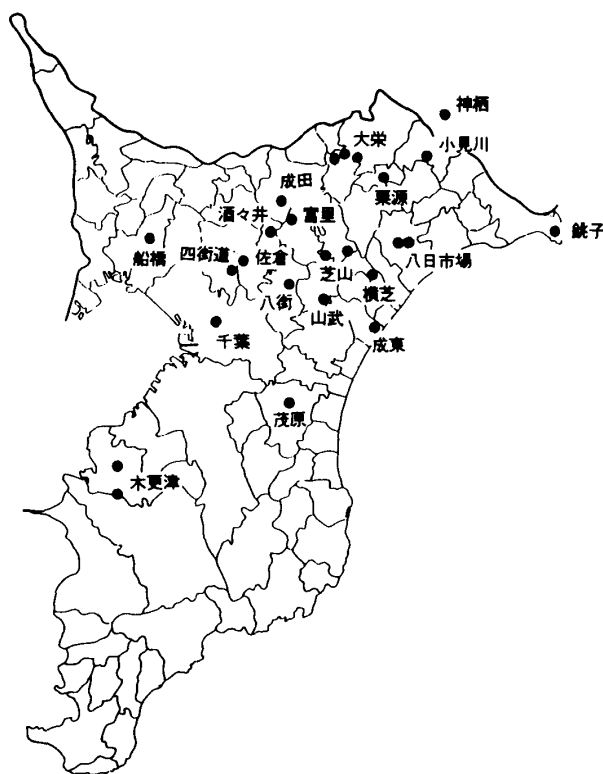


図1 酸性雨観測地域

●：観測地点

3. 酸性雨の観測結果

3.1 気象概況

1997年4月から1998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、春期の顕著な高温、梅雨期後半の前線活動の活発化、梅雨明けから盛夏期の天候不順、秋期の少雨・多照、および冬期の顕著な多雨・寡照などがあげられる。

図2に、1997年度の佐倉における降水採水日の降水量の時間的推移を示す。一降水で25mm以上を観測した事例は、年間に4回あった。7月上旬の豪雨は前線を伴う低気圧の南岸通過、9月中旬は台風19号と台風20号の接近、また11月下旬は前線を伴う低気圧の通過によるものであった。

3.2 pH

3.2.1 pHの時間的推移

1997年度における千葉県北部地域のpHの時間的推移を知るために、佐倉の例を図3に示す。その平均値はpH 4.73で、pH 5.6以下の一般に酸性雨といわれる範囲の値は90.7%を占めた。pH 4.0以下の強い酸性雨は、4月と5月に2回（全体の3.7%）観測され。これらの出現時の降水量は、4月が6mm、5月が5mm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（4～9月）平均値および寒候期（10～3月）平均値について、それぞれの分布図（図4）を作成した。暖候期平均値分布図では佐倉付近にpH 5.0以下の値が分布する。また、pH 5.25以下の値は、佐倉を中心とする周辺地域、

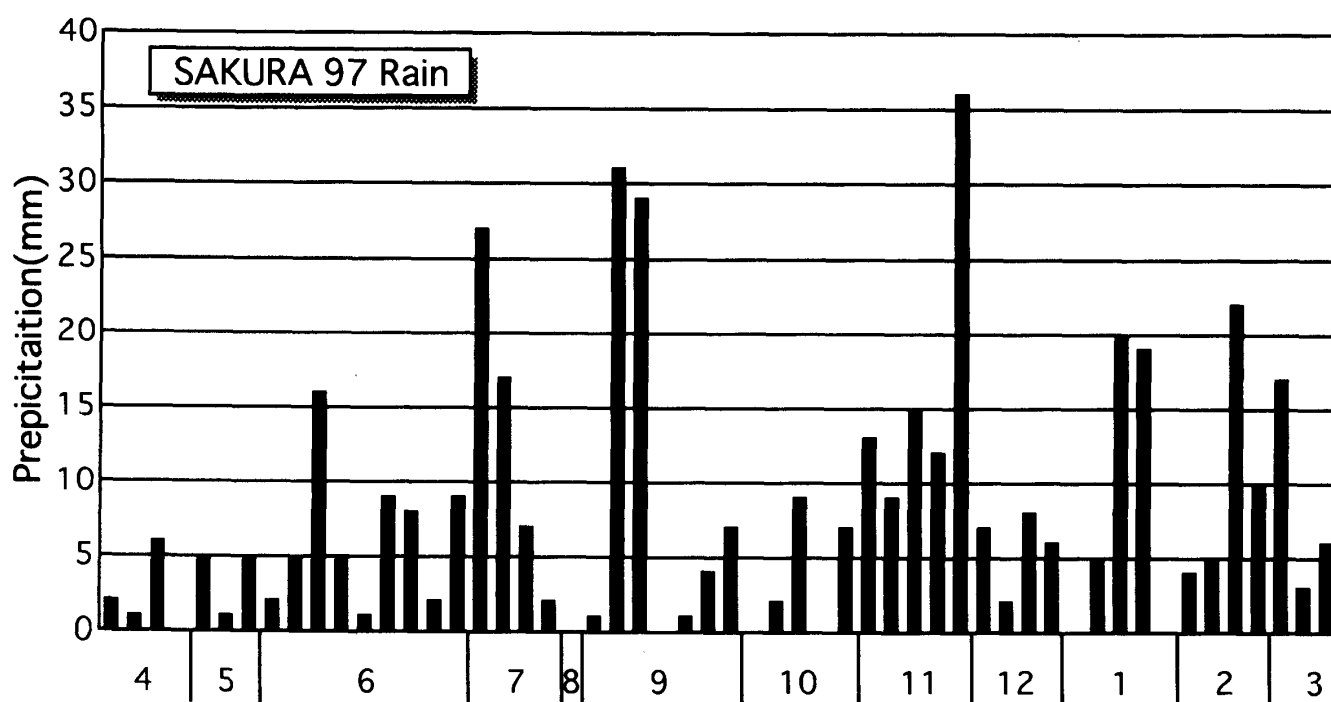


図2 1997年度の佐倉における降水量の時間的推移

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

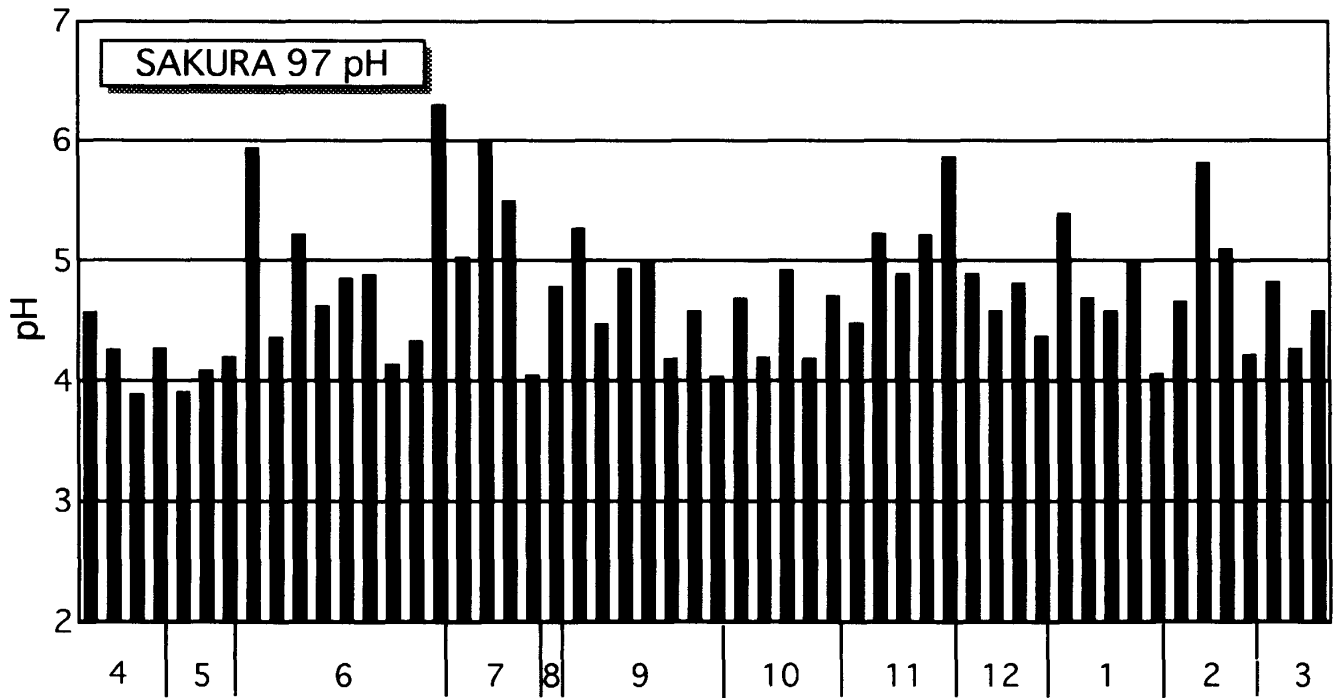


図3 1997年度の佐倉における降水の pH の時間的推移

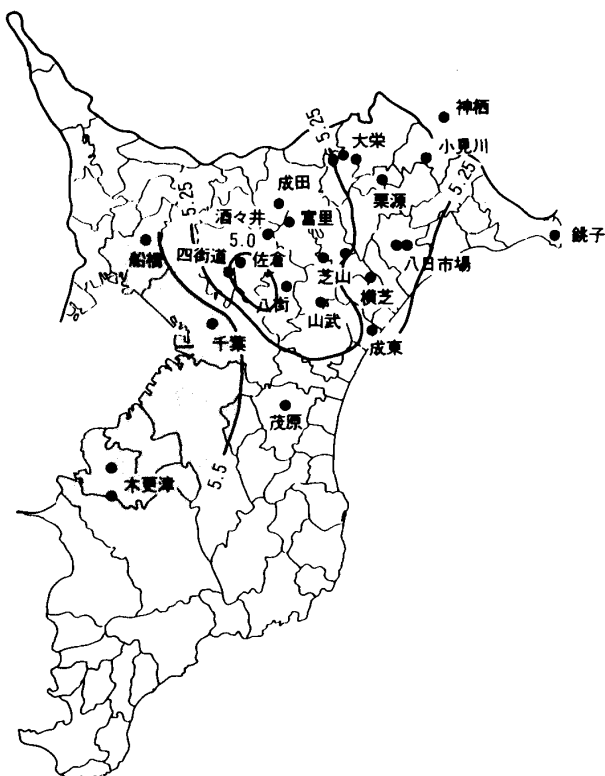


図4.1 1997年度暖侯期における降水の pH 平均値 分布

アミ掛けの部分は、pH5.5以上の領域を示す

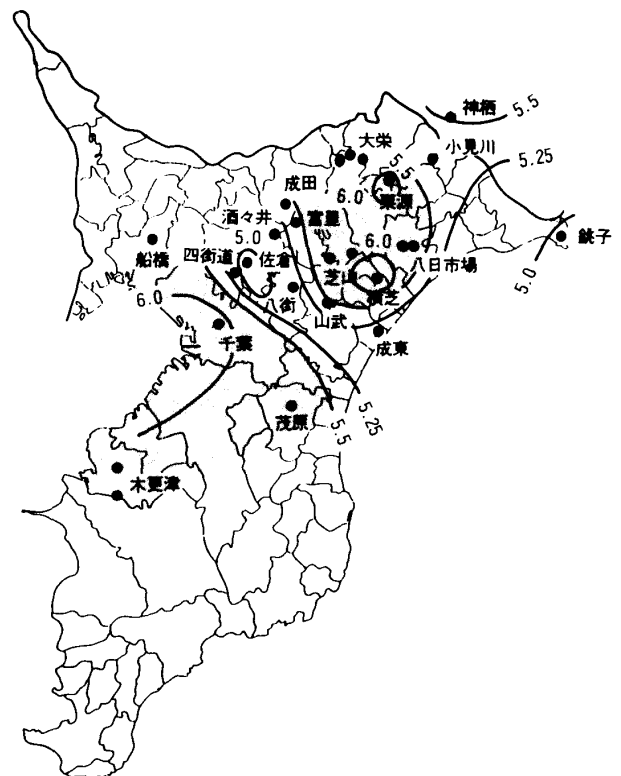


図4.2 1997年度寒侯期における降水の pH 平均値 分布

アミ掛けの部分は、pH5.5以上の領域を示す

および東部の銚子を中心とする地域に分布している。一方、pH 5.5以上の地域は、東京湾沿岸の京葉工業地帯に見られる。

寒候期の pH 5.5以上の値は、船橋・茂原から木更津にかけての西部の広い地域、内陸部の芝山・栗源から八日市場にかけての地域および神栖付近に分布する。特に、pH 6.0以上の値は東京湾沿岸と横芝・栗源付近に見られる。

また、pH 5.0以下の値は暖候期同様佐倉付近に現れ、銚子付近にも見られる。

3.3 成分分析結果

3.3.1 イオン濃度組成

観測地域内における酸性雨のイオン濃度組成について、年間を通しての時間的な推移を知るために、おもな観測地点におけるイオン濃度組成 (meq/l) について検討した。

1) 佐倉 pH：年平均値4.73

EC：年平均値46.19 $\mu\text{S}/\text{cm}$

4月から5月中旬にかけての期間のイオン濃度は、降水量がほぼ5mm以下であったため相対的に高濃度である。6月以降に0.5meq/l以上の高濃度は4回あり、そのうち3回は降水量5mm以下の時に発生している (図5.1)。

2) 四街道 pH：年平均値5.08

EC：年平均値47.34 $\mu\text{S}/\text{cm}$

1996年度と同様に、 Mg^{2+} は年間を通して高濃度である。また、 NH_4^+ は、暖候期に濃度が高い傾向にある (図5.2)。

3) 船橋 pH：年平均値5.65

EC：年平均値38.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$

陽イオンでは、年間を通じて、 Mg^{2+} の濃度が

高い点は、1996年度と同様である。

4) 千葉 pH：年平均値5.95

EC：年平均値46.84 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Mg^{2+} の値が高い傾向にある。年間を通じて、 NO_3^- よりも SO_4^{2-} の濃度の方が高い (図5.4)。

5) 木更津 pH：年平均値5.77

EC：年平均値40.24 $\mu\text{S}/\text{cm}$

京葉工業地帯に位置するため、年間を通じて NO_3^- よりも SO_4^{2-} の方が高濃度である傾向が認められる (図5.5)。

6) 茂原 pH：年平均値5.63

EC：年平均値43.93 $\mu\text{S}/\text{cm}$

京葉工業地帯の東方で、太平洋側に面しているためか、年間を通じて NO_3^- よりも SO_4^{2-} の方が高濃度の傾向を示す。また、海からの影響と考えられる Na^+ 、 Cl^- の濃度も高い。高濃度の Ca^{2+} が、8月から11月にかけて出現する (図5.6)。

7) 成東 pH：年平均値5.21

EC：年平均値42.69 $\mu\text{S}/\text{cm}$

太平洋沿岸に位置するため、海塩起源の Na^+ 、 Cl^- などは高濃度である。 NH_4^+ の0.1meq/l程度の濃度が頻繁に出現する点や、 NO_3^- に比べて SO_4^{2-} の方が高濃度である場合が目立つ点などは、1996年度と同様である (図5.7)。

