

4 同位体比分析手法を用いた大気汚染物質の生態系内での挙動・動態解析

4.1 要監視地域における重点モニタリングの概要

4.1.1 はじめに

土壌や地質の酸緩衝能が小さく酸性沈着量の多い地域では、酸性化のリスクが高いことから、重点的に監視していく必要がある。越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書(平成20～24年度)では、1980年代から2000年代半ばまでの過去25年間の酸累積負荷量と土壌や地質の分布状況から酸性化リスクが高い要監視地域内のモニタリング地点が抽出され、その中には伊自良湖集水域等、これまでに酸性化・窒素飽和が指摘、報告された地域が複数確認されている。そこで、平成26年(2014年)3月に改訂された「越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画」においては、抽出された陸水の酸性化リスクが高いと考えられる要監視地域から、伊自良湖集水域に加え、越境大気汚染の影響が比較的大きいと考えられる地域や、長期モニタリングデータが蓄積されている地域から将来的な集水域モニタリングを見据えた候補地点を設定し、重点的なモニタリングを実施してきた。

4.1.2 モニタリング地点

酸性化リスクが高いとされた地域(要監視地域)は、中部地方、日本海沿岸及び九州西部等に多く分布しており、その中には伊自良湖集水域等、これまでに酸性化・窒素飽和が指摘、報告された地域が複数確認されている。これらの地域を考慮し、既存のモニタリング地点・研究拠点を活用し、2014年度から重点モニタリングを開始した(表4-1-1)。

表 4-1-1 要監視地域における重点モニタリング地点一覧

| 区分 | 地点 | 頻度 | 項目 |
|--------------|-----------------|-------|---------------------|
| 森林集水域 | 伊自良湖集水域(岐阜県山県市) | 月毎 | 降水 河川水 土壌溶液*1 |
| | 加治川集水域(新潟県新発田市) | | |
| 湿性沈着モニタリング地点 | 佐渡関岬*2 | 月毎 | 降水 |
| | 八方尾根 | | |
| | 辺戸岬*2 | | |
| 陸水モニタリング地点 | 双子池(雄池・雌池) | 年4回*3 | 湖沼表層水 |
| | 大畠池 | | |
| | 夜叉ヶ池 | | |
| | 沢の池 | | |
| | 蟠竜湖 | | |

*1 斜面上部、中部、下部において、深さ20 cm及び60 cmから採取。土壌溶液の同位体モニタリングは2016年度終了。*2 佐渡関岬と辺戸岬の同位体モニタリングは2017年6月で終了。*3 双子池は年3回。

4.1.3 モニタリング項目

硫黄(S)の同位体比($\delta^{34}\text{S}$)は、石炭の産地等、その起源によって異なることから、降水中の硫黄同位体比は越境大気汚染等、発生源の推定のための指標としても、その有用性が指摘されている[1]。また、降水と河川・湖沼水の硫黄同位体比の比較により、生態系内での循環・蓄積、大気以外の起源の可能性等についての情報を得ることが期待できる。大気沈着由来の硫黄の蓄積とその流出は、すでに硫黄沈着量が十分に低下した欧米においても、集水域の酸性化からの回復を遅らせる要因として、また気候変動による流出促進の可能性が指摘される等、注目されている[2]。アジアでは未だ硫黄の沈着レベルは高く、今後の硫黄沈着の低下により順調に酸性化からの回復が進むのかどうかは大きな課題である。これらを勘案し、本重点モニタリングにおいては、硫黄同位体比の分析を優先的に実施した。また、硫黄同位体比の分析が完了した余剰試料について、大気沈着の起源推定やその動態評価に有用な金属元素(ストロンチウム(Sr)及び鉛(Pb))、水(H_2O)の水素・酸素同位体比、硝酸(NO_3^-)の窒素・酸素同位体比等も、関係学術機関の協力を得て、順次進めた(表 4-1-2)。また、分析方法の概要は表 4-1-3 のとおり。本節では、比較的データが蓄積されている硫黄、ストロンチウム、及び水の水素・酸素同位体比を中心に論じる。

表 4-1-2 分析が進行中の同位体比

| 項目 | 備考 |
|---|--|
| 硫黄同位体比($\delta^{34}\text{S}$) | 石炭の産地等、起源によって異なることから、発生源の推定や、大気由来の硫黄の生態系内での滞留・流出時間等の評価に有用。 |
| ストロンチウム同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) | 黄砂を含む越境大気汚染等、大気沈着の起源の推定や、大気由来の物質の生態系内での挙動の評価に有用。 |
| 鉛同位体比(^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) | 大気沈着の起源の推定や、大気由来の物質の生態系内での挙動の評価に有用。 |
| H_2O の水素・酸素同位体比($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) | 上記の物質動態に影響を与える水の起源や循環過程の推定等に有用。 |
| NO_3^- の窒素・酸素同位体比($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$)*1 | 大気沈着由来の NO_3^- の集水域内での挙動、窒素飽和等々を評価する上で有用。 |

*1, $\Delta^{17}\text{O}$: 三酸素同位体組成異常

表 4-1-3 分析方法の概要

| 項目 | 分析方法の概要 |
|---|--|
| 硫黄同位体比($\delta^{34}\text{S}$)*1 | 数Lから数10Lの降水、土壌溶液、陸水等を濃縮後、 SO_4^{2-} を BaSO_4 として沈殿、元素分析計を装備した同位体比質量分析計により測定。 |
| ストロンチウム同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)*2 | 上記濃縮試料の余剰分から、ストロンチウムを濃縮・分離し、表面電離型質量分析計により測定。 |
| 鉛同位体比(^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb)*2 | 上記濃縮試料の余剰分から、Pbを濃縮・分離し、二重収束型マルチコレクタ ICP-MSにより測定。 |
| H_2O の水素・酸素同位体比($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$)*2 | 降水、陸水等の濾過した原液を水同位体分析装置により測定。 |
| NO_3^- の窒素・酸素同位体比($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$)*3 | 降水、陸水等に含まれる NO_3^- を N_2O に変換後、連続フロー型同位体比質量分析計により測定。 |

*1, 一般財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センターで分析。*2, 大学共同利用機関法人総合地球環境学研究所で分析。*3, 名古屋大学で分析($\Delta^{17}\text{O}$: 三酸素同位体組成異常)。

4.2 生態系に流入する物質の起源に関する解析

4.2.1 同位体比データに基づく越境大気汚染の評価

我が国においては、特に日本海側に降雪をもたらす冬季北西季節風により、アジア大陸由来の越境大気汚染が移流されてくることが指摘されている[1]。日本海に面した斜面に設置された小集水域試験地である加治川集水域でも、冬季に林外雨及び林内雨・樹幹流¹による SO_4^{2-} 沈着量が急激に上昇することから、越境大気汚染の影響が示唆されてきた[3]。一方で、太平洋側内陸に位置する伊自良湖集水域は、従来、中京工業地域で汚染物質が移流される国内発生源の影響が大きいとされてきた。実際、降水による SO_4^{2-} 沈着量は、伊自良湖集水域では夏季(7-9月)に沈着量が多く、加治川集水域では冬季(1月)に沈着量が多い(図4-2-1)。いずれも降水パターンに依存していた。

