

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26340055

研究課題名(和文) 広域観測網における硫黄同位体比を用いた越境大気汚染物質沈着量の時空間変動の評価

研究課題名(英文) Temporal and spatial variation of transboundary transported anthropogenic sulfur deposition in Japan by using sulfur isotopic ratio

研究代表者

猪股 弥生 (Inomata, Yayoi)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・准教授

研究者番号：90469792

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：東アジア酸性雨モニタリングネットワークの観測網を使用し、降水中硫酸イオンの硫黄同位体比の観測をおこない、越境輸送による硫酸イオン沈着量を評価した。降水中の硫黄同位体比は、冬季に高く、夏季に低い、明瞭な季節変化を示し、その値や季節変化は、日本海側のサイトで太平洋側のサイトと比較して大きいことが明らかになった。日本海沿岸のモニタリングサイトにおける越境輸送に由来する硫酸イオンの沈着量は、太平洋沿岸域における越境輸送起源の硫酸イオン沈着量の2-3倍大きいことが明らかになった。また、アジア大陸からの越境輸送起源の硫酸イオンに、日本国内発生源由来の硫酸イオンが付加されていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The contribution from transboundary transport from the Asian continent to Japan at the Japanese EANET monitoring sites was evaluated from spatial and temporal distribution of anthropogenic sulfur deposition. In the coast of the Sea of Japan, temporal variations of nss-sulfur isotopic ratio were characterized by seasonal variation with high in winter and low in summer. Similar seasonal variations were also found at the site located in the Pacific coast. The sulfur isotopic ratio was lower with smaller seasonal variation compared with those at the coastal site of the Sea of Japan. It was found that sulfate in precipitation was mainly derived from transboundary transport from the Asian continent. Transboundary transported sulfur deposition in the coastal site of the Sea of Japan (e.g. at Kajikawa, 1.1-20 mg m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>) was two-three times larger than those in the Pacific coast (e.g. at Tokyo, 0.03-6.7 mg m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>).

研究分野：大気環境科学

キーワード：硫黄同位体比 降水 越境汚染 硫酸イオン 東アジア

1. 研究開始当初の背景

偏西風の卓越する季節には、アジア大陸の風下に位置する日本でも、環境基準を超える高濃度のPM<sub>2.5</sub>が観測されており、アジア大陸起源の大気汚染物質の越境輸送に起因していると考えられている。硫酸イオンは、PM<sub>2.5</sub>を含むエアロゾル粒子や降水の主要成分であることから、人為汚染物質由来の硫黄沈着量や湿性・乾性沈着による土壌・植生への影響を評価することが必要とされていた。

2. 研究の目的

硫酸イオン中の硫黄同位体比( $\delta^{34}\text{S}$ )は、発生源により変動することが報告されている。大気中で硫酸イオンは、同位体分別、ローカルな排出源による付加、大気中での輸送、混合、拡散、沈着過程等を受けている。従って、硫黄同位体比は、大気中の発生源・輸送・化学反応を考える上で重要な化学トレーサーとみなされている。本研究では、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET) の観測網を使用し、日本各地のモニタリングサイトにおいて採取された降水中の硫酸イオンについて、発生源同定に有効な硫黄同位体比を測定し、越境輸送による人為発生源由来の日本における硫酸イオン沈着量の時空間変動を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

降水試料の採取は、東アジアモニタリングネットワークの遠隔地モニタリングサイトである利尻、竜飛岬、落石、新潟加治川、佐渡関岬、新潟巻、東京、八方、伊自良、隠岐、辺戸岬、小笠原において行った。試料採取期間は、モニタリングサイトにより異なるが、2週間(新潟巻、東京)、1カ月(利尻、新潟加治川、佐渡関岬、八方、伊自良、隠岐、辺戸岬、小笠原)、季節(竜飛岬、落石)；1年を4区分した各期間；1-2月、4-6月、7-9月、11-12月)毎である。降水試料は、メンブレンフィルター(ADVANTEC, 0.45 $\mu\text{m}$ )でろ過後、蒸発濃縮を行った。1規定塩酸を加えた後、塩化バリウムを添加し、硫酸バリウム沈殿を作成した。硫酸バリウム沈殿は、5Cフィルター(ADVANTEC社)でろ過後、灰化及び高温マッフル炉で燃焼し、最終的に分析試料を作成した(Inomata et al., 2016)。

