

千葉県北部地域の酸性降水にみられる曜日別特性について

中村 圭三* 福岡 義隆**

キーワード：千葉県、曜日別、酸性降水、pH、分率酸性度

1. はじめに

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内の約20地点において(図1)、1995年4月以降一降水ごとの酸性雨観測を継続している。

これらの観測結果については、これまで当地域における酸性降水の地域的特性を中心に研究し、その成果(中村, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002)を

報告してきた。

今回は、産業活動や都市活動を酸性降水の一要因と考え、1995年4月から2000年3月までの5年間の観測結果から、酸性降水にみられる曜日別特性について検討した。

2. 研究方法

千葉県北部地域の約20地点において、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

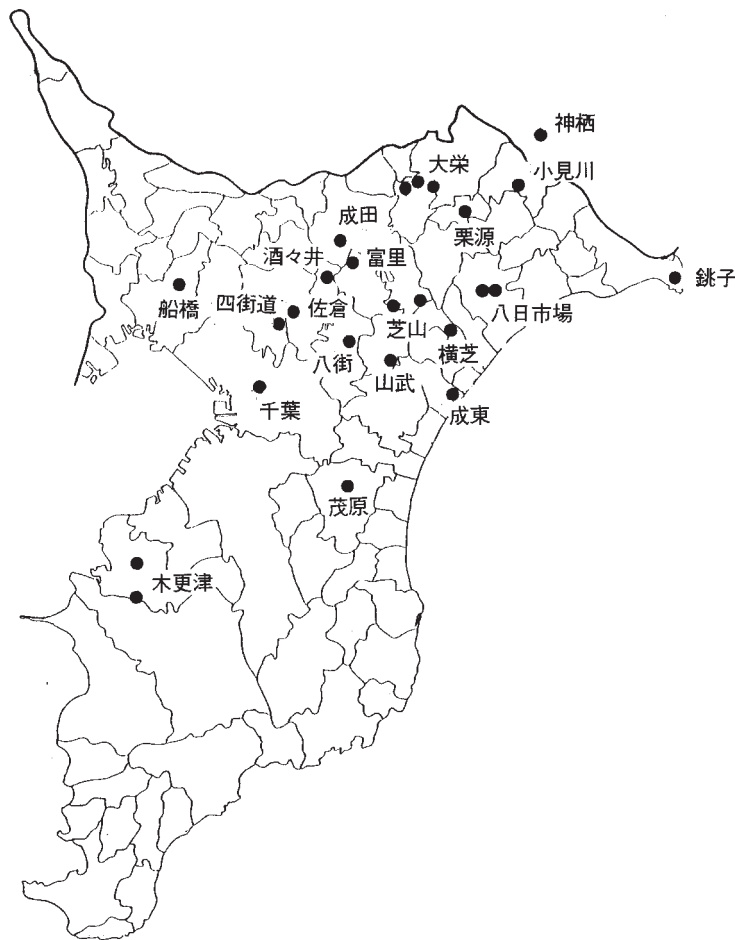


図1 観測地点

* 敬愛大学国際学部

** 立正大学地球環境科学部

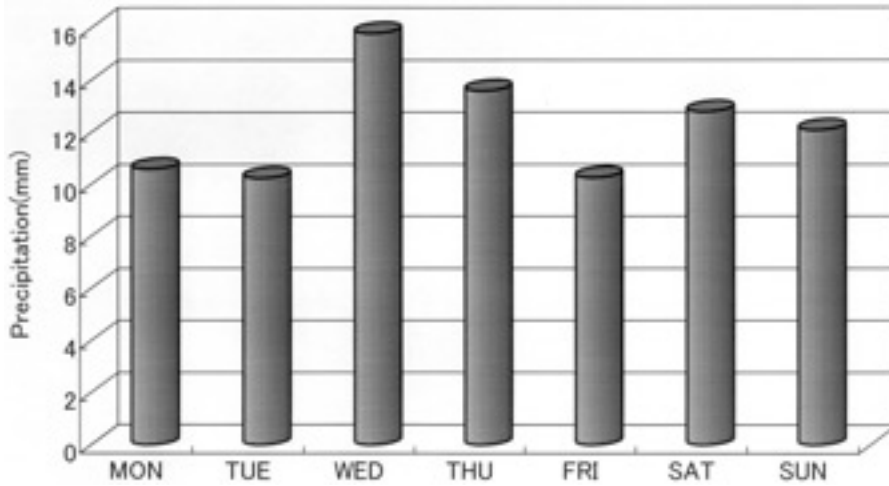


図2 降水量の曜日別変化
1995年4月から2000年3月までの5年間の全観測データから作成

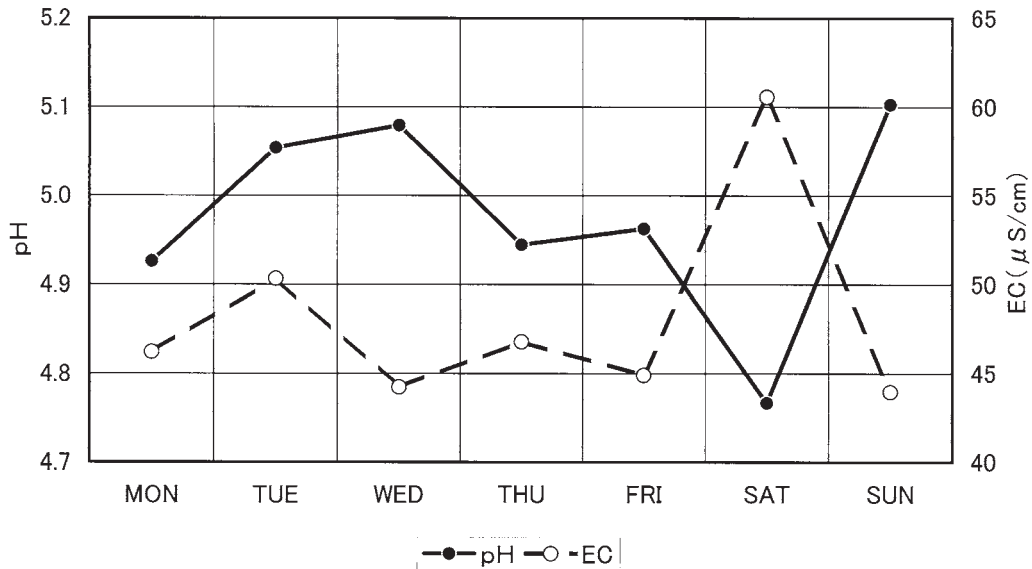


図3 pH と EC の曜日別変化
1995年4月から2000年3月までの5年間の全観測データから作成
pH：加重平均値 EC：単純平均値

を設置し、酸性降水を一降水ごとに採水した。採水した酸性降水は、50ml ポリビンに詰めて直ちに佐倉市の敬愛大学環境情報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 および 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^+ , 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。

