

大気硫黄循環と生物地球化学の関連—安定同位体比を用いた解析—

Atmospheric Sulfur Cycles and Its Relation to Biogeochemistry—Stable Isotope Approach—

服部 祥平*, 亀崎 和輝
SHOHEI HATTORI* and KAZUKI KAMEZAKI

東京工業大学物質理工学院応用化学系 〒226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 G1-17

* TEL & FAX: 045-924-5419

* E-mail: hattori.s.ab@m.titech.ac.jp

Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, G1-17, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan.

キーワード: 硫黄循環, 成層圏硫酸エアロゾル, 硫化カルボニル, 安定同位体

Key words: sulfur dynamics, stratospheric sulfate aerosols, carbonyl sulfide, Isotope

(原稿受付 2019年3月8日/原稿受理 2019年4月13日)

1. はじめに

大気中を浮遊する微粒子は直接太陽光を反射したり、遮ったりする効果や雲形成を通じて間接的に地球を寒冷化する効果を有している。特に硫酸エアロゾルは自身が太陽光の散乱によって冷却効果を有するだけでなく、雲核として働き、水滴(雲)を形成することで間接的な冷却効果を有する。エアロゾルは気候変動に大きな影響を及ぼすにも関わらず、その科学的理解度は低く、Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) の報告書でも信頼度が低い (L) 要素として報告されている⁸⁾。大気中の硫黄循環は、硫酸エアロゾルの生成に関わるため、その動態は過去から現在の気候変動において重要な影響を有してきた。本稿では、成層圏において生成する硫酸エアロゾル (Stratospheric sulfate aerosols, SSAs) について議論する。SSAs 層は、Junge ら (1961) によってその粒径や分布、化学組成が報告された²²⁾。SSAs 層の発見以後、その起源や気候影響^{10,22)}、オゾン層破壊への寄与⁵¹⁾ が議論されてきた。

SSAs が最も重要な気候影響を有するのは、噴煙が成層圏まで到達し全球的な寒冷化を引き起こす程の大規模噴火 (成層圏火山噴火) の場合である。火山爆発指数 (Volcanic Explosivity Index, 以下 VEI) が 4 以上の大規模な火山噴火では、噴煙が成層圏に直接到達することがあり、火山由来の二酸化硫黄 (SO_2) が酸化されることで SSAs が多量に生成される。この SSAs 層が太陽光を遮ることにより、日照量を減少させ、地球の平均気温が数年にわたり低下する (図 1)。例えばピナツポ火山の大規模噴火 (1991 年、噴煙が高度 26 km まで到達) の後の数年間は、地表に達する太陽光が最大で 5% 減少し、北半球の平均気温が 0.5°C から 0.6°C 、地球全体で約 0.4°C 低下した⁵⁰⁾。このような重要性にもかかわらず、

観測記録の乏しい古代の火山噴火において、火山活動と寒冷化の関係を定量的に理解する手法は限られていた。しかし、成層圏における SO_2 の光化学反応には質量非依存分別 (Mass-independent fractionation) による特定の硫黄同位体が異常に濃集・枯渇することから¹¹⁾、成層圏を経由し南極に沈着した硫酸は硫黄同位体異常を有することが明らかとなってきた^{5,19)}。最近では、筆者らの研究で成層圏火山噴火を過去 2600 年に渡って復元に成功している¹²⁾。

他方、火山噴火がない時にも存在する安定する SSAs の存在が知られている⁵⁰⁾。その起源としてよく知られているのが、今回紹介する硫化カルボニル (Carbonyl sulfide, OCS もしくは COS) である。硫化カルボニルは大気中に約 500 pptv (part per trillion by volume) で存在する微量硫黄化合物であるが、OCS は対流圏での寿命が 2 年と長い⁷⁾、これが成層圏に輸送され成層圏で主に紫外線によって分解され硫酸を生成することで SSAs の起源となる¹⁰⁾。このように、OCS は SSAs の生成を通じて地球の放射収支への影響を与え、さらにオゾン層破壊に関与する。しかしながら、OCS の収支に関しては不明点が多く、特に対流圏における生成起源と消失源に関する情報に不確実性が多い^{29,53)}。トップダウンモデルでは $230\text{--}800 \text{ Gg S a}^{-1}$ 程度のミッシングソースが存在することが示唆されている^{6,13,20,27,30)}。一方で、水コアの分析からは産業革命後の 1800 年から OCS 濃度が急上昇していることから、人間活動との関連が示唆されている²⁾。

本稿では、SSAs の起源となる OCS が生物圏でどのような動態を有しているかを概観し、それに対する土壌微生物の働きを紹介する。特に、OCS 動態の理解のために筆者らが取り組んでいる安定同位体解析の一端を紹介する。また、生物活動と密接な関連が示唆されている

