

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H04305

研究課題名（和文）硫酸の三酸素同位体組成に基づくケミカルフィードバック機構の要因解明と将来予測

研究課題名（英文）Mechanistical understanding of chemical feedback process for sulfate aerosols based on triple oxygen isotopes of sulfate in ice cores

研究代表者

服部 祥平（Hattori, Shohei）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・客員共同研究員

研究者番号：70700152

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：大気中の硫酸エアロゾルは、大気汚染や気候変動において重要な役割を果たす。大気中の二酸化硫黄が気相および液相で酸化される過程で生成され、その硫酸生成プロセスは環境条件によって変化する。本研究では、三酸素同位体組成をアイスコア試料に適用することで、過去の硫酸生成過程の変遷解明に取り組んだ。具体的には、グリーンランド南東ドームコアから過去60年間の硫酸生成過程を復元し、1970年代以降の大気酸性度の低下（雲のpHが上昇）によるオゾン酸化の促進が、硫酸生成に影響を与えていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1970年代以降のSO₂の排出規制にも関わらず、大気エアロゾル及びその主要無機成分である硫酸濃度の減少が鈍化する“ケミカルフィードバック機構”により、効率的な大気汚染の緩和が実施できていないことが指摘されている。しかし、エアロゾル生成に関わる大気化学反応過程の観測的証拠が欠如していることが要因となり、大気中硫酸生成効率の上昇の具体的なメカニズムの特定に至っていない。本研究ではアイスコア中の硫酸の三酸素同位体組成から大気硫酸生成過程の変遷を復元することで、過去の硫酸生成過程が変化しているメカニズムを解明した。

研究成果の概要（英文）：Sulfate aerosols in the atmosphere play a significant role in air pollution and climate change. Sulfate generated through the oxidation of sulfur dioxide in both the gas and liquid phases, and the sulfate formation process can be influenced by environmental conditions. In this study, we focused on investigating the historical changes in sulfate formation processes by applying triple oxygen isotope compositions to ice core samples. Specifically, we reconstructed the sulfate formation processes over the past 60 years from the Greenland SE-Dome ice core. Our findings revealed that the decrease in atmospheric acidity since the 1970s has promote S(IV) + O₃ pathway, which increase conversion efficiency from SO₂ to sulfate.

研究分野：安定同位体地球化学

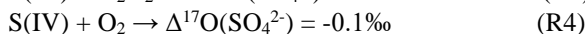
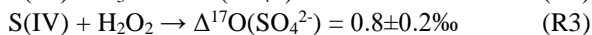
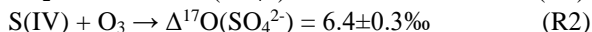
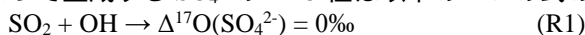
キーワード：硫酸エアロゾル 三酸素同位体組成 アイスコア

1. 研究開始当初の背景

大気中浮遊粒子(エアロゾル)や光化学オキシダントは、人間の健康や農作物の生育に直接的に悪影響を及ぼす他、大気エアロゾルの動態は地球放射収支や雲の生成に関わるため、気候や水収支にも影響を与える。大気エアロゾルの主な無機成分である硫酸(SO₄²⁻)や硝酸(NO₃)は、前駆体である硫黄酸化物(SO₂)や窒素酸化物(NO_x = NO, NO₂)と大気オキシダントが大気中で反応することで生成する。これら SO₄²⁻・NO₃-エアロゾル成分は産業革命以後の人間活動の増大に伴い増加し、1970~1980年の全球的な汚染期を経て欧米を中心に減少している[Crippa et al., 2018]。この排出抑制が米国単独でも数十万人の命を救ったという報告がある[Cohen et al., 2017]一方、1980年以降の SO₂ や NO_x の排出抑制にも関わらず、大気 SO₄²⁻・NO₃-エアロゾル濃度の減少は緩やかであることが指摘され、排出抑制策が効果的に作用していないことが問題となっている[e.g. Hand et al. 2012]。このような大気 SO₄²⁻・NO₃-エアロゾル濃度減少の“鈍化”を説明するメカニズムとして、いくつかの“ケミカルフィードバック機構”が提唱されてきたが、大気化学反応過程を検証する手段は限られており、具体的メカニズムを実証するための観測的証拠は存在していなかった。

2. 研究の目的

大気中のオゾン(O₃)生成は、質量非依存分別(Mass-independent fractionation, MIF)により ¹⁷O を特異的に濃縮する。このため、¹⁷O の濃縮度合いを三酸素同位体組成(Δ¹⁷O = δ¹⁷O - 0.52×δ¹⁸O)として取り扱った場合、O₂ や H₂O は Δ¹⁷O 値がほぼ 0‰ であるのに対し、O₃ の Δ¹⁷O 値は約 25‰(末端の O 原子は約 36‰)と高い。異なる酸化剤は異なる Δ¹⁷O 値を有することから、各酸化過程によって生成する SO₄²⁻ の Δ¹⁷O 値は以下の 4 つの式のように区別することができる。



