

令和元年6月11日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12573

研究課題名(和文) 氷コアに含まれる個別粒子ごとの硫酸塩・硝酸塩エアロゾルの硫黄・窒素同位体比分析

研究課題名(英文) Sulfur and nitrogen isotopes in a single particle of sulfate and nitrate aerosols in polar ice cores

研究代表者

飯塚 芳徳 (Iizuka, Yoshinori)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：40370043

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：氷コアに含まれる個別粒子ごとの硫酸塩・硝酸塩エアロゾルの硫黄・窒素同位体比という新しい環境指標を抽出して、硫酸塩や硝酸塩の古大気環境や放射強制力への影響評価の知見を高度化することを目的とした。氷昇華法を用いて氷コア中に含まれる過去のエアロゾル粒子を抽出して、走査型電子顕微鏡・ラマン分光器を用いてその組成を分析し硫酸塩を同定した。その後、ナノシムスを用いて硫酸塩の硫黄同対比を分析した。その結果、TEM用のメッシュに集めた硫酸塩粒子の硫黄同位体比の測定に成功した。しかしながら、誤差が10‰と大きいと、起源を明確に区別することができないという課題を残した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エアロゾルは小さな個体粒子(もしくは液滴)からなり、地球表面気温に影響を与える。アイスコアには過去のエアロゾルが保存されている。エアロゾルの同位体比を分析することでエアロゾルの起源を推定できるが、これまで粒子一粒ごとの同位体比の分析は困難であった。本研究はナノシムスという装置をアイスコアに含まれる過去のエアロゾルに適用し、硫酸塩エアロゾルの粒子一粒ごとの硫黄同位体比の分析に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to measure sulfur and nitrogen isotopes in a single particle of sulfate and nitrate aerosols in polar ice cores, we collected particles on a mesh from ice cores. Then, we measured sulfur isotopes of the single particles. As a result, the average isotope values are about 22 ‰, which is reasonable result for natural sulfate aerosols, however with large error of about 10 ‰.

研究分野：雪氷学

キーワード：エアロゾル 同位体比 アイスコア 個別粒子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

平成 25 年 9 月末の IPCC の第 5 次報告書 1 によれば、地球温暖化に対する人為的貢献要素の信頼度のうち唯一信頼度が低い要素は、水溶性エアロゾル(硫酸塩・硝酸塩エアロゾルなど)が雲核となって雲アルベドに与える効果である。水溶性エアロゾルが雲アルベドに与える効果を評価する一つの有力な取り組みとして、過去から現在のエアロゾル変遷と気温変動の関係をふまえて将来予測をしていく方法がある。両極氷床コアは、低温のためエアロゾルが良く保存されており、エアロゾルの変遷を評価するにあたり、最適の古環境媒体である。

申請者は世界的に見ても類のない氷コアから水溶性エアロゾル微粒子を抽出する手法(氷昇華法)を開発し、これまで南極域において自然起源の硫酸塩が氷期-間氷期気温変動に寄与していたことを解明するなど、両極の氷期-間氷期の個別粒子ごとの水溶性エアロゾルの主成分組成の変遷を明らかにしてきた。水溶性エアロゾルの主成分組成が明らかになったことで、雲を作りやすいエアロゾルの化学形態の評価が可能になりつつある。次の課題として、雲を作りやすいエアロゾルがどこでどのように形成されたのかを明らかにしていくことがあげられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、氷コアに含まれる個別粒子ごとの硫酸塩・硝酸塩エアロゾルの硫黄・窒素同位体比という地球温暖化の解釈に重要で、かつ新しい環境指標を抽出して、硫酸塩や硝酸塩の古大気環境や放射強制力の知見を高度化することを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では氷昇華法を用いて氷コア中に含まれる過去のエアロゾル粒子を抽出して、走査型電子顕微鏡・ラマン分光器を用いてその組成を分析し硫酸塩を同定した。その後、ナノシムスを用いて硫酸塩の硫黄同対比を分析した。硫黄同位体比は起源ごとで値が異なることが知られており、個別エアロゾル粒子の組成と起源の関連を明らかにする。