3. 研究結果

3.1 全地点合成の曜日別特性

1995年4月から2000年3月までの5年間に全観測点で観測された酸性降水 (1465サンプル) を対象として、pH・EC およびその成分の曜日別特性について検討した。

3.1.1 降水量

観測された全降水の平均値は12.2mm である。降水量の曜日別の平均値を図2に示す。降水量の最も高い値は水曜日の15.8mm で、週末にかけて減少する傾向が見られるが、金曜日は、月曜日・火曜日とほぼ同程度の低い値を示している。

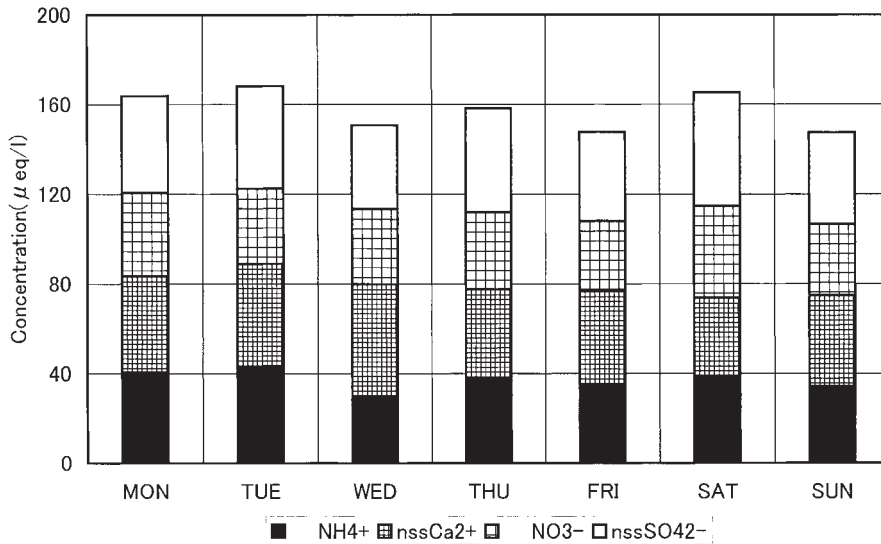


図4 アルカリ性イオン (NH₄⁺、nss-Ca²⁺) および酸性イオン (NO₃⁻、nss-SO₄²⁻) の濃度組成の曜日別変化
1995年4月から2000年3月までの5年間の全観測データから作成

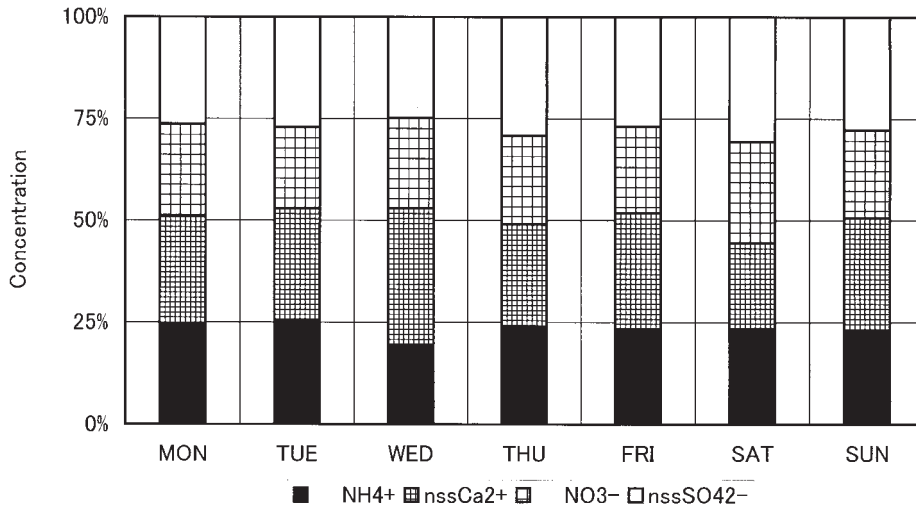


図5 アルカリ性イオン (NH₄⁺、nss-Ca²⁺) および酸性イオン (NO₃⁻、nss-SO₄²⁻) の濃度組成比の曜日別変化
1995年4月から2000年3月までの5年間の全観測データから作成

3. 1. 2 pHおよびEC

全降水のpHの加重平均値およびECの単純平均値を曜日別に解析した結果を図3に示す。この図によれば、pHは、月曜日の4.93から上昇し、水曜日に極大値5.08に達するが、ここから土曜日までは減少傾向にあり、土曜日に極小値pH4.77を示す。その後日曜日には上昇して最大値pH5.10に達する。

一方ECは、月曜日から金曜日まではほぼ44~50 μS/cmで推移したが、土曜日にはpHの極小値に対応して60 μS/cmを超える極大値を示す。日曜日には再び、下がって最低値を示す。

3. 1. 3 イオン濃度組成

おもなアルカリ性イオンとしてNH₄⁺、nss-Ca²⁺およびおもな酸性イオンとしてNO₃⁻、nss-SO₄²⁻の濃度(μeq/l)を図4に示す。この図によると160 μeq/lを超えるのは、月曜日、火曜日、土曜日である。さらにこれらのイオン濃度の比率を知るために図5を作成した。全体的にイオン濃度の高い月曜日・火曜日の酸性イオン濃度の比率は50%以下であるが、土曜日には酸性イオン濃度の比率が最も高く55.5%に達している。