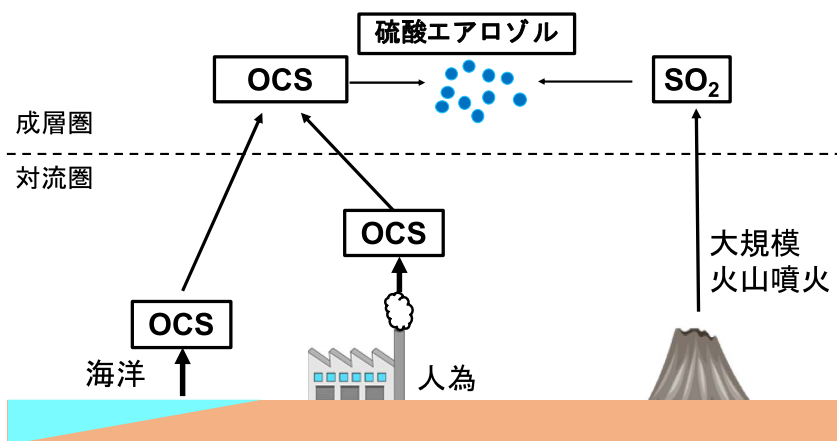


図1. 成層圏硫酸エアロゾルの起源となる大気硫黄化合物

OCSに関する研究の今後を展望するため、初期地球においてOCSが温室効果ガスとして重要であった可能性や、初期生物代謝においてOCSが果たしていた代謝影響から推察される過去から現在におけるOCSの重要性についても紹介する。

2. 安定同位体分析を用いた大気中硫黄循環の研究

2.1 安定同位体の定義

安定同位体比は基準として用いる国際基準との相対表記で行うことが国際的な取り決めとなっている。このため、安定同位体組成は試料の同位体比 (R_{sample}) と国際標準物質の同位体比 (R_{standard}) を用いて δ 値として表記される (式 (1))。

$$\delta X = R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1 \quad (1)$$

ここで、 X は対象とする同位体（硫黄の場合は ^{34}S など）であり、 δ 値は千分率（‰）で示すことが多い。酸素や硫黄の国際標準物質はそれぞれVCDT (vienna troilite from canyon diablo iron meteorite) が指定されている。硫黄同位体組成の場合、この $\delta^{34}\text{S}$ 値が高い（すなわち ^{34}S を凝集）もしくは低い（すなわち ^{34}S を枯渇）ことをその生成源や消失源における変化を指標として用いることができる。

2.2 硫化カルボニル同位体分析の歴史

一般に硫黄同位体分析には複雑な化学変換が必要であり、そのことが大気化合物の硫黄同位体分析の妨げとなってきた（服部ら¹⁵参照）。筆者らはこの問題点を解決するにあたり、OCSをガスクロマトグラフ（GC）で分離し、ヘリウム気流下で直接安定同位体比質量分析計（IRMS）に導入し、そのイオンソース内で形成される S^+ イオン（ m/z : 32, 33, 34）を直接分析する手法を開発した¹⁷。この方法は、複雑な化学変換を伴わないため簡便である上に、一般的に用いられている安定同位体質量分析計の質量範囲と一致していることが利点である。すなわち、酸素同位体分析に用いる質量32, 33, 34の同位体を分析ができるIRMSであれば、その抵抗値を変更するのみで S^+ の測定が可能である¹⁷。この結果、約6 nmol以上のOCSがあれば0.4‰程度の精度でOCS硫

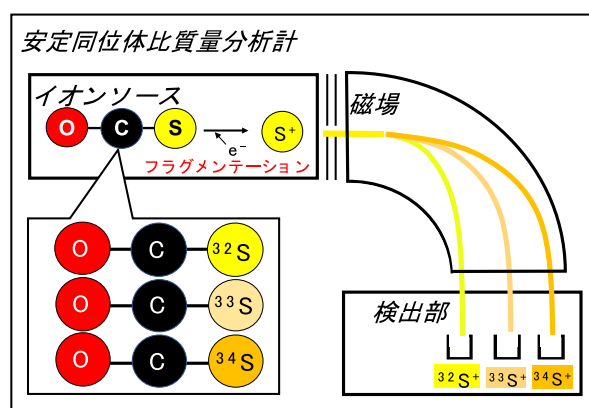


図2. Hattoriら（2015）¹⁷で開発された S^+ フラグメンテーション法によるOCS硫黄同位体測定の概観図。

黄同位体組成を分析することが可能となった（図2）。

2.3 微生物や植物のOCS分解における同位体分別

生物学的なOCSの分解については、植物による吸収や土壌微生物による分解が議論されてきた。OCSの分解活性はねずみの肝細胞⁹、高等植物⁴⁰、藻類⁴¹、地衣類¹⁴、シアノバクテリア^{3,34}および古細菌⁴⁹で確認されている。二酸化炭素と水を炭酸水素イオンと水素イオンとに変換する炭酸脱水酵素（Carbonic anhydrase, CA）はOCSの加水分解を触媒する酵素であり、多様な生物におけるOCS分解活性はCarbonyl Sulfide Hydrolase (COSase, EC 3.13.1.7)³⁸および二硫化炭素（ CS_2 ）hydrolase (EC 4.4.1.27)⁴⁹を含むCAによって媒介されていると考えられている³⁷。土壌においては、OCSの吸収が6-ethoxy-2-benzothiazole-2-sulfonaというCAの阻害剤の添加で抑制されたことや²⁸、オートクレーブした土壌ではOCS分解が見られなかったこと⁴⁶から、土壌微生物によるOCS分解はOCSの最も重要な消失源の一つであると考えられてきた^{28,31,53}。このため、環境中からOCS分解微生物の単離が取り組まれ、*Mycobacterium* 属、*Williamsia* 属、*Cupriavidus* 属などをはじめとする従属栄養微生物にOCSの分解能が確認されている²⁴。また、*T. thioparus*は化学独立栄養細菌であり硫黄酸化能を有することが知られている²³。*T. thioparus* THI115

は活性汚泥槽から単離された微生物であり、チオシアネートをエネルギー源にして成長できる微生物と知られる一方、その生成物である OCS を COSase を用いて分解することが知られている³⁸⁾。

