

研究ノート

山形蔵王で採取した着氷に含まれる硫酸イオンの 硫黄同位体比

赤田 尚史^{1)*}, 柳澤 文孝²⁾, 山下 千尋²⁾, 座間味 一朗¹⁾,
松木 兼一郎³⁾, 川端 明子⁴⁾, 上田 晃⁵⁾

要 旨

2002-2003年および2003-2004年の2冬季間に蔵王ロープウェー蔵王地蔵山頂駅付近において着氷を採取し、着氷に含まれる硫酸イオンの硫黄同位体比の測定を行った。その結果、着氷の $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ はおおよそ4~8%の範囲であり、自然起源の SO_4^{2-} のほとんどは海塩起源であった。また、北西の季節風が強く吹き込む気象条件下において着氷は生成されており、長距離輸送されてくる着氷中の硫黄の供給源は中国北部地域等で大気中に排出された化石燃料起源の硫黄化合物である可能性が示唆された。

キーワード：蔵王，着氷，硫黄同位体比，長距離輸送

Key words: Mt. Zao, rime, sulfur isotope ratio, long-range transport

1. はじめに

日本の位置する極東アジアの中緯度地域では偏西風が卓越するため、日本やその周辺海域には風上側のアジア大陸から日本海を越えて多くの自然起源及び人為起源物質が輸送されてくる。特に日本海側の各地では、冬季に非海塩性硫酸イオンの降下量が増加する傾向が認められることから(Satake and Yamane, 1992)、日本海を越えて長距離を輸送されてくる汚染物質の影響が懸念されている(藤田, 1996)。そのため、大気圏を経由して輸送されてくる人為起源のガスやエアロゾル、

自然起源の風送ダスト等の調査が、様々な元素の濃度及び同位体を測定する事で、また大気中移行モデルを用いる事等で進められている(井上ら, 2005)。

日本の山岳地域では、冬季に着氷を観測することができる。この着氷は、大気中に存在する過冷却水滴が、大陸から吹き込む北西の季節風により樹木や構造物に吹き付けられることで生成される。この過冷却水滴に含まれる化学成分の組成は、存在する高度の大気環境を反映すると考えられることから(永淵ら, 1993)、着氷中の化学成分を測定することで、地表面付近における日本国内の汚染物質の影響をほとんど受けていない長距離輸送成分の大気環境への影響を評価することができると考えられる。これまでも日本各地で着氷の化学組成や着氷中不溶成分の化学組成や粒子組成などの調査が行われてきている(Uchiyama *et al.*, 1992; Nagafuchi *et al.*, 1995; 柳澤ら, 1996)。

大気圏を経由して長距離輸送されてくる人為起源汚染物質として、前述した硫黄化合物が挙げられる。大気中に存在する人為起源の硫黄化合物は、その大部分が化石燃料の燃焼に起因する。化石燃料の

1) 山形大学大学院理工学研究科

〒990-8560 山形市小白川 1-4-12

2) 山形大学理学部地球環境学科

〒990-8560 山形市小白川 1-4-12

3) 成都理工大学

中華人民共和国四川省成都市 610059

4) 三菱マテリアル資源開発株式会社

〒330-0835 さいたま市大宮区北袋町 1-297

5) 京都大学大学院工学研究科

〒615-8530 京都市西京区京都大学桂 C1-1-155

* 現在の所属：財団法人環境科学技術研究所

〒039-3212 青森県上北郡六ヶ所村尾駁字家ノ前 1-7

燃焼過程で生成した硫黄化合物は、大気中での滞留時間が比較的長い為に遠隔地まで輸送されて影響を及ぼす可能性が考えられる。環境中に存在する硫黄には 4 種類の安定同位体が存在するが、その同位体組成は供給源特有であることから、硫黄同位体比を測定することで、その供給源推定や動態解明のトレーサーとして利用する事ができる (向井, 1994)。これまでも大気降下物やエアロゾルに含まれる硫酸イオンの硫黄同位体比の測定結果から、自然起源成分の影響や (Akata *et al.*, 2004)、大陸からの影響について議論されている (Ohizumi *et al.*, 1997; 川村ら, 2002; Toyama *et al.*, 2007)。山形蔵王では、長期間にわたり樹氷や着氷の観測が行われており、樹氷の生成機構や着氷に含まれる化学成分の組成について報告されてきている (例えば 矢野, 1991; 柳澤ら, 1996; 山下ら, 2002; 松木ら, 2005)。本報では、冬季の山形蔵王で採取された着氷に含まれる硫酸イオンの硫黄同位体比を用いて、長距離輸送成分の影響とその供給源について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料採取地点の概要

着氷試料の採取は、山形県蔵王地蔵岳山頂付近 (1680 m a.s.l.) にある蔵王ロープウェイ蔵王地蔵山頂駅周辺で行った (図 1)。蔵王は、山形県と宮城県にまたがる奥羽山脈に位置する連峰であり、年間を通じて自然を満喫できる観光地として有名である。冬季には、標高の高い西側斜面に自生するアオモリトドマツ (オオシラビソ: *Abies mariesii*) に、北西の季節風により過冷却水滴と雪粒が繰り返し吹き付けられ、その後焼結することで巨大に成長した樹氷 (矢野, 1991) を見ることができる。この樹氷は、東北地方の一部の山岳地域 (八甲田山や八幡平等) でしか見ることができず、世界的に見ても報告例が少ない。この限られた環境条件下でのみ作られる樹氷は、「アイスモンスター」の愛称で観光客やスキーヤーに親しまれている。

冬季の蔵王地蔵岳山頂付近では、定常的に北西の風が観測されるが、蔵王連峰の北西側には山形盆地や朝日連峰があるものの大規模な工業地帯や化学物質の発生源は存在しない。このことから、ローカル成分の着氷への混入は少ないものと考えられる。

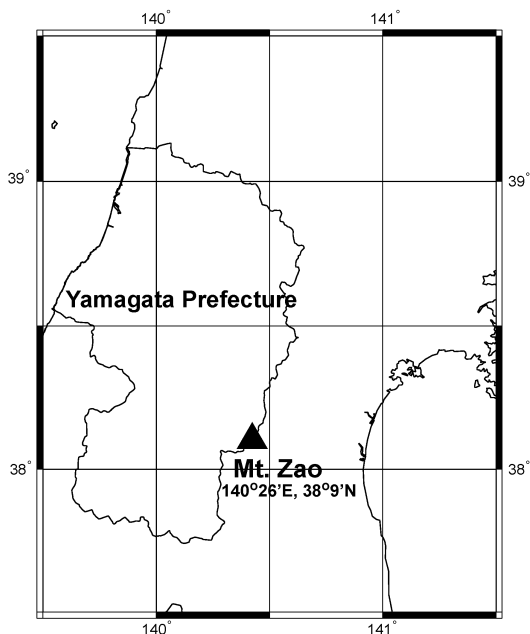


図 1 調査地域の概要。

Fig. 1 Location of study area.

2.2 試料の採取および分析方法

着氷試料は、蔵王ロープウェイ蔵王地蔵山頂駅付近の人為的影響が無いと思われる地点に決めた定点 (38°9'6"N, 140°26'6"E) において、ビニールロープに付着していたものを直接ビニール袋内に掻き取り採取した (松木ら, 2005)。試料採取は、2002-2003 年 (以下 02/03) と 2003-2004 年 (以下 03/04) の 2 冬季間に、それぞれ 29 回および 18 回行った。試料の採取時間はおおよそ採取日の午前 9 時頃である。蔵王ロープウェイ蔵王地蔵山頂駅では、毎朝 9 時過ぎにビニールロープに付着した着氷を振り落とす作業を行っていることから、本研究において採取された着氷試料は、採取前の 24 時間以内に付着したものと判断される。

採取した着氷試料は、実験室に持ち帰り自然融解させた後、pH と電気伝導度を、それぞれ pH メーター (HORIBA, B-111) および電気伝導度計 (HORIBA, C-173) を用いて測定した。その後、試料の一部を分取し、残りの試料溶液を 0.45 μm のメンブランフィルター (ADVANTEC) を用いてろ過し、サプレッサー方式イオンクロマトグラフ分析計 (Metrohm; Compact IC 761) を用いて Cl⁻, NO₃⁻ および SO₄²⁻ の測定を行った。Na⁺ と

Ca^{2+} の定量は、ICP-AES (Seiko, SPS7000A) を用いて行った。なお、02/03 試料の分析方法や化学組成については、松木ら (2005) によりすでに報告されている。

主成分分析を終えた残りの試料溶液は、赤田ら (2002) に従って試料の前処理を行い、真空ライン中で加熱分解することで SO_2 ガスを発生させた後 (Yanagisawa and Sakai, 1983), 安定同位体比測定用質量分析計 (MICROMASS, OPTIMA) を用いて硫黄同位体比を測定した。硫黄には、天然に質量数が 32, 33, 34 および 36 の 4 種類の安定同位体が存在する。硫黄同位体比は、その中で存在比の高い ^{32}S に対する ^{34}S の比を用いるのが一般的である。硫黄同位体比は下式のように標準物質である Canyon Diablo 鉄隕石中の troilite (CDT) に対する千分偏差 (‰) の形で表す。

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

ここで、 $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}$ は試料の、 $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{std}}$ は標準物質である CDT の硫黄同位体比である。測定精度は、前処理を含めて $\pm 0.2\text{‰}$ 以内であった。

2.3 海塩粒子補正

着水中に含まれる SO_4^{2-} には海塩起源成分が含まれており、人為起源成分の影響について正しく評価するためには、着水に含まれる海塩成分の影響を差し引く必要がある。図 2 に着水に含まれる水溶性 Na^+ と Cl^- の関係を示す。両者の濃度比は海水組成比 (野崎, 1992) とほぼ一致していることから、試料中の非海塩性 SO_4^{2-} 濃度 ($_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-}$) およびその硫黄同位体比 ($_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$) は、水溶性 Na^+ が全て海塩起源であると仮定して下式により求めた。

$$_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-} = _{\text{sam}}\text{SO}_4^{2-} - \frac{_{\text{sea}}\text{SO}_4^{2-}}{_{\text{sea}}\text{Na}^+} \times _{\text{sam}}\text{Na}^+ \quad (2)$$

$$_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S} = \frac{[_{\text{sam}}\delta^{34}\text{S} \times _{\text{sam}}\text{SO}_4^{2-} - _{\text{sea}}\delta^{34}\text{S} \times (_{\text{sam}}\text{SO}_4^{2-} - _{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-})]}{_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-}} \quad (3)$$

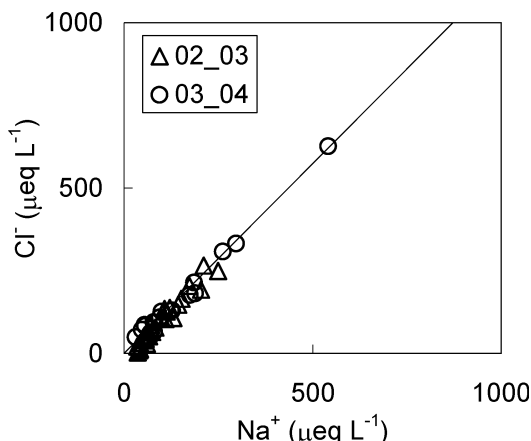


図 2 蔵王で採取した着水中 Na^+ 濃度と Cl^- 濃度の関係。

Fig. 2 Relationship between concentrations of Na^+ and Cl^- in the rime collected at Mt. Zao.

ここで、 $_{\text{sam}}\text{SO}_4^{2-}$, $_{\text{sea}}\text{SO}_4^{2-}$, $_{\text{sea}}\text{Na}^+$, $_{\text{sam}}\text{Na}^+$ はそれぞれ試料の SO_4^{2-} 濃度、海水の SO_4^{2-} 濃度、海水の水溶性 Na^+ 濃度および試料の水溶性 Na^+ 濃度である。また、 $_{\text{sam}}\delta^{34}\text{S}$ は試料中 SO_4^{2-} の硫黄同位体比、 $_{\text{sea}}\delta^{34}\text{S}$ は海水に含まれる SO_4^{2-} の硫黄同位体比 ($+20.3\text{‰}$; Rees *et al.*, 1978) である。

3. 結果と考察

3.1 試料採取時の気象条件

試料採取時の風向と風速を図 3 に示す。データは、蔵王ロープウエー株式会社が山頂駅倉付近五番鉄塔上部において、光進電気株式会社製 DV-100 型風向・風速計を用いて行っているものから抽出した。採取時の風向のほとんどが北西から西であり、風速は約 90% が 5 m sec^{-1} 以上であった。また、気圧配置は冬型と呼ばれる西高東低型が、全ての試料採取時の 70% 以上を占めていた。以上のことから、着氷は、北西の季節風が卓越した冬型の気象条件下で生成したものであるということが出来る。

3.2 非海塩性硫酸イオン濃度

図 4 に着水中 SO_4^{2-} および $_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の時系列変動について示す。02/03 の試料 ($n=29$) に含まれる SO_4^{2-} 濃度は、29.5 から 946.2 の範囲で平均 (Ave. $\pm$ S.D.) $177.7 \pm 209.5 \mu\text{eq L}^{-1}$ であり、 $_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は 25.1 から 916.1 の範囲で平均 $166.2 \pm 204.5 \mu\text{eq L}^{-1}$ であった。一方、03/04 の試料 ($n=18$) に

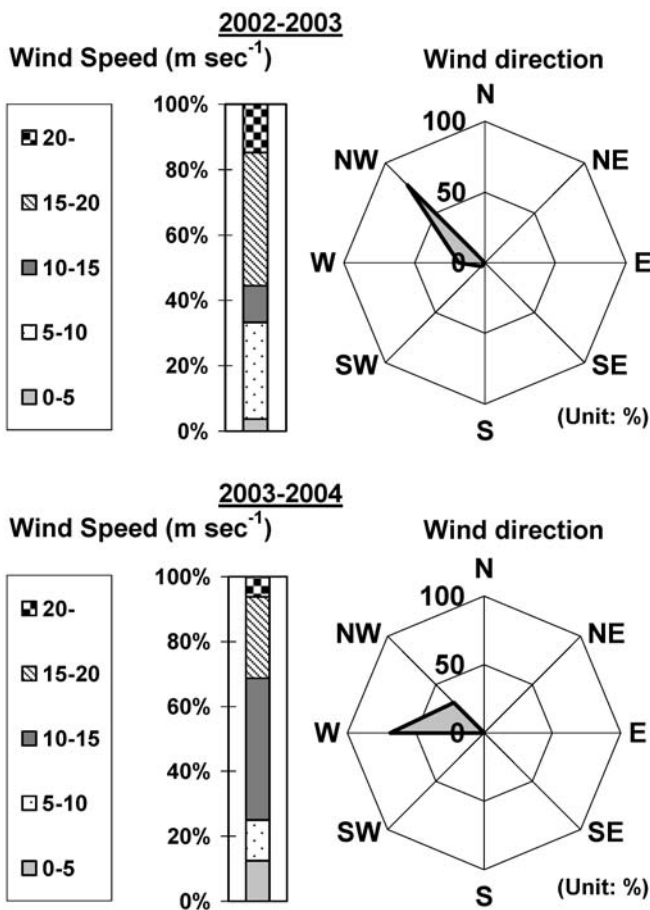


図 3 着氷試料採取時の蔵王山頂付近の気象条件 (風向・風速)。

Fig. 3 Weather conditions during the collection of rime samples at Mt. Zao (wind speed and direction).

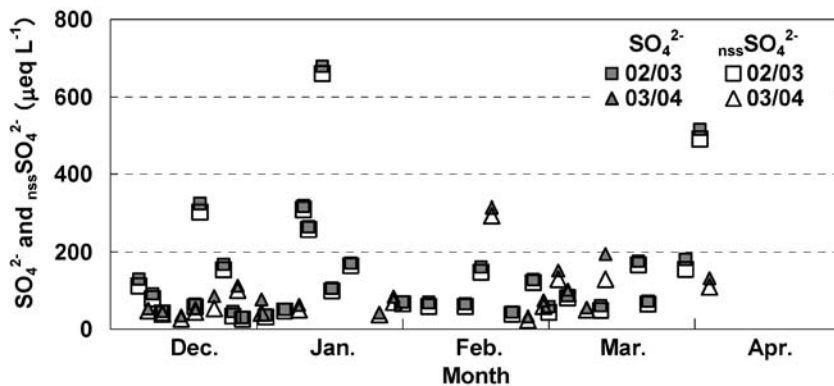


図 4 蔵王で採取した着氷中 SO₄²⁻ 及び _{ns}SO₄²⁻ 濃度の時系列変動。

Fig. 4 Temporal variation of SO₄²⁻ and _{ns}SO₄²⁻ concentrations in rime collected at Mt. Zao.

含まれる SO_4^{2-} 濃度は、32.9 から 314.4 の範囲で平均 $95.1 \pm 69.6 \mu\text{eq L}^{-1}$ であり、 nss SO_4^{2-} 濃度は 24.2 から 293.4 の範囲で平均 $77.7 \pm 63.3 \mu\text{eq L}^{-1}$ であった。これらの値はこれまでの観測結果（山下ら、2002）と同レベルであった。

3.3 硫黄同位体比

図 5 に着水中の SO_4^{2-} および nss SO_4^{2-} の硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$ および $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$) の時系列変動について示す。02/03 と 03/04 の $\delta^{34}\text{S}$ はおおよそ +6 から +10‰ の範囲であり、 $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ はおおよそ +4 から +8‰ の範囲でと各年でおおよそ類似した結果となった。

$\delta^{34}\text{S}$ と海塩粒子寄与率の間には正の相関が認められた（図 6）。海塩寄与率が 100% に近づくにつれて海水に含まれる SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ である +20.3‰ に近づく傾向が認められたことから、自然起源の SO_4^{2-} のほとんどは海塩起源であったと考えられる。一方、海塩寄与率が 0% に近づくにつれて +6.0‰ 前後の値を示す傾向が認められた。海塩起源以外の硫黄の起源は、主に人為的に放出される硫黄化合物であると考えられる。人為起源の中にもたくさんの供給源が存在するが、冬季間を通して切片の値が大きく変動しないことから、蔵王に飛来した人為起源の硫黄の同位体比は +6.0‰ 前後であると推定される。この結果より、着水の硫黄同位体比は、自然起源である海水と人為起源の硫黄化合物を端成分とする 2 成分混合系である可能性が示唆された。

3.4 人為起源の硫酸イオンの起源について

日本国内では、全エネルギーの半分以上を石油に依存しており、その大部分は中東諸国より輸入している。そのため、大気中に存在する硫黄化合物は、主に石油燃焼による二酸化硫黄 (SO_2) に起因するものと考えられる。しかし、試料採取地点である地蔵岳山頂付近は人間活動の影響を受けにくい場所である。3.1 で述べたように、本調査において採取した着水試料は北西の季節風が卓越した冬型の気象条件下で生成したものがほとんどであった。杉山・石坂（1993）は 1993 年 1 月 18 日から 2 月 4 日まで山形県酒田市で降雪とエアロゾルを採取して $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ を求めている。それによる

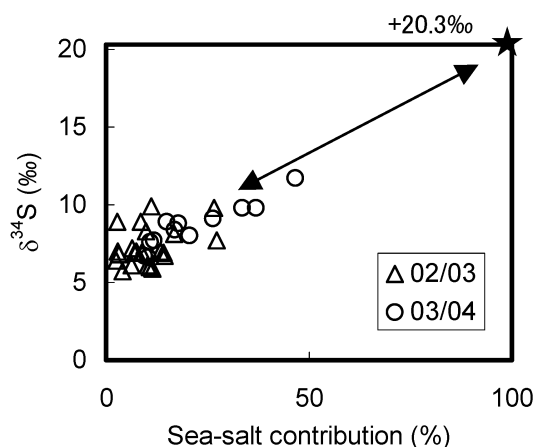


図 6 蔵王で採取した着水中 SO_4^{2-} の海塩寄与率と $\delta^{34}\text{S}$ の関係。

Fig. 6 Relationship between the sea-salt contribution of SO_4^{2-} and $\delta^{34}\text{S}$ value of rime collected at Mt. Zao.

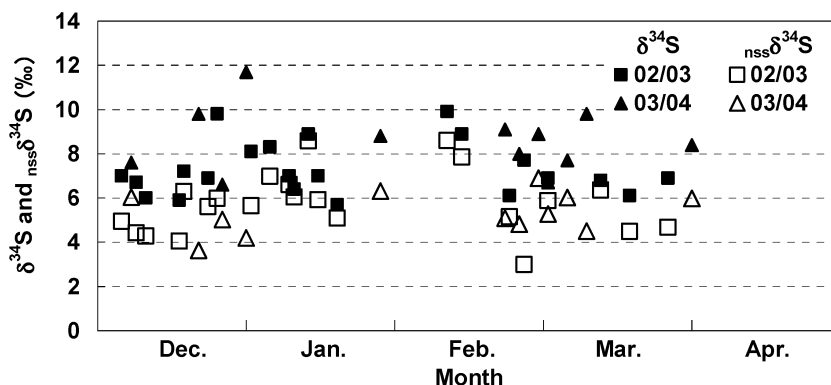


図 5 蔵王で採取した着水中 $\delta^{34}\text{S}$ 及び $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ の時系列変動。

Fig. 5 Temporal variation of $\delta^{34}\text{S}$ and $\text{nss}\delta^{34}\text{S}$ values of rime collected at Mt. Zao.

と、北西の季節風が卓越した冬型の際は $_{\text{nss}}\text{SO}_4^{2-}$ 濃度および同位体比が高く、それ以外の気象条件下では濃度および $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ が低いと報告している。これは、風が弱い時には現地性の成分が主であるが、強い北西の季節風が吹くとアジア大陸から大気汚染物資が長距離輸送されてくるためと推定している。試料採取を行った標高約 1680 m 地点は大気境界層の上端にあたり、自由大気層を輸送されてくる長距離輸送成分の影響を受けやすい高度であるとされている (溝口, 1991)。この 850 hPa 面における後方流跡線解析の結果から、冬季に山形県上空を通過する空気塊は中国北部を経由したものの頻度が高いことが報告されており (加藤・柳澤, 1997)、アジア大陸から長距離輸送されてきた硫黄化合物の影響を受けていた可能性が高い。そこで、着水の $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ と中国や日本で使用されている石炭や石油の $\delta^{34}\text{S}$ と比較を行った (図 7)。2 冬季間に観測された着水の $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ は +3.0 から +8.6‰ の範囲で平均 $+5.6 \pm 1.3\text{‰}$ ($n=34$) であった。一方、日本国内で使用される主なエネルギー源である石油の $\delta^{34}\text{S}$ は、新潟県で使用されているもので -6.8 から +9.1‰ の範囲で平均 $-0.6 \pm 5.1\text{‰}$ と報告されている (丸山ら, 2000)。日本国内から排出される硫黄酸化物の量は中国に比べて極めて少ない事が報告されている (山本ら, 1999)。ここで、日本国内で使用されている石油に含まれる硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ が日本各地で同様であると仮定すると、着水への国内で放出された石油燃焼起源の硫黄の寄与は

少なかったものと推定される。中国で産出・使用されている石炭に含まれる硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ は日本国内で使用されている重油に比べて高い値を示し (丸山ら, 2000)、特に北緯 30 度以北で産出された石炭に含まれる硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ は全て正の値を示し平均 +7.4‰ (0~+15‰) であると報告されている (本山ら, 2002)。着水の $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ は中国北部で消費される石炭の平均的 $\delta^{34}\text{S}$ と同程度である (丸山ら, 2000)。地表面付近の影響もを受けていると考えられる山形市や酒田市の冬季湿性降水下の $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ (本山ら, 2000) に比べて、着水の変動幅は小さく、しかも北西の季節風という環境条件下において生成されることから、着水に含まれる硫黄のほとんどがある一定の高い $\delta^{34}\text{S}$ を有する供給源から輸送されてきたものであると推定することができる。また、その供給源は大気降水物と同様に (赤田ら, 2002)、中国の北緯 30° 以北地域である可能性が高く、大気降水物より長距離輸送成分の影響を強く受けているものと言える。

4. まとめ

2002-2003 年及び 2003-2004 年の 2 冬季間に、蔵王で採取した着水に含まれる非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比を測定し、硫黄の供給源について検討を行った。その結果、北西の季節風が強く吹き込む気象条件下において着水は生成され、その着水に含まれる硫黄の供給源は中国北部地域等で大気中に排出された化石燃料起源の硫黄化合物

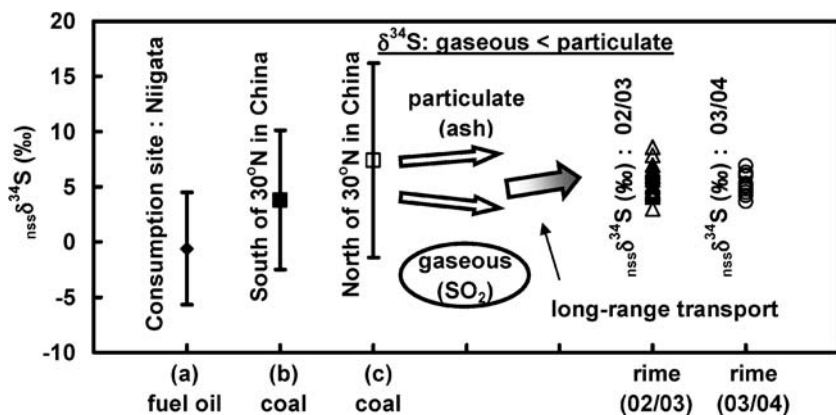


図 7 蔵王で採取された着水の $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ と化石燃料に含まれる硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 。

Fig. 7 The $_{\text{nss}}\delta^{34}\text{S}$ value of the rime collected at Mt. Zao and the average $\delta^{34}\text{S}$ values of the source materials of anthropogenic sulfur.

である可能性が示唆された。

今回採取した着氷試料は、採取日の 24 時間以内付着したものであるため、供給源の影響を強く反映しているものと考えられる。今後、個々の試料について後方流跡線による空気塊の移流経路を明らかにし、各供給源から放出される $\delta^{34}\text{S}$ の詳細を分布図等としてまとめることで、蔵王山頂まで長距離輸送されてくる硫黄の発生域をより詳細に明らかにできるものと考えられる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、蔵王ロープウエー株式会社の方々には試料採取や気象データの提供等、特別のご配慮を賜りました。また、査読者および編集委員の先生方からは、原稿修正にあたりたくさんの貴重なご意見やコメントを頂きました。ここにお礼申し上げます。

文 献

- 赤田尚史・柳澤文孝・本山玲美・川端明子・上田 晃, 2002: 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**, 173-184.
- Akata, N., Yanagisawa, F., Takigami, Y., Motoyama, R., Kawabata, H., Yabuki, S., Kanayama, S., Kawabata, A. and Ueda, A., 2004: The contribution of volcanic eruptions of Miyake Island to sulfur isotope ratios of sulfate in atmospheric bulk deposition in metropolitan Tokyo, Japan. *J. Jpn. Atmos. Environ.*, **39**, 21-30.
- 藤田慎一, 1996: 日本列島における硫黄化合物の収支, 環境科学会誌, **9**, 185-199.
- 井上雅路・大原利眞・片山 学・村野健太郎, 2005: 数値シミュレーションモデル RAMS/HYPACT による東アジアにおける硫黄化合物の年間ソース・リセプター解析. エアロゾル研究, **20**, 333-344.
- 加藤 賢・柳澤文孝, 1997: 湿性降水物に含まれる非海塩性硫酸イオン (1) 非海塩性硫酸イオン濃度と気象条件の関係. 第 13 回寒地技術シンポジウム論文集, 269-274.
- 川村秀久・田脇紳次・松岡信明・長野隆義・百島則幸・大崎 進・前田米蔵, 2002: 九州地方で採取した大気中二酸化硫黄・エアロゾルおよび総降水物中硫酸イオンの硫黄同位体比と起源推定. 地球化学, **36**, 23-33.
- 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, 2000: 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, 45-51.
- 松木兼一郎・山下千尋・柳澤文孝・阿部 修, 2005: 山形県蔵王山で採取した着氷の化学組成と粒子組成. 雪氷, **67**, 23-32.
- 溝口次夫, 1991: 地球環境汚染と酸性雨. 用水と排水, **33**, 13-19.
- 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, **62**, 215-224.
- 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, 2002: 東アジアで使用されている石炭に含まれる硫黄の同位体比. 雪氷, **64**, 49-58.
- 向井人史, 1994: 同位体を利用した大気中の硫黄化合物の動態解明. 化学と工業, **47**, 57-58.
- 永淵 修・田上四郎・石橋哲也・村上光一・須田隆一, 1993: 樹氷溶解成分による大気環境評価の試み. 地球化学, **27**, 65-72.
- Nagafuchi, O., Suda, R., Mukai, H., Koga, M., and Kodama, Y., 1995: Analysis of long-range transported acid aerosol in rime at Kyusyu Mountainous regions, Japan. *Water Air and Soil Pollut.*, **85**, 2351-2356.
- 野崎義行, 1992: 海水中の微量元素: 平均濃度と北太平洋における鉛直分布. 地球化学, **26**, 25-39.
- Ohizumi, T., Fukuzaki, N. and Kusakabe, M., 1997: Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the Sea of Japan. *Atmos., Environ.*, **31**, 1339-1349.
- Rees, C.E., Jenkins, W.J. and Monster, J., 1978: The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 377-381.
- Satake, H. and Yamane, T., 1992: Deposition of non-sea salt sulfate observed at Toyama facing the Sea of Japan for period of 1981-1991. *Geochem. J.*, **26**, 299-305.
- 杉山 実・石坂 隆, 1993: 冬季日本海沿岸における降水・エアロゾルの硫黄同位体比に関する観測. 日本気象学会 1993 年秋季大会講演予稿集, 246.
- Toyama, K., Satake, H., Takashima, S., Matsuda, T., Tsuruta, M. and Kawada, K., 2007: Long-range transportation of contaminants from the Asian continent to the northern Japan alps, recorded in snow cover on Mt. Nishi-hodaka-dake. *Bulletin of Glaciol. Res.*, **24**, 37-47.
- Uchiyama, M., Fukuyama, T., Mizuochi, M. and Yano, K., 1992: Chemical composition of the winter precipitations of Mt. Zao; Implication of the transport of soil particles from the Asian conti-

- nent to Japan. J. Aerosol Res., **7**, 44–53.
- 山下千尋・柳澤文孝・松本兼一郎・矢野勝俊, 2002 : 2000–2001 年冬季の蔵王の着氷の化学組成. 寒地技術論文集, **18**, 442–448.
- 山本浩平, 星野順至, 吉田知央, 笠原三紀夫, 1999 : 東アジア地域における人為起源硫酸化物排出量地図の作成. 大気環境学会誌, **34**, 435–444.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H., 1983: Thermal decomposition of barium sulfate — vanadium pentoxide — silica glass mixture for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurement. Analytical Chemistry, **55**, 985–987.
- 柳澤文孝・中川 望・安部博之・矢野勝俊, 1996 : 山形県蔵王の積雪と着氷の化学組成. 雪氷, **58**, 393–403.
- 矢野勝俊, 1991 : 蔵王山のアイスモンスター (樹氷). エアロゾル研究, **6**, 57–63.

Sulfur isotope ratio of sulfate in rime collected at Mt. Zao, Yamagata Prefecture, Japan

Naofumi AKATA^{1)*}, Fumitaka YANAGISAWA²⁾, Chihiro YAMASHITA²⁾, Kazuaki ZAMAMI¹⁾,
Ken'ichiro MATSUKI³⁾, Akiko KAWABATA⁴⁾ and Akira UEDA⁵⁾

1) Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University,

1–4–12 Kojirakawa, Yamagata, Yamagata 990–8560

2) Faculty of Science, Yamagata University,

1–4–12 Kojirakawa, Yamagata,

Yamagata 990–8560

3) Chengdu University of Technology,

Chengdu, Sichuan, 610059 China

4) Mitsubishi Materials Natural Resources Development Co.,

1–297 Kitabukuro, Omiya-ku, Saitama, Saitama 330–0835

5) Graduate school of Engineering, Kyoto University,

C1–1–155, Kyoto Daigaku Katsura, Nishikyo-ku Kyoto,

Kyoto 615–8540

**: present affiliation: Institute for Environmental Sciences,*

1–7 Ienomae, Obuchi, Rokkasho, Aomori 039–3212

Abstract: We collected rime samples on Mt. Zao (near the summit of Mt. Jizo) in two winter seasons (2002–2003 and 2003–2004), and major ionic components and sulfur isotope ratio of sulfate were measured. As a result, almost all the rime samples were obtained under the strong winter climate conditions associated with the flow of the northwestern monsoon from the Asian continent to Mt. Zao. The $\delta^{34}\text{S}$ values of non-sea salt sulfate in the rime samples ranged from 4 to 8 ‰, and almost all the sulfur that originated naturally were transported from the sea. It appears that the formation of sulfur in rime is a result of the mixing of two components (sea water and anthropogenic sulfur). The results obtained indicate the strong possibility of long-range transport from the Asian continent to Mt. Zao through the lower troposphere.

(2007 年 10 月 1 日受付, 2007 年 12 月 18 日改訂受付, 2007 年 12 月 20 日受理,
討論期限 2008 年 9 月 15 日)