T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

# 論文 / 著書情報
# Article / Book Information

| | |
|---|---|
| 題目(和文) | 硫化カルボニルの対流圏動態に関する硫黄安定同位体研究 |
| Title(English) | Stable sulfur isotope study on the tropospheric cycle of carbonyl sulfide |
| 著者(和文) | 亀崎和輝 |
| Author(English) | Kazuki Kamezaki |
| 出典(和文) | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第11249号,<br>授与年月日:2019年9月20日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:吉田 尚弘,大河内 美奈,原 正彦,山田 桂太,関根 康人 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第11249号,<br>Conferred date:2019/9/20,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 論文要旨 |
| Type(English) | Summary |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

# 論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

| | | | |
|---|---|---|---|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 応用化学<br>応用化学 | 系<br>コース | |
| 学生氏名：<br>Student's Name | 亀崎　和輝 | | |

| | |
|---|---|
| 申請学位（専攻分野）：<br>Academic Degree Requested | 博士　（　理学　）<br>Doctor of |
| 指導教員（主）：<br>Academic Supervisor(main) | 吉田　尚弘 |
| 指導教員（副）：<br>Academic Supervisor(sub) | 山田　桂太 |

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は「Stable sulfur isotope study on the tropospheric cycle of carbonyl sulfide (硫化カルボニルの対流圏動態に関する硫黄安定同位体研究)」と題し、5 章より構成される。

第 1 章「General introduction」では、硫化カルボニル(OCS)の動態解析の重要性を述べている。将来の気候変動を正確に予測するためには、最も科学的理解度の低いエアロゾルによる地球の冷却効果に加え、二酸化炭素($CO_2$)濃度上昇の将来予測において不確実な炭素収支を正確に把握する必要がある。OCS 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、光合成により吸収される炭素量(GPP)のトレーサーや非火山性の成層圏硫酸エアロゾルの主たる硫黄源として炭素収支やエアロゾルによる地球の冷却効果に関わる重要な物質である。しかし、OCS 自体の対流圏動態に不明点が多いため、OCS の成層圏硫酸エアロゾルへの硫黄供給量の推定や、OCS を用いた全球レベルの一次生産量の評価は不確実であった。対流圏における各 OCS 消失過程に伴う硫黄同位体分別係数($^{34}\varepsilon$値)の決定、および大気中 OCS の$\delta^{34}$S 値の観測を行うことで、大気中 OCS の動態を硫黄安定同位体比解析で明らかにするという本研究の目的を述べている。

第 2 章「Determination of sulfur isotopic fractionation constants of carbonyl sulfide during degradation」では、土壌および植物による OCS 分解時の $^{34}\varepsilon$値を明らかにすることを試みている。大気化学反応における OCS の $^{34}\varepsilon$値はすでに決定されてきた。しかし、OCS の主たる消失源である土壌や植物による OCS 吸収時の $^{34}\varepsilon$値は報告されていない。そこで、土壌による OCS 分解時の $^{34}\varepsilon$値を決定するために、土壌から単離された OCS 分解能を有する微生物を用いて培養実験を行い、OCS 分解に伴う OCS の濃度とその$\delta^{34}$S 値を測定した。微生物を培養した実験系での実験の結果、OCS の濃度は時間とともに減少した一方で、OCS の$\delta^{34}$S 値は微生物による分解に伴って増加した。このことは $OC^{34}S$ に比べて $OC^{32}S$ が速く分解されていることを示す。OCS の濃度とその$\delta^{34}$S 値に基づいて、$^{34}\varepsilon$値を決定するためにレイリーの同位体分別モデルを適用している。微生物による OCS 分解時に決定した $^{34}\varepsilon$値は−2‰から−4‰の範囲であった。また、植物による OCS 分解時の $^{34}\varepsilon$値についても議論している。

第 3 章「Development of large-volume air sample system for measuring $^{34}S/^{32}S$ isotope ratio of carbonyl sulfide」では、大気中 OCS の$\delta^{34}$S 値を観測するためにフィールドに輸送可能な OCS の捕集濃縮装置の開発を行った。OCS の$\delta^{34}$S 値を測定するためには 8 nmol 程度の試料量が必要となる。これは 500 ppt のバックグラウンド大気では 400 L 程度となる。しかし、400 L の大気を採取し大容量の容器を持ち運ぶことは現実的ではない。そこで、OCS と同様に大気中に微量に存在するハロカーボンの捕集濃縮法を参考に、OCS 捕集濃縮装置を開発した。開発した装置はフィールドに輸送可能で、高い流速で最大 500 L の大気から OCS を分離・濃縮できる。また、同時に捕集される $CO_2$ などと分離するために OCS 精製法を開発している。開発した装置を用いて、2018 年 4 月の横浜では大気中 OCS の$\delta^{34}$S 値が 10.5±0.4‰であることを報告した。

第 4 章「Observation of latitude distribution of sulfur isotope ratios for carbonyl sulfide in Japan」では、開発した OCS 捕集装置を実際の観測に用いて OCS 濃度が世界中で最も高い中国近海の OCS の起源を特定することと、ミッシングソースの特定・GPP の定量・成層圏硫酸エアロゾルへの OCS の寄与率の推定のためにバックグラウンド OCS の$\delta^{34}$S 値を明らかにすることを試みている。日本の南部から北部で OCS 濃度と$\delta^{34}$S 値を測定し、キーリングプロットで解析した結果、中国南部で観測される高い OCS 濃度の要因は人為起源の OCS であることを明らかにしている。これによって人間活動が大気中 OCS の動態に大きな影響を与えていることが初めて観測的に明らかになったと言える。また、北海道小樽市などで観測された$\delta^{34}$S 値をバックグラウンド値と仮定して、ミッシングソースの特定・GPP の定量・成層圏硫酸エアロゾルへの OCS の寄与率の推定を行った。

第 5 章「Conclusions and perspectives」では、本研究のまとめと今後の展望を述べている。本研究では、$\delta^{34}$S 値が対流圏 OCS の動態解析に有用であることを示している。今後も様々な場所や季節で観測をすることで、対流圏 OCS の動態を明らかにし、OCS のグローバルレベルの OCS ミッシングソースを特定できると考えられる。また、3 次元化学輸送モデルに OCS 濃度だけでなく$\delta^{34}$S 値を制約条件として加えることで、OCS の空間的分布を明らかにし高精度な GPP の定量・成層圏硫酸エアロゾルへの OCS の寄与率の推定ができると提案している。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).
注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

# 論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

| | | | |
|---|---|---|---|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 応用化学 系<br>応用化学 コース | 申請学位（専攻分野）：<br>Academic Degree Requested | 博士<br>Doctor of （ 理学 ） |
| 学生氏名：<br>Student's Name | 亀崎 和輝 | 指導教員（主）：<br>Academic Supervisor(main) | 吉田 尚弘 |
| | | 指導教員（副）：<br>Academic Supervisor(sub) | 山田 桂太 |

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）


Carbonyl sulfide (OCS) can be a main sulfur source of background stratospheric sulfate aerosols (SSAs) and tracer of growth primary production (GPP). However, there are large uncertainty in global OCS budget and it makes the flux from OCS to SSAs and the GPP estimation uncertain. Here I investigated the tropospheric OCS cycle using recently developed method for sulfur isotope ratios ($\delta^{34}S$ value) of OCS. The determination of isotopic fractionation constants ($^{34}\varepsilon$) for reactions and ambient measurements of $\delta^{34}S$ values were performed to quantify OCS budget.

To determine $^{34}\varepsilon$ values, laboratory incubation experiments using OCS-degrading bacterial degradation of OCS were performed. The determined $^{34}\varepsilon$ values for OCS degradation by bacteria using Rayleigh plot range from −2‰ to −4‰. Furthermore, the $^{34}\varepsilon$ value for OCS degradation by plant uptake was discussed.

To collect OCS samples from air, a portable sampling system was developed for collecting approx. 10 nmol of OCS from ambient air coupled with a purification system by referring to the halocarbon collection method. Salient system features are accommodation of samples up to 500 L of air at 5 L $min^{-1}$and the OCS is concentrated in portability of adsorption tubes approx. 0.0014 L volume.

I observed OCS concentration and $\delta^{34}S$ value from south to north, Japan. The result indicated anthropogenic OCS emission in explaining the spatial variation of atmospheric OCS concentration near the Asian region, suggesting that the results show that human activity greatly contributes to atmospheric OCS based on observation. Additionally, identification of missing sources, estimation of GPP, and OCS contribution to SSAs were estimated.

This thesis shows that the $\delta^{34}S$ value is a useful tool for understanding the tropospheric OCS cycle and mechanisms. In the future, it will be possible to clarify the dynamics of the troposphere OCS and estimate the OCS missing source by observing the $\delta^{34}S$ values. In addition, I propose that it is important to constrain the 3-D chemical transport model.


備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).
注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).