筆者らは、このような微生物たちが実際に環境中で働いていることを検出できるかを調べるために、*Mycobacterium* 属、*Williamsia* 属、*Cupriavidus* 属の OCS 分解過程における硫黄同位体効果を観測した。その結果、OCS の微生物分解に伴う硫黄同位体分別係数は *Mycobacterium* 属および *Williamsia* 属では約 -3.7% であったのに対し、*Cupriavidus* 属では約 -2.2% であり、その値は微生物の属ごとに依存することが示唆された²⁶⁾。また、*T. thioparus* THI115 と COSase の硫黄同位体分別を比較したところ、THI115 ($^{34}\epsilon_{\text{Thiobacillus thioparus}}$) は $-3.6 \pm 0.7\%$ であり、COSase が OCS を分解する際の同位体分別係数 ($^{34}\epsilon_{\text{COSase}}$) の $-2.2 \pm 0.2\%$ であった³⁷⁾。これらの関係は以下の Rees のモデルで表現でき、その関係式は以下で表される⁴³⁾。

$$\epsilon_{\text{微生物}} = \epsilon_{\text{取り込み}} + (\epsilon_{\text{酵素}} - \epsilon_{\text{取り込み}}) k_{\text{排出}} / (k_{\text{排出}} + k_{\text{酵素}}) \quad (2)$$

$k_{\text{排出}}$ と $k_{\text{酵素}}$ はそれぞれ、細胞内に取り込まれた OCS が細胞外に排出される速度と酵素に分解される速度を示す⁴³⁾。THI115 の場合、 $^{34}\epsilon_{\text{Thiobacillus thioparus}}$ は $^{34}\epsilon_{\text{取り込み}}$ にほぼ等しい。このことは、 $k_{\text{排出}}$ 値に比べて k_{COSase} 値が十分に大きいことを意味する³⁷⁾。また、興味深いことに THI115 の硫黄同位体分別係数は β -CA が系統的に分類される 4 つのクレードの内、COSase を含むクレード D の β -CA を持つ *Mycobacterium* 属、*Williamsia* 属の値と近い値であり、クレード D の β -CA を持たない

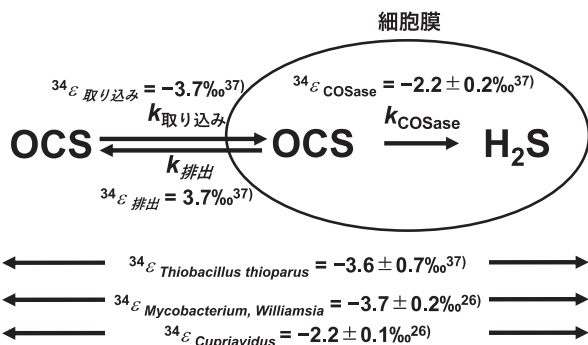


図 3. 微生物による OCS 分解における同位体分別の概略図

Cupriavidus 属の値とは異なった³⁷⁾ (図 3)。以上のように同位体分別係数と生物学的な知見には関係性があり、OCS の硫黄同位体組成の分析は生物学的な洞察にも有用である可能性がある。近年、植物の OCS 吸収による硫黄同位体分別は理論的に -5.3% であることが予測された¹⁾。これらの素過程における分別過程は、後に述べる大気観測の結果を解釈する上で重要な指標となる。

2.4 大気 OCS の硫黄同位体観測

著者らが素過程における OCS 硫黄同位体分別を明らかにする一方、Hattori ら (2015)¹⁷⁾ の手法を用いた OCS 硫黄同位体分析に基づく OCS 動態解析に関する研究計画はヨーロッパを中心に機運が高まってきた。事実、ユトレヒト大学の Dr. M. Krol 教授が ERC : European Research Council の研究費 (<http://cos-ocs.eu/>) を取得した他、University of East Anglia の Dr. J. Kaiser 教授が Isotopic fingerprints of carbonyl sulfide (COS) in atmosphere and biosphere (KAISER_UENV17EE) という研究費を獲得し、Hattori ら (2015)¹⁷⁾ で開発された OCS 同位体分析を用いた研究が世界的に進もうとしている。以上から、筆者らも自身が開発した OCS 硫黄同位体分析手法を世界に先駆けて大気観測に展開し、その生成過程や生物圏での動態を理解へ役立てようと考えた。

しかし、清浄大気中の硫黄化合物は一般に低濃度で、最も存在度の大きい OCS でさえ 500 pptv 程度である。このため、単純に計算しても 10 nmol 程度必要な安定同位体比分析には少なくとも約 500 L という大量の大気の採取が必要となる。500 L の大気を捕集し実験室に持ち帰ることは現実的に不可能であり、この技術的課題を解決するためには、フィールドに持ち運び可能であり、かつ大気中から OCS を選択捕集する装置の開発が不可欠である。そこで、クロロメタンやプロモメタンなどのハロカーボンといった約 1 pptv レベルの微量気体の炭素同位体組成の分析に用いられた大容量大気濃縮捕集装置⁴⁾ にアイデアを得て、この方法の OCS 分析への適用を着想した。このため、図 4 に示すような OCS 硫黄同位体測定のための大容量大気濃縮捕集装置を作成した²⁵⁾ (図 4ab)。

これまで大気から OCS を捕集する方法として様々な寒剤が試されてきた。この際留意すべきなのは、OCS をロスなく捕集する一方、同様の化学的性質を有しその量が 1 万倍程度ある二酸化炭素 (CO₂) などを捕集す

