

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

—2003年度 観測結果—

中村 圭三 ・ 狩野 真規

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域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、佐倉市に位置する敬愛大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, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004)。今回は、2003年度の観測結果について報告する。

2. 観測方法

千葉県内12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、pHはメトラー製pHメーター(MP-230)、ECは東亜電波工業製電気伝導度計(CM-60S)で測定した。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^+ , Mg^{2+} , Ca^{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。

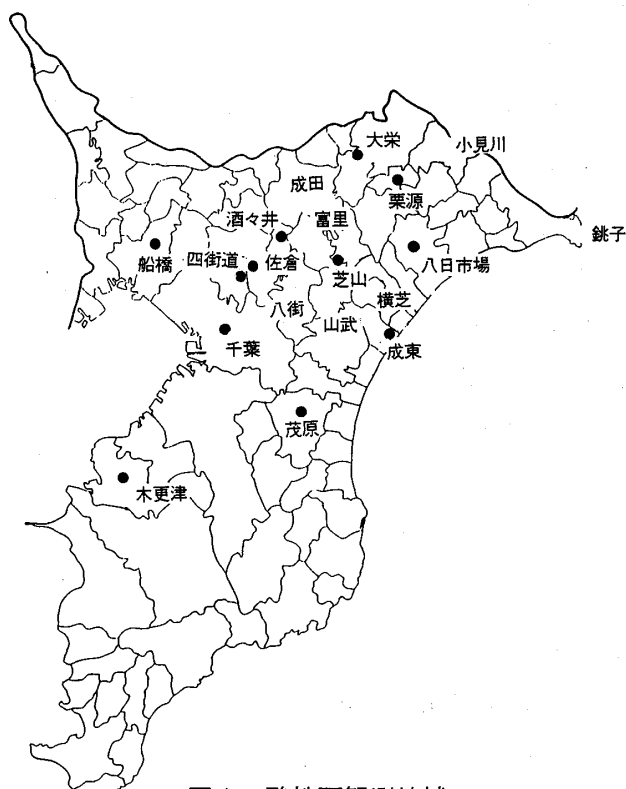


図1 酸性雨観測地域
●: 観測地点

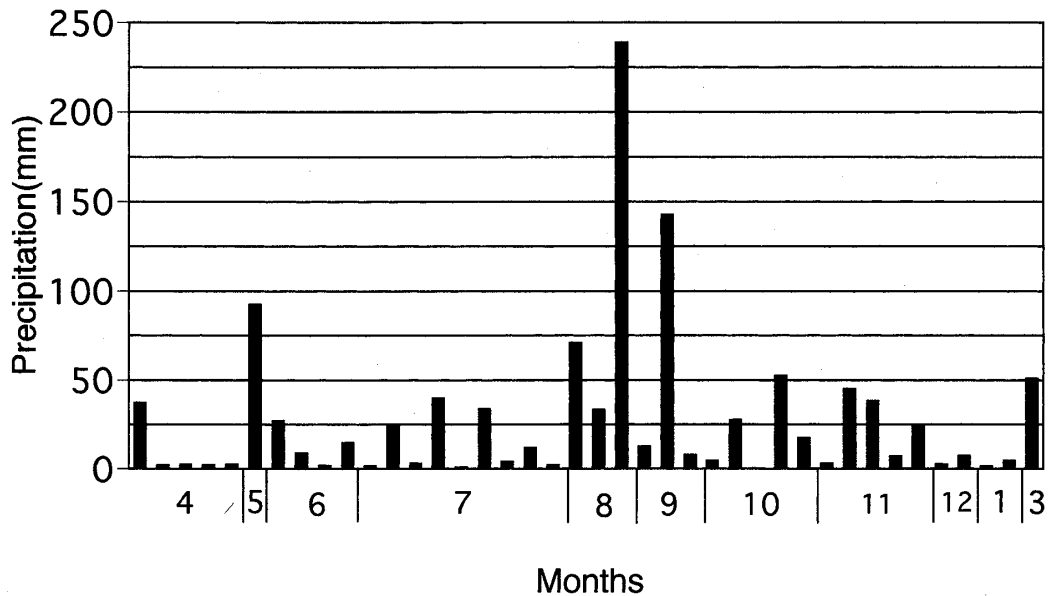


図2 2003年度の佐倉における降水量の時間的推移

3.酸性雨の観測結果

3.1 気象概況

2003年4月から2004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、春期の平年並みの気温、夏期の低温・多雨・寡照、秋期の平年並みの気温および冬期の高温・少雨・多照などがあげられる。図2に、2003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100mmを超える観測事例は2003年度には2例あった。1例目は8月中旬に日本の南岸に停滞した前線によってもたらされた239mm、2例目は9月20日から22日にかけて通過した台風15号によってもたらされた142.5mmであった。

3.2 pH

3.2.1 pHの時間的推移

2003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。その加重平均値はpH4.57で、2002年度 (pH4.47)、

2001年度 (pH4.46) と比べておおよそ0.1ほど高かった。一般に酸性雨といわれるpH5.6以下の降水の占める割合は95.0%であった。これは2001年度の100%よりは低いが、2002年度の92.9%、2000年度の88.1%、1999年度の83.8%と比較して高い値を示している。また、pH4.0以下の強い酸性雨は暖候期に8回観測された。この回数は、1994年度に観測を開始して以来の最高記録であった2000年度、2001年度、2002年度の10回よりは若干少ないものの、それに順ずる回数であった。

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)および寒候期(10-3月)の加重平均値について、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、芝山・山武付近にpH5.0を超える値が分布し、その周辺の栗源・成東を含む地域がpH4.75以上の領域となっている。一方、寒候期のpH値は、北部の大栄付近にpH5.0が出現しているが、酒々

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

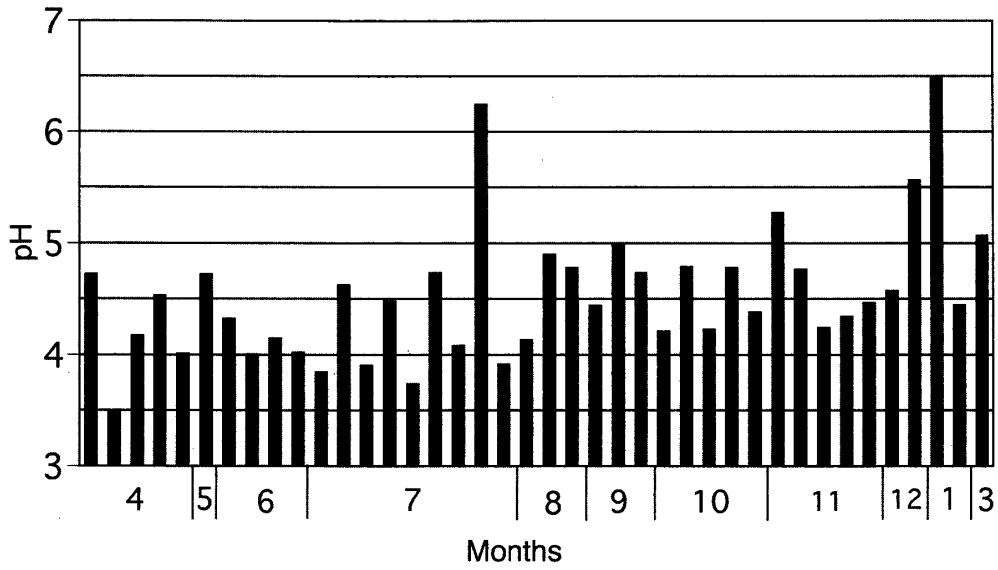


図3 2003年度の佐倉における降水のpHの時間的推移

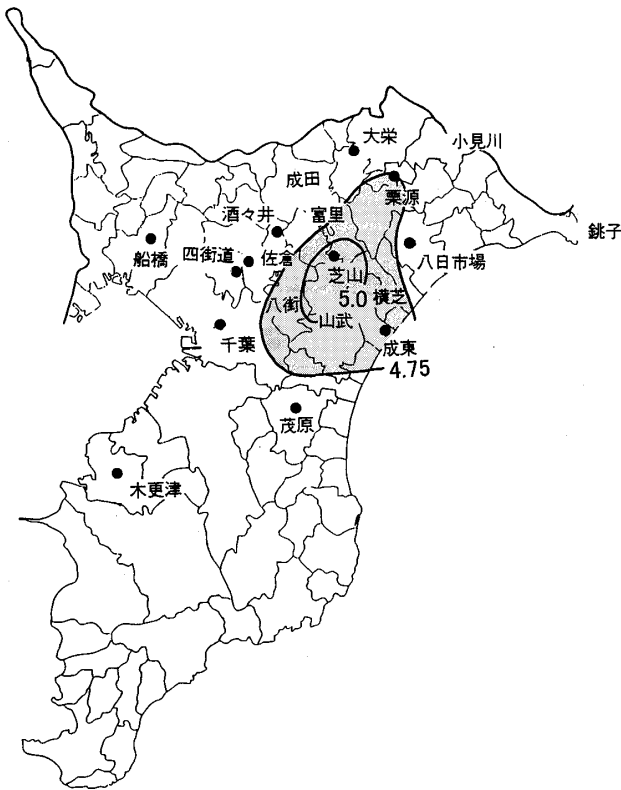


図4.1 2003年度暖侯期における降水のpH平均値分布
アミ掛けの部分は、pH4.75以上の領域を示す

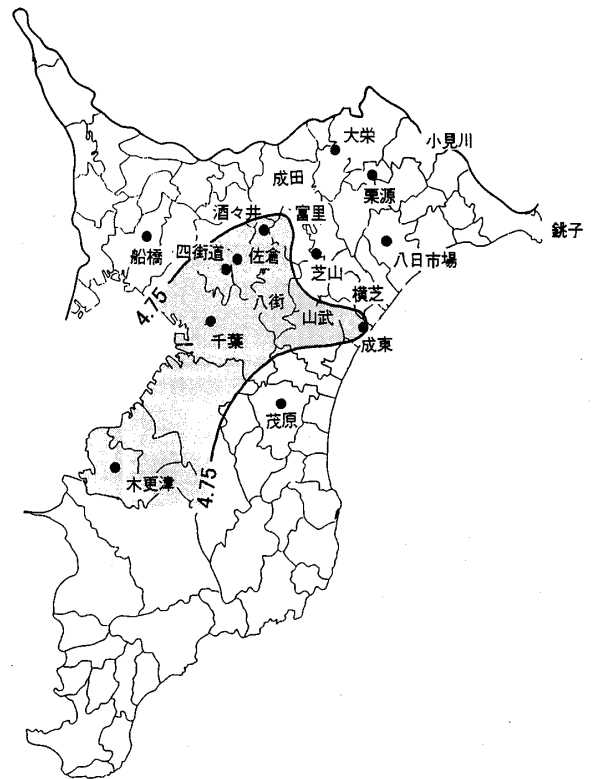


図4.2 2003年度寒侯期における降水のpH平均値分布
アミ掛けの部分は、pH4.75以下の領域を示す

井・成東から木更津にかけての中央部から南西部に至る地域には、pH4.75以下の値が分布する。これらの暖候期、寒候期におけるpHの値は、すべてpH4.5～5.0の範囲にあり、2000年度・2001年度・2002年度と同様に、地域全体として例年よりも低pH化していることが認められる。

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、酸性雨の年間を通じた時間的推移を知るために、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 4.57
EC：年平均値52.7 μ S/cm

