



Tokyo Tech



2020 年 8 月 6 日

報道機関各位

東京工業大学
上智大学

大気中の硫化カルボニルのミッシングソースの特定と 全球収支の解明

－ 人為活動由来の気候変動や光合成量の高精度推定に期待 －

【要点】

- 硫化カルボニルの硫黄安定同位体比の大気観測により、人為起源と海洋起源を分離して評価することに成功
- 観測に基づく硫化カルボニルの全球収支解析から、人為活動がミッシングソース（不明な生成源）の約半分を占める重要な生成源であることを発見
- 硫化カルボニルの収支推定の高精度化により、気候変動予測や光合成量推定の向上を期待

【概要】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系の服部祥平助教らは、大気中の硫黄化合物として重要な硫化カルボニル（OCS）の硫黄安定同位体比の分析に成功し、そのミッシングソース（不明な生成源）に対する人為活動の寄与が、これまで見積もられている以上に大きいことを明らかにしました。

大気中の硫化カルボニルは、成層圏硫酸エアロゾルの主たる硫黄供給源として地球の放射収支に負の影響を有しています。また、地球規模の光合成速度を求めるための主要な指標としても注目されています。しかし、ミッシングソースが存在するという不確実性が、気候変動を理解・予測する上で足かせとなっていました。

本研究では、硫化カルボニルの生成起源によって異なる**硫黄安定同位体組成**（用語 1、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比）に注目し、日本国内 3 地点で観測を実施しました。その結果、南の観測地点での $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比の減少を発見し、中国からの人為的な放出が硫化カルボニルの重要な生成起源の一つであることを明らかにしました。また、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比を新しい制約とした硫化カルボニルの収支計算から、人為活動による放出がこれまで考えられてきた以上に重要であり、ミッシングソースの大きな割合を占めていることを発見しました。

今回の研究成果は、地球の放射収支に影響を与える成層圏硫酸エアロゾルに対する人

為活動の影響が、これまで考えられてきた以上に大きいことを示唆しています。また、植物による光合成量（一次生産量）を見積もる上で、過去から現在にかけての人為活動の増減による硫化カルボニル動態の知見は重要であることから、今後の研究の展開が期待されます。

本研究成果は物質理工学院の服部祥平助教、亀崎和輝大学院生・東工大特別研究員（現上智大学 JSPS 特別研究員 PD）、地球生命研究所の吉田尚弘特任教授らによるもので、2020 年 8 月 5 日(米国東部時間)に「米国科学アカデミー紀要(*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*)」に掲載されました。

●背景

気候変動は人類が直面している喫緊の課題です。気候変動を予測するためには、地球の放射収支の高精度な見積もりが不可欠ですが、この放射収支に不確実な要素があることが指摘されています。その中で特に重要なものは、エアロゾルによる負の放射強制力や、二酸化炭素 (CO_2) 濃度に作用する生物圏の炭素収支で、これらを定量することは最重要課題であるとされています[IPCC, 2013]。

硫化カルボニルは、対流圏で最も豊富に存在する大気硫黄化合物(約 500 ppt(用語 2))です。また対流圏で安定であるため、成層圏に輸送され、成層圏硫酸エアロゾルの主たる硫黄供給源として地球の負の放射強制力に寄与しています[Crutzen, 1976 GRL]。成層圏硫酸エアロゾルは、特に近年になって増加していることが知られており[Kremser et al., 2015 JGR-A]、硫化カルボニル濃度の増加との関連が指摘されています。また硫化カルボニルは、光合成において CO_2 と同時に吸収されるため、植物が吸収する CO_2 量 (=一次生産量) を間接的に推定できる指標として提案されています[Campbell et al., 2008 Science]。以上から、硫化カルボニルの生物地球化学的循環の理解は、地球の放射収支や大気-生物圏の物質交換に関連する重要な研究テーマだといえます。

硫化カルボニルの対流圏における起源（ソース）としては、海洋生物からの放出、山火事などのバイオマス燃焼、そして人為活動からの放出が知られています(図 1)。しかし、2002 年に硫化カルボニル生成源の約 60%の起源が不明である、つまりミッシングソースが存在することが明らかとなりました。人工衛星による全球硫化カルボニル濃度分布の観測から、高硫化カルボニル濃度の主要域はインド洋および太平洋赤道域に集中していることが知られていましたが、その起源についてはこれまで不明でした。