硫黄同位体比の測定は、サーモフィッシャー社製質量分析計(NCS2500, Conflo II, Delta-Plus)を用いている。標準物質はCanyon Diablo Troilite (CDT)を使用し、分析精度は標準偏差で $\pm 0.16\text{‰}$ であった。

非海塩硫黄同位体比は、ナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )が海塩起源であると仮定して算出した。

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+) \times \text{Na}^+ \quad (1)$$

$\delta^{34}\text{S}$  は試料(x)と CDT の比で式(2)のように表される。

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = ((^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_x / (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}} - 1) \times 1000 \quad (2)$$

$\text{nssSO}_4^{2-}$  の  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ ) は以下の式(3)で計算

した。

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}} = (\delta^{34}\text{S} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ss}} \times f) / (1-f) \quad (3)$$

ここで  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$  は、海塩の硫黄同位体比 +20.3‰,  $f$  は試料中の海塩起源硫酸イオンフラクションの比。 $f$  は以下のように算出した(式4)。

$$f = (\text{Na}^+)_{\text{obs}} (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{sea}} / (\text{SO}_4^{2-})_{\text{obs}} \quad (4)$$

ここで、 $(\text{Na}^+)_{\text{obs}}$  及び  $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{obs}}$  は試料中の濃度、 $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{sea}}$  は海水中の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  比で(0.251)である。

4. 研究成果

図1に、日本海側モニタリングサイトの代表として、佐渡関、新潟巻、新潟加治川における、硫黄同位体比及び非海塩硫黄同位体比を示す。

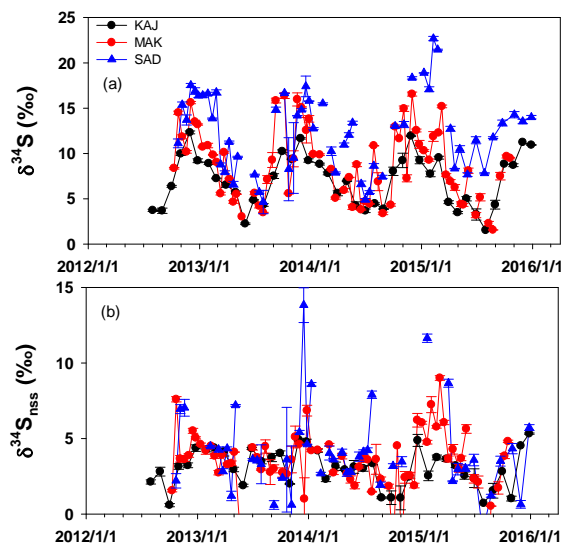


図1. 日本海側モニタリングサイト(加治川、新潟巻、佐渡関)における(a)硫黄同位体比、(b)非海塩硫黄同位体比の時間変動。

また、図2に太平洋側モニタリングサイトの東京及び伊自良の硫黄同位体比、非海塩硫黄同位体比、佐渡関における冬季及び夏季の後方流跡線解析を示す。

日本海沿岸に位置するモニタリングサイト(利尻、佐渡関、新潟巻、新潟加治川、隠岐)における非海塩硫黄同位体比(例えば新潟加治川；+2-+4.9‰)は、冬季に高く、夏季に低い、明瞭な季節変化を示した。同様な季節変化は、太平洋側に位置する東京や伊自良でも観測されたが(東京；-0.73-+4.0‰)、その値や季節変動の振幅は、日本海側のモニタリングサイトと比較して小さかった。後方流跡線解析より、日本海側及び太平洋側のモニタリングサイトでは、冬季には中国北部・ロシアなどを通過した空気塊が、夏季には太平洋及び東シナ海上空を通過した空気塊が日本海沿岸に到達していた。

