

千葉県清澄山における高濃度の降水中硫酸イオン*

横山新紀**・井上智博**

キーワード ①清澄山 ②降水中硫酸 ③粒子状硫酸 ④バックトラジェクトリー解析

要 旨

千葉県内では非海塩起源硫酸イオン(nss-SO_4^{2-})濃度が県南部の丘陵地帯に位置する清澄で高く、都市工業地域の市川、市原を上回っている。そこで、千葉県内6地点において実施した降水、粒子、ガスの調査結果を用いて清澄の非海塩起源硫酸イオンの高濃度現象とその原因の検討を行った。その結果、清澄では主に冬季に降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度が上昇しとくに2月に高濃度が現れた。降水日のバックトラジェクトリー解析により、冬季三宅島周辺を通過する気流の比率が高く、2月の通過頻度も高いことから、清澄での降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度の上昇には三宅島の火山の影響があると推察される。

1. はじめに

千葉県の清澄山(標高377m)は、図1のとおり房総半島南部の丘陵地帯にあり、南側は太平洋に面し、通年にわたり太平洋からの暖湿気流の直接

の影響を受けやすい条件にある。このため年間降水量は2008～2012年度の5年間の平均で2000mmを超え、県内でももっとも降水量の多い地点である¹⁾。

当センターでは清澄山頂近傍の標高365m地点で降水観測を2008年度から、粒子、ガスの観測を2011年度から開始した。清澄山は緯度としては静岡県の熱海付近に相当し関東地方でもっとも南に位置する観測点の一つである。南関東での大気汚染発生源は主に東京湾岸とその周辺に立地しており、清澄はそれらの発生源から南に30km以上離れていることから、関東地方におけるバックランド地点としての性格を持っていると考えられる。

千葉県内の降水中非海塩起源硫酸イオン(nss-SO_4^{2-})濃度は、2008～2012年度に実施した降水調査結果によると清澄でもっとも高く¹⁾、大規模な発生源の立地する都市工業地域の市川、市原を上回っている。そこで、降水、粒子、ガスの観測結果がそろ揃う県内6地点の結果¹⁾を用い



図1 調査地点

*High nss-SO_4^{2-} Concentration in Precipitation at Mt. Kiyosumi in Chiba Prefecture

**Shink YOKOYAMA, Tomohiro INOUE (千葉県環境研究センター) Chiba Prefectural Environmental Research Center

て、清澄の非海塩起源硫酸イオン(nss-SO_4^{2-})の高濃度現象とその原因の検討を行った。

2. 調査方法

降水のサンプリングは図2のとおり降水時開放型雨水採取器を用いて清澄では1カ月単位で実施した。試料は回収までの間、冷蔵庫で保管された。なお、他地点については2週間単位で実施した。試料はクロマトディスク(0.45 μm IC用)でろ過の後、イオンクロマトグラフ(東ソー IC-2010)により分析した。

粒子、ガスの観測はフィルターパック法²⁾により1段目で粒子状物質を2段目で硝酸ガスなどを、3段目で二酸化硫黄、塩化水素ガスを4段目でアンモニアガスを捕集した。サンプリングは全環研の方法に合わせて2週間単位で実施したが清澄地点については回収・交換の事情から1ヶ月単位で実施した。捕集後のろ紙は栓付きポリプロピレン容器に入れ、10mlの超純水または0.05%の H_2O_2 溶液を加えて20分間振とう抽出を行い抽出試料をイオンクロマトグラフ(東ソー IC-2010)により分析した。

なお、非海塩成分の SO_4^{2-} については Na^+ 濃度と海水中のモル濃度比とを利用して非海塩成分を算出した。

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.060 \times [\text{Na}^+]$$

3. 測定結果

3.1 降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度の地域的特徴

図3に千葉県内6地点での降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度の2008~2012年度の5年間の平均値¹⁾を示した。各地点の値は11.7(旭)~19.1(清澄) $\mu\text{mol L}^{-1}$ であり、清澄でもっとも高かった。全体として、東京湾沿いで大規模発生源近傍の市原、市川でそれぞれ16.0、14.9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ と高く、一方ここから60km離れた旭では11.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ と低い値であり、大規模発生源の影響が明瞭であった。しかし清澄については近傍に発生源はないものの、市原より約20%濃度が高かった。