8) 横芝 pH：年平均値5.74

EC：年平均値30.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$

高濃度時には、 Na^+ 、 C^- などの海塩起源のイオンの占める割合が増加する (図5.8)。

9) 八日市場 pH：年平均値5.44

EC：年平均値51.19 $\mu\text{S}/\text{cm}$

1996年度とは逆に、暖候期 (4月から9月) のイオン濃度が相対的に高い。 NH_4^+ の濃度は、年間を通じて高い (図5.9)。

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

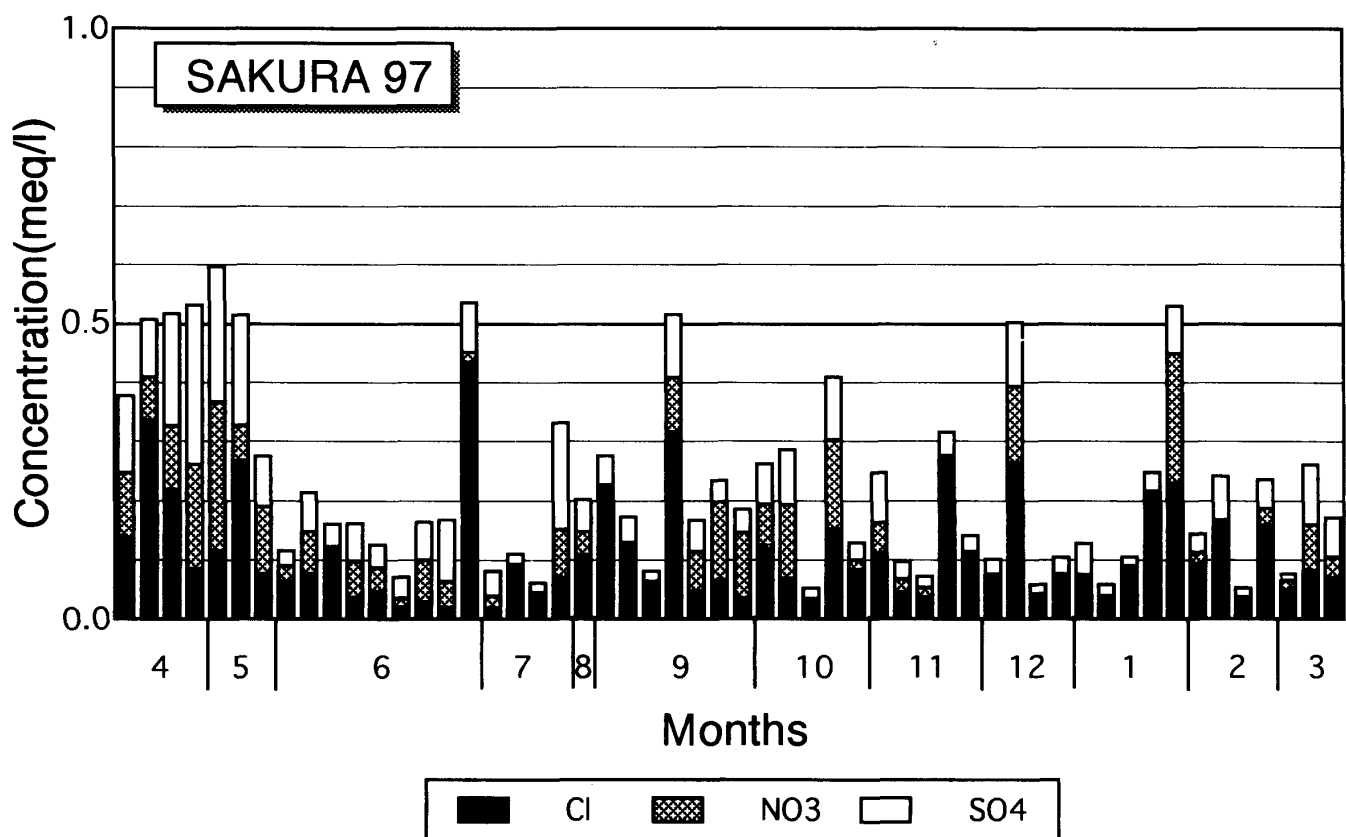
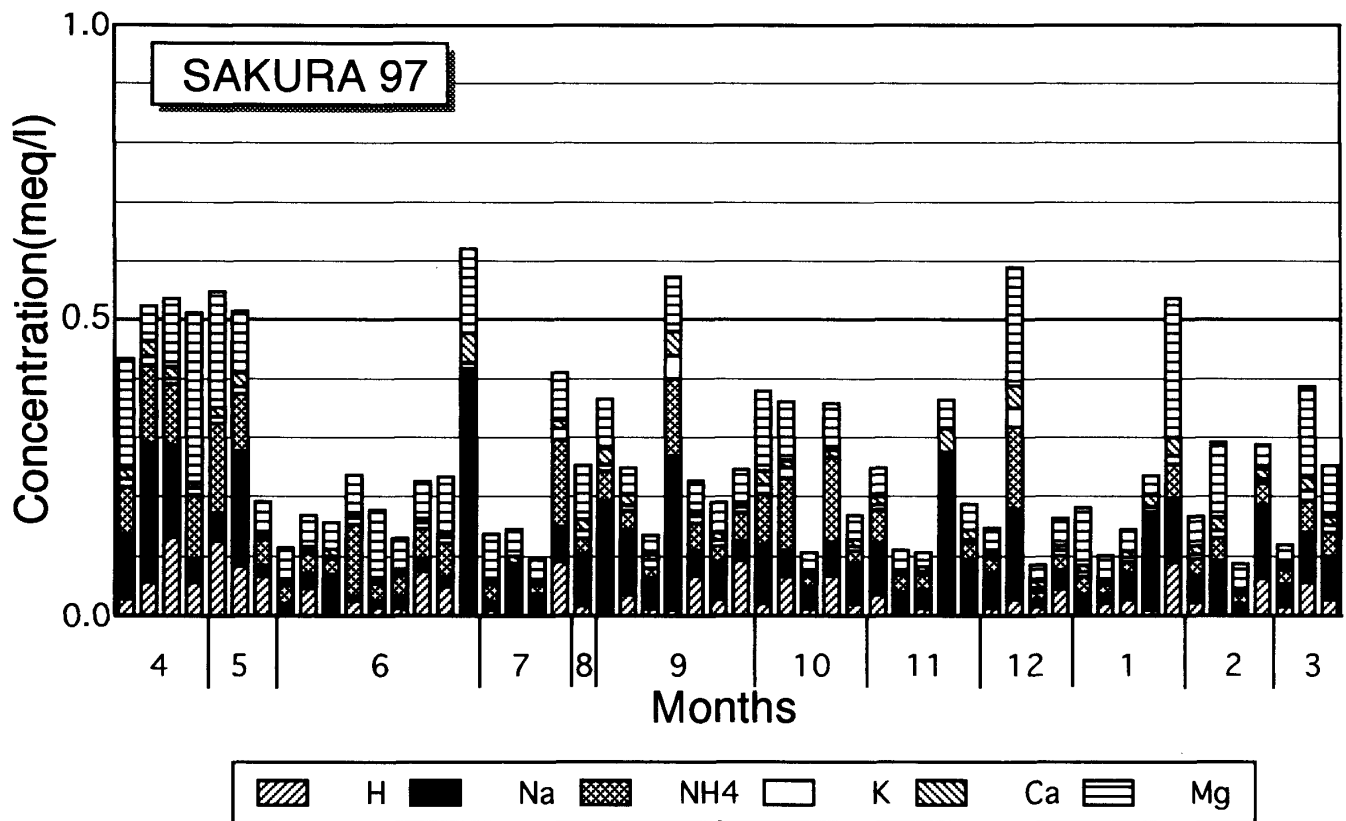


図5.1 1997年度の佐倉における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

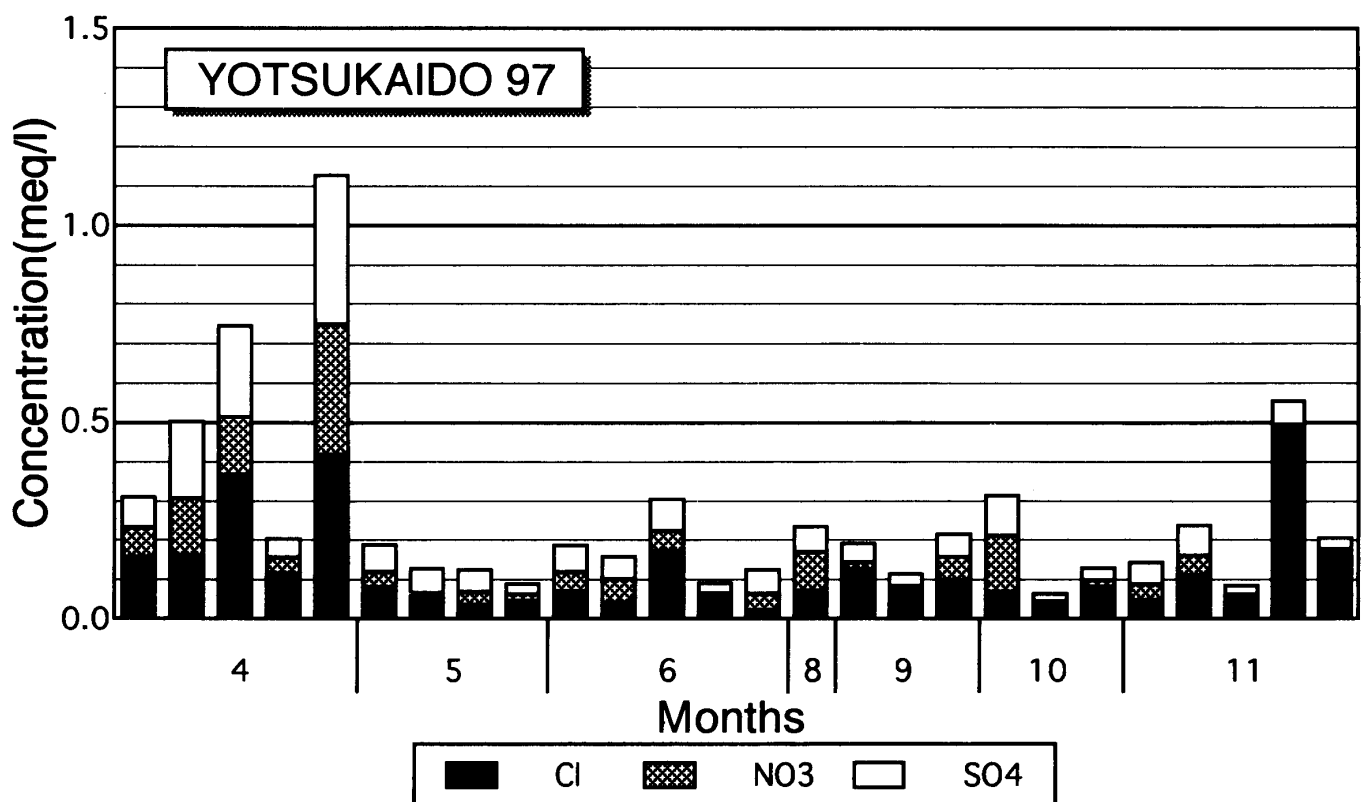
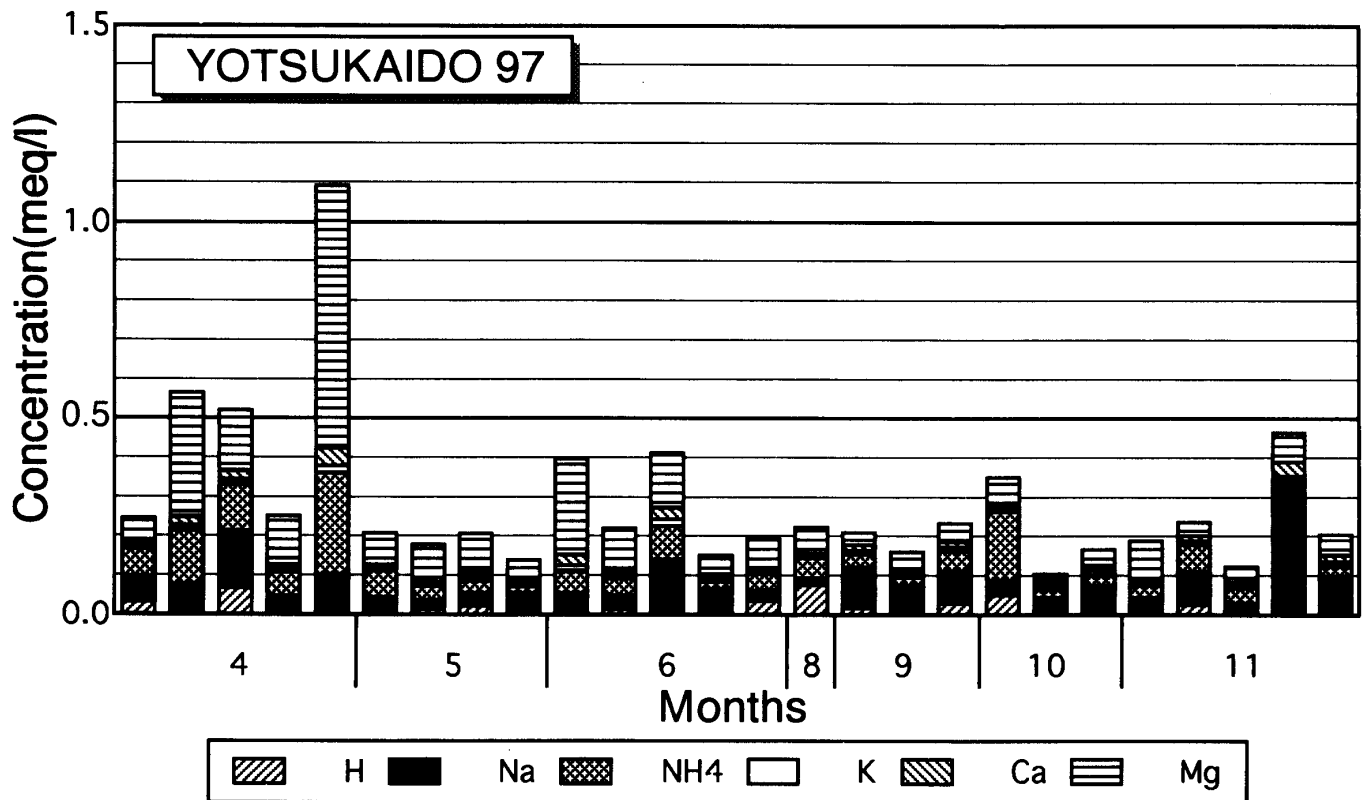


図5.2 1997年度の四街道における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

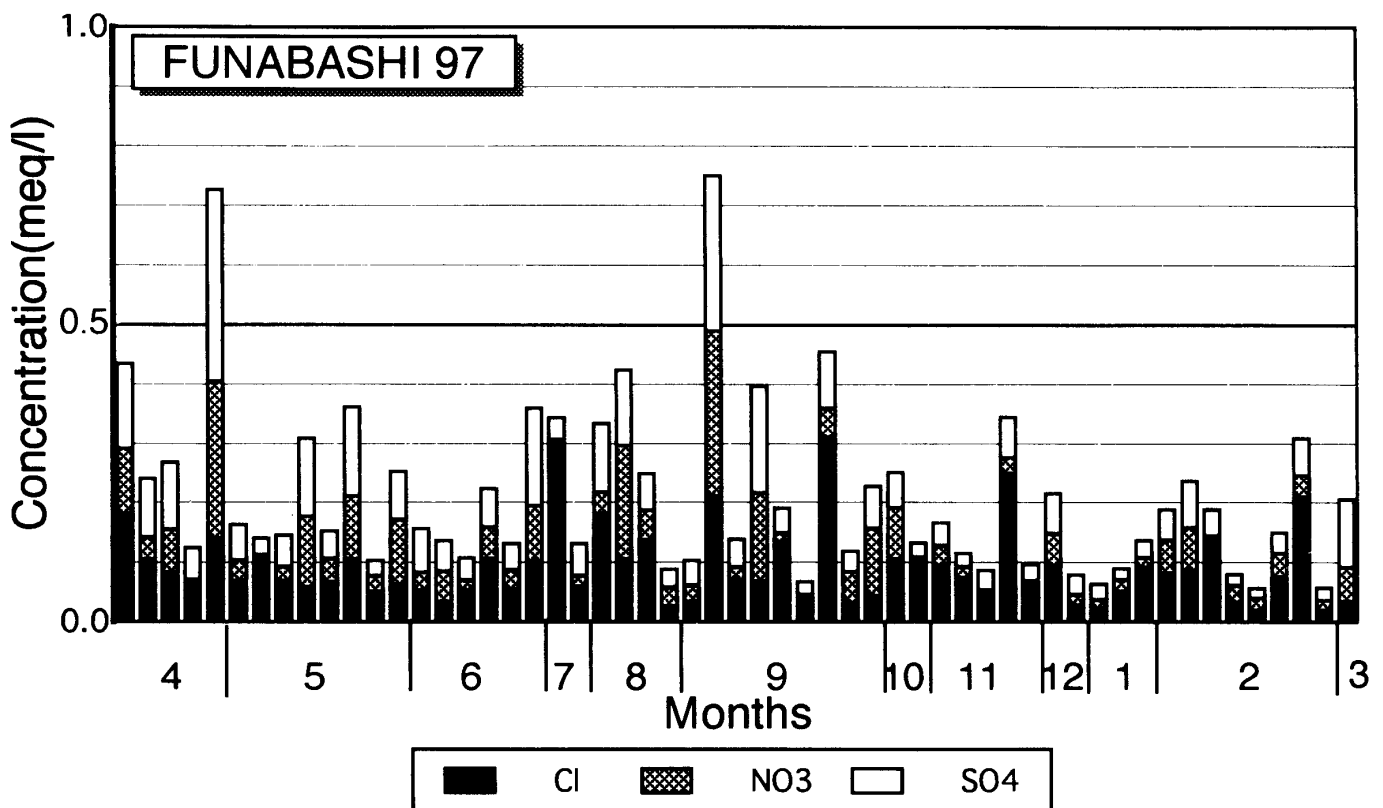
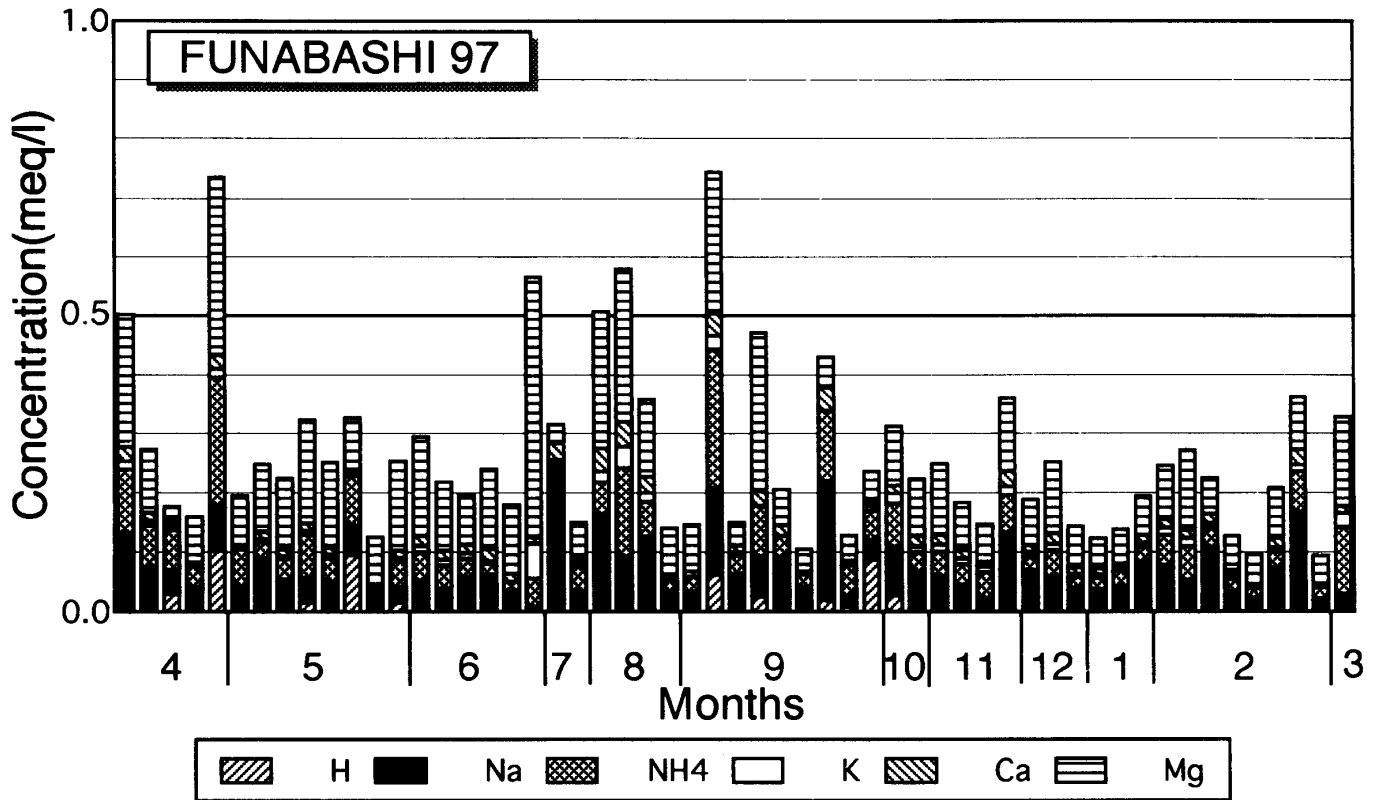