3. 1. 4 各種イオン濃度比

前節で取り上げたNH₄⁺、nss-Ca²⁺、NO₃⁻、nss-SO₄²⁻

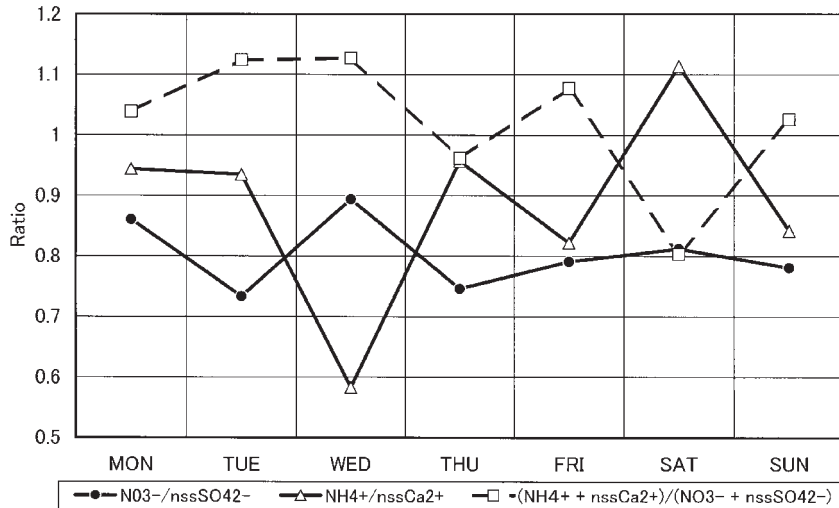


図6 各種イオン濃度比の曜日別変化
1995年4月から2000年3月までの5年間の全観測データから作成

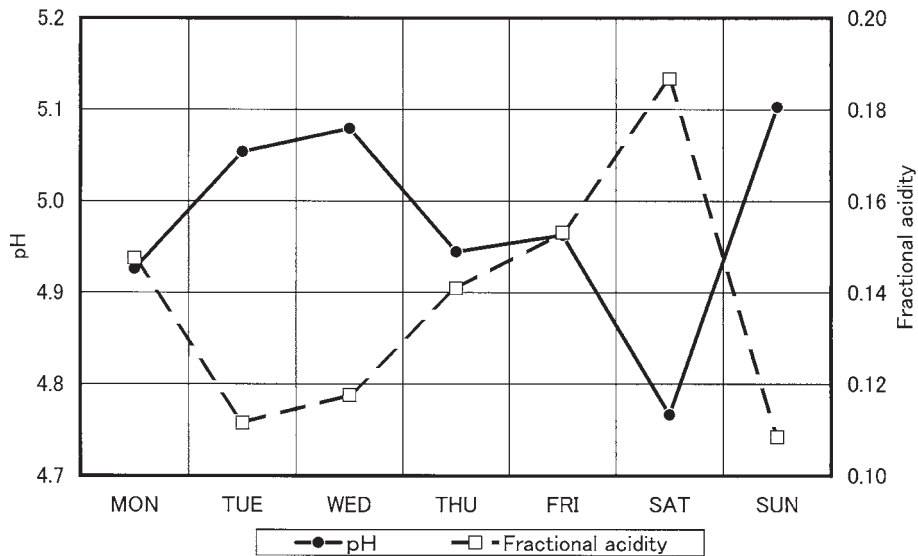
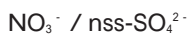


図7 分率酸性度の曜日別変化
1995年4月から2000年3月までの5年間の全観測データから作成

それぞれの間の濃度比を知るために、



について検討した (図6)。

NO₃⁻ / nss-SO₄²⁻ (以後、N/S比という) は、週の前半には0.8を中心に変動がやや大きい、後半には0.8付近の値に収束する。

NH₄⁺ / nss-Ca²⁺ は、水曜日に極小値、土曜日に極大値が現れる。曜日間における変動が大きいのは、nss-Ca²⁺ の変化が大きかったことによる。

(NH₄⁺ + nss-Ca²⁺) / (NO₃⁻ + nss-SO₄²⁻) は、週の前半に高く、火曜日・水曜日には1.1を超えて最も高い

値を示す。週の後半は全体としては、低目の値となり、土曜日に最低値0.8を示す。このことは、アルカリ性イオンに対する酸性イオンの比率が、土曜日に最も大きくなっていることを意味する。

3. 1. 5 分率酸性度 (Fractional acidity)

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, [H⁺] / ([nss-SO₄²⁻] + [NO₃⁻]))、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) を計算した。

この分率酸性度と pH とは逆相関を示す (図7)。火曜日・水曜日の pH が極大を示す時に、分率酸性度は極

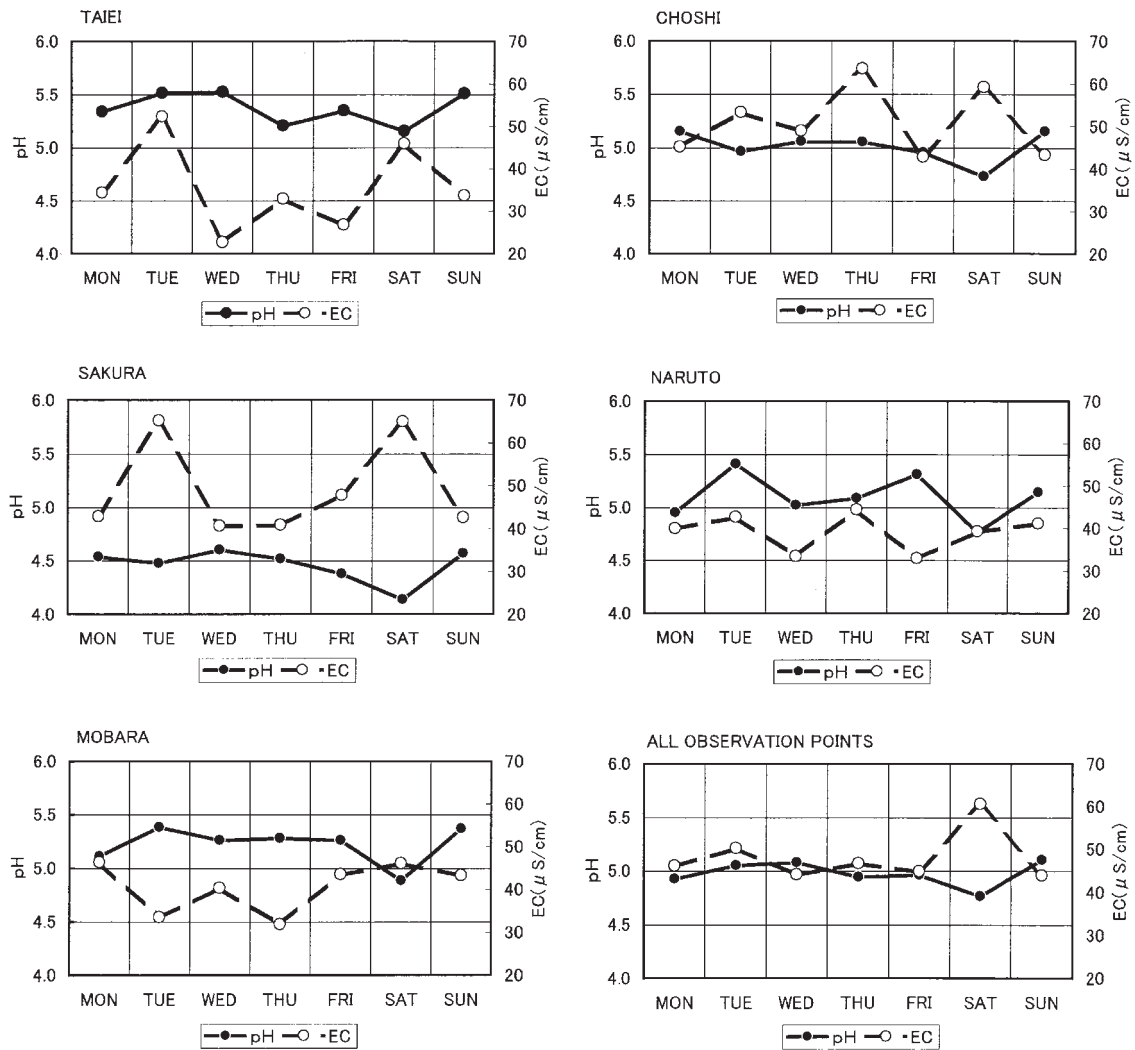


図8 地点ごとのpHとECの曜日別変化

小となる。その後週末に向かって分率酸性度は上昇していき、土曜日に極大値に達する。土曜日のpHは極小値を示し、アルカリによる中和が一週間の中で最も少ない土曜日に酸性度が最も強くなっていることが理解できる。日曜日に分率酸性度は最低値となりpHは最高値を示す。

