

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05716

研究課題名(和文) 降水中の硫酸の硫黄・酸素同位体比から見る中国地方への中国からの越境汚染

研究課題名(英文) Cross-border pollution from China to Chugoku district estimated by sulfur and oxygen isotopic ratios of rain sulfate

研究代表者

千葉 仁 (Chiba, Hitoshi)

岡山大学・自然科学研究科・特命教授

研究者番号：30144736

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：日本海側から瀬戸内海側まで鳥取県から岡山県の南北ほぼ直線上の5地点で四年間に渡り月毎の降水を採取した。主要化学組成、硫酸イオンの硫黄・酸素同位体比を測定した。非海塩性硫酸の硫黄同位体比は冬期に高く夏期に低くなる日本の他地域で観測されているのと同様の季節変動を示した。本研究で初めて測定された酸素同位体比は春期に高く秋期に低くなる硫黄同位体比とは異なる季節変動を示した。硫黄同位体比と酸素同位体比の季節変動を合わせて考察したところ、これまで考慮されていなかった主に春期に日本列島に飛来する黄砂を降水硫酸の起源物質の一つとして考えなくてはいけないことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

降水硫酸の酸素同位体比を初めて測定した。結果は硫黄同位体比と異なる春期に高く秋期に低い季節変動を示した。硫黄同位体比の冬期に高く夏期に低い季節変動と合わせて考察することにより、降水中の硫酸イオンには、これまで硫黄同位体比のみを用いた研究では考慮されていなかった黄砂が降水硫酸の重要な起源物質の一つであることが明らかになった。本研究の成果は、降水硫酸の起源物質の研究のみならず、浮遊粒子状物質(PM2.5やSPM)の水溶性物質に含まれている硫酸イオンの起源推定にも酸素同位体比が重要な指標となることを示している。

研究成果の概要(英文)：Monthly precipitations are collected for 4 years at 5 sampling stations which are located north-south from Tottori Prefecture at The Sea of Japan side to Okayama Prefecture at The Seto Inland Sea side. Their major chemistry and sulfur and oxygen isotopic composition of sulfate ion are analyzed. Seasonal variation of sulfur isotopic ratio of non-seasalt sulfate is high at winter season and low at summer season and is the same as the results obtained in other area in Japan. Seasonal variation of oxygen isotope ratio of non-seasalt sulfate, which is first analyzed in this study, is high at spring season and low in autumn season and is clearly different from the seasonal variation of sulfur isotope ratio. These two different seasonal variations indicate that yellow sand carried to Japan mainly at spring season is one of the source material of rain sulfate, which is not considered as a source material of rain sulfate before this study.

研究分野：無機地球科学

キーワード：降水硫酸 越境汚染 硫黄同位体比 酸素同位体比

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

日本における降水硫酸の起源について同位体比を用いた研究は、1980年代末からの長岡における大泉らの研究(例えば、大泉ほか、1994)、1990年代に始まる山形大学のグループによる研究(例えば、柳澤ほか、1994)があげられる。これらの研究においては、硫酸の硫黄同位体比のみを測定し、その起源を海塩粒子、中国大陸の石炭燃焼起源の硫酸化物の越境汚染、日本国内の石炭燃焼起源ほかの硫酸化物に分けて説明するものであった。研究代表者は、降水硫酸の起源の推定には別のパラメーター(酸素同位体比)を導入することにより、見方を変える必要があると考えた。

### 2. 研究の目的

中国大陸の石炭燃焼によって発生する硫酸化物による越境汚染が中国地方にどのように及んでいるかを降水硫酸の硫黄と酸素同位体比を組み合わせてみることに、季節変動、経年変動、地域差について明らかにすることを目的とした。合わせて、硫黄と酸素という二つの元素の同位体比を用いることにより、降水硫酸の起源として、これまで硫黄同位体比のみを用いた研究から推定されていた三つのソース(海塩、中国大陸の石炭燃焼起源の硫酸化物、日本国内の石油燃焼などを起源とする硫酸化物)以外のソースの存在を探ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 降水の採取地点および採取方法

降水の採取地点として、日本海側から瀬戸内海側にほぼ直線上に位置する5地点(鳥取県湯梨浜町、鳥取県三朝町、岡山県鏡野町、岡山県津山市、岡山県岡山市)を選んだ。公立の教育機関の校舎屋上や校庭にポリロートを付けた20Lのポリタンクを設置した。一月毎にタンクに貯まっている降水の回収を行い、採集できた降水の量を計測して雨量に換算した。計算された雨量は、採取地点に近い気象庁のアメダス・データと比較してチェックを行った。降水試料は、0.5 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過した後、分析に供した。