図5.3 1997年度の船橋における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

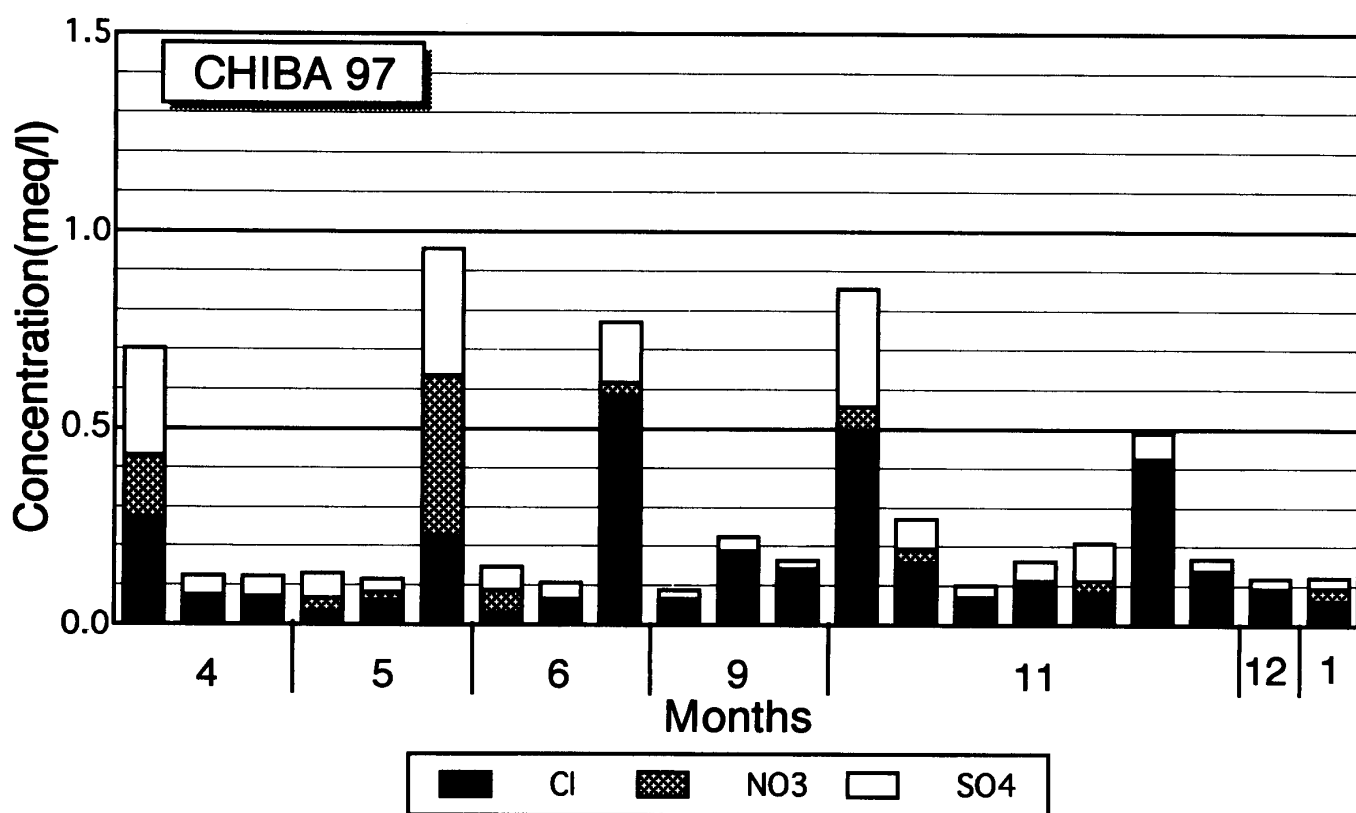
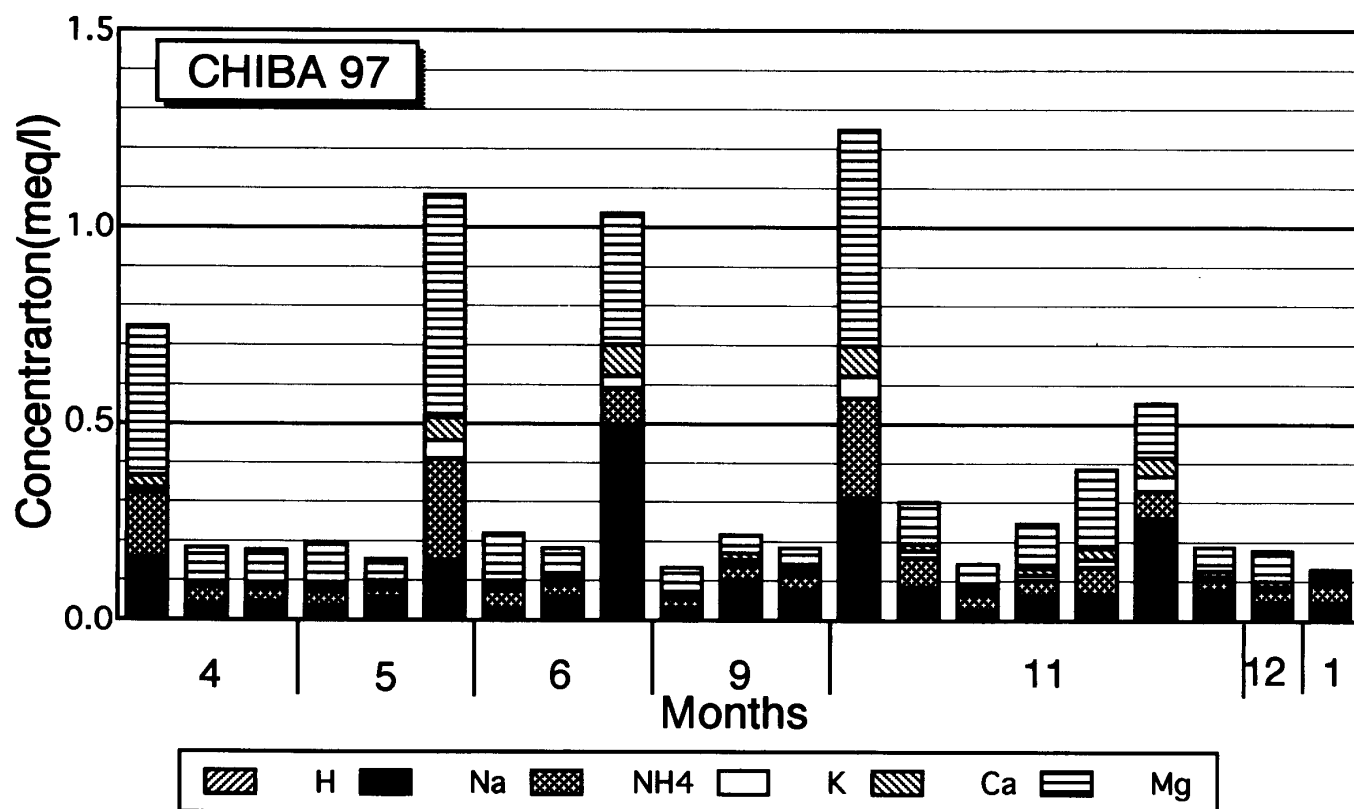


図5.4 1997年度の千葉における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

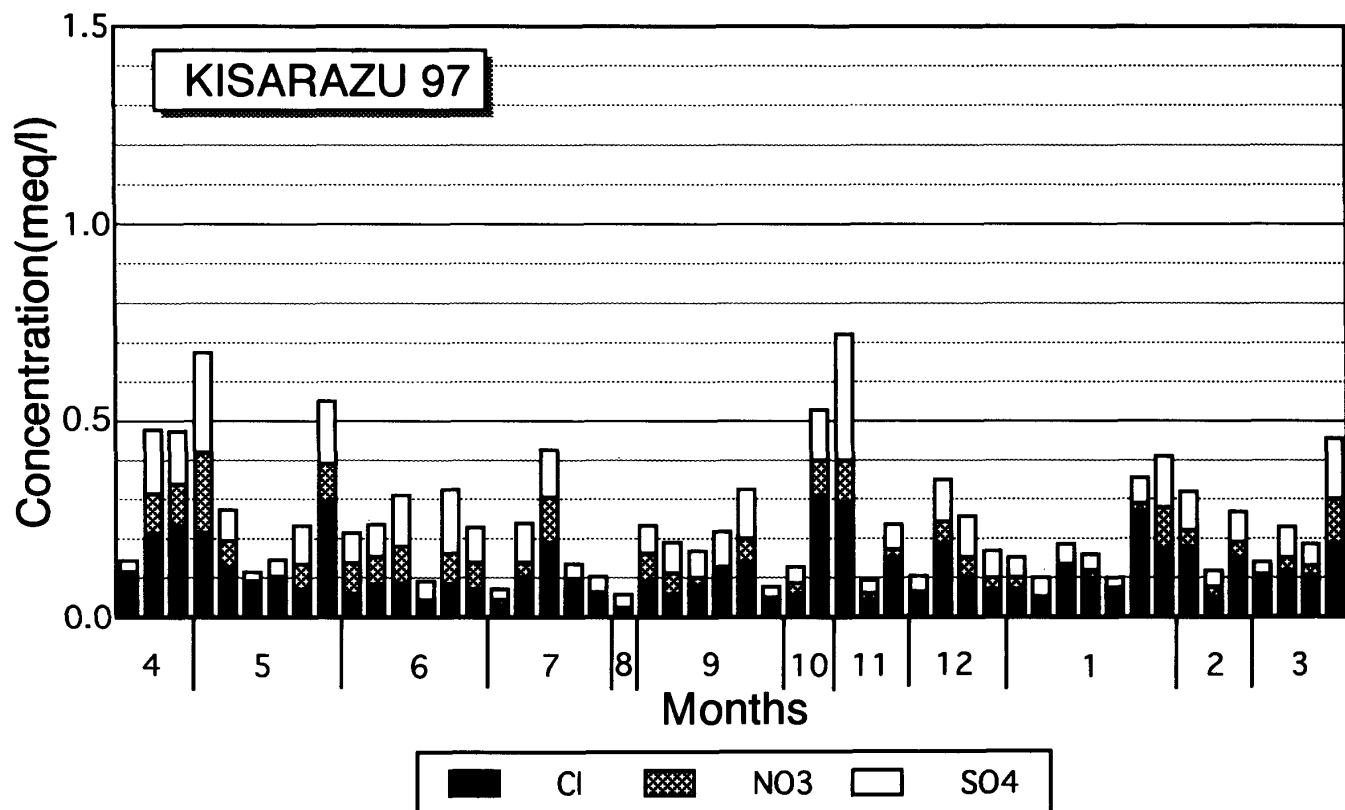
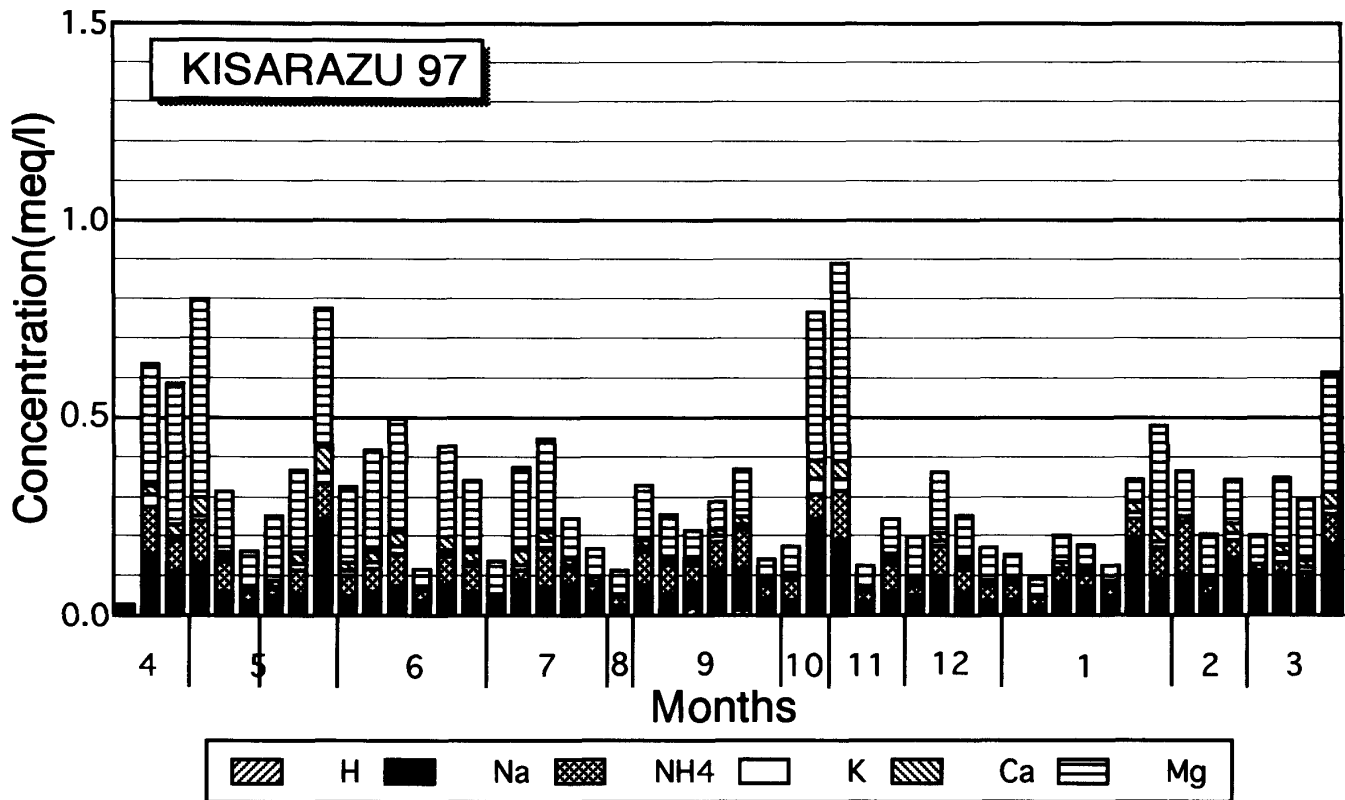


図5.5 1997年度の木更津における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

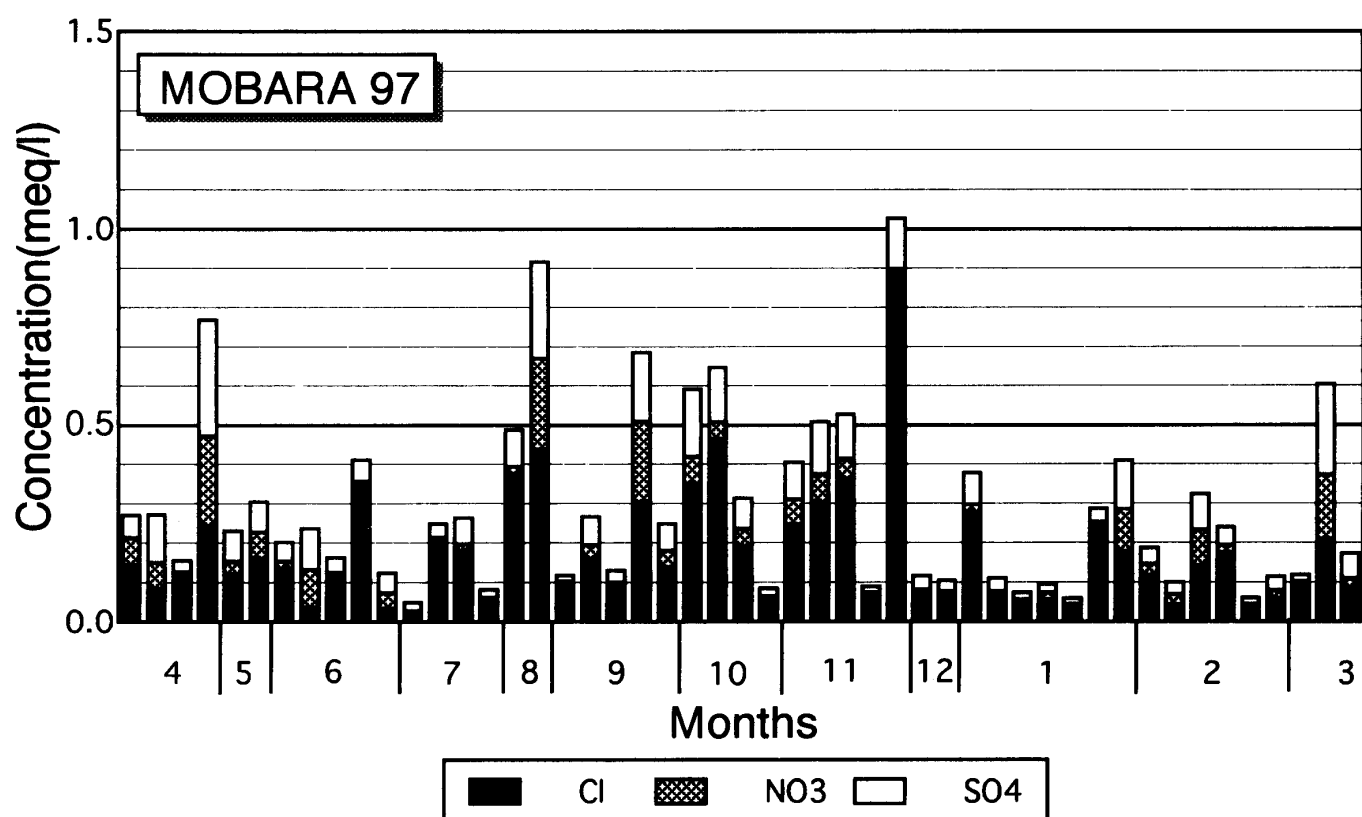
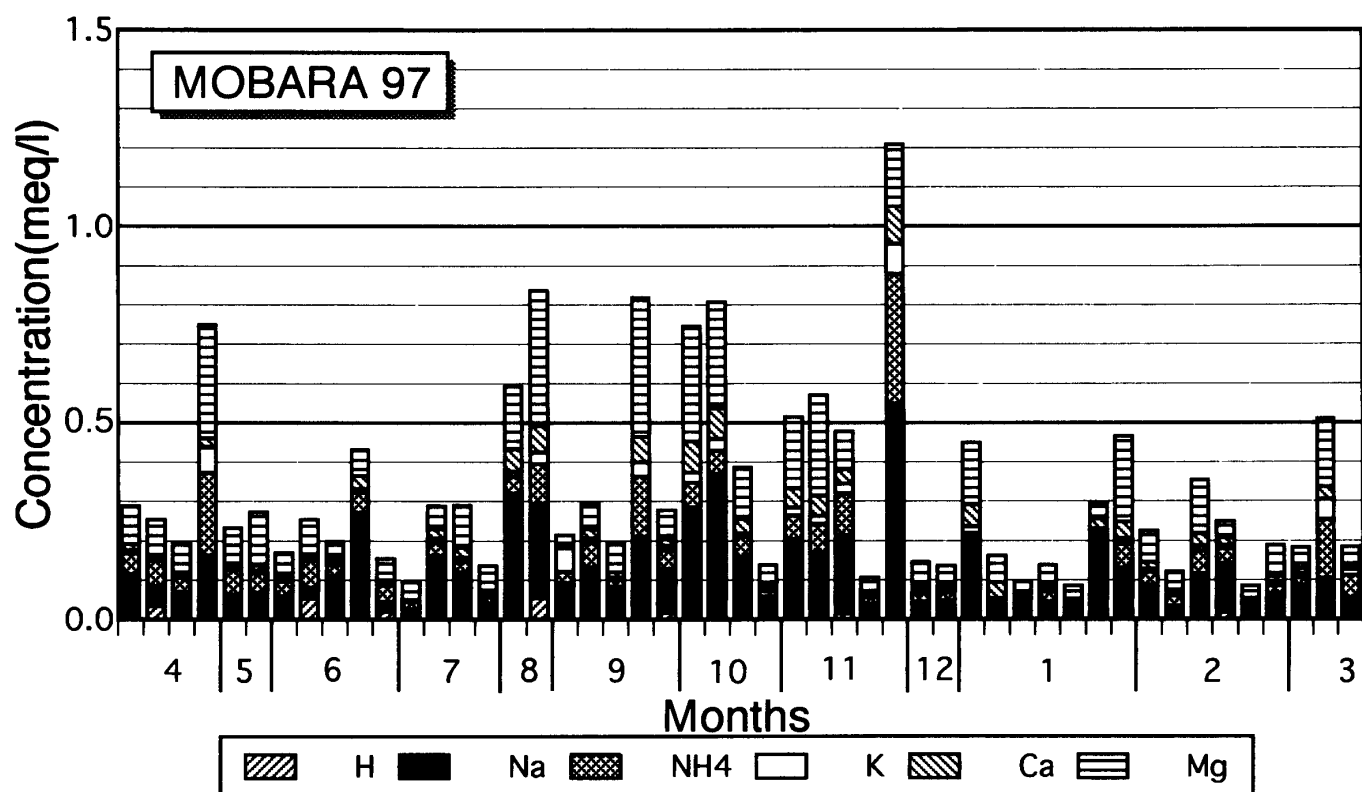


