

硫黄同位体比を利用した酸性降下物の発生源の解明 (第12報)

Sulfur isotopic view on the sources of acid fallout (the 12th report)

大泉 毅

Takeshi Ohizumi

新潟県衛生公害研究所

受け入れ教官：日下部 実

1 はじめに

大気中へ放出される硫黄の同位体比が、発生源により範囲が異なることを利用して、大気降下物中硫黄の供給源を推定する研究を継続している。日本海側地域においては、冬季に海塩由来硫黄と共に非海塩由来硫黄の降下量の増加が観測されている。この原因の解明を目的として中国炭燃焼ガスの硫黄同位体比測定などを行い、それらの寄与割合の試算を新潟県長岡市（以下、長岡）の大気降下物について行って来た。ここでは、1995年、1996年の長岡の大気降下物の硫黄同位体比測定から同様の解析を行うと共に、1996年の7月と1997年1月に新潟県の4地点で採取した降水試料の同位体比測定結果について報告する。

2 方法

長岡における大気降下物の採取は、ろ過式採取装置を用いて半月毎に行った。硫黄同位体比測定は、試料調製の都合と季節的な変動の解析のため、1年を4区分（1～2月、4～6月、7～9月および11～12月）し、各期間内の試料を降水量に応じて混合して行った。

夏季降水は1996年7月に新潟、長岡、六日町および相川の4地点で、降水時開放型捕集装置を用いて一降水単位で採取した。冬季降水は同4地点で1997年1月に日単位の採取を行った。

3 結果と考察

3.1 長岡における大気降下物測定結果

表1に今回の測定値も含めて、長岡における大気降下物の全測定結果を示した。1995年、1996年も、これまでと同様に、硫酸イオン降下量、硫黄同位体比（ d_{34S} ）は共に、冬季に高く夏季に低い季節変動を非常に顕著に示した。また、図1に示すように、非海塩由来の硫黄についても降下量および同位体比（ $d_{34S_{nss}}$ ）はいずれも冬季に高く夏季に低い季節変動を示した。各期間別の $d_{34S_{nss}}$ 値は1～2月が平均値で3.63%と最も高く、7～9月が0.76%で最も低い。また、4～7月の $d_{34S_{nss}}$ 値が1996年を除いて上昇の傾向にあり注目される（表2）。

既報1）と同様に、各年の7～9月の $d_{34S_{nss}}$ 値を基準とし、その他の期間の d_{34S} 値の増加に対して、海塩（20.3%）と石炭燃焼ガス（6.9%）¹⁾の2つの寄与を想定することにより、各期間の発生源別寄与割合を試算した結果を図2に示した。今回の測定値の石炭燃焼由来の割合は、1995年11～12月が26%、1996年1～2月が36%、11～12月が37%と、これまでの冬季に比べ高い水準にあり、同期間のローカルおよびバックグラウンド的な発生源の寄与と同等かそれ以上の割合を占めている。この期間の長岡の硫酸イオン降下量年間値は、降水量の影響を強く受けていると考えられるが、横這いかやや減少の傾向にある（図3）。硫黄酸化物の排出量の北東アジア地域での増加と国内での減少のいずれが、大気降下物中硫酸イオン降下量に影響を与えるか、今後も継続して検討する必要がある。

3.2 夏季、冬季降水測定結果

表3に夏季降水、表4に冬季降水の測定結果を示した。

夏季降水の $d_{34S_{nss}}$ 値は1.5～3.4%の範囲にあり、海岸から離れるにつれて小さな値を示す傾向にある。また、上記の長岡での夏季（7～9月）の平均値0.76%と比較して、いずれの地点も高い値を示した。

冬季降水は、六日町を除く3地点では同一日に採取した降水について同位体比測定を行った。これらの降水はpHが低く、六日町を除いては採取期間内の他の降水に比較して海塩寄与率が低いのが特徴的である。 $d_{34S_{nss}}$ 値は5.7～7.6%の範囲にあり、長岡における大気降下物測定値の最高値よりいずれも大きな値を示した。平均値は6.6%で、石炭燃焼由来の d_{34S} 値として想定している6.9%に非常に近い値である。また、 $nssSO_4^{2-}$ やF-濃度が、海岸からの距離に応じて明らかに減衰しているのとは対照的に、地点間の差異がほとんどみられないのが特徴的である。