#### (2) 分析項目および方法

##### ① 主要化学組成

総合地球環境学研究所の共通機器のイオンクロマトグラフを利用して分析し直した。分析結果を用いて、降水硫酸に対する海塩粒子の寄与率を推定した。

##### ② 微量元素組成

総合地球環境学研究所の共通機器のICP-MSを利用して分析を行った。

##### ③ 水の水素同位体比と酸素同位体比

総合地球環境学研究所の共通機器のCRD同位体アナライザーを利用して分析を行った。

##### ④ 硫酸イオンの硫黄同位体比

降水試料を40倍程度まで蒸発・濃縮した後、塩化バリウム溶液を加えて硫酸バリウムとして硫酸イオンを固定した。回収した硫酸バリウムに10倍量(重量)の五酸化バナジウムを混合して、岡山大学あるいは総合地球環境学研究所のEA-IRMSにより硫黄同位体比を分析した。海塩粒子寄与率と海水硫酸の硫黄同位体比を用いて、非海塩性硫酸の硫黄同位体比を推定した。

##### ⑤ 硫酸イオンの酸素同位体比

硫黄同位体比測定用試料として作成した硫酸バリウムから共沈している硝酸イオンを除くために、キレート剤で硫酸バリウムをいったん溶解した後、再度、硫酸バリウムとして沈殿させることにより、試料の精製を行った。精製した硫酸バリウムを岡山大学あるいは総合地球環境学研

究所の TC/EA-IRMS により酸素同位体比を分析した。海塩粒子寄与率と海水硫酸の酸素同位体比を用いて、非海塩性硫酸の酸素同位体比を推定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 降水中の非海塩性硫酸の硫黄同位体比の時系列変化

降水中の非海塩性硫酸の硫黄同位体比の時系列変化を図 1 に示す。冬期に高い同位体比を示し、

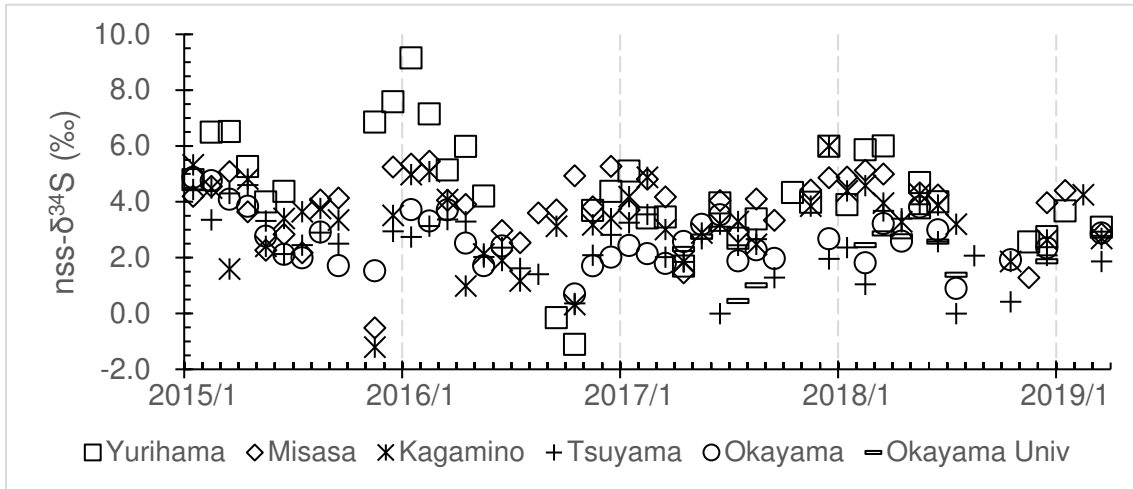


図 1 降水中の非海塩性硫酸の酸素同位体比の時系列変化

夏期に低い同位体比を示すという明瞭な季節変化を示す。地域別にみると、日本海に近い湯梨浜の試料が最も高い硫黄同位体比を示し、次いで、山間部の三朝と鏡野、そして津山と岡山が最も低い値を示した。これは、中国大陸の石炭燃焼起源の硫酸化物の越境汚染が日本海側でもっとも影響が大きく、瀬戸内海側で影響が小さくなることを示す。東北地方でみられる東西方向の地域差が、本研究は中国地方の南北方向で見られた。また、日本海側の湯梨浜において、硫黄同位体比が緩やかに減少しているようにも見て取れ、中国大陸からの越境汚染の寄与が緩やかに減少していることを示唆するのかもしれない。

