

〔報告〕

都内のエアロゾルの硫黄同位体比

鈴木 智絵* 上野 広行 秋山 薫 齊藤 伸治

(*非常勤研究員)

1 はじめに

都内のPM_{2.5}の成分は、硫酸塩が質量濃度で約25%とかなり高い割合を占めている。大気中の硫酸塩エアロゾルの前駆体である二酸化硫黄は、都内では1980年代以降低濃度を保っており、また都内の硫黄酸化物の排出量が低下しているにもかかわらず、エアロゾル中の硫酸塩の減少量は大きくない。そのため、この硫酸塩の起源を考える際には広域移流による影響を考慮する必要がある。硫黄同位体比は起源により値が異なることを利用して、硫黄の供給源の推定に用いられてきた¹⁾。ここでは都内の大気エアロゾル中の硫酸塩が高濃度時における硫黄同位体比の測定結果について報告する。

2 調査方法

試料の採取は2011年1月から2012年3月まで東京都環境科学研究所5階屋上で連日行った。SHIBATA社製ハイボリュウムエアサンプラーAH-600F、HV-1000Fを用いて、1分間に700L、800L又は1000Lの流量で吸引し、1試料は10時から翌日9時の連続23時間採取した。ろ紙は東京ダイレック社製PALLFLEX Membrane Filters(205mm×255mm)を使用した。

ろ紙はサンプル採取量に応じて3/4枚又は1枚全てを超純水200mLで水溶性成分を超音波抽出した。抽出液はADVANTEC社製ディスポーザブル減圧用フィルターユ

ニットVH020P (0.20 μm) を用いてろ過し、1.5mLはイオン成分分析に、残りは硫酸同位体比分析に使用した。

イオン成分分析にはダイオネクス社製イオンクロマトグラフICS-5000を使用し、陽イオン(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)及び陰イオン(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)を測定した。

硫黄同位体比分析は、まず1:1塩酸を加え酸性にした後、塩化バリウム溶液を10mL添加し、硫酸バリウムを沈殿させた。メンブランフィルター(0.45 μm)でろ過し、硫酸バリウムを回収した。スズカプセル中に硫酸バリウムに助燃剤として五酸化バナジウムを秤量し、Isoprime社製の安定同位体質量分析計で硫黄同位体比を分析した。

またNOAA HYSPLIT Trajectory Modelを使用して後方流跡線解析も行った。基本的に当研究所屋上33m上空を起点としてサンプリング期間中の1日の間のうち3時間ごとに48時間遡った後方流跡線解析を行った。

3 結果

採取したサンプルのうち、都内のSPMの高濃度時を含む、2月、5月、7月、11月の3日～7日の連続した期間、全25サンプルの硫黄同位体比を測定した結果を図1に示した。ただし、海水中のSO₄²⁻/Na⁺比を0.251として非海塩由来硫酸イオンnss-SO₄²⁻を、海塩由来の硫黄同位体比を20.3‰として非海塩由来硫黄同位体比nss-δ³⁴Sを

$$\begin{aligned} & \text{nss-SO}_4^{2-} \\ & \text{nss-}\delta^{34}\text{S} \end{aligned}$$

