樹木年輪に記録されていた大気中硫黄発生源の 歴史変遷に関する同位体的証拠

川村秀久*・松岡信明*・百島則幸**・小池正美***, 高島良正*

要旨

樹木年輪の硫黄同位体比(δ^{34} S)の有用性はほと んど理解されていない。なぜなら、樹木年輪の硫黄 濃度は極めて低く、従来の手法による δ^{34} S 値測定は 困難なためである。

我々は酸素迅速燃焼装置(Oxygen Bomb)を用い た樹木年輪の δ^{34} S 値測定手法を確立し,日本で生 育していた針葉樹の水溶性と組織結合性硫黄フラク ションの δ^{34} S 値を年輪ごとに調べたのでここに紹介 する。本研究で,樹木年輪の組織結合性フラクショ ンの δ^{34} S 値と過去の大気中硫黄濃度およびその発生 源の δ^{34} S 値とを比較することにより,樹木年輪の組 織結合性フラクションの δ^{34} S 値が大気中硫黄発生 源の δ^{34} S 値を反映しているという明らかな証拠を 得た。この証拠は,樹木年輪の δ^{34} S 値が過去の大 気硫黄汚染の原因を探る有用な指標(chronological proxy)になることを示している。

1. はじめに

植物はその成長に必要な硫黄を,根を経由して土 壌から水溶性硫酸イオンとして,また気孔を経由し て大気から気体状硫黄として摂取する^{1),2)}。植物の δ^{34} S値はその摂取された硫黄の値を良く反映するこ とから,それは硫黄の発生源を推定する有用な指標 になるとされている¹⁾。しかし,その δ^{34} S値測定は, 高い硫黄濃度を示す樹木葉,種子²⁾⁻⁴⁾および特定種 (phreatophytes)の樹木年輪⁵⁾などに限られている。

樹木年輪中の水素,炭素および酸素の安定同位体 比は,その樹木が生育していた環境の気候⁶⁾⁻¹⁰⁾や 環境ストレス^{11), 12)}の歴史変遷を再現する有用な指標になることが知られている。樹木年輪の δ^{34} S値が年ごとに摂取する硫黄の値を反映しているならば、過去の硫黄の発生源を特定し、また歴史的な硫黄汚染を解明する有用な指標になると考えられる。

本研究では、九州の都市部と非都市部で生育して いた針葉樹の水溶性と組織結合性硫黄フラクション の硫黄濃度と δ³⁴S 値を年輪ごとに調べ考察を加え た。

2. 実験

2.1 サンプリング

次に示す樹木の胸高部分から,厚さ5cmの年 輪円盤3試料を採取した:1)九州大学福岡演習 林にて1997年4月に伐採された樹齢74年のス ギ(Cryptomeria japonica);2)北九州市営林に て1997年4月に伐採された樹齢48年のヒノキ (Chamaecyparis obtusa);3)九州大学宮崎演習 林にて1997年10月に伐採された樹齢54年のスギ (Cryptomeria japonica)。図1に示すように,最初 と二番目の樹木は九州北西部の日本海に面した都市 部に生育していた。それらの地点は,それぞれ人口 過密および工業都市である福岡市と北九州市に近い。 三番目の樹木は九州中央部の山々に囲まれた非都市 部で生育していた。その地点は沿岸から離れ,また 周囲に人為的硫黄発生源は見られない。

2.2 硫黄濃度とδ³⁴S 値測定

硫黄濃度とδ³⁴S 値測定のために、樹木年輪中の硫

*(財)九州環境管理協会 **九州大学アイソトープ総合センター ***九州電力株式会社

注)本報告は Environmental Science & Technology 誌(40(18), 5750-5754, 2006)に掲載された論文を加筆・翻訳したものである。



Figure 1. Sampling locations of the coniferous trees from urban and rural areas on Kyushu Island, Japan.