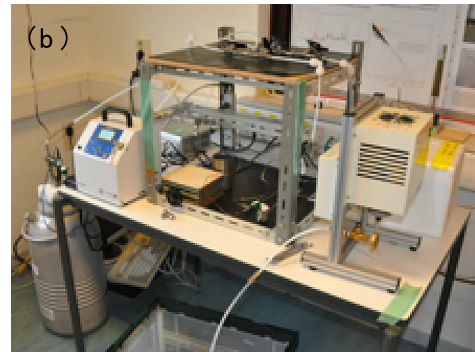
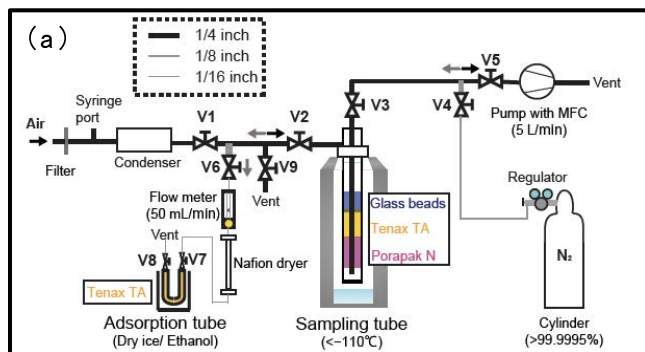


図 4. OCS 大容量大気濃縮捕集装置 (a) 模式図と (b) 写真²⁵⁾

ぎないような“ちょうど良い条件”を探すことであった。この条件として、Inomata ら (1999)²¹⁾ 及び Hattori ら (2015)¹⁸⁾ の手法に従い Tenax TA とドライアイスエタノールを使用することが最適であることにたどり着いた。この装置では、大気 500 L を 5 L/min で吸引しつつ、低温下の捕集管に OCS を濃縮捕集する。次に、捕集管から OCS を脱着させ、吸着管に転送し再度低温捕集することで、最終的に大気 500 L 分の OCS を約 10 mL 程度に濃縮することが可能である。この手法の開発によって、複数の試料をフィールドから実験室に持ち帰り、OCS 硫黄同位体測定ができる体制が整った。また、2 週間までは濃度・同位体ともに保存されることがわかっている。この装置を用いて 2018 年 4 月に神奈川県横浜市にある東京工業大学すずかけ台キャンパスの大気試料の OCS 同位体観測を実施したところ $\delta^{34}\text{S}$ 値 = 10.5‰ 程度であった²⁵⁾。

しかし、世界の研究開発スピードはめざましく、まったく時期を同一にして、イスラエルのグループがガスクロマトグラフとマルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS) を組み合わせたまったく新しい手法による大気 OCS 硫黄同位体分析を報告した¹⁾。この手法は、MC-ICP-MS が高感度に硫黄同位体を定量できるため、わずか 3 L 程度の大気試料から、OCS の $\delta^{34}\text{S}$ 値を分析可能である。精度・確度の点で必ずしも筆者は納得していない点があるが、彼らはカナリア諸島及びイスラエルでは $\delta^{34}\text{S}$ 値が 13‰ 程度と、著者らが報告した 10.5‰ よりも少し高い値を報告している。硫化カルボニルの起源が生物である場合は $\delta^{34}\text{S}$ 値 = 19‰ 程度であるのに対し、人為起源であれば $\delta^{34}\text{S}$ 値 = 3‰ 程度であることが予想されている³⁵⁾ (図 5)。すなわち、 $\delta^{34}\text{S}$ 値 = 10~13‰ の OCS は生物起源と人為起源が約半ずつ寄与していることが考えられる。しかし、この 2 研究の $\delta^{34}\text{S}$ 値の差が分析手法による差異ではないとすると、大気 OCS はこれまで考えられているよりも不均一であり、 $\delta^{34}\text{S}$ 値から人為と生物の寄与がどのように変化しているかを検出することが期待できる。

実際、これまで OCS の生成源には消滅過程に比べて不明な点が多く、ミッシングソースの存在が指摘されてきた⁶⁾。このミッシングソースとして、Zumkehr ら (2018) の研究ではインベントリ評価から中国のレーヨ

ン生産時に放出される CS_2 が見落とされていると指摘している⁵⁵⁾。一方、Berry ら (2013) はモデルによって赤道域に主要な OCS 源が存在することから海洋由来の OCS 放出量が過小評価されていると主張している⁶⁾。このような不確実性の解明は、Aydin ら (2008)²⁾ が発見した 1800 年以降の急激な OCS 濃度の上昇が人間活動に起因するものか、それとも生物活動の変化に起因するものかを理解することに大いに助けになる²⁾。さらにこの理解は、SSAs の過去から現在にかけての動態やどの程度の気候影響に関与してきたかを理解する上で重要な知見となる。2.3 で述べたように、生物による分解・吸収による変化も予想されることから、生物活動の影響が強いことが予想される夏期おける観測や、日中変動などを観測することも今後重要になる。以上のように、大気 OCS の硫黄同位体分析が可能になったことで、OCS 動態を通じた生物圏-大気圏の相互作用に関する研究がより進展することが期待される。

3. 硫化カルボニルと生物の関係の過去・現在・そして未来

3.1 太古代の硫化カルボニルの重要性和暗い太陽のパラドクス

前述した通り、OCS は成層圏の光化学によって分解されることで SSAs を形成するため、放射収支には負の影響を有している。しかし、一方で 8-14 μm の赤外線を吸収するため温室効果も有している。人為的な OCS の増大による正の温室効果 (0.003 Wm^{-2}) よりも、SSAs の形成による負の温室効果は -0.007 Wm^{-2} と上回り、現在の大気では OCS は寒冷化要因を有していると言える⁷⁾。しかしながら、今から 25 億年以上前の太古代においては、OCS が重要な温室効果ガスとして働いていた可能性が指摘されている。