### ・使用した氷コア

本研究では気温変動とエアロゾルの変化が明瞭な期間に着目し、最終退氷期と 1970 年の人為起源硫酸イオン濃度が極大を持つ期間に着目した。前者は自然起源による第四紀の最大の気温変動であり、後者はグローバルディミングが生じたとされる人為起源エアロゾルが最も気温に影響した時代である。最終退氷期の復元には南極ドームふじ氷床コアを用いた。南極ドームふじ氷床コアはすでに代表者ら協力者によって、硫酸塩の組成やバルクの硫酸イオン中の硫黄同位体比が分析されていることが分かっている。

1970 年前後の復元に使用するコアはグリーンランド南東ドームコアである。このコアは代表者によって平成 27 年 5 月に採取されたものであり、本課題用に自由に使用できる。グリーンランド南東ドームコアは両極氷床ドームコアでも屈指の涵養量を誇り、季節スケールで人為起源物質の変遷を追うことができる。また、北米や欧州の人為起源物質を明瞭に記録しており、産業革命後の硫黄・窒素酸化物の排出量記録と比較することができるメリットがある。

### ・分析方法

エアークンプレッサー、エアードライヤーを用いて露点温度の低い乾燥空気を作り出した。その乾燥空気をフィルター上の雪試料に送り込み、水溶性エアロゾル微粒子が固体で

存在する-50 以下の低温状態で雪や揮発性物質を昇華蒸発させた。1 試料の降雪の不揮発性粒子の抽出に 1 週間程度を要した。南極ドームふじ氷床コアの最終退氷期の期間から 39 試料を、グリーンランド南東ドームコアの 1970 年代の期間から 4 試料を昇華した。

昇華してフィルターに抽出したエアロゾル粒子の組成を走査型電子顕微鏡やラマン分光器を用いて同定した。当初（平成 28 年度）に微粒子の同位体比分析として考えたのは北大の同位体顕微鏡である。これまでフィルター上に粒子を集めてきたが、この顕微鏡で分析するためにはシリコンウエハーに粒子を集める必要が生じた。フィルターであれば乾燥空気とアイスコア中の揮発性物質がフィルターの孔から逃げるが、シリコンウエハーの場合は空気の逃げ口を作る必要がある。また、シリコンウエハーを昇華チャンバーにのせる大きさに切断する際に切りくずが生じ、このシリコンの微粒子が超音波洗浄では除去できないといった、予想外の試料準備の改良が必要となった。いくつかの試行錯誤の結果、平成 28 年の 10 月ごろにはコンタミ除去の目算が立ち、試料をシリコンウエハーの上に準備することができるようになった。しかしながら、同位体顕微鏡のマシントイムがなかなか得られなかったため、当初の計画を変更しナノシムスを用いた分析へとシフトした。平成 29 年には東大海洋研のナノシムスを用いた分析を試みた。東大海洋研での試料基盤はシリコンウエハーではなく、TEM 用のメッシュである。通常はガイドとして使われないメッシュの金属部分に微粒子を集めることが要求された。平成 29 年の 10 月には、試料を TEM 用のメッシュに準備することができるようになった。このようにマシントイムや分析の工夫が要求された。

#### 4 . 研究成果

図 1 は本研究で用いた TEM 用のメッシュの電子顕微鏡写真である。メッシュは碁盤の目を数えることで、どこに粒子が付着しているのかを特定することができる。1 枚のフィルターに約 100 個の粒子が付着しており、そのうち 3 割程度が硫酸塩である。電子顕微鏡で硫黄を検出した硫酸塩粒子が図 2 に示されている。図 2 は図 1 の黄色い枠を拡大した電子顕微鏡写真である。図 3 は図 2 の粒子を拡大した電子顕微鏡写真であり、石膏を推測する直方体の微粒子を確認した。これらの直方体の微粒子についてナノシムスによる硫黄同位体比を 5 回分析したところ、 $17.2\pm 11.4\text{‰}$ 、 $10.0\pm 12.2\text{‰}$ 、 $17.9\pm 11.2\text{‰}$ 、 $23.8\pm 11.5\text{‰}$ 、 $22.7\pm 11.6\text{‰}$  という値が得られた。海塩起源の硫黄が 22‰、海洋生物由来の硫黄が 17‰、石膏など岩石由来の硫黄が 0 - 17‰であると推測されるため、分析値そのものは妥当な値である。しかしながら誤差が 10‰と大きいと、起源を明確に区別することができない。