黄を二つのフラクションに分別した ¹³⁾。1 つは蒸留 水抽出により抽出される水溶性硫黄(Water-Soluble Sulfur:WSS) フラクション,もう1つはその蒸留 水抽出後の残渣である組織結合性硫黄(Organically Bound Sulfur: OBS) フラクションである。最初 に、樹木年輪円盤試料を、乾燥器中105℃で数日間 乾燥させた。次にこの乾燥試料を樹皮側から中心側 にかけて5年輪分ごとに分割し、ウィリーミルで 20 メッシュサイズに粉砕した。それぞれの粉砕試料 100gを次の前処理に供した。粉砕試料を蒸留水(粉 砕試料:蒸留水 / 1:20) とともにポリプロピレン 製ボトルに入れ、攪拌機により1時間攪拌させた。 ADVANTEC 社製セルロースフィルター (No.5B) でそれをろ過することにより得られるろ液と残渣を それぞれ WSS および OBS フラクションとして定義 した。

OBS フラクションは,乾燥器中 105℃で一晩乾燥 させた。その乾燥試料 8g を 50mL 金属カプセルに 入れ,それを,Parr 社製酸素迅速燃焼装置(Oxygen Bomb No.1121) に取付けた。取付ける際に、数滴 の過酸化水素水を含む蒸留水 10mL を加えた。この 装置を密封後に酸素で21気圧に加圧し、電気的に 着火させることによりカプセル中の試料を密閉系で 燃焼させた。この燃焼操作により試料中硫黄が二酸 化硫黄として生成し,予め加えていた蒸留水に硫酸 イオンとして溶解回収される。その装置を室温にま で放冷した後,装置中に生成した燃焼ガスを圧力バ ルブを開けることにより排気して減圧した。着火電 極、カプセルおよび装置内壁を蒸留水で洗浄し、そ の洗浄液を予め加えていた蒸留水とともに 200mL ガラスビーカーに集めることにより, 硫酸イオンを 完全に回収した。この燃焼操作を繰り返すことによ り, δ³⁴S 値測定に必要な硫黄量を確保できた。回収 した溶液は ADVANTEC 社製セルロースフィルター (No.5C) でろ過し、その容積を 200mL に調整した。 その溶液の約 20mL を 20mL ガラスバイアルに分取 し. DIONEX 社製イオンクロマトグラフ(2000I) による硫酸イオン濃度測定に供した。残りの溶液試

料は、濃塩酸数滴を加え pH を 2 ~ 3 に調整した後、 5% (W/V) 塩化バリウム溶液を加えることにより硫酸イオンを硫酸バリウムとして生成させ沈殿させた。 ホットプレート上で加温して一晩放置させることにより沈殿を熟成させた。その沈殿を ADVANTEC 社製メンブランフィルターを用いてろ過して回収 し、蒸留水で十分に洗浄した後に完全に乾燥させた。 $V_2O_5 - SiO_2$ 法を用いて、硫酸バリウムの熱分解に より硫黄を二酸化硫黄として回収し、それを OBS フ ラクションの δ^{34} S 値測定に供した¹⁴⁾。

一方,WSS フラクションについては,回収さ れたろ液をホットプレート上で加温濃縮した後, ADVANTEC 社製セルロースパウダー (No.E)約 1g とともに 50mL 金属カプセルに入れ,完全に乾固 させた。その後の操作は,OBS フラクションの場合 と同じである。

硫黄同位体は,MSS – 3 BaSO₄(+ 3.5‰)から 調製した二酸化硫黄を二次標準として,VG 社製同 位体比質量分析装置 SIRA10 を用いて測定した¹⁵⁾。 δ^{34} S 値は,国際標準である Canion Diablo Troilite (CDT)からの千分率偏差として決定した。 δ^{34} S 値 の標準偏差(1 σ)は± 0.2‰である。以降,樹木年 輪の OBS および WSS フラクションの δ^{34} S 値をそ れぞれ δ^{34} S_{OBS} および δ^{34} S_{WSS} と定義して結果を示し 考察する。