以上のデータは、採取日の流跡線と共に今後さらに解析する。

文献

- 1) Ohizumi T., Fukuzaki N. and Kusakabe M., Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the Sea of Japan, Atmospheric Environment, 31, 9, 1339-1348 (1997).

atmospheric deposition at Nagaoka

No.	Sampling period	Rainfall mm	pH	S042-	NO 3- mg. l-1	Cl-	Na+	nssS04	S04 mg. m-2. d-1	nssS04	d34S	d34Snss ‰	
1	86/04/01	87/04/01	1929	4.71	4.42	0.96	6.91	3.18	3.62	23.40	19.10	7.4	4.5
2	87/04/01	87/12/01	743	5.08	3.37	1.19	4.67	2.76	2.67	10.30	8.10	5.5	1.7
3	87/12/01	88/01/06	313	5.05	4.30	0.91	8.27	5.05	3.03	37.40	26.30	8.7	3.8
4	88/01/06	88/02/03	343	5.35	4.52	0.81	12.00	6.82	2.80	55.40	34.30	10.5	4.5
5	88/02/03	88/03/01	212	5.45	4.45	1.01	9.12	4.37	3.35	34.90	26.30	8.7	4.9
6	88/03/01	88/04/01	178	5.38	5.26	1.38	6.61	3.32	4.42	30.20	25.40	6.0	3.3
7	88/04/01	88/06/01	188	4.83	3.81	1.88	1.97	1.31	3.48	11.70	10.70	3.7	2.1
8	88/06/01	88/08/01	424	4.61	2.15	0.74	0.27	0.22	2.09	14.90	14.60	2.5	2.0
9	88/08/01	88/09/16	193	4.97	2.00	0.80	0.42	0.29	1.93	8.39	8.08	0.9	0.2
10	88/09/16	88/10/01	76	4.55	2.43	1.08	0.68	0.47	2.31	12.30	11.70		
11	88/10/01	88/12/01	623	4.67	3.57	0.72	7.87	4.59	2.41	36.50	24.70	8.9	3.4
12	88/12/01	88/12/28	262	4.27	5.61	0.92	14.70	7.81	3.64	54.40	35.30	10.7	5.5
13	88/12/28	89/03/01	204	4.53	5.55	1.56	10.50	5.48	4.17	18.00	13.50	7.2	2.9
14	89/03/01	89/04/01	68	5.16	7.18	2.62	7.71	4.18	6.13	15.80	13.40		
15	89/04/01	89/07/01	303	5.25	2.98	1.51	1.27	0.81	2.78	9.92	9.24	2.5	1.2
16	89/07/01	89/10/02	536	4.93	1.69	0.88	0.62	0.36	1.60	9.74	9.22	1.4	0.3
17	89/10/02	89/11/01	161	4.67	2.58	0.72	4.12	2.22	2.02	13.90	10.80		
18	89/11/01	89/12/28	504	4.97	4.84	1.81	11.60	6.57	3.18	42.80	28.20	8.7	2.7
19	89/12/28	90/02/27	568	4.73	3.59	0.59	8.72	4.95	2.34	33.40	21.80	9.3	3.4
20	90/02/27	90/03/21	116	5.10	5.65	1.72	8.03	4.60	4.49	19.90	15.80		
21	90/03/21	90/07/02	301	5.28	3.11	1.30	2.33	1.50	2.73	10.10	8.84	3.6	1.3
22	90/07/02	90/10/01	274	4.72	2.40	0.94	1.72	1.07	2.13	7.23	6.41	3.5	1.4
23	90/10/01	90/11/01	195	4.74	1.76	0.55	3.24	1.88	1.29	11.10	8.09		
24	90/11/01	90/12/28	425	4.93	4.45	0.76	17.90	9.56	2.04	33.20	15.20	12.2	2.6
25	90/12/28	91/02/27	680	4.73	3.69	0.67	10.50	6.16	2.14	41.10	23.80	10.3	3.0
26	91/02/27	91/03/30	151	4.58	4.98	1.91	5.14	3.22	4.17	23.50	19.70		
27	91/03/30	91/07/01	237	4.80	3.27	1.88	1.24	0.82	3.06	8.33	7.81	2.8	1.6
28	91/07/01	91/10/01	476	4.81	1.55	0.86	0.83	0.49	1.43	8.02	7.38	2.0	0.4
29	91/10/01	91/11/01	97	4.88	2.48	0.84	2.76	1.47	2.11	7.76	6.60		
30	91/11/01	91/12/27	398	4.84	3.09	0.91	5.66	3.09	2.31	22.00	16.40	7.2	2.8
31	91/12/27	92/02/24	492	4.45	4.66	1.36	11.50	6.22	3.09	38.90	25.80	9.6	4.2
