

山形県鶴岡市で採取しているエアロゾルの硫黄同位体組成における変動要因の検討

山形大学理工学研究科 ○佐藤元哉 山形大学理学部 柳澤文孝 財団法人環境科学技術研究所 赤田尚史

1. はじめに

山形県鶴岡市でのエアロゾルの観測は 1993 年より行われ、各主要イオン成分、硫黄同位体比について測定を行っている。硫黄同位体比は供給源特有の値をもつため硫黄同位体比を測定することでエアロゾル供給源の推定が可能となる。日本海沿岸地域では硫黄同位体比が夏季に低く、冬季に高い傾向があり北西季節風によってアジア大陸から長距離輸送される汚染物質の影響が指摘されている。本研究では過去 15 年における硫黄同位体比の経年変化と季節変化の要因を中国における産業構造の変化と後方流跡線解析*1)からわかる大気塊輸送経路の変化をもとに考察していく。

2. 方法

試料採取は 1993 年 11 月から 2010 年 8 月まで山形県鶴岡市の鶴岡工業高等専門学校 4 階屋上 (E139°49'35 N38°43'37)で行っている(図 1)。試料採取には SIBATA 社製 High-Volume Air -Sample HVC-1000A 型を用い、1 分間に 7000l の流量で大気を吸引し、1 回につき連続 120 時間の採取を行っている。フィルターは ADVANTEC 社製 PF040 ポリフロンフィルター(250mm×200mm)を使用している。

フィルターから水溶性成分を抽出した後、陰イオン(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻)は Metrohm 社製 CompactIC761 イオンクロマトグラフィー、陽イオン(Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)はセイコー電子工業株式会社製 SPS7000A 型誘導プラズマ発光分光分析装置で分析を行った。また、硫黄同位体比の測定に関しては以下の手順を経た。まず抽出溶液に 1:1 塩酸(HCl)を加えて酸性にした後、10%塩化バリウム溶液(BaCl₂)を少量加え、硫酸バリウム(BaSO₄)を沈殿させた。24 時間ほど放置した後、硫酸バリウムの沈殿を φ0.45μm の Millipore 社製メンブランフィルターで濾過し乾燥させた。乾燥させた硫酸バリウムに 10 倍量の二酸化ケイ素(SiO₂)と五酸化バナジウム(V₂O₅)を混合し、真空ライン中で加熱分解することにより二酸化硫黄ガス(SO₂)を発生させて分析を行っ

た。硫黄同位体比は安定同位体比質量分析計

(Finnigan Mat 社製 Delta-E および MICROMASS 社製 OPTIMA)を用いて測定した。

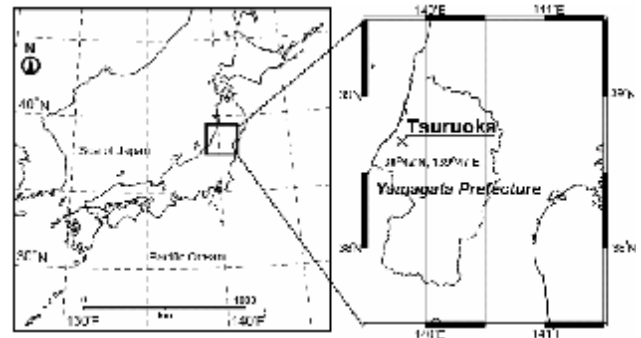


図 1. 試料採取地点

3. 結果および考察

非海塩性硫酸イオン(nssSO₄²⁻)は 90 年代中期に平均値で 6 μg/m³前後であったが、2000 年にかけて 3 μg/m³前後まで減少しその後はほぼ横ばいとなっている(図 2)。また非海塩性硫黄同位体比(nss δ³⁴S)は 1994 年の 3‰前後から 1999 年には 10‰付近まで上昇し値のばらつきも大きい。しかし 2000 年には 3‰前後にまで値が低下し、その後は再びやや上昇傾向にあるが値の変動幅は小さくなっている。

また 2005 年以降は nss δ³⁴S の季節変動が顕著に現れ、夏季から秋季にかけて値が突発的に上昇、その後は冬季から夏季の最小値に向けて緩やかに減少する鋸状の変動を呈している。

鶴岡市は日本海沿岸に位置しアジア大陸からの影響を受けやすい地理的条件下にあるため、2000 年前後でのアジア大陸での変化、特に中国社会において何らかの変化が生じて鶴岡の測定結果にも影響を及ぼした可能性が考えられる。1990 年代から 2000 年にかけて中国は産業の転換政策が行われた時期である。中国国内で最大の石炭生産量をもつ山西省では 90 年代に中国の経済成長に伴う需要増加により汚染未対策な小規模な非機械式コークス製造方式工場が乱立していた(図 3)。山西省で産出される石炭の硫黄同位体比は他地域と比べ高い値(15‰程度、図 4)をもつため、硫黄同位体比の高い汚染物質が大量放

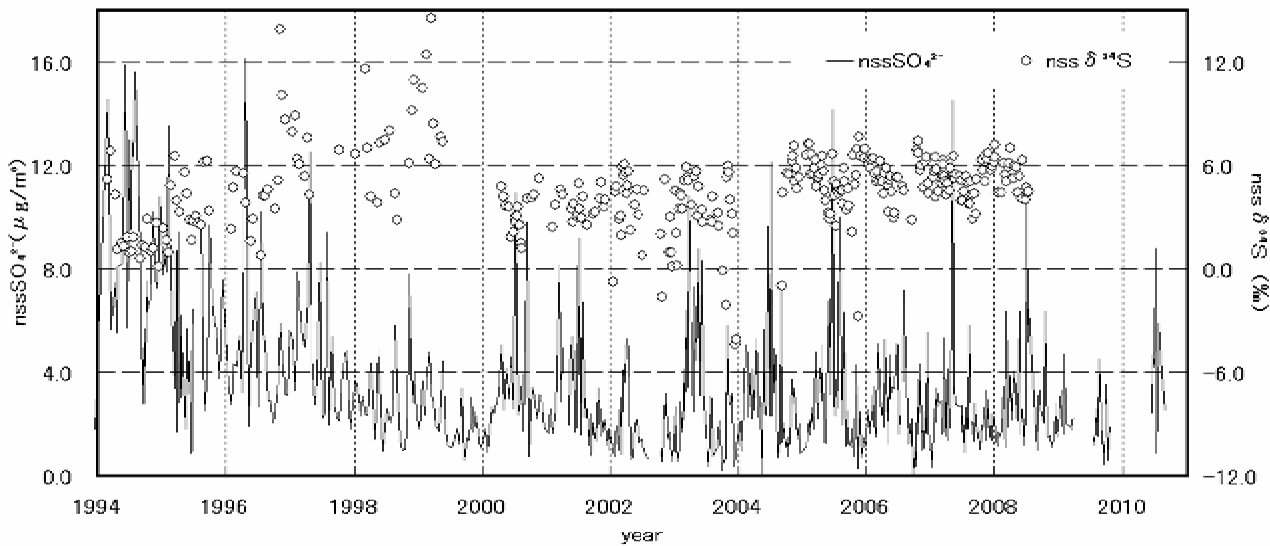


図 2. $nssSO_4^{2-}$ および $nss \delta^{34}S$ の経年変化

出され、それが北西の季節風によって日本へ運ばれたため $nss \delta^{34}S$ が高かったと考えられる。しかし、**2000** 年以降は産業の転換政策によって汚染対策の進んだ大規模な機械式コークス製造方式工場へ生産がシフトしていく(図 3)。よって高い硫黄同位体比をもつ汚染物質の排出が抑えられ、日本への寄与も減少したと考えられる。

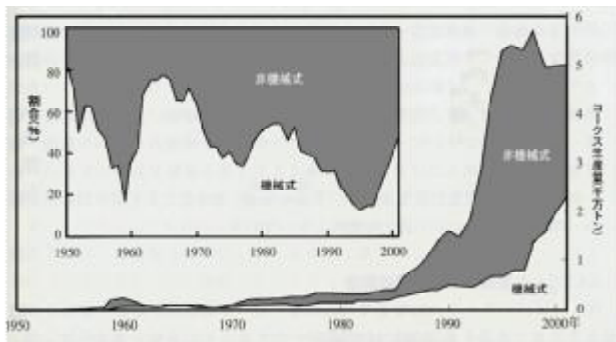


図 3. 山西省コークスの製造方式による内訳の推移*2)

$nss \delta^{34}S$ の季節変動にみられる鋸状の変動について大気塊の移動経路との関係性を検討するため後方流跡線解析を行った。後方流跡線解析で得られる大気塊の移動経路を硫黄同位体比が示す供給地特有の値をもとに 4 つのエリアに分けてその割合を算出した(図 6)。期間は特に変動が顕著だった **2007** 年の 8 月から 10 月の 3 ヶ月間である。8 月から 9 月中旬までは国内起源の D ブロックの割合がおよそ 8 割を占め、 $nss \delta^{34}S$ の平均値は **4.02‰** である。9 月下旬以降は北京を含む B ブロックや以北地域がおよそ 6 割以上を占め、 $nss \delta^{34}S$ の平均値は **5.72‰** に上昇する。輸送経路の変化と $nss \delta^{34}S$ が突発的に上

昇する時期は一致しており、 $nss \delta^{34}S$ が示す鋸状の変動は夏季から秋季にかけて大気塊の経路が国内から大陸方面へと変化することが要因であると考えられる。

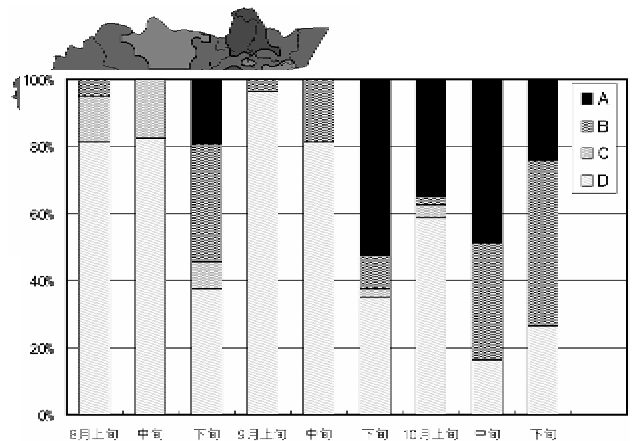


図 6. 後方流跡線解析に基づく大気塊輸送経路の割合 (2007 年 8 月~10 月)

- *1) 国立環境研究所地球環境センター ME TEX を利用
- *2) 張興和 (2005) CDM による環境改善と温暖化抑制—中国山西省を事例として—. 創風社, 113-116
- *3) 本山ほか (2010) 中国の乾燥・半乾燥地域で採取された沙漠砂・レスに含まれる硫酸塩の硫黄同位体比. *Radioisotopes* 59(6), 387-394