3. 結果と考察

3.1 樹木年輪の硫黄濃度と δ^{34} S値

樹木年輪の OBS と WSS 濃度を図 2 に示す。都 市部スギ樹木年輪の OBS 濃度は、1920 年代の $63 \mu g \cdot g^{-1}$ から徐々に増加して 1980 年代前期に $170 \mu g \cdot g^{-1}$ の最大値を示すと、その後わずかに 減少している。非都市部スギ樹木年輪の OBS 濃度 は、新しい年代の高い値を除くと、1970 年代前期の $48 \mu g \cdot g^{-1}$ から 1990 年代前期の 72 $\mu g \cdot g^{-1}$ まで とその濃度のばらつきは小さい。都市部ヒノキ樹木 年輪の OBS 濃度は、98 $\mu g \cdot g^{-1}$ から 136 $\mu g \cdot g^{-1}$ までの範囲にある。この濃度は都市部スギと良く似 た傾向にあり、また非都市部スギに比較して高い値 を示している。一方,これら全ての樹木年輪の WSS 濃度は,いずれも OBS 濃度より極めて低い。この結 果は,樹木年輪の WSS フラクションの全硫黄(OBS フラクションと WSS フラクションの総和)に対す る寄与がかなり小さいことを示している。さらに, いずれの樹木年輪も最も新しい年代の OBS と WSS 濃度は比較的高い傾向を示している。これは高い硫 黄濃度を示す形成層の混入に起因していると考えら れる。





樹木年輪の $\delta^{34}S_{OBS}$ 値と $\delta^{34}S_{WSS}$ 値を表1に示す。 都市部スギの $\delta^{34}S_{OBS}$ 値は,1940年代後期以前は約 +10‰であり,それから1970年代後期まで徐々に 減少し極小値+2.0‰に至ると,その後は再び増加傾 向を示している(図3a)。都市部ヒノキの $\delta^{34}S_{OBS}$ 値 も1970年代前期まで減少し,極小値-0.9‰に至っ ている。都市部スギとヒノキの極小値は異なってい ても,それらの最も新しい年代の $\delta^{34}S_{OBS}$ 値は都市 部スギで+3.7‰,都市部ヒノキで+3.4‰と,近い 値を示している。一方,非都市部スギの $\delta^{34}S_{OBS}$ 値は,

 Table 1 Sulfur isotopic ratios of the urban Japanese cedar, urban Hinoki cypress and rural Japanese cedar.

	Urban Japanese cedar		Urban Hinoki cypress		Rural Japanese cedar	
Age(year)	$\delta^{^{34}}\mathrm{S}_{_{\mathrm{WSS}}}(\%)$	$\delta^{^{34}}\mathrm{S}_{_{\mathrm{OBS}}}(\%)$	$\delta^{^{34}}\mathrm{S}_{_{WSS}}(\%)$	$\delta^{^{34}}S_{^{OBS}}(\%)$	$\delta^{^{34}}S_{_{WSS}}(\%)$	$\delta^{^{34}}S_{_{OBS}}(\%)$
1925-1929		10.9				
1930 - 1934	8.5	10.6				
1935 - 1939	7.1	9.7				
1940 - 1944	7.1	9.8				
1945 - 1949		9.6				
1950 - 1954	6.2	8.9		6.2		
1955 - 1959	5.5	7.7		5.0	4.2	3.0
1960 - 1964	4.5	6.0	2.2	3.1	4.4	2.6
1965 - 1969	3.5	3.6	2.0	1.2	2.7	2.2
1970 - 1974	3.2	2.3	0.5	-0.9		2.0
1975 - 1979	3.7	2.0	2.0	0.8	2.6	1.7
1980 - 1984	3.4	2.0	2.8	2.4	4.1	2.1
1985 - 1989		2.6	4.3	3.1	5.0	1.4
1990 - 1994	3.2	3.1	4.1	3.6	4.0	1.4
1995 - 1997	5.8	3.7	7.0	3.4		2.1



Figure 3. Comparison of the δ^{34} S values of tree rings with past atmospheric sulfur concentrations and with those of their sources. (a) Half-decade changes in the δ^{34} S values of the urban Japanese cedar, urban Hinoki cypress and rural Japanese cedar. Rings before 1924, 1949 and 1954, respectively, are core samples. (b) Recent δ^{34} S values of atmospheric SO₂ (average value by 24 measurements)²⁴, and of SO₄²⁻ in bulk precipitation (24 measurements)²⁴, and of SO₄²⁻ in soil (9 measurements)¹³ collected in Fukuoka, and of various sulfur sources ^{17), 20}. (c) Annual changes in atmospheric sulfur oxide concentrations at monitoring stations in Fukuoka from 1966 onwards and Kitakyushu from 1959 onwards ^{21), 22}.