2011年

図1：都内のエアロゾル中の非海塩性硫酸イオン濃度及び非海塩性硫黄同位体比

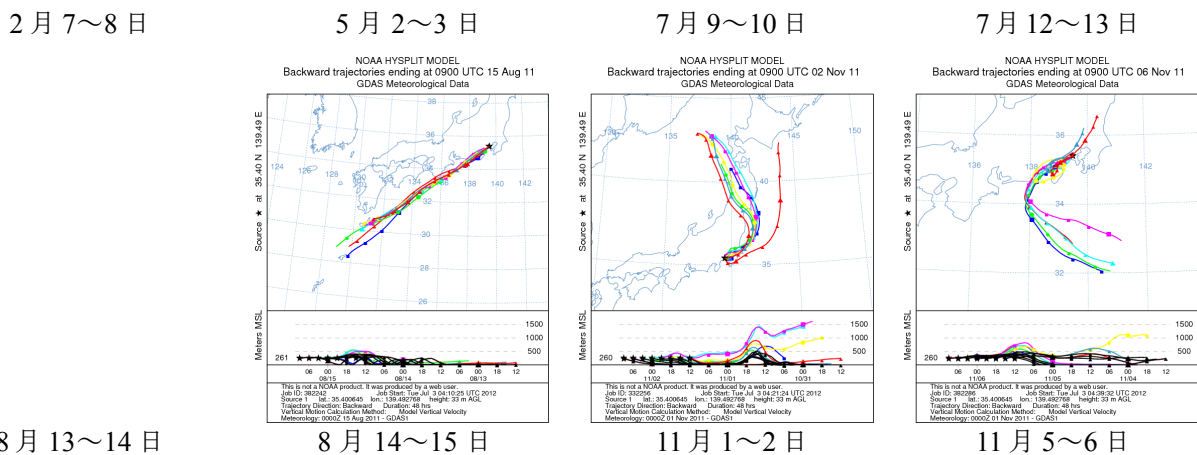


図2：東京都環境研究所上空33mを起点とした後方流蹟線解析

算出した。また、後方流蹟線解析の結果はサンプリング期間のうち抜粋したものを図2に示した。

図2より、2月は概して大陸からの北西季節風の影響が考えられる時期であり、硫黄同位体比は1.9~5.4‰と今回測定した中では高めの値であった。

5月2日~3日は東京にも黄砂が飛来した日であり、大陸からの影響が確実に現れた日であった。この時の硫黄同位体比は2.9~3.2‰であった。日本に飛来する黄砂に含まれる硫酸塩の起源は化石燃料の燃焼により大気中に放出されるSO_xによるものではなく、砂漠土壌の石灰化作用により黄砂が元来多量に含んでいるCaSO₄が主たる起源であるといわれている²⁾。特に5月2日に採取されたエアロゾルは色も通常とはまるで違う黄褐色であり、硫酸イオンとほぼ同量の他の時期には見られないほど高濃度のカルシウムが含まれており黄砂の特徴と一致した。黄砂の発生域である中国内陸乾燥地域の砂漠砂や析出硫酸塩の調査結果によると、その硫黄同位体比は+5~+14‰である³⁾⁻⁵⁾といわれている。日本海側に面する山形県鶴岡市で採取されたエアロゾル中のnss-δ³⁴Sでは秋季から春季は砂漠砂の同位体分布領域と重なるため砂漠起源硫酸塩が日本へ長距離輸送された結論づけられていた⁶⁾が、今回東

京に到達した黄砂の硫黄同位体比はそれよりも低い値であった。

7月の硫黄同位体比は-1.3~1.8‰と全体的に低い値であった。流跡線の結果から分かるように、このときは期間を通じて南方太平洋上からの気流が流れ込んだ大陸の影響の小さい時期であった。

8月は他の時期よりも硫酸塩の高濃度（最大で黄砂時の約3.4倍）が見られた時期であったが、硫黄同位体比は-0.6~3.5‰と全体的にはやや低めであった。14日~16日にかけては硫黄同位体比が期間中では高めの3.0~3.5‰と黄砂飛来時とほぼ同程度の値であったが、後方流蹟線解析では南西太平洋上から本土に沿って気流の移流が見られる時期であり、大陸からの影響があった時期とは言えなかった。したがって、この時の硫酸塩は大陸由来とは考えにくい。また硫酸塩の高濃度時であった8月13日の硫黄同位体比は0.5‰と低かった。

11月のエアロゾル高濃度時は関東地方で気流が停滞していた時であり、その前後は主に北方からの気流が流れ込んだ時期であった。この期間の硫黄同位体比は0.9~2.4‰であった。

全期間を通じて硫酸イオン濃度が5 μg/m³以上の時の

硫黄同位体比は-0.4～4.4‰であり、硫酸塩の高濃度時に必ずしも一定の硫黄同位体比を取るとは限らないことがわかった。

4 まとめ

今回、年間を通じて春夏秋冬の硫酸イオン濃度が高濃度時を含む時期の硫黄同位体比を測定した。エアロゾル中の硫酸イオン濃度が特に高濃度の時でも、必ずしも一定の硫黄同位体比になるとは限らないことがわかった。

今後、都内のエアロゾル中の硫酸塩の起源解析を進めていくためには、さらに発生源の情報を収集、精査し、環境データを蓄積していく必要がある。

参考文献

- 1) 大泉毅ら：日単位で捕集した大気降下物の硫黄同位体比の季節変動，大気環境学会年会講演要旨集，(40)，489 (1999)
- 2) 田中茂ら：黄砂現象の大気エアロゾルの化学組成の変化，日本化学会誌，5，713-719 (1986)
- 3) Ueda, A et al : Sulfur isotope ratios of sulfate minerals in Xinjiang, China. Abs. Japan-China Symposium on the Desertification Mechanism., p1-7-p1-8. (1995)
- 4) Yabuki, S. et al : Sulfur Isotope Study of Salt Materials in Saline Lands and Salt Deposits around the Desert Areas in Xinjiang, China-Implications to the Study of the Source of the Aeolian Dust of Inland Asia-. J. Arid Land Studies, 7, 2, 127-138. (1997)
- 5) Yanagisawa, F. et al : Sulfur isotope ratios of sulfate in wet deposits in Japan. Proc. 3rd International Conference on Snow Engineering, 151-154. (1997)
- 6) 本山玲美ら：山形県のエアロゾルと湿性降下物に含まれる非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比，日本雪氷学会誌雪氷，62，215-224. (2000)