本研究では、アイスコアやエアロゾル中の硫酸の三酸素同位体組成を分析し、大気中の硫酸生成過程の復元を行った。この観測と、全球大気化学輸送モデルを用いた歴史実験によって人為活動に伴う排出量の増減が硫酸エアロゾル生成に関わる大気化学過程に与える影響を考察した。

3. 研究の方法

(1) アイスコア分析と解析

アイスコア試料から低濃度 SO₄²⁻イオンを濃縮し、他イオンから分離、フラクションコレクターで回収したのち、Ag₂SO₄熱分解法を用いた Δ¹⁷O 値を分析した。新しく導入した IRMS(Delta Plus Adv.)の改修も行い、専用機として確立した。

(2) モデル

GEOS-Chem (www.geos-chem.org)の version 12.5.0(2019年発表, DOI: 10.5281/zenodo.3403111)を用い、雲水の pH も考慮した上で硫酸生成過程を計算した。また、筆者は、このモデルにおいて各生成反応ごとの硫酸を別々に保存するように改良し、Δ¹⁷O 値を計算できるようにした上で観測と比較した[e.g., Hattori et al., 2021; Ishino et al., 2021; Wang et al., 2021]。

また、気象場や自然由来の排出を固定したままで、1750年から現在までの人為起源由来物質の排出量を変化させた歴史実験を行った。

(3) 新規アイスコアの年代決定

2021年に掘削された第二期グリーンランド南東ドーム(SE-Dome II)コアの年代決定に参画した。このため濃度が夏に極大、冬に極小になる過酸化水素(H₂O₂)の分析装置を開発し、全長 250 mのコアに適用した。

4. 研究成果

(1) 1970年以降の硫酸生成過程の変化

グリーンランド南東ドームコア(SE-Dome)の硫酸の三酸素同位体組成を分析した結果、1970年代後半から現在にかけて SO₄²⁻の Δ¹⁷O 値が 1.0‰ から 1.7‰ に上昇したことが明らかとなった(図 1a)。この SO₄²⁻の Δ¹⁷O 値の上昇は、Δ¹⁷O 値が 6.4‰ と高い SO₂ の液相 O₃ 酸化(R2式)の寄与率が 10~15%ほど高まっている観測的な証拠である。R2式の反応は、大気中の酸性度が低い(アルカリ性度が高い = 雲水液相の pH が高い)ほど反応速度が速い[Seinfeld & Pandis, 2012]。実際、1970年代以降の SO₂ 排出量の削減によって、大気中の酸性物質の濃度は低下してきたのに対し、アンモニア(NH₃)などのアルカリ性物質の濃度は逆に増加しており、大気中の酸性度は低下傾向(液相の pH は上昇傾向)にある。すなわち、大気酸性度の上昇により R2式の反応が起きやすくなる環境が発生し、結果として SO₄²⁻生成効率が高まっていると考えられる。

図 1b,c は GEOS-Chem を用いて、1964年から 2013年までの大気中での SO₄²⁻生成効率(η: グリッド内における硫酸生成量(P(SO₄²⁻))と利用できる SO₂量(S(SO₂))の比率)を評価したものである。その結果からも、Eastern North America (ENA) 域と Western Europe (WE)域の両方で、1973年から

2013 年にかけて SO_4^{2-} 生成効率が 10~15% 上昇し、その要因に R2 反応の寄与増大が関わっていることが確認された。さらに、ENA と WE で SO_4^{2-} 生成に寄与する硫酸生成過程の割合が異なることから、大気化学反応や SO_4^{2-} 生成効率には地域差が見られ、効果的な削減達成には地域の状況に沿った排出規制策が必要であることも明らかとなった [Hattori et al., 2021]。

