

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25887025

研究課題名(和文) 硫酸の酸素・硫黄質量非依存分別(MIF)に基づく、大規模火山噴火記録の検出

研究課題名(英文) Sulfur and oxygen isotope anomaly to detect the stratospheric volcanic eruption

研究代表者

服部 祥平(Hattori, Shohei)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・助教

研究者番号：70700152

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：国内初となる硫酸塩の三酸素同位体定量法を開発し、1試料23分で分析可能な自動測定法を立ち上げた。現有する四種硫黄同位体組成分析法を微量化し、1 μ mol試料で酸素・硫黄の質量比依存分別を定量するシステムを立ち上げた。研究期間内には発表には至らなかったが、すでに本手法を用いてアイスコア、エアロゾル試料の分析を開始しており、今後大規模火山噴火を特定する新指標としての有用性を検討する。

研究成果の概要(英文)：We have developed method measuring triple oxygen isotope ratios in sulfate, and this method enable us to analyze only 23 min/sample. We also reduce sample amount for multiple sulfur isotope analysis, and thus, we have now ready to measure both oxygen and sulfur mass-independent fractionation (MIF) in sulfate samples.

研究分野：安定同位体地球化学

キーワード：質量非依存分別 硫酸塩 大規模火山噴火 エアロゾル

1. 研究開始当初の背景

噴煙が成層圏に到達する大規模火山噴火は、大量の硫黄を成層圏に供給し成層圏硫酸エアロゾル(SSA)の量を増加させるため、地球の平均気温を約 0.5~2.5 程度減少させる。このように、過去の火山活動と気候影響の関連性は古気候学及び気候変動予測において重要であるが、観測記録のない過去の火山活動による寒冷化の復元は手法が限られ、樹木年輪の成長幅は効果を過大評価し、アイスコア等の硫酸濃度情報は気候との関連がないことが指摘されてきた。このため、大規模火山噴火を特定し、その機構影響を復元するための指標の構築が必要とされている。

硫黄には四種、酸素には三種の安定同位体が存在する。一般にマイナーな同位体の比率は質量依存同位体分別(MDF; $\delta^{17}\text{O} \approx 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$, $\delta^{33}\text{S} \approx 0.52 \times \delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S} \approx 1.9 \times \delta^{34}\text{S}$)に従うと考えられてきた。しかし、特定の反応は質量非依存分別(Mass-Independent Fractionation (MIF), MDF 式からのずれで表す; $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 0.52 \times \delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1.9 \times \delta^{34}\text{S}$)を引き起こし、他の反応では変化しない。硫黄 MIF ($\Delta^{33}\text{S}$ 値と $\Delta^{36}\text{S}$ 値)や酸素 MIF ($\Delta^{17}\text{O}$ 値)はそれぞれ大気化学プロセスに由来する。硫黄 MIF は主に太古代大気組成を調べる地質学指標として用いられてきたが、 O_2 に富む現世酸化的大気下では、大規模火山噴火後の極域に沈着した成層圏由来の硫酸からのみ発見され、このためアイスコア硫酸の硫黄 MIF 情報の指標有用性が示唆された。他方、酸素 MIF の変動も大気酸化過程を保存していることが示唆されている。このため、硫酸塩における硫黄 MIF、酸素 MIF の生成過程を理解することで、大規模火山噴火を特定し気候復元の一助とする指標の確立が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、国内初となる硫酸の酸素 MIF を測定する手法を確立することを主たる目的とした。目標として 1 μmol 試料量で酸素及び硫黄の MIF が分析可能な測定システムを立ち上げることを目的とした。そして、チャンパー実験、環境中のエアロゾル試料、アイスコア試料、火山灰試料に応用する体制を整えることを本研究期間内に実施した。また、大規模火山噴火で形成される SSA の特殊性を議論するため、火山噴火のない時期に安定に存在するバックグラウンド SSA も対象としその前駆体の硫化カルボニル(COS もしくは OCS)の硫黄同位体比の分析法も開発を行った。