##### (2) 降水中の非海塩性硫酸の酸素同位体比の時系列変化

降水中の非海塩性硫酸の酸素同位体比の時系列変化を図 2 に示す。硫黄同位体比と異なり、春

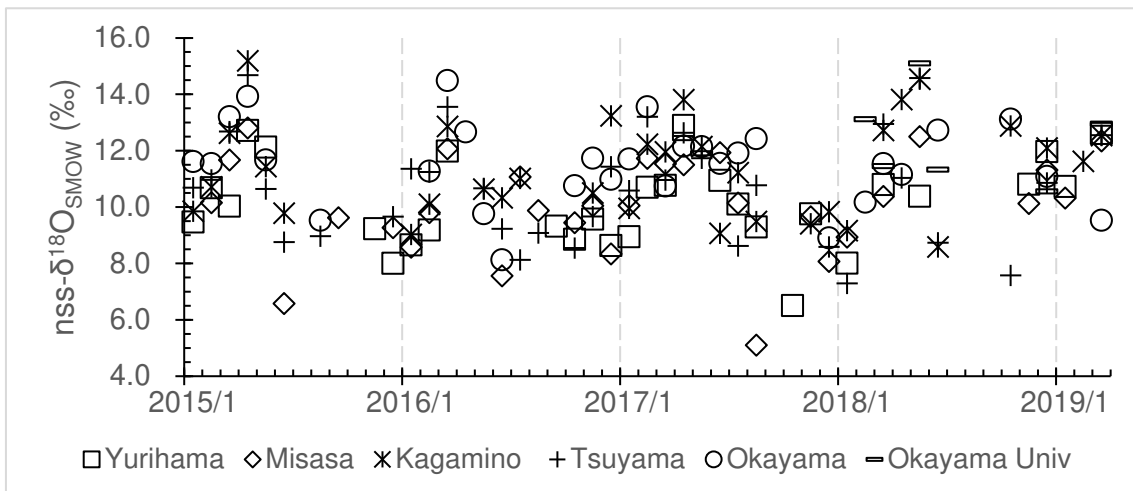


図 2 降水中の非海塩性硫酸の酸素同位体比の時系列変化

期に高い酸素同位体比を示し、秋期に低い同位体比を示すという明瞭な季節変化を示す。地域的には、瀬戸内海側で高い酸素同位体比を日本海側で低い同位体比と硫黄同位体比と異なる傾向