南極ドームふじアイスコアの最終氷期の氷(n=33)と完新世の氷(n=6)から硫酸塩粒子を抽出し、ナノシムスで分析したところ、完新世の氷は誤差範囲を含めて 17‰から逸脱する硫酸塩はなかった。これは硫酸塩の起源が海洋生物由来であることを否定できないことを示唆する。他方で、最終氷期の氷は誤差範囲を含めて 17‰よりも低い粒子が 7 試料、10‰よりも低い粒子が 2 試料存在した。これらの粒子は海塩や海洋生物由来の硫黄では説明がつかないため、最終氷期の氷に含まれる硫酸塩のうちいくつかは石膏など岩石などを起源とする可能性がある。

南東ドームアイスコアの分析数は 4 点と少なく、誤差が大きいことから、古環境復元までたどり着くことができなかった。硝酸塩については電子顕微鏡では窒素を検出することができないため、今回ナノシムスの分析を行うことができなかった。しかしながら、別の科研課題でラマン分光法によって硝酸塩を検出できるようになってきたため、

今後硝酸塩の窒素同位体比分析を続けていく。また、比較的大きな硫酸塩粒子を複数回ナノシムスで分析することで誤差を小さくすることができると考えられる。これらを今後の課題としたい。

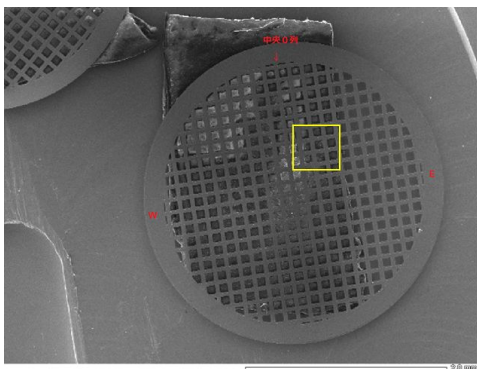


図1 本研究で用いた TEM 用のメッシュの電子顕微鏡写真

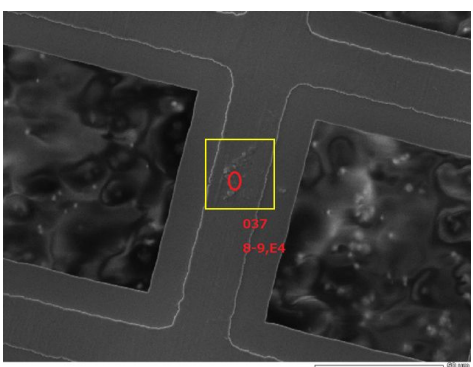


図2 図1の黄色い枠を拡大した電子顕微鏡写真

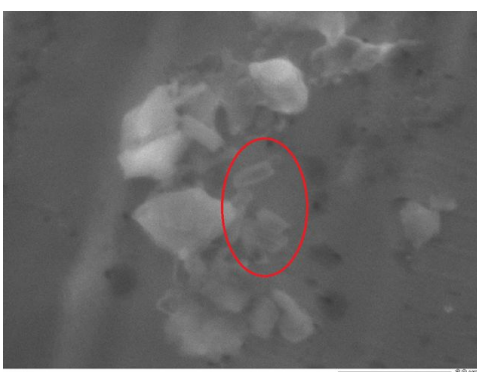


図3 図2の粒子を拡大した電子顕微鏡写真

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計13件)

- [01] Pavin, F., O. Seki, K. Fujita, Y. Iizuka, S. Matoba and T. Ando, 2018, Assessment for paleoclimatic utility of biomass burning tracers in SE-Dome ice core, Greenland, Atmos. Environ., 196, 86-94., doi:10.1016/j.atmosenv.2018.10.012 ( 査読有 )
- [02] Uemura, R., H. Motoyama, V. Masson-Delmotte, J. Jouzel, K. Kawamura, K. Goto-Azuma, S. Fujita, T. Kuramoto, M. Hirabayashi, T. Miyake, H. Ohno, K. Fujita, A. Abe-Ouchi, Y. Iizuka, S. Horikawa, M. Igarashi, K. Suzuki, T. Suzuki, and Y. Fujii, 2018, Asynchrony between Antarctic temperature and CO<sub>2</sub> associated with obliquity over the past

