

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H01975

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Elucidation of Carbonyl Sulfide missing source and global budget by application of sulfur isotopes

研究代表者

ダニエラチェ セバスティアン (Danielache, Sebastian)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：00595754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：2022年度はCOS濃度測定装置(MIRAPico)について調整を行い、大気観測を可能にした。森林サイトとつくばにおいて長期的な観測を実施した。しかし、鏡面の汚れが原因で装置が不安定になる現象が見られたので、鏡面洗浄を行った。返却後、得られた結果の校正を行なった。これまでの観測結果をまとめて論文化準備中である。COSの起源となるCS₂の酸化過程について1Dモデルで研究を行った。対流圏下部においてUV-A紫外線はCS₂の光励起反応を起こすことを明らかにし、これまでモデル研究では考慮されてこなかったCS₂からOCSへの酸化過程を論文の形でJGR(Atmosphere)に投稿し現在審査中です。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最も不確実性の高い日本付近においてCOS濃度と硫黄同位体比の観測を実施し、日本がCOS濃度のホットスポットである原因が人為由来である他、COS濃度の連続測定を可能とすることで、短期的なCOS変動要因の解析を行なった。今後モデルシミュレーションに加える際の境界条件として用いることができる。

研究成果の概要(英文)：In FY2022, the COS concentration measuring device (MIRAPico) was adjusted to enable atmospheric observations. Long-term observations were conducted at the forest site and Tsukuba. However, the mirror surface required cleaning because there was a phenomenon that the instrument became unstable due to contamination of the mirror surface. After maintenance, the obtained results were calibrated. We are now preparing to publish a paper summarizing the results of our observations.

The oxidation process of carbon disulfide (CS₂), which is the origin of COS, was studied using a 1D model. As a result, it was clarified that UV-A ultraviolet light causes photoexcitation reaction of CS₂ in the lower troposphere, and the oxidation process from CS₂ to OCS, which has not been considered in model studies, has been submitted to JGR (Atmosphere) in the form of a paper, which is currently under review.

研究分野：大気化学

キーワード：硫黄同位体 硫化カルボニル 大気化学モデリング 人為起源

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

硫化カルボニル(COS)は成層圏硫酸エアロゾルによる地球の冷却効果の一因となる他、炭素収支の定量的見積もりの間接指標として注目されている。しかし、COSの生成源のうち70%以上がミッシングソースとして起源が不明と指摘され、この対流圏COS動態の不確実性が、過去から将来にわたる成層圏硫酸エアロゾル量の推定や、COSを用いた一次生産量の評価を困難にしている。そこで本研究では、応募者がこれまで取り組んできた数値モデリング手法に基づく大気硫黄循環の解析に、COSの起源を区別できる硫黄安定同位体組成(^{34}S (COS)値)情報を組み合わせることで、COSミッシングソースを特定し、全球COS収支を解明する。また、COS起源情報やCOSの直接・間接排出量を正しく反映した全球COS動態モデルを構築し、人為由来の硫黄排出量を産業革命前、現在、そして将来と変化させることで、人間活動の変化が対流圏COS動態・成層圏硫酸エアロゾル量を通じて気候変動に与える影響を評価・予測する。

気候変動は人類が直面している喫緊の課題である。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ある。放射収支において不確実な要素は、エアロゾルによる負の放射強制力や、二酸化炭素(CO_2)濃度の将来予測に必要な生物圏の炭素収支であり、これを定量化することは最重要課題である[IPCC, 2013]。

硫化カルボニル(COS)は対流圏で最も豊富に存在する大気硫黄化合物(約500 ppt)であり、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る。特に、近年の成層圏硫酸エアロゾルの増加がCOS濃度増加と関連していることが指摘されており[Kremser et al., 2015]、その関連性の理解と将来予測は急務である。また、COSは光合成において CO_2 と同時に一定の割合で吸収されるため、植物が吸収するCOS量から間接的に CO_2 固定量(一次生産量)が推定できると提案されている[Campbell et al., 2008]。このためCOSは、光合成(=植物の吸収)だけでなく呼吸(=植物からの排出)の影響も受ける CO_2 濃度の観測からでは困難な、一次生産の新しいトレーサーとして注目されている。しかし、COS自体の対流圏動態に不明点が指摘され、これがCOSの成層圏硫酸エアロゾルへの硫黄供給量の推定や、COSを用いた全球レベルの一次生産量の評価の足かせとなっている。

