

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 11 日現在

機関番号：23803

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 年度～2011 年度

課題番号：21510018

研究課題名（和文）ホウ素同位体比に基づく中国大陸からの石炭燃焼由来微量元素の越境汚染評価

研究課題名（英文）Evaluation of trans-boundary atmospheric pollution by trace elements from coal burning in China continent based on boron isotope ratio

研究代表者

坂田 昌弘（SAKATA MASAHIRO）

静岡県立大学・環境科学研究所・教授

研究者番号：20371354

研究成果の概要（和文）：本研究では、まず石炭燃焼由来微量元素の簡便なトレーサーとして、ホウ素同位体比（ $\delta^{11}\text{B}$ ）の有効性を明らかにした。次に、2004 年 4 月から 2006 年 3 月に日本海側地点で採取された大気エアロゾルの微量元素（14 元素）濃度と  $\delta^{11}\text{B}$  を測定した結果、As、B、Cd、Hg、Pb、Sb、Zn 濃度はいずれも夏季に低下し、冬季に上昇する季節変化を示した。また、冬季の  $\delta^{11}\text{B}$  は、中国大陸の北緯 30 度以北の石炭に特有な大きな負の値であった。したがって、それらの微量元素は、冬季に中国北部での石炭燃焼に起因する越境汚染の影響を強く受けた結果、大気中濃度が増大したと判断される。

研究成果の概要（英文）：In this study, first we elucidated the effectiveness of boron isotope ratio ( $\delta^{11}\text{B}$ ) as a simple tracer of trace elements emitted from coal burning in the China continent. Next, we measured trace element (14 elements) concentrations and  $\delta^{11}\text{B}$  in atmospheric aerosols collected from April 2004 to March 2006 at a site on the Japan Sea coast. The results showed that the concentrations of As, B, Cd, Hg, Pb, Sb and Zn in the aerosols decrease during summer and increase during winter. The  $\delta^{11}\text{B}$  during winter displayed large negative values, which are likely characteristic of coals in northern China (>30°N). This strongly suggests that the concentrations of those trace elements enhanced during winter owing to the trans-boundary atmospheric pollution by coal burning in northern China.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：新複合領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：ホウ素同位体比、石炭燃焼、微量元素、中国大陸、越境汚染、長距離輸送、イオウ同位体比、トレーサー

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 中国大陸の東端に位置するわが国では、近年における東アジア諸国の目覚ましい発展に伴って排出される大気汚染物質の越境輸送による影響が懸念されている。中国の一次エネルギー消費に占める石炭の割合は、2007 年には約 70% となっており、その消費量は急激に増大している。中国では石炭燃焼施設の

環境対策が不十分であることから、石炭中に含まれる有害微量元素（水銀、ヒ素、鉛等）が石炭燃焼に伴って大量に大気中に排出されていると考えられる。中国大陸からわが国に輸送される石炭燃焼由来の微量元素による環境への影響を評価するためには、その寄与率や輸送経路を明らかにする必要がある。

(2) これまでに降水中の非海塩性硫酸（nss-

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)については、イオウ同位体比(δ<sup>34</sup>S)の測定値を基に中国大陸からの越境輸送の寄与率が推定された。しかし、δ<sup>34</sup>Sを石炭燃焼起源物質のトレーサーとして全国規模での影響評価に利用するためには、その測定に特殊な分析装置を使用し、ルーチン化が容易でないことが問題となる。したがって、上記の目的を達成するためには、石炭燃焼が主要起源であることが明確であり、かつ普及した装置で簡便に分析が可能なトレーサーが必要になる。

(3) ホウ素は質量数が10と11の2つの安定同位体を有し、その存在比率はおよそ1:4である。両者の相対質量差が約10%と大きいため、自然界において比較的容易に同位体分別が起こり、ホウ素同位体比(δ<sup>11</sup>B)には最大約100%に達する変動が認められる。大気中のホウ素は、人為起源として石炭やバイオマス等の燃焼、自然起源として海洋がある。石炭中には比較的多量(数~数千mg kg<sup>-1</sup>)のホウ素が含まれており、そのδ<sup>11</sup>Bは負の値(-70~-1‰)を持つことが報告されている。一方、海水中のホウ素濃度はほぼ一定の4.5 mg L<sup>-1</sup>であり、δ<sup>11</sup>Bもほぼ一定の+39.5‰で石炭の値とは大きく異なる。δ<sup>11</sup>Bの測定には操作が簡便で、微量元素分析用として普及している四重極型ICP質量分析装置(Q-ICP-MS)が使用可能である。