- 720,000 years, Nat. Commun. 9, 961, ",10.1038/s41467-018-03328-3 ( 査読有 )
- [03]柴田 麻衣, 山口 悟, 藤田 耕史, 安達 聖, 安藤 卓人, 藤田 秀二, 堀 彰, 青木 輝夫, 飯塚 芳徳, 2018, グリーンランド南東ドームアイスコアの近赤外線反射率測定, 北海道の雪氷, 37, 129-130 ( 査読無 )
- [04] 飯塚 芳徳, 2018, アイスコアによる海水面積変動の復元 低温科学, 低温科学、76、153-168, doi:10.14943/lowtemsci.76.153 ( 査読有 )
- [05] lizuka, Y., Uemura, R., Fujita, K., Hattori, S., Seki, O., Miyamoto, C., Suzuki, T., Yoshida N., Motoyama, H., and Matoba, S, 2018, A 60 year record of atmospheric aerosol depositions preserved in a high accumulation dome ice core, Southeast Greenland.", Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 123. <https://doi.org/10.1002/2017JD026733> ( 査読無 )
- [06] Furukawa, R., Uemura, R., Fujita, K., Sjolte, J., Yoshimura, K., Matoba, S., and lizuka Y., 2017, Seasonal-scale dating of a shallow ice core from Greenland using oxygen isotope matching between data and simulation, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 122, 10,873–10,887. <https://doi.org/10.1002/2017JD026716> ( 査読有 )
- [07]飯塚 芳徳, 的場 澄人, 藤田 秀二, 新堀 邦夫, 山崎 哲秀, 宮本 淳, 堀 彰, 齊藤 健, 古川 峻仁, 杉山 慎, 青木 輝夫, 2017, グリーンランド南東ドームにおける浅層アイスコア掘削と初期物理解析, 低温科学、75、45-52, ( 査読無 )
- [08] Dome Fuji Ice Core Project, 2017, State dependence of climatic instability over the past 720,000 years from Antarctic ice cores and climate modeling, Sci. Adv. 3, 2, e1600446",doi: 10.1126/sciadv.1600446 ( 査読有 )
- [09] Motizuki Y., H. Motoyama, Y. Nakai, K. Suzuki, Y. lizuka and K. Takahashi, 2017, Overview of the chemical composition and characteristics of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> distributions in shallow samples from Antarctic ice core DF01 (Dome Fuji) drilled in 2001, Geochemical J, ( 査読有 )
- [10] Yoshinori lizuka, Atsushi Miyamoto, Akira Hori, Sumito Matoba, Ryoto Furukawa, Takeshi Saito, Shuji Fujita, Motohiro Hirabayashi, Satoru Yamaguchi, Koji Fujita, Nozomu Takeuchi, 2017, A firm densification process in the high accumulation dome of southeastern Greenland, Arctic, Antarctic, and Alpine Research, 49, 1, 13-27 ( 査読有 )
- [11] Yoshinori lizuka, Hiroshi Ohno, Ryu Uemura, Toshitaka Suzuki, Ikumi Oyabu, Yu Hoshina, Kotaro Fukui, Motohiro Hirabayashi and Hideaki Motoyama, 2016, Spatial distributions of soluble salts in surface snow of East Antarctica, Tellus B 68:1, 29285, doi: 10.3402/tellusb.v68.29285 ( 査読有 )
- [12] Ohno, H., lizuka, Y., Hori, A., Miyamoto, A., Hirabayashi, M., Miyake, T., Kuramoto, T., Fujita, S., Segawa, T., Uemura, R., Sakurai, T., Suzuki, T., and Motoyama, H., 2016, Physicochemical properties of bottom ice from Dome Fuji, inland East Antarctica, Journal of Geophysical Research: Earth Surface, 121, 7, 1230–1250, doi:10.1002/2015jf003777 ( 査読有 )
- [13] Ryu Uemura, Kosuke Masaka, Kotaro Fukui, Yoshinori lizuka, Motohiro Hirabayashi, Hideaki Motoyama, 2016, Sulfur isotopic composition of surface snow along a latitudinal transect in East Antarctica,"Geophys. Res. Lett., 43, 11, 5878-5885",10.1002/2016GL069482 ( 査読有 )