暖候期では、4月および7月に0.6meq/lを超えるイオン濃度が出現し、0.3meq/lを超える値が多くを占めた。一方、5・6月、および8・9月には、全て0.3meq/l以下の値を示した。また寒候期では、11月から1月に0.3meq/lを超える値が出現した (図5.1)。

2) 四街道 pH：年平均値 4.60
EC：年平均値36.1 μ S/cm

3月の初めには1 meq/lを超える高濃度が出現した。これは、2mmの降水によってもたらされpH6.35であった。8月初めから12月初めにかけては0.3meq/l以下の状況が続いた。この間には、100mmを超える降水が3回あり、平均降水量は51mmであった (図5.2)。

3) 船橋 pH：年平均値 4.69
EC：年平均値35.68 μ S/cm

イオン濃度は、6月末に0.9meq/lを超えた。寒候期よりも暖候期の方が高濃度で、0.3meq/lを超える値も多く見られる。一方寒候期には、1月に

0.3meq/lを超える値が見られたが、それ以外は0.3meq/l以内であった。(図5.3)。

4) 千葉 pH：年平均値 4.68
EC：年平均値36.44 μ S/cm

寒候期よりも暖候期の方が高濃度で、0.3meq/lを超える値が5月から8月にかけて数回見られる。8月末から10月初旬にかけては0.1meq/l以下の極めて低濃度な値が連続して出現している。寒候期には、3月に0.9meq/lを超える高濃度が見られた以外は、0.3meq/l以下の濃度であった。例年と同様に、年間を通じてNO₃⁻よりもSO₄²⁻の方が高濃度である傾向が認められる (図5.4)。

5) 木更津 pH：年平均値 4.56
EC：年平均値45.58 μ S/cm

0.6meq/lを超える値は、5月・8月・1月・2月に出現した。NO₃⁻に対するSO₄²⁻の割合は、千葉同様に高い値を示す (図5.5)。

6) 茂原 pH：年平均値 4.76
EC：年平均値36.84 μ S/cm

イオン濃度は、全て0.5meq/l以下で、月による変動は少ない。前年同様、年間を通じてNO₃⁻よりもSO₄²⁻の方が高濃度である傾向が認められる (図5.6)。

7) 成東 pH：年平均値 4.78
EC：年平均値34.99 μ S/cm

年間を通じてみると、8月初め頃までの期間には、相対的に高い0.3meq/l以上の濃度が散見されるが、その後1月頃までは、ほぼ0.3meq/l以下で推移している。太平洋沿岸に位置するため、海塩起源のNa⁺、Cl⁻などが高濃度を示す (図5.7)。

8) 八日市場 pH：年平均値 4.75
EC：年平均値38.39 μ S/cm

4月末には、1 meq/lを超える高濃度が出現して

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

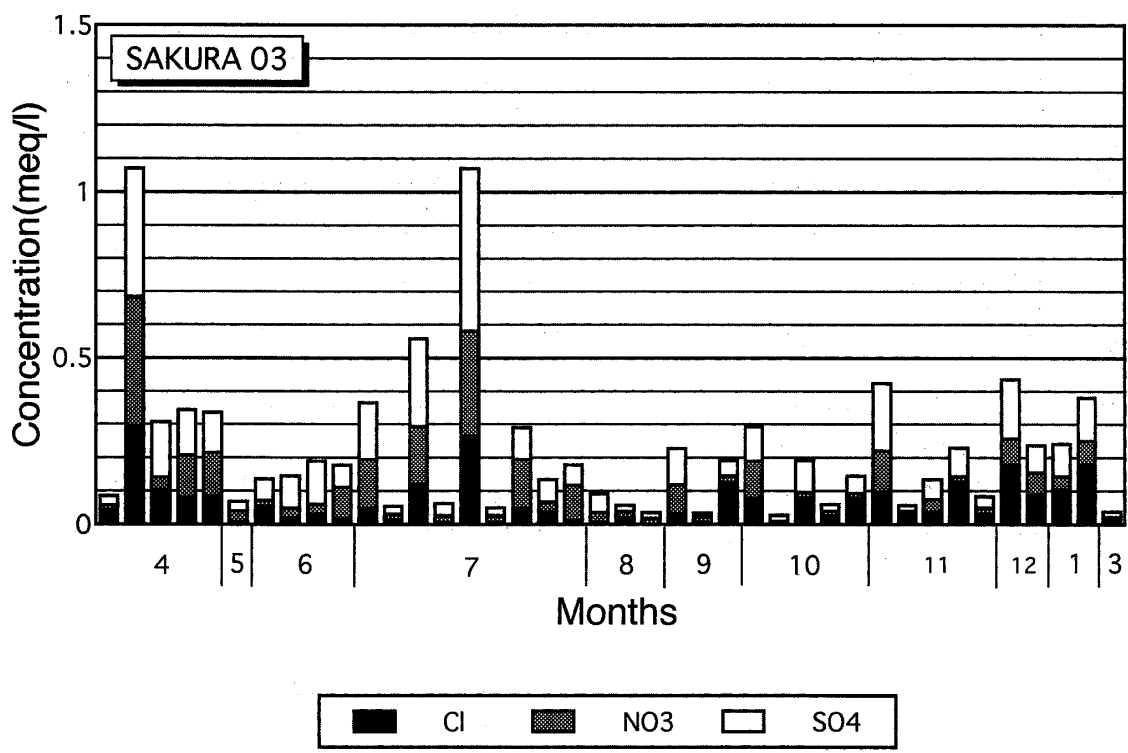
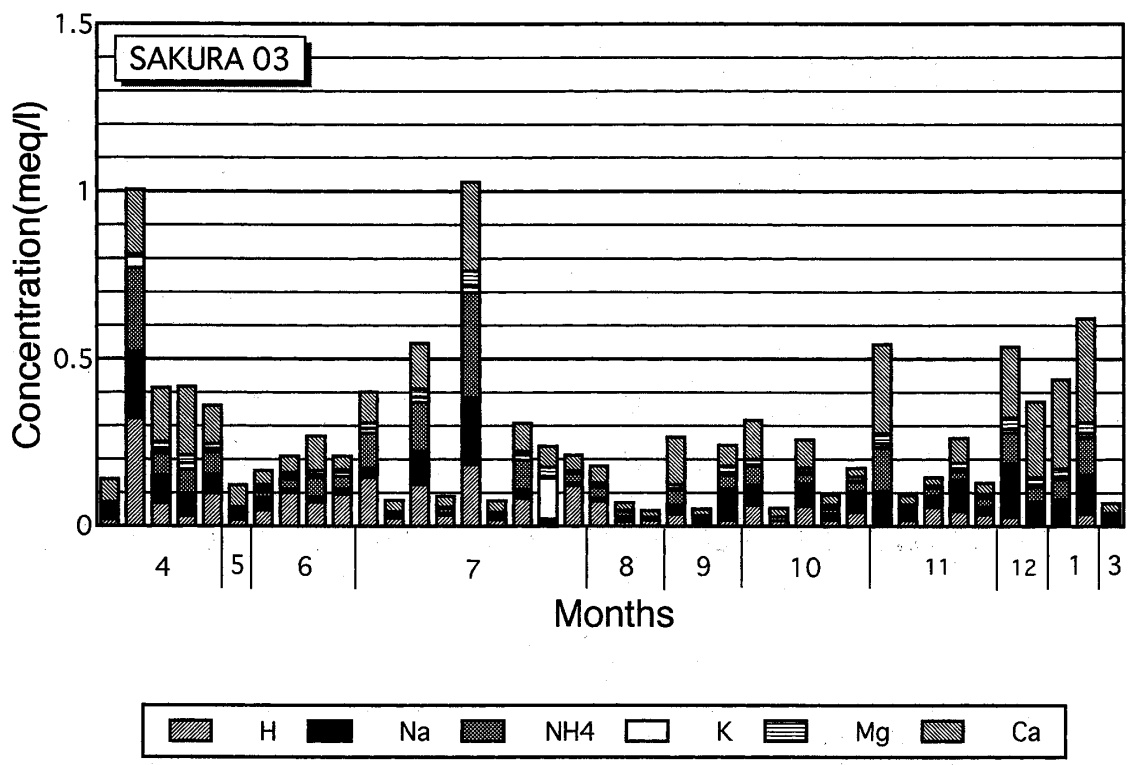


図5.1 2003年度の佐倉における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

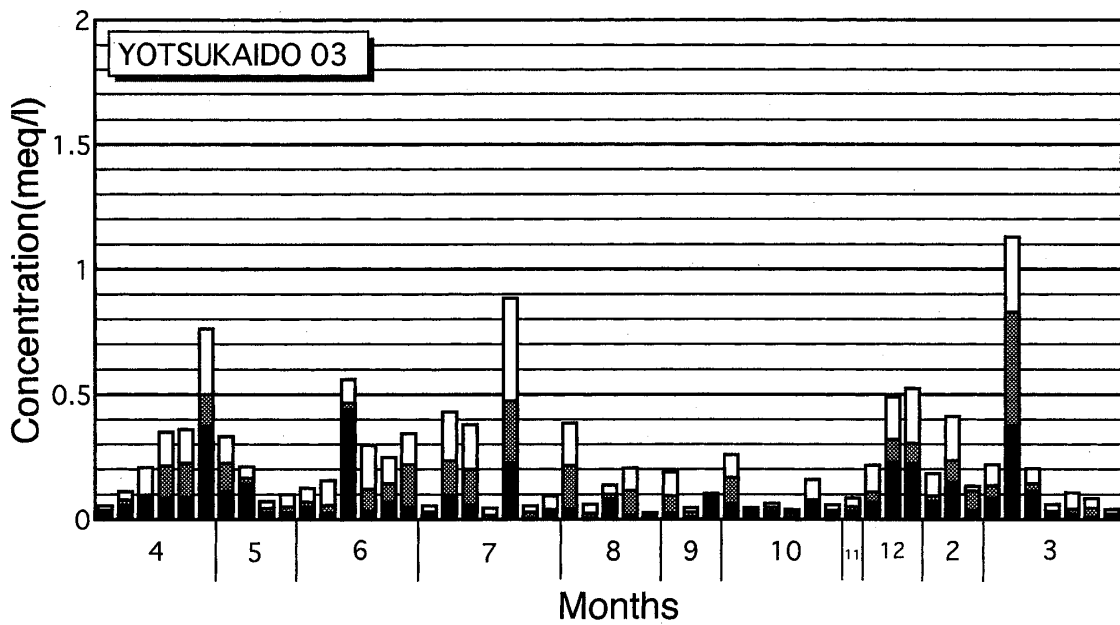
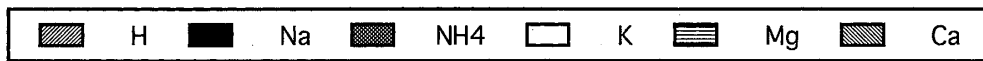
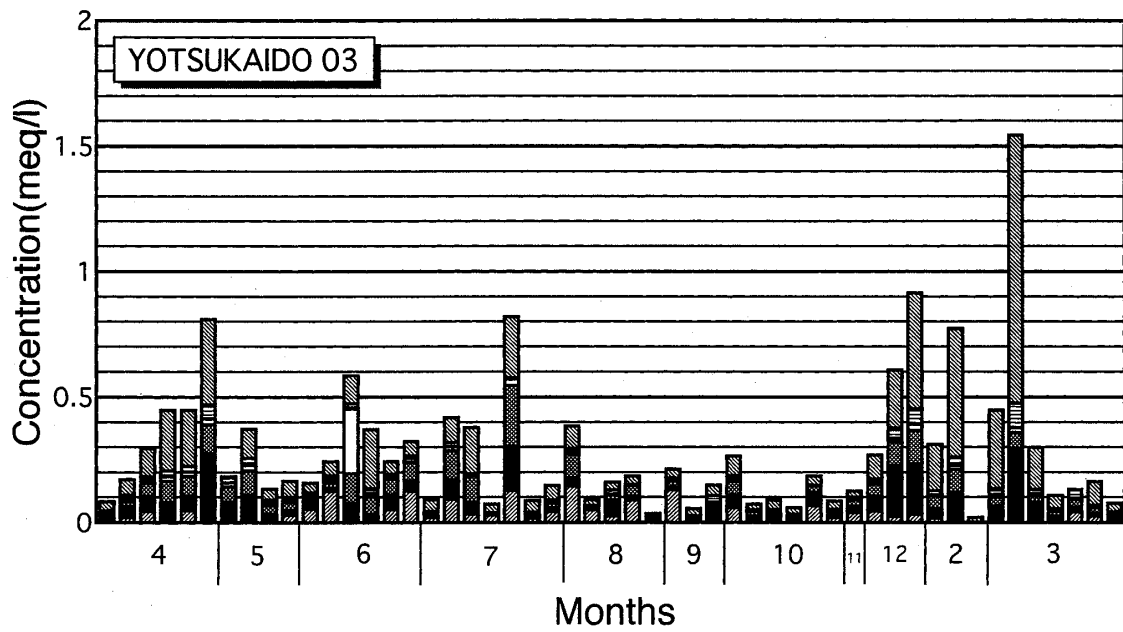