3.2 地域的な検討

前節において、1995年4月から2000年3月までの5年間に全地点で観測された降水の解析結果から、土曜日には酸性イオンの濃度比および分率酸性度が共に最も高くなるために、pHが最も低い値を示すことが明らかになった。そこで、これらの現象が千葉県北部地域全般に認められる現象であるか否かについて、観測地域の北部に位置する大栄、最東端の銚子、西部の佐倉、九十九里沿岸の成東および南部の茂原の5地点を取り上げて検証した。

3.2.1 pHおよびEC

図8に、上記5地点および全地点合成のpHおよびECの曜日別変化を示す。pHの最低値が土曜日に出現する現象については、すべての地点で認められる。なお、佐倉のpHが他地点よりも低めに推移しているのは、他地点においては、環境モニターが採水した酸性雨試料を敬愛大学まで郵送して来るのに対して、佐倉の降水は敬愛大学環境情報研究所の環境総合観測所内で採水しており、採水後直ちに測定していることによるものと思量される。

ECは、大栄、佐倉では、火曜日と土曜日に顕著な極大値が出現する。また、銚子では木曜日と土曜日に大きな極大値が出現している。茂原では、土曜日を中心とした緩やかな極大が形成されている。しかし、成東では火曜日、木曜日に小さな極大が形成されるが、土曜日には極大は認められない。

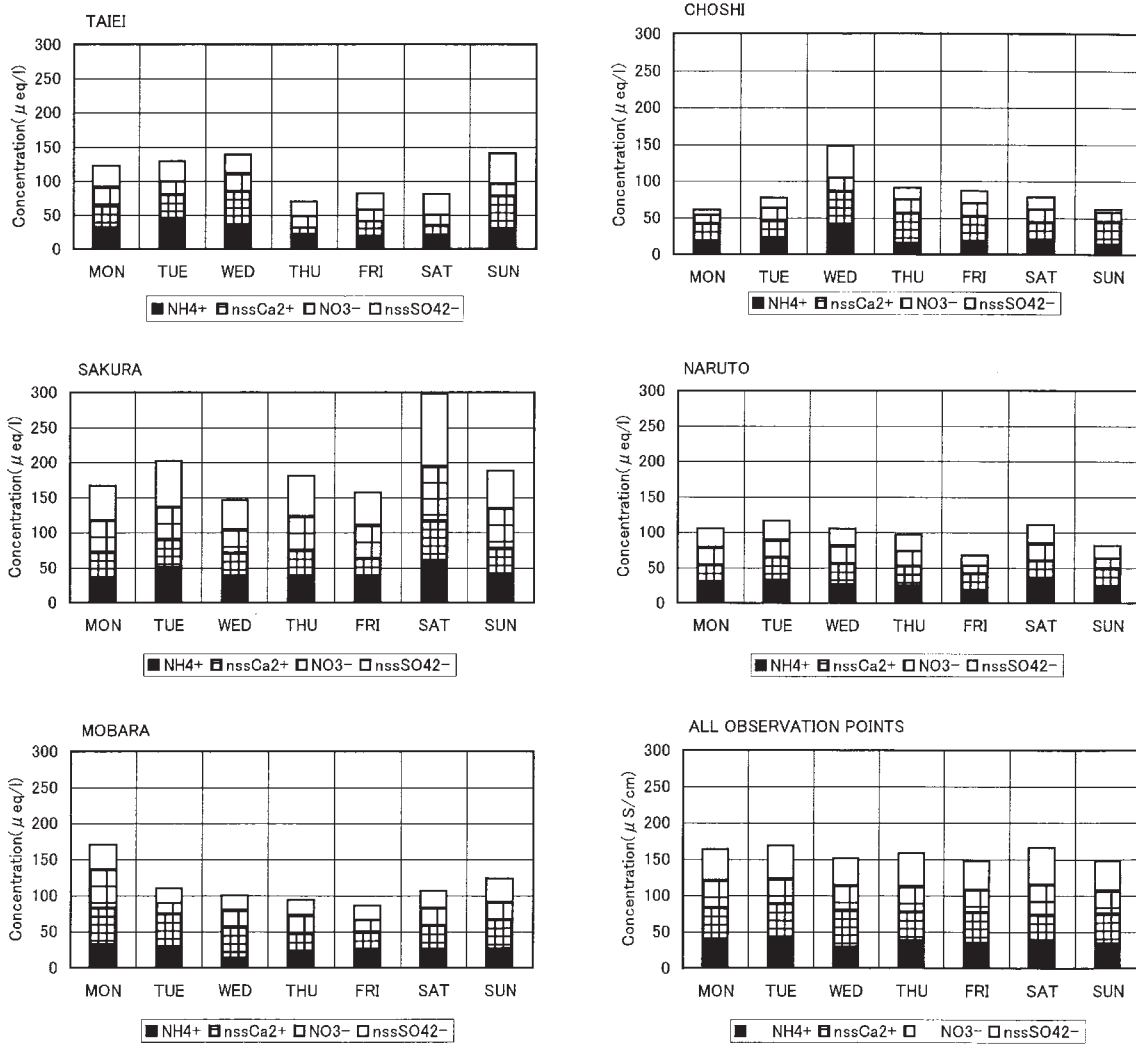


図9 地点ごとのイオン濃度組成の曜日別変化

3. 2. 2 イオン濃度組成

図9に上記の5地点と全地点合成のイオン濃度組成を示す。全地点合成では、土曜日のイオン濃度組成は、他の曜日と比較して高めであった。その傾向は、佐倉、成東に見られるのみで、大栄では水曜日・日曜日、銚子では水曜日、茂原では月曜日に最も高かった。

3. 2. 3 各種イオン濃度比

a. N/S

大栄・成東・佐倉のN/S比は、一週間を通してほぼ0.5~1.0の範囲で推移し、前2地点においては週末にかけて減少傾向が認められる(図10)。これらの地点に対して、茂原では数値がやや高めである。銚子では、変化がさらに大きく、日曜日には2.5を超えている。

b. NH₄⁺ / nss-Ca²⁺

大栄・銚子・成東では、土曜日に極大値が出現している。一方、大栄・茂原では、全地点合成と同様に、水曜

日に極小値が形成されている。

$$c. (NH_4^+ + nss-Ca^{2+}) / (NO_3^- + nss-SO_4^{2-})$$

大栄・銚子・成東では土曜日に極小値を示す。また、土曜日に極小値を示さない佐倉・茂原でも、土曜日は他の曜日と比べて低目の値となっている。このことから、土曜日にはアルカリイオン濃度に対して、酸性イオンの濃度比が高くなっていることがわかる。

3. 2. 4 分率酸性度

銚子・成東・茂原では土曜日に顕著な極大値が出現し、中でも銚子の値は0.5を超えている(図11)。大栄でも土曜日に小さな極大値が出現している。また、佐倉では、金曜日から土曜日にかけて巨大な極大が形成されている。

3. 3 季節的な検討

前節において、土曜日には分率酸性度が最も高く、逆にpHが最も低くなるのが、千葉県北部地域全般に認

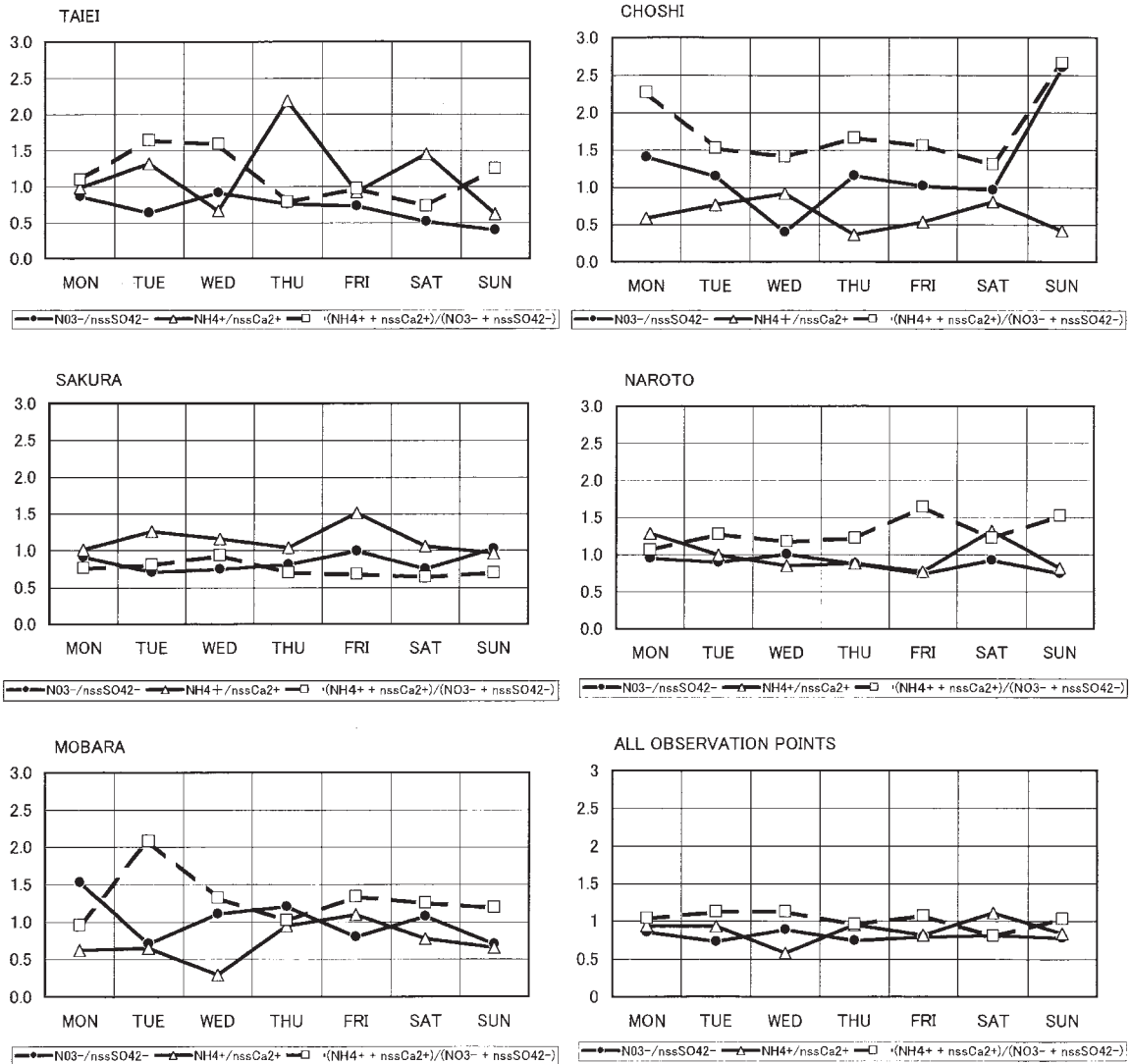


図10 地点ごとの各種イオン濃度比の曜日別変化

められる現象であることが明らかになった。そこで、次にこれらに季節的な変化が見出されるか否かについて、全地点合成および観測データ数の多い銚子と佐倉について検討した。

3.3.1 全地点合成

全地点合成による季節ごとのpHと分率酸性度の曜日別変化を、図12に示す。春のpHは、水曜日から木曜日にかけて極小を形成し、分率酸性度は逆にこの曜日に極大を示す。また夏には、pHの極小値が木曜日・土曜日に現れる。それに対して、分率酸性度は週末に向かって増加し、土曜日には最大・極大値に達する。

秋のpHは、水曜日の極大値から週末にかけて大きく減少し、土曜日に大きな極小値 (pH4.45) を形成する。一方、分率酸性度はこれとは逆相関をなして、土曜日に0.4に迫る大きな極大値を示す。冬には秋よりも1日ず

れて木曜日にpHの極大値が形成されるが、極小値は夏・秋と同様に土曜日に出現する。また、土曜日にはpHの極小値に対応して、分率酸性度の小さな極大値が出現する。

3.3.2 銚子

春のpHにおいては、水曜日にシャープな極小を、また、土曜日に微小な極小を形成する (図13)。分率酸性度の極大値は、水曜日と土曜日にあり、これらは、pHの極小値と対応している。夏のpHの曜日別パターンは、全地点合成と極似していて、木曜日と土曜日に極小値が形成される。分率酸性度は、木曜日に大きな極大値、土曜日に小さな極大値を示す。秋には、木曜日を頂点とする巨大なpHの極大が形成される。その裾野にあたる火曜日と土曜日に極小値が出現し、土曜日は最小値となる。分率酸性度は、この大きな極大に対応して大きな極小を