(4) これまでの研究代表者らの研究により、日本海側に位置する地点では中国大陸からの風向が卓越する冬季から春季において、ホウ素を含む多くの微量元素の湿性沈着フラックスが顕著に増加することが観測されている。また、日本海側地点における降水のδ<sup>11</sup>Bは、海水の値(+39.5‰)を上限とし、冬季または春季に大きく低下する季節変化を示すことが明らかとなっている。このことから、それらの季節の降水には、石炭燃焼由来の低いδ<sup>11</sup>Bを有するホウ素が多量に混入していることが示唆される。

## 2. 研究の目的

- (1) 大気エアロゾルについて、δ<sup>34</sup>Sとδ<sup>11</sup>Bの関係を基に石炭燃焼由来微量元素の簡便なトレーサーとして、δ<sup>11</sup>Bの有効性を評価する。
- (2) δ<sup>11</sup>Bをトレーサーにして、中国大陸からの石炭燃焼由来微量元素による越境汚染の実態を評価する。

## 3. 研究の方法

- (1) 中国炭は、北緯30°を境界にして北部では淡水環境、南部では海水環境で形成されたと考えられており、このことを反映して、北

部の石炭は相対的に高いδ<sup>34</sup>Sであることが報告されている。このことが事実であれば、北部の石炭は海水(δ<sup>11</sup>B=+39.5‰)の影響を受けないため、δ<sup>11</sup>Bは相対的に低い値を示すことが予想される。本研究では、まず石炭燃焼で生成する石炭灰のδ<sup>34</sup>Sとδ<sup>11</sup>Bを測定することにより、両者に一定の関係(負の相関関係)が成立しているのかどうかを調べる。

(2) 次に、中国大陸からの越境汚染の影響を強く受ける日本海側の2地点(長崎県松浦市と石川県中能登町; 図1)で採取された大気エアロゾルのδ<sup>34</sup>Sとδ<sup>11</sup>Bを測定することにより、両者に石炭灰と同様な関係が成立しているのかどうかを調べる。そして、この結果を基に、石炭燃焼由来微量元素のトレーサーとしてδ<sup>11</sup>Bの有効性を評価する。

(3) 2004年4月から2006年3月に長崎県松浦市で毎月採取された大気エアロゾル試料を対象にして、試料中の元素濃度(Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn)とδ<sup>11</sup>Bの測定値を基に、中国大陸からの石炭燃焼由来微量元素による越境汚染の実態を評価する。

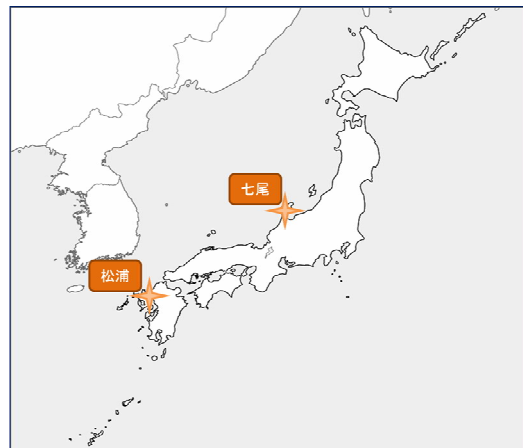


図1 試料採取地点

## 4. 研究成果

- (1) 石炭灰の水溶性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-SとBの濃度間には弱い正の相関(r<sup>2</sup>=0.31, p<0.001)があり、B濃度はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S濃度とともに増加することがわかった。一方、δ<sup>34</sup>Sとδ<sup>11</sup>Bとの間には弱い負の相関(r<sup>2</sup>=0.24, p<0.01)があり、δ<sup>34</sup>Sが増加するとδ<sup>11</sup>Bは低下した(図2)。また、δ<sup>11</sup>Bはほぼ全ての試料が石炭に特有な負の値であった。上述したδ<sup>34</sup>Sとδ<sup>11</sup>Bの関係は、石炭の形成環境が海水か淡水かの違いから予想される関係(すなわち負の相関関係)と矛盾するものではなかった。このことは、石炭の形成環境の違いがδ<sup>34</sup>Sとδ<sup>11</sup>Bを規定する重要な因子であることを示唆している。

- (2) 松浦および中能登地点共に、夏季に大気

エアロゾル中の  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  濃度は増加し、 $\delta^{34}\text{S}$  は低下する傾向を示した(図3)。また、後方流跡線解析により、両地点は夏季に海洋由来のエアマスの影響を受けていることがわかった。夏季には海水中の植物プランクトンが活発に活動し、硫化ジメチル(DMS)が大量

