

WDXRF による樹氷と雪の中の
非水溶性イオウ化合物の化学形態別分析と
東アジアの石炭燃焼排出物の
冬期モンスーン下での長距離輸送機構

今井昭二^{a*}, 上村 健^b, 児玉憲治^c, 山本祐平^a

Analysis of Chemical Species of Water-Insoluble Sulfur Compounds
in Rime Ice and Snow and Long-range Transfer Mechanism
of Coal Burning Emissions under Winter Monsoon Conditions

Shoji IMAI^{a*}, Takeshi KAMIMURA^b, Kenji KODAMA^c and Yuhei YAMAMOTO^a

^a Division of Chemistry, Institute of Natural Science, Graduate School of Technology,
Industrial and Social Sciences, Tokushima University
2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8506, Japan

^b Hitachi High-Technologies Corporation
3-31, Miyahara 3-chome, Yodogawa, Osaka 532-0003, Japan

^c X-ray Instrument Division, Rigaku Corporation
14-8 Akaoji-cho, Takatsuki, Osaka 569-1146, Japan

(Received 22 January 2018, Accepted 23 January 2018)

We have conducted the analysis of chemical species of water-insoluble sulfur compounds in rime ice and snow and used the analysis to propose a long-range transport mechanism for coal-burning emissions in East Asia under winter monsoon conditions. Thin films of insoluble substances included in rime ice and snow on a 0.45 μm pore size membrane filter were analyzed by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry with single dispersive crystal. Using this approach, we could analyze the sulfur-containing chemical species by examining the chemical shift of the S-K α line. The chemical species containing sulfur were analyzed exclusively from the Ca and S concentrations in the residues of rime ice and snow. Single-particle analysis of the thin film on the membrane filter was performed for particles with size below 3 μm using a tabletop low-vacuum scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy instrument. Particles were classified into six categories according to their compositions. Five major categories of spider chart distribution patterns were identified, and we proposed that they depended on the 24-hour back trajectory, such as Huabei, China, Northeast

^a 徳島大学社会産業理工学研究部理工学域自然科学系 徳島県徳島市南常三島町 2-1 〒770-8506

* 連絡著者: shoji.imai@tokushima-u.ac.jp

^b 株式会社日立ハイテクロジーズ大阪オフィス 大阪府大阪市淀川区宮原 3-3-31 〒532-0003

^c 株式会社リガク X線機器事業部 大阪府高槻市赤大路町 14-8 〒569-1146

China, Korea Peninsula, Heilongjiang-Russia, and Japan types. We could assign the generating area of the air pollutants using the mole ratios of water-soluble Cd, Pb, and nss-SO_4^{2-} species. These categories corresponded with the areas in China based on the isotope ratio of sulfur in Chinese coal and the isotope ratio of Pb collected in Japan.

[key words] Sulfur speciation, Inorganic small sphere, Coal, Long-range transfer, Rime, Snow

樹氷と雪の中の非水溶性イオウ化合物の化学形態別分析と東アジアの石炭燃焼排出物の冬期モンスーン下での長距離輸送機構の同定法についてまとめた。単一分光結晶を用いた波長分散型蛍光エックス線装置による樹氷や雪の濾過物であるメンブレンフィルター上の薄膜分析を行った。S-K α 線の化学シフトからイオウの化学状態別分析が可能であった。樹氷と雪の試料に限ってはカルシウム濃度とイオウ濃度からも化学状態分析が可能であった。卓上型の低真空走査電子顕微鏡エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)を用いて濾過薄膜中の無機小球体粒子(主に石炭フライアッシュ)の一粒子分析を行った。レーダーチャートパターンから5種類のカテゴリが見つかり、かつ、24h後方流跡線から発生域を中国華北、北東中国、朝鮮半島、黒竜江省ーロシア沿海地方、および日本を発生域に特定することを提案した。溶存成分中のCd, Pb, 非海塩性硫酸イオンのモル比からそれらの発生域を特定できることもわかった。これらは、中国炭のイオウ同位体比、日本における鉛同位体比からの地域分けと一致した。

[キーワード] イオウ化学形態、無機小球体粒子、石炭、長距離輸送、樹氷、雪

1. はじめに

日本の都市幹線道路周辺での大気汚染問題から自動車・ディーゼル車排ガス規制や受動喫煙など健康リスクに関する身近な問題から逃げ場のない桁違いの汚染大気による健康リスクを懸念して越境大気汚染へと2013年冬に社会的関心事が変貌した。2013年冬に呼吸器系や循環器系の障害・疾病、肺がんリスクを高めるなど社会の注目を集め過熱気味の報道も行われたため、一種の社会現象として浮遊性微小粒子状物質がPM_{2.5}の呼称で社会に認知され定着した。

中国の急速な経済成長に伴い大気汚染が深刻になりPM_{2.5}関連報道から環境対策の必要性へと世論が展開した。中国では、安価な石炭に消費エネルギーの7割程度を依存している。冬季寒冷な気候の中国北部地域では、コストの面で有利な石炭ボイラーによるスチーム式の集中暖

房が行われるために、11月中旬から終了する春季まで燃焼排出物の影響が強い。石炭火力発電所は石炭微粉末燃焼による無機小球形粒子(フライアッシュ)を生成する。国内の火力発電所では、電気集塵機等により捕集除去されセメント材料や環境修復材などとして再利用されているが、東アジアでは大気中に多くが放出されている。この影響で日本の樹氷や降雪にはフライアッシュが常態化している。石炭燃焼は、Cd, Pb, Asなどの低融点有害元素も大気中に放出する。SO₂とともに石炭燃焼ススも北西季節風によって日本へ流入していることも、憂慮すべき事態である。石炭の産地によっては生成年代と成分組成が異なるために燃焼生成物にも原料炭に依存した特徴が現れる。日本海を越えての大気汚染物質の長距離輸送が公衆衛生や環境の視点から長年研究されてきた¹⁻⁸⁾。

現在では、環境省が全国に大気汚染物質の自

動モニタリング網を巡らせ，“大気汚染物質広域監視システム”として大気中濃度を“環境省そらまめ君”の愛称でリアルタイムに web 公開している。PM_{2.5}の化学成分のモニタリング結果も“微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定データ”として web 公開されるなど情報公開が進んだ。

1.1 石炭鉱床，鉛排出量，鉛同位体比とイオウ同位体

中国の消費石炭のほとんどは中国炭である。中国華北では石炭紀後期からペルム紀初期，北東中国ではジュラ紀後期から白亜紀初期，黒竜江省-ロシア沿海州では第三期のものであり，石炭の化学成分も異なる。北朝鮮は中国華北と同じ鉱床であり，韓国と日本の石炭はおもに濠洲炭とインドネシア炭である。向井ら⁶⁾による鉛 (²⁰⁸Pb//²⁰⁶Pb-²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb) 同位体比に基づいた地域のグループ分け，本山ら⁸⁾による石炭のイオウ同位体比 (³⁴Sδ) から得られた特徴は石炭鉱床の分布状況を反映している (Fig.1)。鉛の排出量は石炭消費量の多い中国華北付近で高いことがわかる⁹⁾。今井ら^{10,11)}が石炭フライアッシュの化学組成比から分類した AREA-A, AREA-B, AREA-B₂, AREA-C, AREA-D の分布もまた石炭鉱床の分布を反映している。

1.2 非鉱物性イオウ化合物と同定法

中国炭にはパーセントオーダーのイオウが含まれる。石炭中のイオウ分は主に無機イオウ pyrite であり燃焼により二酸化イオウとして放出された後，長距離輸送中に大気中で酸化され非海塩性硫酸イオンを生成する¹²⁾。石炭には含有率は高くないが有機イオウ化合物も含まれるが，不完全燃焼によってチオール類，スルフィドおよびジスルフィド類，チオフェン類と誘導体類の3カテゴリーに分類できる有機イオウ化合物が生成する^{13,14)}。非水溶性の無機態イオウ化合物は，硫酸イオン (S(VI)) を含む鉱物粒子として濾過される。雪や樹氷試料を濾過したときのメンブレンフィルター上にイオウ分が濾過されていると予想される。

XRF, XPS や XAFS (XANES 等) を用いたイオウの状態分析の歴史は長い¹⁵⁻²⁸⁾。二結晶分光システムを用いた波長分散蛍光 X 線分析において S-Kβ 線の化学シフトを利用する手法は報告さ

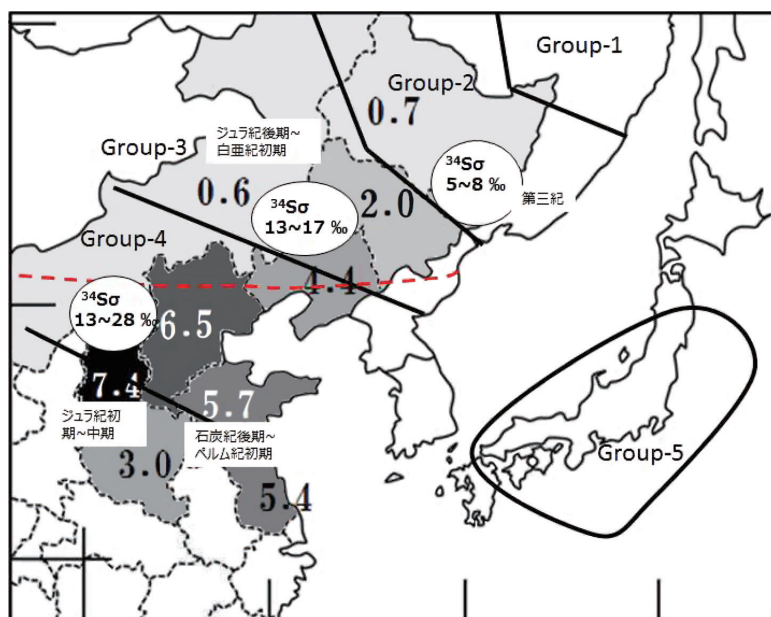


Fig.1 Classification based on isotope ratio of ²⁰⁸Pb (Group 1~5)⁶⁾ and ³⁴Sδ; distribution of coal deposits in China⁸⁾ and Pb emissions in kg km⁻² y⁻¹⁹⁾.

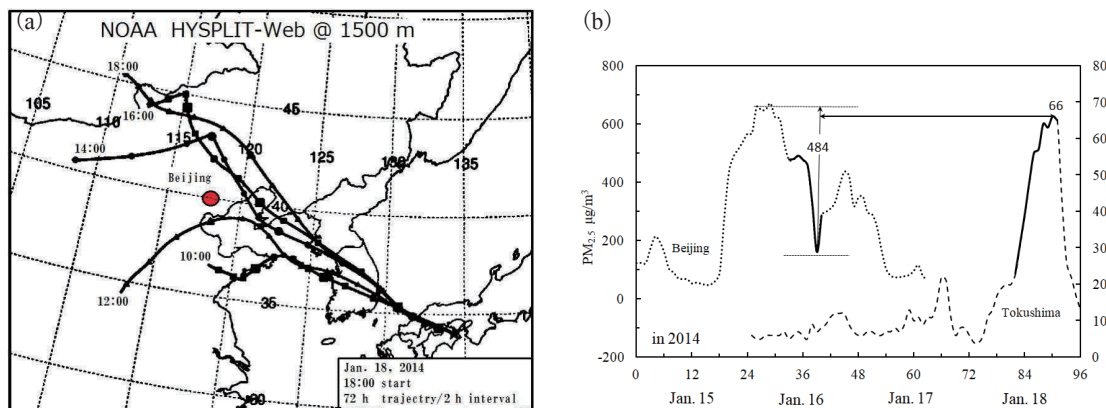


Fig.2 (a) Back trajectory. (b) PM_{2.5} in Beijing and Tokushima City.

れている²¹⁻²⁵⁾。伴らは、二結晶分光システムを用いた波長分散蛍光 X 線分光 (WDXRF) 法による S-K α 線の化学シフトを利用して北京の大気粉塵中のイオウ原子の酸化別分析を行った。伊藤ら²⁸⁾は、一結晶 WDXRF による S-K α 線の化学シフトで試みた。ここで、今井ら²⁹⁾は、薄膜試料において S-K α 線の化学シフト法を用いイオウの化学状態を分析した。さらに、樹氷や雪の試料では、イオウ分が硫酸イオン (S(VI)) として吸着している試料であることから、Ca 濃度とイオウ濃度の相関性を利用して有機態と無機態の分別定量を行った。

1.3 四国への長距離輸送事例

中国で発生した大気汚染物質が日本へ長距離輸送される現象について濃度低下と大気汚染物質の拡散状況に興味がある。高濃度の PM_{2.5} が徳島県で観測された例がある。Jan.18, 2014 の 13-19 時における徳島市での高濃度イベントは、アメリカ海洋気象局 NOAA の公開ソフト HYSPLITS³⁰⁾ による後方流跡線解析から大気塊が北京周辺を通過した時間帯 (Fig.2 (a)) に記録的な高濃度であった北京の PM_{2.5} 濃度が急激に低下した (Fig.2 (b))。流跡線が徳島を通過す

る際、“環境省大気汚染物質広域監視システム AEROS: そらまめ君³¹⁾” や徳島県のモニタリング速報値の公開情報³²⁾ (Fig.2) から徳島県下での PM_{2.5} 濃度の変遷がわかる。北京付近の地表近くの大気エアロゾルが四国・徳島県を通過した。PM_{2.5} 濃度の急激な低下が北京から 484 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の PM_{2.5} が流出したと仮定すれば徳島県で最大 66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ペース: 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) が輸送された分画として観測された。1/7~1/8 に低下した。PM_{2.5} より大きい粒径の黄砂の半減距離が 400 km から北京-徳島間 1700 km では 1/20 に減少する。PM_{2.5} の滞留時間が黄砂粒子のそれより長いことが原因する。

2. 樹氷と雪の気象学

2.1 樹氷の定義と特徴

樹氷とは、蔵王山系の樹氷が有名である。世界的に有名な蔵王の「樹氷」は、大正 11~12 年旧制二高・東北帝大山岳部が賽の嶺で冬季合宿において「アイスモンスター (正式名称)」を誤認して以来、これを「樹氷」と呼ぶようになったと山形大理地球惑星・柳澤文孝先生³³⁾ が同大環境保全センター報告 Vol.17, 2014 に紹介している。

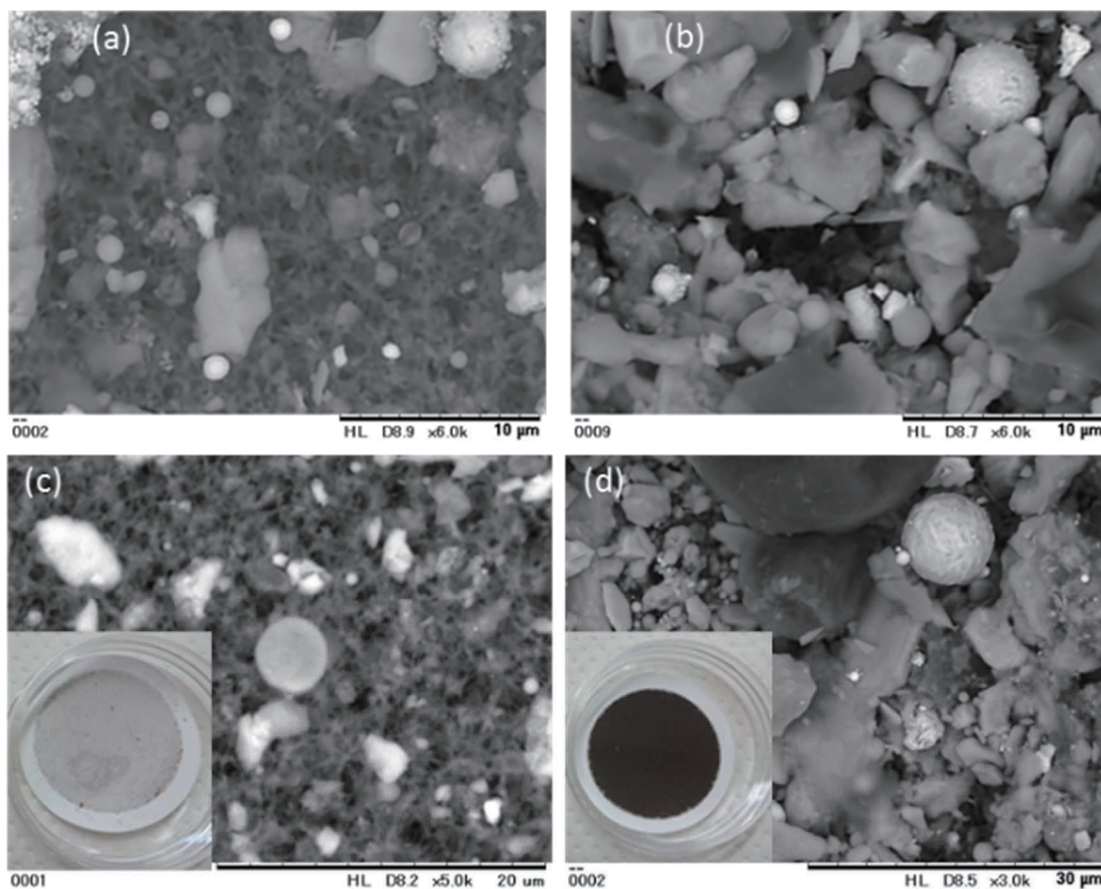


Fig.3 Scanning electron microscopy (SEM) image of insoluble species on a membrane filter and a photograph of the membrane filter²⁹⁾. (a), rime 500 g at Feb. 19, 2013 ($\times 5000$, $\times 3000$); (b) rime 500 g at Feb. 23, 2013 ($\times 5000$, $\times 3000$); (c) snow 498 g and (d) rime 106 g at Jan. 22, 2014 ($\times 6000$). Reprinted with permission from S. Imai et al. : *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

本報の「樹氷」とは、気象学的な真の「樹氷：rime」を意味する。樹氷は、気温 -5°C 程度で大気中の過冷却水が地物に直接接触して風上方向へ生長する氷の結晶の塊であり外見として折り重なった「エビの尻尾」の外観を有する。気温が -10°C になると地物に衝突した過冷却水滴は、透明な氷として風上へ生長する粗氷を生成する。樹氷や粗氷に凝結核として取り込む粒子状物質のサイズは $\text{PM}_{2.5}$ に属する蓄積モード ($0.1 \sim 1 \mu\text{m}$) の粒子である。樹氷や粗氷が接触する寒気を濾過することで慣性衝突効果 ($3 \mu\text{m} \sim$)

やさえぎり効果 ($1 \sim 3.5 \mu\text{m}$) による大気エアロゾル粒子の沈着を誘発する。これらの沈着現象において表面積の大きな樹氷の沈着効率は、滑らかな表面をもつ粗氷のそれよりはるかに効率的である。大気中のススが効率的に沈着して「黒い樹氷」も生成する。4日間寒気にさらされた樹氷への粒子の取り込みを観測した (Fig.3)。

四国の山岳における樹氷は、Fig.4に示すように中国山地に雪を降らせた寒気が再び樹氷を形成する特徴がある。この特徴は、蔵王山系での樹氷の形成過程に類似する。

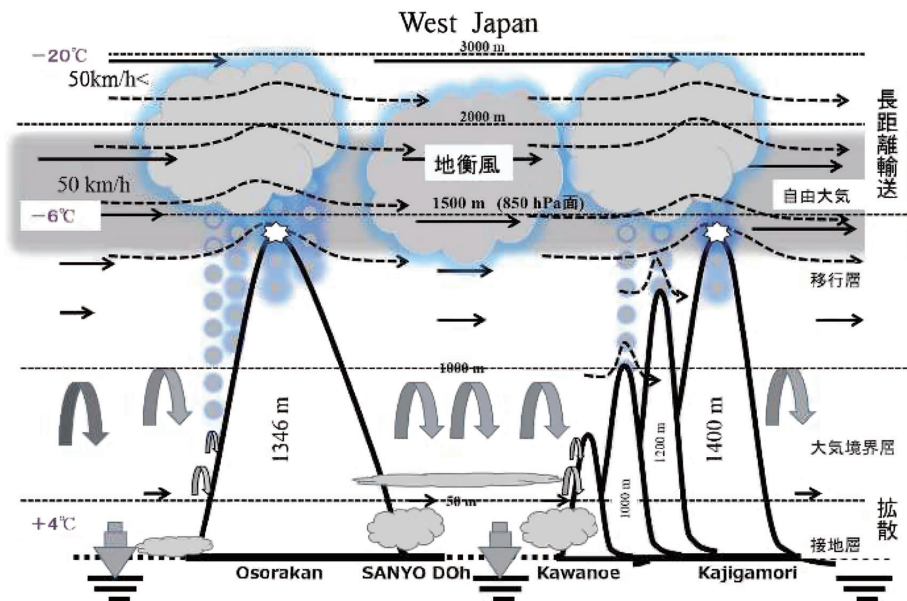


Fig.4 Model of formation of rime and snow in Shikoku island.

北四国の瀬戸内海沿岸の都市部のエアロゾルは、特別な地形の影響により東方向へ地上付近の季節風によって輸送されるために St.1 梶ヶ森 (1400 m) における樹氷への影響は小さい。

2.2 降雪機構と湿性沈着機構

冬季にはシベリア寒気団から寒気が吹き出し日本へ降雪がもたらされる。アジア大陸において乾燥した寒気は、暖流の流れる日本海で水蒸気を多く取り込み日本海沿岸の山地や四国山地の北斜面側で降雪がある。降雪雲は、雲頂が 2500~3000 m、雲底が 1400~1500 m の低い雲である。降雪雲中の上昇気流によって大気エアロゾルが上昇し、過冷却水滴の凝結核となり -20°C になると氷晶を形成、重力による落下と対流過程において水蒸気を取り込み雪の結晶は成長する。PM_{2.5} の中でも蓄積モードの粒子状物質が凝結核になり湿性沈着(雲内洗浄(レイン・スノーアウト))する。雲底から地上へ雪の

結晶が降下する間に大気中のエアロゾルなどを吸着する雲底洗浄(ウォッシュアウト)が起こる。しかし、標高の高い山岳、とくに雲低高度 1400 m 付近において採取した降雪試料では雲底洗浄の効果は無視できるほど小さい。硫酸イオンや硝酸イオンなどのガス成分は、輸送過程における光化学反応や沈着吸収効率などの複雑な問題が解析の困難さの原因の一つとなっている。自然界のバックグラウンド濃度が低く無機小球形粒子や Cd-Pb には大気化学反応の寄与が少ないことが容易に理解できる。

3. 高標高の研究フィールド

国内の都市からの大気汚染の影響を回避するために、遠隔地でありかつ 1000 m 以上の標高の高い山岳を主に選択した。Fig.5 に示したおもな観測点は高知県大豊町の県立自然公園梶ヶ森山頂の標高 1400 m 地点をはじめ、太田尾越、石鎚山、恐羅漢山、比婆山ひろしま県民の森、

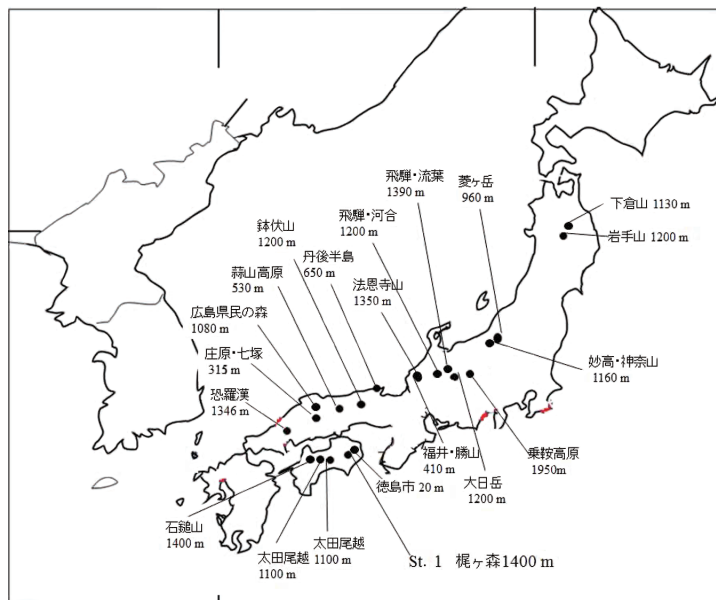


Fig.5 Locations of sampling site.

鉢伏山, 法恩寺山, 大日ヶ岳, 飛騨河合, 飛騨流葉, 乗鞍山, 妙高神奈山, 菱ヶ岳, 岩手山, 八幡平下倉山など標高が 1000~1500 m である。広島県庄原, 萩山高原, 丹後半島, 福井県勝山市横倉は標高 500 m 程である。1500~2000 m にはシベリア寒気団からの季節風の地衡風が吹きエアロゾルの長距離輸送を担っている。図中の地名標記のない地点は、環境省の PM_{2.5} 中の重金属元素のモニタリング地点である。平野部に設定されている。

4. Black Acid Rime Ice

永淵らが、1990 年代に九州北部および世界遺産の屋久島の高高度地帯の山岳で樹氷中に北東中国起源の石炭フライアッシュを発見した。黒色の濾過物と SEM-EDS により高濃度のイオウを検出した。Black Acid Rime Ice と呼んだ。柳澤らは、蔵王山系において Black Snow を観測した。元素状炭素であり、通称“煤(ス)”と

呼ばれる。四国の山岳でも 2013 年に Black Acid Rime Ice が認知された。

5. WD-XRFによる濾過薄膜中イオウの状態分析

5.1 非鉱物性イオウ化合物²⁹⁾

中国炭にはパーセントオーダーものイオウが含まれる。石炭の不完全燃焼によって発生した燃焼ススには、有機イオウ化合物が含まれる。有機イオウ化合物は、チオール類, スルフィドおよびジスルフィド類, チオフェン類と誘導体類の 3 カテゴリーに分類できる。非水溶性の硫酸イオン (S(VI)) (イオン交換態) を含む鉱物粒子として存在する。イオウの状態分析の歴史は、長い。XPS や XAFS (XANES 等) 分析が多い。二結晶分光システムを用いた WDXRF の S-K β 線の化学シフトを利用する手法は長い歴史を持つ。ここでは、雪や樹氷試料を濾過したときのメンブレンフィルター上の薄膜状の濾過物の市

販の一結晶型 WDXRF を用いた薄膜法によってイオウの化学状態の分析を試みた。樹氷を濾過したメンブレンフィルターをそのまま分析に供したときの WD-XRF スペクトルを Fig.6 に示した。さらに、樹氷や雪の試料では、薄膜の試料中

