

山形県米沢市の湿性降下物に含まれる硫酸イオンの起源

柳澤 文孝*, 上田 晃**, 志田 惇一®***

(1994 年 6 月 20 日受理)

日本海に面した地域では冬期に硫酸イオンの降下量が増加し、硫黄同位体比が高くなることから、大陸から大気汚染物質が越境してきているのではないかと考えられている。しかし、内陸にまで影響が及んでいるか否かは明らかではない。山形県米沢市は周囲を山地に囲まれた米沢盆地にあり、大規模な工場地帯が存在しない。米沢の湿性降下物に含まれる硫酸イオンの降下量は冬期に増加し、硫黄同位体比が高くなることから冬期の北西季節風によって海塩粒子が運び込まれている。しかし、非海塩性硫酸イオンの降下量は季節変動を示さず、非海塩性硫酸の硫黄同位体比も年間を通じてほぼ一定である。従って、米沢では年間を通じて外部からの大気汚染物質の移流は少なく、降雨に含まれる硫酸イオンは現地の人間活動に由来すると推定される。

1 緒 言

日本では排気ガス規制や排煙脱硫装置等の普及によって大気汚染物質の排出量は年々減少している。しかし、欧米や中国では化石燃料の燃焼によって排出された硫黄酸化物、窒素酸化物が降雨に取り込まれて土壌、湖沼を酸性化し、樹木、魚介類や建造物に大きな被害を与えている。特に、中国では経済の急速な伸張と脱硫装置等の設置の立ち後れから多量の汚染物質が排出され続けている。冬期になると日本海に面した地域では非海塩性硫酸イオンの降下量が増加することから¹⁾、この硫酸イオンは中国の化石燃料の燃焼によって生成した硫黄酸化物が起源ではないかと推測されている。

硫黄化合物の硫黄同位体組成 ($\delta^{34}\text{S}$) は、化合物が生成した過程や、環境、原材料を反映することから、降雨に含まれる硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 比を測定することによって硫黄酸化物の起源を推定することが可能となる。Nakai ら²⁾は 1960 年より工業地帯にある大都市（東京、大阪、名古屋）と非工業地帯にある地方都市（鳥取、秋田）の降雨中の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ を測定し、地方都市のほうが $\delta^{34}\text{S}$ が高いこと、そして、地方都市で

も人工汚染物質の影響によって $\delta^{34}\text{S}$ が年々低下して大都市の値に近づきつつあることを示した。又、北村ら³⁾は 1986 年より金沢の降雨を調査し、硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ に夏低く冬高いという周期性が見られることを明らかにした。このような季節変動は新潟⁴⁾や富山⁵⁾といった日本海に面した各都市で観測されており、冬期に大陸からの季節風により酸性化物質が越境して来ているのではないかと推測を裏付ける証拠の一つとされている。更に、柳澤ら^{6)~8)}は日本海に面した酒田、太平洋に面した大船渡と多賀城、内陸の新庄と山形で観測を行い、日本海側の酒田だけではなく太平洋側の大船渡でも $\delta^{34}\text{S}$ の季節変動が見られることを示すとともに、山形や新庄では年間を通じて +3‰ 前後の $\delta^{34}\text{S}$ で推移しており外部から内陸への硫黄酸化物の移流は少ないことを示した。

米沢は $\delta^{34}\text{S}$ の季節変動の見られる新潟から直線距離でおよそ 90 km しか離れていないが、周囲を飯豊山地や奥羽山脈に囲まれた内陸盆地に位置する。米沢では 1989 年より志田ら^{9)~13)}によって降水に含まれる無機成分の化学的特徴についての研究が行われており、溶存成分に対する海塩粒子の影響や、気象条件と濃度との関係などが明らかにされている。

本研究は、硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値から米沢の降雨に含まれる硫酸イオンの起源を明らかにすることを目的としたもので、 $\delta^{34}\text{S}$ の挙動が日本海に面した地域ではなく内陸の山形や新庄と類似していることが明らかとなった