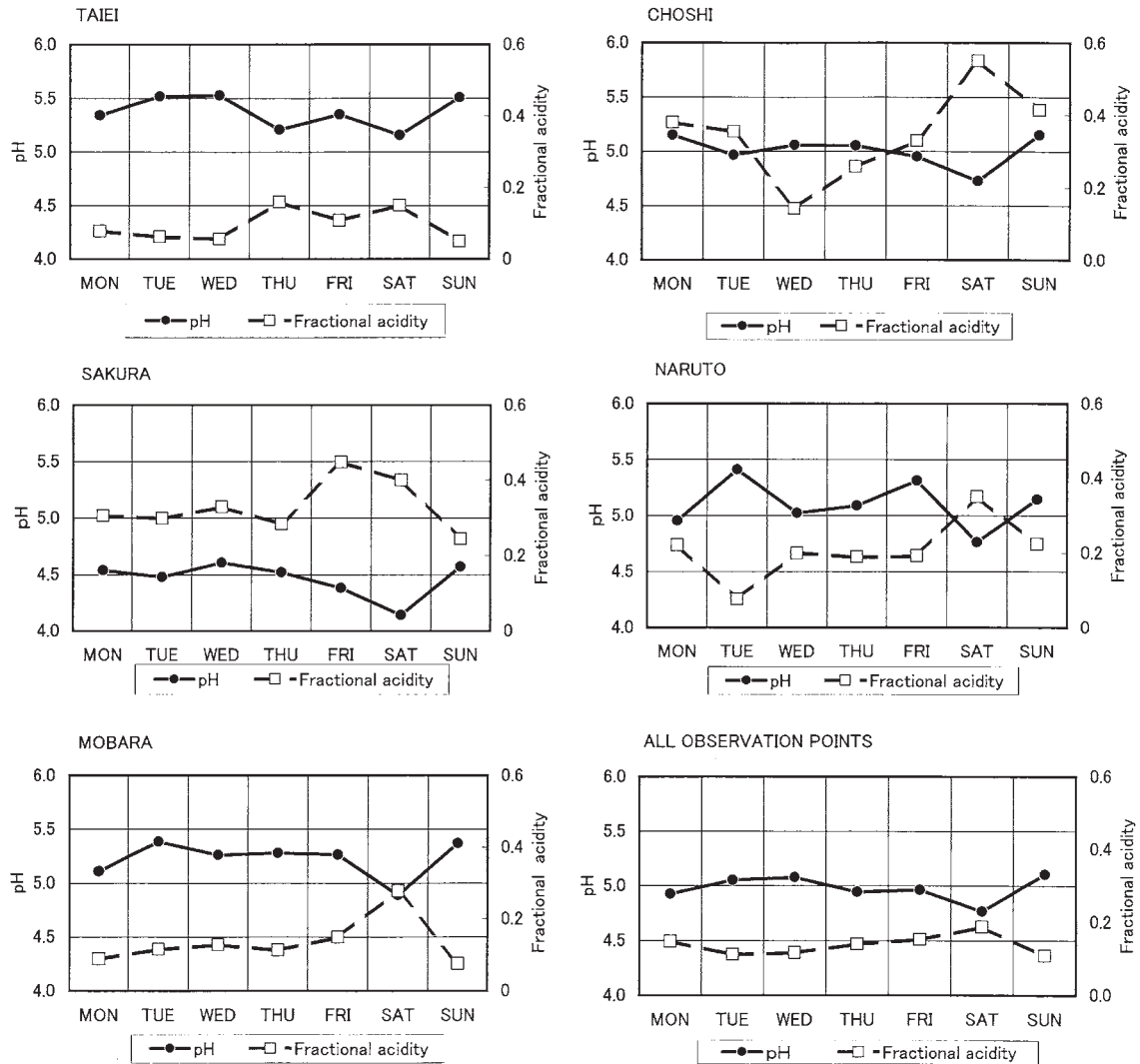


図11 地点ごとの分率酸性度の曜日別変化

形成し、火曜日と土曜日には極大値を示す。冬の pH は、木曜日に極大値が出現し、火曜日と土曜日に極小値が出現する点においては秋と類似している。しかし、分率酸性度の大きな極大値は、1日ずれて、金曜日に出現している。

3.3.3 佐倉

春の pH の極小値が水曜日に出現している点に関しては、銚子と類似している (図14)。また、水曜日の分率酸性度は、顕著な極大値を示す。一方、土曜日には極小値を形成している。夏の pH には、全地点合成・銚子と同様の木曜日・土曜日の極小値のほかに火曜日にも極小値が出現している。分率酸性度の極大値はこれらの極小値に対応して出現しているが、前者の極大値は0.6を上回っている。秋には、水曜日に pH のピークがあり、週末にかけて減少し、土曜日に極小値が出現している。金

曜日以降の分率酸性度は高い値を示し、金曜日・土曜日には0.6を超えている。冬の pH は、木曜日に極大値、土曜日に極小値が現れる点においては、全地点合成・銚子と類似している。これらの pH の極大値・極小値には、分率酸性度の極小値・極大値がそれぞれ対応している。

4. 考察

1995年4月から2000年3月までの5年間の全観測地点の合成データ (1465サンプル)、および地点別のデータに関して、曜日別特性について解析した。その結果、土曜日には、アルカリ性イオン濃度に対して酸性イオン濃度の割合が上回り、分率酸性度が高いために pH が低くなることが明らかになった。

月曜日から金曜日までの平日の産業活動および都市活動によって大気中に放出された酸性物質は大気中に滞留

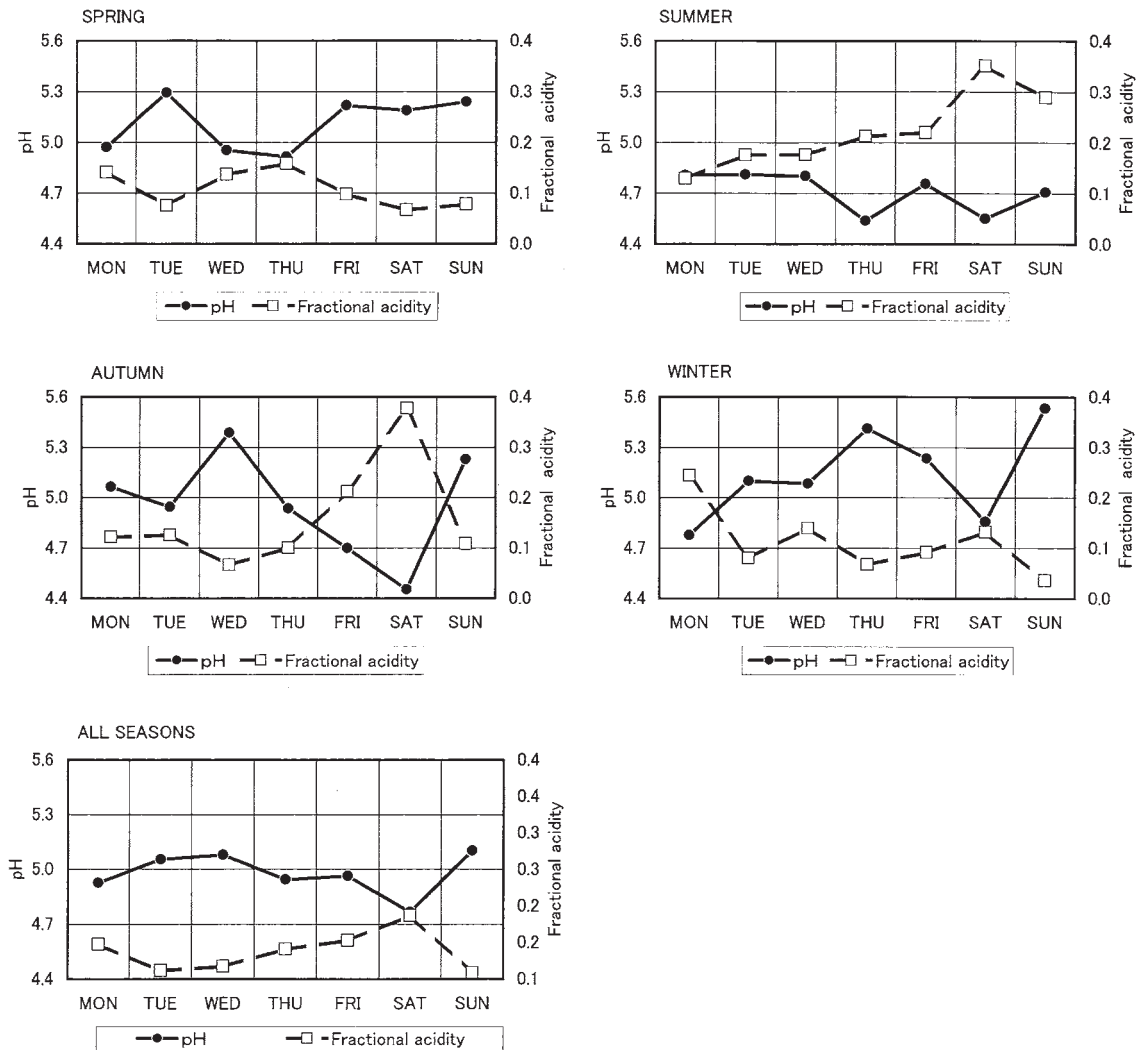


図12 季節による分率酸性度の曜日別変化
1995年4月から2000年3月までの5年間の全観測データから作成

し、蓄積量は週末になるほど増加する。週休二日制が定着した今日、土曜日は、日曜日とともに産業活動・都市活動が、1週間の中で最も低下する日である。しかし、大気中に蓄積した酸性物質がレインアウト、ウオッシュアウトによって降水に取り込まれて降雨となって地上に到達するためにはタイムラグが生じる。このことが、土曜日の降水の酸性化が最も強くなる原因であると考えられる。

また、季節別特性に関しては、

- (1) 春には、pHの極小値および分率酸性度の極大値は水曜日に出現する。
- (2) 夏には、木曜日・土曜日にpHの極小値および分率酸性度の極大値が出現する。
- (3) 秋には、土曜日にpHの極小値および分率酸性度の極大値が、他の季節よりも顕著に出現する。
- (4) 冬には、秋に次いで、pHの極小値および分率酸性度の極大値が顕著に出現する。

ことが、明らかになった。

ここで、夏における木曜日と土曜日の酸性化の強まりは、春の水曜日から秋・冬の土曜日への移行期的な現象として注目される。これらは、春・夏から秋・冬への日照時間の減少、それに伴う産業活動・都市活動の変化などが関係するものと推察されるが、詳細については調査中である。

5. まとめ

1995年4月から2000年3月までの5年間の観測結果から明らかになった、酸性降水の主な曜日別特性は次の通りである。

- (1) 5年間の全地点の観測データ(1465サンプル)を合成して解析した結果によると、pHの加重平均値はほぼ週末に向けて減少傾向を示し土曜日に最低値に達する

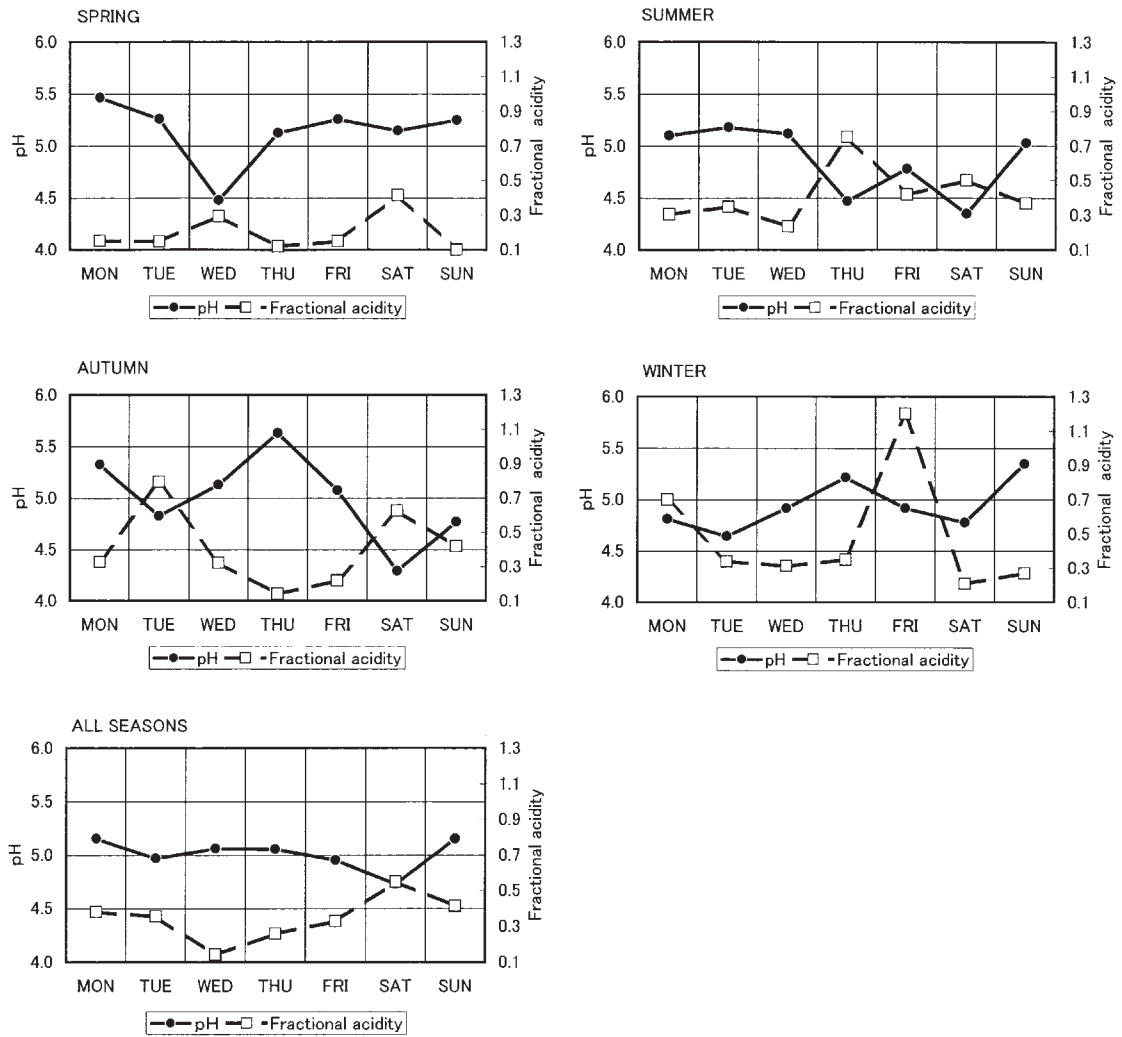


図13 銚子における季節による分率酸性度の曜日別変化

- が、日曜日には急上昇に転じる。一方、ECはpHとは逆相関を示し、土曜日に最大値が出現する。
- (2) アルカリによる中和の度合いを示す分率酸性度 fractional acidity, $[H^+] / ([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$ はpHとは逆にほぼ週末に向けて上昇(中和が弱まる方向)し、土曜日に最高値に達するが、日曜日には再び急降下する。
 - (3) 土曜日にはアルカリ性イオンの濃度に対して、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} などの酸性イオンの濃度比が高くなる傾向にある。
 - (4) 季節別に見ると、春は水曜日、夏は木曜日と土曜日、秋と冬は土曜日における降水の酸性化が強まる。