32	92/02/24	92/03/30	196	4.55	3.94	1.90	2.36	1.31	3.61	22.10	20.20		
33	92/03/30	92/06/29	358	4.54	2.99	1.61	1.37	0.90	2.76	11.80	10.90	3.2	1.8
34	92/06/29	92/09/30	495	4.67	1.60	1.06	1.08	0.68	1.43	8.52	7.60	3.0	0.9
35	92/09/30	92/10/30	161	4.79	1.79	0.64	4.08	2.35	1.20	9.61	6.43		
36	92/10/30	92/12/25	566	4.59	3.92	1.03	12.42	7.55	2.02	39.60	20.40	11.3	2.8
37	92/12/25	93/02/22	502	4.55	4.09	1.25	10.10	6.05	2.57	34.80	21.80	9.2	2.6
38	93/02/22	93/03/30	194	4.51	4.48	3.79	9.97	5.59	3.07	23.50	16.10		
39	93/03/30	93/06/30	441	4.81	2.48	1.73	1.35	0.81	2.28	11.90	10.90	3.4	1.9
40	93/06/30	93/09/29	605	4.87	1.00	0.75	0.42	0.28	0.93	6.64	6.17	1.4	0.0
41	93/09/29	93/10/29	198	4.48	6.40	4.06	6.61	4.10	5.37	42.30	35.50		
42	93/10/29	93/12/27	562	4.50	3.36	0.96	10.89	6.27	1.78	32.00	17.00	10.9	2.6
43	93/12/27	94/01/24	252	4.60	4.02	1.14	9.23	5.56	2.62	36.20	23.60	9.8	4.2
44	94/01/24	94/02/21	154	4.71	5.25	1.47	17.46	9.89	2.76	28.90	15.20	11.3	3.2
45	94/02/21	94/03/28	187	4.46	5.69	2.02	12.98	7.15	3.89	30.50	20.80	9.5	4.5
46	94/03/28	94/04/27	22	4.87	7.87	5.55	6.39	4.50	6.74	5.69	4.88	6.0	3.6
47	94/04/27	94/05/30	43	5.37	5.87	4.55	3.95	2.92	5.13	7.65	6.68	4.8	2.6
48	94/05/30	94/06/13	0										
49	94/06/13	94/06/27	54	6.31	3.36	2.52	1.60	0.85	3.15	12.90	12.10	2.2	1.0
50	94/06/27	94/07/13	83	4.61	3.40	1.63	0.61	0.43	3.29	17.60	17.00	2.8	2.2
51	94/07/13	94/08/31	16	5.31	3.03	3.47	1.04	0.59	2.88	1.01	0.96		
52	94/08/31	94/09/28	211	4.43	2.41	1.69	1.23	0.67	2.24	18.20	16.90	3.3	2.0
53	94/09/28	94/10/31	117	5.52	2.77	1.34	2.38	1.55	2.38	9.79	8.40		
54	94/10/31	94/12/26	530	4.81	3.54	0.93	9.90	5.59	2.13	33.52	20.18		
55	94/12/26	95/01/11	180	4.68	3.43	0.86	9.90	5.37	2.08	38.57	23.35		
56	95/01/11	95/01/25	158	4.61	2.63	0.87	7.23	4.16	1.58	29.70	17.80	10.8	4.5
57	95/01/25	95/02/08											
58	95/02/08	95/02/22	70	4.54	4.25	1.73	5.81	3.46	3.38	21.27	16.91	7.7	4.4
59	95/02/22	95/03/28	152	4.69	4.15	2.51	3.89	2.51	3.52	18.59	15.76		
60	95/03/28	95/06/26	242	4.77	3.65	2.53	5.14	2.98	2.90	9.81	7.79	6.4	2.8
61	95/06/26	95/09/27	315	4.64	1.80	1.38	0.90	0.55	1.66	6.10	5.63	3.4	2.0
62	95/09/27	95/10/30	68	6.04	4.81	2.19	12.26	6.70	3.12	9.94	6.45		
63	95/10/30	95/12/27	519	4.79	4.11	1.24	12.75	7.07	2.33	36.85	20.88	11.2	4.2
64	95/12/27	96/02/28	528	4.57	4.21	1.30	12.86	7.12	2.41	35.23	20.20	11.2	4.4
65	96/02/28	96/03/28	136	4.81	5.02	2.44	8.41	4.71	3.83	23.52	17.96		
66	96/03/28	96/06/24	270	4.79	3.96	3.00	4.93	2.95	3.22	12.15	9.87	5.3	1.8
67	96/06/24	96/09/27	434	4.67	1.72	1.54	1.11	0.64	1.56	7.85	7.11	2.2	0.3
68	96/09/27	96/10/28	138	4.67	2.89	1.43	6.25	3.04	2.12	12.86	9.45		
69	96/10/28	96/12/25	457	4.86	3.69	1.34	8.04	4.23	2.63	29.08	20.69	8.5	3.7