図 5.2 2003年度の四街道における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

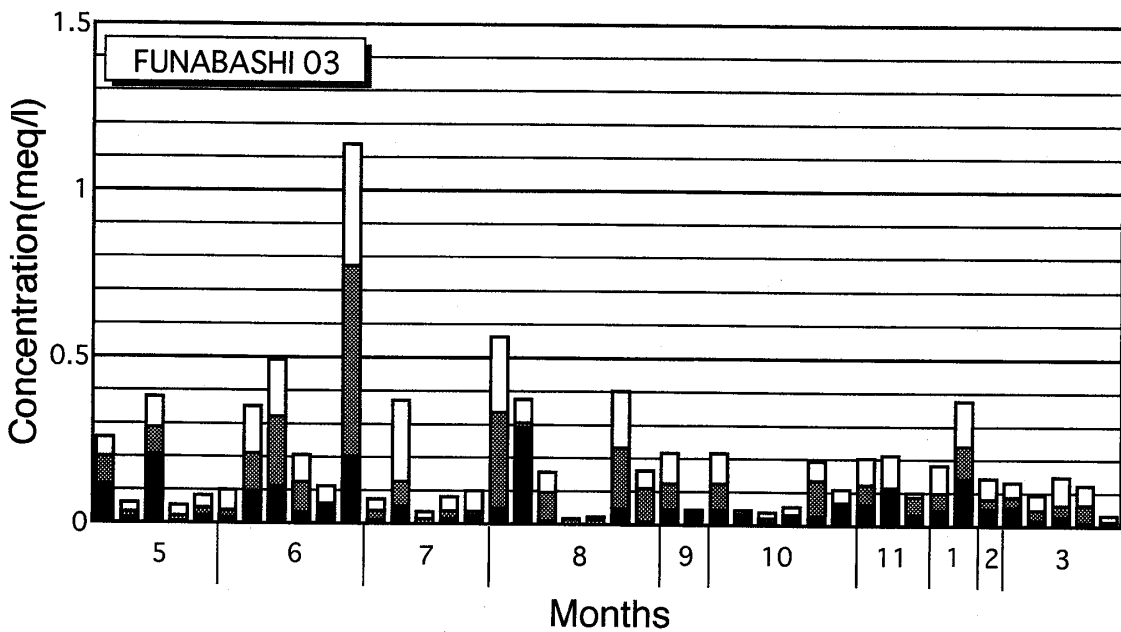
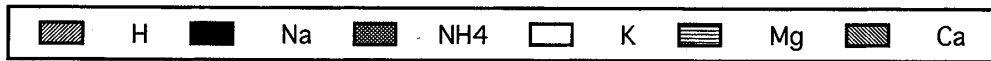
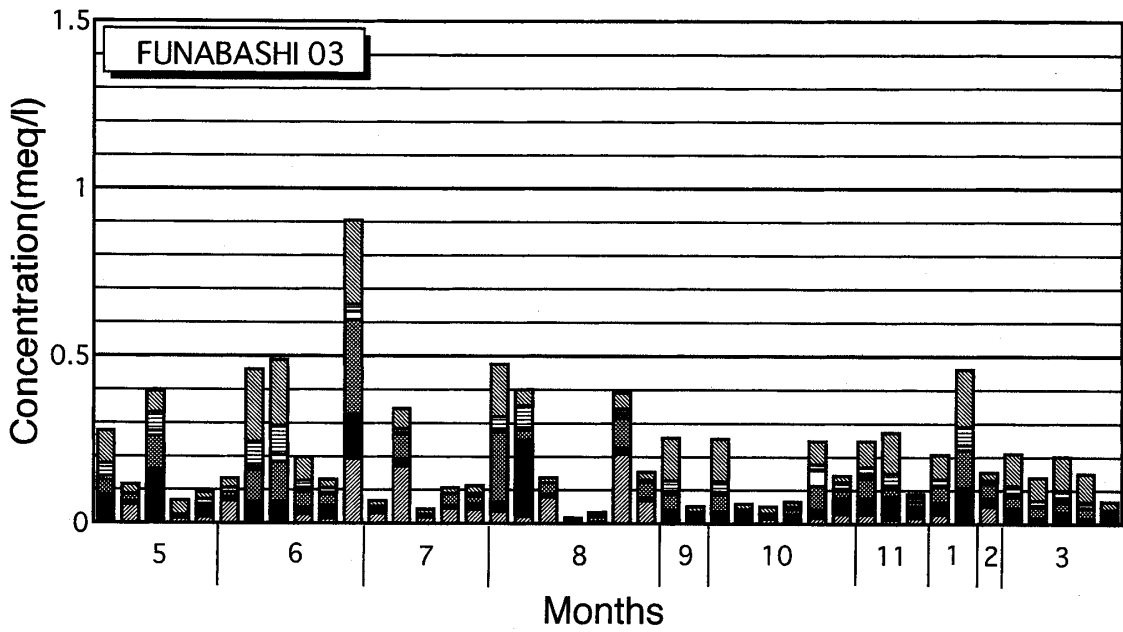


図5.3 2003年度の船橋における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

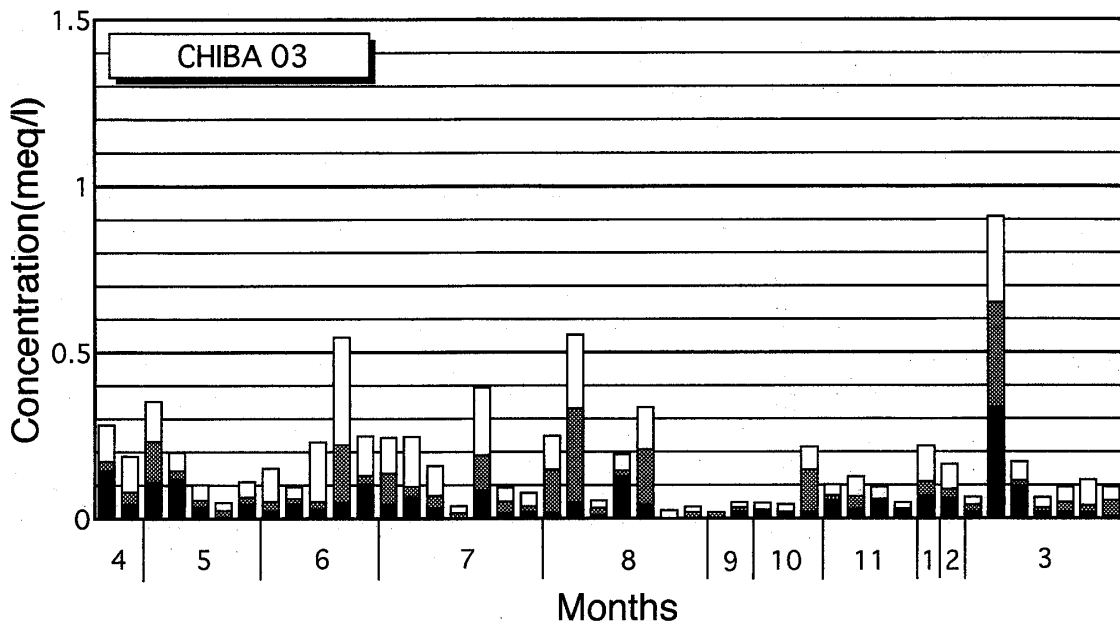
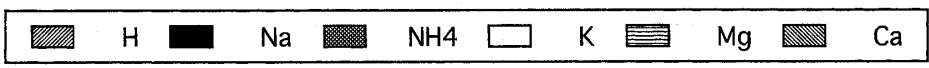
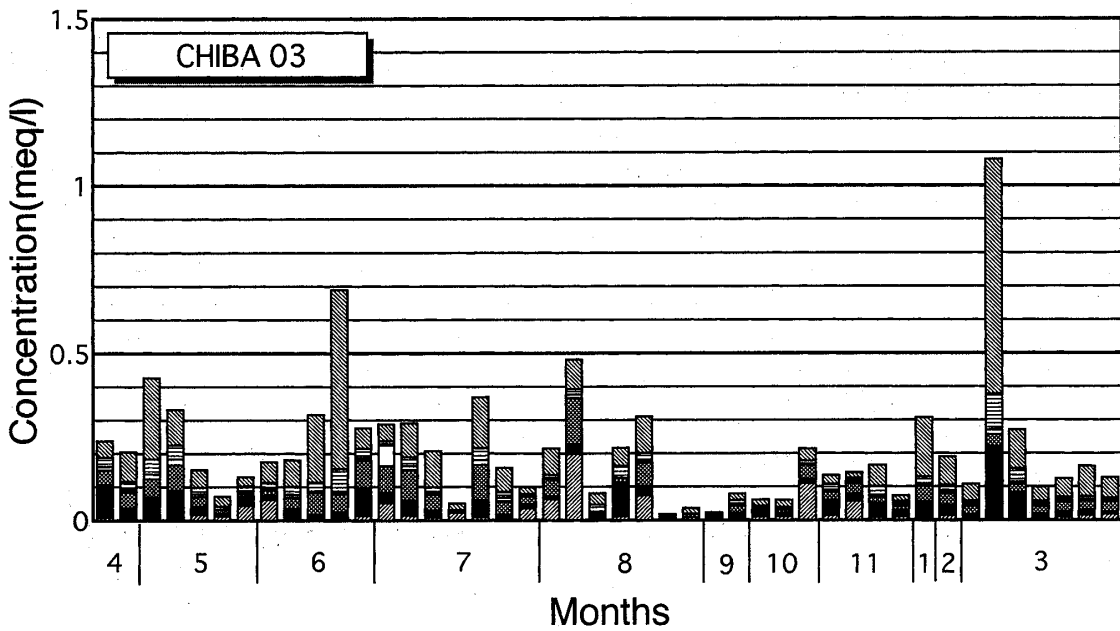