* 山形大学理学部地球科学教室: 990 山形県山形市小
白川町 1-4-12

** 三菱マテリアル(株)中央研究所: 330 埼玉県大宮市
北袋町 1-297

*** 山形大学工学部物質工学科: 992 山形県米沢市城南
4-3-16

ので報告する。

2 研究方法

2・1 試料採取

山形県米沢市 (Fig. 1) の山形大学工学部研究棟の屋上に直径 21 cm の漏斗を付けた 10 l のポリプロピレン製のタンクを設置した。試料は 1 か月に一度の割合で回収して宅配便で山形大学理学部地球科学教室に輸送し、雨量を測定した後、直ちに濾過して分析に供した。降雨試料を採取したのは、1992 年 7 月から 1993 年 5 月である。

2・2 分析方法

2・2・1 溶存成分の分析 pH は堀場製の B-111 型 pH メーターを用いて測定した。又、電気伝導度 (EC) は堀場製の C-173 型電気伝導度計を用いて測定した。塩化物イオンと、硫酸イオン、硝酸イオンは Dionex 製の 2020i 型イオンクロマトグラフによって測定した。ナトリウムとカリウム、マグネシウム、カルシウムはセイコー電子工業製の SPS 7000A 型プラズマ発光分光分析装置で定量した。又、アンモニアはインドフェノール青法によって発色させ日立製の 101 型分光光度計によって定量した。

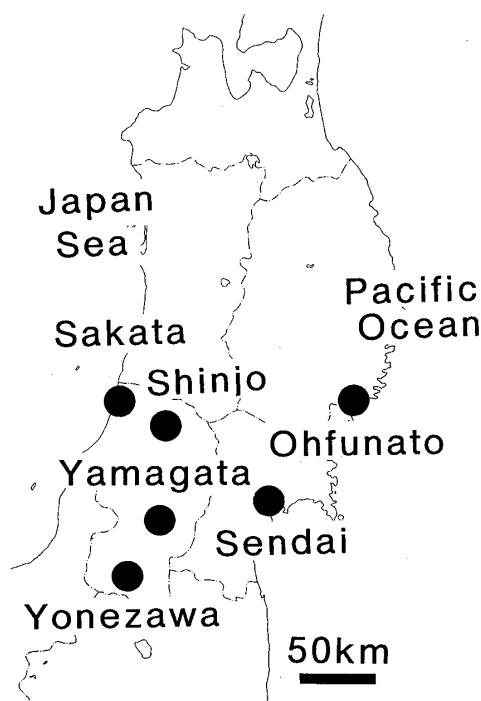


Fig. 1 Map showing sampling station

2・2・2 硫酸イオンの硫黄同位体比 試料を東洋濾紙製の 1.0 μm メンブランフィルターで濾過し、濾液を 1 M 水酸化ナトリウム溶液によって OH 型に調整した Bio-Rad 製の Dowex 2-X8 型陰イオン交換樹脂 (20~50 mesh) に通して硫酸イオンを吸着させ、1 M 水酸化ナトリウム溶液で抽出した。抽出した試料に塩酸 (1:1) を加えて酸性として、水浴上で加熱しながら 10% 塩化バリウム溶液を適量加えて硫酸バリウムを沈殿させた。沈殿は濾別して乾燥し、三菱マテリアル中央研究所に送付した。中央研究所では試料の硫酸バリウムのおよそ 10 倍量の二酸化ケイ素と五酸化二バナジウムを加えて混合し、真空中で加熱分解して二酸化硫黄ガスを発生させ、Finnigan MAT 製の Delta-E 型質量分析計によって $\delta^{34}\text{S}$ を測定した¹⁴⁾。硫黄同位体組成 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$) は、下式のように標準物質である Canion Diablo 鉄いん石中のトロイライト (FeS) の有する $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比からの千分率偏差 (‰, パーミル) として表現するのが一般的である。

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{mes}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000$$

ここで、 $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{mes}}$ は試料の、 $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{std}}$ は標準物質である CDT (Canion Diablo Troilite) の有する硫黄同位体比率である。降雨に含まれる硫酸イオンには海塩起源の成分も含まれている。非海塩性硫酸イオンの濃度は $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{nss}}$ 、塩化物イオンがすべて海塩起源であると仮定して下式によって求めた。

$$\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{nss}} = \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{mes}} - (\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{sea}}/\text{Cl}^{-}{}_{\text{sea}}) \times \text{Cl}^{-}{}_{\text{mes}}$$