図5.6 1997年度の茂原における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

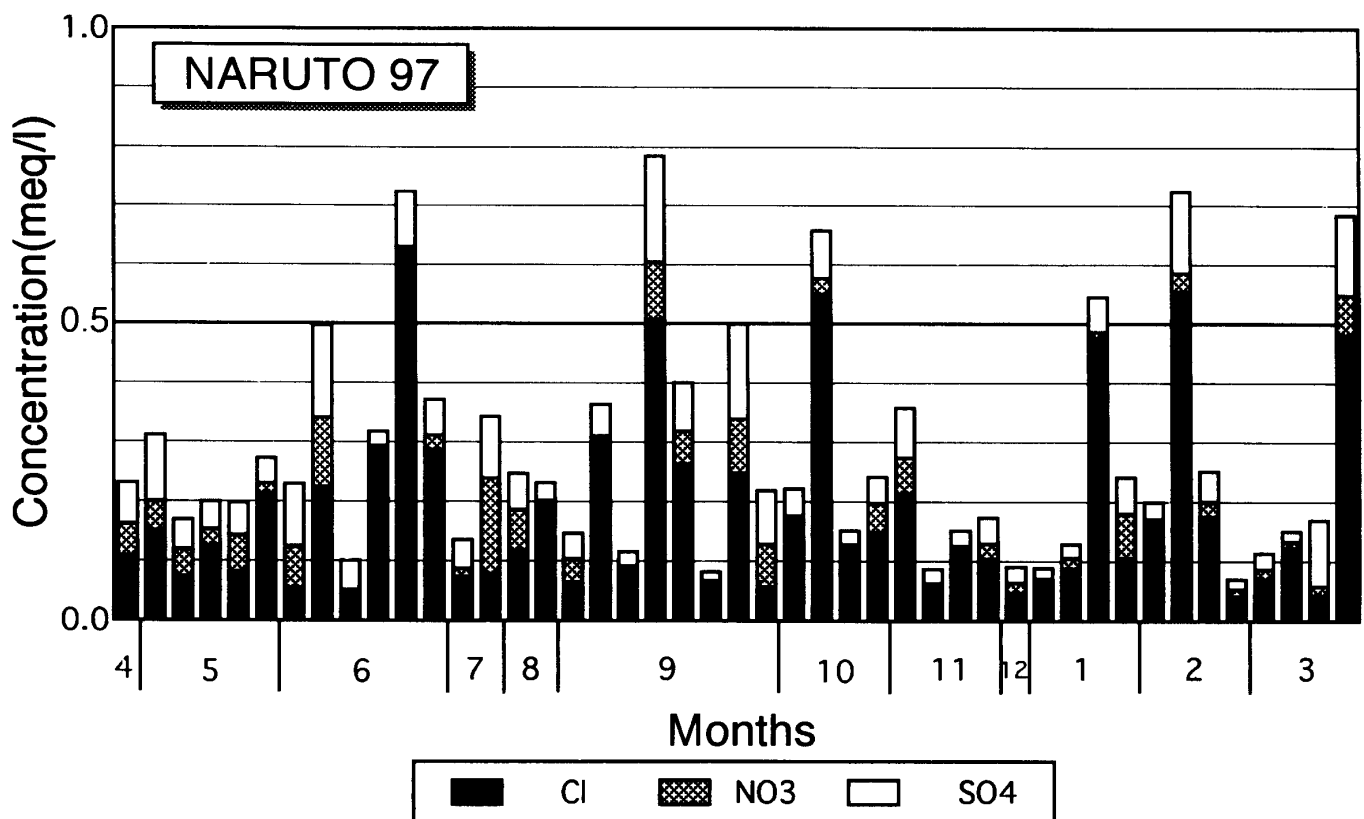
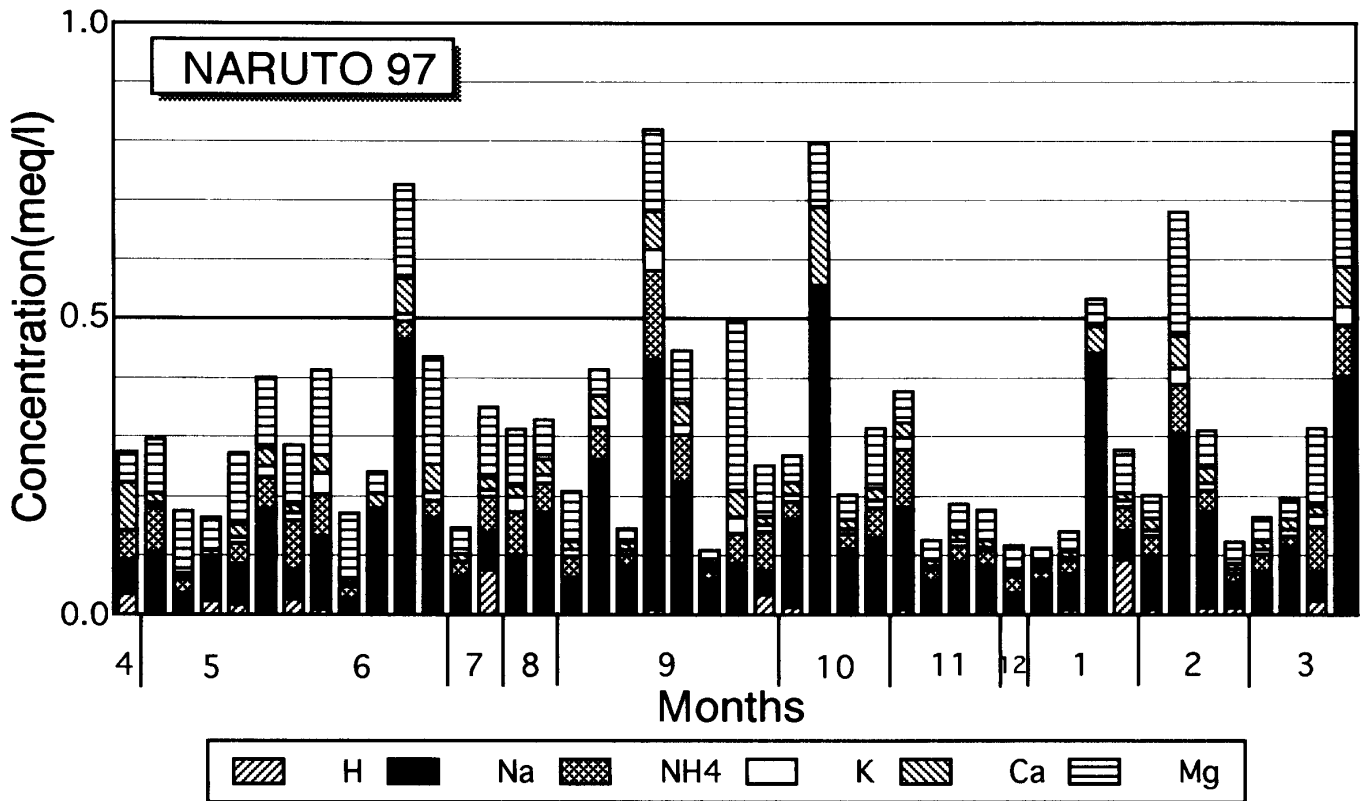


図5.7 1997年度の成東における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

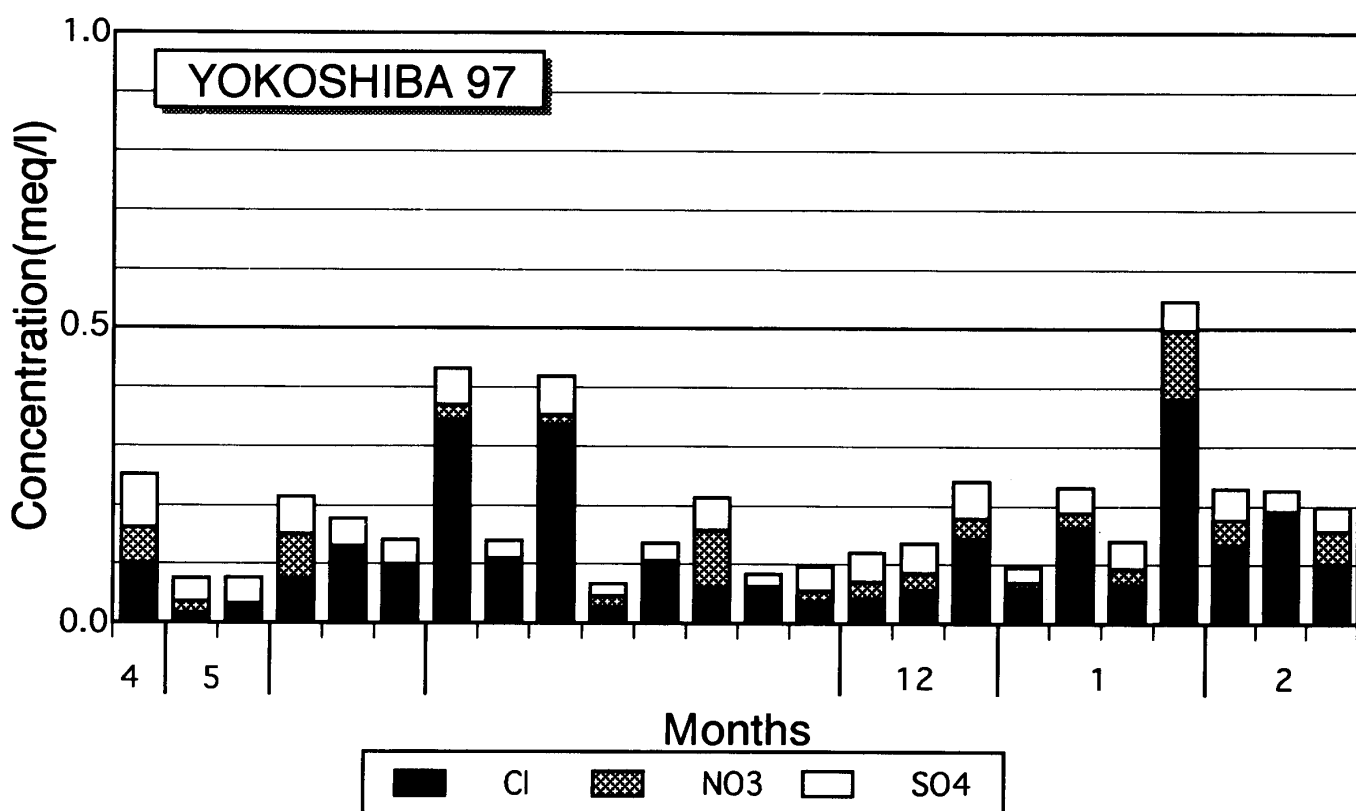
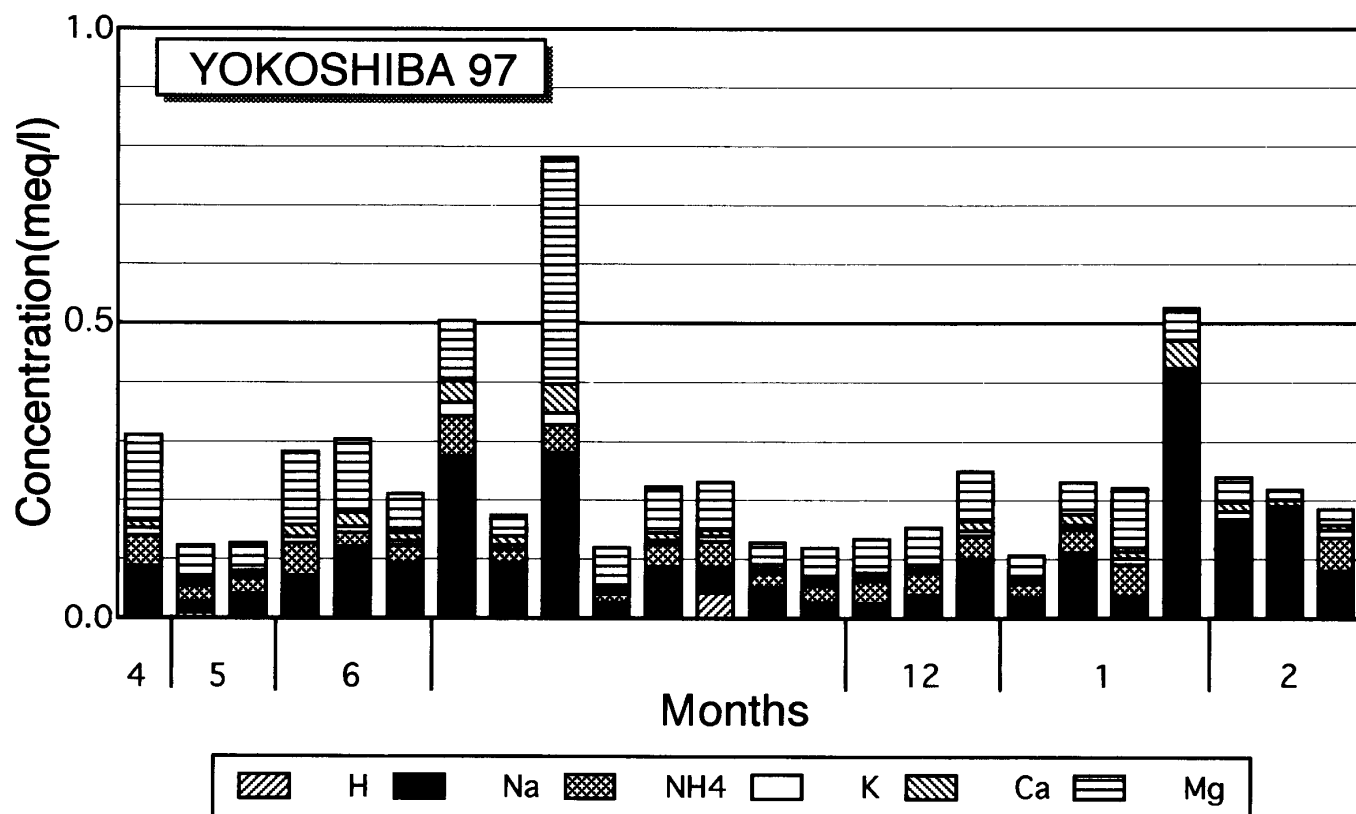