#### [ 学会発表 ] ( 計 18 件 )

- [01] Ando, lizuka et al, Composition of salt inclusions in the southeastern Greenland (SE-Dome) ice core analyzed by micro-Raman spectroscopy, 20180115-18, Tokyo, ISAR-5 Fifth International Symposium on Arctic Research, 国際学会
- [02]柴田 麻衣, 山口 悟, 藤田 耕史, 安達 聖, 安藤 卓人, 藤田 秀二, 堀 彰, 青木 輝夫, 飯塚 芳徳, グリーンランド南東ドームアイスコアの近赤外線反射率測定, 2018年9月10-13日, 札幌, 日本雪氷学会研究大会,
- [03]柴田 麻衣, 山口 悟, 藤田 耕史, 安達 聖, 安藤 卓人, 藤田 秀二, 堀 彰, 青木 輝夫, 飯塚 芳徳, グリーンランド南東ドームアイスコアの近赤外線反射率測定, 2018年5月22日, 千葉県幕張市, 日本地球惑星科学連合2018年大会

- [04]安藤卓人, 飯塚芳徳, 大野浩, 杉山慎, 南東グリーンランドにおける過去 60 年間の春季エアロゾル組成の復元, 2018 年 5 月 22 日, 千葉県幕張市, 日本地球惑星科学連合 2018 年大会
- [05]安藤卓人, 飯塚芳徳, 大野浩, 杉山慎, アイスコア試料中の塩微粒子組成にもとづいた過去 60 年間におけるグリーンランド南東部での硫酸・硝酸エアロゾル輸送過程の変遷, 2018 年 11 月 17-18 日, 東北大学, 第 4 回地球環境史学会年会, 優秀発表賞受賞
- [06] lizuka et al, A 60-year record of atmospheric sulfate and nitrate depositions preserved in the high-accumulation dome ice core, South East Greenland, 20170520-25, Makuhari Messe, JpGU-AGU Joint Meeting 2017,
- [07] Furukawa, lizuka et al, Seasonal scale dating of a shallow ice core from Greenland using oxygen isotope matching between data and simulation, 20170520-25, Makuhari Messe, JpGU-AGU Joint Meeting 2017,
- [08] lizuka et al, General characteristics of a high-accumulation dome ice core, southeast Greenland, 20180115-18, Tokyo, ISAR-5 Fifth International Symposium on Arctic Research, 国際学会
- [09] Parvin, lizuka et al, Greenland ice core records of biomass burning aerosol and biogenic SOA tracers over the past 65 years, 20170520-25, Makuhari Messe, JpGU-AGU Joint Meeting 2017,
- [10] Hattori, lizuka et al, A 60-year record of isotopic compositions of nitrate preserved in the high-accumulation dome ice core, South East Greenland, 20170520-25, Makuhari Messe, JpGU-AGU Joint Meeting 2017,
- [11] Hattori, lizuka et al, A 60-Years Record of Nitrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Nitrate in High-Accumulation Dome Ice Core Collected at South East Greenland, 20170813-18, Paris, Goldschmidt2017, 国際学会
- [12] Tsuruta, lizuka et al, グリーンランド南東コアに保存された過去 60 年間の硝酸窒素同位体組成の変動, 20170913-15, 東京工業大学 岡山キャンパス, 地球化学会,
- [13] Ando, lizuka et al, 塩微粒子のラマン分光分析による南東グリーンランドにおける過去 60 年間のエアロゾル組成変動の復元, 20170913-15, 東京工業大学 岡山キャンパス, 地球化学会
- [14] Tsuruta, lizuka et al, グリーンランド南東ドームに保存された過去 60 年間の硝酸の起源及び生成過程の変動, 20170924-27, 新潟県十日町市, 日本雪氷学会研究大会
- [15] Ando, lizuka et al, Evaluation of aerosol composition changes in the last 60 years around southeastern Greenland by analyzing micro-inclusions in the SE-Dome ice core using Raman spectroscopy, 20171211-15, New Orleans, AGU Fall Meeting 2017, 国際学会
- [17] lizuka et al, Past Anthropogenic Aerosols Preserved in Ice Core of South-East Dome, Greenland, 20160627-0701, Yokohama, Goldschmidt, 国際学会
- [18] Furukawa, lizuka et al, Temperature and Accumulation Rate Reconstruction from the Ice Core in South-East Dome, Greenland, 20160627-0701, Yokohama, Goldschmidt, 国際学会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕○出願状況(計 0 件)○取得状況(計 0 件)

## 6 . 研究組織

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：植村 立、佐野有司、鹿兒島涉悟、安藤卓人

ローマ字氏名：Uemura Ryu、Sano Yuji、Kagoshima Shogo、Ando Takuto

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます