

柳澤研究室発表概要

柳澤文孝(山形大学理学部地球環境学科)

1. はじめに

(1) 日本の酸性雨の起源

日本では全国的に酸性雨が観測されていますが、大規模な工場地帯の無い東北地方の日本海側でも酸性雨が降っています。日本海側の酸性雨の特徴は、冬に硫酸の濃度が高くなってpHが下がることです。

硫酸はイオウと酸素からできていますが、更にイオウは重さの違った4種類のイオウ(S32, S33, S34, S36)からなっています。S32とS34の二つでイオウの99%以上を占めています。S32とS34の存在比率(イオウ同位体比)はイオウの起源によって行っていることから、硫酸の起源を推定することができます。

日本各地で雨・雪に含まれる硫酸のイオウ同位体比(標準物質に対する相対値で表現する。単位はパーミル)を測定すると、冬に高く夏低い季節変化が見つかりました。夏は全国的に0パーミル前後(-2から+2パーミル)ですが、冬は10パーミルを超えることもあります。硫酸の起源として考えられる候補は石炭・石油などの化石燃料や肥料・生物などであるが、日本では0パーミル前後の値のものしか考えられません。従って、冬の雨・雪に含まれる硫酸は日本国内で発生した物ではないことになります。

アジア大陸では冬の暖房用に石炭が使われることが多くあります。そこで、アジア大陸各地で使われている石炭に含まれているイオウのイオウ同位体比を測定したところ、山西省や北京などの中国北部のものが、日本の冬に観測される硫酸と一致しました。冬には北西の季節風が吹くことから、この風に乗ってアジア大陸から越境飛来していると推定されます。

(2) 蔵王の樹氷

蔵王には樹氷があります。樹氷に含まれている硫酸のイオウ同位体比を測定したところ、山西省や北京などの中国北部のものと一致していることから、樹

氷にはアジア大陸から越境飛来した硫酸が含まれていると推定されます。

(3) エアロゾル

空気中にエアロゾルと呼ばれる微粒子が存在しています。エアロゾルの起源は道路粉塵や黄砂・海のしぶきなど様々です。エアロゾルについてもイオウ同位体比を測定したところ、冬から春に高く夏低い季節変化が見つかりました。夏は0パーミル前後(-2から+2パーミル)ですが、冬から春は10パーミルを越えることもありました。日本では0パーミル前後の値のものしか考えられません。従って、エアロゾルに含まれる硫酸は日本国内で発生した物ではないこととなります。

アジア大陸では冬の暖房用に使われている石炭起源の微粒子が、石炭起源の微粒子が、黄砂に付着して越境飛来していると推定されます。

(4) 山西省

山西省の中の都市には、1998年WHOによって世界で一番、大気汚染がひどい都市と認定された「太原」や、中国国家環境保護総局が2003と2004年に発表した中国国内の大気汚染ワーストテン都市に認定された「臨汾・陽泉・大同・長治」があります。

山西省は鉄鋼・石炭・コークスの生産基地として中国国内で重要な位置を占めていますが、それだけに、大気汚染は深刻です。また、春には黄砂が飛来するという点でも大気環境には大きな影響があります。

山西省の太原と大同に採取した大気中の微粒子(エアロゾル)には、石炭起源の硫酸やフッ素などの大気汚染物質が日本の10-100倍の汚染物質が含まれていました。また、砒素なども高濃度で検出されました。イオウ同位体比を測定すると、近くで採掘されている石炭のイオウの値と一致しました。

黄砂の時には、強風によって吹き飛ばされるために大気汚染物質の濃度は下がります。しかし、沙漠からの砂に覆われることとなります。沙漠からの砂には塩類が多く含まれています。黄砂時のイオウ同位体比は石炭ではなく、黄砂によってもたらされた沙漠砂に含まれている塩類の値と一致しました。

黄砂が北側から来るときには、微量が元素(希土類など)の濃度が5-10倍に上昇します。これは、内蒙古にある世界最大規模の希土類鉱山(白雲鄂博パイアンオボ鉱床)の鉱石を製錬しているパオトウの大気が、500kmも移動してきた

ことを示しています。

このように、山西省には現地性の大気汚染物質が高濃度（特に冬は）で存在しています。春には、黄砂によって沙漠の砂や他の地域の大気汚染物質を受け入れることもあります。山西省は日本の東北地方の酸性雨の起源地と推定されることから、山西省の大気環境の改善は日本にとっても重要な課題です。

2. 口頭発表要旨

柳澤文孝(山形大学理学部地球環境学科)

「安定同位体からみた山西省の大気成分」

Yanagisawa Fumitaka (Yamagata Univ.)

Characteristics of atmospheric composition of Shanxi Province, China, from standpoint of stable isotope.

「要旨」

日本各地で採取された湿性降水物に含まれる硫酸イオンと非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比は冬に高く、夏に低い季節変動を示している。高層天気図を用いた流跡線解析の結果と、東アジア地域で使用されている石炭の硫黄同位体比から、東北日本の湿性降水物に含まれる非海塩性硫酸イオンは中国山西省を中心とする、中国北部で排出された高い硫黄同位体比を有する硫酸化物が起源と推定される。

山西省太原では2002年の SO_4^{2-} の濃度は冬季に高く、春季に低いという季節変動を示している。一方、イオウ同位体比は年間(春季は除く)を通じて $+3.9 \pm 1.3\%$ で推移していたが、春季は $+7.4 \pm 1.8\%$ と高い値を示している。冬季は暖房のために石炭の使用が増加することから、石炭燃焼起源の SO_x が増加したと考えられる。これに対して、春季はモンゴルや内蒙古地域から黄砂が飛来する時期であることから、黄砂に含まれている塩起源の SO_4^{2-} によってイオウ同位体比が高くなったと推定される。

