

硫黄同位体比を利用した酸性降下物の発生源の解明（第13報）

大泉 毅（新潟県保健環境科学研究所）

（受入教官：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行っている。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。この原因を解明するため中国炭燃焼ガスの硫黄同位体比測定値などを用い、新潟県長岡市（以下、長岡）の大気降下物について硫黄の発生源別寄与割合の試算を行ってきた。ここでは、長岡の大気降下物の硫黄同位体比継続測定と共に、大陸からの硫黄酸化物の飛来をより詳細に検証するため、新潟県新潟市（以下、新潟）で日単位に採取した降水の測定、さらには硫黄酸化物の陸水への影響を把握するため、新潟県の山間地域の清浄湖沼水について硫黄同位体比測定を行った結果を報告する。

2 方法

1997年の長岡での大気降下物の採取は、既報¹⁾と同様にろ過式採取装置を用い半月ごとに行った。試料調製の都合と季節変動の解析のため、1年を4区分（1～2月、4～6月、7～9月および11～12月）し、各期間内試料を降水量に応じて混合した試料について硫黄同位体比測定を行った。

日単位降水の採取は、新潟において1997年5月から9月の間、トスロン製バケツを降水日のみ屋外に設置することにより行った。

湖沼水の採取は新潟県内の山間部に位置する3湖沼で、降雪期前の1997年9月、10月に行い、硫黄同位体比を測定した。

3 結果と考察

3-1 大気降下物の硫黄同位体比

今回の測定値も含めて、全測定結果を表1に示す。大気降下物の硫黄同位体比（ $\delta^{34}\text{S}$ ）および非海塩由来硫黄の同位体比（ $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ ）はいずれも冬季に高く夏季に低い変動を示す。

既報¹⁾と同様に、夏季（7～9月）には北東アジア地域からの硫黄酸化物の寄与が無いと仮定して、その他の期間の $\delta^{34}\text{S}$ の増加に対して海塩（ $\delta^{34}\text{S} = 20.3\%$ ）、石炭燃焼ガス（8.1%）の2つの寄与を想定することにより、各期間の発生源寄与割合を試算した（図1）。この方法によれば、冬季の石炭燃焼による寄与割合は1989年から1997年の平均で22%と見積もられる。

後述するように、新潟における夏季の日降水の硫黄同位体比は、長岡の夏季の値に比べ高く、冬季に匹敵する値を示す降水もあった。硫黄酸化物の国内の排出量は、最近においても移動発生源からの発生量の削減が実施されるなど、今後さらに減少する傾向にある。したがって、夏季においても北東アジア地域由来の硫黄酸化物の影響を想定することが必要となってくると考えられる。ここでは、それらを想定した試算も合わせて行った。1991年から1993年に清浄地域である笹が峰で採取した大気降下物の測定結果から、その非海塩性硫酸イオン平均値を生物・火山由来硫酸イオン（沈着量： $3.55 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $\delta^{34}\text{S} : 1.1\%$ ）とし、長岡の大気降下物の硫黄同位体比は、それに海塩（ $\delta^{34}\text{S} = 20.3\%$ ）、人為活動（ -2.7% ）および石炭燃焼（8.1%）の寄与が加わって変動していると仮定して、各発生源の寄与割合を試算した。結果を図2に示す。この方法による冬季の石炭燃焼由来寄与割合は全硫酸イオンに対して平均で31%と見積もられた。また、全期間（3月と10月は除く）を通じた石炭燃焼の寄与割合は全硫酸イオンに対して24

%, 非海塩性硫酸イオンに対して 32 % と推定された。

3-2 日降水の硫黄同位体比

新潟で 1997 年 5 月から 9 月に採取した日降水試料の硫黄同位体比を表 2 に示す。前報²⁾ に示した冬季の新潟県内 4 地点での日降水測定結果 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$: 5.7 ~ 7.6 %) に比較して, $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ 値はいずれも低い値を示すが, 長岡の夏季の値と比較すると高い値も示す降水もある。前述のとおり夏季の北東アジア地域からの硫酸化物の流入について, 今後, 降水をもたらした気団の流入経路との関係から検討する。

