

# 硫黄同位体比を利用した酸性降下物の発生源の解明(第14報)

丸山隆雄・大高敏裕(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

大気中の硫黄同位体比が、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。日本海側地域での冬季における非海塩由来硫黄の降下量増加の原因を解明するため、中国炭燃焼ガスなどの硫黄同位体比測定値から、新潟県長岡市(以下、長岡)の大気降下物に含まれる硫黄の発生源別寄与割合の試算を行ってきた。ここでは、長岡での継続測定と共に、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を測定した結果を報告する。

## 2 方法

長岡での大気降下物の採取は、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。

新潟での日単位降水の採取は、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。

湖沼水は新潟県内の山間部に位置する湖沼で、降雪期前の1997年9月から11月に採取し、溶存成分濃度および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。

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、その他の期間の $\delta^{34}\text{S}$ の増加に対して海塩( $\delta^{34}\text{S}=20.3\text{‰}$ )、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結果を図1に示す。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23%と見積もられる。

また、前報<sup>1)</sup>と同様の方法により、夏季においても北東アジア地域由来の硫黄酸化物の寄与があると仮定した場合には、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32%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25%、非海塩性硫酸イオンに対して32%と推定された(図2)。

### 3-2 日降水の硫黄同位体比

新潟で1997年5月から12月に採取した日降水試料の硫黄同位体比を表2に示す。図3に示すように、これらの試料には硫酸イオンに対する海塩寄与割合(fss)が長岡での長期混合試料に比較して非常に高く(図4)、0.5を大きく越え1.0近い試料もある。これらの $\delta^{34}\text{S}$ 値はfssと非常に高い相関を示し、またfss=1.0で20%程度に収束する。これは次式による $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ の算出の妥当性を強く支持する結果と考えられる。

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}} = \delta^{34}\text{S} - 20.3 \cdot \text{fss}$$
$$\text{fss} = (1 - [\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}]) / [\text{SO}_4^{2-}]$$

$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$  値は一部の試料を除いて、長岡での観測結果と同様に冬季に高い値を示す傾向にある。ただし、 $\text{Na}^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の測定精度を $\pm 2\%$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の測定精度を $\pm 0.2\%$ すると、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ の算出精度はfssが0.5を越えると急激に低下し、fss=0.7では2%、fss=0.9では7%を越える。したがって、これらfssの高い試料については $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ 値の評価に注意が必要である。

これらの結果については、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

湖沼水の測定値を長岡の大気降水物の値と合わせて表3に示した。 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は大気降水物の平均値と比較して、小海/池と阿弥陀寺池以外の3湖沼は低い値を示す。これら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原因の一つと考えられるが、特に白池は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 $+5 \sim +15\%$ の範囲にあるとされ、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<sup>2)</sup>。5湖沼の $\delta^{34}\text{S}$ 値は $3.1 \sim 13.0\%$ の範囲にあり、湖沼の一般的な分布範囲にはあるが、長岡の大気降水物の平均的な値と比較すると、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、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) 大泉毅, 平成9年度第1回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).
- 2) 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

No.	Sampling Period	Rainfall mm	pH	$\text{SO}_4^{2-}$ mg/l	$\text{NO}_3^-$ mg/l	$\text{Na}^+$ mg/l	$\text{Ca}^{++}$ mg/l	nss- $\text{SO}_4$ mg/l	nss-Ca mg/l	F $\mu\text{g/l}$	$\delta^{34}\text{S}$ permil	$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ permil	
1	97/5/6	97/5/7	2.9	4.98	27.63	11.51	2.76	4.27	26.94	4.16	121	3.3	2.9
2	97/5/8	97/5/9	63.6	5.16	0.43	0.23	0.55	0.05	0.29	0.03	1.4	9.6	4.6
3	97/5/15	97/5/16	18.3	4.78	0.92	0.56	0.02	0.05	0.91	0.05	4.4	2.6	2.5
4	97/5/20	97/5/21	30.3	4.63	1.12	0.82	0.34	0.10	1.03	0.09	4.9	4.3	3.0
5	97/7/8	97/7/9	15.8	4.53	1.19	1.49	0.71	0.18	1.01	0.15	10.5	4.3	1.5
6	97/7/16	97/7/17	62.6	4.94	0.76	0.46	0.48	0.10	0.64	0.08	6.1	5.6	2.8
7	97/8/7	97/8/8	35.6	4.93	0.70	0.42	0.12	0.09	0.67	0.09	4.1	4.1	3.4
8	97/9/3	97/9/4	17.5	4.65	1.44	1.14	0.46	0.16	1.33	0.14	8.1	2.9	1.4
9	97/10/30	97/10/31	17.8	4.30	4.67	1.62	9.06	0.54	2.40	0.20	9.9	12.2	4.5
10	97/11/12	97/11/13	25.3	4.24	2.88	1.38	0.54	0.18	2.74	0.15	8.0	4.7	3.9
11	97/11/17	97/11/18	25.1	4.82	3.96	0.71	11.26	0.68	1.13	0.25	4.3	16.3	6.3
12	97/11/18	97/11/19	13.4	4.63	5.24	0.35	15.07	0.73	1.46	0.16	4.6	16.0	4.8
13	97/12/1	97/12/2	32.8	5.09	1.44	0.23	3.28	0.29	0.62	0.16	3.0	13.7	4.9
14	97/12/2	97/12/3	38.0	5.20	4.67	0.10	17.97	0.76	0.16	0.07	6.0	19.3	-9.0
15	97/12/8	97/12/9	12.6	4.38	2.41	1.46	3.59	0.28	1.51	0.15	5.4	8.9	2.1
16	97/12/11	97/12/12	14.9	4.58	4.91	0.80	16.05	0.74	0.88	0.13	10.0	17.4	4.2
17	97/12/15	97/12/16	23.3	4.33	3.77	0.97	4.86	0.37	2.55	0.19	11.7	10.6	6.0

