様　式　C－19、F－19、Z－19　(共通)

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　28　年　10　月　20　日現在

機関番号：23803
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2013～2015
課題番号：25340100
研究課題名（和文）黄砂の簡易トレーサーとしてのリチウム同位体の有効性評価

研究課題名（英文）Evaluation of effectiveness of lithium isotopes in aersols as a simple tracer of kosa particles

研究代表者
坂田　昌弘（Sakata, Masahiro）

静岡県立大学・融合科学研究科（研究院）・教授

研究者番号：20371354

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,700,000円

研究成果の概要（和文）：アジア内陸の黄砂の発生源や輸送経路を解明するためには、発生源に特有な化学トレーサーを利用する方法が有効である。本研究では、自然界で同位体比が大きく変動するLi同位体に着目し、黄砂の輸送量が増大する春季に、九州西部で捕集したエアロゾル試料中のLi濃度とδ7Liの日間変動を測定した結果、1%HNO3で試料から溶出したLiのδ7Liは、その溶出率の増加と共に上昇することを見出した。このことから、1%HNO3可溶性Liのδ7Liは黄砂発生地域における土壌特性の違いを反映している可能性が示唆される。δ7Liは通常の四重極型ICP-MSで容易に測定可能であることから、黄砂の簡易トレーサーとして期待できる。

研究成果の概要（英文）：Chemical tracers are useful to clarify the sources of kosa particles in the Asian continent and their transportation routes. In this study, focusing on lithium isotopes, which are fractionated easily in nature, daily variations in Li concentration and δ7Li were measured for aerosol samples collected in western Kyushu in spring, when amount of kosa particles transported increase. It was found that δ7Li values of 1% HNO3 soluble Li in the samples increase with increasing in leachability of Li (=1% HNO3 soluble Li concentration/total Li concentration). This suggests a possibility that δ7Li values of 1% HNO3 soluble Li reflect differences in soil properties in regions occurring kosa. Hence, δ7Li is resonable to expect as a simple tracer of kosa, because it can be easily measured by quadrupole ICP-MS, which is currently widely used as a tool for trace element analysis.

研究分野：環境化学

キーワード：黄砂　トレーサー　リチウム同位体　ストロンチウム同位体　大気汚染　越境輸送

１．研究開始当初の背景

アジア内陸部に位置する中国北西部から北部およびモンゴルに広がる乾燥・半乾燥地域は、世界有数の風送ダスト発生地域である[1)]。これらの地域では、春先から夏にかけて多く発生するダストストームによって大量の表土粒子が上空に舞い上がり、その後偏西風の流れに乗って長距離輸送される。この風送ダストを日本では黄砂と呼んでいる。黄砂が関わる環境問題として、黄砂粒子が太陽光を反射・吸収することにより、地球上の放射収支に影響を及ぼすことが挙げられる。また、黄砂粒子が、中国東部の沿岸地域を中心に大量に排出される大気汚染物質の運搬役として機能し、風下側の環境を汚染する、いわゆる越境汚染の問題が大きな社会問題となっている。

黄砂による環境影響を評価する上で、黄砂の発生源や輸送経路を明らかにすることは有益である。そのためには、発生源に特有な化学物質や安定同位体をトレーサーとして利用する方法が有効である。これまでに有力な黄砂トレーサーとして、Sr・Nd 同位体が利用されてきた[2-4)]。しかし、Sr・Nd 同位体の分析には、TIMS やマルチコレクター型 ICP-MS のような特殊で高価な分析装置や高度な分析技術を必要とするため、それらの分析をルーチン化し、黄砂研究やその調査における簡便なトレーサーとして利用することは困難である。

２．研究の目的

リチウム同位体（^{6}Li=92.5%、^{7}Li=7.5%）は、それらの相対質量差が約 16%と大きいために自然界で大きな同位体分別が起こり、Li 同位体比（δ^{7}Li）には約 60‰にも達する変動が認められる[5)]。このため、δ^{7}Li は操作が簡便で、微量元素分析用として一般に普及している四重極型 ICP-MS でも十分な精度で測定することが期待できる。Li は生物の必須元素ではないため、石炭などの化石燃料燃焼やバイオマス燃焼の影響を受け難い。また、Li を高濃度で含有する工業製品は少なく、かつ産業界での利用も低いため、人為発生源から大気に排出される量は小さいと予想される。さらに、海水中の Li 濃度は 0.18 ppm と比較的低いため、エアロゾルへの海塩粒子の混入の影響も小さいと考えられる。これらのことから、エアロゾル中の Li の発生源として土壌粒子の寄与が相対的に大きくなり、土壌の起源物質や生成環境などの違いによって δ^{7}Li が変動する可能性がある。