3-3 湖沼水の硫黄同位体比

新潟県内の 3 湖沼の測定値を表 3 に示す。長岡の大気降下物の値も合わせて示した。3 湖沼の溶存成分は長岡の大気降下物の平均値に比較して同程度か非常に低い濃度を示す。この原因としては, 3 湖沼が山間部に位置し海塩およびローカルな人為活動の影響が小さいことが考えられるが, 特に白池にみられる低濃度に対しては, 生物活動による溶存成分の除去プロセスなどを評価する必要があると思われる。いずれにしても 3 湖沼ともに酸性成分の負荷に対して緩衝能力が非常に小さい湖沼と考えられる。

湖沼水の硫黄同位体比は広い範囲に分布するが, 多くの湖沼水は +5 ~ +15 ‰ の範囲にあるとされる³⁾。また, 湖沼水の硫黄同位体比は降水のそれと相関性があることも報告されている³⁾。3 湖沼の $\delta^{34}\text{S}$ 値は 5.1 ~ 13.0 ‰ の範囲にあり, 湖沼の一般的な分布範囲にはあるが, 長岡の大気降下物の平均的な値に比較すると下池と大池はかなり大きな値を示す。この原因は不明であるが, これらの湖沼は酸性成分に対する緩衝能力が小さいと考えられることから, 雪解け後の溶存成分濃度および硫黄同位体比の変化を観測することにより, 湖沼水質に対する融雪の影響について今後検討する。

文 献

- 1) T. Ohizumi, N. Fukuzaki and M. Kusakabe, Atmospheric Environment, 31, 1339(1997).
- 2) 大泉毅, 平成 8 年度岡山大学固体地球研究センター共同利用研究成果報告 (1997).
- 3) J. O. Nriagu, Stable Isotopes. SCOPE 43, pp.198-211, Wiley, New York(1991).

Table 2 Concentration of dissolved components and $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfate in the precipitation collected by daily basis sampling at Niigata

Station	Sampling period	Rainfall mm	pH	SO42- mg/l	NO3- mg/l	Na+ mg/l	Ca2+ mg/l	nssSO4 mg/l	$\delta^{34}\text{S}$ ‰	$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ ‰	nss-Ca mg/l	F- μg/l
NIIGATA	97/05/06 97/05/07	2.9	4.98	27.63	11.51	2.76	4.27	26.94	3.3	2.9	4.16	121
NIIGATA	97/05/08 97/05/09	63.6	5.16	0.43	0.23	0.55	0.05	0.29	9.6	4.6	0.03	1.4
NIIGATA	97/05/15 97/05/16	18.3	4.78	0.92	0.56	0.02	0.05	0.91	2.6	2.5	0.05	4.4
NIIGATA	97/05/20 97/05/21	30.3	4.63	1.12	0.82	0.34	0.10	1.03	4.3	3.0	0.09	4.9
NIIGATA	97/07/08 97/07/09	15.8	4.53	1.19	1.49	0.708	0.18	1.01	4.3	1.5	0.15	10.5
NIIGATA	97/07/16 97/07/17	62.6	4.94	0.76	0.46	0.482	0.10	0.64	5.6	2.8	0.08	6.1
NIIGATA	97/08/07 97/08/08	35.6	4.93	0.70	0.42	0.117	0.09	0.67	4.1	3.4	0.09	4.1
NIIGATA	97/09/03 97/09/04	17.5	4.57	1.44	1.14	0.458	0.16	1.33	2.9	1.4	0.14	8.1

Table 3 Concentration of dissolved components and $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfate in lake water and atmospheric deposition at Nagaoka

Sample	Sampling date or period	pH	EC μS/cm	SO42- mg/l	NO3- mg/l	Cl- mg/l	Na+ mg/l	K+ mg/l	Ca2+ mg/l	Mg2+ mg/l	NH4+ mg/l	$\delta^{34}\text{S}$ ‰	$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ ‰
Shiroike lake water	97/09/04	6.04	5.6	0.50	<0.01	0.52	0.39	0.03	0.20	0.07	0.01	5.1	
Oike lake water	97/10/24	6.23	15.9	0.47	<0.01	3.14	1.87	0.14	0.37	0.26	0.03	13.0	
Shimoike lake water	97/10/24	6.74	25.7	1.28	0.61	4.25	2.31	0.31	0.65	0.38	0.02	11.2	
Nagaoka atmospheric deposition	86/04/01 to 97/09/30	4.73	40.5	3.44	1.26	6.56	3.65	0.22	0.50	0.52	0.68	(6.7)	(2.6)