ここで、 $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{mes}}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{sea}}$ 、 $\text{Cl}^{-}{}_{\text{mes}}$ 、 $\text{Cl}^{-}{}_{\text{sea}}$ は、各々、試料中の硫酸イオンの濃度、海水中の硫酸イオンの濃度、試料中の塩化物イオンの濃度、海水中の塩化物イオンの濃度である。又、 $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{sea}}/\text{Cl}^{-}{}_{\text{sea}}$ 比は 0.140 である。非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$) は下式によって求めた。

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}} \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{mes}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sea}} (\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{mes}} - \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{nss}})}{\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{nss}}}$$

ここで、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ と $\delta^{34}\text{S}_{\text{sea}}$ は、各々、非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比と、海水に含まれている硫酸イオンの硫黄同位体比 (+20.3‰¹⁵⁾) である。なお、試料に対する海塩粒子の寄与率 (%) は次式によって求めた。

$$\text{海塩粒子寄与率 (\%)} = \frac{(\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{mes}} - \text{SO}_4^{2-}{}_{\text{nss}}) \times 100}{\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{mes}}}$$

Table 1 Sulfur isotope ratios in sulfate ($\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$), concentrations of dissolved components and contribution (%) of sea salt in wet deposits, sampled at Yonezawa

	pH	EC, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Volume, ml	SO_4^{2-} , mg/kg	Cl^- , mg/kg	$\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$, ‰	$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$, ‰	Seawater contribution, %
1992. 7	5.0	17	2700	0.18	0.11	2.3	0.6	8.6
1992. 8	5.3	13	3600	2.88	0.06	1.0	0.9	0.3
1992. 9	4.8	33	1000	4.06	2.08	7.4	6.4	7.2
1992.10	5.1	16	4000	1.84	0.97	5.3	4.1	7.4
1992.11	4.9	40	2600	3.55	2.92	5.1	3.1	11.5
1992.12	4.8	38	5000	1.58	1.87	7.0	4.4	16.6
1992. 1	4.8	46	3600	4.69	4.27	8.1	6.3	12.8
1992. 2	4.9	31	6000	2.00	2.22	7.2	4.8	15.5
1992. 3	5.0	30	3000	3.15	1.08	4.7	3.9	4.8
1992. 4	5.2	27	2000	3.41	0.73	4.3	3.8	3.0
1992. 5	4.9	10	4500	1.50	0.07	2.1	2.0	0.7

3 結果と考察

Table 1 に分析結果を示した。Fig. 2 と Fig. 3 は米沢の降雨に溶存していた硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$ と $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ を月ごとに示したものである。なお、比較のために酒田と山形の結果⁶⁾⁷⁾も合わせて図示した。

酒田で測定された $\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$ は夏期に低くなり最低値は +4‰ である。これに対して、冬期は海塩粒子の影響が大きくなることから値が高くなり最高値は +14‰ である。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ についても夏低冬高の季節変化がみられ、最高値は +9‰、最低値は +2‰ である。このような季節変動は、金沢³⁾や、新潟⁴⁾、富山⁵⁾でこれまでに得られた結果と同様である。日本海に面した各観測点で見られる非海塩性硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ の季節変動は、大陸における人間活動を起源とする硫黄酸化物が日本に飛来しているためと考えられる。

米沢の降雨に含まれている硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$ は、夏期に低くなり最低は +1‰、冬期に高くなり最高で +8.1‰ である。米沢の $\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$ は年間を通じて酒田より 2~7‰ 低い。このことは、米沢が周囲を奥羽山脈や飯豊山地といった山々に囲まれた米沢盆地に位置していることから、冬期の北西季節風の吹き出しに伴う海塩粒子の影響が、日本海に面した地域に比べて小さいことを示している。

米沢の $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ は $\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$ に比べていずれも低く +0.6~+6.4‰ の値である。又、酒田など日本海側の地域で見られる規則正しい季節変動は認められない。これらのことは、外部から米沢への大気汚染物質の移流が少ないことを意味する。米沢の $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ と $\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$ の挙動

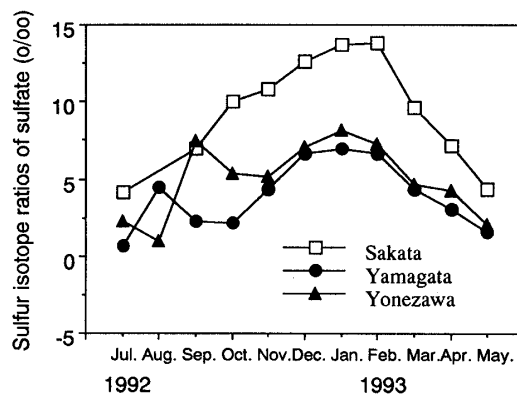


Fig. 2 Seasonal variation of sulfur isotope ratios of sulfate ($\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$) in wet deposits at Yonezawa, Yamagata and Sakata

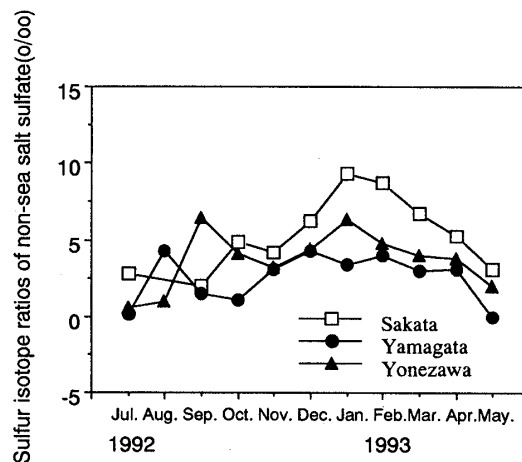


Fig. 3 Seasonal variation of sulfur isotope ratios for non-sea salt sulfate ($\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$) in wet deposits at Yonezawa, Yamagata and Sakata

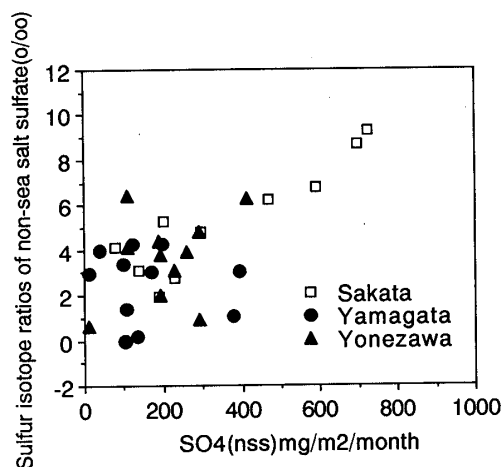


Fig. 4 Relationship between sulfur isotope ratios of non-sea salt sulfate ($\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$) and monthly deposition rates of non-sea salt sulfate in $\text{mg}/\text{m}^2/\text{month}$ at Yonezawa, Yamagata and Sakata

は山形と類似している。これは、米沢も山形も内陸にあり、海岸から前者が 90 km、後者が 80 km とほぼ同じ距離に位置するという地理的要因を反映したものであろう。又、海塩粒子補正をした同位体比の半数以上が +4‰ 前後の値を示している。この値は、新潟のバックグラウンド値が +2.5‰ と考えられている⁴⁾ことや、山形の $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ が +3‰ 前後の値を示す⁶⁾⁷⁾ことと比較してもかけ離れた値ではない。従って、+4‰ は米沢の現地性の硫黄（バックグラウンド値）の $\delta^{34}\text{S}$ と考えていであろう。

1 m^2 当たり 1 か月間に降下する非海塩性硫酸イオン量と $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ の関係を Fig. 4 に示した。酒田では降下量が増加するに連れて $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ が増加する。このことは、現地性の硫黄に対して更に値が高く、一定の $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ を有する硫黄が付加していることを示している。これに対して、米沢と山形では非海塩性硫酸の降下量と $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ の間の相関関係を認めることはできない。このことは、両地域では現地性の硫黄に対して新たな硫黄の付加があったとしても同じ $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ を有したものであることを示すものである。

+4‰ という米沢の現地性の硫黄の $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ と比較して高い値を示すものが二つある。1992 年 9 月と 1993 年 1 月である。1 月は酒田において最も $\delta^{34}\text{S}$ の高い時期であることから大陸からの越境酸性降下物の影響がでていることが考えられる。9 月は台風期であることから、台風によって様々な硫黄化合物が運び込まれたことも考えられる。しかし、 $\delta^{34}\text{S}$ が高いのは米沢のみで山