Table 2. Seasonal variation in d34Snss values at Nagaoka

year	d34Snss (‰)			
	Jan- Feb	Apr- June	July- Sep	Nov- Dec
1988	4.7			
1989	2.9	1.2	0.3	2.7
1990	3.4	1.3	1.4	2.6
1991	3.0	1.6	0.4	2.8
1992	4.2	1.8	0.9	2.8
1993	2.6	1.9	0.0	2.6
1994	3.8	2.1		
1995		2.8	2.0	4.2
1996	4.4	1.8	0.3	3.7
Mean	3.63	1.81	0.76	3.07
S. D.	0.72	0.46	0.66	0.60

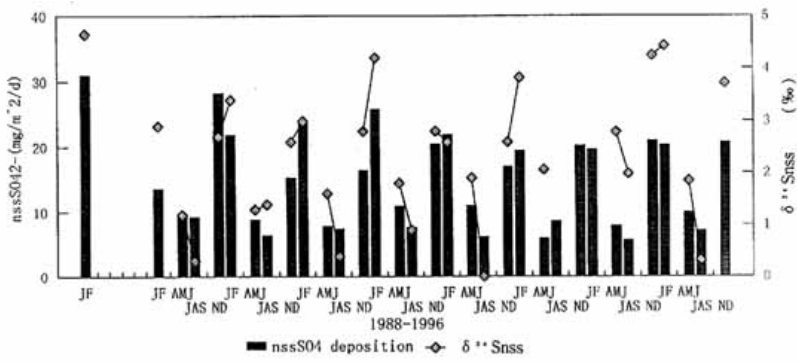


Fig. 1 Variation with time in non-seasalt sulfate deposition and $\delta^{34}\text{S}$ values at Nagaoka

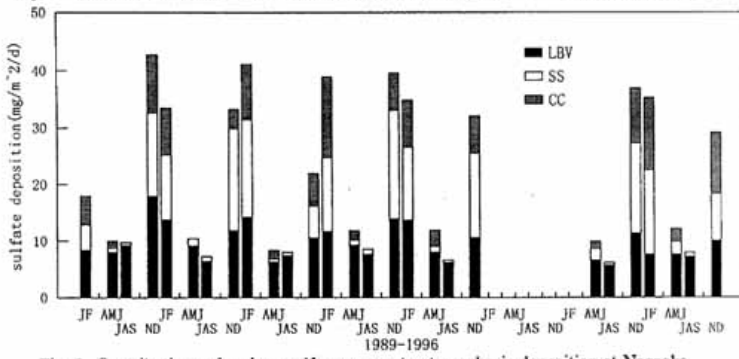


Fig. 2 Contributions of various sulfur sources to atmospheric deposition at Nagaoka
LBV: Local anthropogenic, Biogenic and Volcanic activity
SS: Seasalt, CC: Coal Combustion

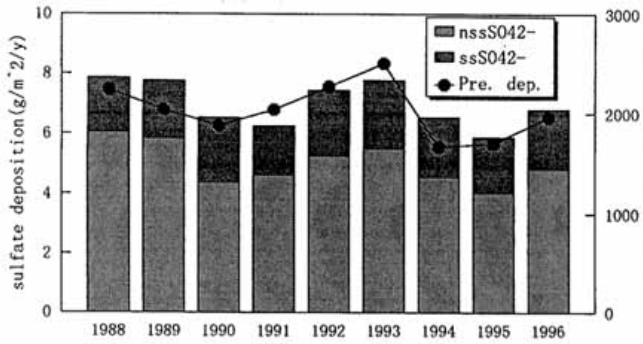


Fig. 3 Variation with time in annual sulfate deposition and precipitation depth at Nagaoka