3. 研究の方法

(1) 分析手法の開発・立ち上げ

硫酸の三酸素同位体組成

ワシントン大学の研究グループの手法に従い、硫酸銀(Ag_2SO_4)の熱分解法による硫酸塩の三酸素同位体組成分析法を立ち上げた。元

素分析計(EA)の炉内を 1050 に加熱し、試料を導入することで Ag_2SO_4 を SO_2 と O_2 に分解し、自作した精製ラインを用い、中空の液体窒素トラップによって SO_2 を、モレキュラーシブを充填した液体窒素トラップで O_2 を回収した。トラップに分離した O_2 及び不純ガスをガスクロマトグラフに導入し、 O_2 を他の不純物(SO_3 等)から分離・精製した後、オンラインで安定同位体質量分析計 MAT253 に導入し酸素同位体比($m/z = 32, 33, 34$; $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ 値)を測定した。自作した自動分析装置のスキームを図 1 に示す。

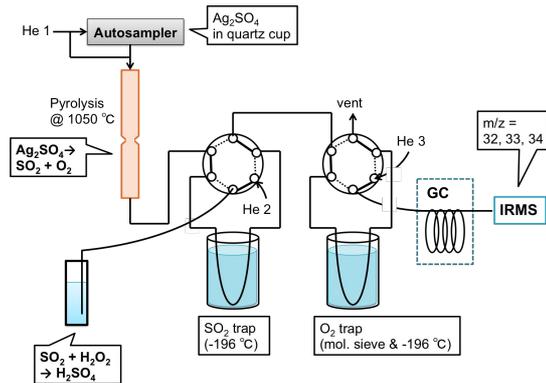


図 1 硫酸塩の三酸素同位体測定システム

また、環境試料では硝酸の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が 25~30‰程度あり、硝酸の混入によって硫酸の酸素 MIF を過大評価する可能性がある。このため、新規にイオンクロマトグラフに導入(ポンプ+陰イオンカラム)、分離(陰イオン分離カラム)、回収(フラクションコレクター)を行い、試料中の硫酸と硝酸を分離し回収できる体制を整えた。

硫酸の四種硫黄同位体組成の微量化

前述した酸素 MIF 分析装置で生成した SO_2 を H_2O_2 溶液に通すことで硫酸として再回収し、その硫黄同位体比を分析した。特に 1 μmol 試料を用いたデュアルインレット方式で分析を可能とするため、自作したマイクロポリウムインレットを作り微量化を達成した。

(2) 硫化カルボニルの硫黄同位体比分析

バックグラウンド SSA の前駆体の硫化カルボニルに硫黄 MIF が観測された場合、SSA の硫黄 MIF の起源が起源かプロセスかの判断が容易ではなくなる。このため、大気 COS の硫黄同位体比を分析した。このため、フラグメンテーション法を用いた新規測定法を開発し、大気試料の COS 硫黄同位体比を観測した。

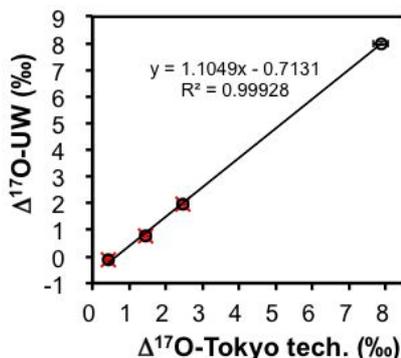
4. 研究成果

(1) 三酸素同位体測定

自作した装置システムを用いることで、1 試料 23 分で自動分析できる研究体制が整った。また、ワシントン大のスタンダードとキャリブレーションを行った。結果として、二国間の分析結果は相関はあるものの傾きが 1

にはならなかった。これは、特に同位体比が高い試料における酸素同位体交換が異なるが原因と推察された。現時点で 1 μmol 試料で高い精度で繰り返し分析できている(図 2)。このように、国内で初めて硫酸塩の三酸素同位体組成を分析できる体制が整った。