そもそも太古代の地球では、太陽活動が今よりも弱くその輝度は 20-30% 程度今日よりも低かったと言われている。しかし、地質記録からは当時の地球は現在よりも温暖で全球凍結は起きていなかったと言われており、これが暗い太陽のパラドクスとして知られている⁴⁴⁾。このため、太古代ではなんらかの温室効果ガスが存在していたことが考えられてきた。これまで、アンモニア⁴⁵⁾、二

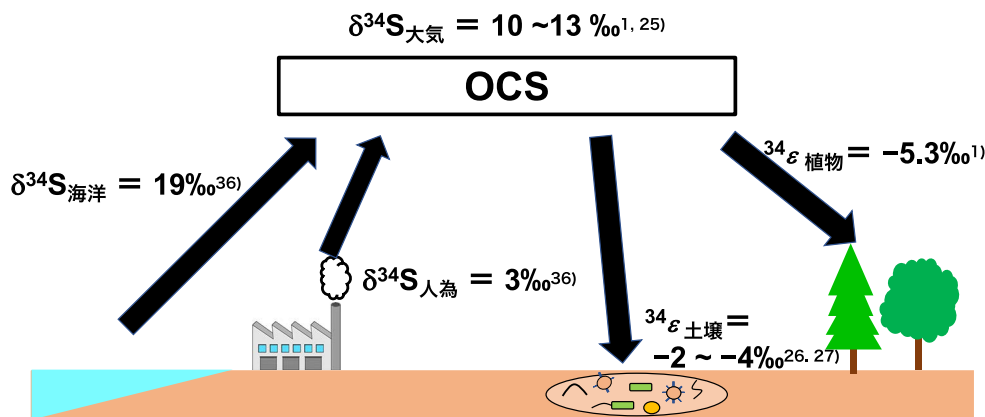


図 5. 対流圏 OCS の生成源および消滅過程, とその OCS 硫黄同位体の特徴

酸化炭素³⁹⁾、メタン^{42,54)}などがその可能性として議論されてきたが、すべて単一では十分に説明できないと考えられてきた。これに対し、Uenoら(2009)ではOCSの存在が地質記録の硫黄同位体組成と整合的でありOCSが太古代において強力な温室効果ガスとして活躍していた可能性があり、これが暗い太陽のパラドクスを解決する新しい仮説として提唱されている⁵²⁾。実際、嫌気的な大気において、CO₂の光解離によって生成するCOと、火山由来のSO₂の光解離によって生成されるSが存在することが可能であり、十分な量の大气OCSが太古代の大気に存在していても矛盾はない。以上のように、現在では負の温室効果を有するOCSは、太古代では温室効果をもつ温暖化ガスとして全球凍結を防ぎ、生物の生存・進化に関与してきたのではないかと予想される。

3.2 初期生物代謝における硫化カルボニルの意義

最後に、OCSが初期生命において重要であった可能性に関して、少しだけ紹介する。初期生命に対する謎は多くの研究者を引きつける一大トピックである。特に、Millerの実験³⁹⁾をきっかけに、生物の起源を実験的に検証する研究が多く行われてきた。Millerの実験では、フラスコ内に原子大気環境を模擬し、そこに放電を行うことでアミノ酸が合成できた。このように、生物の原料となる有機物をどのように作り出せるのか、またそれを可能とする初期地球がどのような環境であったのかが盛んに研究されている。しかし、単純な有機物の生成を確かめるだけでなく、アミノ酸等の単純な有機物がどのように重合し、細胞を構成するタンパク質や核酸になることができるのかも重要である。この中で、アミノ酸やペプチドが重合してタンパク質を作る反応は脱水反応で、硫化カルボニルはこの反応の触媒となることが、Lehmanら(2004)³²⁾によって明らかにされている(図6)。

これまで述べたとおり、土壌微生物、古細菌、シアノ

バクテリアはOCSを分解することができ、独立栄養型のものも存在している²³⁾。また、初期地球においてOCSは現在よりも豊富に存在し、温室効果ガスとして地球を温暖に保っていた可能性がある⁵²⁾。さらに、初期生物の代謝にとってOCSが重要な役割を有していたかもしれない³²⁾。これらを統合すると、現在では500 pptvと微量にしか存在していないOCSは、実は初期地球において重要な役割を有していた可能性がある。これはつまり、現在の土壌や植生に生息する微生物がOCSを能動的に吸収・分解している³³⁾のは、その頃からの名残であるかもしれない。

4. おわりに

本稿では、地球の放射収支やオゾン層の破壊に関与する成層圏の硫酸エアロゾル(SSAs)に深く関与する硫化カルボニル(OCS)を中心に、大気硫黄循環と生物圏における循環過程に関する研究の一端を紹介してきた。500 pptvという非常に微量にもかかわらず成層圏で気候影響を有する点、生物圏においてOCSを生物が能動的に活用している様子、そして初期地球においてOCSが重要な役割を有していた可能性など、OCSは過去・現在・未来の地球を考える地球化学者の研究者の興味を惹きつけるものだと思う。