図 5.4 2003年度の千葉における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

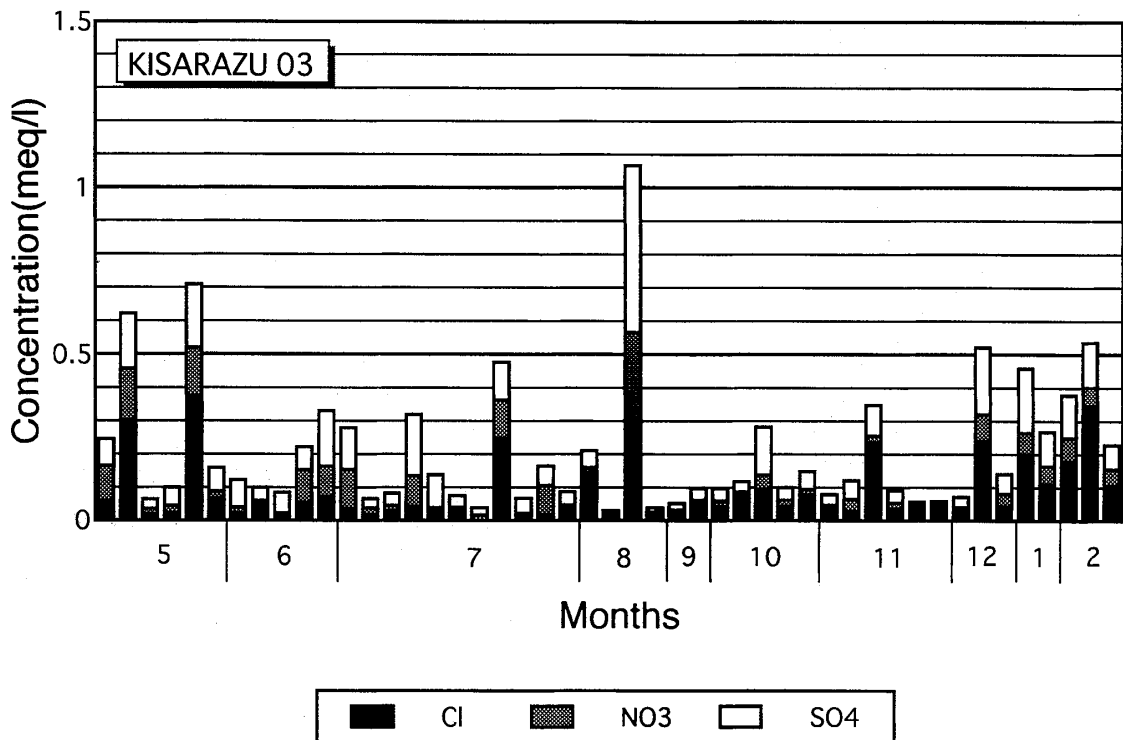
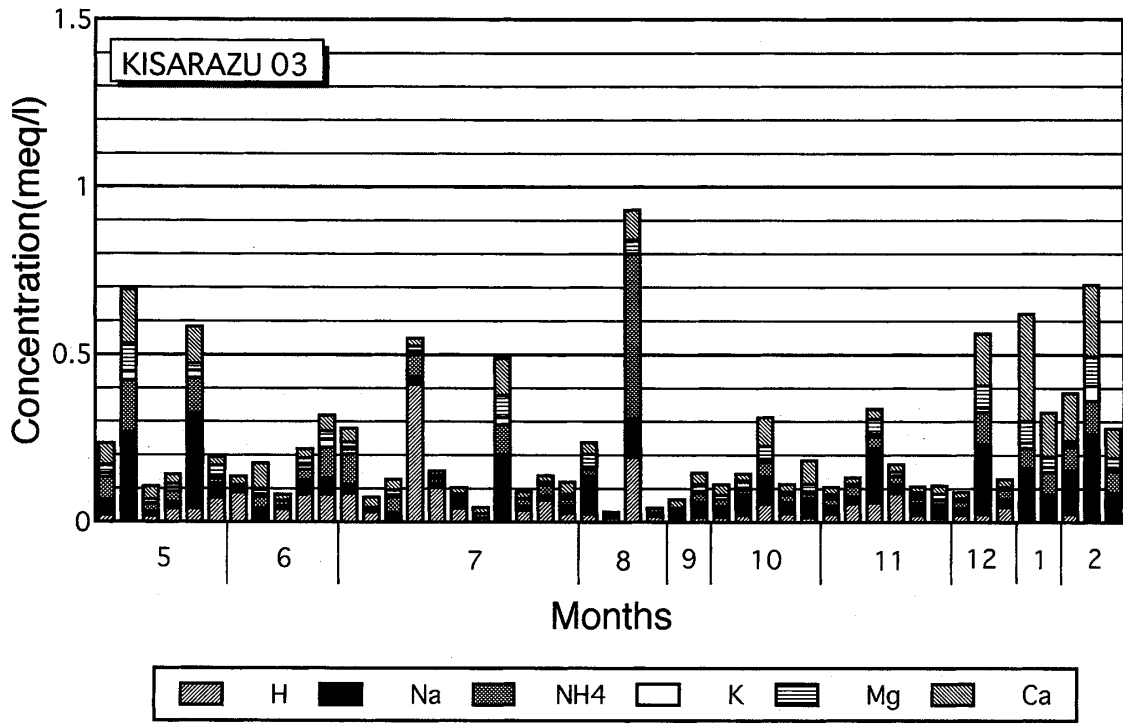


図 5.5 2003年度の木更津における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

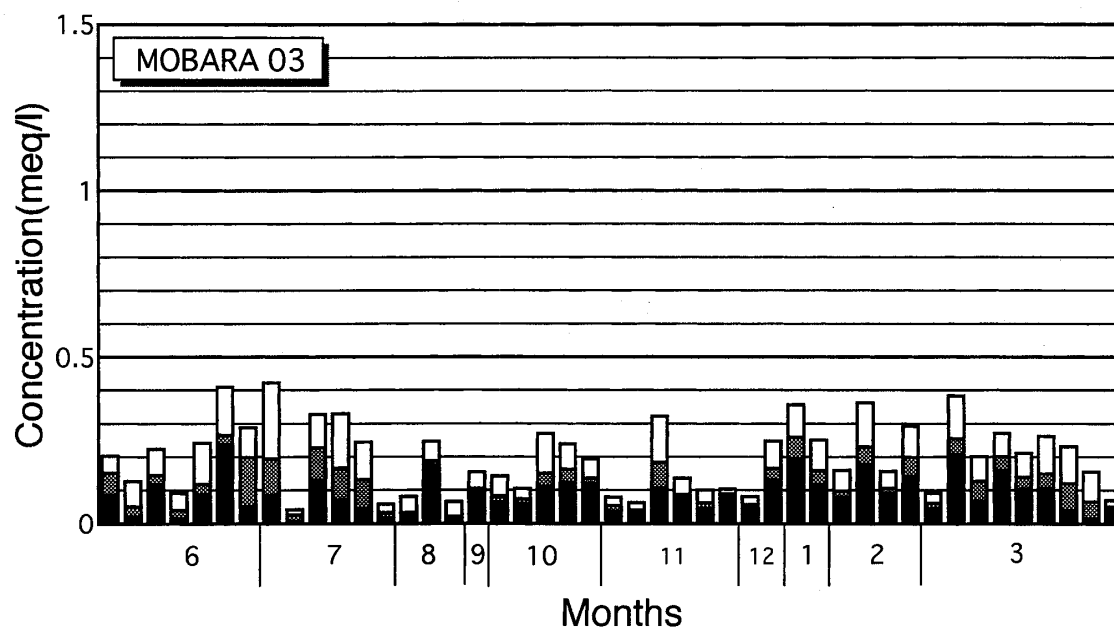
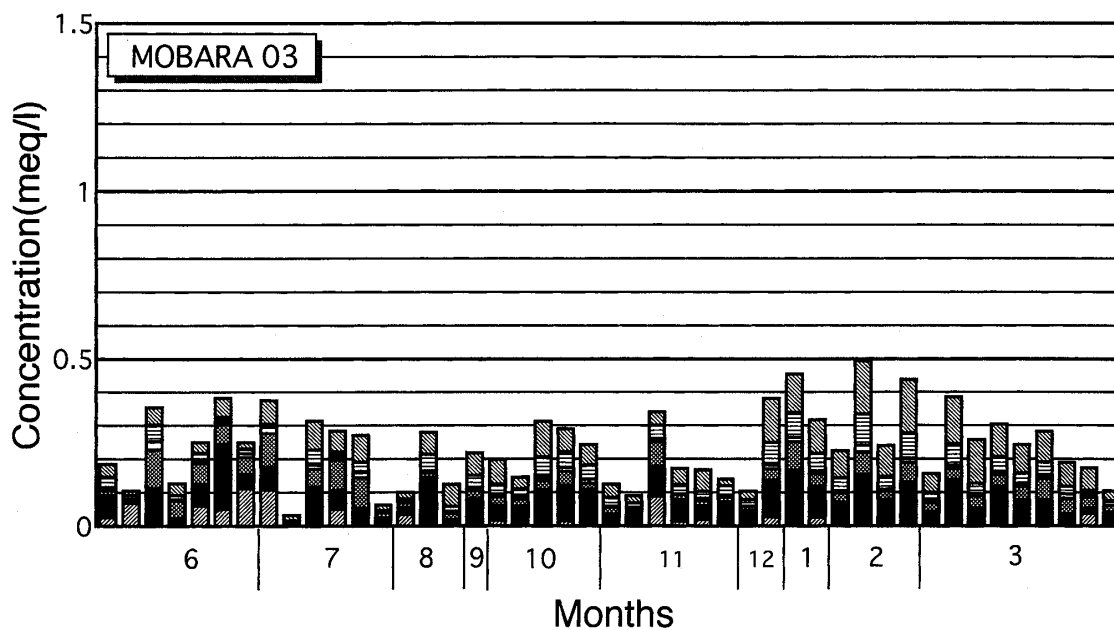


