

令和 5 年 6 月 3 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K19961

研究課題名（和文）大気酸化力の変遷復元に向けた新たなアプローチの確立：過酸化水素の三酸素同位体組成

研究課題名（英文）Developing a new approach for reconstruction of the past atmospheric oxidative capacity: oxygen isotopic composition of H₂O₂

研究代表者

石野 咲子 (Ishino, Sakiko)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・助教

研究者番号：70867431

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：過去の「大気酸化力」を復元しうる新たな古環境指標として、過酸化水素の三酸素同位体組成（¹⁷O(H₂O₂））の分析手法の確立に取り組んだ。O₂ガス濃縮トラップを介した連続フロー型試料導入配管を安定同位体比質量分析計（IRMS）に接続し、¹⁷O(H₂O₂）値分析装置のベータ版が完成した。他方、H₂O₂濃度分析の装置も作製し、グリーンランド南東ドームアイスコアについて、H₂O₂濃度の測定を行なった。H₂O₂が夏に高濃度、冬に低濃度となる季節変動に基づき、年層カウントを行なった結果、当該アイスコアは1799年から2020年の221年間の記録を保存していることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

オゾン（O₃）やOHラジカル、過酸化水素（H₂O₂）等の大気酸化剤の存在量によって規定される「大気酸化力」は、過去から未来にかけて大気環境変動の原因と対策を講じる上で非常に重要な情報である。しかしながら、産業革命以降から現在までの大気酸化力の変化は、数値モデルを用いて推定されているのみであり、アイスコア等の古環境記録から復元できるプロキシが求められている。本研究で開発した¹⁷O(H₂O₂）値分析装置を用い、今後、指標情報を精査した上で、過去の大気酸化力の復元という社会的意義の高い課題解決を目指す。

研究成果の概要（英文）：We aimed at establishing an analytical method for the triple oxygen isotopic composition of hydrogen peroxide (¹⁷O(H₂O₂)), as a new paleoenvironmental proxy that could reconstruct the past atmospheric oxidizing capacity. We completed to construct the beta version of the ¹⁷O(H₂O₂) measurement system, composed of a continuous-flow sample injection line through a reactor chamber to an O₂ gas pre-concentration trap and a stable isotope ratio mass spectrometer (IRMS). We have also developed an in-house H₂O₂ concentration measurement system for precipitation, snow, and ice samples, then applied it to the H₂O₂ concentration measurement of the ice core drilled at southeast dome, Greenland. Based on the seasonal variation of H₂O₂ concentration, which is high in summer and low in winter, the ice core was dated to be the 221 years record from 1799 to 2020.

研究分野：大気化学

キーワード：三酸素同位体組成（¹⁷O） 大気酸化力 過酸化水素 アイスコア

1. 研究開始当初の背景

メタンや一酸化炭素、NO_x、SO₂といった大気微量成分は、温室効果やエアロゾル粒子生成を通じて、地球の気候と大気質に影響を与えている。これらの大気成分は、オゾン(O₃)やOHラジカル、過酸化水素(H₂O₂)等の大気酸化剤との反応によって生成または除去される。したがって、大気酸化剤の存在量によって規定される「大気酸化力」は、大気環境変動の原因と対策を講じる上で必要不可欠な情報である。特に、今後の排出削減による大気質の改善効果を正しく推定するためには、産業革命以降から現在までの、人為排出の変化に応じた大気酸化剤の変遷を知ることが重要である。

これまで20報以上もの先行研究において、数値モデルを用いて、産業革命以降から現在までの大気酸化剤濃度の変化量の推定が行われてきた[Murray et al. 2014 and references there in]。しかし推定された大気酸化剤の変化量は、O₃は+10%から+80%、OHラジカルは-30%から+12%という幅広い範囲で、モデルごとに大きく異なっている。こうしたモデル推定結果の妥当性を検証するためには、アイスコアなどの古環境記録媒体から過去の大気酸化剤濃度を復元する必要がある。しかし酸化剤の多くは反応性が高く、沈着後に消失するため、アイスコアには保存されない。このため、大気酸化力の復元に有効な指標は無いが、探索が続けられている[e.g., Yeung et al. 2019; Holly et al. 2019; Ishino et al. 2021]。