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 $\mu\text{S/cm}$	$\text{SO}_4^{2-}$ mg/l	$\text{NO}_3^-$ 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	
Kouminoike lake water	97/11/6	7.04	65.8	3.97	0.34	6.90	5.56	1.24	2.97	1.48	0.34	3.1	
Amidajiike lake water	97/11/6	6.83	60.0	4.33	0.21	10.08	6.44	0.71	1.53	1.36	0.08	6.4	
Nagaoka atmospheric deposition	86/04/01 to97/09/30	4.73	40.5	3.44	1.26	6.56	3.65	0.22	0.50	0.52	0.68	(6.7)	(2.6)

Table 1 Concentration of dissolved components, sulfate deposition and  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfate in atmospheric deposition at Nagaoka

No.	Sampling period	Rainfall mm	pH	SO42- mg/l	NO3- mg/l	Cl- mg/l	Na+ mg/l	nssSO42- mg/l	S042- mg/m <sup>2</sup> /d	nssSO42- mg/m <sup>2</sup> /d	d34S permil	d34Snss permil
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	2.68	10.30	8.10	5.5	1.7
3	87/12/01 88/01/06	313	5.05	4.39	0.91	8.27	5.05	5.03	37.40	26.30	8.7	3.9
4	88/01/06 88/02/03	343	5.35	4.52	0.81	12.00	6.82	2.81	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	4.43	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	2.42	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	3.65	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	3.19	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	2.35	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	4.50	19.90	15.80		
21	90/03/31 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	2.05	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	3.10	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	3.08	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	1.79	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	2.77	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	3.90	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	5.14	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	2.14	33.52	20.24		
55	94/12/26 95/01/11	180	4.68	3.43	0.86	9.90	5.37	2.08	38.57	23.41		
56	95/01/11 95/01/25	158	4.61	2.63	0.87	7.23	4.16	1.59	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	15.77		
60	95/03/28 95/06/26	242	4.77	3.65	2.53	5.14	2.98	2.90	9.81	7.79	5.5	1.7
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	3.13	9.94	6.45		
63	95/10/30 95/12/27	519	4.79	4.11	1.24	12.75	7.07	2.34	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	2.42	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
70	96/12/25 97/02/26	393	4.59	5.81	1.85	15.73	8.45	3.69	36.24	23.01	10.4	4.7
71	97/02/26 97/03/27	104	4.68	5.57	3.97	6.52	3.65	4.65	19.98	16.69		
72	97/03/27 97/06/30	525	4.81	2.56	1.76	1.86	0.96	2.32	14.15	12.82	3.6	1.9
73	97/06/30 97/09/30	797	5.03	1.06	0.93	0.81	0.48	0.94	9.18	8.14	2.9	0.7
74	97/09/30 97/10/30	282	4.85	2.39	0.96	6.91	3.88	1.42	22.47	13.32		
75	97/10/30 97/12/25	478	4.58	3.44	1.52	7.94	4.18	2.39	29.32	20.36	8.9	3.9

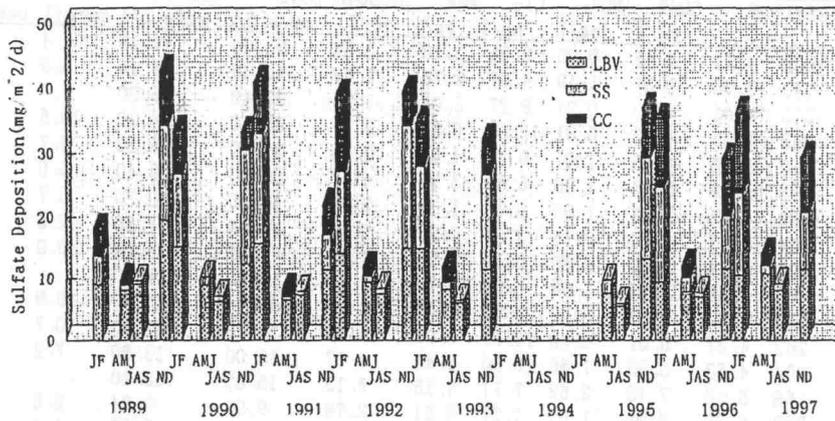


Fig. 1 Contribution of various sulfur sources to atmospheric sulfate deposition at Nagaoka. Assuming that coal combustion do not contribute to the deposition during summer season.

LBV: Local anthropogenic-Biogenic-Volcanic activity, SS: Seasalt, CC: Coal combustion

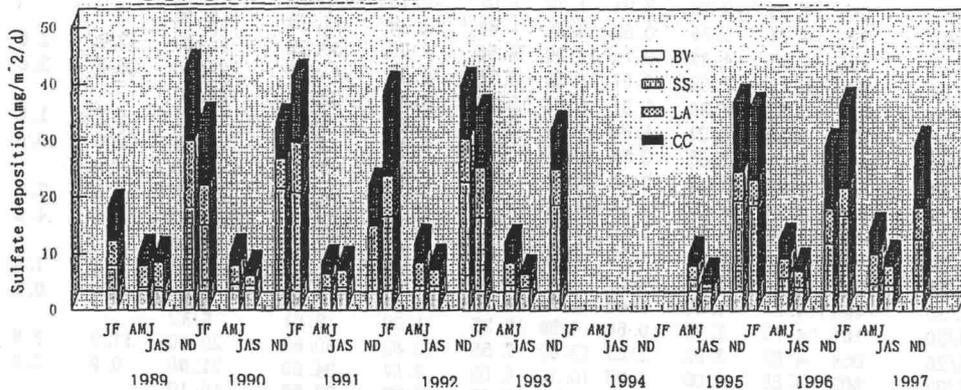


Fig. 2 Contribution of various sulfur sources to atmospheric sulfate deposition at Nagaoka. Assuming that coal combustion contribute to the deposition at summer season.

BV: Biogenic-Volcanic activity, SS: Seasalt, LA: Local anthropogenic activity, CC: Coal combustion

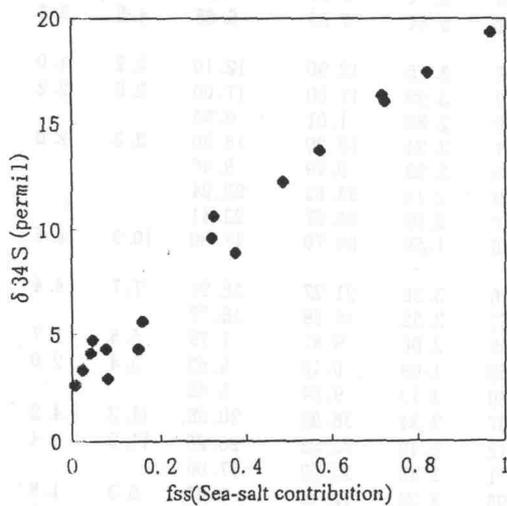


Fig.3 Relationship between sea-salt contribution and sulfur isotopic ratio in the precipitation collected by daily basis sampling at Niigata (1997)

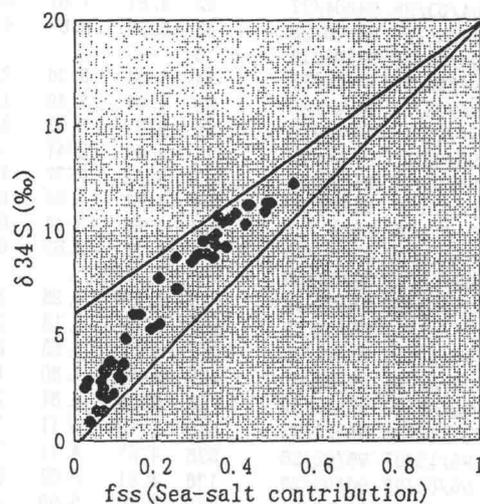


Fig.4 Relationship between sea-salt contribution and sulfur isotopic ratio in atmospheric deposition at Nagaoka (1987-1997)