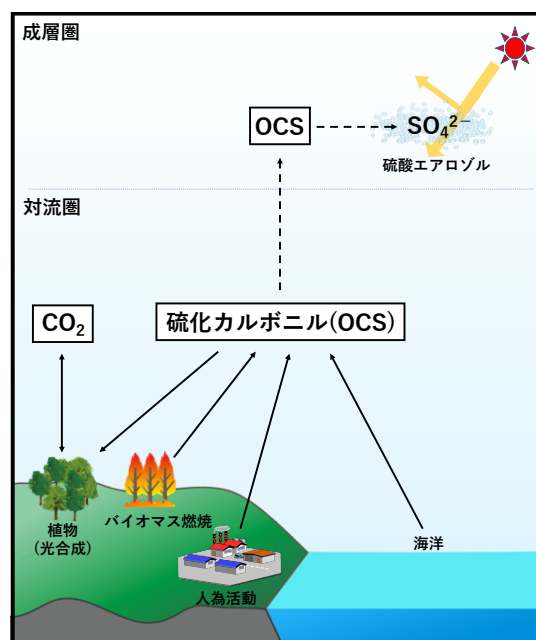


図 1. 硫化カルボニル (OCS) の起源・消失源

●研究の経緯

本研究チームは、硫化カルボニルのミッシングソース問題を解決し、その全球収支を解明するため、人為起源と海洋起源の硫化カルボニルを区別できる硫黄安定同位体組成 ($\delta^{34}\text{S}$ 値、用語 1) に着目しました。硫化カルボニルの $\delta^{34}\text{S}$ 値は、人為起源では低く (約 3‰)、海洋起源では高い (約 19‰) ため、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の観測から人為・海洋起源の寄与率を評価できます。

本グループは 2015 年に世界に先駆けて、硫化カルボニルの硫黄安定同位体比分析手法を開発しました (参考文献 1)。さらにこの手法を、大気中に 500 ppt という超微量しか存在しない硫化カルボニル試料に適用するために、約 200~500 リットルの大気から硫化カルボニルを濃縮捕集する装置を開発しました (参考文献 2)。本研究では、この分析手法を日本国内の 3 箇所 (宮古島・横浜・小樽) に適用し、2019 年の冬期と夏期および 2020 年の冬期に大気観測を実施しました (図 2)。

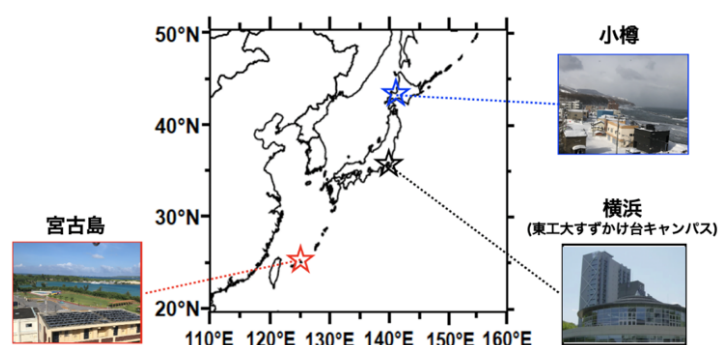


図 2. 研究対象地点とその写真

●研究成果 1 東アジア域における人為起源の硫化カルボニルの重要性を発見

各研究地点に到達する大気塊には傾向があり、冬期には西側から (図 3 左)、夏期には南東側から大気が到達すると推定されます。硫化カルボニル濃度と $\delta^{34}\text{S}$ 値は、冬期には北から南にかけての勾配が見られ、宮古島の硫化カルボニル濃度は高く、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は低いことが明らかになりました (図 3 右)。宮古島には目立った硫化カルボニル発生源がないことや、大気塊の起源が中国の人為活動が活発な地帯を通過していることから、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の低い硫化カルボニルが中国から日本に到達していると考えられます。

研究グループは、**キーリングプロット** (用語 3) という、硫化カルボニルの起源特定に有効な解析手法を試みました。この解析によると、冬期の南北の硫化カルボニル濃度と $\delta^{34}\text{S}$ 値はキーリングプロットでは直線上になります (図 4)。このことから、硫化カルボニルの起源はバックグラウンドと人為起源の 2 成分の混合で説明可能であることが明らかになりました。つまり冬期の南北の勾配は、中国に由来すると考えられる人為起源の硫化カルボニルの寄与によって説明できます。

また、小樽の $\delta^{34}\text{S}$ 値 (冬期、図 3 右 青) や、イスラエルとカナリヤ諸島の $\delta^{34}\text{S}$ 値 [Angert et al. 2019 Sci. Rep.] などから、北半球のバックグラウンド $\delta^{34}\text{S}$ 値を 12.0~13.5‰程度 (図 3 右 黄色部分) と見積もりました。

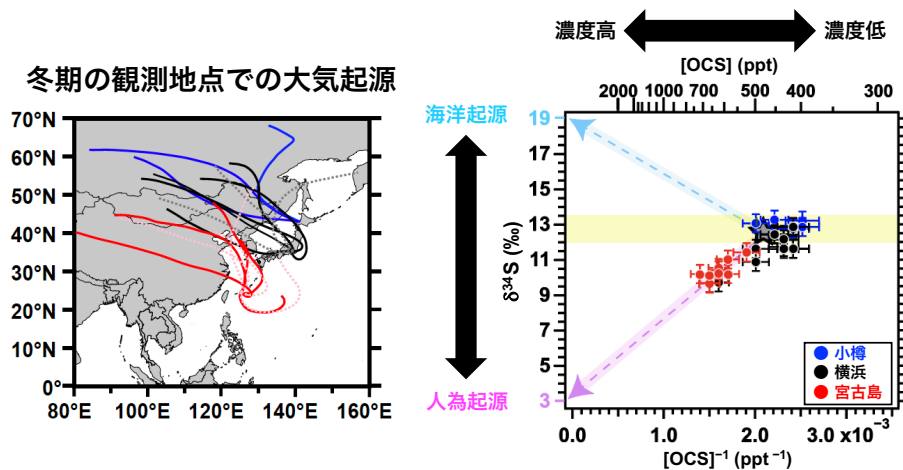


図 3. 各研究地点における大気塊の起源と、キーリングプロットによる硫化カルボニル (OCS) 起源推定

●研究成果 2 硫黄安定同位体比で制約した硫化カルボニルの全球収支解析

研究グループは、観測された $\delta^{34}\text{S}$ 値のバックグラウンド値を新しい制約として、硫化カルボニル全球収支のマスバランス計算を試みました。この計算では、ミッシングソースが海洋起源という従来の説に基づくと、観測されたバックグラウンド $\delta^{34}\text{S}$ 値と矛盾してしまうことが明らかになりました。一方、ミッシングソースの最大 40%が人為起源の硫化カルボニルが占めると仮定すると、観測された $\delta^{34}\text{S}$ 値と一致することがわかりました。

この結果から、硫化カルボニルのミッシングソースにおいて、人為起源の硫化カルボニルの放出が、これまで考えられていた以上に重要であることが示唆されます (図 4)。同時に、こうした人為起源の硫化カルボニルは、地球の放射収支に負の影響を与える成層圏硫酸エアロゾルにも大きく寄与していると予想されます。近年、成層圏硫酸エアロゾルの増加が知られていることから、今後は、人為起源の硫化カルボニル放出が地球の放射収支に与える将来的な影響を予測することが必要になります。

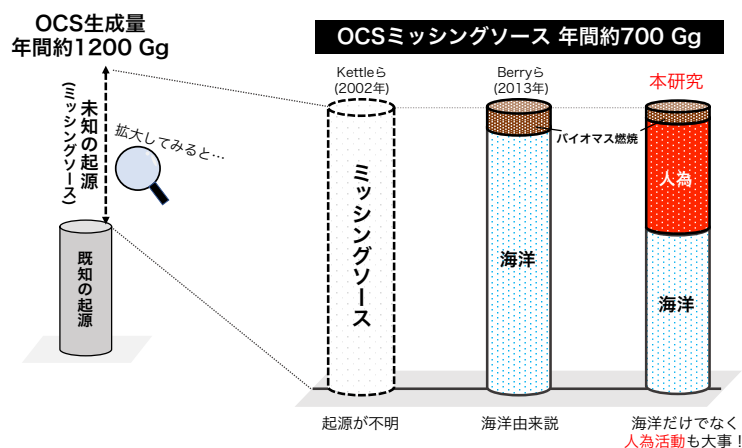


図 4. 本研究を用いた硫化カルボニル (OCS) 収支解析と本研究のまとめ。2002 年に OCS のミッシングソースが提唱され[Kettle et al. 2002 JGR]、2016 年にそれが海洋起源であると主張されていました[Berry et al. 2013 JGR]。しかし、本研究グループが観測した硫黄安定同位体比で制約すると、人為活動起源が OCS ミッシングソースの約 4 割を占めていることが明らかとなりました。

●まとめと今後の展開

本研究によって、人為起源と海洋起源の硫化カルボニル放出を区別して評価する手法が確立されました。今後、さらに広域な観測や、起源や消失過程における $\delta^{34}\text{S}$ 値の変化の特徴づけにより、より高精度な硫化カルボニル収支推定が可能だと考えられます。硫化カルボニルは、生物圏が有する一次生産量を推定する指標として、その動態の理解が求められている物質です。今後は、本手法によって硫化カルボニルの収支見積もりが高精度化されることで、全球レベルの一次生産量の評価や将来予測の向上が可能となると期待できます。