3. ポスター発表要旨

末松孝之・大久保里美・柳澤文孝(山形大学)・李亜新(太原理工大学)・阿部修(防災科学技術研究所)

「中国山西省太原でエアサンプラーを用いて採取したエアロゾルの化学組成と粒子組成」

Suematsu Takayuki, Ohkubo Satomi, Yanagisawa Fumitaka (Yamagata Univ.), Li Ya-Xin (Taiyuan Univ.Technol.) and Abe Osamu (National Institute of Earth Science and Disaster)

Chemical composition and particle composition of aerosol collected in Taiyuan, Shanxi Province, China.

「要旨」

中国山西省は中国国内で生産する石炭・コークス・鉄鋼の 40%を生産しており、中国の産業経済を支える上で重要な地域である。石炭・コークス・鉄鋼の生産に際しては硫黄酸化物等の大気汚染物質が大量に発生する。さらに、春は黄砂の時期にあたり、黄砂による大気汚染も深刻な問題となっている。しかし、汚染対策はほとんどされていない。そのため山西省は中国国内で最も大気汚染のひどい地域となっているが、現地の状況についての詳細は明らかとなっていない。本研究によって以下の諸点が明らかとなった。

(1)API は11月～1月末と3月中旬～4月中旬に高くなり、5月～10月末に低い値を示した。11月～1月末のAPIの主体は SO_x であり、3月中旬～4月中旬のAPIの主体は粒子状物質であった。これらのことから、11月～1月末は暖房に使用されている石炭の需要が増加したために大気中の SO_x が増加し、3月中旬～4月中旬は黄砂が飛来するために粒子状物質が多くなったと推定される。

(2) SO_4^{2-} と F^- の間に相関がみられた。これらのイオンは石炭の燃焼によって大気中に放出されるとされていることから相関が認められたのであろう。

(3) SO_4^{2-} と NH_4^+ は季節に関わらず非常によい相関が見られた。また、当量比で $SO_4^{2-} : NH_4^+ = 1 : 1$ の直線の近くに分布することが多いことから、大気中において $(NH)_2SO_4$ の形態で存在していると考えられる。なお、通常 SO_4^{2-} は $(NH)_2SO_4$ の形態で存在しているが、 SO_4^{2-} 過剰となるような状況では、硫酸カルシウム($CaSO_4$)の形態で大気中に浮遊していることが推定される。

(4)3月中旬～4月初めにかけてNa、Clの濃度が高く、NaとClの相関が良くなった。この時期は、黄砂にあたることから、黄砂によって塩のNaClが運搬されていることが考えられる。

末松孝之・柳澤文孝・大久保里美・赤田尚史(山形大学)・李垂新(太原理工大学)・川端明子・上田晃(三菱マテリアル)・阿部修(防災科学技術研究所)

「中国山西省太原・大同でハイボリュームエアサンプラーを用いて採取したエアロゾルの化学組成、粒子組成とイオウ同位体組成」

Suematsu Takayuki, Yanagisawa Fumitaka, Ohkubo Satomi, Akada Naofumi (Yamagata Univ.), Li Ya-Xin (Taiyuan Univ. Technol.), Akiko Kawabata, Akira Ueda (Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation) and Abe Osamu (National Institute of Earth Science and Disaster)

Sulfur isotopic ratio, chemical composition and particle composition of aerosol collected using high volume air sampler in Taiyuan and Datong, Shanxi Province, China.

「要旨」

山西省の太原と大同においてハイボリュームエアサンプラーを用いて大気中に浮遊しているエアロゾルを採取した。エアロゾル試料に含まれている水溶性の成分を抽出して大気エアロゾルの化学組成とイオウ同位体組成、粒子組成を測定して、太原と大同、両地域の大气汚染物質と黄砂の動態の特徴について考察した。本研究で以下のことが明らかとなった。

(1) 太原のイオウ同位体比は年間 (春季は除く) を通じて $+3.9 \pm 1.3\%$ で推移していたが、春季は $+7.4 \pm 1.8\%$ と高い値を示していた。春季はモンゴルや内蒙古地域から黄砂が飛来する時期であることから、黄砂に含まれている塩起源の SO_4^{2-} によってイオウ同位体比が高くなったと推定される。しかし、2003年の春季には SO_4^{2-} の濃度が低下してイオウ同位体比が上昇する季節変化は認められなかった。これは、2003年の春季に黄砂が少なかったことを反映したものと考えられる。

(2) エアロゾルのイオウ同位体比は、太原では $+3.9 \pm 1.3\%$ (春季を除く)、大同では $+11.0 \pm 1.7\%$ (夏季を除く) であった。エアロゾルが示すイオウ同位体比の値は現地の石炭のイオウ同位体比の値と一致したので、太原では西山炭田の石炭が、大同では大同炭田の石炭が使われていると推定される。

(3) 黄砂時には、Cr や Zn、As、W、Br、Se の濃度も低下していた。これらの元素は石炭等の人為起源としていることから、黄砂が飛来することによって希釈されたために濃度が低下したと考えられる。一方、黄砂時には Ca^{2+} と Na^+ 、 K^+ 、Fe の濃度が上昇している。これらは、土壌起源成分であることから、黄砂によって土壌が運搬されたことによって濃度が高くなったと考えられる。また、黄砂時には希土類元素の濃度も上昇していた。太原で希土類元素の濃度が高くなるダストストーム時の黄砂は内蒙古自治区の包頭・呼和浩特の北側を經由していた。包頭・呼和浩特の北側には中国最大の希土類

鉍山である白雲鄂博鉍山が存在し、包頭周辺には白雲鄂博鉍山から産出した鉍石を加工する精錬工場が数多く分布しており、包頭では大気中の希土類元素濃度が高い。以上のことから、包頭周辺を經由したダストストームが太原に飛来した際に太原の大気中の希土類元素の濃度が上昇したと推定される。

石垣温子・柳澤文孝(山形大学)・李春虎(中国海洋大学)・阿部修(防災科学技術研究所)

「中国天津市でハイボリュームエアサンプラーで採取したエアロゾルの化学組成」

Ishigaki Atsuko, Yanagisawa Fumitaka (Yamagata Univ.), Li Chun-Fu (Ocean Univ. China) and Abe Osamu (National Institute of Earth Science and Disaster)

Chemical composition and particle composition of aerosol collected using high volume air sampler in Tianjin, China.

「要旨」

山西省太原や大同は内陸盆地に位置しており、黄砂の影響が大きい。また、主要なエネルギー源は石炭である。一方、中国天津市は中央直轄地で、中国北部最大の対外開放港を持っている。石油が主要鉍産物であることから石油化学工業が盛んである。また、春季には黄砂が飛来している。このように両地域には際だった特徴がある。そこで、中国天津市でハイボリュームエアサンプラーを用いてエアロゾルを採取し、水抽出を行って化学組成と粒子組成から大気の状態を検討した。また、化学組成・粒子組成を天津市と山西省太原とで比較検討した。その結果、以下のような結果が得られた。

(1)大気汚染指数の挙動からここ 2-3 年は太原に比べて天津への黄砂の影響が小さいと考えられる。

(2)天津の大気組成の季節変動が太原に比べて小さいことから、太原と比べて黄砂・大気汚染の影響が小さいと考えられる。

(3)太原ではFと SO_4^{2-} に相関が認められることから SO_4^{2-} はほぼ全て石炭起源と推定されるが、天津では相関が認められないことから石油など他の発生源の存在が示唆される。

(4) SO_4^{2-} の大部分は太原・天津共に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の形で存在していると考えられるが、天津では CaSO_4 あるいは Na_2SO_4 形でも存在すると推定される。

天津では Na と Cl の間に相関が認められることから海塩粒子の影響が大きいと考えられる。一方、太原では相関は認められなかった。

赤田尚史・柳澤文孝(山形大学)・賈疎源・李曉東(成都理工大学)

「中国四川省峨眉山における大気降水物中化学成分の高度分布とその沈着過程」

Akata Naofumi, Yanagisawa Fumitaka (Yamagata Univ.) Jia Shu-Yuan and Li Xiao-Dong (Chengdu Univ. Technol.)

Altitude distribution and deposition process of the major ionic species collected along the altitudinal gradient on Mt. Emei, Sichuan, China.

「要旨」

大気中に存在しているガスやエアロゾルは、乾性沈着と湿性沈着の2つの経路により地表面に沈着する。一般的には乾性沈着より湿性沈着が主であると言われている。湿性沈着も、雲の中で雲粒に取り込まれることを雲中過程と雲の下において落下していく雨滴や雪片に取り込まれる雲底下過程とに分けられる。これまでの研究では、フィールド調査により実測した例はほとんど無く、モデル計算により沈着量が推定されているだけである。本研究では、四川盆地南西部に位置する峨眉山の登山ルートに沿って大気降水物を採取し、溶存化学成分濃度の高度分布と沈着過程について調査を行った。その結果、四川盆地内の大気降水物に影響を及ぼす主な成分としては、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} であることが明らかとなった。また、これらの成分について雨滴が落下する際に大気中に存在する成分を取り込む雲底下過程による濃度の増加量について求めた結果、特に SO_4^{2-} イオンは雲の位置する高度から山麓にかけて濃度増加していく傾向が年間を通じて顕著に見られた。この傾向は、四川盆地内で幅広く使用されているエネルギー源は主に石炭であり、この石炭燃焼によって SO_4^{2-} イオンの前駆物質である SO_2 が大気中に放出される事に起因するためである。また、濃度の量は冬季に高くなる傾向が認められた。このフィールド実測により得られた雨滴の落下距離と SO_4^{2-} イオン濃度増加量の関係を係数とした経験式より、雲底下過程による地表面への沈着量を求めた結果、雲底下過程による寄与率は、年間を通じて60%以上を占めると見積もられた。この結果は、同じ四川盆地に位置する重慶市と同程度であり、四川盆地内では全域において雲底下過程による寄与が大きいと判断された。

赤田尚史・柳澤文孝(山形大学)

「石炭と大気降水物に含まれる硫黄の同位体比 - 季節変動と越境汚染物質の寄与

- 」

Akada Naofumi and Yanagisawa Fumitaka (Yamagata Univ.)

Sulfur isotope ratio of coal and atmospheric precipitation - seasonal variation and contribution of pollutant which exceeds the border - .

「要旨」

雨や雪などの降下物に含まれる海塩起源以外の硫酸イオンは、その大部分が化石燃料の燃焼に起因し、大気中での滞留時間が比較的長いことから遠隔地まで影響を及ぼす可能性が指摘されてきた。また、イオウは供給源特有の同位体組成を有する事から、硫酸イオンの起源解析において、有効なトレーサーとなる。これまでも日本各地で降下物に含まれる海塩以外の硫酸イオンのイオウ同位体比が測定され、冬季はその起源が日本以外の地域であると報告されてきている。しかし、冬季に、大陸からの付加の可能性は指摘しているものの、イオウ同位体比の季節変動要因やその起源に関しての検討は詳細になされていない。そこで、降下物中に含まれる海塩以外の硫酸イオンのイオウ同位体比の季節変動とその要因について、同位体効果や空気塊の動態を知る指標の一つである後方流跡線解析と東アジア地域の化石燃料のイオウ同位体比から検討を行った。

日本各地で採取された大気降下物に含まれるイオウ同位体比は冬に高く夏に低い季節変動を示し、その変動幅は冬季の同位体比が高い北日本ほど大きくなる傾向にあった。この原因について可能性のある項目について検討した結果、長距離輸送されてきたイオウ化合物が北日本ほど高いことが原因であると推定され、後方流跡線解析と東アジア地域で産出・使用されている石炭のイオウ同位体比分布から、空気塊の移動経路と輸送されてきたイオウ化合物の同位体比の違いが原因であると推定される。

松木兼一郎・柳澤文孝・赤田尚史・山下千尋(山形大学)・阿部修(防災科学技術研究所)

「蔵王の着氷の化学組成と粒子組成」

Matsuki Kenichiro, Yanagisawa Fumitaka, Akada Naofumi, Yamashita Chihiro (Yamagata Univ.) and Abe Osamu (National Institute of Earth Science and Disaster)
Chemical composition and particle composition of rime collected in Mt. Zao.

「要旨」

2002年12月6日から2003年4月1日まで、山形県山形市の蔵王地蔵山頂駅前(標

高 1661m) で着氷を採取し化学分析と粒子解析を行ったところ、以下の諸点が明らかとなった。

(1) 2002 年度の着氷の pH は 3.4 ~ 6.6 で推移し、平均は 4.2 ± 0.6 であった。また、酸性化成分 (nssSO_4^{2-} , NO_3^-) の合計と中和成分 (nssCa^{2+} , NH_4^+) の合計を比較すると、最初の 2 試料を除いて、常に酸性化成分過剰であった。

nssSO_4^{2-} , NO_3^- と NH_4^+ 濃度の平均値は 2000 年度と 2002 年度でほぼ同じであったが、 nssCa^{2+} については、2000 年度は 2002 年度のおよそ 2 倍の濃度であった。

(2) 2002 年度の着氷に含まれている粒子の濃度は 2000 年度のおおよそ半分であった。また、粒子濃度と nssCa^{2+} 濃度の位相はほぼ一致している。

(3) 2002 年度の nssSO_4^{2-} と nssCa^{2+} の相対比は、 $\text{nssSO}_4^{2-} : \text{nssCa}^{2+} = 5:1 \sim 10:1$ であった。

(4) 2002 年度の着氷は、顕著な黄砂現象が発生せず、黄砂由来の粒子状物質からの nssCa^{2+} の寄与が小さかったことから、中和が進展せずに推移した、と推測される。

座間味一郎・柳澤文孝・松木兼一郎・赤田尚史・山下千尋(山形大学)・阿部修(防災科学技術研究所)

「蔵王の着氷の硫黄同位体比」

Zamami Ichiro, Yanagisawa Fumitaka, Matsuki Kenichiro, Akada Naofumi, Yamashita Chihiro (Yamagata Univ.) and Abe Osamu (National Institute of Earth Science and Disaster)

Sulfur isotope ratio of rime collected in Mt. Zao.

「要旨」

山形蔵王の標高 1500m 以上には樹氷(着氷)が存在する。樹氷は着氷と着雪の繰り返しにより形成されたものである。着氷には目視されるされないにかかわらず黄砂起源の土壌成分が取り込まれていると報告されている。また、山形蔵王山 1500m 付近は大気境界層の上端にあたることから自由大気層を長距離輸送されてくるアジア大陸起源の汚染物質の影響を受けやすい高度である。季節風と溶存イオンの関係から着氷が長距離輸送されてきた大気環境を評価するのに有用な指標であると報告している。特に、蔵王は周辺に活動中の火山や工業地帯が存在せず現地性の影響が少なく長距離輸送物質の影響が顕著で、長距離輸送物質を考慮するうえで有利といえる。本研究では、2003-2004 年の冬期に山形蔵王山頂付近で着氷を採取し化学分析を行って

2003-2004 年の着氷の化学的特徴を明らかにする、2000-2001 年、2002-2003 年、2003-2004 年に採取された着氷試料を硫黄同位体比の測定を行い nssSO_4^{2-} の起原について考察する、ことを目的として行った。本研究によって以下の諸点が明らかとなった。

(1)2003-2004 の着氷の pH は黄砂時に 8.4 それ以外は 3.8 ~ 5.1 に変動し、平均値 4.4 とほぼ酸性を示している。粒子濃度に関しては黄砂時に 5208 個/ μl 、非黄砂時には変動幅 51 ~ 1922 個/ μl 、平均 456 個/ μl である。

(2)1994-1995 から 2003-2004 までの pH と pAi の関係から、1997 年以降は pH-pAi の値が低く、2000-2001、2003-2004 といった大規模な黄砂が確認された年以外は年々中和されずに届く傾向にあると考えられる。