2. 研究の目的

その中で本研究では、過酸化水素の三酸素同位体組成($\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値)に着目した。 $\Delta^{17}\text{O}$ 値(= $\delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$)は、酸素の3つの安定同位体(¹⁶O、¹⁷O、¹⁸O)の各物質中での含有比を表す値である。大気酸化剤のうちO₃は生成時に特異的に¹⁷Oを濃縮するため、26%という高い $\Delta^{17}\text{O}$ 値を持つのに対し、OHラジカルは $\Delta^{17}\text{O}$ 値が0%と明確に異なる値を持つ。一方で、 $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値は1.2から2.4‰という範囲で変動することが報告されている[Savarino and Thiemens, 1999]。これはH₂O₂の生成時にO₃から受け取ったO原子が一部残るためであり、結果的に $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値は大気中のO₃とOHの濃度に依存する可能性がある。そしてH₂O₂は酸化剤の中で唯一アイスコア中に保存される。したがって $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値は過去の大気酸化力を復元する指標となると期待される。

しかしながら、 $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値は4kgもの降水試料が必要であることが足枷となり、実環境試料中の分析例がカリフォルニア州で採取された降水を分析した1例のみにとどまっている[Savarino and Thiemens, 1999]。貴重なアイスコア試料への適用は一切されていないだけでなく、指標情報を精査するための降水や積雪を用いた観測データも不足している。そこで本研究では、将来的にアイスコアの分析に適用することを見据え、より少試料量での分析が可能な $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値分析手法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、Savarino and Thiemens [1999]を参考に、H₂O₂を過マンガン酸カリウム(KMnO₄)との反応によりO₂分子に変換し、安定同位体比質量分析計(IRMS)に導入するシステムの開発に取り組んだ。先行研究では拡散式試料導入法(Dual Inlet system)を用いており、試料の全量導入ができなかったために、大量の降水試料が必要であった。これに対し本研究では、液体窒素温度(-196°C)に冷却したモレキュラーシーブによる試料濃縮トラップを介し、連続フロー型導入法(Continuous Flow system)によって試料をIRMSへ全量導入する手法を設計した。これにより、必要試料量の大幅な削減が期待される。

この手法開発に向け、以下の3点に並行して取り組んだ。

- (1) H₂O₂濃度分析手法の確立とアイスコア試料への適用
- (2) $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値分析手法の開発
- (3) 全球大気化学輸送モデルによる $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値の見積もり

4. 研究成果

4-1. H₂O₂濃度分析の手法確立とアイスコア試料への適用

同位体分析を行う上での基盤情報として必要であるため、まず降水および雪氷試料中のH₂O₂濃度を測定する装置を作製した。アイスコアの分析で最も一般的に用いられている、ペルオキシダーゼ酵素反応を用いた連続流れ蛍光定量法[Sigg and Neftel, 1988]を用いた。本手法を用いて、必要試料量250 µL、一測定4分、先行研究と同程度の精度(±7.5 ppb)でH₂O₂濃度を測定することができるようになった。長期間・多試料の分析の中で、配管内部で蛍光試薬の反応生成物が徐々に析出することで、詰まりが発生し流れを乱すことがわかった。この詰まりを解消するため、メタノールによる定期的な配管洗浄プロセスの導入、試料由来の固体粒子混入を防ぐためのインラインフィルターの導入、といった改良を行なった。これにより流路の安定性が確保され、15時間、140試料の連続測定が可能となった。

作製した装置を用い、研究協力者の飯塚(北海道大学)らが2021年5月に掘削した、グリーンランド南東ドームアイスコアのH₂O₂濃度を分析した。この分析は、本装置がアイスコア分

析に適用できることの確認、当該アイスコアに同位体分析必要量に足りる H_2O_2 が保存されていることの確認、大気中で H_2O_2 が夏に高濃度、冬に低濃度となる性質を利用して、年層カウントによって当該アイスコアの年代を決定すること、の3点を目的として行なった。

全長 250 m のアイスコアを 7~10 cm ごとに分割し、全 4968 試料の分析を行なった。 H_2O_2 濃度に基づく年層カウントにより、当該アイスコアは 1799 年~2020 年の期間の記録を保存していることがわかった [Kawakami et al. in review]。 H_2O_2 濃度は全層平均で 71.0 ± 58.5 ppb であり、同位体分析には 1 試料あたり 50~350 mL 程度が必要であると見積もられた。

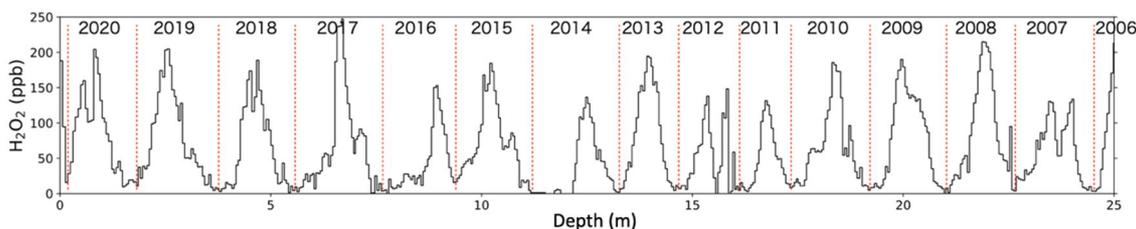


図 1. グリーンランド南東ドームアイスコアの H_2O_2 濃度分析結果の一部 [Kawakami et al. in review より抜粋]。上部の数値は、 H_2O_2 濃度の極小を冬至と仮定した場合に推定される年代。

4-2. $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値分析手法の開発

本研究期間中に代表者の異動があったことに伴い、研究実施場所を東京工業大学から金沢大学へ変更し、実験室の整備から取り組んだ。IRMS を金沢大学へ導入したのち、 O_2 標準ガスの繰り返し測定により、装置が無事に稼働することを確認した。

並行して、装置配管部品の選定・設計・購入を進めた。今回作製した連続フロー型試料導入配管は、ガラス製の反応容器内で溶液試料中の H_2O_2 と KMnO_4 を反応させ発生した O_2 を、ヘリウムをキャリアガスとして、ステンレスチューブとシリカ製キャピラリーチューブを通じて IRMS へ導入する。分析中に大気から O_2 が混入すると、 H_2O_2 由来の O_2 の同位体比が測定できないため、ガラス製反応容器とステンレスチューブの接続部でエアリークが無いよう設計する必要があった。かつ、溶液試料を He でページして脱気した上で、容器を開けずに KMnO_4 を投入できる機構が必要であった。このため、市販のスウェジロック継手と接続できるよう、ガラス製反応容器を特別に設計した。そのほか、キャリアガス流量コントローラー、水蒸気除去システム、自動バルブ切り替えシステム、等を購入した。

以上を組み立て、主目的である連続フロー型試料導入配管の構築が完了した。現在までに、試料反応容器から IRMS にかけて顕著なエアリークがないことを確認している。今後、 H_2O_2 の標準試薬を用いて分析精度を確認した上で、降水や積雪等の実環境試料の分析に進む。

4-3. 全球大気化学輸送モデルによる $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値の見積もり

今後、降水や積雪中の $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値の変動要因を解釈する上で、どのようなパラメタと関係があるか予想を立て、アプローチを検討しておく必要がある。本研究では大気化学輸送モデル GEOS-Chem (version 12.9.3) を用い、 $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値の推定し、モデル内の他の成分の挙動と比較することで、 $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値の変動要因の推測を試みた。Morin et al. [2011] を参考に、 H_2O_2 の前駆物質である HO_2 ラジカルを生成する化学反応のうち、 O_3 の関わる反応については $\Delta^{17}\text{O} = 20\%$ 、その他の反応については $\Delta^{17}\text{O} = 0\%$ と仮定し、各反応の相対寄与率にもとづいて、平均の $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値を算出した。結果、図 2 に示す通り、赤道付近と高緯度で低く、緯度 30 度付近で高くなるという、緯度方向の明確な変化が見られた。この傾向は、モデル上の対流圏オゾン濃度と類似していたことから、 $\Delta^{17}\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 値にはオゾンを中心とした大気酸化剤の情報が反映されている可能性が示された。

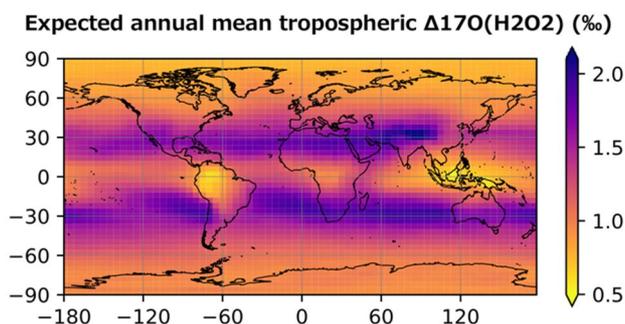


図 2. GEOS-Chem (v12.9.3) により推定された対流圏中 H_2O_2 の年平均 (2017 年) $\Delta^{17}\text{O}$ 値

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 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ishino S., Hattori S., Legrand M., Chen Q., Alexander B., Shao J., Huang J., Jaegl? 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 ¹⁷ O 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8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 石野咲子、川上薫、飯塚芳徳、的場澄人、服部祥平
2. 発表標題 グリーンランド南東ドームアイスコアの年代決定に向けた過酸化水素分析手法の確立
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 捧真優、飯塚芳徳、藤田秀二、川上薫、斎藤健、松本真依、高杉啓太、的場澄人、堀彰、石野咲子、服部祥平
2. 発表標題 グリーンランド南東ドームアイスコアの電気伝導度測定
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kawakami, K., Y. Iizuka, A. Hori, S. Ishino, M. Sasage, M. Matsumoto, K. Takasugi, T. Saito, S. Matoba, S. Hattori
2. 発表標題 Stratigraphic observations of SE-Dome II ice core from southeastern Greenland drilled in 2021
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4. 発表年 2022年

1 . 発表者名 Sasage, M., Y. Iizuka, S. Ishino, S. Fujita, K. Kawakami, A. Hori, T. Saito, M. Matsumoto, K. Takasugi, S. Matoba, S. Hattori, R. Uemura, and K. Horiuchi
2 . 発表標題 Dating of the ice core from south-east dome, Greenland
3 . 学会等名 International Partnerships in Ice Core Sciences 3rd Open Science Conference (IPICS) (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 Kawakami, K., Y. Iizuka, M. Sasage, M. Matsumoto, T. Saito, A. Hori, S. Ishino, S. Fujita, K. Fujita, K. Takasugi, T. Hatakeyama, S. Hamamoto, A. Watari, N. Esashi, M. Otsuka, R. Uemura, K. Horiuchi, M. Minowa, S. Hattori, T. Aoki, M. Hirabayashi, K. Kawamura, S. Matoba
2 . 発表標題 Accumulation rate at a semiannual accuracy and melting history of an ice core from southeastern Greenland (SE-Dome II) dating back to preindustrial
3 . 学会等名 International Symposium on Arctic Research (ISAR) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 Kawakami, K., Y. Iizuka ¹ , M. Sasage, M. Matsumoto, T. Saito, A. Hori, S. Ishino, S. Fujita, K. Fujita, K. Takasugi, T. Hatakeyama, S. Hamamoto, A. Watari, N. Esashi, M. Otsuka, R. Uemura, K. Horiuchi, M. Minowa, S. Hattori, T. Aoki, M. Hirabayashi, K. Kawamura, S. Matoba
2 . 発表標題 A 220-year record of accumulation rate and melting history of the SE-Dome II ice core from southeastern Greenland
3 . 学会等名 日本地球惑星科学連合大会 (招待講演)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 Tsuboi, S., S. Ishino, K. Kawakami, S. Hattori, T. Sagawa, S. Matoba, Y. Iizuka
2 . 発表標題 Long-term variations of hydrogen peroxide in Greenland ice cores over the past 200 years
3 . 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4 . 発表年 2023年

1. 発表者名 Yagihashi, R., K. Horiuchi, K. Yoshioka, Y. Iizuka, S. Matoba, K. Kawakami, S. Ishino, M. Sasage, M. Matsumoto, T. Yamagata, H. Matsuzaki
2. 発表標題 A quasi-monthly 10Be record from 2000-2020 CE obtained from the Greenland SE-Dome ice core II
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4. 発表年 2023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
研究協力者	飯塚 芳徳 (Iizuka Yoshinori) (40370043)		
研究協力者	服部 祥平 (Hattori Shohei) (70700152)		

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
---------	---------