形や酒田では観測されていない。従って、米沢に固有の原因を考える必要がある。米沢の 1 か月の平均降水量は 3450 ml であるが、9 月は 1/3 以下の 1000 ml である。そのため、例えば、陸上の生物活動に伴って発生する硫黄化合物といった高い $\delta^{34}\text{S}$ を有する特定の供給源の影響が強くてたのかもしれない。この問題は今後の検討課題である。

又、夏期（1992 年 7 月と 8 月、1993 年 5 月）に +1~+2‰ の低い値が見られる。このことは、この時期に現地性の硫黄により低い $\delta^{34}\text{S}$ を有する硫黄が混入したことを示すと考えられる。ある地域の硫黄の起源を考えるには海塩粒子以外に、

- (1) 火力発電所などの固定発生源からの硫黄酸化物、
 - (2) 潮間帯の海岸の生物活動による硫化水素、(3) 陸上の生物活動による硫化水素、(4) 海水表面での生物活動によるジメチルスルフィド (DMS) など、(5) 火山活動による硫化水素や硫黄酸化物、(6) 黄砂に含まれる硫酸塩、(7) 肥料に含まれる硫酸塩、
- を考慮する必要がある。

米沢の周辺に活動的な火山は存在していない。又、黄砂の活発な時期は 3~5 月であることから (5) と (6) は除外していいであろう。米沢の周辺 50 km 以内には硫黄発生源は存在しない。最も近い工場地帯は日本海に面した新潟である。大泉ら⁴⁾は、新潟で使用されている石油を燃焼させた際に生じる硫黄酸化物を分析して $\delta^{34}\text{S}$ の平均として -3.3‰ という値を求めている。又、(2) と (3) について中井¹⁵⁾は、-2.6‰ と +6.0‰ という $\delta^{34}\text{S}$ を示している。(4) の DMS については測定例がないことから、どのような $\delta^{34}\text{S}$ を示すのかは明らかではないが、夏期に活発に生産されるものである。米沢の 5~8 月期の海塩粒子寄与率は年間で最も低い時期にあたり、又、夏期は太平洋高気圧の影響が強い時期である。従って、硫黄の起源が日本海に近接する (1)、(2) 及び (4) が米沢の降雨に影響している可能性は低いと考えられる。又、(3) は米沢の $\delta^{34}\text{S}$ のバックグラウンド値に比べて高い値であることから該当しない。

さて、日本で使用されている硫酸アンモニウム等の肥料に含まれている硫黄分は中東産の原油を精製する際に生じる硫黄を原料としたものである。中東の石油に含まれている硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ は -4~-5‰ と考えられる¹⁶⁾ことから、肥料で使用されている硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ も低いと予想される。夏期は肥料を多く使用する時期である。米沢の降雨中のアンモニア濃度は日本の平均の 3~4 倍であり、夏期に濃度が高くなると報告されている¹¹⁾。これは、米沢は周囲を山地で囲まれていることから、施肥さ

れたが植物に吸収されず, 又分解されなかったアンモニアが盆地内に滞留しているためと推定される. 一方, 硫酸イオンの濃度が夏期に高くなるわけではない. このような硫酸イオンとアンモニアの挙動の違いは, 両成分の分解速度や, 季節ごとの供給量の相違によると考えられる. 以上から, 施肥された硫酸アンモニウム等の肥料に含まれる硫黄分が米沢の降雨に取り込まれることによって, 夏期の硫酸イオンの硫黄同位体比が低下した可能性が高いと推定される.

夏期は生物活動が活発な時期でもあることから, アンモニアの発生源としては施肥とともに生物活動も考慮しなくてはならない. しかし, 両者が降雨にどの程度寄与しているか明らかではない. 又, 硫酸イオンとアンモニアの分解速度についても不明である. 米沢の降雨に含まれる硫酸イオンの起源について定量的に論議するためには今後更にデータを増やしていく必要がある.

(1) 米沢で採取された湿性降下物に含まれる硫酸イオンの硫黄同位体比は夏低冬高の季節変化を示す. これは, 冬期の北西季節風によって日本海の高塩粒子が運び込まれたことを反映したものと考えられる.