図 5.6 2003年度の茂原における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

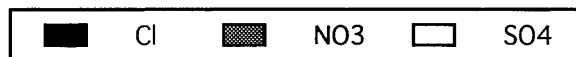
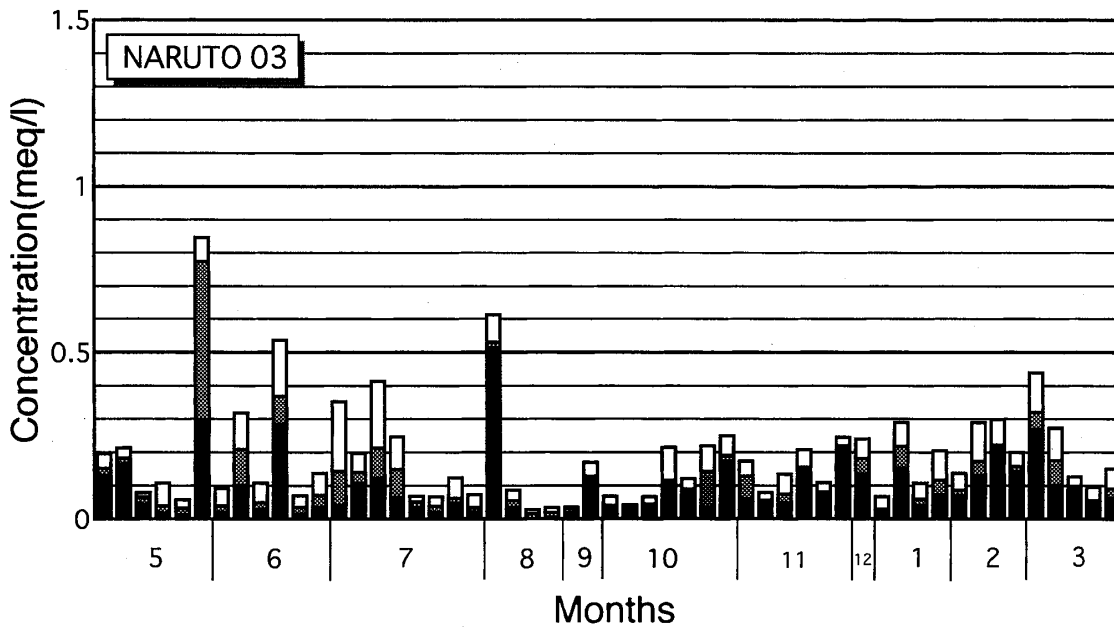
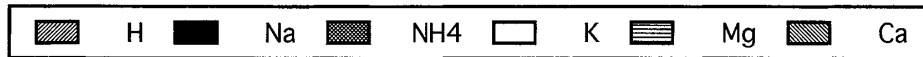
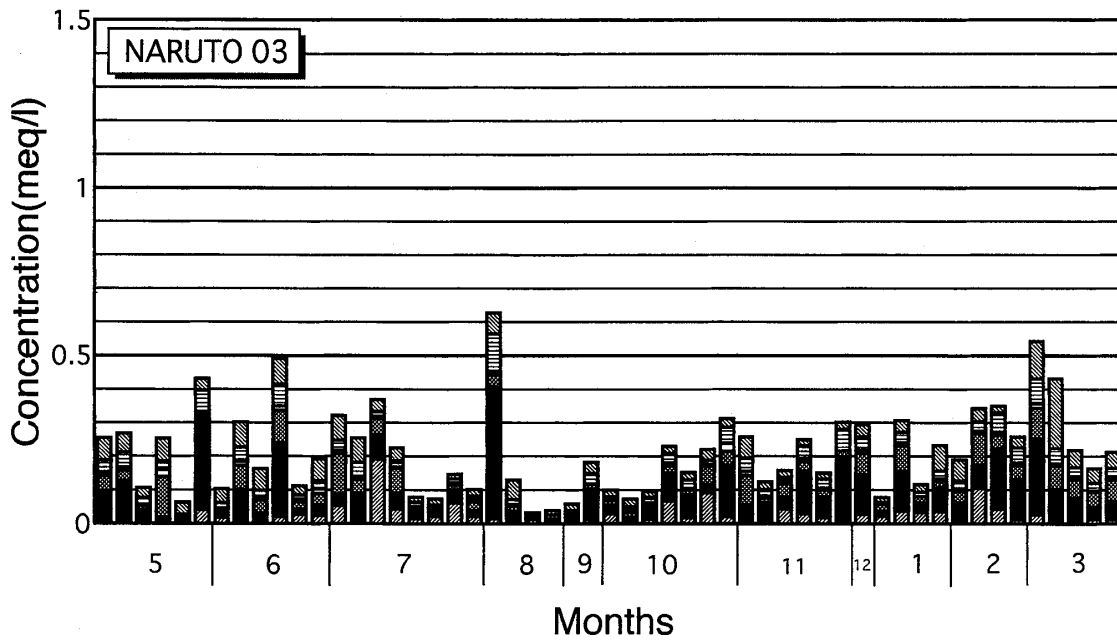


図5.7 2003年度の成東における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

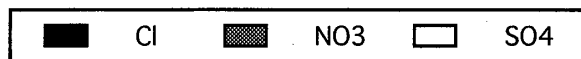
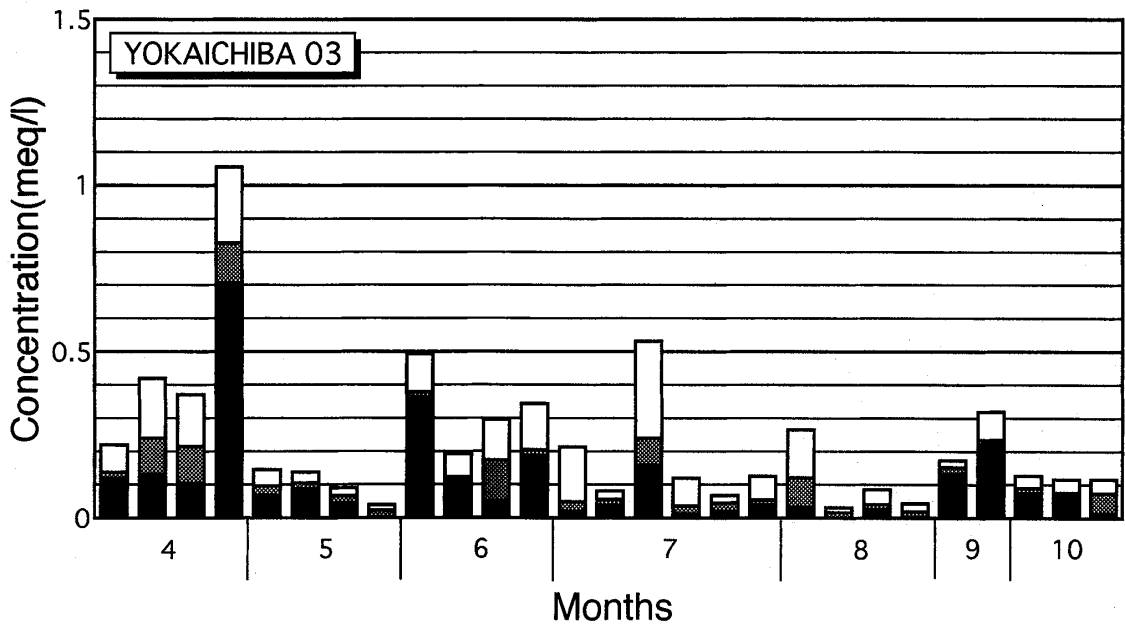
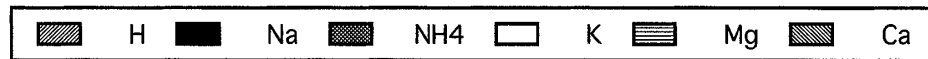
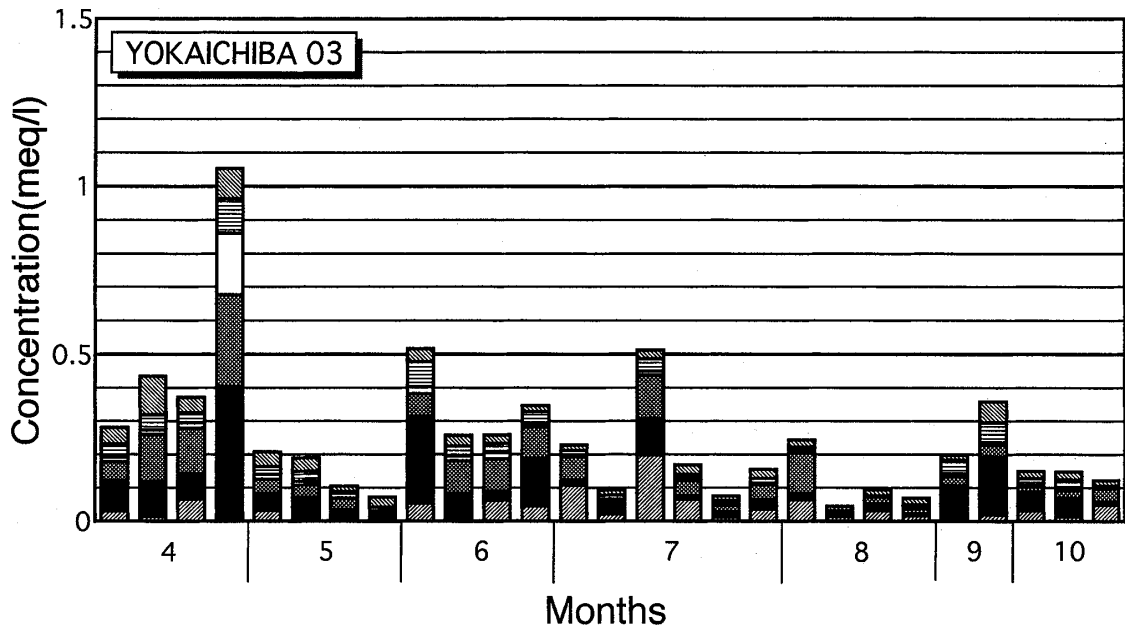