(3)着氷は化学組成から以下の3期に区分される。

1)2003 年 12 月から 2004 年 1 月の中盤まで nssCa 、 nssSO_4^{2-} は低く、海塩の寄与率が高くなっている。

2)2004 年 1 月後期から 2 月中盤まで大気汚染物質である nssSO_4^{2-} がたかくなっており、海塩の寄与率が低下している

3)2 月下旬から 4 月までは、黄砂現象が確認され nssCa が増大し、海塩影響が高くなっている。

(4)非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比について 2000-2001 は変動幅 0.3 ~ 7.6‰、平均 4.7‰、2002-2003 は変動幅 3.0 ~ 8.6‰、平均 5.7‰、2003-2004 は変動幅 3.4 ~ 7.0‰、平均 4.67‰であった。

(5)大気汚染の観点からみた場合、12 月から 3 月の期間、海塩影響、黄砂の発生回数などに関係なく、大陸起原の硫酸イオンが定常的に蔵王に飛来していると考えられる。

小野寺賢一・柳澤文孝(山形大学)・川端明子・上田晃(三菱マテリアル)・小谷卓(鶴岡高専)

「山形県鶴岡市で採取したエアロゾルの化学組成とイオウ同位体組成」

Onodera Kenichi, Yanagisawa Fumitaka (Yamagata Univ.), Akiko Kawabata, Akira Ueda (Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation) and Kotani Takashi (Tsuruoka National College of Technology)

Sulfur isotopic ratio and chemical composition of aerosol collected using high volume

air sampler in Tsuruoka, Yamagata Prefecture, Japan.

「要旨」

大気浮遊物質の起源を調査するため、鶴岡市においてハイボリュームエアサンプラーを用いてエアロゾルの採取を行っている。試料採取期間は 1993 年 10 月より 2003 年 12 月までである。本研究では、11 年間の各成分の経年変化と季節変化について検討した。この結果、以下の点が明らかとなった。

(1) 海塩粒子成分 (Na, K, Mg, Cl) は春季、冬季に濃度の上昇する季節変化が見られた。これはこれらの季節になると、北西季節風が卓越するため、海塩粒子の増加が起こったと考えられる。また、夏季には Cl が低い濃度を示す。これは chlorine loss が起きているためと考えられる。

(2) 非海塩性硫酸イオンの濃度は明確な経年変化、季節変化は見られなかった。これは硫酸イオンの起源が様々であるためと考えられる。また、この非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比について測定したが、冬季から春季にかけて値が高くなることからこの時期に卓越する季節風と一緒に運ばれてきていると考えられる。

(3) アンモニウムイオンについても明確な経年変化、季節変化は見られなかった。非海塩性硫酸イオンとの相関がよかったことから、大部分は硫酸アンモニウムの形で存在していたと考えられる。また、硫酸イオンのほうが多寡なため硫酸イオンは硫酸アンモニウム以外の形でその起源があると考えられる。

(4) 硝酸イオンについては塩化物イオンと同じように春季、冬季に濃度の上昇する季節変化が見られた。しかし、窒素酸化物は反応速度が速いことから、大陸から季節風によってやってきたとは考えにくい。山形県公害センターでおこなわれている二酸化窒素の挙動も似ていることから、おそらくは現地性の窒素酸化物が酸化されたため、濃度があがったと考えられる。

遠藤智裕・柳澤文孝(山形大学)・阿部修(防災科学技術研究所)

「山口県下関市で採取したエアロゾルの化学組成と粒子組成」

Endo Tomohiro, Yanagisawa Fumitaka and Abe Osamu (National Institute of Earth Science and Disaster)

Chemical composition and particule composition of aerosol collected using high volume air sampler in Shimonoseki, Yamaguchi Prefecture, Japan.

「要旨」

山口県下関市はアジア大陸に近いという地理的位置にある。そこで、アジア大陸からの影響を検討するため、1999年10月から2004年3月まで山口県下関市の水産大学校にハイボリュームエアサンプラーを設置して、エアロゾルの採取を行った。また、フィルターから水抽出を行い化学組成と粒子組成から大気の状態を検討するとともに、鶴岡市との比較検討を行った。この結果、以下の諸点が明らかとなった。

(1)海塩粒子(Cl^- , Na^+ , Mg^{2+})は、春に高く夏に低い季節変化を示す。下関と鶴岡で大きな差は認められなかった。

(2)大気汚染物質(NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+)について季節変化は認められなかった。鶴岡より下関の方が年間を通して濃度が高い。これは、都市の大きさに起因すると推定される。

(3)土壌起源(nssCa^{2+})は、春にわずかに上昇している。

(4) Cl^- と Na^+ 、 Cl^- と Mg^{2+} は良い相関を示している。これは、これらの成分が海塩起源であるからと考えられる。 NO_3^- と nssSO_4^{2-} の相関関係はよい。これは、ともに大気汚染物質であるからと考えられる。 nssSO_4^{2-} と NH_4^+ の相関関係はよい。両イオンが硫酸アンモニウムを形成していると推定される。 nssSO_4^{2-} と nssCa^{2+} は、夏場は硫酸過多であるが、冬には良い相関が認められる。 Ca^{2+} と粒子濃度はともに春に上昇する。これは、黄砂の影響と考えられる。

以上のことから、下関と鶴岡では、海塩粒子についてはほとんど差がなく、大気汚染物質に関しては下関市の方が鶴岡市よりも3倍ほど濃度が高く、大気環境が汚れているといえる。また、土壌起源の Ca^{2+} と粒子濃度の相関が春に良いことから、黄砂のときに炭酸カルシウムの形態で運ばれてきていると考えられる。

伊吹円・柳澤文孝(山形大学)・阿部修(防災科学技術研究所)

「山形県鳥海山の心字雪で採取した氷コア中の粒子状物質」

Ibuki Madoka, Yanagisawa Fumitaka and Abe Osamu (National Institute of Earth Science and Disaster)

Particulate matter in ice core drilled in Shinjiyuki snow patch, Mt. Chokai, Yamagata Prefecture, Japan.

「要旨」

山形県と秋田県の県境に位置する鳥海山には「心字雪」、「貝形」、「大股」など20前後の万年雪がある。これまで、鳥海山の万年雪については、面積の年々変動や氷体

の形成過程などの研究がされてきたが、化学的な方面からの検討はいまだされていない。2003年10月3-4日に「心字雪」、「貝形」で合計3本の氷コアが掘削された。本研究では、主に「心字雪」で掘削された氷コアの化学組成および粒子組成について検討した。

氷コアを長さ20cm毎に切断して、電気伝導度とpHを測定した。氷コアの電気伝導度は1桁台であり、また、pHは5.6前後であった。これらのことから、氷コア中の溶存成分は融解の過程で融雪水とともに抜けてしまったと推定される。深さ4.44m付近には汚れ層が認められ、粒子濃度が非常に高くなっていた。また、この部分の粒度分布は $3\mu\text{m}$ の粒子が最も多かった。2002年春季には大規模な黄砂現象が確認されたが、2003年春季には黄砂現象は確認されていない。これらのことから、汚れ層は2002年春季の黄砂と推定され、深さ4.44m付近は2002年消耗期間の終わりの雪面を示す年層境界と考えることができる。

深さ4.44mを2002年消耗期間の終わりの雪面と推定した。しかし、粒子は融解に伴って移動していないのであろうか。融雪に伴う粒子の挙動を把握するため、雪氷防災研究所新庄支所の室内で、積雪試料の表面に砂をまいて融雪させ、積雪断面中を粒子が移動する過程を測定する実験を行った。時間経過に伴って $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が積雪中を下方に移動していく事が観測された。一方、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の大部分は積雪表面に残存していた。また、融雪水が積雪外に流出されるのに伴って、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子も積雪外に排出された。本研究によって以下のことが明らかとなった。

(1) 深度4.44mに存在する汚れ層は2002年春季に飛来した黄砂を含んでいると推定されることから、深度4.44mは2002年消耗期の終わりの雪面と考えられる。

(2) $1\mu\text{m}$ 以下の粒子は融雪に伴って積雪下方に移動するが、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子はほとんど移動しない。

(3) 深度4.44mの汚れ層に含まれている $3\mu\text{m}$ の粒子は融雪によって移動しなかったと考えられる。

4. 文献(2000年から)

4.1 論文

本山玲美・柳澤文孝・小谷卓・川端明子・上田晃(2000)山形のエアロゾルと湿性降下物に含まれている非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比., 雪氷, 62, 3, 215-224.

田中俊平・柳澤文孝・小谷卓(2000)山形県山形市および鶴岡市における乾性降下

物の化学組成., 沙漠研究, 10, 3, 205-214.

Yabuki,S., Okada,A., Honda,M., Kanai,Y., Matsuhisa,Y., Kamioka,H., Yanagisawa,F., Nakao,M., Shimizu,H., Fukuzawa,H., Ueda,A. and Suzuki,J. (2000) Physical and chemical characterizations of aeolian dust particles from source region to Japan., J. Arid Land Studies, 10, 3, 246-252.

柳澤文孝・賈疎源・益田晴恵・楊慧東・萬新南・中屋真司・北田奈緒子(2000)日本・中国・韓国で採取したエアロゾルの化学組成(序報)., Journal of Ecotechnology Reserch, 6, 2, 25-30.

柳澤文孝・田中俊平・小谷卓(2000)山形県山形市と鶴岡市で採取したエアロゾルの起源., Journal of Ecotechnology Reserch, 6, 2, 31-38.

益田晴恵・中屋真司・賈疎源・柳澤文孝・伊藤浩子・北田奈緒子・楊慧東・萬新南(2000)中国四川省峨眉山の名水., 名水を訪ねて(50), 地下水学会誌, 42, 3, 263-271.

Yanagisawa,F., Akata,N., Motoyama,R., Kawabata,A. and Ueda,A. (2001) Seasonal Variation of Sulfur Isotope Ratios of Non-sea Salt Sulfate in Wet Deposition in Japan., Journal of Ecotechnology Reserch, 7, 1, 1-6.

柳澤文孝・赤田尚史・本山玲美・賈疎源・益田晴恵・楊慧東・萬新南・中屋真司・北田奈緒子・藤井理行・小林俊一・西尾文彦・高橋晃・川端明子・上田晃(2001)東アジアの降雨に含まれる硫酸イオンの硫黄同位体比., Journal of Ecotechnology Reserch, 7, 1, 7-12.

本山玲美・柳澤文孝・赤田尚史・鈴木祐一郎・金井豊・小島武・川端明子・上田晃(2001)東アジアで使用されている石炭に含まれる硫黄の硫黄同位体比., 雪氷, 64, 1, 49-58.

赤田尚史・柳澤文孝・本山玲美・川端明子・上田晃(2001)日本の湿性降水物に含まれる非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比., 雪氷, 64, 2, 173-184.

Yabuki Sadayo, Kanayama Shinji, Fu Fengfu, Honda Masatoshi, Yanagisawa Fumitaka, Wei Wenshou, Zeng Fanjiang, Liu Mingzhe, Shen Zhibao and Liu Lichao (2001) Physical and Chemical Characteristics of Aeolian Dust Collected Over Asian Dust Source Regions in China-Comparison with Atmospheric Aerosols in an Urban Area at Wako, Japan., J. Arid Land Studies., 11, 4, 273-289.

Kanayama Shinji, Yabuki Sadayo, Yanagisawa Fumitaka and Abe Osamu(2001) Geochemical Features and Source Characterization from Sr Isotopes of “Kosa”

Particles in Red Snow That Fell on Yamagata Prefecture, NEJapan in January and March,2001., J. Arid Land Studies., 11, 4, 291-300.

Kanai Yutaka and Yanagisawa Fumitaka (2001) Seasonal Variation of Lead-210 in Aerosols in Yamagata Prefecture., J. Arid Land Studies, 11, 4, 301-306.

柳澤文孝・賈疎源・益田晴恵・楊慧東・萬新南・中屋真司・北田奈緒子・伊藤浩子 (2001) 峨眉山地区大気漂塵化学組成研究., 鉱物岩石, 21, 4, 93-96.

F.,YANAGISAWA, S.,JIA, H.,MASUDA, H.,YANG, X.,WAN, S.,NAKAYA, N.,KITADA (2001) Chemical characteristics of the rainfall collected in Emeishan in June, 1998., J. Mineral.Petrol., 21, 4, 97-99.

柳澤文孝・賈疎源・益田晴恵・楊慧東・萬新南・中屋真司・北田奈緒子(2001) 峨眉山 1998年8月と12月採取雨水化学組成的対比研究., 地質災害と環境保持, 12,4,17-20.

柳澤文孝・賈疎源・益田晴恵・赤田尚史・本山玲美・上田晃・川端明子(2002) 峨眉山の降雨に含まれる硫酸イオンのイオウ同位体比(序報), Journal of Ecotechnology Reserch, 8, 1, 37-40.

赤田尚史・柳澤文孝・賈疎源・李曉東・鐘国華・王能峰・楊慧東(2002) 中国四川省峨眉山で2001年9月20日から11月19日に採取した降雨の化学組成., Journal of Ecotechnology Reserch, 8, 1, 41-45.

Kanayama,S., Yabuki,S., Yanagisawa,F. and Motoyama,R. (2002) The Chemical and Sr Isotope Composition of Atmospheric Aerosols over Japan-the Contribution of long-range-transported Asian dust (Kosa) ., Atmos.Environ., 36, 5159-5175.

柳澤文孝・賈疎源・赤田尚史・李曉東・鐘国華・王能峰・楊慧東(2002) 峨眉山 2001年9月と10月雨水的化学組成., 四川環境, 21, 1, 37-40.

柳澤文孝・賈疎源・赤田尚史・李曉東・王能峰・鐘国華・楊慧東(2002) 成都市 2001年9月と10月雨水化学組成., 四川環境,21,3,51-55.

赤田尚史・柳澤文孝(2002) 全降下物およびエアロゾルに含まれる非海塩性硫酸イオンのイオウ同位体比., エアロゾル研究, 17, 4, 247-251.

柳澤文孝・賈疎源・益田晴恵・楊慧東・上田晃・川端明子・赤田尚史・本山玲美(2003) 峨眉山雨水所硫酸根の硫同位素組成., 成都理工大学学報(自然科学版), 30, 1, 96-98.

Akata, N., Yanagisawa, F., Takigami,Y., Motoyama, R., Yabuki, S., Kawabata, H., Kanayama, S., Kanabata, A. and Ueda, A. (2004) The contribution of volcanic

eruptions of Miyakejima Island to sulfur isotope ratios of sulfate in atmospheric bulk deposition in metropolitan Tokyo, Japan., *J. Japan Soc. Atmos. Environ.*, 39, 1, 21-30.

柳澤文孝·賈疎源·李曉東·鐘國華(2004) 瓦屋山付着氷化学成分研究., *四川環境*, 23, 1, 57-58+64.

柳澤文孝·益田晴恵·中屋真司·北田奈緒子·伊藤浩子(2004) 峨眉山 1998 年雨水化學組成的動態變化., *四川環境*, 23, 1, 59-61.

柳澤文孝·賈疎源·赤田尚史·李曉東·王能峰·鐘國華(2004) 成都市 2002 年 1 月 2 日至 4 日濃霧天氣霧的化學組成., *四川環境*, 23, 1, 62-64.

柳澤文孝·賈疎源·李曉東·鐘國華·王能峰 (2004) 成都市干性降落物與道路粉塵的化學組成對比比較., *四川環境*, 23, 1, 65-66.

松木兼一郎·山下千尋·柳澤文孝·阿部修(2005) 山形蔵王で採取した着氷の化學組成と粒子組成., *雪氷*, 67, 1, 23-32.

Shinji Kanayama, Sadayo Yabuki, Fanjiang Zeng, Mingzhe Liu, Zhibao Shen, Lichao Liu, Fumitaka Yanagisawa and Osamu Abe (2005) Size-dependent geochemical characteristics of Asian dust - Sr and Nd isotope compositions as tracers for source identification., *J. Meteorol. Soc. Japan*, 83A, Special Issue on ADEC - Aeolian Dust Experiment on Climate Impact -, Yamazaki, K., Takamura, T., Yabuki, S., Yasui, M., Shibata, K., Uchiyama, A., Seino, N. and Mikami, M. Ed., 107-120.

Naofumi AKATA, Fumitaka YANAGISAWA and Hitoshi KAWABATA (2005) Major ionic components in atmospheric depositions collected along the altitudinal gradient of Mt. Emei, Sichuan, China., *Radioisotopes*, 54, 8, 321-327.

Xiao-Dong Li, Harue Masuda, Masako Ono, Minoru Kusakabe, Fumitaka Yanagisawa and Hai-Ao Zeng (2006) Contribution of atmospheric pollutants into groundwater in the northern Sichuan Basin, China., *Geochemical Journal*, 40, 1, 103-119.

Xiao-Dong Li, Harue Masuda, Minoru Kusakabe, Fumitaka Yanagisawa, Hai-ao Zeng (2006) Degradation of groundwater quality due to anthropogenic sulfur and nitrogen contamination in the Sichuan Basin, China., *Geochemical Journal*, 40, 3, in press.

4.2 Proceedings

Yanagisawa, F., Ohba, M., Abe, O. and Sato, A. (2000) Chemical composition of the Snowfall Collected in Arctic and Antarctica., *Proceedings of sixth International Symposium on Cold Region Development (ISCORD2000)*, 392-395.

Yabuki Sadayo, Kanayama Shinji, Fu Fengfu, Honda Masatoshi, Yanagisawa Fumitaka, Wei Wenshou, Zeng Fanjiang, Liu Mingzhe, Shen Zhibao and Liu Lichao (2002) Physical and chemical characteristics of aeolian dust collected over Asian dust source regions in China - Comparison with atmospheric aerosols in an urban area at Wako, Japan., Proceedings of The First ADEC Workshop - Japan and China Joint Project on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact - .

Remi Motoyama, Fumitaka Yanagisawa, Naofumi Akata, Jia Shuyuan , Yuuichirou Suzuki , Yutaka Kanai, Takeshi Kojima, Akiko Kawabata and Akira Ueda (2002) Sulfur Isotope Ratio of coals in Russia and China., Proceedings of The First ADEC Workshop - Japan and China Joint Project on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact - .

Kanayama Shinji, Yabuki Sadayo, Yanagisawa Fumitaka and Motoyama Remi (2002) Geochemical study of "Kosa" aerosol collected over Japan: An application of Rb-Sr isotope system ., Proceedings of The First ADEC Workshop - Japan and China Joint Project on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact - .

Naofumi Akata, Fumitaka Yanagisawa Remi Motoyama, Akiko Kawabata, Akira Ueda and Jia Shuyuan (2002) Sulfur Isotope Ratios of Non-Sea Salt Sulfate in Balk Deposition in Japan., Proceedings of The First ADEC Workshop - Japan and China Joint Project on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact - .

Sadayo YABUKI, Shinji KANAYAMA, Fumitaka YANAGISAWA, Yuki NAKAMURA, Hisako MATSUMOTO, Mingzhe LIU, Fanjiang ZENG, Lichao LIU and Zhibao SHEN(2004) Characteristics of Aerosol Collected over Asian Dust Source Regions in China., Proceedings of the 3rd Workshop on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 42-45.

YANAGISAWA Fumitaka, OHKUBO Satomi, SUEMATSU Takayuki, LI Yaxin, KAWABATA Akiko and UEDA Akira (2004) Chemical and Sulfur Isotope Characteristics of Aerosol Collected in Taiyuan, Shanxi Province, China., Proceedings of the 3rd Workshop on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 113-116.

Yanagisawa Fumitaka, Ohkubo Satomi, Suematsu Takayuki, Li Yaxin, Kawabata Akiko and Ueda Akira (2004) Sulfur Isotope Ratio of Aerosol Collected in Taiyuan, Shanxi Province, China., Proceedings of Sixteenth International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols (16th-ICNAA), Kyoto, Japan, Editors Mikio

Kasahara and Markku Kulmala, Kyoto University Press, 831-834.

Sadayo Yabuki, Shinji Kanayama, Fumitaka Yanagisawa, Yuki Nakamura, Hisako Matsumoto, Hongfei Zhou, Mingzhe Liu, Fanjiang Zeng, Lichao Liu, Zhibao Shen (2005) Summary of three-years-observation of aerosols at four observation sites over Asian dust source areas., Proceedings of the 4rd Workshop on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 15-18.

Zhou Jixia, Liu Lichao, Motoaki Yasui, Sadayo Yabuki and Fumitaka Yanagisawa (2005) Atmospheric dust in Shapotou, China., Proceedings of the 4rd Workshop on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 41-44.

Naofumi Akata, Fumitaka Yanagisawa, Shu-Yuan JIA, Xiao-Dong LI and Hitoshi Kawabata (2005) Preliminary study of below-cloud deposition rates of the major ionic species., Proceedings of the 4rd Workshop on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 257-260.

Fumitaka Yanagisawa, Takayuki Suematsu, Satomi Ohkubo, Osamu Abe, Akiko Kawabata, Akira Ueda and Yaxin Li (2005) Chemical Composition of Aerosols Collected in Datong and Taiyuan, Shanxi Province, China from 2002 to 2004., Proceedings of the 4rd Workshop on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 265-268.

Yuki Nakamura, Shinji Kanayama, Sadayo Yabuki, Lichao.Liu, Fumitaka Yanagisawa and Hisako Matsumoto (2005) Chemical and Sr-isotope Characteristics of Aerosols Collected in Shapotou, Ningxia Hui Autonomous Region, China., Proceedings of the 4rd Workshop on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 281-283.

Shinji Kanayama, Sadayo Yabuki, Fumitaka Yanagisawa, Osamu Abe, Yutaka Kanai, Fanjiang Zeng, Mingzhe Liu, Zhibao Shen, Lichao Liu, Renjian Zhang (2005) Tracer study using Sr and Nd isotopes for Asian dust., Proceedings of the 4rd Workshop on Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 289-291.