図2 キャリブレーション結果



(2) 四種硫黄同位体組成分析

自作したマイクロボリュームインレットを用い、四種硫黄同位体分析を 1 μmol 試料でできる体制を整えた。また、LGGE/CNRS(フランス)の J. Savarino と共同で研究室間キャリブレーションを行った。また、成層圏を模擬した極低温チャンバー(LGGE 所有)において硫酸生成実験を行い、その硫黄同位体比を解析した。

(3) 硫化カルボニル

OCS を安定質量分析計(IRMS)に導入した場合にイオンチャンバー内で精製される S^+ フラグメント(m/z : 32, 33, 34)を測定することで、簡便に OCS の硫黄同位体組成を計測する方法を報告する。5-8 nmol 程度の試料を導入した場合の繰り返し測定精度(1σ)は、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\Delta^{33}\text{S}$ に対してそれぞれ 0.4‰、0.2‰であった。一方、5 nmol 以下の試料に対しては、硫黄同位体組成の量依存性が見られた。本手法で測定された OCS の硫黄同位体組成と、OCS を SF_6 に化学変換しデュアルインレット法で求めた硫黄同位体組成を比較したところ、測定精度の範囲内で等しい結果となった。以上より、本手法は従来法と比較可能な測定法であることが示唆された。その結果、大気 OCS の $\delta^{34}\text{S}$ 値は約 5‰程度であり、その値は推定値である 11‰に比べて低い値を有していた。更に、エラーの範囲で MDF であることが確かめられた。

(4) 今後の課題

本研究によって酸素・硫黄 MIF を用いた研究を推進する体制が整った。特に国内初となる硫酸の酸素 MIF 分析は 1 試料 23 分で自動分析できるため、今後ハイスループットな分析が可能な段階に入っている。すでに、大規模噴火時に南極に保存されているアイスコア試料の分析が 2015 年 7 月に予定している他、種々の環境で採取された大気エアロゾル

試料の分析を開始している。本研究課題は期間が短かったため硫酸の同位体分析に関する論文の発表には至らなかったことは残念だが、すでに分析はルーチンに達しており、今後すみやかに研究成果を公表していく予定である。

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)

(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 $^{34}\text{S}^+$ *Analytical Chemistry*, 87, 477-484, DOI: 10.1021/ac502704d, 2015 (査読有り)

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) 服部祥平・豊田朱梨・豊田栄・石野咲子・上野雄一郎・吉田尚弘「フラグメンテーション法を用いた硫化カルボニルの硫黄同位体計測法:測定法とその応用」日本地球化学会第 61 回年会、富山大学(富山県 富山市)、2014 年 9 月 16-18 日

(2) Hattori, S., Toyoda, A., Toyoda, S., Ishino, S., Ueno, Y., Yoshida, N.: Determination of sulfur isotopic composition of carbonyl sulfide in GC-IRMS using fragmentation ions ^{32}S , ^{33}S and ^{34}S , ISI2014, Tokyo Tech Front (Meguro, Tokyo), Japan, 2014 年 7 月 1-4 日

(3) Ishino, S., Hattori, S., Tomita, S., Nakai, Y., Yoshida, N.: Oxygen and sulfur isotopic analysis of ion-induced sulfate production reaction initiated via proton beam, ISI2014, Tokyo Tech Front (Meguro, Tokyo), Japan, 2014 年 7 月 1-4 日

(4) Hattori, S., Schmidt, J., Johnson, M., Danielache, S., Ueno, Y., Yoshida, N.: OCS and SO_2 isotope effects in photochemistry: Implications for background and volcanic stratospheric sulfate aerosols [Invited], AGU fall meeting, サンフランシスコ, America, 2013 年 12 月 9-13 日

〔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：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/shohatoshp/home>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

服部 祥平 (HATTORI, Shohei)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号：70700152

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし