

房総半島下総地方における酸性雨について

—沈着の物理的, 化学的過程, ならびに気象条件からの考察—

中村 圭三*・三谷 雅肆**

要 旨

房総半島北部の下総地方(東西約70km, 南北約50km)における16地点で, 9年間(1996~2004年)にわたり降水沈着成分の濃度を観測した. この地方を3地域(下総西部, 下総東部, 九十九里)に分け, その経年推移や季節的推移を求め, 当該地方における沈着特性の地域差について検討した.

イオン種の沈着過程の検討から, nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ などの沈着特性の決定には, 各成分の生成速度や沈着速度のほか, 反応系における化学平衡, すなわち気相-エアロゾル相間の平衡関係の重要性が示唆された.

湿性沈着量の季節的推移から, 下総地方各地の沈着特性について比較検討した. 海塩起源のイオン種を除く nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nss-Ca^{2+} などの沈着量は, 暖候期から寒候期にかけて低下傾向を示し, それらの地域差は, 寒候期, 特に冬期に小さくなる傾向にあった. 暖候期におけるその地域差は, nss-SO_4^{2-} に比べて NO_3^- の場合に顕著であり, これに関して各イオン種間の化学平衡関係と, それぞれのイオン種の沈着速度過程の特性によって説明可能と考えられた.

以上のほか, 関東地方を覆う季節風や局地風などの知見を考慮しながら, 各地の沈着特性の説明を試みた.

1. はじめに

大気汚染物質の輸送や沈着の問題が注目されて久しい. 酸性雨原因物質についても, その輸送や拡散から大気での種々の化学反応過程, 汚染質の雲粒や雨滴による取り込み過程など, その原因物質の大気での物理的, 化学的過程が詳細に検討され, その機構も明らかにされてきている(佐々木ほか 1986; 植田 1988; Chang *et al.* 1989; Kajino *et al.* 2008).

このような沈着過程に関する知見の集積はもちろんで, その検証の積み重ねによって詳細な沈着過程の記述がなされ, その地域の酸性雨の予測が可能になると考えられる. 特に, 気象条件や地勢条件などの良く知られた限られた地域において, 以上の知見に照らしな

から酸性雨の特性を把握することは重要といえる.

ここでは千葉県北部下総地方の東西約70km, 南北約50kmの領域における16地点で, 9年間におよぶ降水イオン種濃度の観測を行い, 気象条件や地勢条件を考慮して3つの地域に分け, このごく限られた領域での酸性雨原因物質のより詳細な沈着特性の把握を目指した. 同時に, 既報の沈着過程に関する多くの知見を活用し, この酸性雨の特性を合理的に説明することによって, それらの知見, あるいはモデルの妥当性を確認することとした. このローカルスケールでの酸性雨の地域差の把握は, 全国的な酸性雨観測網における各観測結果の地域的な有効範囲を考える上で, 非常に重要なものである.

この領域は, 暖候期に東京湾岸と太平洋沿岸の海陸風が収束する地域を含み, また, 関東平野全体としては, いくつかの海陸風や関東平野を覆う広域的な海風, 台地と平地の間の循環風, 斜面風などが重畳し, 関東平野全域を覆う大規模循環風系があるといわれる

* 敬愛大学国際学部. knakamura@u-keiai.ac.jp

** 敬愛大学環境情報研究所.

—2012年4月3日受領—

—2012年9月10日受理—

(藤部・浅井 1979; Kikuchi *et al.* 1981; 栗田ほか 1988). また、寒候期には、この領域は利根川を下る強い北西季節風の通過域でもある。

これらの局地風系や大規模風系、あるいは季節風は、それぞれの地域の酸性雨に特徴的な影響を及ぼすものと考えられ、気象条件などの比較的詳しく研究されてきたこの地域において、酸性雨についての特性の把握は重要と考える。

2. 観測、およびデータの整理

2.1 観測の方法

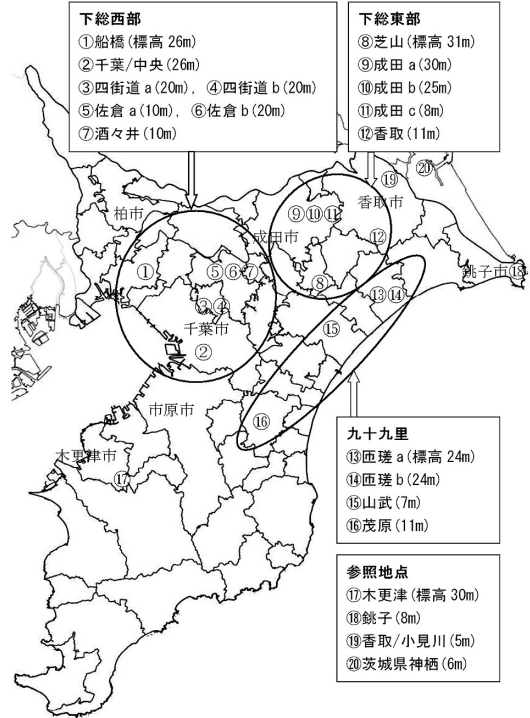
観測は、一雨ごとの湿性沈着を対象とし、その降水量、pH、電気伝導度の測定、および沈着種のイオン濃度の分析からなる。

観測地点は、主として千葉県北部下総地方に設置した。この地方を下総西部（東京湾岸）、下総東部（下総台地東部）、および九十九里（太平洋沿岸）の3地域に分け、観測データは、それぞれの地域のデータとして一括した。そのデータの採取期間は、1996年4月から2005年3月を基本としたが、それぞれの地域においてこの9年間で採取したデータの数は、下総西部地域（観測点=7地点）で1319、下総東部地域（同=5地点）で513、九十九里地域（同=4地点）で717であった。その地域区分と観測地点を、その標高とあわせて第1図に示す。

ごく限られた期間ではあるが、以上の各地域の近辺にあって、それらの地域と比較参照できる地点として、東京湾岸南部の京葉工業地帯に位置する木更津、鹿島灘沿岸の鹿島臨海工業地域に位置する神栖（茨城県）、広く海に面した銚子（犬吠埼）でも観測した。また、下総地域の東端にあって鹿島臨海工業地域に近接する香取市小見川でも短期間の観測を行い、鹿島臨海工業地域から下総東部地域にかけてのデータ間の比較に供した。これらの地点も第1図に示した。

千葉県は沖積平野、台地および南部の丘陵が県土の大半を占め、標高500mを超える山地はなく、北部の下総地方は、関東平野に属して全体的に標高が低い。

観測地域の下総西部と下総東部は下総台地上の東西に位置し、両地域の区分は、印旛沼流域以西の比較的標高が低く都市部の多い地域と、それよりやや標高の高い東側の地域との相違による。また九十九里は、下総台地と南部の房総丘陵によって隔てられた九十九里平野に位置する。この九十九里地域の北端、利根川沿いには標高50m程度の台地があり、これはこの地域



第1図 地域区分と観測地点.

と銚子、あるいは鹿島灘沿岸地域を区分している。

降水の試料採取は、一般的には降雨開始から終了までの間、開口部直径180mm、容量5Lのポリプロピレン製ビーカーを地上1.5mの高さに設置して行った。また、佐倉（敬愛大学佐倉キャンパス）では降雨1回当たりの降水量と沈着量との関係を調査する目的で、自動雨水採水器（受水口径200mm、小笠原計器製作所製 US-330）も使用したが、その試料の採取期間は、2001年6月から2009年8月までであった。

降水のpHの測定に当たっては、1996年から1999年までは東亜電波工業社製フローユニット（FAR-201A）装備のガラス電極型pH計（HM-30V）を使用し、それ以降はメトラー・トレド社製pH計（MP-230）を使用した。また、電気伝導度の測定には、東亜電波工業社製電気伝導度計（CM-60S）を使用した。イオン種の分析は、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の9種を対象（酸性雨調査法研究会 1993）とした。これらのうち H^+ はpHから、他は島津製作所製イオンクロマトグラフ（LC-10A）によって評価した。

各イオン種の濃度から降水ごとのイオン種沈着量を

求めた。降水量については、降水量と沈着量との関係を調査した佐倉においてはこれを実測し、他の地点については最寄の AMeDAS のデータ（気象庁 2012）を使用した。

2.2 データの取り扱い

採水試料の分析結果の検証は、陽・陰イオンの当量数バランス、および電気伝導度の実測値とイオンの分析結果からの計算値との比較によったが、それらは、酸性雨調査法研究会（1993）の推奨する基準と慶応義塾大学理工学部環境化学研究室（2003）の採用した基準の範囲内として、データの解析の目的に応じて決定した。前者の基準では、陽・陰イオンの当量比、および電気伝導度の実測値と計算値との比が共に±20%以内のものを有効とし、後者の基準では、それらの比が共に0.67未満、あるいは1.5以上のものはデータとして採用しないとしている。

降水濃度の年間、あるいは月間平均値などから得たその濃度の経年推移や季節推移をもって、以上のイオンバランスの許容範囲を検証した結果、これらの推移に関して、イオンバランスに関する基準の差異による影響はほとんど認められなかった。

この降水濃度の平均値を得る場合、全降水に占める試料の数の割合を出来るだけ高くしたい。この割合の低下がどの程度まで許容できるか、次のような検証を行った。ほぼ全回数の降水を網羅したデータセットを選び、これと、これからデータの一部を偏りなく抽出し、この全降水に占める試料の数の割合を低下させたデータセット、これら両データセットから得られた降水濃度の経年推移や季節推移をもってその割合の違いを比較検討した。その結果、この全降水に占める降水試料の採取回数割合が50%程度でも、得られたそれらの推移は、それ以上の割合のもとで得られたものに比べて大差のないことが、また、40%程度であってもその傾向に著しい変化の無いことが確認できた。降水濃度や pH の平均値は、全て降水量で重みを付けた加重平均値とした。

解析にあたって、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} については海塩起源と非海塩起源（nss- を付記）とに分けて評価した。このとき Na^+ はすべて海塩起源とみなし、海水における Na^+ と他のイオン種との濃度の比を参照して評価する方法を採った。

K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- などは、一般にその非海塩起源のものを区分しない場合も少なくない。しかし、 Cl^- については、都市部におけるごみ焼却施設などからの

HCl 起源のものが指摘されてもいる（鶴田ほか 1988）。

各地点で得られた約1100点の採水試料について、 Cl^- と Na^+ との関係を求めた結果、 Cl^-/Na^+ のモル比での値は、ほとんどが海水での値、1.16を上回り、また、その相関係数は0.97、 $[Cl^-]=1.24 \cdot [Na^+] + 0.014$ の関係にあり、若干の nss- Cl^- の存在が示唆された。

塩基性物質による酸性雨の中和が起こるが、その中和以前の酸の濃度として入力酸性度 A_i が、また、その中和の程度の指標として分率酸性度 $[H^+]/A_i$ が、それぞれ定義される（原 1995）。ここでは、 A_i に対して nss- Cl^- をも考慮して、 $A_i = ([NO_3^-] + 2 \cdot [nss-SO_4^{2-}] + [nss-Cl^-])$ とした。なお、中和反応に関わる全イオン種についての陽・陰イオンのバランスを検証した結果、nss- K^+ 、nss- Mg^{2+} 、nss- Cl^- を無視しても大差はなかった。

3. 降水量と沈着量の関係

降水量とイオン種沈着量との関係は、単に沈着量の大きさを知ると同時に、一降水、あるいは月間降水ごとのイオン種濃度に関して、その平均値やばらつき程度の知る上で有効である。原（1997）は、日本各地の降水を、地域に関しては日本海側と太平洋側に、季節に関しては暖候期と寒候期に分け、月間の降水量と沈着量との関係からそれらの地域や季節における各イオン種の沈着特性を論じている。本研究でも各イオン種の沈着に関する季節的特性を知るため、前記の佐倉の観測点を選び、一降雨当たりの降水量と沈着量との関係を寒候期と暖候期に分けて求めた。

Fukuda and Tsunogai（1975）は、大陸から輸送される Pb-210 の沈着における降水量と沈着量との直線関係を、降水による雲下での除去（washout）よりむしろ雲中での除去過程（rainout）を示すものとした。また、原（1997）は、日本海沿岸域での nss- SO_4^{2-} の沈着に関して、冬季にその沈着量は降水量とともに直線的に増加することを確認、すなわち降水量の増加による沈着質濃度の希釈の効果が無い範囲で、これを沈着質が凝結核として雲に取り込まれた結果（in-cloud scavenging）とし、降水滴の落下の過程で取り込まれたもの（below cloud scavenging）の寄与は少ないと考えた。

降水量と沈着量との関係には、降水強度の問題も絡み単純ではないが、以上のように、その直線関係から

沈着に対する rainout の可能性は考えられる (中村・三谷 2009)。

第 2 図には nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 nss-Ca^{2+} 、および Na^+ を例に、一降雨当たりの降水量と沈着量との関係を示す。ここで、各データは、降水量が 1~15mm のものに限定した。

この図に示すように nss-SO_4^{2-} についての沈着量と降水量との関係では、決定係数 R^2 は寒候期で約 0.9、暖候期で 0.6 となり、ともに直線関係を示した。また、その勾配も両季節で大差なく、降水濃度に顕著な季節差のないことが分かる。一方、 NO_3^- や NH_4^+ の場合、 R^2 は寒候期には高く、この季節におけるこれらのイオン種の沈着量と降水量との間の直線関係は明らかであるが、暖候期にはその関係は認められず、降水濃度は著しく変動した。

nss-Ca^{2+} や Na^+ の場合、 R^2 に季節差は認め難く、その値は、前者では 0.4 前後、後者では 0.2 以下と低く、特に、 Na^+ の場合、その沈着量と降水量との相関性はほとんど認められなかった。また、 K^+ では 0.8 前後、 H^+ では 0.6 前後と比較的高く、 Mg^{2+} では暖候期で約 0.5、寒候期で 0.2 程度、 Cl^- では Na^+ と同程度の R^2 を示した。なお、直線関係の下では、 R^2 の平方根は相関係数に一致する。

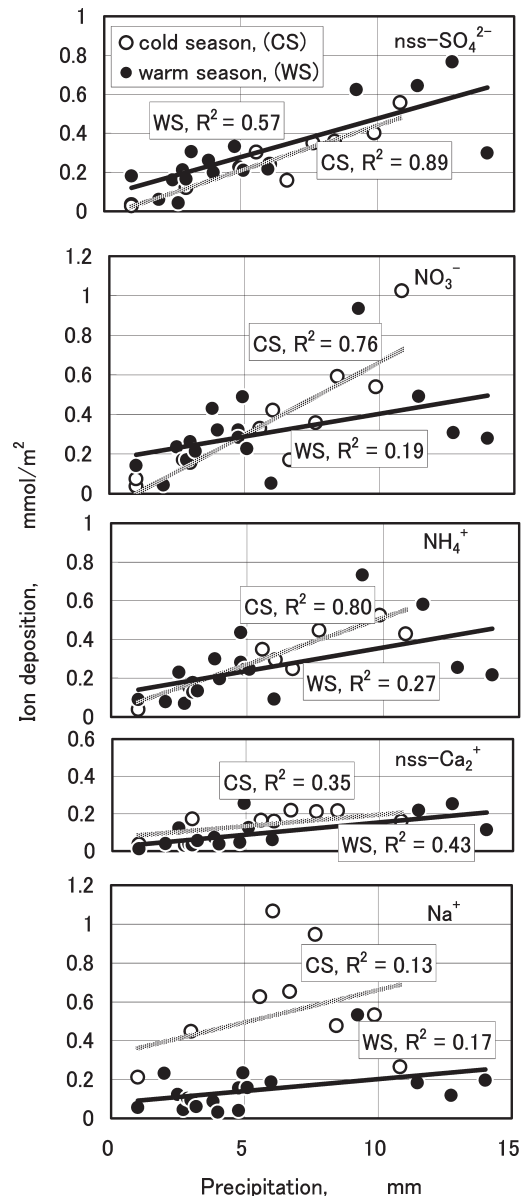
nss-SO_4^{2-} や NO_3^- の主要起源である SO_2 や NO_x は、光化学反応の進行と共に気相酸化によって硫酸や硝酸を生ずるが、硫酸の生成は硝酸の生成に比べてかなり遅い (Chang *et al.* 1989)。硫酸はその低い蒸気圧によって容易に硫酸ミストを生成するが、硝酸は蒸気圧が高く、ミストを生成することはない (太田 1990)。

SO_2 は、むしろ雲粒に取り込まれ、 O_3 や H_2O_2 、さらには、金属イオンが存在するもとの O_2 によって、それぞれ硫酸を生成する液相酸化が重要といわれる (指宿 1990)。硫酸は、その大半が硫酸塩として沈着するが、これは粒径が小さく、大気中に長く滞留する (植田 1988)。結局、 nss-SO_4^{2-} は、その長い大気での滞留中、その吸湿性によって雲核を形成することが考えられる。

NO_3^- や NH_4^+ についての第 2 図の結果は、それらの降水濃度の特徴が寒候期と暖候期で大きく異なることを示す。すなわち、両成分とも寒候期の降水濃度は安定的であるが、暖候期のそれは著しく変動していることを示す。

硝酸ガスはアンモニアと反応して硝酸アンモニウ

ムを生成する。Kajino *et al.* (2008) は、気相 (HNO_3 、 NH_3) とエアロゾル相 (NH_4NO_3) との間の熱力学的平衡に注目して、気温上昇と共にその平衡関係がエアロゾル相から気相 (HNO_3) 側に移行して、 NO_3^- や NH_4^+ の沈着過程に大きく影響することを示した。このいわゆる大気の二次的酸性化は、 SO_2



第 2 図 一降水ごとのイオン種沈着量と降水量の関係。CS=寒候期 (10~3月)、WS=暖候期 (4~9月)。

の酸化による SO_4^{2-} の増加によって促進されるという。

以上により暖候期には硝酸ガスの乾性沈着や雨滴への急速な吸収が考えられ、その大気での滞留時間は短くなる。一方、寒候期には硝酸塩粒子の比較的長い滞留時間を経ての沈着が想定できる。夏期における硝酸の急速な生成と大きな沈着速度は、その起源物質の発生量の変動をより直接に降水濃度に反映すると考えられる。すなわち、短い滞留時間によってその変動を十分吸収し得ないままに沈着し、これが夏期の NO_3^- の沈着量と降水量の関係におけるデータのばらつきを生んだとも考えられる。

アンモニアガスは、自然起源としては土壤微生物の分解作用によって大気中に放出されるが、農業起源、すなわち家畜排泄物処理や農耕地での施肥などによるものが大きいほか、都市起源として排煙脱硝施設、下水処理施設、さらには排ガス処理に三元触媒を使用するガソリン車などがある（神成ほか 2001）。鶴田（1986）は、都市域では、特にごみ焼却施設からの排出が重要であるとした。アンモニアは蒸気圧が高くミストの生成はないが、硫酸粒子や酸性ガス（硝酸、塩酸）により、液体、あるいは固体の塩（微小エアロゾル）を作る（太田 1990）。

nss-Ca^{2+} は、土壤起源のほか、特に都市部では道路堆積物の自動車走行による大気中への巻き上げ効果が大きいとされ、また、工業地域での排出も考えられる（鶴田 1986）。さらには、春期（2～6月）における中国大陸からの黄砂の輸送の影響（村山 1991）も重要といえる。一方、 Na^+ と Cl^- は、そのほとんどが海塩を起源とする。

第2図に示すように、 nss-Ca^{2+} や Na^+ 、 Cl^- の沈着量と降水量との関係については、その相関性は小さかった。 nss-Ca^{2+} の場合、その季節差も顕著ではなかったが、 Na^+ と Cl^- の場合、それらの沈着量は、暖候期に比べ寒候期に著しく大きくなった。 nss-Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- の沈着については後に記す。

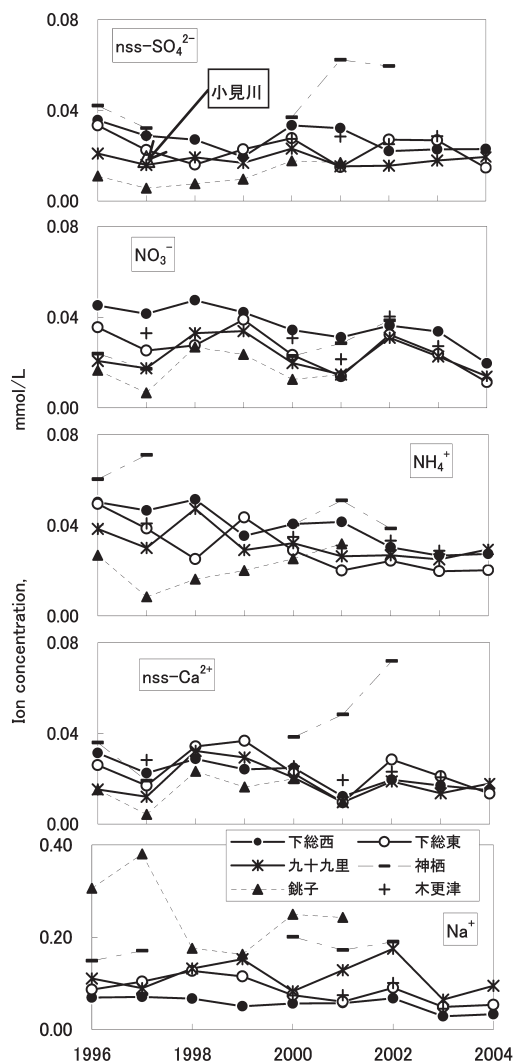
4. 降水濃度の経年推移

第3図に下総西部、下総東部、および九十九里地域の1996～2004年にわたる主要イオン種の降水濃度の推移を示す。同図には、比較のための参照地点（神栖、木更津、銚子、小見川）の限られた数のデータをも示した。

データのイオンバランスは0.67～1.5の範囲にある。

このデータのほとんどは、全降水回数の70～100%を地域内のいずれかの地点で得て、その地域の平均降水濃度として図中に点綴した。しかし、下総西部における1998年のデータでは、全降水回数の約40%、同東部における1996、98、99年では、30～40%であった。

参照地点のデータに関しては、この割合は、神栖で全降水の30～55%、銚子で40～70%、木更津で30～50%、小見川で45%（1年のみ）であった。なお、各年のデータの季節的バランスは概ね保つことができた。



第3図 各地域における降水イオン種濃度の経年推移。

4.1 濃度の推移とその地域差

1970年前後から大気環境は世界的に著しく悪化した。その後の大気の状態について、Wild *et al.* (2005)、Wild (2012) は、規制の強化や経済活動の鈍化によって、1990年代後半以降、大気環境の清浄化、安定化が進行していることを示した。また、中村・三谷 (2011) は、関東地方での全天日射量の観測結果からもその点を確認している。この図においても同様の傾向が認められる。

nss-SO₄²⁻の推移における2000年の幾分高い値から、2000年7月からの三宅島噴火の影響が推察される。この影響は、下総西部では2001年も続くが、他の地域では2000年以降、その沈着に関して目立った影響は認められない。下総西部でも噴火3年目にはその影響は顕著ではなくなる。

この噴火は、日本のかなり広い範囲にSO₂の拡散などの影響をおよぼしたが、西沢・茅野 (2004) は、原子力安全技術センターのSPEEDI (緊急時環境線量情報予測システム) によって火山ガスの挙動と気象条件との関連を調査し、SO₂の拡散が総観規模の気象条件に大きく依存することを明らかにした。その中で2000年9月の地表SO₂濃度の平均値は、関東地方西側から東海地方にかけてより高くなる傾向を大気環境常時監視測定局の測定結果と比較しつつ示した。また、このシステムで噴火から3年間のnss-SO₄²⁻の湿性沈着量積算値の地理的分布を経年で示しているが、これからもその沈着量は三宅島から相模灘を中心に、関東平野の西側に分布、その推移も3年間で沈着量は大きく減少し (茅野 2003)、第3図の結果と矛盾することは無い。

第3図から、nss-SO₄²⁻、NO₃⁻などの降水濃度は、年によって幾分前後入れ替わりがあるものの、下総西部から同東部、九十九里地域へと低下していることがわかる。特に、NO₃⁻の濃度に関しては、下総西部と他の地域とは明瞭に二分される。

参照地点としてあげた銚子の場合、Na⁺以外はより低い濃度で推移した。銚子は広範囲に海に面し、海風による大気汚染質の拡散効果をより強く受けるものと推測される。また、京葉工業地帯に立地する木更津では、各イオン種濃度の推移に関して下総西部と大差はない。

nss-Ca²⁺の濃度には、神栖を除き、ほとんど地域差が認められない。このことについては、後の沈着量の季節的推移の項で検討する。

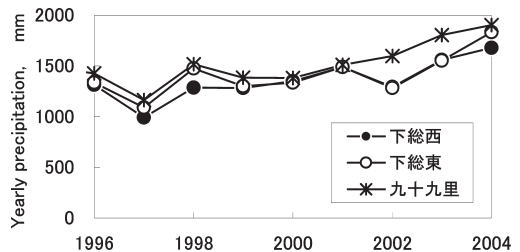
Na⁺の濃度は、九十九里地域で高く推移しているが、東京湾岸の下総西部では低い。Na⁺の沈着についても後に述べる。

各地域ごとの年降水量の経年推移を、気象庁 (2012) の公表するデータをもとに、各地域の平均値として第4図に示した。年降水量は、地域間で大きな差はないものの、年間を通して九十九里で若干高く、下総西部と同東部では、特に2000年以降差異はない。なお、いずれの地域でも、2000年代に入って降水量は幾分増加傾向にある。年平均降水濃度と年降水量から降水イオン種の年間沈着量を推定できるが、その経年推移の傾向は、第3図と変わることはなかった。

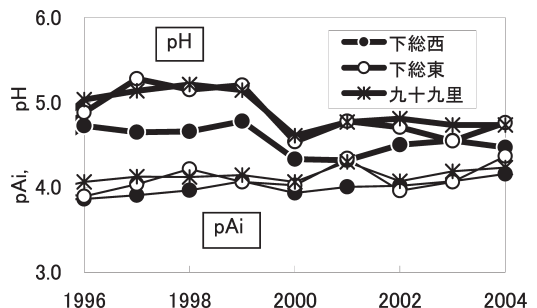
4.2 pH と pAi の推移

第5図に各地域のpHの経年推移を示した。ここには、入力酸性度Ai、すなわち酸性雨原因物質が他の大気成分によって中和される前のH⁺濃度相当をpHと同様、pAi (= -log Ai) の形で示した。pHとpAiの差は、NH₄⁺やnss-Ca²⁺による大気中での酸の中和の程度を示す。

pHやpAiは、ともに下総西部でより低くなっている。また、pHとpAi、それぞれの地域差のうち、特に、下総西部と他の地域との差は、酸性雨原因物質の



第4図 各地域における年間降水量の経年推移。



第5図 各地域におけるpH (太線) とpAi (細線) の経年推移。

中和以前の状態、すなわち pAi では小さいものの、中和後の状態、pH で大きくなっている。特に、このことは2000年以前で著しい。しかしながら、第3図で示したように、 NH_4^+ や nss-Ca^{2+} の経年推移の地域差

には、以上の pH の地域差を説明できる程度のもは認めがたい。

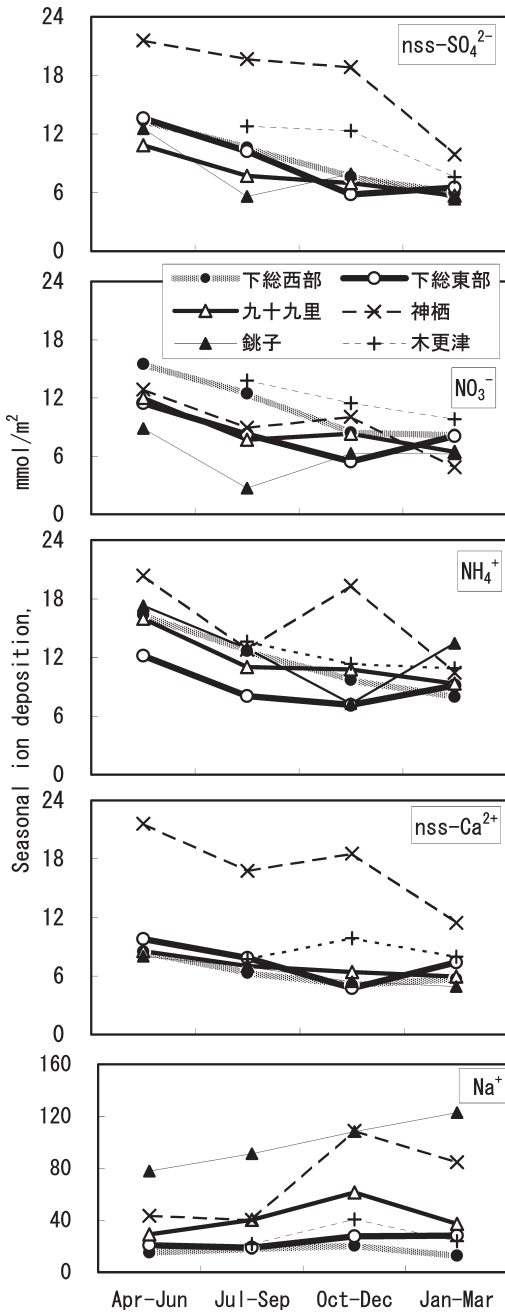
pH の顕著な低下が2000年に認められ、その後、低い状態が続いたが、pAi にはそのような推移は認められない。結局、第5図は、ほぼ2000年を境に大気酸に対する中和の効力が低下したことを示すこととなる。

前述したように1990年代後半以降、世界的にも大気清浄化 (Wild 2012) で SO_2 濃度の低下が目されるが、日本では浮遊粒子状物質 (SPM) の年平均値も2000年代に入り低下し続けている (環境省 2012)。SPMの主要成分である土壌粒子や道路粉塵の大気負荷の軽減によって、以上の中和の効力低下が考えられる。

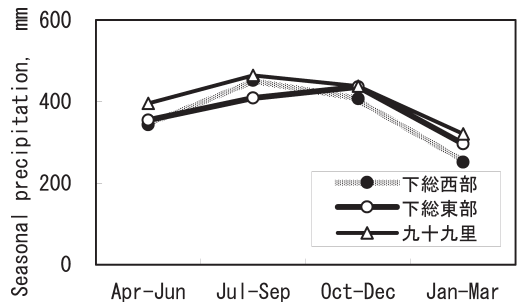
5. 湿性沈着量の季節的推移とその地域間比較

暖候期と寒候期、それぞれを前期と後期に、すなわち、1年を4~6月、7~9月、10~12月、1~3月の4期間に分け、2000~2004年の5年にわたる各期間の降水イオン種の平均濃度を、前述と同様、3地域ごとに求めた。2000年以降、それ以前に比べてこのイオン種濃度は比較的安定に推移した。このことがこの5年間を選んだ理由である。

気象庁 (2012) が公表する降水データから地域の降水量平均値を求めて、これと以上の降水イオン種濃度から各期間の沈着量を推定し、その季節推移を第6図に示した。降水量の季節的変動による降水濃度の変動を避けるため、沈着効果を直接沈着量で表示したが、これを降水濃度で表示しても、特にその季節的推移の傾向に変わりはなかった。各地域の降水量の推移は第7図に示した。



第6図 各地域における沈着量 (3ヵ月値) の季節的推移。



第7図 各地域における降水量 (3ヵ月値) の季節的推移。

5.1 沈着量の季節的推移

第6図の特徴のひとつは、 Na^+ を除いて各イオン種は、暖候期から寒候期にかけて沈着量が比較的単調に減少している点である。これは降水量の推移と並行しているわけではなく、むしろこれに逆の傾向さえ見える。特に、春期（4～6月）から夏期（7～9月）にかけて、降水量は増加傾向を示すが、沈着量は減少している。

nss-SO_4^{2-} や NO_3^- の起源は、ほとんどが人為的であり、その発生と沈着に季節的変動は考え難い。また、 nss-SO_4^{2-} や NO_3^- の生成速度に季節差が考えられようが、生成量には季節間で大差が無いと考えられている（植田 1990）。むしろ、これらの沈着量の推移に対して、暖候期から寒候期にかけての地上風の変化に注目して、この比較的狭い地域での沈着質の拡散効果を考えたい。

暖候期の太平洋沿岸地域は、南東から南西にかけての季節風が、特に夏期に向けて重要となる。また、気圧傾度が弱いときでも、関東平野では海陸風や山谷風などの局地風が相互に連結した大規模な閉じた循環風系をつくる（Kikuchi *et al.* 1981；栗田ほか 1988）といわれる。

この大規模な循環風は、特に夏期に発達し、春期に比べ、より広範囲に大気沈着質を拡散、希釈させ、これによって以上の春期から夏期に向けての沈着量の減少が考えられる。

一方、寒候期に入ると北西からの風が卓越し始め、冬期の季節風として関東平野を覆い、特に、これは関東北部から利根川沿いに吹き抜けるものが強い。これは夏の季節風より強く、閉じた大気の循環系を消失させ、大気中の沈着質は、より強く拡散、希釈されるものと想定される。

また、この強い季節風のためか、冬期の nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ の沈着量には地域差がほとんど認められず、他の季節との違いが明らかである。

先に記したように、 nss-Ca^{2+} の沈着に関して、地域内、あるいは国内の土壌粒子のほか、アジア大陸からの黄砂もその起源として考えられるが、これらはいずれも春期に特徴的なものといえる（鶴田 1991）。第6図の nss-Ca^{2+} の沈着は、春季により多くなっているものの、他の季節に比べ、著しく大きな差異があるわけではない。前にも記したが、この沈着に対して、季節との関係が少ないであろう道路堆積物の自動車による巻き上げの効果（鶴田 1986）も考えられる。し

かしながら、 nss-Ca^{2+} の起源としてこれを確認することはできなかった。

5.2 沈着量の地域差に関するイオン種間比較

各イオン種の沈着量を地域間で比較検討するとき、その起源物質の発生状況、すなわち、その規模や気象条件のほか、その物質の沈着にいたる物理的、化学的過程の理解も重要である。特に、大気中での反応速度過程は、各イオン種に特徴的なものであり、その知見は欠かせない。

まず、第6図の nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の沈着に注目する。いま、地域を下総西部と同東部に限った場合、 nss-SO_4^{2-} の沈着の季節的推移には両地域間でほとんど差はないが、 NO_3^- の沈着量に関してはその差は明瞭である。大都市東京より近く、またその地域自体が都市域に属する下総西部で、この NO_3^- の沈着は下総東部に比べ、冬期を除けば大略40～60%も大きくなっている。

nss-SO_4^{2-} に関して比較参照地域としてあげた神栖の場合、その沈着量は極度に大きく、春期から秋期においては他の地域の約2倍にも達している。神栖は鹿島臨海工業地域の中核都市の一つであり、重化学工業、鉄鋼業、セメント工業、火力発電所などが立地し、 nss-SO_4^{2-} をはじめ nss-Ca^{2+} や NH_4^+ などが多量に沈着している。神栖ほどでは無いが、京葉工業地帯に属する木更津においても類似の傾向が認められる。

下総東部における nss-SO_4^{2-} の沈着に対し、この成分の神栖方面からの移流を考える必要がある。一方、第3図の nss-SO_4^{2-} の沈着量経年推移において、1997年のみのものではあるが、神栖より近く下総東部の東端に位置する香取市小見川地区でのこの成分の沈着は、下総東部の値と同程度であった。また、第6図の神栖の nss-Ca^{2+} の沈着についても nss-SO_4^{2-} と類似の傾向が認められる。

これらのことから、 nss-SO_4^{2-} の沈着量の推移のみ限り、下総東部は同西部と大差なく、鹿島灘沿岸域とは、特に風系に関して区分された地域をなすように見える。Kikuchi *et al.* (1981)によれば、この地域は東京湾岸と九十九里浜沿岸域の海風の収束域にほぼ一致し、鹿島灘沿岸よりむしろ、東京湾岸と九十九里浜沿岸域の影響を相当程度受けるものと思われる。

また、 NO_3^- の沈着に関する下総西部と同東部での差には、 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- との生成速度の差の影響が考えられる。前述のように、 nss-SO_4^{2-} の生成速度は NO_3^- のそれに比べてかなり遅く（Chang *et al.*

1989), それだけこの原因物質の域内での拡散, 濃度の均一化が進み, 以上の相違を生んだと考えられる. NO_3^- の側から見れば, 硝酸ガスの雲粒や雨滴への急速な吸収による高い沈着速度のために, 主要な発生源のある下総西部において沈着が進み, 広く拡散することなく以上の地域差を生んだものと考えられる.

下総西部と同東部に限ったとき, 両地域で NH_4^+ の沈着量に NO_3^- の場合と同様の差がある. このことにより, 反応速度の差も示唆されるが, 原因物質であるアンモニアの発生源や, その酸との反応も多様であり, 以上の差異は明らかではない. 九十九里地域における NH_4^+ の沈着量は, 下総東部での値より大きく, 下総西部と同程度か, 寒候期にはそれをやや超えるほどである. この地域は, 農, 漁業が盛んで, 土壌や農, 漁業関連施設からのアンモニアの発生も考えられる. NH_4^+ の沈着について同様な傾向が銚子においても認められる.

nss-Ca^{2+} の沈着については, 下総西部, 同東部, 九十九里地域の間でほとんど差が無い. 自動車によって巻き上げられた道路粉塵などのうち, 乾性沈着を免れたより微細な粉塵が, 広くこれらの地域に拡散して沈着した結果と推測できる.

この地域に比べ, 神栖での nss-Ca^{2+} の沈着は著しく大きい. これは, 先にもふれたように, 下総地域などと鹿島灘沿岸域とで, 特に風系に関して異なる地域であることを示唆している.

Na^+ は海塩起源とみなされ, その沈着量は太平洋沿岸の九十九里地域で大きい. 東京湾岸にある下総西部より内陸部の同東部の方が, 特に寒候期にその沈着量は多くなっている. この原因としては, 日本列島太平洋沿岸に接近することの多い秋期の台風や冬期に特徴的な南岸低気圧による太平洋沿岸からの海塩粒子の移流が考えられる.

6. まとめ

房総半島北部の下総地方を3地域, すなわち下総西部, 同東部, および九十九里に分け, この比較的狭い領域における, 各地域間の酸性雨の特性を比較検討した. 特に, 関東地方の風系とその特性, さらに大気汚染質の物理的, 化学的沈着過程等に関する多くの知見のもとに, この地域の酸性雨原因物質の沈着特性を説明することができた.

nss-SO_4^{2-} の場合, 寒候期と暖候期における降水イオン種の沈着量と降水量との関係は, 降水量が1~15

mmの範囲では一定の直線関係を示し, その降水濃度がほとんど季節に関係なく安定的に推移した. NO_3^- の場合, この直線関係は寒候期に限られ, 暖候期にはその沈着量は降水量に関係することはなかった.

以上の点は沈着特性の決定にきわめて重要であるが, その要因として nss-SO_4^{2-} や NO_3^- の生成速度や沈着速度の差, さらには硫酸, 硝酸, アンモニア, およびそれらの塩からなる化学平衡系, 特にその気相(硝酸, アンモニア)とエアロゾル相(アンモニウム塩)との平衡関係の季節差によるものと考えられた.

下総地域での降水濃度の経年推移から, nss-SO_4^{2-} や NO_3^- などのイオン種濃度は, 一般に下総西部においてより高く, 同東部, 九十九里へと低下した. これらの濃度の推移は, 2000年代に入り低く安定的に推移する傾向にあった.

2000年以降の降水データから, nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ などの沈着量を求め, その季節的推移を求めた. 各イオン種の沈着量は, 暖候期から寒候期へと減少する傾向を示した. また, 暖候期には沈着量の地域差が見られるが, 寒候期にはその差は極めて小さくなった. これらのことに関して, この地域の風系の季節的特性に注目し, また, 沈着種生成の物理的, あるいは化学的過程をも考慮して説明を試みた. 例えば, 沈着量の地域差が nss-SO_4^{2-} と NO_3^- とで相違したが, このことに対して, 反応系における気相とエアロゾル相との平衡関係のほか, イオン種の生成速度や沈着速度の差によって説明した.

参考文献

- Chang, Y., G. R. Carmichael, H. Kurita and H. Ueda, 1989: The transport and formation of sulfates and nitrates in central Japan. *Atmos. Environ.*, **23**, 1749-1773.
- 茅野政道, 2003: 三宅島噴火により, 関東平野の酸性物質の降水量がほぼ倍増—三宅島噴火による3年間の硫酸イオン沈着量の増加を, シミュレーション計算で解析—. 日本原子力研究所東海研究所, <http://www.jaea.go.jp/jaeri/jpn/open/press/2003/030918/index.html> (2012.9.27閲覧).
- 藤部文昭, 浅井富雄, 1979: 関東地方における局地風に関する研究 第1部: 日変化を伴う風系の構造. *天気*, **26**, 595-604.
- Fukuda, K. and S. Tsunogai, 1975: Pb-210 in precipitation in Japan and its implication for the transport of continental aerosols across the ocean. *Tellus*, **27**,

- 514-521.
- 原 宏, 1995: 酸性雨とは? : 定義とその生成機構. 天気, 42, 264-271.
- 原 宏, 1997: 日本の降水の化学. 日本化学会誌, 1997, 733-748.
- 指宿堯嗣, 1990: 酸性雨 (環境の酸性化) の原因物質. 季刊化学総説10 (大気の化学), 日本化学会編, 学会出版センター, 99-115.
- Kajino, M., H. Ueda and S. Nakayama, 2008: Secondary acidification: Changes in gas-aerosol partitioning of semivolatile nitric acid and enhancement of its deposition due to increased emission and concentration of SOx. *J. Geophys. Res.*, 113, D03302, doi:10.1029/2007JD008635.
- 環境省, 2012: 平成22年度大気汚染状況について (微小粒子状物質を除く) 《一般環境大気測定局, 自動車排出ガス測定局の結果報告》. 報道発表資料 (平成24年2月24日), <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=14868> (2012.9.27閲覧).
- 神成陽容, 馬場 剛, 速水 洋, 2001: 日本におけるアンモニア排出の推計. 大気環境学会誌, 36, 29-38.
- 慶應義塾大学理工学部環境化学研究室, 2003: 首都圏の酸性雨ネットワーク観測による環境モニタリング. 慶應義塾大学出版会, 25-28.
- Kikuchi, Y., S. Arakawa, F. Kimura K. Shirasaki and Y. Nagano, 1981: Numerical study on the effects of mountains on the land and sea breeze circulation in the Kanto district. *J. Meteor. Soc. Japan*, 59, 723-738.
- 気象庁, 2012: 過去の気象データ検索. 気象統計情報, <http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html> (2012.9.27閲覧).
- 栗田秀實, 植田洋匡, 光本茂記, 1988: 弱い傾度風下での大気汚染の長距離輸送の気象学的構造. 天気, 35, 23-35.
- 村山信彦, 1991: 黄砂発生の仕組み. 大気水圏の科学—黄砂, 名古屋大学水圏科学研究所編, 古今書院, 20-36.
- 中村圭三, 三谷雅肆, 2009: 硫酸イオンと硝酸イオンの湿性沈着量と月間降水量との関係. 天気, 56, 139-143.
- 中村圭三, 三谷雅肆, 2011: 関東地方における大気混濁係数の推移について—全天日射量からの評価の試み—. 天気, 58, 855-864.
- 西沢匡人, 茅野政道, 2004: メソスケール気象モデルと結合した大気化学物質輸送モデルの開発と三宅島火山ガスの大気拡散への適用. 大気環境学会誌, 39, 31-42.
- 太田幸雄, 1990: 大気エアロゾル. 季刊化学総説10 (大気の化学), 日本化学会編, 学会出版センター, 123-145.
- 酸性雨調査法研究会, 1993: 酸性雨調査法—試料採取, 成分分析とデータ整理の手引き. ぎょうせい, 296-300.
- 佐々木一敏, 栗田秀實, 村野健太郎, 水落元之, 植田洋匡, 1986: 大気汚染物質の長距離輸送時における硫酸塩, 硝酸塩等の挙動. 大気汚染学会誌, 21, 216-225.
- 鶴田治雄, 1986: 酸性雨の調査研究の現状. 環境研究, (61), 70-85.
- 鶴田治雄, 1991: 黄砂と降水の化学組成. 大気水圏の科学—黄砂, 名古屋大学水圏科学研究所編, 古今書院, 268-279.
- 鶴田治雄, 草野 一, 渡辺善徳, 太田正雄, 平野耕一郎, 1988: 大気汚染物質の雲粒・雨滴によるとりこみ機構と酸化反応 (第1報). 横浜市公害研究所報, (12), 37-56.
- 植田洋匡, 1988: 大気汚染長距離輸送時のエアロゾルの挙動. エアロゾル研究, 3, 178-186.
- 植田洋匡, 1990: 浮遊粒子状物質中の二次粒子の生成と大気中での挙動. 公害と対策, 26, 157-162.
- Wild, M., H. Gilgen, A. Roesch, A. Ohmura, C. N. Long, E. G. Dutton, B. Forgan, A. Kallis, V. Russak and A. Tsvetkov, 2005: From dimming to brightening: Decadal changes in solar radiation at earth's surface. *Science*, 308, 847-850.
- Wild, M., 2012: Enlightening global dimming and brightening. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 93, 27-37.

On the Acid Precipitation in the Shimousa District of
the Boso Peninsula in Japan
—A Discussion about the Ion Depositions in the District
Taking Account of Physical and Chemical Processes of
the Deposition and the Meteorological Conditions—

Keizo NAKAMURA* and Masashi MITANI**

* (*Corresponding author*) Faculty of International Studies, Keiai University, Anagawa 1-5-21, Inage-ku, Chiba, 263-8588, Japan.

** Institute of Environmental Studies, Keiai University, Sanno 1-9, Sakura, 285-8567, Japan.

(Received 3 April 2012; Accepted 10 September 2012)