そこで本研究では、黄砂の輸送量が増大する春季（2012 年 3 月）に長崎県平戸市で 24 時間捕集されたエアロゾル試料を対象にして、Li 濃度と δ^{7}Li の日間変動を調べた。また、従来黄砂トレーサーとして利用されてきた試料の Ca 濃度と Sr 同位体比（^{87}Sr/^{86}Sr）の変動も調べた。これらの結果を基に、黄砂粒子に見出された Li 濃度と δ^{7}Li の日間変動の要因を解析するとともに、δ^{7}Li を利用した黄砂の簡易トレーサーの可能性について考察した。

３．研究の方法

エアロゾル試料は、長崎県平戸市において 2012 年 3 月 7～20 日に、ハイボリュームエアサンプラー（流速 800 L min^{-1}）を用いて石英繊維ろ紙上に 24 時間捕集された。まず、口径 47 mm のベルトポンチを用いて分析用ろ紙試料 6 枚を切り取り、1%HNO_3 25 ml に浸漬して 30 分間超音波照射した。この処理で溶出した Li、Ca、Sr、Al、Fe を ICP-AES（Varian, 730-ES）で測定することにより、エアロゾル中の 1%HNO_3 可溶性元素濃度を求めた。ただし、Li、Ca、Sr については、エアロゾルの輸送過程で混入した海塩の寄与が無視できないため、水溶性 Na の全量を海塩起源と仮定し、平均海水組成を用いて非海塩性濃度を算出した。

次に、ろ紙試料の残渣を HF–HNO_3–$HClO_4$ で加熱分解後、上記元素を ICP-AES で測定することにより、HF 可溶性元素濃度を求めた。1%HNO_3 可溶性および HF 可溶性元素濃度は、エアロゾル中にそれぞれ炭酸塩や硫酸塩などの二次鉱物（非ケイ酸塩鉱物）、およびケイ酸塩鉱物の形態で存在する元素濃度とみなすことができる。

一方 δ^{7}Li は、1%HNO_3 可溶性および HF 可溶性 Li の両方について、Li を陽イオン交換樹脂（BioRad AG®50W-X12）で Na や他の陽イオンから分に離した後、四重極型 ICP-MS（Varian, 820-MS）で測定した（測定精度 1σ: ~2‰）。また、^{87}Sr/^{86}Sr は、さらに Sr 分離用の専用樹脂（Sr resin）を用いて Sr を他の 2 価陽イオンから分離した後、学習院大学に設置されているマルチコレクター型 ICP-MS（Nu Plasma）で測定した（測定精度 2σ: ~0.07‰）。Li および Sr 同位体比の標準試料には、それぞれ NIST の LSVEC（^{6}Li/^{7}Li=0.08215）および SRM987（^{87}Sr/^{86}Sr=0.71025）を用いた。1%HNO_3 可溶性 Li と Sr については、前述した濃度の場合と同様に、海塩の混入がそれらの同位体比に及ぼす影響が無視できないため、水溶性 Na の全量を海塩起源と仮定し、それらの海水の同位体比（31‰）[6)] および平均海水組成を用いて、非海塩性 Li と Sr の同位体比を算出した。

４．研究成果

大気エアロゾル試料の Ca/Al 濃度比は、0.504–0.766（平均 0.64±0.07）の範囲内にあった。これは、日本の平均地殻の濃度比 0.19[7)] と比べて非常に大きかった。また、ケイ酸塩鉱物の形態で存在する HF 可溶性 Sr の ^{87}Sr/^{86}Sr（平均 0.7121±0.0005）は、アジア内陸部の乾燥地域における土壌の値（0.71–0.73）[8,9)] に類似していたが、日本の火山岩の値（0.703–0.707）[10)] とは明確に異なった。さらに、エアロゾル捕集時における後方流跡線解析の結果によれば、捕集期間内に平

戸に到達する流跡線は全てアジア大陸を経由していた。これらの結果から、本研究のエアロゾルがアジア内陸部を起源とする黄砂粒子を主体としていることが明らかである。

大気中の Li 濃度の日間変動を Fig. 1 に示す。1%HNO_3 可溶性 Li 濃度と総 Li 濃度（= 1%HNO_3 可溶性 Li 濃度+HF 可溶性 Li 濃度）には大きな日間変動が観測された。また、総 Li 濃度に対する 1%HNO_3 可溶性 Li 濃度の割合（Li 溶出率）も 9–41%の範囲内（平均 24%）で変動したことから、Li の存在形態も日間で大きく変動していることがわかった。1%HNO_3 可溶性 Li は、Ca（R^2=0.49, P<0.01）や Sr（R^2=0.79, P<0.01）との濃度間に正の相関関係が存在していることから、1%HNO_3 可溶性 Li は主に炭酸カルシウムやセッコウに付随して存在していると考えられる。それに対して、HF 可溶性 Li は、ケイ酸塩鉱物の主要元素である Al（R^2=0.92, P<0.001）や Fe（R^2=0.95, P<0.001）との濃度間に高い正の相関が認められたことから、当初の予想通り、そのような鉱物の形態で存在していることが強く支持される。

次に、平戸市で 24 時間捕集されたエアロゾル試料における Li 溶出率と δ^7Li_{HNO3} との関係を、松浦市での 2 週間捕集試料のデータと共に Fig. 2 に示す。平戸市での 24 時間捕集試料における Li 溶出率は、9~41%（平均 24%）の範囲内で変動した。一方、松浦市での 2 週間捕集試料における Li 溶出率は、36~57%（平均 49%）と比較的大きかった。Fig. 2 から明らかなように、δ^7Li_{HNO3} は Li 溶出率の増加とともに上昇する傾向を示したが、これに松浦市のデータを加えると両者の関係はより明確となった（R^2=0.47, P=0.0016）。Li 溶出率が高いことは、エアロゾル中に析出塩（炭酸塩や硫酸塩など）の形態で存在する Li が多く含まれていることを意味する。この Li の起源は、大気の乾燥化により地表付近に上昇してきた地下水である。一方、そのような Li の δ^7Li（δ^7Li_{HNO3}）が高いことは、地下水中に ^{7}Li が濃縮していることを示唆している。このことは、岩石の風化過程で ^{7}Li が優先的に地下水中に溶出すること [11,12] で説明可能である。

以上述べた黄砂発生地域の表層土壌における ^{7}Li の濃縮の概念図を Fig. 3 に示す。本研究で観測されたエアロゾルの Li 溶出率と δ^7Li_{HNO3} との関係は、岩石風化や大気の乾燥化の度合いを反映していると考えられる。すなわち、岩石風化や大気の乾燥化を強く受けた地域を発生源とする黄砂粒子は、Li 溶出率と δ^7Li_{HNO3} が共に増加することが予想される。このことが事実であれば、δ^7Li_{HNO3} は黄砂発生地域の特性を反映していることになり、黄砂の簡易トレーサーとして利用できる可能性がある。この仮説を実証し、黄砂トレーサーとしての有効性を確認するには、今後アジア内陸部の表層土壌について Li 溶出率と δ^7Li_{HNO3} の関係を調べ、両者の値に上記の地域特性が認められるのかどうかを明らかにする必要がある。

参考文献

1) 矢吹貞代他, エアロゾル研究 **17**, 259–266 (2002)
2) Bory, A. J. et al., *Earth Planet Sci. Lett.* **196**, 123–134 (2002)
3) Kanayama, S. et al., *J. Arid Land Studies* **11**, 291–300 (2002)
4) Kanayama, S. et al., *J. Meteorol. Soc. Japan* **83A**, 107–120 (2005)
5) Tomascak, P. B., *Rev. Miner. Geochem.* **55**, 153 – 195 (2004)
6) Choi, M. S. et al., *Microchem. J.* **95**, 274–278 (2010)
7) Togashi, S. et al., *Arc. Geochem. Geophys. Gosyst.* 1: 2000GC000083
8) Nakano et al., *Atmos. Environ.* **38**, 3061 – 3076 (2004)
9) Miyamoto, T. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1471–1484 (2010)
10) 倉沢一, 地学雑誌 **95**, 254–276 (1986)
11) Pistiner, J. S. and Henderson, G. M., *Earth Planet Sci. Lett.* **214**, 327–339 (2003)
12) 西尾嘉朗, 日本水文科学会誌 **43**, 119–135 (2013)

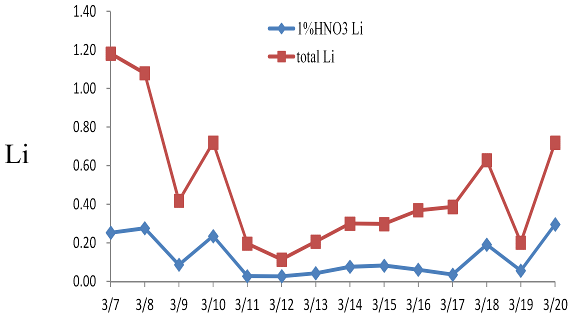

Fig. 1 Daily changes in atmospheric concentrations (ng m^{-3}) of 1% HNO_3 soluble and HF soluble Li in aerosols.

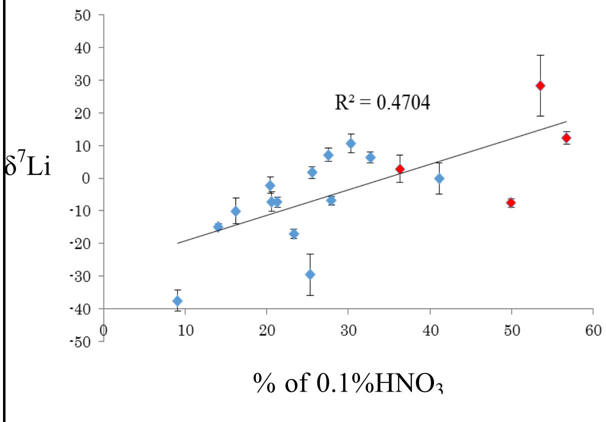

Fig. 2 Relationship between percentage of 0.1% HNO_3 soluble Li and its δ^7Li in aerosols.

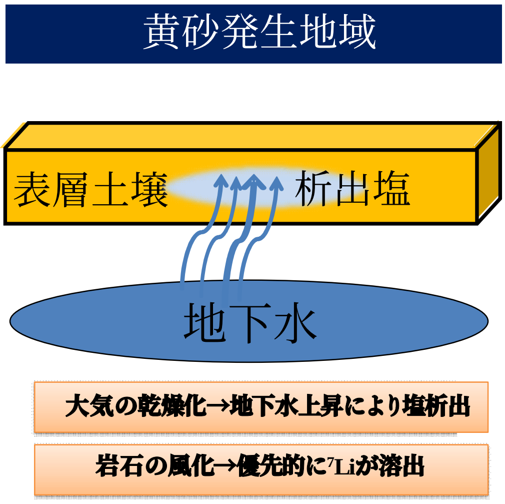

Fig. 3 Conceptual diagram of enrichment of ^{7}Li in surface soil in areas occurring *kosa*.

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計　0 件）

〔学会発表〕（計　2 件）
1) 黄海，坂田昌弘，光延聖，丸本幸治：黄砂の簡易トレーサーとしてのリチウム同位体の有効性評価．第 24 回環境化学討論会，札幌コンベンションセンター，2015 年 6 月 24 日.
2) 坂田昌弘，黄海，光延聖，丸本幸治，大野剛：黄砂粒子に見出されたリチウム同位体比の変動―黄砂の簡易トレーサーの可能性―．第 25 回環境化学討論会，朱鷺メッセ（新潟市），2015 年 6 月 24 日.

〔図書〕（計　0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計　0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計　0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

６．研究組織
(1)研究代表者
坂田昌弘（Masahiro Sakata）
静岡県立大学食品栄養科学部　教授
研究者番号：20371354

(2)研究分担者
（　　　）

研究者番号：

(3)連携研究者
丸本幸治（Kohji Marumoto）
国立水俣病総合研究センター　主任研究員
研究者番号：90371369

(4)研究協力者
（　　　）