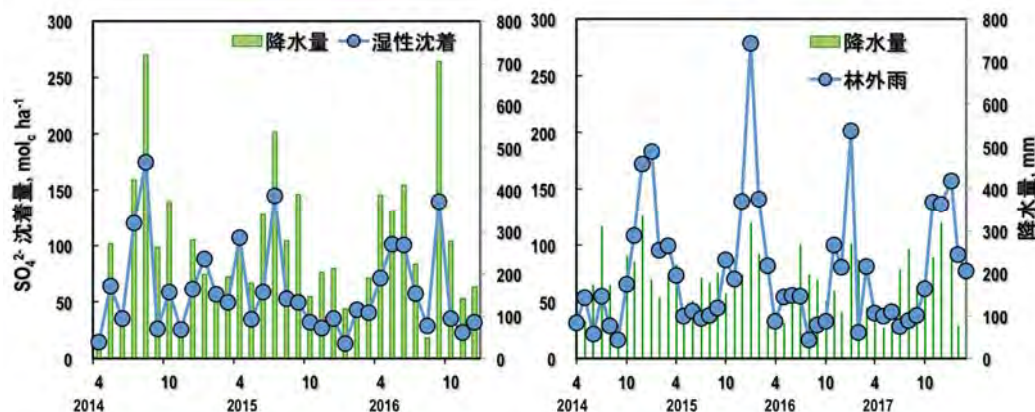


図 4-2-1 伊自良湖集水域(左)と加治川集水域(右)における降水による SO_4^{2-} 沈着量の季節変化

それぞれ自動降水捕集装置による湿性沈着及び濾過式降水捕集装置(バルクサンプリング)による林外雨の月沈着量。

一方で、降水の硫黄同位体比では、いずれも冬季に高く、夏季に低いことが明らかとなった(図 4-2-2)。冬季に硫黄同位体比が高くなるのは、北西季節風の影響により、海塩(+20.3‰)の影響が大きくなるのが一因であることが日本海側でよく知られており[1]、日本海に面した加治川でその傾向が明瞭であった。また、非海塩性成分でも冬季に高くなることから、夏季とは発生源の異なる硫黄が移流してくることが示唆される。非海塩成分の冬季の値は、伊自良湖集水域と加治川集水域との間に、海塩成分を含むものほど大きな差はなく、冬季には両集水域に同様の硫黄同位体比を有する硫酸化物が移流されてくることが示唆される。アジア大陸で燃料として利用されている石炭は、我が国の石炭や石油より

¹ 林内雨・樹幹流によって得られた降水試料は乾性沈着の寄与も含んでおり、 SO_4^{2-} 等の樹冠交換がほとんどない成分においては、総沈着量と考えることが可能である。

も高い硫黄同位体比を有することから[1]、その発生源として最も有力である。このように、硫黄同位体比を用いることにより、日本海側の加治川集水域における越境大気汚染の影響を再確認しただけでなく、国内発生源の影響が大きいとされている伊自良湖集水域においても、越境大気汚染の影響を受けていることが示唆された。

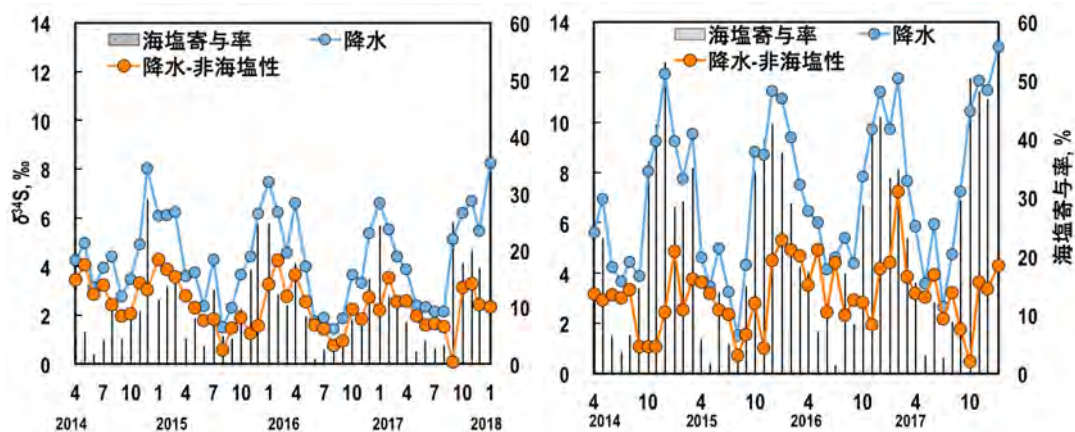


図 4-2-2 伊自良湖集水域(左)と加治川集水域(右)における降水の硫黄同位体比
濾過式降水捕集装置(パルクサンプリング)による降水試料。

同様に、佐渡関岬、八方尾根、辺戸岬の湿性沈着モニタリング地点においても、降水中の硫黄同位体比は、全般的に冬季に高く、夏季に低い傾向を示した(図 4-2-3)。特に大陸に面した日本海の直近に設置された佐渡関岬で顕著であり、上述したような海塩の強い影響が示唆される。台風等の影響も大きい辺戸岬では夏季であっても時折高い値を示した。一方で、これらに比較して、八方尾根では季節性に乏しかった。

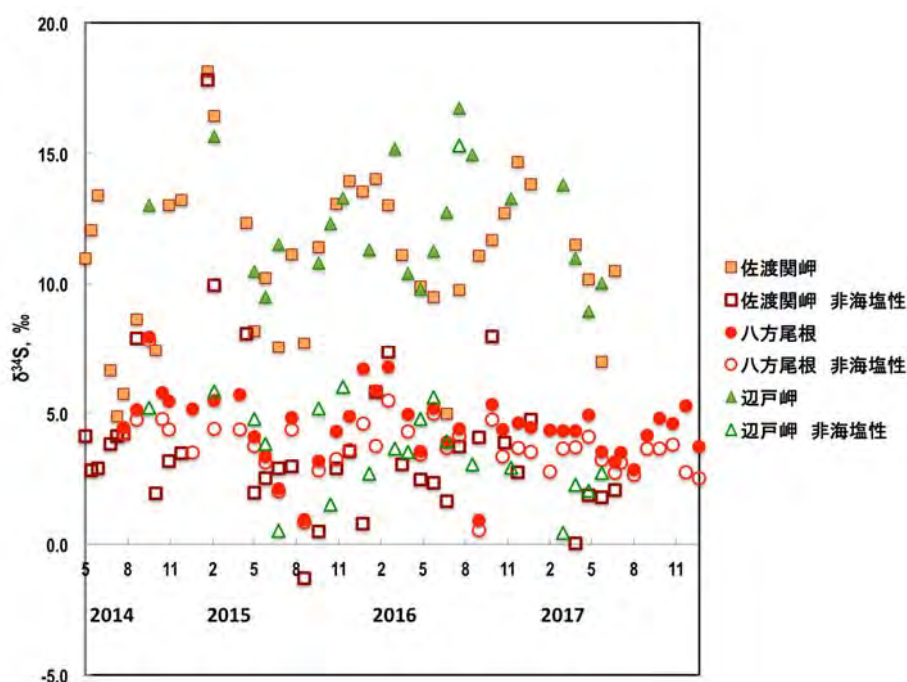


図 4-2-3 湿性沈着モニタリング地点(佐渡関岬、八方尾根、辺戸岬)における
降水の硫黄同位体比

濾過式降水捕集装置(バルクサンプリング)による林外雨の降水試料。佐渡関岬及び辺戸岬において海塩寄与率が 70%を超えるような場合、海塩寄与率との関係から異常値と判断される場合は誤差が大きいためプロットしていない。

海岸に近い佐渡関岬や辺戸岬では、非海塩性成分の硫黄同位体比は海塩成分を含むそれと比べると著しく低かったが、佐渡関岬では伊自良湖集水域や加治川集水域と同様に冬季には高くなる傾向が見られた。辺戸岬では海塩寄与率が 70%を超える試料が 3 割以上あり、非海塩性成分の明確な季節性は見出せなかった。海塩寄与率が年間を通じて 15%未満であった八方尾根では非海塩性成分の硫黄同位体比と海塩成分を含むそれとの大きな差は見られず、季節性も緩慢であった。結果的に、八方尾根の非海塩性成分の硫黄同位体比は、佐渡関岬や辺戸岬よりも高くなることもあった。高度 1850 m に位置し、自由対流圏にあると考えられる八方尾根では、夏季でも西寄りの風により、定常的に越境大気汚染の影響を受けている可能性も考えられた(後方流跡線解析も参照)。

降水の水素・酸素同位体比の d-excess 値は、伊自良湖集水域と加治川集水域では、冬季に高く、夏季に低い、明瞭な季節性を示した(図 4-2-4)。八方尾根では、冬季にやや高くなったが、その傾向は伊自良湖集水域や加治川集水域ほど明瞭ではなかった。日本海側では冬季降水の d-excess 値が高くなることが指摘されており、それはアジア大陸から吹き出す冷たい乾いた大気に日本海から急激に水蒸気が供給される際、水蒸気の上方移動による動的な同位体分別が生じるためとされている[4]。一方で、夏季には、湿潤な海洋性気団によって太平洋からゆっくり海水を蒸発・形成された d-excess 値の低い水蒸気団が降水をもたらすと考えられている[5]。このように季節によって降水をもたらす水蒸気団が異なること

により、伊自良湖集水域や加治川集水域で見られるような明確な d-excess 値の季節変化が生じたと考えられる。このことは、日本海側の加治川集水域だけでなく、太平洋側内陸に位置する伊自良湖集水域も冬季には大陸から日本海を輸送される気団の影響を受けていることを示唆している。これは上記の硫黄同位体比の結果と調和的であり、水の同位体比の結果からも伊自良湖集水域においても冬季には越境大気汚染の影響を一定以上受けていることが支持された。一方で、内陸の高標高に位置する八方尾根では季節性が緩慢であったが、重い同位体比の水蒸気は低標高で降水となって失われることで高標高の降水は軽い同位体比を示すこと(高度効果：[5])、あるいは自由対流圏にあることで夏季でも比較的西寄りの風の影響を受けていること、などが理由として考えられた。

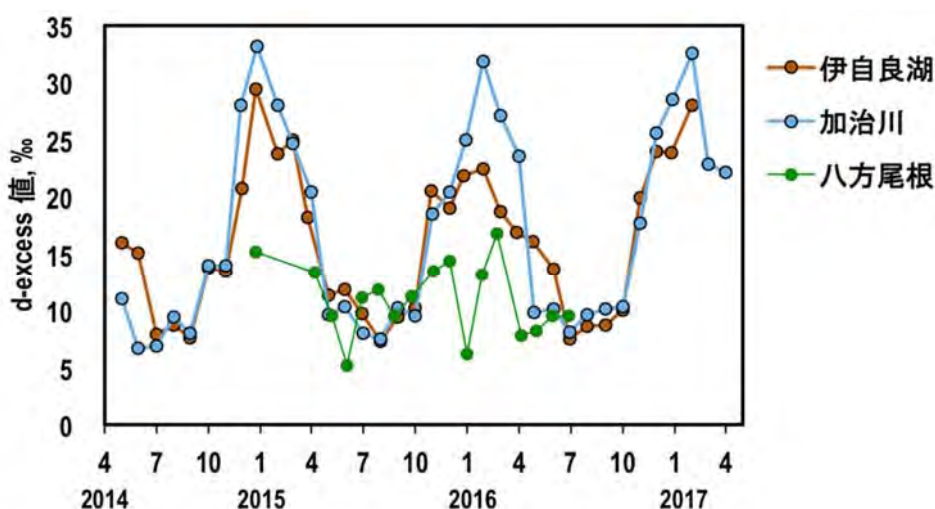


図 4-2-4 伊自良湖集水域、加治川集水域及び八方尾根における降水の水素・酸素同位体比 (d-excess 値： $\delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O}$)

濾過式降水捕集装置(バルクサンプリング)による降水試料。

黄砂由来のダストの飛来について検討するため、伊自良湖集水域と加治川集水域における降水中のストロンチウム同位体比を図 4-2-5 に示した。また、比較のため、硫黄同位体比も併せて示した。いずれも 3~5 月の黄砂時期や冬季にストロンチウム同位体比が高くなった。冬季に高くなるのは、硫黄同位体比の場合と同様に海水(0.7092)の影響も考えられるが、特に 3~5 月のストロンチウム同位体比の上昇にはダストの可溶性成分(0.711)の影響が示唆される。特に伊自良湖集水域では、海水よりも高い値が黄砂時期や冬季に観測された。また、加治川集水域では、非海塩性の硫黄同位体比はストロンチウム同位体比と酷似した季節性を示し、冬季だけでなく、黄砂時期にもダストともに越境大気汚染由来の S が移流してくることが示唆される。

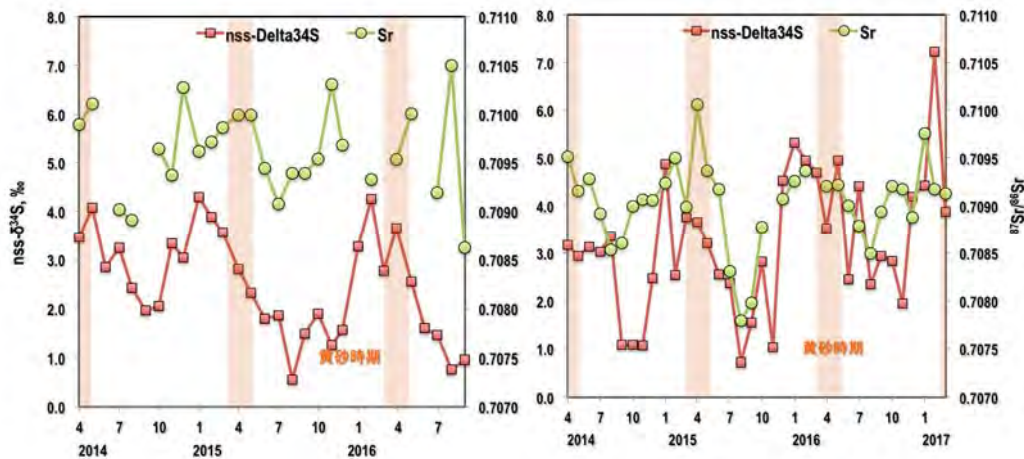


図 4-2-5 伊自良湖集水域(左)と加治川集水域(右)における
 降水中のストロンチウム同位体比と硫黄同位体比の比較
 濾過式降水捕集装置(バルクサンプリング)による降水試料。

4.2.2 後方流跡線解析との協働

加治川集水域、伊自良湖集水域、及び八方尾根において、どこから移流する気塊の影響が強いのかを評価するため、夏季(7月または8月)と冬季(1月)における後方流跡線解析を行った(図 4-2-6)。いずれの地点も、夏季は南東～西にかけて広い地域からの気塊の寄与を受けていたが、八方尾根では夏季に東からの気塊による寄与が他の2地点より小さく、より西寄りが強かった。また、冬季は中国北東部や朝鮮半島を経由する気塊の寄与が大きく、11～3月においてこの傾向が強かった。流跡線の分布の季節的傾向は、地点による違いは小さかった。伊自良湖においても越境大気汚染の影響があることが示唆され、その影響は冬季に顕著であった。

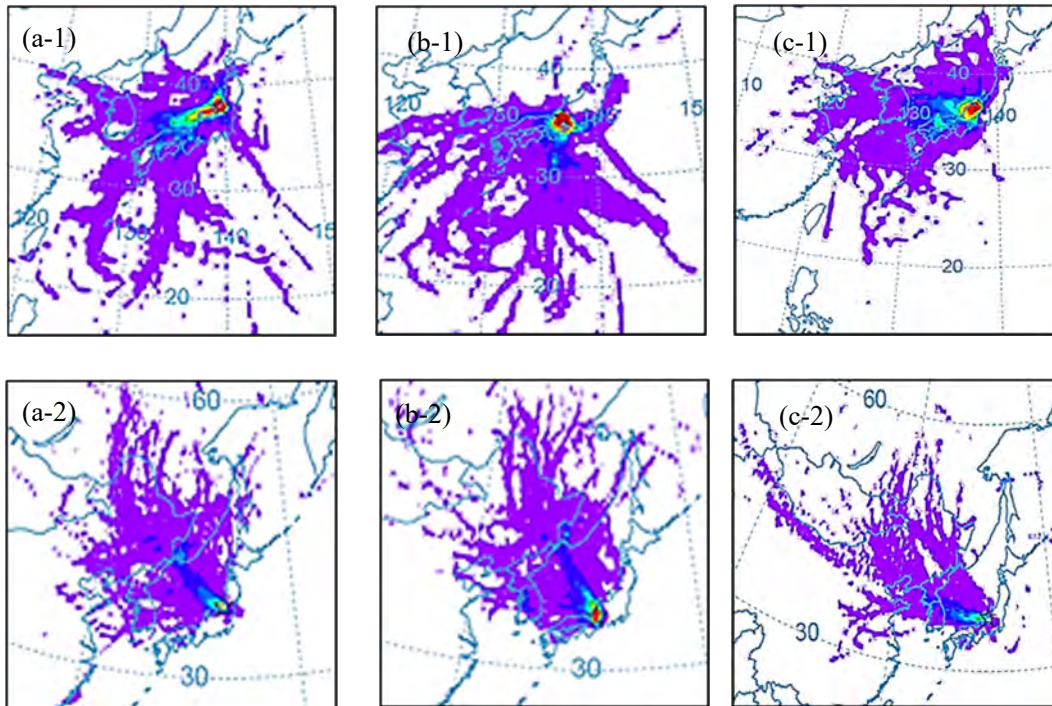


図 4-2-6 夏季(1：上段)及び冬季(2：下段)における加治川集水域(a)、伊自良湖集水域(b)及び八方尾根(c)を起点とした3日間の後方流跡線解析。

図は1か月分を集計したもので、色の濃い地点に多くの流跡線が通っていることを示す。

上記の気塊の移流を反映していると考えられる、降水の水素・酸素同位体比について、 $\delta^2\text{H}$ と $\delta^{18}\text{O}$ を暖候期(4～10月)と寒候期(11～3月)に分けてプロットした(図 4-2-7)。ここでの暖候期と寒候期は、後方流跡線の方位の分布に基づき、4月と11月で分けた。加治川集水域と伊自良湖集水域では、暖候期はクレイグの天水線($y = 8x + 10$)²付近に分布していたが、気塊の来る方向が異なる寒候期はその上方に明確に異なる分布を示し、気象モデルに基づく流跡線解析の結果と、水の同位体の実測結果は整合していた。一方で、八方尾根では季節による差が他の2地点ほど明瞭ではなく、夏季でも比較的西寄りの気塊の影響を大きく受けていることも関係していると考えられた。

² 切片が d-excess 値で地球規模の平均値は 10 であるが、水蒸気の生成される条件によって変動する。

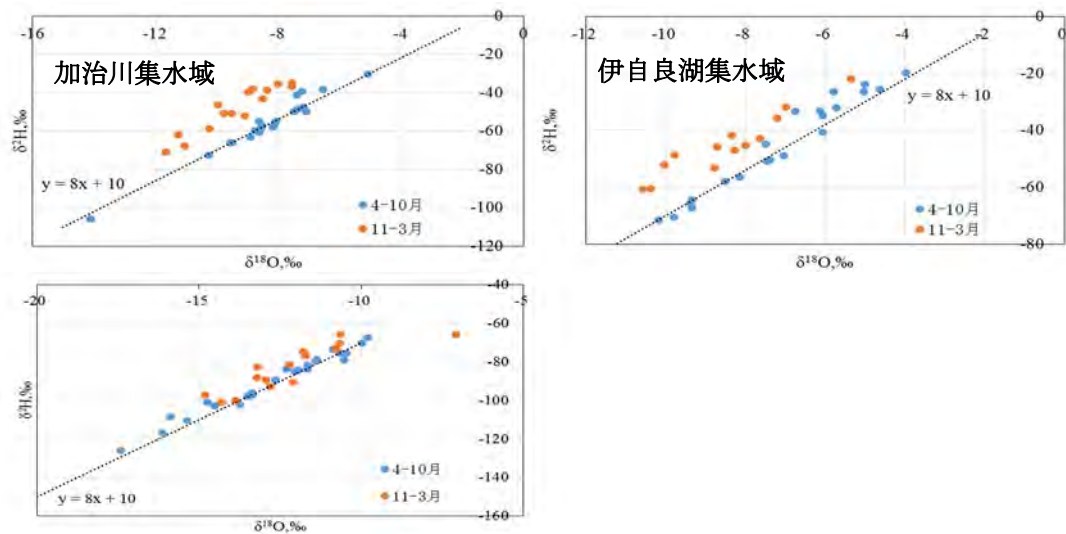


図 4-2-7 降水中の水素・酸素同位体比($\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$)のプロット
流跡線の分布に基づき 11～3 月と 4～10 月に分類した。

4.2.3 同位体比に基づく発生源寄与率の推計

大気中には海水、火山、化石燃料などを供給源とした二酸化硫黄、硫酸及び硫酸塩粒子、DMS、COS、 H_2S などの硫黄化合物がそれぞれの供給源情報を抱えて存在している。ここでは、新潟県において降水及び PM2.5 に含まれるこれらの硫黄の起源について、観測に基づき硫黄同位体比を指標として定量的評価を試みた研究を紹介する。

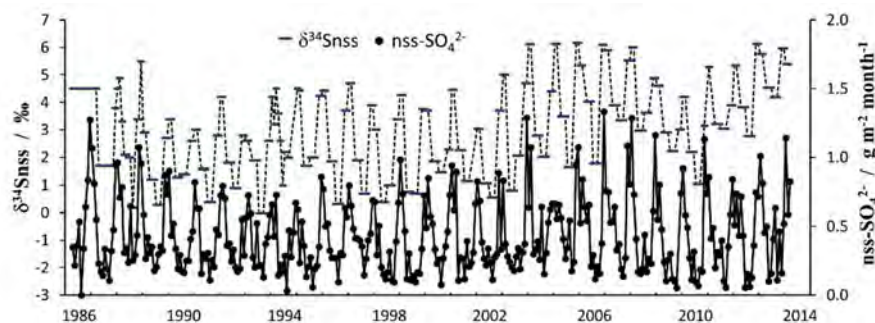


図4-2-8 非海塩硫黄の湿性沈着量と同位体比の長期変動(長岡市)

アジア大陸の風下の日本海沿岸に位置する長岡において、硫黄の湿性沈着量と安定同位体比を 28 年間連続観測し、同地点における硫黄沈着を評価した[1]。非海塩硫黄の湿性沈着量は冬季に多く夏季に少ない季節変動を示した。また、非海塩硫黄の同位体比($\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ (%)) = $(\delta^{34}\text{S}_{\text{試料}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{海水}} \times f) / (1-f)$, ここで、 f は海塩寄与率、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{海水}}$ は 20.3‰ として計算) は 0.0 から +6.2‰ の範囲にあり、冬高夏低の季節変動を示した(図 4-2-8)。

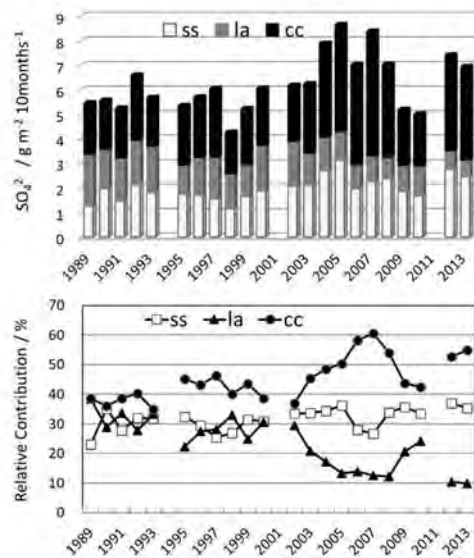


図 4-2-9 硫黄の湿性沈着量に対する発生源寄与

(SS : 海塩、la : 国内発生源、cc : 中国炭燃焼)

地域内から発生する硫黄の同位体比は負の値、中国産石炭中硫黄の同位体比は正の値で特徴付けられることから、湿性沈着硫黄の同位体比の冬高夏低の季節変動は、冬季のアジア大陸からの越境大気汚染を示唆した。調査期間において幾度か非海塩硫黄沈着量が統計的に有意な変動を示した。1980年代中期からの減少傾向は、非海塩硫黄同位体比の低下を伴うことから、地域内からの硫黄排出量の減少が原因と考えられた。1990年代終盤から2000年代後半の沈着量増加は、同期間に同位体比が上昇し冬季には中国炭の平均的な値にまで達していることから、中国における硫黄排出量の増加に起因すると解釈することができた。また、2000年代中期からの沈着量の減少傾向は、非海塩硫黄の同位体比が低下していることから、中国における硫黄排出量の減少に影響されたものと推測された。硫黄同位体比を用いて発生源寄与率の長期変動を推計した結果は、長岡に湿性沈着する硫黄に占める中国における石炭燃焼由来硫黄の割合が、1990年代の40%から2000年代中頃には60%にまで増加したことを示し、その後の中国炭の寄与率低下は、中国における二酸化硫黄排出量の減少と調和的であった(図 4-2-9)。

粒径の異なる粒子(PM_{2.5}と粗大粒子)の硫黄同位体比($\delta^{34}\text{S}$)を日本海に面した新潟巻測定局で測定した[6]。PM_{2.5}の非海塩硫黄同位体比($\delta^{34}\text{Snss}$)は、冬季に相対的に大きな値を示す季節変動を示した(春季:1.0~3.9‰、夏季:2.8~4.5‰、秋季:1.3~4.5‰、冬季:3.7~5.7‰)。空気塊の移動経路を考慮した解析では、アジア大陸を起源とし日本海を渡って観測地点に到達する空気塊は、アジア大陸を離れてから日本列島上を通過して観測地点に至る場合に比べて、粒子の $\delta^{34}\text{Snss}$ が各季節で大きな値を示した。日本国内の発生源に由来する硫酸の硫黄同位体比が中国炭のそれより小さな値であることを考えれば、日本列島を通過する空気塊の低い $\delta^{34}\text{Snss}$ 値は、PM_{2.5}中の硫酸が日本国内の硫酸によって $\delta^{34}\text{Snss}$ 値を変化させた

結果と考えられる。物質収支計算から、冬季における越境輸送の相対的な寄与は、他の季節に比べて大きいことが分かった(春季：40～75%、夏季：51～63%、秋季：45～73%、冬季：53～81%)。特に、アジア大陸から直接流入する空気塊は、日本列島上を輸送される場合に比べて大きな値を示した(春季：75%、秋季：59%、冬季：78%)(図 4-2-10)。

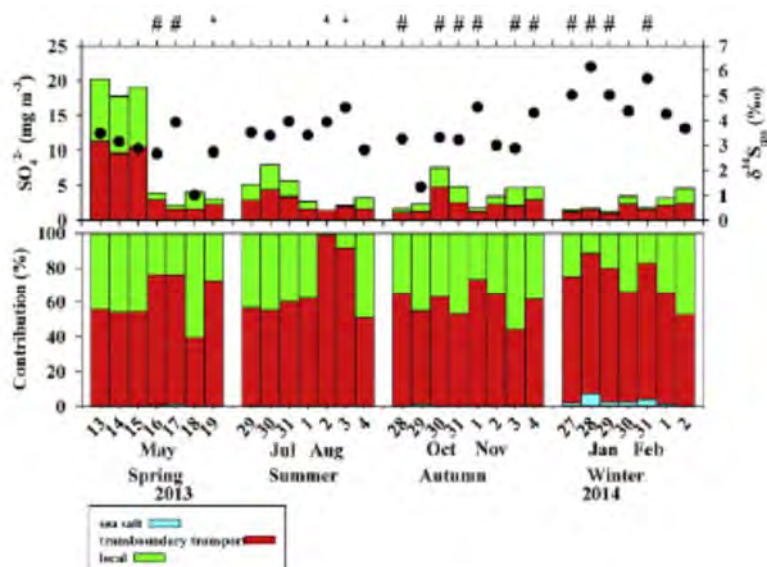


図4-2-10 上段：新潟巻測定局におけるPM_{2.5}の発生源別硫酸イオン濃度(海塩、越境汚染、ローカル起源)と非海塩硫黄同位体比の日変動。#は空気塊がアジア大陸から直接流入した場合を示す。下段：各発生源の寄与率

硫黄の湿性沈着量は北東アジア地域においても減少傾向にあるが、欧米に比較すれば依然として高い水準にあり、また、硫黄はPM_{2.5}等の粒子状物質の主要成分でもあることから、それらの発生源情報を取得する手段として安定同位体比の活用が期待される。

4.2.4 まとめ

- 要監視地域における重点モニタリングで既存のモニタリング地点や試料に多元素同位体分析手法を活用することにより、これまで既存のモニタリングデータや後方流跡線解析を含むモデルシミュレーションで示唆されていた我が国の生態系への越境大気汚染由来の物質の流入が、同位体的にも示唆された。
- 硫黄同位体比分析の結果から、冬季の北西季節風により、アジア大陸由来の硫酸化物も飛来していることが示唆された。日本海側でより顕著であるが、太平洋側においても、国内発生源の影響に加えての越境大気汚染の影響が示唆された。
- 太平洋側内陸に位置する伊自良湖集水域は、従来、中京工業地域で汚染物質が移流される国内発生源の影響が大きいとされ、降水による硫酸イオン(SO₄²⁻)沈着量は、夏季(7-9月)に沈着量が多いことが知られてきた。しかしながら、降水中の非海塩性硫黄(nss-S)の同位体比は、日本海側にある加治川集水域と同様、冬季に上昇し、アジア大

陸から吹き付ける北西季節風により、国内発生源からの影響に加えての硫黄酸化物も飛来していることが示唆された。

- 降水の水素・酸素同位体比(δ -excess 値)は、伊自良湖集水域と加治川集水域で同様に、冬季に高くなる明瞭な季節性を示した。冬季にアジア大陸から吹き出す冷たい乾いた大気に日本海から急激に水蒸気が供給される際、水蒸気同位体分別が生じるからであり、太平洋側内陸に位置する伊自良湖集水域も冬季には大陸から日本海を輸送される気団の影響を受けていることが示唆された。
- いずれの結果も日本海側の加治川集水域だけでなく太平洋側の伊自良湖集水域においても、越境大気汚染の影響を受けていることが示唆された。
- 同位体比を用いてそれぞれの発生源の寄与について議論することも可能であり、既存のイオン分析、モデルシミュレーション等との協働を進めることで、今後さらに確度の高い議論が期待できる。

4.3 森林集水域における大気由来物質の動態に関する解析

4.3.1 生態系内での硫黄の動態

伊自良湖集水域内における生態系内での硫黄の動態については、同位体比データも含めて 3.2 節で議論したところである。本節では、加治川集水域における硫黄同位体分析の結果に基づき、伊自良湖集水域との違いも含めて論じる。加治川集水域では、降水中の硫黄同位体比が明確な季節性を示すのに対し、土壌溶液及び河川水の硫黄同位体比は年間を通じて安定していた(図 4-3-1)。降水と河川水の流入・流出量による加重平均同位体比は、それぞれ 8.7‰、9.1‰であり、伊自良湖集水域のケースとは異なり比較的近い値であった。

先行研究による過去 5 水年の流入・流出収支の推計では、年間の平均硫黄流入量(林内雨・樹幹流法)が 22 kg ha^{-1} 、河川からの流出量は 19 kg ha^{-1} であり、集水域内に流入した硫黄の 80%以上は流出していた。河川水の硫黄同位体比も降水の変動幅の中にあり加重平均値も近いことから、大気から流入する硫黄が河川水に流出するものの主要な起源であると考えられた。一方で、降水中の硫黄同位体比が大きな季節性を示すのに対し、土壌溶液や河川水の硫黄同位体比は年間を通じて安定していることは、大気由来の硫黄がそのまま河川に流出するのではなく、土壌における吸着や植物による吸収等、生態系内で保持・循環し均質化されてから、流出していることを示唆している。前節でも示したように、加治川集水域では越境大気汚染の移流により冬季に著しく沈着量が大きくなる。冬季に集水域内に大量に流入した SO_4^{2-} の陸水への直接流出は、 H^+ の流出を促進させる可能性があるが、上記のような硫黄の保持・循環機能は、流入量の季節変化を緩衝し、 SO_4^{2-} の河川水への急激な流出・酸性化を抑制しているとも考えられる。

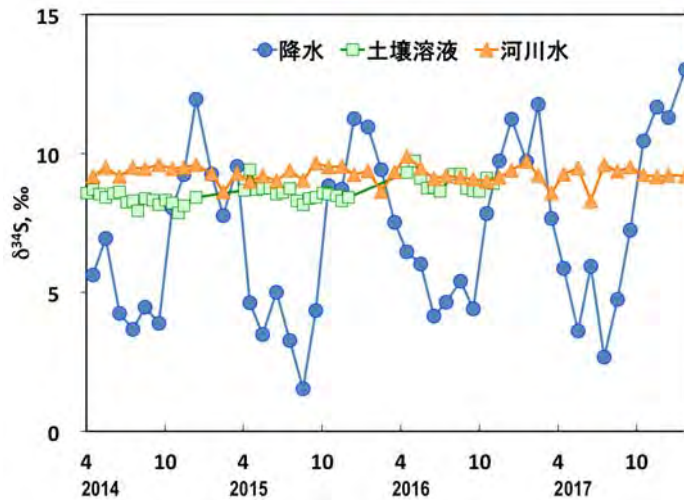


図 4-3-1 加治川集水域における降水、土壌溶液、河川水中の硫黄同位体比
土壌溶液は全地点の平均。

陸水モニタリング地点における湖沼水の硫黄同位体比も、沢の池を除き、年4回のサンプリング結果はほぼ安定していた(図 4-3-2)。これらも加治川集水域と同様に、それぞれの集水域内で均質化されてから流出していると考えられた。沢の池を除く地点の値は、降水モニタリング地点の変動幅の範囲にあり、蟠竜湖や大島池など比較的海に近い湖沼では、双子池や夜叉ケ池のような山岳地域の湖沼よりも高い硫黄同位体比を示し、佐渡関岬や辺戸岬における降水の硫黄同位体比の範囲にあった。大島池は日本海から 10 km 程度であり、蟠竜湖は 1 km 以内の直近であることから、いずれも海風の影響を大きく受けていると考えられる。同様に冬季北西季節風の影響が大きい加治川集水域の河川水の硫黄同位体比(約 9‰)は、蟠竜湖や大島池ほどは高くないが、双子池や夜叉ケ池よりは、明らかに高かった。加治川集水域も、日本海から 10 km 程度であった。これらよりも内陸の山岳地域に位置する双子池や夜叉ケ池は、相対的に海塩の影響も小さく、その硫黄同位体比は内陸地域の降水のその範囲にあったと考えられる。一方で、沢の池は季節によってはマイナスの硫黄同位体比を示しており、現在の降水とは異なる起源の硫黄を含有しているものと考えられる。3.2 節で示した伊自良湖集水域同様、地質(岩石)由来の硫黄の影響を強く受けている可能性がある。季節性も見られているため、沢の池については、採水のタイミングによって、岩石由来の硫黄の影響が大きい時期と降水による流入も含む森林生態系由来の硫黄の影響が大きい時期など、起源が異なる硫黄を含む水が流入していると考えられた。

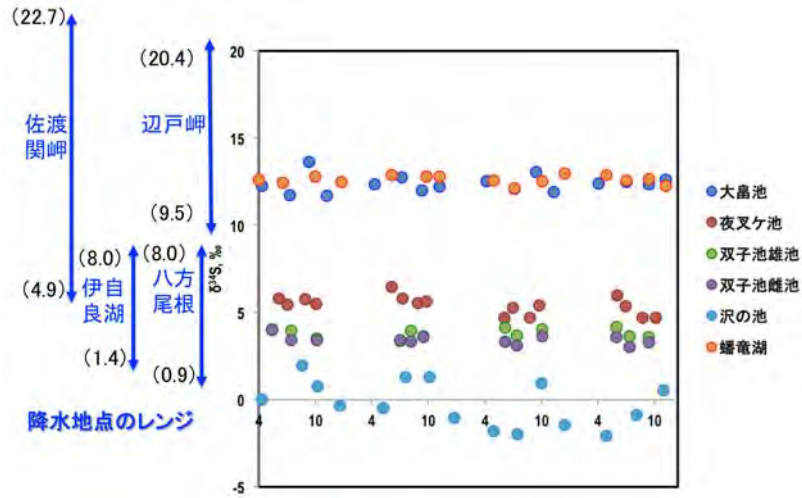


図 4-3-2 湖沼水の硫黄同位体比

年 4 回(双子池は厳冬期を除く 3 回)の結果。各地の降水試料の硫黄同位体比の変動幅も同時に示した。

4.3.2 生態系内でのストロンチウムや塩基の動態

酸性沈着による土壌や陸水の酸性化を考える上では、Ca 等の塩基による中和過程がどの程度機能しているかを見積もる必要がある。ストロンチウムは Ca と同族で生態系内での動態が類似していることが知られており、ストロンチウム同位体比を参考にすることにより生態系内での塩基の動態に関して、追加的な情報が得られることが期待される。我が国の森林集水域における Ca 等の物質収支は、大気からの流入量よりも流出量が超過する場合が多く、鉍物風化が酸中和能(Acid Neutralizing Capacity, ANC)として機能していると考えられる。実際、伊自良湖集水域と加治川集水域における Ca^{2+} や Mg^{2+} 等の塩基の流出量は流入量を著しく超過していた(図 4-3-3：伊自良湖の S 収支については 3.2 節で詳述)。

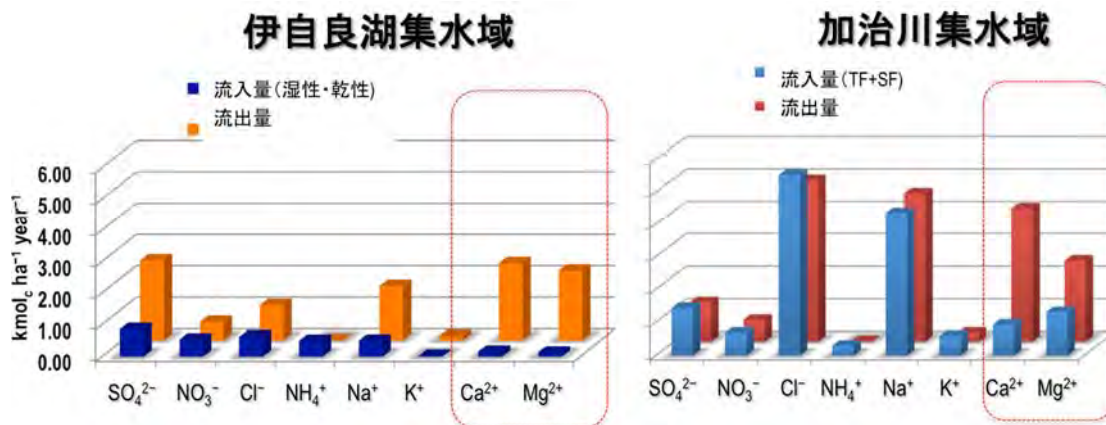


図 4-3-3 伊自良湖集水域(左)及び加治川集水域(右)における過去 5 年間の物質収支
伊自良湖集水域の流入量は湿性沈着と乾性沈着の和、加治川集水域のそれは林内雨・樹幹流法(TF+SF)によって推計した。

伊自良湖集水域や加治川集水域における河川のスロンチウム同位体比は、降水のそれとは全く交わらず、伊自良湖集水域の河川が降水よりも高い値を示すのに対し、加治川集水域の河川水は降水より低い値を示した(図 4-3-4)。いずれの場合も、河川に流れ出すスロンチウムは、降水とは異なる起源があると考えられ、Ca 等の塩基同様に鉱物風化がその起源として最も有力である。また、伊自良湖集水域と加治川集水域の河川のスロンチウム同位体比が著しく異なるのは、地質の違いを明確に反映しているものと考えられた。実際、伊自良湖集水域では 3.2 節で述べたように美濃・丹波帯の堆積岩が分布しているが、加治川集水域では深成岩(火成岩)である花崗閃緑岩が分布している。土壌溶液は必ずしも深度を反映していないが、降水と河川の間値を取り、降水と地質の両方の影響を受けていると考えられた。河川のスロンチウム同位体比は降水のそれとは全く交わらないことから、Ca 等の塩基の流入・流出収支でも示唆されたように、集水域内で鉱物風化の影響を大きく受けて十分に中和された水が河川に流出していることを示している。

湖沼水についてはまだ季節性のデータは得られていないが、スロンチウム同位体比は各地で異なっており、伊自良湖集水域や加治川集水域と同様に、地質の違いを反映していると考えられた(図 4-3-5)。

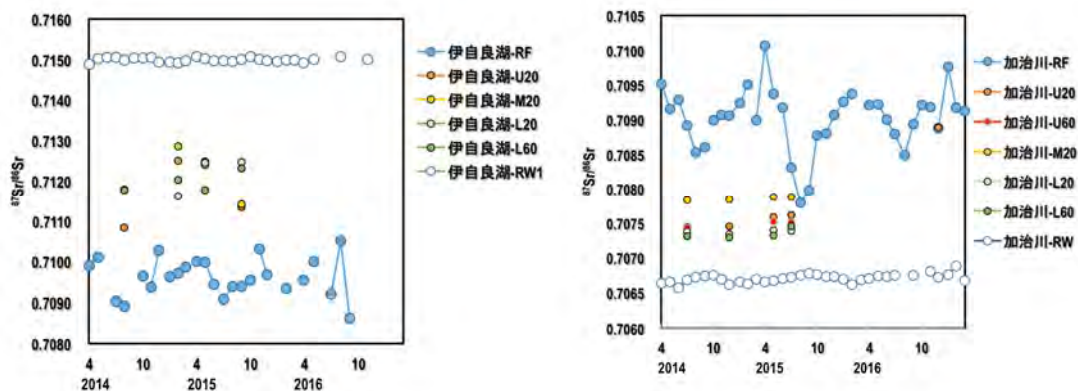


図 4-3-4 伊自良湖集水域(左)及び加治川集水域(右)の降水(RF)、土壌溶液(U, M, L)、及び河川(RW)のスロンチウム同位体比

土壌溶液の U, M, L はそれぞれ斜面上部、中部、下部の採取位置を、20 及び 60 は採取深さ(cm)を示す。

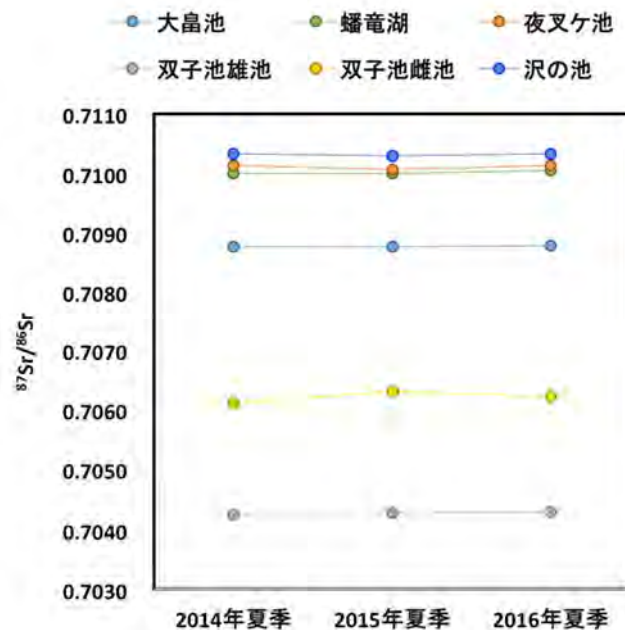


図 4-3-5 湖沼水のストロンチウム同位体比

4.3.3 生態系内での水の循環過程

生態系内での物質動態・循環は、水の流れに依存している部分が大いと考えられる。上述したように降水は水蒸気の起源によって、季節的に大きく異なることが示唆されたが、伊自良湖集水域や加治川集水域の河川の水の水素・酸素同位体比(d-excess 値)は、年間を通じてほぼ一定であった(図 4-3-6)。森林集水域に流入した降水が、循環・滞留、均質化されてから陸水に流出していることが、水の水素・酸素同位体で示唆され、上述した硫黄やストロンチウムの流出過程にも影響していると考えられる。

また、降水の d-excess 値にはそれほど大きな差はないが(算術平均で伊自良湖集水域、加治川集水域でそれぞれ 15.9 と 17.1)、河川水のそれは加治川集水域が伊自良湖集水域よりも明確に高い値を示した。加治川集水域では冬季の降水量が多いため、河川水にもその影響が大きく残っているものと考えられる。実際、降水量で加重した平均 d-excess 値は、加治川集水域と伊自良湖集水域でそれぞれ 18.3 と 14.4 であり、冬季の降水の影響を示唆していた。加治川集水域では、季節的に日本海を輸送された水蒸気に由来する降水が、より内陸の伊自良湖に比べて、陸水の起源として大きく影響していることが示唆された。

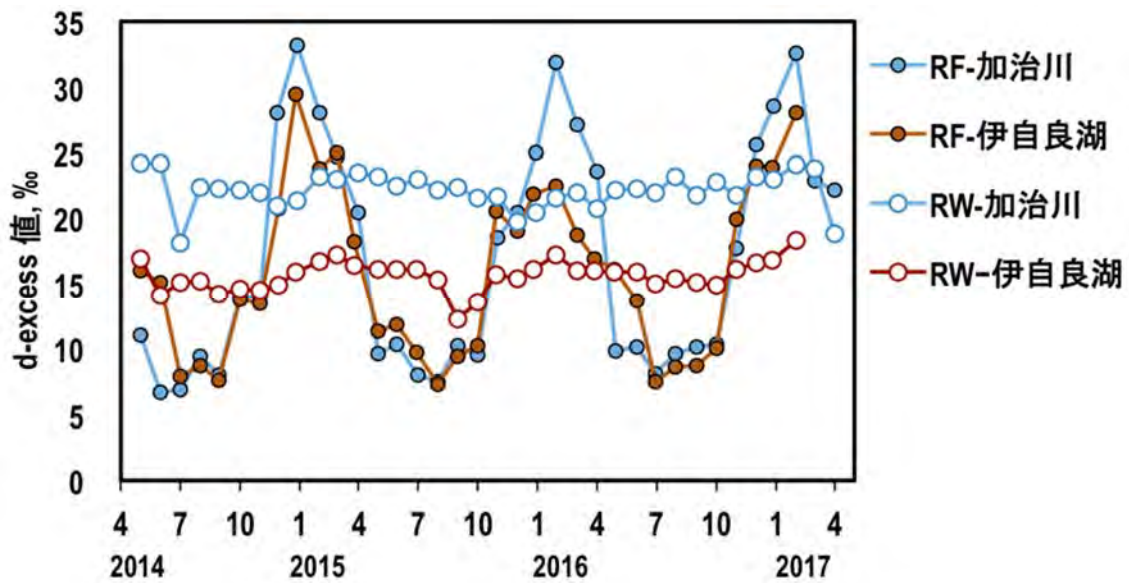


図 4-3-6 伊自良湖集水域と加治川集水域における降水(RF)及び河川水(RW)の H₂O 同位体比(d-excess 値 : $\delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O}$)

4.3.4 まとめ

- 降水中の硫黄は土壌における吸着や植物による吸収等、生態系内で保持・循環されてから、河川に流出していることが同位体比分析で示唆された。
- 降水中の硫黄同位体比が明確な季節性を示すのに対し、土壌溶液及び河川水の硫黄同位体比は年間を通じて安定していた。降水の硫黄同位体比の年間の加重平均値は河川水のそれに近い値をとることから、降水に含まれる大気由来の硫黄がそのまま河川に流出するのではなく、土壌における吸着や植物による吸収等、生態系内で保持・循環し均質化されてから、河川流出していることを示唆していた。
- 3.2 節の伊自良湖集水域のケースのように、土壌に硫黄が多く蓄積し、樹木の年輪に大気由来の硫黄が残存していることも示唆されているため、土壌・植生系における硫黄の保持・循環過程は、今後森林集水域において酸性化あるいは回復を評価する上で考慮すべきである。
- 河川水の水素・酸素同位体比(d-excess 値)は、降水のそれとは異なり年間を通じてほぼ一定であった。森林集水域に流入した降水は、循環・滞留、均質化されてから陸水に流出していることが示唆される。
 - ストロンチウム同位体比から、従来物質収支から示唆されていたように、Ca 等の塩基は地質由来の成分が主として河川に流出していることが改めて示唆された。地質の影響が大きい伊自良湖の硫黄も同様であった。
 - これらの生態系内での保持・循環や地質からの成分流出は、大気からの酸流入による急激な酸性化の緩衝・抑制に貢献していると考えられた(図 4-3-7)。

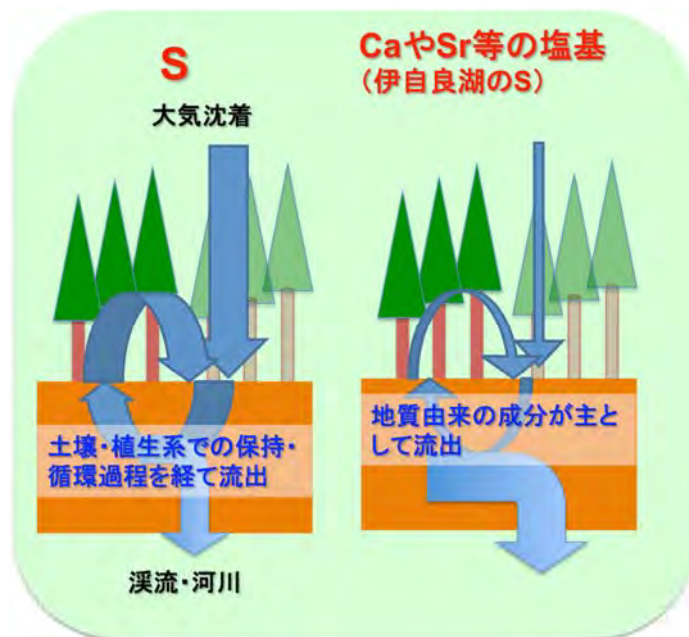


図 4-3-7 同位体分析で示された硫黄 (S) 及び塩基の生態系内での動態

4.4 同位体比分析手法の今後のモニタリングへの活用について

従来のイオン濃度の分析に加え、既存のモニタリング地点や試料に多元素同位体比分析を適用することで、各地における越境大気汚染の季節性や大気由来の物質の森林生態系内での動態・影響について、より確度の高い議論を進めることが可能であることが示唆された。まだ十分にデータが蓄積されていないが、鉛同位体比の分析も進んでおり、今後、重金属の大気からの流入や酸性物質と関連した生態系内での動態について、新たな情報が得られることが期待される。

また、同じモニタリング試料を用いた学術機関による研究により、伊自良湖集水域や加治川集水域の窒素飽和の現状についても、新たな情報が得られつつある。加治川集水域、伊自良湖集水域内の釜ヶ谷川(RW1:3.2節を参照)と孝洞川(RW3)で適用した NO_3^- の酸素同位体比($\Delta^{17}\text{O}$)分析によると、大気由来の NO_3^- のそれぞれ $9.4 \pm 2.6\%$ 、 $6.5 \pm 1.8\%$ 、及び $2.6 \pm 0.6\%$ が、生態系内での循環過程を経ずそのまま河川に流出していると推計され、それぞれの生態系内での NO_3^- の同化率の低下を示しているものと考えられている[7]。加治川集水域では以前から河川水中の NO_3^- 濃度の上昇傾向が指摘されているが[8]、伊自良湖では窒素飽和からの回復が示唆されており(3.2節参照)、現状としては加治川集水域がより大気由来の窒素流入の影響を大きく受けているという評価となった。3.2節の陸水モニタリングの結果で示されたように、近年のアジア大陸での SO_2 排出量の低下や大気由来の硫黄流入の低下を反映し、陸水中の SO_4^{2-} 濃度の低下や酸性化からの回復が期待されるが、加治川集水域では窒素流入量の低下速度や生態系での窒素利用の状況によっては、窒素飽和やそれ

に伴う酸性化が進む可能性があり、今後も引き続き監視していく必要がある。

今後、アジアの大気環境が大きく変動していく中で、降水・陸水等の多元素同位体比分析は、越境大気汚染の変化やそれに伴う生態系の応答(回復等)の議論に有用となる。これまでに得られた知見も踏まえ、同位体モニタリングを主要な水試料に適用していくことが期待される。また、現時点では十分に活用されていないガス状・粒子状物質や土壌等のモニタリング試料についても必要に応じて同位体手法の適用を検討すべきである。

【引用文献】

- [1] Ohizumi, T. et al. 2016. Long-term variation of the source of sulfate deposition in a leeward area of Asian continent in view of sulfur isotopic composition, *Atmospheric Environment*, 140, 42-51.
- [2] Mitchell, MJ., Likens, GE. 2011. Watershed Sulfur Biogeochemistry: Shift from Atmospheric Deposition Dominance to Climatic Regulation. *Environ. Sci. Technol.* 45: 5267–5271.
- [3] Sase, H, Takahashi, A, Sato, M, Kobayashi, H, Nakata, M, and Totsuka, T. 2008. Seasonal variation in the atmospheric deposition of inorganic constituents and canopy interactions in a Japanese cedar forest. *Environmental Pollution* 152: 1-10.
- [4] 松葉谷治・川原谷浩 2014. 水素・酸素同位体比から見た地下水、河川水及び降水の関係。－秋田における若干の観測結果についての考察－ *地下水学会誌* 56, 309-320.
- [5] 早稲田周・中井信之 1983. 中部日本・東北日本における天然水の同位体組成. *地球化学* 17, 83-91.
- [6] Inomata, Y. et al. 2016. Masataka Nishikawa, Transboundary Transport of anthropogenic sulfur in PM2.5 at a coastal site in the Sea of Japan as studied by sulfur isotopic ratio measurement, *Science of the Total Environment*, 553, 617-625.
- [7] Nakagawa, F., Tsunogai, U., Obata, Y., Ando, K., Yamashita, N., Saito, T., Uchiyama, S., Morohashi, M., and Sase, H. 2018. Export flux of unprocessed atmospheric nitrate from temperate forested catchments: A possible new index for nitrogen saturation, *Biogeosciences*, 15: 7025-7042.
- [8] Kamisako, M, Sase, H, Matsui, T, Suzuki, H, Takahashi, A, Oida, T, Nakata, M, Totsuka, T, and Ueda, H. 2008. Seasonal and annual fluxes of inorganic constituents in a small catchment of a Japanese cedar forest near the Sea of Japan. *Water, Air, and Soil Pollution*, 195: 51-61. DOI 10.1007/s11270-008-9726-8.