(2) 非海塩硫酸の硫黄同位体比は +4‰ 前後の値を示し, 日本海に面した地域に比べて季節変化は明りょうではない. +4‰ は現地性の硫黄の同位体比を示すもので, 年間を通じて外部からの大気汚染物質の移流は少ないと推定される. これは, 米沢が周囲を山に囲まれた内陸に位置していることによると考えられる.

山形大学理学部地球科学教室の大日向 裕, 伊藤 博両氏, 横河アナリティカルシステムズの松浦隆一氏, 山形大学工学部物質工学科の持木一夫, 羽柴 恵両氏には降雨採取等でお世話になった. 山形大学理学部地球科学教室の酒井均教授には本研究について様々なご助言を賜った. 又,

山形大学理学部地球科学教室の齋藤和男教授, 物理学教室の上川友好教授には本論文についてご助言をいただいた. 以上の方々に厚くお礼申し上げる. なお, 本研究は平成 5 年度文部省科学研究費補助金 (一般研究 C) 課題番号 05640544 (硫黄同位体による東北地方への越境酸性降下物の評価) により遂行された.

文 献

- 1) H. Satake, T. Yamane: *Geochem. J.*, **26**, 299 (1992).
- 2) N. Nakai, M. L. Jensen: *Geochem. J.*, **1**, 199 (1967).
- 3) 北村守次, 杉山 実, 大橋哲二, 中井信之: 地球化学, **27**, 109 (1993).
- 4) 大泉 毅, 福崎紀夫, 森山 登, 漆山佳雄, 日下部 実: 日化, **1991**, 675.
- 5) 佐竹 洋, 山根降幸, 市川哲也: 日本地球化学会要旨集, p. 48 (1992).
- 6) 大日方 裕, 伊藤 博, 柳澤文孝, 上田 晃: 地球惑星科学関連学会合同大会予稿集, p. 427 (1994).
- 7) 伊藤 博, 大日方 裕, 柳澤文孝, 上田 晃, 志田惇一: 地球惑星科学関連学会合同大会予稿集, p. 429 (1994).
- 8) 柳澤文孝, 大日方 裕, 上田 晃, 伊藤 博, 松浦隆一, 持木一夫, 羽柴 恵, 志田惇一: 山形大学紀要 (理学), **13**, 239 (1994).
- 9) 志田惇一, 小沢正宣: 山形大学紀要 (工学), **21**, 83 (1991).
- 10) 志田惇一, 内海孝裕: 山形大学紀要 (工学), **22**, 27 (1992).
- 11) 志田惇一, 高橋秀昭, 坂本 潤: 山形大学紀要 (工学), **22**, 117 (1993).
- 12) 志田惇一, 持木一夫: 山形大学紀要 (工学), **23**, 25 (1994).
- 13) 志田惇一, 坂本 潤, 持木一夫: 日化, **1994**, 156.
- 14) F. Yanagisawa, H. Sakai: *Anal. Chem.*, **55**, 985 (1983).
- 15) 中井信之: 現代化学, **165**, 39 (1984).
- 16) H. Thode, E. Rees: *Endeavour*, **29**, 24 (1970).



Sources of sulfate in wet deposits in Yonezawa, Yamagata prefecture, Japan.
Fumitaka YANAGISAWA*, Akira UEDA** and Junichi SHIDA*** (*Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Yamagata University, 1-4-12, Koshirakawamachi, Yamagata-shi, Yamagata 990; **Mitsubishi Material Central Research Institute, 1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama 330; ***Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa-shi, Yamagata, 992)

Wet deposits were collected every month from July 1992 to May 1993 at Yonezawa, which is located 90 km inland from the coast of the Japan Sea. Sulfur isotope ratios of sulfate ($\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$) were low in summer and high in winter, linked with the contribution of seasalt sulfate. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{mes}}$ values in atmospheric deposits ranged from +1.0 to +8.1‰, which is less than that of seawater sulfate (+20.3‰). This result suggests that

the main sources of sulfate in rain and snow in this area did not come from sea spray sulfate. The sulfur isotope ratios for non-seasalt sulfate ($\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$) did not show seasonal variation and had an annual mean of +4‰. We conclude that sulfate in the wet deposits contains sulfur-oxides from local human activities.

(Received June 20, 1994)

Keyword phrases

wet deposits; Yonezawa; sulfur isotope ratios; seasonal variation; man-made pollution