図5.8 2003年度の八日市場における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

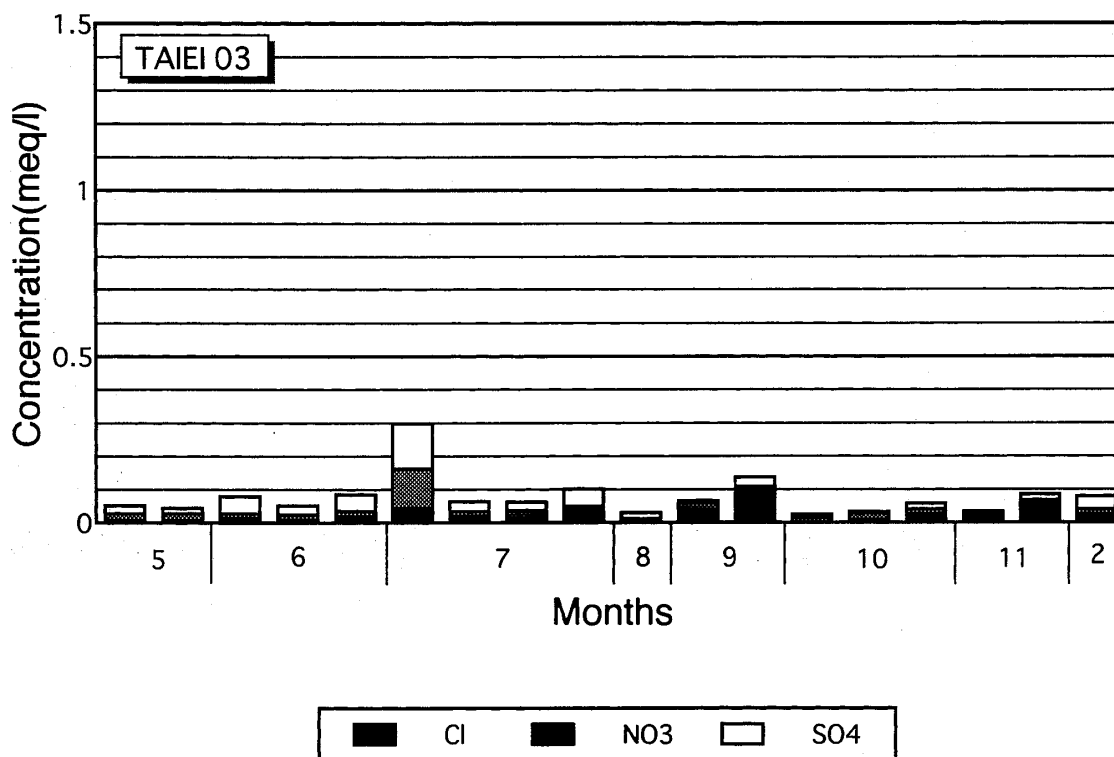
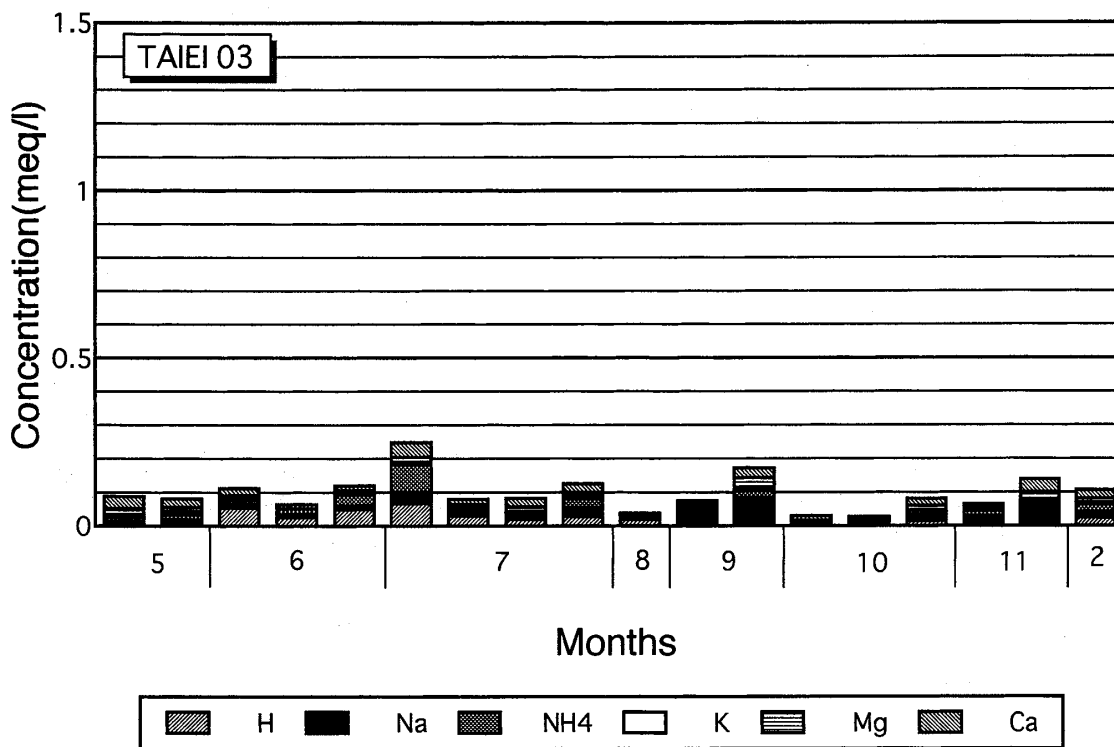


図 5.9 2003年度の大栄町における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

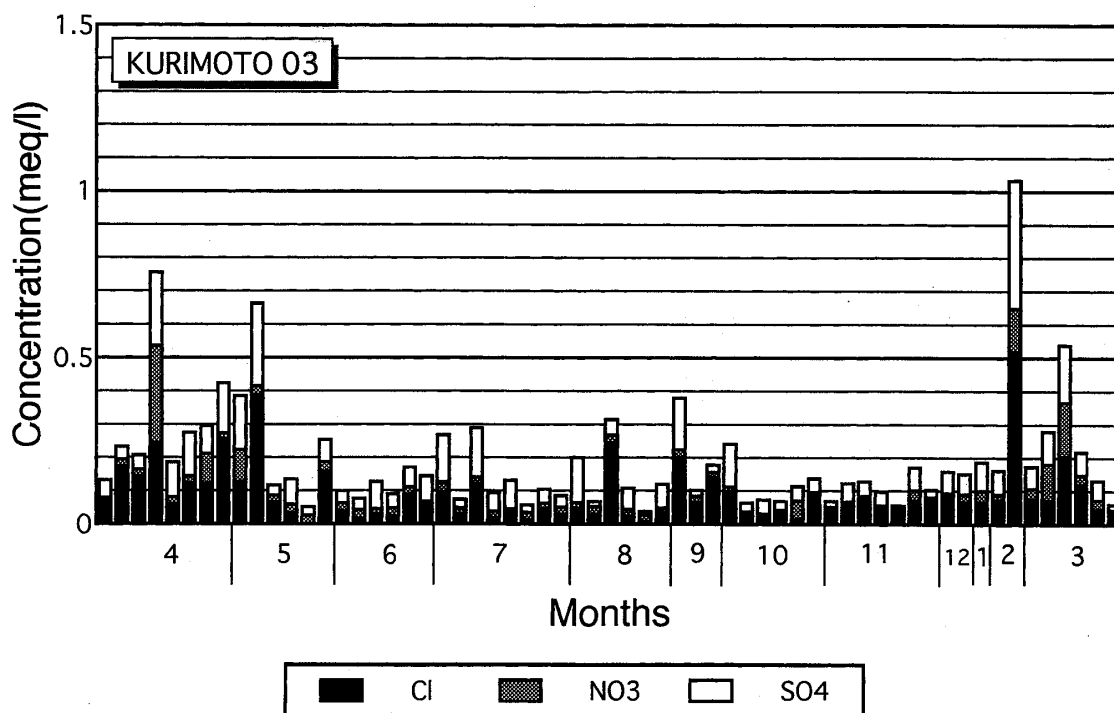
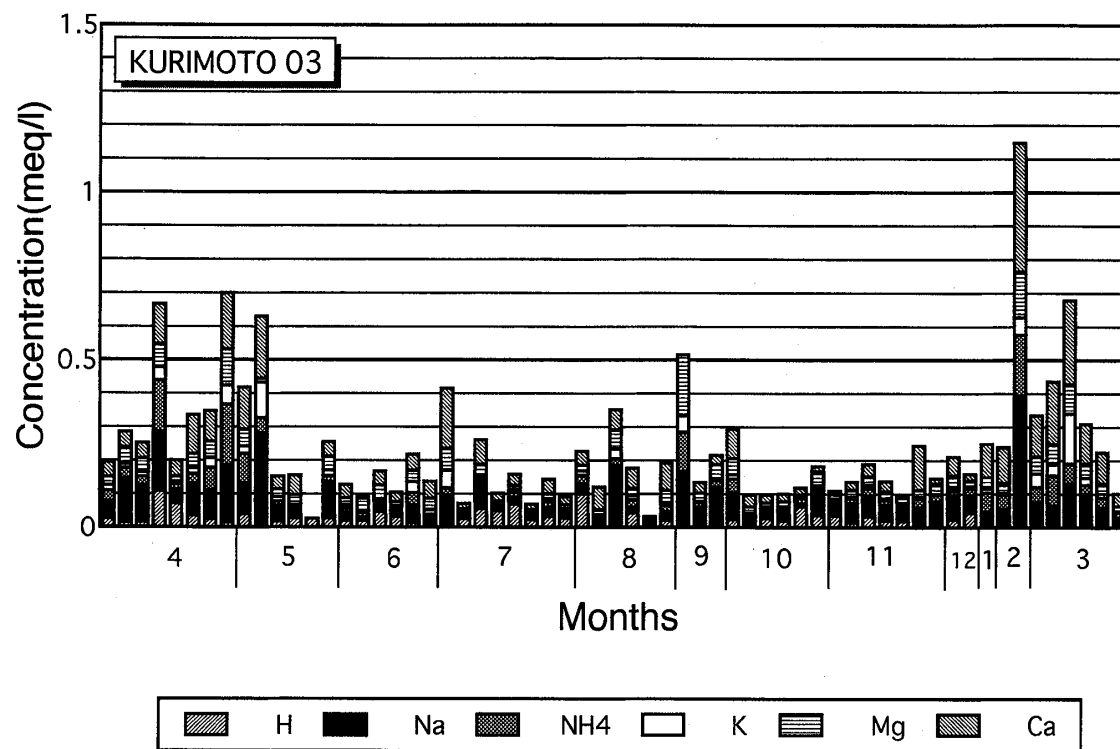


図5.10 2003年度の栗源における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

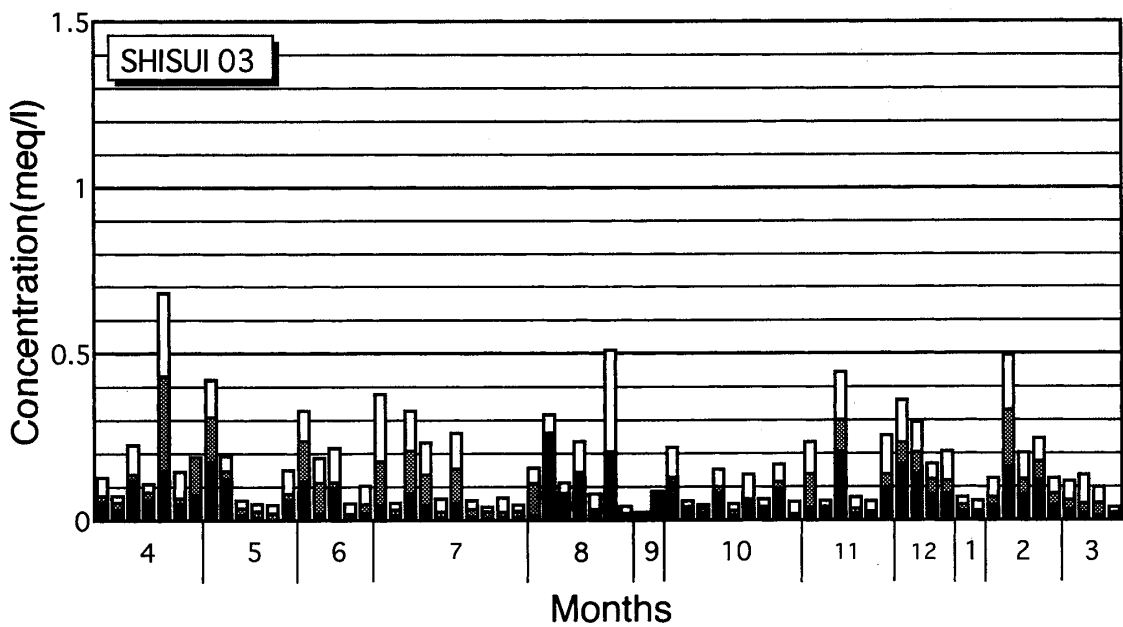
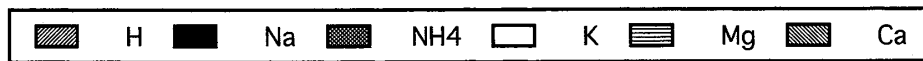
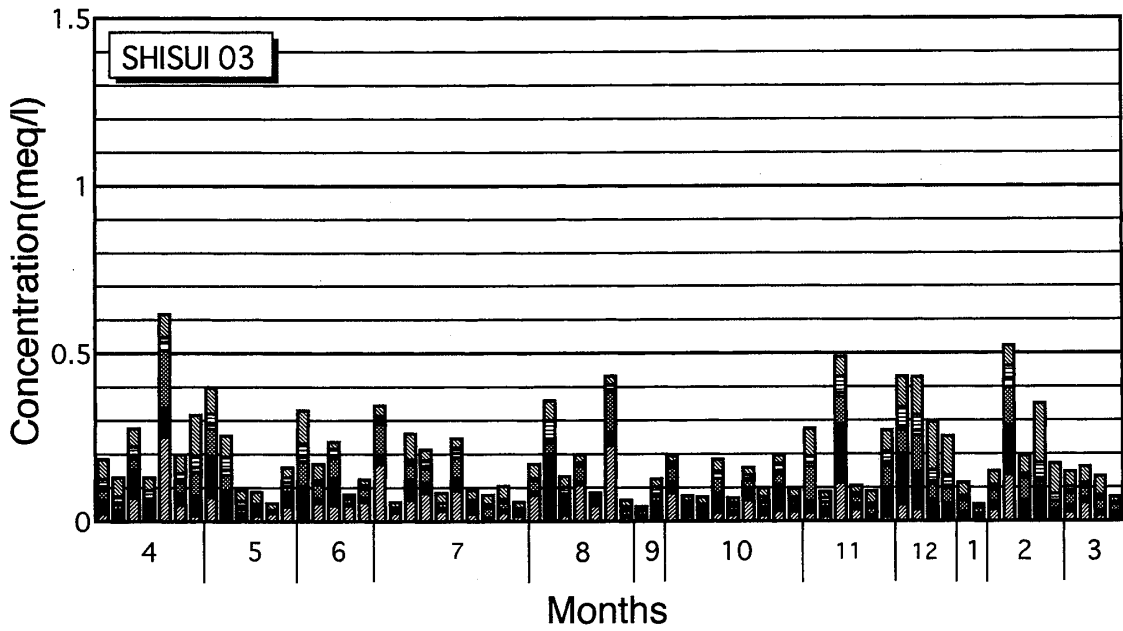