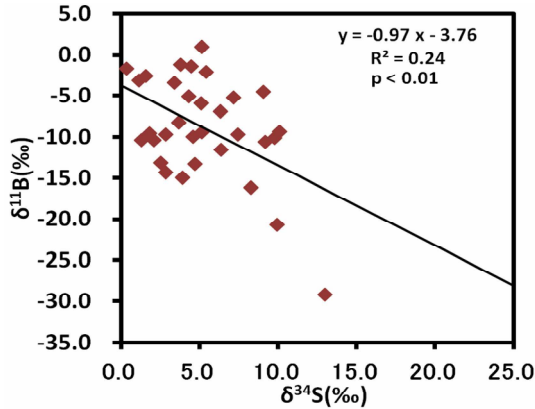


図2 石炭灰の  $\delta^{34}\text{S}$  と  $\delta^{11}\text{B}$  の関係

に大気中に放出されることから、夏季には植物プランクトン由来の DMS の影響を受け大気中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は増加し、 $\delta^{34}\text{S}$  は低下したと考えられる。これに対して、夏季に大気中の

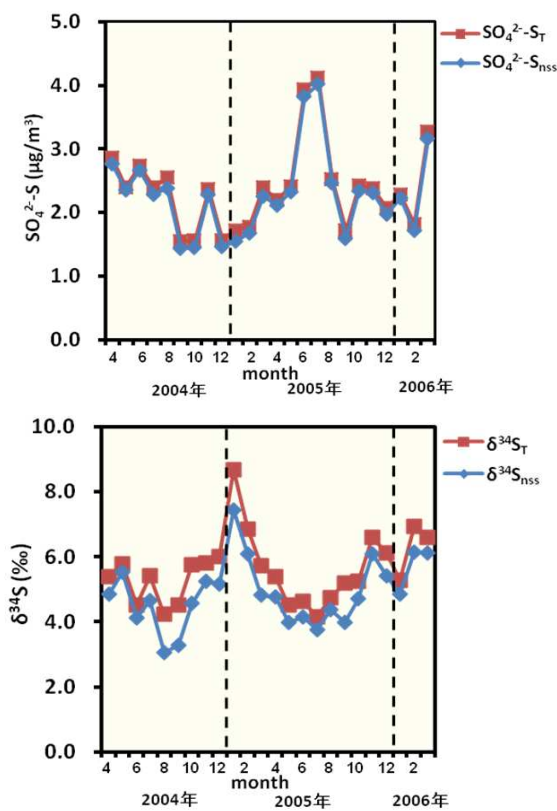


図3 松浦地点における大気エアロゾル中の  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  濃度および  $\delta^{34}\text{S}$  の季節変化 ( $\text{S}_T$ : 全  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ;  $\text{S}_{\text{nss}}$ : 非海塩性  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ )

B 濃度は低下し、 $\delta^{11}\text{B}$  は増加した(図4)。上述したように、夏季には海洋の影響を受けていることから、主として  $\delta^{11}\text{B}$  の高い海塩由来の  $\delta^{34}\text{S}$  は夏季よりも高い値を示し、逆に  $\delta^{11}\text{B}$  は夏季よりも低い値となった(図3と4)。緯  $30^\circ$  以北を經由したものがほぼ 100% であ、両地点における冬季の流跡線は、中国大陸の北緯  $30^\circ$  以北を經由したものがほぼ 100% であった。さらに、各発生源(火山、生物活動、石炭・石油・バイオマス燃焼等)の  $\delta^{34}\text{S}$  と  $\delta^{11}\text{B}$  の特徴から、冬季における大気エアロゾルの  $\delta^{34}\text{S}$  の増加と  $\delta^{11}\text{B}$  の低下は、中国大陸の北緯  $30^\circ$  以北で産出される石炭、すなわち  $\delta^{34}\text{S}$  が高く、 $\delta^{11}\text{B}$  が低い石炭の燃焼による影響で説明することができる。したがって、 $\delta^{11}\text{B}$  は  $\delta^{34}\text{S}$  とともに、石炭燃焼由来大気汚染物質のトレーサーとして利用可能である。特に、 $\delta^{11}\text{B}$  は微量元素分析計として広く普及している Q-ICP-MS で簡便に測定できることから、その測定をルーチン化できるメリットがある。

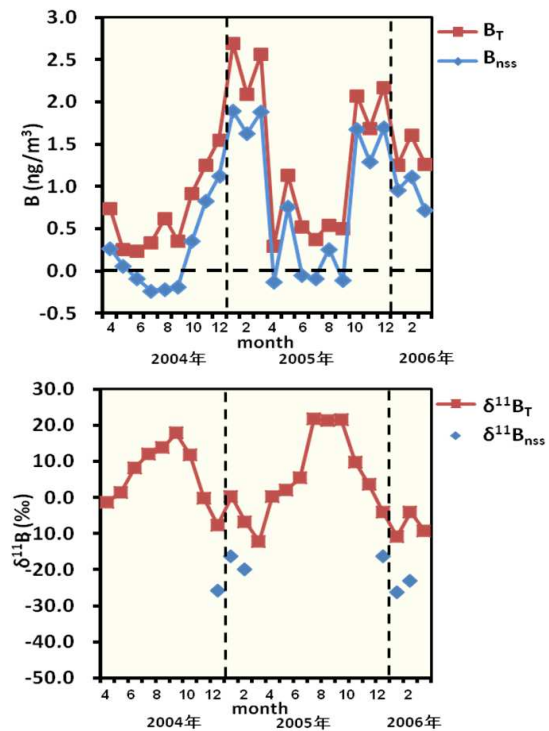


図4 松浦地点における大気エアロゾル中の B 濃度と  $\delta^{11}\text{B}$  の季節変化 ( $\text{B}_T$ : 全 B;  $\text{B}_{\text{nss}}$ : 非海塩性 B)