図5.8 1997年度の横芝における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

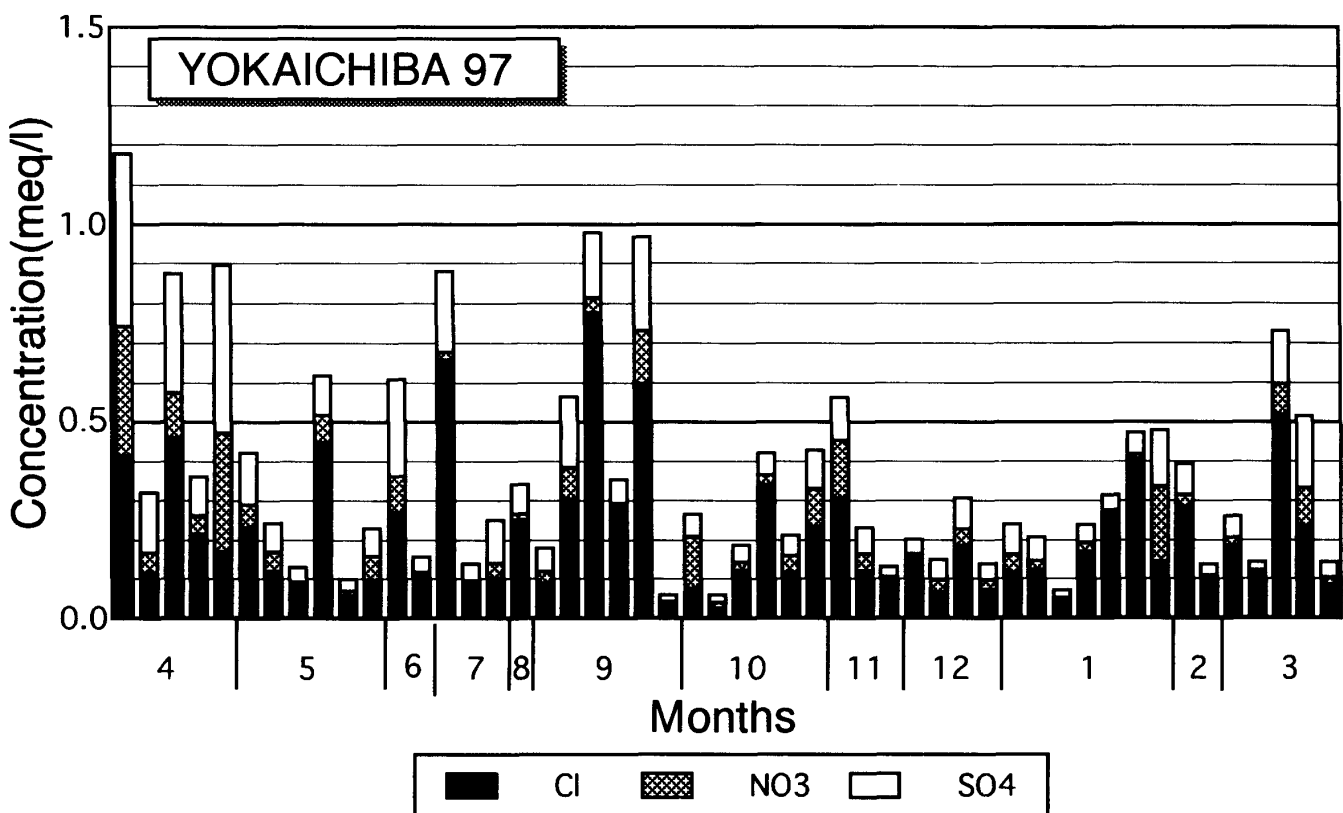
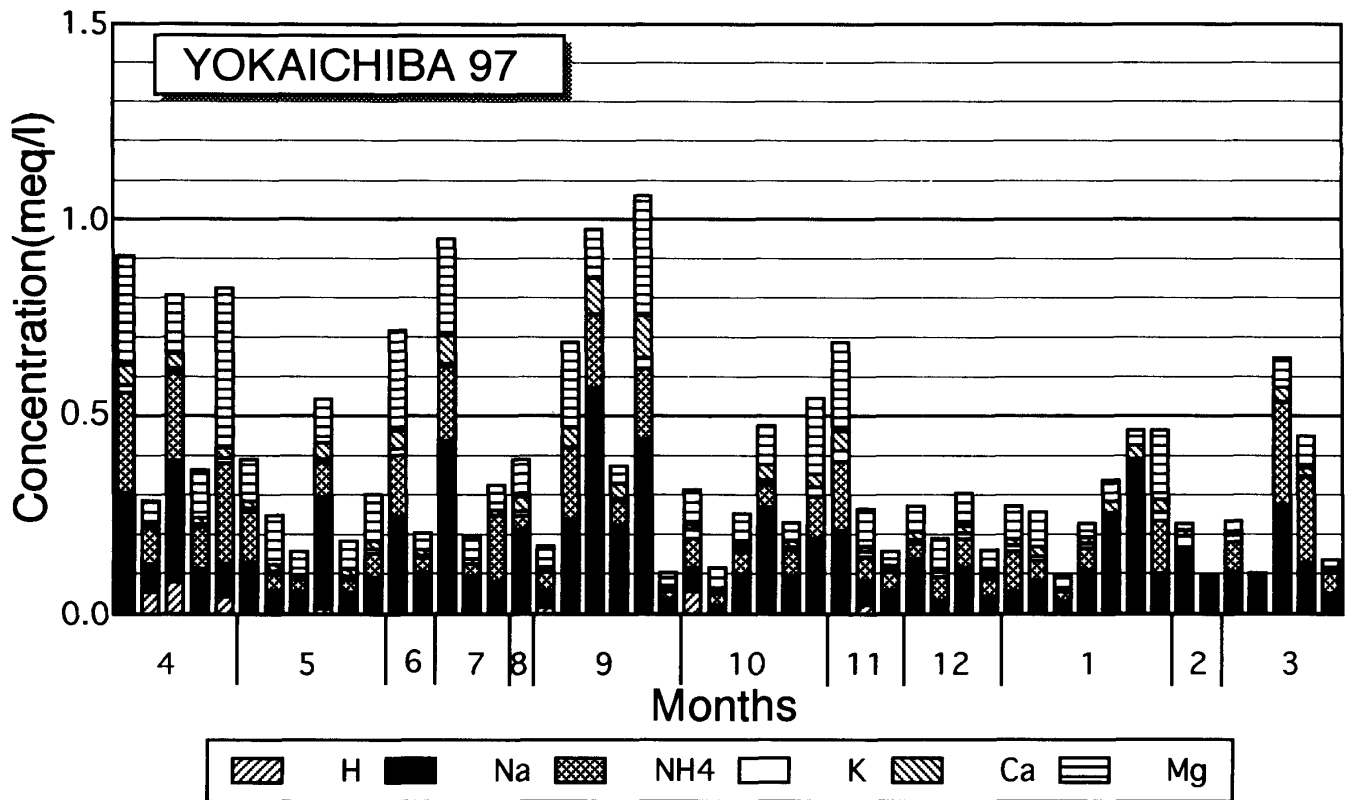


図5.9 1997年度の八日市場における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

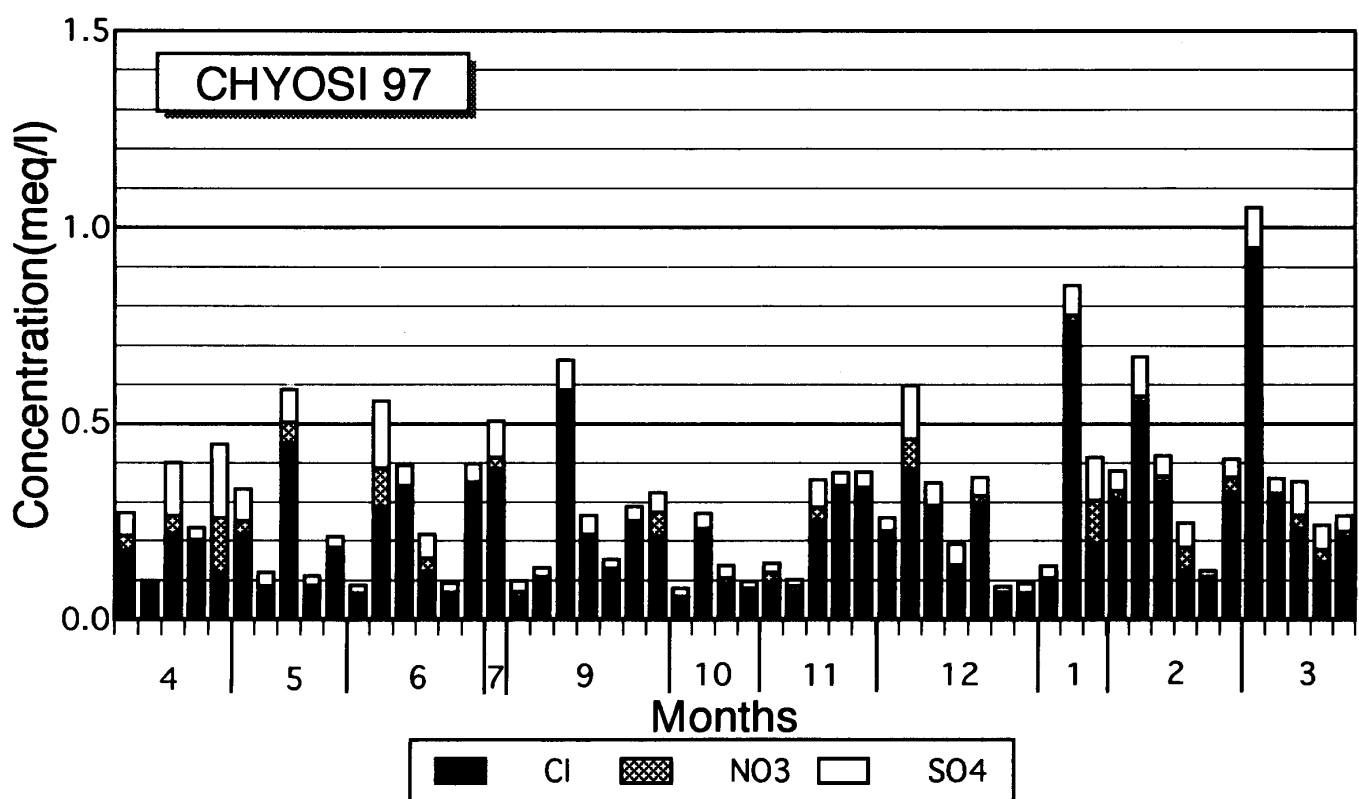
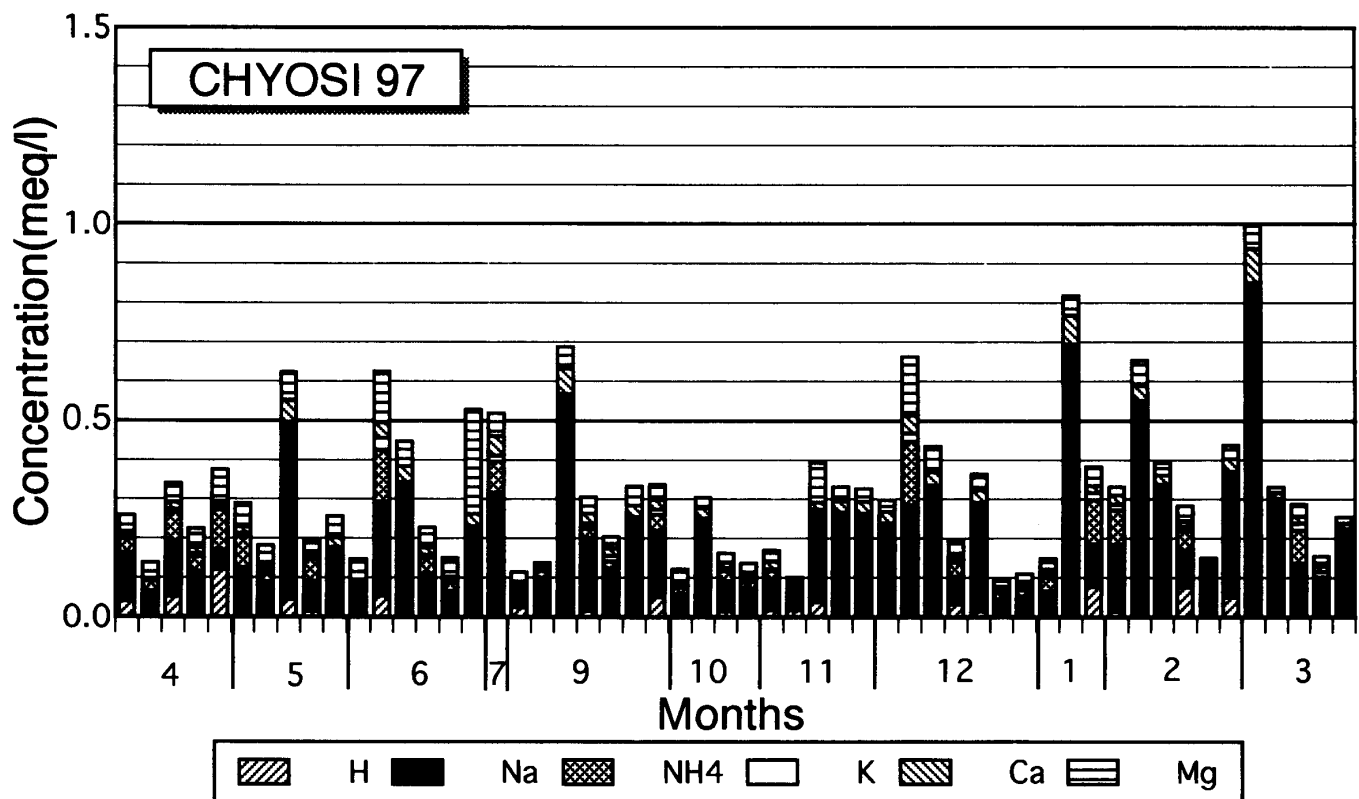


図5.10 1997年度の銚子における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

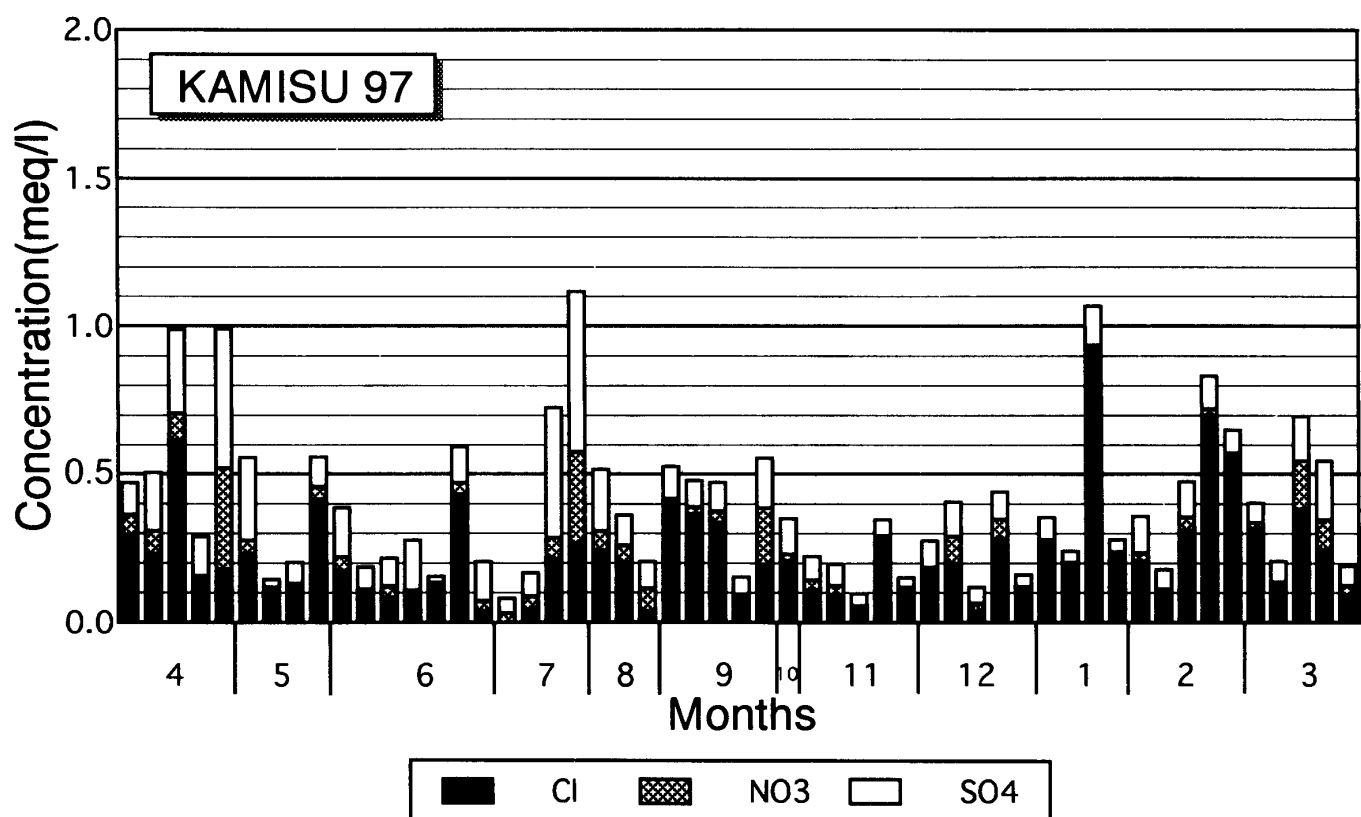
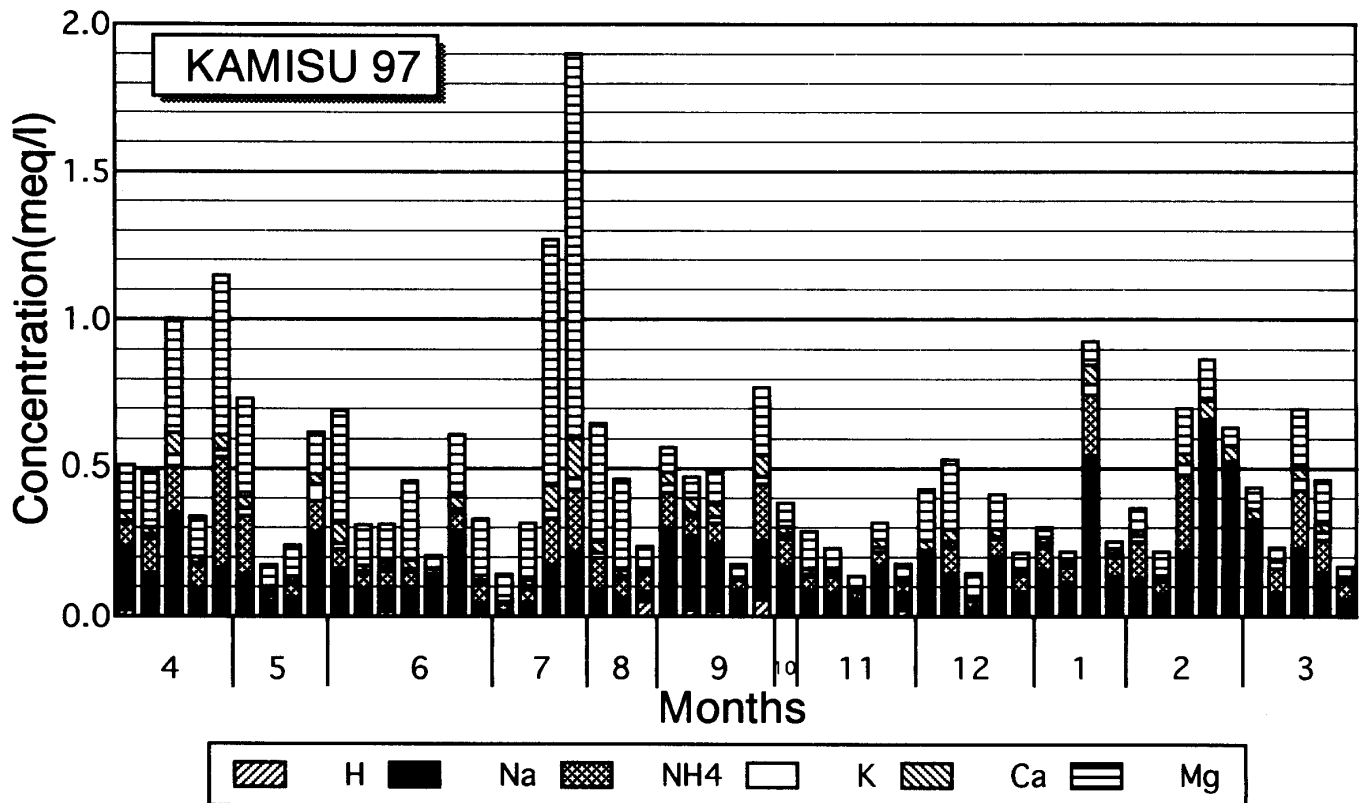