を示す。これは、低い酸素同位体比を持つ化石燃料燃焼起源の硫黄酸化物の影響と考えられる。酸素同位体比には経年変化は認められない。

### (3) 降水中の非海塩性硫酸の酸素同位体比と硫黄同位体比を用いたソースの推定

図3に降水中の非海塩性硫酸の酸素同位体比と硫黄同位体比の関係を示す。図3

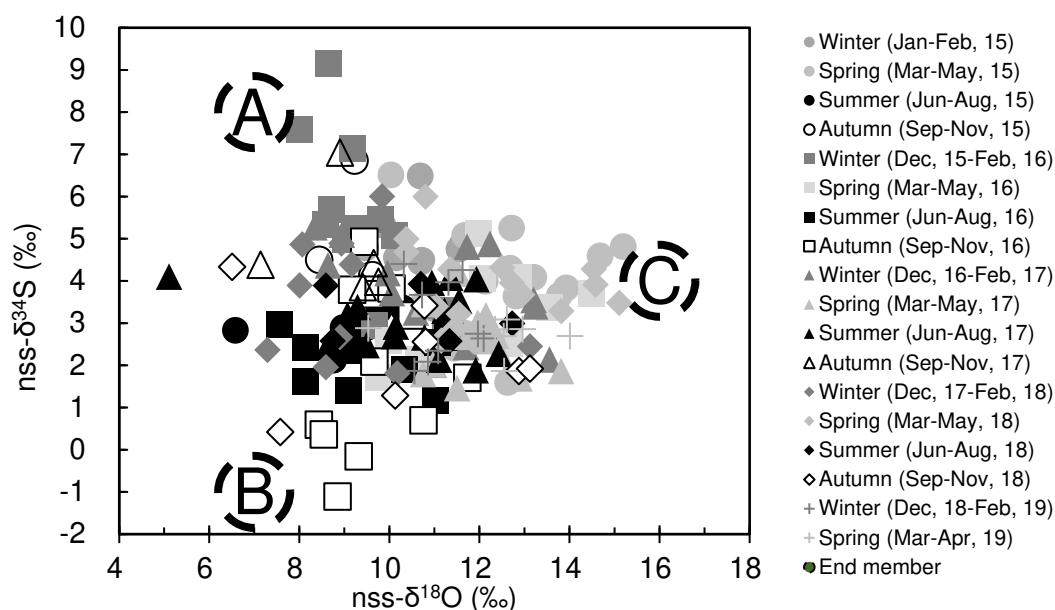


図3 非海塩性硫酸の酸素同位体比と硫黄同位体比の関係（季節別）

においてシンボルの色は季節毎に変えてある。A, B, Cは、非海塩性降水硫酸の同位体比を説明するために仮定した端成分を示す。試料はA, B, Cで構成される三角形の中にほぼ含まれ、この三つの成分の混合により同位体比が決まっているように見える。Aに近い領域には冬期の試料が多く分布し、夏期から秋期の試料は三角形中心部からBに近い領域に多くが分布する。従来の硫黄同位体比のみを用いた降水硫酸の起源についての研究に基づいて考えると、端成分Aは中国大陸における石炭燃焼を起源とする硫黄酸化物を表し、端成分Bは日本国内の石油燃焼成分などを起源とする硫黄酸化物を表していると考えられる。端成分AとBの酸素同位体比は同一であり、石炭燃焼と石油燃焼において生じる硫黄酸化物は同等の酸素同位体分別を経験していると考えられる。端成分Cに近い領域には春期の試料が多く分布する。硫酸イオンと水との間の酸素同位体交換反応は極めて遅い (Chiba and Sakai, 1985) ので、この端成分を端成分AとBの混合物から作ることは出来ない。したがって、端成分Cは端成分AやBとは独立な成分であり、季節的に黄砂に由来する成分と推定される。

### (4) 国内外における位置づけとインパクト

本研究では降水硫酸の起源の推定のために硫黄同位体比に加えて酸素同位体比を利用した。この試みは降水硫酸の起源、越境汚染の研究において世界的に見ても初めて行われたものである。酸素同位体比を導入したことで、降水硫酸の起源として硫黄同位体比のみを用いて仮定されていた成分（海塩、中国大陸における石炭燃焼起源の硫黄酸化物、日本国内における石油燃焼起源などの硫黄酸化物）に加えて、春期の黄砂成分の寄与が明らかになった。降水硫酸の起源に黄砂が関与していることは全く新しい知見であり、降水硫酸の起源に関する研究に新たな視点をもたらした。

### (5) 今後の展望

近年問題となっている浮遊粒子状物質（PM2.5やSPM）の研究においても、これらの物質の水

溶性成分中の硫酸イオンの起源推定に硫黄同位体比を用いる研究が行われている。これらの研究においても、硫黄同位体比に加えて酸素同位体比を用いることは、硫酸イオンの起源の推定に新たな知見を与えてくることになると思われ、浮遊性粒子状物質の研究でも本研究の方向の採用が望まれる。学会発表などの結果、降水硫酸と浮遊粒子状物質の研究者から硫酸の酸素同位体比測定への助言の要請が研究代表者に既になされており、本研究の手法が広がっていくことが期待される。

<引用文献>

大泉ほか (1994) 日本化学会誌, 1994 巻, 822-827

柳澤ほか (1994) 分析化学, 43 巻, 947-952

Chiba and Sakai (1985) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 巻, 993-1000

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Konishi Ayumi, Fujiike Tatsuya, Okano Osamu, Chiba Hitoshi, Ueda Akira   | 4. 巻<br>11                    |
| 2. 論文標題<br>Geochemical and isotopic imprints of groundwater evolution in mountainous areas of Maniwa City, Okayama Prefecture, Japan | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Groundwater for Sustainable Development  | 6. 最初と最後の頁<br>100412 ~ 100412 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.gsd.2020.100412   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>千葉 仁、藤池 竜也、山本 翼                             |
| 2. 発表標題<br>鳥取・岡山の降水硫酸と岡山市の浮遊粒子状物質中の水溶性硫酸イオンの 硫黄・酸素同位体比 |
| 3. 学会等名<br>日本地球惑星科学連合2020年大会                           |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>千葉仁、藤池竜也、毛恵星、三上莉奈                  |
| 2. 発表標題<br>中国地方の降水硫酸および中国沙漠砂中の硫酸イオンの硫黄・酸素同位体比 |
| 3. 学会等名<br>日本地球惑星科学連合2018年大会                  |
| 4. 発表年<br>2018年                               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>藤池竜也、毛恵星、千葉 仁                                |
| 2. 発表標題<br>硫黄同位体比と酸素同位体比を用いた中国地方の降水中の硫酸イオンの起源の推定 - 予察 - |
| 3. 学会等名<br>日本地球惑星科学連合2017年会（招待講演）                       |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>藤池竜也, 毛恵星, 千葉 仁                       |
| 2. 発表標題<br>硫黄同位体比と酸素同位体比を用いた中国地方の降水中の硫酸イオンの起源の推定 |
| 3. 学会等名<br>日本地球化学会第64会年会                         |
| 4. 発表年<br>2017年                                  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|