大気中の硫黄化合物は、濃度が微量であるだけでなくその化学的性質の不安定さのため、研究には多くの困難が伴う。このため、炭素・窒素などの生元素に比べ研究者人口は少なく、このことが研究展開の足かせとなってきた。しかし、OCSに関しては、著者らの一連の研究により、成層圏過程におけるOCS消失反応であるOCS光解離^{16,47)}、OCS+OH反応⁴⁸⁾、OCS+O(³P)反応¹⁸⁾の同位体分別が理解されてきた。対流圏過程に関しても、硫黄同位体分別の種間による違い²⁵⁾や全菌レベルと酵

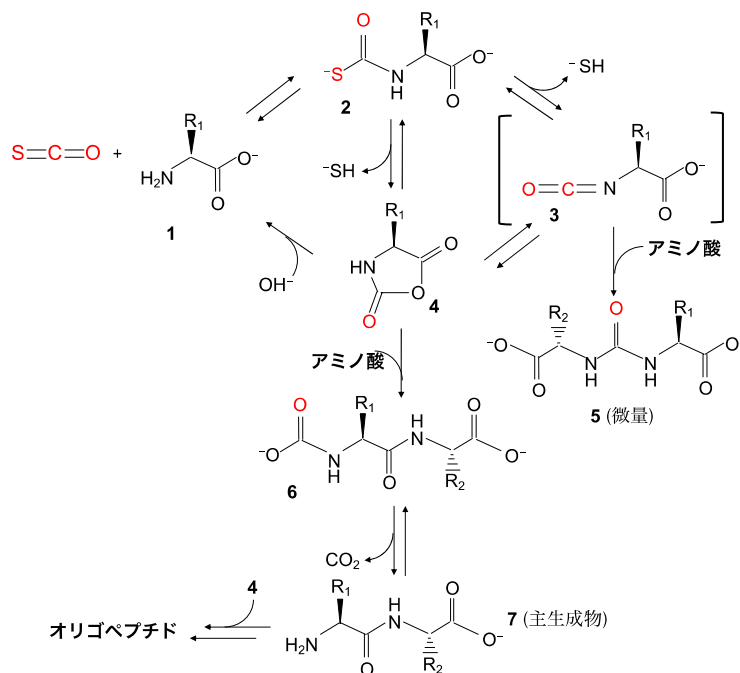


図6. 硫化カルボニルを触媒としたペプチド形成スキーム (Lehmanら(2004)より改変³²⁾)

素レベルの硫黄同位体分別の違い³⁷⁾など、着実に知見が蓄積しつつある。この文脈の中で、Kamezakiら(2019)²⁵⁾として発表した大容量大気濃縮捕集装置の開発により、本格的な大気観測レベルでのOCS硫黄同位体研究へと展開できる基盤が整った。いよいよ大気の硫黄同位体研究が春を迎えつつあるのではないかと、著者らは信じ今後も研究を精力的に展開していく予定である。