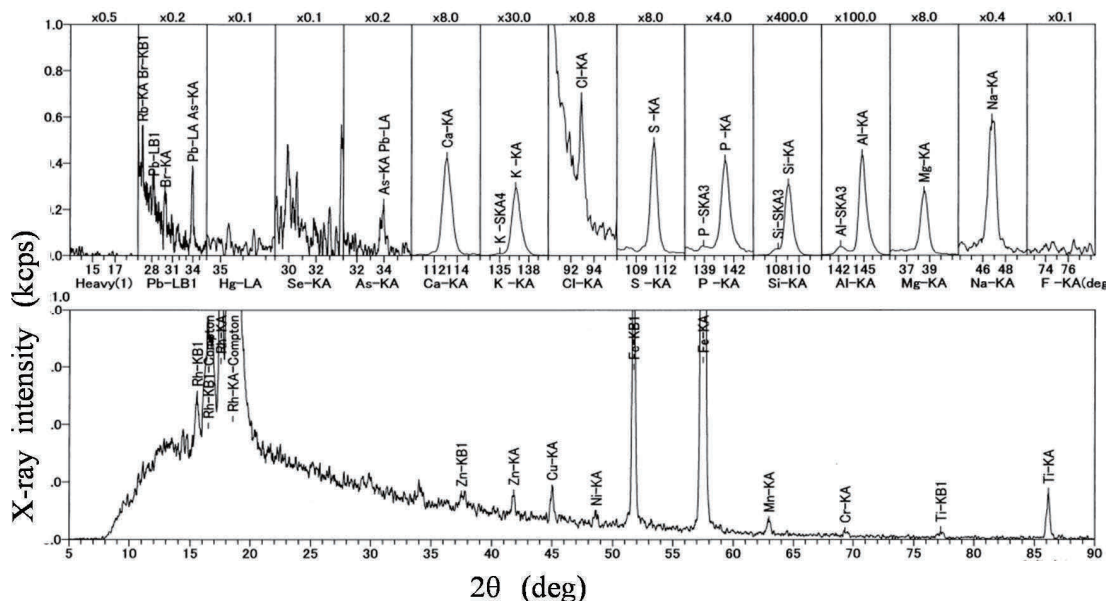


Fig.6 WDXRF spectrum of insoluble substance in rime at Feb. 21, 2014²⁹⁾. Reprinted with permission from S. Imai et al. : *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

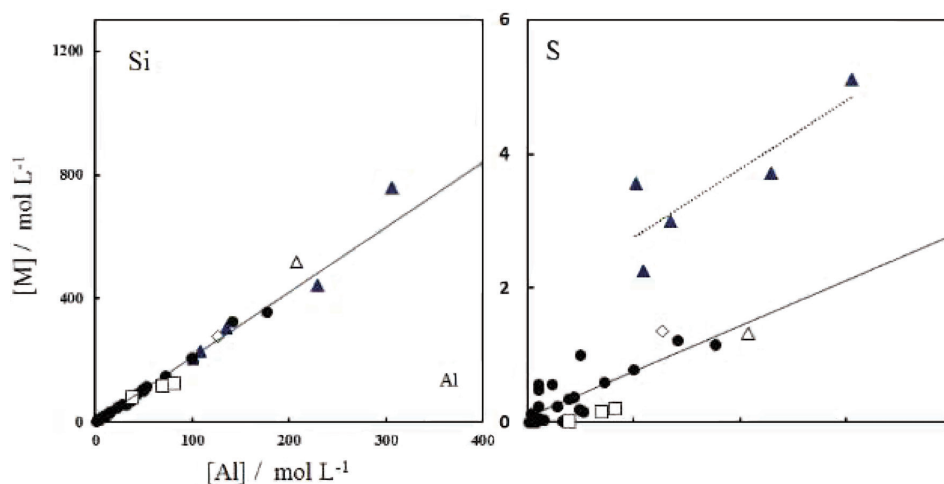


Fig.7 Plots of the concentrations of various elements vs. the aluminum concentration in the insoluble fraction of wet depositions²⁹⁾. ●, snow; ▲, rime on No.1; △, hard rime on No.1; ◇, rime on No.2; □, coal fly ash. Solid line, regression curve for snow; dotted line, regression curve for rime. Reprinted with permission from S. Imai et al.: *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

のアルミニウム濃度に対して、鉍物成分には正の相関関係 (Fig.7-Si) が得られる。Si, Mg, Na, K, Ti では強い正の相関関係が得られたが, Fe, Ca, P, Mn, Zn, As, Pb では相関係数が小さかった。相関性が低いことは、鉍物質以外の化学種の存在を示す。イオウにおいては、二つの正の相関関係 (Fig.7-S) が得られた。Ca 濃度とイオウ濃度の相関性を利用して有機体と無機態を分別定量できた。樹氷では、鉍物質でないが Al と類似の起源をもつイオウ化合物の存在を示唆する。特異的である。有機イオウ化合物であると推察される。

5.2 S-K α 線の化学シフト法²⁹⁾

児玉ら⁵⁾は、リガク製 ZSX PrimusII を用いた高分解モードと高感度モードで測定した S-K α 線のピークシフトを利用した冬季湿性沈着中の S(VI) と S(-II) のスペシエーションの可能性を報告した。Fig.8 (A) に示した通り標準サンプル中の S-K α 線のピークシフト (化学シフト (δ)) を求めた。Table 1 の結果が得られた。Fig.8 (B) に示したイオウ元素の平均酸化数と δ の相関関係から濾過物中のイオウの平均酸化数が次式によって求められる。

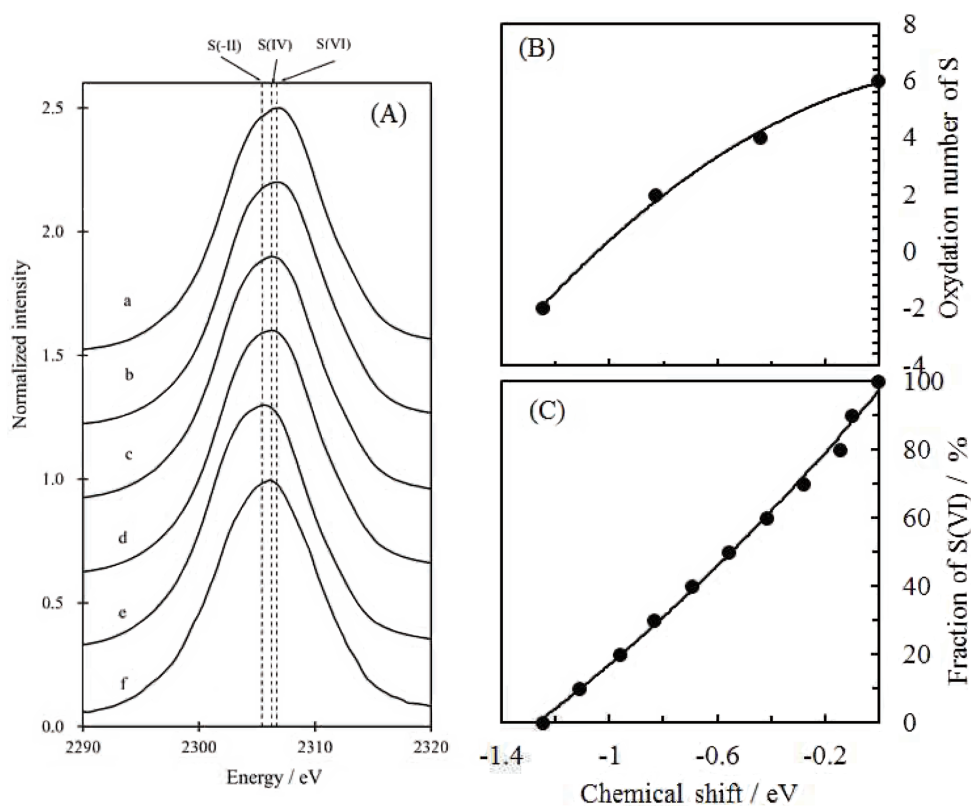


Fig.8 Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence data for the insoluble substances in snow and rime together with standard samples²⁹⁾. (A) S-K α spectrum: a, Na₂SO₄; b, NaHSO₄; c, Na₂SO₃; d, NaHSO₄; e, cystine, f, rime sample at Feb. 21, 2014. Reprinted with permission from S. Imai et al. : *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

Table 1 X-Ray spectral chemical shift (δ) of S-K α peak in standard substrates.

	δ / eV				
	S (VI)	S (IV)	S (II)	S (0)	S (-II)
Imai ²⁹⁾	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃		Cystine
	0.00	-0.44	-0.83		-1.25
	NaHSO ₄	NaHSO ₃			
	0	-0.44			
Kavčič ³⁴⁾	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₃			TiS
	0.00 ± 0.04	-0.42±0.04			-1.35±0.04
	Fe ₂ (SO ₄) ₃				FeS
	-0.04 ± 0.04				-1.37±0.04
Wenqi ³⁵⁾	inorg.-S (VI)	S (IV)	S (0)		inorg.-S' (-II)
	0.000 ~ +0.020	~-0.386	-1.195		-1.202~ -1.301
	org.-S (VI)				org.-S (-II)
	-0.153~ -0.323				-1.371~ -1.411
Ito ³⁶⁾	NaHSO ₄	NaHSO ₃	HOCH ₂ SO ₂ Na·2H ₂ O	Sulfer	
	0.00	-0.37	-0.56	-1.12	
		HOCH ₂ SO ₂ Na·2H ₂ O			
		-0.3			

[Observed oxidation number]

$$= -3.00 \times \delta^2 + 2.53 \times \delta + 5.93$$

$$r^2 = 0.9965 \quad (1)$$

また、S(VI) と S(-II) のスペクトルから成したスペクトルから得られた δ (Fig.8 (C)) をベースにして、S(VI) と S(-II) の分率が計算されることになる。

$$f[S(VI)]\%$$

$$= 13.12 \times \delta^2 + 93.24 \times \delta + 97.22$$

$$r^2 = 0.9964 \quad (2)$$

$$f[S(-II)]\%$$

$$= 100 - f[S(VI)]\% \quad (3)$$

イオウの全含有量が、この XRF 測定で求められることから、それぞれの化学種の濃度も求めることができる。

樹氷、降雪および粗氷の濾過物中の非水溶性イオウと標品のイオウ化合物の δ 値を測定して Fig.9 にまとめた。粗氷中のイオウはほとんど

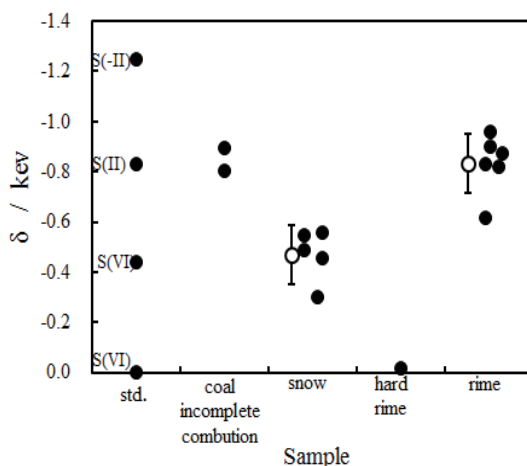


Fig.9 Chemical shift (δ) of the standard sample; emission from the incomplete combustion of coal, snow, hard rime, and rime ²⁹⁾. Standar samples: S(VI), Na₂SO₄; S(VI), Na₂SO₃; S(II), NaHSO₄; S(-II), cystine. Average, \bar{I} , \pm S.D. Reprinted with permission from S. Imai et al. : *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

どが S(VI) であることが Fig.9 からわかる.

5.3 Ca 濃度法²⁹⁾

雲底近くで採取した雪には、凝結核と雲中の大気エアロゾルを含む。樹氷は -5°C で過冷却水滴が直接地物に衝突して発生し、凝結核と大気エアロゾルを含むが、慣性衝突する大気エアロゾルの量が多い。-10°C では粗氷を生成する。粗氷は、滑らかな表面であり大気エアロゾルが慣性衝突し難い形状をしている。粗氷には、S(VI) のみであることは S-K α の δ 値 (Fig.9) からわかる粗氷中の Ca と S(VI) の相関関係は次式に示す。

$$[\text{crustal-S(VI)Ca}]^{\text{rime}} = 0.955 \times 0.3567 \times [\text{crustal-Ca}]^{\text{rime}} \quad (4)$$

$$[\text{noncrustal-S(-II)Ca}]^{\text{rime}} = [\text{total-S}]^{\text{rime}} - [\text{crustal-S(VI)Ca}]^{\text{rime}} \quad (5)$$

ここで、 $[\text{total-S}]^{\text{rime}}$ および $[\text{crustal-Ca}]^{\text{rime}}$ は樹氷中の濾過物中の S および Ca 含有量であり、鉱物性である。 $[\text{crustal-S(VI)Ca}]^{\text{rime}}$ は樹氷中の濾過物中の鉱物性の S(VI) 含有量、 $[\text{noncrustal-S(-II)Ca}]^{\text{rime}}$ は樹氷中の濾過物中の非鉱物性の S(II) 含有量を示す。濃度は溶解試料中での溶液モル濃度 $\mu\text{mol L}^{-1}$ に換算して示した。

濾過物中の crust-S(VI) および S(II) の分画 % は、それぞれ $f[\text{crustal-S(VI)M}]^{\text{rime}}\%$ および f

$[\text{noncrustal-S(-II)M}]^{\text{rime}}\%$ と定義すれば、

$$f[\text{crustal-S(VI)}]^{\text{rime}}\% = \frac{[\text{crustal-S(VI)}]^{\text{rime}}}{[\text{S}]^{\text{rime}}} \times 100 \quad (6)$$

$$f[\text{noncrustal-S(-II)}]^{\text{rime}}\% = \frac{[\text{noncrustal-S(-II)}]^{\text{rime}}}{[\text{S}]^{\text{rime}}} \times 100 \quad (7)$$

になる。雪試料中でも、同じ関係が成立する。

Fig.10 から相関関係を示す実線をベースラインとして樹氷や雪の中の S(VI) を見積もる。化学シフトから求めた有機態イオウ濃度と Ca 濃度

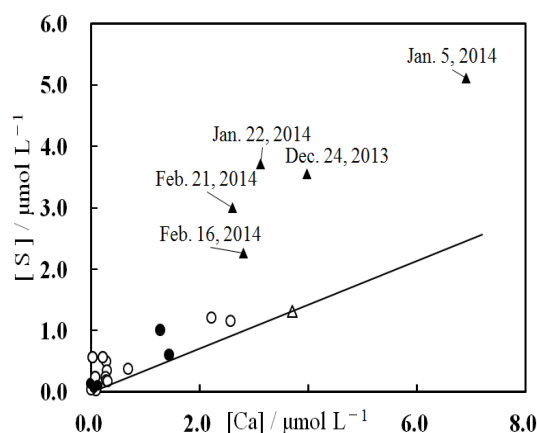


Fig.10 Plots of [M] vs. [S] in rime and snow collected in a one-day accumulation in Table 6 in the reference²⁹⁾. (A), Ca; (B), Si; (C), Al. Solid line is a ratio of $[\text{obs.M}]$ vs. $[\text{obs.S}]$ in the hard rime. ●, snow; ▲, rime; △, hard rime at No.1 site. ○, snow at various sites in Japan. Reprinted with permission from S. Imai et al. : *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

Table 2 Mole fraction in percent (%) of S(VI) and S(-II) based on the chemical shift of S-K α and the [M] in hard rime at No.1 site²⁹⁾.

Date	σ / eV		[Ca]	
	S(VI) / %	S(-II) / %	S(VI) / %	S(-II) / %
Dec. 24, 2013	29.0	71.0	38.0	62.0
Jan. 22, 2014	29.7	70.3	28.6	71.4
Feb. 16, 2014	44.6	55.4	42.1	58.0
Feb. 21, 2014	25.9	74.1	29.5	70.5
Average \pm SD	32.3 \pm 8.4	67.7 \pm 8.4	34.6 \pm 6.4	65.5 \pm 6.5

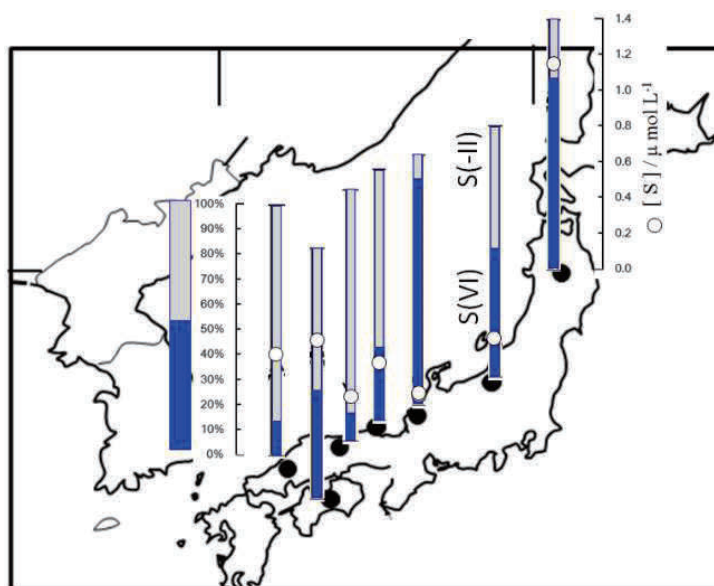


Fig.11 Fraction of S(VI) and S(-II) of insoluble sulfur²⁹⁾. Reprinted with permission from S. Imai et al. : *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

法の値は一致した (Table 2). この手法を Ca 濃度法と定義する. この手法で全国の遠隔地の山岳における降雪中のイオウの化学状態分析と総量分析を行った結果を Fig.11 に示した.

6. 大気汚染物質発生地域の同定法

6.1 石炭フライアッシュからの同定法 (SEM-EDX)^{10, 11)}

樹氷を ADVANTECH 製メンブレンフィルター (細孔 0.45 μm) で吸引ろ過後室温自然乾燥し, ろ過残渣中の石炭フライアッシュのなどの無機小球体粒子の一粒子分析のためにそのままの状態 SEM-EDX 装置に導入した. 粒径 3 μm 以下の粒子の分析を行った. SEM-EDX 分析は, 日立ハイテック製低真空卓上型 SEM の TM3000 型または TM3030 型 (加速電圧 15.0 kV, 収集時間 30.0 s) に EDX-SwiftED3000 を装着して用いた. この粒子の成分分析を EDX 分析で実施した (Fig.12).

Fe, Al, Si, Ca, Mg, Na, K 等を検出した. Cr, Ni などの重金属が検出される粒子もある. フィルターあたり数十から百個程度の粒子を成分によって分類した. 石炭フライアッシュの典型的な主成分の (1) Fe, Si, Al, (Ca, Mg), (Na, K) を含む粒子をカテゴリー FA; (2) Ti を含む FA 粒子をカテゴリー FTi; (3) Fe, Si, Al, (イオン交換態の Na, K) をカテゴリー P₁; (4) Fe, Si, Al, (Ca, Mg) をカテゴリー P₂; (5) Fe を含まず Si, Al または Si をカテゴリー P₃; (6) 国内都市起源の粒子である Fe 粒子をカテゴリー UPFe でクラス分け (Fig.13) できる. ここで, これらの無機小球体粒子を ISP (inorganic sphere particulate) と称す. 後方流跡線で 24~48 h 前の位置から中国華北は FA と FTi が特徴の AREA-A, 北東中国は P₁ が特徴の AREA-B, 朝鮮半島は AREA-B₂, 黒竜江省-ロシア・沿海州は P₃ が特徴の AREA-C, 日本は UPFe が特徴の AREA-D として 5 地域に分類 (Fig.14) できたこ

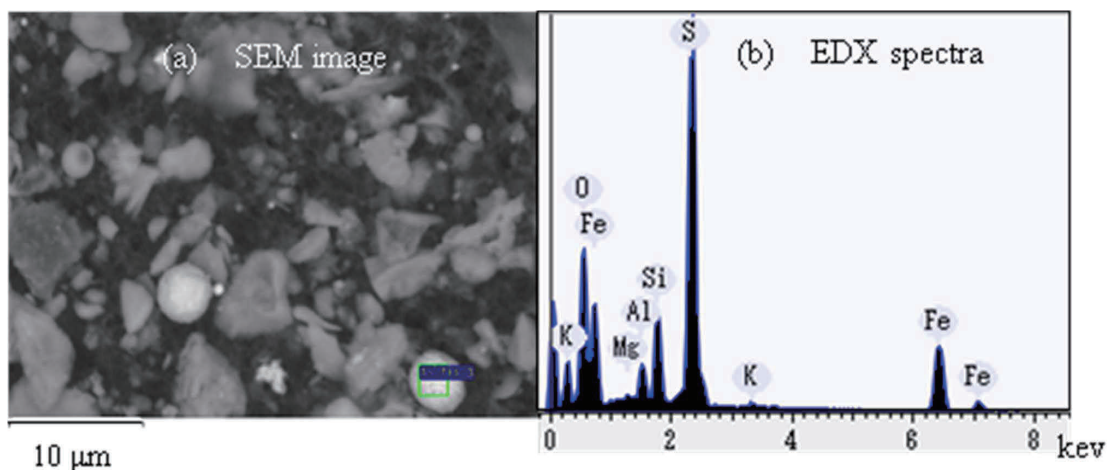


Fig.12 SEM image and energy dispersive X-ray spectra of small inorganic spherical particles in the residues of rime. Reprinted with permission from S. Imai et al.: *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

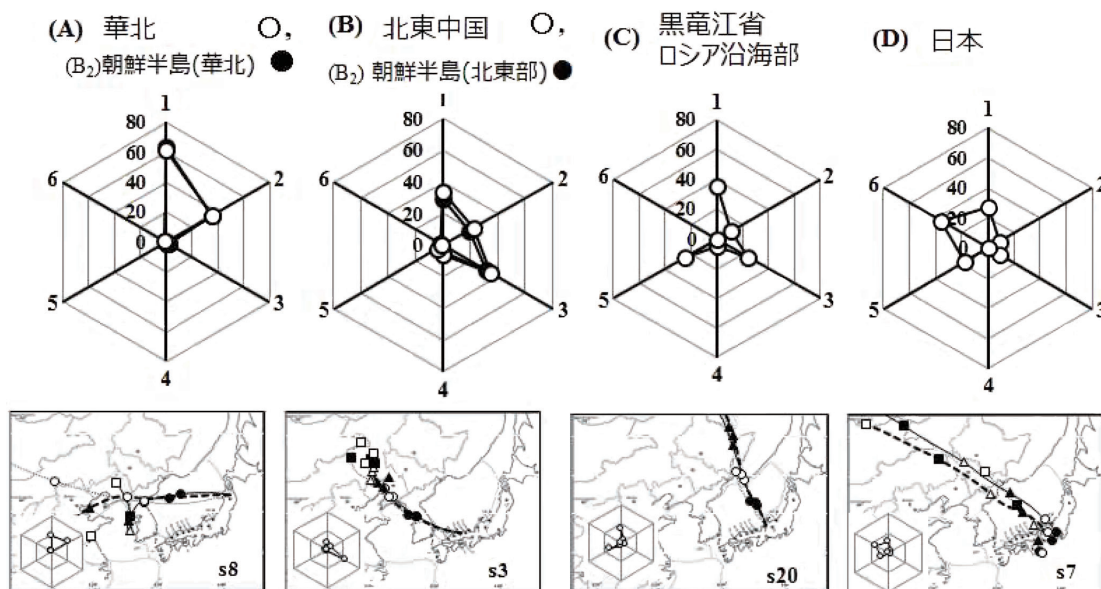


Fig.13 Hexagonal diagram models of distribution of inorganic small spherical particles in winter wet depositions collected at the summit of Mt. Kajigamori (St.1) and aerosol in Tokushima City, Japan^{10,11}. Cited with backtrajectory Hexagonal chart pattern: (A) Huabei chart, (B) Dongbei chart, (B₂) Korea Peninsula chart, (C) Heilongjiang-Primorsk·Russia chart, (D) Japan urban chart.

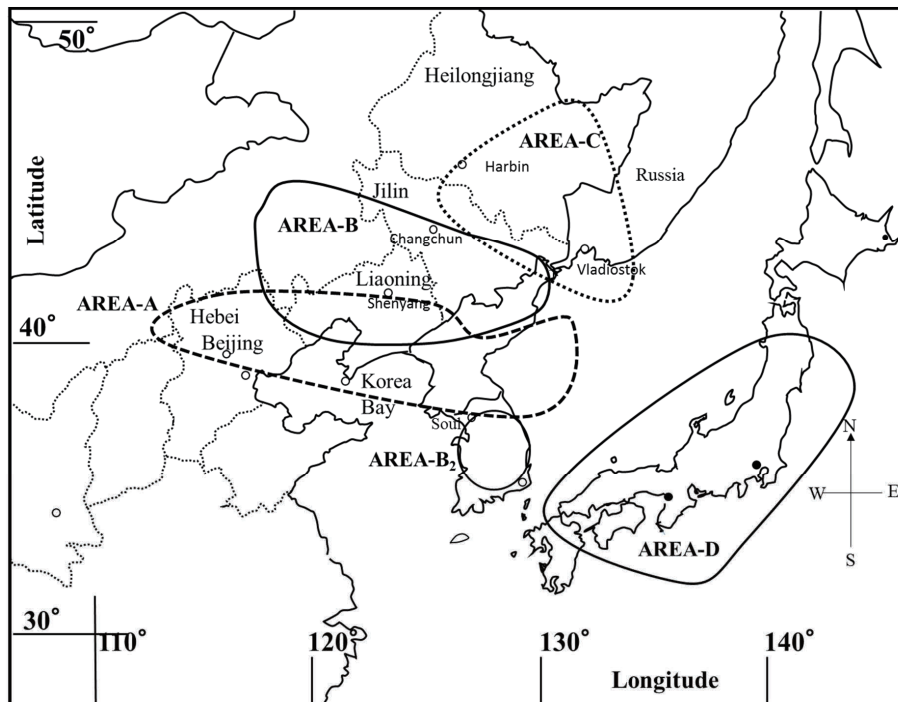


Fig.14 Locations of the regions of origin of atmospheric aerosols containing inorganic small spherical particles reported in previous works¹⁰⁾. Categories: A, Hebei, China; B, south area of North East China; B₂, Korea Peninsula; C, north area of North East China and Maritime Province in Russia; D, Japan. Reprinted with permission from S. Imai et al.: *Bunseki Kagaku*, 67, 95 (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

とから、発生地域を推定できる手法として有効である。

6.2 Pb-Cd プロットによる同定法^{37,38)}

中国における石炭燃焼によるPbとCdの放出量から、Pb/Cdの重量比は山西省40、河北省50、遼寧省94、吉林省195、黒竜江省31と報告されている。石炭消費量は、山西省1.2億トン、華北(河北・北京・天津)1.5億トン、遼寧省0.63億トン、吉林省0.28億トン、黒竜江省0.37億トン、北朝鮮0.27億トンである。韓国およびロシア沿海地方のエアロゾル中のPb/Cd比は15および40であり石炭消費は韓国1.1億トン、沿海地方0.12億トン、日本の都市のPb/Cd比は30~40であり、石炭消費は1億トンである。北九

州の製鉄所近くでPb/Cd=99に上昇、海沿地域で3~18もある。

四国の山岳における樹氷と降雪試料(一部降雪試料)、および、日本海沿いの遠隔地での雪試料のPb-Cdプロット(Fig.15)を行った。ISPに基づくAREA分けに特徴的な相関関係があった。ここで、AREA-Cに帰属される降雪に対するPbとCdの回帰直線が低濃度領域での途切れに気づく。AREA-Cから寒気が流入する場合、多雪地帯であることが原因であると考えられる。未知試料中のPb、Cd濃度のプロットに最も近い回帰直線から発生地域が帰属できる。Pb/Cd比による帰属とISPのレーダーチャートによる発生源の帰属が異なる時もあるが、粒子の寿命の違いの影響である。

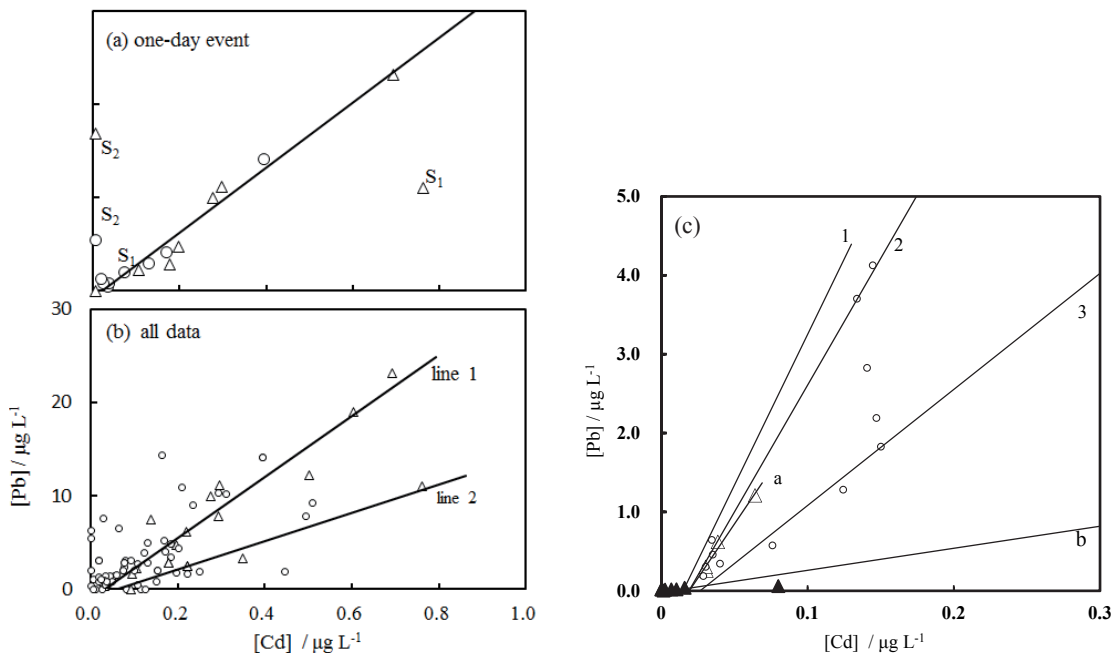


Fig.15 (a), (b) Plots of [Pb] vs. [Cd] of rime (Δ) and snow (\bigcirc) samples collected on Mt. Kajigamori³⁷⁾. (a) data of the same day collection of rime and snow. S₁: Dec. 24, 2013 ; S₂: Feb. 19, 2012. (b) all data in 2014 y. ~2008 y. Line1: [Pb]=32.56 · [Cd]-1.01 ($r^2=0.9008$); Line 2: [Pb]= 15.15 · [Cd] -0.874 ($r^2=0.9676$). Reprinted with permission from S. Imai et al.: *Bunseki Kagaku*, **66**, 95, (2017). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry. (c) Plots of Pb and Cd shown in Table 1 in the reference³⁸⁾. Categories: Δ , AREA-C; \blacktriangle , AREA-D. Correlation curve: Line a for Δ of AREA-C, Line b for \blacktriangle of AREA-D. Regression line obtained in remote area: Line 1, AREA-A; Line 2, AREA-B; Line-3, AREA-B₂. Reprinted with permission from S. Imai et al. : *Bunseki Kagaku*, **67**, 95 (2018). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

ISPからの帰属はAREA-Aであったが、Pb/Cd比ではAREA-B₂となった事例では、この降雪現象の期間において寒気塊の流入経路を後方流跡線で求めたとき、72 h前にAREA-B、48 h前にAREA-A近く、24 h前までには朝鮮半島付近、そして日本海上空を経由した。黒竜江省付近にあった低気圧へ向かってAREA-B₂から大気が流入した結果である。複数の発生域の分別評価が可能である。

6.3 M(Cd, Pb)一水溶性SO₄²⁻相関関係³⁷⁾

Fig.16は、[Pb]-[nss-SO₄²⁻]と[Cd]-[nss-SO₄²⁻]のプロットを示した。雪中の[Pb]-[nss-SO₄²⁻]

プロット Fig.16 (a)において実線は同日採取試料(\oplus)の場合に求めた回帰直線と破線は標準誤差範囲である。ほとんどの試料は標準誤差範囲内にあるが Dec. 27, 2010 ; Dec. 8, 2008 ; Jan.1, 2009 ; Jan.10, 2009 は直線より上方 (Pbリッチ)、Feb. 11, 2013 (点 P₁) ; Feb. 23, 2013 (点 P₂) は下方 (nss-SO₄²⁻リッチ)であった。Fig.16 (b)において樹氷の二つの相関関係は近い。

$$\begin{aligned} \text{rimePb} : [\text{Pb}] &= 1.60 \cdot [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 0.138, \\ r^2 &= 0.8843 \quad (8) \\ \text{rimePb}_{\text{s-rich}} : [\text{Pb}] &= 0.926 \cdot [\text{nss-SO}_4^{2-}] - 0.624, \end{aligned}$$

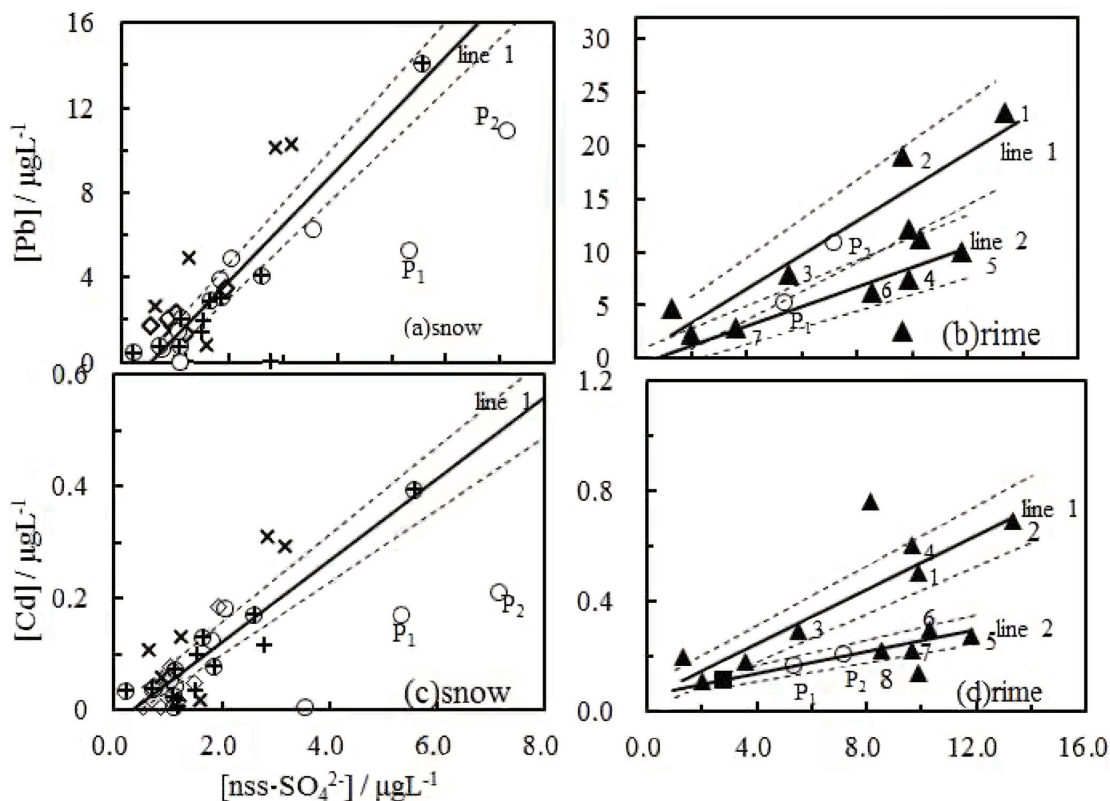


Fig.16 Plots of [Pb] vs. [nss-SO₄²⁻] and [Cd] vs. [nss-SO₄²⁻] in rime and snow³⁷⁾. (a), (c) ○ snow: 2014, 2013, 2012; ◇ 2011, 2010, × 2009, + 2008, ⊕ same day sampling of rime and snow. (b) ▲ rime: 1. Jan. 22, 2014; 2. Feb. 9, 2012; 3. Jan. 23, 2013; 4. Feb. 16, 2012; 5. Feb. 29, 2012; 6. Dec. 28, 2013; 7. Feb. 16, 2014; (d) ▲ rime: 1. Jan. 5, 2014; 2. Jan. 22, 2014; 3. Jan. 23, 2013; 4. Feb. 9, 2012 5. Jan. 29, 2012; 6. Feb. 16, 2013; 7. Mar. 14, 2013; 8. Dec. 28, 2013. (a), (c): line 1, regression line (solid) of same day sampling group (?) with standard error (dotted). (b), (d): line 1 and line 2 for regression line (solid) of the sample with standard error (dotted). Reprinted with permission from S. Imai et al.: *Bunseki Kagaku*, **66**, 95 (2017). Copyright (2018) Japan Society for Analytical Chemistry.

$$r^2 = 0.9099 \quad (9)$$

の相関関係が得られた。樹氷中の回帰直線のグループを $r^{ime}Pb$ (line 1), $r^{ime}Pb_{s-rich}$ (line 2) と定義した。樹氷は、同日採取の雪より $nss-SO_4^{2-}$ リッチであり、同じ起源の樹氷でも $nss-SO_4^{2-}$ リッチになるグループ (line 2) が存在した。雪の [Cd]-[$nss-SO_4^{2-}$] プロット Fig.16 (c) では、同日採取試料 (⊕) における回帰直線の標準誤差範囲がほとんどであるが Cd リッチと $nss-SO_4^{2-}$ リッチな試料がある。樹氷の Fig.16 (d) では、標準

誤差範囲が分離した明確な二つの相関関係が出現した。

$$r^{ime}Cd : [Cd] = 0.0488 \cdot [nss-SO_4^{2-}] + 0.0517, \quad r^2 = 0.9376 \quad (10)$$

$$r^{ime}Cds-rich: [Cd] = 0.0202 \cdot [nss-SO_4^{2-}] + 0.0574, \quad r^2 = 0.8718 \quad (11)$$

の相関関係であった。樹氷では $r^{ime}Cd$, $r^{ime}Cds-rich$ と表した。同日採取試料における回帰式の傾斜との比較から $nss-SO_4^{2-}$ リッチなグループ (line 2) の存在が明確である。樹氷は、雪より $nss-$

SO_4^{2-} リッチであり、同じ起源の樹氷においても nss-SO_4^{2-} リッチになるグループが存在することが初めてわかった。

7. おわりに

本報において冬季モンスーンによる中国からの大気汚染物質の長距離輸送に関して WDXRF から石炭燃焼スス中の非水溶性イオウ化合物の化学形態別分析法、および SEM-EDX および GFAAS/ICP-MS 等により発生域の推定の手法が見出された。

(1) イオウの化学状態別分析

樹氷や雪の濾過に用いたメンブレンフィルター上の薄膜の元素分析を WDXRF による FP 法分析時の高感度モードにおける S-K α 線の化学シフト、および、高分解能モードにおける S-K α 線の化学シフトを用いることでイオウの化学状態別分析が可能であることがわかった。また、樹氷と雪試料に限定されるが濾過物中の Ca 濃度と S 濃度から低濃度の雪試料でも式 (4)、(5) に基づいて化学形態分析が可能であった。感度が高いことから低濃度サンプルでも化学状態別分析ができる。

(2) SEM-EDX による発生域の同定

樹氷や雪に含まれる無機小球体粒子、主に石炭フライアッシュ粒子の組成比を基準に中国の火力発電施設からの放出物の長距離輸送機構が同定できることがわかった。組成の異なる粒子群のレーダーチャートパターンから華北部、北東部、朝鮮半島、黒竜江省-ロシア沿海地方、日本に分類でき、かつ、これらのカテゴリーはイオウ同位体および鉛同位体比に基づいた地域区分と一致した。火力発電施設を発生源として特定できるトレーサーとなった。

(3) Cd-Pb, Cd-SO₄, Pb-SO₄ の組成比

石炭燃焼によって大気中に Cd, Pb, および二酸化硫黄が多量に放出される。これらの濃度は燃料炭の化学組成に依存することを利用して濃度比と発生域との相関性を得た。同位体分析を必要としないために分析および解析操作は、簡便である。火力発電のみならず冬季暖房の石炭燃焼の影響も評価可能なトレーサーである。

以上のように中国からの石炭燃焼排出物の長距離輸送の機構や経路、発生域について X 線分光法により同定可能であることがわかった。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金「基盤研究 (C)」(26340084) の支援によりなされたことを付記し、ここに謝意を表します。JSAC Anal. Sci. (Fig.3, 6, 7, 8, 9, 10, 11) および日本分析化学会分析化学誌 (Fig.12, 14, 15-1, 15-2, 16) においては再掲の許諾を得た。

参考文献

- 1) S. Tsunogai, T. Shinagawa: *Geochem. Soc. Japan.*, **11**, 1 (1977).
- 2) H. Mukai, Y. Ambe, T. Muku, K. Takeshita, T. Fukuma, J. Takahashi, S. Mizota: *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud. Jpn.*, **123**, 7 (1989).
- 3) Y. Sekine, Y. Hashimoto: *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **26**, 216 (1991).
- 4) D. Zhao, J. Xiong, Y. Xu, W. Chan: *Atmos. Environ.*, **22**, 349 (1988).
- 5) X.-Y. Yang, Y. Okada, N. Tang, S. Matsunaga, K. Tamura, J.-M. Lin, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa: *Atmos. Environ.*, **41**, 2710 (2007).
- 6) H. Mukai, A. Tanaka, T. Fujii: *J. Japan Soc. Atmos. Environ.*, **34**, 86 (1999).
- 7) N. Akata, F. Yanagisawa, R. Motoyama, A. Kawabata,

- A. Ueda: *Seppyou*, **64**, 173 (2002).
- 8) R. Motoyama, F. Yanagisawa, N. Akata, Y. Suzuki, Y. Kanai, T. Kojima, A. Kawabata, A. Ueda: *Seppyou*, **64**, 49 (2002).
- 9) H. Tian, K. Cheng, Y. Wang, D. Zhao, L. Lu, W. Jia, J. Hao: *Atmosph. Environ.*, **50**, 157 (2012).
- 10) 未見祐哉, 佐名川洋右, 山本祐平, 上村 健, 今井昭二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 837 (2014).
- 11) 今井昭二, 山本祐平, 上村 健: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **65**, 211 (2016).
- 12) S. Itabashi, H. Hayami: *J. Japan Soc. Atmosph. Environ.*, **50**, 138 (2015).
- 13) W. H. Calkins: *Energy and Fuels*, **1**, 59 (1981).
- 14) 菅原勝康, 遠田幸生, 菅原拓男: 素材物性学雑誌, **11**, 88 (1998).
- 15) G. P. Huffman, S. Mitra, F. E. Huggins, N. Shah, S. Vaidya, F. Lu: *Energy Fuels*, **5**, 574 (1991).
- 16) R. G. Hurly, E. W. White: *Anal. Chem.*, **46**, 2234 (1974).
- 17) L. S. Brirks, J. V. Gilfrich: *Spectrochim. Acta Part B*, **33**, 305 (1978).
- 18) E. Martins, D. S. Urch: *Anal. Chim. Acta*, **286**, 411 (1994).
- 20) Y. Gohshi, O. Hirao, I. Suzuki: *Adv. X-ray Anal.*, **18**, 406 (1975).
- 21) S. Matsumoto, Y. Tanaka, H. Ishii, T. Tanabe, Y. Kitajima, J. Kawai: *Spectrochim. Acta Part B*, **61**, 991 (2006).
- 22) M. Kavčič, A. G. Kraydas, Ch. Zarkadas: *X-ray Spectrom.*, **34**, 310 (2005).
- 23) 斉 文啓, 河合 潤, 福島 整, 飯田厚夫, 古谷圭一, 合志陽一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 301 (1987).
- 24) 安田誠二, 垣山仁夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, 447 (1980).
- 25) 田辺晃生, 田中洋一, 田中大策, 谷口祐司, 豊田仁寿, 河合 潤, 石井秀司, 劉 振林, 位不拉音伊里夏堤, 早川慎二郎, 北島義典, 寺田靖子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1411 (2004).
- 26) 松本 諭, 石井秀司, 田辺晃生, 河合 潤: 鉄と鋼, **93**, 62 (2007).
- 27) 伴 豊, 古谷圭一, 菊地 正, 汪 安璞, 黄 衍初, 馬 慈光, 吳 錦: 大気汚染学会誌, **20**, 470 (1985).
- 28) H. Itoh, Y. Takahashi, A. Fukushima, Y. Gohshi: *Adv. X-ray Anal.*, **20**, 59 (1989).
- 29) S. Imai, Y. Yamamoto, T. Yamamoto, K. Kodama, J. Nishimoto, Y. Kikuchi: *Anal. Sci.*, **34**, accepted for publication (2018).
- 30) Air Resources Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA): NOAA HYSPLIT Trajectory model, Compute archive trajectories: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php>.
- 31) 環境省 PM2.5 モニタリングデータ (海外): <<http://soramame.taiki.go.jp/>>.
- 32) 徳島県, PM2.5 (微小粒子状物質) の大気汚染監視情報: <<http://www.tokushima-hokancenter.jp/taiki/pc/top/>>.
- 33) 柳澤文孝: 山形大学環境保全センター報告, Vol.17, 2014.
- 34) M. Kavčič, A. G. Kraydas, Ch. Zarkadas: *X-ray Spectrom.*, **34**, 310 (2005).
- 35) Qi Wenqi, J. Kawai, S. Fukushima, A. Iida, K. Furuya, Y. Gohshi: *Bunseki Kagaku*, **36**, 301 (1987).
- 36) H. Itoh, Y. Takahashi, A. Fukushima, Y. Gohshi: *Adv. X-ray Anal.*, **20**, 59 (1989).
- 37) 今井昭二, 山本祐平, 佐名川洋右, 未見祐哉, 黒谷 功, 西本 潤, 菊地洋一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **66**, 95 (2017).
- 38) 今井昭二, 山本祐平, 清水魁人, 兼清恵理, 西本 潤, 菊地洋一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **67**, 95 (2018).