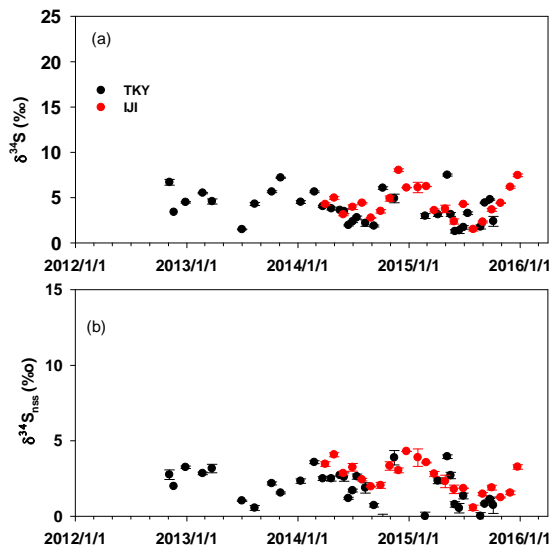


図 2. 太平洋側モニタリングサイト（東京、伊自良）における(a) 硫黄同位体比，(b) 非海塩硫黄同位体比の時間変動。

中国における硫酸イオンの主な発生源は石炭 (0–15 ‰, Xiao et al., 2011)、一方、日本における硫酸イオンの主要な発生源である石油の値はマイナス値 (−2.7 ‰, Ohizumi et al., 1997) である。さらに中国中央部の大都市で観測された粒子中硫黄同位体比は  $4.5 \pm 1.3\text{‰}$  であると報告されている (Li et al., 2013)。日本海側と太平洋側に位置するモニタリングサイトにおける降水中の非海塩硫黄同位体比やその季節振幅の違いは、アジア大陸から越境輸送起源の硫酸イオンに、日本国内発生源由来の硫酸イオンが付加されていることを示唆しているものと考えられる。

山岳モニタリングサイトである八方（標高 1850m）では、春季に観測されたいくつかの高い値の試料及び夏季の低い硫黄同位体比を除くと、ほぼ一定の値 ( $4.7 \pm 1.2\text{‰}$ ) であった。

八方で観測される降水中の硫酸イオンは、地表の日本国内発生源の寄与が少ない、越境輸送由来であるものと考えられた。なお、春季には黄砂の、夏季には日本国内発生源の影響を受けているものと考えられる。

太平洋上の離島である小笠原における硫黄同位体比は、春–夏季に高く、冬季に低い季節変動をしていた ( $+0.74 \pm 17\text{‰}$ )。春–夏季における高い硫黄同位体比は、生物起源の可能性がある。

降水中の硫酸イオンの主な起源を、海塩、越境輸送、ローカル（国内発生源、生物、火山も含む）と仮定して、マスバランスモデルから推定した各起源からの寄与率を推定した (Inomata et al., 2016)。ここでは、海塩硫黄同位体比は  $+20.3\text{‰}$ 、越境輸送による硫黄同位体比は八方で観測された非海塩硫黄同位体比  $+4.84\text{‰}$ 、ローカルは  $-2.7\text{‰}$  (Ohizumi et al., 1997) を用いた。海塩寄

与率を除いた場合、日本海側及び太平洋側の越境輸送寄与率は冬季に大きく、それぞれ 88% 及び 71% であった。夏季における越境輸送寄与率は、日本海側で 66%、太平洋側で 48% と見積もられた。

図 3 に、日本海側及び太平洋側における越境輸送由来の硫酸イオン沈着量の時間変動を示す。日本海側のモニタリングサイトにおける越境輸送由来硫酸イオン沈着量は、冬季に多く、夏季に少ない、季節変動をしていた。一方、太平洋側のモニタリングサイトで観測された硫酸イオン沈着量は夏季に多い傾向が認められた。これは、太平洋側のモニタリングサイトでは、夏季に降水量が多いことに起因するものと考えられる。日本海沿岸で観測された越境輸送に由来する硫酸イオンの沈着量（例えば、新潟加治川  $1.1\text{--}20\text{ mg/m}^2/\text{day}$ ）は、太平洋沿岸域における越境輸送起源の硫酸イオン沈着量（例えば、東京  $0.03\text{--}6.7\text{ mg/m}^2/\text{day}$ ）の 2–3 倍大きいことが明らかになった。

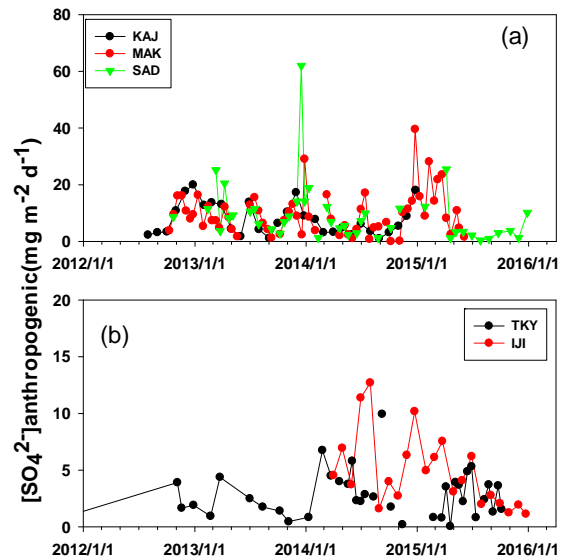


図 3. 越境輸送由来の硫酸イオン沈着量の時間変動. (a) 日本海側におけるモニタリングサイト（加治川、新潟巻、佐渡関）、(b) 太平洋側におけるモニタリングサイト（東京、伊自良）。

## 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 2 件）

- ① Y. Inomata, T. Ohizumi, N. Take, K. Sato, M. Nishikawa. Transboundary transport of anthropogenic sulfur in  $\text{PM}_{2.5}$  at a coastal site in the Sea of Japan as studied by sulfur isotopic ratio measurement. *Science of Total Environment*, 553, 2016, 617–625. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.139.

- ② T. Ohizumi, N. Take, Y. Inomata, H. Yagoh, T. Endo, M. Takahashi, K. Yanahara, M. Kusakabe. Long-term variation of the source of sulfate deposition in a leeward area of Asian continent in view of sulfur isotopic composition. Atmospheric Environment, 2016, 140, 42-51. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.057.

〔学会発表〕(計 15 件)

- ① 猪股弥生, 大泉毅, 武直子, 佐藤啓市, 霍銘群, 小出憲一, 永井伸宏. 硫黄同位体比からみた微小粒子状物質の季節変動. 大気環境学会, 2014.
- ② Inomata, Y., Yamashita, N., Saito, T., Sase, H., and Ohizumi, T.. Seasonal variation of sulfur isotopic ratio in precipitation in coastal region of Sea of Japan, APN workshop, Thai, 2014.
- ③ 猪股弥生, 大泉毅, 武直子, 佐藤啓市. 硫黄同位体比を用いた微小粒子状物質の越境輸送に対する発生源寄与解析. 第4回同位体環境学シンポジウム, 2014.
- ④ Inomata, Y., Yamashita, N., Saito, T., Ohizumi, T., Sase, H., Takahashi, K., Kaneyasu, N., Funaki, D., Iwasaki, A., Nakagomin, K., Shiroma, T., Yamaguchi, T. Estimate of anthropogenic sulfur deposition in Japan. Baikal Conference, 2015.
- ⑤ Inomata, Y., Yamashita, N., Saito, T., Ohizumi, T., Sase, H., Takahashi, K., Kaneyasu, N., Funaki, D., Iwasaki, A., Nakagomin, K., Shiroma, T., Yamaguchi, T. Estimate of anthropogenic sulfur deposition in Japan by using sulfur isotopic ratio. The Atmospheric Science and Application to Air Quality, 2015.
- ⑥ 猪股弥生, 齋藤辰善, 諸橋将雪, 山下尚之, 佐瀬裕之, 大泉毅, 高橋克行, 兼保直樹, 船木大輔, 岩崎綾, 中込和徳, 城間朝彰, 山口高志. 硫黄同位体比を用いた日本における人為起源硫酸イオン沈着量の見積もり. 第5回同位体環境学シンポジウム, 2015.
- ⑦ Inomata, Y., Yamashita, N., Saito, T., Ohizumi, T., Sase, H., Takahashi, K., Kaneyasu, N., Funaki, D., Iwasaki, A., Nakagomin, K., Shiroma, T., Yamaguchi, T. Temporal and spatial variation of transboundary transported anthropogenic sulfur deposition in Japan by using sulfur isotopic ratio. 日本地球惑星科学連合2016年大会, 2016.
- ⑧ Inomata, Y., Saito, T., Yamashita, N., Morohashi, M., Ohizumi, T., Sase, H., Takahashi, K., Kaneyasu, N., Funaki, D., Iwasaki, A., Nakagomin, K., Shiroma, T., Yamaguchi, T. Temporal and spatial variation of transboundary transported

anthropogenic sulfur deposition in Japan by using sulfur isotopic ratio. Gold Schmidt, 2016.

- ⑨ 猪股弥生, 齋藤辰善, 諸橋将雪, 山下尚之, 佐瀬裕之, 大泉毅, 高橋克行, 兼保直樹, 船木大輔, 岩崎綾, 中込和徳, 城間朝彰, 山口高志. 硫黄同位体比を用いた日本における人為起源硫酸イオン沈着量の推定. 大気環境学会, 2016.
- ⑩ 猪股弥生, 齋藤辰善, 諸橋将雪, 山下尚之, 佐瀬裕之, 大泉毅, 高橋克行, 兼保直樹, 船木大輔, 岩崎綾, 中込和徳, 城間朝彰, 山口高志. 硫黄同位体比を用いた日本における人為起源硫酸イオン沈着量の見積もり. 第6回同位体環境学シンポジウム, 2016.
- ⑪ Inomata, Y., Saito, T., Morohashi, M., Yamashita, N., Nakagomi, K., Sase, H., Ohizumi, T., Nakano, T. Deposition of transboundary transported species by using multi-isotopes at Mt. Happo. 2017 Symposium on Atmospheric Chemistry & Physics at Mountain Sites, 2017.
- ⑫ 猪股弥生, 齋藤辰善, 諸橋将雪, 山下尚之, 佐瀬裕之, 大泉毅, 中込和徳, 中野孝教. マルチ同位体比から見た八方における大気汚染物質の沈着量評価. 同位体環境学シンポジウム, 2017.
- ⑬ 佐瀬裕之, 齋藤辰善, 大泉毅, 山下尚之, 猪股弥生, 諸橋将雪, 武直子, 高橋昌臣, 上迫正人, 小林亮, 内山重輝, 陀安一郎, 申基澈, 中野孝教, 中田誠. 日本海側の森林集水域における硫黄沈着量の低下と酸性化からの回復. 日本地球惑星科学連合2017年大会, 2017.
- ⑭ 佐瀬裕之, 齋藤辰善, 諸橋将雪, 中野孝教, 陀安一郎, 申基澈, 高橋雅昭, 山下尚之, 猪股弥生, 大泉毅. 多元素同位体分析を用いた森林域での大気沈着由来物質の動態評価. 大気環境学会, 2017.
- ⑮ 齋藤辰善, 諸橋将雪, 猪股弥生, 山下尚之, 申基澈, 陀安一郎, 中野孝教, 中田誠, 大泉毅, 佐瀬裕之. 酸感受性地域における降水及び陸水のマルチ同位体解析. 日本地球惑星科学連合2017年大会, 2017.

〔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  
該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

猪股 弥生 (INOMATA, Yayoi)  
金沢大学・環日本海域環境研究センター・准教授  
研究者番号：90469792

### (2) 研究分担者

大泉 毅 (OHIZUMI, Tsuyoshi)  
一般財団法人 日本環境研究衛生センター・アジア大気汚染研究センター・客員研究員  
研究者番号：10450800

### (3) 連携研究者

佐瀬 裕之 (SASE, Hiroyuki )  
一般財団法人 日本環境研究衛生センター・アジア大気汚染研究センター・生態影響評価研究部・部長  
研究者番号：20450801

### (4) 研究協力者

斉藤 辰善 (SAITO, Tatsuyoshi)  
山下 尚之 (YAMASHITA, Naoyuki)  
諸橋 将雪 (MOROHASHI, Masayuki)  
高橋 克行 (TAKAHASHI, Katsuyuki)  
兼保 直樹 (KANEYASU, Naoki)  
船木 大輔 (FUNAKI, Daisuke)  
岩崎 綾 (IWASAKI, Aya)  
中込 和徳 (NAKAGOMI, Kazunori)  
城間 朝彰 (SHIROMA, Tomoaki)、  
山口 高志 (YAMAGUCHI, Takashi)