3.2 降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度の経年変化

図4に2008~2012年度の6地点の nss-SO_4^{2-} 濃度経年変化を示した。清澄以外の5地点では経年的な濃度の変化は少なく、ほぼ横ばいで推移し



図2 降水時開放型雨水採取器

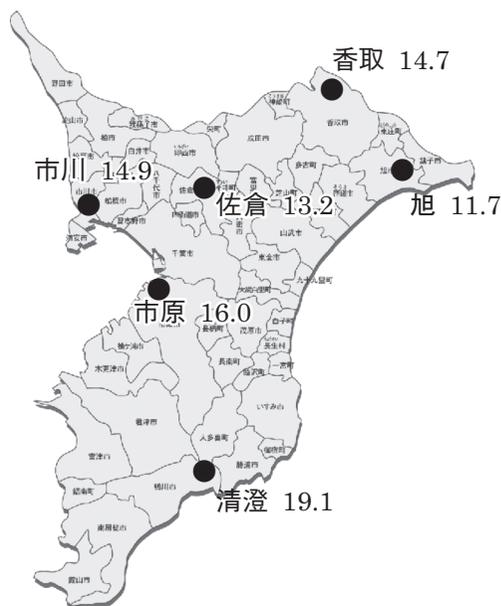


図3 降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度分布($\mu\text{mol L}^{-1}$)
(2008~2012年度平均)

た。しかし、清澄については2008~2009年度にかけておおむね20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 程度で推移していたが、2010年以降2月頃に80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ に達するようなきわめて高い値が観測されるなど、大きく変動した。しかし、2012年夏以降こうした極端な高濃度は観測されなくなり、おおむね20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 程度で推移している。

なお、2011年1月に清澄以外の3地点でも70~90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 程度の高い値が出ているが、い

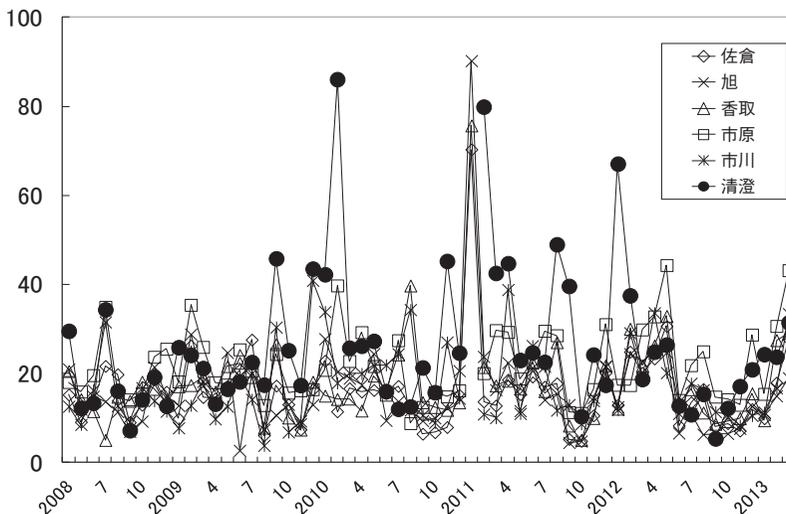


図4 降水中 nss-SO₄²⁻濃度の経年変化(μmol L⁻¹)

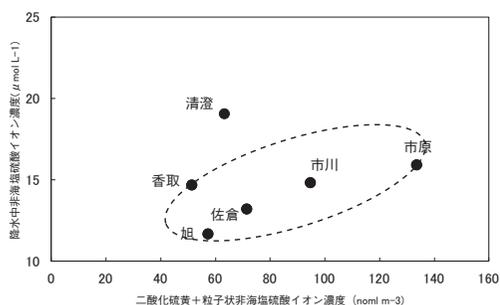


図5 二酸化硫黄，粒子状 nss-SO₄²⁻濃度と降水中 nss-SO₄²⁻濃度(2011～2012年度平均)

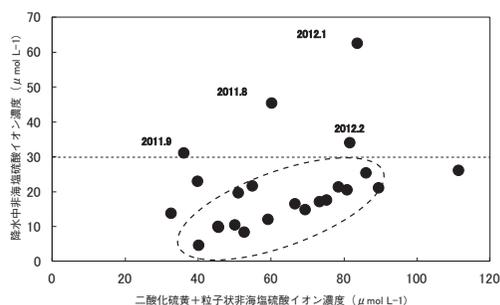


図6 二酸化硫黄，粒子状 nss-SO₄²⁻濃度と降水中 nss-SO₄²⁻濃度(清澄，2011～2012年度)

ずれも降水量が数mmしかなく、降水量がきわめて少ないことが影響していると思われる。

4. 考 察

4.1 降水中 nss-SO₄²⁻濃度の特徴

降水による大気中粒子状 nss-SO₄²⁻と SO₂ ガスの洗浄について、福崎らの新潟県弥彦山での観測では³⁾、既報の米国⁴⁾や欧州⁵⁾の観測に基づき、粒子状 nss-SO₄²⁻の寄与を90%、SO₂の寄与を10%とし、降水成分に粒子状 nss-SO₄²⁻が大きく影響していることを示した。

そこで図5にフィルターパック法²⁾による県内6地点の大気中 SO₂および粒子状 nss-SO₄²⁻濃度¹⁾(2011～2012年度平均)と降水中 nss-SO₄²⁻濃度(2011～2012年度平均)の関係を示した。清澄を除いた地点では、おおむね SO₂および粒子状

nss-SO₄²⁻濃度の合計値が増加すると降水 nss-SO₄²⁻濃度も増加する関係(点線の囲み)が見られ、降水 nss-SO₄²⁻濃度に SO₂および粒子状 nss-SO₄²⁻濃度が影響を与えている傾向は見られる。しかし、清澄はこの点線の囲みから上方に大きくそれ、SO₂および粒子状 nss-SO₄²⁻濃度に対して降水中 nss-SO₄²⁻濃度が明らかに高い。

また、図6に2011～2012年度の清澄における月毎の大気中 SO₂および粒子状 nss-SO₄²⁻濃度と降水中 nss-SO₄²⁻濃度の関係を示した。降水中 nss-SO₄²⁻濃度が30μmol L⁻¹程度まではおおむね SO₂および粒子状 nss-SO₄²⁻濃度の合計値が増加すると降水 nss-SO₄²⁻濃度も増加する関係が見られるが(点線の囲み)、降水中 nss-SO₄²⁻濃度が30 μmol L⁻¹を超える2011年8月、9月、2012年1月は明らかにこの点線の囲みより上方にそれてい

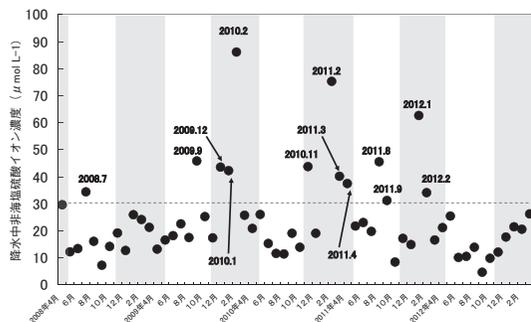


図7 降水中 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度の経年変化
(清澄, 2008~2012年度)

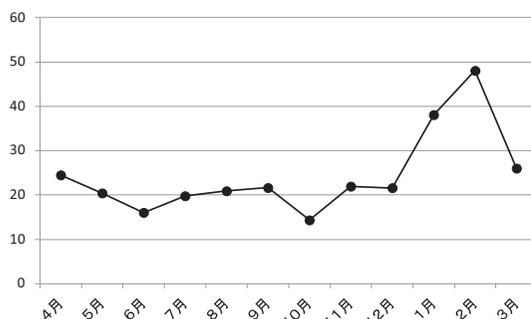


図8 降水中 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
(清澄, 2008~2012年度各月平均値)

る。このことから、清澄では $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ を超えるような特定の月において気層中の SO_2 および粒子状 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度に関係なく降水中の $nss-SO_4^{2-}$ 濃度がとくに増加する現象があるものと思われる、近傍に発生源がないことから何らかの千葉県外の影響を受けていることを示唆していると考えられる。

さらに、図7に清澄の降水中 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度の2008~2012年度の5年間の各月の値の推移を示した。図中に $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ を破線で示したが、これを超える濃度に達するのは例年11月から翌年4月にかけて多く、図ではこの期間に網掛けを表示した。5年間でこの期間に $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ を超える濃度に達するのは9回、期間外では4回であった。