謝辞

酸性雨の観測・測定に当たり、ご協力頂いた敬愛大学環境情報研究所環境モニター・地域研究員の方々、ならびに立澤誘一研究員、敬愛大学学生諸君に対し、深く感謝申し上げます。また、データ整理にご協力いただいた立正大学環境科学部環境システム学科2001年度4年生吉田朋美、大塚聖子の両氏に厚く御礼申し上げます。

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 -

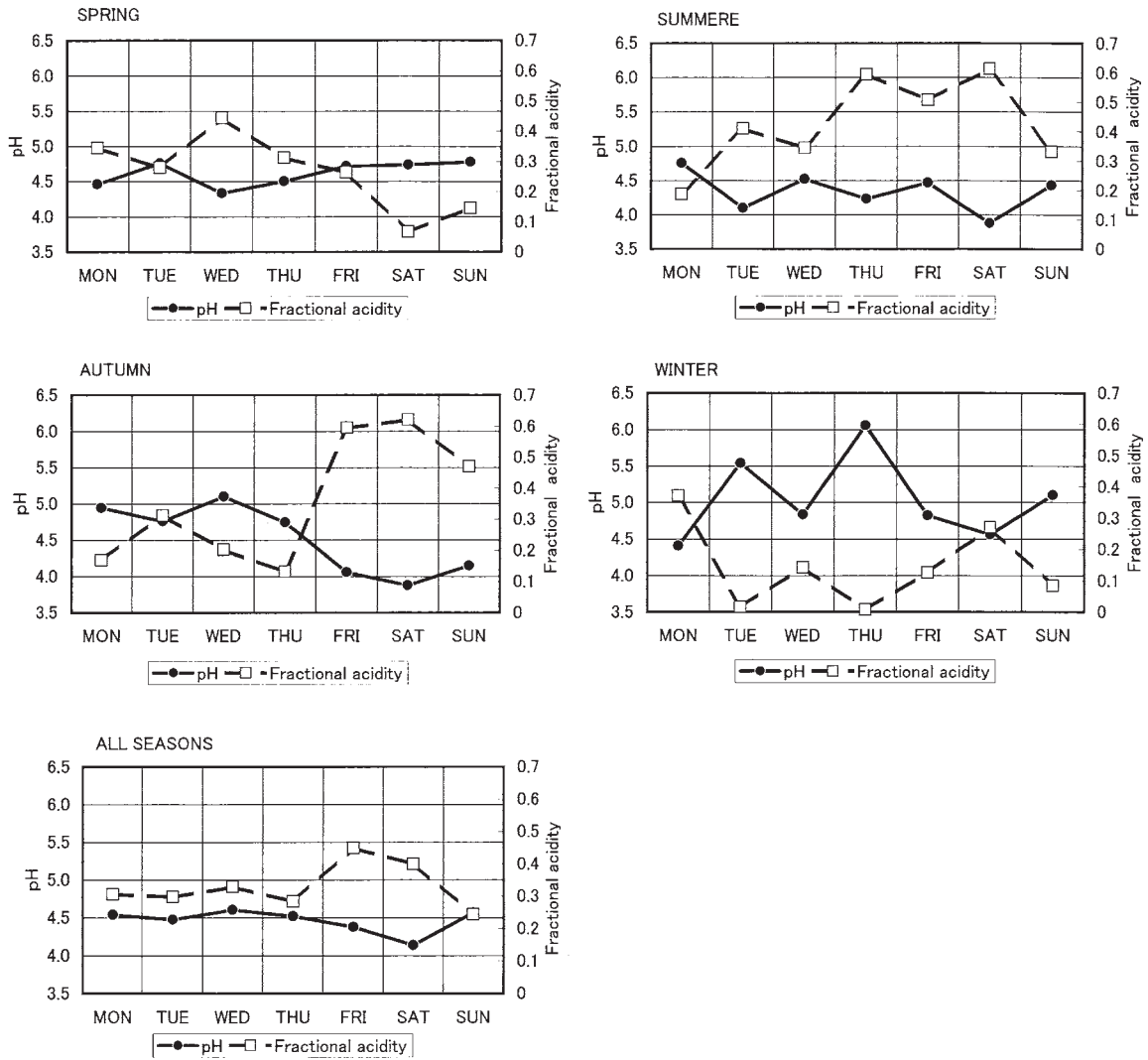


図14 佐倉における季節による分率酸性度の曜日別変化

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, p. 318.
 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 (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) : 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.

要 旨

1995年4月から2000年3月までの5年間の観測結果から明らかになった、酸性降水の主な曜日別特性は次の通りである。

- (1) 5年間の全地点の観測データを解析した。その結果によると、pHの加重平均値はほぼ週末に向けて減少傾向を示し土曜日に最低値に達する。一方、ECはpHとの間に逆相関を示し、土曜日に最大値が出現する。
- (2) 分率酸性度は、pHとは逆にほぼ週末に向けて上昇し、土曜日に最高値に達する。
- (3) 土曜日には、 NH_4^+ と Ca^{2+} のアルカリ性イオン濃度に対して、 NO_3^- と SO_4^{2-} の酸性イオン濃度の方が高くなる傾向がある。
- (4) 春は水曜日、夏は木曜日と土曜日、秋と冬は土曜日における降水の酸性化が最も強まる。

Differences of Concentration of Acid Precipitation by a Day of the Week in the Northern Part of Chiba Prefecture

Keizo NAKAMURA* and Yoshitaka FUKUOKA**

*Faculty of International Studies, Keiai University, **Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University

Main characteristics on the difference by a day of the week of acid precipitation, which is clarified from observation result for the 5 years from April 1995 to March 2000, are as follows.

- (1) Observation data of all sites for 5 years were analyzed. With the result, the weighted average efficiency of pH shows the decline for the weekend almost, and the value reaches the minimum on Saturday. In the meantime, EC shows the inverse correlation between pH, and the maximum value of EC appears on Saturday.
- (2) The fractional acidity rises for the weekend, and it reaches the highest value on Saturday.
- (3) The concentration of acid ion of NO_3^- and SO_4^{2-} on Saturday tends to be higher than that of alkaline ion of NH_4^+ and Ca^{2+} .
- (4) The acid intensity of the precipitation in spring, summer, and autumn and winter is most intensified on Wednesday, Thursday and Saturday, and Saturday, respectively.

Keywords: acid precipitation, day of the week, Chiba Prefecture, pH, fractional acidity