硫化カルボニルの大気観測に関しては、その重要性から、国際的研究コミュニティー (COSANOVA: <https://www.cosanova.org/about.html>) が組織されているだけでなく、欧州の研究グループが硫黄安定同位体比分析に着手し、本研究グループを追随しています。このような中で本グループは、世界に先駆けて東アジア独自の観測を行い、その結果に基づいた硫化カルボニル全球収支を発表することができました。今後もこの分野をリードできるように研究を展開する予定です。



イメージイラスト “硫黄同位体比にて区別の図”

このイラストは、浮世絵を用いて大気中の硫化カルボニル (OCS) の挙動を、海洋と人為活動を対比させる形で表現したものです。そしてその浮世絵が破れた向こう側に、本研究の究極のゴールである OCS 動態から植物の光合成量 (CO_2 の吸収量) を推定する手法を見据えています。この研究では、日本独自の硫化カルボニルの硫黄安定同位体比分析技術を用いて、ミッシングソースが海洋由来であるか人為活動由来であるかを評価しようと試みました。その結果、人為由来の OCS 放出がこれまでの見積もりより重要であることを発見しました。この知見は、地球全体での CO_2 収支の正確な理解／予測に貢献する知見です。

画像クレジット：高宮ミンディ (<https://www.mindytakamiya.com/>)

●参考文献

- [1] Hattori, S., Toyoda, A., Toyoda, S., Ishino S., Ueno, Y., Yoshida, N.: Determination of the Sulfur Isotope Ratio in Carbonyl Sulfide Using Gas Chromatography/Isotope Ratio Mass Spectrometry on Fragment Ions $^{32}\text{S}^+$, $^{33}\text{S}^+$, and $^{34}\text{S}^+$, *Anal. Chem.*, 2015, 87, 477–484.
- [2] Kamezaki, K., Hattori, S., Bahlmann, E., and Yoshida, N.: Large-volume air sample system for measuring $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ isotope ratio of carbonyl sulfide, *Atmos. Meas. Tech.*, 2019, 12, 1141-1154.

【謝辞】

JSPS（日本学術振興会）

科学研究費助成制度

- 研究費名：基盤研究 B（20H01975）2020～2022 年度
研究課題名：硫黄同位体組成に基づく硫化カルボニルミッシングソースの特定と全球収支解明（代表 セバスティアン ダニエラチェ（上智大学））
研究者名（所属機関名）：服部祥平（東京工業大学 物質理工学院）
- 研究費名：特別研究員奨励費（17J08979）2017～2018 年度
研究課題名：硫化カルボニルの安定同位体情報を新指標とした一次生産量評価の高精度化
研究者名（所属機関名）：亀崎和輝（東京工業大学 物質理工学院）
- 研究費名：基盤研究 S（17H06105）2017～2022 年度
研究課題名：アイソトポログによる地球表層環境診断
研究者名（所属機関名）：吉田尚弘（東京工業大学 地球生命研究所）、服部祥平（東京工業大学 物質理工学院）

【用語説明】

- (1) **硫黄安定同位体組成**：質量数の異なる原子で、放射壊変せず安定に存在するものを安定同位体といい、安定同位体組成はその比率のことを指す。硫黄は質量数 32、33、34 および 36 の 4 種類が存在するため、硫黄安定同位体組成はマイナーな同位体である ^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{36}S の ^{32}S に対する比率を指す。特に、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の比率を定式化した値を $\delta^{34}\text{S}$ 値という。
- (2) **500 ppt**：ppt（パーツ・パー・トリリオン）は、1 兆分のいくらかであるかという割合を示す parts-per 表記による単位。「parts per trillion」の頭文字をとったもの。硫化カルボニルは大気濃度が約 500 ppt であるため、大気中の分子が 1 兆個ある中で 500 個の硫化カルボニル分子が存在していることになる。
- (3) **キーリングプロット**：あるバックグラウンドにソースが付け加わった場合を仮定し、濃度が極限まで増大したときのソースの同位体比を推定する手法。

【論文情報】

掲載誌：*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*

論文タイトル：Constraining the atmospheric OCS budget from sulfur isotopes

著者：服部祥平（東京工業大学 物質理工学院応用化学系 助教）

亀崎和輝（東京工業大学 物質理工学院（研究当時））

吉田尚弘（東京工業大学 物質理工学院 教授（研究当時）、地球生命研究所 特任教授）

DOI：10.1073/pnas.2007260117

【問い合わせ先】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 助教

服部祥平

E-mail: hattori.s.ab@m.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5416 もしくは 045-924-5506

FAX: 045-924-5413

【取材申し込み先】

東京工業大学 総務部 広報課

E-mail: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975

FAX: 03-5734-3661

上智学院 広報グループ

E-mail: sophiapr-co@sophia.ac.jp