文 献

- Angert, A., W. Said-Ahmad, C. Davidson, and A. Amrani. 2019. Sulfur isotopes ratio of atmospheric carbonyl sulfide constrains its sources. *Sci. Rep.* 9: 1–8.
- Aydin, M., M.B. Williams, C. Tatum, and E.S. Saltzman. 2008. Carbonyl sulfide in air extracted from a South Pole ice core: A 2000 year record. *Atmos. Chem. Phys.* 8: 7533–7542.
- Badger, M.R. and G.D. Price. 1994. The role of carbonic anhydrase in photosynthesis. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 45: 369–392.
- Bahlmann, E., I. Weinberg, R. Seifert, C. Tubbesing, and W. Michaelis. 2011. A high volume sampling system for isotope determination of volatile halocarbons and hydrocarbons. *Atmos. Meas. Tech.* 4: 2073–2086.
- Baroni, M., M.H. Thiemens, R.J. Delmas, and J. Savarino. 2007. Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions. *Science.* 315: 84–87.
- Berry, J., A. Wolf, J.E. Campbell, I. Baker, N. Blake, D. Blake, A.S. Denning, S.R. Kawa, S.A. Montzka, U. Seibt, K. Stimler, D. Yakir, and Z. Zhu. 2013. A coupled model of the global cycles of carbonyl sulfide and CO₂: A possible new window on the carbon cycle. *J. Geophys. Res. Biogeo.* 118: 842–852.
- Brühl, C., J. Lelieveld, P.J. Crutzen, and H. Tost. 2012. The role of carbonyl sulphide as a source of stratospheric sulphate aerosol and its impact on climate. *Atmos. Chem. Phys.* 12: 1239–1253.
- Boucher, O., D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton, G. Feingold, P. Forster, V.-M. Kerminen, Y. Kondo, H. Liao, U. Lohmann, P. Rasch, S.K. Satheesh, S. Sherwood, B. Stevens, and X.Y. Zhang. 2013. Clouds and Aerosols. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Chengelis, C.P. and R.A. Neal. (1979). Hepatic carbonyl sulfide metabolism. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 90: 993–999.
- Crutzen, P.J. 1976. Possible importance of CSO for sulfate layer of stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* 3: 73–76.
- Farquhar, J., H.M. Bao, and M. Thiemens. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science.* 289: 756–758.
- Gautier, E., J. Savarino, J. Hoek, J. Erbland, N. Caillon, S. Hattori, N. Yoshida, E. Albalat, F. Albarede, and J. Farquhar. 2019. 2600-years of stratospheric volcanism through sulfate isotopes. *Nat. Commun.* 10: 466. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08357-0> | www.nature.com/naturecommunications.
- Glatthor, N., M. Höpfner, I.T. Baker, J. Berry, J.E. Campbell, S.R. Kawa, G. Krysztofciak, A. Leyser, B.-M. Sinnhuber, G.P. Stiller, J. Stonecipher, and T. von Clarmann. 2015. Tropical sources and sinks of carbonyl sulfide observed from space. *Geophys. Res. Lett.* 42: 10082–10090. <https://doi.org/10.1002/2015GL06629>.
- Gries, C., T.H. Nash III, and J. Kesselmeier. 1994. Exchange of reduced sulfur gases between lichens and the atmosphere. *Biogeochemistry.* 26: 25–39.
- 服部祥平, 石野咲子, 亀崎和輝, 吉田尚弘. 2016. 安定同位体情報を用いた硫酸エアロゾルとその関連物質の動態解析. *エアロゾル研究.* 31(1): 15–22.
- Hattori, S., S.O. Danielache, M.S. Johnson, J.A. Schmidt, H.G. Kjaergaard, S. Toyoda, Y. Ueno, and N. Yoshida. 2011. Ultraviolet absorption cross sections of carbonyl sulfide isotopologues OC³²S, OC³³S, OC³⁴S and O¹³CS: Isotopic fractionation in photolysis and atmospheric implications. *Atmos. Chem. Phys.* 11: 10293–10303.
- Hattori, S., A. Toyoda, S. Toyoda, S. Ishino, Y. Ueno, and N. Yoshida. 2015. Determination of the sulfur isotope ratio in carbonyl sulfide using gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry on fragment ions ³²S⁺, ³³S⁺, and ³⁴S⁺. *Anal. Chem.* 87: 477–484.
- Hattori, S., J.A. Schmidt, D.W. Mahler, S.O. Danielache, M.S. Johnson, and N. Yoshida. 2012. Isotope effect in the carbonyl sulfide reaction with O(³P). *J. Phys. Chem. A* 116: 3521–3526.
- Hattori, S., J.A. Schmidt, M.S. Johnson, S.O. Danielache, A. Yamada, Y. Ueno, and N. Yoshida. 2013. SO₂ photoexcitation mechanism links mass-independent sulfur isotopic fractionation in cryospheric sulfate to climate impacting volcanism. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110: 17656–17661.
- Haritos, V.S. and G. Dojchinov. 2005. Carbonic anhydrase metabolism is a key factor in the toxicity of CO₂ and COS but not CS₂ toward the flour beetle *Tribolium castaneum* [Coleoptera: Tenebrionidae]. *Comp. Biochem. Physiol., Part C: Toxicol. Pharmacol.* 140: 139–147.
- Inomata, Y., K. Matsunaga, Y. Murai, K. Osada, and Y.J. Iwasaka. 1999. Simultaneous measurement of volatile sulfur compounds using ascorbic acid for oxidant removal and gas chromatography–flame photometric detection. *Chromatogr. A.* 864: 111–119.
- Junge, C.E. and J.E. Manson. 1961. Stratospheric aerosol studies. *J. Geophys. Res.* 66: 2163–2182.
- Katayama, Y., Y. Narahara, Y. Inoue, F. Amano, T. Kanagawa, and H. Kuraishi. 1992. A thiocyanate hydrolase of *Thiobacillus thioarvus*: A novel enzyme catalyzing the formation of carbonyl sulfide from thiocyanate. *J. Biol. Chem.* 267: 9170–9175.
- Kato, H., M. Saito, Y. Nagahata, and Y. Katayama. 2008. Degradation of ambient carbonyl sulfide by *Mycobacterium* spp. in soil. *Microbiology.* 154: 249–255.
- Kamezaki, K., S. Hattori, E. Bahlmann, and N. Yoshida. 2019. Large volume air sample system for measuring ³⁴S/³²S isotope ratio of carbonyl sulfide. *Atmos. Meas. Tech.* 12: 1141–1154.
- Kamezaki, K., S. Hattori, T. Ogawa, S. Toyoda, H. Kato, Y. Katayama, and N. Yoshida. 2016. Sulfur isotopic fractionation of carbonyl sulfide during degradation by soil bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 50: 3537–3544.
- Kettle, A.J., U. Kuhn, M. von Hobe, J. Kesselmeier, and M.O. Andreae. 2002. Global budget of atmospheric carbonyl sulfide: Temporal and spatial variations of the dominant sources and sinks. *J. Geophys. Res.* 107: D22.
- Kesselmeier, J., N. Teusch, and U.J. Kuhn. 1999. Controlling variables for the uptake of atmospheric carbonyl sulfide by soil. *Geophys. Res. Atmos.* 104: 11577–11584.
- Kremser, S., N.B. Jones, M. Palm, B. Lejeune, Y. Wang, D. Smale, and N.M. Deutscher. 2015. Positive trends in Southern Hemisphere carbonyl sulfide. *Geophys. Res. Lett.* 42: 9473–9480. <https://doi.org/10.1002/2015GL065879>.
- Kuai, L., J. Worden, S.S. Kulawik, S.A. Montzka, and J. Liu. 2014. Characterization of Aura TES carbonyl sulfide retrievals over ocean. *Atmos. Meas. Tech.* 7: 163–172. doi:10.5194/amt-7-163-2014,
- Kuhn, U., C. Ammann, A. Wolf, F.X. Meixner, M.O. Andreae, and J. Kesselmeier. 1999. Carbonyl sulfide exchange on an ecosystem scale: Soil represents a dominant sink for atmospheric COS. *Atmos. Environ.* 33: 995–1008.

- 32) Leman, L., L. Orgel, and M.R. Ghadiri. 2004. Carbonyl sulfide-mediated prebiotic formation of peptides. *Science*. 306: 283–286.
- 33) Masaki, Y., R. Ozawa, K. Kageyama, and Y. Katayama. 2016. Degradation and emission of carbonyl sulfide, an atmospheric trace gas, by fungi isolated from forest soil. *FEMS Microbiol. Lett.* 363: 1–7.
- 34) Miller, A.G., G.S. Espie, and D.T. Canvin. 1989. Use of carbon oxysulfide, a structural analog of CO₂, to study active CO₂ transport in the cyanobacterium *Synechococcus* UTEX 625. *Plant Physiol.* 90: 1221–1231.
- 35) Miller, S.L. 1953. Production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*. 117: 528–529.
- 36) Newman, L., H.R. Krouse, and V.A. Grinenko. 1991. Stable Isotopes: NAACO; Scope; John Wiley and Sons, Chapter 5 Sulphur Isotope Variations Atmosphere. 133–176.
- 37) Ogawa, T., S. Hattori, K. Kamezaki, H. Kato, N. Yoshida, and Y. Katayama. 2017. Isotopic fractionation of sulfur in carbonyl sulfide by carbonyl sulfide hydrolase of *Thiobacillus thioparus* THI115. *Microbes Environ.* 32: 367–375.
- 38) Ogawa, T., K. Noguchi, M. Saito, Y. Nagahata, H. Kato, A. Ohtaki, H. Nakayama, N. Dohmae, Y. Matsushita, M. Odaka, M. Yohda, H. Nyunoya, and Y. Katayama. 2013. Carbonyl sulfide hydrolase from *Thiobacillus thioparus* strain THI115 is one of the β -carbonic anhydrase family enzymes. *J. Am. Chem. Soc.* 135: 3818–3825.
- 39) Owen, T., R.D. Cess, and V. Ramanathan. 1979. Early Earth: An enhanced carbon dioxide greenhouse to compensate for reduced solar luminosity. *Nature*. 277: 640–642.
- 40) Protoschill-Krebs, G. and J. Kesselmeier. 1992. Enzymatic pathways for the consumption of carbonyl sulfide (COS) by higher plants. *Bot. Acta.* 105: 206–212.
- 41) Protoschill-Krebs, G., C. Wilhelm, and J. Kesselmeier. 1995. Consumption of carbonyl sulfide by *Chlamydomonas reinhardtii* with different activity of carbonic anhydrase (CA) induced by different CO₂ growing rates. *Bot. Acta.* 108: 445–448.
- 42) Pavlov A.A. and J.F. Kasting. 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*. 2: 27–41.
- 43) Rees, C.E. 1973. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37: 1141–1162.
- 44) Sagan, C. and G. Mullen. 1972. Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science*. 177: 52–56.
- 45) Sagan C. and C.F. Chyba. 1997. The early faint sun paradox: Organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases. *Science*. 276: 1217–1221.
- 46) Saito, M., T. Honna, T. Kanagawa, and Y. Katayama. 2002. Microbial degradation of carbonyl sulfide in soils. *Microbes Environ.* 17: 32–38.
- 47) Schmidt, J.A., M.S. Johnson, S. Hattori, N. Yoshida, S. Nanbu, and R. Schinke. 2013. OCS photolytic isotope effects from first principles: Sulfur and carbon isotopes, temperature dependence and implications for the stratosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 13: 1511–1520.
- 48) Schmidt, J.A., M.S. Johnson, Y. Jung, S.O. Danielache, S. Hattori, and N. Yoshida. 2012. Predictions of the sulfur and carbon kinetic isotope effects in the OH+OCS reaction. *Chem. Phys. Lett.* 531: 64–69.
- 49) Smeulders, M.J., T.R.M. Barends, A. Pol, A. Scherer, M.H. Zandvoort, A. Udvarhelyi, A.F. Khadem, A. Menzel, J. Hermans, R.L. Shoeman, H.J.C.T. Wessels, L.P. van den Heuvel, L. Russ, I. Schlichting, M.S.M. Jetten, and H.J.M. Op den Camp. 2011. Evolution of a new enzyme for carbon disulfide conversion by an acidothermophilic archaeo. *Nature*. 478: 412–416.
- 50) Soden, B.J., R.T. Wetherald, G.L. Stenchikov, and A. Robock. 2002. Global cooling after the eruption of mount pinatubo: A test of climate feedback by water vapor. *Science*. 296: 727.
- 51) Solomon, S., R.W. Portmann, R.R. Garcia, L.W. Thomason, L.R. Poole, and M.P. McCormick. 1996. The role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion at northern mid-latitudes. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101: D3.
- 52) Ueno, Y., M.S. Johnson, S.O. Danielache, C. Eskebjerg, A. Pandey, and N. Yoshida. 2009. Geological sulfur isotopes indicate elevated OCS in the Archean atmosphere, solving faint young sun paradox. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106(35): 14784–14789.
- 53) Watts, S.F. 2000. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmos. Environ.* 34(5): 761–779.
- 54) Zahnle, K., M. Claire, and D. Catling. 2007. The loss of mass-independent fractionation in sulfur due to a Palaeoproterozoic collapse of atmospheric methane. *Geobiology*. 4: 271–283.
- 55) Zumkehr, A., T.W. Hilton, M. Whelan, S. Smith, L. Kuai, J. Worden, and J.E. Campbell. 2018. Global gridded anthropogenic emissions inventory of carbonyl sulfide. *Atmos. Environ.* 183: 11–19.