図5.11 2003年度の酒々井における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

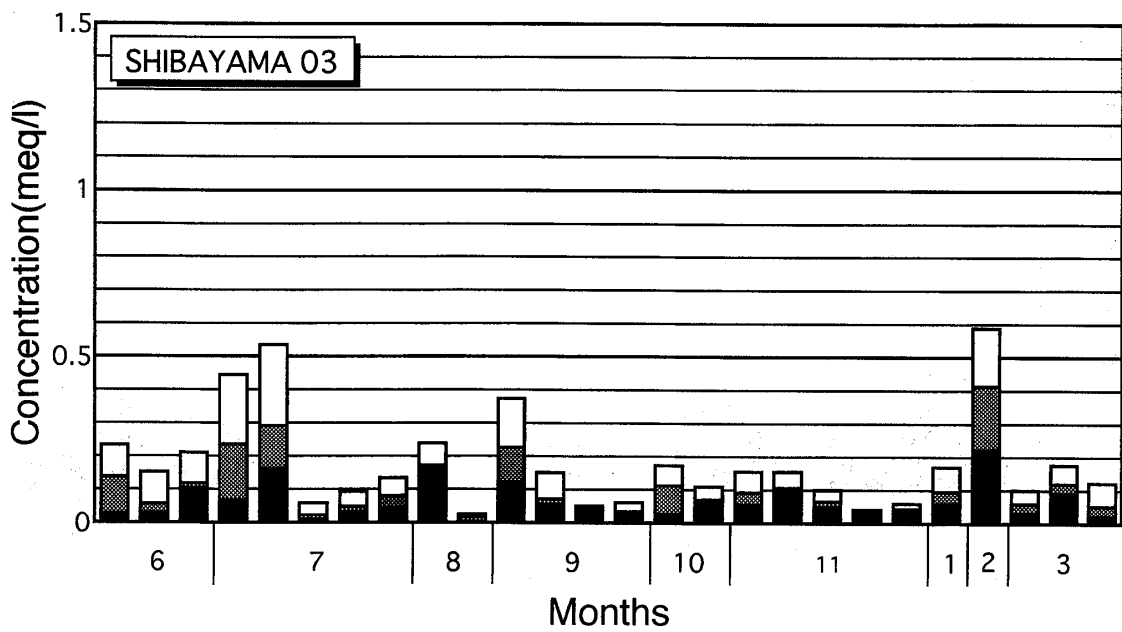
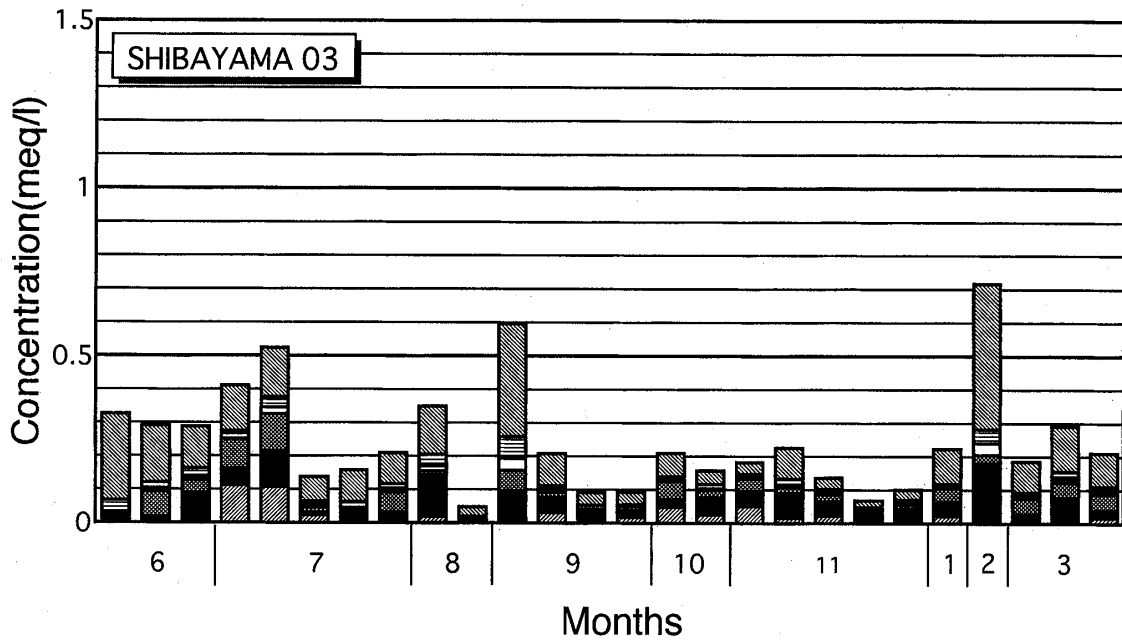


図5.12 2003年度の芝山における酸性雨のイオン濃度組成
 上図：+イオン 下図：-イオン 単位：meq/l

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

いる。この時の降水量は、1mmであった。また、5・10月にはほぼ0.2meq/l以下の低濃度を示している。6月以降においては、 NO_3^- よりも SO_4^{2-} の方が高濃度である傾向が顕著に認められる(図5.8)。

9) 大栄町 pH: 年平均値 4.85

EC: 年平均値19.26 $\mu\text{S}/\text{cm}$

イオン濃度は全般的に低濃度で、全てが0.3meq/l以下であり、その大半は、0.15meq/l未満である。このことには、内陸部に位置するため、海塩起源と考えられるイオンの濃度が低いことも原因している(図5.9)。

10) 栗源 pH: 年平均値 4.81

EC: 年平均値53.80 $\mu\text{S}/\text{cm}$

4・5月と、2・3月に0.6meq/lを超えた以外は総じて低濃度で、5月中旬から1月までの期間では、ほぼ0.3meq/l以下で推移した(図5.10)。

11) 酒々井 pH: 年平均値 4.60

EC: 年平均値38.55 $\mu\text{S}/\text{cm}$

0.6meq/lを超えるイオン濃度は、4月に1度出現しただけであるが、年間を通じてイオン濃度の変動がやや大きい(図5.11)。

12) 芝山 pH: 年平均値 4.97

EC: 年平均値34.11 $\mu\text{S}/\text{cm}$

寒候期よりも暖候期のイオン濃度の方が高い傾向にある。寒候期では、2月に0.5meq/lを超えるイオン濃度が出現した以外は、ほぼ、0.2meq/l以下の濃度であった。年間を通じて、 SO_4^{2-} が NO_3^- よりも高濃度の傾向が認められる(図5.12)。

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、暖候期には0.75以下の領域は北部の大栄・栗源から中央部の芝山を経て木更津にいたる地域に分布する。これらの地域はそれぞれ鹿島臨海工業地域、京葉工業地帯およびそれらを結ぶ地域に位置し、 SO_x 放出量の大きい地域に対応する。一方、この地域の西側に位置する佐倉から船橋に至る地域、および東側の成東から八日市場に至る九十九里地域では0.75以上の値を示した。

また、寒候期のN/S比は、東部の成東・茂原付近の0.5から船橋付近の1.0へと、東部から西部の地域に向かって増加する一般的傾向を示した。

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0.4以上の値は、酒々井・芝山・八日市場を含む領域、および南部の木更津付近に分布し、その周辺の地域では、0.2~0.4の範囲の値を示した。

寒候期の分率酸性度も、0.4以上の地域は芝山・成東以北および木更津付近に2分された。

次ぎに、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、佐倉の例を図8に示す。図8.1によれば、暖候期において、両者間には負の相関(相関係数-0.405)が認められ、その関係は次式で示される。

$$\text{pH} = -1.102 A + 4.868$$

一方、寒候期の両者間の関係についても、図

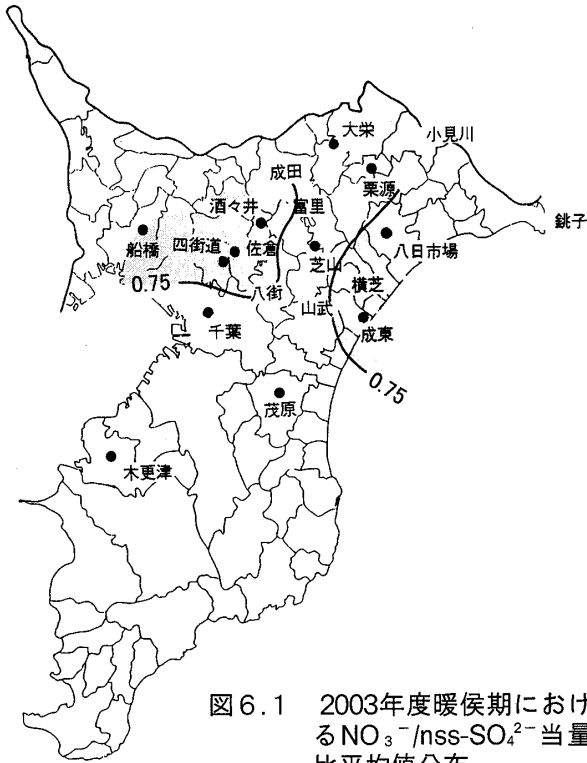


図 6.1 2003年度暖侯期における $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比平均値分布
アミ掛けの部分は、0.75以上の領域を示す

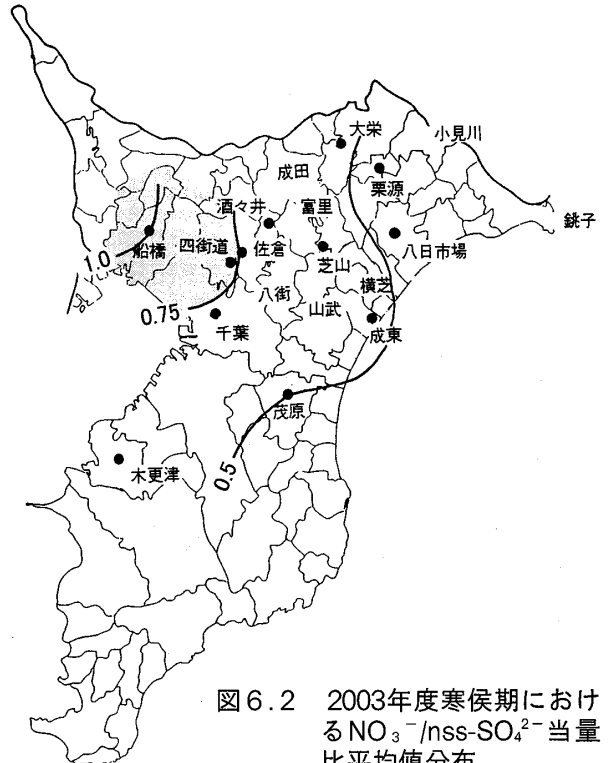


図 6.2 2003年度寒侯期における $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比平均値分布
アミ掛けの部分は、0.75以上の領域を示す

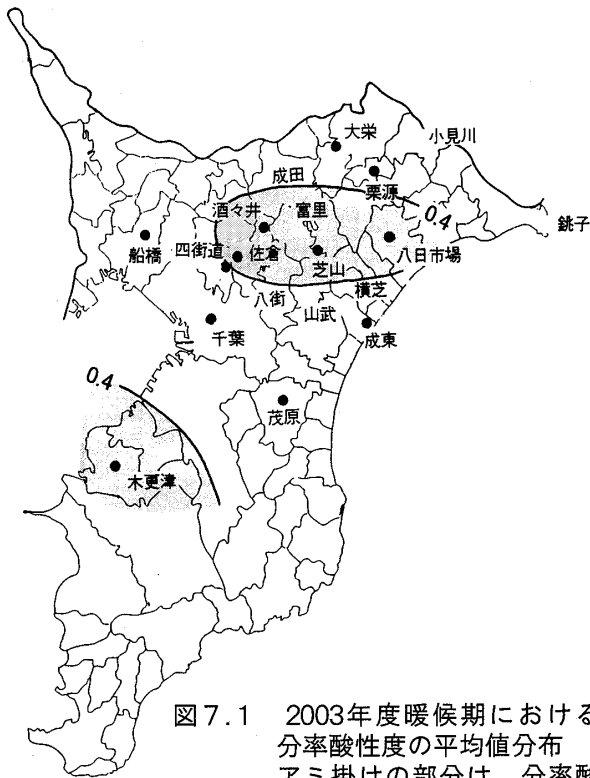


図 7.1 2003年度暖侯期における分率酸性度の平均値分布
アミ掛けの部分は、分率酸性度0.4以上の領域を示す

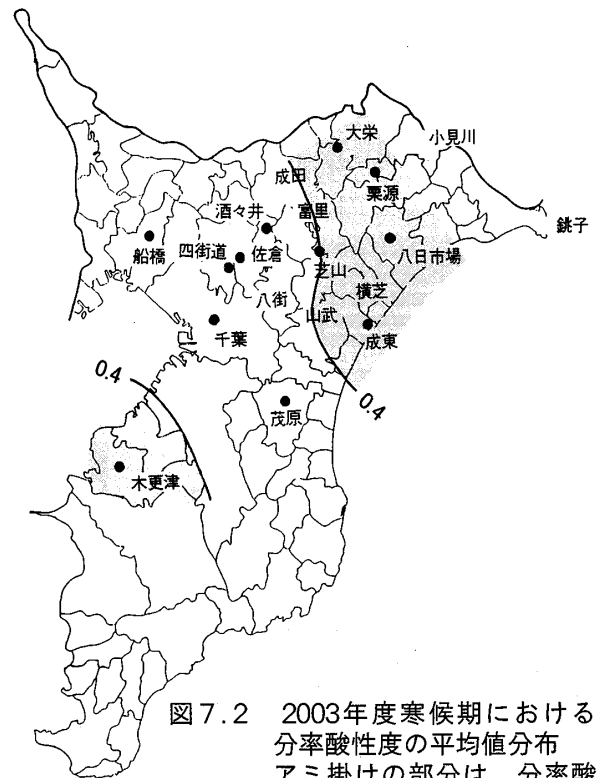


図 7.2 2003年度寒侯期における分率酸性度の平均値分布
アミ掛けの部分は、分率酸性度0.4以上の領域を示す

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

8.2に示すような負の相関（相関係数-0.574）が得られ、その関係は次式で示される。

$$\text{pH} = -1.272 A + 5.299$$

この式によると、暖候期には分率酸性度0.1の時にpH5.172、同0.5の時にpH4.663となっている。

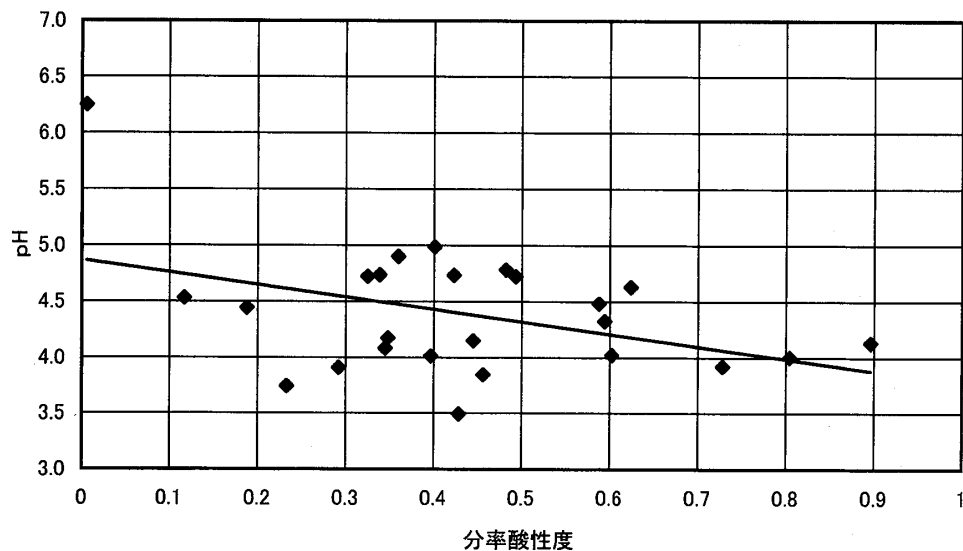


図 8.1 2003年度暖候期におけるpHと分率酸性度 $[\text{H}^+] / ([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ との関係

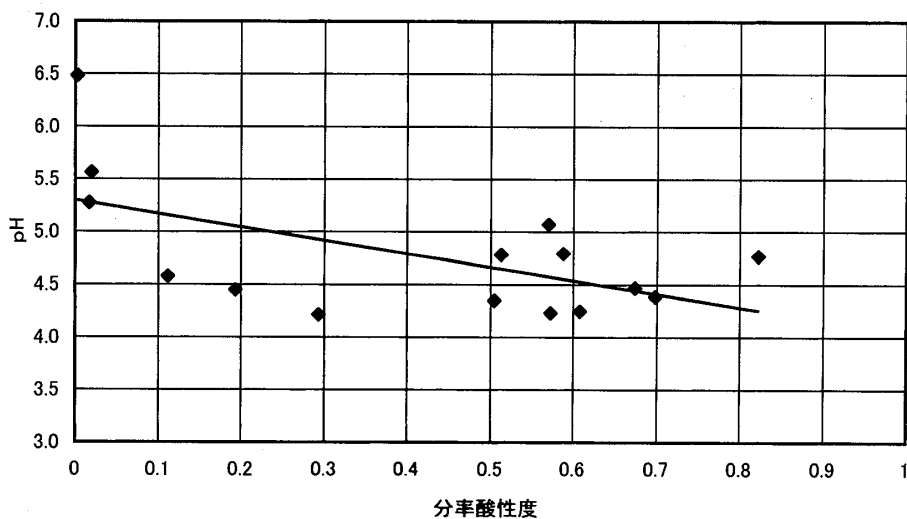


図 8.2 2003年度寒候期におけるpHと分率酸性度 $[\text{H}^+] / ([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ との関係

4 まとめ

2003年度に千葉県北部地域の12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. 千葉県北部地域の暖候期における $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比 (N/S比) は、佐倉から船橋に至る西

部の地域、および成東から八日市場に至る十九里地域では0.75以上の高い値を示した。また、寒候期のN/S比は、太平洋側から西部の地域に向かって増加する一般的傾向を示した。

2. 三宅島火山からの大量のSO₂放出の影響が続いていたため、2000年度・2001年度・2002年度と同様に、例年よりも全地域で暖候期・寒候期ともに、pHおよびN/S当量比は低目の値、逆に分率酸性度は高目の値を示した。
3. 暖候期のpH分布と分率酸性度([H⁺]/([nss-SO₄²⁻] + [NO₃⁻]))との間には負の相関が見られる。佐倉の暖候期のpHと分率酸性度(A)との関係は、次式で示される。

$$\text{pH} = -1.102 A + 4.868 \quad r = -0.405$$

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。

$$\text{pH} = -1.272 A + 5.299 \quad r = -0.574$$

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.

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

中村圭三 (1999) : 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-. 環境情報研究, No. 7, 1-26

中村圭三 (2000) : 千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (5)
-1998年度観測結果-. 環境情報研究, No. 8, 37-59

中村圭三・立澤誘一 (2001) : 千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (6)
-1999年度観測結果-. 環境情報研究, No. 9, 55-78

中村圭三 (2002) : 三宅島火山ガスの佐倉の酸性降水におよぼす影響について. 環境情報研究,

千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (10)

No.10, 9-23.

中村圭三・立澤誘一 (2002) : 千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (7)

— 2000年度観測結果 — . 環境情報研究,
No.10, 25-46.

中村圭三・立澤誘一 (2003) : 千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (8)

— 2001年度観測結果 — . 環境情報研究,
No.11, 23-45.

中村圭三・狩野真規 (2004) : 千葉県北部における酸性雨の地域的特性について (9)

— 2002年度観測結果 — . 環境情報研究,
No.12, 45-67.

ABSTRACT

Regional Characteristics of Acid Rain in the Northern Part of Chiba Prefecture: Part 10

On the Results of the Observation from April 2003 to March 2004

Keizo NAKAMURA and Masanori KANO

In order to clarify the regional characteristics of acid rain in Chiba Prefecture, the data of precipitation which were obtained during the period from April 2003 to March 2004 with the aid of 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) $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ ratio (N/S ratio) of the Northern Region in Chiba Prefecture shows increasing tendency for the west from the region in the Pacific Ocean side in cooling season.
- 2) As well as the preceding years, the effect of the large SO_2 emission from the Miyakejima volcano also appeared in acid rain in fiscal 2003.
- 3) The pH distribution and fractional acidity $[\text{H}^+]/([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ distribution show the good correlation. The relationship between pH and fractional acidity (A) in warm period in Sakura is shown in the following equation.

$$\text{pH} = - 1.102 A + 4.868 \quad r = - 0.405$$

And, the relationship between pH and fractional acidity (A) in cooling season is shown in the following equation.

$$\text{pH} = - 1.272 A + 5.299 \quad r = - 0.574$$