図5.11 1997年度の神栖における酸性雨のイオン濃度組成

上図：+イオン

下図：-イオン

単位：meq/l

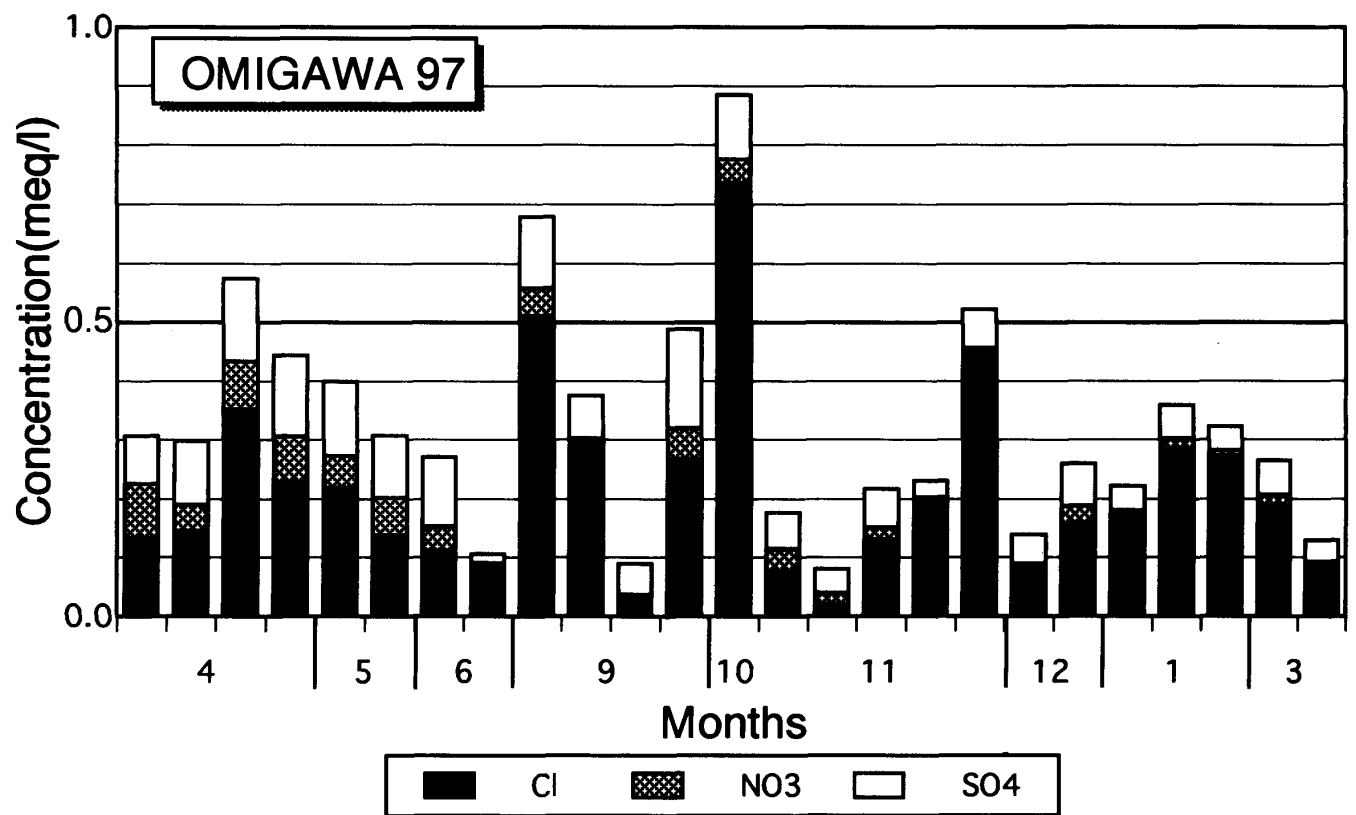
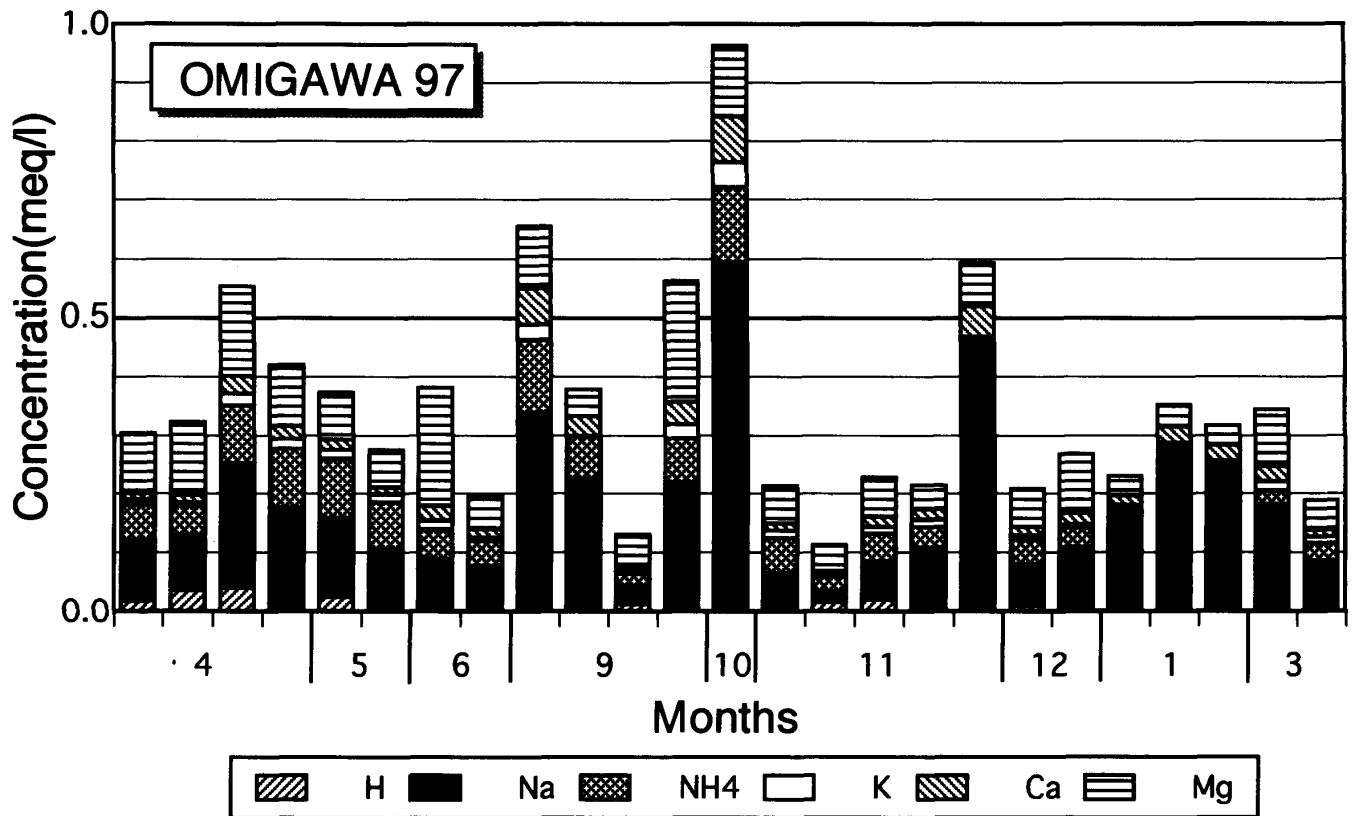


図5.12 1997年度の小見川における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

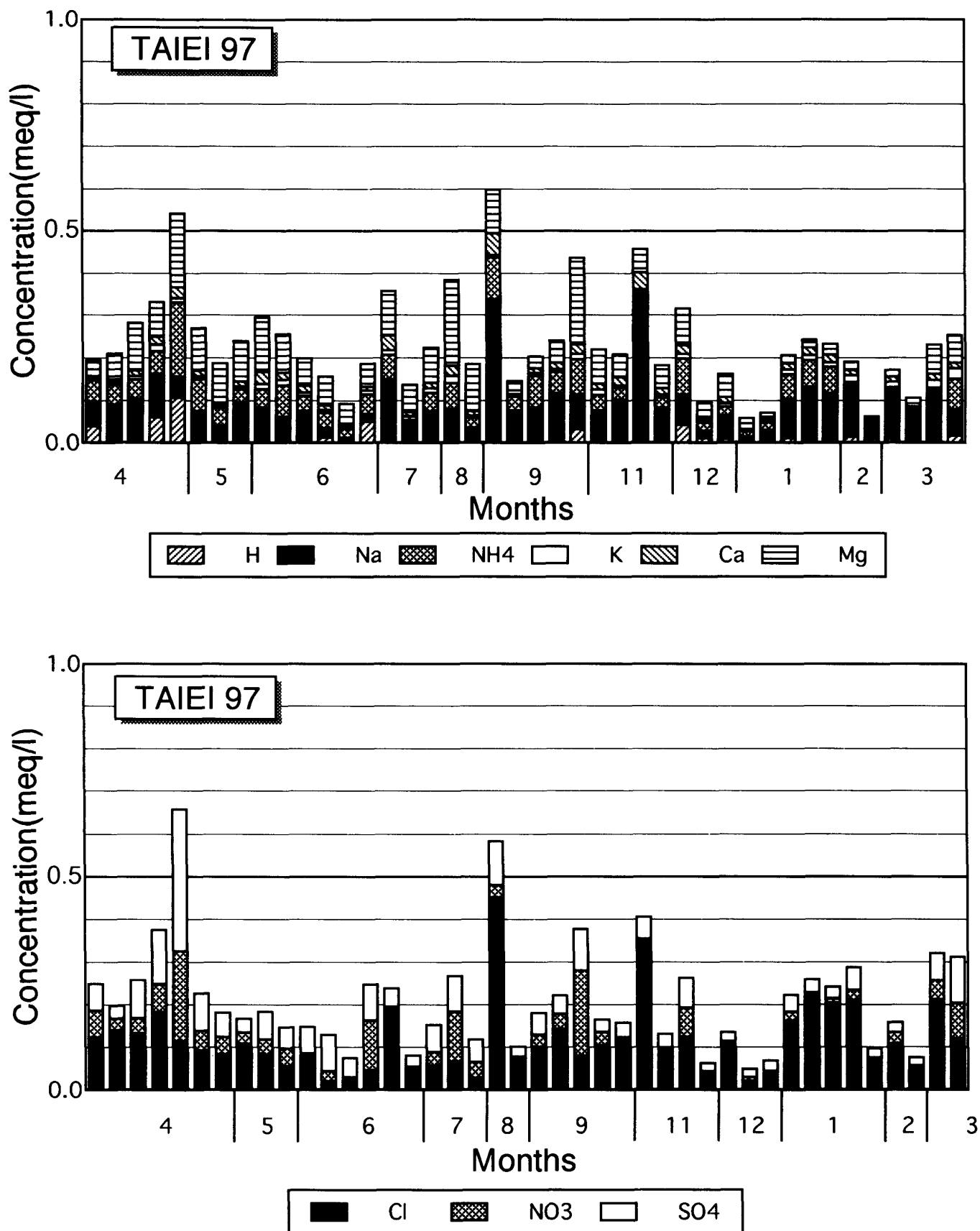


図5.13 1997年度の大栄町における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

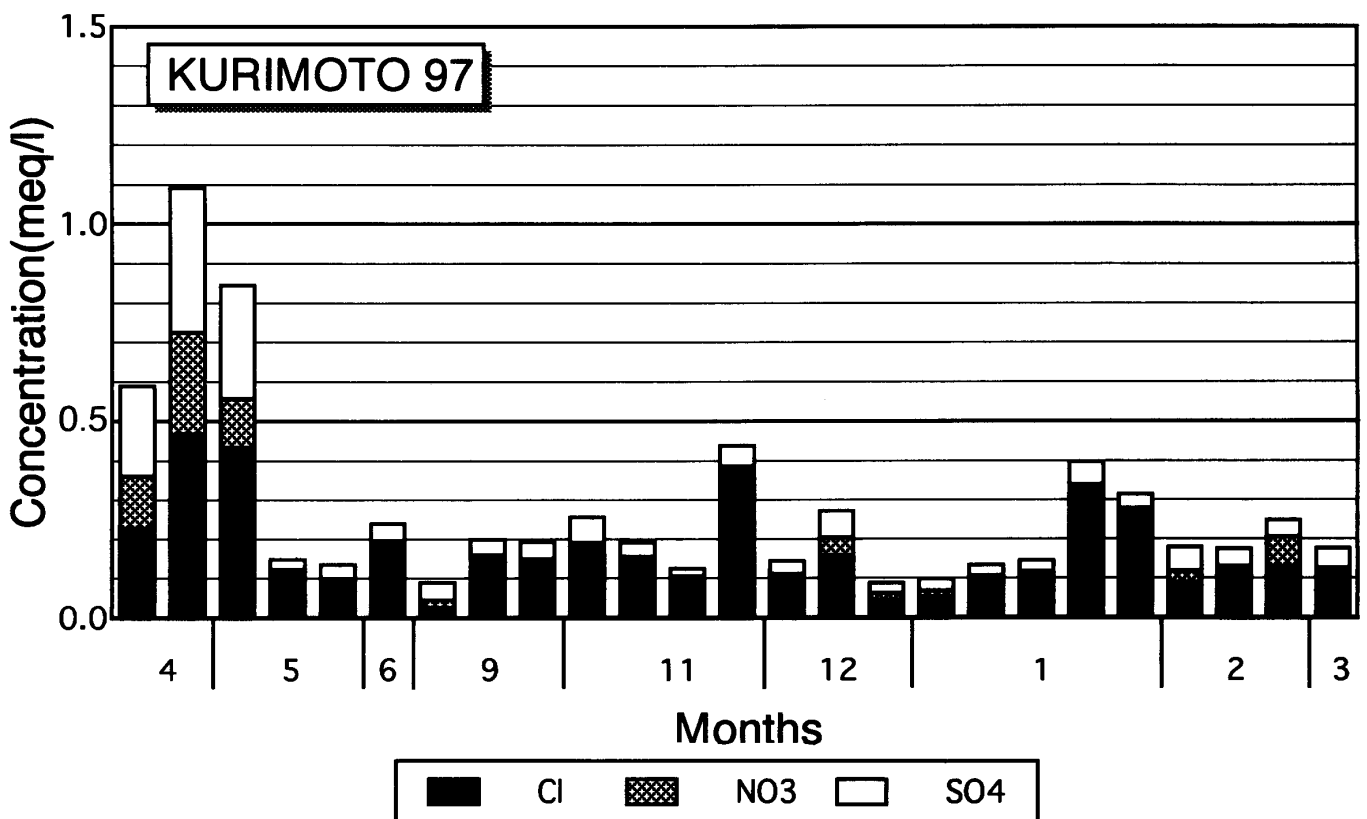
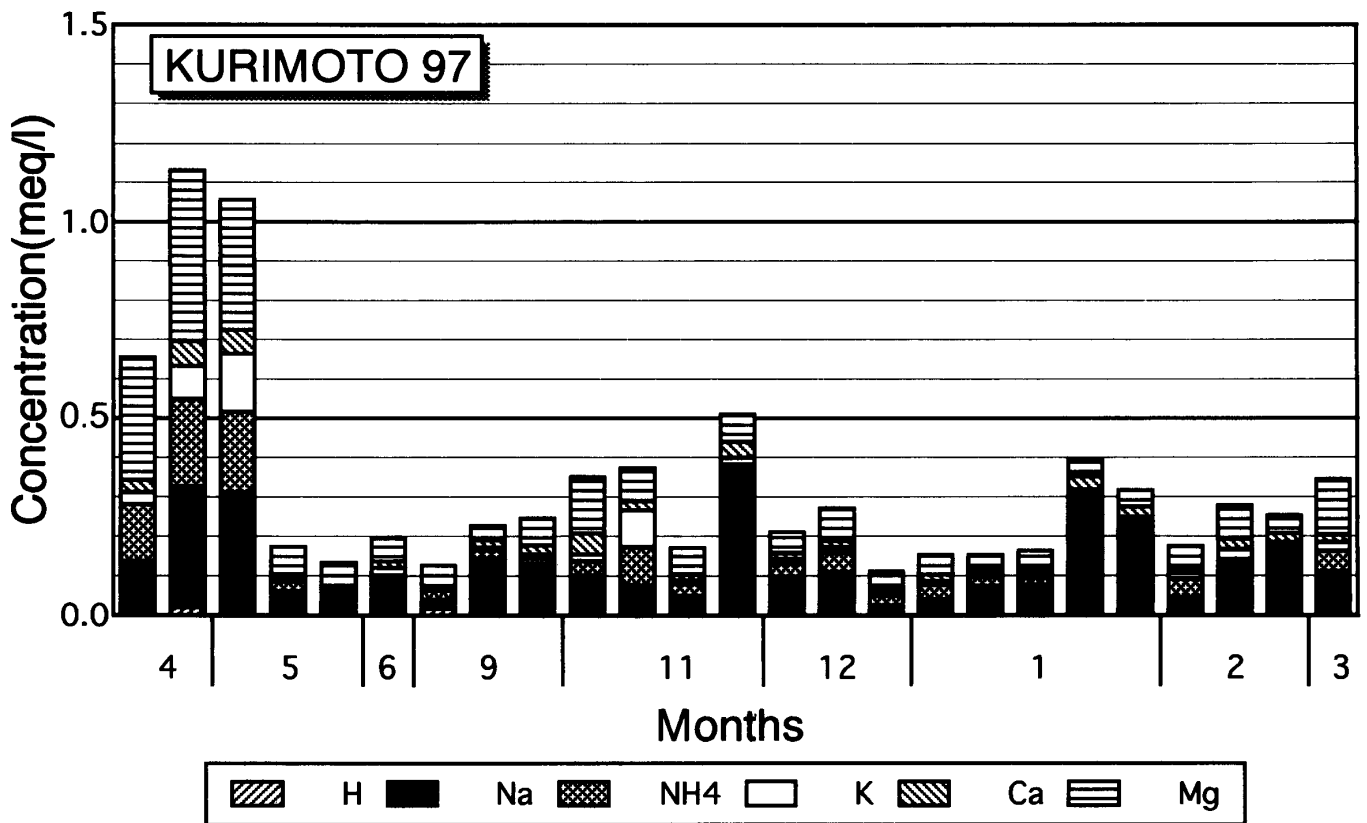


図5.14 1997年度の栗源における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

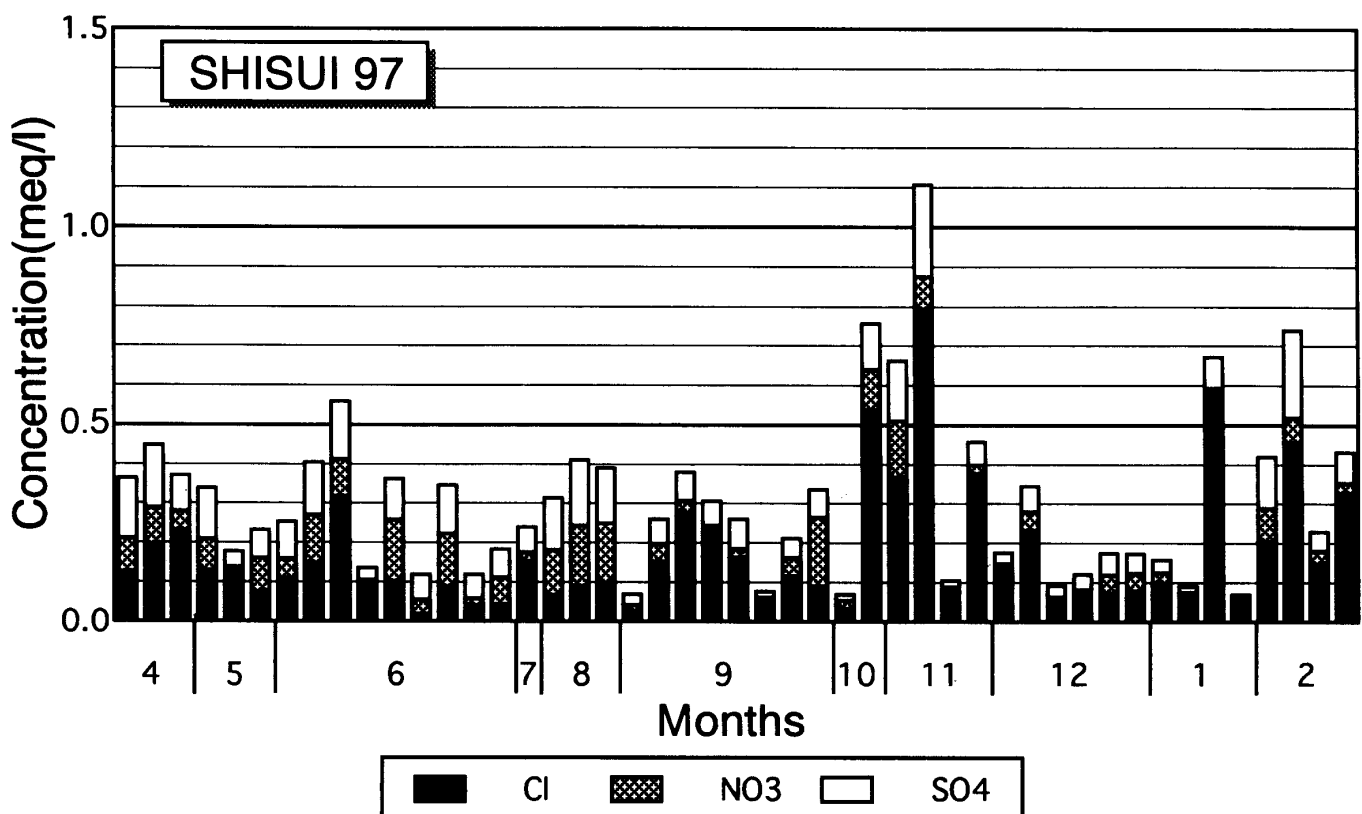
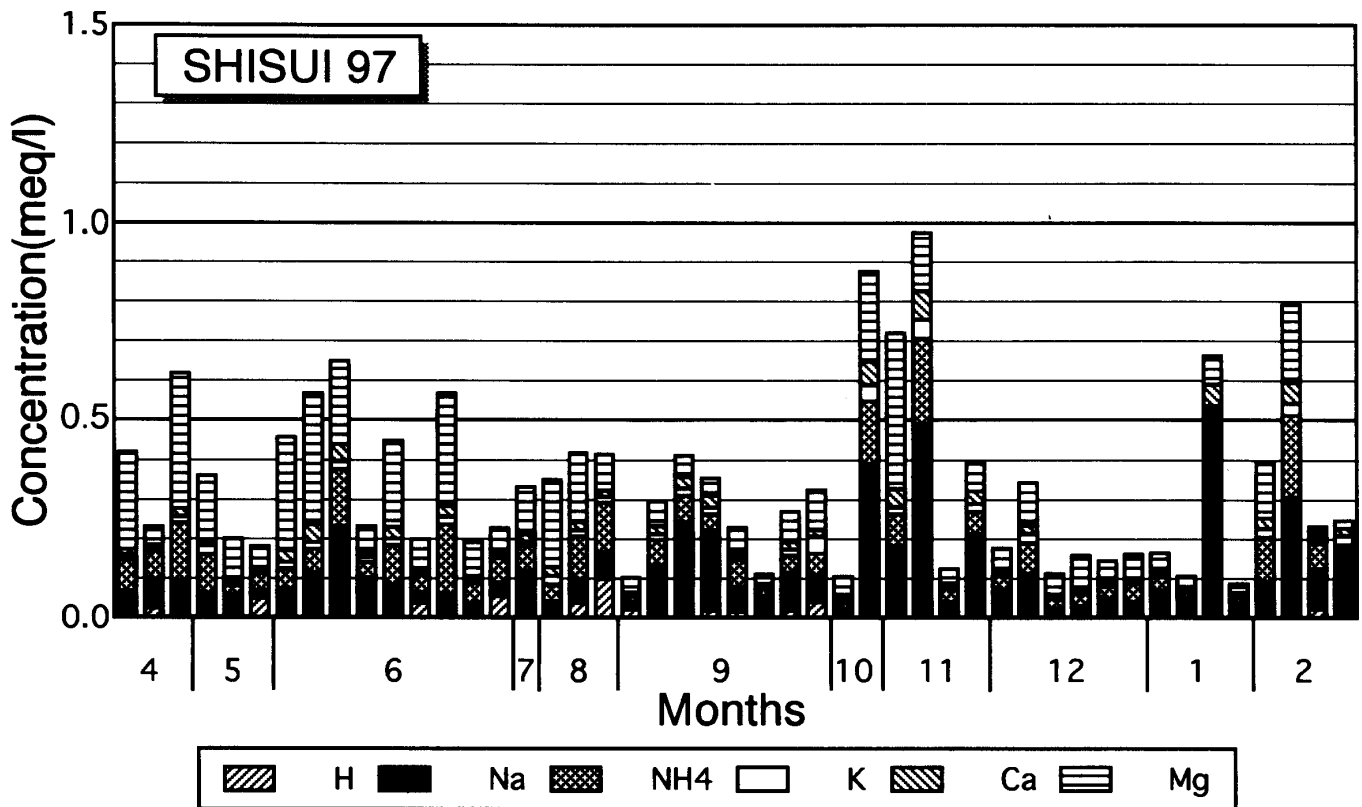


図5.15 1997年度の酒々井における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン 下図：－イオン 単位：meq/l

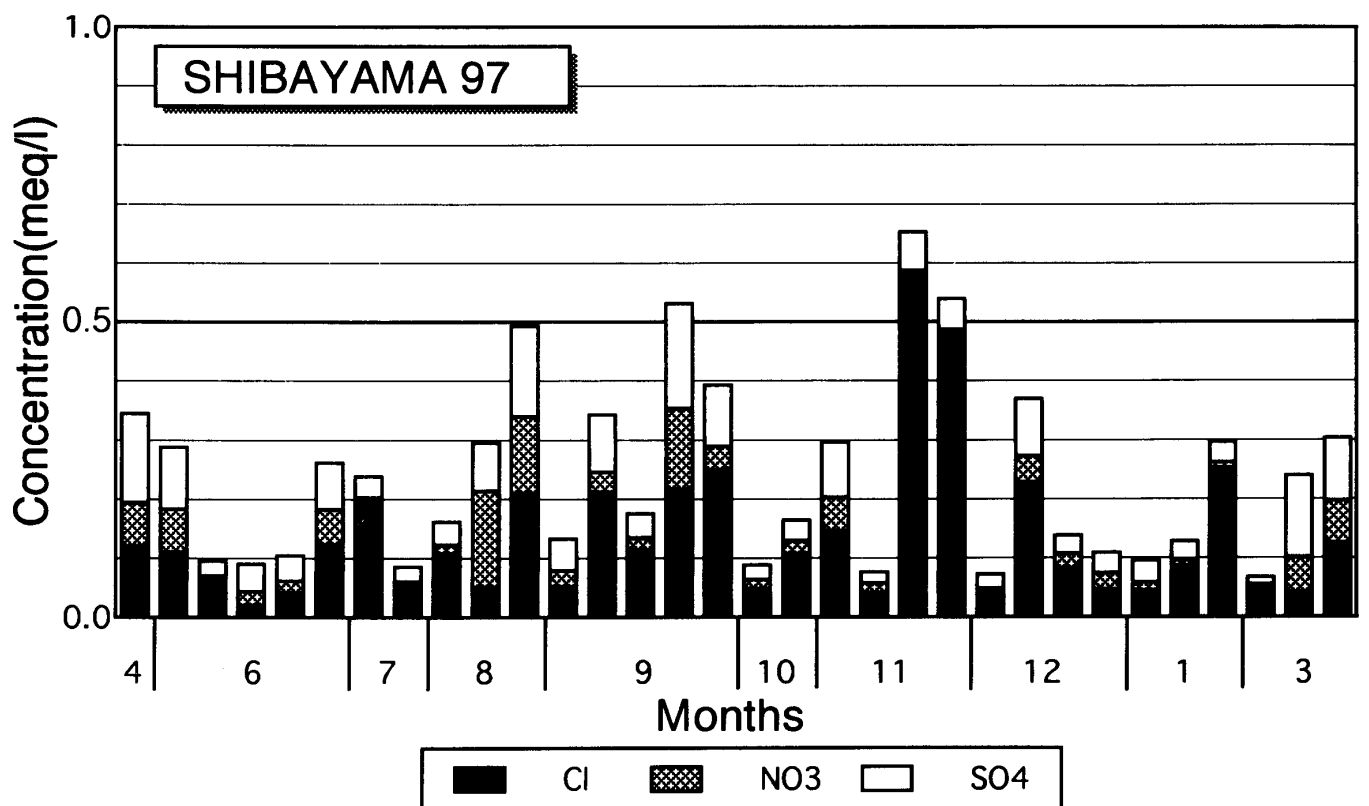
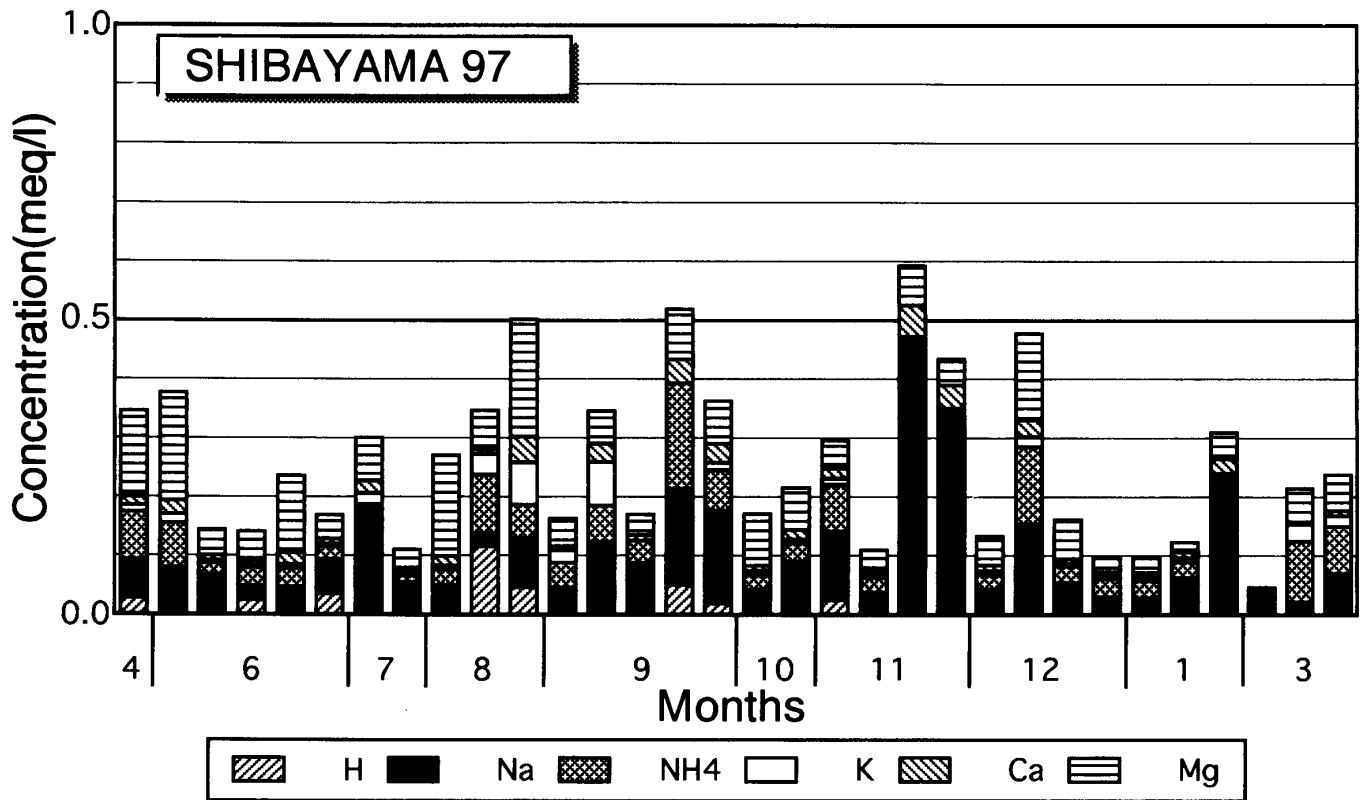


図5.16 1997年度の芝山における酸性雨のイオン濃度組成

上図：＋イオン

下図：－イオン

単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

10) 銚子 pH: 年平均値5.02

EC: 年平均値47.09 $\mu\text{S}/\text{cm}$

海洋の影響を強く受けるために、他の地点と比べて Na^+ 、 Cl^- の濃度が極端に高い。 NO_3^- に比べて SO_4^{2-} の方が高濃度である頻度が高い (図5.10)。

11) 神栖 pH: 年平均値5.46

EC: 年平均値54.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$

銚子と同様に Na^+ 、 Cl^- の濃度が高いが、 Mg^{2+} の濃度も高い。鹿島臨海工業地帯に近接しているため、年間を通じて SO_4^{2-} の濃度が、 NO_3^- の濃度を上回っている (図5.11)。

12) 小見川 pH: 年平均値5.30

EC: 年平均値46.17 $\mu\text{S}/\text{cm}$

高濃度時には、 Na^+ 、 Cl^- の濃度が高い。 NO_3^- に比べて SO_4^{2-} の濃度が高いのは、神栖や銚子と類似している (図5.12)。

13) 大栄町 pH: 年平均値5.32

EC: 年平均値35.15 $\mu\text{S}/\text{cm}$

5月から6月中旬にかけては、 Na^+ 、 Cl^- などの海塩起源のイオン濃度が低いこともあるが、イオン濃度は比較的安定して低い (図5.13)。

14) 栗源 pH: 年平均値5.82

EC: 年平均値49.13 $\mu\text{S}/\text{cm}$

4月から5月はじめまでに高濃度が観測されている。それ以後のイオン濃度は、ほとんど0.5meq/l以下であり、 NO_3^- は特に低濃度である (図5.14)。

15) 酒々井 pH: 年平均値5.31

EC: 年平均値47.94 $\mu\text{S}/\text{cm}$

年間を通じて NO_3^- の濃度が高い。また、 Ca^{2+} よりも NH_4^+ の方が高濃度である場合が多い (図5.15)。

16) 芝山 pH: 年平均値5.46

EC: 年平均値46.41 $\mu\text{S}/\text{cm}$

0.4meq/l以上の比較的高い濃度は、8月下旬から12月初めにかけての期間に出現している (図5.16)。

3.3.2 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比

低pH化に寄与する NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の実態を知るために、 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比 (以下N/S比と称する) の暖候期と寒候期のそれぞれの平均値分布図 (図6) を作成した。この図によると、暖候期に船橋、佐倉、大栄などで囲まれた地域は、N/S比0.7以上の高い値となり、特に、佐倉付近ではN/S比0.8を超えた。一方、千葉以南、および東部の地域ではN/S比0.5以下となり、東京湾沿岸の京葉工業地帯、および鹿島臨海工業地域に近い北東部の地域では0.4以下を記録した。

寒候期には、北西部以外に太平洋岸の地域にもN/S比0.7以上の地域が分布する。また、船橋付近には0.8以上の値が出現している。一方、N/S比0.5以下の値は、暖候期と同様に京葉工業地帯、および鹿島臨海工業地域に隣接した地域に分布する。

3.3.3 分率酸性度

千葉県北部地域における降水の酸性化に対して、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、すべて中和された場合が0を示す) を計算し、暖候期と寒候期の平均値分布を図7に示した。暖候期の分率酸性度0.1以下の値は、京葉工業地帯に