(3) 大気中の微量元素および Al 濃度(土壌の指標元素)について主成分分析を行った結果、3 つ主成分が抽出され(累積寄与率 78.5%)、第 1 主成分では As、B、Cd、Hg、Pb、Sb、Zn、第 2 主成分では Al、Co、Mn、V、第 3 主成分では Cr と Ni の負荷量がそれぞれ高かった。第 1 主成分に含まれる微量元素の大気

中濃度は、いずれも夏季(6~8月)に低下し、冬季(12~2月)に上昇する季節変化を示した(図5)。前述した $\delta^{11}\text{B}$ 測定から、冬季におけるBは中国北部(北緯30°以北)での石炭燃焼に由来している。したがって、第1主成分の微量元素は、冬季に中国北部での石炭燃焼に起因する越境汚染の影響を強く受けた結果、大気中濃度が増大したと判断される。なお、第2主成分および第3主成分に含まれる微量元素は、それらの特徴からそれぞれ土壌(黄砂を含む)およびローカルな人為発生源を起源としていると考えられる。

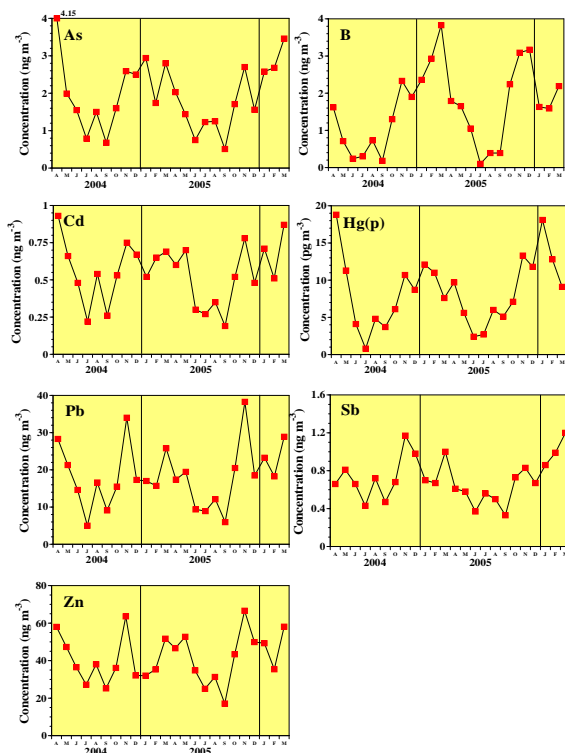


図5 松浦地点における大気中のAs、B、Cd、Hg(Hg(p):粒子状水銀)、Pb、Sb、Zn濃度の季節変化

#### 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1件)

Sakata, M., Natsumi, M., Tani, Y.: Isotopic evidence of boron in precipitation originating from coal burning in Asian continent. *Geochemical Journal* **44**, 113-123 (2010).

〔学会発表〕(計4件)

坂田昌弘, 夏見真弘, 工藤聡, 光延聖: 石炭燃焼由来大気汚染物質のトレーサーとしてのホウ素同位体比とイオウ同位体

比の可能性. 第19回環境化学討論会(中部大学春日井キャンパス), 要旨集 p. 302-303, 2010年6月.

Sakata, M., Ishikawa, T., Mitsunobu, S.: Sources of mercury in aerosols on Asian-continent side of southwestern Japan inferred from concentrations of related elements and boron isotope ratio. 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Abstract Volume p. 275, Halifax, Canada, July 2011.

坂田昌弘, 石川友美, 光延聖: 九州西部(長崎県松浦市)における大気中粒子状水銀の発生源推定. 第58回日本地球化学会年会(北海道大学札幌キャンパス), 要旨集 p. 285, 2011年9月.

石川友美, 坂田昌弘, 光延聖: 日本海側における大気エアロゾルのイオウおよびホウ素同位体比の季節変化 - 中国大陸での石炭燃焼の影響 -. 第58回日本地球化学会年会(北海道大学札幌キャンパス), 要旨集 p. 376, 2011年9月.

〔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  
<http://133.33.74.102/top.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

坂田 昌弘 (SAKATA MASAHIRO)  
静岡県立大学・環境科学研究所・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 ( )  
研究者番号：