2. 研究の目的

上述したCOSミッシングソース問題を解決する。本研究では以下の2計画を実施した。

計画(1): ^{34}S (COS)値観測に基づく人為と海洋由来COSの寄与割合の推定

計画(2): 全球COS動態モデリング構築とCOSミッシングソースの特定と収支解明

3. 研究の方法

本研究で特に注目する人為由来COSは、その直接放出よりも産業活動(特にレーヨン産業)に伴い排出される二硫化硫黄(CS_2)の大気中酸化による間接的COS放出が主である[Campbell et al., 2015]。特に応募者は CS_2 からCOSへの変換率が過小評価されていることを発見し、人為 CS_2 動態がCOS動態にこれまでの認識よりも大きな影響を与えることを明らかにしている。そこで、計画(1)のフィールド観測時に濃度分析用のガスサンプリングも同時に実施し、現有する大気硫黄ガス旧型精製装置と新規購入するガスクロマトグラフ/質量分析計を組み合わせた濃度分析システム(上智大に設置)を用いて、大気中 CS_2 ・COS濃度の観測を行う。 CS_2 濃度とCOS・ ^{34}S (COS)値の関連性を抽出した上で、 CS_2 からCOS変換率を推定し、計画(2)の数値モデリングによる将来予測に役立てる。 CS_2 ・COS濃度の分析は応募者と所属研究室学生が主に担当する。

計画(2)1次元モデルおよび全球COS動態モデリング構築とCOSミッシングソースの特定と収支解明。

先行研究では、ハーバード大学を中心として開発されている3次元全球大気化学輸送モデルGEOS-ChemにCOS放出インベントリ情報を導入し、COSミッシングソースの特定を試みた例がある。しかし、人為・海洋由来の両方のCOS生成源がインド洋および太平洋赤道域に集中しているため、人為・海洋のどちらの排出強度を高めた感度実験においてもAura-TESで観測された高度10 kmのCOS濃度分布をほぼ再現してしまい、COSミッシングソースにおいて人為・海洋のどちらが重要であるかの特定に至ることはできていなかった。

そこで計画(2)では、

COSの起源を特定するために濃度連続測定システムを導入し、バックグラウンドCOSの時間変動を測定する。

COSの起源となる二硫化炭素(CS_2)の酸化過程について1Dモデルで検討する、新たに更新したCOS生成過程を全地球モデルに導入する。

CS_2 濃度観測の結果に基づき CS_2 からCOS生成への変換効率を精緻化したモデルへアップデートした上で、将来シナリオを複数実施し、将来の人為活動と CS_2 排出がもたらす間接的COS生成量や成層圏硫酸エアロゾル生成とその放射収支への影響を予測する。

4. 研究成果

本研究の初年度では連続的に大気 COS 濃度測定が可能な装置を導入し、インレットシステムの立ち上げを行った。分担者の亀崎が小型 COS 濃度分析装置を用いて、2022 年度では都市部と森林地帯における連続的に大気 COS 濃度測定を開始し、測定器の安定性及び CO₂ 濃度の時間変動と比較することで COS 発生起源の推定は可能となりました。

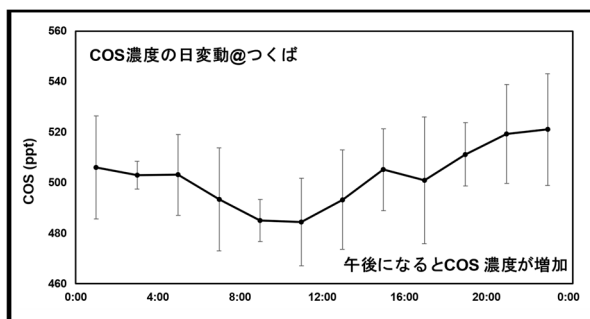
COS 濃度の長期観測による、COS は右図のように土壌の分解や光合成によって昼まで濃度が減少する。その後、COS 濃度が増加傾向にあることが明らかになっている。このような午後からの COS 濃度の増加傾向は各地で報告されている[Berkelhammer et al., 2014 Global Biogeochem. Cycles, など]。本研究の成果にとりこの増加要因は日射 CS₂ 生成であると予想している。

大気 COS 同位体比測定に関して、OCS の ³⁴S/³²S 比の南北緯度勾配は、東アジアの冬季の OCS 濃度に対応しており、中国からの人為的な OCS 排出の重要性を示す証拠となることが判明した。硫黄同位体比による大気中 OCS 収支の制約から、海洋性 OCS 源だけでなく、人為的な OCS 源が大気中 OCS の欠落源の主要構成要素である可能性が高いことがわかった (Hattori et al., 2020)。

COS の起源となる二硫化炭素 (CS₂) の酸化過程について 1D モデルで研究を行った。その結果、対流圏下部において UV-A 紫外線は CS₂ の光励起反応を起こすことを明らかにし、これまでモデル研究では考慮されてこなかった CS₂ から OCS への酸化過程を論文の形で JGR (Atmosphere) に投稿し現在審査中である。

大気中の CS₂ おける光酸化経路の重要性を判断するために硫黄フラックス解析を行った結果、全球平均太陽放射条件下では硫黄フラックスの 15.8% が光酸化経路を通過し、地域放射照度に依存して 8.1% から 18% の範囲にあることが明らかになった。CS₂ 大気酸化の主要生成物である COS と SO₂ の濃度は、CS₂ 反応ネットワークを更新して作成した硫黄サイクルからわずかに変化した。COS の 5% は新しい経路からもたらされ、合計 47% の COS は CS₂ の変換からもたらされた。硫黄サイクルの主要な化学種の硫黄収支が構築され、CS₂ の寿命は 2-3 日と見積もられる。新たに追加された光酸化経路は、CS₂ 反応ネットワークにおいて重要な役割を果たし、特定の地球化学的条件下で高い可変性を持つことがわかった。

2021 年度に計算機に導入した 3 次元大気化学輸送モデル (GEOS-Chem) に新たに発見した CS₂ 酸化過程を加え、COS の未特定起源を調べる予定。



< 引用文献 >

- Kremser, S., Jones, N. B., Palm, M., Lejeune, B., Wang, Y., Smale, D., et al., Positive trends in Southern Hemisphere carbonyl sulfide. *Geophysical Research Letters*, 42(21), 2015, 9473-9480.
- Campbell, J. E., Carmichael, G. R., Chai, T., Mena-Carrasco, M., Tang, Y., Blake, D. R., Stanier, C. O. Photosynthetic control of atmospheric carbonyl sulfide during the growing season. *Science*, 322(5904), 2008, 1085-1088.
- Campbell, J. E., Whelan, M. E., Seibt, U., Smith, S. J., Berry, J. A., and Hilton, T. W.: Atmospheric carbonyl sulfide sources from anthropogenic activity: implications for carbon cycle constraints, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 2015, 3004-3010,
- Cleveland, W. S., Grosse, E., and Shyu, W. M.: Local Regression M. Berkelhammer, D. Asaf, C. Still, S. Montzka, D. Noone, M. Gupta, R. Provencal, H. Chen, D. Yakir, Constraining surface carbon fluxes using in situ measurements of carbonyl sulfide and carbon dioxide, *Global Biogeochemical Cycles*, 28(2), 2014, 161-179.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hattori Shohei, Kamezaki Kazuki, Yoshida Naohiro	4. 巻 117
2. 論文標題 Constraining the atmospheric OCS budget from sulfur isotopes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 20447 ~ 20452
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1073/pnas.2007260117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 10件）

1. 発表者名 冬月 世馬、原昂汰
2. 発表標題 理論計算を用いたOCS+O(1D)反応の反応機構と速度定数
3. 学会等名 日本地球化学会第68回年会（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuanzhe Li, Fuyutsuki Seba
2. 発表標題 A Model Study on Carbon Disulfide Oxidation Mechanism
3. 学会等名 第26回大気化学討論会（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuki Kamezaki, Sebastian Danielache, Shigeyuki Ishidoya, Shohei Murayama, Takahisa Maeda, Hiroyuki Muraoka
2. 発表標題 Continuous carbonyl sulfide concentration measurement using a portable mid-infrared laser spectrometer
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Juhi Nagori, Narcisa Nechita-Banda, Masumi Shinkai, Sebastian Danielache, Thomas Rockmann, Maarten Krol
2. 発表標題 Modelling the tropospheric and stratospheric sulfur isotopes in a column model for volcanically quiescent periods
3. 学会等名 EGU General Assembly Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuanzhe Li, Kazuki Kamezaki, Sebastian Danielache
2. 発表標題 Photochemistry of tropospheric CS ₂ , a new chemical pathway
3. 学会等名 EGU General Assembly Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 亀崎和輝、Li Yuanzhe、Danielache Sebastian
2. 発表標題 一次元光化学モデルを用いた二硫化炭素の動態解析
3. 学会等名 第25回大気化学討論会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 服部祥平、亀崎和輝、吉田尚弘
2. 発表標題 硫化カルボニルの硫黄同位体分析とその応用-ミッシングソースの特定と全球収支解明
3. 学会等名 第25回大気化学討論会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 服部祥平、亀崎和輝、吉田尚弘
2. 発表標題 硫黄同位体比を用いた硫化カルボニルのミッシングソース特定と全球収支解明
3. 学会等名 第25回大気化学討論会（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Li Yuanzhe、亀崎和輝、Danielache Sebastian
2. 発表標題 A Revision of Tropospheric CS2 Chemistry
3. 学会等名 日本地球化学会 第67回オンライン年会（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shohei Hattori, Kazuki Kamezaki, Naohiro Yoshida
2. 発表標題 Isotopic constraints on the atmospheric carbonyl sulfide (OCS or COS) budget
3. 学会等名 AGU 2020 fall meeting（国際学会）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	亀崎 和輝 (Kamezaki Kazuki) (00910142)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員 (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	服部 祥平 (Hattori Shohei) (70700152)	東京工業大学・物質理工学院・研究員 (12608)	削除：2021年12月14日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関