1950 年代後期から 1990 年代後期にかけての変動は 僅か+ 1.6‰であり,またこの期間を通して比較的低 い値を示している。

それぞれの樹木の5年輪分ごとの $\delta^{34}S_{OBS}$ 値と $\delta^{34}S_{WSS}$ 値を比較すると,注目すべき関係がある(表 1)。非都市部スギの $\delta^{34}S_{WSS}$ 値は $\delta^{34}S_{OBS}$ 値よりいず れの年代でも高いのに対して,1960年代以前の都市 部スギとヒノキの $\delta^{34}S_{WSS}$ 値は $\delta^{34}S_{OBS}$ 値よりも低く, それ以降は高くなっている。植物葉の $\delta^{34}S_{OBS}$ 値は $\delta^{34}S_{WSS}$ 値より約+3.5‰低くなることが報告されて いる。これは植物が摂取した硫酸イオンを硫化水素 や,さらにはシステインなどの硫黄化合物へと代謝 する際の速度論的同位体効果に起因していると考え られている^{1), 13), 16)}。都市部スギとヒノキの 1960 年 代以前の δ^{34} S_{OBS} 値と δ^{34} S_{WSS} 値の関係は,報告例と は異なり逆関係にある。このことは WSS フラクショ ンが樹木年輪間を移動していること,すなわち,歴 史変遷を探る指標にはならないことを示している。 以上のことより、 δ^{34} S_{OBS} 値のみについて以下に考 察する。

3.2 樹木年輪のδ³⁴S 値と大気中硫黄発生源

大気中硫黄発生源は天然起源と人為起源とに分類 され^{1),17)-20)},それぞれ固有の*δ*³⁴S 値を示す(図 3b)。都市部スギのδ³⁴S 値の変化は,主要な大気中 硫黄発生源が次の三つの期間で変化していたことに 明らかに起因していると考えられる。その期間とは, (I) 1940年代以前,(II) 1950年代から 1970年代, および(III) 1980年代以降である。これらの変化は, 都市部ヒノキの場合でも同様である。

福岡市と北九州市における大気中硫黄酸化物濃度 は,石油消費量とともにそれぞれ 1972年,1969年 まで上昇し、その後、1968年の大気汚染防止法の 施行の結果,その濃度は急激に減少した(図 3c)。 最も注目すべきことは,都市部のスギとヒノキの δ³⁴S_{OBS} 値が福岡市と北九州市の硫黄酸化物濃度の 増加とともにそれぞれ減少し、期間Ⅱにおいて両地 点の硫黄酸化物濃度が極大値に達した後に、それぞ れのδ³⁴Sobs 値が極小値を示していることである。 樹木年輪のδ³⁴Sops 値の減少傾向は、それが主要な 大気中硫黄発生源のδ³⁴S値に依存していることを 示す明らかな証拠である。都市部のスギとヒノキの $\delta^{34}S_{OBS}$ 値の減少傾向は、大気中硫黄発生源の $\delta^{34}S$ 値が高い値から低い値へと変化したことに起因し, その発生源は疑いなく局地的に大気中に放出された 人為起源硫黄である。その低い値は、1950年代以降 に海外(特に中東地域²³⁾)から輸入された石油が負 のδ³⁴S 値を示すという事実により説明することがで きる^{1),18)-20)}。1950年代と1960年代の日本の経済 成長期において, 輸入された石油の消費量の増加に 伴い負のδ³⁴S値を示す大量の人為起源硫黄が大気中 に放出され、その結果、負のδ³⁴S値を示す硫黄の 沈着がその期間に増加した。期間Ⅱにおいて、樹木 により摂取される全硫黄に対する人為起源硫黄の寄 与の割合が毎年増加したために、樹木年輪の δ^{34} Sobs 値は結果的に減少傾向を示したと考えられる。

都市部スギとヒノキの $\delta^{34}S_{OBS}$ 値に見られる極小 値の違いは,硫黄の沈着量に起因していると考えら れる。なぜなら,大気中硫黄酸化物濃度が福岡市と 北九州市とでは大きく異なるためである(図 3c)。 大気中硫黄酸化物濃度の極大値に対して樹木年輪の $\delta^{34}S_{OBS}$ 値が約5年遅れて変化していることは,硫 黄が沈着後に土壌表面から根までに移動するのに必 要な時間や、樹木が硫黄を摂取した後に硫黄を代謝 するのに必要な時間に依存しているのかもしれない。

もし、大気中硫黄発生源の δ^{34} S 値がほとんど変化 しないならば、樹木年輪の δ^{34} Sobs 値も同様に変化 しないはずである。このことを支持する証拠が、非 都市部スギの δ^{34} Sobs 値に見られる。非都市部の硫 黄発生源は明らかに天然起源だけであり人為起源は 見られない。その結果、非都市部スギの δ^{34} Sobs 値 は僅かな変化を示しているだけである。期間 I の都 市部スギの場合も同様であると思われる。約+10‰ と一定した δ^{34} S 値は、大気中硫黄発生源にほとんど 変化がなかったことを示している。このことは、こ の期間中、人為活動は明らかに低かったために、そ の硫黄は局地的な天然起源であったことを示唆して いる。

非都市部には人為起源硫黄はないにもかかわらず, そのスギの δ^{34} S_{OBS} 値は都市部スギとヒノキの値に 比較して低い(約+2‰)。この結果は,都市部と 非都市部とでは天然起源に違いがあることによって 説明できる。非都市部スギの低い δ^{34} S_{OBS} 値は,+ 21‰と高い δ^{34} S 値を示す天然起源の海塩の寄与が小 さいことに明らかに起因している。なぜなら,その 非都市部は地理的に内陸部に位置しているためであ る。非都市部スギの δ^{34} S 値を示す新たな発生源が出現してい たのではなく,固有の δ^{34} S 値を示す天然起源硫黄の 湿性沈着量に対する乾性沈着量の割合が年毎に変化 していたことに起因していると考えられる¹³⁾。

δ³⁴S_{OBS} 値の変化の傾向とは異なり,都市部スギ とヒノキの OBS 濃度は 1950 年代前期以降高いレベ ルを示している(図 2)。植物により硫酸イオンとし て摂取された硫黄の大部分は,システイン,メチオ ニン,プロテインなどの合成に利用され,過剰な硫 黄はグルタチオンとして蓄えられることが報告され ている¹⁶⁾。都市部スギとヒノキの高い OBS 濃度を 説明する理由の1つには,OBS フラクションにグル タチオンが含まれている可能性があることである。 なぜなら,この期間中,大量の人為起源硫黄が明ら かに供給されていたからである。

期間Ⅲにおいて、人為起源硫黄の大気中への放出 は明らかに減少している(図 3c)。これに反して, 都市部スギとヒノキのδ³⁴S_{OBS} 値は,1940 年代後期 以前に見られた約+10‰に戻っているのではなく, 約+3.5%に近い値を示したままである。図 3b に示 しているように, 福岡で採取した大気中二酸化硫黄, 総降下物中硫酸イオン、土壌中水溶性硫酸イオンの δ^{34} S値は, それぞれ-1.6‰, +6.8‰および+4.4‰ であり^{13), 24)}, いずれも+10‰より低い。都市部ス ギの最も新しい年代のδ³⁴Sobs 値は、土壌中水溶性 硫酸イオンの値に近い値を示し、また大気中二酸化 硫黄と総降下物中硫酸イオンの中間値を示している。 このことは、本研究で対象にした樹木は硫黄を主に 土壌から水溶性硫酸イオンとして経根摂取して いたことと、その硫黄は大気中硫黄の乾性および湿 性沈着によりもたらされたことを示唆している。そ のため, 期間Ⅲにおける樹木年輪のδ³⁴S_{OBS} 値は, + 10‰より低い値を示す発生源から大気中に放出さ れた硫黄のδ³⁴S値に明らかに依存していると考えら れる。

我々は、低いδ³⁴S値を示す二つの発生源の存在を 推定している。1つの発生源は、1950年代以降続く 石油燃焼である。大気中二酸化硫黄の負のδ³⁴S値は, 石油燃焼が都市部における発生源として無視出来な いことを示している。もう1つの新たな発生源は, アジア大陸から日本への硫黄(主に硫酸イオン)の 長距離輸送である。これはアジア地域において大気 中に放出される人為起源硫黄の急激な増加と北西か らの季節風によりもたらされる。この現象は、1980 年代以降,流跡線解析^{25),26)},化学分析²⁷⁾および同 位体分析^{20), 24), 28)-30)}を用いて多くの研究者により 指摘されている。福岡市で測定された大気中硫黄の δ³⁴S 値とその月ごとの変化より, 我々もまたアジア 大陸からの+10‰より低い値を示す硫酸イオンが総 降下物中に含まれていることを確認している。その ため, 期間Ⅲにおいて都市部スギとヒノキに見られ る δ^{34} S_{OBS} 値は、これらの発生源の値を主に反映し ていると考えられる。

以上の結果より、樹木年輪のδ³⁴S値は過去の大

気中硫黄発生源の値を明らかに反映していること が分かった。このことは、異なる δ^{34} S値を示す発 生源が存在する地域において、樹木年輪の δ^{34} S値 が過去の硫黄発生源を特定するための有用な指標 (chronological proxy)になること示している。樹木 年輪の δ^{34} S_{OBS}値は、歴史的な大気中硫黄汚染の原 因を探る重要な役割を果たすことが期待される。

4. 謝辞

林寧子氏(九州大学大学院理学研究院),脇山康 子氏,能登征美博士(以上,九電産業株式会社)に は試料調製とる³⁴S値測定で大変お世話になりまし た。前田米蔵教授,吉村和久教授(以上,九州大学 大学院理学研究院),大崎進教授(九州大学アイソ トープ総合センター)には大変有意義なご助言をい ただきました。九州大学福岡演習林と宮崎演習林に はサンプリングをお願いし,また現地の気象データ をご提供いただきました。D.B.O'Niell, R.A.Culp, J.E.Noakes 教授(以上,ジョージア大学同位体応用 研究センター)には有意義なご助言をいただくとと もに文章校正で大変お世話になりました。ここにあ らためて深甚な謝意を表します。

5. 参考文献

- (1) Krouse, H. R.; Grinenko, V. A. in Stable isotopes: Natural and Anthropogenic Sulfur in the Environment, SCOPE 43; John Wiley and Sons: New York, 1991.
- (2) Krouse, H. R. Sulfur isotope abundances elucidate uptake of atmospheric sulfur emissions by vegetation. Nature 1977, 265, 45-46.
- (3) Case, J. W.; Krouse, H. R. Variations in sulphur content and stable sulphur isotope composition of vegetation near a SO2 source at Fox Creek, Alberta, Canada. Oecologia 1980, 44, 248-257.
- (4) Mekhtiyeva, V. L.; Gavrilov, E. Y.; Pankina, R.G. Sulfur isotopic composition in land plants.

Geokhimiya 1976, 11, 1755-1759.

- (5) Yang, W.; Spencer, R. J.; Krouse, H. R. Stable sulfur isotope hydrogeochemical studies using desert shrubs and tree rings, Death Valley, California, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 1996, 60, 3015-3022.
- (6) Epstein, S.; Yapp, C. J. Isotope tree thermometers. Nature 1977, 266, 477-478.
- (7) Gray, J.; Thompson, P. Climatic information from 180/160 analysis of cellulose, lignin and whole wood from tree rings. Nature 1978, 271, 93-94.
- (8) Yapp, C. J.; Epstein, S. Climatic significance of the hydrogen isotope ratios in tree cellulose. Nature 1982, 297, 636-639.
- (9) Leavitt, S. W.; Long, A. Seasonal stablecarbon isotope variability in tree rings: possible paleoenvironmental signals. Chem. Geol. 1991, 87, 59-70.
- (10) Feng, X.; Epstein, S. Climatic implications of an 8000 year hydrogen isotope time series from bristlecone pine trees. Science 1994, 265, 1079-1081.
- (11) Francey, R. J.; Farquhar, G. D. An explanation of 13C/12C variations in tree rings. Nature 1982, 297, 28-31.
- (12) Sakata, M.; Suzuki, K. Evaluating Possible Causes for the Decline of Japanese Fir (Abies firma) Forests Based on δ 13C Records of Annual Growth Rings. Environ. Sci. Technol. 2000, ³⁴, 373-376.
- (13) Kawamura, H.; Tawaki, S.; Matsuoka, N.; Nagano, T.; Momoshima, N.; Osaki, S.; Maeda, Y. Sulfur isotopic dynamics in the atmosphere-plant-soil system on the islands of Kyushu and Okinawa, Japan. Chikyukagaku (Geochemistry) 2002, 36, 127-135.
- (14) Yanagisawa, F.; Sakai, H. Preparation of SO2 for sulfur isotope ratio measurements by the

thermal decomposition of BaSO4-V2O5-SiO2 mixtures. Anal. Chem. 1983, 55, 985-987.

- (15) Sakai, H.; Matsubaya, O. Shin-Jikken Kagaku Kouza: Uchu chikyu Kagaku, 10; Maruzen: Tokyo, 1976.
- (16) Rennenberg, H. The fate of excess sulfur in higher plant. Ann. Rev. Plant Physiol. 1984, 35, 121-153.
- (17) Rees, C. E.; Jenkins, W. J.; Monster, J. The sulfur isotopic composition of ocean water sulphate. Geochim. Cosmochim. Acta 1978, 42, 377-381.
- (18) Thode, H. G.; Monster, J. Sulfur isotope abundance and genetic relations of oil accumulations in Middle East basins. Am. Assoc. Petrol. Geologists Bull. 1970, 54, 627-637.
- (19) Maruyama, T.; Ohizumi, T.; Taneoka,
 Y.; Minami, N.; Fukuzaki, N.; Mukai, H.;
 Murano, K.; Kusakabe, M. Sulfur Isotopic
 Ratios of Coals and Oils Used in China and
 Japan. J. Chem. Soc. Jpn. 2000, 45-51.
- (20) Ohizumi, T.; Fukuzaki, N.; Moriyama, N.; Urushiyama, Y.; Kusakabe, M. Source of Sulfur in the Atmospheric Deposits in View of Sulfur Isotopic Variations-A Case Study in Niigata Prefecture, Japan. J. Chem. Soc. Jpn. 1991, 675-681.
- (21) Fukuoka Prefecture. Environmental White Paper: The Environment of Fukuoka Prefecture; Fukuoka Prefecture: Fukuoka, 1971.
- (22) Fukuoka Prefecture. Environmental White Paper: The Environment of Fukuoka Prefecture; Fukuoka Prefecture: Fukuoka, 2003.
- (23) Ministry of Economy, Trade and Industry. Mineral Resources and Petroleum Products Statistics; 2005.

- (24) Kawamura, H.; Tawaki, S.; Matsuoka, N.; Nagano, T.; Momoshima, N.; Osaki, S.; Maeda, Y. Sulfur isotopic compositions and source identification of atmospheric sulfur dioxide, sulfate in aerosols and in bulk precipitation collected over Kyushu Island, Japan. Chikyukagaku (Geochemistry) 2002, 36, 23-33.
- (25) Mukai, H.; Tanaka, A.; Fujii, T.; Nakao, M. Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. J. Geophys. Res. 1994, 99, 3717-3726.
- (26) Mori, A.; Utsunomiya, A.; Uno, I.; Wakamatsu, S.; Ohara, T. Analysis of aerosol concentration variation and high concentration episodes observed in the northern Kyushu area. J. Jpn. Atmos. Environ. 1997, 32, 73-89.

- (27) Mukai, H.; Ambe, Y.; Shibata, K. Longterm variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the sea of Japan. Atmos. Environ. 1990, 24, 1379-1390.
- (28) Ohizumi, T.; Fukuzaki, N.; Kusakabe, M. Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the sea of Japan. Atmos. Environ. 1997, 31, 1339-1³⁴8.
- (29) Kitamura, M.; Sugiyama, M.; Ohhashi, T.; Nakai, N. An estimation of the origin of sulfate ion in rain water in view of sulfur isotopic variations. Chikyukagaku (Geochemistry) 1993, 27, 109-118.
- (30) Nagamine, K.; Seki, K.; Maeda, K.; Yoshioka, K.; Ikebe, Y. Origin of sulfur and nitrogen oxides in acid precipitation at Nagoya and Matsue. Chikyukagaku (Geochemistry) 1997, 31, 235-243.