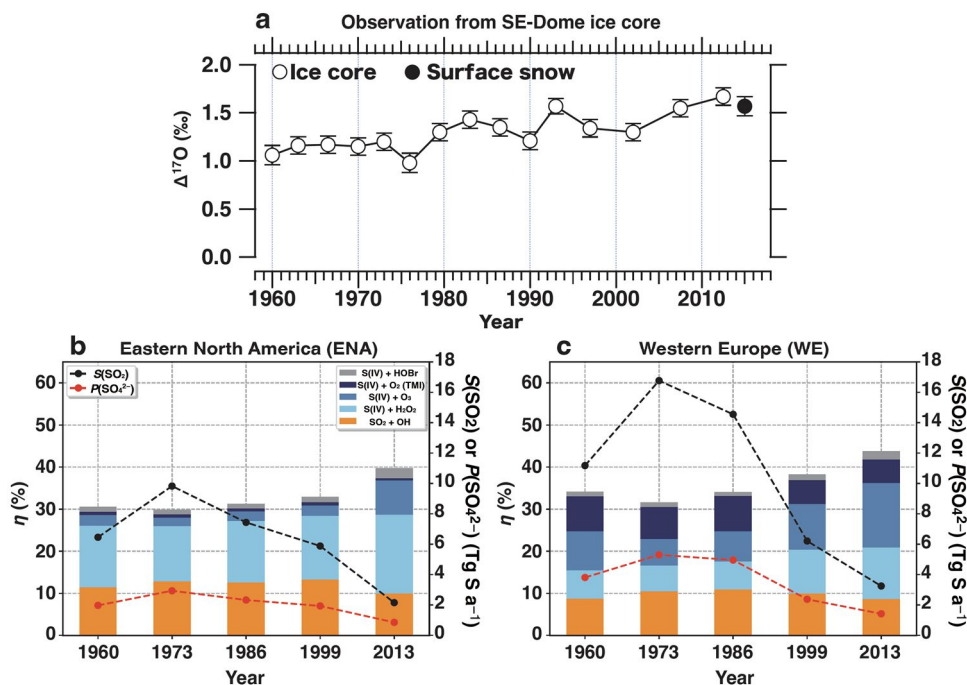


図 1 a: グリーンランド南東ドーム (SE-Dome) コアにおける SO_4^{2-} の ^{17}O 値の復元結果。b, c: GEOS-Chem モデルによって計算された Eastern North America (ENA) 域(b)と Western Europe (WE)域(c)における SO_2 から SO_4^{2-} への反応効率()。図は[Hattori et al., 2021]より改変して掲載した。

(2) 1750 年から 2013 年までの硫酸生成過程の変化の考察

(1)では限られた期間の図 1b,c は期間が 1960 年以降に限られていたため、1750 から 2013 までを約 25 年解像度で歴史実験を行った。結果は現在解析であるが、図 2 の 5 つの地域で異なる硫酸生成過程の変遷があることが明らかとなった。

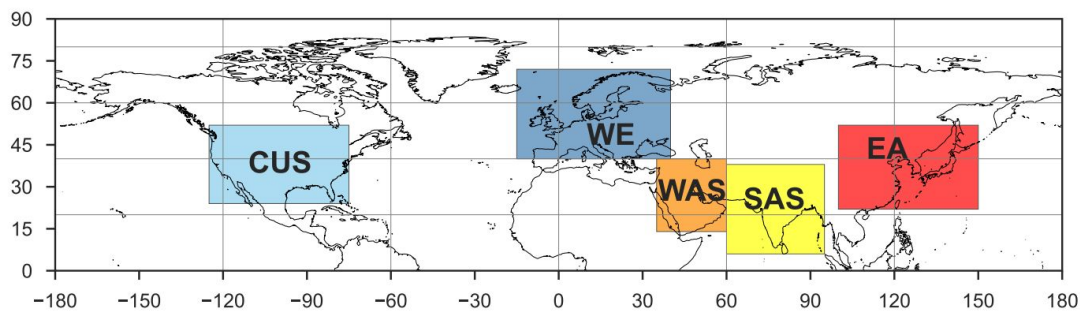


図 2 GEOS-Chem で解析した 5 つの領域。

(3) 新しいアイスコアの年代決定

SE-Dome II コアを 7-10 cm の解像度で H_2O_2 濃度の測定を行なった(合計 4968 試料)。その結果、 H_2O_2 が夏に高濃度、冬に低濃度となる季節変動に基づき、年層カウントに用いたところ、当該アイスコアは 1799-2020 年の 221 年間の記録を保持していることがわかった。さらに、測定したデータを用い、過去 221 年間の H_2O_2 の長期変動について解析を進めている。グリーンランド内でも気温や積雪量が大きく異なる 6 地点のアイスコアについて H_2O_2 データを比較し、その長期変動は全域で概ね一致していることを初めて見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Hattori, S., Y. Iizuka, B. Alexander, S. Ishino, K. Fujita, S. Zhai, T. Sherwen, N. Oshima, R. Uemura, A. Yamada, N. Suzuki, S. Matoba, A. Tsuruta, J. Savarino, N. Yoshida	4. 巻 7(19)
2. 論文標題 Isotopic evidence for acidity-driven enhancement of sulfate formation after SO ₂ emission control	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabd4610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abd4610	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 該当する
1. 著者名 Wang, K., Hattori, S., Lin, M., Ishino, S., Alexander, B., Kamezaki, K., Yoshida, N., and Kang, S.	4. 巻 21
2. 論文標題 Isotopic constraints on atmospheric sulfate formation pathways in the Mt. Everest region, southern Tibetan Plateau	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Atmos. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 8357-8376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/acp-21-8357-2021	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 該当する
1. 著者名 Lin Mang, Hattori Shohei, Wang Kun, Kang Shichang, Thiemens Mark H., Yoshida Naohiro	4. 巻 125
2. 論文標題 A Complete Isotope (¹⁵ N, ¹⁸ O, ¹⁷ O) Investigation of Atmospherically Deposited Nitrate in Glacial Hydrologic Systems Across the Third Pole Region	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 e2019JD031878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2019JD031878	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Wang Kun, Hattori Shohei, Kang Shichang, Lin Mang, Yoshida Naohiro	4. 巻 267
2. 論文標題 Isotopic constraints on the formation pathways and sources of atmospheric nitrate in the Mt. Everest region	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Environmental Pollution	6. 最初と最後の頁 115274 ~ 115274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.envpol.2020.115274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishino S., Hattori S., Legrand M., Chen Q., Alexander B., Shao J., Huang J., Jaegle L., Jourdain B., Preunkert S., Yamada A., Yoshida N., Savarino J.	4. 巻 126
2. 論文標題 Regional Characteristics of Atmospheric Sulfate Formation in East Antarctica Imprinted on 170 Excess Signature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 e2020JD033583
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020JD033583	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 該当する

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 服部 祥平、飯塚芳徳、Alexander Becky、石野 咲子、藤田 耕史、Zhai Shuting、Tomas Sherwen、大島 長、植村 立、山田 明憲、鈴木希実、的場 澄人、鶴田 明日香、Savarino Joel、吉田 尚弘
2. 発表標題 硫酸の三酸素同位体組成を用いた SO ₂ 排出抑制期におけるケミカルフィードバック機構の解明
3. 学会等名 日本地球化学会第68回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shohei Hattori
2. 発表標題 Importance of ammonium for atmospheric sulfate burden evidenced by 170-excess of ice core sulfate
3. 学会等名 第七届全国安定同位素生態学研究会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shohei Hattori
2. 発表標題 Acidity-driven enhancement of sulfate formation after SO ₂ emission control evidenced by 170-excess of ice core sulfate
3. 学会等名 PAST GLOBAL CHANGES (PAGES) ICYS seminar series (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shohei Hattori and Sakiko Ishino
2. 発表標題 Atmospheric sulfate formation pathways from its 170-excess signature: theory and cryospheric applications,
3. 学会等名 CATCH Seminar Series (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 服部 祥平、飯塚芳徳、Alexander Becky、石野 咲子、藤田 耕史、Zhai Shuting、Tomas Sherwen、大島 長、植村 立、山田 明憲、鈴木希実、の場 澄人、鶴田 明日香、Savarino Joel、吉田 尚弘
2. 発表標題 Acidity driven enhancement of sulfate formation after SO ₂ emission control evidenced by 170 excess of ice core sulfate
3. 学会等名 16th igac science conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石野咲子、服部祥平、Michel Legrand、Qianjie Chen、Becky Alexander 3、Jingyuan Shao 3、Jiayue Huang 3、Lyatt Jaegle 3、Bruno Jourdain 2、Susanne Preunkert、山田明憲、吉田尚弘、Joel Savarino
2. 発表標題 Oxidation of methanesulfonate into sulfate at inland Antarctica evidenced by 170-excess signature
3. 学会等名 16th igac science conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shohei Hattori, Kun Wang, Mang Lin, Sakiko Ishino, Becky Alexander, Kazuki Kamezaki, Naohiro Yoshida, and Shichang Kang
2. 発表標題 Isotopic evidence for importance of atmospheric acidity on sulfate formation in the Mt. Everest region
3. 学会等名 EGU General assembly 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北極圏の水で大気汚染研究 硫酸減らない原因を解明
<https://www.nikkei.com/article/DGXZQ0UE101JX0Q1A910C2000000/>
～自動化ロボット 実例紹介～ サンプリング装置つくりました
<https://lab-brains.as-1.co.jp/serialization/spg-blog/2021/04/1614/>

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	竹内 望 (Takeuchi Nozomu) (30353452)	千葉大学・大学院理学研究院・教授 (12501)	
研究分担者	石野 咲子 (Ishino Sakiko) (70867431)	金沢大学・環日本海域環境研究センター・助教 (13301)	

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			
フランス	グルノーブルアルプス大学			
米国	ワシントン大学			
中国	中国科学院			