また、図8に清澄の降水中 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度2008~2012年度の5年間の各月の平均値を示した。1、2月に他の月の2倍程度の濃度となり、冬季に降水 $nss-SO_4^{2-}$ 高濃度が出現することが明瞭であった。

4.2 バックトラジェクトリー解析

図1のとおり、清澄の南西約120kmには伊豆諸島の活火山である三宅島が存在する。三宅島は2000年7月に大噴火を起こしその後も活発な噴火活動が継続していた⁶⁾。これにより、関東地方南部から北上した気流により埼玉県でも硫酸性強酸性雨が観測された⁷⁾。また Matsuda *et al.*⁸⁾も三宅島の硫酸による全国の湿性、乾性沈着への影響を報告している。そこで、清澄の降水に与える三宅島の影響を検討するため、Matsuda *et al.*⁸⁾の方法を利用し、三宅島を含む北緯35度以南かつ東経140度以西(対象領域)から気流が清澄に到達する頻度(通過頻度)を調べた。解析は清澄での降水日(日降水量10mm以上)⁹⁾におけるバックトラジェクトリー解析(NOAA HYSPLIT Model, 24時間, 2000mで計算)を実施した。

図9~13に図7でとくに $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が高かった2010年2月の降水日を、図14~16に2011年2月の降水日のバックトラジェクトリー解析の結果を示した。全8例のうち6例は流跡線が対象領域を通過して清澄に到達しており、残り2例のうち2010年2月1日の事例では本州を縦断、2010年2月28日の事例では対象領域東海上を通過していた。この2月の対象領域を通過した事例では、多くの場合太平洋上から対象領域を経て直接清澄に到達する経路をとっていたことと、別途計算時間を48時間にしたバックトラジェクトリー解析を行い対象領域に到達前の流跡線を確認したところ、西日本や中国などの発生源の存在地域を通過するのはなかったことから、国内や中国などの発生源の影響は受けていないと考えられる。ただし、図14の2011年2月18日の例では対象領域に到達する前に九州南部を通過しており、経路上に桜島や霧島新燃岳、阿蘇山らの火山が存在する。水野ら¹⁰⁾は関東平野で観測された粒子状硫酸濃度の事例解析で、桜島からの長距離輸送の影響を指摘しており、九州の火山の影響も受けている可能性がある。

図17に2008年4月~2013年3月の5年間のバックトラジェクトリー解析の結果から、各月毎の降水日に占める対象領域通過頻度の比率(通過比率)を算出し、各月ごとに5年間の平均値で示した。図中には通過比率50%を破線で示したが、これを

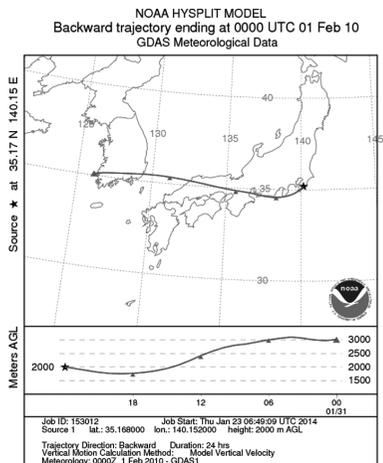


図9 2010年2月1日

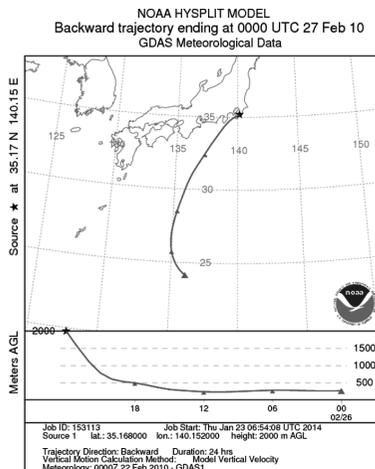


図12 2010年2月27日

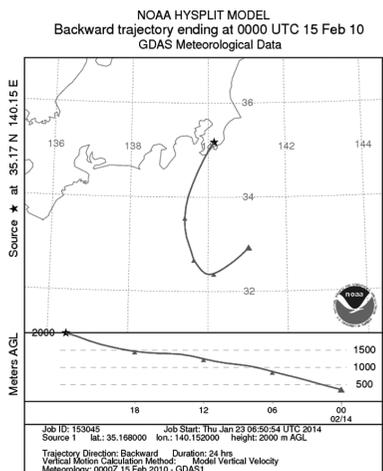


図10 2010年2月15日

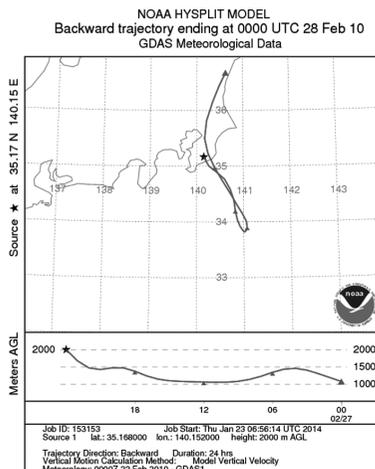


図13 2010年2月28日

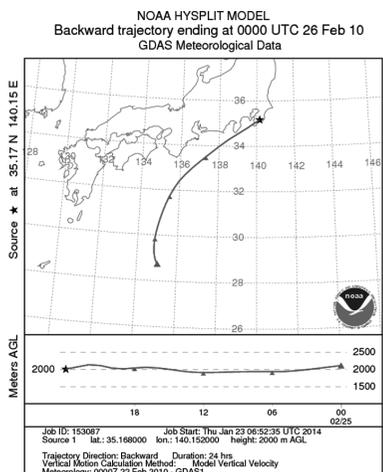


図11 2010年2月26日

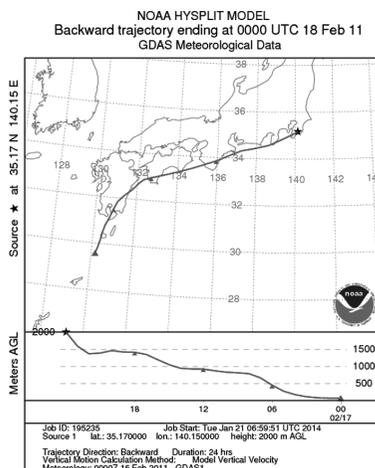


図14 2011年2月18日

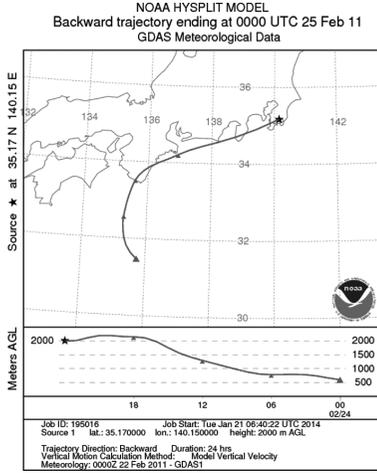


図15 2011年2月25日

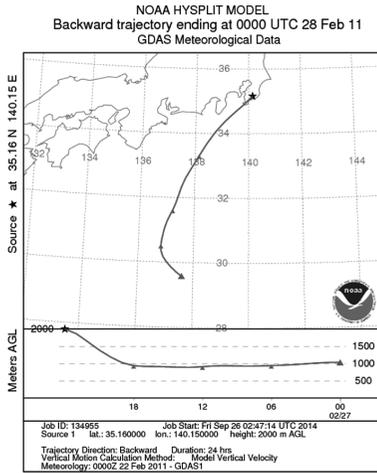


図16 2011年2月28日

下回る通過比率の小さい月は5月から10月の夏季に集中し、一方50%を超えるのは11月から翌年4月の冬季に集中している。

さらに、図18に nss-SO_4^{2-} 濃度 $30\mu\text{mol L}^{-1}$ を超える高濃度の月における対象領域の通過頻度の2008~2012年度の5年間の累計値を示した。5月~10月の夏季に対象領域を通過したのは、5年間でわずか4回しかないが、11月~4月の冬季に対象領域を通過したのは20回におよび、とくにそのうち8回は2月に生じている。図8のとおり月別の nss-SO_4^{2-} 濃度は2月にもっとも高かったが、高濃度時の対象領域通過頻度も2月がもっとも多く、高濃度の時期と一致している。こうしたこと

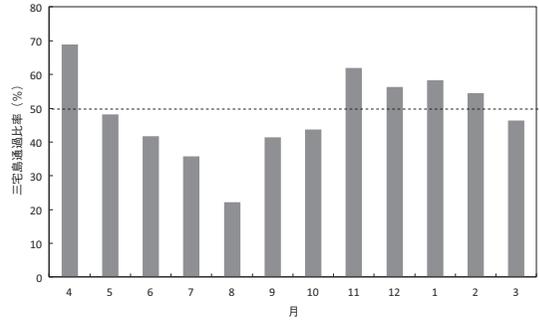


図17 三宅島通過比率 (2008~2012年度の5年平均値)

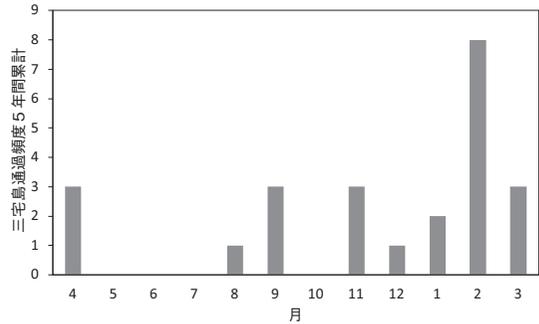


図18 nss-SO_4^{2-} 濃度 $30\mu\text{mol L}^{-1}$ を超える月における対象領域通過頻度 (2008~2012年度累計値)

から、清澄における降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度の高濃度現象は、三宅島の火山の影響があるものと推察される。

5. まとめ

千葉県内では、非海塩起源硫酸イオン (nss-SO_4^{2-}) 濃度が県南部の丘陵地帯に位置する清澄で高く、都市工業地域の市川、市原を上回っている。そこで、降水、粒子、ガスの結果が揃う県内6地点において実施した降水調査結果を用いて、清澄の降水中 nss-SO_4^{2-} の高濃度現象とその原因の検討を行った。

その結果、清澄では主に冬季に降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度の上昇が見られ、2月にもっとも高濃度となった。さらに降水時のバックトラジェクトリー解析により、冬季に三宅島周辺の領域を通過する気流の比率が高くなっており、とくに2月の通過頻度が高く降水中 nss-SO_4^{2-} 高濃度の時期とよく一致することから、清澄の降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度は三宅島の火山の影響を受けていると推察さ

れる。

謝 辞

大気測定の実施に当たり、東京大学千葉演習林のみなさまには現地での大気測定について多くのアドバイスをいただきました。また関係機関には測定場所の提供などでたいへんご協力をいただきました。ここに深く謝意を表します。

一引用文献一

- 1) 横山新紀：千葉県における窒素化合物実態調査，全国環境研会誌，**39**(1)，31-38(2014)
- 2) 全環研：第5次酸性雨全国調査報告書(平成22年度)，全国環境研会誌，**37**(3)，2-50(2012)
- 3) 福崎紀夫，近藤聡美，前田正人，戸塚 績：新潟県弥彦角田地域における降水中主要イオン種の洗浄比観測，大気環境学会誌，**40**(6)，250-259(2005)
- 4) Chan, W. H., Chung, D. H. S.: Regional-scale precipitation scavenging of SO₂, SO₄, NO₃, and HNO₃, *Atmos. Environ.*, **20**, 1397-1402(1986)
- 5) Kasper-Giebl, A., Kalina, F. M., Puxbaum, H.: Scavenging ratios for sulfate, ammonium and nitrate determined at Mt. Sonnblick (3106 m a. s. l.), *Atmos. Environ.*, **33**, 895-906(1999)
- 6) 気象庁：三宅島の火山活動に関する火山噴火予知連絡会統一見解，平成13年10月22日
- 7) 松本利恵，唐牛聖文，米持真一，村野健太郎：三宅島火山ガスによる高濃度二酸化硫黄および硫酸性強酸性雨の観測，大気環境学会誌，**37**(6)，357-373(2002)
- 8) Matsuda, K., Sakurai, T., Fujita, S., Totsuka, T.: The influence of Miyake Volcano on wet and dry deposition of sulfur in Japan, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **39**(3), 148-157(2004)
- 9) 川の防災情報：国土交通省ホームページ
<http://www.river.go.jp/03/nrpc0301g.html>
(2014年9月26日アクセス)
- 10) 水野建樹，田中ちえ，藤村 満：関東平野で観測された粒子状硫黄濃度の事例解析—桜島からの長距離輸送の影響—，大気環境学会誌，**31**(1)，20-29(1996)