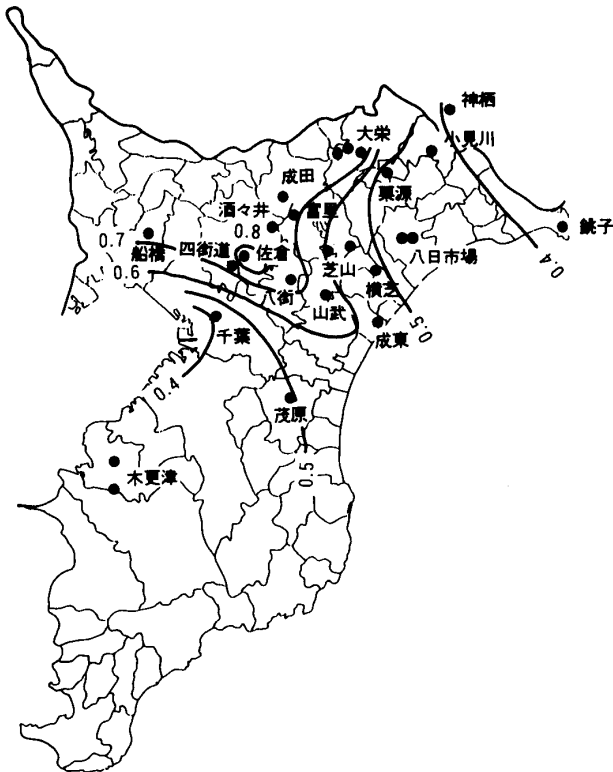


図6.1 1997年度暖侯期における
 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比平均値分布

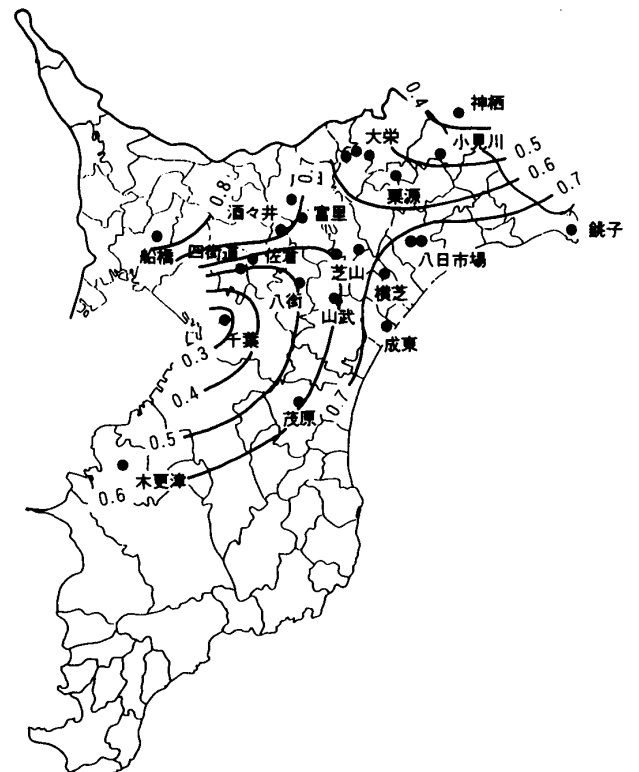


図6.2 1997年度寒侯期における
 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比平均値分布

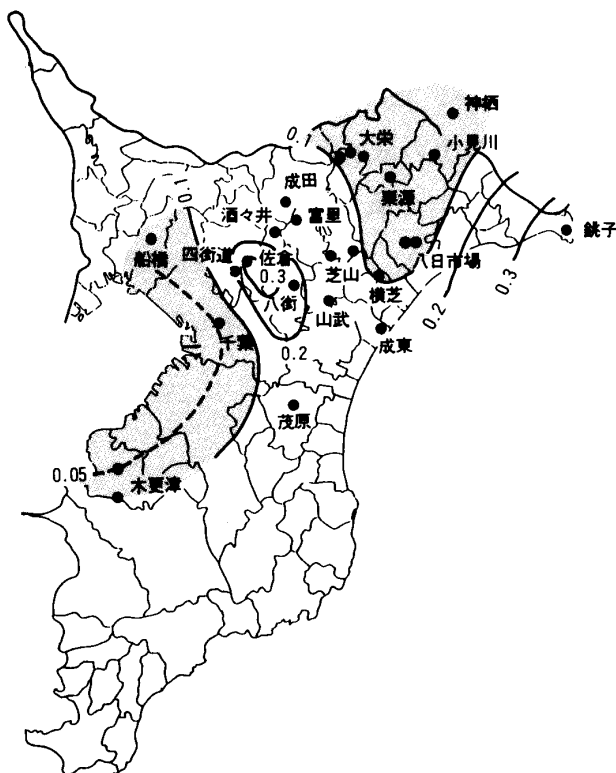


図7.1 1997年度暖侯期における分率酸性度の
平均値分布
アミ掛けの部分は、分率酸性度0.1以下の
領域を示す

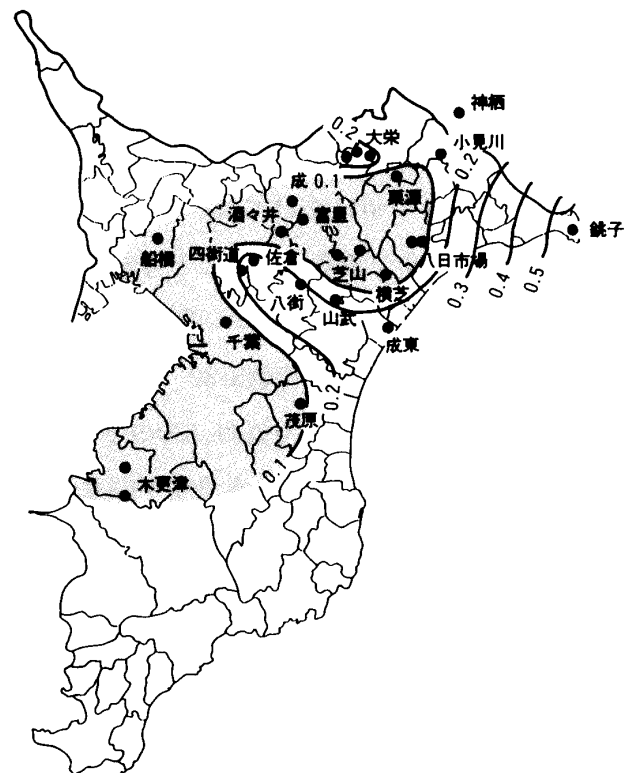


図7.2 1997年度寒侯期における分率酸性度の
平均値分布
アミ掛けの部分は、分率酸性度0.1以下の
領域を示す

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

沿った地域と、鹿島臨海工業地帯に近接した神栖から栗源・横芝に至る地域に分布する。また、0.2を超える値は、佐倉周辺および東部の地域に分布している。これらの分布は、1996年度と同様に暖候期の pH 分布と類似のパターンを示し、京葉工業地帯沿いの分率酸性度0.1以下の地域と pH 5.5以上の地域とは、良い対応を示している。

寒候期において分率酸性度0.1以下の値は、京葉工業地域および内陸部の酒々井・栗源から横芝にかけての地域に分布していて、後者はこれまでになかった分布域である。また、鹿島臨海工業地帯に近接した神栖・小見川の分率酸性度は、0.1をわずかに超えた。分率酸性度0.2以上の地域は、東部の銚子を中心とする地域から太平洋岸に延びて成東から佐倉に至る地域と北部の大栄付近に分布している。銚子付近の分率酸性度については、観測開始の1995年度寒候期以来、常に高い値が得られている。京葉工業地帯に近接した分率酸性度0.1以上の地域と pH 5.5以上の地域とは、暖候期と同様に良い対応を示している。

次に、pH と分率酸性度(A)との関係をさらに詳しく調べるために、図8を作成した。図8.1によれば、暖候期における両者間には高い負相関(相関係数-0.87、1996年度-0.72)が認められ、その関係は次式で示される。

$$\text{pH} = -2.42A + 5.65$$

この式によると、分率酸性度0.1の時には pH 5.41、同0.3の時には pH 4.92となり、図4の pH 分布と図7の分率酸性度分布との両者間の関係がより明確に理解できる。

寒候期の両者間の関係についても、図8.2に示すような高い負相関(相関係数-0.84)が得られ、その関係は次式で示される。

$$\text{pH} = -2.07A + 5.85$$

1995年度の寒候期には、1997年度の寒候期と同様に高い負相関(相関係数-0.83)が得られたが、1996年度の寒候期には低い相関(相関係数-0.20)にとどまった。その原因については、今後の解析に待ちたい。

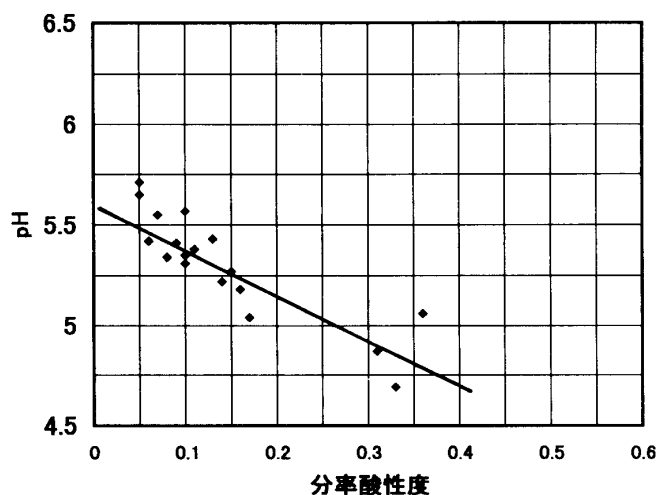


図8.1 1997年度暖候期におけるpHと分率酸性度 $([\text{H}^+]/([\text{HSS}-\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]))$ との関係

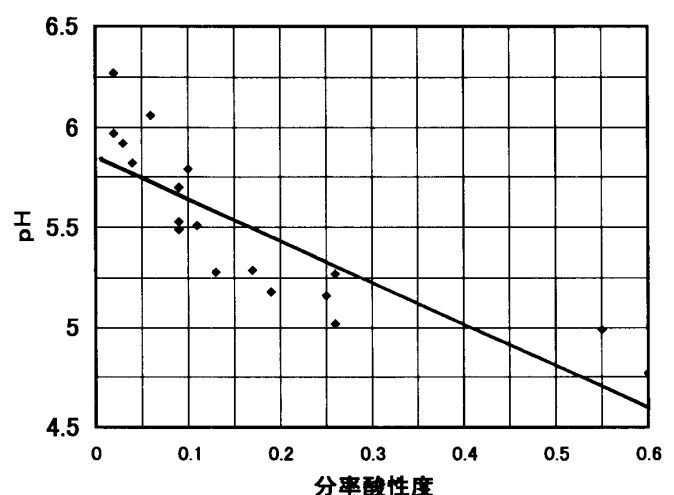


図8.2 1997年度寒候期におけるpHと分率酸性度 $([\text{H}^+]/([\text{HSS}-\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]))$ との関係

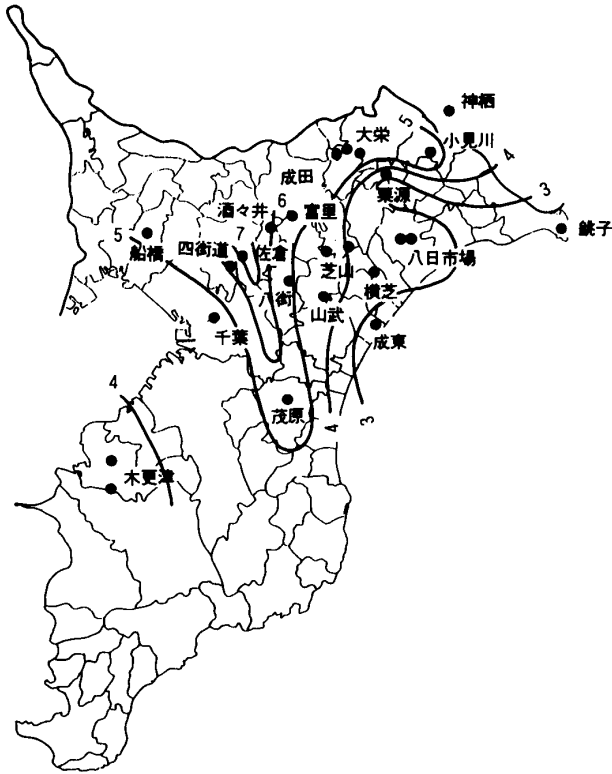


図9.1 1997年度暖候期における
 $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 濃度比平均値分布

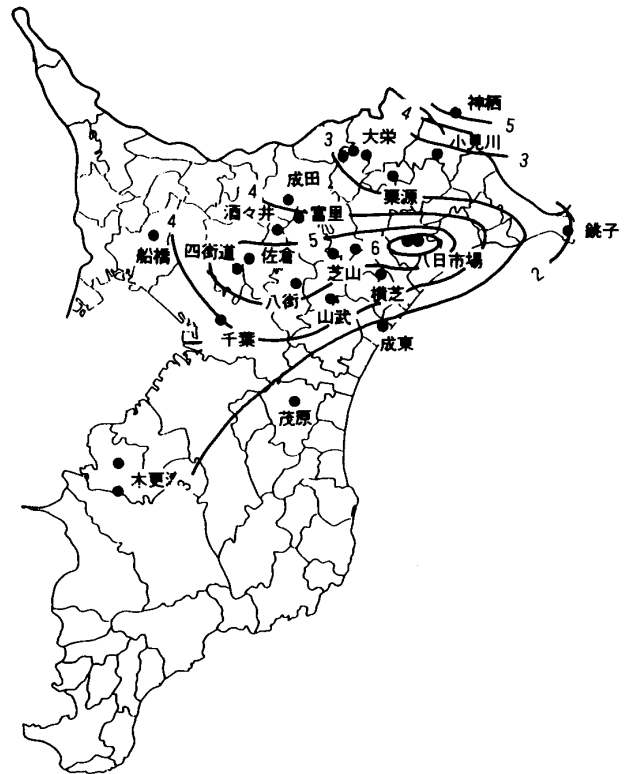


図9.2 1997年度寒候期における
 $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 濃度比平均値分布

3.3.4 $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 当量比

千葉県北部地域における NH_4^+ と nss-Ca^{2+} の酸の中和への関与の状況を知るために、 $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 当量比（以後 N/C 比と称する）の分布図（図 9）を作成した。この図によると、暖候期の N/C 比は、全体的には西方で高く、東方に向かって減少する傾向を示している。この傾向は、1996年度の暖候期・寒候期と類似するものである。ただし今回は、佐倉付近に最大値が認められる点が、前年度と異なる。

一方、寒候期には、八日市場付近に N/C 比 6 の極大値が出現した。ここから西方に四街道付近まで延びるベルト状の地域に N/C 比 5 以上の値が分布し、その周辺に向かって値は減少していく。ただし神栖付近には、N/C 比 5 が分布する。

以上のように、1997年度の観測からも千葉県北部地域における酸の中和に関しては、 nss-Ca^{2+} よりも NH_4^+ の方が大きく関与していることが明らかになった。ただし、その分布パターンには 1996年度と大きな違いがあるため、今後はその原因についても解明していきたいと考えている。

4. まとめ

1997年度に千葉県北部地域の23地点において、一降水毎の酸性雨観測を実施した。その結果から得られたおもな知見は、次の通りである。

1. 1997年度暖候期における pH 平均値分布図においては、佐倉付近に pH 5.0以下の値が分布した。また寒候期における pH 平均値分布図においては、佐倉および銚子付近に pH

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(4)

5.0以下の値が分布した。

2. 千葉県北部地域の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比

(N/S 比)は、暖候期・寒候期ともに西部に0.7以上の高い値が分布するが、寒候期には太平洋岸の地域にも0.7以上の地域が見られた。

一方、京葉工業地帯、および鹿島臨海工業地域に近い北東部の地域では、0.4以下の低い値が出現した。

3. 暖候期・寒候期ともに pH 分布と分率酸性度 ($[\text{H}^+]/([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$) 分布とは非常に良い相関を示す。暖候期の pH と分率酸性度(A)との関係は、次式で示される。

$$\text{pH} = -2.42A + 5.65 \quad r = -0.87$$

また、寒候期の pH と分率酸性度(A)との関係は、次式で示される。

$$\text{pH} = -2.07A + 5.85 \quad r = -0.84$$

4. 千葉県北部地域における酸の中和に関しては、 nss-Ca^{2+} よりも NH_4^+ の方が2～7倍大きく寄与している。その度合いは、暖候期には東部よりも西部で、寒候期には内陸部で大きかった。

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.
- 中村圭三 (1997) : 千葉県北部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- *環境情報研究*, No.5, 23~41.
- 中村圭三 (1998) : 千葉県北部における酸性雨の地域的特性について(3) -1996年度観測結果- *環境情報研究*, No.6, 25~51.

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。

ABSTRACT

Regional Characteristics of Acid Rain in the Northern Part of Chiba Prefecture : Part 4

Results of observations from April 1997 to March 1998

Keizo NAKAMURA

In order to clarify the regional characteristics of acid rain in Chiba Prefecture, the data from precipitation obtained during the period from April 1997 to March 1998 with the aid of 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) In the pH mean value distribution diagram in the warm period in fiscal 1997, the value of pH5.0 or less was distributed near Sakura. And, the value of pH5.0 or less was distributed near Sakura and Choshi in pH mean value distribution diagram in the cooling season.
- 2) The value over 0.7 which is high in the west in both the warm period and the cooling season is distributed on $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ ratio (N/S ratio) of the Northern Region in Chiba Prefecture. There is otherwise a region over N/S ratio of 0.7 in the Pacific coast in the cooling season. In the meantime, the low value appeared in the region which was close to the Keiyo industrial area and Kashima maritime industrial district.
- 3) The pH distribution and fractional acidity ($[\text{H}^+] / ([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$) distribution in the warm period show a very good correlation. The relationship between pH and fractional acidity (A) in the warm period is shown in the following equation.
$$\text{pH} = -2.42A + 5.65 \quad r = -0.87$$
And, the relationship between pH and fractional acidity (A) in the cooling season is shown in the following equation.
$$\text{pH} = -2.07A + 5.85 \quad r = -0.84$$
- 4) In the neutralization of the acid of the Northern Region in Chiba Prefecture, NH_4^+ also greatly contributes more to the nss-Ca^{2+} approach 2~7 times. In the warm period, the degree is bigger in the east than in the west. It is an inland in the cooling season, and is large.