

硫黄同位体比観測による大気汚染物質の越境輸送に関する研究

大泉 毅 (アジア大気汚染研究センター)

1. はじめに

日本における酸性沈着の調査研究は1970年代に発生した人為被害を端緒とし、以降、原因物質の化学組成、発生・輸送メカニズム、汚染状況の広がり等について環境省や全国環境研協議会(全環研)による全国的な調査が開始されるとともに様々なデータが蓄積されてきた。私も微力ながらこれらの調査で取得されたデータの評価に参画させていただくとともに、独自に酸性沈着に関する研究に関わらせていただいた。

2. 日本海側地域の酸性沈着

環境省による全国調査では、全国29地点において自動観測システムで取得された0.5mm単位降水のpH値を解析し、他地域の夏季・秋季に比較して相対的に低いpH値が(日本海の島嶼部を含む)西日本の冬季・春季に観測されることを報告した。また、全環研調査では降水を齎すエアマスの流跡線解析と降水中非海塩成分濃度との関係から、冬季に高濃度の非海塩成分を含む降水は主に日本海沿岸地域で観測され、それらを齎すエアマスの多くが遼東半島と山東半島を通過していることを明らかにした。これらの結果は、日本海側が酸性沈着に関して特異的な地域であり、同地域における酸前駆体の発生と沈着を海外発生源の影響を考慮しながら評価することが重要であることを示唆した。

日本海側に位置する新潟県では、降雨と降雪を合わせた大気降水物は主に非海塩硫酸によって酸性化していた。県中央部に位置する長岡では、2000年代初頭には中国の発生源地域に匹敵する量の非海塩硫酸の沈着が観測されていた(図1)。非海塩硫酸の沈着量は、降水量と降水中濃度が共に上昇する冬季に増加するが、その季節変動を地域内の硫黄酸化物排出量の変動から説明することは困難であった。一方、石炭燃焼のトレーサーと考えられるセレンは、大気降水物中の非海塩硫黄との濃度比が冬季には石炭に匹敵する値まで上昇し、また、大気降水物中の非海塩フッ化物濃度は非海塩硫黄と同様の冬季に高く夏季に低い季節変動を示すことから、新潟県の大気降水物中成分は中国における石炭燃焼の影響を強く受けていることが示唆された。これらの結果を受けて、新潟県の酸性沈着に対する種々の発生源からの硫黄の相対寄与を求めるために、岡山大学地球内部研究センター(現、惑星物質研究所、鳥取県三朝町)において、大気降水物中の非海塩硫酸の硫黄同位体比測定を実施した。

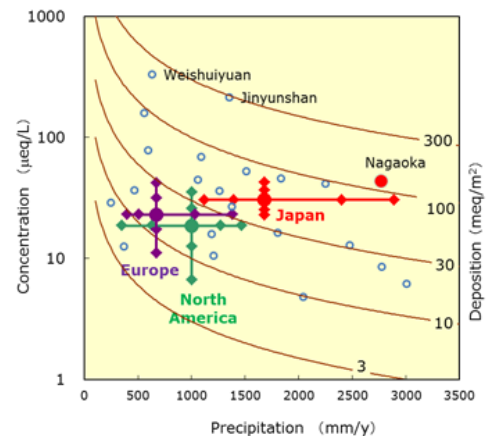


Fig.1 Relationship between precipitation, concentration and deposition of nss-SO₄²⁻ averaged from 2003 through 2006 in various regions (Japan: 68 sites by MOE and JELA, North America: 250 sites by NADP, Europe: 97 sites by EMEP, East Asia: 21 sites by EANET).

3. 硫黄同位体比による発生源寄与解析

アジア大陸の風下の日本海沿岸に位置する長岡における硫黄の沈着量と安定同位体比の28年間連続観測により、同地点における硫黄の沈着を評価した。硫黄の沈着量は冬季に多く夏季に少ない季節変動を示した。硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{試料}} (\%) = ((^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{試料}} / (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{標準}} - 1) \times 1000$) は0~14%の範囲にあり、冬季に高く夏季に低い変動を示した。これらの値から、海塩寄与による上昇分を差し引いた非海塩成分に由来すると考えられる硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}} (\%) = (\delta^{34}\text{S}_{\text{試料}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{海水}} \times f) / (1-f)$, ここで、fは海塩寄与率、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{海水}}$ は20.3%として計算)は0~6%の範囲にあった。

地域内及び中国大陸から発生する硫黄酸化物の同位体比を推計するため、新潟県内の主な発生源である工場排ガス中の硫黄酸化物の濃度及び硫黄同位体比の測定を行った。対象とした発生源で使用された燃料の産地や使用量から推定して、県内から発生する硫黄酸化物の約60%についての平均的な硫黄同位体比が求められたと考えられた。一方、中国炭の硫黄同位体比については、パイロット輸入等により入手した石炭について燃焼実験を実施するとともに、論文で公表されている値も含めて同位体比の分布域を求めた。その結果、地域内から発生する硫黄同位体比は負の値、中国産石炭中硫黄の同位体比は正の値で特徴付けられることから、大気降水物中着硫黄の同位体比の冬高夏低の季節変動は冬季の越境汚染を示唆していると考えられた。

長期観測中に非海塩硫黄沈着量が統計的に有意な変動を示す期間が幾度か存在した(図2)。1980年代中期からの減少傾向は、同期間に非海塩硫黄の同位体比が低下していることから地域内排出量の減少によると考えられた。1990年代終盤から2000年代後半の非海塩硫黄沈着量の増加は、同期間に非海塩硫黄同位体比が上昇し冬季には中国石炭の平均的は値にまで達していることから、中国における硫黄排出量の増加に起因すると説明することができる。2000年代中期からの沈着量の減少傾向は、非海塩硫黄の同位体比の低下を伴っていることから、中国における排出量の減少に影響されたものと推測される。硫黄同位体比を用いた発生源寄与率の推計結果は、長岡に沈着する硫黄に占める中国における石炭燃焼由来硫黄の割合が、1990年代の約40%から2000年代中頃には60%にまで増加したことを示した。その後、中国炭の寄与率は低下し、このことは中国における二酸化硫黄排出量の減少と調和的である。

硫黄同位体比の測定法は、近年、非常に簡便になり、連続フロー型熱分解ガスクロマトグラフ同位体比質量分析装置が環境試料の測定に一般的に用いられている。硫黄の湿性沈着量は北東アジア地域においても減少傾向にあるが欧米に比較すれば依然として高い水準にあり、硫黄はPM_{2.5}等の粒子状物質の主要成分であることから、それらの発生源情報を取得する手段として、また、大気から生態系への硫黄の移動を追跡する手法としても同位体の活用が期待される。

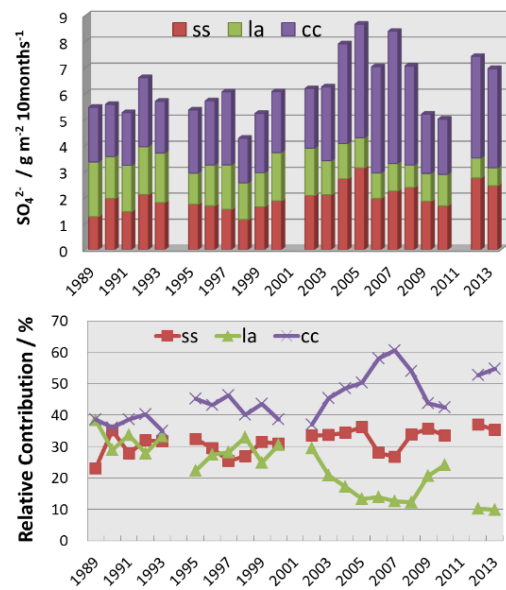


Fig. 2 Long-term variation of sulfur sources in the atmospheric deposition collected at Nagaoka. In the estimation, 20.3, 6.6 and -2.7‰ are used for the $\delta^{34}\text{S}$ values of sea-salt (ss), coal combustion (cc) in Asian Continent and local anthropogenic activities in the study area (la).

【感謝】

研究全般に協力いただいた新潟県保健環境科学研究所の皆様、村野健太郎先生、畠山史郎先生をはじめ全国環境研協議会の調査研究をご支援いただいた国立環境研究所の先生方、地方環境研究所の皆様方、また、岡山大学において長期にわたり同位体研究についてご指導いただいた日下部実先生、並びに三度目の在籍を温かく迎え入れてくれたアジア大気汚染研究センターの皆さんに厚く御礼申し上げます。

【文献】

1. 大泉毅, 福崎紀夫, 森山登, 漆山佳雄, 日下部実, 硫黄同位体比から見た大気降下物中硫黄の供給源—新潟県の場合—, 日本化学会誌, 1991, 675-681 (1991).
2. 大泉毅, 福崎紀夫, 日下部実, 硫黄同位体比を利用した大気降下物中硫黄の供給源寄与率の推定, 日本化学会誌, 1994, 822-827 (1994).
3. 大泉毅, 福崎紀夫, 新潟県における大気降下物中の水溶性フッ化物イオンの濃度および沈着量, 日本化学会誌, 1996, 427-430 (1996).
4. 横尾保子, 福崎紀夫, 大泉毅, 森山登, 新潟県における大気降下物中セレンの季節変動とその供給源, 大気環境学会誌, 30, 276-283 (1995).
5. T. Ohizumi, N. Fukuzaki and M. Kusakabe, Sulfur Isotopic View on the Sources of Sulfur in Atmospheric Fallout along the Coast of the Sea of Japan, Atmospheric Environment, 31, 1339-1348 (1997).
6. 丸山隆雄, 大泉毅, 種岡裕, 南直樹, 福崎紀夫, 向井人史, 村野健太郎, 日下部実, 中国および日本で使用される石炭と石油の硫黄同位体比, 日本化学会誌, 2000, 45-51 (2000).
7. Tsuyoshi Ohizumi, Naoko Take, Noboru Moriyama, Osamu Suzuki and Minoru Kusakabe, Seasonal and spatial variations in the chemical and sulfur isotopic composition of acid deposition in Niigata Prefecture, Japan, Water, Air and Soil Pollution, 130, 1679-1684 (2001).
8. Tsuyoshi Ohizumi, Naoko Take, Yayoi Inomata, Hiroyuki Yagoh, Tomomi Endo, Masaaki Takahashi, Kazuki Yanahara, Minoru Kusakabe, Long-term variation of the source of sulfate deposition in a leeward area of Asian continent in view of sulfur isotopic composition, Atmospheric Environment, 140, 42-51 (2016).